# 平成 30 年度

# 高レベル放射性廃棄物等の 地層処分に関する技術開発事業

# TRU廃棄物処理・処分に関する 技術開発

Appendix

# 平成 31 年 3 月

公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

### 平成30年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU廃棄物処理・処分に関する技術開発Appendix 報告書目次

	1.2.1	小規模モックアップを用いたガス移行試験などに関する既往の研究事例の調査	. 2
	1.2.2	試験の実施計画の策定及びモックアップ試験装置の設計・製作	21
2.	長期変	ご遷を考慮したガス移行場の状態設定評価	56
	2.1 は	じめに	56
	2.2 閉	鎖後長期の人工バリアの状態変遷に関する情報の整理	56
	2.2.1	はじめに	56
	2.2.2	閉鎖後長期の人工バリアの初期状態	56
	2.2.3	人工バリアの状態変遷	68
	2.2.4	まとめ1	35
	2.3 状	態設定に係る緩衝材の化学変質試験1	36
	2.3.1	実施内容1	36
	2.3.2	長期変遷を考慮した二次鉱物生成に関する挙動把握とモデル化1	36
	2.3.3	化学解析への現象モデルの反映手法の検討2	42
	2.4 状	態設定に係る緩衝材の力学挙動試験	20
	2.4.1	実施内容	20
	2.4.2	使用材料、および物理試験	21
	2.4.3	ベントナイトのせん断挙動の確認試験3	27
	$2.5~\mathrm{HM}$	IC 連成解析の高度化の検討	73
	2.5.1	はじめに	73
	2.5.2	HMC 連成解析に関わる化学解析の高度化	73
	2.5.3	HMC 連成解析に関わる力学解析の高度化	93
	2.5.4	連成解析の影響評価	98
	2.5.5	参考文献	05

### 図目次

# [Appendix I]

义	2.2 - 1	全体作業手順概略2
义	2.2-2	廃棄体パッケージ B 容器 位置決めガイド構造例
义	2.2-3	廃棄体パッケージB容器内部構造(PCa の場合)11
义	2.2-4	廃棄体パッケージB容器内部構造(モルタルの場合)12
义	2.2-5	遠隔作業性を考慮した廃棄体パッケージB(ドラム缶)の構造13
义	2.2-6	遠隔作業性を考慮した廃棄体パッケージB(キャニスタ)の構造13
义	2.2-7	遠隔作業性を考慮した廃棄体パッケージB(ハル缶)の構造14
义	2.2-8	工場における製作手順17
义	2.2-9	内部構造物取付位置を避ける場合の胴板溶接継手位置(上面図) 18
义	2.2-10	胴板の継手形状例18
义	2.2-11	胴板と底板の継手形状例18
义	2.2 - 12	継手区分 C の継手構造例(模式図)19
义	2.2-13	廃棄体パッケージB 処分場地上施設における製作手順(概要)
义	2.2-14	TRU等廃棄物の受入・検査・封入施設の模式図
义	2.2 - 15	天井クレーンの概念図
义	2.2-16	天井クレーンによるドラム缶のハンドリング時
义	2.2 - 17	天井クレーンによる容器蓋のハンドリング時
义	2.2-18	天井クレーンによる容器本体のハンドリング時
义	2.2-19	溶接装置概念図
义	2.2-20	溶接装置による溶接の様子(清掃装置は省略)
义	2.2-21	溶接設装置の溶接可能範囲
义	2.2-22	溶接部清掃装置の概念図
义	2.2-23	蓋溶接設備における溶接装置と清掃装置の配置
义	2.2-24	溶接部検査装置の概念図
义	2.2-25	廃棄体パッケージ輸送車両の概念図
义	2.2-26	溶接部解体装置の概念図
义	2.2-27	TRU等廃棄物(TRU廃棄体パッケージ B)の受入・検査・封入施設 34
义	2.2-28	TRU等廃棄物(TRU廃棄体パッケージB) 施設内装置配置概略(3D) 35
义	2.2-29	(1/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー (2D)
义	2.2-30	(1/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー (3D)
义	2-31	OPC、W/C=0.3 試料の XRD 測定結果109

义	2-32	OPC、W/C=0.45 試料の XRD 測定結果	110
义	2-33	OPC、W/C=0.6 試料の XRD 測定結果	110
义	2-34	OPC、W/C=0.8 試料の XRD 測定結果	110
义	2-35	LPC、W/C=0.3, 0.45 試料の XRD 測定結果	111
义	2-36	BFSC70、W/C=0.3, 0.45 試料の XRD 測定結果	111
义	2-37	FAC30、W/C=0.3, 0.45, 0.6, 0.8 試料の XRD 測定結果	111
义	2-38	OPC、W/C=0.3 試料の TG-DTA 曲線	112
义	2-39	OPC、W/C=0.45 試料の TG-DTA 曲線	113
义	2-40	OPC、W/C=0.6 試料の TG-DTA 曲線	113
义	2-41	OPC、W/C=0.8 試料の TG-DTA 曲線	113
义	2-42	LPC、W/C=0.3, 0.45 試料の TG-DTA 曲線	114
义	2-43	BFSC70、W/C=0.3, 0.45 試料の TG-DTA 曲線	114
义	2-44	FAC30、W/C=0.3, 0.45 試料の TG-DTA 曲線	114
义	2-45	FAC30、W/C=0.6, 0.8 試料の TG-DTA 曲線	115
义	2-46	砂の TG-DTA 曲線	115
义	2-47	W/C と自由水量の関係	116
义	2-48	乾燥条件の違いによるセメントペースト硬化体の自由水量	117
义	2-49	照射試験における試料および試料容器の設置の状況	118
汊	2-50	温度測定試験の概略図	. 120
义	2-51	温度測定状況	. 121
义	2-52	照射線量と試料質量に対する水素ガス生成量の関係	. 124
义	2-53	照射線量と G(H2)値の関係	. 125
义	2-54	封入ガスの違いによる G(H2)の関係	. 126
义	2-55	試料温度のモニタリング結果	. 126
义	2-56	W/C と試料質量・線量あたりの H2 ガス発生量の関係	. 130
义	2-57	W/C と G(H <sub>2</sub> )値の関係	. 130
义	2-58	試料の乾燥条件が異なる試料の試料質量・線量あたりのH2ガス発生量	. 131
义	2-59	試料の乾燥条件が異なる G(H2)値	. 131
义	2-60	試料の水分量と試料質量・線量あたりの H2 ガス発生量の関係	. 132
义	2-61	内圧測定試験の概略図	. 132
义	2-62	試験に使用した内圧照射容器	. 133
义	2-63	乾燥影響確認用の試験体の概要	. 137
义	2-64	型枠の外観	. 138
义	2-65	アルミテープによる表面処理後の試験体の外観	. 139
义	2-66	試験体の割裂切断の実施状況	. 140
义	2-67	材齢28日封緘養生後(乾燥開始時)の圧縮強度の比較	. 140

义	2-68	80℃乾燥による試験体質量の経時変化	142
义	2-69	単位水量および自由水量に対する水分散逸量の割合の比較	143
义	2-70	乾燥材齢3日および14日における試験体の含水率分布の比較	144
义	2-71	乾燥材齢3日および14日における空隙率分布の比較	145
义	2-72	乾燥材齢3日および14日における単位容積あたりの水分散逸量分布の比較	146
义	2-73	定温度試験の状況	149
义	2-74	OPC ペースト硬化体の質量及び長さ変化	152
义	2-75	FAC15ペースト硬化体の質量及び長さ変化	152
义	2-76	FAC30 ペースト硬化体の質量及び長さ変化	152
义	2-77	SC10 ペースト硬化体の質量及び長さ変化	153
义	2-78	20℃ OPC ペースト硬化体の XRD 測定結果	157
义	2-79	50℃ OPC ペースト硬化体の XRD 測定結果	157
义	2-80	80℃ OPC ペースト硬化体の XRD 測定結果	157
义	2-81	20℃ FAC15 ペースト硬化体の XRD 測定結果	158
义	2-82	50℃ FAC15 ペースト硬化体の XRD 測定結果	158
义	2-83	80℃ FAC15 ペースト硬化体の XRD 測定結果	158
义	2-84	20℃ FAC30 ペースト硬化体の XRD 測定結果	159
义	2-85	50℃ FAC30 ペースト硬化体の XRD 測定結果	159
义	2-86	80°C FAC30 ペースト硬化体の XRD 測定結果	159
义	2-87	20℃ SC10 ペースト硬化体の XRD 測定結果	160
义	2-88	50℃ SC10 ペースト硬化体の XRD 測定結果	160
义	2-89	80℃ SC10 ペースト硬化体の XRD 測定結果	160
义	2-90	20℃及び 50℃ペースト硬化体の Ca(OH)2 量の経時変化	161
义	2-91	OPC ペースト硬化体の TG-DTA 曲線	162
义	2-92	FAC15 ペースト硬化体の TG-DTA 曲線	162
义	2-93	FAC30 ペースト硬化体の TG-DTA 曲線	163
义	2-94	SC10ペースト硬化体の TG-DTA 曲線	163
义	2-95	20℃、OPC ペースト硬化体の SEM 写真	165
义	2-96	50℃、OPC ペースト硬化体の SEM 写真	166
义	2-97	80℃、OPC ペースト硬化体の SEM 写真	167
义	2-98	20℃、FAC15 ペースト硬化体の SEM 写真	168
义	2-99	50℃、FAC15 ペースト硬化体の SEM 写真	169
义	2-100	80℃、FAC15 ペースト硬化体の SEM 写真	170
义	2-101	20℃、FAC30 ペースト硬化体の SEM 写真	171
义	2-102	50℃、FAC30 ペースト硬化体の SEM 写真	172
义	2-103	80°C、FAC30 ペースト硬化体の SEM 写真	173

义	2-104	20℃、SC10 ペースト硬化体の SEM 写真	174
义	2-105	50℃、SC10 ペースト硬化体の SEM 写真	175
义	2-106	80℃、SC10 ペースト硬化体の SEM 写真	176
义	2-107	20℃ OPC ペースト硬化体の EPMA 測定結果	177
义	2-108	<b>50℃ OPC</b> ペースト硬化体の EPMA 測定結果	178
义	2-109	80℃ OPC ペースト硬化体の EPMA 測定結果	178
义	2-110	20℃ FAC15 ペースト硬化体の EPMA 測定結果	179
义	2-111	50℃ FAC15 ペースト硬化体の EPMA 測定結果	179
义	2-112	80℃ FAC15 ペースト硬化体の EPMA 測定結果	180
义	2-113	20℃ FAC30 ペースト硬化体の EPMA 測定結果	180
义	2-114	50℃ FAC30 ペースト硬化体の EPMA 測定結果	181
义	2-115	80°C FAC30 ペースト硬化体の EPMA 測定結果	181
义	2-116	20℃ SC10 ペースト硬化体の EPMA 測定結果	182
义	2-117	50℃ SC10 ペースト硬化体の EPMA 測定結果	182
义	2-118	80℃ SC10 ペースト硬化体の EPMA 測定結果	183
义	2-119	20°C OPC ペーストの細孔経分布	185
义	2-120	50℃ OPC ペーストの細孔経分布	185
义	2-121	80°C OPC ペーストの細孔経分布	186
义	2-122	20°C FAC15 ペーストの細孔経分布	186
义	2-123	50°C FAC15 ペーストの細孔経分布	187
义	2-124	80°C FAC15 ペーストの細孔経分布	187
义	2-125	20°C FAC30ペーストの細孔経分布	188
义	2-126	50°C FAC30ペーストの細孔経分布	188
义	2-127	80°C FAC30 ペーストの細孔経分布	189
义	2-128	20°C SC10ペーストの細孔経分布	189
义	2-129	50℃ SC10 ペーストの細孔経分布	190
义	2-130	80°C SC10ペーストの細孔経分布	190
义	2-131	長さ変化の測定方向	193
义	2-132	OPC モルタル硬化体の質量変化、長さ変化率	193
汊	2-133	FAC15 モルタル供試体の質量変化、長さ変化率	194
汊	2-134	FAC30 モルタル供試体の質量変化、長さ変化率	194
叉	2-135	SC10 モルタル供試体の質量変化、長さ変化率	194

#### 【Appendix II 】

図 3-1 Ca/(Al+Si)の関数として示した[a] Al/Si = 0.05 (mol/mol) [b] Al/Si = 0.1 (mol/mol) の C-A-S-H ゲルの log K<sub>sp</sub>。報告されているデータに基づいて log K<sub>sp</sub> を計算し(シンボル)、

- 図 4-8 イオン交換水中における HFSC424 の水和(L/S = 0.5)および変質(L/S < 10000)後の pH 及び元素濃度(mmol/L)。液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の関数として表示。[a] pH, [b] K (H29 モデルの K 濃度は 63mmol/L で開始), [c] Na (H29 モデルの Na 濃度は 63mmol/L で開始), [d] Ca (H29 モデルの Ca 濃度は 12.9mmol/L で開始), [e] Mg, [f] Al, [g] Fe (データなし、検出限界(BDL)以下), [h] Si, [i] S, [j] C, [k] Cl。シンボルは実験値で あり、凡例に示されるように、測定前のポゾラン反応の日数を反映するように色分けされ ている。実線は計算値。[1]は PHREEQC 及び JAEA TDB (v2018)を用いて計算された 鉱物集合体の変化を示す。MI: Mullite, Qt: Quartz, Gr: Graphite, SF: Silica fume (プロットで表示されていないコランダム、ヘマタイトを含む), C-A-S-H: C-A-S-H ゲル, B: Brucite, E: Ettringite, Ht: Hydrotalcite, Fh: Ferrihydrite, Cc: Calcite。ブルーサイト は L/S < 2000 で微量に存在していたが、グラフスケールでは表示されていない。 参考文献 : [1,3] (日本原子力研究開発機構, 2016). [2] (Iriya et al., 2001). [4] (日本原子力 研究開発機構, 2013). [5] (日本原子力研究開発機構, 2012). [6] (日本原子力研究開発機構, 2017). [7] (Kamei et al., 2008). [8] (Kamei et al., 2010). [9,10] (Seno et al., 2016). [11] H28 モデル(日本原子力研究開発機構, 2017). [12] H29 モデル(日本原子力研究開発

図 4-11 人工海水中の HFSC424 の C-A-S-H ゲル組成の変化。液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の関数として表している。[a] C-A-S-H ゲルモデルの成分:[i] C<sub>1.1</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.25</sub>, [ii] C<sub>1.045</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.195</sub>, [iii] C<sub>0.99</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.14</sub>, [iv] C<sub>0.935</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.085</sub>, [v] C<sub>0.88</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.03</sub>, [vi] C<sub>0.95</sub>SH<sub>1.4167</sub>, [vii] C<sub>0.9</sub>SH<sub>1.3667</sub> (Walker et al., 2016b)。[b] Ca/Si と Al/Si の比率。 [c] K/Si と Na/Si の比。 20

#### 【AppendixⅢ】

义	2-1	ポルトランダイトの $\Delta_t G$ に対する $\Delta_f G^{ m p}, S^{ m p}, C_P, V^{ m p}$ 各項の寄与の温度依存性	
	(式(	(2)参照)	8
汊	2-2	ポルトランダイトの溶解反応の $\log K_{ m sp}$ に対する $\Delta_{ m f} G^{ m o}, S^{ m o}, C_{ m P},$ $V^{ m o}$ 各項の寄与の	
	温厚	度依存性(式(2)、式(3)参照)	9
叉	2-3	ポルトランダイトの熱容量 Cpの測定値(温度依存性)。□:既往の測定(本文参照)、	
	• :	: 今年度の測定値。実線は Maier-Kelly 式(式(1))に対するフィッティング、破線は	
	$2 \sigma$	の範囲を示す1	1
図	2-4	式(8)に基づく Δ <sub>f</sub> G <sup>0</sup> と(T-T <sub>0</sub> )の関係。□:既往の測定(本文参照)。実線は式(7)に	
	対す	ナるフィッティング、破線は $2 \sigma$ の範囲を示す。切片は $\Delta_t G$ 、傾き– $S$ はとなる … 1	<b>2</b>
义	2-5	ポルトランダイトの解離反応(4)の log K <sub>sp</sub> の温度依存性。実線は式(2),(3)による	
	計算	章値、シンボルは実験値1	<b>2</b>
図	2-6	純水中のポルトランダイトの液相 Ca 濃度の温度依存性。実線は計算値、シンボル	/
	は美	<b></b> 寒験値1	<b>2</b>

#### [AppendixIV]

义	1-1	年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その1	. 2
义	1-2	年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その2	. 2
义	1-3	年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その3	. 2
义	1-4	年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その4	. 2
义	2-1	鉱物·化学分析試料一覧	. 3
义	2-2	PWT06-17-Rh-004のXRD プロファイル	. 6
义	2-3	PWT06-17-Rh-004の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定の結果	. 6
义	2-4	PWT06-17-Rh-005のXRD プロファイル	. 7
义	2-5	PWT06-17-Rh-005の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定の結果	. 7
义	2-6	PWT06-17-Rh-006のXRD プロファイル	. 8
义	2-7	PWT06-17-Rh-006の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定の結果	. 8
义	2-8	PWT06-17-Rh-007のXRD プロファイル	. 9
义	2-9	PWT06-17-Rh-007 の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定の結果	. 9

义	2-10	PWT06-17-Rh-009の XRD プロファイル	. 10
义	2-11	PWT06-17-Rh-009の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定の結果	. 10
义	2-12	PWT07-17-Rh-010の XRD プロファイル	11
义	2-13	PWT07-17-Rh-010の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定の結果	11
义	3-1	各試料の XRF 分析結果(酸化物表記、CO2 を含む)	. 15
义	3-2	各試料の XRF 分析結果(酸化物表記、CO2 を含まず)	. 15
义	4-1	偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-002, その1)	. 17
义	4-2	偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-002, その2)	. 18
义	4-3	偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-002, その3)	. 19
义	4-4	偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-007,その1)	. 22
义	4-5	偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-007, その2)	. 23
义	4-6	偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-007, その3)	. 24
义	4-7	モード分析結果	. 30

# [Appendix V]

义	1-1	FORGE モックアップ試験:試験体概念図4
义	1-2	試験体へのセンサー配置計画図5
义	1-3	FORGE モックアップ試験:予察解析モデル
义	1-4	FORGE モックアップ試験:予察解析結果(左:中心線に沿った各部位の飽和度
	の進	進展、右:注水圧 2MPa における流入量の経時変化) 6
义	1-5	注水量の経時変化
义	1-6	注水圧の経時変化(多孔質モルタル内、青:注入側、緑:排出側)
义	1-7	全応力計の経時変化(多孔質モルタル内、青:注入側、緑:排出側7
义	1-8	GAST 試験の試験概念(左)と試験実施位置(右)
义	1-9	GAST 試験体のモデル化(左:縦断面、中:奥部断面、右:前部断面)
义	1-10	予察解析結果(左;注水量の経時変化、右:5年後のガス飽和度の分布)
义	1-11	LASGIT 試験の構成図 10
义	1-12	初期モデルのモデル化領域(図中のコンタは計測された間隙水圧の分布を示す)
义	1-13	TOUGH2によるガス注入試験の予察結果の比較(左:オリジナル、右:改良型)
	•••••	
义	1-14	GMT の試験概念12
义	1-15	再冠水試験後の水理試験及びガス注入試験の取得データと再現解析結果との比較
	•••••	
义	1-16	試験体モデル化領域と解析メッシュ及び初期透水性の不均質モデル化14
<b>N</b>	1-17	CODE DDICUT にとて破垢対用の例 (ト・995 日後のガス法市八女

図 1-17 CODE\_BRIGHT による解析結果の例 (上:335 日後のガス流束分布、

	下:	節点 97 でのガス圧の経時変化)	. 14
义	1-18	工学規模試験の試験概念及び試験体の人工バリア構成	. 15
义	1-19	試験体の飽和に関する予察解析結果	. 16
义	1-20	各種ベントナイトの有効粘土密度と透水係数の関係 (電気事業連合会,	
	核燃	料サイクル開発機構, 2005 に加筆)	. 19
义	1-21	モックアップ試験装置設計の参考とする坑道断面例(二次元横断面図)	. 21
义	1-22	流路拡幅前後の間隙率と絶対浸透率の変化イメージ	. 23
义	1-23	二次元半断面モデルにおける解析条件	. 24
义	1-24	第2次 TRU レポートで採用された二相流パラメータ	. 26
义	1-25	原環センターの既往の検討で同定された二相流パラメータ(再冠水過程)	
			. 26
义	1-26	再冠水試験予備解析結果の評価点位置(左図:立法形、右図:横楕円柱形)	
			. 26
义	1-27	自然吸水による再冠水試験時の各評価点の飽和度経時変化(TRU-2 パラメータ	)
			. 27
义	1-28	自然吸水による再冠水試験時の各評価点の飽和度経時変化(RWMC パラメータ	7)
			. 27
义	1-29	加圧注水による再冠水試験時の各評価点の飽和度経時変化(RWMC パラメータ	7)
			. 28
义	1-30	ケース S-1(P)の飽和度分布の経時変化(自然吸水)	. 29
义	1-31	ケース S-2(P)の飽和度分布の経時変化(自然吸水)	. 29
义	1-32	ケース S-3(P)の飽和度分布の経時変化(自然吸水)	. 30
义	1-33	ケース S-4(P)の飽和度分布の経時変化(自然吸水)	. 30
义	1-34	ケース S-3 の飽和度分布の経時変化(加圧注水)	. 31
义	1-35	ケース S-4 の飽和度分布の経時変化(加圧注水)	. 31
义	1-36	第2次 TRU レポートで採用された解析パラメータ	. 32
义	1-37	原環センターの既往の検討で取得した解析パラメータ(ガス移行過程)	. 32
义	1-38	ガス移行試験予備解析結果の評価点位置(左図:立法形、右図:横楕円柱形)	
			. 32
义	1-39	各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化(ケース G-1)	. 33
义	1-40	各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化(ケース G-2)	. 33
义	1-41	各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化(ケース G-3)	. 34
义	1-42	各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化(ケース G-4)	. 34
义	1-43	ケース G-1 のガス圧分布の経時変化	. 35
义	1-44	ケース G-1 の飽和度分布の経時変化	. 35
		と、そののの形を広いたの彼時本小	0.0

义	1-46	ケース G-2 の飽和度分布の経時変化	. 36
义	1-47	ケース G-3 のガス圧分布の経時変化	. 37
义	1-48	ケース G-3 の飽和度分布の経時変化	. 37
义	1-49	ケース G-4 のガス圧分布の経時変化	. 38
义	1-50	ケース G-4 の飽和度分布の経時変化	. 38
义	1-51	供試体部詳細設計	. 39
义	1-52	供試体部(試験容器)の完成外観図	. 39
义	1-53	注入・排出計測部詳細設計(左図:注水装置および排出水・排出ガス計測装置	•
	右図	:ガス注入装置)	. 40
义	1-54	熱、力学(応力変形)、二相流の相互影響	. 41
义	1-55	不飽和多孔質体の概念	. 42
义	1-56	間隙比と平均有効応力の関係	45
义	1-57	サクションと間隙比の関係	. 46
义	1-58	( <i>p, q</i> ) 面、( <i>p,</i> s) 面及び( <i>p, q, s</i> ) 面での降伏曲面	. 48
义	1-59	有効応力及びサクションの変化による体積ひずみ挙動と降伏曲面	. 48
义	1-60	再冠水過程の飽和度・間隙率・平均有効応力分布の経時変化(緩衝材部分)	
			. 49
义	1-61	ケース S-3 の飽和度分布の経時変化(モデル全体)	. 49
义	1-62	ケース S-3 の間隙率分布の経時変化(緩衝材部)	. 50
义	1-63	ケース S-3 の平均有効応力分布の経時変化	. 50
义	1-64	ガス移行過程の飽和度・ガス圧分布の経時変化(緩衝材部分)	. 51
义	1-65	ガス移行過程の間隙率・平均有効応力分布の経時変化(緩衝材部分)	. 51
义	1-66	ケース G-3 の飽和度分布の経時変化	. 52
义	1-67	ケース G-3 の間隙率分布の経時変化	. 52
义	1-68	ケース S-3 の平均有効応力分布の経時変化	. 53
义	2-1	2 次元解析体系	. 57
义	2-2	初期物性値分布(均質)	. 64
义	2-3	初期物性値分布(不均質)	. 65
义	2-4	初期空隙率分布(緩衝材領域拡大)	. 66
义	2-5	初期空隙率分布(処分施設中心部を通る水平断面)	. 66
义	2-6	力学解析における、初期及び再冠水後の乾燥密度分布 (原環センター,2018b)	
			. 67
図	2-7	空隙率分布(計算ケース0)	. 70
凶	2-8	pH 分布(計算ケース 0)	. 71
凶	2-9	モンモリロナイト量分布(計算ケース0)	. 72
図	2 - 10	空隙率分布(計算ケース0、緩衝材領域拡大)	. 73

义	2-11	モンモリロナイト量分布(計算ケース0、緩衝材領域拡大)	74
义	2-12	100年後、1,000年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース0)	
			75
义	2-13	1万年後、10万年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース0)	
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	76
凶	2-14	100 年後、1,000 年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース0)	
চন			77
凶	2-10	1 万千俊、10 万千俊の計算結末(爬設中心部を通る水平例面;計算7 一入0)	78
汊	 2-16	底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部	10
	C 地	点 (0.03.3)の経時変化結果(計算ケース0)	79
汊	2-17	施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部	
	A 地	点(3.1,0.1)の経時変化結果(計算ケース0)	80
汊	2-18	施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部(4.5,0.1)	
	の経	時変化結果(計算ケース0)	81
义	2-19	底部緩衝材の支保工側中央部(3.9,-3.3)の経時変化結果(計算ケース0)	82
义	2-20	空隙率分布(計算ケース1)	84
义	2-21	pH 分布(計算ケース1)	85
义	2-22	モンモリロナイト量分布(計算ケース1)	86
义	2-23	空隙率分布(計算ケース1、緩衝材領域拡大)	87
义	2 <b>-</b> 24	モンモリロナイト量分布(計算ケース1、緩衝材領域拡大)	88
义	2-25	100年後、1,000年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース1)	
			89
図	2-26	1万年後、8万年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース1)	90
义	2-27	100年後、1,000年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース1)	~ -
চন	 9 90	1工年後、0工年後の計算社用(佐部市と迎た予えまで転去、計算を、21)	91 09
凶 図	2-20 2-20	1 刀牛後、6 刀牛後の計算結末(他設中心部を通る小牛肉面;計算クーへ1)	92
	2 23 C #	広印版 国初の 完 来 体 ビルクル との 現 小 印 か 一 可 面 に わ け る 広 印 版 国 初 中 心 印 占 (0 0 - 3 3) の 経 時 変 化 結 単 (計 質 ケース 1)	93
汊	2-30	施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部	50
	A 地	点(3.1.0.1)の経時変化結果(計算ケース1)	94
义	2-31	施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部(4.5.0.1)の	-
	経時	変化結果(計算ケース1)	95
汊	2-32	底部緩衝材の支保工側中央部(3.9,-3.3)の経時変化結果(計算ケース1)	96
汊	2-33	空隙率分布(計算ケース1M)	98
汊	2-34	pH 分布(計算ケース1M)	99

义	2-35	モンモリロナイト量分布(計算ケース1M)100	C
义	2-36	空隙率分布(計算ケース1M、緩衝材領域拡大) 10	1
义	2-37	モンモリロナイト量分布(計算ケース1M、緩衝材領域拡大)105	2
义	2-38	100年後、1,000年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース1M)	
			3
义	2-39	1万年後、8万年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース1M)	
			4
义	2-40	100 年後、1,000 年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース1M)	
			5
义	2-41	1万年後、8万年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース1M)	
			6
义	2-42	底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部	
	C地.	点(0.0,-3.3)の経時変化結果(計算ケース1M)10′	7
义	2-43	施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部	
	A 地.	点(3.1,0.1)の経時変化結果(計算ケース1M)103	8
义	2-44	施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部(4.5,0.1)の	
	経時	変化結果(計算ケース1M)109	9
义	2-45	底部緩衝材の支保工側中央部(3.9,・3.3)の経時変化結果(計算ケース1M)	
			C
义	2-46	空隙率分布(計算ケース2)11	2
义	2-47	pH 分布(計算ケース2)11:	3
义	2-48	モンモリロナイト量分布(計算ケース2)114	4
义	2-49	空隙率分布(計算ケース2、緩衝材領域拡大)11	5
义	2-50	モンモリロナイト量分布(計算ケース2、緩衝材領域拡大)110	3
义	2-51	100年後、1,000年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース2)	
			7
义	2-52	1万年後、10万年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース2)	
			3
义	2-53	100年後、1,000年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース2)	
			9
义	2-54	1万年後、10万年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース2)	
			Э
义	2-55	底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部	
	C地,	点(0.0, -3.3)の経時変化結果(計算ケース2)12	1
义	2-56	施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部	
	A 地	点(3.1, 0.1)の経時変化結果(計算ケース2)	2

义	2-57	施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中心部(4.5,0.1)の	)
	経時	変化結果(計算ケース2)	123
义	2-58	底部緩衝材の支保工側中心部(3.9, -3.3)の経時変化結果(計算ケース2)	124
义	2-59	底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部	
	C 地	点(0.0,-3.3)の固相組成の経時変化結果	127
义	2-60	底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部	
	C 地	点(0.0,-3.3)の物性値の経時変化結果	128
义	2-61	長期解析①-3における体積ひずみ分布変化	130
义	2-62	長期解析①-3における緩衝材の乾燥密度分布変化	130
义	2-63	長期解析①-3における平均有効応力分布変化	131
义	2-64	長期解析①-3における抽出要素での平均有効応力の履歴	131
义	2-65	長期解析②-3における体積ひずみ分布変化	132
义	2-66	長期解析②-3における緩衝材の乾燥密度分布変化	133
义	2-67	長期解析②-3における平均有効応力分布変化	134
义	2-68	長期解析②-3における抽出要素での平均有効応力の履歴	134
义	2-69	回収した浸漬ベントナイト試料(数字1-4は表 2-19中の赤色数字と対応)	
			138
义	2-70	R-IIA 反応後のやや Ca に富む KP(150℃、3d、試料 1)	139
义	2-71	R-IIA 反応後の ANA(150℃、3d、試料 1)	139
义	2-72	R-IIB 反応後の分散性の悪い KP(150℃、3d、試料 2)	140
义	2-73	R-IIB 反応後の CASH 相(150℃、3d、試料 2)	140
义	2-74	R-IIB 反応後の CASH 相の拡大像(150℃、3d、試料 2)	141
义	2-75	R-IIB 反応後のやや Ca に富む KP(150℃、3d、試料 2)	141
义	2-76	R-IIB 反応後の scolecite(CaAl2Si3O10)組成の変質相(150℃、3d、試料 2)	142
义	2-77	Ca 置換した KF 試料(CKF)	142
义	2-78	R-IIA 反応後の Na 組成を維持している KV1 モンモリロナイト(150℃、3d、	
	試料	3)	143
义	2-79	R-IIA 反応後の分散性の良い Na 組成の KV1 モンモリロナイト(150℃、3d、	
	試料	3)	143
义	2-80	R-IIB 反応後の scolecite(CaAl2Si3O10)組成の変質相(150℃、3d、試料 4)	144
义	2-81	反応前後の溶液化学組成の比較	145
义	2-82	垂直走査干渉計(a:光学系の概念図;b:自動圧縮セルとリニック干渉光学系)	
			147
义	2-83	自動圧縮セルの模式図(a)とセル内のモンモリロナイトの様子(b)	147
义	2-84	干渉計を用いたモンモリロナイトの密度測定(a: 高さ像; b: 高さのヒストグラム	4).
	149		

义	2-85	Run1 における干渉計測定視野150
义	2-86	Run1 における AOI1-3 における干渉計測定結果(a: AOI1; b: AOI2; c: AOI3) 150
义	2-87	R-I と R-II 系における圧縮モンモリロナイト溶解速度の比較 151
义	2-88	溶解速度の時間(a)と流速(b)依存性152
义	2-89	モンモリロナイトに認められる密度増加 (a: Run1; b: Run2; c: Run3; d: Run4;
	e: Ru	n5; f: Run6)
义	2-90	Run1 における干渉計測定結果154
义	2-91	Run5 における干渉計明視野像観察(AOI: area of interest)
义	2-92	VSI2 試験の AOI2 における状態変化155
义	2-93	VSI2 試験における明視野観察(a: Run5; b: Run6; c: Run12)156
义	2-94	Run11 における干渉計測定結果(a: SOI1; b: AOI2; c: AOI3; d: AOI4) 157
义	2-95	各試験における溶解速度の時間変化158
义	2-96	干渉計その場観察における排出溶液の化学組成(a: VSI1; b: VSI2)159
义	2-97	R-II_VSI1 試料のマイクロ XRD 分析の解析結果160
义	2-98	R-II_VSI2 試料のマイクロ XRD 分析の解析結果161
义	2-99	R-II_VSI1 試験後試料の FESEM-EDS 分析 162
义	2-100	ダイアモンド基板から回収した試料の FESEM-EDS 分析(R-II_VSI1) 163
义	2-101	VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont)
义	2-102	VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, その2)164
义	2-103	VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, その3)165
义	2-104	VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont と非晶質 CSH 球)
	•••••	
义	2-105	VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, その4)166
义	2-106	VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, その5)167
义	2-107	VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, その6)168
义	2-108	VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, CSH, CH, その1)
义	2-109	VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, CSH, CH, その2)
义	2-110	VSI2(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(Mont)
义	2-111	VSI2(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(SiO <sub>2</sub> )
义	2-112	VSI2(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(非晶質球状 SiO <sub>2</sub> ) 171
义	2-113	VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(SiO <sub>2</sub> , その3)171
义	2-114	VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CaCO <sub>3</sub> )
义	2-115	VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(Ca(OH) <sub>2</sub> ) 172
义	2-116	VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont) 173

Ш	2 11 (	VOI2(パーパマノーノ固定/パノTEDENTEDS 配宗 )が作相来(Off Mont, SiO2)	0
V	 2-118		3 [4
	2-119	VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(Plag) 17	4
<b>図</b>	2-120	VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(結晶質 SiO2) 17	5
一 図	2-121	VSI1 試料の AFM 観察(a: モンモリロナイト粒子; b: CSH 粒子)	6
図	2-122	VSI2 試料の AFM 観察(a: 端部が変質したモンモリロナイト粒子; b: 底面上に	
	沈澱し	た CH 粒子)	6
义	2-123	セメント浸出液とモンモリロナイトの反応による二次鉱物の組成範囲	
	(原環	センター, 2016)17	8
汊	2-124	柏崎産フィリップサイト種結晶(PHI-KZ)の FESEM-EDS 分析 17	8
义	2-125	小樽産ローモンタイト種結晶(LAU)の FESEM-EDS 分析	9
汊	2-126	シリンジ試験体系の概念図17	9
义	2-127	シリンジの体積(a)および乾燥密度(b)の経時変化18	2
図	2-128	間隙水の Si vs. Al プロット	3
义	2-129	SY-01 試料の FESEM-EDS 分析 (モンモリロナイト)	3
义	2-130	SY-01 試料の FESEM-EDS 分析(モンモリロナイト、その2)	4
义	2-131	SY-01 試料の FESEM-EDS 分析(CSH 沈澱物相)	5
义	2-132	SY-01 試料の FESEM-EDS 分析 (CH を含むモンモリロナイト)	6
义	2-133	SY-01 試料の FESEM-EDS 分析(粒子状 CSH 相)	7
义	2-134	SY-01 試料の FESEM-EDS 分析 (CH 微結晶を含む端部変質モンモリロナイト)	)
	•••••		8
义	2-135	SY-01 試料の FESEM-EDS 分析 (CH を含むモンモリロナイト)	8
义	2-136	SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(シリカ沈澱相を伴うモンモリロナイト) 18	9
义	2-137	SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(Ca モンモリロナイト)19	0
义	2-138	SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(CASH 組成の非晶質沈澱相) 19	1
义	2-139	SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(ローモンタイト)	1
义	2-140	SY-02 試料の FESEM-EDS 分析 (CH を含むモンモリロナイト) 19	2
凶	2-141	SY-02 試料の FESEM-EDS 分析 (CH モンモリロナイトとヒューランダイト)	
			2
凶	2-142	SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(ヒューランダイト)19	3
図	2-143	SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(ローモンタイト)19	3
図	2-144	SY-02 試料の FESEM-EDS 分析 (Na モンモリロナイトと CH 相)19	4
図	2-145	SY-03 試料の FESEM-EDS 分析 (クリノプチロライト)	5
凶	2-146	SY-03 試料の FESEM-EDS 分析 (Ca モンモリロナイト)	5
凶	$2 \cdot 147$	SY-03 試料の FESEM-EDS 分析( 植結晶のフィリップサイト)	6

义	2-148	SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(成長した石英粒子)	196
义	2-149	SY-03 試料の FESEM-EDS 分析 (CH を被覆した石英粒子)	197
义	2-150	SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(ステラライト組成の沈澱相)	197
义	2-151	SY-03 試料の FESEM-EDS 分析 (CH を含むモンモリロナイト)	198
义	2-152	SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(ローモンタイトと共存する	
	Caモン	ンモリロナイト)	198
义	2-153	SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(ローモンタイト組成の多結晶沈澱相)	199
义	2-154	SY-04 試料の FESEM-EDS 分析(シリカと共存するローモンタイト)	200
义	2-155	SY-04 試料の FESEM-EDS 分析(ローモンタイト種結晶)	201
义	2-156	SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (ローモンタイト)	201
义	2-157	SY-04 試料の FESEM-EDS 分析(シリカ沈澱相)	202
义	2-158	SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (Ca モンモリロナイト)	202
义	2-159	SY-04 試料の FESEM-EDS 分析(シリカと共存するローモンタイト)	203
义	2-160	SY-04 試料の FESEM-EDS 分析(Ca に富む粗粒結晶と CSH を含む	
	モンモ	リロナイト)	204
义	2-161	SY-04 試料の FESEM-EDS 分析(Ca に富む粗粒結晶)	205
义	2-162	SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (カルサイト)	205
义	2-163	SY-01 試料のマイクロ XRD 測定結果	206
义	2-164	SY-02 試料のマイクロ XRD 測定結果	206
义	2-165	SY-03 試料のマイクロ XRD 測定結果	207
义	2-166	SY-04 試料のマイクロ XRD 測定結果	207
义	2-167	AFM 測定によるシリンジ試験試料のモンモリロナイトと変質相の産状観察	208
义	2-168	試験試料の 3D 観察に用いるナノ X 線 CT 装置(Skyscan 1272)	209
义	2-169	SY-01 試料の XCT 画像	209
义	2-170	SY-02 試料の XCT 画像	210
义	2-171	SY-03 試料の XCT 画像	.211
义	2-172	SY-04 試料の XCT 画像	.211
义	2-173	高精度シリンジ試験体系の概念図	212
义	2-174	その場観察用シリンジセルの設計図面	212
义	2-175	バッチ反応容器の概念図	214
义	2-176	バッチ試験試料(Batch1)の FESEM-EDS 分析(その1)	215
义	2-177	バッチ試験試料(Batch1)の FESEM-EDS 分析(その2)	216
义	2-178	バッチ試験試料(Batch1)の FESEM-EDS 分析(その3)	216
义	2-179	バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その1)	217
义	2-180	バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その2)	218
义	2-181	バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その3)	218

义	2-182	バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その4)	219
义	2-183	バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その5)	219
义	2-184	バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その6)	220
义	2-185	バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その7)	220
义	2-186	バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その8)	221
义	2-187	バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その9)	221
义	2-188	バッチ試験試料(Batch 3)の FESEM-EDS 分析(その1)	222
义	2-189	バッチ試験試料(Batch 3)の FESEM-EDS 分析(その2)	223
义	2-190	バッチ試験試料(Batch 3)の FESEM-EDS 分析(その3)	223
义	2-191	バッチ試験試料(Batch 3)の FESEM-EDS 分析(その4)	224
义	2-192	バッチ試験試料(Batch 4)の FESEM-EDS 分析(その1)	225
义	2-193	バッチ試験試料(Batch 4)の FESEM-EDS 分析(その2)	225
义	2-194	バッチ試験試料(Batch 5)の FESEM-EDS 分析(その1)	226
义	2-195	バッチ試験試料(Batch 5)の FESEM-EDS 分析(その2)	227
义	2-196	バッチ試験試料(Batch 5)の FESEM-EDS 分析(その3)	227
义	2-197	バッチ反応試験試料のマイクロ XRD 測定	228
义	2-198	CH 溶液浸漬前後の XRD 測定(Batch 5, KP)	229
义	2-199	KP-CH 試料(出発試料)の AFM 観察	230
义	2-200	KP-CH バッチ反応後試料(Batch 1)の AFM 観察	230
义	2-201	KV1-CH バッチ反応後試料(Batch 2)の AFM 観察	231
义	2-202	KV1-PHI バッチ反応後試料(Batch 3)の AFM 観察	231
义	2-203	KV1-LAU バッチ反応後試料(Batch 4)の AFM 観察	232
义	2-204	ベントナイトと Region-II 溶液の反応による変質モデル(試験に基づく仮説)	
			235
义	2 - 205	溶解度と界面自由エネルギーの関係(H29報告書) (原環センター, 2018b)	)
			236
义	2-206	Region-I 浸出液による変質ベントナイトのゼオライト核形成の過飽和度と	
	待ち時	間の関係(平成 29 年度報告書) (原環センター, 2018b)	237
义	2-207	<b>R-IIB</b> 溶液の液滴	238
义	2-208	CKF と R-IIB の濡れ角測定	238
义	2-209	<b>R-IIB</b> 溶液とゼオライト鉱物間の濡れ性測定	239
义	2-210	溶解度と界面自由エネルギーの関係(a: R-IIB の場合; b: R-I の場合	
	(原環	センター,2018b))	241
叉	2-211	透水カラムのアルカリ変質試験体系	243
叉	2-212	ガラスキャピラリーを用いた透水係数測定(R-I 溶液の場合)	243
义	2-213	バッチ変質前の各カラム試料の流速測定(R-I)	245

义	2-214	バッチ変質後の各カラム試料の流速測定(R-I)	. 245
図	2-215	変質反応前後の透水係数変化(R-I)	. 246
义	2-216	変質反応前後のバッチ溶液組成変化(a: Si vs. Al; b: Al vs. Permeability)	.247
図	2-217	カラム A(KV1-PHI)のナノ XCT 画像	. 248
义	2-218	カラム B (KV1-PHI)のベントナイトのナノ XCT 画像	. 248
义	2-219	カラム C (KV1)のベントナイトのナノ XCT 画像	. 249
义	2-220	ゼオライト添加と無添加 KV1 における R-IIB と H <sub>2</sub> O の透水係数測定	.250
义	2-221	カラム A(KV1-PHI)のマイクロ XRD 解析結果(砂質部)	.251
図	2-222	カラム A 試料のマイクロ XRD 解析結果(粘土質部)	. 252
図	2-223	カラム B 試料のマイクロ XRD 解析結果(粘土質部)	. 252
図	2-224	カラム B 試料のマイクロ XRD 解析結果(砂質部)	. 253
図	2-225	カラム C 試料のマイクロ XRD 解析結果(粘土質部)	. 253
図	2-226	カラム C 試料のマイクロ XRD 解析結果(砂質部)	. 254
図	2-227	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(Mont)	.255
図	2-228	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	.255
図	2-229	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	. 256
図	2-230	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(Mont)	. 256
図	2-231	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(ANA)	.257
図	2-232	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(ALB)	.257
図	2-233	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(Dolomite)	. 258
図	2-234	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	. 258
図	2-235	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(ALB)	. 259
図	2-236	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI, Mont)	. 259
図	2 - 237	カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	. 260
义	2-238	カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(K-Mont)	. 261
図	2-239	カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	. 261
図	2-240	カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(SAD)	. 262
义	2-241	カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI-seed)	. 262
図	2-242	カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(ALB, unknown CSH phase?)	. 263
义	2-243	カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(Mica)	. 264
図	2-244	カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(ALB)	. 264
図	2-245	カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	. 265
図	2-246	カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	. 265
図	2-247	カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	. 266
図	2-248	カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	. 266
汊	2-249	カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	. 267

