

第4章 HMC 連成解析手法の検討

人工バリアの長期挙動は、人工バリア材料の化学的な変質現象と力学的な挙動が相互に関わりを持つ。本検討では長期にわたって人工バリアで起こる現象を評価するために、これらの化学と力学の挙動を連成させた HMC 解析の手法を構築し、信頼性の高い長期評価を目標として検討を行っている。本章では、第 2 章の緩衝材の化学変質挙動に関する試験および第 3 章の緩衝材の力学特性に関する試験で進めている現象のモデル化を今後反映するための HMC 連成解析手法の検討をした。平成 24 年度までに HMC 連成解析の必要性から力学と化学の連成手法について検討し、弱連成での一次元連成解析手法を構築した。平成 25 年からはそれまでの検討で課題となった、二次元の連成解析手法、緩衝材の化学変質による溶解、二次鉱物生成に伴う体積変化を反映した力学解析手法の構築等について取組むこととし検討を開始した。平成 25 年度は、化学解析の二次元化解析手法の構築、力学解析の緩衝材の化学変質による体積変化を考慮した構成モデルの構築を行なった。加えて、HMC 連成解析手法の構築に向けた化学解析の高度化として、これまでに検討してきたモンモリロナイトの圧縮下で溶解挙動のモデル化手法について、数学モデルの適用性が得られ、加えて、モンモリロナイトの熱力学データ整備及びセメント系材料の拡散係数モデルの現実的な材料への対応手法の検討を行った。平成 26 年度は、平成 25 年度の検討成果を受け、HMC 連成解析構築に向けた化学解析手法についてモンモリロナイトの溶解に関する数学モデル構築とそれを反映した地化学解析による不確実性低減の確認、現実的な温度圧力を考慮したモンモリロナイト変質に関わる熱力学データの整備、セメント系材料の拡散係数モデルの整備を行った。HMC 連成解析手法については、二次元の力学解析手法の構築と二次元弱連成に関わるデータの受け渡し等の手法の構築と課題の抽出を行った。

4.1 HMC 連成解析構築に向けた化学解析手法の検討

4.1.1 モンモリロナイト溶解変質モデルの検討

化学的変質解析に必要となる、圧縮状態のモンモリロナイトの溶解速度について、整理する。処分施設に使用されるモンモリロナイトは、止水性を見込んだベントナイト系材料の主要固相であり、その膨潤性により止水性を発揮する。そのため、モンモリロナイトの溶解変質挙動は、処分施設の性能を左右する可能性が大きい。そこで、本研究では、モンモリロナイトの溶解速度について試験研究を行ってきた。処分施設に配置されるベントナイト系材料は、モンモリロナイトの膨潤性能を発揮させる為に、圧縮された状態である。被圧縮下でのモンモリロナイトの溶解は、分散系の溶解モデルに加えて圧力の影響を考慮する必要があることがわかってきた。圧力の影響は、圧縮下における反応に寄与する表面積を考慮することで反応モデルに導入できる可能性がある。また、圧縮下であるため、実際の空隙率は非常に小さい可能性が考えられ、このとき、モンモリロナイトの溶解反応はその非常に容積の小さい空隙水の組成に左右される。

平成 24 年度までに、モンモリロナイトの溶解速度式として、次のような式を提案した[1]。第 2

次 TRU レポート [2] に使用された溶解速度式における表面積の項を更新したものである。

$$Rate = \left(4.74 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-3957/RT} \cdot \frac{177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}} + 1.70 \cdot e^{-69.67/RT} \cdot \frac{0.0297 \cdot e^{2353/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 0.0297 \cdot e^{2353/RT} \cdot a_{OH^-}} \right) \cdot A_{min} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(6 \cdot 10^{-10} \cdot (2 \cdot \Delta Gr / RT)^6\right) \right\}$$

$Rate$: モンモリロナイト溶解速度 [mol/s]

A_{min} : 鉱物の反応表面積 [m²]

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

ΔGr : 反応のギブス自由エネルギー変化 [kJ/mol]

この表面積 A_{min} について、次の関係を考慮することによって圧縮圧力条件を導入した。

$$A_{min}(P) = 0.045 - 0.012 \ln(P)$$

A_{min} : 実効露出表面積 [m²/g]

P : 圧縮圧力 [MPa]

ここで、圧力条件は直接解析に導入できないため、乾燥密度に対する実効露出端面積の関係を導入した。

$$A_{min}(\rho_d) = -0.1442 \cdot \rho_d^3 + 0.4875 \cdot \rho_d^2 - 0.6249 \cdot \rho_d + 0.3489$$

A_{min} : 実効露出端面積 [m²/g]

ρ_d : 乾燥密度 [Mg/m³]

平成 26 年度は、上記のモンモリロナイトの溶解速度式について、反応表面積に関する数学的アプローチにより定式化の検討を行った。

(1) モンモリロナイトの反応表面積評価に関する数学的アプローチによるモデル化の検討

モンモリロナイト粒子は、密度が増加すると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、モンモリロナイト粒子のオーバーラップが生じることにより粒子端部が別の粒子によって遮蔽された結果、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説明するために、モンモリロナイト粒子を円板状粒子に近似し、その平衡状態における積層構造を数値計算により予測することによって、粒子のオーバーラップに起因して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。

既往の検討では、この露出反応表面積の減少について粒子を球形に近似して積層構造を模擬することにより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（円板状）であるモンモリロナイト粒子を球形として扱った場合、実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形のシート状粒子（platelet）として近似し、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、粒子の積層構造を明らかにする。さらに端部の遮蔽状態を表すモデルを構築し、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っている。これまでの研究では、モンモリロナイト粒子の相互作用に四重極ポテンシャルを仮定し、乾燥密度換算で 0.05Mg/m³ 程度までの密度条件での平衡構

造を計算した[3]。しかしながら、四重極ポテンシャルのさまざまな制限により、緩衝材の密度条件に近い高密度条件での実効比端面積を計算することができなかった。一般に密度条件が大きくなると電気二重層同士の干渉などが生じるため、2体間相互作用の重ね合わせにより系を近似することの妥当性が小さくなる。また高密度条件では粒子の自由度が小さくなり、取り得る微視的状态の数は圧倒的に少なくなると考えられる。そこで本研究では、粒子間ポテンシャルを簡素化し、剛体ポテンシャルのみを仮定した Monte Carlo 解析を行い、処分場における緩衝材中の密度（モンモリロナイト乾燥密度換算で 1.2Mg/m^3 ）に近い条件での実効比端面積の計算を行った。

1) 解析方法

a. Monte Carlo 解析の概要

本研究では、Monte Carlo 解析を用いて粘土粒子を想定した円板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。等方的な粒子間ポテンシャルを有するような系については多くの解析例があり、このような方向性をもたない球形粒子に関する Monte Carlo 解析については成書[4][5]に詳しい。本章では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および粒子間ポテンシャルについて概説する。

b. 解析対象

解析対象は、図 4.1.1-1 に示すような粘土粒子を想定した直径 σ 、厚さ d の円板状粒子である。本解析では、基本的に直径 $\sigma=450\text{nm}$ 、厚さ $d=1\text{nm}$ のモンモリロナイト粒子を想定する。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。乾燥密度条件や Monte Carlo 解析により得られた平衡構造の情報から実効端面積などの諸量を求める際には、上記の粒子厚さにより換算された量を求める。

これまでの解析では、Dijkstra et. al. [6]が提案した相互作用モデルを用いるため、合成層状シリケートである Laponite[7]を想定して解析を行っていた。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オーダー程度小さい。本解析では上記のポテンシャルの制限を受けないため、緩衝材を構成するモンモリロナイト粒子の物性をそのまま用いる。

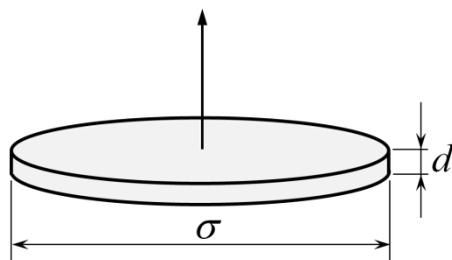


図 4.1.1-1 円板状粒子の形状

c. 解析条件

Monte Carlo 解析で想定する計算領域は一辺の長さが固定された立方体とし、密度条件に応じて円板状粒子 (platelet) の粒子数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。計算領域の一辺の大きさは、自身とのオーバーラップを許容しないように粒子直径の 2.5 倍と設定した。初期条件 (計算開始条件) は、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 方向の位置および姿勢 (法線ベクトル) を与えて決定した。初期条件の設定では、platelet 同士の交差を防ぐために以下で説明する剛体ポテンシャルを導入して計算を行った。乾燥密度が 1.0Mg/m^3 を超えるような高密度条件では、取り得る状態数が非常に少なくなり、一様乱数で粒子を配置するだけで過大な計算時間を必要とする。したがって法線ベクトルの設定に対して乱数の範囲に制限を設け、あらかじめ 1 方向に配向しているような条件で初期条件を与えた。

次節で述べるように、これまでの研究では非等方な 2 体間ポテンシャルである Dijkstra et. al.[6] の四重極ポテンシャルを用いた解析を行ってきた。この解析結果の一例を図 4.1.1-2 に示す。しかしながら Dijkstra et. al. のポテンシャルでは、2 つの platelet が接近し、かつ特別な配置、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粒子中心を結ぶ直線から 45deg . 程度の方向を示す場合、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、これまでの解析では platelet の中心間距離が $\sigma/2$ を下回る場合に斥力の障壁を設けていた。これにより、平成 25 年度はモンモリロナイト換算で乾燥密度 0.05Mg/m^3 程度までの分散系でしか平衡構造を計算することができなかった。そこで本解析では、より高密度の密度条件を計算するために、粒子表面に剛体ポテンシャルのみを仮定した解析を行う。ポテンシャルの詳細は次節で説明するが、この解析は高温条件下での Monte Carlo 解析に相当すると解釈される。

一般に、Monte Carlo 解析では一様乱数によって粒子の位置ベクトルおよび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る。推移確率は更新前後のエネルギー差に応じて決定されるが、本解析では更新後に粒子がオーバーラップしない場合のエネルギー差は 0、オーバーラップした場合は剛体ポテンシャルによってエネルギー差無限大となる。エネルギー差が無限大の場合は推移確率は 0 となる。

本解析では、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 $\Delta v = 0.02$ と設定した。また平衡構造に達したかどうかの判定は一般に系のエネルギーが一定値に達することで行われるが、本解析では剛体ポテンシャルのみを導入しているため、エネルギーのモニタによる判定ができない。そのため今回の解析では、計算結果を可視化し、目視で構造に変化が見られなくなると判断される計算回数 (10 万 MCstep) の、さらに 10 倍 (100 万 step) の計算を行った。このような方法によって得られた剛体ポテンシャルによる圧密系の構造解析結果の一例を図 4.1.1-3 に示す。

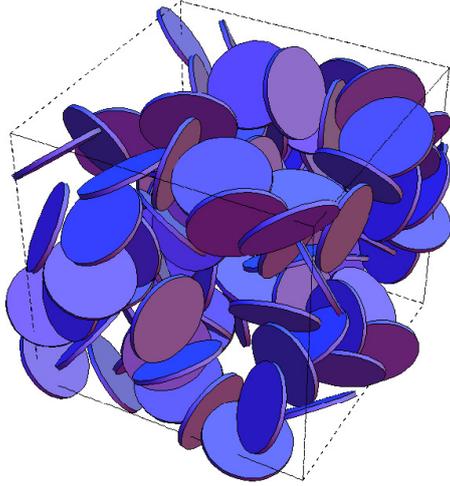


図 4.1.1-2 四重極ポテンシャルを仮定した構造形成に関する解析結果（分散系） [3]

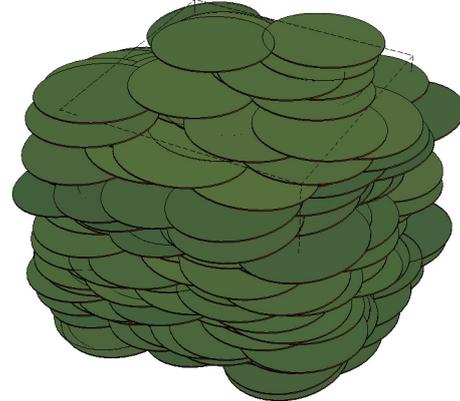


図 4.1.1-3 剛体ポテンシャルを仮定した構造形成に関する解析結果（圧密系）

d. 粒子間の相互作用

ここではまず、希薄系に適用される Dijkstra et. al.[6] による相互作用モデルの概略およびその問題点について説明した後、本解析で用いた剛体ポテンシャルについて述べる。

Dijkstra et. al.による四重極ポテンシャルでは、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、 $\{X_i\} = \{\mathbf{R}_i, \mathbf{n}_i\}$ ($1 \leq i \leq N$) 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。

$$V_N(\{X_i\}) = \sum_{i < j} v_{QQ}(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j) \quad (1.1)$$

$$v_{QQ}(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j) = \frac{3Q^2}{4\epsilon|\mathbf{R}_{ij}|^5} \Phi^{224}(i, j) \quad (1.2)$$

ここで四重極モーメント Q は $[\text{C} \cdot \text{m}^2]$ の単位を持ち、個々の platelet およびその周囲の電気二重層の影響を表す。また $\Phi^{224}(i, j)$ は platelet i および j に関する rotational invariant であり、図 4.1.1-4 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 [8]。

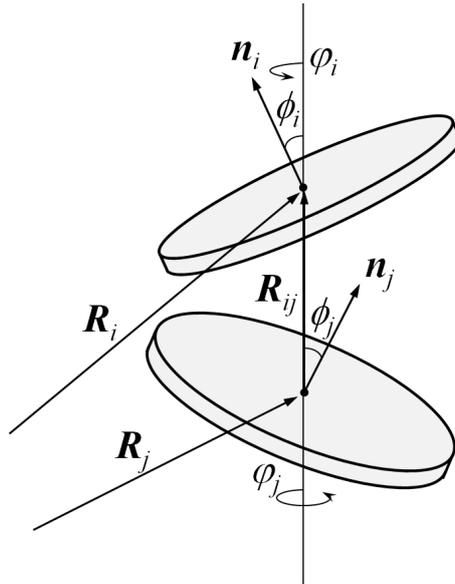


図 4.1.1-4 2つの platelet の位置関係

$$\Phi^{224}(i, j) = 1 - 5 \cos^2 \phi_i - 5 \cos^2 \phi_j - 15 \cos^2 \phi_i \cos^2 \phi_j + 2 [\sin \phi_i \sin \phi_j \cos(\phi_i - \phi_j) - 4 \cos \phi_i \cos \phi_j] \quad (1.3)$$

式(1.2)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。

Dijkstra et. al.は、以下の2つの前提に基づいて円板状粒子の相互作用モデルを構築し、Monte Carlo 解析を行った。

- 円板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。
- 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。上記の条件は明らかに圧密系では成立せず、したがって高密度条件では本ポテンシャルをそのままの形で導入することはできない。さらに Dijkstra et. al.によって、式(1.2)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.程度の方向を示す場合、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。これらの制約から、圧密系では式(1.2)のポテンシャルを導入することは

困難であることがわかる。

したがって本解析では、円柱表面に導入される剛体ポテンシャルのみを考慮することで高密度条件の構造解析を行った。式(1.2)のポテンシャルを考慮した解析では、実際の計算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 $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5$ として与えられる。剛体ポテンシャルのみを考慮した解析は、この無次元ポテンシャル $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5 = 0$ の条件と解釈できる。先に述べたように、これは高温条件での Monte Carlo 解析に相当する。参考までに Dijkstra et. al.[6] によれば、 $700e$ 程度の表面電荷を有する Laponite ($\sigma=25\text{nm}$) が 10^{-4}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 $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5$ は 0.065 程度になると概算されている。この情報のみから本解析の妥当性を直接議論することはできないが、圧密系においては電気二重層のオーバーラップの影響などにより実効的なポテンシャルの大きさが減少するであろうことを考慮すると、さほど非現実的な仮定ではないと考えられる。

一般に球形粒子における剛体球ポテンシャル (hard sphere potential) は、その等方性から粒子間距離のみの関数として与えられるが、platelet のような円板状粒子の場合には 2 体間の相対的な姿勢関係にも依存するため、このような定式化は現実的でない。したがって本解析では幾何学的な計算から platelet の交差判定を行い、交差と判定されたら過大なポテンシャルエネルギー (剛体ポテンシャル) を作用させることにした。以下に platelet の交差判定の手順を示す。

図 4.1.1-5 のように厚みのない 2 つの円板状粒子 (以下、platelet) 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 platelet 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。

$$\mathbf{e} = \mathbf{m} \times \mathbf{n} \quad \text{or} \quad (e_x, e_y, e_z) = (m_y n_z - m_z n_y, m_z n_x - m_x n_z, m_x n_y - m_y n_x) \quad (1.4)$$

ただし \mathbf{e} は単位ベクトルではない。また各 platelet を含む平面の方程式はそれぞれ次式で与えられる。

$$m_x x + m_y y + m_z z = d_m \quad (1.5)$$

$$n_x x + n_y y + n_z z = d_n \quad (1.6)$$

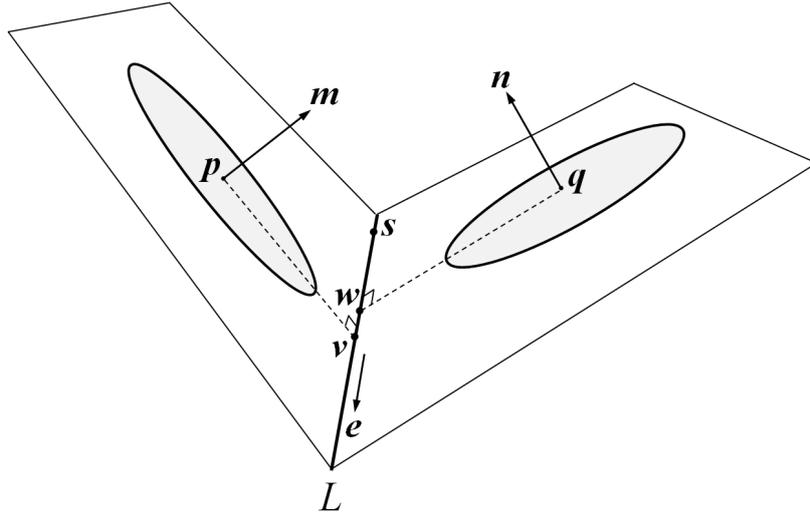


図 4.1.1-5 2つの platelet の位置関係

ここで d_m および d_n は定数であり、それぞれの platelet 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。

$$d_m = m_x p_x + m_y p_y + m_z p_z \quad (1.7)$$

$$d_n = n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z \quad (1.8)$$

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(1.5)および式(1.6)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。

$$s_x = \frac{d_m n_y - d_n m_y}{m_x n_y - m_y n_x} \frac{1}{e_z} (d_m n_y - d_n m_y) \quad (1.9)$$

$$s_y = \frac{d_m n_x - d_n m_x}{-(m_x n_y - m_y n_x)} \frac{1}{e_z} (d_m n_x - d_n m_x) \quad (1.10)$$

$$s_z = 0 \quad (1.11)$$

点 \mathbf{s} が x - y 平面に存在しない場合 ($e_z = 0$) は $s_y = 0$ として、

$$(s_x, s_y, s_z) = \left(-\frac{1}{e_y} (d_m n_z - d_n m_z), 0, \frac{1}{e_y} (d_m n_x - d_n m_x) \right) \quad (1.12)$$

さらに $e_y = 0$ および $e_z = 0$ の場合は

$$(s_x, s_y, s_z) = \left(0, \frac{1}{e_x} (d_m n_z - d_n m_z), -\frac{1}{e_x} (d_m n_y - d_n m_y) \right) \quad (1.13)$$

として任意の点 \mathbf{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 platelet は平行であり、交線は存在しない。

$\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$ および $\mathbf{e} = (e_x, e_y, e_z)$ 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 $\mathbf{x} = (x, y, z)$ は次式で与えられる。

$$\mathbf{x} = \mathbf{s} + t\mathbf{e}, \quad \text{or} \quad (x, y, z) = (s_x + te_x, s_y + te_y, s_z + te_z) \quad (1.14)$$

ただし t は任意の定数である。platelet の中心 \mathbf{p} から交線 L 上の任意の点に向かうベクトル $\mathbf{s} + t\mathbf{e} - \mathbf{p}$ が交線 L の方向ベクトル \mathbf{e} と直交する場合は点 \mathbf{p} から下ろした垂線の足 \mathbf{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 \mathbf{v} が次のように表される。

$$\mathbf{v} = \mathbf{s} + \frac{\mathbf{e} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{s})}{\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}} \mathbf{e} \quad (1.15)$$

platelet の中心 \mathbf{p} と垂線の足 \mathbf{v} の間の距離が platelet 半径 R よりも小さければ、交線 L と platelet \mathbf{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 platelet の交差は起こり得ない。

$$|\mathbf{p} - \mathbf{v}| > R \quad (1.16)$$

同様にもう 1 つの platelet の中心 \mathbf{q} から下ろした垂線の足を \mathbf{w} とすると、ベクトル \mathbf{w} は次式で表される。

$$\mathbf{w} = \mathbf{s} + \frac{\mathbf{e} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{s})}{\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}} \mathbf{e} \quad (1.17)$$

したがって platelet \mathbf{q} が交線 L と交差しない条件は次のようになる。

$$|\mathbf{q} - \mathbf{w}| > R \quad (1.18)$$

2 つの platelet が式(1.16)および式(1.18)で表される両方の条件を満たさなかった場合は、交差が起こり得る。各 platelet 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。

$$\mathbf{v} - \sqrt{R^2 - (\mathbf{p} - \mathbf{v})^2} \mathbf{e} < \mathbf{x} < \mathbf{v} + \sqrt{R^2 - (\mathbf{p} - \mathbf{v})^2} \mathbf{e} \quad (1.19)$$

$$\mathbf{w} - \sqrt{R^2 - (\mathbf{q} - \mathbf{w})^2} \mathbf{e} < \mathbf{x} < \mathbf{w} + \sqrt{R^2 - (\mathbf{q} - \mathbf{w})^2} \mathbf{e} \quad (1.20)$$

式(1.19)および式(1.20)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 platelet が交差すると判定される。

e. 遮蔽領域のモデル化

これまでの研究では、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（マスキング領域）の算出に簡易的な計算モデルを用いていた。具体的な計算手順は、

- 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
- 2) 遮蔽される側の platelet 表面と platelet 遮蔽する側の端部の最接近距離がパラメータ δ_L よりも小さい pair のみを抽出
- 3) 抽出された platelet の pair において表面間距離がパラメータ δ_M 以下となる

platelet \mathbf{q} の端部領域を算出

というものであった。しかしこの方法をそのまま圧密系に用いると、1) 粒子間距離が非常に接近しているために遮蔽する側とされる側の platelet が判別できない、2) platelet がほぼ並行に配向しているために、2 つの platelet の表面と端部間の距離計算が正確にできない、などの問題が生じる。したがって本解析では遮蔽する側とされる側を区別せず、全ての platelet の端部から別の platelet 表面へ下ろした垂線の長さがある値以下だと、その端部の点は遮蔽されていると判断するようなモデルを用いた。具体的な計算手順は以下の通りである。

図 4.1.1-6 のように 2 つの platelet 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。式(1.5)～(1.8)で示したように、それぞれの platelet を含む平面の方程式はそれぞれ次式で与えられる。

$$m_x x + m_y y + m_z z = m_x p_x + m_y p_y + m_z p_z \quad (1.21)$$

$$n_x x + n_y y + n_z z = n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z \quad (1.22)$$

今、platelet の中心 \mathbf{p} から外縁に向かう任意の始点ベクトル $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ を定義する。この始点ベクトル \mathbf{k} の x 座標 k_x を強制的に 0 とおくと、法線ベクトル \mathbf{m} と垂直である条件から次式が得られる。

$$(k_x, k_y, k_z) = \left(0, -\frac{m_z}{m_y} \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_y^2}}, \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_y^2}} \right) \quad (1.23)$$

ただし法線ベクトル \mathbf{m} の y 成分 $m_y = 0$ である場合には、始点ベクトル \mathbf{k} を次のようにおく。

$$(k_x, k_y, k_z) = \left(-\frac{m_z}{m_x} \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_x^2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_x^2}} \right) \quad (1.24)$$

次に図 4.1.1-6 に示すように、platelet \mathbf{p} の外縁上でベクトルを微小角度 $\Delta\varphi$ ずつ回転させる。これは式(1.21)で示した platelet \mathbf{p} が存在する平面上での回転変換を用いて計算する。回転角度 φ の場合の外縁ベクトル $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ の各成分は以下のようになる。

$$u_x = a[k_x \cos\varphi + (m_y k_z - m_z k_y) \sin\varphi] \quad (1.25)$$

$$u_y = a[k_y \cos\varphi + (m_z k_x - m_x k_z) \sin\varphi] \quad (1.26)$$

$$u_z = a[k_z \cos\varphi + (m_x k_y - m_y k_x) \sin\varphi] \quad (1.27)$$

ここで $a = \sigma/2$ は platelet の半径である。本解析では、 $\Delta\varphi = 1 \text{ deg.}$ と設定し、数値的に外縁ベクトル \mathbf{u} を更新した。外縁ベクトル \mathbf{u} から platelet \mathbf{q} が存在する平面への垂線の足の座標 $\mathbf{w} = (w_x, w_y, w_z)$ は、式(1.22)で示した平面の方程式を用いて次のように与えられる。

$$w_x = u_x + n_x(n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z - n_x u_x - n_y u_y - n_z u_z) \quad (1.28)$$

$$w_y = u_y + n_y(n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z - n_x u_x - n_y u_y - n_z u_z) \quad (1.29)$$

$$w_z = u_z + n_z(n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z - n_x u_x - n_y u_y - n_z u_z) \quad (1.30)$$

上に示した垂線の足 w と platelet q の中心との距離を計算し、半径 a 以上であれば垂線の足は platelet q の表面上に存在しないと判定され、遮蔽候補からは除外する。半径 a 以下であれば垂線の足は platelet q の表面上に存在する。この場合は垂線の足と端部の座標間の距離（図の太線部）を計算し、これが遮蔽パラメータ δ 以下であれば、この外縁は遮蔽されていると判定する。

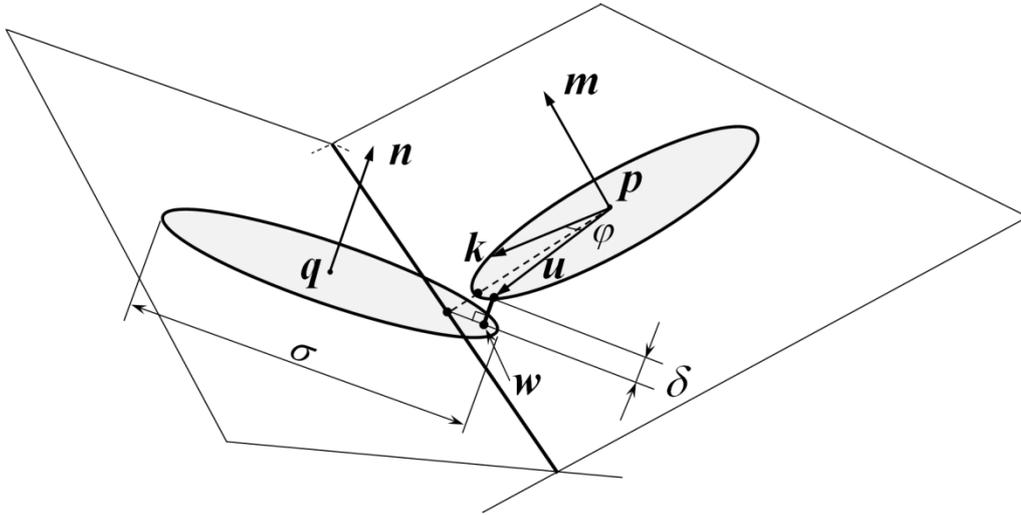


図 4.1.1-6 遮蔽パラメータ δ の定義

図 4.1.1-7 および図 4.1.1-8 に、これまでの希薄条件の解析で得られたマスキング領域の抽出例[3]と、本解析で得られた圧密系における抽出例との比較を示す。それぞれの図において赤く着色されている領域が遮蔽領域を示している。希薄条件では、四重極ポテンシャルによる"house of cards"構造が卓越するため、他の platelet と直交している配置の platelet 端部が遮蔽されている。それに対して圧密系では、配向が卓越して粒子がほぼ並行に配置するため遮蔽部は全体に広がり、ほぼ全ての platelet の端部が遮蔽されていることがわかる。

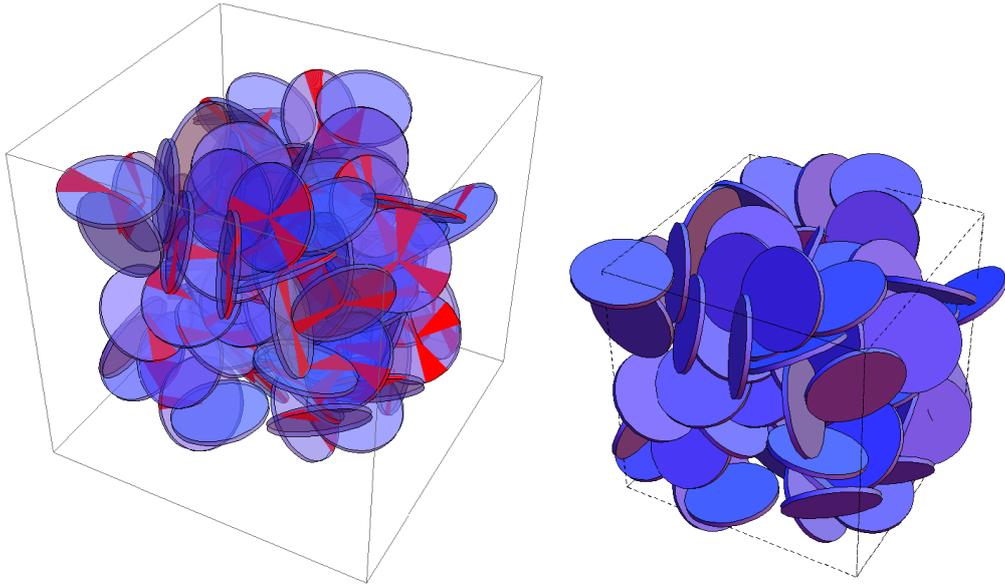


図 4.1.1-7 遮蔽領域の抽出例（分散系）[3]

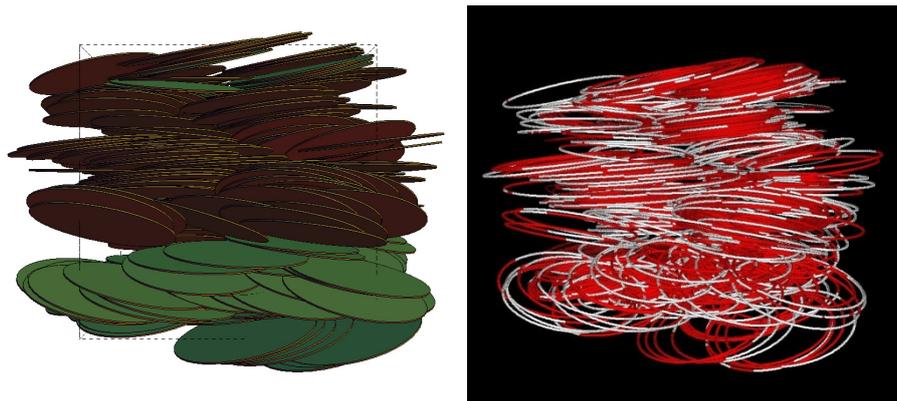


図 4.1.1-8 遮蔽領域の抽出例（圧密系）

2) 解析結果

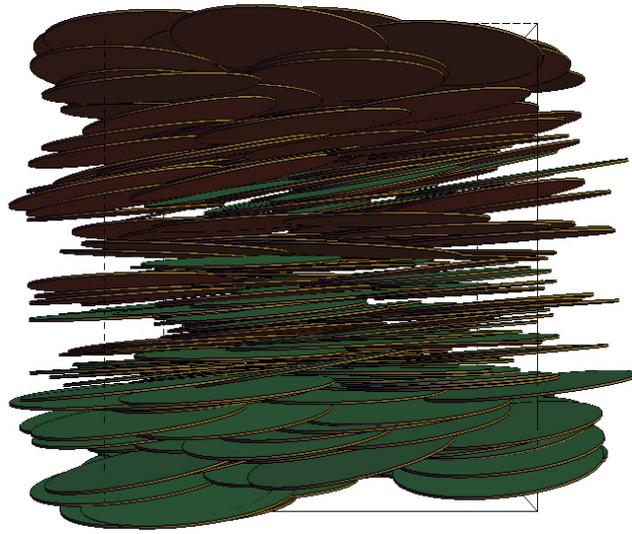
a. 高密度条件下における積層構造

図 4.1.1-9 および図 4.1.1-10 に、剛体ポテンシャルのみを考慮した円板 (platelet) の構造形成に関する Monte Carlo 解析の結果を示す。剛体ポテンシャルは 1) 項で示した交差判定に基づくモデルを用いており、図 4.1.1-9 では無次元密度 $N\sigma^3/V=50$ および $N\sigma^3/V=100$ 、図 4.1.1-10 では $N\sigma^3/V=170$ および $N\sigma^3/V=280$ の条件での結果をそれぞれ示している。先に述べたように、本解析では platelet の数を変化させることによって密度条件を調整しており、粒子数は希薄条件から順に $N=400, 800, 1360, 2240$ である。各条件における密度をモンモリロナイトの物性 (直径 $\sigma=450\text{nm}$ 、厚さ $d=1\text{nm}$) を用いて換算すると、乾燥密度 $0.21, 0.42, 0.71, 1.17\text{Mg/m}^3$ に相当する。

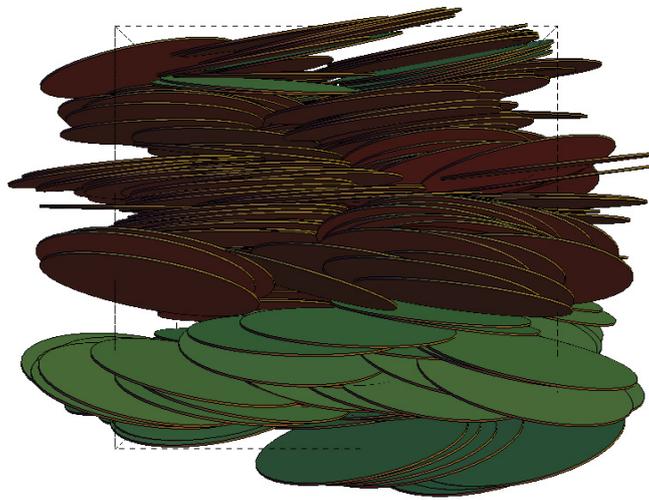
図 4.1.1-9 および図 4.1.1-10 に示されるように、圧密系の積層構造は粒子の配向が卓越しており、本解析で仮定しているような円板状粒子では粒子の自由度が大幅に制限されていることが推察される。本解析では 3 方向に周期境界を設定しているため、図 4.1.1-9 および図 4.1.1-10 には計算領域の境界を跨いだ構造形成も含まれている。例えば図 4.1.1-9 (b) や図 4.1.1-10 (a) に示される構造において、計算領域内に比較的大きな空隙が形成されているように見えるが、この空隙は逆側の **platelet** によって占有されている。

本解析では剛体ポテンシャルのみを考慮しているため、四重極ポテンシャルを考慮した解析で見られたような”house of cards”構造や、魚の鱗のような互い違いの平行な配置はエネルギー的に有利にならない。そのため、ここで示した構造は幾何学的なエントロピーのみに由来した安定構造である。単純な剛体球粒子の場合にも、幾何学的なエントロピーに由来する構造変化が報告されている。例えば剛体球のランダム充填の上限は体積率で 0.64 程度であることが広く知られており、それ以上の体積率では不規則→規則転移が生じて六方系などの規則構造に推移する (Alder 転移) [9]、すなわち粒子間ポテンシャルを考慮しない場合でも、粒子間の体積排除効果のみによって、構造転移が生じる場合がある。

図 4.1.1-9 および図 4.1.1-10 をよく観察すると、魚の鱗のような互い違いの平行な構造を示す領域と、塊状の **platelet** の集団が形成されている領域の両方が見られることがわかる。前者は特に低密度 (図 4.1.1-9 (a)) および高密度条件 (図 4.1.1-10 (b)) において顕著であり、これは配向構造が卓越して粒子の横方向への自由度が増した結果だと考えられる。一方、後者は中間密度条件 (図 4.1.1-9 (b)) および図 4.1.1-10 (a)) においてよく見られる。このような体積排除効果による安定構造を、本解析のような限られた密度条件の結果から論じることは適切とは言えないが、ここで示した結果は円板状の剛体粒子においても、体積排除効果によって安定構造が単純なものではなくなる可能性を示唆している。

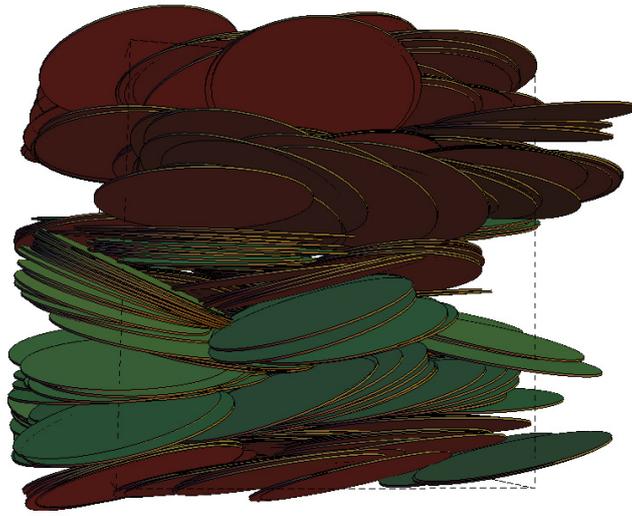


(a) $N\sigma^3/V=50$ (0.21Mg/m^3)

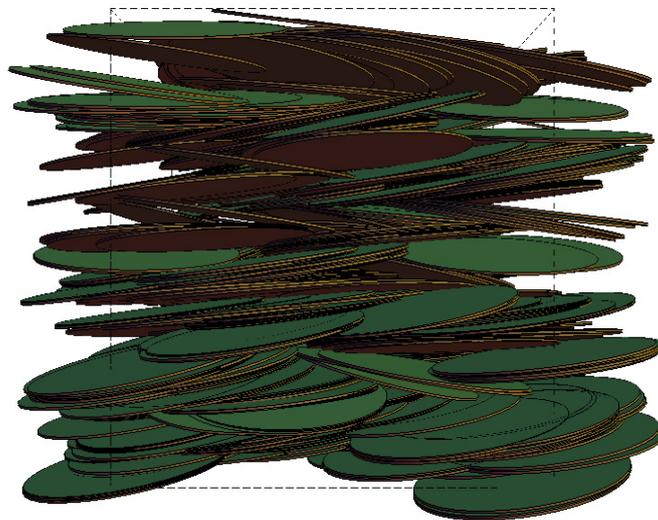


(b) $N\sigma^3/V=100$ (0.42Mg/m^3)

図 4.1.1-9 高密度条件下における積層構造 (無次元密度 $N\sigma^3/V=50, 100$)



(a) $N\sigma^3/V=170$ (0.71Mg/m^3)



(b) $N\sigma^3/V=280$ (1.17Mg/m^3)

図 4.1.1-10 高密度条件下における積層構造（無次元密度 $N\sigma^3/V=170, 280$ ）

b. 密度変化に伴う遮蔽領域の変化

前節で示した各密度条件の積層構造に対して、遮蔽領域（マスキング領域）の抽出を行った。図 4.1.1-11 に無次元密度 $N\sigma^3/V=100$ （モンモリロナイト換算での乾燥密度 0.42Mg/m^3 ）の条件における抽出例を示す。1) 項で述べたように、本 Monte Carlo 解析では厚みのない円板を仮定しており、解析で現れる lengthscale は全て粒子直径で無次元化されている。そのため、想定する粒子によって密度条件や実際の長さが異なってくる。ここではモンモリロナイトの直径 ($\sigma=450\text{nm}$) を用いて全ての lengthscale を換算した密度や遮蔽長を示している。

図 4.1.1-11 には異なる 4 条件の遮蔽パラメータ $\delta=0.01\sigma, 0.02\sigma, 0.04\sigma$ および 0.08σ により遮蔽領域の抽出を行った結果が示されている。図の赤色で示される部分が遮蔽領域、すなわち端部から他の粒子表面への垂直距離が δ より小さい領域を示す。また各図の脚注にはモンモリロナイト粒子の直径で換算した遮蔽長の実長さが示されている。図に示されるように、 $\delta=0.01\sigma$ とした条件でも相当量の遮蔽領域が見られる。また遮蔽パラメータを増加させると遮蔽領域は増加し、特に遮蔽パラメータ $\delta=0.04$ 以上では遮蔽領域は急激に増加することがわかる。本解析では粒子間引力が作用しないことから、四重極ポテンシャルを考慮した解析で局所的に生じていたような粒子表面への端部の卓越した接近は生じ得ないが、高密度条件では剛体ポテンシャルによる体積排除効果のみでもほとんどの粒子が数 nm 以内に接近していることがわかる。

次に遮蔽パラメータを固定して、密度の増加に伴い遮蔽領域がどのように変化するかを調べた。図 4.1.1-12 および図 4.1.1-13 に、遮蔽パラメータ $\delta=0.02\sigma$ とした場合の各密度条件での遮蔽領域を示す。この遮蔽パラメータの条件はモンモリロナイト換算では 9.0nm に相当する。



(a) $\delta=0.01\sigma$
(モンモリロナイト換算: 4.5nm)



(b) $\delta=0.02\sigma$
(モンモリロナイト換算: 9.0nm)

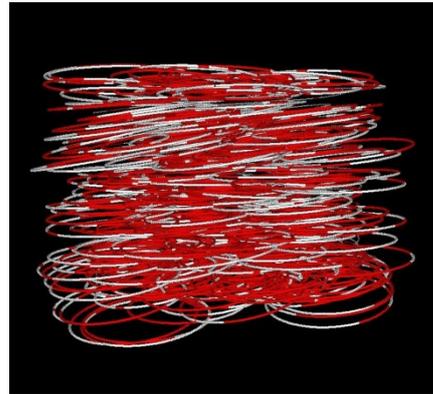
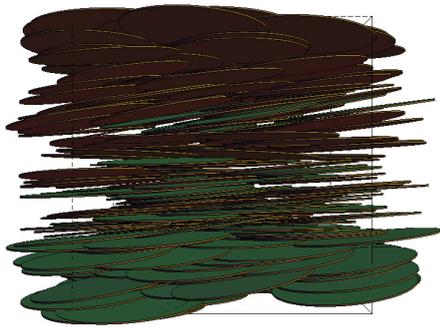


(c) $\delta=0.04\sigma$
(モンモリロナイト換算: 18.0nm)

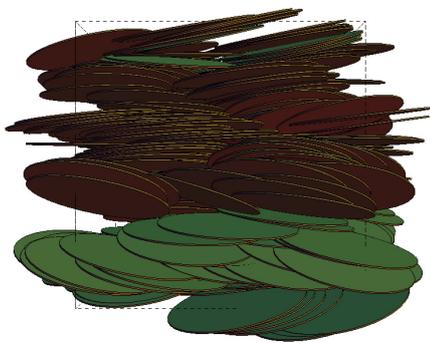


(d) $\delta=0.08\sigma$
(モンモリロナイト換算: 36.0nm)

図 4.1.1-11 マスキング領域の抽出例 (無次元密度 $N\sigma^3/\zeta=100$)

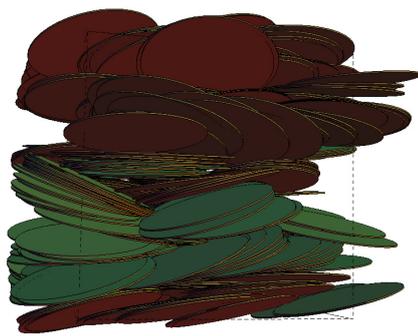


(a) $N\sigma^3/V=50$ (モンモリロナイト換算:0.21Mg/m³)

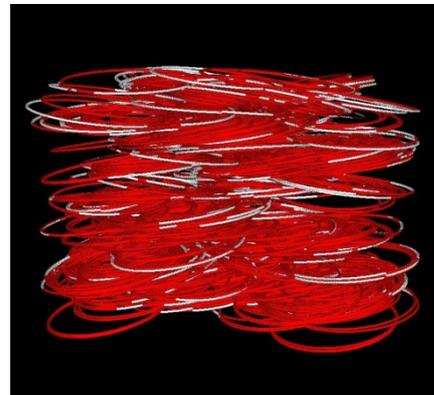


(b) $N\sigma^3/V=100$ (モンモリロナイト換算:0.42Mg/m³)

図 4.1.1-12 遮蔽領域の抽出 (遮蔽パラメータ $\delta = 0.02\sigma$)



(c) $N\sigma^3/V=170$ (モンモリロナイト換算:0.71Mg/m³)



(d) $N\sigma^3/V=280$ (モンモリロナイト換算:1.17Mg/m³)

図 4.1.1-13 遮蔽領域の抽出 (遮蔽パラメータ $\delta=0.02\sigma$)

図 4.1.1-12 および図 4.1.1-13 より、密度条件の増加にともなって遮蔽領域（赤色の着色領域）が増加していることがわかる。特に図 4.1.1-13 (d) で示される無次元密度 $N\sigma^3/V=280$ (モンモリロナイト換算の乾燥密度 1.17Mg/m³) の条件では、粒子端部のほとんどの領域が遮蔽されていることが確認できる。この結果は、乾燥密度 1.0Mg/m³ 程度以上の高密度で実効比表面積が急激に減少するという従来知見を定性的に表している。

先に述べたように、ここで用いた遮蔽パラメータはモンモリロナイト換算で $\delta=9.0\text{nm}$ に相当し、これは遮蔽長としては若干大きめの値である。しかしながら粒子端部と表面の間にここでは考慮されていない粒子間引力が作用するのであれば、局所的に粒子間距離はより減少することが想定される。すなわちより小さい遮蔽長でも、粒子間ポテンシャルが影響する場合の遮蔽領域は、本解析で得られた遮蔽領域よりも多少大きくなると考えられる。

c. 実効比端面積の計算

前節で示した遮蔽領域のモデル計算に基づいて、他の platelet によって遮蔽された部分を除外した実効比端面積 (Effective Edge Surface Area; Effective ESA) を計算した。図 4.1.1-14 に、遮蔽パラメータ δ をさまざまに変化させた場合の乾燥密度 (dry density) と実効比端面積 (Effective ESA) との関係を示す。図に示されるように、実効比端面積は密度の増加とともに小さくなる。また遮蔽パラメータが大きいほど遮蔽領域が大きくなるため、実効比端面積は減少することがわかる。特に $\delta = 0.04\sigma$ および $\delta = 0.08\sigma$ の条件では、本解析の密度条件の範囲 (乾燥密度 $0.2 - 1.2 \text{Mg/m}^3$ 程度) で非常に小さな値を示していることがわかる。

また図 4.1.1-14 中の実線は遮蔽パラメータ $\delta = 0.02\sigma$ の条件における対数回帰曲線を表している。このような実効比端面積の対数関数的な減少は、従来の幾何学モデルによる計算結果[10]とも矛盾しない。また乾燥密度 0.2Mg/m^3 程度の分散系の実効比端面積は $1.2 \mu^2/\gamma$ 程度であることが知られており、遮蔽パラメータ $\delta = 0.02\sigma$ の解析結果はそれに近い値となっている。ただし先にも述べたように、剛体ポテンシャルのみを考慮している本解析で得られた遮蔽領域は、特に分散系において実際よりも過小評価されていると考えられるため、実際にはこれよりも小さな遮蔽長によってマスキングされていると推察される。

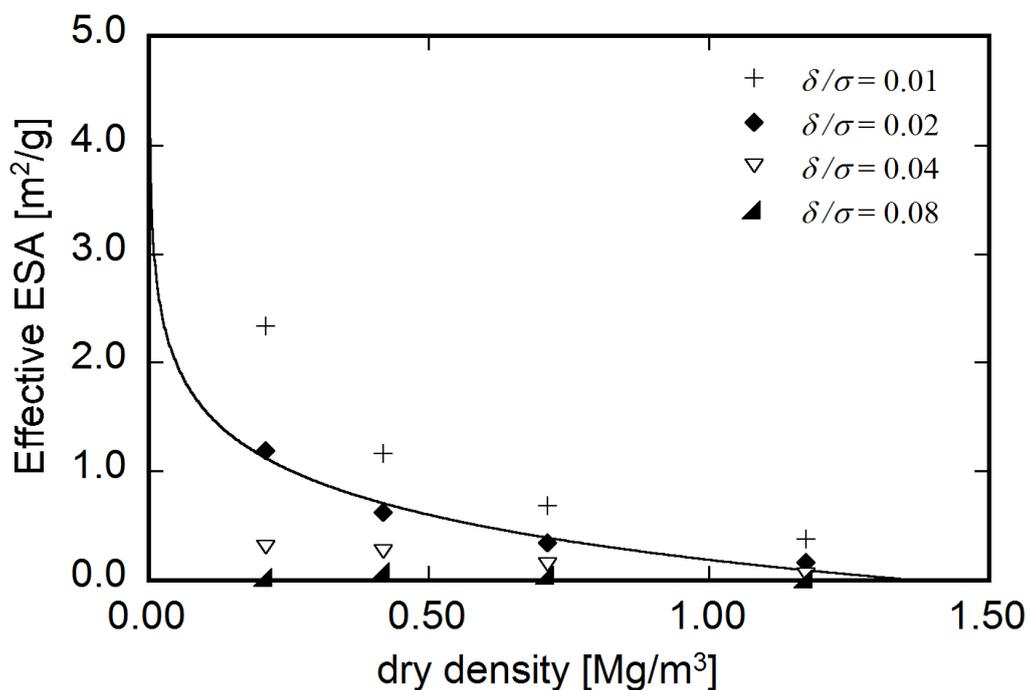


図 4.1.1-14 乾燥密度と実効比端面積の関係 (モンモリロナイト換算)

図 4.1.1-14 に示されているように、乾燥密度 1.2Mg/m^3 程度の条件では、全ての遮蔽パラメータの条件において実効比端面積は $0.01\text{--}0.37\text{m}^2/\text{g}$ と小さな値を示す。粒子が十分希薄で乾燥密度が小さい条件では、粒子同士が互いに干渉しないため遮蔽領域は存在しないと考えられ、この場合、実効比端面積は次式によって求められる。

$$(\text{Effective ESA}) = \frac{N\pi\sigma d}{N\rho_p \frac{\pi\sigma^2}{4} d} = \frac{4}{\rho_p\sigma} \quad (3.3)$$

上式にモンモリロナイトの物性（密度 $\rho_p = 2400\text{kg/m}^3$ 、直径 $\sigma = 450\text{m}$ ）を代入すると希薄極限の実効比端面積の理論値 $3.7\text{m}^2/\text{g}$ が得られる。この希薄極限の理論値と比較すると、乾燥密度 1.2Mg/m^3 の実効比端面積は $1/500\text{--}1/10$ 程度となっており、各種実験で報告されている高密度条件下の反応表面積の急激な減少を再現している結果となっている。

図 4.1.1-15 に、四重極ポテンシャルを考慮した希薄条件（分散系）の解析[3] と、本解析（圧密系）により得られた実効比端面積の比較を示す。ただし分散系の解析における遮蔽パラメータは $\delta = \delta_M = \delta_A$ とした。ここでは、両者の計算において用いている仮定や計算条件だけでなく、遮蔽領域の計算モデルや遮蔽パラメータ δ の定義も異なっていることに注意が必要である。そのため両結果の定量的な比較はできないが、低密度条件の分散系モデルと今回の高密度条件の圧密系モデルの結果は相反しない結果となっていることがわかる。以上のことは、2 体間ポテンシャルが定義できないような高密度条件において、今回のような剛体ポテンシャルのみを用いた解析が適用できる可能性を示唆している。

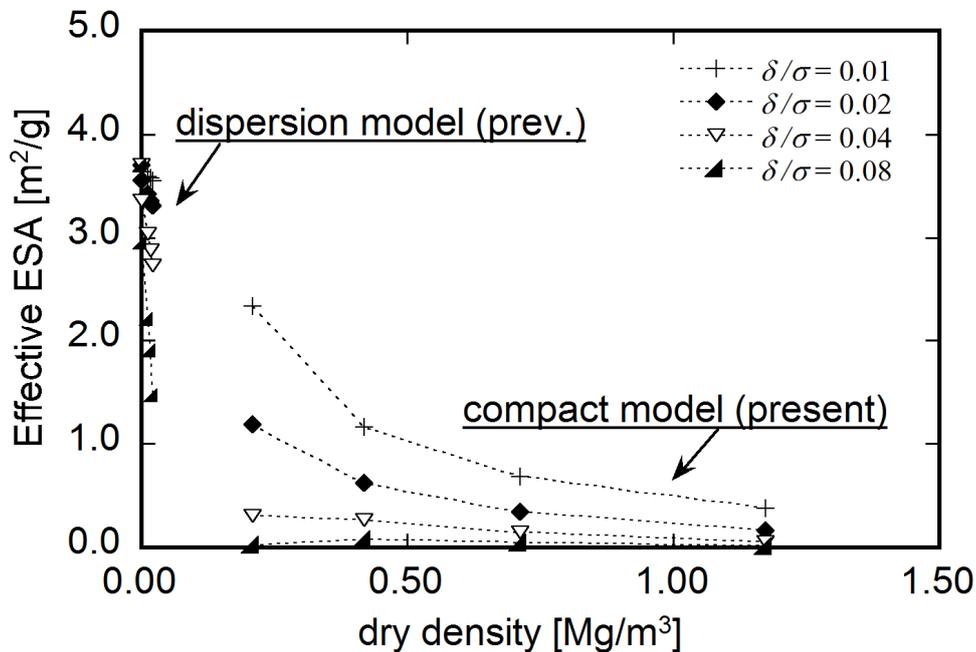


図 4.1.1-15 乾燥密度と実効比端面積の関係（分散系と圧密系モデルの比較）

(2) モンモリロナイトの反応表面積評価に関するモデル試験

平成 25 年度に実施したモンテカルロシミュレーション計算において再現した、モンモリロナイトゲルの密度と有効露出端面積推定結果[3]に関する試験を、合成ヘクトライトを用いて行う。溶液は 0.3M NaOH、温度は 50°C 付近で一定の温度、期間は 2 週間とした。

この結果より、モンテカルロシミュレーションで数値計算的に推定した密度と実効露出端面積の関係に従い、モンモリロナイトに自己マスキング現象が起きて溶解が抑制されるかを検証し、本モデルに関する考察を行った。

1) 試験方法

a. 溶解試験方法

合成ヘクトライト(コープケミカル製ルーセントタイト(SWN))を 50 ml 遠沈管に秤量し、所定の密度になるように溶液(0.3M NaOH)を加えてゲル化した(図 4.1.1-16)。したがって液固比は密度に応じて異なり、溶液量も後述するが異なる(表 4.1.1-2)。これらを恒温槽にて 50°C 加熱し、2 週間後に回収した後に遠心分離機にて液相を分離した。液相は ICP-AES 分析に供し、固相は AFM による粒子形状測定及び μ -XRD による鉱物分析に用いた。表 4.1.1-2 に試験の条件を示す。

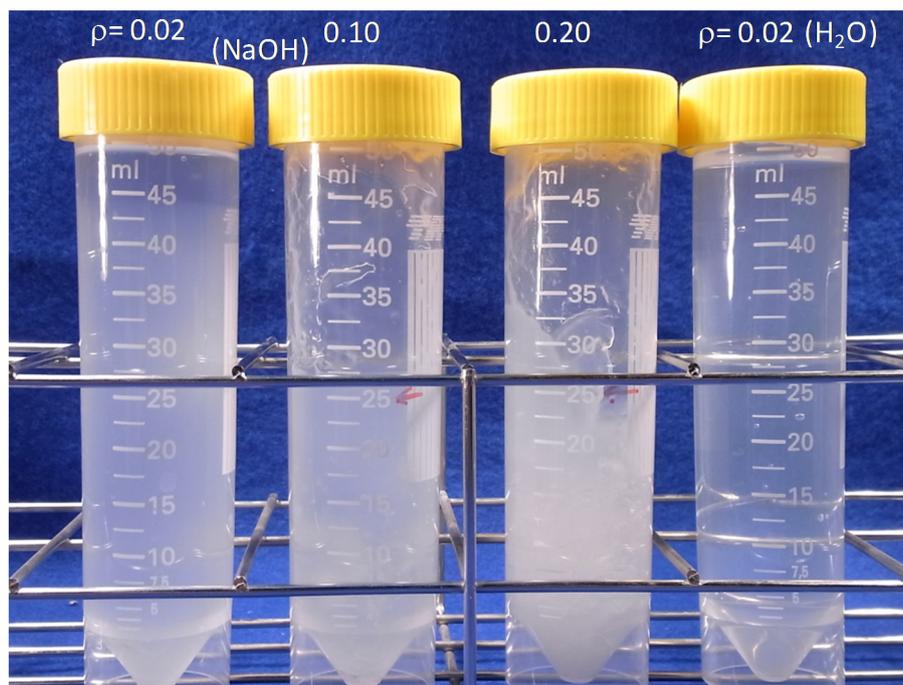


図 4.1.1-16 密度の異なるヘクトライトゲル

表 4.1.1-1 試験の条件

Run#	Temp. (°C)	Solution	Density	Duration
1	25	H ₂ O	0.02	14d
2	50	0.3M NaOH	0.02	14d
3	50	0.3M NaOH	0.1	14d
4	50	0.3M NaOH	2.0	14d
5	50	0.3M NaOH	0.05	14d
6	50	0.3M NaOH	0.15	14d

b. 溶解試験後の固相及び液相の分析

溶解試験を終えた固相試料は、溶解速度を測定するために AFM 測定及び変質相の有無の確認のために μ -XRD 分析を行った。溶解速度の考察をするために試験後の液相の Si 濃度の測定も実施した。

(a) AFM 測定による溶解速度測定

AFM 分析による溶解速度測定は、まず、回収したヘクトライトをイオン交換樹脂による脱イオンしたものを白雲母基板上に固定して、コンタクト AFM 測定により 200 個以上の粒子を測定した。得られた高さ像、微分像をもとに、個々の粒子のサイズ計測を行った。解析には画像処理ソフトである Image J を用いた。これらの形状データから、横山ら及び佐藤らの手法[11][12]に基づき、溶解速度を算出した。

(b) μ -XRD による鉱物分析

ヘクトライトの溶解試験前後の状態変化を調べるために初期試料である SWN 粉末と密度 0.20 試験後試料の 2 つを μ -XRD 分析した。

(c) 液相分析

溶解試験後の液相の化学組成 (Si, Al, Ca, Mg, Na, K) 分析を ICP-AES により行った。

2) 試験結果

a. AFM 測定による溶解速度測定

AFM 測定による、出発試料である SWN ヘクトライトの形状測定の結果より、 d_{001} 厚みは ~ 1.2 nm であることがわかった (図 4.1.1-17)。またこの 200 個以上の粒子測定結果より得られた、円近似した粒径 (nm) と粒子 1 個が有する端面積 (ESA, nm²) についてヒストグラムを図 4.1.1-18 に示す。

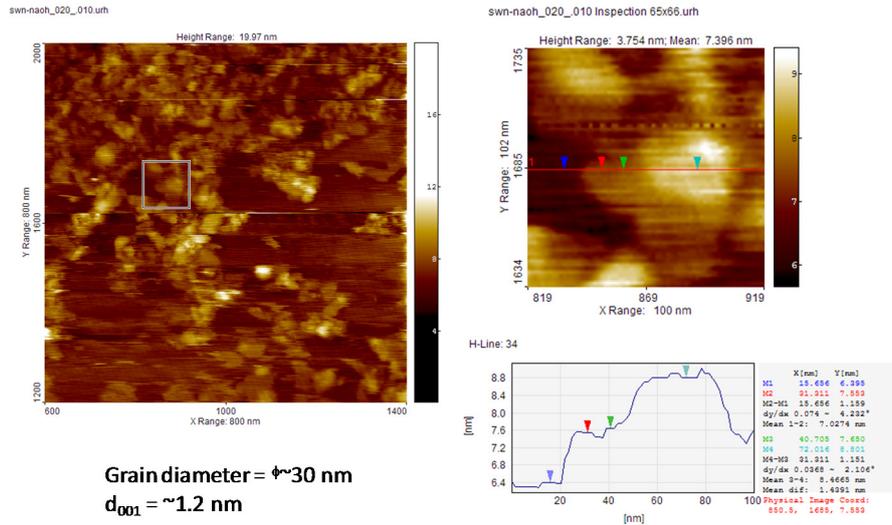


図 4.1.1-17 SWN ヘクトライトの単分子厚み測定

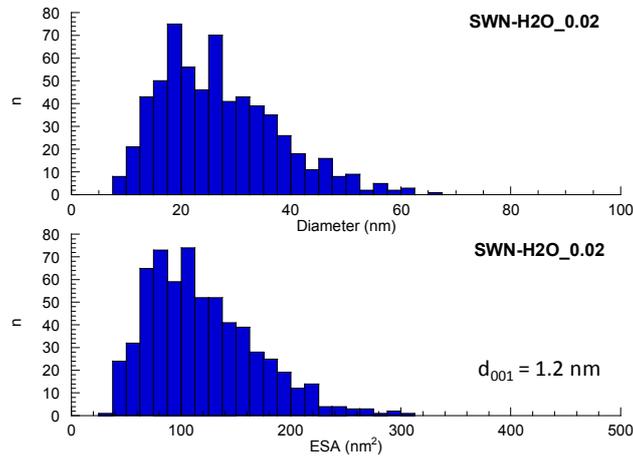


図 4.1.1-18 SWN の AFM 粒子測定結果

このヒストグラムより、出発試料の SWN ヘクトライトの円近似した粒径 (中央値で代表) は 25.48 nm であり、ESA 値は 110.34 nm² であることが示された。この値の妥当性を確認するために、希釈した出発試料のゲルを動的光散乱法 (DLS: dynamic light scattering) によって計測した。その結果を図 4.1.1-19 に示す。散乱強度の解析を Contin 法によって行った結果、粒径は 11.4±1.3, 51.5±14.5 nm の 2 つのピークで構成されていることが示された。おそらく円盤状の形状の異方性が原因となっていると思われるが、今回の DLS 測定は AFM 測定とはオーダーとしては矛盾しない結果である。しかし、正確性を求めるために、試験試料のサイズ評価は AFM で行うこととする。

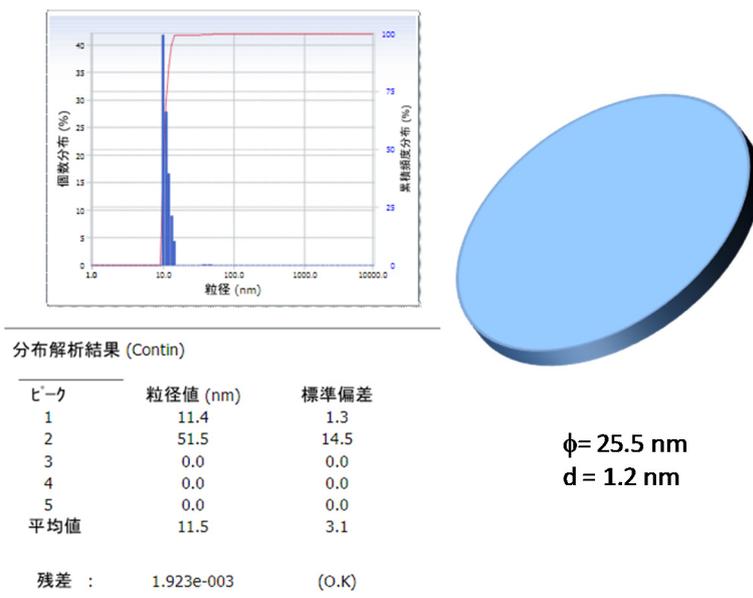


図 4.1.1-19 DLS による粒子サイズの測定

試験後に回収されたヘクトライトの AFM 測定結果を図 4.1.1-20 に示す。

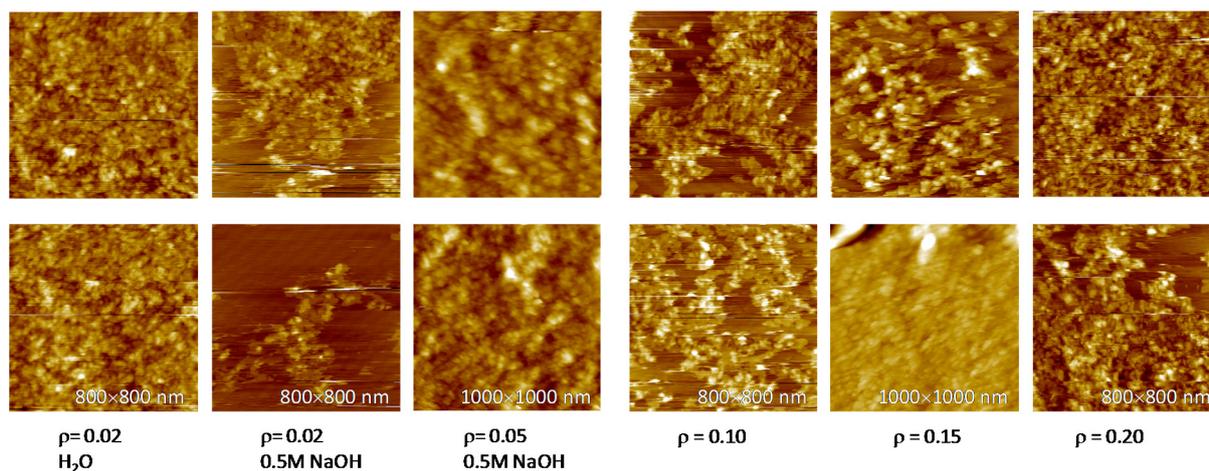


図 4.1.1-20 AFM によるヘクトライトの溶解速度測定

これらの得られた高さ像、微分像をもとに、個々の粒子のサイズ計測を画像処理により行った。測定結果を図 4.1.1-21 に示す。

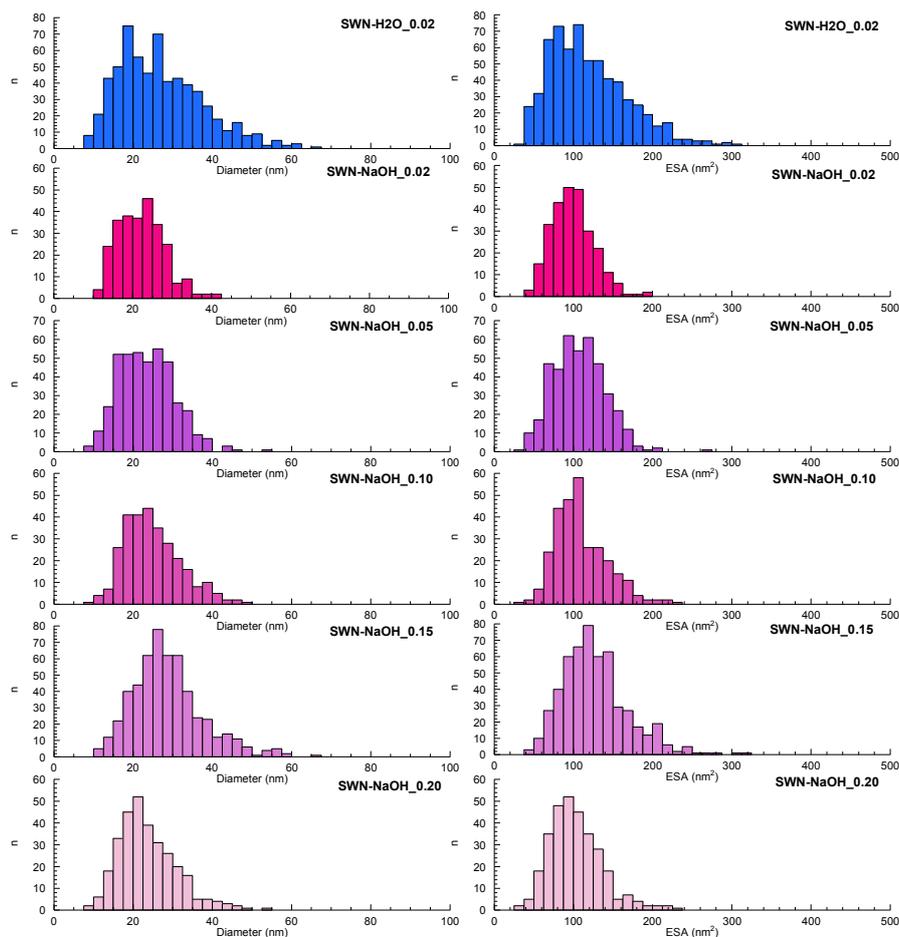


図 4.1.1-21 AFM によるヘクトライトの粒径分布と ESA 分布測定

以上の形状データから、算出した溶解速度を表 4.1.1-2 に示す。

表 4.1.1-2 ヘクトライトの溶解速度測定及び液相分析結果

Run#	ID	Duration (d)	Solution	SWN (g)	Solution (ml)	Density	ESA median (nm ²)	ESA median (nm ²)	Volume (nm ³)	Volume loss (nm ³)	Molar diff. (mol)	Rate (mol/m ² /s)	SESA (m ² /g)	ESA (m ²)	Si (ppm)	Al	Ca	Mg	Na	K
1	SWN-H2O_0.02	14	H2O	1.00426	50	0.02	110.34	1023.78	614.27	0.00	0.0000E+00	0.0000E+00	67.01	67.29	17.2	0.284	0.033	0.008	481.3	0.6
2	SWN-NaOH_0.02	14	NaOH	1.00228	50	0.02	97.85	739.75	443.85	170.42	-1.1161E-21	-1.4936E-12	88.19	88.39	152.8	1.565	0.145	n.d.	6438.2	15.5
3	SWN-NaOH_0.10	14	NaOH	2.50327	25	0.10	104.292	876.465	525.88	88.39	-5.7889E-22	-3.2352E-13	79.33	198.58	217.1	3.427	0.145	n.d.	6543.6	16.2
4	SWN-NaOH_0.20	14	NaOH	5.00393	25	0.20	97.40	769.04	461.43	152.84	-1.0010E-21	-2.8152E-13	84.44	422.51	181.1	4.057	0.179	0.002	7195.6	20.7
5	SWN-NaOH_0.05	14	NaOH	2.50327	50	0.05	105.60	839.23	503.54	110.73	-7.2519E-22	-3.7854E-13	83.88	209.98	213.6	6.697	0.313	0.763	7083.0	8.6
6	SWN-NaOH_0.15	14	NaOH	3.75295	25	0.15	106.95	968.93	581.36	32.91	-2.1553E-22	-8.4451E-14	73.59	276.18	251.0	1.715	1.189	2.326	7407.1	9.6

b. μ -XRD による鉱物分析

ヘクトライトの溶解試験前後の状態変化を調べるために初期試料である SWN 粉末と密度 0.20 試験後試料の 2 つを μ -XRD 分析した。密度 0.20 試料はゲル状ではなく、形状が保たれた硬いブロック状 (図 4.1.1-22) であり試料を XRD ホルダーに固定して測定できるため使用した。結果を図 4.1.1-23 に示す。試験後に新たなピークの出現は認められなかったことから、変質反応はなかったことがわかる。



図 4.1.1-22 SWN ヘクトライトの密度 0.20 試料(μ -XRD 測定試料)

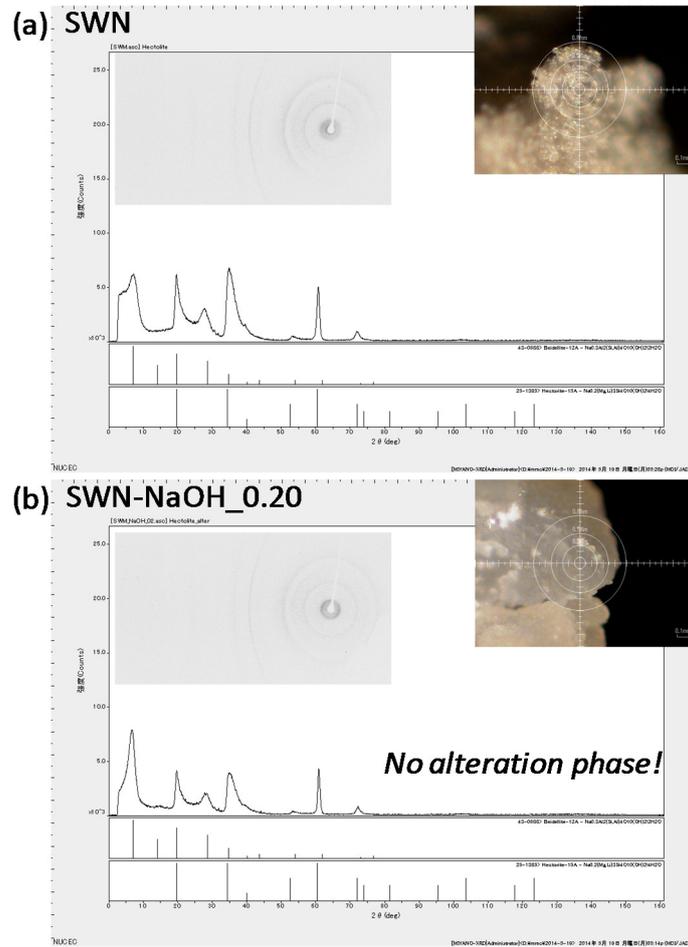


図 4.1.1-23 SWN ヘクトライトの溶解試験前後の XRD パターン

c. 液相分析結果（溶解速度、密度との関係）

液相の分析結果を表 4.1.1-2 に示す。AFM 測定によって得られた溶解速度と ICP-AES 測定によって得られた溶液化学組成、ゲルの密度の関係を図 4.1.1-24 に示す。

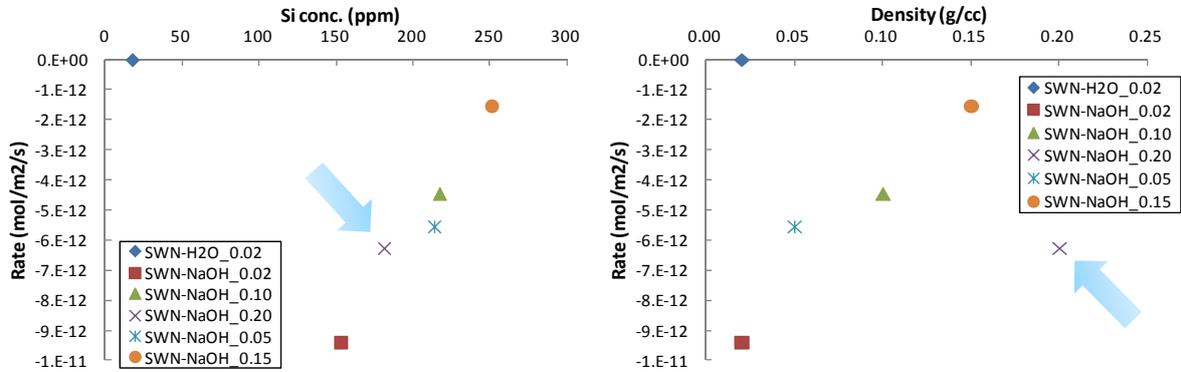


図 4.1.1-24 溶解速度と溶液 Si 組成（左）、密度（右）の関係

密度が 0.15 以下の場合、密度が大きい程、溶解速度が遅くなり、平成 25 年に検討したモデル[3]で密度が大きい程、実効反応表面積が小さくなる点と整合的である。ここで高密度試料である SWN-NaOH_0.20 試料の 1 点だけが全体の傾向から外れる試料があることがわかる。ゲルの溶解によって獲得された Si 濃度が他の試料よりもやや低く、また密度が上がるにつれて遅くなる溶解速度の傾向も他と異なり、むしろ速くなっている。溶液組成から見ると高密度で Si 濃度が低い理由は、十分にアルカリ溶液が粒子表面に行きわたっていない部分があるためであると考えられる。このことは、密度 0.20 の試験試料が流動性のあるゲルとは異なる状態であったことから理解できる。試料の密度と溶液の Si 濃度に関する関係を表すプロットを図 4.1.1-25 に示す。

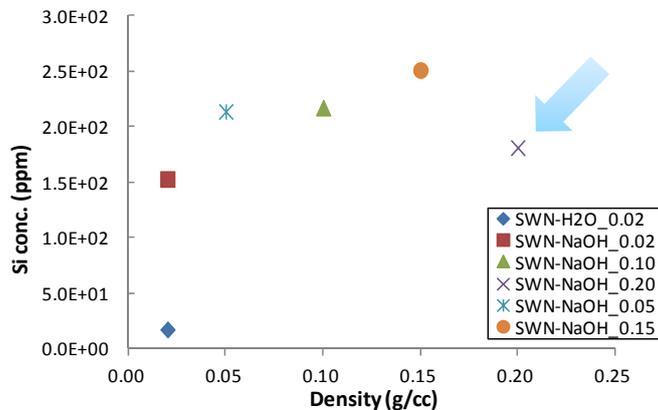


図 4.1.1-25 密度と間隙水の Si 濃度の関係

また、溶解速度から見ても密度 0.20 の挙動は他と異なる。Si 濃度と溶解速度に乖離認め

られる。この試験では、密度と間隙水の Si 濃度が整合的なのは密度 0.15 までであり、0.20 では異なる領域にプロットされている。おそらく高い密度ではゲル構造に違いがあり、大空隙と小空隙が構成する空間では、ある種の閉塞空隙が存在する可能性が考えられる。大空隙は比較的大きな粒子によって構成されており、そこでの粒子の溶解や破壊があれば、統計的に溶解は促進され、一方、小空隙では粒子は安定でサイズは不変のまま保存され、そのために溶解が不均質に進行していると推察される。このような複雑な現象理解のために、高密度の圧密体から中密度のゲル体までの粒子構造を模擬するコンピュータシミュレーションの構築とそれを用いた露出表面積の解析が今後必要と考えられる。

(3) モンモリロナイト溶解変質モデルの検討のまとめ

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な観点から説明するために、円板状粒子を仮定して高密度条件下における積層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新たな計算モデルを構築し、実効比端面面積 (Effective ESA) の計算を行った。

電気二重層同士の干渉が生じて 2 体間の相互作用モデルが適用できないような高密度条件下の積層構造を、粒子間の剛体ポテンシャルのみを仮定して解析を行った。今回の解析は、これまでの四重極ポテンシャルを考慮した解析においては十分高温 (無次元ポテンシャル $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^3 = 0$) の条件に相当し、粒子の体積排除効果による積層構造を表していると解釈される。このような単純化したポテンシャルを用いた構造解析を行った結果、TRU 廃棄物の緩衝材の条件に近い乾燥密度 1.2Mg/m³ 程度までの密度条件の解析を行うことができた。

本解析では粒子同士の体積排除効果のみが考慮されているにもかかわらず、解析により得られた積層構造は複雑な構造を示した。この結果は幾何学的なエントロピーに由来する構造変化、すなわち剛体球系で見られるような不規則→規則転移 (Alder 転移) のような様相を示しているとも解釈し得るが、これに関しては限られた条件のみの本解析結果から論じることはできず、初期条件の依存性や計算条件に関する今後の詳細な検討が必要とされる。

各密度条件における積層構造に基づいて、新たな遮蔽モデルを用いて実効比端面面積の計算を行った結果、密度の増加にともなう実効比端面面積の対数関数的な減少、高密度条件下での急激な減少など、既往の実験および幾何学モデルによる計算と相反しない結果を示した。また低密度条件における四重極ポテンシャルを考慮した分散系モデルと今回の圧密系モデルの結果は、実効比端面面積に関して矛盾しない結果となった。以上のことから、電気二重層の干渉により 2 体間ポテンシャルが定義できないような高密度条件において、剛体ポテンシャルのみを用いた単純化したモデルが適用できる可能性が示唆された。モンモリロナイトの溶解の、より現実的な挙動に対応していくには、溶解過程での実効反応表面積の変化に関するモデル化の必要性がある。

平成 25 年度に計算した 0.05Mg/m³ 程度までの密度条件での結果[3]について合成ヘクトライトによる溶解試験で検証を行った。乾燥密度 0.15 Mg/m³ までは計算結果に整合的であるが、0.2 Mg/m³ では、溶解速度や液相濃度の傾向が異なった。傾向が異なる点については、モンモリロナイトにおいても考慮すべき事項かを確認し、溶解モデルの検討をしていく必要がある。

4.1.2 構築した溶解変質モデルによる地化学変質解析

前項によって構築したモンモリロナイトの溶解モデル（溶解速度式）を反映した地化学変質解析を行った。従来の溶解モデル及び解析結果[1]と比較し、構築した溶解モデルによる不確実性の低減効果等について確認した。

(1) 解析条件

ここでの地化学解析は、図 4.1.2-1 に示すような処分場体系を模擬して実施した。ベントナイト部分は7層にメッシュ分割しており、支保工側（岩側）下側から、第1層・第2層…と呼び、第7層が最内層（廃棄体側）した。ここでの計算には、PHREEQC-TRANS[13]を使用した。

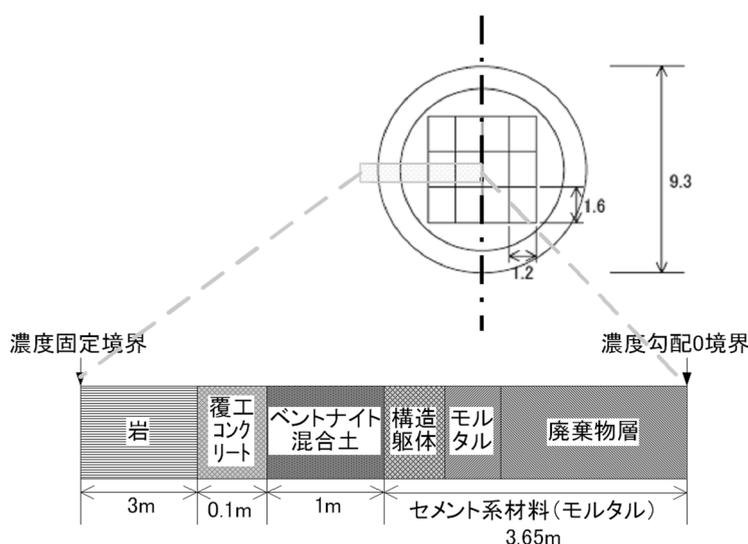


図 4.1.2-1 処分場体系解析モデル概念図

計算に使用するパラメータは、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[2]において使用しているパラメータを参照した。表 4.1.2-1～表 4.1.2-7 にパラメータを示す。表 4.1.2-1 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 4.1.2-2 に示した組成を用いた。表 4.1.2-3 のセメントの化学組成は、平成 19 年度の報告書[14]を参照した。

なお、各人工バリア材の拡散係数及び透水係数は次の式（第2次 TRU レポート）に従う（セメント系材料について、ひび割れなしケース）[2]。鉍物の熱力学データは JNC-TDB.TRU [15] を基本として C-S-H ゲルの熱力学データとして A. Atkinson[16] によるデータを使用した。

セメント系材料の拡散係数

$$D_e = D^* \cdot \varepsilon^{3.05}$$

D^* : 自由水中の拡散係数

ε : 空隙率

セメント系材料の透水係数

$$K = 4.34 \times 10^{-9} \cdot \varepsilon^3 (1 - \varepsilon)^{-2}$$

ε : 空隙率

ベントナイト系材料の拡散係数

$$D_e = 2.27 \times 10^{-9} \cdot \varepsilon^n$$

$$n = 2.02 f_b^{0.13} + 1$$

$$n = 2.22 f_s^{0.13} + 1$$

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

ε : 空隙割合

ベントナイト系材料の透水係数

$$K = 10^{1.30 C_i} e_{sme}^{3.48 C_i} K_0$$

ただし $C_i \leq 10^{1.49 ESP - 1.0}$

$$K \leq 10^{1.63 esme - 0.24 K_0} \text{かつ } K \leq 10^{-5}$$

$$K_0 = (0.91 - 1.57 ESP + 2.00 ESP^2) \times 10^{-13} \times esme^{7.44 - 5.69 ESP} \quad : esme \leq 7.0$$

$$K_0 = (0.91 - 1.57 ESP + 2.00 ESP^2) \times 10^{-13} \times 7.0^{7.44 - 5.69 ESP} (esme/7.0)^{11.4} \quad : 7.0 < esme$$

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

e_{sme} : 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した。その溶解速度は次の式[2]に従った。

$$Rate = \left(4.74 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-3957/RT} \cdot \frac{177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}} + 1.70 \cdot e^{-69.67/RT} \cdot \frac{0.0297 \cdot e^{2353/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 0.0297 \cdot e^{2353/RT} \cdot a_{OH^-}} \right) \cdot A_{min} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(6 \cdot 10^{-10} \cdot (2 \cdot \Delta Gr / RT)^6\right) \right\}$$

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 [m²]

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

ΔGr : 反応のギブス自由エネルギー変化 [kJ/mol]

表 4.1.2-1 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 4.1.2-2 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 4.1.2-3 セメントの化学組成

化学組成 wt%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	21.5	5.2	2.9	64	1.5	2	0.3	0.5

表 4.1.2-4 セメント系材料の仕様

	間隙率 (-)	W/C (%)	単位 セメント量 (kg/m ³)	単位 水量 (kg/m ³)	細・粗骨 材量 (kg/m ³)
支保工 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 4.1.2-5 緩衝材の仕様

	緩衝材
有効粘土密度 (Mg/m ³)	1.36
乾燥密度 (Mg/m ³)	1.60
ケイ砂混合率 (%)	30

表 4.1.2-6 ベントナイトの鉱物組成

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 4.1.2-7 ベントナイト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 ₂	7.4
KZ	0.6
MgZ ₂	0.7

(2) モンモリロナイトの反応速度式

モンモリロナイトの反応速度式について、4.1.1(1)の検討より、モンモリロナイトの反応表面積を図 4.1.1-14 の遮蔽パラメータ $\delta = 0.02\sigma$ の条件における対数回帰曲線により定式化した。なお、従来の溶解モデルでの解析は、反応表面積を $7\text{m}^2/\text{g}$ とした。

$$A_{min}(\rho_d) = -0.6 \ln(\rho_d) + 0.2$$

A_{min} : 実効露出端面面積 [m^2/g]、 ρ_d : 乾燥密度 [Mg/m^3]

(3) 解析結果

1) 従来の溶解モデルによる解析結果

計算結果を、pH と空隙水組成、鉱物分布、拡散係数分布、透水係数分布、空隙率分布として、1,000年、1万年、10万年の結果を図 4.1.2-2～図 4.1.2-4 に示す。またベントナイト部分の経時変化結果として図 4.1.2-5 に示す。ベントナイト部分は廃棄体側の最内層(7層目)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、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 ゲルが消失することにより、支保工側からの Ca の供給がなくなり、モンモリロナイトの Ca 型化割合が変化し 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、Ca 型化の進展よりはモンモリロナイトの溶解によって透水係数が大きくなり、空隙率が上昇した。

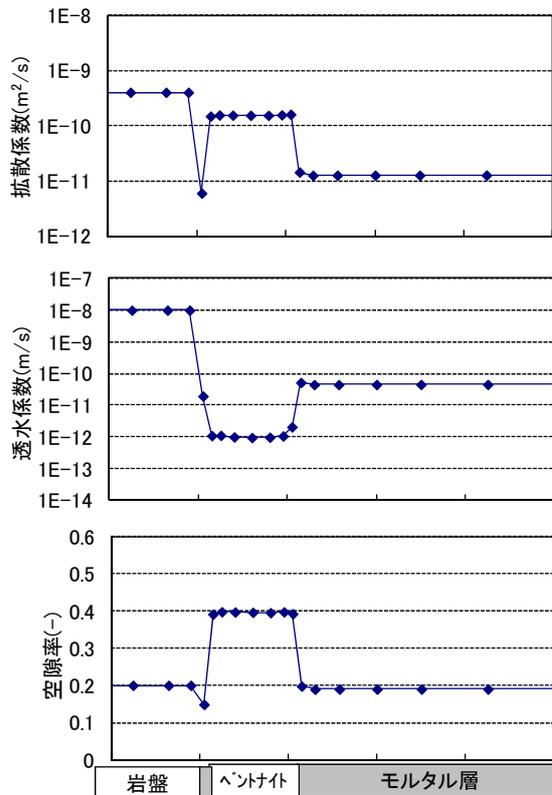
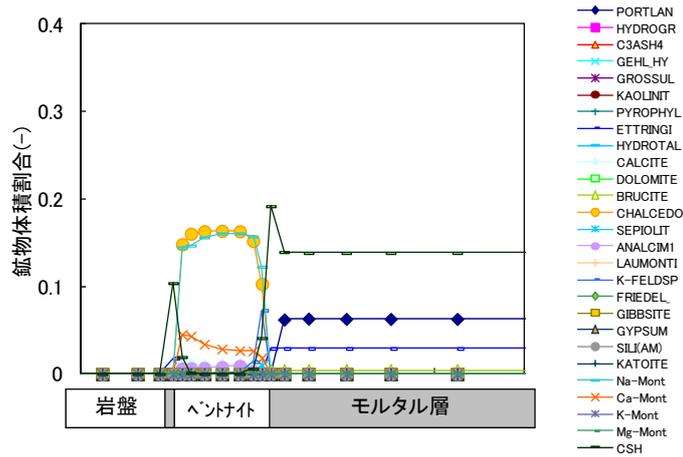
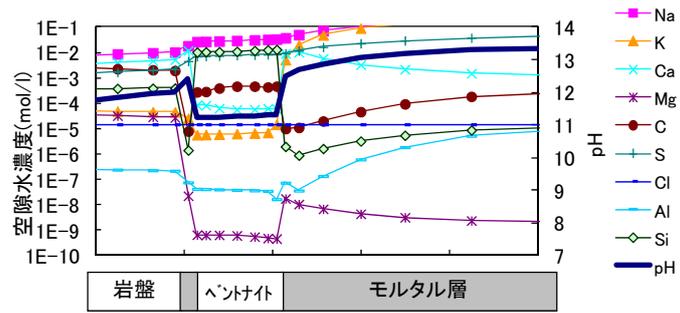


図 4.1.2-2 変質解析結果 (1,000 年)

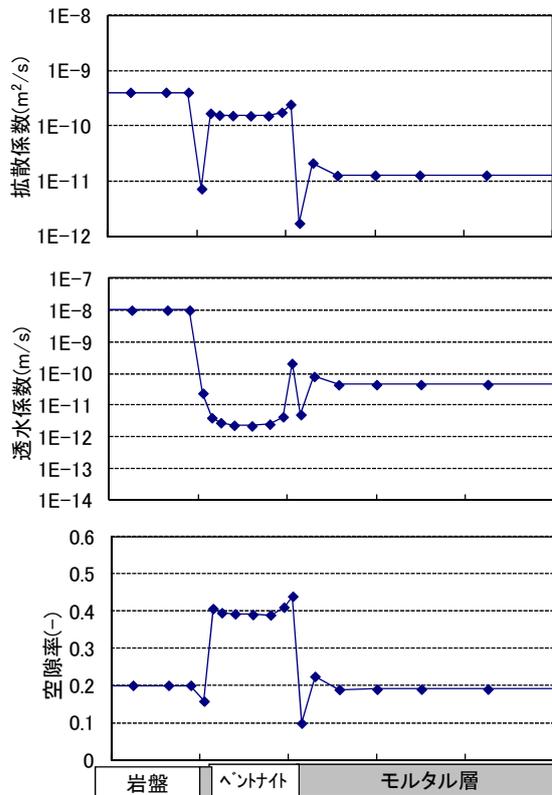
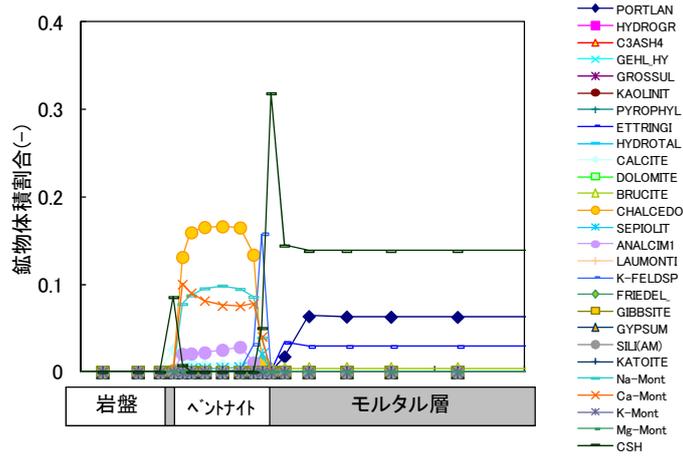
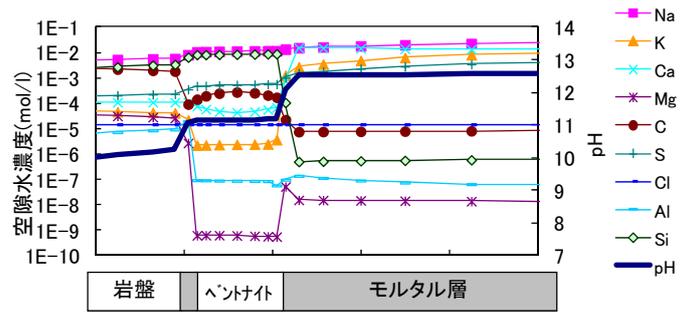


図 4.1.2-3 変質解析結果 (1 万年)

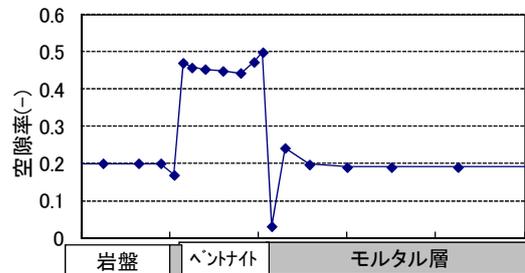
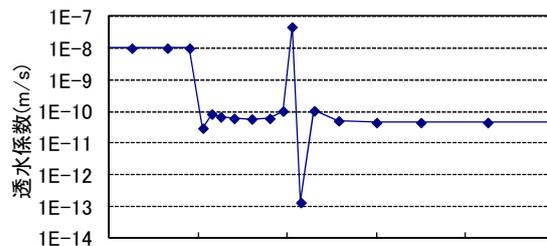
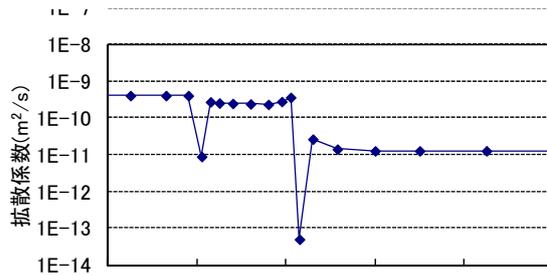
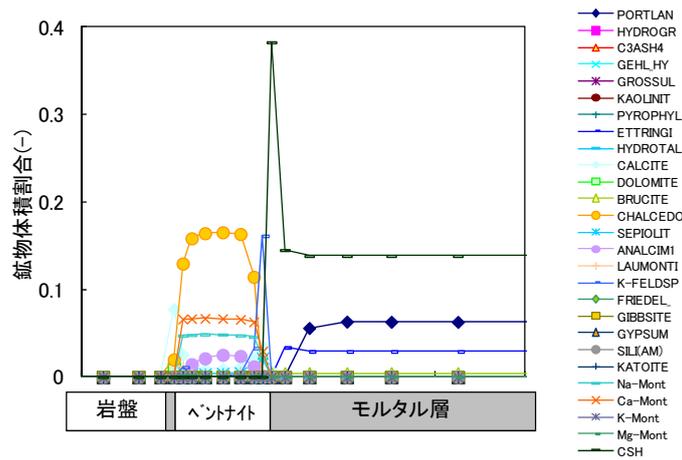
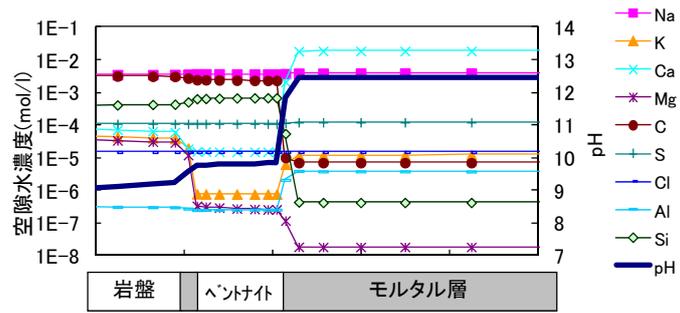


図 4.1.2-4 変質解析結果 (10 万年)

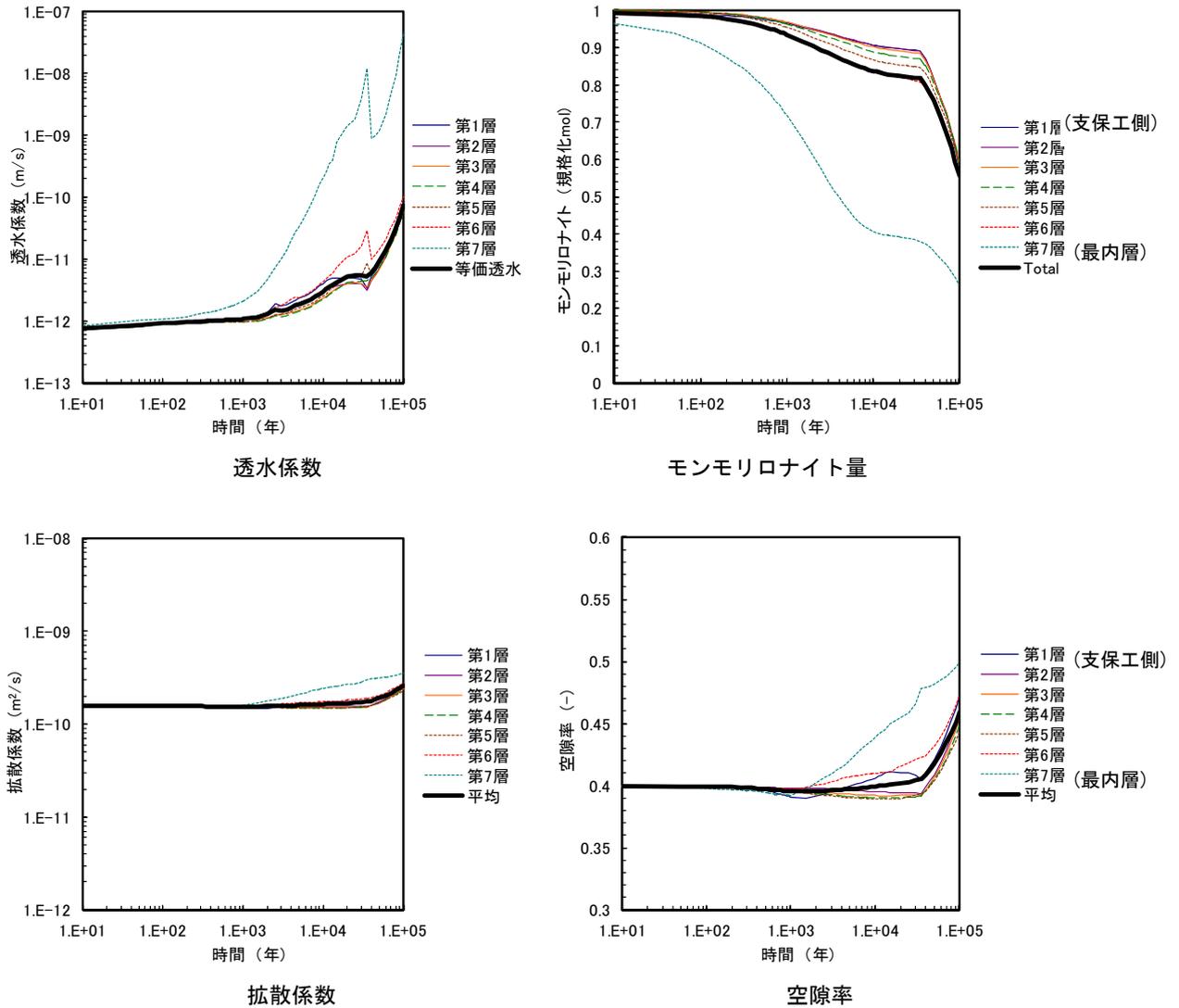


図 4.1.2-5 ベントナイト部分における経時変化結果

2) モンモリロナイトの反応表面積を更新した溶解モデルによる解析結果

計算結果を、pH と空隙水組成、鉱物分布、拡散係数分布、透水係数分布、空隙率分布として、1,000年、1万年、10万年の結果を図 4.1.2-6～図 4.1.2-8 に示す。またベントナイト部分の経時変化結果として図 4.1.2-9 に示す。1)項の従来の溶解モデルでの解析結果と同様に、ベントナイト部分は最内層のモンモリロナイトの溶脱が早く、空隙率および透水係数が大きくなった。また、約5万年に変曲点があり、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。全体的に、従来の解析結果に比較して大きな変化はないが、モンモリロナイトの溶解はやや遅くなった。圧密下での挙動を考慮した現実的な状態での溶解モデルを地化学解析に反映することにより、長期解析の不確実性を低減することが出来た。

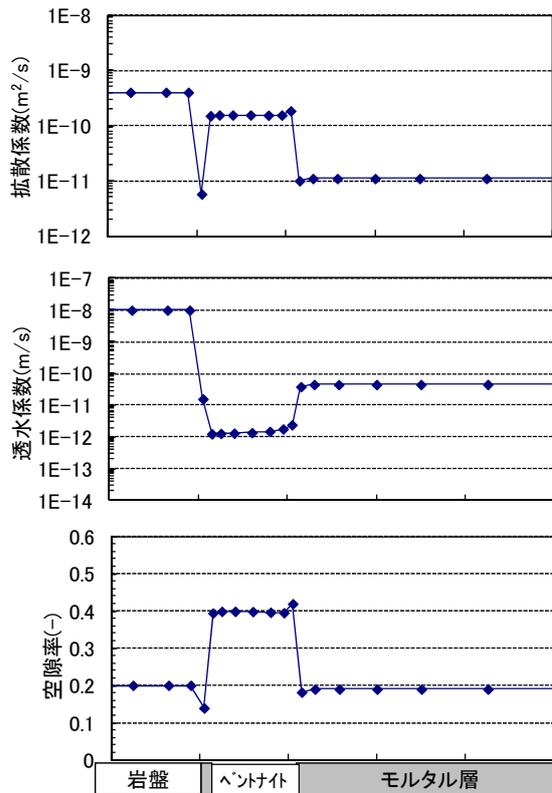
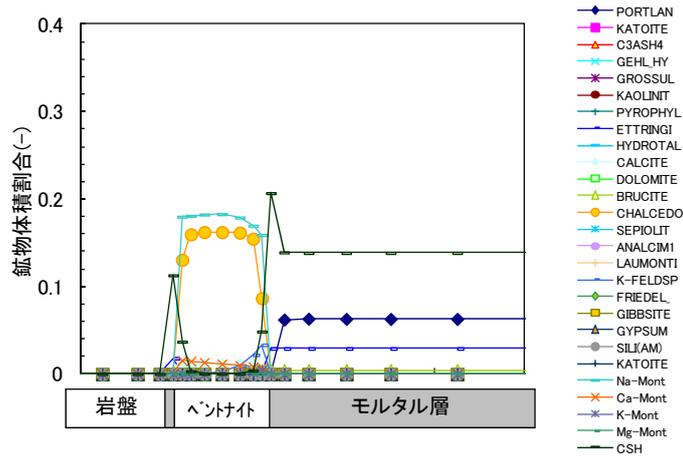
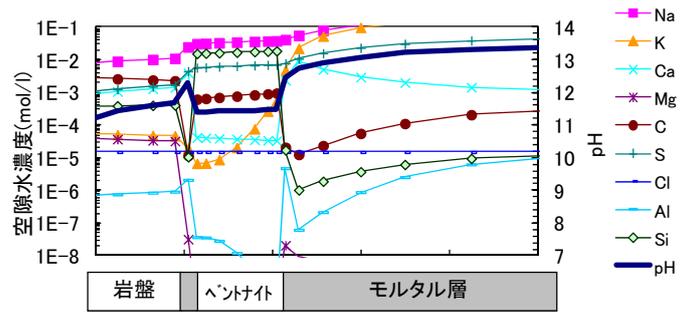


