

## 第2章 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化

第2章では、人工バリア材料であるベントナイト系材料及びセメント系材料の化学変質挙動に関し、人工バリアの長期挙動を評価するための HMC 連成解析で重要となる、化学変質に関わる現象、力学挙動との相互影響を考慮すべき現象等を取りあげ、そのモデル化について検討をした。ベントナイト系材料については、変質の長期挙動及び力学との相互影響に関わる二次鉱物の生成に関するモデル化(2.1 項)、セメントーベントナイト接触部での二次鉱物生成挙動の確証試験(2.2 項)及びモンモリロナイトの溶解速度式に関わる圧密系での実効反応表面積のモデル化(2.3 項)について検討をした。セメント系材料については、変質に伴う物質移行特性(拡散係数)変化のモデル化(2.4 項)を検討した。

### 2.1 ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化

人工バリアの閉鎖後の長期挙動において、どのような種類の二次鉱物がどのようなタイミングで生成するかは、化学解析での取り扱いにより、解析結果に大きな違いをもたらす可能性がある。加えて、これらの化学変質によってもたらされるベントナイトの膨潤挙動や体積変化(密度変化)は、長期の力学挙動での取り扱いによって解析結果に影響を及ぼす。そこで、ここでは、ベントナイトのセメント影響によりモンモリロナイトが溶解しそれに伴い生成する二次鉱物としてゼオライトを対象として二次鉱物の生成に関するモデル化を行う。このモデルは、化学解析及び力学解析それを連成した HMC 連成解析に考慮するもので、人工バリアの長期挙動の評価の信頼性を向上させることを目的とする。

ベントナイトの化学変質において生成する二次鉱物であるゼオライト鉱物は、図 2.1.1-1 に示すように第2次 TRU レポートで整理されている[1]。対象となるゼオライトは、フィリップサイト(Phillipsite)、クリノプチロライト(Clinoptilolite)、アナルサイム(Analcime)及びローモンタイト(Laumontite)である。

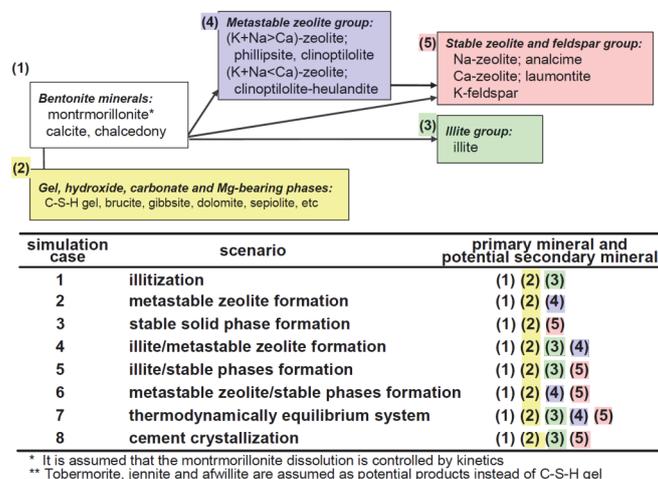


図 2.1.1-1 ベントナイトの変質に伴うゼオライト生成に関する知見[1]

これらのゼオライト鉱物の化学組成を整理すると図 2.1.1-2 の通りになる。ベントナイトの変質におけるゼオライトの生成種類は、地下水、セメント浸出水の成分、ベントナイトの溶解成分との関連により変化することが予想される。平成 26 年度までに、Na-OH 溶液でのアナルサイム生成を想定した試験及び Na-K-OH 溶液でのクリノプシロライト等の生成を想定した試験を行い、生成挙動を確認した。後者の試験では、干渉計で実施したその場観察試験でゼオライト生成が顕著でなかった。そこで、平成 27 年度は、試験方法を改良し試験を実施してデータを取得することとした(2.1.1 節)。加えて、シリカ(石英)の溶解挙動の二次鉱物生成への影響がこれまでの検討から懸念されることから、圧縮系でのシリカの溶解挙動について試験を行い確認した(2.1.2 節)。さらに、干渉計でのその場観察試験に並行してシリンジでの圧密系での二次鉱物生成試験を実施した(2.1.3 節)。以上の試験成果及びこれまでの検討成果を踏まえ、二次鉱物の生成に関するモデル化について検討した(2.1.4 節)。

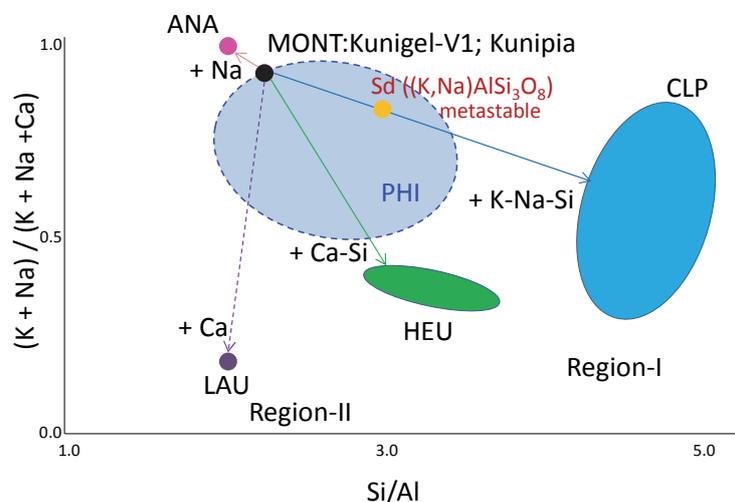


図 2.1.1-2 ベントナイト(モンモリロナイト)の溶解に伴い生成するゼオライトの変質

### 2.1.1 ベントナイト変質に関するその場観察試験

ベントナイトにはシリカとモンモリロナイトが含まれており、これらがセメント系材料からの浸出水 (Na-K-OH 溶液) と反応した場合、アナルサイムよりもシリカや K に富むゼオライトであるクリノプシロライト変質が起こる。平成 26 年度は、干渉計を使用してベントナイト(クニゲル V1)試料及びベントナイト試料にクリノプシロライト粉末を添加し、Na-K-OH 系の Region-I 模擬溶液(0.3M KOH + 0.2M NaOH + 70 $\mu$ M Ca(OH)<sub>2</sub>)中での反応のその場観察試験を行った(図 2.1.1-3)。その際に、ベントナイトに含まれる粗粒シリカが、ベントナイト密度を制御するダイヤモンド基板の駆動を妨げ、観察や密度制御を困難にした。そのため、本年度は出発試料として、(1) 細粒分画処理したベントナイト (2) 細粒分画処理したベントナイトにクリノプシロライト微粉末を添加したものの 2 種類を使用した。それぞれの試料を使用して、干渉計を使用してその場観察をすることにより、変質が開始する時間(待ち時間)、成長挙動及び成長速度等の確認・測定をした。

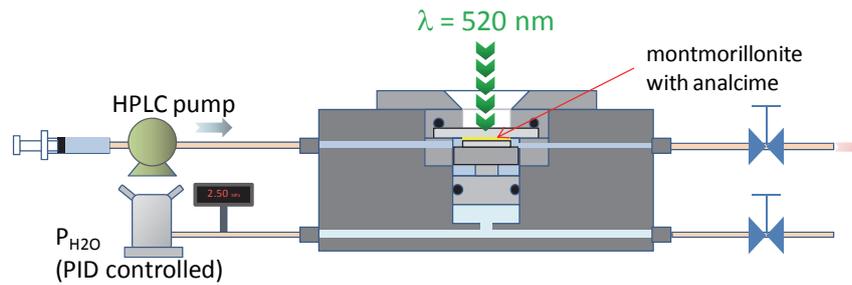


図 2.1.1-3 ベントナイト変質の観察を実施した干渉計試験装置

(1) 試験方法

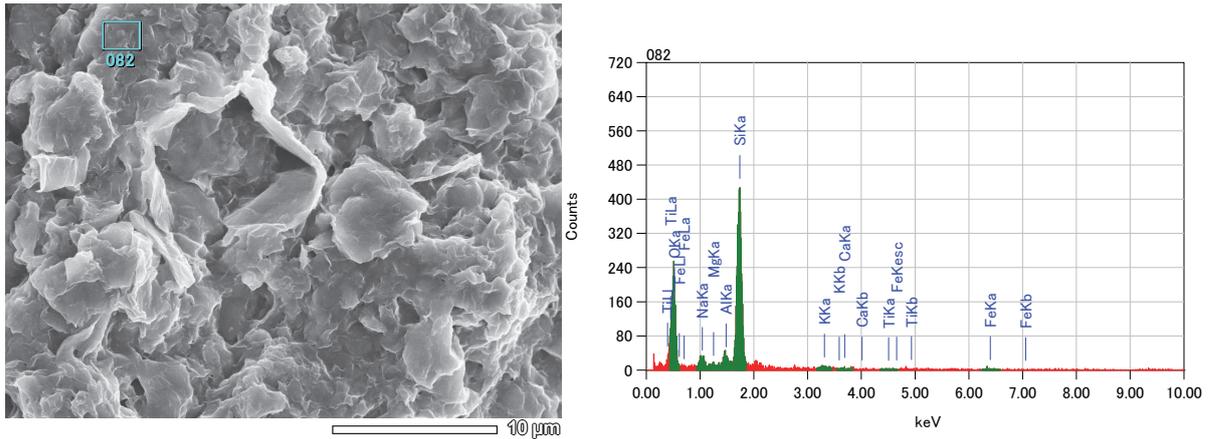
1) 試料の調整

その場観察試験に使用するベントナイト試料は、干渉計測定に用いる自動圧縮セルの密度制御を可能にするため、平成 26 年度試験で用いたベントナイト(Kunigel V1)から粗粒な粒子を除去して細粒化したもの(試料名:KV1-fine)とした。細粒は、ベントナイトをポリプロピレンボトル内でエタノール分散させ、初期に沈殿した成分を取り除き、懸濁成分のみを分離回収し、乾燥処理して分離した。この操作の初期の沈殿成分の水ひ処理を行い、分散する粘土成分を除去したものを、(2)シリカの圧縮溶解試験の試料(KV1-finesilica)とした。この細粒化処理をした試料を、白金るつぼで四ホウ酸リチウム溶融処理によりガラスビード化して HCl-HNO<sub>3</sub> 混合酸で分解して定容積化し、ICP-AES を用いて化学組成分析を行い、全岩化学組成を確認した。結果を表 2.1.1-1 に示す。

表 2.1.1-1 試験に用いたベントナイトの全岩化学組成

Oxide (wt.%)	KV1	KV1-finesilica
SiO <sub>2</sub>	73.86	79.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.70	6.32
TiO <sub>2</sub>	0.24	0.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	1.40
MnO	0.08	0.00
MgO	2.69	0.54
CaO	2.06	4.20
Na <sub>2</sub> O	1.96	0.65
K <sub>2</sub> O	0.29	1.94
total	97.49	95.00
LOI	8.56	0.03

細粒化処理をした試料(KV1-fine)の鉱物組成を確認するため、乾燥した粉末試料をカーボンテープ上に固定し、Pt スパッタコートしたものを FESEM-EDS 観察分析した。結果を図 2.1.1-4 に示す。観察の結果、5μm 大のシリカ結晶が混在しているが、それ以上の大きな結晶は見られず、分級していた。この試料を(1)のその場観察試験に使用した。



ZAF法 簡易定量分析 (酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.3139  
 全酸素数 : 2.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		50.32						
Na K	1.041	3.58	0.33	4.80	Na2O	4.82	0.10	6.3419
Mg K	1.253	0.63	0.32	1.59	MgO	1.04	0.02	0.9956
Al K	1.486	2.90	0.34	3.31	Al2O3	5.48	0.07	5.3171
Si K	1.739	39.76	0.39	87.28	SiO2	85.06	0.90	81.2589
K K	3.312	0.89	0.38	0.70	K2O	1.08	0.01	2.0041
Ca K	3.690	0.44	0.51	0.68	CaO	0.62	0.01	1.0589
Ti K								
Fe K	6.398	1.48	1.22	1.63	FeO	1.90	0.02	3.0235
合計		100.00		100.00		100.00	1.12	

図 2.1.1-4 KV1-fine の FESEM-EDS 観察・分析

2) その場観察試験の条件

表 2.1.1-2 に示す試験の条件により、干渉計試験装置(図 2.1.1-3)を使用して、変質に関するその場観察を行い、観察終了後の試料について分析を行い生成鉱物の同定を行った。以下の試験結果は、ALT-VSI0~ALT-VSI2 の試験をシリーズ 1、ALT-VSI2.5~ALT-VSI4 の試験をシリーズ 2 に分類して示した。

表 2.1.1-2 ゼオライトへの変質その場観察試験の条件

Sample ID	Comp. P (MPa)	Temp (°C)	Solid	Region-I solution conc. (M)	Solid analysis
ALT-VSI0	0.4-0.8	70	Bentonite (KV1-fine)	0.5 (x1)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ICP-AES</li> <li>・ FESEM-EDS</li> <li>・ μ-XRD</li> <li>・ AFM (after final run)</li> </ul>
ALT-VSI1	4.0				
ALT-VSI2	20.0				
ALT-VSI2.5	1.0		Bentonite (KV1-fine)+ CLP*)		
ALT-VSI3	4.0				
ALT-VSI4	20.0				

注) CLP : クリノプリロライト

(2) 試験結果

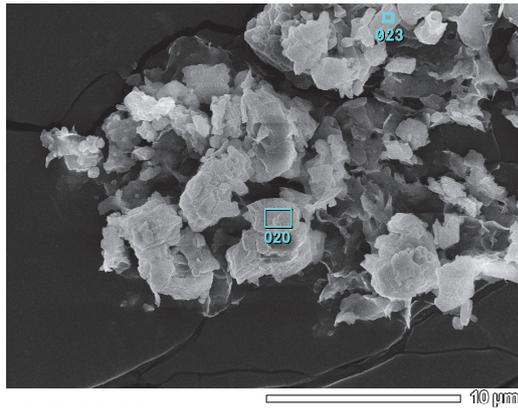
1) シリーズ1 (ALT-VSI0~ALT-VSI2)

シリーズ1のKV1-fine試料でのその場観察試験の状況を表2.1.1-3に示す。シリーズ1では、その場観察において二次鉱物の生成は認められなかった。

表 2.1.1-3 KV1-fine 試料の単独変質その場観察試験

Run#	Solution	compaction P (MPa)	Temperature (°C)	pH calc	solution volume (ml)	flow rate (ul/min)	duration (min)	reaction period (hr)
<b>ALT-VSI0</b>								
<i>Kunigel-V1-fine</i>								
Run1-1	R-I	0.4	70	12.3	1.0	0.4	2247	37.5
Run1-2	R-I	0.4	70	12.3	8.2			
Run2-2	R-I	0.8	70	12.3	7.4			
Run2-3	R-I	0.8	70	12.3	26.5			
Run3	R-I	0.8	70	12.3	0.0			
Run4	R-I	0.8	70	12.3	0.0			
Run5	R-I	0.8	70	12.3	0.0			
Run6	R-I	0.8	70	12.3	0.0			
Run7	R-I	0.8	70	12.3	0.0			
Run8	R-I	0.8	70	12.3	0.0			
<b>ALT-VSI1</b>								
<i>Kunigel-V1-fine</i>								
Run1	R-I	4.0	70	12.3	1.0	1.0	980	16.3
Run2-1	R-I	4.0	70	12.3	8.2	4.5	2801	46.7
Run2-2	R-I	4.0	70	12.3	7.4	7.8	3751	62.5
Run2-3	R-I	4.0	70	12.3	26.5	8.8	6752	112.5
Run3	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	10991	183.2
Run4	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	12836	213.9
Run5	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	19862	331.0
Run6	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	24698	411.6
Run7	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	30307	505.1
Run8	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	32837	547.3
<b>ALT-VSI2</b>								
<i>Kunigel-V1-fine</i>								
Run2-1	R-I	20.0	70	12.3	7.5	7.9	951	15.9
Run2-2	R-I	20.0	70	12.3	9.0	6.2	2399	40.0
Run2-3	R-I	20.0	70	12.3	7.3	5.1	3826	63.8
Run2-4	R-I	20.0	70	12.3	15.0	5.4	6620	110.3
Run3	R-I	20.0	70	12.3	6.8	5.2	7939	132.3
Run4	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	10733	178.9
Run5	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	13645	227.4
Run6	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	14977	249.6
Run7	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	22422	373.7
Run8	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	27255	454.3

ALT-VSI0 試験後に回収した粒子の FESEM-EDS 観察分析結果を図 2.1.1-5 及び図 2.1.1-6 に示す。結晶性の微粒子が多く見られ、EDS より K-Na を含むことから、準安定相として成長したサニディン長石であることがわかる(図 2.1.1-5)。潜在的なシリカ微粒子が多く、粘土領域を分析しても高い SiO<sub>2</sub> ピークを検出した。結晶質のシリカも確認でき、その場でのシリカの成長もあったことが推定される(図 2.1.1-6)。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4031  
 全酸素数: 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.12						
Na K	1.041	0.88	0.34	1.25	Na2O	1.19	0.28	1.5092
Mg K	1.253	0.25	0.31	0.67	MgO	0.42	0.07	0.3995
Al K	1.486	5.81	0.33	6.99	Al2O3	10.98	1.54	10.6016
Si K	1.739	36.90	0.40	85.26	SiO2	78.94	9.41	72.1993
K K	3.312	7.04	0.39	5.84	K2O	8.48	1.29	15.2904
Ca K								
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	12.60	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3697  
 全酸素数: 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.44						
Na K	1.041	1.20	0.28	1.75	Na2O	1.61	0.14	1.9461
Mg K	1.253	0.76	0.26	2.09	MgO	1.26	0.09	1.1459
Al K	1.486	7.98	0.28	9.92	Al2O3	15.08	0.82	13.7893
Si K	1.739	31.34	0.34	74.84	SiO2	67.04	3.08	57.2553
K K	3.312	10.59	0.31	9.08	K2O	12.75	0.75	22.4776
Ca K	3.690	0.60	0.44	1.00	CaO	0.83	0.04	1.2940
Fe K	6.398	1.10	1.04	1.32	FeO	1.42	0.05	2.0918
合計		100.00		100.00		100.00	4.96	

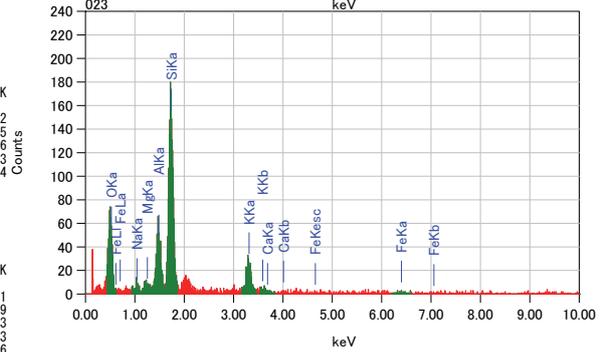
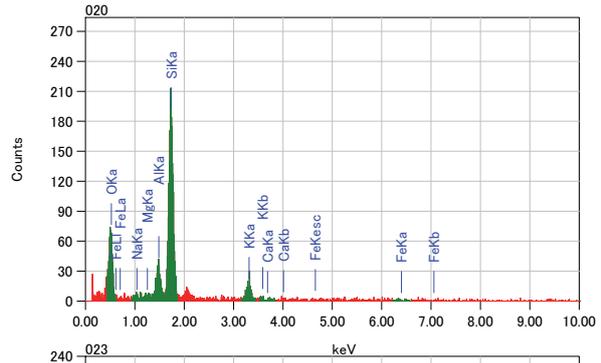
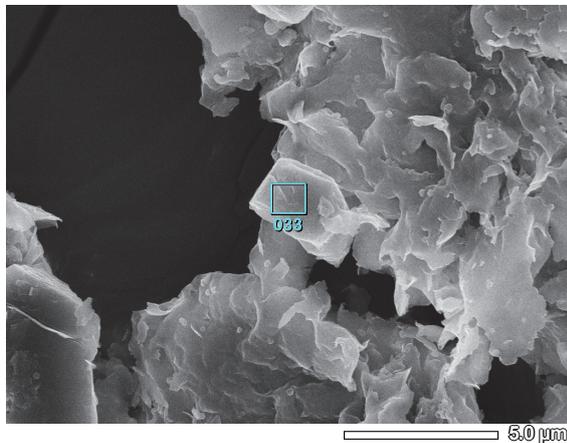


図 2.1.1-5 ALT-VSI0 試験試料の FESEM-EDS 分析結果(サニディン)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4682  
 全酸素数: 2.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		51.63						
Na K	1.041	1.52	0.52	2.00	Na2O	2.04	0.04	2.6035
Mg K								
Al K	1.486	0.80	0.51	0.90	Al2O3	1.51	0.02	1.4663
Si K	1.739	43.58	0.58	94.29	SiO2	93.23	0.96	90.5275
K K	3.312	0.87	0.59	0.67	K2O	1.04	0.01	1.8906
Ca K	3.690	0.90	0.79	1.36	CaO	1.26	0.01	2.0856
Fe K	6.398	0.72	1.92	0.78	FeO	0.92	0.01	1.4264
合計		100.00		100.00		100.00	1.06	

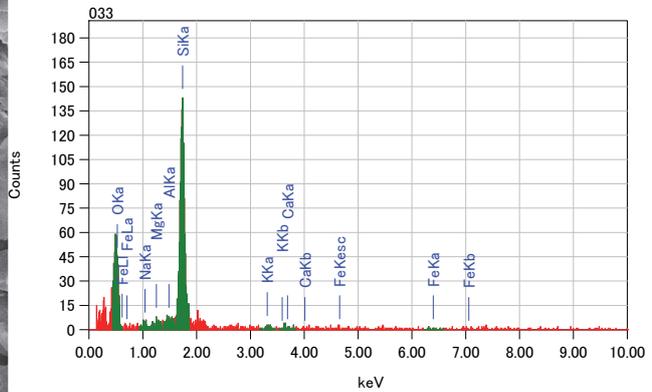


図 2.1.1-6 ALT-VSI0 試験試料の FESEM-EDS 分析結果(シリカ)

ALT-VSI1 の SEM-EDS 分析結果を図 2.1.1-7 に示す。モンモリロナイトにおいては、内部に微粒子として生成する二次鉱物が認められ、分析すると Ca-Fe 相であることがわかる (Ca 系緑泥石=パイロクロア(pyrochlore)の可能性)。同じく ALT-VSI1 の分析結果について図 2.1.1-8 から図 2.1.1-10 に示す。Al-Ca に富む二次鉱物が確認されたが、鉱物名は不明である (図 2.1.1-8)。また、低圧条件では二次鉱物として成長が確認された長石であるが、この試料では初生的な随伴鉱物である Na-rich 斜長石 (図 2.1.1-9) やエッチピットを持つ石英 (図 2.1.1-10) が確認され、溶解が卓越していることがわかる。

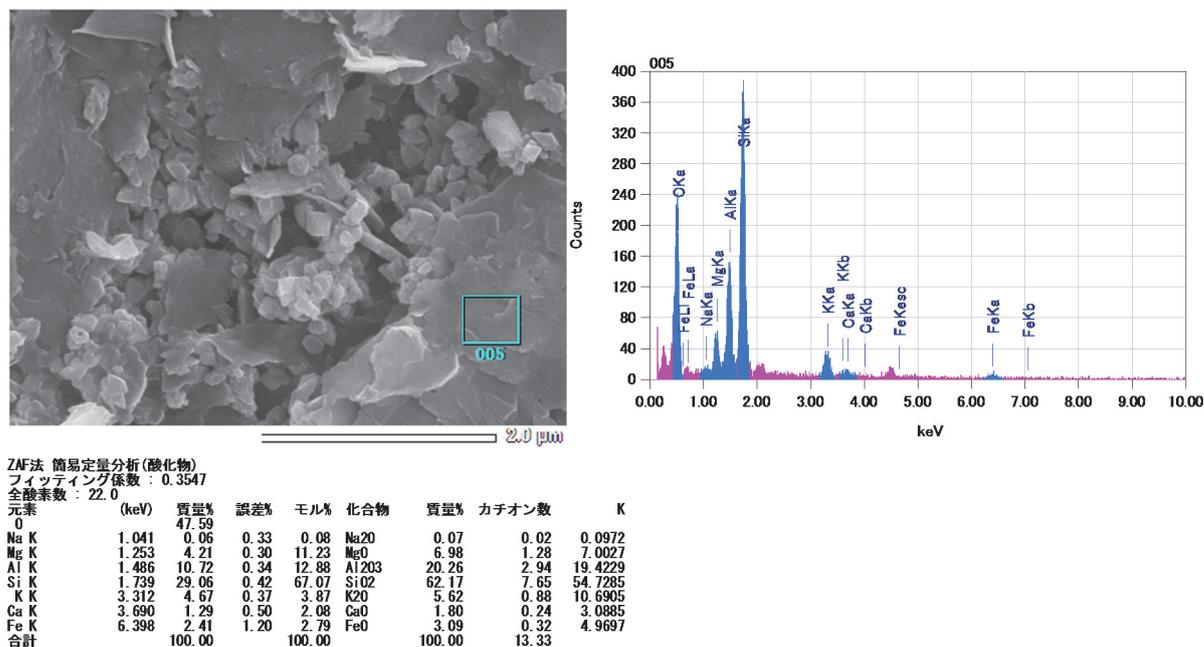


図 2.1.1-7 ALT-VSI1 試験試料の FESEM-EDS 分析結果(K-モンモリロナイト)

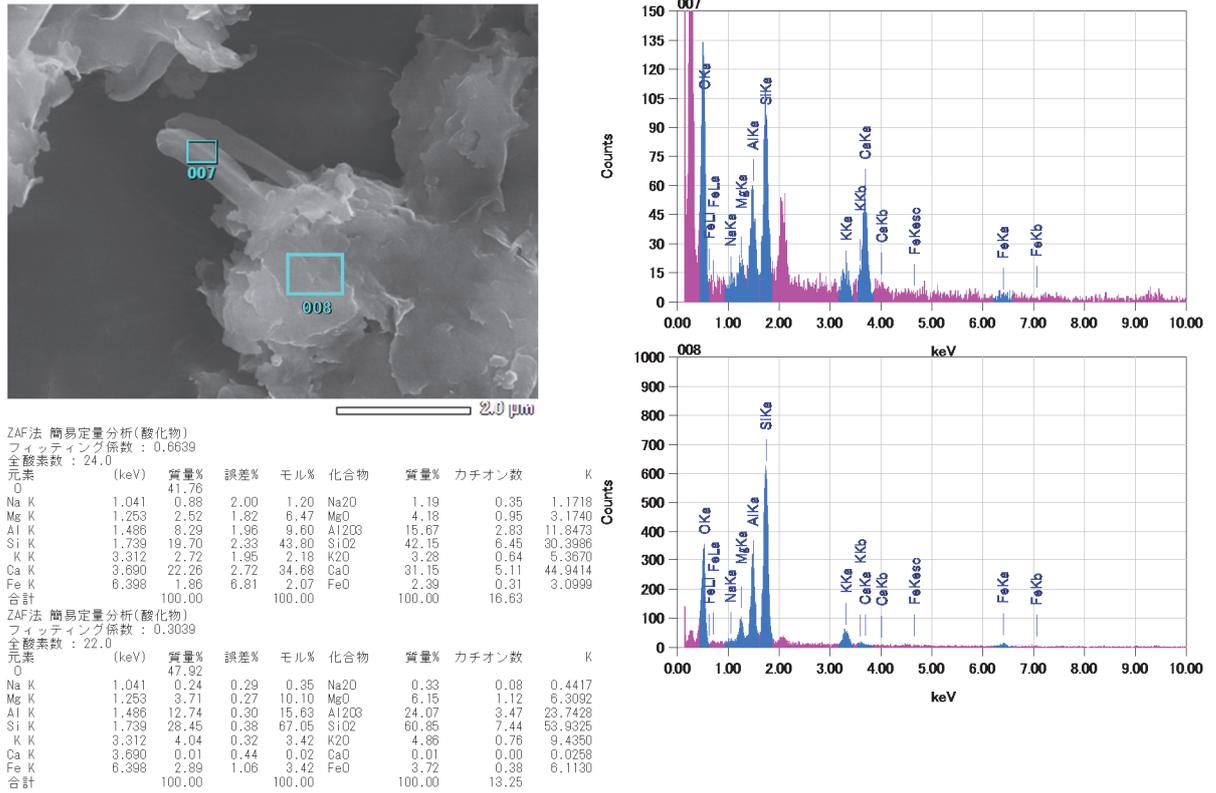


図 2.1.1-8 ALT-VSI1 試験試料の FESEM-EDS 分析結果(Ca-Al 相と K-モンモリロナイト)

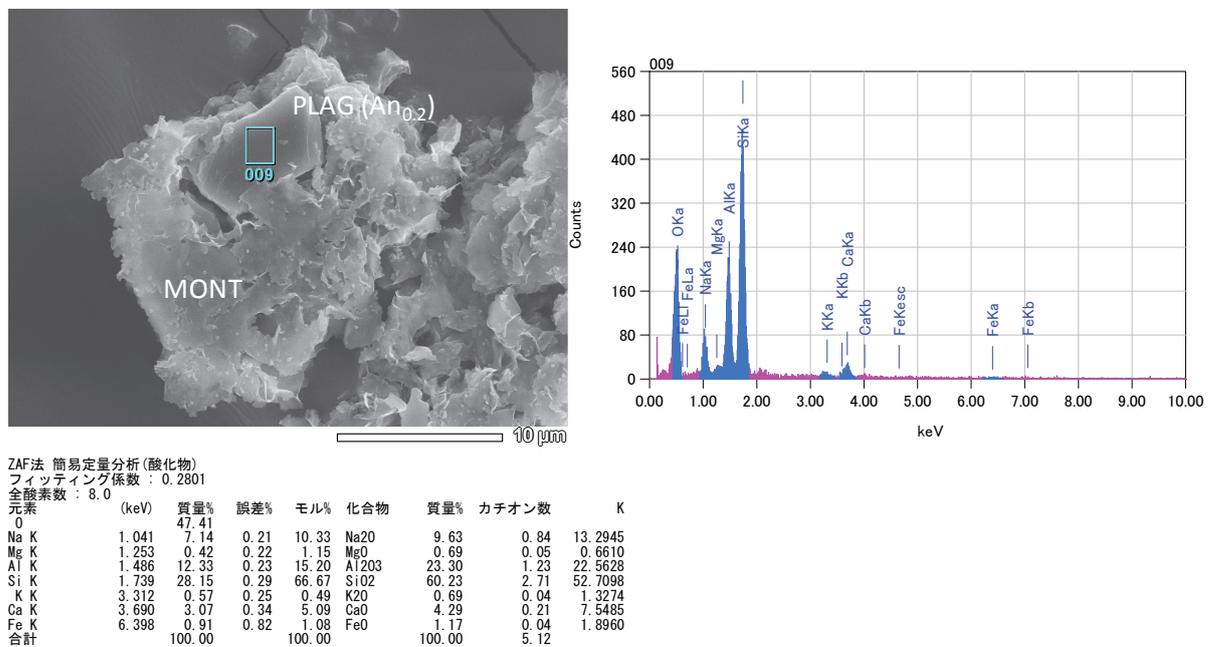


図 2.1.1-9 ALT-VSI1 試験試料の FESEM-EDS 分析結果(初生的な Na 長石)

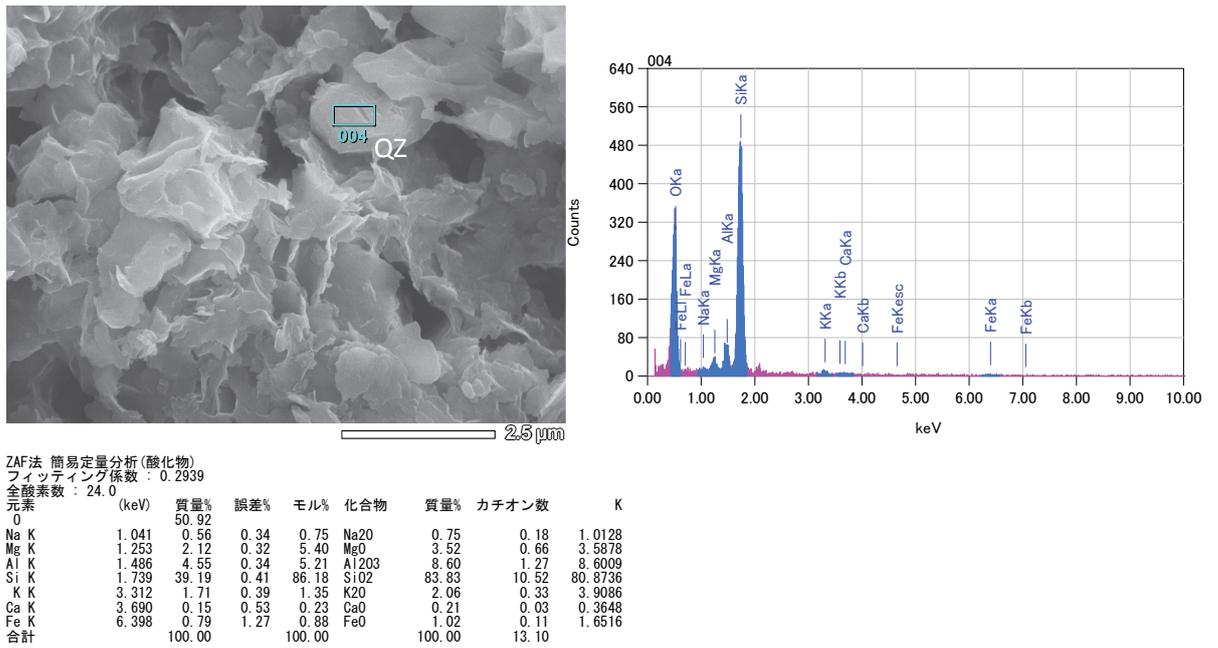


図 2.1.1-10 ALT-VSI1 試験試料の FESEM-EDS 分析結果（エッチピットを有する石英）

ALT-VSI2 の FESEM-EDS 分析結果を図 2.1.1-11 に示す。K 型のモンモリロナイト及び長石が観察され、変質の状況は認められなかった。

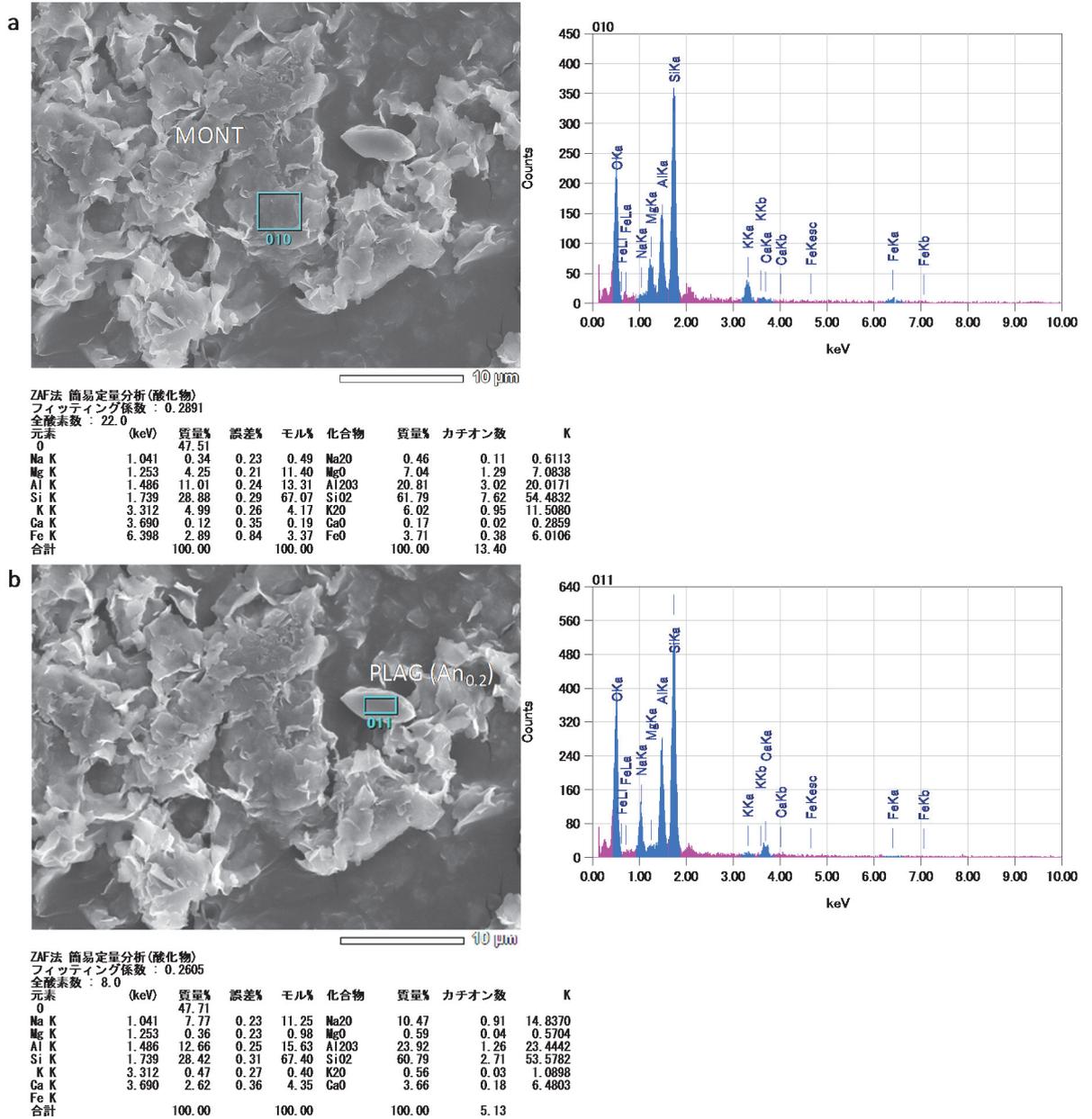


図 2.1.1-11 ALT-VSI2 試験試料の FESEM-EDS 分析結果  
 (a: K-モンモリロナイト; b: Na 長石)

シリーズ 1 (ALT-VSI0~ALT-VSI2)のその場観察試験後の試料の $\mu$ -XRD 分析結果を図 2.1.1-12 に示す。高压(20MPa)で圧縮した試料(ALT-VSI2)ではクリノプチロライトのピークを確認した。

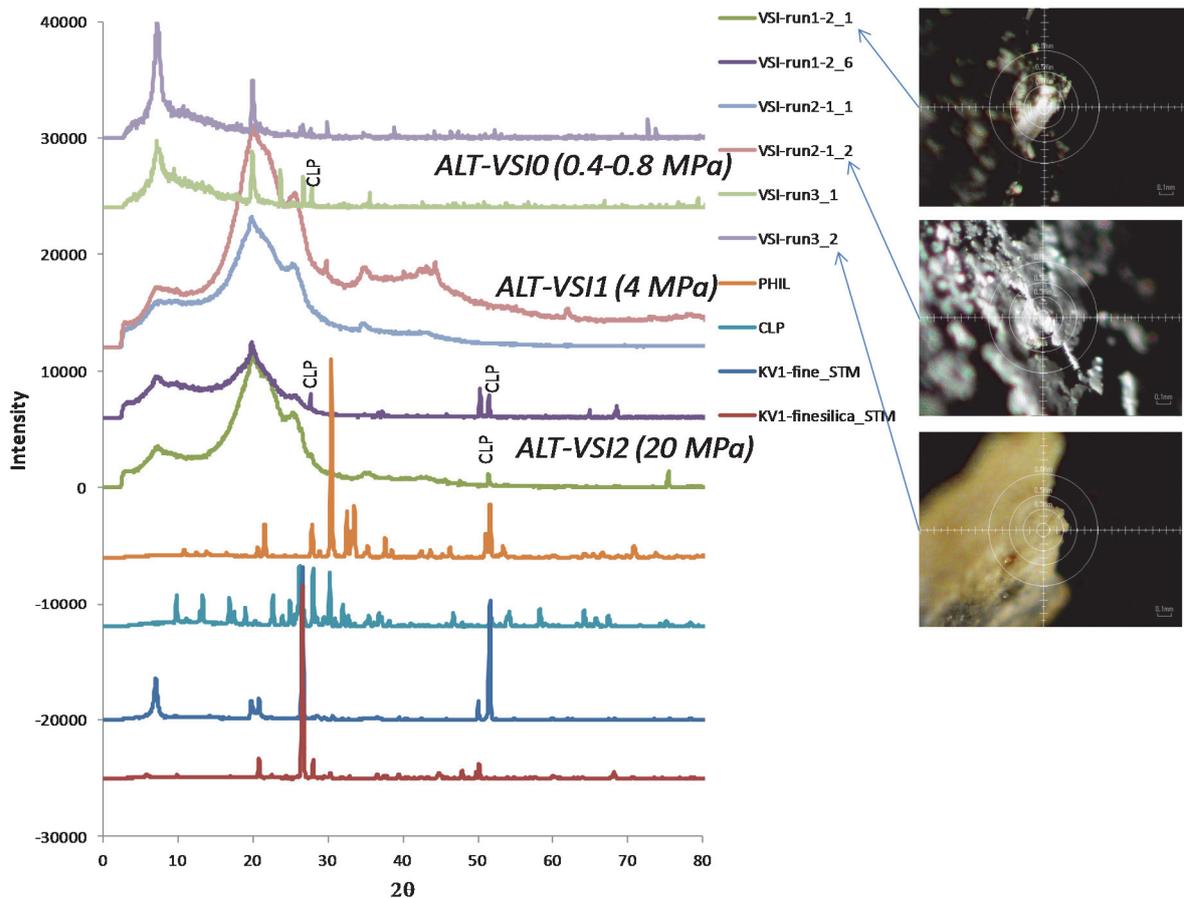


図 2.1.1-12 KV1-fine の変質試験(ALT-VSI0, 1, 2)試料の $\mu$ -XRD パターン

干渉計セルに通水された溶液の化学組成を ICP-AES(SII, SPS3100)により分析した結果及び pH の測定結果を表 2.1.1-4 に示す。図 2.1.1-13 に通水過程の Si, Al 濃度変化とそれらの濃度の関係を示す。図中の直線はモンモリロナイトの溶解トレンドを示す。低圧条件(0.4-0.8 MPa)では、主要構成鉱物のモンモリロナイトの単独溶解は起きておらず、石英や長石からの Si の溶脱が顕著であったことがわかる。これは歪んだ石英もしくはカルセドニの溶解が初期に卓越していたことによる。これらのシリカ相の溶解はこの低圧過程でも徐々に緩和していき、Al とともにある定常濃度へと収束していくように見える。一方、加圧された系の 4.0 MPa(ALT-VSI1)でも初期の Si 濃度は高く、その後、低圧での濃度よりも低いレベルまで減衰している。その初期の Si 濃度の増大は 20MPa 加圧でも再現されているが、やや低い濃度であり、圧力に応じて、初期の溶解速度は徐々に低下しているように見える。しかし、この 20MPa 加圧では、その後の定常は見られず、不規則な Si 濃度の変動を伴っていることがわかる。この間、Al 濃度は一様に低下している。図 2.1.1-13 の Al 濃度と Si 濃度の関係は、どの鉱物の溶解が支配的であったかを表すが、低圧側ではシリカ鉱物が優先的に溶解し、高圧側になるとモンモリロナイトの溶解(slope  $\approx 8/3$ )、もしくは溶解してもシリカ成分を残しながら、不調和に Al 成分を溶脱させていたと考えられる。

通水溶液の Si 及び Al 濃度をその場観察試験の圧力条件での関係で整理して図 2.1.1-14 に示す。圧力が大きくなるに伴い、Si の溶解から Al の溶解へと変化したことが考えられる。

表 2.1.1-4 KV1-fine 試料によるその場観察試験の溶液化学組成

Run#	Solution	compaction P	pH	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Si	Al
ALT-VS10		(MPa)		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(uM)	(uM)
<b>Kunigel-V1 fine</b>			13.27	0.242	0.595	0.012	2.737	0.009	7339.274	11285.023	8.61	22.07
VSI1-1	R-I	0.4	13.34	2.825	0.259	0.108	0.282	0.004	6432.616	11864.256	100.60	9.62
VSI1-2	R-I	0.4	13.32	3.177	0.300	0.058	0.309	0.004	6837.634	12421.431	113.13	11.11
VSI1-3	R-I	0.4	13.38	3.882	0.250	0.045	0.498	0.004	6855.508	12463.866	138.24	9.27
VSI1-4	R-I	0.4	13.34	3.780	0.209	0.041	0.655	0.004	6825.352	12488.898	134.60	7.76
VSI1-5	R-I	0.4	13.37	3.342	0.180	0.036	0.828	0.004	6865.905	12486.572	118.98	6.67
VSI1-6	R-I	0.4	13.33	3.014	0.192	0.038	1.038	0.004	6803.597	12266.136	107.32	7.12
VSI1-7	R-I	0.8	13.34	2.443	0.247	0.035	1.307	0.004	6601.509	12165.249	86.98	9.16
VSI1-8	R-I	0.8	13.33	1.958	0.183	0.037	1.083	0.004	6926.364	12435.051	69.71	6.78
VSI1-9	R-I	0.8	13.32	1.609	0.186	0.033	1.233	0.004	6821.462	12532.388	57.30	6.90
VSI1-10	R-I	0.8	13.32	1.304	0.195	0.032	1.331	0.004	6901.241	12359.270	46.42	7.24
VSI1-11	R-I	0.8	13.32	1.122	0.192	0.028	1.386	0.004	6952.493	12577.887	39.94	7.13
VSI1-12	R-I	0.8	13.34	0.998	0.197	0.027	1.392	0.004	6750.661	12324.031	35.52	7.30
VSI1-13	R-I	0.8	13.33	1.279	0.320	0.029	1.326	0.004	7287.433	12516.769	45.53	11.85
VSI1-14	R-I	0.8										

Run#	Solution	compaction P	pH	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Si	Al
ALT-VS10		(MPa)		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(uM)	(uM)
<b>Kunigel-V1 fine</b>			13.27	0.242	0.595	0.012	2.737	0.009	7339.274	11285.023	8.61	22.07
Run1-1	R-I	4.0	13.32	2.481	2.202	0.132	0.856	0.004			88.35	81.60
Run1-2	R-I	4.0	13.4	1.315	0.308	0.034	1.378	0.004	6943.368	12453.466	46.83	11.42
Run1-3	R-I	4.0	13.32	1.082	0.100	0.028	1.378	0.004	6946.224	12243.788	38.52	3.69
Run2-1	R-I	4.0	13.32	0.855	0.078	0.027	1.477	0.004	7063.435	12667.450	30.44	2.88
Run2-2	R-I	4.0	13.31	0.720	0.076	0.024	1.457	0.004	6789.475	12078.531	25.63	2.80
Run2-3	R-I	4.0	13.34	0.668	0.090	0.028	1.465	0.004			23.77	3.33
Run2-4	R-I	4.0	13.32	0.427	0.079	0.026	1.573	0.004	6888.931	12373.714	15.19	2.93
Run3-1	R-I	4.0	13.32	0.378	0.064	0.024	1.562	0.004	6860.670	12734.948	13.46	2.38
Run3-2	R-I	4.0	13.34	0.345	0.061	0.022	1.534	0.004	6953.161	12584.256	12.30	2.26
Run3-3	R-I	4.0	13.34	0.358	0.058	0.021	1.539	0.004	6995.371	12437.097	12.75	2.13
Run4-1	R-I	4.0	13.31	0.741	0.318	0.037	0.994	0.004	6658.664	12133.092	26.38	11.78
Run4-2	R-I	4.0	13.32	0.338	0.131	0.030	0.328	0.004	6886.763	12344.023	12.02	4.84
Run4-3	R-I	4.0	13.32	0.280	0.114	0.025	0.796	0.004	6916.891	12373.872	9.96	4.23
Run5-1	R-I	4.0	13.32	0.274	0.102	0.024	1.118	0.004	6678.982	12336.986	9.75	3.79
Run5-2	R-I	4.0	13.34	0.286	0.113	0.022	1.281	0.004	6688.299	12194.694	10.17	4.18
Run5-3	R-I	4.0	13.33	0.307	0.097	0.023	1.410	0.004	6950.608	12576.711	10.95	3.59
Run7-1	R-I	4.0	13.33	0.306	0.098	0.022	1.502	0.004	6769.350	12513.637	10.88	3.63
Run7-2	R-I	4.0	13.39	0.224	0.107	0.022	1.629	0.004	6748.785	12166.436	7.96	3.96

Run#	Solution	compaction P	pH	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Si	Al
ALT-VS12		(MPa)		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(uM)	(uM)
<b>Kunigel-V1 fine</b>			13.27	0.242	0.595	0.012	2.737	0.009	7339.274	11285.023	8.61	22.07
Run1-1	R-I	20.0	13.34	2.071	2.650	1.055	1.696	0.004	6688.161	12386.018	73.75	98.23
Run1-2	R-I	20.0	13.33	1.007	0.817	0.204	0.515	0.004			35.85	30.29
Run1-3	R-I	20.0	13.32	0.738	0.379	0.061	0.801	0.004	6736.173	12276.845	26.29	14.05
Run1-4	R-I	20.0	13.34	0.725	0.325	0.049	0.916	0.004	6652.752	12086.363	25.81	12.06
Run1-5	R-I	20.0	13.39	0.651	0.300	0.042	1.119	0.004	6747.906	12282.103	23.18	11.13
Run2-1	R-I	20.0	13.4	0.635	0.280	0.039	1.237	0.004	6686.550	11898.692	22.60	10.38
Run2-2	R-I	20.0	13.4	0.729	0.290	0.038	1.300	0.004	6878.983	12354.892	25.96	10.76
Run2-3	R-I	20.0	13.35	0.772	0.263	0.036	1.315	0.004	6643.279	12323.214	27.49	9.75
Run2-4	R-I	20.0	13.36	0.819	0.272	0.035	1.322	0.004	6688.591	12236.145	29.17	10.07
Run2-5	R-I	20.0	13.38	0.879	0.272	0.036	1.331	0.004	6871.936	12239.741	31.29	10.07
Run3-1	R-I	20.0	13.41	0.920	0.254	0.031	1.343	0.004	6633.267	12138.120	32.76	9.42
Run3-2	R-I	20.0	13.43	0.613	0.251	0.030	1.374	0.004	6737.857	12073.518	21.82	9.31
Run3-3	R-I	20.0	13.33	0.472	0.247	0.030	1.421	0.004	6691.255	12161.986	16.82	9.16
Run4-1	R-I	20.0	13.34	0.532	0.253	0.030	1.416	0.004	6752.528	12272.882	18.95	9.39
Run4-2	R-I	20.0	13.4	0.592	0.249	0.028	1.410	0.004	6484.957	11457.208	21.06	9.23
Run4-3	R-I	20.0	13.39	0.656	0.246	0.028	1.390	0.004	6721.649	12041.309	23.34	9.11
Run4-4	R-I	20.0	13.37	0.702	0.267	0.029	1.402	0.004	6650.253	11761.679	24.99	9.91
Run5-1	R-I	20.0	13.39	0.736	0.246	0.027	1.350	0.004	6670.562	12058.472	26.22	9.12
Run5-2	R-I	20.0	13.41	1.168	0.830	0.066	0.766	0.004			41.58	30.77
Run5-3	R-I	20.0	13.41	0.403	0.324	0.033	0.334	0.004	6549.964	12014.172	14.34	12.02
Run6-1	R-I	20.0	13.35	0.317	0.492	0.036	0.312	0.004			11.30	18.23
Run6-2	R-I	20.0	13.33	0.469	0.479	0.032	0.601	0.004	6575.983	11965.770	16.69	17.76
Run6-3	R-I	20.0	13.34	0.494	0.431	0.028	0.837	0.004	6773.322	12084.921	17.59	15.99
Run7-1	R-I	20.0	13.41	0.525	0.410	0.026	0.954	0.004	6681.700	12185.141	18.70	15.20
Run7-2	R-I	20.0	13.36	0.527	0.419	0.031	0.889	0.004	6831.172	12036.754	18.77	15.52
Run7-3	R-I	20.0	13.36	0.562	0.433	0.032	1.005	0.004	6436.935	11783.754	20.02	16.06
Run7-4	R-I	20.0	13.37	0.390	0.421	0.028	0.766	0.004	6538.368	12118.138	13.88	15.61
Run9-1	R-I	20.0	13.4	0.361	0.393	0.028	0.736	0.004	6646.308	12142.892	12.85	14.58
Run9-2	R-I	20.0	13.37	0.517	0.440	0.031	1.069	0.004	6784.304	12257.684	18.41	16.32
Run9-3	R-I	20.0	13.4	0.627	0.423	0.033	1.340	0.004	6463.897	11540.743	22.31	15.67
Run10-1	R-I	20.0	13.4	0.964	1.176	0.081	1.268	0.004			34.32	43.60

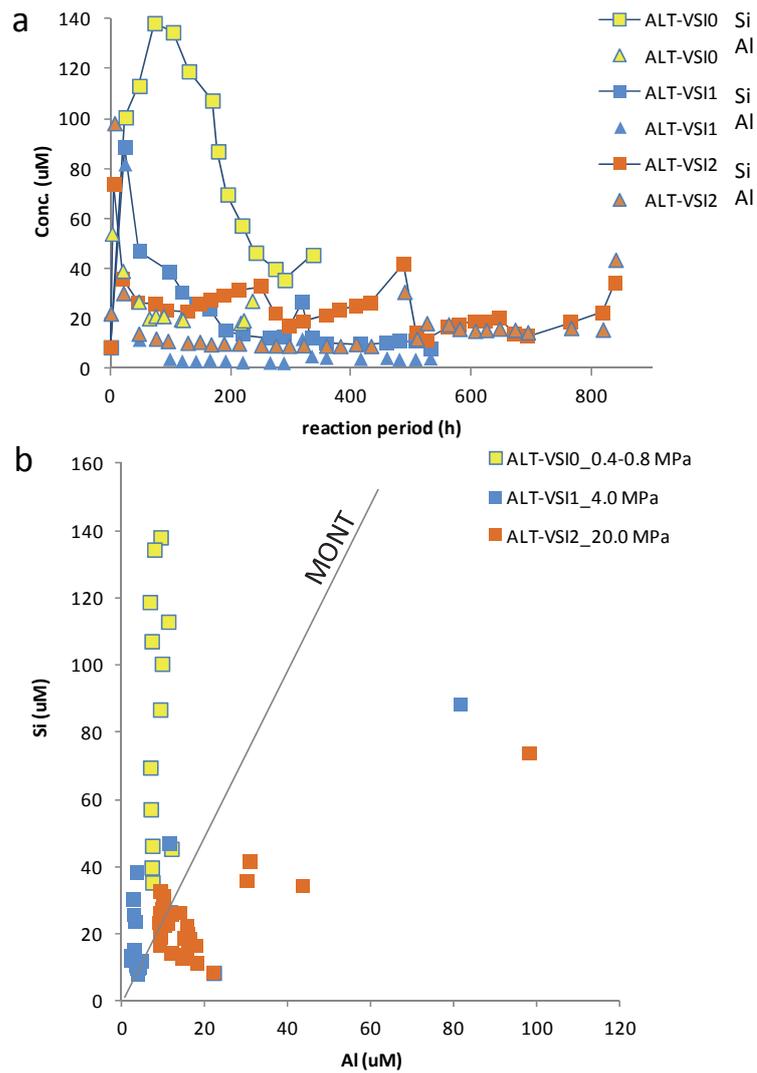


図 2.1.1-13 KV1-fine の変質試験(ALT-VSI0, 1, 2)の溶液化学分析  
 (a: 通水過程の溶出挙動; b: Al vs. Si の関係)

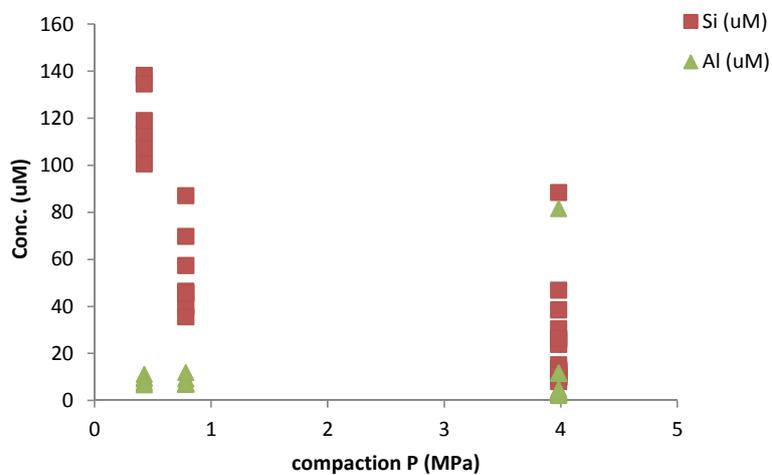


図 2.1.1-14 圧縮圧力と Si, Al の溶脱の関係

2) シリーズ 2 (ALT-VSI2.5~ALT-VSI4)

シリーズ 2 における KV1-fine 試料に種結晶であるクリノプロロライト(CLP)を添加した KV1-fine-CLP でのその場観察試験の状況を表 2.1.1-5 に示す。KV1-fine-CLP 試料において、試料の変質の開始が 4.0MPa の圧力条件(ALT-VSI3)で確認できた。ALT-VSI3 における試料の状態変化を観察した明視野像を図 2.1.1-15 に示す。

表 2.1.1-5 KV1-fine-CLP 試料の変質その場観察試験

Run#	Solution	compaction P (MPa)	Temperature (°C)	pH calc	solution volume (ml)	flow rate (ul/min)	duration (min)	reaction period (hr)	Remarks
<b>ALT-VSI2.5</b>									
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>									
Run1-1	R-I	1.0	70	12.3	3.0	1.3	2247	37.5	
Run1-2	R-I	1.0	70	12.3	9.0	3.6	3652	60.9	
Run1-3	R-I	1.0	70	12.3	14.0	2.0	6980	116.3	
Run2	R-I	1.0	70	12.3	0.0	0.0	11542	192.4	
Run3	R-I	1.0	70	12.3	0.0	0.0	18225	303.8	
Run4	R-I	1.0	70	12.3	0.0	0.0	24358	406.0	
Run5	R-I	1.0	70	12.3	0.0	0.0	26049	434.2	
Run6	R-I	1.0	70	12.3	0.0	0.0	30394	506.6	
Run7	R-I	1.0	70	12.3	0.0	0.0	31880	531.3	
Run8	R-I	1.0	70	12.3	0.0	0.0	37491	624.9	
<b>ALT-VSI3</b>									
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>									
Run1	R-I	4.0	70	12.3	1.0	1.0	980	16.3	
Run2-1	R-I	4.0	70	12.3	8.2	4.5	2801	46.7	
Run2-2	R-I	4.0	70	12.3	7.4	7.8	3751	62.5	
Run2-3	R-I	4.0	70	12.3	26.5	8.8	6752	112.5	
Run3	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	10991	183.2	
Run4	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	12836	213.9	
Run5	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	19862	331.0	
Run6	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	24698	411.6	
Run7	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	30307	505.1	nucleation start
Run8	R-I	4.0	70	12.3	0.0	0.0	32837	547.3	
<b>ALT-VSI4</b>									
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>									
Run2-1	R-I	20.0	70	12.3	7.5	7.9	951	15.9	
Run2-2	R-I	20.0	70	12.3	9.0	6.2	2399	40.0	
Run2-3	R-I	20.0	70	12.3	7.3	5.1	3826	63.8	
Run2-4	R-I	20.0	70	12.3	15.0	5.4	6620	110.3	
Run3	R-I	20.0	70	12.3	6.8	5.2	7939	132.3	
Run4	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	10733	178.9	
Run5	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	13645	227.4	
Run6	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	14977	249.6	
Run7	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	22422	373.7	
Run8	R-I	20.0	70	12.3	0.0	0.0	27255	454.3	

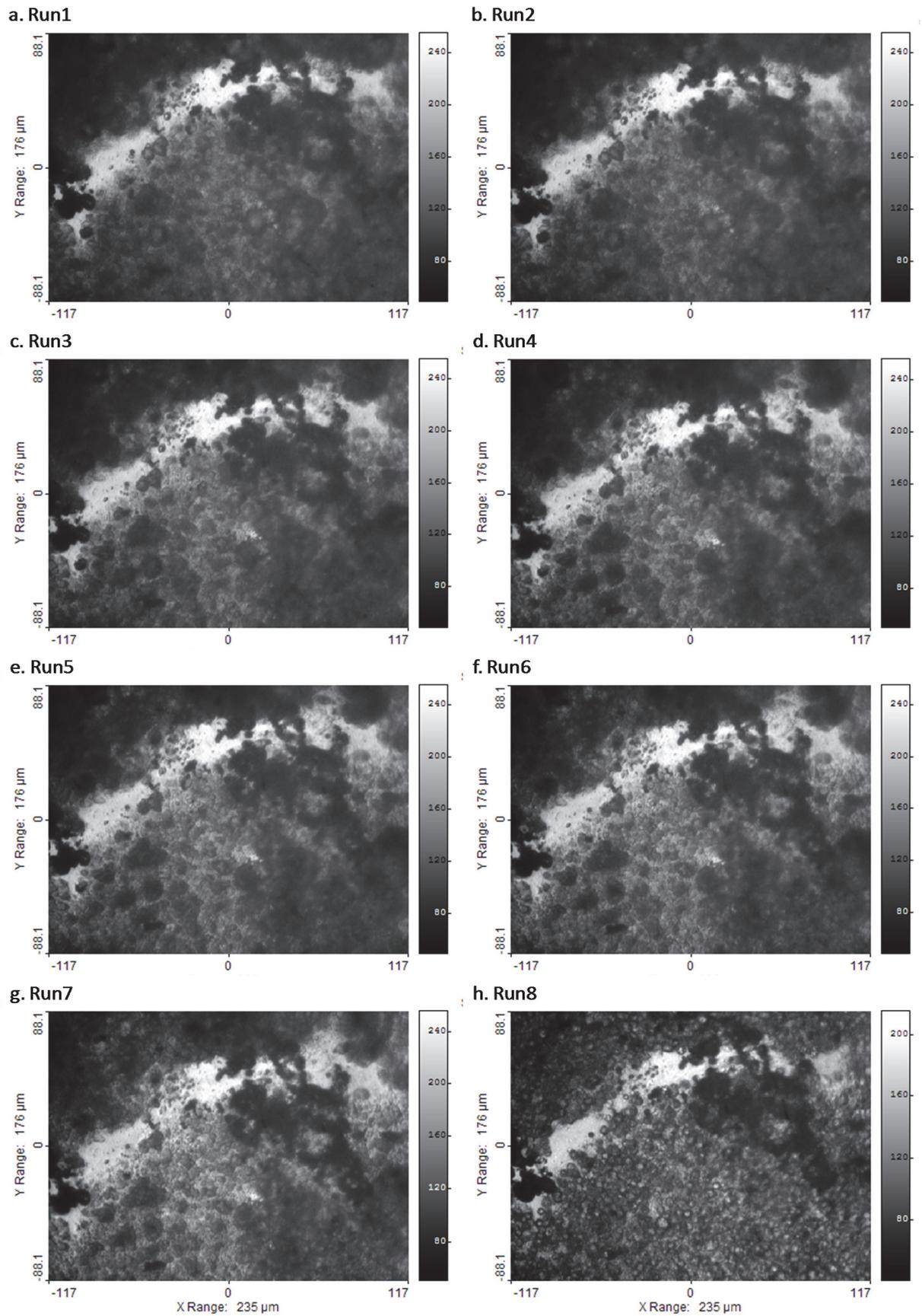


図 2.1.1-15 4 MPa 圧縮時の変質の様子 (Run7-8 の間でゼオライト化が起きている)

二次鉱物が生成する時点を観察した ALT-VSI3 における Run7-8 の間の画像を処理し、随伴鉱物である斜長石と石英のサイズ変化を調べた結果を表 2.1.1-6 に示す。このデータより溶解速度を求めた (図 2.1.1-16)。これより随伴鉱物の溶解が起こっていることがわかる。

表 2.1.1-6 随伴鉱物の溶解に伴うサイズ変化

duration (min)	reaction period (hr)	Mineralsize Qz (um)	Mineralsize Plag (um)
0	0.0	9.615	4.092
980	16.3	9.603	4.054
2801	46.7	9.261	4.050
3751	62.5	9.212	3.768
6752	112.5	8.844	2.965
10991	183.2	8.109	2.211
12836	213.9	7.795	1.856
19862	331.0		
24698	411.6	rate =	rate =
30307	505.1	-1.203E-03	-1.570E-03
32837	547.3	nm/s	nm/s

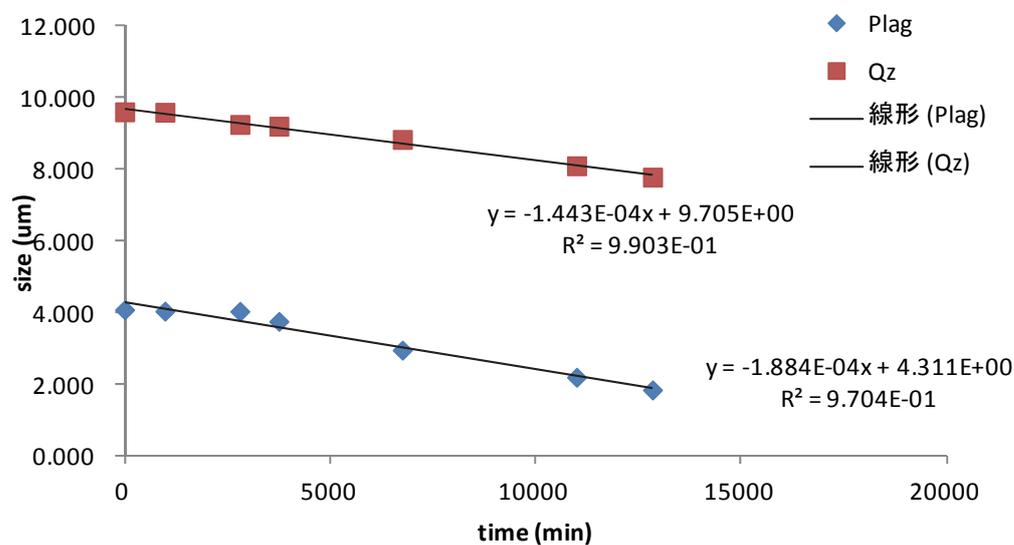


図 2.1.1-16 随伴鉱物の溶解速度

ゼオライト変質の開始を確認するために実施した詳細な解析結果を図 2.1.1-17 に示す。図 2.1.1-17 の画像中の白枠内のイメージを、時間ごとに並べたものが図 2.1.1-18 である。

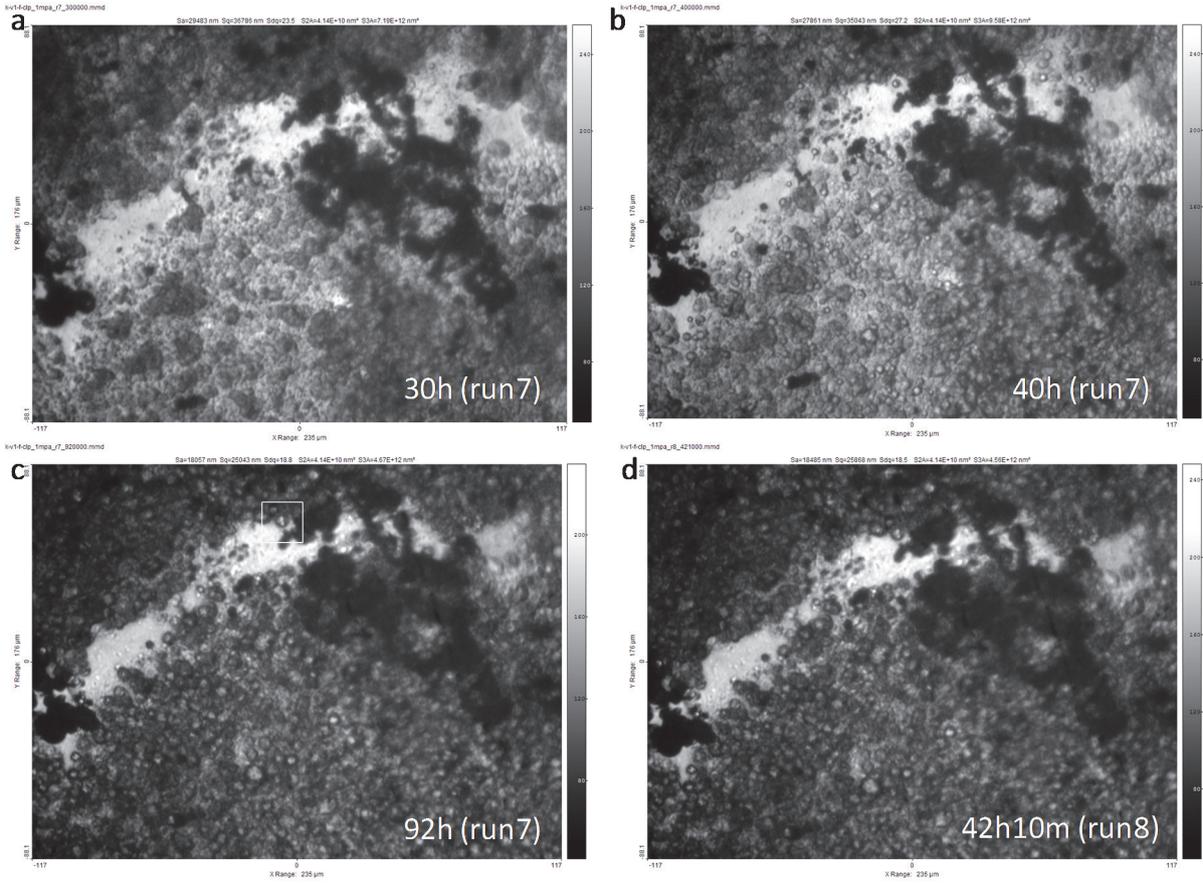


図 2.1.1-17 ベントナイトのゼオライト変質

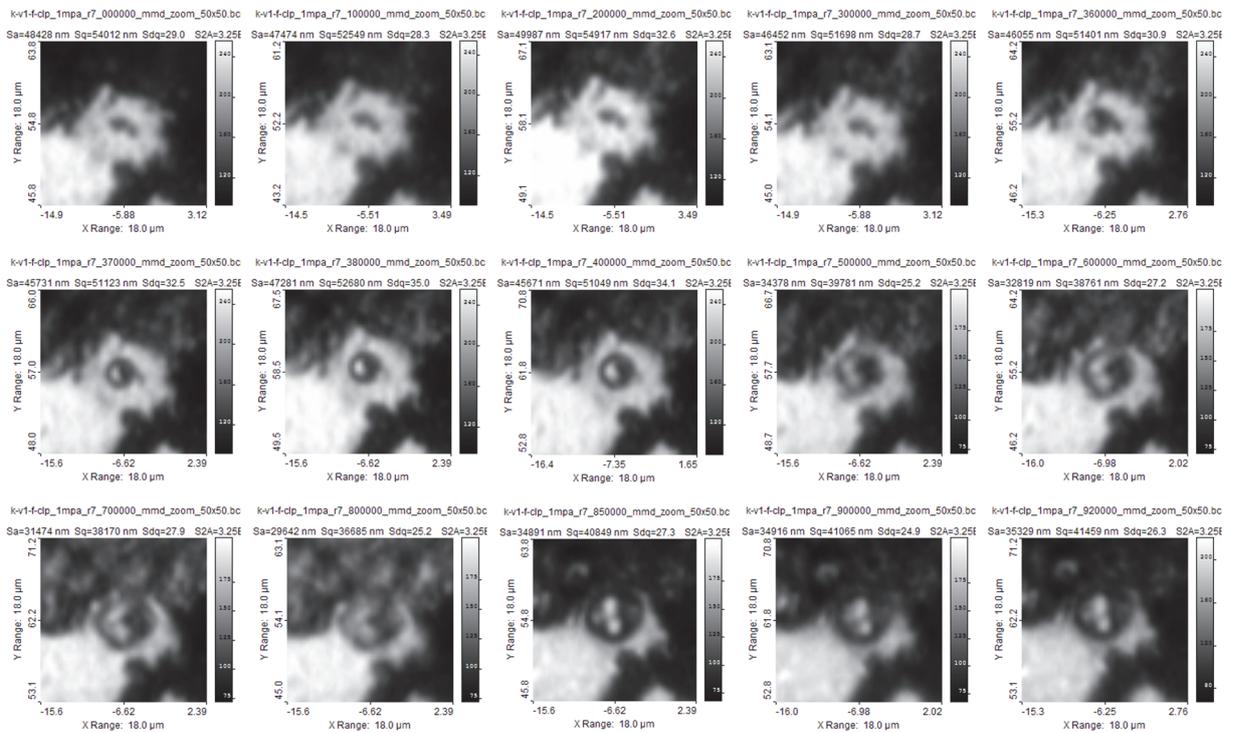


図 2.1.1-18 ゼオライト核形成のその場観察

図 2.1.1-18 によると、視野の中央付近の基板にある異物を起点に、成長を開始する粒子が確認でき、核形成の状況を観察することができた。最初に球状の沈殿相が形成されて、その後に結晶相へと変遷していた様子がわかる。画像が不鮮明であるが、成長した結晶の形状はやや十字を呈する。この粒子のサイズを計測した結果を表 2.1.1-7 及び図 2.1.1-19 に示す。図 2.1.1-19 によると、核形成直後は速い成長をしていたが、これは初期に成長していた球状の沈殿相である。しかし、結晶相に変遷してからは、その成長速度は減速している様子がわかる。初期の成長速度から逆算して、Run7 の期間の 30 h 後にこの球状の変質相（アモルファス形態が推定される）は核形成したことがわかる。

その後、40 h 後に結晶相へと移行し、80 h まで成長を続け、平衡に達したのかその成長は停止している。このような段階則は準安定相を伴う核形成過程で見られるものである。例えば、炭酸カルシウム系では、初期にバテライトが形成され、その後高圧相であるアラゴナイトになり、最後には安定相のカルサイトへと変遷する。

球状のアモルファス相の出現は、平成 24 年度報告書での記載があり、アルカリ変質したモンモリロナイト(クニピア F)中に見られた。その化学組成はゼオライトの組成に類似しており、今回の初期生成物の類似のものであった可能性がある。しかし、平成 25 年度の試験では、その球状アモルファス相は結晶化しなかった。

表 2.1.1-7 ゼオライト核形成から成長過程のサイズ変化

time in run7 (min)	time in run7 (h)	Mineralsize zeolite (um)
0	0	0
600	10	0
1200	20	0
1800	30	0
2160	36	2.205
2220	37	2.573
2280	38	2.941
2400	40	3.308
3000	50	4.043
3600	60	5.146
4200	70	5.881
4740	79	6.616
4800	80	6.616
5100	85	6.616
5520	92	6.616

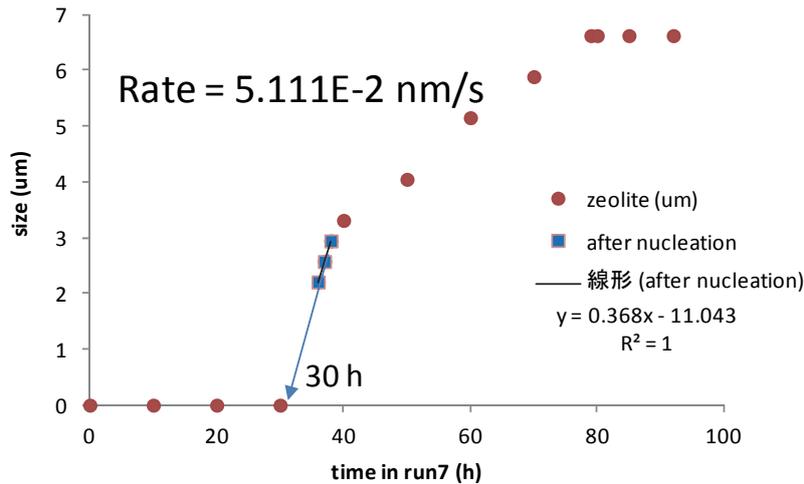


図 2.1.1-19 ゼオライト核形成待ち時間と成長速度変化

次に、二次鉱物の生成を観察した ALT-VSI3 の試験後に回収した粒子の FESEM-EDS 観察分析結果(産状と化学組成)を図 2.1.1-20 から図 2.1.1-27 に示す。不規則に固着したモンモリロナイト粒子に結晶質の粒子が無数に出現しているのがわかる。これは、K-Na-Al にやや富むゼオライトであり、組成的にはフィリップサイトに分類され、形状的にもフィリップサイトの特徴である十字字に接合する双晶組織が顕著である。

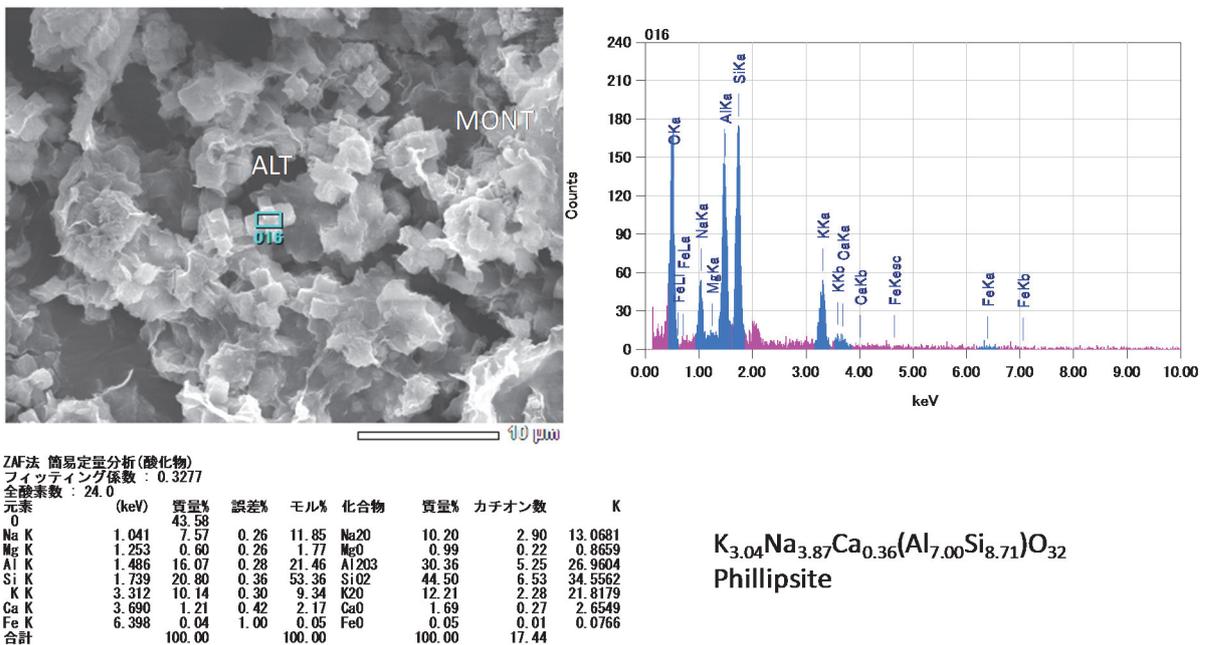
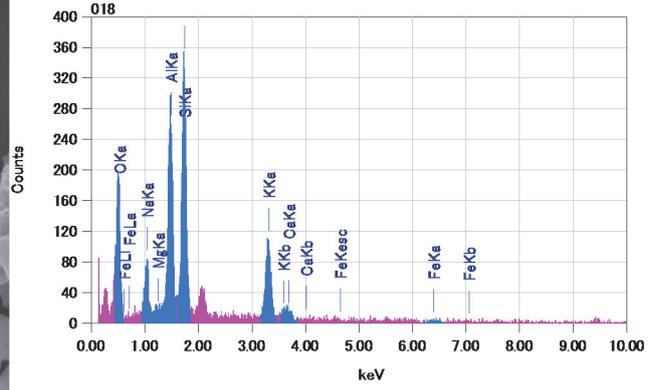
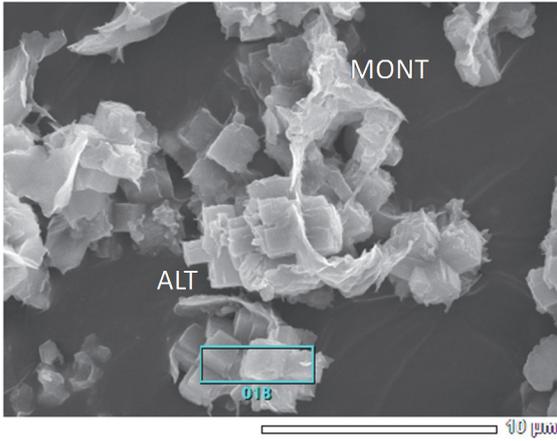


図 2.1.1-20 ALT-VSI3 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (ゼオライト)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.3237  
 全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.09						
Na K	1.041	6.18	0.24	9.80	Na2O	8.34	2.40	10.1731
Mg K								
Al K	1.486	15.60	0.25	21.05	Al2O3	29.47	5.15	25.7384
Si K	1.739	20.86	0.32	54.10	SiO2	44.62	6.62	34.1581
K K	3.312	11.87	0.27	11.06	K2O	14.30	2.71	24.9993
Ca K	3.690	1.69	0.38	3.06	CaO	2.36	0.37	3.6037
Fe K	6.398	0.71	0.90	0.93	FeO	0.91	0.11	1.3274
合計		100.00		100.00		100.00	17.36	

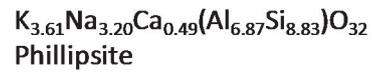
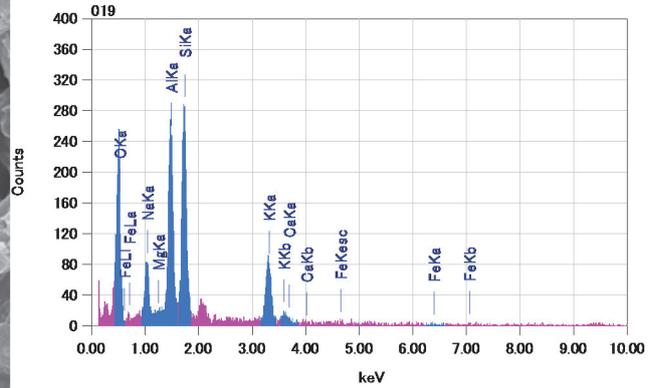
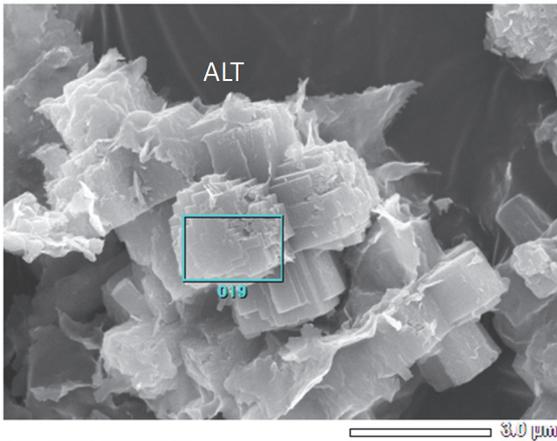


図 2.1.1-21 ALT-VSI3 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (ゼオライト)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.2725  
 全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		43.52						
Na K	1.041	7.01	0.21	11.11	Na2O	9.45	2.69	11.9368
Mg K	1.253	0.20	0.21	0.61	MgO	0.34	0.07	0.2954
Al K	1.486	16.42	0.22	22.18	Al2O3	31.02	5.37	27.5913
Si K	1.739	20.79	0.29	53.98	SiO2	44.48	6.53	34.4504
K K	3.312	10.63	0.24	9.91	K2O	12.80	2.40	22.8108
Ca K	3.690	0.66	0.33	1.20	CaO	0.92	0.14	1.4425
Fe K	6.398	0.77	0.79	1.01	FeO	0.99	0.12	1.4730
合計		100.00		100.00		100.00	17.33	

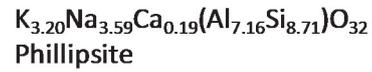
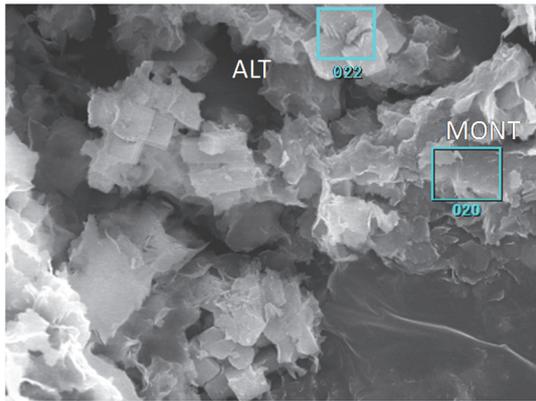


図 2.1.1-22 ALT-VSI3 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (ゼオライト)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3740  
 全検素数: 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O	45.79							
Na K	1.041	0.85	0.29	1.27	Na2O	1.14	0.28	1.3928
Mg K	1.253	1.50	0.27	4.25	MgO	2.49	0.47	2.3082
Al K	1.486	12.37	0.29	15.78	Al2O3	23.38	3.52	21.5558
Si K	1.739	26.69	0.37	65.39	SiO2	57.09	7.30	47.3567
K K	3.312	8.83	0.32	7.77	K2O	10.63	1.74	19.2387
Ca K	3.690	1.32	0.44	2.27	CaO	1.85	0.25	2.9714
Fe K	6.398	2.55	1.06	3.27	FeO	3.42	0.37	5.1764
合計		100.00		100.00		100.00		13.94

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3375  
 全検素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O	43.71							
Na K	1.041	7.20	0.26	11.44	Na2O	9.71	2.75	12.5385
Mg K	1.253	0.62	0.26	1.87	MgO	1.03	0.22	0.9164
Al K	1.486	17.49	0.28	23.55	Al2O3	33.04	5.69	29.6752
Si K	1.739	20.05	0.37	52.12	SiO2	42.90	6.27	33.2239
K K	3.312	9.83	0.30	9.18	K2O	11.84	2.21	21.3387
Ca K	3.690	0.62	0.42	1.12	CaO	0.86	0.13	1.3698
Fe K	6.398	0.48	0.99	0.63	FeO	0.62	0.08	0.9315
合計		100.00		100.00		100.00		17.36

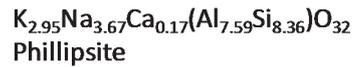
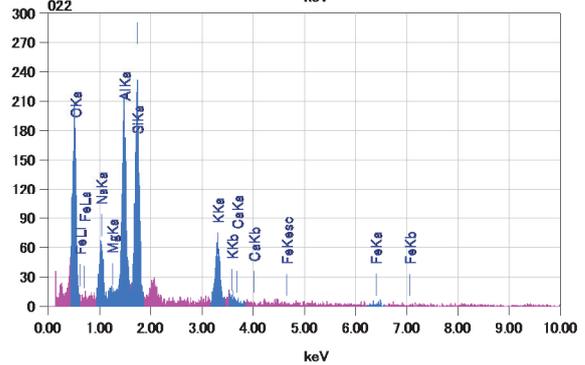
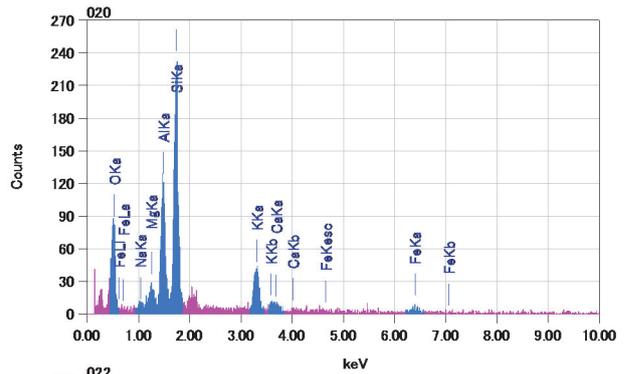
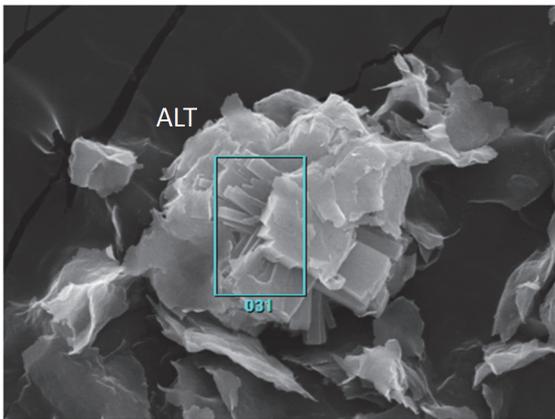


図 2.1.1-23 ALT-VSI3 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (ゼオライト)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3221  
 全検素数: 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O	43.09							
Na K	1.041	7.64	0.34	12.06	Na2O	10.30	2.96	13.0173
Mg K	1.253	0.64	0.34	1.91	MgO	1.06	0.23	0.9184
Al K	1.486	15.75	0.36	21.18	Al2O3	29.76	5.20	26.0651
Si K	1.739	20.55	0.47	53.08	SiO2	43.96	6.52	33.8250
K K	3.312	11.69	0.39	10.85	K2O	14.09	2.66	24.9256
Ca K	3.690	0.18	0.55	0.33	CaO	0.25	0.04	0.3908
Fe K	6.398	0.45	1.30	0.59	FeO	0.58	0.07	0.8578
合計		100.00		100.00		100.00		17.69

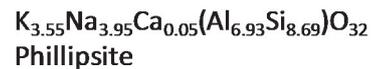
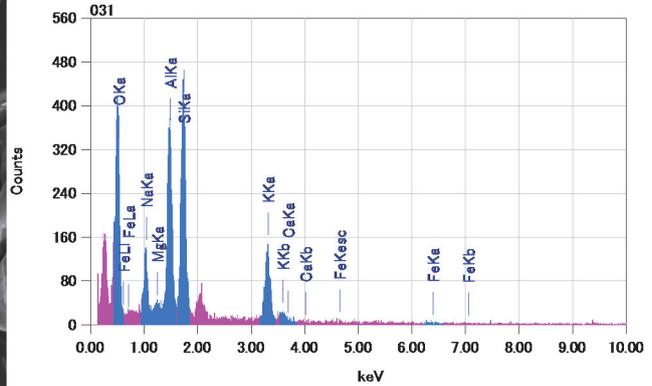


図 2.1.1-24 ALT-VSI3 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (ゼオライト)

図 2.1.1-25 から図 2.1.1-27 にベントナイトの随伴鉱物の観察結果を示す。石英の表面は非常に粗面化しており、局所的に溶解していることがわかる。しかし一方で、圧縮によって面状に成型されたモンモリロナイトと同一面に露出している斜長石の表面にはエッチピットが発達しておらず、場所や状態による溶解の不均一性があることがわかる。

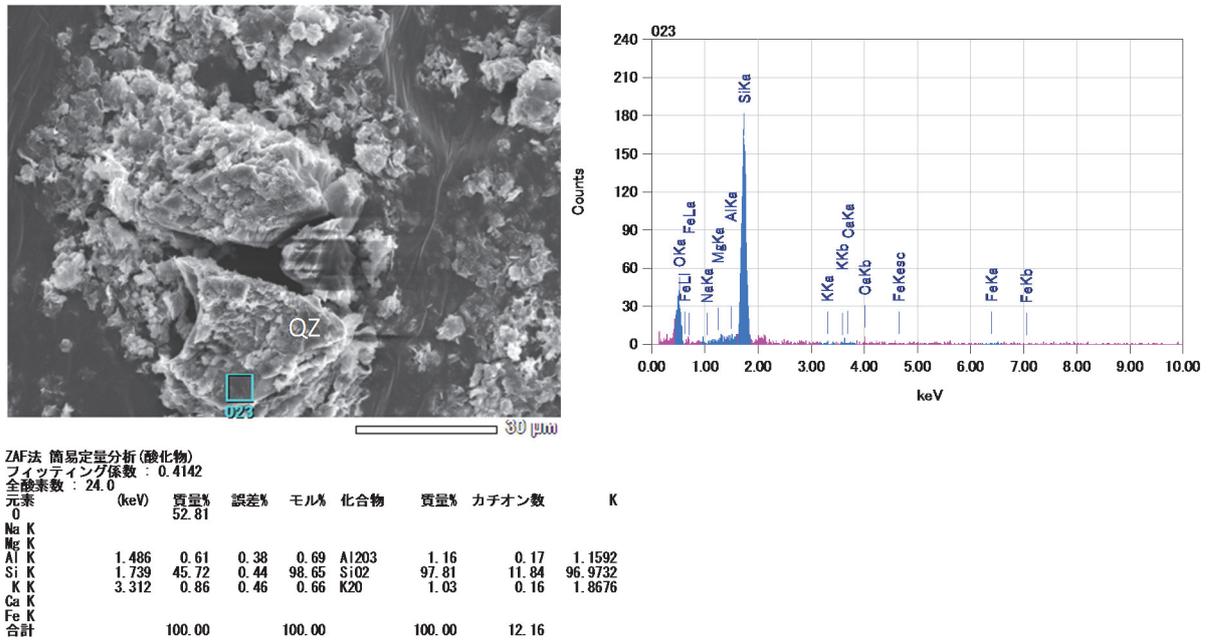


図 2.1.1-25 ALT-VSI3 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (石英)

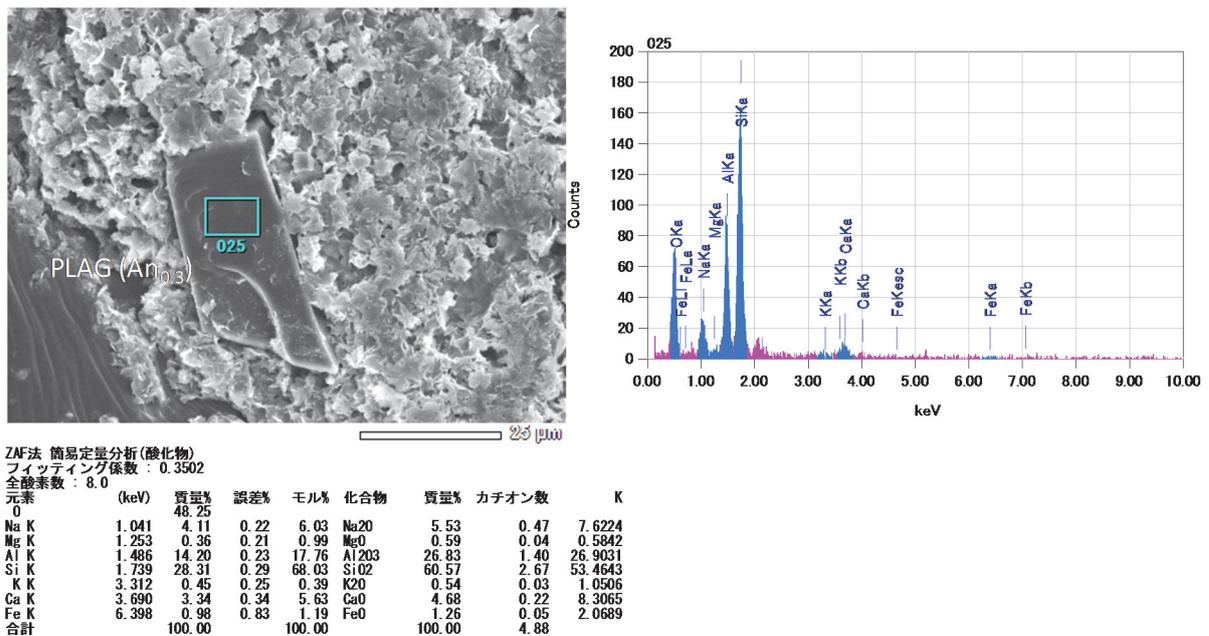
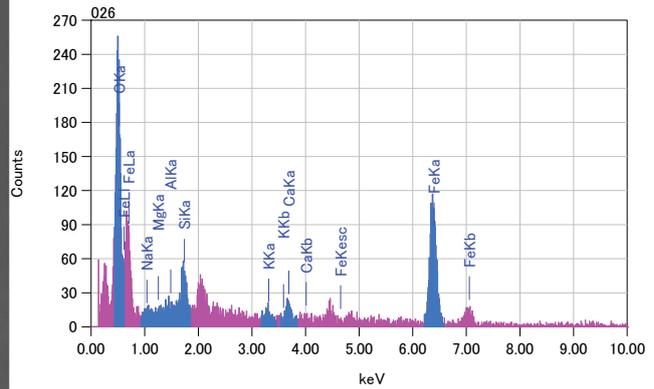
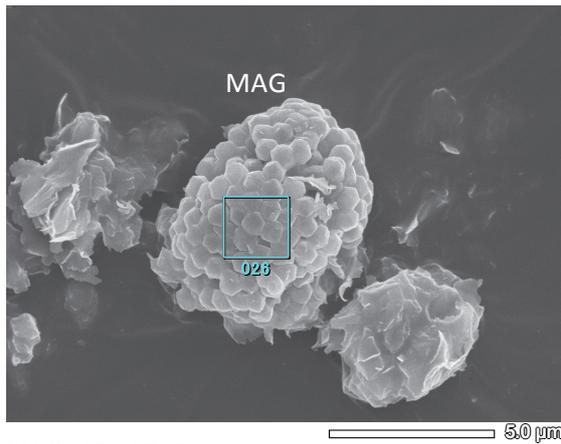
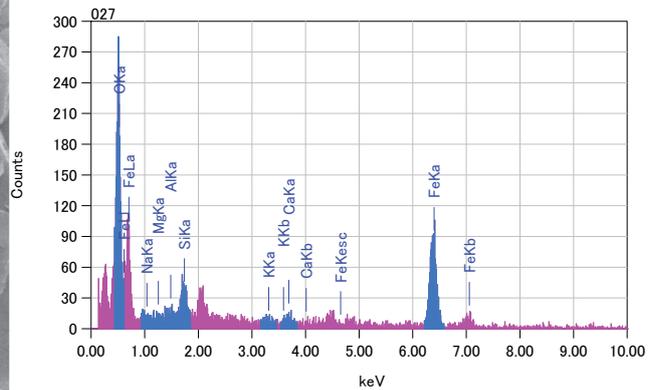
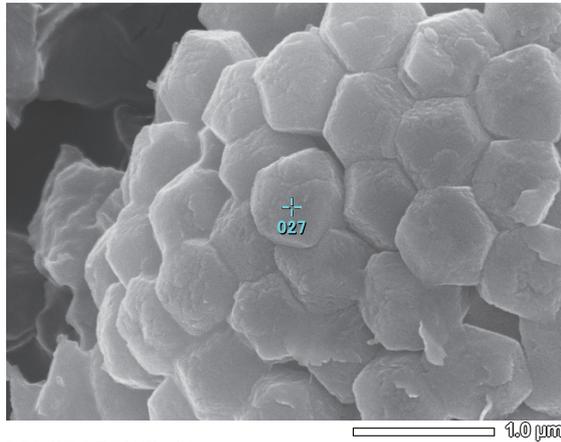


図 2.1.1-26 ALT-VSI3 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (斜長石)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.4378  
 全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		25.22						
Na K	1.041	0.81	0.52	1.23	Na2O	1.10	0.54	0.4796
Mg K	1.253	0.27	0.43	0.79	MgO	0.45	0.17	0.1686
Al K	1.486	0.08	0.42	0.10	Al2O3	0.15	0.04	0.0623
Si K	1.739	3.98	0.42	9.90	SiO2	8.52	2.16	3.9799
K K	3.312	1.22	0.29	1.09	K2O	1.47	0.48	1.8619
Ca K	3.690	2.72	0.40	4.74	CaO	3.80	1.03	4.3945
Fe K	6.398	65.69	0.98	82.15	FeO	84.51	17.91	89.0532
合計		100.00		100.00		100.00	22.33	

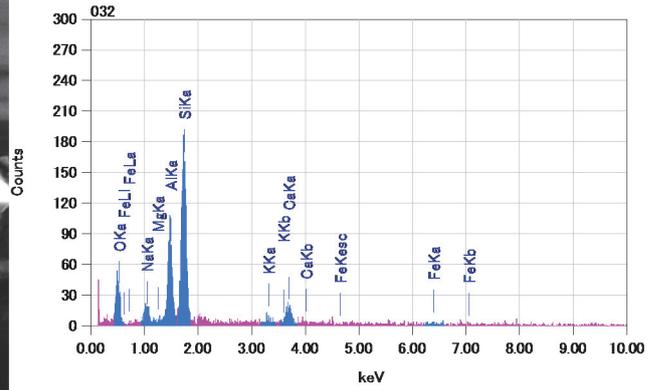
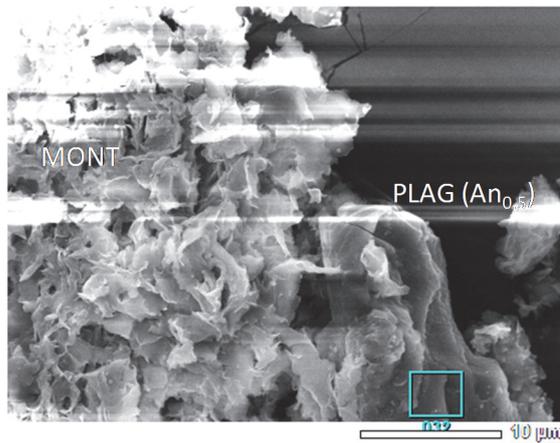


ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.4467  
 全酸素数 : 24.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		24.79						
Na K								
Mg K	1.253	0.69	0.59	1.99	MgO	1.14	0.44	0.4164
Al K	1.486	0.16	0.57	0.21	Al2O3	0.30	0.09	0.1234
Si K	1.739	3.32	0.58	8.29	SiO2	7.10	1.83	3.2538
K K	3.312	0.76	0.40	0.68	K2O	0.91	0.30	1.1396
Ca K	3.690	1.06	0.54	1.86	CaO	1.49	0.41	1.7111
Fe K	6.398	69.22	1.32	86.97	FeO	89.05	19.20	93.3557
合計		100.00		100.00		100.00	22.27	

図 2.1.1-27 ALT-VSI3 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (磁鉄鉱微粒子の凝集体)

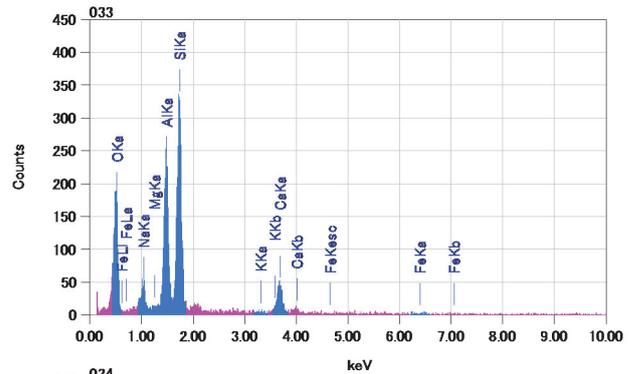
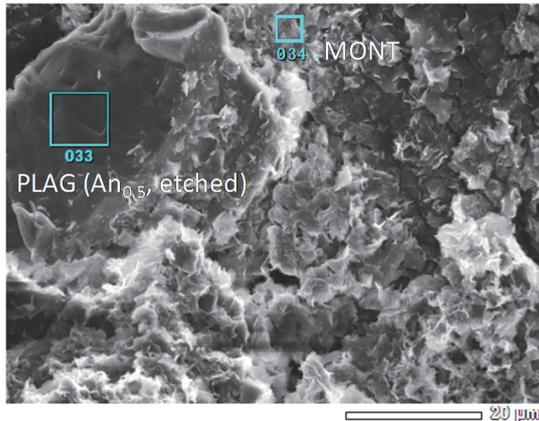
図 2.1.1-28 から図 2.1.1-30 に ALT-VSI4(圧力 20MPa)の変質後試料の観察結果を示す。ALT-VSI4 試験(20MPa)では、その場で成長したと考えられる磁鉄鉱の幾何学的凝集組織が観察されたが、変質相は観察されなかった。やや分割されたような不定形の微細モンモリロナイトが認められる(図 2.1.1-28)。また随伴鉱物の斜長石の外形は丸みを帯びており、表面にはエッチピットが発達している(図 2.1.1-29)。モンモリロナイトは K-Ca に富む(図 2.1.1-29 及び図 2.1.1-30)。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4251  
 全検素数: 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		48.07						
Na K	1.041	3.14	0.32	4.62	Na2O	4.23	0.36	5.6768
Mg K								
Al K	1.486	14.55	0.32	18.25	Al2O3	27.49	1.44	27.2634
Si K	1.739	27.74	0.42	66.84	SiO2	59.34	2.63	51.4038
K K	3.312	0.85	0.36	0.73	K2O	1.02	0.06	1.9374
Ca K	3.690	5.66	0.49	9.56	CaO	7.92	0.38	13.7186
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	4.86	

図 2.1.1-28 ALT-VSI4 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (斜長石)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3090  
 全検素数: 8.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		47.03						
Na K	1.041	4.25	0.25	6.29	Na2O	5.73	0.50	7.5745
Mg K	1.253	0.17	0.25	0.47	MgO	0.28	0.02	0.2857
Al K	1.486	15.87	0.26	20.02	Al2O3	29.98	1.60	28.9028
Si K	1.739	24.79	0.34	60.10	SiO2	53.04	2.40	44.3538
K K	3.312	0.33	0.29	0.29	K2O	0.40	0.02	0.7505
Ca K	3.690	7.55	0.39	12.83	CaO	10.57	0.51	18.1455
Fe K								
合計		100.00		100.00		100.00	5.06	

ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.3297  
 全検素数: 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		46.10						
Na K	1.041	0.39	0.24	0.56	Na2O	0.52	0.13	0.6233
Mg K	1.253	1.64	0.22	4.53	MgO	2.73	0.52	2.5037
Al K	1.486	10.23	0.24	12.70	Al2O3	19.33	2.89	17.6480
Si K	1.739	28.37	0.30	67.71	SiO2	60.70	7.71	50.9706
K K	3.312	7.69	0.26	6.59	K2O	9.26	1.50	16.6731
Ca K	3.690	2.56	0.36	4.27	CaO	3.58	0.49	5.7256
Fe K	6.398	3.02	0.87	3.63	FeO	3.89	0.41	5.8556
合計		100.00		100.00		100.00	13.65	

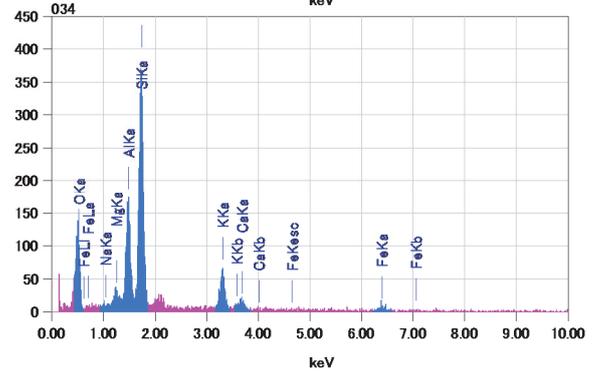


図 2.1.1-29 ALT-VSI4 試料の FESEM-EDS 観察分析結果 (斜長石と K-Ca モンモリロナイト)

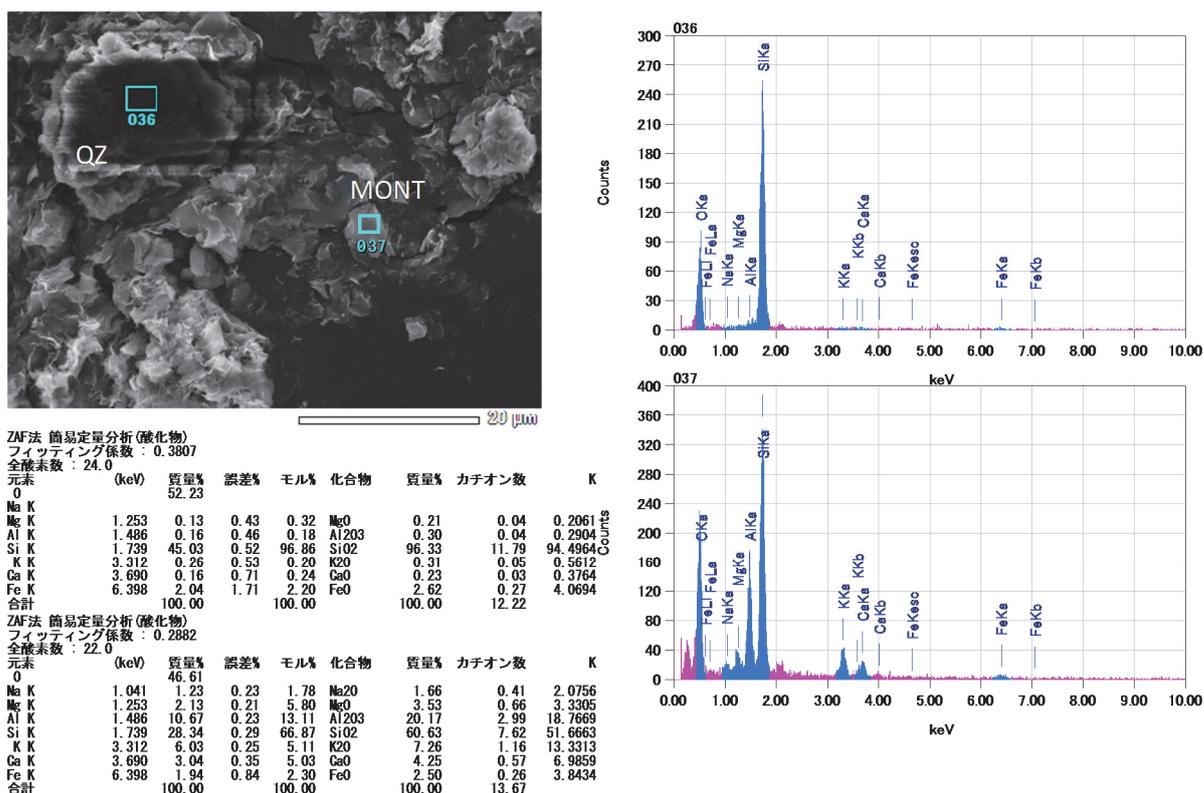


図 2.1.1-30 ALT-VSI4 試料の FESEM-EDS 観察分析結果  
 (石英と K-Ca-モンモリロナイト)

ALT-VSI2.5~ALT-VSI4の試験より回収した粒子の $\mu$ -XRDパターンを図 2.1.1-31に示す。初期試料である KV1-fine、添加したクリノプチロライトの XRD ピーク以外のピークを  $2\theta = 38$  度付近に確認し、これよりフィリップサイトと同定した。なお、高圧(20MPa)圧縮条件である ALT-VSI4 では、38度のピークは非常に小さい。しかし、 $2\theta = 45$  度にピークを確認しているが、これは同定できていない。