义	2 - 250	カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)	267
义	2 - 251	カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(K-Mont, PHI)	268
义	2-252	X線CT三次元測定装置(Zeiss Metrotom800)	269
义	2-253	カラム Е の X線 C T 画像	270
义	2-254	カラムFのX線CT画像	271
义	2-255	カラム G の X 線 C T 画像	272
义	2-256	カラム H の X 線 C T 画像	273
义	2-257	透水試験後カラム内の密度プロファイル	274
义	2-258	枯渇効果によるクラスタ形成の概要	277
义	2-259	円板状粒子と球状粒子	278
义	2-260	2 つの円板状粒子の位置関係	279
义	2-261	球が平面 α に対して法線ベクトルの向きと同じ側にある場合の円板状粒子と	
	球状粒	子の位置関係	281
义	2-262	球が平面 α に対して法線ベクトルの向きと反対側にある場合の円板状粒子と	
	球状粒	子の位置関係	281
义	2-263	遮蔽パラメータ $\delta$ の定義	284
义	2-264	3 次元平衡構造(円板無次元数密度 Nσ³/V=4.0、球充填率φ=0.15、	
	直径比	$\sigma' \sigma = 0.20$ )	284
义	2-265	2 次元粒子構造の抽出例(粒子存在関数 ρ(x, y) の分布)	284
义	2-266	円板状粒子が低-中密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(直径	比 $\sigma'\sigma=0.20$ 、円板の無次元数密度 $N\sigma^{3}/V=3.0$ )	286
义	2-267	円板状粒子が低-中密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(直径	比 $\sigma''\sigma=0.20$ 、円板の無次元数密度 $N\sigma^{3}/V=6.0$ )	287
义	2-268	円板状粒子が低-中密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(直径	比 $\sigma''\sigma=0.252$ 、円板の無次元数密度 $N\sigma^3/V=3.0$ )	288
义	2-269	円板状粒子が低-中密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(直径	比 $\sigma''\sigma=0.252$ 、円板の無次元数密度 $N\sigma^{3}/V=6.0$ )	289
义	2 - 270	円板状粒子が低-中密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(直径	比 $\sigma''\sigma=0.40$ 、円板の無次元数密度 $N\sigma^{3}/V=3.0$ )	290
义	2 - 271	円板状粒子が低-中密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(直径	比 $\sigma''\sigma=0.40$ 、円板の無次元数密度 $N\sigma^{3}/V=6.0$ )	291
义	2-272	円板状粒子と球状粒子の混合系における平衡構造の phase diagram	293
义	2 - 273	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(円板のみ)その	1
	•••••		295
义	2-274	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(円板のみ)その	2
			296

义	2 - 275	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(球-	·円板直径比σ′⁄σ=0.06、球の充填率φ=0.005)その1	297
义	2-276	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(球-	·円板直径比σ′⁄σ=0.06、球の充填率φ=0.005)その2	298
义	2-277	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(球-	·円板直径比σ′⁄σ=0.06、球の充填率φ=0.01)その1	299
义	2-278	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(	
	球一円	板直径比σ½=0.06、球の充填率φ=0.01)その2	300
义	2-279	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(球-	·円板直径比♂′⁄σ=0.10、球の充填率φ=0.005)その1	301
义	2-280	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(球-	円板直径比σ′⁄σ=0.10、球の充填率φ=0.005)その2	302
义	2-281	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(球-	円板直径比σ′⁄σ=0.10、球の充填率φ=0.01)その1	303
义	2-282	円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果	
	(球-	- 円板直径比σ'/σ=0.10、球の充填率φ=0.01)その2	304
义	2-283	乾燥密度と実効比端面積の関係	306
义	2-284	円板状粒子が希薄な条件における乾燥密度と実効比端面積の関係	307
义	2-285	透水試験を模擬した解析体系	314
义	2-286	透水試験を模擬した解析結果(5E7sec 後)	316
义	2-287	透水試験を模擬した解析結果(二次鉱物を考慮しない;5E7sec後)	318
义	2-288	クニゲル V1 の鉱物組成(伊藤ほか, 1994)	321
义	2-289	乾燥質量計測時の手順	322
义	2-290	三軸二重セルの効果	323
义	2-291	三軸CU試験手順	328
义	2-292	凍結混合方法の作業手順	330
义	2-293	含水比調整前後の 粒度分布の変化	330
义	2-294	凍結混合方法(左)と加水混合方法(右)よる含水比21%調整粗粒ベントナイ	う
	相違		330
义	2-295	凍結混合方法の含水比調整精度	331
义	2-296	供試体作製手順	332
义	2-297	作製直後の供試体	332
义	2-298	三軸CU 試験の供試体の飽和過程イメージ	334
义	2-299	光ファイバ圧力計測システム	335
义	2-300	膨潤圧計測可能な三軸飽和セル	335
义	2-301	膨潤圧計測可能な三軸飽和セルへの供試体設置状況	336

义	2-302	三軸供試体の飽和状況	336
义	2-303	光ファイバ圧力センサの校正結果	337
义	2-304	光ファイバ圧力センサの校正状況	337
义	2-305	スマート三軸試験装置の全景	338
义	2-306	圧縮用アクチュエータの仕組み	338
义	2-307	三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性の結果のイメージ	339
义	2-308	給・排水量と給水圧の経時変化	341
义	2-309	飽和過程の軸方向・および半径方向の膨潤圧の経時変化	342
义	2-310	飽和過程の軸方向・および半径方向の膨潤圧から算出した Ko 値の経時変化	343
义	2-311	既往の研究における三軸膨潤圧試験結果(原環センター, 2018b)	344
义	2-312	既往の研究(原環センター, 2018b)の三軸膨潤圧試験結果との比較	344
义	2-313	通水過程における通水圧と軸応力の経時変化	345
义	2-314	背圧付与過程の軸圧と側圧の経時変化	346
义	2-315	B 値の経時変化	347
义	2-316	圧密過程の各種応力と体積の経時変化	348
义	2-317	圧密過程の K <sub>0</sub> の経時変化	349
义	2-318	圧密過程の有効応力経路	349
义	2-319	せん断過程の有効応力経路(CUB16_005)	350
义	2-320	非排水せん断中の応力ひずみ関係(CUB16_005)	351
义	2-321	せん断速度とピーク強度、残留強度の関係	351
义	2-322	給・排水量と給水圧の経時変化	355
义	2-323	飽和過程の軸方向・および半径方向の膨潤圧の経時変化	356
义	2-324	飽和過程の軸方向・および半径方向の膨潤圧から算出した Ko 値の経時変化	357
义	2-325	既往の研究における三軸膨潤圧試験結果(原環センター, 2018b、再掲)	358
义	2-326	既往の研究(原環センター, 2018b)の三軸膨潤圧試験結果との比較(再掲)	358
义	2-327	通水過程における通水圧と軸応力の経時変化	359
义	2-328	背圧付与過程の軸圧と側圧の経時変化(CUB16-0005 は再掲)	360
义	2-329	B 値の経時変化	361
义	2-330	圧密過程の各種応力の経時変化	362
义	2-331	王密過程の K <sub>0</sub> の経時変化	363
义	2-332	圧密過程の有効応力経路	363
义	2-333	せん断過程の有効応力経路(CUB16_005)	364
义	2-334	非排水せん断中の応力ひずみ関係(CUB16_005)	365
义	2-335	本検討における実験結果のモデル化のイメージ	367
义	2-336	限界状態線とベントナイトの乾燥密度の関係のモデル化のイメージ	368
义	2-337	乾燥密度と強度と強度発現時の平均有効主応力の関係	368

义	2-338	ピーク強度と残留強度の限界状態の勾配	369
义	2-339	モンモリロナイト含有率とベントナイトの 力学パラメータの関係のモデル化	ゴの
	イメー	-ジ	369
义	2-340	モンモリロナイト含有率とベントナイトの限界応力比の関係	370
义	2-341	限界状態線と Ko値の関係のモデル化イメージ	371
义	2-342	限界状態線と Ko 値の関係	371
义	2-343	三軸膨潤圧試験から取得した Ko 値の経時変化	372
义	2-344	三軸試験の圧密過程から取得した Ko値と乾燥密度の関係	372
义	2-345	1 次元解析体系概念図	381
义	2-346	平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース1)	384
义	2-347	平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース2)	384
义	2-348	平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース3)	385
义	2-349	平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース4)	385
义	2-350	平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース5)	386
义	2-351	液相組成 (ケース6、1年)	387
义	2-352	液相組成(ケース6、10年)	388
义	2-353	液相組成(ケース6、100年)	389
义	2-354	固相組成 (ケース6、1年)	390
义	2-355	固相組成(ケース6、10年)	391
义	2-356	固相組成(ケース6、100年)	392
义	2-357	圧密時の間隙水圧の時間変化	396
义	2-358	排水せん断時の全応力経路	397
义	2-359	非排水せん断時の有効応力経路	397
义	2-360	HMC 解析体系概念図	399
义	2-361	連成の頻度の違い(ミーゼス応力の時間変化)	403
义	2-362	連成の頻度の違い(空隙率の時間変化)	403
义	2-363	連成の頻度の違い(実効拡散係数の時間変化)	404

#### 表目次

# [Appendix I ]

表	1-1	Appendix I と本編 2.1 の対応	. 1
表	2.2-1	廃棄体パッケージBの容器蓋把持方法の比較結果	5
表	2.2-2	廃棄体パッケージBの容器本体把持方法の比較結果	. 7
表	2.2-3	容器蓋と容器本体の位置決め方法案まとめ	. 9
表	2.2-4	廃棄体の容器への挿入方法まとめ	10
表	2.2-5	加工・組立精度に関する形態例と防止策	20
表	2.2-6	溶接部に対する非破壊検査(WES 7902より抜粋)	22
表	2.2-7	リスク・要検討項目 管理表の例(1/2)	54
表	2.2-8	リスク・要検討項目 管理表の例(2/2)	55
表	2-9	廃棄体パッケージの仕様	58
表	2-10	充填材の設計の目安	60
表	2-11	圧縮強度に関する材料設計の要因	67
表	2-12	ヤング係数に関する材料設計の要因	68
表	2-13	ポアソン比に関する材料設計の要因	69
表	2-14	クリープに関する材料設計の要因	70
表	2-15	ワーカビリティに関する材料設計の要因	71
表	2-16	放射線環境下の水素ガス発生性に関する材料設計の要因	74
表	2-17	適用実績のある既往のプレパックトコンクリートの注入モルタルの配合	80
表	2-18	NAGRA で計画されている廃棄物固化モルタルの配合	82
表	2-19	廃棄体種類グループ1における充填材候補材料の性能との対応表	86
表	2-20	廃棄体種類グループ2における充填材候補材料の性能との対応表	87
表	2-21	廃棄体種類グループ3における充填材候補材料の性能との対応表	88
表	2-22	廃棄体種類グループ 4L における充填材候補材料の性能との対応表	89
表	2-23	廃棄体種類グループ 4H における充填材候補材料の性能との対応表	90
表	2-24	各文献におけるセメント系材料の水素生成 G 値10	02
表	2-25	セメントペースト硬化体の原料10	06
表	2-26	セメントペースト硬化体の作製条件10	06
表	2-27	セメントペースト試料および砂の化学組成10	08
表	2-28	セメントペースト試料および砂の酸化物組成(水を除く)	08
表	2-29	TG-DTA 測定結果11	12
表	2-30	自由水量の測定結果1	16
表	2-31	ガスクロマトグラフィー装置の仕様1	19
表	2-32	照射線量影響の測定条件1	19

表	2-33	封入ガス影響の測定条件	120
表	2-34	測定条件	122
表	2-35	砂の測定条件	122
表	2-36	試料管への封入ガスによる試料質量の変化	123
表	2-37	照射線量の違いによる照射試験結果	124
表	2-38	試料質量に対する水素ガス H2発生量および G(H2)値	124
表	2-39	封入ガスの違いによる照射試験結果	125
表	2-40	封入ガスの違いによる G(H2)値	125
表	2-41	配合の異なる試料および砂の照射試験結果	127
表	2-42	配合の異なる試料および砂の試料質量当たりの H2発生量および G(H2)値	128
表	2-43	乾燥条件の異なる試料の照射試験結果	128
表	2-44	乾燥条件の異なる試料の試料質量あたりの $H_2$ 発生量および $G(H_2)$ 値	129
表	2-45	照射で発生する容器内圧力測定試験結果	134
表	2-46	使用材料	136
表	2-47	コンクリート配合	136
表	2-48	コンクリートのフレッシュ性状	137
表	2-49	乾燥開始時の含水率、吸水率および空隙率の測定結果	141
表	2-50	各水準の単位容積質量、単位水量、自由水量、質量減少率および水の散逸量	143
表	2-51	各乾燥材齢における自由水量	144
表	2-52	ペースト硬化体の定温度試験条件	149
表	2-53	ペースト試料における評価試料の一覧	149
表	2-54	EPMA 測定条件	151
表	2-55	ペースト硬化体の質量測定結果	154
表	2-56	ペースト硬化体の長さ測定結果	155
表	2-57	TG-DTA 測定結果	161
表	2-58	ポロシメータ測定結果	184
表	2-59	モルタル硬化体の定温度試験条件	191
表	2-60	モルタル試料における評価試料の一覧	192
表	2-61	OPC モルタル硬化体の質量測定結果	195
表	2-62	<b>OPC</b> モルタル硬化体の長さ測定結果	195
表	2-63	混合セメント用いたモルタル硬化体の質量測定結果	196
表	2-64	混合セメントを用いたモルタルの長さ測定結果	197

# 【Appendix II】

表 2-1	OPC 及び HFSC424 の水和	・変質試験	. 2
表 3-1	OPC、シリカフューム(SF)、	フライアッシュ(FA)の酸化物組成及び強熱減量(LOI	)

表 3-2	OPC、シリカフューム(SF)、フライアッシュ(FA)の未水和鉱物組成	3
表 3-3	<b>OPC、HFSC</b> 424 の未水和鉱物組成	
表 3-4	C-A-S-H ゲルの化学組成、溶解反応式および log K <sub>sp</sub>	
表 3-5	従来の C-S-H ゲル吸着モデルの問題点	5
表 4-1	OPC の水和物組成と間隙水組成	6
表 4-2	<b>OPC</b> の水和の主な特徴	7
表 4-3	イオン交換水中の OPC の変質の主な特徴	
表 4-4	人工海水中の <b>OPC</b> の変質の主な特徴	
表 4-5	HFSC424の水和物組成と間隙水組成	
表 4-6	HFSC424 の水和の主な特徴	
表 4-7	イオン交換水中の HFSC424 の変質の主な特徴	
表 4-8	人工海水中の HFSC424 の変質の主な特徴	
表 5-1	<b>OPC</b> 及び HFSC424 の水和・変質モデルの開発における研究課題	

### 【AppendixⅢ】

表	1-1	JAEA TDB (2018)における主な更新内容1
表	1-2	JAEA TDB (2018)で追加された液相種の熱力学特性及び改良 H-K-F 式パラメータ
	(t =	$\simeq 25^{\circ}$ C and $P=1$ bar)
表	1-3	JAEA TDB (2018)で更新/追加された液相種の熱力学特性及び改良 H-K-F 式
	パラ	$\bar{\sigma}  ightarrow - \beta (t = 25^{\circ} \text{C and } P = 1 \text{ bar}) \dots 3$
表	1-4	JAEA TDB (2018)で追加されたスズ(Sn)を含む鉱物の熱力学特性及び Maier-Kelley
	係数	$(t = 25 \circ C \text{ and } P = 1 \text{ bar}) \dots 4$
表	1-5	JAEA TDB (2018)におけるハイドロタルサイト固溶体の熱力学特性及び Maier-
	Kel	lley 係数( $t = 25$ °C and $P = 1$ bar)
表	1-6	JAEA TDB (2018)におけるカトアイトーグロッシュラー固溶体の熱力学特性及び
	Ma	ier-Kelley 係数( $t = 25$ °C and $P = 1$ bar)
表	1-7	JAEA TDB (2018)における、C-S-H ゲルによる K/Na の取り込みを説明するための
	モラ	デル構成要素の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数( $t$ = 25 $^{ m oC}$ and $P$ = 1 bar)5
表	1-8	JAEA TDB (2018)で追加されたセメント中のエトリンガイト(AFt)相およびモノサル
	フョ	ェート(AFm)相の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数( <i>t</i> = 25ºC and <i>P</i> = 1 bar)6
表	1-9	JAEA TDB (2018)で更新/追加されたその他の鉱物の熱力学特性及び Maier-Kelley
	係数	$\xi(t = 25 \circ C \text{ and } P = 1 \text{ bar}) \dots 7$
表	2-1	1 モルのポルトランダイトを 1kg の純水中で平衡にした後の pH、Ca 濃度 9

# [AppendixIV]

表 1-1	分析試料一覧	1
表 2-1	XRD 分析条件(不定方位)	4
表 2-2	XRD 分析条件(定方位)	4
表 2-3	X線回折による鉱物同定結果	5
表 2-4	定方位およびエチレングリコール処理の 001 面測定結果	5
表 3-1	XRF 分析条件	
表 3-2	XRF 分析による定量結果(酸化物表記、CO2含む)	13
表 3-3	XRF 分析による定量結果(酸化物表記、CO2含まず)	14
表 4-1	モード分析結果一覧	

# [Appendix V]

表	1-1	5ヶ年の検討工程	1
表	1-2	既往の研究事例の調査:調査文献一覧	3
表	1-3	試験体に設置されたセンサーの一覧	5
表	1-4	調査結果の整理(1/2)	17
表	1-5	調査結果の整理(2/2)	18
表	1-6	S/B 混合土の厚さと飽和期間の概略比較	20
表	1-7	モックアップ試験装置設計の参考とする緩衝材の仕様	21
表	1-8	再冠水フェーズで用いる相対浸透率や毛細管圧力を表現する構成モデル	25
表	1-9	ガス注入フェーズで用いる相対浸透率や毛細管圧力を表現する構成モデル	25
表	2-1	緩衝材仕様	58
表	2-2	クニゲル V1 の鉱物組成	58
表	2-3	クニゲル V1 の交換性陽イオン組成	58
表	2-4	初期鉱物濃度(ベントナイト系材料)	59
表	2-5	初期物性値(ベントナイト系材料)	59
表	2-6	セメントの化学組成	60
表	2-7	セメント系材料の仕様	60
表	2-8	初期鉱物濃度(OPC)	60
表	2-9	初期セメント量設定条件 (原環センター, 2013)	61
表	2-10	初期鉱物濃度(FAC)	61
表	2-11	初期物性値(セメント系材料)	62
表	2-12	解析に用いた地下水の組成	62
表	2-13	物性値(岩盤)	63
表	2-14	計算ケース (原環センター, 2018b)	68
表	2-15	化学変質解析におけるベントナイトの変質概要(処分施設閉鎖時~10万年)	. 126

2-16	長期力学シミュレーションの解析ケース (原環センター, 2018b)	129
2-17	地下水浸漬 OPC の浸出液の化学組成(三原, 2006)	137
2-18	設定すべき Region-II 溶液組成	137
2-19	Region-II 溶液を用いたベントナイトバッチ反応試験の条件	138
2-20	R-II 溶液中のモンモリロナイトとベントナイトにおける変質相	144
2-21	高温加速バッチ浸漬試験による Region-II 溶液組成の確認	145
2-22	干渉計その場観察に用いた溶液の屈折率	147
2-23	試験に用いたモンモリロナイトの物性値一覧	148
2-24	その場観察試験の条件	148
2-25	R-II_VSI1 試験の詳細	149
2-26	R-II_VSI1 試験の密度測定結果	149
2-27	R-II_VSI1 試験の溶解速度測定結果	151
2-28	R-II_VSI2 試験の溶解速度測定結果	157
2-29	溶液化学分析の結果(VSI1)	158
2-30	溶液化学分析の結果(VSI2)	159
2-31	干渉計試験での変質反応(まとめ)	177
2-32	シリンジ試験の条件	180
2-33	シリンジ試験の条件とシリンジ体積測定結果	181
2-34	シリンジ試験試料の間隙水化学組成	182
2-35	シリンジ試験の変質反応(まとめ)	213
2-36	バッチ反応試験の条件	214
2-37	バッチ反応溶液の化学組成	215
2-38	緩衝材の変質反応(まとめ)	233
2-39	界面自由エネルギーの測定	240
2-40	透水カラムの変質試験の条件	244
2-41	バッチ変質前後の透水係数測定結果	246
2-42	バッチ反応溶液の化学組成	246
2-43	間隙水の化学組成	247
2-44	R-IIB 溶液に対するベントナイトの透水係数の測定結果	250
2-45	透水カラムの緩衝材変質反応(まとめ)	275
2-46	バッチ反応計算条件	309
2-47	平衡計算後の液相組成	309
2-48	平衡計算後の固相濃度	309
2-49	平衡計算後の固相の飽和指数	310
2-50	バッチ反応計算ケース	.311
2-51	クニゲル V1 の交換性陽イオン組成	.311
	2-16 2-17 2-18 2-19 2-20 2-21 2-22 2-23 2-24 2-25 2-26 2-27 2-28 2-27 2-28 2-27 2-28 2-29 2-30 2-31 2-32 2-31 2-32 2-33 2-34 2-35 2-36 2-37 2-38 2-39 2-34 2-35 2-38 2-39 2-40 2-41 2-42 2-43 2-44 2-45 2-48 2-49 2-50 2-51	<ul> <li>2-16 長期力学シミュレーションの解析ケース (原環センター, 2018b)</li> <li>2-17 地下水浸漬 OPC の浸出液の化学組成 (三原, 2006)</li> <li>2-18 設定すべき Region II 溶液組成</li> <li>2-19 Region II 溶液を用いたベントナイトバッチ反応試験の条件</li> <li>2-20 R・II 溶液中のモンモリロナイトとベントナイトにおける変質相</li> <li>2-21 高温加速バッチ浸漬試験による Region II 溶液組成の確認</li> <li>2-22 干渉計その場観察に用いた溶液の屈折率</li> <li>2-23 試験に用いたモンモリロナイトの物性値一覧</li> <li>2-24 その場観察試験の条件</li> <li>2-25 R・II_VS11 試験の密度測定結果</li> <li>2-26 R・II_VS11 試験の溶解速度測定結果</li> <li>2-27 R・II_VS11 試験の溶解速度測定結果</li> <li>2-28 R・II_VS11 試験の溶解速度測定結果</li> <li>2-29 溶液化学分析の結果(VS10)</li> <li>2-30 溶液化学分析の結果(VS12)</li> <li>2-31 干渉計試験での変質反応(まとめ)</li> <li>2-32 シリンジ試験の条件</li> <li>2-33 シリンジ試験の条件</li> <li>2-35 シリンジ試験の変質反応(まとめ)</li> <li>2-36 バッチ反応溶験の条件</li> <li>2-37 バッチ反応溶験の条件</li> <li>2-37 バッチ反応溶液の化学組成</li> <li>2-38 緩衝材の変質反応(まとめ)</li> <li>2-39 昇面自由エネルギーの測定</li> <li>2-40 透水カラムの変質試験の条件</li> <li>2-41 バッチ疫質前後の透水係数測定結果</li> <li>2-42 バッチ反応溶液の化学組成</li> <li>2-43 間隙水の化学組成</li> <li>2-44 R・IIB 溶液に対するベントナイトの透水係数の測定結果</li> <li>2-45 ボッチ反応治療の化学組成</li> <li>2-44 R・IIB 溶液に対するベントナイトの透水係数の測定結果</li> <li>2-44 ア酸計算後の固相遠度</li> <li>2-45 ボッチ反応治療の化学組成</li> <li>2-46 ボッチ反応治療の面相遠度</li> <li>2-47 平衡計算後の固相違度</li> <li>2-49 平衡計算後の固相違度</li> <li>2-49 平衡計算後の固相違度</li> <li>2-49 平衡計算後の固相違の</li> <li>2-40 ケース</li> <li>2-50 バッチ反応計算ケース</li> <li>2-51 クェグル V1の交換性Bイオン組成</li> </ul>

表	2-52	平衡計算後の液相組成	312
表	2-53	平衡計算後の固相濃度	312
表	2-54	平衡計算後の固相の飽和指数	313
表	2-55	通水液の液相組成	314
表	2-56	ベントナイト系緩衝材仕様	314
表	2-57	初期鉱物濃度	315
表	2-58	含水比試験一覧	323
表	2-59	含水比試験結果	324
表	2-60	土粒子密度試験一覧	324
表	2-61	土粒子密度試験結果	325
表	2-62	排水分析	326
表	2-63	三軸CU 試験の飽和過程での排水分析	327
表	2-64	含水比調整結果	331
表	2-65	供試体諸元	333
表	2-66	装置の概略仕様	339
表	2-67	三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性検証試験ケース	340
表	2-68	三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性検証試験の供試体諸元(再掲)	340
表	2-69	三軸CU 試験後の供試体	352
表	2-70	三軸CU 試験結果に乾燥密度が及ぼす影響確認試験ケース	353
表	2-71	三軸CU 試験結果に乾燥密度が及ぼす影響確認試験の供試体諸元(再掲)	354
表	2-72	三軸CU 試験後の供試体	366
表	2-73	解析ケース	373
表	2-74	解析ケース1 パラメータ	374
表	2-75	鉱物の初期濃度	374
表	2-76	空隙水の初期元素濃度	374
表	2-77	解析ケース 2 パラメータ	375
表	2-78	鉱物の初期濃度	375
表	2-79	空隙水の初期元素濃度	376
表	2-80	解析ケース3 パラメータ	376
表	2-81	鉱物の初期濃度	377
表	2-82	空隙水の初期元素濃度	377
表	2-83	解析ケース 4 パラメータ	377
表	2-84	鉱物の初期濃度	378
表	2-85	空隙水の初期元素濃度	379
表	2-86	解析ケース 5 パラメータ	379
表	2-87	鉱物の初期濃度	380

表	2-88	空隙水の初期元素濃度	380
表	2-89	解析ケース 6 パラメータ	381
表	2-90	空隙水の初期元素濃度	382
表	2-91	空隙水の初期元素濃度	382
表	2-92	<b>OPC</b> セメント平衡水元素濃度	383
表	2-93	力学解析 解析ケース	393
表	2-94	圧密 主な解析条件	394
表	2-95	排水せん断・非排水せん断 主な解析条件	396
表	2-96	HMC 連成解析 解析ケース	398
表	2-97	空隙率が関与するパラメータ	400
表	2-98	鉱物の初期元素濃度	400
表	2-99	空隙水の初期元素濃度	401
表	2-100	HMC 連成解析 主な解析条件の初期値	401
表	2-101	HMC 連成解析各ケースの解析可否	402

Appendix I

# 廃棄体パッケージ閉じ込め性能に係る試験と評価に係る

補足資料
## 廃棄体パッケージ閉じ込め性能に係る試験と評価に係る補足資料

1. はじめに

Appendix I「廃棄体パッケージ閉じ込め性能に係る試験と評価に係る補足資料」では、本編 2.1 「廃棄体パッケージの閉じ込め性能にかかる試験と評価」のうち、以下の項目において取得 したデータ等を収録したものである。Appendix Iの構成(章節)と本編 2.1 との対応を表 1-1 に示す。

表 1-1 Appendix Iと本編 2.1 の対応

Appendix I の構成(章節)	本編 2.1 の項目
2. 廃棄体パッケージの製作技術の整備	
2.1 廃棄体パッケージの製作手法の検討	2.1.2 (1) 廃棄体パッケージの製作手法の検討
2.2 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討	2.1.2 (3) 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討

#### 2. 廃棄体パッケージの製作技術の整備

#### 2.1 廃棄体パッケージの製作手法の検討

2.1.1 はじめに

本項では、廃棄体パッケージBについて、設計要件を設定し、遠隔ハンドリング性の観点から 仕様・構造の整理を行う。

## 2.1.2 容器製作からパッケージ定置までの全体手順

TRU廃棄体の容器構造の検討にあたり、全体手順を考慮して把持部やガイドなどのハンドリング治具を検討する必要がある。

容器製作からパッケージ定置までの全体作業手順の概略を図 2.1-1 に示す。



図 2.1-1 全体作業手順概略

#### 2.1.3 遠隔ハンドリング上の設計要件

TRU廃棄体パッケージBにおける遠隔ハンドリング上の設計要件を以下に示す。本項で示す 遠隔ハンドリング上の設計要件を、NUMO包括的技術報告書レビュー版(原子力発電環境整備 機構,2018)の廃棄体パッケージBの基本構造に反映し、最終的な廃棄体パッケージ構造とする。

廃棄体パッケージB容器は地上施設にて受入れ後、一連のプロセスを遠隔操作にて取扱うことになるため、各遠隔作業が安全かつ容易に実施できるような設計要件を容器構造に反映する必要がある。廃棄体パッケージB容器の遠隔ハンドリング上考慮すべき点を以下に示す。またそれぞれの項目に対する検討結果を(1)~(5)に示す。

- 容器蓋のハンドリング
- 容器本体のハンドリング
- 容器蓋と容器本体の位置決め方法
- 廃棄体の容器への挿入
- 廃棄体パッケージの定置

#### (1) 容器蓋のハンドリング

廃棄体パッケージB容器の蓋は、クレーンの遠隔操作により蓋単体で吊上げ、移送が可能な構造とする。そのため、容器蓋部に遠隔吊上げ用の吊具を設ける必要がある。容器蓋の吊具は溶接機との干渉を防ぐため、上面に吊具を設ける構造とする。また、蓋の重量は1 ton 程度となるため、吊上げ時の安全性を考慮し、マグネットや真空吸着方式ではなく物理的に対象を把持する方法とする。また、主に処分坑道内定置時の段積みを考慮し、極力上部への突出が少ない方法を検討する。

#### (2) 容器本体のハンドリング

廃棄体パッケージB容器本体についても、廃棄体挿入から蓋溶接までの間は、蓋のない状態で ハンドリングを行う必要があることから、蓋のない状態でも容器本体単体でクレーンの遠隔操作 により吊上げ、移送が可能な構造とする。そのため、容器本体部にも遠隔吊上げ用の吊具を設け る必要がある。上面に設置される蓋との干渉を防ぐため、容器本体の吊具は側面から吊り上げる 方法とする。ただし、容器本体側面に吊具を設けると、側面から吊具が突出する分、処分坑道内 定置時の必要スペースが増加することから、当該吊具は極力容器側面からの突出が小さい方法を 検討する。なお、蓋溶接後の本体の吊上げについても、蓋溶接部の健全性の観点から容器本体の 把持部にて吊上げる方針とする。

#### (3) 容器蓋と容器本体の位置決め方法

容器蓋は、容器本体に設置後、溶接にて固定され容器を密閉する。容器蓋の容器本体への位置 決めについては、クレーンの遠隔操作により容器蓋を容器本体の適切な位置に設置可能であるこ と、また、蓋溶接時の溶接品質を確保できる許容ギャップを満足できることを考慮する必要があ る。これらを踏まえ、容器蓋および容器本体取り合い部の構造を検討する。

#### (4) 廃棄体の容器への挿入

廃棄体パッケージBは、複数の廃棄体を容器内へ収納した構造であるが、遠隔操作にて安全かつ円滑に廃棄体をハンドリングするため、以下の機能を有するよう検討する。

#### (a) ガイド機能

廃棄体を安全かつ容易に容器に挿入するため、容器内にはガイドを設ける。把持装置が廃棄体 よりも外側に突き出す場合、ガイド構造が把持装置と干渉しないようにする。

#### (b) 廃棄体固定機能

廃棄体を容器内に挿入後、廃棄体パッケージを安全にハンドリングするため、廃棄体を容器内 に固定する方法を検討する。なお、充填材はプレキャストコンクリート(以降PCa)、モルタルで 検討する。

#### (5) 廃棄体パッケージの定置

廃棄体パッケージBは、処分坑道にて段積みで定置されていくことになるため、安定した状態 で容器の段積みが可能な構造とする。なお、廃棄体パッケージの定置方法はクレーンによるハン ドリングとする。

#### 2.1.4 遠隔作業性を考慮した廃棄体パッケージB容器の把持方法・把持構造

2.1.3 項の設計要件に満足するよう容器の把持方法・把持構造を検討した結果を以下に示す。

#### (1) 容器蓋のハンドリング

容器蓋のハンドリングにおいて重要となる、容器蓋の把持方法について、以下の項目にて比較 評価を行った。

(a) 信頼性

信頼性については、把持が確実に行われ、吊上げ搬送時に安定した状態で搬送が可能なことや、

電源喪失などの予期せぬ事態においても対象を落下させることがない安全な把持方法であること を評価する。また、各把持方法の適用実績についても評価対象とする。

#### (b) 遠隔操作性

遠隔操作性については、アクセス性、視認性、位置決め性の観点から検討する。アクセス性で は、クレーンの吊部が対象にアクセスする際の容易性について評価する。視認性においては、吊 上げ対象や吊具、吊上げ時の状態等が、遠隔操作上支障のない視認性が得られることを評価する。 位置決め性では、対象物を把持、吊上げる際に遠隔操作で容易に位置決めが可能であることを評価する。 価する。

# (c) 救援性

救援性においては、対象を把持している際中に把持機構が故障した際の救援性について、評価 する。

#### (d) 突出代

突出代については、処分坑道内定置を考慮し、極力容器本体からの突出が少ない構造であることを評価する。

#### (e) 製作性

製作性については、容器蓋および本体を工場にて製作する際の容易性、品質安定性を評価する。

上記項目に基づく容器蓋の比較評価結果を表 2.1-1 に示す。本評価結果より、ハンドリング時の安定性と処分坑道内定置時の段積みを考慮して、蓋表面からの突出代が比較的小さいツイストロックで以降の検討を実施する。

検討	把持方法			
項目	ツイストロック	吊ベイル	キャニスタ把持部	吊ピース
概要図				
信賴性	◎ 対象を吊具に確実に ロックした状態で搬 送する方法であり、 信頼性が高い	○ 吊具にフックを掛け て搬送する方法であ り、垂直上方に荷重 を掛けている限りは 問題ないが、意図せ ぬ着床などがあった 場合は、外れるリス クがある	◎ 対象を吊具に確実にロ ックした状態で搬送す る方法であり、信頼性 が高い	○ 吊具にフックを掛け て搬送する方法であ り、垂直上方に荷 りを掛けている限りは むかいが、意図 は 場合は、外れるリス クがある
遠隔操作性	○ 「 の の の の の で 都 確 要 の の 必 、 め の の と れ し つ か で た め の に ま る る 置 わ り ク 置 た め の に よ っ な 位 合 持 い の 必 、 め の に ま る た の の に ま る た つ の で む あ ち り ク つ 置 む た た の の に ま る て む の に ま る た つ の に む 、 た た の の に ま る た つ の 位 他 と な つ だ で む し く た つ む で し く た で む の に ま る た つ の に む し く た つ む で し く た つ む の に し く た つ む で し く つ 置 む や て し く 古 の た て し く す の た で し く た る あ ち に し く る あ ち に よ る る ち た つ の た て る た ち る あ ち に よ る る ち に し く る あ ち 性 に え る あ ち 性 に え る あ ち 性 に え る あ ち に え る あ ち に え こ る ち に う た い る あ ち に え こ ろ ち に え る ろ ち に え る ろ た い ろ る ち に え ろ た い ろ ろ た い ろ ろ ち に え ろ ち に う ろ 、 ち 、 ろ ち に う ろ た 、 ろ ち ら 、 ろ た 、 ろ ち ら 、 ち つ た て う た う ろ た 、 ろ ち 、 う ら 、 う た う ろ た う ろ た う ろ た う ろ た う う う た う う た う ろ こ う う う う う た う う う う う つ 一 つ つ つ て つ て う つ つ つ て つ た つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ	◎ 視認性、アクセス 性、操作性の観点 で、最も容易に吊具 の着脱が可能。	○ 把持部のロック / 解除 の確実に行う必 要がある。高レベル廃 棄物のキャニスタをは じめ、遠隔操作として 広く実績のある方法で ある。	× 四点吊りであるた め、遠隔作で各吊 ピースの掛けるのは 容易ではない。
救援性	○ ロック機構を2重化し ておくことで、故障時 は救援系に切り替え て運転継続が可能	◎ フックで直接掛ける ため、把持部(吊部) の救援は不要	△ メカニカルなカム機構 による把持方法である ため、故障時の把持機構 の解放は、別途遠隔操作 による強制解放作業が 必要	◎ フックで直接掛ける ため、把持部 (吊部) の救援は不要
突出代	○ 突出代は比較的小さ い	× クレーンのフックを 把持部に通す必要が あり、突出代が大き くなる	○ 突出代は比較的小さい	× クレーンのフックを 把持部に通す必要が あり、突出代が大き くなる
製作性	○ 蓋上面に対し、溶接 で取り付け可能	○ 蓋上面に対し、溶接 で取り付け可能	○ 蓋上面に対し、溶接で 取り付け可能	○ 蓋上面に対し、溶接 で取り付け可能
総合 評価	◎ 全項目において優位 である	× 突出代大のため段積 みに不向き	○ 救援性が少々ツイスト ロックより劣るが、実 績も多くあり適用可能 である	× 遠隔操作性に難あり

# 表 2.1-1 廃棄体パッケージ B の容器蓋把持方法の比較結果

## (2) 容器本体のハンドリング

容器本体の把持部についても(1)の容器蓋と同様の比較評価に加え、定置後の回収性を追加して 比較評価を行った。本項目においては、充填材による把持部の目詰まりが発生しにくく、かつ遠 隔操作にて充填材を除去しやすい把持方法で、定置後でも回収が可能であることを評価した。な お、把持部の腐食代は別途考慮する必要がある。

表 2.1-2 に廃棄体パッケージの容器本体の把持方法の比較評価結果を示す。容器本体のハンド リングにおいては、上部に蓋が設置されることから側面に吊具を設ける必要があり、主に定置後 回収性および突出代の観点からトラニオンで以降の検討を実施する。

検討	把持方法		
項目	トラニオン	ツイストロック	吊ピース
概要図			
信頼性	○ 吊具を把持部に引っ掛けて 搬送する方法であり、垂直 上方に荷重を掛けている限 りは問題ないが、意図せぬ 着床などがあった場合は、 外れるリスクがある	◎ 対象を吊具に確実にロック した状態で搬送する方法で あり、信頼性が高い	○ 吊具にフックを掛けて搬送 する方法であり、垂直上方 に荷重を掛けている限りは 問題ないが、意図せぬ着床 などがあった場合は、外れ るリスクがある
遠隔 操作性	<ul> <li>◎</li> <li>視認性、アクセス性、操作</li> <li>性の観点で、最も容易に吊</li> <li>具の着脱が可能。</li> </ul>	<ul> <li>○</li> <li>把持部のロック / 解除の確</li> <li>認を確実に行う必要があ</li> <li>る。また、四点吊りとなる</li> <li>ため、各ロック位置への把</li> <li>持部位置合わせに置いて他</li> <li>と比べて少々難しくなる</li> <li>が、広く実績のある方法で</li> <li>あり操作性は問題ない範囲</li> <li>といえる。</li> </ul>	× 四点吊りであるため、遠隔 操作で各吊ピースへ吊具フ ックを同時に掛けるのは容 易ではない。
救援性	○ 容器を床に置くことで、遠 隔操作で把持を解放可能	○ ロック機構を2重化してお くことで、故障時は救援系 に切り替えて運転継続が可 能	◎ フックで直接掛けるため、 把持部(吊部)の救援は不 要
突出代	○ 突出代は比較的小さい	× ロッドを差し込み回転させ る空間が必要なため、把持 部が大きくなる	× クレーンのフックを把持部 に通す必要があり、突出代 が大きくなる
製作性	○ 蓋側面に対し、溶接で取り 付け可能	○ 蓋側面に対し、溶接で取り 付け可能	○ 蓋側面に対し、溶接で取り 付け可能
定置後 回収 性	○ 把持部が目詰まりしても容 易に除去可能	× 把持部が目詰まりしやす く、除去が困難	○ 把持部が目詰まりしても容 易に除去可能
総合評 価	○ 全項目において優位である	× 定置後に回収時、把持部が 目詰まりする可能性がある	× 遠隔操作性に難あり

# 表 2.1-2 廃棄体パッケージBの容器本体把持方法の比較結果

#### (3) 容器蓋と容器本体の位置決め方法

容器蓋と容器本体の位置決め要求精度に関して、溶接方法をレーザアークハイブリットとした とき、ギャップ裕度は0~1mmとなる。これを満たせる位置決め方法として、以下の3案で検討 する。

- ・ 容器内面にガイドを設置
- ・ 容器外面にガイドを設置
- ・ 容器にはガイドを設けず、別途外部装置にて位置決め

## (a) 容器内面にガイドを設置

容器内面にガイドを設置する場合のガイドの概念を図 2.1-2 に示す。容器蓋の底面にラフガイ ドを設け、ガイドピンを容器蓋内面に用意されたピン穴に通す構造とする。クレーンにて蓋を本 体に吊下ろす際は、このガイドに沿って容器本体上に設置され、許容ギャップ範囲内に位置決め をすることが可能となる。ただし、容器内面にガイドを設置する場合は、容器内の充填材がガイ ドと干渉しないような構造とする必要がある。



図 2.1-2 廃棄体パッケージB容器 位置決めガイド構造例

### (b) 容器外面にガイドを設置

容器外面にガイドを設置する場合、前述のラフガイドとガイドピンを容器外面に配置すること で、位置決めをすることが可能となる。ただし、容器外面にガイドを設置する場合は、容器外面 に突起物が残るため、別途溶接装置への影響、ハンドリングへの影響や定置時の突出し代による 影響を考慮する必要がある。

#### (c) 外部装置にて位置決め

容器にはガイドを設けず、別途外部装置にて位置決めをする場合、内面の充填材との干渉および外面のハンドリング上の影響を考慮する必要がない。ただし外部装置を開発する必要があるため、装置の開発を行い、試験により要求精度を満たせることを確認する必要がある。

上記 3 案についてまとめた結果を表 2.1-3 に示す。なお、本書に示すハンドリングフローは、 内面ガイドを想定したフローとしている。

	内面ガイド	外面ガイド	外部装置
充填材への影響	有	無	無
溶接への影響	無	有	無
その他ハンドリング	無	有	無
への影響			
開発要素	無	無	有

表 2.1-3 容器蓋と容器本体の位置決め方法案まとめ

#### (4) 廃棄体の容器への挿入

廃棄体パッケージB容器内は、PCaを充填材とし、容器内に廃棄体を挿入する前に充填材を挿入する方法と、廃棄体収納後にモルタル等の充填材を容器内に充填する場合が考えられる。

