

第4章 人工バリア評価の初期条件の設定

人工バリアの長期挙動評価の解析の起点は、処分場が建設、操業を経た閉鎖後である。この解析の起点における材料特性値等の初期条件は、長期の解析結果に影響を及ぼすため、より正確な設定が必要である。そのため、解析の初期条件は、従来用いられてきた材料自体の特性に関する情報に加え、建設や閉鎖までの影響を考慮する必要がある。

第4章では、セメント系材料の材料特性値(拡散係数、力学特性等の物性値)に対する、処分場の閉鎖までの放射性廃棄物の熱による変質の影響について、4.1項では、セメント系材料の熱変質の主な原因となるC-S-Hの結晶化条件について検討し、4.2項では、平成27年度より開始した、セメント系材料の熱変質が材料特性値へ及ぼす影響について検討した。

4.1 セメント系材料の熱影響による結晶化の条件に関する試験

放射性廃棄物の処分施設の上限温度の設定は、その施設の安全性担保の考え方に基づいて行われ、TRU 廃棄物の地層処分施設ではセメント系材料の熱変質を抑制する観点から、上限温度は80℃とされている。この上限温度の設定は、第2次 TRU レポート[1]において、セメントの主要な水和鉱物であるケイ酸カルシウム水和物(以下、C-S-H とする)が結晶化しない上限を水和鉱物の状態図[2]に基づいて設定したものであり、セメント系材料が熱変質の影響を受けない温度であると考えられている。しかしながら、平成24年度までの人工バリアの長期挙動の評価[3]における、長期材齢を経たセメント系材料(以下アナログ試料という)の調査結果から、数十年程度、推定80℃以下の温度環境下にあったコンクリート中のC-S-Hが結晶化していることが確認された。TRU 廃棄物の人工バリアでの操業期間は25年で想定され[1][4]、また、高レベル放射性廃棄物の操業期間50年の中で比較的余裕のある工程が想定されており[4]、アナログ試料の材齢は同等である。80℃に達しない温度でC-S-Hの結晶化が確認されたことは、処分場閉鎖時にはセメント系材料の水和鉱物組成が、施工時のそれとは異なる可能性があることを示唆している。熱影響によるセメント系材料の構成鉱物の変化は、強度をはじめとする機械的特性の変化、空隙率の変化による透水係数及び拡散係数の変化、核種の収着性の変化など多岐にわたる影響の原因となると推定される。セメント系材料の長期挙動評価予測における解析の初期条件は、処分場建設時の特性値を基にして設定されていることから、熱影響により処分場閉鎖時までに変遷するセメント系材料の諸特性を明らかにする必要があると考えられる。そこで、熱影響によるC-S-Hの結晶化が初期値に与える影響を把握するために本業務では、C-S-Hの結晶化条件を評価することとした。

平成25年度から合成C-S-Hを用いて定温度試験を行い、C-S-Hが結晶化する温度条件等を検討してきた[5]。また、平成26年度からは、実際に使用するセメント系材料の結晶化について評価するために、Alを含む合成C-S-H及び普通ポルトランドセメント(以下、OPC)にSiO₂材料を混合した系について定温度試験を実施している[6]。平成27年度は、これらの定温度試験を継続し、結晶化に関するデータ取得、結晶化に関する要因、及び結晶化条件等を整理した。

4.1.1 合成 C-S-H の定温度試験

C-S-H が熱変質により結晶化する温度条件を確認するために、平成 25 年度より開始した合成 C-S-H による定温度試験[5]を継続し、長期における C-S-H の結晶化度を評価した。

(1) 試験方法

1) 合成 C-S-H の作製条件

合成 C-S-H の作製条件を表 4.1.1-1 に示す。C-S-H の Ca/Si モル比（以下、C/S）は、C/S=0.83、1.1、1.4 の 3 水準とし、合成温度を 50°C とした。材料をすべて所定の条件となるように密閉ボトルに入れ、50°C の恒温槽中で C-S-H を合成した。材料が反応した目安として、一部サンプリングし、XRD により Ca(OH)₂ のピークが検出されないことを確認した(図 4.1.1-1)。

表 4.1.1-1 合成 C-S-H の作製条件

項目	条件
材料	<ul style="list-style-type: none"> ・ Ca 源：水酸化カルシウム（関東化学、特級試薬） ・ Si 源：アエロジル（非晶質の活性シリカ） ・ 水：超純水
組成	C/S=0.83、1.1、1.4
液相/固相 質量比	L/S=15
合成温度	50°C

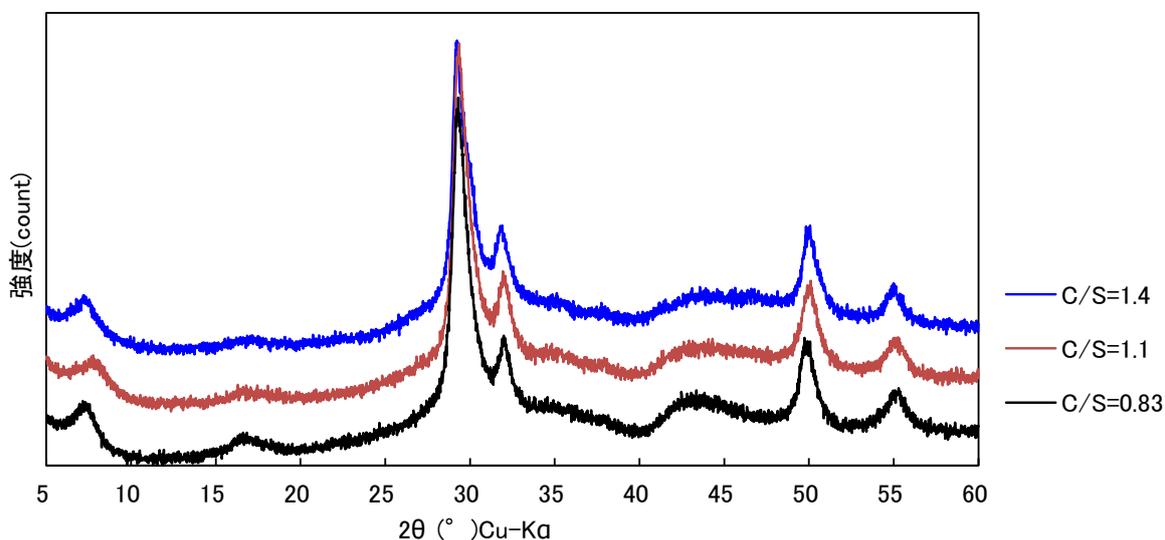


図 4.1.1-1 定温度試験 初期試料（合成 C-S-H）の XRD パターン

2) 定温度試験条件

合成 C-S-H の定温度試験の条件を表 4.1.1-2 に示す。C-S-H の Ca/Si モル比（以下 C/S とする）は、0.83、1.1、1.4 の 3 水準とし、温度条件は、50°C、70°C、80°C、90°C の 4 水準とした。所定の温度の恒温槽で定温度試験を継続した。定温度試験のフロー図を図 4.1.1-2 に示す。

表 4.1.1-2 定温度試験の条件

試料 No.	C-S-H の C/S	温度
CS083	0.83	50℃, 70℃, 80℃, 90℃
CS11	1.1	
CS14	1.4	

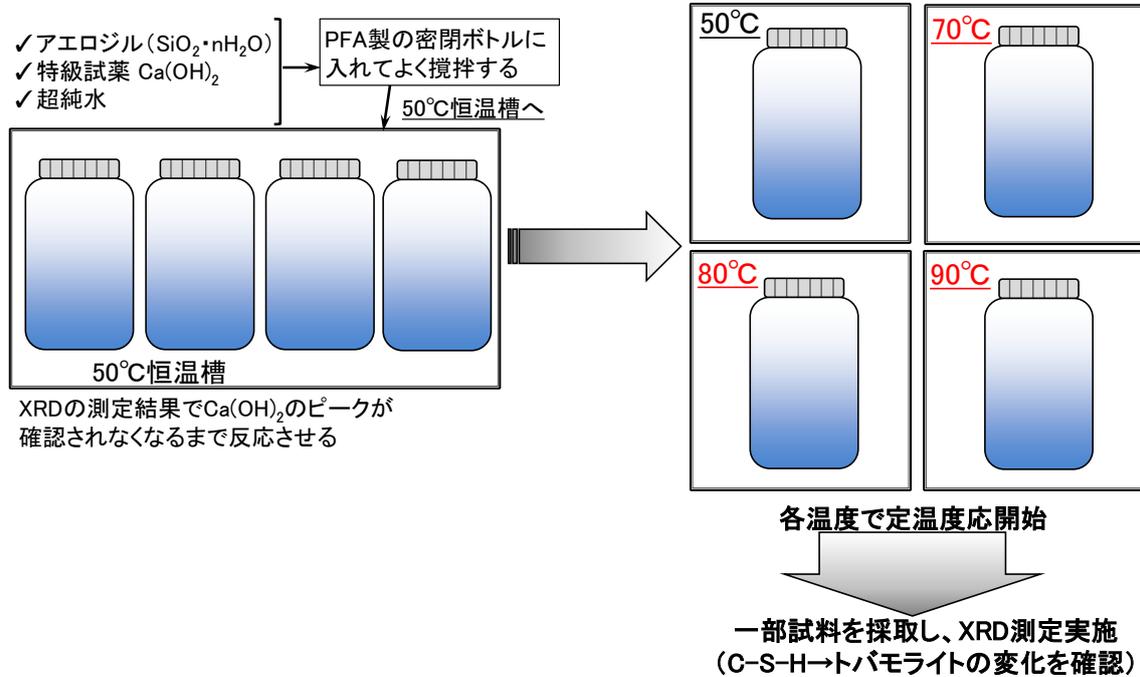


図 4.1.1-2 定温度試験のフロー図

3) 材齢

定温度試験における評価試料の材齢一覧を表 4.1.1-3 に示す。平成 27 年度は、C/S=0.83 の 1.5 年及び 2 年の材齢について評価を実施した。

表 4.1.1-3 評価試料の材齢一覧

試料名	C/S	養生温度	0w(初期)	1w	4w	6w	8w	27w	1y	1.5y	2y
CS083-50	0.83	50℃	●	—	●	—	●	●	●	○	○
CS083-70		70℃		●	●	●	●	●	●	○	○
CS083-80		80℃		●	●	●	●	●	●	○	○
CS083-90		90℃		●	●	●	●	●	●	○	○
CS11-50	1.1	50℃	●	—	●	—	●	●	●	—	—
CS11-70		70℃		●	●	●	●	●	●	—	—
CS11-80		80℃		●	●	●	●	●	●	—	—
CS11-90		90℃		●	●	●	●	●	●	—	—
CS14-50	1.4	50℃	●	—	●	—	●	●	—	—	—
CS14-70		70℃		●	●	●	●	●	—	—	—
CS14-80		80℃		●	●	●	●	●	—	—	—
CS14-90		90℃		●	●	●	●	●	—	—	—

—: 未実施, ●:平成 26 年度までに実施済, ○:平成 27 年度実施

4) 試験項目

a. C-S-H の結晶化の確認

C-S-H の XRD 測定を実施し、トバモライト等のピークから C-S-H の結晶化の進行程度を確認した。

[測定条件]

- ・粉末 X 線回折装置 : X'Pert PRO MPDP (パナリティカル社製)
- ・電流・電圧 : 45kV・40mA, 走査範囲 : $2\theta = 5 \sim 60^\circ$,

b. 結晶子径の測定及び結晶化度の評価

材齢 2 年試料について、結晶化温度を検討するために、結晶子径の算出及び結晶化度の評価を行った。結晶子径の測定においては、Scherrer の式(1)[7]より結晶子径を求めた。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

D : 結晶子径の大きさ (Å), K : 形状因子 (K=0.9)

λ : X 線波長 (Cu K α : 1.54Å)

β : 半値幅, θ : 回折角

なお、結晶子径を測定する対象ピークは以下とした。

- ・トバモライト : $2\theta = 7.8^\circ$ 付近、 $2\theta = 16.2^\circ$ 、 $2\theta = 28.9^\circ$

結晶子径のデータを用いて結晶化度を評価した。合成トバモライトの結晶子径の大きさを結晶化度 100%と仮定し、トバモライトの結晶子径の大きさに対する C-S-H の結晶子径の大きさの割合を求め、C-S-H の結晶化度とした。

(2) 試験結果

1) C-S-H の結晶化の確認

C/S=0.83 の C-S-H の XRD パターンを図 4.1.1-3～図 4.1.1-6 に示す。

50°C 条件では 27w で、 $2\theta = 29^\circ$ 付近及び $2\theta = 16^\circ$ 付近のトバモライトのピークが検出された。52w では、これらのピークと $2\theta = 6.3^\circ$ のピークが明確になり、1.4nm・トバモライトが生成しているものと考えられた。平成 27 年度は 1.5 年及び 2 年と期間が過ぎているが、52w と比較してトバモライトのピークはあまり明瞭ではなかった。

70°C、80°C、90°C では 52w までにトバモライトのピークが明確に検出されている。1.5 年、2 年においても、トバモライトのピークが検出された。次項において結晶子径を測定し、結晶化度について変化を評価した。また、80°C の条件では、6w、27w、52w に $2\theta = 6.3^\circ$ のピークが確認され、1.4nm・トバモライトのピークが確認されたが、1.5 年及び 2 年ではこれらのピークは見られなかった。1.4nm・トバモライト相は 80°C 以下で安定相として得られ、90°C 以上では結晶水が脱離しやすく 1.1nm・トバモライトに転移しやすい[8]。80°C 以下の温度条件においては、底面間隔が変化しやすい環境であるため、 $2\theta = 6^\circ$ 付近ピークが明確とならない要因となっているものと考えられる。

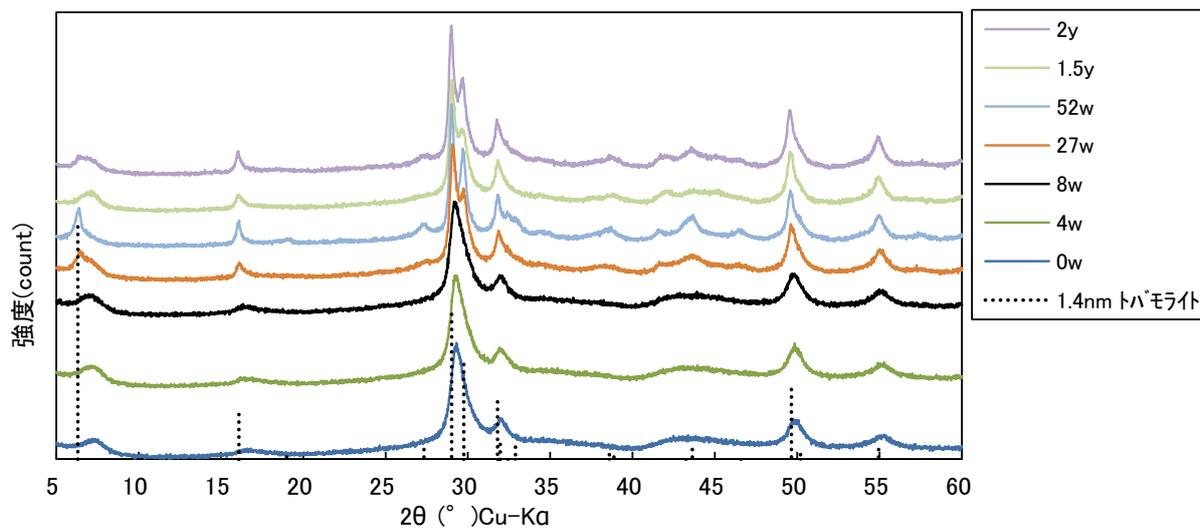


図 4.1.1-3 C/S=0.83、50°C養生の C-S-H の XRD

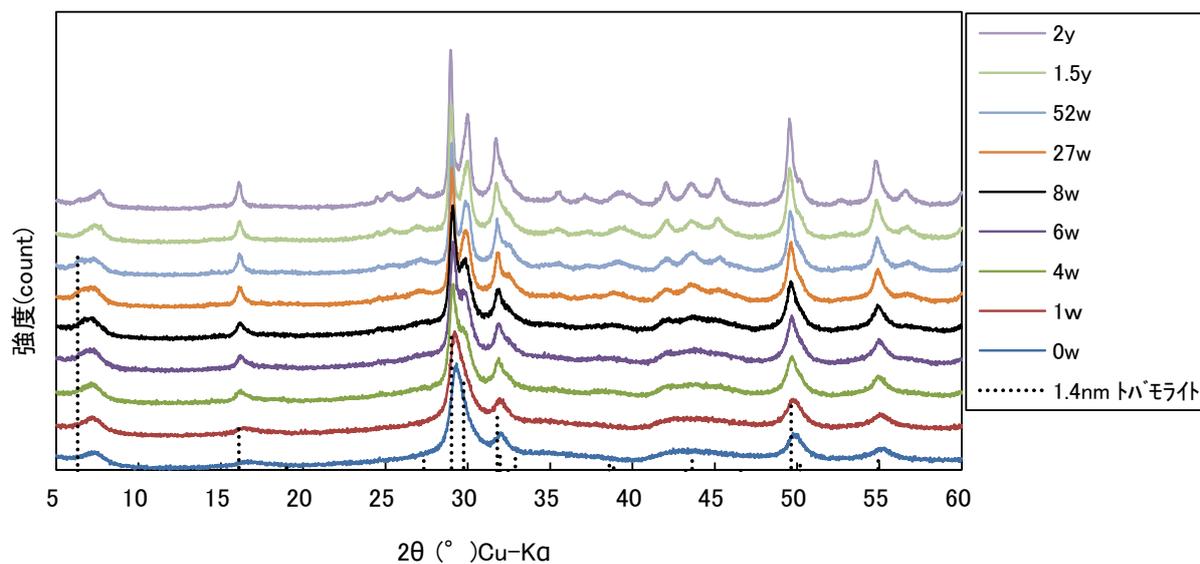


図 4.1.1-4 C/S=0.83、70°C養生の C-S-H の XRD

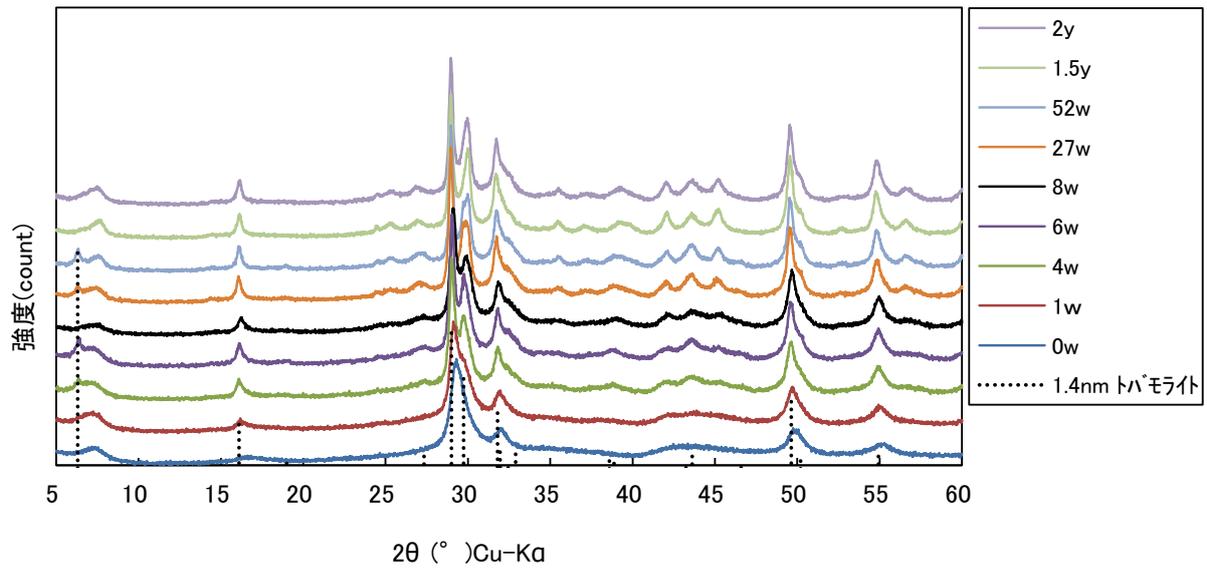


図 4.1.1-5 C/S=0.83、80°C養生の C-S-H の XRD

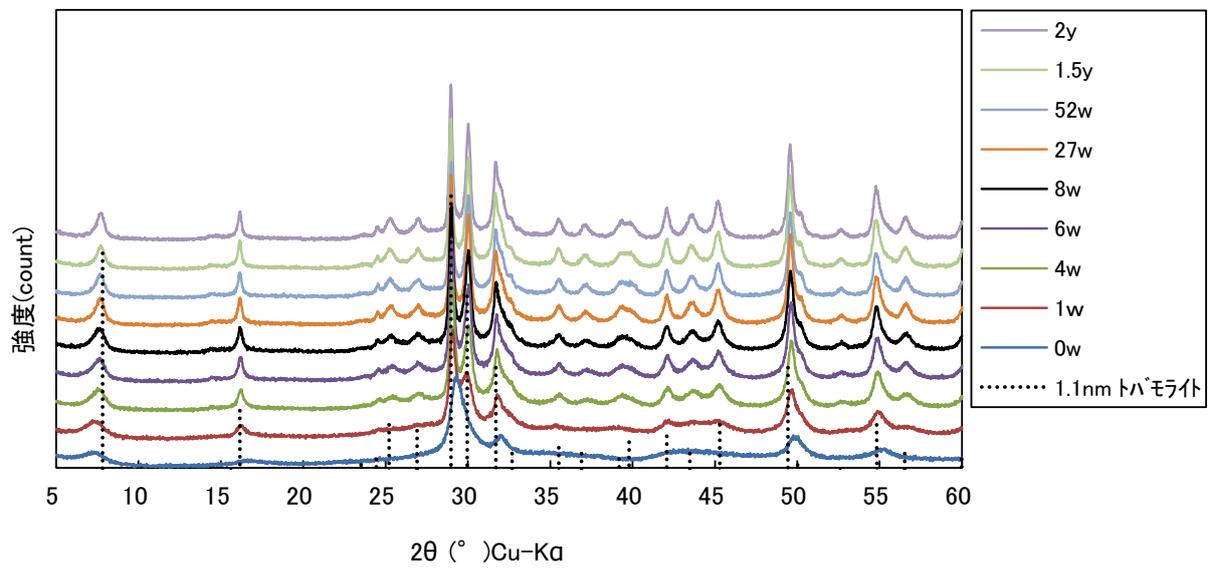


図 4.1.1-6 C/S=0.83、90°C養生の C-S-H の XRD

2) 結晶子化度の評価

C/S=0.83 の結晶子径を測定するため、1.4nm・トバモライトと 1.1nm トバモライトの XRD パターンを比較した。図 4.1.1-7 に 1.4nm・トバモライト及び 1.1nm・トバモライトのピークを示す。

1.4nm・トバモライトと 1.1nm・トバモライトは、低角側のピークの 2θ は異なるが、その他のピークについては同一であり、基本的に同一の結晶構造であると考えられる。そこで結晶子径については、同一のピークを測定対象とし、合成トバモライトを結晶化度 100%として評価した。

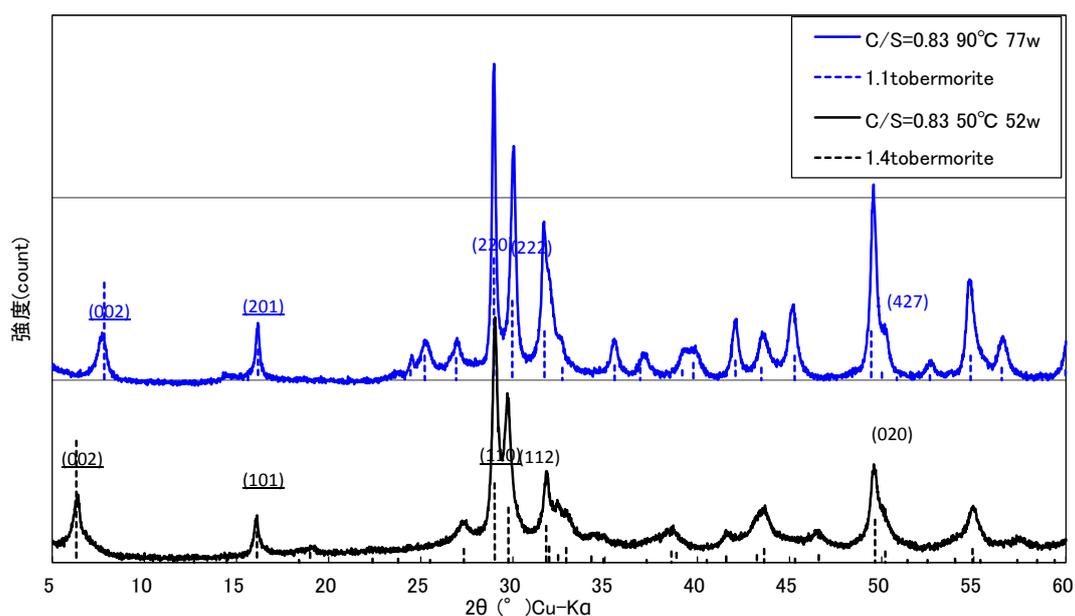


図 4.1.1-7 結晶化ピークの比較

(参照した JCPDS : 1.4nm-tobermorite(000290331), 1.1nm-tobermorite(000191364), Jennite(000181206))

C/S=0.83 の C-S-H の結晶子径を求めるための XRD 測定結果を図 4.1.1-8～図 4.1.1-10 に示す。なお、図中には、結晶化度 100%の基準とした合成 1.1nm・トバモライトのピークを合わせて示した。

$2\theta = 7.8^\circ$ のピークにおいて、90°C条件ではいずれの材齢においても $2\theta = 7.8^\circ$ ($d = 1.13\text{nm}$) に付近にピークが存在し、低角側のピークは存在していない。90°Cでは 1.1nm・トバモライトのみが生成していることとなる。一方、50°C、70°C、80°Cの養生条件では、 $2\theta = 7.8^\circ$ 付近のみではなく、低角側にもピークが存在し、底面間隔の異なる結晶が混在していることが考えられる。 $2\theta = 16.2^\circ$ (101)及び $2\theta = 28.9^\circ$ (220)のピーク位置については、すべての試料において概ね一致していた。

図 4.1.1-8～図 4.1.1-10 の XRD 測定結果より、ピークとして認識可能な結果について結晶子径を求めた。

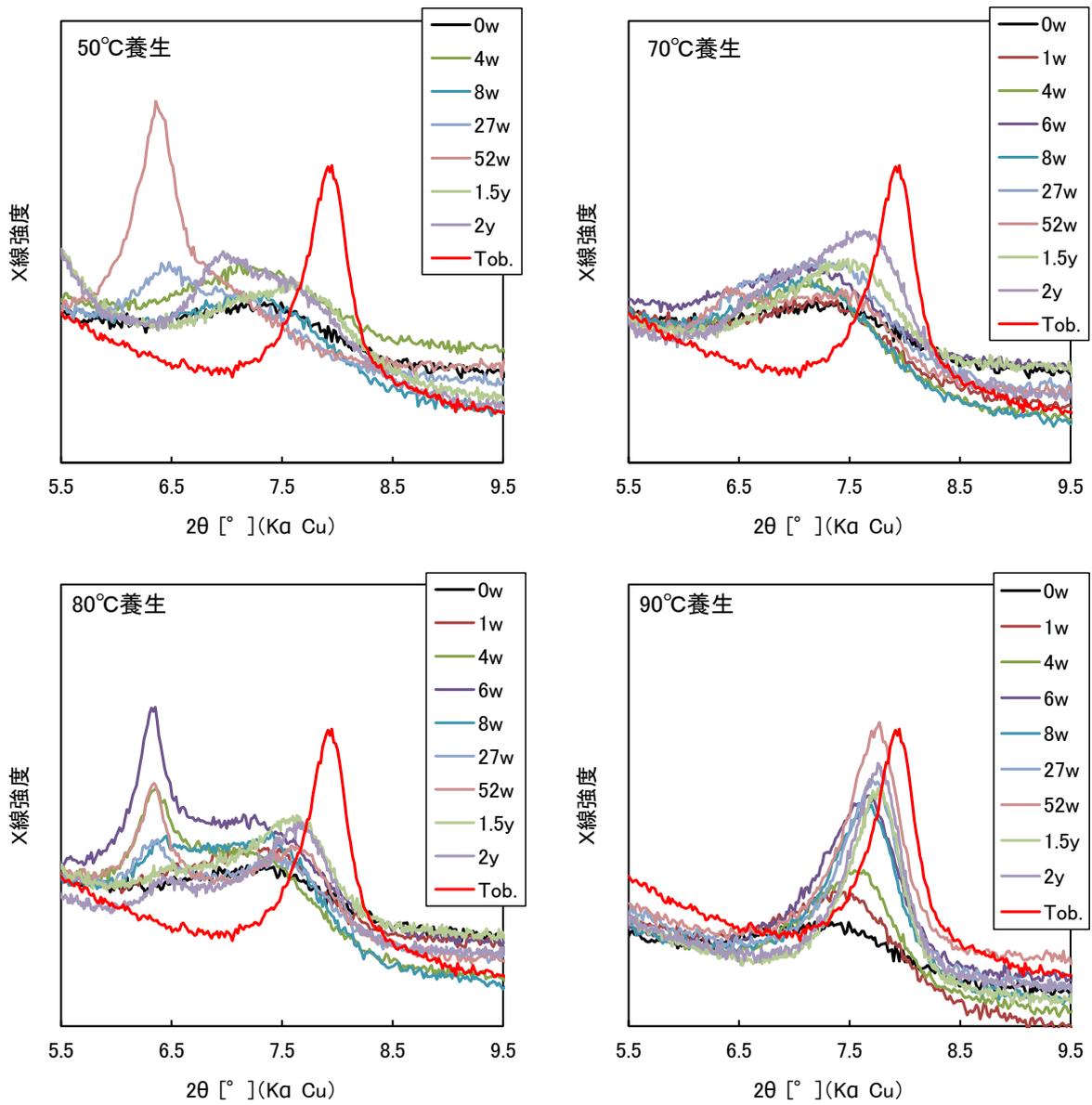


図 4.1.1-8 C-S-H (C/S=0.83) , $2\theta = 7.8^\circ$ (002)の XRD 測定結果

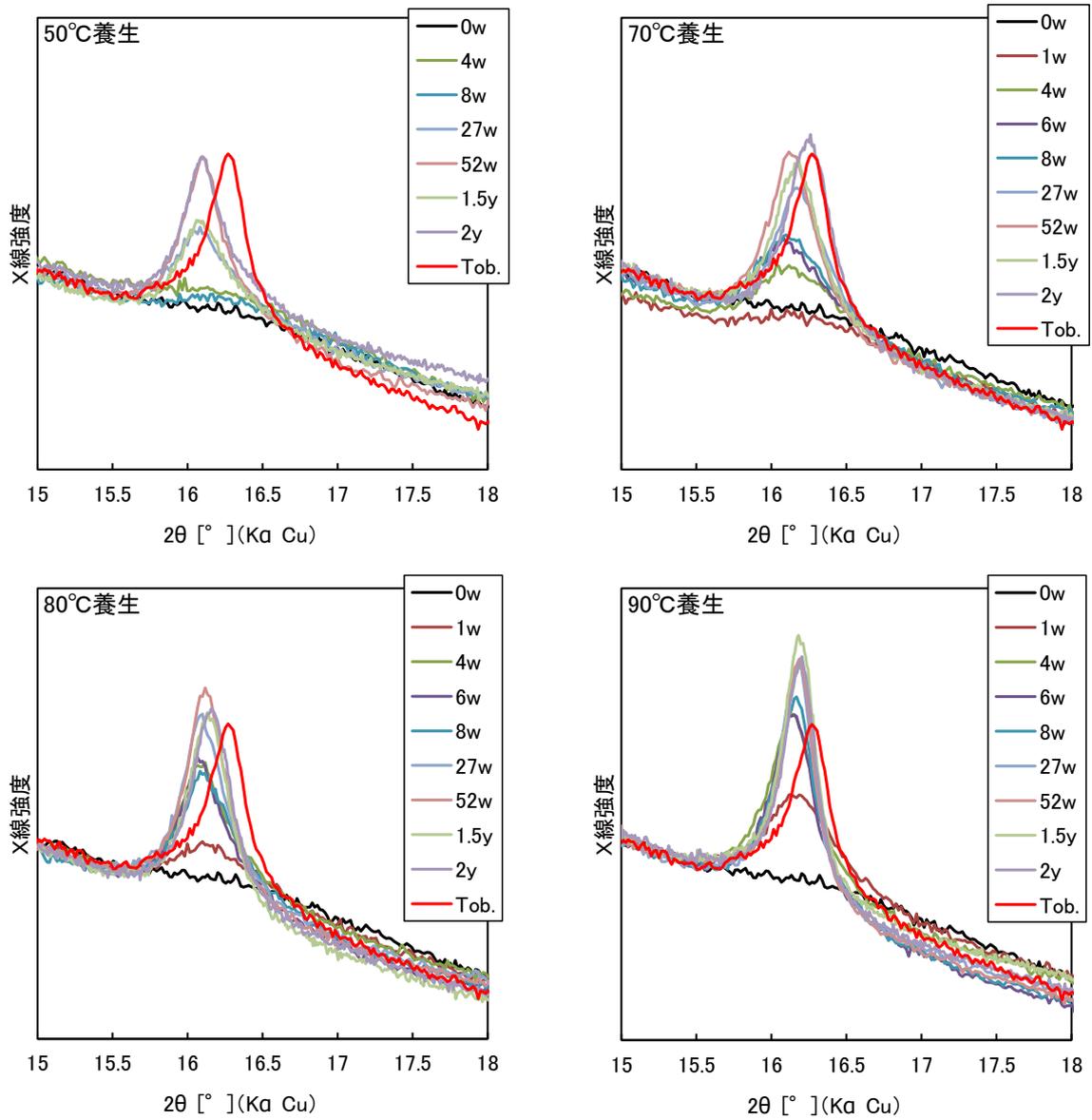


図 4.1.1-9 C-S-H (C/S=0.83) , $2\theta = 16.2^\circ$ (101)の XRD 測定結果

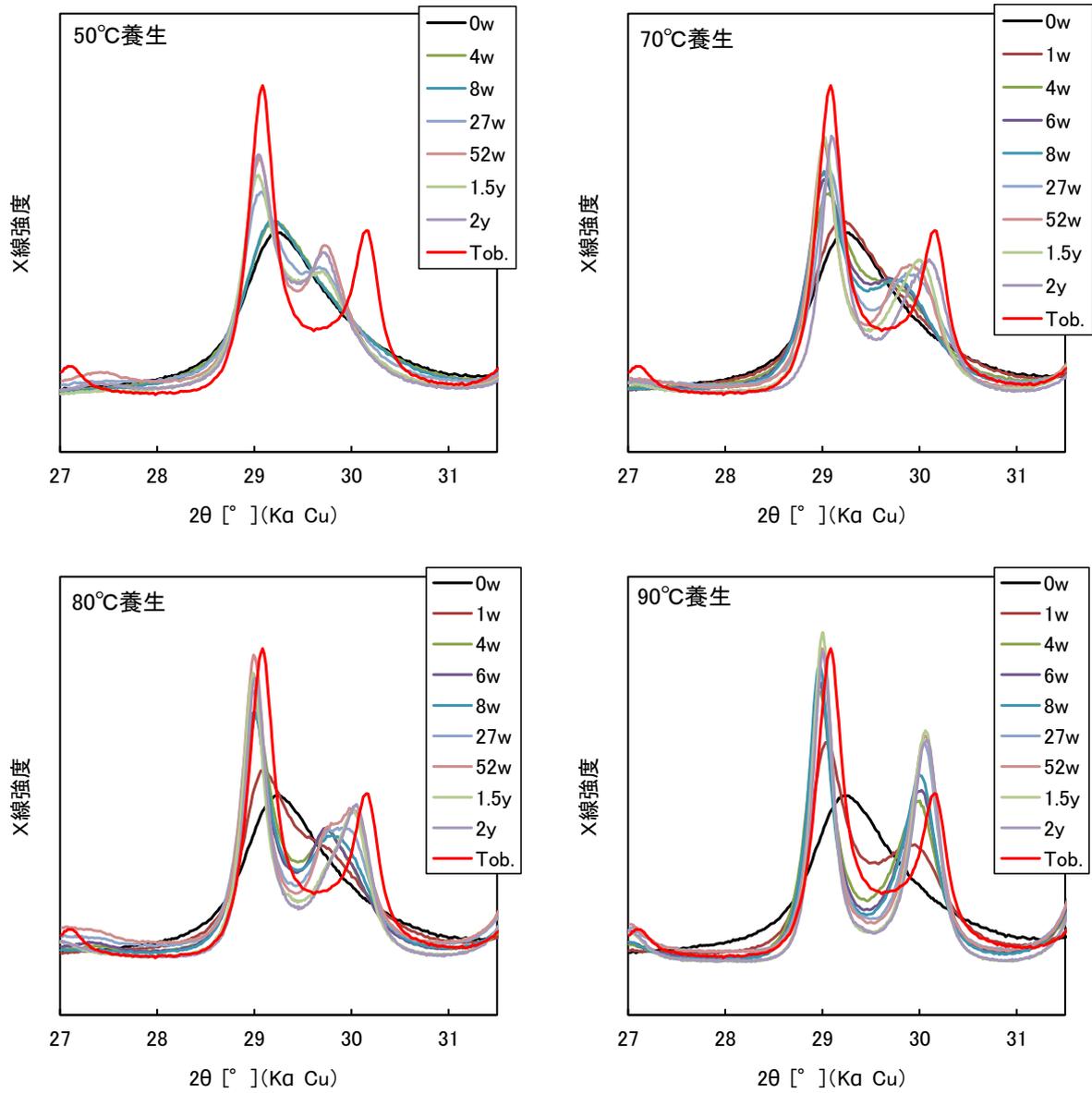


図 4.1.1-10 C-S-H (C/S=0.83) , $2\theta = 28.9^\circ$ (220)の XRD 測定結果

C/S=0.83 の C-S-H の結晶子径及び結晶化度の算出結果を表 4.1.1-4 に示す。また、結晶子径の経時変化を図 4.1.1-11～図 4.1.1-13 に示す。

$2\theta=7.8^\circ$ (002)では、 70°C 及び 90°C の条件において、時間の経過にともない結晶子径が大きくなった。 $2\theta=16.2^\circ$ 及び $2\theta=28.9^\circ$ については、いずれの温度でも時間経過とともに結晶子径が大きくなることを確認された。温度の違いについても、養生温度が高いほど結晶子径が大きい結果となった。

表 4.1.1-4 C-S-H (C/S=0.83) の結晶子径及び結晶化度

C/S=0.83	期間 (w)	$2\theta=7.8^\circ(002)$			$2\theta=16.2^\circ(101)$			$2\theta=28.9^\circ(220)$		
		回折角 $^\circ(2\theta)$	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 $^\circ(2\theta)$	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 $^\circ(2\theta)$	結晶子径 (Å)	結晶化度
合成トモロイト	—	7.92	194	1.00	16.27	295	1.00	29.09	262	1.00
初期試料	0	7.19	55	0.28	—	—	—	—	—	—
90°C	1	7.41	59	0.30	16.15	136	0.46	29.07	169	0.65
	4	7.56	87	0.45	16.12	191	0.65	28.97	247	0.94
	6	7.66	103	0.53	16.12	223	0.76	29.03	268	1.02
	8	7.68	115	0.60	16.15	243	0.82	29.03	286	1.09
	27	7.72	136	0.70	16.19	277	0.94	28.99	319	1.22
	52	7.77	152	0.78	16.17	278	0.94	28.99	331	1.26
	78	7.73	152	0.79	16.17	285	0.97	28.98	358	1.37
	104	7.73	158	0.81	16.18	310	1.05	28.99	345	1.32
80°C	1	7.25	53	0.27	16.10	141	0.48	29.10	114	0.43
	4	6.34	166	0.86	16.12	211	0.72	29.03	200	0.76
	6	6.34	201	1.04	16.07	217	0.73	29.00	218	0.83
	8	6.42	97	0.50	16.08	201	0.68	29.00	219	0.83
	27	6.36	166	0.86	16.10	236	0.80	28.99	269	1.03
	52	6.34	233	1.20	16.12	259	0.88	28.99	273	1.04
	78	7.57	116	0.60	16.13	265	0.90	28.97	293	1.12
	104	7.63	124	0.64	16.15	256	0.87	28.99	296	1.13
70°C	1	7.20	59	0.31	16.10	132	0.45	—	—	—
	4	7.12	57	0.29	16.12	143	0.49	29.05	139	0.53
	6	7.10	57	0.30	16.08	136	0.46	29.02	155	0.59
	8	7.10	58	0.30	16.10	146	0.49	29.02	179	0.68
	27	7.09	58	0.30	16.17	196	0.66	29.06	210	0.80
	52	6.39	95	0.49	16.12	217	0.74	29.01	245	0.93
	77	7.42	90	0.47	16.16	215	0.73	29.00	262	1.00
	104	7.00	102	0.53	16.24	248	0.84	29.09	286	1.09
50°C	4	7.15	56	0.29	—	—	—	—	—	—
	8	7.17	56	0.29	16.15	122	0.41	—	—	—
	27	6.48	102	0.53	16.08	171	0.58	29.08	146	0.56
	52	6.36	185	0.96	16.10	251	0.85	29.04	202	0.77
	78	7.08	80	0.41	16.09	217	0.74	29.02	220	0.84
	104	6.80	70	0.36	16.10	242	0.82	29.03	235	0.90