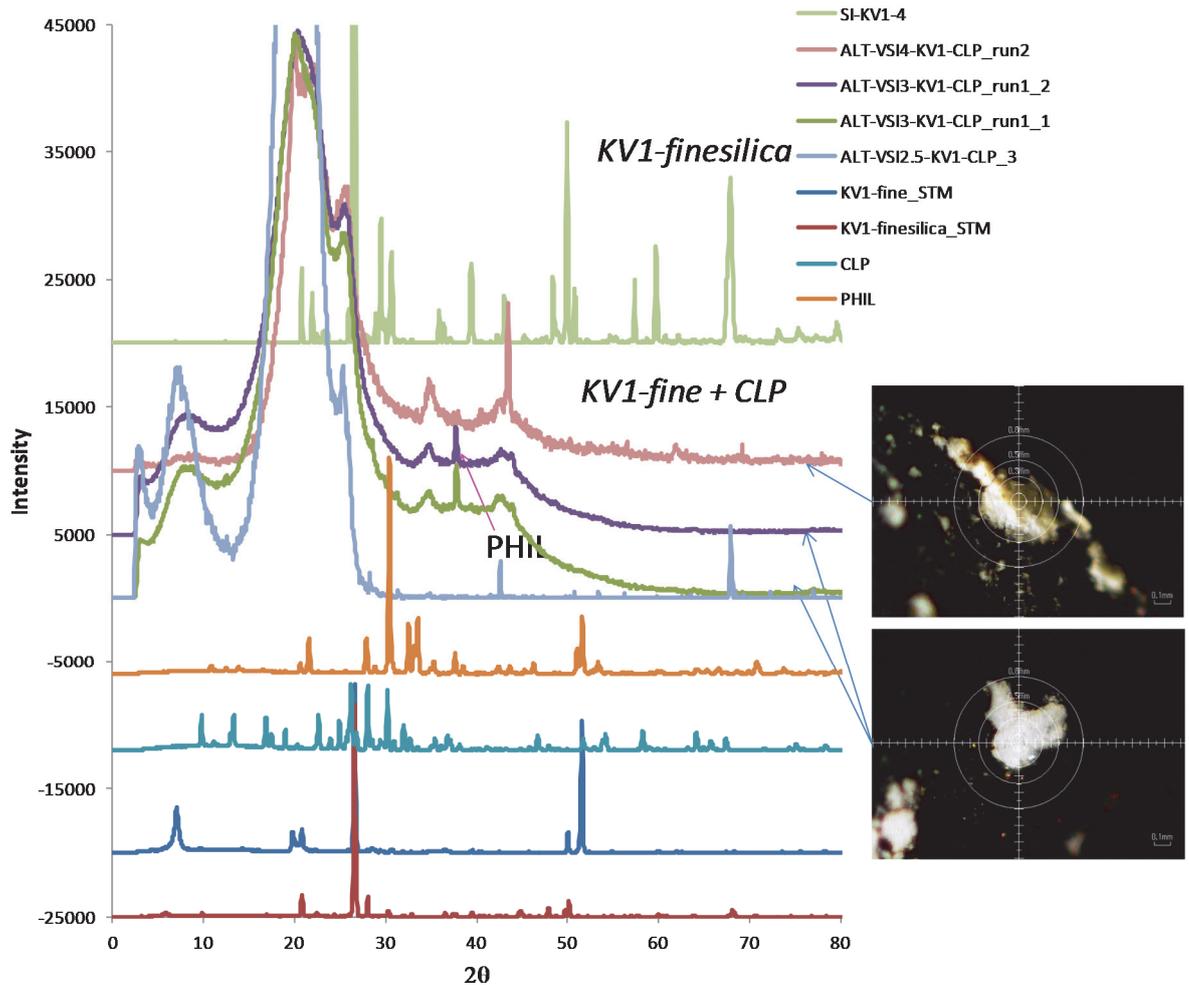


図 2.1.1-31 KV1-fine+CLP 試験の反応生成物の $\mu$ -XRD 測定

その場観察試験の通水後の溶液の ICP-AES による化学分析結果及び pH 測定結果を表 2.1.1-8 に示す。なお、本試験では、通水を途中で停止したため、通水液の化学組成は、二次鉱物生成の全ての過程の状況を示すものではない。

溶脱過程の特徴は、KV1-fine 試験と同様、低圧側の条件では、Si 濃度の上昇が確認できる (図 2.1.1-32)。しかし、添加したクリノプチロライトの溶解が寄与してその濃度は 1 桁高い値を示している。高圧側の条件では、初期の Si 濃度は低下している傾向があるが、20.0 MPa の条件の方が、Si 濃度がやや高いため、単純な関係があるとは考えにくい。しかし、通水溶液の Al 濃度と Si 濃度の関係は、KV1-fine 試料の場合よりも規則性があり、どの条件でも濃度は変化するが勾配は 5 以下程度である。モンモリロナイトの溶解で考えるとやや Si/Al 比が小さい ( $\text{Si/Al} \approx 2.52$ ) ので、この系ではクリノプチロライト ( $\text{Si/Al} \approx 4.32$ ) だけではなく、シリカの溶解や成長によって溶液組成がバッファーされていると考えられる。このことがフィリップサイトの核形成につながったと考えられる。加えて、圧力条件によって Si/Al 比は影響を受けていないが、濃度は減少していることが図 2.1.1-33 からわかる。

表 2.1.1-8 KV1-fine-CLP 試料の変質その場観察試験の溶液化学組成

Run#	Solution	compaction P (MPa)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	compaction P (MPa)
ALT-VSI2.5			13.27	0.242	0.595	0.012	2.737	0.009	7339.274	11285.023	8.61	22.07	
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>													
Run1-1	R-I	1.0	13.20	32.783	5.851	0.084	1.488	0.009	7910.229	12207.111	1167.27	216.86	1.0
Run1-2	R-I	1.0	13.24	16.272	2.633	0.030	0.865	0.009	7792.321	12030.555	579.40	97.58	1.0
Run1-3	R-I	1.0	13.24	3.719	0.798	0.033	0.306	0.009	7302.359	11307.824	132.42	29.58	1.0
Run2	R-I	1.0											1.0
Run3	R-I	1.0											1.0
Run4	R-I	1.0											1.0
Run5	R-I	1.0											1.0
Run6	R-I	1.0											1.0
Run7	R-I	1.0											1.0
Run8	R-I	1.0											1.0
Run#	Solution	compaction P (MPa)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	compaction P (MPa)
ALT-VSI3			13.27	0.242	0.595	0.012	2.737	0.009	7339.274	11285.023	8.61	22.07	
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>													
Run1	R-I	4.0	13.23	5.334	1.439	0.730	3.536	0.009	7646.607	12108.926	189.93	53.35	4.0
Run2-1	R-I	4.0	13.23	5.963	1.128	0.030	1.391	0.009	7752.590	12069.112	212.31	41.79	4.0
Run2-2	R-I	4.0	13.27	2.613	0.693	0.020	0.361	0.009	7402.466	11459.979	93.05	25.69	4.0
Run2-3	R-I	4.0	13.26	2.619	0.634	0.021	0.904	0.009	7323.924	11348.475	93.26	23.49	4.0
Run3	R-I	4.0											4.0
Run4	R-I	4.0											4.0
Run5	R-I	4.0											4.0
Run6	R-I	4.0											4.0
Run7	R-I	4.0											4.0
Run8	R-I	4.0											4.0
Run#	Solution	compaction P (MPa)	pH 25degC	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (uM)	Al (uM)	compaction P (MPa)
ALT-VSI4			13.27	0.242	0.595	0.012	2.737	0.009	7339.274	11285.023	8.61	22.07	
<b>Kunigel-V1 fine+CLP</b>													
Run2-1	R-I	20.0	13.25	17.915	2.042	0.070	1.122	0.009	7327.373	11441.773	637.87	75.69	20.0
Run2-2	R-I	20.0	13.24	7.639	1.272	0.042	1.243	0.009	7462.172	11399.387	272.00	47.15	20.0
Run2-3	R-I	20.0	13.26	9.642	1.219	0.032	1.405	0.009	7492.795	11388.566	343.31	45.17	20.0
Run2-4	R-I	20.0	13.24	7.474	1.005	0.027	1.459	0.009	7491.001	11448.219	266.14	37.26	20.0
Run3	R-I	20.0	13.28	4.553	0.826	0.017	1.378	0.009	7082.423	11055.677	162.11	30.62	20.0
Run4	R-I	20.0											20.0
Run5	R-I	20.0											20.0
Run6	R-I	20.0											20.0
Run7	R-I	20.0											20.0
Run8	R-I	20.0											20.0

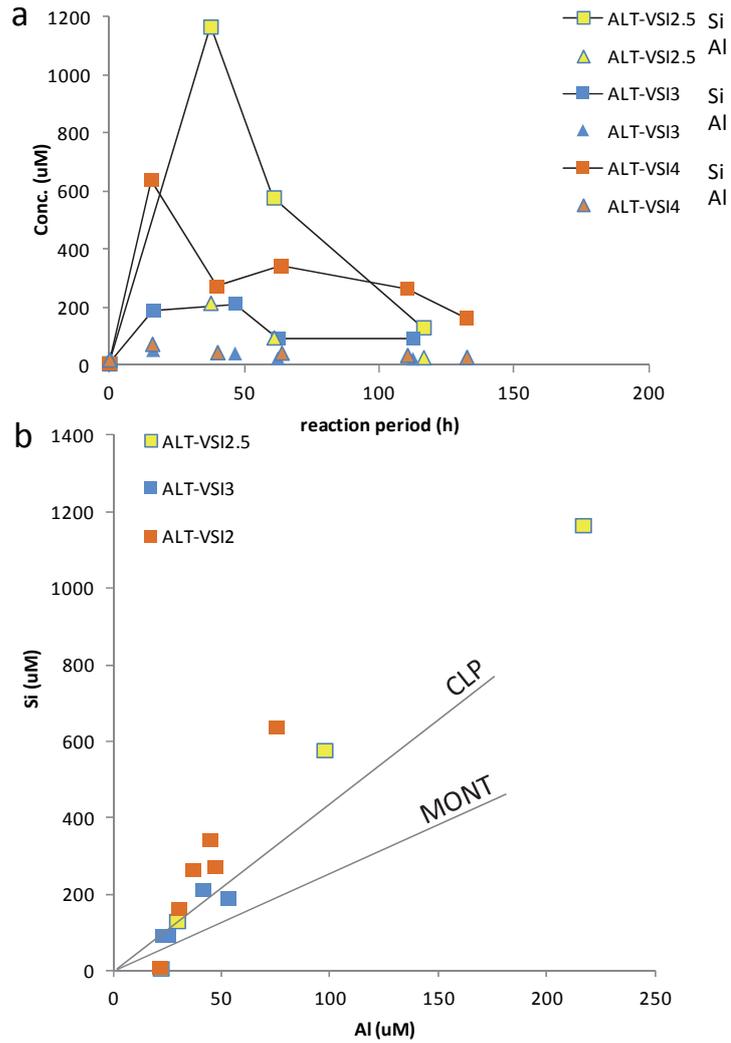


図 2.1.1-32 KV1-fine-CLP の変質試験

(ALT-VSI2.5, 3, 4)の溶液化学分析(a: 通水過程の溶出挙動; b: Al vs. Si の関係)

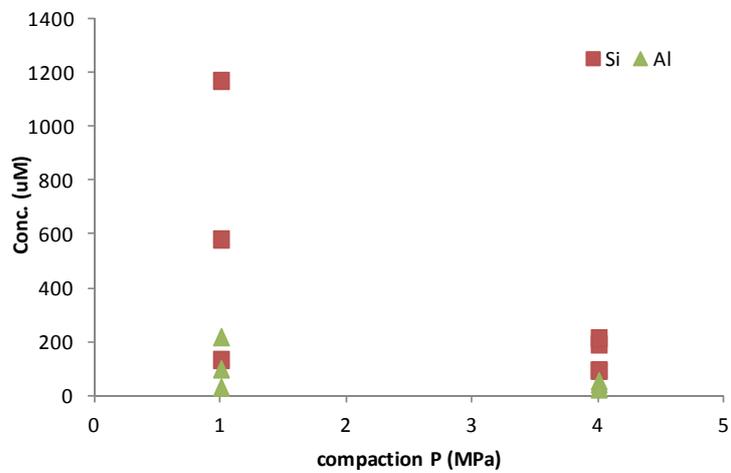


図 2.1.1-33 圧縮圧力と Si, Al の溶脱の関係(KV1-CLP 試料)

以上の干渉計反応セルを用いた試験では、ベントナイトのアルカリ変質を、0.4-0.8 MPa の低圧から 20.0 MPa の高圧において、単独系とクリノプチロライト添加系で鉱物学的、結晶学的、溶液化学的に比較した。その結果、単独系ではゼオライトへの変質は認められず、添加系でのみ、5 ミクロン大のフィリップサイトの成長を確認し、その成長速度は  $3E-5 \mu\text{m/s}$  であった。

これまで、ベントナイトの変質において、モンモリロナイトの溶解の圧力依存性によって、変質鉱物の生成が支配されていると考えてきたが、随伴鉱物も溶解特性が変化するということである。低圧条件では、すべての鉱物近傍には自由な通水空隙が存在し、おそらくモンモリロナイトだけでなく、Si に富む鉱物であるシリカ相の溶解が支配的になる可能性がある。しかし、ある圧力を超えると、荷重を受けている鉱物がモンモリロナイトや細粒の鉱物ではなく、その系において粒径の大きな鉱物が支配的になる。その結果、粗粒な斜長石や石英などが荷重を受けてそこに歪みを生じて溶解するようになる。言い換えると、随伴鉱物の圧縮溶解にはサイズ効果があるということである。図 2.1.1-13b や後述する図 2.1.2-2c に現れた組成的な特徴はその典型であると考えられる。

溶液組成の Si/Al 比があまり変化しなかったクリノプチロライト添加系では結果的に組成は異なるがやや Si に少ないゼオライトのフィリップサイトが生成した。しかし、どの圧力でも生成せず、4.0 MPa のみ試験開始後 500 時間程度で生成した。このことから、整った溶液組成 (Si/Al 比) とある圧縮圧力 (空隙比、液固比) がゼオライト生成に重要なパラメータであると考えられる。前者はゼオライトに対する過飽和度に関係し、後者は反応継続時間や成長サイズに関係する。このようなゼオライト変質の条件の系統的に試験し整理が必要になるが、これにより、二次鉱物生成のモデル化や化学解析の信頼性向上に寄与すると考えられる。

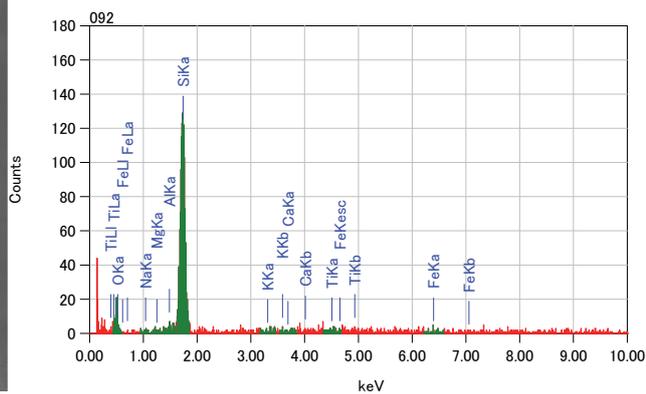
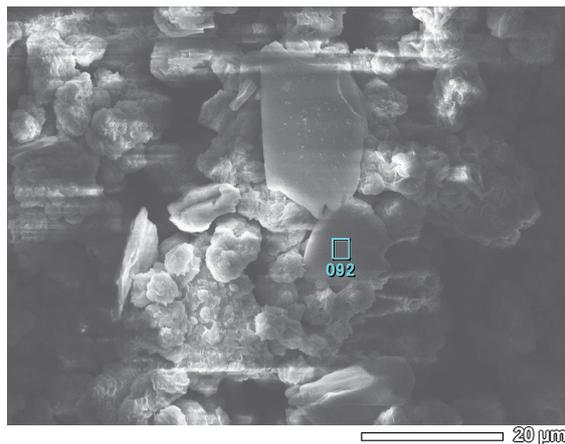
## 2.1.2 シリカの圧縮溶解試験

平成 26 年度までの二次鉱物生成に関する試験において、シリカの溶解挙動の二次鉱物生成への影響がこれまでの検討から懸念されることから、圧縮系での溶解挙動について試験を行い確認した。

### (1) 試験方法

#### 1) 試料の調整

試験に使用する試料は、(1)のその場観察試験の試料調整で準備した KV1-finesilica とした。試料のシリカ相濃度は全岩化学分析化学分析で確認した(表 2.1.1-1)。FESEM-EDS で確認した結果を図 2.1.1-12 に示す。図 2.1.2-1 によると数十ミクロン大のシリカと斜長石粒子が多く含まれている。



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.5543  
 全酸素数: 2.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O	0.51	51.98						
Na K	1.041	0.34	0.58	0.45	Na2O	0.46	0.01	0.5789
Mg K	1.253	0.49	0.53	1.23	MgO	0.82	0.01	0.7881
Al K	1.486	0.41	0.57	0.46	Al2O3	0.78	0.01	0.7573
Si K	1.739	43.78	0.64	94.41	SiO2	93.66	0.96	91.8256
K K								
Ca K								
Ti K	4.508	1.13	1.31	1.43	TiO2	1.88	0.01	2.2748
Fe K	6.398	1.87	2.11	2.03	FeO	2.41	0.02	3.7752
合計		100.00		100.00		100.00	1.03	

図 2.1.2-1 KV1-finesilica 試料

2) 試験の条件

試験にはその場観察試験で使用した干渉計試験装置を使用し、セメント溶出溶液を一定流速で通水しながら、0.1 から 5.0MPa まで自動圧縮セルにより加圧し、その場観察及び溶液組成変化からシリカの圧縮溶解挙動を確認する。試験条件を表 2.1.2-1 は示す。

表 2.1.2-1 シリカの圧縮溶解速度測定試験の条件

Sample ID	Comp. P (MPa)	Temp (°C)	Solid	Region-I solution conc. (M)	Solid analysis
SI-KV1-1	0.1	70	シリカ相を濃縮した Fine Kunigel-V1 (KV1-finesilica)	0.5 (x1)	<ul style="list-style-type: none"> <li>ICP-AES</li> <li>FESEM-EDS (after final run)</li> </ul>
SI-KV1-2	0.5				
SI-KV1-3	1.0				
SI-KV1-4	5.0				

## (2) 試験結果

本試験の試料は粒径が大きく、干渉計の自動圧縮セルでの通常の明視野観察はできない。そのため、通水溶液の回収を優先的に行い、シリカ濃度を高めた KV1-finesilica 試料からの成分の溶出モニタリングを行った。

通水中の自動圧縮セルの圧力と、通水速度の条件を表 2.1.2-2 に示す。セルへの通水を低圧から高圧へと増圧しながら試験を行うと、粗粒な粒子が挟在するために、通水によって試料が流出してしまう可能性がある。そこで試験は 5.0 から 0.1 MPa へと減圧しながら行った。通水速度は HPLC ポンプと減圧弁の調整によって行ない、実際の速度は 0.1-25.0  $\mu\text{l}/\text{min}$  の範囲であった。

表 2.1.2-2 シリカの圧縮溶解試験

Run# SI-KV1	Solution	compaction P (MPa)	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	solution volume (ml)	flow rate ( $\mu\text{l}/\text{min}$ )	duration (min)	reaction period (hr)
<b>Kunigel-V1 fine-silica</b>							
SI-KV1-4-1	R-I	5.0	70	12.3	3.0	25.0	2.0
SI-KV1-4-2	R-I	5.0	70	12.3	9.8	8.2	19.9
SI-KV1-4-3	R-I	5.0	70	12.3	15.0	5.4	46.3
SI-KV1-4-4	R-I	5.0	70	12.3	12.5	3.3	63.7
SI-KV1-3-1	R-I	1.0	70	12.3	7.5	1.7	74.2
SI-KV1-3-2	R-I	1.0	70	12.3	7.5	1.4	87.7
SI-KV1-3-3	R-I	1.0	70	12.3	20.1	2.9	116.9
SI-KV1-2-1	R-I	0.5	70	12.3	2.5	0.3	119.5
SI-KV1-2-2	R-I	0.5	70	12.3	55.0	4.3	215.3
SI-KV1-2-3	R-I	0.5	70	12.3	1.0	0.1	220.5
SI-KV1-1-1	R-I	0.1	70	12.3	5.2	0.4	234.8

回収した溶液の組成を ICP-AES で、液性を pH 電極によって分析測定した結果を表 2.1.2-3 に示す。表 2.1.2-3 の結果のうち、Si, Al の濃度変化と圧縮圧力に対する Si, Al 成分の溶出挙動について整理した結果を図 2.1.2-2 に示す。

表 2.1.2-3 シリカの圧縮溶解試験溶液の分析結果

Run# SI-KV1	Solution	compaction P (MPa)	pH	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si ( $\mu\text{M}$ )	Al ( $\mu\text{M}$ )
<b>Kunigel-V1 fine-silica</b>												
SI-KV1-4-1	R-I	5.0	13.07	9.74	1.46	0.05	0.44	0.01	7259.13	11231.17	346.95	54.06
SI-KV1-4-2	R-I	5.0	13.23	5.54	1.06	0.06	0.97	0.01	7148.07	11204.58	197.13	39.19
SI-KV1-4-3	R-I	5.0	13.18	5.36	0.73	0.04	2.00	0.01	7024.63	11317.41	190.69	26.88
SI-KV1-4-4	R-I	5.0	13.22	5.31	0.54	0.03	2.06	0.01	7214.85	11441.45	189.17	20.17
SI-KV1-3-1	R-I	1.0	13.21	5.87	0.57	0.03	2.12	0.01	7310.14	11562.58	208.93	21.17
SI-KV1-3-2	R-I	1.0	13.23	6.72	0.57	0.03	2.20	0.01	7112.33	11345.99	239.17	21.07
SI-KV1-3-3	R-I	1.0	13.25	5.71	0.53	0.03	2.29	0.01	6679.76	10622.96	203.46	19.76
SI-KV1-2-1	R-I	0.5	13.28	5.06	0.53	0.02	2.21	0.01	7186.23	11421.86	180.15	19.55
SI-KV1-2-2	R-I	0.5	13.20	3.65	0.49	0.02	2.23	0.01	7411.50	11583.53	129.98	18.33
SI-KV1-2-3	R-I	0.5	13.24	2.84	0.52	0.02	10.01	0.01	7441.73	11323.54	101.22	19.38
SI-KV1-1-1	R-I	0.5	13.23	11.12	0.73	0.02	1.75	0.01	7265.25	11510.92	396.10	27.20

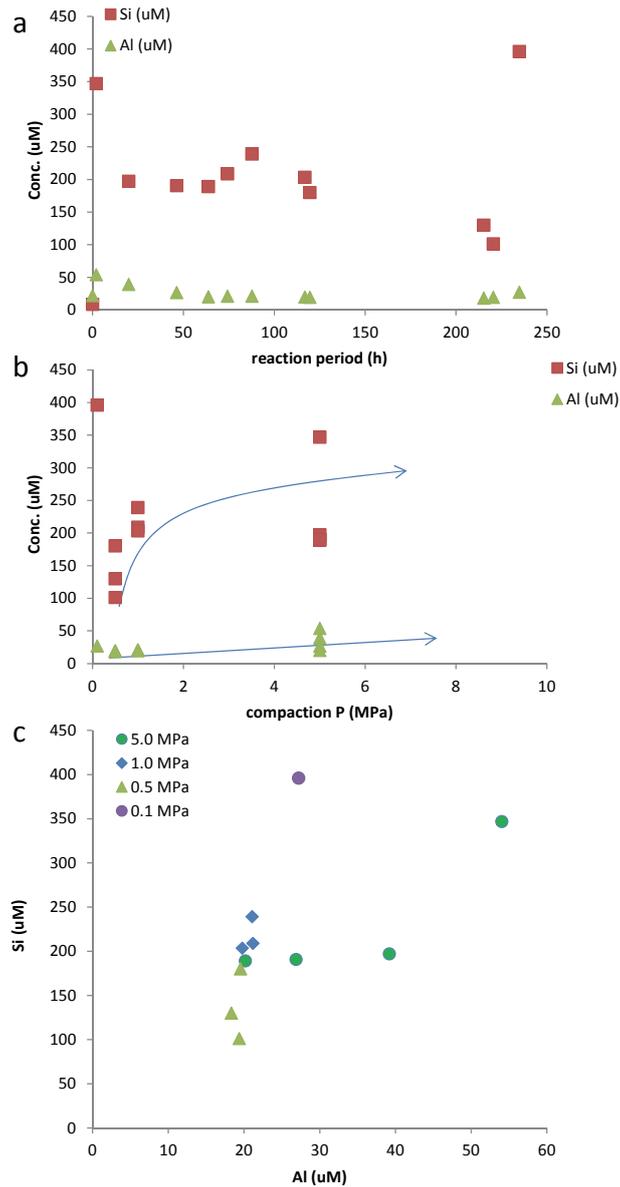


図 2.1.2-2 加圧通水過程の排出溶液の化学組成  
(a: Si, Al の経時変化、b: 圧縮圧力と Si, Al 溶出、c: Al vs. Si)

図 2.1.2-2 の最後の run である 0.1MPa の圧縮条件において、溶液の Si 濃度が上昇しているのは、セル内に残存した溶液を回収して分析したためである。また、固相試料近傍では常に Si 濃度は高い可能性がある。以上の点を除くと、圧力が高いほど Si, Al の溶出が促進されている。一般には、圧力により石英や長石への歪みを与えられ、歪みによりエッチピットが形成され、この溶解の特異点を中心として鉱物の溶解が促進すると考えられる。試験後に回収した試料では石英粒子にエッチピットが形成されている様子が確認できることから (図 2.1.2-3)、この溶解に対する圧力の影響は低圧ではシリカ鉱物に作用し、高圧では斜長石に作用していると考えられる。

このように、ベントナイトの圧縮によって、随伴鉱物のシリカや長石は溶解が促進されるこ

とが示された。随伴鉱物とモンモリロナイトの複合溶解は、アナルサイムのようなシリカに乏しいゼオライトではなく、フィリップサイトやクリノプチロライトなどのシリカに富むゼオライトの形成につながると考えられる。

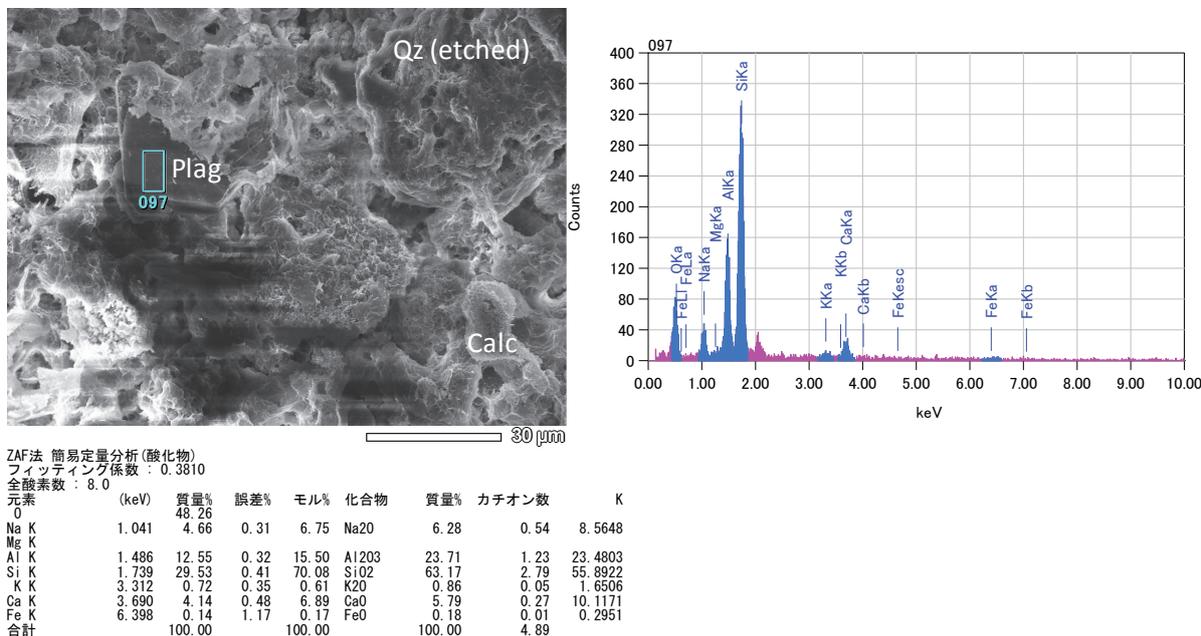


図 2.1.2-3 KV1-finesilica の試験後の状態

### 2.1.3 二次鉱物生成のシリンジ試験

2.1.1 節のその場観察試験で観察したゼオライト生成は、マクロな空間、時間スケールでは大きな体積変化をもたらすと考えられる。平成 26 年度の二次鉱物生成のシリンジ試験では、ベントナイト試料のケースで顕著に確認され、セメント浸出溶液成分が濃厚であればより速い体積膨張が観測された。平成 27 年度は、より長期間の試験によりモデル化検討のための二次鉱物の生成挙動に関するデータを取得した。この挙動は、ミクロなその場観察試験で得られるクリノプチロライト成長、既存の情報としてのモンモリロナイト、シリカの溶解速度から説明されるべきものであり、両試験結果が一致していることは変質挙動のモデル計算にとって強い支持情報となる。

#### (1) 試験方法

##### 1) シリンジ試験方法

シリンジ本体の材質に、高温アルカリ条件に耐える PEEK 及びアクリルを使用し、完全閉鎖系で行った (図 2.1.3-1)。溶液は Region-I 模擬溶液を用い、圧力を 1.0MPa、5.0MPa の 2 条件を設定した。試験期間を 80 日以上に延長するために、平成 26 年度とは異なりシリンジには溶液リザーバーを PEEK チューブで接続した。試験中は、定期的に試料チャンバーを開

放し、シリンジ内試料の体積を写真撮影によって観測した。試験後は、固相を回収して分析した。表 2.1.3-1 に試験の条件を示す。

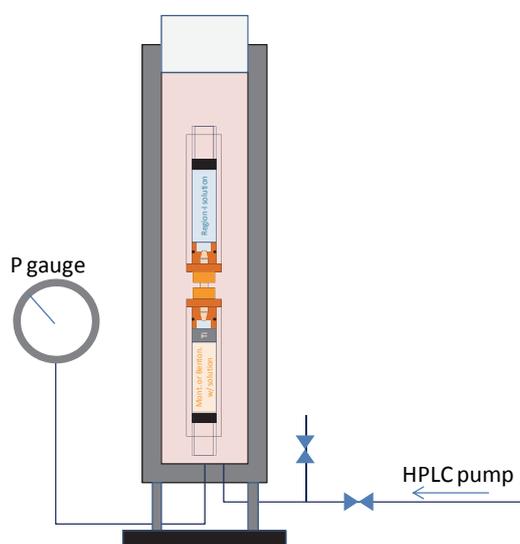


図 2.1.3-1 シリンジ試験の装置概念図

表 2.1.3-1 シリンジ変質試験の条件

Run#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Solid	Solution	Duration (d)	Analyses
ALT13	1.0	70	Bentonite (Kunigel-V1)	Region-I (R-I)	0, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80	<ul style="list-style-type: none"> <li>• FESEM-EDS</li> <li>• μ-XRD</li> <li>• AFM (after final run)</li> </ul>
ALT14	5.0					
ALT15	1.0		Bentonite (Kunigel-V1)	Region-Ix4 (R-Ix4)	0, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80	
ALT16	5.0					

試験に用いたシリンジ反応容器には所定の量のベントナイトを充填し、シリンジバルブを経由して真空排気した後、溶液リザーバーに接続して、容器内のベントナイト空隙を反応溶液で満たした。図 2.1.3-2 に反応前のシリンジ反応容器を示す。



図 2.1.3-2 シリンジ反応容器（反応前）

## 2) シリンジ試験後の試料分析方法

シリンジ試験後の試料の分析方法を以下に示す。

- ・ AFM 観察：回収した試料は純水分散させ、白雲母基板の上に滴下して乾燥固定し、コンタクトモード AFM (Veeco, Dimension 3100) で観察した。
- ・ FESEM-EDS 観察：AFM 観察に用いた同一試料を、高配向グラファイト基板 (HOPG) 上に滴下して乾燥固定し、白金コートして FESEM-EDS (JEOL JSM-6700F, 15 kV) 観察分析を行った。この分析では、単分散状態にしてから基板に固定するため、粒子間に潜在する変質相を観察しやすくなる。
- ・  $\mu$ -XRD 分析：鉍物同定分析を  $\mu$ -XRD (Rigaku RINT-rapid, 300  $\mu$ m spot) により実施した。

## (2) 試験結果

### 1) シリンジ試験結果

シリンジ試験の反応過程の体積変化データを表 2.1.3-2 に示す。このデータにおいて、体積変化速度を表す、反応過程のシリンジ体積の経時変化を図 2.1.3-3 に示す。Region-I 溶液、1.0 MPa での試料は顕著な体積変化を示さないが、5.0 MPa ではやや体積が増大傾向にある。その増大速度は、 $7.61E-5 \mu\text{m/s}$  を得た。また、Region-Ix4 溶液においては、1.0, 5.0 MPa と

もに体積増大を示し、特に 5.0 MPa ではわずかであるが体積増大速度が速いことがわかる。以上のことから、変質による体積増大には圧力も要因となっていることがわかる。これについては、圧力によるモンモリロナイトや随伴鉱物であるシリカ、長石類の溶解促進が寄与している可能性が考えられる。

表 2.1.3-2 シリンジ試験のまとめ

ALT#	Run#	Syr#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Clay	Solution	Weight (g) & Density (g/cc)	Date&time	time (d)	Syringe height (mm)	Clay vol. (ml)	Clay density (g/cc)
13	ALT13 (R-I, 1MPa)	1	1.0	70	KV1	Region-I (0.5 M)	Syringe:	2015/7/7 18:00	0.0	21.0	1.14	1.019
							9.82936	2015/7/10 18:00	3.0	21.0	1.14	1.019
							Syringe+Clay:	2015/7/17 17:00	10.0	21.0	1.14	1.019
							10.98793	2015/7/31 10:30	23.7	20.9	1.13	1.024
							Dry density:	2015/8/15 10:30	38.7	21.3	1.16	1.003
							1.01865	2015/9/4 15:30	58.9	21.0	1.14	1.019
								2015/9/15 9:00	69.6	21.1	1.14	1.013
								2015/10/1 10:30	85.7	21.2	1.15	1.008
								2015/10/23 14:30	107.9	21.2	1.15	1.008
							14	ALT14 (R-I, 5MPa)	2	5.0	70	KV1
9.94608	2015/7/10 18:00	3.0	23.0	1.26	0.920							
Syringe+Clay:	2015/7/17 17:00	10.0	23.2	1.27	0.911							
11.18384	2015/7/31 10:30	23.7	23.0	1.26	0.920							
Dry density:	2015/8/15 10:30	38.7	23.0	1.26	0.920							
1.07109	2015/9/4 15:30	58.9	23.4	1.28	0.903							
	2015/9/15 9:00	69.6	23.3	1.28	0.907							
	2015/10/1 10:30	85.7	23.4	1.28	0.903							
	2015/10/23 14:30	107.9	23.6	1.30	0.894							
15	ALT15 (R-Ix4, 1MPa)	3	1.0	70	KV1	Region-Ix4 (2.0 M)						
							9.92131	2015/7/10 18:00	3.0	19.5	1.05	1.107
							Syringe+Clay:	2015/7/17 17:00	10.0	19.0	1.02	1.141
							11.06916	2015/7/31 10:30	23.7	19.2	1.03	1.127
							Dry density:	2015/8/15 10:30	38.7	19.2	1.03	1.127
							1.00923	2015/9/4 15:30	58.9	19.3	1.03	1.121
								2015/9/15 9:00	69.6	19.5	1.05	1.107
								2015/10/1 10:30	85.7	19.6	1.05	1.101
								2015/10/23 14:30	107.9	19.7	1.06	1.095
							16	ALT16 (R-Ix4, 5MPa)	4	5.0	70	KV1
9.92024	2015/7/10 18:00	3.0	21.2	1.15	1.008							
Syringe+Clay:	2015/7/17 17:00	10.0	21.2	1.15	1.008							
11.18415	2015/7/31 10:30	23.7	21.2	1.15	1.008							
Dry density:	2015/8/15 10:30	38.7	21.2	1.15	1.008							
1.00390	2015/9/4 15:30	58.9	21.6	1.17	0.987							
	2015/9/15 9:00	69.6	21.6	1.17	0.987							
	2015/10/1 10:30	85.7	21.7	1.18	0.982							
	2015/10/23 14:30	107.9	21.7	1.18	0.982							

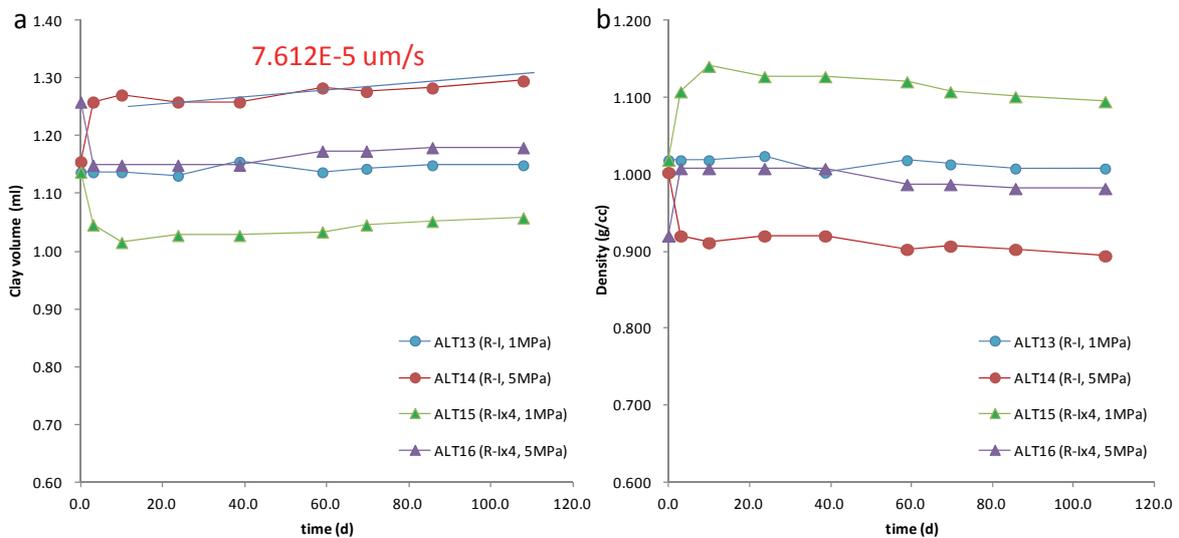


図 2.1.3-3 シリンジ内ベントナイトの体積と密度の経時変化

## 2) シリンジ試験後の試料分析結果

### a. AFM 観察

シリンジ試験後の試料の AFM 観察結果を図 2.1.3-4 から図 2.1.3-7 に示す。これらの観察より、ALT13 と ALT15(1.0MPa)ではモンモリロナイト(001)面上の変質が認められる。つまり、低圧圧縮状態ではモンモリロナイト分子層上に微細な変質相が生成している。これに対し、高圧(5.0MPa)試料のモンモリロナイトは比較的スムーズな(001)面を維持している。ALT16 試料には一部微細な変質相の形成が認められる。

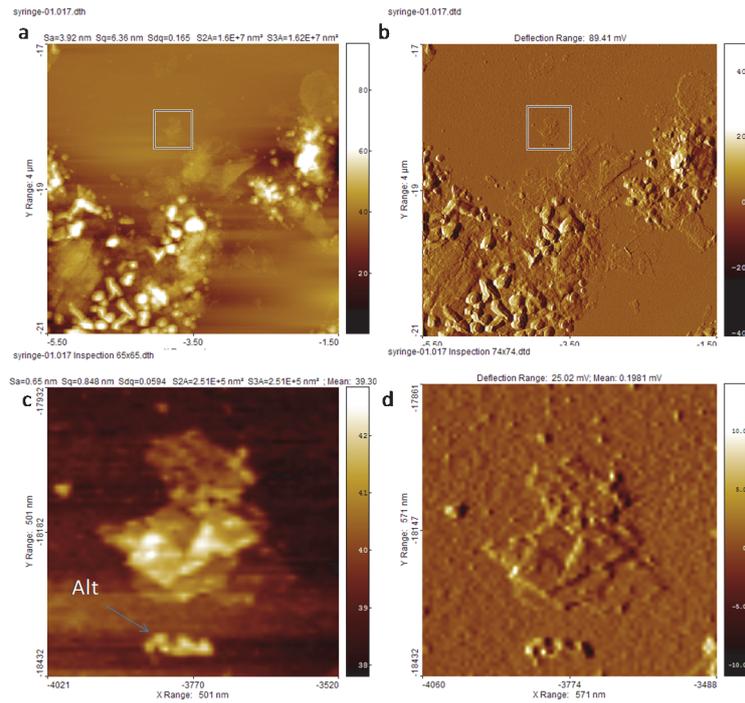


図 2.1.3-4 ALT13 試料の AFM 観察結果

(a: 高さ像; b: 微分像; c: 拡大した高さ像; d: その微分像)

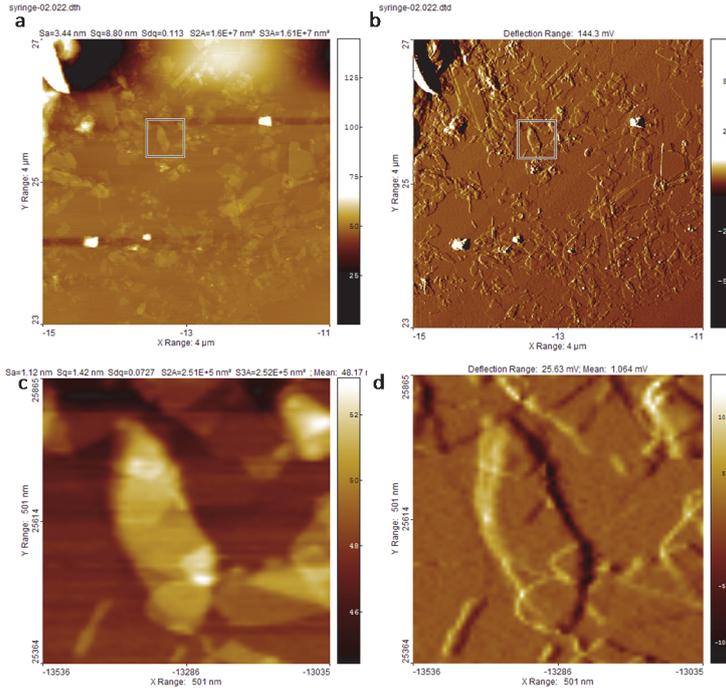


図 2.1.3-5 ALT14 試料の AFM 観察結果  
 (a: 高さ像; b: 微分像; c: 拡大した高さ像; d: その微分像)

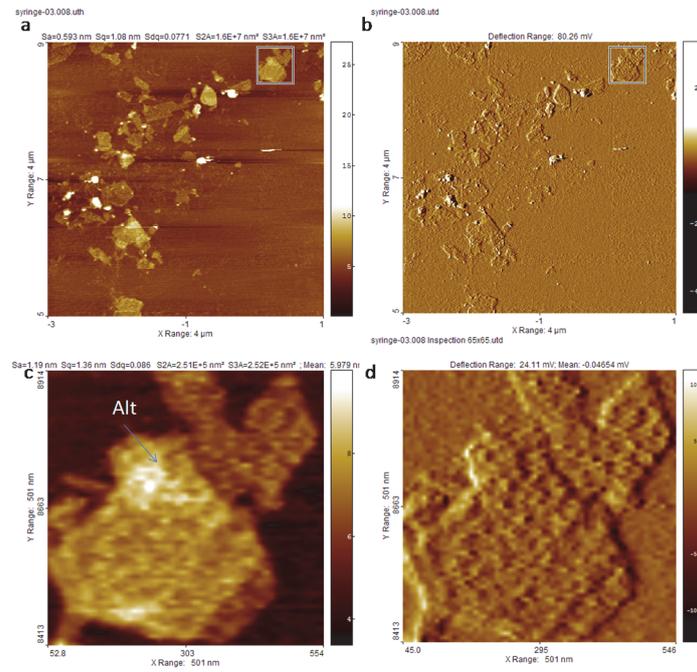


図 2.1.3-6 ALT15 試料の AFM 観察結果  
 (a: 高さ像; b: 微分像; c: 拡大した高さ像; d: その微分像)

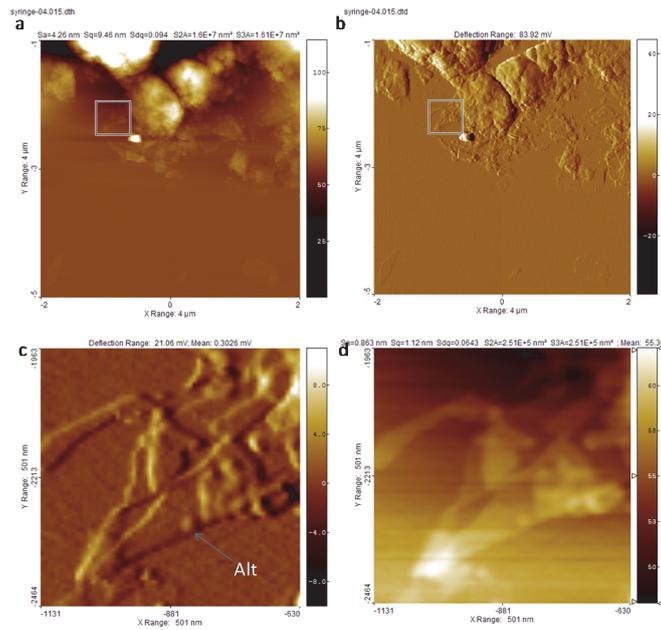


図 2.1.3-7 ALT16 試料の AFM 観察結果  
(a: 高さ像; b: 微分像; c: 拡大した高さ像; d: その微分像)

#### b. FESEM-EDS 観察分析結果

FESEM-EDS により詳細に試料を観察し、モンモリロナイトと変質相の観察結果を中心に図 2.1.3-8 から図 2.1.3-15 に示す。

ALT13 試料中には多くの 5 ミクロン程度のゼオライト相が認められる。同時に 1 ミクロン以下の微細なシリカも多い(図 2.1.3-10)。ALT14 試料にはゼオライト相はやや少なく、形状もフィルム状のものが多い。ALT16 試料にはフィルム状のシリカが多く、ゼオライトもシリカに富む。

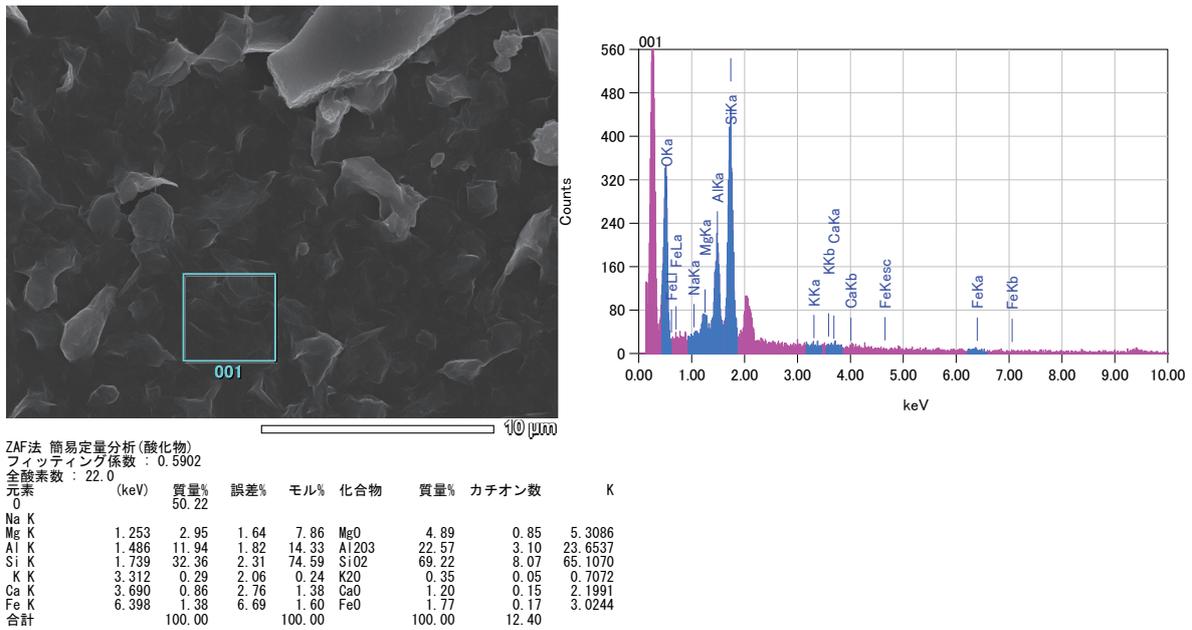


図 2.1.3-8 ALT13 試料の FESEM 観察分析結果(モンモリロナイト)

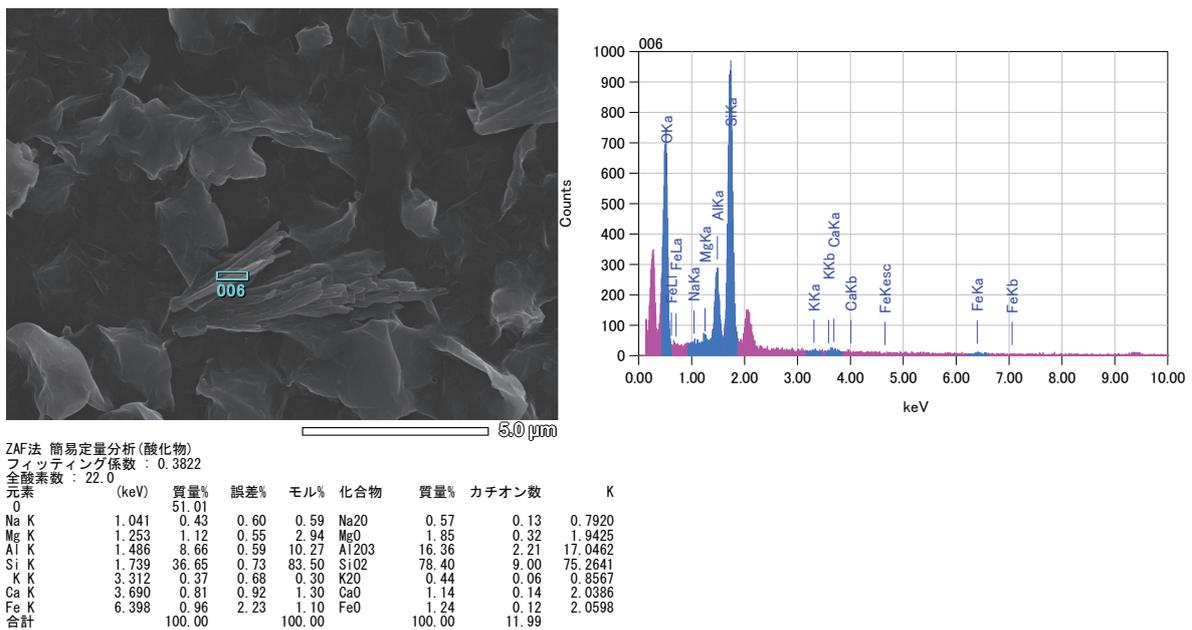


図 2.1.3-9 ALT13 試料の FESEM 観察分析結果(ゼオライト)

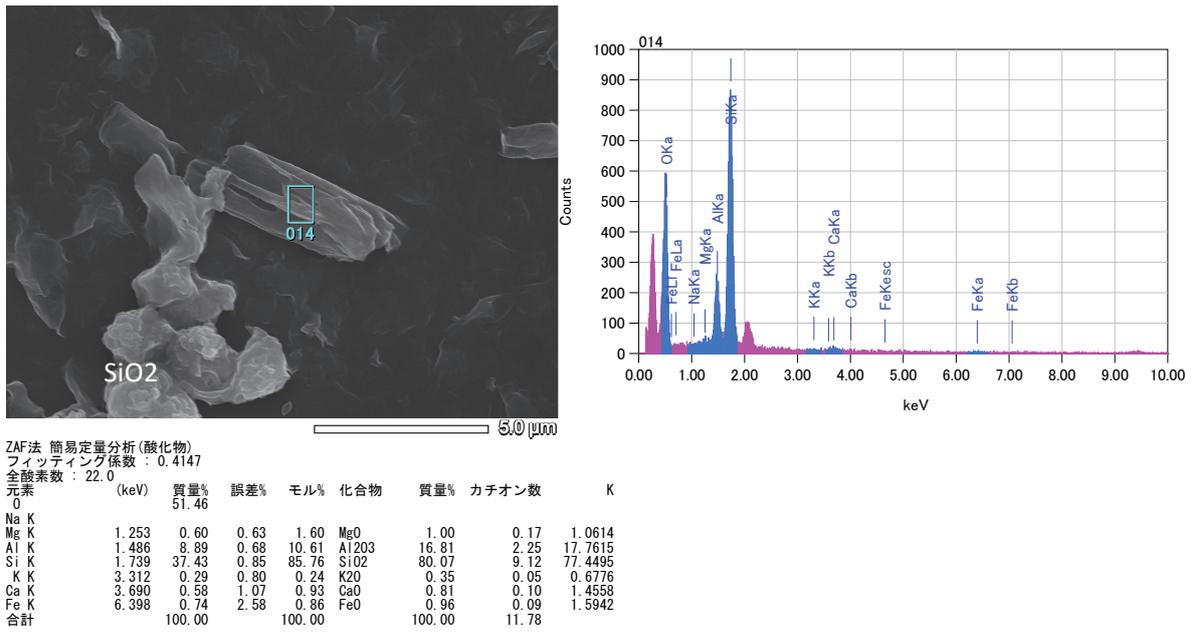


図 2.1.3-10 ALT13 試料の FESEM 観察分析結果(ゼオライト、その2)

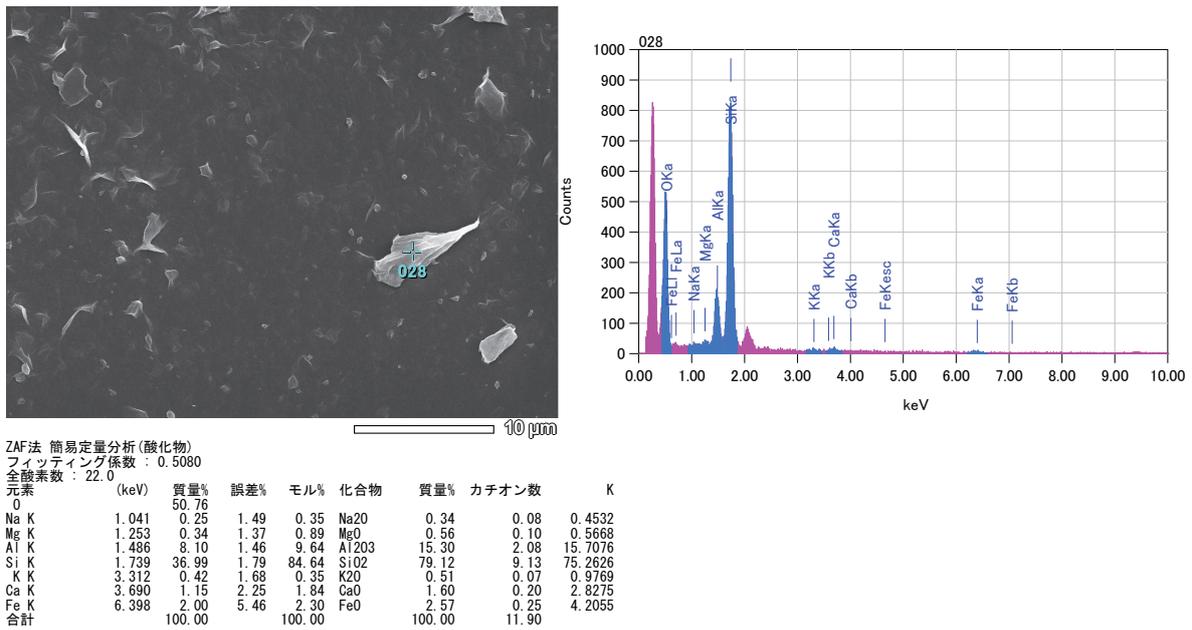
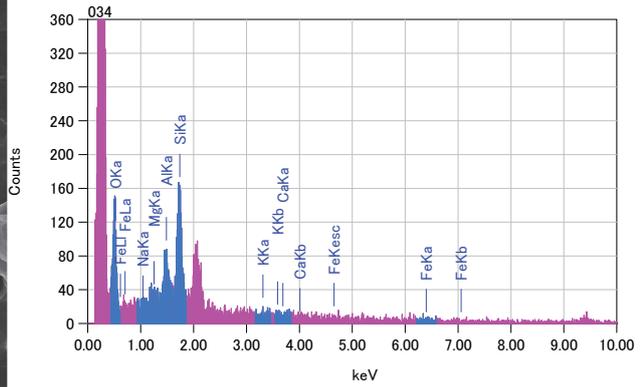
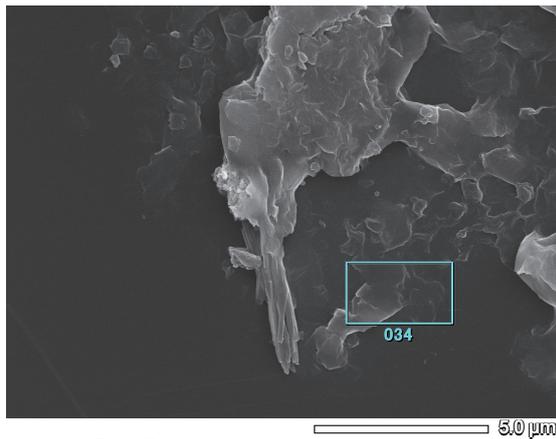


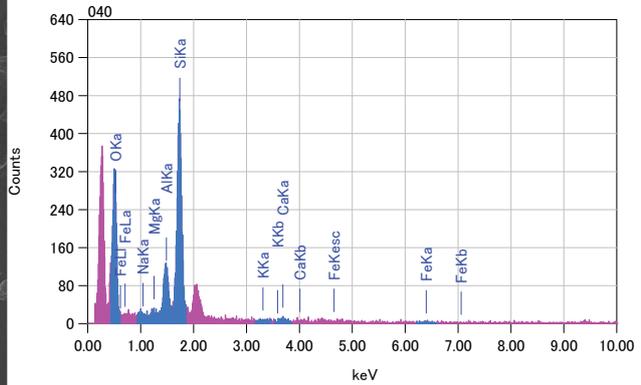
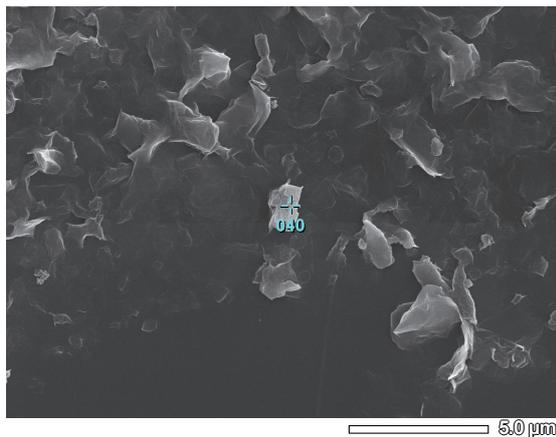
図 2.1.3-11 ALT14 試料の FESEM 観察分析結果(ゼオライト)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.8877  
 全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.52						
Na K	1.041	1.43	14.07	2.00	Na2O	1.92	0.44	2.6374
Mg K	1.253	2.22	13.15	5.89	MgO	3.68	0.65	3.7887
Al K	1.486	9.92	14.32	11.87	Al2O3	18.75	2.61	19.0271
Si K	1.739	33.10	17.71	76.08	SiO2	70.80	8.38	66.1308
K K	3.312	0.79	15.87	0.65	K2O	0.95	0.14	1.8619
Ca K								
Fe K	6.398	3.03	51.70	3.51	FeO	3.90	0.39	6.5542
合計		100.00		100.00		100.00	12.61	

図 2.1.3-12 ALT15 試料の FESEM 観察分析結果(モンモリロナイト)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数 : 0.5348  
 全酸素数 : 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		50.78						
Na K								
Mg K	1.253	0.97	1.12	2.54	MgO	1.60	0.28	1.6574
Al K	1.486	8.47	1.21	10.04	Al2O3	15.99	2.17	16.4765
Si K	1.739	36.43	1.49	82.98	SiO2	77.93	8.99	74.1729
K K	3.312	0.19	1.38	0.15	K2O	0.23	0.03	0.4373
Ca K	3.690	1.44	1.86	2.29	CaO	2.01	0.25	3.5897
Fe K	6.398	1.74	4.51	1.99	FeO	2.24	0.22	3.6863
合計		100.00		100.00		100.00	11.94	

図 2.1.3-13 ALT15 試料の FESEM 観察分析結果(ゼオライト)

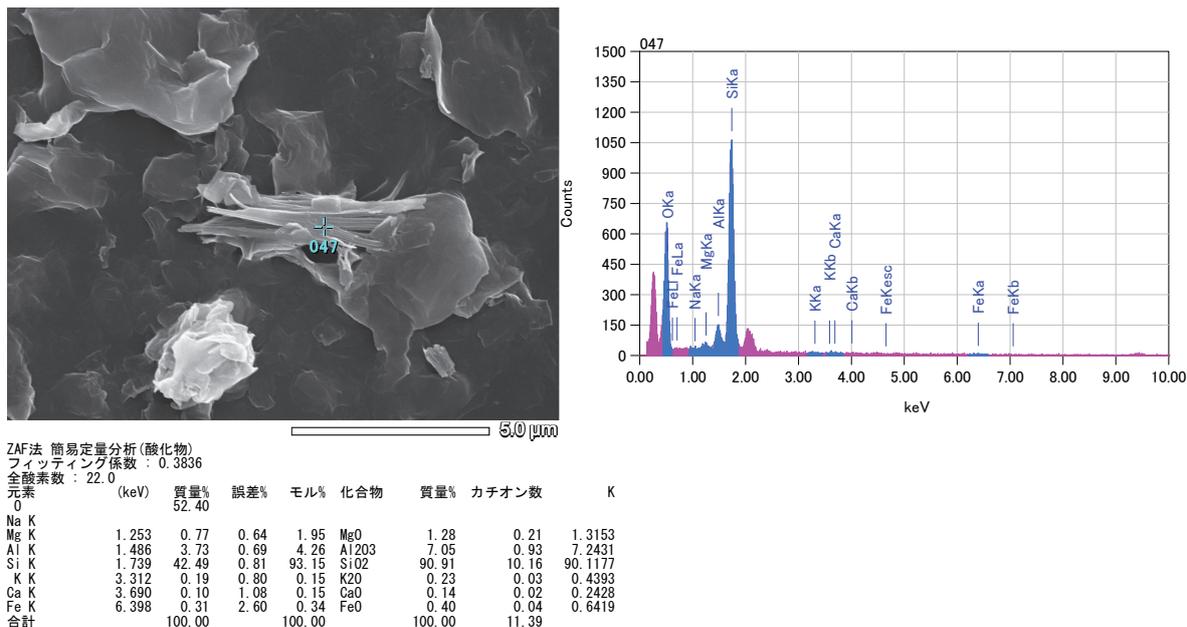


図 2.1.3-14 ALT16 試料の FESEM 観察分析結果(シリカ)

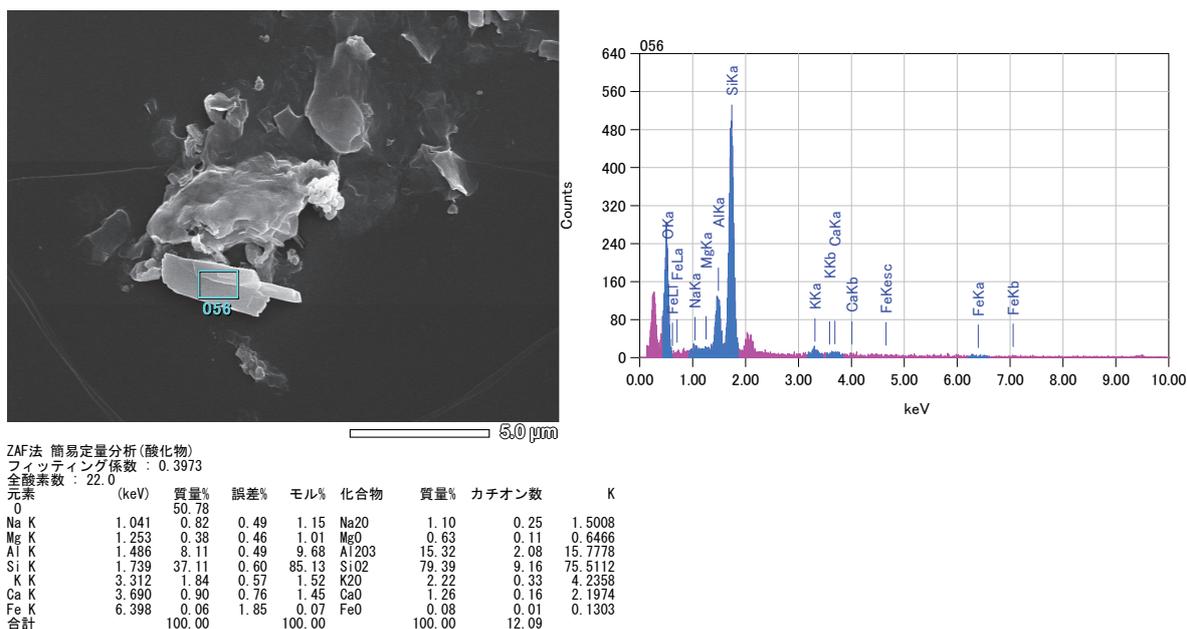


図 2.1.3-15 ALT16 試料の FESEM 観察分析結果(ゼオライト)

以上の FESEM-EDS 分析結果による化学組成を表 2.1.3-3 に示す。表 2.1.3-3 の結果より、モンモリロナイトについては K 濃度と圧力の関係を、ゼオライトについては Si/Al vs. (Na+K)/(Na+K+Ca)の関係を図 2.1.3-16 に示す。

表 2.1.3-3 シリンジ試験試料のモンモリロナイトとゼオライトの化学組成

Syringe #	Run#	P (MPa)	R-I (M)	K (M)	Na (M)	Mont Ca (apfu)	Mont Na	Mont K	Zeol Si/Al	Ca	Na	K	(Na+K)/(Na+K+Ca)	
1	ALT13	1.0	0.5	0.3	0.2	0.15	0.00	0.05	4.09	0.14	0.13	0.06	0.58	
		1.0	0.5	0.3	0.2	0.10	0.00	0.00	3.42	0.12	0.00	0.07	0.37	
		1.0	0.5	0.3	0.2	0.07	0.00	0.03	3.91	0.07	0.00	0.08	0.53	
		1.0	0.5	0.3	0.2	0.09	0.00	0.04	3.96	0.12	0.07	0.07	0.54	
		1.0	0.5	0.3	0.2	0.16	0.00	0.04	3.19	0.17	0.11	0.00	0.39	
		1.0	0.5	0.3	0.2	0.00	0.09	0.39	4.05	0.10	0.00	0.05	0.33	
		1.0	0.5	0.3	0.2				4.22	0.27	0.01	0.04		0.16
		1.0	0.5	0.3	0.2				4.95	0.22	0.09	0.11		0.48
		1.0	0.5	0.3	0.2				4.10	0.12	0.00	0.19		0.61
		1.0	0.5	0.3	0.2				5.94	0.06	0.07	0.10		0.74
2	ALT14	5.0	0.5	0.3	0.2	0.22	0.06	0.13	5.53	0.22	0.00	0.08	0.27	
		5.0	0.5	0.3	0.2	0.00	0.35	0.20	4.39	0.20	0.08	0.07	0.43	
		5.0	0.5	0.3	0.2				4.94	0.20	0.06	0.03	0.31	
3	ALT15	1.0	2.0	0.6	0.4	0.00	0.44	0.14	4.31	0.23	0.25	0.12	0.62	
		1.0	2.0	0.6	0.4	0.09	0.08	0.14	4.14	0.25	0.00	0.03	0.11	
		1.0	2.0	0.6	0.4	0.16	0.07	0.00	4.10	0.09	0.00	0.03	0.25	
		1.0	2.0	0.6	0.4	0.22	0.00	0.08						
4	ALT16	1.0	2.0	0.6	0.4	0.19	0.00	0.09						
		5.0	2.0	0.6	0.4	0.10	0.00	0.08	4.58	0.16	0.05	0.02	0.30	
		5.0	2.0	0.6	0.4	0.15	0.03	0.07	4.40	0.16	0.25	0.33	0.78	
		5.0	2.0	0.6	0.4				4.60	0.15	0.15	0.42	0.79	
		5.0	2.0	0.6	0.4	0.32	0.00	0.00	3.22	0.20	0.25	0.11	0.64	
5.0	2.0	0.6	0.4	0.15	0.19	0.48	5.69	0.07	0.41	0.00	0.85			

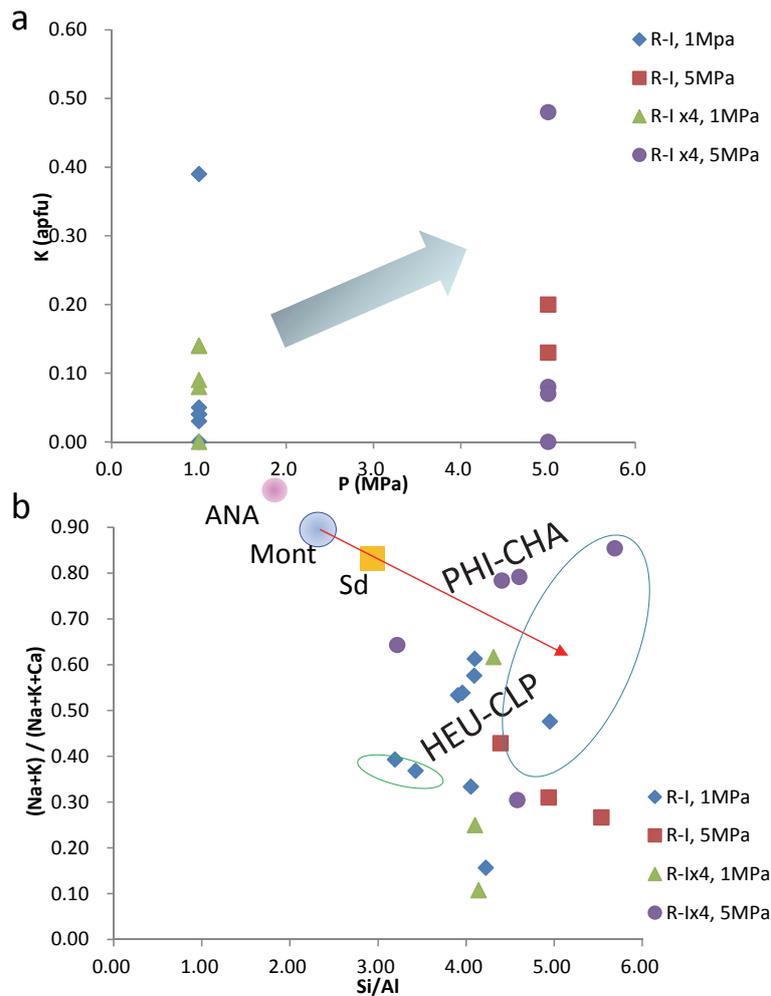


図 2.1.3-16 モンモリロナイトとゼオライトの化学組成

(a: モンモリロナイトの K 含有量の圧力依存性; b: ゼオライトの化学組成)

図 2.1.3-16 によれば、モンモリロナイトの層間 K には圧力依存性がみられる。本試験に用いた Region-I 溶液はそれぞれ 0.3M, 0.6M の KOH を含んだアルカリ溶液であるが、モンモリロナイトは溶液の K 濃度だけではなく、環境の圧力によっても K の取り込み方が異なることがわかった。この性質は、堆積物の埋没過程におけるモンモリロナイトのイライト化という良く知られる地質現象を反映している可能性がある。生成したゼオライトは、R-I 溶液系において、1 MPa ではヒューランダイトークリノプチロライト系組成が、5 MPa 試験では Si-rich のゼオライトが生成する傾向がみられる。一方で、R-Ix4 溶液系において、1 MPa では R-I 溶液系と同等の組成レンジを示し、5 MPa ではより Na+K に富むフィリップサイトーチャバザイト系ゼオライトが生成していた。本試験で生成したゼオライト系の二次鉱物は、多少のばらつきが認められるが、アナルサイムやローモンタイトといった Na 系、Ca 系ゼオライトは生成せず、Region-I 溶液系で予想される組成範囲内の変質相であった。

### c. $\mu$ -XRD 分析

シリンジ試験後の試料の $\mu$ -XRD 分析結果を参照ピークとともに図 2.1.3-17 に示す。この分析結果より、ゼオライト (PHI: フィリップサイト(Phillipsite), CLP: クリノプチロライト(clinoptilolite)) に帰属するピークが ALT13、ALT16 試料に認められるほか、ALT14 試料には顕著な石英(Qz: quartz)帰属の小ピークが多く出現していることがわかる。ゼオライト変質だけではなく、試料中にはシリカの生成も起きている可能性がある。

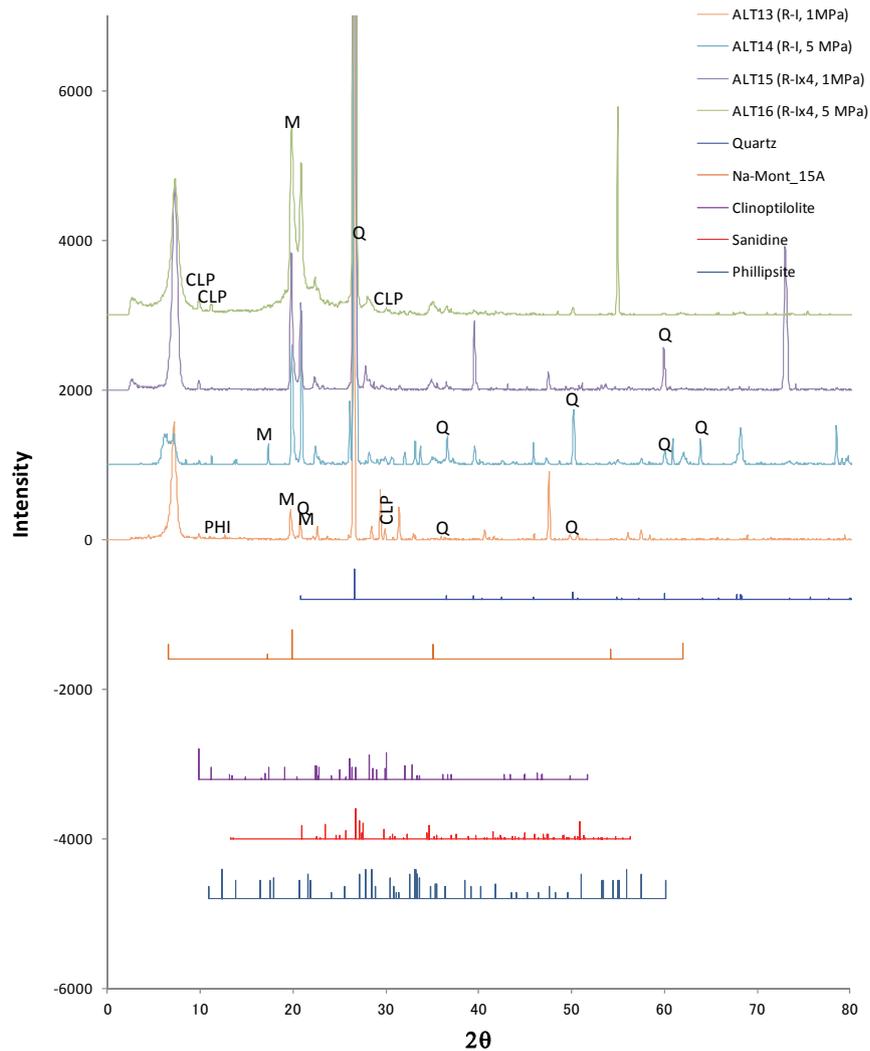


図 2.1.3-17 シリンジ試験試料の $\mu$ -XRD 分析

1.0 及び 5.0 MPa での静水圧下のシリンジ変質試験では、平成 26 年度よりも十分な液供給を可能にした系へと改良して実施した。しかし、ほぼすべての条件において、変質相の成長による体積膨張は小さく、トータルの膨張速度としては  $8E-5 \mu\text{m/s}$  が観測された。確認された変質相は FESEM-EDS 分析では Si/Al 比が 4-6 のゼオライト質で、フィリップサイトーチャバザイトとヒューランダイトークリノプチロライト系の 2 種類に分類され、サイズは 5 ミクロン大であった。XRD ではフィリップサイトからクリノプチロライトの弱いピークを確認した。XRD ピークの増加や FESEM による観察から、変質相として、ゼオライト以外に微細なシリカ相も生成している。またモンモリロナイト層間イオンの K 置換が著しく、加圧条件では促進していることから、モンモリロナイト自身の体積変化（収縮）もトータルの膨張量に寄与していると考えられる。

干渉計セルで観察したゼオライトと同等の成長速度が認められたことから、同様の条件であ

れば、 $1E-5 \mu\text{m/s}$  の遅いゼオライト成長が可能であることを表しているが、ゼオライトの組成や形態は異なっていた。加えて、シリンジ試験では、間隙水化学組成や回収試料のより詳細に分析し変質の化学環境を、干渉計セルでの試験と同様に行うことで変質挙動の確認に有効と考えられる。また規模の大きなカラム型試験の分析結果とも合わせて検討することで膨張速度を支配している要因（モンモリロナイトや随伴鉱物溶解かゼオライト沈殿か層間イオン交換か）検討には有効と考えられる。

### 2.1.4 ゼオライト系二次鉱物生成挙動のモデル化の検討

ここでは、2.1.1 節から 2.1.3 節までのゼオライト系二次鉱物の生成挙動に関する試験、二次鉱物の生成に関連するシリカの溶解挙動に関する試験の結果、平成 26 年度までの検討成果等を基に、化学解析への反映を目的とした二次鉱物生成挙動のモデル化を図 2.1.4-1 に示す様に策定した。まず(1)では、二次鉱物の生成に影響するモンモリロナイトの溶解を解析的な取り扱いで重要となる熱力学データの整備について検討した。(2)では、ゼオライト系二次鉱物の生成挙動を取り扱うために、古典的核形成理論の適用を検討した。(3)では、2.1.1 節から 2.1.3 節の試験結果より、二次鉱物の生成挙動への影響因子に関する考察をした。(4)では、モデル計算により各種ゼオライ

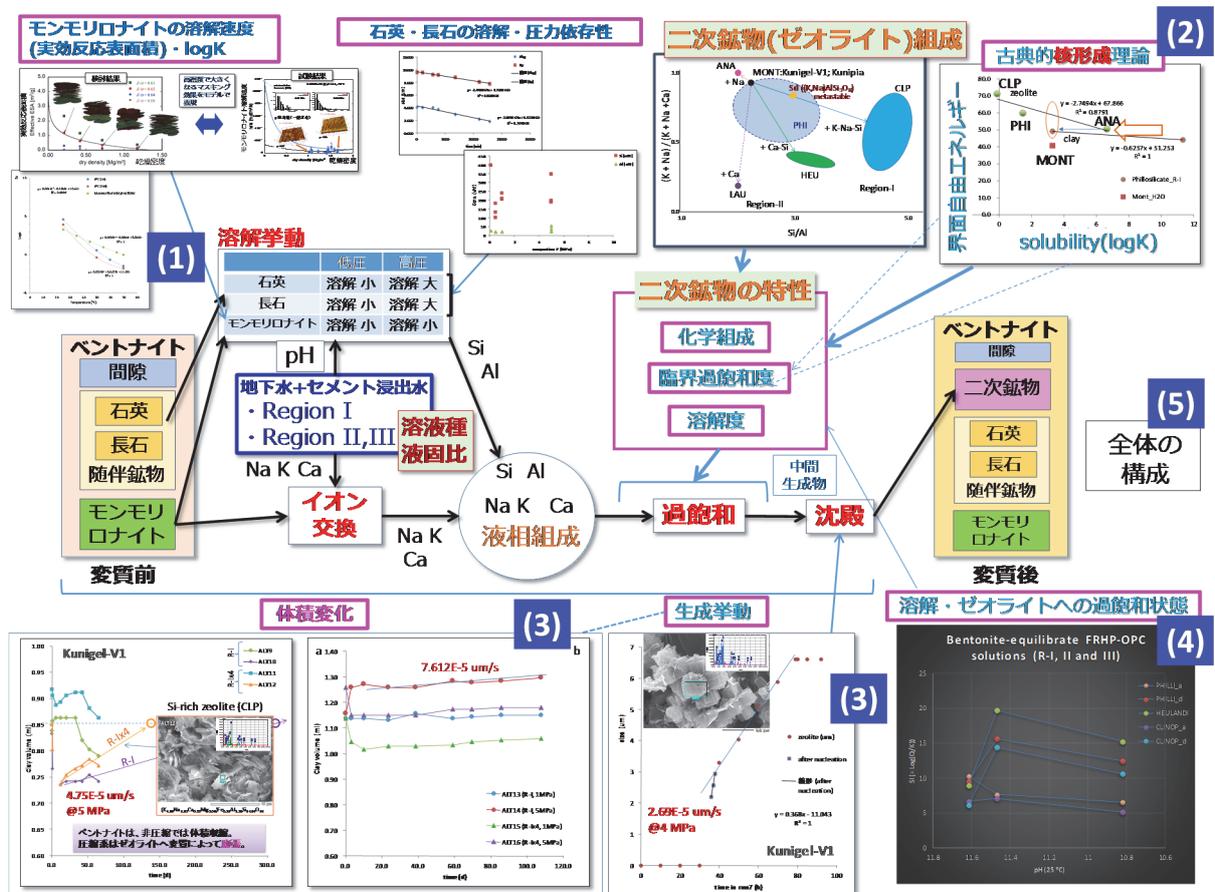


図 2.1.4-1 ベントナイトの変質に伴う二次鉱物生成に関するモデル化の検討

トの生成に関わる  $\log k$  の温度及び圧力条件の影響、体積変化挙動、飽和指数を検討した。以上の結果を基に、(5)で二次鉱物の生成挙動に関するモデル化を検討し、モデル案の策定を行った。

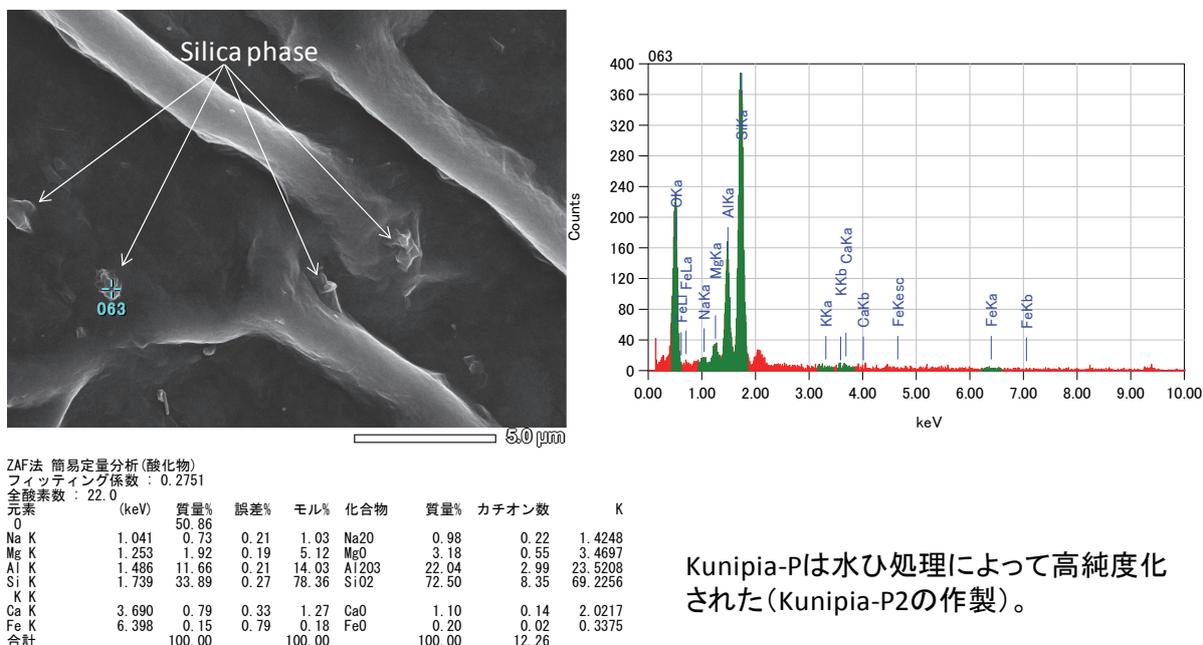
(1) モンモリロナイト等の熱力学データの整備

二次鉱物生成挙動をモデル化するにあたり、この変質に関わるベントナイト系材料中のモンモリロナイトの溶解に関する熱力学データについて、試験との整合性等を確認する必要がある。そこで、モンモリロナイトの  $\log k$  を水とモンモリロナイト間の平衡試験によりデータを取得してこれまでに使用してきた熱力学データと比較検討した。

1) 平衡試験用試料の調整

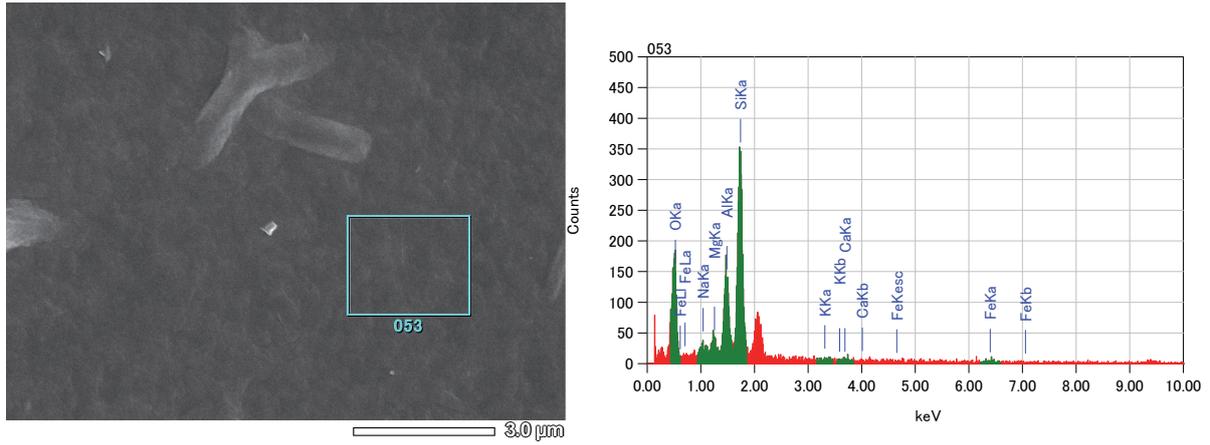
平衡試験に使用するモンモリロナイトの試料(クニピア P)は、データの精度を向上させるために、平成 26 年度の検討よりも高純度化した試料を使用した。試料の調整は、モンモリロナイトを分散させた溶液を長期間放置する水ひ法によりコロイド成分と沈降成分に分け、分離回収により行った。調整した試料は、FESEM-EDS によって純度を確認した。図 2.1.4-2 に沈降成分の観察分析結果を、図 2.1.4-3 にコロイド成分の観察分析結果をそれぞれ示す。

観察結果が示すように、沈降成分にはより強い Si ピークを示す粒子が多数含まれていることがわかる。一方でコロイド成分にはシリカ粒子が認められない(視野内にある粒子はイオン交換樹脂の微小片)。この試料(KP2 とする)を  $\mu$ -XRD で鉱物組成を測定した結果を図 2.1.4-4 に示す。石英のピークは認められない。よってこのコロイド成分を分散溶液として回収した溶液の遠心分離処理することで、より高純度化した。



Kunipia-Pは水ひ処理によって高純度化された(Kunipia-P2の作製)。

図 2.1.4-2 FESEM-EDS の観察結果(沈降成分)



ZAF法 簡易定量分析(酸化物)  
 フィッティング係数: 0.4130  
 全酸素数: 22.0

元素	(keV)	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O		49.72						
Na K	1.041	1.12	0.37	1.57	Na2O	1.50	0.34	2.1424
Mg K	1.253	3.33	0.34	8.82	MgO	5.51	0.97	5.9054
Al K	1.486	11.65	0.38	13.92	Al2O3	22.01	3.06	22.7738
Si K	1.739	31.61	0.48	72.58	SiO2	67.62	7.97	63.3202
K K	3.312	0.12	0.42	0.10	K2O	0.14	0.02	0.2862
Ca K	3.690	0.38	0.57	0.62	CaO	0.54	0.07	0.9908
Fe K	6.398	2.08	1.37	2.40	FeO	2.67	0.26	4.5812
合計		100.00		100.00		100.00	12.69	

図 2.1.4-3 FESEM-EDS の観察結果(コロイド成分)

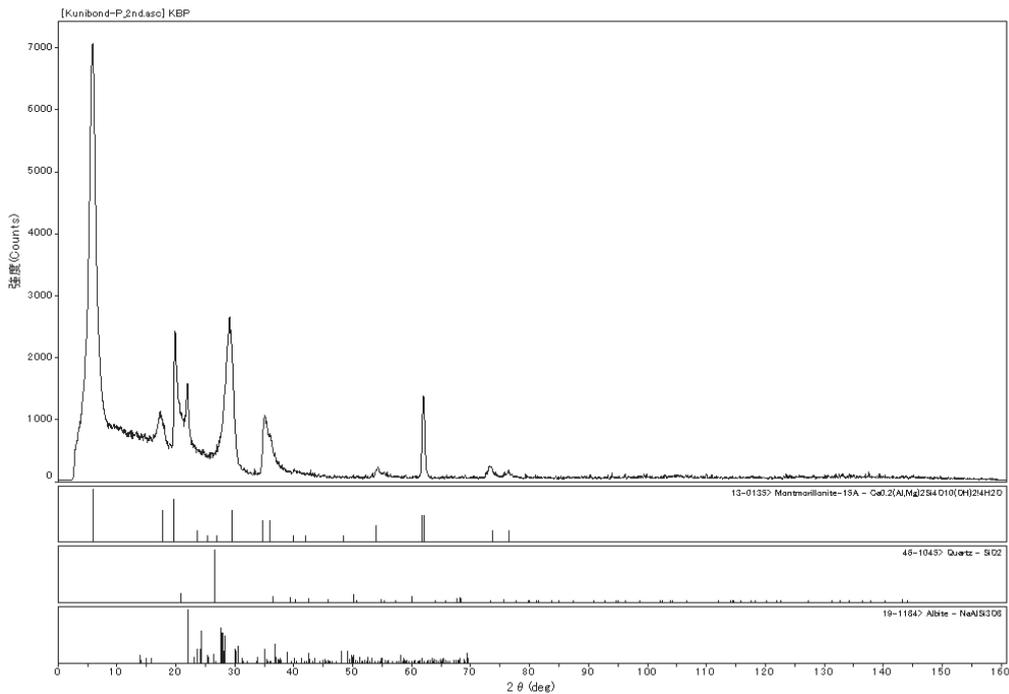


図 2.1.4-4 μ-XRD 測定の結果 (KP2)

2) 平衡試験の方法

得られた高純度モンモリロナイト(KP2)は、合計 8 本のナルゲン型遠沈管に回収し、1 試料に関して真空乾燥処理を行い回収量(0.1523 g/本)測定に用いた。

その他の回収試料について、20 ml 純水 (He-H<sub>2</sub> 脱気水) と共に再び遠沈管に封じ、所定

の温度環境に数日おきに攪拌して 100 日間定置させ、遠心分離によって溶液回収、分析して各成分の濃度、活量から平衡定数  $\text{Log}k$  を求めた(1 回目の試験)。以上の操作を、モンモリロナイト試料は変えずに純水を交換して 2 回目の平衡試験を実施し、平衡定数を求めた。活量の計算には PHREEQC[2]を用いた。図 2.1.4-5 に試験系の概念図を、表 2.1.4-1 にはそれらの結果を示す。

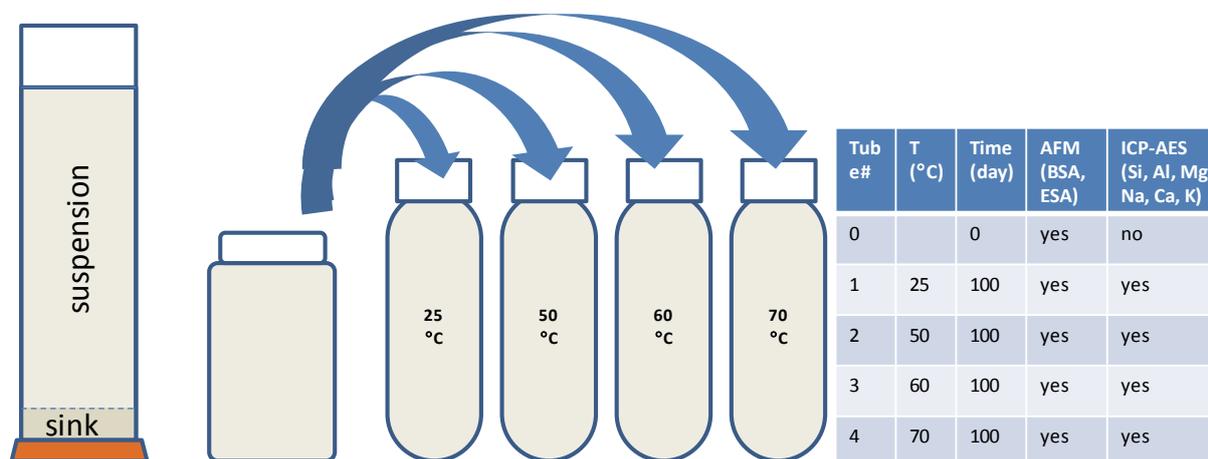
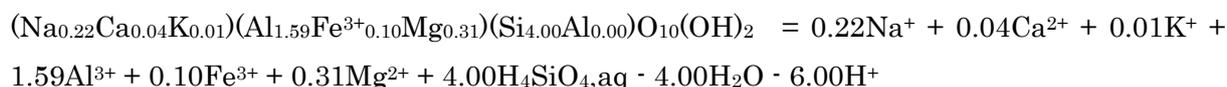


図 2.1.4-5 試験系の概念図

モンモリロナイトの溶解反応の平衡定数は、詳細に求めたモンモリロナイトの組成に基づき以下の反応式となる。



この平衡定数  $\text{Log}k$  は

$$\text{Log}k = 0.22\log(a_{\text{Na}^+}) + 0.04\log(a_{\text{Ca}^{2+}}) + 0.01\log(a_{\text{K}^+}) + 1.59\log(a_{\text{Al}^{3+}}) + 0.10\log(a_{\text{Fe}^{3+}}) + 0.31\log(a_{\text{Mg}^{2+}}) + 4.00\log(a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) + 6.00\text{pH}$$

と記すことが出来る。従って、平衡溶液のプロトンを含む各反応成分の活量がわかれば  $\text{log}k$  が決まる。今回は、25-70°Cで 4 条件についてその値を求めた。また平衡試験は、100 日間の実施の後、残存しているシリカの影響を確認するために再度 100 日間実施している。これら 2 回の試験で回収した平衡溶液の化学組成と平衡定数  $\text{Log}k$  の計算結果を表 2.1.4-1 にまとめて示す。

表 2.1.4-1 平衡溶液の化学組成と Logk 計算結果

Montmorillonite	KP2 (1st)	KP2 (1st)	KP2 (1st)	KP2 (1st)	KP2 (2nd)	KP2 (2nd)	KP2 (2nd)
Temp. (°C)	25	50	60	70	25	50	70
Duration	95	95	95	95	120	120	120
wt (mg)	0.1523	0.1523	0.1523	0.1523	0.1523	0.1523	0.1523
H2O (ml)	20	20	20	20	20	20	20
pH	6.67	7.11	7.22	7.39	6.91	6.98	6.5
Conc. (mol/L)							
Si	1.39E-04	1.17E-04	1.59E-04	2.47E-04	9.78E-05	8.01E-05	1.52E-04
Al	2.97E-06	2.74E-06	2.07E-06	1.67E-06	2.04E-06	1.83E-06	2.28E-06
Fe3+	6.67E-08	7.96E-08	4.21E-08	6.22E-08	4.27E-07	4.27E-07	8.59E-09
Mg	2.10E-08	1.66E-07	8.54E-08	8.54E-08	3.75E-07	3.75E-07	3.75E-07
Ca	5.62E-07	8.11E-07	3.95E-07	4.58E-07	7.09E-07	4.57E-07	4.56E-07
Na	6.48E-04	4.04E-04	5.02E-04	4.98E-04	7.42E-05	6.59E-05	6.60E-05
K	9.46E-06	5.50E-06	4.42E-06	3.82E-06	2.47E-06	2.89E-06	2.19E-06
Activity (Phreeqc)							
H+	2.14E-07	7.76E-08	6.03E-08	4.07E-08	1.23E-07	1.05E-07	3.16E-07
H4SiO4	1.39E-04	1.17E-04	1.58E-04	2.44E-04	9.77E-05	7.98E-05	1.52E-04
Al3+	3.22E-10	2.89E-14	1.13E-15	2.98E-17	2.68E-11	5.76E-14	1.18E-13
Fe3+	1.08E-15	1.18E-17	1.17E-18	1.69E-19	2.05E-15	1.14E-16	4.22E-18
Mg2+	2.10E-08	1.66E-07	8.54E-08	8.53E-08	3.75E-07	3.75E-07	3.75E-07
Ca2+	5.62E-07	8.11E-07	3.95E-07	4.58E-07	7.09E-07	4.56E-07	4.56E-07
Na+	6.48E-04	4.04E-04	5.02E-04	4.98E-04	7.42E-05	6.59E-05	6.60E-05
K+	9.46E-06	5.50E-06	4.42E-06	3.82E-06	2.47E-06	2.89E-06	2.19E-06
Logk	4.625	0.563	-0.670	-1.492	3.940	-0.378	-1.794

この試験結果を、温度依存性の検討のためのデータが整備されている Thermoddem データベース[3]のモンモリロナイト(NaMg)の Logk と温度関係 (データベース内は van't Hoff 式による推定式が示されている) と合わせて図 2.1.4-6 に示す。

KP2 試料 Logk の温度依存性は、Thermoddem の Montmorillonite (NaMg)よりも温度依存性が強いことがわかった。また、本検討で実施した 1 回目の平衡試験よりも 2 回目の平衡試験の結果の方が Logk は小さく、十分に除去したと思われる初期試料にも、超微細なシリカ相は残存し、平衡溶液への影響は続いていたことを裏付けている。

熱力学的には、van't Hoff 式の  $\ln k = -\Delta G_r/RT$  より、この KP2 モンモリロナイトのモル生成エンタルピー  $\Delta H$  は、 $\Delta G/T = \Delta H/T - \Delta S$  の温度微分、 $d(\Delta G/T)/dT = -\Delta H/T^2$  より、図 2.1.4-6 の b 中の勾配の  $d(\ln k)/d(1/T) = -\Delta H/R$  となり求まる。

KP2 (2nd)では、 $\Delta H = -254.4167$  kJ/mol が平衡試験から求めたモル生成エンタルピー値となる。この値は、Thermoddem の Montmorillonite(NaMg)のそれ(-144.657 kJ/mol)よりもかなり大きいことがわかるが、これはデータベースの鉱物とは化学組成が異なるためか、まだ潜在的なシリカ相の影響が続いているためなのか不明である。

本検討で取得したモンモリロナイトの溶解度の温度依存性は、25-50°C 付近では Thermoddem の類似のモンモリロナイトとほぼ同じであることが示された。従って、特に新たにデータを取得しなくとも、既存のデータベースを、国内の代表的ベントナイトであるクニゲル V1 のモンモリロナイトの熱力学データに適用できることがわかった。ただし、50°C 程度からそれ以上の温度では、本検討の結果と Thermoddem の logk に違いがあるため解析

結果への影響を踏まえながら使用するデータを選択する必要も考えられる。

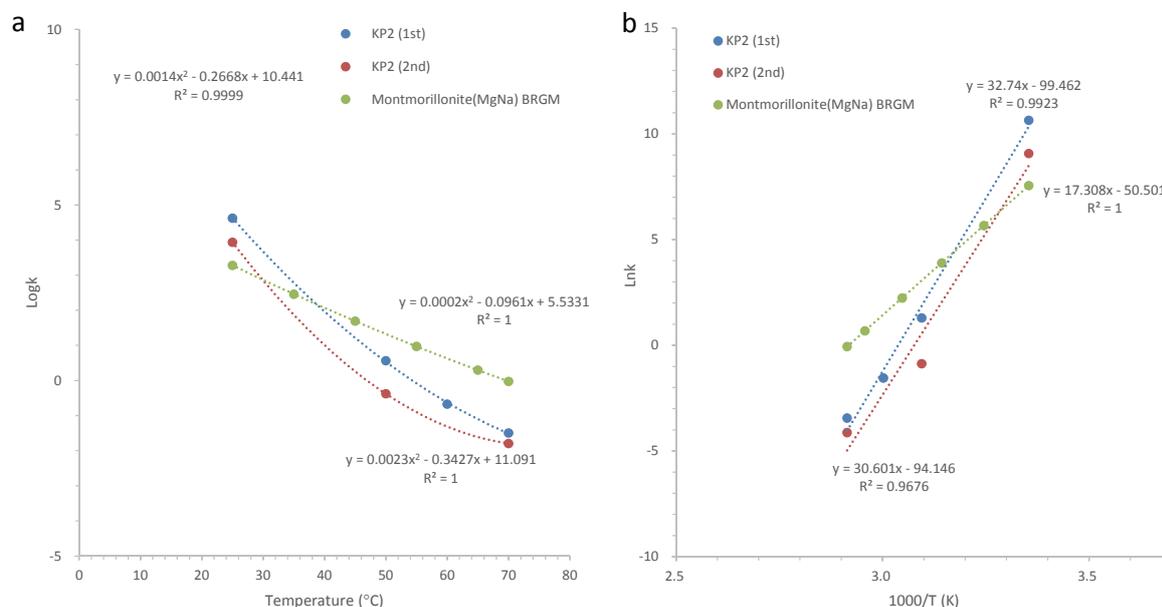


図 2.1.4-6 平衡溶液における  $\text{Log}k$  の温度依存性(a)と van't Hoff プロット(b)

## (2) ゼオライト系二次鉱物生成挙動の古典的核形成理論による検討

ベントナイトが地下水及びセメント浸出水の影響を受けて溶解し、二次鉱物が沈殿し生成するには、核形成及び結晶成長を経ると考えられる。また、地下水やセメント浸出成分、ベントナイトの溶解成分や環境等の条件によって、生成する二次鉱物は変わるものと考えられる。そこで、ここでは、古典的核形成理論を使用し、ゼオライト系二次鉱物の生成条件(どのゼオライトが生成するか)のモデル化への適用性について検討した。

モンモリロナイトからゼオライトへの変質は、モンモリロナイトの溶解、随伴鉱物の溶解があつて初めて開始することができるが、その際に重要なのは、化学熱力学で駆動力としている過飽和度であるが、多様な鉱物が同時に過飽和になったとき、何が先に成長するかで、その他の鉱物の存在が著しく制限されてしまうことが常である。その際、変質相の生成を決定づけるのは核形成のしやすさとなるが、古典的核形成理論では、臨界核半径をもったエンブリオが、溶媒中の溶質を集めて核となるための空間的なエネルギーの利得を考慮して考えている (図 2.1.4-7)。数式では以下のように示すことができる。

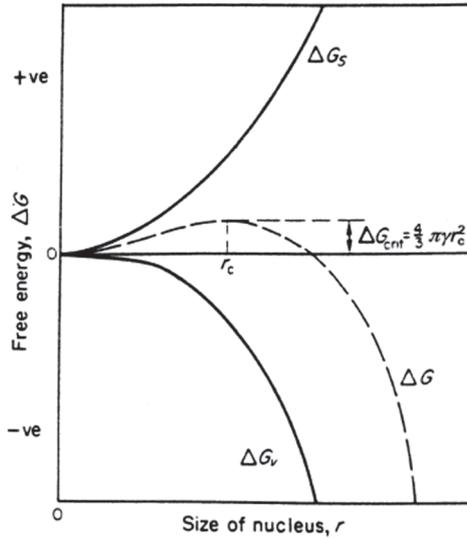


図 2.1.4-7 核形成に必要なエネルギーバランス  
(臨界核  $r_c$  がもつエネルギー障壁を超える必要がある)

Nucleation free energy :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v$$

Free energy for critical nuclei :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r\gamma + 4\pi r^2\Delta G_v = 0$$

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3}$$

Nucleation rate :

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$

Gibbs - Thomson equation :

$$\ln S = \frac{2\gamma v}{kTr}$$

$$-\Delta G_v = \frac{2\gamma}{r} = \frac{kT \ln S}{v}$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2}$$

核形成速度  $J$  は、 $s^{-1}$  の単位となり、その逆数は核形成の待ち時間(s)となる。核形成に要する臨界過飽和度  $S_{crit}$  は、以下に示す式より、温度  $T$  と界面自由エネルギー $\gamma$ のみの関数となる。

Nucleation rate :

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3k^3T^3(\ln S)^2}\right] (\text{s}^{-1})$$

Critical supersaturation :

$$\ln S = \left[\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3k^3T^3\ln(A/J)}\right]^{1/2}$$

$$\ln S_{crit} = \left[\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3k^3T^3\ln(A/1)}\right]^{1/2}$$

$$S_{crit} = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3k^3T^3\ln(A)}\right] = \frac{K_{sp}'}{K_{sp}}$$

ここでは、 $\gamma$ が大きいとき、核形成速度  $J$  は小さくなるが、同時に臨界過飽和度  $S_{crit}$  も増大することになる。つまり、界面自由エネルギーが大きな核は、溶液との濡れ性が悪いため、水和した界面から溶質を獲得して成長するには大きな障壁が存在する。その結果、核形成することが困難となり、同時により大きな過飽和度も必要であることが示されている。

したがって、変質相の界面自由エネルギーの情報は、どの二次鉱物が生成しうるかの判断に非常に重要なものである。しかし、ゼオライト系の界面自由エネルギーのデータはほとんど報告がない。そこで、アナルサイム、フィリップサイト、クリノプチロライトの標本結晶の *as-grown* の最表面を界面にし、0.36 mm 径のマイクロキャピラリとマニピレータを使って、Region-I 溶液を接触させ、その接触角測定ない、界面自由エネルギーに換算した。また Region-I 溶液の表面張力( $\gamma_L$ )測定は、比重と液滴のサイズを写真撮影して懸液法によって求めた。

図 2.1.4-8 にその測定状況の写真を示す。

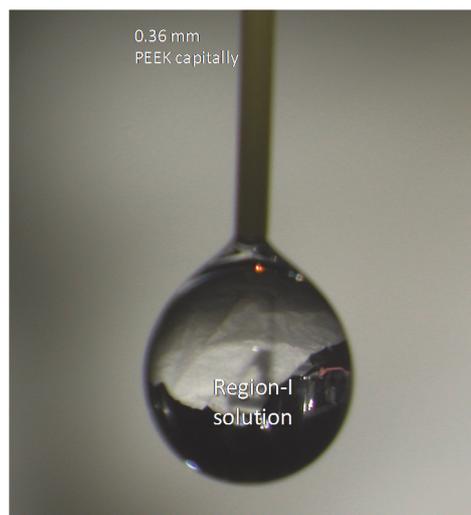


図 2.1.4-8 懸液法による溶液の表面張力測定

結晶表面の濡れ性はヤングの式に従って評価することができる（図 2.1.4-9）。

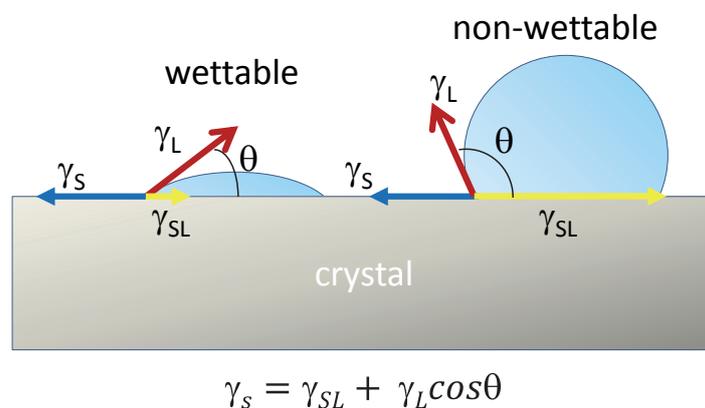


図 2.1.4-9 結晶表面の濡れ性の評価

この溶液の結晶上での濡れ角測定結果を図 2.1.4-10 に示す。

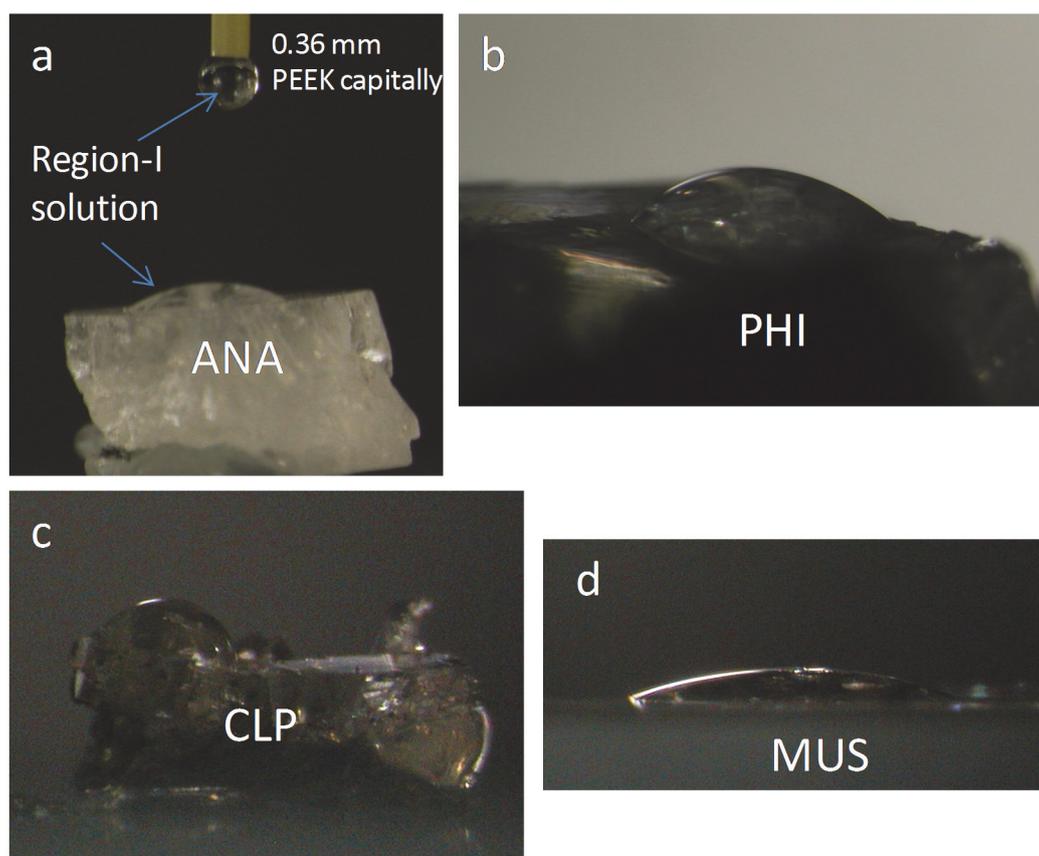


図 2.1.4-10 ゼオライト結晶界面の濡れ性の比較

(a: アナルサイム; b: フィリップサイト; c: クリノプチロライト; d: モスコバイト as reference)

測定結果を集計し、界面自由エネルギーに換算したものを **Thermoddem** データベース中にある溶解度溶解度  $\log k$  と合わせて表 2.1.4-2 に示す。

表 2.1.4-2 ゼオライトとセメント浸出溶液の間の界面自由エネルギー

Mineral	LogK	Liquid	Contact angle (θ, °)	$\gamma_{s/L}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	Note
Montmorillonite	3.281	H2O	28.15	40.7	2012 report
Montmorillonite	3.281	R-I	34.18	49.2	R-I as 0.5 M NaOH
Zeolite-A (LTA)		H2O		12.4	Mutaftschiev (1993)
Muscovite	11.337	R-I	21.56	44.2	this study
Analcime	6.643	R-I	33.91	50.5	do.
Phillipsite	1.449	R-I	46.92	59.9	do.
Clinoptilolite	-0.139	R-I	59.75	71.3	do.