図 2.1-3 に廃棄体パッケージB(ドラム缶)における、PCaの場合の内部構造を示す。この場合、ドラム缶挿入時のため、PCaの上端にすり鉢状のガイドを設け、遠隔操作による挿入のため 直径 15mm 程度の隙間を設ける。また、後に示す図 2.1-16のドラム缶吊具による把持を考慮し、 ガイドの上端はドラム缶よりも低い位置とする。この構造の場合、廃棄体と PCaの間には隙間が あり、ハンドリングによりガタツキが生じるため、別途廃棄体を容器内に固定する必要がある。 固定方法は、追加充填材による固定か、容器蓋に押し付け機構を設ける方法が考えられる。追加 充填材による固定の場合には、ドラム缶の輪帯等の突起を考慮し、追加充填材が適切に PCa と廃 棄体の隙間に充填されるような構造にする必要がある。容器蓋に押し付け機構を設ける場合、押 し付け荷重により廃棄体パッケージが損傷しないようにする必要がある。

廃棄体パッケージB(ドラム缶)におけるモルタル等の充填材を後入れする場合の内部構造を 図 2.1-4に示す。この場合、ドラム缶挿入時のため、容器内にあらかじめガイド兼支柱を設け る。ドラム缶の把持に関しては、把持装置と干渉しないようにガイドを配置することで、PCaと は異なりドラム缶よりも高い位置までガイドを配置することができ、挿入性に優れる。廃棄体が 充填材よりも重い場合には、充填材により廃棄体が固定されるため、固定機構は不要と考えられ る。廃棄体が充填材よりも軽い場合には、廃棄体が充填材挿入時に浮かないよう押し付け固定す る。 上記の方法による廃棄体の容器への挿入についてまとめた結果を表 2.1-4 に示す。本書においては、充填材をモルタルと想定したハンドリングフローを検討する。

	PCa	モルタル	モルタル
		(重い廃棄体)	(軽い廃棄体)
ガイド	すり鉢状ガイド	容器内ガイド	容器内ガイド
容器内固定方法	蓋による押しつけ	蓋等による押しつけ	不要
	または追加充填材		
容器製作工程への影響	・PCa の容器内への	・容器内ガイドの取	容器内ガイドの取付
	挿入	付	
	・押し付け機構の取	・押し付け機構の取	
	付(必要に応じ)	付	
容器内部構造	⊠ 2.1-3	⊠ 2.1-4	図 2.1-4

表 2.1-4 廃棄体の容器への挿入方法まとめ



単位:mm

図 2.1-3 廃棄体パッケージB容器内部構造(PCaの場合)



単位:mm

図 2.1-4 廃棄体パッケージB容器内部構造(モルタルの場合)

# (5) 廃棄体パッケージの定置

上記の蓋ハンドリング用ツイストロック受座が、蓋表面からの突起物となるため、処分坑道定 置において安定して段積みが可能なよう、ツイストロック受座を避ける形で容器脚を設けること とした。器脚の位置は、段積み時の荷重を考慮し、容器の端側に設置することとした。

# 2.1.5 遠隔作業性を考慮した廃棄体パッケージ構造

以上の検討から、設計要件を満たし、遠隔作業性を考慮した各パッケージの構造を、 図 2.1-5、図 2.1-6、図 2.1-7 に示す。本構造を基本として、製作性の観点から最適化を図る。



単位:mm

図 2.1-5 遠隔作業性を考慮した廃棄体パッケージB(ドラム缶)の構造



単位:mm

図 2.1-6 遠隔作業性を考慮した廃棄体パッケージB(キャニスタ)の構造



単位:mm

図 2.1-7 遠隔作業性を考慮した廃棄体パッケージB(ハル缶)の構造

## 2.1.6 工場における製作工程

#### (1) 製造手順概略および構造概略

図 2.1-8 に工場における製作手順概略を示す。ここでは、材料の入手から処分場への輸送まで を作業範囲としている。一般に、溶接品質(下向き溶接が望ましい)、検査対象部位へのアクセス 性、熱処理時の温度管理(熱処理炉内の容器姿勢)など、製作の各工程における容器の姿勢は事 前に検討される必要があり、この姿勢の変更(容器姿勢の反転あるいは転置)回数を最小化する ことは効率よく製作を進めるうえで重要である。図 2.1-8 には、容器姿勢および転置・反転のタ イミング例を示す。後述のように、製作後の寸法公差要求を厳しく設定し、製作時の溶接変形等 を抑制する必要がある場合には変形防止治具の取付および除去が検討され、製作手順に追加され る。

## (2) 単品製作・加工

## 1) 材料

母材は JIS G 3106 溶接構造用圧延鋼材で規定される材料、または同等の引張強さの材料を使用し、本検討では SM490A を想定する。溶接材料は、母材の規格の強度と同等以上の規格に分類 される溶接材料を使用する。

材料仕様は入手性、材料強度、溶接性の観点から最適なものを選択することが望ましい。本容 器は最終的に量産されることを考慮し、汎用 JIS 材料を基本に追加仕様を少なくして調達コスト を抑えることが望ましい。材料強度については要求される設計仕様に従うことになるためここで は検討しない。溶接性に関して、低温割れ防止の観点から 50mm 厚さの炭素鋼においては溶接時 に予熱・後熱を実施することが望ましい。工場における溶接施工では予熱・後熱の実施は一般的 に実施されるが、後工程となる蓋板との溶接工程においては内部に格納する廃棄体温度制限によ り予熱・後熱の適用が困難である。これらを考慮し、材料仕様として低温割れ防止のため溶接割 れ感受性組成 Pcm 値が低い鋼材を用いることが望ましい。なお、こうした検討は WES 7901 の 解説においても同様に述べられている。

#### 2) 曲げ加工

容器 R 形状を成形するため、板材の曲げ加工を行う。曲げの加工方法には常温で曲げる冷間曲 げ、熱間で曲げる熱間曲げがある。曲げ加工は機械的加圧で鋼板に降伏点以上の曲げひずみを与 えて行われるため、板厚が厚くなり、曲げ半径が小さくなるほど必要な工作機械が大型になると ともに加工難度が上がる。調質型鋼板に対して熱間曲げを行う場合は、調質時の焼き戻し温度以 下として温度管理に注意する必要がある。また、曲げ加工は一般的に板材端部まで R 形状に加工 することは困難であり、どの程度まで端部に平坦部が必要になるかは加工機械の能力によるため、 実際に加工する際に加工後部品端部の平坦部長さについて留意する必要がある。また、容器の外 圧や落下時強度の視点からも R 寸法は大きい方が望ましい。本検討で内面 R200 と定めているが、 板厚の変更やその他の容器仕様見直しの中で最適化してよい。

#### (3) 組立

## 1) 溶接

本検討の角型容器溶接部は、容器板厚と同じ厚さの完全溶込み溶接による健全な溶接継手が要求される。処分場において遠隔操作で溶接される容器本体と蓋の溶接部と異なり、工場において溶接される継手は、一般的に実施される溶接方法、検査方法を適用することで溶接継手部の品質を確保すればよい。本検討では、WES 7901 を準用し、JIS Z 3040 又は JSME S NB1 に定める溶接施工法認証標準によって認定された溶接施工法若しくはこれと同等と認められるものを適用する。本検討では、容器の板厚、溶接継手へのアクセス性等を考慮し、ガスシールドアーク溶接が最適であると考える。

#### 1) 継手位置および形状

胴板の溶接継手は2か所とし、"コ"の字型の部材を組み合わせて胴部とする。この時、内部構造物などを胴部へ溶接により取り付ける必要がある場合は、溶接線が重なることを避けるため、 図 2.1-9 に示すように継手位置をずらす。内部構造物を溶接以外の方法で取り付ける場合には、 継手位置をずらす必要はないが、一般的に溶接部は変形が生じるため、ずらしたほうが良い。た だし、極端に位置をずらすと曲げ加工が困難となるため、適切な箇所を選定する。

容器胴の縦継手については、本角型容器のように裏側からの溶接に十分なアクセス性を確保で きる場合、一般的に溶接欠陥が出やすい初層部除去を考慮して両側溶接が望ましい。縦継手形状 の例を図 2.1-10 に示す。胴と底板の溶接については、以下で参考に比較する規格・規定類に示さ れるいずれの開先形状であっても一般的に用いられる継手形状であるため困難は少ない。ここで は WES 7901 と同様の開先を採用し、例を図 2.1-11 に示す。

容器に付属される部品の取付については、隅肉溶接あるいは開先溶接+隅肉溶接の組み合わせ を用いる。

参考として、JSME 設計・建設規格(JSMESNC-1-2017)および JIS B8265,8280 に示され る溶接継手形状と比較・整理を行う。JIS B 8280 以外の規格では圧力容器として円筒形状を基本 としているため、角型容器に対してそのまま準用できるものではない。これらの規格を参考にし た場合、容器胴の縦継手が継手区分A、底板との溶接は継手区分C相当となり、溶接部の形状は 以下のように整理される。

- > 容器胴の縦継手(継手区分A):完全溶込み溶接による突合せ両側溶接、裏当て金を使用する 完全溶込み溶接による突合せ片側溶接(溶接後裏当て金を取り除いたものに限る)、あるいは 溶込み不良がなく十分な裏波が得られる完全溶込み溶接による突合せ片側溶接が考えられる。
- ▶ 胴と底板の溶接(継手区分 C):角型容器であるため前述の規格類を参考にすると例えば図 2.1-12に示すような溶接構造が考えられる。

WES 7901 では、溶接施工法、溶接士資格、検査要求など JIS および JSME 溶接規格(JSME S NB-1)を参考に検討されており、継手開先形状については本検討と同様に完全溶込み溶接による容器板厚と同じ溶接部厚さを確保できる形状としている。

## 2) 組立精度

実際の容器製造においては、様々な要因で加工誤差や溶接変形等が生じ、設計時に設定された 公差範囲内で仕上がりにバラつきが生じる。例えば切断加工において、ガス切断では数 mm、機 械加工では 0.5mm 程度の加工公差が一般的であり、同じ加工工程であっても手法、手順、ある いは変形防止等の治具の適用によって仕上がりの精度は異なると同時に、精度を高める工夫には コスト、作業時間の増加が伴う。

容器製造工程のうち、曲げ加工と溶接工程において精度のコントロールが課題となる。想定される加工・溶接による変形の形態例を表 2.1-5 に示す。容器製造時には、検討項目に挙げているように、例えば溶接変形の影響を防止するために、前述した開先形状において最適化を行うなどの工夫がなされる。一般的に、円筒容器の溶接変形に比べ、角型容器では溶接部の変形は大きくなり変形量の制御は難しい。また、変形防止治具の適用した場合においても、歪が別の場所に発生する、治具除去時に防止した変形が戻ってしまうなどの懸念があり、軸対象形状の円筒容器に比べて角型容器ではこうした変形防止適用時の懸念は大きくなる。従って内部寸法を高い精度で制御することは難度が高く、内部充填材として PCa を適用する際、容器製造工程における変形程度の把握が必要な場合には、事前に実機大モックアップの製作等を通じて変形を計測し、必要箇所に対して内面機械加工による仕上げ工程の追加を検討することが必要である。





図 2.1-9 内部構造物取付位置を避ける場合の胴板溶接継手位置(上面図)



\*裏はつりを容器内側にするか外側にするかは溶接時の姿勢による

図 2.1-10 胴板の継手形状例



図 2.1-11 胴板と底板の継手形状例



図 2.1-12 継手区分Cの継手構造例(模式図)



表 2.1-5 加工・組立精度に関する形態例と防止策

## (4) 溶接部の非破壊検査

溶接部の非破壊検査は WES 7901 および WES 7902 を準用し、胴板の突合せ溶接部に対して 放射線透過試験、底板と胴部の溶接部に対して超音波探傷試験を実施する。いずれの溶接部に対 しても体積検査を要求するものであるが、底板と胴部の溶接部に対しては、放射線透過試験は対 象溶着部が撮影範囲に収まらないため適用不可である。超音波探傷試験について適用が困難であ る場合には、13mm ごとの磁粉探傷試験あるいは浸透探傷試験で代替してもよい。胴本体溶接以 外の付着物に対する溶接部非破壊検査は、表面検査として磁粉探傷試験あるいは浸透探傷試験を 実施する。以上のように要求される非破壊検査方法及び判定基準は WES 7902 と同一とする。

### 2.1.7 処分場における製作工程

#### (1) 処分場地上施設における廃棄体パッケージ製作手順

廃棄体パッケージ B 容器の受入れから、廃棄体パッケージ定置における廃棄体パッケージの製 作手順概要を、図 2.1-13 に示す。なお、本図は、NUMO 包括的技術報告書レビュー版に記載の 内容に基づき検討し、詳細部を具体化したものである。参考として、同資料に記載のTRU等廃 棄物の受入・検査・封入施設の模式図を図 2.1-14 に示す。



図 2.1-13 廃棄体パッケージB 処分場地上施設における製作手順(概要)



NUMO-TR-18-03

## (2) 各設備の構成装置

各設備の主要構成装置について、図 2.1-13 および NUMO-TR-18-03 記載内容を基に検討した 結果を示す。

【搬送設備】

処分場地上施設における主要対象搬送物として、廃棄体(3種)、廃棄体パッケージ空容器、 廃棄体パッケージ容器蓋および廃棄体パッケージの計 6種が挙げられる。各対象搬送物は、 施設内天井クレーンより遠隔搬送可能な仕様とする。加えて廃棄体パッケージ空容器および 廃棄体パッケージに関しては、原則移送台車により次工程を行う各部屋へ移送可能とする。 また、部屋間の移送は、部屋間に設置された扉やハッチ、床ポートを一時的に開とすること により行う。

a) 天井クレーン

位置制御および速度制御が可能な仕様とする。クレーンの各モータは2重化されており、モータ故障時でも救援することが可能となっている。天井クレーンの概念図を図 2.1-15に示す。天井クレーンにおける各対象搬送物の搬送方法概要を以下に示す。

▶ 廃棄体 (キャニスタ)

天井クレーンに専用吊具を取付け、遠隔搬送を行う。当該専用吊具は、高レベル 廃棄物用のキャニスタと同様、昇降ダブルアクションによりキャニスタを把持する 爪がロック/開放可能な構造とする。

▶ 廃棄体 (ドラム缶)

天井クレーンにドラム缶把持専用吊具を取付け、遠隔搬送を行う。ドラム缶専用 吊具は、ドラム缶のフチを外面から把持し、垂直に吊り上げることでハンドリング する。ドラム缶ハンドリング時の概念を図 2.1-16に示す。

- 廃棄体(ハル缶)
   天井クレーンに専用吊具を取付け、遠隔搬送を行う。
- ▶ 廃棄体パッケージ(空容器)

天井クレーンにトラニオン取合いの専用吊具を取付け、遠隔搬送を行う。

廃棄体パッケージ容器蓋 天井クレーンにツイストロック機構付の専用吊具を取付け、遠隔搬送を行う。本 吊具はロック解除用の油圧シリンダが2重化されており、故障時にも救援用シリン ダでロックを解除することができる。ツイストロックによる容器蓋のハンドリング の概念を図 2.1-17に示す。

▶ 廃棄体パッケージ

廃棄体パッケージ(空容器)と同様に、トラニオン取合いの専用吊具を取付け、 円遠隔搬送を行う。トラニオンによるハンドリングの概念を図 2.1-18に示す。



図 2.1-15 天井クレーンの概念図



図 2.1-16 天井クレーンによるドラム缶のハンドリング時



図 2.1-17 天井クレーンによる容器蓋のハンドリング時



図 2.1-18 天井クレーンによる容器本体のハンドリング時

b) 移送台車

位置制御および速度制御が可能な電動移送台車とする。充填材充填や蓋溶接、検査 など、各作業プロセスにおいて高い停止位置精度が要求される作業位置については、 リミットスイッチや固定装置等により位置決めを行うことが可能な仕様とする。

c) 扉・ハッチ・床ポート

扉および床ポートに関しては、電動スライド開閉式とする。ハッチについては、天 井クレーンを用いて開閉する機構とする。

【充填材充填設備】

充填材がモルタルまたは砂の場合には、廃棄体の挿入後に充填材充填装置により、モルタ ル等の内部充填材を充填する。充填量および充填高さ等を監視し、過充填による充填材の容 器外漏えいを防止する仕様とする。

【蓋溶接設備】

蓋溶接設備は、溶接を行う溶接装置と、溶接部清掃装置にて構成される。

a) 溶接装置

産業ロボットをベースに、先端部に溶接トーチを設置した構造とする。容器に対し 対角に1対の溶接装置を配置し、各溶接装置により容器側面の蓋設置面を3面(※)ず つ溶接する。図 2.1-19に溶接装置の概念図を、図 2.1-20に溶接装置のよる溶接の様子 を示す。

またロボット故障等の非常時には、ロボットの設置ベースを動作させるなどして、 容器退避動線を確保する。

(※) 溶接の始終端は、他方の溶接端と角部以外の設置線上でラップさせる。その

ため、各溶接装置により角部を除く3面を溶接可能な仕様(アクセス範囲)とする。各 溶接装置の溶接可能範囲を図 2.1-21に示す。



図 2.1-20 溶接装置による溶接の様子(清掃装置は省略)



図 2.1-21 溶接設装置の溶接可能範囲

b) 溶接部清掃装置

溶接装置と同様に産業ロボットをベースとした構造とし、スパッタやスラグを除去 することができるよう、先端ツールとしてワイヤブラシ等を設置可能な仕様とする。 溶接装置と同様に容器に対し対角に1対(計2基)設置し、溶接装置とは対に配置す る。これにより、廃棄体パッケージを移動させることなく、各層溶接後に清掃をする ことが可能となる。図 2.1-22に溶接部清掃装置の概念図を、図 2.1-23 蓋溶接設備に おける溶接装置と清掃装置の配置を示す。







【溶接部検査設備】

溶接部検査方法は、カメラを通じた VT による表面検査および EMAT(電磁超音波) による 体積検査を仮設定する。各検査は産業ロボットの先端に検査装置をもたせることで実施する。 図 2.1-24 に溶接部検査装置の概念図を示す。



## 【廃棄体パッケージ輸送車両】

輸送車両は、蓋溶接済みの廃棄体パッケージを抗底施設まで輸送する際に用いられる。荷 台には遮へい容器を搭載しており、廃棄体パッケージ搭載時でも人が近づける程度まで放射 線量を下げることができる。遮へい容器蓋および廃棄体パッケージのハンドリングは、地上 施設および抗底施設の天井クレーンを用いる。図 2.1-25 に廃棄体パッケージ輸送車両の概 念図を示す。



図 2.1-25 廃棄体パッケージ輸送車両の概念図

# 【解体設備】

不合格廃棄体パッケージの解体~容器内廃棄体取出しのため、解体設備を設ける。解体作 業は、遠隔操作可能なロボット(マニピュレータ)にレーザー切断機等の切断ツールを設置 した装置にて実施する。解体装置は内部の廃棄体を損傷させることなくパッケージ容器のみ を解体できる装置とするが、万が一の廃棄体の損傷を想定した汚染管理が可能な設備とする。 また、その他切断片の回収装置や容器内廃棄体の清掃装置等も必要となる。図 2.1-26 に溶 接部解体装置の概念図を示す。



## (3) 施設内装置配置

(1),(2)を踏まえ検討したTRU等廃棄物(TRU廃棄体パッケージB)の地上受入・検査・ 封入施設における施設内装置配置概略を図 2.1-27 に、3D 図を図 2.1-28 示す。



図 2.1-27 TRU等廃棄物(TRU廃棄体パッケージB)の受入・検査・封入施設 施設内装置配置概略



# (4) ハンドリングフロー (詳細)

廃棄体パッケージB容器の受入れから、廃棄体パッケージ定置におけるハンドリングフローとして、(2),(3)の検討結果を踏まえ、(1)をさらに詳細化したフロー図を図 2.1-29(1/8)~(8/8)(2D)および図 2.1-30 (1/8)~(8/8)(3D)に示す。
1. 容器受入~廃棄体充填



図 2.1-29(1/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(2D)

# 2. 内部充填材充填



図 2.1-29(2/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(2D)

3. 廃棄体パッケージー時保管~容器蓋閉









図 2.1-29(3/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(2D)

4. 蓋溶接



図 2.1-29(4/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(2D)





図 2.1-29(5/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(2D)

6. 払出し~輸送



I-41

図 2.1-29(6/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(2D)

7. 定置

_	
7- 置処	1.処分坑道の廃棄体バッケージ受入位置より、定 用クレーンにて廃棄体バッケージを吊上げ所定の 分位置へ定置
112263	廃棄体バッケージを搭載した輸送車両を処分坑

図 2.1-29(7/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(2D)

8. 廃棄体パッケージ解体



図 2.1-29(8/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(2D)

1. 容器受入~廃棄体充填



図 2.1-30(1/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(3D)

# 2. 内部充填材充填



図 2.1-30(2/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(3D)

3. 廃棄体パッケージー時保管~容器蓋閉















3-4. 廃棄体バッケージ蓋を移送台車上の廃棄体バッケージ容器へ設置 a. 廃棄体バッケージー時保管室天井クレーンにて廃棄 体バッケージ蓋を吊上げ、移送台車上の廃棄体バッ ケージ容器へ設置

図 2.1-30(3/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(3D)

4. 蓋溶接



図 2.1-30(4/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(3D)

# 5. 検査



図 2.1-30(5/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(3D)

6. 払出し~輸送



図 2.1-30(6/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(3D)

7. 定置



図 2.1-30(7/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(3D)

8. 廃棄体パッケージ解体



図 2.1-30(8/8) 廃棄体パッケージB 容器受入れ~定置におけるハンドリングフロー(3D)

# 2.1.8 TRU 廃棄体パッケージ製作に向けた課題の整理

以上の検討を通して、実機大模擬体製作および実機製作開始に向けて想定される再検討のリス クや要検討事項の例を表 2.1-7、表 2.1-8 に一覧する。今後の進捗に合わせて、本表は更新さ れ、管理される目的でまとめている。本表に記載するものは、製作性検討において未確定の条 件、仕様にたいして検討を進めた個所および内部充填材や定置構造から定まる条件を中心に、本 報告事項のうち特に再検討のリスクや未検討事項が残存しているものである。容器製作に向けた 設計仕様を整理するにあたり、設計仕様など本業務範囲外で検討されている事項についても検討 課題として抽出したものが一部あるため、本表に含んでいる。

#### 2.1.9 まとめと今後の課題

TRU 廃棄体パッケージ B(a),(b),(c)について、機能、設計要件、仕様・構造の整理を行った。こ れまでに実施された仕様・構造検討の経緯から、廃棄体パッケージは複数のオプションケースを 用意されており、廃棄体パッケージ B について注目した場合の仕様・構造については仮設定事象 が多く、今後見直しおよび再検討が望まれる状況にあると整理された。

製作・加工・検査方法について、工場製作工程と処分場における製作工程を整理し、それぞれ 作業フローを策定した。工場製作工程については、一般的な製缶工程を基本として、注意すべき 製作公差等に関して整理を行った。処分場における製作工程については、遠隔封入性、遠隔定置 性を考慮し、廃棄体パッケージに想定される特徴(把持方法、蓋構造、廃棄体固定方法、隅角部、 段積み部等の製作に関連する事項)を整理した。また、廃棄体パッケージの加工・検査方法を含 む遠隔プロセスについての検討・整理においては、廃棄体パッケージ容器の受入れから、地上施 設での遠隔封入、処分坑道における定置までの一連のプロセスを設定し、ハンドリングフローを 示した。

これまでの整理による想定されるリスク、および今後の課題として考えられる事項をまとめた。 容器製作に向け、容器設計仕様の高度化、内部に充填する廃棄体ハンドリングプロセス、内部充 填材仕様、廃棄体パッケージ定置方法・ハンドリング方法の決定に伴い容器構造の詳細設計を実 施し、実際に工場製作および遠隔操作による蓋溶接を行い、製作性の検証をしていくことが望ま れる。

工程	項目	想定リスク/要検討事項 検討事項 内容		項目 想定リスク/要検討事項 検討事項 内容		本 事 業 事 項	検討方針	
01_設計	設計要件	設計要件の整理 耐食性・構造健全性に向けた設計 要件の明確化が望まれる。	設計要件に対して、廃棄体パッケージオプションごと に容器構成要素の果たす役割が異なる。また、容器構 成要素、容器の状態の設定(想定される定常状態、輸 送状態、耐用年数)によって容器に作用する荷重、寸 法制限、入熱温度制限、腐食代が設定されることが望 ましい。 今後の検討において期待される要件の整理とオプシ ョンケースごとの設計仕様の明確化において、最低板 厚や強度部材の設定等が見直される場合、再度形状の 最適化検討が必要となる。	0	設計要件整理			
01_設計	設計仕様	密閉容器内圧の設定	密閉容器内部に水分が残留する(内部充填材が水分を 含む)場合、水素が発生し内圧として作用する。設定 される耐用年数に対して内圧の上昇を見積り、容器設 計にフィードバックして構造健全性を確保し、容器仕 様に反映する必要がある		設計要件整理に従う			
01_設計	設計仕様	容器に作用する荷重の整理	容器に作用する荷重の整理に基づく、容器設計仕様の 見直しに応じて、容器構造見直し検討が必要となる。	0	設計要件整理に従う			
01_設計	設計仕様	容器設計仕様の最適化 容器板厚の変更あるいは内部構造 物が追加される場合の検討	現状は内部強度部材は検討していない。製作手順、設 定公差等含めて検討が必要となる。	0	設計要件整理に従う			
01_設計	設計仕様	内部充填材仕様 含有水分の除去検討	内部充填材の含有水分が溶接健全性に影響を及ぼす ため、水分除去を前提とした検討が望まれる。 条件策定次第、要素試験が必要。	0	設計要件整理に従う			
01_設計	設計仕様	入熱温度制限	蓋溶接後応力除去焼きなましの要否検討およびそれ に対する容器形状の最適化	0	設計要件整理に従う			
01_設計	設計仕様	想定衝撃事象の整理	処分場の坑道仕様・ハンドリングフローを反映した想 定される落下事象およびその他衝突事象の整理が必 要である。また、関連してコンクリート床面への衝突 時にコンクリート側の健全性を検討する場合にはコ ンクリートの破壊モード(局部破壊、貫通、裏面剥離) を考慮する必要があると考えられる。必要に応じてそ れらの検討内容を対落下健全性検討(解析あるいは実 規模試験)へ反映することが望ましい。	0	設計要件整理に従う			
01_設計	設計仕様	想定衝撃事象の防止策	想定される衝撃事象に対して、各事象の防止策(落下 防止ネット、床面高さの設定、段積みシーケンスの最 適化など)を適用することで評価基準の緩和が期待さ れる。後戻り作業を削減するため、想定落下シナリオ 検討に防止策についても議論されることが望ましい。	0	設計要件整理に従う			
02_製作(工場)	製作手順	製作手順の最適化	連続生産に対応し、製作手順のスリム化検討が望まれる。	-	製作メーカーノウハ ウにより検討され る。			
02_製作(工場)	加工公差	加工公差の最適化 曲げ加工、溶接変形・仕上げ、組立 公差 等	内部充填材、ハンドリング治具などとの寸法取合いを 考慮した加工公差の最適化が望まれる。必要に応じて 機械加工仕上げの追加(その場合には手配部材厚さに 対して余肉を追加するなどの見直し)が必要となる (表 2.1-5参照)。 ただし加工公差はコストと製作期間に影響を与える ため、総合的な検討が必要。	0	内部充填材、ハンド リング治具仕様との 調整事項として検討 する。			
03_製作(処分場)	容 器 外 部 構造	容器の把持構造 詳細なハンドリングフローおよび 製作手順の検討	把持部構造候補の抽出まで完了。 定置方法および定置機構の決定を反映し、把持部構造 の決定と詳細構造検討が必要。	0	把持部構造の選定と 最適化			
03_製作(処分場)	容器外部 構造	トラニオン吊り時の容器変形の確 認	板厚が薄い、内部充填材が変形する状況であれば、ト ラニオンで把持した場合に容器全体が変形する可能 性がある。本検討ではトラニオン吊り時の変形挙動の 検討までは実施していないので、実機大容器製作時に 検討が必要。	0	吊り姿勢における変 形挙動の検討			

表 2.1-7 リスク・要検討項目 管理表の例(1/2)

I-53

# 表 2.1-8 リスク・要検討項目 管理表の例(2/2)

工程	項目	項目 想定リスク/要検討事項 検討事項 内容		本事業 特有な 事項	検討方針
03_製作(処分場)	容 器 内 部 構造	部 容器蓋と本体の位置決め方法 位置決め方法の抽出まで検討した。 位置決め機構の詳細構造と実現性 内容物との干渉確認等を踏まえ、詳細構造検討が必 確認 要。		0	位置決め機構の選定 と最適化 要素試験による精度 確認
03_製作(処分場)	容 器 内 部 構造	容器内の廃棄体固定方法 廃棄体固定方法の抽出まで検討した。溶接方法による 廃棄体固定機構の詳細構造と実現 要求ギャップ精度や、内容物との干渉確認等を踏ま え、詳細構造検討が必要。		0	廃棄体固定機構の選 定と最適化 要素試験による精度 確認
03_製作(処分場)	遠隔装置	遠隔溶接装置の詳細検討	遠隔溶接を実現するための装置について詳細検討が 必要。	0	溶接試験の実施
03_製作(処分場)	遠隔装置	遠隔溶接部清掃装置の詳細検討 清掃仕上がり条件の決定とそれを 実現する装置要求機能の整理	遠隔溶接部清掃を実現するための装置開発に向けた 詳細検討が必要。遠隔操作でワイヤブラシあるいはグ ラインダ等の作業を実施する場合、装置の大型化(作 業反力対応)と作業時間について詳細検討が必要とな る。	0	溶接部清掃試験の実 施
03_製作(処分場)	遠隔装置	遠隔検査装置の詳細検討	遠隔検査を実現するための装置開発に向けた詳細検 討が必要である。	0	検査試験の実施
03_製作(処分場)	工程検討	検査不合格時の対応検討 回収・補修等の方針策定とそれに 向けた開発要素の把握、検討実施	本検討では溶接部不合格の場合は別室にて容器解体 を想定している。 解体方法および必要な設備に関する検討が必要であ る。	0	解体手順、方法の検 討実施
03_製作(処分場)	溶接	溶接部要素試験と実機大試験にお いて予見される溶接部差異	溶接部の要素試験と実機容器を比較すると、拘束条件 (例えば平板試験体では拘束が弱いため変形が発生 し、残留応力が実機よりも低い)や熱容量の差(実機 では熱容量が大きく溶接部の冷却速度が要素試験体 よりも速い)が予見される。実機大試験体を用いて評 価を行う必要がある。	0	溶接部の評価
04_製作 (工場・処分 場共通)	品質	品質記録 記録データの整理(どのレベルの 記録を保管するか)	(今後の検討項目)	-	-
04_製作 (工場・処分 場共通)	品質	製作工程時間の最適化	(今後の検討項目)	-	-
06_その他	材料調達	材料製作期間の増大が懸念される	製作スケジュール作成時にメーカーと再調整	-	-
06_その他	製作メー カー	大量生産体制に対して、加工メー カー候補なし 特殊治具が必要となる、など	生産体制の構築 製作認定方法などの検討	-	サプライチェーンの 構築
06_その他	輸送	輸送中の対象物の損障	(今後の検討項目)	-	-
06_その他	輸送	輸送遅延による工程遅延	(今後の検討項目)	-	-
06_その他	材料調達	寸法精度の不均一	調達部材の公差設定を見直すことで、大量生産時に部 材寸法の不均一さが課題とならないように留意する。	-	公差見直し
06_その他	材料調達	標準 JIS 材料に対して仕様を追加 する場合、材料コストが高くなる	材料仕様の緩和 試験要求見直しなどによるコスト の最適化を検討する。	-	材料仕様の緩和検討

I-54

# 参考文献

原子力発電環境整備機構,包括的技術報告:わが国における安全な地層処分の実現-適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築-(レビュー版),2018

JIS B 8265 圧力容器の構造 一般事項

JIS B 8280 非円形胴の圧力容器

日本機械学会 発電用原子力設備規格 設計・建設規格 2016 年版(2017 年追補含む) (JSME S NC1-2017)

WES 7901:2011, 余裕深度処分用処分容器溶接規格

WES 7902: 2014, 余裕深度処分用処分容器の溶接及び検査に関する作業標準

# 2.2 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討

2.2.1 はじめに

本項は、平成 30 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業(TRU廃棄 物処理・処分に関する技術開発)のうち廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価に係 る「廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討」(以下、本検討)における試験および調査に関して、 報告書本編の補足資料として試験結果、検討成果等を記したものである。

#### 2.2.2 実施項目

本検討は、廃棄体パッケージBを対象として、放射線分解による水素ガス発生の抑制および内 圧上昇低減が可能、かつ、実際に廃棄体パッケージ内に設置可能な廃棄体パッケージ内充填材の 仕様を提示する事を目的として実施した。本検討で実施した項目を以下に示す。

- (i) 充填材の材料および要求される性能の調査
- (ii) セメント系材料の放射線分解による水素ガス発生に関わる情報の整理

水素ガス発生量の概略把握のための試験、乾燥によるコンクリート中の含水率低減効果の 確認

(iii) 充填材の熱変質による物性値への影響確認試験

# 2.2.3 充填材の材料および要求される性能の調査

TRU 廃棄物の処分については、廃棄体を廃棄体パッケージ内に収納し、廃棄体が移動しないよう廃棄体パッケージ内充填材で固定すると共に廃棄体パッケージ内の容積を確保する。このパッケージ内充填材は、セメント系材料が候補材料であるが、セメント系材料は水分が多く含まれる材料であるため、廃棄物に由来する放射線分解により水素ガスなどが発生、さらにガス発生に伴い廃棄体パッケージのの万圧が上昇し、廃棄体パッケージの変形を生じることが懸念されている。

本項では、放射線分解による水素ガス発生の抑制および廃棄体パッケージの内圧上昇が低減可 能であり、かつ実際に施工可能な廃棄体パッケージ内充填材の仕様を提示するため、候補材料の 絞り込みに資する知見を得ることを目的とした。具体的には、既往の検討を参考に、廃棄体パッ ケージ内充填材の選定の際の評価項目として着目すべき物性値及び特性を抽出した。その上で、 候補材料の特性を評価項目ごとに検討し、廃棄体パッケージ内充填材としての適性を評価してま とめた。

また、廃棄体パッケージ製作の際の金属容器と蓋の溶接時の熱が廃棄体パッケージ内充填材に 与える影響の度合い(温度と性能の関係)についても、既往の検討を参考に検討してまとめた。

#### (1) 廃棄体パッケージ内充填材の材料・要求される性能の調査

#### 1) 背景及び調査の前提条件

本項では、調査を実施する上での背景として、廃棄体パッケージに関する既往の報告内容を整 理するとともに、調査を実施する上での前提条件について述べる。

## ① 廃棄体の特性に関して

地層処分低レベル放射性廃棄物(廃棄体)は、原子力発電環境整備機構(NUMO)の包括的技 術報告「わが国における安全な地層処分の実現・適切なサイトに向けたセーフティケースの構築・」 レビュー版(原子力発電環境整備機構,2018、以下「NUMO-SC報告」と表記)において、"図 1 地層処分対象の放射性廃棄物の特性"の図に示すように4つにグループ化されている。また、各 グループの特徴として、以下が挙げられている。

- ・グループ1は、ヨウ素廃銀吸着材をモルタルなどにより固化した廃棄体であり、発熱量は極めて低い。溶解度が高く、収着性が低い長寿命核種の放射性ヨウ素(I-129)を多く含んでいる。
- ・グループ2は、使用済燃料の被覆管(ハル)などの金属を圧縮し、ステンレス製容器に封入 した廃棄体であり、TRU等廃棄物のなかでは発熱量が比較的高い。溶解度が高く収着性が低 い長寿命核種の放射性炭素(C-14)を多く含む。
- ・グループ3は、再処理の過程で発生した硝酸を含む濃縮廃液を固形化し、モルタルなどで固化した廃棄体、あるいは再処理技術の開発の過程で発生した廃液をアスファルトとともに固化した廃棄体であり、比較的発熱量は小さい。人工バリアや母岩の閉じ込め性に影響をもたらす硝酸塩を含む。
- ・グループ4は、再処理施設などで発生する雑多な廃棄物をモルタルなどで固化または封入した廃棄体であり、比較的発熱量の低い廃棄体(グループ4L)および不燃性廃棄物(高汚染部)など、TRU等廃棄物のなかでは比較的発熱量が大きい廃棄体(グループ4H)がある。

# ② 廃棄体の形状に関して

NUMO-SC 報告では、廃棄体パッケージの寸法仕様が示されている。収納する廃棄体によって 廃棄体パッケージの形状が異なり、廃棄体パッケージ内の空隙部(充填する部分)の容積や隙間 幅(廃棄体-廃棄体、廃棄体-廃棄体パッケージの間)が異なる。

また、グループごとに廃棄体パッケージの仕様を整理すると、表 2-9 となる。廃棄体のうち、 角型容器はそのまま取り扱うこととし、それ以外の廃棄体(ドラム缶、キャニスタ、インナーバ レル、ハル)は、廃棄体パッケージ内の空隙部をモルタルで充填することとしている。

廃棄体 グループ	廃棄体	廃棄体 収容数	最大発熱量 (25 年保管後)	廃棄体パッケー ジ内充填材	最大重量 (廃棄体パッケ ージA)	最大重量 (廃棄体パッケ ージB)
1	ドラム缶	4	<4 W	モルタル	5.8 t	8.0 t
2	キャニスタ	4	76 W	モルタル	7.2 t	9.5 t
3	ドラム缶	4	12 W	モルタル	6.1 t	8.3 t
4L	ドラム缶	4	12 W	モルタル	7.9 t	10.1 t
	角型容器	-	1 W	-	12.5 t	11.4 t
	ドラム缶	4	32 W	モルタル	7.9 t	10.1 t
4H	インナーバレル	2	120 W	モルタル	7.0 t	9.7 t
	ハル缶	2	38 W	モルタル	7.3 t	10.1 t

表 2-9 廃棄体パッケージの仕様 (原子力発電環境整備機構, 2018 より転載)

# 3 充填材の設計の目安

NUMO-SC報告において、廃棄体パッケージ容器の設計要件には、以下の性能が挙げられている。

耐食性:操業中に腐食によって放射性物質の漏えいを防止する機能が損なわれない

こと

構造健全性 : 操業中に作用する荷重により放射性物質の漏えいを防止する機能が損なわ れないこと

製作性 :既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術により製作可能な 構造および材料であること

- 遠隔封入性 : 既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術により、廃棄体の 収容、廃棄体パッケージ容器内の充填、蓋接合が、遠隔操作により可能な 構造および材料であること
- 遠隔定置性 :既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術により、廃棄体パ ッケージを遠隔定置可能な構造であること

また NUMO-SC 報告では、廃棄体パッケージ内の充填材として、セメント系モルタルが想定さ れているが、NUMO-SC 報告の 4.4.2 (2)(ii)には、

"水素ガスの発生量については、充填材をモルタルから乾燥砂に変更することや、廃棄体の 挿入が可能な型枠を入れてモルタルを先に充填して固結させ、廃棄体を入れる前に水素ガスの 発生原因となる間隙水を除去するなど、水素ガスの発生量自体を低減するための対策をとるこ とが可能と考えられる。"

との記載があり、充填材の候補としてモルタルの他に乾燥砂や乾燥処理を経たセメント系材料が 挙げられている。このうち、乾燥処理を経たセメント系材料はコンクリートを含めて検討するこ ととした(以下便宜的に、「乾燥したコンクリート」と表記)。これらの充填材の候補材料と本検 討において想定する製作方法の関係は、以下の通りである。

- ・モルタル、乾燥砂:金属容器に廃棄体を設置後に充填する。
- ・乾燥したコンクリート:乾燥効率を考慮し、本検討においては主に金属容器とは別工程で製作し、金属容器に後から挿入することを想定。ただし、廃棄体設置前に金属容器内に直接施工する可能性等も考慮する。

充填材の設計の目安は、既に本文の図 2.1-5 に示した通りであるが、ここでは、以下の様に取り扱った。概要を表 2-10 にまとめる。

- ・ 設計の目安の「搬送時に容器内で廃棄体が移動しない仕様とする」はNUMO-SCの設計 要件の「遠隔定置性」に分類されている。しかしながら、これは廃棄体パッケージ全体と しての設計要件であり、廃棄体パッケージ内充填材単体で捉えた場合は、「廃棄体パッケ ージに振動、衝撃が加わったときに、充填材そのものが変形しない、脆性的な破壊をしな い」事で設計要件を達成可能と考えた。そのため、本検討においては、廃棄体パッケージ 内充填材の関連性能、物性は、設計要件「構造健全性」に関連する項目の性能、物性とし た。そのため、本検討においては以下、便宜的に「構造健全性」に関連する一項目として 扱う事とした。
- ・ 設計の目安の「極力市中で入手可能で安価な材料を適用すること」は、本検討においては 以下、便宜的に「構造健全性」に関連する一項目として扱う事とした。
- ・ 設計の目安の「製作可能な形状であること」、「直接作業で容器内に移送・設置できること ものとする」、「廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること」、「搬送時に容器内で廃棄 体が移動しない仕様とする」においては容器、廃棄体と廃棄体パッケージ内充填材との間 の隙間を考慮する必要がある。しかしながら、具体的な設計は今後の検討課題であり、今 年度の評価においては廃棄体パッケージ内充填材の関連性能、物性には含めなかった。
- ・設計の目安の「充填材は、人工バリアの機能を減ずるような容積変化がなく、緩衝材等に

影響しないこと」は容器の閉じ込め期間経過後を規定した物であり、NUMO-SCの閉鎖 後長期の安全性に関連した評価項目に対応した項目であり、評価後に設計にフィードバッ クされるものである。また、セメント系材料は、乾燥収縮・自己収縮等によって硬化中お よび硬化後に容積が変化することが知られているが、これらが容積確保に与える影響は、 製作時に設定する容器、廃棄体と廃棄体パッケージ内充填材との隙間と比較して大きくは ない事が予想されため、廃棄体パッケージ内充填材の関連性能、物性としては取り上げな い事とした。

その他、廃棄体パッケージや人工バリアに影響を与え得る項目として、アルカリ骨材反応 による廃棄体パッケージ内充填材の膨張の懸念が可能性として否定できないが、材料配合 において「アルカリ骨材反応が生じる材料的な諸条件を排除すること」での対応との結論 であり、廃棄体パッケージ内充填材の関連性能、物性としてはアルカリ骨材反応を抑制す る性能を取り上げなかった。