図 4.1.2-6 変質解析結果 (モンモリロナイト表面積更新ケース、1,000年)

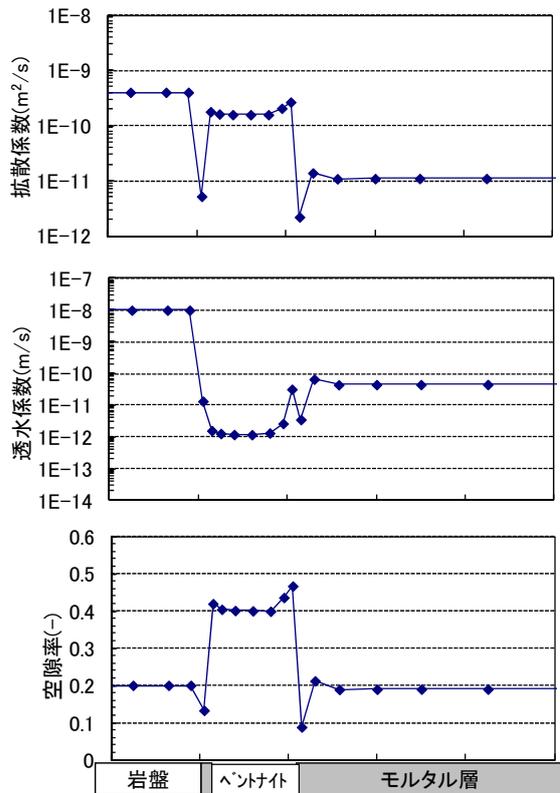
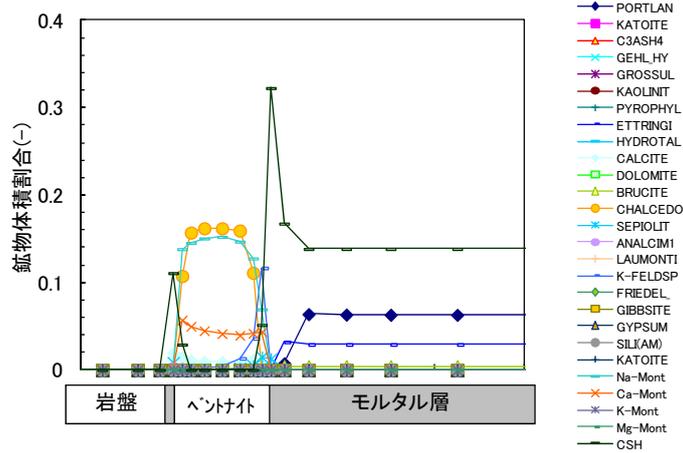
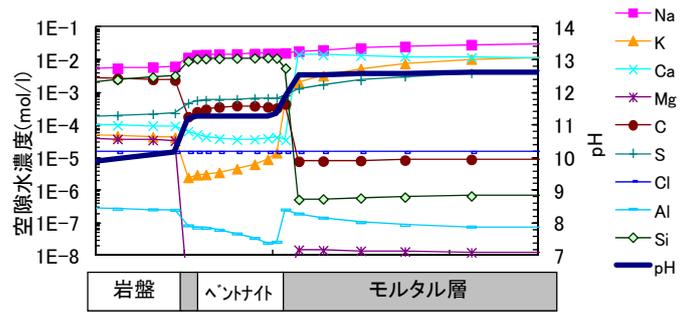


図 4.1.2-7 変質解析結果 (モンモリロナイト表面積更新ケース、1 万年)

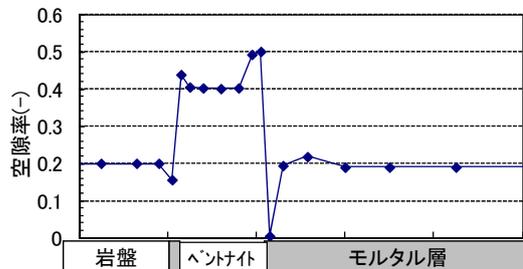
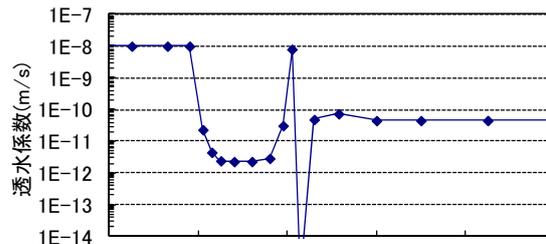
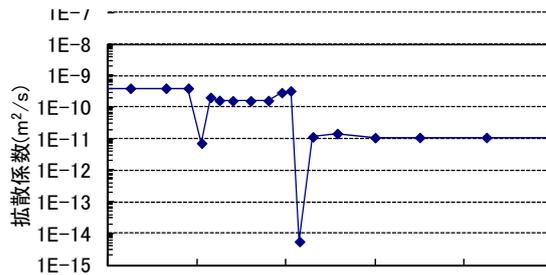
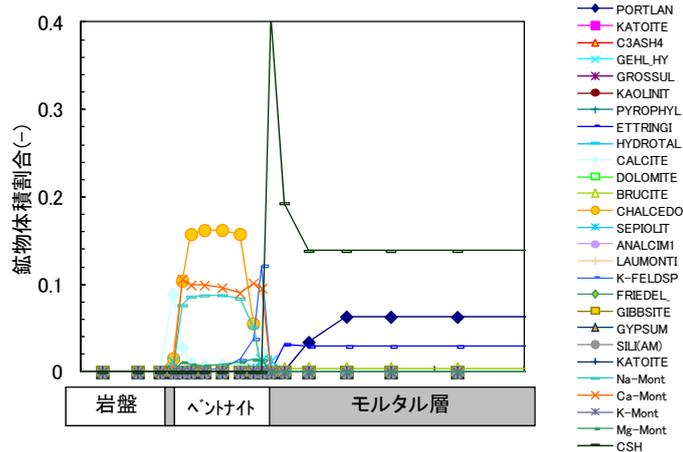
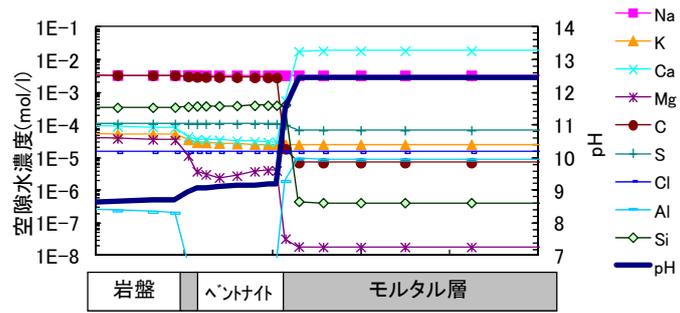


図 4.1.2-8 変質解析結果 (モンモリロナイト表面積更新ケース、10 万年)

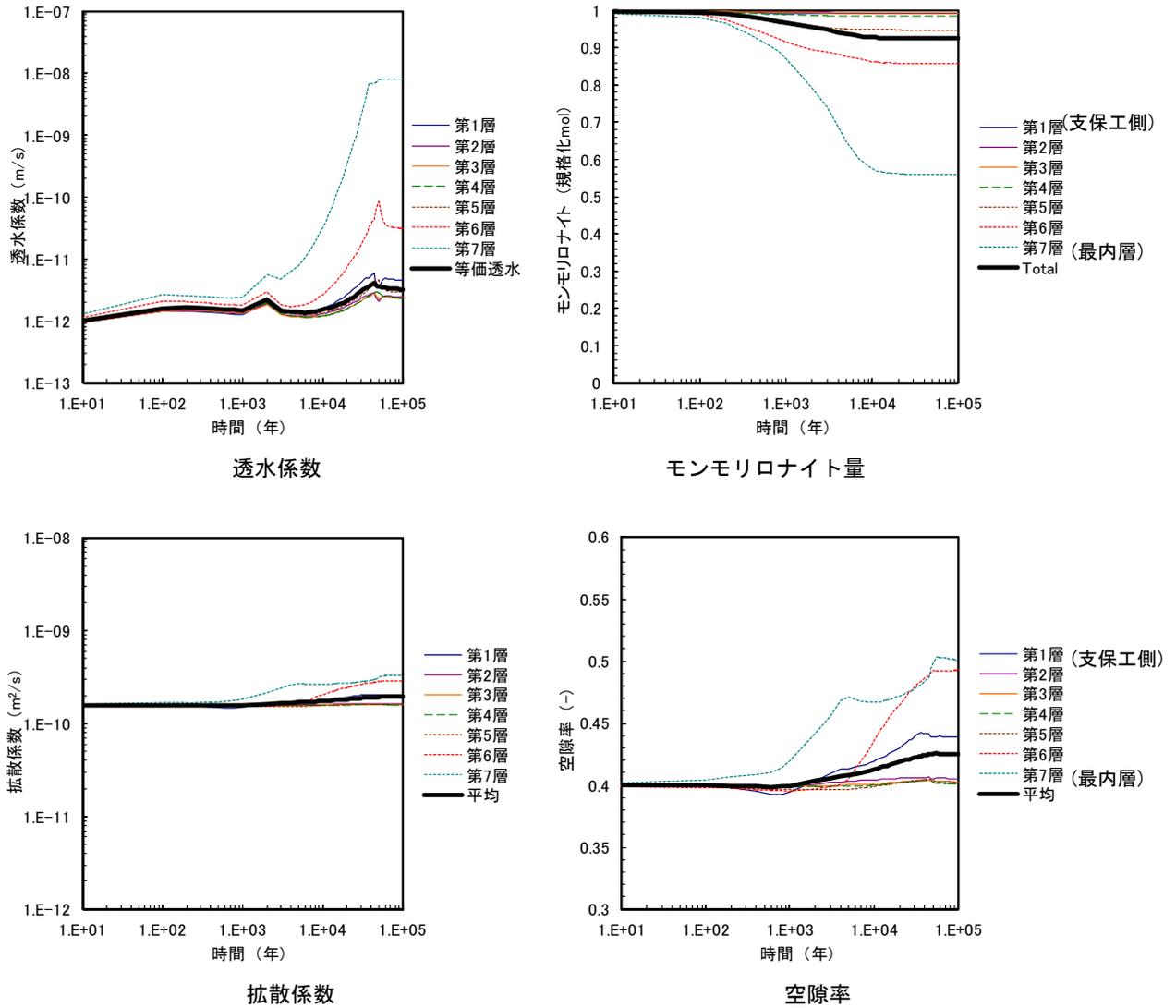


図 4.1.2-9 ベントナイト部分における経時変化結果 (モンモリロナイト表面積更新ケース)

(4) 構築した溶解変質モデルによる地化学変質解析のまとめ

前項 4.4.1 において検討した圧密下での実効反応表面積に関する数学モデルの成果を、モンモリロナイトの溶解モデル (溶解速度式) をに反映し、地化学変質解析を実施した。従来の溶解モデル及び解析結果[1]と比較し、構築した溶解モデルによる不確実性の低減効果等について確認した。解析結果によると、ベントナイト中のモンモリロナイトは、圧密下での実効反応表面積の減少を溶解モデルに考慮することにより、溶解が減少した。従来の溶解モデルを使用した解析では、二次鉱物としてアナルサイムが生成しているが、今回構築した溶解モデルでは、モンモリロナイトの溶解が減少したため、アナルサイムは生成しない結果となった。他の空隙率、透水係数の変化等ベントナイトの変質に伴う挙動は、従来の溶解モデルと概ね変わらない結果であった。圧密下での挙動を考慮した現実的な状態での溶解モデルを地化学解析に反映することにより、長期解析の不確実性を低減した。また、モンモリロナイトの溶解は力学挙動に影響することから、HMC 連成解析の不確実性を低減し、長期挙動評価の信頼性を高めると考えられる。

4.1.3 モンモリロナイト変質に関わる熱力学データの整備

平成 25 年度のモンモリロナイト特性試験において、クニピア P モンモリロナイトの化学構造式の取得、熱量測定、および水への溶解度の測定がなされた。これらに類するデータは地球化学計算コードである PHREEQC において、過去に Wyoming 産 Na モンモリロナイトについての鉱物熱力学データとしてすでに整備されており、今日国内では広く使われている。しかし、本検討でも試験に使用しているクニピア P に対するものではない。化学解析のためのモデル化にあたり、本件での試験結果を Wyoming 産で近似できるものであるかどうか、あるいは、溶解反応の温度依存性は正しいかどうか、そしてこれは最も大事であるが、溶解反応の圧力依存性がデータベース上無視されている PHREEQC から、いかなる温度圧力においても計算可能なコードである SUPCRT92(Johnson et. al., 1992) [17] に一旦立ち返り、logK 等について検討し、そこで計算して得た知見が、これから注目する圧密系における化学と力学の連成挙動の検証に役立てられるかどうかを検討した。

(1) logK の計算に必要なデータの検討

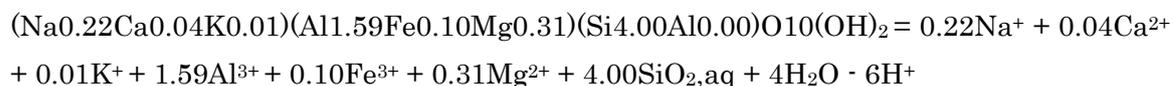
ここでは、温度圧力依存性を考慮した logK の計算にあたり、計算に必要なデータ等の検討を行った。

1) 化学構造式の検証

Na-モンモリロナイトとして PHREEQC 内のデータベース LLNL.dat には $\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ が Montmor-Na として登録されている。平成 25 年度に実施した試験のクニピア P モンモリロナイトの組成は、 $(\text{Na}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{K}_{0.01})(\text{Mg}_{0.31}\text{Al}_{1.59}\text{Fe}_{0.10})(\text{Si}_{4.00}\text{Al}_{0.00})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ であった。層間イオンの Ca, K を Na であると近似すると、 $\text{Na} = 0.22 + 0.04 \times 2 + 0.01 = 0.31$ となり、八面体サイトの Fe^{3+} を Al とすると、 $\text{Mg}_{0.31}\text{Al}_{1.69}$ となり、Montmor-Na と非常に近い値で、化学構造式が同等であることを確認した。

2) 溶解度測定データ

クニピア P を用いて純水への溶解平衡実験を平成 25 年度に実施した。モンモリロナイトの溶解反応は、



と書き記すことができる。この反応の平衡定数を求める際、系が平衡に達していたなら、右辺のイオンの活量積(Ionic Activity Product: IAP)がモンモリロナイトの K_{sp} (solubility product) と等しいことになる。平成 25 年度のクニピア P 溶解試験の溶液化学データ[3]を表 4.1.3-1 に示す。

表 4.1.3-1 クニピア P 溶解試験の溶液化学データ

Species	n_i	Mole/litter	a_i	Log a_i
Na ⁺	0.22	7.774E-04	7.58E-04	-3.121
Ca ²⁺	0.04	9.159E-07	8.34E-08	-7.079
K ⁺	0.01	2.889E-06	2.82E-06	-5.550
Al ³⁺	1.59	2.135E-06	2.08E-06	-5.682
Fe ³⁺	0.10	9.981E-07	6.06E-07	-6.218
Mg ²⁺	0.31	3.436E-07	3.14E-07	-6.504
Si ⁴⁺	4.00	2.156E-04	1.65E-04	-3.782
H ⁺	6.00	pH = 9.40	3.98E-10	-9.400

したがって、この平衡状態の logK は、

$$\text{LogK} = 0.22\text{logaNa}^+ + 0.04\text{logaCa}^{2+} + 0.01\text{logaK}^+ + 1.59\text{logaAl}^{3+} + 0.10\text{logaFe}^{3+} + 0.31\text{logaMg}^{2+} + 4.00\text{logaSiO}_{2,\text{aq}} - 6\text{logaH}^+$$

となり、この試験溶液における値は LogK = 28.58 となる。これを平衡状態と見なせるならば、この値がクニピア P モンモリロナイトの溶解度積 K_{sp} である。この溶解による溶脱成分の生成のためのギブス自由エネルギーは $\Delta G_f \text{ reactants} = -RT \ln K = -163.12 \text{ kJ/mol}$ となる。さらに、クニピア P の構造式をもとに、Chermak and Rimstidt (1989)[18] による ΔG_f , ΔH_f 推定を行うと、 $\Delta G_f \text{ products} = -5292.35$, $\Delta H_f \text{ products} = -5660.49 \text{ kJ/mol}$ となる。これより、溶解反応のギブス自由エネルギー $\Delta G_r = \Delta G_f \text{ products} - \Delta G_f \text{ reactants} = -5292.35 - (-163.12) = -5129.23 \text{ kJ/mol}$ ($-1225.74 \text{ kcal/mol}$) となる。

しかし、LLNL.dat に登録されている Montmor-Na の logK は 2.4844 と小さい。また BRGM の Thermodem のデータベースにおけるモンモリロナイト(MgNa)の logK は 3.28 である。もしもクニピア P 出発試料にアモルファスシリカなどの可溶性のケイ酸塩が混入していたなら、異常に高い logK の原因となった可能性がある。溶解溶液が調和溶解を示しているか確認した結果を図 4.1.3-1 に示す。Na と Si が突出して高いため、化学両論係数と活量が関連していない。モンモリロナイトとは異なる固体の溶解が影響している可能性がある。

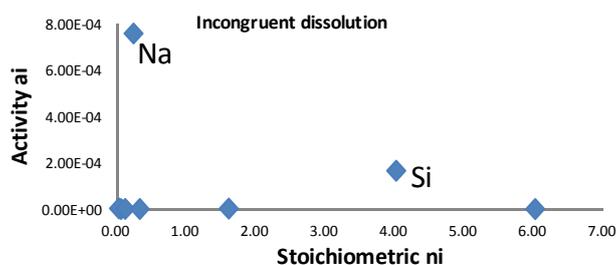


図 4.1.3-1 クニピア P 溶解溶液の化学両論係数と各化学種活量の関係

1)項で化学組成は求められており、他の粘土との対比から値は問題ないと考えられる。そこで、この化学組成をもとに、仮想的なデータとして熱力学データベースに追記し、理論的な検討を行うことにした。まずそのためには熱特性データが必要である。

3) 熱量測定データ

平成 25 年度の試験で DSC を使ってクニピア P の熱量測定を実施した。またスメクタイトの比熱係数の温度依存性は文献値がある。図 4.1.3-2 にはクニピア P の取得データと、4 水和物として計算した結果および、Wyoming 産 Na モンモリロナイトでの文献値(Ransom and Helgeson, 1994[19])を示す。

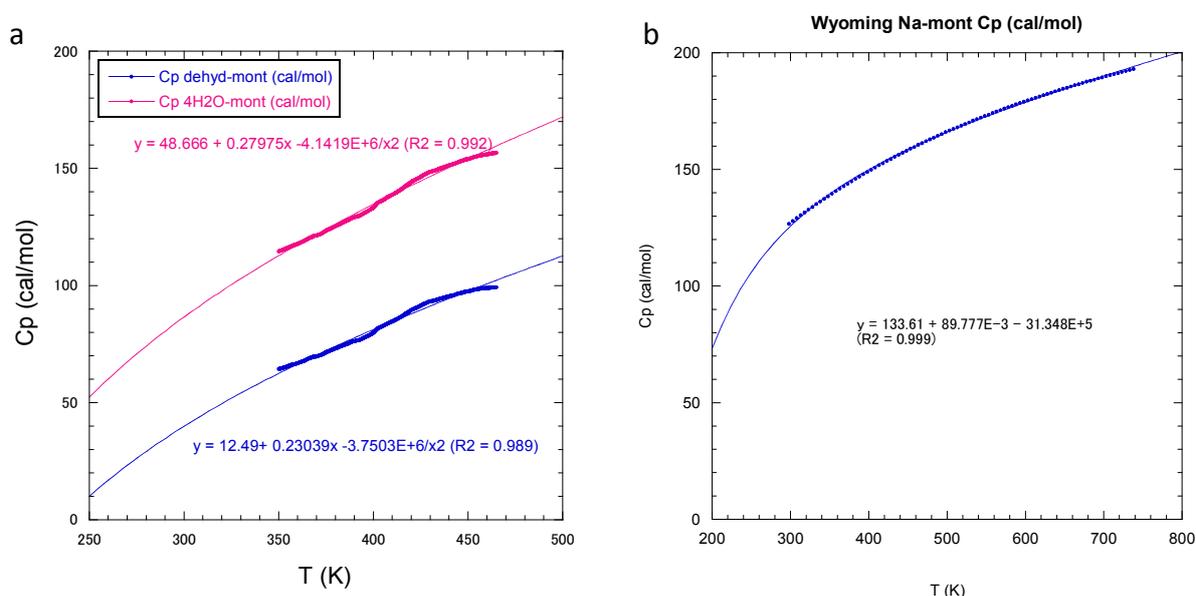


図 4.1.3-2 モンモリロナイトの比熱係数の温度依存性(a: クニピア P とその 4 水和物; b: Wyoming 産 Na-モンモリロナイト-4.5H₂O)

近似曲線は Maier_Kelley 式($C_p = a + bT + cT^2$)を仮定してある。4 水和物としたときのクニピア P と Wyoming 産 Na-モンモリロナイトのデータは大きく外れてはいない。

4) SUPCRT92 データベースの設定

仮想的に $\log K$ 計算を行うために、単純なスメクタイトであるバイデライト $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ とその 4 水和物およびクニピア P を模擬した無水和 $NaAlMgSi_4O_{10}(OH)_2$ の 3 つを考える。モンモリロナイト組成から求めた ΔG_f , ΔH_f 推定をそれぞれバイデライト組成とクニピア P 模擬モンモリロナイトに対して行い、標準エントロピーとしては Ransom and Helgeson (1994)[19] より、4 水和物および無水和バイデライトを $S_0 = 115.74, 66.40$ kcal/mol (paragonite の値で近似)、模擬モンモリロナイトを $S_0 = 63.14$ kcal/mol とした。これらの標準状態のモル体積はそれぞれ $V_0 = 203.853, 134.973, 134.973$ cc/mol とした。SUPCRT92 の MPRONS データベースへ新たに設定した鉱物の熱力学データを表 4.1.3-2 に示す。

表 4.1.3-2 MPRONS 熱力学データベースに追加した鉱物データ

abbrev	name	scform	ecform	Gf	Hf	Sref	Vref	a_1	b_1	c_1	T_max
Beid-4H2O	BEIDELLITE-4W	Al2Si4O10(OH)2·4H2O	Al(2)Si(4)O(16)H(10)	-1261760.775	-13488978.569	115.74	203.853	48.666	279.750	-41.419	740
Beid-dehyd	BEIDELLITE	Al2Si4O10(OH)2	Al(2)Si(4)O(12)H(2)	-1258557.568	-1350276.410	66.40	134.973	12.490	230.390	-37.503	740
Mont-dehyd	NA-MONTMORILLONITE	NaAlMgSi4O10(OH)2	Na(1)Al(1)Mg(1)Si(4)O(12)H(2)	-1298668.929	-1387668.276	63.14	134.973	12.490	230.390	-37.503	740

(2) logK の計算結果

3つの鉱物の溶解度の温度圧力依存性を、SUPCRT92により、温度 25-125°C、圧力 1-101bar の範囲で計算結果を以下に示す。バイデライトについて logK 計算結果を図 4.1.3-3 に示す。

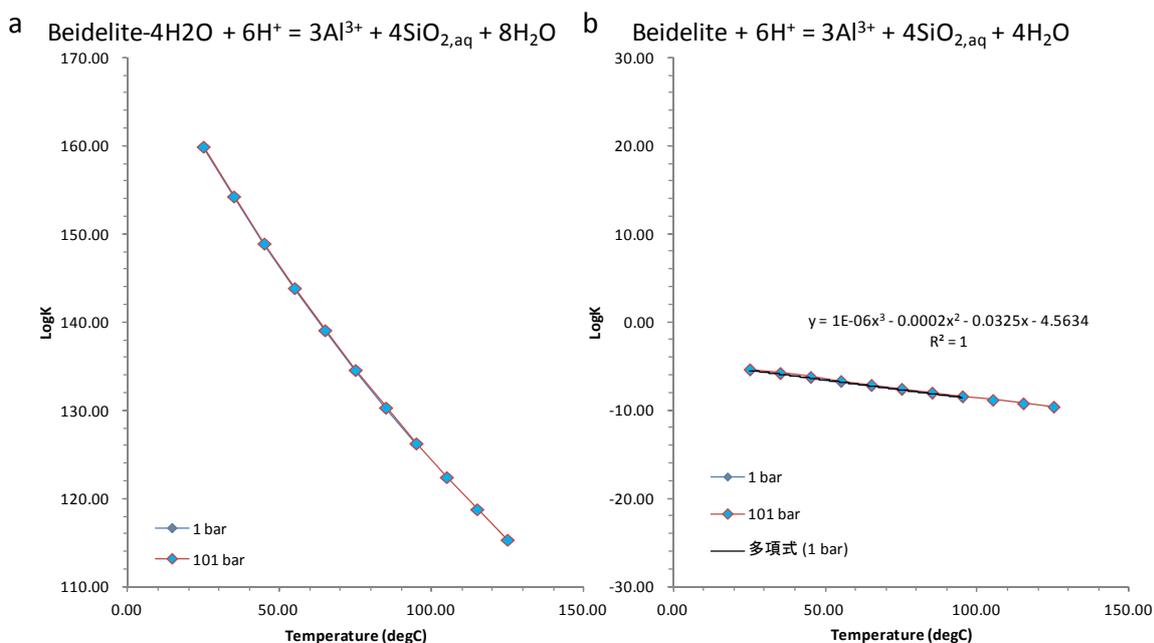


図 4.1.3-3 水和バイデライト(a)と無水和バイデライト(b)の logK 温度圧力依存性

水和したバイデライトの方が、圧倒的に溶解度が高くなる結果となった。同組成の無水和の方は logK が小さいことに留意されたい。また温度依存性は小さいことがわかる。圧力依存性も共に小さい。

さらに、無水和バイデライトと模擬モンモリロナイトの logK 計算を行った結果を図 4.1.3-4 に示す。バイデライトについては、Thermodemmm データもプロットしてあるが、明らかに SUPCRT92 の方が小さい溶解度と温度依存性を示した。これは平成 25 年度に新たに取得したデータ[3]による Cp(T)の影響である。PHREEQC も Thermodemmm も鉱物の logK 温度依存性は、常温での Cp 値を基準にファントホッフ式で温度依存性を推定しており、実測値と乖離が

あることが今回わかった。一方で、模擬モンモリロナイトでは、Thermodemm データと比べて、SUPCRT92 で計算した $\log K$ は、25°C で 2 ほど大きい結果となったが、温度依存性はバイデライトのときと同様、SUPCRT92 で計算した $\log K$ は緩やかである。またこの模擬モンモリロナイトでは 1001 bar の高圧での溶解度を求めているが、SUPCRT92 で計算した 1 bar の $\log K$ に比較し、わずか 1 しか増加しないことがわかる。

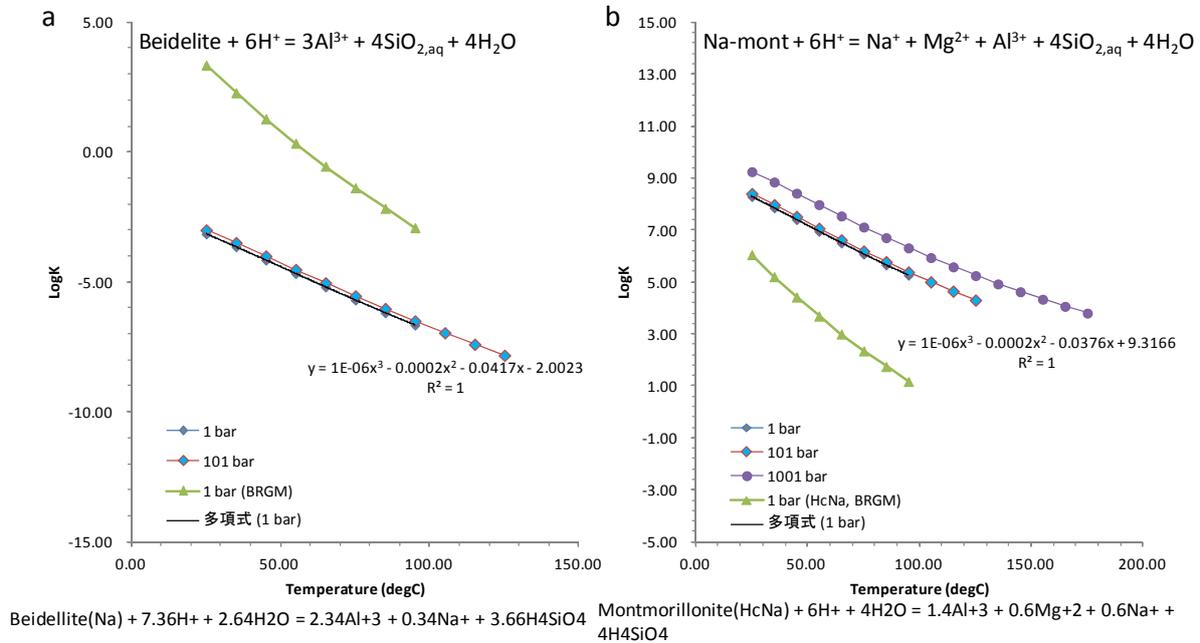


図 4.1.3-4 無水和バイデライト(a)と無水和模擬モンモリロナイト(b)の $\log K$ の温度圧力依存性

参考のため、他の鉱物においても $\log K$ の温度圧力依存性を計算した。図 4.1.3-5 にその結果を示す。

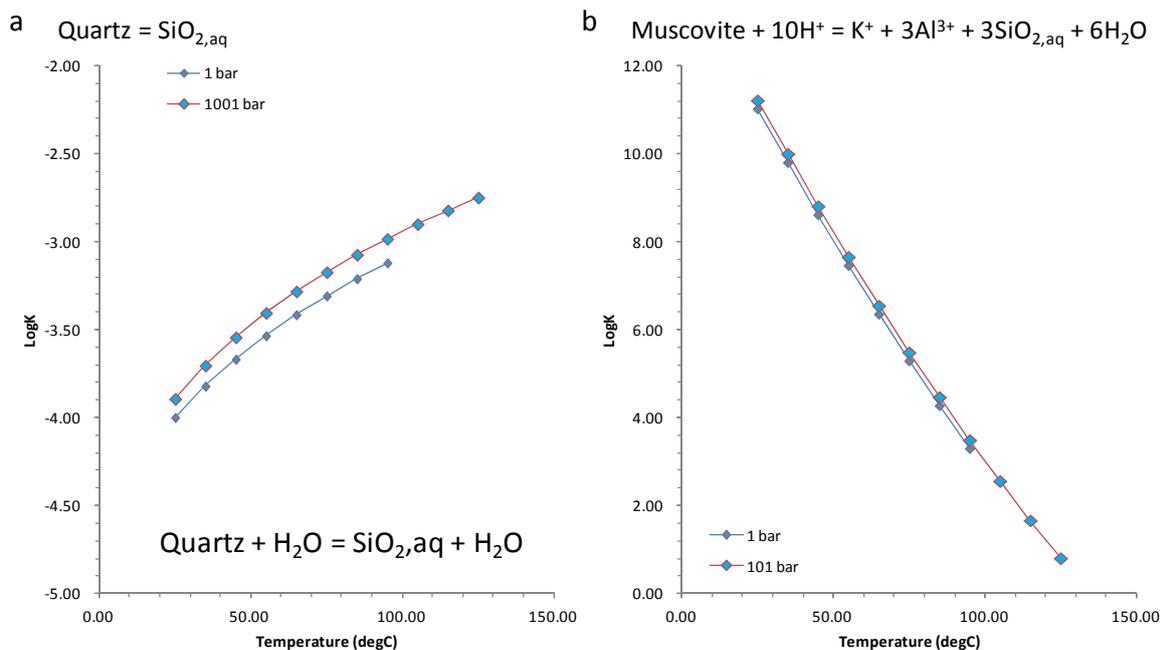


図 4.1.3-5 石英(a)と白雲母(b)の $\log K$ 温度圧力依存性

石英は主要な造岩鉱物中最も溶解度が小さい鉱物であるが、温度依存性が単純酸化物の溶解度曲線と同様、加熱すると溶解度は増大する傾向を示している。また、バイデライトに構造的組成的に近い層状ケイ酸塩鉱物の白雲母は模擬モンモリロナイトの $\log K$ に近い値と温度依存性をもっていることがわかる。バイデライトよりも $\log K$ が大きいのは、化学組成から考えて層間に存在する K の影響と推察する。

今回新たに設けた鉱物熱力学データは、圧縮系における簡便なベントナイト変質と力学挙動の検証用計算に利用できる。温度、圧力が及ぼす鉱物体積変化の推定に有効な手法が得られた。

(3) モンモリロナイト変質に関わる熱力学データの整備のまとめ

モンモリロナイト溶解変質モデルの検討として、溶解速度試験等に用いているクニピア P モンモリロナイトの特性試験を行い、モンモリロナイトの熱力学データが従来の Wyoming 産由来のものと比較を行った。本検討の試験結果からの $\log K$ は、従来の $\log K$ に比べてやや大きいことが分かった。また、温度依存性・圧力依存性について推定することができた。

今回新たに設けた鉱物熱力学データは、圧縮系におけるベントナイトの変質と力学挙動の検証用計算に利用することができる。温度、圧力が及ぼす鉱物体積変化の推定に有効な手法が得られた。

4.1.4 HMC 連成解析構築に向けた化学解析手法の検討のまとめ

HMC 連成解析手法の構築を目的として、モンモリロナイトの溶解速度式について、反応表面積に関する数学的アプローチにより定式化の検討及びこれを用いた地化学解析を行った。

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な観点から説明するために、円板状粒子を仮定して高密度条件下における積層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新たな計算モデルを構築し、実効比端面積 (Effective ESA) の計算を行った。

電気二重層同士の干渉が生じて 2 体間の相互作用モデルが適用できないような高密度条件下での積層構造を、粒子間の剛体ポテンシャルのみを仮定し、単純化したポテンシャルを用いた構造解析を行った結果、TRU 廃棄物の緩衝材の条件に近い乾燥密度 1.2Mg/m^3 程度までの密度条件の解析を行うことができた。各密度条件における積層構造に基づいて、新たな遮蔽モデルを用いて実効比端面積の計算を行った結果、密度の増加にともなう実効比端面積の対数関数的な減少、高密度条件下での急激な減少など、既往の実験および幾何学モデルによる計算と相反しない結果を示した。また低密度条件における四重極ポテンシャルを考慮した分散系モデルと今回の圧密系モデルの結果は、実効比端面積に関して矛盾しない結果となった。以上のことから、電気二重層の干渉により 2 体間ポテンシャルが定義できないような高密度条件において、剛体ポテンシャルのみを用いた単純化したモデルが適用できる可能性が示唆された。

平成 25 年度に計算した 0.05Mg/m^3 程度までの密度条件での結果について合成ヘクトライトによる溶解試験で検証を行った。乾燥密度 0.15Mg/m^3 までは計算結果に整合的であるが、 0.2Mg/m^3 では、溶解速度や液相濃度の傾向が異なった。傾向が異なる点については、モンモリロナイトに

においても考慮すべき事項かを確認し、溶解モデルの検討をしていく必要がある。

以上の実効反応比表面積の検討から得られた数式を用いて人工バリアの一次元地化学解析を行った。その結果、ベントナイト中のモンモリロナイトは、圧密下での実効反応表面積の減少を溶解モデルに考慮することにより、溶解が減少した。従来の溶解モデルを使用したケースと比較すると、二次鉱物の生成挙動に違いが認められたが、空隙率、透水係数の変化等ベントナイトの変質に伴う挙動は、概ね変わらない結果であった。圧密下での挙動を考慮した現実的な状態での溶解モデルを地化学解析に反映することにより、長期解析の不確実性を低減した。また、モンモリロナイトの溶解は力学挙動に影響することから、HMC 連成解析の不確実性を低減し、長期挙動評価の信頼性を高めると考えられる。

平成 25 年度に試験結果より算定したモンモリロナイトの熱力学データを元に、SUPCRT92 を使用してベントナイトの変質に関する、スメクタイト、モンモリロナイト、石英等の $\log K$ の温度圧力依存性を計算した。これは、圧縮系における簡便なベントナイト変質と力学挙動の検証用計算に利用でき、2 章の二次鉱物の生成に関する検討における、温度、圧力が及ぼす鉱物体積変化の推定に有効な手法が得られた。

4.2 セメント系材料の物質移行予測モデルの構築

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、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を現実的なセメント系材料への対応するための高度化の検討を行った。

セメント系材料の変質に伴う物質特性変化のモデルは、これまで、セメント系材料の材料、配合等に合わせて変質させた試料で多くの拡散試験データを取得する必要があるがあった。本検討のモデルは、対象とするセメント系材料の初期状態の試料があれば、変質に伴って変化する拡散係数を予測することが出来るのが特徴である。平成 24 年度までに普通ポルトランドセメント(OPC)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した[1]。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 年度より、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、試験等を開始した。平成 26 年度の実施項目を以下に示す。

- ・ モルタルの物質移行特性の評価とモデル化：平成 25 年度に提案したモルタル材料の解析手法の試験結果を基に検討し、モデル化の見通し、課題の抽出を行った。健全なモルタルを対象とする。
- ・ 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：平成 25 年度に開始した試料よりデータを取得し、モデル化手法の検討を行った。
- ・ モルタルの溶脱に伴う物質移行特性変化のモデル化：モルタルの溶解試験を実施し、モデル化検討用の変質試料を作製した。

以上の検討より、OPC、混合セメントを使用した骨材を含むセメント系材料についての変質に伴う物質特性変化のモデルの構築の見通しを得ることを今年度の目標として実施した。

4.2.1 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、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ついて、まず変質を伴わない健全なモルタルを対象として物性値及び拡散係数を試験により取得し、モデル化に関する検討をした。

(1) モルタル試料による物性値及び拡散試験

1) モルタル試料の条件

モルタル試料の条件を表 4.2.1-1 に示す(平成 25 年度)。

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：JIS 標準砂もしくは一般的な砕砂

配合：W/C 3水準

骨材量：2水準

養生：50℃封緘養生，3か月以上

モルタルの作製条件には遷移帯が形成されるように高 W/C の配合を入れた。なお、ブリーディング水が発生する程度の配合でないと遷移帯の形成が見られない可能性があるため、ブリーディング水発生を回避する手段は講じなかった。また、W/C を変えても骨材体積とペースト体積が同じとなるように配合を決定した。

表 4.2.1-1 モルタル試料の作製条件と試料の略称

配合		OPC	BFSC70	FAC30
S/P (Vol.)	W/C			
1.0	0.4	O-1	—	—
	0.5	O-2	B-1	F-1
	0.6	O-3	B-2	F-2
1.4	0.5	O-4	—	—

2) モルタル試料の分析及び拡散係数測定の方法

1)のモルタル試料について、性状の確認や空隙構造モデルの計算結果の検証に必要な下記の a.~d.及び h.の項目、空隙構造モデルの計算に必要な下記の e.~g.について試験を行った。各試験の方法を以下に示す。

a. 空気量

練り混ぜ時にエアメータを使用して空気量を測定した。

b. 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 μ m

c. Ca(OH)₂、CaCO₃の定量

重液分離により骨材を取り除いたペースト部分を使用して、示差熱重量分析 (TG/DTA) により、Ca(OH)₂、CaCO₃を定量した。

d. ペースト部分の鉱物相組成

重液分離により骨材を取り除いたペースト部分を使用して、XRD リートベルト法[20]により鉱物相を定量した(試料乾燥状態：Ar ガス乾燥)

e. 試料断面の反射電子像

セメントペースト部分の粗大な空隙の分布状況および水和物の密度分布を把握するため、SEM を用いてペースト部分の背面反射電子像を測定した。

f. マイクロインデンテーション

セメントペースト硬化体の微小領域の弾性係数を測定し、セメントペースト硬化体を構成する水和鉱物の力学特性を取得した。

g. 遷移帯の観察

電子線マイクロアナライザー (EPMA：日本電子データム株式会社製、JXA-8100) により、骨材周辺部分の元素組成分析を行い、遷移帯生成の有無や厚さ、化学組成等を観察した。測定条件は加速電圧 15KV、照射電流 5×10⁻⁸A、ビーム径 10 μ m とし、測定元素は、Ca、Si、Al、S、Na、Fe の 6 元素とした。

h. 塩化物イオンの拡散係数測定

拡散セルを使用して、塩化物イオンの拡散係数を測定した。一次側に 0.4M の NaCl 溶液を入れ、二次側は超純水とし、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した。

本試験条件ではセルの溶液体積 (V) は 500cm³ であり、溶液濃度は 0.4M である。モルタル試料の厚さは約 5mm とした。

拡散係数の算出式

$$D = L/C_N \times (dc/dt \times V/A)$$

ここに、 D : 拡散係数(cm^2/s)

L : 試験体厚さ(cm)

A : 試験体断面積(cm^2)

V : 塩化物イオンが透過してくるセル中の溶液の体積(ℓ)

C_N : NaCl 溶液中の塩化物イオン濃度(mol/l)

dc/dt : 塩化物イオンの濃度変化勾配(mol/l/s)

3) モルタル試料の分析及び拡散係数測定の結果

a. 空気量

モルタルの配合と空気量の測定結果をに示す。各材料の密度を表 4.2.1-3 に、使用した骨材の性状を表 4.2.1-4 に示した。

表 4.2.1-2 モルタルの配合とフレッシュ性状

モルタル 種類	配合条件				体積率(%)				計測項目			試料 略称
	S/P 体積比	W/(C+B) 重量比	B/(C+B) 重量比	練混ぜ量 (L)	W	C	B	S	単位容 積質量	空気量 (%)	ブリー ディング ※	
OPC	1	0.4	0	3.5	27.9	22.1	-	50.0	2.23	3.1	無	O-1
		0.5	0	3.5	30.6	19.4	-	50.0	2.20	1.5	無	O-2
		0.6	0	3.5	32.7	17.3	-	50.0	2.17	1.0	有	O-3
	1.4	0.5	0	3.5	25.5	16.1	-	58.3	2.23	3.0	無	O-4
BFSC 70	1	0.5	0.7	3.5	29.9	5.7	14.5	50.0	2.15	2.9	無	B-1
		0.6	0.7	3.5	32.0	5.1	12.9	50.0	2.13	2.1	無	B-2
FAC 30	1	0.5	0.3	3.5	29.4	13.0	7.5	50.0	2.17	1.1	無	F-1
		0.6	0.3	3.5	31.6	11.7	6.7	50.0	2.14	0.5	有	F-2

※: 充填24時間後の容器上面のブリーディングの有無

表 4.2.1-3 各材料の密度

記号	使用材料	密度(g/cm ³)	
W	水	1.00	
C	セメント	3.16	
S	細骨材(表乾)	2.59	
B	B1	スラグ	2.89
	B2	フライアッシュ	2.34

表 4.2.1-4 使用した骨材の性状

細骨材種類	掛川砂(12/13)
表乾密度(g/cm ³)	2.59
絶乾密度(g/cm ³)	2.55
吸水率(%)	1.50
単位容積質量(kg/L)	1.70
実積率(%)	66.7
粗粒率	2.43
微粒分量(%)	0.6

b. 空隙径分布

水銀圧入式ポロシメータを使用して測定した空隙径分布の測定結果を表 4.2.1-5 に示す。空隙径分布を図 4.2.1-1～図 4.2.1-8 に示した。水セメント比が大きいほど空隙率は大きくなり、0.05 μ m 程度の径の空隙量が多くなる傾向が見られた。また、同じ配合の OPC モルタルに比較して混合セメントモルタルは空隙率が大きくなったが、0.05 μ m 以下の空隙量が多く、微細な空隙が多く存在していた。

表 4.2.1-5 密度、空隙率の測定結果

材料		配合条件		試料名	測定結果		
		S/P 体積比	W/(C+B) 重量比		かさ密度 (g/ml)	真密度 (g/ml)	空隙率 (%)
健全試料	OPC	1.0	0.4	O-1	2.16	2.40	10.1
			0.5	O-2	2.09	2.43	13.9
			0.6	O-3	2.01	2.42	16.9
		1.4	0.5	O-4	2.08	2.44	14.6
	BFSC 70	1.0	0.5	B-1	1.97	2.43	18.9
			0.6	B-2	1.90	2.44	22.3
	FAC 30	1.0	0.5	F-1	1.97	2.40	18.0
			0.6	F-2	1.89	2.42	22.2

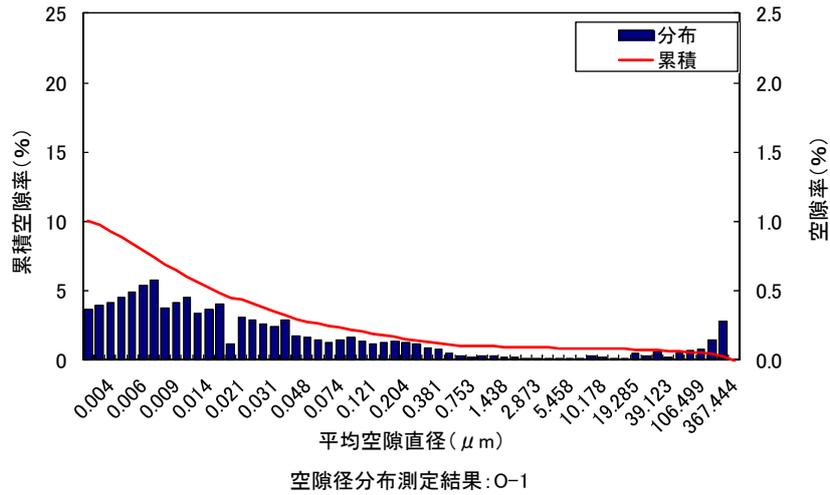


図 4.2.1-1 OPC モルタル (O-1) の空隙径分布

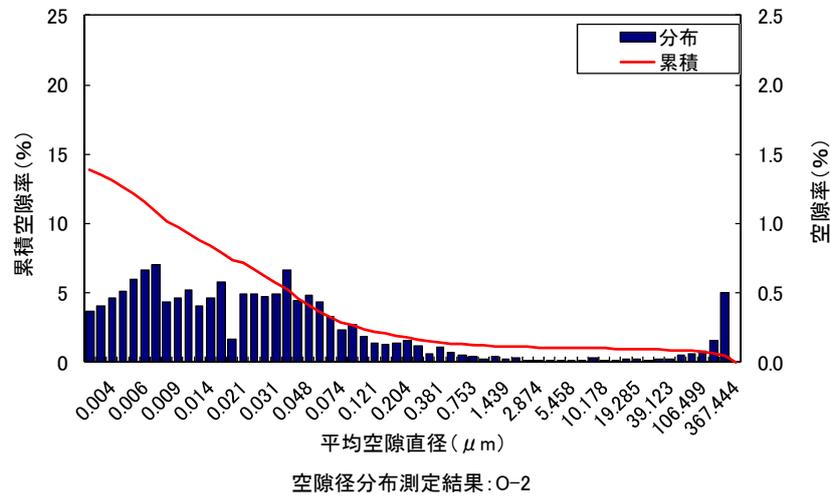


図 4.2.1-2 OPC モルタル (O-2) の空隙径分布

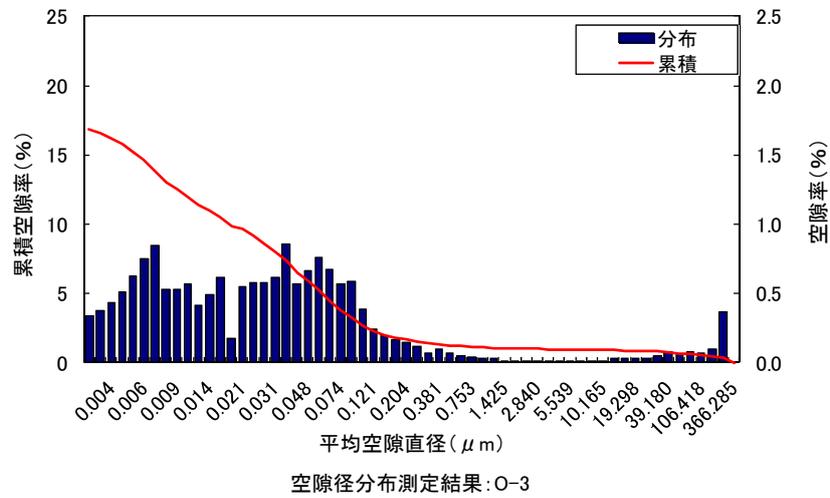
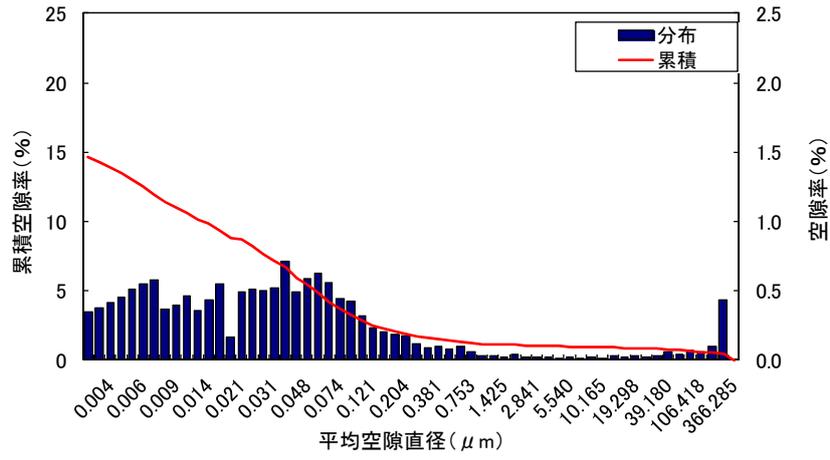
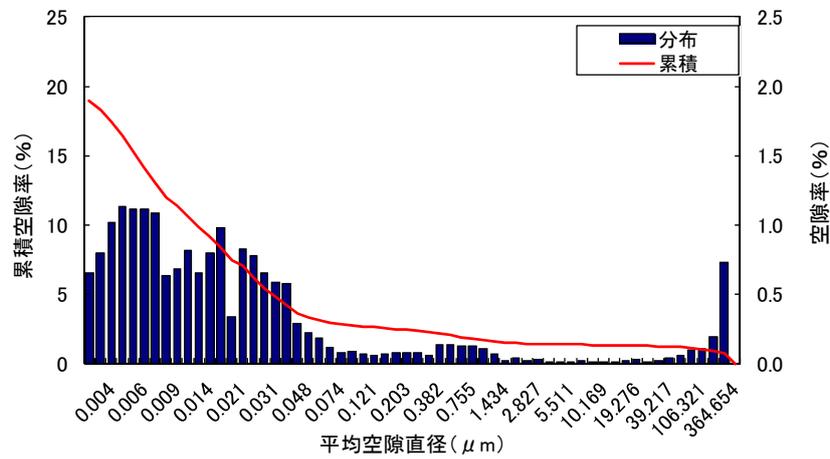


図 4.2.1-3 OPC モルタル (O-3) の空隙径分布



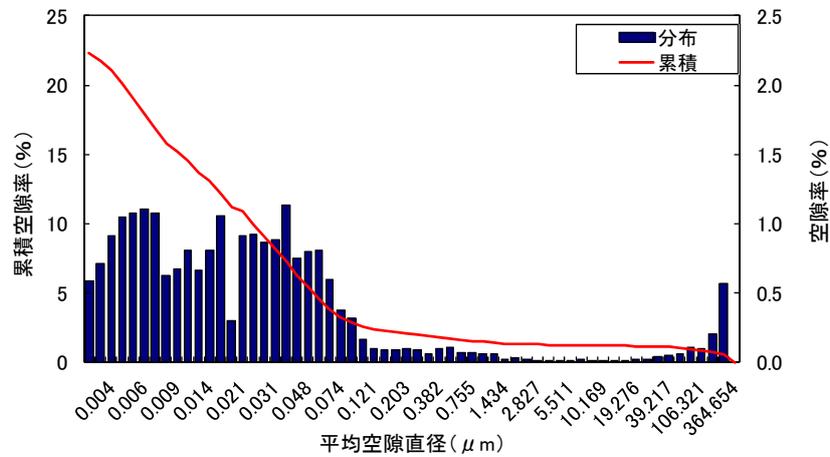
空隙径分布測定結果:O-4

図 4.2.1-4 OPC モルタル (O-4) の空隙径分布



空隙径分布測定結果:B-1

図 4.2.1-5 BFSC モルタル (B-1) の空隙径分布



空隙径分布測定結果:B-2

図 4.2.1-6 BFSC モルタル (B-2) の空隙径分布

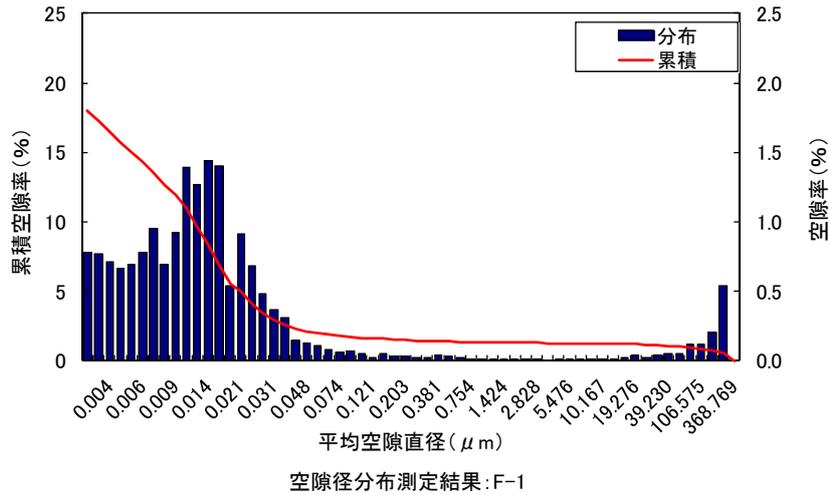


図 4.2.1-7 FAC モルタル (F-1) の空隙径分布

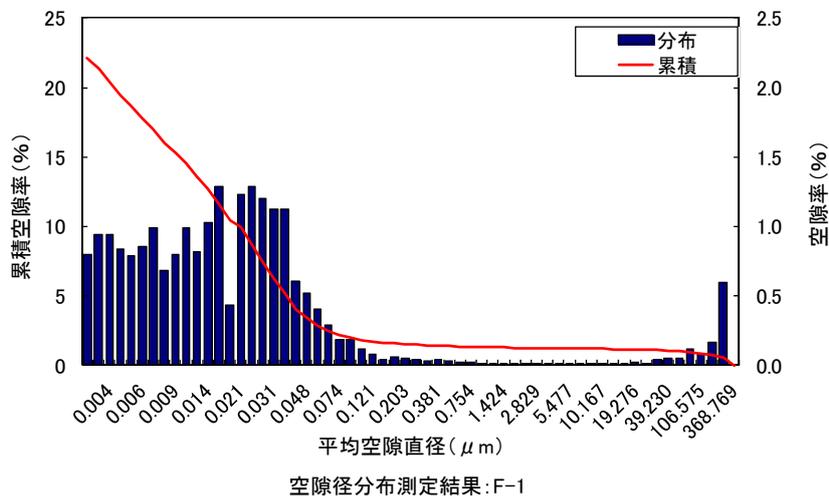


図 4.2.1-8 FAC モルタル (F-2) の空隙径分布

c. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の定量

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 を定量した一例として O-1 のペースト部分の TG/DTA チャートを図 4.2.1-9 に示す。水酸化カルシウムの脱水反応は明確に確認されるが、炭酸カルシウムの脱炭酸反応は明確ではなかった。しかし、このように不明確な試料においても XRD でカルサイトが確認される場合が多いことから、 $570\sim 670^\circ\text{C}$ の重量変化を炭酸カルシウムの脱炭酸反応として定量した。測定結果を表 4.2.1-6 に示した。OPC ペーストの水酸化カルシウム量は $15\sim 18\%$ であり、混合セメントペーストに比較して多かった。混合セメントでは混和材の水和に水酸化カルシウムが消費されるためであり、一般的な知見と一致した結果である。

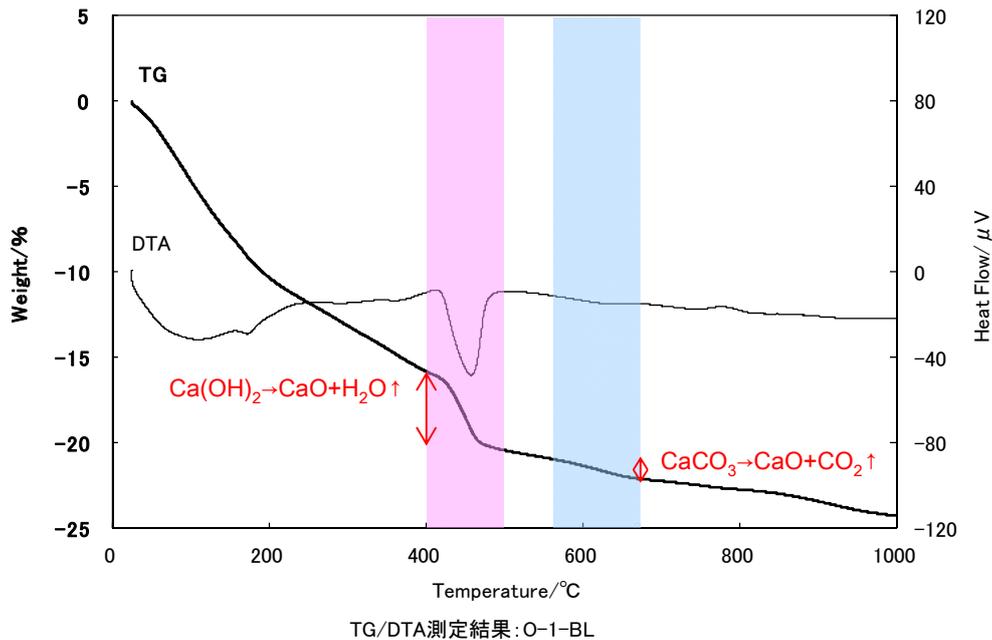


図 4.2.1-9 TG/DTA チャート (O-1)

表 4.2.1-6 重量減少率と Ca(OH)_2 , CaCO_3 定量結果

材料		配合条件		試料名	重量減少率 (%)		鉱物含有率 (%)	
		S/P 体積比	W/(C+B) 重量比		100°C	1000°C	Ca(OH)_2	CaCO_3
健全試料	OPC	1.0	0.4	O-1	4.6	24.2	17.1	2.5
			0.5	O-2	3.7	23.1	18.2	2.4
			0.6	O-3	3.4	22.7	17.3	2.5
			1.4	O-4	4.7	23.9	15.4	2.3
	BFSC 70	1.0	0.5	B-1	4.1	19.4	2.5	2.5
			0.6	B-2	4.5	20.5	2.7	2.3
	FAC 30	1.0	0.5	F-1	4.0	21.0	5.0	2.5
			0.6	F-2	4.0	21.3	4.7	2.6

d. ペースト部分の鉱物相組成

ペースト部分の鉱物相の定量結果を表 4.2.1-7 に示す。リートベルト法によって定量したポルトランタイトの量は TG/DTA による定量結果とおおむね一致したが、水セメント比の大きな O-3 の試料のポルトランタイト（水酸化カルシウム）が多かった。これは非晶質成分（C-S-H）が少なく測定されていることによるが、重液分離やリートベルト法による測定精度が不十分であることが考えられるが、原因は明確ではない。

混合セメントペーストは OPC ペーストに比較してポルトランタイト量が少なく、これは TG/DTA の定量結果とも一致した。混和材の水和によって消費されたこと、未水和鉱物も多いことから水和が進んでいないこと等が原因として挙げられる。

表 4.2.1-7 モルタル試料（ペースト部分）のリートベルト法による鉱物相の定量結果

	O-1	O-2	O-3	O-4	B-1	B-2	F-1	F-2
								wt %
amorphous	72.3	70.8	57.7	71.3	73.8	76.0	67.8	64.6
C3S	2.3	2.6	2.2	1.9	8.6	5.6	3.6	4.1
C2S	2.1	1.2	3.9	2.6	-	-	1.2	1.2
C3A	0.3	0.2	2.0	0.1	0.9	1.7	0.4	0.1
Gypsum	0.4	0.8	0.2	1.0	1.1	1.2	1.1	0.8
Bassanite	0.5	1.1	0.5	1.1	1.1	1.9	1.0	1.3
Portlandite	16.8	19.0	23.9	16.1	1.6	1.3	5.9	6.3
Ettringite	0.6	0.2	-	0.9	0.2	0.0	-	-
Afm	3.5	2.7	5.8	3.1	8.9	9.6	4.6	7.6
Anhydrite	0.2	-	-	-	-	-	-	-
Quartz	1.1	1.4	3.7	2.0	3.1	2.4	4.9	5.7
Hydrotalcite	-	-	-	-	0.7	0.4	-	-
Lime	-	-	-	-	-	-	0.1	0.0
Potassium sulphate	-	-	-	-	-	-	2.8	1.4
Thenardite	-	-	-	-	-	-	1.9	1.8
Mullite	-	-	-	-	-	-	3.2	3.0
Hematite	-	-	-	-	-	-	0.1	0.2
Rutile	-	-	-	-	-	-	-	0.2
Calcite	-	-	-	-	-	-	1.4	1.7

e. 試料断面の反射電子像

セメントペースト部分の粗大な空隙の分布状況および水和物の密度分布を把握するため、SEMを用いてペースト部分の背面反射電子像を測定した。反射電子像の画像解析により自己相関関数を算出した結果および自己相関関数から作製した三次元モデルを図 4.2.1-10～図 4.2.1-17 に示す。自己相関関数の距離ゼロの値はそれぞれの成分の含有量を示す。OPCモルタルのペースト部分に比較して混合セメントモルタルのペースト部分の空隙量は少なく、水銀圧入法による空隙率とは逆の傾向だった。水銀圧入法では nm オーダーの微細な空隙量も測定しているが、反射電子像での分解能は $0.32\mu\text{m}$ であり、微細構造の分析はできない。OPCモルタルは混合セメントモルタルに比較して $0.32\mu\text{m}$ 以上の粗大な空隙が多いことが分かった。

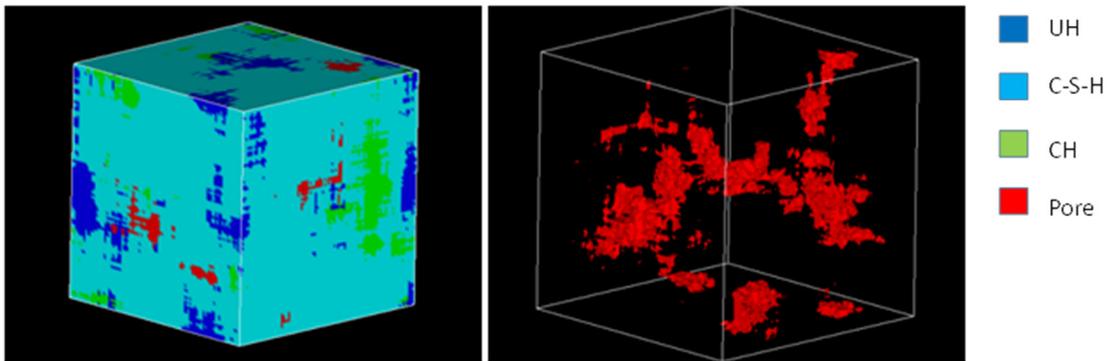
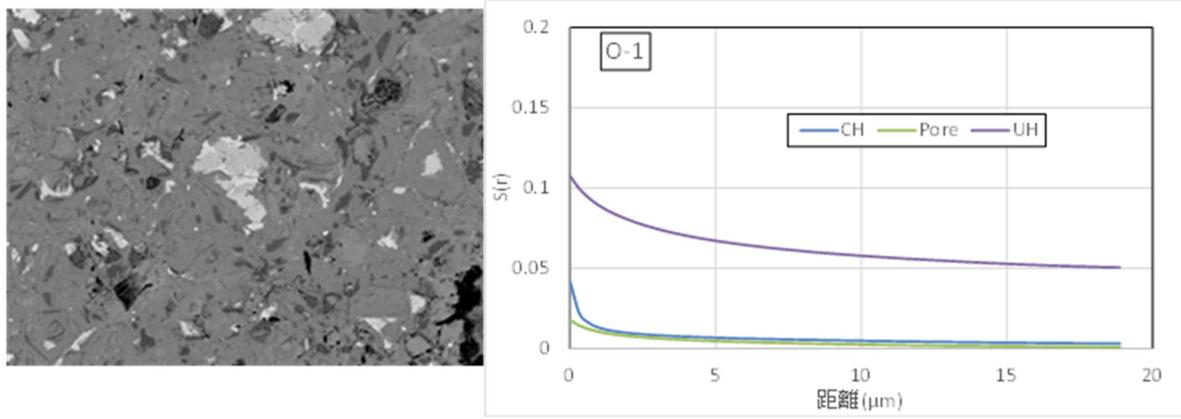


図 4.2.1-10 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (O-1 ペースト部)

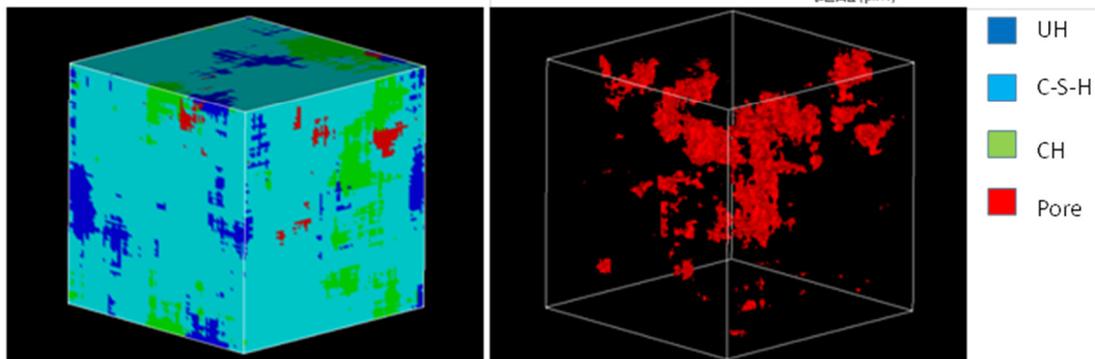
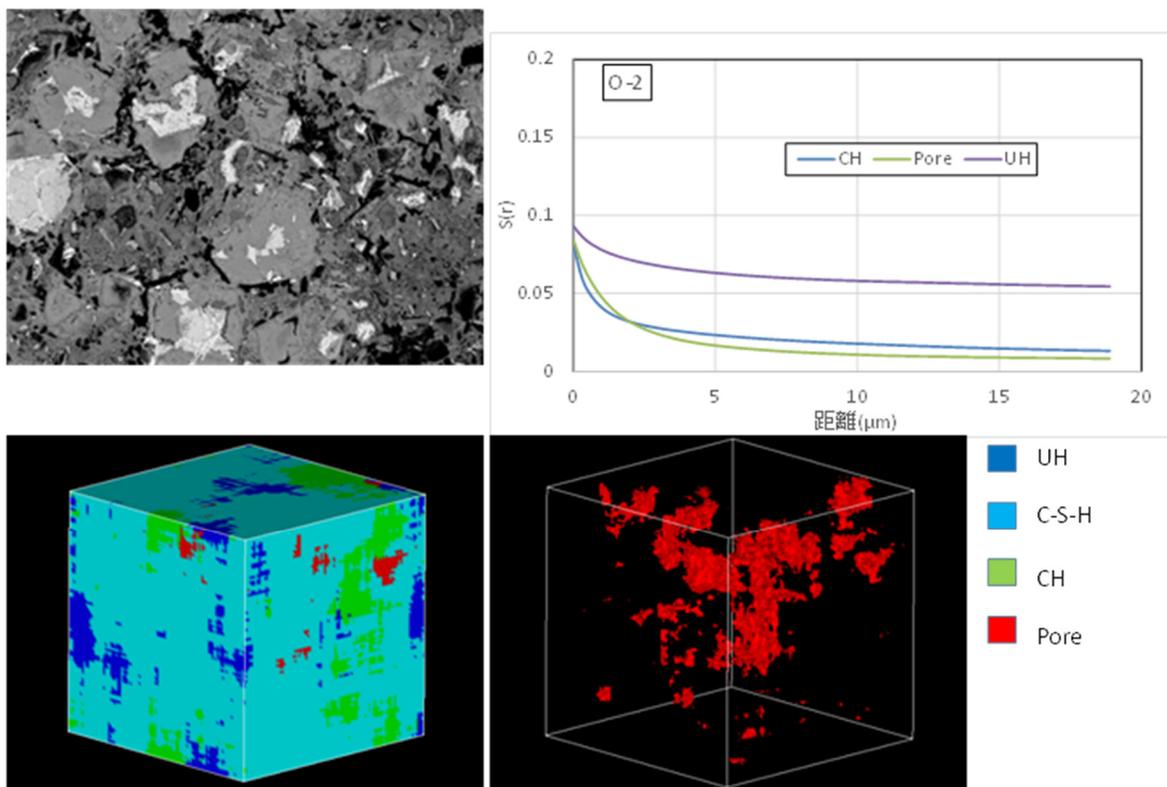


図 4.2.1-11 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (O-2 ペースト部)

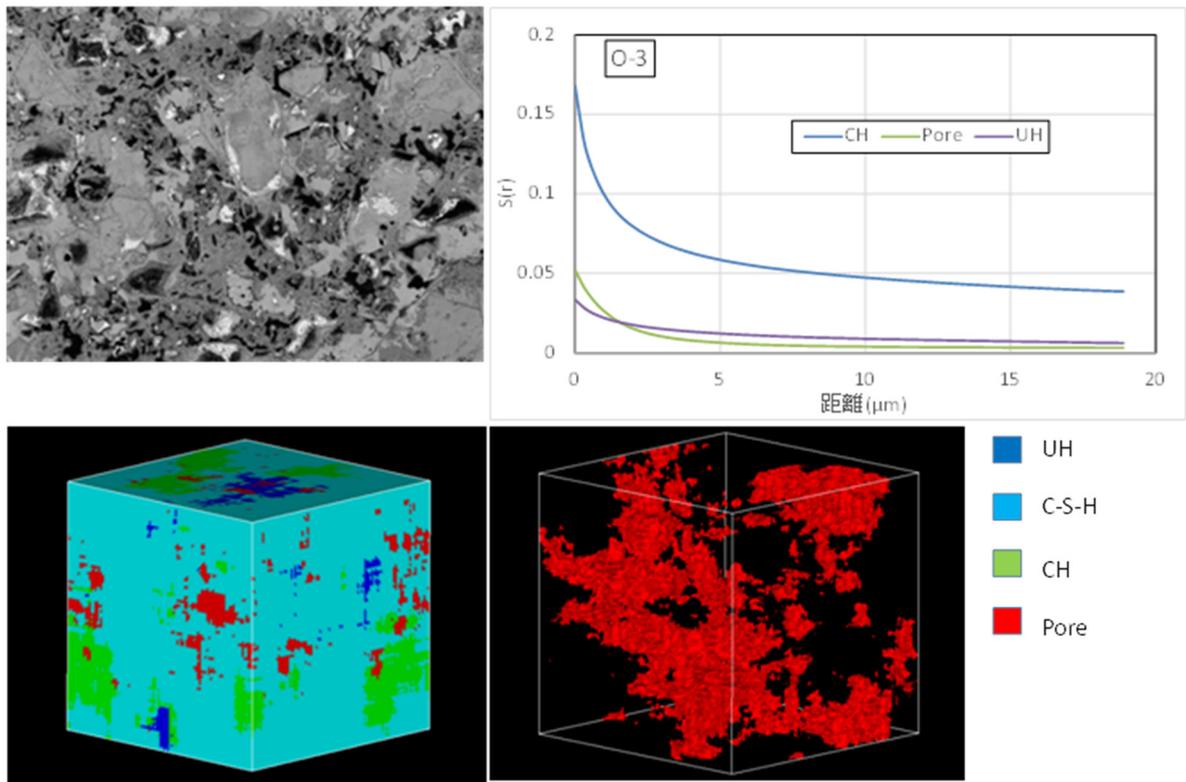


図 4.2.1-12 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (O-3 ペースト部)

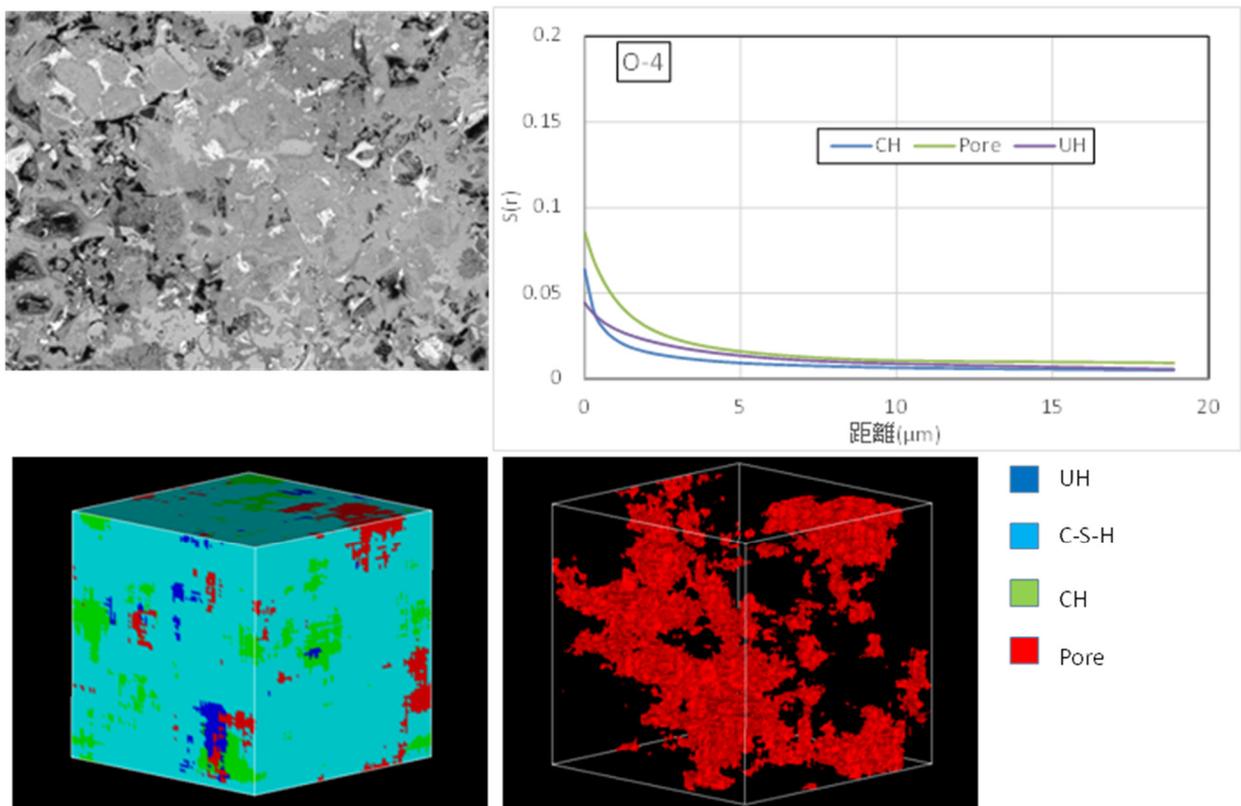


図 4.2.1-13 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (O-4 ペースト部)

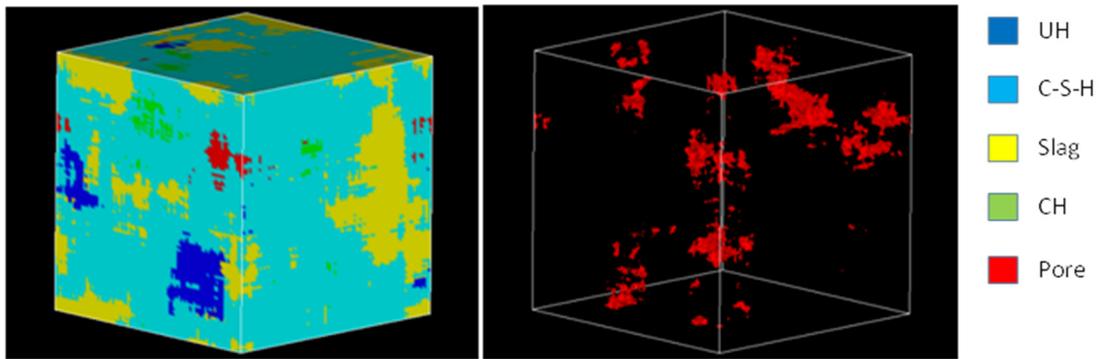
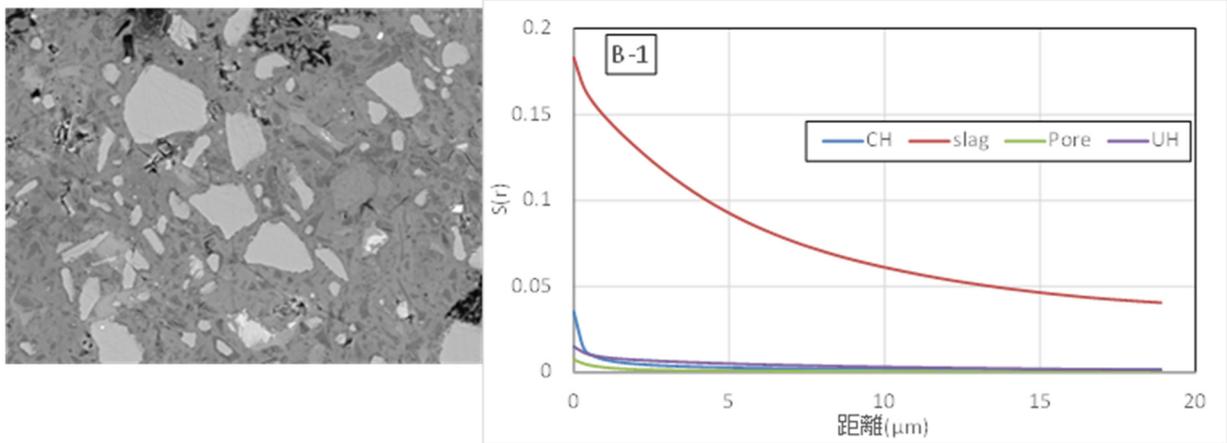


図 4.2.1-14 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (B-1 ペースト部)

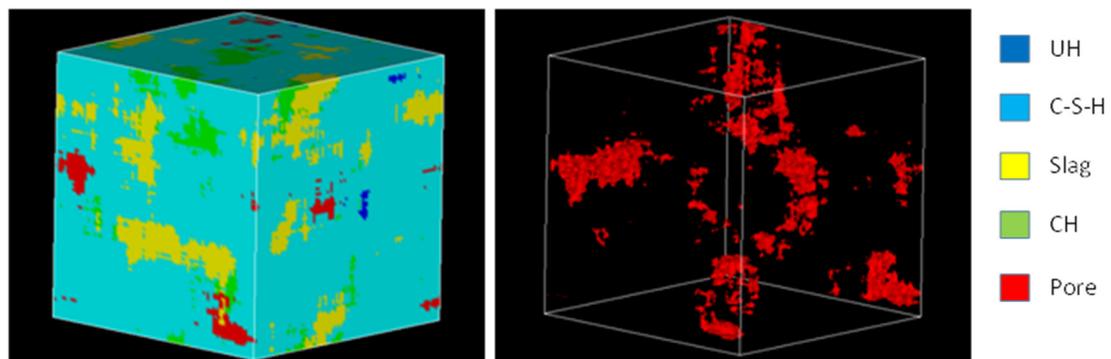
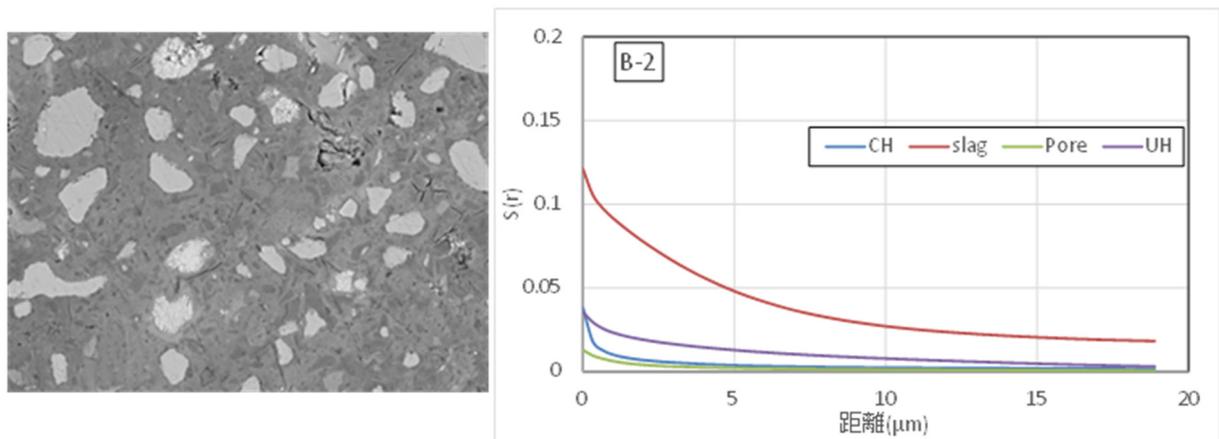


図 4.2.1-15 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (B-2 ペースト部)

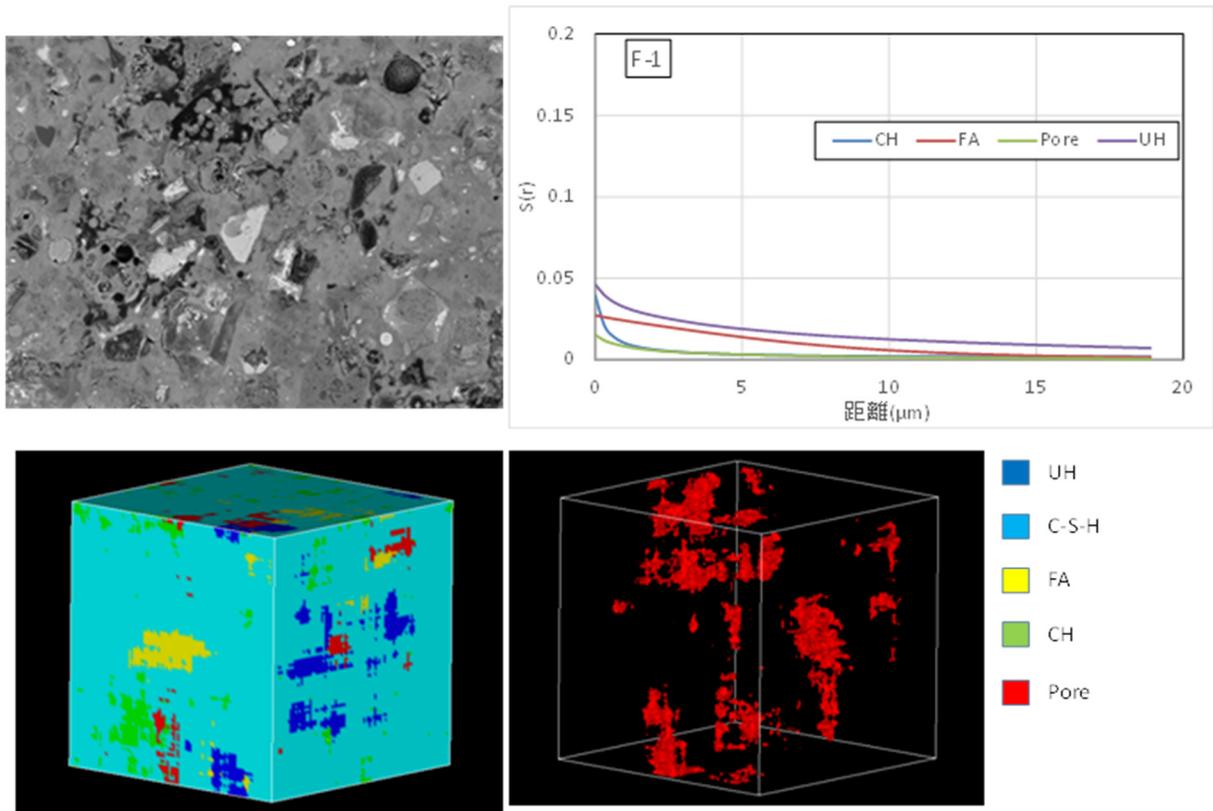


図 4.2.1-16 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (F-1 ペースト部)

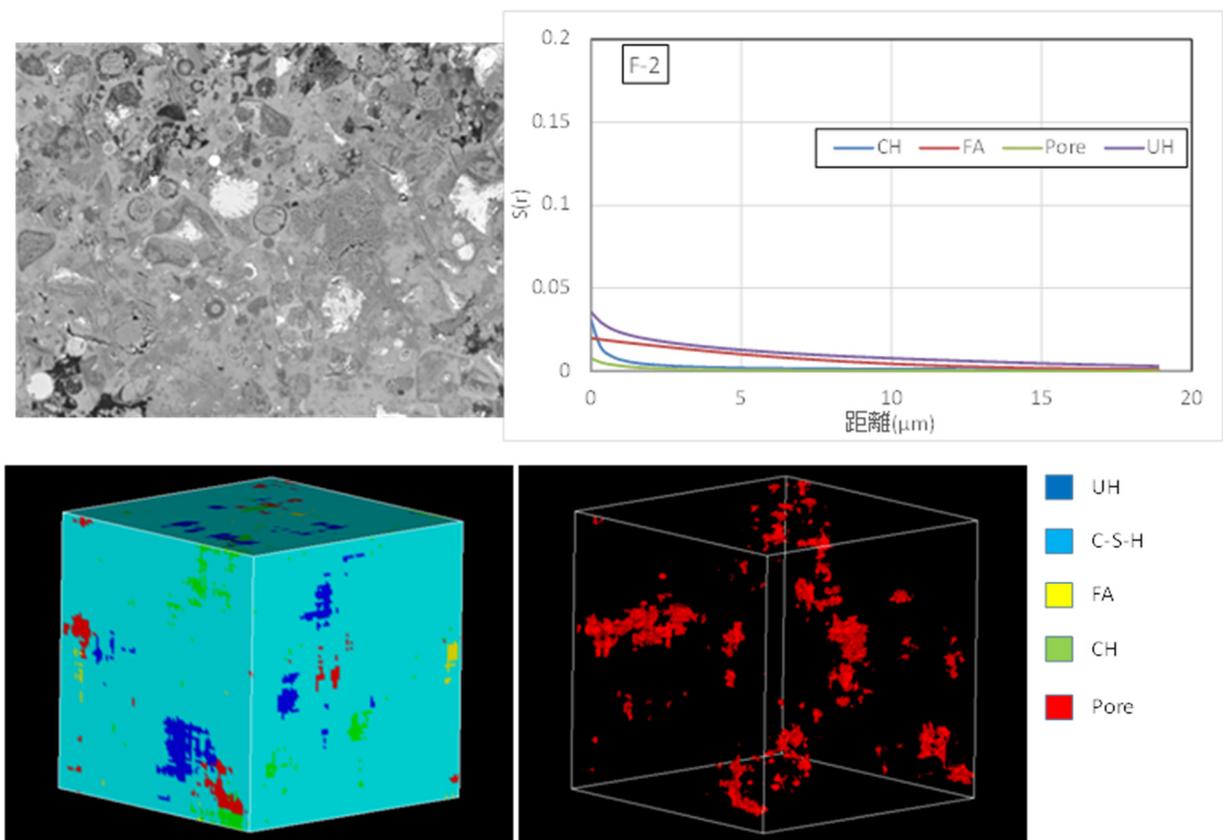


図 4.2.1-17 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (F-2 ペースト部)

f. マイクロインデンテーション

セメントペースト硬化体の微小領域の弾性係数の測定結果を図 4.2.1-18～図 4.2.1-25 に示した。骨材に近い点では骨材の影響を受けて弾性係数が高かった。O-2 の試料では骨材から 20 μm までの測定値が小さくなっており、遷移帯部分が脆弱であることを表しているように見えたが、他のモルタル試料ではそのような傾向は見られず、比較的一定の値を示した。このことから、マイクロインデンテーションによる弾性係数の測定で遷移帯部分の拡散係数を決めることは難しいと判断した。ペースト部分の弾性係数をまとめて図 4.2.1-26 に示した。他の試料よりも水セメント比が小さい O-1 は大きな値を示したが、他の試料のペースト部分の弾性係数はあまり変わらなかった。

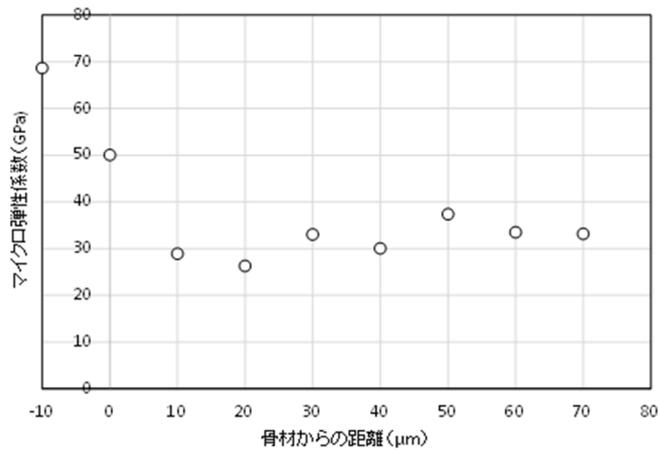


図 4.2.1-18 弾性係数測定結果 (O-1)

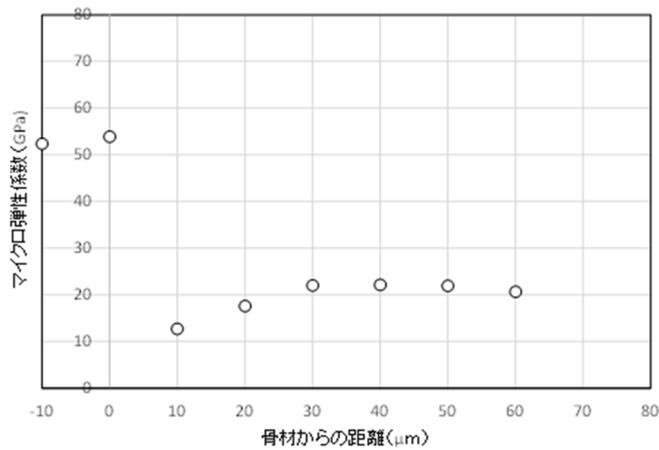


図 4.2.1-19 弾性係数測定結果 (O-2)

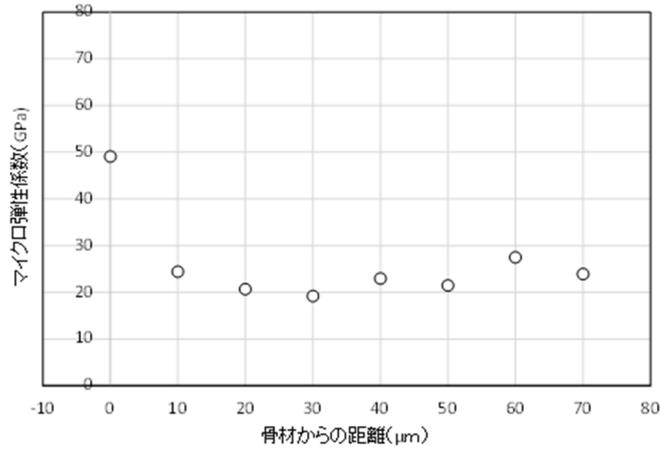


図 4.2.1-20 弾性係数測定結果 (O-3)

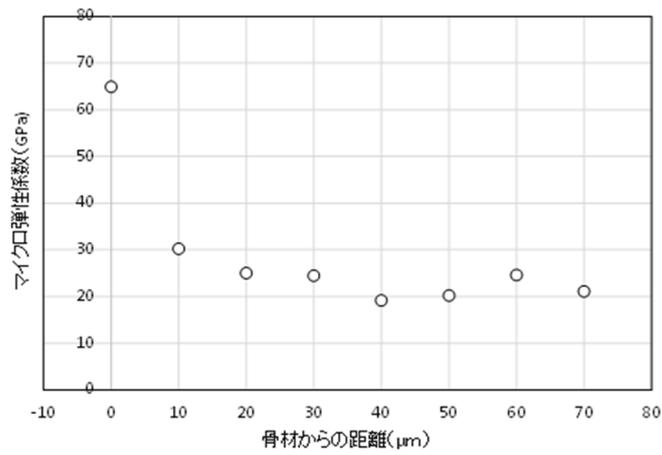


図 4.2.1-21 弾性係数測定結果 (O-4)

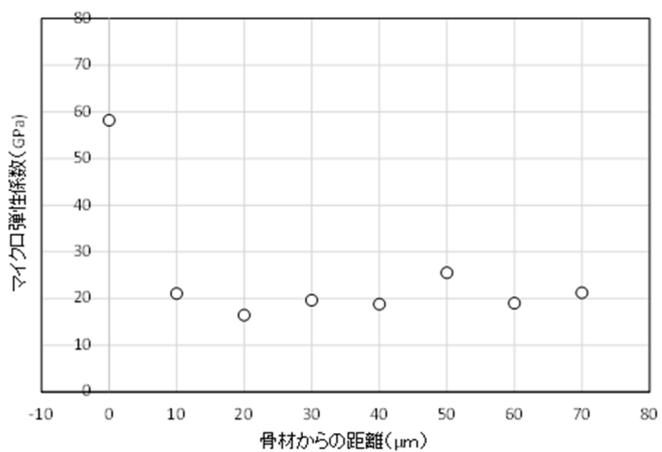


図 4.2.1-22 弾性係数測定結果 (B-1)

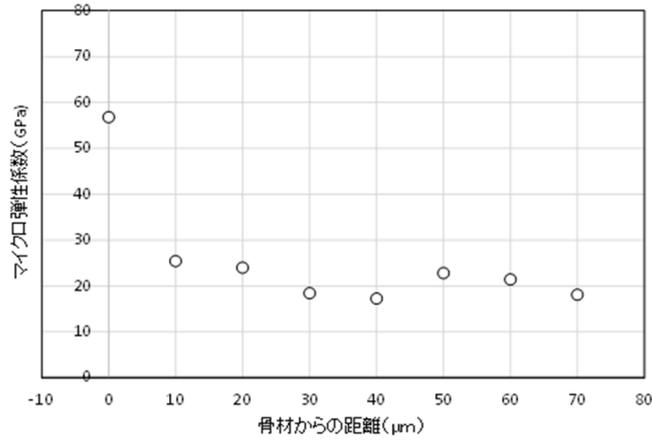


図 4.2.1-23 弾性係数測定結果 (B-2)

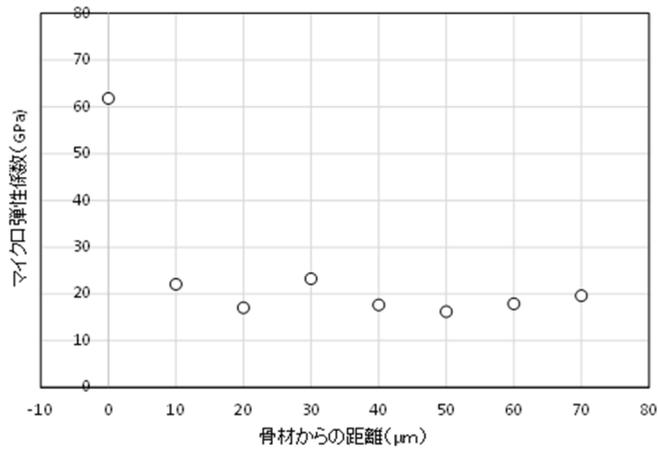


図 4.2.1-24 弾性係数測定結果 (F-1)

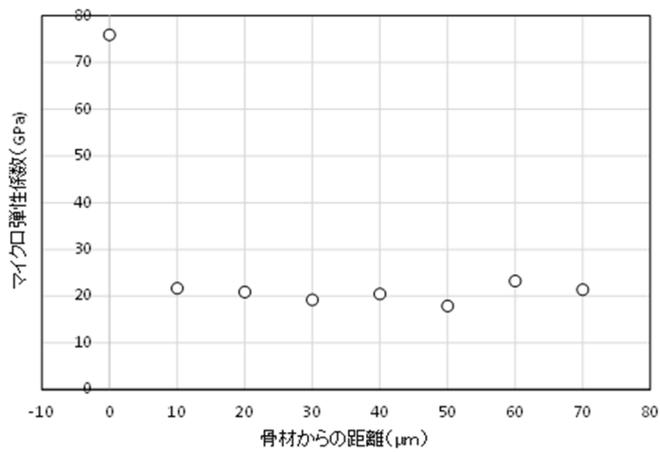


図 4.2.1-25 弾性係数測定結果 (F-2)

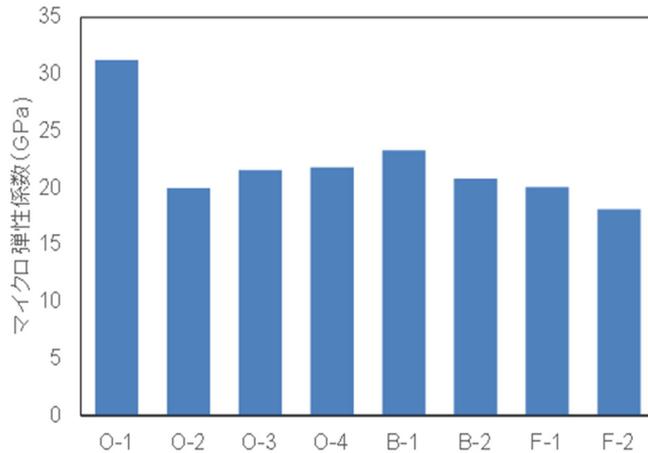


図 4.2.1-26 ペースト部分の弾性係数測定結果のまとめ

g. 遷移帯の観察

電子線マイクロアナライザーによる OPC モルタル (O-1~O-4) の EPMA のマッピングデータを図 4.2.1-27~図 4.2.1-30 に示した。CaO 濃度が極めて小さく(黒色)、SiO₂ 濃度が高い(白色)部分が骨材である。OPC モルタル (O-1~O-4) の骨材周辺には比較的 CaO 濃度の高い層が観察される。この部分は組成から水酸化カルシウムだと推察された。遷移帯には水酸化カルシウムが析出することが知られていることから、骨材周辺の CaO 濃度の高い部分を遷移帯と判断した。

O-1~O-4 の骨材周辺の CaO/SiO₂ モル比 (C/S 比) をグラフにしたものを図 4.2.1-31~図 4.2.1-35 に示す。骨材と周辺の組成が入るように 10×150 マイクロメートルの範囲を設定した。マッピング図中の四角く囲った①から⑤を対象とし、横軸を図の 150μm の方向とし、10μm 分の組成の平均値をプロットした。骨材 (C/S 比はゼロに近い) から C/S 比がセメント組成よりも高くなる範囲 (C/S 比 4 以上) を遷移帯と仮定して、遷移帯厚さを測定した。測定した結果を表 4.2.1-8 に示す。O-1、O-3 は本研究で遷移帯と仮定した高 C/S 比の領域が確認されなかった。O-1 は水セメント比が小さく、遷移帯が形成されなかったと考えた。O-3 は骨材周囲に他のペースト部分と異なる空隙の多い部分が確認された。後述する混合セメントモルタルは骨材周囲の空隙の多い部分を遷移帯と仮定し、COMP 分布で遷移帯厚さを判断した。そこで O-3 に関しても混合セメントモルタルと同様に骨材から COMP が 60 程度になる範囲を遷移帯と仮定して遷移帯厚さを測定した (図 4.2.1-34)。

それぞれの視野の中で遷移帯を測定したポイントを図中に示した。各測定点の遷移帯厚さと平均値を表 4.2.1-8 に示した。水セメント比が大きいほど遷移帯厚さは大きくなっており、遷移帯厚さは 14~44μm 程度だった。

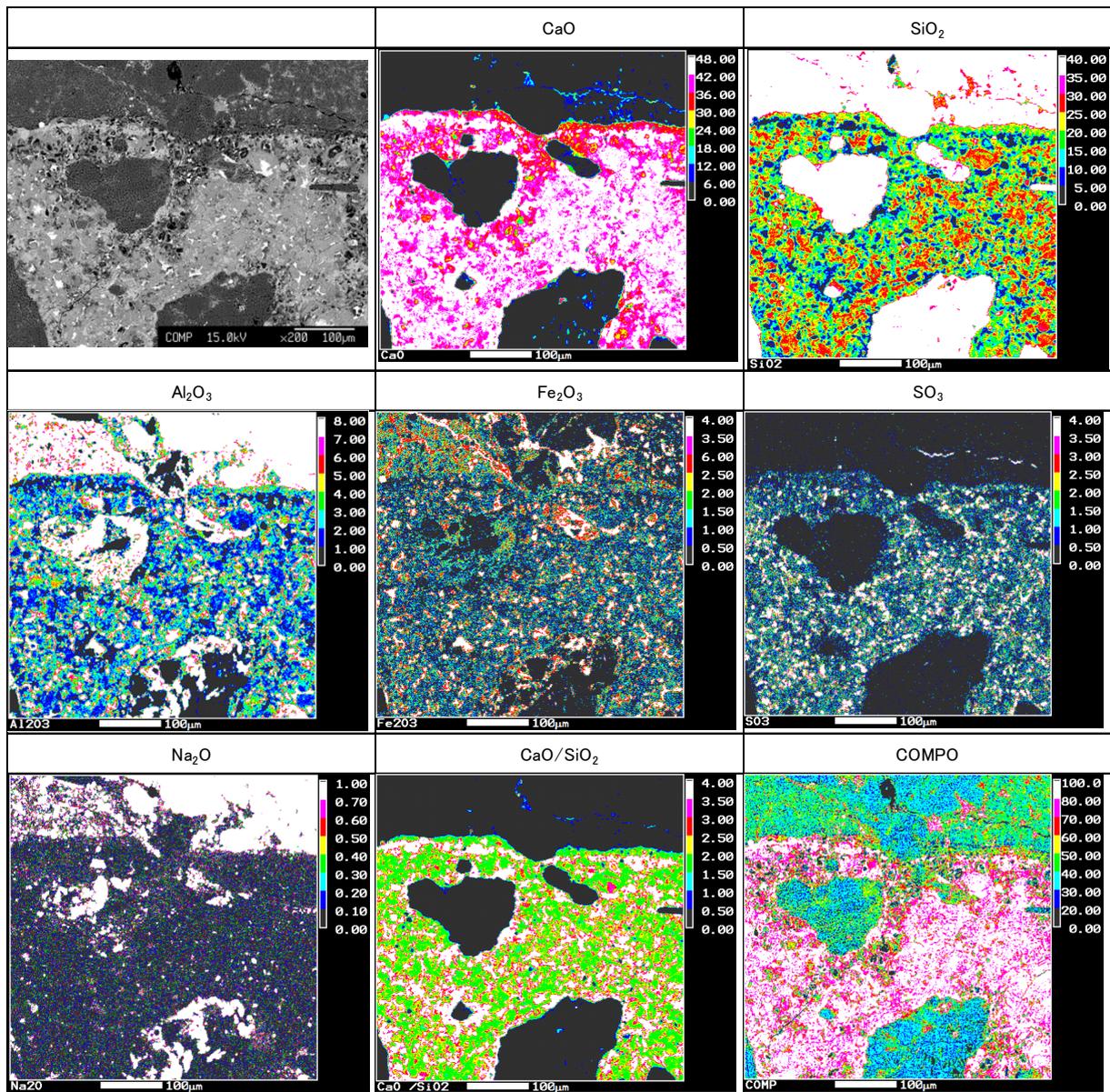


図 4.2.1-27 断面の EPMA (O-1)