Nielson[4]によれば、無機塩の界面自由エネルギーは溶解度に逆比例するとされている。つまり、溶解しやすく水和しやすいものは界面自由エネルギーが小さい。ゼオライトは **Si/Al** 比がアナルサイムからクリノプチロライトまで多様であり、これらの溶解度の変化は大きい。ゼオライトと白雲母、モンモリロナイトの溶解度と、測定された界面自由エネルギーの関係を図 2.1.4-11 に示す。

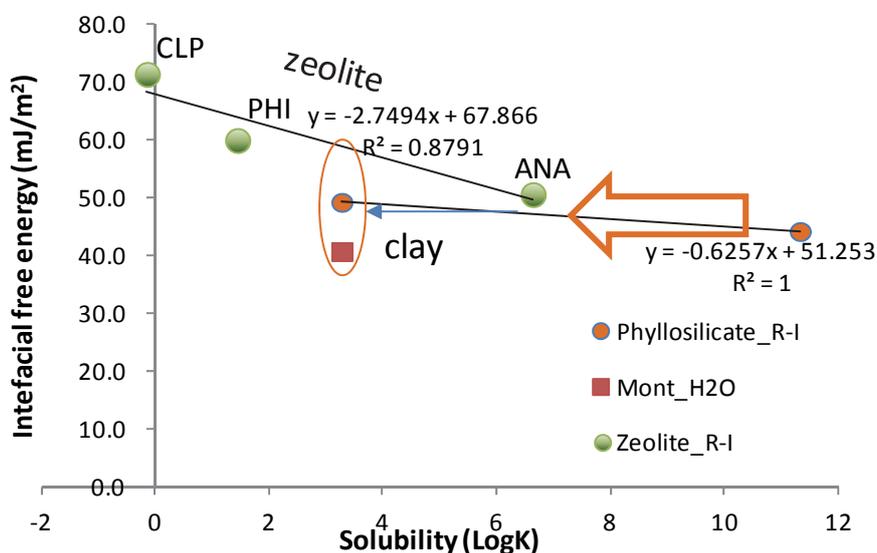


図 2.1.4-11 溶解度と界面自由エネルギーの関係

濡れ性は液性によって変わるため、モンモリロナイトと水の間の界面自由エネルギーはやや異なる。この測定から得られた知見は、ベントナイトの変質において、間隙水が同じ過飽和に達していたならば、アナルサイムよりもシリカの多いゼオライトであるクリノプチロライトの

方が生成しにくい（比較的大きな過飽和度を要する）ということである。これは単純な結晶構造であるアナルサイムと、それよりも複雑な立体構造を持つクリノプチロライトではどちらが生成しやすいかといった分子構造の違いからも理解できる。また、モンモリロナイトや白雲母が持つ溶解度と界面自由エネルギーの関係と、ゼオライトのそれとでは勾配が異なっており、モンモリロナイトと同等の溶解度を持つゼオライト（たとえば Na-ヒューランダイト;  $\text{Logk} = 2.797$ ）とモンモリロナイトが過飽和状態にあったとしても、界面自由エネルギーがより大きいと予想される Na-ヒューランダイトは核形成せず、先にモンモリロナイトが核形成すると考えられる。また、ゼオライト間の核形成のしやすさを比較すると、溶液がどのゼオライトに対しても十分に過飽和であった場合（オレンジ色矢印）、溶解度が小さなゼオライトの成長には系は大きな駆動力があるのだが、実際には溶解度が大きなゼオライトが、界面自由エネルギーが小さいために先に核形成することになる。しかしながら、その先に形成したゼオライトはその後に起こる、過飽和相であるモンモリロナイトの核形成によって濃度がモンモリロナイトの平衡濃度へと低下するために、不安定になり、消失する。このとき系は、モンモリロナイトと Na-ヒューランダイトに対して過飽和であっても、界面自由エネルギーの小さなモンモリロナイトが先に生成することになる。

この核形成のしやすさが、これまでのアルカリ条件におけるゼオライト化変質でアナルサイムが卓越していた理由と考えられる。しかし、今回の干渉計セル内やシリンジなどの通液を遮断した系の変質試験では、アナルサイムが生じないで、より界面自由エネルギーの大きなフィリップサイトやクリノプチロライトがゼオライト変質相であった。このことは、系が通液無しで、モンモリロナイト平衡に近い状態であったとき、アナルサイムには未飽和であり、他のゼオライトには過飽和な状態が達成されていたことが一要因として挙げられる。このとき、もっとも大きな過飽和は  $\text{Logk}$  の小さなクリノプチロライトに働いているはずであるが、実際に生成するのは過飽和が比較的小さい、しかし界面自由エネルギーが小さなフィリップサイトであったと考えることができる。

以上に述べたように、どのゼオライト鉱物が核形成し、生成しやすいかは、古典的核性理論に基づき、臨界過飽和度に関わる界面自由エネルギーを使用し、鉱物の溶解度、地下水やセメント浸出水、ベントナイトの溶解成分との関連を考慮することで判別できるものと考えられる。

### (3) ベントナイトのゼオライト化挙動と体積変化挙動の試験結果からの検討

平成 27 年度までに実施した、干渉計によるその場観察及びシリンジ試験によりベントナイトの変質によるゼオライト系の二次鉱物の生成を確認することが出来た。これらの結果をもとに二次鉱物生成への影響因子について考察した。

平成 26 年度に実施したシリンジ試験では R-I 溶液、5 MPa の変質過程で顕著な体積増大が確認された。これは変質相として確認されたシリカに富むクリノプチロライト質ゼオライト相の成長によるものと解釈できるが、仮にシリンジ体積の増大が単純にゼオライト相の成長によるとすると、その速度はシリンジ内径 0.88 cm より求めると  $4.75\text{E-}5 \text{ um/s}$  となる。一方で、今回干渉計圧縮セル内で成長が直接確認できたゼオライト相は、化学組成がアルミに富むフィリ

ップサイト組成であった。フィリップサイトは平成 27 年度までに検討してきた、アナルサイトやクリノプチロライトの中間的な組成範囲にあるゼオライトであり、処分環境においては、非常に幅広く生成が予想されるものである（図 2.1.4-12）。したがって、平成 27 年度までに検討してきた端成分に近いゼオライト相よりは、アルカリ変質環境では生成しやすいと考えられる。

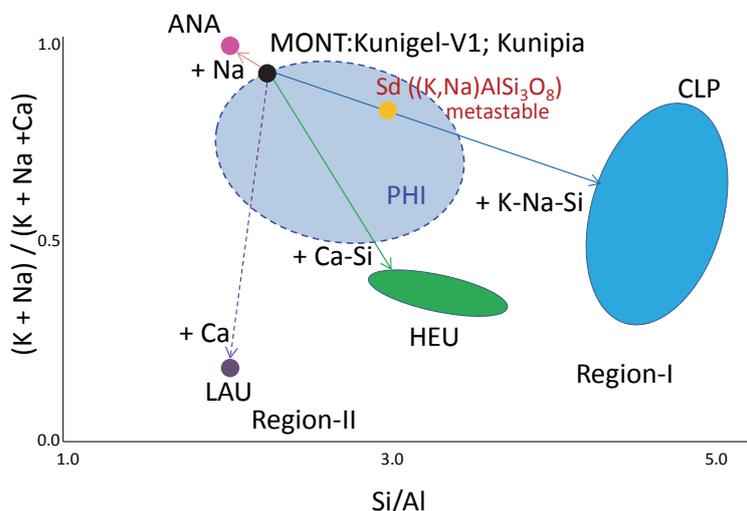


図 2.1.4-12 モンモリロナイトのアルカリ変質とゼオライト組成の関係  
(PHI: フィリップサイト)

平成 27 年度の干渉計によるその場観察試験で確認した変質によるゼオライトの生成速度は図 2.1.4-13 に示すように、 $2.69\text{E-}5 \text{ um/s}$  と、シリンジ試験とオーダーで一致している。しかし、多結晶であるシリンジ反応系の成長速度と単結晶であるその場観察反応系の成長速度を直接比較することは難しい。一方で、平成 27 年度のシリンジ試験では、5 MPa、R-I 溶液変質における速度が  $7.61\text{E-}5 \text{ um/s}$  であり、平成 26 年度の試験と同一オーダーであるがやや速い傾向にある。これは液固比を大きくしたことが寄与している可能性がある。また、シリンジ試験では 100 日以上にわたって反応が継続しているのに対し、自動圧縮セルではゼオライトの成長が途中で終了している。これはシリンジと比べて圧倒的に少ない固相量により、系内が平衡に達しているためと思われる。

常圧や 1 MPa 条件よりも 4-5 MPa とやや加圧した条件で変質が促進している事実は、随伴鉱物（シリカや長石）の溶解が加圧時に促進していることから解釈できる。しかし、より高圧になると全く変質が認められなくなることは、モンモリロナイト溶解速度が圧縮圧力によって著しく減速する Satoh et al. (2013)[5]による実験結果と整合的である。

以上に述べたように、ベントナイトの変質により生成するゼオライト系の二次鉱物の種類や生成の速度及びその量は、生成が始まる前の液相の組成が大きく影響し、ベントナイトの変質による体積変化の量にも影響するものと考えられる。特に温度や圧力がベントナイトのモンモリロナイト、石英(カルセドニ)長石等の溶解に影響が大きい。二次鉱物の生成速度は、核形成か

ら結晶成長し生成量が経時的に増える状況をモデルの中で表すのに重要な情報である。ベントナイトの体積変化は、人工バリアの長期の HMC 連成解析で化学的な変質を力学的挙動の解析に反映するために重要な情報である。よって、二次鉱物の生成速度、体積変化挙動に関してデータを拡充し、生成挙動を整理していくことで、化学解析に反映する二次鉱物生成のモデル化に寄与するものと考えられる。

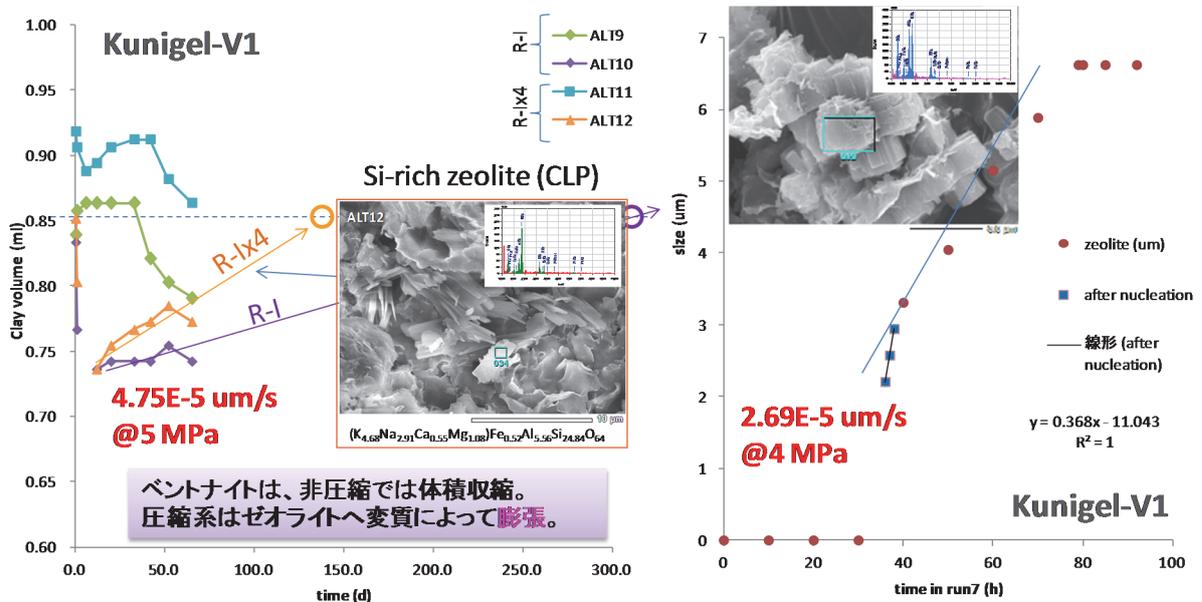
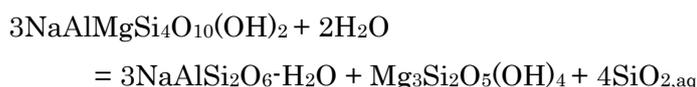


図 2.1.4-13 シリンジ試験と自動圧縮セル試験の速度比較

(4) モデル計算による二次鉱物の生成条件及び体積変化挙動の検討

ベントナイト中のモンモリロナイトが溶解し、それに伴い生成するゼオライト系の二次鉱物の生成に関するモデル化を行うにあたっては、処分環境を考慮すれば、温度及び圧力が生成挙動や生成に伴う体積変化挙動にどのような影響を及ぼすかは重要な点である。そこで、SUPCRT92[6]を使用して温度及び圧力を考慮したモンモリロナイトからゼオライトが生成するモデル計算を行い、生成挙動及び体積変化挙動への影響について検討した。対象にしたゼオライト系の鉱物は、アナルサイム及びローモンタイトとした。

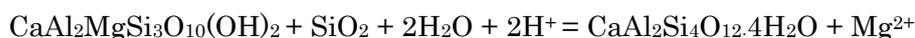
まず、アナルサイムが生成する反応系は以下の通りとした。



この反応系は、単純化した Mg モンモリロナイトのアナルサイム化反応で、モンモリロナイトの Mg は変質後にクリソタイル（蛇紋石）に変質するとしている。これは平成 25 年度の試験で確認している反応である。

次に、ローモンタイトが生成する反応系は Ca 型化したモンモリロナイトより変質するとし、

以下の通りとした。



Ca 型のモンモリロナイト組成は、 $\text{CaAl}_2\text{MgSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  をとし、 $\Delta G_f$ 、 $\Delta H_f$  を Chermak and Rimstidt [7] の計算法に基づき求めて、上記の反応式より平衡定数を求めた。

これらの反応を、SUPCRT92 を使用し、25-125°C、1-1001 bar の範囲で計算した。使用した標準状態の各鉱物の熱力学パラメータを表 2.1.4-3 及び表 2.1.4-4 に示す。

表 2.1.4-3 アナルサイム変質反応系の各相の熱力学パラメータ

PHASE NAME	$\Delta G$ (cal/mol)	$\Delta H$ (cal/mol)	S (cal/mol/K)	V (cc/mol)	Cp (cal/mol/K)
NA-MONTMORILLONITE	-1290726	-1379365	63.14	134.973	39
ANALCIME	-738098	-790193	56	97.1	50.7
CHRYSOTILE	-964871	-1043123	52.9	108.5	65.5
SiO <sub>2</sub> ,aq	-199190	-209775	18	16.1	-76.1
H <sub>2</sub> O	-56688	-68317	16.712	18.1	18

表 2.1.4-4 ローモンタイト変質反応系の各相の熱力学パラメータ

PHASE NAME	$\Delta G$ (cal/mol)	$\Delta H$ (cal/mol)	S (cal/mol/K)	V (cc/mol)	Cp (cal/mol/K)
CA-MONTMORILLONITE	-1370910	-1461019	63.14	134.973	39
QUARTZ	-204646	-217650	9.88	22.688	10.6
LAUMONTITE	-1596823	-1728664	116.1	207.55	118
H <sup>+</sup>	0	0	0	0	0
Mg <sup>+2</sup>	-108505	-111367	-33	-22	-5.2
H <sub>2</sub> O	-56688	-68317	16.712	18.1	18

この系での温度圧力条件における反応前後の平衡定数  $\text{Log}k$  と体積変化 $\Delta V$  の温度圧力依存性を図 2.1.4-14 に示す。

この変質過程の平衡定数の温度依存性は、アナルサイム変質と、ローモンタイト変質とでは逆の傾向であることがわかる。また、圧力依存性は小さいことがわかるが、高圧ほどアナルサイム変質は抑制を、ローモンタイト変質は促進を示している。体積変化においては、アナルサイム変質過程ではほぼ正であり、変質反応は抑制されると考えられる。一方、ローモンタイト変質過程では、常に負であり、変質反応は促進されると考えられる。この計算では、ローモンタイト(Ca系)変質では、アナルサイム(Na系)よりも変質過程でもモンモリロナイトの間隙は溶解によって維持され続け、ゼオライト変質反応が抑制されにくいことがわかる。このように、ベントナイトの Na 系、Ca 系変質はそれらの反応のしやすさが全く異なることがわかる。

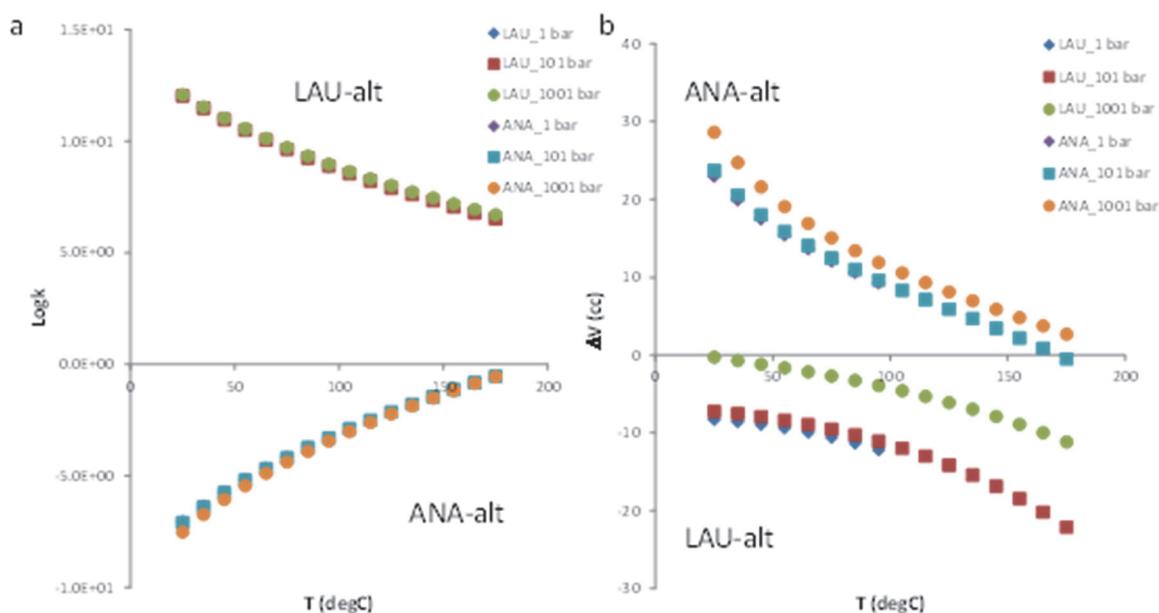


図 2.1.4-14 各圧力におけるモンモリロナイトのアナルサイト変質反応の平衡定数(a)と体積変化(b)の温度依存性

次に、より現実的な系において、今回の計算では扱わなかった **K** 系変質としてクリノプロクロライト、また **Ca-Na-K** 変質としてフィリップサイト、ヒューランドイト系変質の評価が必要になってくるが、圧力の影響が **SUPCRT92** 計算では顕著ではないことが示されたので、**PHREEQC**[2]を用いて、ベントナイトに含まれる鉱物と、セメント浸出溶液との反応による、フィリップサイト、ヒューランドイト、クリノプロクロライトの化学平衡計算を行った。

液相の条件として処分場を想定した条件を含めることとし、**FRHP (JNC-TN1400-99-023 [8])**における **RI**、**RII**、**RIII** の 3 種類の液相組成 (表 2.1.4-5) を使用した (単位は mol/L)。

表 2.1.4-5 のそれぞれの溶液と、ベントナイトに含まれるカルセドニ、アルサイト、**Na** 型モンモリロナイトの 3 種類の鉱物が同時に平衡となったときの液相組成を計算した。計算コードは **PHREEQC** を使用し、熱力学データベースには第 2 次 **TRU** レポート[1]で使用された **JNC-TDB.TRU**[9]を使用した。平衡後の液相組成を表 2.1.4-6 に示す。

表 2.1.4-6 にフィリップサイト、ヒューランドイト、及び、クリノタイロライト(クリノプロクロライト)の飽和指数を示す。

各鉱物の飽和指数は次の式で求められる。

$$SI = \log(IAP/K)$$

**SI** : 飽和指数

**IAP** : イオン活量積

**K** : 平衡定数

表 2.1.4-5 FRHP での RegionI から III の液相組成 (JNC TN8400 2005-027[10])

	FRHP		
	RegionI	RegionII	RegionIII
pH	13.2	12.5	11.4
Na	1.0e-1	3.6e-3	3.6e-3
Ca	2.4e-3	2.1e-2	6.8e-4
K	1.0e-1	6.2e-5	6.2e-5
Mg	5.0e-5	5.0e-5	5.0e-5
Fe	9.7e-10	9.7e-10	9.7e-10
Al	7.0e-5	2.1e-7	3.4e-7
C	7.6e-5	6.8e-6	1.9e-5
S	2.2e-4	1.1e-4	1.1e-4
B	2.9e-4	2.9e-4	2.9e-4
P	2.9e-6	2.9e-6	2.9e-6
F	5.4e-5	5.4e-5	5.4e-5
N	2.3e-5	2.3e-5	2.3e-5
Cl	1.5e-5	1.5e-5	1.5e-5
Si	2.1e-3	7.0e-5	1.4e-3

表 2.1.4-6 平衡後の液相組成

		FRHP		
		RegionI	RegionII	RegionIII
同時に平衡とした鉱物		カルセドニ アルバイト Na 型モンモリロナイト		
	pH	11.62	11.47	10.82
	Na	6.5E-02	3.8E-03	3.8E-03
	Ca	2.4E-03	2.1E-02	6.8E-04
	K	1.0E-01	6.2E-05	6.2E-05
	Mg	1.5E-02	7.6E-08	3.3E-09
	Fe	9.8E-10	9.7E-10	9.7E-10
	Al	3.0E-08	4.3E-07	3.2E-07
	C	7.6E-05	6.8E-06	1.9E-05
	S	2.2E-04	1.1E-04	1.1E-04
	B	2.9E-04	2.9E-04	2.9E-04
	P	2.9E-06	2.9E-06	2.9E-06
	F	5.4E-05	5.4E-05	5.4E-05
	N	2.3E-05	2.3E-05	2.3E-05
	Cl	1.5E-05	1.5E-05	1.5E-05
	Si	1.9E-01	4.1E-02	4.2E-03
フィリップ サイトの 飽和指数	PHILLI_a (Si24.4Na3.2Al7.6K2.8Ca0.8H48O88)	10.3	7.7	6.6
	PHILLI_d (Si24.6Na1.4Al7.4K1.2Ca2.4H48O88)	9.6	15.7	12.5
ヒューラン ダイトの 飽和指数	HEULANDI (Si28NaAl8K0.4Ca3.3H52O98)	9.0	19.8	15.3
クリノタイ ロライトの 飽和指数	CLINOP_a (Si29.2Na1.7Al6.8K2.3Ca1.4H52O98)	6.7	7.1	5.2
	CLINOP_d (Si29.2Na0.4Al6.8K0.8Ca2.8H52O98)	6.2	14.5	10.7

これらを pH vs. SI (saturation index =  $\log(Q/K_{sp})$ ,  $Q = IAP$ ,  $K_{sp} = \text{solubility product}$ ) で表現すると、図 2.1.4-15 のように表される。ベントナイトが平衡状態にある各 Region 溶液においては、各種ゼオライトの過飽和は異なっていて、とりわけ、今回試験の対象溶液である R-I ではフィリップサイトの過飽和が他よりも高いことが示されている。これは実際の試験結果と整合的な解析結果といえる。しかし、その後の pH が緩和された R-II, III では、ヒューランダイトのように Ca を含むゼオライトが台頭してくることが示されており、処分場において出現しうるゼオライトとしてはこれら 2 種が重要な候補であることがわかる。Ca 濃度依存性を図 2.1.4-16 に示す。

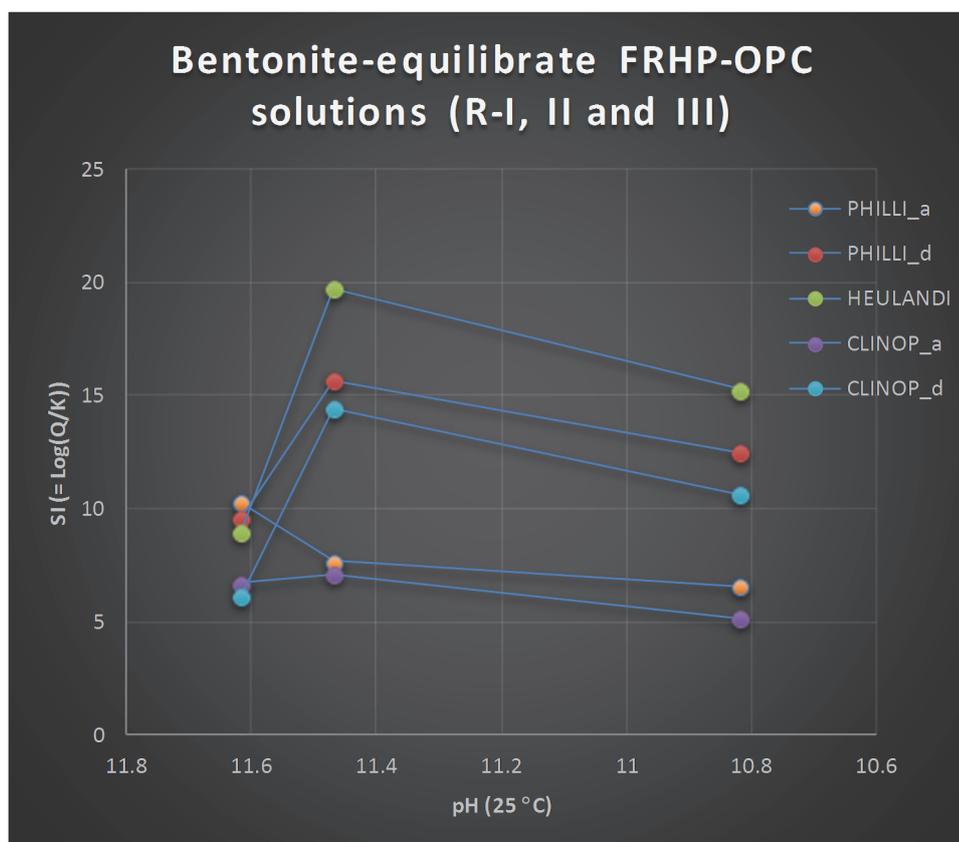


図 2.1.4-15 セメント浸出液によるベントナイトのゼオライト化の飽和指数(pH 依存性)

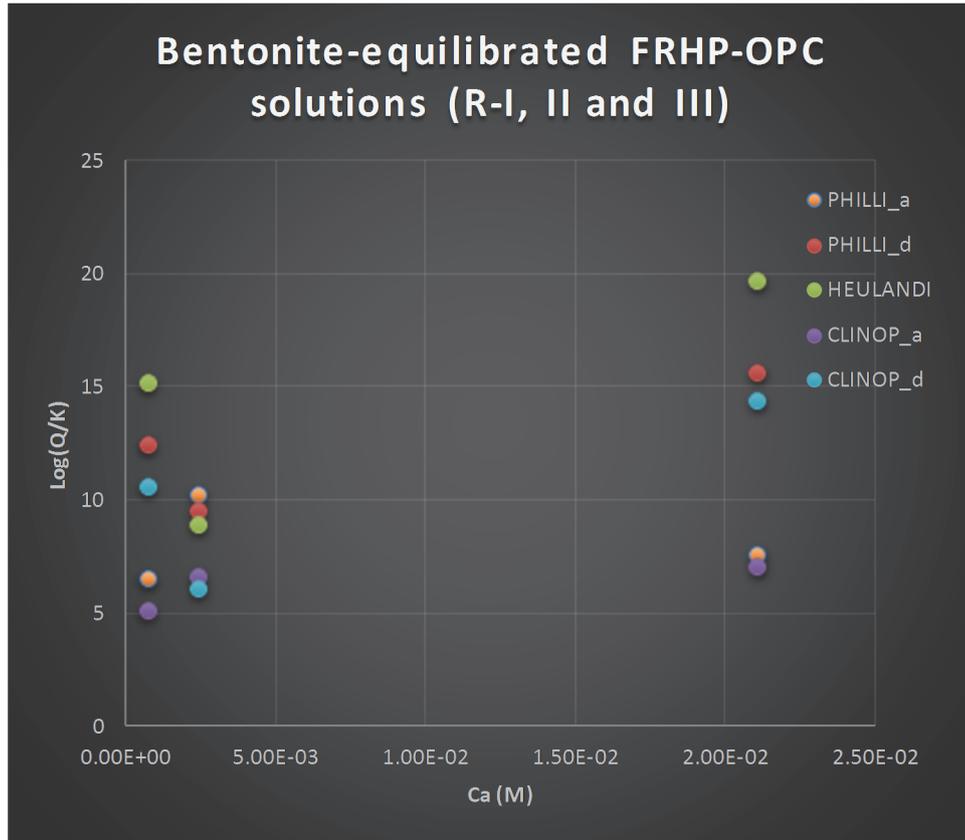


図 2.1.4-16 セメント浸出液によるベントナイトのゼオライト化の飽和指数(Ca 濃度依存性)

(5) ベントナイトの溶解と二次鉱物生成挙動に関する現象の整理

本節(2.1.4)のはじめに図 2.1.4-1 で示した、ベントナイトの溶解に伴う二次鉱物の生成に関する現状の関連(図 2.1.4-17 に再掲)を元に、2.1.1 から 2.1.3 の試験成果及び本節(1)から(4)の検討成果を踏まえると、以下の点に注目して整理することができる。

- a. ベントナイト間隙率と間隙水の化学組成 (液相組成)
- b. 二次鉱物の核形成 (二次鉱物相の推定)
- c. 沈殿過程の体積変化 (間隙の充填挙動)
- d. 平衡状態の推定 (反応の定常要因)

まず、a.に関しては、間隙中でモンモリロナイトと随伴鉱物がどういう割合で溶解していたか重要である。2.1.1 の試験では、随伴鉱物の粒子サイズに応じて荷重が異なるために溶解する鉱物に変化していたことが間接的にわかってきた。モンモリロナイトの溶解挙動は、溶解速度式や 2.3 の実効反応表面積のモデル化でその挙動を予測する手法が構築されつつあるが、随伴鉱物の溶解は、荷重による歪みがどの相に加わっているのかによって決まり、この挙動をモデルへ反映するために数式化し、間隙水の Si/Al 比や、それらの溶出濃度を予想するには各相の

粒径、割合を変えた圧縮試験等が必要である。

次に b.に関しては、a.で随伴鉱物の溶解挙動が明らかになり、圧縮中の間隙でのゼオライト等の二次鉱物の臨界過飽和度を推定し、それらの核形成の挙動を考慮し、加えてゼオライトの溶解度や化学組成を勘案し、間隙中の溶液に対してどのゼオライトが生成するかの優先順位が決めることができると考えられる。核形成の後は結晶の成長に関して、成長速度を考慮することで時間的な生成の挙動を考慮することができると考えられる。今後、これらの挙動について検証し、(3)で適用性を検討した古典的核形成理論の本モデルへの適用性を検討する必要がある。

c.に関しては、ベントナイトの溶解と二次鉱物の生成過程で生じる体積変化は、人工バリア長期挙動を評価する HMC 連成解析へ化学変質を力学的挙動に考慮するために重要な情報である。2.1.2 で実施したシリンジ試験や(4)で実施したモデル計算を各種条件で行い系統的に整理することが必要である。

d.に関しては、二次鉱物の生成により、溶解で拡張した間隙は減少に転じ、系は溶解や変質が起きる以前の状態へと戻ろうとする（再平衡）。

今後、ここで挙げたゼオライトの生成に関するモデルに関わる各現象について、検証やデータの拡充等を行い、策定したモデルの構築を進める必要がある。

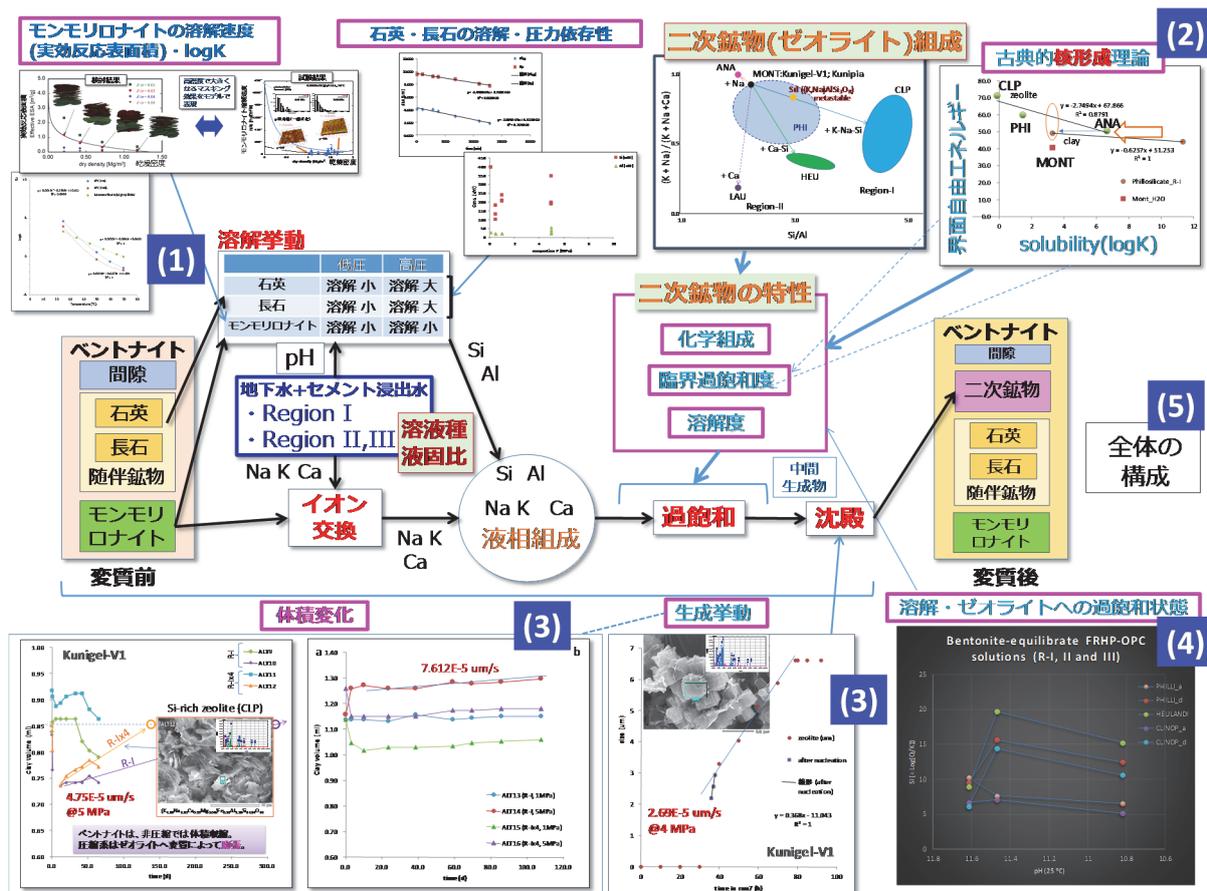


図 2.1.4-17 処分環境におけるベントナイト変質の化学的要因と力学挙動への影響

## 2.1.5 ベントナイト系材料の変質によるゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化まとめ

2.1 項では、人工バリア材料であるベントナイト系材料及びセメント系材料の化学変質挙動に関し、人工バリアの長期挙動を評価するための HMC 連成解析で重要となる、化学変質に関わる現象のうち、ゼオライト系二次鉱物の生成に関するモデル化を検討した。2.1.1 節から 2.1.3 節までの二次鉱物の生成に関わる試験により、ゼオライトの核形成挙動及び生成速度(干渉計によるその場観察試験)、二次鉱物の生成と体積変化挙動(シリンジ試験)が得られ、試験手法を確立すると共に二次鉱物の生成各種要因の整理や現象把握に有益な知見が得られた。ゼオライト系の二次鉱物の生成には、モンモリロナイトの溶解に加え、随伴鉱物である石英及び長石の溶解を確認し、二次鉱物の生成に重要な点であることがわかった。石英の溶解は、圧力に依存することも確かめられた。2.1.4 節においてモデル化案の策定にあたり、(1)にてモンモリロナイトの溶解に関して熱力データの整備、(2)にて二次鉱物の生成挙動への古典的核形成理論の適用について、(3)にて試験結果からのゼオライト生成速度や体積変化に関する整理及び(4)にて二次鉱物生成の温度圧力影響や体積変化挙動についてモデル計算、及びセメント浸出水を含む地下水とベントナイトの平衡状態から、液相の各種ゼオライトに対する過飽和状態からその生成のし易さの順序の知見を得た。以上の成果を元に、(5)にて二次鉱物生成に関わる現象の関連を整理し、今後検討すべき事項を整理した。

## 2.2 セメントーベントナイト接触部の挙動に関する試験

人工バリアのセメントとベントナイトの接触部分で生成が想定される二次鉱物のうち、珪酸カルシウム水和物(C-S-H)は、ベントナイトの変質を抑制する可能性がある。これに関して平成 24 年度までも試験室で浸漬した試料の X線吸収微構造(XAFS)分析をして挙動を把握してきた[11]。ここでは、より現実的な条件での挙動の把握と化学解析の検証を目的とし、放射性廃棄物管理協同組合 (Nagra、スイス)の グリムゼル試験場 (Grimsel Test Site: GTS) の構造物から採取した、建設後 12 年間経過した試料[12]の分析を実施した。加えて、平成 26 年度に検討したセミマイクロビームの XAFS による微少領域の分析手法[13]についても継続して検討した。

### 2.2.1 セメントーベントナイト接触部の分析

#### (1) 試料概要

セメントーベントナイト接触部の分析には、Nagra の GTS に施工された Sand-boxes (角状のコンクリート内にベントナイト混合土施工した供試体) 及びガス移行試験(Gas Migration Test : GMT)実施跡地のサイロから採取したコア[12]を用いた。

Sand-boxes (B1 箱) は、ベントナイト混合土を締固め施工試験後に飽和され、上部に鉄製フタを設置して養生されていた。この蓋は、鋼材によって坑道天井部に反力を取って一定の位置を維持するとともに、内部のベントナイト混合土の乾燥を防いでいた。この Sand-boxes から採取したボーリングコア (Box-core-1~3) の概要を表 2.2.1-1 に示す。本年度は、Box-core-3 の鉛直方向のコア試料用いて分析を実施した。Sand-boxes は、コンクリート床に四角の管状のコンクリートを施工し、そのコンクリート内にベントナイト混合土を施工している。つまり、Box-core-3 は、床コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分であるが、床コンクリートは、Sand-boxes の施工時まで床として供用されていた部分であり、施工時期が異なっていた。

表 2.2.1-1 ボーリングコアの概要

試料名	採取場所	採取方法	試料概要
Box-core-1	Sand-boxes B1	水平より 45° 傾斜したボーリング	<ul style="list-style-type: none"> <li>・壁コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分</li> <li>・コンクリートは OPC を使用</li> </ul>
Box-core-2		水平より 30° 傾斜したボーリング	
Box-core-3		ほぼ鉛直のボーリング	<ul style="list-style-type: none"> <li>・床コンクリートとベントナイト混合土が接触する部分</li> <li>・コンクリートは OPC を使用</li> </ul>

GMT サイロにて採取した Silo-bloc-1 は、GMT サイロの躯体コンクリートと接触していたベントナイト混合土である。同じく Silo-core-1 は、コンクリートと接触していたベントナイト混

合土をレジンで固定してコンクリート面に残したままコアボーリングにより採取したものである。接触部分の分析試料は、ベントナイト混合土側について Silo-bloc-1 より分析試料を採取し、コンクリート側について Silo-core-1 のコンクリートより採取した。また、コンクリートには、フライアッシュ及びシリカフュームを添加した混合セメントが使用している。

(2) 分析試料

1) Box-core-3

Box-core-3 の写真を図 2.2.1-1 に、切断状況を図 2.2.1-2 に示す。コア試料を鉛直方向に切断するために、ベントナイト側は接触面から約 19cm、コンクリート側は接触面から約 10cm の部分で切断した。鉛直方向に切断した後に分析用試料を採取した。

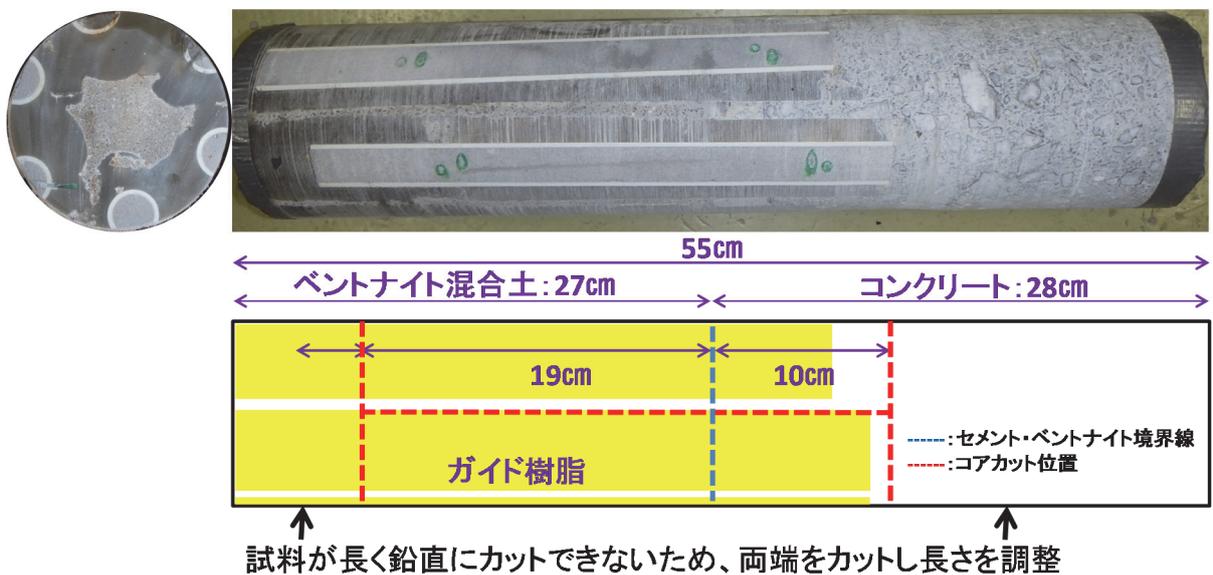


図 2.2.1-1 Box-core-3 の写真



図 2.2.1-2 コア切断状況

コア試料の鉛直方向の切断面を図 2.2.1-3 に示す。図中には、EPMA 用試料を採取した箇所を記載した。EPMA 以外の分析では、接触界面から約 3mm ごとに試料を採取し、分析に

供した。分析試料の採取位置と試験項目一覧表を表 2.2.1-2 に示す。

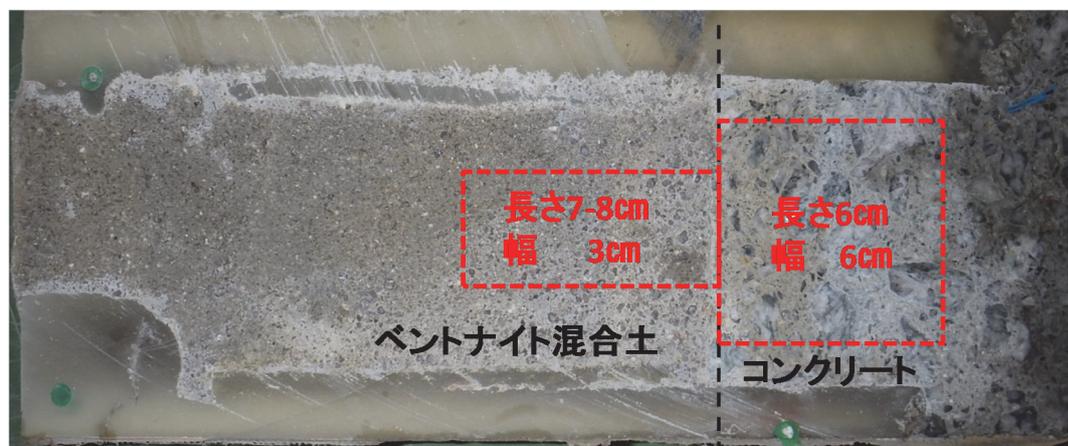


図 2.2.1-3 EPMA 用試料の採取状況

表 2.2.1-2 Box-core-3 の分析試料採取位置及び試験項目の一覧表

評価部位	①	接触面からの位置 (mm)	XAFS 分析	XRD 分析		二次鉱物 定量	陽イオン 分析	EPMA 分析
				通常測定	EG 処理			
ベントナイト側	①	0-3	○	○	○	○	○	○
	②	3-6	○	○	○	○	○	
	③	6-9	○	○	○	—	—	
	④	9-12	○	○	○	—	—	
	⑤	12-15	○	○	○	—	—	
	⑥BL-1	50-53	○	○	○	○	○	
	⑦BL-2	60-63	○	○	○	○	○	
セメント側	接触部	0-20	—	○	—	—	—	○
	健全部	40-60	—	○	—	—	—	

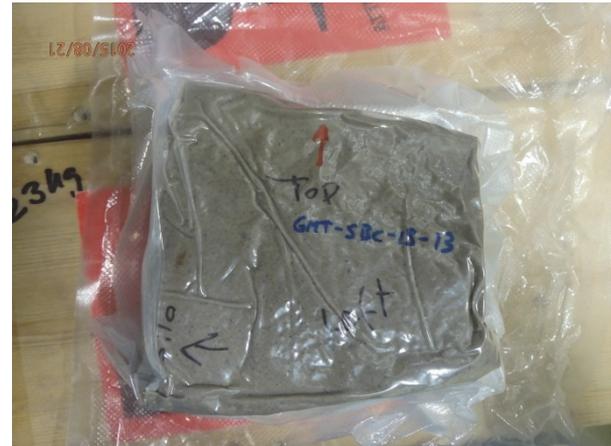
○：分析実施，—：分析せず

## 2) GMT サイロ試料

GMT サイロ試料の写真を図 2.2.1-4、図 2.2.1-5 に示す。ベントナイト側の試料は図 2.2.1-4(a)のブロックから採取し、セメント側のコンクリート試料は、図 2.2.1-4(b)のコアから採取した。また、GMT サイロのコンクリートには、フライアッシュ及びシリカフェームを混合した混合セメントが用いられていた。図 2.2.1-5 には、EPMA 分析用の試料を採取した位置を記載した。EPMA 以外の分析では、Box-core-3 試料と同様に、接触界面から約 3mm ごとに試料を採取し、分析に供した。分析試料の採取位置と試験項目一覧表を表 2.2.1-3 に示す。



(a) Silo-block-1



(b) Silo-core-1

図 2.2.1-4 GMTサイロの写真

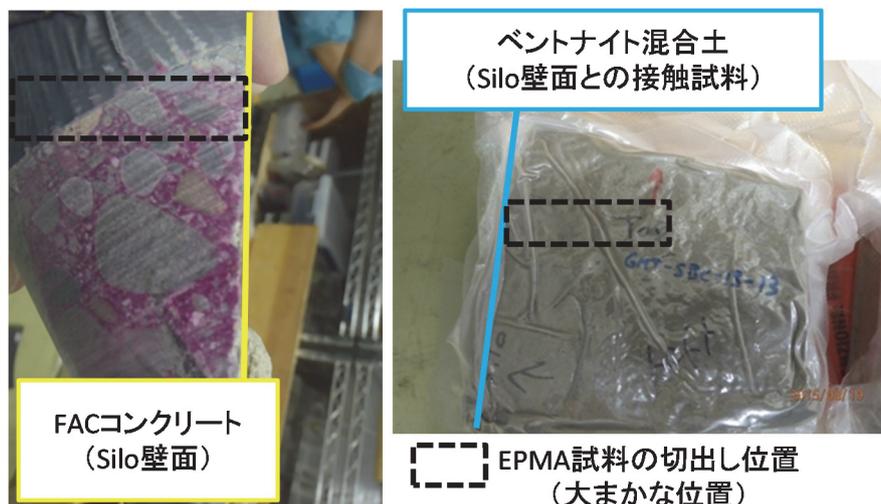


図 2.2.1-5 EPMA 試料の採取箇所写真

表 2.2.1-3 Silo-block-1 の分析試料の採取位置と試験項目一覧表

評価部位	接触面からの位置 (mm)	XAFS 分析	XRD 分析		二次鉍物 定量	陽イオン 分析	EPMA 分析
			通常測定	EG 処理			
ベントナイト側	①	0-3	○	○	○	○	○
	②	3-6	○	○	○	○	
	③	6-9	○	○	○	—	
	④	9-12	○	○	○	—	
	⑤	12-15	○	○	○	—	
	⑥BL-1	50-53	○	○	○	○	
	⑦BL-2	60-63	○	○	○	○	
セメント側	接触部	0-3	—	○	—	—	○
	健全部	10-20	—	○	—	—	

○：分析実施， —：分析せず

### (3) 試験方法

セメント側（コンクリート）とベントナイト側（ベントナイト混合土）の接触界面近傍のから採取した試料を対象に、以下に示す分析を実施した。試験項目の一覧表を表 2.2.1-4 に示す。実施する試験項目は、Box-core-3 及び Silo-block-1 とともに同一とした。

表 2.2.1-4 試験項目の一覧表

分析項目	ベントナイト側 (ベントナイト混合土)	セメント側 (コンクリート)
EPMA	○	○
XRD	○	○
XAFS	○	×
化学組成分析 (XRF)	○	×
二次鉱物定量	○	×
層間イオンの定量	○	×

#### 1) EPMA による元素濃度分布

セメントーベントナイト接触界面近傍の化学成分の移動状態を把握するために、EPMA による元素濃度分布を測定した。測定は、ベントナイト側及びセメント側について実施した。測定元素：Ca、Si、Al、Fe、S、Mg、Na、K

#### 2) XRD による鉱物の同定

XRD による鉱物の同定を実施した。ベントナイト側については、接触界面から約 3mm 間隔で、0-3、3-6、6-9、9-12、12-15mm までの 5 箇所について採取した。その他、ブランク試料（健全部）となる試料 2 箇所から採取した。測定用試料については、砂をできる限り取り除き、ベントナイト部分のみを測定できるように前処理を実施した。

また、セメント側についても、鉱物組成を把握する目的でベントナイト接触界面と接触界面から離れた 2 箇所から試料を採取した。セメント側に試料についてもできる限り骨材を取り除いた。

#### 3) 二次鉱物の定量

ベントナイト側に二次鉱物として生成した C-S-H の定量を実施した。測定試料は、接触界面から 0-3mm、3-6mm と、ブランク試料とした。

ベントナイト中に生成した二次鉱物の定量分析は、ベントナイト試料を希塩酸で溶解し、溶解成分を定量した。溶解成分から層間イオン量及び健全ベントナイトに含まれる炭酸塩等の希塩酸溶解成分を除いた成分を二次鉱物由来の成分とした。健全ベントナイトの成分は、ブランク試料の値を用いた。生成する鉱物は C-S-H とした。また、ベントナイト中のモンモリロナイト量は、希塩酸に溶解した元素のうち Al が全てモンモリロナイトに由来する成分と仮定して、化学量論的に溶解したモンモリロナイト量を算出した。希塩酸に溶解した Si から、

先に求めたモンモリロナイト量に相当する Si 量を差し引いた残りを変質した SiO<sub>2</sub> 量として求めた。

#### 4) 層間陽イオンの定量

ベントナイト側における Ca 型化の分布を把握するため、層間陽イオンの定量を実施した。測定試料は、二次鉱物定量の測定試料と同一とした。

モンモリロナイトの層間イオンを評価する方法としては、粘土鉱物の CEC（陽イオン交換容量）測定が一般的である。しかし、処理に用いる溶液種や処理工程の関係で二次鉱物の C-S-H に起因するイオンが溶解する恐れがある。そこで本試験では、C-S-H が溶解しないアルコールに層間イオンと置換効率が高い Mg イオンを加えた溶媒を用いて、処理により溶出した陽イオンを分析した。

具体的には、ベントナイトに含まれるモンモリロナイトの層間イオンは、Na イオン及び Ca イオンに比べ Mg イオンの選択性が高いことを利用し、塩化マグネシウムを用いて層間イオンを Mg イオンに置換し、溶出した Na イオン及び Ca イオンの定量結果をモンモリロナイトの層間イオンとした。層間イオンの置換は、メタノールを溶媒として用い、Mg イオンがモンモリロナイトの層間陽イオンの約 9 倍の g 等量となるように塩化マグネシウムの添加し、スターラーで 1 時間攪拌して行った。攪拌した溶液は、0.45 $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を蒸発乾固した後に、酸で溶質を回収して Na 及び Ca を定量した。

#### 5) XAFS による鉱物の定量

XAFS 分析により、セメント-ベントナイト接触界面近傍のベントナイト側の鉱物の定量を実施した。試料は、XRD で測定した試料と同一とした。本試験の XAFS 分析では、ペレット状の試料を用いて分析を実施し、二次鉱物としての C-S-H の生成を確認した。

XAFS 分析は、高エネルギー加速器研究機構（KEK）の放射光施設に設置されているビームライン 9A を使用し、透過法にて測定を実施した。測定時のシンクロトロン運転モードは、マルチバンチ 450mA Top-Up モードで、Ca の K 吸収端 XAFS 測定においては最も X 線強度が得られる条件で実施した。

なお、XAFS 測定を実施するペレット状の試料は、粉体の分析試料をチッ化ホウ素と混合し、ペレット中の Ca 含有量が約 0.5% となるように調製した。チッ化ホウ素と試料を混合する際、均一に混合されているか判断するために、微量の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した。均一に混合した粉体を加圧成型により、厚さ約 1mm、 $\phi$  10mm のペレット試料とした。

XAFS 測定により得られたデータは、リガク社製 REX2000 にてバックグラウンドの除去及び 4.14keV にて規格化した。さらに、パターンフィッティングをエクセルのソルバー機能を用いて実施した。

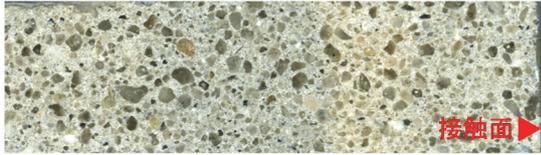
#### (4) 試験結果

##### 1) Box-core-3 の分析結果

###### a. EPMA による濃度分布

ベントナイト混合土の EPMA による元素濃度分布を図 2.2.1-6 に、コンクリートの元素濃度分布を図 2.2.1-7 に示す。元素の濃度プロファイルを図 2.2.1-8、図 2.2.1-9 に示す。

図 2.2.1-6 より、Box-core-3 のベントナイト側試料の元素濃度分布においては、どの元素もほぼ均一な濃度を示し、コンクリートの相互作用による濃度変化は見られなかった。ベントナイト側の濃度プロファイルから、接触界面から 1mm 程度の限られた範囲では、CaO 濃度がわずかに上昇している様子が見られた。その他の元素については、濃度プロファイルからも明確に変化しているかは不明である。一方、コンクリート側の元素濃度分布図 2.2.1-7 より、接触界面から 30mm の範囲では CaO 濃度が低下していた。この範囲では、分析面写真においてはコンクリートが白く変色しており、何らかの変質が生じていると推定される。その他の元素の濃度変化では、K<sub>2</sub>O 及び Na<sub>2</sub>O の濃度が高くなっていた。SO<sub>3</sub> は変色範囲の奥側、接触界面 30mm-40mm にかけて濃度が高く、濃縮していることが確認された。後述の XRD パターンと併せると、コンクリートが白く変色している範囲においてはコンクリートの炭酸化が生じているものと考えられる。



分析面写真

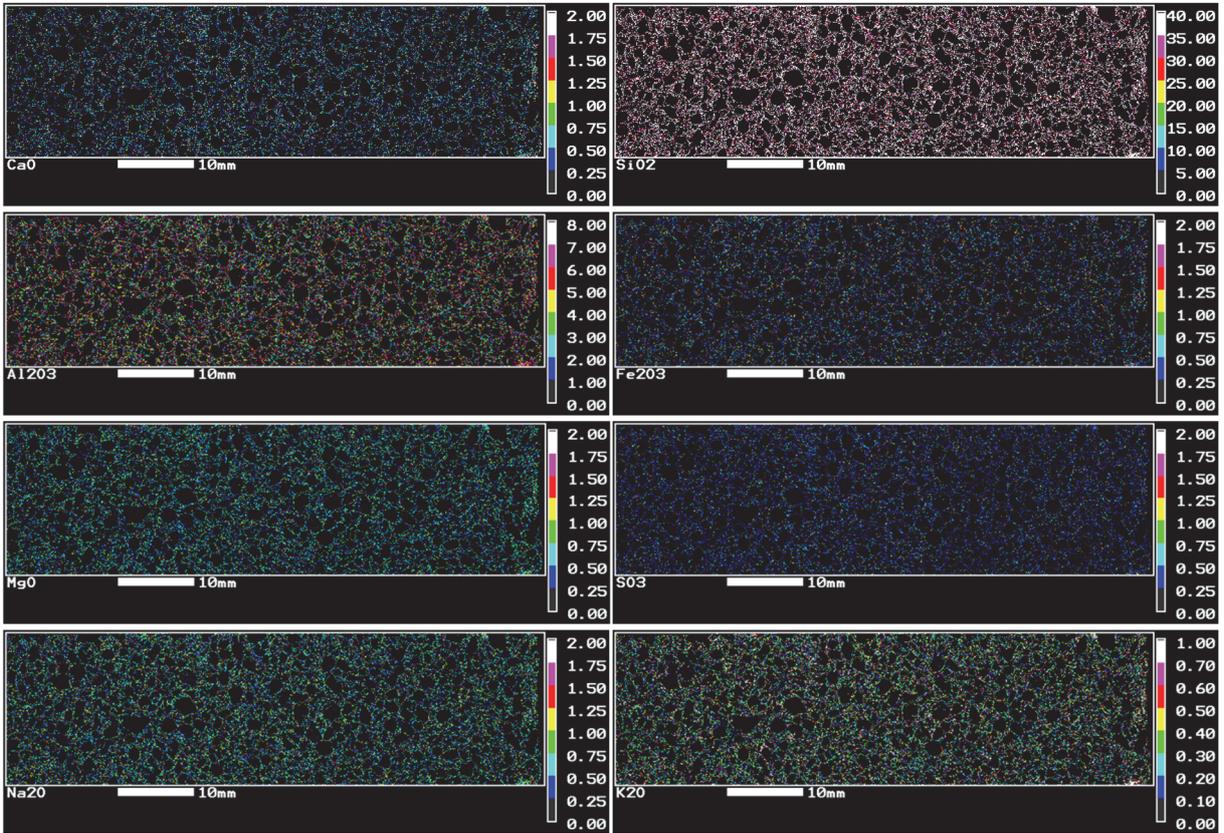
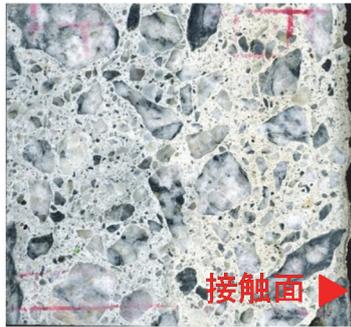


図 2.2.1-6 ベントナイト混合土（ベントナイト側）の接触界面近傍の元素濃度分布  
 (図右側がセメントとの接触面、(カラーバー:wt.%))



分析面写真

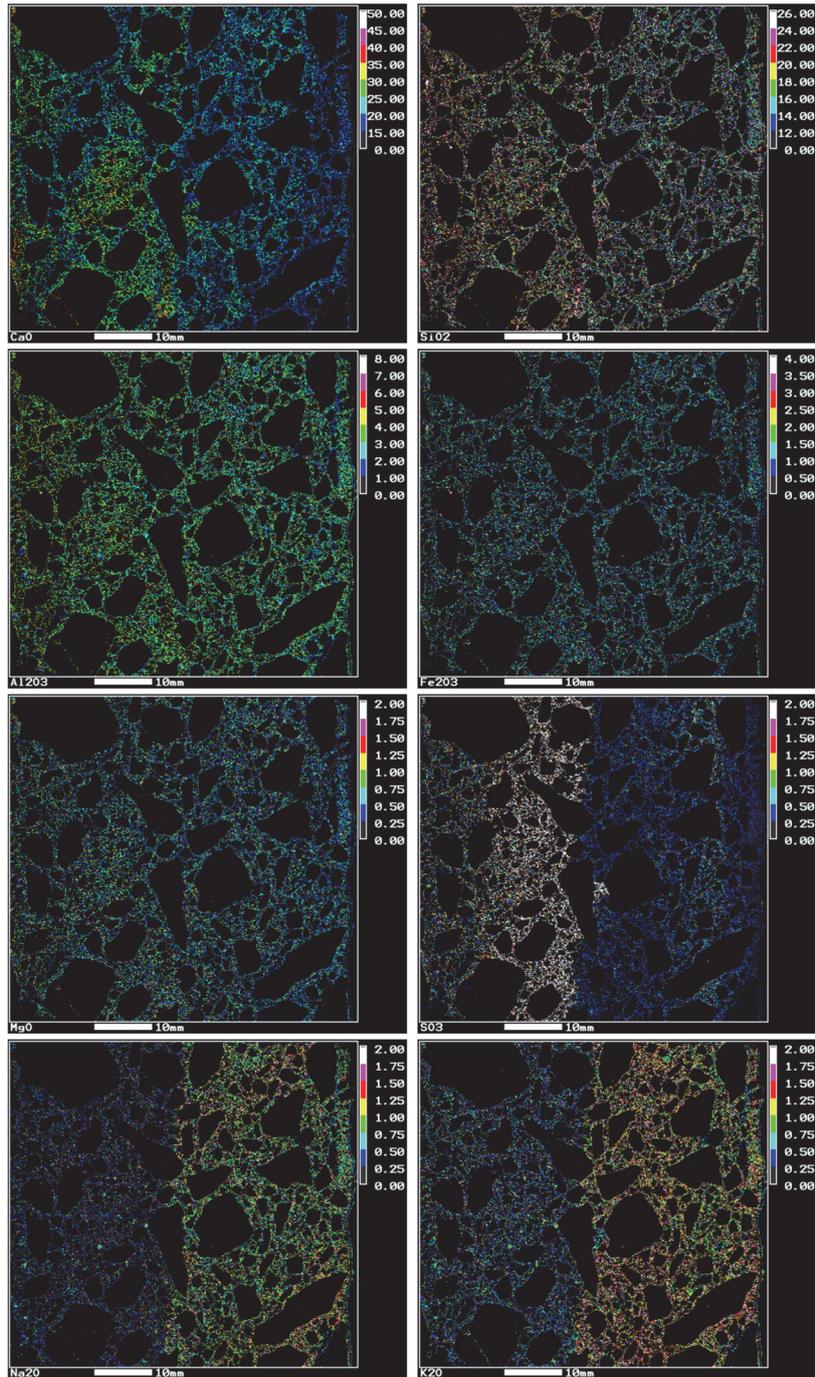
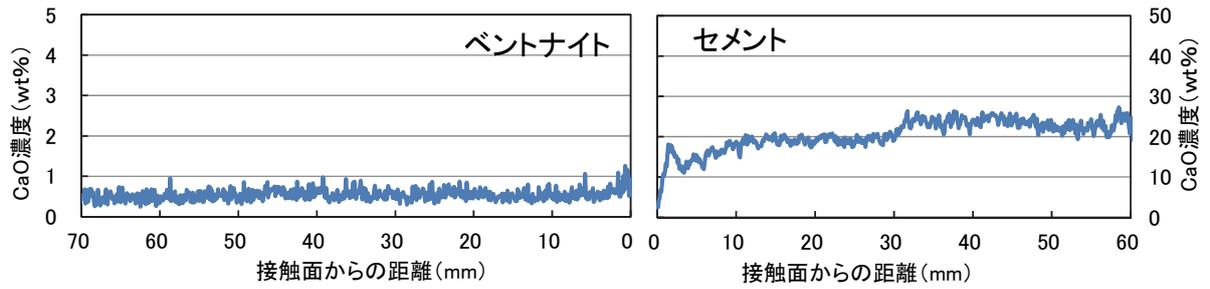
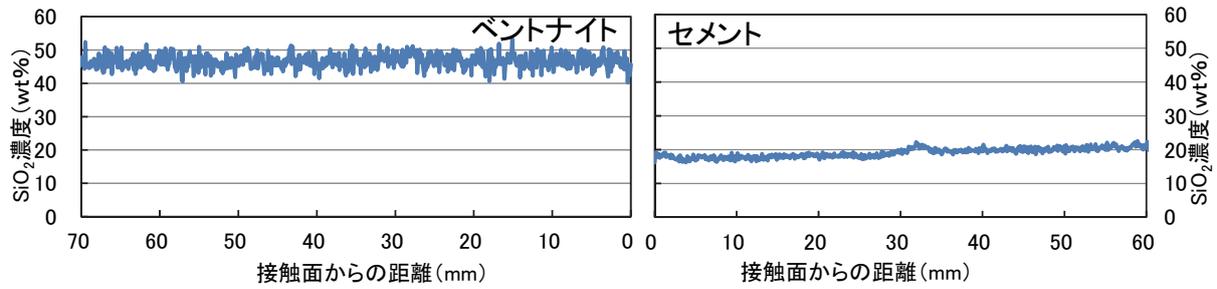


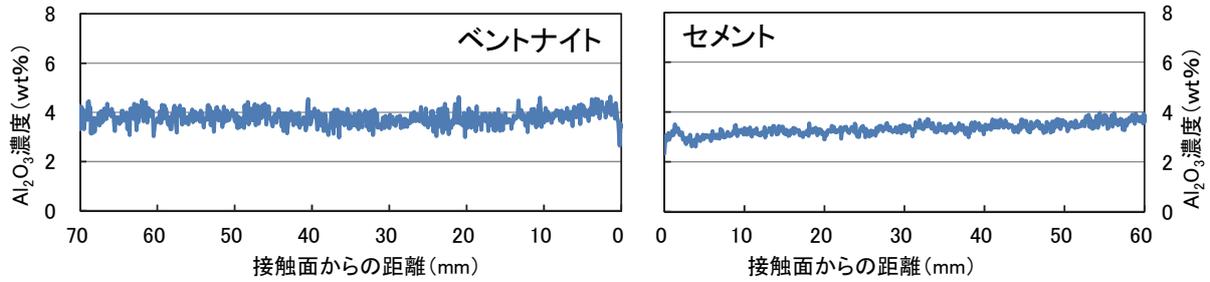
図 2.2.1-7 コンクリートの接触界面近傍の元素濃度分布 (図右側がセメントとの接触面、(カラーバー:wt.%))



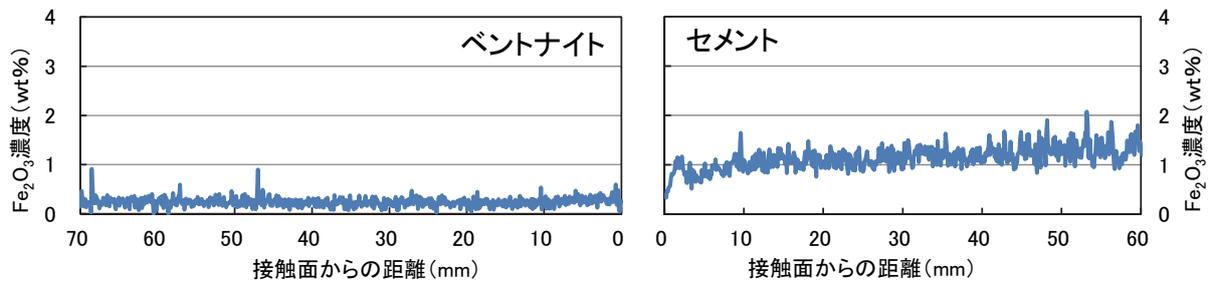
(a) CaO 平均濃度分布



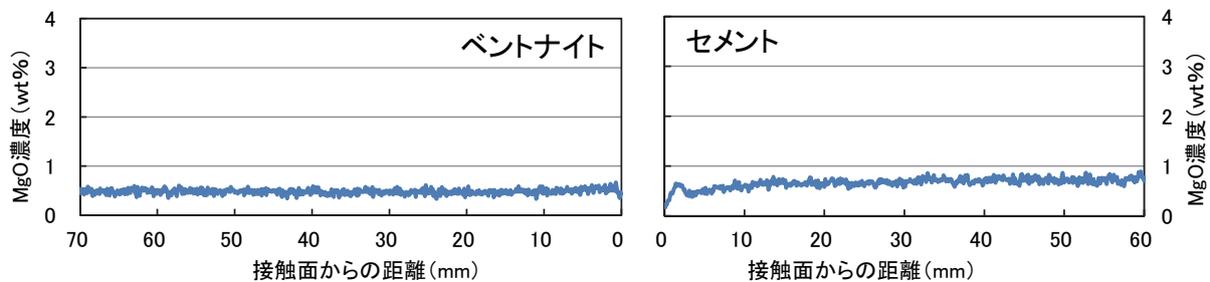
(b) SiO<sub>2</sub> 平均濃度分布



(c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均濃度分布

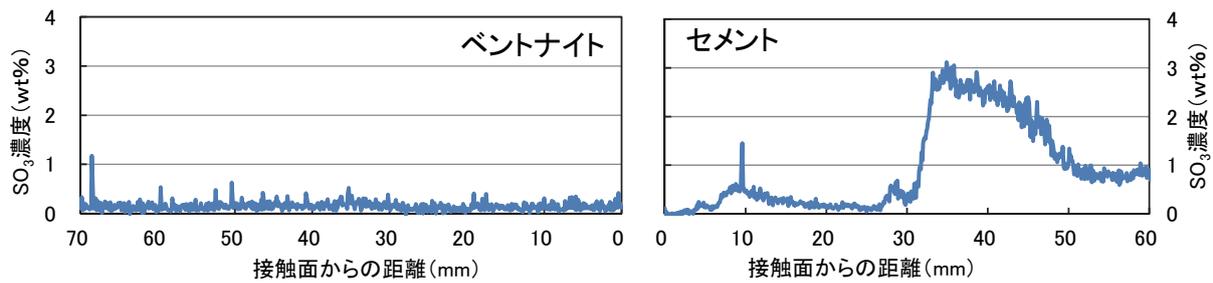


(d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均濃度分布

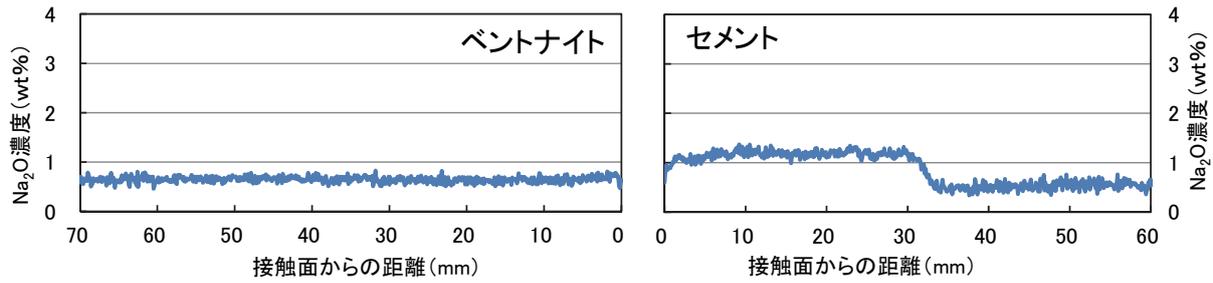


(e) MgO 平均濃度分布

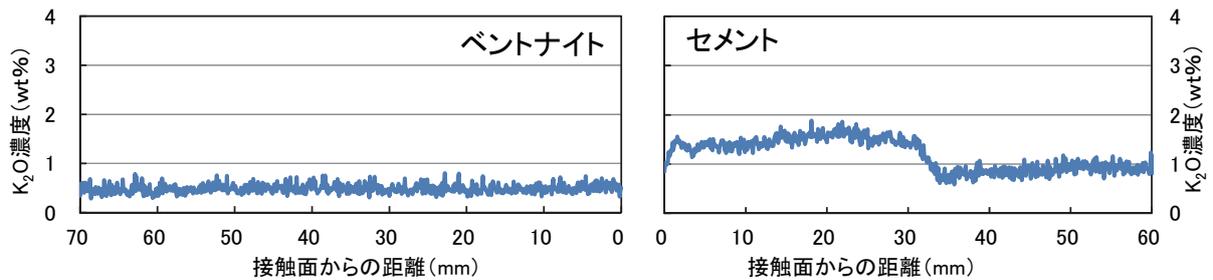
図 2.2.1-8 元素濃度プロファイル(1)



(f) SO<sub>3</sub> 平均濃度分布



(g) Na<sub>2</sub>O 平均濃度分布



(h) K<sub>2</sub>O 平均濃度分布

図 2.2.1-9 元素濃度プロファイル(2)

#### b. XRD による鉱物の同定

ベントナイト側の XRD パターンを図 2.2.1-10 に示す。接触界面の試料からブランク試料まですべての測定試料で同一の XRD パターンとなり、同じ鉱物が確認された。同定された鉱物は石英、モンモリロナイト、CaCO<sub>3</sub> 及び斜長石であった。図 2.2.1-11 には、 $2\theta=5\sim 10^\circ$  及び  $2\theta=27\sim 32^\circ$  の範囲の拡大図を示す。 $2\theta=5\sim 10^\circ$  より、モンモリロナイトは、測定したすべての試料において Na 型モンモリロナイトであった。また、二次鉱物として C-S-H が生成している場合には、 $2\theta=29^\circ$  付近に C-S-H の最大強度のピークが確認される。今回の試料においては、C-S-H のピークは確認できなかった。

エチレングリコール処理後の XRD パターンを図 2.2.1-12、図 2.2.1-13 に示す。エチレングリコール処理を実施することにより、モンモリロナイトの  $2\theta=7^\circ$  付近のピークが低角側にシフトし、C-S-H が含有する場合には C-S-H のピークとの分離が可能となる。本試験結果からは、低角側にも C-S-H のピークは検出されず、いずれの試料にも C-S-H の生成は確認できなかった。

コンクリートの XRD パターンを図 2.2.1-14 に示す。接触界面から離れた健全部では、水酸化カルシウムが多く、炭酸カルシウムのピーク強度はかなり小さくなっていて。一方、接触部では、水酸化カルシウムのピークが小さく、炭酸カルシウムのピークが大きく現れていた。前述の EPMA の結果と併せて考えると、接触界面近傍においてはコンクリートの炭酸化が生じていると考えられる。Box-core-3 の床コンクリートの部分は、Sand boxes を施工する以前から床コンクリートとして供用され、施工時期が異なる。ベントナイト混合土と接触する前にコンクリート表面が炭酸化している状態であったことが想定される。

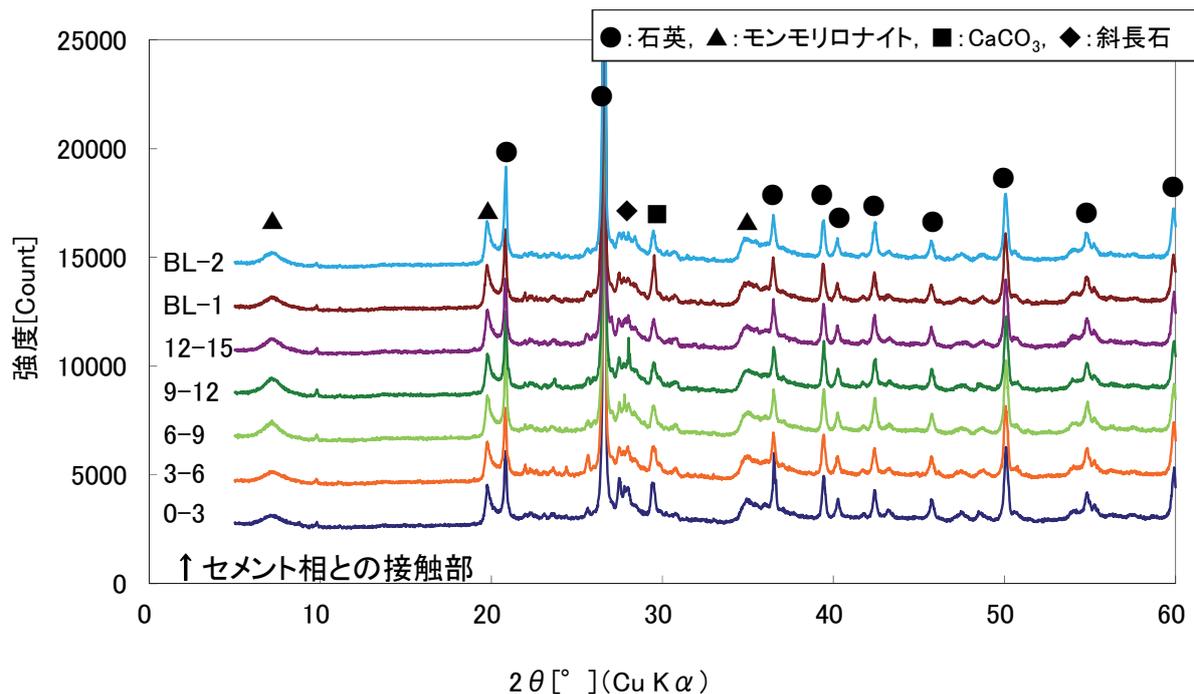


図 2.2.1-10 ベントナイト側 XRD パターン

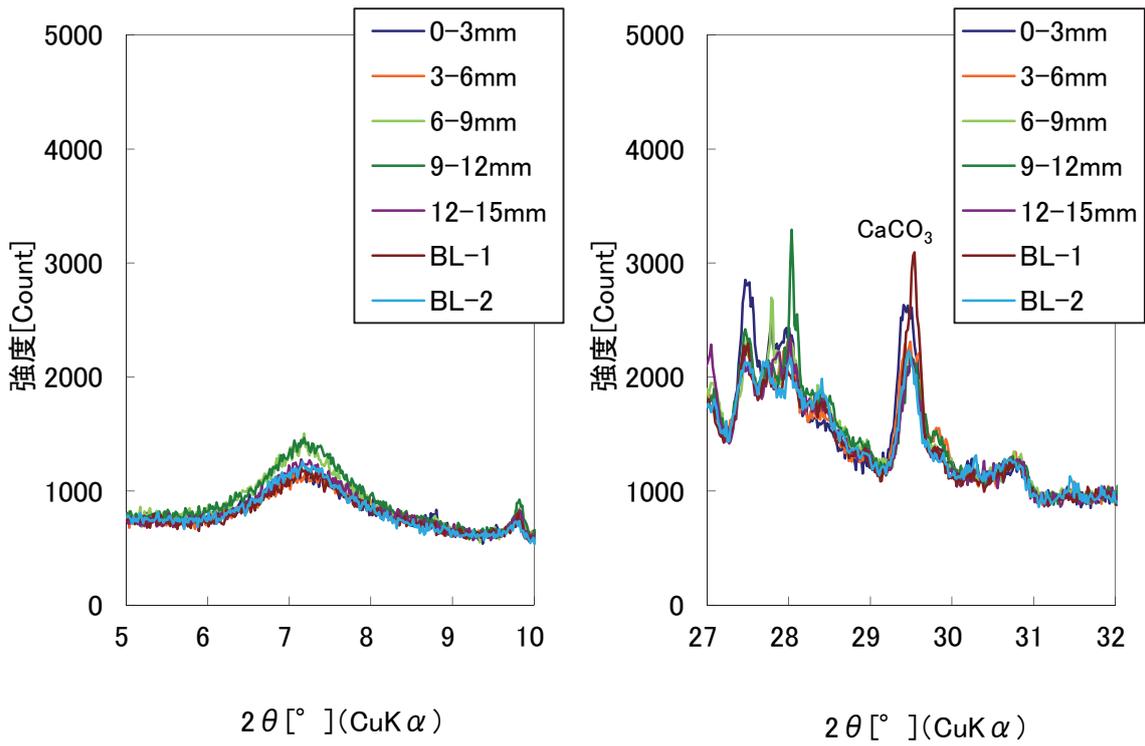


図 2.2.1-11 ベントナイト側 XRD パターン(拡大図)

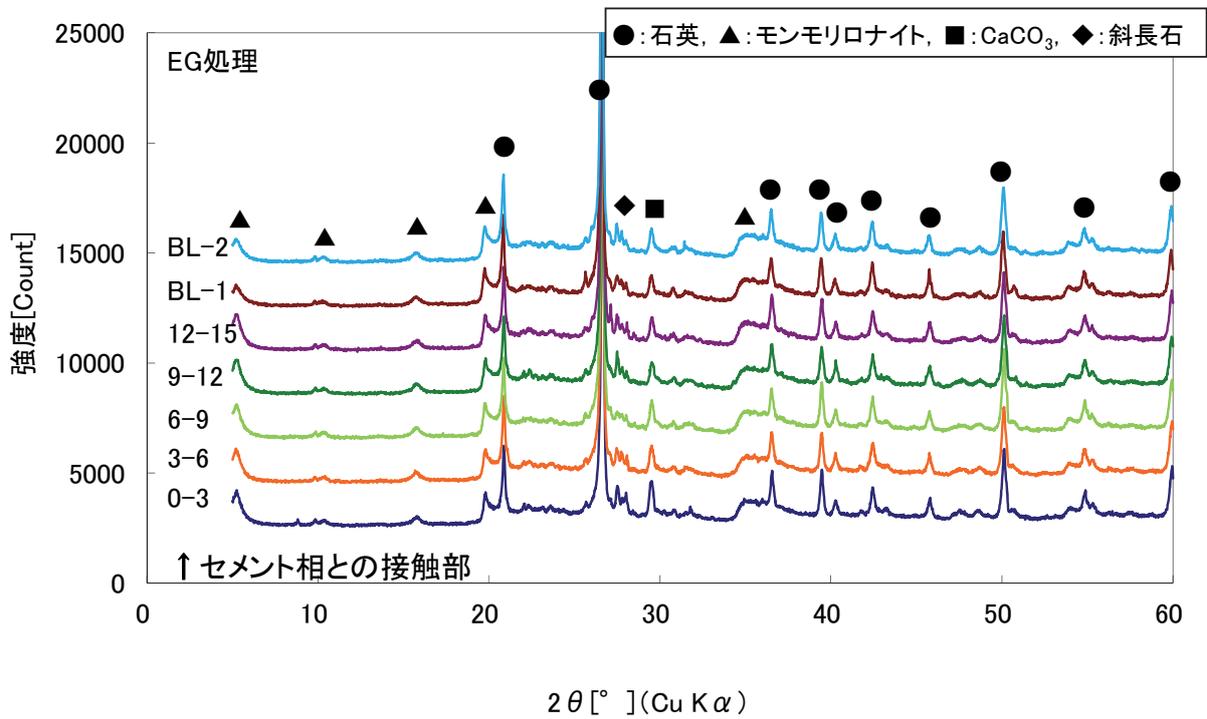


図 2.2.1-12 エチレングリコール処理後のベントナイト側 XRD パターン

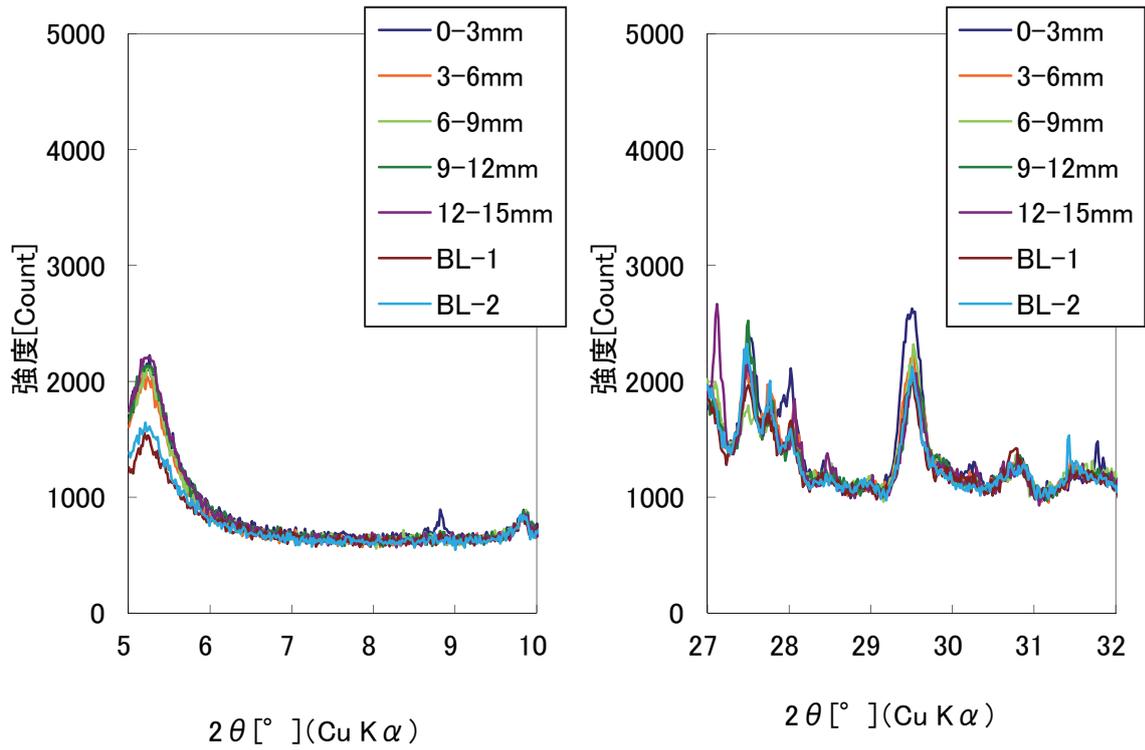


図 2.2.1-13 エチレングリコール処理後のベントナイト側 XRD パターン

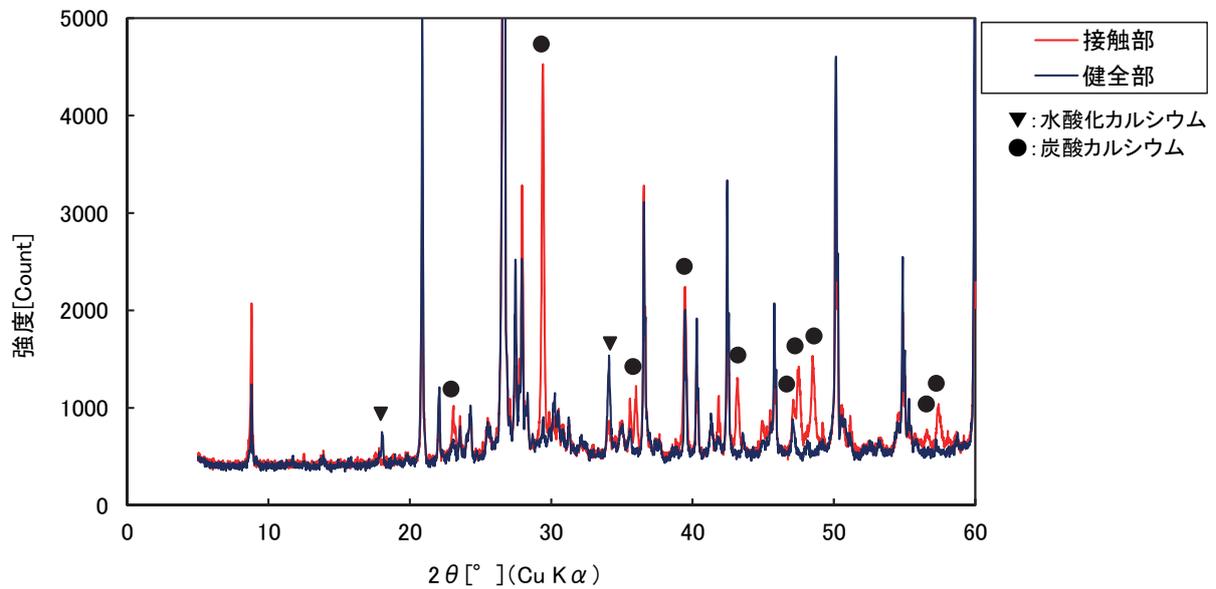


図 2.2.1-14 セメント側（コンクリート）の XRD パターン

c. 二次鉱物の定量

二次鉱物の生成量と二次鉱物の生成に寄与したベントナイト中の成分（鉱物）を把握するための分析を実施した。希塩酸溶解成分の増加率と C-S-H 生成率を表 2.2.1-5 に示す。希塩酸溶解成分の増加率と C-S-H 生成率は、ブランク試料の結果を基準として求めた結果である。

希塩酸溶解成分の増加率は、ベントナイトとして 0-3mm の試料で 0.3%、3-6mm の試料で 0.1%と小さい値となった。C-S-H 生成率も 0-3mm の試料で 1.3%、3-6mm の試料で 0.5%とわずかであった。接触界面においては、わずかに溶解成分が増加し、C-S-H が生成している結果となった。

表 2.2.1-5 二次鉱物の定量結果

試料名	採取位置	希塩酸溶解成分の増加率(%)			CSH 生成率 (%)
		モンモリロナイト	玉髄・石英 SiO <sub>2</sub>	ベントナイト (total)	
Sand-box core3	0-3mm	0.4	-0.2	0.3	1.3
	3-6mm	0.1	0.0	0.1	0.5
	ブランク	—	—	—	—

d. 層間陽イオンの定量

層間陽イオンの定量結果を表 2.2.1-6、図 2.2.1-15 に示す。コンクリートとの接触界面か 0-3mm 及び 3-6mm 試料ともに、Na のみ検出され、接触界面近傍においてもモンモリロナイトは Na 型であることが確認された。

表 2.2.1-6 層間陽イオンの定量結果

試料名	採取位置	層間陽イオンの溶出濃度 (mmol/l)		
		Na	K	Ca
Sand-box core3	0-3mm	0.38	0.00	0.00
	3-6mm	0.39	0.00	0.00
	50-53mm(BL-1)	0.42	0.00	0.00
	60-63mm(BL-1)	0.42	0.01	0.00

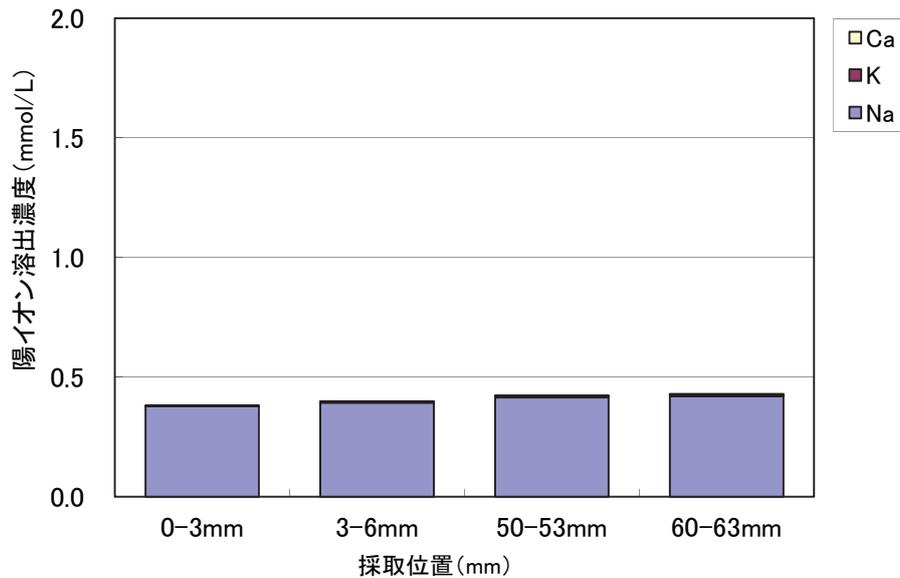


図 2.2.1-15 層間陽イオンの溶出濃度

e. XAFS による鉍物定量結果

Box-core-3 の XANES スペクトルを図 2.2.1-16 に示す。各試料の XANES スペクトルを比較すると、ほぼ同様なスペクトルを示した。この XANES スペクトルを図 2.2.1-17 に示すカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ )、Ca 型モンモリロナイト (Ca 型クニピア P)、斜長石、C-S-H の XANES スペクトルを用いてパターンフィッティングを行った。パターンフィッティングでは、ブランク試料を参考に予め含有している斜長石の量を固定し、フィッティングを実施した。6-9mm 試料のフィッティングの結果を図 2.2.1-18 に例示する。パターンフィッティングより求めた Ca 中の鉍物割合の結果を表 2.2.1-7 に示す。Ca 中の鉍物割合から求めたベントナイトの Ca を含む鉍物定量結果を表 2.2.1-8 及び図 2.2.1-19 に示す。なお、図 2.2.1-19 には、参考としてクニゲル V1 の Ca 鉍物量も合わせて示した。

すべての試料で Ca 型モンモリロナイト及び C-S-H は検出されなかった。前項までの結果においても、層間イオンの Ca 置換及び二次鉍物としての C-S-H の生成が認められず、XAFS の結果とも整合した。Box-core-3 では、セメントからの影響は認められない結果となった。

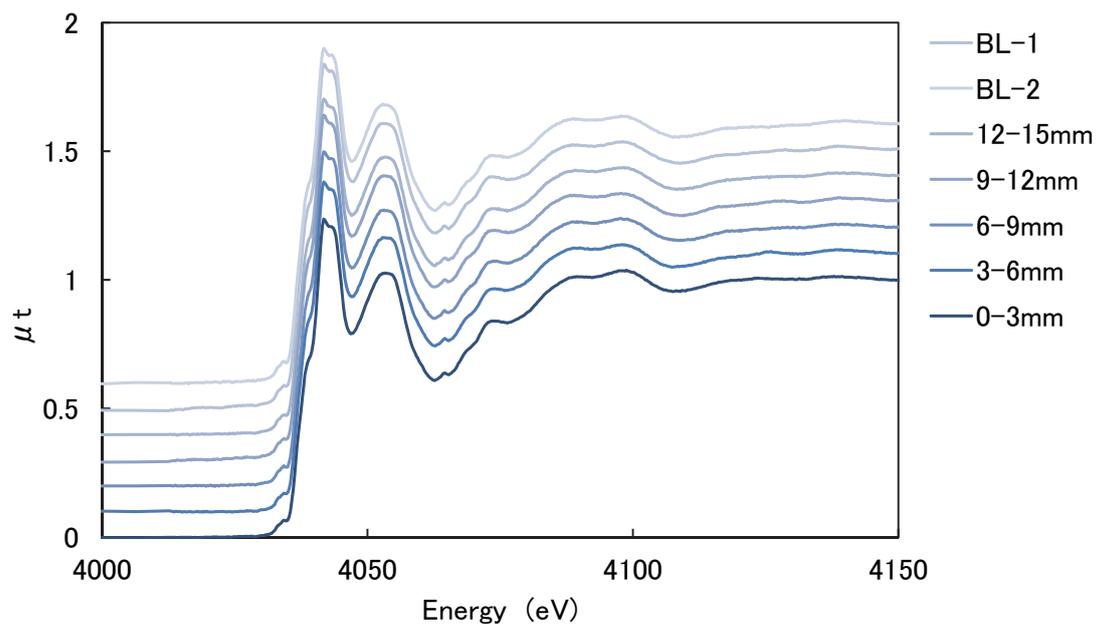


図 2.2.1-16 Box core-3 試料の XANES スペクトル (BG 除去、規格化後)

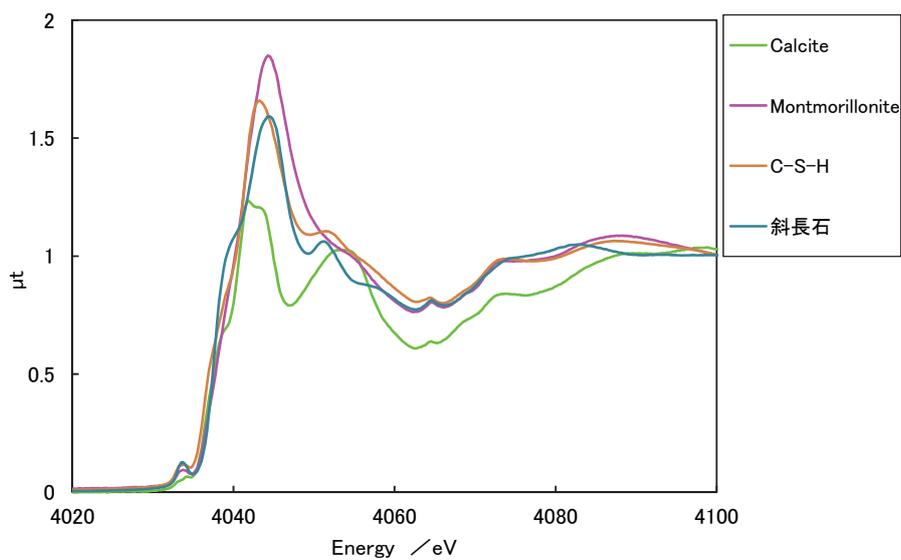


図 2.2.1-17 標準試料の XANES スペクトル (BG 除去、規格化後)

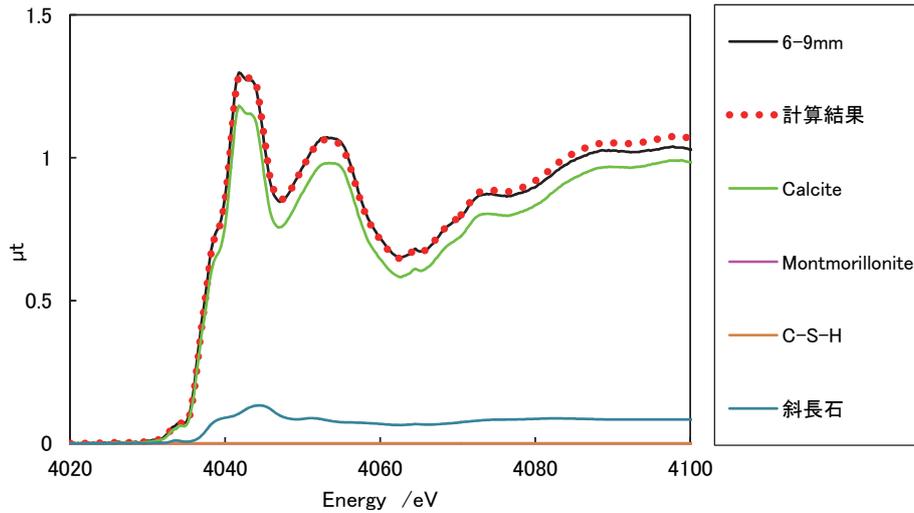


図 2.2.1-18 9-12mm 試料のフィッティング結果

表 2.2.1-7 Box-core-3 のパターンフィッティング結果 (Ca 中の鉱物割合 )

Box-core-3	(%)			
セメント界面からの距離	カルサイト	Ca 型モンテリロナイト (Ca 型クニピア P)	C-S-H	斜長石
0-3mm	93.9	0	0	6.1
3-6mm	92.2	0	0	7.8
6-9mm	91.9	0	0	8.1
9-12mm	92.2	0	0	7.8
12-15mm	91.5	0	0	8.5
BL-1	92.3	0	0	7.7
BL-2	91.0	0	0	9.0

表 2.2.1-8 ベントナイト(Box-core-3)のパターンフィッティングによる鉱物定量結果

セメント界面からの距離	(%)			
セメント界面からの距離	カルサイト	Ca モンテリロナイト (Ca 型クニピア P)	C-S-H	斜長石
0-3mm	6.2	0	0	4.2
3-6mm	4.6	0	0	4.1
6-9mm	4.4	0	0	4.0
9-12mm	4.4	0	0	3.9
12-15mm	4.2	0	0	4.0
BL-1	4.4	0	0	3.9
BL-2	3.9	0	0	4.0

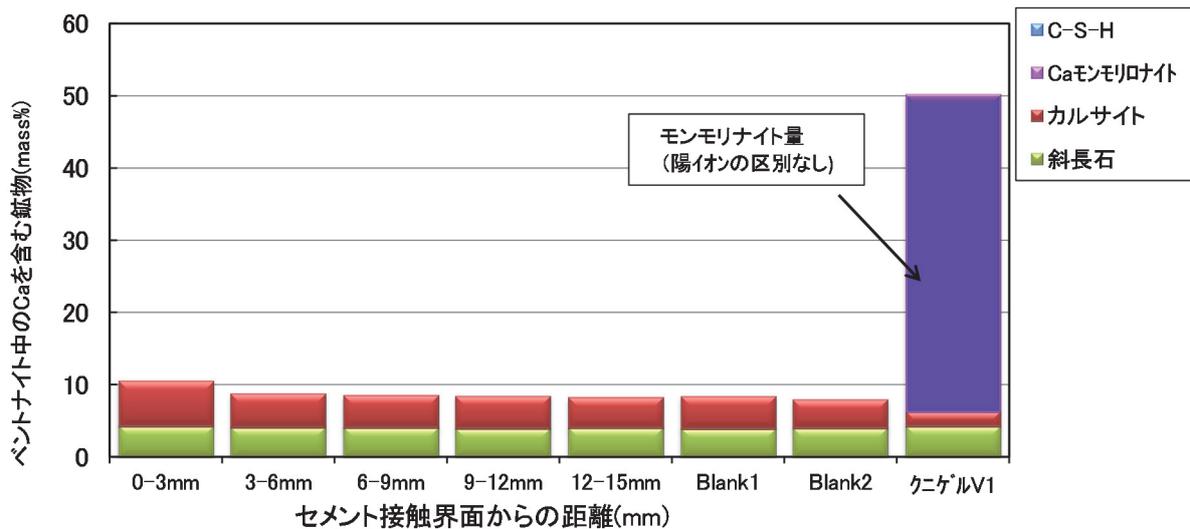


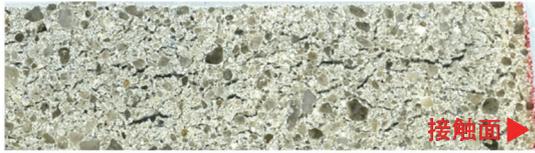
図 2.2.1-19 ベントナイト(Box-core-3)の Ca 含む鉱物量

2) GMT サイロ試料の分析結果

a. EPMA による濃度分布

ベントナイト混合土の EPMA による元素濃度分布を図 2.2.1-20 に、セメント側のコンクリートの元素濃度分布を図 2.2.1-21 にそれぞれ示す。また、元素濃度プロファイルを図 2.2.1-22 及び図 2.2.1-23 に示す。GMT サイロのベントナイト側試料の元素濃度分布の測定結果では、界面から 15mm 程度までの範囲において、いずれの元素も濃度変化が確認されなかった。コンクリート試料では、SO<sub>3</sub> 濃度分布において、表層にわずかに濃度の高い範囲が確認された。その他の元素濃度分布は、濃度変化による違いは確認されなかった。

図 2.2.1-22 のベントナイト中の各元素の濃度プロファイルの結果においては、ベントナイト側の CaO 濃度が接触界面から 1mm 程度の範囲でわずかに高くなっていた。セメント側の CaO 濃度も接触界面ではわずかに低下する結果となった。セメント側の Na<sub>2</sub>O 及び K<sub>2</sub>O も接触界面ではわずかに高くなっている様子が見られた。以上のことから、範囲は接触界面近傍の狭い領域に限られるが、本試料において、セメントとベントナイトの相互作用により成分の移動が生じていたことが考えられる。



分析面写真

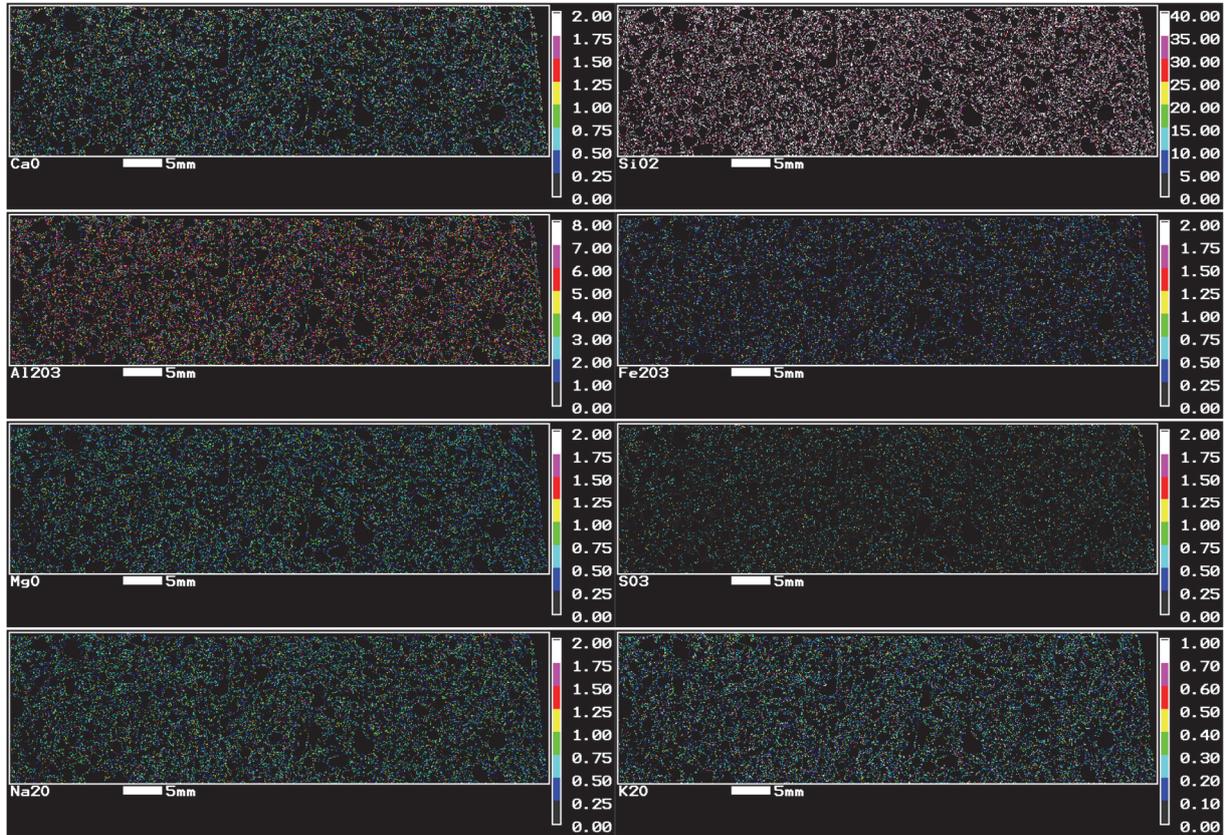
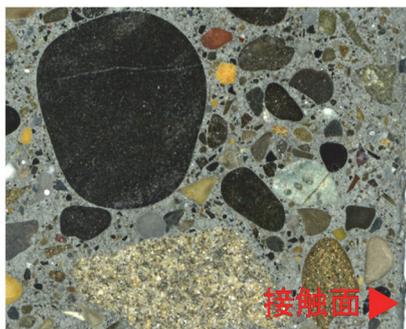


図 2.2.1-20 ベントナイト混合土（ベントナイト側）の接触界面近傍の元素濃度分布  
 (図右側がセメントとの接触面、(カラーバー:wt.%))



分析面写真

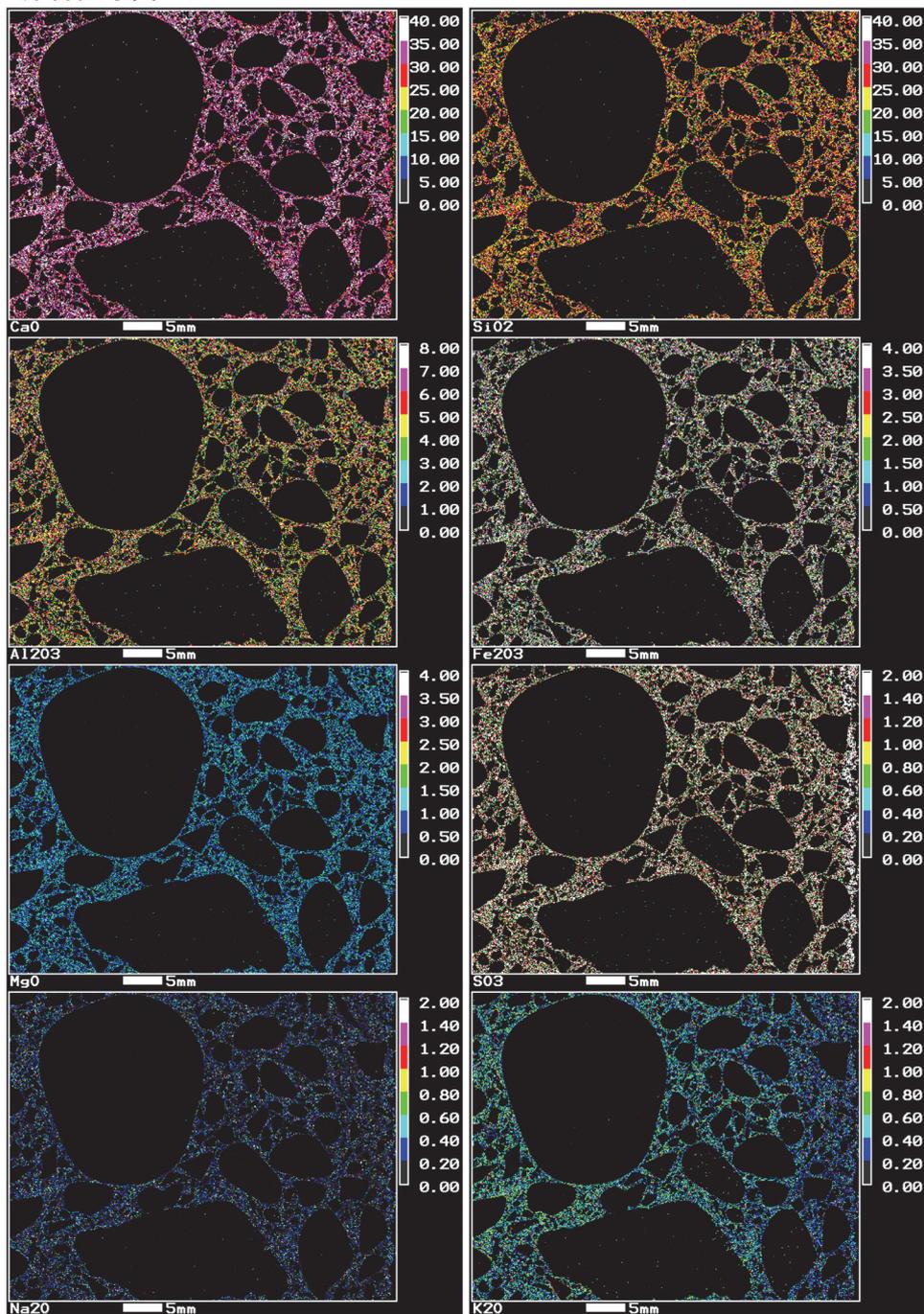
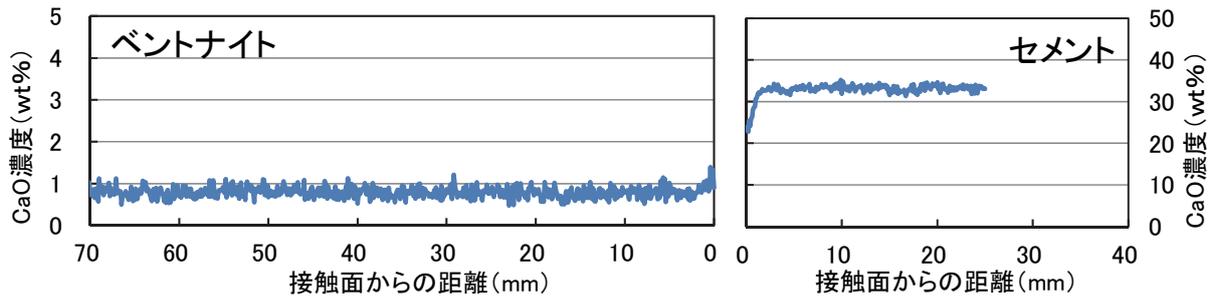
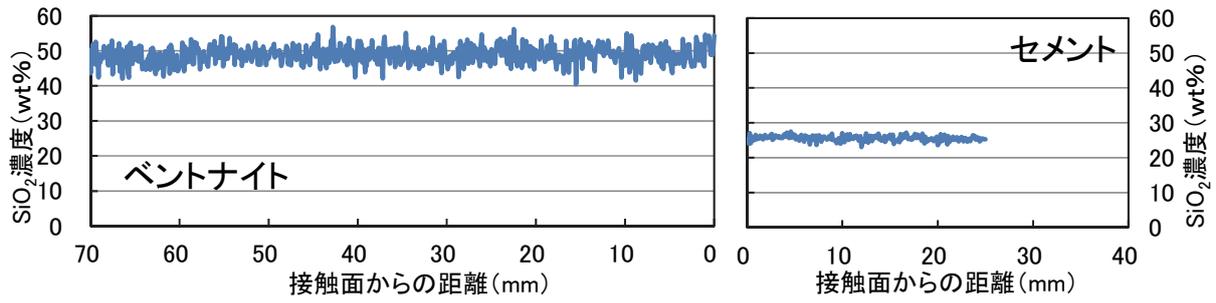