— : ピークが確認できないため計算は未実施

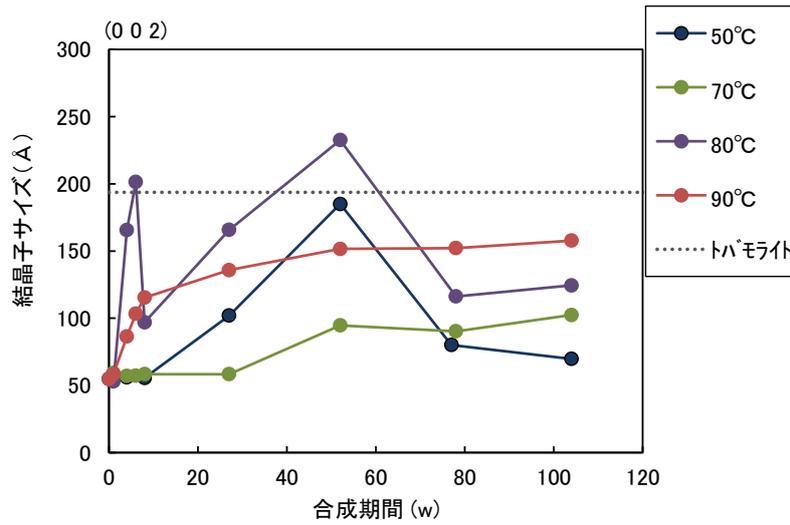


図 4.1.1-11 C-S-H (C/S=0.83) , $2\theta = 7.8^\circ$ (002)の結晶子径の経時変化

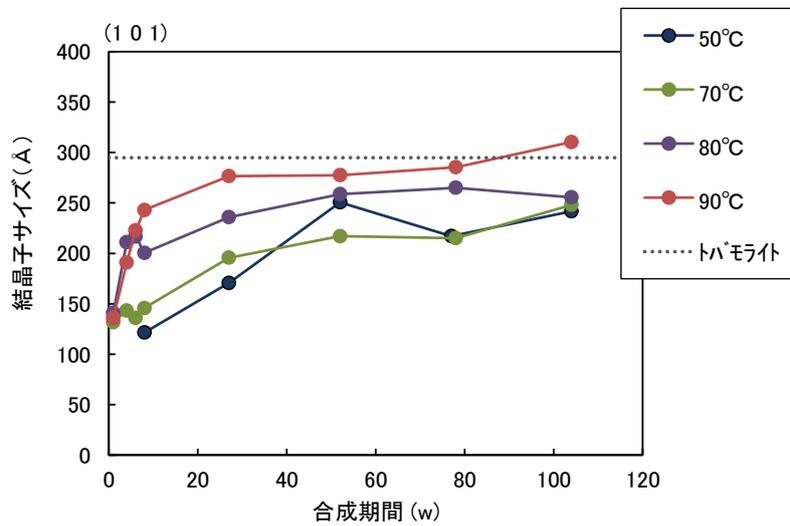


図 4.1.1-12 C/S=0.83, $2\theta = 16.2^\circ$ (101)の結晶子径の経時変化

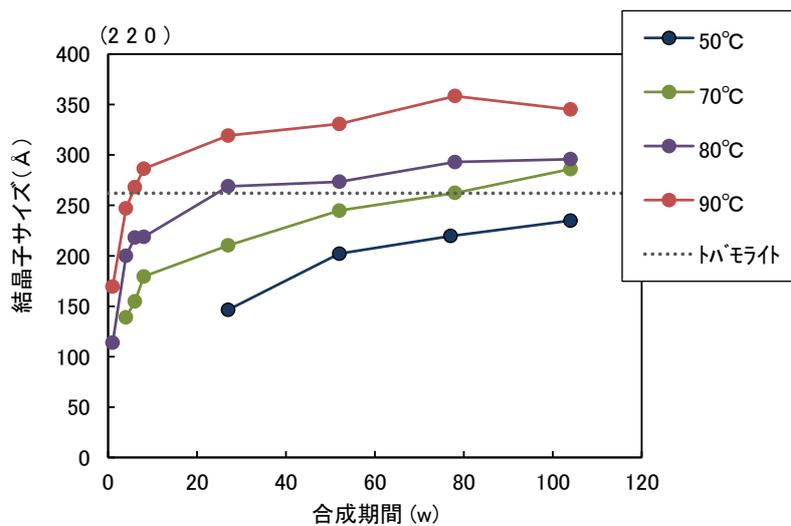


図 4.1.1-13 C-S-H (C/S=0.83) , $2\theta = 28.9^\circ$ (220)の結晶子径の経時変化

4.1.2 C-S(A)-H の定温度試験

一般的にセメントの水和で生成する C-S-H については、フライアッシュ等を含む混合セメントにおいて、少なからず Al を含有した C-S-H が形成されていると考えられる。また、Al が含有した C-S-H (以下、C-S(A)-H と略記) は、Al を含有しない場合よりも結晶化しやすいという知見も見られる[9]。そこで、Al を含有した合成 C-S-H (C-S(A)-H) からの 80℃以下での結晶化について、定温度試験を実施し、C-S-H の結晶化挙動に及ぼす Al の影響を検討した。平成 27 年度は平成 26 年度から継続している定温度試験[6]について評価した。

(1) 試験方法

1) C-S(A)-H の作製条件

C-S(A)-H の合成条件表 4.1.2-1 に示す。C-S(A)-H 中の Ca/Si モル比 (以下、C/S) は、トバモライトの組成である C/S=0.83 (S/C=1.2) の 1 水準とした。Al の含有量は、既往の知見[10][11]を参考に Al/Ca モル比 (以下、A/C) で、A/C=0.05 及び 0.2 の 2 水準とした。

C-S(A)-H の合成においては、Ca 源として試薬 Ca(OH)₂、Si 源として活性シリカ (アエロジル)、Al 源として試薬 γ-Al₂O₃ を用いた。所定組成で紛体材料をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製の密閉ボトルに入れ、液固比=15 となるように超純水を追加した。材料が均一となるようによく振り混ぜ、50℃で約 1 ヶ月間反応させた。

合成 C-S(A)-H の XRD パターンを図 4.1.2-1 に示す。なお、図中には、C/S=0.83 の Al を含まない C-S-H 及び合成材料として用いた γ-Al₂O₃ の XRD パターンもあわせて示す。

C-S(A)-H の XRD パターンは、A/C=0.05 及び A/C=0.2 のどちらの水準も C/S=0.83 と同じ XRD パターンとなった。A/C=0.05 の合成 C-S(A)-H は、原料のピークは検出されなかったが、A/C=0.2 の場合、原料である γ-Al₂O₃ のピークがわずかに検出された。この Al 含有量が異なる 2 水準の C-S(A)-H を用いて定温度試験を実施した。

表 4.1.2-1 合成条件

材料	<ul style="list-style-type: none"> ・ Ca 源 : Ca(OH)₂ (関東化学 特級) ・ Si 源 : 活性シリカ (アエロジル) ・ Al 源 : γ-Al₂O₃ (高純度化学) ・ 超純水
水準 (モル比)	水準① : S/C=1.2 (C/S=0.83), A/C=0.05 水準② : S/C=1.2 (C/S=0.83), A/C=0.2
液固比	液/固比=15
温度	50℃

注 : S/C=Si/Ca, C/S = Ca/Si, A/C=Al/Ca

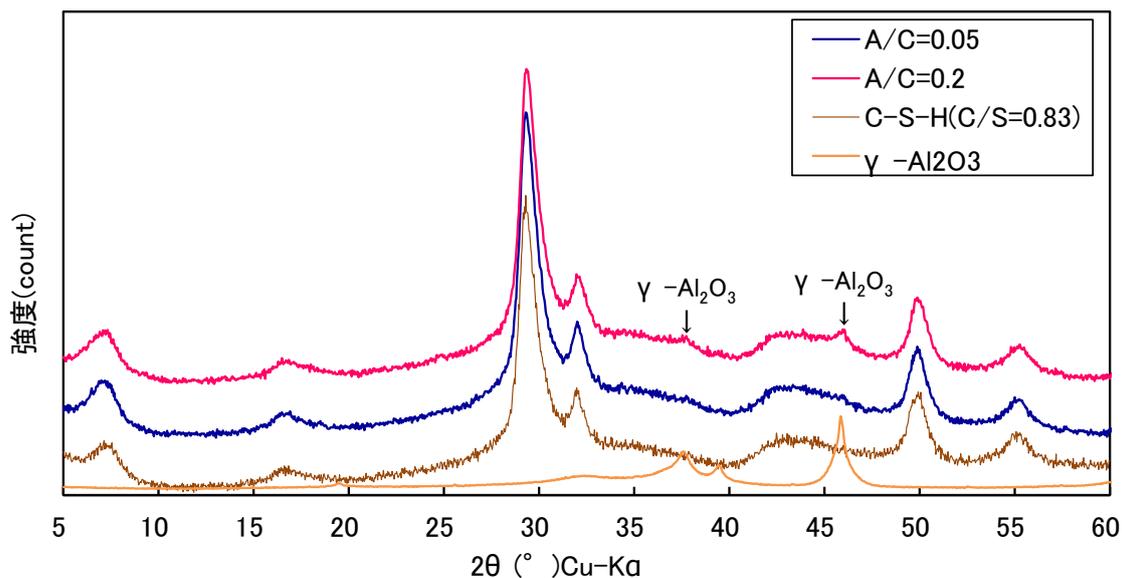


図 4.1.2-1 定温度試験 初期試料（合成 C-S(A)-H）の XRD パターン
 (Al を含まない C-S-H(C/S=0.83)及び γ -Al₂O₃ の XRD パターンを記載)

2) 定温度試験条件

C-S(A)-H を用いて定温度試験の条件を表 4.1.2-2 に示す。50°C で合成した C-S(A)-H をボトルのまま 50°C、70°C、80°C、90°C の恒温槽に移した。

表 4.1.2-2 C-S(A)-H の定温度試験の試験条件

No.	試料名	配合 (モル比)		養生温度
1	50-083-A0.05	S/C=1.2 (C/S=0.83)	A/C=0.05	50°C
2	70-083-A0.05			70°C
3	80-083-A0.05			80°C
4	90-083-A0.05			90°C
5	50-083-A0.2	S/C=1.2 (C/S=0.83)	A/C=0.2	50°C
6	70-083-A0.2			70°C
7	80-083-A0.2			80°C
8	90-083-A0.2			90°C

3) 材齢

定温度試験における評価試料の材齢一覧を表 4.1.2-3 に示す。平成 27 年度は、6 ヶ月及び 1 年の材齢について評価を実施した。

表 4.1.2-3 評価試料の材齢一覧

試料名	配合 (モル比)	養生温度	0w	1w	2w	3w	4w	8w	13w	6M	1y
50-083-A0.05	S/C=1.2 (C/S=0.83)	A/C=0.05	50℃	●	●	●	●	●	●	○	○
70-083-A0.05			70℃	●	●	●	●	●	●	○	○
80-083-A0.05			80℃	●	●	●	●	●	●	○	○
90-083-A0.05			90℃	●	●	●	●	●	●	○	○
50-083-A0.2		A/C=0.2	50℃	●	●	●	●	●	●	○	○
70-083-A0.2			70℃	●	●	●	●	●	●	○	○
80-083-A0.2			80℃	●	●	●	●	●	●	○	○
90-083-A0.2			90℃	●	●	●	●	●	●	○	○

●:平成 26 年度までに実施済, ○:平成 27 年度実施

4) 試験項目

a. C-S(A)-H の結晶化の確認

C-S(A)-H の結晶化の確認のため、定温度試験における C-S(A)-H の XRD による鉱物同定を実施した。

[測定条件]

- ・粉末 X 線回折装置 : X'Pert PRO MPDP (パナリティカル社製)
- ・電流・電圧 : 45kV・40mA, 走査範囲 : $2\theta = 5 \sim 65^\circ$,

b. 結晶子径の測定及び結晶化度の評価

a.項において結晶化が確認できた試料について、結晶子径の算出及び結晶化度の評価を行った。結晶子径の測定においては、Scherrer の式(1)より結晶子径を求めた。測定方法は 1.1.1 (1) 4) b.項と同様とした。

(2) 試験結果

1) C-S(A)-H の結晶化の確認

A/C=0.05 の C-S(A)-H の XRD パターンを図 4.1.2-2～図 4.1.2-5 に示す。50℃の条件では 1 年経過した時点において、結晶化のピークは認められなかった。70℃、6M では、結晶化の兆候が確認され、1y では、明確にトバモライトのピークが確認された。80℃では、13w でトバモライトのピークが検出され、6M、1y ではピークが明確になった。90℃においては、1w の段階で結晶化の兆候が確認でき、トバモライトが生成していると判断される。これらの結果から 70℃、80℃、90℃の試料について結晶子径を求めた。

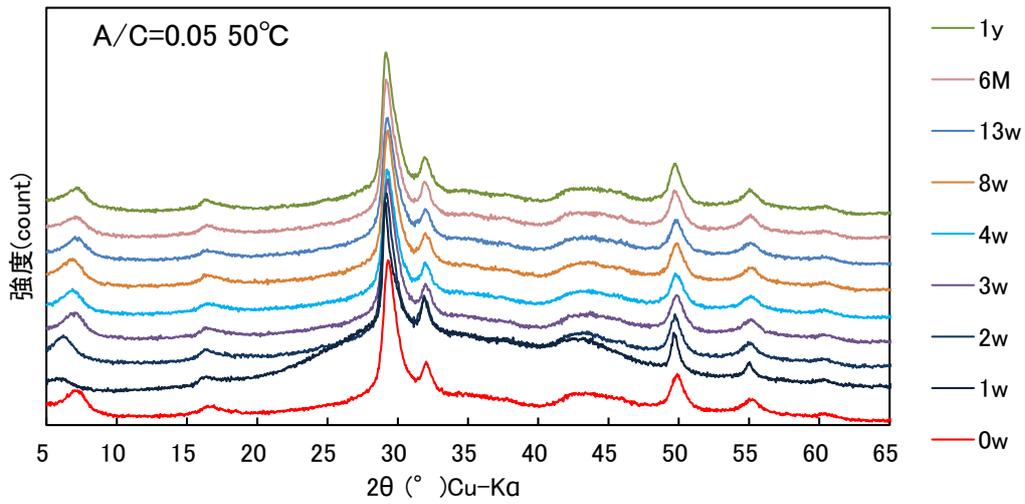


図 4.1.2-2 A/C=0.05、50°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

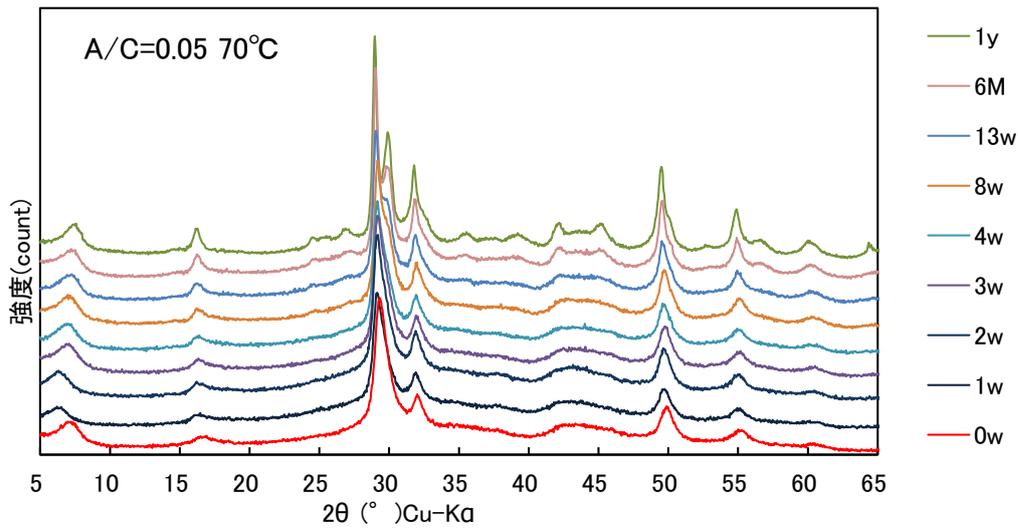


図 4.1.2-3 A/C=0.05、70°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

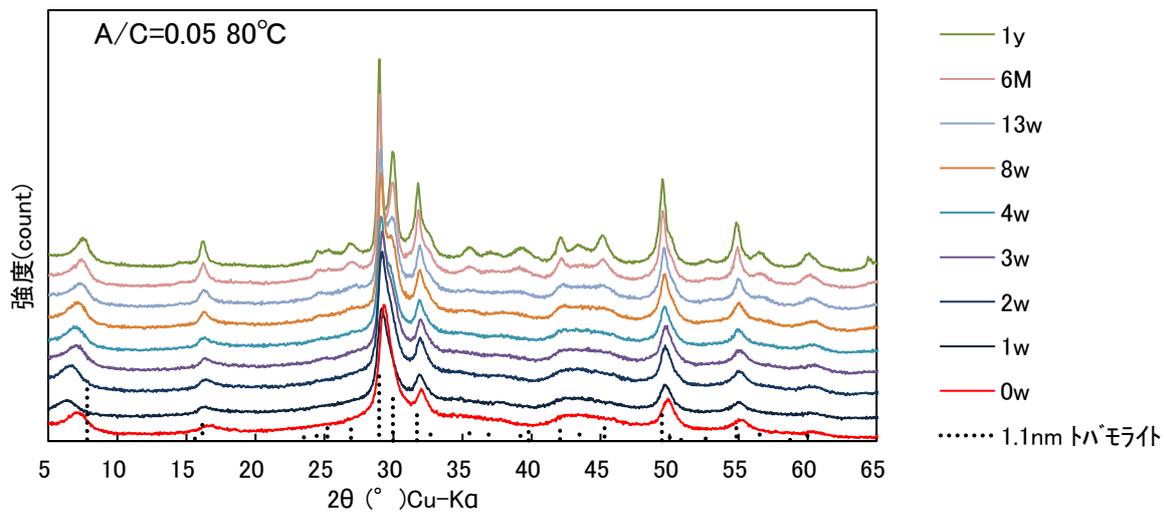


図 4.1.2-4 A/C=0.05、80°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

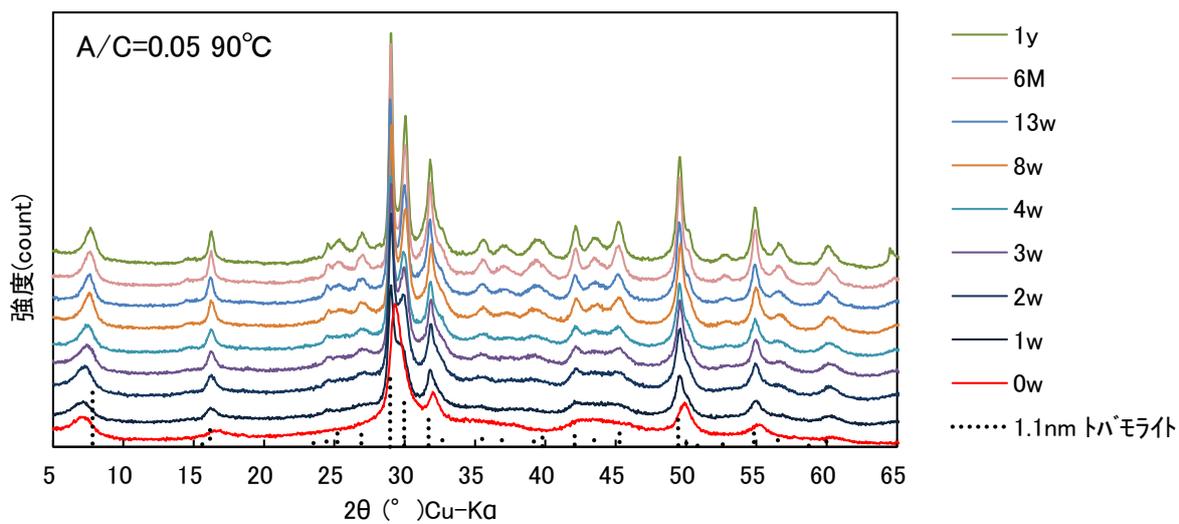


図 4.1.2-5 A/C=0.05、90°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

A/C=0.2 の C-S(A)-H の XRD パターンを図 4.1.2-6～図 4.1.2-9 に示す。

A/C=0.2 の場合、50℃の条件では、1 年経過した試料についても結晶化のピークは確認されなかった。70℃～90℃においては、 $2\theta=30^\circ$ 付近のピークにショルダーピークが認められ、変化している兆候が現れているものの、1 年経過した時点でも明確なトバモライトのピークは確認されなかった。

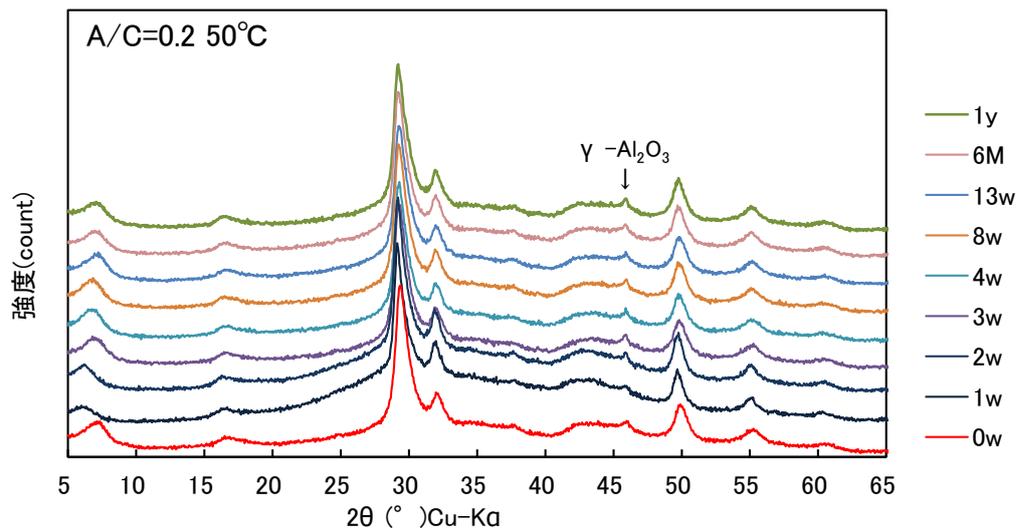


図 4.1.2-6 A/C=0.2、50℃の C-S(A)-H の XRD パターン

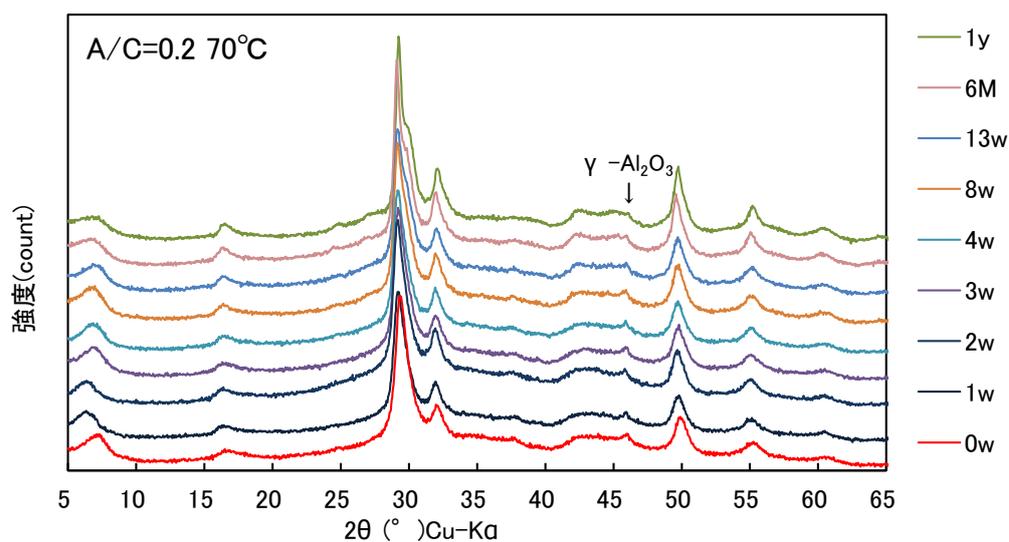


図 4.1.2-7 A/C=0.2、70℃の C-S(A)-H の XRD パターン

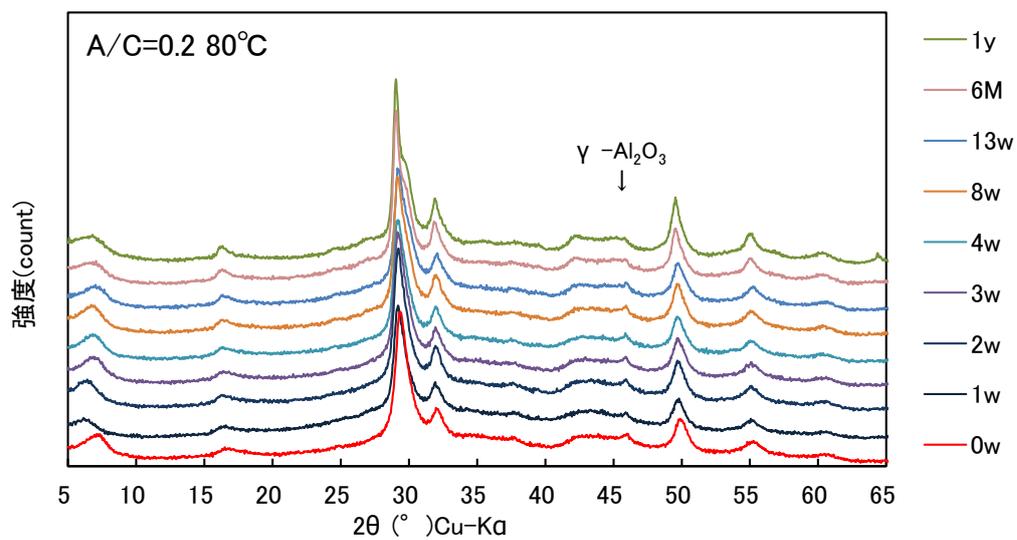


図 4.1.2-8 A/C=0.2、80°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

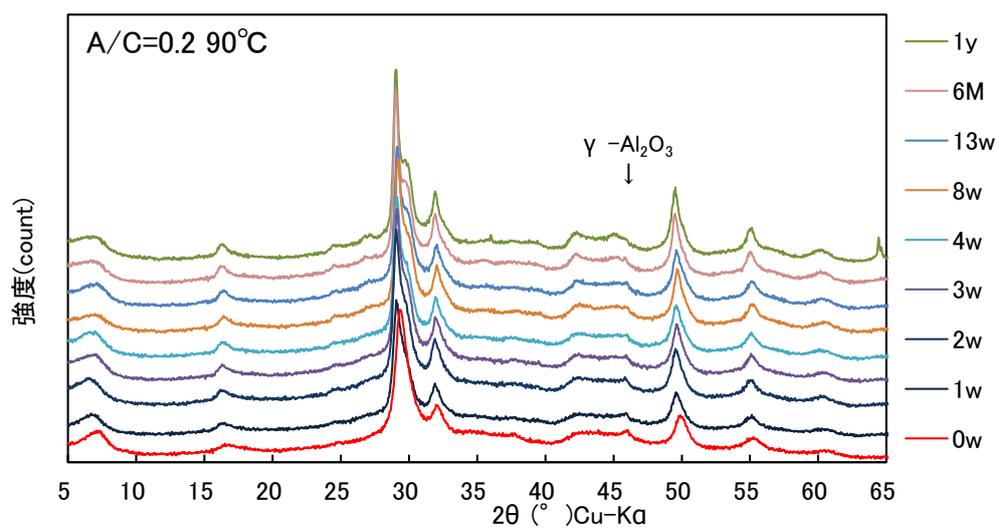


図 4.1.2-9 A/C=0.2、90°Cの C-S(A)-H の XRD パターン

2) 結晶化度の評価

A/C=0.05 の C-S(A)-H の結晶子径を求めるための XRD 測定結果を図 4.1.2-10～図 4.1.2-12 に示す。なお、図中には、結晶化度 100%の基準とした合成 1.1nm-トバモライトのピークを合わせて示した。

$2\theta = 7.8^\circ$ のピークにおいては、1.1nm-トバモライトのピークより若干低角側にシフトしているが、1.4nm-トバモライトの生成は確認されなかった。 $2\theta = 16.2^\circ$ (101)及び $2\theta = 28.9^\circ$ (220)のピーク位置については、概ね一致していた。これら XRD 測定結果より、結晶子径を求めた。

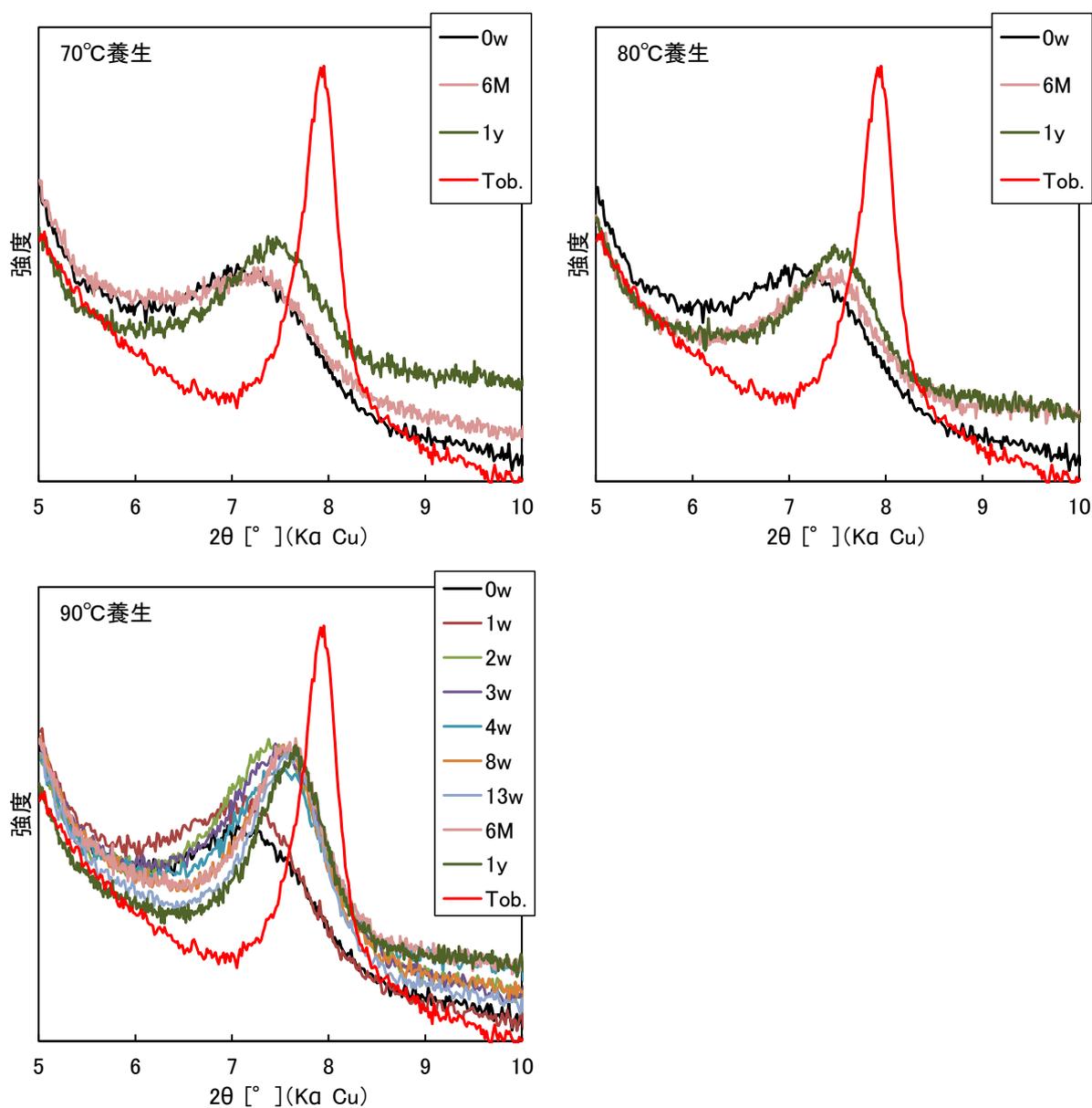


図 4.1.2-10 C-S(A)-H (A/C=0.05), $2\theta = 7.8^\circ$ (002)の XRD 測定結果

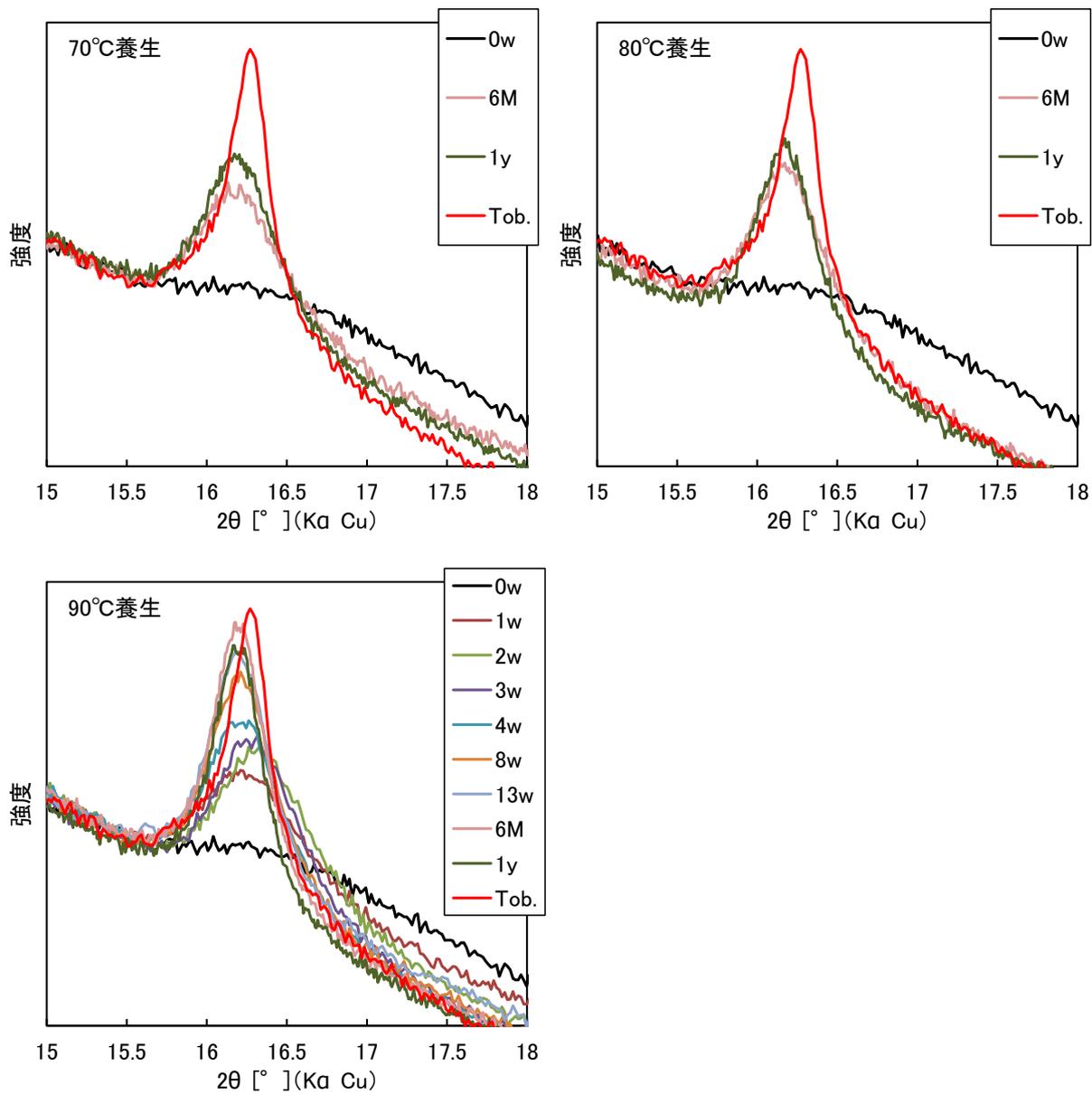


図 4.1.2-11 C-S(A)-H (A/C=0.05) , $2\theta = 16.2^\circ$ (101)の XRD 測定結果

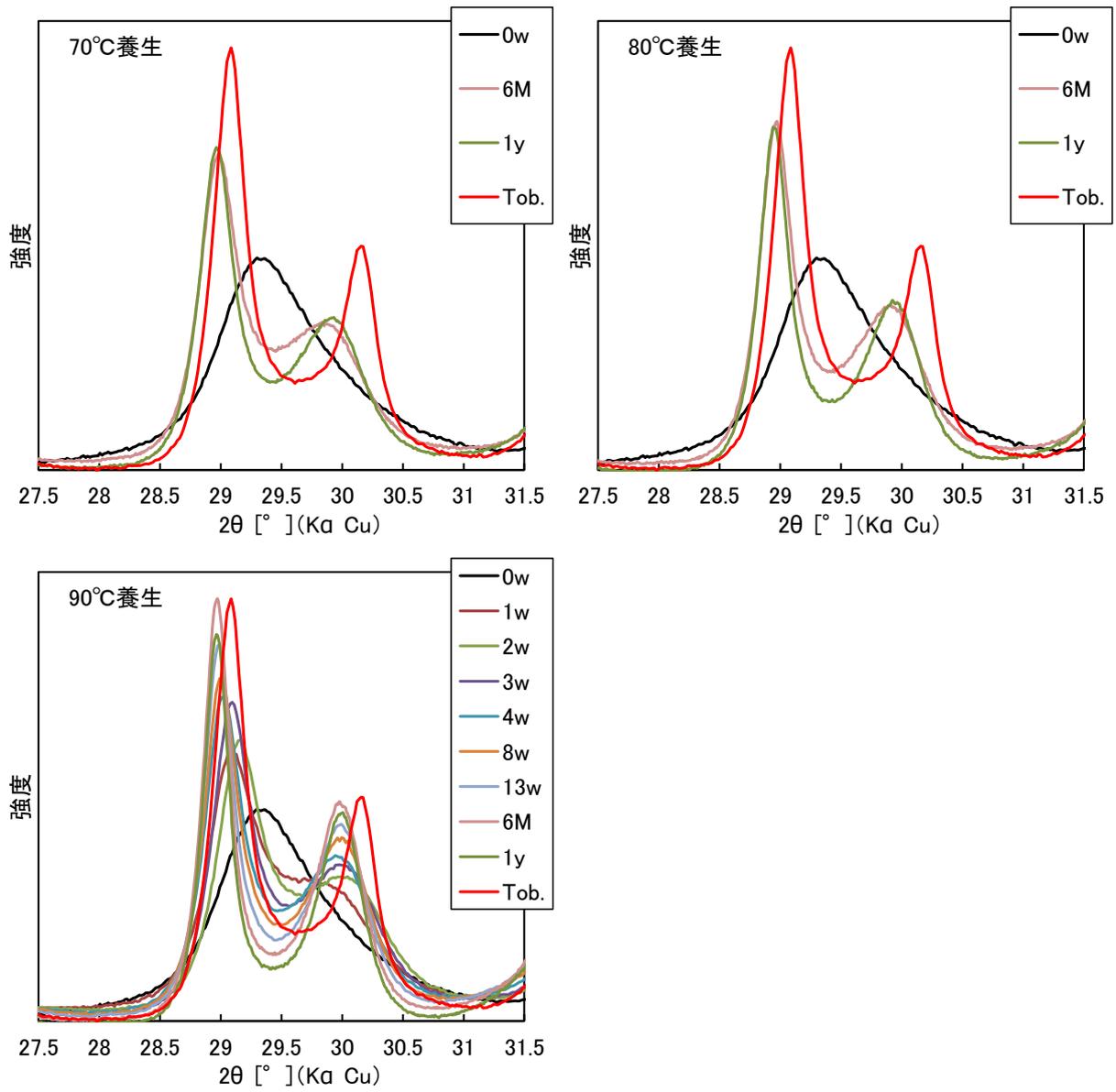


図 4.1.2-12 C-S(A)-H (A/C=0.05) , $2\theta = 28.9^\circ$ (220)の XRD 測定結果

A/C=0.05 の C-S(A)-H の結晶子径及び結晶化度の算出結果を表 4.1.2-4 に示す。また、A/C=0.05 の C-S(A)-H の結晶子径の経時変化を C-S-H における結晶子径の経時変化とともに図 4.1.2-13～図 4.1.2-15 に示す。

90°C条件の場合、 $2\theta=7.8^\circ$ (002)のピーク及び $2\theta=16.2^\circ$ (101)では、C-S-Hの方がC-S(A)-Hより結晶子径が大きくなっているが、 $2\theta=28.9^\circ$ (220)では、26w、52wでは同程度であった。80°C条件の場合も同様な傾向が見られ、 $2\theta=16.2^\circ$ (101)では、C-S-Hの結晶子径がC-S(A)-Hより大きくなっているが、 $2\theta=28.9^\circ$ (220)の26w、52wでは同程度であった。70°Cの場合は、 $2\theta=7.8^\circ$ (002)と $2\theta=28.9^\circ$ (220)の26w、52wの結晶子径は、C-S-HとC-S(A)-Hで同程度の大きさを示し、 $2\theta=16.2^\circ$ (101)では、C-S-Hの結晶子径の方が大きくなっていた。

表 4.1.2-4 C-S(A)-H (A/C=0.05) の結晶子径及び結晶化度

C/S=0.83 (C/A=0.05)	期間 (w)	$2\theta=7.8^\circ(002)$			$2\theta=16.2^\circ(101)$			$2\theta=28.9^\circ(220)$		
		回折角 $^\circ(2\theta)$	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 $^\circ(2\theta)$	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 $^\circ(2\theta)$	結晶子径 (Å)	結晶化度
初期試料	0	7.11	57	0.29	—	—	—	—	—	—
90°C	1	7.13	52	0.27	16.21	107	0.36	29.09	139	0.53
	2	7.38	69	0.35	16.33	123	0.42	29.16	158	0.60
	3	7.52	69	0.35	16.31	134	0.45	29.09	195	0.75
	4	7.52	76	0.39	16.26	141	0.48	28.99	202	0.77
	8	7.53	91	0.47	16.21	164	0.56	29.01	231	0.88
	13	7.60	96	0.50	16.19	174	0.59	28.99	265	1.01
	26	7.57	111	0.57	16.19	202	0.69	28.95	315	1.20
52	7.62	118	0.61	16.19	209	0.71	28.94	315	1.20	
80°C	26	7.41	82	0.42	16.19	163	0.55	28.95	261	0.99
	52	7.50	114	0.59	16.17	184	0.62	28.93	276	1.05
70°C	26	7.32	84	0.43	16.20	144	0.49	28.97	220	0.84
	52	7.44	87	0.45	16.20	159	0.54	28.95	243	0.93