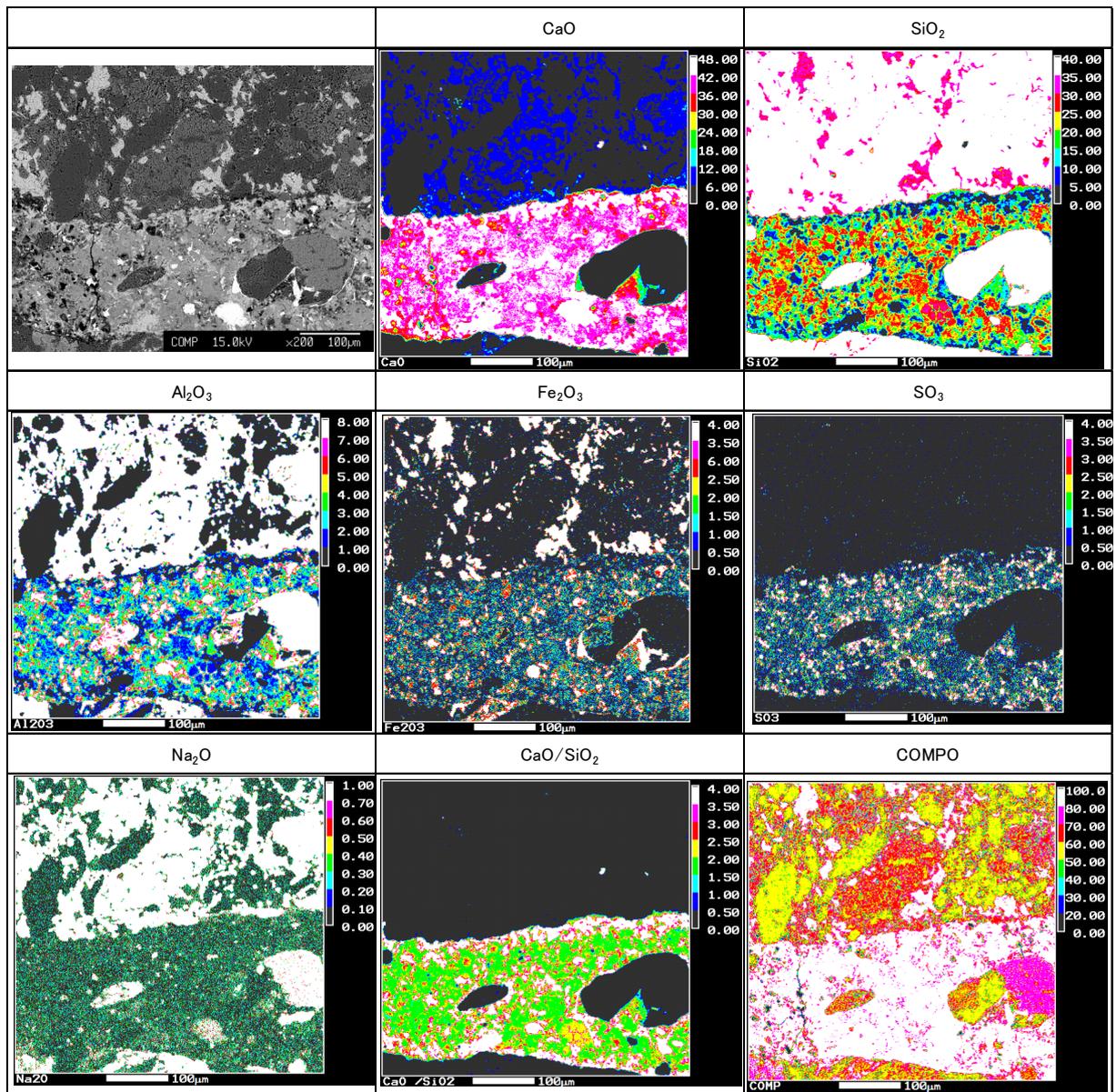


図 4.2.1-28 断面の EPMA (O-2)

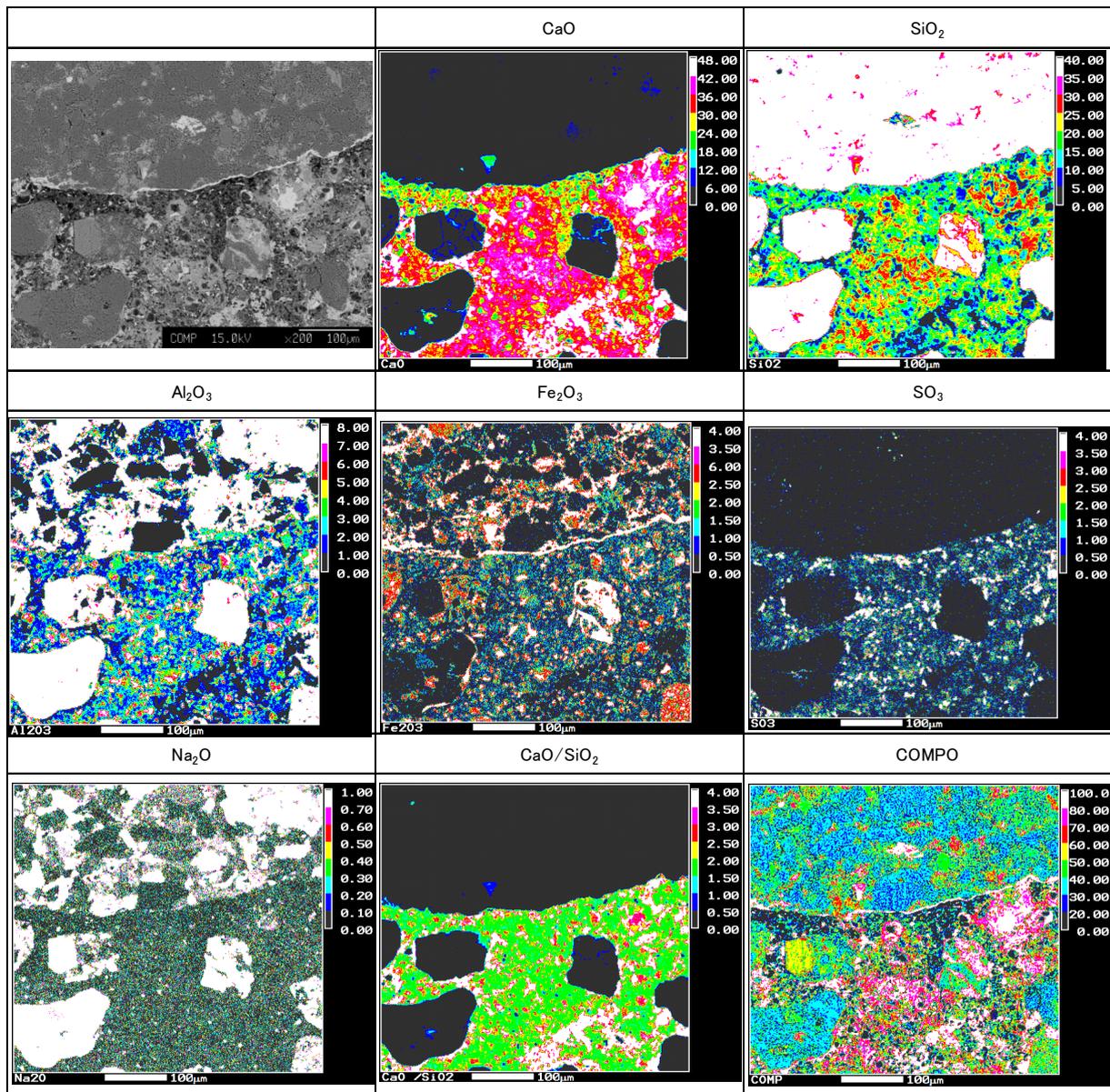


図 4.2.1-29 断面の EPMA (O-3)

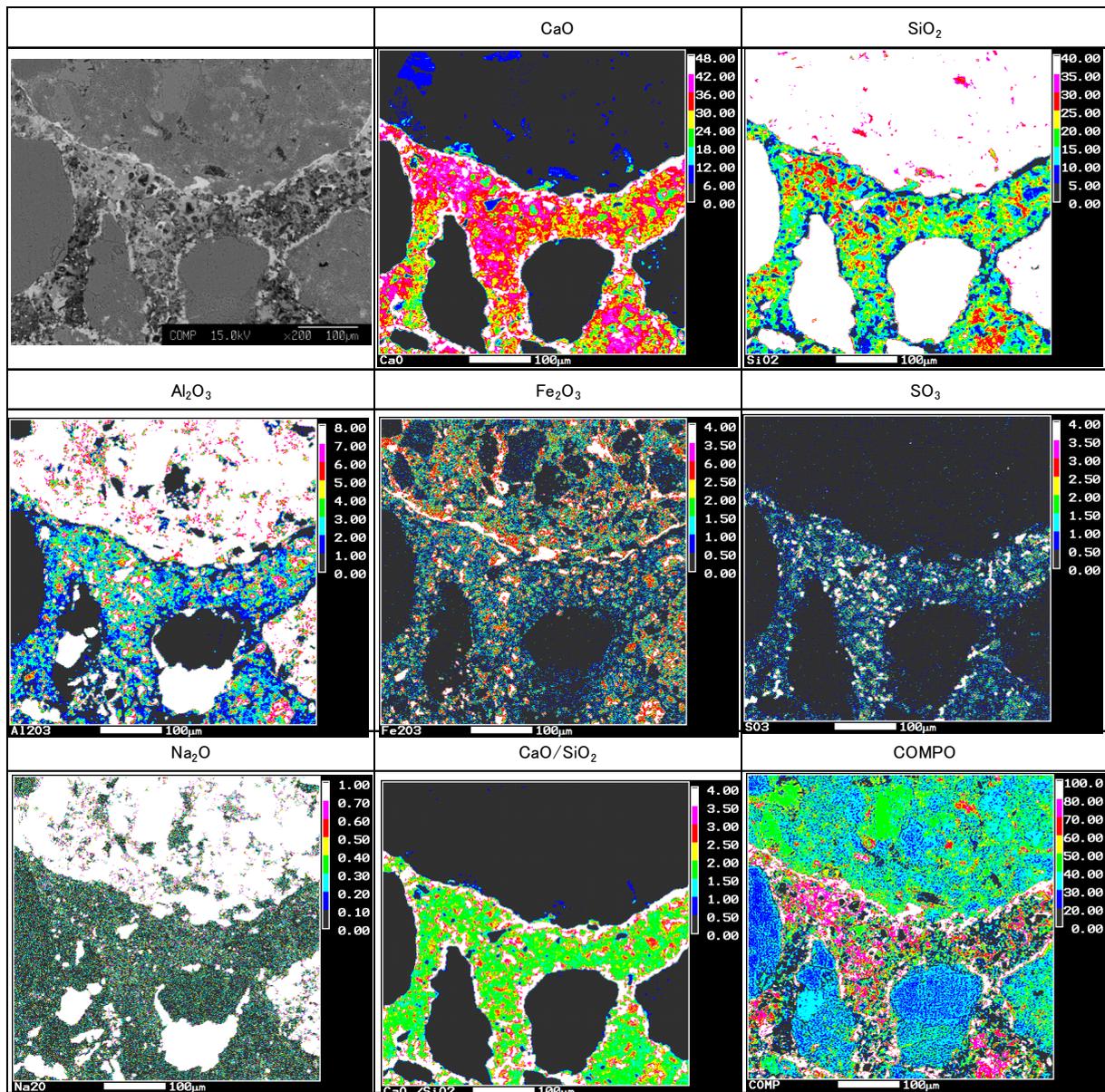
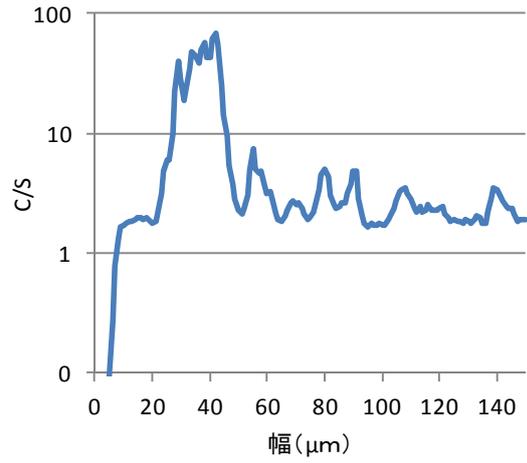
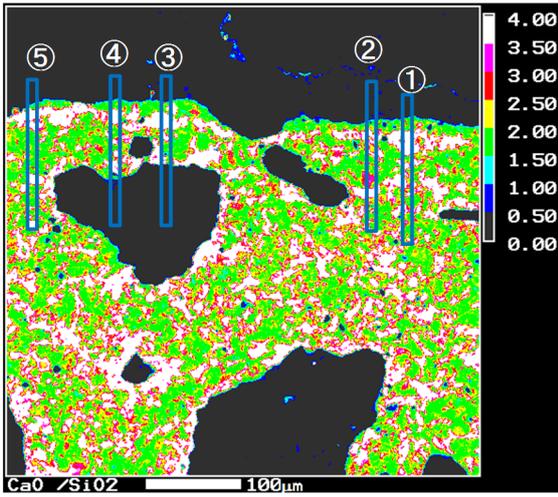
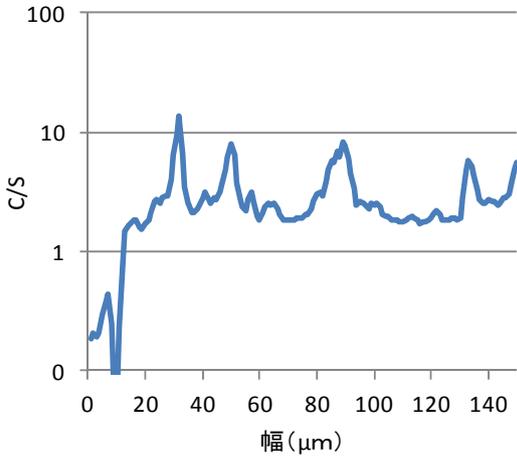


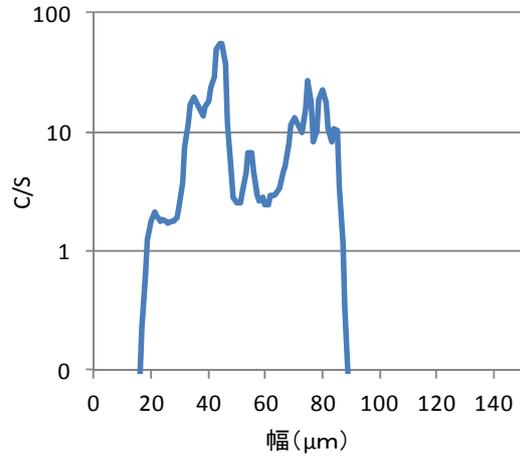
図 4.2.1-30 断面の EPMA (O-4)



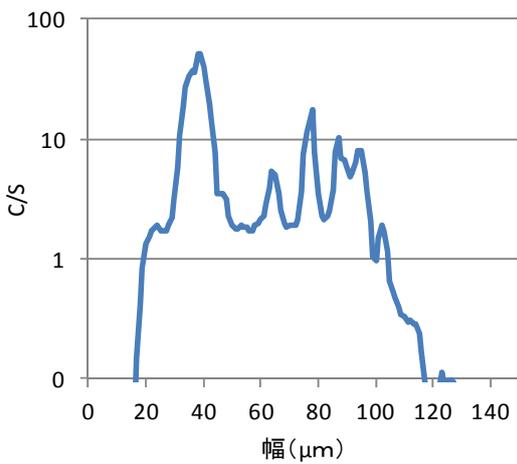
試料O-1:ポイント①



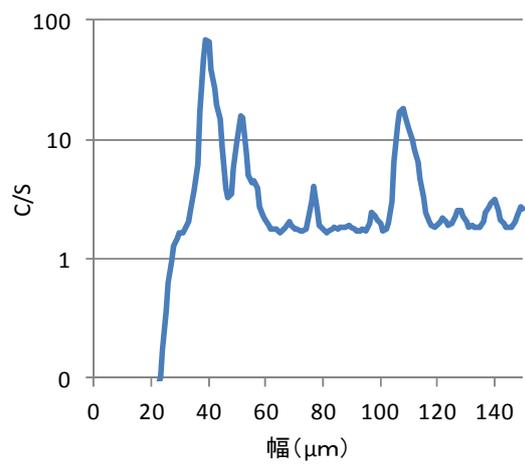
試料O-1:ポイント②



試料O-1:ポイント③

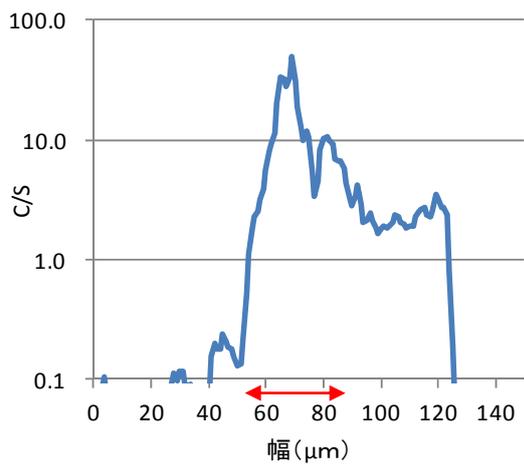
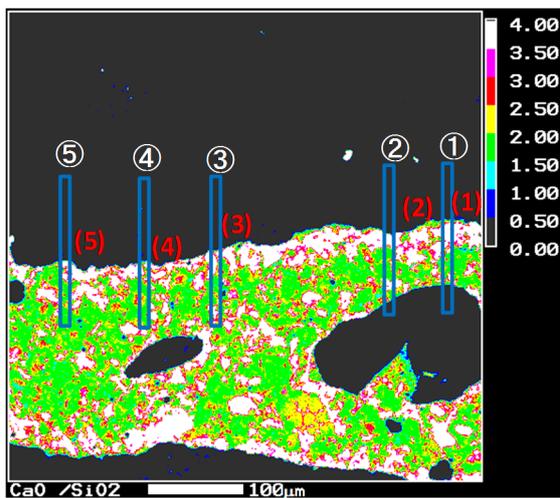


試料O-1:ポイント④

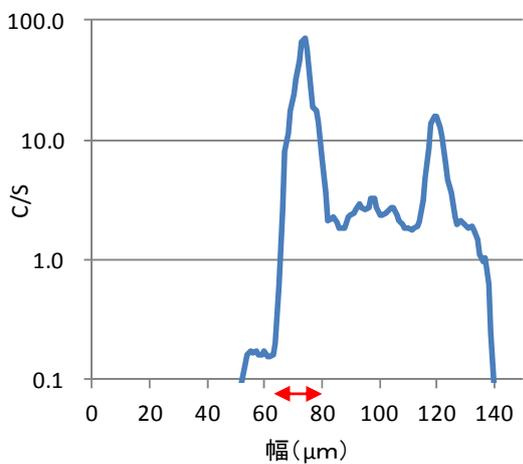


試料O-1:ポイント⑤

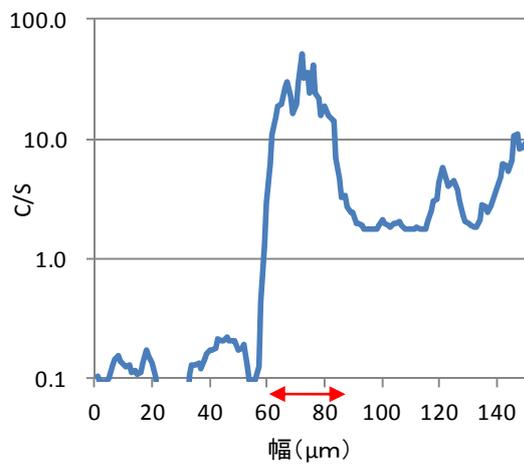
図 4.2.1-31 骨材周辺の C/S 比の分布 (O-1)



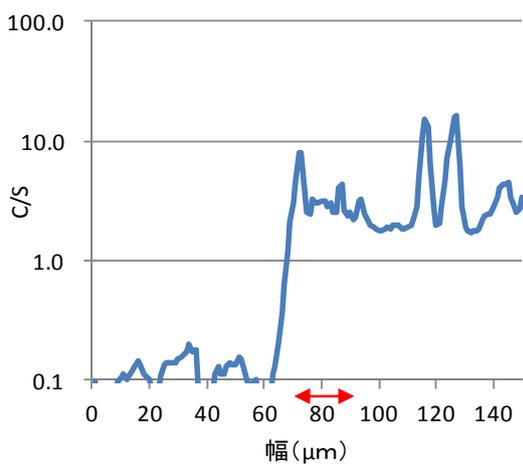
試料O-2:ポイント①



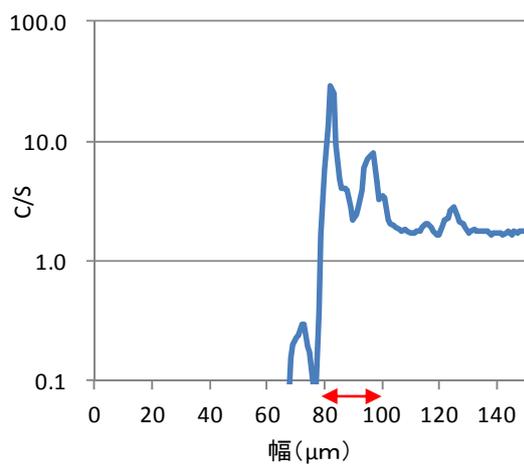
試料O-2:ポイント②



試料O-2:ポイント③

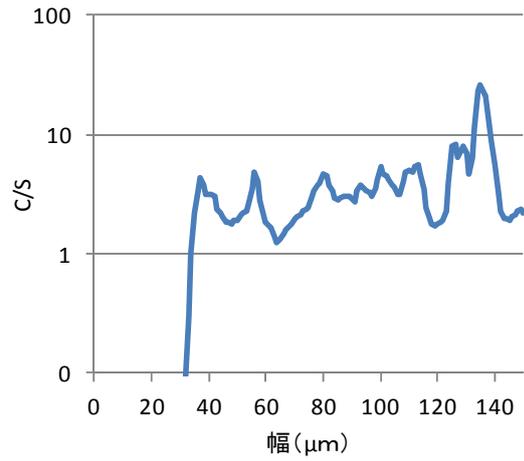
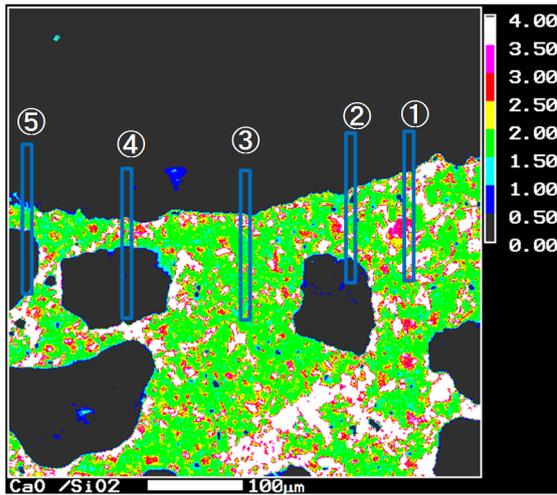


試料O-2:ポイント④

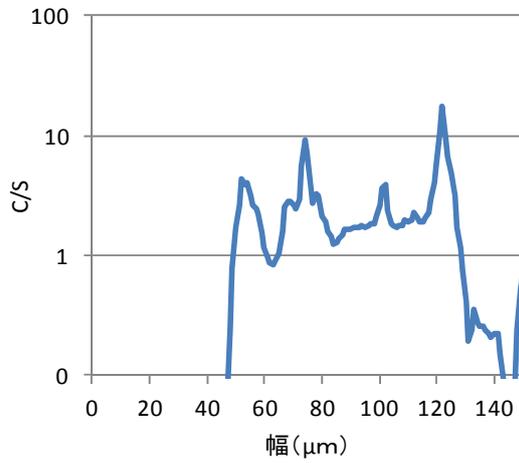


試料O-2:ポイント⑤

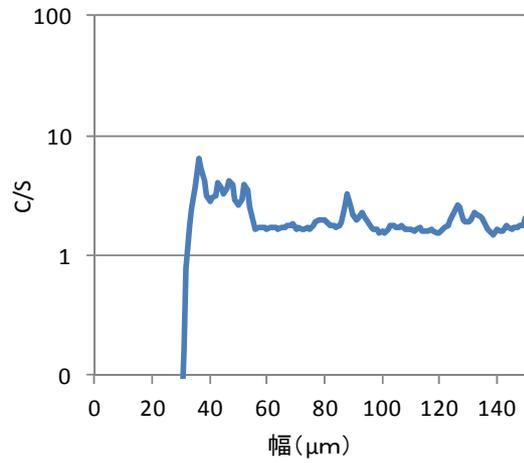
図 4.2.1-32 骨材周辺の C/S 比の分布 (O-2)



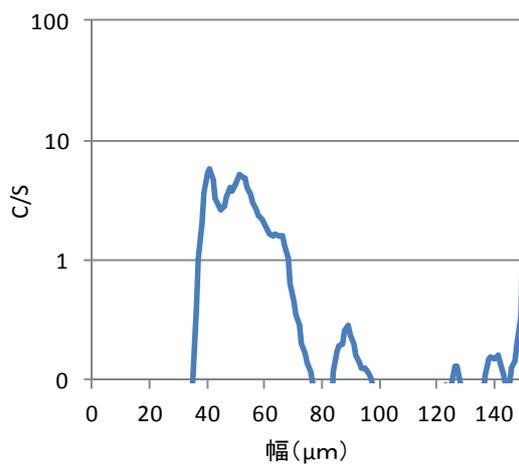
試料O-3:ポイント①



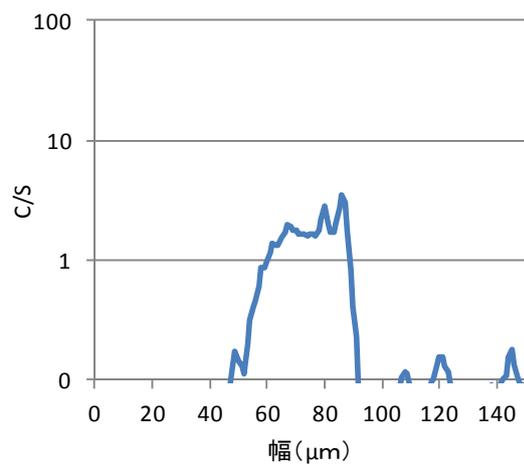
試料O-3:ポイント②



試料O-3:ポイント③

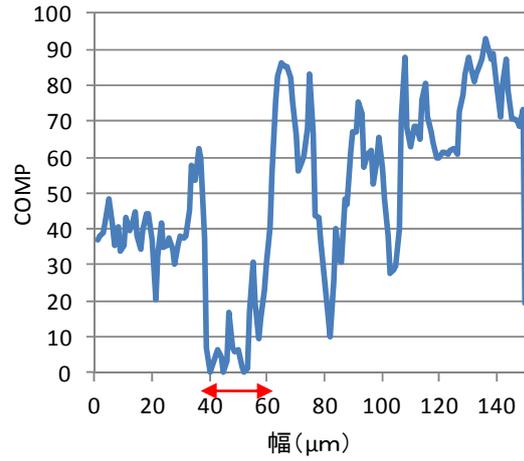
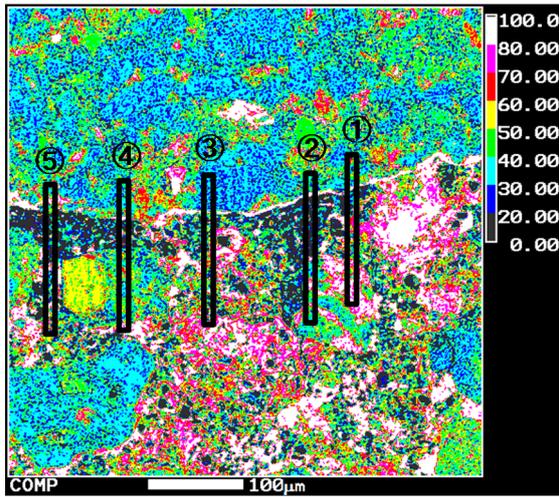


試料O-3:ポイント④

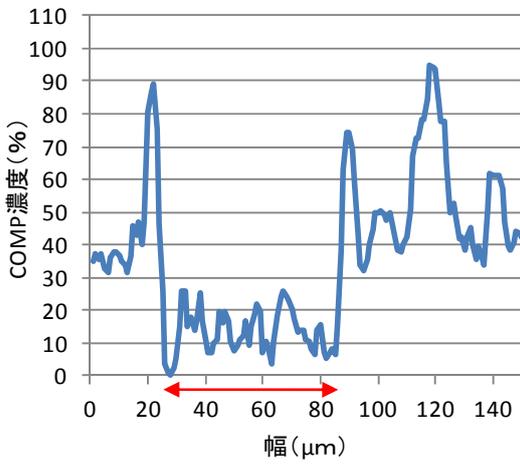


試料O-3:ポイント⑤

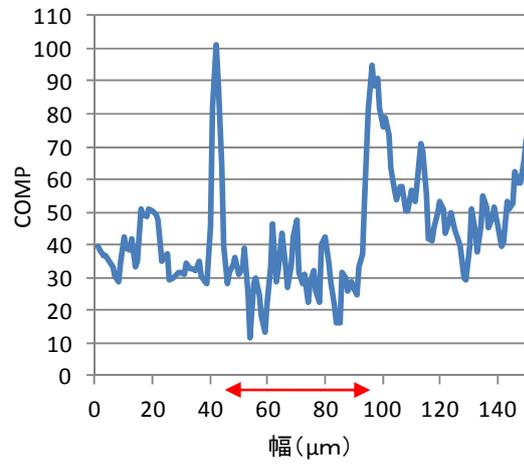
図 4.2.1-33 骨材周辺の C/S 比の分布 (O-3)



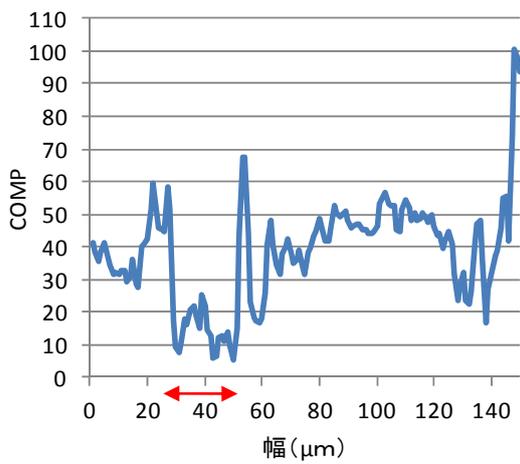
試料 O-3:ポイント①



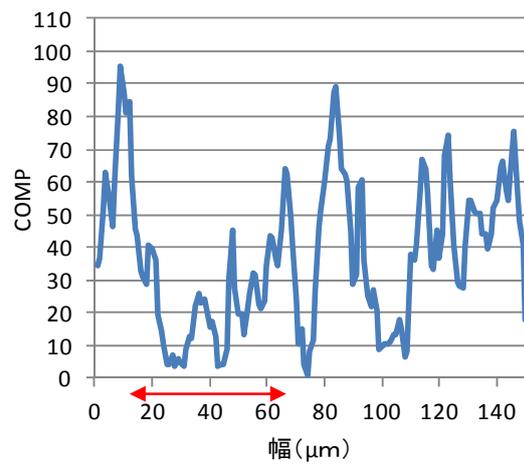
試料 O-3:ポイント②



試料 O-3:ポイント③

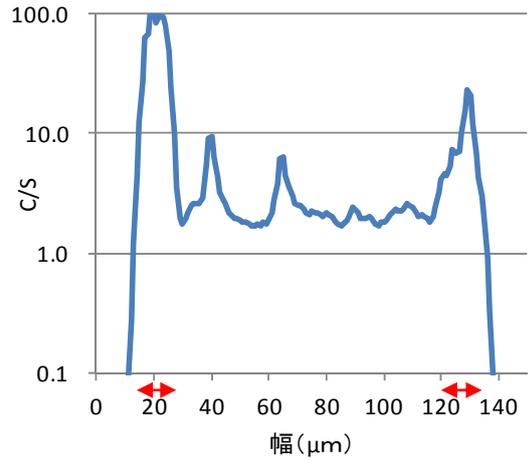
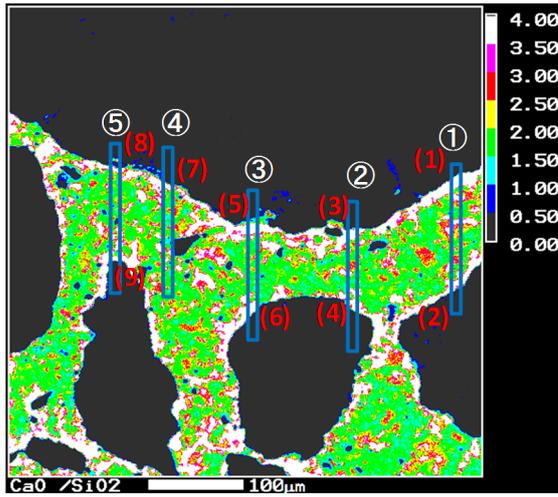


試料 O-3:ポイント④

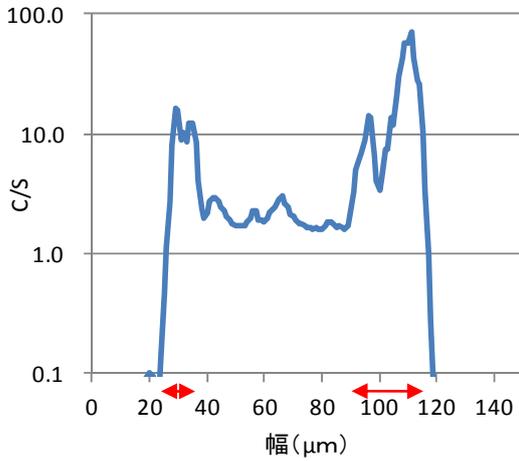


試料 O-3:ポイント⑤

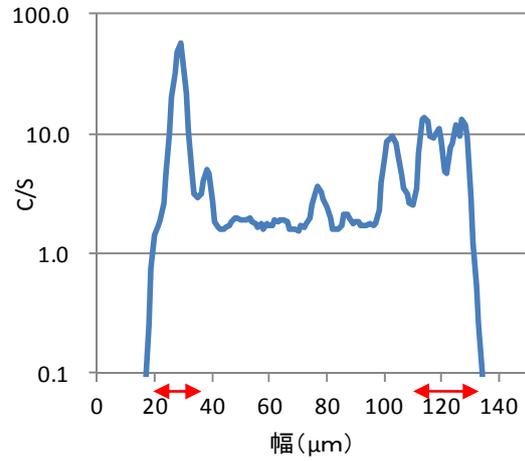
図 4.2.1-34 骨材周辺の COMP の分布 (O-3)



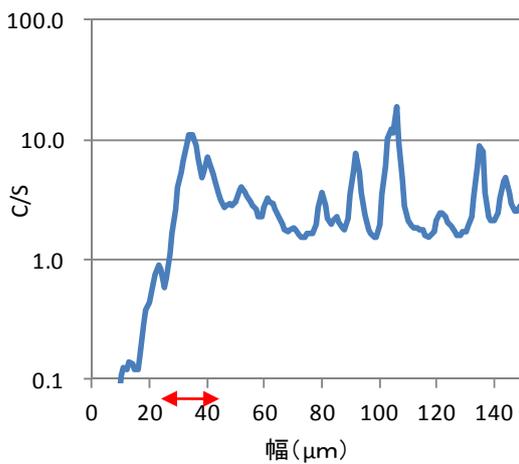
試料O-4:ポイント①



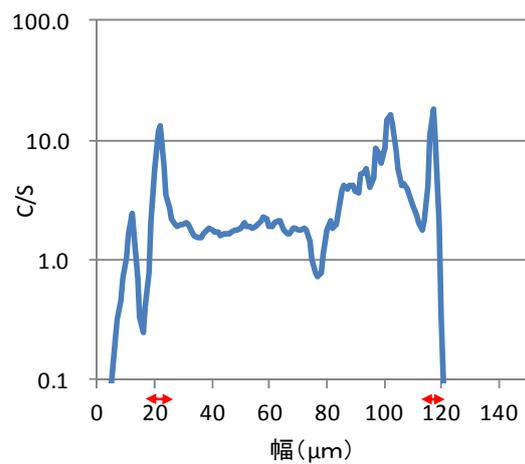
試料O-4:ポイント②



試料O-4:ポイント③



試料O-4:ポイント④



試料O-4:ポイント⑤

図 4.2.1-35 骨材周辺の C/S 比の分布 (O-4)

表 4.2.1-8 OPC モルタルの遷移帯厚さ測定結果

	測定点									平均値
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
O-1	無し									
O-2	35	15	27	20	20	-	-	-	-	23.4
O-3	26	64	50	30	52	-	-	-	-	44.4
O-4	14	16	12	26	14	20	17	5	5	14
遷移帯判断基準	C/S 0(骨材部分)から高くなり、セメント組成(C/S 4未満)となるところまでの距離(O-2、4)									
	COMP60以下になり、、だいたい60以上に戻るまでの距離(O-3)									

混合セメントモルタル (B-1~2、F-1~2) の EPMA のマッピングデータを図 4.2.1-36 ~図 4.2.1-39 に示した。CaO 濃度が極めて小さく(黒色)、SiO₂ 濃度が高く(白色)、COMP では黄色く見える部分が骨材である。混合セメントモルタル (B-1~2、F-1~2) の骨材周辺には OPC モルタルのような水酸化カルシウムの層は見られず、空隙の多い層が確認された。混合セメントの場合、スラグやフライアッシュの水和に水酸化カルシウムが消費されるため、OPC モルタルとは異なり骨材周辺の遷移帯部分は空隙が多い層になったと考え、骨材周辺の COMP の低い部分(密度が小さく、空隙が多い部分)を遷移帯と判断した。

B-1~2、F-1~2 の骨材周辺の COMP 値をグラフにしたものを図 4.2.1-40~

図 4.2.1-43 に示す。骨材と周辺の組成が入るように 10×150 マイクロメートルの範囲を設定した。マッピング図中の四角く囲った①から⑤を対象とし、横軸を図の 150μm の方向とし、10μm の組成の平均値をプロットした。骨材から COMP が 60 程度になる範囲を遷移帯と仮定して遷移帯厚さを測定した。測定した結果を表 4.2.1-9 に示す。F-1 には仮定した遷移帯に該当する組成は無く、遷移帯は形成されなかったと考えた。各測定点の遷移帯厚さと平均値を表 4.2.1-9 に示した。混合セメントモルタルも OPC モルタルと同様に、水セメント比が大きいほうが遷移帯厚さは大きくなり、同じ水セメント比の場合、OPC モルタルよりも混合セメントモルタルのほうが遷移帯厚さは小さくなる傾向が見られた。

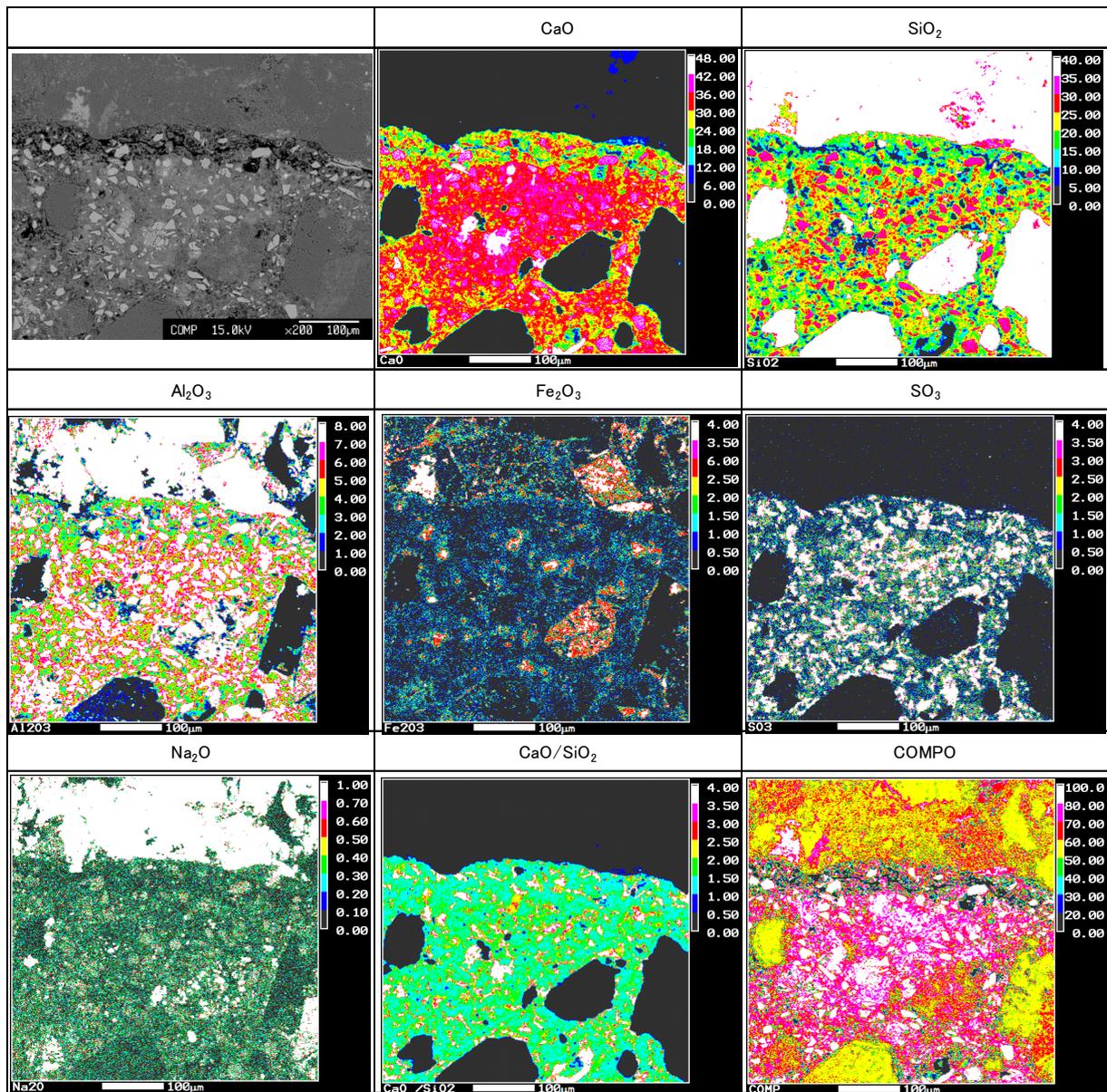


図 4.2.1-36 断面の EPMA (B-1)

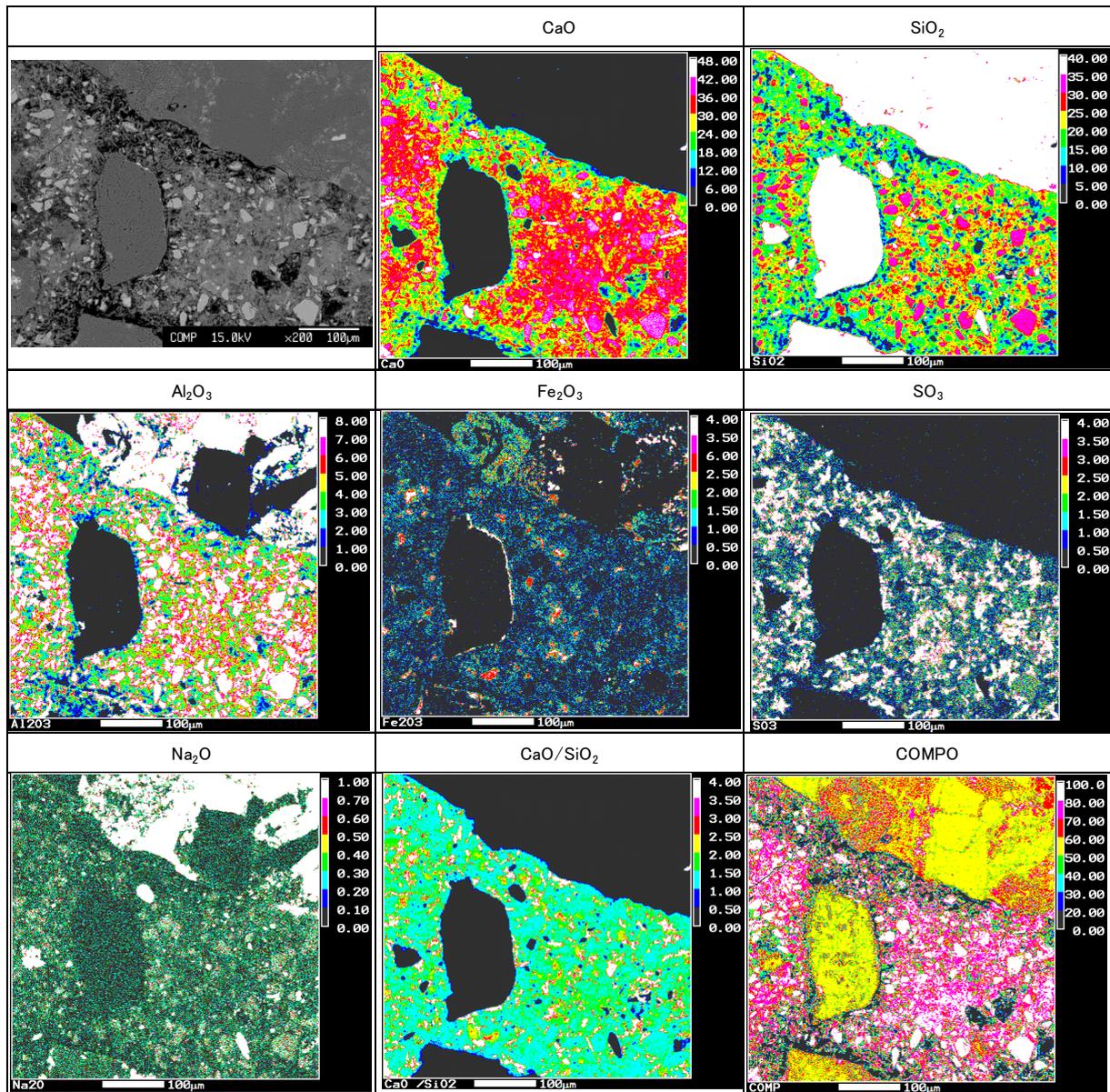


図 4.2.1-37 断面の EPMA (B-2)

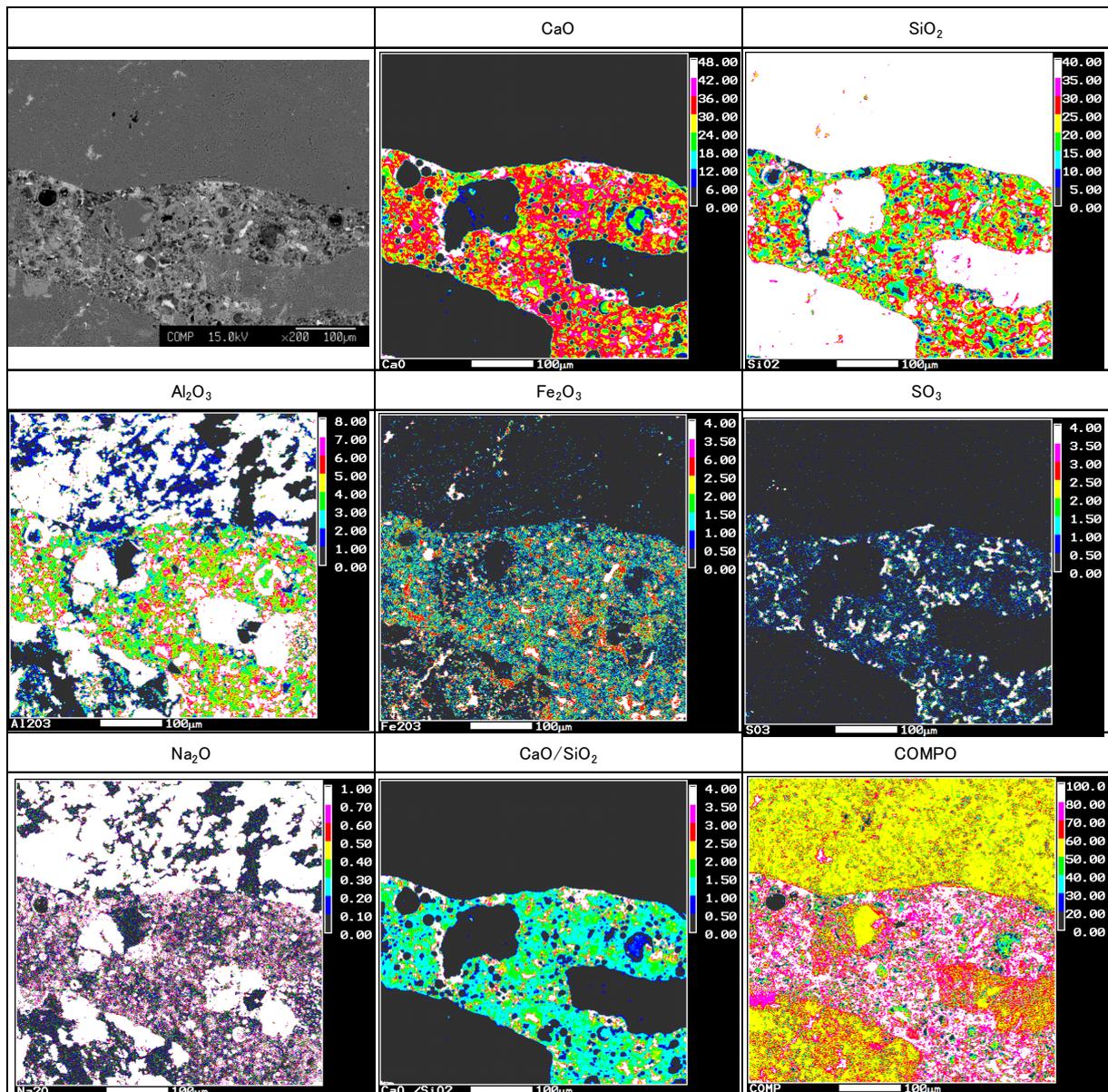


図 4.2.1-38 断面の EPMA (F-1)

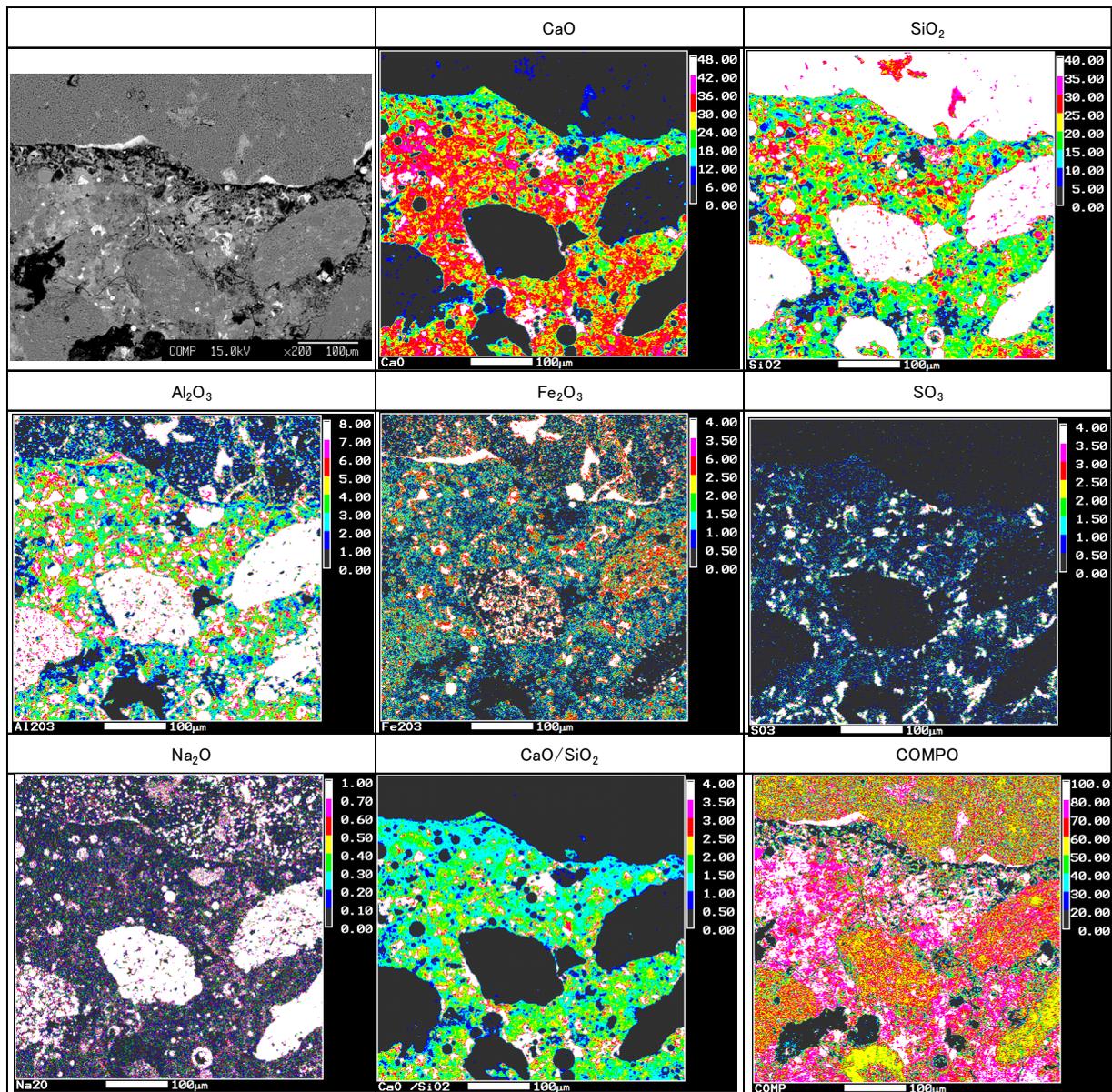
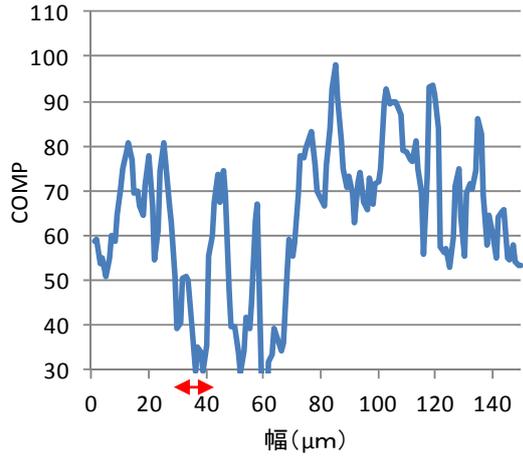
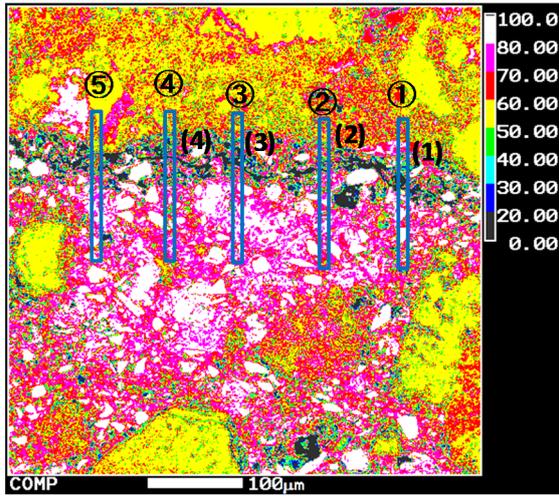
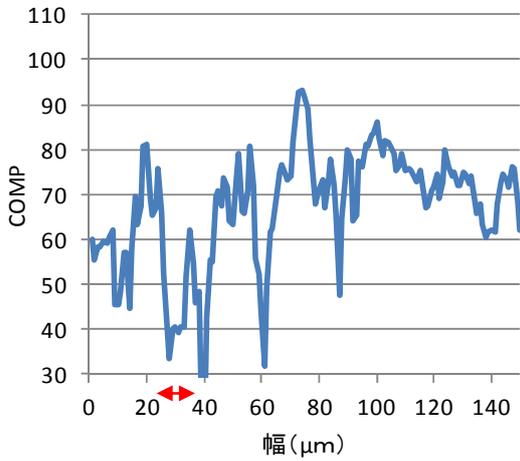


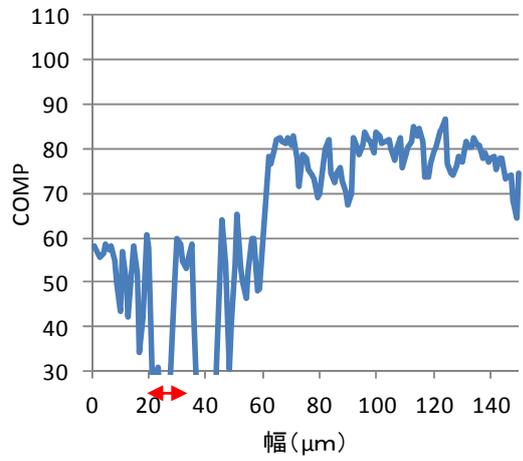
図 4.2.1-39 断面の EPMA (F-2)



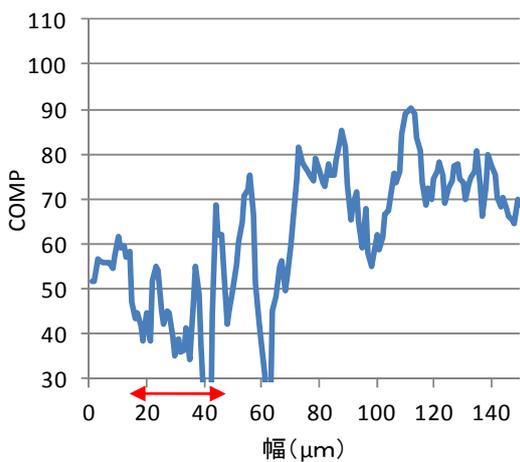
試料B-1:ポイント①



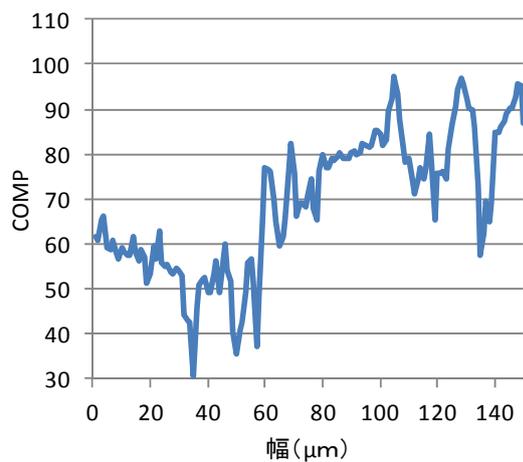
試料B-1:ポイント②



試料B-1:ポイント③

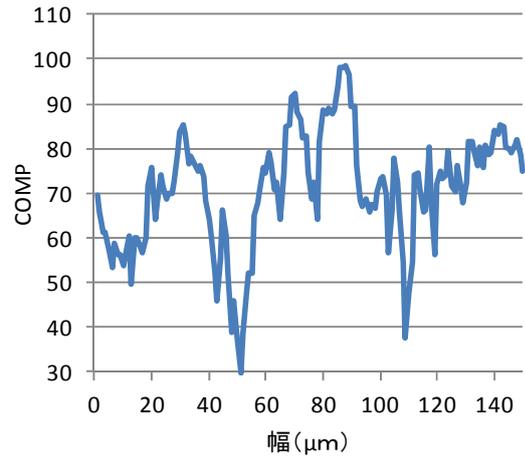
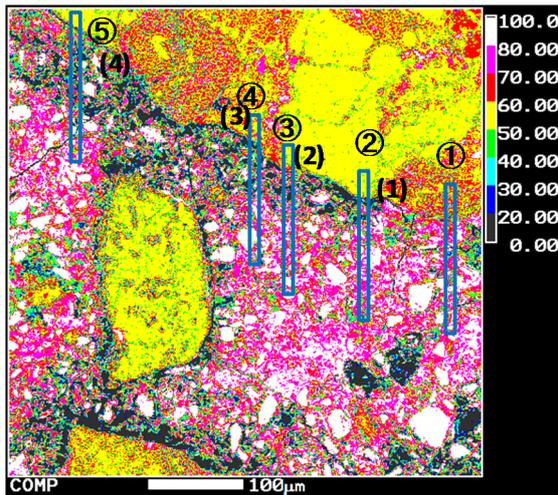


試料B-1:ポイント④

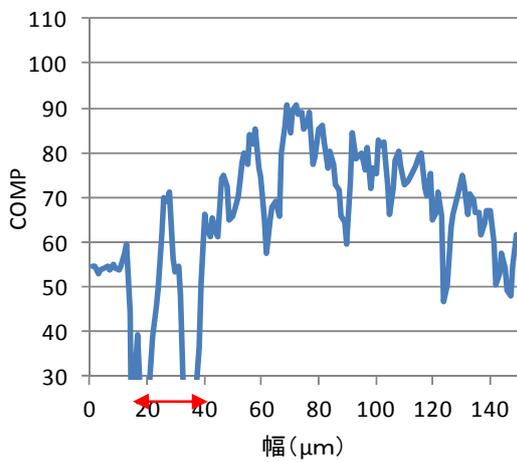


試料B-1:ポイント⑤

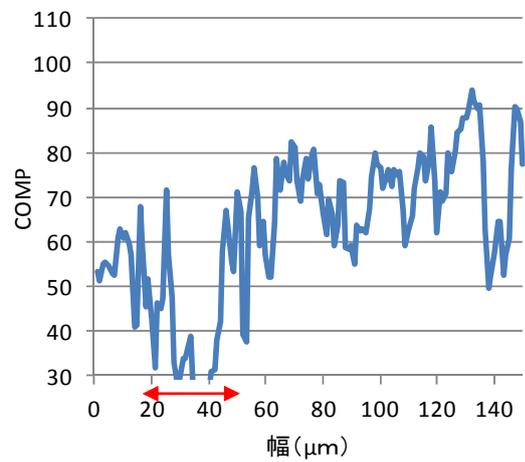
図 4.2.1-40 骨材周辺の COMP の分布 (B-1)



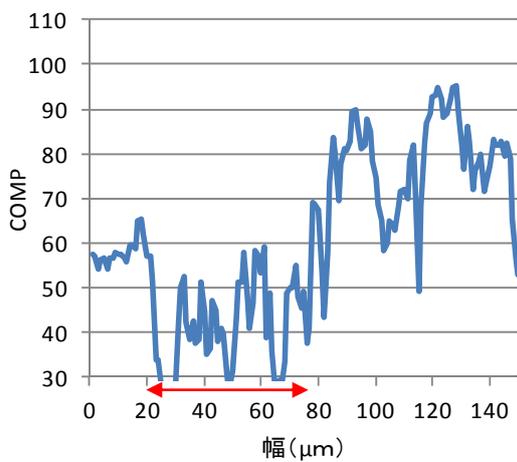
試料B-2:ポイント①



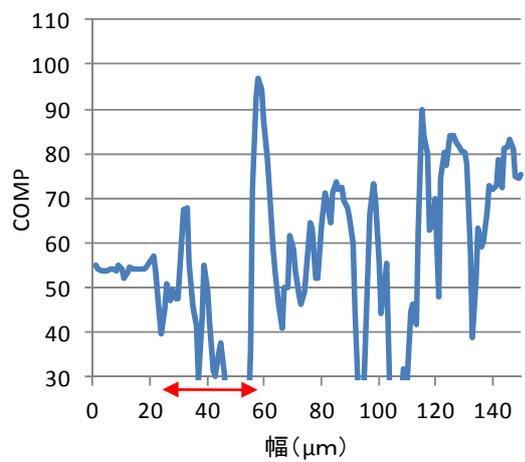
試料B-2:ポイント②



試料B-2:ポイント③

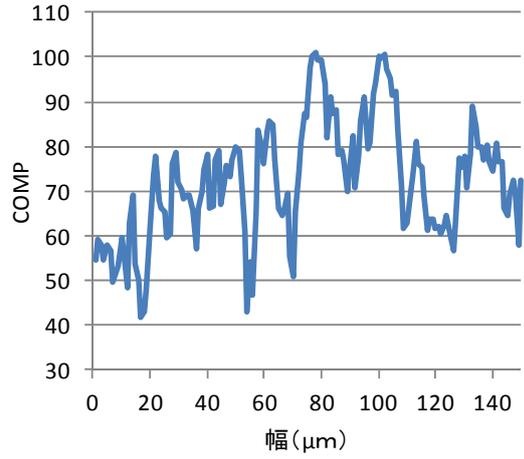
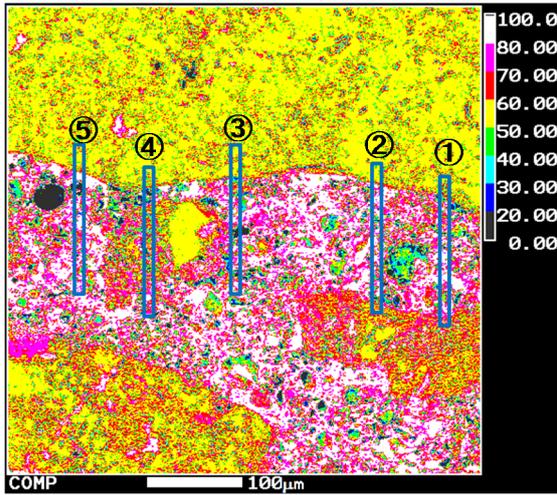


試料B-2:ポイント④

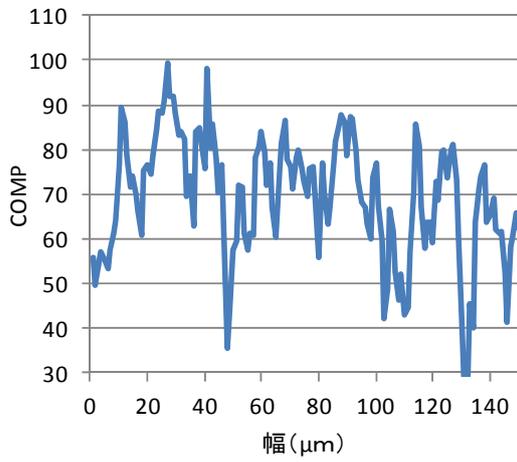


試料B-2:ポイント⑤

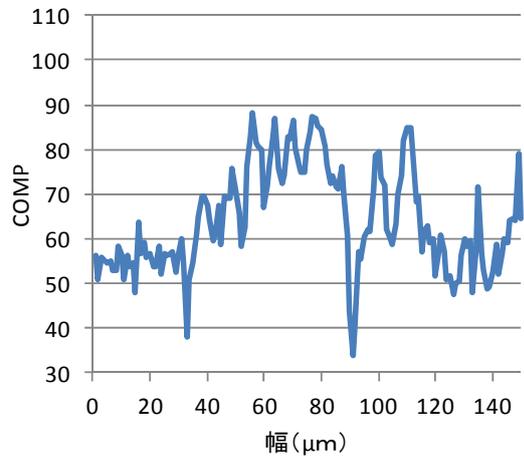
図 4.2.1-41 骨材周辺の COMP 分布 (B-2)



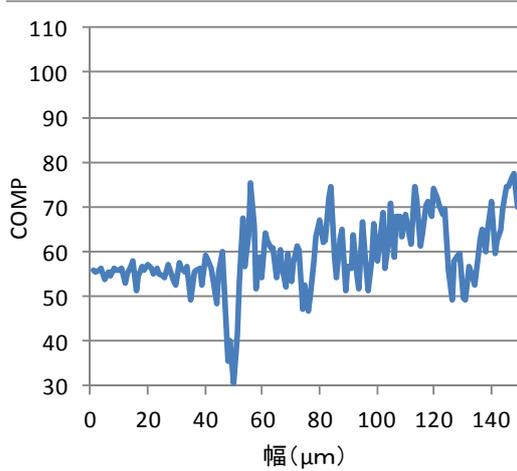
試料F-1:ポイント①



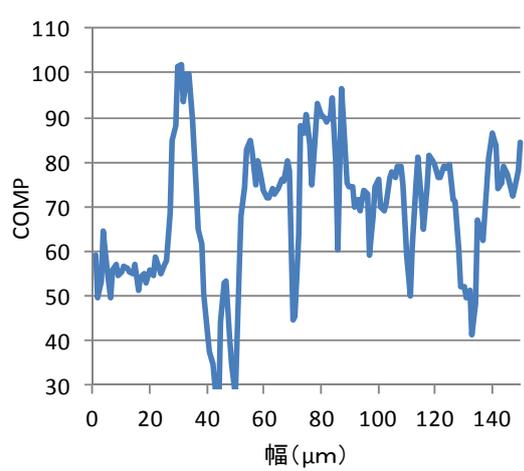
試料F-1:ポイント②



試料F-1:ポイント③

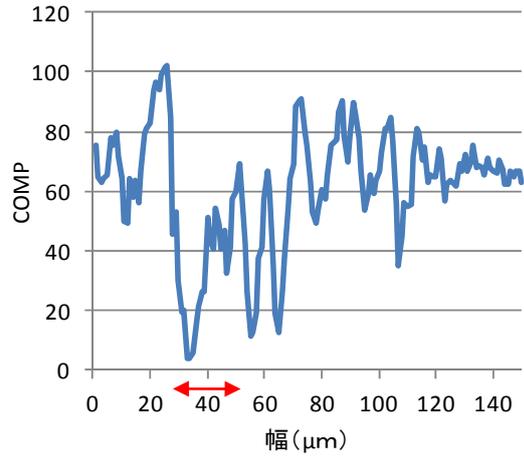
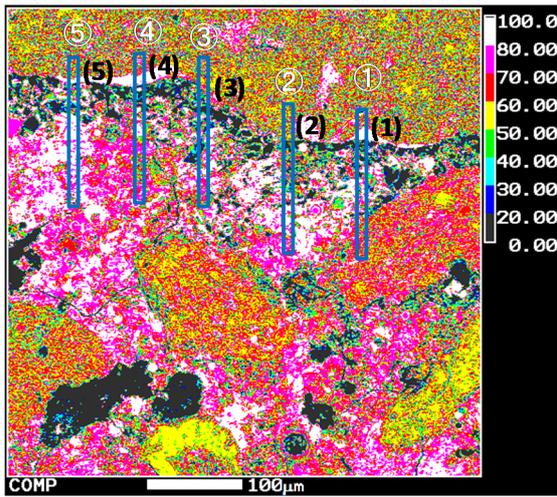


試料F-1:ポイント④

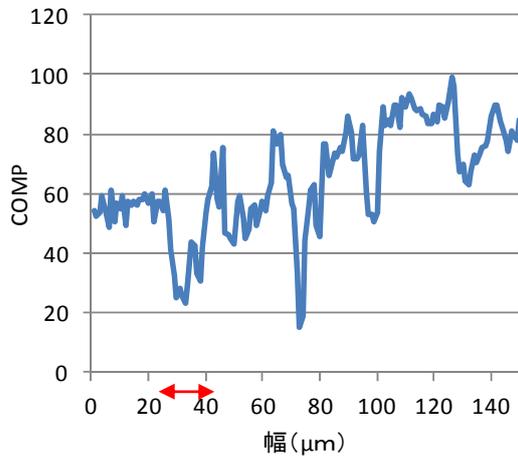


試料F-1:ポイント⑤

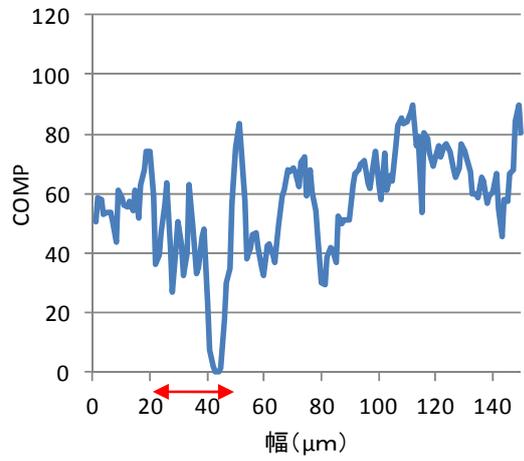
図 4.2.1-42 骨材周辺の COMP 分布 (F-1)



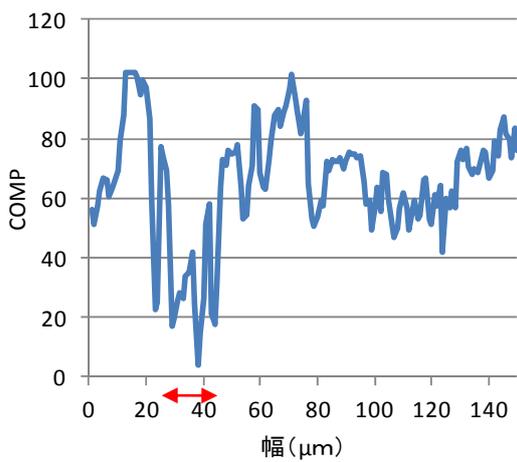
試料F-2:ポイント①



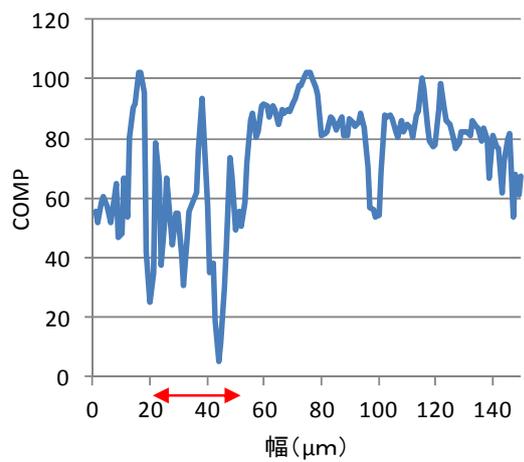
試料F-2:ポイント②



試料F-2:ポイント③



試料F-2:ポイント④



試料F-2:ポイント⑤

図 4.2.1-43 骨材周辺の COMP 分布 (F-2)

表 4.2.1-9 混合セメントモルタルの遷移帯厚さ測定結果

	測定点					平均値
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
B-1	23	9	10	29	-	18
B-2	26	29	58	34	-	37
F-1	無し					
F-2	22	20	29	18	35	25

h. 塩化物イオンの拡散係数測定

OPC モルタル試料での拡散試験の二次側セルにおける塩化物イオン濃度測定結果を図 4.2.1-44 に、傾きから計算した拡散係数を表 4.2.1-10 に示した。水セメント比、砂セメント比が大きいほど拡散係数が大きい結果となっており、これは従来の知見と一致している。

混合セメントモルタル試料での拡散試験の二次側セルにおける塩化物イオン濃度測定結果を図 4.2.1-45 に、傾きから計算した拡散係数を

表 4.2.1-11 に示した。混合セメントモルタルも水セメント比が大きいほど拡散係数が大きい結果となっており、この傾向は OPC モルタルと一致した。しかし、OPC モルタルと比較して 2 ケタ近く、拡散係数は小さかった。

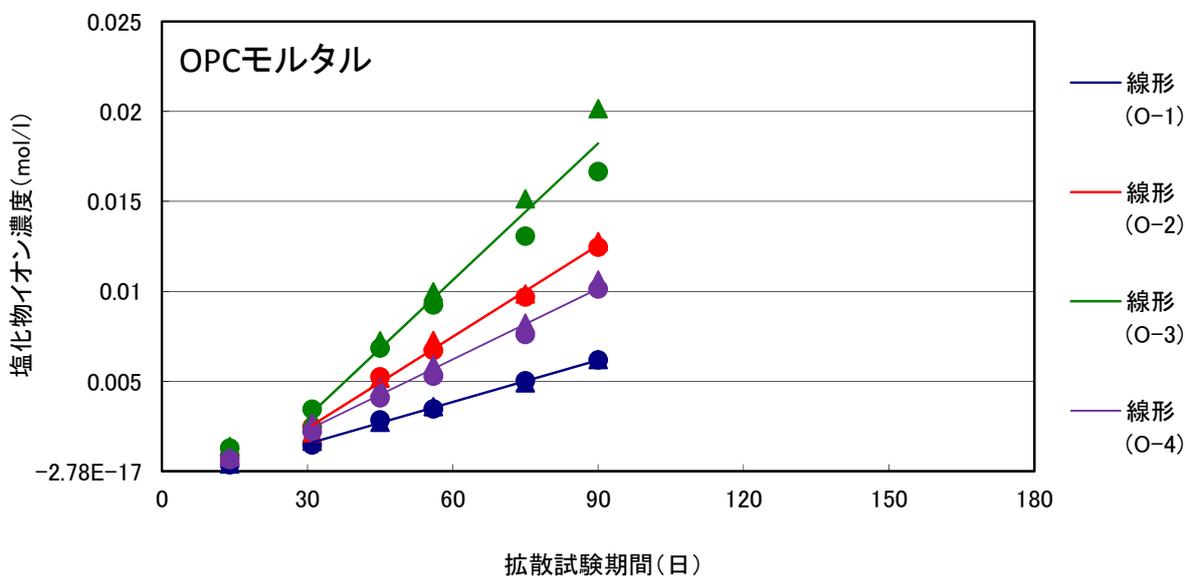


図 4.2.1-44 二次側セルの塩化物イオン濃度測定結果 (OPC モルタル)

表 4.2.1-10 OPC モルタルの実効拡散係数

	拡散係数 (m ² /s)
O-1	7.84E-12
O-2	1.65E-11
O-3	2.52E-11
O-4	1.32E-11

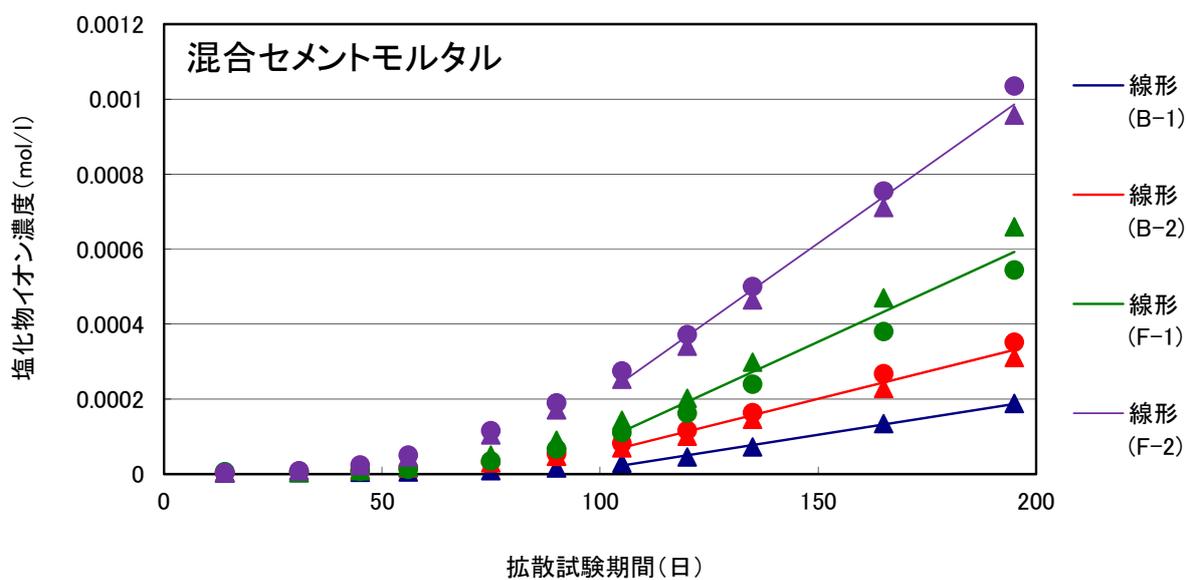


図 4.2.1-45 二次側セルの塩化物イオン濃度測定結果 (混合セメントモルタル)

表 4.2.1-11 混合セメントモルタルの実効拡散係数

	拡散係数 (m ² /s)
F-1	2.73E-13
F-2	4.32E-13
B-1	7.97E-13
B-2	1.25E-12

(2) 空隙構造モデルの適用性の検討

平成 24 年度まで検討したモデルではセメントペーストを対象としており、モルタル試料の解析は困難である（1cm 程度の解析を行う場合 1voxel を 10 μ 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）。そこで HCSS モデル[21]を用いて拡散係数の推定を行った。このモデルでは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[22]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った。また、遷移帯は骨材の周囲に一様に分布していると仮定した。

本研究ではペースト、骨材、遷移帯と 3 つの相に分けて拡散係数を設定することとした。骨材は物質移行経路にならないとし、イオンはペースト部分と遷移帯部分を移動する。ペースト部分は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した。遷移帯部分のマイクロインデンテーション測定は難しかったことから、遷移帯の拡散係数は、後述するように Yang ら [23]らの遷移帯厚さと拡散係数の相関をモデル化した研究を適用して設定した。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した。マルチスケール空隙構造モデルの概要を図 4.2.1-46 に示す。

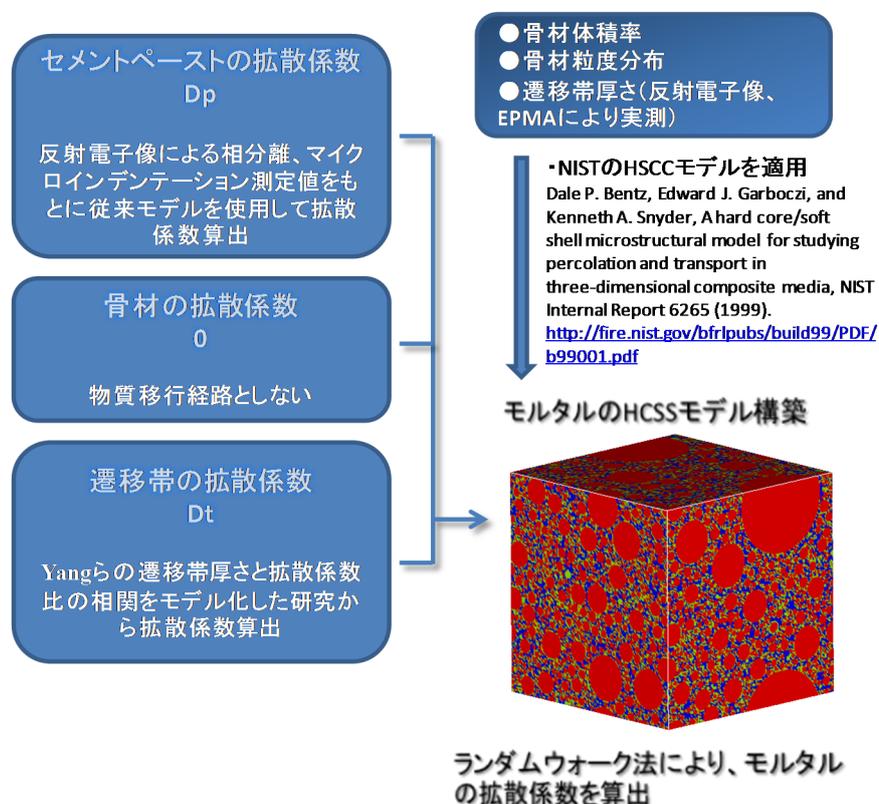


図 4.2.1-46 モルタルの拡散現象を評価するためのマルチスケール空隙構造モデル

1) ペースト部分拡散係数算出のためのモデルの概要

a. 空隙構造モデルの構築

空隙構造モデルを構築するのに必要な空隙および各鉱物に分離するため、加速電圧は 15kV、ワーキングディスタンスは 17 mm でセメントペースト硬化体の反射電子像 (倍率 500 倍) の測定を行った。測定範囲は 200×150μm の大きさであり、1 画像は 640×480 画素からなり、1 画素の大きさは約 0.32 μm である。それぞれの相の分離は輝度の違いによって行こととし、輝度の高いほうから未水和セメント粒子 (UH)、高密度 C-S-H (H-CSH)、水酸化カルシウム (CH)、スラグ、低密度 C-S-H (L-CSH)、粗大空隙 (P) とした。また、反射電子像の輝度を表す反射電子係数 η は下記の通りとした。

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4}Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3 \quad (1)$$

ここで η : 反射電子係数, Z : 元素番号を表す。

また、輝度によって分離した各相の分布を図 4.2.1-47 に例示した。図中の左上は反射電子像の原図であり、右上図は空隙を抽出した空隙の分布図 (黒い部分)、下の図は C-S-H を抽出した図 (白い部分) を示した。

上記の方法によって得られた画像の個々の相分離を行った画像から以下の式を適用し自己相関関数 [24] を得た。M×N 画素からなる画像から得られる自己相関関数 $S(x,y)$ は以下の式によって求めた。

$$S(x,y) = \frac{\sum_{i=1}^{M-x} \sum_{j=1}^{N-y} I(i,j) \times I(i+x,j+y)}{(M-x) \times (N-y)} \quad (2)$$

ここで $I(x,y)$ は座標 (x,y) の画素が目的の相 (たとえば空隙等) である場合は 1、その他は 0 として計算を行った。ここで $S(x,y)$ を決定した後、 $S(x,y)$ を極座標での自己相関関数 $S(r)$

に変換した。 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ とするとき $S(r)$ は次式で変換できる。

$$S(r) = \frac{1}{2r+1} \sum_{l=0}^{2r} S\left(r, \frac{\pi l}{4r}\right) \quad (3)$$

ここで、 $S(r,\theta) = S(r \cos \theta, r \sin \theta)$ である。

この自己相関関数 $S(r)$ を用いて大きさ $100 \times 100 \times 100$ 画素 (1 辺 $32 \mu\text{m}$) の 3 次元イメージを構築し空隙構造モデルとした。図 4.2.1-48 に自己相関関数を計算した結果の一例を示した。距離 0 の値は各相の存在量を示しており、距離が離れるにつれて減衰していく。この関数に従い各相を配置していくことにより、二次元画像から三次元モデルを構築する。

3 次元モデルはガウシアンノイズを用いて作成し、自己相関関数によって各相の分布を決定した。ガウシアンノイズフィルター $F(x,y,z)$ は次式で表され、

$$F(r) = F(x, y, z) = \frac{S\left(r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) - S(0) * S(0)}{[S(0) - S(0) * S(0)]} \quad (4)$$

初期に正規分布させた各相 $N(x,y,z)$ と $F(x,y,z)$ の積によって、各相の自己相関関数から推定した分布 $R(x,y,z)$ を決定した。

$$R(x, y, z) = \sum_{i=0}^{30} \sum_{j=0}^{30} \sum_{k=0}^{30} N(x+i, y+i, z+k) * F(i, j, k) \quad (5)$$

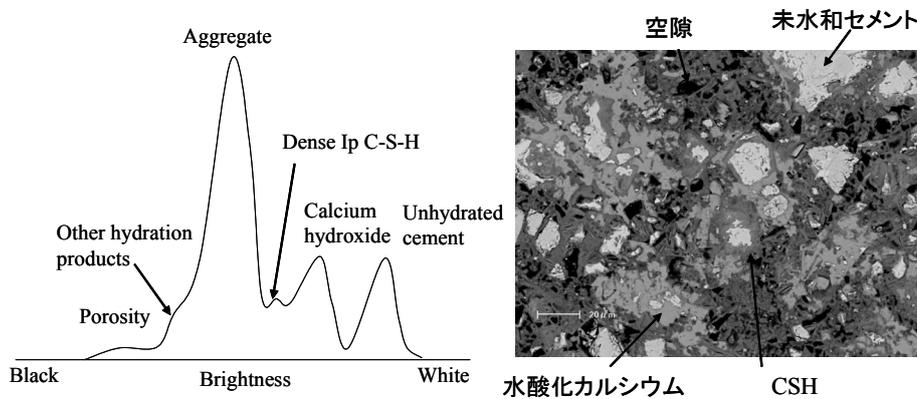
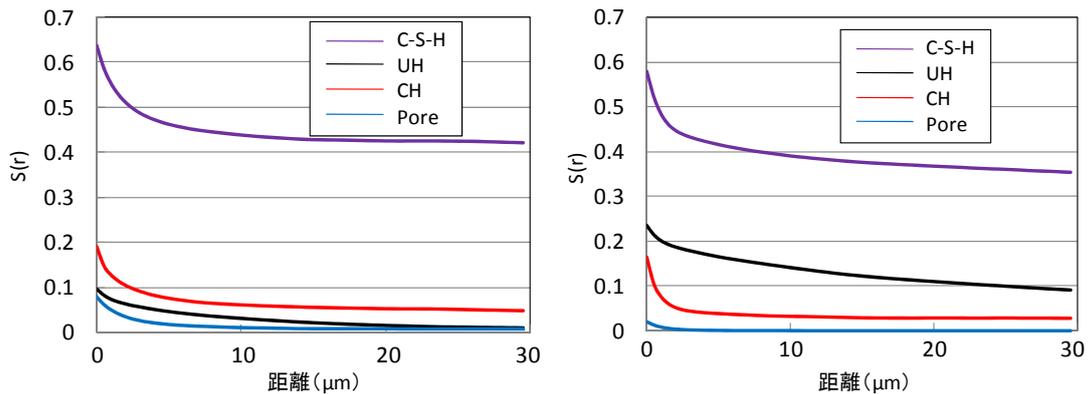
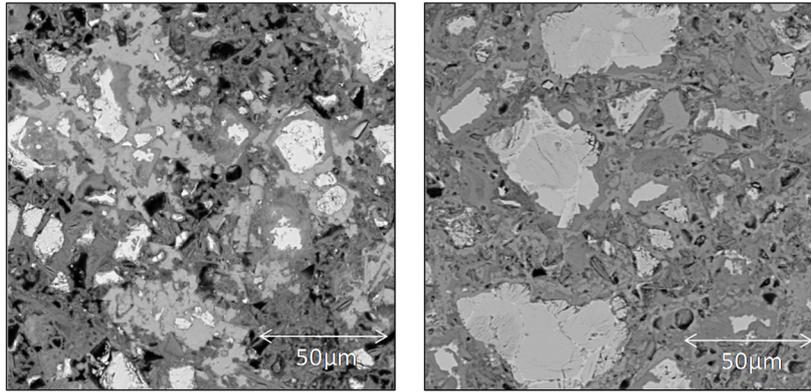


図 4.2.1-47 反射電子像と輝度の分布



OPC 水セメント比 : 0.45、材齢 7 日

OPC 水セメント比 : 0.3、材齢 28 日

図 4.2.1-48 自己相関関数 $S(r)$ の計算例

b. 物質移動モデル(ランダムウォークモデル)による拡散係数の解析

前述した空隙構造モデルを用い、空隙と C-S-H のみを抽出し、2 つの相だけを物質が移動すると仮定し、ランダムウォーク法を適用し、ペーストの拡散係数を算出した。C-S-H の拡散係数の設定においては、マイクロインデンテーション測定によって求めた弾性係数の値から、空隙率を算出し、空隙率と拡散係数の相関モデル[25]を適用した。マイクロインデンテーション測定の測定例を図 4.2.1-49 に示した。ペースト試料全体を測定しているが、主要水和物は C-S-H であることから、マイクロインデンテーションから求めた弾性係数を C-S-H の弾性係数と仮定した。Jennings ら[26]はナノインデンテーションによる C-S-H の弾性係数と C-S-H の空隙率の関係を図 4.2.1-50 のようにモデル化しており、C-S-H の空隙率から拡散係数を図 4.2.1-51 に示すようにモデル化した。OPC ペーストの場合は、LD C-S-H の曲線を使用し、混合セメントの場合は HD C-S-H の曲線を適用した。これらのモデルを使用して、C-S-H の拡散係数を計算し、ランダムウォークモデルの入力値とした。ランダムウォーク法による拡散係数の計算は式に示すように行った。

$$De(t) = \frac{1}{6} \frac{\langle r^2 \rangle}{dt} \quad (6)$$

ここで、 $De(t)$:見かけの拡散係数、 $\langle r^2 \rangle$:ランダムウォーカーの平均移動距離、 dt :時間

である。

粗大空隙内の Cl の拡散係数は、Jensen らの研究[27]より $D_{cp}=1.81 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ として計算を行った。

拡散係数を計算する際の移動時間は、3次元モデル内を移動するウォーカーの粗大空隙の通過時間を1としたとき、C-S-Hを通過する際には上記で求められた拡散係数に比例する通過時間を要するとした。たとえば、求められたC-S-Hの拡散係数が $0.9 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ であるとき通過時間は2と計算され、粗大空隙内を移動する時間よりも多くの時間を有するとし、この移動時間と移動距離から(6)式を適用し拡散係数の計算を行った。

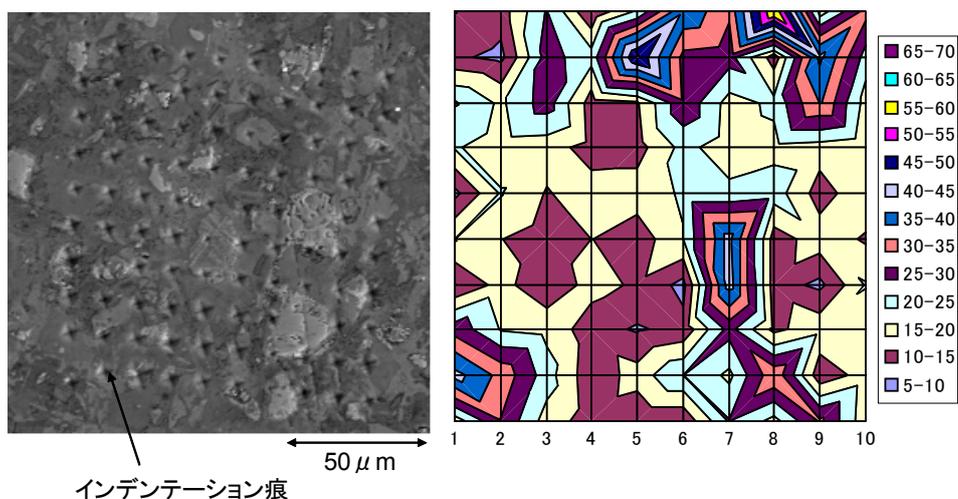


図 4.2.1-49 マイクロインデンテーション測定結果

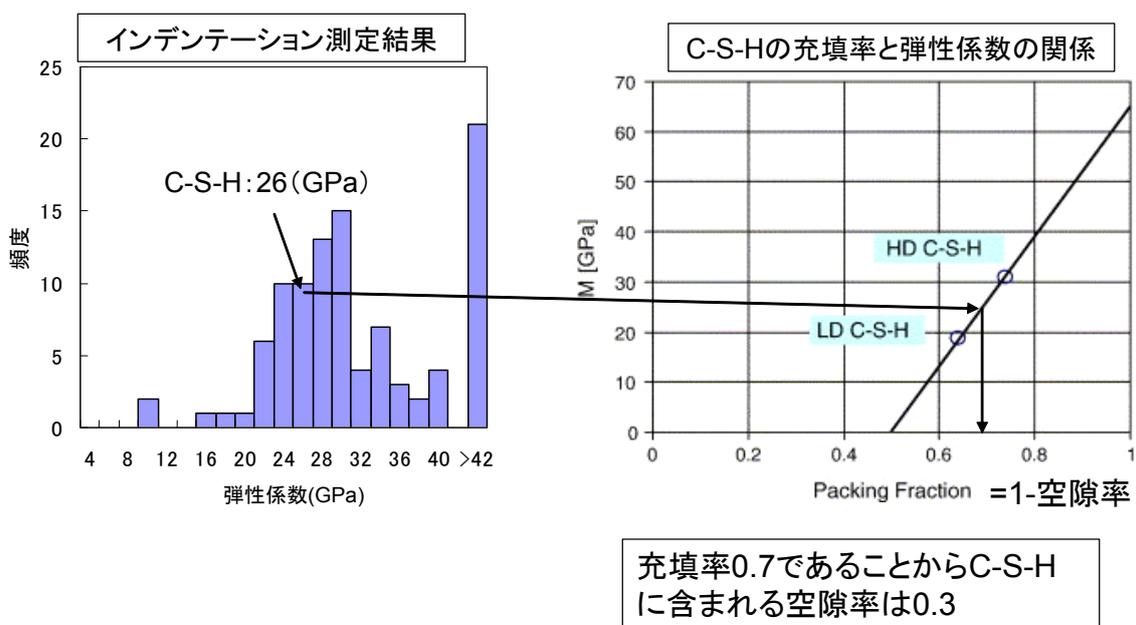


図 4.2.1-50 C-S-H の弾性係数と空隙率の関係[25]

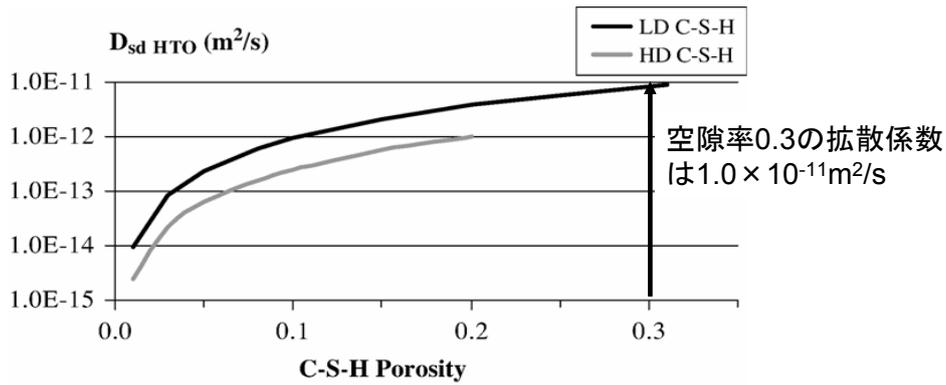


図 4.2.1-51 C-S-H の空隙率と拡散係数の関係[25]

2) モルタルの拡散係数のマルチスケール空隙構造モデルによる算出

Yang ら[23]は骨材量の異なるモルタルの電気泳動試験から塩化物イオンの拡散係数の測定を行った。骨材は球形と仮定しその周囲に一樣に遷移帯が存在するとし、実測値に一致するように遷移帯厚さと遷移帯の拡散係数を算出している。Yang ら[23]の研究では、遷移帯厚さ 20、40、50 μm としたときに、モルタル全体の拡散係数が実測値と一致する遷移帯の拡散係数を求め、遷移帯厚さと拡散係数比の関係を導いている。算出方法は移動経路がペースト部分と遷移帯の部分の 2 つとして算出し、下式により、モルタルの拡散係数を求めた。

$$D_{cl} = D_0(1 - V_f)^{1.5} + D_0(\alpha - 1)\beta V_f \quad (6)$$

ここで、 D_{cl} :モルタル中の拡散係数、 D_0 :ペーストの拡散係数、 V_f :骨材体積比、 αD_0 :遷移帯の拡散係数、 βV_f :遷移帯の体積比である。

Young らの検討ではセメント種類については検討していないため、適用性に関する課題はあるが、本研究ではこのモデルを使用して検討することとした。

HCSS モデル[21]では、骨材をランダムに粒度分布に従って空間中に配置し、その周囲に一樣に遷移帯を設定する。その際に遷移帯厚さと遷移帯の拡散係数を入力し、ランダムウォーカー法によって拡散係数を推定した。

EPMA によって実測した遷移帯厚さから、Yang らの報告している図 4.2.1-52 より遷移帯の拡散係数比を算出した。本研究では OPC モルタルの骨材周辺の遷移帯には水酸化カルシウムが多く存在しており、混合セメントモルタルの骨材周辺は密度が低くなっていた。いずれの場合も Yang らの提案する拡散係数比のモデルを適用して拡散係数を求め、NIST の HCSS モデルによってモルタルの拡散係数を算出した。算出した結果を表 4.2.1-12 に、実測値と解析値の関係を図 4.2.1-53 に示す。解析値と実測値は比較的近い値を示しており、おおむね実験結果を再現できた。

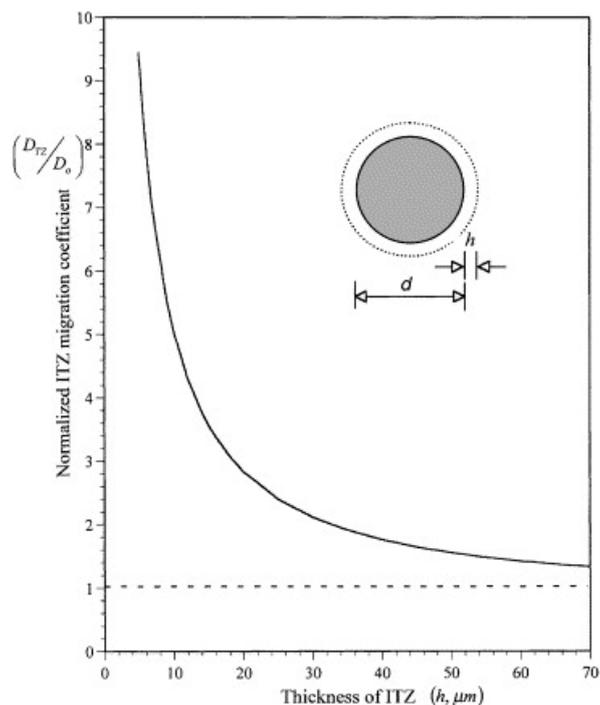


図 4.2.1-52 Yang らが提案した遷移帯厚さと拡散係数値の関係

表 4.2.1-12 拡散係数の解析結果

試料	拡散係数 D (m ² /s)		
	解析結果		実測値
	ペースト	モルタル	
O-1	5.8E-12	2.3E-12	7.8E-12
O-2	1.1E-11	6.2E-12	1.7E-11
O-3	1.6E-11	8.4E-12	2.5E-11
O-4	2.6E-11	1.3E-11	1.3E-11
B-1	1.6E-12	8.4E-13	8.0E-13
B-2	2.4E-12	1.6E-12	1.2E-12
F-1	2.1E-12	9.2E-13	2.7E-13
F-2	2.9E-12	1.3E-12	4.3E-13