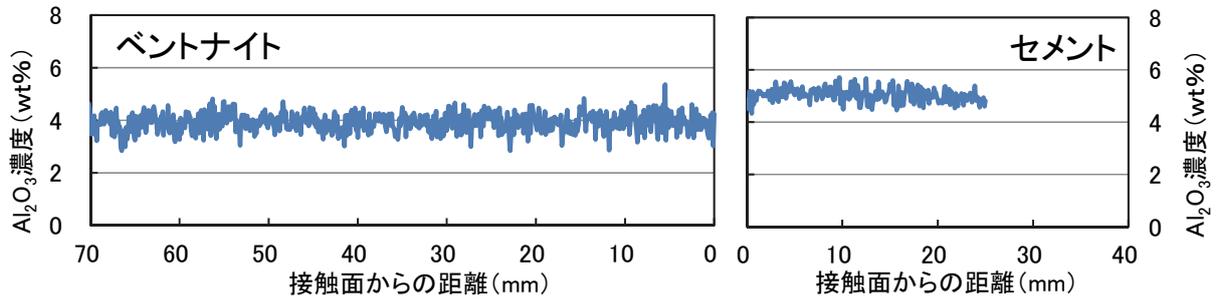
図 2.2.1-21 コンクリート（セメント側）の接触界面近傍の元素濃度分布  
（図右側がセメントとの接触面、(カラーバー:wt.%)）



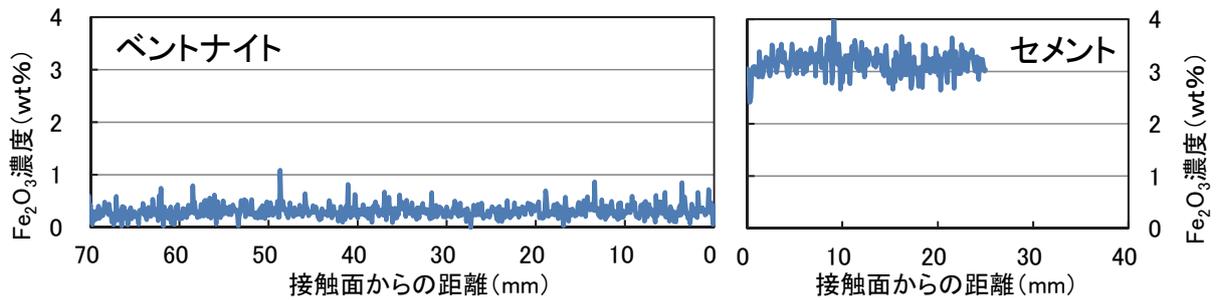
(a) 平均濃度分布



(b) SiO<sub>2</sub> 平均濃度分布

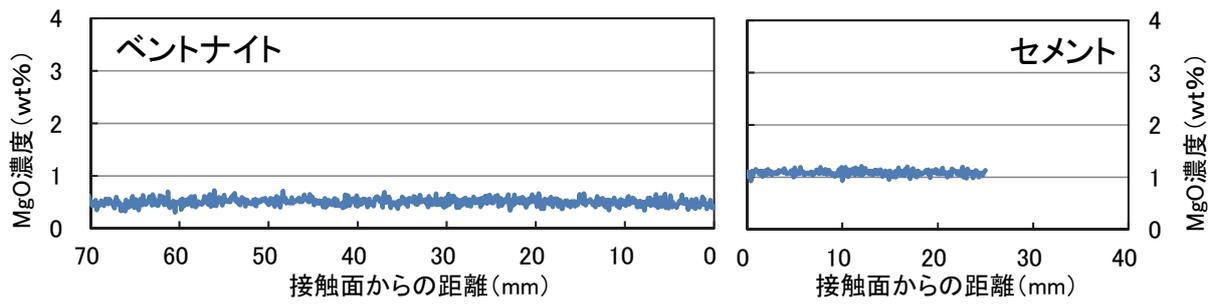


(c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均濃度分布

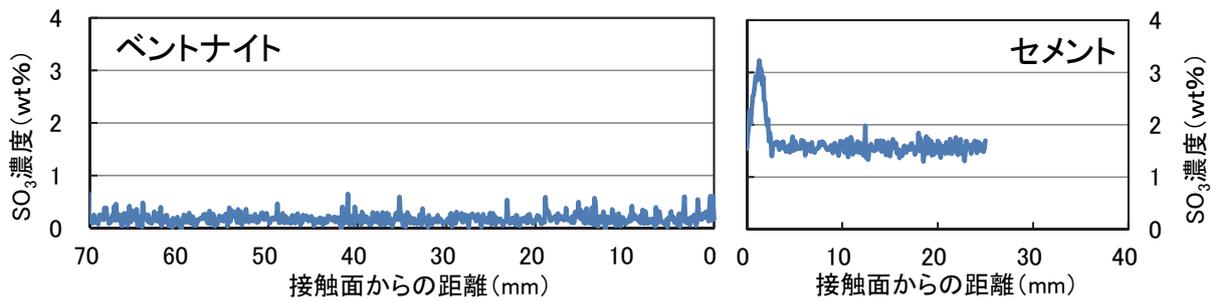


(d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均濃度分布

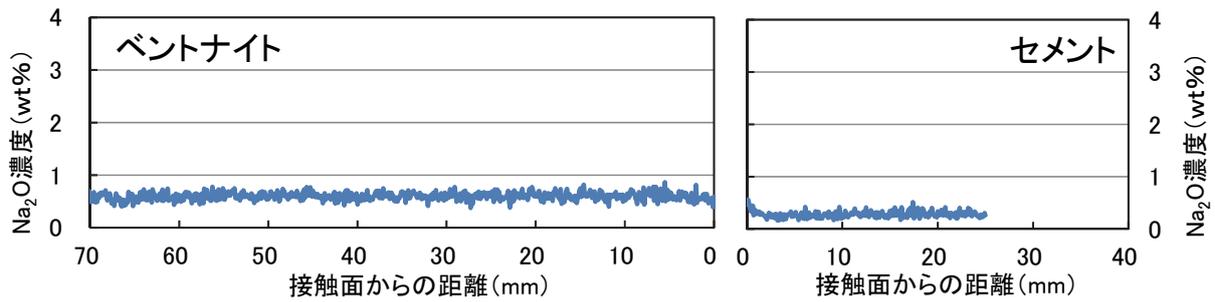
図 2.2.1-22 元素濃度プロファイル(1)



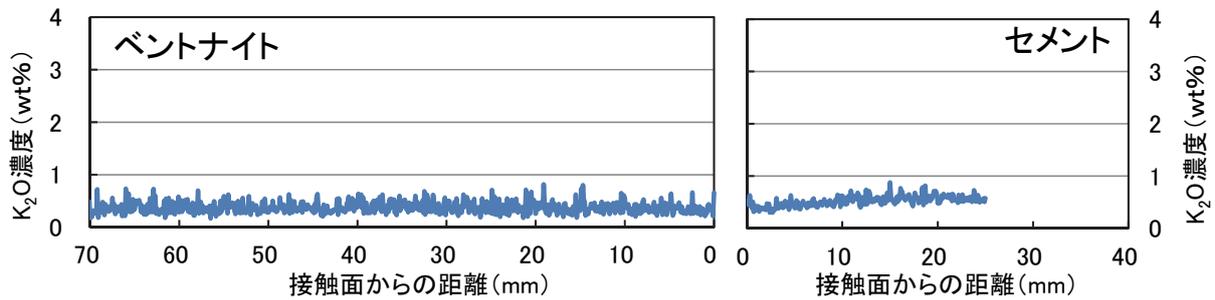
(e) MgO 平均濃度分布



(f) SO<sub>3</sub> 平均濃度分布



(g) Na<sub>2</sub>O 平均濃度分布



(h) K<sub>2</sub>O 平均濃度分布

図 2.2.1-23 元素濃度プロファイル(2)

## b. XRD による鉱物の同定

ベントナイト側の XRD パターンを図 2.2.1-24 に、拡大した図を図 2.2.1-25 に示す。図からわかる通り、いずれの位置から採取した試料もすべて同一の XRD パターンとなった。同定された鉱物は、石英、モンモリロナイト、 $\text{CaCO}_3$  及び斜長石であった。 $2\theta = 7^\circ$  付近のピークから、分析試料中のモンモリロナイトはすべて Na 型モンモリロナイトであった。また、 $2\theta = 29^\circ$  付近には C-S-H のピークは確認されず、いずれの試料も C-S-H の生成は確認されなかった。エチレングリコール処理後の XRD パターンを図 2.2.1-26、図 2.2.1-27 に示す。エチレングリコール処理後の XRD パターンにおいても、 $2\theta = 7^\circ$  のピークが低角側にシフトし、C-S-H のピークはいずれの試料にも確認されなかった。

セメント側の接触部及び健全部の XRD パターンを図 2.2.1-28 に示す。接触部と健全部の XRD パターンは同一となり、EPMA の測定結果と同様に接触界面近傍と接触界面から離れた 10-20mm の位置で鉱物組成に変化がないことがわかった。

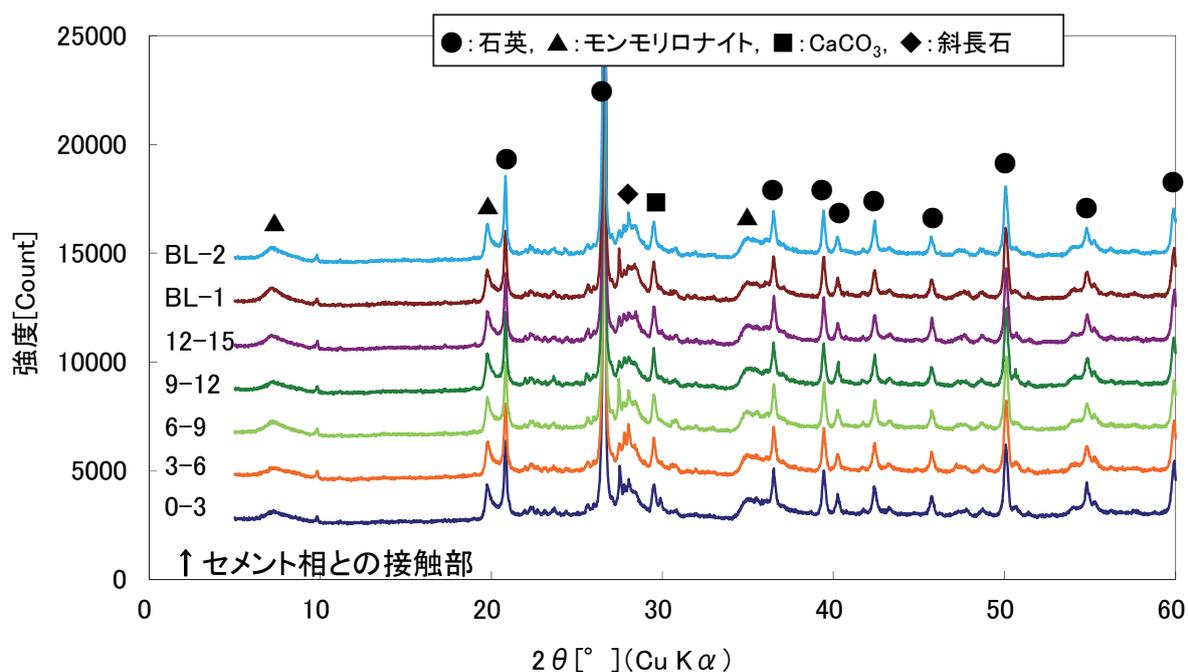


図 2.2.1-24 ベントナイト側の XRD パターン

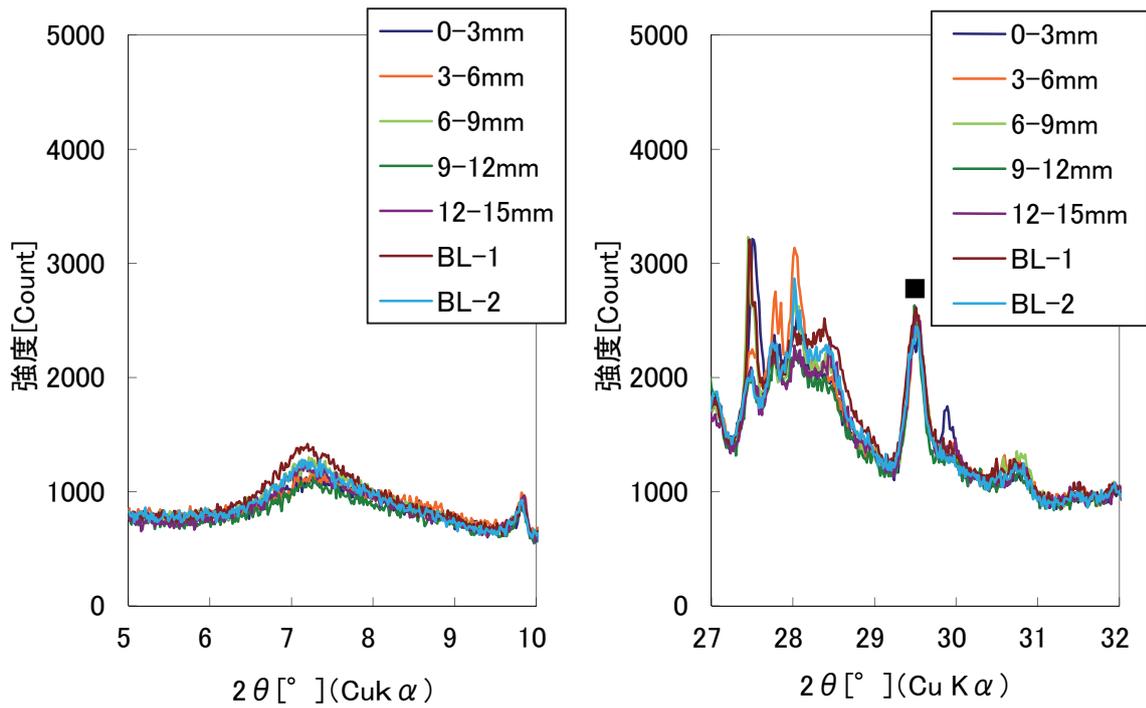


図 2.2.1-25 ベントナイト側の XRD パターン(拡大図)

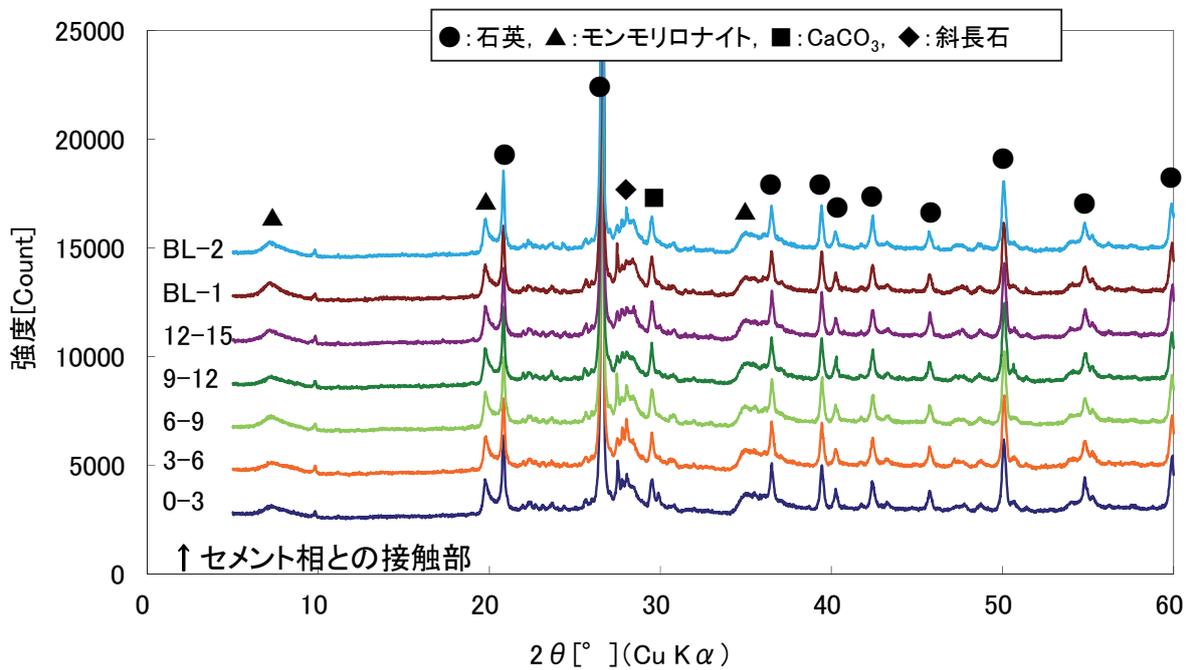


図 2.2.1-26 エチレングリコール処理後のベントナイト側の XRD パターン

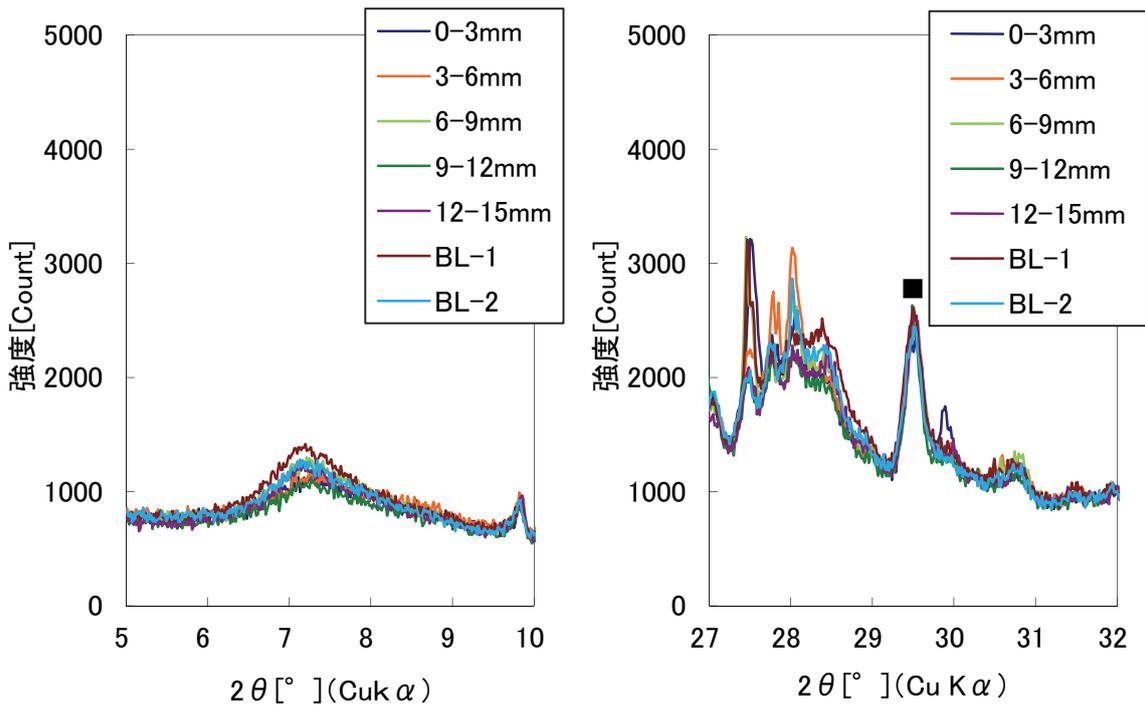


図 2.2.1-27 エチレングリコール処理後のベントナイト側の XRD パターン(拡大図)

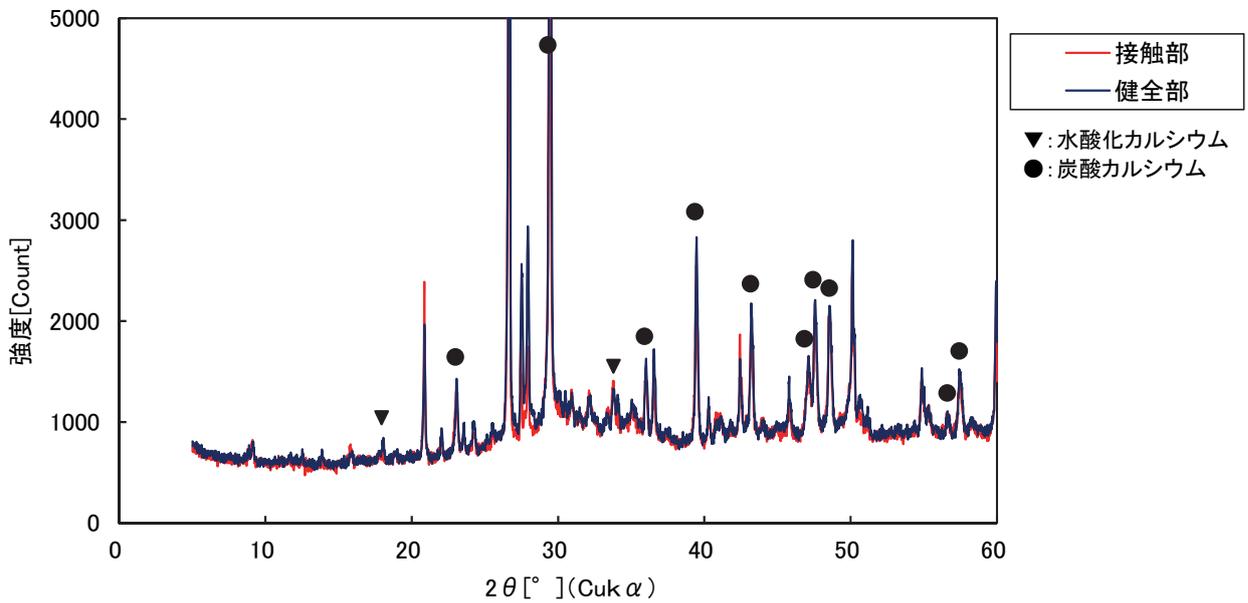


図 2.2.1-28 コンクリート (セメント側) の XRD パターン

c. 二次鉱物の定量

二次鉱物の定量結果を表 2.2.1-9 に示す。GMT サイロの試料においては、接触界面 0-3mm の試料においても C-S-H の生成は確認されなかった。

表 2.2.1-9 二次鉱物の定量結果

試料名	採取位置	希塩酸溶解成分の増加率(%)			CSH 生成率 (%)
		モンモリロナイト	玉髄・石英 (SiO <sub>2</sub> )	ベントナイト (total)	
GMT サイロ	0-3mm	0.0	0.0	0.1	-0.4
	3-6mm	0.1	0.0	0.1	0.0
	ブランク	-	-	-	-

d. 層間陽イオンの定量

層間陽イオンの定量結果を表 2.2.1-10、図 2.2.1-29 に示す。

Na イオンの溶出濃度は、接触界面 0-3mm、3-6mm の試料もブランク試料すべて同程度の値を示した。Ca イオン濃度もすべての試料において 0.02mmol と低い濃度を示した。分析結果より Ca 濃度も検出されたが、その濃度は低く、モンモリロナイトは接触界面においても Na 型であると判断される。

表 2.2.1-10 層間陽イオンの定量結果

試料名	採取位置	層間陽イオンの溶出濃度 (mmol/l)		
		Na	K	Ca
GMT サイロ	0-3mm	0.41	0.00	0.02
	3-6mm	0.40	0.00	0.02
	50-53mm(BL-2)	0.42	0.00	0.02
	60-63mm(BL-1)	0.41	0.00	0.02

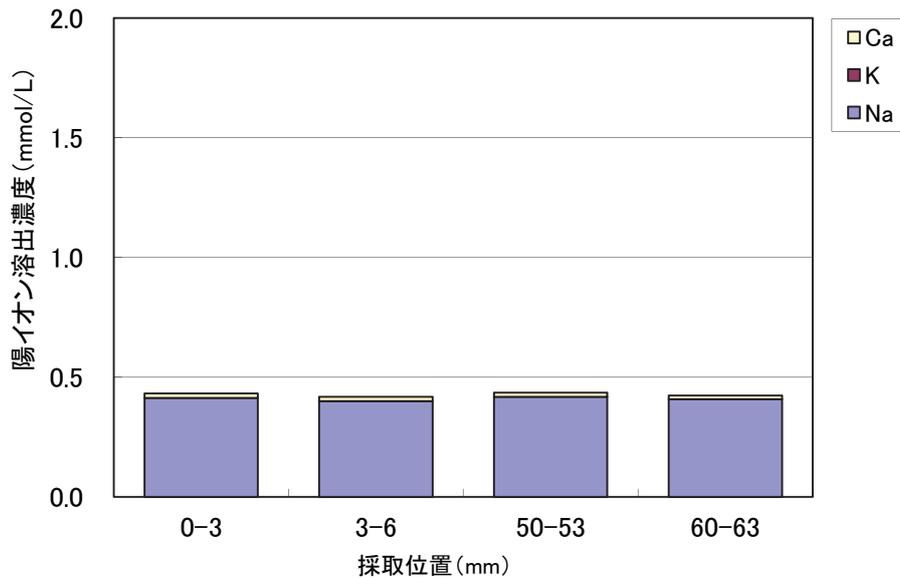


図 2.2.1-29 層間陽イオンの溶出濃度

e. XAFS による鉱物の定量

GMT サイロの XANES スペクトルを図 2.2.1-30 を示す。GMT サイロ試料において、各採取箇所の XANES スペクトルはほぼ同様なスペクトルであった。

Box-core-3 と同様に斜長石の量を固定し、パターンフィッティングを実施した。パターンフィッティングより求めた Ca 中の鉱物割合の結果を表 2.2.1-11 に、Ca 中の鉱物割合から求めたベントナイトの鉱物定量結果を表 2.2.1-12 及び図 2.2.1-31 に示す。なお、図 2.2.1-31 に比較としてクニゲル V1 の Ca 鉱物量を示した。

GMT サイロ試料のパターンフィッティングによる定量結果では、Ca 型モンモリロナイト及び C-S-H が検出された試料もあるが、その量はわずかであった。二次鉱物の定量結果においては、C-S-H の生成は確認されず、層間陽イオンの定量においてもモンモリロナイトは Na 型であると考えられた。GMT サイロ試料においても XAFS による定量結果とその他の分析は一致する結果となった。GMT サイロのいずれの試料においても、モンモリロナイトの Ca 型化及び C-S-H は生成していないものと考えられる。

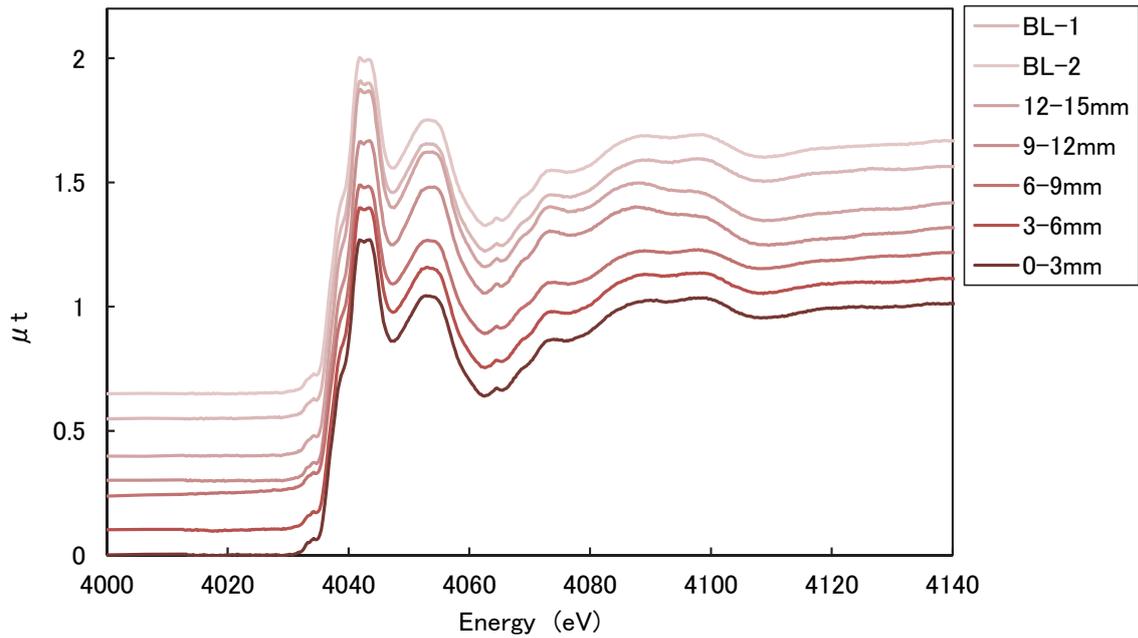


図 2.2.1-30 GMT サイロ試料の XANES スペクトル

表 2.2.1-11 GMT サイロ試料のパターンフィッティング結果 (Ca 中の鉱物割合)

セメント界面からの距離	(%)			
	カルサイト	Ca 型モルソライト (Ca クニピア P)	C-S-H	斜長石
0-3mm	87.9	0.2	4.6	7.2
3-6mm	87.0	2.5	2.9	7.6
6-9mm	85.8	0.0	6.4	7.9
9-12mm	92.9	0.0	0.0	7.1
12-15mm	90.1	0.8	2.1	7.0
BL-1	89.2	2.0	1.6	7.2
BL-2	87.8	0.2	4.0	8.1

表 2.2.1-12 ベントナイト(GMT サイロ)のパターンフィッティングによる鉱物定量結果

界面からの距離	(%)			
	カルサイト	Ca 型モルソライト (Ca クニピア P)	C-S-H	斜長石
0-3mm	4.8	0.2	0.4	4.1
3-6mm	4.5	2.2	0.2	4.1
6-9mm	4.2	0.0	0.4	4.0
9-12mm	4.6	0.0	0.0	3.6
12-15mm	4.3	0.7	0.1	3.5
BL-1	4.6	1.8	0.1	3.9
BL-2	4.1	0.2	0.3	3.9

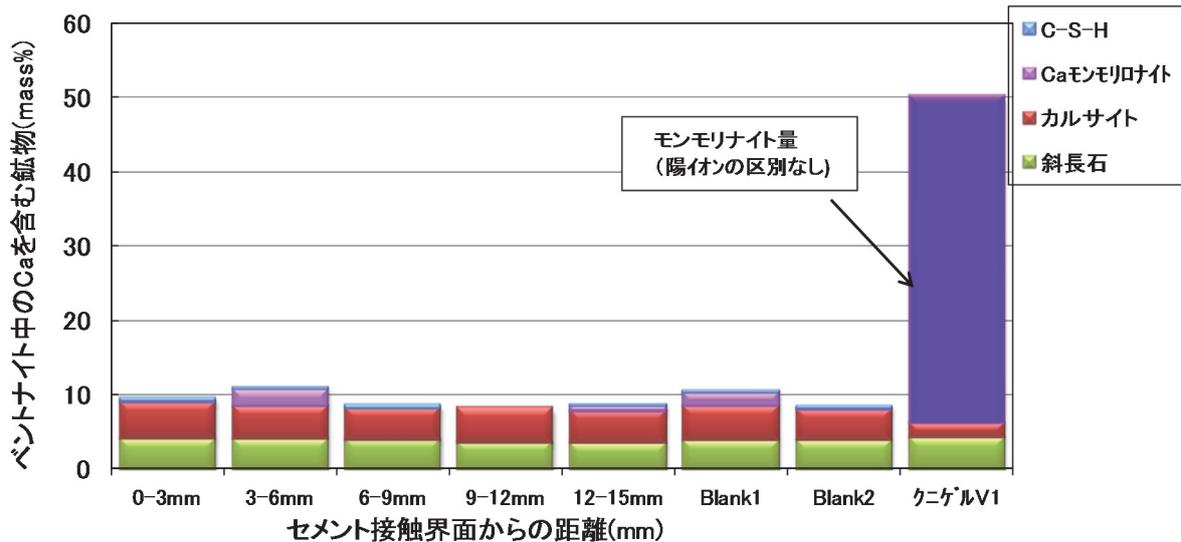


図 2.2.1-31 ベントナイト(GMTサイロ)の Ca 含む鉱物量

(5) セメントーベントナイト接触部の分析のまとめ

セメントーベントナイト接触部の変質挙動を把握するため、Nagra のグリムゼルテストサイトより採取したセメントーベントナイト供試体から、セメント及びベントナイトの接触界面近傍の試料を用いて分析を行った。

Sand box core から採取した Box-core-3 の試料の分析結果では、コンクリートーベントナイト混合土接触界面近傍のコンクリート側では、接触界面から 3cm 程度に範囲において、炭酸化が生じていた。ベントナイト側においては、接触界面 3mm の範囲においても C-S-H の生成は認められなかった。また、モンモリロナイトの Ca 型化についても認められなかった。Box-core-3 では、コンクリートとベントナイト施工時期が異なり、コンクリート表面には炭酸化により炭酸カルシウムの層が生成している状態にベントナイトが接触している状態であった。コンクリート表面に炭酸カルシウム層が存在したことの影響によりベントナイト側においてセメントによる Ca 影響が見られなかった可能性が考えられる。大型部材によるコンクリートーベントナイトの相互作用に関しては、どのような状態で両者が接触していたか、あるいは、どのような環境に設置されていたかなど、材料の変化だけでなく環境の変化も考慮して相互影響を評価していくことが必要である。

GMT サイロ試料の分析結果においても、ベントナイト側では、C-S-H の生成は認められず、Ca 型化モンモリロナイトについてもほとんど含有していないものと推定された。GMT サイロ試料では、ベントナイトに接触していたコンクリートにはフライアッシュ等のポゾラン材料を混合した混合セメントが使用されていた。混合セメントの場合、セメントの水和によって生成した水酸化カルシウムがポゾラン反応により消費されるため、普通ポルトランドセメントを使用した場合に比較して水酸化カルシウムが少ないことが推測される。コンクリート側の水酸化カルシウムが少なかったことからベントナイトへのセメントからの Ca 影響が顕著に現れなかったことが考えられる。しかしながら、EPMA の結果では、接触界面近傍 1mm 程度の範囲で

は、Ca 濃度はコンクリート側では減少し、ベントナイト側では増加したことが確認された。今回の分析においては、EPMA 以外は、接触界面から約 3mm の範囲でベントナイト試料をはつり、均一に粉砕した試料を測定に供している。約 3mm の範囲の試料を均質にしたことで、わずかに変質したベントナイトの評価が困難になった可能性も考えられる。変化がわずかな場合においてもベントナイトの変質を評価できる手法が必要となる。

本年度実施した XAFS 分析によるベントナイトの鉱物定量では、層間陽イオンの定量及び二次鉱物の定量による分析結果と整合する結果が得られた。XAFS によるベントナイトの鉱物定量において、さらに微小領域を評価することが可能となれば、1mm 以下の変質についても評価できるものと考えられる。そのような点から、次節に示す XAFS 分析の空間分解能を向上させる XAFS 分析の手法の必要性がある。

## 2.2.2 BL15A1 によるベントナイト試料測定の適用（微小領域の測定適用性）

平成 24 年度にセメントーベントナイト接触界面の XAFS 分析において、薄片試料を用いた原位置測定を KEK の放射光施設に設置されている BL7C にて実施した[11]。この測定では、幅 25 $\mu\text{m}$  のフォトダイオード検出器を用いることにより、分解能最少 25 $\mu\text{m}$  幅で分析することが可能であった。しかし、フォトダイオード検出器は、劣化が早いなどの課題がある。そのような点も踏まえ、ビームを集光した計測システムである BL15A1 の本分析への適用性を検討した[13]。BL15A1 では、差動排気システムの導入により、窓材(Be)を排除し、低エネルギー域で強度が向上している。ビーム幅は集光することによりセミマイクロオーダー(約 20  $\mu\text{m}$ )となっている。この BL15A1 を利用し、試料形状を保持した状態の薄片試料を用いてセミマイクロオーダーで XAFS 分析を実施することを検討した。

### (1) BL15A1 の測定方法

BL9A による測定では、試料を粉砕し、窒化ホウ素と混合したペレット試料の状態で行った分析を実施した。BL15A1 では、薄片試料を用いることにより、圧縮体の状態を保持したまま測定が行える利点がある。また、平成 27 年度は、平成 26 年度まで導入されていなかったクイックステージ方式が導入されたことから、ステージの稼働時間が大幅に短縮されると共に、ビームの安定性も改善されていた。

BL9A の測定では、測定位置を固定し、エネルギーを変化させることによりパターフィッティングに必要な XANES スペクトルを取得している。BL15A1 では、ビームの集光によりビーム強度が強いため、長時間同一箇所を照射すると試料が変化する可能性が考えられた。そこで、測定範囲を決定した上で、エネルギーを固定し、試料ステージを稼働させることにより、XANES スペクトルを取得した。長時間試料が同一の場所にいないことから、この測定の方が試料のダメージが少ないと判断した。

平成 27 年度の測定は、平成 26 年度と同様に過去に測定したセメントーベントナイト接触試料を薄片に加工したものをを用いて測定を実施した。

(2) 測定試料

BL15A1 の測定に用いたセメント-ベントナイト接触供試体の写真及び Ca 濃度分布を図 2.2.2-1 に示す。セメント-ベントナイト接触供試体は平成 24 年度に XAFS 分析を実施した試料である。セメント硬化体には、OPC 用いて W/C=1.0 で作製した試料、ベントナイト圧縮体はクニゲル V1 を用いて乾燥密度  $0.8\text{g/cm}^3$  で作製した試料である。両者を接触させ FRHP に 94 か月間浸漬した。Ca 濃度分布より、この接触供試体のベントナイト相は、接触界面から 5mm 程度の範囲で変質していた。

分析用の薄片試の写真を図 2.2.2-2 に示す。薄片試料は約  $100\mu\text{m}$  の厚さに調製した。写真左側が接触界面であり、図中の赤線矢印が今回の分析位置である。

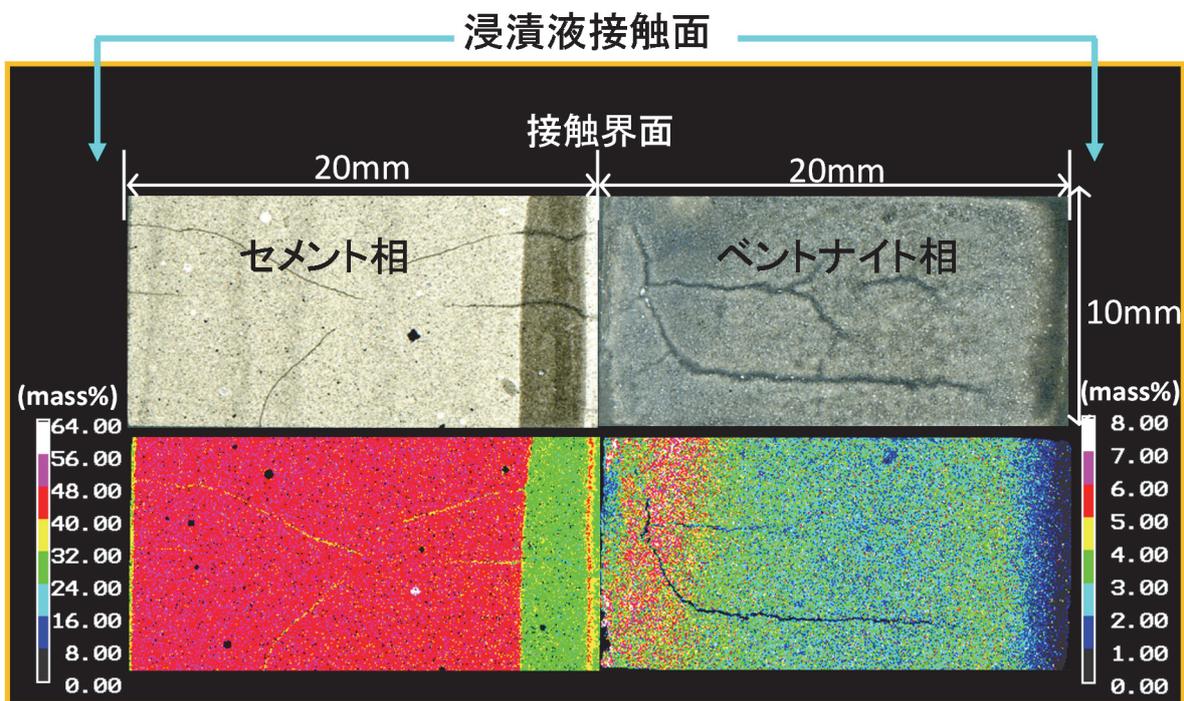


図 2.2.2-1 BL15A1 の測定に用いたセメント-ベントナイト接触試料の Ca 濃度分布 (OPC(W/C=1.0)-クニゲル V1(乾燥密度  $0.8\text{g/cm}^3$ ), 浸漬液: FRHP, 浸漬期間: 94 ヶ月)

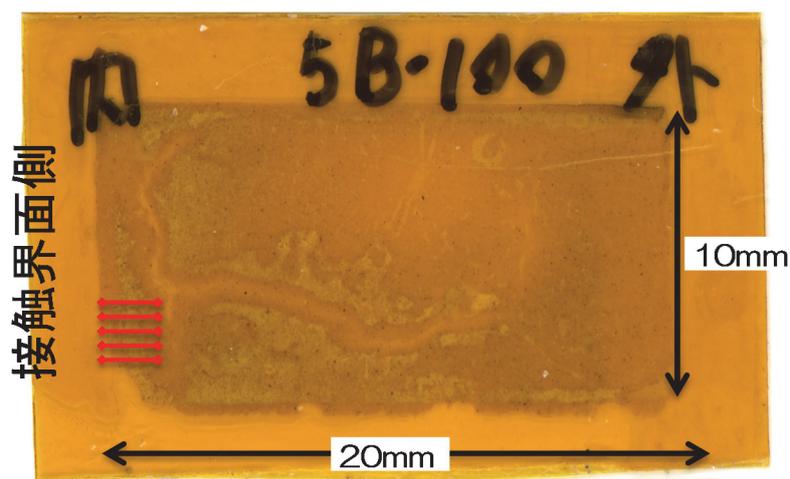


図 2.2.2-2 薄片試料写真（左側が接触面、赤線は測定位置）

### (3) 測定条件

今回の測定ではライン測定を実施した。2000 $\mu\text{m}$ を20 $\mu\text{m}$ ステップで101ポイント測定した。接触界面を5箇所（図 2.2.2-2 図中の赤線矢印）測定した。

- ・測定元素：Ca K 吸収端
- ・測定範囲：4016eV～4182.5eV, 0.5Step/ev, 1.00Time/sec
- ・エネルギー校正：試薬  $\text{CaCO}_3$  ( $\theta = 29.2801^\circ$ )

### (4) 測定結果

0～1000 $\mu\text{m}$ までの測定スペクトルを図 2.2.2-3 に示す。測定結果にはスパイクデータが含まれているが、XANES スペクトルが測定できることがわかった。スパイクデータ除去したスペクトル（200～2000 $\mu\text{m}$ ）を図 2.2.2-4 に示す。連続的なデータが20 $\mu\text{m}$ ごとを取得できた。しかし、今年度得られたデータでは、スペクトルの SN 比が悪く、パターフィッティングによる鉍物定量をすることは難しいと判断した。これらのデータを解析し、ベントナイトの鉍物定量を実施するためには、スペクトルの SN 比の向上等の課題は残るが、20 $\mu\text{m}$ ステップで微少領域の連続データが取得できることから、さらに適用性を検討する価値があると考えられる。

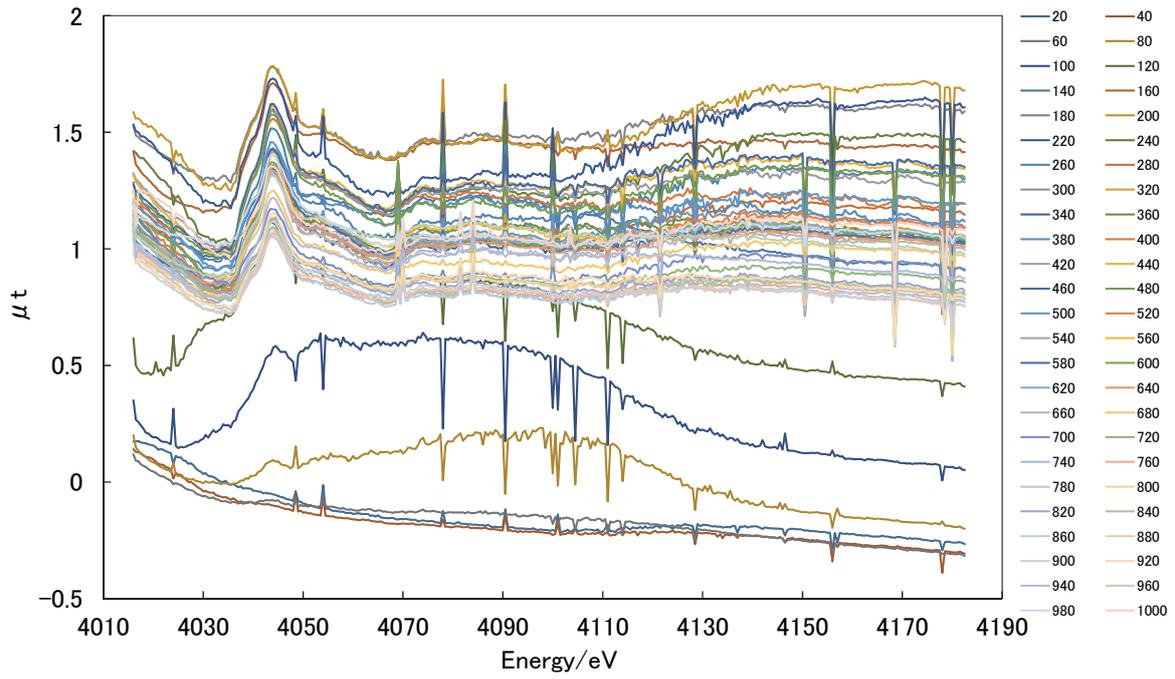


図 2.2.2-3 0~1000 $\mu\text{m}$  までの測定スペクトル

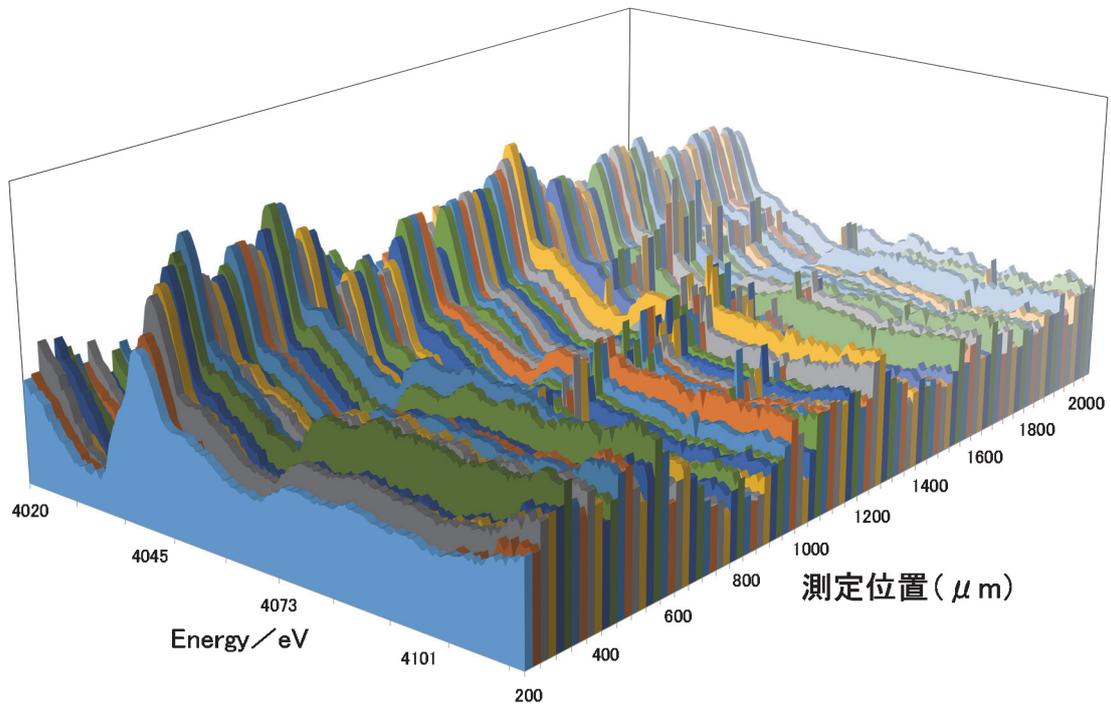


図 2.2.2-4 200~2000 $\mu\text{m}$  までのスパイクデータ除去後のスペクトル

#### (5) BL15A1 によるベントナイト試料測定の実施のまとめ

KEK の放射光施設 BL15A1 ラインを利用し、圧縮ベントナイト供試体形状を保持した状態の薄片試料を用いてセミマイクロオーダーで XAFS 分析を実施することを検討した。

その結果、最小 20 $\mu\text{m}$  ステップで 2000 $\mu\text{m}$  の範囲の連続データが取得できることがわかった。平成 27 年度に得られた結果では、パターンフィッティングによる鉱物定量を実施するには、XANES スペクトルの SN 比が悪く、困難であった。今後、スペクトルの SN 比の向上させるため、薄片試料の厚さ、測定条件など検討する必要がある。

BL15A1 ラインを利用した XAFS 測定は、スペクトルの SN 比の向上等の課題は残るが、20 $\mu\text{m}$  ステップの単位で連続データが取得できることから、さらに適用性を検討する必要があると考えられる。

#### 2.2.3 セメントーベントナイト接触部の挙動に関する試験のまとめ

人工バリアのセメントとベントナイトの接触部分で生成が想定される二次鉱物のうち、ベントナイトの変質を抑制する可能性がある珪酸カルシウム水和物(C-S-H)の生成を把握し、長期挙動評価へ反映するために、より現実的な条件での挙動の把握と化学解析の検証を目的とし、Nagra の GTS の構造物から採取した、建設後 12 年間経過した試料の分析を実施した。加えて、平成 26 年度に検討したセミマイクロビームの XAFS による微少領域の分析手法についても継続して検討した。

Nagra の GTS より採取したセメントーベントナイト接触試験体の分析のうち、Sand box core から採取した Box-core-3 の試料の分析では、ベントナイト側の接触界面から 3mm の範囲においても C-S-H の生成は認められなかった。また、モンモリロナイトの Ca 型化についても認められなかった。Box-core-3 では、コンクリートとベントナイト施工時期が異なり、コンクリート表面には炭酸化により炭酸カルシウムの層が生成している状態にベントナイトが接触している状態であった。そのため、コンクリート表面に炭酸カルシウム層が存在したことの影響によりベントナイト側においてセメントによる Ca 影響が見られなかった可能性が考えられる。大型部材によるコンクリートーベントナイトの相互作用に関しては、どのような状態で両者が接触していたか、あるいは、どのような環境に設置されていたかなど、材料の変化だけでなく環境の変化も考慮して相互影響を評価していくことが必要である。また、セメント系材料の炭酸化は、人工バリアでのベントナイトの設置前の段階におこる可能性がある。本分析の結果の様に、セメント系材料の炭酸化は、ベントナイトの変質を少なくするが、鉄筋の腐食や核種移行への影響等様々な観点から設計に配慮すべきと考えられる、

GMT サイロ試料の分析では、接触部分のベントナイト側で C-S-H の生成は認められず、Ca 型化モンモリロナイトについてもほとんど含有していないものと推定された。GMT サイロ試料では、ベントナイトに接触していたコンクリートがフライアッシュ等のポゾラン材料を含む混合セメントが使用されていた。混合セメントを使用した場合、セメントの水和によって生成した水酸化カルシウムがポゾラン反応により消費されるため、普通ポルトランドセメントを使用した場合

に比較して水酸化カルシウムが少なく、セメント系材料部分からベントナイトへの Ca の供給は少ない。そのため、セメントからの影響による変質が顕著に現れなかったと考えられる。しかしながら、EPMA の結果では、接触界面近傍 1mm 程度の範囲では、Ca 濃度はコンクリート側では減少し、ベントナイト側では増加したことが確認されている。XAFS 分析等は接触部分から 3mm 間隔で測定したため、わずかな変質は検出できなかった可能性がある。

より高分解能な XAFS 分析手法として、KEK の放射光施設 BL15A1 ラインを利用し、圧縮ベントナイト供試体形状を保持した状態の薄片試料を用いてセミマイクロオーダーで XAFS 分析を実施することを検討した。その結果、最小 20 $\mu\text{m}$  ステップで 2000 $\mu\text{m}$  の範囲の連続データが取得できることがわかった。平成 27 年度に得られた測定データは、パターンフィッティングによる鉍物定量には、XANES スペクトルの SN 比が悪いため、スペクトルの SN 比の向上等の課題は残るが、20 $\mu\text{m}$  ステップの単位で連続データが取得できることから、さらに薄片試料の厚さ、測定条件の改善等により適用性を検討する必要があると考えられる。今後、高分解能な XAFS 分析手法を Nagra の施設より採取した試料の分析に使用することにより、長期挙動評価に有益な知見が得られるものと考えられる。

## 2.3 ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化

ここでは、人工バリアの長期挙動の化学解析におけるモンモリロナイトの溶解速度式の高度化を目的とし、圧密状態での実効反応表面積についてモデル化を行う。平成 24 年度までに圧縮系でのベントナイトの溶解速度に関する試験で把握した、圧密状態でのモンモリロナイトの粒子端面のマスクングによる溶解速度の低下について、モンモリロナイトの溶解速度式の実効反応表面積を試験結果に基づく数学モデルにすることにより信頼性を向上させる。

平成 26 年度までに、モンテカルロシミュレーションで円盤状粒子の積層の平衡状態を計算し、円盤端面が他の円盤状粒子によりマスクングされることを考慮して実効反応表面積を算出した [12][13]。平成 25 年度の検討による乾燥密度  $0.05\text{Mg/m}^3$  以下での積層状態の再現に加え、平成 26 年度に、 $1.2\text{Mg/m}^3$  程度までの現実的な乾燥密度での再現ができ、実効反応表面積の定式化をした (図 1.4.2-3)。この定式化の結果を用いた長期の化学解析結果は、従来の実効反応表面積 ( $7\text{m}^2/\text{g}$ ) のケースと比較してモンモリロナイトの溶解量が減り、長期評価の不確実性を低減した (図 1.4.2-4)。ただし、粒子間のポテンシャルの設定には、仮定があるためポテンシャルの設定等のモデルの理論的な根拠等は明確にしていく必要がある。

平成 27 年度は、これまでに進めてきた、モンモリロナイトの実効反応表面積のモデル化に関する、円盤状粒子のモンテカルロシミュレーションによる積層構造の再現性等を検討してモデルの信頼性を高め、実効反応表面積の定式化について検討した。

### 2.3.1 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検討

#### (1) モンテカルロ計算による数学的アプローチ

圧密状態にあるような高密度条件におけるモンモリロナイト粒子の溶解速度は、分散系のような低密度条件と比較して大幅に低下することが知られている。この溶解速度の減少に関しては、反応サイトである粒子端面が別の粒子にマスクング(以下、遮蔽という)されることで粒子の実効反応表面積が減少することが要因の 1 つとして考えられている。高密度条件では、平板状のモンモリロナイト粒子が複雑な積層構造を形成すると推察されることから、どのように粒子同士が干渉し、それにもなって粒子端面がどの程度遮蔽されるのかについて検討を行うことが重要である。一般に、モンモリロナイト粒子は低-中密度条件では平衡状態で面-端構造を形成することが知られているが、高密度条件ではどのような平衡構造をとるかほとんど明らかにされていないのが現状である。

平成 26 年度までの検討 [12][13]では、モンモリロナイト粒子を円板状粒子 (platelet) として近似し、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り粒子の積層構造を計算した。低密度条件においてはモンモリロナイト粒子間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  $0.05\text{Mg/m}^3$  程度までの密度条件での平衡構造を計算し、遮蔽効果による実効端面積の減少について考察を行った [12]。さらに、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での積層構造に関して、粒子間ポテ

ンシャルに剛体ポテンシャルのみを仮定した Monte Carlo 解析を行い、TRU 廃棄物の緩衝材の条件に近い乾燥密度  $1.2\text{Mg}/\text{m}^3$  程度までの密度条件の積層構造を求めた[13]。これらの解析から、①単純化した粒子間ポテンシャルを考慮したにもかかわらず、高密度条件における実効端面面積は、低-中密度条件の解析結果及び実験による溶解速度の低下の傾向と矛盾しない解析結果が得られたこと、②高密度条件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すこと、などが明らかになった。以上の結果から、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、単純化したモデルが適用できる可能性が示唆されるとともに、高密度条件におけるモンモリロナイト粒子の積層構造が Alder 転移[14]のような幾何学的なエントロピーに由来する構造として解釈される可能性が示された。

平成 27 年度は、これまでの検討で得られた高密度条件におけるモンモリロナイト粒子の平衡構造の知見についてさらに考察を深めるために、初期粒子配置の依存性の確認も含めた高密度条件の平衡構造の詳細解析を行い、得られた平衡構造に対して定量的な評価を行った。さらに粒子層内部の空隙構造に着目し、サイズ、形状、配向角度のような空隙の幾何学的特性が密度条件によってどのように異なるかについて考察を行った。また粒子の多分散性を考慮した Monte Carlo 解析を行い、粒子のサイズ分布によって空隙特性や実効比端面面積がどのように変化するかについて検討した。

## 1) 解析方法

### a. Monte Carlo 解析の概要

Monte Carlo 法は、ある統計集団に着目し、その微視的状态を出現確率に応じて乱数により生成させて平衡状態を求めるものであり、分子や粒子集団の熱力学的平衡構造の解析などに用いられる [15][16]。等方的な粒子間ポテンシャルを有するような系の構造解析については数多く行われているが、本研究では、粘土粒子のような円板状粒子 (platelet) の平衡構造を求めるため、非等方的な粒子間ポテンシャルを仮定する必要がある。分散系の粘土粒子に関しては、Dijkstra et al. [17] によって用いられた四重極ポテンシャルが粘土粒子特有の面-端構造を良く表すことが知られているが、四重極ポテンシャルの制約上、このモデルは低-中密度条件 (モンモリロナイト 換算で乾燥密度  $0.05\text{Mg}/\text{m}^3$  程度) における構造解析しか適用できない。したがって本解析では剛体ポテンシャルを考慮して高密度条件での構造解析を行った。後述するが、本解析で仮定する剛体粒子系は、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  $Q^2/\epsilon k_B T \sigma^5 = 0$ ) の条件に相当する。

### b. 解析条件

図 2.3.1-1 に示されるように、本解析ではモンモリロナイト粒子を想定した平均直径  $\sigma = 450\text{nm}$ 、厚さ  $d = 1\text{nm}$  の円板状粒子 (platelet) を仮定する。しかしながら、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算出するため、実効端面面積

や乾燥密度を求める際には、上に示した実際のモンモリロナイト粒子の厚さ ( $d=1\text{nm}$ ) を用いて換算する。後述するように、本解析では実際の積層構造により近い条件で解析を行うため、サイズが一定の単分散粒子系に加えて、粘土粒子のサイズ分布を考慮した多分散粒子系の解析も併せて行う。多分散粒子系のサイズ分布の設定方法などは次々節で述べる。

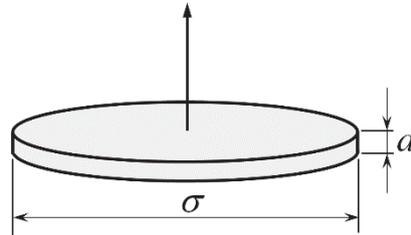


図 2.3.1-1 円盤状粒子の形状

Monte Carlo 解析の計算領域は立方体とし、一辺の大きさは粒子直径の 2 倍とした。境界条件は 3 方向とも周期境界とし、設定する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。計算開始条件は、一様乱数により粒子の 3 方向の位置及び姿勢 (法線ベクトル) を与えて、他の粒子との交差判定を行うことにより粒子同士がオーバーラップしないように設定した。高密度条件での平衡構造を計算する場合には、粒子の取り得る状態数が少なくなるため、これまでの研究 [13] では法線ベクトル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ていた。本解析では、初期粒子配置 (計算開始条件) への平衡構造の依存性を調べるために、制限する法線ベクトルの範囲を変化させて、異なる複数の粒子配置を設定して構造解析を行った。

Monte Carlo 解析では乱数によって粒子の位置ベクトル及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を行うことにより推移後の状態を求める。本解析では、1 並進移動の最大移動量  $\Delta r=0.02\sigma$ 、法線ベクトルの各成分の最大変化量  $\Delta v=0.02$  と設定した。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、本解析で仮定している剛体ポテンシャルでは、粒子がオーバーラップしない場合には、エネルギー差は 0、オーバーラップした場合はエネルギー差が無限大となり推移確率は 0 となる。

粒子構造が平衡状態に達したかどうかについては、一般的な Monte Carlo 解析では系のエネルギーが一定値に達したかどうかで判定されるが、本研究のような剛体ポテンシャルを仮定した解析の場合、このような判別方法を用いることができない。したがって後述するように、粒子層内部の空隙特性を定量化し、その特性値が一定値に達したかどうかをモニタすることにより平衡構造の判別を行った。

### c. 粒子間ポテンシャル

先に述べたように、分散系の粘土粒子に特有な構造である面-端構造は、粒子間ポテンシャルに Dijkstra et al. [17] により提案された四重極ポテンシャルを仮定することで得られ

るが、四重極ポテンシャルは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密度条件でのみ用いることが可能であるため、乾燥密度が  $0.1 \sim 1.0 \text{ Mg/m}^3$  の中-高密度条件では導入することができない。したがって本解析で対象としているような圧密系では、円柱表面における剛体ポテンシャルを考慮することで高密度条件の構造解析を行う。一般に、等方的な剛体球ポテンシャル (hard sphere potential) は、粒子間距離のみの関数として与えられるが、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、非等方なポテンシャルとなる。そのため本解析では、幾何学的計算によって円板状粒子の交差判定を行うことにより粒子表面における剛体ポテンシャルを導入した。計算方法の詳細は資料 [13] に記載されているので、以下では円板状粒子の交差判定の概要のみを述べる。

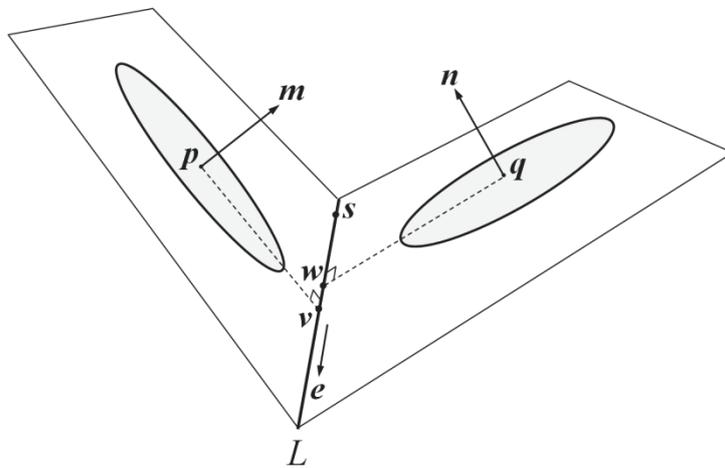


図 2.3.1-2 2つの platelet の位置関係

図 2.3.1-2 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  $\mathbf{p}$  及び  $\mathbf{q}$ 、法線ベクトルを  $\mathbf{m}$  及び  $\mathbf{n}$  とする。各 platelet を含む平面の方程式はそれぞれ次式で与えられる。

$$m_x x + m_y y + m_z z = m_x p_x + m_y p_y + m_z p_z \quad \text{式 2.3.1-1}$$

$$n_x x + n_y y + n_z z = n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z \quad \text{式 2.3.1-2}$$

また、それぞれの platelet が含まれる平面の交線を  $L$  とし、その方向ベクトル  $\mathbf{e}$  を定義する。

$$\mathbf{e} = \mathbf{m} \times \mathbf{n} \quad \text{or} \quad (e_x, e_y, e_z) = (m_y n_z - m_z n_y, m_z n_x - m_x n_z, m_x n_y - m_y n_x) \quad \text{式 2.3.1-3}$$

次に交線  $L$  上の任意の点  $\mathbf{s}$  が  $x$ - $y$  平面に存在すると仮定すると、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。

$$s_x = \frac{d_m n_y - d_n m_y}{m_x n_y - m_y n_x} = \frac{1}{e_z} (d_m n_y - d_n m_y) \quad \text{式 2.3.1-4}$$

$$s_y = \frac{d_m n_x - d_n m_x}{-(m_x n_y - m_y n_x)} = -\frac{1}{e_z} (d_m n_x - d_n m_x) \quad \text{式 2.3.1-5}$$

$$s_z = 0 \quad \text{式 2.3.1-6}$$

platelet の中心  $\mathbf{p}$  から下ろした垂線の足  $\mathbf{v}$  は、各ベクトルから次のように求められる。

$$\mathbf{v} = \mathbf{s} + \frac{\mathbf{e} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{s})}{\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}} \mathbf{e} \quad \text{式 2.3.1-7}$$

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。

$$\mathbf{w} = \mathbf{s} + \frac{\mathbf{e} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{s})}{\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}} \mathbf{e} \quad \text{式 2.3.1-8}$$

platelet の中心と垂線の足の間の距離が platelet 半径  $R$  よりも大きければ、交線  $L$  と platelet との交差はないと判定する。交線  $L$  と交差しない条件はそれぞれ次式のようになる。

$$|\mathbf{p} - \mathbf{v}| > R \quad \text{式 2.3.1-9}$$

$$|\mathbf{q} - \mathbf{w}| > R \quad \text{式 2.3.1-10}$$

上式の条件を満たさなかった場合、platelet 同士の交差が起こり得る。platelet 同士の交差条件は次式で与えられる。

$$\mathbf{v} - \sqrt{R^2 - (\mathbf{p} - \mathbf{v})^2} \mathbf{e} < \mathbf{x} < \mathbf{v} + \sqrt{R^2 - (\mathbf{p} - \mathbf{v})^2} \mathbf{e} \quad \text{式 2.3.1-11}$$

$$\mathbf{w} - \sqrt{R^2 - (\mathbf{q} - \mathbf{w})^2} \mathbf{e} < \mathbf{x} < \mathbf{w} + \sqrt{R^2 - (\mathbf{q} - \mathbf{w})^2} \mathbf{e} \quad \text{式 2.3.1-12}$$

式 2.3.1-11 及び式 2.3.1-12 で示されるそれぞれの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。

先に述べたように、このような剛体ポテンシャルは、高温度条件下での Monte Carlo 解析に相当する。具体的には、本仮定は Dijkstra et al.による四重極ポテンシャルによる解析で導入されている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 ( $Q$ : 四重極モーメント)。参考までに、700e 程度の表面電荷を有する Laponite ( $\sigma = 25\text{nm}$ ) が  $10^{-4}\text{M}$  程度の電解質溶液中に存在する場合、無次元ポテンシャル  $Q^2 / \epsilon k_B T \sigma^5$  は 0.065 程度と報告されている [17]。実際の圧密系では、電気二重層のオーバーラップの影響により実効的なポテンシャルの大きさは上記の値よりも減少すると考えられる。

#### d. 多分散粒子モデル

これまでの研究 [12][13] では、粒子サイズが一定 (直径  $\sigma = 450\text{nm}$ ) である単分散粒子

系の解析を行っていたが、実際のモンモリロナイト粒子系では粒度分布が存在する。高密度条件の積層構造における粒子同士の干渉を考える場合、粒子サイズの非一様性を考慮することが重要であることは明らかである。したがって本解析では、粒子サイズが非一様な多分散粒子系の解析を同時に行い、粒度分布が平衡構造に与える影響について調べた。

前節で示した交差判定方法を粒子サイズが非一様な系（半径  $R$  が粒子により異なる）にも適用できるように拡張して Monte Carlo 解析を行った。粒度分布は次式のと数正規分布により与え、粒子  $i$  の半径  $R_i$  (直径  $\sigma_i$ ) を設定した。

$$f(\sigma_i) = \frac{1}{\sigma_i \ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln \sigma_i - \ln D_{50})^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] \quad \text{式 2.3.1-13}$$

ここで  $\sigma_g$  は標準偏差、 $D_{50}$  は 50% 粒子径である。本解析では 50% 粒子径  $D_{50}$  を単分散粒子系の粒子直径 ( $\sigma = 450\text{nm}$ ) と等しいと仮定した。図 2.3.1-3 に  $\ln \sigma_g = 0.065$  の条件における無次元粒度分布の例を示す。

多分散粒子系の解析は、単分散粒子系と無次元数密度  $N\sigma^3/V$  が等しい条件で行った。しかしながら粒度分布が存在する場合には、多分散粒子系において 50% 粒子径で換算した乾燥密度は単分散粒子系とは異なる値となる。単分散粒子系の乾燥密度  $\rho_{\text{mono}}$  は、計算パラメータである無次元数密度  $N\sigma^3/V$  と次式の関係がある。

$$\rho_{\text{mono}} = \left( \rho_p \frac{\pi \sigma^2}{4} d \right) \frac{N}{V} = \frac{\pi \rho_p}{4} \left( \frac{d}{\sigma} \right) \frac{N \sigma^3}{V} \quad \text{式 2.3.1-14}$$

ここで  $\rho_p$  は粒子真密度、 $d/\sigma$  は円板状粒子のアスペクト比に相当する。モンモリロナイト粒子の場合はそれぞれ  $\rho_p = 2400\text{kg/m}^3$  及び  $d/\sigma = 1/450$  となる。一方、対数正規分布で与えられる多分散粒子系の乾燥密度  $\rho_{\text{poly}}$  は次のように求められる。

$$\rho_{\text{poly}} = \left( \rho_p \sum_{i=1}^N \frac{\pi \sigma_i^2}{4} d \right) \frac{1}{V} = \frac{\pi \rho_p}{4} \left( \frac{d}{\sigma} \right) \frac{N \sigma^3}{V} \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\sigma_i}{\sigma} \right)^2 \quad \text{数 2.3.1-15}$$

ここで上式の最後の項は面積平均径の比に相当し、次式のように表すことができる [18]。

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\sigma_i}{\sigma} \right)^2 = (\exp(\ln \sigma_g)^2)^2 \quad \text{式 2.3.1-16}$$

したがって、多分散粒子系の乾燥密度は標準偏差の関数となり、単分散系の乾燥密度の  $(\exp(\ln \sigma_g)^2)^2$  倍となる。しかしながら本解析条件の範囲では単分散系と多分散系の乾燥密度の差は小さく、例えば本解析で仮定した粒度分布において、 $\ln \sigma_g = 0.065$  の条件では  $(\exp(\ln \sigma_g)^2)^2 = 1.008$ 、また  $\ln \sigma_g = 0.09$  の条件では  $(\exp(\ln \sigma_g)^2)^2 = 1.016$  となり、単分散系と多分散系の乾燥密度の違いは 1~2% 程度となる。したがって単分散粒子系と多分散粒子系との比較においては、特に乾燥密度の差異については言及せず、単に無次元数密度  $N\sigma^3/V$  を一定として考察を行った。

一例として、図 2.3.1-4 に多分散粒子系 ( $\ln \sigma_g = 0.065$ 、無次元数密度  $N\sigma^3/V = 100$ ) の積層構造を示す。圧密状態を想定した密度条件であるため、積層構造自体にさほどの視覚的変化は見られないが、粒子サイズの非一様性は粒子層内部の空隙特性には影響を与えること

が推察される。

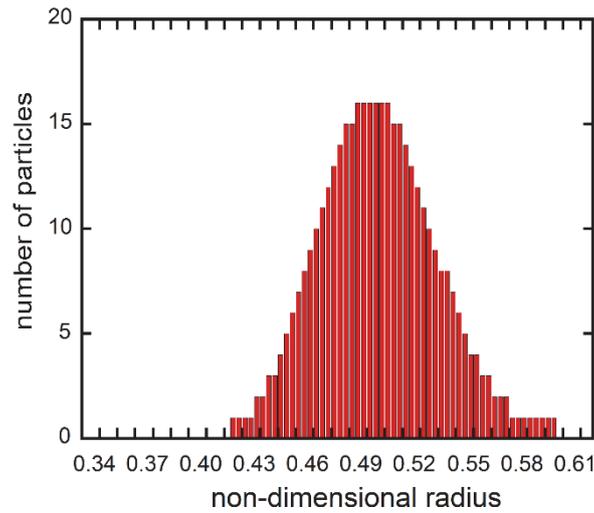


図 2.3.1-3 無次元粒度分布 ( $\ln\sigma_g=0.065$ )

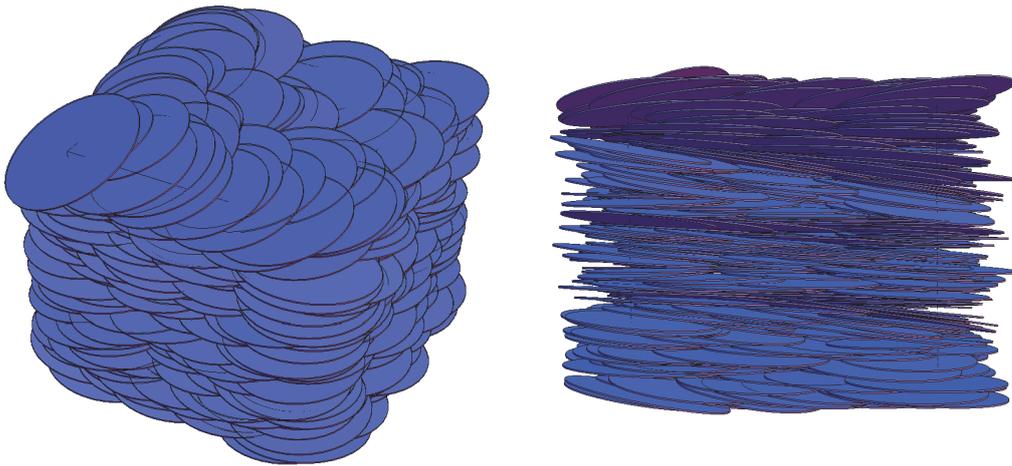


図 2.3.1-4 多分散粒子系の平衡構造 ( $\ln\sigma_g=0.065$ 、無次元数密度  $N\sigma^3/V=100$ )

e. 空隙構造の定量化

一般に、粒子堆積層 (packed bed) のような離散体の集団としての構造を評価する場合には、動径分布関数 (radial distribution function) や配位数 (coordination number) の評価によって近傍粒子の分布を調べることが多い。しかしながらこのような構造評価の手法は球形粒子の堆積構造のような等方的な系を対象として行われることが多く、本解析のような非球形粒子を対象とする場合には適当ではない。非等方な系で近傍粒子の分布を調べた例としては、棒状粒子の二体相関関数 (orientational pair correlation function) を調べた例 [19] などがあるが、高密度条件下の円板状粒子に対してこのような手法を用いて構造評価を行うことは困難であると考えられる。

したがって本研究では、粒子の構造自体の評価ではなく、粒子構造中に存在する空隙領域を抽出し、その特性を調べることによって構造評価を行う。次節からは、空隙領域の抽

出及び空隙特性の定量化の手順について述べる。

(a) 任意断面における 2 次元粒子構造の抽出

まず、Monte Carlo 解析で得られた 3 次元粒子構造から、任意の断面における 2 次元粒子構造の抽出を行う。一例として、図 2.3.1-5 及び図 2.3.1-6 に四重極ポテンシャルを仮定した Monte Carlo 解析 [12]により得られた円板状粒子の平衡構造から 2 次元粒子構造を抽出した結果を示す。このような 2 次元粒子構造は、全ての粒子の位置と姿勢（法線ベクトル）を用いて、円板と任意の平面との交線を数学的に算出し、その平面に粒子の存在関数 $\rho(x, y)$  (=0 or 1)をマッピングすることによって得られる。本解析では 2 次元領域を  $200 \times 200$  のセルに分割して存在関数をマッピングした。図 2.3.1-6 に示されるように 2 次元粒子構造を抽出すると、ここで例として示しているような低密度条件（無次元密度  $N\sigma^3/V=4.0$ ）の粘土粒子に特有な面-端構造が判別しやすいことがわかる。

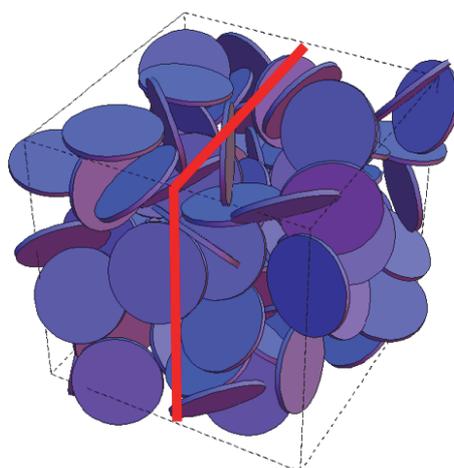


図 2.3.1-5 円板状粒子の 3 次元平衡構造  
(無次元密度  $N\sigma^3/V=4.0$ )

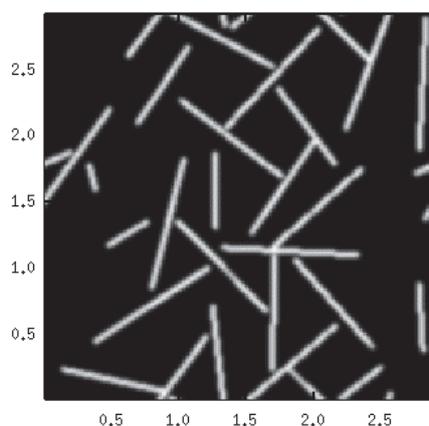


図 2.3.1-6 2 次元粒子構造の抽出例  
(粒子存在関数  $\rho(x, y)$  の分布)

(b) 局所平均化操作による断面濃度場の算出

図 2.3.1-6 の 2 次元粒子構造に示されるように、一般に空隙領域は連続しているため、そのままでは空隙の代表的なサイズや形状を定量化することができない。したがって、前節で求めた粒子存在関数  $\rho(x, y)$  を、重み関数を用いて局所平均化を行い、連続的な円板状粒子の濃度場  $c(x, y)$  を算出する。本研究では、重み関数として次式の Gauss 関数を用いた。

$$g(x, y) = \frac{1}{2\pi\lambda^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\lambda^2}\right) \quad \text{式 2.3.1-17}$$

ここで  $\lambda$  は偏差パラメータであり、局所平均化の範囲 (ぼかしの大きさ) を決めるパラメータである。粒子濃度場  $c(x, y)$  は、式 2.3.1-17 を用いて次のように求めることができる。

$$c(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x-x', y-y') \rho(x', y') dx' dy' \quad \text{式 2.3.1-18}$$

例として図 2.3.1-7 に、さまざまな偏差パラメータ  $\lambda$  を用いて図 2.3.1-6 で示した 2 次元粒子構造から粒子濃度場を求めた結果を示す。偏差パラメータの値が小さい場合は、空隙は連続的に分布しているのに対して、値が大きい場合は空隙領域が閉じていることがわかる。図 2.3.1-7 に示されるように、抽出される空隙の特性は偏差パラメータ  $\lambda$  に大きく依存することから、このパラメータの選定は重要であると考えられる。図 2.3.1-7 で示されている  $\lambda$  は円板直径  $\sigma$  で無次元化されているが、本来  $\lambda$  は長さの次元を持ち、重み関数 (Gauss 関数) の裾野の広がりを表す代表量と考えられる。その選定に関しては、さまざまな物理的仮定を想定することが可能であるが、後に示す圧密系の解析では  $\lambda=0.03$  として解析を行った。これは実際の距離ではおおよそ 10nm 程度の長さに相当する。

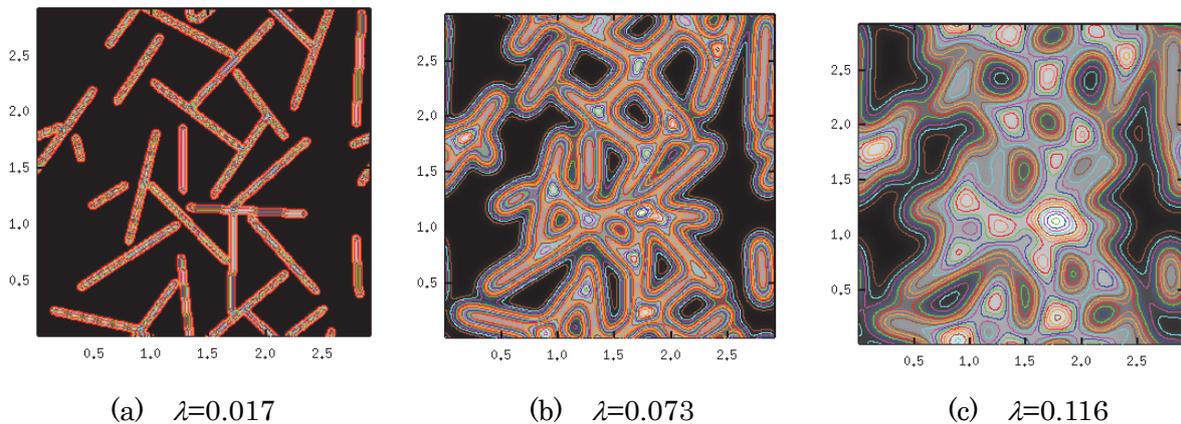


図 2.3.1-7 局所平均化操作による粒子濃度場の計算例 (無次元密度:  $N\sigma^3/V=4.0$ )

(c) 空隙領域の輪郭抽出と個別二値化

局所平均化操作の次の手順として、得られた濃度場に対して一定の閾値を設定し、その値よりも濃度が小さい領域をラベリングし、個々の領域に対して輪郭座標の抽出と個別二値化を行う。これらの操作は一般的な画像解析手法であるエッジ追跡法とシードフィル法による塗りつぶしのアルゴリズムを併用して行う。図 2.3.1-8 図 2.3.1-9 にエッジ追跡法の概要、図 2.3.1-9 にシードフィル法による個別二値化の例を示す。図 2.3.1-9 に示されるように、エッジ追跡法により抽出された空隙領域の輪郭には 2 がラベリングされ、領域内部は個々の空隙固有の番号がラベリングされる。以上のような操作により、閉領域である個々の空隙の輪郭座標を得る。本解析では、濃度場の閾値として  $c_t=0.135$  として二値化を行い、空隙領域を抽出した。

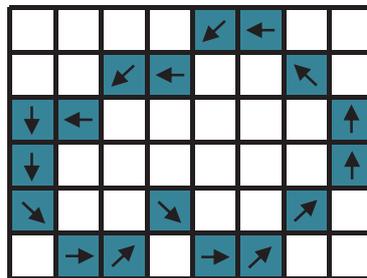


図 2.3.1-8 エッジ追跡法の概要

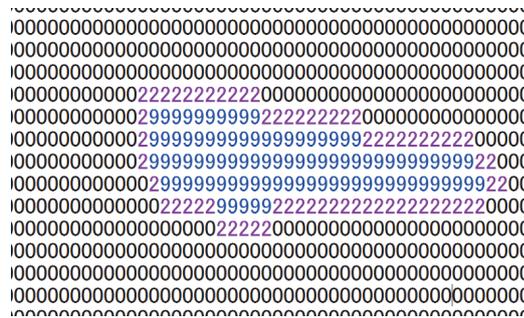


図 2.3.1-9 シードフィル法による個別二値化の例

(d) 空隙領域の楕円近似

前節で抽出した空隙領域の特性（サイズ、形状、配向角）を定量化するため、各空隙の輪郭点を最小二乗法により楕円近似を行う。一般に、2次元平面  $(x, y)$  における楕円の方程式は次式で与えられる。

$$x^2 + Axy + By^2 + Cx + Dy + E = 0 \tag{式 2.3.1-19}$$

ある空隙の輪郭を構成する点の座標を  $(x_i, y_i)$  とすると、上式に輪郭座標を代入して二乗和が最小になるような係数  $A \sim E$  の値を決めればよい。したがって、

$$\sum (x_i^2 + Ax_i y_i + By_i^2 + Cx_i + Dy_i + E)^2 = 0 \tag{式 2.3.1-20}$$

とおき、上式を  $A \sim E$  で偏微分して行列表示すると、次のようになる。

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum x_i^2 y_i^2 & \sum x_i y_i^3 & \sum x_i^2 y_i & \sum x_i y_i^2 & \sum x_i y_i \\ \sum x_i y_i^3 & \sum y_i^4 & \sum x_i y_i^2 & \sum y_i^3 & \sum y_i^2 \\ \sum x_i^2 y_i & \sum x_i y_i^2 & \sum x_i^2 & \sum x_i y_i & \sum x_i \\ \sum x_i y_i^2 & \sum y_i^3 & \sum x_i y_i & \sum y_i^2 & \sum y_i \\ \sum x_i y_i & \sum y_i^2 & \sum x_i & \sum y_i & \sum 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} -\sum x_i^3 y_i \\ -\sum x_i^2 y_i^2 \\ -\sum x_i^3 \\ -\sum x_i^2 y_i \\ -\sum x_i^2 \end{pmatrix} \quad \text{式 2.3.1-21}$$

上式から未知数  $A \sim E$  を求めることにより、近似楕円の方程式を求めることができる。係数  $A \sim E$  の値と楕円の中心座標、配向角、長径及び短径には次のような関係がある。

- 楕円の中心座標  $(x_0, y_0)$

$$(x_0, y_0) = \left( \frac{AD - 2BC}{4B - A^2}, \frac{AC - 2D}{4B - A^2} \right) \quad \text{式 2.3.1-22}$$

- 楕円の配向角 ( $x$  軸と長軸のなす角)  $\alpha$

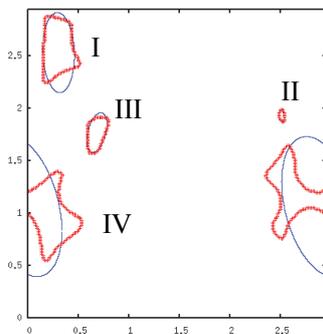
$$\alpha = \frac{\tan^{-1} \left( \frac{A}{1-B} \right)}{2} \quad \text{式 2.3.1-23}$$

- 楕円の長径及び短径  $a, b$

$$a = \sqrt{\left\{ (x_0 \cos \alpha + y_0 \sin \alpha)^2 - E \cos^2 \alpha - \left\{ (x_0 \sin \alpha - y_0 \cos \alpha)^2 - E \sin^2 \alpha \right\} \frac{\sin^2 \alpha - B \cos^2 \alpha}{\cos^2 \alpha - B \sin^2 \alpha} \right\}} \quad \text{式 2.3.1-24}$$

$$b = \sqrt{\left\{ (x_0 \sin \alpha + y_0 \cos \alpha)^2 - E \sin^2 \alpha - \left\{ (x_0 \cos \alpha - y_0 \sin \alpha)^2 - E \cos^2 \alpha \right\} \frac{\cos^2 \alpha - B \sin^2 \alpha}{\sin^2 \alpha - B \cos^2 \alpha} \right\}} \quad \text{式 2.3.1-25}$$

これらのような楕円の幾何学量を用いて、空隙特性の定量化を行う。図 2.3.1-10 に空隙領域の楕円近似の一例を示す。図より、空隙形状が円形に近い場合は楕円近似が適切になされていることがわかる。しかしながら輪郭がいびつな場合には、実際の空隙形状を過大 (過小) 評価することがある。さらに、過度にいびつな空隙では、楕円ではなく双曲線として近似してしまう場合もある。本解析では、サイズが小さすぎて楕円近似ができないような空隙や、双曲線として近似されてしまう過度にいびつな空隙に関しては、個数のみをカウントし、サイズや形状については評価から除外した。



	I	II	III	IV
配向角(deg.)	92.2	97.0	74.5	105.0
長径	0.76	0.12	0.39	1.37
短径	0.31	0.06	0.18	0.69
面積相当径	0.49	0.08	0.26	0.97
扁平率 (アスペクト比)	2.46	2.04	2.21	2.00

図 2.3.1-10 空隙領域の楕円近似の一例

## 2) 解析結果

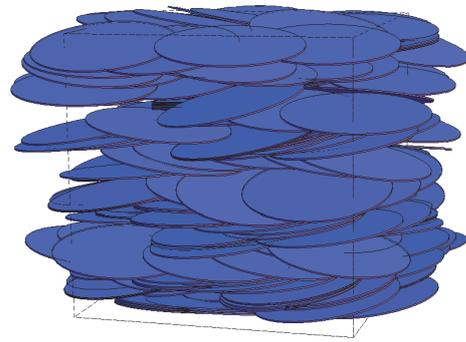
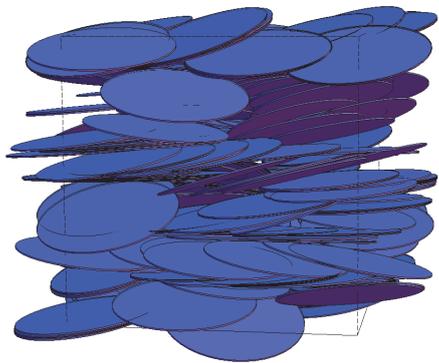
### a. 単分散粒子系の構造解析における初期配置依存性

本研究では、剛体ポテンシャルのみを考慮した Monte Carlo 解析により得られる円板状粒子 (platelet) の構造形成過程が、初期配置にどのように影響するのかについて調べるために、複数の異なる初期配置を仮定して解析を行った。1) で述べたように、高密度条件の構造を計算する場合には粒子数が極めて大きくなるため、乱数を用いてランダムな位置と姿勢で粒子の初期配置を設定することが難しい。そのため、円板状粒子の法線ベクトル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配置を設定する。本節では、初期配向角度の範囲を変化させることによって複数の異なる初期配置を設定した。例えば無次元密度  $N\sigma^3/V = 50$  の条件では、初期配向角度の制限範囲を  $\cos \gamma = 0.87$ ,  $\cos \gamma = 0.92$  及び  $\cos \gamma = 0.97$  と設定して解析を行った。

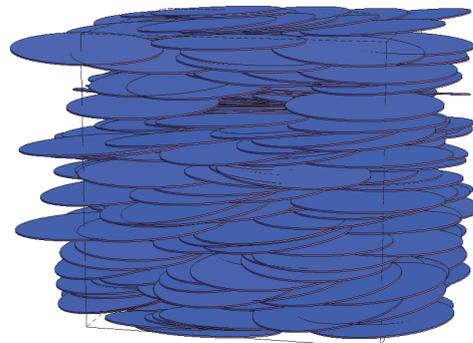
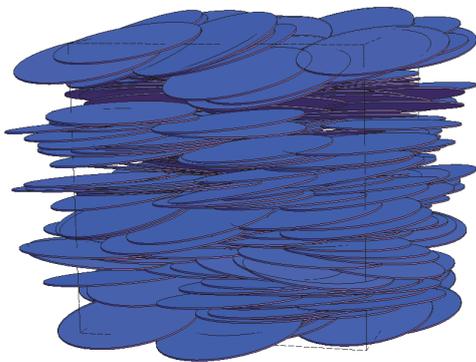
図 2.3.1-11 に、無次元密度  $N\sigma^3/V = 50$  の条件における異なる初期配置における Monte Carlo 解析の結果を示す。図では2種類の異なる初期配向角度の範囲 ( $\cos \gamma = 0.92$  及び  $\cos \gamma = 0.97$ ) を仮定した解析結果を示している。無次元密度  $N\sigma^3/V = 50$  の条件をモンモリロナイトの物性 (直径  $\sigma = 450\text{nm}$ 、厚さ  $d = 1\text{nm}$ ) を用いて換算すると、乾燥密度  $0.21\text{Mg/m}^3$  に相当する。

図 2.3.1-11 (I) に示されるように、初期の粒子構造は初期配向角度の制限範囲によって大きく異なり、配向角度の制限が大きい  $\cos \gamma = 0.97$  の条件の方が粒子の積層構造が卓越していることがわかる。しかしながら図 2.3.1-11 (II)、(III) のように、計算回数 (MC step) が大きくなるにつれて両条件での粒子構造が類似していく傾向が確認できる。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面-端構造はエネルギー的に有利ではなく、ここで示されている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。また Monte Carlo 解析は時間発展を計算する方法ではないため、ここで示している MC step (Monte Carlo step) は時間ではない。粒子構造が平衡に達するまでの計算回数 (MC step) については後に議論を行う。

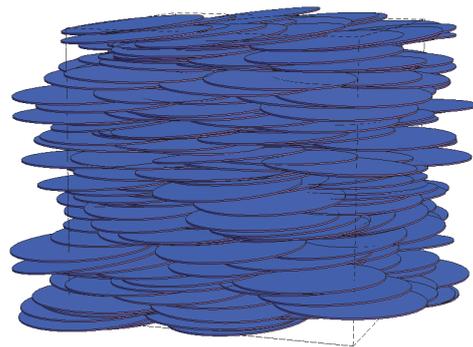
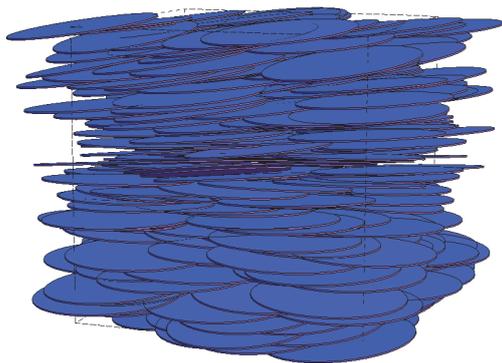
図 2.3.1-12 及び図 2.3.1-13 に、図 2.3.1-11 で示した2種類の初期配向角度条件 ( $\cos \gamma = 0.92$  及び  $\cos \gamma = 0.97$ ) における内部空隙構造の変化をそれぞれ示す。図中、(a) は2次元粒子構造 (粒子存在関数) の分布、(b) は局所平均化された粒子濃度場、(c) は抽出された空隙領域の輪郭を表す。これらの結果は、粒子を初期に配向させた方向と垂直な任意の1断面について示している。図 2.3.1-12 及び図 2.3.1-13 の比較から、(a) の2次元粒子構造に関しては、不揃いであった粒子の姿勢が、MC step の増加にともなって徐々に1方向を向き、最終的に同じような構造になることが確認できる。また図 2.3.1-12 (b)、(c) に示されるように、初期配向角度の制限範囲が小さい。



(I) 初期配置



(II) MC step= $1 \times 10^6$

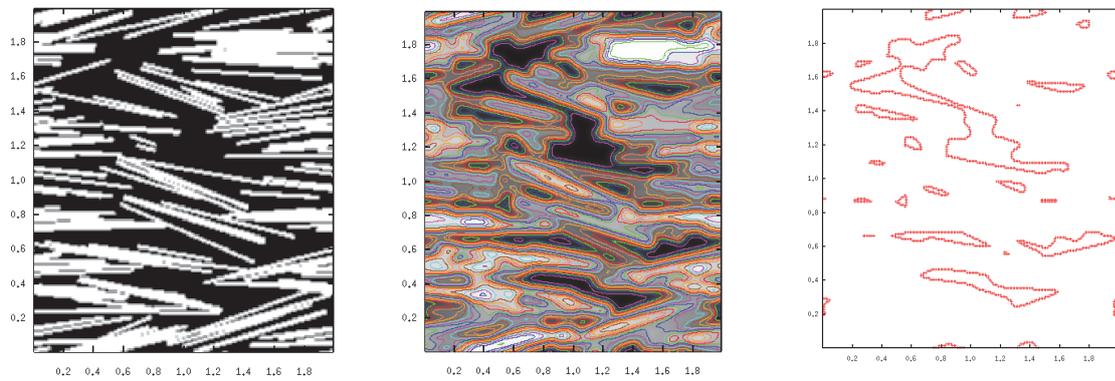


(III) MC step= $6 \times 10^6$

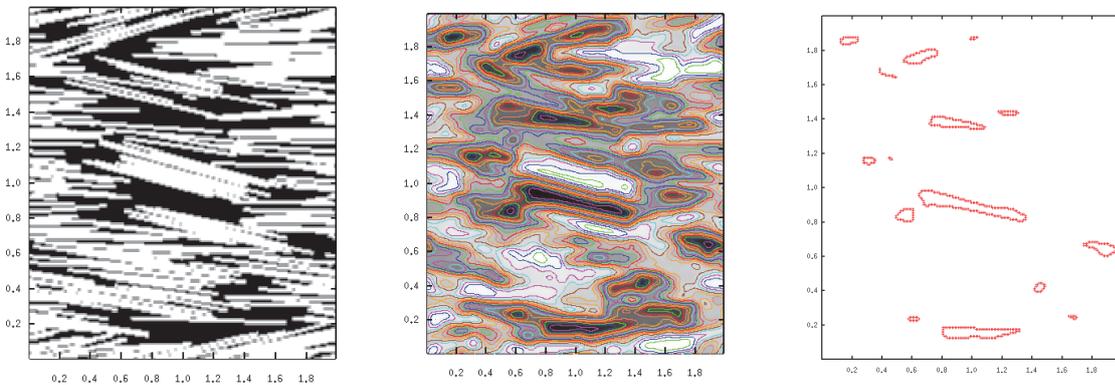
(a) 初期配向角度  $\cos \gamma = 0.92$

(b) 初期配向角度  $\cos \gamma = 0.97$

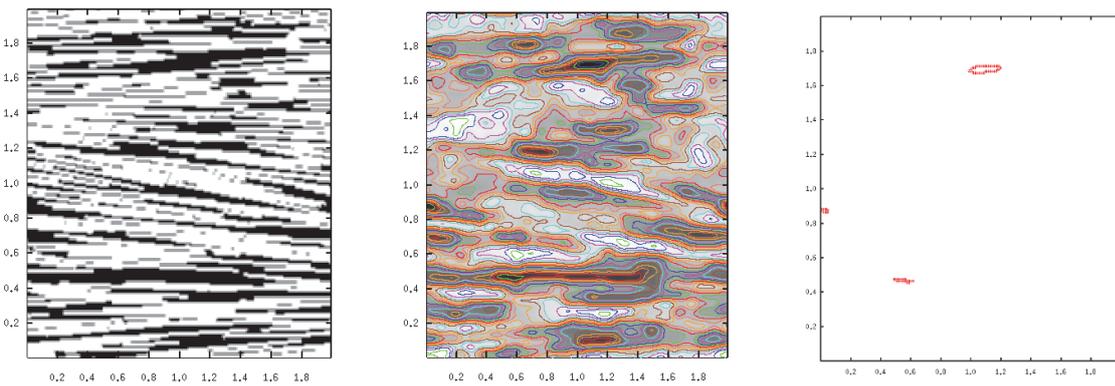
図 2.3.1-11 初期配向角度の異なる条件における積層構造の変化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=50$ )



(I) 初期配置



(II) MC step= $1 \times 10^6$



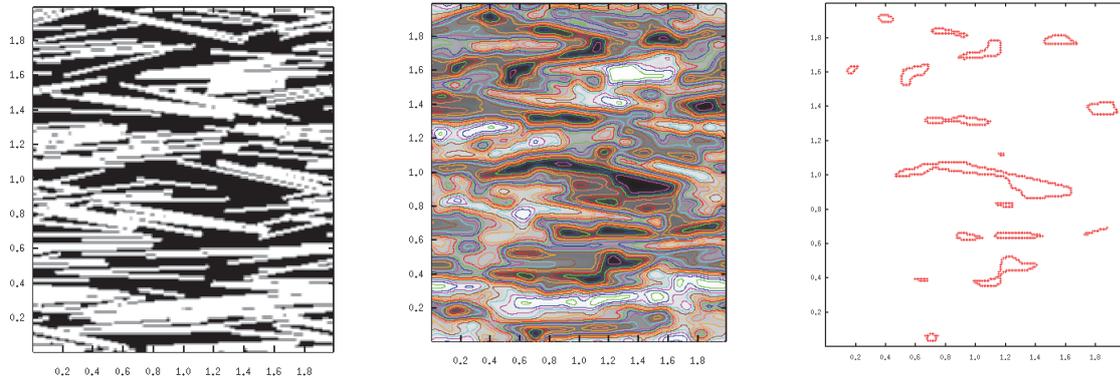
(III) MC step= $6 \times 10^6$

(a) 断面積層構造

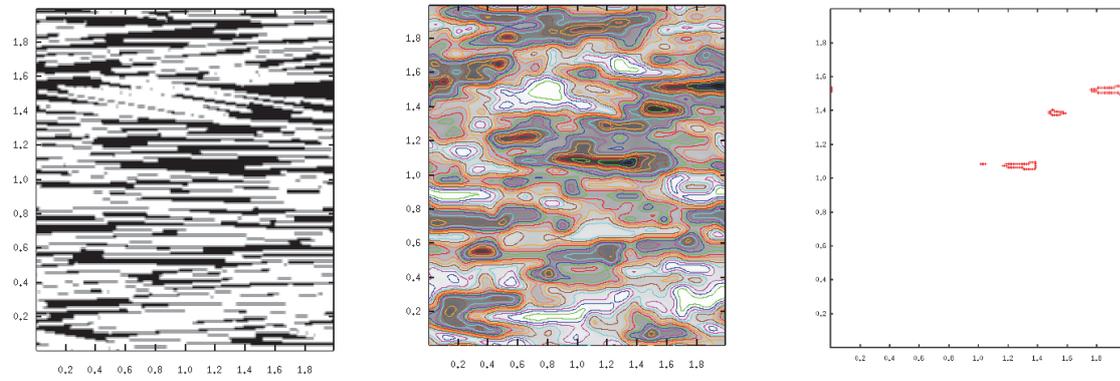
(b) 断面濃度場

(c) 空隙領域

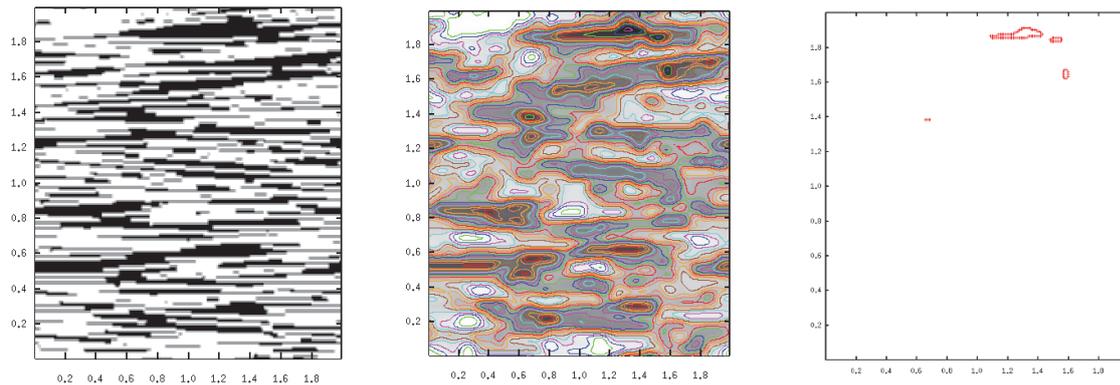
図 2.3.1-12 初期配向角度  $\cos \gamma = 0.92$  の条件における積層構造の変化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=50$ )



(I) 初期配置



(II) MC step= $1 \times 10^6$



(III) MC step= $6 \times 10^6$

(a) 断面積層構造

(b) 断面濃度場

(c) 空隙領域

図 2.3.1-13 初期配向角度  $\cos \gamma = 0.97$  の条件における積層構造の変化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=50$ )

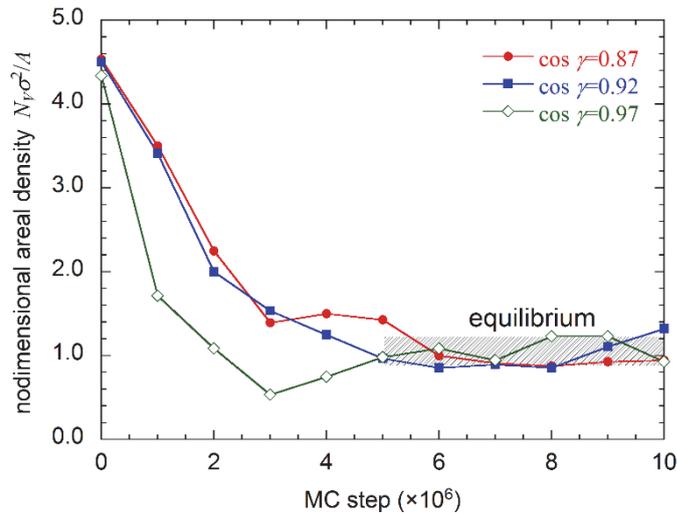


図 2.3.1-14 空隙の無次元断面数密度  $N_v \sigma^2 / A$  の変化 (無次元密度  $N \sigma^3 / V = 50$ )

$\cos \gamma = 0.92$  の条件では、計算初期ではいびつな形状の空隙が数多く存在するが、MC step の増加にともなって空隙数が極端に減少していく様子が確認できる。これらの結果より、本密度条件 (無次元密度  $N \sigma^3 / V = 50$ ) では、図 2.3.1-12 (III) 及び図 2.3.1-13 (III) で示された構造が、平衡状態に近い構造であると定性的に推察できる。

1) の b. で述べたように、剛体ポテンシャルを仮定した構造解析では、系のエネルギーをモニタリングすることによって平衡状態を判定することができない。したがって本研究では、図 2.3.1-12 及び図 2.3.1-13 で示したような空隙特性をモニタリングすることにより、平衡状態の判別を試みた。図 2.3.1-14 に、無次元密度  $N \sigma^3 / V = 50$  における空隙の無次元断面数密度  $N_v \sigma^2 / A$  ( $N_v$ : 空隙個数、 $A$ : 断面積) の変化を示す。ここで空隙の無次元断面数密度は、初期配向方向と垂直な 2 方向に対して 14 断面で空隙個数を計数して求めたものである。図 2.3.1-14 に示されるように、予め粒子が揃っている  $\cos \gamma = 0.97$  の条件では、200 万回程度の MC step でほぼ平衡に達するのに対し、不揃いな初期配置から計算を開始する  $\cos \gamma = 0.87$  の条件では、より多くの MC step を必要とすることがわかる。図 2.3.1-14 の結果より、無次元密度  $N \sigma^3 / V = 50$  の条件では 500~600 万回程度の MC step で粒子が平衡構造に達していることが推察される。

次に、より高密度条件である無次元密度  $N \sigma^3 / V = 100$  の条件における Monte Carlo 解析の結果に関して空隙構造を調べた。図 2.3.1-15 に、初期粒子配置に異なる配向角度の範囲 ( $\cos \gamma = 0.92$ ,  $\cos \gamma = 0.95$  及び  $\cos \gamma = 0.97$ ) を仮定した解析結果を示す。本密度条件はモンモリロナイトの物性換算で乾燥密度  $0.42 \text{ Mg/m}^3$  に相当する条件であり、初期配向角度の制限をある程度大きくしなければ初期構造を設定することが不可能であった。また図 2.3.1-16~図 2.3.1-18 に、各条件における 2 次元粒子構造、断面濃度場及び抽出された空隙領域を示す。図 2.3.1-15 より、各条件の初期配置にはかなりの差異が見られるが、MC step の増加にともなって構造が変化し、各条件の構造に差異が見られなくなっていく様子が確認できる。しかしながら図 2.3.1-15 (III) で示される MC step が 800 万回後の構造では、 $\cos \gamma = 0.95$  及

び  $\cos \gamma=0.97$ の条件では類似した粒子構造が確認できるのに対し、最も初期配置が不揃いであった  $\cos \gamma=0.92$ の条件(図 2.3.1-15 左列)では、他の2条件との間に構造の差異が見られることがわかる。

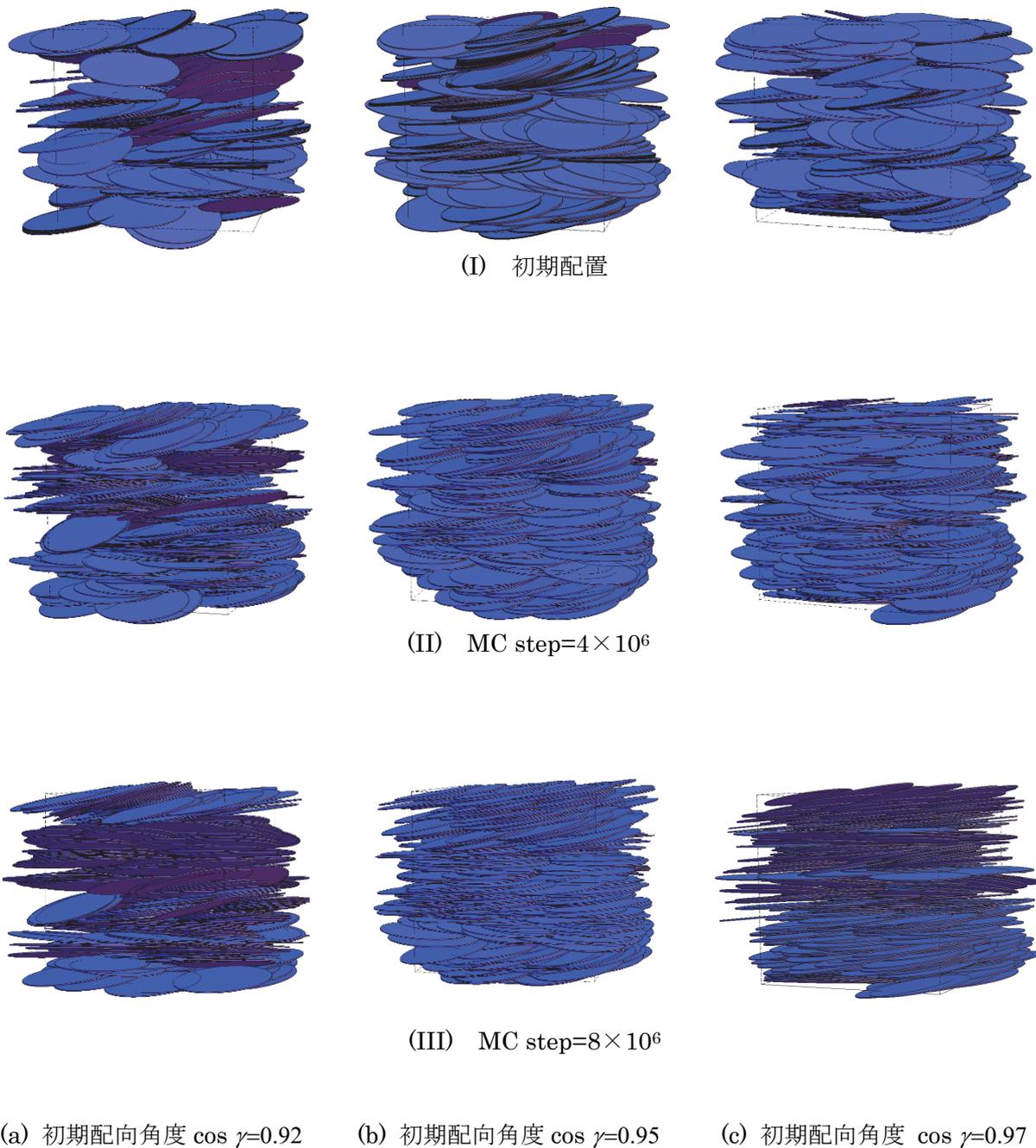


図 2.3.1-15 初期配向角度の異なる条件における積層構造の変化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=100$ )