—：ピークが確認できないため計算は未実施

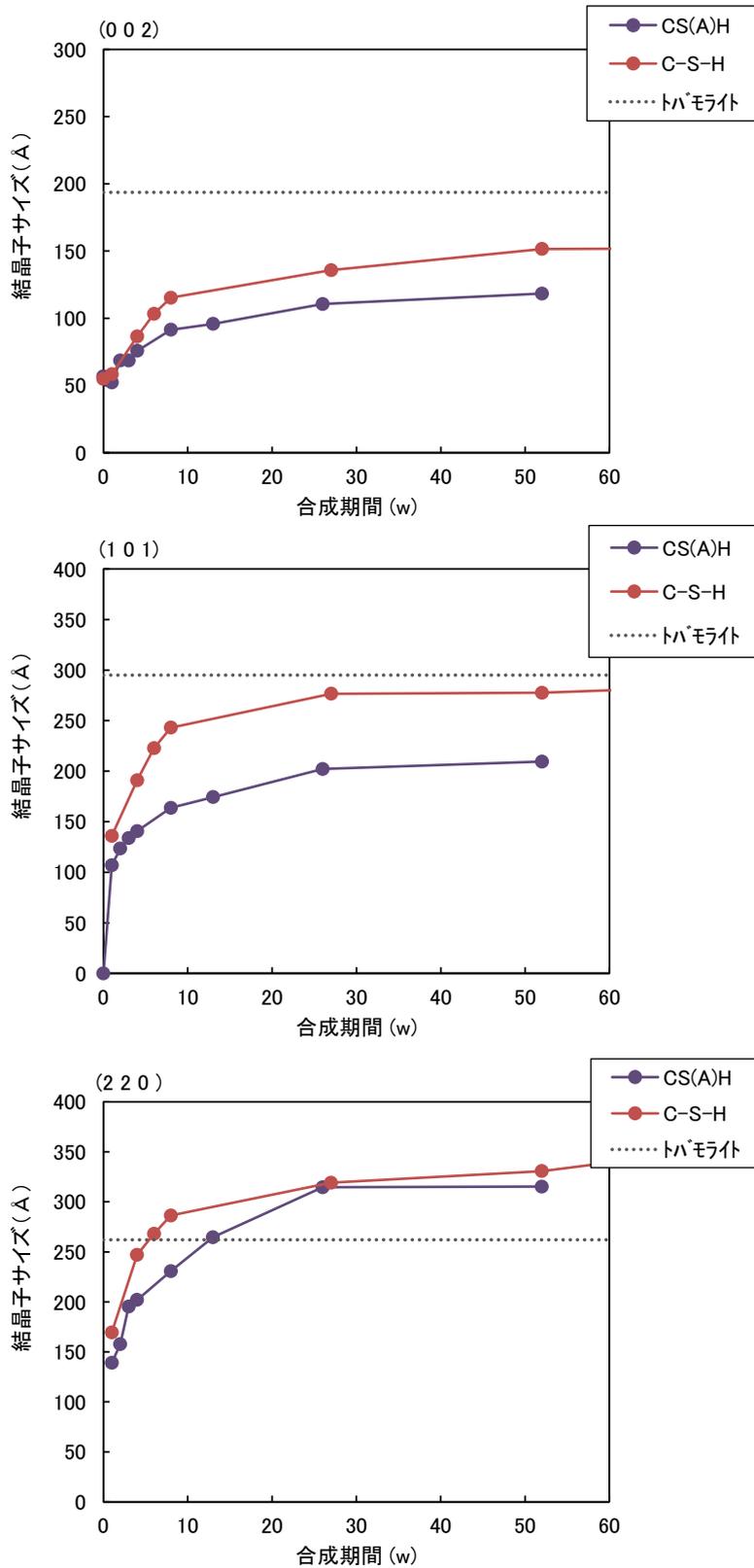


図 4.1.2-13 90℃養生の C-S-H 及び C-S(A)-H の結晶子径 (上 : 7.8°(002), 中 : 2θ=16.2° (101), 下 : 2θ=28.9°(220))

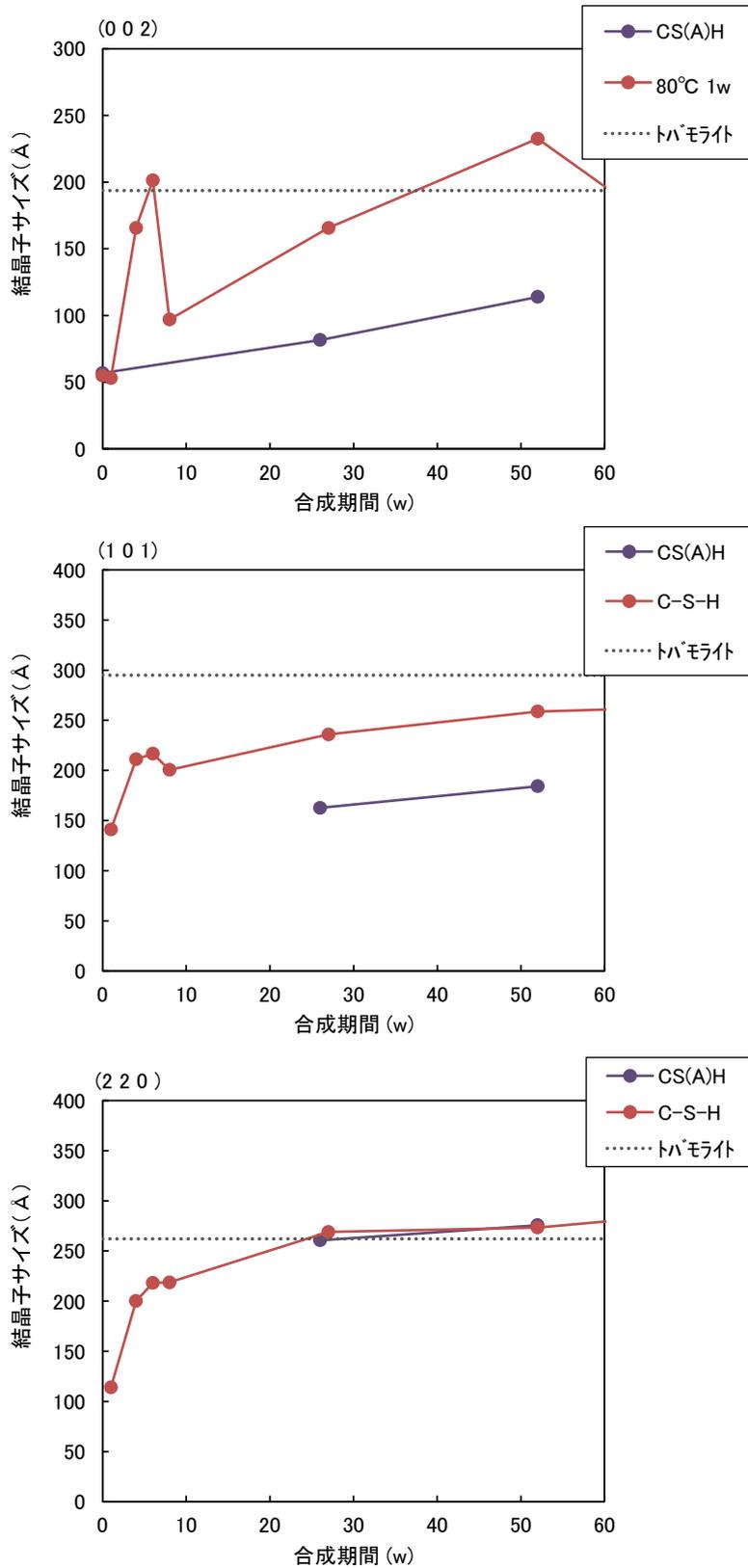


図 4.1.2-14 80°C養生の C-S-H 及び C-S(A)-H の結晶子径 (上 : 7.8°(002), 中 : $2\theta=16.2^\circ$ (101), 下 : $2\theta=28.9^\circ$ (220))

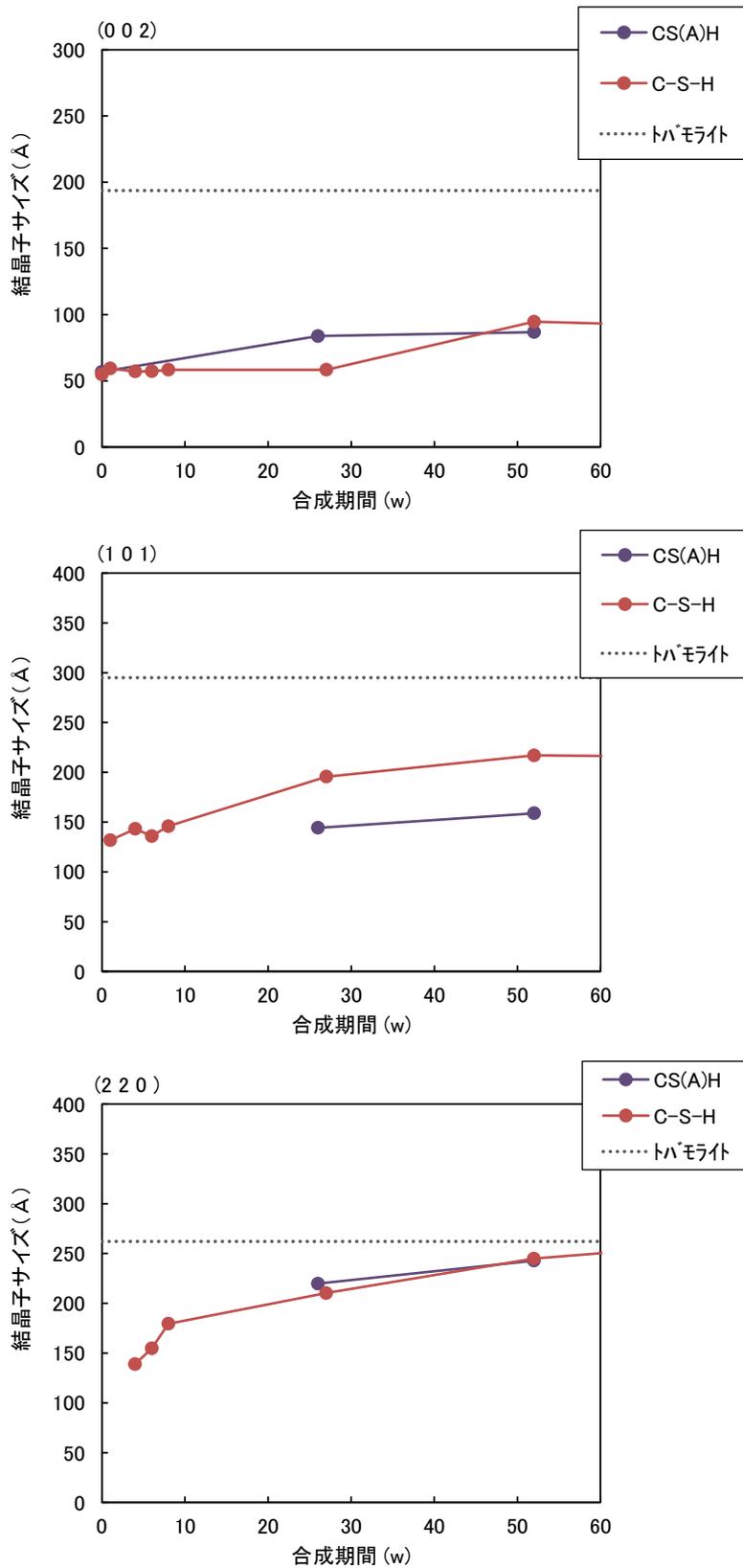


図 4.1.2-15 70°C養生の C-S-H 及び C-S(A)-H の結晶子径 (上 : 7.8°(002), 中 : 2θ=16.2° (101), 下 : 2θ=28.9°(220))

3) Al 含有の影響

C-S-H の結晶化について検討するために、C-S-H 及び C-S(A)-H の各ピークから求めた結晶子径について検討した。

結晶構造データ[12]をもとに作成したトバモライトの結晶構造のモデル図を図 4.1.2-16 に示す。トバモライトの結晶構造は、ab 面が c 軸方向に積み重なった層状構造をとる。本試験においては、3つのピークを対象に結晶子径を測定した。2 θ =28.9°のピークより求めた結晶子径 D(220)は、ab 面の大きさに相当し、2 θ =7.8°のピークより求めた結晶子径 D(002)は、c 軸方向に相当する。2 θ =16.2°より求めた結晶子径 D(101)については ab 面方向と c 軸方向の両者の情報が含まれている。C-S-H 及び C-S(A)-H の各ピークより求めた結晶子の関係を図 4.1.2-17 に示す。D(220)と D(002)の関係より、D(220)が 200 Å以下の小さい場合には、D(002)の増加が見られなかった。D(220)が 200 Å以上となると、D(220)の増加に伴い D(002)が増加する傾向が見られた。この結果より、ab 面において結晶が成長した後に c 軸方向に結晶が成長していることが考えられる。原ら[13]の観察によれば、トバモライトは b 軸方向に伸長する傾向にあり、それに対し c 軸方向の長さは短いとしている。トバモライトは板状結晶であり、ab 面においてある程度結晶が成長した後に、さらに結晶が成長する過程において ab 面だけではなく、c 軸方向にも層構造が形成されていくことが推測される。D(101)においては、バラツキは見られるものの、D(220)及び D(002)のどちらに対しても、結晶子径の増加に伴い D(101)が増加する傾向が見られた。D(101)は、ab 面と c 軸方向の両者の情報が含まれていることから、線形的な傾向を示したものと考えられる。

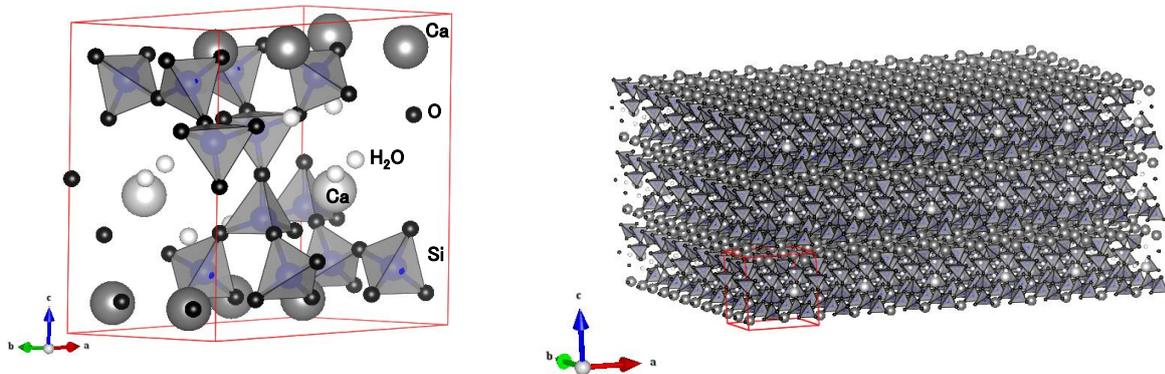


図 4.1.2-16 トバモライトの結晶構造

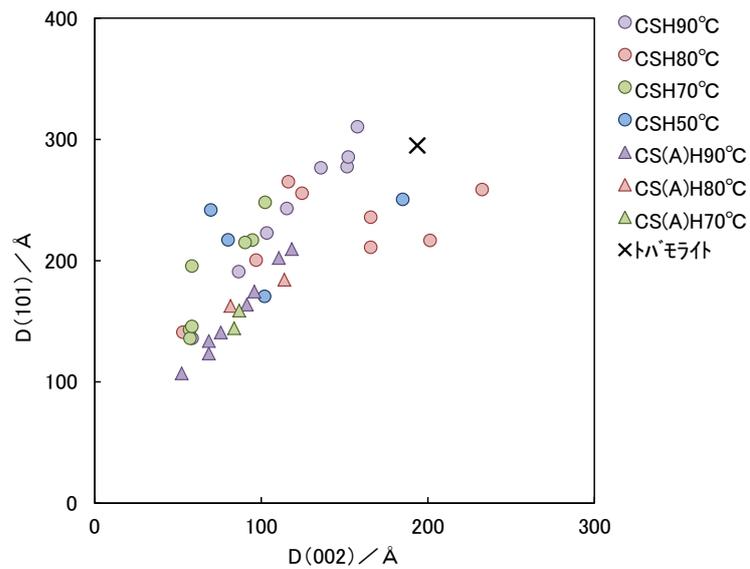
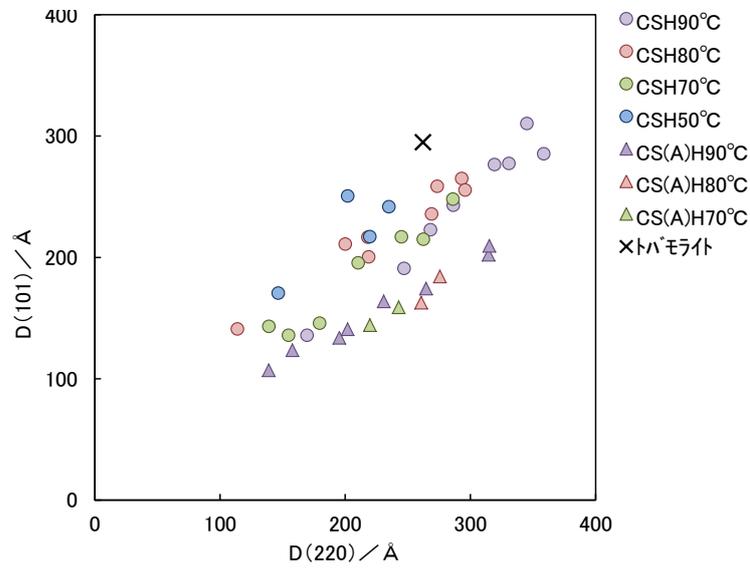
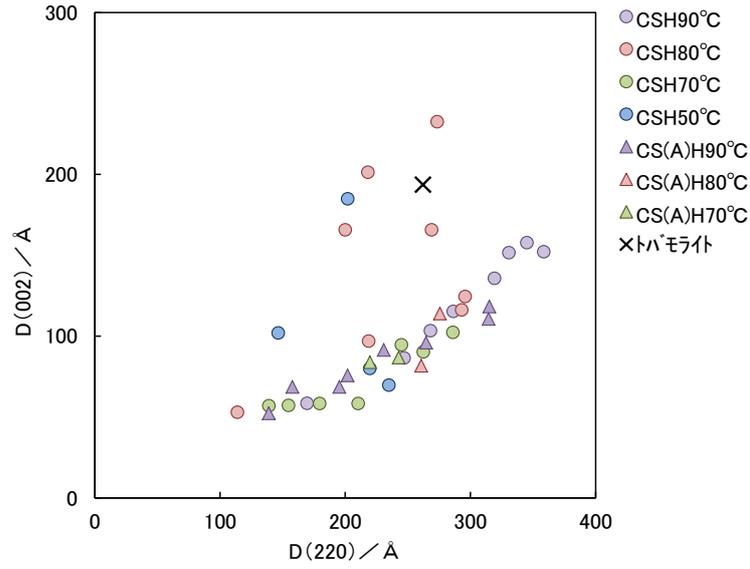


図 4.1.2-17 各ピークから求めた結晶子径の関係
 (上 : D(220)と D(002)の関係、中 : D(220)と D(101)、下 ; D(002)と D(101)の関係)

C-S-H と C-S(A)-H の結晶化度の違いを比較するため、D(101)の経時変化を図 4.1.2-18 にプロットした。Al を添加した系は、Al を添加していない系よりも同材齢で結晶が成長していない結果となった。また、A/C=0.2 の Al を多く含有した C-S(A)-H では、結晶化が認められないことから Al の含有量が多くなると結晶化の進行が抑制される結果となった。しかし、A/C=0.05 の場合、27w から 52w かけて、C-S-H の結晶化は進行しているため Al の含有が、結晶化の進行を抑制しているとは判断できない。また、C-S-H において、Al イオンは Si イオンと同形置換するものと考えられる。本試験においては、Ca/Si 比=0.83 一定としたため、Ca/(Si+Al)比は、A/C=0.05 の場合で Ca/(Si+Al)=0.81、A/C=0.2 の場合で Ca/(Si+Al)=0.77 となる。Ca/(Si+Al)比が低下し結晶化に影響した可能性も考えられる。Al の添加量及び Ca/(Si+Al)比条件も考慮し、C-S-H の結晶化に及ぼす Al 含有の影響を検討する必要があると考えられる。

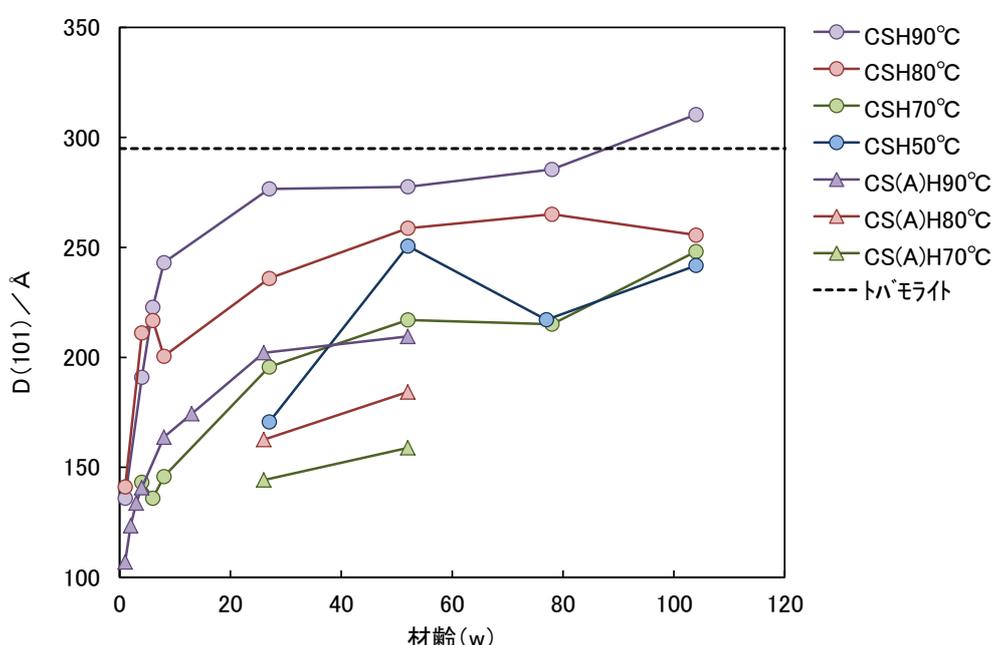


図 4.1.2-18 D(101)の経時変化

4.1.3 セメント系材料の定温度試験

現実のセメント系材料のコンクリート等に近い条件下での C-S-H の結晶化条件を検討するために、OPC 硬化体を用いて、50°C~90°Cの範囲で定温度試験を実施し、トバモライトの生成を確認した。合成 C-S-H の定温度試験では、C/S が 0.83 で結晶化が確認された。OPC 硬化体中の C-S-H の C/S は 0.83 より大きく、概ね 2.0 に近いことから、何らかの C/S の低下がないと現実のセメント系材料では結晶化が起こらないものと考えられる。C/S の低下は、骨材中の石英等の SiO₂ 成分が徐々に溶解して、C-S-H に供給される影響が考えられる。そこで、本定温度試験では OPC に SiO₂ を添加して、C/S の低下を考慮した試験を実施した。試験の SiO₂ 源として、C-S-H の合成に用いた非晶質 SiO₂ (活性シリカ) 及びコンクリートに近い条件を再現するために結晶質 SiO₂ である試薬の石英型 SiO₂ を用いた。

(1) 試験方法

1) 材料

a. OPC ペースト硬化体の作製

OPC ペースト硬化体は、普通ポルトランドセメントを W/C=100%で混練し、50℃で約4ヶ月間養生した硬化体を用いた。定温度試験には、OPC ペースト硬化体を 250 μ m 以下に粉砕した試料を用いた。

b. Si 源

定温度試験の Si 源として、非晶質である活性シリカ (アエロジル) 及び結晶質の試薬 石英型二酸化ケイ素 (0.8 μ m に粒度調製品) を用いた。

2) 定温度試験条件

定温度試験の配合及び試験条件を表 4.1.3-1 に、定温度試験の試料名一覧を表 4.1.3-2 に示す。OPC ペースト硬化体を用いた定温度試験では、OPC と Si 源となる SiO₂ を質量比 OPC : SiO₂=2 : 1 の割合で PTFE 製のボトルに入れ、さらに液/固比=10 となるように超純水を加えた。均一となるようによく振り混ぜ、所定の温度の恒温槽中に静置した。温度は、50℃、70℃、80℃、90℃とした。

表 4.1.3-1 定温度試験の配合

材 料	・ OPC ペースト硬化体 (250 μ m 以下) ・ 活性シリカ (アエロジル) =2 : 1 ・ 試薬 石英型二酸化ケイ素 0.8 μ m 粒度調製品 (高純度化学) ・ 超純水
配 合	①OPC ペースト硬化体 : 活性シリカ (アエロジル) =2 : 1 ②OPC ペースト硬化体 : 石英型 SiO ₂ =2 : 1
液固比	液/固=10
温度	50、70、80、90℃
養生期間	1w、4w、8w

表 4.1.3-2 定温度試験の試料名一覧

No.	試料名	使用材料	養生温度
1	Q-OPC-50	OPC+石英型 SiO ₂	50℃
2	Q-OPC-70		70℃
3	Q-OPC-80		80℃
4	Q-OPC-90		90℃
5	am-OPC-50	OPC+活性シリカ	50℃
6	am-OPC-70		70℃
7	am-OPC-80		80℃
8	am-OPC-90		90℃

3) 材齢

材齢定温度試験の材齢一覧を表 4.1.3-3 に示す。平成 27 年度は、6 ヶ月、1 年の試料について評価した。

表 4.1.3-3 定温度試験試験の材齢一覧

No.	試料名	使用材料	養生温度	1w	4w	8w	13w	6M	1y
1	Q-OPC-50	OPC+石英型 SiO ₂	50°C	●	●	●	●	○	○
2	Q-OPC-70		70°C	●	●	●	●	○	○
3	Q-OPC-80		80°C	●	●	●	●	○	○
4	Q-OPC-90		90°C	●	●	●	●	○	○
5	am-OPC-50	OPC+活性シリカ	50°C	●	●	●	●	○	○
6	am-OPC-70		70°C	●	●	●	●	○	○
7	am-OPC-80		80°C	●	●	●	●	○	○
8	am-OPC-90		90°C	●	●	●	●	○	○

●:平成 26 年度までに実施済, ○:平成 27 年度実施

4) 試験項目

a. 結晶化の確認

試料の結晶化を確認するために、XRD により固相の鉱物を同定した。

[測定条件]

- ・粉末 X 線回折装置 : X'Pert PRO MPDP (パナリティカル社製)
- ・電流・電圧 : 45kV・40mA, 走査範囲 : $2\theta = 5 \sim 65^\circ$

b. 結晶子径の測定及び結晶化度の評価

a.項において結晶化が確認できた試料について、結晶子径の算出及び結晶化度の評価を行った。結晶子径の測定においては、Scherrer の式(1)より結晶子径を求めた。測定方法は 1.1.1 (1) 4) b.項と同様にした。

c. 液相分析

液相の pH 及び、Ca、Al、Si、Mg、Fe、S、Na、K 濃度を測定した。

(2) 試験結果

1) 結晶化の確認

石英型 SiO₂ と OPC を混合した定温度試験の XRD 測定結果を図 4.1.3-1～図 4.1.3-4 に示す。

50°C の 6M 及び 1y の試料において、13w までに検出されなかった $2\theta = 7^\circ$ 付近のピーク及び $2\theta = 29^\circ$ の C-S-H のピークにショルダーピークが現れ、結晶化の兆候が確認された。

70℃及び80℃の条件では、4w の時点でトバモライトのピークが検出されたが、それ以降 6M、1y と XRD パターンに変化見られず、トバモライトのピークが顕著になる傾向は認められなかった。90℃では、1w で既にトバモライトのピークが確認された。しかし、8w 以降はトバモライトのピークがさらに明確になるような変化は認められなかった。6M と 1y の試料に関して次項において結晶子径の測定を実施した。

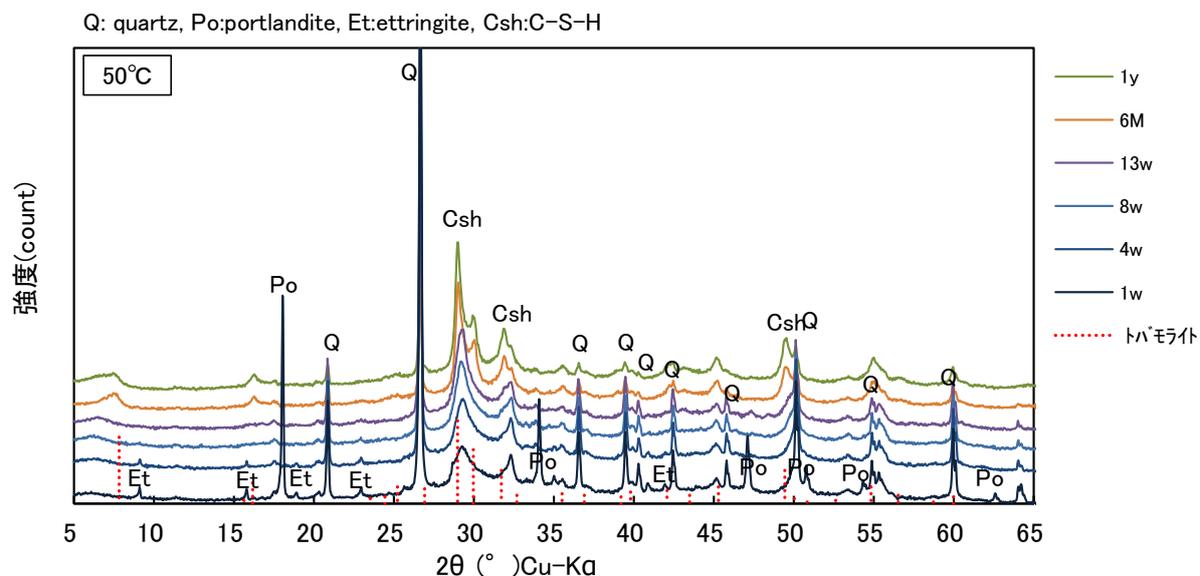


図 4.1.3-1 OPC+石英型 SiO₂、50℃の XRD 測定結果

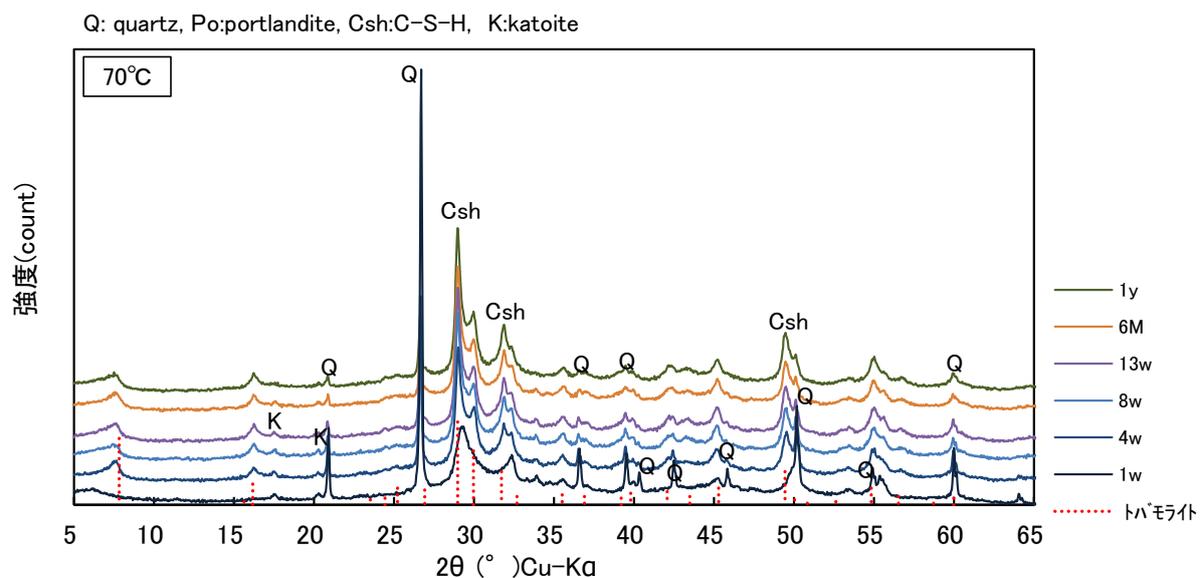


図 4.1.3-2 OPC+石英型 SiO₂、70℃の XRD 測定結果

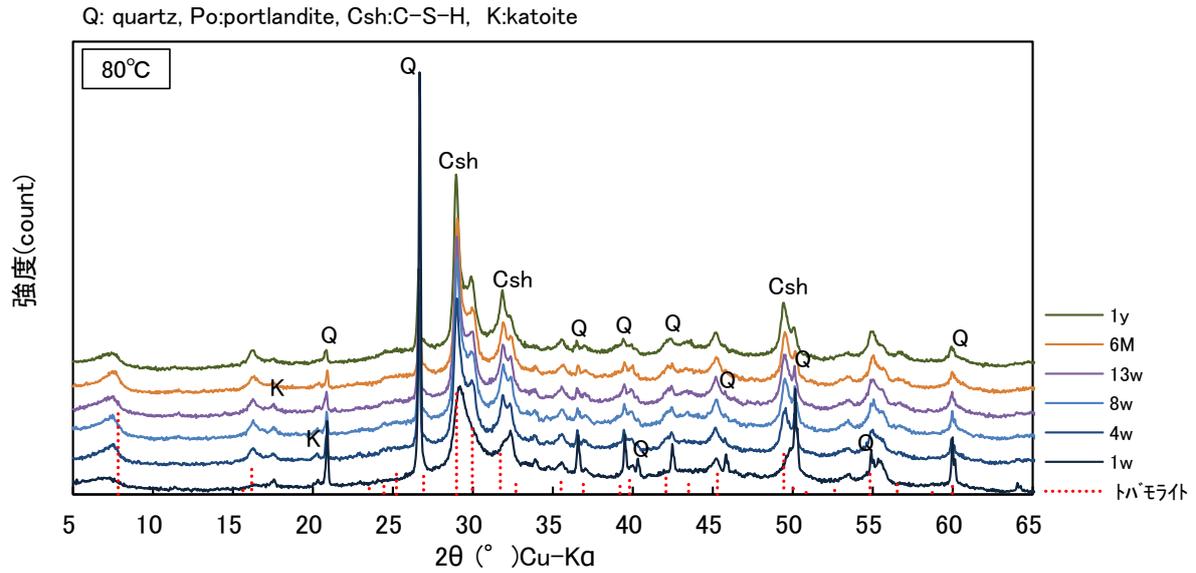


図 4.1.3-3 OPC+石英型 SiO_2 、 80°C の XRD 測定結果

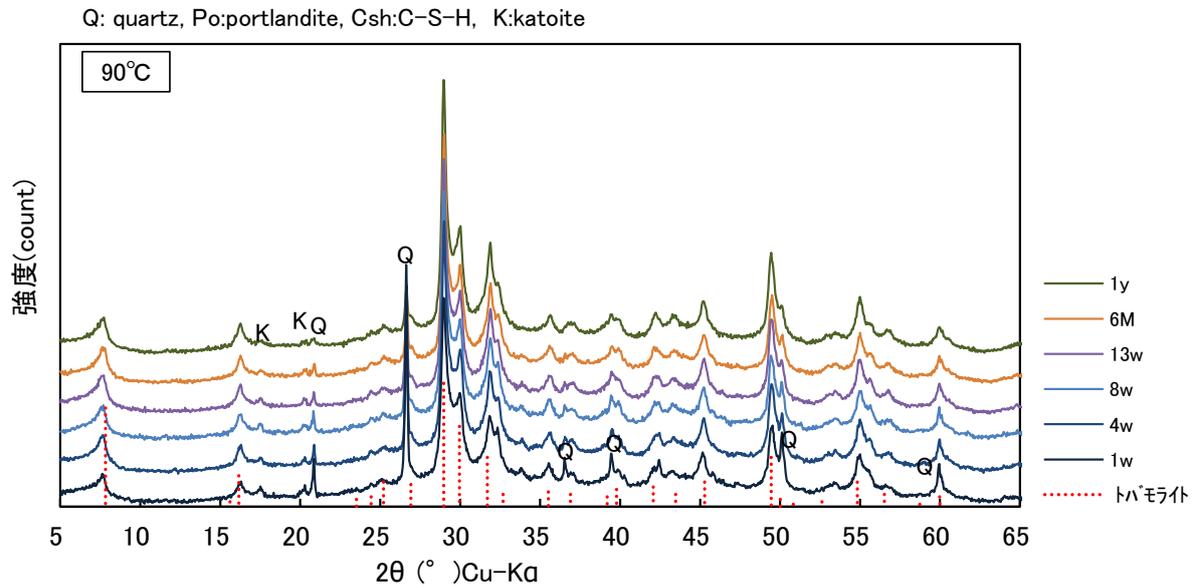


図 4.1.3-4 OPC+石英型 SiO_2 、 90°C の XRD 測定結果

次に、活性 SiO_2 と OPC を混合した定温度試験の XRD 測定結果を図 4.1.3-5～図 4.1.3-8 に示す。

活性 SiO_2 を混合した系では、6M、1y とともに温度による違いは見られなかった。1w の時点でのどの温度条件においてもポルトランドイトは消費されて、C-S-H のピークが主要な鉱物となっていた。活性 SiO_2 を混合した系では、石英型 SiO_2 を混合した系のようにトバモライ

トのピークが検出されるような兆候は見られなかった。混合する SiO_2 の形態や粒径より、トバモライトへ変遷する場合と C-S-H の状態を維持する場合があると言われている[13]。C-S-H のトバモライトへの変化は、環境温度だけで決定されるものではなく、様々な要因に影響されることが考えられる。