凯乱西伊	木検封に	設計の目安				
設計要件 NUMO-SC 報告)	本 検 討 に お ける 分類	金属容器とは別工程で製作する、 または、廃棄体設置前に金属容器 内に直接施工する場合	金属容器に廃棄体を設置後に充填 する場合			
製作性	製作性	<ul> <li>・製作可能な形状であること</li> <li>・直接作業で、容器内に移送・設置 できるものとする</li> </ul>				
遠隔	遠隔	・ 廃棄体を遠隔操作で挿入できる	・ 遠隔操作で所定の状態となるよ			
封入性	封入性	形状であること	うに容器内に施工できること			
遠隔 定置性		<ul> <li>搬送時に容器内で廃棄体が移動し</li> </ul>	ない仕様とする			
構造 健全性	構造 健全性	<ul> <li>・ 充填材から発生するガス圧は、で となる圧力は示されていない)</li> <li>・ 積み上げ荷重に対する構造健全性 度を目安とし、容積の変化を許容</li> </ul>	きる限り小さいこと(ただし、指標 を期待する場合は 30MPa の圧縮強 こしないこと			
—		• 極力市中で入手可能で安価な材料	↓を適用すること			
	充填材の関 連性能、物 性には含め ない	<ul> <li>充填材は、人工バリアの機能を減ずるような容積変化がなく、緩衝材</li> <li>等に影響しないこと</li> </ul>				

表 2-10 充填材の設計の目安

表 2-10 の「設計の目安」を基に充填材の候補からその優劣を比較し選定する場合、上記の「設計の目安」は「材料の性能」に置き換えたほうが考えやすい。そこで本項ではまず、表 2-10 の 「設計の目安」を材料の性能もしくは物性に置き換え、当該材料の性能もしくは物性に関する基本的情報を提供する。

材料の性能もしくは物性を表現する手段は種々考えられるが、本章では、廃棄体パッケージ内 の充填材の候補のうち充填モルタルおよび乾燥したコンクリートがセメント系材料であることに 着目し、土木・建築分野の指針類で用いられるセメント系材料の性能もしくは物性の標記を使用 することとした。これにより、充填材候補材料の机上選定に必要な材料設計時において、土木・ 建築分野の既往の知見の活用も期待できる。

# 2) 廃棄体パッケージ内充填材の設計の目安に対応する材料性能

1) ③項で述べた廃棄体パッケージ全体の設計要件の中で、充填材に係る設計要件は「製作性」、 「遠隔封入性」、「構造健全性」であり、表 2-10 に示した通り、廃棄体パッケージ内の充填材の 設計の目安としては、以下が挙げられている。

製作性: ・製作可能な形状であること

・直接作業で、容器内に移送・設置できるものとする

- 遠隔封入性: ・廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること
  - ・遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できること
- 構造健全性: ・搬送時に容器内で廃棄体が移動しない仕様とする
  - ・充填材から発生するガス圧は、できる限り小さいこと(ただし、指標となる圧力は示されていない)
  - ・積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は 30MPa の圧縮強度を 目安とし、容積の変化を許容しないこと
  - ・極力市中で入手可能で安価な材料を適用すること

これらの設計の目安を、充填材の候補材料の性能もしくは物性に置き換えることが本項の目的 となる。そこで本項ではまず、土木学会、日本建築学会から刊行されている示方書、指針類に記 載される材料の性能もしくは物性を列挙する。

#### 土木・建築学会における材料性能の用語

土木学会の「コンクリート標準示方書」(土木学会,2012a)および日本建築学会の「コンクリ ートの調合設計指針・同解説」(建築学会,2015)では、構造物に対する要求性能として、耐久 性、安全性、使用性、復旧性、環境性が挙げられており、これら構造物の要求性能を確認するた めの材料の設計値として、以下が挙げられている。

- [1] 強度
- [2] 疲労強度
- [3] 応力--ひずみ曲線
- [4] 破壊エネルギー
- [5] ヤング係数
- [6] ポアソン比
- [7] 熱物性
- [8] 収縮
- [9] クリープ
- [10] 高温度の影響
- [11] 低温度の影響
- [12] 中性化速度係数
- [13] 塩化物イオン拡散係数
- [14] 凍結融解における相対動弾性係数

上記示方書は、硬化した後のコンクリートの性能を取り上げたものであり、施工時の材料性能 としては、同じく土木学会の「施工性能にもとづくコンクリートの配合設計・施工指針(2016年)」 (土木学会,2016)において、コンクリートの製造、現場までの運搬、荷卸し、現場内での運搬、 打込み及び締固めまでの一連の作業における初期不具合の発生を防止するための性能として、

[15] 充填性

が挙げられている。

上記指針において充填性は、"コンクリートに振動締固めを加えた場合の流動性と材料分離抵抗 性との相互作用によって得られる性能"と定義されており、流動性の指標はスランプ、材料分離抵 抗性の指標は単位粉体量(あるいは単位セメント量)である。

次に、日本建築学会の「コンクリートの調合設計指針・同解説(2015年)」(日本建築学会,2015) では、構造物の設計時に要求する材料性能として、構造設計にかかわる性能、耐久設計にかかわ る性能、施工に関わる性能、使用にかかわる性能、火災時の安定性にかかわる性能、環境配慮に かかわる性能があり、それぞれの性能に関連する材料の性能もしくは物性値は以下のように整理 されている。

構造設計にかかわる性能:

- (1) 圧縮強度
- (2) ヤング係数
- (3) 気乾単位容積質量

(4) 中性化に対する抵抗性

耐久設計にかかわる性能:

- (5) 凍結融解作用に対する抵抗性
- (6) 水和熱によるひび割れを抑制する性能
- (7) アルカリ骨材反応を抑制する性能

施工に関わる性能:

- (8) ワーカビリティー
- (9) 仕上げ可能時間
- (10) 施工上要求される強度発現性

使用にかかわる性能:

- (11) 水密性(12) 遮蔽性
  - (13) 蓄熱性
  - (14) クリープ

火災時の安定性にかかわる性能: (15)火災時の爆裂に対する抵抗性

環境配慮にかかわる性能:

(16) 製造時の省資源性(17) 省エネルギー性

(18) 環境負荷物質低減性

(19) 長寿命性

以上を踏まえて 2) ②項以降に、 1) ③項で述べた充填材の「設計の目安」を、土木・建築分野 の指針類で用いられる材料の性能もしくは物性にブレイクダウンした。

#### 2 土木・建築学会における材料性能の用語への置換

# (a) 製作性

表 2-10 に示されるように、NUMO-SC 報告で示されている廃棄体パッケージの設計要件のう ち、「製作性」に関しては、金属容器に廃棄体を設置後に充填材を充填する場合に対応する設計の 目安はなく、充填材を金属容器とは別工程で製作する、または、廃棄体設置前に金属容器内に直 接施工する場合を想定した場合の設計の目安として、

① 製作可能な形状であること

② 直接作業で、容器内に移送・設置できるものとする

# が挙げられている。

設計の目安①「製作可能な形状であること」は、充填材の形状が他の設計要件の影響で、複雑 な形状となった場合においてもコンクリートが十分充填することと、言い換えることができる。 すなわち、充填材を構成する材料そのものに対する要求は、設計通りの形状に施工できる施工性 が要求される。これを、2)①項の用語で該当する用語に置き換えると、

・充填性(ワーカビリティーを含む)

が挙げられる。

また、設計の目安②「直接作業で、容器内に移送・設置できるものとする」は、廃棄体パッケ ージの製作過程において、金属容器とは別工程で製作した充填材を金属容器に移送・設置できる ことと、言い換えることができる。特に、金属容器とは別工程で製作した充填材の生産効率を向 上するためには、ある程度早期に自重に耐えられる程度の強度発現性を有していることが挙げら れる。よって 2) ①項の用語で該当する性能として、

#### ・施工上要求される強度発現性

が挙げられる。

#### (b) 遠隔封入性

廃棄体パッケージの設計要件としての「遠隔封入性」に関して、金属容器とは別工程で製作する、または、廃棄体設置前に金属容器内に直接施工する場合を想定した充填材の設計の目安は、

③ 廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること

金属容器に廃棄体を設置後に充填する場合の設計の目安は

④ 遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できること

が挙げられている。

設計の目安③「廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること」は、ロボットによる遠隔操作 でパッケージ内に廃棄体を設置可能な形状を成型できることであり、2) ② (a)の「製作性」を 満たすことで自動的に満足すると考えられる。 一方、設計の目安④「遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できること」は、廃棄 体設置後の廃棄体パッケージ容器への充填材の打ち込み時に、人力を用いない条件において十分 な充填性を有すること、と考えることができる。すなわち、廃棄体パッケージの外側の金属容器 や廃棄体の形状に関わらず、狭隘部に隙間なく充填するための高い流動性及び材料分離抵抗性が 要求される。従来材料では例えば「プレパックトコンクリート」の「注入モルタル」のような高 い自己充填性が該当する。このような性能を表す用語として 2) ①ので該当する性能としては、

# ・充填性

が挙げられる。

#### (c) 構造健全性

廃棄体パッケージの設計要件としての「構造健全性」に関しては、充填材の製作方法を問わず 設計の目安は、以下の⑤~⑧である。

- ⑤ 搬送時に容器内で廃棄体が移動しない仕様とする
- ⑥ 充填材から発生するガス圧は、できる限り小さいこと(ただし、指標となる圧力は示されていない)
- ⑦ 積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は 30MPa の圧縮強度を目安とし、容積の 変化を許容しないこと
- ⑧ 極力市中で入手可能で安価な材料を適用すること

設計の目安⑤「搬送時に容器内で廃棄体が移動しない仕様とする」は、より具体的には、搬送 中の振動並びに、搬送中に生じる可能性のある廃棄体パッケージの落下時においても容器内の廃 棄体が移動しないこと、と言い換えることができる。すなわち、廃棄体パッケージに振動、衝撃 が加わったときに、充填材そのものが変形しない、脆性的な破壊をしないといった条件が必要で ある。以上の要件を 2) ①の用語で置き換えると、

#### ・強度

- ・ヤング係数
- ・ポアソン比

が挙げられる。

設計の目安⑥「充填材から発生するガス圧は、できる限り小さいこと(ただし、指標となる圧 力は示されていない)」は、特に、グループ2及びグループ4Hの廃棄体のように、表面線量が高 い廃棄体から発生する放射線が充填材に含まれる水分を分解することによって水素ガスが生じる 場合に、外側の金属容器で密閉された空間の内部圧力を規定するものであり、実質的には、充填 材に含まれる水分量の抑制を要求するものである。

上記性能に関しては、一般の土木・建築構造物において要求されることがないため、示方書、 指針類には規定がない。よって以下の性能に関しては別途調査が必要である。

## ・放射線環境下における水素ガス発生性

設計の目安⑦「積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は 30MPa の圧縮強度を目安 とし、容積の変化を許容しないこと」は、外側の金属容器を介して作用する 30MPa 程度の外力 に対して脆性的な破壊をしないこと、過大な変形が生じないことが要件と考えられる。以上の要 件を 2) ①の用語で置き換えると、

- ・**強度**(圧縮強度、疲労強度を含む)
- ・ヤング係数(応力-ひずみ曲線を含む)
- ・ポアソン比
- ・クリープ

が挙げられる。

設計の目安⑧「極力市中で入手可能で安価な材料を適用すること」は、示方書、指針類に符合 する材料を用いることで概ね満たされると考えられるので本項では省略する。

#### (d) その他の充填材への期待事項

2) ② (a)から 2) ② (c)で述べた各設計要件以外に充填材に期待される性能として、 NUMO-SC 報告の 4.2.4 (2)(ii)には、

"処分場閉鎖後についても、廃棄体パッケージ容器や廃棄体パッケージ内充填材により地下水 の浸入を抑制するとともに、廃棄体パッケージ内で地下水に溶出した放射性物質が廃棄体パッケ ージ内充填材に収着することによって、放射性物質の溶出を抑制する機能を期待する。"

との記載がある。よって、本報告書では、充填材に期待される性能として、セメント系材料に おける限られた範囲であるが、以下の性能の調査も実施する。

#### ・放射性物質の収着性

(e) まとめ

本項では、パッケージ内の充填材に求められる設計の目安に対して、土木学会、日本建築学会 の示方書・指針類に記載される用語を用いて充填材が満たすべき性能もしくは物性の抽出を行っ た。

その結果、以下の性能・物性値についての材料設計方法の調査が必要であると考えられた。

- (a) 強度
- (b) ヤング係数
- (c) ポアソン比
- (d) クリープ
- (e) 充填性
- (f) 施工上要求される強度発現性
- (g) 放射線環境下における水素ガス発生性
- (h) 放射性物質の収着性

3)項では、上記の性能もしくは物性の基本情報並びに材料設計方法について記載する。

# 3) 充填材材料に要求される性能もしくは物性と材料設計

① 強度

強度特性は材料の性能を示す代表的な値であり、圧縮力に対する耐力(圧縮強度)、曲げに対す る耐力(曲げ強度)、引っ張り力に対する耐力(引張強度)など、作用する外力の種類に応じて複 数の物性値で表現される。

廃棄体パッケージの設計要件から派生する充填材の設計の目安では、

設計の目安⑤「搬送時に容器内で廃棄体が移動しない仕様とする」、設計の目安⑦「積み上げ荷 重に対する構造健全性を期待する場合は 30MPa の圧縮強度を目安とし、容積の変化を許容しな いこと」に関連する。

設計の目安⑤については、廃棄体パッケージの振動や衝撃に対して、容器内の廃棄体を固定す る程度の強度と考えた場合、充填材としての乾燥砂は、土粒子単体の圧縮強度ではなく、粒子同 士の摩擦やかみ合わせの抵抗で評価されることが多く、容器の形状や外力の作用方向、乾燥砂の 種別により強度が大きく左右される。そのため、実大の模擬部材を用いた検証が必要不可欠であ る。また、設計の目安⑦は、重力方向の圧縮力の伝達が必要と考えられるため、乾燥砂には期待 ができない。

一方、充填モルタル及び乾燥したコンクリートで使用されるセメント系材料は、セメントの水 和物の化学的結合力及びナノスケールでの摩擦力によって強度を発揮しているため、搬送時程度 の微振動では破壊することはほとんど考えられない。また、配合設計によって特別な材料を用い ることなく 10-150MPa 程度の強度を選択できるため、落下時の衝撃荷重に対しても設計が可能 である。当然、設計の目安⑦も満足することができる。

以下では、セメント系材料を用いた場合の材料設計方法を記載する。このとき、土木・建築分 野においてセメント系材料の多くは圧縮領域での耐力を期待されているため、強度の設計値には 圧縮強度を使用するのが一般的であることから、本項ではセメント系材料の圧縮強度の設計因子 を整理する。

セメント系材料の圧縮強度に関する理論は数多くあるが、最も基本的なものとして Abrams (Abrams, 1919)は「堅硬な骨材を使用した場合、そのコンクリートがプラスチックでワーカブ ルなら、その強度は水セメント比(単位セメント量と単位水量の比)によって定まる」と述べて いる。つまり、使用する材料が同じであれば強度は水セメント比の関数で表現される。より詳細 な検討としては、Powers (Powers, 1947)によるゲル/スペース比理論がよく知られている。こ れは、セメントペーストの圧縮強度はセメントの水和生成物と空隙量の比で決定する、というも のである。いずれの理論においても、配合設計上は水セメント比が支配的な要因であり、粗骨材、 細骨材の比率や量は圧縮強度に支配的な影響を及ぼさない。

圧縮強度に対する骨材の影響は比較的小さいため、充填材の候補である充填モルタルのように、 セメントペーストと細骨材のみで構成される場合にも、乾燥したコンクリートのように、粗骨材 を使用する場合にも、いずれについても圧縮強度は水セメント比で制御することができる。ただ し、骨材の強度がセメントペーストの強度と比較して著しく小さい場合は、骨材側で強度が決定 する場合もあるため、骨材の材料選定時には注意が必要である。

水セメント比によって具体的な圧縮強度を設計する場合、例えば Lyse の提案式 (Lyse, 1932) を用いる方法がある。

$$\mathbf{F} = \mathbf{aX} + \mathbf{b} \qquad (\vec{\mathbf{x}} \ 2.2 \cdot 1)$$

ここに、X:セメント水比、a、 b:セメントの性質やコンクリートの試験方法によって定ま る定数、である。本式は、取り扱いが極めて容易であることから日本建築学会の「コンクリート の調合設計指針・同解説(2015)」(日本建築学会, 2015)で取り上げられている。

定数 a、b の一例としては、例えば、砂、砂利、AE 減水剤、普通ポルトランドセメントを使 用した配合で、

水セメント比 50~70%:  $\sigma_{28} = 29.4 \text{X} - 19.1$ (式 2.2-2)

 $\sigma_{28} = 13.3X + 12.8$ (式 2.2-3) 水セメント比 40~50%:

ここに、 σ 28 は材齢 28 日の調合強度(MPa)、X は水セメント比をあらわす。

が挙げられている。上記に照らし合わせると、材齢28日で30 MPaの圧縮強度を得るための水 セメント比は59.9%となる。

以上より、圧縮強度に関する材料設計の要因は表 2-11 のようにまとめることができる。

表 2-11 圧縮強度に関する材料設計の要因

	水セメント比	セメント種類 (混和材)	単位水量	単位骨材量	細骨材率	その他備考
圧縮強度	大	小	小	<u>ا</u> ر.	小	

表中の「大」、「小」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に表す

なお、参考までに、コンクリートの引張強度は一般に圧縮強度と相関性を有しているとされて おり、土木学会「コンクリート標準示方書」(土木学会, 2012a)では、普通コンクリートに対し て、下式が記載されている。

$$f_{tk} = 0.23 f_{ck}^{2/3} \qquad (\vec{\mathfrak{T}} \ 2.2 \cdot 4)$$

ここに、f<sub>k</sub>は引張強度を、f<sub>ck</sub>は圧縮強度の特性値(設計基準強度)を表す。

上式は、20~80MPa程度以下であればそのまま適用できることが確認されている。

そのため、圧縮強度と同様に、水セメント比が最も支配的な要因となる。一方でポリマーコン クリートや繊維補強コンクリート並びに 100 MPa を超えるような超高強度コンクリートなどは、 普通コンクリートと異なる強度特性を示すため注意が必要である。

# ② ヤング係数

ヤング係数は材料に応力が作用した際の変形量を表す物性値であり、廃棄体パッケージの設計 要件から派生する充填材の設計の目安では、

設計の目安⑤「搬送時に容器内で廃棄体が移動しない仕様とする」、設計の目安⑦「積み上げ荷 重に対する構造健全性を期待する場合は 30MPa の圧縮強度を目安とし、容積の変化を許容しな いこと」に関連する。

特にヤング係数は、廃棄体パッケージ内の充填材に外的応力が作用した場合の変形性能に影響 を与える。

充填材候補材料のうち、乾燥砂は、圧縮強度と同様に、土粒子の種類によってヤング係数が大きく異なることや、同一種の場合であっても土粒子のかみ合い、周辺の拘束状況によってヤング係数値が大きく変化する。そのため、廃棄体パッケージに充填された状態のヤング係数を事前に推定することは困難である。充填後の実測手法としては、例えば超音波伝播速度などを利用して動的ヤング係数を求めることは可能であるが、動的ヤング係数は静的ヤング係数を 20-60%程度 過大に見積もるとの報告もあり(堤ほか, 2006)、実用上の取り扱いは困難である。

一方、セメント系材料のヤング係数は圧縮強度と高い相関性を有していることが分かっており、コンクリートのヤング係数を推定する手法としては例えば以下のように圧縮強度の関数として表現されている。

土木学会「コンクリート標準示方書」(土木学会, 2012a):

 $f'_{c} < 30 \text{N/mm}^{2} \qquad E_{c} = \left(2.2 + \frac{f'_{c} - 18}{20}\right) \times 10^{4} \qquad (\text{$\frac{\pi}{\pi}$} 2.2 - 5$)$   $30 \le f'_{c} < 40 \text{N/mm}^{2} \qquad E_{c} = \left(2.8 + \frac{f'_{c} - 30}{33}\right) \times 10^{4} \qquad (\text{$\frac{\pi}{\pi}$} 2.2 - 6$)$   $40 \le f'_{c} < 70 \text{N/mm}^{2} \qquad E_{c} = \left(3.1 + \frac{f'_{c} - 40}{50}\right) \times 10^{4} \qquad (\text{$\frac{\pi}{\pi}$} 2.2 - 7$)$ 

70 ≤  $f'_c$  < 80N/mm<sup>2</sup>  $E_c = \left(3.7 + \frac{f'_c - 70}{100}\right) \times 10^4$  (式 2.2-8)

日本建築学会「コンクリートの調合設計指針・同解説」(建築学会,2015):

 $\mathbf{E} = 3.35 \times 10^4 \times \left(\frac{\gamma}{2.4}\right)^2 \times \left(\frac{\sigma_B}{60}\right)^{1/3} \qquad ( \vec{\mathbf{x}} \ 2.2\text{-}9)$ 

しかし上記は一般的なコンクリートの経験式であり、充填材として乾燥したコンクリートを使 用する場合には適用可能であるが、乾燥したモルタルを用いる場合や、充填モルタルを用いる場 合には適合しない。

一般にモルタル、コンクリートは骨材とセメントペーストの二相材料と考えることができるため、弾性体の複合則理論に基づくと、モルタル、コンクリートのヤング係数は骨材とセメントペーストのヤング係数及び両者の容積比によって決定される。セメントペーストのヤング係数は水 セメント比が小さいほど大きくなるが、一般に 15GPa 程度と骨材と比較して小さいため、骨材 容積が大きい配合ほどヤング係数が大きい。モルタルはコンクリートと比較して骨材容積が小さ いこと、並びに骨材の総比表面積が大きく機械的特性が低いと考えられる遷移帯の容積が大きい ことを考慮すると、一般的なモルタルのヤング係数はコンクリートのそれより小さくなる。モル タルのヤング係数を予測する工学式は指針類に提案されていないため、実験により取得すること が望ましいが、ヤング係数に及ぼす配合の影響は定性的には表 2-12 のようにまとめることがで きる。

					$\sim$ I	
	水セメント比	セメント種類 (混和材)	単位水量	単位骨材量	細骨材率	その他備考
ヤング係数	大	_	大	大	中	骨材種類に大き く影響を受ける

表 2-12 ヤング係数に関する材料設計の要因

表中の「大」、「中」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に表し、「―」は関与しないか関

与があっても極めて小さいことを表す

## ③ ポアソン比

ポアソン比は、応力が作用した際に生じる応力方向のひずみと応力の直角方向のひずみの比で あり、廃棄体パッケージの設計要件から派生する充填材の設計の目安では、設計の目安⑤「搬送 時に容器内で廃棄体が移動しない仕様とする」、設計の目安⑦「積み上げ荷重に対する構造健全性 を期待する場合は 30MPaの圧縮強度を目安とし、容積の変化を許容しないこと」に関連する。

乾燥砂のポアソン比としては、例えば豊浦標準砂は0.17程度との報告があり(Hoque・Tatsuoka, 1998)、モルタル、コンクリートのポアソン比は、セメントの水和に伴い経時的に変化する(五+ 嵐ほか, 2010)が、材齢1~3日程度硬化した後は、弾性範囲内で一般に0.2程度に収束する。た だし、引張を受けひび割れが生じた際には0と考えたほうがよい。これらのことから、ポアソン 比に関する材料設計の要因の関与は極めて小さい(表 2-13)。

表 2-13 ポアソン比に関する材料設計の要因

	水セメント比	セメント種類 (混和材)	単位水量	単位骨材量	細骨材率	その他備考
ポアソン比	_	_	_	_	_	

表中の「―」は関与しないか関与があっても極めて小さいことを表す

④ クリープ

クリープは、物体に持続応力が作用した際の時間経過とともに増大するひずみであり、設計の 目安⑤「搬送時に容器内で廃棄体が移動しない仕様とする」、設計の目安⑦「積み上げ荷重に対す る構造健全性を期待する場合は 30MPa の圧縮強度を目安とし、容積の変化を許容しないこと」 に関連する。

拘束の状況によっては、クリープひずみにより拘束応力が緩和される場合もあり、クリープの 発生は一概に悪影響とは言えないが、廃棄体パッケージに生じうる不慮の応力変化を極力取り除 くためにはクリープ性状も予測可能な程度であることが望ましい。乾燥砂のクリープはほとんど 生じないことが確認されているが(谷本,1957)、セメント系材料のクリープは、現在も不明な点 が多い。しかしながら定性的な傾向として以下のことが明らかになっている。

- ・コンクリートのクリープひずみは一般に、圧縮強度が大きいほど小さくなる。
- ・配合上、材料、環境条件などが同じであれば、水セメント比が小さいほどクリープひずみが 小さくなる。
- ・セメントの種類については、一般に早強性のセメントほどクリープひずみが小さくなる。
- ・骨材の種類によって影響を受ける。
- 一般に骨材のヤング係数が大きいほどクリープひずみは小さくなる。
- ・高炉スラグ微粉末、シリカフュームなどの混和材を用いたコンクリートのクリープ係数は、
   無混入のものより小さいという報告が多い。ただし一部には逆に増大するという報告も見られる。
- ・コンクリートの含水状態の影響は大きく、高含水率ではクリープひずみは大きくなる。

以上より、配合設計上のクリープの影響は表 2-14 のようにまとめられる。
	水セメント比	セメント種類 (混和材)	単位水量	単位骨材量	細骨材率	その他備考
クリープ	中	中	中	中	中	含水率の影 響を受ける

表 2-14 クリープに関する材料設計の要因

表中の「中」は、各要因に対する関与の大きさが中程度であることを表す。

# ⑤ 充填性

充填材を金属容器とは別工程で製作する、または、廃棄体設置前に金属容器内に直接施工する ことを想定した場合、充填性は、設計要件の「製作性」、設計の目安①「製作可能な形状であるこ と」に関連する性能である。これは設計上充填材が複雑な形状を持っていた場合においても、セ メント系材料が十分充填する程度のワーカビリティーを持っていることが望まれることを意味す る。

一方、充填材を廃棄体設置後に充填する事を想定した場合における充填性は、設計要件の「遠 隔封入性」、設計の目安④「遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できること」に関連 する。これは、打設時の締固めが期待できない条件での充填性が要求されることを意味する。こ のような性能を"自己充填性"という。

土木学会の「施工性能にもとづくコンクリートの配合設計・施工指針」(土木学会,2016)に おいて、充填性は、"コンクリートに振動締固めを加えた場合の流動性と材料分離抵抗性との相互 作用によって得られる性能"としており、流動性の指標はスランプ、スランプフロー、材料分離 抵抗性で表される。なお、材料分離抵抗性の指標は、単位粉体量(あるいは単位セメント量)と している。

乾燥砂はセメント系材料ではないので、上記の文言をそのまま適用できるわけではないが、乾燥砂そのものに粒子間の分離抵抗性は期待できないため、自己充填性を高めるためには、重力以外の駆動力として振動などの外力が必要になる可能性が高い。

一方、セメント系材料では一般に、単位水量が多くなるほどコンクリートの流動性(スランプ、 スランプフロー)は良くなる。しかし、単位水量が過度に多くなるとコンクリートの品質に悪影 響(分離抵抗性の低下、乾燥収縮の増大、ブリーディングの増加など)を及ぼすこともあるため、 必要な流動性を得られる範囲でできるだけ小さい値に定めるのが良いとされている。この際、単 位水量を減少させる手段として、高性能 AE 減水剤などの化学混和剤が使用される。

配合設計上、流動性に対しては、セメント種類、粗骨材の最大寸法、実積率、細骨材の粗粒率 が影響を与えることが分かっている。つまり、上記の配合要因が変化した場合、所定の流動性を 得るための単位水量が異なってくる。

セメント系材料の流動性と単位水量の関係については、定性的に以下のことが明らかになって いる。

- 一般に早強性のセメントはより多くの単位水量が必要であり、低発熱系や高炉セメント、フ ライアッシュセメントを用いる場合には単位水量が低減される。
- ・粗骨材の最大寸法は、最大寸法20mmの粗骨材を使用する場合と比較して、最大寸法が30mm、 40mmの場合、単位水量の低減が可能である(低減の程度は粗骨材の種類による)。
- ・細骨材の粗粒率は小さくなるほどコンクリートの粘性が増大し流動性が低下するため、必要 な単位水量が増大する。

次に、材料分離は、水がそれ以外の材料と分離するブリーディングと、モルタルと粗骨材の分離に大別される。材料分離抵抗性に影響を与える因子としては、セメント種類や粗骨材、細骨材の粒度、粒径が挙げられるが、特に単位セメント量が最も大きな影響を与えるとされている。そ

のため、所定の流動性に対して、適切な材料分離抵抗性を確保するために必要な単位セメント量の目安が規定されている。

以上より、ワーカビリティーを意味する充填性に及ぼす配合の影響は表 2-15 のようにまとめ ることができる。

	水セメント比	セメント種類 (混和材)	単位水量	単位骨材量	細骨材率	その他備考
充填性	大	中	大	大	中	混和材によりある 程度調整が可能

表 2-15 ワーカビリティーに関する材料設計の要因

表中の「大」、「中」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に表す

一方、設計要件として遠隔封入性を考慮した場合の要求性能、すなわち"自己充填性"に関しては、土木学会の「高流動コンクリートの配合設計・施工指針」(土木学会,2012b)において、 高流動コンクリートの自己充填性は、そのレベルに応じてランク 1~3 に分類されている。自己 充填性のランクは「高流動コンクリートの充填試験」により評価が可能であり、各ランクの目安 は鋼材の最小あき(mm)で表現される。各ランクの目安は以下の通りである。

ランク1:36~60mm 程度

ランク2:60~200mm 程度

ランク3:200mm程度以上

NUMO-SC報告で示される廃棄体パッケージの形状を鑑みると、廃棄体間や、廃棄体底面と外部の金属容器の間隔から、セメント系材料の自己充填性はランク1が求められると考えられる。

また、上記指針によると高流動コンクリートは配合設計の方針により、粉体系、併用系、増粘 剤系の3種類に分類される。3者は高性能 AE 減水剤を使用することによって流動性を著しく高 める点は一致しているが、材料分離抵抗性を確保する手法に違いがある。

粉体系は、単位セメント量を増加させることにより、コンクリートの粘性を高めることにより 材料分離抵抗性を高める。粉体系は、単位セメント量が大きいため、一般には水セメント比が小 さい、高強度コンクリートの範疇となるものが多い。

増粘剤系は、増粘剤を使用してコンクリートの粘性を高める手法で、粉体系と比べて単位セメント量を少なくできるメリットがあるものの、上記指針ではランク1への適用対象外としている。 併用系は、増粘剤系と比較して少量の増粘剤を使用する。そのため、粉体系より選定できる水 セメント比の範囲が粉体系より広い。また、使用できるセメント種類が多岐にわたる。

増粘剤系は、自己充填性ランク1の対象外であるため、粉体系及び併用系の特性値を以下に示 す。

粉体系高流動コンクリートの自己充填性ランク1の特性値としては、以下の指標が提案されて いる。

スランプフロー : 700mm 500mm フロー到達時間の範囲 : 5~20 秒 V75 漏斗または O 漏斗の流加時間の範囲 : 9~20 秒

上記を満たす配合の目安としては、単位粗骨材絶対容積 0.28~0.30、水セメント比 0.30~0.40

が記載されている。

また、併用系高流動コンクリートの自己充填性ランク1の特性値としては、以下の指標が提案 されている。

スランプフロー : 700mm 500mm フロー到達時間の範囲 : 5~20 秒 V75 漏斗または O 漏斗の流加時間の範囲 : 10~25 秒

上記を満たす配合の目安としては、単位粗骨材絶対容積 0.28~0.30、水セメント比はその他の 要求性能によって決定し、充填性は高性能 AE 減水剤並びに増粘剤の使用により、上記の特性値 を満たすよう制御すると、されている。

### ⑥ 施工上要求される強度発現性

施工上要求される強度発現性は、充填材を金属容器とは別工程で製作する、または、廃棄体設 置前に金属容器内に直接施工することを想定した場合の、設計要件の「製作性」、設計の目安②「直 接作業で、容器内に移送・設置できること」に関連する。

この性能は、必ずしも必要なものではないが、廃棄体パッケージの製作過程において、充填材 の生産効率を向上するためには、ある程度早期に自重に耐えられる程度の強度発現性を有してい る必要がある。

建築学会の「コンクリートの調合設計指針・同解説」(日本建築学会,2015)によると、施工上 要求される強度発現性は、所要の材齢において発現する圧縮強度で表し施工上支障のないように 定める、とある。廃棄体パッケージにおいては、充填材作製工期の目安が設定されるであろうが、 設定された工期に応じて、必要な強度発現性を材料に付与する必要があり、配合上はセメント種 類により調整が可能である。

#### ⑦ 放射線環境下における水素ガス発生性

廃棄体パッケージの設計要件の「構造安全性」に係る設計の目安として、⑥「充填材から発生 するガス圧は、できる限り小さいこと」が挙げられている。特にグループ2及びグループ4Hの ように表面線量が高い廃棄体に対して、充填材に含まれる水分を分解することによって生じる水 素ガスの量を規定するものである。よって、充填材として乾燥砂を使用する場合、本設計の目安 は概ね無視することができる。一方、充填材にセメント系材料を使用する場合、セメントペース ト中に存在する水は廃棄物から放出された放射線に曝され水素ガスを生成する (Bibler, 1978) た め、考慮しなければならない。

充填材は、廃棄体パッケージの外側の金属容器によって密閉された空間に存在するが、充填材 に含まれる水から水素ガスが発生した場合、容器内部の圧力が高まり外側の金属容器に不適切な 圧力が発生する可能性がある。充填材にセメント系材料を用いる場合、このような不測の事態が 発生しないよう水素ガスの放出は許容可能なレベルに制限する必要がある。

セメント系材料に放射線が作用した場合に生じる水素ガス発生量を制御する手法に関しては、 配合設計や乾燥等により外部に水分を逸散するなど製作工程を工夫することにより水素ガス発生 を抑制することができる可能性がある。放射線環境下における水素ガス発生性に及ぼすセメント 系材料の要因について Chartier ほかの報告 (Chartier et. al., 2018) があり、主にこの知見から 配合要因の関与を示す。

#### (a) 単位水量

セメントペースト中の水が形態によらず放射線分解される場合、セメントペーストの水素ガス 収率G(H<sub>2</sub>)は配合中の全水量に比例することが予測される。一方で、細孔中の水はセメント水 和物中の結合水よりも水素ガスを生成する可能性がより高いと仮定している研究事例もある

(Bouniol・Bjergbakke, 2008)。Chartier ほか (Chartier et. al., 2018) は、水セメント比 0.2、 0.3、 0.4、 0.5、 0.6 のセメントペーストを作製し、外部ガンマ線照射によって放射線分解によ って放出される水素ガスの量を計測した。結果は "Fig. 2. Radiolytic hydrogen yields of Portland cement pastes as a function of the total amount of water. (Chartier et. al., 2018)"に示され る通りである。

"Fig.2 (Chartier et. al., 2018)"(上)によると、普通ポルトランドセメントペーストの水素ガ ス収率 G (H<sub>2</sub>)は、セメントペースト中に含まれる全水量とほぼ比例関係がみられるものの、全 水量が分解したときの推定値("Fig.2 (Chartier et. al., 2018)"(上)中の実線)と比較してやや小 さい。一方、白色ポルトランドセメントの水素ガス生成は他のものより高く実線に近い。

セメントペースト中の水は、主に C-S-H または Ca(OH)2 などの水和物として化学的に結合し ているものと、自由水としてセメントペーストの空隙に存在しているものに分けられるが、水セ メント比によってその割合は異なる。特に、水セメント比が 0.3 以下のセメントペーストは、自 由水の割合が小さいと考えられる。にもかかわらず、水セメント比が 0.2-0.6 の間で、G (H2) と 全水量との間には比例関係がみられている。

以上の結果は、放射線環境下における水素ガスの発生を抑制するためには、配合上の水分量を 最小化することが効果的であることを意味している。また、充填材を金属容器とは別工程で製作 する、または、廃棄体設置前に金属容器内に直接施工することを想定した場合において、廃棄体 を格納する前に、乾燥を施しセメント系材料内の自由水を減少させる手法も有効といえる。

#### (b) 骨材量

セメントペーストの水素ガス発生量は全水量に比例しているため、充填材としてモルタルを使 用する場合には、セメントペーストより含水量の小さい砂の量を調整することによっても水素ガ ス発生性を抑制できる。

"Fig. 3. Radiolytic hydrogen yields of Portland cement mortars (water/cement = 0.4, variable sand/cement ratio from 0 to 3) as a function of the total amount of total water. (Chartier et. al., 2018)"では、砂セメント比をパラメータとしたモルタル試験体のG(H<sub>2</sub>)であるが、モルタルの水素ガス発生量もモルタル中の全水量に比例しており、したがって 3)⑦(a)の結果をモルタルにも適用できることを示唆している。このことは、充填材の骨材量を大きくすることで、配合中の全水量を低減することが可能であることを意味している。

#### (c) 混和材、剂

混和材に関しては、Chartier ほか(Chartier et. al., 2018)は、フライアッシュ、石灰石微粉 末、シリカ質フィラーに関する実験が行われており、ガンマ線照射下での水素ガス生成に対して 有意な影響を及ぼさないとしている。一方、Lewis・Warren(Lewis・Warren, 1989)は、高炉ス ラグを含むモルタルにおいては、含有する硫化物や鉄イオンと OH ラジカルとが反応するため、 H<sub>2</sub>発生量が増えると考察しており、統一した見解はない。

また混和剤に関しては、特に減水剤の影響を把握することが重要である。

3) ⑦ (a)や 3) ⑦ (b)で述べた水素ガス発生抑制手法、すなわち配合中の全水量を減らす対策はセメント系材料の充填性の低下を伴う。減水剤は、充填性の低下を補う一般的な手法であり、

減水剤の使用が水素ガス発生性状に及ぼす影響は把握しておかなければならない。

この点に関して Chartier et. al., 2018 は、三種類の高性能減水剤(①ポリナフタレンスルホン酸カルシウム系、②ポリナフタレンスルホン酸ナトリウム系、③ポリアリールエーテル系)の影響を実験的に調査している。なお、これら三種類の混和剤の添加量は流動性によって設定しているため、各 SP について添加量は異なる(①:0.8 %/C、②:0.056 %/C、③:0.395 %/C)。

各減水剤を使用した場合の放射線水素ガス発生量の結果は"Fig. 4. Influence of various superplasticizer on radiolytic H2 production of Ultimat SR0 cement pastes (Chartier et. al., 2018) "に示される。この図より、セメントペーストの水素ガス生成に対して上記三種類の SP は 大きな影響を及ぼさないことが分かる。

# (d) 還元種 (スカベンジャー)

「スカベンジャー」と呼ばれる、セメント系材料の水素ガス発生を抑制する材料が提案されて いる(Pastina et.al., 1999)。スカベンジャーがセメント系材料の性能を損なうことなく機能する 場合、水素ガス発生抑制の大きな対策になり得るが、Chartier et. al., 2018 によると、三種類の スカベンジャー(モリブデン酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム)は、セメント ペースト中においてそれぞれ以下の理由によって水素ガス抑制のための最良の方法ではないこと を指摘している。

- ・モリブデン酸ナトリウムの水素ガス抑制効果はセメントペースト中において限定的である
- ・硝酸ナトリウムは十分な水素ガス抑制効果を持っているが、セメントペースト中で亜硝酸塩
   を形成し、廃棄物パッケージの爆発危険性を高める。
- ・亜硝酸ナトリウムも水素ガス抑制効果は大きいが、代わりに N<sub>2</sub>O、NO ガスが発生するため、
   容器内の圧力抑制効果が小さい。

なお、スキャベンジャーに関する詳細は 2.2.4(1) 3) ①に示す。

(e) まとめ

3) ⑦ (a)から 3) ⑦ (d)の知見より、放射線環境下における水素ガス発生性に及ぼす配合の影響は以下のようにまとめることができる。

	水セメント 比	セメント種類 (混和材)	単位水量	単位骨材量	細骨材率	その他備考
放射線環境下 における水素 ガス発生性	小	中	大	大	小	<ul><li>硬化後乾燥</li><li>により調整</li><li>可能</li></ul>

表 2-16 放射線環境下の水素ガス発生性に関する材料設計の要因

表中の「大」、「中」、「小」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に表す

# ⑧ 放射性核種の収着性

放射性核種の収着性は、廃棄体パッケージ内の充填材の設計の目安に挙げられていないが、廃 棄体パッケージ内で地下水に溶出した放射性核種の溶出を抑制するため、廃棄体パッケージ内充 填材への収着機能が期待されている。特に、廃棄体パッケージ Gr1 では I-129 を多く含む廃棄物 が、Gr2 では C-14 を多く含む廃棄物が格納されているため、これら以外の核種も含有されるが、 両者に対する収着機構の理解は重要である。本節では、主要なセメント水和物の収着性能ならび に C-14、I-129 の収着機構に関する主な既往の研究を示す。 セメントペースト中の主な固相は非晶質の C-S-H ならびに結晶質の Ca(OH)2 であり、それ以 外にエトリンガイト (AFt)、モノサルフェート (AFm)、ハイドロガーネットおよびハイドロタ ルサイトなどが含まれる。これらすべての水和物は溶解した放射性核種に対して吸着表面を提供 するが、収着性能は水和物によって異なる。

最も高い収着性能を有する水和物は非晶質の C·S·H とされている。C·S·H は収着特性に影響 を与えるナノ細孔を多く保持し、非常に大きな表面積を有するため、収着サイトの表面密度が高 い。また、C·S·H の表面ゼータ電位は C·S·H の Ca/Si 比に依存して変化する。すなわち、高い Ca/Si モル比を有する C·S·H は正電荷を有しアニオンを吸収する傾向がある。カルシウムの溶 脱などの経時変化に従って Ca/Si モル比が減少するにつれて、表面電荷は負側に移動し、約 1.2 の Ca/Si モル比で陽性を失い、より低い Ca/Si モル比では負電荷を有する。したがって、低い Ca/Si 比を有する C·S·H はカチオン種にとって良好な収着剤となり得る。以上のことから、Ca /Si モル比によって C·S·H はカチオンとアニオンの両方を吸着できる吸着挙動を示す。また、高 い Ca/Si 比の C·S·H は、ヨウ化物の還元種となることが実証されている(Atkins・Glasser, 1992)。

以上より、セメントペーストの収着性能を考えたとき、C-S-H の生成量と Ca / Si モル比が収 着性能の主要因と考えることができるが、これらの要因はセメントの水和反応ならびに周辺環境 の影響により時間とともに変化する。Wang et al., 2012 によると、C-S-H の収着特性は pH によ って 4 つの状態に分類できる。まず、1) アルカリ金属水酸化物の溶解(pH 13.5)、次に、2) 水 酸化カルシウムの飽和(pH 12.5)、次いで 3)周囲の浸透水と C-S-H の平衡(12.5~10.5)、最後 に 4)カルサイト pH(10.5 以下)である。そのため一様な収着性能を保持することには困難が伴 うが、I-129 に対して高い収着性能を保持するためには、pH を高く保つ必要がある。

一方、その他の水和物に関して、Ca(OH)2に関しては研究事例が少ないが、Ca(OH)2のヒドロ キシ基は、水酸化物で置換することにより、金属イオンと結合する、あるいは、ハロゲン化物、 塩化物およびヨウ化物などのアニオンを収着する可能性がある(Gougar et al., 1996)。一般に、 アニオンとオキソアニオンの結合は弱いとされているが、一部のオキソアニオンは、Ca(OH)2に 対してある程度の親和性を有することが報告されている(Cornelis et al., 2008)。