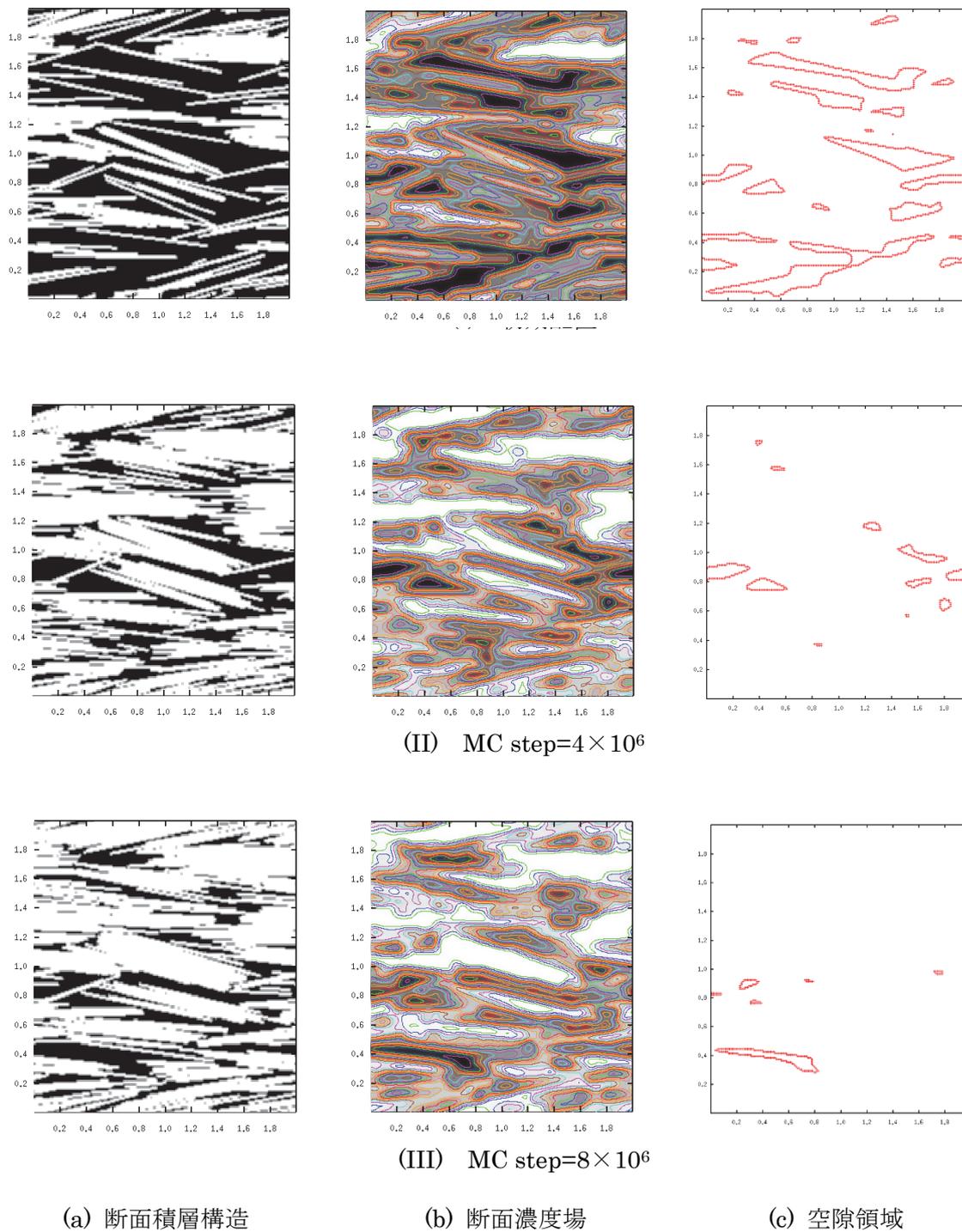


図 2.3.1-16 初期配向角度  $\cos \gamma=0.92$  の条件における積層構造の変化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=100$ )

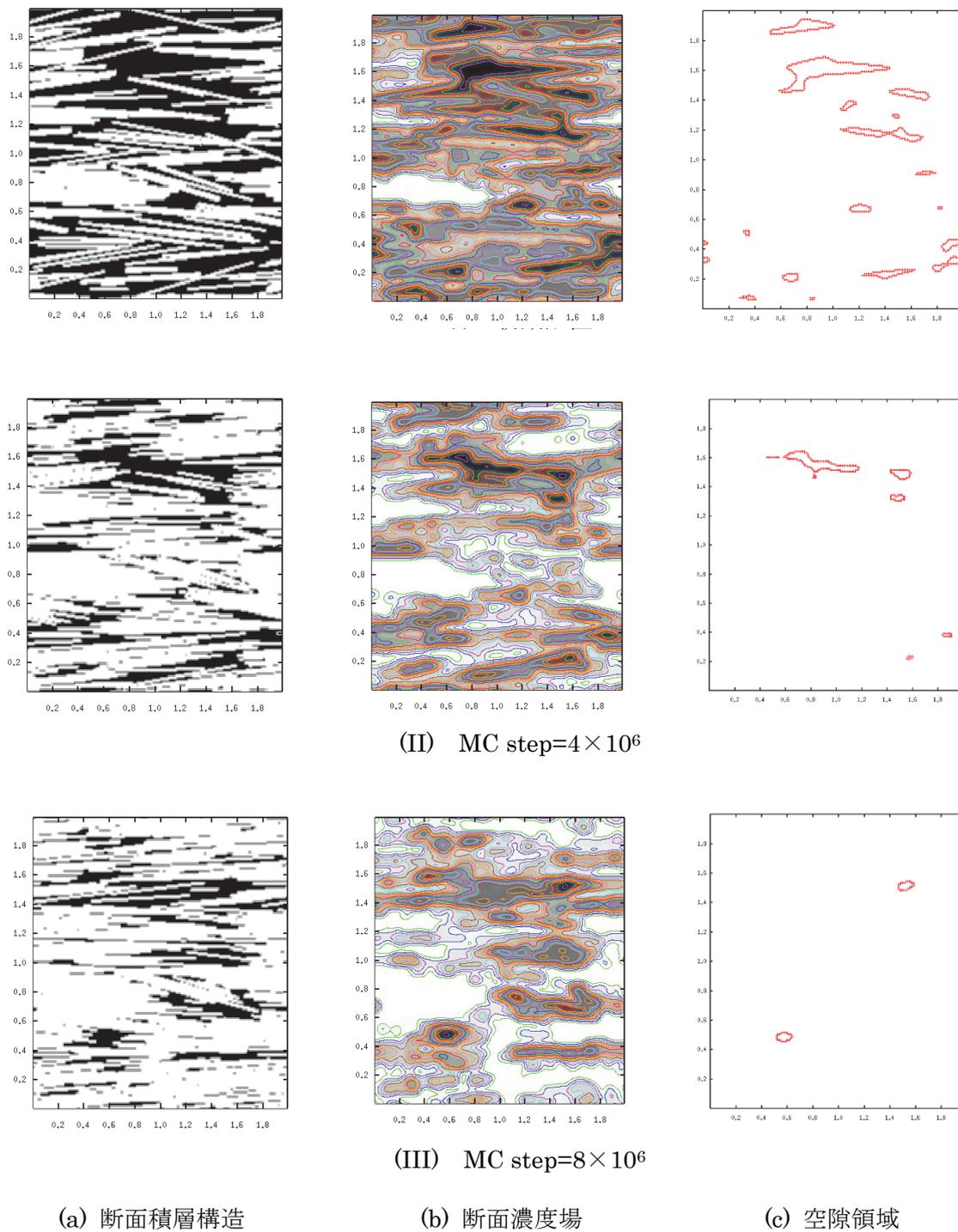
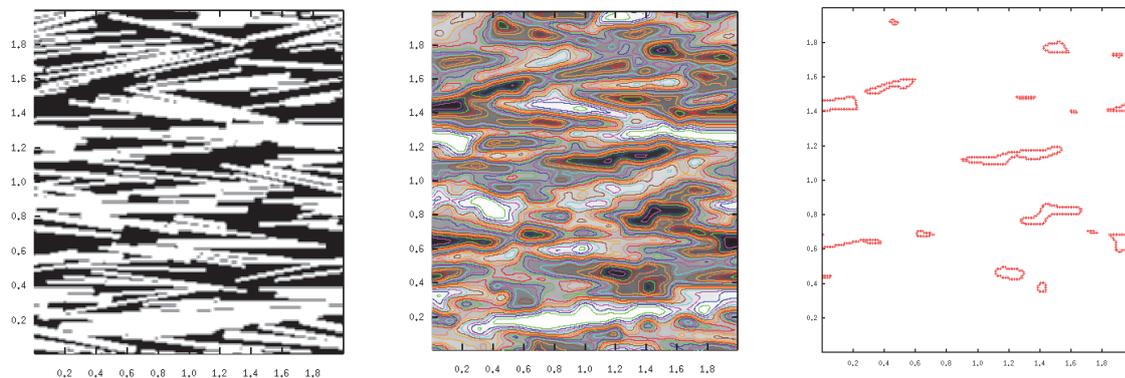
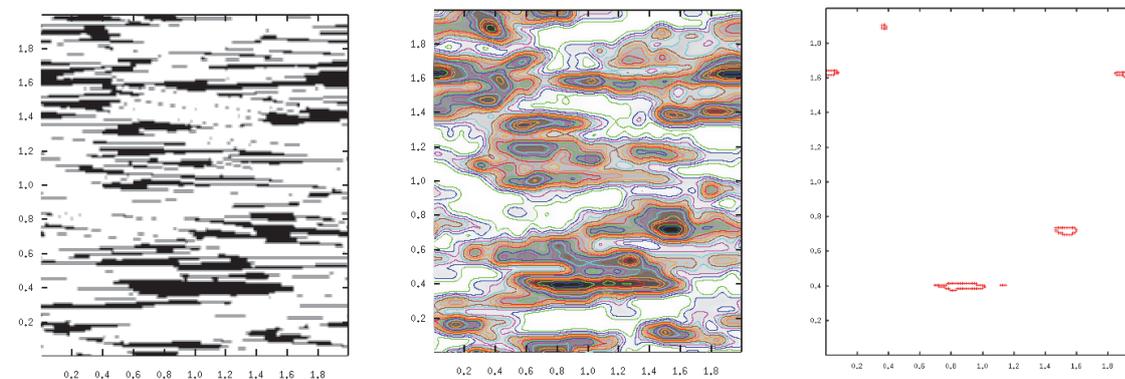


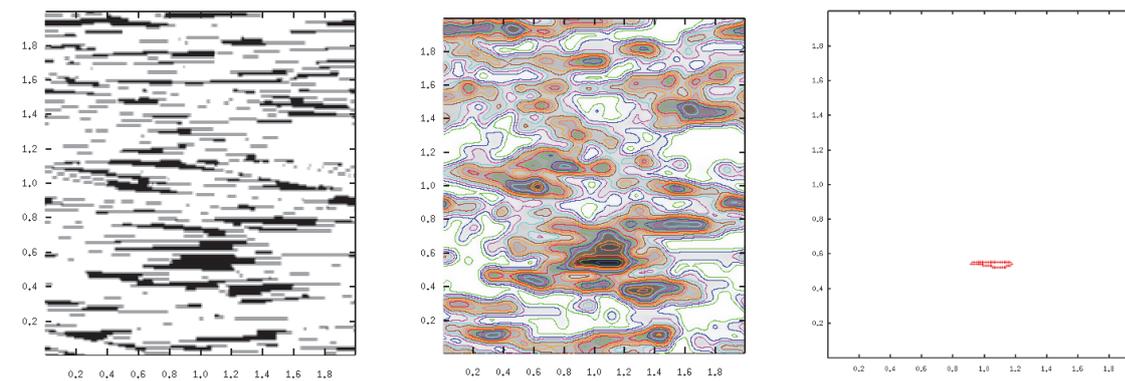
図 2.3.1-17 初期配向角度  $\cos \gamma=0.95$  の条件における積層構造の変化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=100$ )



(I) 初期配置



(II) MC step= $4 \times 10^6$



(III) MC step= $8 \times 10^6$

(a) 断面積層構造

(b) 断面濃度場

(c) 空隙領域

図 2.3.1-18 初期配向角度  $\cos \gamma=0.97$  の条件における積層構造の変化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=100$ )

この構造の差異は、図 2.3.1-16～図 2.3.1-18 で示される断面積層構造からも確認できる。全ての条件において MC step の増加にともなって円板状粒子の配向が進行するが、 $\cos\gamma=0.92$  以外の条件は最終的にはほぼ平行に粒子が配向するのに対して、 $\cos\gamma=0.92$  の条件では不揃いな粒子配置が残っていることがわかる。また空隙領域は MC step の増加にともなってサイズが急激に小さくなり、個数が少なくなっていく様子が確認されるが、 $\cos\gamma=0.92$  の条件では、他の 2 条件に比べて大きな空隙が残ることがわかる。以上の結果は、高密度条件下では、Monte Carlo 解析により得られる最終的な構造が、初期配置に依存する可能性があることを示唆している。

図 2.3.1-19 に、無次元密度  $N\sigma^3/V=100$  の条件における無次元断面数密度  $Nv\sigma^2/A$  の変化を示す。図 2.3.1-19 で示した無次元密度  $N\sigma^3/V=50$  の条件よりは判別しづらいが、 $\cos\gamma=0.95$  及び  $\cos\gamma=0.97$  の条件では MC step が 800 万回程度でほぼ一定の空隙数 ( $Nv\sigma^2/A=0.1\sim 0.3$  程度) になっているのに対し、 $\cos\gamma=0.92$  の条件では、 $Nv\sigma^2/A=1.5$  程度で一定値に達していることがわかる。他の 2 条件の結果を平衡状態とすると、 $\cos\gamma=0.92$  の条件では平衡状態とは別の準安定状態のような構造になっている可能性を示唆している。

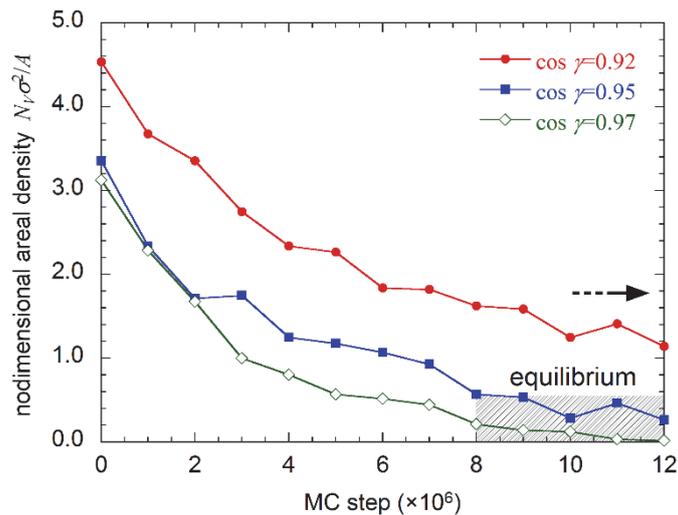
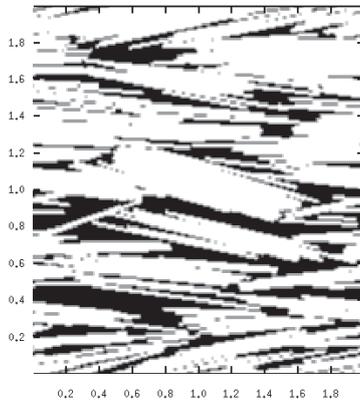


図 2.3.1-19 空隙の無次元断面数密度  $Nv\sigma^2/A$  の変化 (無次元密度  $N\sigma^3/V=100$ )

図 2.3.1-20 に、無次元密度  $N\sigma^3/V=100$ 、初期配向角度  $\cos\gamma=0.92$  の条件での 800 万 MC step 後の 2 次元粒子構造、及び既往の研究で考えられているモンモリロナイト粒子の積層構造の比較を示す。Pusch[20]によれば、モンモリロナイト粒子は凝集体を形成した後に圧密するため図 2.3.1-20 (b) のような集団を形成し、各集団の間に比較的大きな空隙が形成される。本解析が剛体ポテンシャルのみを考慮しているにもかかわらず、このような実際のモンモリロナイト粒子の構造と類似した結果が得られるのは、高密度条件下ではとり得る状態数が圧倒的に少なくなるため、粒子は局所的に配向しなければ空間を占有することができず、また局所的に配向した粒子はランダムな状態に移行することが難しいので準安定

状態として存在するためであると考えられる。このように、解析と実際の系とでは局所配向構造の成因は異なるが、ある密度条件以上では、局所的な配向構造が準安定状態として存在することは興味深い結果である。



(a) 解析結果 ( $N\sigma^3/V=100$ ,  $\cos \gamma=0.92$ )



(b) Puschによる描画 (文献[20]のFig.5のイラストを元に改変)

図 2.3.1-20 粒子断面積層構造の既往の研究との比較

#### b. 単分散粒子及び多分散粒子の空隙特性に基づく平衡構造の評価

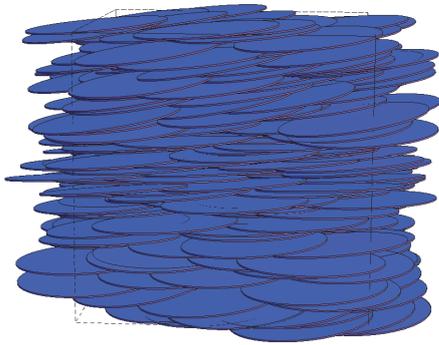
図 2.3.1-21 に、前節で示した空隙個数 (断面数密度) の評価によって決定した単分散及び多分散粒子系の平衡構造を示す。単分散粒子系については、図 2.3.1-14 及び図 2.3.1-19 の結果から無次元密度  $N\sigma^3/V=50$  の条件では初期配向角度  $\cos \gamma=0.92$  の 800 万 MC step 後の結果、無次元密度  $N\sigma^3/V=100$  の条件では初期配向角度  $\cos \gamma=0.95$  の 800 万 MC step 後の結果を平衡構造と判断した。また多分散粒子系については、図 2.3.1-14 及び図 2.3.1-19 で示した単分散粒子系の空隙個数の変化とほぼ同様の傾向を示したことから、無次元密度  $N\sigma^3/V=50$  の条件では初期配向角度  $\cos \gamma=0.92$  の 1000 万 MC step 後の結果、無次元密度  $N\sigma^3/V=100$  の条件では初期配向角度  $\cos \gamma=0.95$  の 1000 万 MC step 後の結果を平衡構造とした。なお、前節で述べたように、高密度条件では平衡状態とは別の準安定状態と見られる構造が得られるが、ここでは準安定状態の空隙評価に関しては考察せず、平衡構造に対してのみ空隙評価を行う。

図 2.3.1-21 より、単分散粒子系では密度条件にかかわらず粒子が揃った規則的な積層構造が確認できる。一方、多分散粒子系でも規則的な積層構造自体は確認できるが、粒子サイズのばらつきの影響により、1 方向のみに揃った構造ではなく、連続的に配向の方向が変化するような積層構造が確認できる。このような配向の方向変化は、粒子のとり得る状態数が多い低密度条件 ( $N\sigma^3/V=50$ ) の方が顕著に見られる。また、粒子の多分散性の大きさを表す標準偏差  $\sigma_g$  が大きい方が、配向方向の変化が大きいことが確認できる。

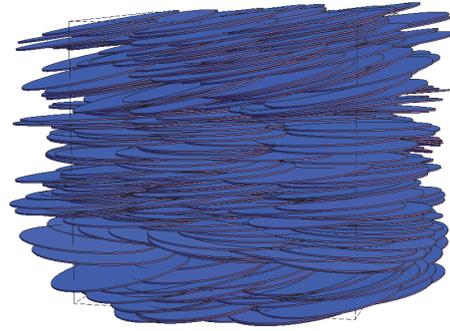
ここで示した各密度条件における単分散及び多分散粒子の平衡構造に対して、1)の e.で述べた空隙特性を調べることにより、内部構造の評価を試みた。図 2.3.1-22～図 2.3.1-24 に、図 2.3.1-21 で示した単分散及び多分散粒子系の各構造に対する楕円近似により得られた空隙の断面数密度、面積相当径及びアスペクト比を示す。まず図 2.3.1-22 に示される空隙の断面数密度は、粒子の密度増加にともない急激に減少することがわかる。また、低密度条件では単分散系と多分散系の空隙個数には差が見られるが、密度の増加にともなって、その差は小さくなっている。これは、低密度条件では多分散粒子の方がさまざまな配置をとりやすいため空隙個数は単分散粒子に比べて多くなるが、高密度条件では積層構造が卓越してとり得る粒子配置が少なくなり、空隙の個数差が小さくなるためであると考えられる。

図 2.3.1-23 に示す空隙のサイズ(面積相当径)に関しても、粒子の密度増加にともない小さくなる傾向を示すが、高密度条件では単分散系と比較して多分散系の方が空隙サイズは若干小さくなることがわかる。これは、積層構造が卓越した状態では、多分散系の方が円板状粒子の面に平行な方向に関する自由度(配置の状態数)が大きくなるためであると推察される。また図 2.3.1-24 に示す空隙の形状を示すアスペクト比は、単分散系及び多分散系の両条件で 3～5 程度の値(空隙が円形の場合アスペクト比は 1)を示している。したがって空隙は全ての平衡構造で、かなり扁平な形状を有していることがわかる。

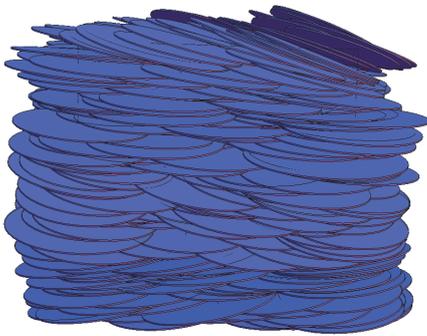
図 2.3.1-25 及び図 2.3.1-26 は、各密度条件における空隙の配向角(近似楕円の長軸方向の角度)の確率密度分布を示しており、90 deg. が粒子の積層構造と垂直な方向、0 及び 180 deg.が積層構造と平行な方向を表す。密度が大きい条件では空隙個数が少ないためにばらつきが見られるが、両条件ともに、空隙は粒子の積層構造と平行な方向を向いていることがわかる。また単分散系と多分散系では結果の傾向にほとんど差が見られないことから、空隙の配向角に対する粒子の多分散性の影響は小さいことがわかる。



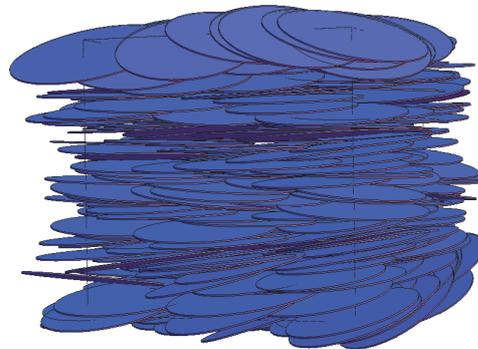
(a) 単分散粒子系 ( $N\sigma^3/V=50$ )



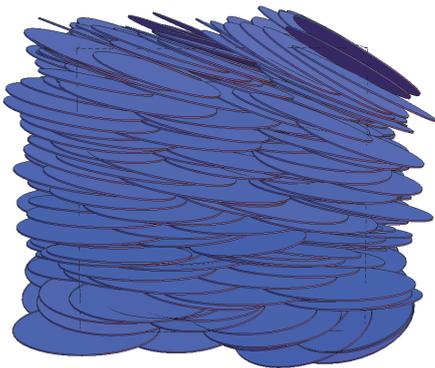
(b) 単分散粒子系 ( $N\sigma^3/V=100$ )



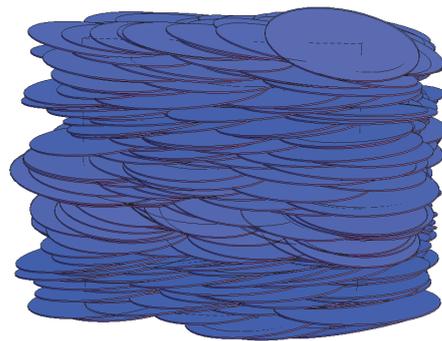
(c) 多分散粒子系 ( $N\sigma^3/V=50, \ln\sigma_g=0.065$ )



(d) 多分散粒子系 ( $N\sigma^3/V=100, \ln\sigma_g=0.065$ )



(e) 多分散粒子系 ( $N\sigma^3/V=50, \ln\sigma_g=0.09$ )



(f) 多分散粒子系 ( $N\sigma^3/V=100, \ln\sigma_g=0.09$ )

図 2.3.1-21 単分散及び多分散粒子系の平衡構造

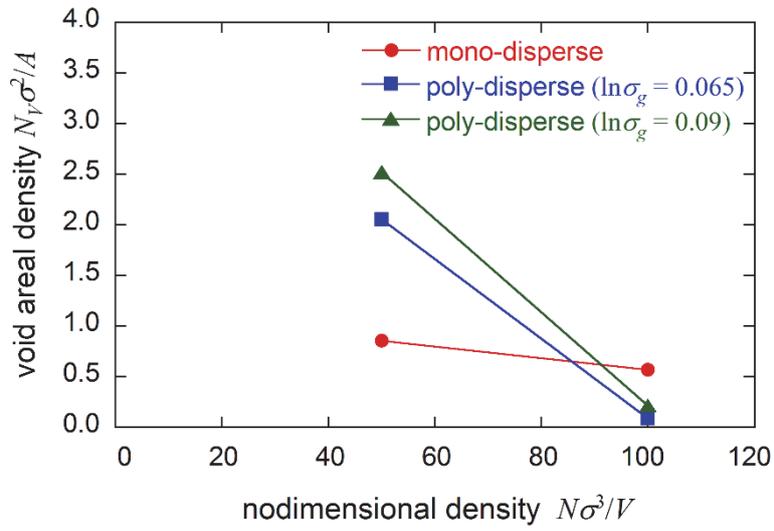


図 2.3.1-22 平衡構造における空隙の断面数密度

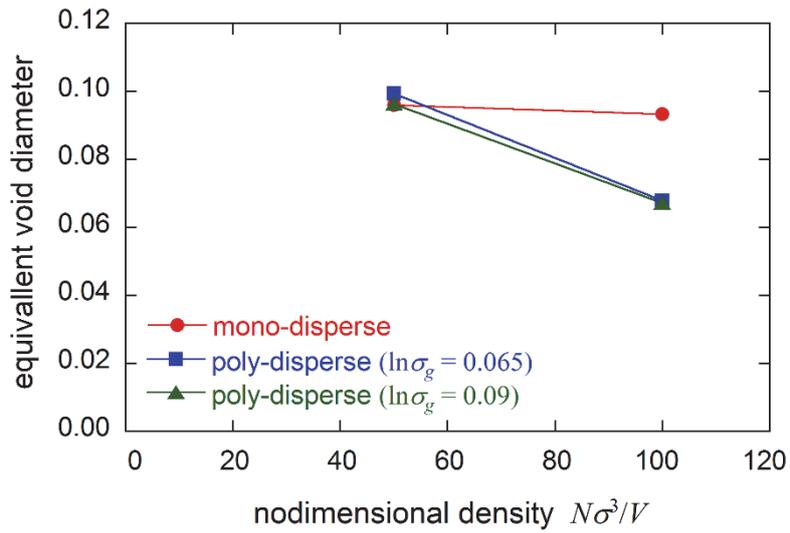


図 2.3.1-23 平衡構造における空隙の面積相当径

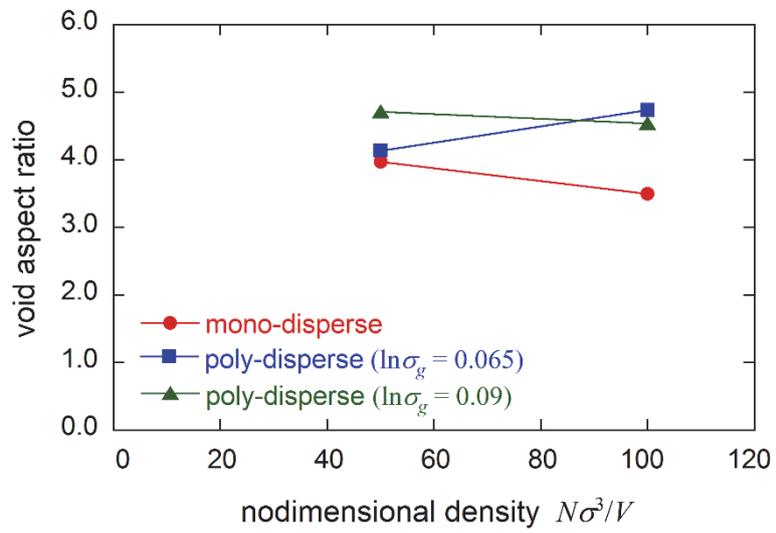


図 2.3.1-24 平衡構造における空隙のアスペクト比

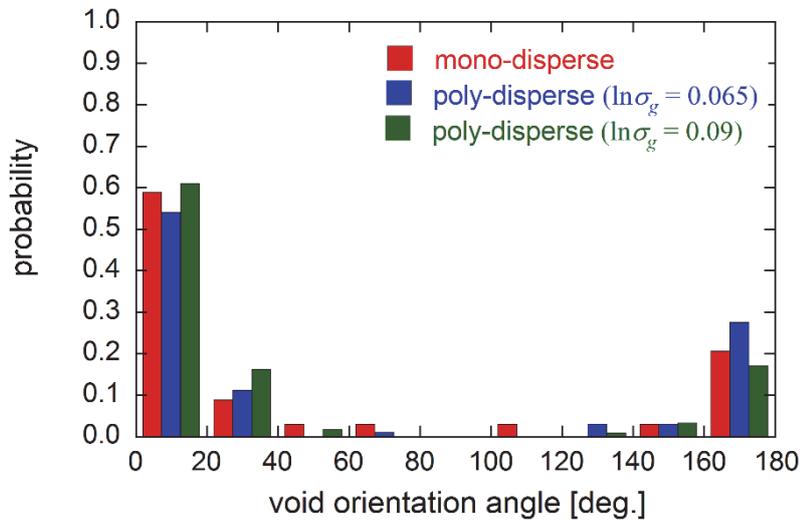


図 2.3.1-25 平衡構造における空隙の配向角（無次元密度  $N\sigma^3/V=50$ ）

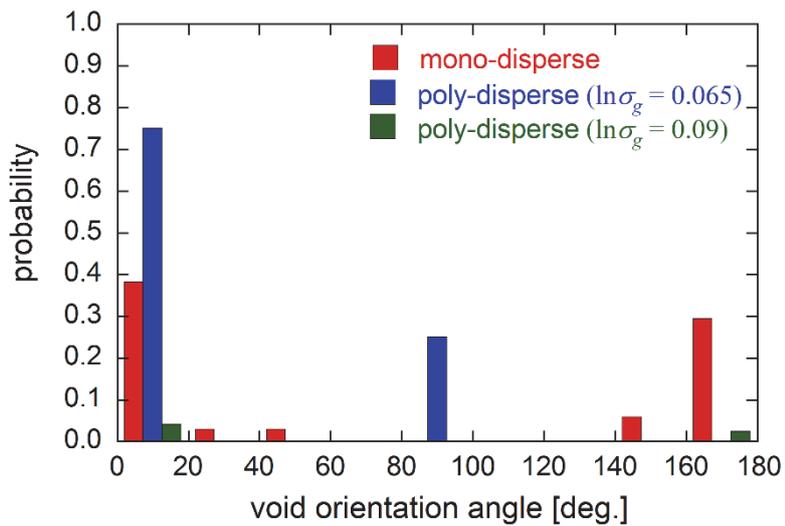


図 2.3.1-26 平衡構造における空隙の配向角（無次元密度  $N\sigma^3/V=100$ ）

### c. 単分散粒子及び多分散粒子の実効比端面面積の評価

図 2.3.1-21 で示した単分散及び多分散粒子の平衡構造に関して、実効比端面面積 (Effective Edge Surface Area; Effective ESA) の評価を行った。別の粒子が端部に接近することによって生じる反応サイトの遮蔽効果 (物理的マスキング) を求めるために、端部の遮蔽領域のモデル計算 (モデルの詳細は文献 [13] 参照) を行った。図 2.3.1-27 は、単分散粒子の平衡構造に関して遮蔽パラメータ  $\delta$  を変化させた場合の乾燥密度 (dry density) と実効比端面面積 (Effective ESA) との関係を示したものである。ここで遮蔽パラメータは粒子端部と別の粒子の表面との垂直距離を表すものであり、本解析では  $\delta = 0.01\sigma \sim 0.08\sigma$  ( $\sigma$ : 円板状粒子の直径) の範囲で遮蔽パラメータを変化させて検討を行った。この遮蔽パラメータの範囲はモンモリロナイト換算 ( $\sigma = 450\text{nm}$ ) では  $4.5\text{nm} \sim 36\text{nm}$  の範囲の遮蔽長に相当する。

図 2.3.1-27 に示されるように、各条件で実効比端面面積は乾燥密度の増加にともなって小さくなることがわかる。また遮蔽パラメータが大きいほど遮蔽領域と判定される範囲が大きくなるため実効比端面面積は減少し、特に  $\delta = 0.08\sigma$  の条件では粒子端部のほとんどが遮蔽領域と判定されていることがわかる。また図 2.3.1-27 の実線は、これまでの Monte Carlo 解析 [13] の結果から得られた  $\delta = 0.02\sigma$  の条件における対数回帰曲線を示している。このような実効比端面面積の対数関数的な変化は従来の幾何学モデルによる計算結果 [21] などでも示されており、本解析結果も同様の傾向を示していることがわかる。しかしながら、実効比端面面積の大きさ自体はこれまでの解析結果よりも全体的に小さい値となっていることがわかる。この原因として、従来の解析では 2) の a. で示したような準安定状態を平衡状態としていたことなどが考えられる。また、実線で示した過去の研究における遮蔽パラメータ  $\delta = 0.02\sigma$  の条件は、実験結果との整合性が良い条件であったが、モンモリロナイト換算で  $\delta = 9\text{nm}$  に相当するため遮蔽長としては若干大きめの値であった [13]。本解析結果では、実線上の値はおおよそ  $\delta = 0.012\sigma \sim 0.015\sigma$  程度の遮蔽パラメータの値に相当すると見積もられ、この場合遮蔽長は  $5 \sim 7\text{nm}$  程度に対応する。以上の結果から、本解析結果はより実際に近い比端面面積を示していると考えられる。

図 2.3.1-28 及び図 2.3.1-29 は、多分散粒子系の平衡構造に関する実効比端面面積のモデル計算の結果を示している。両図に示されるように、多分散粒子系の実効比端面面積は、単分散系とほとんど同じ値となり、また粒子サイズのばらつきの程度 ( $\ln\sigma_p$ ) の大きさにもほとんど依存しないことがわかる。したがって本解析条件の範囲内では、実効比端面面積は粒子の多分散性の影響をほとんど受けず、密度条件のみによって決定されることが考えられる。

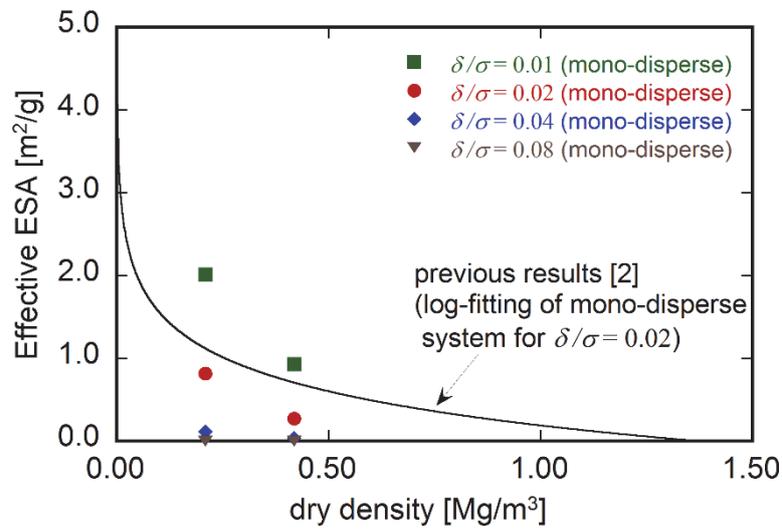


図 2.3.1-27 単分散粒子系の実効比端面面積

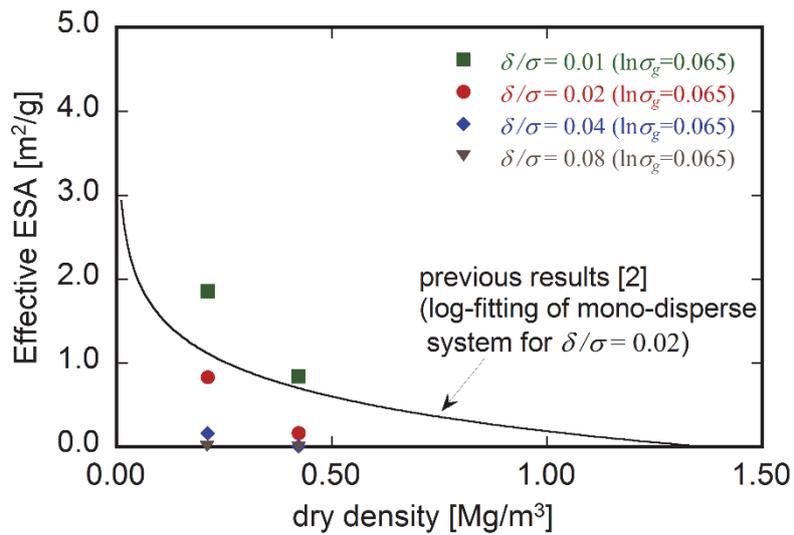


図 2.3.1-28 多分散粒子系の実効比端面面積 ( $\ln\sigma_g = 0.065$ )

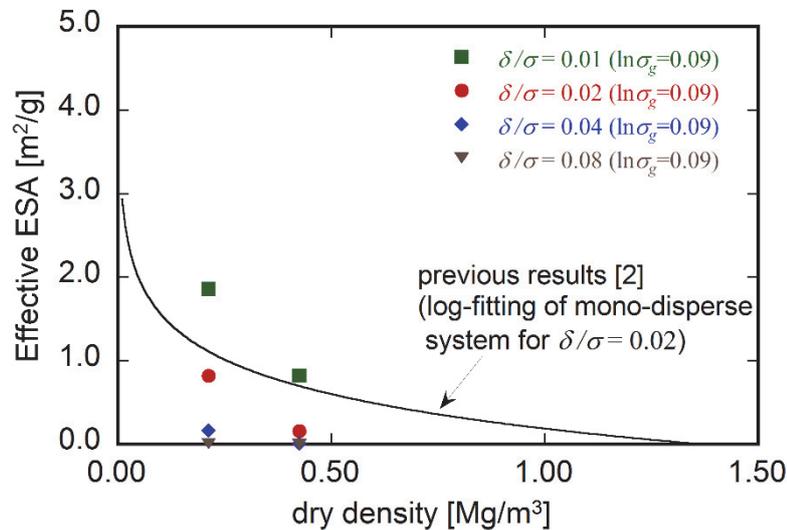


図 2.3.1-29 多分散粒子系の実効比端面積 ( $\ln\sigma_g=0.09$ )

(2) モンモリロナイトの実効反応表面積の定式化

前節(1)のモンテカルロ計算による数学的アプローチ検討により、粒子の多分散性は実効比端面積にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。平成 27 年度の検討は、平成 26 年度の検討よりもより実際により近い比端面積を示していると考えられた。(1)の実効比端面積の検討成果に回帰曲線の式を掲載し図 2.3.1-30 に示す。図 2.3.1-30 に示されている曲線は、平成 26 年度の検討結果であり、準安定構造をとったケースを考慮すると、安全側に実効反応表面を示す式となる。平成 24 年度の検討では、試験結果を鑑み、球体のパッキングによる幾何学的なアプローチより検討した結果より、図 2.3.1-31 の曲線が示されている。

以上の成果より、モンモリロナイトの反応速度式に考慮されるべきモンモリロナイトの反応表面積は、平成 26 年度までの検討で得られた式で示すことが妥当と考えられ、以下の様に定式化することとした。

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

$A_{min}$ : 実効露出端面積 [m²/g]、 $\rho_d$ : 乾燥密度 [Mg/m³]

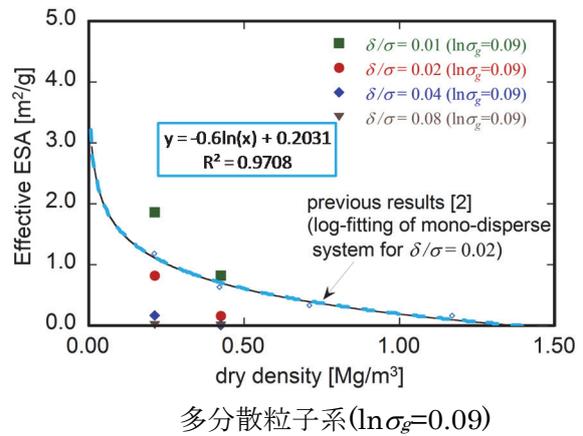
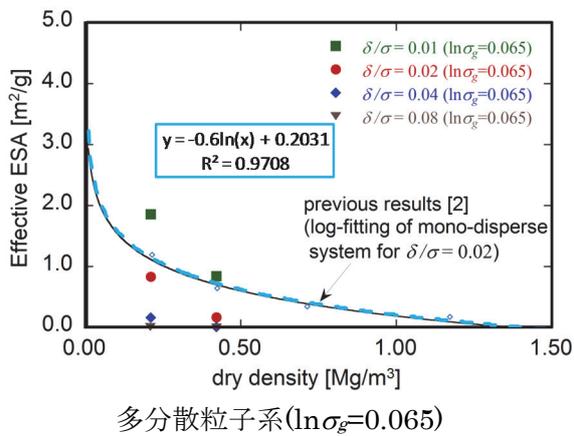
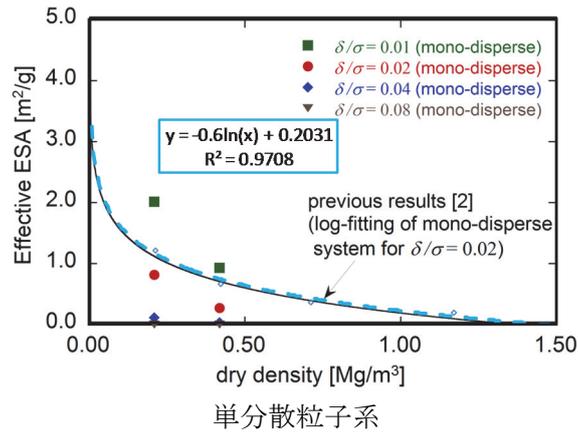


図 2.3.1-30 実効比端面積

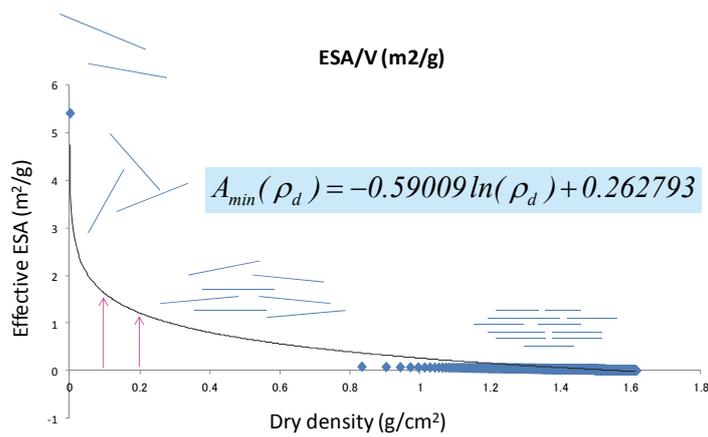


図 2.3.1-31 圧密スメクタイトの実効露出端面積

### 2.3.2 ベントナイト系材料の溶解モデルの高度化まとめ

圧密状態のモンモリロナイト粒子における溶解速度低下のメカニズムを物理的な観点から説明するために、剛体ポテンシャルのみを仮定した円板状粒子の Monte Carlo 解析を行った。これまでの研究 [12][13] から、粒子の体積排除効果のみを考慮した解析でも複雑な積層構造を示すことが示されていた。そこで本研究では、初期条件の依存性を含む計算条件に関する詳細な検討を行うために、さまざまな計算条件を仮定して円板状粒子の平衡構造を求めた。さらに粒子サイズのばらつきの影響を考慮した多分散粒子系の構造解析を同時に行い、粒子の多分散性によってどのように平衡構造が変化するのかについて調べた。

一般に、剛体ポテンシャルを考慮した解析では系のエネルギー変化から平衡状態を判定することができないため、本研究では粒子構造内部に存在する空隙の個数、サイズ、形状及び姿勢のような幾何学的特性をモデル化することにより、平衡構造であるかどうかの判別を行った。その結果、低密度条件では異なる初期配置を仮定しても同じような平衡構造を示すのに対して、高密度条件では初期配置条件によって平衡状態とは別の準安定状態のような構造を示す可能性があることが示唆された。

さらに上で述べたような、粒子層内部に存在する空隙の幾何学的特性のモデル化から、単分散及び多分散系の各密度条件における空隙の平均的なサイズ、扁平度、配向角度を求めた。これらの結果は、例えば将来的にモンモリロナイト粒子の溶解挙動、及び溶解にともなう粒子のサイズ減少に関する計算モデルを構築する際に有用な情報となることが期待される。

さらに各密度条件で得られた平衡構造に対して実効比端面積の計算を行った結果、密度増加にともなう実効比端面積の対数関数的な減少など、既往の研究と矛盾しない結果が得られた。また本解析条件（密度条件）の範囲では、粒子の多分散性はほとんど実効比端面積に影響を及ぼさないことがわかった。以上の結果は実際の TRU 廃棄物処分における緩衝材の溶解速度の予測を考える上で重要な結果であると考えられる。

平成 26 年度までに定式化した実効反応表面積の式は、平成 27 年度の検討で、準安定構造をとったケース等を考慮した安全側に実効反応表面積を示す式となる。

以上の成果より、モンモリロナイトの反応速度式に考慮されるべきモンモリロナイトの反応表面積は、平成 26 年度までの検討で得られた式で示すことが妥当と考えられ、以下の様に定式化することとした。

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

$A_{min}$ : 実効露出端面積 [m<sup>2</sup>/g]、 $\rho_d$ : 乾燥密度 [Mg/m<sup>3</sup>]

なお、準安定状態となる条件、モンモリロナイト粒子形状(楕円状)を考慮した解析、空隙の定量手法及び低密度から高密度までの統一的な粒子間のポテンシャルの設定等について、モデルの信頼性を担保する上で明確にしていく必要がある。



表 2.4.1-1 各材料の化学組成

試料名	化学組成 (wt%)												
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cl	ig.loss
OPC	64.56	21.52	5.22	2.65	1.45	2.04	0.28	0.47	0.28	0.23	0.09	0.011	1.13
フライアッシュ (東北FA)	2.30	60.77	23.74	4.85	0.98	0.40	0.79	1.26	1.39	0.31	0.03	0.000	2.69
高炉スラグ (エスメント)	43.37	32.90	12.78	0.30	5.30	3.96	0.18	0.36	0.55	0.00	0.54	0.000	1.31
シリカフェーム	0.26	93.86	0.79	0.36	0.70	0.53	0.33	1.12	0.00	0.12	0.00	0.074	2.13

(2) 溶解試験方法

溶解試験条件を表 2.4.1-2 に示す。

1) 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 溶解試料を作製した。

- ・溶解水準 3水準
- ・硝酸アンモニウム溶液濃度 1.0M
- ・液固比 5、7.5、12.5 (BFSC70、FAC30 は液固比 7.5、12.5 のみ実施)
- ・浸漬期間 20W

試薬/固相質量比を NS 比とする。溶脱試験試料名はセメント略号-N(NS 比)で表記する。

2) 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。拡散係数が測定できる厚さの試料を均質に溶解させることは困難なため、塩化物イオンの拡散係数の測定は実施しない。溶解変質部分の鉱物相や空隙構造等に関して、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。イオン交換水に浸漬した試料の試料名はセメント略号-IEW と表記した。

表 2.4.1-2 溶解試験条件

	試料形状	浸漬期間 (月)	試薬濃度 (mol/L)	液固比 (L/S)	試薬/固相比 (NS)
イオン交換水 溶脱	0.5mm薄片	3	—	1500	—
硝酸 アンモニウム 溶脱	3mm平板	3	1.00	5	0.4
		3	1.00	7.5	0.6
		3	1.00	12.5	1.0

### (3) 試料の分析方法

(1)の健全試料及び(2)溶解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 1)~3), 6)及び 7)の項目、空隙構造モデルの計算に必要な下記の 4)及び 5)について試験を行った。各試験方法を以下に示す。

#### 1) 空隙径分布

水銀圧入式ポロシメータ (Micromerotics 社製 AutoPoreIV) を使用して空隙径分布を測定した。

試料形状：5mm 程度の塊状

試料乾燥：凍結乾燥機 (到達真空度は 30~40Pa 程度)

測定圧力：14.7~60000psia

測定範囲：0.003~300 $\mu$ m

#### 2) Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>の定量

示差熱重量分析装置 (TG/DTA Rigaku 社製 Thermo plus evo2 TG8121) により、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>を定量した。

#### 3) ペースト部分の鉱物相組成

X線回折装置 (Rigaku 社製 Multiflex) を使用し、40kV、40mA の CuK $\alpha$ 線を使用して、X線回折ピークを取得した。測定結果からリートベルト解析により鉱物相組成を定量した(使用ソフト Siroquant)。

試料乾燥状態：Ar ガス乾燥

#### 4) 試料断面の反射電子像

相組成を算出するために、各試料 16 枚の背面反射電子像を取得した。加速電圧は 15kV、ワーキングディスタンスは 17mm で倍率 500 倍の測定を行った。測定範囲は 200 $\times$ 150 $\mu$ m とし、1 画像は 640 $\times$ 480 画素からなるため、1 画素の大きさは約 0.32 $\mu$ m である。

#### 5) 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各試料に対して 100 点測定し、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。

#### 6) 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、溶解試験前後の試料の元素組成分析を行い、溶解に伴う元素組成の変化や溶解状況を観察した。測定条件は加速電圧 15KV、照射電流 5 $\times$ 10<sup>-8</sup>A、ビーム径 10 $\mu$ m とし、測定元素は、Ca、Si、Al、S、Na、Fe の 6 元素とした。

#### 7) 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、二次側は超純水とする。試料を拡散して二次側セルに移動した塩化物イオン濃度の変化を測定し、下式により拡散係数  $D(\text{cm}^2/\text{s})$  を算出した。

$$D = \frac{L}{Cn} \times (dc/dt \times \frac{V}{A})$$

L は試験体厚さ(cm)、Cn は一次側セルの塩化物イオン濃度(mol/L)、A は試験体断面積( $\text{cm}^2$ )、V はセルの溶液体積 (L)、dc/dt は塩化物イオンの濃度勾配(mol/L/s)であり、本試験条件ではセルの溶液体積 (V) は  $500\text{cm}^3$  であり、溶液濃度は 0.4M、試料の厚さは 3mm である。

#### (4) 試料の分析結果

##### 1) 空隙径分布

溶解試験後試料の質量減少率、密度、空隙率の測定結果を表 2.4.1-3 に示す。初期試料と比較して(表中には○○○-BL と表示)、溶脱試験後試料はかさ密度が低下し、空隙率が増加した。NS 比と溶脱率の関係を図 2.4.1-1 に、NS 比と空隙率の関係を図 2.4.1-2 に示す。NS 比が大きいほど、溶脱量(質量減少率)は大きくなり、空隙が増加していた。また、溶脱率と空隙率の関係を図 2.4.1-3 に示した。溶脱率と空隙率には良い相関があることが分かる。NS 比が大きくなると溶脱率や空隙率が大きくなる傾向は、いずれのセメントにおいても見られ、高炉セメントとフライアッシュセメントでは混和材量が多い試料のほうが溶脱しにくい傾向がみられた。

空隙径分布のヒストグラムを図 2.4.1-4～図 2.4.1-8 に示す。初期試料は  $0.1\mu\text{m}$  以下の径に空隙が分布しているのに対して溶脱試験後試料は  $1\mu\text{m}$  程度の空隙が増加しており、溶脱によって粗大な空隙が増大していた。これはイオン交換水溶脱試料も硝酸アンモニウム溶脱試料も同じであり、硝酸アンモニウムによる促進溶脱によって粗増加する空隙はイオン交換水溶脱により増加した空隙と同じだった。これはいずれのセメントにおいても同じ傾向が確認された。

表 2.4.1-3 溶脱試料の質量減少率、密度、空隙率の測定結果

材料	試験項目	試料名	質量減少率 (%)	測定結果		
				かさ密度 (g/ml)	真密度 (g/ml)	空隙率 (%)
BFSC50 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC50-BL	-	1.36	2.07	34.3
	イオン交換水溶脱	BFSC50-IEW	34.7	0.79	2.02	61.1
	硝酸アンモニウム溶脱	BFSC50-N0.4	20.3	1.05	1.99	47.1
		BFSC50-N0.6	33.1	0.90	1.93	53.4
BFSC50-N1.0	39.1	0.86	1.94	56.0		
BFSC70 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC70-BL	-	1.32	2.12	37.5
	イオン交換水溶脱	BFSC70-IEW	20.0	1.04	2.06	49.6
	硝酸アンモニウム溶脱	BFSC70-N0.4	18.5	1.10	1.94	43.1
		BFSC70-N0.6	32.7	0.96	1.96	50.8
BFSC70-N1.0	36.0	0.88	1.93	54.2		
FAC15 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC15-BL	-	1.31	2.16	39.2
	イオン交換水溶脱	FAC15-IEW	26.5	0.92	2.14	56.7
	硝酸アンモニウム溶脱	FAC15-N0.4	20.5	1.05	2.06	48.9
		FAC15-N0.6	33.0	0.90	2.05	56.0
FAC15-N1.0	40.2	0.82	2.07	60.2		
FAC30 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC30-BL	-	1.26	2.07	39.3
	イオン交換水溶脱	FAC30-IEW	21.2	0.98	2.11	53.4
	硝酸アンモニウム溶脱	FAC30-N0.4	20.8	1.02	2.04	49.8
		FAC30-N0.6	32.8	0.88	2.01	56.1
FAC30-N1.0	34.8	0.86	2.02	57.6		
SC10 W/C=0.6 50°C-3M	BL	SC10-BL	-	1.30	2.03	35.6
	イオン交換水溶脱	SC10-IEW	36.1	0.81	1.99	59.2
	硝酸アンモニウム溶脱	SC10-N0.4	20.8	1.07	1.96	45.4
		SC10-N0.6	32.5	0.89	1.95	54.5
SC10-N1.0	41.7	0.78	1.89	58.9		

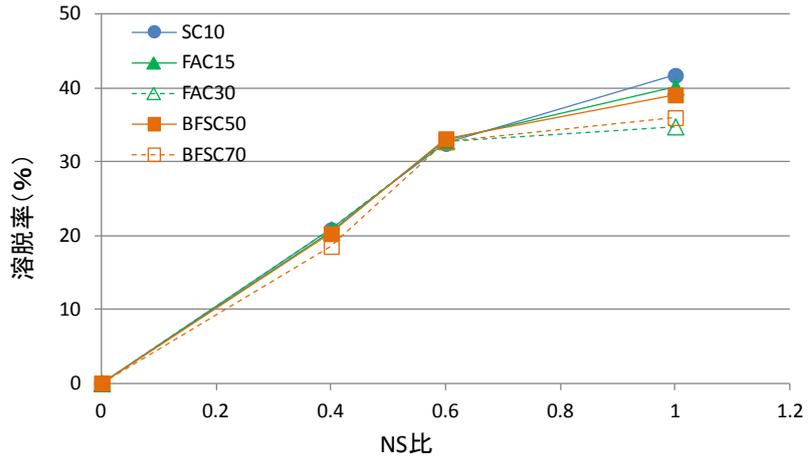


図 2.4.1-1 NS比と溶脱率の関係

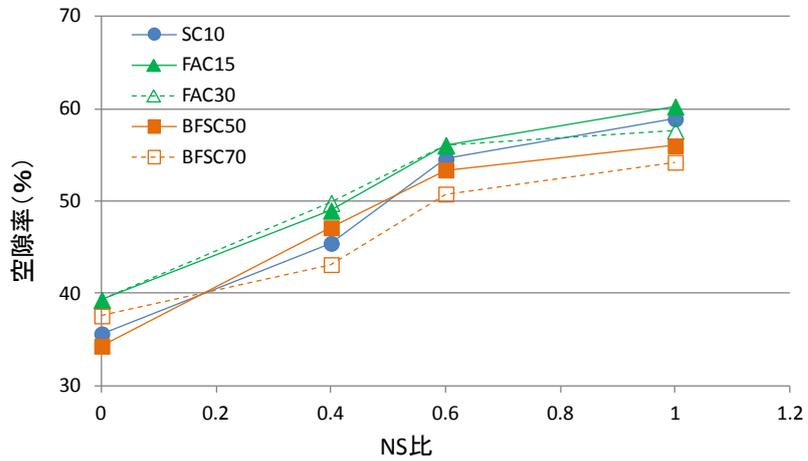


図 2.4.1-2 NS比と空隙率の関係

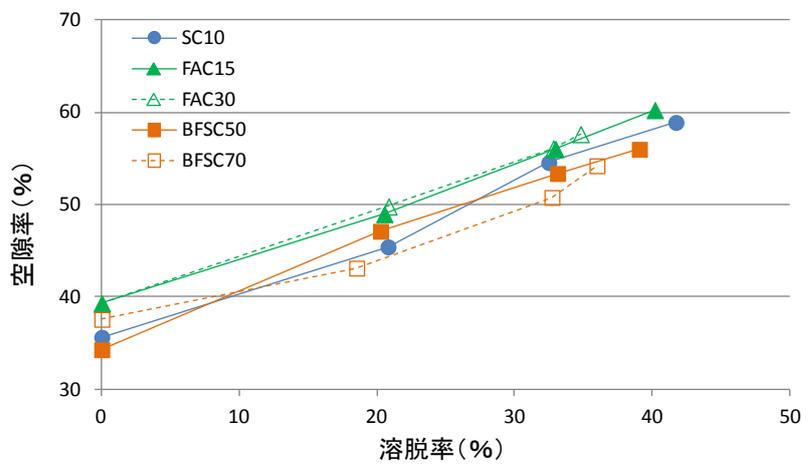


図 2.4.1-3 溶脱率と空隙率の関係

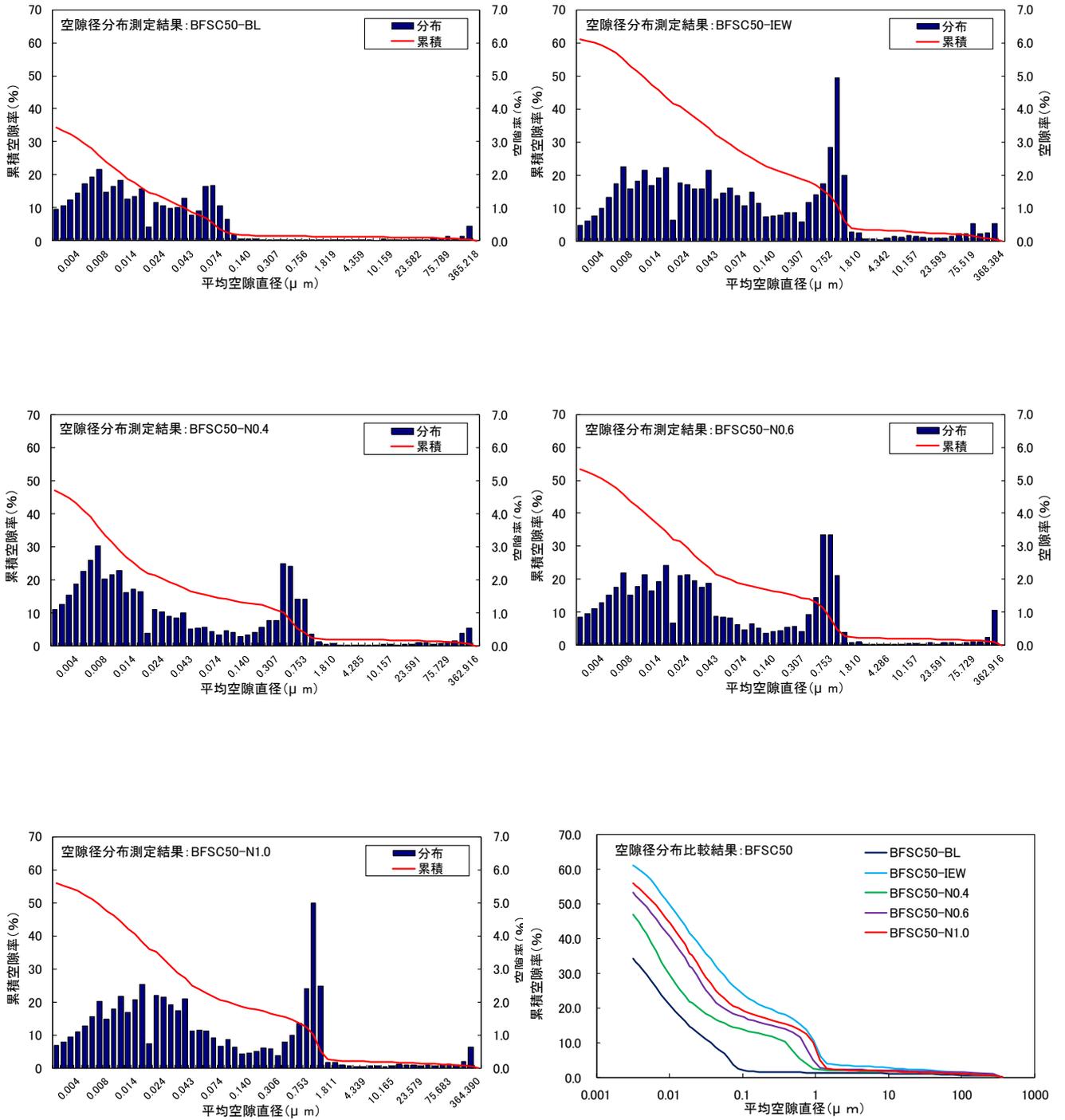


図 2.4.1-4 BFSC50 ペーストの空隙径分布

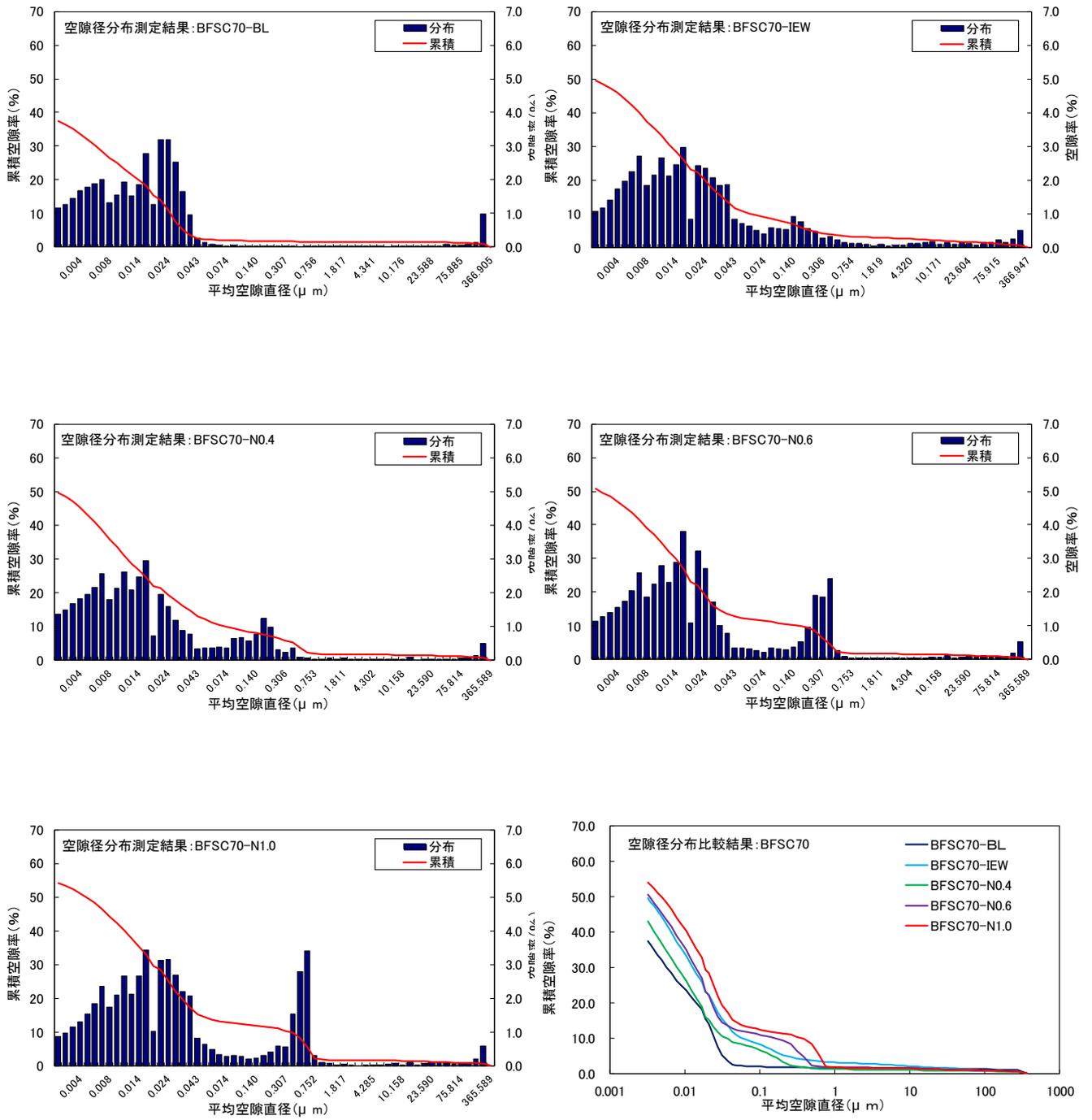


図 2.4.1-5 BFSC70 ペーストの空隙径分布

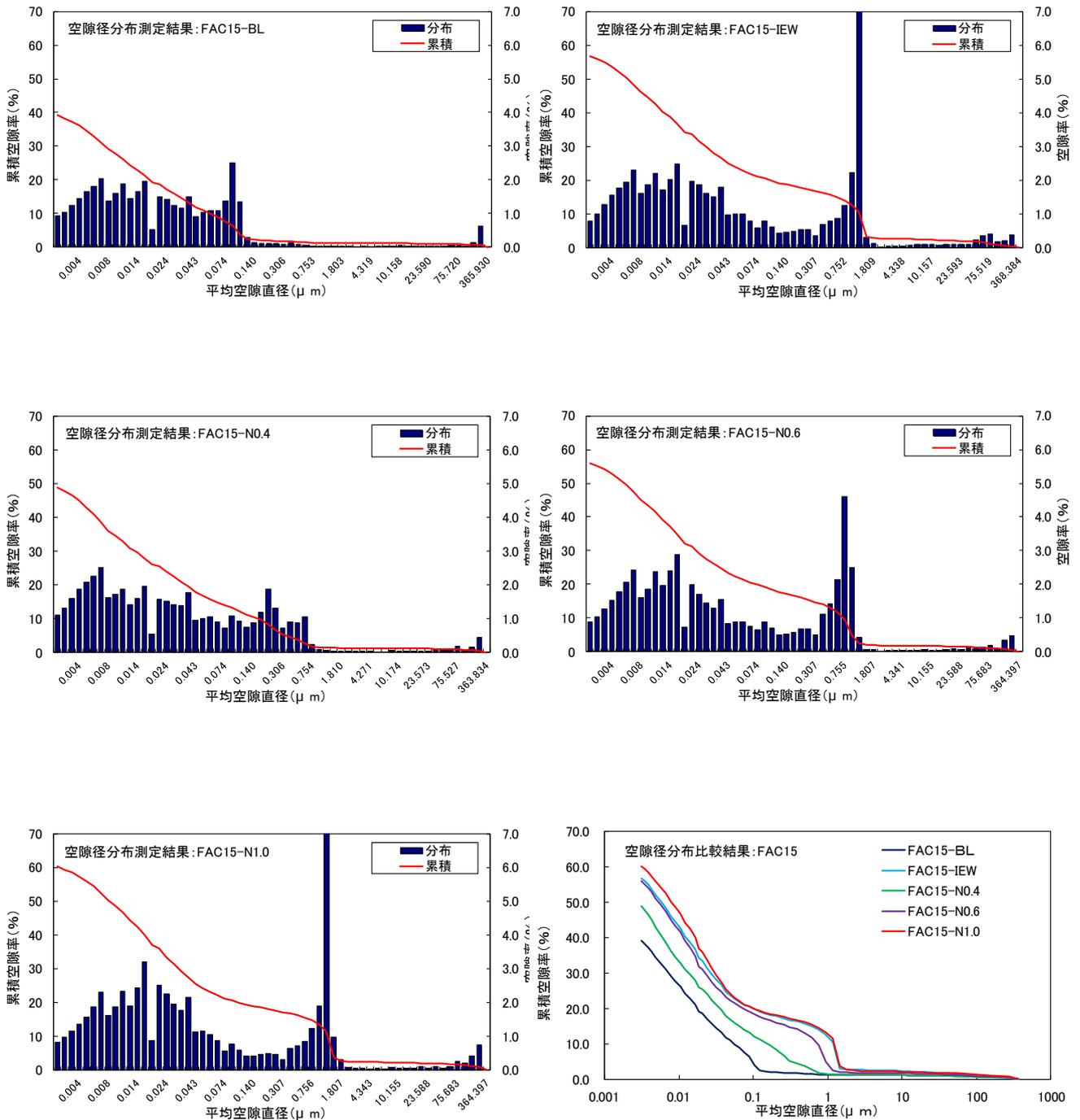


図 2.4.1-6 FAC15 ペーストの空隙径分布

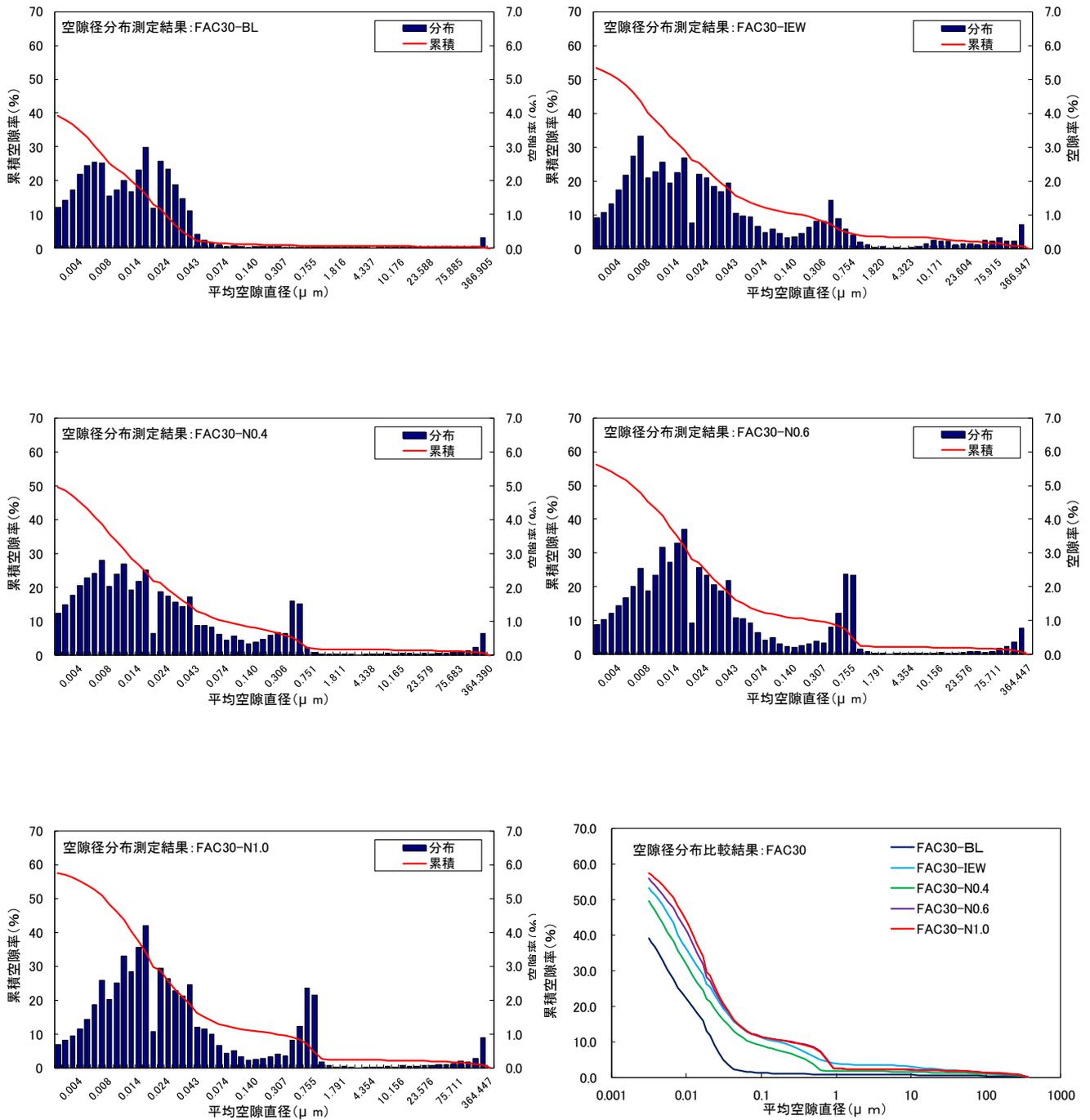


図 2.4.1-7 FAC30 ペーストの空隙径分布

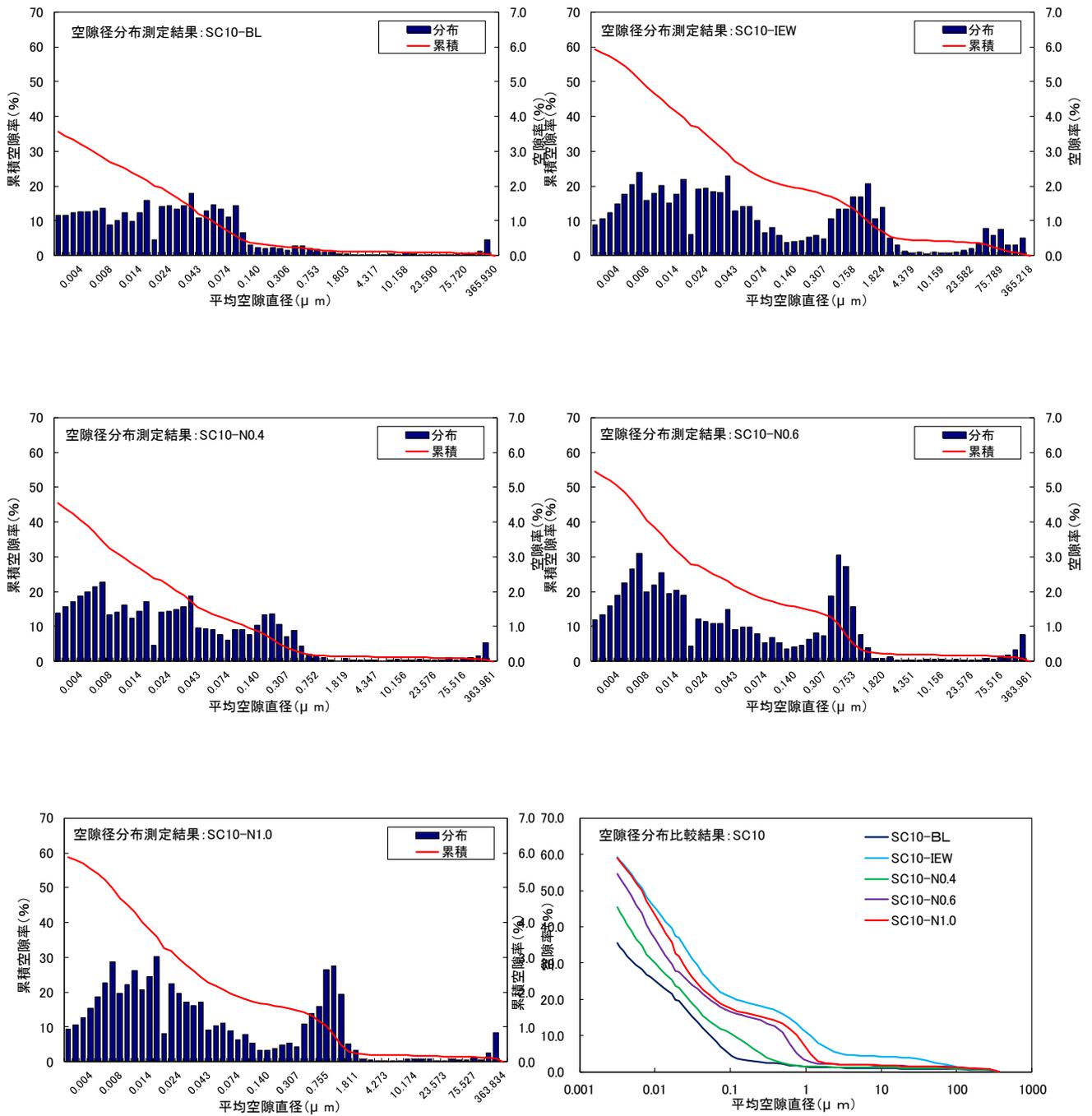


図 2.4.1-8 SC10 ペーストの空隙径分布

2) Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>の定量

示差熱重量分析 (TG/DTA) により、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>を定量した結果を表 2.4.1-4 示す。  
初期試料で確認された Ca(OH)<sub>2</sub>は溶脱試験試料では確認されず、溶解して消失していた。

表 2.4.1-4 溶解試験後試料の熱分析結果

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) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
BFSC50 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC50-BL	6.5	26.5	6.6	1.3
	イオン 交換水溶脱	BFSC50-IEW	5.1	26.7	0.0	1.4
	硝酸 アンモニウム 溶脱	BFSC50-N0.4	5.8	26.9	0.0	1.7
		BFSC50-N0.6	5.9	26.0	0.0	1.1
BFSC70 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC70-BL	2.2	19.2	4.2	1.2
	イオン 交換水溶脱	BFSC70-IEW	9.0	24.3	0.0	0.6
	硝酸 アンモニウム 溶脱	BFSC70-N0.4	4.4	22.8	0.0	2.1
		BFSC70-N0.6	5.2	24.3	0.0	1.4
FAC15 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC15-BL	5.4	23.8	13.0	1.3
	イオン 交換水溶脱	FAC15-IEW	4.6	22.4	0.0	1.5
	硝酸 アンモニウム 溶脱	FAC15-N0.4	5.9	25.3	0.0	2.9
		FAC15-N0.6	6.2	23.4	0.0	1.4
FAC30 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC30-BL	2.5	19.2	7.0	2.2
	イオン 交換水溶脱	FAC30-IEW	8.9	22.6	0.0	0.8
	硝酸 アンモニウム 溶脱	FAC30-N0.4	4.4	20.3	0.0	1.8
		FAC30-N0.6	4.4	20.0	0.0	1.6
SC10 W/C=0.6 50°C-3M	BL	SC10-BL	6.2	24.2	12.7	1.1
	イオン 交換水溶脱	SC10-IEW	5.6	24.1	0.0	1.4
	硝酸 アンモニウム 溶脱	SC10-N0.4	6.9	26.4	0.0	2.5
		SC10-N0.6	7.1	24.7	0.0	1.2
		SC10-N1.0	7.7	24.6	0.0	0.8

### 3) ペースト部分の鉱物相組成

リートベルト法によって定量した鉱物相組成を表 2.4.1-5～表 2.4.1-9 に、グラフにしたものを図 2.4.1-9～図 2.4.1-13 に示した。amorphous (非晶質)として定量されている分は C-S-H を主体とする非晶質分を示す。初期試料 (BL) で確認されている水酸化カルシウム (Portlandite :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) は溶脱試料では確認されず、熱分析 (TG/DTA) の結果と一致していた。高炉セメントペースト、フライアッシュセメントペーストでは溶脱によってモノサルフェート (AFm) 相が消失し、エトリンガイト (AFt) 相が生成していた。NS 比が大きくなり、溶脱が進んだ試料ほど AFt の含有量は多くなっていた。普通ポルトランドセメントの溶脱試験でも同じ傾向が確認されており、硝酸アンモニウム溶脱試験においても溶脱に伴う鉱物変遷は同じであることが分かった。シリカフェームセメントでは AFm は消失しないが減少しており、AFt は AFm の消失に伴って増加するが溶脱の進行に伴い減少し、カトアイト (Katoite) の含有量が増加していた。

表 2.4.1-5 BFSC50 ペーストの鉱物相組成 (リートベルト)

	BL	N0.4	N0.6	N1.0	IEW
C3S	1.18	-	-	-	
C2S	-	0.99	1.53	1.36	1.45
C3A	-	-	-	-	-
C4AF	-	-	0.13	-	0.03
Gypsum	-	-	-	-	-
Portlandite	3.91	-	-	-	-
Amorphous	75.64	77.46	78.62	80.65	77.98
Afm	5.73	-	-	-	-
Aft	-	5.73	2.18	0.12	0.64
Katoite	10.51	11.32	13.09	13.10	11.95
Calcite	1.25	3.70	2.76	2.66	3.94
Hemicarbonate	0.77	-	-	-	
Monocarbonate	0.30	-	0.39	0.93	1.72
Hydrotalcite	0.71	0.79	1.30	1.18	2.29
Quartz	-	-	-	-	-
Magnetite	-	-	-	-	-

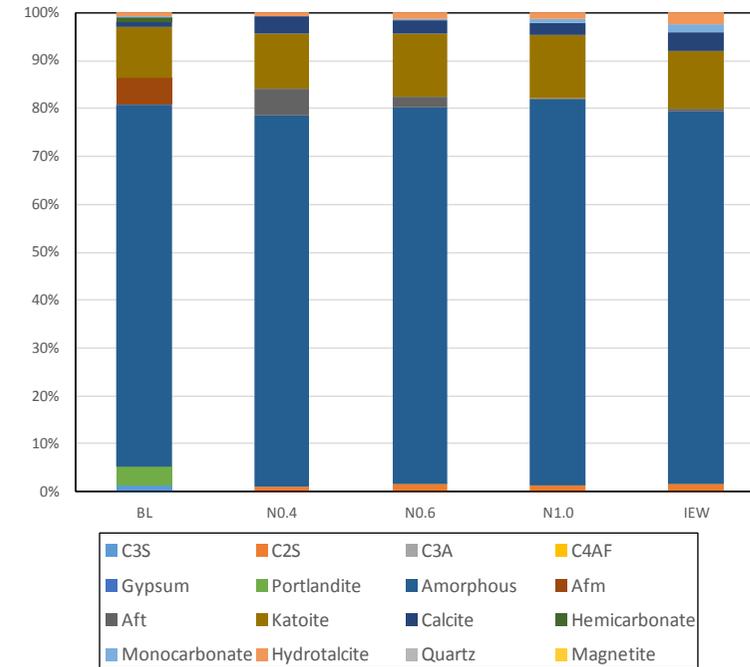


図 2.4.1-9 BFSC50 ペーストの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

表 2.4.1-6 BFSC70 ペーストの鉱物相組成 (リートベルト)

	BL	N0.4	N0.6	N1.0	IEW
C3S	0.53	-	-	-	0.06
C2S	2.76	1.63	1.16	2.09	-
C3A	0.07	-	-	-	-
C4AF	0.16	-	-	-	4.36
Gypsum	-	-	-	-	2.51
Portlandite	1.74	-	-	-	-
Amorphous	87.94	86.45	88.77	90.15	83.26
Afm	-	-	-	-	-
Aft	3.53	5.65	1.69	0.45	3.18
Katoite	-	1.51	2.14	1.75	5.14
Calcite	2.51	3.33	4.94	3.88	-
Vaterite	-	-	-	-	1.49
Hemicarbonate	-	-	-	-	-
Monocarbonate	-	0.37	0.23	0.51	-
Hydrotalcite	0.77	1.06	1.07	1.17	-
Quartz	-	-	-	-	-
Magnetite	-	-	-	-	-

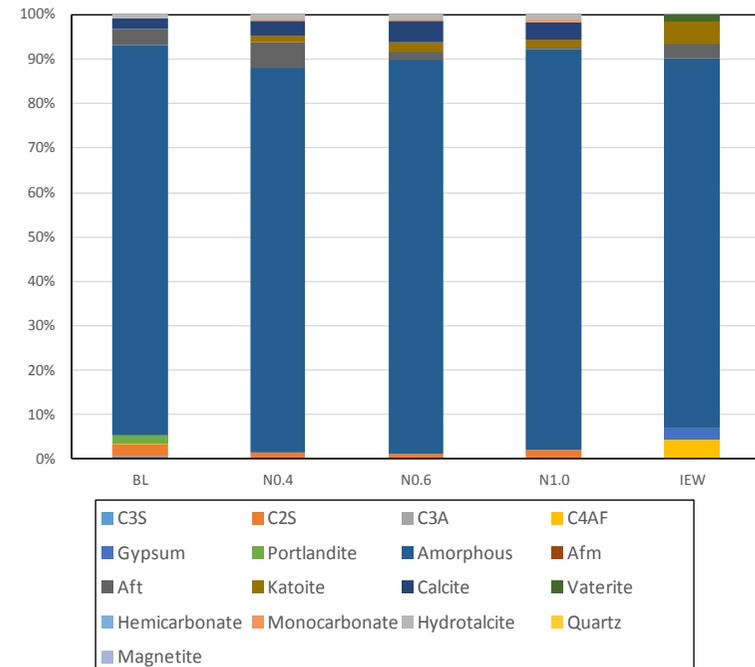


図 2.4.1-10 BFSC70 ペーストの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

表 2.4.1-7 FAC15 ペーストの鉱物相組成 (リートベルト)

	BL	N0.4	N0.6	N1.0	IEW
C3S	1.23	1.11	1.00	0.46	0.94
C2S	1.39	3.24	3.42	3.12	2.64
C3A	-	-	-	-	-
C4AF	0.06	0.00	0.03	0.09	-
Gypsum	-	-	-	-	-
Portlandite	9.76	-	-	-	-
Amorphous	77.06	77.31	78.81	80.27	73.42
Afm	4.78	1.72	-	-	-
Aft	-	4.93	4.68	0.68	0.34
Katoite	3.91	6.89	7.72	7.63	14.16
Calcite	1.00	2.33	1.71	1.64	3.35
Hemicarbonate	-	-	0.03	0.56	0.53
Monocarbonate	0.26	-	-	1.02	1.39
Hydrotalcite	-	-	-	-	-
Quartz	0.16	1.55	1.61	2.16	1.32
Magnetite	0.39	-	-	0.40	0.83
Mullite	-	0.91	0.97	1.98	1.09

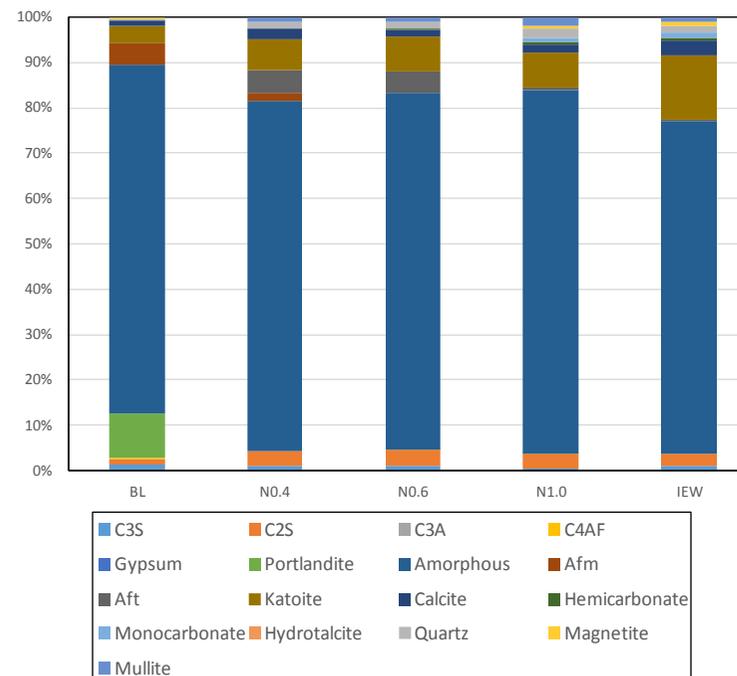


図 2.4.1-11 FAC15 ペーストの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

表 2.4.1-8 FAC30 ペーストの鉱物相組成 (リートベルト)

	BL	N0.4	N0.6	N1.0	IEW
C3S	1.05	2.06	0.31	0.07	0.03
C2S	4.66	2.26	1.08	1.19	-
C3A	-	-	-	-	-
C4AF	-	0.00	0.03	0.07	1.69
Gypsum	-	-	-	-	1.59
Portlandite	3.39	-	-	-	-
Amorphous	82.84	77.28	80.16	76.20	79.09
Afm	2.01	-	-	-	-
Aft	-	4.44	0.59	0.28	2.04
Katoite	-	4.18	7.27	11.57	9.67
Calcite	2.43	2.59	2.35	2.62	-
Hemicarbonate	-	0.60	-	-	-
Monocarbonate	0.11	0.80	0.53	0.66	-
Hydrotalcite	-	-	-	-	-
Quartz	1.50	3.02	3.65	3.57	2.29
Magnetite	0.25	0.66	0.50	0.14	-
Mullite	1.75	2.12	3.53	3.64	3.60

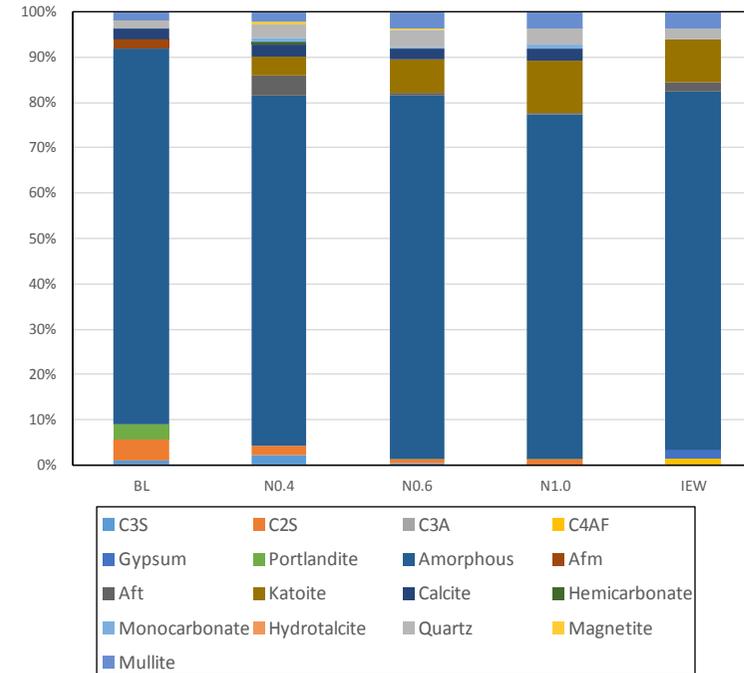


図 2.4.1-12 FAC30 ペーストの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

表 2.4.1-9 SC10 ペーストの鉱物相組成 (リートベルト)

	BL	N0.4	N0.6	N1.0	IEW
C3S	0.88	2.98	1.56	2.39	0.89
C2S	0.11	0.06	0.18	0.09	0.11
C3A					
C4AF	-	-	-	-	-
Gypsum	0.53	-	-	-	-
Portlandite	7.69	-	-	-	-
Amorphous	82.71	80.78	81.16	82.20	83.19
Afm	2.37	1.76	-	0.12	0.08
Aft	1.12	3.64	2.76	0.58	0.56
Katoite	3.09	7.35	9.85	10.79	10.36
Calcite	1.52	3.43	3.71	3.12	3.80
Hemicarbonate	-	-	-	-	-
Monocarbonate	-	-	0.78	0.72	1.01
Hydrotalcite	-	-	-	-	-
Quartz	-	-	-	-	-
Magnetite	-	-	-	-	-

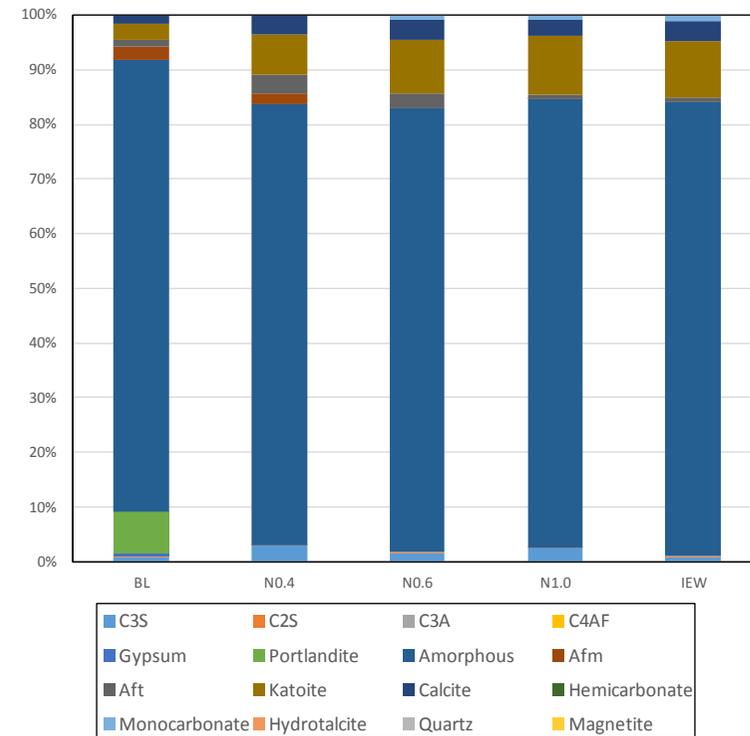


図 2.4.1-13 SC10 ペーストの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

#### 4) 試料断面の反射電子像

反射電子像を図 2.4.1-14～図 2.4.1-18 に示す。反射電子像では密度の高い部分は白くなり、密度が低い部分は暗く表現される。したがって空隙が増加すると全体的に像が暗くなる。高炉セメントは溶脱量が少ない時には反射電子像に大きな変化は見られなかったが、NS 比 1.0 では空隙の増加が観察された。他のセメントペースト試料は NS 比の増加に伴って、空隙が増加している様子が観察され、これは NS 比と溶脱率、空隙率の関係と一致していた。

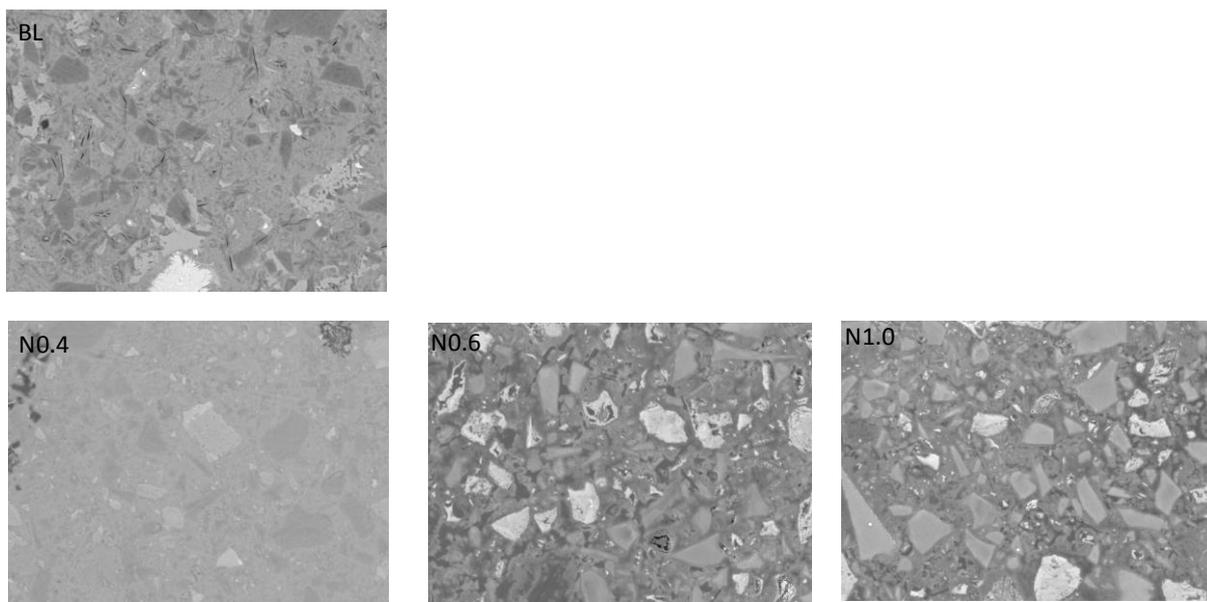


図 2.4.1-14 BFSC50 ペーストの反射電子像

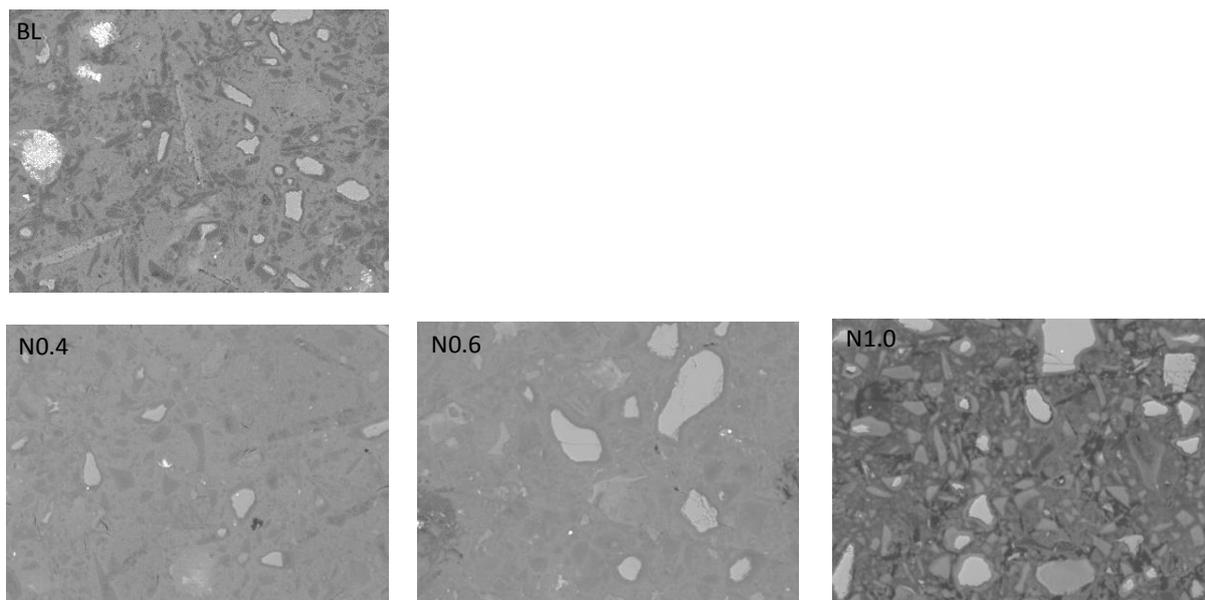


図 2.4.1-15 BFSC70 ペーストの反射電子像

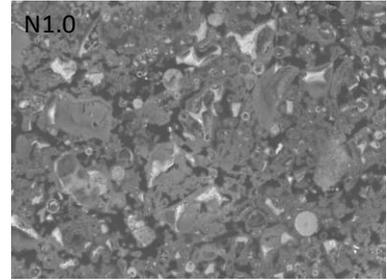
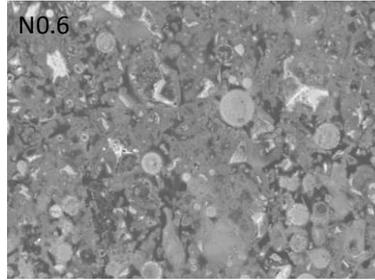
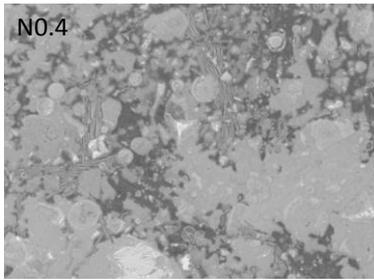
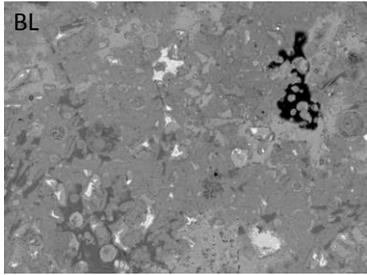


図 2.4.1-16 FAC15 ペーストの反射電子像

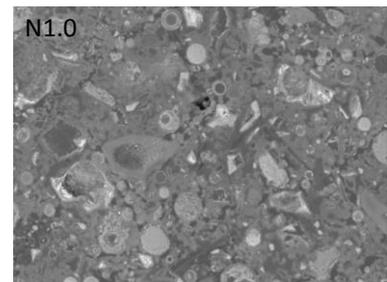
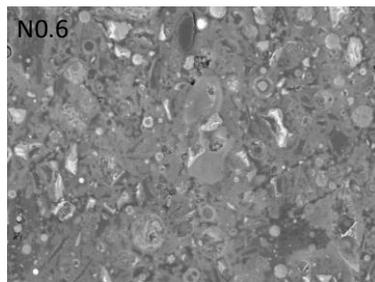
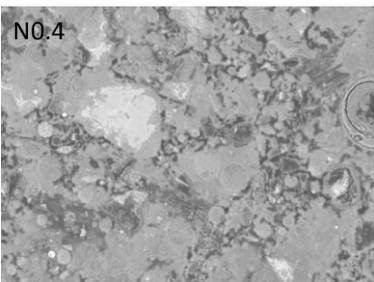
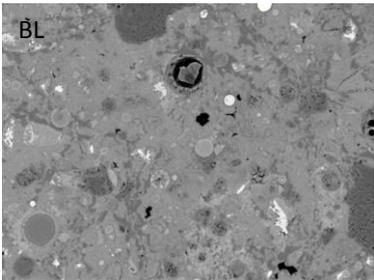


図 2.4.1-17 FAC30 ペーストの反射電子像

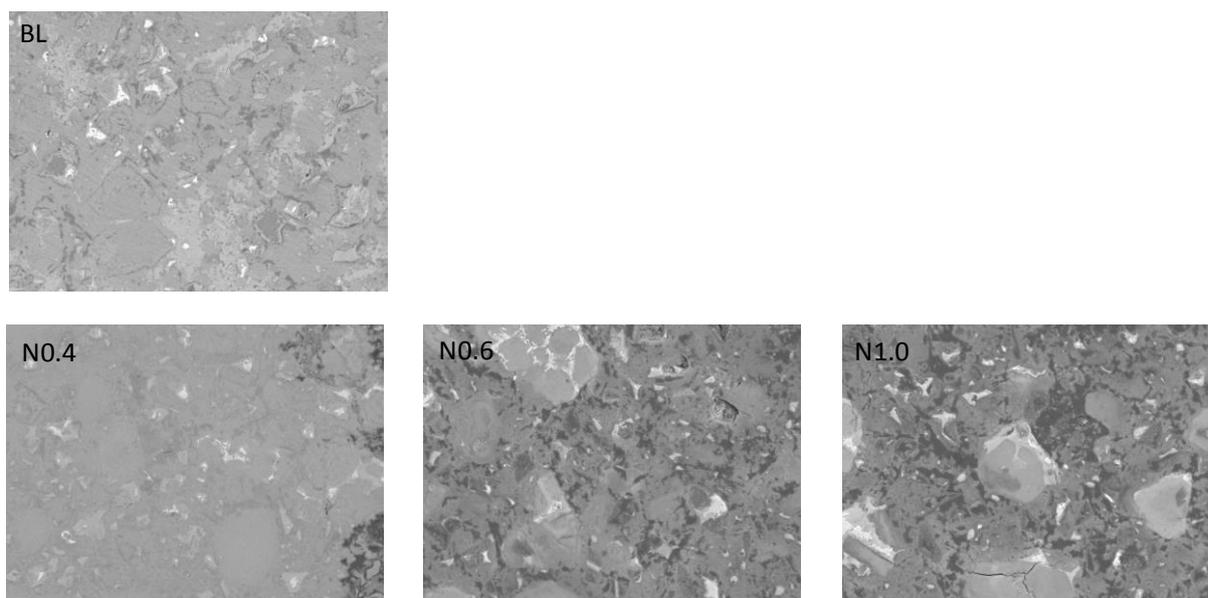


図 2.4.1-18 SC ペーストの反射電子像

#### 5) マイクロインデンテーション

測定結果を表 2.4.1-10、図 2.4.1-19 に、NS 比とマイクロ弾性係数の関係を図 2.4.1-20 に示した。初期試料 (BL) に比較して溶脱試験後の試料のマイクロ弾性係数は低下しており、NS 比が大きくなるほどマイクロ弾性係数は小さくなる傾向がみられたが、NS0.6 と 1.0 の差は小さく、FAC15 と SC10 の試料では NS 比による違いはほとんど確認されなかった。測定結果のヒストグラムを図 2.4.1-21～図 2.4.1-25 に示す。ヒストグラムのバラつきは小さく、未水和の混和材等ではなく、ペースト部分を測定していることが分かる。溶脱試料では空隙が多く、マイクロインデンテーションの測定結果には差が見られない場合があると考えた。

表 2.4.1-10 マイクロ弾性係数測定結果

材料	試験項目	試料名	弾性係数(Gpa)
BFSC50 W/C=0.6 50°C・3M	BL	BFSC50-BL	18.0
	硝酸 アンモニウム 溶脱	BFSC50-N0.4	10.4
		BFSC50-N0.6	7.2
		BFSC50-N1.0	5.5
BFSC70 W/C=0.6 50°C・3M	BL	BFSC70-BL	15.0
	硝酸 アンモニウム 溶脱	BFSC70-N0.4	13.1
		BFSC70-N0.6	11.3
		BFSC70-N1.0	11.0
FAC15 W/C=0.6 50°C・3M	BL	FAC15-BL	15.5
	硝酸 アンモニウム 溶脱	FAC15-N0.4	12.5
		FAC15-N0.6	13.0
		FAC15-N1.0	11.8
FAC30 W/C=0.6 50°C・3M	BL	FAC30-BL	15.5
	硝酸 アンモニウム 溶脱	FAC30-N0.4	12.3
		FAC30-N0.6	5.0
		FAC30-N1.0	4.4
SC10 W/C=0.6 50°C・3M	BL	SC10-BL	19.2
	硝酸 アンモニウム 溶脱	SC10-N0.4	11.6
		SC10-N0.6	12.4
		SC10-N1.0	11.7