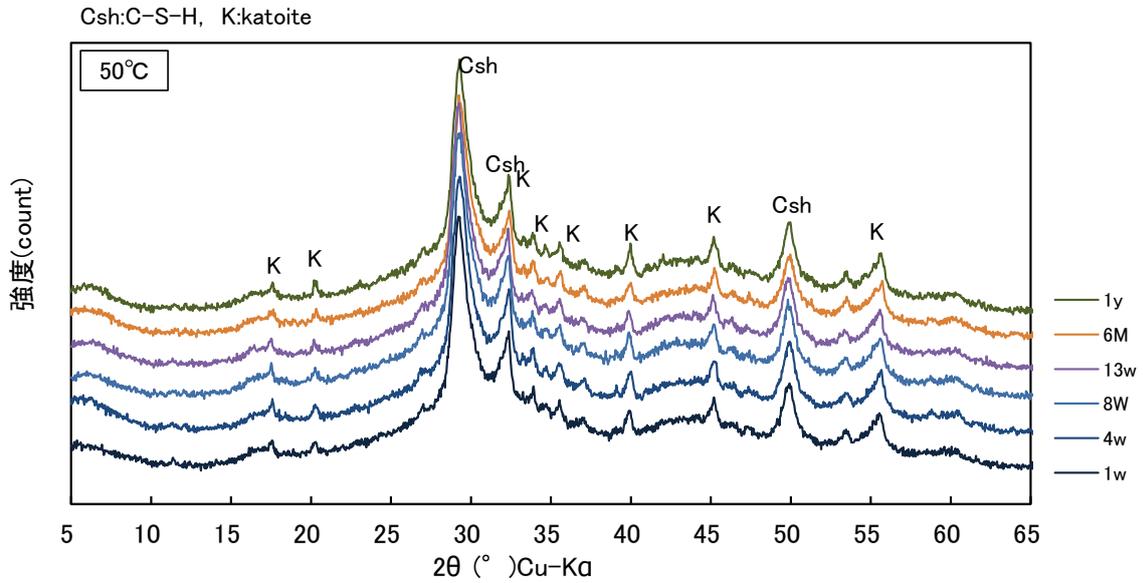


図 4.1.3-5 OPC+活性 SiO_2 、50°Cの XRD 測定結果

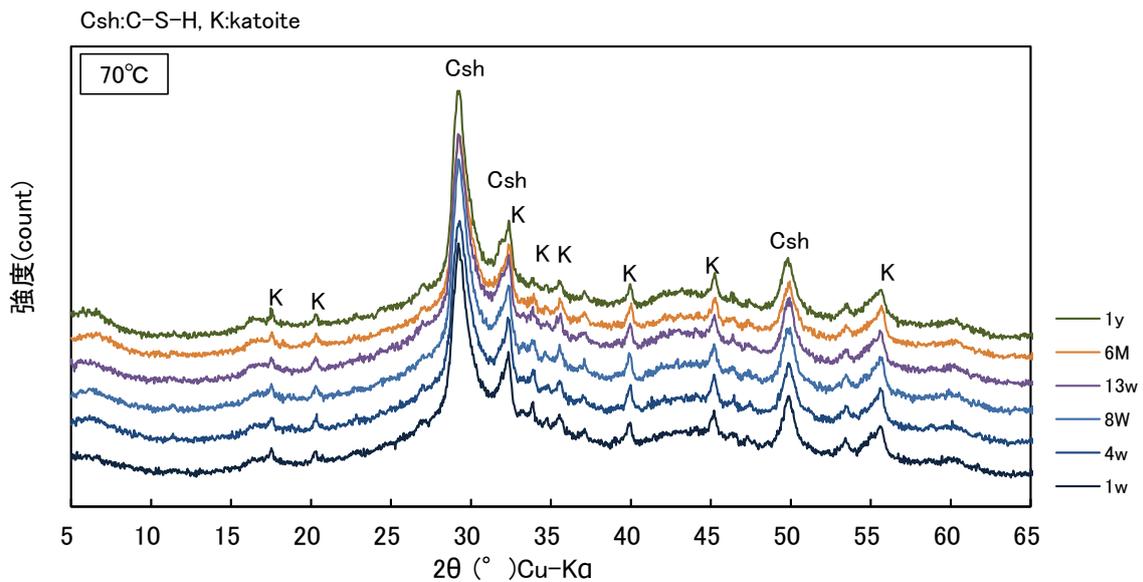


図 4.1.3-6 OPC+活性 SiO_2 、70°Cの XRD 測定結果

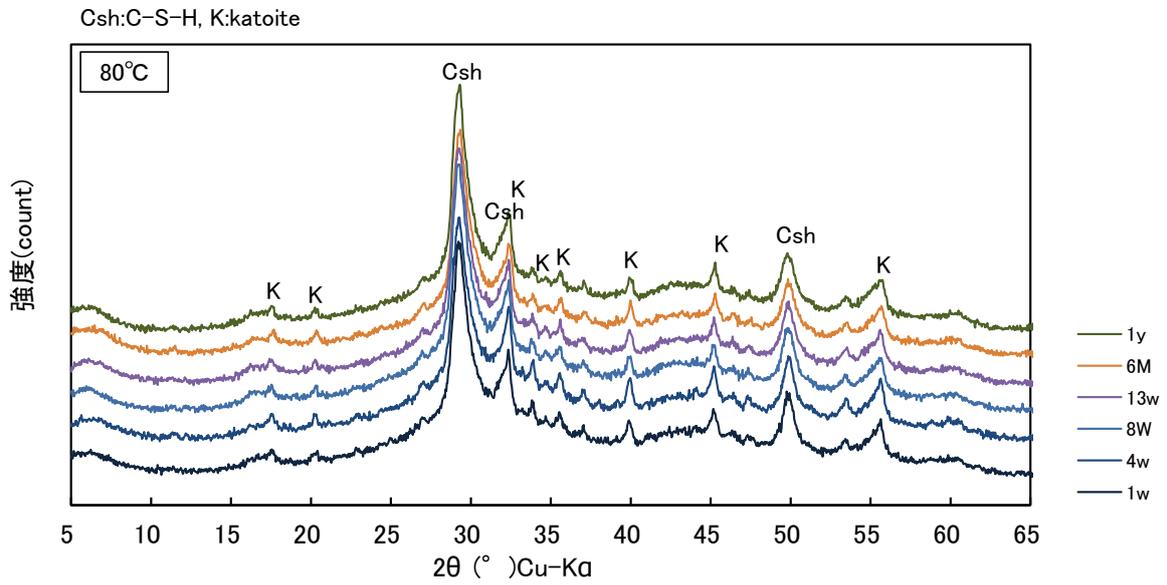


図 4.1.3-7 OPC+活性 SiO₂、80°Cの XRD 測定結果

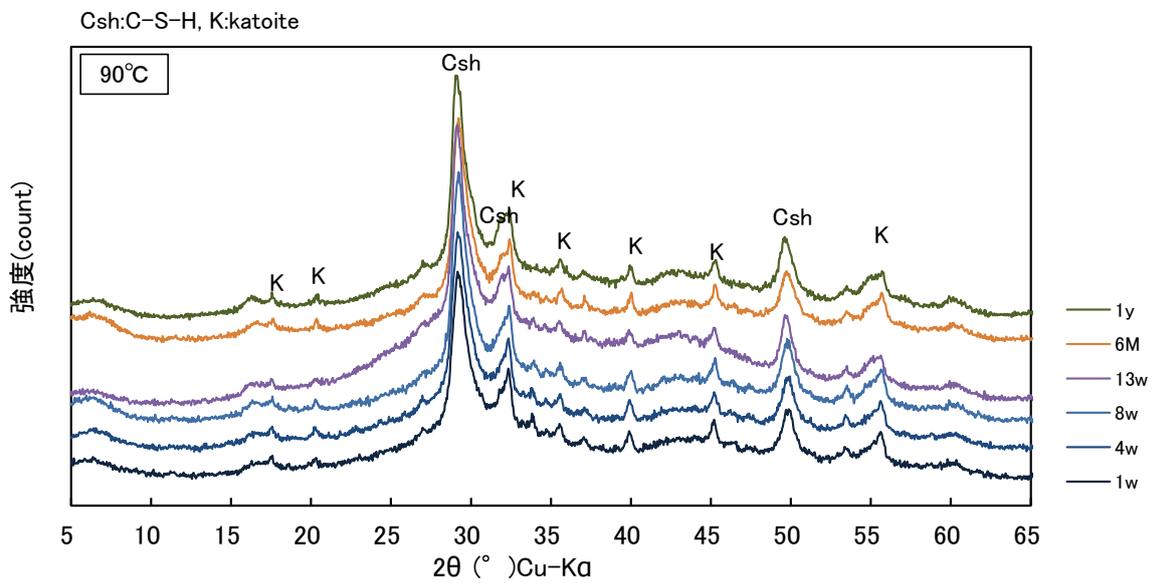


図 4.1.3-8 OPC+活性 SiO₂、90°Cの XRD 測定結果

2) 結晶化度の評価

石英型 SiO_2 を混合した系の結晶子径を求めるための XRD 測定結果を図 4.1.3-9～図 4.1.3-11 に示す。平成 27 年度は 50°C においても 6M 及び 1y のデータを対象に結晶子径を求めた。

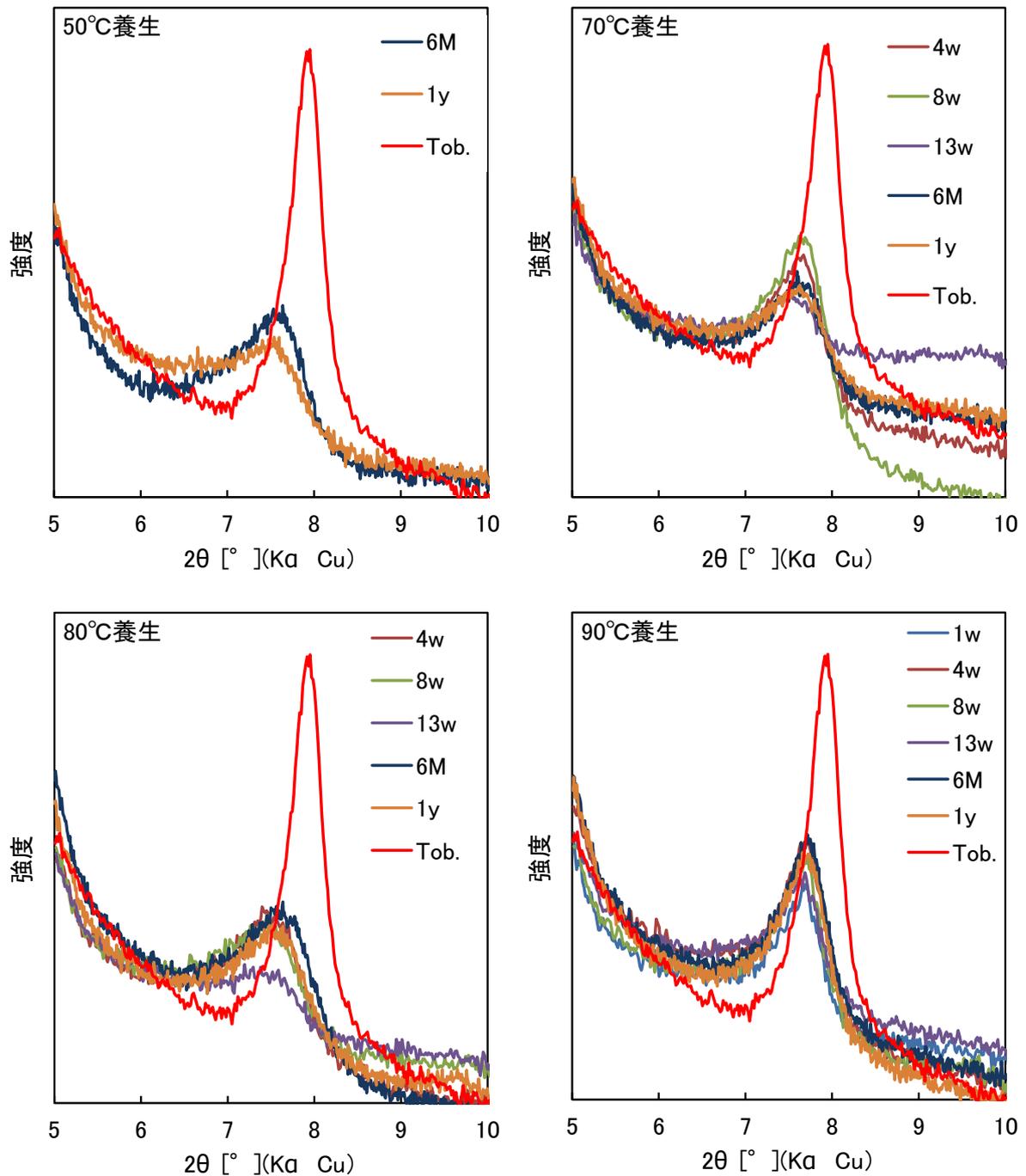


図 4.1.3-9 OPC+石英型 SiO_2 , $2\theta = 7.8^\circ$ (002)の XRD 測定結果

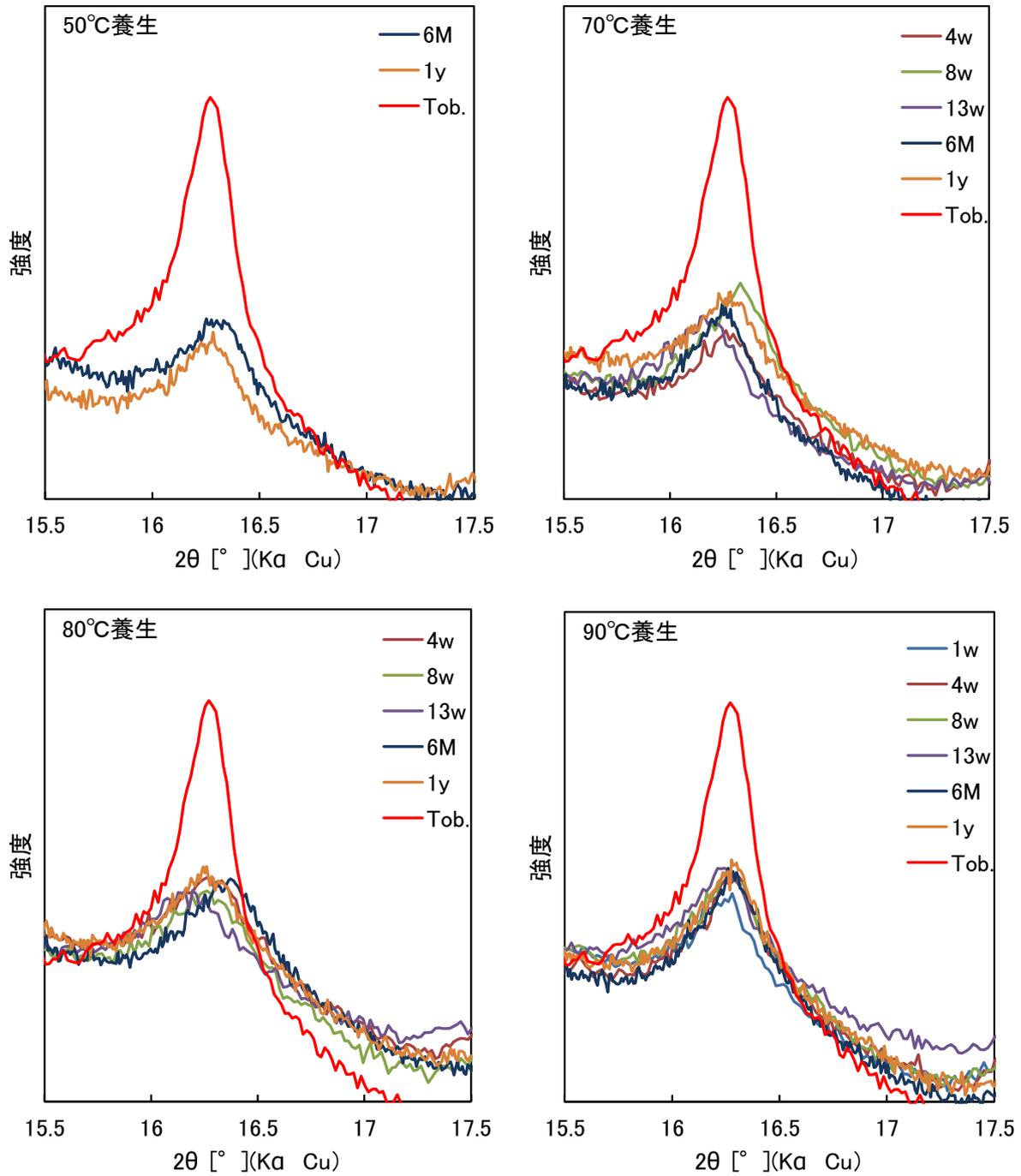


図 4.1.3-10 OPC+石英型 SiO_2 , $2\theta = 16.2^\circ$ (101)の XRD 測定結果

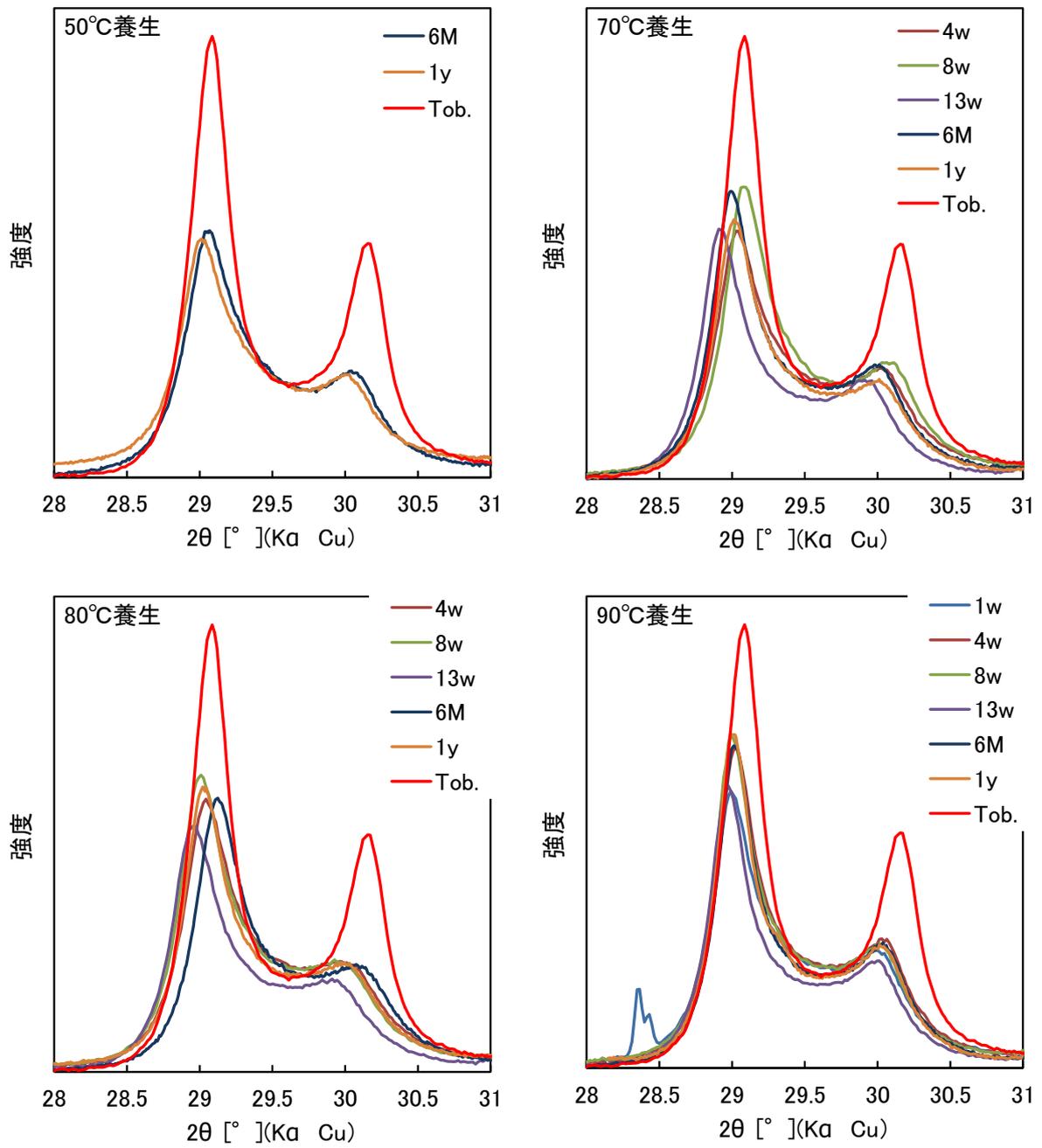


図 4.1.3-11 OPC+石英型 SiO_2 , $2\theta = 28.9^\circ$ (220)の XRD 測定結果

OPC+石英型 SiO₂ の結晶子径及び結晶化度を表 4.1.3-4 に示す。また、OPC+石英型 SiO₂ の結晶子径の経時変化を C-S-H における結晶子径の経時変化とともに図 4.1.2-13～図 4.1.3-15 に示す。

90℃では 1w でトバモライトのピークが確認され、それ以降結晶化度が大きくなるような傾向が見られなかった。80℃及び 70℃では 4w 以降にトバモライトのピークが確認されたが、90℃と同様に材齢が経過しても結晶化度に変化が見られなかった。

結晶化が確認された OPC+石英型 SiO₂ の結晶子径について、D(220)と D(002)の結晶子径の関係について合成 C-S-H 及び C-S(A)-H とともにプロットした。D(220)と D(002)の関係を図 4.1.3-16 に示す。D(220)と D(002)の関係では、D(220)が大きい程 D(002)が大きくなる傾向は見られた。しかし、合成 C-S-H 及び合成 C-S(A)-H とは、D(220)と D(002)の割合が異なる傾向が見られた。OPC を用いた場合と合成 C-S-H では、結晶の成長過程が異なるのかの判断は困難である。52w までにおいては、結晶化のピークは認められたものの、それ以上の結晶の成長は確認されなかった。さらに結晶の成長が確認できるか試験を継続していく。

表 4.1.3-4 OPC+石英型 SiO₂ の結晶子径及び結晶化度

温度	期間 (w)	2θ=7.8°(002)			2θ=16.2°(101)			2θ=28.9°(220)		
		回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度	回折角 °(2θ)	結晶子径 (Å)	結晶化度
合成トバモライト	—	7.92	194	1.00	16.27	295	1.00	29.09	262	1.00
90℃	1	7.69	121	0.62	16.25	164	0.56	28.98	182	0.70
	4	7.70	117	0.60	16.30	178	0.60	29.03	222	0.85
	8	7.72	125	0.64	16.28	167	0.57	28.99	234	0.89
	13	7.69	123	0.63	16.25	167	0.57	28.96	241	0.92
	26	7.68	131	0.68	16.28	170	0.58	28.99	298	1.14
	52	7.66	128	0.66	16.27	154	0.52	29.00	237	0.90
80℃	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	7.40	85	0.44	16.25	151	0.51	29.03	167	0.64
	8	7.47	73	0.38	16.25	143	0.49	29.01	182	0.70
	13	7.57	78	0.40	16.16	138	0.47	28.96	186	0.71
	26	7.58	99	0.51	16.36	167	0.57	29.12	209	0.80
	52	7.51	91	0.47	16.27	149	0.51	29.02	211	0.81
70℃	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	7.65	91	0.47	8.13	182	0.62	14.51	167	0.64
	8	7.65	78	0.40	8.17	182	0.62	14.54	191	0.73
	13	7.52	109	0.56	16.16	178	0.60	28.92	200	0.76
	26	7.58	117	0.60	8.12	174	0.59	14.50	220	0.84
	52	7.58	112	0.58	16.27	165	0.56	29.01	213	0.81
50℃	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	26	7.50	99	0.51	8.15	174	0.59	29.06	183	0.70
	52	7.51	115	0.59	16.26	229	0.78	29.02	199	0.76

—：結晶化が認められず未実施

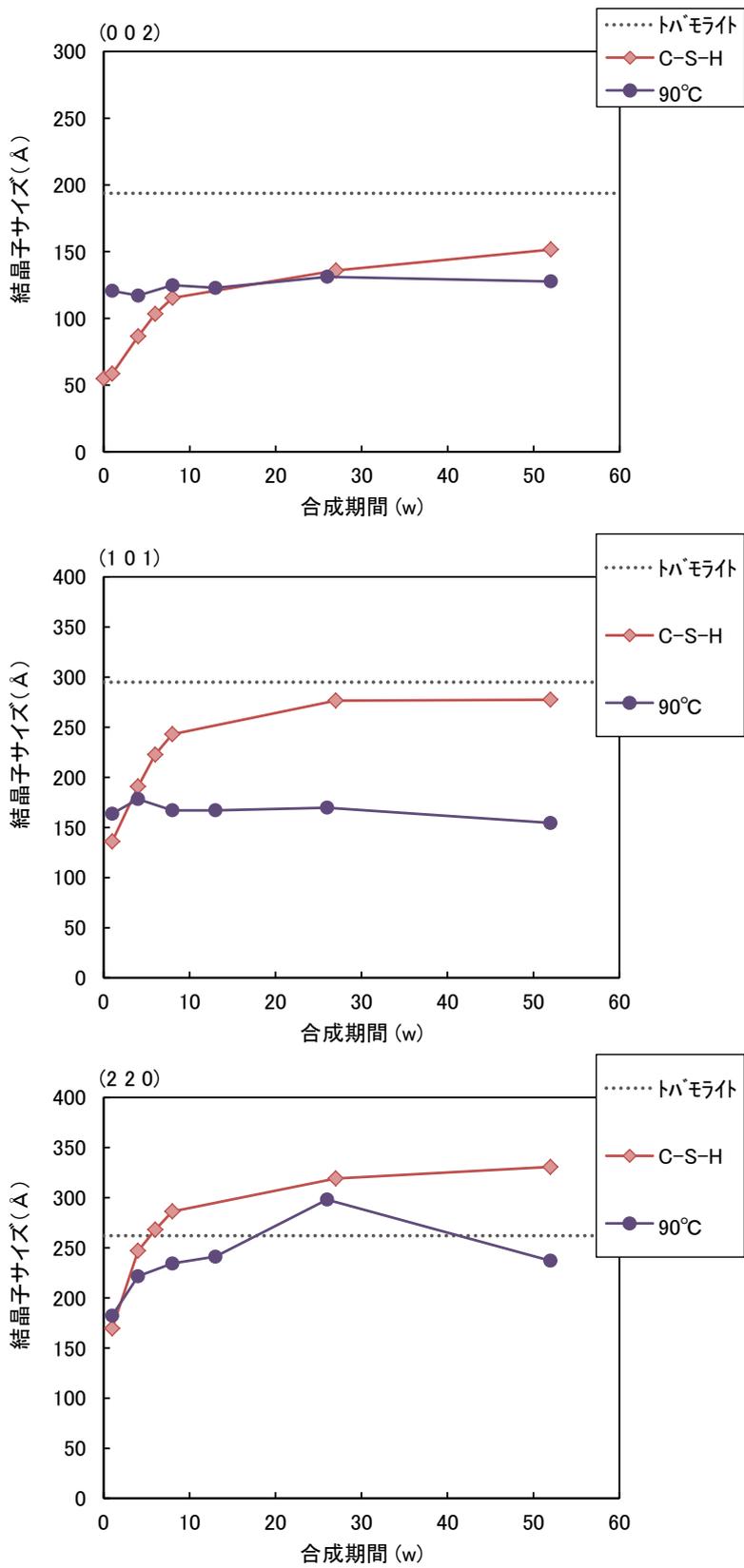


図 4.1.3-12 90°C養生の C-S-H 及び OPC+石英型 SiO₂ の結晶子径
 (上 : 7.8°(002), 中 : 2θ = 16.2° (101), 下 : 2θ = 28.9°(220))

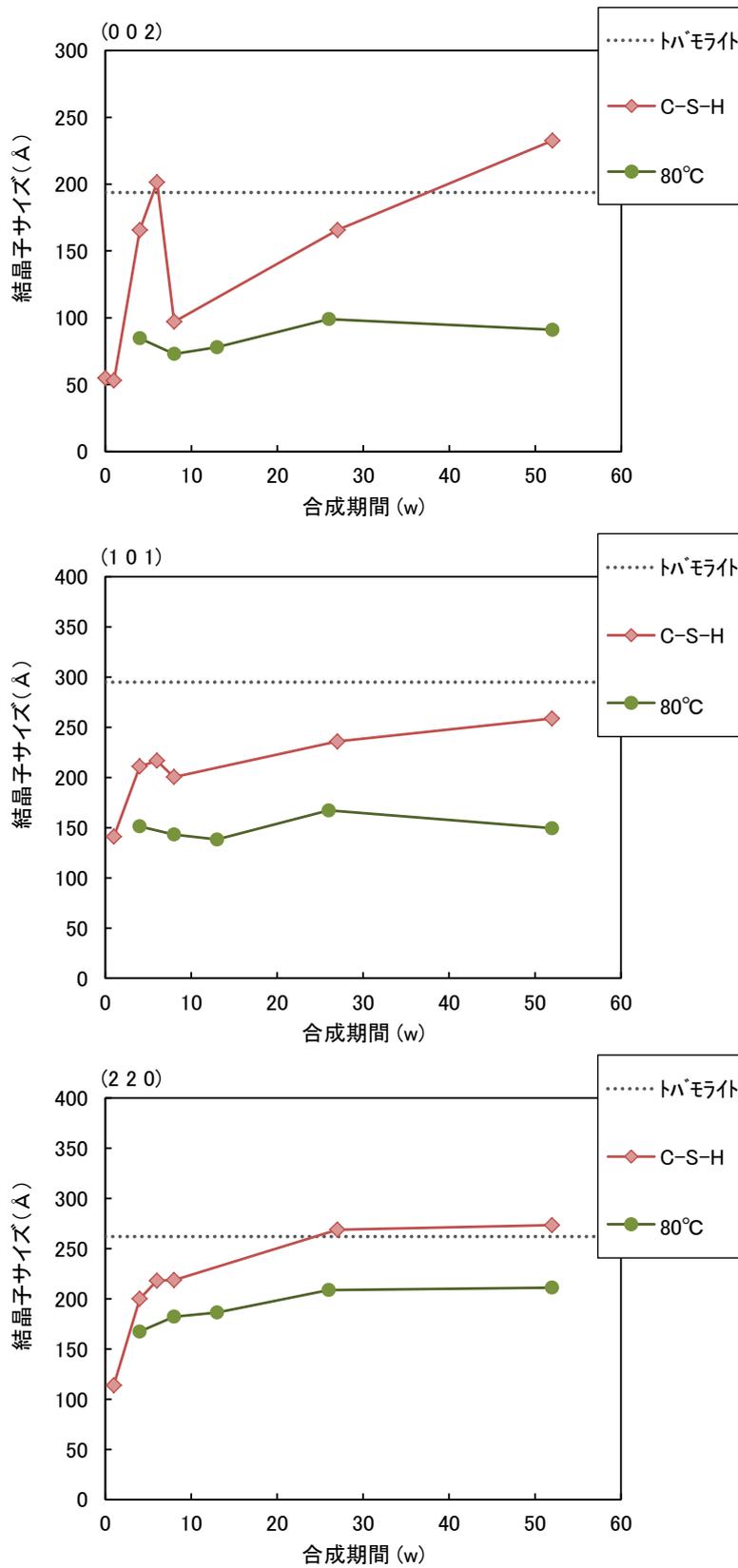


図 4.1.3-13 80°C養生の C-S-H 及び OPC+石英型 SiO₂ の結晶子径
 (上 : 7.8°(002), 中 : 2θ = 16.2° (101), 下 : 2θ = 28.9°(220))

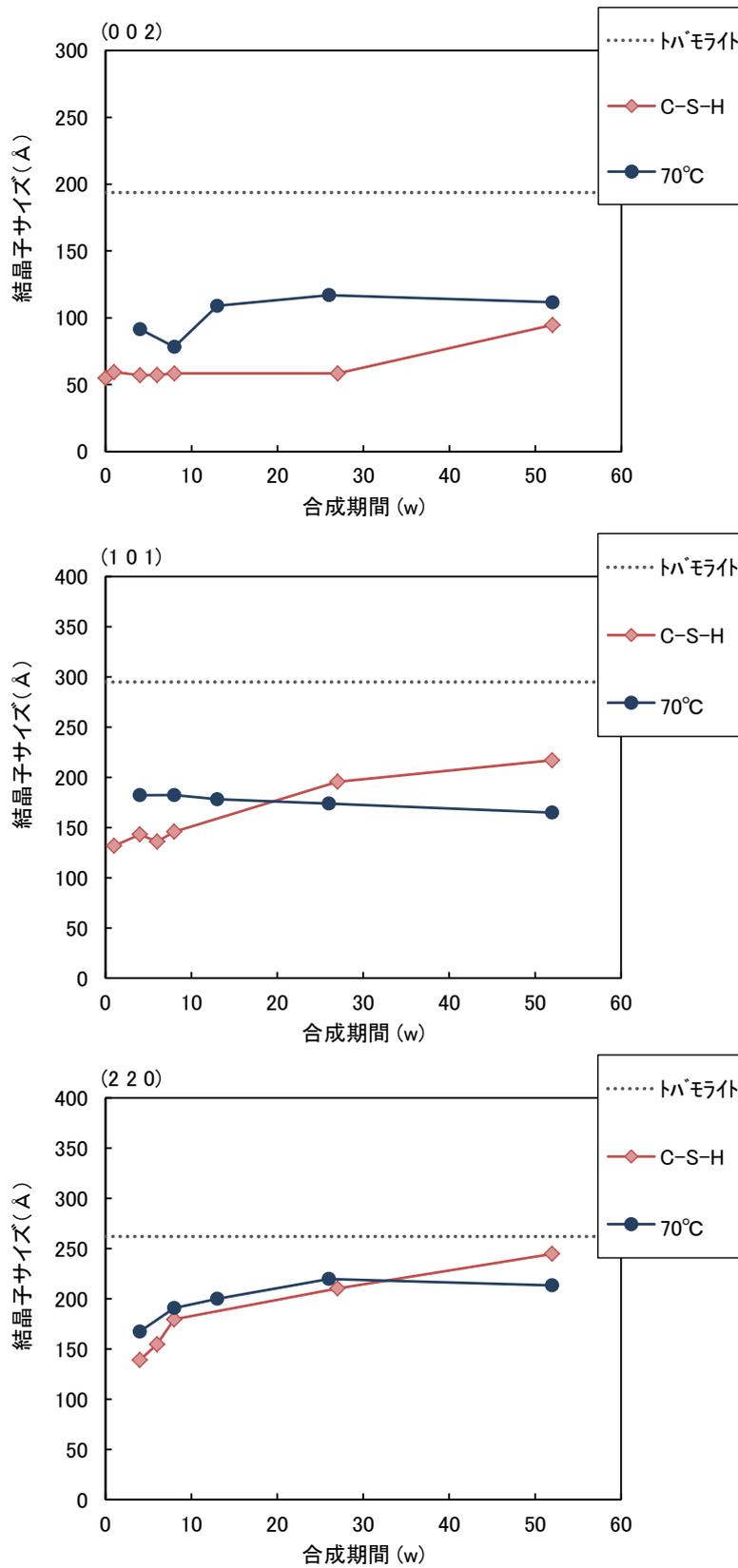


図 4.1.3-14 70°C養生の C-S-H 及び OPC+石英型 SiO₂ の結晶子径
 (上 : 7.8°(002), 中 : 2θ=16.2° (101), 下 : 2θ=28.9°(220))

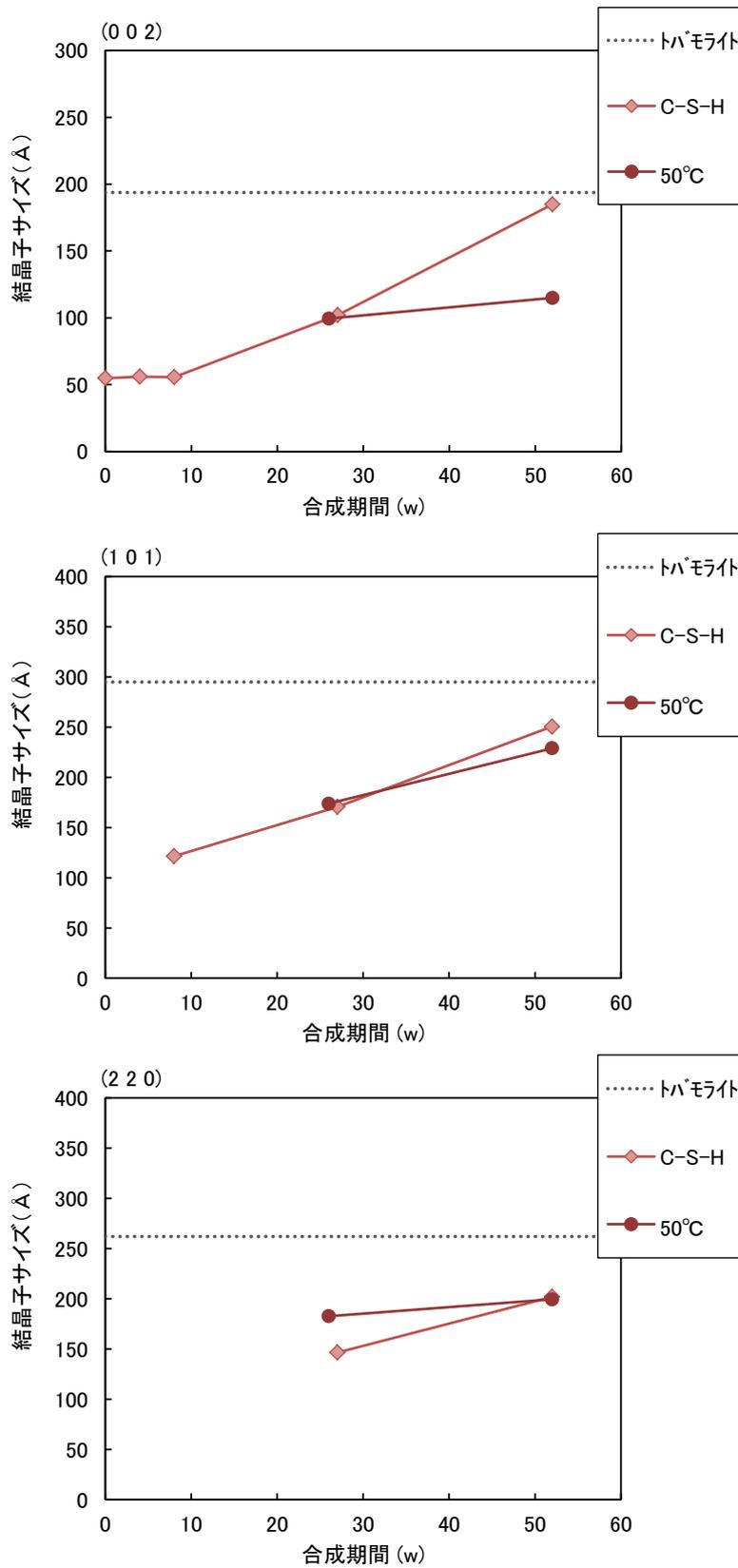


図 4.1.3-15 50°C養生の C-S-H 及び OPC+石英型 SiO₂ の結晶子径
 (上 : 7.8°(002), 中 : 2θ = 16.2° (101), 下 : 2θ = 28.9°(220))

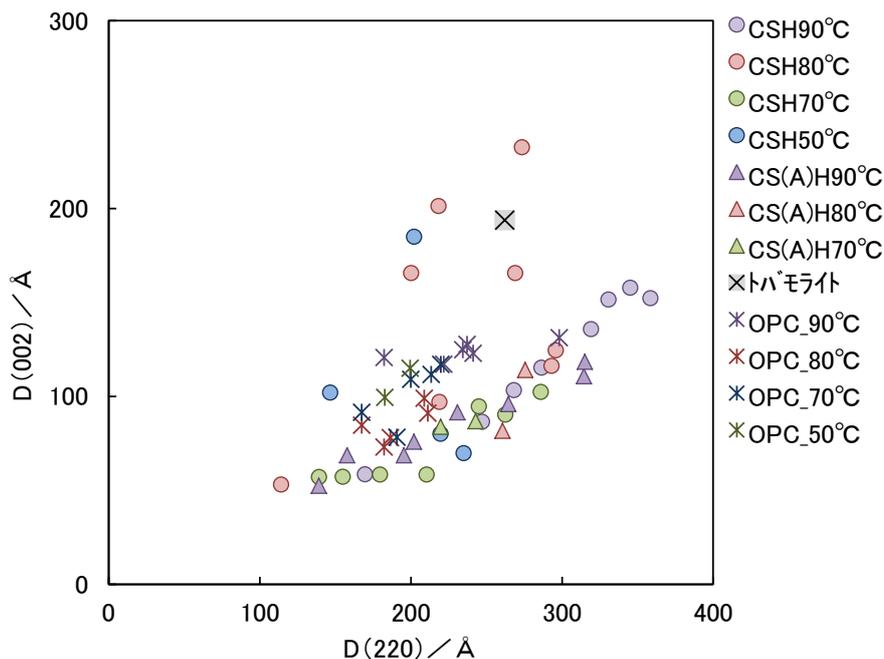


図 4.1.3-16 D(220)と D(002)の関係

3) 液相分析結果

定温度試験の液相分析結果を表 4.1.3-5、表 4.1.3-6 に示す。また、pH、Ca、Si、S、Na、K 濃度測定結果を図 4.1.3-17～図 4.1.3-22 に示す。

石英型 SiO₂系 (Q-OPC) では、1w においては pH が高く、pH10 付近まで減少し、一定の値となった。50°C では 52w でも pH10.4 となり、まだ一定の値とならなかった。pH が落ち着く期間は、温度が高い方が、早く pH10 付近の値を示した。活性 SiO₂系 (am-OPC) では、どの温度の条件においても 1w の時点から pH10 付近と低い値を示し、温度による違いが認められなかった。

石英型 SiO₂系の Ca 濃度は、26w 前までは濃度変化が見られたが、26w 及び 52w では一定の値となった。活性 SiO₂系では、13w 以降で一定の値を示した。

石英型 SiO₂系の Si 濃度は、50°C 以外の温度では、26w 及び 52w で一定の値となった。50°C のみは濃度上昇が見られた。活性 SiO₂系の Si 濃度は、70°C、80°C、90°C において変化は少ないが 26w から 52w にかけて若干低下した。50°C では、他の温度よりも濃度が高く、26w から 52w にかけて濃度が減少した。活性 SiO₂系の場合、Si 濃度以外の元素については、13w 以降の経時変化が見られなかったが、Si 濃度のみは減少していることから、今後固相においても変化がある可能性が考えられる。

S 濃度の石英型 SiO₂系においては、26w 及び 52w では変化が見られなかった。活性 SiO₂系では、13w 以降一定の値となった。

石英型 SiO₂系の Na 濃度及び K 濃度も 26w 以降はほぼ一定の値を示した。活性 SiO₂系の Na、K 濃度においても 13w 以降の濃度変化は見られず、一定の値を示した。

液相成分については、石英型 SiO₂系の 50°C では、まだ変化が見られるが、それ以外の試料

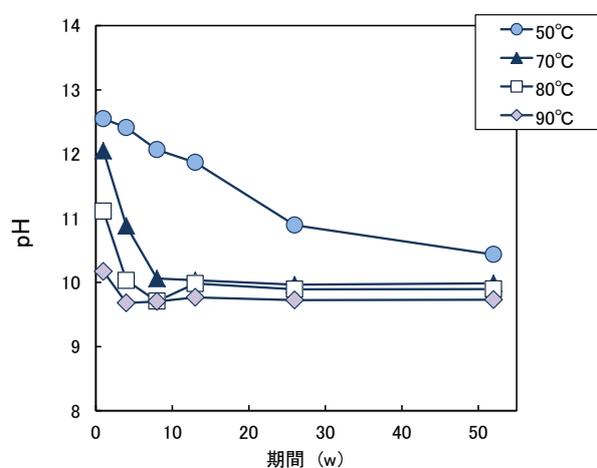
については、液相の変化は見られなくなった。

表 4.1.3-5 定温度試験の液相分析結果(1)

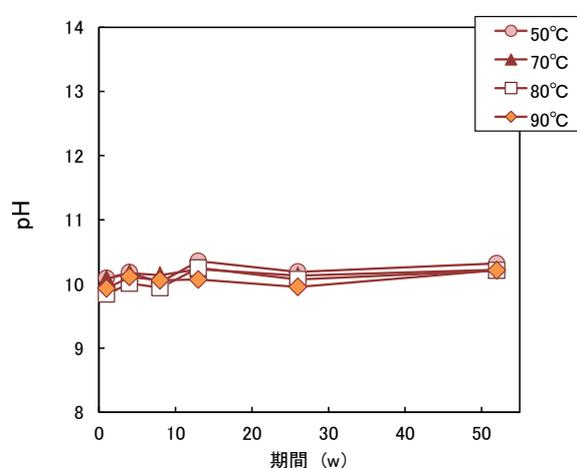
試料名	養生温度	期間	pH	×10 ⁻³ mol/L							
				Ca	Si	Al	Mg	Fe	S	Na	K
Q-OPC-50	50°C	1w	12.55	10.66	<0.07	<0.07	<0.08	<0.05	1.05	8.60	7.65
		4w	12.41	7.11	<0.07	<0.07	<0.08	<0.05	2.53	8.41	7.27
		8w	12.07	5.53	<0.07	<0.07	<0.08	<0.05	8.05	7.38	6.57
		13W	11.87	5.83	0.104	<0.07	<0.08	<0.05	9.41	7.10	6.07
		26w(6M)	10.89	6.99	0.258	<0.01	<0.01	<0.01	8.45	4.13	1.65
		52w(1y)	10.44	7.96	0.440	<0.01	<0.01	<0.01	9.57	3.72	1.30
Q-OPC-70	70°C	1w	12.05	5.28	<0.07	<0.07	<0.08	<0.05	7.18	7.29	6.25
		4w	10.88	10.36	0.13	<0.07	<0.08	<0.05	13.28	8.47	4.17
		8w	10.06	11.41	0.39	<0.07	<0.08	<0.05	14.31	6.09	1.87
		13W	10.03	12.29	0.55	<0.07	<0.08	<0.05	15.38	6.09	1.64
		26w(6M)	9.96	8.32	0.71	<0.01	<0.01	<0.01	10.18	4.04	1.04
		52w(1y)	9.98	9.19	0.59	<0.01	<0.01	<0.01	10.85	3.92	1.25
Q-OPC-80	80°C	1w	11.11	5.68	0.07	<0.07	<0.08	<0.05	9.14	6.55	4.58
		4w	10.03	12.44	0.58	<0.07	<0.08	<0.05	14.89	7.99	2.46
		8w	9.71	12.56	0.51	<0.07	<0.08	<0.05	14.99	5.83	2.12
		13W	9.98	12.58	0.58	<0.07	<0.08	<0.05	15.84	4.87	1.47
		26w(6M)	9.89	8.74	0.70	<0.01	<0.01	<0.01	10.45	4.26	1.45
		52w(1y)	9.90	9.33	0.58	<0.01	<0.01	<0.01	11.07	4.00	1.20
Q-OPC-90	90°C	1w	10.17	8.67	0.30	<0.07	<0.08	<0.05	11.79	6.08	2.94
		4w	9.68	12.96	0.68	<0.07	<0.08	<0.05	15.65	6.54	1.73
		8w	9.70	15.50	0.51	<0.07	<0.08	<0.05	18.71	6.87	1.87
		13W	9.77	8.90	0.83	<0.07	<0.08	<0.05	11.21	6.14	1.70
		26w(6M)	9.72	9.38	0.62	<0.01	<0.01	<0.01	11.28	4.72	1.36
		52w(1y)	9.73	8.37	0.49	<0.01	<0.01	<0.01	9.98	4.55	1.27