AFtを構成するイオン成分(カルシウム、アルミニウム、硫酸塩)は、複数の種類のイオンと 置換する可能性がある。これまで報告されている例としては、Sr<sup>2+</sup>や Ni<sup>2+</sup>などの二価カチオンは カルシウムと置換する。また、 3 価の金属イオンがアルミニウムと置換し、CO<sub>3</sub><sup>2・</sup>、Cl<sup>-</sup>などの陰 イオンは、硫酸塩と置換される。また、ストロンチウムは構造的に AFt に取り込まれていること が判明している(Iwaida et al., 2000)。

AFm は、二価および三価の重金属イオンおよび多様な陰イオンを吸着することが知られている。また、AFm はヨウ化物を AFt よりも良好に収着する(Mandaliev, 2011)。ストロンチウム は AFt 同様、構造的に AFm にも取り込まれていることが判明している。

セメント系材料による C-14 の収着に関する既往の研究では、C-14 の収着機構は大別して 1) 陽性部位への吸着、または 2) 沈殿が挙げられている(Evans, 2008)。

Noshita et al., 1996 はセメントに含まれる SiO<sub>2</sub> と CaO の反応により、<sup>14</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>がセメント表面に静電的に吸着されることを示唆している(Noshita et al., 1996)。また、Banba et.al.は、この固定化がセメント中のコロイド化合物への吸着によるものであると示唆した(Matsumoto et al., 1994)。以上の現象を利用して、普通ポルトランドセメントに SiO<sub>2</sub> を添加することで C-14 の 収着分配係数 Kd を 2,000 から 7,000ml/g に増加することが報告されている。

セメント系材料による I-129 の収着は、C-S-H の Ca / Si 比の増加に伴って増加することが示 されている。これは上述のとおり、I が静電的に収着されたことを示唆している。

他の水和物では、 AFm が効率的な還元種であることが示されている。Toyohara et al., 2000

は、CaSO<sub>4</sub> と Ca(OH)<sub>2</sub> を混合した 3 つの市販のアルミナセメントを用いて、ヨウ化物の収着性 状を実験的に取得したが、CaSO<sub>4</sub>をアルミナセメントに添加して、SO<sub>4</sub>: Ca のモル比を 0.16 と した場合に最高の収着性状を得た。このとき、I<sup>-</sup>は 4CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・13H<sub>2</sub>O 中の OH を置換して新 しい水和物 3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaI<sub>2</sub>・12H<sub>2</sub>O を生成した。また、I<sup>-</sup>の収着および脱着は可逆的である ことを示した。

#### (2) 廃棄体パッケージ製作過程における熱影響に関する調査

## 高温加熱による強度低下

廃棄体パッケージの上蓋は、溶接によって外側の金属容器と接合される事が想定されている。 このとき廃棄体パッケージ内の充填材は、溶接作業時に発生する熱によって一定時間にわたって 高温履歴を受ける。充填材にセメント系材料を使用する場合には、溶接作業によって生じる物性 の変化を見込んでおく必要がある。本章では、セメント系材料に高温が作用した場合の機械的特 性の変化並びにその他の変状について既往の研究を取りまとめる。なお、ここではポルトランド セメントを主成分としたセメント系材料を取りまとめたものであり、アルミナセメント等の特殊 セメントに関しては公開情報が少なく、下記の知見を適用できない可能性がある。

① 強度

Ma ほか (Ma et.al., 2015) が示す "Fig. 1. Residual compressive strength of concrete at elevated temperatures (Ma et.al., 2015)"は、既往の研究の中から、配合条件によらず、拘束 応力が掛かっていない条件の供試体の結果を整理したものである。図に示されるように、コンク リートが高温にさらされたとき、コンクリートの圧縮強度は低下する。この傾向そのものはコン クリートの材料、配合によらない。

この図によると、受熱時間や速度の記載はないが、高温に加熱した後のコンクリートの残留圧 縮強度は以下の3つの段階に分けることができる。

- (1) 室温~300℃:コンクリートの圧縮強度は一定に保たれるかわずかに増加する。
- (2) 300~800℃:コンクリートの圧縮強度は劇的に低下する。
- (3) 800℃以上 : コンクリートの圧縮強度はほとんど失われる。

これらの傾向は、"Fig. 2. Residual flexural strength of concrete at elevated temperature (Ma et.al., 2015)"、"Fig. 3. Residual splitting tensile strength of concrete at elevated temperatures (Ma et.al., 2015)"に示されるように、曲げ強度、引張強度についてもほぼ同様であるが、圧縮 強度と比較して、(1)の段階から低下がみられる実験結果が多くみられる。

以上の強度低下に及ぼす原因としては、水分の蒸発、水和物の分解、骨材の分解と考えられて いる。

温度の上昇に伴い、自由水の外部への移動は促進されコンクリートの温度が 105℃を超えたあ たりで化学的結合水を失い始める (Feldman, 1971)。しかしながら、最高 300℃程度まで、高温 と高圧条件により、未水和セメントの水和が促進される可能性があるため強度が上昇する可能性 もあり得る (Saad et al., 1996)。この傾向は特に、水分拡散係数の小さい高強度コンクリートで 強い。この未水和セメントの高温域における水和が段階(1)で圧縮強度が強度を保つ、あるいは 部分的に上昇する現象の原因と考えられている。

高温時の水和物の分解に関しては、まず、エトリンガイト、モノサルフェートのアルミ系水和 物が 110~150℃で脱水する(Taylor, 1997)。次に 350℃以上で、Ca(OH)<sub>2</sub>が CaO と H<sub>2</sub>O に分 解される。このとき混和材が含有されていれば、高温でポゾラン反応が促進されて C-S-H に変換 される場合もある(Piasta et al., 1984; Peng·Huang, 2008; Ibrahim et al., 2012)。 Ca(OH)2 の分解そのものはコンクリートの強度に大きな影響を与えないとされているが、高温後の冷却時 に CaO の再水和により膨張が引き起こされる(Lin・Lin, 1996)ため、結果として冷却後のコン クリートの強度を大きく低下させる。次に C-S-H は約 560℃で分解し始めコンクリートの強度 は温度の増加に伴って低下する。

600℃以上の温度になると、コンクリートを構成する骨材も相変化を起こす、例えば珪質系の 骨材は膨張を引き起こし、石灰系の骨材は崩壊を起こす。これらの要素も 800℃以上の急激な強 度低下に寄与していると考えられる。

# ヤング係数

"Fig. 4. Residual modulus of elasticity of concrete at elevated temperatures (Ma et.al., 2015)"に示されるように、ヤング係数も圧縮強度などと同様に、温度の上昇とともに減少するが、現象の程度は圧縮強度より曲げ強度や引張強度の傾向に近い。また、応力・ひずみ曲線は高温になるほど平坦になり、ピーク応力は右方向にシフトすることがわかっている。

この原因としては、上記の水分蒸発、水和物の分解に加えて、骨材とセメントペーストの線膨 張係数差によって生じる骨材界面の損傷の影響(Fu et al., 2004)も考えられる。

#### 2) 爆裂

1)で述べた機械的特性の段階的な低下とは別に、高温時にコンクリートの機械的特性を大幅に 低下させる現象として「爆裂」が報告されている(Consolazio et al., 1998)。

爆裂のメカニズムは、気孔内の蒸気圧と熱応力の2つの側面から説明されている。

硬化したコンクリートには、その細孔内に水分が含まれているが、コンクリート表面が十分に 高い温度にさらされると、水の一部が気化してコンクリートから大気中に移動すると同時に、コ ンクリートの内部にも移動する。高温加熱による熱勾配によって、コンクリート内部に移動した 水分は凝縮し、徐々に飽和層が形成される。この層はコンクリート内部への水分のさらなる移動 の抵抗体となるため、大気側への移動が促進される。

このとき、水セメント比が小さくコンクリートの細孔構造が十分に緻密であるか、加熱速度が 十分に高い場合、水分の大気層への移動が間に合わず、結果としてコンクリート中の細孔圧力が 大きく増加する。そして、細孔圧力がコンクリートの引張応力を上回る場合、コンクリートの破 壊が生じる。

#### 3) コンクリートの配合と高温加熱の影響の関係

# ① 水セメント比及び含水率

一般に、水セメントが大きいコンクリートほど圧縮強度の損失量が大きいとされている。この 傾向は、水セメント比が 0.23~0.70 程度のコンクリートで確認されている(Phan et al., 2001; Poon et al., 2001; Wang, 2008) ため、実用的な配合のほぼ全域でみられる現象である。

しかしながら、2)で述べたように、水セメント比が小さいほど高温域で爆裂は生じやすい。こ れはより小さい水セメント比の場合、セメントペーストがより緻密になり、水分拡散係数を低下 することで、細孔内の圧力増大が大きくなるためである。山崎らによると、爆裂により表面がは がれる面積は、水セメント比の増大に伴い減少し、水セメント比が 50%程度になるとほとんど爆 裂は発生しないとしている(山崎・西田, 1998)。

また、水セメント比関わらず、高温にさらされたときのコンクリートの含水率は、爆裂に大き

な影響を及ぼし、含水率の増加に伴って、爆裂の可能性が増大する。

#### ② 骨材の種類

一般的に、花崗岩のように珪質骨材でできたコンクリートは、石灰石を使用したコンクリート と比較して高温時の強度低下が大きい。これは、珪質骨材は石灰系骨材より低温で分解するため と考えらえる。一方、石灰石を使用したコンクリートは、高温時に爆裂が発生しやすいとの報告 がある(Li et al., 2011)。

# ③ 混和材

フライアッシュとスラグを混入することにより、900℃~1050℃程度の高温まで加熱した後に、 より高いレベルでコンクリートの機械的特性を維持することができる。混和材を混入した残留圧 縮強度及びヤング係数はそれぞれ 1.2~510%、1.3~117% 増加する。

混和材を混入したコンクリートは爆裂に対しても高い耐性を示すようである(Poon et al., 2001; Heikal et al., 2013; Xu et al., 2003; Mendes et al., 2008)。Aydin (Aydin, 2008)の研究によると、 フライアッシュもしくは高炉スラグを混入したコンクリートを 900℃まで加熱した試料において、試料中にゲーレナイトの形成を検出しており、このような物質が細孔を埋めることにより残存強度が増加した可能性がある。

#### ④ 繊維

対高温加熱に関する繊維を用いた既往の研究では、ポリプロピレン及び鋼繊維が使用されている。ポリプロピレン繊維は一般に、高温加熱後のコンクリートの残留圧縮強度及びヤング係数の改善には大きな影響を与えないものの、400℃未満の温度領域では、曲げ強度や引張強度の改善には寄与するようである。しかしながら、ポリプロピレン繊維の融点及び発火点はそれぞれ約150℃及び400~500℃であるため、このような高温に晒された場合、ポリプロピレン繊維は溶融し、曲げ及び引張にも貢献しない(Noumowe, 2005)。

一方、鋼繊維の添加は一般に、圧縮強度、曲げ強度及び引張強度の高温加熱後の残留強度を改善することができる。このような改善の理由は、鋼繊維が溶融により延性を失うまでの温度で有効なようである。また、鋼繊維はセメントペースト及び骨材より高い熱伝導率を有するため、外部強制加熱によって生じるコンクリート内部の熱勾配を低下させることができ、熱勾配に起因するひび割れの減少に貢献する(Chen・Liu, 2004)。

高温加熱時における繊維の役割として、残存強度の改善以上に重要な役割は、耐爆裂性能の向上である。この役割は、ポリプロピレン繊維、鋼繊維双方に期待できる。

ポリプロピレン繊維は、高温時の溶融及び発火のためにコンクリート中に微細ひび割れを形成 し、既存の毛細管空隙と接続して水蒸気の逃げ道を提供する。その結果、ポリプロピレン繊維を 混入したコンクリートは、繊維のないコンクリートと比較して耐爆裂性が向上する(Suhaendi・ Horiguchi, 2006; Kim et al., 2013; Han et al., 2005)。この性能の付加は、緻密なマトリクスを 形成する高強度コンクリートに対してより効果的である。耐爆裂性を得るために適切なポリプロ ピレン繊維の混入量は、コンクリート体積に対して約 0.1~0.5%が推奨されている(Aydin et al., 2008)。

鋼繊維の耐爆裂性能の向上メカニズムはポリプロピレン繊維と異なり、鋼繊維の混和によりコ ンクリートの中の熱勾配が減少することによる(Zheng et.al., 2008)。しかし鋼繊維のこの効果 は、ポリプロピレンよりも弱く、水蒸気が高温でのコンクリートの破砕を引き起こす主要な理由 である可能性がある(Chen・Liu, 2004)。 なお、第2次TRUレポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構,2005)では、有機物 及びその分解生成物の中には、核種と有機錯体を形成することにより、その化学形態を変化させ、 核種の移行挙動を評価するうえで重要なパラメータである核種の溶解度あるいは収着分配係数に 影響を及ぼすものがあることが示されている。充填材への有機繊維の使用では、この点に注意す る必要がある。

#### 4) 熱物性

溶接作業時に発生する熱によって、内部充填材がどのような温度履歴を受けるかを予測するためには、熱移動の解析が必要である。本節では、その資料としてコンクリートの代表的な熱物性 を紹介する。

一般に、コンクリートの熱伝導率は2.6~2.8W/mK、比熱は1.05~1.26kJ/kgK、熱拡散率は0.83 ~1.1×10<sup>-6</sup>m<sup>2</sup>/s程度である(Neville,2004)。しかし、コンクリートの熱物性は、一般に体積の大 部分を占める骨材の特性によって大きく影響され、同一配合のコンクリートでも、その含水状態 や温度によってかなりの幅で変動する。特に乾燥状態では、熱伝導率、熱拡散率は上記指標の2/3 程度まで低下する。また、熱物性は骨材の影響を受けることから、コンクリートとモルタルでは 大きく異なる。そのため高精度の熱物性が必要な場合には、配合条件に応じて実験的に取得した ほうがよい。

参考までに、骨材の熱的性質は岡田・六車(岡田・六車, 1981)に示される。

5) まとめ

本項では、充填材としてセメント系材料を使用した場合に、廃棄体パッケージ製作過程におけ る溶接時の熱が、セメント系材料に及ぼす影響を機械的特性の観点から整理した。以下のその概 要を示す。

- ・コンクリートが 300℃以上の高温にさらされたとき、コンクリートの圧縮強度は低下する。この傾向はコンクリートの材料、配合によらない。
- ・コンクリートのヤング係数は、圧縮強度より低い温度から低下を開始する。
- ・一般に、水セメントが大きいコンクリートほど圧縮強度の損失量が大きいが、水セメント比が 小さいほど高温域での爆裂が生じやすい。
- ・水セメント比に関わらず、含水率の増加に伴って爆裂の可能性は増大する。
- ・珪質骨材を使用したコンクリートは、石灰石を使用したコンクリートと比較して高温時の強度 低下が大きい。
- ・ポリプロピレン繊維、鋼繊維を混入することにより耐爆裂性能が向上する。

#### (3) 充填材の候補材料の調査

# 1) プレパックトコンクリートの注入モルタル

NUMO-TR-10-03「地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性」(原子力発電 環境整備機構, 2011)において、廃棄体パッケージ間の充填材への要求性能である狭隘部に隙間 なく充填するための高い流動性および分離抵抗性は、「プレパックトコンクリートの注入モルタ ル」に準じて設定することが妥当との記載がある。ここで、注入モルタルに要求される特性は以 下の二点である。

- ・良好な流動性、充填性をもち、注入作業が終わるまで特性を保持する。
- ・材料分離が少なく、注入されてから硬化するまでの間のブリーディングが少なく適度に膨張 する。

上記の特性は、廃棄体パッケージ内の充填モルタルに要求される充填性と概ね一致する。

プレパックトコンクリートの配合設計に関しては、土木学会の「コンクリート標準示方書 設計 編(2017年制定)」(土木学会,2017)で、所定の流動性、充填性、材料分離抵抗性を確保するた めの、結合材(セメント)、砂などの細骨材およびそれらの配合などについては指針類に示してあ る。そのため、過去の実工事において、プレパックトコンクリートの注入モルタルで使用された 配合は、廃棄体パッケージ内用の充填モルタルとしても使用できる可能性がある。

表 2-17 は、実工事に適用実績のあるプレパックトコンクリートの注入モルタルの配合である。

	適用先	W	С	FA	S	混和剤	Al 粉末	<b>P</b> ロート 流下時間(s)	28 日 圧縮強度
武川, 1974	橋脚	0.49	0.84	0.16	0.9	1%/C	0	16-22	27.6
正木, 1975	橋脚	0.47	0.8	0.2	1	0.3%/C	0	約 18	
丹羽ほか, 1980	発電所 山留め壁	0.49	0.82	0.18	1	1.2%/C		16-20	36.7
坂本, 1984	海中基礎	0.48	0.8	0.2	1	1.3%/C	0	18.4	42.1
依田ほか, 2002	地下基礎 ピット	0.65	1		2	1%/C	×	20.6	

表 2-17 適用実績のある既往のプレパックトコンクリートの注入モルタルの配合

表 2-17 に示されるように、依田らの配合を除き、水セメント比は 0.47-0.49 とほぼ同程度であ り、いずれも結合材としてフライアッシュを質量割合で 0.16-0.20 の割合で混合している。また、 砂結合材(セメント+フライアッシュ)比は、0.9 もしくは 1 で、こちらも同程度である。

プレパックトコンクリートの注入モルタルの特徴として、アルミニウム粉末を添加することで セメント中のアルカリと反応して微細な水素ガスを発生させ、まだ固まらない注入モルタルを膨 張させて、注入モルタルのブリーディングによる沈下を緩和させるとともに、粗骨材の下側に隙 間が生じるのを防ぎ、膨張圧によって粗骨材と注入モルタルとの付着力を高めている。

# 2) 海外のセメント系材料の配合

# 1 ANDRA

Dossier 2005 Argile –Architecture and Management of a Geological Disposal System

(ANDRA, 2005)では、廃棄体パッケージの標準仕様として、"Figure 4.1.2 Standard disposal container (ANDRA, 2005)"に示されるパッケージが提案されている。これは、セメント系材料で作製した容器に、廃棄物を格納したドラム缶を収め、同じくセメント系材料で作製した上蓋で格納する設計であり、本検討の対象である廃棄体パッケージ内の充填材とは設計要件が異なる。しかしながら、水素ガス発生や放射性核種の収着などの点では参考にできると考えられる。本節では、ANDRA の報告書からこのセメント系材料の特徴を抽出する。

#### (a) セメントおよび混和材

上記報告書では、シリカフュームやフライアッシュなどの混和材を混合したセメントが推奨さ れている。これは、セメントの硬化時に生じる水和熱を減少させることによる温度ひび割れの低 減、および、混和材の長期的な水和反応による緻密な微細構造を期待しているためである。これ により物質透過性の低いコンクリートが製造される。同じく水和反応による発熱の低減を図るた め、C<sub>3</sub>A を 5%未満に制限することを推奨している。

加えて、アルカリ骨材反応のリスクを低減するため、セメントのアルカリ(Kおよび Na)総量 を可能な限り低くすること、コンクリートの強度を十分に確保するため、セメント強さは少なく とも 42.5MPa 以上とすることを要求している。

#### (b) 水セメント比と単位水量

水セメント比(水結合材比)は、セメントおよび混和材の水和に必要な水量を確保したうえで 最小限に抑えることを目的として 0.40 未満としなければならない、としている。結合材の単位量 は 300~550kg/m<sup>3</sup>の範囲内を推奨しているため、結果として単位水量は 120~220 kg/m<sup>3</sup>未満 となる。

水セメント比をこの領域とすることで、セメントマトリクスの微細構造を緻密にすることが期 待でき、これにより外部因子による化学的劣化に対する抵抗性を高めることと同時に、機械的性 能および閉じ込め性能を確保できる、としている。

加えて報告書には、配合中の全水量の低減は放射線分解によって水素ガスの発生を制限するためにも役立つ、との記載があるが、水素ガス発生に関する具体的な設計要件および根拠は記載されていない。

#### (c) 減水剤

水結合材比 0.40 未満のコンクリートに十分な充填性を付与するためには、減水剤を使用する 必要がある。しかしながら、減水剤は主に有機物で構成されており、放射性核種の溶解度及び収 着に影響を与える可能性のある錯体の量を制限するためには投与量を調節しなければならない、 と指摘している。

#### (d) 骨材

骨材の選択におけるもっとも重要な用件は、1)アルカリ骨材反応を防止すること、2)長期的 な特性の変状を避けることであり、骨材は物理化学的に安定な石灰石を推奨している。ただし、 ドロマイト、またはアルカリ含有量の高い石灰石は避けなければならない。想定される石灰石は 少なくとも 95%の炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)を含有しなければならず、残りの 5%を構成する不 純物はいかなるアルカリ骨材反応性を含まないものとしている。

また、コンクリートの機械的特性および密度を向上させるために骨材の粒径は制限する(12.5 ミリメートル未満)、との記載があり、コンクリートの施工性(注入、圧送性)を高めるために、 必要であれば骨材形状を改質する場合もある。

#### (e) 繊維および可能な補強

コンクリートに混入される繊維は、容器に要求される機械的特性および耐久性の要件によって 必要性が生じる。使用される繊維は、腐食による膨張ひび割れを避けるためステンレス製である。 コンクリートへの繊維の添加は、微細ひび割れのリスクを低減し、材料の延性および引張強度を 改善する。ここでは 5MPa の引張強度が目標とされている。

# 2 NAGRA

2002 年に発行された「Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified highlevel waste and long-lived intermediate-level waste」(NAGRA, 2002) によると、long-lived intermediate-level waste (ILW)は、コンクリート製のコンテナに封入し、隙間をモルタルで埋め るとの記載がある。

これらのセメント系材料についての要求性能は記載されていないが、隙間を埋めるモルタルは、 放射性分解または腐食によって生成される水素を排出するため、25%の空隙を有するとある。

2018 年に発行された「Preliminary assessment of the temporal evolution of waste packages in the near field of the L/ILW repository, 2018」(NAGRA, 2018)においては、中間廃棄用のコ ンクリート容器の情報として、コンクリート容器の性能を決定する主要要因は、1)飽水状態での 劣化、2) 非飽水状態での炭酸化、3) ASR とあるものの、壁と上蓋の厚み 120mm、水セメント 比 0.4、セメント骨材比 0.2 という程度しか記載がない。

なお参考までに、廃棄物固化用のモルタルとしては以下の配合が記載されている。

							-		
	W	OPC	HTS	SF	Quartz sand	Gluconic acid	M/N-S	Clinoptilo lite	Inert quartz
SA-L- MX	757		1250	375	1950	3.12		27.6	
SA-PW- MX	514	812	253	1	125	0.909	0.621		26.5

表 2-18 NAGRA で計画されている廃棄物固化モルタルの配合

HTS: haute teneur en silice (比較的低い Al 含有量を有する硫酸塩耐性セメント)

**OPC : Ordinary Portland Cement** 

 $\mathbf{SF}:\mathbf{Silica}\ \mathbf{Fume}$ 

M/N-S : Melamine/Naphtaline-Sulfonate

#### 3) 乾燥砂

廃棄体パッケージ内の充填材の材料選定において、水素ガス発生抑制性の観点から、候補とし て乾燥砂が挙げられている。(1)項では、主にセメント系材料の性能および材料設計について述べ たが、本項では充填材としての乾燥砂が有する水素ガス発生抑制性以外の性能について既往の検 討を紹介する。

本報告書で検討している廃棄体パッケージの充填材に近い要件で、乾燥砂を検討しているもの として、JAEAから「研究施設等廃棄物浅地中処分施設における廃棄体の受入基準の設定 ・トレ ンチ処分対象廃棄体への砂充填の検討・」(仲田ほか, 2017)で、乾燥砂の充填性について検討がな されている。 この報告書では、「核原料物質又は核燃料物質によって汚染された物の第二種廃棄物埋設の事 業に関する規則」の第6条第1項第4号において、「廃棄物埋設地は、土砂等を充填することに より、当該廃棄物埋設地の埋設が終了した後において空隙が残らないように措置すること。」との 記載があることから、容器内に有害な空隙が残らない措置として、金属製角型容器内への砂によ る空隙の充填方法を検討するため、充填する砂の特性(種類、粒径、水分等)、砂充填時の加振条 件(方向、加速度、加振周波数、波形等)及び対象廃棄物への砂充填特性(空隙の状態等)等に ついて検討がなされている。

金属角型容器内に砂を充填する際の充填性に影響を及ぼす要因として、充填する砂の種類、粒 径分布、含水比、流動性を挙げ、5種類の異なる粒度分布を有する珪砂を用いた実験的検討を行 っている。その結果、乾燥砂に適した材料の特性として、

- ・粒度分布が細かい粒径のものが多いほど砂試料内の空隙が少なく充填砂に適している。
- ・先行事例2)、3)において、自然含水比状態の現地発生砂(含水比2.9%)、浚渫砂(含水比13.9%) は、加振による砂充填に適さず、鹿島珪砂は含水比が0.5~0.9%程度であったことから空隙 内への流動・充填に適している。
- ・スランプフロー試験後の広がり直径が大きく安息角が小さい方が砂の流動性はよいと考えられるが、検討試料の間では砂の粒度分布に細粒分が多いほうがスランプフロー試験後の広がり直径が大きくなる傾向が見られるものの、安息角で比較すると有意な差(2°以上)は生じなかった。

と報告している。

また,縦約 550mm、横 550mm、高さ 550mm の透明容器を用いて,充填性に関する模擬実験 を行っている。この容器には原子炉施設を構成する設備・機器のなかで、充填性の観点から最も 不利と考えられる、口径が小さい熱交換器の伝熱管が配置されている。なお,この実験では容器 の加振を前提としているため,乾燥砂に自己充填性は期待していない。与えた振動は,水平方向 の正弦波で周波数:10Hz~30Hz,加速度 1G~2G である。

模擬実験の結果、

- ・容器内は、加振時間と加速度、振動数によって到達する密度が一意的に決まる傾向が見られ、 砂は最大密度と同程度の嵩密度となる。また、土槽内の砂の密度は均一となっている。
- ・片側を閉塞した細管は、充填がされにくい傾向がある。このため、細管は両端を開口する方が 望ましい。
- ・両端開口にした細管であっても、加振方向に直角に配置した場合、また、仰角をつけて設置した配管は、充填されにくい傾向があるため、できる限り加振方向に平行で、水平に近い状態で、金属製角型容器に収納することが望ましい。

等の知見を得ている。

以上のことから、乾燥砂を充填材に用いる場合の候補材料として珪砂は有力であると考えられ るが、狭隘な空間への充填を確実にするためには容器そのものを加振する必要があると考えられ た。

4) まとめ

本項では、廃棄体パッケージ内の充填材の材料選定において、参考となる既往の知見に関して調査を行った。

1)項では、充填モルタルの参考例として、プレパックトコンクリートの注入モルタルの実績配 合を5例挙げ、水セメント比は概ね0.47-0.49程度であること、結合材としてフライアッシュを 質量割合で0.16-0.20の割合で混合していること、砂結合材比は、概ね1であることが示された。

また、2)項では、海外の放射性廃棄物処理施設のセメント系材料の特徴を抽出するため、 ANDORA と NAGRA の報告書からセメント系材料に関する記載の要約を示した。その結果、両 機構の報告書にはいずれも、鋼材の容器と廃棄体の間の空間を充填する、という用途でのセメン ト系材料の仕様は見られなかったものの、外側容器に使用するコンクリートとして、水セメント 比 0.40 程度以下の配合を計画していることが確認された。この意図としては、セメントマトリク スの微細構造を緻密にし、外部因子による化学的劣化に対する抵抗性を高めることと同時に、機 械的性能および閉じ込め性能を高めることが考えられた。

3)項では、充填材として乾燥砂を用いる場合を想定して、廃棄体パッケージの充填材に近い要件で、乾燥砂が有する水素ガス発生抑制性以外の性能を検証した既往の検討を報告した。その結果、乾燥砂の種類としては珪砂が有力であること、狭隘な空間への充填を確実にするためには、容器そのものを加振する必要があることが考えられた。

#### (4) 廃棄体種類の特徴と充填材性能の整理

本章では、(3)項までの内容を基に、廃棄体種類に応じて最適な充填材を選定するために、廃棄 体種類の特徴とそれに対応する充填材の性能を整理する。

1) グループ1

グループ1の特徴並びに想定されるパッケージ概要を以下に示す。

廃棄体種類:グループ1(廃銀吸着材のセメント混錬固化体)

形状(容器): 200L ドラム缶

- 特徴: ・人工バリアおよび天然バリアへの収着性が低い I-129 を多く含む
  - ・熱は高くならないと想定

グループ1で特筆すべき事項としては、廃棄体にI-129を多く含んでいることであり、セメン ト系充填材にI-129に対する収着性が付与されることが望ましい。また、放射能はそれほど高く ないため、水素ガス発生抑制性は比較的低く見積もってもよい。

以上を踏まえ、充填材候補材料の性能との対応表を表 2-19 に記す。

# 2) グループ2

グループ2の特徴並びに想定されるパッケージ概要を以下に示す。

廃棄体種類:グループ2(ハル・エンドピース圧縮体/返還廃棄体) 形状(容器): キャニスタ

- 特徴: ・人工バリアおよび天然バリアへの収着性が低い C-14 を多く含む
  - ・放射能が高い
  - ・発熱量が比較的大きい

グループ2で特筆すべき事項としては、廃棄体にC-14を多く含んでいることであり、セメン ト系充填材にC-14に対する収着性が付与されることが望ましい。加えて、発熱量も比較的大き いため、収着性に関する長期的な熱変性の影響を注視したほうが望ましい。

また、放射能が高く充填材の水を分解し、水素ガスが発生することが懸念されるため、水素ガス発生抑制性が要求される。

廃棄体パッケージの形状上の特徴としては、キャニスタ下部と外部容器底面との間に 50mm 程 度の隙間があることから、充填モルタルや乾燥砂を使用する場合には、高い充填性が要求される。

以上を踏まえ、充填材候補材料の性能との対応表を表 2-20 に記す。

3) グループ3

グループ3の特徴並びに想定されるパッケージ概要を以下に示す。

廃棄体種類:グループ3(低レベル濃縮廃液のアスファルト固化体およびモルタル充填固化体) 形状(容器): 200Lドラム缶

特徴: ・硝酸塩を多く含み、各種の収着性・溶解度へ影響を及ぼす可能性がある

グループ3で特筆すべき事項としては、廃棄体に硝酸塩が多く含まれていることであり、セメント系充填材に収着性を期待する場合、硝酸塩が収着性に及ぼす影響を注視したほうがよい。 以上を踏まえ、充填材候補材料の性能との対応表を表 2-21 に記す。

4) グループ4

グループ4の特徴並びに想定されるパッケージ概要を以下に示す。

廃棄体種類: グループ4(可燃、難燃、不燃廃棄物のモルタル充填固化体など) 形状(容器): 200Lドラム缶、角型容器、ハル缶、インナーバレル 特徴: ・その他

・発熱量が大きいものが含まれる

(グループ 4L: 発熱量が小さい、グループ 4H: 発熱量が大きい)

グループ4で特筆すべき事項としては、発熱量が比較的大きい廃棄体が含まれること(グループ4H)、放射能が高い廃棄体が含まれる可能性があることであり、充填材の熱変性の影響ならび に水素ガス発生抑制性を把握しておくことが望まれる。

廃棄体パッケージの形状上の特徴としては、様々な種類のパッケージが適用される可能性があるため、充填材を金属容器とは別工程で製作する、または、廃棄体設置前に金属容器内に直接施工することを想定した場合、形状に応じた充填性を付与する必要がある。また、充填モルタルや 乾燥砂を使用する場合には、高い自己充填性が要求される。

以上を踏まえ、各グループの廃棄体と充填材候補材料として挙げた、乾燥砂、充填モルタル、 および、乾燥したコンクリートの性能との対応表を、以下に記す。

# 表 2-19 廃棄体種類グループ1における充填材候補材料の性能との対応表

廃棄体種類:Gr1(廃銀吸着材のセメント混練固化体)

# 特徴:・人工バリアおよび天然バリアへの収着性が低いI-129を多く含む

形状: 200Lドラム缶 ·熱は高くならないと想定															
				乾燥	したコンク	リート					充填Ŧ	ルタル			
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大							
直接作業で、容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	Ø	大	大	小	小	小								
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	_														
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	中	大	大	混和剤の影響大	Δ
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大	0	大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
	ポアソン比	-	-	_	_	_	_	_	-	_	_	_	_	-	-
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	<ul> <li>(硬化後乾燥</li> <li>により調整</li> <li>可能)</li> </ul>	小	中	大	大	小		Δ	小	中	大	大	小	Ø
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
を目安とし、容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	-	_	-	_	_	_	_		_	_	_	_	_	_
	クリープ	0	中	中	中	中	小	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	Ø
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする		Ø							Ø						Ø

廃棄体種類: Gr2(ハル・エンドピース圧縮体/返還廃棄(	特徴:・人エバリアおよび天然バリアへの収着性が低いC-14を多く含む														
形状:キャニスタ				・放射	能が高い	1									
パッケージ形状:パッケージB キャニスタ底面とパッケージ	ジ底板の間に隙間あり			·発熱	量が比	較的大調	きい								
				乾燥l	したコンク	リート			充填モルタル						
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大							
直接作業で、容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	Ø	大	大	小	小	小								
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	_														
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	中	大	大	混和剤の影響大	Δ
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
	ポアソン比	-	-	-	_	-	-	-	—	-	-	—	-	-	-
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	〇 (硬化後乾燥 により調整 可能)	小	中	大	×	小		Δ	小	中	×	×		Ø
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
  積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
を目安とし、容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	_	_	_	—	_	_	_	_	_	_	_	_	_	—
	クリープ	0	中	中	中	中	小	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	Ø
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする		Ø							Ø						O

# 表 2-20 廃棄体種類グループ2における充填材候補材料の性能との対応表

# 表 2-21 廃棄体種類グループ3における充填材候補材料の性能との対応表

廃棄体種類: Gr3(低レベル濃縮廃液のアスファルト固化体およびモルタル充填固化体) 特徴: ・硝酸塩を多く含み,各種の収着性・溶解度へ影響を及ぼす可能性がある 形状: 200Lドラム缶

				乾燥	したコンク	リート			充填モルタル						
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大							
直接作業で, 容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	Ø	大	大	小	小	小								
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	-														
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	中	大	大	混和剤の影響大	Δ
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
	ポアソン比	-	-	_	_	_	_	_	_	-	-	-	-	_	_
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	<ul> <li>(硬化後乾燥</li> <li>により調整</li> <li>可能)</li> </ul>	小	中	×	大	小		Δ	小	中	×	大		Ø
	強度	O	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
を目安とし、容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	-	-	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_
	クリープ	0	中	中	中	中	小	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	Ø
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする		Ø							Ø						Ø

# 表 2-22 廃棄体種類グループ 4L における充填材候補材料の性能との対応表

廃棄体種類: Gr4L(可燃,難燃,不燃廃棄物のモルタル充填固化体など) 特徴:・その他															
形状: 200Lドラム缶, 角型容器, ハル缶, インナーバレル				(・発熱	設置が小	いさい)									
パッケージ形状:様々なパッケージ形状に対応する必要か	がある														
		乾燥したコンクリート						充填モルタル							
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大							
直接作業で、容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	Ø	大	大	小	小	小								
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	_														
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	中	大	大	混和剤の影響大	Δ
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
	ポアソン比	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	<ul> <li>(硬化後乾燥</li> <li>により調整</li> <li>可能)</li> </ul>	小	中	×	×	小		Δ	小	中	×	大		Ø
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
を目安とし、容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	-	_	-	_	_	_	_	-	-	_	_	-	_	_
	クリープ	0	中	中	中	中	小	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	Ø
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする		Ø							Ø						Ø

表中の「大」、「中」、「小」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に、「◎」、「○」、「△」はセメント系材料配合の選定による対応の容易さを相対的に表す。「―」は関 与しない(対応できない)か関与があっても影響が極めて小さいことを表す。網掛け(表中セルのグレー色)は、考慮しなくてよいことを表す。

I-88

# 表 2-23 廃棄体種類グループ 4H における充填材候補材料の性能との対応表

廃棄体種類: Gr4H(可燃,難燃,不燃廃棄物のモルタルチ 形状: 200Lドラム缶,角型容器,ハル缶,インナーバレル	を填固化体など)		特徴:	・その ・発熱	他 量が大	きい									
パッケージ形状:様々なパッケージ形状に対応する必要カ	がある														
		乾燥したコンクリート						充填モルタル							
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大							
直接作業で、容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	Ø	大	大	小	小	小								
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	_														
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	中	大	大	混和剤の影響大	Δ
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
	ポアソン比	—	-	-	-	-	-	-	Ι	-	-	-	-	-	-
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	<ul> <li>(硬化後乾燥</li> <li>により調整</li> <li>可能)</li> </ul>	小	中	×	×	小		Δ	小	中	×	×		Ø
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
 積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
を目安とし、容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	-	_	_	-	_	_	-	-	-	_	_	_	_	_
	クリープ	0	中	中	中	中	小	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	O
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする		Ø							Ø						Ø

# 2.2.4 水素ガス発生量及び物性値の概略把握のための試験

本検討では、水素ガス発生量を低減する廃棄体パッケージ内充填材の材料種、仕様を検討する にあたり、廃棄体パッケージ内充填材の含水率等の特性と放射線分解による水素ガス発生量の関 係を把握することを目的とした。

平成 30 年度は、配合の異なる試験体の G 値を測定して、試験体の特性と水素ガス発生量の間の傾向を整理した。また、併せて、今後の廃棄体パッケージ内充填材の仕様決定に有用な物性値の概略把握のための要素試験を実施し、結果をまとめた。

#### (1) セメント系材料の放射線分解による水素ガス発生に関わる情報の整理

本試験においてセメント系材料から発生する水素ガスを評価するにあたり、水の放射線分解に よる水素ガス発生に関する基礎的知見を、セメント系材料を用いることを念頭として既往の知見 を調査した。また、水の放射線分解による評価方法として、測定装置および水素ガスの検出・定 量法を調査し、以下に整理して示す。

#### 1) 水の放射線分解による水素ガス発生メカニズムおよび評価方法の調査

# ① 水の放射線分解による水素ガス発生メカニズム

水の放射線分解による水素ガス発生の算定では、水の放射線分解による水素の放射線化学収率 (G値:吸収エネルギー100 eV あたりの生成分子数)として、GH2=0.45 という値が用いられて きた。これは常温常圧の液体水を、パルスラジオリシス法を用いて中間生成物の反応速度を抑え た上で確立された値である(Spinks・Woods, 1990; 室屋, 2017)。

水の放射線化学反応については、非常に複雑な反応が絡む。室屋(室屋,2017)はその研究範 囲を高温水や臨界水まで拡張して、高線量場である原子炉中における放射線化学反応の理解に貢 献している。純水の放射線分解機構は非常に精密に生成物や各生物の反応速度などがわかってお り、既に研究されている様々なイオン類などとの反応速度定数を加味すれば、水溶液の放射線照 射によって生成する最終生成物の収率をかなり精度よく予測することができると考えられる。し かしながら、純水中であっても、水素分子生成メカニズムは完全には解明されていない。

放射線エネルギーが付与された領域 (スパー)では、水分子の電子励起・イオン化により、3 つのラジカル種 ( $(e^{-})_{aq}$ ,  $\cdot H$ ,  $\cdot OH$ )が生じる。これらがスパー内やそのスパーが重なって形成するトラックで反応して 2 つの分子種 ( $H_2O_2$ ,  $H_2$ )が生じる。

#### H<sub>2</sub>O -放射線→ (e<sup>-</sup>)<sub>aq</sub> + (H<sup>+</sup>)<sub>aq</sub> + •H + •OH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (式 2.2-10)

水素分子生成反応は、これまで次の3つの反応が主流であるとされ、特に最初の2つが重要とされてきた。

$$\begin{array}{ll} (e^{-})_{aq} + (e^{-})_{aq} + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^{-} & (\ensuremath{\vec{x}}\ 2.2\ensuremath{\text{-}11}\ 2.2\ensuremath{\text{-}11}\ (e^{-})_{aq} + \ensuremath{\text{+}H}\ + H_2O \rightarrow H_2 + OH^{-} & (\ensuremath{\vec{x}}\ 2.2\ensuremath{\text{-}12}\ 2.2\ensuremath{\text{-}12}\ (\ensuremath{\vec{x}}\ 2.2\ensuremath{\text{-}12}\ 2.2\ensuremath{\text{-}12}\ 2.2\ensuremath{\text{-}12}\ 2.2\ensuremath{\text{-}12}\ 2.2\ensuremath{\text{-}12}\ (\ensuremath{\vec{x}}\ 2.2\ensuremath{\text{-}12}\ 2.2\ensuremath{\text{-}1$$

しかし、これらの反応のラジカルスキャベンジャーを高濃度に加えても、水素分子生成を完全に 抑えることができない事は 50 年前に知られていたが、その原因はわかっていなかった。パルス ラジオリシス法の時間分解能が向上して電子が水和する前の水和前電子(e<sup>-</sup>)pre が観測できるよう になり、1999 年に Pastina ほかは、見出した(e<sup>-</sup>)pre のスキャベンジャーを用いて水和前電子を  $(e^{-})_{pre}$ スキャベンジすることにより、それまで抑えられなかった水素分子生成を大幅に抑制することに成功した。その解析から、水和前電子による水素分子生成の寄与はG=0.34であると報告した(Pastina et al., 1999)。これは、全水素分子生成の75%としており、スパー内反応(式1.1-11~13)の寄与はG=0.1程度で22%しかないことがわかった。また、Sterniczukら

(Sterniczuk et al., 2016) は 350℃の高温水の電子線照射において水素分子生成 G 値が、0.76 まであがることを見出したが、水和前電子による水素分子生成 G 値がそのうちの 0.58 で、全水 素分子生成の 76%を占めることを明らかにした。Sterniczuk ら (Sterniczuk et al., 2016) は 放射線でイオン化して出てきた後、わずかに熱化した水和前電子と、親分子カチオンの H<sub>2</sub>O+の 再結合によって、

#### $H_2O$ -放射線→ $H_2O^+ + (e^-)_{pre}$ → $H_2 + O$ (式 2.2-14)

の反応が主たる水素分子生成過程であると提案している。この反応は物理化学過程の初期に起こ るものであり、スパー形成の前の段階で起こっているとしている。

このように、純水中の放射線化学反応のスパー反応や空間均一反応の時間領域においては、水の放射線分解生成物の反応速度や収量はほぼ決定しているものの、スパーを形成する前の段階の反応については、まだ全ての反応の中で考慮はできておらず、1.1-14 式の反応が水素分子生成反応にどこまで寄与しているかはまだ議論が残っている。Pastina ほか(Pastine et al., 1999)が見出した( $e^{-1}$ )<sub>pre</sub>のスキャベンジャーは、SeO4<sup>2-</sup>, MoO4<sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O7<sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>であるが、セメント系材料に適用するには環境面からも難しいと思われるものが多い。

#### ② セメント系材料の H<sub>2</sub>発生量測定で懸念される課題

(a) pH の影響

純水における水素ガス発生の放射線化学反応や測定された G 値は、系が均一で同一相・同温度 という限られた条件下のものである。セメント系材料においては、多種のイオンを含有し、また、 水の存在状態は、結晶水・自由水など様々な形態をとる混合系であり、これらは、用いる材料、 配合、養生や環境条件によって変化する。したがって、液体水中の放射線化学研究で見出されて いる水素生成 G 値を、単純にセメント系材料での放射線化学反応に適用することはできないと考 えられる。