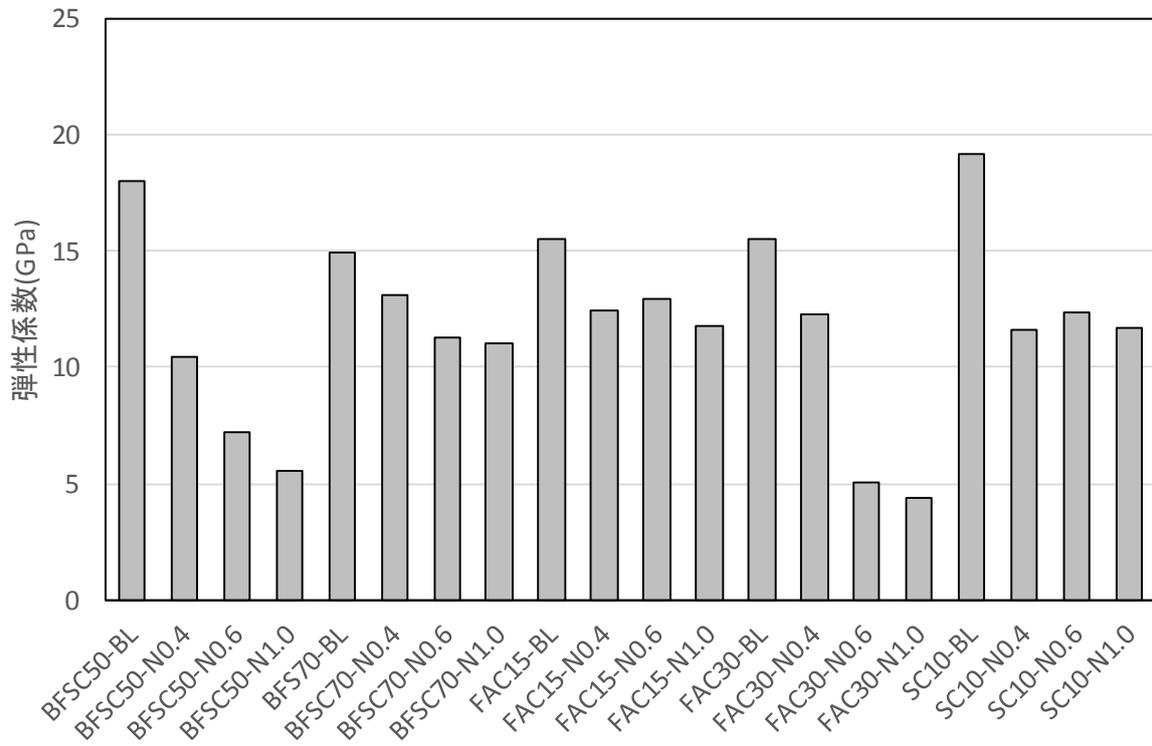


図 2.4.1-19 溶解試験試料のマイクロ弾性係数測定結果

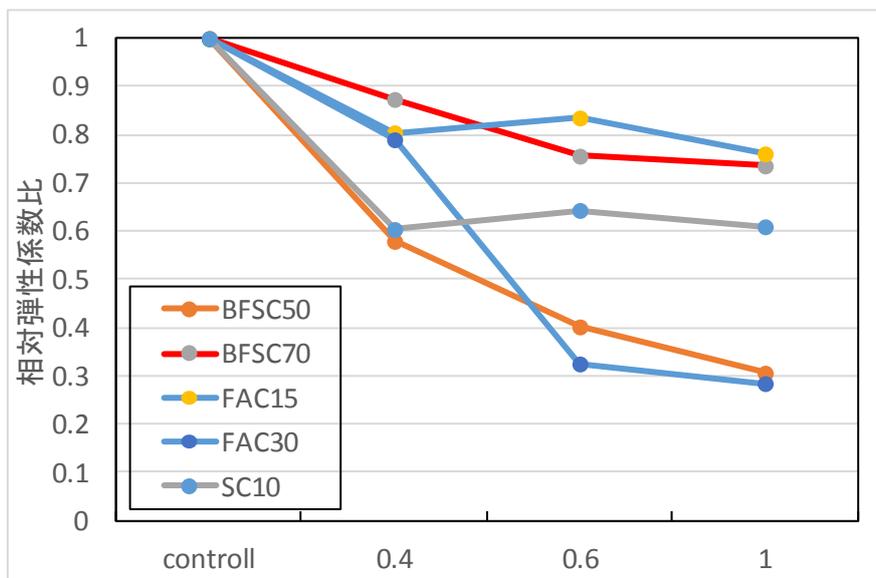


図 2.4.1-20 溶解に伴うマイクロ弾性係数の変化

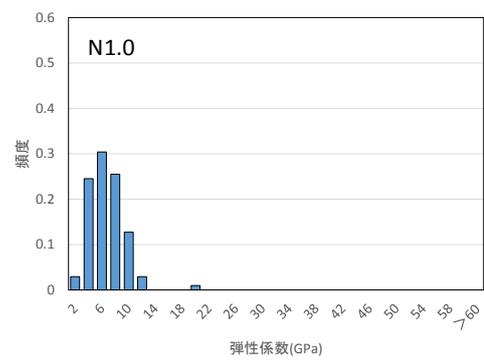
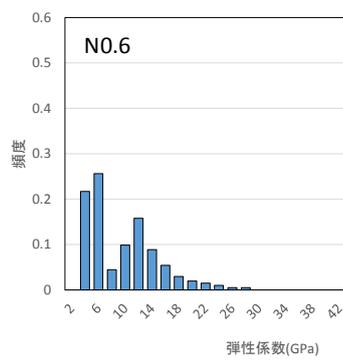
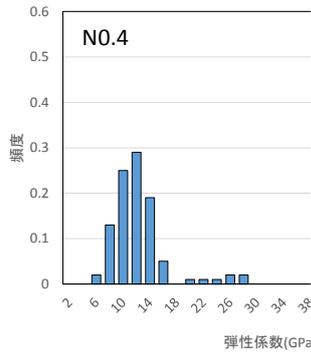
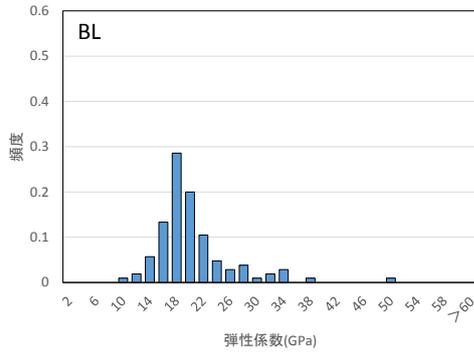


図 2.4.1-21 BFSC50 ペーストのマイクロ弾性係数測定結果

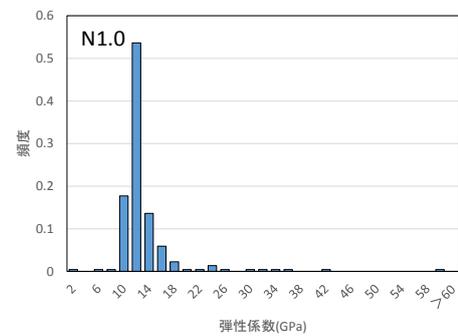
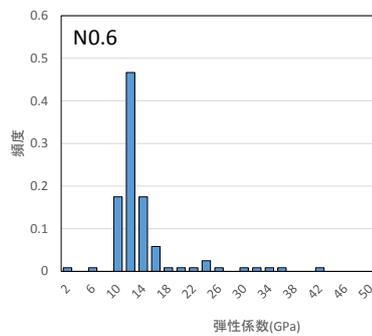
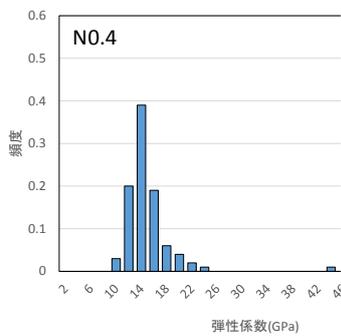
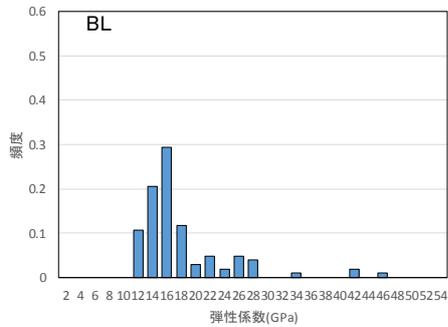


図 2.4.1-22 BFSC70 ペーストのマイクロ弾性係数測定結果

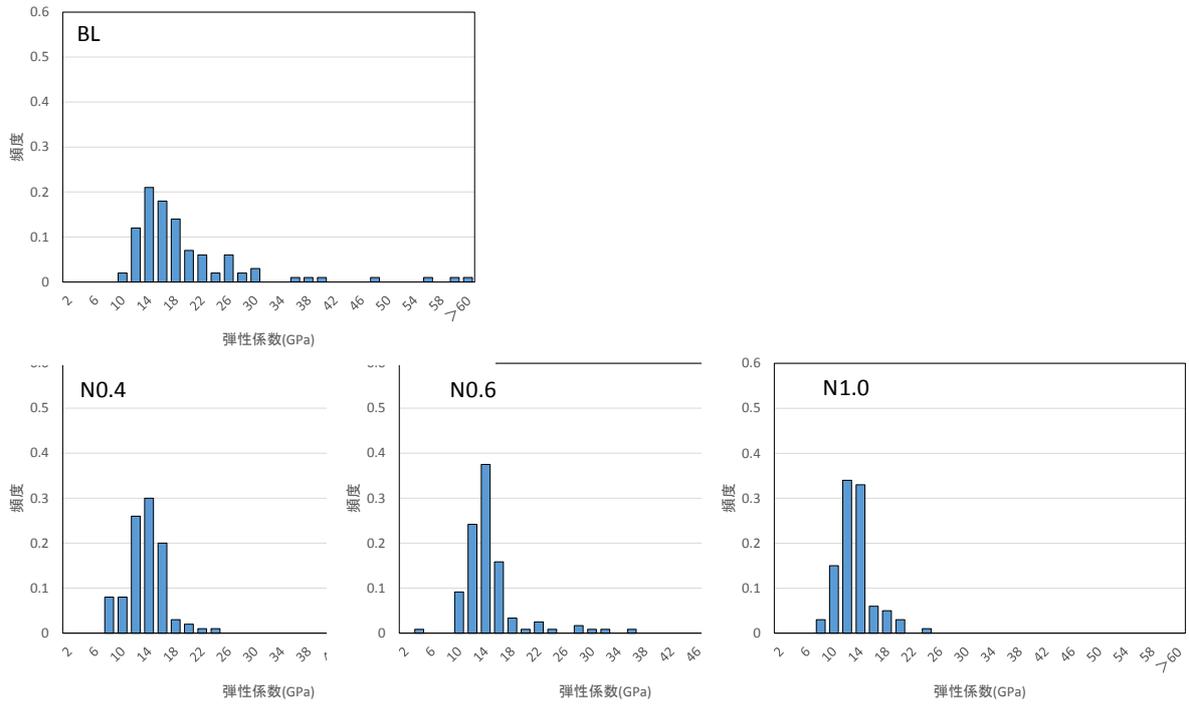


図 2.4.1-23 FAC15 ペーストのマイクロ弾性係数測定結果

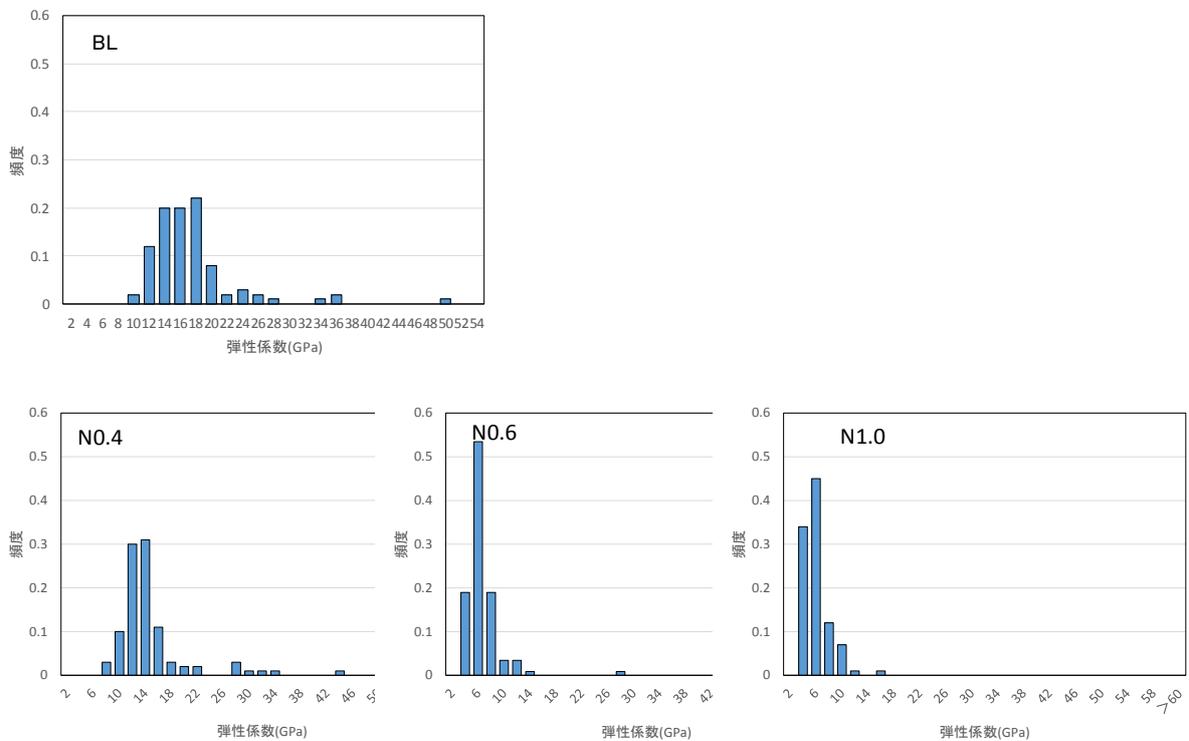


図 2.4.1-24 FAC30 ペーストのマイクロ弾性係数測定結果

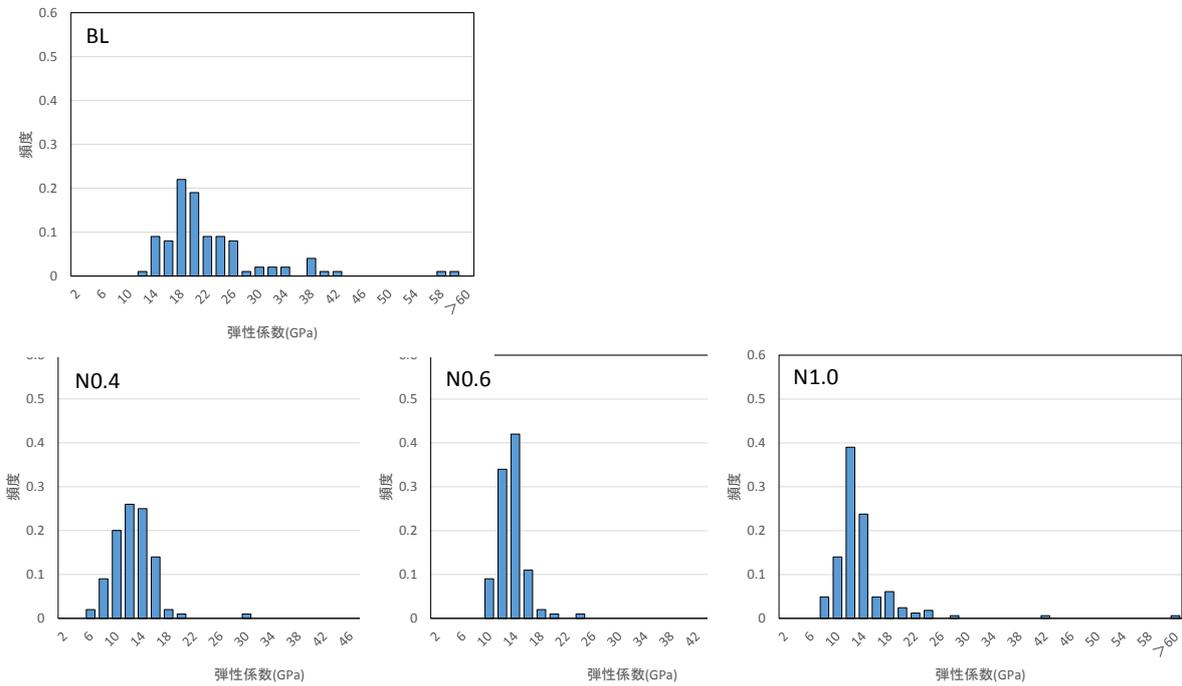


図 2.4.1-25 SC10 ペーストのマイクロ弾性係数測定結果

#### 6) 元素組成分布

EPMA による元素組成分布の分析結果を図 2.4.1-26～図 2.4.1-30 に示した。初期試料(BL)に比較して溶脱試料では  $\text{CaO}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  濃度が低下していた。これはいずれのセメントペーストにおいても同様の傾向が観察され、硝酸アンモニウム溶液への浸漬によって  $\text{CaO}$  の溶脱が進んでいることが分かる。溶脱試料の C/S 比を図 2.4.1-31 に、NS 比と平均 C/S 比の関係を図 2.4.1-32 に示す。NS 比が増加するほど平均 C/S 比が小さくなり、 $\text{CaO}$  の溶解が進んでいることが分かった。

EPMA の測定結果から求めた  $\text{CaO}$  溶脱率を表 2.4.1-11 に示す。NS 比が大きいほど  $\text{CaO}$  溶脱率も大きくなっていった。

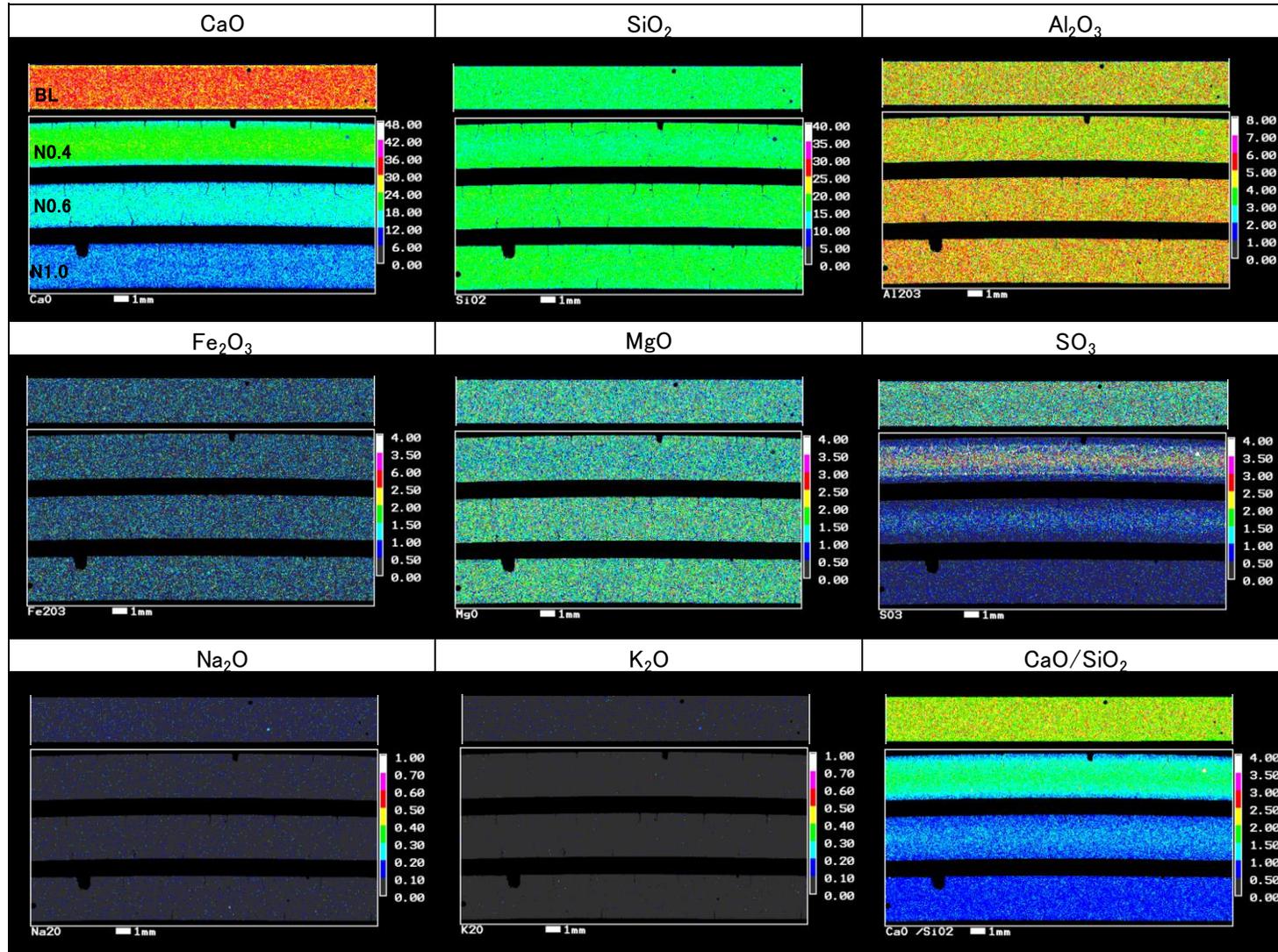


図 2.4.1-26 BFSC50 ペーストの EPMA 測定結果

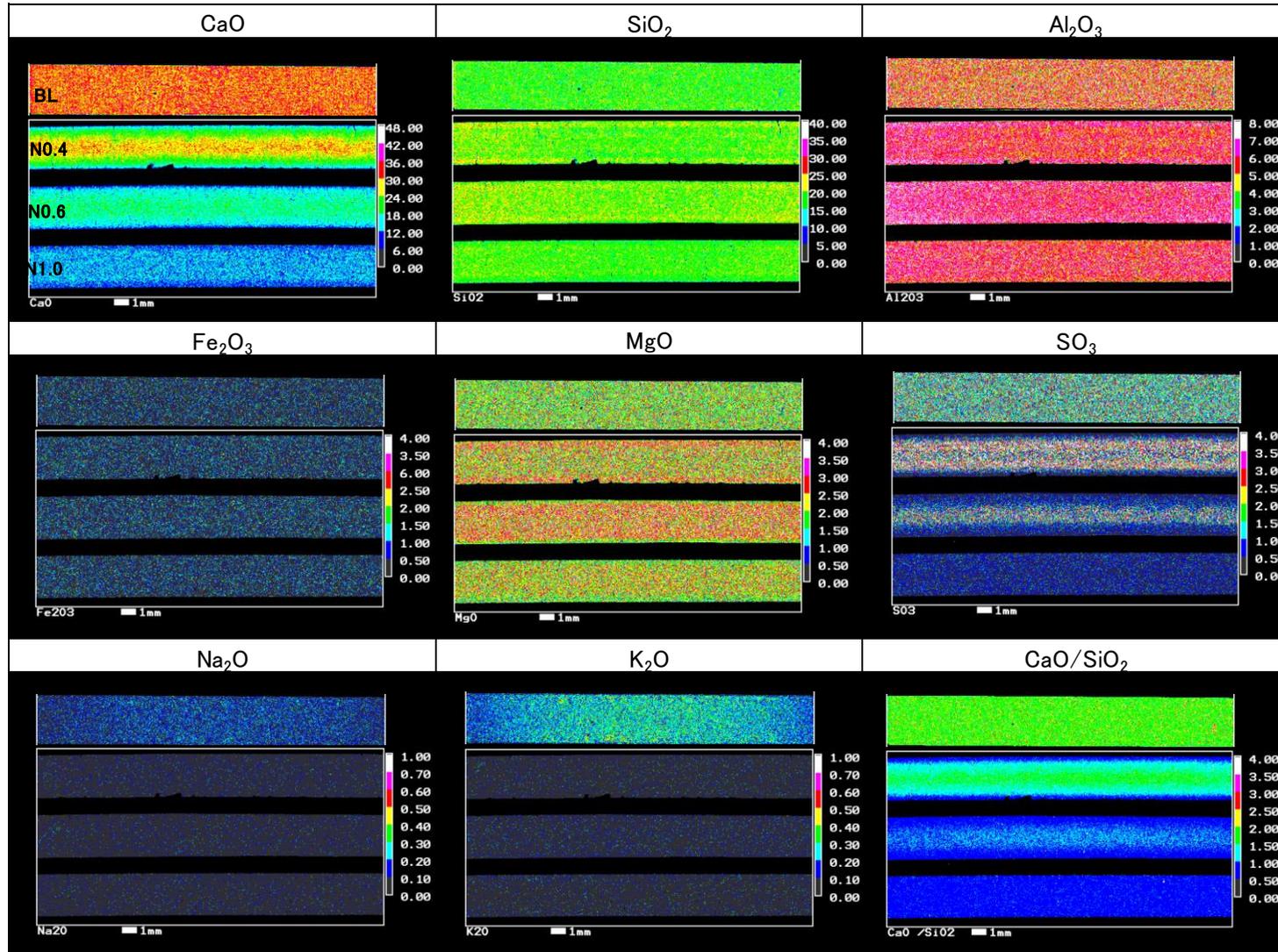


図 2.4.1-27 BFSC70 ペーストの EPMA 測定結果

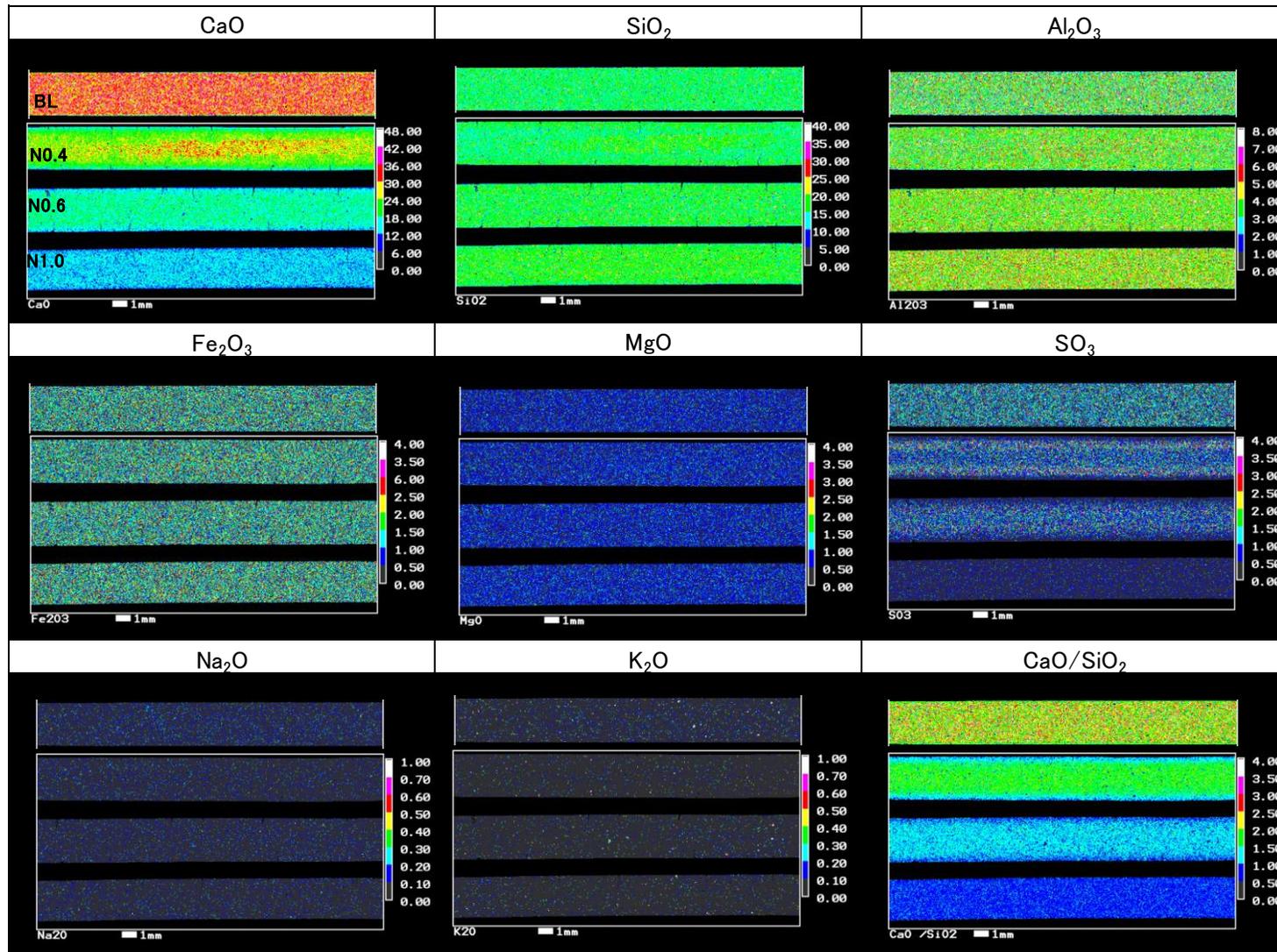


図 2.4.1-28 FAC15 ペーストの EPMA 測定結果

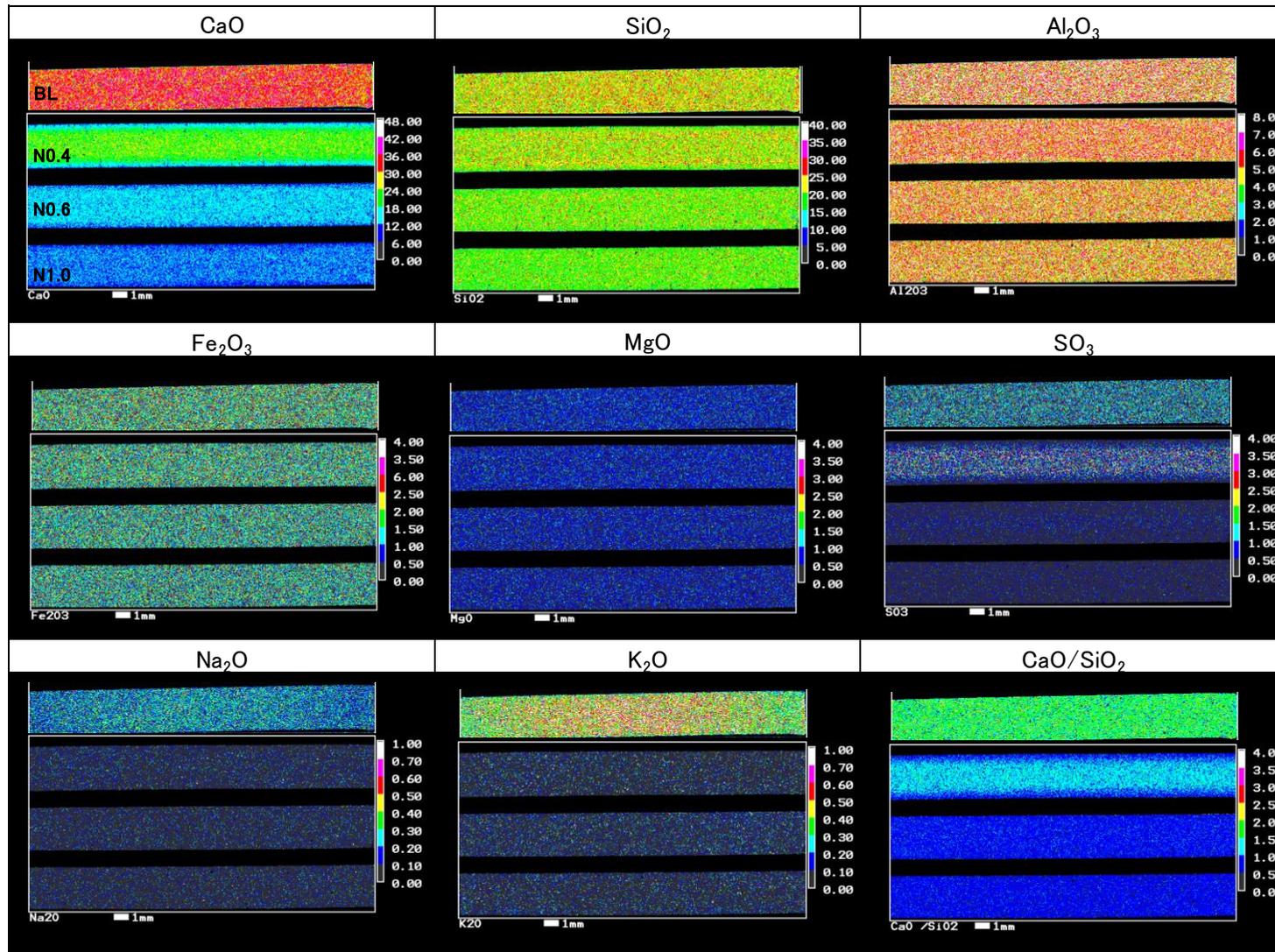


図 2.4.1-29 FAC30 ペーストの EPMA 測定結果

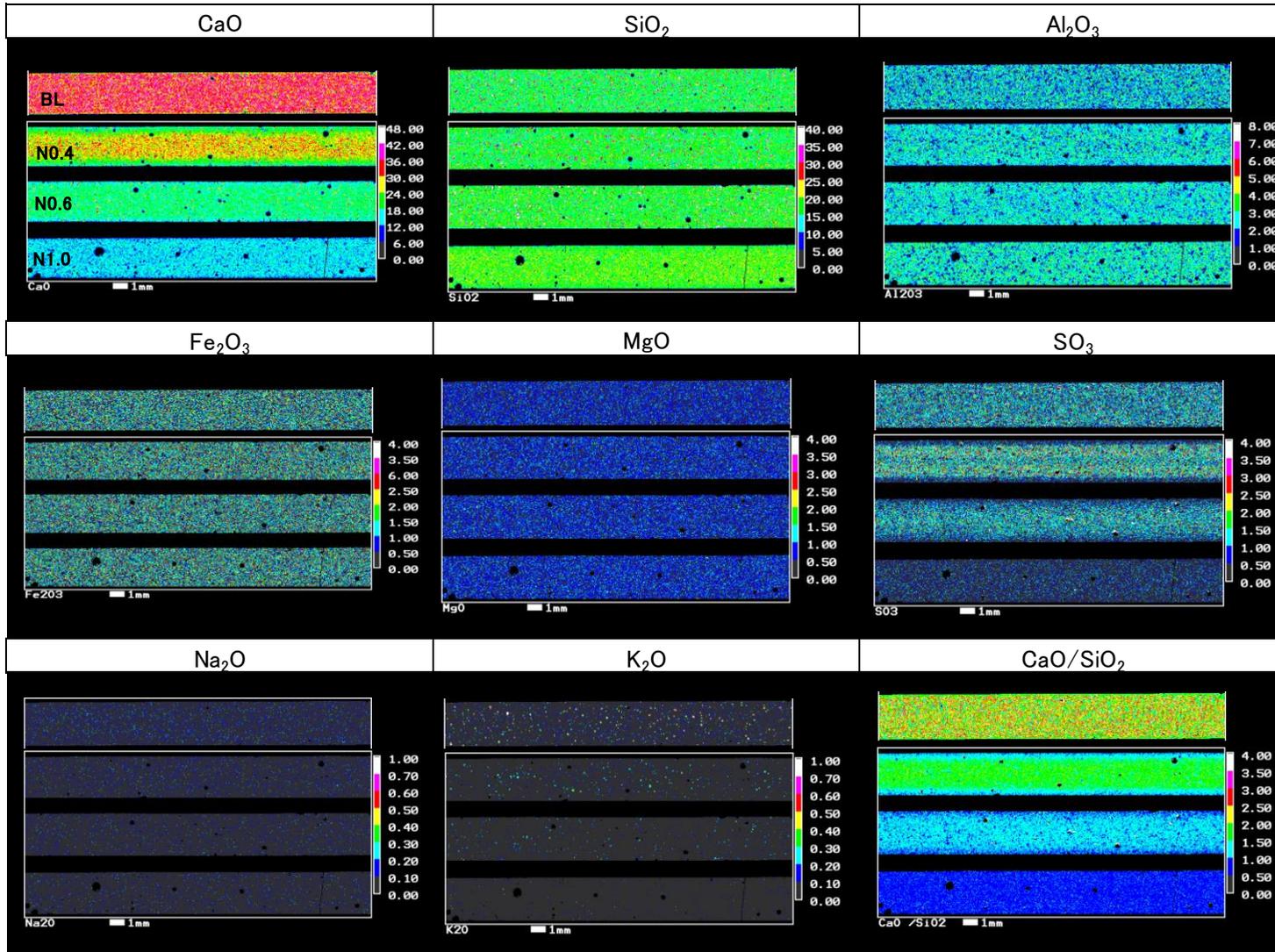


図 2.4.1-30 SC10 ペーストの EPMA 測定結果

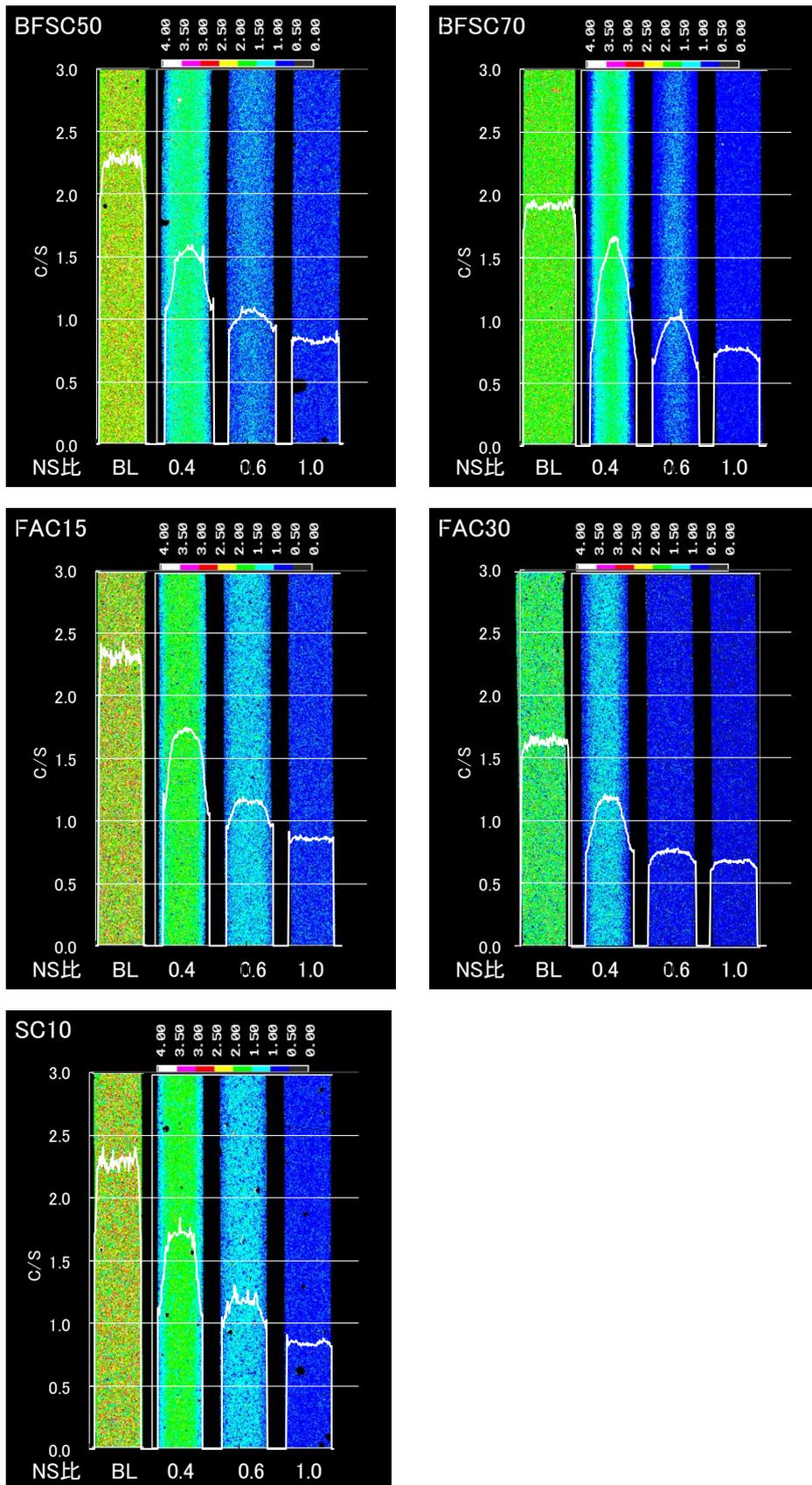


図 2.4.1-31 溶脱試料の C/S 比

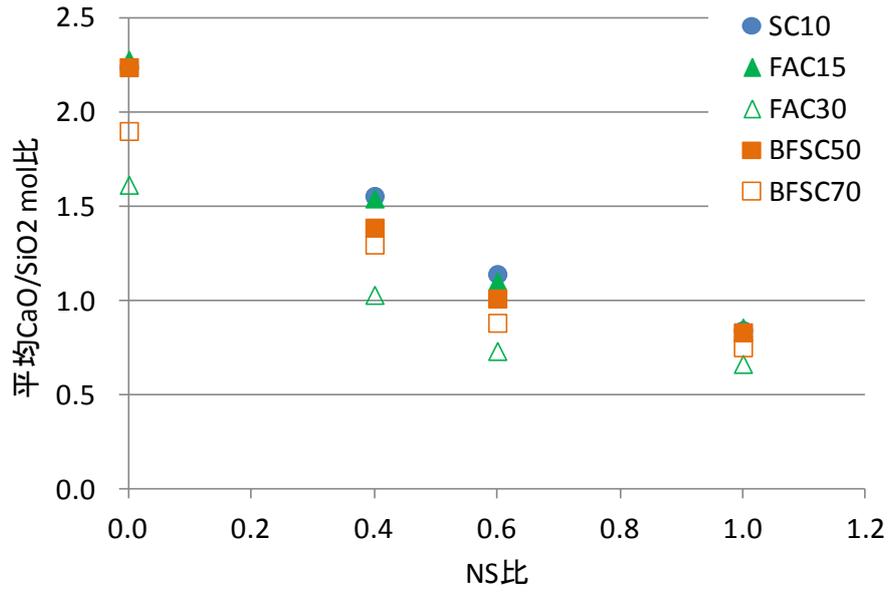


図 2.4.1-32 溶解に伴う C/S 比の変化

表 2.4.1-11 EPMA の元素濃度測定結果から求めた CaO 溶脱率

材料	試験項目	試料名	試験条件					重量減少率 (%)	EPMA平均濃度(ペースト部: %)				CaO溶脱率 (%)
			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		測定値		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で規格化		
									CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
SC10 W/C=0.6 50°C-3M	BL	SC10-BL	-	-	-	-	-	-	33.3	2.3			
	硝酸アンモニウム溶脱	SC10-N0.4	3mm平板	3	1.00	5	0.4	20.8	24.3	2.4	23.0	2.3	30.9
		SC10-N0.6	3mm平板	3	1.00	7.5	0.6	32.5	18.0	2.5	16.6	2.3	50.2
		SC10-N1.0	3mm平板	3	1.00	12.5	1.0	41.7	14.0	2.6	12.2	2.3	63.2
FAC15 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC15-BL	-	-	-	-	-	-	32.3	4.0			
	硝酸アンモニウム溶脱	FAC15-N0.4	3mm平板	3	1.00	5	0.4	20.5	22.6	4.0	22.3	4.0	31.0
		FAC15-N0.6	3mm平板	3	1.00	7.5	0.6	33.0	16.6	4.2	15.6	4.0	51.8
		FAC15-N1.0	3mm平板	3	1.00	12.5	1.0	40.2	13.2	4.4	11.9	4.0	63.0
BFSC50 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC50-BL	-	-	-	-	-	-	31.3	4.6			
	硝酸アンモニウム溶脱	BFSC50-N0.4	3mm平板	3	1.00	5	0.4	20.3	19.5	4.5	19.8	4.6	36.5
		BFSC50-N0.6	3mm平板	3	1.00	7.5	0.6	33.1	15.0	4.8	14.2	4.6	54.5
		BFSC50-N1.0	3mm平板	3	1.00	12.5	1.0	39.1	12.2	4.8	11.5	4.6	63.1
FAC30 W/C=0.6 50°C-3M	BL	FAC30-BL	-	-	-	-	-	-	31.9	6.0			
	硝酸アンモニウム溶脱	FAC30-N0.4	3mm平板	3	1.00	5	0.4	20.8	19.7	5.9	20.0	6.0	37.4
		FAC30-N0.6	3mm平板	3	1.00	7.5	0.6	32.8	13.1	5.6	14.0	6.0	56.2
		FAC30-N1.0	3mm平板	3	1.00	12.5	1.0	34.8	11.5	5.5	12.5	6.0	60.9
BFSC70 W/C=0.6 50°C-3M	BL	BFSC70-BL	-	-	-	-	-	-	30.8	5.4			
	硝酸アンモニウム溶脱	BFSC70-N0.4	3mm平板	3	1.00	5	0.4	18.5	22.5	5.7	21.0	5.4	31.7
		BFSC70-N0.6	3mm平板	3	1.00	7.5	0.6	32.7	15.9	6.1	14.0	5.4	54.5
		BFSC70-N1.0	3mm平板	3	1.00	12.5	1.0	36.0	12.7	5.7	12.0	5.4	61.0

●Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度を用いた溶脱試料のCaO濃度の規格化

(BL中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% / 溶脱後Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%) × 溶脱後のCaO%

※Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分は溶脱前後で量が増減しないと仮定する。

●CaO溶脱率

(BL中のCaO% - 溶脱後CaO%) / BL中のCaO% × 100

7) 塩化物イオンの拡散係数測定

塩化物イオンの実効拡散係数の測定結果を表 2.4.1-12 に示す。健全試料に比較して溶脱試料の拡散係数は1~2ケタ大きくなっており、NS比が大きいほど拡散係数は大きくなっていった。空隙率と拡散係数の関係を図 2.4.1-33 に示す。初期試料の拡散係数は空隙率との相関傾向が見られないが、溶脱試料は空隙率と拡散係数に比較的良好な相関が見られる。溶脱に伴い増加する粗大な空隙が拡散係数に与える影響が大きいと考えた。

表 2.4.1-12 塩素の拡散係数測定結果

試料名	拡散係数(m <sup>2</sup> /s)		
	溶脱試料	健全試料	
BFSC50	N0.4	6.96E-11	1.35E-11
	N0.6	1.18E-10	
	N1.0	1.48E-10	
BFSC70	N0.4	6.17E-12	7.54E-13
	N0.6	3.83E-11	
	N1.0	7.01E-11	
FAC15	N0.4	1.86E-11	6.87E-12
	N0.6	6.20E-11	
	N1.0	8.98E-11	
FAC30	N0.4	1.73E-11	1.38E-12
	N0.6	6.18E-11	
	N1.0	8.11E-11	
SC10	N0.4	2.88E-11	1.14E-11
	N0.6	6.75E-11	
	N1.0	1.01E-10	

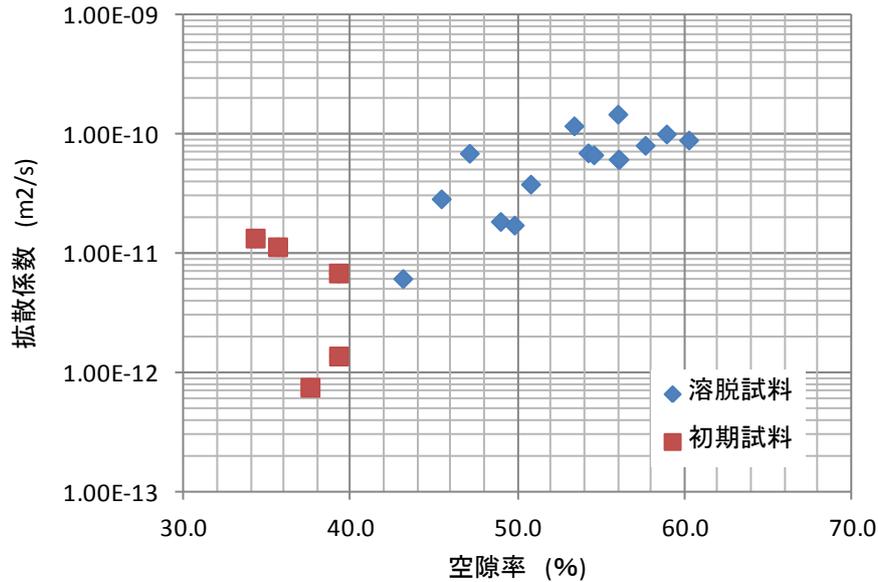


図 2.4.1-33 空隙率と拡散係数の関係

(5) 空隙構造モデルによる評価

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解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。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は溶解に伴って粗大空隙とし、 $\text{C-S-H}$  の溶解による拡散係数の変化は、 $\text{Ca}$  溶解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った。混合セメントの促進溶解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、その違いを考察した。また、拡散係数の測定結果から  $\text{C-S-H}$  部分の拡散係数を逆算し、 $\text{Ca}$  溶解量との相関を求め、混合セメントに対応した溶解モデルを検討した。

1) 空隙構造モデル

a. 3次元モデルの構築

モデル化について詳細な手順を示す。まず、3次元モデルを構築するのに必要な空隙及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 17mm でセメントペースト硬化体の反射電子像 (倍率 500 倍) の測定を行う。測定範囲は  $200 \times 150 \mu\text{m}$  の大きさであり、1画像は  $640 \times 480$  画素からなり、1画素の大きさは約  $0.32 \mu\text{m}$  である。それぞれの相の分離は輝度の違いによって行い、輝度の高いほうから未水和セメント粒子 (UH)、高密度  $\text{C-S-H}$  (H-C-S-H)、水酸化カルシウム (CH)、スラグ、低密度  $\text{C-S-H}$  (L-C-S-H)、粗大空隙 (P) とした。輝度による分類では  $\text{C-S-H}$  部分と少量含まれる他の水和物の区別はできないことから、本モデルで取扱う  $\text{C-S-H}$  部分には  $\text{C-S-H}$  と水酸化カルシウム以外の水和物が含まれている。図 2.4.1-34 に輝度ヒストグラムと反射電子像の測定例を示す。また、反射電子像の輝度を表す反射電子係数  $\eta$  は式(1)の通りである。

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

ここで  $\eta$ : 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 2.4.1-35 に示す。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 部分を抽出した図（白い部分）を示す。

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を得る。M×N 画素からなる画像から得られる自己相関関数  $S(x,y)$  は式(2)によって求める。

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

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 として計算を行う。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  $S(r)$  に変換する。 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  とするとき  $S(r)$  は式(3)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 次元モデルを構築する。図 2.4.1-36 に自己相関関数を計算した結果の一例を示す。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、2 次元画像から 3 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する。ガウシアンノイズフィルター  $F(x,y,z)$  は式(4)で表され、

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

式(5)を使用して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  $R(x,y,z)$  を決定する。

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

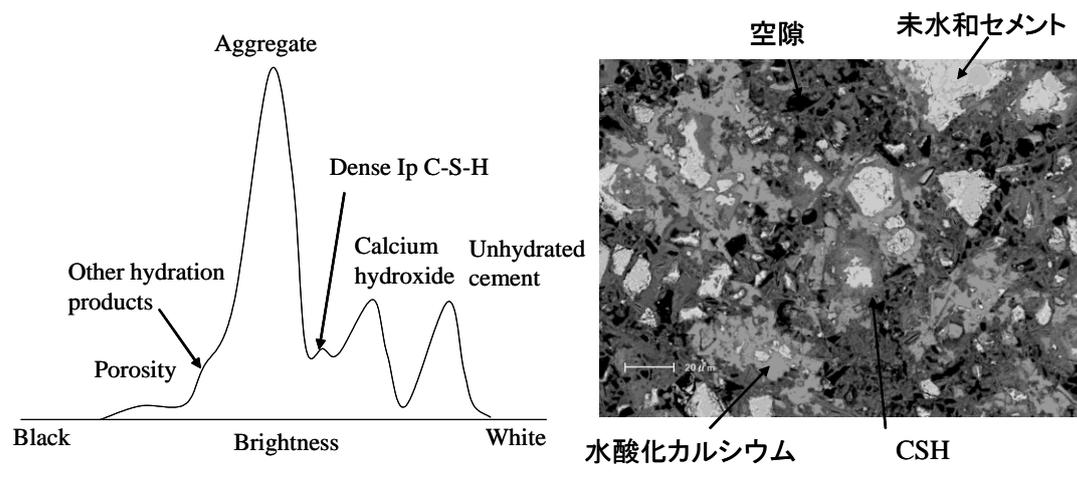


図 2.4.1-34 反射電子像と輝度の分布

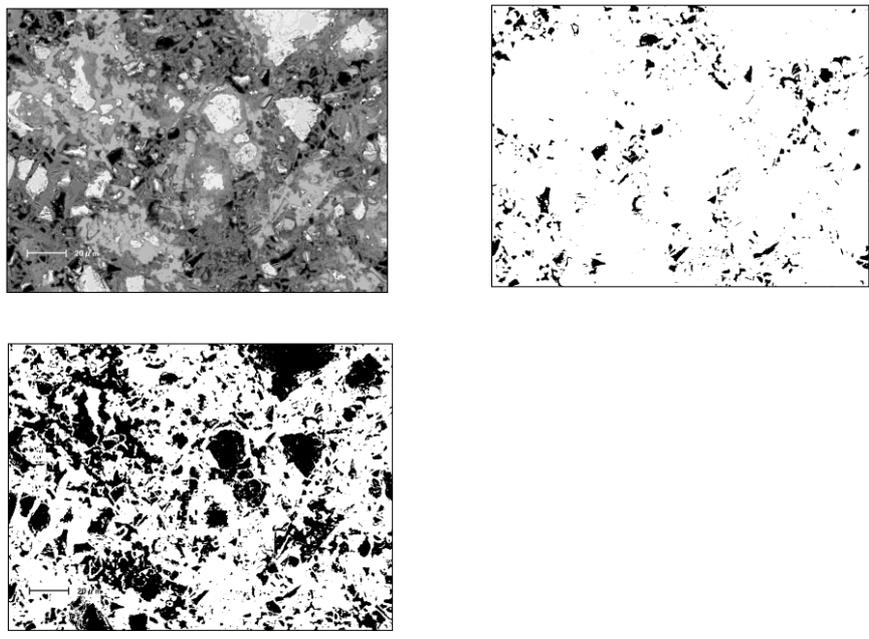
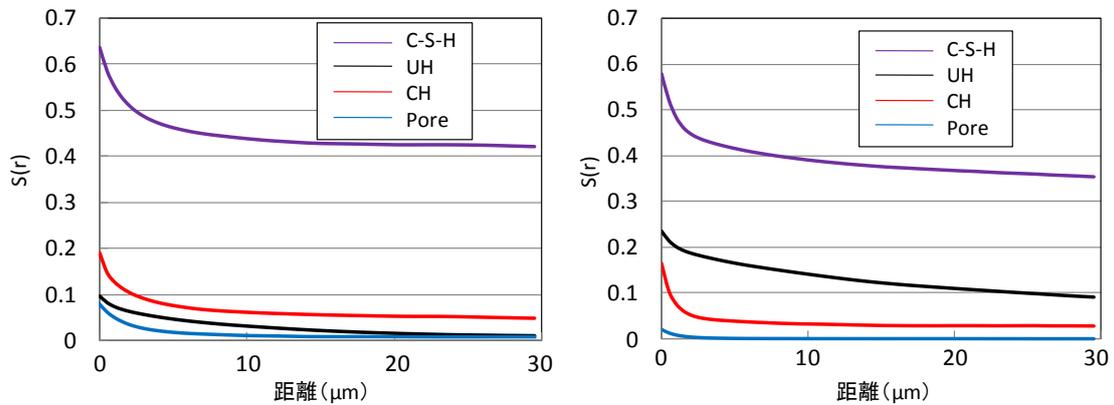
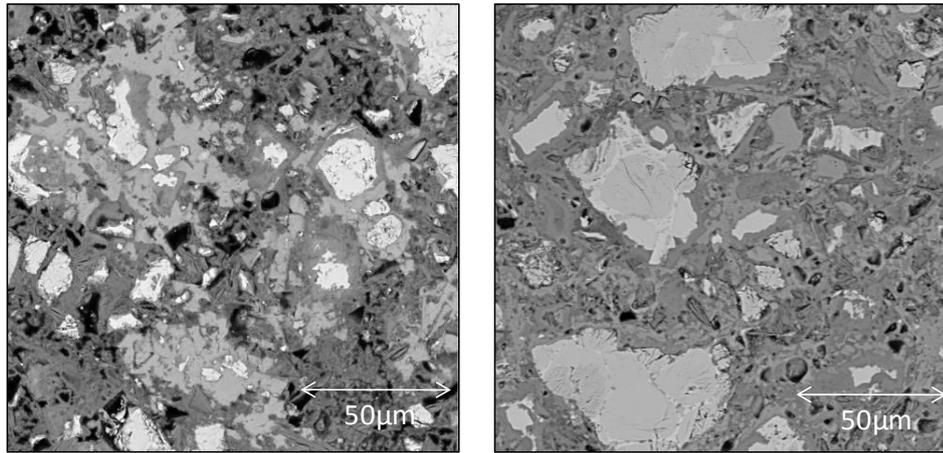


図 2.4.1-35 予察検討試料の反射電子像



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 2.4.1-36 自己相関関数  $S(r)$

b. 物質移行モデルの構成

モデル化にあたっては、前項で示した 3次元モデルを用い、空隙と C-S-H 部分のみを抽出し、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、物質移動特性を評価する。ランダムウォーク法とは多数の粒子を空間に配置し、その粒子をランダムに移動させ、その移動した距離と時間から拡散係数を算出する手法である。

c. 空隙中のイオンの移動に関する拡散係数

反射電子像から認識される空隙は  $32\mu\text{m}$  以上であり、これらの空隙は粗大空隙であると考えた。粗大空隙内の Cl<sup>-</sup>の拡散係数は、Jensen らの研究[22]より  $D_{cp}=1.81 \times 10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$  として計算を行った。Jensen らは水セメント比の異なるセメントペーストの塩化物イオンの浸透程度を EPMA により測定し、その結果と Powers モデル[23]から算出した毛細管空隙量との関係から Cl<sup>-</sup>の拡散係数を算出した。

d. C-S-H 部分のイオンの移動に関する拡散係数

C-S-H 部分の拡散係数はマイクロインデンテーションの測定結果から求めた。Bejaoui ら[24]によるセメントペースト中のイオンの移動に関する研究で示された C-S-H 部分の充

填率と弾性係数の関係（文献[24]P.476 Fig.6）を用いて、マイクロインデンテーションの結果から C-S-H 部分の空隙率を計算し、H.Jennings[25]らの C-S-H 部分の空隙率と拡散係数のモデル(文献[25]P.334 Fig.4)から C-S-H 部分の拡散係数を算出した。H.Jennings らは、ナノインデンテーション法によって硬化セメントペースト中の C-S-H 部分の弾性係数を測定した結果、弾性係数は約 20GPa と 30GPa の 2 つに分布していることを明らかにしている。これは C-S-H 部分の最小単位 Globule がコロイドのように凝集していると解釈し、緩やかに凝集している C-S-H 部分の状態を低密度 C-S-H (LD C-S-H)、強く凝集している状態を高密度 C-S-H (HD C-S-H) と説明している。

マイクロインデンテーション法ではペースト部分を C-S-H 部分と他の水和物の区別をすることはできない。反射電子像の輝度による相分離においても C-S-H 部分と Ca(OH)<sub>2</sub> 以外の水和物と C-S-H 部分を区別することはできない。ペースト部分の 6 割以上が C-S-H 部分であると判断されることから、マイクロインデンテーションによる測定値の中央値がその他の水和物を含む C-S-H 部分の弾性係数の代表値であると判断し、100 点測定した結果の中央値を使用した。

#### e. 拡散係数の算出

C-S-H 部分の拡散係数、空隙中の拡散係数を用いてランダムウォーク法を用いて計算し、得られた拡散係数と実測したセメント硬化体の拡散係数の比較を行った。ランダムウォーク法による拡散係数の計算式を式(6)に示した。

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

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。

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 部分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 部分の拡散係数が  $0.9 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  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。ランダムウォーカー平均移動距離は、3 次元空間内にランダム配置したウォーカーが任意のステップの後にどのくらいの距離を移動したかを初期位置と最終位置から算出し、その距離を平均して求めた。

#### 2) 空隙構造モデルによる溶脱試料の拡散係数の算出

反射電子像から算出した相組成を表 2.4.1-13 に示す。自己相関係数を図 2.4.1-37～図 2.4.1-41 に示す。に自己相関関数から構築した 3 次元イメージ図を図 2.4.1-42～図 2.4.1-46 示す。左図は全相を表示しており、中央が空隙のみ、右図が空隙と C-S-H 相を表示している。

表 2.4.1-13 反射電子像の輝度分布から算出した相組成

		UH (未水和物)	Pore	Slag	FA	CH (Ca(OH) <sub>2</sub> )	C-S-H
BFSC50	BL	0.0031	0.0152	0.0042	—	0.048	0.93
	N0.4	0.0038	0.0227	0.068	—	0	0.91
	N0.6	0.078	0.0261	0.24	—	0	0.65
	N1.0	0.060	0.0192	0.22	—	0	0.70
BFSC70	BL	0.0051	0.0014	0.085	—	0.026	0.88
	N0.4	0.0024	0.011	0.061	—	0	0.93
	N0.6	0.0010	0.031	0.055	—	0	0.91
	N1.0	0.0005	0.047	0.072	—	0	0.88
FAC15	BL	0.024	0.0076	—	0.028	¥0.13	0.81
	N0.4	0.018	0.15	—	0.028	0	0.80
	N0.6	0.0091	0.11	—	0.044	0	0.83
	N1.0	0.0090	0.15	—	0.037	0	0.81
FAC30	BL	0.028	0.0082	—	0.056	0.067	0.84
	N0.4	0.018	0.17	—	0.086	0	0.73
	N0.6	0.010	0.17	—	0.10	0	0.71
	N1.0	0.0081	0.21	—	0.064	0	0.72
SC10	BL	0.022	0.0036	—	—	0.11	0.87
	N0.4	0.011	0.080	—	—	0	0.91
	N0.6	0.012	0.12	—	—	0	0.86
	N1.0	0.0063	0.12	—	—	0	0.88

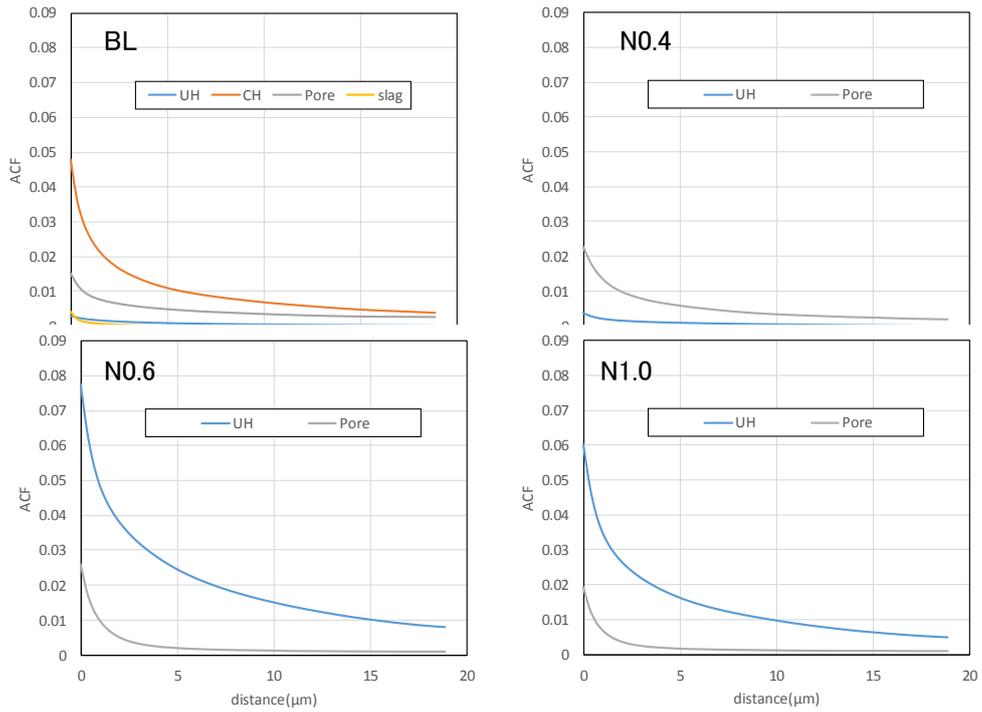


図 2.4.1-37 BFSC50 ペーストの自己相関関数

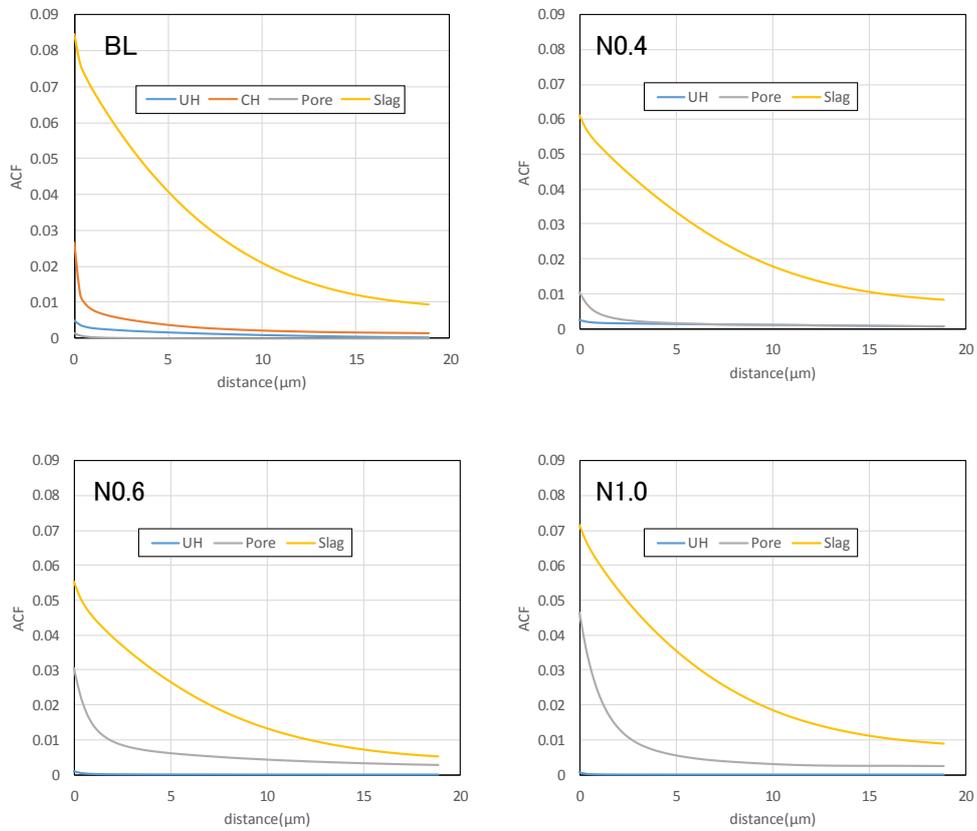


図 2.4.1-38 BFSC70 ペーストの自己相関関数

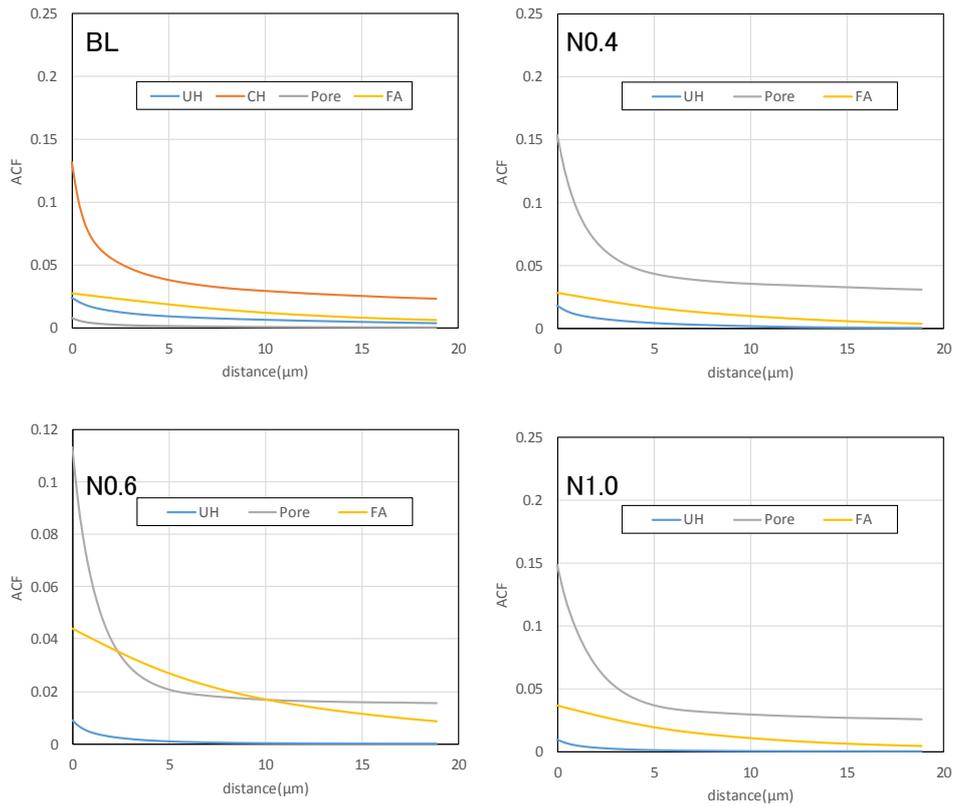


図 2.4.1-39 FAC15 ペーストの自己相関関数

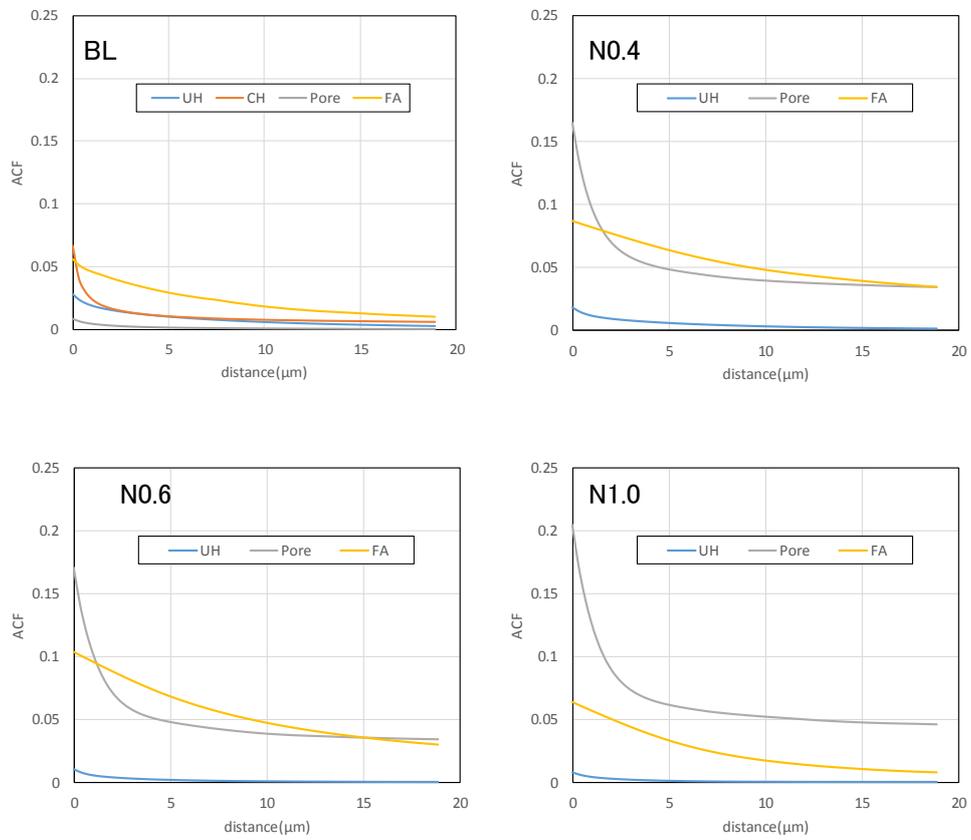


図 2.4.1-40 FAC30 ペーストの自己相関関数

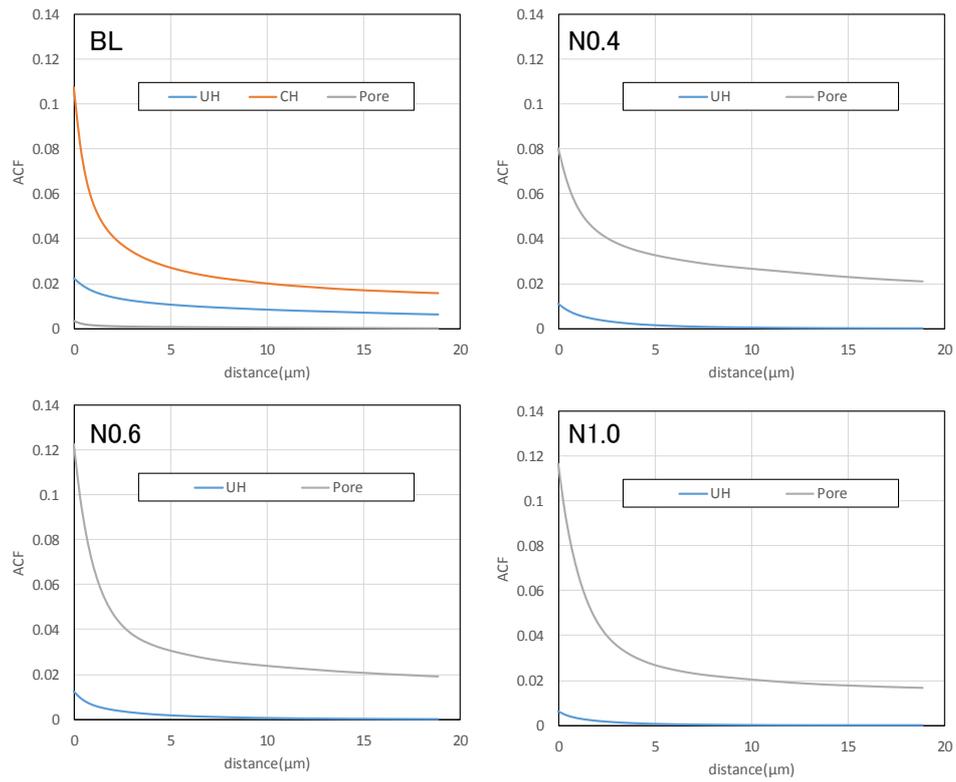
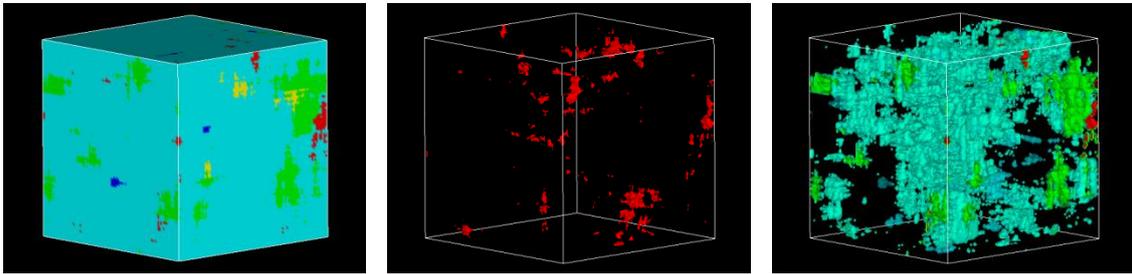
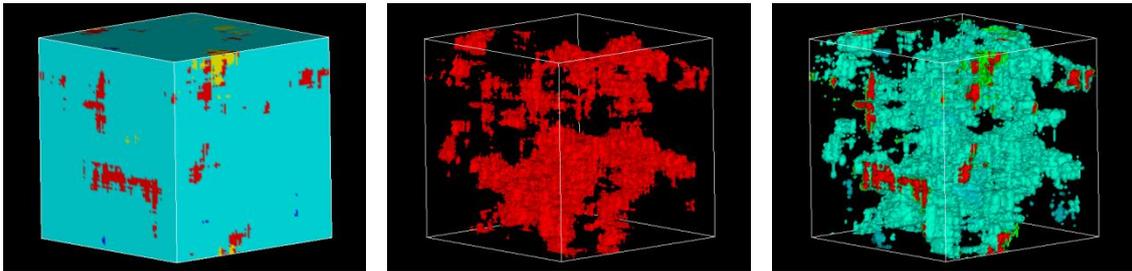


図 2.4.1-41 SC10 ペーストの自己相関関数

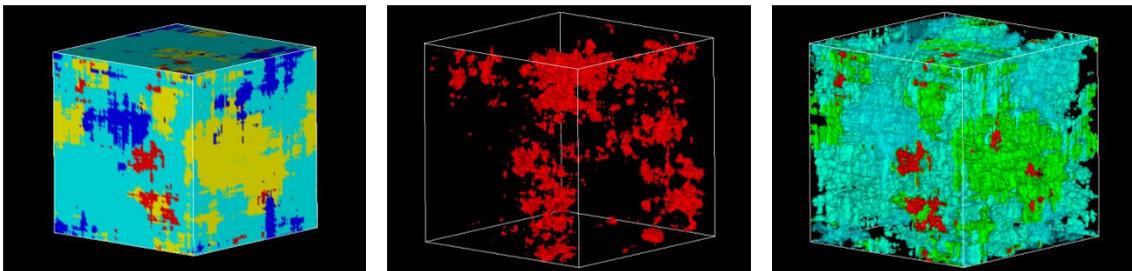
BFSC50-BL



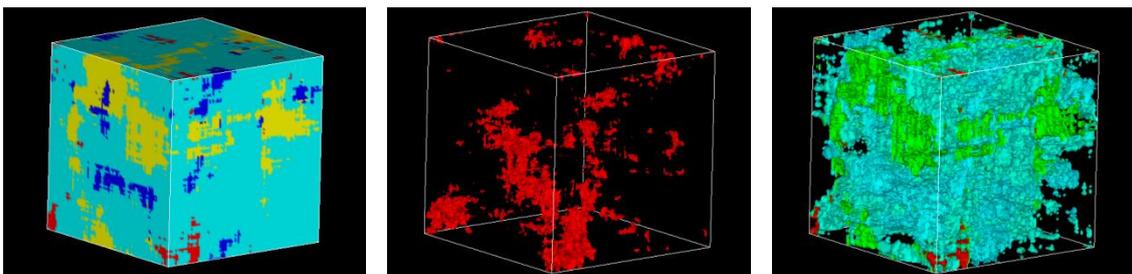
BFSC50-N0.4



BFSC50-N0.6



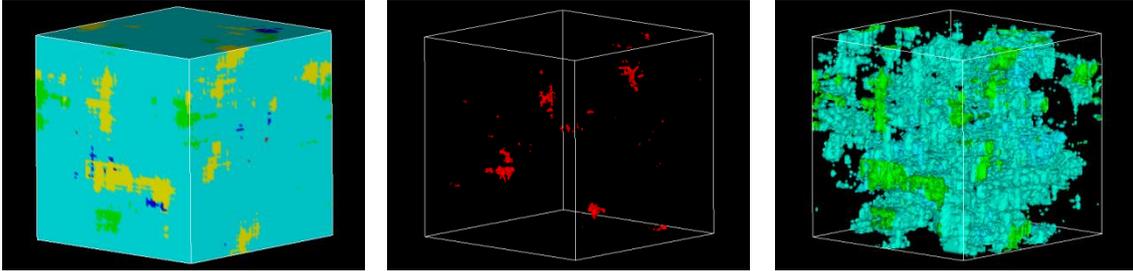
BFSC50-N1.0



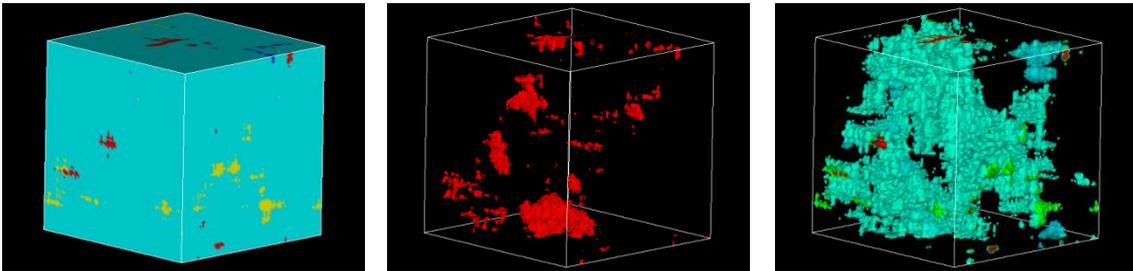
■ UH ■ C-S-H ■ Slag ■ CH ■ Pore

図 2.4.1-42 BFSC50 ペーストの 3 次元イメージモデル

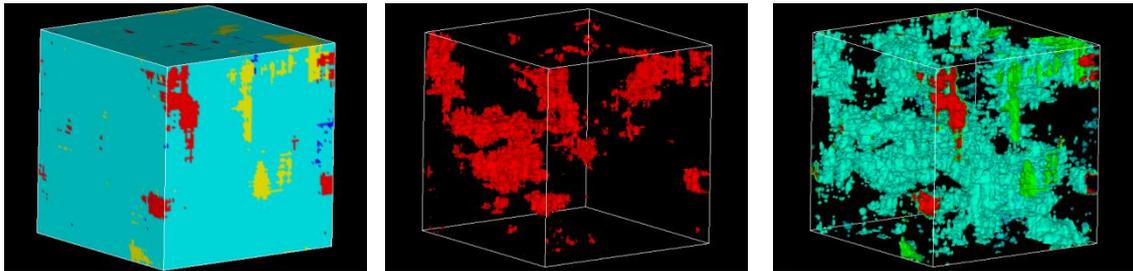
BFSC70-BL



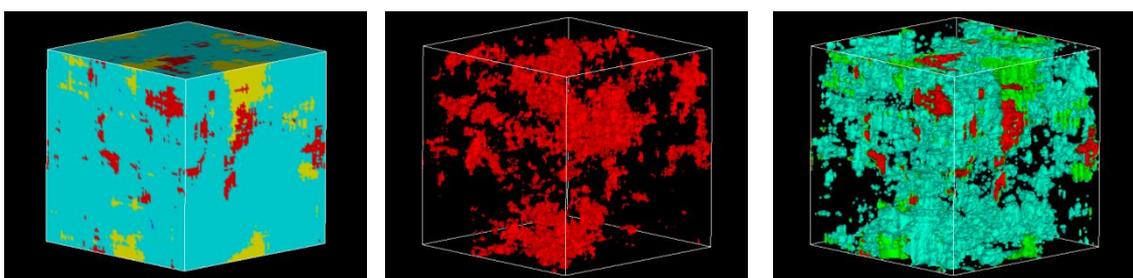
BFSC70-N0.4



BFSC70-N0.6



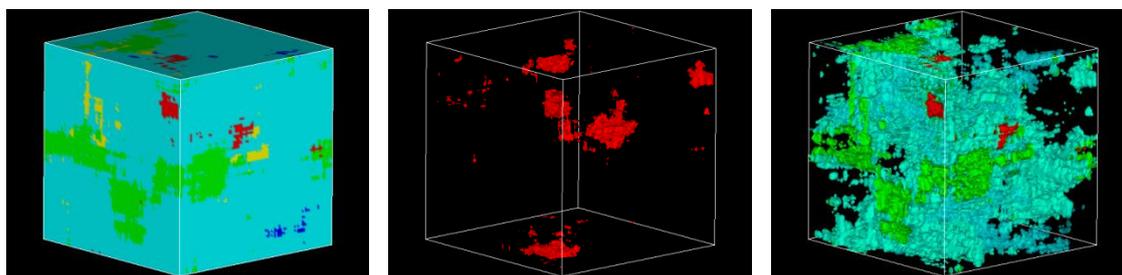
BFSC70-N1.0



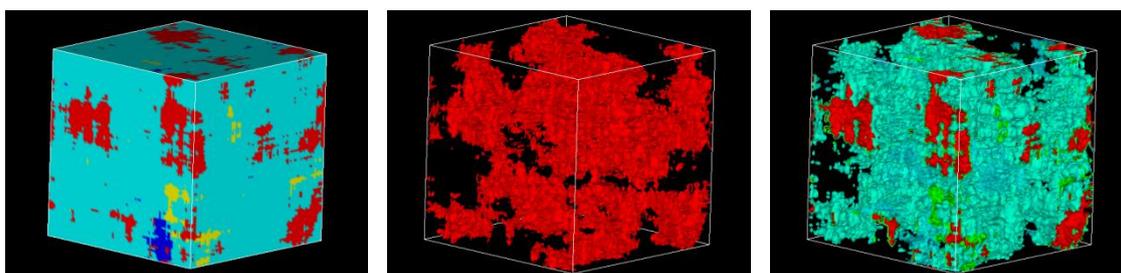
■ UH ■ C-S-H ■ Slag ■ CH ■ Pore

図 2.4.1-43 BFSC70 ペーストの 3 次元イメージモデル

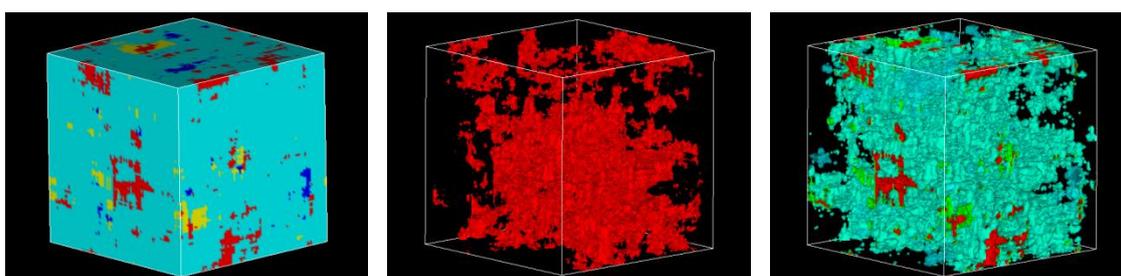
FAC15-BL



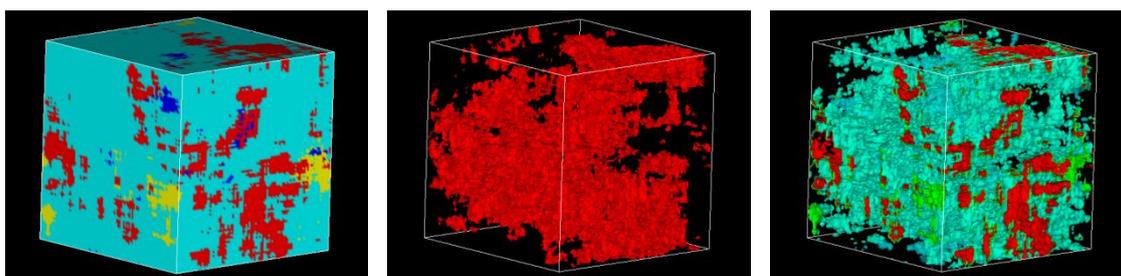
FAC15-N0.4



FAC15-N0.6



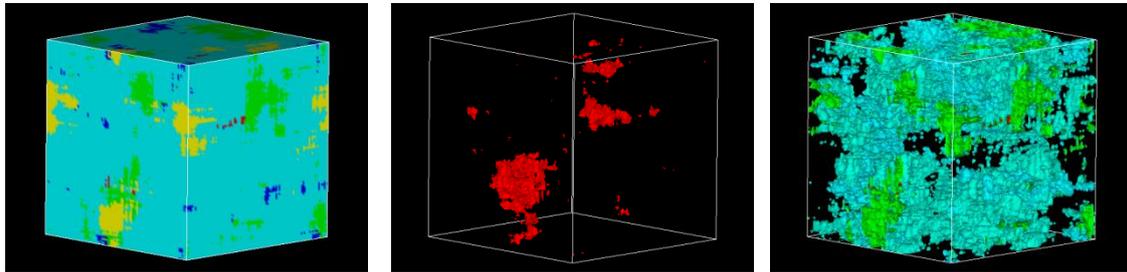
FAC15-N1.0



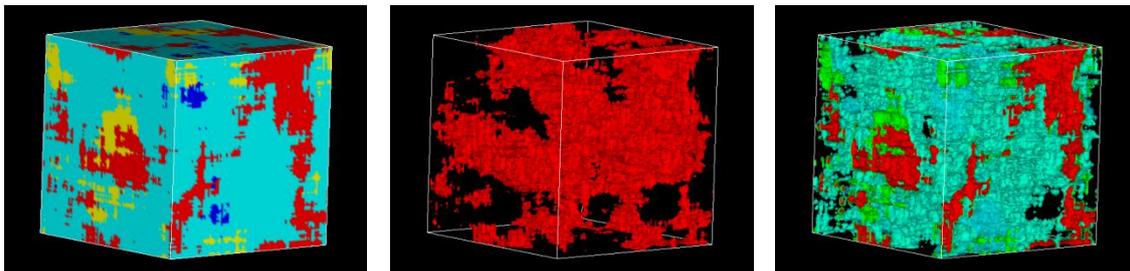
■ UH ■ C-S-H ■ FA ■ CH ■ Pore

図 2.4.1-44 FAC15 ペーストの 3 次元イメージモデル

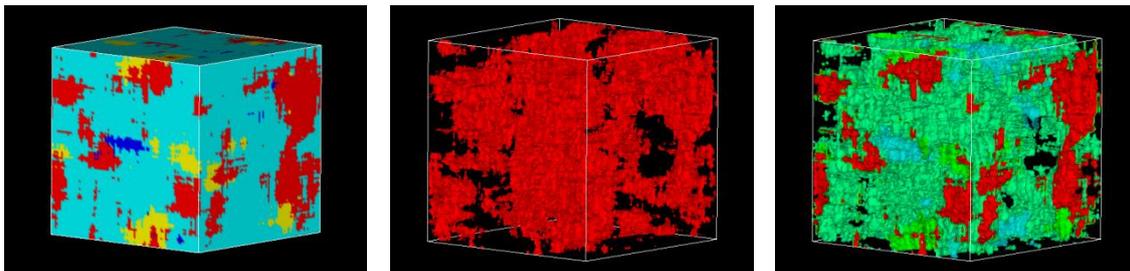
FAC30-BL



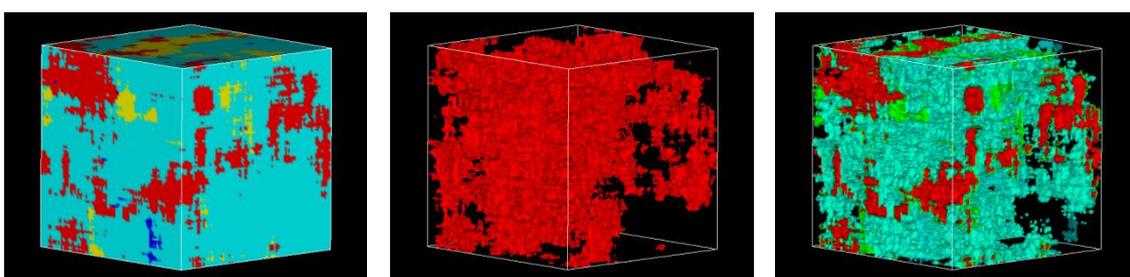
FAC30-N0.4



FAC30-N0.6



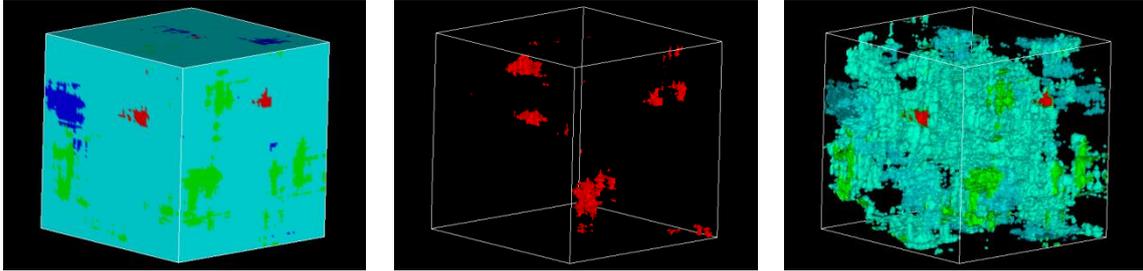
FAC30-N1.0



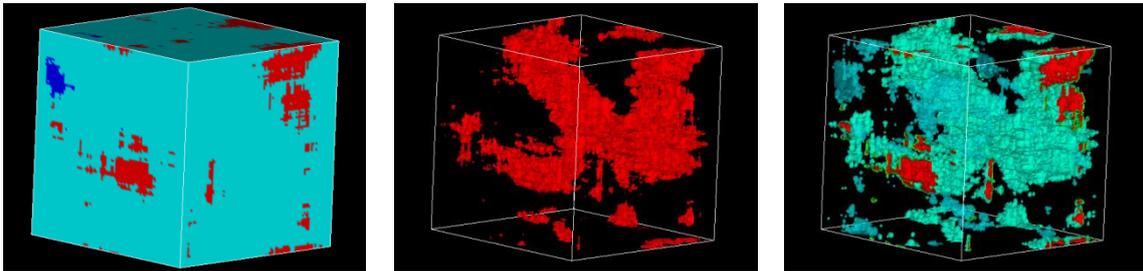
■ UH ■ C-S-H ■ FA ■ CH ■ Pore

図 2.4.1-45 FAC30 ペーストの 3 次元イメージモデル

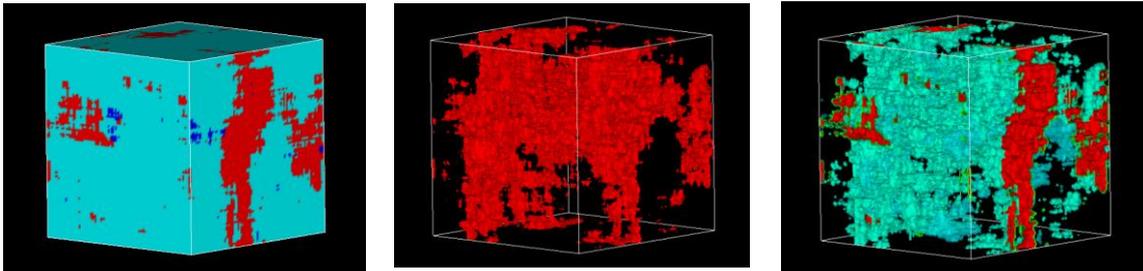
SC10-BL



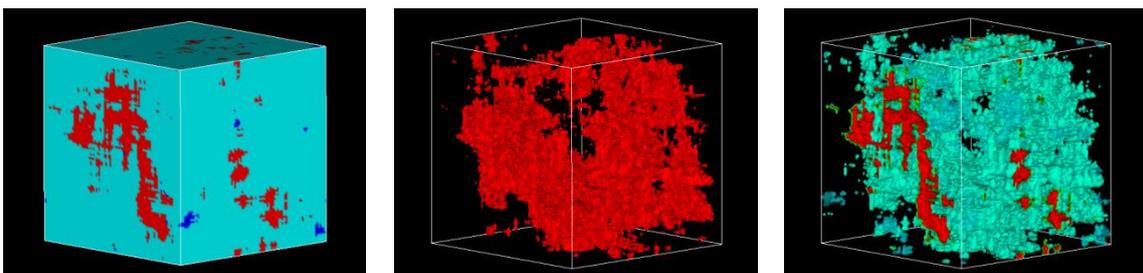
SC10-N0.4



SC10-N0.6



SC10-N1.0



■ UH ■ C-S-H ■ CH ■ Pore

図 2.4.1-46 SC10 ペーストの 3 次元イメージモデル

### 3) 混合セメントペーストの溶脱現象のモデル化

#### a. 従来モデルを使用した拡散係数の予測

Bejaoui らの検討の C-S-H 部分の空隙率と拡散係数の関係 [24]を用い、溶脱試料の反射電子像から得られた 3次元イメージモデルを使用して計算した結果と実測値を図 2.4.1-47 に示す。FAC と SC に関しては比較的予測値と実測値が一致していたが、BFSC に関しては溶脱試料において大きく実測値から逸脱する傾向が見られた。

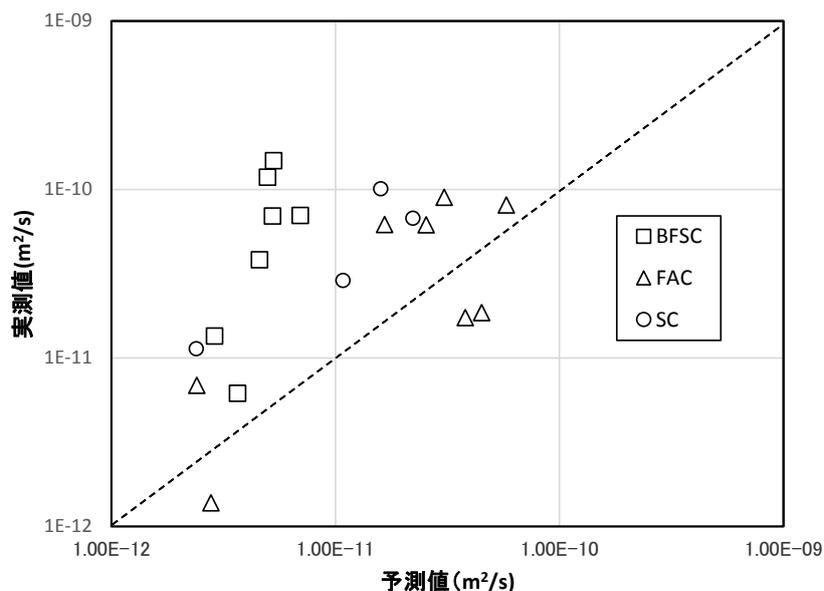


図 2.4.1-47 拡散係数の実測値と予測値の関係

#### b. 溶脱現象のモデル化

健全試料中の水酸化カルシウムが溶脱して粗大空隙となり、C-S-H 部分の拡散係数は平成 24 年度に OPC における検討で求めた CaO 溶脱率と拡散係数の関係 (図 2.4.1-48) から算出した拡散係数(回帰式は平成 27 年度に修正)をもとに 3次元モデルによってペーストの拡散係数を算出した結果を図 2.4.1-49 に示す。セメント種類にかかわらず予測値は実測値とよく一致していることから OPC から算出した CaO 溶脱率と拡散係数の関係を用いても混合セメントの溶脱試料の拡散係数をおおよそ推定することが可能であることがわかった。しかし、FAC と BFSC においては実測値とずれている試料もあることから混合セメントに関しては異なる拡散係数と溶脱率の関係を用いる必要がある。

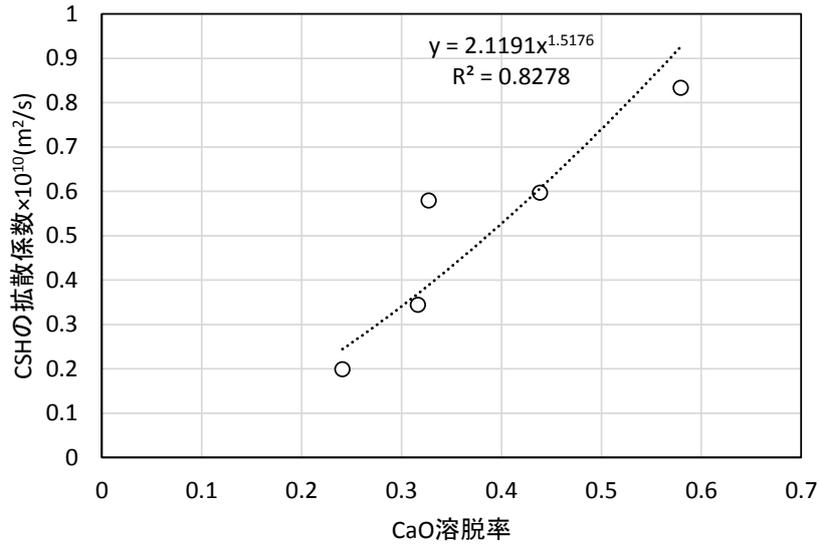


図 2.4.1-48 OPC における CaO 溶脱率と C-S-H 部分の拡散係数の関係

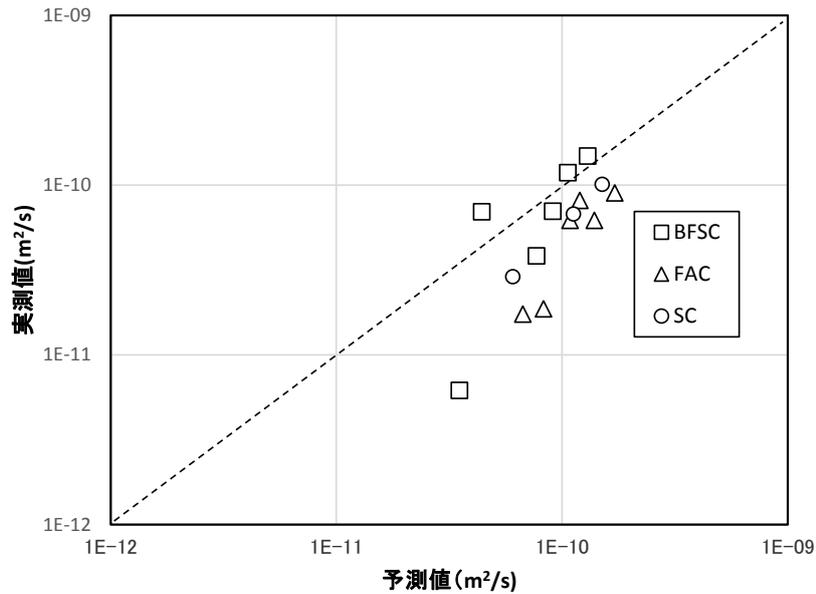


図 2.4.1-49 CaO 溶脱率から C-S-H 部分の拡散係数を算出した際のペーストの拡散係数予測

平成 27 年度に試験により得た混合セメントペーストの拡散係数の実測値から C-S-H 部分の拡散係数を逆解析して求めた結果を図 2.4.1-50 に示す。合わせて図 2.4.1-48 の OPC に関する溶脱率と拡散係数の関係も一緒に示した。混合セメントの C-S-H 部分の拡散係数は OPC ペーストと同程度の溶脱率であれば、混合セメントペーストの C-S-H 部分の拡散係数は OPC よりも低い値であることが示された。しかし、溶脱率が 0.6 程度で OPC と混合セメントの C-S-H 部分は同程度の拡散係数を示した。

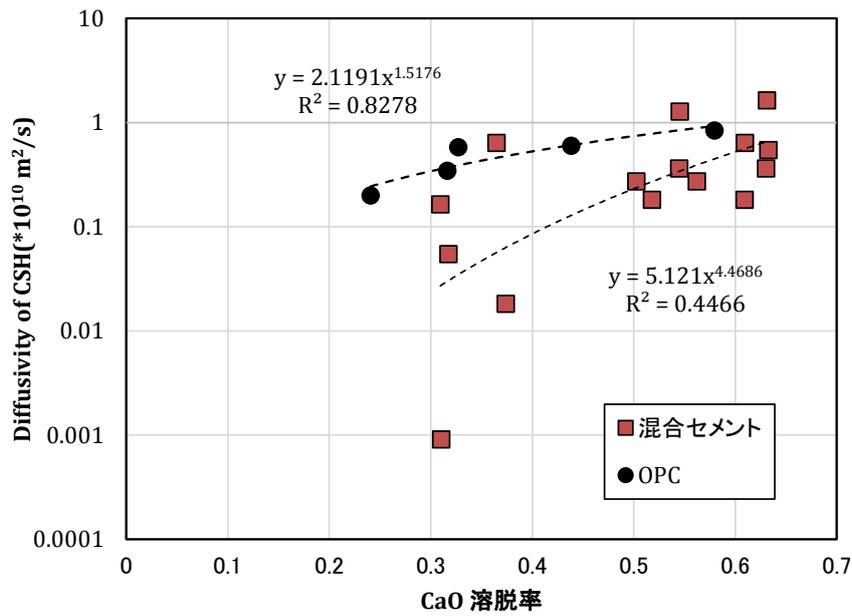


図 2.4.1-50 溶脱率と拡散係数の関係

セメント種類ごとの CaO 溶脱率と C-S-H 部分の拡散係数の関係を図 2.4.1-51 に示す。セメント種類ごとに、CaO 溶脱率と C-S-H 部分の拡散係数の関係をみると相関係数が高いことから、セメントの違いによって C-S-H の特性は異なり、溶脱率と拡散係数の関係は異なることが示唆された。したがって、溶脱率が同程度であってもセメント種類によって初期の C-S-H が異なる場合には、異なる空隙率と拡散係数の関係を示すため、今後 C-S-H の構造等から溶脱に伴う拡散係数の変化を決定する必要がある。

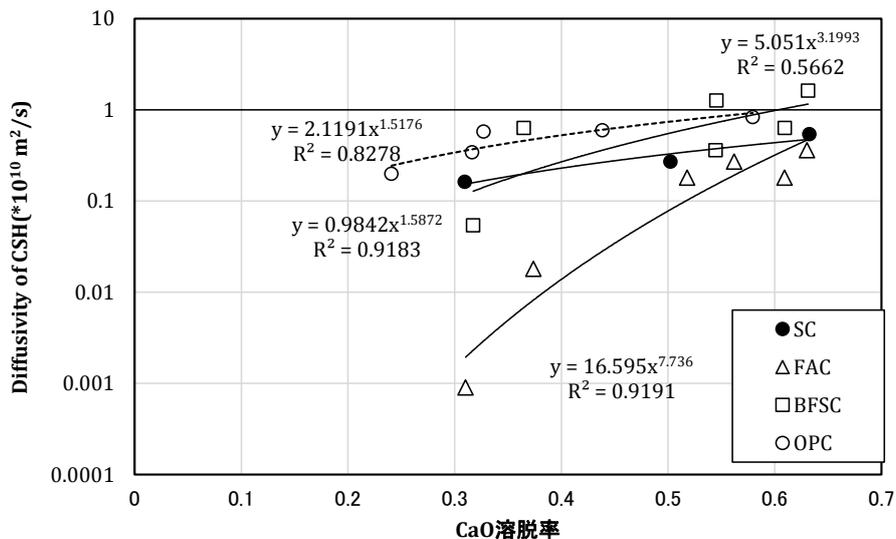


図 2.4.1-51 セメント種ごとの溶脱率と拡散係数の関係

## (6) 混合セメントの溶解現象の評価とモデル化のまとめ

物質移行特性(拡散係数)のモデル化に関して、混合セメントへの対応のために、様々な混合セメントでの試験データを取得し、それによるモデルの高度化を行った。その結果得られた成果を以下に示す。

- ・硝酸アンモニウム溶液浸漬法によって混合セメントペーストの溶脱試料を迅速に作製することができた。本方法により作製した溶脱試料の鉱物組成、空隙径分布の変化はイオン交換水に浸漬した試料と同じ傾向を示し、従来の変質挙動と比較しても妥当な結果であった。
- ・試薬/固相質量比 (NS 比) によってセメントペースト試料の溶脱量を変化させることができた。NS 比が大きくなるほど CaO 溶脱量は大きくなり、NS 比 1.0 の条件で C/S 比は 1.0 以下になった。
- ・C-S-H 部分の拡散係数に文献値を使用した従来モデルにより、反射電子像から混合セメントペーストの拡散係数を算出した結果は実測値とあまり一致しなかった。
- ・溶脱によって Ca(OH)<sub>2</sub> は消失し粗大空隙となり、さらに CaO が溶脱することにより C-S-H 部分の拡散係数は上昇すると仮定し、溶脱に伴う拡散係数の上昇を予測する検討を実施した。OPC 水和物の試験結果から CaO の溶脱率と C-S-H 部分の拡散係数の相関を求めたモデルを使用して、溶脱に伴う拡散係数の変化を予測した結果は実測値と比較的一致したが、FAC や BFSC ペーストでは実測値との差が大きい試料があった。
- ・実測値から C-S-H 部分の拡散係数を逆算して求めた結果と溶脱率の相関を評価したところ、セメント種類により溶脱率と C-S-H 部分の拡散係数の相関は異なることがわかった、生成している C-S-H が違うことが予測されることから、今後さらにデータを蓄積し、評価することが必要と考えられる。
- ・本検討では試料全体に対する CaO 溶脱率を評価に使用したが、実際にはセメント種類によって Ca(OH)<sub>2</sub> 量が異なるため、同じ CaO 溶脱率でも C-S-H からの CaO の溶脱量は異なる。それぞれのセメントペーストの C-S-H 部分に対する溶脱率で評価していくことが必要である。

## 2.4.2 モルタルの溶解現象の評価とモデル化

ここでは、現実的なセメント系材料への拡散係数モデルを対応させるために、骨材を含むモルタル材料を変質させて拡散係数を取得し、本モデルの高度化を検討した。

### (1) 試料

表 2.4.2-1 に示すように平成 26 年度までに試験を実施したモルタルから 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）を使用した。

表 2.4.2-1 溶脱試験に供した試料（網掛け）

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

### (2) 溶解試験方法

硝酸アンモニウム溶液に浸漬して Ca 溶解試料を作製した。溶解試験条件と試料名を表 2.4.2-2 に示す。

- ・ 溶解水準：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 2.4.2-2 溶解試験条件と試料名

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 (NS比)	試料名
OPC	1.0	0.5	5.0	0.25	50	1	O-2-L
					75	1.5	O-2-M
					100	2	O-2-H
	1.0	0.6	5.0	0.25	50	1	O-3-L
					75	1.5	O-3-M
					100	2	O-3-H
	1.4	0.5	5.0	0.25	50	1	O-4-L
					75	1.5	O-4-M
					100	2	O-4-H
FAC30	1.0	0.6	5.0	0.25	50	1	F-2-L
					75	1.5	F-2-M
					100	2	F-2-H
BFSC70	1.0	0.6	5.0	0.25	50	1	B-2-L
					75	1.5	B-2-M
					100	2	B-2-H

### (3) 変質試料の試験分析方法

(1)の試料健全試料及び(2)溶解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 1)～3), 6)及び 7)の項目、空隙構造モデルの計算に必要な下記の 4)及び 5)について試験を行った。各試験方法を以下に示す。

#### 1) 空隙径分布の測定

水銀圧入式ポロシメータ (Micromerotics 社製 AutoPoreIV) を使用して空隙径分布を測定した。

試料形状：5mm 程度の塊状

試料乾燥：凍結乾燥機 (到達真空度は 30～40Pa 程度)

測定圧力：14.7～60000psia

測定範囲：0.003～300 $\mu$ m

#### 2) Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>の定量

下記の要領で採取したペースト試料に関して示差熱重量分析装置 (TG/DTA Rigaku 社製 Thermo plus evo2 TG8121) により、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>を定量した。

- ・モルタル試料をハンマーで3mm以下程度に粉砕する。
- ・100 $\mu$ mふるいを通過した粉末だけ回収する。
- ・100 $\mu$ m以下の試料を更に瑪瑙乳鉢で微粉砕する。
- ・比重2.35に調製したブロモホルム・メタノール混液約40mlに固相2gを分散させる。
- ・4000rpm×5minの条件で遠心分離する。
- ・浮遊物を回収し真空乾燥したものをペースト試料とする。

#### 3) ペースト部分の鉱物相の定量

X線回折装置 (Rigaku 社製 Multiflex) を使用し、40kV、40mA の CuK $\alpha$ 線を使用して、X線回折ピークを取得した。測定結果からリートベルト解析により鉱物相を定量した(使用ソフト Siroquant)。

#### 4) 試料断面の反射電子像の取得

相組成を算出するために、各試料 16 枚の背面反射電子像を取得した。加速電圧は 15kV、ワーキングディスタンスは 17mm で倍率 500 倍の測定を行った。測定範囲は 200×150 $\mu$ m とし、1 画像は 640×480 画素からなり、1 画素の大きさは約 0.32 $\mu$ m である。

#### 5) マイクロインデンテーション法による力学特性の取得

セメントペースト硬化体の微小領域の弾性係数を 100 点測定し、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。

#### 6) 元素組成分布の取得

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、溶解試験前後の試料の元素組成分析を行い、溶解に伴う元素組成の変化や溶解状況を観察した。測定条件は加速電圧 15KV、照射電流  $5 \times 10^{-8}$ A、ビーム径  $10 \mu\text{m}$  とし、測定元素は、Ca、Si、Al、S、Na、Fe の 6 元素とした。

#### 7) 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、二次側は超純水とする。試料を拡散して二次側セルに移動した塩化物イオン濃度の変化を測定し、下式により拡散係数  $D(\text{cm}^2/\text{s})$  を算出した。

$$D = \frac{L}{C_n} \times (dc/dt \times \frac{V}{A})$$

L は試験体厚さ(cm)、 $C_n$  は一次側セルの塩化物イオン濃度(mol/L)、A は試験体断面積( $\text{cm}^2$ )、V はセルの溶液体積 (L)、 $dc/dt$  は塩化物イオンの濃度勾配(mol/L/s)であり、本試験条件ではセルの溶液体積 (V) は  $500\text{cm}^3$  であり、溶液濃度は 0.4M、試料の厚さは 5mm である。

### (4) 変質試料の試験分析結果

#### 1) 空隙径分布

溶解試験前後の試料の質量減少率、密度、空隙率の測定結果を表 2.4.2-3 に示す。健全試料の空隙率は  $W/(C+B)$  が大きいほど、 $S/P$  が大きいほど空隙率は大きい。同じ配合でも混合セメントモルタルのほうが OPC モルタルよりも空隙率は大きい。

健全試料に比較して溶脱試験後試料はかさ密度は低下し、空隙率が増加した。しかし、試薬液固比 (NS 比) による傾向はほとんど見られず、NS 比の小さな条件でも空隙率は大きく増加した。

空隙径分布のヒストグラムを図 2.4.2-1～図 2.4.2-5 に示す。初期試料は  $0.1 \mu\text{m}$  程度以下の径に空隙が分布しているのに対して、溶脱試験後試料は数  $\mu\text{m}$  程度の径までの空隙量が大きく増加した。しかし、NS 比の違い (L、M、H) はほとんど見られなかった。