表 4.1.3-6 定温度試験の液相分析結果(2)

試料名	養生温度	期間	pH	×10 ⁻³ mol/L							
				Ca	Si	Al	Mg	Fe	S	Na	K
am-OPC-50	50°C	1w	10.09	8.05	0.16	<0.07	<0.08	<0.05	4.97	7.06	5.36
		4w	10.18	10.58	1.46	<0.07	<0.08	<0.05	12.48	4.77	1.98
		8w	10.02	10.57	1.26	<0.07	<0.08	<0.05	13.21	4.12	2.10
		13w	10.36	7.53	1.45	<0.07	<0.08	<0.05	9.76	3.76	1.81
		26w(6M)	10.19	7.86	1.17	<0.01	<0.01	<0.01	10.06	4.01	1.90
		52w(1y)	10.32	7.83	0.86	<0.01	<0.01	<0.01	9.16	3.33	1.55
am-OPC-70	70°C	1w	10.08	7.97	1.66	<0.07	<0.08	<0.05	8.82	4.05	3.44
		4w	10.17	7.55	1.22	<0.07	<0.08	<0.05	9.13	3.68	1.73
		8w	10.14	7.52	0.96	<0.07	<0.08	<0.05	9.44	3.76	1.93
		13w	10.23	7.41	1.05	<0.07	<0.08	<0.05	9.47	3.76	1.95
		26w(6M)	10.13	7.88	0.55	<0.01	<0.01	<0.01	10.03	3.70	1.35
		52w(1y)	10.22	8.38	0.34	<0.01	<0.01	<0.01	10.29	3.76	1.48
am-OPC-80	80°C	1w	9.84	10.70	1.29	<0.07	<0.08	<0.05	13.32	4.71	2.22
		4w	10.01	10.75	0.89	<0.07	<0.08	<0.05	13.66	5.34	2.41
		8w	9.94	7.62	0.54	<0.07	<0.08	<0.05	9.98	4.51	2.35
		13w	10.25	7.64	0.92	<0.07	<0.08	<0.05	9.82	3.95	2.06
		26w(6M)	10.07	8.26	0.56	<0.07	<0.08	<0.05	10.43	3.79	1.40
		52w(1y)	10.21	7.71	0.37	<0.07	<0.08	<0.05	9.46	3.36	1.24
am-OPC-90	90°C	1w	9.93	7.54	1.18	<0.07	<0.08	<0.05	9.71	3.62	1.86
		4w	10.11	7.87	0.70	<0.07	<0.08	<0.05	9.91	3.64	1.79
		8w	10.06	10.74	0.74	<0.07	<0.08	<0.05	13.63	5.59	2.19
		13w	10.07	8.13	0.61	<0.07	<0.08	<0.05	10.81	4.19	2.05
		26w(6M)	9.95	8.18	0.37	<0.01	<0.01	<0.01	9.88	3.90	1.60
		52w(1y)	10.21	7.53	0.27	<0.01	<0.01	<0.01	8.59	3.27	0.95

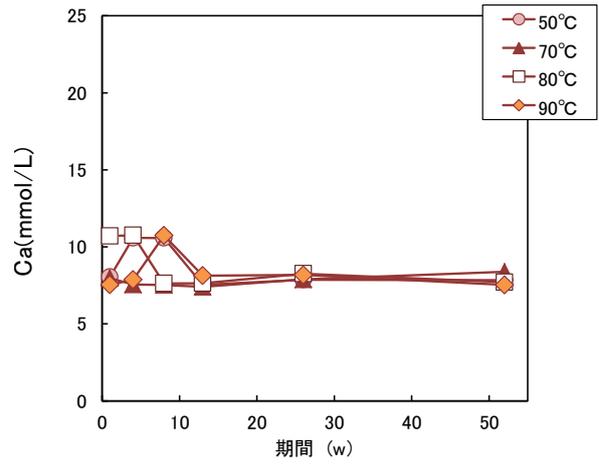
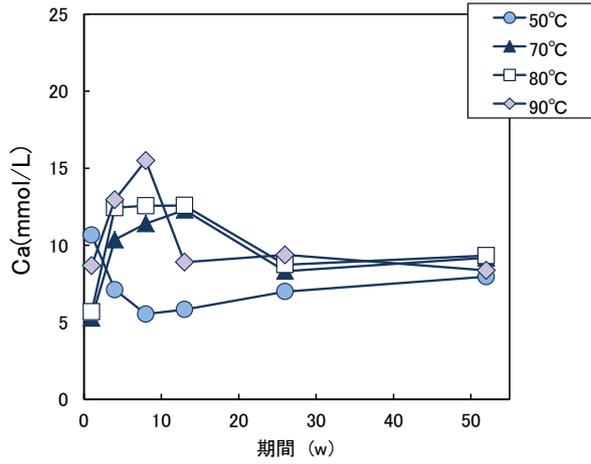


(a) Q-OPC



(b) am-OPC

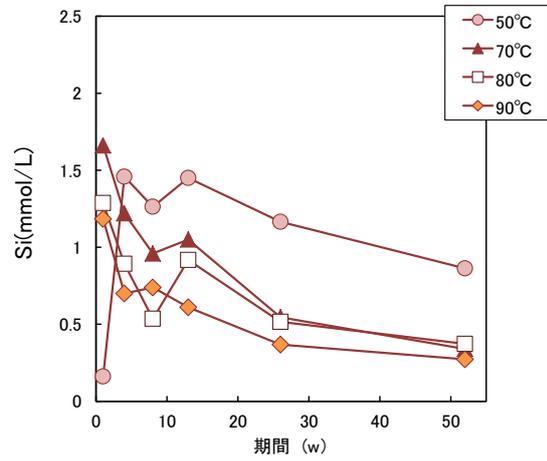
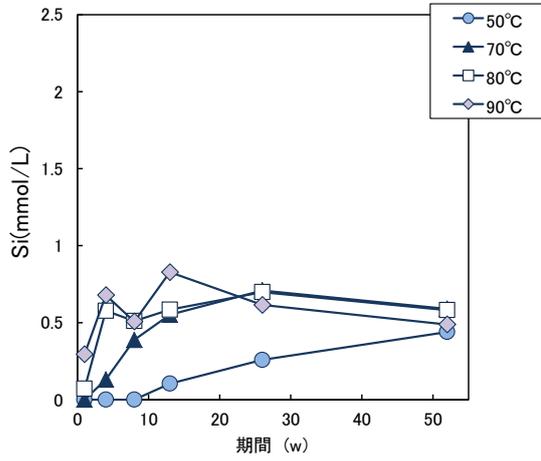
図 4.1.3-17 液相 pH



(a) Q-OPC

(b) am-OPC

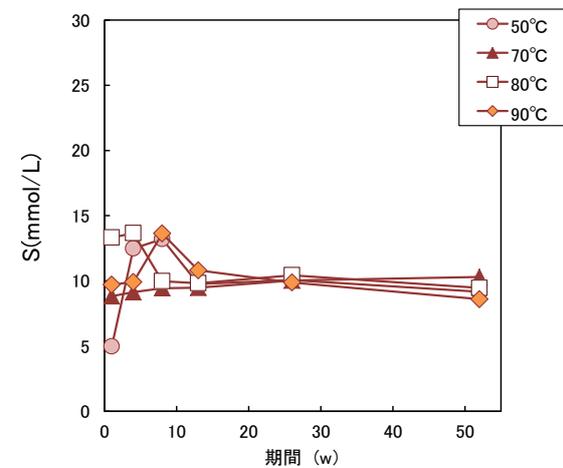
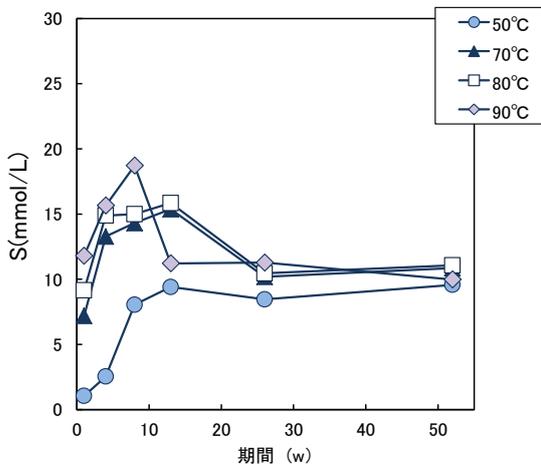
図 4.1.3-18 液相 Ca 濃度



(a) Q-OPC

(b) am-OPC

図 4.1.3-19 液相 Si 濃度



(a) Q-OPC

(b) am-OPC

図 4.1.3-20 液相 S 濃度

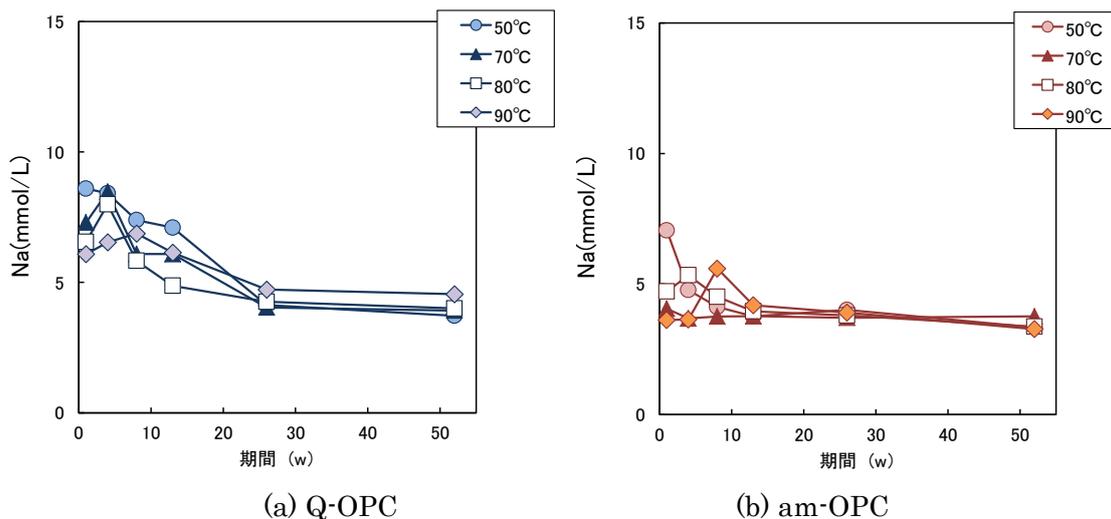


図 4.1.3-21 液相 Na 濃度

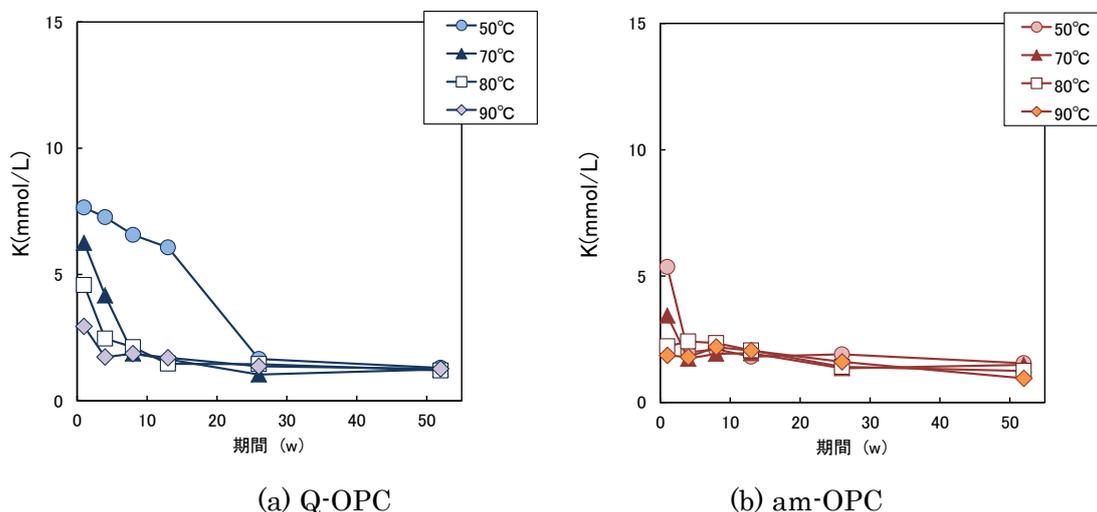


図 4.1.3-22 液相 K 濃度

4.1.4 セメント系材料の熱影響による結晶化の条件に関する試験のまとめ

セメント系材料の熱影響による C-S-H 結晶化の条件を把握するために、定温度試験を実施した。試験時間の経過に伴い結晶化の進行が認められている。

合成 C-S-H の試験は 2 年経過し、50°C においても結晶化の挙動を確認した。結晶の生成過程は、C-S-H の結晶化が生じることがわかった。また、結晶の成長過程においては、板状の結晶が生成した後に、層状の構造を形成していくことが考えられる。

C-A(S)-H の試験は 1 年経過し、70°C 以上で結晶化が確認され、50°C では結晶化は確認されていない。Al の含有により結晶化は遅延された。C-S-H において、Al イオンは Si イオンと同形置換するものと考えられる。本試験においては、Ca/Si 比=0.83 一定としたため、Ca/(Si+Al)比は、A/C=0.05 の場合で Ca/(Si+Al)=0.81、A/C=0.2 の場合で Ca/(Si+Al)=0.77 となる。Ca/(Si+Al)比が低下し結晶化が抑制された可能性も考えられる。Al の添加量及び Ca/(Si+Al)比条件も考慮し、

AI の影響を検討する必要があると考えられる。OPC の低温度試験では、50°Cにおいても徐々に結晶化が進行していることを確認した。各種定温度試験の C-S-H の結晶化は進行中であることから、試験を継続し結晶化がどの程度まで進むかを確認する必要がある。加えて C-S-H の結晶化は全体のどの程度の量であるかも初期条件を設定していく上で重要な情報であるので、定温度試験で確認していく必要がある。

本検討にて、定温度試験の成果を元にセメント系材料の C-S-H の結晶化の条件を整理した結果は、図 4.1.4-1 に示す通りである。

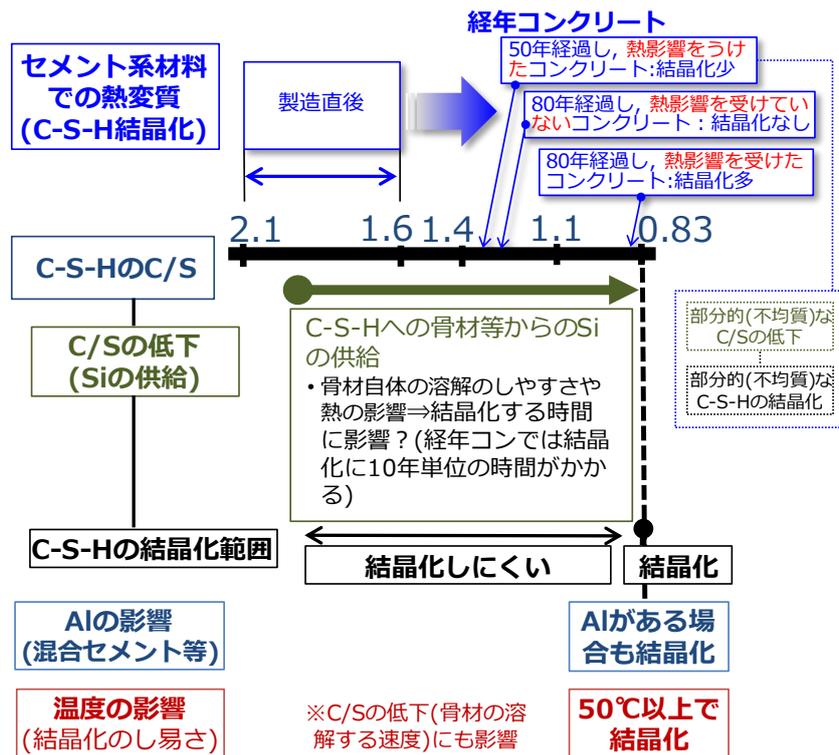


図 4.1.4-1 セメント系材料の熱変質(C-S-H の結晶化)に関わる条件のまとめ

4.2 セメント系材料の熱変質が初期条件へ及ぼす影響に関する検討

平成 26 年度までの文献調査、経年コンクリートの分析及び前項 4.1 の定温度試験の結果等から、TRU 放射性廃棄物の地層処分の制限温度 80°C [1]以下の条件下で、セメント系材料の主要な水和物である珪酸カルシウム水和物（以下、C-S-H）の結晶化の進行が懸念される。そのため、処分場の閉鎖時を起点とする長期挙動評価の初期条件への C-S-H の結晶化の影響が懸念される。結晶化に関わる要因及び条件を整理していくのに加え、結晶化の物性値に及ぼす影響を明らかにし、初期条件の設定への影響や制限温度（80°C）への関係についても明らかにする必要がある。

4.2 項では、セメント系材料の機械的特性及び物質移行特性等の各種物性値を支配する空隙特性への影響を試験により把握することを目的として、試験体を作製して熱変質をさせるための試験を開始した。加えて、結晶化により影響の大きいと考えられる、核種の溶解度及び吸着挙動の変化について既往の知見等から整理した。

4.2.1 C-S-H の結晶化が物性に及ぼす影響

C-S-H が結晶化し、トバモライト等が生成した場合、C-S-H とトバモライトの密度の違いにより、セメント系材料の微細構造が変化し、物質移行特性や強度等の機械特性へ少なからず影響することが想定される。このような C-S-H の結晶化がセメント系材料の物性へ与える影響を明らかにするために、C-S-H が結晶化した状態の硬化体を作製し、その特性を評価することとした。平成 27 年度は、硬化体の作製を検討するとともに、一部の試料については評価を実施した。先行して実施している OPC ペーストの粉末と SiO₂ 微粉末の混合物を用いた定温度試験においては、90°C、1 週間で結晶化（C-S-H のトバモライト化）の XRD ピークが検出された。平成 27 年度は、SiO₂ 微粉末を混合したセメントペースト及びモルタルの硬化体を作製し、定温度試験を開始した。

(1) 硬化体の作製

ペースト及びモルタルの硬化体を作製し、定温度試験を実施した。硬化体の作製条件を表 4.2.1-1 に、配合を表 4.2.1-2 に示す。

表 4.2.1-1 硬化体の作製条件

項目	
材 料	セメント(OPC) : 普通ポルトランドセメント (セメント協会、研究用セメント) シリカ微粉末(SiO ₂) : 粒径 4μm、高純度化学社製の試薬 砂 : 石灰石砂
シリカ混合量	OPC 60wt% - SiO ₂ 40wt%
水粉体比	ペースト : 50% モルタル : 50%
養生	20°C、水中養生 3 ヶ月
形 状	ペースト : 2×2×3cm モルタル : 4×4×16cm

表 4.2.1-2 硬化体の配合

	紛体(mass)	W/B(mass.)	S/P(vol.)	計量値			
				OPC	SiO ₂	水	砂
ペースト	OPC:SiO ₂ = 60wt%:40wt%	0.5	1	480	320	400	—
モルタル		0.5	—	1440	960	1200	5367.8

(2) 定温度試験

作製した硬化体は、20℃で3か月間水中養生した。硬化体の定温度試験では、温度条件を20℃、50℃、70℃、80℃、90℃の5水準とした。定温度試験のフロー図を図 4.2.1-1 に示す。

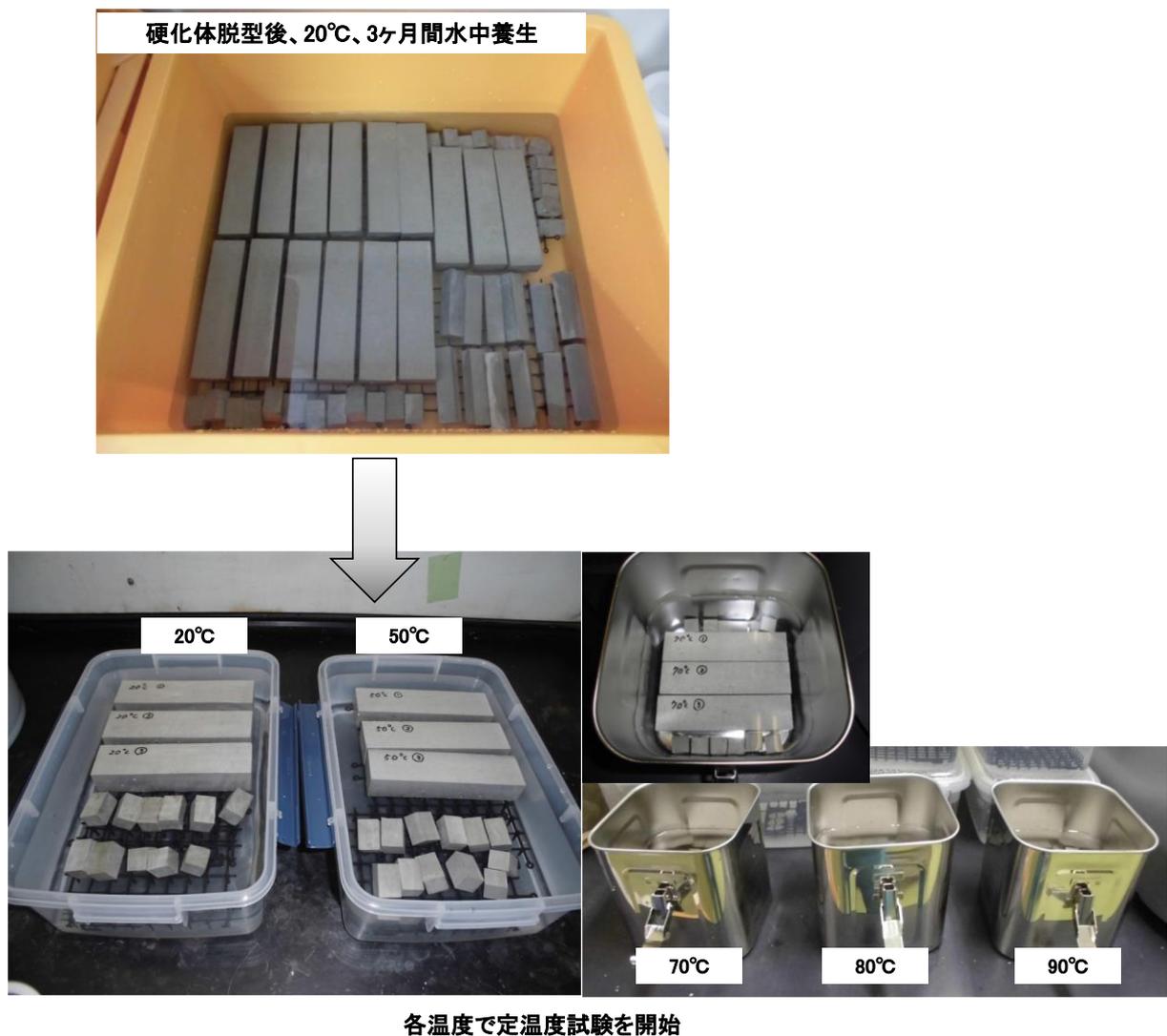


図 4.2.1-1 定温度試験のフロー

(3) 評価項目

平成 27 年度は、定温度試験開始前の初期試料及び材齢 1 ヶ月の試料について以下の測定を実施した。

1) ペースト硬化体の評価項目

a. ペースト硬化体の質量及び長さ変化

初期試料及び定温度試験材齢 1 ヶ月のペースト硬化体の質量及び長さを測定した。硬化体質量は 1mg まで、長さはノギスを用いて 0.01mm まで計測した。初期試料の値を初期値とし、初期値からの変化率を求めた。

b. XRD による鉱物の同定

XRD による結晶鉱物の同定を実施した。

c. Ca(OH)₂ の定量

ペースト硬化体中の Ca(OH)₂ を定量するため、示差熱重量分析 (TG-DTA) 測定を実施した。450°C 付近に現れる減少量より Ca(OH)₂ 量を測定した。また、100°C から 400°C の減少量及び 100°C から 1000°C までの減少量を結合水量として求め、ペースト硬化体の水和率の目安とした。

d. EPMA による Ca/Si モル比の測定

ペースト硬化体中の Ca(OH)₂ を定量するため、示差熱重量分析 (TG-DTA) 測定を実施した。450°C 付近に現れる減少量より Ca(OH)₂ 量を測定した。また、100°C から 400°C の減少量及び 100°C から 1000°C までの減少量を結合水量として求め、ペースト硬化体の水和率の目安とした。

e. 水銀圧入法による空隙径分布

水銀圧入法によって空隙率・空隙径分布を測定した。

測定範囲：0.03～300µm

f. 窒素吸着法による空隙径分布の測定

N₂ 吸着法による空隙径分布及び BET 法による比表面積の測定を実施した。

測定範囲：2～100nm

2) モルタルの評価項目

a. 供試体質量

供試体間で大きな差がなく、均一な供試体であるか確認するため、モルタル供試体の質量を 0.1g まで測定した。

b. 長さ変化

コンパレータ法によって供試体長さ変化を測定した。(最小値：0.01mm)

供試体の長さ変化測定では、供試体のゆがみ等の影響を考慮するため、供試体 1 検体に

つき 4 方向（打設面を上、正及び逆方向、打設面を手前、正及び逆方向）から測定した。長さ変化の測定方向を図 4.2.1-2 に示す。

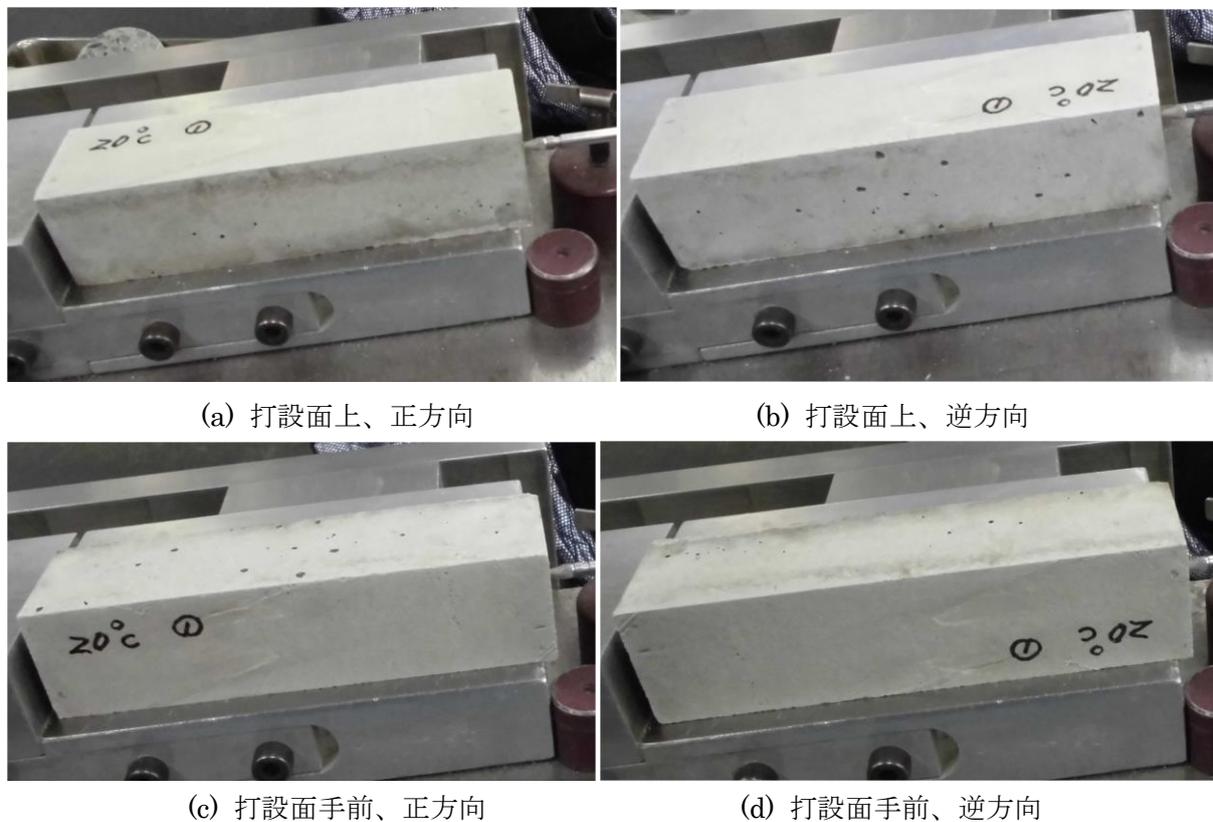


図 4.2.1-2 長さ変化の測定方向

(4) 試験結果

1) ペースト硬化体

a. ペースト硬化体の質量及び長さ変化

作製したペースト硬化体の中から 3 検体を選び、質量及び長さを測定し、初期値からの変化率を求めた。測定結果を表 4.2.1-3 に示す。定温度試験 1 ヶ月において、温度の影響による顕著な違いは認められなかった。

表 4.2.1-3 ペースト硬化体の質量及び長さ測定結果

温度	N=	質量(g)		変化率(%)	長さ(mm)		変化率(%)
		初期値	1ヶ月		初期値	1ヶ月	
20℃	1	22.043	22.021	-0.10	30.00	29.98	-0.09
	2	21.856	21.827	-0.13	29.71	29.73	0.09
	3	22.125	22.108	-0.08	29.91	29.94	0.14
	平均	—	—	-0.10	—	—	0.05
50℃	1	21.700	21.719	0.09	29.48	29.50	0.09
	2	21.657	21.670	0.06	29.39	29.38	-0.05
	3	22.107	22.132	0.11	29.97	29.99	0.09
	平均	—	—	0.09	—	—	0.05
70℃	1	21.679	21.843	0.76	29.65	29.69	0.18
	2	21.973	22.132	0.72	29.94	29.99	0.23
	3	21.734	21.922	0.87	29.61	29.67	0.28
	平均	—	—	0.78	—	—	0.23
80℃	1	21.964	22.149	0.84	29.97	29.99	0.09
	2	21.947	22.116	0.77	29.96	30.02	0.27
	3	21.927	22.113	0.85	29.92	29.95	0.14
	平均	—	—	0.82	—	—	0.17
90℃	1	21.946	22.148	0.92	29.90	29.92	0.09
	2	21.987	22.195	0.95	29.95	29.99	0.18
	3	21.964	22.179	0.98	30.03	30.06	0.14
	平均	—	—	0.95	—	—	0.14

b. 鉱物の同定

XRD による鉱物の同定結果を表 4.2.1-4 に、XRD 測定結果を図 4.2.1-3 に示す。

初期試料には、セメント水和物であるポルトランドイト (Ca(OH)_2)、C-S-H が検出された。その他、シリカ微粉末を混合していることからクオーツのピークも検出された。定温度試験材齢 1 ヶ月の 20℃、50℃の試料において同定された鉱物は、初期試料と同一であった。セメントの水和が進行していることが推測できるが、鉱物の変化は確認されなかった。70℃、80℃90℃では、ポルトランドイトのピークが消失した。クオーツのピークは確認されるが、90℃の試料では、その強度が小さくなった。ポルトランドイトとシリカ微粉が反応したことにより、ポルトランドイトが消費されたものと考えられる。

表 4.2.1-4 XRD による鉱物の同定結果

温度	クオーツ	ポルトランドイト	C-S-H	カトサイト	トバモライト
初期試料	○	○	○	—	—
20℃	○	○	○	—	—
50℃	○	○	○	△	—
70℃	○	—	○	○	—
80℃	○	—	○	○	—
90℃	○	—	○	○	—

○：ピークを検出，△：ピーク強度が小さい，—：検出されない

Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, K:katoite

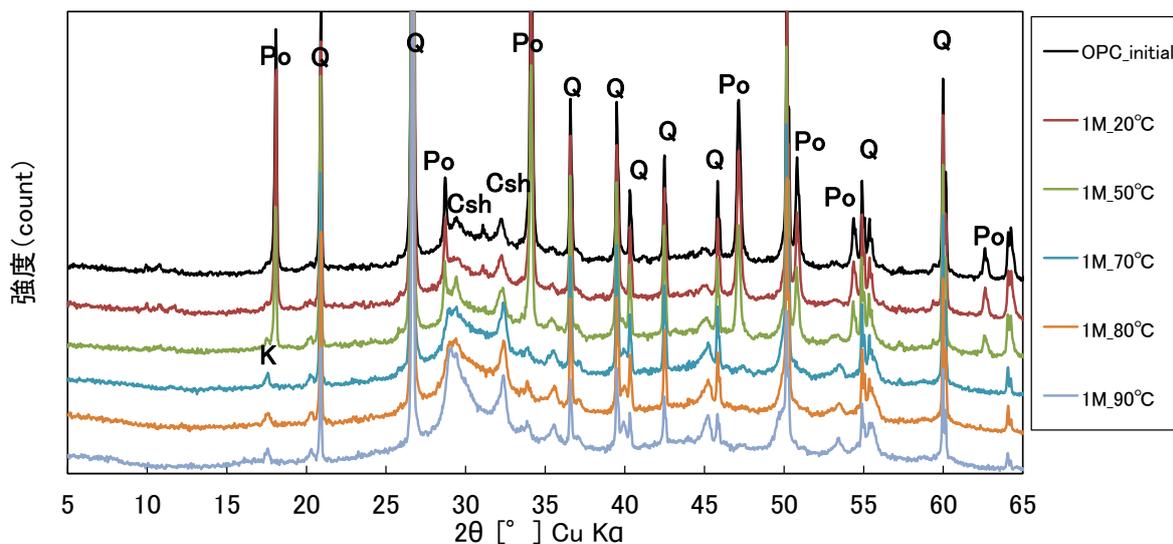


図 4.2.1-3 XRD 測定結果

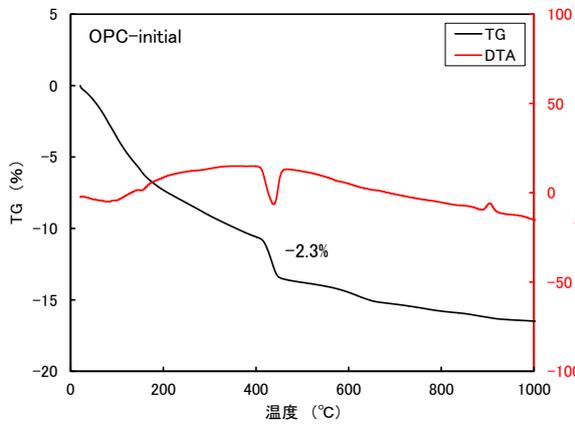
c. Ca(OH)₂ の定量

TG-DTA 測定結果を表 4.2.1-5 に、各試料の TG-DTA 曲線を図 4.2.1-4 に示す。初期試料と 20°C の試料の Ca(OH)₂ 量は、同程度であり、50°C の試料は減少していた。70°C、80°C、90°C の試料では、Ca(OH)₂ 検出できなかった。100°C～400°C までの減少量においては、70°C、80°C、90°C の試料が、その他の初期試料や 20°C の試料と比較して若干大きな値を示した。400°C 以下の減少量には、AFt や AFm 等のアルミネート水和物と C-S-H の結合水の脱水に起因する減少と考えられる。Ca(OH)₂ が含有しない 70°C、80°C、90°C では、Ca(OH)₂ 量がクォーツと反応し、C-S-H を生成したことにより、400°C までの結合水量が増加した可能性が考えられる。

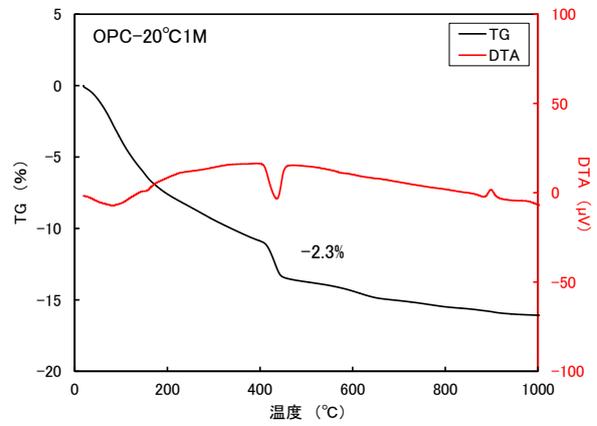
表 4.2.1-5 TG-DTA 測定結果

温度	結合水量(%)		Ca(OH) ₂ (%)	
	100～400°Cの減少量	100～1000°Cの減少量	減少量	生成量
初期試料	7.0	12.8	2.3	9.3
20°C	7.1	12.2	2.3	9.6
50°C	7.4	11.9	1.8	7.2
70°C	9.0	11.9	—	—
80°C	9.4	12.0	—	—
90°C	9.5	11.6	—	—

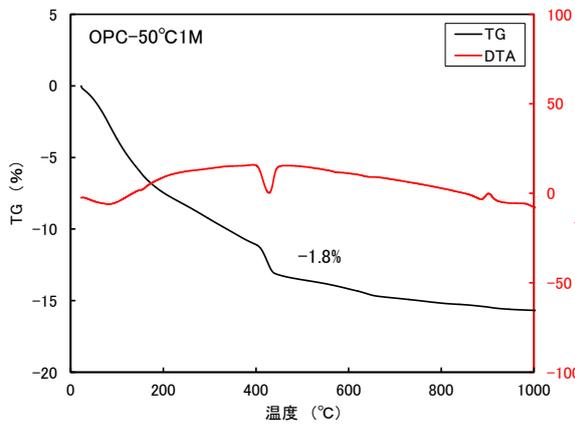
— : 検出下限以下



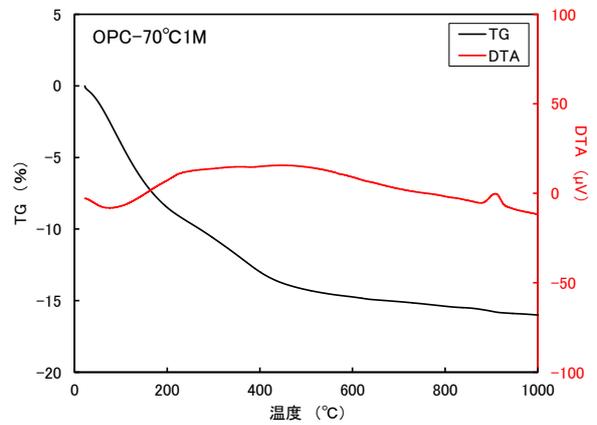
(a) 初期試料



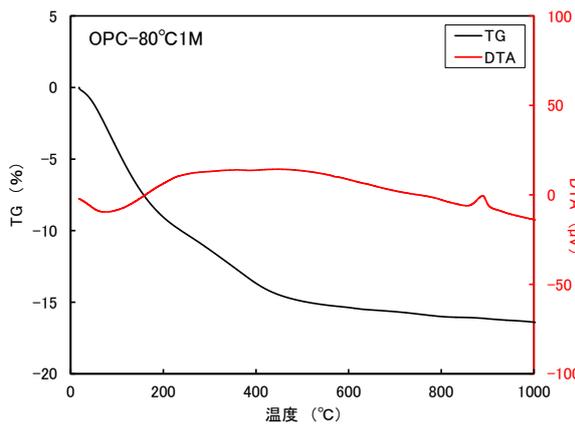
(b) 20°C



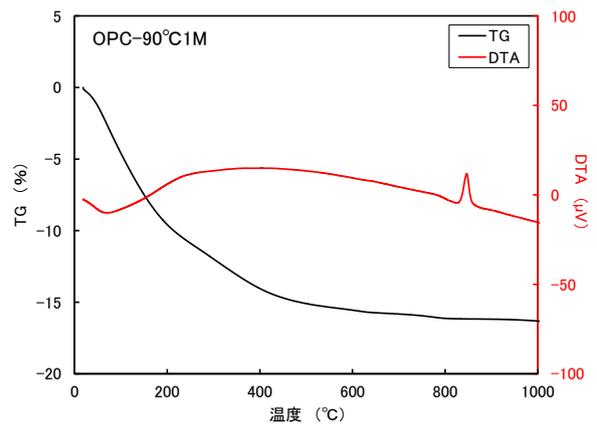
(c) 50°C



(d) 70°C



(e) 80°C



(d) 90°C

図 4.2.1-4 TG-DTA 曲線

d. EPMA による Ca/Si モル比

EPMA の測定結果を図 4.2.1-5～図 4.2.1-10 に示す。EPMA の測定結果では、マッピング分析は任意の 3 ヶ所について行い、その測定結果を基に Ca/Si モル比の区間を 0.1 毎で整理し、Ca/Si 比に対応するピクセル数をヒストグラムに表した。なお、Ca/Si モル比のデータを解析するにあたっては、空隙及び SiO₂ 微粉末に当たる部分の影響を抑えるために、CaO が 25mass%以上を示したピクセルのみ抽出した。