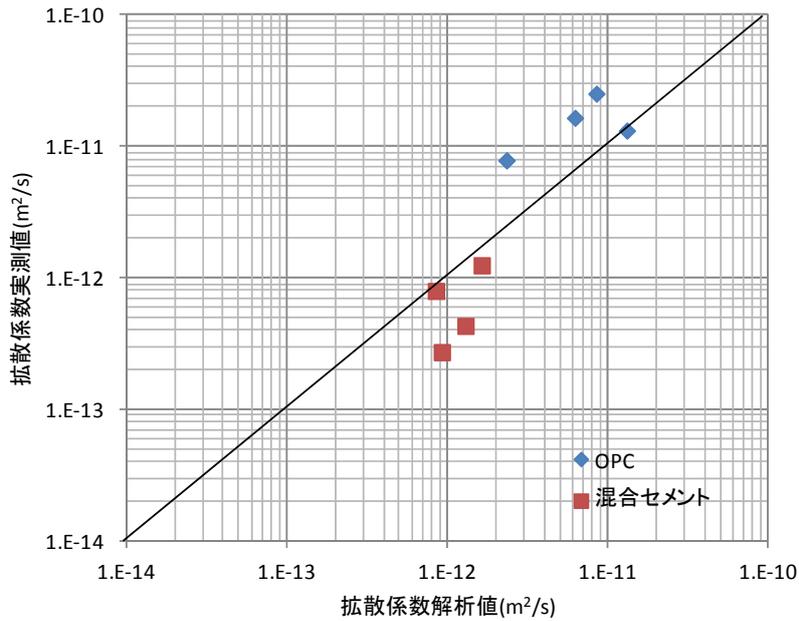


図 4.2.1-53 拡散係数のモデル計算結果と実測値の相関

(3) 実用的材料を対象とした物質移行の予測に関するまとめ

拡散係数を空隙率で整理した結果を図 4.2.1-54 に示す。図中には安田ら[28]によって提案されている空隙率と拡散係数の相関も記載した。安田らは水セメント比を変えることで空隙率を変化させた OPC モルタルとフライアッシュセメント (OPC/FA=8/2) モルタルの拡散係数を測定し、空隙率との相関式を提案している。OPC モルタルは計算結果と解析結果が比較的近く、安田らの報告とも近い結果が得られている。混合セメントモルタルの解析結果も安田らの相関式と近い値を示しており、実測値も比較的近い値を示した。

遷移帯厚さは各試料につき 1 視野しか測定しておらず、使用している測定値の代表性には問題があり、もっと多くの視野の測定値をもとに遷移帯厚さを求める必要がある。しかし、本研究で用いている Yang らの遷移帯厚さと拡散係数のモデルでは、骨材体積比が 0.5 の場合、遷移帯厚さを変化させてもモルタルの拡散係数はセメントペーストの拡散係数に対して 0.4 から 0.6 倍程度しか変化せず、遷移帯厚さが変わっても遷移帯の拡散係数は大きく変わらないと報告されている。また、O-4 の試料では実測値とモデルの値がほぼ一致しており、遷移帯の測定結果は大きく異なっていることはないと判断された。

本モデルでは骨材を球形近似していること、骨材周辺には一様の厚さで遷移帯が存在していると仮定していることと等、モデルの仮定条件が実際の材料と異なる点が、実測値と解析値の違いの要因である可能性があるが、本モデルによるモルタルの拡散係数の推定は、概ね 1 桁以内の誤差で可能と考えられる。

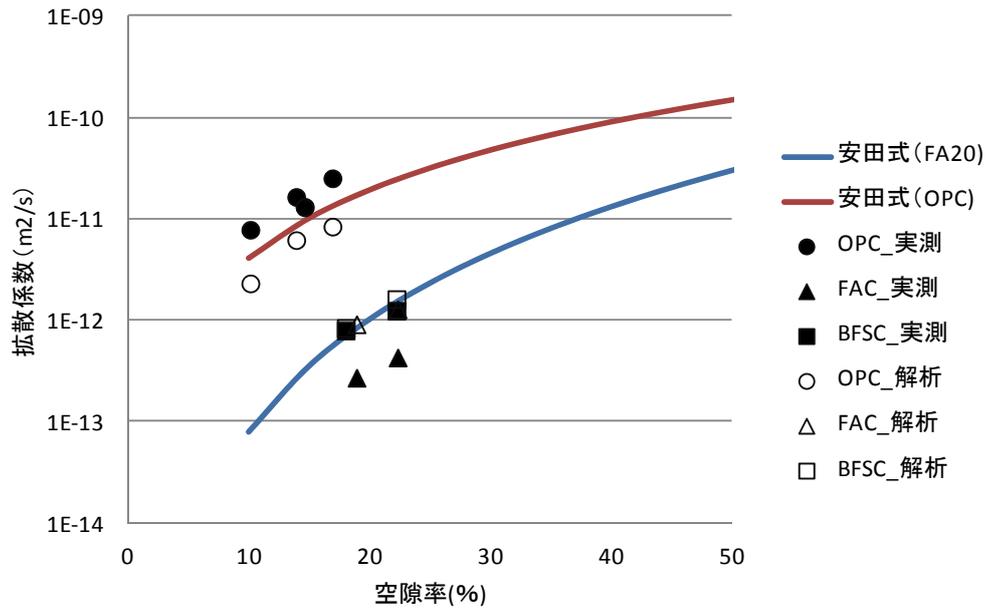


図 4.2.1-54 空隙率と拡散係数の関係

4.2.2 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、平成 25 年度からの検討において、ここ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開始した。平成 25 年度までに、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の作製を行ない物性値の取得を実施した。

平成 26 年度は、変質させた混合セメントペーストを対象としてモデル化の検討を実施した。

(1) 混合セメントペースト試料による物性値及び拡散試験

1) セメントペースト試料の条件

- セメント：・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)
 - ・スラグセメント 高炉スラグ/OPC=5/5 (BFSC50)
 - ・フライアッシュセメント フライアッシュ/OPC=15/85 (FAC15)
 - ・シリカセメント シリカフューム/OPC=1/9 (SC10)

配 合： W/C 60%

2) セメントペーストの溶脱試験方法

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 溶脱試料を作製した。硝酸アンモニウム溶液濃度や浸漬期間は以下の通りとした。

- ・溶脱水準：3 水準
- ・硝酸アンモニウム溶液濃度：0.05M
- ・液固比：100、150、250
- ・浸漬期間：半年間程度

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も実施した。均質に溶脱した試料の作製は困難なため、塩素の拡散係数の測定等は実施しない。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した。

3) 硝酸アンモニウム溶液浸漬法溶脱試料の分析及び拡散係数測定の方法

溶脱試験後の試料について、性状の確認や空隙構造モデルの計算結果の検証に必要な下記の a.~c.、f.及び g.の項目、空隙構造モデルの計算に必要な下記の d.及び e.について試験を行った。

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 μ m

b.Ca(OH)₂、CaCO₃の定量

示差熱重量分析（TG/DTA）により、Ca(OH)₂、CaCO₃を定量した。

c.ペースト部分の鉱物相組成

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.元素組成分布

電子線マイクロアナライザー（EPMA：日本電子データム株式会社製、JXA-8100）により、溶脱試験前後の試料の元素組成分析を行い、溶脱に伴う元素組成の変化や溶脱状況を観察した。測定条件は加速電圧 15KV、照射電流 5×10^{-8} A、ビーム径 10 μ m とし、測定元素は、Ca、Si、Al、S、Na、Fe の 6 元素とした。

e.試料断面の反射電子像

セメントペースト硬化体の粗大な空隙の分布状況および水和物の密度分布を把握するため、SEM を用いて背面反射電子像を測定した。

試料形状：塊状

分解能：0.32 μ m

測定範囲：0.32 μ m 以上

f.マイクロインデンテーション

セメントペースト硬化体の微小領域の弾性係数を測定し、セメントペースト硬化体を構成する水和鉱物の力学特性を取得した。

g.塩化物イオンの拡散係数測定

拡散セルを使用して、塩化物イオンの拡散係数を測定した。一次側に 0.4M の NaCl 溶

液を入れ、二次側は超純水とし、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した。

本試験条件ではセルの溶液体積 (V) は 500cm³ であり、溶液濃度は 0.4M である。モルタル試料の厚さは約 5mm とした。

拡散係数の算出式

$$D = L/C_N \times (dc/dt \times V/A)$$

ここに、D : 拡散係数(cm²/s)

L : 試験体厚さ(cm)

A : 試験体断面積(cm²)

V : 塩化物イオンが透過してくるセル中の溶液の体積(l)

C_N : NaCl 溶液中の塩化物イオン濃度(mol/l)

dc/dt : 塩化物イオンの濃度変化勾配(mol/l/s)

4) 硝酸アンモニウム溶液浸漬法溶脱試料の分析及び拡散係数測定の結果

a. 空隙径分布

空隙径分布の測定結果を表 4.2.2-1 に示す。FAC30 ペーストと溶脱試料の空隙径分布を図 4.2.2-1～図 4.2.2-4 に、BFSC70 ペーストと溶脱試料の空隙径分布を図 4.2.2-6～図 4.2.2-9 に示した。FAC30 ペースト、BFSC70 ペーストともに液固比が大きくなるに従って空隙率が大きくなった。表には真空乾燥後の重量をベースとした重量減少率も記載した。液固比が大きくなるに従って重量減少率も増加しており、液固比の増加が溶脱の進行となっていることを確認した。

溶脱試験前後の累積空隙率分布を図 4.2.2-5 と図 4.2.2-10 に示す。FAC30 ペーストは数 10nm 程度の空隙径に空隙が分布していたが、溶脱試料は 1μm 程度の空隙が増加しており、これは既往の研究や OPC ペースト試料でも確認された変化と一致していた。BFSC70 ペーストも同様の傾向を確認した。

表 4.2.2-1 硝酸アンモニウム溶脱試料の密度、空隙率測定結果

材料	試験項目	試料名	試験条件					重量 減少率 (%)	測定結果		
			試料形状	浸漬期間 (ヶ月)	試薬濃度 (mol/L)	液固比 (L/S)	試薬/ 固相比		かさ密度 (g/ml)	真密度 (g/ml)	空隙率 (%)
FAC30 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC-BL	-	-	-	-	-	-	1.26	2.07	39.3
	硝酸 アンモニウ ム 溶脱	FAC-N0.4	3mm平板	6	0.05	100	0.4	21.0	1.02	2.05	50.3
		FAC-N0.6	3mm平板	6	0.05	150	0.6	27.6	0.96	2.08	53.9
		FAC-N1.0	3mm平板	6	0.05	250	1.0	34.2	0.87	2.01	56.7
BFSC70 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC-BL	-	-	-	-	-	-	1.32	2.12	37.5
	硝酸 アンモニウ ム 溶脱	BFSC-N0.4	3mm平板	6	0.05	100	0.4	17.7	1.10	1.98	44.6
		BFSC-N0.6	3mm平板	6	0.05	150	0.6	25.1	1.00	1.95	48.9
		BFSC-N1.0	3mm平板	6	0.05	250	1.0	38.3	0.92	2.00	54.1

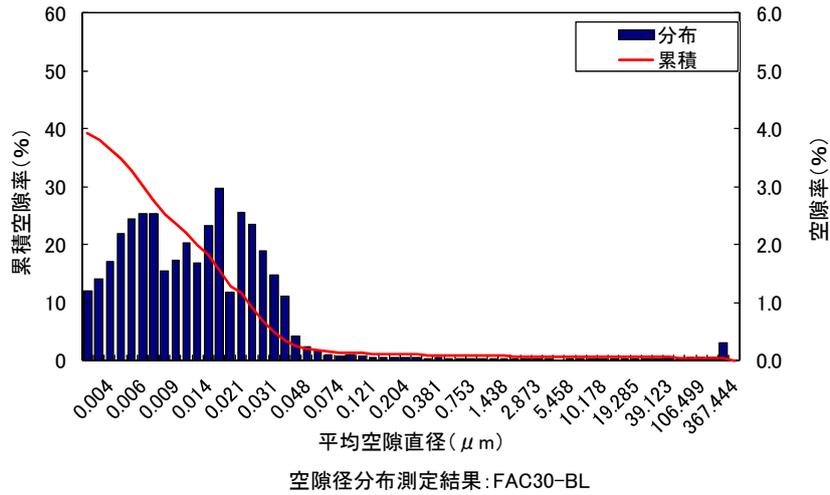


図 4.2.2-1 FAC30 ペースト (FAC30-BL) の空隙径分布

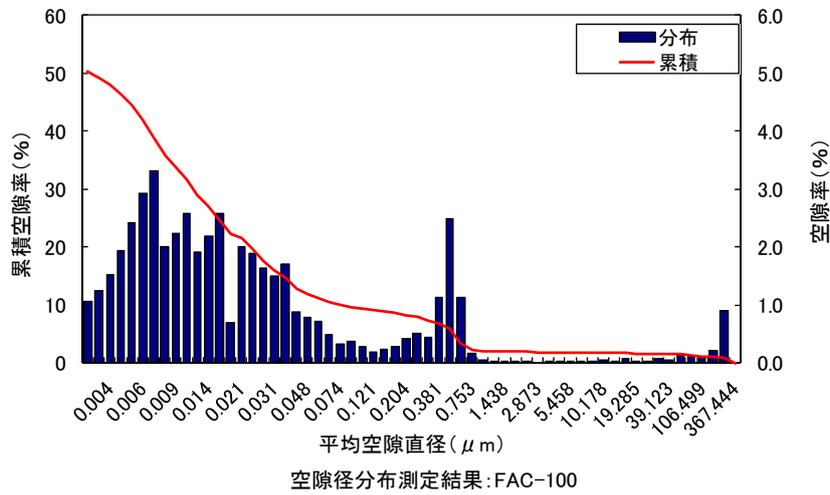


図 4.2.2-2 溶脱試料 (FAC-100) の空隙径分布

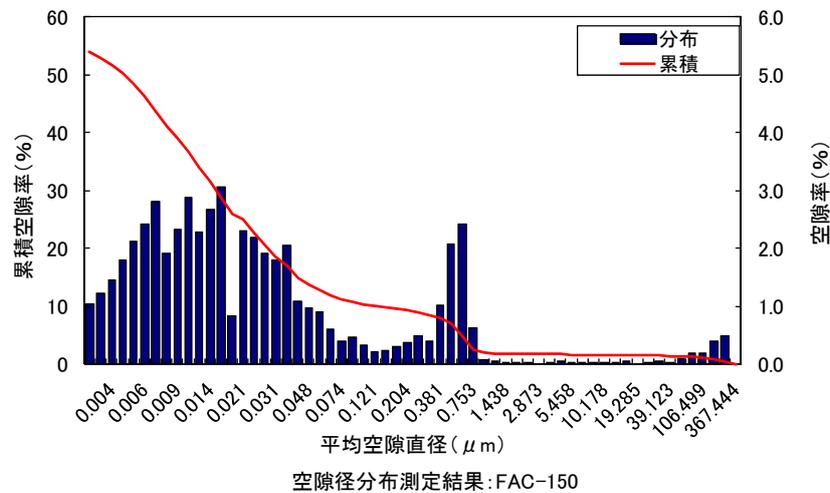


図 4.2.2-3 溶脱試料 (FAC-150) の空隙径分布

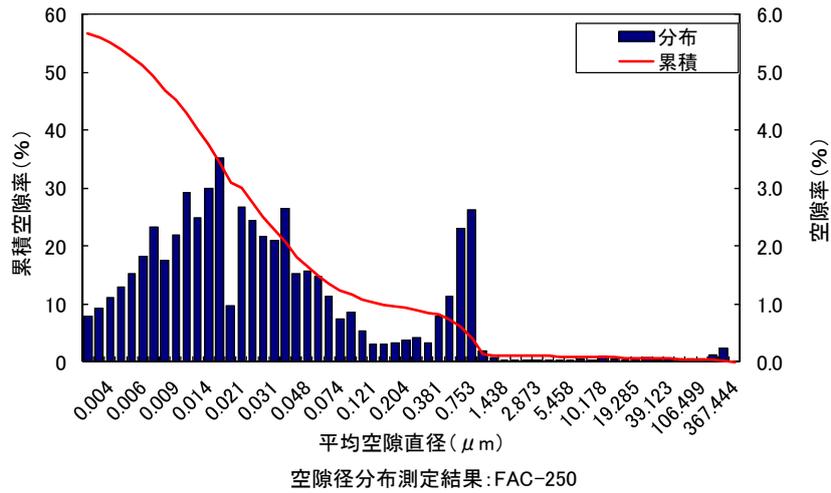


図 4.2.2-4 溶脱試料 (FAC-250) の空隙径分布

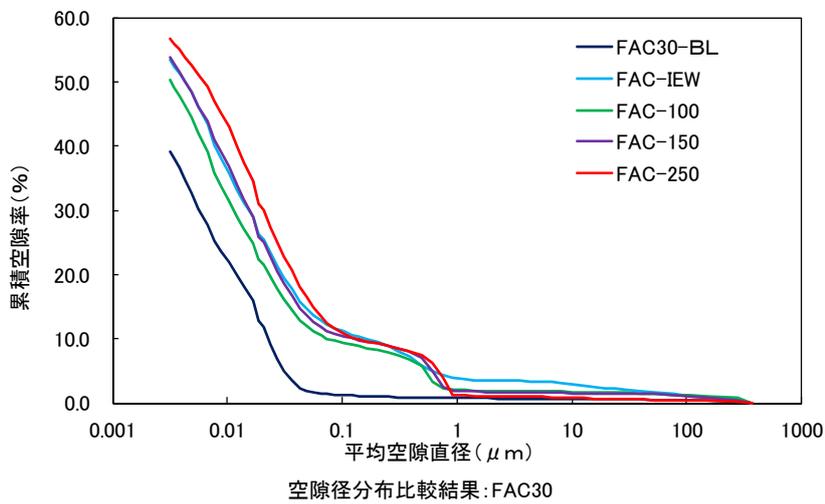


図 4.2.2-5 溶脱試験前後の累積空隙量分布の比較 (FAC30 ペースト)

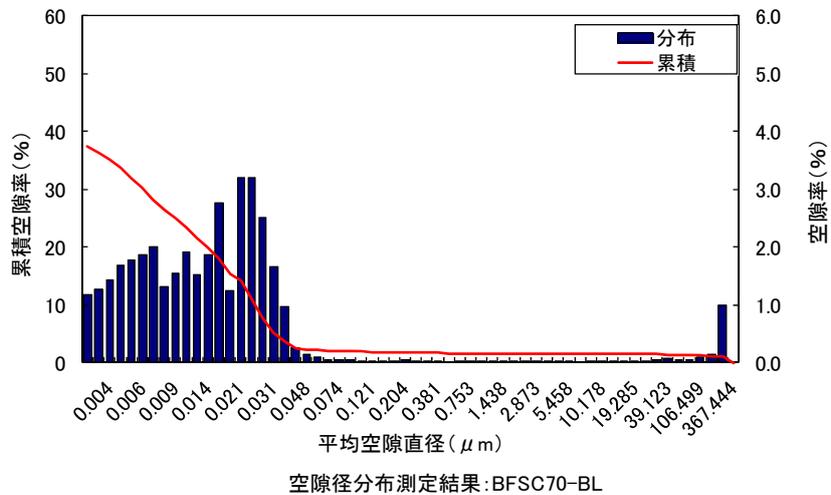


図 4.2.2-6 BFSC70 ペースト (BFSC70-BL) の空隙径分布

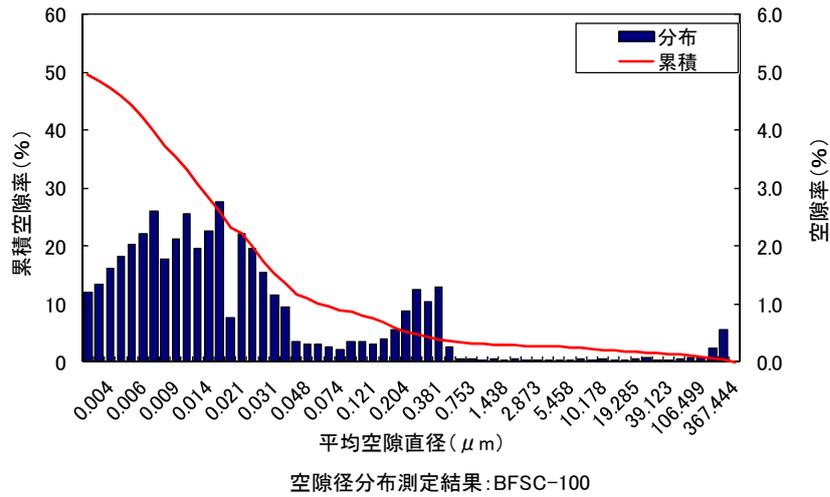


図 4.2.2-7 溶脱試料 (BFSC-100) の空隙径分布

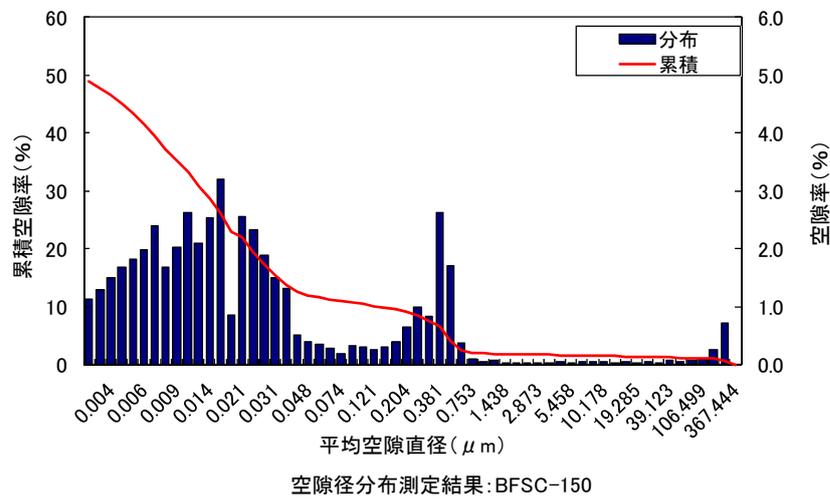


図 4.2.2-8 溶脱試料 (BFSC-150) の空隙径分布

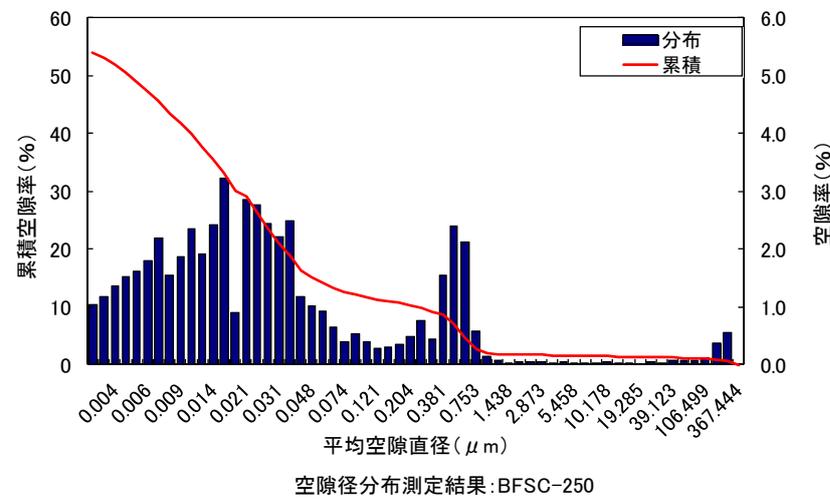


図 4.2.2-9 溶脱試料 (BFSC-250) の空隙径分布

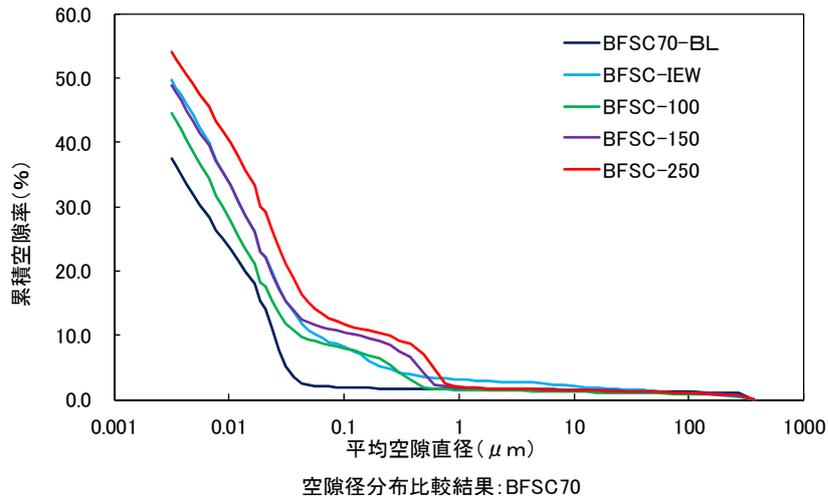


図 4.2.2-10 溶脱試験前後の累積空隙量分布の比較 (BFSC70 ペースト)

b. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の定量

示差熱重量分析 (TG/DTA) により、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 を定量した結果を表 4.2.2-2 に示す。溶脱後の試料では水酸化カルシウムが確認されず、溶脱により消失していた。

表 4.2.2-2 硝酸アンモニウム溶脱試料の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の定量結果

材料	試験項目	試料名	重量減少率 (%)		鉱物含有率 (%)	
			100°C	1000°C	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3
FAC30 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC-BL	2.5	19.2	7.0	2.2
	硝酸 アンモニウム 溶脱	FAC-100	5.8	21.3	0.0	1.4
		FAC-150	5.8	20.8	0.0	1.3
		FAC-250	5.5	19.6	0.0	0.9
BFSC70 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC-BL	2.2	19.2	4.2	1.2
	硝酸 アンモニウム 溶脱	BFSC-100	6.0	23.2	0.0	1.4
		BFSC-150	5.8	22.4	0.0	1.4
		BFSC250	5.8	20.5	0.0	1.0

c.ペースト部分の鉱物相組成

XRD リートベルト法により鉱物相を定量した結果を表 4.2.2-3 に示す。FAC30 では初期試料に少量の水酸化カルシウム (portlandite) が存在していたが、溶脱試料では無くなっており、溶脱試料では新たにエトリングライト、カトアイトが確認された。また、フライアッシュの結晶質成分であるムライトが増加しているように見えるのは、セメント水和物が溶解により減少しているためであり、鉱物相の定量結果からも液固比が大きくなるに従って溶脱が進んでいることが分かった。

BFSC70 でも初期試料に少量の水酸化カルシウム、AFmが存在していたが、溶脱試料では無くなっており、溶脱試料では新たにエトリングライト、モノカーボネートが確認された。

表 4.2.2-3 FAC30 ペースト試料 (溶脱試験前後) のリートベルトによる鉱物相の定量結果

	FAC30	F-100	F-150	F-250
C3S	1.05	0.80	-	-
C2S	4.66	0.96	-	-
C3A	-	0.03	0.03	0.03
C4AF	-	0.99	1.30	1.20
Portlandite	3.39	-	-	-
Afm	2.01	-	-	-
Ettringite	-	4.37	2.43	-
Calcite	2.43	2.65	1.33	0.48
Monocarbonate	0.11	1.62	1.62	2.30
NH4NO3	-	0.07	0.43	0.62
Quartz	1.50	1.79	2.02	2.02
Stishovite	-	0.43	0.03	0.53
Katoite	-	6.20	5.84	6.53
Mullite	1.75	3.15	3.85	4.31
Magnetite	0.25	-	-	-
amorphous	82.84	76.94	81.12	81.99

表 4.2.2-4 BFSC70 ペースト試料（溶脱試験前後）のリートベルトによる鉱物相の定量結果

	BFSC70	B-100	B-150	B-250
C3S	0.53	-	-	-
C2S	2.76	-	-	-
C3A	0.07	-	-	-
C4AF	0.16	-	-	-
Portlandaite	1.74	-	-	-
Ettringite	-	5.62	5.18	-
Afm	3.53	-	-	-
Calcite	2.51	2.68	3.25	3.09
Vaterite	-	2.25	1.65	2.11
Monocarbonate	-	3.18	2.97	5.61
Hydrotalcite	0.77	0.19	0.35	0.28
NH4NO3	-	-	0.12	0.21
amorphous	87.94	86.08	86.49	88.70

d. 元素組成分布

電子線マイクロアナライザーによる全ピクセルの CaO/SiO_2 モル比 (C/S 比) の測定結果を平均して求めた試料全体の C/S 比を表 4.2.2-5 に示す。Ca の溶脱により、試料全体の C/S 比は低下しており溶脱が進行していることが分かった。液固比が大きく、作用する硝酸アンモニウム量が多くなるほど Ca の溶脱量は増加し、C/S 比は小さくなった。

FAC30 ペースト試験体断面の元素組成分布の測定結果と、CaO 濃度分布に CaO/SiO_2 モル比を重ね書きした図を図 4.2.2-12 に示す。試料の中心部分の CaO、 SiO_2 、 SO_3 濃度が高く、試料全体が均質に溶脱しなかった。混合セメントペーストの場合は、均質な溶脱試料を作製するためには、溶脱試験手法を検討することが必要であるが、本年度は本試料を使用して溶脱変質に伴う拡散係数の変化を評価することとした。

BFSC70 ペースト試験体断面の元素組成分布の測定結果と、CaO 濃度分布に CaO/SiO_2 モル比を重ね書きした図を図 4.2.2-14 に示す。溶脱試験後の試料の CaO 濃度は中心部分が高くなっており、試料全体が均質に溶脱しなかった。 Al_2O_3 、 SO_3 も中心部分の濃度が高かった。OPC ペースト試料に比較して拡散係数が小さいために、濃度分布ができたと考えた。

表 4.2.2-5 C/S 比の平均値

試料名	LS	平均C/S	
		FAC	BFSC
BL	0	1.63	1.91
LS100	100	1.06	1.31
LS150	150	0.88	1.07
LS250	250	0.69	0.78

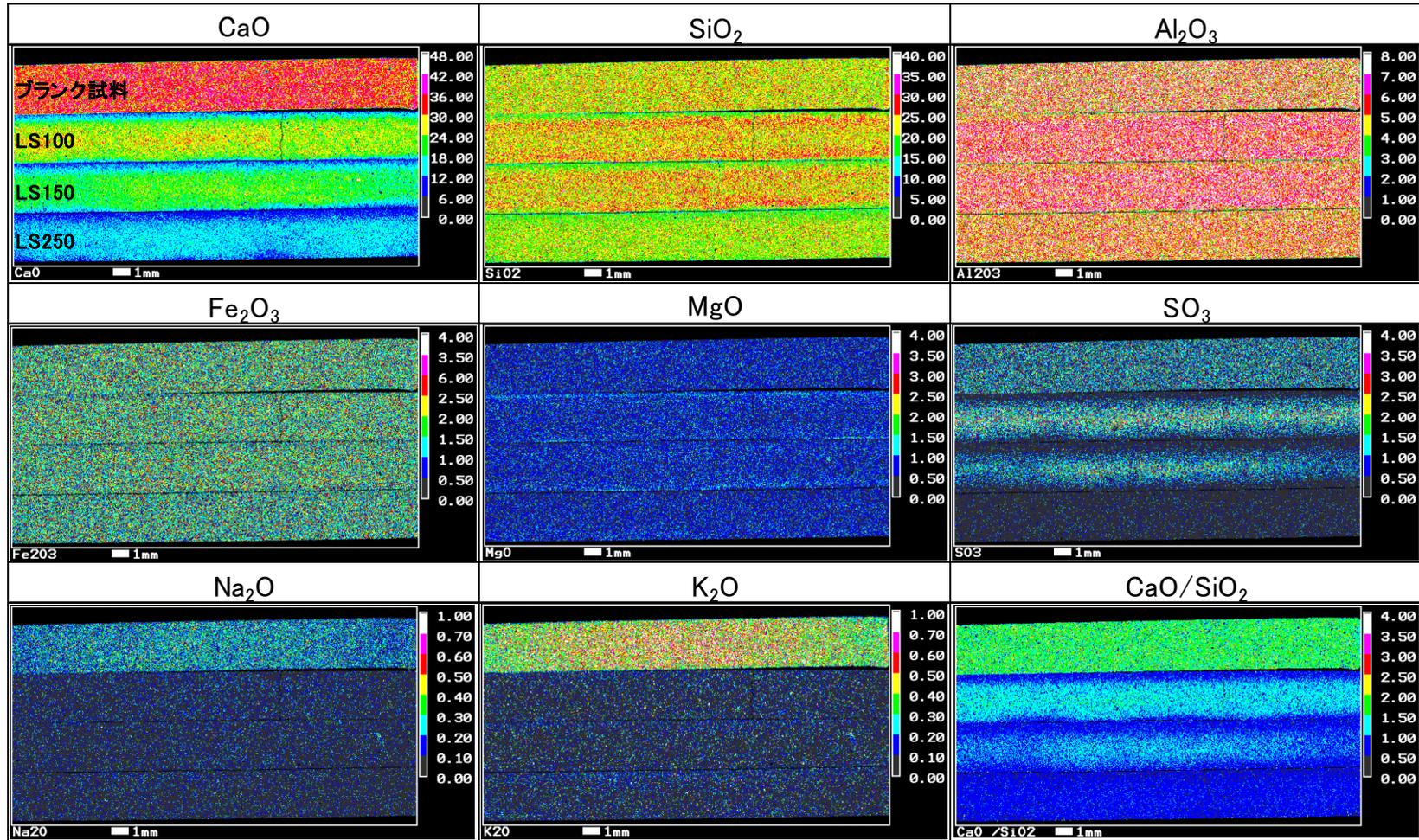


図 4.2.2-11 FAC30 溶脱試料の EPMA 測定結果

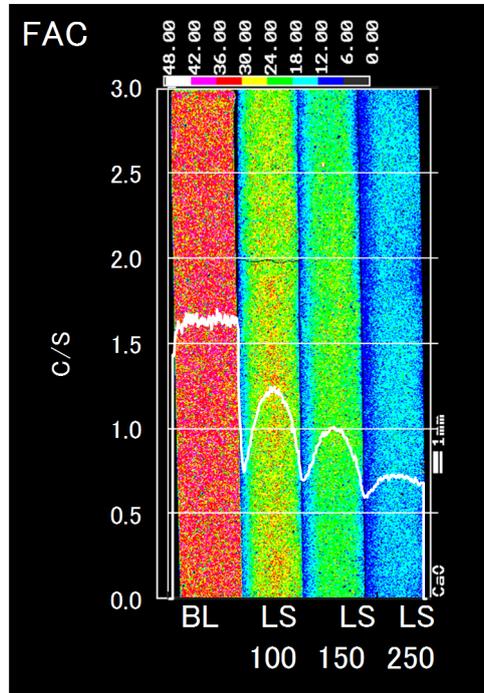


図 4.2.2-12 FAC30 溶脱試料の C/S 比の分布

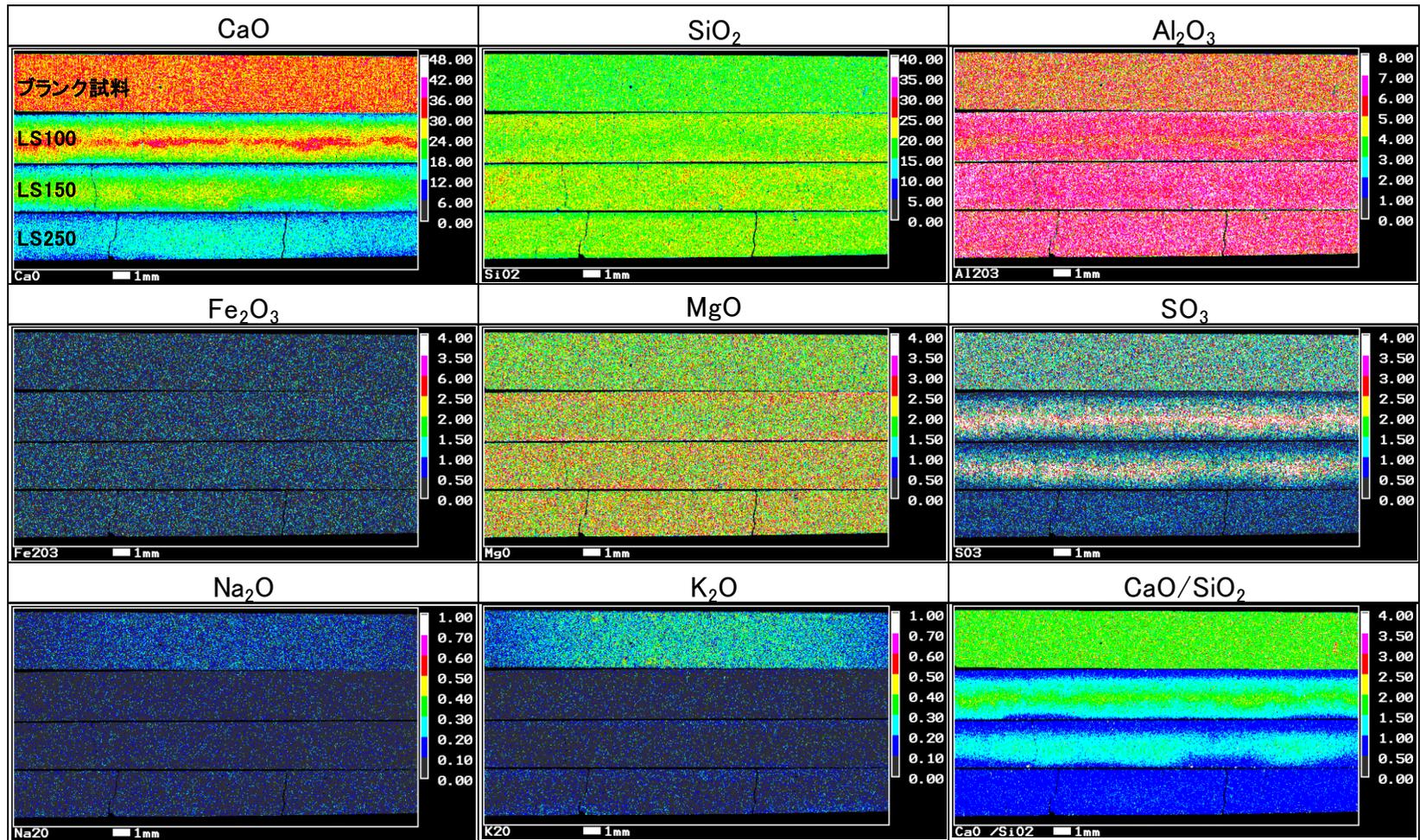


図 4.2.2-13 BFSC70 溶脱試料の EPMA 測定結果

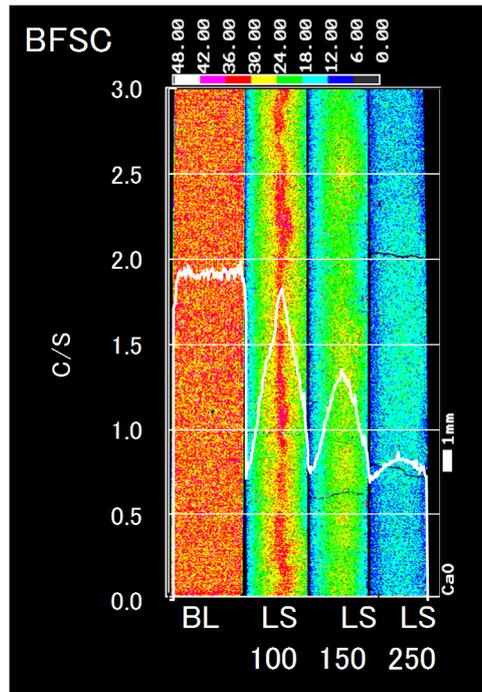


図 4.2.2-14 BFSC70 溶脱試料の C/S 比の分布

マッピングに使用した測定データから求めた溶脱試料の CaO 溶脱率を表 4.2.2-6、表 4.2.2-7 に示す。表層から 400 μm 厚さの層を端部、中心部分の 400 μm 厚さの層を中心部とした。マッピング測定における測定点の定量値の精度は高くないが、溶脱試験後の液相には Al が確認されなかったことから、 Al_2O_3 量は変わらないと仮定して、同一ピクセルの Al_2O_3 の濃度の比をとることで、相対的に比較できると考えた。初期試料から CaO は溶脱し、液固比が大きいほど溶脱率は大きくなった。端部と中心部では溶脱率に差があり、中心部のほうが溶脱していなかった。その差は BFSC70 のほうが大きく、BFSC のほうが内部まで溶脱が進んでいない結果となった。

表 4.2.2-6 FAC30 溶脱試料の CaO 溶脱率算出結果

		EPMAマッピングデータから求めた CaO/ Al_2O_3 濃度比	CaO溶脱率
FAC30	端部	6.27	-
	中心部	6.26	-
F-100	端部	3.37	0.46
	中心部	4.37	0.30
F-150	端部	2.59	0.59
	中心部	3.57	0.43
F-250	端部	2.07	0.67
	中心部	2.54	0.59

表 4.2.2-7 BFSC70 溶脱試料の CaO 溶脱率算出結果

		EPMAマッピングデータから求めた CaO/Al ₂ O ₃ 濃度比	CaO溶脱率
BFSC70	端部	5.99	-
	中心部	6.12	-
B-100	端部	2.56	0.58
	中心部	5.47	0.10
B-150	端部	2.34	0.61
	中心部	3.96	0.35
B-250	端部	2.01	0.67
	中心部	2.43	0.60

e. 試料断面の反射電子像

FAC30 ペーストの反射電子像と、反射電子像の解析により求めた自己相関関数、自己相関関数から構築した三次元モデルを図 4.2.2-15 に示した。

FAC30 溶脱試料の F-100 と F-150 は EPMA で確認されたように試料内に組成の分布があったことから、反射電子像やマイクロインデンテーションは両端部と中心部の 3 層に分けて評価することとし、端部と中心部をそれぞれ測定した。端部は試料の端部から 200 μ m 以内の範囲、中心部は試料の中心から 200 μ m 範囲内とした。

F-100 の反射電子像を図 4.2.2-16 に示した。端部のほうが空隙である黒い部分が多い。F-100 の端部と中心部の反射電子像と、反射電子像の解析により求めた自己相関関数、自己相関関数から構築した三次元モデルを図 4.2.2-17 と図 4.2.2-18 に示した。三次元モデルの赤色で示した空隙が初期試料に比較して極めて多くなっており、溶脱による空隙量増加が再現されている。端部と中心部では組成や CaO 溶脱率は異なっていたが、反射電子像から求めた空隙の増加量にはそれほど差が見られなかった。

F-150 の反射電子像を図 4.2.2-19 に示した。反射電子像では密度の差を明確に確認することはできなかった。F-150 の端部と中心部の反射電子像と、反射電子像の解析により求めた自己相関関数、自己相関関数から構築した三次元モデルを図 4.2.2-20 と図 4.2.2-21 に示した。溶脱試験による変化の傾向は F-100 と同じであるが、F-100 に比較して空隙量が多かった。

F-250 は均質に Ca 濃度が低下しており、図 4.2.2-22 に示すように反射電子像も均質だったことから、試料内を分けずに測定した。F-250 の反射電子像と、反射電子像の解析により求めた自己相関関数、自己相関関数から構築した三次元モデルを図 4.2.2-23 に示した。溶脱試験による変化の傾向は F-100 と同じであるが、空隙量は最も多かった。

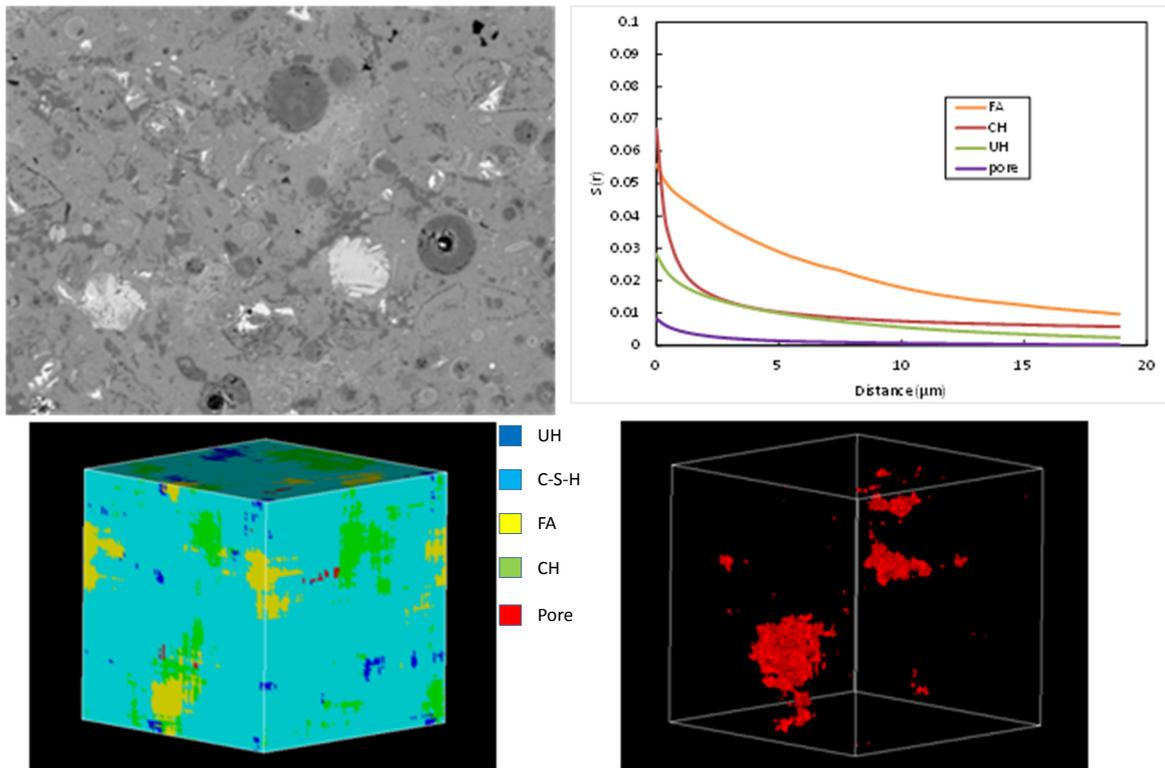


図 4.2.2-15 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (FAC30 ペースト)

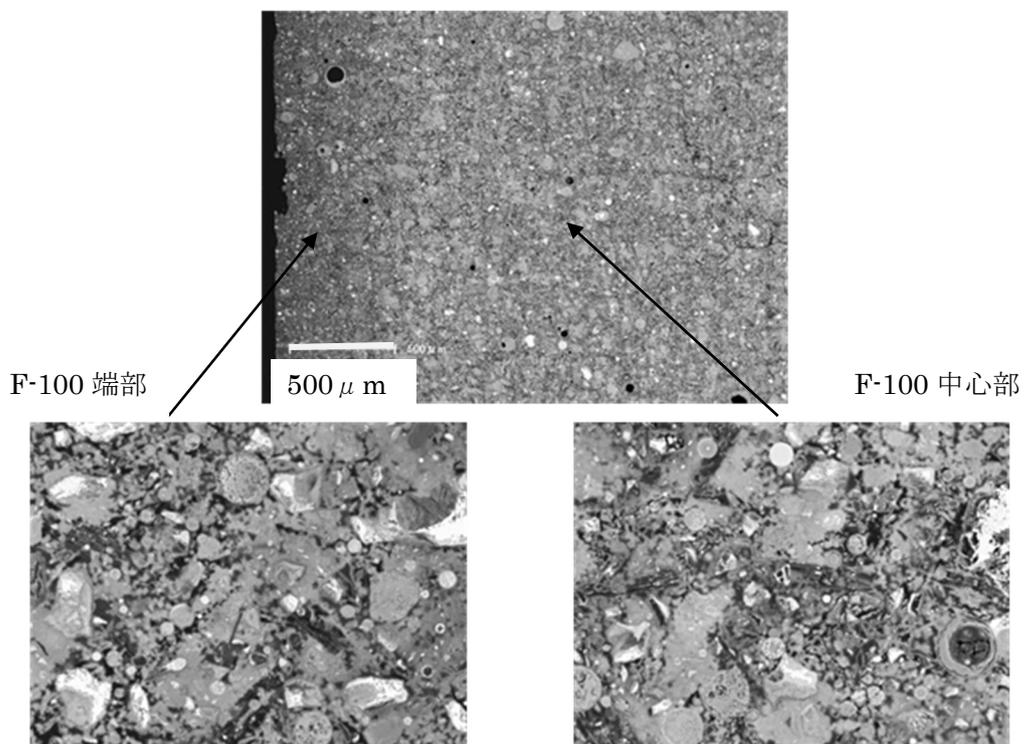
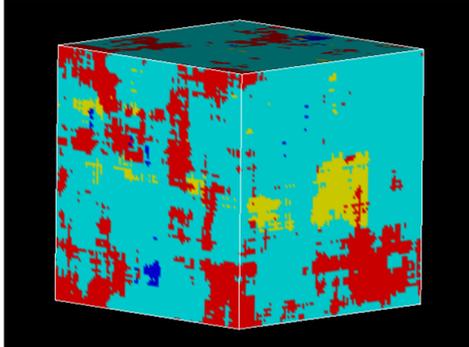
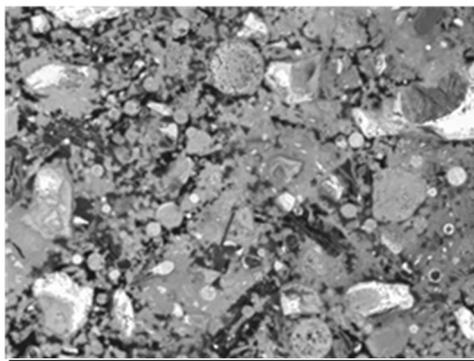


図 4.2.2-16 FAC30 溶脱試料 (F-100) の反射電子像



- UH
- C-S-H
- FA
- CH
- Pore

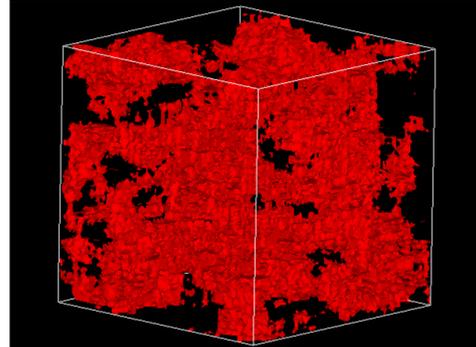
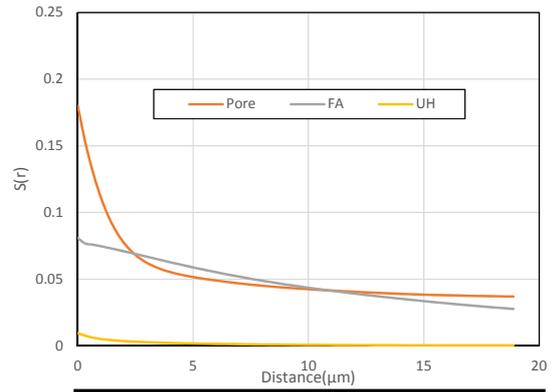
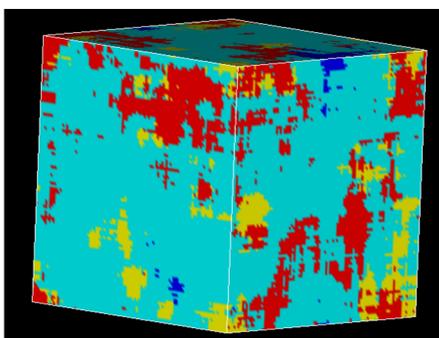
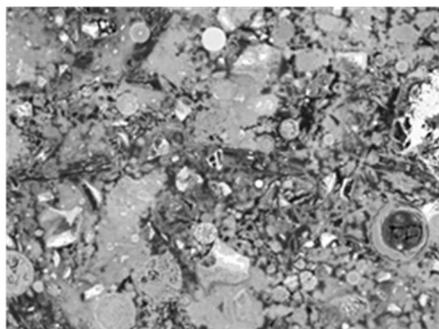


図 4.2.2-17 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (F-100 端部)



- UH
- C-S-H
- FA
- CH
- Pore

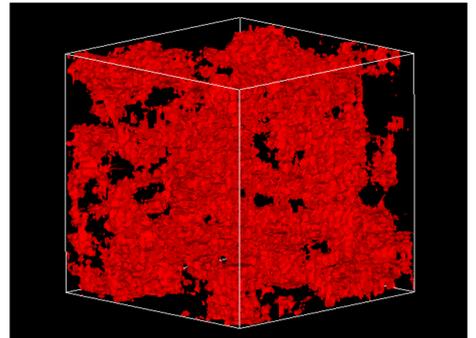
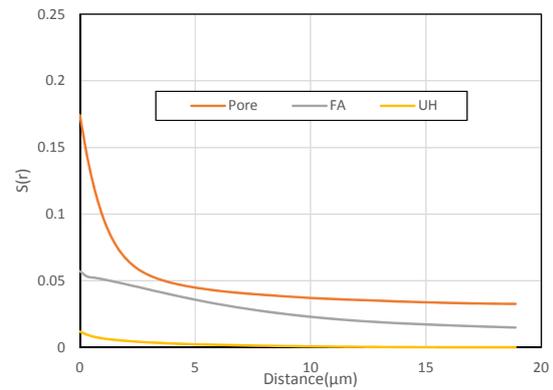
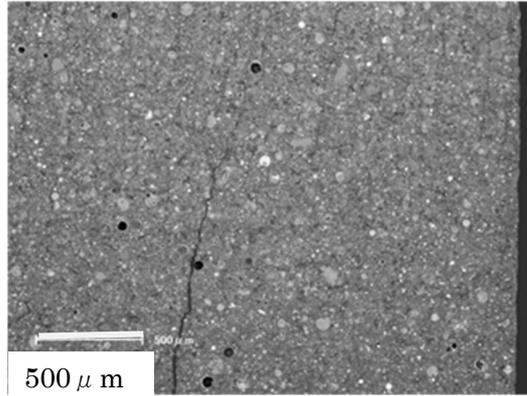


図 4.2.2-18 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (F-100 中心部)



F-150 端部

F-150 中心部

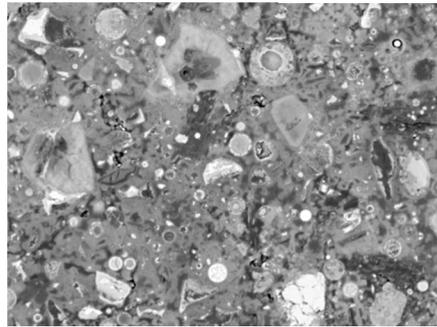
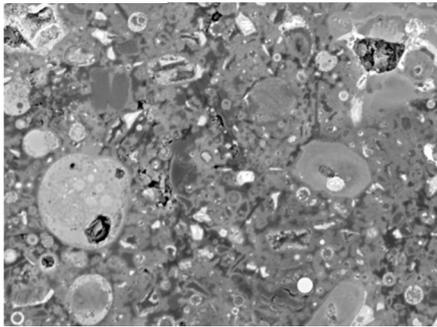
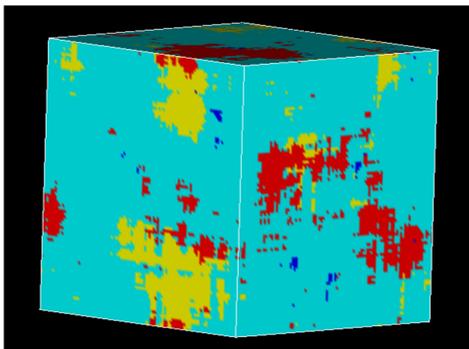
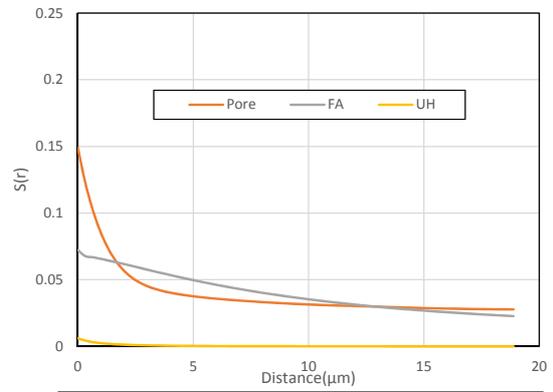
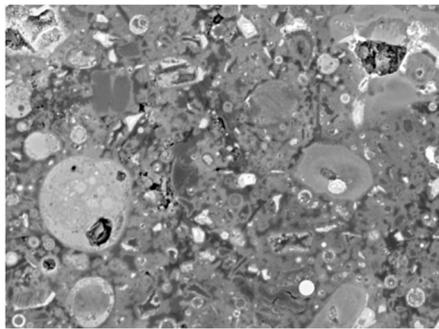


図 4.2.2-19 FAC30 溶脱試料 (F-150) の反射電子像



UH
C-S-H
FA
CH
Pore

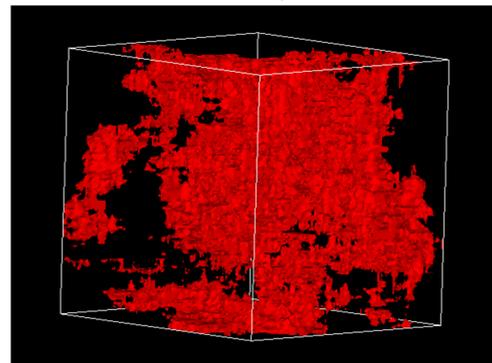


図 4.2.2-20 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (F-150 端部)

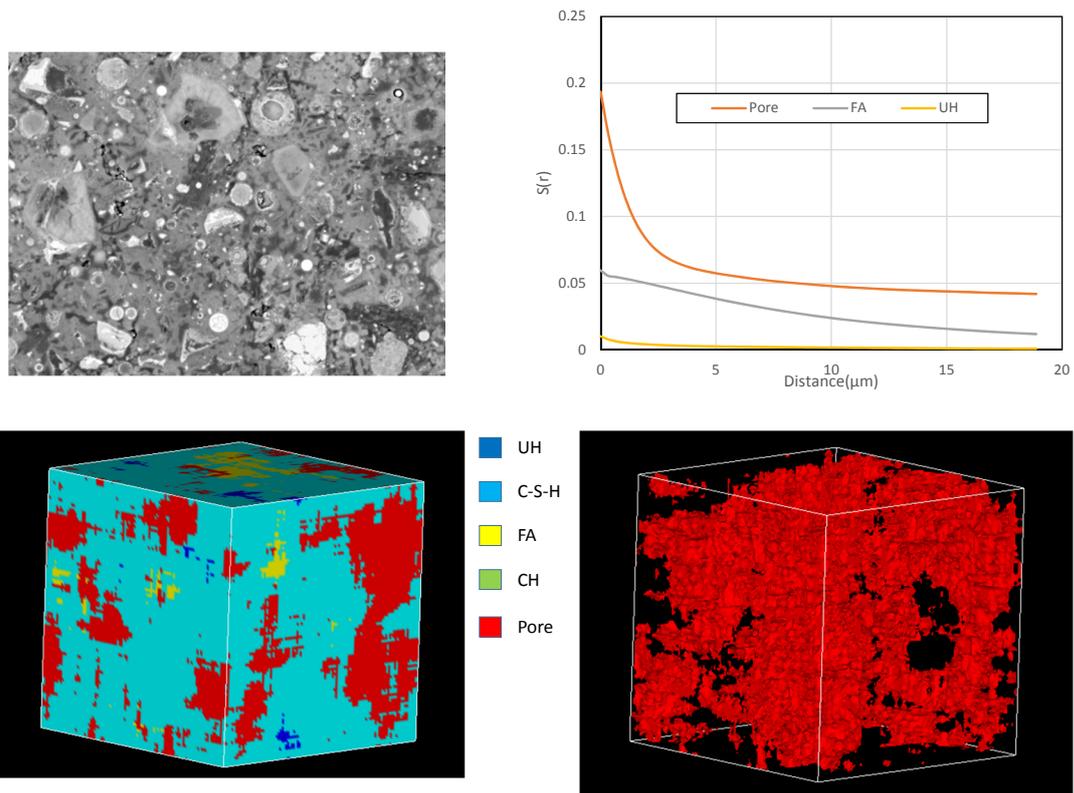


図 4.2.2-21 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (F-150 中心部)

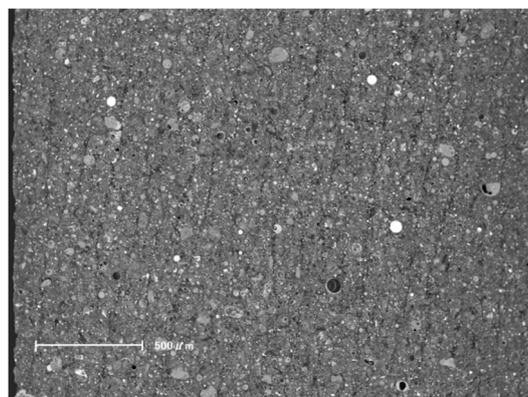


図 4.2.2-22 FAC30 溶脱試料 (F-250) の反射電子像

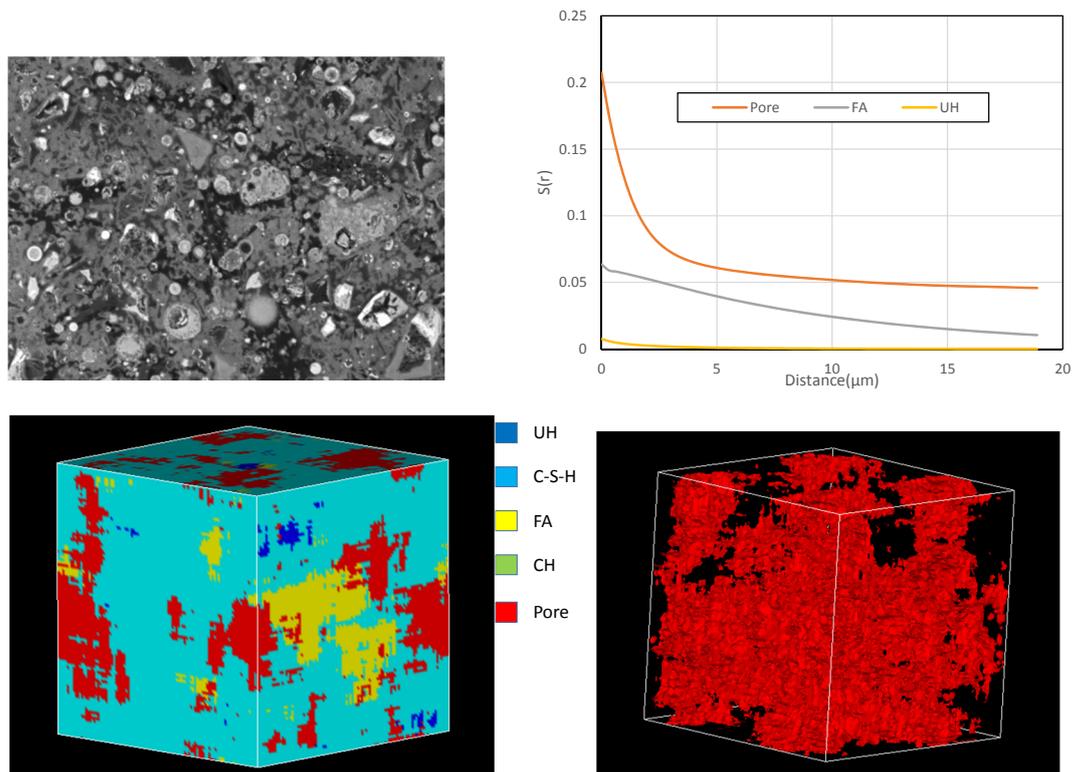


図 4.2.2-23 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (F-250)

BFSC70 ペーストの反射電子像と、反射電子像の解析により求めた自己相関関数、自己相関関数から構築した三次元モデルを図 4.2.2-24 に示した。

BFSC70 溶脱試料の B-100 と B-150 は EPMA で確認されたように試料内に組成の分布があったことから、B-100 は中心までを 3 層に分けて反射電子像やマイクロインデントレーションを測定した。B-150 は両端部と中心部の 3 層に分けて反射電子像やマイクロインデントレーションを測定した。B-100 の反射電子像を図 4.2.2-25 に示した。中心部は緻密な組成になっており、端部のほうが空隙である黒い部分が多い。B-100 の端部、端部から 500 μm 、中心部の反射電子像と、反射電子像の解析により求めた自己相関関数、自己相関関数から構築した三次元モデルを図 4.2.2-26～図 4.2.2-28 に示した。三次元モデルの赤色で示した空隙が初期試料に比較して極めて多くなっており、溶脱による空隙量増加が再現されている。端部に比較して、中心部の空隙量は少なく、端部と中心部で差が見られた。前述したように BFSC 水和物のほうが FAC 水和物に比較して、端部と中心部で組成や CaO 溶脱率の差が大きく、空隙も同様の結果となった。また、FAC に比較して空隙の増加量は小さかった。

B-150 の反射電子像を図 4.2.2-29 に示した。反射電子像では密度の差を明確に確認することはできなかった。F-150 の端部と中心部の反射電子像と、反射電子像の解析により求めた自己相関関数、自己相関関数から構築した三次元モデルを図 4.2.2-30 と図 4.2.2-31 に示した。溶脱に伴う空隙の変化の傾向は F-100 と同様だったが、反射電子像から算出した空隙量は F-100 よりも小さく、溶脱量とは傾向が一致しなかった。

B-250 は均質に Ca 濃度が低下しており、図 4.2.2-32 に示すように反射電子像も均質だ

ったことから、試料内を分けずに測定した。F-250 の反射電子像と、反射電子像の解析により求めた自己相関関数、自己相関関数から構築した三次元モデルを図 4.2.2-33 に示した。最も溶脱量が大きかったが、空隙増加量は一致しなかった。

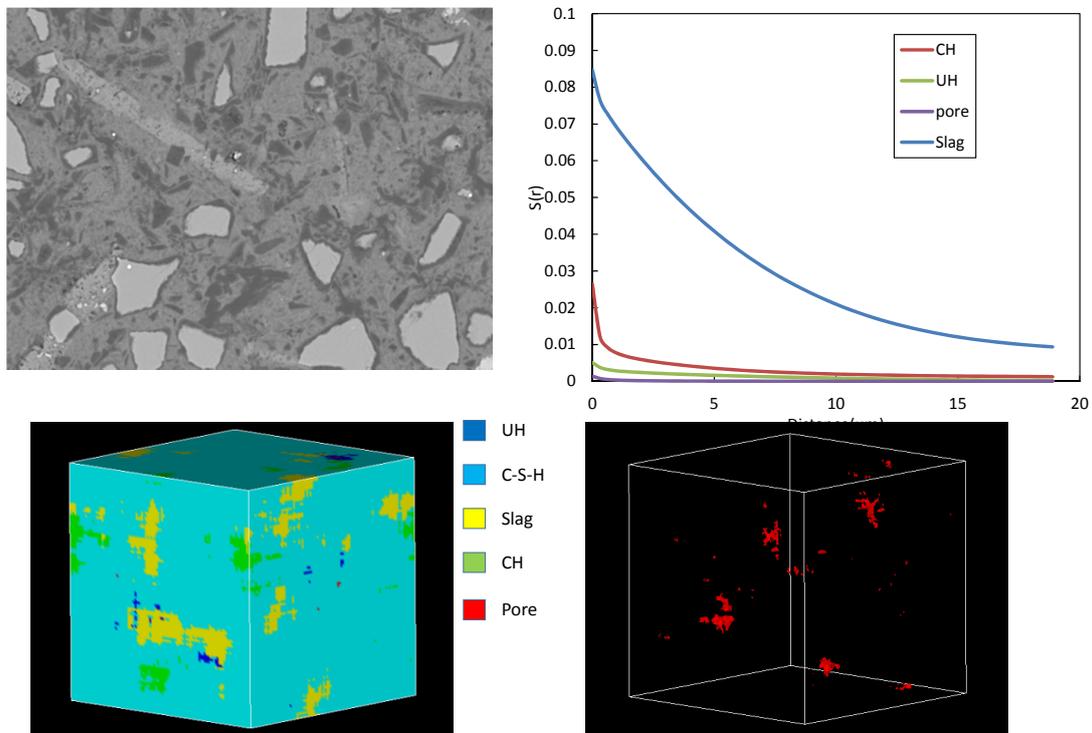


図 4.2.2-24 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (BFSC70)

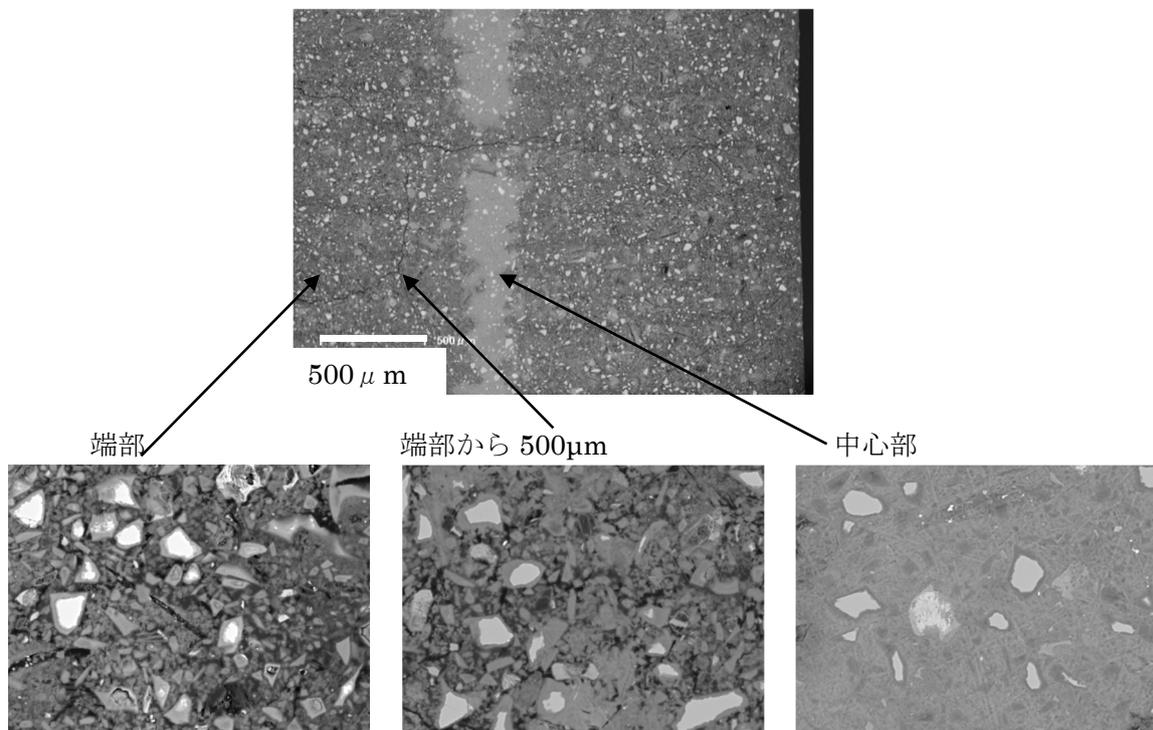


図 4.2.2-25 BFSC70 溶脱試料 (B-100) の反射電子像

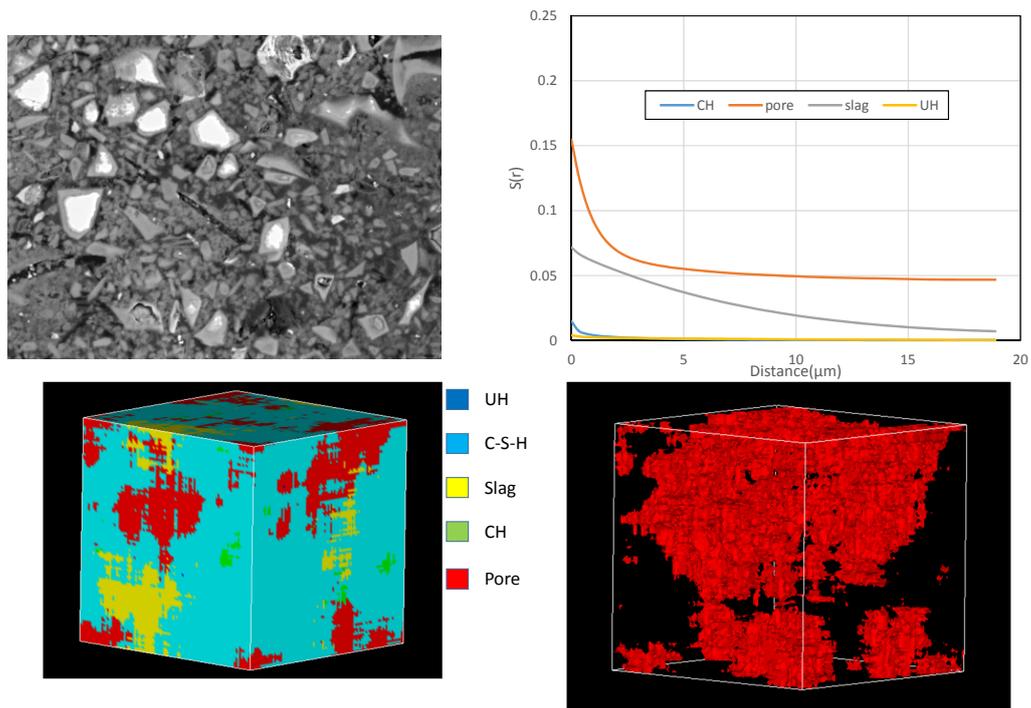


図 4.2.2-26 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (B-100 端部)

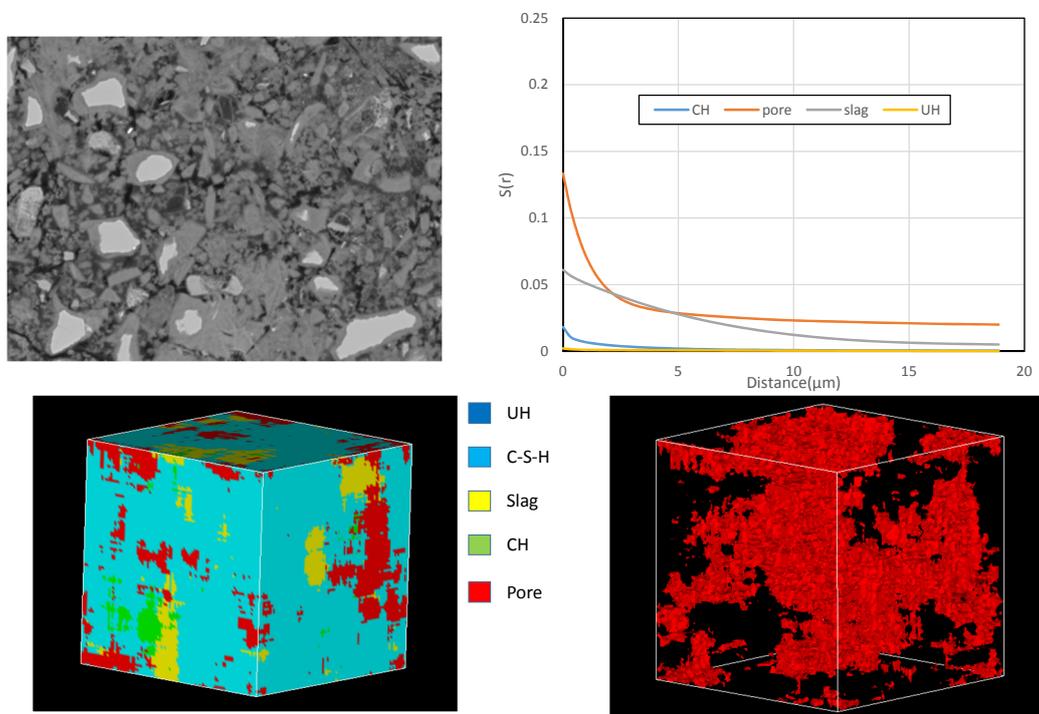


図 4.2.2-27 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (B-100 端部から 500 μ m)

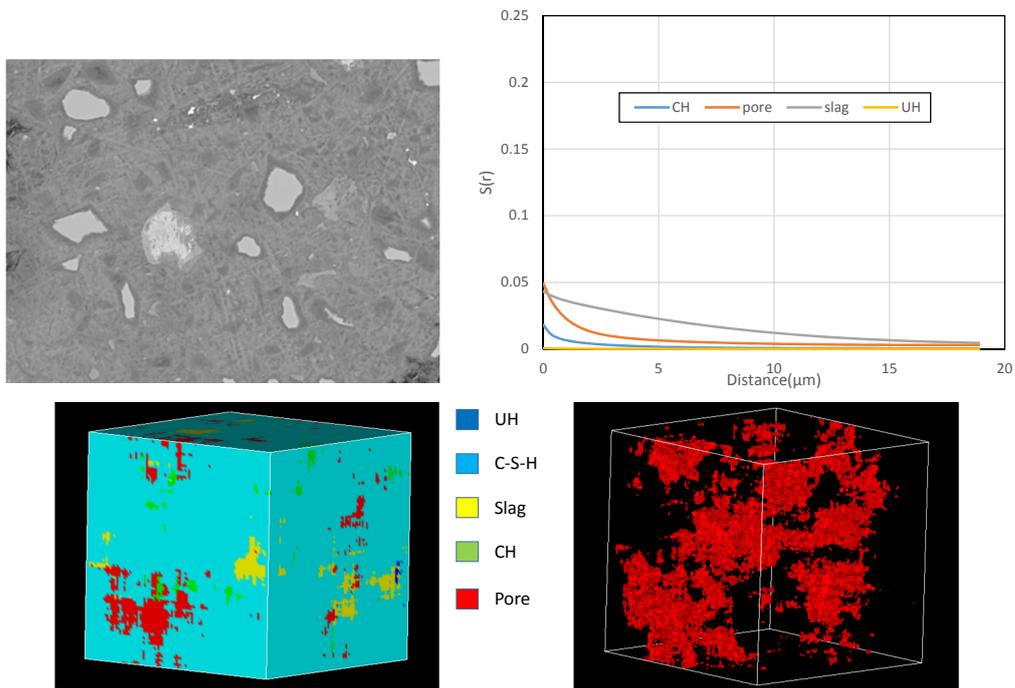


図 4.2.2-28 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (B-100 中心部)

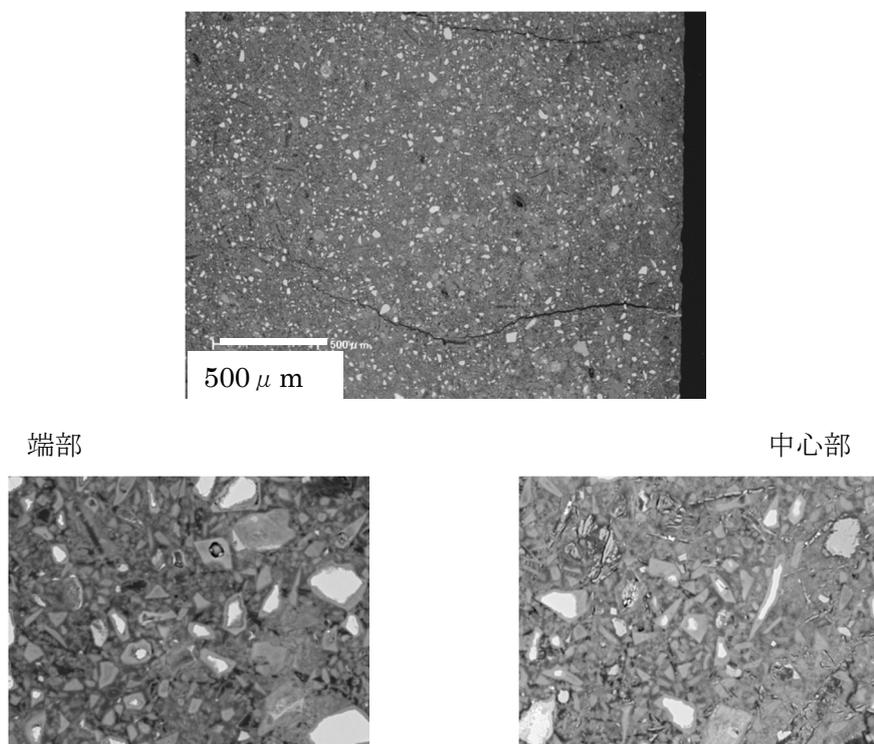


図 4.2.2-29 BFSC70 溶脱試料 (B-150) の反射電子像

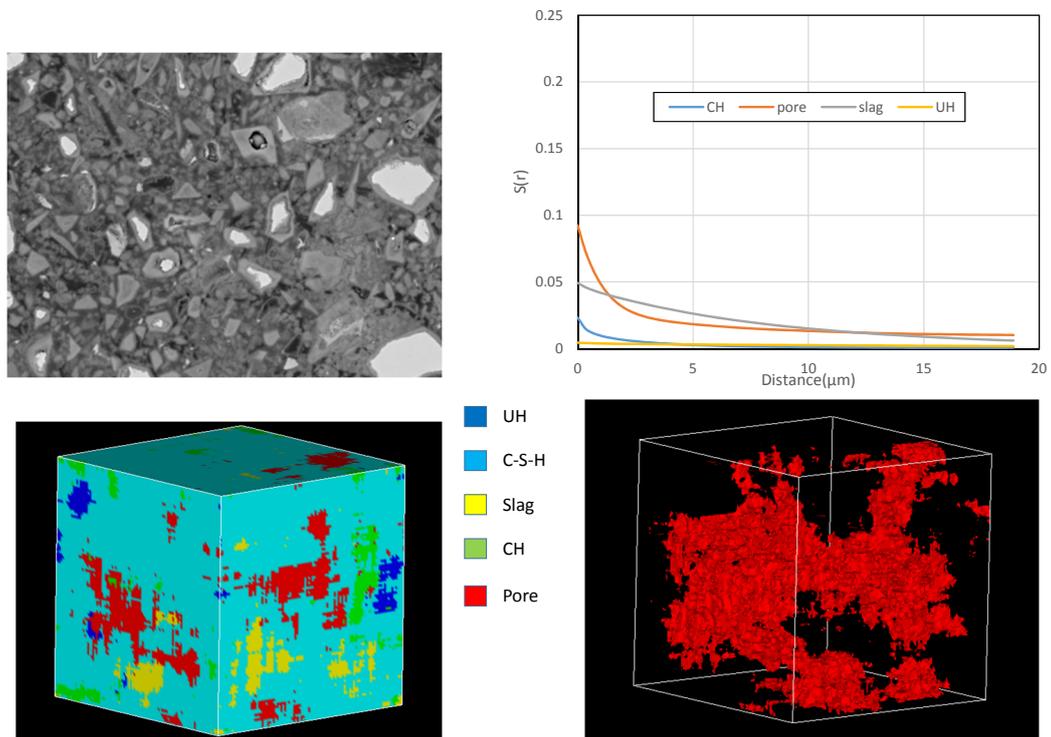


図 4.2.2-30 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (B-150 端部)

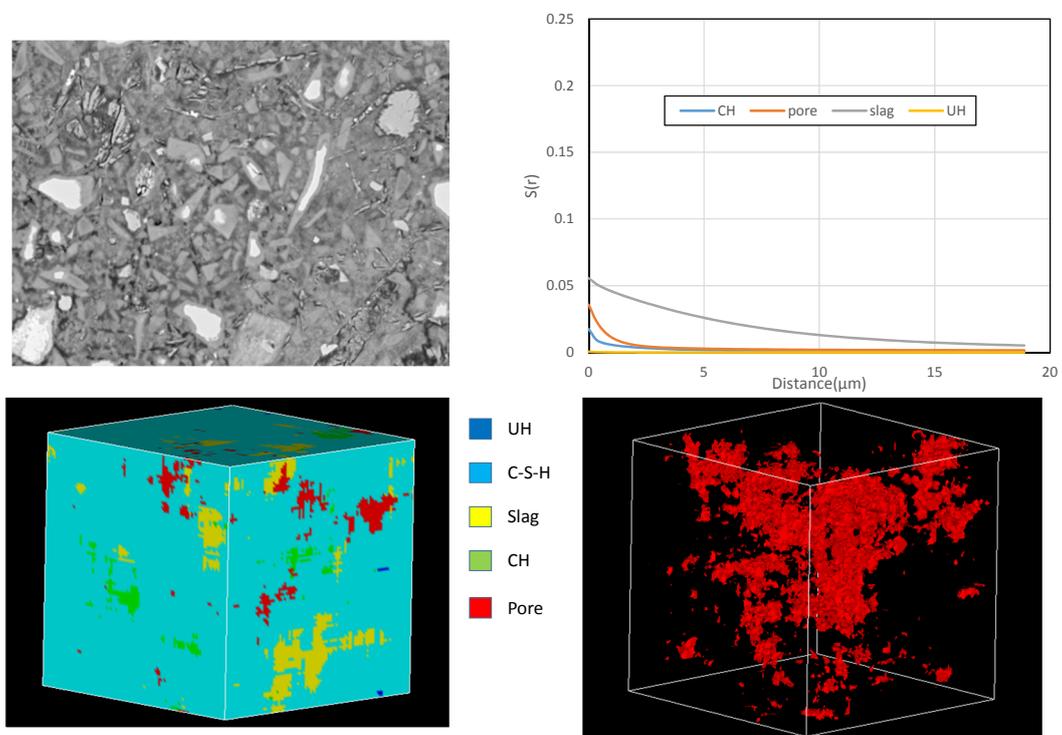


図 4.2.2-31 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (B-150 中心部)

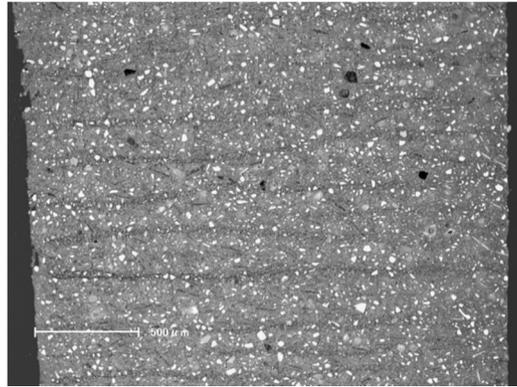


図 4.2.2-32 BFSC70 溶脱試料 (B-250) の反射電子像

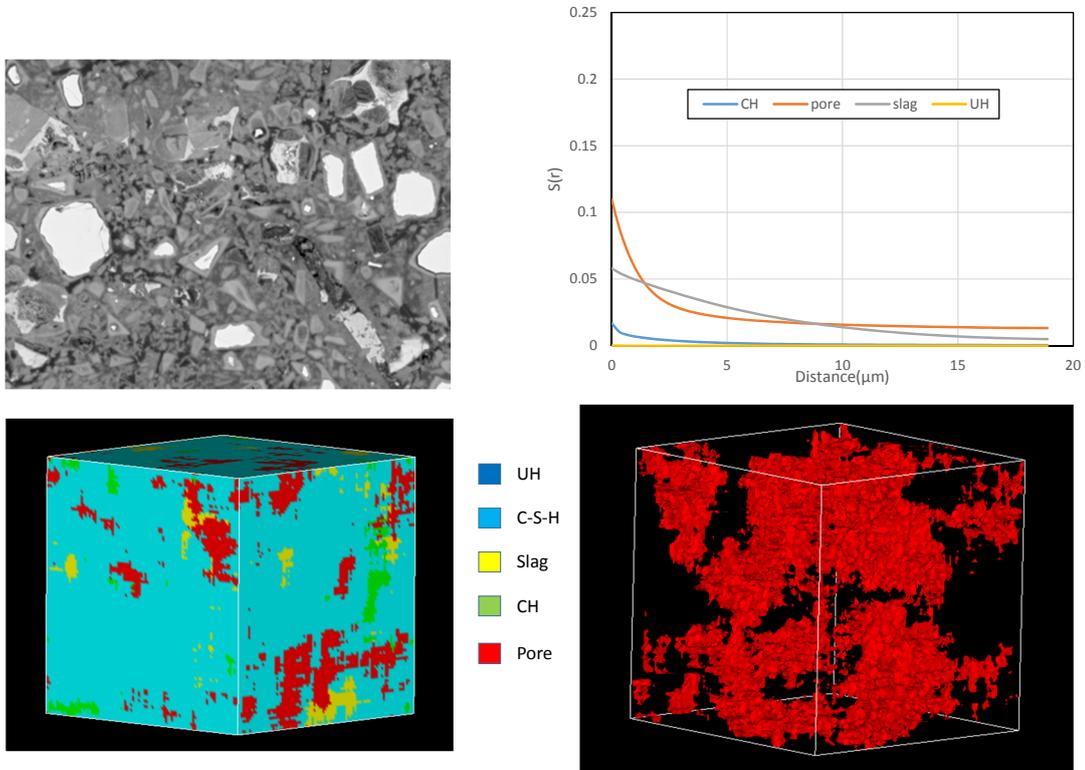


図 4.2.2-33 反射電子像と自己相関関数および三次元モデル (B-250)

f. マイクロインデンテーション

FAC30 ペーストの溶脱試料のマイクロ弾性係数を図 4.2.2-34 に示した。健全試料と比較すると溶脱試料のマイクロ弾性係数値は小さくなっていた。溶脱試料は組成に分布が見られたことから、端部、端部と中心部の中間部、中心部と分けて測定したが、それぞれの試料の部位ごとの差は小さかった。また、溶脱水準による差は小さく、空隙率や C/S 比が異なってもマイクロ弾性係数に違いはあまり見られなかった。

BFSC70 ペーストの溶脱試料のマイクロ弾性係数を図 4.2.2-35 に示した。FAC30 試料と同様に健全試料と比較すると溶脱試料のマイクロ弾性係数値は小さくなっていた。溶脱

試料は組成に分布が見られたことから、端部、端部と中心部の中間部、中心部と分けて測定したが、端部、中間部、中心部の順にマイクロ弾性係数は小さくなり、表層付近ほど組織が脆弱になっていることが分かった。しかし、溶脱水準による差は小さく、マイクロ弾性係数に違いはあまり認められなかった。

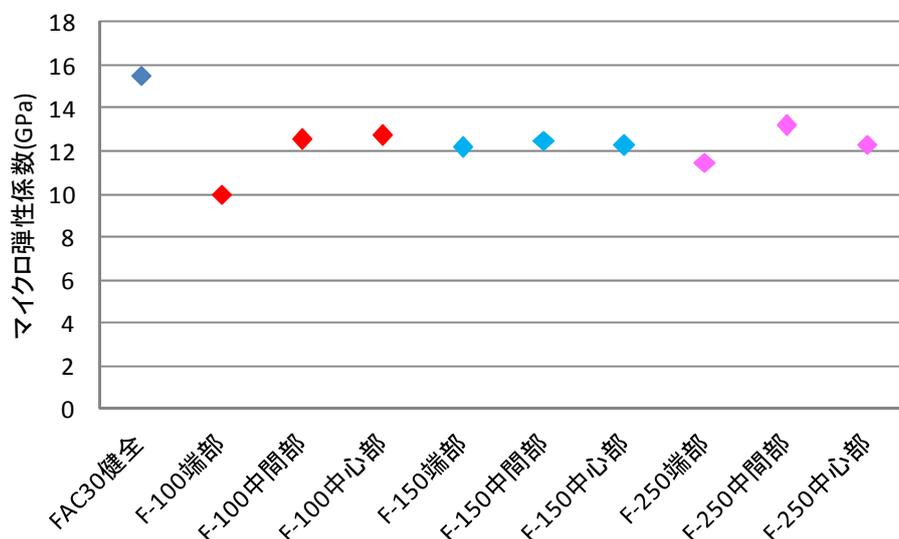


図 4.2.2-34 FAC30 試料のマイクロ弾性係数測定結果

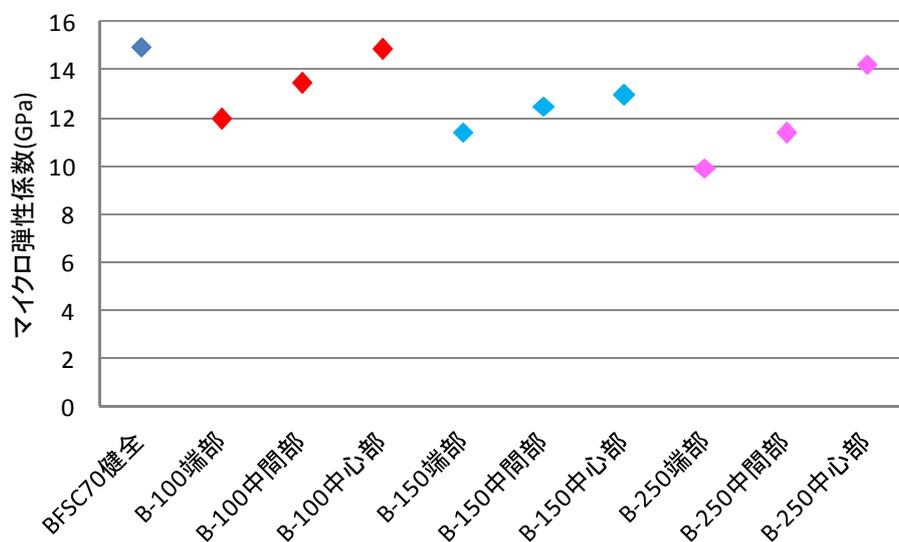


図 4.2.2-35 BFSC70 試料のマイクロ弾性係数測定結果

g. 塩化物の拡散係数測定

FAC パースト溶脱試料の二次側セルの塩化物イオン濃度測定結果を図 4.2.2-36 に、傾きから計算された拡散係数を表 4.2.2-8 に示した。初期試料に比較して溶脱試料の拡散係数は 10 倍以上大きくなっており、液固比が大きな試料ほど拡散係数が大きくなる結果が得られたが、溶脱試料の拡散係数の違いは小さかった。

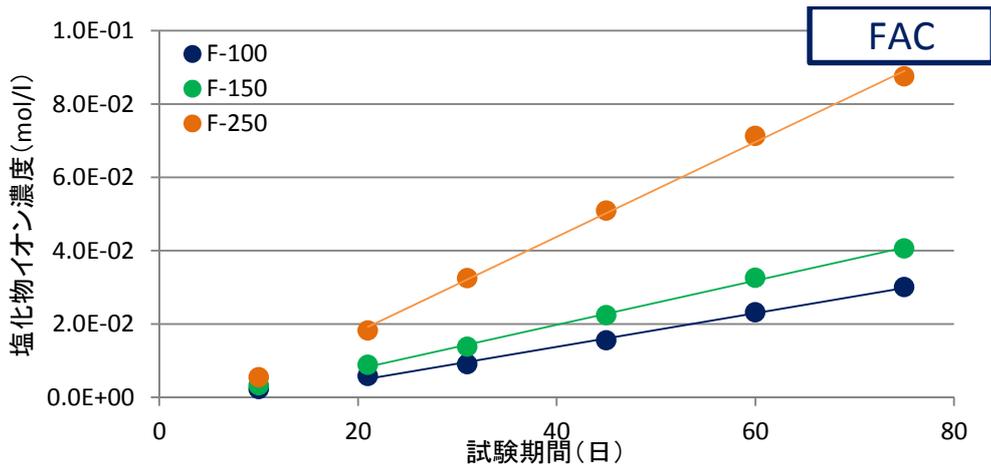


図 4.2.2-36 二次側セルの塩化物イオン濃度測定結果 (FAC 溶脱試料)

表 4.2.2-8 FAC 溶脱試料の拡散係数測定結果

	拡散係数(m ² /s)
FAC30	1.38E-12
F-100	2.54E-11
F-150	3.29E-11
F-250	6.93E-11

BFSC ペースト溶脱試料の二次側セルの塩化物イオン濃度測定結果を図 4.2.2-37 に、傾きから計算された拡散係数を表 4.2.2-9 に示した。FAC ペーストと同様に溶脱に伴い拡散係数は 10 倍以上大きくなり、液固比が大きな試料ほど拡散係数は大きくなる結果となったが、溶脱試料による差は小さかった。空隙径分布の測定結果ら確認されたように、溶脱によって形成された大きな径の空隙が拡散経路となり、溶脱度合いによる影響は小さかったと考えている。

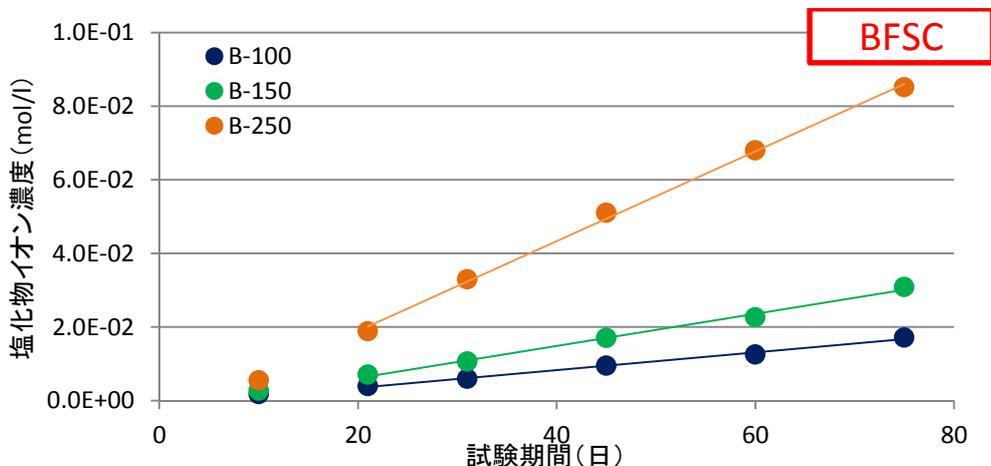


図 4.2.2-37 二次側セルの塩化物イオン濃度測定結果 (BFSC 溶脱試料)

表 4.2.2-9 BFSC 溶脱試料の拡散係数測定結果

	拡散係数(m ² /s)
BFSC70	7.54E-13
B-100	1.32E-11
B-150	2.40E-11
B-250	6.26E-11

5) イオン交換水浸漬法溶脱試料の分析方法

硝酸アンモニウムによる溶脱試料の妥当性を検討するために、イオン交換水による溶脱試料を作製し、溶脱による特性変化について試験によりデータを取得して比較した。イオン交換水浸漬による溶脱には時間がかかることから、試料厚さをきわめて薄くしたため、空隙構造モデル評価のための試験と拡散係数の測定はできなかった。試験項目と方法を以下に示す。

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：0.003～300μm

b. Ca(OH)₂、CaCO₃ の定量

示差熱重量分析 (TG/DTA) により、Ca(OH)₂、CaCO₃ を定量した。

c. ペースト部分の鉱物相組成

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)

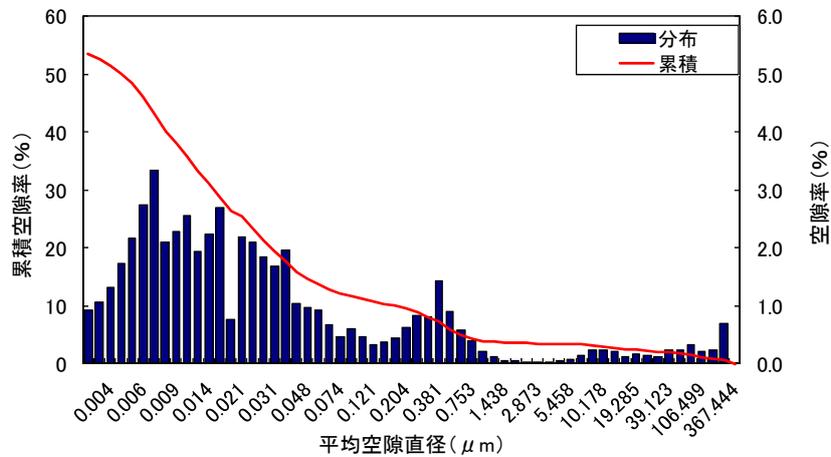
6) イオン交換水浸漬法溶脱試料の分析結果

a.空隙径分布

空隙径分布の測定結果を表 4.2.2-10 に示す。FAC30 ペーストと溶脱試料の空隙径分布を図 4.2.2-38 に、液固比 1500 でイオン交換水に浸漬したことで空隙率が上昇した。硝酸アンモニウム溶液による溶脱試料（表 4.2.2-1）と比較すると、液固比 1500 でイオン交換水に浸漬した溶脱試料の空隙率は、硝酸アンモニウム溶液液固比 150 で浸漬した試料（F-150、B-150）の試料に近かった。溶脱試験前後の累積空隙率分布を図 4.2.2-39 と図 4.2.2-41 に示した。硝酸アンモニウム溶液浸漬試料も一緒に示した。溶脱試料はいずれも 1μm 程度の空隙が増加しており、溶脱試験方法による違いは認められなかった。

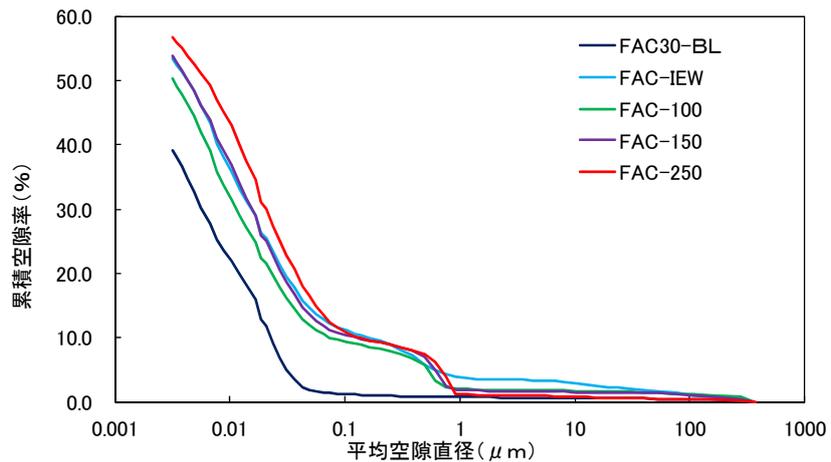
表 4.2.2-10 イオン交換水溶脱後試料の密度、空隙率の測定結果

材料	試験項目	試料名	試験条件			重量減少率 (%)	測定結果		
			試料形状	浸漬期間 (ヶ月)	液固比 (L/S)		かさ密度 (g/ml)	真密度 (g/ml)	空隙率 (%)
FAC30 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC-BL	-	-	-	-	1.26	2.07	39.3
	イオン交換水溶脱	FAC-IEW	0.5mm薄片	6	1500	21.2	0.98	2.11	53.4
BFSC70 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC-BL	-	-	-	-	1.32	2.12	37.5
	イオン交換水溶脱	BFSC-IEW	0.5mm薄片	6	1500	20.0	1.04	2.06	49.6



空隙径分布測定結果: FAC30-IEW

図 4.2.2-38 イオン交換水溶脱後試料の空隙径分布 (FAC-IEW)



空隙径分布比較結果: FAC30

図 4.2.2-39 溶脱試験前後の累積空隙量分布の比較 (FAC30 ペースト)

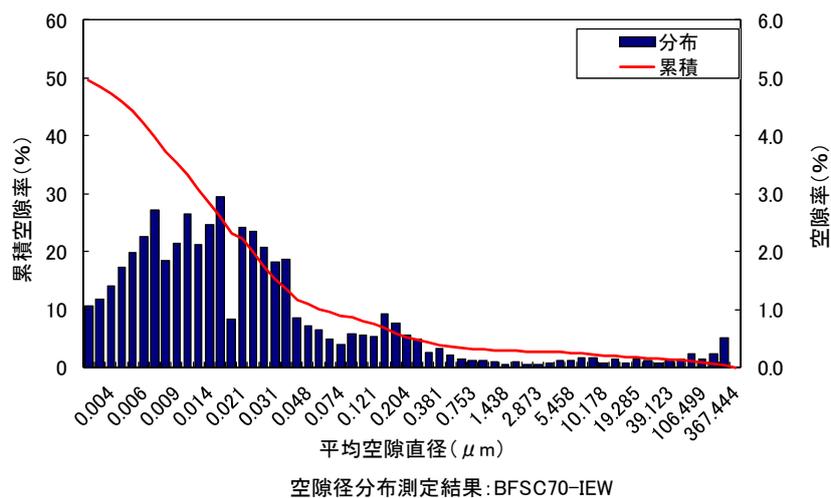


図 4.2.2-40 イオン交換水溶脱後試料の空隙径分布 (BFSC-IEW)