また、セメント系材料の間隙水の pH は一般に 12.5~13.5 と高いが、水からの放射線による水 素ガス発生は pH の影響も大きいことが知られている。pH が非常に高い場合、以下に示すよう な平衡があるため、中性の水が放射線照射された場合と水素生成収率が異なる可能性がある。水 の放射線分解のプライマリー生成物収率の pH 依存性(Spinks・Woods, 1990)より、H 原子の収 率は、pH の上昇と共に少なくなるが、水和電子は高 pH 領域でその収率が増えており、pH を加 味したメカニズムを考える必要がある。

 $\begin{array}{l} H & \longleftrightarrow & H^{+} + (e^{-})_{aq} \\ OH & \longleftrightarrow & H^{+} + O^{-} \\ H_2O_2 & \longleftrightarrow & H^{+} + HO_2^{-} \\ HO_2 & \longleftrightarrow & H^{+} + O_2^{-} \end{array}$ 

その他の課題として、まず、水素ガス発生による圧力が挙げられる。セメント系材料の水素ガ ス発生を算定するにあたり、放射線の照射実験中のガス圧上昇や、セメントが固化して体積収縮 する過程における残存ガスの圧力が、大気圧と同じとならない可能性がある点にも考慮が必要で ある。圧力が異なれば溶解しているガス量も変わり、放射線化学反応に関与する物質の濃度も異 なる事になる。

Christensen と Bjergbakke (Christensen・Bjergbakke, 1984) は、数値計算を用いて、異なる pH の水の放射線分解における水素および酸素発生による圧力上昇を検討し、実験結果と解析結 果とを比較している。数値計算において、液相では 47 の反応の反応速度定数を用い、発生した水素分子と酸素分子については気液平衡を考慮して、廃棄物密閉容器のガス体積中のガス(気相の 酸素と水素)の圧力を求めている。計算結果において最も特徴的なことは、得られたガス圧が pH に対して非常に敏感であることである。計算において、pH = 7.0 では、0.03 MPa の圧力上昇で あったのに対し、pH =12 以上では、0.1~0.7 MPa と pH に依存した高い圧力となった。なお、実験結果の圧力とよい一致を見せたのは pH = 12.3 とした場合で、これは、ほぼセメント中の空 隙水の pH (一般に 12.5~13.5) である。なお、電子捕捉剤(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)を用いていない場合では、実験でも計算でも照射時間が十分経過するとその圧力はほぼ定常となり、それ以上照射時間が延び ても圧力は一定であることが示されている。

一方、電子捕捉剤(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)が入っている場合、計算でも実験でも照射時間と共に圧力は上昇し、 圧力が定常状態とはなっていない。計算ではその圧力が実験の2倍以上となり、著者らは実験に おいて硝酸が加えられたことによる pH 減少によるものと推測している。

#### (b) 測定雰囲気(酸素分子の影響)

純水中の放射線分解生成物の反応速度は室屋,2017 に示されているが、純水中に溶存酸素が存在すると、生成物の分布が大きく変わってくる。Christensen・Bjergbakke,1984の文献中で用いられている水和電子との反応速度は、

$$O_2 + (e^-)_{aq} \rightarrow O_2^- 1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
 (式 2.2-15)

であり、これは、水素分子生成の主反応といわれている式 1.1.-11 および式 1.1-12 の反応速度定数の 5×10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>、2.5×10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>と比べても同等から 5 倍程度と、大きく影響することが予想される。また、酸素分子と水素原子との反応も

$$O_2 + •H \rightarrow HO_2$$
 2×10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (式 2.2-16)

と、式 1.1-13 の水素原子同士の結合による水素分子生成速度の 8×10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> より大きく、式 1.1-11~13 に示されている水素分子生成反応は溶存酸素の影響で大幅に少なくなる。

従って、セメント系材料の自由水中に酸素が溶存している場合には、その酸素が上記の反応で 消費されるまでは、水素分子生成収率は低くなると予想される。一方、放射線照射時間(線量) が増加すると、酸素が消費されてその影響は見られなくなると予想される。セメント系材料中の 自由水中の酸素濃度がわからない場合は、水素分子生成量の線量依存性を調べておく必要がある。

#### (c) 吸着・透過度の影響

通常、水素分子を物質内に吸着した状態に保持できる材料はあまり多くない。水素貯蔵合金と して知られているパラジウム合金は、水素分子を原子状水素に解離させて結晶の格子間サイトに 吸着貯蔵する。これとは別に多孔性配位高分子が水素吸蔵材料として有望視されており、ナノス ケールの細孔(ナノ細孔)に吸着された水素分子が直接観測されている(Kubota et al. 2005)。 この論文によれば、水素分子の吸着金属原子-酸素原子の構造ユニットが水素を誘引する効果を 持ち、細孔の形状が水素分子の大きさとフィットすることが効果的であるとされている。このよ うな特殊な材料においては水素吸着の研究がされているものの、セメント・コンクリートにおけ る水素吸着に関する論文は少ない。

Frizon と Gallé は (Frizon・Gallé, 2009) セメントペーストの拡散と対流によるガスの透過度 について調べた。セメントペースト中のガスの透過度は、セメント中の細孔への水の飽和度と細 孔の構造という 2 つの因子に依存すると結論している。直径 4 cm 高さ 8 cm のセメントペース ト硬化円筒試料を用意し、Hassler 型ガス透過率測定装置を用いて、水素ガスの透過度を測定し ている。同じセメント組成で水セメント比(W/C) = 0.35 と 0.45の試料において、空隙への水の 飽和度と、水素ガスの拡散係数(D)との関係においては、空隙の水の飽和度が 0~60%までは D = 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>でほぼ一定、60~80%で D は単調かつ大幅に減少し、80~90%では、D = 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>と 4 桁も拡散定数が下がり、100%では精度は高くないが、およそ D = 10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>まで下が る結果を示している。水セメント比(W/C)が 0.3~0.5 の差異は無く、また、用いたセメント比表 面積による差異は認められない。

ここで、示されたこれら拡散係数を用いて、水素分子が1 cm 移動するのに必要な平均時間を 計算すると、

D = 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>の場合100 秒

D=10-10 m<sup>2</sup> s-1の場合 11.6 日

D=10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>の場合 31.7 年

と求められる。この計算値からすれば、放射線照射されたセメント硬化体から発生する水素分子 の測定の際には、セメント硬化体の空隙の水の飽和度が 60%以下であれば、試料の大きさや形状 の影響を受けることは殆どないと考えられるが、それ以上になる場合には、測定において粒径の 影響を考慮する必要がある。なお、試料を粉砕するなど粒径を小さくした場合には、測定におい て空気置換やアルゴンガス置換を行うと、試料から水分が逸散する可能性があることも留意する 必要があることを付記する。

また、セメント種類について CEM-I (普通ポルトランドセメント)および CEM-V (耐硫酸塩 ポルトランドセメント)の比較を行っており、CEM-I を用いたセメント硬化体と比較して CEM-V を用いたセメント硬化体では水素分子の拡散係数は、水の飽和度が 60%以下で空隙サイズの小 さいものは拡散定数が1桁程度小さい結果を示しており、これは、臨界空隙サイズがそれぞれ 100 nm(CEM-I)および 38nm(CEM-V)と異なることによるものとしている。

なお、水中における H<sub>2</sub>の拡散係数は化学便覧にも示されており、その値は 4.06 x10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> のである。Frizon・Gallé, 2009 が示す拡散係数は、この数字より 4 桁小さく、セメント硬化体中 の空隙率を考慮しても妥当な拡散係数かどうかは、検討する必要がある。

#### (d) 圧力影響

放射線分解によるガス発生は、密閉容器においては発生する内圧により抑制されることが古く から知られており、例えば、先に示した Christensen・Bjergbakke, 1984 は pH の圧力におよぼ す影響を、また、後述する Bibler, 1978 はセメント系材料でも圧力によりガス発生が抑制される ことを示している。

Wada ほか(Wada et al., 2018)は、閉鎖系容器中で空気と水の体積比(G/L比)を変えてγ 線照射し、水素分子発生による気相の圧力変化と見かけの水素発生G値を求めた。γ線を照射す ると水素分子発生に伴って気相の圧力が上昇し、ある時点でその圧力は平衡値に達するが、その 平衡圧力は G/L 比が大きくなるにつれて(空気層の体積が増えるにつれて)高くなった。この平 衡達成時の圧力と線量から得られた見かけの水素生成 G 値は、G/L 比が 2%の時は 0.45 と通常の 水の放射線分解で知られている値になるものの、G/L 比が 33%の時には 0.06 と 77%も下がる結 果となった。G/L 比が大きくなると、H2の平衡圧力も大きくなるが、これは液相において生成し た H2が O2または H2O2分子と再結合反応によって消費されることによる圧力平衡の変化である として著者らはモデル化し、実験結果を再現している。

以上より、100kGy以下の線量の場合では、セメント試料が容器の半分近く充填していたとし ても、水素発生による圧力上昇は1%にも達しないと見込まれるので、発生圧力の緩和について は考慮する必要はないと考えられる。また、1MGy以上の照射を行い、発生ガスの圧力効果も含 めた水素発生研究を行うには、Wada ほか(Wada et al., 2018)の実験のように、例えば、ステ ンレス圧力容器に試料を入れγ線照射して行う必要がある。容器内ガスが圧力平衡に達している 状態のガス分析を行う際には、分析ガスを取り出す際に容器内圧力を平衡圧から著しく下げてし まうと、ガス構成成分が変化する可能性があるため、圧力調整器を接続して少量だけ取り出すな どの工夫が必要と考えられる。

#### ③ 水の放射線分解による水素ガス発生の測定法

### (a) 試験装置

有機物や高分子化合物からの水素生成研究は 1960 年代後半より盛んに行われるようになり、 1980 年にはそのデータ集も発刊されている(Beynel et al., 1982)。基礎研究における放射線分 解による生成水素の定量は、ブレーカブルシール付のガラス試料管に照射試料を入れ、真空ライ ン等を用いて容器中の空気を除き、ガンマ線や電子線照射している場合が多い。照射試料中の水 素の測定は、照射セルを真空ライン接続後、容器を液体窒素で冷やして凝縮しなかったガス(主 に H<sub>2</sub>)を別容器に集めてその圧力や容器内ガスを、モレキュラーシーブ 5A を充填剤とするガス クロマトグラフィーで分離して定量観測している。1960 年代後半においては、TCD ガスクロの 検出感度は低かったため、生成ガスを酸化銅触媒に通し、水素分子を水分子に変換してガスクロ で測定したり(Shida et al., 1968)、質量分析計で測定している例が見られる(Asmus et al. 1970)。実験に用いた y 線の吸収線量は数十 kGy のものが多い。

セメント系材料においても、この方法は基本的に適用可能であるが、セメント系材料を容器に 入れて真空脱気してしまうと、細孔内の水分が気化してしまうため、脱気処理は適用できない。 また、材料そのものを液体窒素などで冷やしてしまうと、自由水の膨張によってセメント系材料 に損傷を与えるケースも出てくると考えられる。従って、セメント系材料からの水素発生実験に おいては、容器内の圧力を常圧近くに保って水の蒸発を押さえた条件で照射すべきである。

照射前の容器内のガスを空気のままにしていくか、アルゴンなどの不活性ガスで置換しておく かは、②(b)に記したように水中の溶存酸素が水の放射線分解反応に大きく影響するため、線量 が低い場合には容器内ガスが空気とアルゴンで多少差が出てくる可能性がある。基本的には水素 生成収率における線量依存性を調べ、溶存酸素が十分消費されて線量に比例して水素が生成する 線量で実験を行えば、空気であっても余り大きな影響は出ないと考えられる。

水素発生による容器の圧力上昇については、 ②(d)の圧力影響に示しているとおり、G/L 比が 大きくなってくると平衡圧力が高くなって水素生成 G 値は小さくなる。しかし、これは試料体積 L が全て液体水のケースであり、容器にセメント系材料をほぼ満たしたとしても、細孔内の水の 体積 L と比べて気相の体積 G は少なく見積もっても同量(G/L = 100%)はあると考えられるので、 この場合は圧力平衡には達することはなく、見かけの水素 G 値が下がる可能性は低いであろう。

### (b) 水素ガス検出・定量法

水の放射線分解により発生する水素ガスを測定するにあたり、高い放射線量は、水素ガス発生 量を増加させるが、測定における圧力上昇、温度上昇を伴い、水素ガス発生反応に影響を及ぼす ことが考えられ、また、水素ガスは他のガスと比べて分子量が小さいため拡散が早く、照射する 放射線量にもよるが、放射線により発生したガスを精度よく検出することが必要となる。以下に、 水素ガス測定法に関する既往の知見を示し、その中で水の放射線分解で発生する水素ガス発生で 用いるべき方法を纏める。

・ミクロオルザット法

宗宮(宗宮,1941)は、捕集ガスを1気圧としてその容積を測定し、過半量ないしほぼ等量の酸素を混ぜた容積を測定後、爆発燃焼させてその容積を測定、その後、KOH水溶液(33%)で燃焼によって生じた二酸化炭素ガスを吸収させる。燃焼による容積減少を Vc cm<sup>3</sup>、燃焼による炭酸ガス生成量を Vk cm<sup>3</sup>とし、次式によって水素濃度を算出する。

$$0.0060\left(V_C - \frac{1}{2}V_K\right)\frac{K}{|\mathrm{itm}[q]} = \mathrm{itm}\,\mathrm{s}(\%)$$

ただし、

 $K: \frac{273(H-f)}{760(273+t)}$ 

H:t℃における大気圧(mmHg) f:t℃における水蒸気圧(mmHg) t:ガスの温度(℃)

この定量方法の精度を決めているのはガスの容積であり、検出する水素量が十分かつその濃度 が%オーダー以上であれば精度よく水素を定量できる方法である。もともと鉄鋼などの金属中に 含まれる水素濃度測定を念頭に開発された方法で、分析に用いるガス量が十分あることが必須で ある。観測ガスの量が少なく水素濃度も ppm オーダーのように低い場合、この方法は向いてい ない。

·分光学的検出方法

水素は無色透明のガスであるから、可視吸収帯を持たない。また、等核二原子分子であるから、 振動方向への双極子モーメントの変位がゼロであるため、振動準位間の赤外吸収も基本的に観測 できない。水素分子の分光スペクトルの基礎となる電子状態のポテンシャル曲線および主要な振 動 励起準位は、門,2004、波岡,1967、Sharp,1967らに研究事例がある。基底状態から電子励 起状態への遷移エネルギーは10~15 eV と真空紫外領域であり、その吸収スペクトルの測定は容 易でない。Fulcher-a帯(603、613 nm)と呼ばれる可視発光を利用する分光的定量観測の期待 もあるが、高エネルギー励起が必要であり、回転構造・振動構造にそのスペクトルが依存するこ とから、分析ガスの状態が一定でない限り定量分析への応用は難しい。

レーザー光を用いて水素分子の伸縮振動に伴うラマン散乱を観測する方法が分光学的検出としては最も現実味がある。二宮は水素濃度 0.3%以上で水素分子検出に成功している(二宮, 2011)。

水素の爆発限界は 4%以上であるから、今後の半導体レーザーの発展等も加味して考えると、 この結果は低レベル貯蔵施設における空間水素濃度のモニタリング管理への応用が十分考えられ るものである。しかし、以下の質量分析や、GC による TCD 分析では数 ppm~0.1 ppm 以上あ れば水素濃度の解析が可能であることから、照射による水素ガス発生の測定に適用する優位性は 高くない。

・ガスクロマトグラフィー分析法

ガスクロマトグラフィーは分析ガスをキャリアガスに導入し、カラム内で固定相との親和性の 差から分析ガスを分離し、目的物質の検出に適した検出方法で検出して定量する方法である。ガ スクロマトグラフィーで水素を分析するためには、熱伝導検出(TCD)法がほぼ唯一の検出方法 になる。一般にガスクロマトグラフィー(GC)のキャリアガスとしてはヘリウムが多く用いられ るが、水素とヘリウムの熱伝導度はほぼ等しいため、水素の検出のためにはアルゴンをキャリア ガスに用いる。TCD検出法はその他の検出方法と比較すると感度は劣るが、TCDのセルボリュ ームを 200 nL と非常に小さくした µTCD検出器を用いると、ppm レベルでのガス検出ができ、 水素に関しては 0.1 ppm ~100%で定量測定が可能である。カラムはモレキュラーシーブ 5A が 最も適している。分析に必要な時間は、水素だけであれば 30 秒程度で終わるため、試料から生成 したガスを適当な方法で GC検出すれば、その定量観測は確実に行う事ができる。従って、放射 線照射によって発生した水素の定量には、TCD検出による GC で数+ ppm 以上、さらにこのマ イクロ GC による分析では 0.1ppm オーダーで水素ガスが検出できることから、2010年以降の 水素発生研究の論文においては、ほとんどがこのマイクロ GC による分析を用いている。

# ・質量分析方法

質量分析法は、測定試料を何らかの方法でイオン化し、そのイオンの質量を分析装置で計測す る手段である。水素の場合、H<sub>2</sub>、HD、D<sub>2</sub>、HT、DT、T<sub>2</sub>の六つの同位体が存在するが、それら を分離できる点は他の分析法にない特徴である。質量分析法においては、電場でイオンを加速さ せるため、分析試料をイオン化しないと分析対象にならない。アルゴンのイオン化率を 100%と した場合の水素のイオン化率は 30%程度である。

近年、水素-ヘリウム検出に特化した磁場偏向型質量分析計が市販されている(アナリティック センス社ホームページ)。この装置は水素濃度 1~10000 ppm の広い濃度範囲に対応し、分析時 間が 1 msec と非常に高速である。低濃度検出限界は 1 ppm で、マイクロ GC を用いた TCD 分 析の 0.1ppm と比較するとやや劣るものの、リアルタイム水素測定ができる唯一の分析法である。 リアルタイム水素測定の必要が出てきた場合には、この装置の導入は積極的に導入を検討するに 価すると考えられる。

# ④ まとめ

- ・水の放射線化学反応については、非常に複雑な反応が絡む。純水の放射線分解は含まれるイオン類などとの反応速度定数を加味すれば、水素ガスの最終生成物の収率を予測することができると考えられるが、水素分子生成反応に経路に関しては、まだ議論が残っている。
- ・純水中に溶存酸素が存在すると、放射線による生成物の分布が大きく影響される。溶存酸素が存在する場合、酸素が消費されるまでは水素分子の収率は低くなるため、照射時間が増加するとその影響は小さくなる。水素ガス発生の評価では、アルゴンガスなど不活性ガス置換や真空ラインで酸素の影響を排除した測定を行う場合があるが、セメント系材料では水分が逸散し、測定に影響を及ぼす可能性がある。
- ・水素ガスの生成は pH の影響を受ける。pH が高い場合は、水素および酸素ガスの生成で密閉 容器内の圧力はより上昇する。
- ・水素ガス発生を測定する場合には、水素ガスの試料への吸着や透過度が影響する可能性がある。

吸着については、特殊な材料において研究されているがセメント系材料に関する研究は見当た らない。しかし、セメント硬化体の透過度の研究例では、空隙の水の飽和度が 60%程度以上で は水素の拡散係数は低下する結果が示され、その透過度(拡散係数)から、試験体が大きい場 合は、水素ガス発生の評価において試験体からの水素ガスの発生が阻害され、測定に影響する 可能性がある。

- ・放射線分解によるガス発生は、密閉容器においては発生する内圧により抑制される。 y 線照射 による平衡圧力は空気と水との体積比(G/L 比)に依存し、G/L 比が高い場合には見かけのG 値は大きく低下する研究事例がある。なお、100 kGy 以下の線量の場合では、セメント試料が 容器の半分近く充填していたとしても、発生圧力の緩和については考慮する必要はないと考え られ、また、1 MGy 以上の照射を行い、発生ガスの圧力効果も含めた水素発生研究を行うに は、例えば、ステンレス圧力容器に試料を入れ y 線照射して行う必要がある。なお、容器内ガ スが圧力平衡に達している状態のガス分析を行う際には、分析ガスを取り出す際に平衡圧が著 しく低下すると、ガス構成成分が変化する可能性がある。
- ・水素ガス発生の試験装置として、基礎研究では、ガラス試料管に照射試料を入れ、真空ライン 等を用いて容器中の空気を除き、y線や電子線照射を行う場合が多い。水素ガスは極めて漏れ やすいため、試料をブレーカブルシールの付いたパイレックスガラス内に封緘してy線照射す る方法が、発生した水素をリークさせない面で優れていると考えられる。真空ラインによる脱 気は、試料からの水分逸散だけでなく、水和物の分解など試料に損傷を与える可能性があり、 測定に影響を及ぼす可能性がある。また、y線照射時の試料の温度上昇もセメント試料の自由 水の蒸発に影響する可能性があり、線量率が高い場合は、照射中に試料容器を空冷するなどの 工夫が必要と考えられる。
- ・水素ガス分析装置としては、Arガスをキャリアガスとした TCD 検出器を用いたガスクロマト グラフィーで定量観測を行うことができる。また、感度が最も優れ短時間で測定できる方法と してマイクロガスクロマトグラフィー法があり、リアルタイム検出が必要な場合は、ポータブ ルの質量分析装置が適用可能と考えられる。

#### 2) セメント系材料から発生する水素ガスに関わる既往の知見の整理

廃棄体から発生する水素ガスの G 値は、例えば「日本原子力学会標準 余裕深度処分対象廃棄 体の製作に係わる基本的要件(日本原子力学会,2009)では、充填材であるセメントを混練する 際に投入された水分はすべて放射線分解するとして評価することが示されている。しかしながら、 セメント硬化体における水は、水和物を生成し、間隙水や自由水として存在するなど様々な存在 形態となり、これらの水から発生する水素ガス発生に関する知見は少なく、また、セメント系材 料中の間隙水は多種のイオンが存在し、共存物質が放射線分解によって発生するラジカルと反応 して水素ガス発生量に影響する可能性や、密閉容器における圧力においては、圧力自体の水素ガ ス発生への影響のほか酸素などのガス発生による圧力上昇も影響すると考えられる。

セメント系材料における水素ガス発生の研究事例は多くないが、以下、主な研究事例を挙げる。 文献検索は、Web of Science, Science Direct、IAEA Research、および J-Global を用いてキーワード検索した。用いたキーワードは、放射線分解、セメント、および水素ガス発生である。タイトルまたは要旨から、本調査目的に近いと思われる論文を選定し、内容に応じて本項 2)と次項 3) に分類して、それぞれ概要を記載した。なお、セメント系材料における配合影響については、前 項 2.2.3(1) 3) ⑦に示した。

#### ① セメント系材料における水素ガス発生の研究事例

#### (a) Bykov ほかの研究

Bykov ほか(Bykov et al., 2008)は、2 MGy.以上で放射線照射されたセメントペーストからの水素ガス発生および硝酸イオンの影響に関する研究を数値計算との比較で行っている。水素ガス発生の測定は、1 mm以下のパウダー状にしたセメントペースト(Portland M-500 cement; 水含有量 27wt%で、DTA より 15wt%の水が自由水)約 10 gをガラス容器(18.6 mL)に入れ、容器内のガスを脱気→アルゴン導入を 2 回繰り返したのち(酸素との影響を避ける)、 $\gamma$ 線照射している。線量率は 5.7 kGy/h で最大 150 h 程度まで照射している。セメントペーストからの水素生成収率は、 $G_{H2}$ =0.8 で、彼らの立てたモデル計算によれば、同じモデルを使った純水からの水素生成収率は 0.4 程度となり、ほぼその収率を再現できるとしている。この論文では、セメント中での H2 生成が純水からのものより大きい理由については以下のように説明している。

Ca(OH)2の周辺では pH は 12~13 くらいの強アルカリとなっており、水の放射線分解で生成 した過酸化水素は、

# $Ca(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow CaO_2 + 2H_2O$

の反応で消去され、CaO2は8水和物となって安定化する。このことにより

#### $H_2O_2+H_2 \rightarrow 2H_2O$

の反応が抑制されるため、H2の生成量が増えるとしている。また、強アルカリ下では生成した OH ラジカルが H+ と O-に解離するため、H や生成した H2のスキャベンジャーとなる OH ラジカ ルの減少もその原因としている。この論文でのもう1つの成果は、セメントを養生する際に 340 g/L の濃度で NaNO3を溶かした水でセメントを練り込んだ場合には、水素生成 G 値が 1/30 に減 ったという結果である。硝酸イオンは水和電子や水素原子と 10<sup>10</sup> M-1 s<sup>-1</sup>と非常に反応速度が速 いため、水素生成が抑制されたと解釈している。

この論文では、セメント内の気液平衡、pH などを考慮した考察がなされており、水の放射線 分解反応速度を考慮して NaNO<sub>3</sub> の硝酸イオンによって水素発生を抑制させた結果を示すなど、 内容は非常に興味深い。しかし、これまでに他の論文に引用された実績は少なく、また、どのよ うなモデルでセメント内の反応をシミュレーションしているのか詳細な記載はない。反応速度定 数と気液平衡の取扱の論文は確認できたが(Gordeev et al., 1989)、その計算自体を行っている 文献まで遡ることはできなかった。

#### (b) Wagh ほかの研究

Wagh ほか(Wagh et al., 1999)は、放射性廃棄物のセメント固化で 50%以下のセメントグラウトを用いた場合の水素ガス発生の研究を行っている。水素ガス発生量は含水率に依存するが、110±5℃の乾燥によって水素ガス発生が抑制されることを示している。

放射線による水素ガス発生が一律に含水率に依存するかどうかは議論の余地があるが、論文は、 乾燥によって水素ガス発生が抑制されることが、一部ではあるが、放射性廃棄物のセメント固化 でも確認されている事例である。

#### (c) Caër ほかの研究

Caër ほか(Le Caër et al., 2017)は、相対湿度を変化させたセメントペーストを用い、C-S-H

中の水による水素ガス発生を検討している。セメントは、American Petroleum Institute Class G セメントを使用し、シリカ微粉末(42v/v%)置換している。養生温度 25℃に対して、200℃で 養生し、Si/Ca 比を低下させて作製したセメントペーストについても測定している。

水素ガス発生量は、結晶相と水分量に大きく依存するが、C-S-Hの間隙水の近くにあるカルシ ウムイオンが電子捕捉材として働き、その電子が水和電子となって水素ガス発生を促進させると している。

#### (d) Noshita ほかの研究

Noshita ほか (Noshita et al., 1995) は、OPC30wt%, slag 70wt%のセメントに水を 7~35wt% として練混ぜ、100 日および 1,000 日硬化させ、γ線照射して発生水素の定量を行った。純水の 水素発生 G 値の 0.45 と比較して、セメントの含水率に対しては約 3 倍、200℃乾燥で測定した自 由水から水素ガスが発生すると仮定した場合には約 4 倍も発生する結果を得ている。また、セメ ントの場合、クリンカの粉砕助剤として用いられるジエチレングリコールによって水素ガス発生 量は増加するが、これは系内で発生した水素原子がジエチレングリコールと水素引き抜き反応を 起こすために発生量が増えたとしている。また、硝酸鉄を混合させると、水素発生を抑制できる ことも示した。slag が 70wt%と多いような場合での報告例は少なく、再現性も含めて slag など の混合材の水素発生に与える影響はさらに検討は必要と思われる。

#### (e) Lewis Warren の研究

Lewis・Warren は(Lewis・Warren, 1989)、廃棄物として KCl-LiCl を含むモルタルの $\gamma$ 線放 射線による水素ガスなどの発生を、圧力容器を用いて検討した。モルタルは、高炉スラグ微粉末 あるいはフライアッシュを含有したもので、KCl(56%)-LiCl(44%)量、照射時の温度の影響など 30 水準で測定し、発生する水素ガスとともに、窒素ガス N<sub>2</sub>、酸素ガス O<sub>2</sub>を分析している。

その結果、高炉スラグを含むモルタルにおいては、放射線分解のガス生成物は H<sub>2</sub>のみで、その 発生速度は、総線量が 20 MGy まで(4,000 h) 照射しても変わらなかった。H<sub>2</sub>の発生量は KCl-LiCl の含有量が増えると増加し、照射時の温度を 120℃にすると、H<sub>2</sub>の発生は抑制され、その程 度は KCl-LiCl の含有量が多いほど大きいとの結果になった。高炉スラグを含むモルタルにおい ては、その中の成分(硫化物や鉄イオン)と OH ラジカルが反応するため、H 原子および H<sub>2</sub>分 子スキャベンジャーとしての OH ラジカル量が少なくなり、H<sub>2</sub>発生量が増えたと考察している。 高温時に KCl-LiCl の含有量が多いほど水素発生が抑制されたのは、高温になると Cl<sub>2</sub> が生成し やすくなり、Cl<sub>2</sub>が水和電子と水素原子の両方をスキャベンジするため、水の還元と H 原子の再 結合による H<sub>2</sub>分子生成を抑制していると考察している。

一方、Noshita ほか(Noshita et al., 1995)は、高炉スラグを多く(70wt%)含むセメントを用いた 実験ではあるが、H<sub>2</sub>分子の発生量は純水の場合の 3~4 倍と報告しており、高炉スラグの影響は 明らかではないが、それと矛盾しない結果が得られていると考えられる。なお、論文には照射物 の重量の記載がないため、水素生成 G 値に変換することはできなかった。

#### (f)高橋・藤田の研究

高橋・藤田(高橋・藤田,2013)は、セメントペーストを用い、乾燥させることで含水率を調整 し、水素ガス発生への影響を検討し、硬化したセメント系材料では、結晶水として存在する水は 水素ガス発生には寄与せず、水和反応していない自由水のみが寄与し、セメント系材料のG値と して 0.35 程度を用いることが適当との結論を得ている。

また、1)②(c)に示す通り、試料からの水素ガス透過度による測定への影響が懸念されるが、

成形状および粉末状の両試料を比較しており、バルク状の試験体を用いた場合には、照射後の気 相の発生水素ガス測定において、内部の水素ガスの測定に懸念が残るが、成形状試料にγ線照射 後1~10日後に水素を定量しても発生量は一定で、粉末状試料とほぼ同じ収量であったことから、 成形状試料において内部で発生した水素は速やかに空間中に拡散していると結論している。

#### (g) Chartier ほかの研究

Chartier ほか (Chartier et al., 2018) は、y線照射された3種類のポルトランドセメント (C<sub>3</sub>A を含まないセメント、普通ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント) からの水素生成 を検討している。著者らは、発生する水素量はセメント内の水の形態とは関係せず、内包される 全水量とだけ相関が見られると結論付けている。しかしながら、3種類のポルトランドセメント のうち、鉄の含有量が少ない白色ポルトランドセメントの水素生成量が多い結果を得ており、こ れは、Bouniol (Bouniol, 2010) の研究において鉄イオンが水素生成を増やすという結論と矛盾 し、また、白色ポルトランドセメントについては、空隙中 (porosity) の水よりもセメント水和物 (cement hydrates) の水で多く水素ガスが発生しているような傾向となっていることから、今 後、精査する必要があると考えられる。

#### (h) Siskind の研究

Siskind (Siskind 1992)の報告は当時の低レベル放射性廃棄物の密閉処理の安全性について、 水素発生について再検討を行う上で、当時の様々な研究を調査し答申した内容である。当時の知 見でのポルトランドセメントを用いた LLW の G(H2)が 0.03~0.38 の範囲であったことを示し、 また、密閉容器における水素の平衡圧については、さらに様々な低レベル放射性廃棄体を用いて 検討する必要があると指摘している。

#### (i) Manowitz ほかの研究

Manowitz ほか (Manowitz et al., 1974) は、より耐久性のある放射性廃棄物用材料の開発を 目的に、電子捕捉剤として加えた硝酸ナトリウムのセメント試験体の放射線照射による力学的強 度の線量依存性・硝酸ナトリウム濃度依存性を検討し、また、ブラスト剤廃棄物の主成分である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むセメント、ポリマーを含むセメント、ポリマーの3つで固化した場合について、 $\gamma$ 線照射による水素分子発生量を調べている。ポリマーには、側鎖にベンゼン環を持つポリスチレ ンを用いている。ポリスチレン単独を照射した場合の水素生成 G 値は 0.043 で、これは飽和炭化 水素の場合 (Tabata, 1991) の 1/25~1/100 位である。ポリマー含有セメント (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + cement + 水 + ポリスチレン) においては、水素生成 G 値は 0.016、ポリマーコンクリート (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ポリスチレン) の場合は 0.005 であった。著者は、どの材料も安定で水素発生量も少ないが、複 合材料の G 値が低いのは、発生した水素が材料内に閉じ込められている可能性を指摘している。 ただし、これらの材料は 100 MGy もの $\gamma$ 線を照射しても見た目に変化はなく、重量減少も 0.1~0.6%程度で、電子捕捉剤として添加している NaNO<sub>3</sub>の溶出量も少ないと結論している。

#### ② まとめ

- ・セメント系材料に対する放射線による水素ガス発生は、大きくは硬化体の含水率に影響され、 水素ガス発生は含水率との関係で示されたものが多い。
- ・放射性廃棄物のグラウト固化においても、乾燥により水素ガス発生が抑制されることが示されている。
- ・セメント系材料におけるG値は、純水のG値である0.45を用いて評価している研究が多いが、

水素ガス発生メカニズムから考えるとそれは妥当とは言えない。表 2-24 に、文献で示される 内容からの推定値を含めて G 値の測定事例をまとめる。なお、γ線照射を用いて実験したこ れらの文献においては、水の吸収線量のみが考慮されている。コンプトン効果が主なエネルギ 一吸収断面積となるケースにおいては、用いる各材料の組成の電子密度を考慮した吸収線量の 算出を元にした G 値の算出が必要と考えられる。

- ・高炉スラグをセメント系材料に混ぜると、水素生成G値はセメントのみの場合と比較して高くなることが複数の調査で指摘されている。
- ・セメント水和物からの水素ガス発生の研究は少ない。セメントの主要鉱物である C-S-H に関し ては、Si/Ca 比が影響し、Si/Ca が低い場合に Ca イオンが電子を捕捉した後に水和すること によって水素ガス発生を促進するという見解もある。
- ・放射性廃棄物固化体からの水素ガス発生は、照射線量に応じて増えるが、閉鎖系である固化体においては平衡圧に達するとそれ以上の圧力上昇はとまり、それ以上照射してもその平衡圧は一定になる。生じる圧力に関する数値計算も試みられ、平衡圧に達する結果が得られているが、水素分子の生成量にpHが大きく依存し、高アルカリ側で水素生成量が増える知見が得られている。水和電子スキャベンジャーを含む系では、計算からは平衡圧を得られていない。セメント系材料では様々なイオンが存在するため、それらに対する数値計算の適用性は不明である。
- ・減水剤など化学混和剤やpH、Si/Ca比、Feなどの金属イオンの供給に及ぼす混和材の影響は 明確にはなっていない。セメント製造におけるクリンカの粉砕助剤であるジエチレングリコー ルは水素ガス発生を促進することが示されており、減水剤などの化学混和材においても水素ガ ス発生に影響を及ぼす可能性がある。
- ・閉鎖系における純水の放射線分解による水素分子生成と逆反応による水の生成機構を含めて、 平衡圧のおける速度論的解析結果が得られている。
- ・水素ガス発生の試験は、空気中、あるいはアルゴンガス置換で実施した研究事例が多い。しかしながら、1)に示すように、空気中の酸素は液相の溶存酸素濃度に影響を及ぼし、ガス置換は試料からの水の逸散が懸念される。

	G 値(文献内容から	
文献	推定した値を含	備考
	む)	
Manowitz et al., 1974 の研究	$0.005 \sim 0.043$	γ線. ポリマーセメント
Lewis・Warren, 1989 の研究	変換不可	γ線・高炉スラグ
Siskind, 1992 の研究	$0.03~\sim~0.38$	(引用されている文献値)
Noshita et al., 1995 の研究	$1.35 \sim 1.8$	γ線、高炉スラグ 70wt%
Wagh et al., 1999 の研究	$0.13 \sim 0.23$	Pu の α 崩壊
Bykov et al., 2008の研究	0.8	γ線
高橋・藤田, 2013の研究	$0.35 \!\pm\! 0.05$	γ線
Caër et al., 2017 の研究	$0.02 \sim 0.5$	電子線照射
Chartier at al 2018 页研究	0.2 0.6	γ線、3種類のポルトランドセ
Chartier et al., 2018 04研究	0.3 ~ 0.6	メント

表 2-24 各文献におけるセメント系材料の水素生成 G 値

# 3) 水素ガス発生を抑制するための方策に関する調査

廃棄体パッケージからの水素ガス発生を抑制するための方策の一つとして、水素ガス抑制剤の 活用が考えられる。抑制剤としては、ラジカルスカベンジャーなどがあり、セメント系材料への 添加剤として用いることで、水素ガス発生を抑制できる可能性がある。

放射線による水素ガス発生量は、おおよそセメント硬化体の含水率に依存し、乾燥によって発 生水素量を低減されることは、2)に示した通りである。ここでは、主に抑制剤について既往の研 究結果を整理した。

#### ① スキャベンジャー

放射線分解による水素ガス発生を抑制する方策として、ラジカルスキャベンジャーの添加が考 えられる。これは、放射線により水から作られた分解生成物(·H, e<sup>-</sup>, •OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sup>-</sup>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)と容 易に反応するような物質を加えると、水の放射線分解は非常に抑制される。

ラジカルスキャベンジャーとして、DPPH(diphenil picryl hydrazl)、ヨウ素、ヨウ化水素、ビ ニルモノマーなどが良く用いられる。これらは、放射線によって発生するラジカルを捕捉するこ とによる。しかし、よく用いられる DPPH はラジカルを捕捉する際に他のラジカルを作らないた め捕捉作用に優れるが、水と反応するためセメント系材料には適さないなどの特徴がある。

#### (a) ラジカルトラップ剤

ビタミン E、TEMPO(テトラメチルピペリジン-N-オキシド)、ヒンダードフェノール・ヒンダ ードアミン、フェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)や芳香族アミン系酸 化防止剤は、ラジカルスキャベンジャーであり、H 原子同士の再結合による H<sub>2</sub> 分子発生の抑制 が期待できる。一方で、これらは・OH ラジカルのスキャベンジャーでもあり、添加量が多すぎる と H 原子や H<sub>2</sub> 分子と・OH ラジカルとの反応が抑制されるため、逆に H<sub>2</sub> 発生量を増やす可能性 もある (Tabata, 1991)。

#### (b) 無機イオン

Noshita et al, 1995 は、一般的な無機系スキャベンジャーとその溶解度を紹介している。これ らは pH13 まで安定とされている。 $Fe^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $NO_3$  などが、電子のよいスキャベンジャー になりうるが、セメント中の  $Fe(OH)_3$ の溶解度はきわめて低い。

調査した文献においては、硝酸イオンを水和電子のスキャベンジャーとして導入し、多くの場 合で水素分子発生量を減ずる効果が得られている。硝酸イオンは水の放射線化学研究でも古くか ら水和電子スキャベンジャーとして使われてきた(Tabata, 1991)。一方で、硝酸イオンの添加に よって、N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>等他のガスの発生量が増えるとの報告もあり、これらによる固化体内の圧 力上昇が固化体の破壊に繋がる懸念を指摘している報告もある。

パラジウムイオンを代表とする白金族元素イオンは水素ガス濃度を減少させることが知られている。Kodama ほか(Kodama et al., 2010)は、水素ガスを封入した白金族元素イオンを含む高レベル放射性廃棄物疑似溶液を用い、振とうすることによって気相の水素ガス濃度が減少することを示している。

#### ② セメント系材料での抑制材料検討事例

#### (a) Bibler の研究

Bibler (Bibler, 1978) は、高レベル放射性廃棄物のセメント固化研究において、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と MnO<sub>2</sub>の存在で発生する圧力を研究し、Mn イオンによって水素ガス発生が抑制され密閉容器内の圧力

が低下する結果を示している。また、硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)の圧力に対する影響を検討しており、 NO<sub>3</sub>が存在しないと O<sub>2</sub> ガス発生が 92%減少したのに対し、NO<sub>3</sub>存在下では、O<sub>2</sub> ガスが 43%増 加し、結果として圧力が上昇することを示している。この結果は、密閉容器内での圧力発生は、 単に水素ガス発生量に依存せず、水の放射線分解によって生成する O<sub>2</sub> ガスの影響も考慮する必 要があることを示している。

この論文では、詳細な水素ガス発生メカニズムに対する言及していないが、現象的には、金属 イオンが水素ガス発生に影響を及ぼすこと、圧力により水素ガス発生が飽和に達する可能性があ ること、圧力は水素ガス発生で決まるものではなく同時に生成する O<sub>2</sub> ガスなどの発生も関与す ることを示している。

### (b) Bouniol の研究

Bouniol (Bouniol, 2010) は、セメントのような高アルカリ下において、鉄イオンが入ってい る場合の影響を、あらゆる鉄の酸化還元反応速度定数、水和電子などの放射線分解生成物との反 応定数などを考慮して考察した論文である。以下に重要なポイントを挙げる。

中性領域においては、水の放射線分解反応において、

 $OH' + H_2 \rightarrow H' + H_2 O \quad k = 4.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (1)

 $H' + H_2O_2 \rightarrow OH' + H_2O$   $k = 3.6 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$  (2)

の反応が進行するが、pH が 12 以上の場合は、OH ラジカルや H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸解離定数より pH が上回るため、

 $O^{-} + H_2 \rightarrow e_{aq}^- \quad k = 1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (3)

 $e_{aq}^{-} + HO_2^{-} \rightarrow 0^{-} + 0H^{-} + H_2O$   $k = 3.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (4)

の反応が優先して起こると考えられる。反応速度定数も(3)、(4)のほうが(1)、(2)よりも早い。(3) の反応は生成した H<sub>2</sub>を水和電子に戻す反応であり、(4)は水和電子によって酸素原子アニオンを 生成する反応である。これらの反応が進めば、生成した H<sub>2</sub>が消費されるため、高アルカリ条件で は結果として H<sub>2</sub>の生成量は少なくなると考えられる。しかし、セメント内に鉄イオンが入って きた場合には、

 $O^{-} + Fe(II) \to O^{2-} + Fe(III) \quad k \approx 10^8 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (5)  $e^{-}_{aa} + Fe(III) \to H_2O + Fe(II) \quad k \approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (6)

の反応が進むと考えられ、酸素原子アニオンや水和電子は鉄イオンによって消費され、その結果 として H<sub>2</sub>は消費されなくなり、生成量が増えることを示した論文である。この強アルカリ下+放 射線照射下においては、鉄イオンの価数のメインは 3+で、2+と 4+の濃度は 2 桁落ちである。

鉄イオンが存在すると、ガス中に発生する水素量は増え、系中に戻る H<sub>2</sub>量が下がることが示されている。pH が高い条件では、OH ラジカルや H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸解離定数より pH が上回ることにより、その後の反応に影響を及ぼすことを指摘する重要な論文と言える。

#### (c) Noshita ほかの研究

スラグを7割含むセメントにFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を添加することで、水素ガス発生量が約1/10に低減することを見出している(Noshita et al., 1995)。

#### (d) Chartier らの研究

Chartier et al., 2018 はセメントペーストを用い、硝酸ナトリウムを添加し、硝酸イオンによる水素ガス発生について検討している。硝酸イオンによって水素の発生量は 1/6 程度まで減少し、