初期試料、20℃及び 50℃の EPMA 測定結果は、類似した結果となった。Ca/Si モル比分布では、白く示された Ca/Si モル比が高い範囲が多く見られた。ヒストグラムの結果からも、Ca/Si モル比が 3 以上の範囲が多くあることが示されている。この範囲は Ca(OH)₂ 及びアルミネート相の部分にあたると考えられ、Ca(OH)₂ が分布していることからこの範囲のピクセル数が多く表れていると考えられる。その他の範囲については、Ca/Si モル比 1.2 以下の水色と青色が多く見られた。Ca/Si モル比 < 3 の範囲では、0.8～1.2 の範囲のピクセル数が多くなった。この Ca/Si モル比は、通常、Ca(OH)₂ が存在するペーストにおける C-S-H の Ca/Si モル比より小さい値である。また、初期試料、20℃及び 50℃におけるヒストグラムの形状は扁平となり、明らかな正規分布の形とならなかった。通常、十分に水和したペースト硬化体においては C-S-H が占める割合が多く、本測定のように Ca/Si モル比 < 3 の範囲でデータを整理した場合、ヒストグラムは正規分布となり、最頻値が C-S-H の Ca/Si モル比の値となる。今回の試料では、SiO₂ 微粉末の粒径が 4μm と小さいことから C-S-H との明確な分離が難しく、正規分布とならなかったものと考えられる。70℃の試料では 20℃のケースよりも白い範囲は少なくなった。TG-DTA の結果より、Ca(OH)₂ は検出されていないことから白い範囲はアルミネート相であると考えられる。ヒストグラムは、Ca/Si モル比が 1.2～1.5 の範囲に最頻値があり、正規分布に近い形状を示している。SiO₂ 微粉末が反応したために分析面積あたりの SiO₂ 微粉末の割合が減少し、C-S-H の割合が多くなったことから、C-S-H の Ca/Si モル比を示す正規分布の形状を示したものと考えられる。つまり、70℃の試料のケースでは、C-S-H の Ca/Si モル比が 1.2～1.5 であると推定される。80℃のケースでは、70℃の試料と類似した結果となっているが、ヒストグラムの形状は 70℃のケースよりも尖った形状となった。SiO₂ 微粉末が反応し、C-S-H が占める割合が増加していることが考えられる。最頻値については、70℃の場合と同程度であり、C-S-H の Ca/Si モル比は 1.1～1.3 の範囲にあるものが多いと考えられる。90℃では、ヒストグラムの最頻値は、0.9～1.1 と 70℃及び 80℃の場合より小さい値を示した。Ca(OH)₂ が消費された後には、C-S-H の Ca/Si モル比が低くなっているものと推測される。

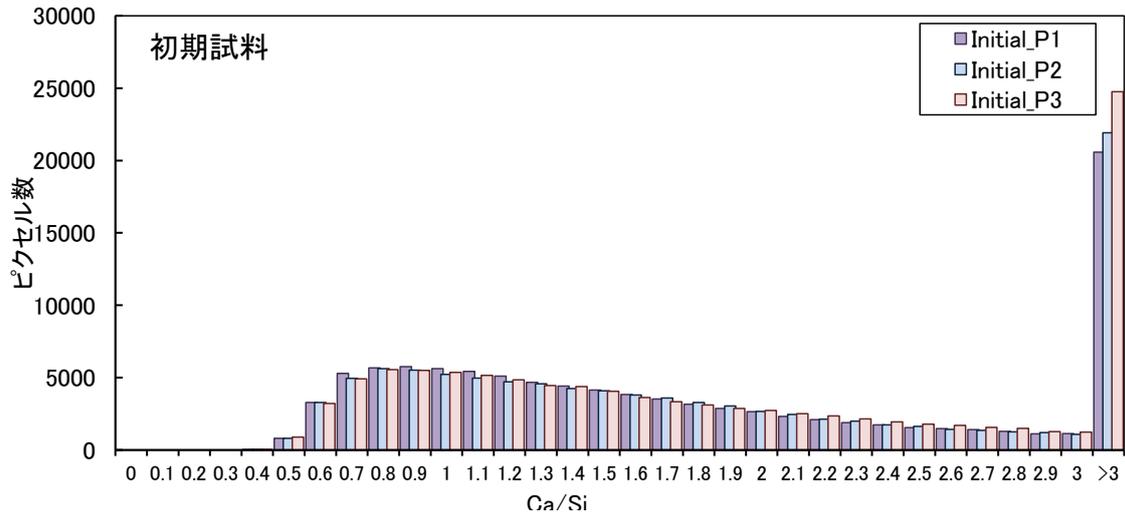
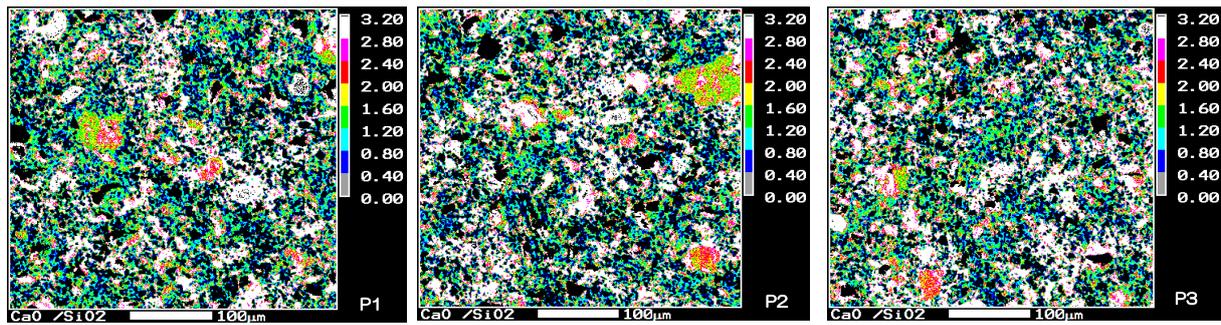


図 4.2.1-5 初期試料の EPMA 測定結果

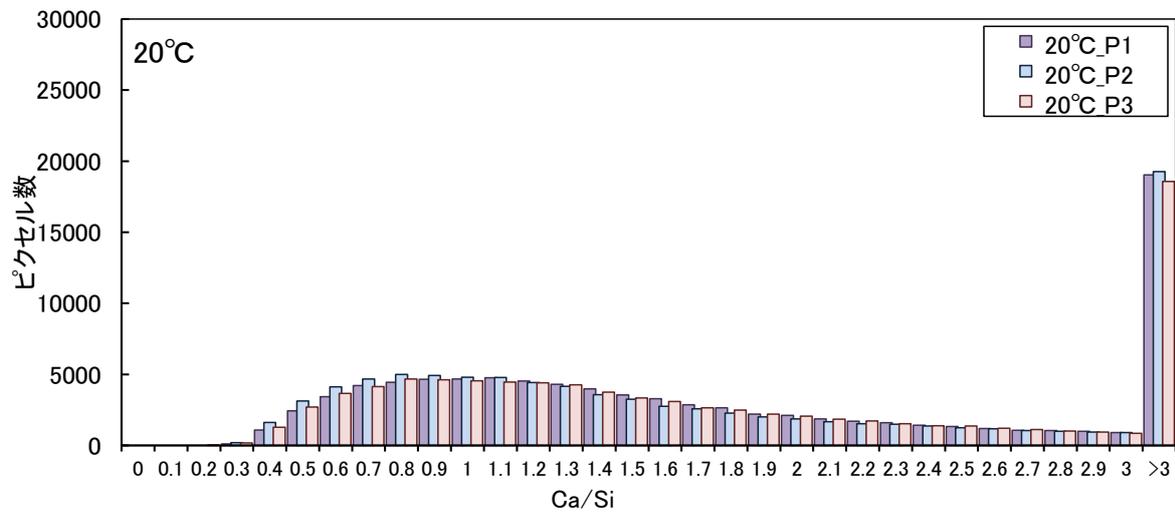
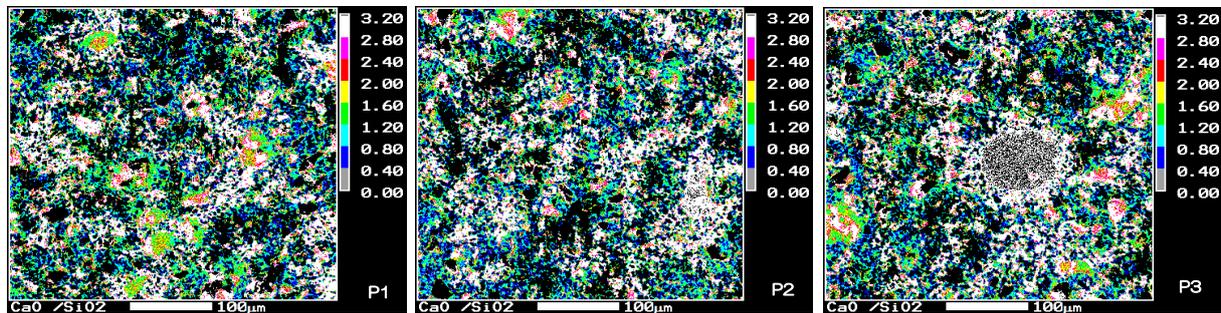


図 4.2.1-6 20°C 試料の EPMA 測定結果

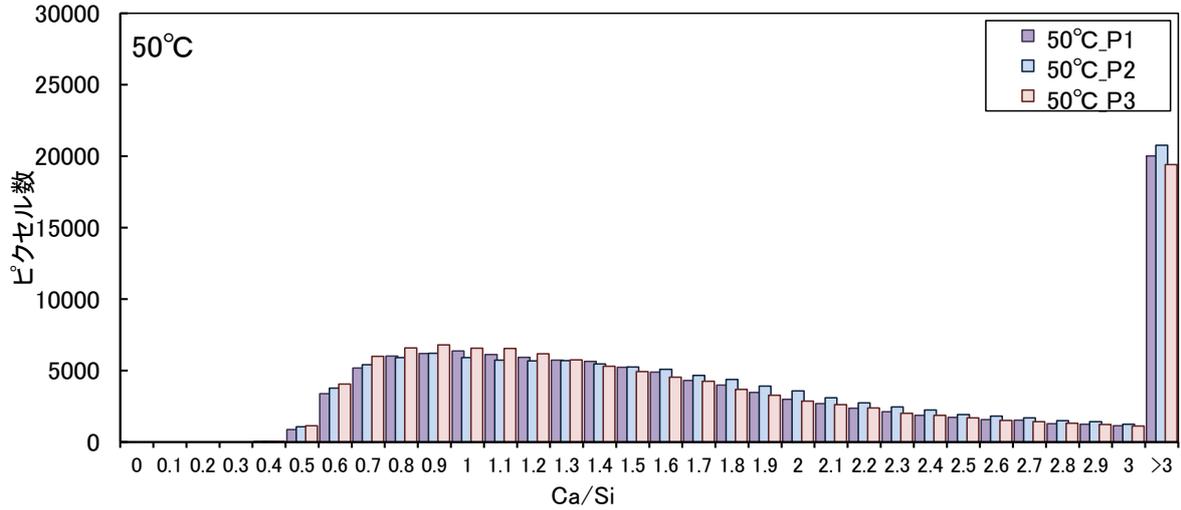
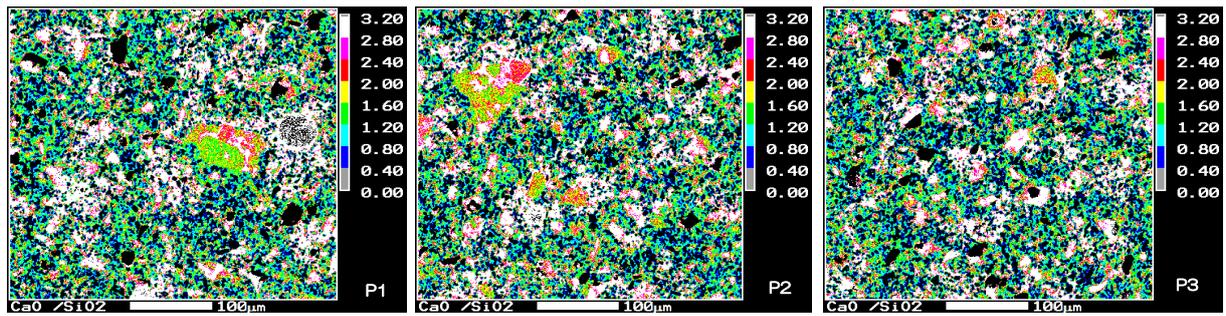


図 4.2.1-7 50°C試料の EPMA 測定結果

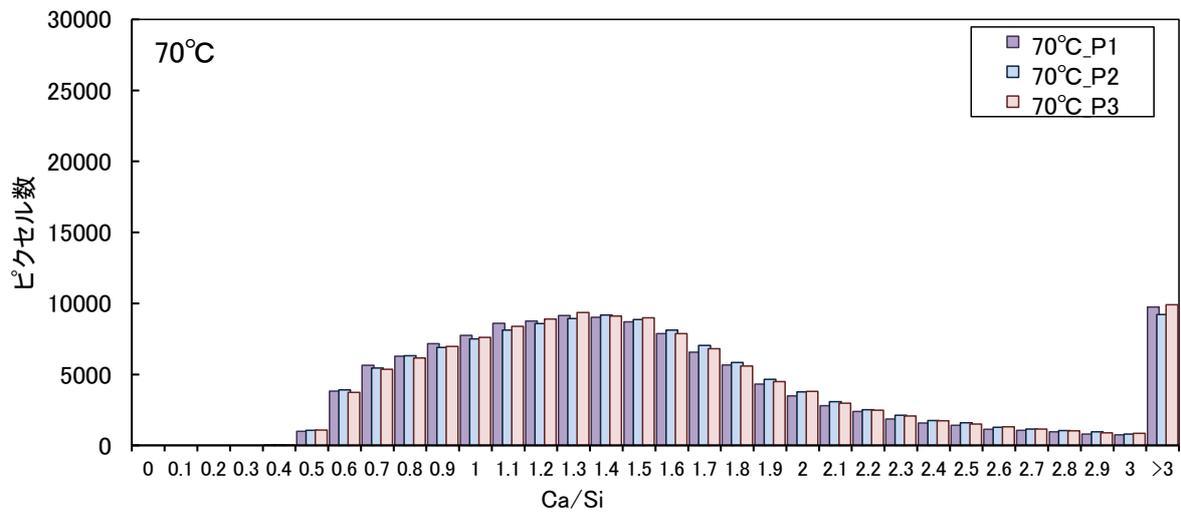
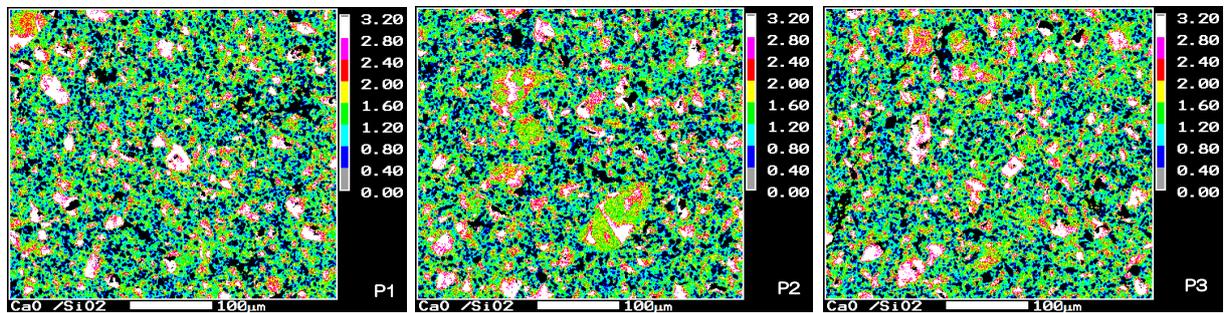


図 4.2.1-8 70°C試料の EPMA 測定結果

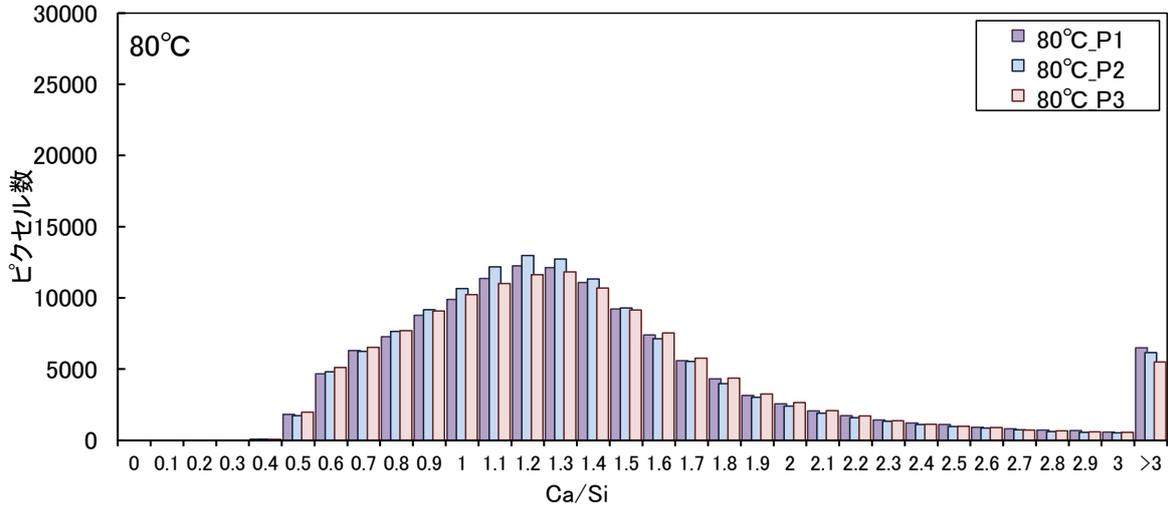
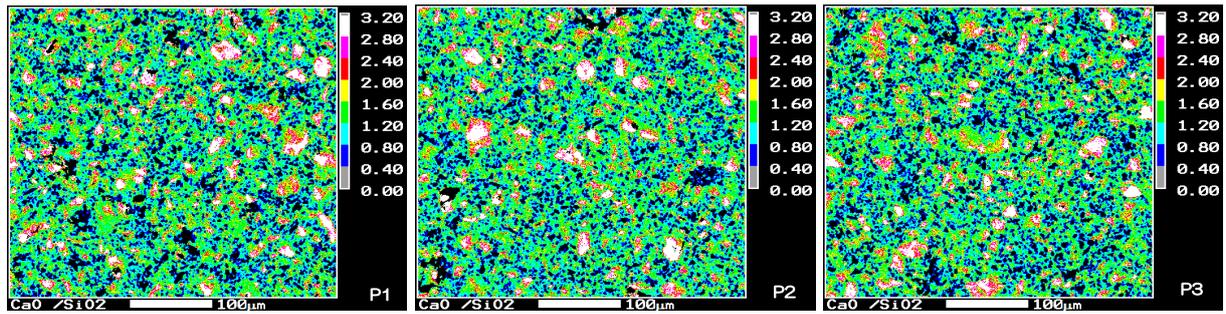


図 4.2.1-9 80°C試料の EPMA 測定結果

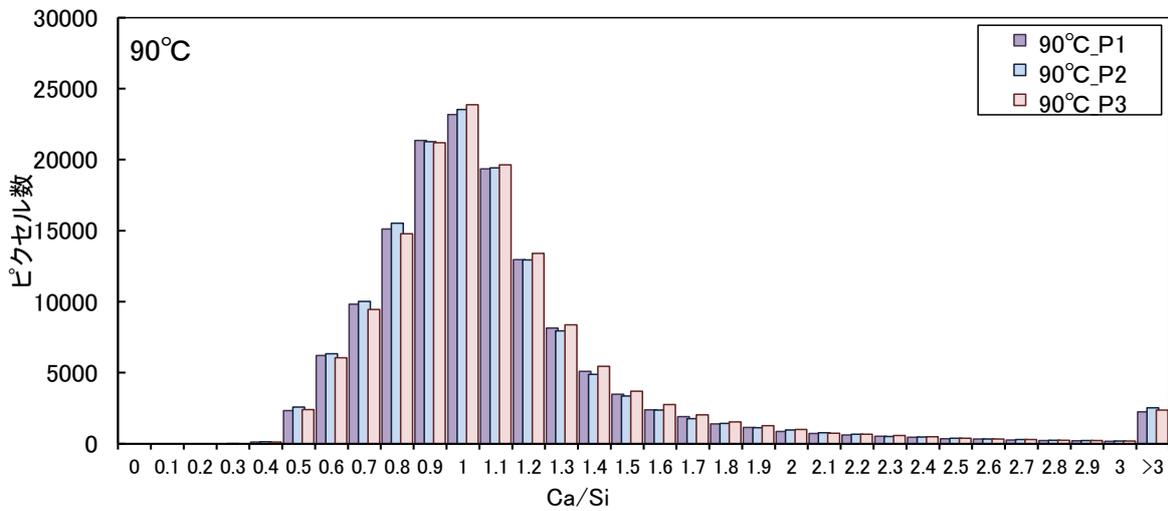
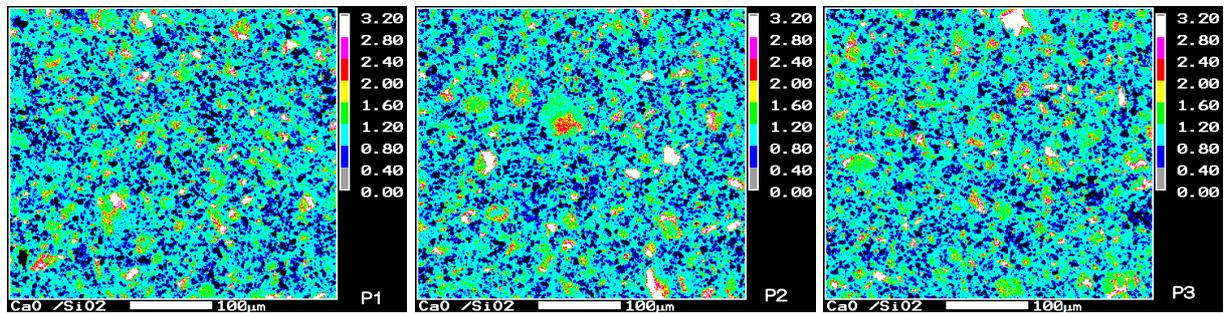


図 4.2.1-10 90°C試料の EPMA 測定結果

e. 水銀圧入法による空隙径分布

水銀圧入式ポロシメータの測定結果を表 4.2.1-6 に示す。また、空隙径と累積空隙率の関係を図 4.2.1-11 に、空隙径と微分空隙容積の関係を図 4.2.1-12 に示す。

20°C及び50°Cの試料は、初期試料に比べると、0.5~0.1 μ m付近の空隙がわずかに少なくなっているものの、大きな差は見られなかった。70°C、80°C、90°Cの試料では、明らかに、温度が高いほど大きな径の空隙が減少し、小さな空隙の増加が見られた。空隙径が小さい径へと移行し、空隙率は減少した。ポロシメータによって求められる見かけ密度も70°C、80°C、90°Cの試料では、20°Cの試料よりも小さくなった。70°C、80°C、90°Cの試料では、Ca(OH)₂が反応し、C-S-Hが生成したことから組織が緻密になっているものと考えられる。

表 4.2.1-6 ポロシメータ測定結果

試料名 (温度)	空隙率 (%)	かさ密度 (g/cm ³)	見かけ密度 (g/cm ³)
初期試料	37.1	1.42	2.26
20°C	39.1	1.37	2.24
50°C	39.9	1.36	2.27
70°C	36.6	1.36	2.15
80°C	35.6	1.39	2.15
90°C	31.8	1.39	2.04

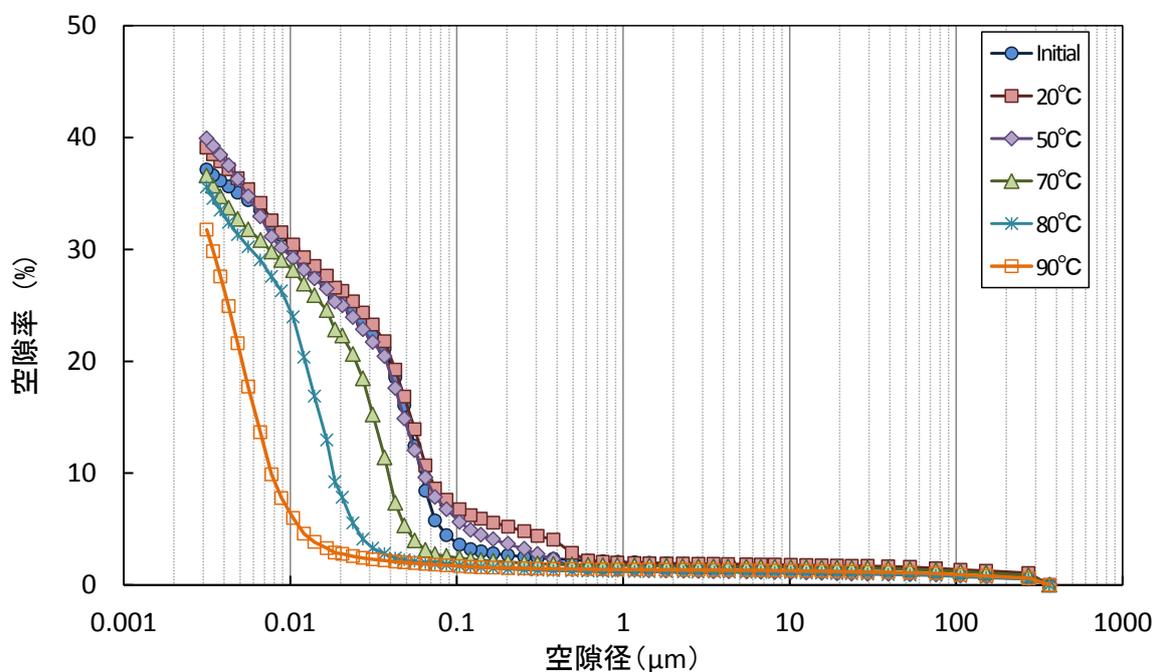


図 4.2.1-11 空隙径と累積空隙率

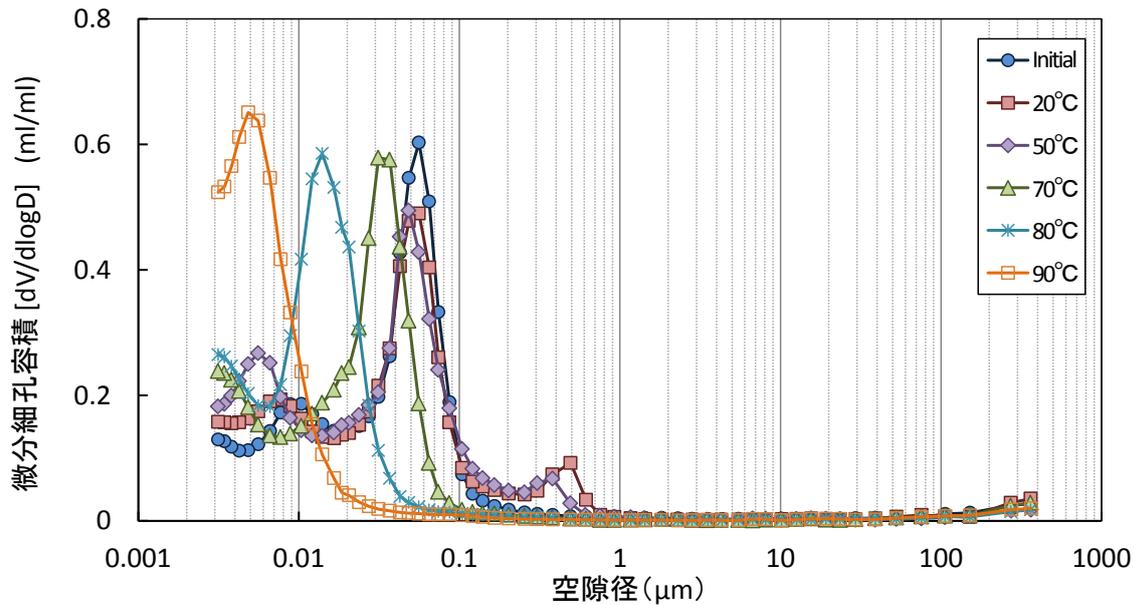


図 4.2.1-12 空隙径と微分細孔容積

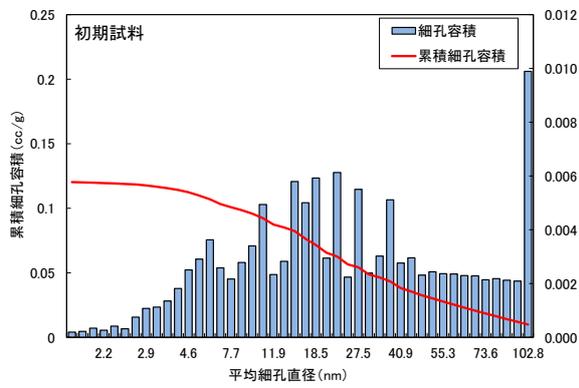
f. 窒素吸着法による空隙径分布

窒素吸着法により測定した比表面積、空隙容積、平均空隙径を表 4.2.1-7 に示す。また、窒素吸着法により求めた細孔径分布を図 4.2.1-13 に、累積空隙容積の比較を図 4.2.1-14 に示す。

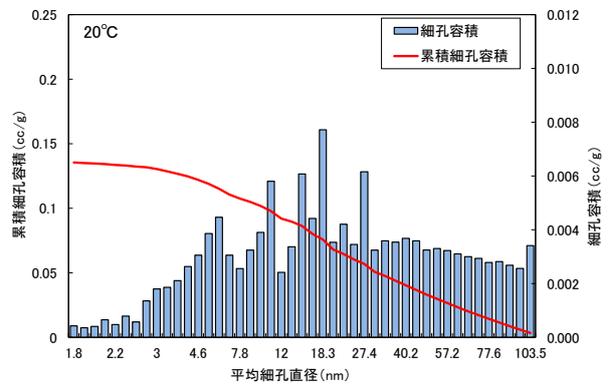
窒素吸着法による測定では、水銀圧入式ポロシメータより微細な空隙について精緻な測定が可能である。C-S-H のような微細な水和物が増加すると、10nm 以下の微細な空隙が増加する傾向が確認されることを想定したが、本結果においては、明確な傾向は認められなかった。80°C 及び 90°C の温度の高い試料では、数十 nm の空隙容積の増加が認められ、これは、90°C の試料では 50nm 付近の空隙径が他の試料よりも多いというポロシメータの結果と整合が見られた。

表 4.2.1-7 窒素吸着法による測定結果

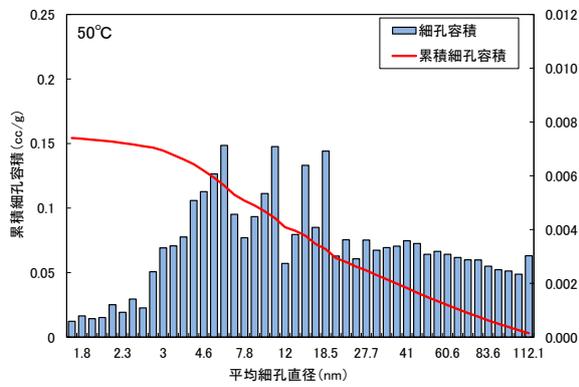
試料名 温度	比表面積(m ² /g) [BET 法]	空隙容積(cc/g) [BJH 法]	平均空隙径 (nm)
初期試料	30.7	0.120	13.0
20°C	40.2	0.135	11.2
50°C	59.0	0.154	8.5
70°C	48.4	0.149	10.3
80°C	52.0	0.161	10.3
90°C	60.3	0.196	11.0



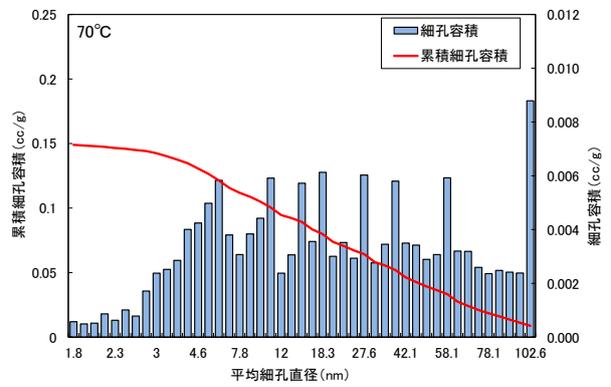
(a) 初期試料



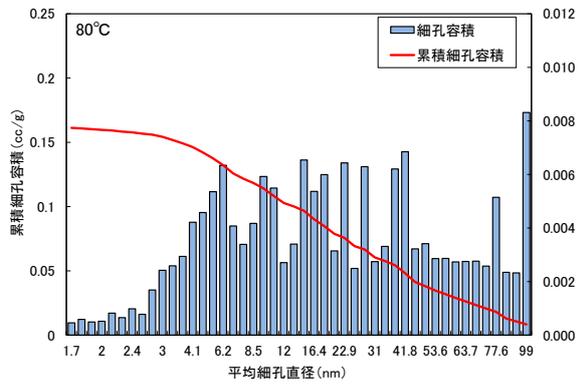
(b) 20°C試料



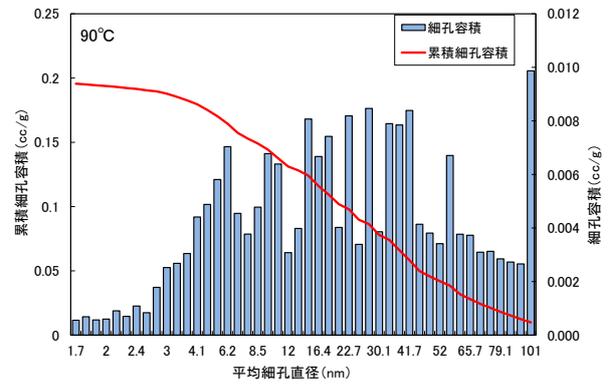
(c) 50°C試料



(d) 70°C試料



(e) 80°C試料



(f) 90°C試料

図 4.2.1-13 窒素吸着法による細孔径分布

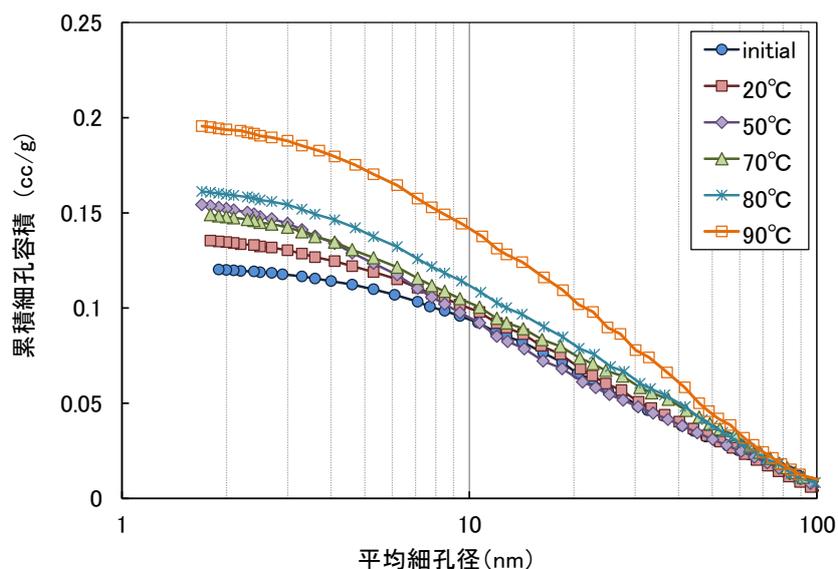


図 4.2.1-14 累積空隙容積

2) モルタルの長さ変化

a. 供試体質量

モルタルの質量測定結果を表 4.2.1-8 に示す。作製したモルタルの初期値の質量はそれほど大きな差異はなく、均一な供試体が作製できたものと考えられる。また、定温度試験 1 ヶ月におけるモルタル質量の結果より、大きな変化は見られなかった。

表 4.2.1-8 質量測定結果

温度	N=	質量(g)		変化率(%)
		初期値	1ヶ月	
20°C	1	581.5	581.8	0.05
	2	580.5	580.8	0.05
	3	581.5	582.0	0.08
	平均	—	—	0.06
50°C	1	576.9	576.4	-0.08
	2	575.5	575.0	-0.09
	3	576.4	575.9	-0.08
	平均	—	—	-0.08
70°C	1	574.3	573.5	-0.14
	2	575.8	575.0	-0.14
	3	575.6	574.7	-0.15
	平均	—	—	-0.14
80°C	1	576.9	575.9	-0.18
	2	577.8	576.8	-0.17
	3	576.0	575.0	-0.17
	平均	—	—	-0.17
90°C	1	579.1	577.6	-0.26
	2	579.3	577.7	-0.27
	3	577.1	575.5	-0.27
	平均	—	—	-0.27

b. 長さ変化

長さ変化の測定結果を表 4.2.1-9 に示す。定温度試験 1 ヶ月の時点では、温度の違いによる長さ変化率の違いは見られなかった。

表 4.2.1-9 モルタル供試体の長さ変化

温度	N=	基長(mm)				1ヶ月後の長さ(mm)				1ヶ月後の変化率(%)				Ave.
		打設面 上		打設面 手前		打設面 上		打設面 手前		打設面 上		打設面 手前		
		正	逆	正	逆	正	逆	正	逆	正	逆	正	逆	
20℃	1	-0.030	-0.032	-0.031	-0.033	-0.746	-0.799	-0.785	-0.827	-0.716	-0.767	-0.754	-0.794	-0.758
	2	-0.029	-0.027	-0.030	-0.029	-0.730	-0.691	-0.760	-0.743	-0.701	-0.664	-0.730	-0.714	-0.702
	3	-0.035	-0.036	-0.038	-0.038	-0.892	-0.922	-0.959	-0.956	-0.857	-0.886	-0.921	-0.918	-0.896
	平均	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.785
50℃	1	-0.025	-0.028	-0.028	-0.029	-0.700	-0.705	-0.698	-0.727	-0.675	-0.677	-0.670	-0.698	-0.680
	2	-0.030	-0.031	-0.031	-0.031	-0.769	-0.775	-0.765	-0.771	-0.739	-0.744	-0.734	-0.740	-0.739
	3	-0.025	-0.025	-0.026	-0.025	-0.625	-0.608	-0.643	-0.631	-0.600	-0.583	-0.617	-0.606	-0.602
	平均	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.674
70℃	1	-0.030	-0.030	-0.031	-0.031	-0.735	-0.736	-0.776	-0.775	-0.705	-0.706	-0.745	-0.744	-0.725
	2	-0.031	-0.029	-0.032	-0.030	-0.761	-0.724	-0.801	-0.767	-0.730	-0.695	-0.769	-0.737	-0.733
	3	-0.030	-0.029	-0.030	-0.030	-0.738	-0.722	-0.755	-0.768	-0.708	-0.693	-0.725	-0.738	-0.716
	平均	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.725
80℃	1	-0.030	-0.029	-0.030	-0.029	-0.742	-0.724	-0.760	-0.728	-0.712	-0.695	-0.730	-0.699	-0.709
	2	-0.031	-0.032	-0.032	-0.033	-0.773	-0.792	-0.796	-0.832	-0.742	-0.760	-0.764	-0.799	-0.766
	3	-0.033	-0.032	-0.034	-0.033	-0.822	-0.814	-0.836	-0.834	-0.789	-0.782	-0.802	-0.801	-0.794
	平均	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.756
90℃	1	-0.037	-0.037	-0.036	-0.037	-0.927	-0.938	-0.908	-0.930	-0.890	-0.901	-0.872	-0.893	-0.889
	2	-0.036	-0.037	-0.036	-0.037	-0.918	-0.942	-0.915	-0.936	-0.882	-0.905	-0.879	-0.899	-0.891
	3	-0.037	-0.038	-0.038	-0.039	-0.947	-0.977	-0.966	-0.978	-0.910	-0.939	-0.928	-0.939	-0.929
	平均	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.903

(5) C-S-H の結晶化が物性に及ぼす影響のまとめ

本検討では、セメント系材料において C-S-H が結晶化してトバモライト等が生成した場合の、物質移行特性や物理特性への影響を把握するため、硬化体による定温度試験を開始した。

ペースト硬化体及びモルタル硬化体を作製し、50℃、70℃、80℃、90℃の定温度試験を開始し、材齢 1 ヶ月の試料について評価した。その結果、ペースト硬化体及びモルタル硬化体とも、材齢 1 ヶ月における長さ変化は確認されなかった。ペースト硬化体を用いた分析では、いずれの温度条件においてもトバモライトは確認されなかった。70℃、80℃、90℃では、水酸化カルシウムが消失し、シリカ微粉と水酸化カルシウムの反応により C-S-H が生成しているものと推測される。水銀圧入法及び窒素吸着法による空隙径分布の測定結果からも、90℃では 50nm 程度の微細な空隙の増加が見られることから、C-S-H の生成により微細構造が変化していると考えられる。また、C-S-H の Ca/Si モル比も 90℃では、70℃及び 80℃のケースと比較すると低

くなっていることが確認された。今後、定温度試験を継続し、鉱物変化と物性変化の関係を評価することで C-S-H の結晶化が物性変化に及び影響を検討していく必要がある。

4.2.2 C-S-H の結晶化が核種移行に及ぼす影響の文献調査

セメント系材料の C-S-H が結晶化した場合に処分システムの安全評価においてどのような影響が考えられるか検討するために、C-S-H の結晶化が核種移行パラメータへ与える影響に関して以下の点について情報を収集した。

- ①pH 低下による放射性元素の溶解度への影響
- ②C-S-H の結晶化による放射性元素の収着（収着分配係数）への影響

調査対象とする元素は、TRU 2 次レポート[1]において解析対象となっている安全評価上重要な元素、25 元素を基本とした。

C、Cl、Co、Ni、Se、Sr、Zr、Nb、Mo、Tc、Pd、Sn、I、Cs、Cm、Pu、U、Th、Ra、Np、Am、Pb、Po、Pa、Ac

(1) 結晶化に伴う化学的環境の変化

核種の化学的環境は地下水によって支配されるが、この地下水組成に大きな影響を与える要因の一つとして、セメント系材料の溶解浸出に伴う地下水組成の変遷が考えられる。セメント系材料と地下水の反応によりセメント水和物が溶解し、地下水組成が変化する。このセメント水和物が地下水に溶解する過程の変化は Region I～IV に分類されている[1]。

【Region I】 セメント系材料中の Na 及び K の溶解が、地下水の pH を支配し、pH13.3～12.5 を呈する。主たるセメント水和物の固相は、Ca(OH)₂、C-S-H であり、固相の Ca/Si モル比（以下、C/S）は 2.5 以上である。