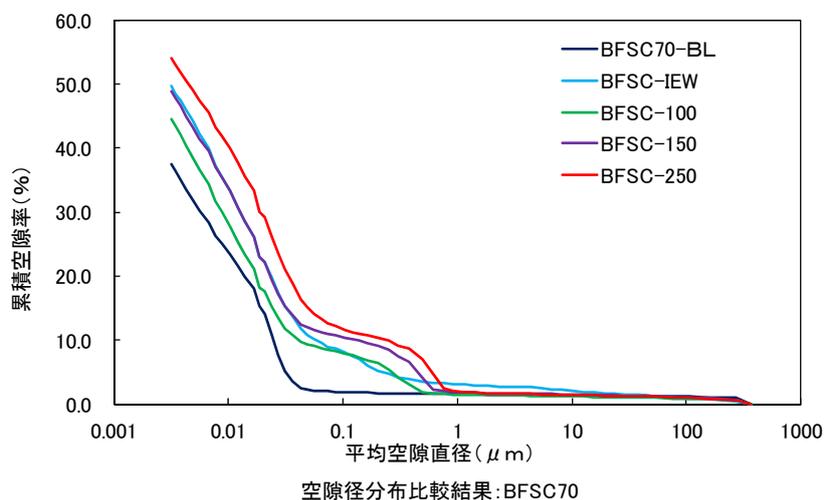


図 4.2.2-41 溶脱試験前後の累積空隙量分布の比較 (BFSC70 ペースト)

b. Ca(OH)₂、CaCO₃ の定量

示差熱重量分析 (TG/DTA) により、Ca(OH)₂、CaCO₃ を定量した結果を表 4.2.2-11 に示す。溶脱後の試料では水酸化カルシウムが確認されず、溶脱により消失していた。

表 4.2.2-11 イオン交換水溶脱試料の Ca(OH)_2 、 CaCO_3 の定量結果

材料	試験項目	試料名	重量減少率 (%)		鉱物含有率 (%)	
			100°C	1000°C	Ca(OH)_2	CaCO_3
FAC30 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC-BL	2.5	19.2	7.0	2.2
	イオン 交換水溶脱	FAC-IEW	8.9	22.6	0.0	0.8
BFSC70 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC-BL	2.2	19.2	4.2	1.2
	イオン 交換水溶脱	BFSC-IEW	9.0	24.3	0.0	0.6

c. ペースト部分の鉱物相組成

FAC ペースト試料の溶脱試験後の XRD リートベルト法により鉱物相を定量した測定結果を表 4.2.2-12 に、BFSC ペースト試料の結果を表 4.2.2-13 に示した。表には硝酸アンモニウム浸漬試料のデータも一緒に示した。FAC ペーストはイオン交換水への浸漬により、水酸化カルシウムが消失し、エトリンガイト、カトアイトが生成していた。これは硝酸アンモニウム浸漬による鉱物相変化と同様であり、液固比 150 の試料の変化に近かった。BFSC ペーストもイオン交換水への浸漬により、水酸化カルシウムが消失し、エトリンガイト、カトアイトが生成していた。硝酸アンモニウム浸漬ではカトアイトの生成が見られなかった。硝酸アンモニウムによる促進溶脱では Ca の溶脱のみを促進しており、Al を含む鉱物の生成や溶解が再現できない可能性があることが示唆された。

表 4.2.2-12 FAC30 ペースト試料（溶脱試験前後）のリートベルトによる鉱物相の定量結果

	FAC30	F-100	F-150	F-250	F-IEW
C3S	1.05	0.80	-	-	0.03
C2S	4.66	0.96	-	-	-
C3A	-	0.03	0.03	0.03	-
C4AF	-	0.99	1.30	1.20	1.69
Portlandite	3.39	-	-	-	-
Afm	2.01	-	-	-	-
Ettringite	-	4.37	2.43	-	2.04
Calcite	2.43	2.65	1.33	0.48	-
Monocarbonate	0.11	1.62	1.62	2.30	-
Gypsum	-	-	-	-	1.59
NH4NO3	-	0.07	0.43	0.62	-
Quartz	1.50	1.79	2.02	2.02	2.29
Stishovite	-	0.43	0.03	0.53	-
Katoite	-	6.20	5.84	6.53	9.67
Mullite	1.75	3.15	3.85	4.31	3.60
Magnetite	0.25	-	-	-	-
amorphous	82.84	76.94	81.12	81.99	79.09

表 4.2.2-13 BFSC70 ペースト試料（溶脱試験前後）のリートベルトによる鉱物相の定量結果

	BFSC70	B-100	B-150	B-250	B-IEW
C3S	0.53	-	-	-	0.06
C2S	2.76	-	-	-	-
C3A	0.07	-	-	-	-
C4AF	0.16	-	-	-	4.36
Portlandaite	1.74	-	-	-	-
Ettringite	-	5.62	5.18	-	3.18
Afm	3.53	-	-	-	-
Calcite	2.51	2.68	3.25	3.09	-
Vaterite	-	2.25	1.65	2.11	1.49
Monocarbonate	-	3.18	2.97	5.61	-
Hydrotalcite	0.77	0.19	0.35	0.28	-
Gypsum	-	-	-	-	2.51
Katoite	-	-	-	-	5.14
NH4NO3	-	-	0.12	0.21	-
amorphous	87.94	86.08	86.49	88.70	83.26

(2) 空隙構造モデルによる混合セメントペーストの拡散係数評価

平成 24 年度までの検討において、空隙構造モデルを用いて溶脱に伴う拡散係数の変化を予測するためのモデルを検討した。Ca(OH)₂ は溶解に伴って粗大空隙とし、C-S-H の溶解は Ca 溶脱量と拡散係数の計算結果の関係を数式化することでモデル化できた。しかし、このモデルは OPC 水和物を使用して構築したものであり、混合セメントへの適用性を評価することが必要であることから、混合セメントの促進溶脱試料を使用して平成 24 年度までに構築したモデルの適用性を評価し、その違いを考察するとともに、混合セメントに対応した溶脱モデルを検討することとした。

FAC30 溶脱試料の空隙構造モデルによる拡散係数の算出結果を表 4.2.2-14 に示す。促進溶解試料は 2~3 箇所に分けて解析したため、各部位の拡散係数算出結果から、電気抵抗、弾性係数の一般式(下式)を使用して計算した。

$$\text{Series Model} \quad \frac{1}{E} = \frac{v_1}{E_1} + \frac{v_2}{E_2} + \frac{v_3}{E_3} + \dots \quad (1)$$

表 4.2.2-14 は溶脱試料のマイクロインデンテーション測定値から求めた拡散係数を実測値と比較した。FAC30 の溶脱試料は健全試料に比較すると拡散係数は大きくなったが、溶脱水準による差は小さかった。空隙率は表 4.2.2-1 に示したように、溶脱水準に伴い約 50、53、56% と変化していたが、初期の溶脱により粗大な空隙が連結して主な拡散経路が形成されたため、空隙率の影響をあまり受けなかったのではないかと考えている。表には実測値も示した。解析から求めた拡散係数は実測値と比較的よく一致していた。

BFSC70 溶脱試料の空隙構造モデルによる拡散係数の算出結果を表 4.2.2-15 に示す。BFSC70 の溶脱試料も健全試料に比較すると拡散係数は大きくなったが、溶脱水準による傾向は見られなかった。前述したように BFSC70 も初期の溶脱により粗大な空隙が連結して主な拡散経路が形成されたため、空隙率の影響をあまり受けなかったのではないかと考えている。表には実測値も示した。解析から求めた拡散係数は実測値と比較的よく一致していた。

解析値と実測値の比較を図 4.2.2-42 に示す。実測値と解析値は比較的良く一致しており、空隙構造モデルにより混合セメントペーストの拡散係数も評価できることが分かった。

C-S-H 部分の拡散係数モデルは、本検討での溶脱試料が均質ではなく検討ができなかったため、FAC15、BFSC50、SC10 の溶脱試験結果も加え、より均質な溶脱試料により検討していく必要がある。

表 4.2.2-14 空隙構造モデルによる拡散係数算出結果 (FAC30 溶脱試料)

試料		拡散係数(m ² /s)		
		各層	全体	実測
FAC30健全			2.78E-12	1.38E-12
F-100	F-100端部	6.07E-11	5.81E-11	2.54E-11
	F-100中心部	5.58E-11		
F-150	F-150端部	2.32E-11	2.64E-11	3.29E-11
	F-150中心部	3.06E-11		
F-250	F-250端部	5.23E-11	5.23E-11	6.93E-11

表 4.2.2-15 空隙構造モデルによる拡散係数算出結果 (BFSC70 溶脱試料)

試料		拡散係数(m ² /s)		
		各層	全体	実測
BSFC70健全			2.82E-12	7.54E-13
B-100	B-100端部	4.09E-11	1.24E-11	1.32E-11
	B-100中間部	2.02E-11		
	B-100中心部	5.93E-12		
B-150	B-150端部	1.08E-11	7.73E-12	2.40E-11
	B-150中心部	4.94E-12		
B-250	B-250端部	1.26E-11	1.26E-11	6.26E-11

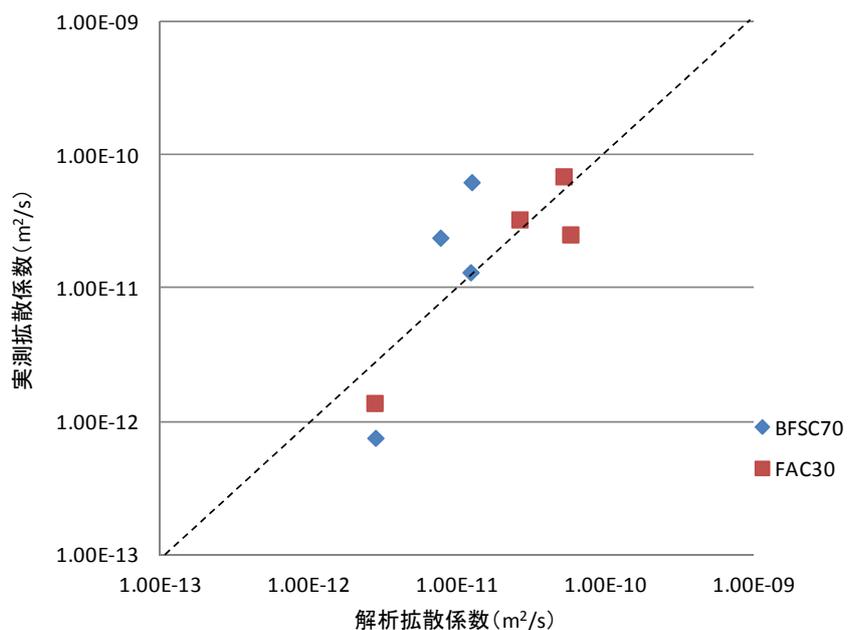


図 4.2.2-42 解析値と実測値の比較 (混合セメントペースト拡散係数)

(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のまとめ

これまでに構築した OPC のセメントペーストの変質に伴う物質移行特性（拡散係数）を予測するモデルを、対象とするセメントを混合セメント（フライアッシュセメント：FAC、高炉セメント：BFSC、シリカセメント：SC）にも拡張するための検討を行った。混合セメントペーストの溶解試験を実施し、モデル計算に必要な混合セメント物性値を取得して拡散係数の予測を行なった。混合セメントペーストの拡散係数の予測結果は、試験により取得した拡散係数と整合的であり、これまでのモデルで混合セメントの拡散係数も予測可能になった。

4.2.3 モルタル材料の変質に伴う物質移行変化を予測する手法の検討

モルタルの変質に伴う物質移行変化を予測する手法について、平成 26 年度は検討用試料の溶解変質溶脱試験を実施した。4.2.1 及び 4.2.2 の検討で得られた成果をも基に、モデル化手法に関する課題の検討を行った。

(1) モルタル試料の溶脱試験

1) 溶脱試験用モルタル試料

4.1.2 で作製したモルタルから表 4.2.3-1 に示す 5 試料（網掛け部分：OPC モルタル 3 水準、BFSC70 モルタル、FAC30 モルタル）を使用する。

表 4.2.3-1 モルタル試料

配合		OPC	BFSC70	FAC30
S/P (Vol.)	W/C			
1	0.6	○	○	○
	0.5	○	○	○
	0.4	○	—	—
1.4	0.5	○	—	—

2) 溶脱試験方法

モルタル試料を硝酸アンモニウム溶液に浸漬して Ca 溶脱試料の作製を開始した。溶脱試験の条件を表 4.2.3-2 に示す。

溶脱水準：3 水準

硝酸アンモニウム溶液濃度：0.25M

液固比： 50、75、100

浸漬期間：半年間程度

表 4.2.3-2 溶脱試験条件

セメント種類	S/P 体積比	W/(C+B) 重量比	試料厚さ (mm)	濃度 (mol/L)	液固比	試薬/ 固相比
OPC	1.0	0.5	5.0	0.25	50	1.0
					75	1.5
					100	2.0
	1.0	0.6	5.0	0.25	50	1.0
					75	1.5
					100	2.0
	1.4	0.5	5.0	0.25	50	1.0
					75	1.5
					100	2.0
FAC	1.0	0.6	5.0	0.25	50	1.0
					75	1.5
					100	2.0
BFSC	1.0	0.6	5.0	0.25	50	1.0
					75	1.5
					100	2.0

(2) 変質したモルタル材料の拡散係数モデルの構築手法に関する検討

4.2.1 (2)で構築したモルタル材料の拡散係数推定に使用したマルチスケール空隙構造モデルを拡張することで、変質したモルタルの拡散係数の推定手法の構築について検討した。

溶脱したモルタル試料の遷移帯部分は、空隙となる可能性があり、貫通する粗大空隙が増加し、拡散係数は大きく増加することが予想されるが、遷移帯の溶脱時の挙動や空隙構造変化に関する知見は少ない。そのため、遷移帯部分に着目し、モルタル溶脱試料を評価して、マルチスケールモデルでの遷移帯の取り扱いを検討する必要がある。

モルタル材料の拡散係数モデルに、4.2.2で検討した混合セメントの溶解変質モデルを適用することで、目標とする多様なセメントを使用したモルタル材料の溶解変質に伴う拡散係数変化を推定するモデルの構築が可能と考えられる。混合セメントモルタルの溶脱試料により検証を進め、適用性を検討していく必要がある。

従来の方法では溶解変質しにくい混合セメントペーストに関しても、OPCペーストと同様に硝酸アンモニウム水溶液への浸漬によって溶脱試料を作製することにより、検討に供する試料が得られた。混合セメントペーストの拡散係数モデルには、混合セメントのC-S-H部分の拡散係数の検証の必要がある。これには均質に溶脱した試料を作製する方法を検討する必要がある。

実用的材料を対象とした物質移行特性（拡散係数）の推定手法の構築に関するフローと課題を図 4.2.3-1 に示す。

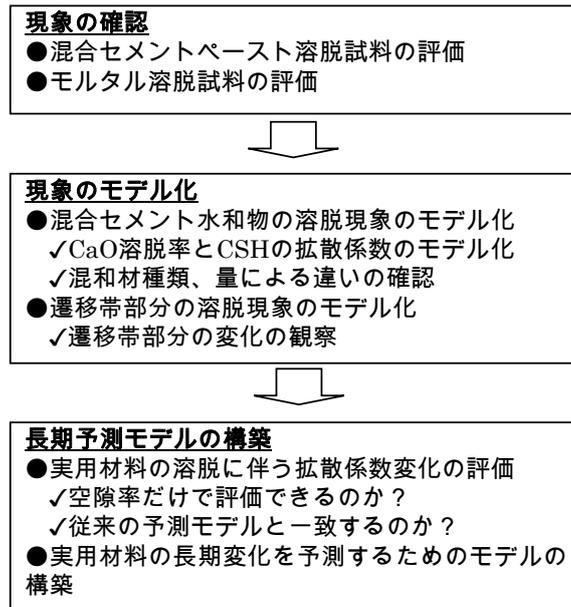


図 4.2.3-1 実用的材料を対象とした物質移行特性の推定手法の構築の検討フローと課題

4.2.4 セメント系材料の物質移行予測モデルの構築のまとめ

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、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を、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現実的なセメント系材料への対応するための高度化の検討を行った。

モルタル材料の拡散係数の算定手法として、マルチスケールモデルの適用を提案し、試験データを基に検討した。拡散係数の計算結果は、試験結果とおおむね一致し、モデル化の方向性を確認した。計算に使用する遷移帯の拡散係数は、既往の知見を参考に設定したため、今後検証が必要である。

混合セメントの拡散係数算定手法について、変質試料のデータを使用して平成 24 年度までに構築したモデルを適用し検討した。拡散係数の計算結果は、試験結果とおおむね一致し、変質に伴う拡散係数の変化は少ない傾向にあった。計算に使用する C-S-H 部分の拡散係数のモデルは、今後、混合セメントへの適用性について試験データ等を基に検証をしていく必要がある。

モルタル材料の変質に伴う拡散係数の算定手法に関して、以上の成果をも含め今後のモデル構築にあたり課題の抽出の検討を行った。遷移帯部分の変質に伴う拡散係数変化等の現象把握とモデル化等が課題として挙げた。

4.3 人工バリア材料長期挙動評価のための HMC 連成解析の高度化

ここでは、化学及び力学の挙動を連成させた HMC 連成解析手法を検討した。平成 25 年度から取り組みを開始した、二次元の連成解析手法、緩衝材の化学変質による溶解、二次鉱物生成に伴う体積変化を反映した力学解析手法の構築等について、これまでに、化学解析の二次元化解析手法の構築、力学解析の緩衝材の化学変質による体積変化を考慮した構成モデルの構築を行なった。平成 26 年度は、化学解析による連成解析のための長期評価、力学解析について二次元の力学解析手法の構築を行い、化学と力学の二次元での弱連成によりデータの受け渡し等の手法の構築と課題の抽出を行った。

4.3.1 処分場二次元断面に関する HMC 連成解析における化学解析

ここでは、HMC 連成解析のために実施した二次元化学解析、及び二次元での力学解析と化学解析の弱連成手法の検討を実施したうちの化学解析について述べる。

(1) HMC 連成解析にむけた二次元地化学解析

二次元の化学的変質解析[3]と、力学解析の弱連成の解析を実施した。解析結果を元にパラメータの受け渡し条件等の HMC 連成解析に関する手法の検討をした。連成解析に使用する力学解析手法は、4.3.2 の化学的変質を考慮できる二次元力学解析を使用した。

連成するパラメータは、前フェーズにおいて一次元の連成解析を行った条件と同じとし、次に示す[29]。ここでの計算には、PHREEQC-TRANS[13]を使用した。

- ・ モンモリロナイト量（モンモリロナイト含有率）
- ・ Ca 型化割合
- ・ 空隙率／乾燥密度

力学解析モデルの更新により、受け渡しパラメータとして次のようなデータが追加されると考えられる。

- ・ 二次鉱物の量（各固相の体積／密度）

1) 解析条件

a. 解析体系

処分施設は TRU 廃棄物グループ 2 [2]を想定した円形断面とした。解析体系概念図を図 4.3.1-1 に示す。処分施設周辺の岩盤領域としておよそ 3m とした。岩盤の上流側・下流側境界は地下水濃度固定・水頭固定境界とした。ここでは、坑道の外周に用いられるであろう支保工については、一次元に比較して解析メッシュが粗いため表現が難しい為ということと、坑道体積に比較して支保工のセメント量は少なく、また処分施設内が拡散場であるとき、解析上、支保工に含まれるアルカリ成分は施設内ではなく岩盤側へ流出する割合が大きい為、モデルから省いた。

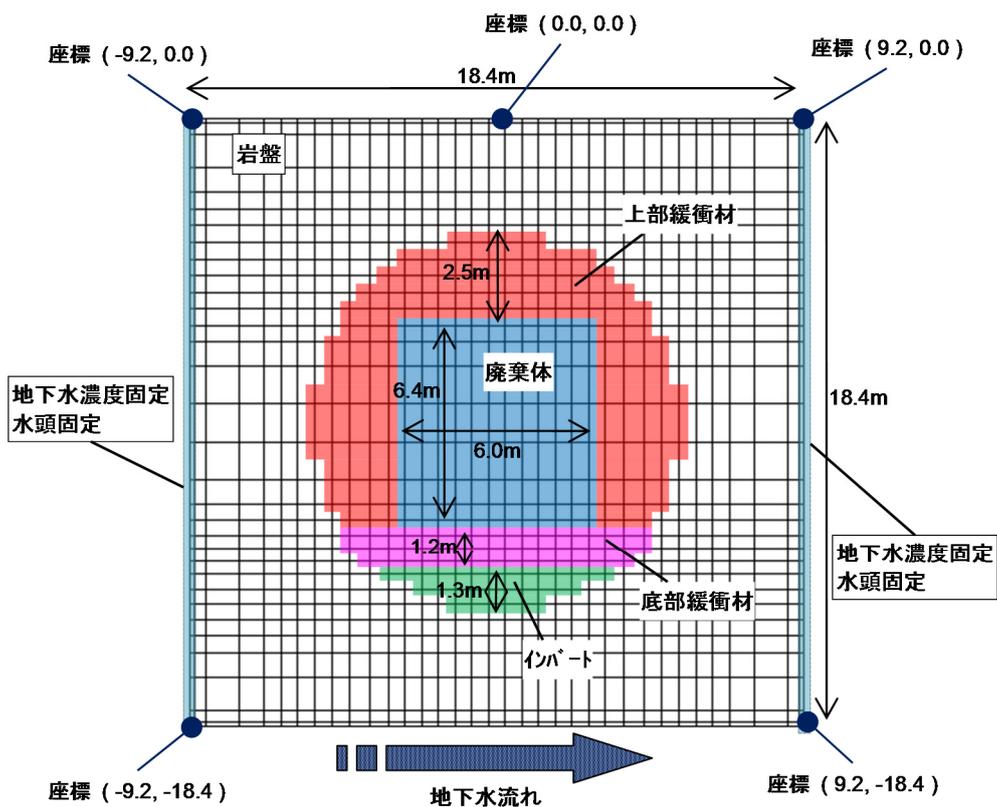


図 4.3.1-1 二次元解析体系概念図

b. 掘削影響領域

第2次 TRU レポート[2]における水理解析の設定より、EDZ（掘削影響領域）は3mである。第2次 TRU レポートにおける水理解析形状を図 4.3.1-2 に示す。動水勾配は第2次 TRU レポートと同様に1%とした。

今回の計算では、解析体系として処分施設の外側の岩盤について3mを考慮しており（図 4.3.1-1）、この岩盤領域を EDZ 領域と想定した。EDZ の上流側と下流側に動水勾配をあたえ、処分施設に水平な流れ場を考える。つまり、処分施設の外側3mまでをモデル化し、処分施設の外側は EDZ のやや早い地下水流速に流される、というような境界条件となる。

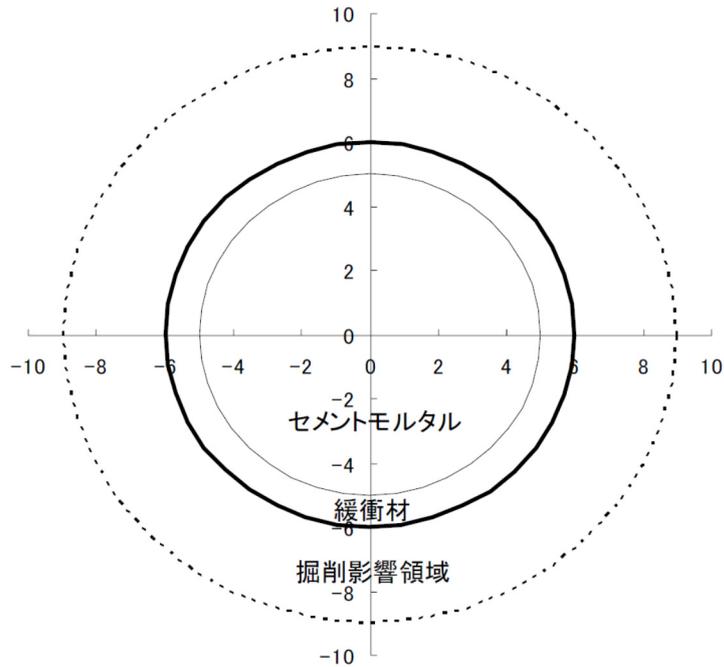


図 4.3.1-2 第2次 TRU レポートにおける、水理解析の解析形状（グループ2）

第2次 TRU レポートでは、EDZ の透水係数を母岩の 100 倍としている。第2次 TRU レポートにおける母岩の透水係数は、亀裂ネットワークモデルにて得られた透水係数として $2 \times 10^{-10} \text{m/s}$ を設定している。これの 100 倍とすると、掘削影響領域（EDZ）の透水係数は $2 \times 10^{-8} \text{m/s}$ である。

ここで、母岩を流れる地下水は、透水係数の大きい領域（EDZ）を流れるとき、その領域は集水域となる。本検討における解析体系（図 4.3.1-1）は、岩盤領域をすべて EDZ と仮定しており、集水域とはならない。そこで、岩盤領域の透水係数として大きい透水係数を数種類設定することで早い流速を再現することとした。

c. パラメータ

計算に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[2]において使用されているパラメータを参照した。表 4.3.1-1～表 4.3.1-7 表 4.1.2-7 にパラメータを示す。表 4.3.1-1 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 4.3.1-2 に示した組成を用いた。表 4.3.1-3 のセメントの化学組成は、平成 19 年度の報告書[14]を参照した。

なお、各人工バリア材の拡散係数及び透水係数は次の式（第2次 TRU レポート）に従う（セメント系材料について、ひび割れなしケース）。鉱物の熱力学データは JNC-TDB.TRU [15] を基本として C-S-H ゲルの熱力学データとして A. Atkinson[16] によるデータを使用した。

セメント系材料の拡散係数

$$D_e = D^* \cdot \varepsilon^{3.05}$$

D^* : 自由水中の拡散係数

ε : 空隙率

セメント系材料の透水係数

$$K = 4.34 \times 10^{-9} \varepsilon^3 (1 - \varepsilon)^2$$

ε : 空隙率

ベントナイト系材料の拡散係数

$$D_e = 2.27 \times 10^{-9} \varepsilon^n$$

$$n = 2.02 f_b^{0.13} + 1$$

$$n = 2.22 f_s^{0.13} + 1$$

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

ε : 空隙率

ベントナイト系材料の透水係数

$$K = 10^{1.30 C_i} e_{sme}^{3.48 C_i} K_0$$

ただし $C_i \leq 10^{1.49 ESP - 1.0}$

$K \leq 10^{1.63 e_{sme} - 0.24} K_0$ かつ $K \leq 10^{-5}$

$K_0 = (0.91 - 1.57 ESP + 2.00 ESP^2) \times 10^{-13} \times e_{sme}^{7.44 - 5.69 ESP}$: $e_{sme} \leq 7.0$

$K_0 = (0.91 - 1.57 ESP + 2.00 ESP^2) \times 10^{-13} \times 7.0^{7.44 - 5.69 ESP} (e_{sme}/7.0)^{11.4}$: $7.0 < e_{sme}$

ただし $K_0 |_{ESP=1} \leq K_0 \leq 10^{-5}$

C_i : 間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

e_{sme} : スメクタイト間隙比

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した。その溶解速度は次の式[2]に従う。

$$Rate = \left(4.74 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-3957/RT} \cdot \frac{177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 177 \cdot e^{2037/RT} \cdot a_{OH^-}} + 1.70 \cdot e^{-69.67/RT} \cdot \frac{0.0297 \cdot e^{2353/RT} \cdot a_{OH^-}}{1 + 0.0297 \cdot e^{2353/RT} \cdot a_{OH^-}} \right) \cdot A_{min} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(6 \cdot 10^{-10} \cdot (2 \cdot \Delta Gr / RT)^6\right) \right\}$$

$Rate$: モンモリロナイト溶解速度 [mol/s]

A_{min} : 鉱物の反応表面積 [m²]

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

ΔGr : 反応のギブス自由エネルギー変化 [kJ/mol]

表 4.3.1-1 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 4.3.1-2 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 4.3.1-3 セメントの化学組成

化学組成 wt%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	21.5	5.2	2.9	64	1.5	2	0.3	0.5

表 4.3.1-4 セメント系材料の仕様

	間隙率 (-)	W/C (%)	単位 セメント量 (kg/m ³)	単位 水量 (kg/m ³)	細・粗骨 材量 (kg/m ³)
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 4.3.1-5 緩衝材の仕様

	底部緩衝材	上部緩衝材
有効粘土密度 (Mg/m ³)	1.36	
乾燥密度 (Mg/m ³)	1.60	1.36
ケイ砂混合率 (%)	30	0

表 4.3.1-6 ベントナイトの鉱物組成

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 4.3.1-7 ベントナイト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 ₂	7.4
KZ	0.6
MgZ ₂	0.7

以上のパラメータに従い、初期固相濃度と初期物性値を表 4.3.1-8、表 4.3.1-9 に示す。表 4.3.1-8 は、セメントの化学組成と仕様、ベントナイトの仕様と鉱物組成から算出した初期濃度である。表 4.3.1-9 は、各材料の透水係数式・拡散係数式から算出した値であり、空隙率についてはセメント材料は設定値（表 4.3.1-4）、ベントナイトは真密度を 2.7g/cm^3 と想定し乾燥密度より算出した値である。岩盤については、物質移行が大きい（透水・拡散が十分大きい）と考えた設定値である。

表 4.3.1-8 初期鉱物濃度

初期鉱物 及び二次鉱物	鉱物濃度(mol/L_water)				mol 体積 (L/mol)
	廃棄体 モルタル	インパート コンクリート	底部緩衝材	上部緩衝材	
ポルトランドライト	9.98	9.06	0.0	0.0	0.0332
エトリンガイト	0.212	0.192	0.0	0.0	0.726
ブルーサイト	0.946	0.859	0.0	0.0	0.0244
ハイドログアーネット	—	—	—	—	0.150
C-S-H(1.8)	16.4	14.9	0.0	0.0	0.0445
カルサイト	0.0	0.0	0.727	0.707	0.0369
カルセドニ	0.0	0.0	17.7	17.2	0.0229
石英 (QUARTZ)	0.0	0.0	17.7	17.2	0.0227
Na-Mont	—	—	3.13	3.04	0.134
Ca-Mont	—	—	0.451	0.438	0.134
K-Mont	—	—	0.0366	0.0355	0.136
Mg-Mont	—	—	0.0427	0.0414	0.133
Na ₂ O	0.123	0.112	—	—	—
K ₂ O	0.135	0.122	—	—	—
C-S-H ゲル	—	—	—	—	0.0547 (C-S-H(1.0))
カトアイト	—	—	—	—	0.137
アナルサイム	—	—	—	—	0.0974
ゲーレンナイトハイドレート	—	—	—	—	0.216
グロッシュラー	—	—	—	—	0.129
フリーデル氏塩	—	—	—	—	0.244
C3ASH4	—	—	—	—	0.160
C4AH13	—	—	—	—	0.216
C4AH19	—	—	—	—	0.216

表 4.3.1-9 初期物性値

透水係数 [m/s]	廃棄体	4.5E-11
	上部緩衝材	6.9E-13
	底部緩衝材	6.4E-13
	岩盤	1.0E-8 ~ 1.0E-5
実効拡散係数 [m ² /s]	廃棄体	1.3E-11
	上部緩衝材	2.8E-10
	底部緩衝材	1.6E-10
	岩盤	4.0E-10
空隙率 [-]	廃棄体	0.19
	上部緩衝材	0.50
	底部緩衝材	0.40
	岩盤	0.20

d. 計算ケース

岩盤（掘削影響領域）の性能の不確実性として、岩盤部分について拡散場と移流場である場合を考える。また、ベントナイトに含まれるモンモリロナイトの溶解がわかりやすくなるように、ベントナイトに含まれるカルセドニの取扱について石英（の熱力学データ）を使用することで、カルセドニの場合に比べてモンモリロナイトが溶解しやすいケースを想定した。このことにより、モンモリロナイトの存在量によって異なる性質についてより考察しやすくなると考えられる。

表 4.3.1-10 計算ケース

ケース	ベントナイトに含まれる カルセドニの取扱 (熱力データの取扱)	岩盤（掘削影響領域）		
		透水係数	動水勾配	
0	カルセドニ	—	0 %	拡散場
1	カルセドニ	1.0E-5 (m/s)	1 %	移流場
2	石英	1.0E-5 (m/s)	1 %	移流場

2) 解析結果

a. ケース0の解析結果

解析結果を次に示す。

図 4.3.1-3 は、初期・1 万年後・10 万年後の pH 分布である。処分施設中心のセメント系材料で pH が高く、ベントナイト部でやや低い pH を示した。

また、図 4.3.1-4～図 4.3.1-7 は、それぞれ一次元断面による液相固相分布を、1 万年後・10 万年後について示した。図 4.3.1-4 は、施設中心部を通る鉛直方向一次元の結果を示した。左側が処分施設底面、右に向かって処分施設上部である。セメント系材料では、材料境界近傍からポルトランダイトの消失があった。C-S-H は 10 万年後も残存し、材料境界で C-S-H の沈殿がおこった。ベントナイト系材料は、材料境界でカルセドニが溶解し、モンモリロナイトは 10 万年後もほぼ残存する結果となった。図 4.3.1-5 は、施設中心部を通る水平方向一次元の結果である。各材料につき、図 4.3.1-4 と同様の傾向を示し、また上流側と下流側とで同等の変質度合いであった。図 4.3.1-6 は、廃棄体領域（モルタル層）の最下端を通る水平方向一次元の結果である。ベントナイト系材料について図 4.3.1-5 と同様の傾向を示した。セメント部分は、ポルトランダイトは消失し、C-S-H は 10 万年後も残存した。図 4.3.1-7 は、底部緩衝材の、廃棄体と接する部分の水平方向一次元の結果である。ベントナイトについて、図 4.3.1-5 と同様の傾向を示した。この水平断面にはセメント材料は存在しないが、セメントと近い部分（接している部分）は、カルセドニの溶解が早く、空隙率・透水係数が大きくなる傾向を示した。

セメントに接するベントナイト部の経時変化について、図 4.3.1-8、図 4.3.1-9、図 4.3.1-10 に示した。図 4.3.1-8 は図 4.3.1-5 に示した A 地点（施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタル層との境界部）、図 4.3.1-9 は図 4.3.1-6 に示した B 地点（廃棄体モルタルの最下端部の水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタルとの境界部）、図 4.3.1-10 は図 4.3.1-7 に示した C 地点（底部ベントナイト部の廃棄体モルタルとの境界部の水平断面における底部ベントナイト中心部）の結果である。それぞれ、液相組成の経時変化、固相組成（体積割合）の経時変化、物性値（透水係数・拡散係数・空隙率・モンモリロナイトの Ca 型化割合）の経時変化を示す。これらの結果は、時間に従って pH が低下し、カルセドニが溶解し、空隙率が増大した。モンモリロナイト量はほとんど変化がなく、透水係数は Ca 型化割合の変化によって変動した。点 A（図 4.3.1-8）と点 B（図 4.3.1-9）は、二次鉱物としてカルサイトが生成した。一方、点 C（図 4.3.1-10）は、二次鉱物として C-S-H ゲルが生成した。点 A、点 B、点 C すべて、セメントが隣接するベントナイト部であるが、点 C はセメント系材料に挟まれている領域である。点 A・点 B は、セメントではない材料境界は岩盤であり、地下水からの炭酸の供給によってカルサイトが生成した。点 C は、地下水の影響が比較的小さい為、C-S-H が生成したと考えられる。なお、図 4.3.1-8、図 4.3.1-9、図 4.3.1-10 の Ca 型化率の増減、また、液相の濃度の増減等については、現象として不確かな部分があるため今後検証が必要であり、暫定的な長期評価結果とする。

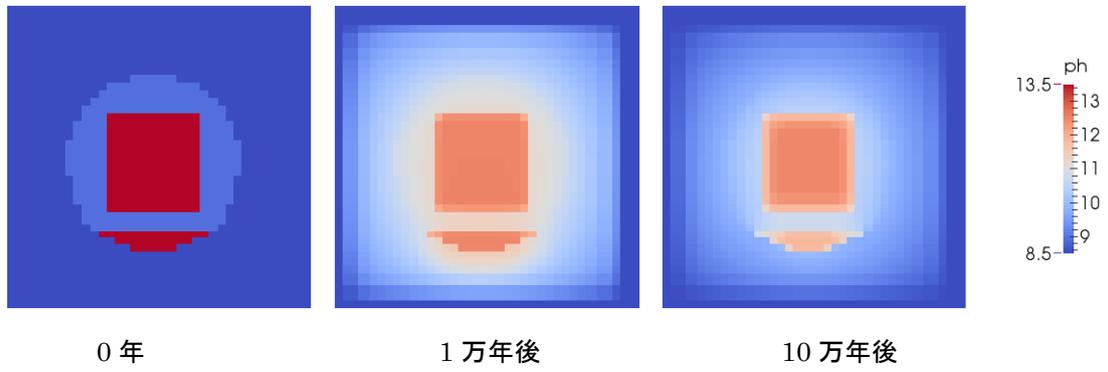


図 4.3.1-3 pH 分布結果 (ケース 0 ; 拡散場)

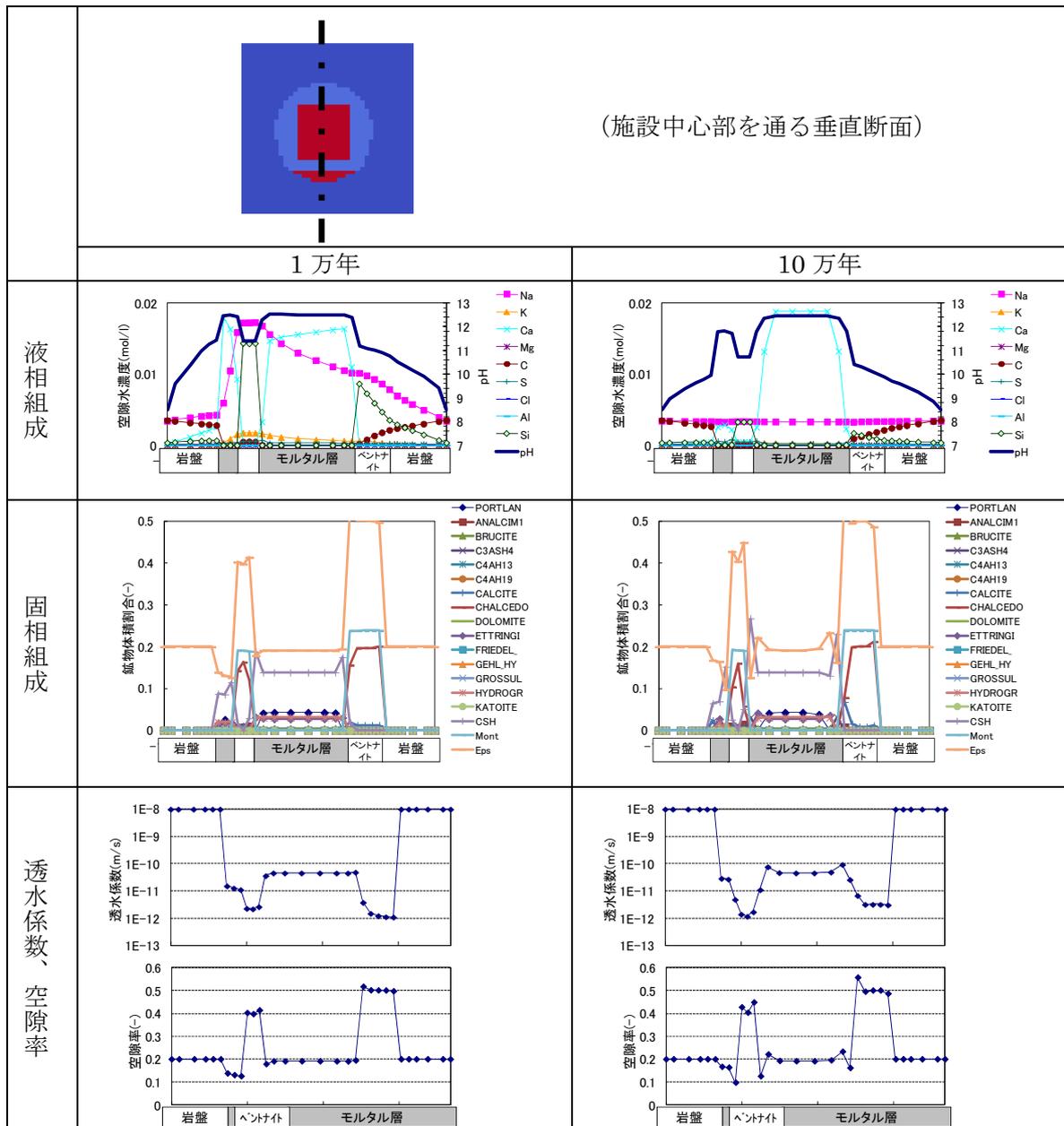


図 4.3.1-4 ケース0の1万年後、10万年後の計算結果 (施設中心部を通る垂直断面)

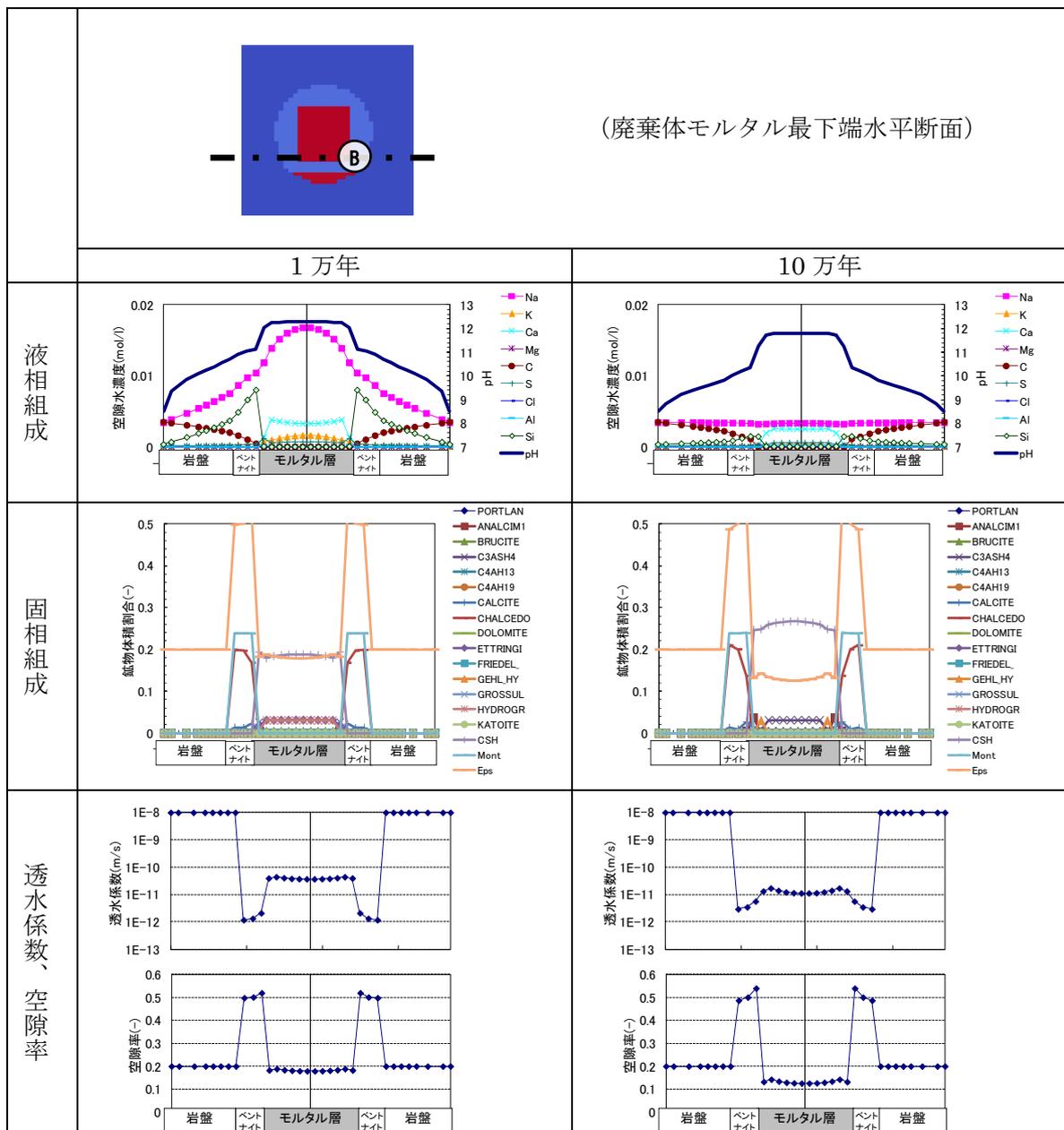


図 4.3.1-6 ケース0の1万年後、10万年後の計算結果 (廃棄体モルタル最下端部水平断面)

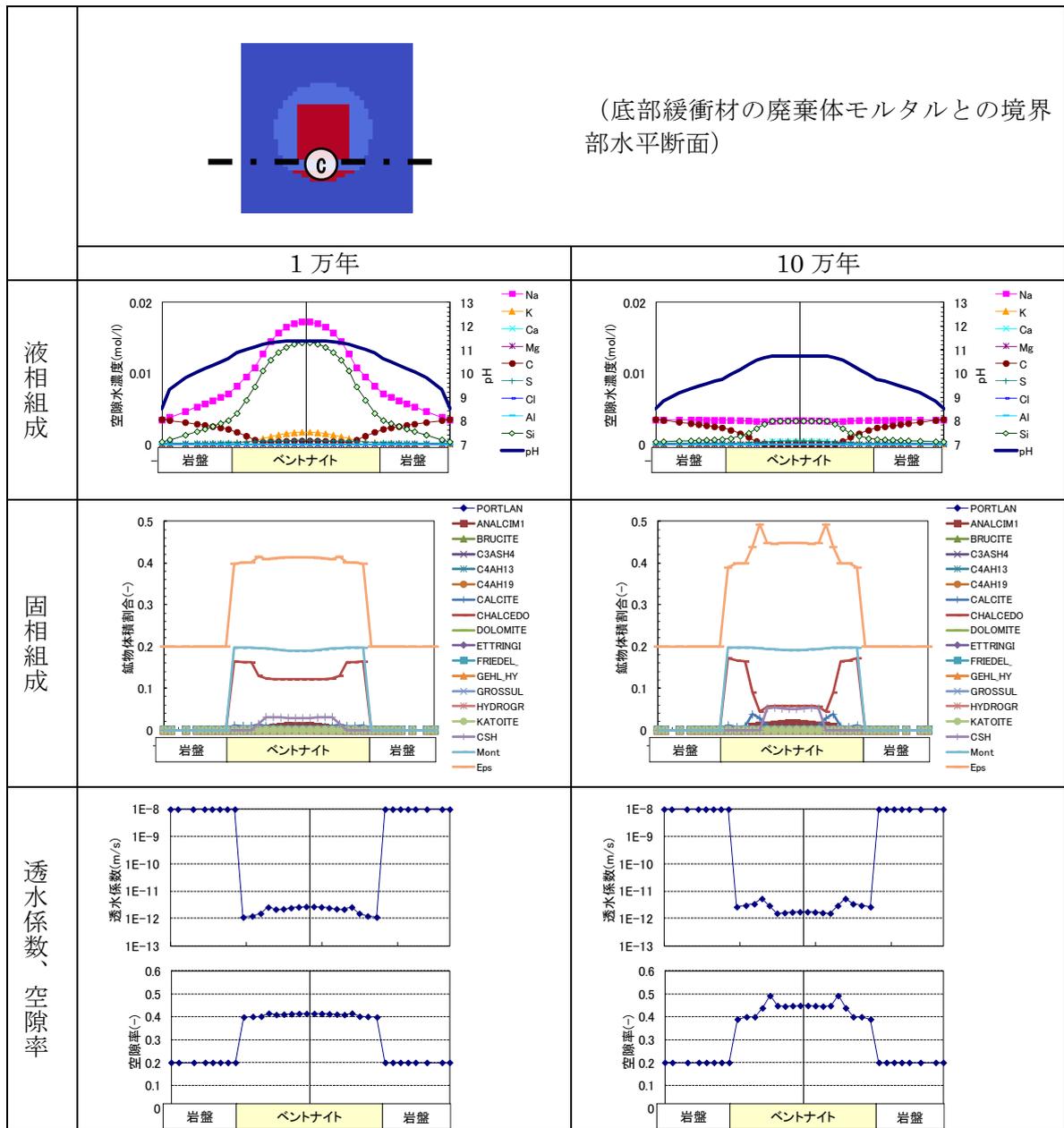
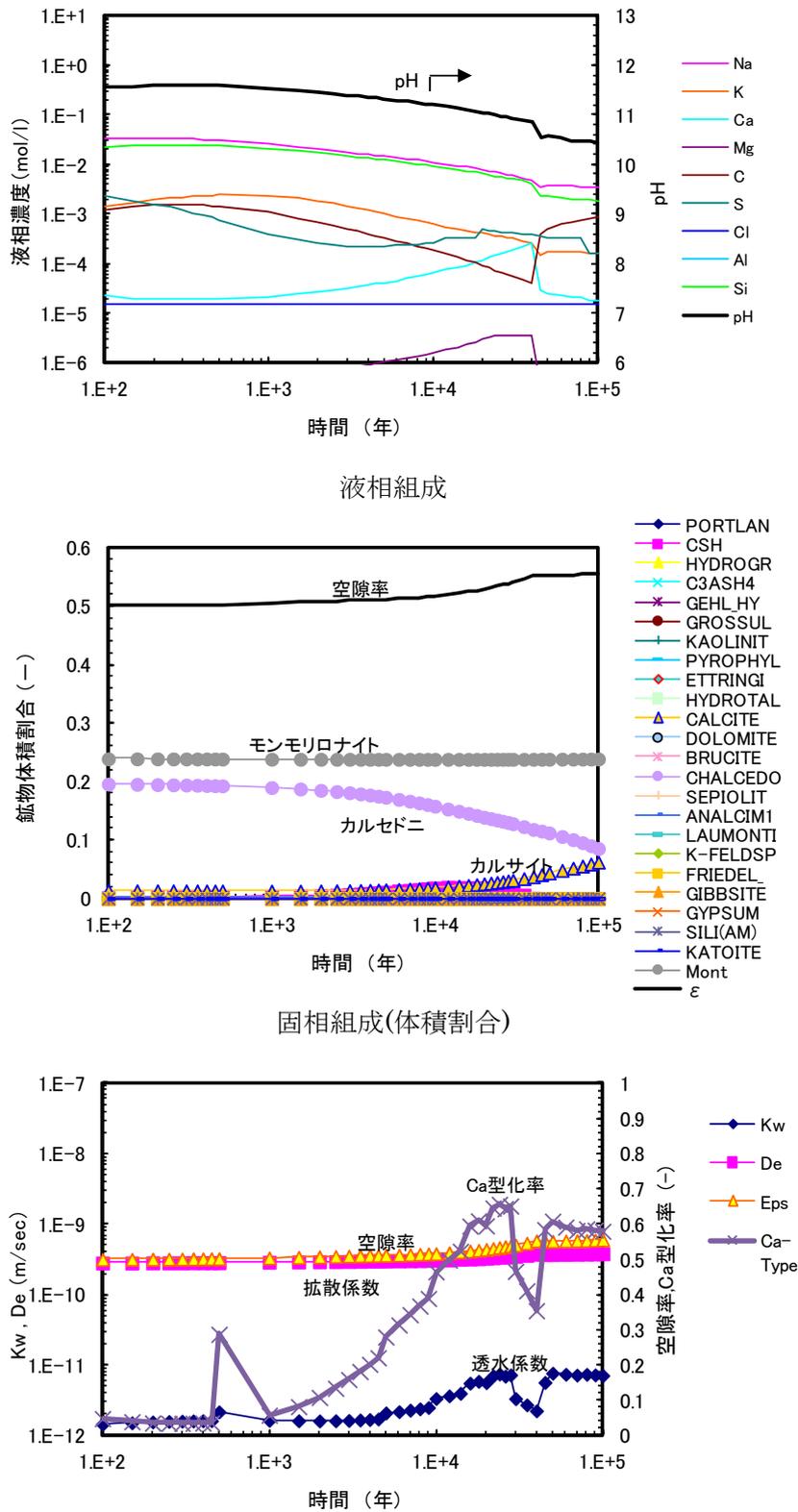
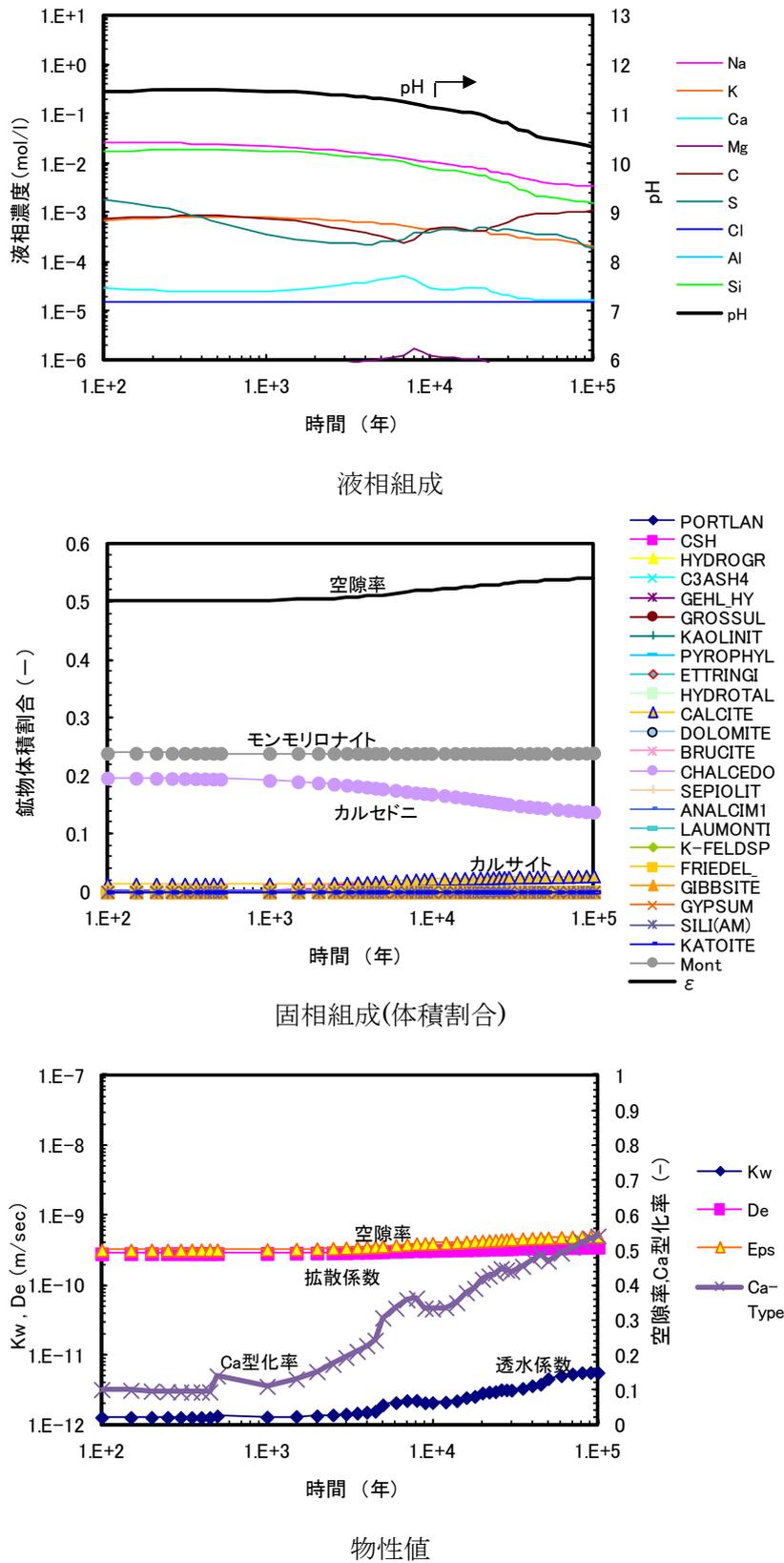


図 4.3.1-7 ケース0の1万年後、10万年後の計算結果（底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面）



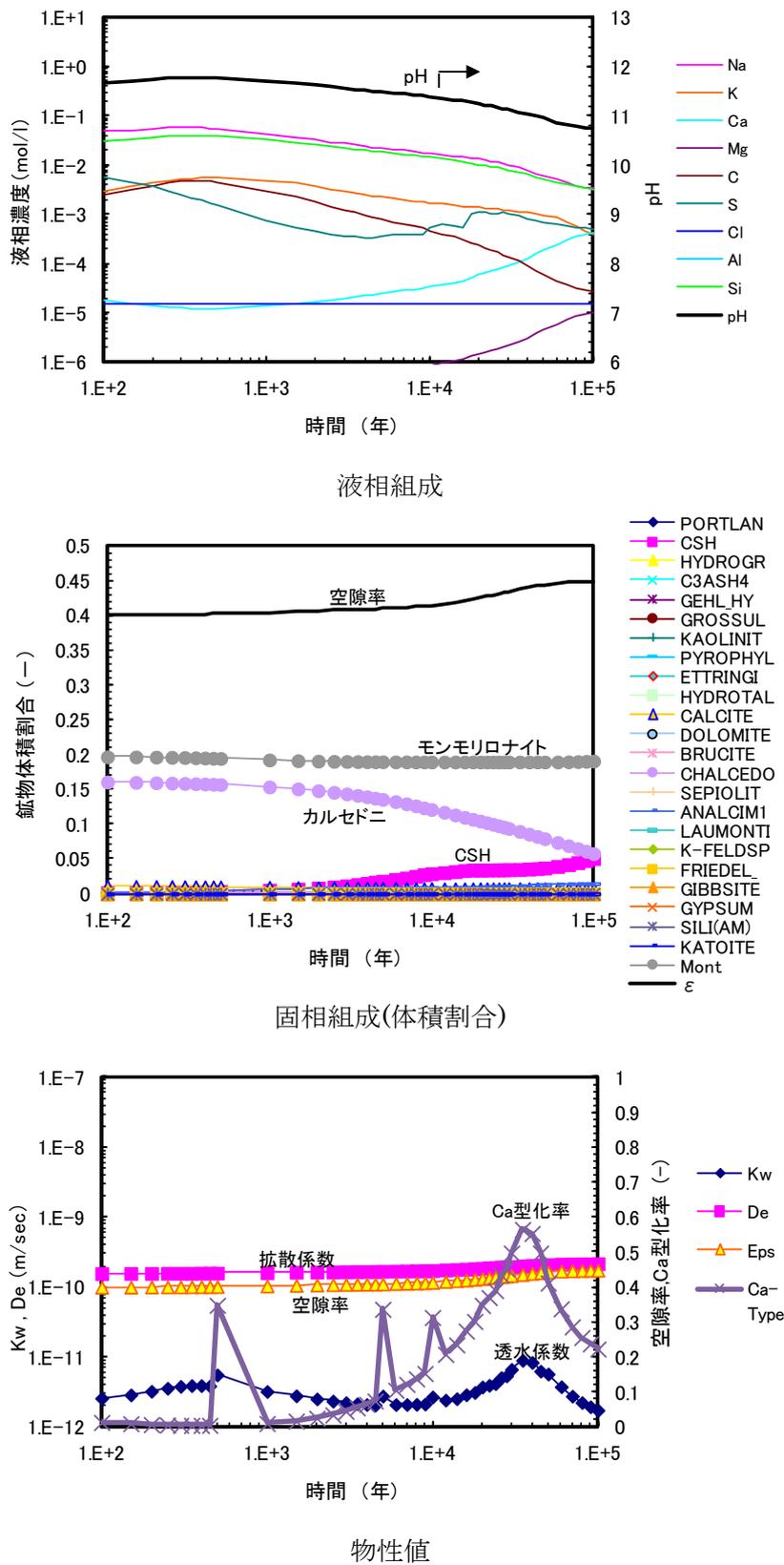
※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

図 4.3.1-8 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部(A 地点 (3.25,-9.8)) の経時変化結果 (ケース0)



※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

図 4.3.1-9 廃棄体モルタル最下端水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 (B 地点 (3.25,-12.15)) の経時変化結果 (ケース0)



※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

図 4.3.1-10 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 (C 地点 (0.25,-12.6)) の経時変化結果 (ケース 0)

b. ケース 1 の解析結果

解析結果を次に示す。

図 4.3.1-11 は、初期・1 万年後・10 万年後の pH 分布である。処分施設中心のセメント系材料で pH が高く、ベントナイト部でやや低い pH を示した。

また、図 4.3.1-12～図 4.3.1-15 は、それぞれ一次元断面による液相固相分布を、1 万年後・10 万年後について示した。図 4.3.1-12 は、施設中心部を通る鉛直方向一次元の結果を示した。左側が処分施設底面、右側が施設上部である。セメント系材料では、材料境界近傍でポルトランドライトの消失があり、10 万年後にも C-S-H は残存した。ベントナイト系材料は、材料境界でカルセドニが溶解し、モンモリロナイトは 10 万年後もほぼ残存する結果となった。図 4.3.1-13 は、施設中心部を通る水平方向一次元の結果である。各材料につき、図 4.3.1-12 と同様の傾向を示した。図 4.3.1-14 は、廃棄体領域の最下端を通る水平方向一次元の結果である。ベントナイト系材料について図 4.3.1-12 および図 4.3.1-13 と同様の傾向を示した。図 4.3.1-15 は、底部緩衝材の、廃棄体と接する部分の水平方向一次元の結果である。図 4.3.1-12 および図 4.3.1-13 と同様の傾向を示した。この水平断面にはセメント材料は存在しないが、セメントに近い部分（接している部分）は、カルセドニの溶解が早く、空隙率・透水係数が大きくなる傾向を示した。

セメントに接するベントナイト部の経時変化について、図 4.3.1-16、図 4.3.1-17 及び図 4.3.1-18 に示した。図 4.3.1-16 は図 4.3.1-13 に示した A 地点（施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタル層との境界部）、図 4.3.1-17 は図 4.3.1-14 に示した B 地点（廃棄体モルタルの最下端部の水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタルとの境界部）、図 4.3.1-18 は図 4.3.1-15 に示した C 地点（底部ベントナイト部の廃棄体モルタルとの境界部の水平断面における底部ベントナイト中心部）の結果である。それぞれ、液相組成の経時変化、固相組成（体積割合）の経時変化、物性値（透水係数・拡散係数・空隙率・モンモリロナイトの Ca 型化割合）の経時変化を示す。これらの結果は、時間に従って pH が低下し、カルセドニが溶解し、空隙率が増大した。モンモリロナイト量はほとんど変化がなく、透水係数は Ca 型化割合の変化によって変動した。点 A（図 4.3.1-16）と点 B（図 4.3.1-17）は、二次鉱物としてカルサイトが生成した。一方、点 C（図 4.3.1-18）は、二次鉱物として C-S-H ゲルが生成した。点 A、点 B、点 C すべて、セメントが隣接するベントナイト部であるが、点 C はセメント系材料に挟まれている領域である。点 A・点 B は、セメントではない材料境界は岩盤であり、地下水からの炭酸の供給によってカルサイトが生成した。点 C は、地下水の影響が比較的小さい為、C-S-H が生成したと考えられる。

なお、ケース 1 の結果は、ケース 0 と似た傾向の結果となった。10 万年までの変質では、モンモリロナイトの溶解やその他固相の溶解が顕著ではなかった為と考えられる。本計算において、10 万年間は、人工バリア内の物質移行が拡散による移行が卓越したものであるということである。ただし、モンモリロナイトの Ca 型化は、物質移行に比べて早かった。ケース 1 のほうが、10 万年後の透水係数は大きくなる傾向であった。

なお、図 4.3.1-16、図 4.3.1-17 及び図 4.3.1-18 の化学解析結果は、ケース 0 と同様に

現象として不確かな部分があるため今後検証が必要であり、暫定的な長期評価結果とする。

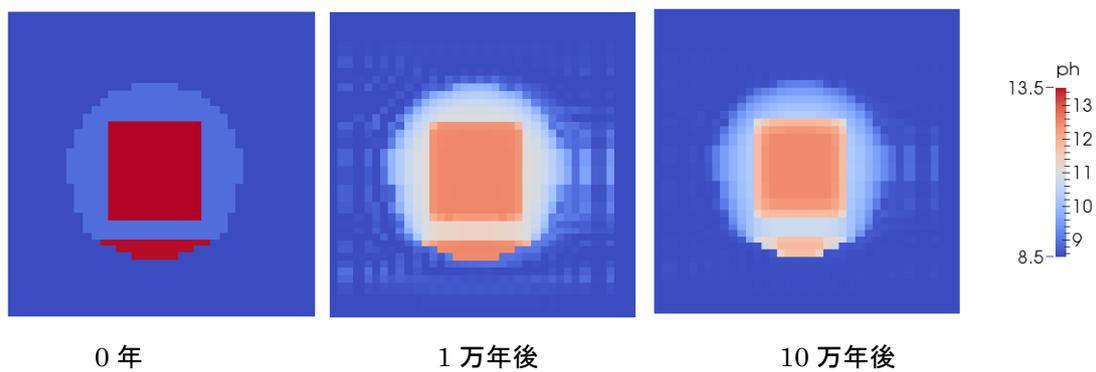


図 4.3.1-11 pH 分布結果 (ケース 1 ; $K_w = 1e-5$ m/s)

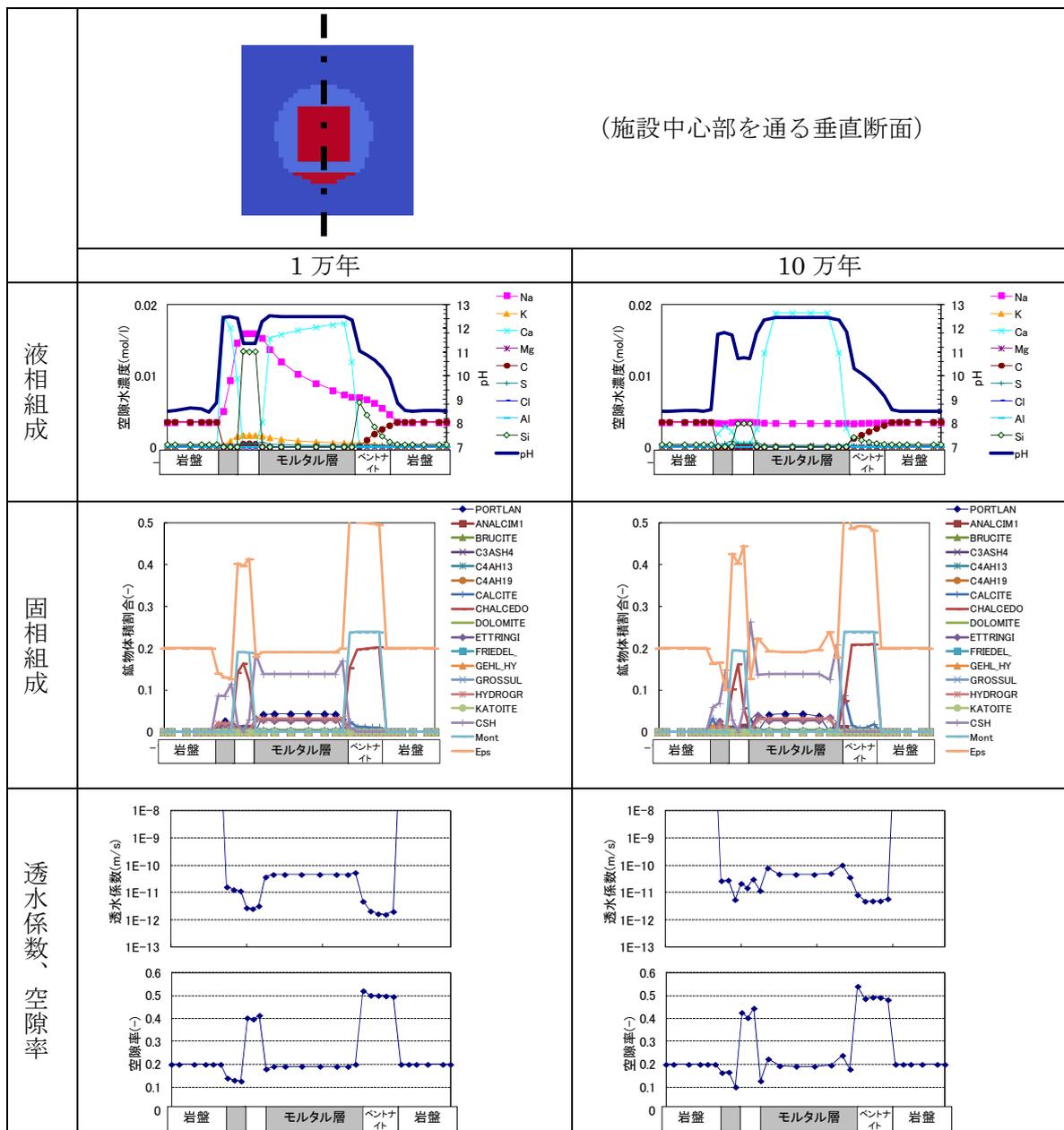


図 4.3.1-12 ケース1の1万年後、10万年後の計算結果（施設中心部を通る垂直断面）

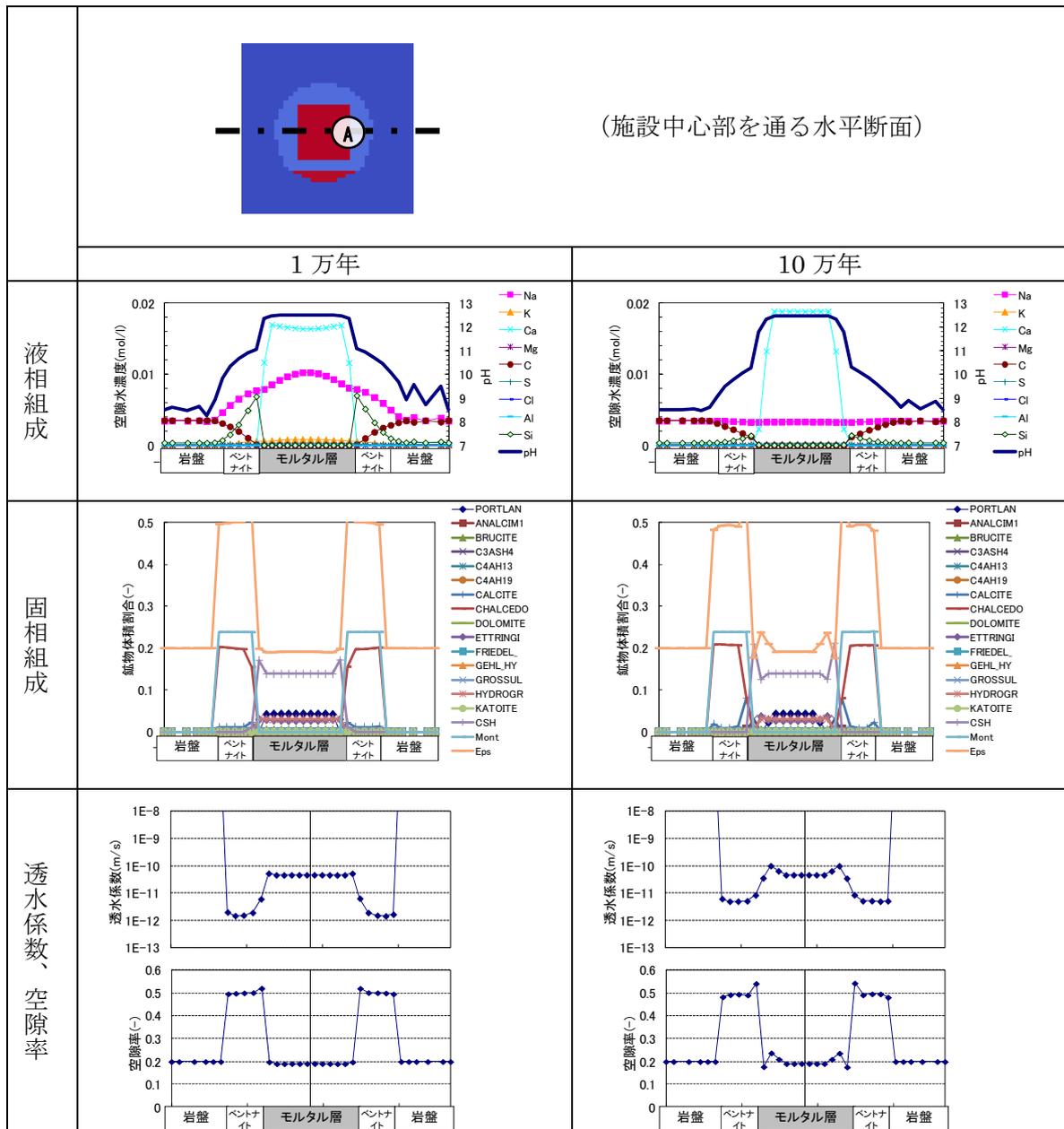


図 4.3.1-13 ケース1の1万年後、10万年後の計算結果（施設中心部を通る水平断面）

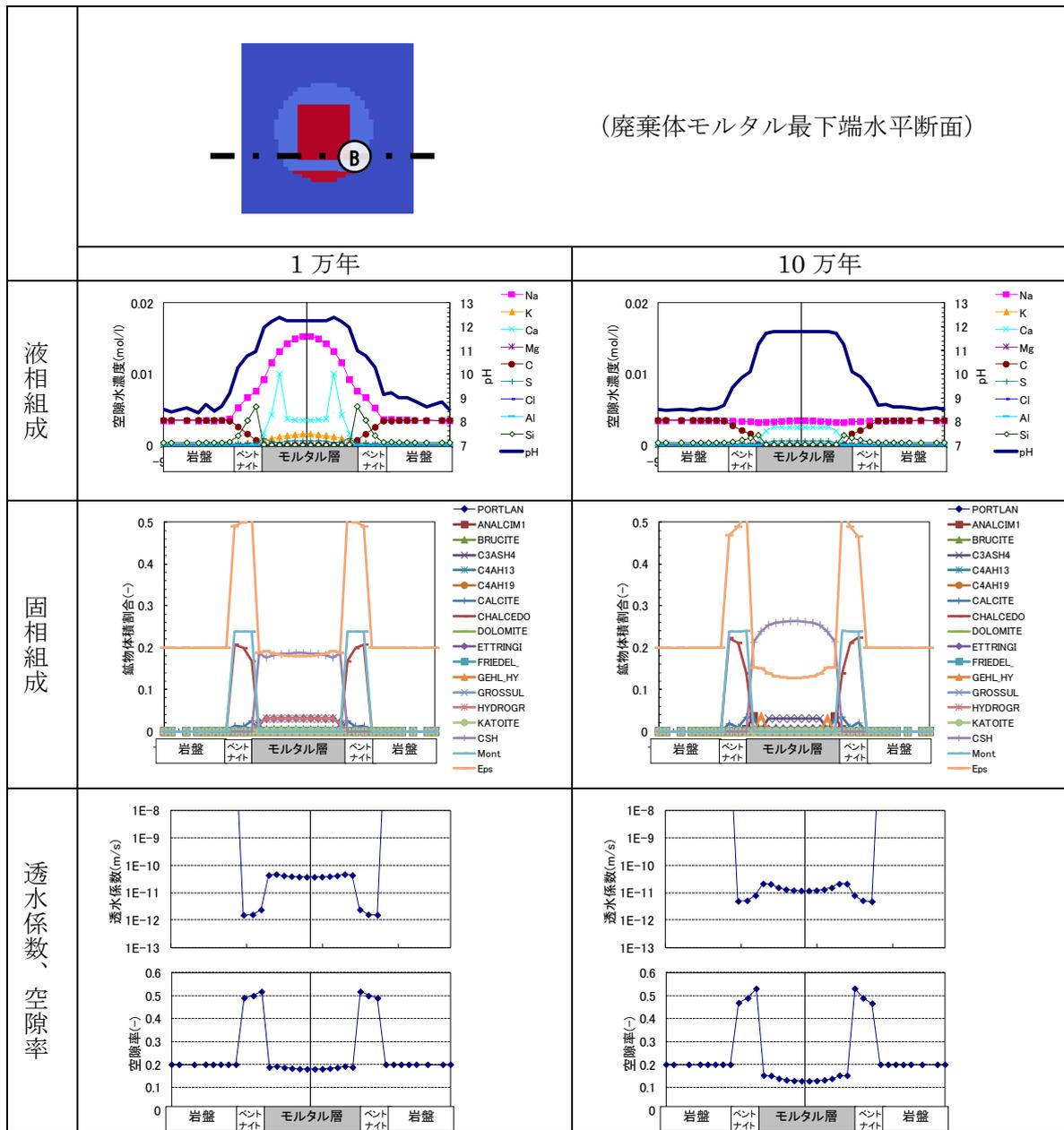


図 4.3.1-14 ケース 1 の 1 万年後、10 万年後の計算結果 (廃棄体モルタル最下端部水平断面)

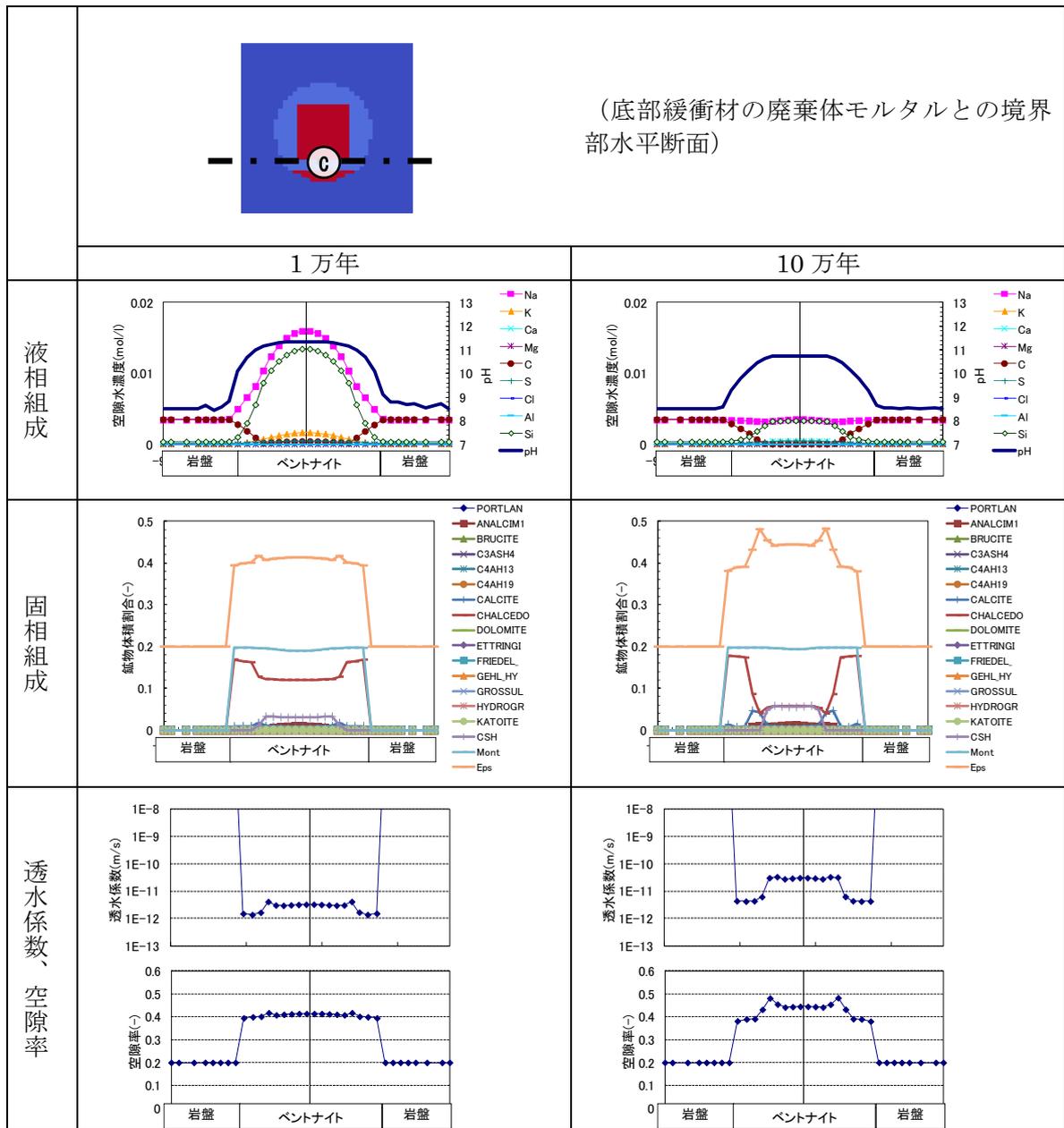
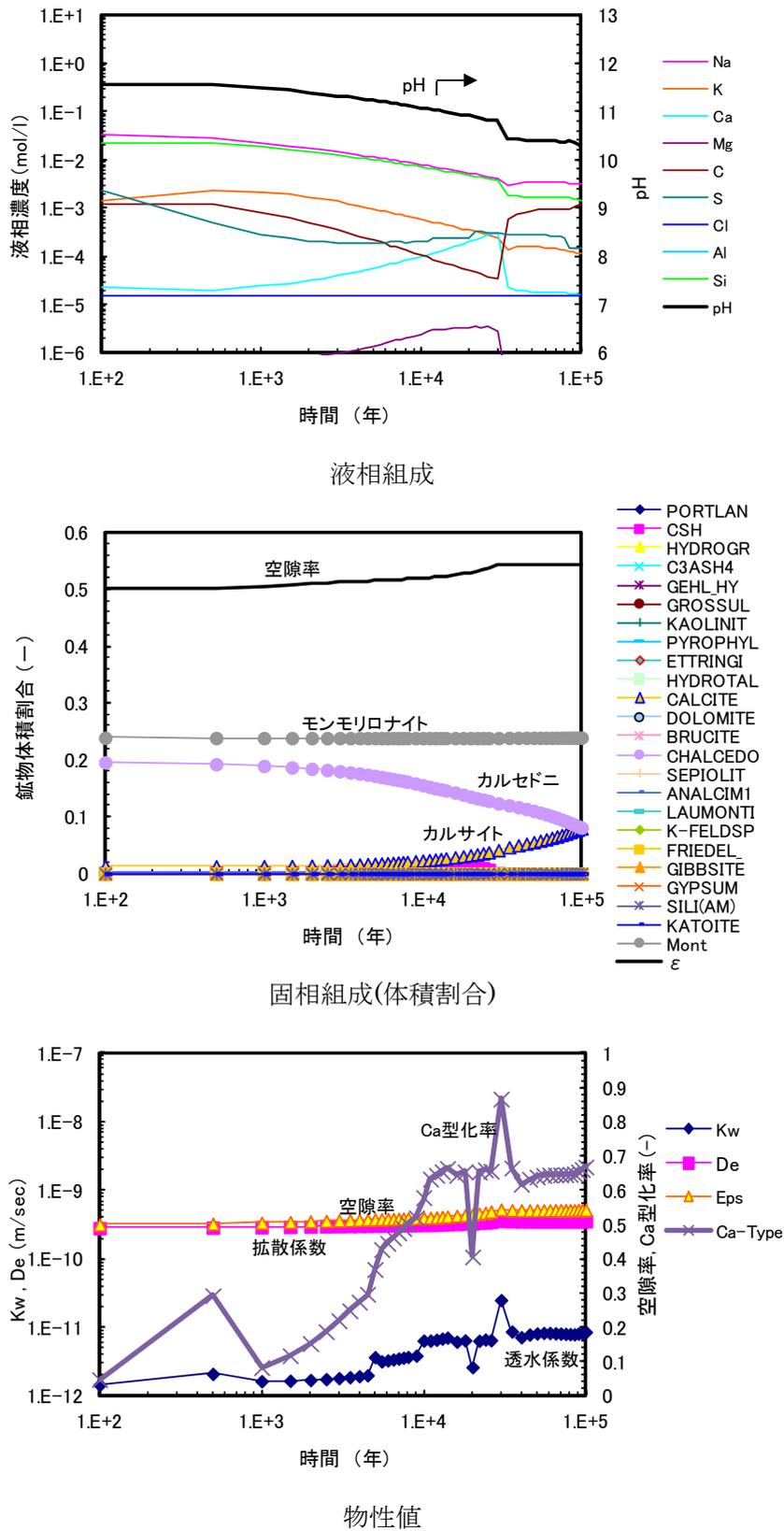
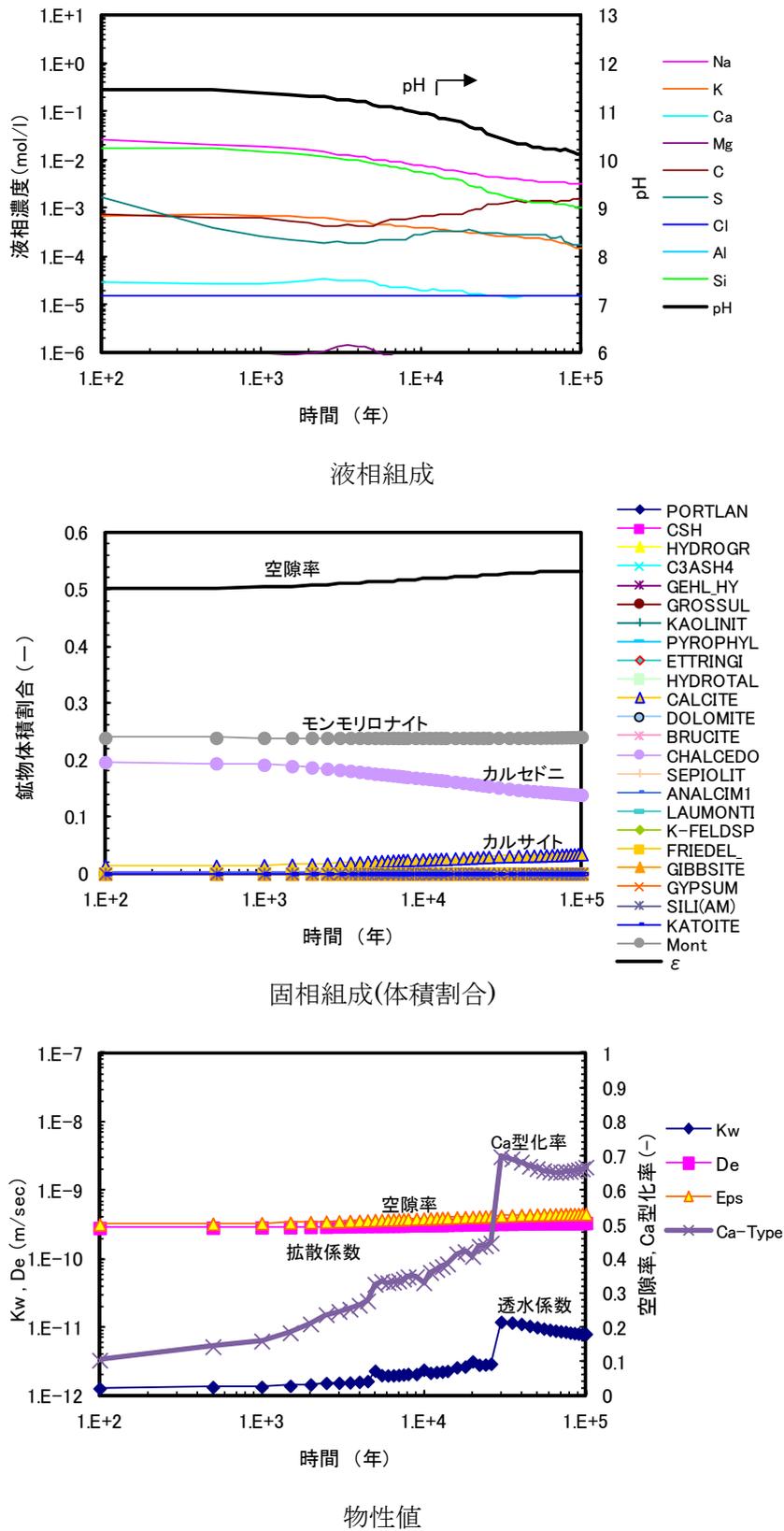


図 4.3.1-15 ケース 1 の 1 万年後、10 万年後の計算結果 (底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面)



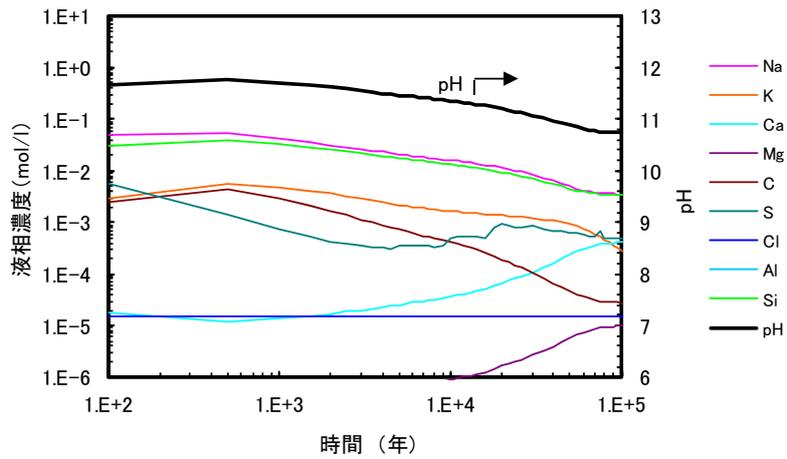
※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

図 4.3.1-16 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部(A 地点 (3.25,-9.8)) の経時変化結果 (ケース 1)

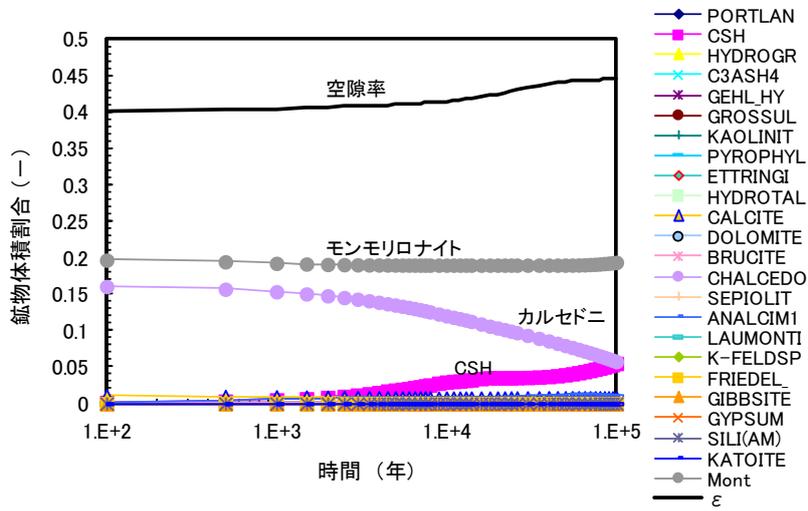


※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

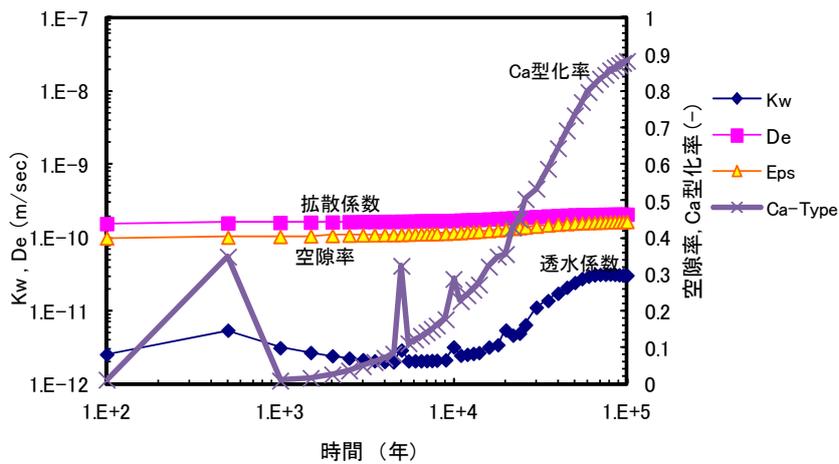
図 4.3.1-17 廃棄体モルタル最下端水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 (B地点 (3.25,-12.15)) の経時変化結果 (ケース1)



液相組成



固相組成(体積割合)



物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

図 4.3.1-18 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 (C地点 (0.25,-12.6)) の経時変化結果 (ケース 1)

c. ケース 2 の解析結果

解析結果を次に示す。

図 4.3.1-19、図 4.3.1-20、図 4.3.1-21 は、初期・1 万年後・5 万年後の pH 分布、透水係数分布、モンモリロナイトの陽イオン (Ca 型) 分布結果である。処分施設中心のセメント系材料で pH が高く、ベントナイト部でやや低い pH を示した。pH は、全体的に、時間を追うごとに低下した。透水係数は、ベントナイト部分で小さい値であるが、時間を追うごとに大きくなった。モンモリロナイトの Ca 型分布は、時間を追うごとに増加した。

また、図 4.3.1-22～図 4.3.1-25 は、それぞれ一次元断面による液相固相分布を、1 万年後・5 万年後について示した。図 4.3.1-22 は、施設中心部を通る鉛直方向一次元の結果を示した。左側が処分施設底面、右側が施設上部である。セメント系材料では、材料境界近傍でポルトランドタイトの消失があり、5 万年後にも C-S-H は残存し、廃棄体中心部のポルトランドタイトも残存した。ベントナイト系材料は、材料境界で石英が溶解し、モンモリロナイトは 5 万年後もほぼ残存する結果となった。石英の溶解に伴って、カルサイトが沈殿した。図 4.3.1-23 は、施設中心部を通る水平方向一次元の結果である。各材料につき、図 4.3.1-22 と同様の傾向を示した。図 4.3.1-24 は、廃棄体領域の最下端を通る水平方向一次元の結果である。ベントナイト系材料について図 4.3.1-22 および図 4.3.1-23 と同様の傾向を示した。図 4.3.1-25 は、底部緩衝材の、廃棄体と接する部分の水平方向一次元の結果である。図 4.3.1-22 および図 4.3.1-23 と同様の傾向を示した。この水平断面にはセメント材料は存在しないが、セメントに近い部分 (接している部分) は、石英の溶解が早く、透水係数が大きくなる傾向を示した。石英の溶解に従って、二次鉱物として C-S-H が生成した。また、5 万年後の結果より、廃棄体の角に接する部分は他の部分に比べて空隙率が大きくなった。空隙率が大きくなった部分は、二次鉱物として C-S-H ではなくカルサイトが沈殿しており、固相の体積が減少したと考えられる。

セメントに接するベントナイト部の経時変化について、図 4.3.1-26、図 4.3.1-27、図 4.3.1-28 に示した。図 4.3.1-26 は図 4.3.1-23 に示した A 地点 (施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタル層との境界部)、図 4.3.1-27 は図 4.3.1-24 に示した B 地点 (廃棄体モルタルの最下端部の水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタルとの境界部)、図 4.3.1-28 は図 4.3.1-25 に示した C 地点 (底部ベントナイト部の廃棄体モルタルとの境界部の水平断面における底部ベントナイト中心部) の結果である。それぞれ、液相組成の経時変化、固相組成 (体積割合) の経時変化、物性値 (透水係数・拡散係数・空隙率・モンモリロナイトの Ca 型化割合) の経時変化を示す。これらの結果は、時間に従って pH が低下し、石英が溶解し、空隙率が徐々に増大した。モンモリロナイト量はほとんど変化がなく (減少率が大きい点 (点 C) で、1 割程度の減少)、透水係数は Ca 型化割合の変化によって変動した。点 A (図 4.3.1-26) と点 B (図 4.3.1-27) は、二次鉱物としてカルサイトが生成した。一方、点 C (図 4.3.1-28) は、二次鉱物として C-S-H ゲルが生成した。点 A、点 B、点 C すべて、セメントが隣接するベントナイト部であるが、点 C はセメント系材料に挟まれている領域である。点 A・点 B は、セメントではない材料境界は岩盤であり、地下水からの炭酸の供給によってカルサイトが

生成した。点 C は、地下水の影響が比較的小さい為、C-S-H が生成したと考えられる。

なお、ケース 2 の結果は、ケース 1 と似た傾向の結果となった。カルセドニを石英と仮定することで、モンモリロナイトの溶解は若干早くなったが、5 万年までの計算ではモンモリロナイト量はほとんど減少しなかった。

また、ベントナイト部のモンモリロナイトの Ca 型化の変遷については、体系内の反応によって、増減すると考えられる。図 4.3.1-29 及び図 4.3.1-30 に、廃棄体モルタル部の経時変化を示した。図 4.3.1-29 は廃棄体中心部分、図 4.3.1-30 は廃棄体の上端かつ側面（廃棄体の角部）部分の結果である。この結果から、廃棄体中心では、初期からほとんど変化していないことがわかる。一方、図 4.3.1-30 は、廃棄体部の角部であり、廃棄体のうちベントナイトの影響を受けやすい部分である。ここでは、廃棄体中心部に比べて Na, K 成分は早々に抜け去り、鉍物が時間を追うごとに変化している。これらの、セメント成分の反応の影響により、Ca 型化率の増減が起きていると考えられる。なお、図 4.3.1-26 から図 4.3.1-30 の解析結果は、ケース 0 と同様に現象として不確かな部分があるため今後検証が必要であり、暫定的な長期評価結果とする。

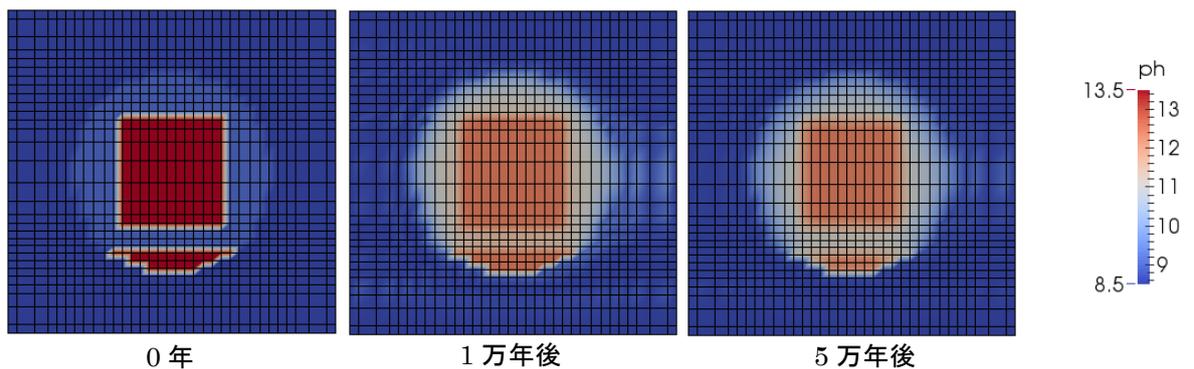


図 4.3.1-19 pH 分布結果 (ケース 2 ; $K_w = 1e-5$ m/s、石英)

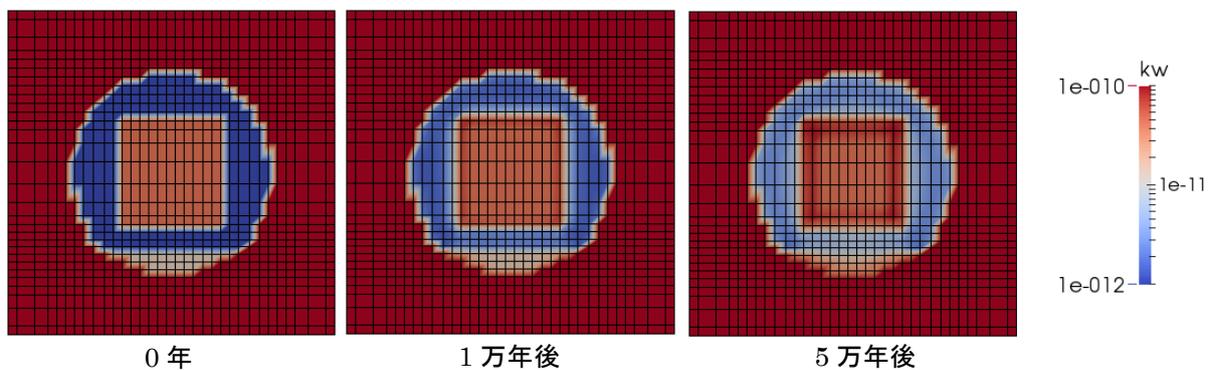


図 4.3.1-20 透水係数分布結果 (ケース 2 ; $K_w = 1e-5$ m/s、石英)

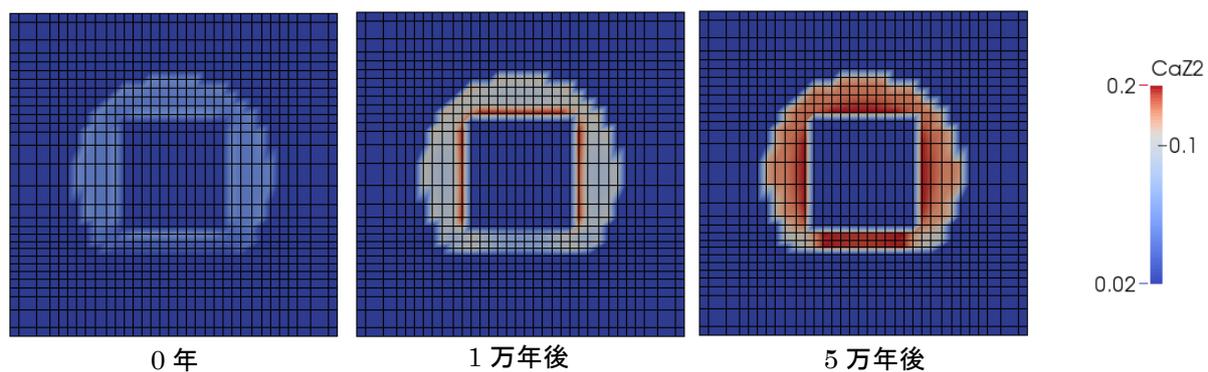


図 4.3.1-21 モンモリロナイトの陽イオン (Ca 型) 量分布結果 (ケース 2 ; $K_w = 1e-5$ m/s、石英)