添加効果が確認された。しかしながら、酸素・N<sub>2</sub>O、NO が発生しており、コンクリート内の内 圧上昇とそれに伴う組織破壊の懸念を指摘している。

このように、水溶液中における水素ガス発生抑制材料として硝酸イオンが挙げられるが、セメ ント系材料については、同時に酸素ガス発生が生成するとされ、検討が必要である。

# ③ まとめ

- ・放射性廃棄物をセメント固化した密閉容器においては、水素ガスが発生して平衡圧力に達する まで水素濃度が上昇する。水素発生抑制剤として硝酸イオンが存在した場合、水素ガス発生は 抑制されるが、容器内の圧力は逆に高くなった。これは O2 発生によるものと考えられる。水 素ガス発生抑制だけでなく、廃棄体パッケージ内圧力上昇抑制という観点では、その他のガス 発生も抑制することに留意する必要がある。
- ・Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>や NaNO<sub>3</sub>などの硝酸は、水素発生抑制剤として最も多く試されてきており、多くのケースにおいて H<sub>2</sub>発生の抑制にある程度成功している。その一方で、前述の O<sub>2</sub>のみならず、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>の発生が確認されている例もあり、その発生圧で固化体にひび割れが入ることを懸念する論文も複数見られた。
- ・ラジカルスキャベンジャーは放射線分解生成ラジカルをトラップすることで H<sub>2</sub> 発生を抑制す るが、OH ラジカルもトラップしやすいラジカルスキャベンジャーを使用すると、H 原子や H<sub>2</sub> と OH ラジカルとの反応が抑制されるため、水素ガス発生を促進する場合もある。
- ・鉄イオン(Fe<sup>3+</sup>) やマンガンイオン(Mn<sup>4+</sup>)は、その酸化力によって電子をスキャベンジするため、水素発生の抑制が期待されるが、高アルカリ条件下では逆に促進するとの報告もみられ、水素発生抑制に関しては両者の見解がみられる。
## (2) 配合の異なる試験体による水素ガスのG値の測定試験

2.2.4(1)項より、純水の放射線分解による水素ガス発生は、様々な反応が絡む複雑なメカニズム であり、詳細に研究されていることが確認された。しかしながら、本検討で対象とするセメント 系材料中の水は、結晶水や自由水など様々な存在状態であり、さらに多種のイオンを含有してい る。セメント系材料から発生する水素ガスの評価において、純水で研究された水素ガスのG値を 単純に適用することは難しく、セメント系材料から発生する水素ガスのG値についてデータを取 得し、検討していく必要がある。

本年度は、水素ガス発生量に最も大きく影響する因子となるセメント試験体の含水率と水素ガス発生量の関係を明らかにするため、セメントの種類および試験体の水セメント比を変えたセメントペースト試験体を用いて照射試験を実施し、水素ガス発生量および水素ガスのG値を測定した。また、候補材料の一つとなる砂についてもG値を測定した。

#### 1) G 値測定試料の基本特性

本項では、G 値の測定試験に供したセメントペーストおよび砂の化学組成等の基本特性を測定した。

#### G 値測定試料

#### (a) セメントペースト硬化体の作製

セメントペースト硬化体の作製に用いた材料を表 2-25 に、作製条件を表 2-26 示す。

セメントは、普通ポルトランドセメント(以下、OPC)、低熱ポルトランドセメント(以下、 LPC)、OPC に高炉スラグを 70%混合した BFSC70 及び OPC にフライアッシュを 30%混合した FAC30 の 4 種類とした。OPC 及び FAC30 については、水粉体比(以下、W/C)を 0.3、0.45、 0.6、0.8 とし、LPC 及び BFSC については、W/C=0.3、0.45 とした。養生は 20℃封緘養生とし、 材齢を 1 ヵ月とした。また、材齢による違いを検討するため、OPC の水準については短期材齢

(材齢3日)試料も作製した。照射試験に供するG値測定用の試料形状は、約φ6.7mm×長さ13mmの円柱状とした。

原料	仕 様
普通ポルトランドセメント(OPC)	一般社団法人セメント協会,研究用セメント
低熱ポルトランドセメント(LPC)	太平洋セメント(株), 低熱ポルトランドセメント
高炉スラグ(BFS)	エスメント関東(株), エスメント P(比表面積 4240cm²/g)
フライアッシュ(FA)	(株)テクノ中部, JIS II 種
練混ぜ水	イオン交換水

表 2-25 セメントペースト硬化体の原料

記号	セメント種類	水/粉体比(W/C)	養生	材齡
OPC	普通ポルトランドセメント	0.3, 0.45, 0.6, 0.8		3日,1ヵ月
LPC	低熱ポルトランドセメント	0.3, 0.45	20°C	1ヵ月
BFSC70	普通ポルトランドセメント:高炉スラグ=3:7	0.3, 0.45	封緘	1ヵ月
FAC30	普通ポルトランドセメント:フライアッシュ=7:3	0.3, 0.45, 0.6, 0.8		1ヵ月

# (b) 砂

廃棄体パッケージ内の充填材には、砂が候補材料の一つとして考えられることから、砂の G 値 を測定した。

砂:5号珪砂(山川産業社掛津産)

## ② 分析項目および方法

# (a) 化学組成

蛍光 X 線分析により、セメントペースト試料および砂の化学組成を測定した。また、強熱減量 (ig.loss)の測定には、JIS R 5202 を準用した。化学組成の測定には、照射試験に供するセメント ペースト硬化体を3日間真空デシケータ中で乾燥後、微粉砕した試料を用いた。

装置;㈱リガク社製 蛍光 X 線分析装置 ZSX PrimusIV

## (b) 粉末 X 線回折(XRD)による鉱物の同定

セメントペースト試料の水和状態を把握するため、セメントペースト試料の XRD による結晶 鉱物の同定を実施した。測定には、照射試験に供するセメントペーストをメノウ乳鉢で微粉砕し た試料を用いた。測定条件を以下に示す。

・装置: X'Pert PRO MPDP (パナリティカル社製)

 ・条件:ターゲット Cu,電流・電圧 45kV-40mA,走査範囲 2θ=5~65°, スリットソーラースリット 0.04rad,発散スリット:1°, 散乱防止スリット:2°,マスク 15mm,ステップサイズ:0.033°/step

# (c) 示差熱-熱重量分析(TG-DTA)

セメントペースト試料および砂に含有する水量を把握するため TG-DTA による測定を実施した。測定には、XRD 測定と同様に照射試験に供する試料をメノウ乳鉢で微粉砕した試料を用いた。セメントペースト試料については、結合水量、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>量を TG 曲線より算出した。 なお、本測定における結合水量は、TG 曲線から算出する 105℃から 1,000℃の減少率とした。

- ・装置: Thermo plus EVO2 (リガク社製)
- ・条件:昇温速度:10°C/min 測定温度範囲:室温~1,000°C,測定雰囲気:N2ガス
  リファレンス:α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料量:約 20mg

### (d) 自由水量(含水率)の測定

セメントペースト硬化体および砂の 105℃乾燥における試料の含水率を測定した。本項では、 ペースト硬化体中において水和していない水(自由水)に相当する水量を 105℃乾燥における含 水率とし、この値を自由水量として用いた。照射時における自由水量を測定するため、照射試験 に供する円柱状のセメントペースト硬化体および砂を粉砕しない状態で測定に供し、105℃、24 時間後、試料の質量減少量を測定した。

# ③ G 値測定試料の分析結果

#### (a) 化学組成

セメントペースト試料および砂の化学組成を表 2-27 に示す。また、表 2-28 には試料の水分 (ig.loss 分)を含まずに合計 100mass%に規格化した酸化物組成を示す。

各セメントの酸化物組成は、W/Cが異なった試料でも同様な値となっていることが確認された。 照射試験に用いた試料は、水分量のみが異なる試料となっていることが確認された。

試業	条件						化	学組成	え(単位	:mass	%)				
セメント	W/C	材齢	ig.loss	SiO2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	K₂O	TiO₂	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	total
	0.2	3日	15.14	18.14	4.58	2.58	55.21	1.31	1.82	0.21	0.44	0.23	0.12	0.04	99.82
	0.3	1ヵ月	16.12	17.95	4.53	2.56	54.65	1.29	1.81	0.21	0.42	0.23	0.12	0.04	99.93
	0.45	3日	15.52	18.05	4.56	2.57	54.96	1.30	1.80	0.21	0.44	0.23	0.12	0.04	99.80
	0.45	1ヵ月	19.40	17.20	4.33	2.45	52.51	1.24	1.73	0.20	0.41	0.22	0.11	0.04	99.84
	0.6	3日	16.30	17.86	4.51	2.55	54.52	1.29	1.79	0.21	0.44	0.23	0.12	0.04	99.86
	0.0	1ヵ月	19.87	17.10	4.30	2.43	52.22	1.24	1.71	0.20	0.41	0.22	0.11	0.04	99.85
	0.8 1ヵ月	16.89	17.81	4.47	2.54	54.11	1.29	1.76	0.21	0.43	0.23	0.12	0.04	99.90	
		1ヵ月	20.99	16.88	4.25	2.41	51.49	1.21	1.71	0.17	0.36	0.22	0.11	0.04	99.84
0.3	0.3	1ヵ月	13.26	23.27	2.23	2.50	55.36	0.56	2.03	0.18	0.29	0.12	0.09	0.10	99.99
LFC	0.45	1ヵ月	13.59	23.20	2.22	2.49	55.12	0.56	2.02	0.19	0.29	0.12	0.09	0.10	99.99
BESC70	0.3	1ヵ月	11.26	27.15	9.51	0.97	43.37	4.31	2.39	0.19	0.33	0.45	0.04	0.12	100.09
BF3070	0.45	1ヵ月	13.58	26.46	9.25	0.94	42.26	4.19	2.33	0.18	0.33	0.43	0.04	0.11	100.10
	0.3	1ヵ月	14.36	28.87	9.58	2.95	39.31	1.13	1.39	0.28	0.57	0.47	0.15	0.04	99.1
EA C20	0.45	1ヵ月	15.67	28.24	9.4	2.9	38.94	1.12	1.39	0.28	0.58	0.46	0.15	0.04	99.17
FA030	0.6	1ヵ月	15.56	28.43	9.42	2.92	39.07	1.12	1.39	0.28	0.58	0.46	0.15	0.04	99.42
	0.8	1ヵ月	15.92	28.19	9.35	2.89	39	1.14	1.38	0.28	0.57	0.46	0.15	0.04	99.37
	砂		1.01	84.69	7.47	1.21	0.63	0.29	0	1.14	2.99	0.12	0.01	0.02	99.58

表 2-27 セメントペースト試料および砂の化学組成

表 2-28 セメントペースト試料および砂の酸化物組成(水を除く)

試》	料条件	ŧ	化学組成(酸化物組成 単位:mass%)											
セメント	W/C	材齢	SiO <sub>2</sub>	$AI_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	K₂O	TiO₂	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	total
	0.2	3日	21.42	5.41	3.05	65.20	1.55	2.15	0.25	0.52	0.27	0.14	0.05	100
	0.3	1ヵ月	21.42	5.41	3.05	65.21	1.54	2.16	0.25	0.50	0.27	0.14	0.05	100
	0.45	3日	21.42	5.41	3.05	65.21	1.54	2.14	0.25	0.52	0.27	0.14	0.05	100
	0.45	1ヵ月	21.38	5.38	3.05	65.28	1.54	2.15	0.25	0.51	0.27	0.14	0.05	100
OPC	0.6 3日 1ヵ月	21.37	5.40	3.05	65.25	1.54	2.14	0.25	0.53	0.28	0.14	0.05	100	
		1ヵ月	21.38	5.38	3.04	65.29	1.55	2.14	0.25	0.51	0.28	0.14	0.05	100
	0.8 1ヵ月	21.46	5.38	3.06	65.18	1.55	2.12	0.25	0.52	0.28	0.14	0.05	100	
		1ヵ月	21.41	5.39	3.06	65.30	1.53	2.17	0.22	0.46	0.28	0.14	0.05	100
0.3	0.3	1ヵ月	26.83	2.57	2.88	63.83	0.65	2.34	0.21	0.33	0.14	0.10	0.12	100
LPC	0.45	1ヵ月	26.85	2.57	2.88	63.80	0.65	2.34	0.22	0.34	0.14	0.10	0.12	100
DESO 70	0.3	1ヵ月	30.56	10.71	1.09	48.82	4.85	2.69	0.21	0.37	0.51	0.05	0.14	100
BF3070	0.45	1ヵ月	30.58	10.69	1.09	48.84	4.84	2.69	0.21	0.38	0.50	0.05	0.13	100
	0.3	1ヵ月	34.07	11.31	3.48	46.39	1.33	1.64	0.33	0.67	0.55	0.18	0.05	100
FA020	0.45	1ヵ月	33.82	11.26	3.47	46.63	1.34	1.66	0.34	0.69	0.55	0.18	0.05	100
FAC30	0.6	1ヵ月	33.90	11.23	3.48	46.59	1.34	1.66	0.33	0.69	0.55	0.18	0.05	100
	0.8	1ヵ月	33.78	11.20	3.46	46.73	1.37	1.65	0.34	0.68	0.55	0.18	0.05	100
	砂		85.92	7.58	1.23	0.64	0.29	0.00	1.16	3.03	0.12	0.01	0.02	100

# (b) XRD

セメントペースト試料の XRD 測定結果を図 2-31~図 2-37 に示す。

OPC を用いた試料では、未水和セメント鉱物であるビーライトのピークがすべての試料に認め られた。W/C=0.3、材齢3日および1ヵ月の試料では、エーライトのピークも検出され、W/Cが 大きな試料(W/C=0.45~0.8)よりも水和が進んでいなかった。水和物では、ポルトランダイト (Ca(OH)<sub>2</sub>)、C-S-H、エトリンガイトがすべての試料に認められた。また、モノサルフェートは、 W/C=0.45、0.6、0.8の材齢28日の試料で認められた。

LPC を用いた試料では、すべての試料でビーライトが検出され、水和物では、OPC の場合と 同様にポルトランダイト、エトリンガイト、C-S-H が確認された。

BFSC70 では、ビーライトのピークは検出できるが、高炉スラグが 70%と多いことから OPC や LPC よりもピーク強度は小さかった。また、水和物としては、C-S-H およびポルトランダイトが検出されたが、ポルトランダイトのピーク強度は、OPC や LPC と比べて小さかった。

FAC30 では、いずれの W/C でも同定された鉱物は同一であり、フライアッシュ起源のムライトおよびクオーツ、未水和セメント鉱物であるビーライト、水和物であるポルトランダイト(Ca(OH)<sub>2</sub>)、C-S-H、エトリンガイト、モノサルフェートが認められた。





図 2-34 OPC、W/C=0.8 試料の XRD 測定結果



図 2-37 FAC30、W/C=0.3, 0.45, 0.6, 0.8 試料の XRD 測定結果

(c) TG-DTA

**TG-DTA** の測定結果を表 2-29 に、**TG-DTA** 曲線を図 2-38~図 2-46 に示す。結合水量は、**TG** 曲線の 105℃から 1,000℃までの減少量とした。本試験における結合水量は、セメントペースト 硬化体の水和している水分量として測定した。

各セメントとも、Ca(OH)<sub>2</sub>の含有量は、OPC>FAC30=LPC>BFSC70の順となり、CaCO<sub>3</sub>は すべての試料で検出下限以下となった。

詁	【料条件		結合水量**1(%)	Ca(C	0H) <sub>2</sub> (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)
セメント	W/C	材齢	105~1000°C	減少量	生成量	減少量
	0.2	3日	13.4	3.0	12.2	N.D. <sup>**1</sup>
	0.5	1ヵ月	14.6	3.2	13.0	N.D.
	0.45	3日	13.5	3.5	14.6	N.D.
OPC	0.45	1ヵ月	13.1	3.7	15.2	N.D.
	0.6	3日	12.8	3.6	14.8	N.D.
		1ヵ月	16.0	3.6	14.8	N.D.
	0.8	3日	12.5	3.5	14.3	N.D.
		1ヵ月	12.3	3.6	14.9	N.D.
	0.3	1ヵ月	12.0	2.2	9.0	N.D.
LFO	0.45	1ヵ月	Incluing (b)      Decemptor        105~1000°C      減少量      生成量        13.4      3.0      12.2        14.6      3.2      13.0        13.5      3.5      14.6        13.1      3.7      15.2        12.8      3.6      14.8        16.0      3.6      14.8        12.5      3.5      14.3        12.2      9.0      12.2        12.0      2.2      9.0        12.2      2.1      8.6        10.8      0.73      3.0        12.2      0.85      3.5        12.3      2.5      10.1        12.7      2.6      10.8        12.2      2.6      10.8        12.2      2.6      10.8        12.2      2.6      10.8        11.8      2.6      10.8	N.D.		
BESO70	0.3	1ヵ月	10.8	0.73	3.0	N.D.
BF3070	0.45	1ヵ月	12.2	上Cutor (0) $000^{\circ}C$ 減少量生成量.43.012.2.63.213.0.53.514.6.13.715.2.83.614.8.03.614.8.53.514.3.33.614.9.02.29.0.22.18.6.80.733.0.20.853.5.32.510.1.72.610.8.82.610.8.82.610.8	N.D.	
	0.3	1ヵ月	12.3	2.5	10.1	N.D.
EAC20	0.45	1ヵ月	12.7	2.6	10.8	N.D.
FAUSU	0.6	1ヵ月	12.2	2.6	10.8	N.D.
	0.8	1ヵ月	11.8	2.6	10.8	N.D.
	砂		0.76			

表 2-29 TG-DTA 測定結果

※1:105℃~1000℃の減少率,※2N.D.:検出下限以下,









図 2-46 砂の TG-DTA 曲線

(d) 自由水量

自由水量の測定では、照射試験に供する円柱状のセメントペースト硬化体をそのまま 105℃乾燥測定試料に供した。自由水量測定結果を表 2-30 に示す。

W/C と自由水量の関係を図 2-47 に示す。各水準とも W/C が大きくなると自由水量が大きく なることが確認された。また、後述の 2.2.4(2) 2)では、乾燥条件の異なる試料を用いて照射試験 を行った。乾燥条件の異なる試料は、セメントペースト硬化体を 50℃、80℃、120℃の高温槽に 24 時間置いた試料である。これら試料の自由水量は、他の試料と同様に乾燥した試料を 105℃高 温槽に入れ、24 時間後の試料質量を測定し、自由水量を求めた。乾燥条件の違いによるセメント ペースト硬化体の自由水量を図 2-48 に示す。表乾状態における自由水量は、W/C により差が大 きいが、乾燥した状態ではその差が小さくなり、50℃乾燥では、自由水がかなり蒸発する状態で あることが確認された。

	W/0	<b>盐</b>	自由水	量(%)
セメント	W/C	乾燥禾件	3日	1ヵ月
	0.3	表乾	14.24	14.43
000	0.45	表乾	22.61	20.62
OPC	0.6	表乾	29.32	26.60
	0.8	表乾	35.51	33.78
	0.3	3 日    表乾  14.24    表乾  22.61    表乾  29.32    表乾  35.51    表乾  -    80°C  -    80°C  -    80°C  -    120°C  -    20°C  -	16.21	
LPU	0.45	表乾	—	24.32
DESO70	0.3	0.3      表乾        0.45      表乾	—	16.28
BF3070	0.45		_	22.79
	0.3	表乾	-	15.46
FA020	0.45	表乾	_	23.19
FAC30	0.6	表乾	—	29.68
	0.8	表乾		35.68
	0.45	50°C	—	5.26
OPC	0.45	80°C	_	1.07
	0.45	120°C	_	0.16
	0.8	50°C	—	3.59
OPC	0.8	80°C	_	0.62
	0.8	120°C	—	0.00
	0.45	50°C	_	4.12
FAC30	0.45	80°C	—	1.70
	0.45	120°C		0.00
 石	少 少	-		0.16

表 2-30 自由水量の測定結果



I-115



図 2-48 乾燥条件の違いによるセメントペースト硬化体の自由水量

# 2) セメントペースト硬化体および砂の照射試験による水素ガス発生

セメント系材料が含有する水分の放射線分解により発生する水素ガスの G 値を把握するため に照射試験を実施し、ガス発生量および水素ガスの G 値を測定した。試料の y 線照射試験は、国 立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所(以下、QST) コバルト棟にお いて実施した。

本実験で使用する試験装置は、2.2.4(1)1)③項での調査内容を踏まえ、測定条件がセメント系 材料からの水素ガス発生量に与える影響が小さくなるようブレーカブルシール付きガラス試料管 を用いるなど考慮して実施した。本項の照射試験では、基礎的な検討として測定条件の違いがガ ス発生量へ及ぼす影響の把握、および配合の異なるセメント系材料による水素ガスのG値につい て検討した。

## ① 試験方法

#### (a) 照射試験方法

試料のγ線照射は、QST コバルト棟にて実施した。以下に照射施設を示す。 コバルト棟 6Cell、γ線源:コバルト 60、線源形状:板状(幅 2000mm,高さ 450mm)

・線量率の測定

本試験では、線量計(アミノグレイ)を用いて試料設置位置のγ線照射線量率を測定した。アミ ノグレイは、日本原子力研究開発機構と日立電線株式会社(現日立金属株式会社)の共同研究によ り開発されたアラニン線量率測定用素子( $\phi$ 3mm、長さ30mm)で、ポリスチレン製の容器(外 径12mm、長さ50mm、厚さ4mm)に収納されている。γ線照射した線量計を校正された電子 スピン共鳴装置にてラジカル濃度を測定することにより吸収線量(水換算)を求める。本試験で実 施した照射試験の線源形状は板状であるため、線源から試料設置位置までの距離を一定とするこ とで、同一の線量率を照射することができる。

線量計を照射容器と同一材質の試験管に入れ、試料設置位置(線源から距離を一定とする)に 設置し、一定時間 γ線照射した。照射後、ラジカル濃度を測定し、試料設置位置における単位時 間あたりの線量率を求めた。

・照射試料

照射試験は、2.2.4(2)1)①にて示したセメントペースト試料および砂を用いて実施した。試料

および照射容器の写真を図 2-49 に示す。照射試料となるセメントペースト硬化体を材齢1ヵ月 の試料については照射試験1週間前、材齢3日の試料については材齢3日の時点で、所定の形状 に加工し、加工後容器に封入するまで水中で保管した。なお、50℃、80℃、120℃の乾燥試料に ついては、照射試験1週間前に各温度で乾燥処理を施した後は、シリカゲルのデシケータ中で保 管した。この円柱状試料を約10g(試料14個前後)用いて、照射容器に充填した。表乾状態で試 験を行う試料については、水中から取り出した後に表面水を軽くウェスで拭ってから速やかに容 器内に充填した。なお、砂については、粉砕および乾燥は行わずに約10gを充填した。



図 2-49 照射試験における試料および試料容器の設置の状況

·照射試験容器

照射容器は、パイレックスガラス製で内容積は約75ml、ガラス厚さ約2.8mm である。この試 料容器は、発生した水素ガスをリークさせないために基礎的研究で使用されるブレーカブルシー ル付ガラス試料管である。

本試験では、試料管内は高純度空気:G1 グレード(以下、純空気)を充填した。試料を封入する際に試料管を真空脱気すると、セメントペースト硬化体から著しく水分が逸散することが想定される。そのため、純空気を充填し、試料管の内圧を 90kPa と大気圧より少し減圧することとし、また、これにより発生した水素ガスのリークを抑制できる。しかし、純空気も水分を含まないガスであるため、試料の乾燥が懸念される。試料の乾燥状態を把握するため、照射試験試料と同条件でガス置換した試料の質量を測定し、試料充填後の質量変化を確認した。

・発生ガス量の測定

発生ガスについては、H2濃度の他、N2O、CO、O2濃度の測定を実施した。測定方法は、2.2.4(1) 1)③(b)に示したように精度よく定量可能な TCD 検出器によるガスクロマトグラフィーにて実施した。本試験で用いた水素ガスの定量範囲は 5ppm 以上である。

ガスクロマトグラフィー装置の仕様および測定条件を表 2-31 に示す。

項目	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O O <sub>2</sub>		CO
測定原理	TOD	TOD	TOD	FID
検出器	TCD		TCD	(メタナイザー付)
測定範囲	5~2,000ppm	100~1,000ppm	2~21vol%	5~50ppm
キャリガス	アルゴン	アルゴン 高純度ヘリウム		乾燥窒素
坊正士국	検量線法	1 点検量線法	検量線法	検量線法
校正万式	5, 100, 500, 2000ppm	980ppm	2.01, 4.19,10.48, 20.95%	5, 10, 25, 50ppm
試料量	~1ml	∼1ml	~1ml	∼1ml

表 2-31 ガスクロマトグラフィー装置の仕様

#### (b) 照射試験条件

・照射試験条件の違いによるガス発生量への影響把握

測定条件の違いによるガス発生量への影響を把握するため、照射線量の違いおよび封入ガスの 違いについて検討した。

#### -照射線量の影響試験

照射試験においては、線量率が高い、あるいは照射時間が長くなると試料温度が上昇し、試料 から水分が蒸発することが考えられる。水蒸気のG値(大野,1980)は液体水のG値よりも高い ため、試料から発生した水素ガス量を高く見積もってしまうことが懸念される。照射線量の増加 により試料温度が上昇し、水素ガス生成量への影響することが考えられる。また、2.2.4(1)1)② (b)(1)1)②(b)より、水中に溶存酸素が存在すると水素ガス発生量に影響することが示されている。 これらの影響を把握するするために、照射線量を変えて水素ガス発生量を測定し、線量依存性を 確認した。

γ線照射線量の影響試験の測定条件を表 2-32 に示す。試料の水分量が多いほど影響が表れや すいことを想定し、測定には OPC ペースト、W/C=0.8、材齢1ヵ月の試料を用いた。試料は、 表乾状態で試料管に封入した。照射条件として、単位時間当たりの線量率、照射時間を変えるこ とにより累積照射線量を変えてガス発生量を測定した。

	試料	·条件		測定条件					
サイント	W/C	計品	古榀冬卅	おんおつ	目標累積線量	照射線量率	照射時間		
ピメンド	W/C	112 图17	ባማ ልኮ	私休本日		(kGy)	(kGy/h)	(h)	
		1ヵ月	表乾		1	1	1		
				純空気	3	3	3		
OPC	0.8				5	1	5		
					30	10	3		
					60	10	6		

表 2-32 照射線量影響の測定条件

・封入ガスの影響試験

2.2.4(1)1) ②(b)に示したように酸素が水に溶存することにより水素ガス発生量に影響する。本 試験では封入ガスに純空気を用いるため、封入ガスの酸素が水素ガス発生量に影響することが考 えられることから、封入ガスをアルゴンガスとした場合の照射試験を実施した。

封入ガスの影響試験の測定条件を表 2-33 に示す。封入ガス影響試験では、OPC ペースト、 W/C=0.45 および 0.8、材齢 1 ヵ月の試料を用いた。試料の乾燥条件は表乾とし、試料管に封入す る際のガスを純空気およびアルゴンガスを用いた。目標照射線量は 5kGy とした。

	試料条件				測定条件					
セント	W/C	++ - 忠今	乾燥条件	キャル・ボフ	目標累積線量	照射線量率	照射時間			
セメンド	セメント W/C M	171 图页		リノフス	(kGy)	(kGy∕h)	(h)			
000	0.45	1 - 1 - 1	ヵ月 表乾	純空気	5	1	5			
UPC	OPC 0.45	ГЛД		アルゴン	5	1	5			
000	OPC 0.8	1 - 1 - 1	表乾	純空気	5	1	5			
UPC		U.8 I 万月		アルゴン	5	1	5			

表 2-33 封入ガス影響の測定条件

-照射時の温度測定

前項の照射試験条件の検討結果から、必要以上に試料温度が上昇せず、効率的に試験が実施可 能な線量条件を見出し、本試験で実施した。その照射条件は、照射線量率1kGy/h、照射時間5h であり、この条件下における試料温度を把握するため、照射試験と同様な環境での温度の経時変 化を測定した。温度測定試験の概略図を図2-50に示す。

温度測定には、OPC ペースト、W/C=0.6、材齢1ヵ月の試料を用いた。試料の1個(約φ6.7×高さ13mm)に熱電対を埋め込み、その他の試料13個とともに照射容器に入れた。照射容器を所定の位置に設置し、照射時の試料の温度変化を測定した。試料を照射位置に設置した状況の写真を図 2-51に示す。



図 2-50 温度測定試験の概略図



図 2-51 温度測定状況

# (c) 配合の異なるセメント系材料および砂のガス発生量の影響把握

・セメントペースト

セメントの種類の違い、含水率の違いなどをパラメータとし、放射線分解によるガス発生量に ついて検討した。測定条件を表 2-34 に示す。

セメントは、OPC、LPC、BFSC70、FAC30の4水準とした。含水量の影響を把握するため、 W/Cの異なる試料を作製した。また、OPCについては、短期材齢(材齢3日、照射時は材齢5 日)と材齢1ヵ月の2材齢について比較した。試料を封入する際の乾燥状態は、表乾を基本とす るが、50℃、80℃、120℃と乾燥温度を変えた含水率の異なる試料の測定についても実施した。 これは、廃棄体パッケージ内充填材の熱乾燥による水素ガス発生の抑制効果を模擬するものであ る。試料を封入するガスは純空気とし、照射線量は5kGyとした。これらの試料特性がガス発生 量に及ぼす影響について検討した。

		試料	·条件			測定	条件		
No.			<b>土土 止</b> 入	+	++ 7 -+* →	目標線量	線量率	時間	
	セメント	W/C	材節	<u> 乾</u> 燥余件	対人カス	(kGy)	(kGy∕h)	(h)	
OPC-1		0.2	3日	表乾	純空気	5kGy	1	5	
OPC-2		0.3	1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
OPC-3			3日	表乾	純空気	5kGy	1	5	
OPC-4			1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
OPC-5	OPC	0.45	1ヵ月	50°C	純空気	5kGy	1	5	
OPC-6			1ヵ月	80°C	純空気	5kGy	1	5	
OPC-7			1ヵ月	120°C	純空気	5kGy	1	5	
OPC-8		0.6	3日	表乾	純空気	5kGy	1	5	
OPC-9		0.0	1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
OPC-10				3日	表乾	純空気	5kGy	1	5
OPC-11			1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
OPC-12		0.8	1ヵ月	50°C	純空気	5kGy	1	5	
OPC-13			1ヵ月	80°C	純空気	5kGy	1	5	
OPC-14			1ヵ月	120°C	純空気	5kGy	1	5	
LPC-15		0.3	1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
LPC-16	LPC	0.45	1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
BFSC-17	050070	0.3	1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
BFSC-18	BFSC/U	0.45	1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
FAC-19		0.3	1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
FAC-20			1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
FAC-21	FAC30	0.45	1ヵ月	50°C	純空気	5kGy	1	5	
FAC-22		0.45	1ヵ月	80°C	純空気	5kGy	1	5	
FAC-23			1ヵ月	120°C	純空気	5kGy	1	5	
FAC-24		0.6	1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	
FAC-25		0.8	1ヵ月	表乾	純空気	5kGy	1	5	

表 2-34 測定条件

・砂

廃棄体パッケージ内充填材については、砂も候補材料の一つとして挙げられることから、砂を 用いた場合のガス発生量について実施した。測定条件を表 2-35 に示す。

No	≡=====	測定条件									
INO.	武科朱竹	封入ガス	目標線量(kGy)	線量率(kGy/h)	時間(h)						
S	砂(5号珪砂)	純空気	5kGy	1	5						

表 2-35 砂の測定条件

## (d) G 値の算出方法

水素ガス生成収率 G(H<sub>2</sub>)値(吸収エネルギー100eV あたりの生成分子数)は、水素ガス分析値 より以下の式を用いて算出した。なお、本報告では、105℃乾燥で求めた自由水量と結合水量の合 計を試料中の水分量とした。

H<sub>2</sub>(ml)=H<sub>2</sub>分析値(ppm)×測定系容積(ml)×測定系圧力(kPa)/大気圧(kPa)/1,000,000 H<sub>2</sub>(µmol)=H<sub>2</sub>(ml)/22,400(ml/mol)×{273/(273+測定系温度(℃))}×1,000,000(µmol) H<sub>2</sub>(µmol/g/kGy)<sup>\*1</sup>= H<sub>2</sub>(µmol)/試料の水分量(g)<sup>\*2</sup>/照射線量(kGy) G 値= H<sub>2</sub>(µmol/g/kGy)/0.1036(µmol/J)<sup>\*3</sup>

※1:試料中の水分量(g)、線量に対する水素ガス発生量

※2:試料の水分量=[自由水量]+[結合水量]

※3:G 値(molecules/100eV)は 0.1036µmol/J に相当として計算

#### 2 試験結果

## (a) 照射試験条件の違いによるガス発生量への影響把握

・照射線量の影響

試料を試料管に入れ、純空気で封入するため、試料の乾燥が懸念された。そのため、封入前の 試料と照射試料と同一条件で封入した試料の質量変化を確認した。試料の質量変化の測定結果を 表 2-36 に示す。約0.1%以下の質量変化であった。本試験では、封入ガスによる試料乾燥の影響 は無視できるものと考え、以降の試験結果については、試料質量は試料管へ入れる封入前の質量 とした。

試料				OPC、	N/C=0.8、杉	齢1ヵ月		
N=		1	2	3	4	5	6	7
封入前質量	g	2.167	2.148	2.185	2.142	2.135	2.169	2.204
封入後質量	g	2.166	2.147	2.184	2.141	2.137	2.171	2.203
質量変化	%	0.05	0.02	0.03	0.02	-0.11	-0.08	0.03

表 2-36 試料管への封入ガスによる試料質量の変化

照射線量の違いによる照射試験結果を表 2-37 に示す。累積照射線量が高くなると発生する H<sub>2</sub> ガス量も多くなった。また、H<sub>2</sub> ガス以外のガス、N<sub>2</sub>O および CO については検出下限以下とな った。O<sub>2</sub>の分析値は、ブランクと同レベルの値であり、試料からの発生は検出されなかったもの と考えられる。

水素ガス発生量の分析値を試料質量に対する水素ガス発生量(µmol/g)に換算した値および G(H<sub>2</sub>)値を表 2-37に示す。照射線量と試料質量に対する水素ガス生成量の関係を図 2-52に示す。 照射線量が高くなると水素ガス生成量は概ね線形で増加した。今回の照射線量範囲において、照 射線量が最も高い場合のみ、直線関係から若干はずれている結果となった。今回の照射線量は、 最も高い場合においても 64.8kGy と 100kGy より小さい値であることから、2.2.4(1) 1) ②(d)に 示されたようにガス発生による圧力の緩和による影響について無視できるものと考えられる。

次に、照射線量と G(H2)値の関係を図 2-53 に示す。照射線量が高いほど G(H2)値は低くなっ

た。放射線分解によって生成した化学種が相互に反応するため照射線量が高いほど、線量あたり・ 水分質量あたりで表す G(H<sub>2</sub>)は低下すると考えられる。

	===														
	試料纟	条件		実照	射線量		= <del>_1</del> жл		測定系の	内データ			ガスケ	分析値	
セメント	W/C	材齢 (日)	乾燥 条件	累積 照射線量 (kGy)	線量率 (kGy/h)	時間 h	訊杆 質量 (g)	温度 (℃)	大気圧 (kPa)	容器内 圧力 (kPa)	容積 (ml)	H₂ (ppm)	N₂O (ppm)	O2 (%)	CO (ppm)
OPC	0.8	28	表乾	1.0	1.0	1	10.145	22.9	101.565	134.756	147.174	29	N.D.	17.1	N.D.
OPC	0.8	28	表乾	3.0	1.0	3	10.097	23.9	101.521	114.208	152.509	82	N.D.	15.3	N.D.
OPC	0.8	28	表乾	5.5	1.1	5	10.040	24.7	101.687	122.156	140.399	146	N.D.	17.1	N.D.
OPC	0.8	28	表乾	32.4	10.8	3	10.087	23.4	101.584	120.559	148.319	680	N.D.	16.8	N.D.
OPC	0.8	28	表乾	64.8	10.8	6	10.102	23.9	101.423	127.459	152.996	1088	N.D.	14.8	N.D.

表 2-37 照射線量の違いによる照射試験結果

※ N.D.: 検出下限以下

表 2-38 試料質量に対する水素ガス H2 発生量および G(H2)値

	試料	条件		質量	水分量	照射線量	試料質量あたりの H2 発生量	G <sub>(H2)</sub> 値
セメント	W/C	材齢(日)	乾燥	g	(%)	kGy	$\mu$ mol/g	1
				10.145	46.1	1.0	0.023	0.48
				10.097	46.1	3.0	0.057	0.40
OPC	0.8	28	表乾	10.040	46.1	5.1	0.100	0.41
				10.087	46.1	32.4	0.488	0.32
				10.102	46.1	64.8	0.850	0.27



図 2-52 照射線量と試料質量に対する水素ガス生成量の関係



・照射試験条件の違いによるガス発生量への影響把握

封入ガスに用いた純空気の酸素が水素ガス発生量に影響を及ぼすか把握するため、封入ガスに アルゴンガスを用いて照射試験を実施した。照射試験結果を表 2-33 に、G(H<sub>2</sub>)値の算出結果を表 2-40 に示す。封入ガスの違いによる G(H<sub>2</sub>)値を図 2-54 に示す。純空気およびアルゴンガスのい ずれを用いた場合にも W/C=0.45、W/C=0.8 とも水素ガス発生量に大きな差は見られなかった。 しかしながら、いずれもわずかにアルゴンガスを用いた G(H<sub>2</sub>)値の方が高く、封入ガスによる溶 存酸素の影響と考えられる。今回の試験系においては、純空気の酸素が水素ガス発生量に及ぼす 影響は小さいものと判断し、試験系の封入ガスとして純空気を用いることとした。

	試料	条件		±+ 7	照射	照射	照射	試料		ガスケ	〉析値	
エント	W/C	材齢	乾燥	到八	線量	線量率	時間	質量	H₂	N <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO
セメント	W/C	B	条件	77	kGy	kGy/h	h	g	ppm	ppm	%	ppm
OPC	0.45	28	表乾	純空気	5.54	1.11	5	10.183	93	N.D.	17.2	N.D.
OPC	0.45	28	表乾	アルゴン	5.54	1.11	5	10.101	95	N.D.	N.D.	N.D.
OPC	0.8	28	表乾	純空気	5.54	1.11	5	10.040	146	N.D.	17.1	N.D.
OPC	0.8	28	表乾	アルゴン	5.54	1.11	5	10.104	133	N.D.	N.D.	N.D.

表 2-39 封入ガスの違いによる照射試験結果

表 2-40 封入ガスの違いによる G(H2)値

	試料	条件		おんおつ	照射線量	質量	含水率	G(H₂)値
セメント	W/C	材齢(日)	乾燥条件	シスリス	kGy	g	(%)	-
	0.45			純空気	5.54	10.183	33.68	0.33
0.00	0.45	20	表乾	アルゴン	5.54	10.101	33.68	0.35
UPC	0.9	20		純空気	5.54	10.040	46.11	0.38
	0.8			アルゴン	5.54	10.104	46.11	0.39





## (b) 照射時の温度測定結果

本試験の照射条件である 1kGy/h×5h=5kGy において試料温度の変化を把握するために、線量 率 1kGy/h の条件で試料温度をモニタリングした。測定結果を図 2-55 に示す。温度測定は、試 料容器付近の室温測定も実施した。照射試験直後(照射開始)から試料温度は、約 1.5℃上昇し た。照射時間が 10 時間以上経過しても室温との温度差は一定であった。今回の照射線量条件で は、試料温度の上昇は 1.5℃程度となり、線量率 1kGy/h の条件での照射による温度上昇の影響は ほとんど受けていないものと判断された。



#### (c) 配合の異なるセメント系材料および砂のガス発生量の影響把握

配合の異なる試料および砂の照射試験結果を表 2-41 に、H2 ガス分析より求めた試料質量・線量あたりのH2 ガス発生量およびG(H2)値を表 2-42 に示す。また、乾燥条件の異なる試料の照射

試験結果を表 2-43 に、試料質量・線量あたりの H2 ガス発生量を表 2-44 に示す。

今回測定したすべての試料において、N2Oガスは検出下限以下となった。COガスについても、 検出された試料もあったが、検出下限値と同程度の値であった。また、O2ガスについてもブラン クと同程度の濃度であり、O2ガスについては今後検討の必要はあるが、その他のガスは発生せず、 発生したとしてもわずかであると考えられる。

İ	試料条	件		実	照射線	<u>二</u> 里	=+小 壬	-44		測定	系データ			ガスケ	斺斦値	Ī
セメント	W/C	材齢	乾燥	照射 線量	照射 線量率	照射 時間	武科里 量	小万量	温度	大気圧	容器内 圧力	容積	H <sub>2</sub>	N₂O	O <sub>2</sub>	со
		B	余件	kGy	kGy∕h	h	g	%	°C	kPa	kPa	ml	ppm	ppm	%	ppm
	0.3	3	表乾	5.54	1.11	5	10.244	27.68	25.7	100.845	125.984	157.632	66	N.D.	15	N.D.
0.00	0.45	3	表乾	5.54	1.11	5	9.996	36.12	26.0	102.088	124.185	144.656	120	N.D.	17	N.D.
OPC	0.6	3	表乾	5.54	1.11	5	10.047	42.10	26.0	102.069	123.155	157.926	130	N.D.	14	11
	0.8	3	表乾	5.54	1.11	5	10.199	48.03	25.8	100.925	124.092	144.270	164	N.D.	17	21
	0.3	28	表乾	5.54	1.11	5	10.100	29.03	25.5	100.917	124.08	143.786	53	N.D.	18	N.D.
0.00	0.45	28	表乾	5.13	1.03	5	10.183	33.68	26.2	101.509	121.976	143.746	93	N.D.	17	N.D.
OPC	0.6	28	表乾	5.54	1.11	5	10.102	42.58	25.8	100.844	125.117	157.193	129	N.D.	15	N.D.
	0.8	28	表乾	5.13	1.03	5	10.040	46.11	24.7	101.687	122.156	140.399	146	N.D.	17	N.D.
	0.3	28	表乾	5.54	1.11	5	10.458	28.26	25.4	101.565	123.8	144.635	89	N.D.	16	N.D.
LPC	0.45	28	表乾	5.54	1.11	5	10.200	36.51	25.6	101.539	125.183	157.028	129	N.D.	14	N.D.
DESO 70	0.3	28	表乾	5.54	1.11	5	10.768	27.13	21.8	101.156	123.432	156.117	63	N.D.	14	N.D.
BF3070	0.45	28	表乾	5.54	1.11	5	10.684	34.95	22.0	101.158	123.053	142.744	174	N.D.	17	N.D.
	0.3	28	表乾	5.52	1.10	5	10.413	27.73	25.7	100.362	122.744	156.216	40	N.D.	15	N.D.
54020	0.45	28	表乾	5.52	1.10	5	10.359	35.86	25.7	100.956	118.926	142.661	109	N.D.	17	N.D.
FAC30	0.6	28	表乾	5.52	1.10	5	10.453	41.91	25.5	101.33	121.737	157.548	125	N.D.	15	N.D.
	0.8	28	表乾	5.52	1.10	5	10.477	47.46	25.7	100.975	124.329	156.934	139	N.D.	15	12
	砂			5.52	1.10	5	10.503	0.916	25.4	101.065	119.279	142.639	4	N.D	18	N.D.