【Region II】 Region I から Na 及び K が溶出した条件であり、固相条件は Region I と同一である。Ca(OH)₂ が飽和溶解し、液相の pH は約 12.5 となる。

【Region III】 Region I から Ca(OH)₂ が溶出した条件が Region III となる。セメント水和物の固相の大部分は C-S-H となり、pH は 11～12.5 となる。このときの C-S-H の C/S をトバモライトと同じ 0.833 と定義する。

【Region IV】 C-S-H のような主なセメント水和物がすべて溶出した状態が Region IV とされる。ではセメント水和物はすべて溶出したものとする。

三原[14]は Region I～IV のセメント水和物によって緩衝される地下水組成の計算をおこなっている。計算結果を表 4.2.2-1 に示す。Region 1 はセメント水和物の間隙水に存在する Na、K イオンによって緩衝されているが、セメントに含まれる Na、K は非常に少量であり、この期間は短いと考えられる。したがって、健全な（結晶化していない）セメント水和物が緩衝する地下水

組成は Region II～IV を考慮すべきと考えた。

表 4.2.2-1 セメント影響を考慮した地下水組成[14]

	FRHP(mol/dm ³)				SRHP(mol/dm ³)			
	RegionI	RegionII	RegionIII	RegionIV	RegionI	RegionII	RegionIII	RegionIV
pH	13.2	12.5	11.4	8.5	13.1	12.5	11.6	8.0
Na	1.0E-01	3.6E-03	3.6E-03	3.6E-03	7.1E-01	6.1E-01	6.2E-01	6.2E-01
Ca	2.4E-03	2.1E-02	6.8E-04	1.2E-04	4.2E-03	3.9E-02	7.4E-04	4.3E-04
K	1.0E-01	6.2E-05	6.2E-05	6.2E-05	1.1E-01	1.1E-02	1.1E-02	1.1E-02
Mg	5.0E-05	5.0E-05	5.0E-05	5.0E-05	2.5E-04	2.5E-04	2.5E-04	2.5E-04
Fe	9.7E-10	9.7E-10	9.7E-10	9.7E-10	3.9E-08	3.9E-08	3.9E-08	3.9E-08
Al	7.0E-05	2.1E-07	3.4E-07	3.4E-07	1.2E-02	1.2E-02	3.2E-09	3.2E-09
C	7.6E-05	6.8E-06	1.9E-05	3.6E-03	1.3E-04	2.1E-05	1.9E-02	3.5E-02
S	2.2E-04	1.1E-04	1.1E-04	1.1E-04	4.9E-02	4.9E-02	3.0E-02	3.0E-02
B	2.9E-04	2.9E-04	2.9E-04	2.9E-04	1.7E-03	1.7E-03	1.7E-03	1.7E-03
P	2.9E-06	2.9E-06	2.9E-06	2.9E-06	2.6E-07	2.6E-07	2.6E-07	2.6E-07
F	5.4E-05	5.4E-05	5.4E-05	5.4E-05	1.0E-04	1.0E-04	1.0E-04	1.0E-04
N	2.3E-05	2.3E-05	2.3E-05	2.3E-05	5.1E-03	5.1E-03	5.2E-03	5.2E-03
Cl	1.5E-05	1.5E-05	1.5E-05	1.5E-05	5.9E-01	5.9E-01	5.9E-01	5.9E-01
Si	2.1E-03	7.0E-05	1.4E-03	2.8E-05	6.4E-05	1.1E-05	2.2E-03	2.2E-05
Br	—	—	—	—	5.2E-04	5.2E-04	5.3E-04	5.3E-04
I	—	—	—	—	2.0E-04	2.0E-04	2.0E-04	2.0E-04

一方、セメント水和物が結晶化した時の化学的環境として、トバモライトで緩衝された地下水を想定した。地下水組成は地層処分研究開発第 2 次取りまとめ[15]に示された降水系高 pH 地下水 (FRHP) 及び海水系高 pH 地下水 (SRHP) とした。トバモライトと降水系高 pH 地下水 (FRHP) 及びトバモライトと海水系高 pH 地下水 (SRHP) における化学平衡計算を行い、トバモライトが存在する場合の地下水組成を求めた。計算には PHREEQEC[16]を用いた。地下水組成及びトバモライトとの平衡地下水組成の計算結果を表 4.2.2-2 に示す。FRHP とトバモライトのケースでは、Ca と Si 濃度が概ね 1 桁高くなり、pH は 8.5 から 10.2 となった。FRHP とトバモライトの平衡液組成は、表 4.2.2-1 の FRHP RegionIII の液相に近い地下水組成となった。SRHP とトバモライトのケースにおいても、Ca 及び Si 濃度が高くなり、pH が 8.0 から pH9.8 となった。SRHP との平衡液組成は、FREHP と同様に SRHP RegionIII の地下水組成に近い組成となった。前述したように RegionIII においては、Ca(OH)₂ が溶出した水和物固相は、トバモライト組成である C/S=0.833 の C-S-H と定義していることから、地下水とトバモライトの平衡液と近い組成になった。

以上の結果からセメント水和物が結晶化することによって、pHは12.5から10.0に変化すると想定した。

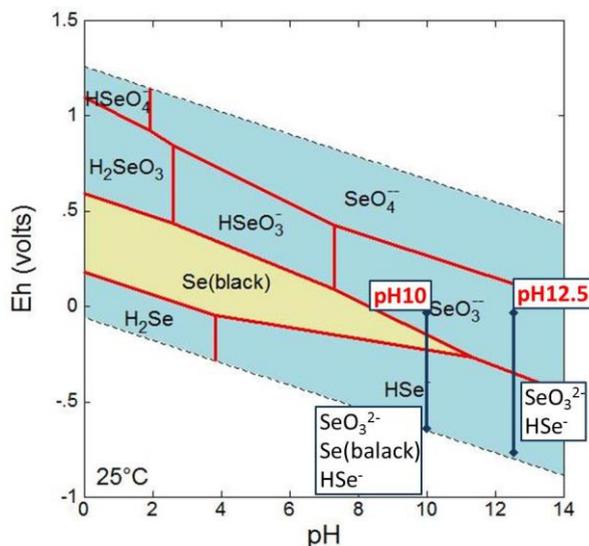
表 4.2.2-2 地下水とトバモライトとの平衡液組成

	化学組成 (mol/dm ³)			
	FRHP	FRHP-トバモライト平衡水	SRHP	SRHP-トバモライト平衡水
pH	8.5	10.2	8.0	9.8
pe	-4.8	-6.8	-5.1	-7.5
Na	3.6E-03	3.6E-03	6.2E-01	6.2E-01
Ca	1.1E-04	9.6E-04	3.3E-04	8.1E-03
K	6.2E-05	6.2E-05	1.1E-02	1.1E-02
Mg	5.0E-05	5.0E-05	2.5E-04	2.5E-04
Fe	9.7E-10	9.7E-10	3.9E-08	3.9E-08
Al	3.4E-07	3.4E-07	3.2E-09	3.2E-09
C	3.5E-03	3.5E-03	3.5E-02	3.5E-02
S	1.1E-04	1.1E-04	3.0E-02	3.0E-02
B	2.9E-04	2.9E-04	1.7E-03	1.7E-03
P	2.9E-06	2.9E-06	2.6E-07	2.6E-07
F	5.4E-05	5.4E-05	1.0E-04	1.0E-04
N	2.3E-05	2.3E-05	5.2E-03	5.1E-03
Cl	1.5E-05	1.5E-05	5.9E-01	5.9E-01
Si	3.4E-04	1.4E-03	3.0E-04	9.6E-03
Br	—	—	5.3E-04	5.3E-04
I	—	—	2.0E-04	2.0E-04

(2) 核種の溶解度に対する pH 変化の影響

C-S-Hの結晶化により、セメント系材料の溶解に伴う間隙水はpHが低下することが推測される。そのため、pHが12.5から10への低下により放射性元素の溶解度へ与える影響を検討するため、液相pHの変化と各元素の溶存化学種について検討した。Se-O-H系のEh-pH相図を図4.2.2-1に示す。計算にはGWB(The Geochemist's WorkBench)、熱力学データにはThermot.datを用いた。図4.2.2-1から、地層処分環境におけるpH10及びpH12.5で安定な化学種を抽出した。ここでは、地層処分環境を還元環境と考え、対象とするEhはマイナス領域とした。還元環境でpH12.5の時に安定な化学種は SeO_3^{2-} 、 HSe^- であり、pH10になると SeO_3^{2-} 、 $\text{Se}(\text{black})$ 、 HSe^- となる。 $\text{Se}(\text{black})$ に関しては単体だが、(black)は金属セレンの黒色を表している。pHが12.5からpH10に変化することで、液相から固相に変化する可能性があることがわかる。このように今回の検討においては、元素毎に地層処分環境におけるpH10及びpH12.5

で安定な化学種を抽出し、その変化の有無より核種の溶解度に対する pH 変化の影響を推測することとした。



化学種	SeO ₃ ²⁻ , Se ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , H ₂ Se(aq), H ₂ SeO ₃ (aq), HSe ⁻ , HSeO ₃ ⁻ , HSeO ₄ ⁻ , Se(black), Se ₂ O ₅ , SeO ₂ , SeO ₃
条件	元素活量 10 ⁻¹⁰ , 温度 298.15K, 気圧 10 ⁵ Pa,

図 4.2.2-1 Se-O-H の Eh-pH 相図

竹野[17]は、数種類の熱力学データベース (TDB) を用いて Eh-pH 相図を作成し、各元素の TDB による違いが Eh-pH 相図で比較できるよう報告書にまとめている。Eh-pH 相図は、横軸 pH、縦軸 Eh で、各元素の X-O-H 系での化学形態変化が計算され、TDB 毎に記載されている。ここで使用された TDB は 7 つあり、それぞれ出典と特徴を表 4.2.2-3 に示す。また、対象元素の活量 10⁻¹⁰、温度 298.15K、気圧 10⁵Pa の条件で計算されている。本検討においては、この報告書で作成された Eh-pH 相図から、対象元素の pH10 及び pH12.5 の処分環境における安定な化学種を抽出し、pH 変化による対象元素の化学形態の変化を検討した。

表 4.2.2-3 使用された熱力学データベース[17]

(Eh-pH 図アトラスより引用)

熱力学データベース/ ソフトウェア	熱力学データベース出典元	特徴
FACT/FACTSAGE	GTT-Technologies 製ソフトウェア FactSage 5.2 (FACTSAGE と略称, Bale et al., 2002) に添付される FACT データベース (FACT と略称)	無機化学光学向けの汎用データベース
SUPCRT/FLASK-AQ	Johnson et al. (1992) の SUPCRT92 に Everette Shock によりインターネット上で公開された 98 アップデートを適用したもの (SUPCRT と略称)	地球化学向けの汎用データベース
LLNL/GWB	イリノイ大学 C.M.Bethke の Geochemist's Workbench Release 4.0 (GWB と略称) に therm.dat として標準的に添付される Laurence Rivermore National Lab. Data 0.3245r46 (LLNL と略称)	地球化学向けの汎用データベース
JNC-TDB/GWB	核燃料サイクル機構によって、インターネット上で公開されている、JNC-TDB 011213g0 及び 011213g2 (JNC-TDB と略称)	放射性廃棄物の地層処分向けのデータベースであるが、汎用といっても差し支えないほどデータが網羅されている
HATCHES/FLASK-AQ	NEA Computer Program Services にて配布されている ZZ-HATCHES-15 (HATCHES と略称)	放射性廃棄物の地層処分向けのデータベースであるが、汎用といっても差し支えないほどデータが網羅されている
OECD-NEA/FLASK-AQ	OECD/NEA の Chemical Thermodynamics の第 1-4 巻のデータベース (Grenthe et al., 1992; Silva et al., 1995; Rard et al., 1999; Lemire et al., 2001, 一括して OECD-NEA と略称)	放射性元素を主としていて、他の元素についてはデータが十分ではない
OECD-NEA update/FLASK-AQ	OECD/NEA の Chemical Thermodynamics の第 5 巻 (Guillaumont et al., 2003, OECD-NEAupdate と略称). これは Chemical Thermodynamics 第 1-4 巻のデータを改訂したものである	放射性元素を主としていて、他の元素についてはデータが十分ではない

Eh-pH 図から、pH10 及び pH12.5 で安定な化学種を抽出し、表 4.2.2-4～表 4.2.2-9 に示す。なお、地層処分環境は還元環境と考え、対象とする Eh はマイナス領域とした。表 4.2.2-4～表 4.2.2-9 で抽出した化学種が固相の場合はオレンジ色で示した。表中の(c), (cr)は結晶質、(s)は固体、(aq)は液体を示している。Se(black)に関しては単体だが、(black)は金属セレンの黒色を表している。その他表中の鉱物名については、化学式を欄外に併記した。「NO DATA」は熱力学データなし、「NO AQUEOUS SPECIES DATA」は液相のデータがないことを示す。熱力学データ「OECD-NEA」と「OECD-NEA update」は放射性核種を主としたデータセットのため、放射性核種のみを対象として計算に使用されている。

また、セメント水和物が結晶化した時(pH が 12.5 から 10 に変化した時)に生じる化学種の変化に応じて重要度を評価し記載した。重要度評価の基準は以下のとおりである。また、ここ

でいう重要度は安全評価における重要核種という意味ではなく、結晶化に伴い化学形態が大きく変わり、結晶化を考慮した評価の際には注意を要する核種を示している。

重要度「◎」：上記の Eh-pH の範囲で対象元素の卓越する化学形態がイオン・液相⇌固相の変化の可能性がある結果を示している場合に付けた。

重要度「○」：同様の範囲内では液相⇌固相間の変化はないが、化学種が変化する可能性がある結果を示している場合に付けた。

重要度「-」：同様の範囲内で化学種が変化しない結果となる場合とした。

pH が 10~12.5 の範囲で固相⇌液相(イオン)のように化学種が変化する核種は、pH-Eh 状態図から調査した結果、Co、Ni、Se、Pd、Sn、Cm、Pu、U、Np、Am、Pb、Po であり、セメント系材料が結晶化することを想定した場合の評価において注意を要する核種と考えられる。

表 4.2.2-4 核種の化学種の変化 (C、Cl、Co、Ni)

熱力データ /ソフトウェア	炭素 C			塩素 Cl			コバルト Co			ニッケル Ni		
	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度
FACT /FACTSAGE	CO ₃ ²⁻ CH ₄ (aq)	HCO ₃ ⁻ CH ₄ (aq)	○	Cl ⁻	Cl ⁻	—	Co(OH) ₂ (aq)	Co(OH) ₂ (aq)	—	HNiO ₂ ⁻ Ni(s)	Ni(OH) ⁺ Ni(s)	◎
SUPCRT /FLASK-AQ	CO ₃ ²⁻ CH ₄ (aq)	HCO ₃ ⁻ CH ₄ (aq)	○	Cl ⁻	Cl ⁻	—	CoO(aq)	CoO(aq)	—	HNiO ₂ ⁻ Ni(s)	Ni ²⁺ Ni(s)	◎
LLNL/GWB	CO ₃ ²⁻ CH ₄ (aq)	HCO ₃ ⁻ CH ₄ (aq)	○	Cl ⁻	Cl ⁻	—	HCoO ₂ ⁻	HCoO ₂ ⁻	—	Ni(OH) ₃ ⁻	Ni(OH) ₂ (aq)	○
JNC-TDB /GWB	CO ₃ ²⁻ CH ₄ (aq)	HCO ₃ ⁻ CH ₄ (aq)	○	Cl ⁻	Cl ⁻	—	COBALTO ₂ (s)	Co ²⁺	◎	Ni(OH) ₃ ⁻	Ni(OH) ₂ (aq)	○
HATCHES /FLASK-AQ	CO ₃ ²⁻ CH ₄ (aq)	HCO ₃ ⁻ CH ₄ (aq)	○	NO DATA			Co(OH) ₂ (aq)	Co(OH) ₂ (aq)	—	Ni(OH) ₂ (aq)	Ni(OH) ⁺	○
OECD-NEA /FLASK-AQ												
OECD-NEA update /FLASK-AQ												

※COBALTO2(s) : 化学式 CoO

表 4.2.2-5 核種の化学種の変化 (Se、Sr、Zr、Nb、Mo)

熱力データ /ソフトウェア	セレン Se			ストロンチウム Sr			ジルコニウム Zr			ニオブ Nb			モリブデン Mo		
	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度
FACT /FACTSAGE	SeO ₃ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	◎	Sr ₂ ⁺	Sr ₂ ⁺	-	ZrO ₂ (s)	ZrO ₂ (s)	-	NbO ₃ ⁻	NbO ₃ ⁻	-	MoO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	-
	HSe ⁻	Se(s)													
	HSe ⁻														
SUPCRT /FLASK-AQ	SeO ₃ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	○	Sr ₂ ⁺	Sr ₂ ⁺	-	HZrO ₃ ⁻	HZrO ₃ ⁻	-	NbO ₃ ⁻	NbO ₃ ⁻	-	MoO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	-
	HSe ⁻	HSe ⁻													
LLNL/GWB	SeO ₃ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	◎	Sr ₂ ⁺	Sr ₂ ⁺	-	NO DATA			NO DATA			NO DATA		
	HSe ⁻	Se(black)													
	HSe ⁻														
JNC-TDB /GWB	SeO ₃ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	◎	Sr ₂ ⁺	Sr ₂ ⁺	-	Zr(OH) ₅ ⁻	Zr(OH) ₅ ⁻	-	Nb(OH) ₆ ⁻	Nb(OH) ₆ ⁻	-	NO DATA		
	HSe ⁻	Se(s)													
	HSe ⁻														
HATCHES /FLASK-AQ	SeO ₃ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	◎	Sr ₂ ⁺	Sr ₂ ⁺	-	ZrO ₂ (s)	ZrO ₂ (s)	-	Nb(OH) ₅ (aq)	Nb(OH) ₅ (aq)	-	MoO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	-
	HSe ⁻	Se(s)													
	HSe ⁻														
OECD-NEA /FLASK-AQ															
OECD-NEA update /FLASK-AQ															

※Se(black) : 化学式 Se

表 4.2.2-6 核種の化学種の変化 (Tc、Pd、Sn、I)

熱力データ /ソフトウェア	テクネチウム Tc			パラジウム Pd			スズ Sn			ヨウ素 I									
	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度							
FACT/FACTSAGE	NO AQUEOUS SPECIES DATA			Pd(s)	Pd(s)	—	SnO ₂ (s)	SnO ₂ (s)	—	I ⁻	I ⁻	—							
SUPCRT /FLASK-AQ	TcO ₄ ⁻	TcO ₄ ⁻	—	PdO(aq)	Pd(s)	◎	SnO ₂ (s)	SnO ₂ (s)	◎	I ⁻	I ⁻	—							
				Pd(s)			H ₂ SnO ₂ ⁻	H ₂ SnO ₂ ⁻											
LLNL/GWB	TcO ₄ ⁻	TcO ₄ ⁻	◎	NO DATA			Sn(OH) ₄ (aq)	Sn(OH) ₄ (aq)	○	I ⁻	I ⁻	—							
	TcOH(s)	Tc ₃ O ₄ (s)									Sn(OH) ₃ ⁻								
	Tc(s)	TcOH(s)																	
		Tc(s)																	
JNC-TDB/GWB	TcO ₄ ⁻	TcO ₄ ⁻	◎	Pd(c)	Pd(c)	—	Sn(OH) ₆ ²⁻	Sn(OH) ₅ ⁻	○	I ⁻	I ⁻	—							
	TcOOH ₃ ⁻	TcO(OH) ₂ (aq)																	
	Tc(c)	Tc(c)																	
HATCHES /FLASK-AQ	TcO ₄ ⁻	TcO ₄ ⁻	◎	NO DATA			Sn(OH) ₅ ⁻	Sn(OH) ₅ ⁻	—	I ⁻	I ⁻	—							
	Tc ₃ O ₄ (s)	Tc ₃ O ₄ (s)																	
	Tc ₄ O ₇ (s)	Tc ₄ O ₇ (s)																	
	TcOH	TcOH																	
OECD-NEA /FLASK-AQ	TcO ₄ ⁻	TcO ₄ ⁻	◎																
	TcO ₂ (c)	TcO ₂ (c)																	
	Tc(cr)	Tc(cr)																	
OECD-NEA update /FLASK-AQ	TcO ₄ ⁻	TcO ₄ ⁻	◎																
	TcO ₂ (cr)	TcO ₂ (cr)																	
	Tc(cr)	Tc(cr)																	

表 4.2.2-7 核種の化学種の変化 (Cs、 Cm、 Pu、 U)

熱力データ /ソフトウェア	セシウム Cs			キュリウム Cm			プルトニウム Pu			ウラン U		
	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度
FACT /FACTSAGE	Cs ⁺	Cs ⁺	—	NO DATA			PuO ₂ (s)	PuO ₂ (s)	—	H ₇ O ₁₃ U ₃ ⁻	UO ₂ ⁺	○
SUPCRT /FLASK-AQ	Cs ⁺	Cs ⁺	—	NO DATA			NO DATA			HUO ₄ ⁻	HUO ₄ ⁻	○
LLNL/GWB	Cs ⁺	Cs ⁺	—	NO DATA			PuO ₂ (s)	PuO ₂ (s)	—	(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	◎
JNC-TDB /GWB	Cs ⁺	Cs ⁺	—	Cm(OH) ₃ (c)	Cm(OH) ₂ ⁺	◎	PuO ₂ (am)	PuO ₂ (am)	◎	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	◎
HATCHES /FLASK-AQ	Cs ⁺	Cs ⁺	—	Cm(OH) ₃ (c)	Cm(OH) ₂ ⁺	◎	Pu(OH) ₃ (c)	Pu(OH) ₂ ⁺	—	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	○
OECD-NEA /FLASK-AQ							PuO ₂ (c)	PuO ₂ (c)	—	U(OH) ₄ (aq)	U(OH) ₄ (aq)	○
OECD-NEA update /FLASK-AQ							PuO ₂ (cr)	PuO ₂ (cr)	—	UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	◎
										UO ₂ (cr)	UO ₂ (cr)	◎

※Uraninite : 化学式 UO₂

表 4.2.2-8 核種の化学種の変化 (Th、Ra、Np、Am)

熱力データ /ソフトウェア	トリウム Th			ラジウム Ra			ネプツニウム Np			アメリシウム Am		
	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度
FACT /FACTSAGE	ThO ₂ (s)	ThO ₂ (s)	—	Ra ₂ ⁺	Ra ₂ ⁺	—	NO AQUEOUS SPECIES DATA			NO AQUEOUS SPECIES DATA		
SUPCRT /FLASK-AQ	Th ₄ ⁺	Th ₄ ⁺	—	Ra ₂ ⁺	Ra ₂ ⁺	—	NO DATA			NO DATA		
LLNL/GWB	Thorianite	Thorianite	—	Ra ₂ ⁺	Ra ₂ ⁺	—	Np(OH) ₅ ⁻	NpO ₂ (s)	◎	Am(OH) ₃ (aq)	Am(OH) ₃ (aq)	—
JNC-TDB /GWB	ThO ₂ (c)	ThO ₂ (c)	—	Ra ₂ ⁺	Ra ₂ ⁺	—	NpO ₂ OH ₂ ⁻ Np(OH) ₄ (aq)	Np(OH) ₄ (aq)	○	Am(OH) ₃ (c)	Am(OH) ₂ ⁺	◎
HATCHES /FLASK-AQ	ThO ₂ (c)	ThO ₂ (c)	—	Ra ₂ ⁺	Ra ₂ ⁺	—	NpO ₂ (s)	NpO ₂ (s)	—	Am(OH) ₃ (c)	Am(OH) ₂ ⁺	◎
OECD-NEA /FLASK-AQ							NpO ₂ (c)	NpO ₂ (c)	—	Am(OH) ₃ (c)	Am(OH) ₂ ⁺	◎
OECD-NEA update /FLASK-AQ							NpO ₂ (cr)	NpO ₂ (cr)	—	Am(OH) ₃ (cr)	Am(OH) ₂ ⁺	◎

※Thorianite : 化学式 ThO₂

表 4.2.2-9 核種の化学種の変化 (Pb、Po、Pa、Ac)

熱力データ /ソフトウェア	鉛 Pb			ポロニウム Po			プロトアクチニウム Pa			アクチニウム Ac		
	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度	pH12.5	pH10	重要度
FACT /FACTSAGE	HPbO ₂ ⁻ Pb(s)	PbOH ⁺ Pb(s)	◎	Po(OH) ₂ ⁴⁺ Po(s)	Po(OH) ₂ ⁴⁺ Po(s)	◎	NO DATA			NO DATA		
SUPCRT /FLASK-AQ	HPbO ₂ ⁻	PbOH ⁺	○ ※1	NO DATA			NO DATA			NO DATA		
LLNL/GWB	Pb ₂ ⁺	Pb ₂ ⁺	—	NO DATA			NO DATA			NO DATA		
JNC-TDB /GWB	Pb(OH) ₃ ⁻ Pb(c)	Pb(OH) ₂ (aq) Pb(c)	◎	Po(OH) ₄ (s)	Po(OH) ₄ (s)	—	PaO(OH) ₃ (aq)	PaO(OH) ₃ (aq)	—	Ac(OH) ₃ (c)	Ac(OH) ₂ ⁺	◎
HATCHES /FLASK-AQ	Pb(OH) ₃ ⁻ Pb(s)	Pb(OH) ₂ (aq) Pb(s)	◎			—	PaO ₂ (OH)(aq) Pa(OH) ₄ (aq)	PaO ₂ (OH)(aq) Pa(OH) ₄ (aq)	○	Ac(OH) ₃	Ac ₃ ⁺	◎※2
OECD-NEA /FLASK-AQ												
OECD-NEA update /FLASK-AQ												

※1 pH11 前後で PbOH⁺⇌PbO(aq)⇌HPbO₂⁻と、狭い領域で 2 回遷移している

※2 pH10.5 前後で Ac³⁺⇌AcOH²⁺⇌Ac(OH)₃と、狭い領域で 2 回遷移している

(3) C-S-H の結晶化による放射性元素の収着（分配係数）への影響

地層処分システムの性能評価では核種移行パラメータの一つとして収着分配係数（Kd）を考慮している。収着分配係数は収着を液相－固相での溶質の分配として表し、表面錯生成、イオン交換、物理吸着の3つの現象を含んでいる[18]。収着分配係数に影響する因子として、固相側表面の状態が重要であると考えられる。C-S-H の構造は、トバモライトの構造結晶が基本となるが結晶性に乏しいトバモライトとして考えられている。松下ら[19]は、C-S-H はトバモライトと同様な Si 鎖を持つ層状構造を有するが、トバモライトほど十分な結晶成長に至っていない状態であるとしている。C-S-H とトバモライトの結晶性の違いは、微細構造、表面積及び密度等に変化が生じることが考えられる。密度の違いでは、C-S-H の密度が 1.9~2.1g/cm³[20]、トバモライトの密度が 2.5 g/cm³となる。前田ら[21]は、180℃でオートクレーブ養生したトバモライトの生成過程を SEM 画像で示している。この中で、養生 10 時間では、20℃養生したセメントペースト硬化体中で確認される C-S-H の形態と類似した C-S-H が確認されている。この C-S-H を前駆体として、養生 300 時間では針状結晶となり、養生 500 時間では板状結晶のトバモライトが生成している。トバモライトの板状結晶は、C-S-H の状態に比較して粗大な空隙が増加することが考えられる。

C-S-H の比表面積は、Ca/Si が低下すると増加すると報告されている[22]。C-S-H の表面電位と Ca/Si の関係においては、Ca/Si の低下により表面電位が低くなる傾向がある[23][24]。C-S-H と同じ結晶構造を持つトバモライトの表面は負に帯電していると考えられる。このように C-S-H の Ca/Si 比の変化や C-S-H の結晶化は、密度や表面積などの物理的性質、あるいは表面電位のような電気的性質に変化が生じ、収着分配係数に少なからず影響するものと考えられる。

また、収着分配係数は、化学環境を一定としたときの分配比であることから、溶液条件が変化するとその値も変化する[18]。この変化をもたらす要因として以下のものがある。

- ・収着サイト濃度(密度)の変化：水酸基などの収着媒体表面における活性基の解離度の変化、競争物質のサイトへの収着、収着サイトの飽和などが影響する。
- ・溶質の酸化状態の変化：溶液の酸化還元電位により溶質の酸化状態が変化し、元素の化学的変化が生じる
- ・錯生成と加水分解：溶液 pH、共存物質の種類や濃度により、溶質が加水分解や錯生成し、化学的変化が生じる。
- ・共存塩の影響：共存物質が加水分解種や錯生成が生じない場合にも、共存塩が競争イオンとして作用することや活量係数を変化させる媒体として作用する。

このように対象とする固相側の特性の影響のみならず、溶液側の条件によっても液相－固相間の化学環境が変化し、分配係数は大きく影響されることから、分配係数を取得する際の液相組成や液固比等の測定条件や測定方法によってもその値は変化するものである。

本検討では、C-S-H の結晶化による放射性元素の収着分配係数への影響を検討するために、JAEA-SDB（収着データベース）[25][26][27]を利用し、トバモライトへの分配係数に関して検

素を実施した。JAEA-SDBにて該当するデータは、Se及びSrのそれぞれ1点のみであった。各元素におけるトバモライトへの分配係数のデータが極端に少ないことから、JAEA-SDBに存在する元素について、pHとKdの関係で整理することとした。分配係数は、先で述べたように対象とする材料の鉱物構成、測定方法及びその条件に大きく影響を受ける。すべてのデータをpHのみで一律に評価することは困難であると考えられるが、元素毎のデータの有無、あるいは、元素の特性から推定されるC-S-Hの結晶化による分配係数への影響を検討した。なお、Pd、Cm、Po、Pa、Acについてはデータがなかったことから、対象外とした。

・ C (炭素)

セメント系材料に対するCの分配係数を図4.2.2-2に示す。Cは、 $Kd=10^{-3} \sim 10^3 m^3/kg$ であった。データはpH12付近が多く、pHに違いによる分配係数の傾向は見られない。無機炭素の場合、 CO_3^{2-} もしくは HCO_3^- といった陰イオンの化学形であり、炭酸カルシウムとして沈殿するため、Cl等の他の陰イオンより大きな分配係数となっていた。収着と沈殿を区別することは困難であるが、沈殿を含めて分配係数として考慮すると、液相のCa濃度に変化をもたらすと考えられるC-S-Hの結晶化は、Cの分配係数に影響する可能性が考えられる。

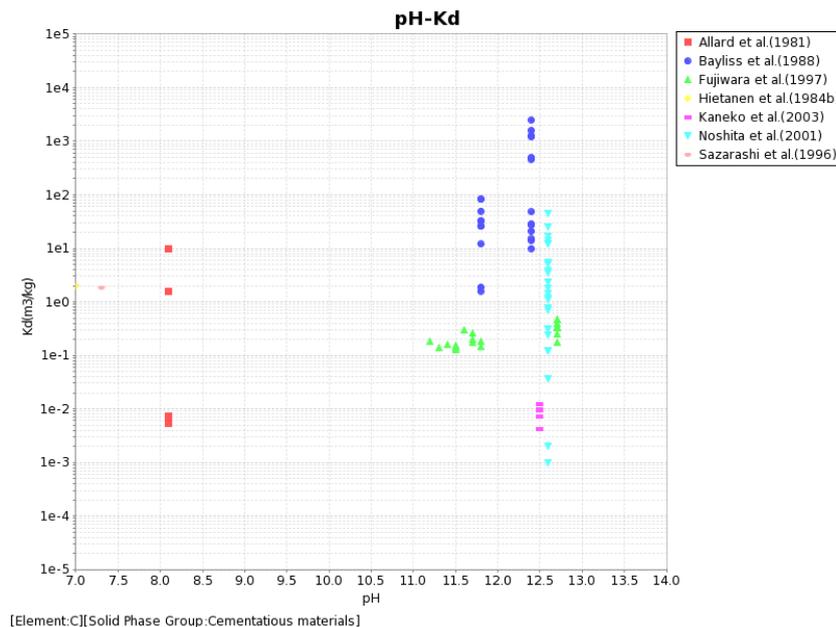


図 4.2.2-2 Cの分配係数 (JAEA-SDB)

・ Cl, I (塩素、ヨウ素)

セメント系材料に対するClの分配係数を図4.2.2-3に、セメント系材料に対するIの分配係数を図4.2.2-4に示す。Clでは $Kd=10^{-2} \sim 10^{-3} m^3/kg$ 、Iでは $Kd=10^{-1} \sim 10^{-4} m^3/kg$ であった。Cl及びIともpHが低下すると分配係数が小さくなる傾向が見られた。C-S-Hがトバモライトへと結晶化するには、C-S-HのCa/Siが0.83とトバモライト組成まで低くなる必要があること

る。水溶液中において Cl⁻ 及び I⁻ の 1 価の陰イオンで存在する Cl と I は、Ca/Si の低下により表面電位が負となり、吸着しにくい方向へと変化する可能性が考えられる。

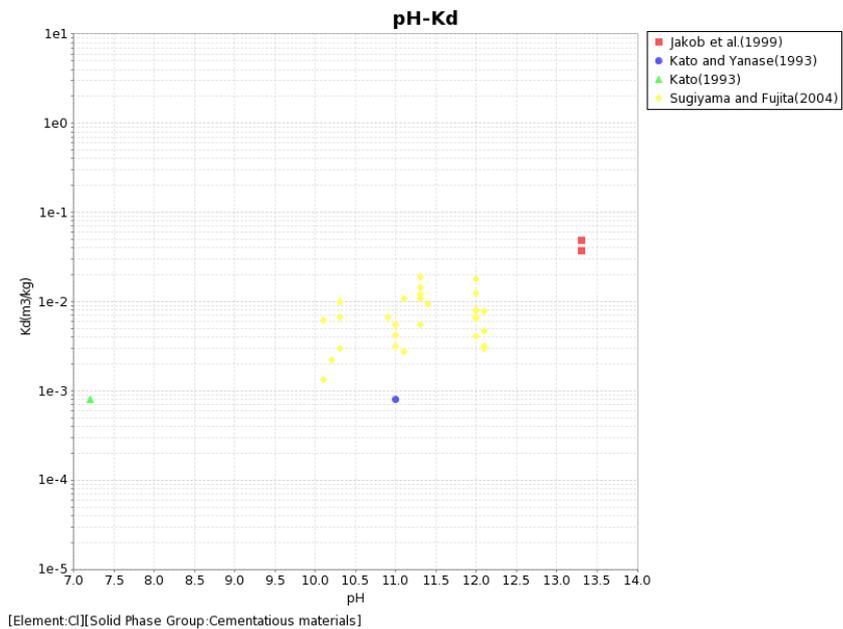


図 4.2.2-3 Cl の分配係数 (JAEA-SDB)

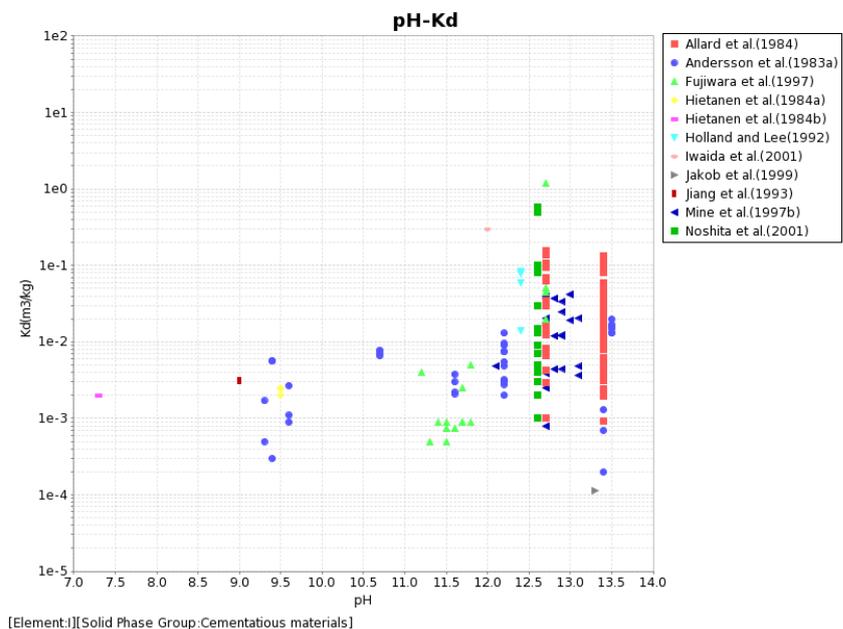


図 4.2.2-4 I の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Se (セレン)

セメント系材料に対する Se の分配係数を図 4.2.2-5 に示す。Se は $K_d=10^{-2} \sim 10^1 \text{ m}^3/\text{kg}$ であった。pH と分配係数の間に傾向は見られなかった。Se は、アルカリ側の水溶液中では、 SeO_3^{2-} あるいは HSe^- のように陰イオンの化学形で存在することから、Cl 及び I のように C-S-H の結

晶化が分配係数に影響する可能性が考えられる。杉山と藤田の報告[28]では、トバモライトへの Se の分配係数は K_d は約 $0.2 \text{ m}^3/\text{kg}$ であり、Ca/Si 比 0.9 の C-S-H と同程度であった。実験条件下では SeO_3^{2-} で存在し、C-S-H の Ca/Si が低下とともに表面電位が負へと変化するため、低 Ca/Si の方が分配係数は小さくなったと考察している。

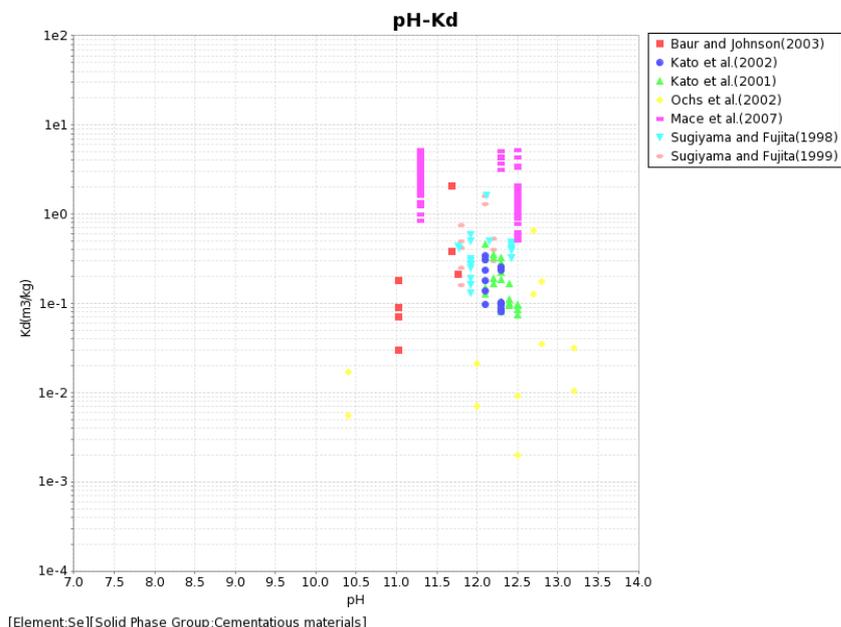


図 4.2.2-5 Se の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Cs (セシウム)

セメント系材料に対する Cs の分配係数を図 4.2.2-6 に示す。Cs は、 $K_d=10^{-4} \sim 10^1 \text{ m}^3/\text{kg}$ の範囲のデータが多く存在した。Cs においては pH13~pH10 のアルカリ側において、pH が低い程、分配係数が高くなる傾向が見られた。水溶液中の Cs の化学形は Cs^+ であり、Cl の場合とは逆に Ca/Si が低い方が表面電位は負となり吸着しやすくなるものと考えられる。杉山による研究[29]では、その傾向が示されている。Cs では、C-S-H の結晶化による pH の低下により、分配係数が大きくなる可能性が考えられる。

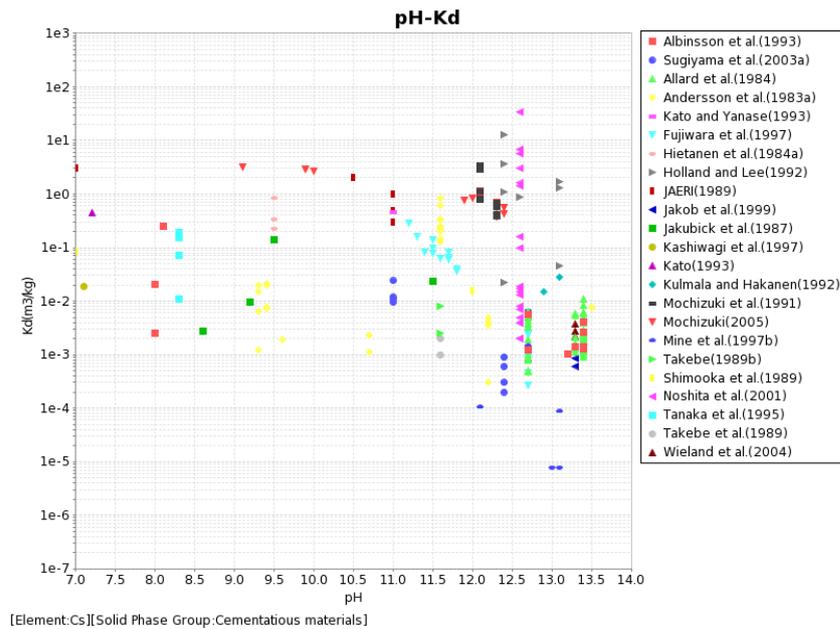


図 4.2.2-6 Cs の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Sr, Ra (ストロンチウム、ラジウム)

セメント系材料に対する Sr の分配係数を図 4.2.2-7 に、セメント系材料に対する Ra の分配係数を図 4.2.2-8 に示す。Sr は $Kd=10^{-3} \sim 10^0 m^3/kg$ 、Ra は $Kd=10^{-1} \sim 10^2 m^3/kg$ であった。Ra についてはデータが少なく pH と分配係数の関係に傾向は認められないが、Sr においては pH11 ~ pH13 の範囲において pH が高くなると分配係数は小さくなる傾向が見られ、Cs と同様な傾向が確認された。Sr 及び Ra は水溶液中において、 Sr^{2+} 及び Ra^{2+} の陽イオンとして存在する。杉山と藤田の報告[28]では、C-S-H の Ca/Si が低い程、分配係数は大きくなる傾向が見られている。トバモライトの分配係数は Ca/Si=0.9 の C-S-H と同程度であった。Sr 及び Ra においても、C-S-H の結晶化に影響を受ける可能性が考えられる。