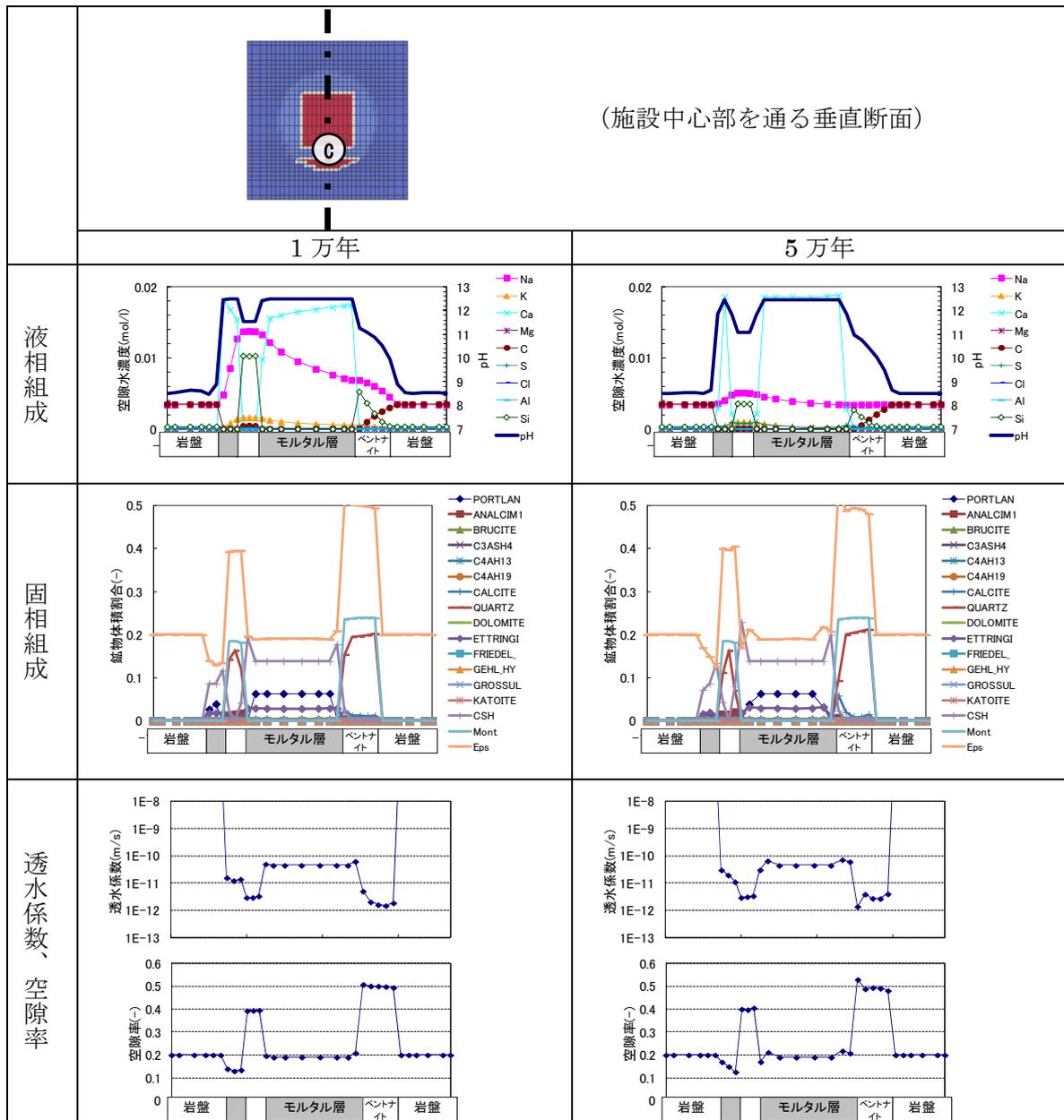


図 4.3.1-22 ケース 2 の 1 万年後、5 万年後の計算結果 (施設中心部を通る垂直断面)

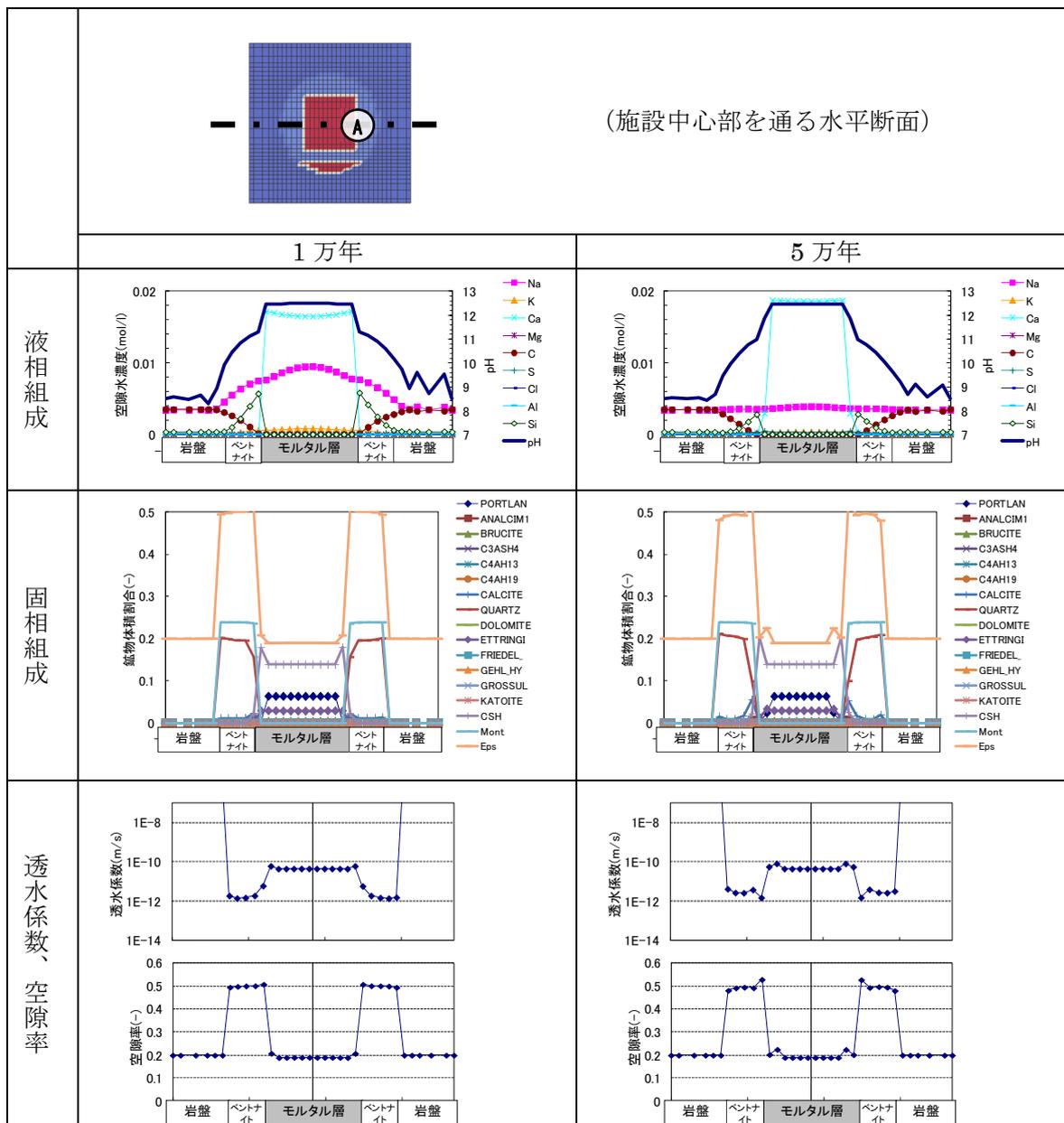


図 4.3.1-23 ケース 2 の 1 万年後、5 万年後の計算結果 (施設中心部を通る水平断面)

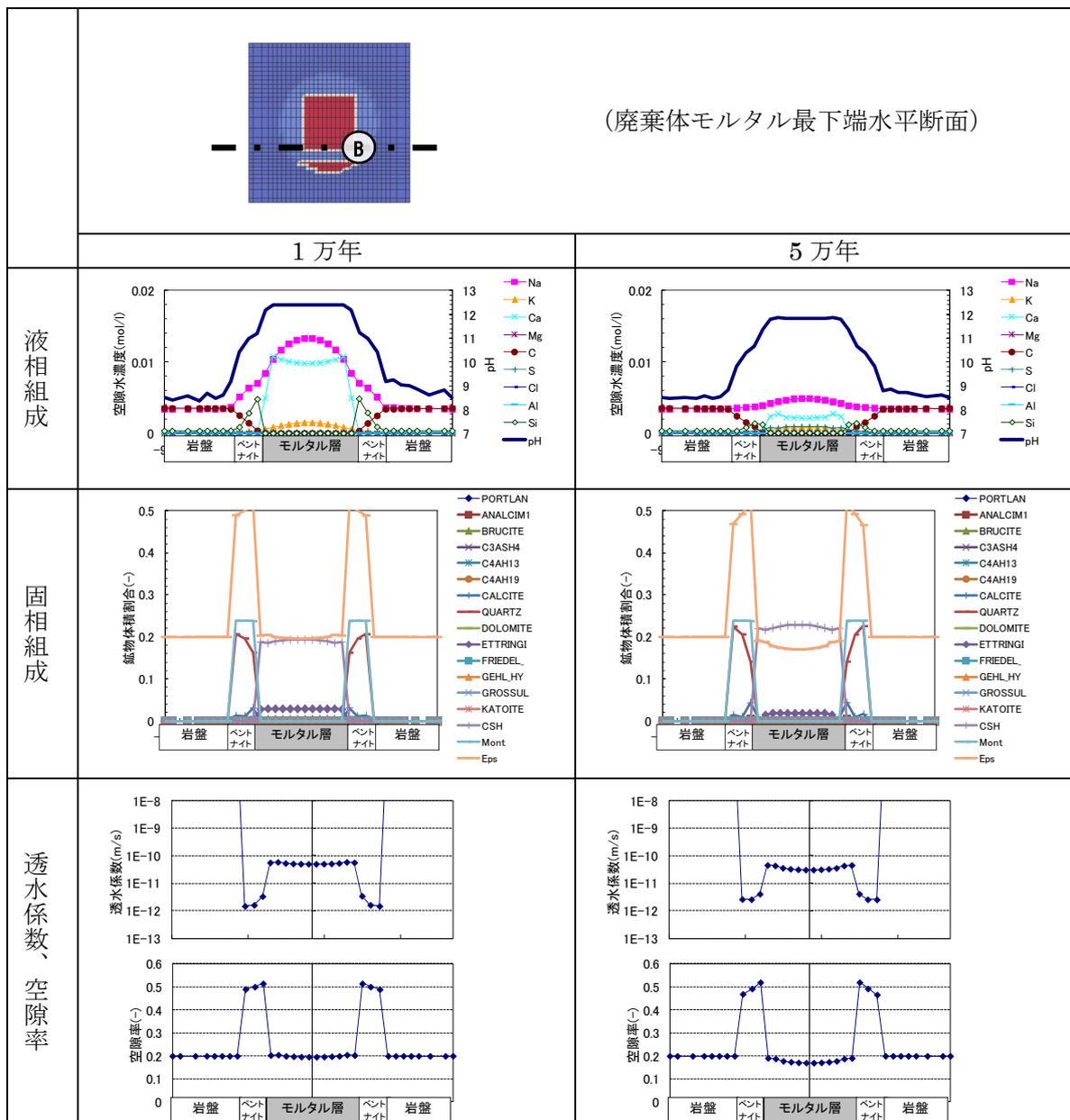


図 4.3.1-24 ケース 2 の 1 万年後、5 万年後の計算結果 (廃棄体モルタル最下端部水平断面)

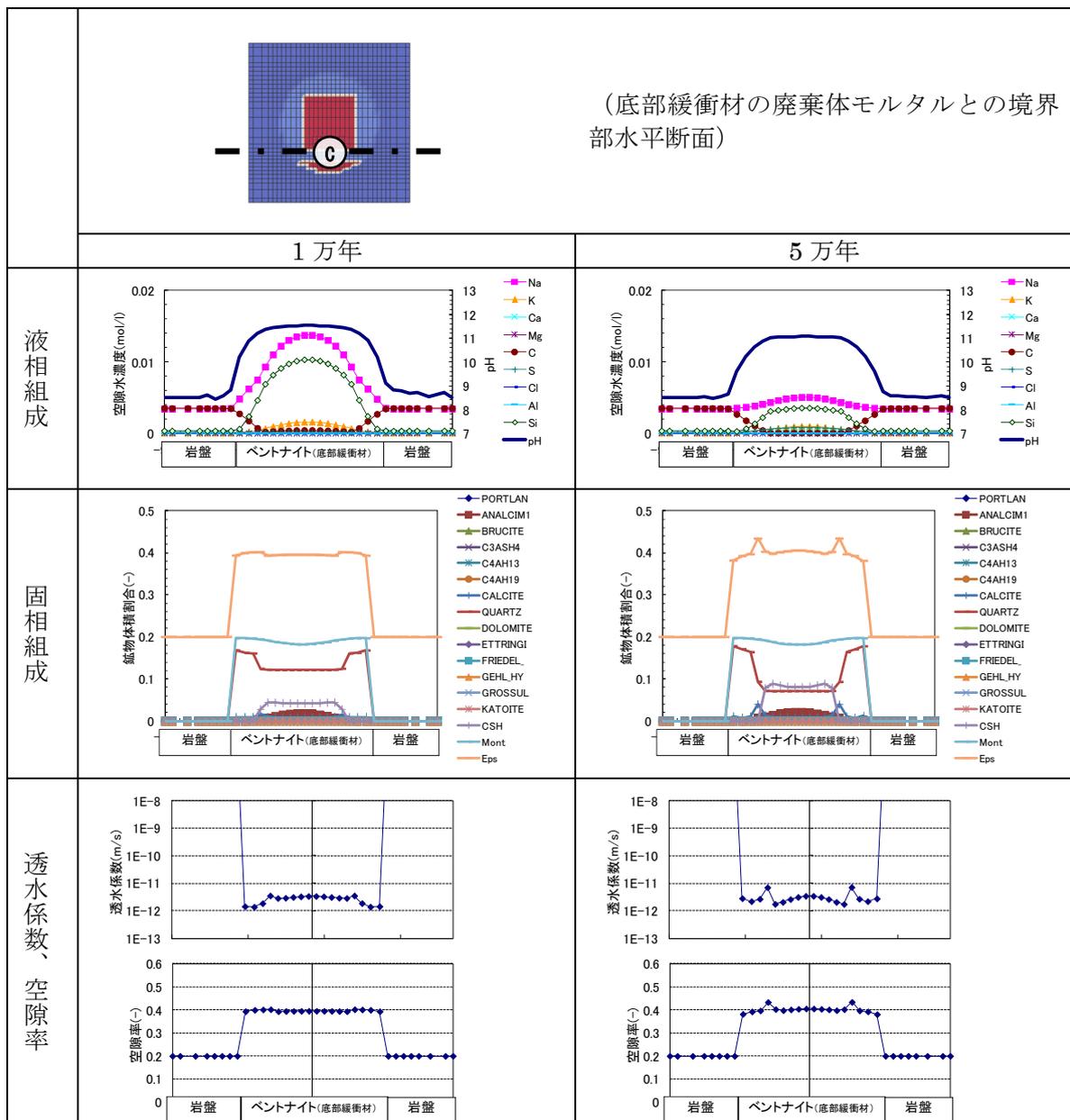
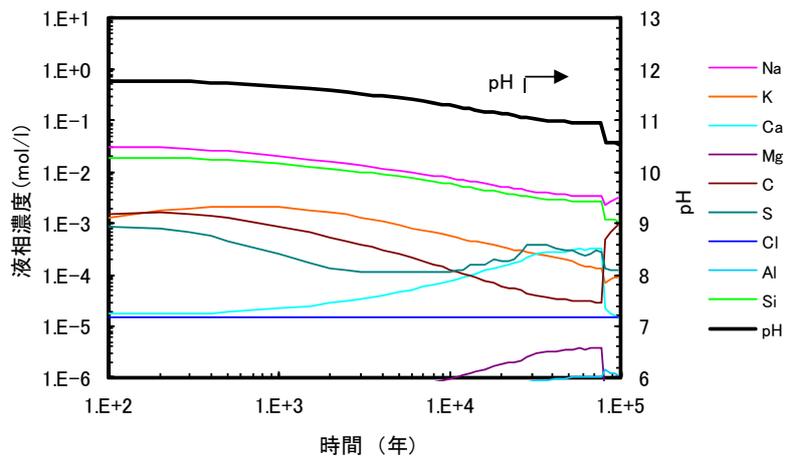
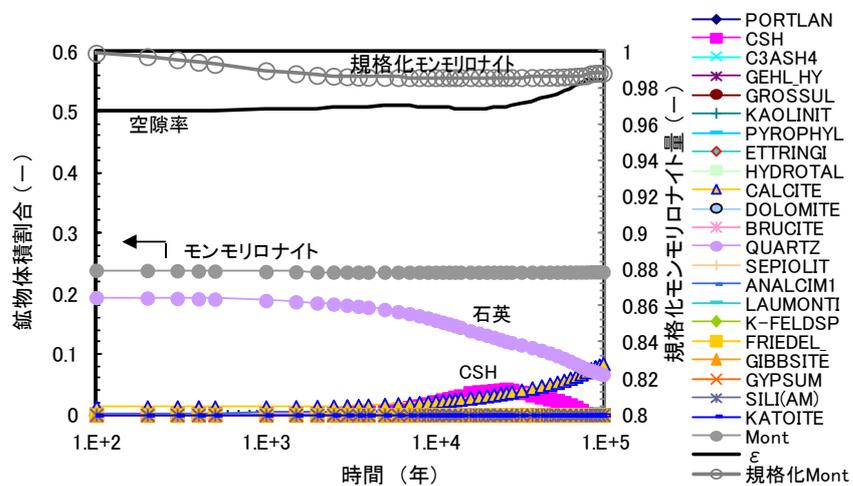


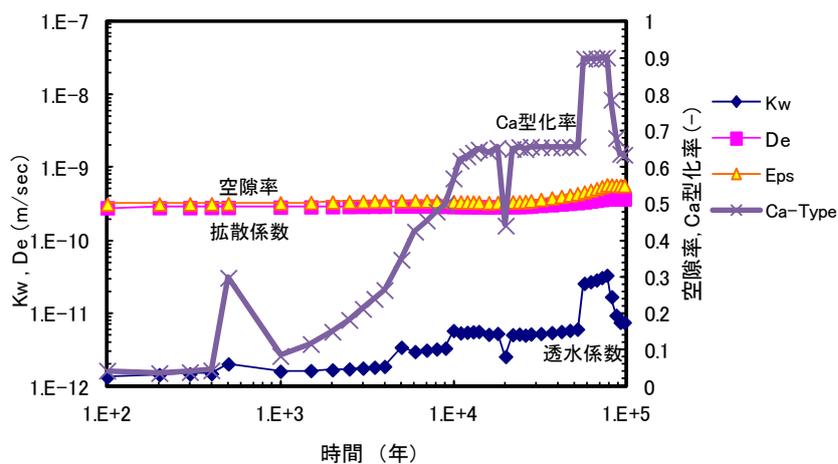
図 4.3.1-25 ケース 2 の 1 万年後、5 万年後の計算結果 (底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面)



液相組成



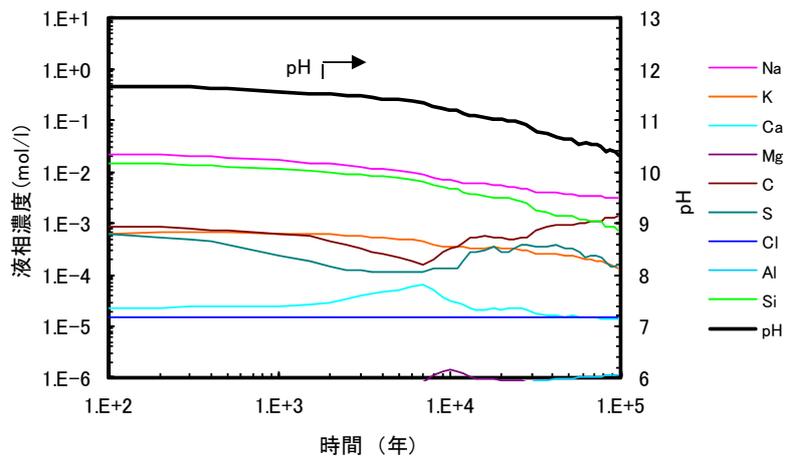
固相組成(体積割合)



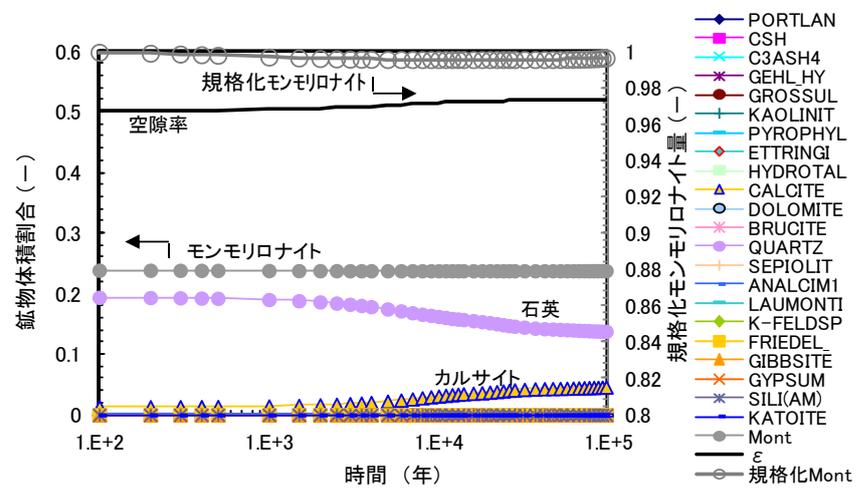
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

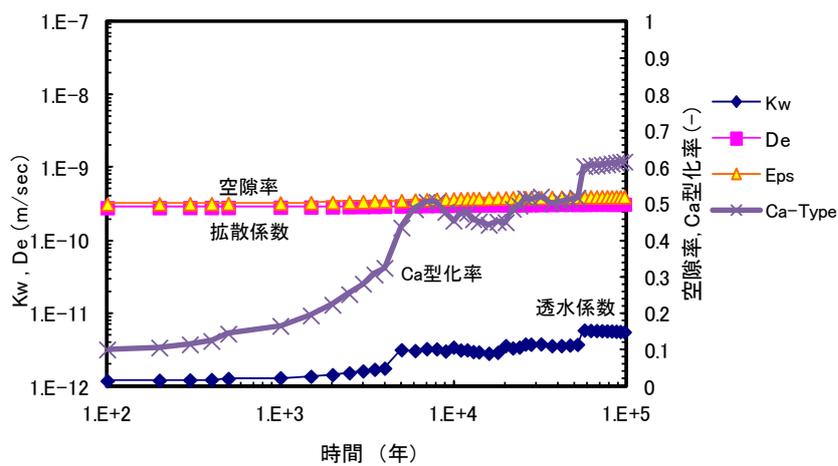
図 4.3.1-26 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部(A地点 (3.25,-9.8)) の経時変化結果 (ケース2)



液相組成



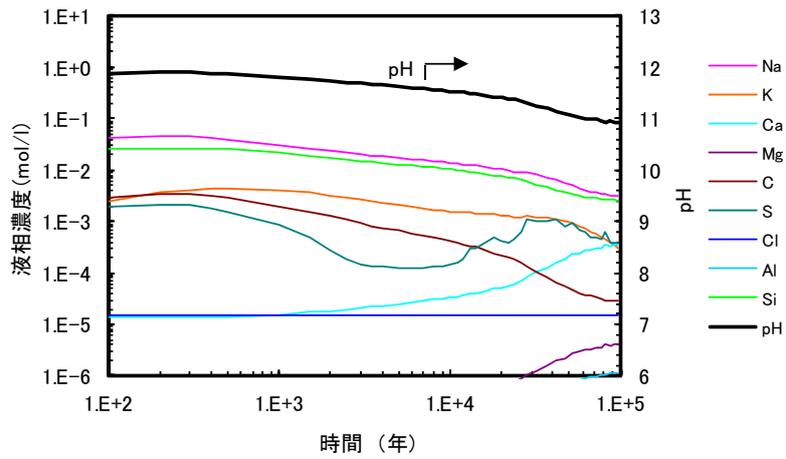
固相組成(体積割合)



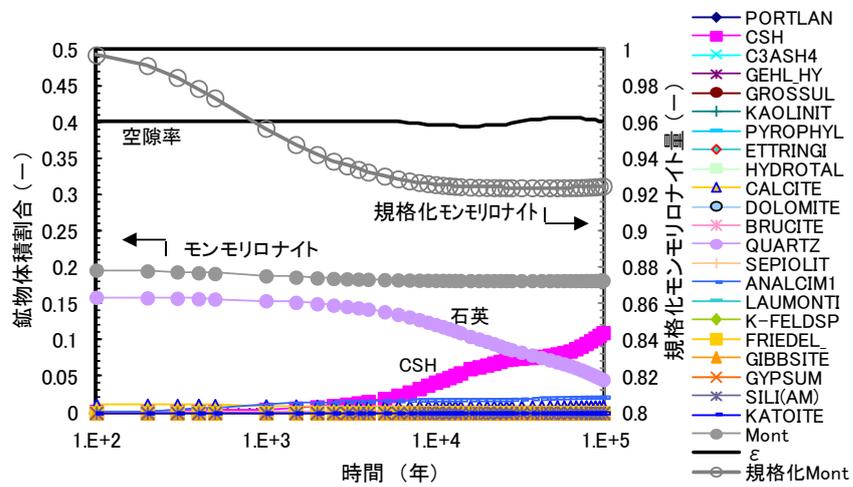
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

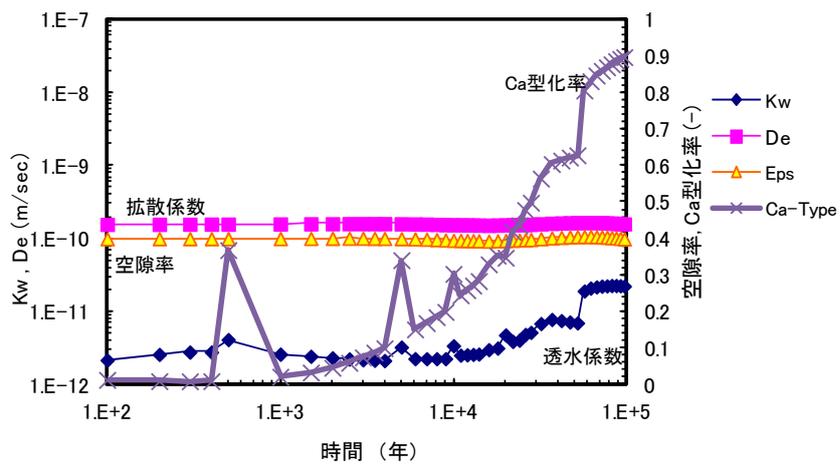
図 4.3.1-27 廃棄体モルタル最下端水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 (B地点 (3.25,-12.15)) の経時変化結果 (ケース2)



液相組成



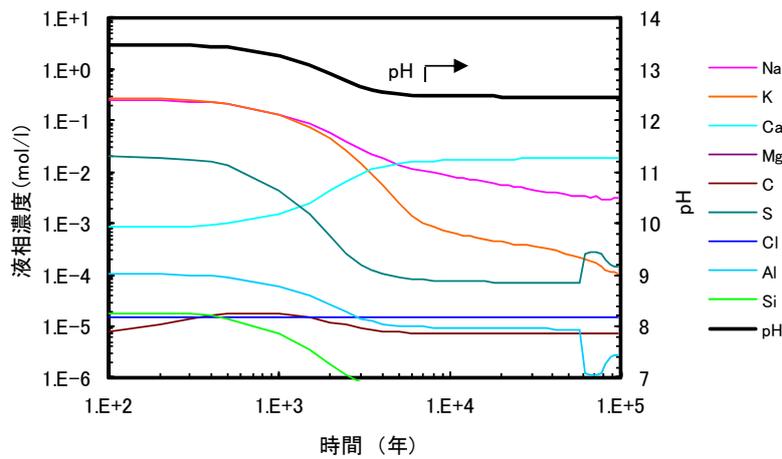
固相組成(体積割合)



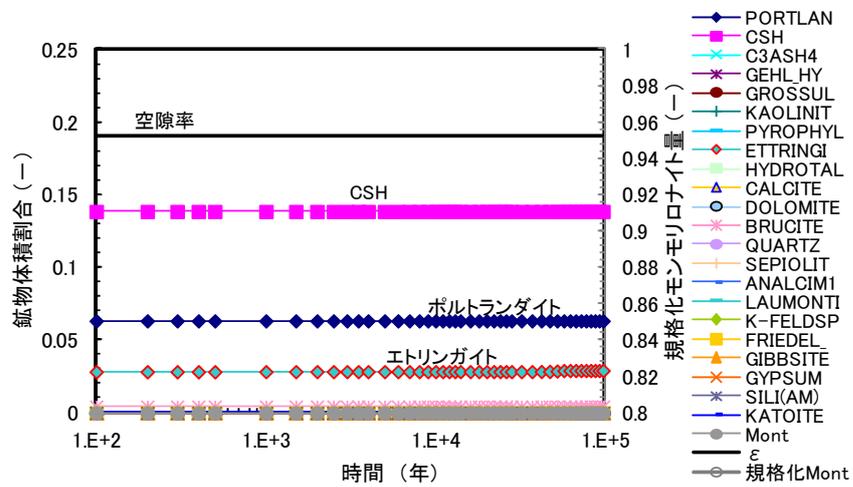
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

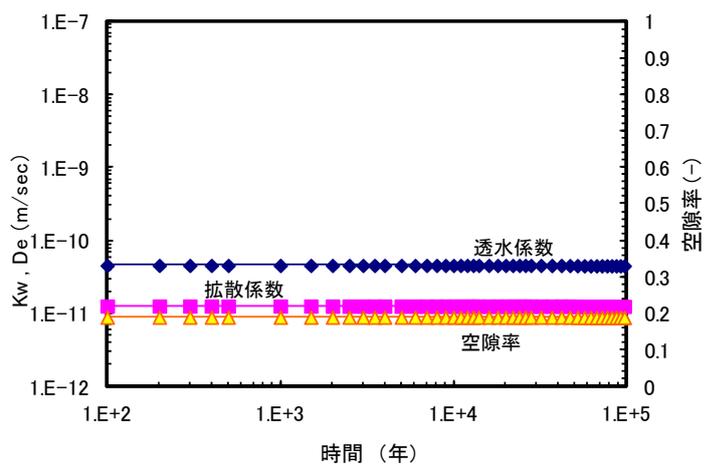
図 4.3.1-28 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 (C 地点 (0.25,-12.6)) の経時変化結果 (ケース 2)



液相組成



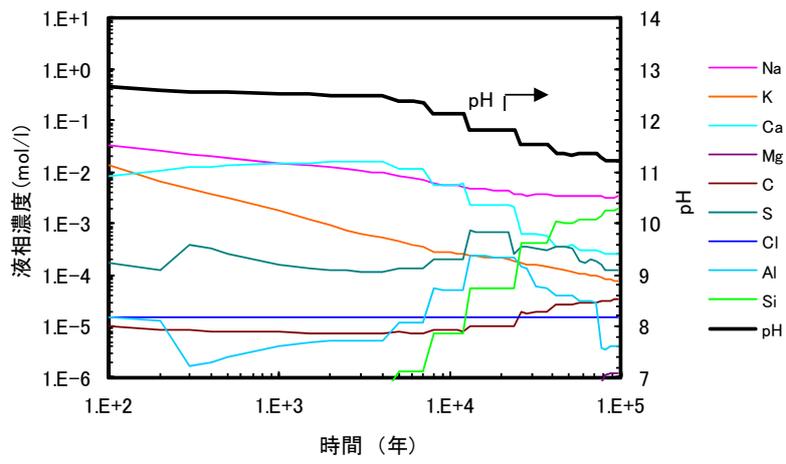
固相組成(体積割合)



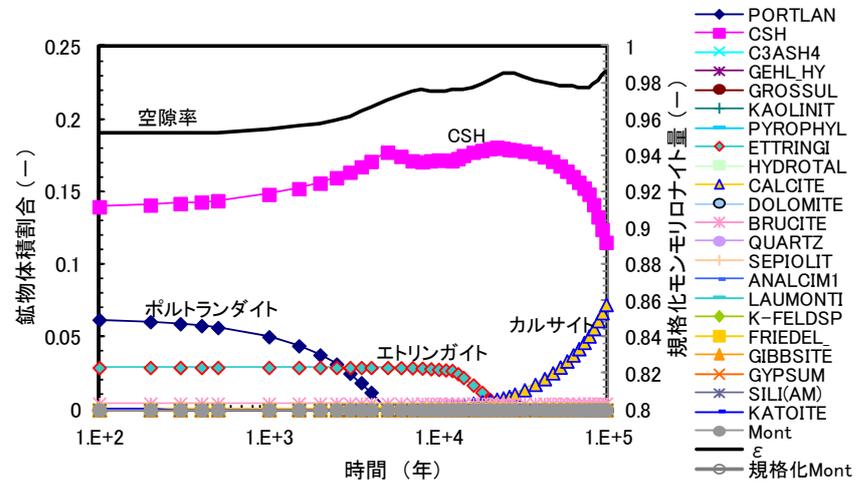
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

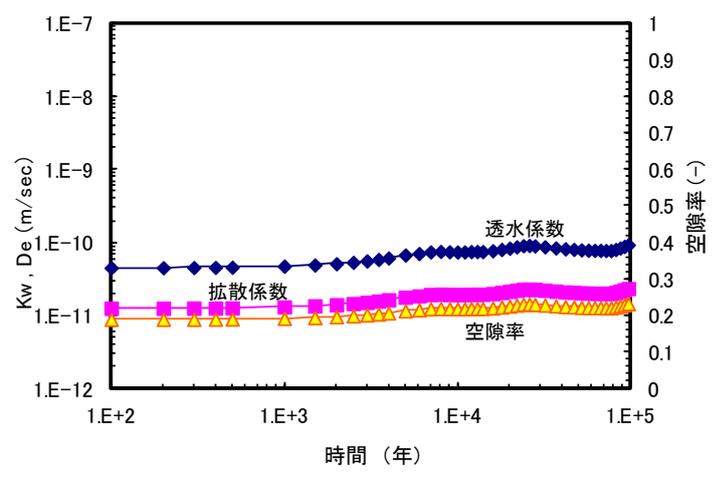
図 4.3.1-29 廃棄体モルタル中心部 (地点 (0.25,-8.6)) の経時変化結果 (ケース 2)



液相組成



固相組成(体積割合)



物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

図 4.3.1-30 廃棄体モルタル部の最上端かつ側面 (地点 (2.75,-6.25)) の経時変化結果 (ケース 2)

3) 処分場二次元断面における化学解析のまとめ

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。

(2) HMC 連成解析における二次元地化学解析

前項をふまえ、力学解析との弱連成解析を行う。なお、前提条件として、再冠水期間を考慮せず、解析検討初期条件において水分飽和度 100%であるとした。つまり、化学解析初期条件において、各媒体中の密度分布はない（均質である）とした。

1) 解析条件

a. 解析データの受け渡し方法

化学解析の計算結果を、力学解析への受け渡しを行う。

力学構成モデルの高度化により、モンモリロナイト含有率（およびその他の固相含有率）を力学解析に取り込むことで化学解析結果の反映ができる。ただし、モンモリロナイト含有率と固相体積変化率としてデータを渡す必要がある。なお、モンモリロナイト含有率（wt%）とすると、モンモリロナイトとしては溶解傾向であっても、他の固相の変遷によってはモンモリロナイト含有率が增大する場合がある。

また、昨年度までの力学モデルの試験検討より、モンモリロナイトの Ca 型化割合は力学特性にはほとんど影響がないことが示された。そこで、平成 26 年度の HMC 連成解析においては、Ca 型化割合については連成させないこととした。

連成パラメータとして、次のデータとした。

- ・モンモリロナイト量（モンモリロナイト含有率）
- ・空隙率／乾燥密度
- ・二次鉱物の量（各固相の体積／密度）＝固相体積変化率

また、力学解析結果から地化学変質解析への反映は、空隙率分布とした。このとき、地化学解析における力学解析データ反映前後での空隙率変化による固相濃度については、全体積中の固相濃度が一定となるように設定した。解析において考慮している濃度の考え方については、図 4.3.1-31 に示す。

なお、二次元の解析体系での各メッシュ内の要素は、力学解析における微小変形理論に基づき、変形しない（体積が変化しない）ものとして計算を行った。

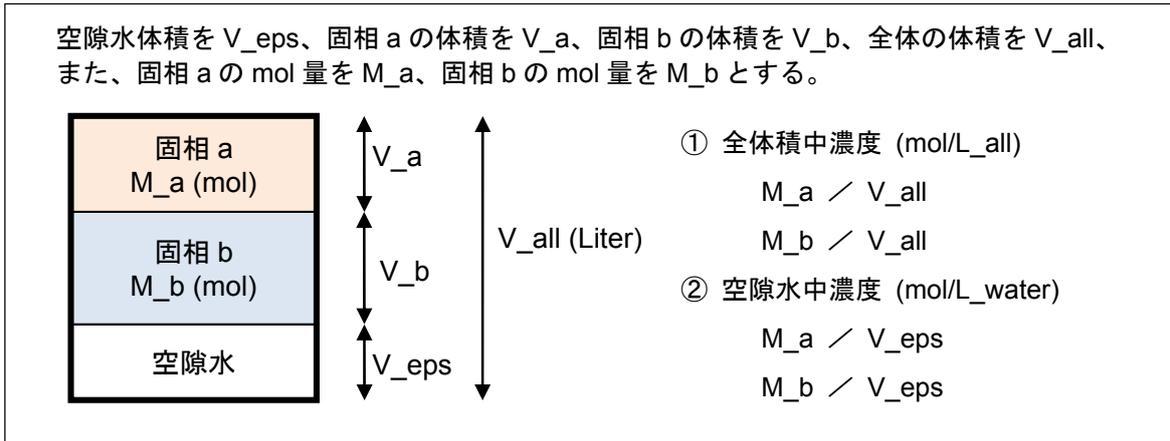


図 4.3.1-31 地化学解析において考慮している濃度

b.HMC 連成解析における計算ケース

力学解析と化学解析との計算結果の受け渡し回数を変えることで、結果に与える影響を見るために、データ受け渡し回数を変えた計算ケースを設定した。

表 4.3.1-11 HMC 連成解析における計算ケース

ケース	データ受け渡しの タイミング	二次元地化学解析における計算ケース2	
		ベントナイトに含まれる カドミウムの取扱 (熱力データの取扱)	岩盤 (掘削影響領域)
A	10,000 年	石英	移流場
B	5,000 年、10,000 年、15,000 年、 20,000 年、25,000 年、 30,000 年、35,000 年		
C	5,000 年、10,000 年		

2) 解析結果

a. ケース A の連成解析結果

解析結果を次に示す。

図 4.3.1-32、図 4.3.1-33、図 4.3.1-34 は、初期・1 万年後・5 万年後の pH 分布、透水係数分布、モンモリロナイトの陽イオン (Ca 型) 分布結果である。処分施設中心のセメント系材料で pH が高く、ベントナイト部でやや低い pH を示した。pH は、全体的に、時間を追うごとに低下した。透水係数は、ベントナイト部分で小さい値であるが、時間を追うごとに大きくなった。モンモリロナイトの Ca 型分布は、時間を追うごとに増加した。

また、図 4.3.1-35～図 4.3.1-38 は、それぞれ一次元断面による液相固相分布を、1 万年後・2 万年後・5 万年後・10 万年後について示した。図 4.3.1-35 は、施設中心部を通る鉛

直方向一次元の結果を示した。左側が処分施設底面、右側が施設上部である。セメント系材料では、材料境界近傍でポルトランダイトの消失があり、10 万年後にも C-S-H は残存し、廃棄体中心部のポルトランダイトも残存した。ベントナイト系材料は、材料境界で石英が溶解し、モンモリロナイトは 10 万年後もほぼ残存する結果となった。石英の溶解に伴って、カルサイトが沈殿した。これらの結果は、前項(1)の地化学解析の結果（解析ケース 2）と同等の結果となった。なお、ほかの断面についても同様に、前項の地化学解析の結果と同等である。

セメントに接するベントナイト部の経時変化について、図 4.3.1-39 から図 4.3.1-43 に示した。図 4.3.1-39 は図 4.3.1-36 に示した A 地点（施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタル層との境界部）、図 4.3.1-40 は図 4.3.1-37 に示した B 地点（廃棄体モルタルの最下端部の水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタルとの境界部）、図 4.3.1-41 は図 4.3.1-35 と図 4.3.1-38 に示した C 地点（底部ベントナイト部の廃棄体モルタルとの境界部の水平断面における底部ベントナイト中心部）の結果である。それぞれ、液相組成の経時変化、固相組成（体積割合）の経時変化、物性値（透水係数・拡散係数・空隙率・モンモリロナイトの Ca 型化割合）の経時変化を示す。これらの結果は、時間に従って pH が低下し、石英が溶解し、空隙率が徐々に増大した。モンモリロナイト量はほとんど変化がなく（減少率が大きい点（点 C）で、1 割程度の減少）、透水係数は Ca 型化割合の変化によって変動した。これらの傾向は、1 万年で力学解析結果とのデータの受け渡しを行った後において、Ca 型化割合を除いて、ほとんど変化がなかった。

モンモリロナイトの陽イオン交換による Ca 型化の推移については解析体系に存在するセメント成分（廃棄体モルタル）の反応が影響していると考えられ、Ca 型化割合の変化にもなって透水係数も変動し、連成を行わないケースに比較して大きい透水係数となった。

なお、図 4.3.1-39 から図 4.3.1-43 の解析結果は、(1)と同様に現象として不確かな部分があるため今後検証が必要であり、暫定的な長期評価結果とする。

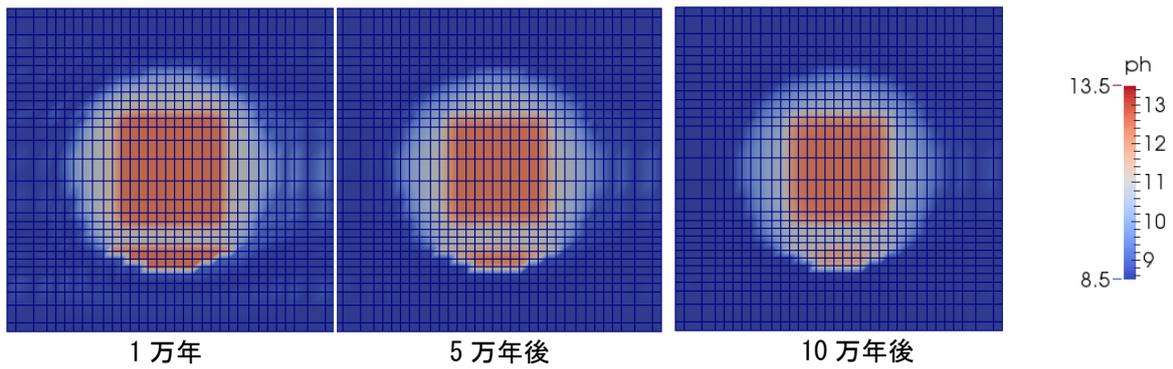


図 4.3.1-32 pH 分布結果 (連成解析ケース A)

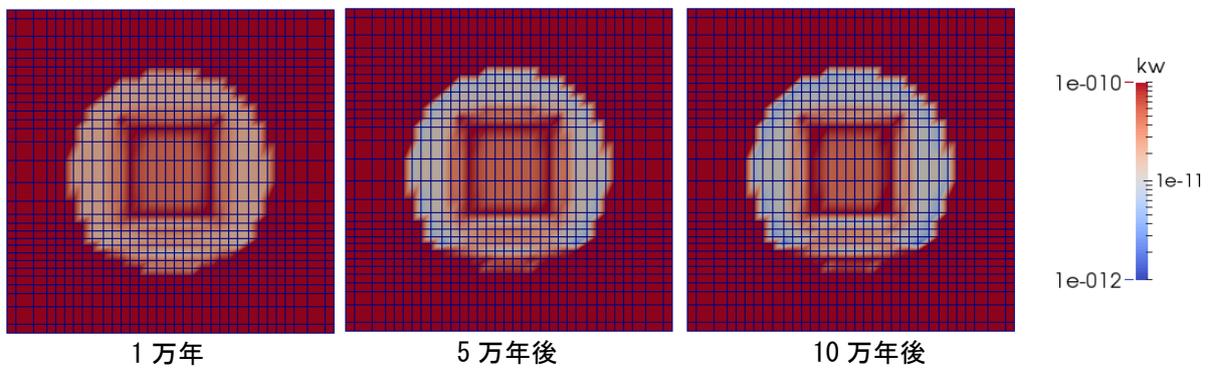


図 4.3.1-33 透水係数分布結果 (連成解析ケース A)

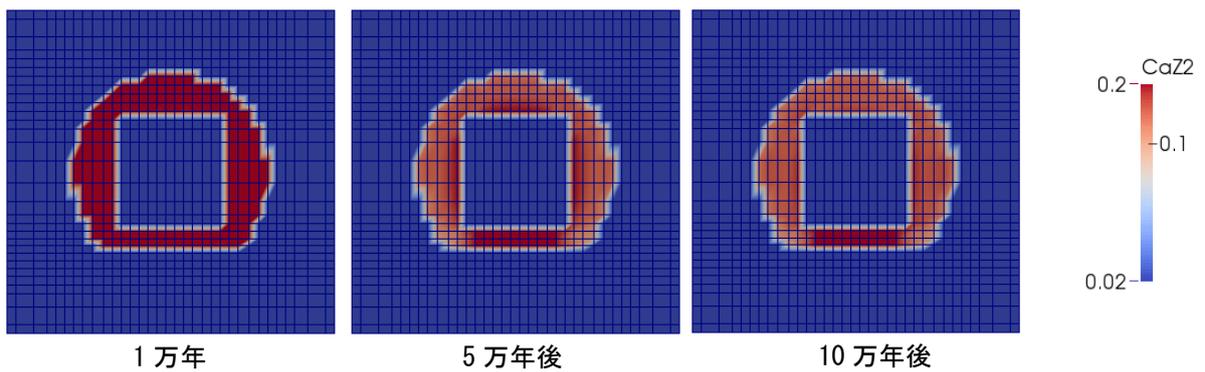


図 4.3.1-34 モンモリロナイトの陽イオン (Ca 型) 量分布結果 (連成解析ケース A)

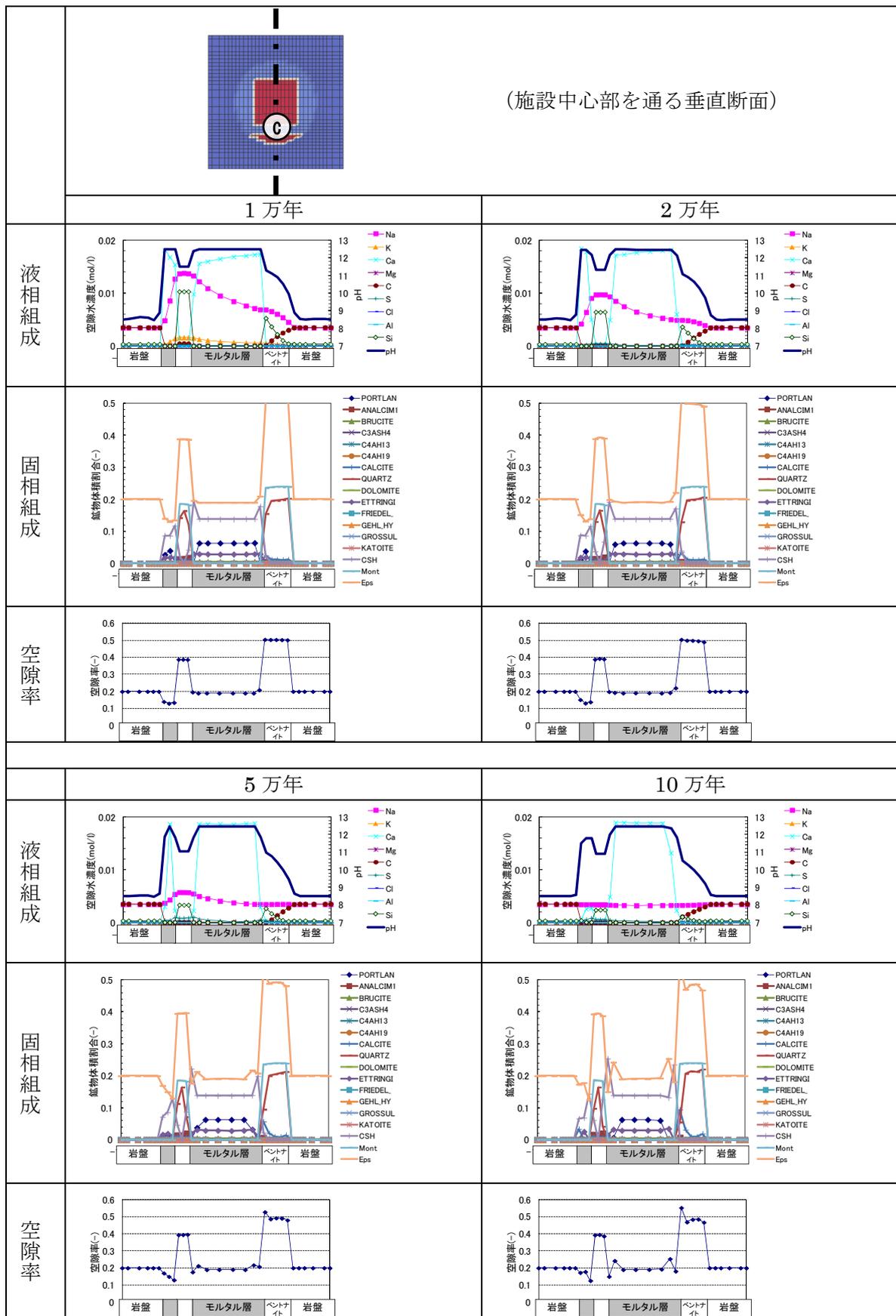


図 4.3.1-35 連成解析ケース A の 1,2,5,10 万年後の計算結果 (施設中心部を通る垂直断面)

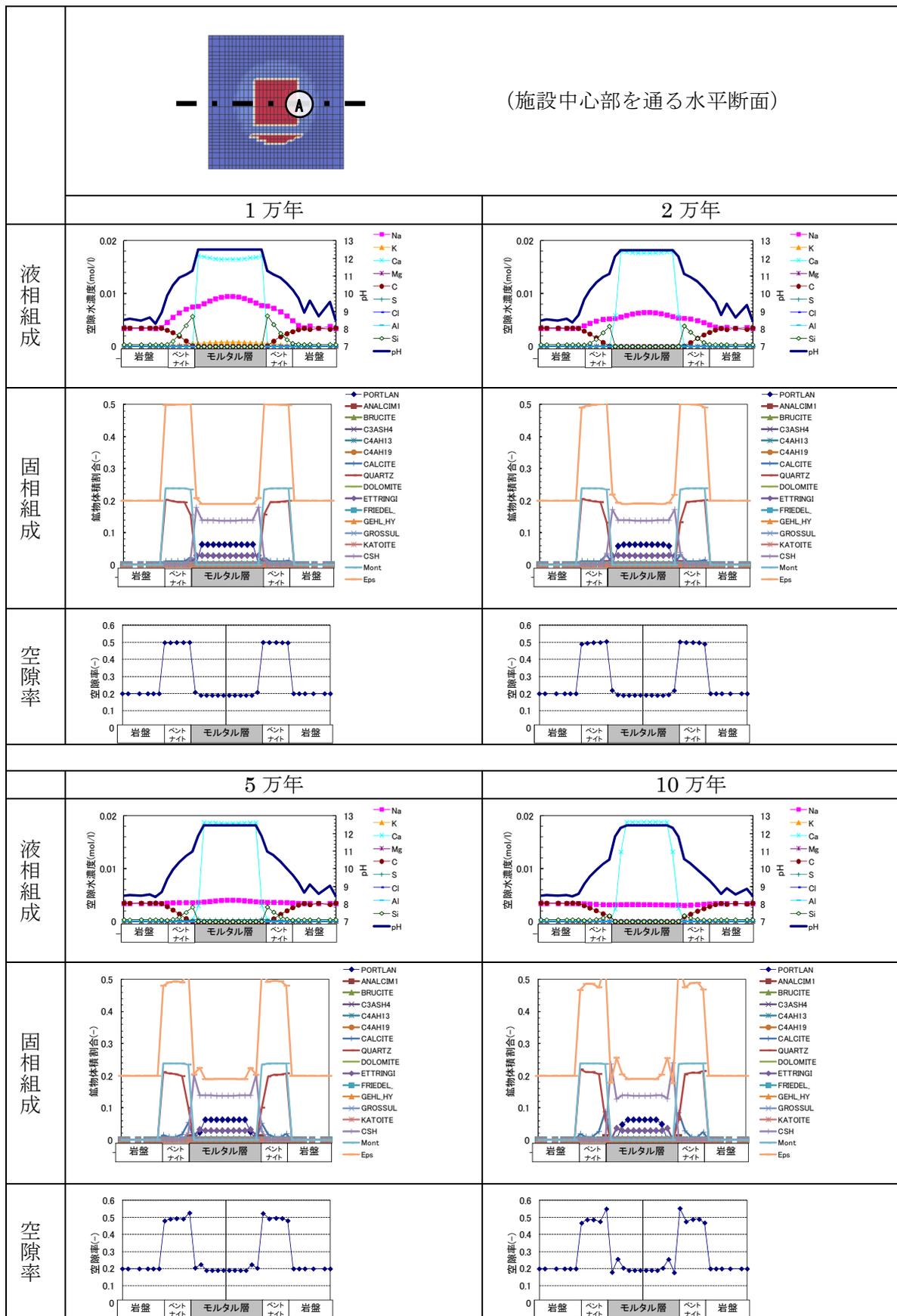


図 4.3.1-36 連成解析ケース A の 1,2,5,10 万年後の計算結果 (施設中心部を通る水平断面)

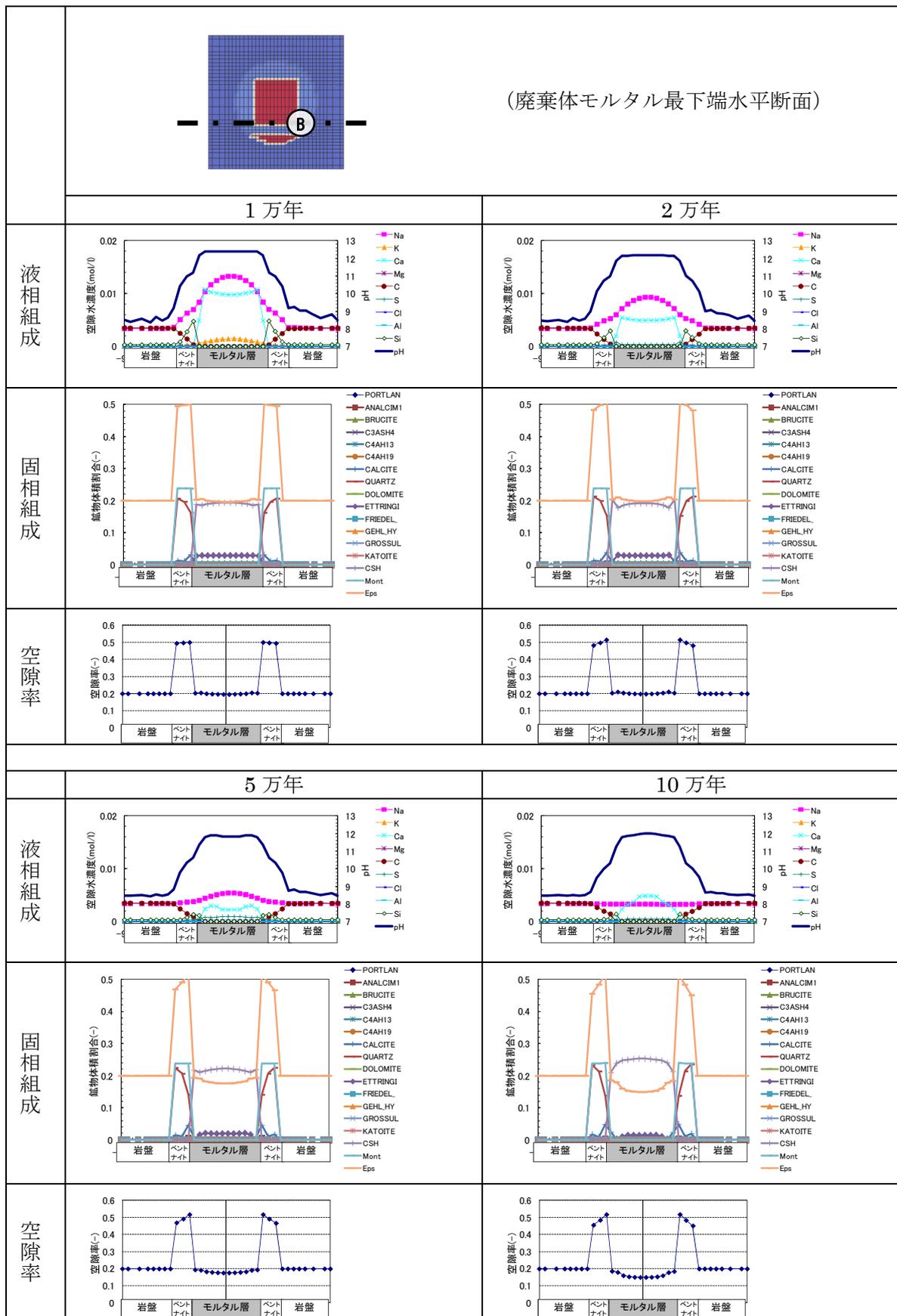


図 4.3.1-37 連成解析ケース A の 1,2,5,10 万年後の計算結果(廃棄体モルタル最下端部水平断面)

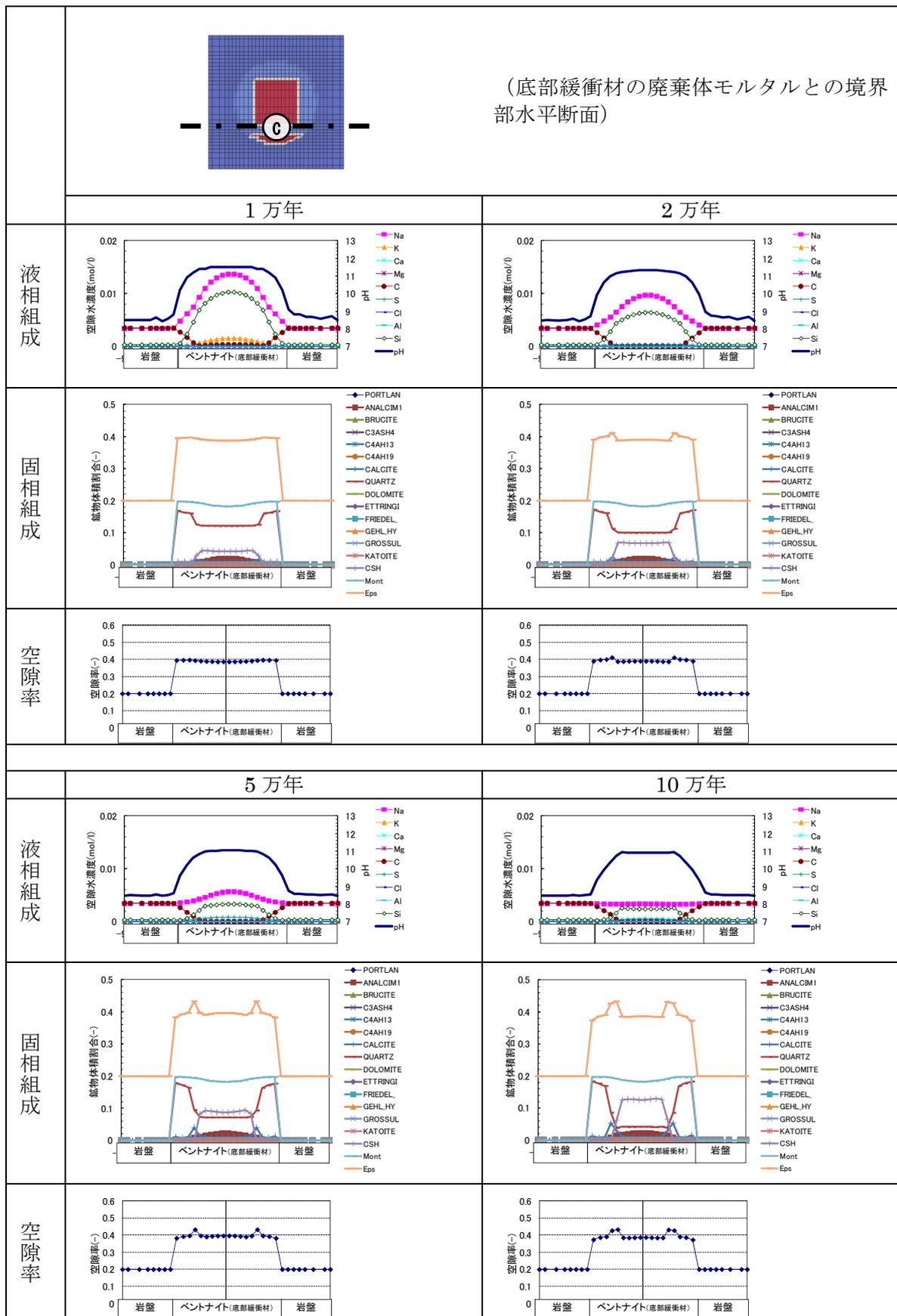
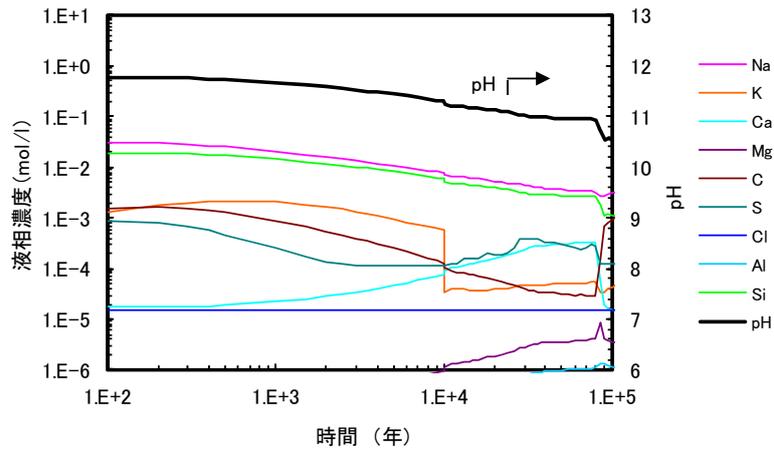
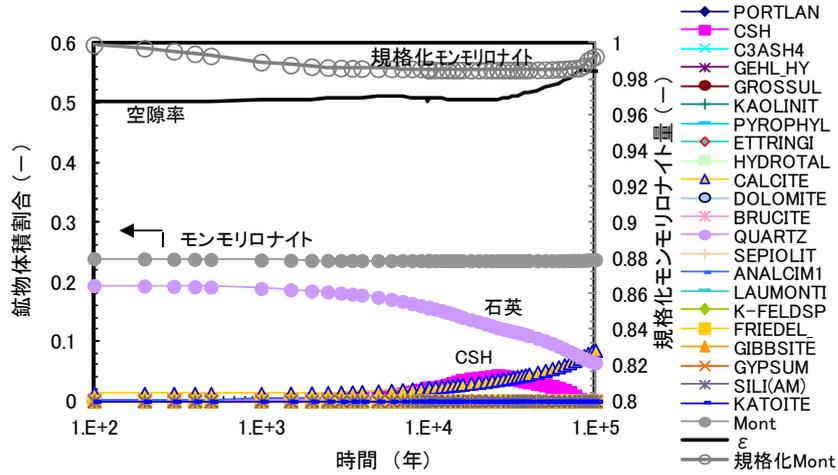


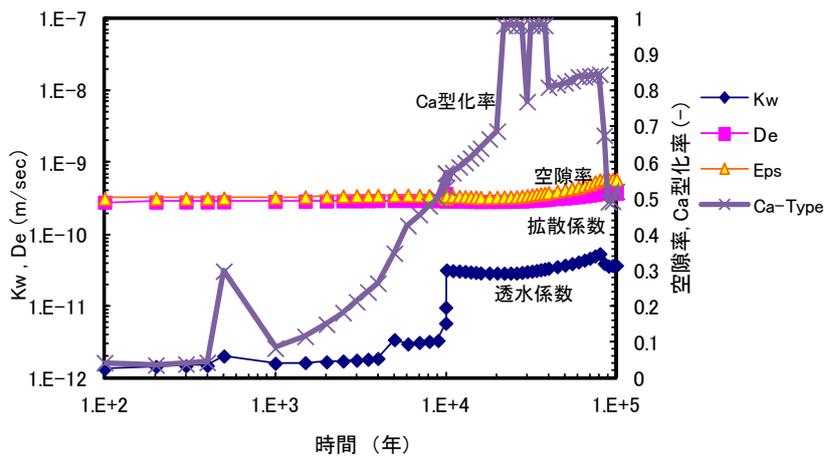
図 4.3.1-38 連成解析ケース A の 1,2,5,10 万年後の計算結果 (底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面)



液相組成



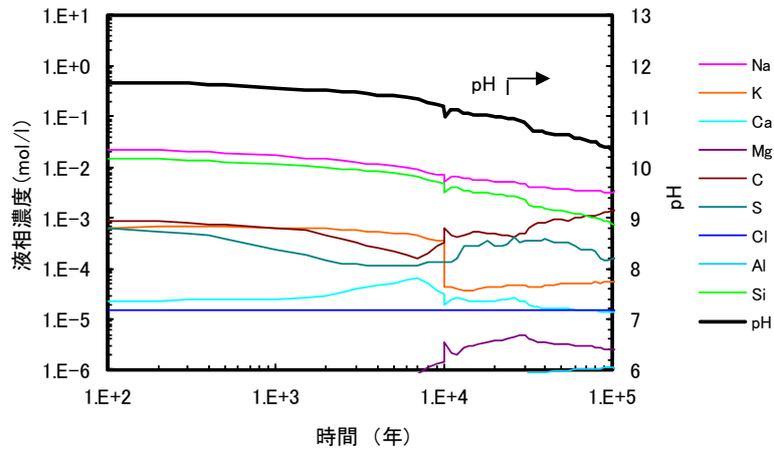
固相組成(体積割合)



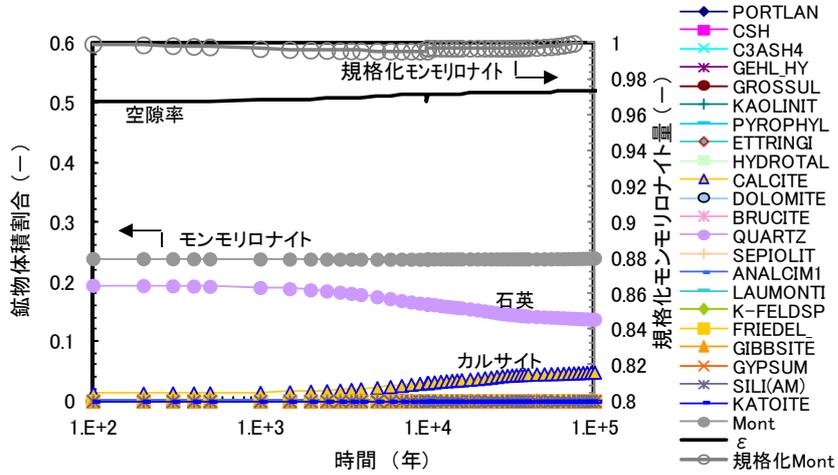
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

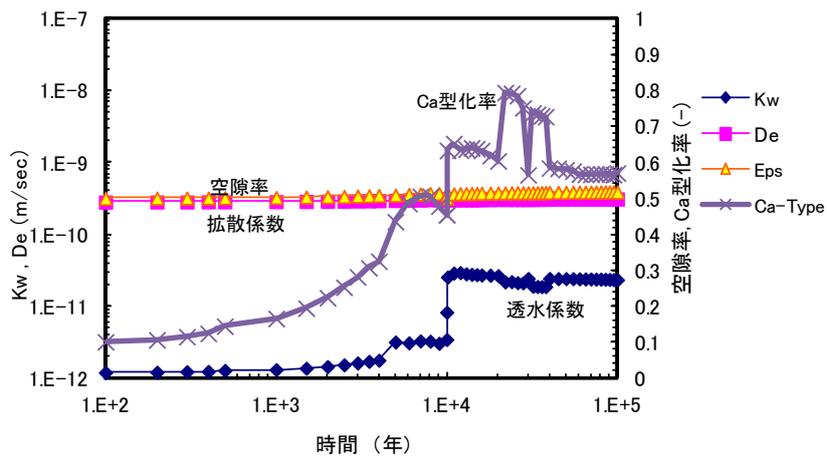
図 4.3.1-39 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 (A 地点 (3.25,-9.8)) の経時変化結果 (連成解析ケース A)



液相組成



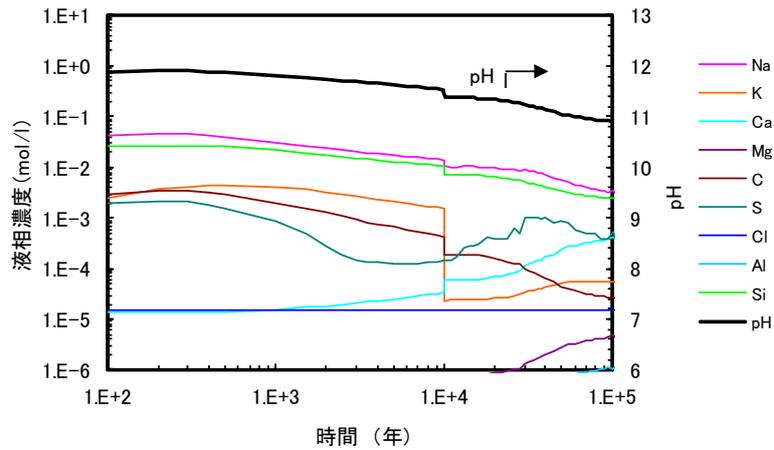
固相組成(体積割合)



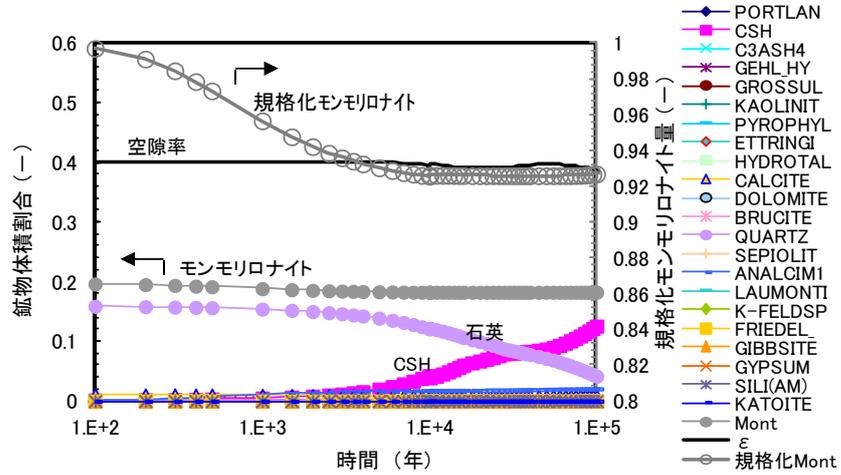
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

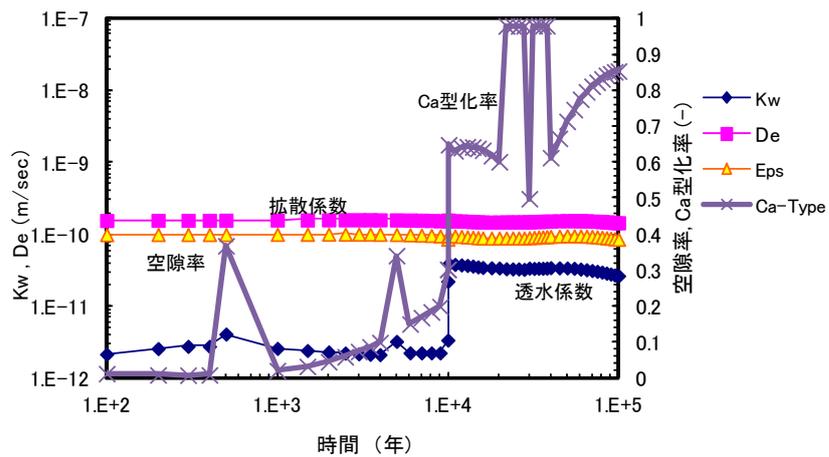
図 4.3.1-40 廃棄体モルタル最下端水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 (B地点 (3.25,-12.15)) の経時変化結果 (連成解析ケース A)



液相組成



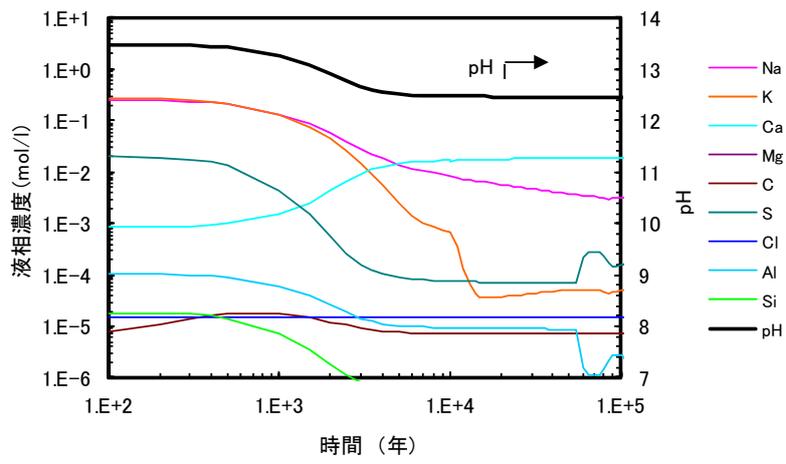
固相組成(体積割合)



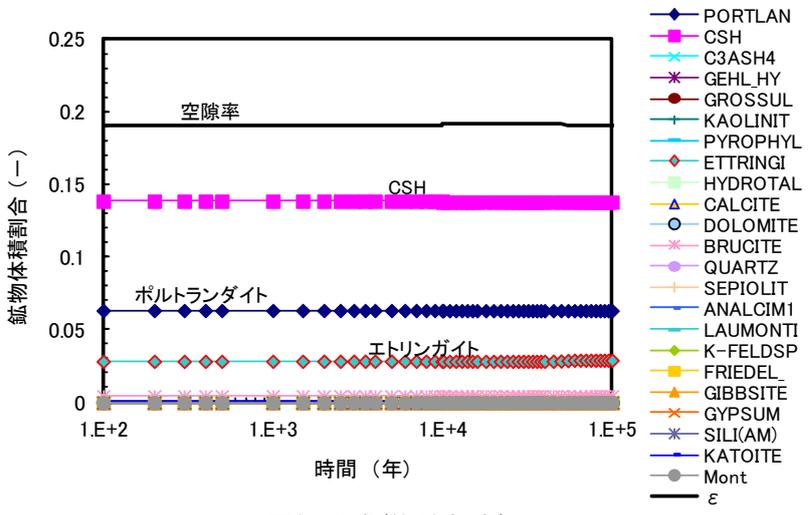
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

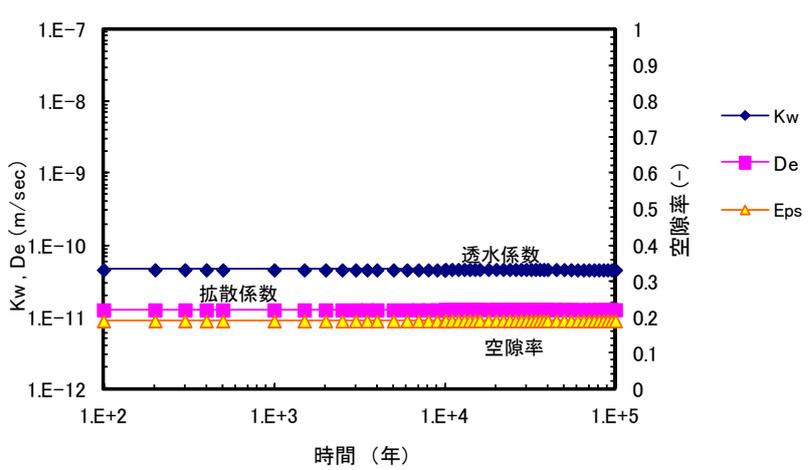
図 4.3.1-41 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 (C 地点 (0.25,-12.6)) の経時変化結果 (連成解析ケース A)



液相組成



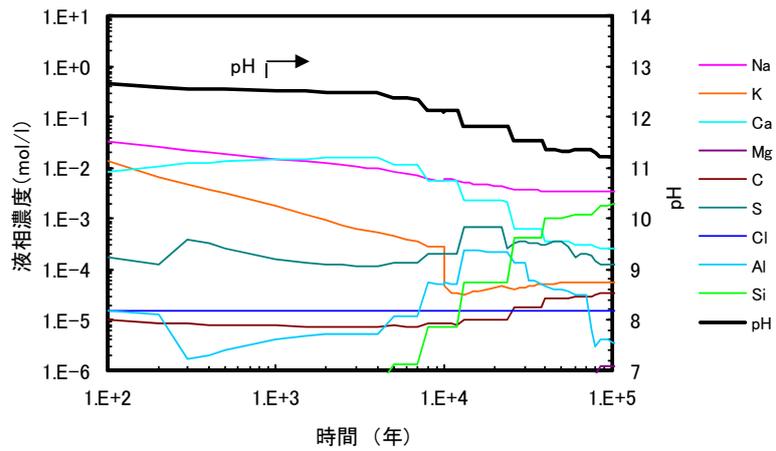
固相組成(体積割合)



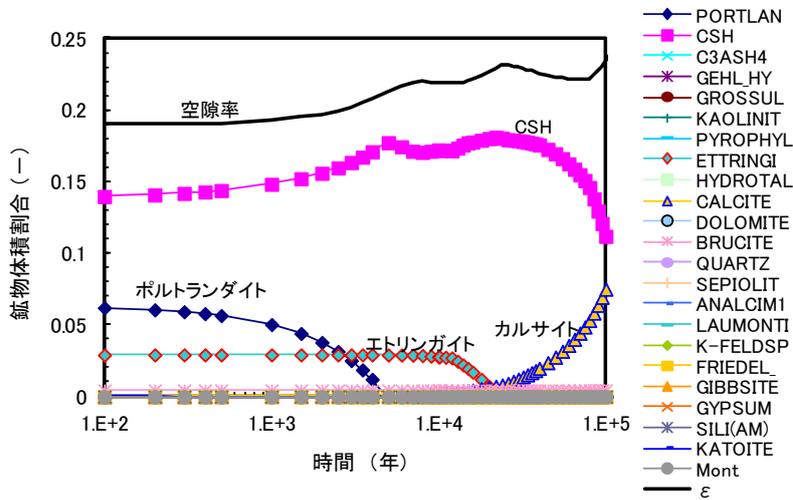
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

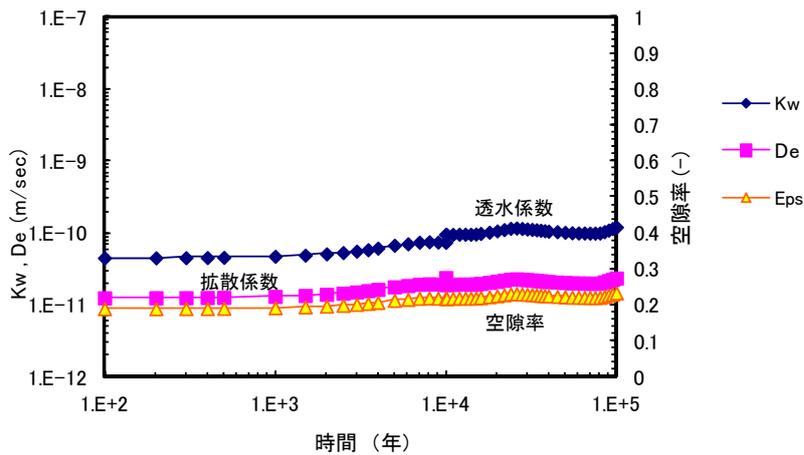
図 4.3.1-42 廃棄体モルタル中心部 (地点 (0.25,-8.6)) の経時変化結果 (連成解析ケース A)



液相組成



固相組成(体積割合)



物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

図 4.3.1-43 廃棄体モルタル部の最上端かつ側面(地点(2.75,-6.25))の経時変化結果(連成解析ケース A)

b. ケース B の連成解析結果

解析結果を次に示す。このケースは、力学解析とのデータの受け渡しを 5,000 年、10,000 年、15,000 年、20,000 年、25,000 年、30,000 年で行った解析である。

図 4.3.1-44、図 4.3.1-45、図 4.3.1-46 は、初期・1 万年後・5 万年後の pH 分布、透水係数分布、モンモリロナイトの陽イオン (Ca 型) 分布結果である。処分施設中心のセメント系材料で pH が高く、ベントナイト部でやや低い pH を示した。pH は、全体的に、時間を追うごとに低下した。透水係数は、ベントナイト部分で小さい値であるが、時間を追うごとに大きくなった。

また、図 4.3.1-47～図 4.3.1-50 は、それぞれ次元断面における液相・固相分布を、1 万年後・2 万年後・3 万年後・5 万年後について示した。図 4.3.1-47 は、施設中心部を通る鉛直方向次元の結果を示した。向かって左側が処分施設底面、右側が施設上部である。セメント系材料では、材料境界近傍でポルトランドイトの消失があり、5 万年後にも C-S-H は残存し、廃棄体中心部のポルトランドイトも残存した。ベントナイト系材料は、材料境界で石英が溶解し、モンモリロナイトは 5 万年後もほぼ残存する結果となった。石英の溶解に伴って、カルサイトが沈殿した。これらの結果は、前項(1)の地化学解析の結果 (解析ケース 2) 及び連成解析ケース A と同様の傾向であった。なお、液相組成の Na 濃度 Si 濃度の減少が早く、ベントナイト部における C-S-H ゲルの沈殿が多くなった。C-S-H ゲルの生成に伴って、空隙率は小さくなる傾向であった。

セメントに接するベントナイト部の経時変化について、図 4.3.1-51、図 4.3.1-52 及び、図 4.3.1-53 に示した。図 4.3.1-51 は図 4.3.1-48 に示した A 地点 (施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタル層との境界部)、図 4.3.1-52 は図 4.3.1-49 に示した B 地点 (廃棄体モルタルの最下端部の水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタルとの境界部)、図 4.3.1-53 は図 4.3.1-47 と図 4.3.1-50 に示した C 地点 (底部ベントナイト部の廃棄体モルタルとの境界部の水平断面における底部ベントナイト中心部) の結果である。それぞれ、液相組成の経時変化、固相組成 (体積割合) の経時変化、物性値 (透水係数・拡散係数・空隙率・モンモリロナイトの Ca 型化率) の経時変化を示す。これらの結果は、時間に従って pH が低下し、石英が溶解した。モンモリロナイト量はほとんど変化がないが、1 万年以降は沈殿傾向であった。透水係数は Ca 型化割合の変化によって変動し、5,000 年以降に大きくなった。

図 4.3.1-54、図 4.3.1-55 は、廃棄体モルタル部の経時変化結果である。図 4.3.1-54 は廃棄体中心部の結果であり、ほとんど溶解していないが、液相 Na 濃度が 1 万年に減少している。図 4.3.1-55 は、廃棄体の上端かつ側面 (廃棄体の角部) の結果である。ベントナイトとの相互影響の大きい個所と考えられ、連成解析ケース A と比較して C-S-H ゲルの減少が早く空隙率が大きくなった。ベントナイト部において、連成解析ケース A と比べて二次鉱物である C-S-H ゲルの沈殿が多くなったことと合致する (セメント成分からの Ca 供給によるベントナイト部での C-S-H ゲルの沈殿。シリカ成分は石英の溶解による供給)。

また、ベントナイト部において、連成解析ケース A と比較し、1 万年以降に液相中の Na 濃度 Si 濃度の減少に伴い、C-S-H ゲル及びモンモリロナイトが沈殿し、空隙率が減少した。

なお、図 4.3.1-51 から図 4.3.1-55 の解析結果は、ケース A と同様に現象として不確かな部分があるため今後検証が必要であり、暫定的な長期評価結果とする。

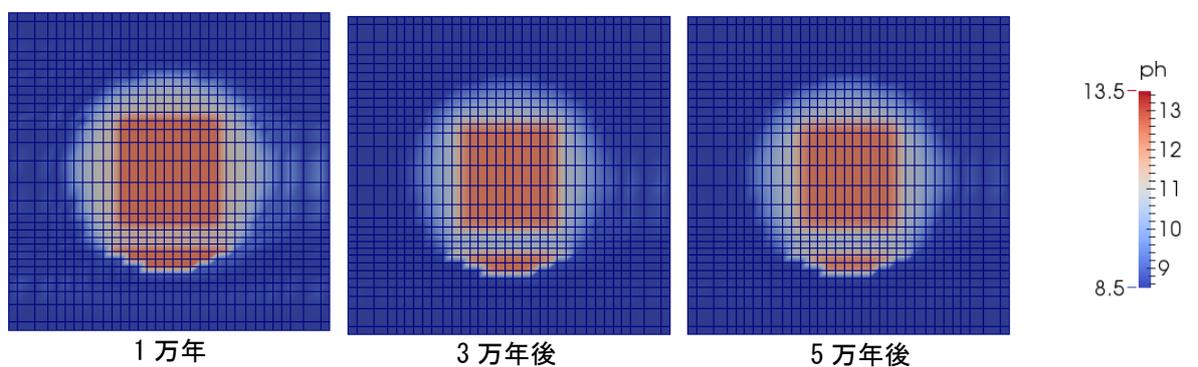


図 4.3.1-44 pH 分布結果 (連成解析ケース B)

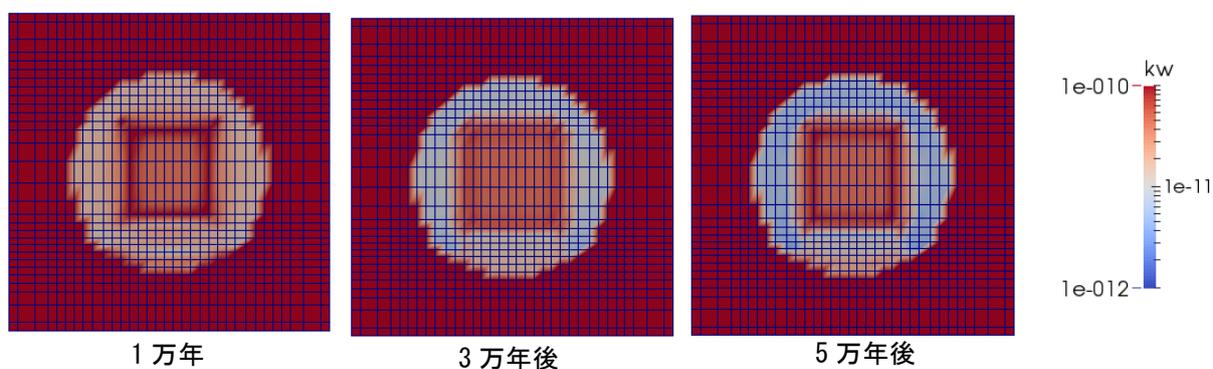


図 4.3.1-45 透水係数分布結果 (連成解析ケース B)

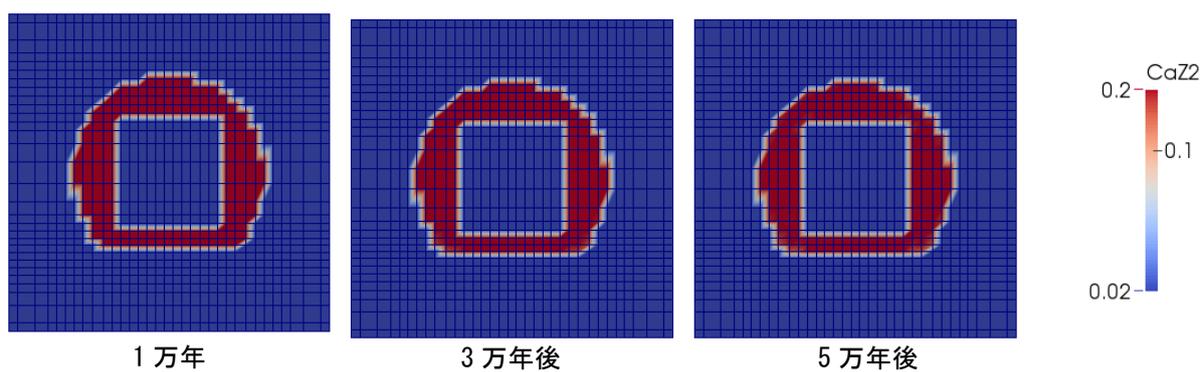


図 4.3.1-46 モンモリロナイトの陽イオン (Ca 型) 量分布結果 (連成解析ケース B)

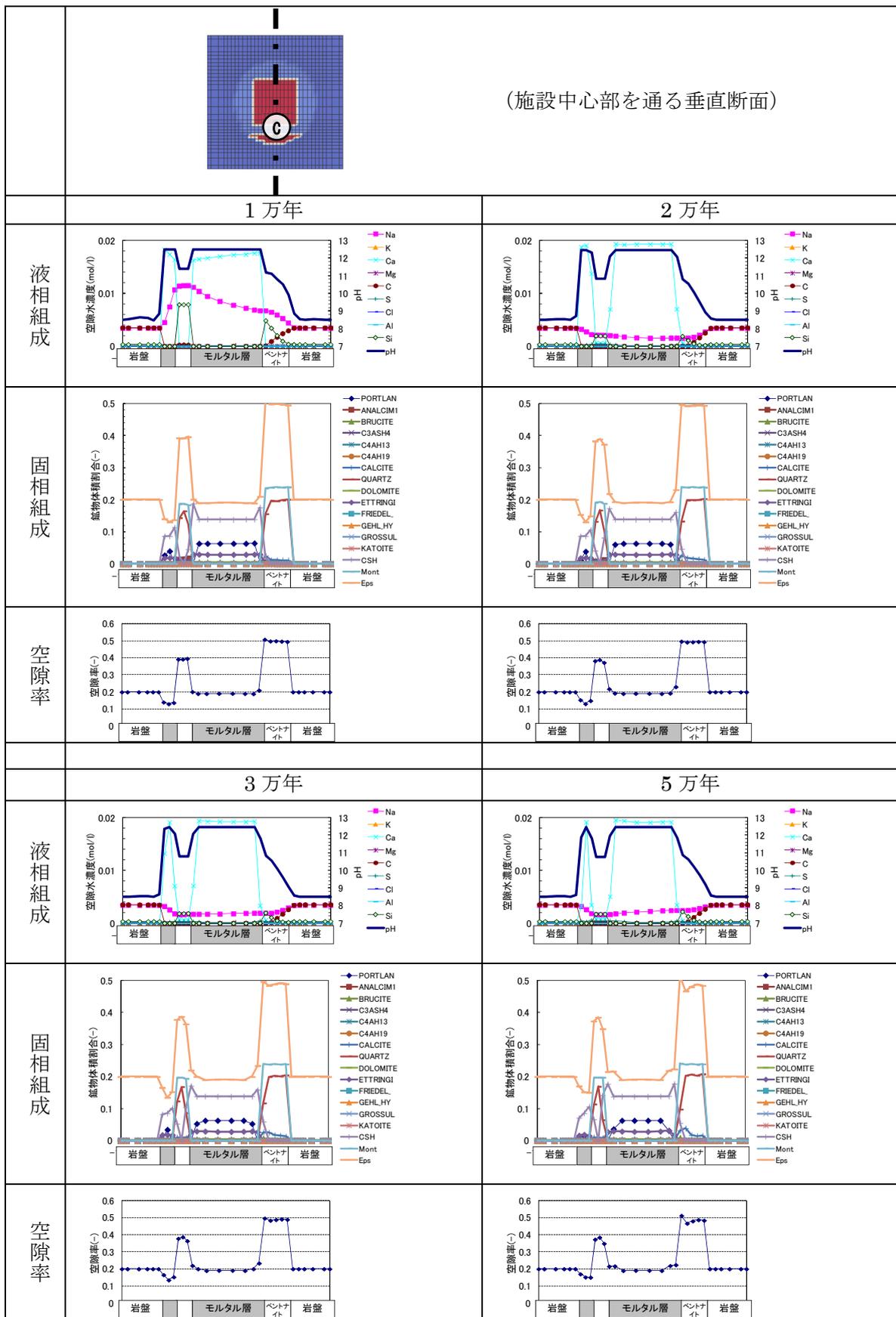


図 4.3.1-47 連成解析ケース B の 1,2,3,5 万年後の計算結果 (施設中心部を通る垂直断面)

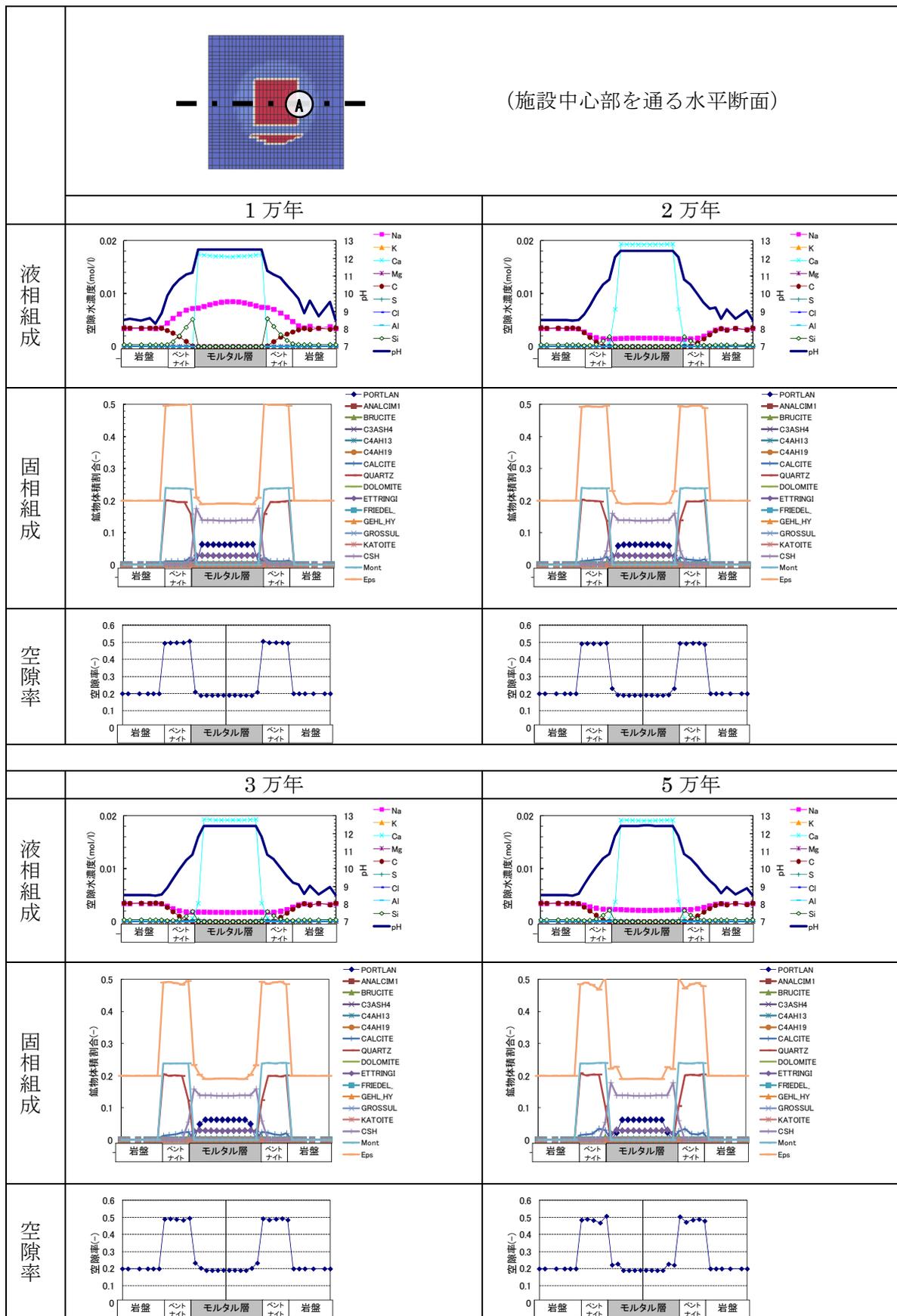


図 4.3.1-48 連成解析ケース B の 1,2,3,5 万年後の計算結果 (施設中心部を通る水平断面)

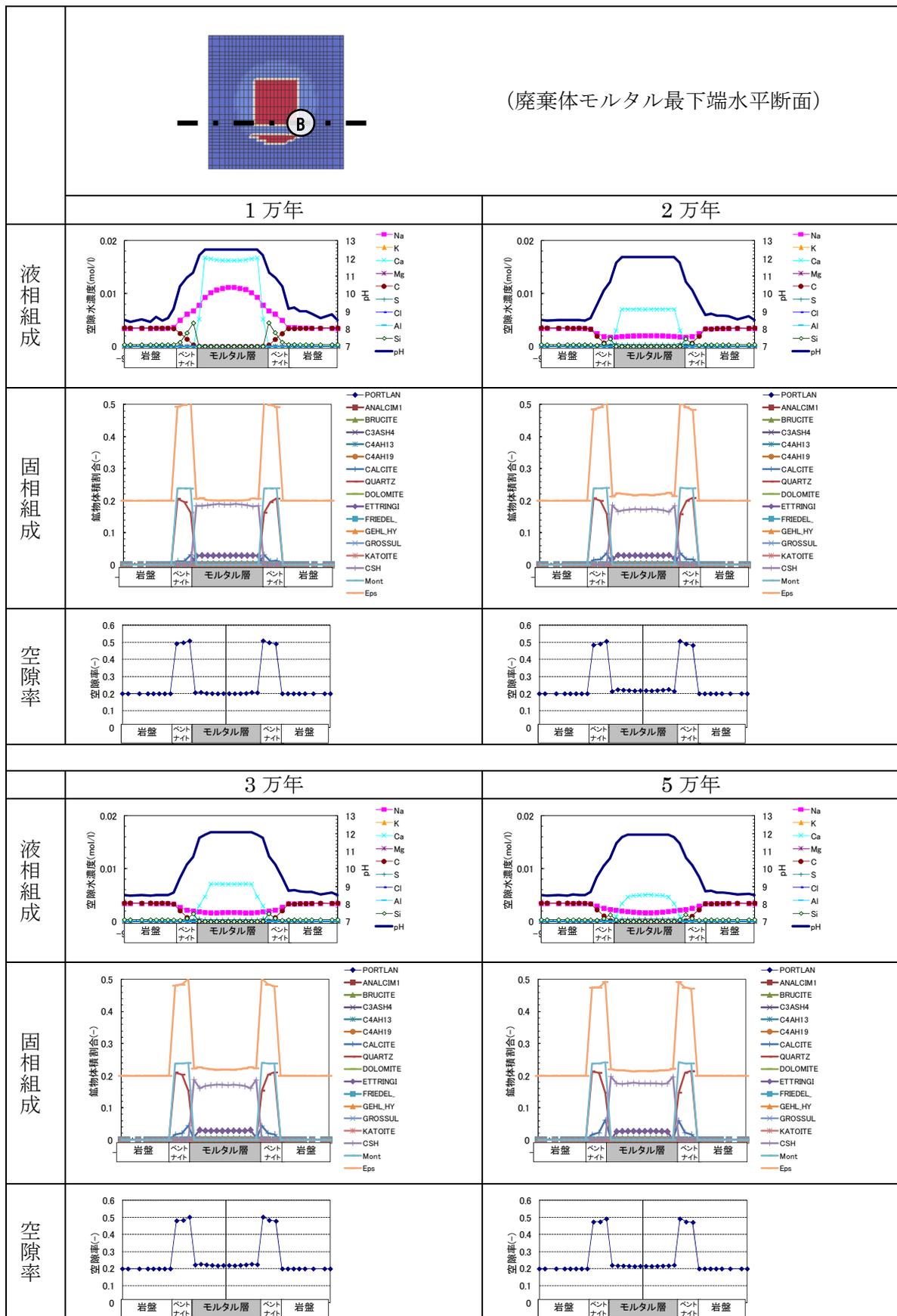


図 4.3.1-49 連成解析ケース B の 1,2,3,5 万年後の計算結果(廃棄体モルタル最下端部水平断面)

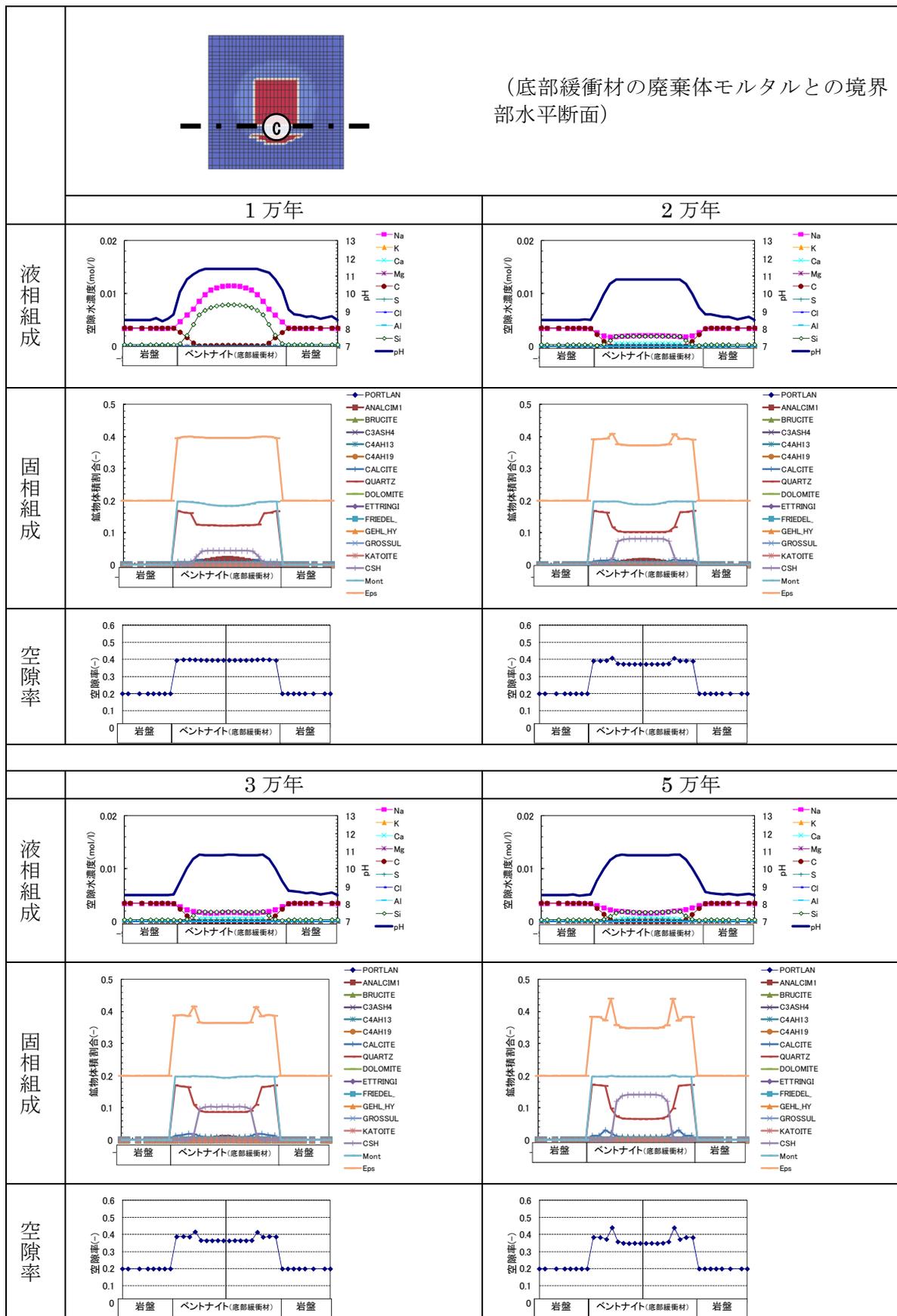
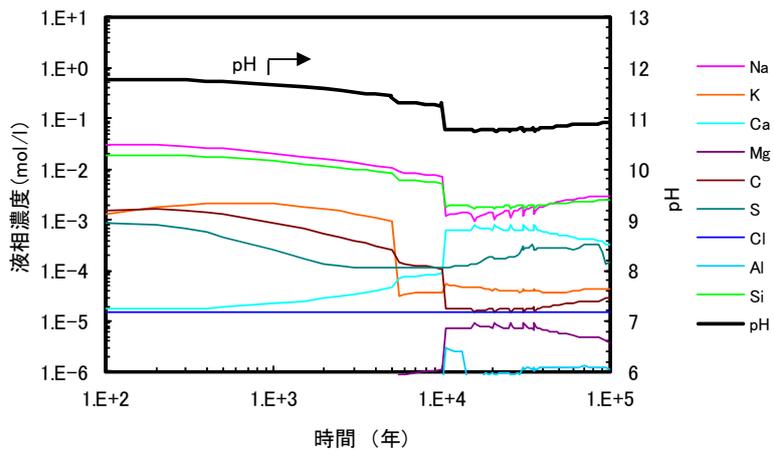
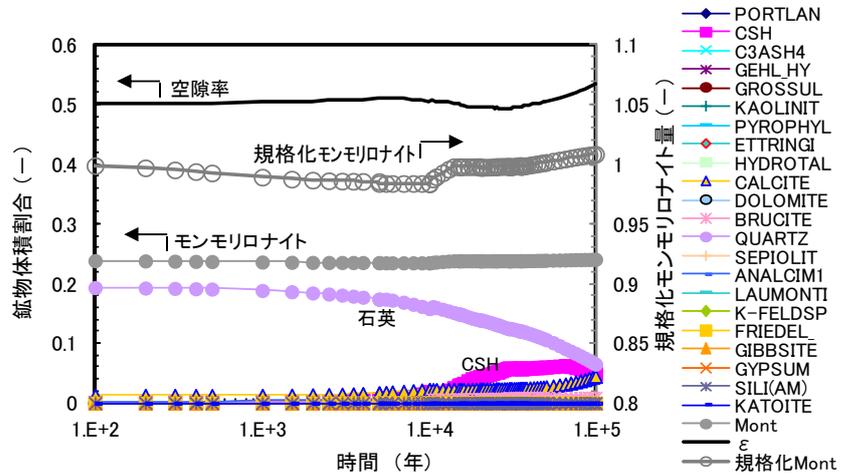