表 2.4.2-3 溶脱試料の質量減少率、密度、空隙率の測定結果

材料		配合条件		試料名	重量減少率 (%)	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
	FAC 30	1.0	0.5	F-1	-	1.97	2.40	18.0
			0.6	F-2	-	1.89	2.42	22.2
	BFSC 70	1.0	0.5	B-1	-	1.97	2.43	18.9
			0.6	B-2	-	1.90	2.44	22.3
硝酸 アンモニウ ム 溶脱試料	OPC	1.0	0.5	O-2-L	19.7	1.62	2.47	34.5
				O-2-M	21.2	1.63	2.48	34.4
				O-2-H	20.8	1.63	2.47	34.3
			0.6	O-3-L	16.7	1.63	2.49	34.7
				O-3-M	17.9	1.59	2.50	36.2
				O-3-H	19.1	1.56	2.51	37.6
		1.4	0.5	O-4-L	15.3	1.75	2.51	30.0
				O-4-M	16.5	1.72	2.51	31.5
				O-4-H	17.0	1.75	2.53	30.8
	FAC 30	1.0	0.6	F-2-L	12.6	1.71	2.50	31.7
				F-2-M	12.2	1.67	2.47	32.3
				F-2-H	11.6	1.71	2.49	31.6
	BFSC 70	1.0	0.6	B-2-L	11.9	1.68	2.50	33.0
				B-2-M	11.0	1.79	2.54	29.5
				B-2-H	13.8	1.74	2.51	30.9

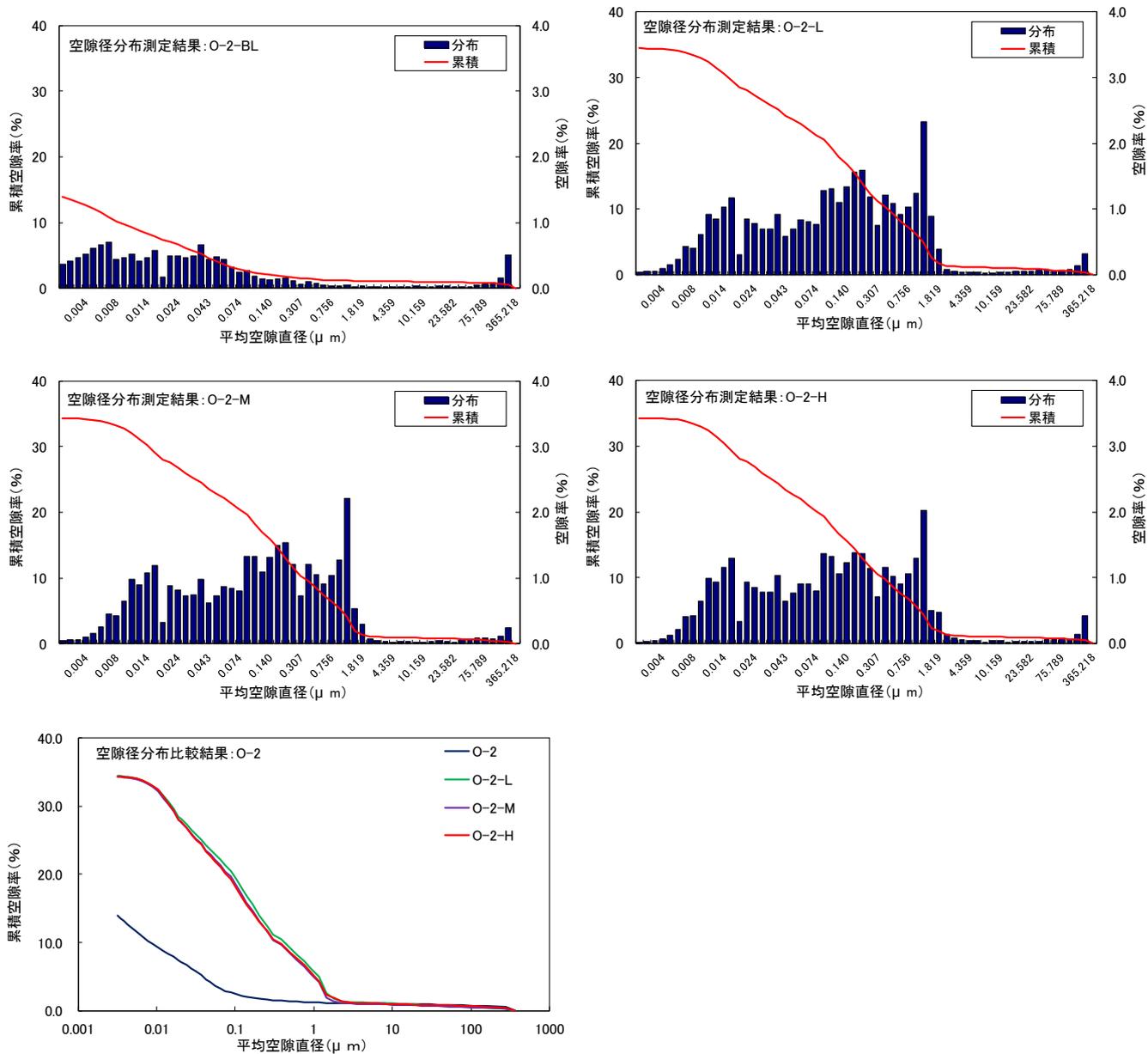


図 2.4.2-1 O-2 モルタルの空隙径分布

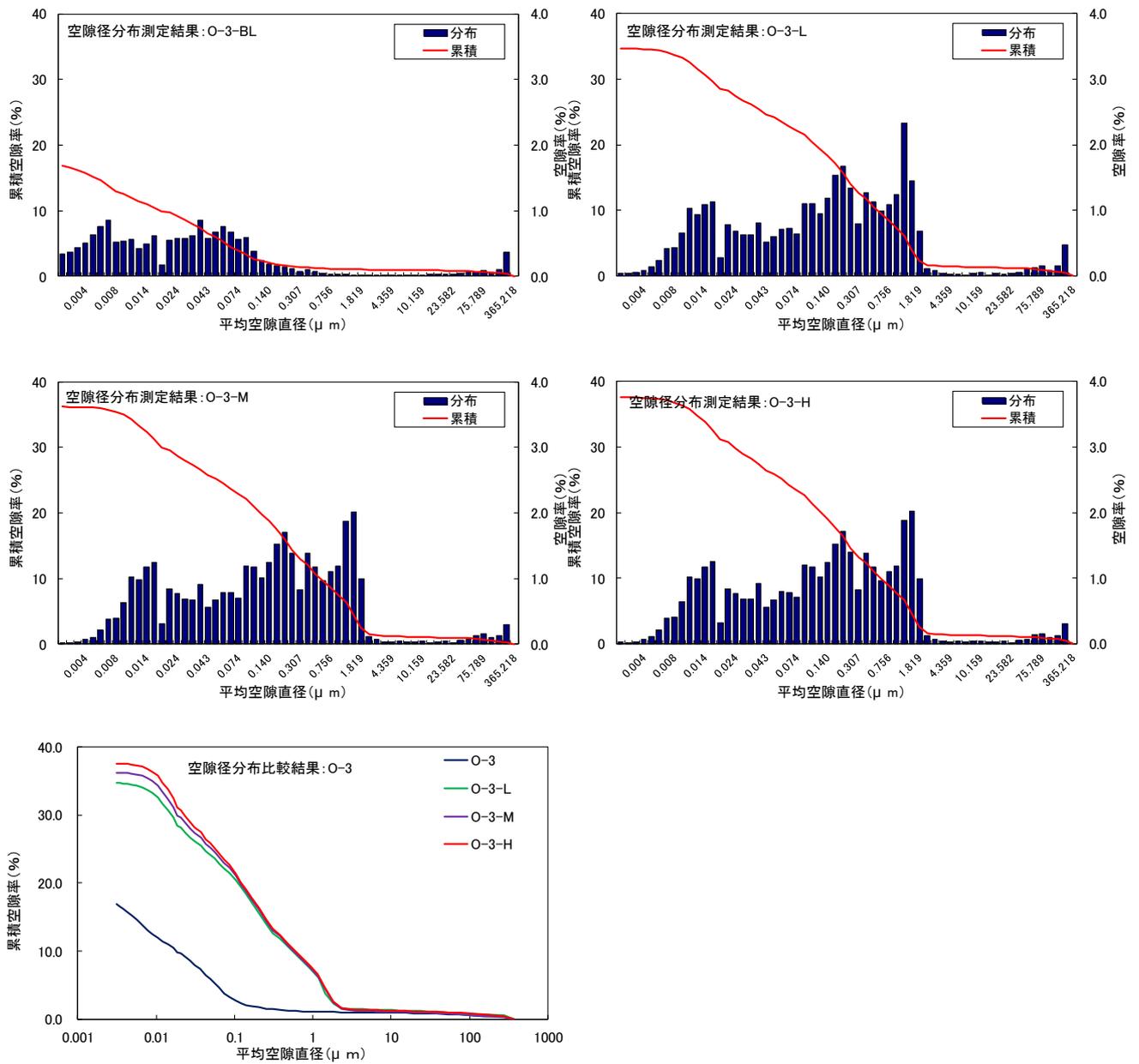


図 2.4.2-2 O-3 モルタルの空隙径分布

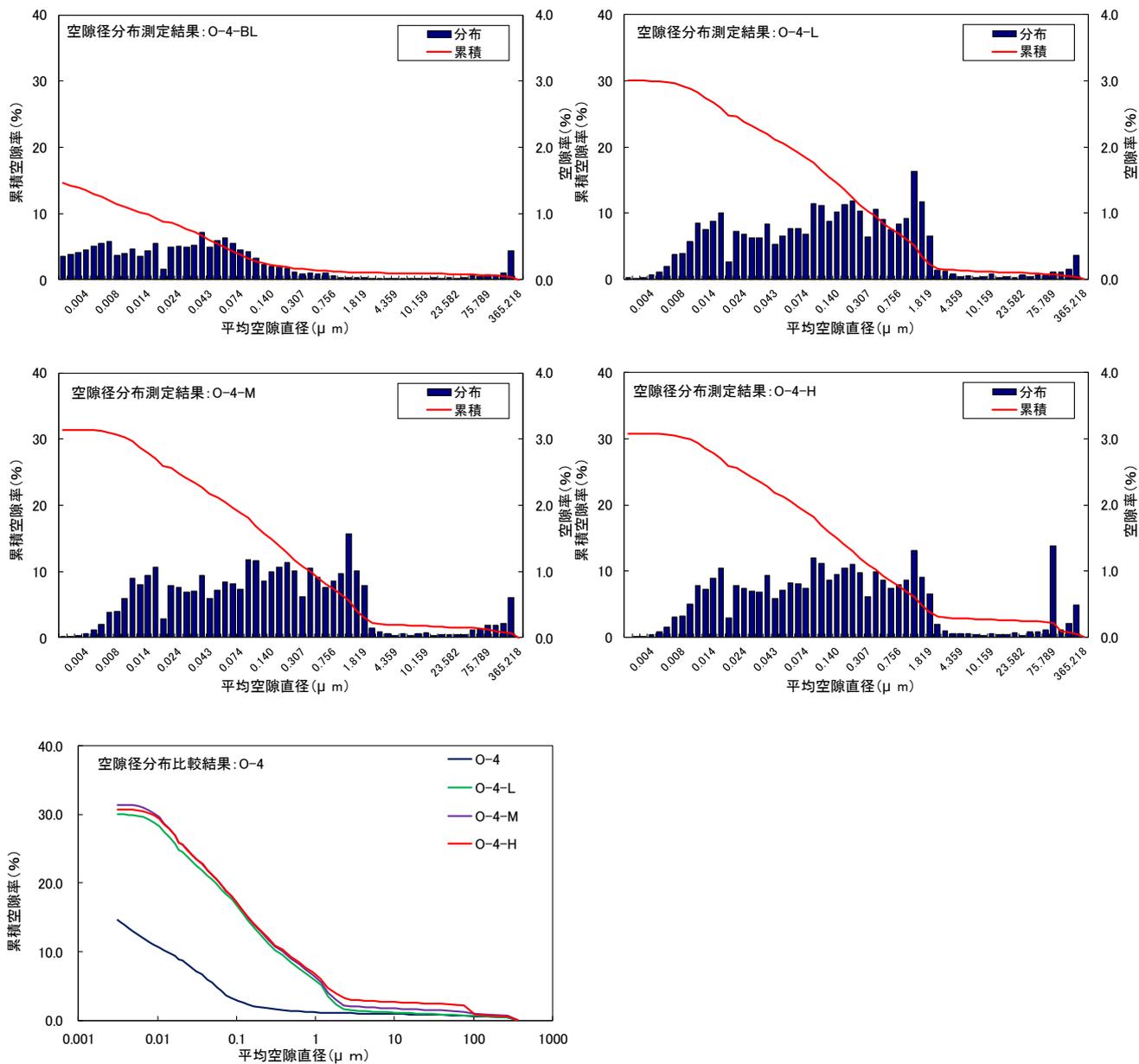


図 2.4.2-3 O-4 モルタルの空隙径分布

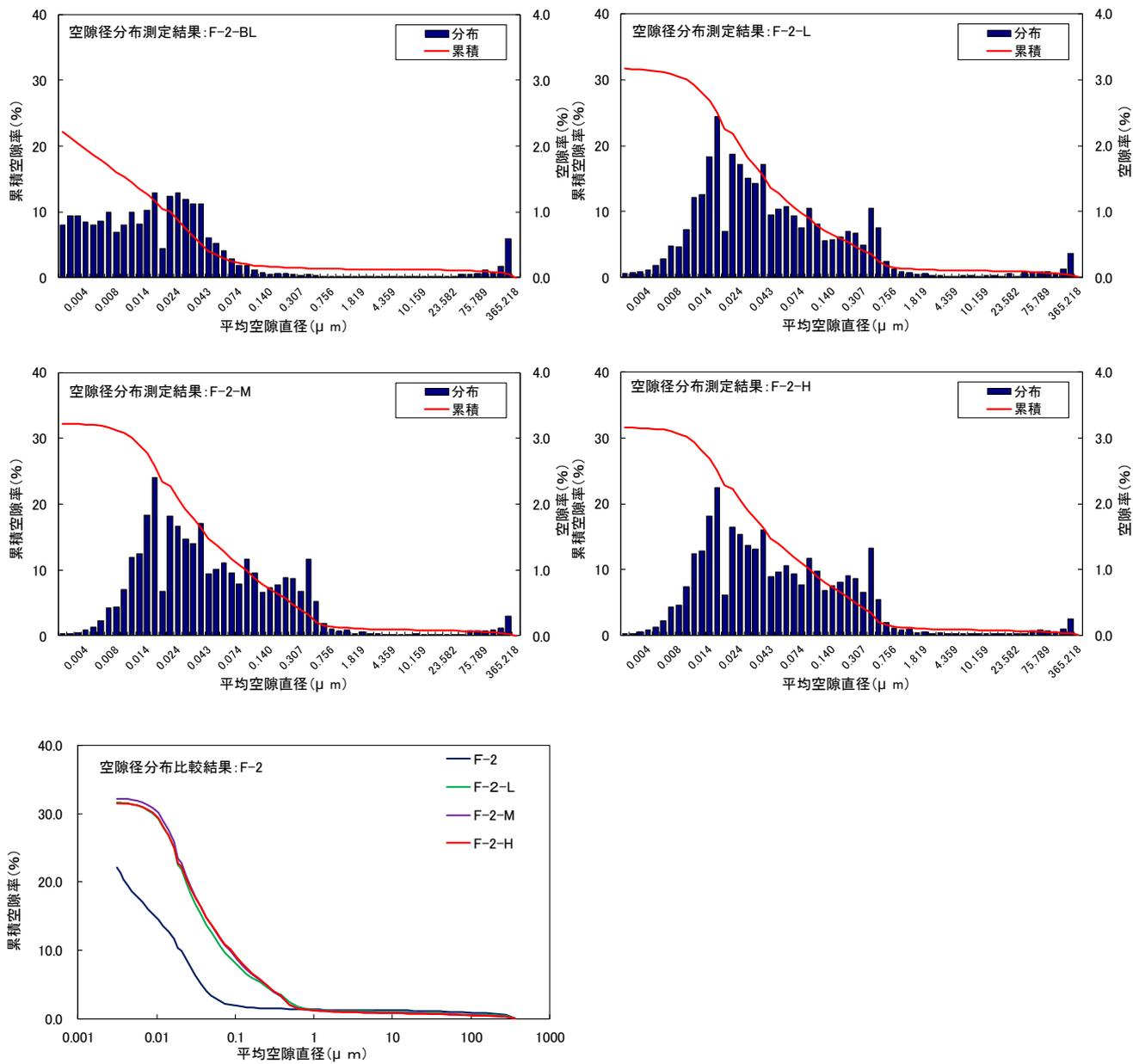


図 2.4.2-4 F-2 モルタルの空隙径分布

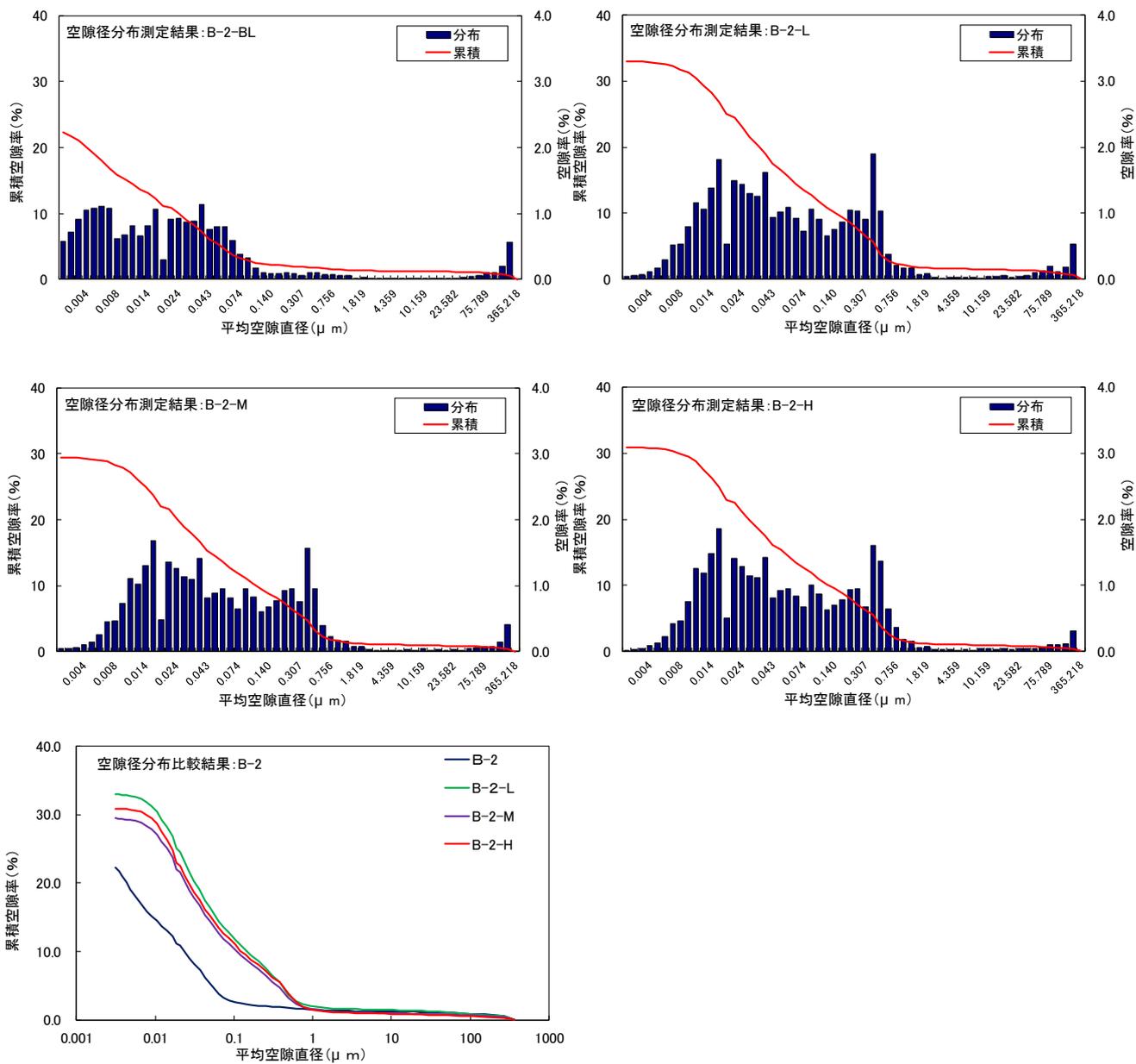


図 2.4.2-5 B-2 モルタルの空隙径分布

2) Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>の定量

示差熱重量分析 (TG/DTA) により、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> を定量した結果を表 2.4.2-4 に示す。初期試料で確認された Ca(OH)<sub>2</sub> は溶脱試験試料では確認されず、溶解して消失していた。

表 2.4.2-4 溶解試験後試料の熱分析結果

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) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
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	0.5	O-4	4.7	23.9	15.4	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
	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
硝酸 アンモニウム 溶脱試料	OPC	1.0	0.5	O-2-L	5.5	22.3	0.0	0.9
				O-2-M	5.0	22.5	0.0	0.9
				O-2-H	5.9	23.4	0.0	0.9
			0.6	O-3-L	5.9	22.8	0.0	1.0
				O-3-M	5.3	22.5	0.0	1.0
				O-3-H	5.5	22.4	0.0	1.0
		1.4	0.5	O-4-L	5.0	21.2	0.0	0.8
				O-4-M	5.5	21.1	0.0	0.8
	O-4-H			4.8	21.5	0.0	1.0	
	FAC 30	1.0	0.6	F-2-L	5.3	19.9	0.0	1.3
				F-2-M	4.9	19.4	0.0	1.1
				F-2-H	4.6	19.4	0.0	1.1
	BFSC 70	1.0	0.6	B-2-L	5.7	22.4	0.0	0.9
				B-2-M	5.3	22.3	0.0	1.1
				B-2-H	5.6	23.1	0.0	1.3

### 3) ペースト部分の鉱物相組成

重液分離によって採取したペースト部分の鉱物相組成のリートベルト法による定量結果を表 2.4.2-5～表 2.4.2-9 に、グラフにしたものを図 2.4.2-6～図 2.4.2-10 に示す。amorphous(非晶質)として定量されている分は C-S-H を主体とする非晶質分を示す。

OPC モルタル (O-2、3、4) の溶脱試験では、健全試料で確認されている水酸化カルシウム(Portlandite :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) は溶脱試料では確認されず、熱分析 (TG/DTA) の結果と一致していた。溶脱によってモノサルフェート(AFm)相が消失し、エトリンガイト(Aft)相が生成していた。また、全ての試料で石英(Quartz)が確認されているが、重液分離において分離しきれなかった骨材に由来する鉱物である。

F-2 モルタルも OPC モルタルと同様に Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) は溶脱試料では確認されず、熱分析 (TG/DTA) の結果と一致していた。溶脱によって AFm 相が消失し、AFt 相が生成していた。フライアッシュには石英(Quartz)、ムライト(Mullite)、ヘマタイト(Hematite) が結晶質成分として含まれ、それらの鉱物も確認されている。溶脱による鉱物巣の変化は OPC モルタルの変化と大きな差は見られなかった。

B-2 モルタルも OPC モルタルと同様に Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) は溶脱試料では確認されず、熱分析 (TG/DTA) の結果と一致していた。溶脱によって AFm 相が消失し、AFt 相が生成していた。溶脱による鉱物巣の変化は OPC モルタルの変化と大きな差は見られなかった。

また、全ての試料で Quartz が確認されているが、重液分離において分離しきれなかった骨材に由来する鉱物である。

表 2.4.2-5 O-2 モルタルの鉱物相組成 (リートベルト)

	O-2	O-2-L	O-2M	O-2-H
amorphous	70.81	77.87	84.34	85.09
C3S	2.62	3.59	1.58	1.38
C2S	1.17	-	0.19	0.31
C3A	0.20	-	-	-
C4AF	-	1.16	1.18	2.13
Gypsum	0.85	-	-	-
Bassanite	1.09	-	-	-
Portlandite	18.96	-	-	-
Ettringite	0.16	-	-	0.03
Afm	2.70	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	1.45	1.50	1.69	2.52
Anorthite	-	2.30	1.39	1.41
Katoite	-	9.28	7.82	4.76
Monocarboaluminate	-	3.16	1.07	0.96
hemicarbonate	-	0.47	-	0.13
Hydrotalcite	-	-	-	-
Lime	-	-	-	-
Potassium sulphate	-	-	-	-
Thenardite	-	0.07	-	-
Mullite	-	-	-	-
Hematite	-	-	-	-
Rutile	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	-	0.60	0.75	0.65
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	-	0.62

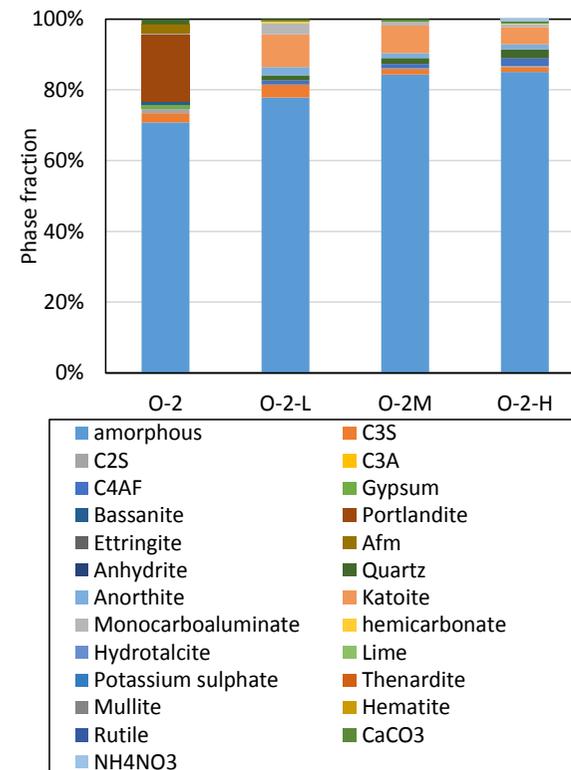


図 2.4.2-6 O-2 モルタルの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

表 2.4.2-6 O-3 モルタルの鉱物相組成 (リートベルト)

	O-3	O-3-L	O-3-M	O-3-H
amorphous	57.69	77.44	79.99	83.49
C3S	2.19	3.06	1.74	1.76
C2S	3.90	0.88	0.53	0.44
C3A	1.98	-	-	-
C4AF	-	1.11	1.46	1.68
Gypsum	0.21	-	-	-
Bassanite	0.53	-	-	-
Portlandite	23.93	-	-	-
Ettringite	-	-	0.44	0.50
Afm	5.82	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	3.74	1.68	2.30	2.54
Anorthite		2.22	1.84	1.18
Katoite		9.46	8.37	5.59
Monocarboaluminate		3.30	1.90	1.13
hemicarbonat		0.24	0.50	0.06
Hydrotalcite	-	-	-	-
Lime	-	-	-	-
Potassium sulphate	-	-	-	-
Thenardite	-	-	-	-
Mullite	-	-	-	-
Hematite	-	-	-	-
Rutile	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	-	0.61	0.84	0.94
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	-	0.69

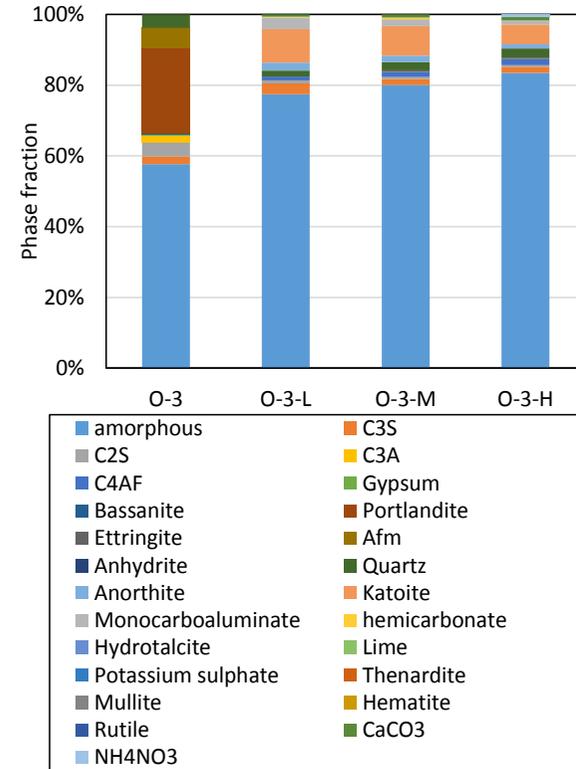


図 2.4.2-7 O-3 モルタルの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

表 2.4.2-7 O-4 モルタルの鉱物相組成 (リートベルト)

	O-4	O-4-L	O-4-M	O-4-H
amorphous	71.29	79.34	79.66	84.08
C3S	1.87	1.49	1.39	1.51
C2S	2.59	0.92	1.51	-
C3A	0.08	-	-	-
C4AF	-	1.17	0.94	1.43
Gypsum	1.00	-	-	-
Bassanite	1.12	-	-	-
Portlandite	16.09	-	-	-
Ettringite	0.88	0.25	0.50	0.73
Afm	3.07	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	1.99	3.27	3.59	2.84
Anorthite		1.84	1.86	1.05
Katoite		8.66	6.52	5.08
Monocarboaluminate		2.19	3.31	2.22
hemicarbonate		0.32	0.35	-
Hydrotalcite	-	-	-	-
Lime	-	-	-	-
Potassium sulphate	-	-	-	-
Thenardite	-	-	-	-
Mullite	-	-	-	-
Hematite	-	-	-	-
Rutile	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	-	0.54	0.38	0.43
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	-	0.62

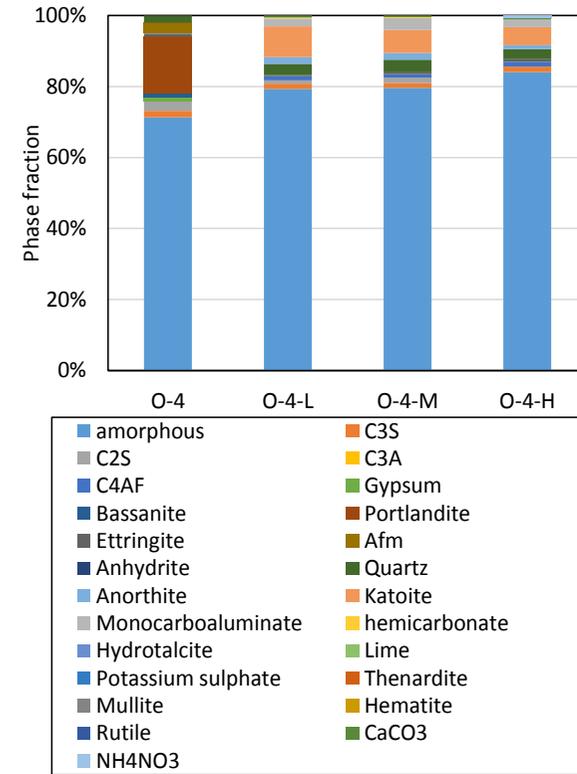


図 2.4.2-8 O-4 モルタルの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

表 2.4.2-8 F-2 モルタルの鉱物相組成 (リートベルト)

	F-2	F-2-L	F-2-M	F-2-L
amorphous	64.62	80.53	80.53	81.56
C3S	4.14	1.62	1.59	1.39
C2S	1.16	-	-	0.21
C3A	0.09	-	-	-
C4AF	-	0.55	0.61	0.65
Gypsum	0.84	-	-	-
Bassanite	1.30	-	-	-
Portlandite	6.32	-	-	-
Ettringite	-	0.15	0.31	0.41
Afm	7.58	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	5.67	7.16	7.23	7.33
Anorthite	-	1.01	1.96	1.39
Katoite	-	2.42	1.53	1.86
Monocarboaluminate	-	1.01	1.19	-
hemicarbonate	-	0.46	0.34	0.09
Hydrotalcite	-	-	-	-
Lime	0.05	-	-	-
Potassium sulphate	1.39	-	-	-
Thenardite	1.77	0.18	-	-
Mullite	3.02	4.19	4.32	4.61
Hematite	0.19	-	-	-
Rutile	0.19	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	1.67	0.70	0.40	0.50
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	-	-

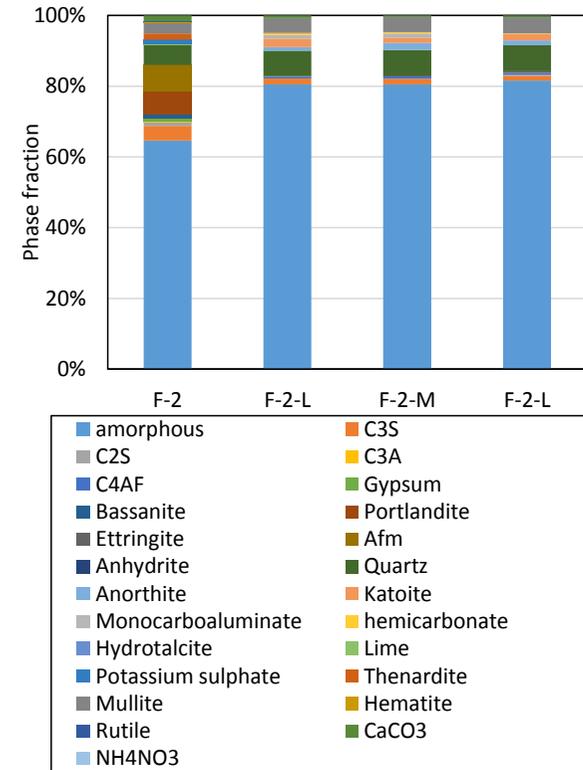


図 2.4.2-9 F-2 モルタルの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

表 2.4.2-9 B-2 モルタルの鉱物相組成 (リートベルト)

	B-2	B-2-L	B-2-M	B-2-H
amorphous	76.02	84.72	87.06	88.62
C3S	5.56	2.30	1.35	1.35
C2S	-	-	0.34	-
C3A	1.65	-	-	-
C4AF	-	0.05	0.17	0.22
Gypsum	1.16	-	-	-
Bassanite	1.86	-	-	-
Portlandite	1.27	-	-	-
Ettringite	-	0.08	0.05	0.07
Afm	9.63	-	-	-
Anhydrite	-	-	-	-
Quartz	2.43	3.77	4.23	3.44
Anorthite	-	2.22	1.35	1.91
Katoite	-	2.48	2.04	1.64
Monocarboaluminate	-	0.87	1.49	0.79
hemicarbonat	-	-	0.29	-
Hydrotalcite	0.42	1.29	0.94	0.92
Lime	-	-	-	-
Potassium sulphate	-	-	-	-
Thenardite	-	-	-	-
Mullite	-	-	-	-
Hematite	-	-	-	-
Rutile	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	-	1.48	0.70	1.03
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	-	-

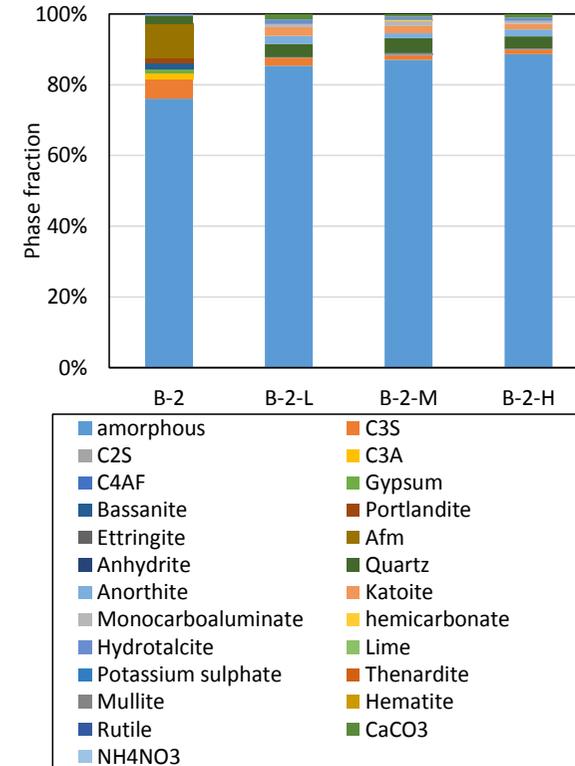


図 2.4.2-10 B-2 モルタルの溶脱に伴う鉱物相組成の変化

#### 4) 試料断面の反射電子像

ペースト部分の反射電子像を図 2.4.2-11～図 2.4.2-15 に示す。反射電子像では密度の高い部分は白くなり、密度が低い部分は暗く表現される。したがって空隙が増加すると全体的に像が暗くなる。溶脱試料では空隙量が増加したことが水銀圧入式ポロシメータにより確認されているが、反射電子像では空隙が増加している様子は見られていない。

O-2

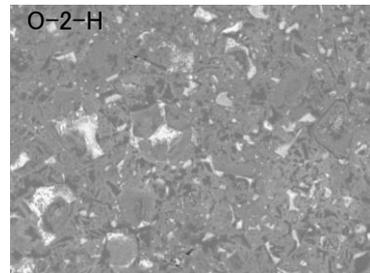
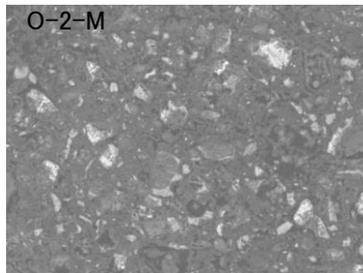
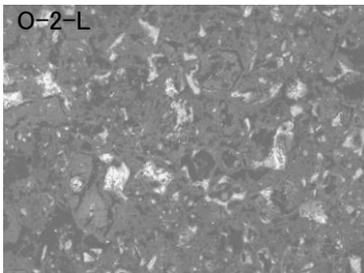
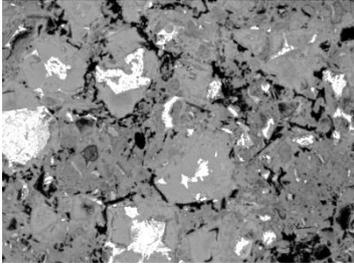


図 2.4.2-11 O-2 モルタルの反射電子像

O-3

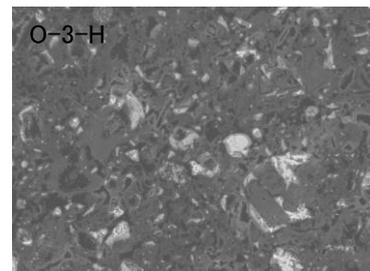
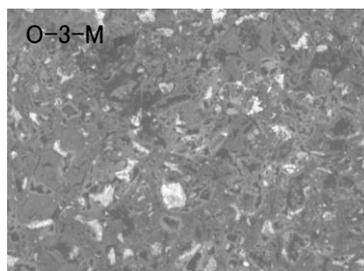
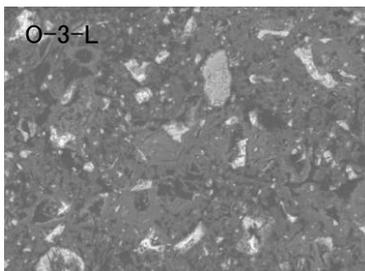
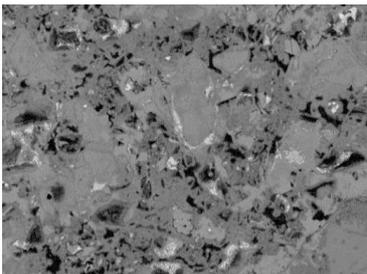


図 2.4.2-12 O-3 モルタルの反射電子像

O-4

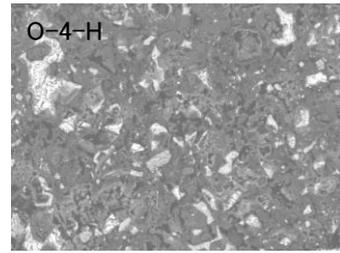
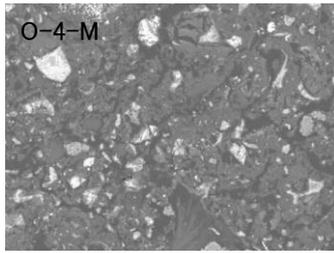
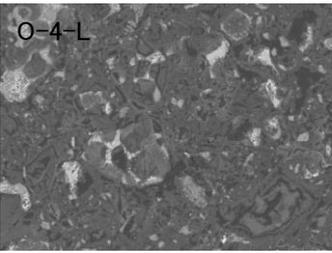
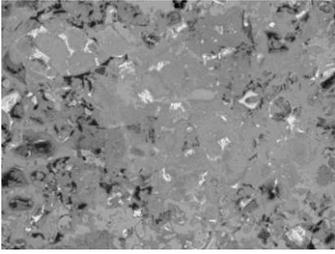


図 2.4.2-13 O-3 モルタルの反射電子像

F-2

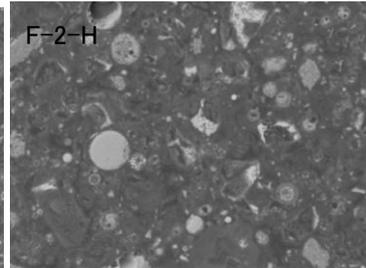
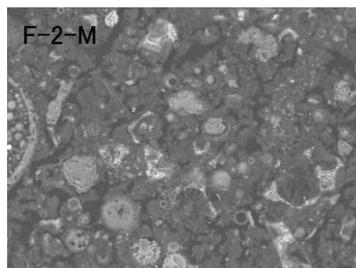
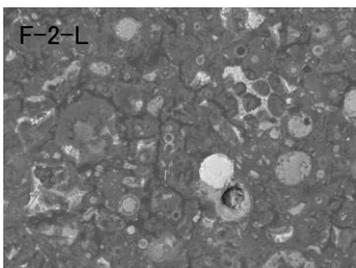
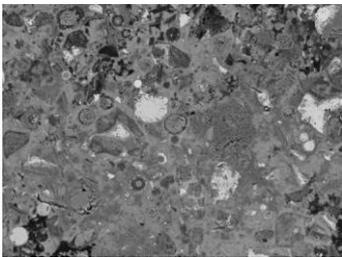


図 2.4.2-14 F-2 モルタルの反射電子像

B-2

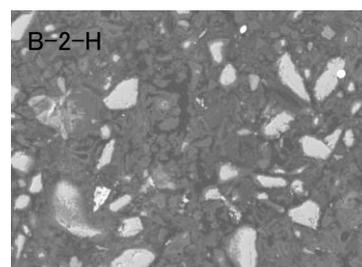
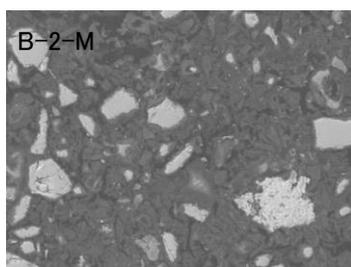
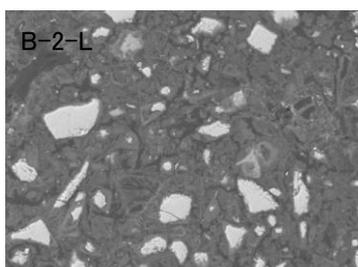
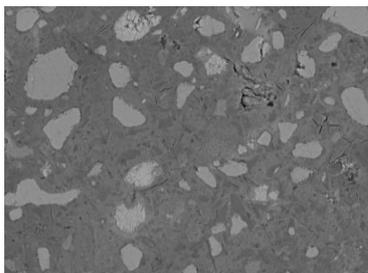


図 2.4.2-15 B-2 モルタルの反射電子像

5) マイクロインデンテーション（健全部分、遷移帯部分）

マイクロインデンテーションの測定結果を表 2.4.2-10 及び図 2.4.2-16 に、NS 比とマイクロ弾性係数の関係を図 2.4.2-17 に示した。健全試料に比較して溶脱試験後の試料のマイクロ弾性係数は著しく低下していたが、NS 比による差はほとんど見られなかった。

測定結果のヒストグラムを図 2.4.2-18～図 2.4.2-22 に示す。ヒストグラムのバラつきは小さく、ペースト部分を測定していることが分かる。溶脱試料には溶脱量に差が見られていないため、マイクロインデンテーションの測定結果にも差が見られないと考えた。

表 2.4.2-10 モルタル試料のマイクロ弾性係数

セメント 種類	S/P 体積比	W/(C+B)	NS比 (試薬/固相比)	試料名	マイクロ弾性 係数(Gpa)
OPC	1	0.5	—	O-2	20.0
			1	O-2-L	8.9
			1.5	O-2-M	8.5
			2	O-2-H	9.0
	1	0.6	—	O-3	21.9
			1	O-3-L	7.5
			1.5	O-3-M	7.7
			2	O-3-H	8.5
	1.4	0.5	—	O-4	21.8
			1	O-4-L	10.1
			1.5	O-4-M	9.3
			2	O-4-H	9.8
FAC	1	0.6	—	F-2	20.8
			1	F-2-L	10.7
			1.5	F-2-M	10.8
			2	F-2-H	10.1
BFSC	1	0.6	—	B-2	18.1
			1	B-2-L	10.6
			1.5	B-2-M	10.0
			2	B-2-H	9.2

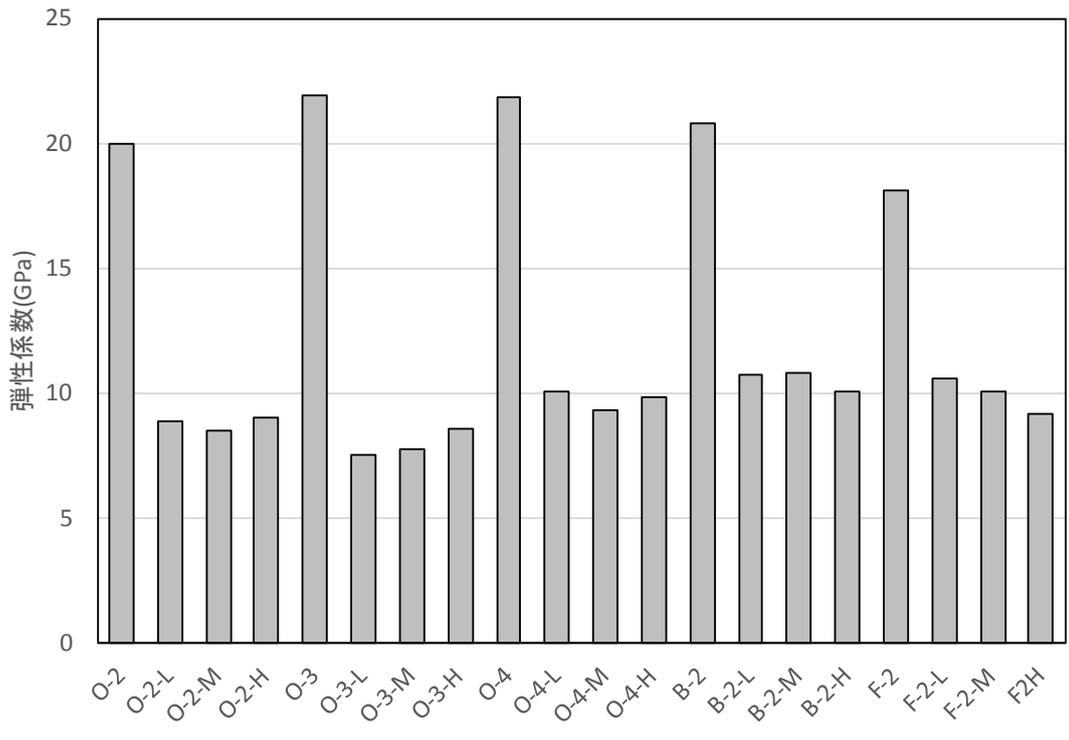


図 2.4.2-16 モルタル試料のマイクロ弾性係数測定結果

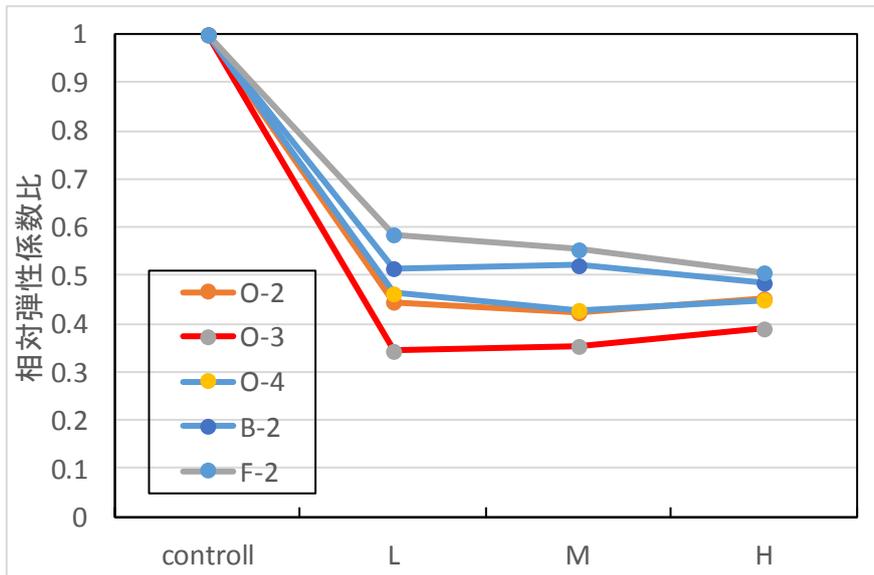


図 2.4.2-17 溶解に伴うマイクロ弾性係数の変化

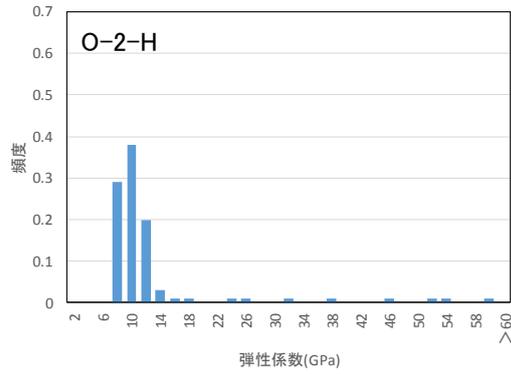
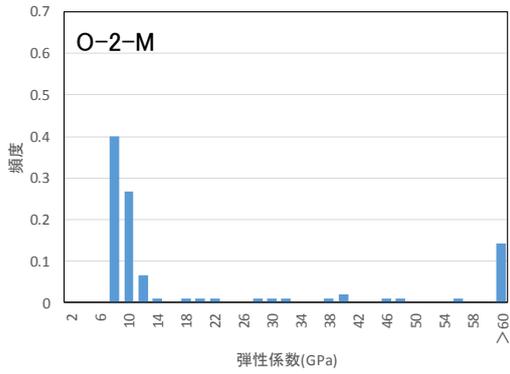
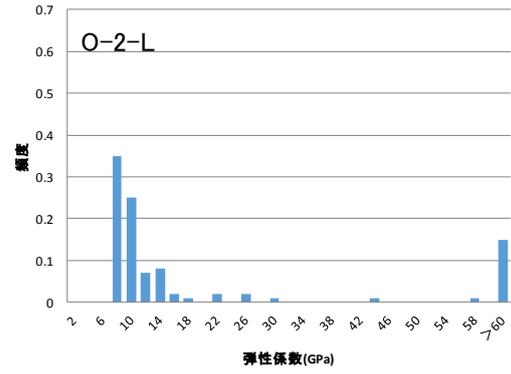
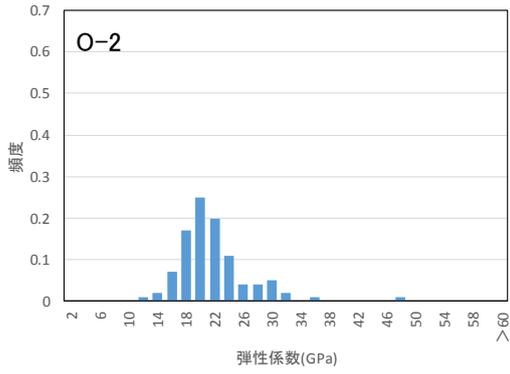


図 2.4.2-18 O-2 モルタルペースト部分のマイクロ弾性係数測定結果

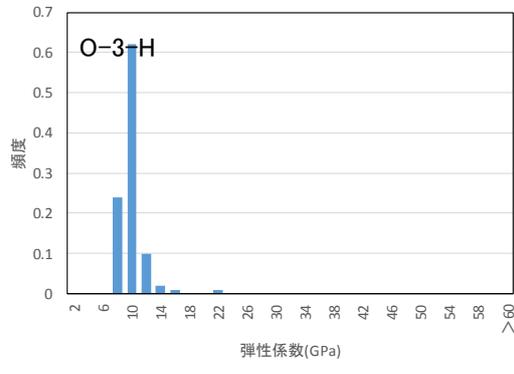
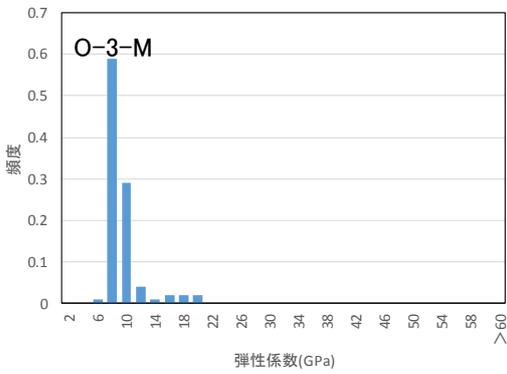
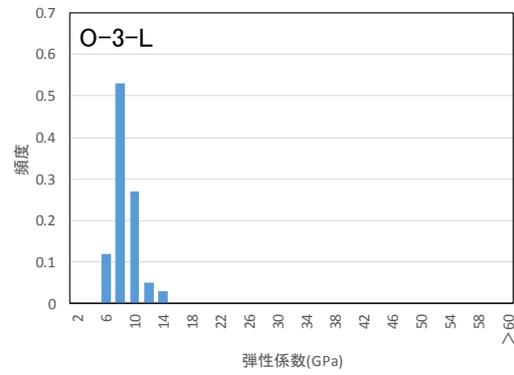
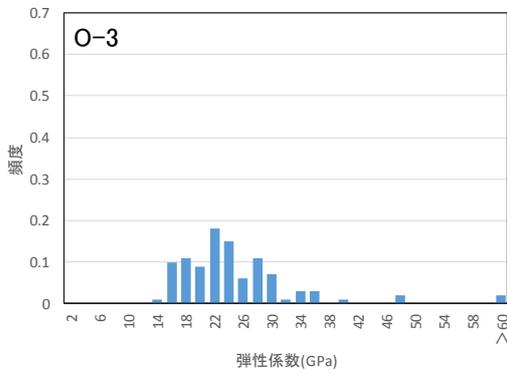


図 2.4.2-19 O-3 モルタルペースト部分のマイクロ弾性係数測定結果

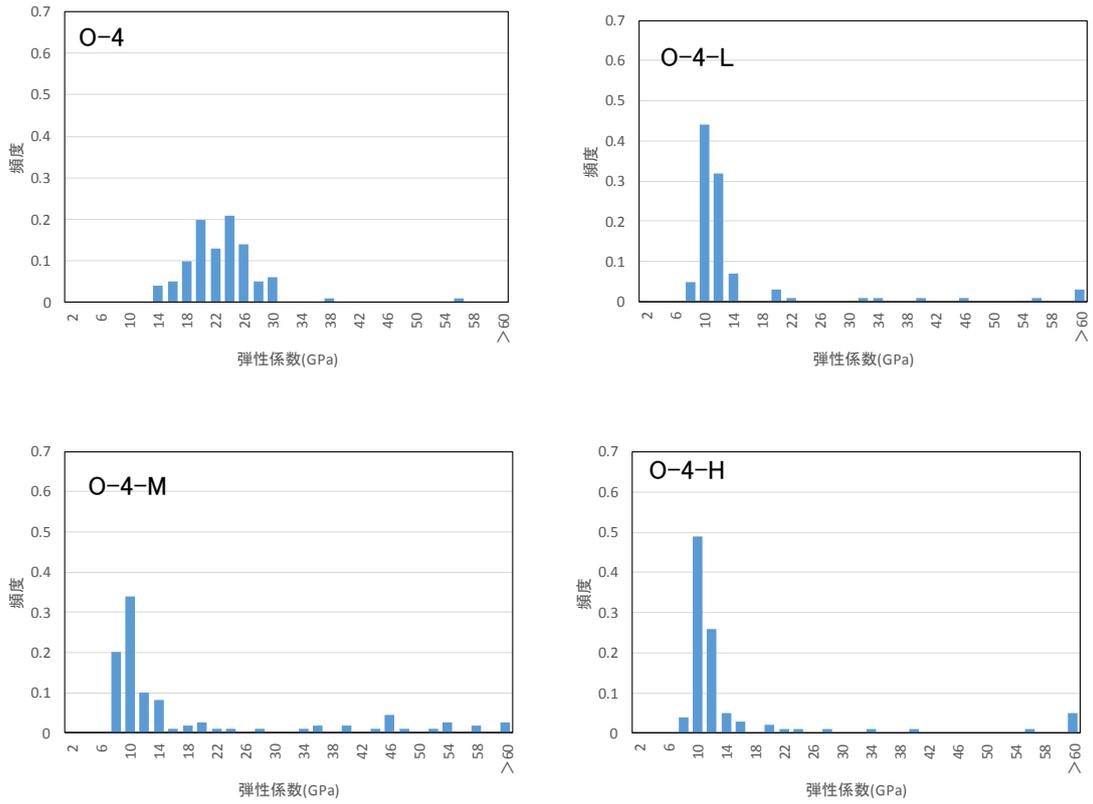


図 2.4.2-20 O-4 モルタルペースト部分のマイクロ弾性係数測定結果

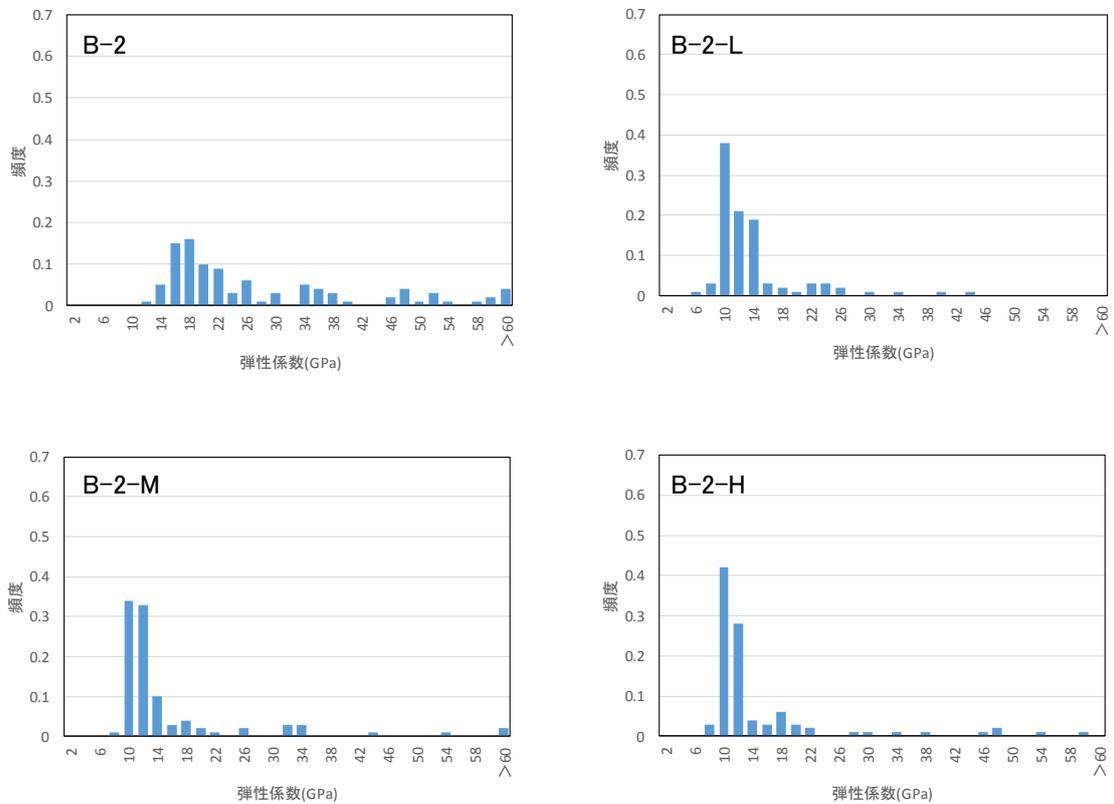


図 2.4.2-21 B-2 モルタルペースト部分のマイクロ弾性係数測定結果

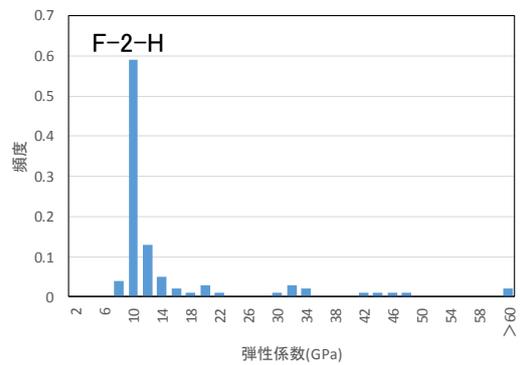
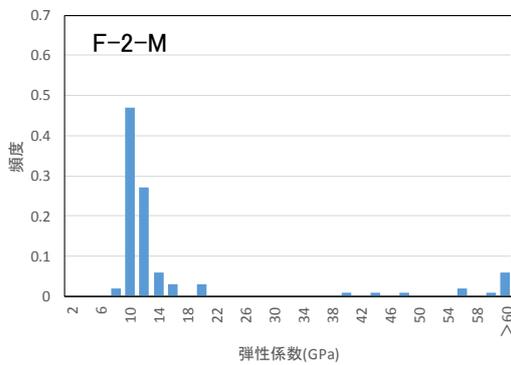
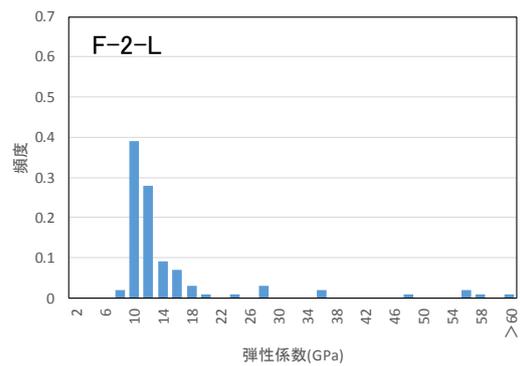
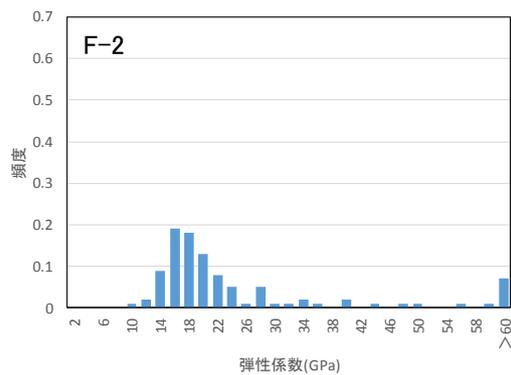


図 2.4.2-22 F-2 モルタルペースト部分のマイクロ弾性係数測定結果

## 6) 元素組成分布

EPMAによる元素組成分布の分析結果を図 2.4.2-23～図 2.4.2-47 に示した。健全試料と比較して溶脱試料では CaO、SO<sub>3</sub>濃度が低下していた。いずれのセメントモルタルにおいても同様の傾向が観察され、硝酸アンモニウム溶液への浸漬によって CaO、SO<sub>3</sub>が溶脱しているためである。しかし、溶脱量に差が無いため溶脱後試料に濃度の違いは確認されなかった。溶脱試料の C/S 比を表 2.4.2-11 に示す。Na<sub>2</sub>O が 0.5%以下、SiO<sub>2</sub>が 5～40%、SO<sub>3</sub>が 2.5%以下の条件をすべて満たすピクセルをペースト部分と判断し、ペースト部分のみの C/S 比を算出し平均値をとった。しかし、モルタル試料の場合、微小な骨材の影響を受け、SiO<sub>2</sub>濃度が高めにカウントされるため、モルタル試料の C/S 比はペーストに比較すると小さくなり、数値そのものを議論することはできないが相対的に比較することは可能である。したがって、正しい C/S 比とは言えないが溶脱試験後の試料の C/S 比は溶脱試験前に比較して著しく小さくなっていた。ペースト換算した NS 比と平均 C/S 比の関係を図 2.4.2-48 に示す。コンクリートやモルタル試料は溶脱しにくいと判断し、比較的高濃度の硝酸アンモニウム溶液に浸漬する条件を選択してしまったためにモルタル試料は全ての水準で CaO 溶脱量が多い試料となってしまう、条件による溶脱量の差が見られなかった。EPMA の測定結果から求めた CaO 溶脱率を表 2.4.2-12 に示した。全ての試料で 60%以上の CaO が溶脱しており、この結果からも極めて溶脱の進んだ試料であることがわかる。

初期試料では遷移帯が観察されたが、溶脱試験後試料ではペースト部分が全体的にポーラスになったため、遷移帯部分との差が無くなり、遷移帯が観察されなかった。



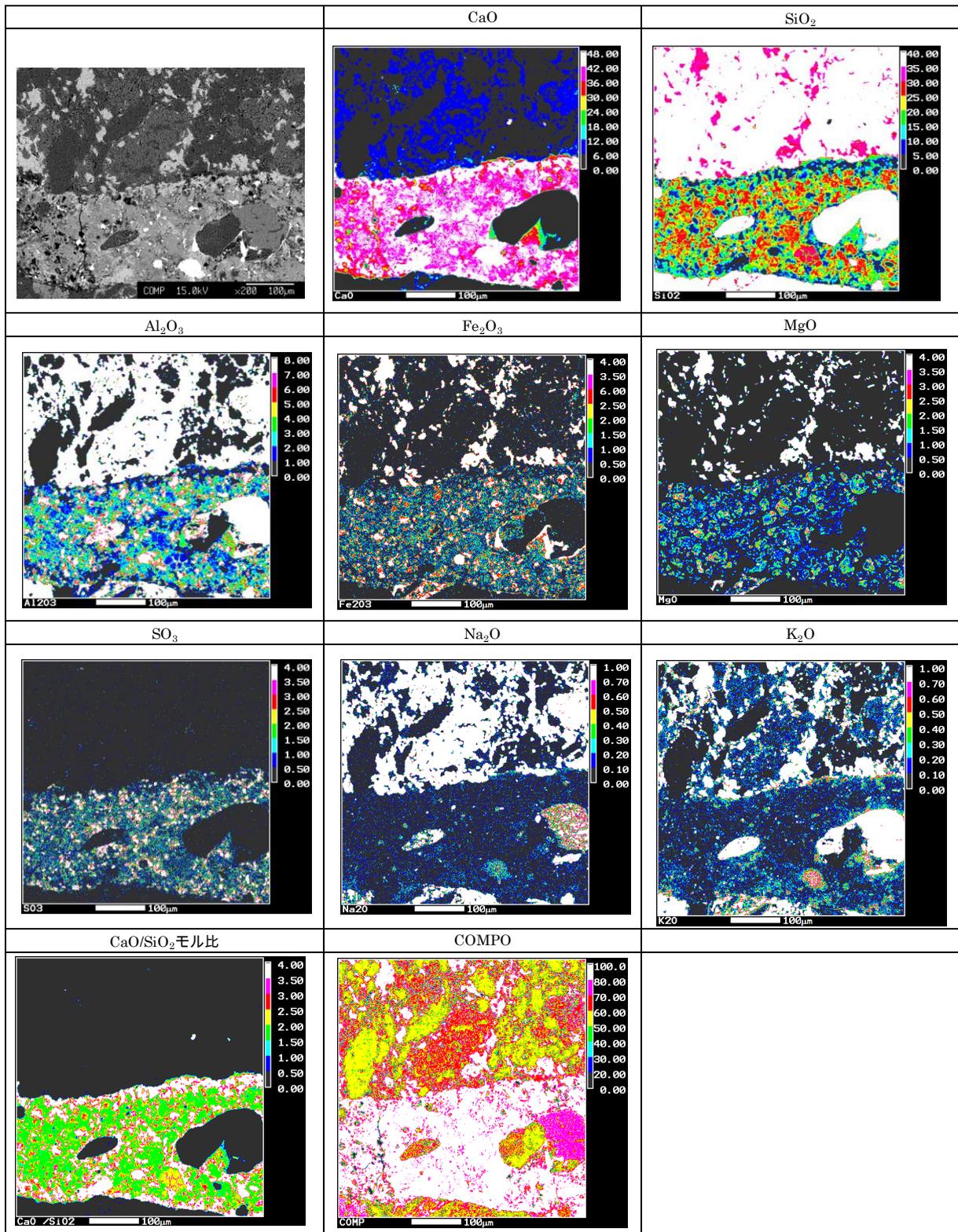


図 2.4.2-24 O-2 初期試料の元素組成分布 (骨材界面)

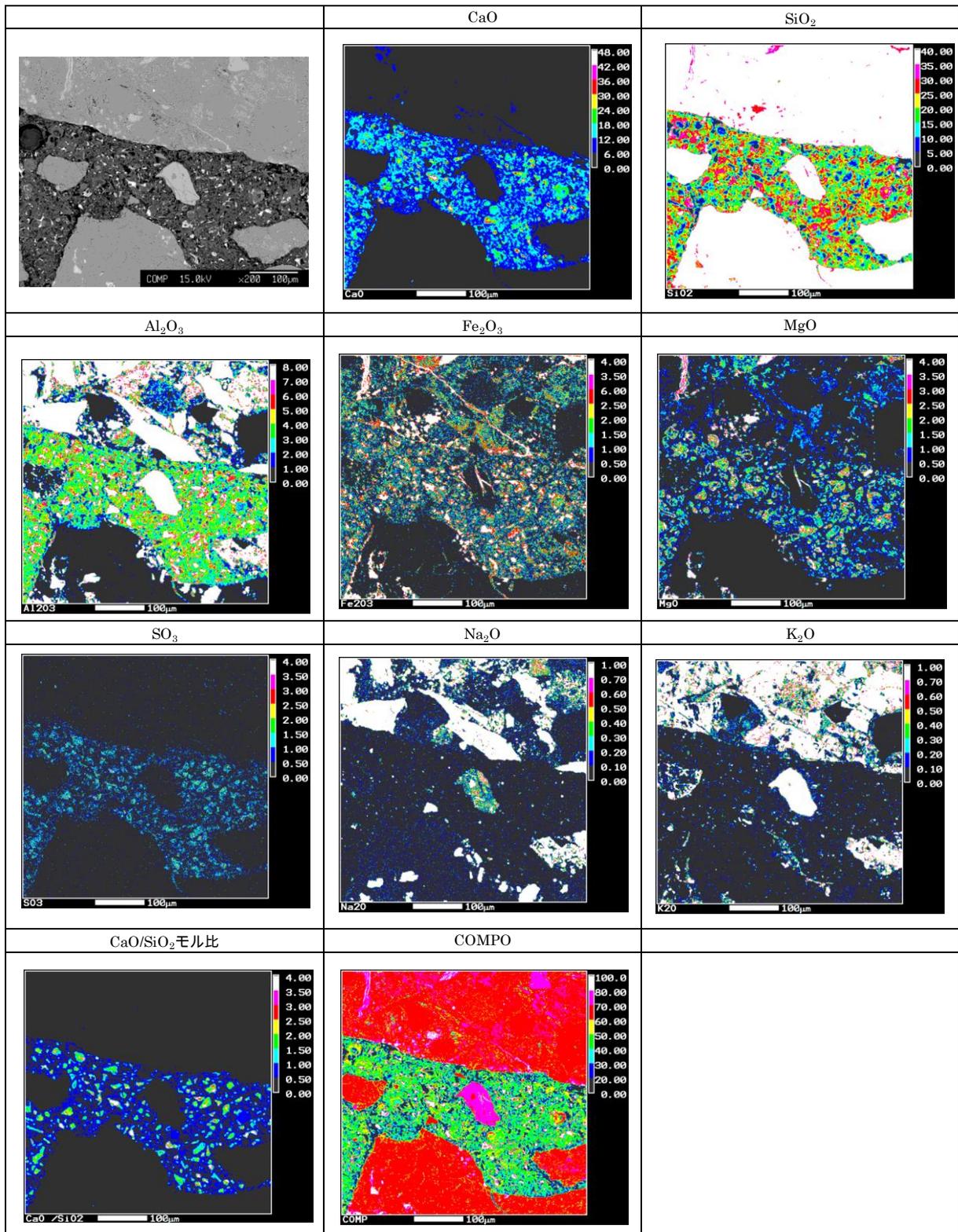


図 2.4.2-25 O-2-L 試料の元素組成分布 (骨材界面)

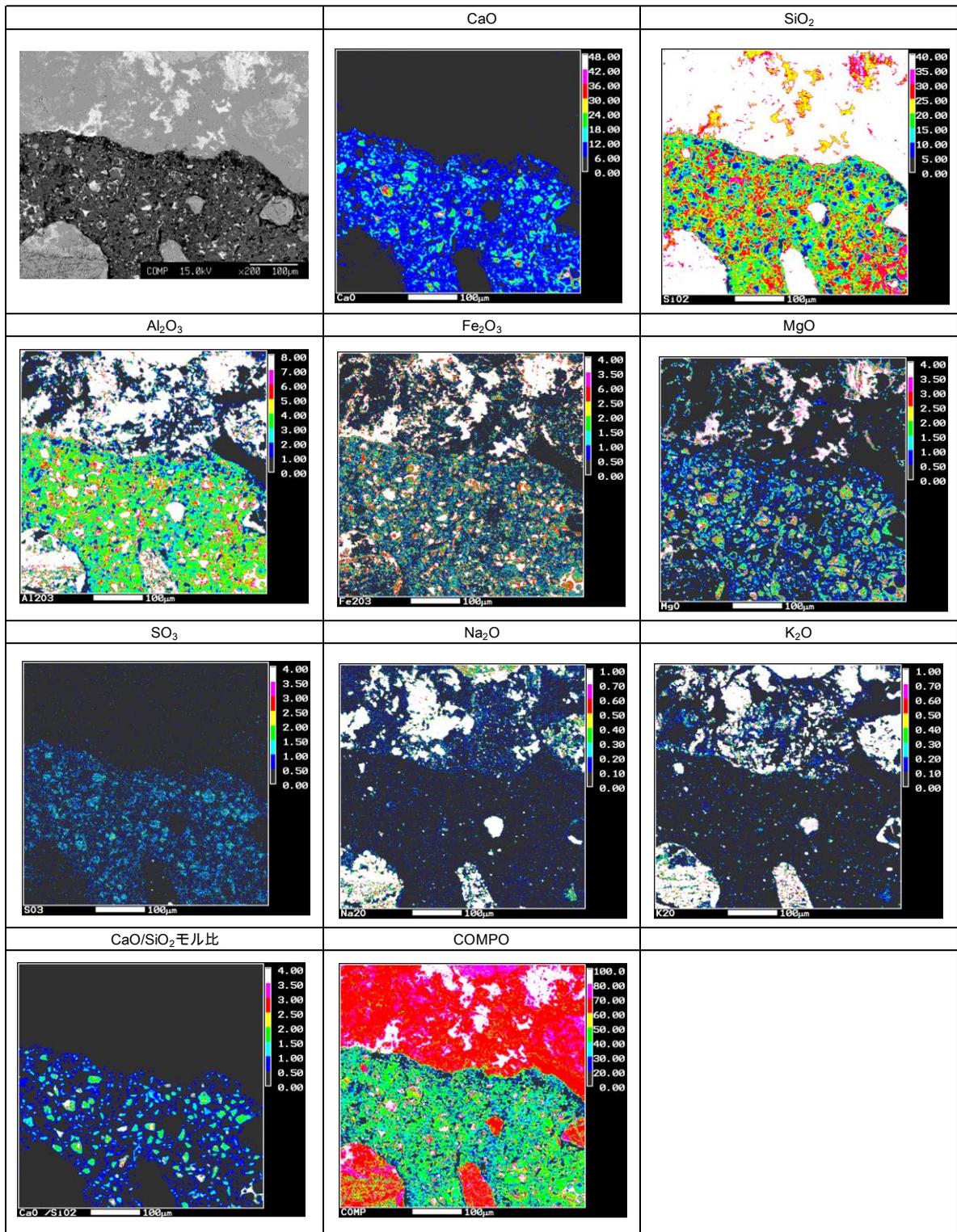


図 2.4.2-26 O-2-M 試料の元素組成分布 (骨材界面)

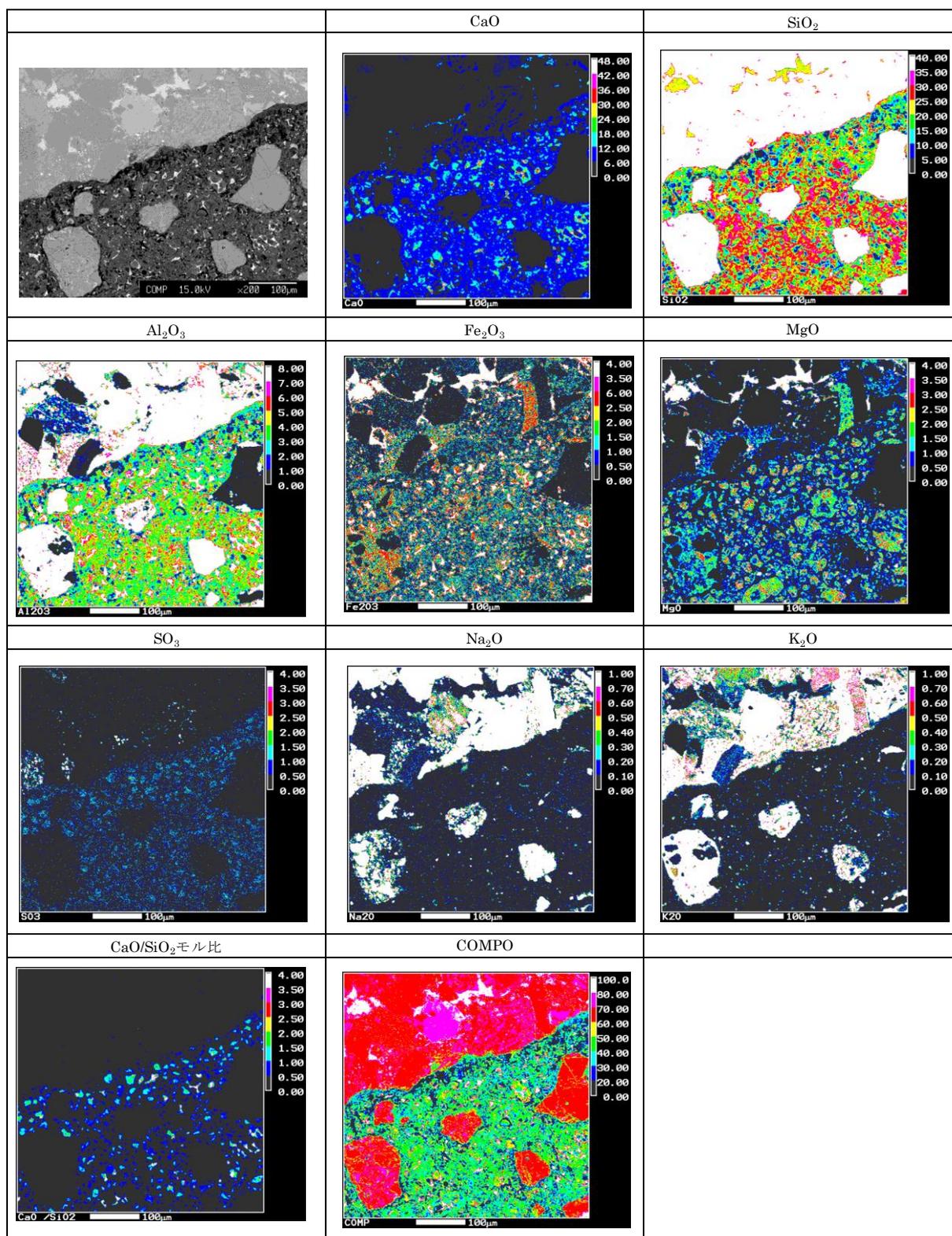


図 2.4.2-27 O-2-H 試料の元素組成分布 (骨材界面)

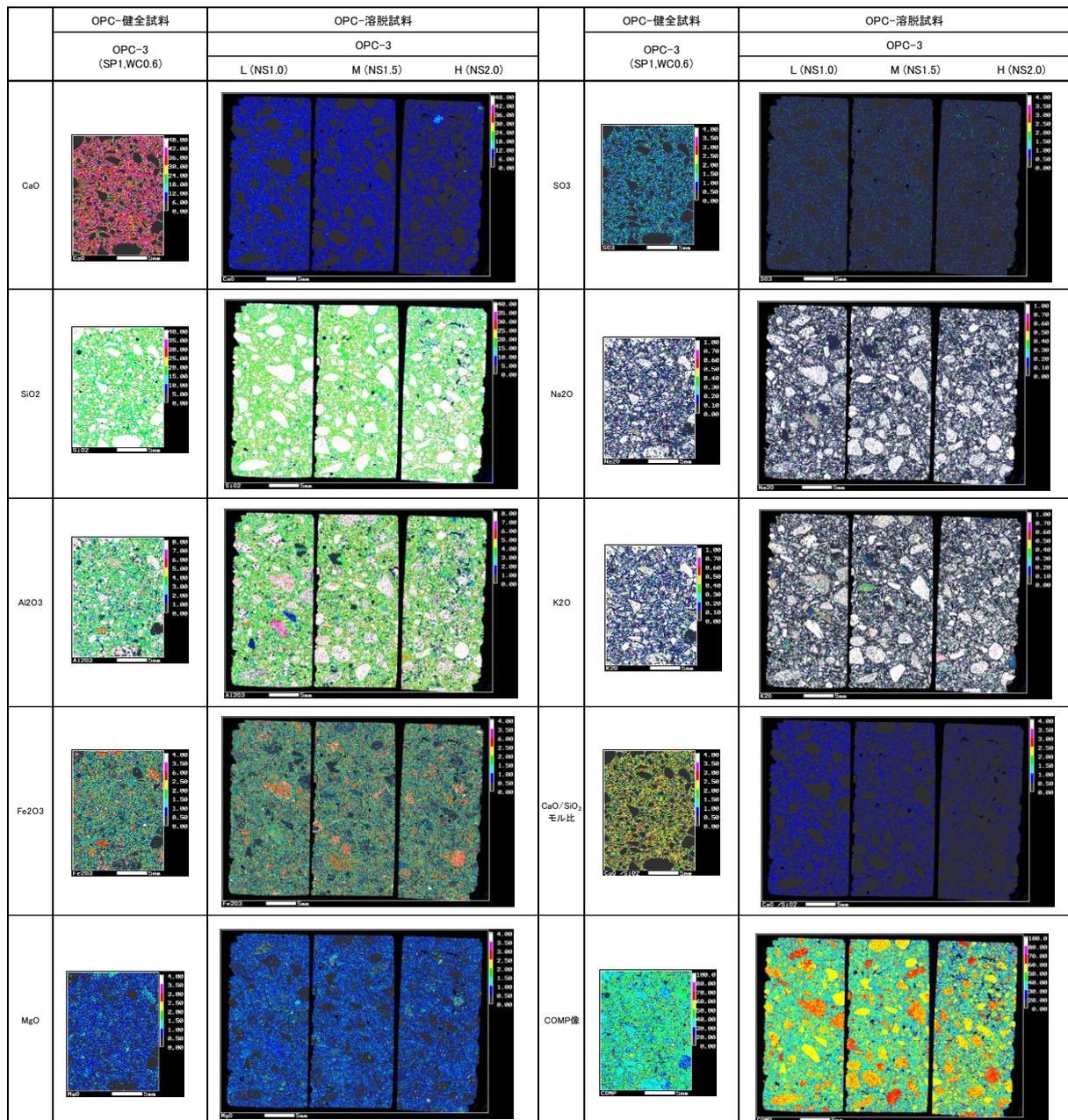


図 2.4.2-28 O-3 試料の元素組成分布

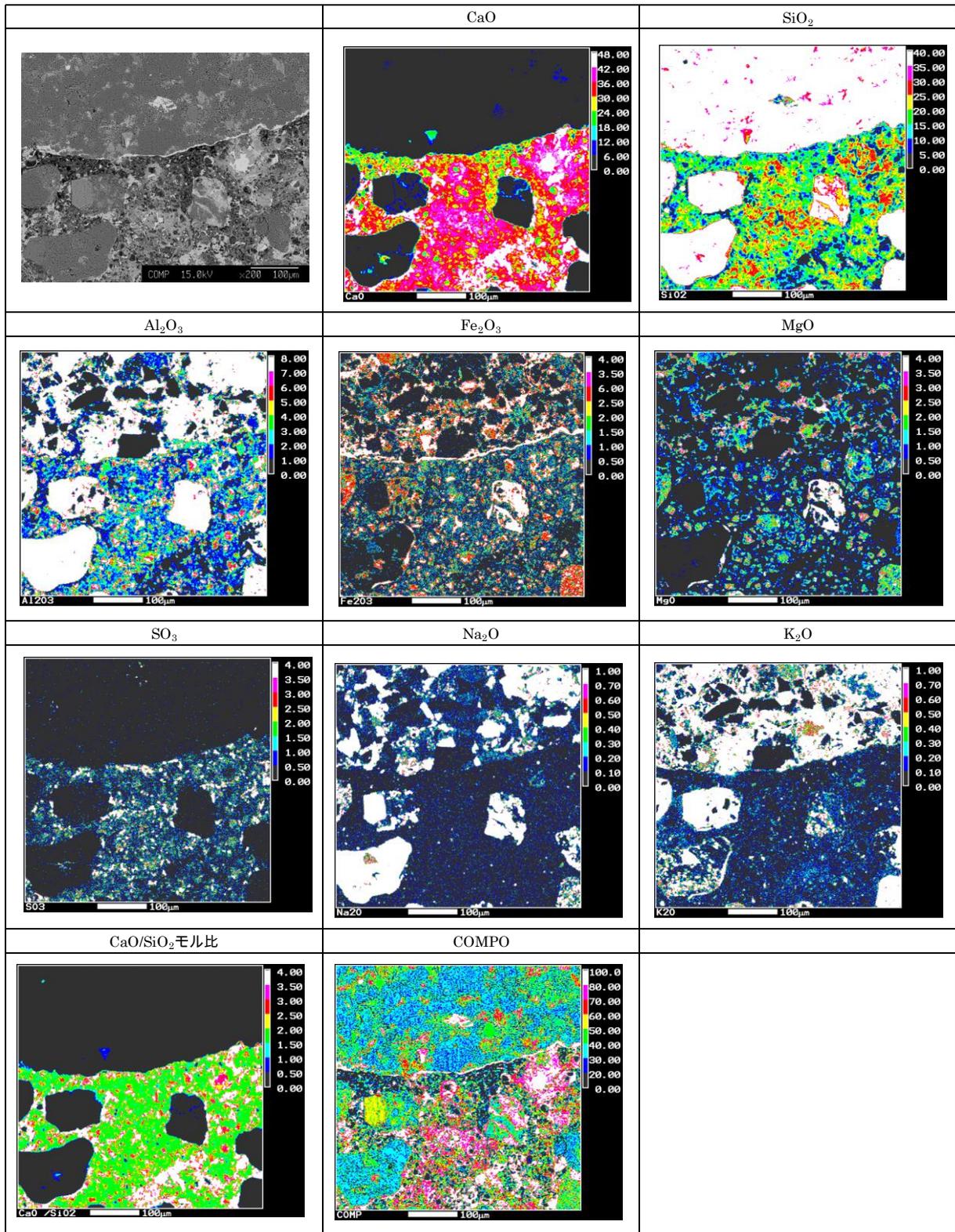


図 2.4.2-29 O-3 初期試料の元素組成分布 (骨材界面)

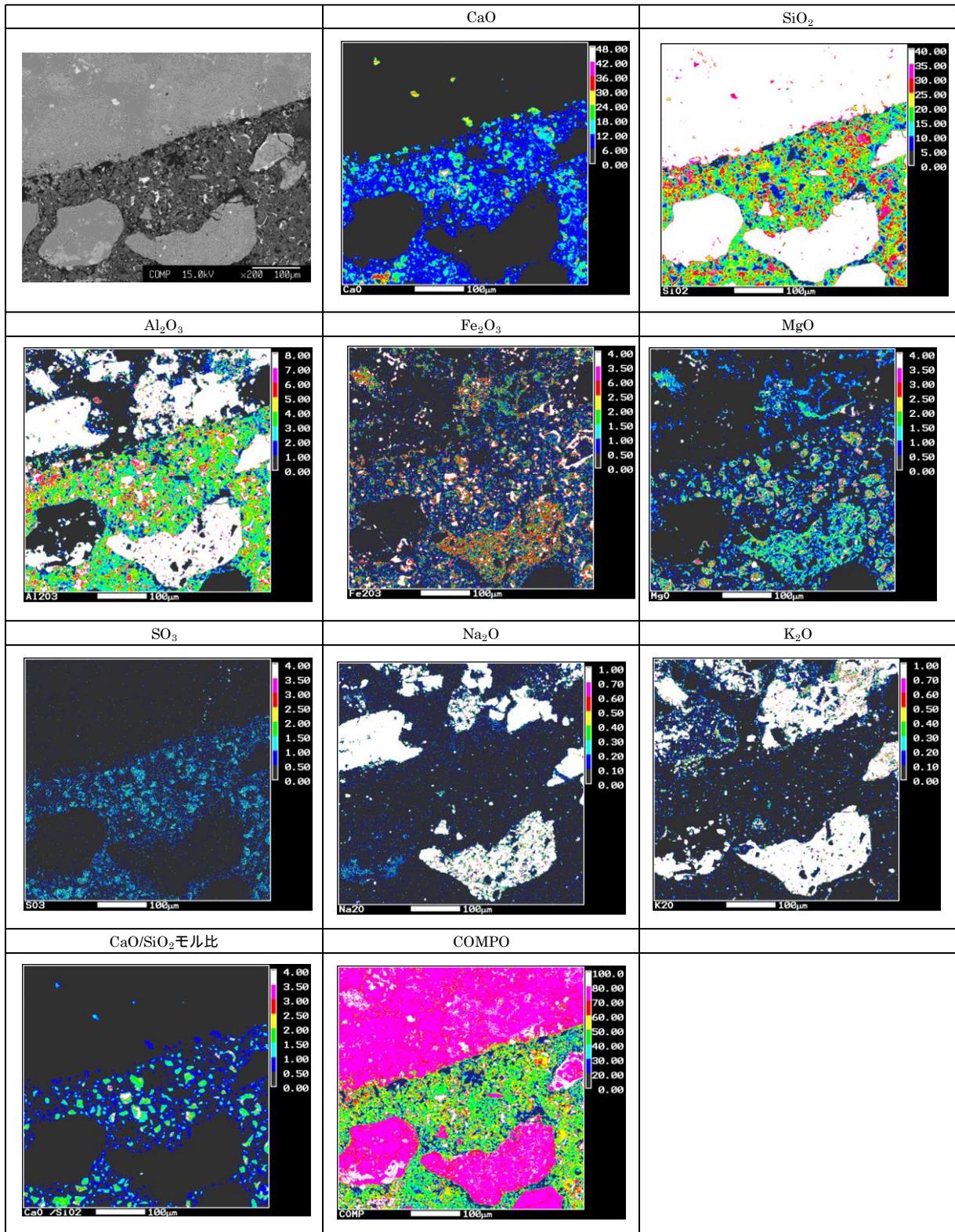


図 2.4.2-30 O-3-L 試料の元素組成分布 (骨材界面)

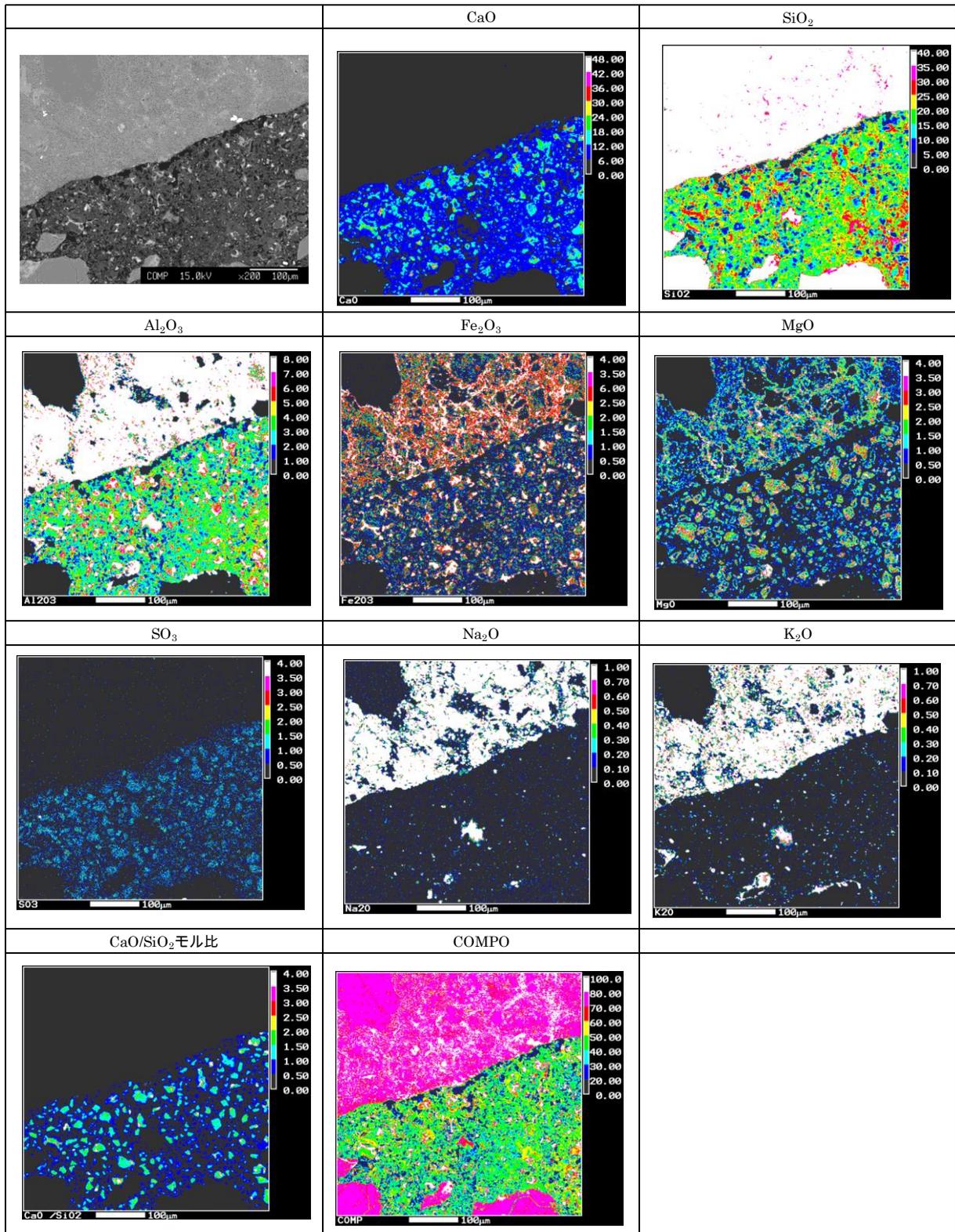


図 2.4.2-31 O-3-M 試料の元素組成分布 (骨材界面)

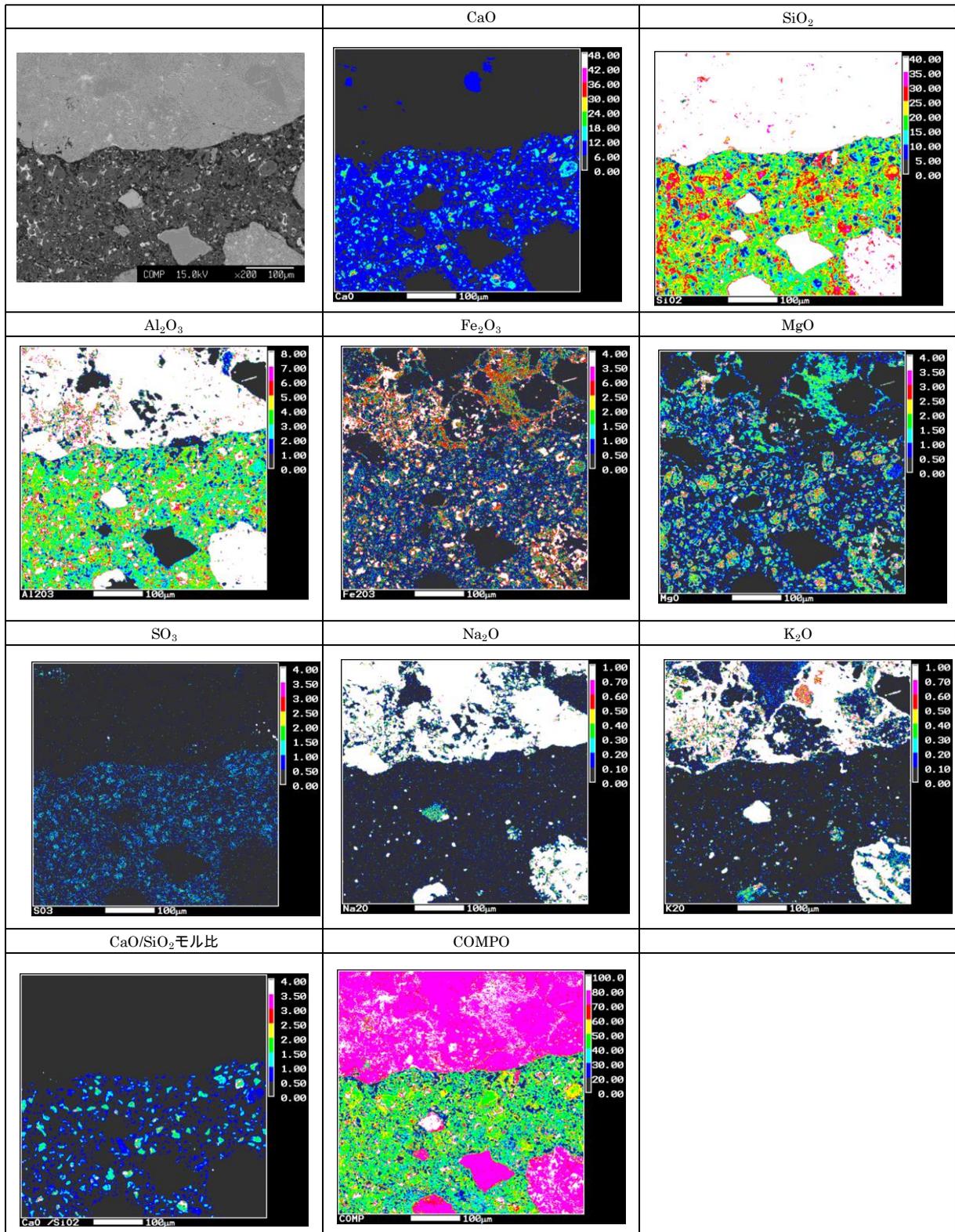


図 2.4.2-32 O-3-H 試料の元素組成分布 (骨材界面)

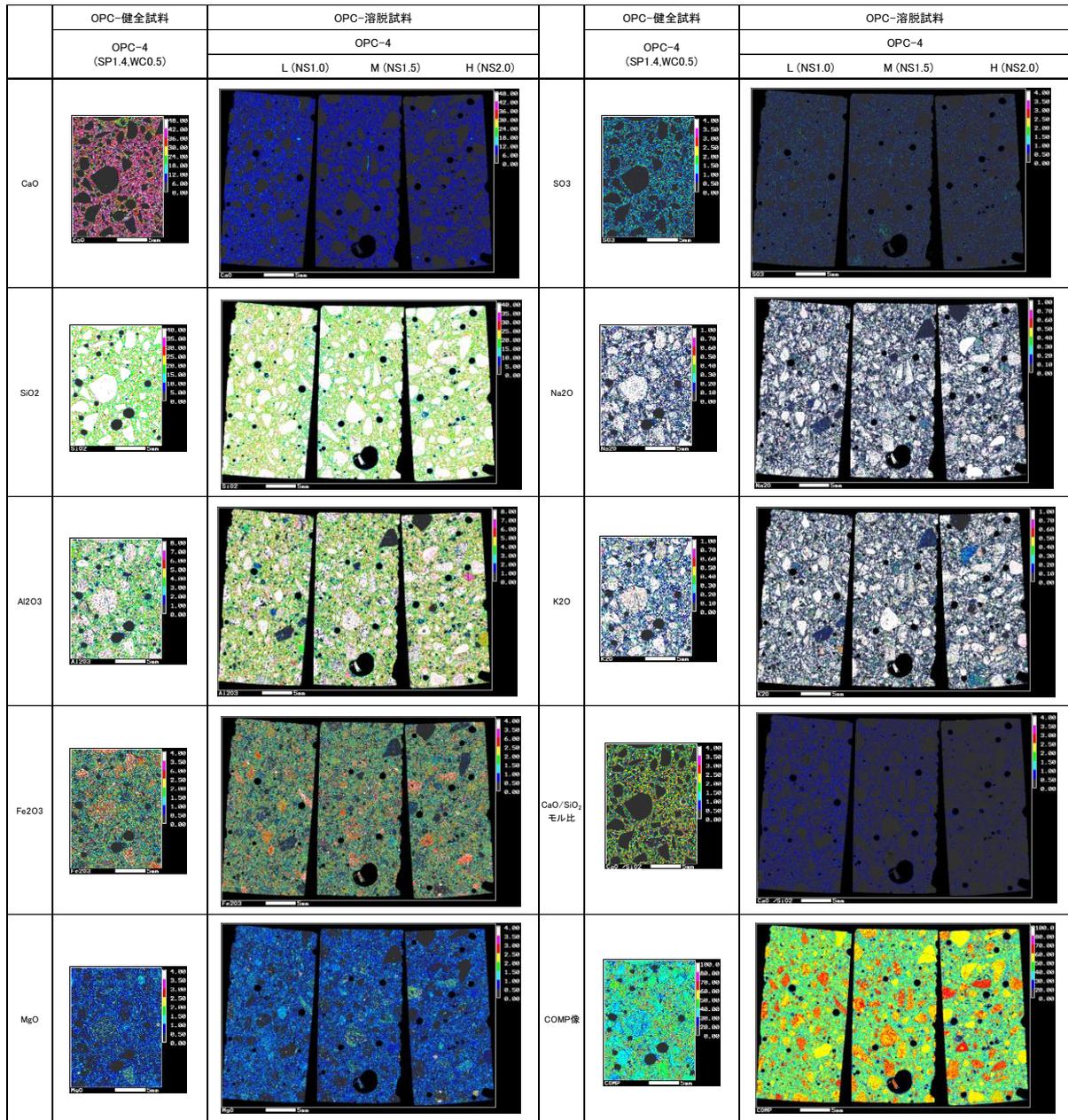


図 2.4.2-33 O-4 試料の元素組成分布

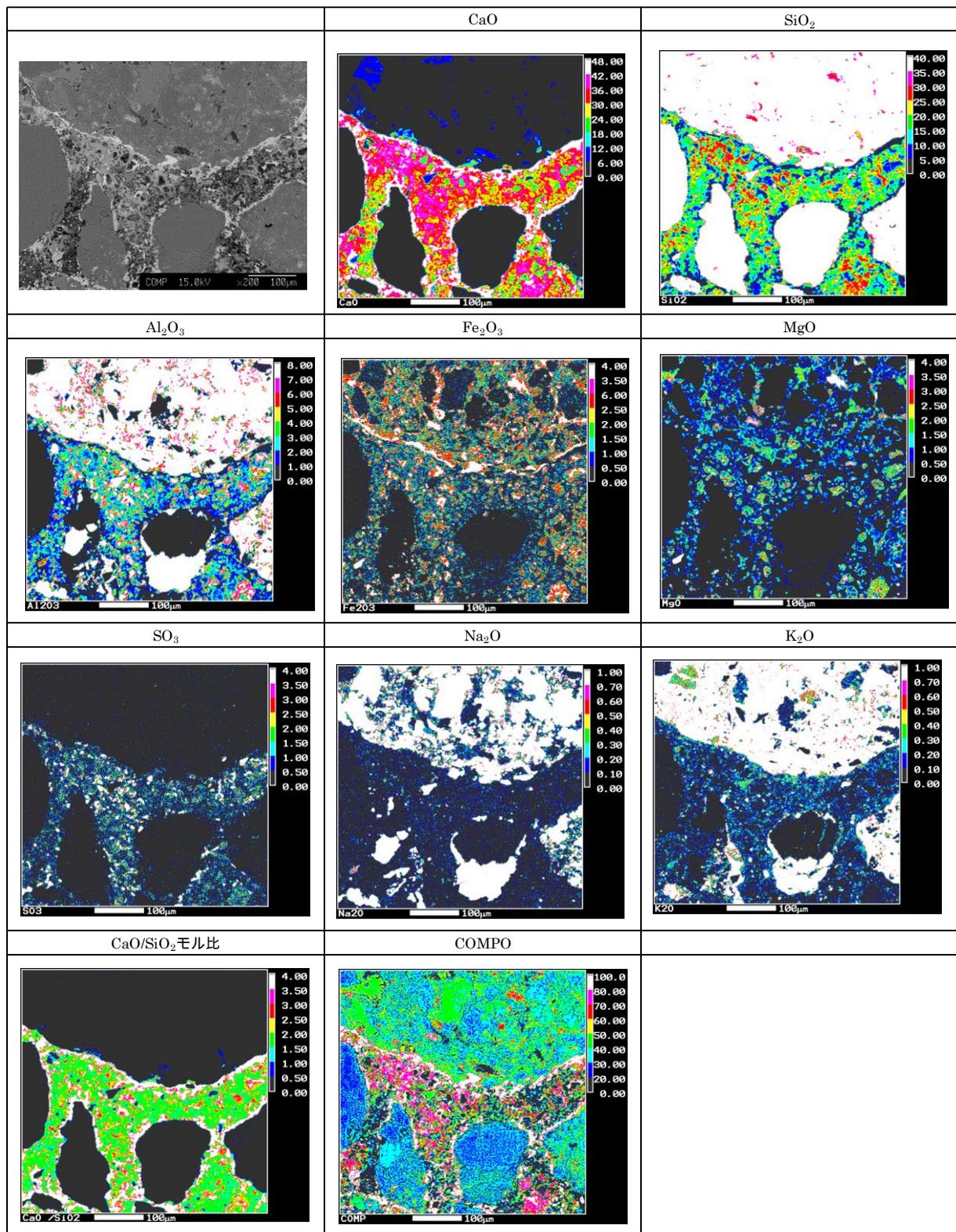


図 2.4.2-34 O-4 初期試料の元素組成分布 (骨材界面)

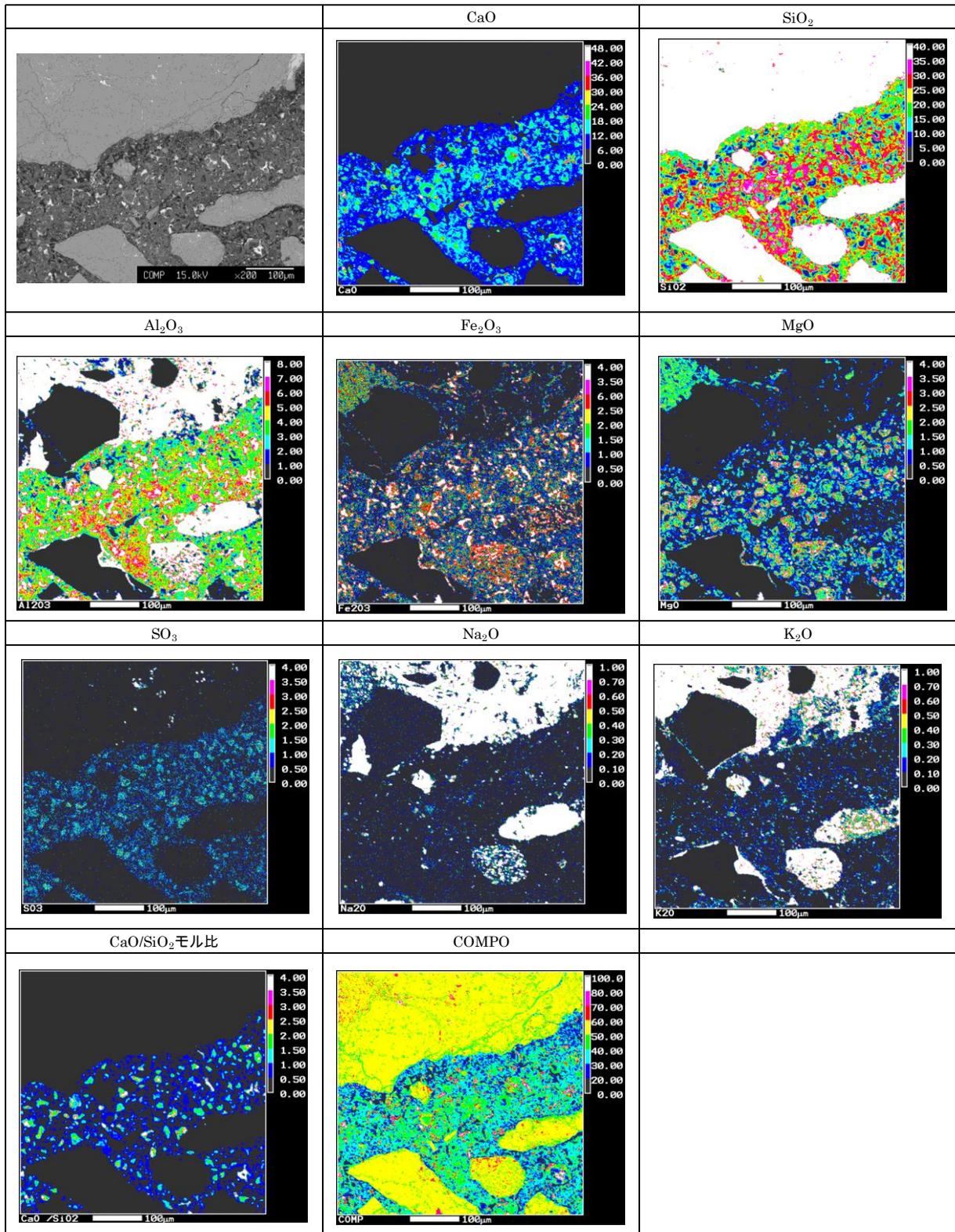


図 2.4.2-35 O-4-L 試料の元素組成分布 (骨材界面)