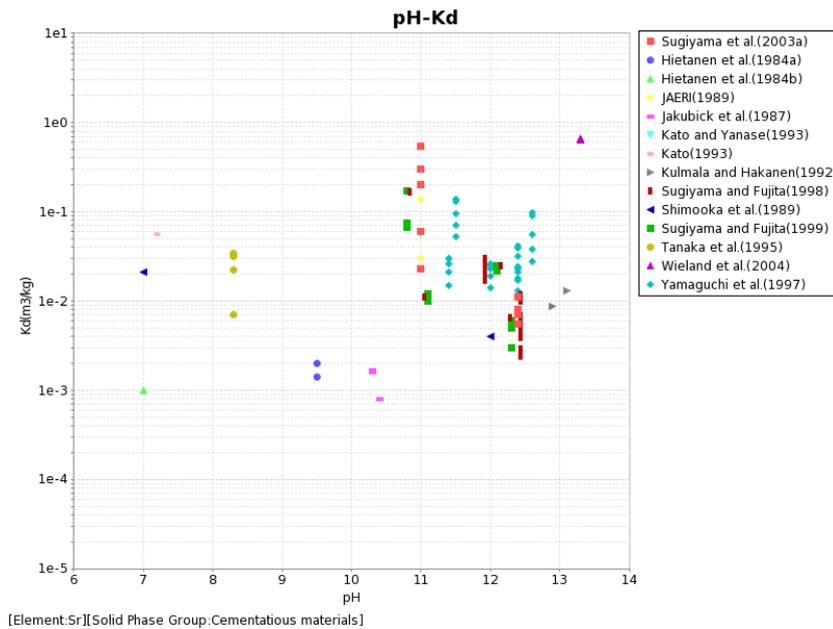


図 4.2.2-7 Sr の分配係数 (JAEA-SDB)

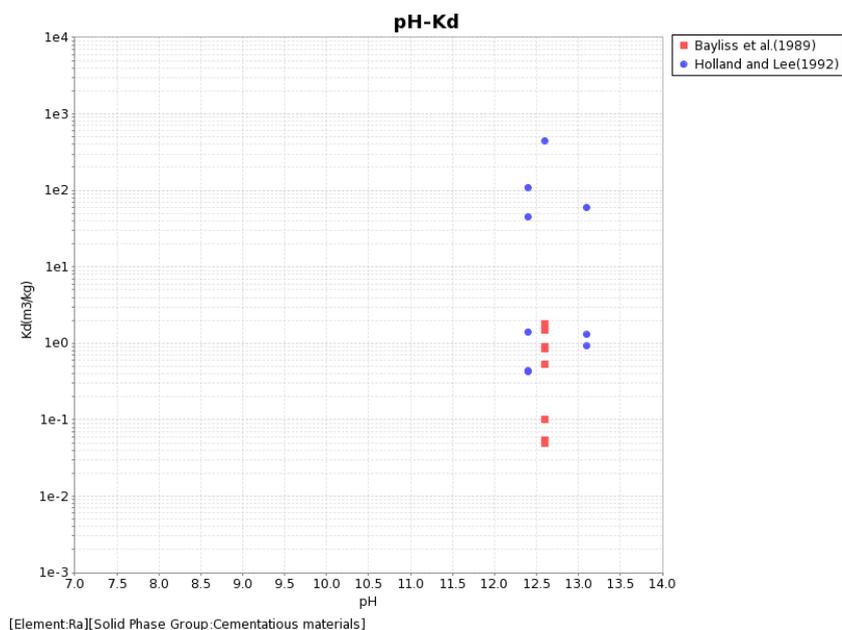


図 4.2.2-8 Ra の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Co, Ni (コバルト、ニッケル)

セメント系材料に対する Co の分配係数を図 4.2.2-9 に、セメント系材料に対する Ni の分配係数を図 4.2.2-10 に示す。Co は $K_d=10^{-4} \sim 10^1 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、Ni は、 $d=10^{-3} \sim 10^1/\text{kg}$ であった。Ni、Co とも pH と分配係数の関係に傾向は認められなかった。水溶液中の Co については、 $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 HCoO_2^- 、 Co^{2+} と化学形からも結晶化の影響を推測することは難しい。Ni の水溶液中の形態については、pH12.5 から pH10 へと変化すると、 $\text{HNiO}_2^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})^+$ あるいは $\text{HNiO}_2^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ など電荷が変化することも推測され、化学形から結晶化による影響を推測することは困

難である。

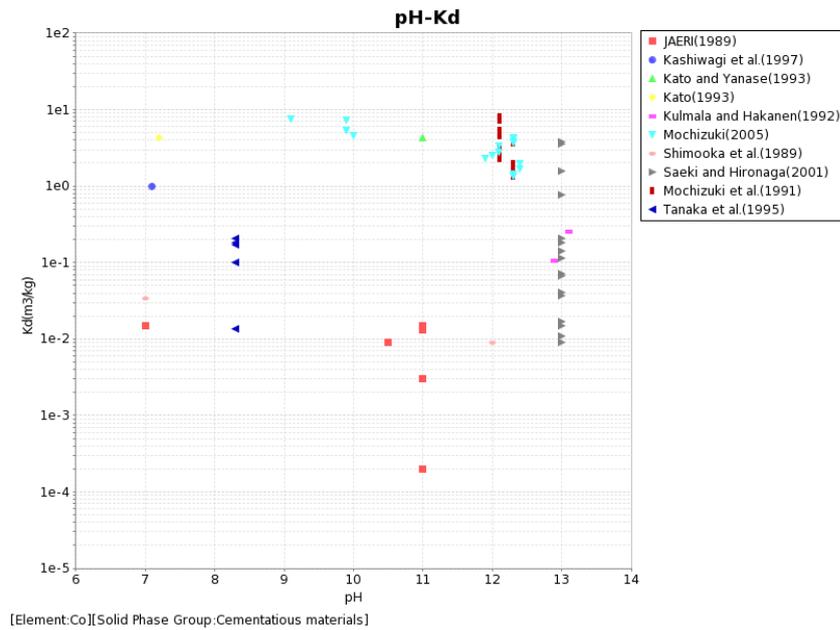


図 4.2.2-9 Co の分配係数 (JAEA-SDB)

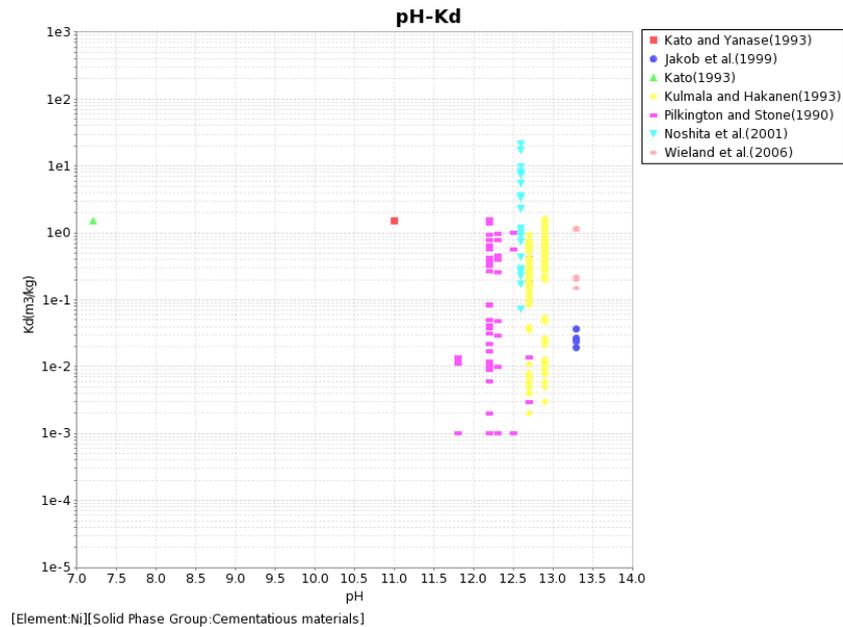


図 4.2.2-10 Ni の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Zr, Sn (ジルコニウム、スズ)

セメント系材料に対する Zr の分配係数を図 4.2.2-11 に、セメント系材料に対する Sn の分配係数を図 4.2.2-8 に示す。Zr は $K_d=10^{-2} \sim 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、Sn は、 $K_d=10^{-1} \sim 10^2/\text{kg}$ であった。

Zr、Sn ともにデータが少なく、pH と K_d の関係においても傾向は認められなかった。水溶液中における Zr の化学形は、 HZrO_3^- 、 $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ 、Sn の化学形は $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$

のような形で存在することが考えられる。陰イオンであることから高 pH では収着しやすいことが考えられる。Zr 及び Sn では比較的大きな値の分配係数を示すデータが存在することから、収着機構とともに結晶化の影響を検討していくことが必要である。

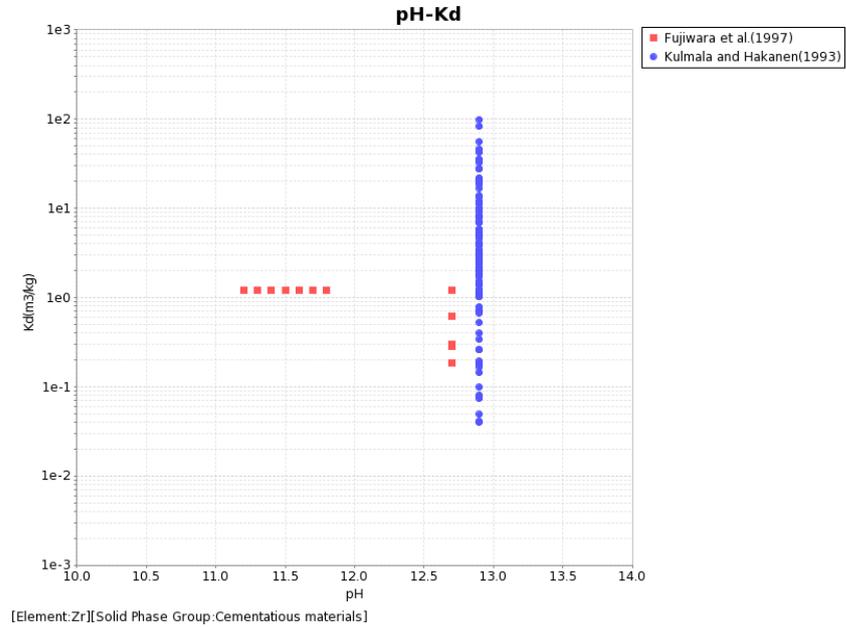


図 4.2.2-11 Zr の分配係数 (JAEA-SDB)

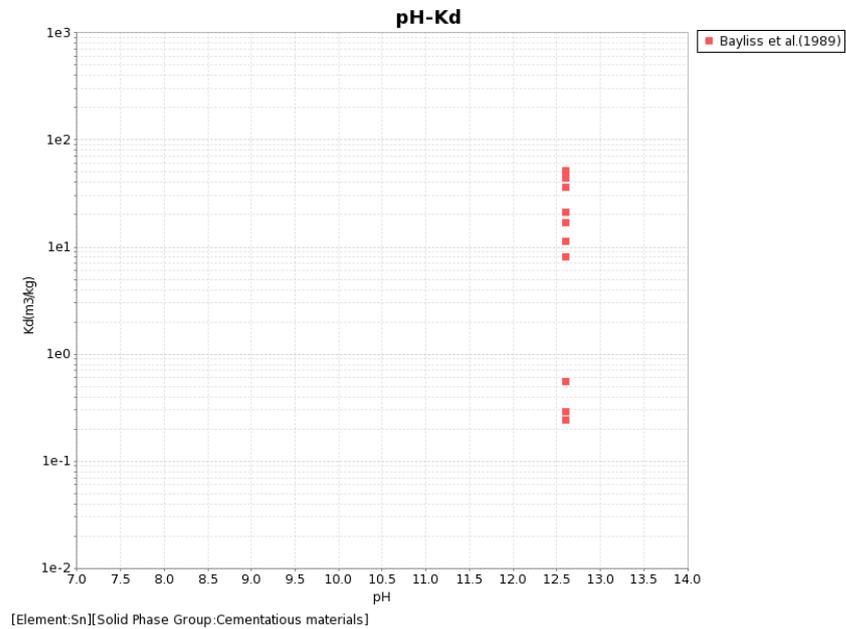


図 4.2.2-12 Sn の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Nb (ニオブ)

セメント系材料に対する Nb の分配係数を図 4.2.2-13 に示す。Nb は $K_d=10^{-3} \sim 10^2 \text{m}^3/\text{kg}$ であった。Nb においては、pH と K_d の関係においても傾向は認められなかった。Nb の水溶液

中における化学形は、 NbO_3^- 、 $\text{Nb}(\text{OH})_3$ と考えられる。比較的大きな値の分配係数が存在することから収着機構と結晶化の影響についても検討が必要であると考えられる。

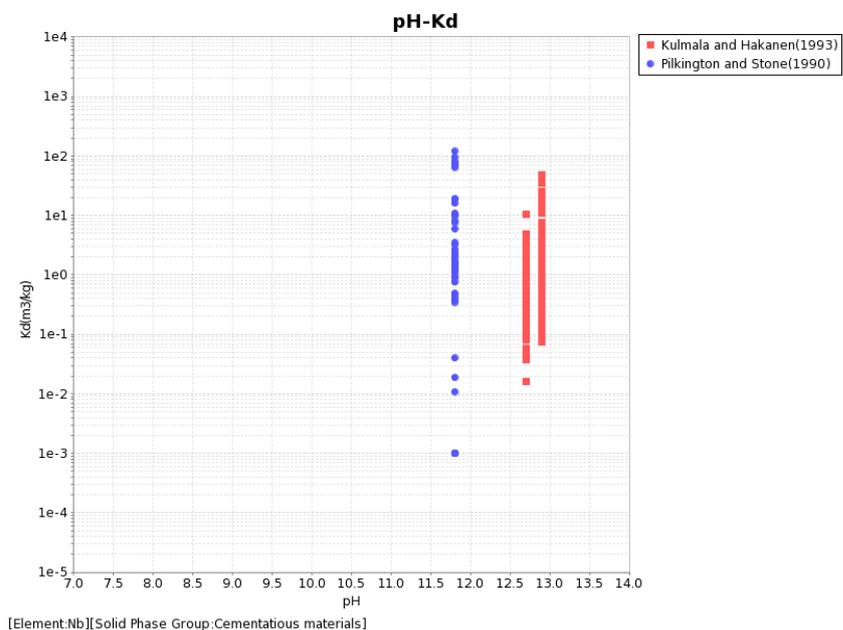


図 4.2.2-13 Nb の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Mo (モリブデン)

セメント系材料に対する Mo の分配係数を図 4.2.2-14 に示す。Mo は $K_d=10^{-3} \sim 10^0 \text{m}^3/\text{kg}$ であった。Mo のデータは少なく、pH と K_d の関係においても傾向は認められなかった。

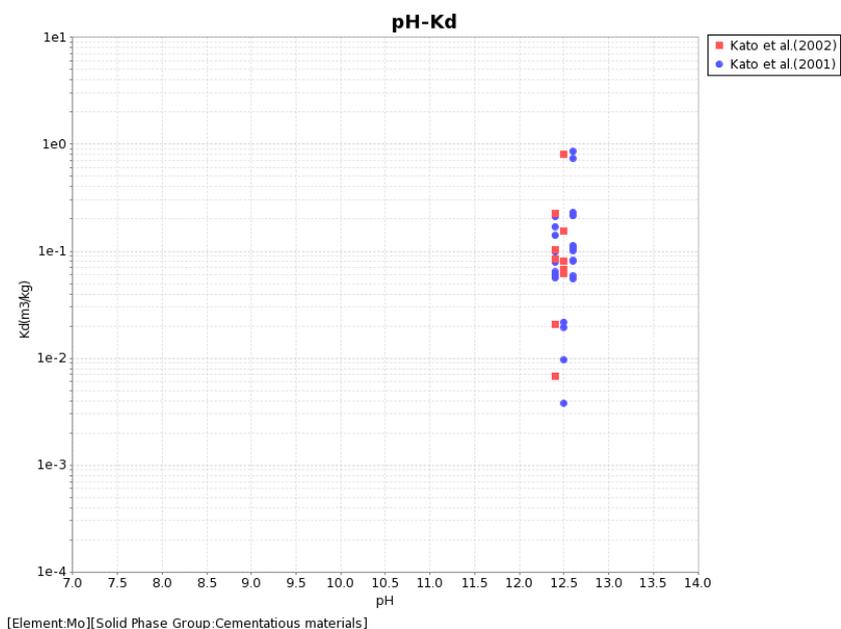


図 4.2.2-14 Mo の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Tc (テクネチウム)

セメント系材料に対する Tc の分配係数を図 4.2.2-15 に示す。Tc は $K_d=10^{-4} \sim 10^{-2} \text{m}^3/\text{kg}$ であった。Tc のデータも少なく、pH と K_d の関係においても傾向は認められなかった。

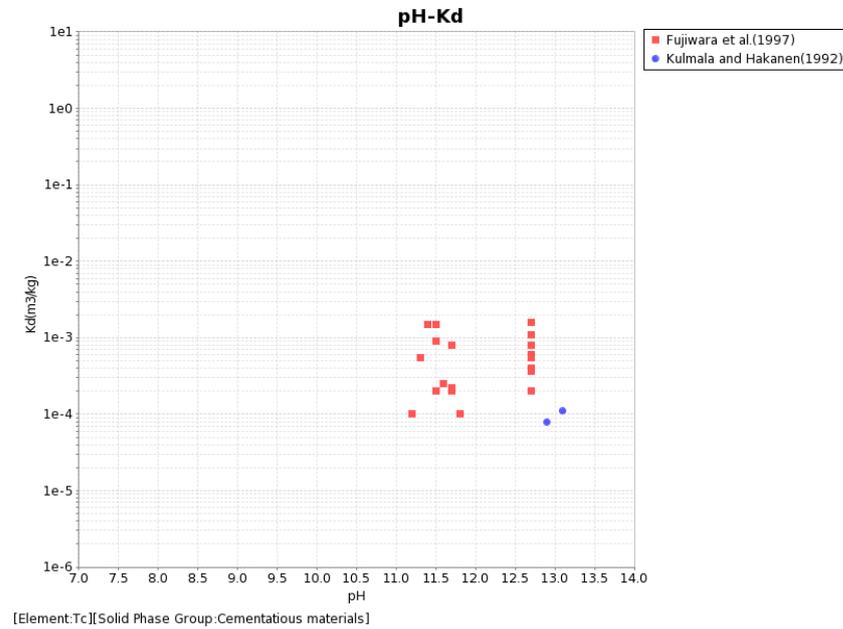


図 4.2.2-15 Tc の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Pb (鉛)

セメント系材料に対する Pb の分配係数を図 4.2.2-16 に示す。Pb は $K_d=10^{-3} \sim 10^2 \text{m}^3/\text{kg}$ であった。Pb についてもデータ数は少なかった。

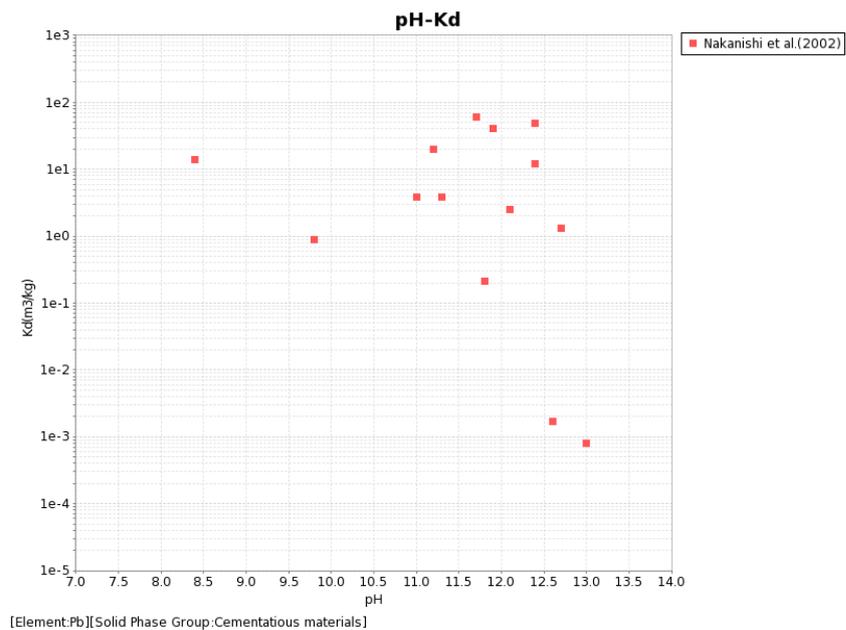


図 4.2.2-16 Pb の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Am (アメリシウム)

セメント系材料に対する Am の分配係数を図 4.2.2-17 に示す。Pb は $K_d=10^{-3}\sim 10^2\text{m}^3/\text{kg}$ であった。Am における pH と分配係数の関係には傾向は見られなかった。Am の化学形は、 $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ であり、Ca/Si の低下により分配係数が大きくなることが期待できる。

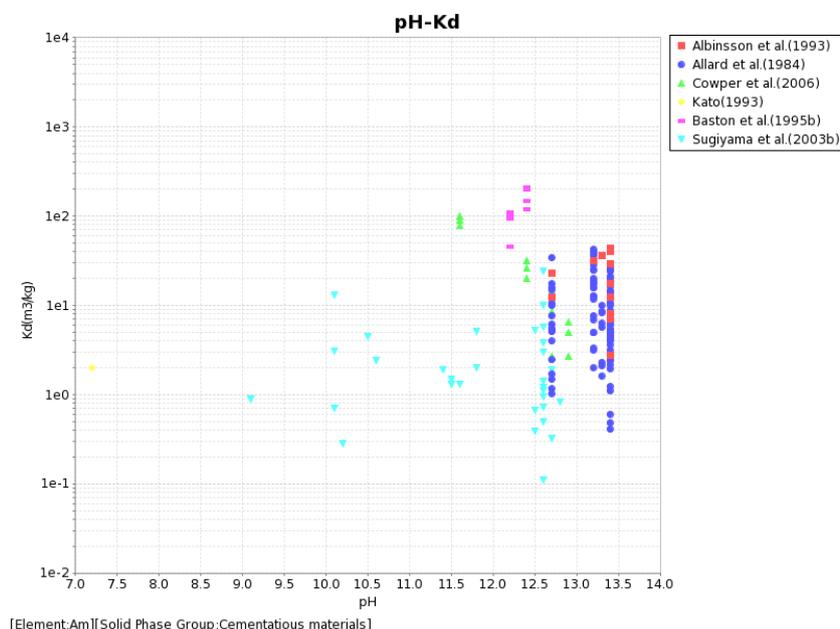


図 4.2.2-17 Am の分配係数 (JAEA-SDB)

・ Th, Pu, U, Np (トリウム、プルトニウム、ウラン、ネプツニウム)

セメント系材料に対する Th の分配係数を図 4.2.2-18 に、Pu の分配係数を図 4.2.2-19 に、U の分配係数を図 4.2.2-20 に、Np の分配係数を図 4.2.2-21 に示す。Th は $K_d=10^{-1}\sim 10^3\text{m}^3/\text{kg}$ 、Pu は $K_d=10^{-2}\sim 10^2\text{m}^3/\text{kg}$ 、U は $K_d=10^{-1}\sim 10^2\text{m}^3/\text{kg}$ 、Np は $K_d=10^{-1}\sim 10^4\text{m}^3/\text{kg}$ であった。

Th 及び Pu においては、pH と K_d の関係に傾向は見られなかった。Th は Th^{4+} 、Pu は $\text{Pu}(\text{OH})_2^+$ の化学形であることが考えられ、Am と同様に Ca/Si の低下により分配係数が大きくなることが期待できる。

U では、pH9～pH12 程度において、pH が低くなると分配係数が小さくなる傾向が見られた。U の化学形は様々であるがアルカリ側では陰イオンの形態をとることが考えられるため、pH との関係に傾向が見られたことが推測される。Ca/Si の低下及び C-S-H の結晶化により、分配係数が小さくなる可能性が考えられる。Np は pH9～pH12 程度において、pH が低くなると分配係数が小さくなる傾向が見られた。Np も陰イオンの形態となることが推測されることから、U と同様に結晶化の影響により分配係数が小さくなる可能性が考えられる。

アクチノイドについては、アルカリ側で比較的高い分配係数を示していることから、結晶化の変化による分配係数の変化は、安全評価上重要であると考えられる。

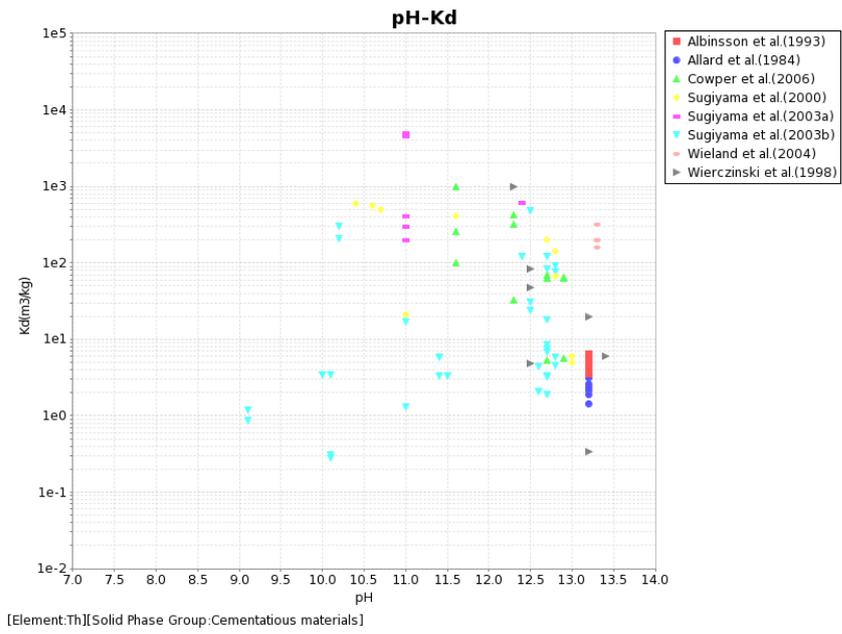


図 4.2.2-18 Th の分配係数 (JAEA-SDB)

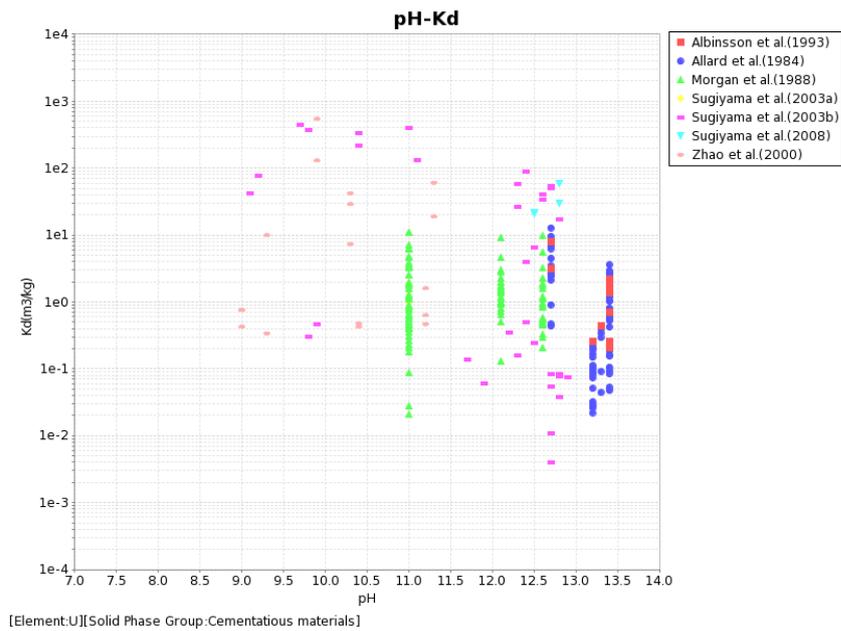


図 4.2.2-19 Pu の分配係数 (JAEA-SDB)

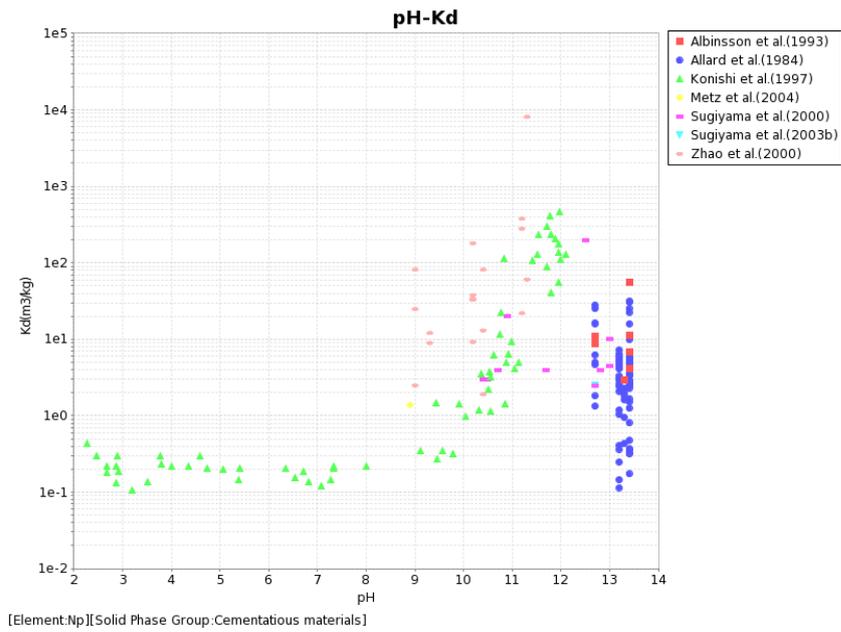


図 4.2.2-20 U の分配係数 (JAEA-SDB)

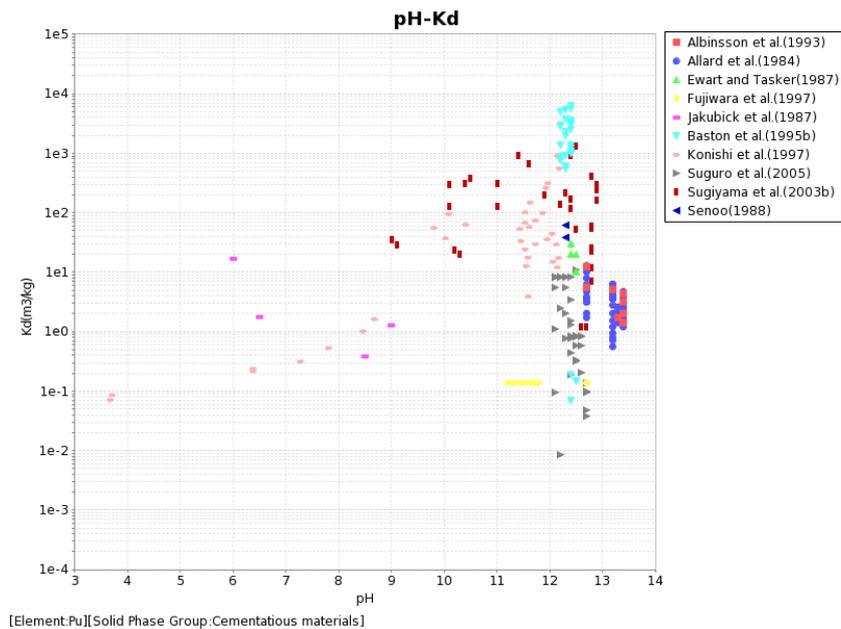


図 4.2.2-21 Np の分配係数 (JAEA-SDB)

(4) C-S-H の結晶化が核種移行に及ぼす影響の文献調査のまとめ

C-S-H の結晶化による液相 pH の低下が放射性元素の溶解度に与える影響を検討した。結晶化に伴う地下水環境の変化を確認するため、C-S-H の結晶化によりトバモライトが主要な固相となった場合の地下水組成を化学平衡計算により求めた。その結果、地下水は pH10 程度に低下することが確認された。pH が 12.5 から 10 へと変化した場合の各元素の安定な化学形態を抽出した結果、固相⇌液相と変化する元素が確認され、溶解度に影響する元素を抽出すること

ができた。今回の検討での液相組成は X-O-H 系における変化であるが、地下水組成においては炭酸イオン等の溶存化学種の影響を考慮する必要がある。主には炭酸イオン(あるいは炭酸水素イオン)であり、炭酸鉱物や炭酸錯体が生成した場合、溶解度が変化することも考えられる。さらに詳細な検討が必要ではあるが、今回の検討結果から、pH の低下により核種の溶解度へ影響することが考えられる。この pH 低下はこれまで想定したセメント系材料の溶解による変化ではなく、C-S-H の結晶化に依存する変化であり、pH 低下のメカニズムや pH 低下までの時間が異なることが推測される。セメント系材料の結晶化の挙動についても変質挙動と同様に評価することが必要であると考えられる。

C-S-H の結晶化による収着(分配係数)への影響を検討するため、各元素のトバモライトへの分配係数について調査した。トバモライトへの分配係数を測定したデータは非常に少ないことがわかった。対象とする核種により、結晶化の影響による分配係数の変化は異なることが考えられる。しかしながら、イオンの収着は、固相側の収着サイトの変化及び表面積の変化により支配されているものと考えられる。結晶化により表面積や表面電位の変化を伴う収着サイトがどのように変化するかを明らかにすることで、C-S-H の結晶化が分配係数に与える影響を明確できるものと考えられる。また、分配係数は、測定方法や液固比等の測定条件の及ぼす影響が大きいことから、分配係数の大きい重要核種については、データを取得することが必要であると考えられる。

4.2.3 セメント系材料の熱影響の初期条件への影響に関する検討のまとめ

セメント系材料の熱影響の初期条件への影響を検討するために、C-S-H の結晶化による物性値の影響に関する試験を実施した。試験体を作製して 20、50、70、80 及び 90°C の各温度に保管して C-S-H 結晶化状態と物性値を測定することとした。試験開始 1 か月までに C-S-H の結晶化は確認されていないが、C/S の低下等の結晶化へ向かう挙動や、空隙径分布が小さい径へ変化すること等が確認された。今後も、試験を継続して、C-S-H の結晶化の物性値への影響を確認する必要がある。セメント系材料の C-S-H の結晶化による核種の溶解度及び収着挙動について既往の文献を調査した。セメントからの成分が浸出した地下水の pH は、初期において 12.5 程度(RegionII)程度であるが、C-S-H が結晶化(トバモライト化)することで、pH は 10 程度となり、その範囲(pH10~1.25)で固相⇄液相(イオン)のように化学種が変化する核種は、pH-Eh 状態図から調査した結果、Co、Ni、Se、Pd、Sn、Cm、Pu、U、Np、Am、Pb、Po であり、これらが、セメント系材料が結晶化することを想定した場合の評価において注意を要する核種として抽出した。

核種の収着挙動については、C-S-H の結晶化による収着(分配係数)への影響を検討するため、各元素のトバモライトへの分配係数について調査した。トバモライトへの分配係数を測定したデータは非常に少ないことがわかった。対象とする核種により、結晶化の影響による分配係数の変化は異なることが考えられる。しかしながら、イオンの収着は、固相側の収着サイトの変化及び表面積の変化により支配されているものと考えられる。結晶化により表面積や表面電位の変化を

伴う収着サイトがどのように変化するかを明らかにすることで、C-S-H の結晶化が分配係数に与える影響を明確できるものと考えられる。また、分配係数は、測定方法や液固比等の測定条件の及ぼす影響が大きいことから、分配係数の大きい重要核種については、データを取得することが必要であると考えられる。

4.3 人工バリア評価の初期条件の設定のまとめ

第4章では、セメント系材料の材料特性値(拡散係数、力学特性等の物性値)に対する、処分場の閉鎖までの放射性廃棄物の熱による変質の影響について、4.1項では、セメント系材料の熱変質の主な原因となるC-S-Hの結晶化条件について検討し、4.2項では、平成27年度より開始した、セメント系材料の熱変質が材料特性値へ及ぼす影響について検討した。

4.1項では、これまでに結晶化条件を確認するために実施してきた定温度試験に関して、試験水準によっては結晶化が進行していることから、試験を継続してデータを取得し、暫定的に整理した結晶化条件の信頼性を向上させた。C-S-Hは50°Cにおいても結晶化が進行すること、Alの含有により結晶化は遅延することなどがわかっている。これまでの試験結果をも踏まえ結晶化条件に関して整理した。骨材のSiの溶解によるCa/Si比の低下が重要である。また、混合セメントでの結晶化の可能性についても検討する必要がある。各種定温度試験のC-S-Hの結晶化は進行中であることから、試験を継続し結晶化がどの程度まで進むかを確認する必要がある。加えてC-S-Hの結晶化は全体のどの程度の量であるかも初期条件を設定していく上で重要な情報であるので、定温度試験で確認していく必要がある。

4.2項では、セメント系材料のC-S-Hは、制限温度以下での結晶化が懸念されることから、結晶化のセメント系材料の物性値への影響について検討を行った。試験体を作製して20、50、70、80及び90°Cの各温度に保管してC-S-H結晶化状態と物性値を測定することとした。試験開始1か月までにC-S-Hの結晶化は確認されていないが、C/Sの低下等の結晶化へ向かう挙動や、空隙径分布が小さい径へ変化することを確認した。今後も、試験を継続し、C-S-Hの結晶化の物性値への影響を確認する必要がある。加えて、セメント系材料のC-S-Hの結晶化による核種の溶解度及び収着挙動について既往の文献を調査した。セメントからの成分が浸出した地下水のpHは、初期において12.5程度(RegionII)程度であるが、C-S-Hが結晶化(トバモライト化)することで、pHは10程度となるため、pH低下が核種パラメータへの影響を調査し、影響が懸念される範囲等を整理し今後の検討の一助になるものとした。

4章の参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会：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－ (2005).
- [2] H.F.W.Taylor：The Chemistry of Cements, Vol.1, Academic Press, London (1964).
- [3](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 人工バリ長期性能評価技術開発 平成19年度～24年度取りまとめ報告書 (2013)
- [4] 原子力発電環境整備機構：地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性、NUMO-TR-10-03 (2011)
- [5](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).
- [6](公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成26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－ (2015).
- [7] P. Scherrer: “Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen,” Mathematisch-Physikalische Klasse, Vol. 2, pp. 98-100 (1918).
- [8] 原 尚道：70℃～100℃におけるシリカガラス－石灰水熱反応、窯業協会誌 87, [3], pp.134-141 (1979).
- [9] 原 尚道：非晶質シリカによるジェナイトとトバモライトの合成、Journal of the society of inorganic materials, Japan 7, 133-142 (2000).
- [10] I. G. Richardson, G. W. Groves: Microstructure and microanalysis of hardened cement paste involving ground granulated blast-furnace slag, Journal of Materials science, 27, 6204-6212 (1992).
- [11] A. Honda, K. Masuda, H. Fijita, K. Negishi: Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated Ordinary Portland Cement Phases, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1124-Q-12 (2009).
- [12] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, Tobermorites：Their real structure and order-disorder (OD) character, American Mineralogist, 84, 1613-1621 (1999).
- [13] 原, 井上, 松田：X線回折半値幅法による11Åトバモライトの結晶化過程に関する研究, 窯業協会誌, 87, [7], 9-16 (1979).
- [14] 三原守弘：TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット, JAEA-Review2006-011 (2006).
- [15] 核燃料サイクル開発機構：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性－地層処分研究開発第2次取りまとめ－分冊3 地層処分システムの安全性, JNC TN1400 99-023 (1999).

- [16] Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. : User's guide to PHREEQC (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259 (1999).
- [17] 竹野直人 : Eh-pH 図アトラス 熱力学データベースの相互比較, 地質調査総合センター研究試料集 No.419, 2005
- [18] 棚山、高須、池田、木村、佐藤、長崎、中山、新堀、古谷、三頭、山口 : 核種移行モデルにおける収着分配係数の概念とその適用性, 原子力バックエンド研究, 5, 3-19 (1998).
- [19] 松下、青野、柴田、濱 : 水蒸気吸着等温線による珪酸カルシウム水和物の細孔構造解析, コンクリート工学年次論文集, 28, (1), 599-604 (2006).
- [20] 須田、佐伯、斎藤 : 温度・湿度の変化が C-S-H の組成および密度に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, 66, 159-166 (2012).
- [21] 前田、鶴沢、山口 : 長期オートクレーブ養生モルタルの強度発現性と微細構造変化, 材料, 64 (6) 471-478 (2015).
- [22] 須田、土田、佐伯 : セメント系硬化体の水和物の比表面積に関する研究, セメント・コンクリート論文集, 65, 103-110 (2011).
- [23] 佐々木、佐伯 : 空隙表面の電気的性質がセメント系硬化体の塩化物イオン拡散性状に及ぼす影響, 土木学会西部支部研究発表会講演予稿集, V-042 (2010).
- [24] T.G.Heath, D.J.Ilett and C.J.Tweed, Thermodynamic Modelling of the Sorption of Radioelements onto Cementitious Materials, Mat.Res.Soc.Symp. Proc., 412, 443-449 (1996).
- [25] 陶山、館, 収着データベース (JAEA-SDB) の開発 : 土壌系及びセメント系を含む収着データの拡充, JAEA-Data/Code 2011-022 (2012).
- [26] Y. Tachi, T. Suyama, M. Ochs, C.Y. Ganter: Development of JAEA Sorption Database (JAEA-SDB): Update of Data Evaluation Functions and Sorption/QA Data”, JAEA-Data/Code 2010-031 (2011).
- [27] 館、栃木、陶山、齋藤, Ochs, M., 油井 : 地層処分安全評価のための核種の収着・拡散データベースシステムの開発, JAEA-Data/Code 2008-034 (2009).
- [28] 杉山、藤田 : 熱変成によるセメントの核種収着性能の変化, 電力中央研究所報告, 研究報告 : U97106 (1998).
- [29] 杉山 : 海水系地下水におけるセシウム、ストロンチウムのカルシウムシリケート水和物への収着—収着競合反応の観察とモデル解析—, 電力中央研究所報告 研究報告 L05003 (2006).