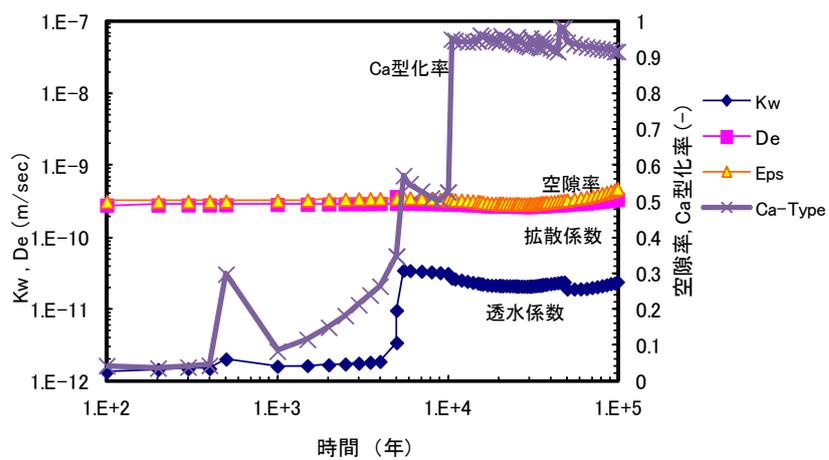
図 4.3.1-50 連成解析ケース B の 1,2,3,5 万年後の計算結果 (底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面)



液相組成



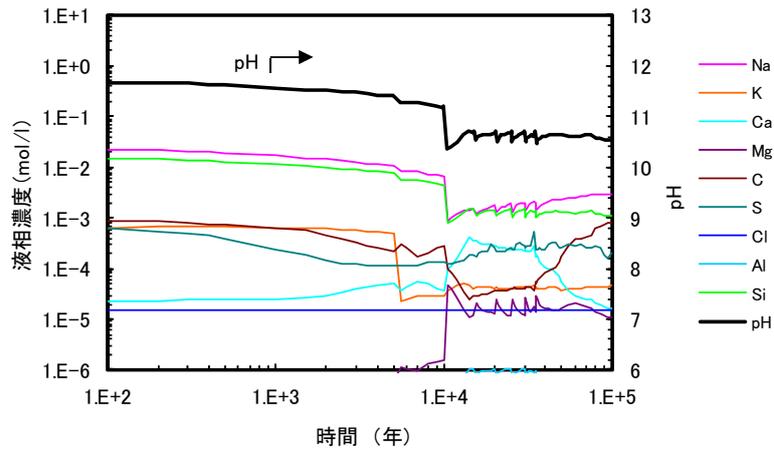
固相組成(体積割合)



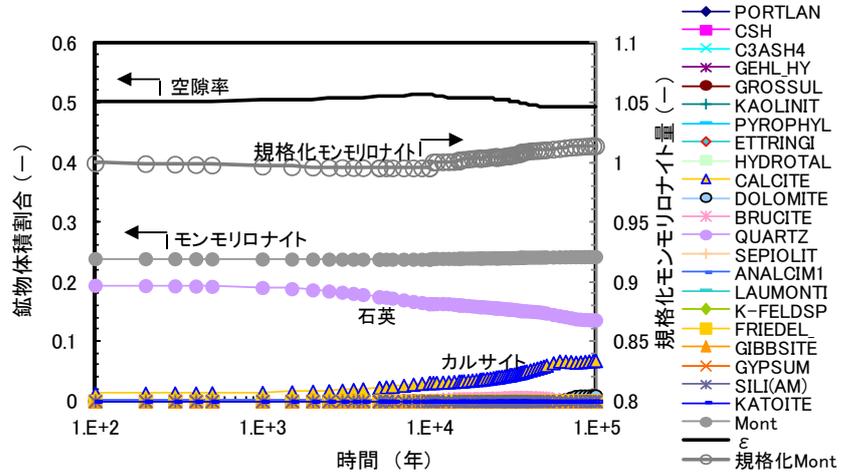
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

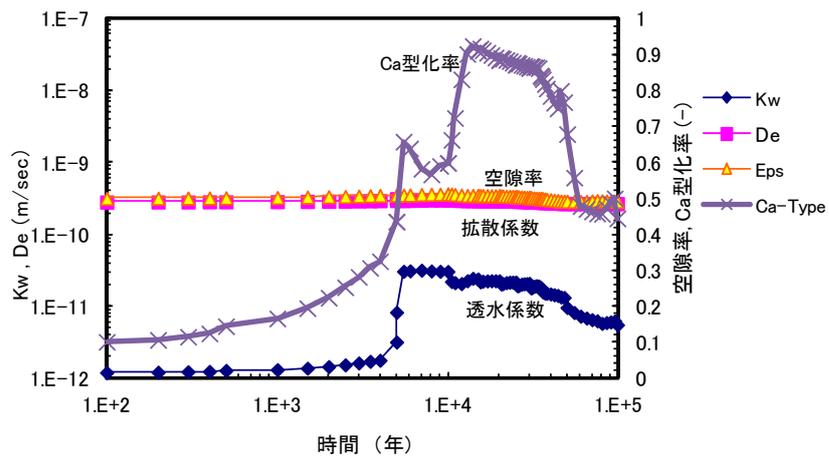
図 4.3.1-51 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 (A 地点 (3.25,-9.8)) の経時変化結果 (連成解析ケース B)



液相組成



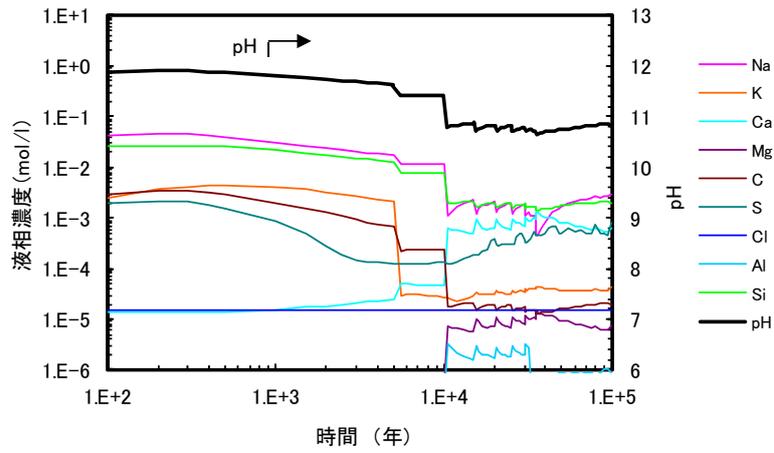
固相組成(体積割合)



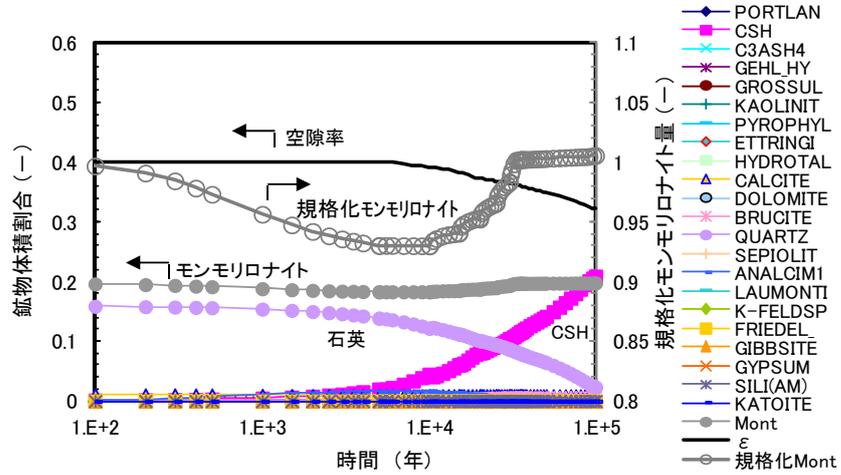
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

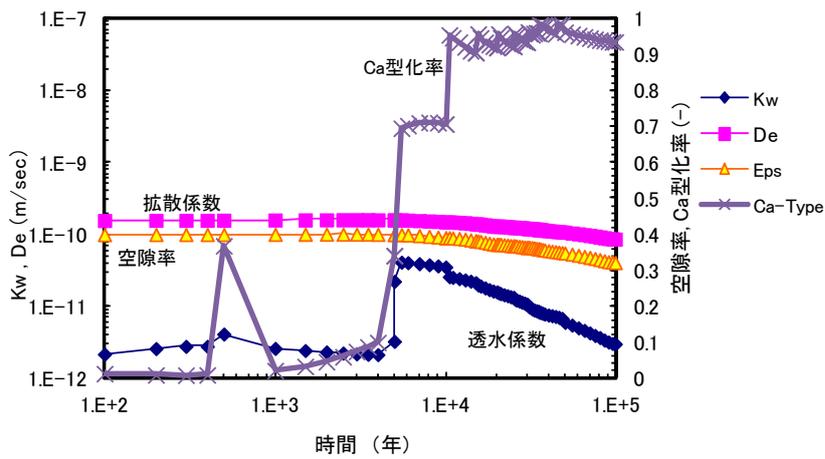
図 4.3.1-52 廃棄体モルタル最下端水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 (B地点 (3.25,-12.15)) の経時変化結果 (連成解析ケース B)



液相組成



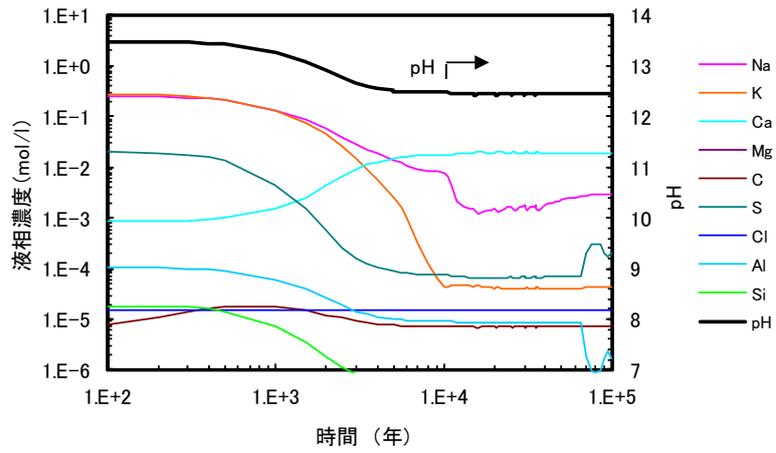
固相組成(体積割合)



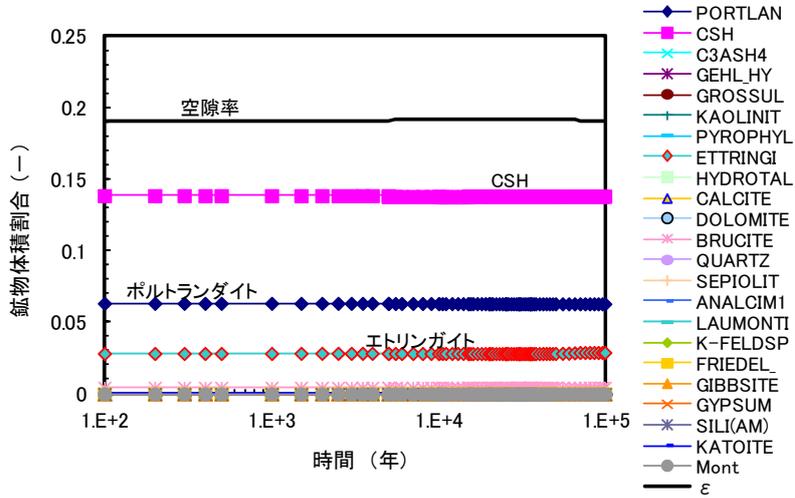
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

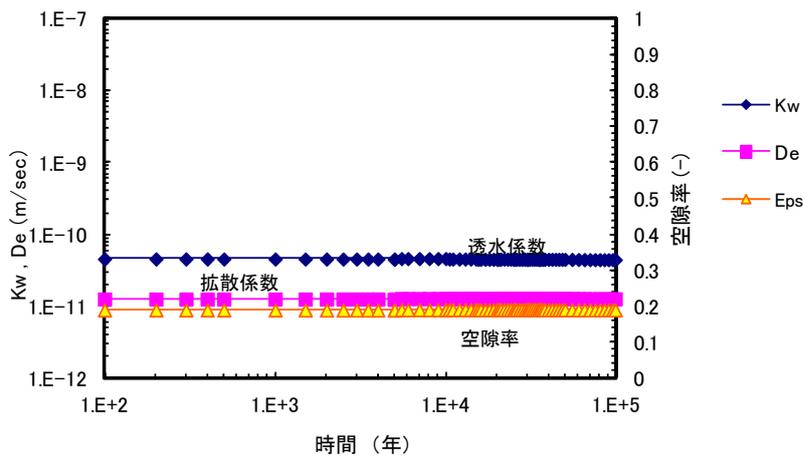
図 4.3.1-53 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 (C 地点 (0.25,-12.6)) の経時変化結果 (連成解析ケース B)



液相組成



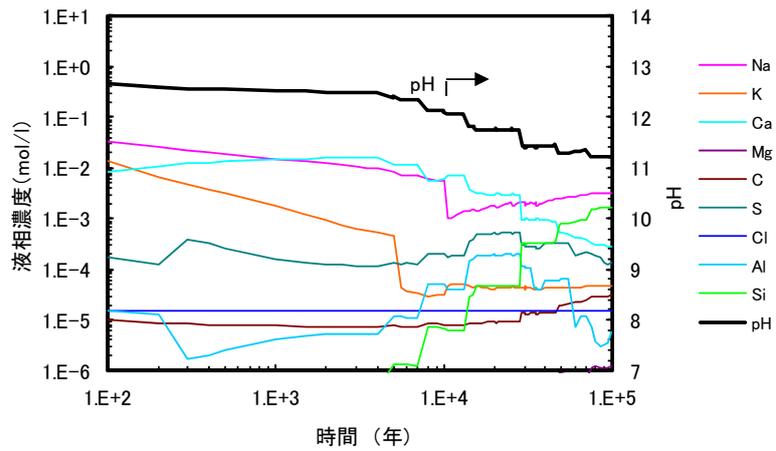
固相組成(体積割合)



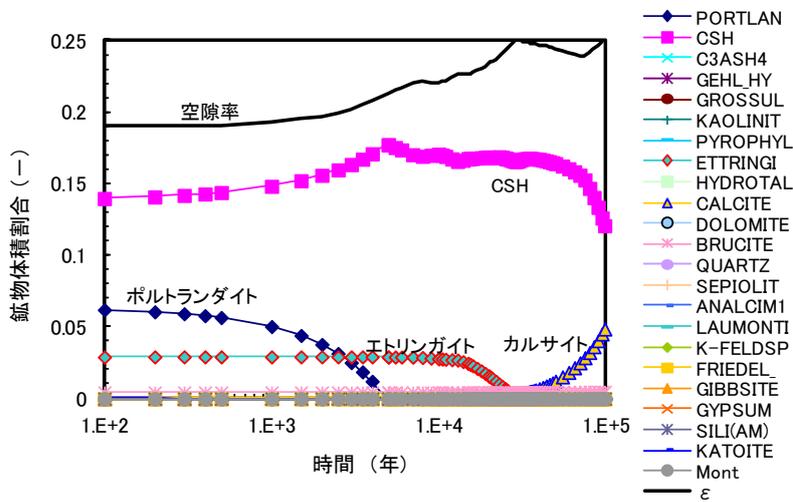
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

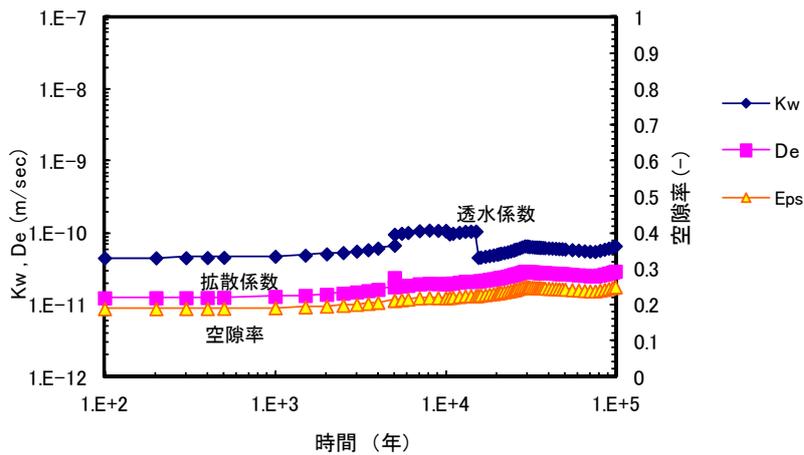
図 4.3.1-54 廃棄体モルタル中心部 (地点 (0.25,-8.6)) の経時変化結果 (連成解析ケース B)



液相組成



固相組成(体積割合)



物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

図 4.3.1-55 廃棄体モルタル部の最上端かつ側面(地点(2.75,-6.25))の経時変化結果(連成解析ケース B)

c. ケース C の連成解析結果

解析結果を次に示す。このケースは、力学解析とのデータの受け渡しを 5,000 年、10,000 年で行った解析である。

図 4.3.1-56、図 4.3.1-57、図 4.3.1-58 は、1 万年後・5 万年後・10 万年後の pH 分布、透水係数分布、モンモリロナイトの陽イオン (Ca 型) 分布結果である。処分施設中心のセメント系材料で pH が高く、ベントナイト部でやや低い pH を示した。pH は、全体的に、時間を追うごとに低下した。透水係数は、ベントナイト部分で小さい値であるが、時間を追うごとに大きくなった。

また、図 4.3.1-59～図 4.3.1-62 は、それぞれ一次元断面による液相固相分布を、1 万年後・2 万年後・5 万年後・10 万年後について示した。図 4.3.1-59 は、施設中心部を通る鉛直方向一次元の結果を示した。左側が処分施設底面、右側が施設上部である。セメント系材料では、材料境界近傍でポルトランドイトの消失があり、10 万年後にも C-S-H は残存し、廃棄体中心部のポルトランドイトも残存した。ベントナイト系材料は、材料境界で石英が溶解し、モンモリロナイトは 10 万年後もほぼ残存する結果となった。石英の溶解に伴って、カルサイトが沈殿した。これらの結果は、前項(1)の地化学解析の結果 (解析ケース 2) 及び連成解析ケース A と同様の傾向であった。なお、液相組成の Na 濃度 Si 濃度の減少が早く、ベントナイト部における C-S-H ゲルの沈殿が多くなった。C-S-H ゲルの生成に伴って、空隙率は小さくなる傾向であった。図 4.3.1-63 セメントに接するベントナイト部の経時変化について、図 4.3.1-64、図 4.3.1-65 に示した。図 4.3.1-63 は図 4.3.1-60 に示した A 地点 (施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタル層との境界部)、図 4.3.1-64 は図 4.3.1-61 に示した B 地点 (廃棄体モルタルの最下端部の水平断面における下流側ベントナイトの廃棄体モルタルとの境界部)、図 4.3.1-65 は図 4.3.1-59 と図 4.3.1-62 に示した C 地点 (底部ベントナイト部の廃棄体モルタルとの境界部の水平断面における底部ベントナイト中心部) の結果である。それぞれ、液相組成の経時変化、固相組成 (体積割合) の経時変化、物性値 (透水係数・拡散係数・空隙率) の経時変化を示す。これらの結果は、時間に従って pH が低下し、石英が溶解し、空隙率が徐々に増大した。モンモリロナイト量はほとんど変化がないが、1 万年以降は沈殿傾向であった。透水係数は Ca 型化割合の変化によって変動し、5,000 年以降に大きくなった。図 4.3.1-66、図 4.3.1-67 は、廃棄体モルタル部の経時変化結果である。図 4.3.1-66 は廃棄体中心部の結果であり、ほとんど溶解していないが、液相 Na 濃度が 1 万年に減少している。図 4.3.1-67 は、廃棄体の上端かつ側面 (廃棄体の角部) の結果である。ベントナイトとの相互影響の大きい個所と考えられ、連成解析ケース A と比較して C-S-H ゲルの減少が早く空隙率が大きくなった。ベントナイト部において、連成解析ケース A と比べて二次鉱物である C-S-H ゲルの沈殿が多くなったことと合致する (セメント成分からの Ca 供給によるベントナイト部での C-S-H ゲルの沈殿。シリカ成分は石英の溶解による供給)。

また、ベントナイト部において、連成解析ケース A と比較し、1 万年以降に液相中の Na 濃度 Si 濃度の減少に伴い、C-S-H ゲル及びモンモリロナイトが沈殿し、空隙率が減少した。

なお、図 4.3.1-63 から図 4.3.1-67 の解析結果は、ケース A と同様に現象として不確かな部分があるため今後検証が必要であり、暫定的な長期評価結果とする。

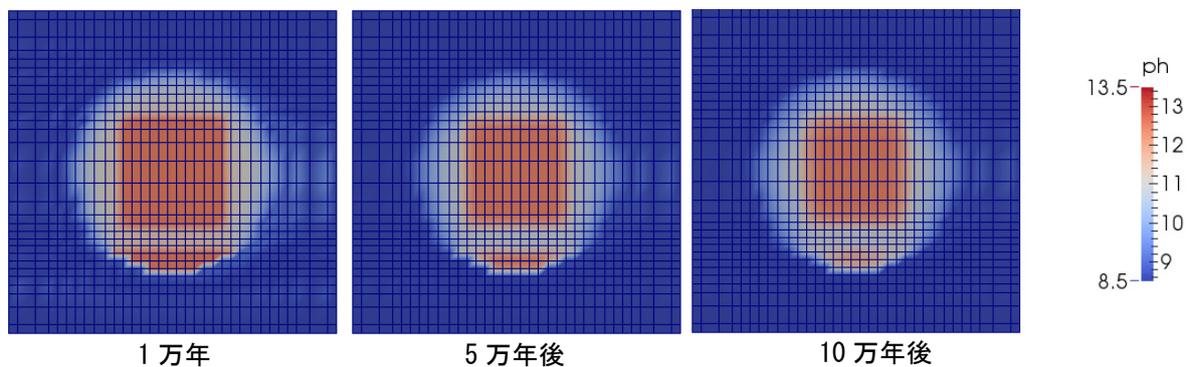


図 4.3.1-56 pH 分布結果 (連成解析ケース C)

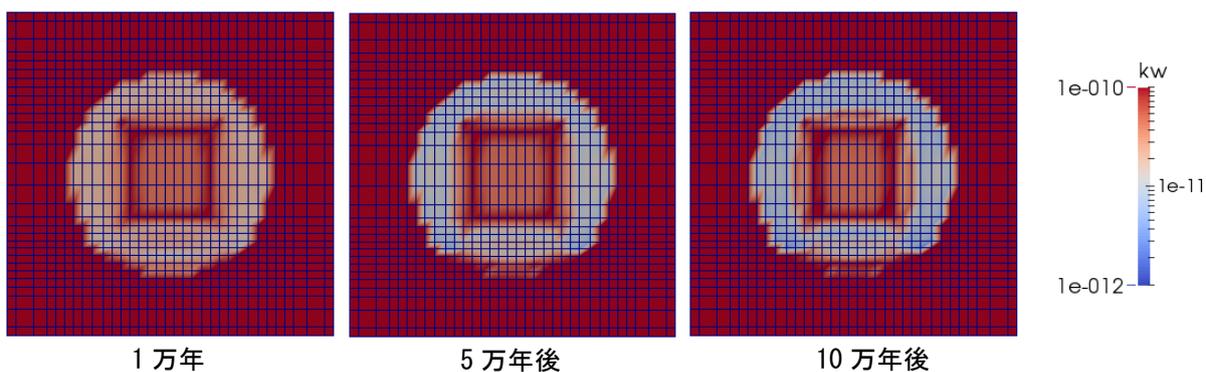


図 4.3.1-57 透水係数分布結果 (連成解析ケース C)

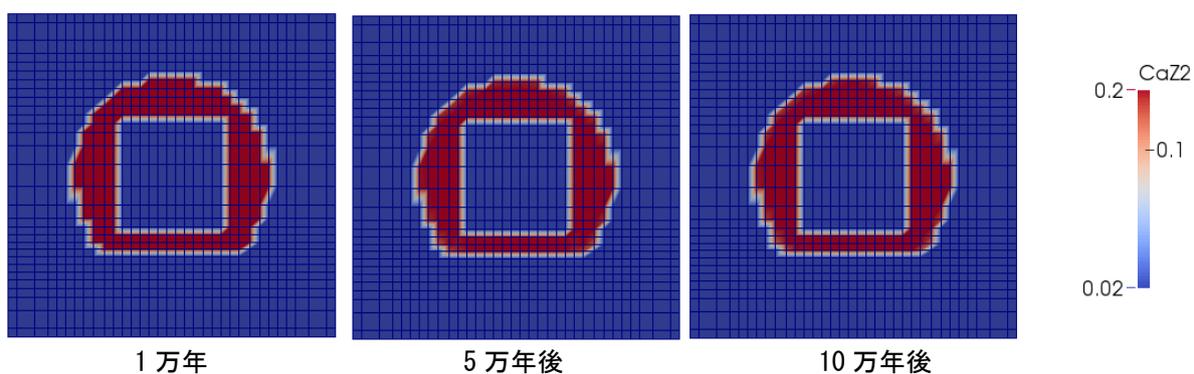


図 4.3.1-58 モンモリロナイトの陽イオン (Ca 型) 量分布結果 (連成解析ケース C)

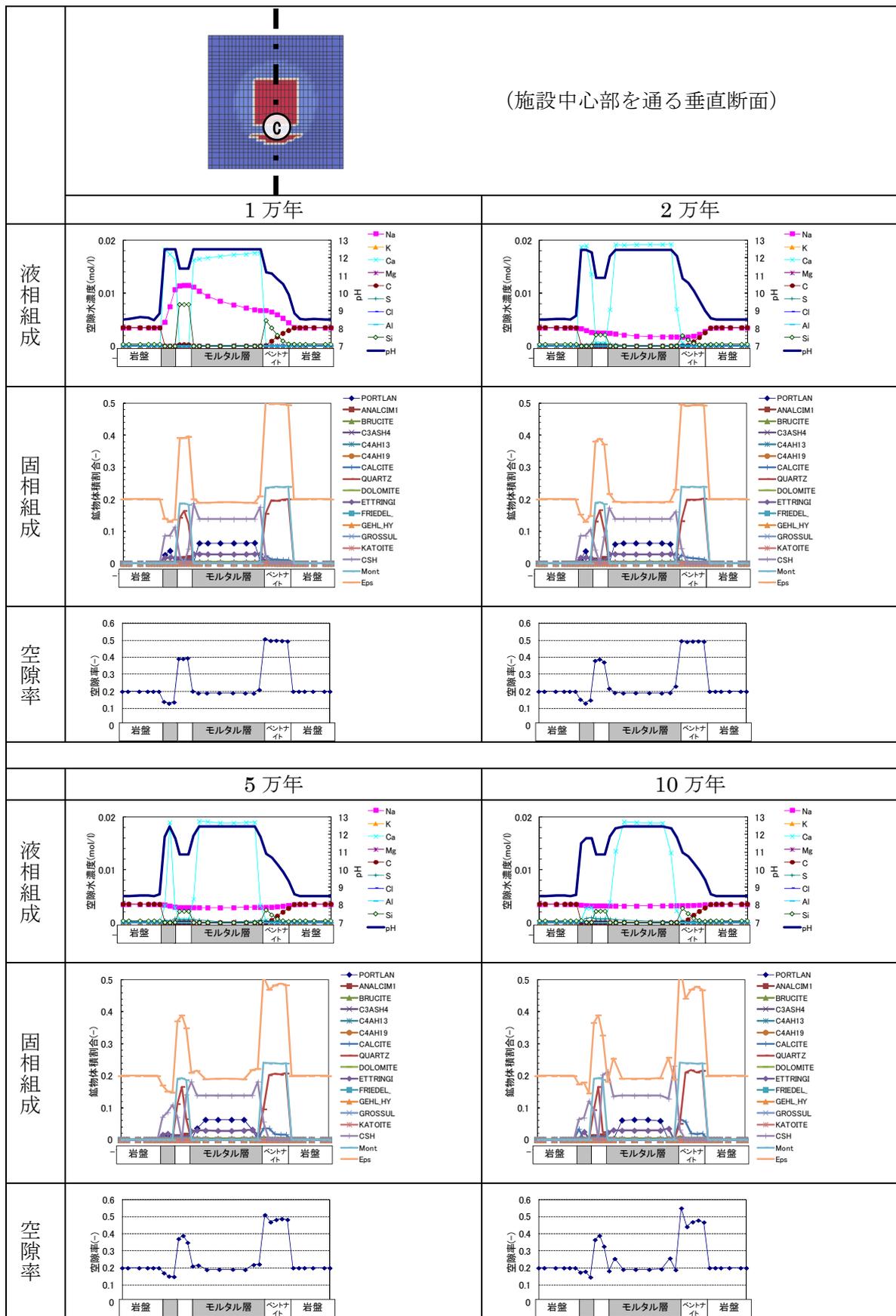


図 4.3.1-59 連成解析ケース C の 1,2,5,10 万年後の計算結果 (施設中心部を通る垂直断面)

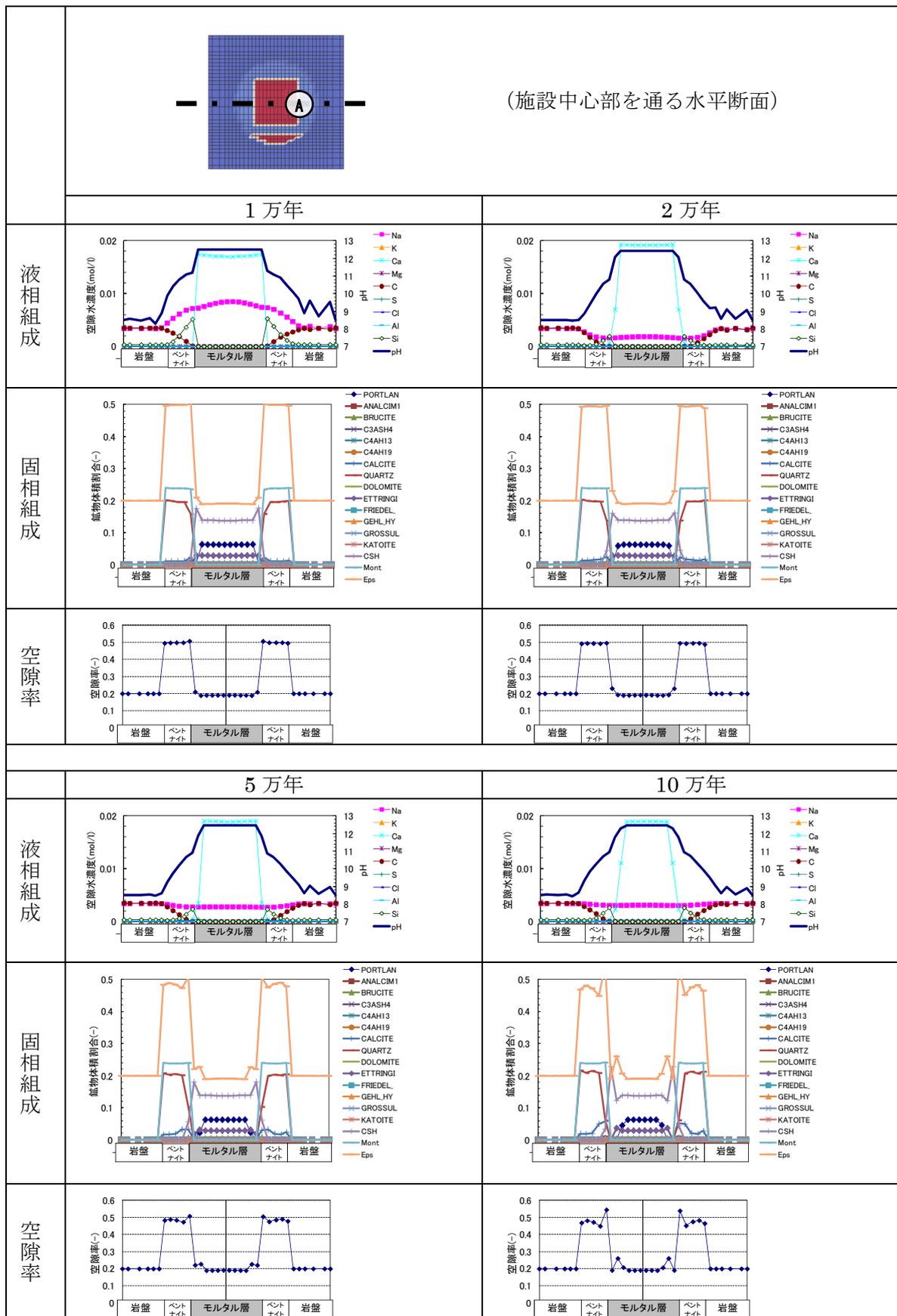


図 4.3.1-60 連成解析ケース C の 1,2,5,10 万年後の計算結果 (施設中心部を通る水平断面)

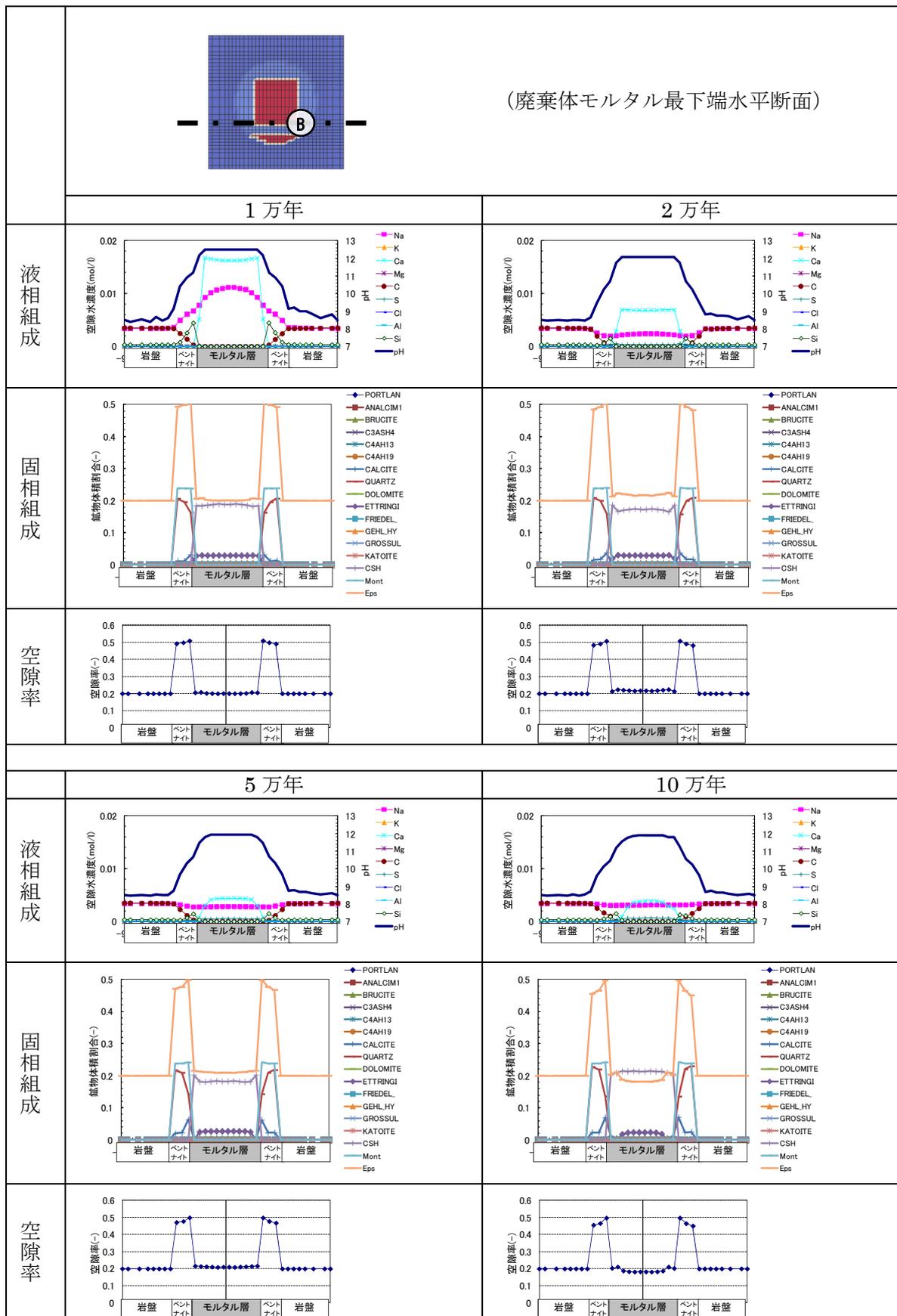


図 4.3.1-61 連成解析ケース C の 1,2,5,10 万年後の計算結果(廃棄体モルタル最下端部水平断面)

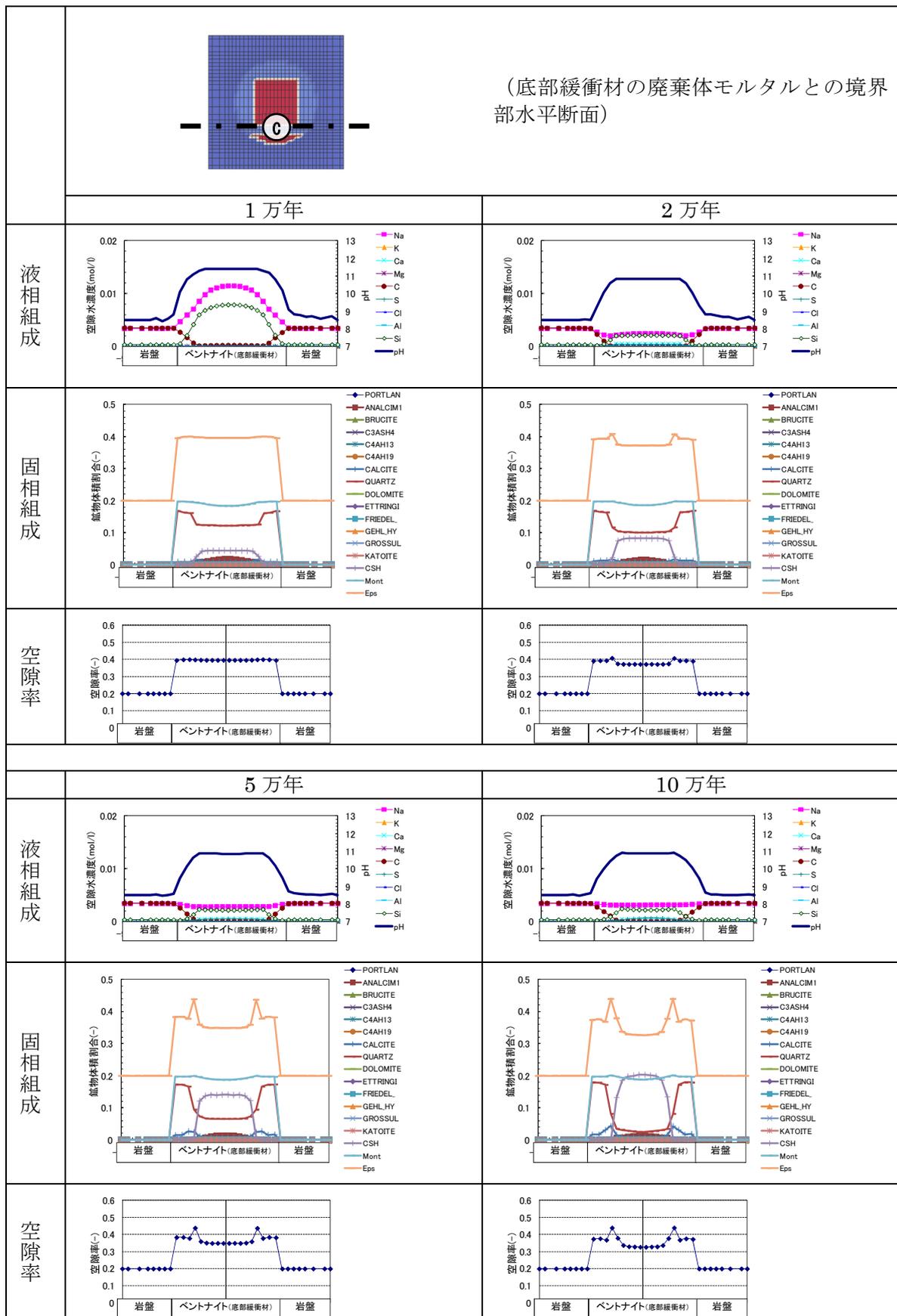
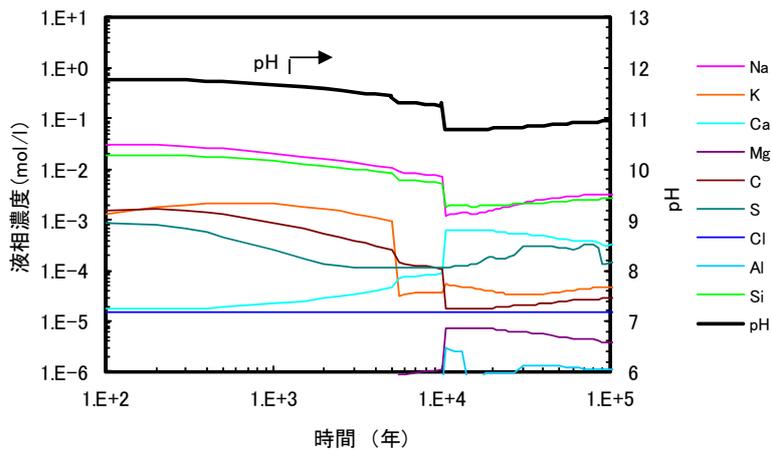
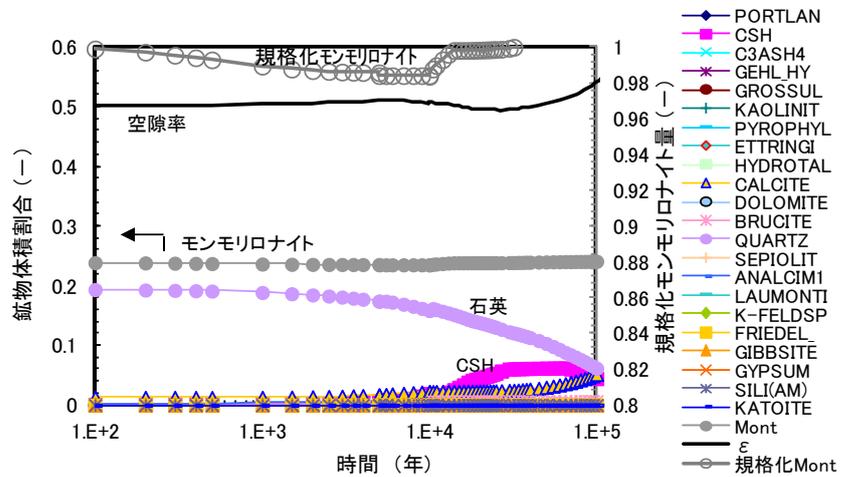


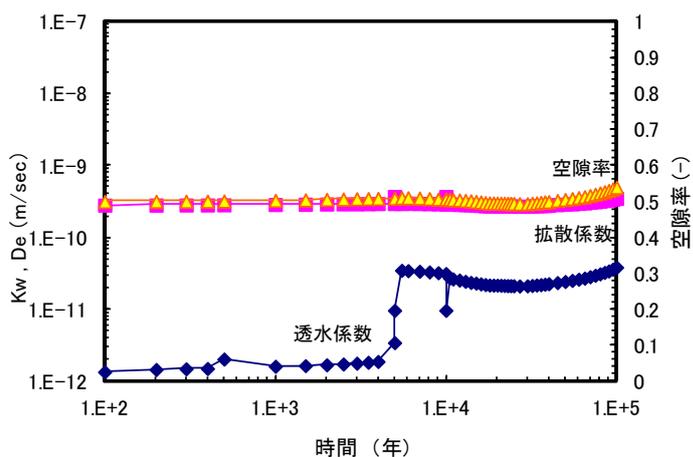
図 4.3.1-62 連成解析ケース C の 1,2,5,10 万年後の計算結果 (底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面)



液相組成



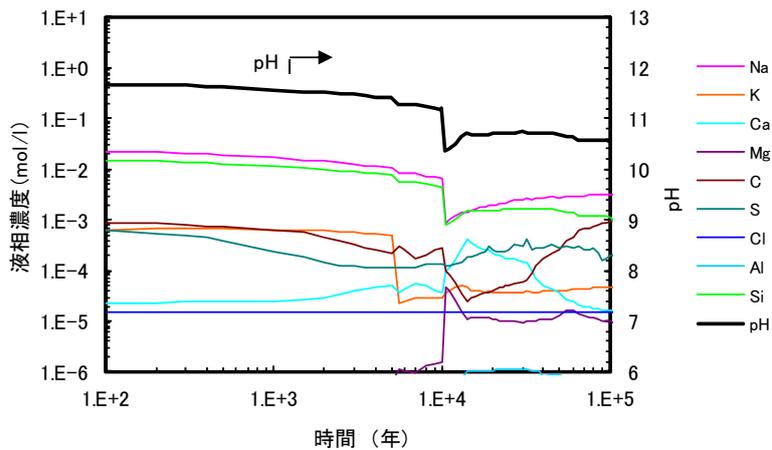
固相組成(体積割合)



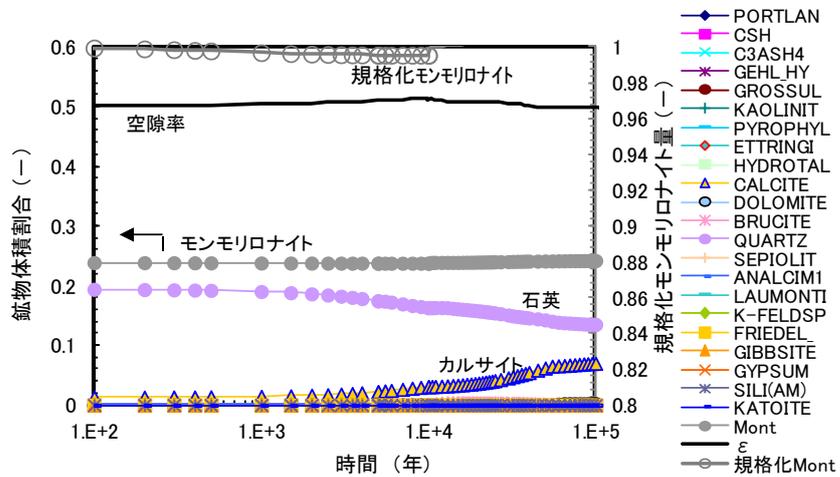
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

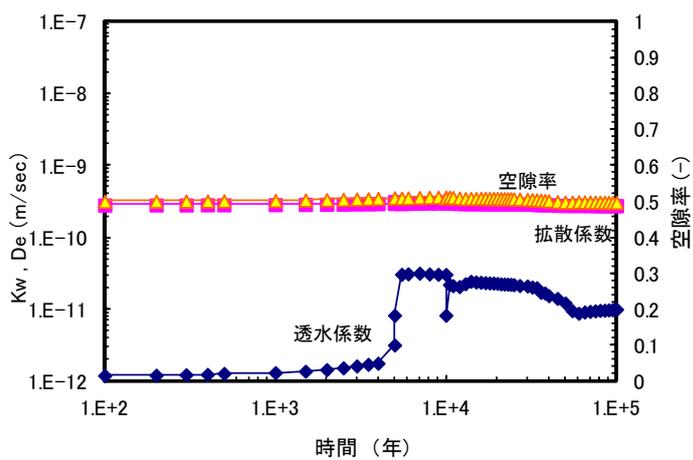
図 4.3.1-63 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 (A 地点 (3.25,-9.8)) の経時変化結果 (連成解析ケース C)



液相組成



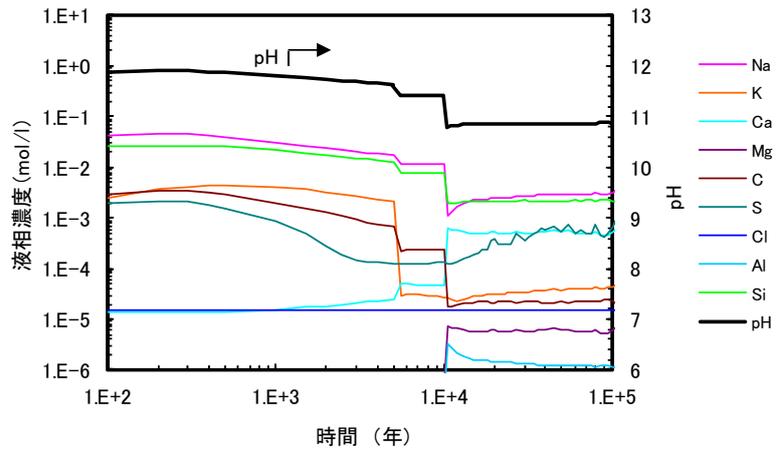
固相組成(体積割合)



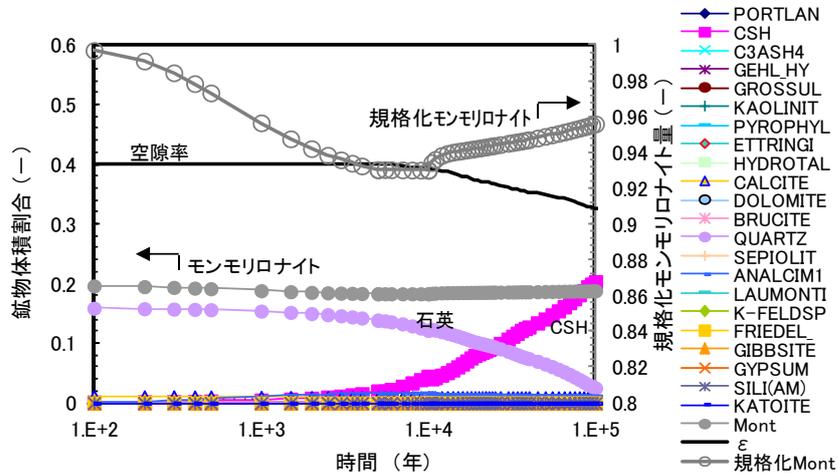
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

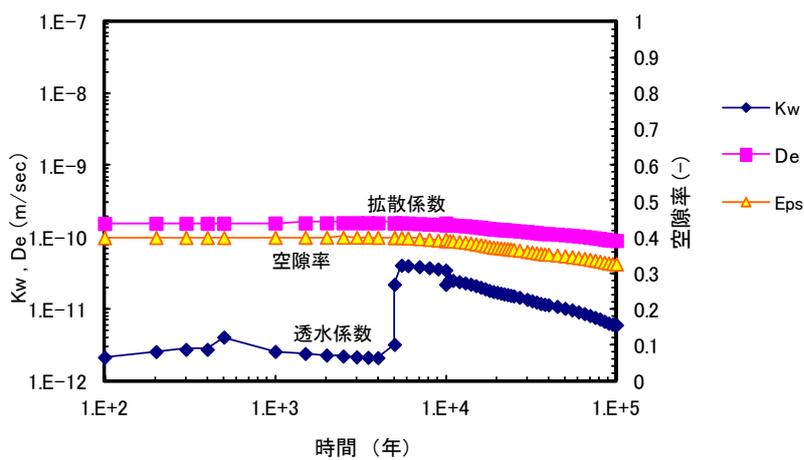
図 4.3.1-64 廃棄体モルタル最下端水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 (B地点 (3.25,-12.15)) の経時変化結果 (連成解析ケース C)



液相組成



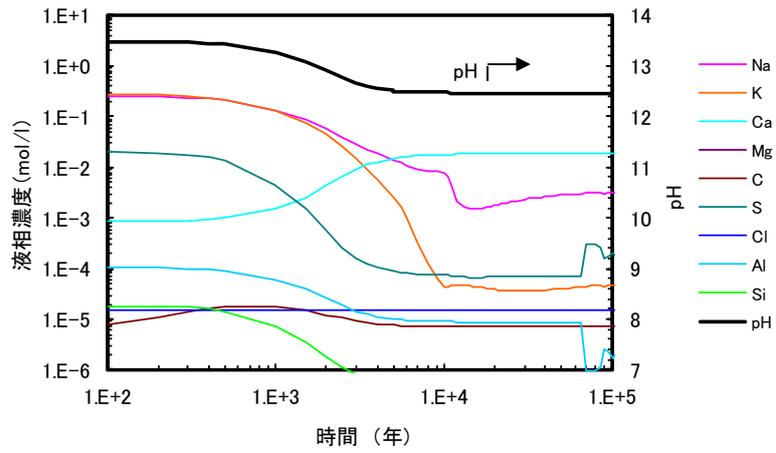
固相組成(体積割合)



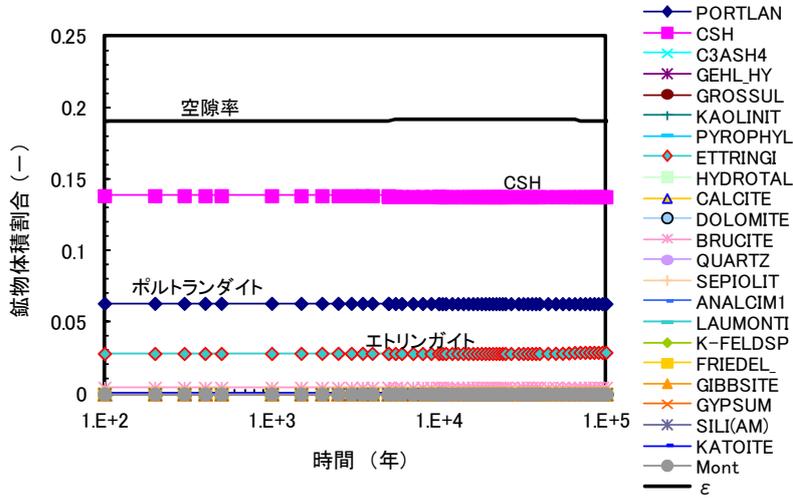
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

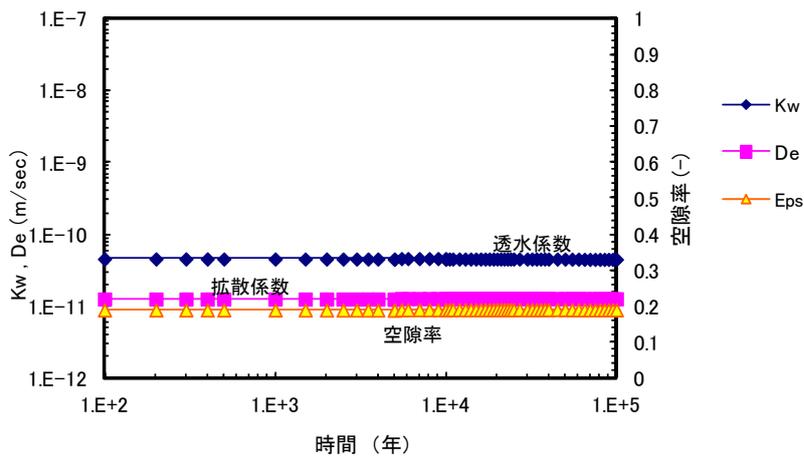
図 4.3.1-65 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 (C 地点 (0.25,-12.6)) の経時変化結果 (連成解析ケース C)



液相組成



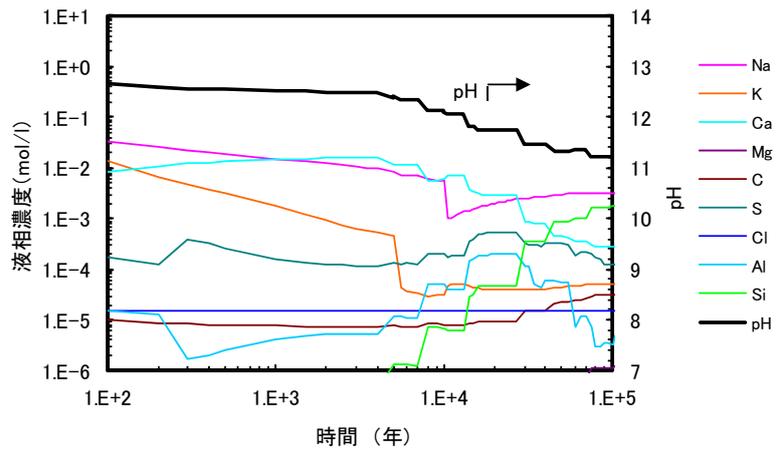
固相組成(体積割合)



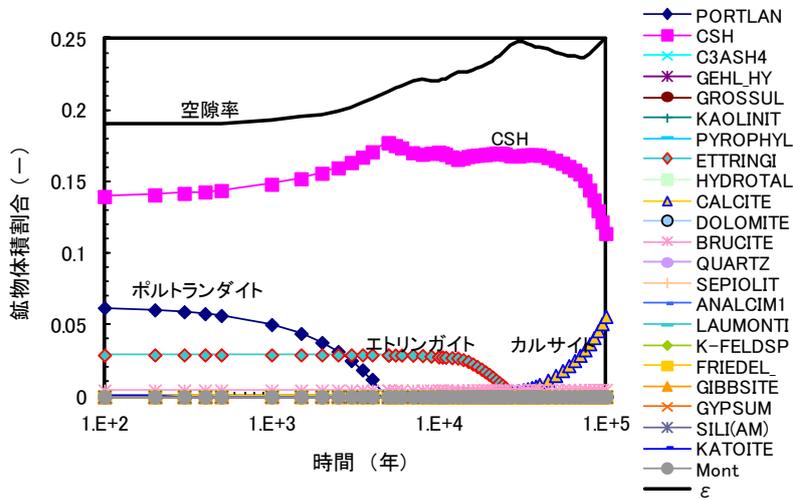
物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

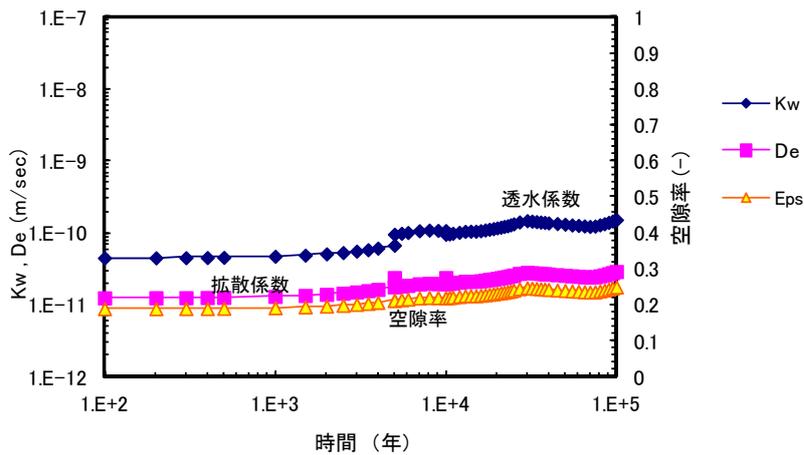
図 4.3.1-66 廃棄体モルタル中心部 (地点 (0.25,-8.6)) の経時変化結果 (連成解析ケース C)



液相組成



固相組成(体積割合)



物性値

※液相組成、固相組成及び物性値の経時変化は、暫定的な長期評価結果とする

図 4.3.1-67 廃棄体モルタル部の最上端かつ側面(地点(2.75,-6.25))の経時変化結果(連成解析ケースC)

(3) 処分場二次元断面に関する HMC 連成解析における化学解析のまとめ

処分施設を模擬した力学－化学連成解析について、二次元断面での計算を行った。平成 24 年度[1]までに一次元での力学－化学連成解析を行ったが、本年度は 10 万年までに数回のデータの受け渡し（弱連成解析）を行うことができ、課題はあるものの、二次元断面での力学－化学連成解析が可能となった。

具体的には、力学－化学連成解析において、データを受け渡すタイミングを変えて計算を行った。1 万年での 1 回だけのデータ受け渡しをしたケースと、5,000 年ごとにデータを受け渡したケースについて考慮した。データ受け渡しを 5,000 年ごとに行ったケースにつき、1 万年以降にモンモリロナイトが沈殿傾向となり、データ受け渡し回数が増えるほどその沈殿傾向は顕著であった。一方で、データ受け渡しを回数が多いほうが、ベントナイト中の C-S-H ゲルの沈殿が多かった。連成させない計算（(1)項）と比較すると、固相の変質傾向に大きな違いはないものの、モンモリロナイトの沈殿傾向が顕著となった。

化学変質解析においては、力学解析との連成することによって、空隙率（密度）分布が変化することとした。ここでの検討では、連成することで、空隙率分布自体は大きく変化しなかったが、少しの違いで、反応傾向が異なることがあることがわかった。そして、データ受け渡し時の液相組成の振動（たとえば pH では、データ受け渡し時に一旦低下し徐々に上昇する）があり、データの受け渡しについてはさらに検討が必要と考えられる。これについては、データ反映前後での空隙率変化による固相濃度を、全体積中の固相濃度が一定となるように設定したことが関係している可能性があり、空隙水中固相濃度を一定として設定した場合についても検討する必要があると考えられる。

また、今回の検討によって、化学解析において次のような懸念事項が考えられる。

- ・ モンモリロナイトの沈殿傾向がみられたが、モンモリロナイトの再沈殿しない場合になるのか、把握する必要がある。また、モンモリロナイトは過飽和になれば速やかに沈殿するのか。その場合、力学的にどのように考慮すべきか、といった検討が必要である。
- ・ モンモリロナイトの Ca 型化割合についても、計算結果（経時変化）に振動傾向があり、実際にそのような反応になるのか、計算条件も含めて検討が必要である。
- ・ データを受け渡し時の計算条件等を精査する。

4.3.2 処分場二次元断面における HMC 連成解析に関する力学解析

ここでは、HMC 連成解析のためのベントナイトの溶解、二次鉱物生成による力学特性変化を考慮した二次元 FEM による力学解析手法、及びそれを使用した二次元での力学解析と化学解析の弱連成手法の検討を実施したうちの力学解析について述べる。

(1) 化学変質現象を考慮した数理モデルの構築

1) 固相の溶解を考慮した連続条件式の導出

固相の溶解を考慮した連続条件式の導出を行う。質量保存則を考える。図 4.3.2-1 図 4.2.1-1 に示すような密度 ρ の二層混合体(飽和土)を考えた場合、それを構成する液相の密度を ρ_f 、固相の密度を ρ_s とおくと、二層混合体の全体の密度 ρ は、間隙率 n を用いて

$$\rho = \bar{\rho}_s + \bar{\rho}_f \quad (1-1)$$

$$\bar{\rho}_s = (1-n)\rho_s \quad (1-2)$$

$$\bar{\rho}_f = n\rho_f \quad (1-3)$$

と表すことができる。 $\bar{\rho}_s$: 全体の体積に対する固相の密度、 $\bar{\rho}_f$: 全体の体積に対する液相の密度である。

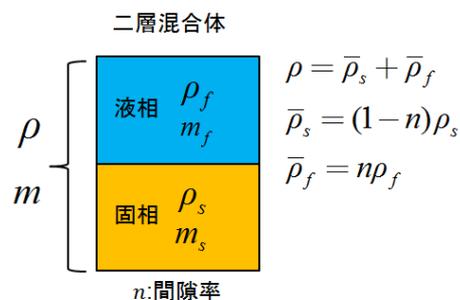


図 4.3.2-1 相混合体

二層混合体の領域 v において、全体の質量を m 、固相の質量を m_s 、液相の質量を m_f とおいた場合、全体の質量 m は

$$m = m_s + m_f = \int_v \rho dv \quad (1-4)$$

と表せ、また式(1-1)より

$$m = \int_v (\bar{\rho}_s + \bar{\rho}_f) dv \quad (1-5)$$

と書く事ができる。また、固相・液相の溶解を考慮するが、領域全体の質量 m は保存されることから

$$\dot{m} = \dot{m}_s + \dot{m}_f \quad (1-6)$$

が成立する。

ここで、 \dot{m}_s と \dot{m}_f について、

$$\dot{m}_s = \int_v (\dot{\rho}_s + \bar{\rho}_s \operatorname{div} \mathbf{v}_s) dv \neq 0 \quad (1-7)$$

$$\dot{m}_f = \int_v (\dot{\rho}_f + \bar{\rho}_f \operatorname{div} \mathbf{v}_f) dv \neq 0 \quad (1-8)$$

であり、式(1-6)、式(1-7)、式(1-8)より

$$\dot{m} = \int_v (\dot{\rho}_s + \bar{\rho}_s \operatorname{div} \mathbf{v}_s + \dot{\rho}_f + \bar{\rho}_f \operatorname{div} \mathbf{v}_f) dv = 0 \quad (1-9)$$

となる。局所表示として

$$\dot{\rho}_s + \bar{\rho}_s \operatorname{div} \mathbf{v}_s + \dot{\rho}_f + \bar{\rho}_f \operatorname{div} \mathbf{v}_f = 0 \quad (1-10)$$

を得る。また、式(1-2)、式(1-3)より

$$\dot{\rho}_s = (1-n)\dot{\rho}_s - \rho_s \dot{n} \quad (1-11)$$

$$\dot{\rho}_f = \dot{n}\rho_f + n\dot{\rho}_f \quad (1-12)$$

となり、式(1-2)、(1-3)、(1-11)、(1-12)を式(1-10)に代入することにより

$$(1-n)\dot{\rho}_s - \rho_s \dot{n} + (1-n)\rho_s \operatorname{div} \mathbf{v}_s + \dot{n}\rho_f + n\dot{\rho}_f + n\rho_f \operatorname{div} \mathbf{v}_f = 0 \quad (1-13)$$

を得る。

ダルシー則 $n(\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_s) = \mathbf{q} = -k \cdot \operatorname{grad} h$ を適用するために、式(1-13)を変形すると

$$(1-n)\frac{\dot{\rho}_s}{\rho_f} + n\frac{\dot{\rho}_f}{\rho_f} + \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_f}\right)\dot{n} + \left((1-n)\frac{\rho_s}{\rho_f} + n\right)\operatorname{div} \mathbf{v}_s + \operatorname{div} n(\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_s) = 0 \quad (1-14)$$

となる。ここで、間隙水は流体であることから、二層混合体の変形は固相によるものとみなし、変形は $\mathbf{v} = \mathbf{v}_s$ と考える。すなわち、 $\operatorname{div} \mathbf{v}_s = \operatorname{div} \mathbf{v} = -\dot{\epsilon}_v$ となる。よって、

$$(1-n)\frac{\dot{\rho}_s}{\rho_f} + n\frac{\dot{\rho}_f}{\rho_f} + \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_f}\right)\dot{n} - \left((1-n)\frac{\rho_s}{\rho_f} + n\right)\dot{\epsilon}_v + \operatorname{div} n(\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_s) = 0 \quad (1-15)$$

と連続条件式を得る。

図 4.3.2-2 に示すように二層混合体の初期体積を V_i 、また液相の初期体積を V_f^i 、固相の初期

体積を V_{si} 、現在の液相の体積を V_f 、現在の固相の体積を V_s 、また、ここでは新たに固相の溶解を定義するために固相体積変化率 α を定義する(初期状態では $\alpha=1$)。よって、初期の体積は $V_i = V_{si} + V_{fi}$ 、現在の体積は $V = V_s + V_f$ と表すことができる。これらの関係を用いて体積ひずみ ε_v は、間隙比 e 、間隙率 n を用いて

$$\varepsilon_v = \frac{V_i - V}{V_i} = 1 - \frac{\frac{V_s}{V_{si}} + \frac{V_f}{V_{si}}}{1 + e_0} = 1 - \frac{\alpha(1+e)}{1+e_0} = 1 - \frac{\alpha}{1+e_0} \left(\frac{1}{1-n} \right) \quad (1-16)$$

と表すことができる。

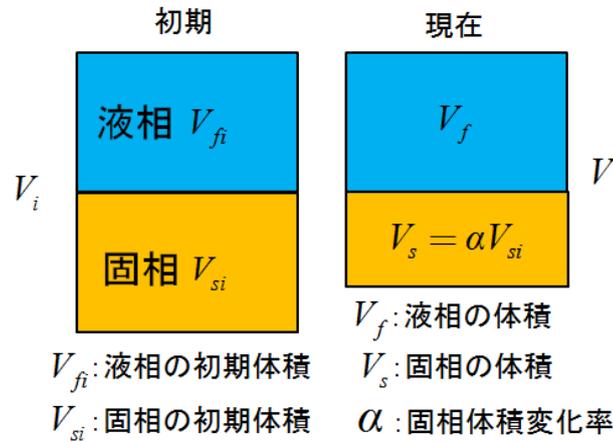


図 4.3.2-2 体積変化率の定義

これを増分型に書き改めると

$$\dot{\varepsilon}_v = -\frac{1+e}{1+e_0} \dot{\alpha} - \frac{\alpha}{1+e_0} \dot{e} \quad (1-17)$$

となり、ここに

$$n = \frac{e}{1+e} \quad (1-18)$$

を代入して整理すると

$$\dot{\varepsilon}_v = -\frac{\dot{\alpha}}{(1+e_0)(1-n)} - \frac{\alpha}{(1+e_0)(1-n)^2} \dot{n} \quad (1-19)$$

となり、この式を \dot{n} について解くと

$$\dot{n} = -\frac{(1+e_0)(1-n)^2}{\alpha} \dot{\varepsilon}_v - \frac{(1-n)}{\alpha} \dot{\alpha} \quad (1-20)$$

を得る。式(1-20)を連続条件式(1-15)に代入すると

$$\begin{aligned}
& (1-n) \frac{\dot{\rho}_s}{\rho_f} + n \frac{\dot{\rho}_f}{\rho_f} - (1-n) \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{(1-n)}{\alpha} \dot{\alpha} \\
& - \left[(1-n) \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{(1-e_0)(1-n)^2}{\alpha} + (1-n) \frac{\rho_s}{\rho_f} + n \right] \dot{\epsilon}_v = \text{div}(k \cdot \text{grad}h)
\end{aligned} \tag{1-21}$$

となり、固相の溶解を考慮した連続条件式を得る。但し、 $h = \frac{P_f}{\rho_f g} + \Omega$ 、 $\Omega = \frac{\rho_f}{\rho_w} z$ 、ここに、 h ：全水頭、 P_f ：液相の圧力(間隙流体の水圧)、 ρ_w ：水の密度、 k ：間隙の透水係数、 z ：水頭高さ、 g ：重力加速度値である。

2) 固相の溶解を考慮した釣合式の導出

2相混合体の線形運動量の保存は次のように表される。

$$\left(\int_v \rho \mathbf{v} dv \right) \dot{} = \int_v (\rho \mathbf{g}) dv + \int_s \mathbf{t} da \tag{1-22}$$

ここで、式(1-22)の左辺は

$$\left(\int_v \rho \mathbf{v} dv \right) \dot{} = \int_v (\dot{\rho} \mathbf{v} + \rho \dot{\mathbf{v}} + \rho \mathbf{v} \text{div} \mathbf{v}) dv = \int_v \rho \dot{\mathbf{v}} dv \tag{1-23}$$

と書く事ができるため、式(1-22)は

$$\int_v \rho \dot{\mathbf{v}} dv = \int_v (\rho \mathbf{g}) dv + \int_s \mathbf{t} da \tag{1-24}$$

と書くことができ、これを整理すると

$$\int_v (\rho \dot{\mathbf{v}} - \rho \mathbf{g}) dv = \int_s \mathbf{t} da \tag{1-25}$$

となる。ここで、 \mathbf{t} は $\mathbf{t} = \boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{n}$ で定義される表面力である。式(1-25)の右辺にガウスの発散定理を用い、静的な場($\dot{\mathbf{v}} = 0$)を考慮すると、以下のような釣り合い式が導かれる。

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma}^T + \rho \mathbf{g} = 0 \tag{1-26}$$

式(1-26)を増分型に書き改めると

$$\text{div} \dot{\boldsymbol{\sigma}}^T + \dot{\rho} \mathbf{g} = 0 \tag{1-27}$$

となる。ここで固相の密度を ρ_s 、液相の密度を ρ_f とおいた場合、式(1-1)、(1-2)式、(1-3)式

から、 $\dot{\rho}$ の増分型は、

$$\dot{\rho} = \dot{\rho}_s + \dot{\rho}_f \quad (1-28)$$

より、

$$\dot{\rho} = (1-n)\dot{\rho}_s + n\dot{\rho}_f + (\rho_f - \rho_s)\dot{n} \quad (1-29)$$

と書ける。よって式(1-29)を式(1-27)に代入すると

$$\text{div}\dot{\sigma}^T + (1-n)\dot{\rho}_s\mathbf{g} + n\dot{\rho}_f\mathbf{g} + (\rho_f - \rho_s)\dot{n}\mathbf{g} = 0 \quad (1-30)$$

を得る。式(1-30)に、式(1-20)を代入することにより、

$$\text{div}\dot{\sigma}^T + (1-n)\dot{\rho}_s\mathbf{g} + n\dot{\rho}_f\mathbf{g} - \frac{(\rho_f - \rho_s)(1+e_0)(1-n)^2}{\alpha}\mathbf{g}\dot{\varepsilon}_v - \frac{(\rho_f - \rho_s)(1-n)}{\alpha}\dot{\alpha}\mathbf{g} = 0$$

(1-31)

となり、固相の溶解を考慮した釣合式を得る。

3) モンモリロナイト含有率を考慮したベントナイト粘土の構成関係

土試料は固相(土粒子による構造骨格)・液相(自由水および吸着水)・気相(間隙空気)の3相の物質層から構成されている。また、間隙中に気相が存在せず、全て液相で満たされたものを飽和土と呼び、間隙に気相と液相を持つものを不飽和土と呼ぶ。ここでは、飽和状態を想定している。

Terzaghi にならい、土要素に伝わる応力(全応力)は、土の変形や強度に直接関わる“有効応力”と、間隙流体が受け持つ“間隙水圧”とに分けられると定義した。すなわち、

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - p_f \delta_{ij} \quad (1-32)$$

ここで、 σ_{ij} : 全応力 σ'_{ij} : 有効応力 p_f : 間隙水圧 δ_{ij} : クロネッカーデルタである。一般に、土要素の構造骨格はダイレタンシーを有する非線形弾塑性材料であることが知られているが、ここでは簡単のため、ベントナイト粘土を非線形弾性体とみなし、まずは一次元場を考えることとする。すると、土要素の体積変化は次式に示す直線関係で記述される。

$$e - e_0 = -\lambda \ln \frac{\sigma'}{\sigma'_0} \quad (1-33)$$

ここで、 e_0 : 基準間隙比、 σ'_0 : 基準応力、 λ : 圧縮線の傾き、 e : 間隙比、 σ' : 有効応力である。

次に、固相の変質と溶解を考慮に伴う剛性の変化を考慮する。ここではその剛性変化を記述するために新たに C (変質による剛性低下に関するパラメータ) と B (変質による λ の変化率) を定義する。よって、ベントナイト粘土が他の物質に変質した場合の $e - \ln \sigma'$ 関係は、

$$e - e_0 = -B\lambda \ln \frac{\sigma'}{C\sigma'_0} \quad (1-34)$$

と記述する。

ここでは、ベントナイトの溶解・変質を、その主成分である、モンモリロナイトの溶解・変質と捉え、その剛性変化を記述する物理量として α_{mon} (モンモリロナイト含有率) を用いることとする。

図 4.3.2-3 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[30][31]の結果を示す。

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 0.65 を基準に置き、この値に対応す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 4.3.2-4 のようになる。

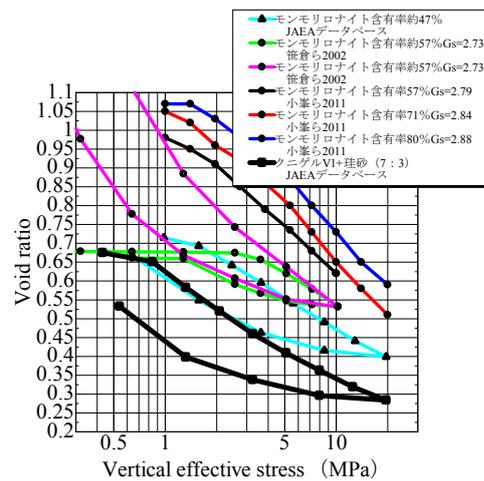


図 4.3.2-3 一次元圧縮特性

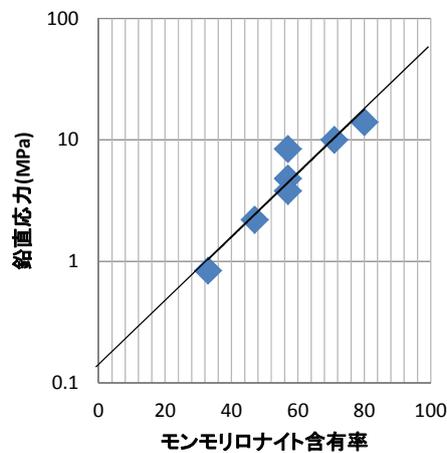


図 4.3.2-4 モンモリロナイト含有率と鉛直応力

この関係は、

$$\sigma'_{e=0.65} = 0.1405 \times \exp(0.0605 \times \alpha_{mon}) \quad (1-35)$$

である。ここで、 $\sigma'_{e=0.65}$: 間隙比が 0.65 における応力、 α_{mon} : モンモリロナイト含有率である。

よって、式(1-34)に式(1-35)を代入すると、モンモリロナイト含有率・間隙比・有効応力関係は、

$$e = 0.65 - \lambda \ln \frac{\sigma'}{0.1405 \times \exp(0.0605 \times \alpha_{mon})} \quad (1-36)$$

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 4.3.2-5 のようになる。ほぼ実験結果を表現できていると考えられる。

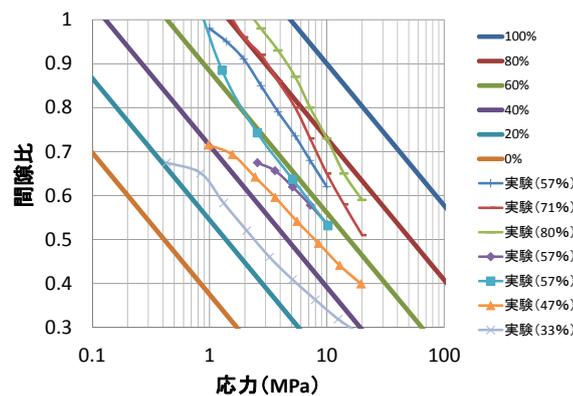


図 4.3.2-5 圧縮特性

式(1-36)を増分型に書き改めると

$$\dot{e} = -\lambda \frac{\dot{\sigma}'}{\sigma'} + 0.0605 \lambda \dot{\alpha}_{mon} \quad (1-37)$$

となる。式(1-37)を式(1-17)に代入すると

$$\dot{\epsilon}_v = -\frac{1+e}{1+e_0} \dot{\alpha} - \frac{\alpha}{1+e_0} \left(-\lambda \frac{\dot{\sigma}'}{\sigma'} + 0.0605 \lambda \dot{\alpha}_{mon} \right) \quad (1-38)$$

となり、モンモリロナイト含有率を変数として含んだ有効応力・ひずみの関係式を得る。式(1-38)を有効応力増分 $\dot{\sigma}'$ について解くと

$$\dot{\sigma}' = \frac{(1+e_0)\sigma'}{\lambda\alpha} \dot{\epsilon}_v + \frac{(1+e)\sigma'}{\lambda\alpha} \dot{\alpha} + 0.0605\sigma' \dot{\alpha}_{mon} \quad (1-39)$$

となり、モンモリロナイトの変質と溶解を考慮したベントナイト粘土の一次元構成式を得る。

4) 構成式の多次元化

構成式(1-39)を多次元へ拡張する。まず、笹倉ら[32]によって行われた K_0 圧密除荷試験を取り上げる。笹倉らは、クニゲル V1 に対して、側方応力が計測可能な一次元圧密試験装置を用いて一次元圧密・除荷時の鉛直・側方圧力を測定する実験を行っている(図 4.3.2-6)。図 4.3.2-6より、鉛直有効応力と静止土圧係数の関係から、正規圧密状態の静止土圧係数は概ね 1.0 であり、静止土圧係数は除荷に伴い大きくなっていることが分かる。

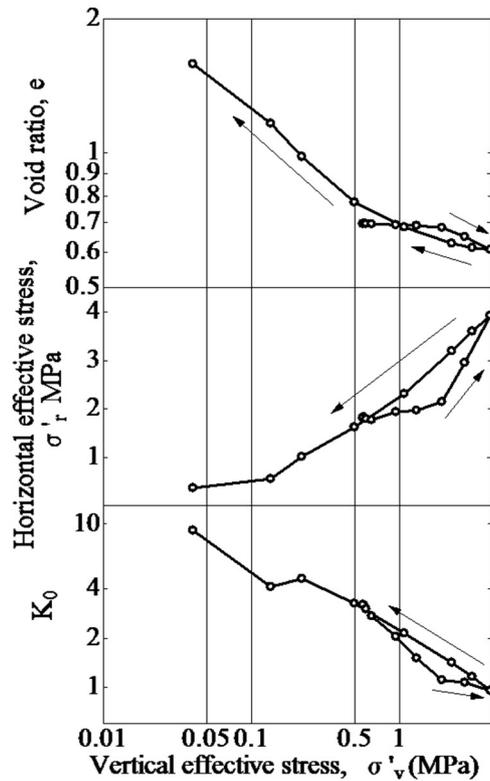


図 4.3.2-6 K_0 圧密試験結果

よって、 $K_0 = 1.0$ とした場合、式(1-39)の $\dot{\sigma}'$ は多次元場での平均有効応力 \dot{p}' とみなすことができ、式(1-39)は、

$$\dot{p}' = \frac{(1+e_0)p'}{\lambda\alpha} \dot{\epsilon}_v + \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \dot{\alpha} + 0.0605p' \dot{\alpha}_{mon} \quad (1-40)$$

と拡張できる。また、有効応力は、

$$\dot{\sigma}'_{ij} = \dot{p}'\delta_{ij} + s_{ij} \quad (1-41)$$

と平均有効応力と偏差応力とに分けられるから、偏差応力について、

$$s_{ij} = 2G(\dot{\varepsilon}_{ij} - \frac{1}{3}\dot{\varepsilon}_v\delta_{ij}) \quad (1-42)$$

を仮定すれば、式(1-41)に式(1-40)と式(1-42)を代入して、

$$\dot{\sigma}'_{ij} = \left\{ \frac{(1+e_0)p'}{\lambda\alpha} - \frac{2}{3}G \right\} \delta_{ij}\dot{\varepsilon}_v + 2G\dot{\varepsilon}_{ij} + \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \delta_{ij}\dot{\alpha} + 0.0605p'\delta_{ij}\dot{\alpha}_{mon} \quad (1-43)$$

を得る。また、体積弾性係数は、

$$K = \frac{(1+e_0)p'}{\lambda\alpha} \quad (1-44)$$

と表されるので、式(1-43)は、

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}'_{ij} = & \left[\left(K - \frac{2}{3}G \right) \delta_{ij}\delta_{kl} + G(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \right] \dot{\varepsilon}_{kl} \\ & + \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \delta_{ij}\dot{\alpha} + 0.0605p'\delta_{ij}\dot{\alpha}_{mon} \end{aligned} \quad (1-45)$$

と書き表される。ここで

$$\left[\left(K - \frac{2}{3}G \right) \delta_{ij}\delta_{kl} + G(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \right] = D_{ijkl} \quad (1-46)$$

とおくと、変質を考慮した多次元ベントナイト構成式は、

$$\boxed{\dot{\sigma}'_{ij} = D_{ijkl}\dot{\varepsilon}_{kl} + \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \delta_{ij}\dot{\alpha} + 0.0605p'\delta_{ij}\dot{\alpha}_{mon}} \quad (1-47)$$

と書き表される。ここに、 $G = \frac{3(1-2\nu')}{2(1+\nu')}K$ 、 ε_{ij} : ひずみテンソル、

ε_v : 体積ひずみ、 ν' : ポアソン比である。

(2) 境界値問題への定式化

1) 場の支配方程式

場の支配方程式をまとめると以下ようになる。ただし、土の構造骨格の圧縮を正とし、微小変形を仮定する。

釣合式
$$\sigma_{ji,j} + (1-n)\dot{\rho}_s g_i + n\dot{\rho}_f g_i - \frac{(\rho_f - \rho_s)(1+e_0)(1-n)^2}{\alpha} g_i \dot{\epsilon}_v - \frac{(\rho_f - \rho_s)(1-n)}{\alpha} \dot{\alpha} g_i = 0$$

有効応力式
$$\sigma_{ij} = \sigma'_{ij} + p_f \delta_{ij}$$

構成式
$$\dot{\sigma}'_{ij} = D_{ijkl} \dot{\epsilon}_{kl} + \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \delta_{ij} \dot{\alpha} + 0.0605 p' \delta_{ij} \dot{\alpha}_{mon}$$

適合条件
$$\epsilon_{ij} = -\frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i})$$

ダルシー則
$$v_i = -kh_{,i}$$

連続条件式
$$(1-n)\frac{\dot{\rho}_s}{\rho_f} + n\frac{\dot{\rho}_f}{\rho_f} - (1-\frac{\rho_s}{\rho_f})\frac{(1-n)}{\alpha}\dot{\alpha} - \left[(1-\frac{\rho_s}{\rho_f})\frac{(1-e_0)(1-n)^2}{\alpha} + (1-n)\frac{\rho_s}{\rho_f} + n \right] \dot{\epsilon}_v = v_{i,i}$$

全水頭
$$h = \frac{p_f}{\rho_f g} + \Omega, \Omega = \frac{\rho_f}{\rho_w} z$$

ここで、

σ_{ij} : 全応力テンソル

ρ_s : 固相の密度

σ'_{ij} : 有効応力テンソル

ρ_f : 液相の密度

g_i : 重力加速度ベクトル

ρ_w : 水の密度

δ_{ij} : クロネッカーデルタ

n : 間隙率

ε_{ij} : ひずみテンソル	e_0 : 初期間隙比
ε_v : 体積ひずみ	α : 体積変化率
D_{ijkl} : 弾性剛性テンソル	p_f : 液相の水圧
u_i : 変位テンソル	v_i : 間隙流体の速度
k : 透水係数	h : 全水頭
Ω : 位置水頭	Z : 水頭高さ
t_i : 境界 S_q に作用する表面力	
n_i : t_i が作用する境界における単位法線ベクトル	
γ_w : 水の単位体積重量	γ_f : 溶液の単位体積重量

である。境界条件は以下ようになる。

$$\text{水頭境界} \quad h = \bar{h} \text{ on } S_h$$

$$\text{流量境界} \quad v_i n_i = \bar{q} \text{ on } S_q$$

$$\text{変位境界} \quad \dot{u}_i = \bar{\dot{u}}_i \text{ on } S_u$$

$$\text{応力境界} \quad \sigma_{ij} n_j = \bar{t}_i \text{ on } S_\sigma$$

2) 支配方程式の弱形式化

連続条件式(1-21)の弱形式表現を求める。

式(1-21)中に含まれる項をそれぞれ

$$F_1 = (1-n) \frac{\dot{\rho}_s}{\rho_f} + n \frac{\dot{\rho}_f}{\rho_f} - (1-n) \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} \quad (2-1)$$

$$F_2 = \left[(1-n) \frac{\rho_s}{\rho_f} \frac{(1-e_0)(1-n)^2}{\alpha} + (1-n) \frac{\rho_s}{\rho_f} + n \right] \quad (2-2)$$

とおくと、式(1-21)は

$$F_1 - F_2 \dot{\epsilon}_v = v_{i,i} \quad (2-3)$$

とかくことができる。ここで、次の試験関数を考える。

$$\forall \delta h \in \{ \delta h = 0, \text{on } S_h \} \quad (2-4)$$

式(2-4)を式(2-3)の両辺に乘じ、領域全体で積分すると

$$\int_v F_1 \delta h dV - \int_v F_2 \dot{\epsilon}_v \delta h dV - \int_v v_{i,i} \delta h dV = 0 \quad (2-5)$$

となる。さらに式(2-5)の第3項にガウスの発散定理を用いると、

$$\begin{aligned} \int_v v_{i,i} \delta h dV &= \int_v (v_i \delta h)_{,i} dV - \int_v v_i \delta h_{,i} dV \\ &= \int_s (v_i \delta h) n_i dS - \int_v v_i \delta h_{,i} dV \end{aligned} \quad (2-6)$$

と表せる。ここで、式(2-6)の右辺第1項の領域を水頭境界 S_h と流量境界 S_q に分解すると

$$\int_s (v_i \delta h) n_i dS = \int_{S_h} (v_i \delta h) n_i dS + \int_{S_q} (v_i \delta h) n_i dS \quad (2-7)$$

となり、式(2-7)の右辺第1項は、試験関数式(2-4)の境界条件： $\delta h = 0, \text{on } S_h$ より消去され

$$\int_s (v_i \delta h) n_i dS = \int_{S_q} (v_i \delta h) n_i dS \quad (2-8)$$

となる。さらに、式(2-8)に流量境界条件： $v_i n_i = \bar{q} \text{ on } S_q$ を代入すると

$$\int_s (v_i \delta h) n_i dS = \int_{S_q} \bar{q} \delta h dS \quad (2-9)$$

と書ける。式(2-5)に式(2-6)、式(2-8)、式(2-9)を代入すると、

$$\int_v F_1 \delta h dV - \int_v F_2 \dot{\epsilon}_v \delta h dV - \int_{S_q} \bar{q} \delta h dS + \int_v v_i \delta h_{,i} dV = 0 \quad (2-10)$$

を得る。式(2-10)は固相と液相の連続条件式の弱形式である。

釣合式(1-31)の弱形式を誘導する。式(2-31)に含まれる項をそれぞれ

$$F_3 = (1-n)\dot{\rho}_s + n\dot{\rho}_w - \frac{(\rho_w - \rho_s)(1-n)}{\alpha} \dot{\alpha} \quad (2-11)$$

$$F_4 = -\frac{(\rho_w - \rho_s)(1 + e_0)(1 - n)^2}{\alpha} = \frac{(\rho_s - \rho_w)(1 + e_0)(1 - n)^2}{\alpha} \quad (2-12)$$

とおくと、式(1-31)は

$$\dot{\sigma}_{ji,j} + F_3 g_i + F_4 g_i \dot{\varepsilon}_v = 0 \quad (2-13)$$

と書ける。ここで次のような試験関数を考える。

$$\forall \delta \dot{u}_i \in \left\{ \delta \dot{\varepsilon}_{ij} = -\frac{1}{2}(\delta \dot{u}_{i,j} + \delta \dot{u}_{j,i}) \mid \delta \dot{u}_i = 0, \text{ on } S_u \right\} \quad (2-14)$$

式(2-14)を式(2-13)の両辺に乘じ、領域 V で体積積分すると

$$\int_V \delta \dot{u}_i \dot{\sigma}_{ji,j} dV + \int_V \delta \dot{u}_i F_3 g_i dV + \int_V \delta \dot{u}_i F_4 g_i \dot{\varepsilon}_v dV = 0 \quad (2-15)$$

となる。

式(2-15)の左辺第1項にガウスの発散定理を用いると

$$\int_V \delta \dot{u}_i \dot{\sigma}_{ji,j} dV = \int_S (\delta \dot{u}_i \dot{\sigma}_{ji}) n_j dS - \int_V \delta \dot{u}_{i,j} \dot{\sigma}_{ji} dV \quad (2-16)$$

となる。ここで式(2-16)の右辺第1項の領域を変位境界 S_u と応力境界 S_σ に分離すると

$$\int_S (\delta \dot{u}_i \dot{\sigma}_{ji}) n_j dS = \int_{S_u} (\delta \dot{u}_i \dot{\sigma}_{ji}) n_j dS + \int_{S_\sigma} (\delta \dot{u}_i \dot{\sigma}_{ji}) n_j dS \quad (2-17)$$

となり、式(2-17)の右辺第1項は、試験関数式(2-14)の境界条件： $\delta \dot{u}_i = 0, \text{ on } S_u$ より消去され

$$\int_S (\delta \dot{u}_i \dot{\sigma}_{ji}) n_j dS = \int_{S_\sigma} (\delta \dot{u}_i \dot{\sigma}_{ji}) n_j dS \quad (2-18)$$

となり、さらに、式(2-18)の右辺に応力境界条件： $\sigma_{ij} n_j = \bar{t}_i \text{ on } S_\sigma$ を代入すると

$$\int_S (\delta \dot{u}_i \dot{\sigma}_{ji}) n_j dS = \int_{S_\sigma} \delta \dot{u}_i \bar{t}_i dS \quad (2-19)$$

と書ける。また式(2-16)の右辺第2項の $\delta \dot{u}_{i,j}$ は対称成分と反対称成分に分解できるので、

$$\int_V \delta \dot{u}_{i,j} \dot{\sigma}_{ji} dV = \int_V \frac{1}{2}(\delta \dot{u}_{i,j} + \delta \dot{u}_{j,i}) \dot{\sigma}_{ji} dV + \int_V \frac{1}{2}(\delta \dot{u}_{i,j} - \delta \dot{u}_{j,i}) \dot{\sigma}_{ji} dV \quad (2-20)$$

となるが、式(2-20)の右辺第2項の被積分関数は、応力の対称性より

$$(\delta \dot{u}_{i,j} - \delta \dot{u}_{j,i}) \dot{\sigma}_{ji} = 0 \quad (2-21)$$

となる。よって式(2-20)は、

$$\int_v \delta \dot{u}_{i,j} \dot{\sigma}_{ji} dV = \int_v \frac{1}{2} (\delta \dot{u}_{i,j} + \delta \dot{u}_{j,i}) \dot{\sigma}_{ji} dV \quad (2-22)$$

となる。式(2-22)に、適合条件式 $\varepsilon_{ij} = -\frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i})$ を代入して

$$\int_v \delta \dot{u}_{i,j} \dot{\sigma}_{ji} dV = - \int_v \delta \dot{\varepsilon}_{ij} \dot{\sigma}_{ji} dV \quad (2-23)$$

となる。よって、式(2-15)に式(2-16)、式(2-19)、式(2-23)を代入すると、

$$\int_{S_i} \delta \dot{u}_i \bar{t}_i dS + \int_v \delta \dot{\varepsilon}_{ij} \dot{\sigma}_{ji} dV + \int_v \delta \dot{u}_i F_3 g_i dV + \int_v \delta \dot{u}_i F_4 g_i \dot{\varepsilon}_v dV = 0 \quad (2-24)$$

となる。式(2-24)に有効応力式 $\dot{\sigma}_{ij} = \dot{\sigma}'_{ij} + \dot{p}_f \delta_{ij}$ を代入し $\delta_{ij} \delta \dot{\varepsilon}_{ij} = \delta \dot{\varepsilon}_v$ を考慮すると

$$\int_{S_i} \delta \dot{u}_i \bar{t}_i dS + \int_v \delta \dot{\varepsilon}_{ij} \dot{\sigma}'_{ji} dV + \int_v \delta \dot{\varepsilon}_v \dot{p}_f dV + \int_v \delta \dot{u}_i F_3 g_i dV + \int_v \delta \dot{u}_i F_4 g_i \dot{\varepsilon}_v dV = 0 \quad (2-25)$$

となり、釣合式の弱形式を得る。

3) 支配方程式の空間離散化

弱形式化された支配方程式を空間的に離散的に扱い、近似的に解く手法を整理する。釣合式、連続条件式それぞれにガラーキン法によって有限要素化する。また有限要素法にはアイソパラメトリック要素を用い、領域内の積分にはガウス積分を用いることとする。

連続条件式(2-10)をベクトル化表示に改めると、

$$\int_v F_1 \delta h^T dV - \int_v F_2 \delta h^T \dot{\varepsilon}_v dV - \int_{S_q} \delta h^T \bar{q}_s dS + \int_v \{\text{grad} \delta h\}^T \{v\} dV = 0 \quad (2-26)$$

と書くことができる。ここで、有限要素法を用いると、

$[N_h]$: 全水頭に関する内挿マトリックス

$[N]$: 変位に関する内挿マトリックス

$[B_v]$: 変位と体積ひずみに関する内挿マトリックス

$[B_h]$: 全水頭に関する内挿マトリックスを空間微分したマトリックス

が定義でき、式(2-26)中の変数は、

$$\begin{aligned}\delta h &= [N_h] \{ \delta h^N \} \\ \{ \dot{u} \} &= [N] \{ \dot{u}^N \} \\ \{ \dot{\varepsilon}_v \} &= [B_v] \{ \dot{u}^N \} \\ \{ \text{grad} h \} &= [B_h] \{ h^N \} \\ \{ \text{grad} \delta h \} &= [B_h] \{ \delta h^N \} \\ \{ v \} &= -k [B_h] \{ h^N \}\end{aligned}$$

と離散化されるので、式(2-26)は、

$$\begin{aligned}\int_v F_1 \{ \delta h^N \}^T [N_h]^T dV - \int_v F_2 \{ \delta h^N \}^T [N_h]^T [B_v] \{ \dot{u}^N \} dV \\ - \int_{s_q} \{ \delta h^N \}^T [N_h]^T \bar{q}_s dS + \int_v \{ \delta h^N \}^T [B_h]^T v dV = 0\end{aligned}\quad (2-27)$$

となる。さらに、試験関数 $\{ \delta h^N \}^T$ の任意性より、

$$\int_v F_1 [N_h]^T dV - \int_v F_2 [N_h]^T [B_v] \{ \dot{u}^N \} dV - \int_{s_q} [N_h]^T \bar{q}_s dS + \int_v [B_h]^T v dV = 0\quad (2-28)$$

なるベクトル式を得る。ここに、ダルシー則 $\{ v \} = -k [B_h] \{ h^N \}$ 代入すると、

$$\begin{aligned}\int_v F_1 [N_h]^T dV - \int_v F_2 [N_h]^T [B_v] \{ \dot{u}^N \} dV \\ - \int_{s_q} [N_h]^T \bar{q}_s dS - \int_v [B_h]^T k [B_h] \{ h^N \} dV = 0\end{aligned}\quad (2-29)$$

となり、式(2-29)を $\{ \dot{u}^N \}$, $\{ h^N \}$ について整理すると、

$$\begin{aligned}\int_v F_2 [N_h]^T [B_v] dV \{ \dot{u}^N \} + \int_v [B_h]^T k [B_h] dV \{ h^N \} \\ = \int_v F_1 [N_h]^T dV - \int_{s_q} [N_h]^T \bar{q}_s dS\end{aligned}\quad (2-30)$$

が導かれる。ここで

$$\begin{aligned}
K_a &= \int_v F_2 [N_h]^T [B_v] dV \\
K_b &= \int_v \frac{[B_h]^T k [B_h]}{\rho_w g} dV \\
\dot{Q} &= \int_v F_1 [N_h]^T dV - \int_{s_q} [N_h]^T \bar{q}_s dS
\end{aligned}$$

とおくと、式(2-30)は

$$K_a \{\dot{u}^N\} - K_b \{\rho_w g h^N\} = \dot{Q} \quad (2-31)$$

となる。

釣合式(2-25)をベクトル化表記に改めると、

$$\begin{aligned}
\int_{S_t} \{\delta \dot{u}\}^T \{\bar{t}\} dS + \int_v \{\delta \dot{\epsilon}\}^T \{\dot{\sigma}'\} dV + \int_v \delta \dot{\epsilon}_v \dot{p}_f dV \\
+ \int_v \{\delta \dot{u}\}^T F_3 \{g\} dV + \int_v \{\delta \dot{u}\}^T F_4 \{g\} \dot{\epsilon}_v dV = 0
\end{aligned} \quad (2-32)$$

となる。有限要素法を適用すると、

$[N]$: 変位に関する内挿マトリックス

$[B_v]$: 変位と体積ひずみに関する内挿マトリックス

$[B]$: 変位と歪に関する内挿マトリックス

$[N_h]$: 全水頭に関する内挿マトリックス

が定義できるので、(2-32)式中の変数は、

$$\begin{aligned}
\{\dot{u}\} &= [N] \{\dot{u}^N\} \\
\{\dot{\epsilon}\} &= [B] \{\dot{u}^N\} \\
\{\dot{\epsilon}_v\} &= [B_v] \{\dot{u}^N\} \\
\{\dot{h}\} &= [N_h] \{\dot{h}^N\}
\end{aligned}$$

と離散化される。なお上添え字 N は有限要素代表点(節点)での値を示す。また、構成式(1-47)を、同様に、ベクトル化表記に改めて、離散化すると、

$$\{\dot{\sigma}'\} = [D][B] \{\dot{u}^N\} + \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \dot{\alpha} \{1\} + 0.0605 p' \dot{\alpha}_{mon} \{1\} \quad (2-33)$$