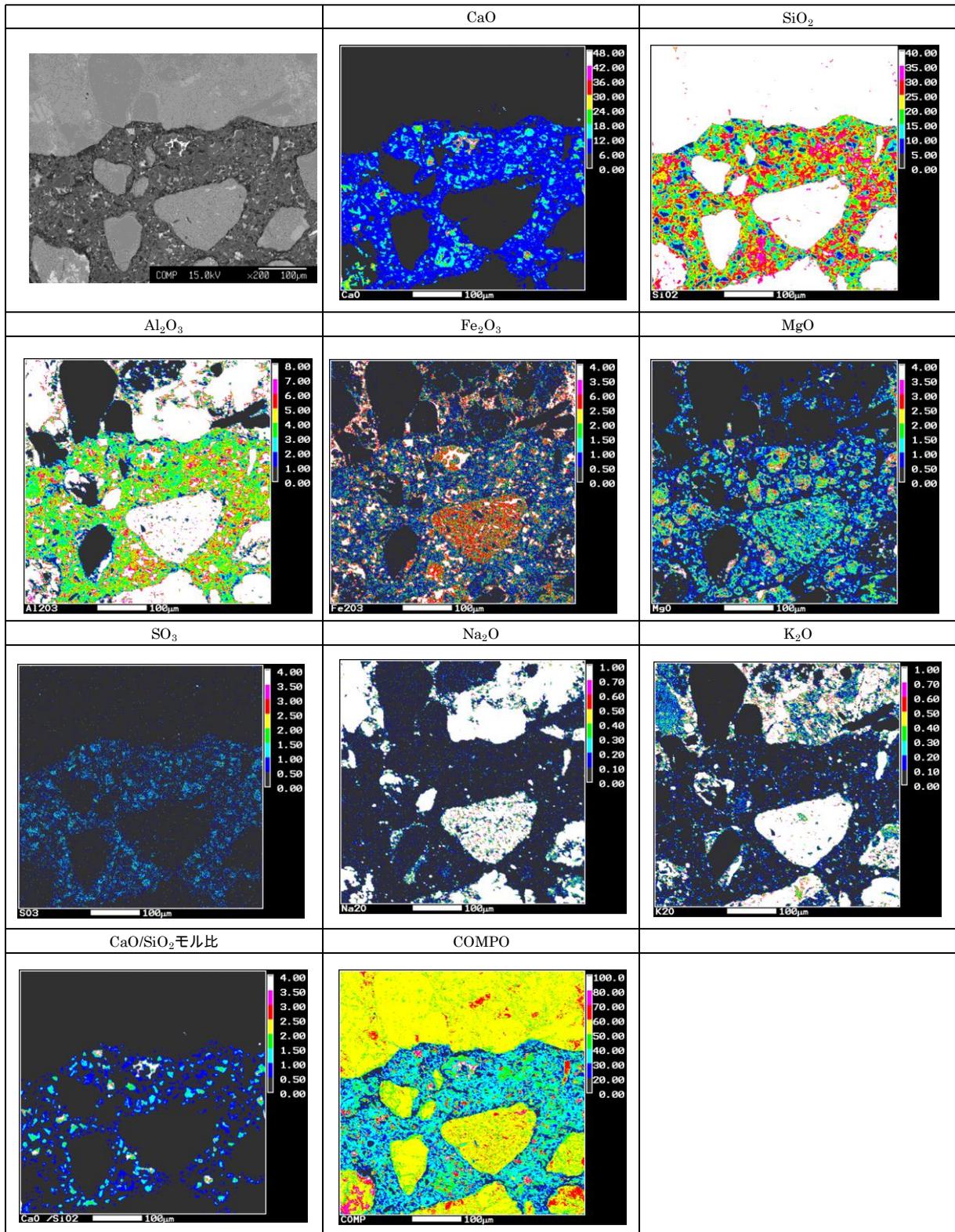


図 2.4.2-36 O-4-M 試料の元素組成分布 (骨材界面)

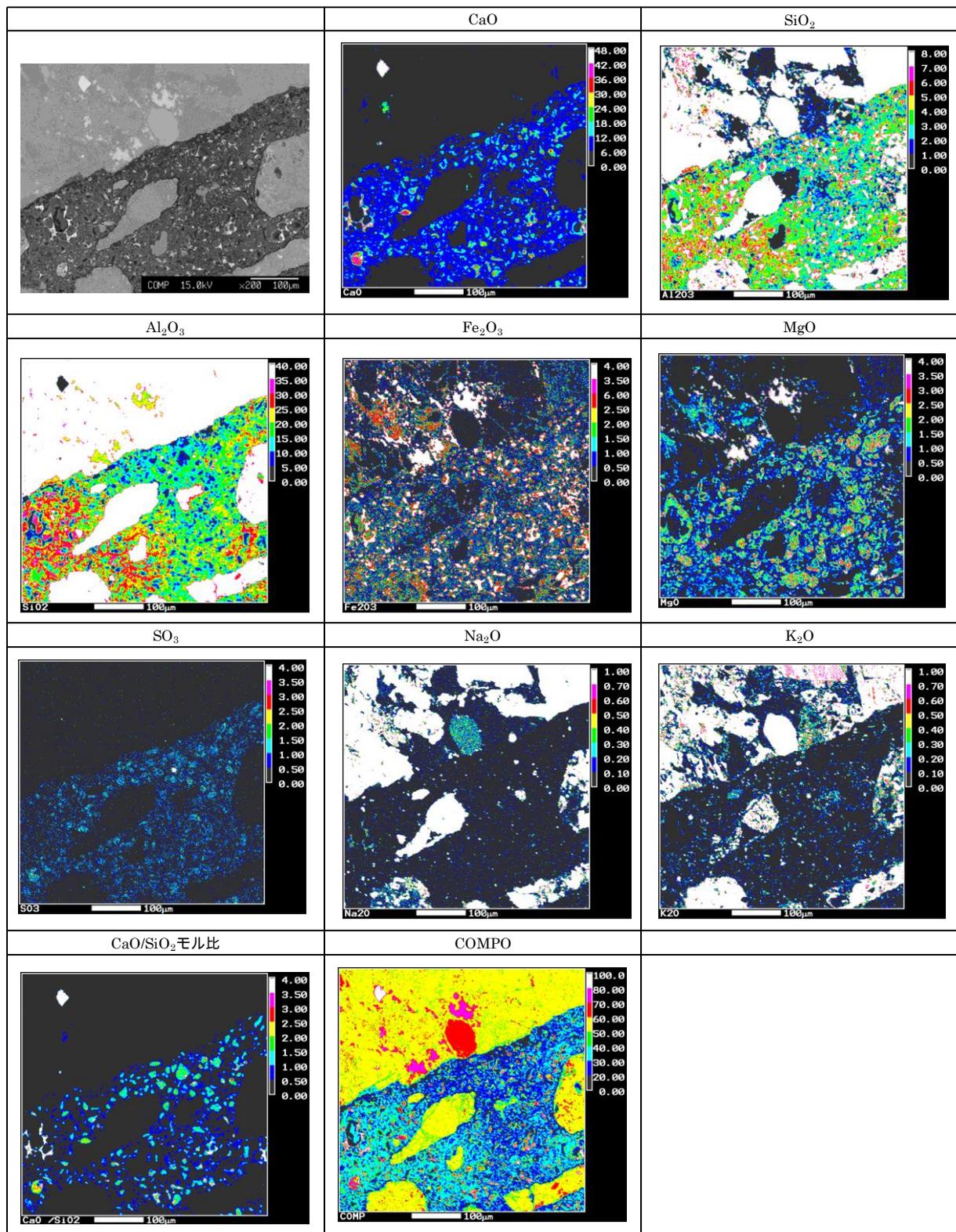


図 2.4.2-37 O-4-H 試料の元素組成分布 (骨材界面)

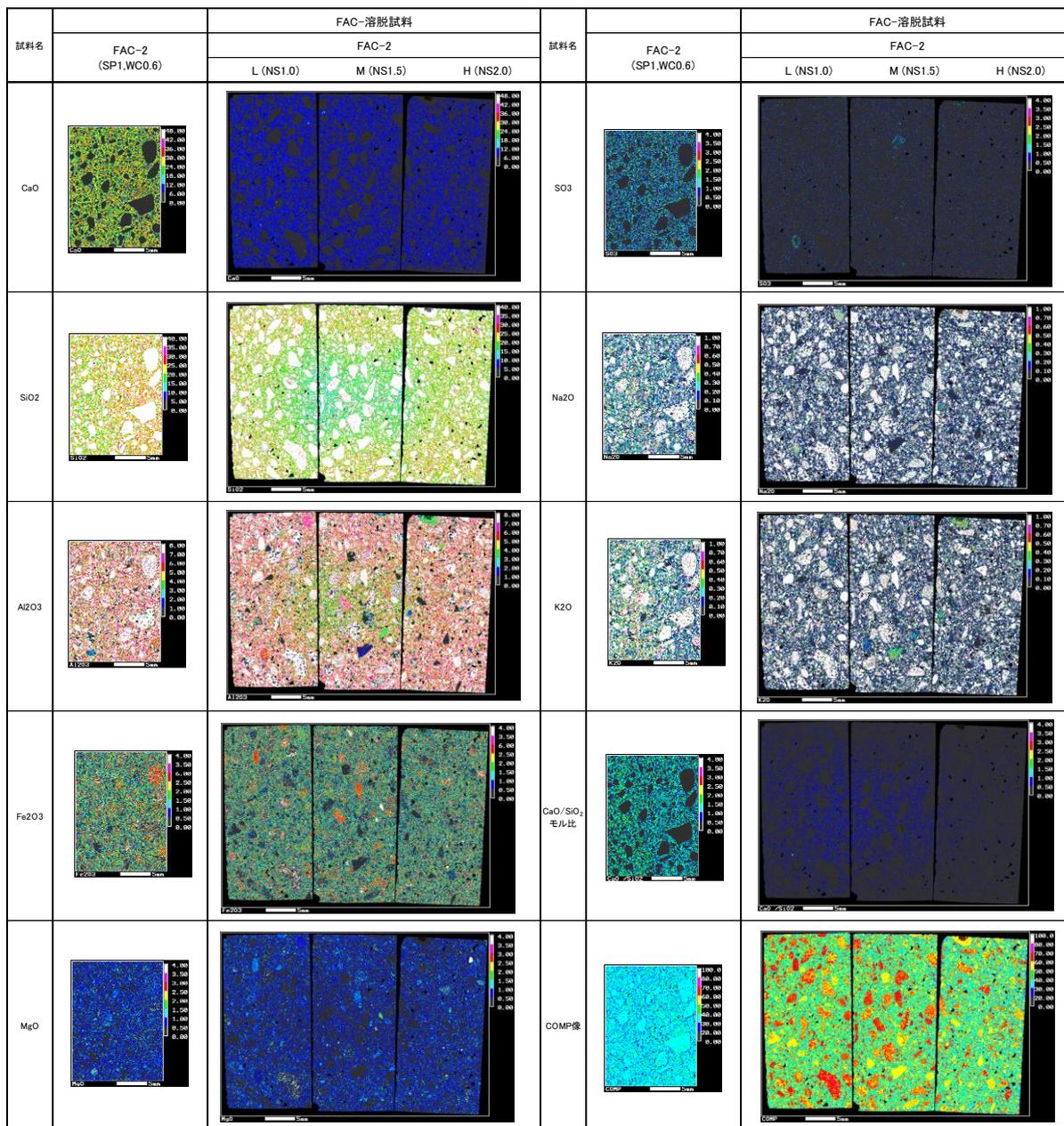


図 2.4.2-38 F-2 試料の元素組成分布

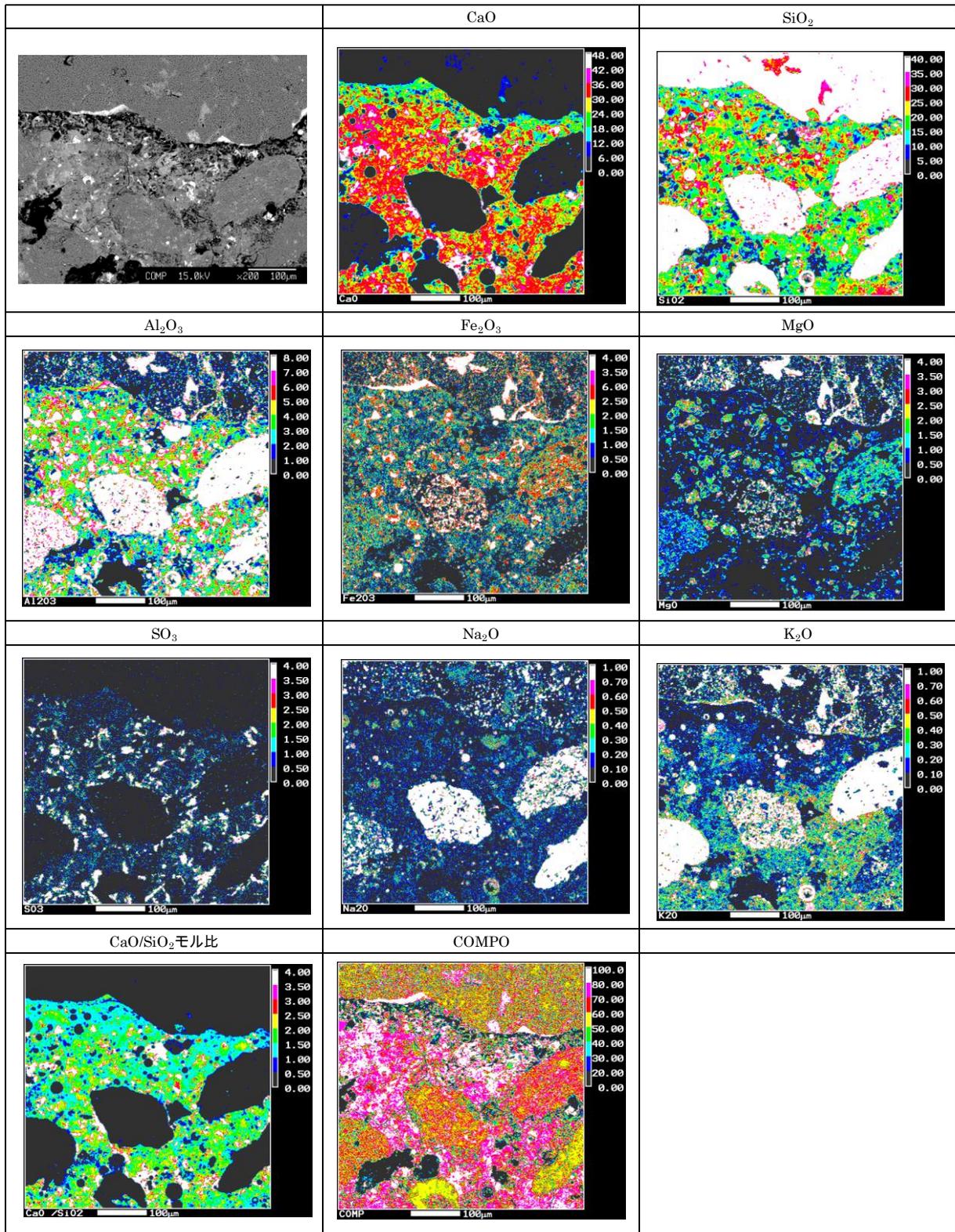


図 2.4.2-39 F-2 試料の元素組成分布（骨材界面）

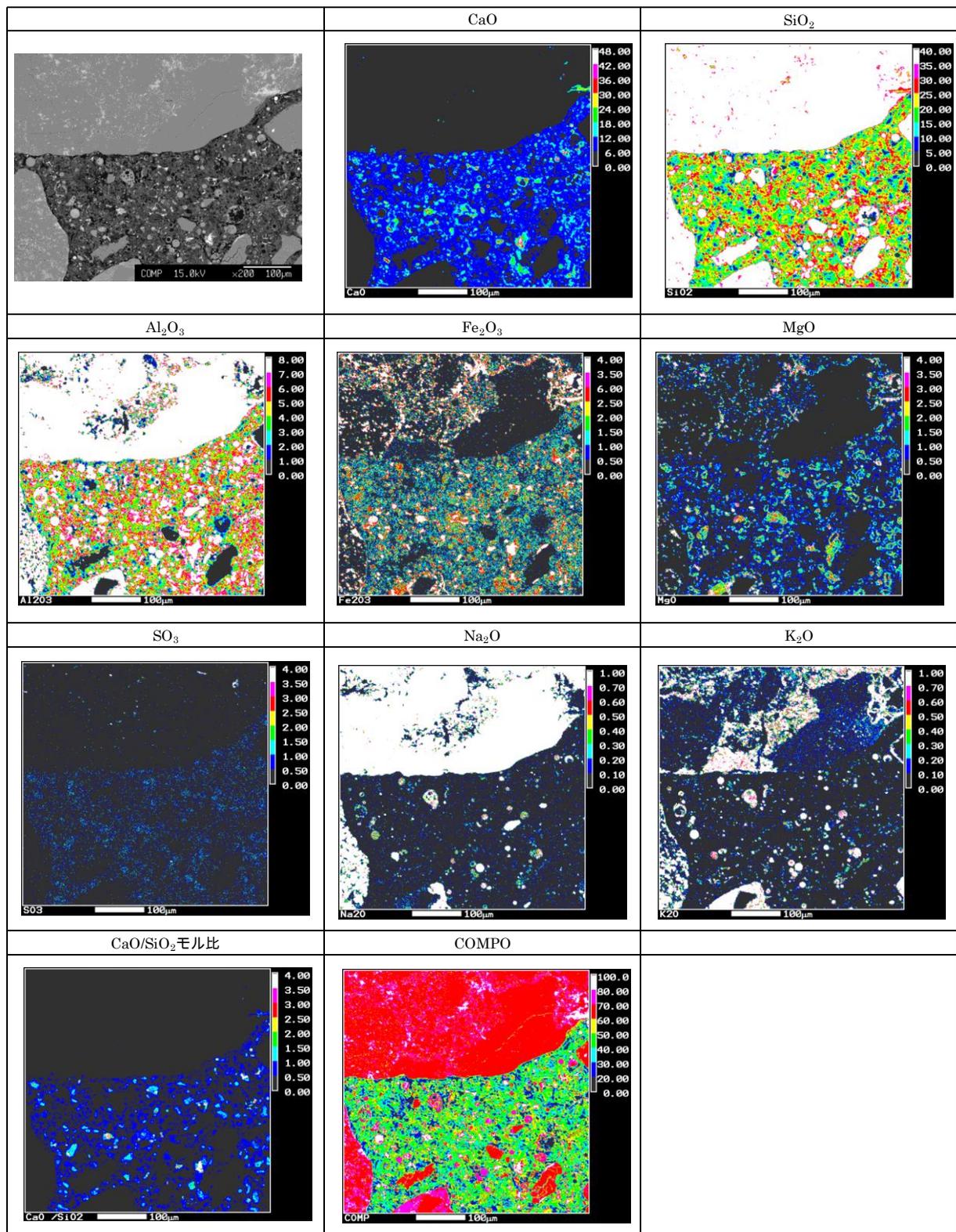


図 2.4.2-40 F-2-L 試料の元素組成分布 (骨材界面)

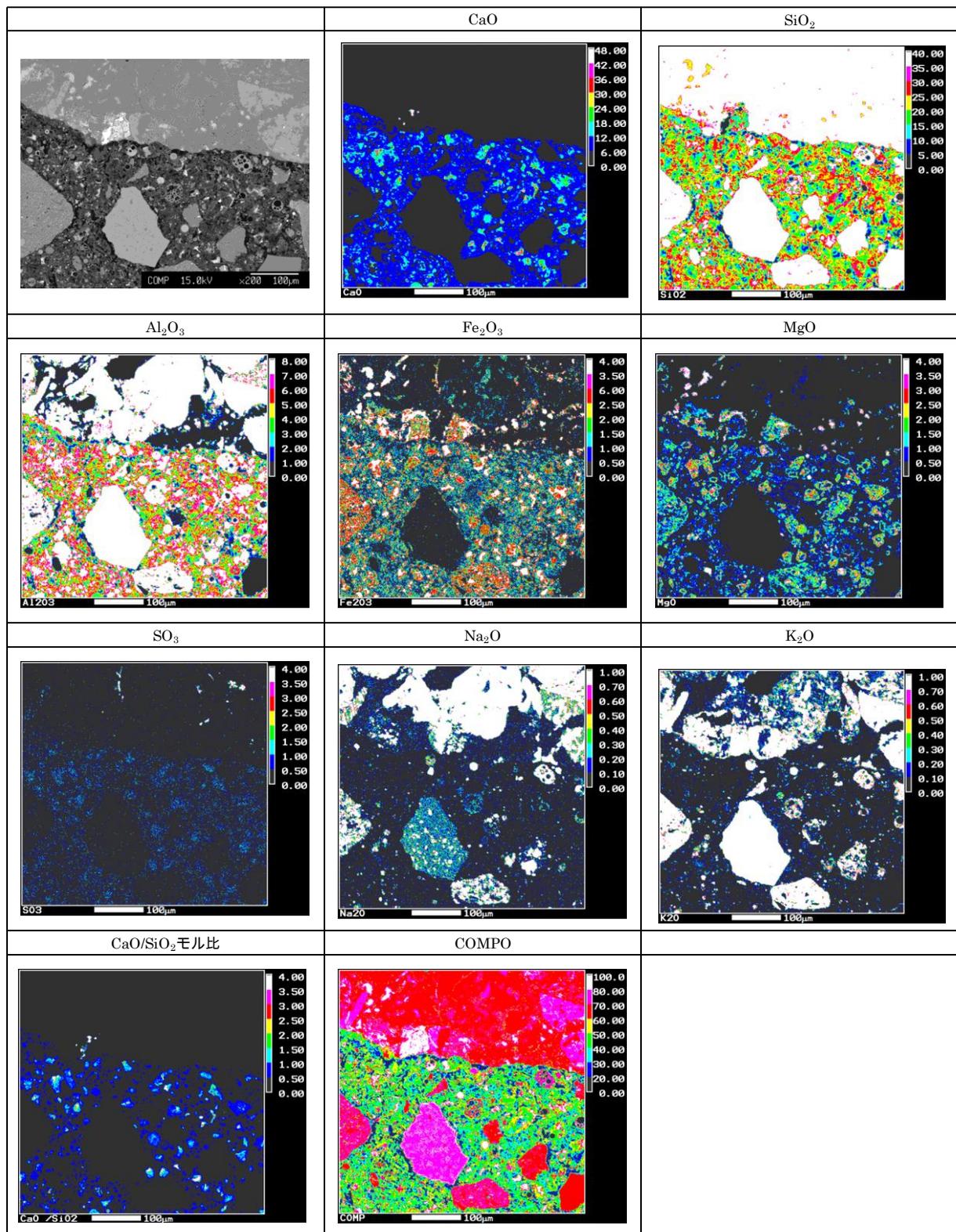


図 2.4.2-41 F-2-M 試料の元素組成分布 (骨材界面)

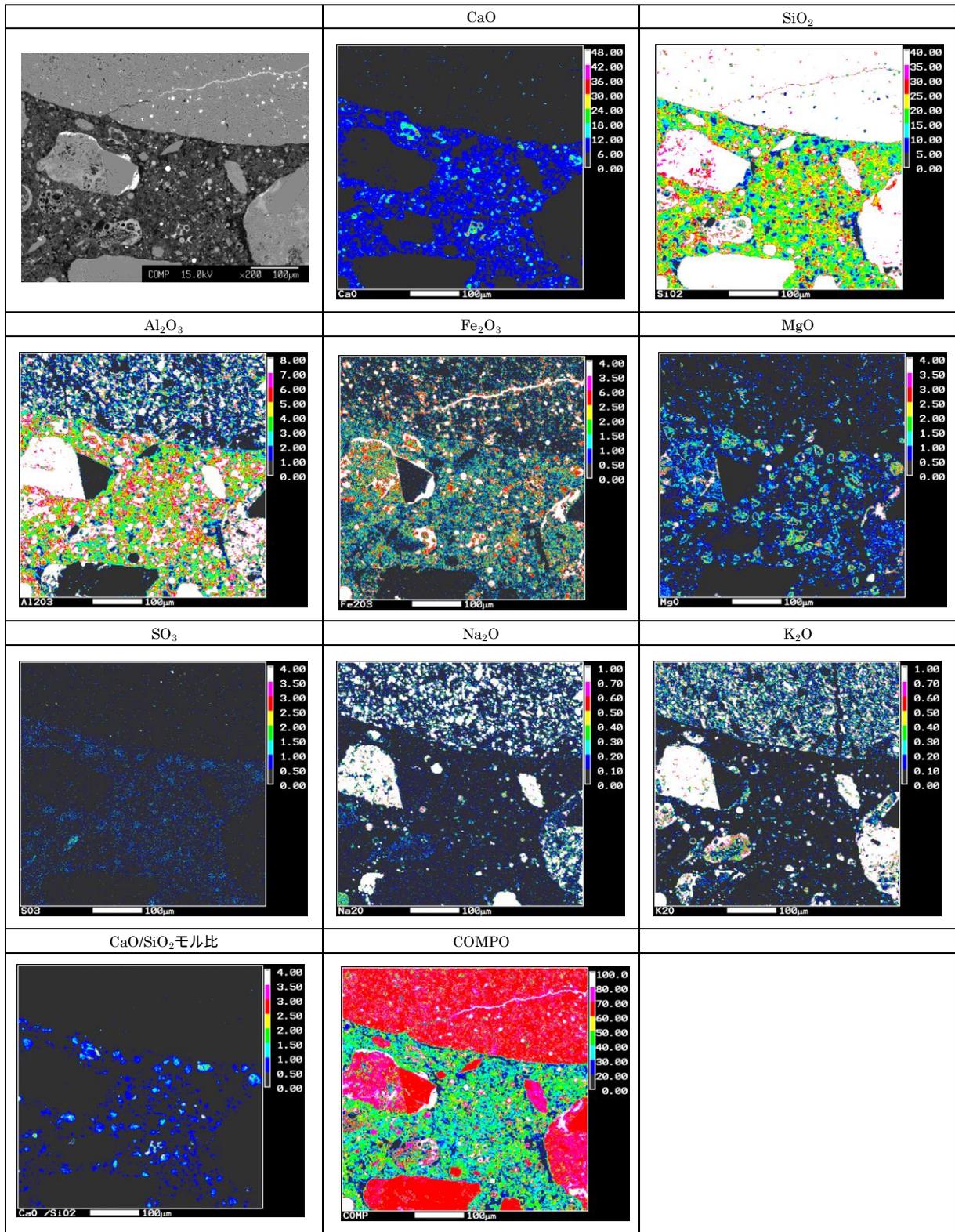


図 2.4.2-42 F-2-H 試料の元素組成分布 (骨材界面)

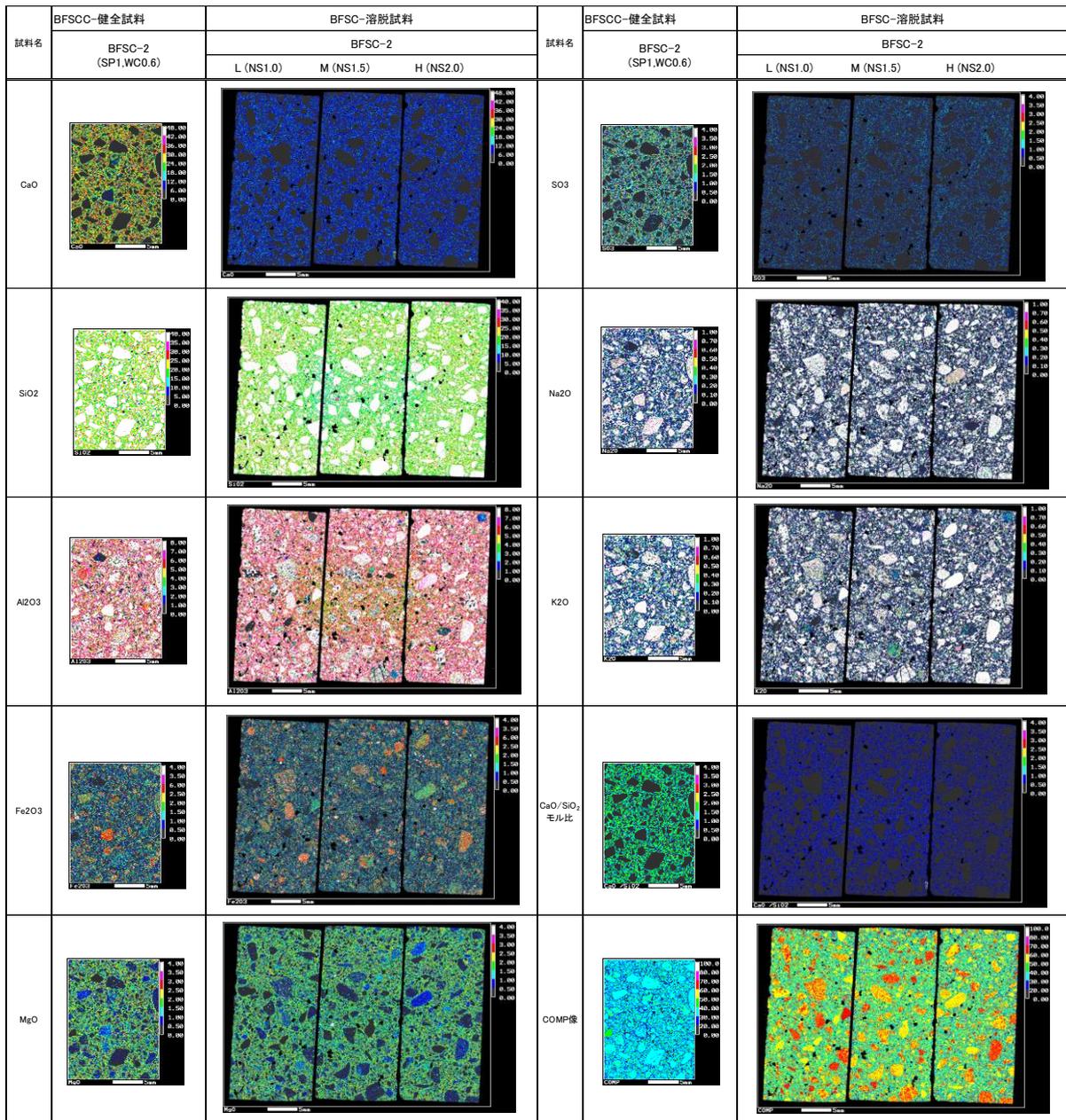


図 2.4.2-43 B-2 試料の元素組成分布

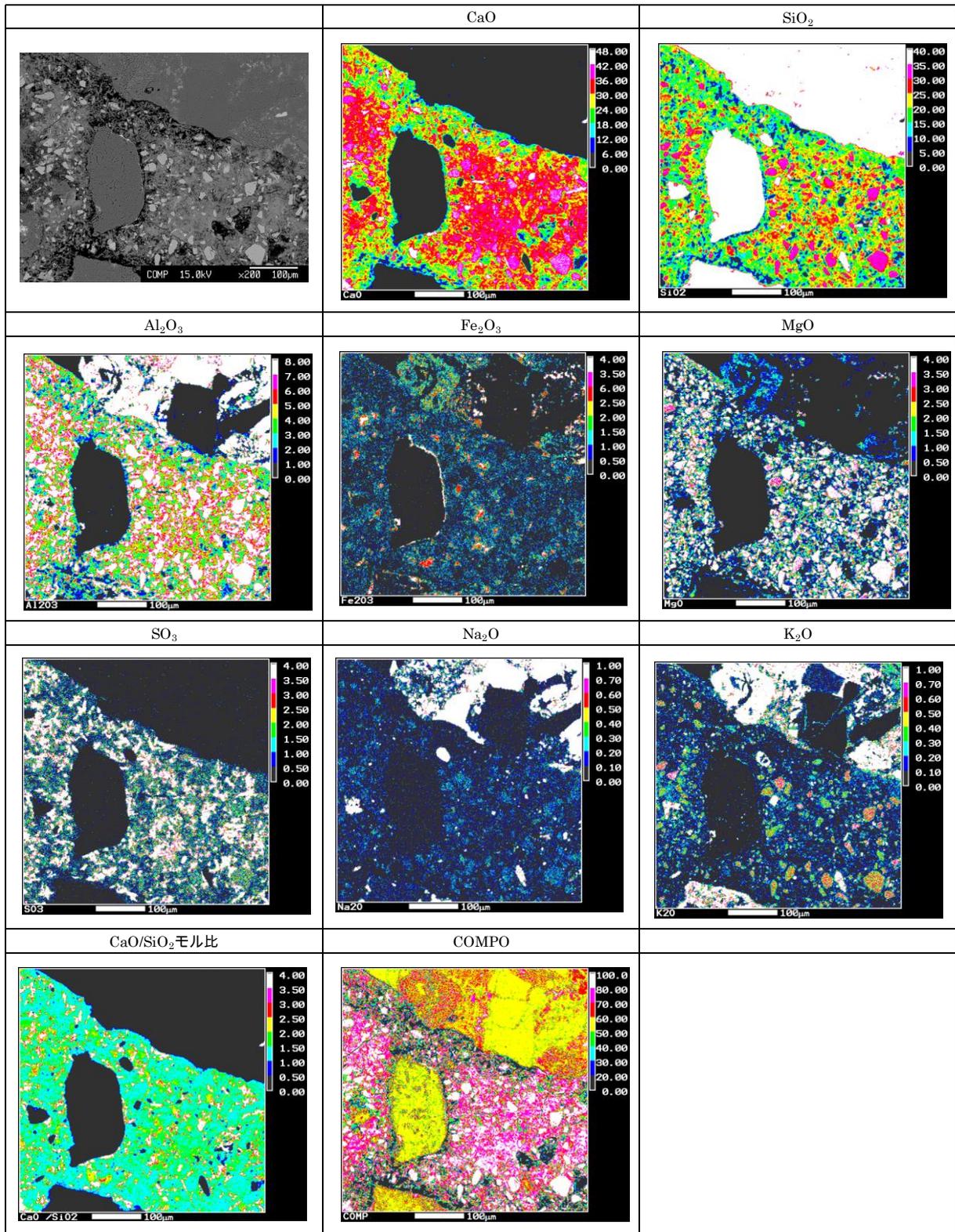


図 2.4.2-44 B-2 試料の元素組成分布（骨材界面）

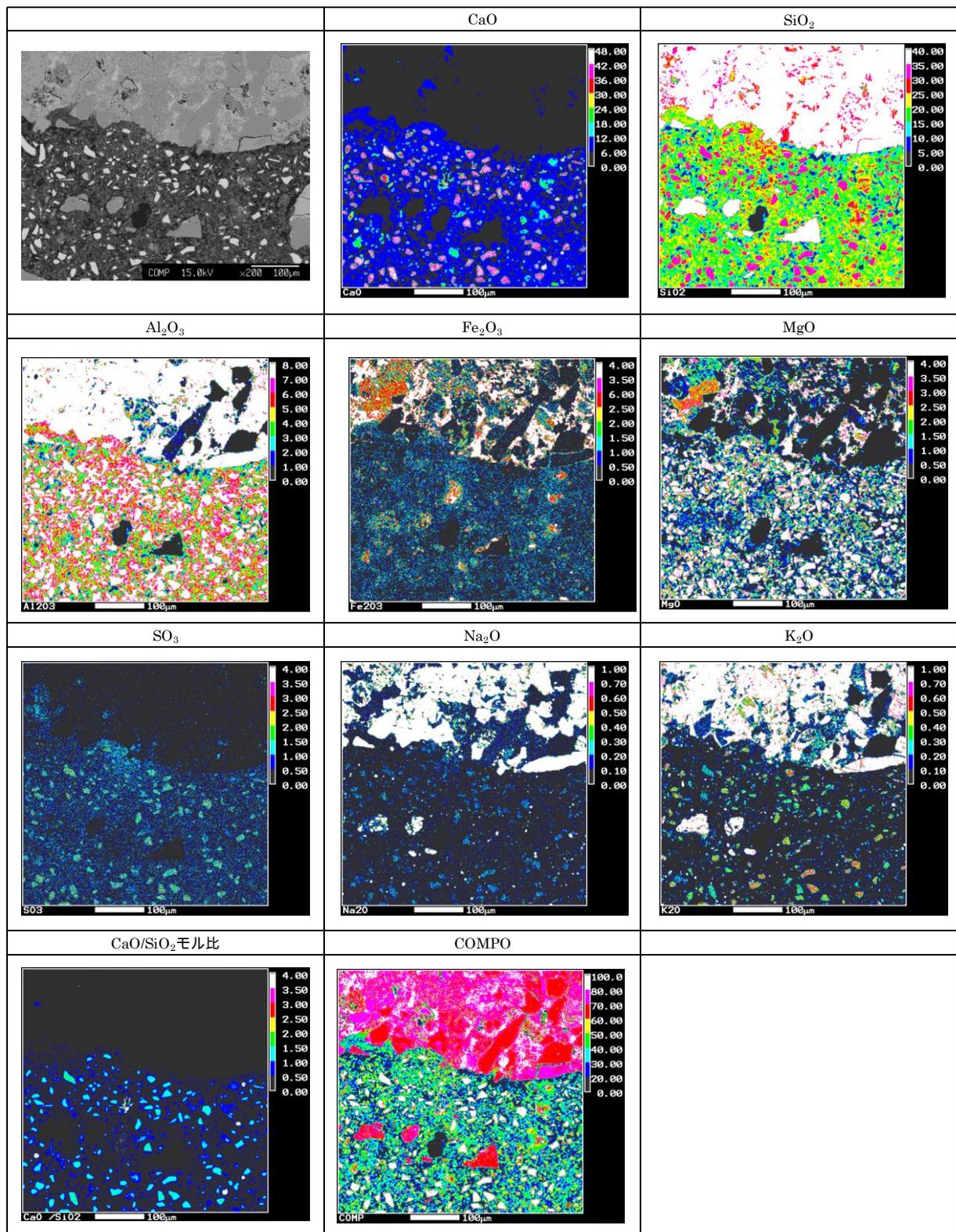


図 2.4.2-45 B-2-L 試料の元素組成分布 (骨材界面)

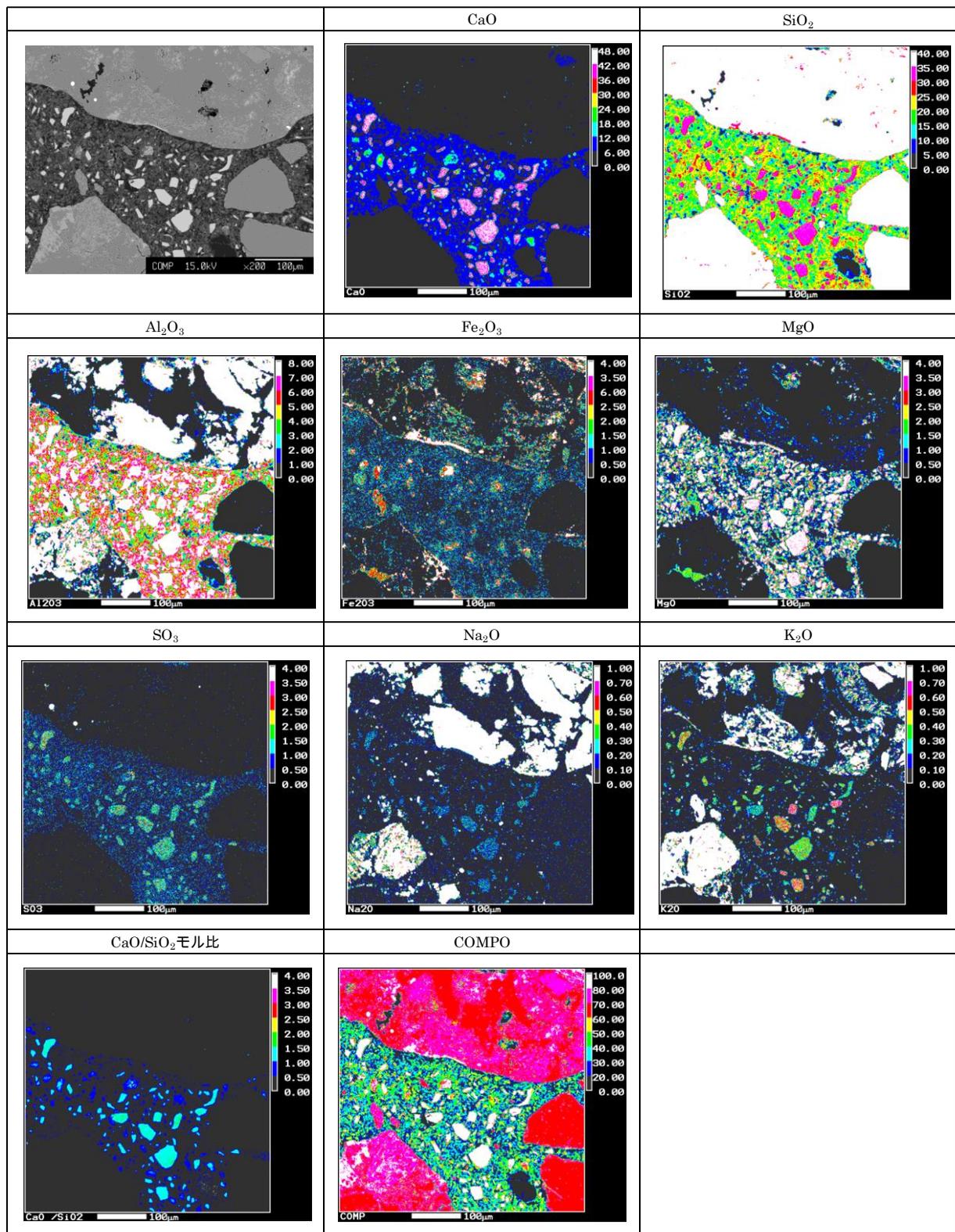


図 2.4.2-46 B-2-M 試料の元素組成分布 (骨材界面)

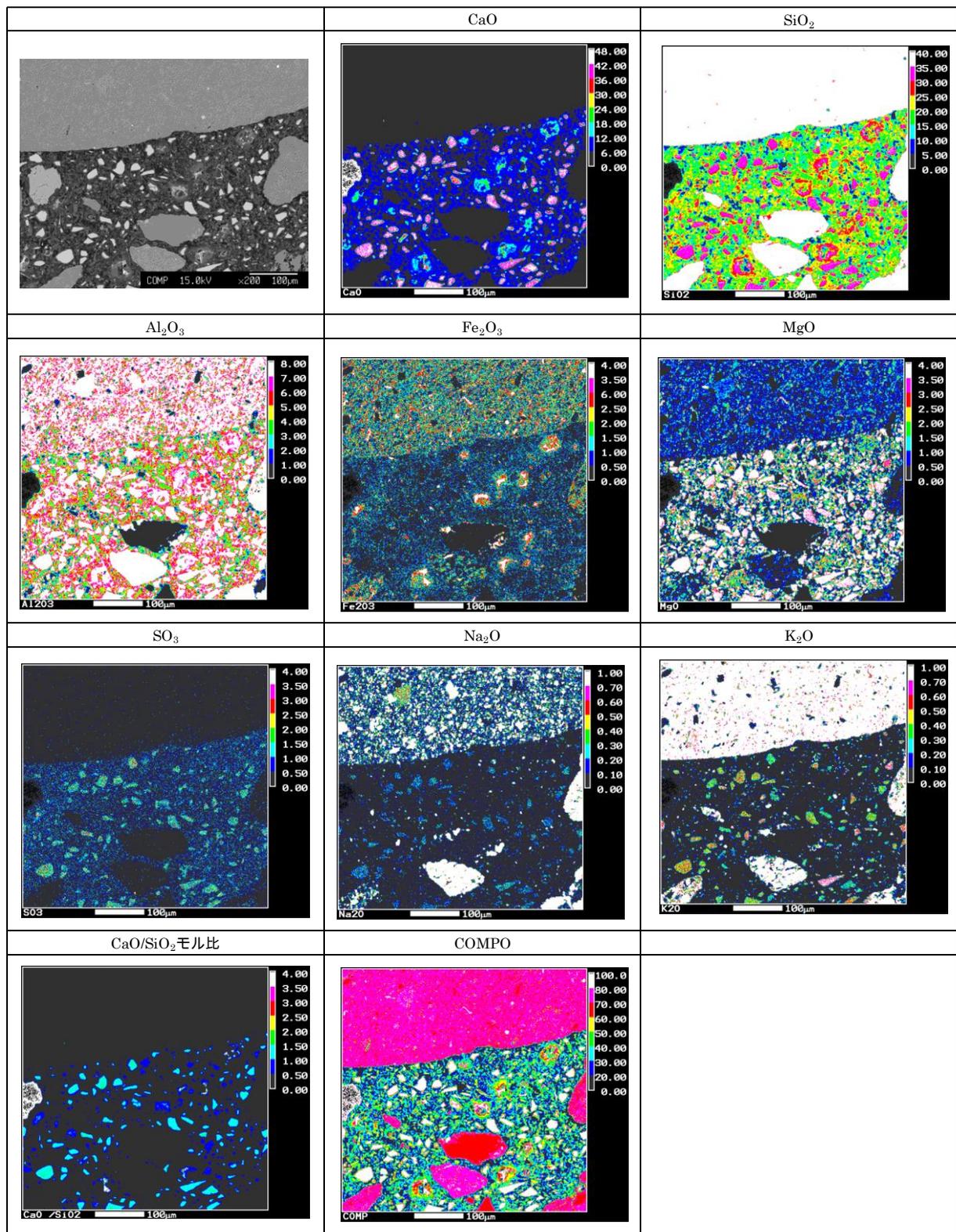


図 2.4.2-47 B-2-H 試料の元素組成分布（骨材界面）

表 2.4.2-11 EPMA から算出した C/S 比

材料		配合条件		試料名	ペースト部の C/S	ペースト試料の C/S
		S/P 体積比	W/(C+B) 重量比			
健全試料	OPC	1.0	0.4	O-1	2.41	3.17
			0.5	O-2	2.31	
			0.6	O-3	2.25	
			1.4	O-4	2.07	
	FAC 30	1.0	0.5	F-1	1.31	1.63
			0.6	F-2	1.31	
	BFSC 70	1.0	0.5	B-1	1.48	1.91
0.6			B-2	1.41		
硝酸アンモニウム溶脱試料	OPC	1.0	0.5	O-2-L	0.60	※
				O-2-M	0.50	
				O-2-H	0.43	
		0.6	O-3-L	0.53		
			O-3-M	0.47		
			O-3-H	0.42		
		1.4	0.5	O-4-L	0.49	
				O-4-M	0.43	
				O-4-H	0.38	
	FAC 30	1.0	0.6	F-2-L	0.42	
				F-2-M	0.41	
				F-2-H	0.35	
	BFSC 70	1.0	0.6	B-2-L	0.53	
				B-2-M	0.53	
				B-2-H	0.48	

※骨材除去処理でSiの影響を完全に排除できないため、C/Sが低く見積もられている。

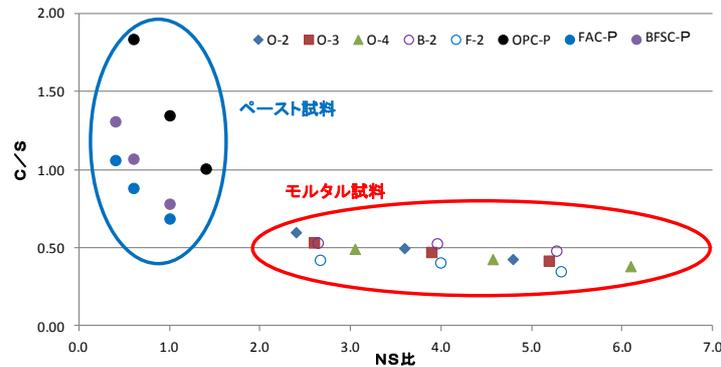


図 2.4.2-48 ペースト換算した NS 比と EPMA で求めた C/S 比の関係

表 2.4.2-12 EPMA の測定結果から算出した CaO 溶脱率

材料	配合条件		試料名	EPMA平均濃度 (ペースト部：%)				CaO 溶脱率 (%)	
	S/P 体積比	W/(C+B) 重量比		測定値		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で規格化			
				CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
健全試料	OPC	1.0	0.4	O-1	41.5	3.7			
			0.5	O-2	38.1	3.5			
			0.6	O-3	34.2	3.3			
		1.4	0.5	O-4	34.8	3.6			
	FAC 30	1.0	0.5	F-1	28.6	6.5			
			0.6	F-2	26.3	6.0			
	BFSC 70	1.0	0.5	B-1	29.2	6.0			
			0.6	B-2	25.8	5.5			
硝酸 アンモニ ウム 溶脱試料	OPC	1.0	0.5	O-2-L	9.5	3.9	8.6	3.5	77.5
				O-2-M	8.1	4.0	7.1	3.5	81.3
				O-2-H	7.1	4.0	6.2	3.5	83.7
		0.6	O-3-L	8.7	3.8	7.6	3.3	77.8	
			O-3-M	7.7	3.9	6.5	3.3	80.9	
			O-3-H	6.6	3.8	5.7	3.3	83.3	
		1.4	0.5	O-4-L	8.9	4.2	7.5	3.6	78.3
				O-4-M	7.4	4.2	6.3	3.6	81.8
				O-4-H	6.8	4.3	5.7	3.6	83.7
	FAC 30	1.0	0.6	F-2-L	7.8	5.9	7.8	6.0	70.3
				F-2-M	7.0	5.6	7.4	6.0	71.7
				F-2-H	6.6	6.0	6.5	6.0	75.2
	BFSC 70	1.0	0.6	B-2-L	9.5	5.9	8.9	5.5	65.5
				B-2-M	9.0	5.6	8.8	5.5	65.8
				B-2-H	8.6	5.9	8.0	5.5	68.8

● Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度を用いた溶脱試料のCaO濃度の規格化  
 (BL中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% / 溶脱後Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%) × 溶脱後のCaO%

※ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分は溶脱前後で量が増減しないと仮定する。

● CaO溶脱率  
 (BL中のCaO% - 溶脱後CaO%) / BL中のCaO% × 100

#### 7) 塩化物イオンの拡散係数測定

塩化物イオンの実効拡散係数の測定結果を表 2.4.2-13 に示す。健全試料に比較して溶脱試料の拡散係数は 1~2 ケタ大きくなっており、溶脱試料による違いはほとんど見られなかった。空隙率と拡散係数の関係を図 2.4.2-49 に示す。

表 2.4.2-13 溶脱試料の拡散係数測定結果

試料		拡散係数 (m <sup>2</sup> /s)	
		溶脱試料	健全試料
O-2	O-2-H	1.42E-10	1.65E-11
	O-2-M	1.23E-10	
	O-2-L	1.07E-10	
O-3	O-3-H	1.33E-10	2.52E-11
	O-3-M	1.25E-10	
	O-3-L	1.17E-10	
O-4	O-4-H	1.15E-10	1.32E-11
	O-4-M	1.14E-10	
	O-4-L	1.04E-10	
B-1	B-2-H	1.02E-10	7.97E-13
	B-2-M	1.01E-10	
	B-2-L	8.48E-11	
F-2	F-2-H	9.10E-11	1.25E-12
	F-2-M	8.72E-11	
	F-2-L	7.67E-11	

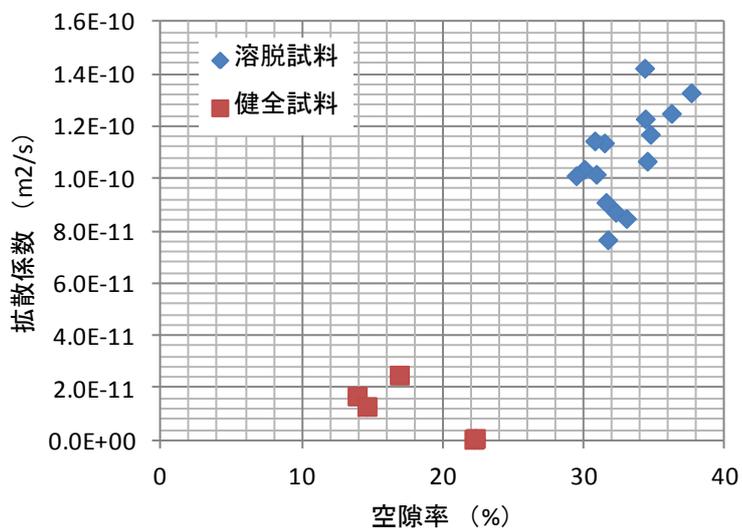


図 2.4.2-49 空隙率と拡散係数の関係

(5) マルチスケール空隙構造モデルによる評価

1) マルチスケール空隙構造モデルの適用性に関する検討

a. モルタル試料のためのマルチスケール空隙構造モデル

溶解変質したモルタル材料の遷移帯部分の状況を確認し、溶解前試料と比較して、マルチスケールモデルにおける遷移帯部分の取り扱いを検討し、溶解変質したモルタル材料に対してマルチスケール空隙構造モデルの適用性を評価する。

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、モルタル材料の解析は出来ない。(1cm 程度の解析を行う場合 1voxel を 10 $\mu$ m としたとき 1000 $\times$ 1000 $\times$ 1000 のモデルを解析する必要がある)そこで HCSS モデル[26]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[27]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[28]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 2.4.2-50 に示す。

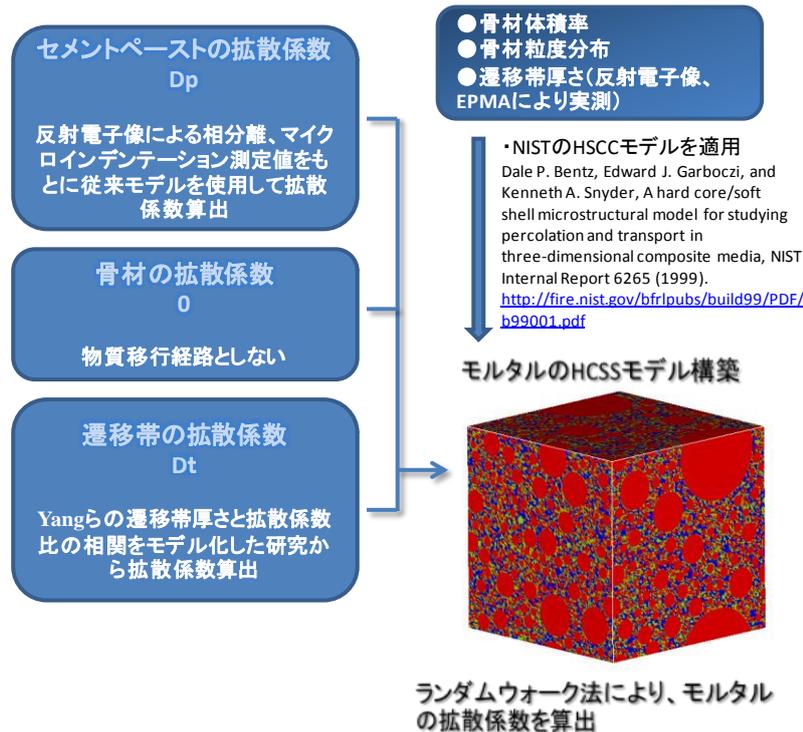


図 2.4.2-50 モルタルの拡散現象を評価するためのマルチスケール空隙構造モデル

Yang ら[28]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[28]の研究では、遷移帯厚さ 20、40、50 $\mu\text{m}$  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、 $\alpha$   $D_0$ : 遷移帯の拡散係数、 $\beta V_f$ : 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[27]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 らの遷移帯厚さと拡散係数値の関係(文献[28] の P.1564 Fig.6)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。

b. マルチスケール空隙構造モデルによる解析結果

反射電子像から算出したペースト部分の相組成を表 2.4.2-14 に、自己相関関数を図 2.4.2-51～図 2.4.2-55 に、自己相関関数から算出されたペースト部分の 3 次元イメージ図を図 2.4.2-56～図 2.4.2-60 に示す。左図は全相を表示しており、中央が空隙のみ、右図が空隙と C-S-H を示している。

表 2.4.2-14 反射電子像から算出した相組成

	UH (未水和物)	Pore	Slag	FA	CH (Ca(OH) <sub>2</sub> )	C-S-H
O-2	0.093	0.084	—	—	0.081	0.74
O-2-L	0.0094	0.15	—	—	0	0.84
O-2-M	0.0071	0.10	—	—	0	0.89
O-2-H	0.012	0.12	—	—	0	0.87
O-3	0.034	0.052	—	—	0.168	0.75
O-3-L	0.011	0.15	—	—	0	0.84
O-3-M	0.0095	0.16	—	—	0	0.83
O-3-H	0.0077	0.18	—	—	0	0.82
O-4	0.044	0.086	—	—	0.064	0.81
O-4-L	0.010	0.12	—	—	0	0.87
O-4-M	0.011	0.11	—	—	0	0.88
O-4-H	0.016	0.12	—	—	0	0.86
F-2	0.036	0.0077	—	0.020	0.030	0.91
F-2-L	0.0018	0.11	—	0.054	0	0.83
F-2-M	0.0039	0.15	—	0.054	0	0.79
F-2-H	0.019	0.066	—	0.054	0	0.86
B-2	0.036	0.013	0.12	—	0.038	0.79
B-2-L	0.0017	0.092	0.14	—	0	0.76
B-2-M	0.0033	0.085	0.12	—	0	0.79
B-2-H	0.0029	0.12	0.14	—	0	0.73

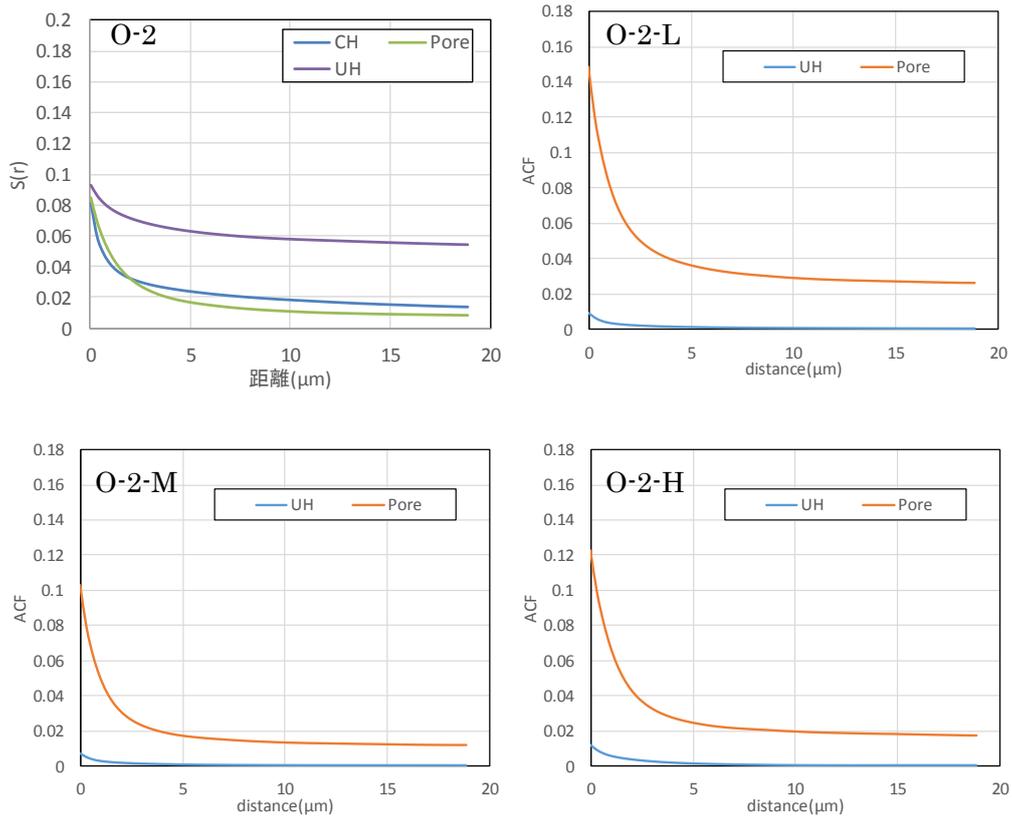


図 2.4.2-51 O-2 モルタルペースト部分の自己相関関数

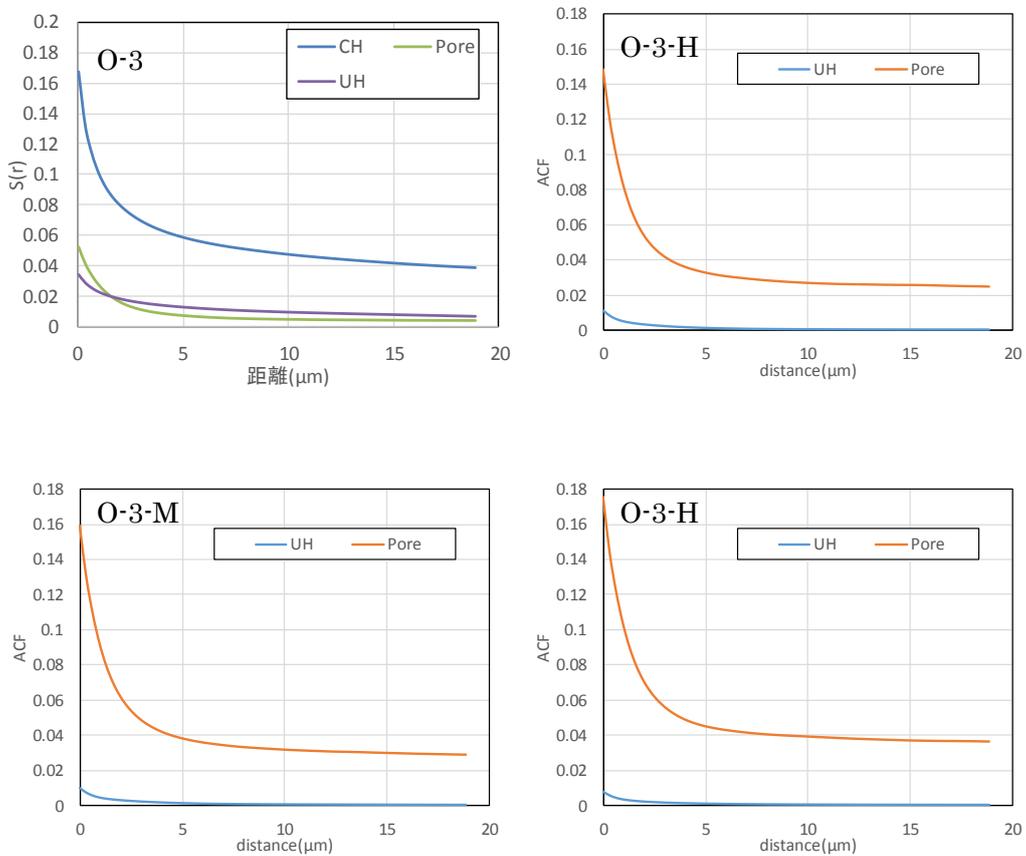


図 2.4.2-52 O-3 モルタルペースト部分の自己相関関数

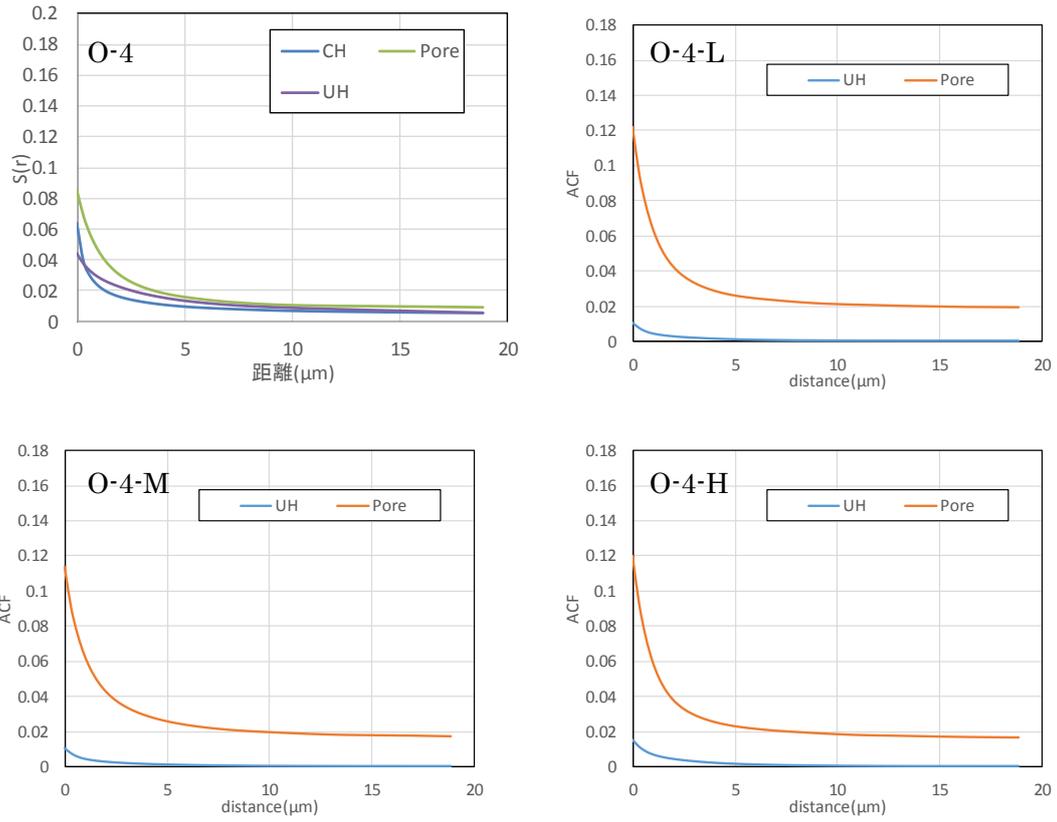


図 2.4.2-53 O-4 モルタルペースト部分の自己相関関数

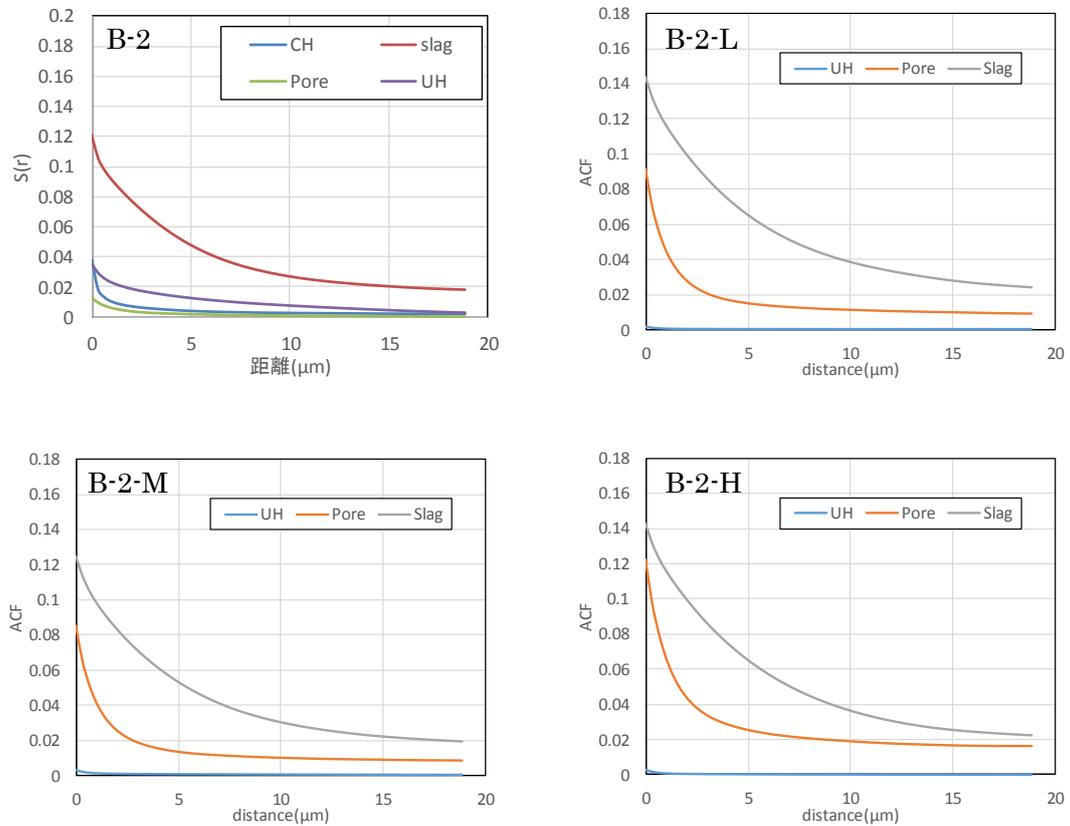


図 2.4.2-54 B-2 モルタルペースト部分の自己相関関数

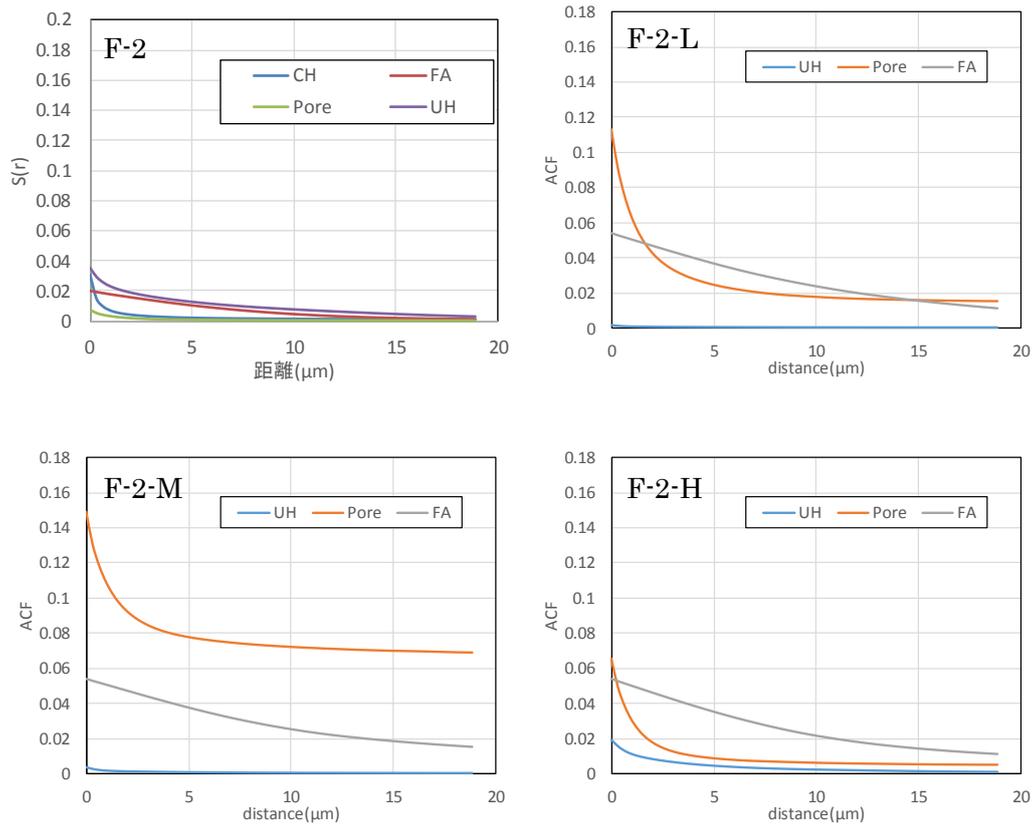
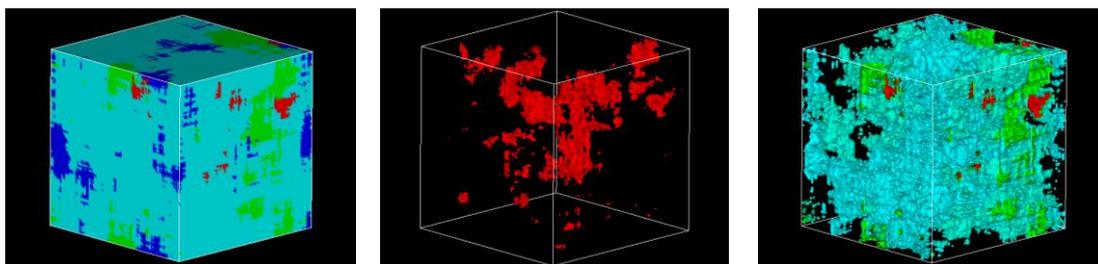
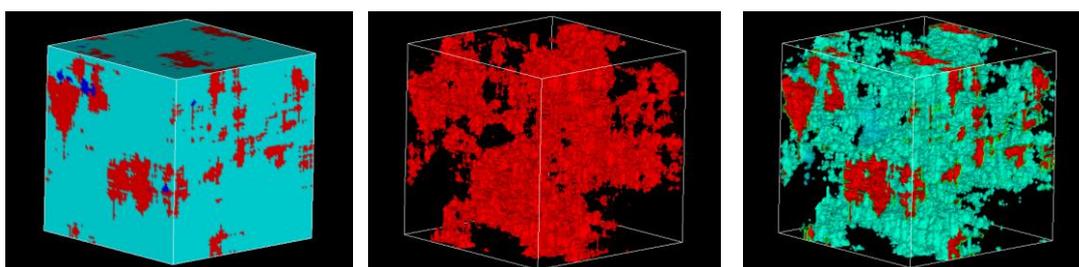


図 2.4.2-55 F-2 モルタルペースト部分の自己相関関数

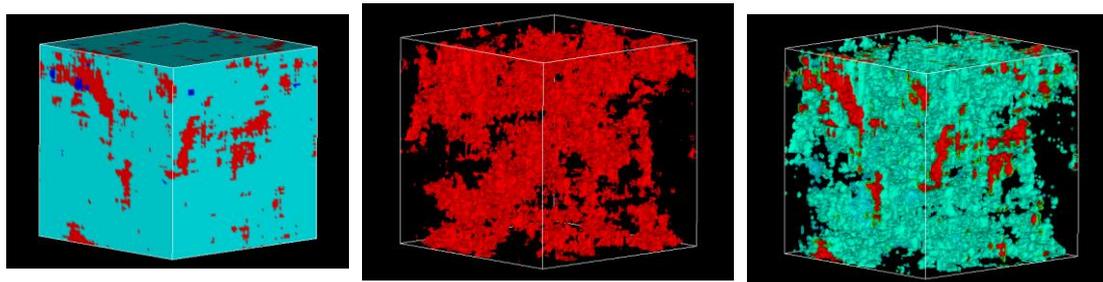
O-2



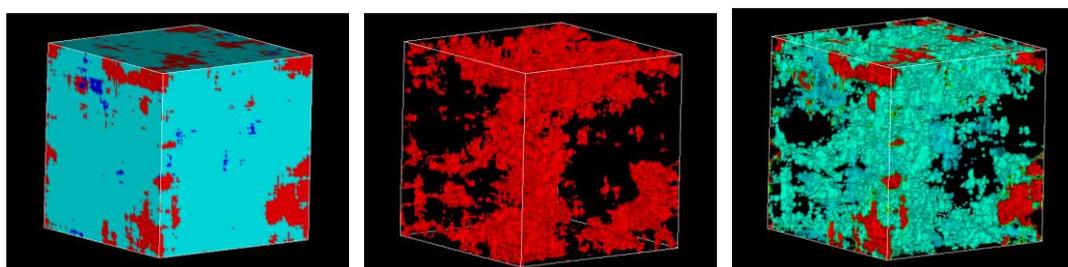
O-2-L



O-2-M



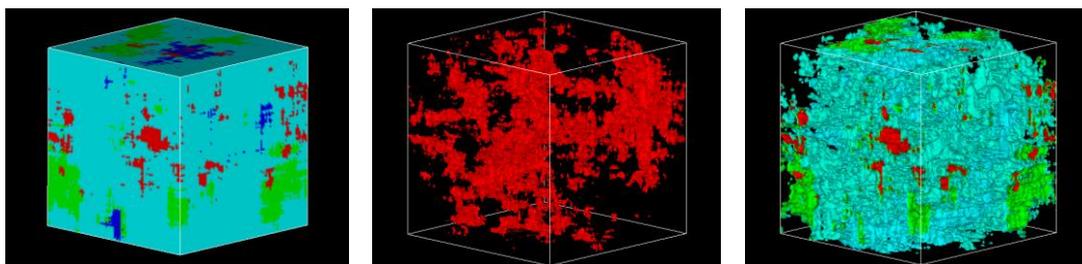
O-2-H



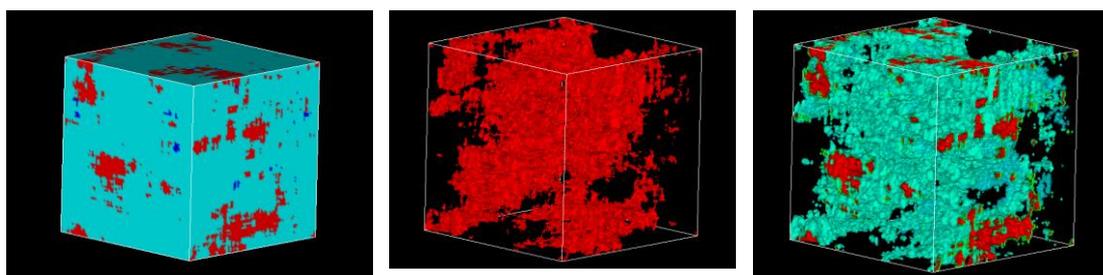
■ UH   ■ C-S-H   ■ CH   ■ Pore

図 2.4.2-56 O-2 モルタルペースト部分の3次元イメージモデル

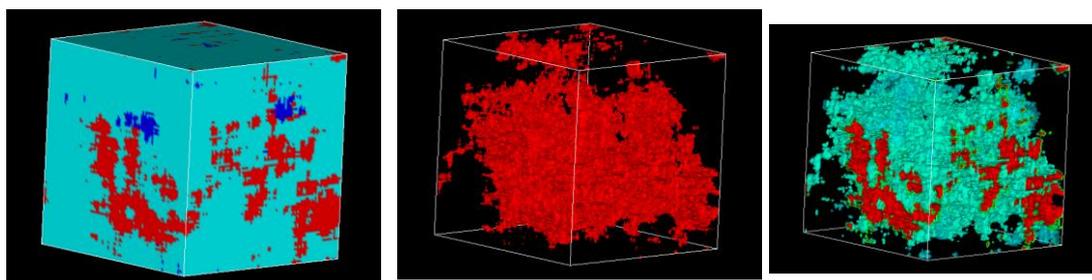
O-3



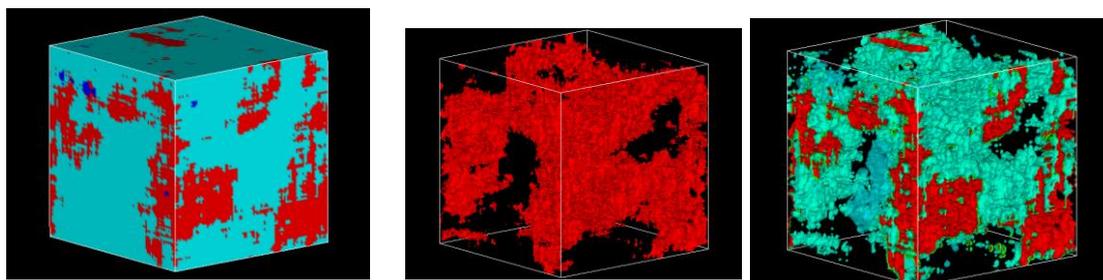
O-3-L



O-3-M



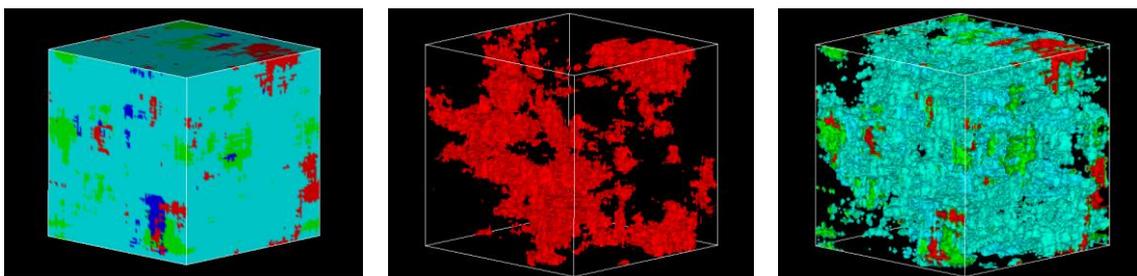
O-3-H



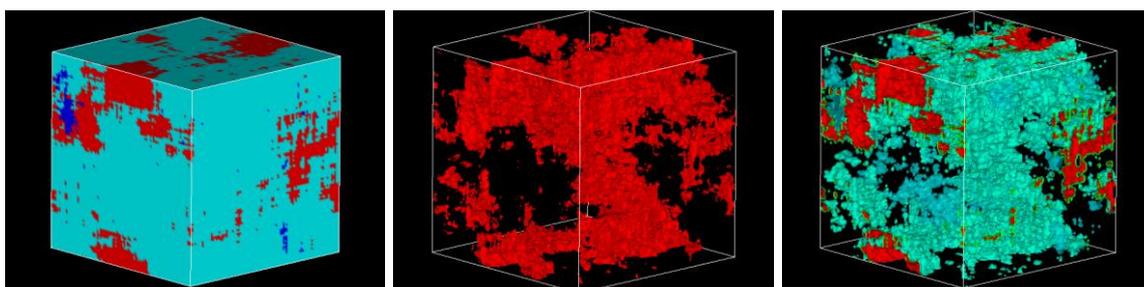
■ UH   ■ C-S-H   ■ CH   ■ Pore

図 2.4.2-57 O-3 モルタルペースト部分の 3 次元イメージモデル

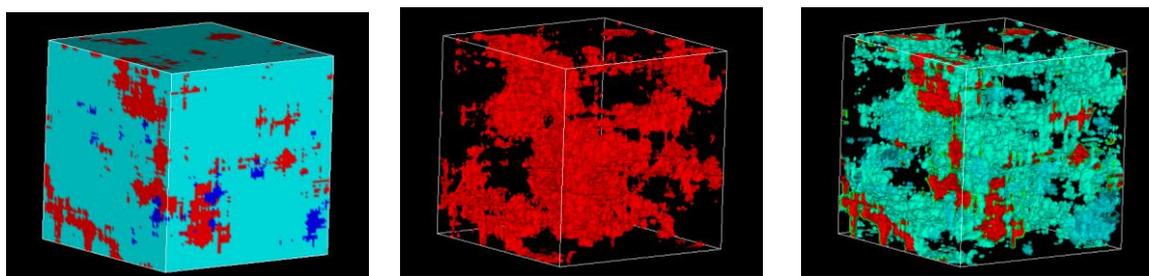
O-4



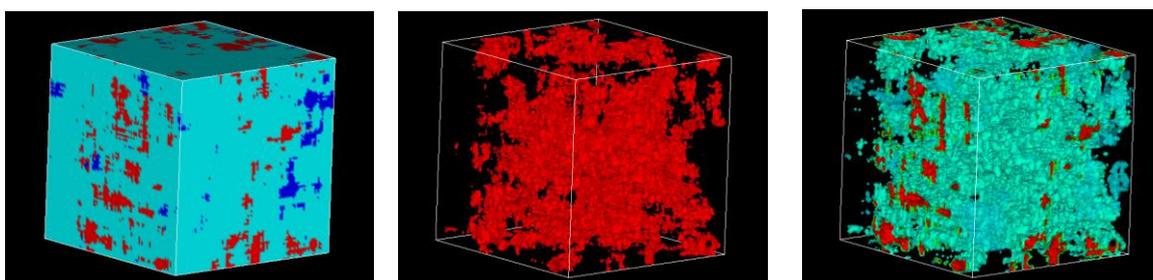
O-4-L



O-4-M



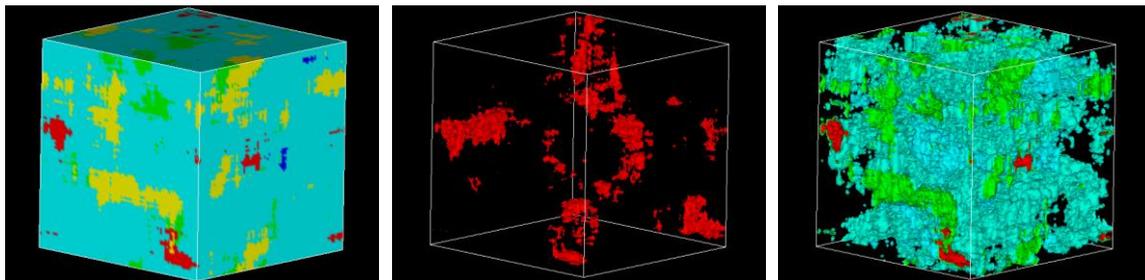
O-4-H



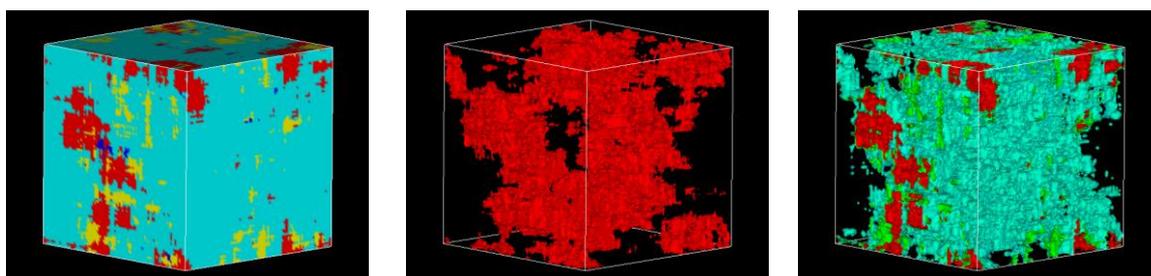
■ UH   ■ C-S-H   ■ CH   ■ Pore

図 2.4.2-58 O-4 モルタルペースト部分の 3 次元イメージモデル

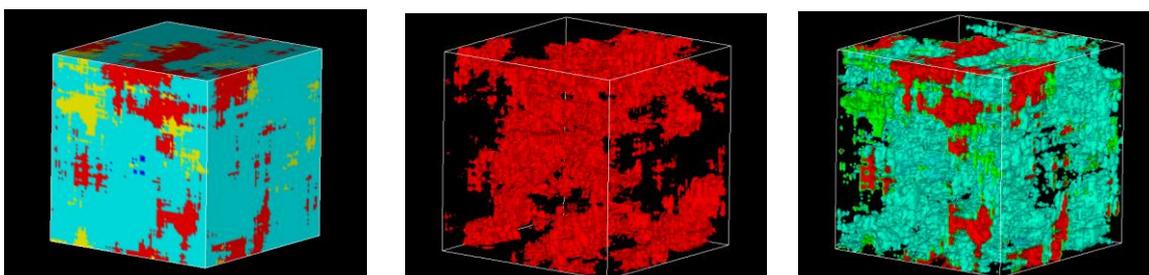
B-2



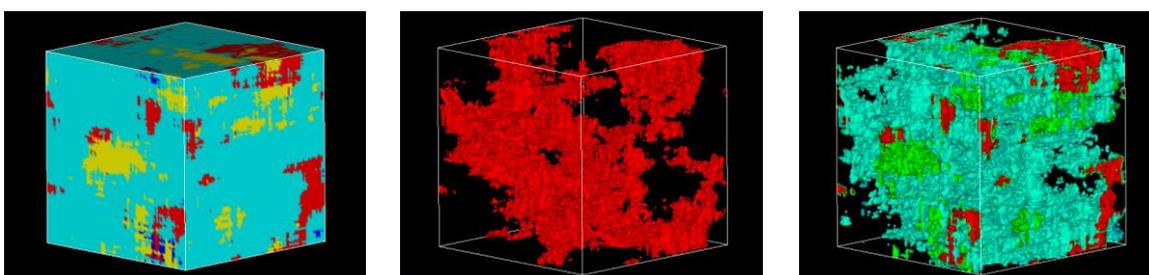
B-2-L



B-2-M



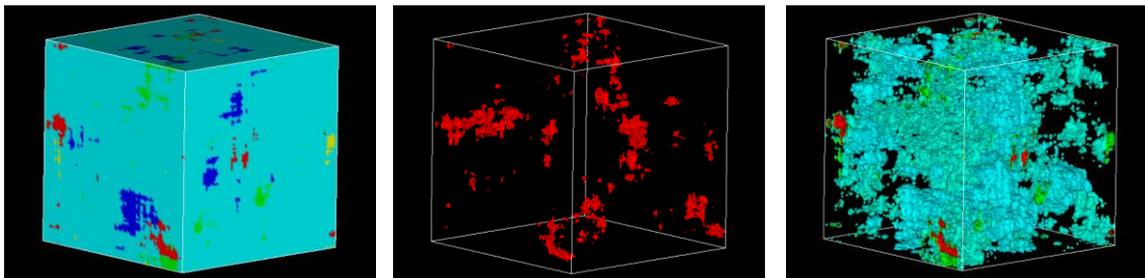
B-2-H



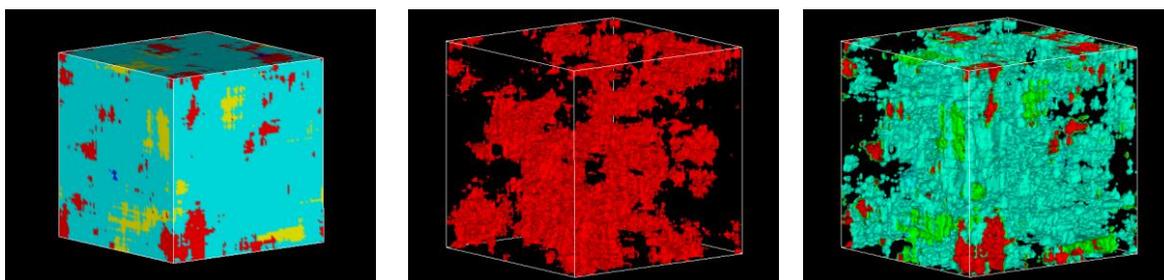
■ UH   ■ C-S-H   ■ Slag   ■ CH   ■ Pore

図 2.4.2-59 B-2 モルタルペースト部分の 3 次元イメージモデル

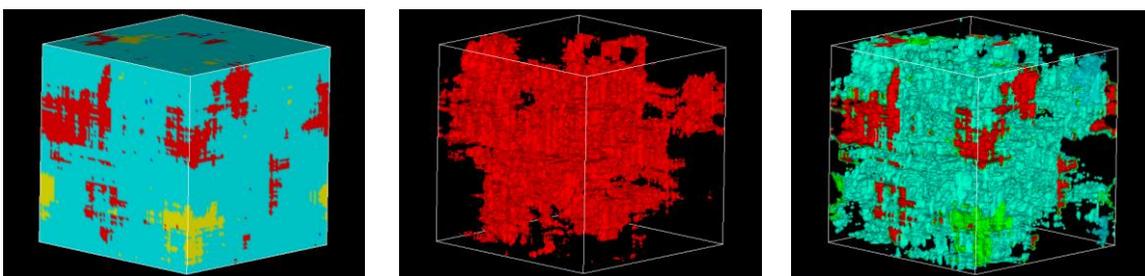
F-2



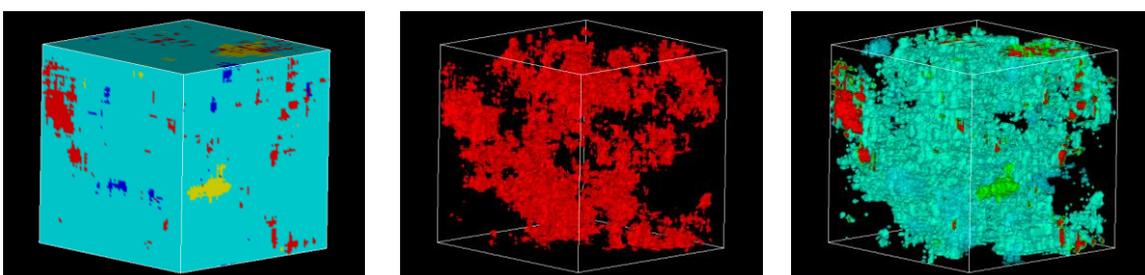
F-2-L



F-2-M



F-2-H



■ UH ■ C-S-H ■ FA ■ CH ■ Pore

図 2.4.2-60 F-2 モルタルペースト部分の 3 次元イメージモデル

溶脱試料のペースト部の反射電子像を用いて3次元モデル化、マイクロインデンテーションの値を用いてC-S-H部分の空隙率を算出し、Bejaouiらの検討のC-S-H部分の空隙率と拡散係数の関係[24]により拡散係数を求めた結果を表2.4.2-15に示す。実測値と比較した結果を図2.4.2-61に示す。遷移帯の拡散係数はペーストに対する比率として既往の研究の結果(C.C Yangら)に基づいて決定した。遷移帯の長さは昨年度健全試料から求めた値を使用し、ペーストマトリックスに対する遷移帯の移動しやすさは健全試料と同じ値(表2.4.2-16)を用いた。予測値と実測値は大きく異なっており、従来のモデルでは拡散係数の予測はできなかった。

表 2.4.2-15 既存のモデルから算出した拡散係数

試料名	拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	
	既存のモデルからインデンテーションの値によってCSHの拡散係数を定め推定	実測値
O-2	6.2E-12	1.7E-11
O-2-L	2.6E-11	1.1E-10
O-2-M	2.2E-11	1.2E-10
O-2-H	2.6E-11	1.4E-10
O-3	8.4E-12	2.5E-11
O-3-L	3.0E-11	1.2E-10
O-3-M	3.6E-11	1.3E-10
O-3-H	3.9E-11	1.3E-10
O-4	1.3E-11	1.3E-11
O-4-L	2.0E-11	1.0E-10
O-4-M	1.8E-11	1.1E-10
O-4-H	1.9E-11	1.1E-10
F-2	1.3E-12	4.3E-13
F-2-L	1.3E-11	7.7E-11
F-2-M	7.5E-12	8.7E-11
F-2-H	1.4E-11	9.1E-11
B-2	1.6E-12	8.0E-13
B-2-L	5.6E-12	8.5E-11
B-2-M	8.9E-12	1.0E-10
B-2-H	3.7E-12	1.0E-10

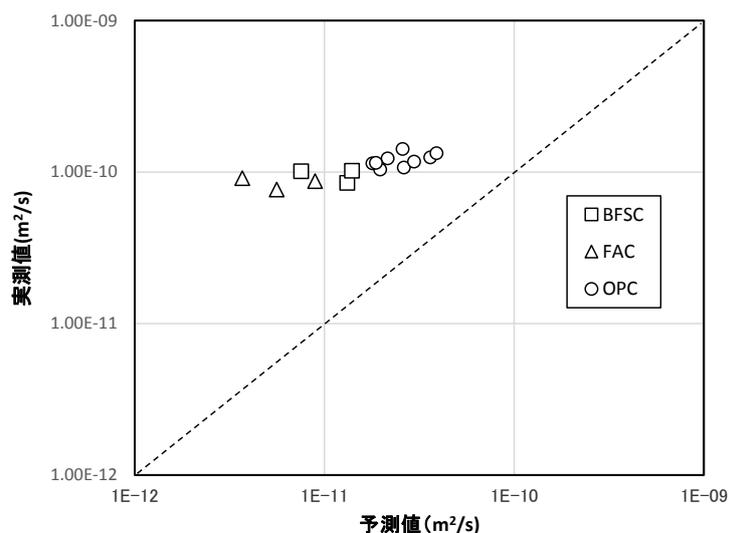


図 2.4.2-61 モルタルの拡散係数の実測値と予測値

表 2.4.2-16 設定した遷移帯厚さと遷移帯の移動度

	遷移帯厚さ ( $\mu\text{m}$ )	ペーストの拡散係数に対する 遷移帯の移動しやすさ
OPC-2	23.4	2.73
OPC-3	44.4	1.69
OPC-4	14	4.02
FAC-2	25	2.60
BFSC-2	37	1.93

c. 溶解変質モデルの検討

平成 24 年度に OPC における検討で求めた CaO 溶脱率と拡散係数の関係(図 2.4.2-62)を用いてペーストの拡散係数を算出し、モルタルの拡散係数を算出した結果を図 2.4.2-63 に示す。遷移帯の設定は前述したとおりとした(表 2.4.2-16)。予測値と実測値はほぼ一致している。これは、モルタル試料の CaO 溶脱率が 0.65 以上であり、図 2.4.1-51 からわかるように、この CaO 溶脱率における C-S-H 部分の拡散係数は、OPC と混合セメントで同等であるため、OPC の CaO 溶脱率と拡散係数の関係式を用いても混合セメントの予測値が実測値とよく一致したものと考えられた。

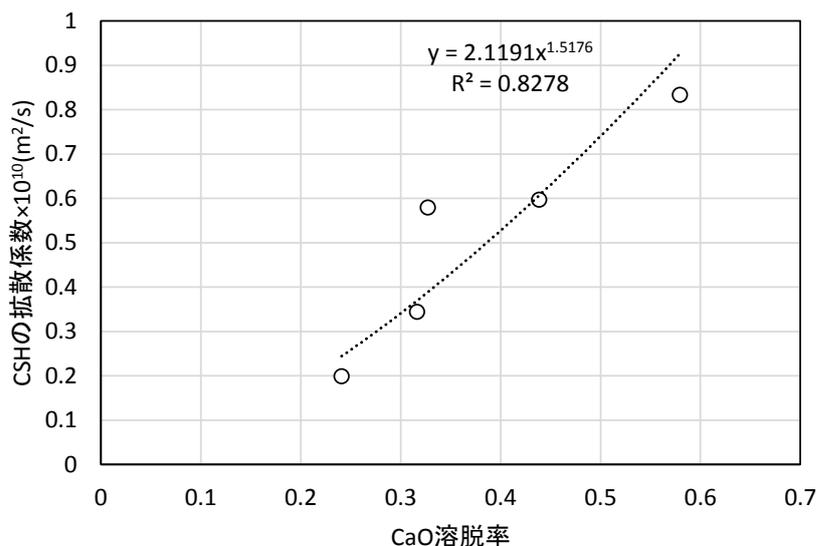


図 2.4.2-62 OPC における CaO 溶脱率と C-S-H 部分の拡散係数の関係(再掲)

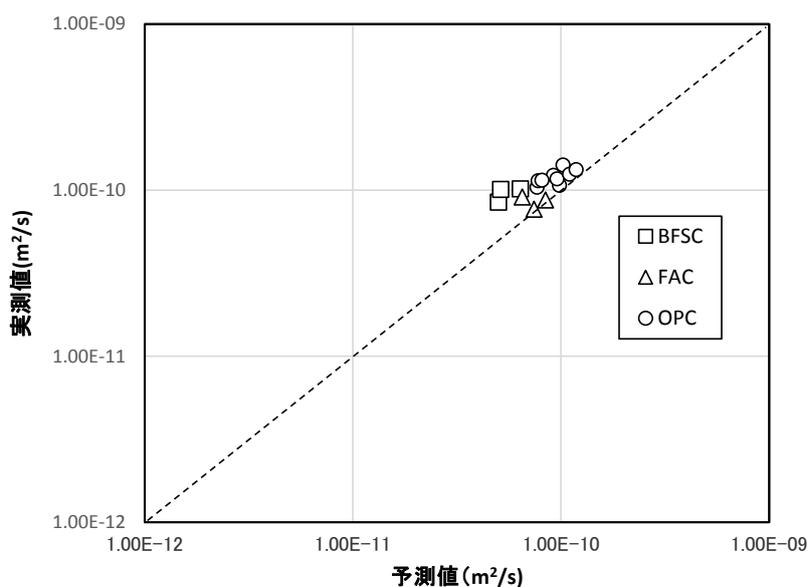


図 2.4.2-63 モルタルの拡散係数の実測値と予測値

平成 27 年度に取得した混合セメントペーストの実測値から求めた拡散係数と溶脱率の関係(図 2.4.1-51)を用いて、健全試料から水酸化カルシウムが溶脱、C-S-H 部分の拡散係数は溶脱率から算出し、モルタルの拡散係数を推定した結果と実測値の関係を図 2.4.2-65 に示す。遷移帯の設定は表 2.4.2-16 の通りとした。実測値と推定値はほぼ同程度の値を示しており、本手法により変質したセモルタル材料の拡散係数を、材料、配合、健全なモルタル試料の物性値等から推定することが可能となった。

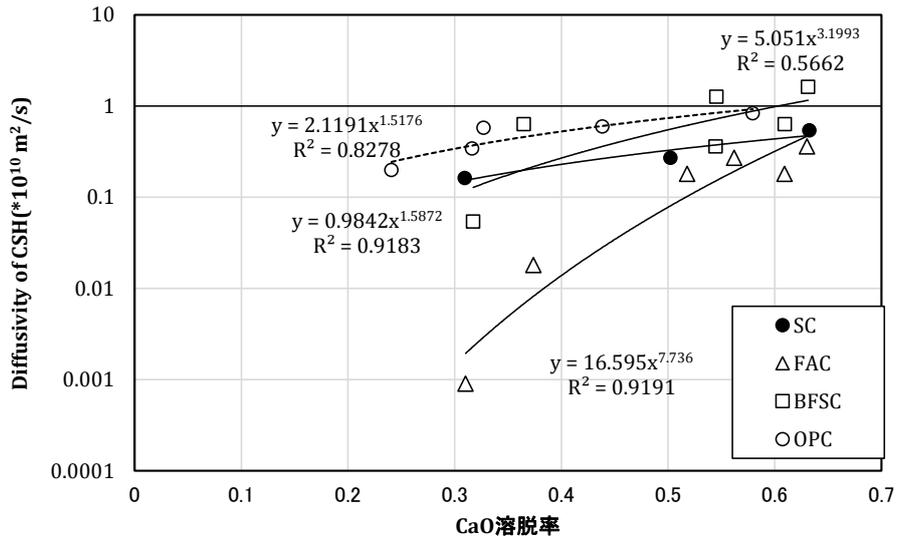


図 2.4.2-64 セメント種ごとの溶脱率と拡散係数の関係(再掲)

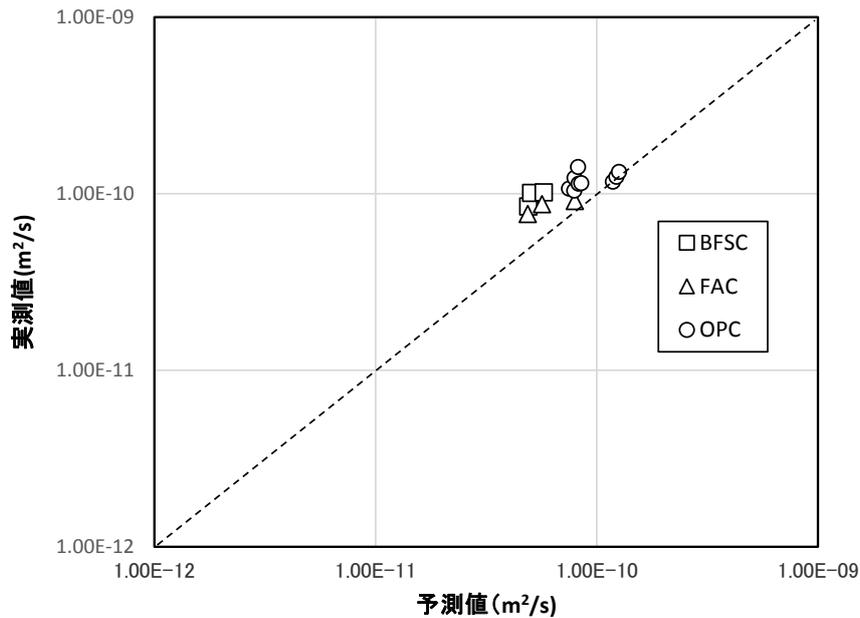


図 2.4.2-65 モルタルの拡散係数の実測値と予測値

(6) モルタルの溶解現象の評価とモデル化のまとめ

現実的なセメント系材料への拡散係数モデルを対応させるために、骨材を含むモルタル材料を変質させて拡散係数を取得し、本モデルの高度化を検討した。その結果得られた成果を以下に示す。

- ・硝酸アンモニウム溶液浸漬法によってモルタルの溶脱試料を作製することができた。しかし、試薬/固相比 (NS 比) を大きくしたために極めて溶脱が進行した試料となり、NS 比

による溶脱水準の異なる試料の作製はできなかった。溶脱の進行に伴う物性の変化とモデル化のためには、今後、溶脱試験条件を検討し、溶脱水準の異なる試料を作製することが必要である。

- ・溶脱試料ではペースト部分が極めてポーラスになり、遷移帯部分との区別ができなかった。前述同様に、溶脱水準の小さな試料を作製し、遷移帯の溶脱現象や、モルタル試料の溶脱に伴う物性変化を評価していくことが必要である。
- ・C-S-H 部分の拡散係数の文献値を使用した従来モデルにより、反射電子像から混合セメントペーストの拡散係数を算出した結果は実測値と一致しなかった。従来モデルでは拡散係数を予測することはできなかった。
- ・溶脱によって  $\text{Ca(OH)}_2$  は消失し粗大空隙となり、さらに  $\text{CaO}$  が溶脱することにより C-S-H 部分の拡散係数は上昇すると仮定し、溶脱に伴う拡散係数の上昇を予測する検討を実施した。OPC 水和物の試験結果から  $\text{CaO}$  の溶脱率と C-S-H 部分の拡散係数の相関を求めたモデルを使用して算出した拡散係数は実測値と比較的一致した。溶脱量の大きい領域では OPC ペーストと混合セメントペーストの違いが無くなるためと考えた。
- ・セメント種類ごとに溶脱量と C-S-H 部分の拡散係数をモデル化した結果を使用して、拡散係数の予測を行った。実測値と計算値はよく一致した。本手法により変質したモルタル材料の拡散係数を、材料、配合、健全なモルタル試料の物性値等から推定することが可能となった。

#### 2.4.3 セメント系材料の化学的変質に伴う物質移行特性変化のモデル化のまとめ

人工バリアの長期挙動の化学解析における、地下水による溶解変質により変化するセメント系材料の物質移行特性(拡散係数)を、セメント系材料の初期状態の物性値情報があれば、変質(地下水による溶解)の程度によって変わる拡散係数が予測できることをコンセプトとして検討している。平成 27 年度は、これまでに現実的なセメント系材料への対応の検討を進めてきた、物質移行特性(拡散係数)のモデル化に関する、混合セメントへの対応のための様々な混合セメントでの試験データの取得とそれによるモデルの高度化を行い、溶解変質した試料の拡散係数と同等な予測値が得られるようになった。また、モルタル材料への対応のための変質した混合セメントを使用したモルタルで試験データを取得し、モデルの高度化を行った。モルタルの変質した状態の拡散係数についても、本モデルの計算値は試験値と概ね同等であり予測ができるようになった。今後、混合セメントへの対応に関しては、C-S-H 部分の拡散係数をセメントペースト全体の  $\text{CaO}$  溶脱率での整理から C-S-H 部分に対する  $\text{CaO}$  溶脱率で整理していく必要がある。モルタルの拡散係数のモデルは、様々な溶解変質段階の試料による検証、混合セメントモルタルの遷移帯の厚さ及び変質挙動に不明な点があるため、試験等により把握してモデルに反映していく必要がある。

## 2.5 人工バリア材料の化学変質挙動に関する試験とモデル化のまとめ

第2章では、人工バリア材料であるベントナイト系材料及びセメント系材料の化学変質挙動に関し、人工バリアの長期挙動を評価するためのHMC連成解析で重要となる、化学変質に関わる現象、力学挙動との相互影響を考慮すべき現象等を取りあげ、そのモデル化について検討をした。

2.1 項のベントナイト系材料の変質の長期挙動及び力学との相互影響に関わる二次鉱物の生成に関するモデル化では、干渉計によるその場観察試験、シリンジ試験等により、ベントナイトの変質に伴うゼオライト系の二次鉱物の生成挙動に関する知見を得ると共に、その生成挙動に関わるモデルを策定した。今後、古典的核形成理論の適用性等のモデルの検証や不足データの拡充を行うと共に化学解析への反映手法を検討していく。

2.2 項の二次鉱物に関わるセメントーベントナイト接触部での二次鉱物生成挙動の確証試験では、平成25年度にNagraのGTSより採取した試料をCa-XAFSの分析等により接触部での変質状況を分析した。コンクリート部分の中性化により、セメント影響によるベントナイト系材料の変質が少ないこと、フライアッシュを添加したコンクリートからのCa等の影響が少なく、ベントナイト系材料の変質が少ないことが現実的な環境の試料で確認でき、人工バリアの長期挙動の評価に有益な情報が得られた。これらの試料の変質領域が小さいことから、現在検討している高分解能なXAFS分析でC-S-H部分の定量を行い更なる知見の拡充を行う必要がある。

2.3 項のモンモリロナイトの溶解速度式に関わる圧密系での実効反応表面積のモデル化では、平成26年に円盤状の積層モデルのモンテカルロシミュレーションにより数学モデルを検討して定式化した、分散系から圧密系のモンモリロナイトの実効反応表面積について、数学モデルの信頼性を向上させるために、円盤状粒子の初期配向状態及び分散系粒子のそれぞれの影響について検討した。円盤状粒子の初期配向状態によっては準安定状態が存在することがわかったが、これらの因子は、平成26年度の実効反応表面積の定式化への影響は少ないことから、式の信頼性を高めた。今後、積層構造の粒子間ポテンシャルの設定や準安定状態となる条件等についても検討を行い、モデルの信頼性を高める必要がある。

2.4 項のセメント系材料の変質に伴う物質移行特性(拡散係数)変化のモデル化では、現実的な材料への対応として、混合セメントやモルタル材料への対応を検討した。試験結果に基づき、セメント種類ごとのC-S-H部分の拡散係数のモデル化を行い、モルタル材料の拡散係数を算定するモデルを構築し、変質したモルタル材料の拡散係数の測定値と同等な計算結果を得られた。これにより、変質前の材料物性値等によりモルタル材料の変質過程の拡散係数が算定できるようになった。今後は、遷移帯の設定などモデルの課題等を整理する必要がある。

## 2章の参考文献

- [1]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）.
- [2]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).
- [3] <http://thermoddem.brgm.fr/data/mineraux.php>
- [4] Nielsen, A.E. : Mechanisms and rate laws in electrolyte crystal growth from aqueous solution, In Geochemical Processes at Mineral Surfaces, edited by J.A. Davis and K.F. Hayes chap. 29. ACS Symposium Series 323. Washington, D.C., American Chemical Society. (1986).
- [5]Sato 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).
- [6] Johnson, J.W., Oekers, E.H., 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 and Geosciences, 18, 899-947 (1992).
- [7] Chermak, J.A. and Rimstidt, J.D.: Estimating the thermodynamic properties ( $\Delta G_f^0$  and  $\Delta H_f^0$ ) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. American Mineralogist, 74, 1023-1031 (1989).
- [8] 核燃料サイクル開発機構編：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-、 JNC TN1400 99-023 (1999).
- [9] Randolph C. Arthur et al. : Development of Thermodynamic Databases for Hyperalkalone, Argillaceous Systems. JNC, TN8400 2005-010 (2005).
- [10] M. Mihara and R. Sasaki, RAdio-nuclides Migration DATasets(RAMDA) on cement, bentonite and rock for the performance assessment of TRU waste repository in Japan, JNC TN8400 2005-027(2005).
- [11] (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 報告書（第1分冊）—人工バリアの長期挙動の評価—（2013）.
- [12] (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).
- [13] (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).

- [14] B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phase transition for a hard sphere system, *J. Chem. Phys.*, 27, 1208 (1957).
- [15] 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).
- [16] 上田 顕, 分子シミュレーション, 裳華房 (2003).
- [17] 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).
- [18] 三輪茂雄, 粉体工学通論, 日刊工業新聞社, (1981).
- [19] A. Satoh, Three-dimensional Monte Carlo simulations of internal aggregate structures in a colloidal dispersion composed of rod-like particles with magnetic moment normal to the particle axis, *J. Colloid. Int. Sci.*, 318, 68 (2008).
- [20] R. Pusch, Stability of bentonite gels in crystal-line rock -Physical aspects, SKBF/KBS TR, 83-04, (1983).
- [21] 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).
- [22] 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).
- [23] Powers, T. C. : Physical properties of cement paste, *Proc. 4th Int. Symp.Chem. Cem*, 2, 577-609 (1960).
- [24] S. Bejaoui, B. Bary : Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model Original Research Article, *Cement and Concrete Research*, Volume 37, Issue 3, Pages 469-480 (2007).
- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] 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).
- [28] 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, p.1559-1565 (2002).