となる。ここで $\{1\}$ は、表記のベクトル化によって δ_{ij} を成分 1 と 0 のベクトルとしたものである。よって式(2-32)は、

$$\int_{S_i} \{\delta \dot{u}^N\}^T [N]^T \{\bar{i}\} dS + \int_v \{\delta \dot{u}^N\}^T [B]^T \left\{ [D][B]\{\dot{u}^N\} + \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \dot{\alpha}\{1\} + 0.0605 p' \dot{\alpha}_{mon}\{1\} \right\} dV \\ + \int_v \{\delta \dot{u}^N\}^T [B_v]^T \dot{p}_f dV + \int_v \{\delta \dot{u}^N\}^T [N]^T F_3 \{g\} dV + \int_v \{\delta \dot{u}^N\}^T [N]^T F_4 \{g\} [B_v] \{\dot{u}^N\} dV = 0 \quad (2-34)$$

となる。ここで、試験関数 $\{\delta h^N\}^T$ の任意性より、

$$\int_{S_i} [N]^T \{\bar{i}\} dS + \int_v [B]^T \left\{ [D][B]\{\dot{u}^N\} + \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \dot{\alpha}\{1\} + 0.0605 p' \dot{\alpha}_{mon}\{1\} \right\} dV \\ + \int_v [B_v]^T \dot{p}_f dV + \int_v [N]^T F_3 \{g\} dV + \int_v [N]^T F_4 \{g\} [B_v] \{\dot{u}^N\} dV = 0 \quad (2-35)$$

を得る。さらに、間隙水圧は、

$$\dot{p}_f = \rho_w g \dot{h} - \dot{p}_f g z \quad (2-36)$$

と表されるので、 $\{\dot{h}\} = [N_h] \{\dot{h}^N\}$ を用いて、

$$\dot{p}_f = [N_h] \{\rho_w g \dot{h}^N\} - \dot{p}_f g z$$

となり、 $\{\dot{u}^N\}$ 、 $\{\gamma_f \dot{h}^N\}$ を未知変数として整理すると

$$\int_v ([B]^T [D][B] + [N]^T F_4 \{g\} [B_v]) dV \{\dot{u}^N\} + \int_v [B_v]^T [N_h] dV \{\rho_w g \dot{h}^N\} \\ = \int_v [B_v]^T \dot{p}_f g z dV - \int_{S_i} [N]^T \{\bar{i}\} dS - \int_v [B]^T \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \{1\} \dot{\alpha} dV \\ - \int_v [B]^T 0.0605 p' \{1\} \dot{\alpha}_{mon} dV - \int_v [N]^T F_3 \{g\} dV \quad (2-37)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned}
K_1 &= \left[\int_v ([B]^T [D][B] + [N]^T F_4 \{g\} [B_v]) dV \right] \\
K_2 &= \left[\int_v [B_v]^T [N_h] dV \right] \\
\dot{F} &= \int_v [B_v]^T \dot{\rho}_f z dV - \int_{S_i} [N]^T \{\bar{t}\} dS - \int_v [B]^T \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \{1\} \dot{\alpha} dV \\
&\quad - \int_v [B]^T 0.0605 p' \{1\} \dot{\alpha}_{mon} dV - \int_v [N]^T F_3 \{g\} dV
\end{aligned}$$

と置くと、式(2-37)は

$$K_1 \{\dot{u}^N\} + K_2 \{\rho_w g \dot{h}^N\} = \dot{F} \quad (2-38)$$

と書ける。ただし、

$$\begin{aligned}
F_3 &= (1-n)\dot{\rho}_s + n\dot{\rho}_f - \frac{(\rho_f - \rho_s)(1-n)}{\alpha} \dot{\alpha} \\
F_4 &= \frac{(\rho_s - \rho_f)(1+e_0)(1-n)^2}{\alpha}
\end{aligned}$$

である。

次に、式(2-30)と式(2-38)を連立して Euler 的に解く定式化を行う。

変数 $\{\dot{u}^N\}$, $\{\gamma_f \dot{h}^N\}$, $\{\gamma_f h^N\}$ をそれぞれ以下のように近似する。

$$\begin{aligned}
\{\dot{u}^N\} &\approx \frac{\{\Delta u^N\}}{\Delta t} \\
\{\gamma_f \dot{h}^N\} &\approx \frac{\{\gamma_f \Delta h^N\}}{\Delta t} \approx \frac{\{\gamma_f h^N\}_{t=t+\Delta t} - \{\gamma_f h^N\}_{t=t}}{\Delta t} \\
\{\gamma_f h^N\} &= (1-\theta)\{\gamma_f h^N\}_{t=t} + \theta\{\gamma_f h^N\}_{t=t+\Delta t} \quad (0 \leq \theta \leq 1)
\end{aligned} \quad (2-39)$$

ここで、 $\theta = \begin{cases} 0: \text{前進差分} \\ \frac{1}{2}: \text{中心差分} \\ 1: \text{後退差分} \end{cases}$ である。

今、 $t=t$ から $t=t+\Delta t$ の範囲で、式(2-39)を式(2-31)に代入すると

$$K_a \{\Delta u^N\} - \Delta t K_b (1-\theta) \{\rho_w g h^N\}_{t=t} - \Delta t K_b \theta \{\rho_w g h^N\}_{t=t+\Delta t} = \Delta t \dot{Q} \quad (2-40)$$

を得る。これを整理すると

$$K_a \{ \Delta u^N \} - \Delta t K_b \theta \{ \rho_w g h^N \}_{t=t+\Delta t} = \Delta t \dot{Q} + \Delta t K_b (1-\theta) \{ \rho_w g h^N \}_{t=t} \quad (2-41)$$

となり、前進型の増分近似式離散式を得る。

同様に、 $t=t$ から $t=t+\Delta t$ の範囲で、式(2-39)を式(2-38)に代入すると

$$K_1 \{ \Delta u^N \} + K_2 \{ \rho_w g h^N \}_{t=t+\Delta t} - K_2 \{ \rho_w g h^N \}_{t=t} = \Delta t \dot{F} \quad (2-42)$$

を得る。これを整理すると

$$K_1 \{ \Delta u^N \} + K_2 \{ \rho_w g h^N \}_{t=t+\Delta t} = \Delta t \dot{F} + K_2 \{ \rho_w g h^N \}_{t=t} \quad (2-43)$$

となり、Euler 型の増分離散式を得る。

釣合式と連続条件式を連立させ、全体剛性マトリックスを作成し、未知数 $\{ \Delta u^N \}$, $\{ \rho_w g h^N \}_{t=t+\Delta t}$ を求める。以下に離散化された支配方程式をまとめると、

$$\begin{bmatrix} K_a & -\Delta t K_b \theta \\ K_1 & K_2 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \{ \Delta u^N \} \\ \{ \rho_w g h^N \}_{t=t+\Delta t} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \Delta t \dot{Q} + \Delta t K_b (1-\theta) \{ \rho_w g h^N \}_{t=t} \\ \Delta t \dot{F} + K_2 \{ \rho_w g h^N \}_{t=t} \end{Bmatrix} \quad (2-44)$$

となる。ここに、

$$K_a = \int_v F_2 [N_h]^T [B_v] dV$$

$$K_b = \int_v \frac{[B_h]^T k [B_h]}{\rho_w g} dV$$

$$\dot{Q} = \int_v F_1 [N_h]^T dV - \int_{s_q} [N_h]^T \bar{q}_s dS$$

$$K_1 = \left[\int_v ([B]^T [D] [B] + [N]^T F_4 \{g\} [B_v]) dV \right]$$

$$K_2 = \left[\int_v [B_v]^T [N_h] dV \right]$$

$$\begin{aligned} \dot{F} = & \int_v [B_v]^T \dot{\rho}_f g z dV - \int_{s_i} [N]^T \{ \bar{i} \} dS - \int_v [B]^T \frac{(1+e)p'}{\lambda \alpha} \{1\} \dot{\alpha} dV \\ & - \int_v [B]^T 0.0605 p' \{1\} \dot{\alpha}_{mon} dV - \int_v [N]^T F_3 \{g\} dV \end{aligned}$$

である。

(3) 数理モデルの検討

1) 要素シミュレーション

ここでは、数理モデル内の力学変数を変動させることにより、要素内の力学挙動について解析解と理論解の比較検討を行う。

変数として扱う力学定数は、モンモリロナイト含有率 α_{mon} と体積変化率 α の2つとし、以下の解析ケースを考える。

Case1

解析領域は図 4.3.2-7 に示す。
拘束圧一定→体積変化あり
モンモリロナイト含有率
 $\alpha_{mon} = 33.6\%$
体積変化率
 $\alpha = 1.0 \rightarrow 1.5$

Case2

解析領域は図 4.3.2-7 に示す。
拘束圧一定→体積変化あり
モンモリロナイト含有率
 $\alpha_{mon} = 33.6\% \rightarrow 20\%$
体積変化率
 $\alpha = 1.0$

Case3

解析領域は図 4.3.2-8 に示す。
体積変化なし
モンモリロナイト含有率
 $\alpha_{mon} = 33.6\%$
体積変化率
 $\alpha = 1.0 \rightarrow 1.5$

Case4

解析領域は図 4.3.2-8 に示す。
体積変化なし
モンモリロナイト含有率
 $\alpha_{mon} = 33.6\% \rightarrow 20\%$
体積変化率
 $\alpha = 1.0$

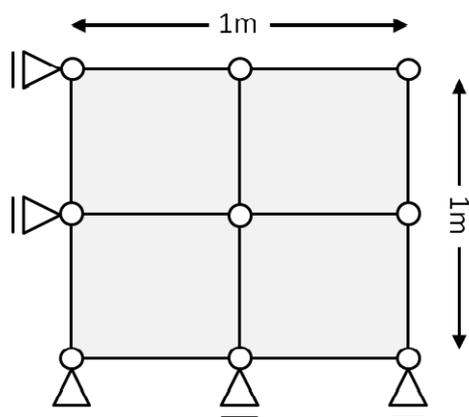


図 4.3.2-7 解析要素 1

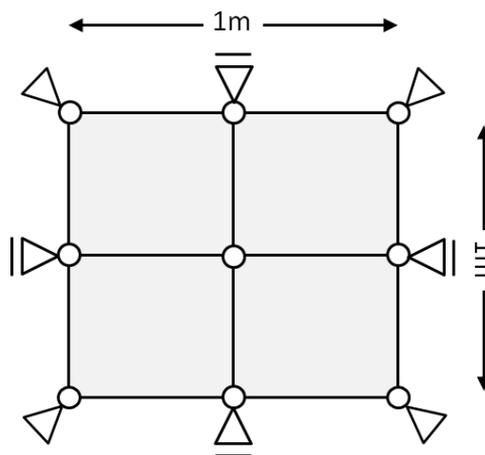


図 4.3.2-8 解析要素 2

ただし、全ての解析ケースでは、全面排水境界($H = 0$)を仮定する。計算に用いた材料パラメータは表 4.3.2-1 の通りである。

表 4.3.2-1 解析に用いた材料パラメータ

γ_f	γ_s	λ	k_x	k_y	S_r
1.0	2.68	0.14	3.15×10^{-5}	3.15×10^{-5}	1.0
v'	G_s	e_0	α_{ini}	$\alpha_{mon-ini}$	
0.45	2.68	0.667	1.0	33.6	

ここで γ_f : 溶液の単体重量、 γ_s : 土の単体重量、 λ : 圧縮指数、 k_x : 水平方向に関する透水係数、 k_y : 鉛直方向に関する透水係数、 S_r : 飽和度、 v' : ポアソン比、 G_s : 土粒子比重、 e_0 : 初期間隙比、 α_{ini} : 初期体積変化率、 $\alpha_{mon-ini}$: 初期モンモリロナイト含有率である。

2) 解析結果の検討

Case1

Case1 の理論値と解析値との比較を行う。Case1 ではモンモリロナイト含有率は、 $\alpha_{mon} = 33.6\%$ で固定されており、平均有効主応力と間隙比の関係は以下のように定めることができる。

$$e = 0.65 - \lambda \ln \frac{p'}{0.1405 \times \exp(0.0605 \times 33.6)} \quad (4-1)$$

一方、拘束圧は一定に保たれているため、平均有効主応力は

$$p' = const \quad (4-2)$$

となる。このような条件下では、体積変化率 α が 1.0 から 1.5 に変質した場合、図 4.3.2-9 に示すように、 $e \cdot \ln P'$ 上における応力点は初期の値から動かないはずである。有限要素プログラムを用いた解析解と理論解の比較を図 4.3.2-10 に示す。

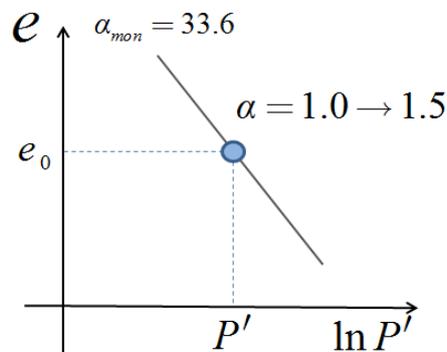


図 4.3.2-9 Case1 の理論関係

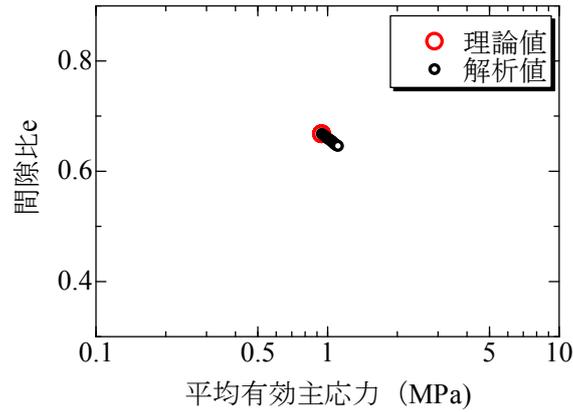


図 4.3.2-10 Case1 の応力解析解と理論解

図 4.3.2-10 より、応力点は初期状態にほぼ留まっている事が確認され、理論解と解析値は一致していることがわかる。また、体積変化率 α の変化に伴う体積ひずみについては、体積ひずみが、式(4-16)より、

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{\alpha(1+e)}{1+e_0}$$

から求められることから、図 4.3.2-11 に解析値と理論値の結果を示す。解析解と理論解は許容できる一致を示している。

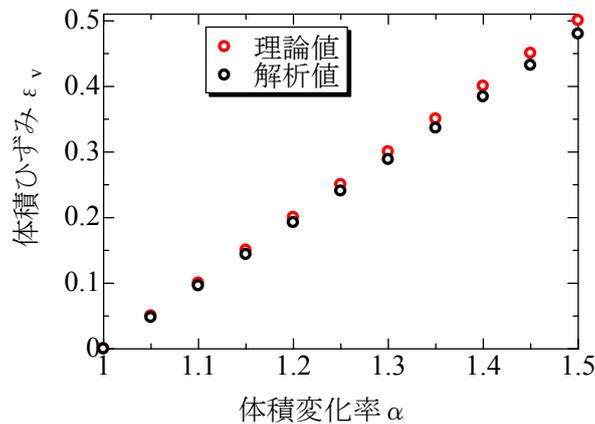


図 4.3.2-11 Case1 の体積ひずみの解析解と理論解

Case2

拘束圧は Case1 と同様一定に保たれているため平均有効主応力は

$$p' = const \tag{4-3}$$

となる。この条件の下での平均有効主応力と間隙比の関係は以下のように書くことができる。

$$e = 0.65 - \lambda \ln \frac{p' (= const)}{0.1405 \times \exp(0.0605 \times \alpha_{mon})} \quad (4-4)$$

間隙比はモンモリロナイト含有率 α_{mon} の関数となっている。式(4-3)と式(4-4)より、モンモリロナイト含有率 α_{mon} が 33.6%→20%に減少する場合、図 4.3.2-12 に示すように、応力点は平均主応力一定のまま、 $\alpha_{mon} = 20\%$ における $e-\ln P'$ 線上まで間隙比が減少する経路をとる。

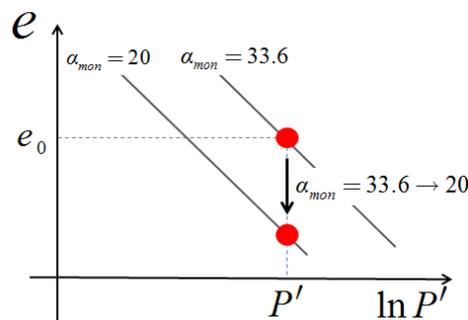


図 4.3.2-12 Case2 の理論関係

理論解と解析解の比較を図 4.3.2-13 に示す。解析値は理論から予想された経路を辿ることが確認される。また、Case2 ではモンモリロナイト含有率 α_{mon} の変化に伴う体積ひずみは、

$$\varepsilon_v = \frac{\left\{ 1 + e_0 - \alpha \left(1.65 - \lambda \ln \frac{p'}{0.1405 \times \exp(0.0605 \times \alpha_{mon})} \right) \right\}}{(1 + e_0)} \quad (4-5)$$

と求められる。式(4-5)は、 $\alpha = 1.0$, $p' = const$ より、体積ひずみ ε_v とモンモリロナイト含有率 α_{mon} の関係式になっている。

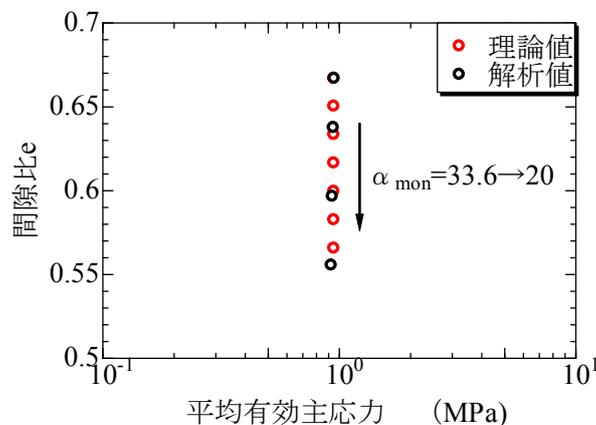


図 4.3.2-13 Case2 の応力解析解と理論解

図 4.3.2-14 に体積ひずみの解析値と理論値の比較を示す。

以上、解析値と理論値の比較を行ったが、平均有効主応力と間隙比の関係、体積ひずみとモンモリロナイト含有率の関係ともに、解析値は理論値に一致していることがわかる。Case2 の条件下では、モンモリロナイト含有率 α_{mon} 、体積変化率 α の変化に伴う力学挙動は、解析においても再現されている。

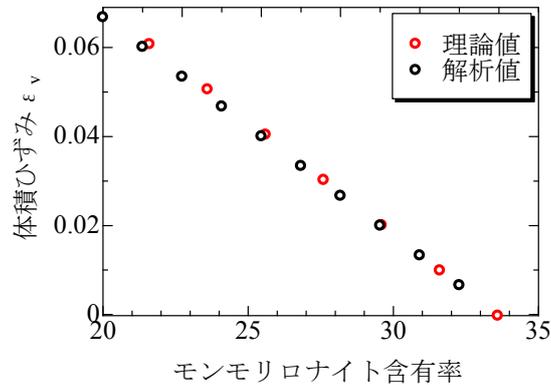


図 4.3.2-14 Case2 体積ひずみ解析解と理論解

Case3

Case3 では Case1, Case2 とは異なり、体積ひずみは発生しない。よって

$$\varepsilon_v = 0 \quad (4-6)$$

となる。また、式(4-16)に式(4-6)を代入して整理すると

$$e = \frac{1 + e_0 - \alpha}{\alpha} \quad (4-7)$$

となる。式(4-1)に式(4-7)を代入すると、平均有効応力は、

$$p' = 0.14 \times \exp(0.0605 \times 33.6) \times \frac{\left(\frac{1 + e_0 - \alpha}{\alpha}\right) - 0.65}{-\lambda} \quad (4-8)$$

と求まる。体積変化率の関数として表される(図 4.3.2-15)。但し、モンモリロナイト含有率は 33.6% を固定値として代入した。

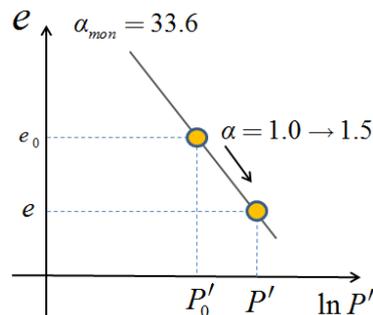


図 4.3.2-15 Case3 の理論関係

体積変化率を $\alpha = 1.0 \rightarrow 1.5$ に変化させた場合の解析値と理論値の比較を図 4.3.2-16 に示す。解析値と理論値はほぼ一致していることがわかる。よって、Case3 の条件下でも、モンモリロナイト含有率 α_{mon} 、体積変化率 α の変化に伴う力学挙動は、解析においても再現されている。

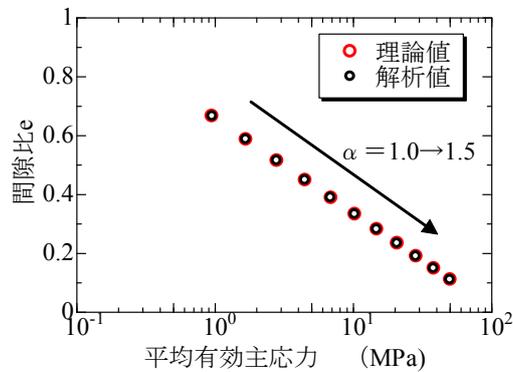


図 4.3.2-16 Case3 応力解析解と理論解

Case4

Case4 でも Case3 と同様に要素の体積は固定としているため体積ひずみは発生しない。よって、

$$\varepsilon_v = 0 \quad (4-9)$$

となる。また式(4-7)に $\alpha = 1.0$ を代入すると、

$$e = e_0 \quad (4-10)$$

となり、Case4 では間隙比が初期間隙比から変化しないことがわかる。また、 $e-\ln p'$ 関係式(4-36)から、

$$e = 0.65 - \lambda \ln \frac{p'}{0.1405 \times \exp(0.0605 \times \alpha_{mon})} \quad (4-11)$$

式(4-11)に式(4-10)を代入して、 p' について解くと、

$$p' = 0.14 \times \exp(0.0605 \times \alpha_{mon}) \times \frac{e_0 - 0.65}{-\lambda} \quad (4-12)$$

となる。よって、 α_{mon} の変化に伴い応力点は図 4.3.2-17 に示すような挙動となると考えられる。

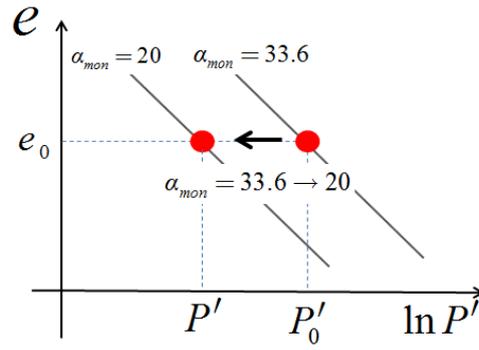


図 4.3.2-17 Case4 の理論関係

式(4-12)において、モンモリロナイト含有率を $\alpha_{mon} = 33.6 \rightarrow 20$ に変化させた場合の解析値と理論値の経路変化を比較したのが

図 4.3.2-18 である。解析値と理論値はほぼ一致していることが確認できる。よって、Case4 の条件下でも、モンモリロナイト含有率 α_{mon} 、体積変化率 α の変化に伴う力学挙動は、解析においても再現されている。

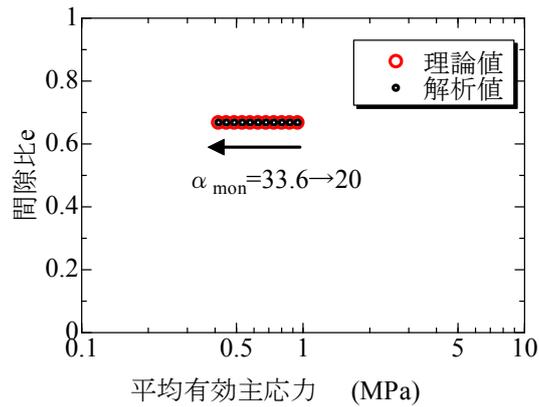


図 4.3.2-18 Case4 応力解析値と理論値

(4) 処分施設の一次元長期変質・変形試行解析

1) 解析概要と解析条件

前章までに述べた力学数値モデルを用いて、TRU 処分場を想定したベントナイト緩衝材の長期変質、変形数値解析を行う。本章では、図 4.3.2-19 に示すように、水平方向に一次元柱状に切り出した部分を解析領域とした。

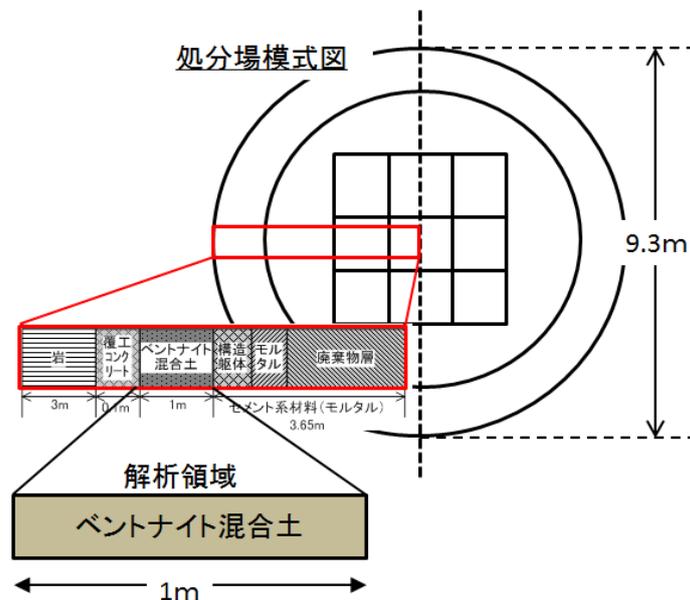


図 4.3.2-19 解析領域

また解析に用いた要素数は図 4.3.2-20 に示すように 20 要素とし、各要素縦 0.2m,横 0.05m とした。また処分場は地下 300m 以深と定められているので、解析においては、地下水面下 300m 深と考え、水頭を $H=300\text{m}$ として与えている。また、岩盤の変形はないものと仮定した。ベントナイトの溶解・変質はコンクリート層からの浸透により発生すると考えられるので、変質・溶解に関してはコンクリート層に近い要素から順に発生するように与えるものとした。これらの条件を図 4.3.2-20 にまとめている。

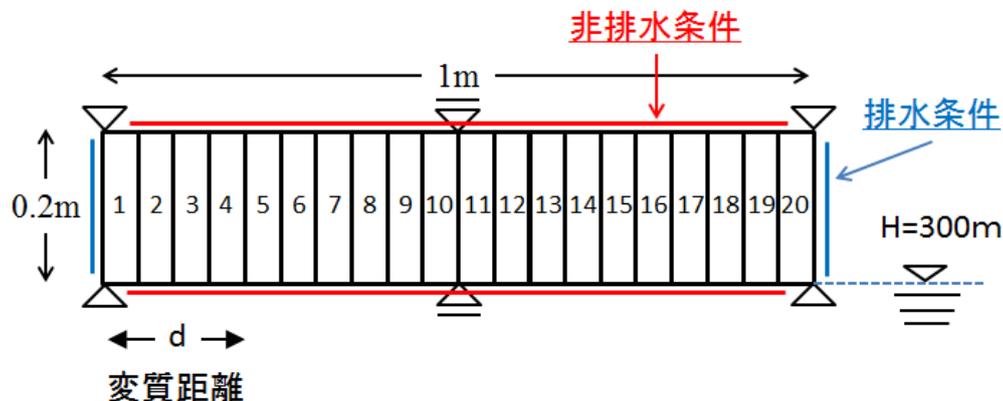


図 4.3.2-20 解析モデルと境界条件

解析に用いた各力学定数は表 4.3.2-2 の通りである。

表 4.3.2-2 解析に用いた入力パラメータ

γ_f	γ_s	λ	k_x	k_y	S_r
1.0	2.68	0.14	3.15×10^{-5}	3.15×10^{-5}	1.0
ν'	G_s	e_0	α_{ini}	$\alpha_{mon-ini}$	
0.45	2.68	0.667	1.0	33.6	

解析ケースは以下の4つの理想化された架空のケースを考える。

- Case1 モンモリロナイトのアナルサイム化
- Case2 モンモリロナイトのクリノプチロライト化
- Case3 モンモリロナイトの溶解
- Case4 モンモリロナイト以外の鉱物の溶解

以上の4ケースそれぞれについて要素1から以下の距離までの変質・溶解を考える。

- 1) 0.05m(要素1)
- 2) 0.1m(要素1,2)
- 3) 0.2m(要素1,2,3,4)
- 4) 0.5m(要素1,2, ..., 9,10)

変質条件としては、モンモリロナイト含有率 α_{mon} と体積変化率 α の関係から、図 4.3.2-21 と図 4.3.2-22 に示すように、それぞれのケース毎の変質率 β とモンモリロナイト含有率 α_{mon} 、体積変化率 α の関係を仮定した。

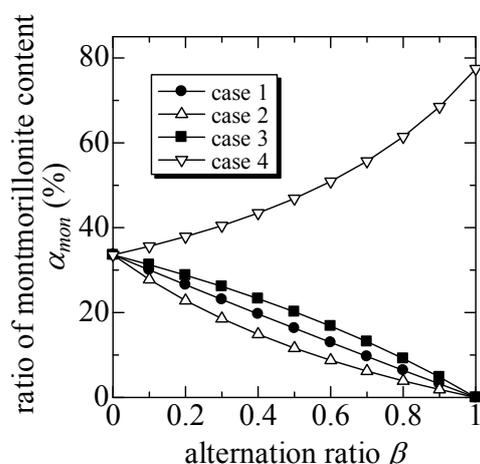


図 4.3.2-21 β - α_{mon} 関係

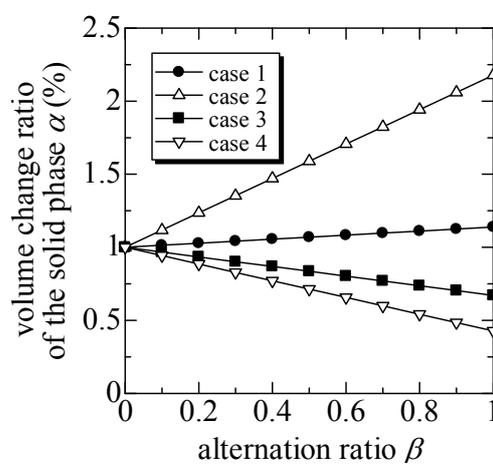


図 4.3.2-22 β - α 関係

2) 解析結果

応力の長期変化の結果を図 4.3.2-23 から図 4.3.2-26 に示す。

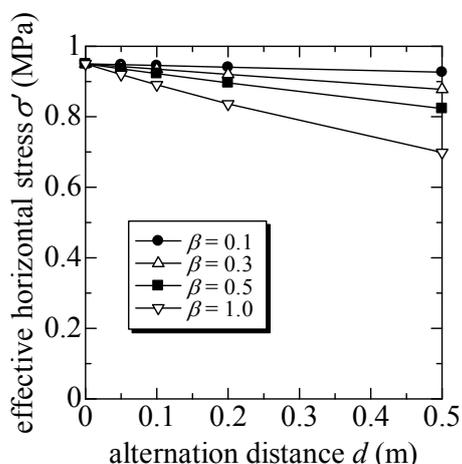


図 4.3.2-23 Case1 変質距離と応力の関係

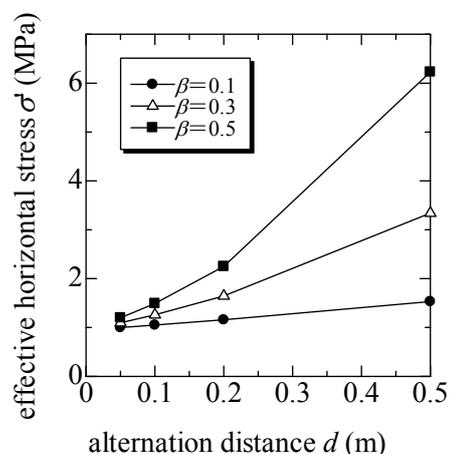


図 4.3.2-24 Case2 変質距離と応力の関係

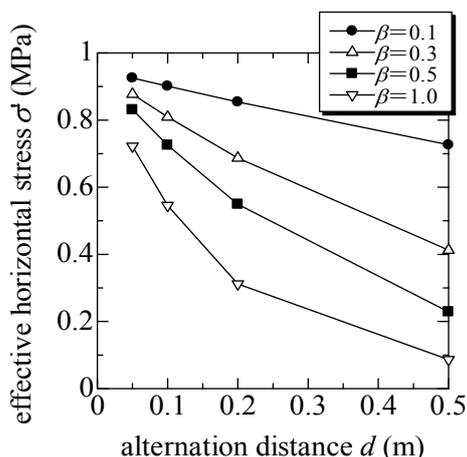


図 4.3.2-25 Case3 変質距離と応力の関係

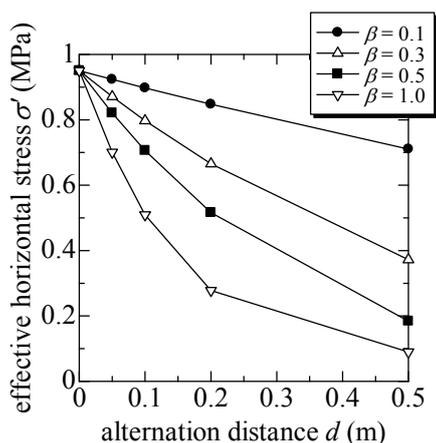


図 4.3.2-26 Case4 変質距離と応力の関係

これらは、要素 1 番から変質を与えた距離を変質距離として横軸にとり、縦軸に側方有効応力を示している。また、廃棄体に最も影響を与える要素 20(図 4.3.2-20) での挙動について結果を整理している。

Case1 では、変質距離が長くなるにつれて要素 20 での側方応力は減少していることがわかる。また、 β の値が大きくなるほど側方応力の減少が出ていることから、アナルサイム化が進むにつれてベントナイト材料の剛性は弱まっていることがわかる。Case2 については、Case1 とは異なり変質に伴い側方応力が増加していることがわかる。特に、 $\beta = 0.5$ の際には側方応力は大幅に増加していることが分かり、また変質距離が解析領域の中央にまで及ぶにつれて側方応力の増加が顕著になっている。クリノプチロライト化が起こると、元となる鉱物のモンモリロナイトよりも体積が大幅に増加するからであり、モンモリロナイトの減少による剛性低下よりも、クリノプチロライト化による固相体積の増加による応力増大が大きいためであると考えられる。また Case2 では、クリノプチロライト化にともない固相体積が

大きく増加するため、クリノプチロライト化率 β が 0.5 を超えると、液相部分が消失し間隙比が 0 となるため、 $\beta = 0.5$ 以降の計算は行っていない。Case3、Case4 を比較すると、Case4 では、モンモリロナイト以外の鉱物が溶解するにつれて、モンモリロナイト含有率が上昇してしまう。これは固相の溶解に伴ってモンモリロナイトの含有率が相対的に大きくなるからである。しかし、応力の低下に差異はあまり見られない。体積変化率がより支配的であるということがわかる。

次に各ケースの乾燥密度を図 4.3.2-27 から図 4.3.2-30 に示す。乾燥密度についても、各結果ともに側方有効応力の挙動と同様の結果となっている。

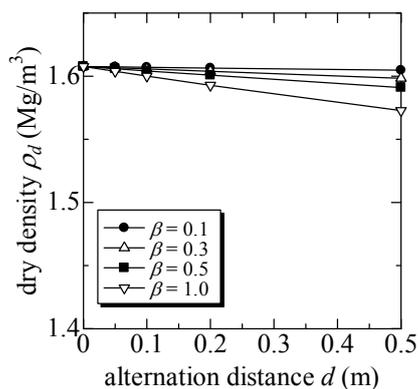


図 4.3.2-27 Case1 d-乾燥密度関係

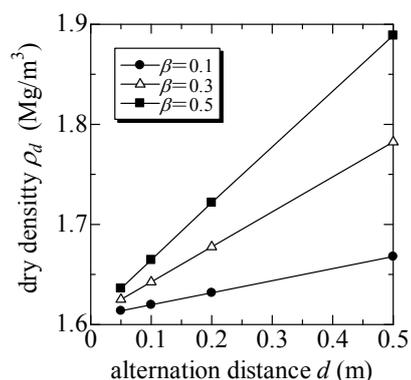


図 4.3.2-28 Case2 d-乾燥密度関係

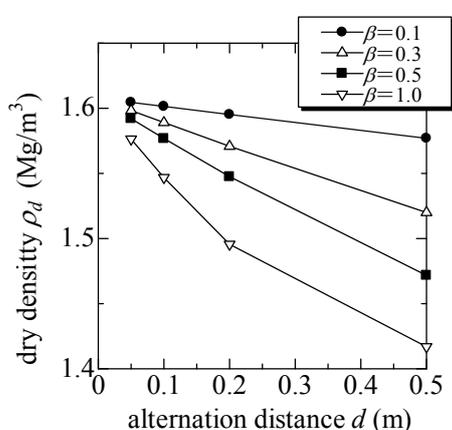


図 4.3.2-29 Case3 d-乾燥密度関係

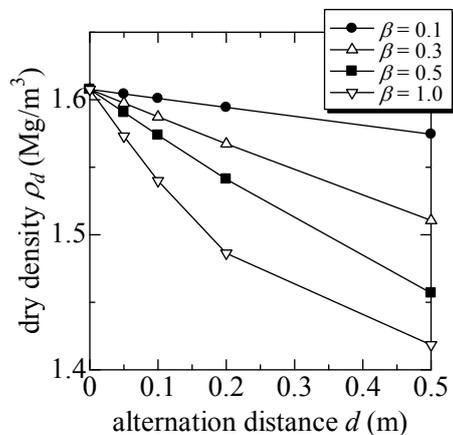


図 4.3.2-30 Case4 d-乾燥密度関係

(5) 処分施設の多次元長期変質・変形試行解析

ここで用いている力学解析(DACSAR-BA)では、ベントナイト緩衝材の長期変質に伴う材料特性の変化を、モンモリロナイトの含有率の変化を入力することによって表現している。そこで、化学解析(PHREEQC-TRANS)による変質解析の結果(モンモリロナイト含有率の変化量、固相の密度変化量)を力学解析に受け渡すことを考える。一方、化学解析では変形は求められない。そこで、力学解析による、変形に伴う間隙率の変化を、今度は化学解析に受け渡してやる。化学解析では、力学解析から受け取った間隙率の変化に伴う間隙水を計算し、それを変質解析に考慮する。このような異なる解析において、それぞれの入出力の受け渡しを行う弱連成を実施する。ここでは、化学解析および力学解析において、解析対象の二次元メッシュを統一し、互いの受け渡しの便を図ることとする。このような受け渡しによる解析において、力学解析によって得られる固相の密度と化学解析によって得られる固相の密度の比較が弱連成における整合と収束を表すと考えられる。

1) 解析条件

TRU 円形処分場を対象に、図 4.3.2-31 に示すメッシュ図を用いた。また、表 4.3.2-3 には力学解析で仮定した材料定数を示す。処分場は地下 300m 以深に建設される。そこで、岩盤の外側の四辺の境界は水頭固定の排水境界とし変形は完全固定と仮定する。排水境界には 319m の全水頭を作用させる。実際には処分場施工後に坑道内では冠水が起こり、それに伴う緩衝材の不飽和状態から飽和化へ力学特性の変化をシミュレーションしなければならないが、ここでは、超長期の変質に焦点を絞り、冠水終了後の完全飽和状態からの変質に伴う力学性能の変化を解析することとする。処分場への付加的な外力作用を考えない場合は、超長期にわたる変質過程は力学的には単調載荷もしくは単調除荷と考えられることから、ここでは緩衝材の変質に伴う力学特性の変化は、非線形弾性体を仮定した構成モデルによって記述している。

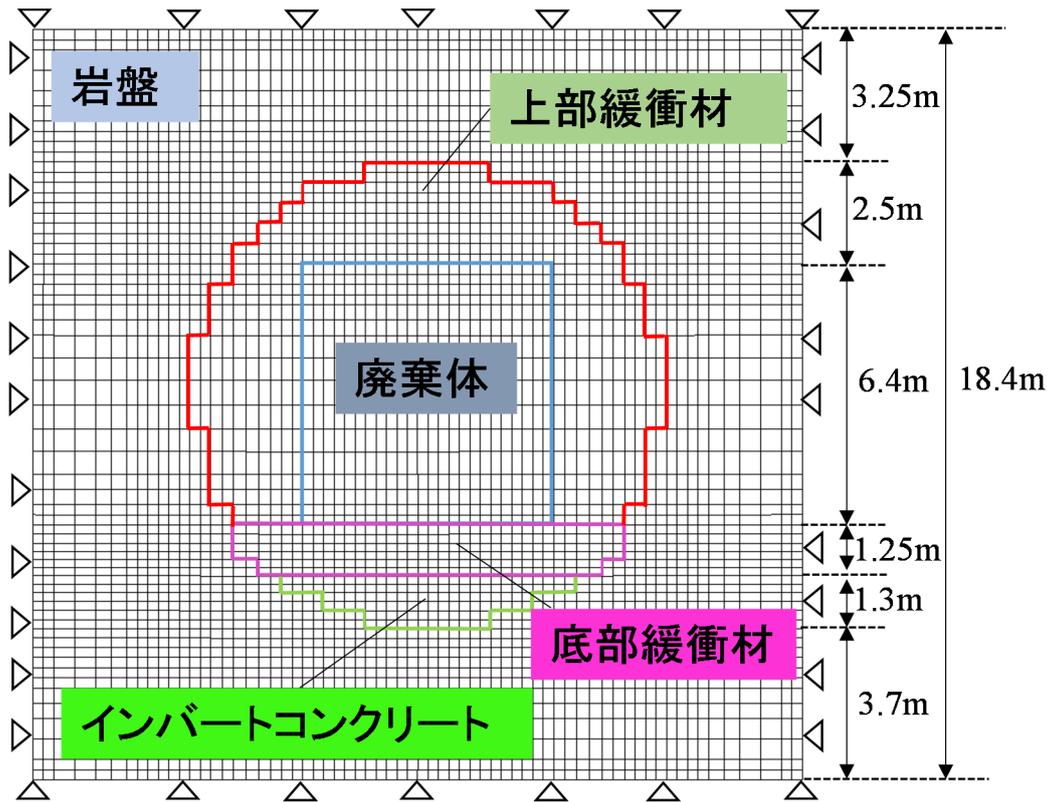


図 4.3.2-31 メッシュ図

表 4.3.2-3 材料定数

上部緩衝材

$\alpha_{mon}(\%)$	λ	ν'	$k_w(\text{m/year})$	e_i
48	0.14	0.45	3.2×10^{-4}	0.931
G_s	S_r	α_{mi}	$\gamma_w(\text{tf/m}^3)$	$\gamma'(\text{tf/m}^3)$
2.72	1.0	1.0	1.0	0.36

底部緩衝材

$\alpha_{mon}(\%)$	λ	ν'	$k_w(\text{m/year})$	e_i
33.6	0.14	0.45	3.2×10^{-4}	0.811
G_s	S_r	α_{mi}	$\gamma_w(\text{tf/m}^3)$	$\gamma'(\text{tf/m}^3)$
2.67	1.0	1.0	1.0	0.6

廃棄体

$\tilde{\lambda}$	$\tilde{\mu}$	$k_w(\text{m/year})$	e_i	$\gamma'(\text{tf/m}^3)$
4861.1	7291.7	126.144	0.429	1.906

インバートコンクリート

$\tilde{\lambda}$	$\tilde{\mu}$	$k_w(\text{m/year})$	e_i	$\gamma'(\text{tf/m}^3)$
8444.4	12666.7	1.57×10^{-3}	0.429	1.398

岩盤

$\tilde{\lambda}$	$\tilde{\mu}$	$k_w(\text{m/year})$	e_i	$\gamma'(\text{tf/m}^3)$
235.47	156.98	0.3154	0.031	1.2

a. 初期間隙比の導出

施工における緩衝材は初期に不飽和状態あつて冠水を経て飽和化する。弾塑性体として振舞う緩衝材(ベントナイト)を不飽和状態から冠水させ、その後の長期に及ぶ変質による力学性能の変化を一括に取り扱うことは今後の課題である。ここでは、初期の状態から冠水状態であると仮定しているのので、そこに至るまでのプロセスから応力に深く関わる間隙比を考える。

ある任意の領域を一次元で取り出す。処分場外壁はコンクリートで覆われており、変形は生じないとし、廃棄体コンクリート構造物自身も変形が起きないと仮定すると、不飽和状態から飽和化の過程において緩衝材は膨潤するので緩衝材の高さが変化する。図4.3.2-32を参照すると、処分場の上部緩衝材と下部緩衝材の高さ関係は、

$$L_1 + L_2 = L_1' + L_2' \quad (5-1)$$

が成り立つと考えられる。

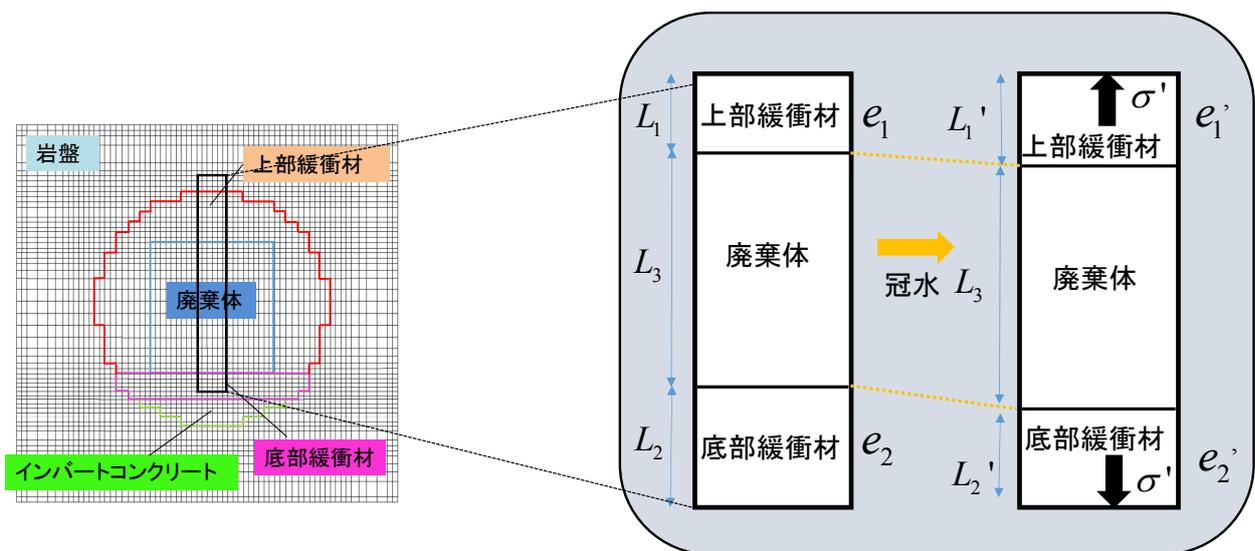


図 4.3.2-32 処分場の冠水に伴う間隙比の変化

よって、底部・上部緩衝材のそれぞれの(体積)ひずみは

$$\varepsilon_v^1 = \frac{L_1 - L_1'}{L_1} = \frac{e_1 - e_1'}{1 + e_1} \quad (5-2a)$$

$$\varepsilon_v^2 = \frac{L_2 - L_2'}{L_2} = \frac{e_2 - e_2'}{1 + e_2} \quad (5-2b)$$

となる。

モンモリロナイト含有率－間隙比－有効応力の関係から、底部・上部緩衝材のそれぞれの関係式は、

$$e_1' = 0.65 - \lambda \ln \frac{\sigma'(\text{MPa})}{0.1405 \times \exp(0.0605 \times a_{\text{mon}}^{-1})} \quad (5-3a)$$

$$e_2' = 0.65 - \lambda \ln \frac{\sigma'(\text{MPa})}{0.1405 \times \exp(0.0605 \times a_{\text{mon}}^{-2})} \quad (5-4b)$$

と予想される。

ここで、底部緩衝材の膨張圧は廃棄体の重量と上部緩衝材の膨潤圧が作用するため、上部緩衝材と下部緩衝材に作用している有効応力は厳密には等しくないが、地下 300m 以深における処分場であることを考慮して、その差は無視できるものと仮定する。このようにして計算された初期間隙比(冠水後の間隙比)を表 4.3.2-4 に示す。ただし、側部緩衝材は広域な上部緩衝材としてみなした。

表 4.3.2-4 冠水後の推定間隙比

	冠水前 e	冠水後 e_i
上部緩衝材	1.01	0.931
底部緩衝材	0.68	0.811

b. 施工過程の考慮

処分場の建設においては、円形の坑道を掘削・施工した後に、インバートコンクリートの上部に底部緩衝材、側部緩衝材を施工する。そして廃棄体を定置し、上部を緩衝材で覆う。その過程を模式的に示したのが図 4.3.2-33[2]である。これを考慮して、本研究では、図 4.3.2-34 に示す施工手順を仮定した。まず坑道の周辺地山である岩盤部分に地山の有効単位体積重量に見合う自重計算を行った。水圧は初期に静水圧分布にあると仮定する。これを地山の初期応力状態とし、図 4.3.2-34 に示す手順で坑道内に、インバートコンクリート、下部緩衝材、廃棄体構造物、そして側部および上部緩衝材の順に、それぞれの有効単位体積重量に見合う自重計算を行った。自重計算の方法としては、単位体積重量を物体力として要素に作用される方法と、施工に伴って積み上げられる要素ごとに、その節点に順次に鉛直荷重を作用させて表現する方法とがあるが、ここでは後者の方法によった。

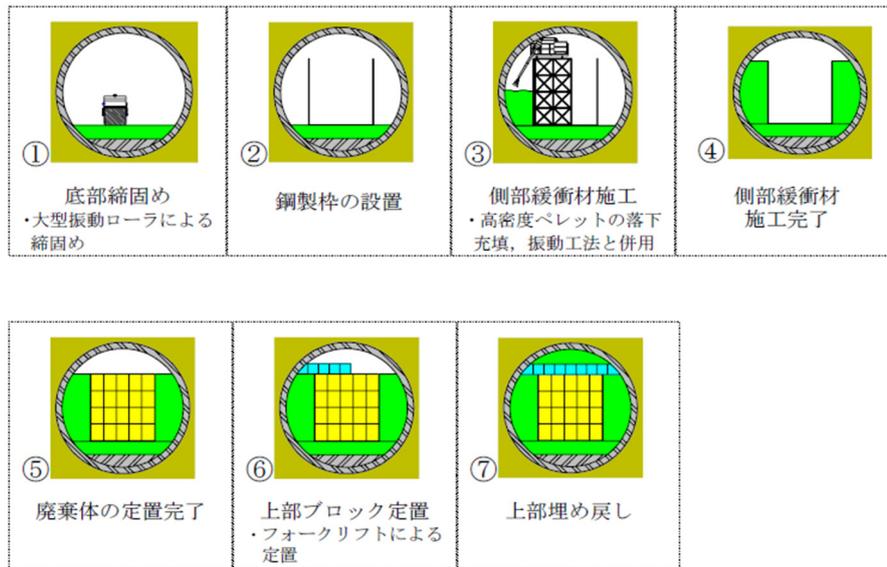


図 4.3.2-33 円形処分場における緩衝材の施工方法[2]

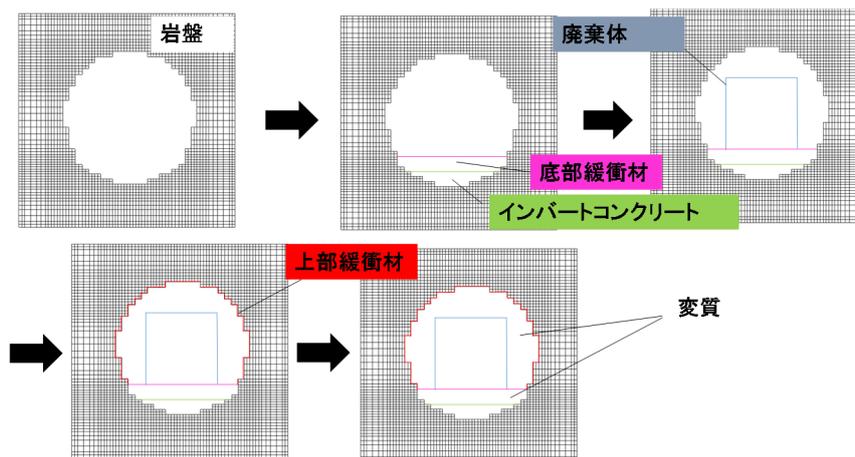


図 4.3.2-34 緩衝材の施工手順のモデル化

2) 化学変質解析との連成による力学解析

10 万年までの弱連成を行わないパターン、10 万年までの弱連成 A、35000 年までの弱連成 B の 3 つについて述べる。10 万年での連成を行わないパターンは力学解析からは間隙比変化を化学解析に入力値として与えず、モンモリロナイト含有率・固相体積変化率・密度分布を受け取り解析を行うパターンである。弱連成 A は図 1 の 10000 年までのデータを受け渡しを行い、その後は間隙比変化を力学からは与えず化学解析から先ほどの物理量のデータを受けとるのみとした。弱連成 B は図 4.3.2-35 のとおりである。

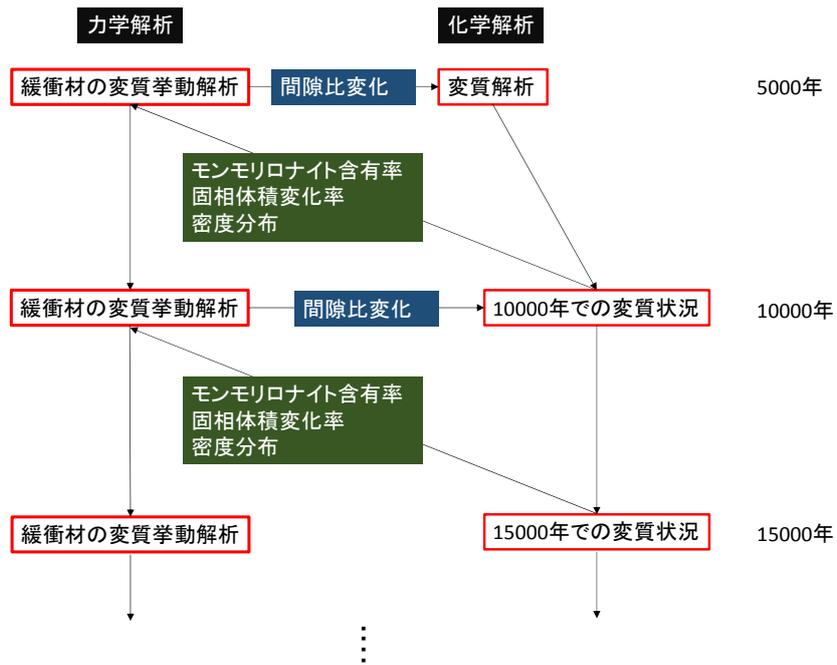


図 4.3.2-35 弱連成におけるフローチャート（弱連成ケース A：5000 年毎の物理量の受け渡し）

10 万年での弱連成を行わないパターン（4.3.1(1)の二次元化学解析ケース 2 を考慮）の変位経時変化を図 4.3.2-36 及び図 4.3.2-37 示す。

水平 x 方向に着目すると緩衝材が廃棄体に近づくような変位分布が生じている。底部緩衝材に着目すると、廃棄体の下端の左右の要素は 5000 年から 1 万年までの間は回転しているような変位分布を示し、その後廃棄体を押すような変位分布となっている。鉛直方向に関しては、5000 年までの変位は载荷により全体的に下向きに変位が認められた。その後、廃棄体両下端部分において、量としては微小であるが鉛直方向上方向に押し上げられている様子が認識される。これは、底部緩衝材の変質作用により膨張している要素が押し上げている様子が表現されていると推察される。上部緩衝材に関しては、化学変質解析の体積変化率（図 4.3.2-38）に影響されるように岩盤近くでは、固相が膨張しているのに対して廃棄体の境界付近では圧縮を受けている。その為廃棄体の上部は大きく変位しているのではないかと推察される。

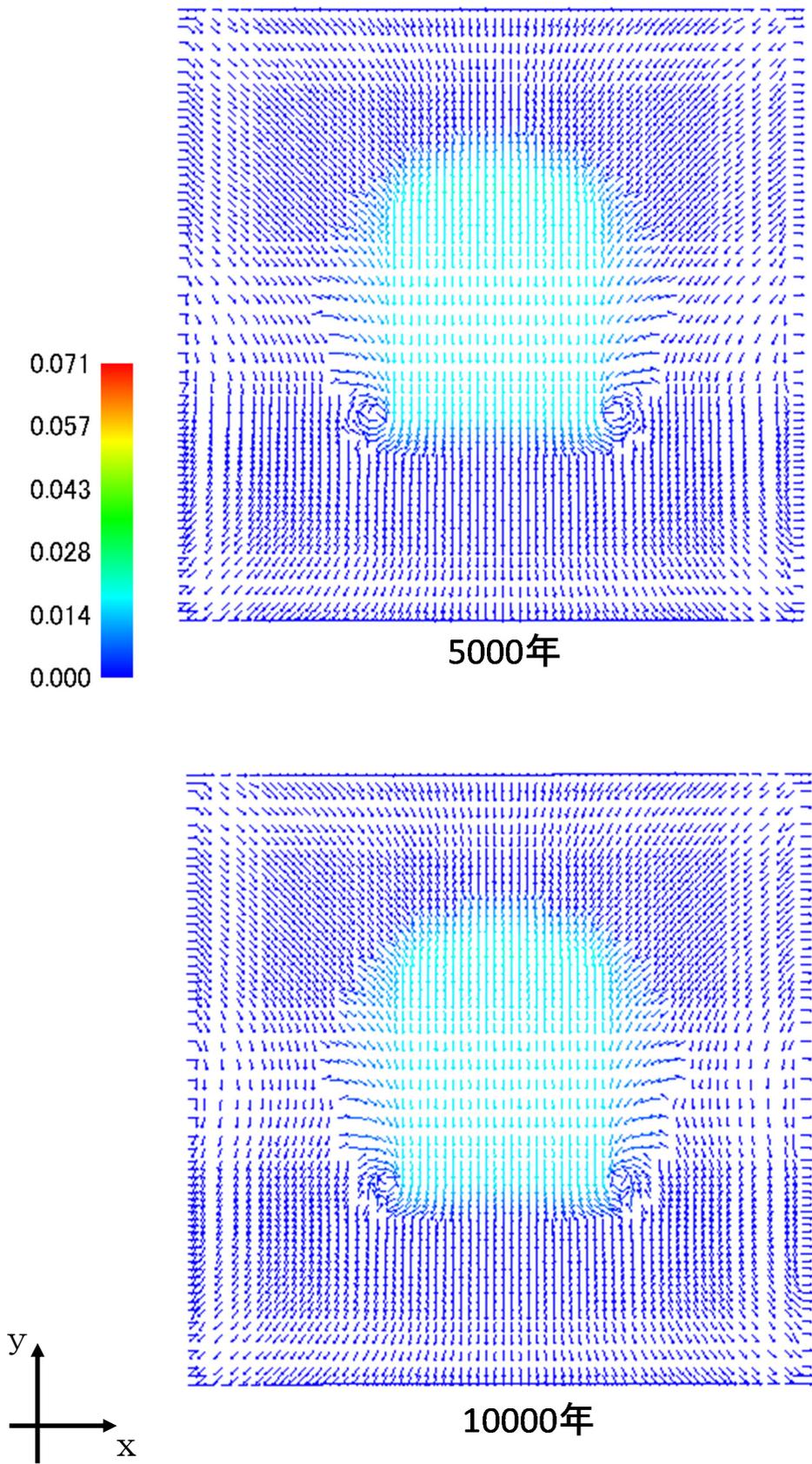


図 4.3.2-36 弱連成を行わないパターンの変位経時変化(5 千年、1 万年) 単位 (m)

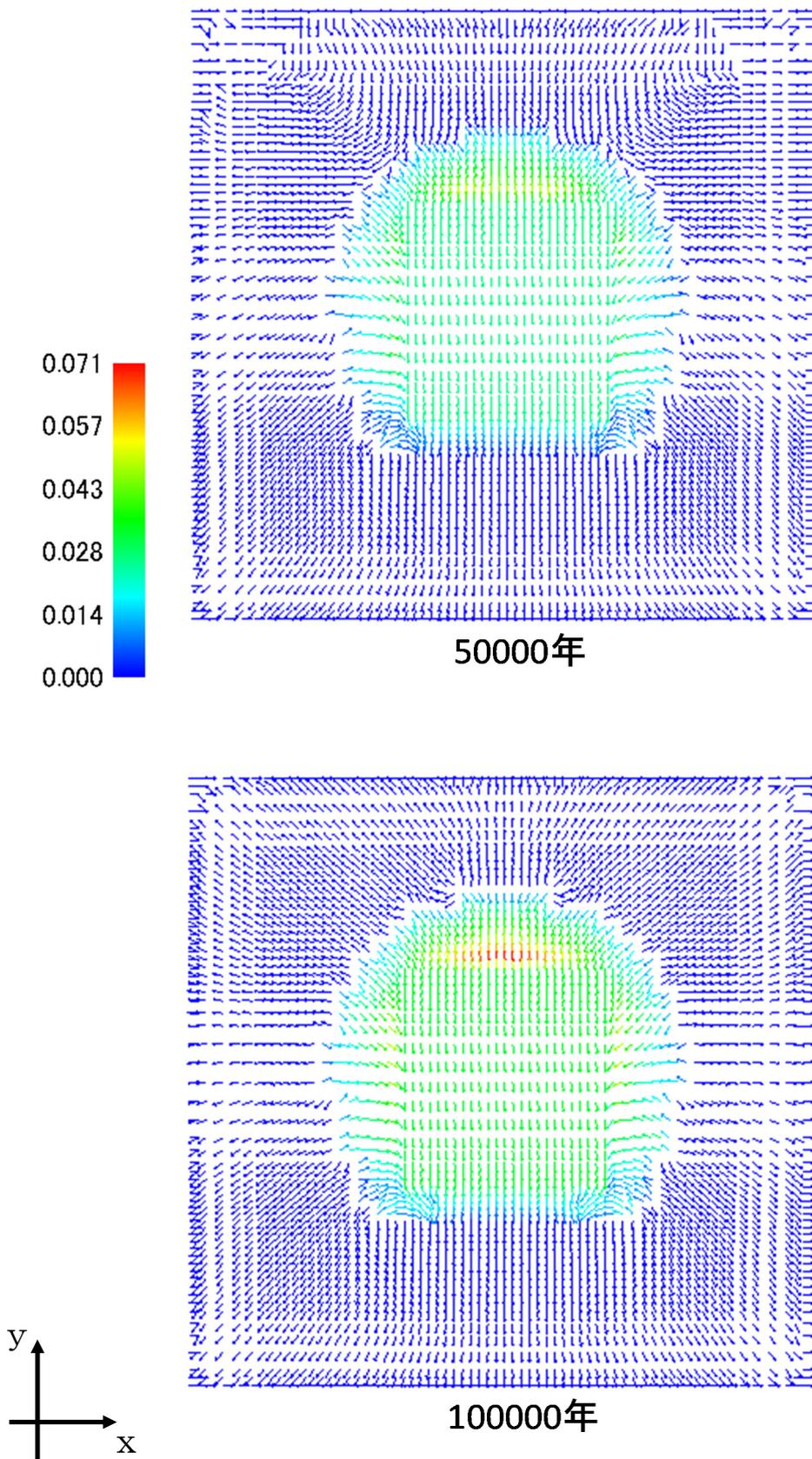


図 4.3.2-37 弱連成を行わないパターンの変位経時変化(5万年、10万年) 単位 (m)

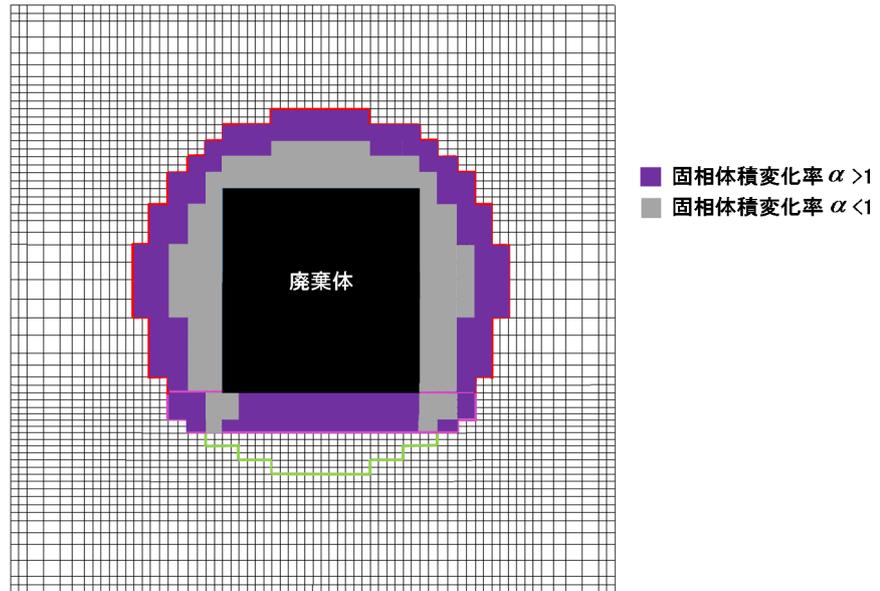


図 4.3.2-38 1 万年後の固相体積変化率 の分布(化学解析ケース 2)

次に、10 万年での弱連成を行わないパターンでの体積ひずみの経時変化を図 4.3.2-39 に示す。荷重をかけた影響は 10 万年でのスパンで考えると小さく、化学的な影響が大きいことが分かる。廃棄体近辺での緩衝材は圧縮を受けている様子が示され、岩盤の近くの緩衝材ほど膨張している様子が認められる。これは、化学変質解析による固相体積変化率(図 4.3.2-38)に対応していると推察される。

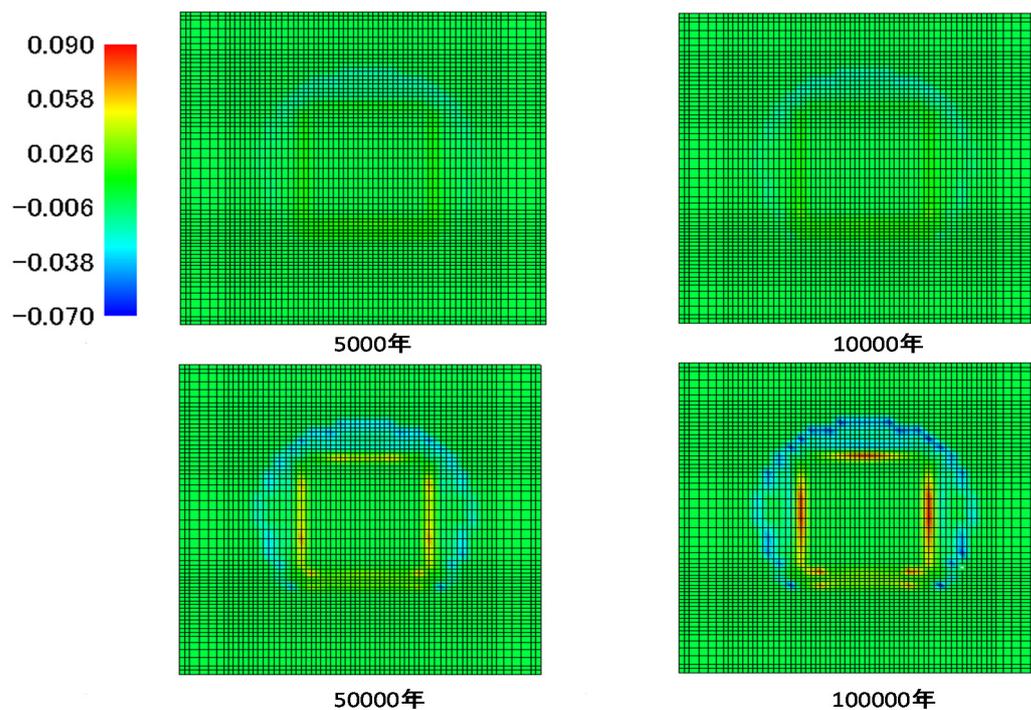


図 4.3.2-39 弱連成を行わないパターンでの体積ひずみの経時変化

弱連成 A 及び弱連成 B の体積ひずみ分布を図 4.3.2-40 及び図 4.3.2-41 に示す。弱連成 A の体積ひずみの変化は (図 4.3.2-40)、弱連成を行わないパターン (図 4.3.2-39) と比較すると、ほぼ同様な傾向であり、1 万年での化学解析と力学解析のデータ受渡しの影響は明確に認められない。弱連成 B は (図 4.3.2-41)、弱連成なしのパターン (図 4.3.2-39) 及び弱連成 A (図 4.3.2-40) と比較すると、底部緩衝材及び廃棄体周囲における圧縮、支保工内周の膨張は少ない。弱連成 B の化学解析結果 (4.3.1(2) 2) b.) によれば、モンモリロナイトの増加および二次鉱物の生成が起こる結果であることで、化学変質による緩衝材の膨張力の低下等による、有効応力の低下が起こらなかったため、力学解析で体積ひずみの変化が少なかったものと推察する。

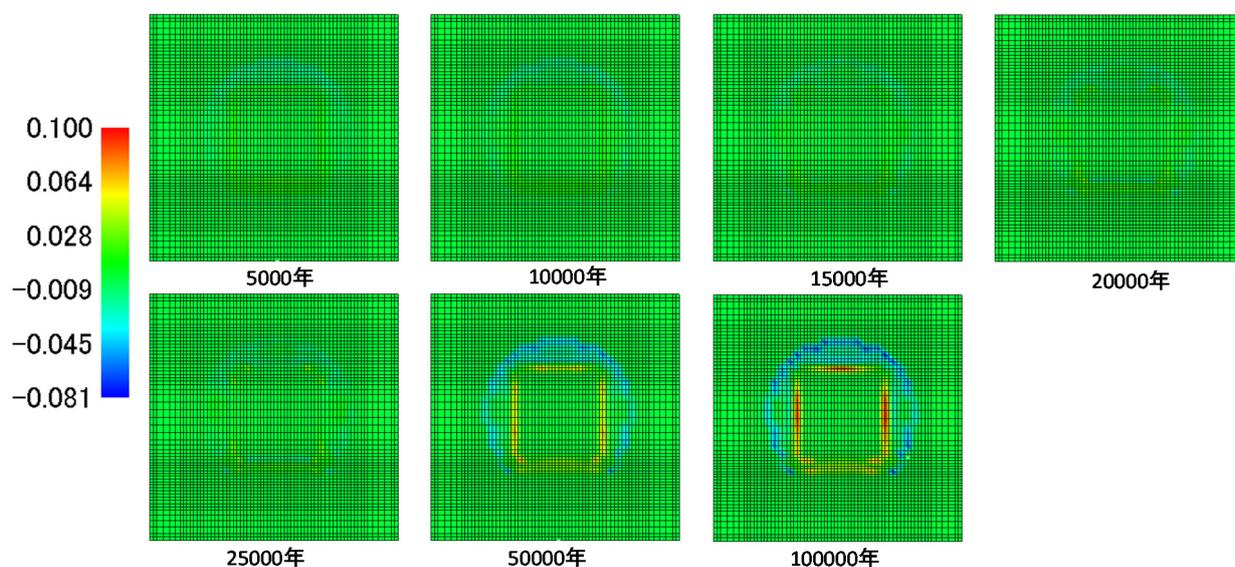


図 4.3.2-40 弱連成 A における体積ひずみ分布

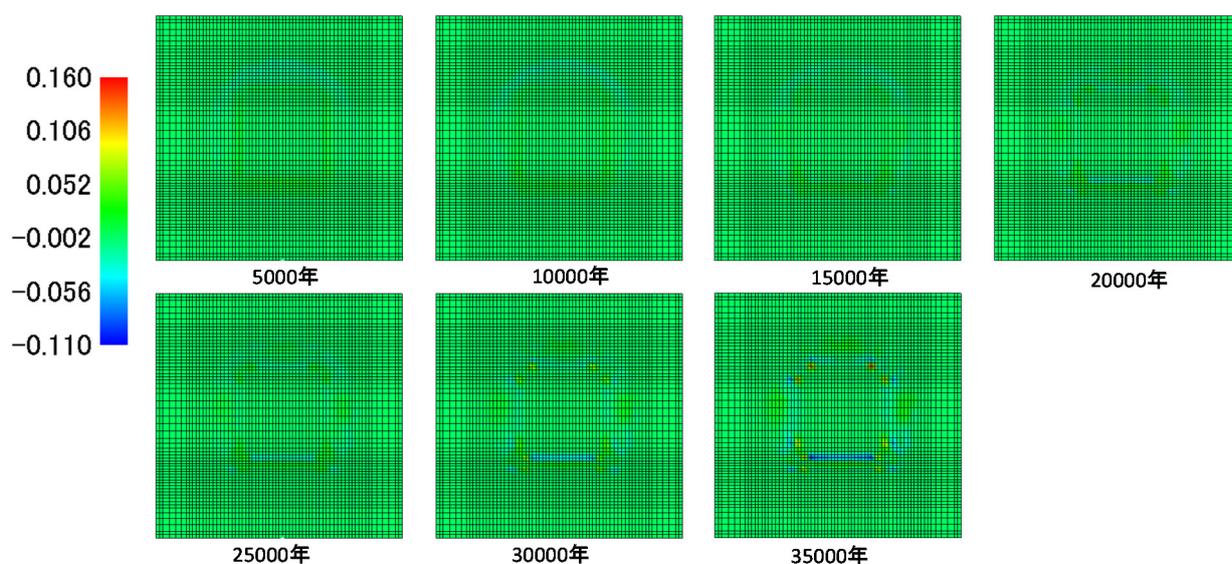


図 4.3.2-41 弱連成 B における体積ひずみ分布

ここで、任意の点の有効応力の経時変化を示す。一次元化学解析においては最も変質が進むと予想された廃棄体近辺の要素 381（底部緩衝材）、要素 315（底部緩衝材）、要素 678（上部緩衝材）を抽出する。又、体積ひずみの変化が大きい要素 407（上部緩衝材）、要素 771（上部緩衝材）を任意の点として抽出する。以上の着目した要素の位置を図 4.3.2-42 に示す。

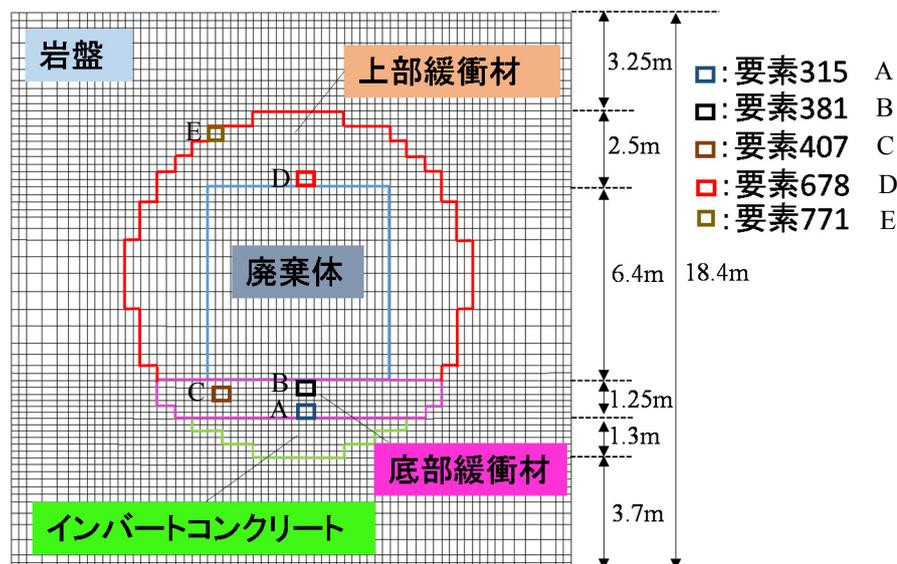


図 4.3.2-42 着目した要素

図 4.3.2-43 に着目した各要素の平均有効応力の経時変化を示す。施工から数年後に着目すると荷重を加えたことにより、要素 315、381、407 が廃棄体により圧縮を受け有効応力が上昇していき、要素 678、771 が下がっている様子が確認できる。初期の段階では、荷重が支配的であることが予測され変質より大きく平均有効応力変化をもたらすと考えられる。

その後、以下の式より平均有効応力は増加している。約 5,000 年後において、有効応力が低下し、その後上昇しているのはそれぞれの要素において、体積ひずみ、モンモリロナイト含有率の時間増分は異なるため、初期に荷重を加えたことにより間隙が変化し、その影響が固相体積変化率の時間変化に大きく影響を与えたと考えられる。

$$\dot{p}' = \frac{(1+e_0)p'}{\lambda\alpha} \dot{\epsilon}_v + \frac{(1+e)p'}{\lambda\alpha} \dot{\alpha} + 0.0605 p' \dot{\alpha}_{mon}$$

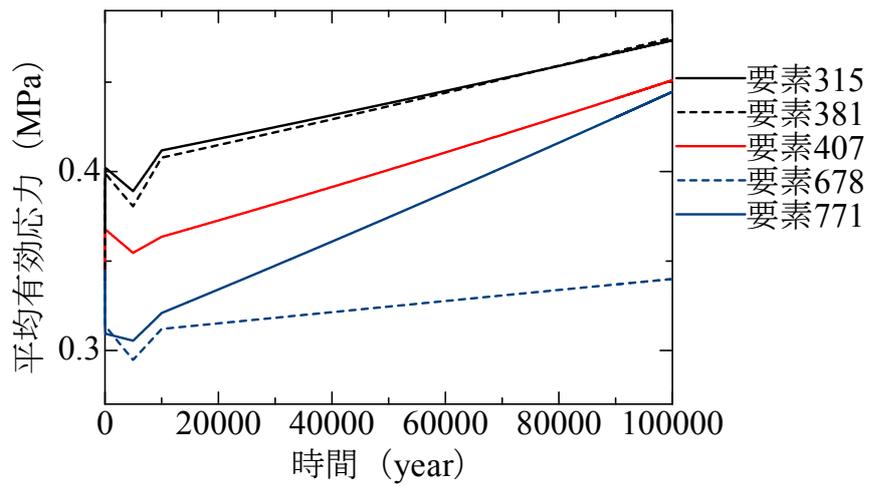


図 4.3.2-43 平均有効応力の経時変化

ここで、10 万年までの弱連成を行わないパターン、弱連成 A、弱連成 B の力学解析の密度変化比と化学解析の密度変化比を図 4.3.2-44、図 4.3.2-45 及び図 4.3.2-46 に示す。

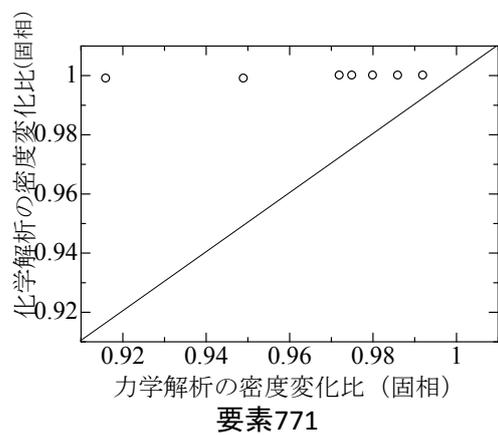
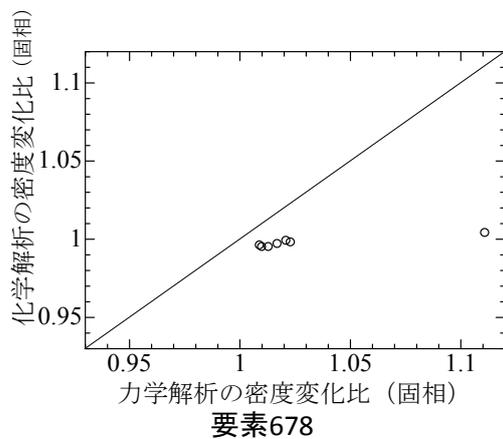
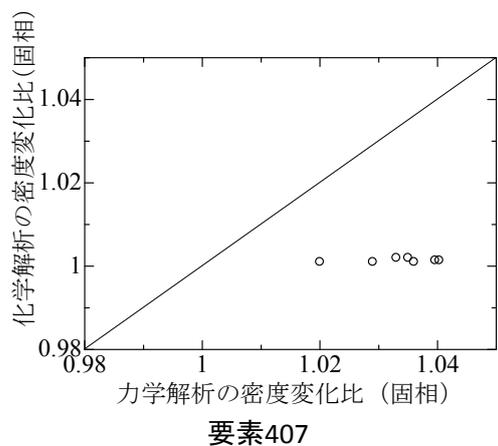
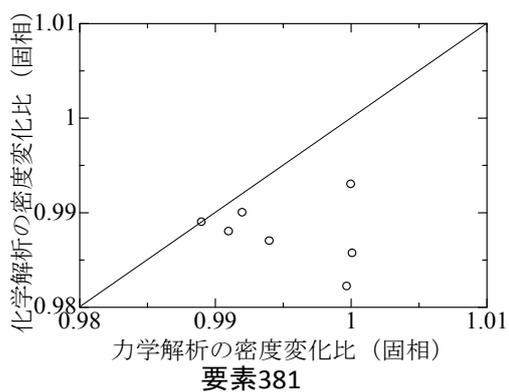
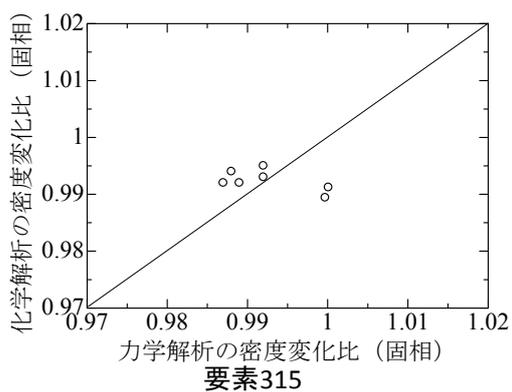


図 4.3.2-44 弱連成を行っていないパターンでの力学・化学解析の密度変化比の比較

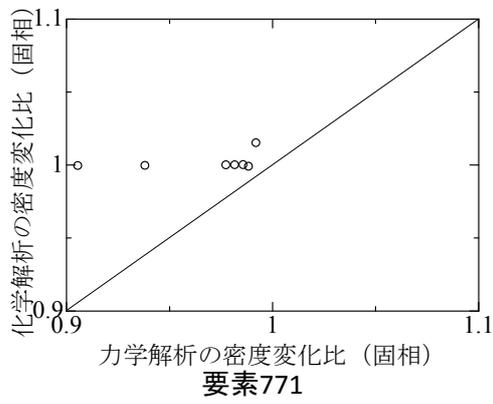
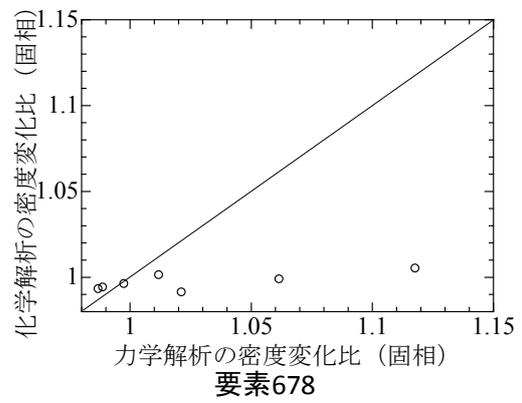
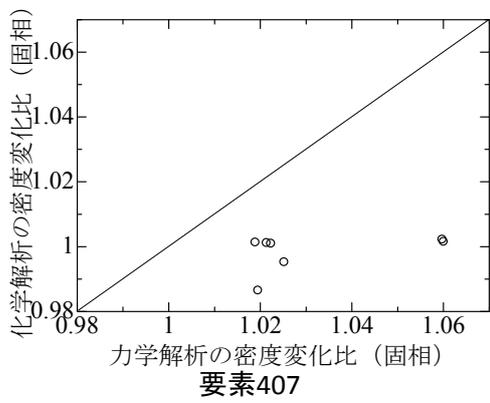
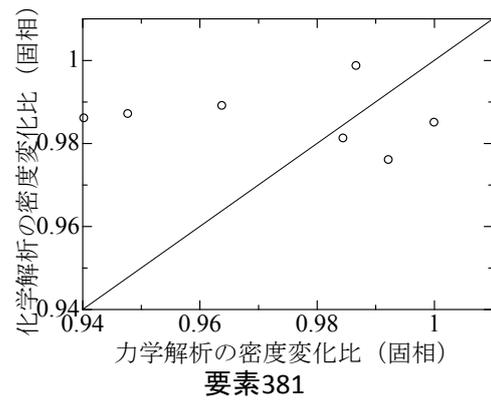
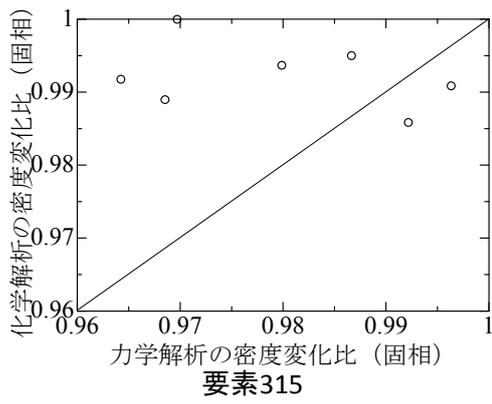


図 4.3.2-45 弱連成 A での力学・化学解析の密度変化比の比較

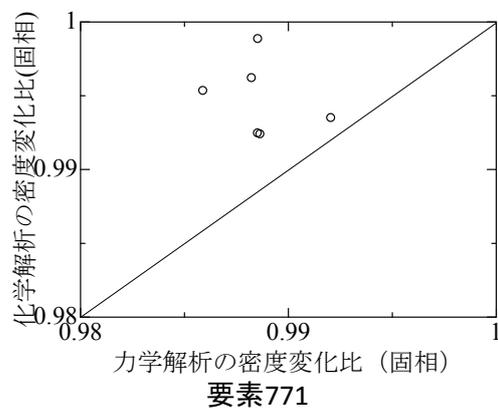
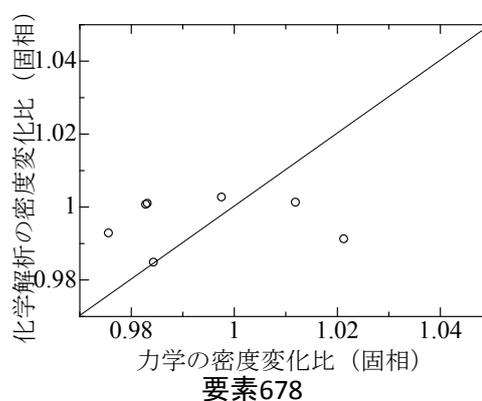
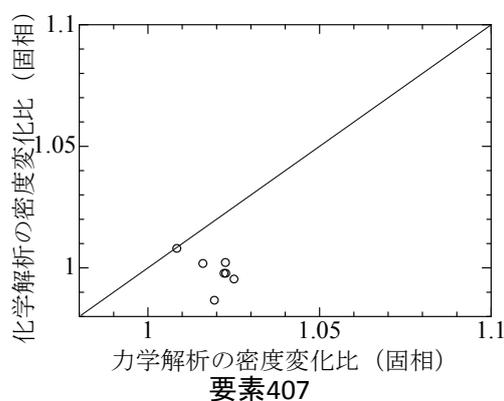
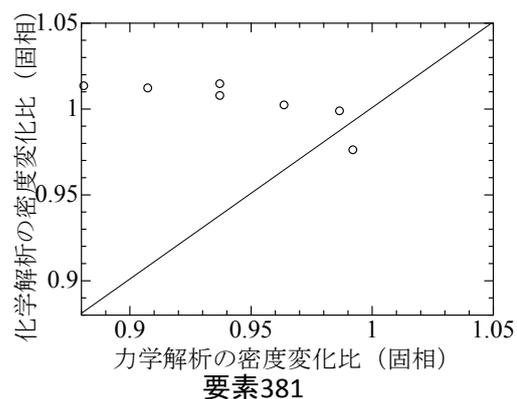
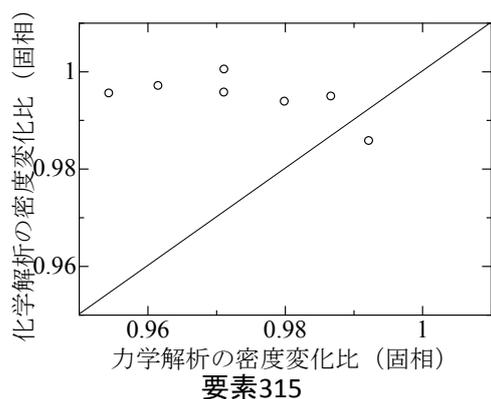


図 4.3.2-46 弱連成 B での力学・化学解析の密度変化比の比較

図 4.3.2-44、図 4.3.2-45 及び図 4.3.2-46 の 3 パターンの解析における化学の密度変化比と力学の密度変化比の相関を決定係数 R^2 で表 4.3.2-5 に示す。

ここで、
$$R^2 = \frac{\text{(化学の密度の変化比と力学の密度の変化比の共分散)}}{\text{(化学の密度の変化比の標準偏差)} \times \text{(力学の密度の変化比の標準偏差)}}$$
 である。

力学解析の密度の変化比は以下のとおりである。

$$\frac{\rho_s}{\rho_{s0}} = \frac{1-n_0}{1-n} \exp(\varepsilon_v) = \frac{1+e}{1+e_0} \exp(\varepsilon_v) = \frac{1+e}{1+e_i} \exp(\varepsilon_v)$$

弱連成をしない解析パターンについては、上部緩衝材における相関は高い。しかしながら、底部緩衝材に着目すると相関が低くなり、廃棄体と底部緩衝材の境界部分である要素 381 ではほとんど相関が認められなかった。廃棄体と底部緩衝材の境界である為、自重における影響が大きく出た事による為と推察される。弱連成 A については、ほとんど相関がないことが分かる。要素 678 に関しては力学、化学両方とも固相の体積は小さくなることによるものと考えられる。弱連成 B に関しては、底部緩衝材の相関が上昇している。しかしながら、上部緩衝材においては、相関が下がっていることが見受けられる。

以上の結果によれば、連成解析における化学解析と力学解析の密度の相関が低く、これは、力学解析の密度は化学変質を考慮し、化学解析の密度は力学的な変化は考慮していないため、化学変質による力学的な変形が起こることが表現され、HMC 連成の有効性を示している。双方の物理量の受け渡しにおける時間を細かくする等、連成解析において密度変化が化学解析と力学解析両方で適切に扱えるように考慮が必要と考えられる。ただし、今回の弱連成 B は、解析の期間が 35,000 年と短かく、連成をしないパターン及び弱連成 A で体積ひずみの変化が認められた 5 万年以降では未検討であることを考慮しなければならない。また、弱連成解析の化学解析結果においても述べたように、モンモリロナイトの増加、Ca 型化率の変動及び液相濃度の変動等の精査すべき事項があり、本連成解析での力学挙動はその影響を受けている。受け渡しの時間間隔の最適化は、化学解析の精査も踏まえ決定していく必要がある。

表 4.3.2-5 化学解析と力学解析との 3 パターンの解析での代表位置における決定係数 R²

	要素 315	要素 381	要素 407	要素 678	要素 771
弱連成なし	0.305	0.070	0.568	0.868	0.906
弱連成 A	0.116996	0.026547	0.174010	0.571536	0.123618
弱連成 B	0.404047	0.621000	0.306901	0.004907	0.254061

(6) 処分場二次元断面における HMC 連成解析に関する力学解析のまとめ

人工バリアの長期挙動評価を実施するための HMC 解析の構築のために、ベントナイトのモンモリロナイトの溶解とそれに伴う二次鉱物生成を考慮した構成モデルを二次元 FEM 化し、要素シミュレーション及び処分施設を対象とした一次元長期解析で検証を行ない、化学変質に伴う力学挙動が解析可能なことを確認した。化学解析から力学解析にデータを受け渡した解析により、底部緩衝材、廃棄体周囲でのセメント影響によるベントナイトの変質に伴う力学挙動の変化は、底部緩衝材での圧縮、それに伴う支保工内周での膨張が認められた。

化学解析と相互にデータを受け渡した弱連成解析は、弱連成をしない化学解析から力学解析にデータを受け渡した解析と比較すると、1万年にのみデータを受渡しをした弱連成 A は、受け渡しをしないパターン（図 4.3.2-39）と体積ひずみがほぼ同様な傾向であり、1万年での化学解析と力学解析のデータ受渡しの影響は明確に認められなかった。5,000年毎に受け渡しを行った弱連成 B は、弱連成なしのパターン及び弱連成 A と比較すると、底部緩衝材及び廃棄体周囲における圧縮、支保工内周の膨張は少ない。弱連成 B の化学解析結果（4.3.1(2) 2) b.) によれば、モンモリロナイトの増加および二次鉱物の生成が起こる結果であることで、化学変質による緩衝材の膨張力の低下等による、有効応力の低下が起こらなかった点を力学解析で確認でき、HMC 解析で化学解析の化学変質挙動が力学解析の力学挙動に反映されている。弱連成解析における化学解析と力学解析の密度の相関が低い、これは HMC 連成の有効性を示しており、双方の物理量の受け渡しにおける時間を細かくする等の密度変化が適切に取り扱えるように考慮が必要と考えられる。

4.3.1 の HMC 連成解析の化学解析結果においても述べたように、モンモリロナイトの増加、Ca 型化率の変動及び液相濃度の変動等の精査すべき事項があり、本連成解析での力学挙動はその影響を受けている。受け渡しの時間間隔の最適化は、化学解析の精査も踏まえ決定していく必要がある。

4.4 HMC 連成解析手法の検討のまとめ

長期にわたって人工バリアで起こる現象を評価するために、これらの化学と力学の挙動を連成させた HMC 解析手法を構築し、信頼性の高い長期評価を目標として、検討を行った。

化学解析手法に関して、モンモリロナイトの溶解モデルにおける圧密下での実効反応表面積を数学モデルで評価する手法を検討した。円盤状粒子をモンテカルロシミュレーションにより積層させたモデルで粒子同士のマスキングによる液相の遮蔽効果を検討した。課題であった現実的な乾燥密度である 1.2Mg/m^3 までの積層構造を、粒子表面の剛体ポテンシャルと熱揺動のみで解析することで得ることが出来た。これにより圧密下でのマスキングによる遮蔽部分を除いた実効反応表面積を算定し、乾燥密度の関係を定式化した。

定式化した実効反応表面積を使用して処分行動断面を対象とした長期一次元解析を行った。従来の実効反応表面積 ($7\text{m}^2/\text{g}$) での解析結果と比較すると、圧密下でのモンモリロナイトの溶解は減少した。圧密下での挙動を考慮した現実的な状態での溶解モデルを地化学解析に反映することにより、長期解析の不確実性を低減した。また、モンモリロナイトの溶解は力学挙動に影響することから、HMC 連成解析の不確実性を低減し、長期挙動評価の信頼性を高めると考えられる。モンモリロナイトの溶解の、より現実的な挙動に対応していくには、圧密下での溶解過程での実効反応表面積の変化に関するモデル化の必要性がある。

加えて、平成 25 年度に試験結果より算定したモンモリロナイトの熱力学データを元に、SUPCRT92 を使用してベントナイトの変質に関する、スメクタイト、モンモリロナイト、石英等の温度、 $\log K$ の温度圧力依存性を計算した。これは、圧縮系における簡便なベントナイト変質と力学挙動の検証用計算に利用でき、2 章の化学変質に伴う二次鉱物生成の検討における、温度、圧力が及ぼす鉱物体積変化の推定に有効な手法が得られた。

また、セメント系材料の変質に伴う物質移行特性（拡散係数）の予測モデルの現実的な材料へ対応のために、骨材を含むモルタル材料及び混合セメントの拡散係数の予測手法を検討し、試験結果と整合する予測結果が得られ、モデル化の見通しが得られた。混合セメントの C-S-H 部分の拡散係数のモデル化、遷移帯部分の拡散係数の取り扱いを検討し、変質したモルタル材料の予測モデルの検討を進めていく必要性がある。

人工バリアの長期挙動評価のための HMC 連成解析手法について、二次元の連成解析手法、緩衝材の化学変質による溶解、二次鉱物生成に伴う体積変化を反映した力学解析手法の構築等について検討した。連成解析のための化学解析による長期評価を行い、力学解析について二次元の力学解析手法の構築を行い、化学と力学の二次元での弱連成によりデータの受け渡し等の手法の構築と課題の抽出を行った。

二次元の化学解析を 10 万年まで実施した結果は、一次元解析と比較すると 10 万年まで緩衝材で拡散場は保たれ、変質は穏やかであり、一次元体系は保守性を見込んだ解析のため、妥当なものである。二次元の化学解析では、セメント系材料との接触がある底部緩衝材および廃棄体周囲の緩衝材の変質が多い状態が示された。

力学解析手法はベントナイトのモンモリロナイトの溶解とそれに伴う二次鉱物生成を考慮した構成モデルを二次元 FEM 化し、要素シミュレーション及び処分施設を対象とした一次元長期解析で検証を行ない、化学変質に伴う力学挙動が解析可能なことを確認した。

化学解析から力学解析にデータを受け渡した解析により、化学解析で示された底部緩衝材、廃棄体周囲でのセメント影響によるベントナイトの変質に伴い、底部緩衝材での圧縮、それに伴う支保工内周での膨張等の密度変化の挙動が認められ、このような化学変質による緩衝材の密度分布が不均一となる状態が示すことが可能となった。

化学解析と相互にデータを受け渡した二次元での弱連成解析を実施した。受け渡しパラメータは、化学解析から力学解析へモンモリロナイト量（モンモリロナイト含有率）、空隙率（乾燥密度）及び二次鉱物の量（各固相の体積／密度）を、力学解析から化学解析へは空隙率分布とした。データの受け渡しケースは、ケース A：1 万年での 1 回受け渡し後 10 万年まで計算、及び、ケース B：5,000 年ごとにデータを受け渡して 35,000 年まで計算とした。

化学解析において、ケース A と B、受け渡しをしないケースを比較すると、受け渡し回数が多いケース程、底部緩衝材の変質部でモンモリロナイト及び C-S-H の沈殿が増加する傾向があった。ただし、Ca 型化率の経時変化での振動、受け渡し時の液相濃度の急激な変化が認められ、連成解析による固相の沈殿傾向なども含め解析結果に不確かな現象がある。化学解析のデータ受け渡し時の計算条件等の精査を進める必要がある。

一方、力学解析は、底部緩衝材、廃棄体周囲でのセメント影響によるベントナイトの変質に伴う力学挙動の変化は、底部緩衝材での圧縮、それに伴う支保工内周での膨張が認められた。化学変質による緩衝材の膨張力の変化、二次鉱物の生成等による、有効応力の変化が力学解析で確認でき、HMC 解析で化学解析の化学変質挙動が力学解析の力学挙動に反映されている。

弱連成解析における化学解析と力学解析の密度の相関が低い、これは HMC 連成の有効性を示しており、双方の物理量の受け渡しにおける時間を細かくする等の密度変化が適切に取り扱えるように考慮の必要があると考えられる。弱連成解析の化学解析結果においても述べたように、精査すべき事項があり、本連成解析での力学挙動はその影響を受けている。受け渡しの時間間隔の最適化は、モンモリロナイトの増加、Ca 型化率の変動及び液相濃度の変動等の化学解析の精査も踏まえ決定していく必要がある。

平成 26 年度は人工バリアの化学的及び力学的挙動を二次元で示すことが出来るようになった。以上の連成解析における化学解析のデータ受け渡しによる解析結果への影響を改善し、人工バリアの再冠水によるベントナイトの密度分布の不均一性の評価、それによる初期条件の設定手法、環境条件等による人工バリアの長期性能の評価を進めていく必要がある。

4 章の参考文献

- [1] (公財) 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)
- [2] 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)
- [3] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：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－ (2014)
- [4] 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)
- [5] 上田 顕：分子シミュレーション, 裳華房 (2003).
- [6] 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).
- [7] http://www.rockwoodadditives.jp/products/06_01.htm
- [8] 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).
- [9] B. J. Alder and T. E. Wainwright: Phase transition for a hard sphere system, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208 (1957).
- [10] 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積推定に向けて (2013)
- [11] Yokoyama S., Kuroda M. & Sato T.: Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline conditions. *Clays and Clay Minerals*, **53**, p.147-154, (2005)
- [12] Satoh H., Ishii T. and Owada H: Dissolution of compacted montmorillonite at hyperalkaline pH and 70°C: in situ VSI and ex situ AFM measurements. *Clay Minerals*, **48**, p.285–294 (2013)
- [13] 電気事業連合, 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取りまとめ－, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 根拠資料集 4-2 (2005)
- [14] (財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：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報告書 (第 1 分冊)。(財) 原子力環境整備促進・資金管理センター (2008)
- [15] Randolph C. Arthur et al. : Development of Thermodynamic Databases for Hyperalkaline, Argillaceous Systems. JNC, TN8400 2005-010 (2005)
- [16] A. Atkinson et al. : Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels at 80 °C. DoE, DoE-HMIP-RR-91-045 (1991).

- [17] Johnson, J.W., Oelkers, E.H. and Helgeson, H.C.: 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, *Computers & Geosciences*, 7, 899-947, (1992)
- [18] Chermak, J.A. and Rimstidt, J.D. : Estimating the thermodynamic properties (ΔG^0_f and ΔH^0_f) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *American Mineralogist*, 74, 1023-1031(1989)
- [19] Ransom, B. and Helgeson, H.C. : Estimation of the standard molal heat capacities, entropies, and volumes of 2:1 clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 4537-4547 (1994)
- [20] 川上博行ほか: XRD リートベルト法によるカルシウムシリケート相の水和解析、セメント・コンクリート論文集、No.62、pp.39-46 (2008)
- [21] 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).
- [22] 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)
- [23] C.C Yang, J K Su: Approximate migration coefficient of interfacial transition zone and the effect of aggregate content on the migration coefficient of mortar, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 10, P1559-1565 (2002)
- [24] Dale P. Bentz, CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modelling Package Version 2.0, NISTIR 6485 (2000)
- [25] S.Bejaoui et al : Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model, *Cement and Concrete Research*, Vol.37, pp.469-480 (2007)
- [26] H. M. Jennings et al : A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.37 pp.329-336 (2007)
- [27] Mejlhede Jensen, P. Freiesleben Hansen, A.M. Coats, F.P. Glasser: Chloride ingress in cement paste and mortar, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, pp.1497-1504 (1999)
- [28] 安田和弘, 横関康祐, 河田陽介, 吉澤勇二 : カルシウム溶出に伴うコンクリートの物理性能及び物質移行性能の変化に関する検討, *Cement Science and Concrete Technology*, No56, pp.492-498 (2002)
- [29] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター: 平成23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書(第1分冊)ー人工バリアの長期挙動の評価ー (2012)
- [30] 笹倉剛, 岬柳幹雄, 岡本道孝: ベントナイト変遷挙動のモデル化のためのデータ取得及び調査, 核燃料サイクル開発機構契約業務報告書, JNCTJ8400-2002-025 (2002)

- [31] 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)
- [32] 笹倉剛, 畔柳幹雄, 小林一三, 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Ⅱ, 核燃料サイクル機構契約業務報告書, JNC TJ8400 2003-048 (2003)