表 2-41 配合の異なる試料および砂の照射試験結果

	試料	条件		照射線量	質量	水分量	H₂ 発生量 (試料質量)	G(H₂)値
セメント	W/C	材齢(日)	乾燥条件	kGy	g	%	$\mu$ mol/g/kGy	_
	0.3	3	表乾	5.54	10.244	27.68	0.009	0.33
000	0.45	3	表乾	5.54	9.996	36.12	0.016	0.42
UPC	0.6	3	表乾	5.54	10.047	42.10	0.018	0.42
	0.8	3	表乾	5.54	10.199	48.03	0.021	0.42
	0.3	28	表乾	5.54	10.100	29.03	0.007	0.23
000	0.45	28	表乾	5.13	10.183	33.68	0.013	0.36
UPC	0.6	28	表乾	5.54	10.102	42.58	0.018	0.42
	0.8	28	表乾	5.13	10.040	46.11	0.020	0.41
	0.3	28	表乾	5.54	10.458	28.26	0.011	0.38
LPC	0.45	28	表乾	5.54	10.200	36.51	0.018	0.48
050070	0.3	28	表乾	5.54	10.768	27.13	0.008	0.30
BF3070	0.45	28	表乾	5.54	10.684	34.95	0.021	0.58
	0.3	28	表乾	5.52	10.413	27.73	0.005	0.19
E4.020	0.45	28	表乾	5.52	10.359	35.86	0.013	0.35
FAG30	0.6	28	表乾	5.52	10.453	41.91	0.017	0.39
	0.8	28	表乾	5.52	10.477	47.46	0.019	0.39
	砂		表乾	5.52	10.503	0.92	0.000	0.50

表 2-42 配合の異なる試料および砂の試料質量当たりの H<sub>2</sub>発生量および G(H<sub>2</sub>)値

表 2-43 乾燥条件の異なる試料の照射試験結果

	試料弅	€件		実	[照射線]		=	-64		測定	系データ			ガス分	↑析値	
セメント	W/C	材齢	乾燥	照射 線量	照射 線量率	照射 時間	訊科 重量	小刀	温度	大気圧	容器内圧 力	容積	H₂	N₂O	O <sub>2</sub>	со
		B	朱件	kGy	kGy/h	h	g	%	°C	kPa	kPa	ml	ppm	ppm	%	ppm
	0.45	28	表乾	5.13	1.03	5	10.183	33.68	26.2	101.509	121.976	143.746	93	N.D.	17	N.D.
000	0.45	28	50°C	5.13	1.03	5	10.131	18.32	25.9	101.534	122.86	155.940	33	N.D.	14	N.D.
UPC	0.45	28	80°C	5.13	1.03	5	9.626	14.13	26.4	101.623	121.346	144.513	16	N.D.	15	N.D.
	0.45	28	120°C	5.13	1.03	5	9.362	12.27	26.8	101.58	121.747	156.156	5	N.D.	15	N.D.
	0.8	28	表乾	5.13	1.03	5	10.040	46.11	24.7	101.687	122.156	140.399	146	N.D.	17	N.D.
000	0.8	28	50°C	5.13	1.03	5	10.148	15.91	24.7	101.655	121.373	157.947	30	N.D.	14	N.D.
UPC	0.8	28	80°C	5.13	1.03	5	10.353	12.95	25.8	100.438	121.043	143.123	22	N.D.	18	N.D.
	0.8	28	120°C	5.13	1.03	5	10.159	11.63	25.8	100.368	121.704	155.735	9	N.D.	15	N.D.
	0.45	28	表乾	5.52	1.10	5	10.359	35.80	25.7	100.956	118.926	142.661	109	N.D.	17	N.D.
FA 000	0.45	28	50°C	5.52	1.10	5	10.412	16.73	25.5	101.185	134.077	142.424	27	N.D.	19	N.D.
FAC30	0.45	28	80°C	5.52	1.10	5	10.838	14.31	25.7	100.295	124.269	141.065	16	N.D.	19	N.D.
	0.45	28	120°C	5.52	1.10	5	10.569	11.59	25.7	100.317	123.923	154.254	4	N.D.	16	N.D.

	試米	<b>ļ</b> 条件		照射線量	質量	水分量	H₂発生量 (試料質量)	G(H₂)値
セメント	W/C	材齢(日)	乾燥条件	kGy	g	%	$\mu$ mol/g/kGy	-
			表乾	5.13	10.183	33.68	0.01253	0.36
000	0.45	00	50°C	5.13	10.131	18.32	0.00489	0.26
OPC	0.45	28	80°C	5.13	9.626	14.13	0.00228	0.16
			120°C	5.13	9.362	12.27	0.00079	0.06
			表乾	5.13	10.040	46.11	0.01957	0.41
000	0.0	00	50°C	5.13	10.148	15.91	0.00445	0.27
OPC	0.8	28	80°C	5.13	10.353	12.95	0.00291	0.22
			120°C	5.13	10.159	11.63	0.00133	0.11
			表乾	5.52	10.359	35.80	0.01307	0.35
<b>FA000</b>	0.45	00	50	5.52	10.412	16.79	0.00362	0.21
FAC30	0.45	28	80	5.52	10.838	14.35	0.00191	0.13
			120	5.52	10.569	11.59	0.00053	0.04

表 2-44 乾燥条件の異なる試料の試料質量あたりの H<sub>2</sub> 発生量および G(H<sub>2</sub>)値

配合の異なるセメント系材料の照射試験結果より、W/C と H<sub>2</sub> ガス発生量の関係を整理した。 W/C と試料質量・線量あたりの H<sub>2</sub> ガス発生量の関係を図 2-56 に示す。いずれのセメントにお いても W/C が大きくなると H<sub>2</sub> ガス発生量が大きくなることがわかった。

次に、W/C と G(H<sub>2</sub>)値の関係を図 2-57 に示す。W/C が 0.45 から 0.8 の試料については、水セ メント比の違いによる G 値の差異は小さく、一定の値となっていた。W/C=0.3 では、どのセメン トにおいても W/C=0.45 の試料よりも小さい値となった。2.2.4(1) 1) ①で示した通り、常温常圧 の液体水の G(H<sub>2</sub>)値は、0.45 という値が確立されている。しかし、セメンペースト硬化体に含ま れる水分は、大きく分けても結合していない自由水と水和物の結晶水として存在する結合水の、 状態が異なる水分があり、この状態の異なる水からの H<sub>2</sub> ガス発生への寄与は異なるものと考え られる。2.2.4(1) 2) ①(f)に示された通り、H<sub>2</sub> ガス発生への寄与が結合水より自由水の方が大きい と考えると、W/C が大きくなると、試料の水分に含まれる自由水の占める割合が大きくなるため、 G(H<sub>2</sub>)値が一定の値に収束する傾向が見られたものと考えられる。また、LPC および BFSC70 に ついては、OPC および FAC30 よりも高い G(H<sub>2</sub>)値が得られた。セメントの種類の違いによる G(H<sub>2</sub>)値の違いは、セメントの化学組成の違いによる影響であるか、今後検討が必要であると考 えられる。



図 2-56 W/C と試料質量・線量あたりの H<sub>2</sub> ガス発生量の関係



図 2-57 W/CとG(H2)値の関係

乾燥条件を変えた試料について H<sub>2</sub> ガス発生量について整理した。乾燥条件が異なる試料の試料質量・線量あたりの H<sub>2</sub> ガス発生量の関係を図 2-58 に、乾燥条件が異なる試料の G(H<sub>2</sub>)値を図 2-59 に示す。

図 2-58 より、50℃以上の乾燥条件では自由水量が小さくなるため、H<sub>2</sub>ガス発生量も少ない結果となった。図 2-59 より乾燥条件の違いによる G(H<sub>2</sub>)値への影響では、乾燥温度が高いほど G(H<sub>2</sub>)値も小さくなった。120℃乾燥の場合、自由水はほとんど存在しないが、セメントペースト 中の結合水としては、大部分が残存している状態である。120℃乾燥の試料は H<sub>2</sub>ガス発生がかな り抑制されていることから、セメントからの H<sub>2</sub>ガス発生に対しては、結合水の寄与は小さく、自 由水量の寄与が大きいと考えられる。



図 2-58 試料の乾燥条件が異なる試料の試料質量・線量あたりの H<sub>2</sub> ガス発生量



図 2-59 試料の乾燥条件が異なる G(H<sub>2</sub>)値

本試験で実施した試料の水分量と試料質量・線量当たりの H<sub>2</sub> ガス発生量の関係を図 2-60 に示 す。試料の水分量と H<sub>2</sub> ガス発生量は直線関係であり、試料の水分量が H<sub>2</sub> ガス発生量に大きく依 存し、水分量が低下することで H<sub>2</sub> ガス発生は抑制されることがわかった。しかし、この直線関係 は原点を通らず、試料が水を含んでいても水素が発生しない領域が存在する。これは、結合水な ど水素発生に寄与が小さい水分の存在を示している。一方、BFSC70 および LPC は、この直線 関係から外れてプロットされている。2.2.4(1) 2) ①(e)に示されたように、高炉スラグは含有する 硫化物や鉄イオンと OH ラジカルが反応するため、H 原子および H<sub>2</sub> 分子スキャベンジャーとし ての OH ラジカルが少なくなり、H<sub>2</sub>生成量が増加すると報告されている。また、Ca(OH)<sub>2</sub> や C-S-H の Ca イオンが H<sub>2</sub> の生成量に影響することが報告されている。水分以外のセメント含有成 分にも影響されることから、メカニズムを含めて検討していくことが必要であると考えられる。



図 2-60 試料の水分量と試料質量・線量あたりの H<sub>2</sub> ガス発生量の関係

## 3) ガス発生による圧力測定

廃棄体パッケージ内で水の放射線分解によりガスが発生した場合には、内圧は上昇するが平衡 圧力に達することが知られている。パッケージ内充填材による内圧上昇の影響を検討するために、 平成 30 年度は、セメントペーストを用いて容器内に発生する圧力を測定することとした。

# 試験方法

内圧測定試験の概略図を図 2-61 に示す。内圧測定では、SUS 製容器にセメントペーストを充 填、閉止した。SUS 製容器と圧力計は SUS 製細管(1/8 インチ)で配管した。圧力照射容器の設 置状況を図 2-62 に示す。試料は、OPC ペースト、W/C=0.6、材齢 1 ヵ月の試料を用いた。容器 は 3 本とし、内容積 420ml であり、配管を含めた系統内容積は約 450ml である。容器 A および 容器 B には、それぞれ 250g および 212g の試料を入れ、容器 C は試料を入れずにブランクとし た。試料形状は約 φ 6.7×長さ 50mm である。容器には熱電対を設置し、また、何れもガス置換 を行わず、環境空気として密閉した。容器 3 本を同時に照射し、ブランクとの差異より、密閉系 内での発生ガスによる内圧の変化を、圧力計(横河 MT-220, 76736)を用いて測定した。照射は、 線量率 1kGy/hr で約 47 時間行い、圧力上昇が殆ど認められなかったため、さらに 4kGy/hr で約 70 時間の照射を行った。



図 2-61 内圧測定試験の概略図



図 2-62 試験に使用した内圧照射容器

# 2 試験結果

表 2-45 に、4kGy/hr での照射開始から、約70時間後に測定した各容器の温度および圧力と、 照射期間中に環境温度の変動があったため、容器内温度および系統内容積から、温度 0℃とした 時の補正圧力、および補正圧力差を示す。また、用いた試料と同じ条件で測定した G(H<sub>2</sub>)値(表 2-42の OPC W/C=0.6, 28日,表乾の試料の値)、容器内に入れた試料量、および系統内容積から 算出した水素ガス発生によって上昇する 0℃での理論的な圧力(差圧)を算出し、合わせて表 2-45 に示した。

実測された結果から求めた 0℃の補正圧力差は、圧力変動がないと考えられる容器 C でも認め られ、測定系においても圧力変動が生じていると考えられた。そこで、容器 C は圧力変動を生じ ないと仮定し、容器 C における照射後の温度および 0℃補正圧力が照射前の圧力と同じとなるよ う線形補正し、その係数を容器 A および容器 B に適用して、測定系補正圧力として表に合わせて 示した。

測定系補正圧力の差圧は、前述の仮定より算出した理論差圧の約1/4となり、測定装置からの ガスのリークが懸念される結果となった。しかしながら、理論値ほど圧力上昇は見られないもの の、γ線照射による水素の発生によって圧力上昇が生じると考えられる。ただし、発生圧力は僅 かで圧力上昇によって水素発生が抑制される領域ではないこと、酸素を含めた発生ガスの分析を 行っていないことから、これらの確認が必要である。本検討では、温度影響が非常に大きな要因 となったため、今後、測定容器や配管等の測定装置を検討し、測定中に温度変動の影響がなるべ く生じない工夫が必要となる。また、試験を行った照射線量が高くないため線量を増やすととも に、酸素など他のガス発生の測定も同時に行うなど、検討していく必要がある。

		温度*1	圧力 <sup>*2</sup>	経過	0℃補正	測定系
		(°C)	(kPa)	時間*3	压力*4	補正圧力*5
				(hr)	(kPa)	(kPa)
	照射開始時	18.6	99.291	0	92.958	$\leftarrow$
容器 A	照射終了時(測定時)	13.0	98.143	70.2	93.682	94.480
(試料)	補正圧力での差圧				0.724	1.522
	理論差圧*6					6.47
	照射開始時	22.7	101.249	0	93. 477	$\leftarrow$
容器 B	照射終了時(測定時)	12.3	97.516	68.1	93.312	94.794
(試料)	補正圧力での差圧				-0.164	1.318
	理論差圧*6					5.32
	照射開始時	23.4	101.536	0	93. 520	$\leftarrow$
容器C	照射終了時(測定時)	12.3	96.081	68.1	91.939	93.520
(Blank)	補正圧力での差圧				-1.582	(0)
	理論差圧*6					0.000

表 2-45 照射で発生する容器内圧力測定試験結果

\*1:容器内温度

\*2:系統内圧力実測値

\*3:照射開始時から温度および圧力測定までの経過時間

\*4:容器内温度および系統内容積から、273K(0℃)として補正した圧力

\*5: 容器 C に差圧が生じないと仮定して測定系の温度影響を線形補正した圧力

\*6:G(H2)=0.42(表 2-42の OPC W/C=0.6, 28日, 表乾の取得値)とした時の水素発生量から理論的に発生する圧力

### 4) まとめ

放射線分解による廃棄体パッケージ内充填材からの水素ガス発生について検討するために、平 成 30 年度は、水素ガス発生量に最も大きく影響する因子となるセメント試験体の含水率に着目 し、水素ガス発生量との関係を検討した。得られた結果を以下に整理した。

- ・放射線量が高いほど水素ガス発生量は大きくなった。この水素ガス発生量を線量あたり・ 水分質量あたりで表す G(H<sub>2</sub>)値との関係で表すと、照射線量が高いほど G(H<sub>2</sub>)値は低くな った。これは、放射線分解によって生成した化学種が相互に反応するためと考えられる。
- ・試料の含水率と水素ガス発生量には直線的な関係が認められた。しかし、本試験の結果では、BFSC70およびLPCがこの直線関係から外れ、セメントの種類がガス発生量に影響を 及ぼしている結果が認められた。
- ・乾燥により水素ガスの発生は抑制されることがわかった。セメント試料からの水素ガス発 生は、結合水の寄与は小さく、自由水量に大きく依存した。
- ・セメント系材料の G(H<sub>2</sub>)値は、試料が含有する水の状態(結合水や自由水)、使用するセメ ントの種類によりその値は変化した。

放射線分解によるセメント系材料からの水素ガス発生は、水の状態、共存するイオンの存在な どにより複雑なメカニズムとなっていると考えられる。本試験結果で取得したデータについても 引き続きデータの解釈を行い、基礎データとして蓄積していくことが必要である。

また、圧力測定については温度影響が大きく、本試験においては、ガス発生による内圧の上昇

を把握するデータを十分に取得することができなかった。試験装置の検討を行った上でデータを 取得する必要がある。

## 5) 課題および今後の検討

平成 30 年度試験では、セメントペースト硬化体を用いて照射試験を行い、水素ガス発生と含 水率の関係を把握した。今後は、実規模試験を想定したモルタルやコンクリートからの水素ガス 発生について検討を進めていく必要がある。モルタルやコンクリートでは、骨材、混和剤など、 セメントペーストよりも複雑な系となることから実験データを蓄積していくことは重要である。 また、平成 30 年度実施したような小さな試料では正確な値が得られないことも考えられるため、 試験装置についても工夫が必要となっていく。また、ガス発生による廃棄体パッケージの内圧上 昇は重要な課題であることから、充填材料が内圧に及ぼす影響を整理していくことも必要となる。

#### (3) 廃棄体パッケージ内充填材の候補材料の要素試験

本項は、今後の廃棄体パッケージ内充填材の仕様決定として、特に水素ガス発生に影響を及ぼ す含水率の低減の観点から有用と考えられる物性値として、コンクリートの乾燥工程における含 水率低減効果の概略把握を行うことを目的とする。

廃棄体パッケージ内において、水素ガス発生に最も影響が大きいと考えられるのは充填材の含 水率である。砂充填においては、砂が持つ含水率は低く、放射線による水素ガス発生の懸念は少 ない。モルタル充填においては、必要な流動性を確保するために水は必要であり、その制御は主 に単位水量を減じた配合にする等が考えられる。一方、廃棄体を廃棄体パッケージに設置する前 に充填材を施工する場合、プレキャスト部材として製造が可能であり(以下、プレキャスト化)、 プレキャスト部材では、モルタル充填と異なり粗骨材を用いたコンクリートとすることで単位水 量そのものを低減できること、および、プレキャスト部材そのものを乾燥させることによって含 水率を低減できる可能性がある。さらに、乾燥によって、プレキャスト部材の空隙率を増加させ、 放射線分解によって生成するガスの圧力を緩和させる効果も期待できる。

しかしながら、プレキャスト部材の材料として用いるコンクリートを乾燥させた場合に、含水 率低減の見込み量、乾燥によりガス発生圧力を程度緩和できる空隙量、あるいは、プレキャスト 部材の合理的な製造工程を考慮する上で必要な乾燥時間の見込みなどの課題がある。そこで、水 素ガス発生の低減の観点から、プレキャスト部材の乾燥について、物性値として乾燥と含水率低 下の概略を把握するための要素試験を実施した。

## 1) 試験方法

## ① コンクリートの配合

使用材料を表 2-46 に、コンクリートの配合を表 2-47 に示す。コンクリートは水セメント比を 55%、45%、35%とし、水セメント比 45%の配合については、フライアッシュ置換率 30%のセメ ントについても実施した。なお、単位水量は一定とし、W/C=35%の配合については高性能 AE 減 水剤を使用した。目標スランプ 12±6cm、目標空気量は 4.5±1.5%とした。

養生は、プレキャスト部材で実製造では蒸気養生を行うことが考えられるが、本検討では基礎 的な物性把握のため、20℃封緘養生 28 日とした。

材料名	記号	仕様
練混ぜ水	W	佐倉市上水道水
セメント	С	太平洋セメント(株)社製 普通ポルトランドセメント
		(密度:3.16g/cm <sup>3</sup> 、比表面積:3250cm <sup>2</sup> /g)
フライアッシュ	FA	(株) ジェイペック社製 フライアッシュ JIS II 種品
		(密度:2.32g/cm <sup>3</sup> 、比表面積:4290cm <sup>2</sup> /g、強熱減量:2.1%)
細骨材	S	静岡県掛川産陸砂
		(表乾密度:2.58g/cm <sup>3</sup> 吸水率:1.99%、粗粒率:2.68、微粒分量:1.0%)
粗骨材	G	茨城県桜川産砕石 2005
		(表乾密度:2.64 g/cm <sup>3</sup> 吸水率:0.52%、粗粒率:6.62
		単位容積質量:1.63kg/L、実積率:62.2%)
AE 減水剤	AD	BASF ジャパン株式会社製 マスターポゾリス No.70
		(リグニンスルホン酸系 AE 減水剤 標準型 I 種)
高性能 AE 減水剤	SP	BASF ジャパン株式会社製 マスターグレニウム SP8SV
		(ポリカルボン酸系 高性能 AE 減水剤 標準型 I 種)
AE 助剤	AE	BASF ジャパン株式会社製
		・マスターエア 775S(AE 剤 I 種)
		・マスターエア 785(フライアッシュ用 AE 剤 I 種)

表 2-46 使用材料

表 2-47 コンクリート配合

	目標	目標	W/P	FA	s/a		単位	量(k	g/m³)		混和	剤添加率	率 <sup>※1</sup>
水準名	スランプ	空気量		置換率		14/	Р		6	0	AD	SP	▲ 〒※2
	(cm)	(%)	(%)	(%)	(%)	vv	С	FA	3	G	(P×%)	(P×%)	AE
W/P:35%			35		42.0		466	0	698	987	-	0.5	0.5A
W/P:45%	100	4.5	45	0	44.0	160	362	0	769	1001			0.0A
W/P:55%	12±0	±1.5	55		46.0	103	296	0	829	995	0.25	-	1.0A
W/P:45%FA			45	30	44.0		254	109	755	983		-	4.0A

注記)※1:混和剤は練混ぜ水の一部として用いた。

※2: FA入り配合にはマスターエア 785 (FA用 AE 剤)を、それ以外の配合にはマスターエア 775Sを用いた。それぞれの添加率(A)は次の通り。

(マスターエア 775S: A=P×0.003%、マスターエア 785: A=P×0.004%)

# ② 試験体の作製

# (a) 練混ぜ方法

コンクリートの練混ぜには、60Lの強制2軸ミキサを使用し、1バッチの練混ぜ量は30Lとした。練混ぜ手順は以下の通りとした。コンクリートのフレッシュ性状を表 2-48 に示す。 空練り30 秒 → 練混ぜ水投入後 60 秒練混ぜ → かき落とし後 60 秒練混ぜ → 排出

	W/P	FA	フレッシュ性状			
水準名		置換率	スランプ	空気量	コンクリート	
	(%)	(%)	(cm)	(%)	温度(℃)	
W/P:35%	35		10.0	4.8	22.8	
W/P:45%	45	0	8.5	5.3	22.1	
W/P:55%	55		8.5	4.6	21.3	
W/P:45%FA	45	30	8.5	5.4	22.1	

表 2-48 コンクリートのフレッシュ性状

# (b) 試験体寸法

乾燥による質量変化確認用の試験体寸法は 10cm×10cm×20cm とし、各水準5本作製した。 試験体の概要を図 2-63 に、型枠の外観を図 2-64 に示す。

本試験では、放射線影響が大きい廃棄体パッケージBキャニスタ用およびハル缶・インナーバレル用を参考とし、廃棄体パッケージは3次元構造であるが、複雑になるため1次元での2面乾燥として概略把握することとした。コンクリートが2面から乾燥を受けると仮定すると、パッケージの上面図から、パッケージBキャニスタ用では、凡そ最大で厚さ10cm程度、パッケージBハル缶・インナーバレル用では、凡そ最大で厚さ20cm程度の乾燥となることが想定される。厚さ10cmの試験では、表面に乾燥による微細ひび割れが発生した場合、乾燥に影響を及ぼす可能性が考えられるため、試験体は厚さ20cmとした。



図 2-63 乾燥影響確認用の試験体の概要



図 2-64 型枠の外観

## ③ 測定項目

以下に示す項目について測定した。

- ・圧縮強度(材齢28日封緘養生)
- ・乾燥開始時の吸水率(2日間吸水)および含水率(105℃24時間乾燥)
- ・乾燥(80℃)における試験体質量の経時変化
- ・乾燥(80℃)における試験体の含水率分布

各項目の測定方法の詳細を以下に記す。

## (a) 圧縮強度試験

φ10×20cmの円柱のコンクリート試験体を別途作製し、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強 度試験方法」に準じて、材齢 28 日封緘養生後(乾燥開始時)の圧縮強度を測定した。

#### (b) 乾燥開始時の含水率、吸水率および空隙率

φ10×20cmの円柱のコンクリート試験体を別途作製し、材齢28日封緘養生後、試験体を割裂 した試験片を用いて、吸水率(2日間吸水)および105℃乾燥(24時間乾燥)における含水率を 測定した。試験体数は各水準でn=2とした。実施手順を以下に記す。

- 所定養生後の試験体の質量を測定した。
- ② 各試験体を横置きにして割裂し、2分割した。この際、欠けが生じている箇所や付着物は 極力取り除いた。
- ③ 分割した1片について、割裂後の質量を測定後、105℃条件で24時間乾燥させた。
- ④ 残りの1片については、割裂後の質量を測定後、水中に2日浸漬させて、水中質量と表面水をふき取った状態での質量を測定した。
- ⑤ ③の測定値から含水率を、④の測定値から試験片の体積、吸水率、空隙率を算定した。
- (c) 乾燥(80℃)における試験体質量の経時変化

図 2-63 で示したコンクリート試験体を 28 日間封緘養生後、10cm×10cm の面以外の 4 面を アルミテープで表面処理した。表面処理後の試験体の外観を図 2-65 に示す。

表面処理を施した後は、80℃で14日間(練混ぜから42日まで)乾燥させた。コンクリート試験体の質量は、乾燥開始後から1日、3日、5日、7日、10日、14日で測定し、水分減少量の経時変化を把握した。試験体数は各水準でn=3とした。また、表面のひび割れ状況を目視で観察し、

乾燥によるコンクリート表面ひび割れの発生有無を把握した。



図 2-65 アルミテープによる表面処理後の試験体の外観

# (d) 乾燥(80℃)における試験体の含水率分布

コンクリート試験体を開放面に対して深さ方向に割裂切断し、深さ方向の吸水率、体積、105℃ 乾燥質量および空隙率を測定した。試験体の割裂切断の実施状況を図 2-66 に示す。

含水率分布は乾燥から材齢3日および14日で測定し、試験体数は各水準でn=2とした。実施 手順を以下に記す。

- ① 試験体の外観状況を目視で確認した。
- ② アルミシールを含んだ状態で、試験体質量を測定した。
- ③ アルミシールをした状態で、スリットを設けた位置で試験体を割裂した。
- ④ 割裂後の試験片からアルミシールを取り除き、試験片の質量を測定した。この際、欠けが 生じている箇所や付着物は極力取り除いた。
- ⑤ ④で質量を測定した試験片を水中に2日浸漬後、水中質量を測定した。
- ⑥ 水中質量測定後の試験片を、表面水をふき取った状態で質量を測定した。
- ⑦ ⑥で質量を測定した試験片を、105℃環境で24時間乾燥後、質量を測定した。
- ⑧ ④~⑦で得られた測定値より、各試験片の体積、含水率、空隙率を算定した。算定式を以下に記す。
  - (体積) ⑥-⑤
  - (含水率) (④-⑦)/⑦
  - (空隙率) (6-⑦)/(6-5)



図 2-66 試験体の割裂切断の実施状況

④ 試験結果

## (a) 圧縮強度試験

乾燥開始時(材齢28日封緘養生後)の圧縮強度の比較を図2-67に示す。

フライアッシュを含まない水準(W/P:35%、W/P:45%およびW/P:55%)で比較すると、既往の 知見と同様、水セメント比が大きくなるにつれ、圧縮強度が小さくなった。フライアッシュの有 無(W/P:45%FA およびW/P:45%)で比較すると、W/P:45%FA の圧縮強度はW/P:45%よりも小 さくなり、強度比はW/P:45%の約 67%であった。これは、セメントの一部をフライアッシュに置 換したことで、材齢 28 日の強度発現が小さくなったためと考えられる。



図 2-67 材齢 28 日封緘養生後(乾燥開始時)の圧縮強度の比較

# (b) 乾燥開始時の含水率、吸水率および空隙率

乾燥開始時の含水率、吸水率および空隙率の測定結果を表 2-49 に示す。なお、表中の単位容 積あたりの含水量は、各試験片の含水量を体積で除した値である。

水準名	含水率※	単位容積あたりの	吸水率	空隙率
		含水量*		
	(%)	(g/cm³)	(%)	(%)
W/P:35%	4.36	0.097	0.75	11.4
W/P:45%	4.73	0.105	0.72	12.1
W/P:55%	5.24	0.116	0.64	13.0
W/P:45%FA	5.20	0.112	0.89	13.1

表 2-49 乾燥開始時の含水率、吸水率および空隙率の測定結果

※:105℃24時間乾燥による質量減少量より求めた値

#### ・W/P:35%、W/P:45%およびW/P:55%での比較

フライアッシュを含まない、W/P:35%、W/P:45%および W/P:55%で比較すると、水セメント比が大きくなるにつれ、含水率および空隙率は大きくなり、吸水率は小さくなった。

何れの水準も単位水量は一定(163kg/m<sup>3</sup>)にもかかわらず、含水率、吸水率および空隙率に差が生じた要因としては、水セメント比によって自由水量および結合水量が異なることが挙げられる。すなわち、水セメント比が小さくなるにつれ、単位セメント量は多くなることから、同じ単位水量でも、セメントの水和反応に消費される水量(結合水量)の割合は大きくなり、組織は緻密になる。換言すると、水セメント比が大きくなるにつれ、自由水量および空隙率が増大し、105℃ 乾燥で散逸する水量も増大したことが、要因として挙げられる。

#### ・W/P:45%FA および W/P:45%での比較

フライアッシュの有無 (W/P:45%FA および W/P:45%) で比較すると、W/P:45%FA の含水率、 吸水率および空隙率は W/P:45%よりも大きくなった。これは、フライアッシュのポゾラン反応が セメントの水和反応よりも遅いため、材齢 28 日ではフライアッシュが十分反応しておらず、 W/P:45%FA のは W/P:45%よりも自由水量が多く、また硬化体内の組織も粗であったと考えられ た。

## (c) 乾燥(80°C)における試験体質量の経時変化

80℃乾燥による試験体質量の経時変化の測定結果を図 2-68 に示す。なお、乾燥試験終了後(乾燥材齢 14 日)に試験体表面を目視で観察したが、乾燥によるひび割れは認められてなかった。

試験体質量は、時間の経過に伴い何れの水準も減少し、また、水セメント比が大きくなるにつ れ、その減少量が多くなった。この要因としては、(b)項の乾燥開始時の含水率および空隙率の測 定結果で示したように、水セメント比が大きい水準ほど自由水量が多く、乾燥による水の散逸量 も多かったことと、空隙量も多く水が散逸しやすかったことが挙げられる。なお、フライアッシ ュの有無で大きな差は認められなった。


因 2-00 00 0北麻C 6 0 田秋种食主的柜时交后

ここで、80℃乾燥による水分散逸量が、各水準の単位水量および自由水量に占める割合を評価 した。各水準の単位容積質量、単位水量、自由水量質量減少率および水分散逸量を表 2-50 に示 す。なお自由水量は、既往の報告事例(例えば、酒井, 2011)を踏まえ、(b)項で得た乾燥開始時 の単位容積あたりの含水量(105℃乾燥による質量減少量)とし、水分散逸量は、80℃乾燥材齢 3 日および 14 日における質量減少率に、単位容積質量を乗じた値とした。

	単位容積	単位    自由		乾燥(	こよる	水分散逸量(kg/m³)		
水準名 質量 <sup>※1</sup>		水量	水量 <sup>※2</sup>	質量減少率(%)				
	(kg/m³)	(kg∕m³)	(kg∕m³)	乾燥3日	乾燥 14 日	乾燥3日	乾燥 14 日	
W/P:35%	2314	163	97	1.03	2.31	24	53	
W/P:45%	2295	163	105	1.62	3.31	37	76	
W/P:55%	2283	163	116	2.15	3.95	49	90	
W/P:45%FA	2264	163	112	1.55	3.18	35	72	

表 2-50 各水準の単位容積質量、単位水量、自由水量、質量減少率および水の散逸量

※1:表 2-47 の配合表で示した単位量の合計値

※2:乾燥開始時の自由水量

先ず、表 2-50 で示した単位水量、自由水量および水分散逸量より算出した、各水準の単位水 量および自由水量に対する水分散逸量の割合の比較を図 2-69 に示す。単位水量に対する水分散 逸量の割合(図 2-69 左図)を W/P:55%および W/P:35%で比較すると、W/P:55%では乾燥材齢 3 日で 30%になったのに対し、W/P:35%では乾燥材齢 14 日で約 30%になり、水セメント比が小さ くなるにつれ、コンクリート中に含まれる水分量の低減に時間がかかることが分かった。なお、 自由水量に対する水分散逸量の割合(図 2-69 右図)を乾燥材齢 14 日で比較すると、W/P:45%で は 72%、W/P:55%では 78%となるのに対し、W/P:35%では 55%に留まった。

次いで、表 2·50 で示した乾燥開始時の自由水量と乾燥による水分散逸量との差分をとり、各 乾燥材齢における自由水量として整理した結果を表 2·51 に示す。乾燥後の自由水量は乾燥期間 が長くなると低減されるが、水セメント比が小さくなるほど残存する自由水量は多くなり、乾燥 材齢 14 日における自由水量は W/P:55%では 25kg/m<sup>3</sup>に対し、W/P:35%では 44kg/m<sup>3</sup>であった。 なお、W/P:45%と W/P:45%FA で比較すると、自由水量は W/P:45%FA の方が多かった。これは、 2)項「乾燥開始時の含水率、吸水率および空隙率」でも述べたように、材齢 28 日ではフライアッ シュが十分反応していないため、自由水量が多いと考えられた。



図 2-69 単位水量および自由水量に対する水分散逸量の割合の比較

水淮夕	自由水量(kg/m <sup>3</sup> )							
小华石	乾燥前	乾燥材齢3日	乾燥材齢 14 日					
W/P:35%	97	74	44					
W/P:45%	105	68	29					
W/P:55%	116	67	25					
W/P:45FA	112	77	40					

表 2-51 各乾燥材齢における自由水量

## (d) 乾燥(80℃)における試験体の含水率分布

・含水率の分布

乾燥材齢3日および14日における試験体の含水率分布の比較を図2-70に示す。なお、図の凡例中の数値は、各水準の乾燥開始時の含水率である。

乾燥材齢3日における含水率分布(図2-70左図)を見ると、全ての水準で、何れの範囲でも 乾燥開始時の含水率より低下した。特に試験体両端の開放面付近(0~30mmおよび170~200mm の範囲)で、含水率の低下が大きかったが、水セメント比による含水率分布の差はあまり認めら れなかった。

しかし、乾燥材齢14日における含水率分布(図 2-70 右図)を見ると、全ての水準で、含水率 は乾燥材齢3日よりさらに低下したが、水セメント比によって含水率の分布が異なった。W/P:35%、 W/P:45%および W/P:45%FA では、ほぼ同様の含水率分布となり、試験体両端の開放面付近(0 ~30mm および170~200mm の範囲)で含水率の低下が大きかったが、W/P:55%では、何れの 範囲でもほぼ同じ含水率(平均で0.61%)となった。



図 2-70 乾燥材齢3日および14日における試験体の含水率分布の比較 (乾燥温度:80℃、凡例中の数値は乾燥開始時の含水率)

・空隙率の分布

乾燥材齢3日および14日における試験体の空隙率分布の比較を図2-71に示す。なお、図の凡例中の数値は、各水準の乾燥開始時の空隙率である。空隙率分布は、乾燥材齢による差はほとんどなかったが、水セメント比、フライアッシュの有無によらず、試験体両端の開放面付近(0~

30mm および 170~200mm の範囲)よりも、内側(30~170mm の範囲)の方が空隙率は小さく なる傾向にあった。この要因について本試験で明らかにはできないが、図 2-70 で示した含水率 分布において、試験体の両端より内側で含水率は大きかったのは、内側の方が空隙率は小さく、 水が移動しにくい状態であったためと考えられた。



(乾燥温度:80℃)

・単位容積あたりの水分散逸量の分布

10×10×20cmの試験体から割裂した各試験片について、図 2-70 で示した結果から 80℃乾燥 後の単位容積あたりの含水量をそれぞれ算出し、乾燥開始時の単位容積あたりの含水量(表 2-49 で示した値)との差分をとって、単位容積あたりの水分散逸量を算出した。乾燥材齢3日および 14日における単位容積あたりの水分散逸量分布の比較を図 2-72 に示す。

水分散逸量の分布は、乾燥材齢3日では水セメント比、フライアッシュの有無によらず、ほぼ 同じ分布となったが、乾燥材齢14日では全体的に増加するとともに、分布が変化した。特に、試 験体の内側(30~170mmの範囲)では、水セメント比による水分散逸量の差が大きく、W/P:55%、 W/P:45%、W/P:35%の順で少なくなった。また、水セメント比が小さくなるほど、試験体の両端

(0~30mm および 170~200mm の範囲)と内側との水分散逸量の差が大きくなった。なお、 W/P:45%と W/P:45%FA の水分散逸量の分布はほぼ同じであり、フライアッシュの有無による差 はほとんどなかった。

以上の①から③の結果から、乾燥により自由水量を低減させ、水素ガス発生を抑制できる見込 みは得られたが、水セメント比が小さくなるにつれ、試験体内部から水分が移動しし難くなると 考えられた。



図 2-72 乾燥材齢3日および14日における単位容積あたりの水分散逸量分布の比較 (乾燥温度:80°C)

2) まとめ

本項では、今後の廃棄体パッケージ内充填材の仕様決定として、特に水素ガス発生に影響を及 ぼす含水率の低減の観点から、コンクリートの乾燥について、物性値として乾燥と含水率低下の 概略を把握するための要素試験を実施した。本節で得られた知見を以下に記す。

- ・水セメント比が大きくなるにつれ、含水率および空隙率は大きくなり、吸水率は小さくなった。同じ単位水量で、含水率、吸水率および空隙率に差が生じた要因は、自由水量と結合水量の違いが挙げられ、水セメント比が大きくなるにつれ、自由水量および空隙率が増大し、105℃乾燥で散逸する水量が増大したものと考えられた。
- ・両端面以外をアルミシールした 10×10×20cm 試験体について、最大 14 日間 80℃で乾燥し た結果、時間経過に伴い質量が減少したが、その減少量は水セメント比によって異なり、水 セメント比が大きくなるにつれ、減少量は多くなった。
- ・水セメント比が小さくなるほどコンクリート中に含まれる水分量の低減には時間がかかり、 80℃乾燥による単位水量に対する水分散逸量の割合で比較すると、W/P:55%では乾燥材齢3 日で30%になるのに対し、W/P:35%では乾燥材齢14日で約30%になった。
- ・水セメント比が小さくなるほど乾燥後の自由水量は多くなり、乾燥材齢 14 日における自由
   水量で比較すると、W/P:55%では 25kg/m<sup>3</sup>に対し W/P:35%では 44kg/m<sup>3</sup>であった。

これらの結果から、乾燥により自由水量を低減させ、水素ガス発生を抑制できる見込みは得ら れた。ただし、乾燥期間を長くすることで水分散逸量は増加するが、自由水量に対して減らせる 水分の割合は水セメント比が小さくなるにつれて減少し、コンクリート中の自由水量を低減させ るのに時間がかかることが分かった。乾燥させる場合は、例えば、所要の強度を確保できるとし た上で水セメント比を大きくし、減水剤等の使用によって単位水量の低減を図るといった工夫が 必要と考えられた。

なお本試験では、80℃乾燥(期間は最大14日)の条件で、10×10×20cmの試験体を用いて含 水率および自由水量の変化を確認した。室内試験からスケールアップする際には、以下の項目に ついて確認する必要があると考える。

- ・寸法形状の違いが自由水の低減量に及ぼす影響の確認
- ・乾燥条件(加熱温度と期間)の違いが自由水の低減量に及ぼす影響の確認

- ・加熱乾燥が寸法変化(ひび割れ発生)に及ぼす影響の確認
- ・プレキャスト化した場合の乾燥方法および外側容器との一体化の方法の検討

#### 2.2.5 充填材の熱変質による物性値への影響確認試験

TRU 廃棄物処分施設ではセメント系材料が多用されることが想定され、セメント系材料の熱変質を抑制する観点から第2次TRUレポート(電気事業連合会,2005)において坑道内上限温度は80℃とされている。この上限温度の設定は、セメントの主要な水和鉱物であるケイ酸カルシウム水和物(以下、C-S-Hとする)が結晶化しない上限であり、セメント系材料が熱変質の影響を受けない温度であると考えられている。C-S-Hの結晶化は、物質移行特性の変化や核種の収着性の変化など、人工バリアの長期挙動に影響を及ぼす可能性があることから、平成25年度~29年度「人工バリア材長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定」(原環センター,2018)において、セメント系材料の熱変質条件について検討されている。その結果、50℃以上の環境条件でC-S-Hが結晶化する可能性があること、結晶化は環境温度が高いほど促進されること、混和材の含有や骨材等セメント系材料を構成する材料特性に影響されることが確認された。また、同時にC-S-Hの結晶化がセメント系材料の物性に及ぼす影響を確認するため、バルク試験体を80℃以下の高温環境に置き、結晶化への変化を確認している。しかし、試験体は未だ結晶化過程にあり、長期解析の初期条件への反映の要否を検討していく必要がある。

また、廃棄体パッケージ内充填材はセメント系材料が候補材料の1つであり、廃棄体の発熱に より変質した場合にはその物性値に影響を及ぼすことが考えられる。その他、廃棄体パッケージ 製作の際には、金属容器と蓋の溶接時の熱により充填材であるセメント系材料が熱影響を受ける ことも想定される。以上を踏まえ、本章ではセメント系材料の熱変質による特性値への影響を検 討していくとともに、必要に応じ熱変質の対策技術を見出すことを目的とした。

平成 30 年度は、セメント系材料の機械的特性および物質移行特性等を支配する空隙特性への C-S-H の結晶化の影響を把握するために、バルク試験体の定温度試験を実施し、結晶化挙動と物 性値への影響について知見を整理した。

#### (1) ペースト硬化体による定温度試験

C-S-H の結晶化過程では、C-S-H の Ca/Si モル比(以下、C/S)が骨材等の Si との反応により トバモライト組成(C/S=0.83)に近い値となり、トバモライトへと変化していく。本試験では、環 境温度 80℃以下で C-S-H がトバモライトへと変化したバルク硬化体を作製するために、Si 源と なるシリカ微粉末を混合したセメントペースト硬化体を平成 27 年度、平成 28 年度に作製した。 平成 29 年度までの結果においては、XRD によりトバモライトのピークが確認される等、C-S-H の結晶化が明確に判断できるデータは得られていない。しかしながら、ペースト試料の分析結果 より、シリカ微粉末が反応し、C-S-H の生成による空隙率の低下および C-S-H の C/S の低下が 確認されている。また、SEM による C-S-H の形態観察により、C-S-H がトバモライトのような 板状結晶へと変化している様子も確認された。

平成 30 年度は、これらの硬化体を対象に、XRD による結晶化の確認および空隙率等の微細構 造の変化を確認し、結晶化による特性変化への影響について検討した。

#### 1) 試験方法

#### ① ペースト硬化体および定温度試験方法

ペースト硬化体による定温度試験条件を表 2-52 に示す。定温度試験では、セメントとともに シリカ微粉を混合したペースト硬化体を作製し、セメントを十分に水和させるため、20℃で OPC は水中養生 3 ヵ月、FAC15、FAC30 および SC10 は水中養生 6 ヵ月の前養生をした。前養生後、 20℃、50℃、80℃の各温度環境下で水中養生を継続した。定温度試験の状況を図 2-73 に示す。 平成 30 年度、分析対象とする試料一覧を表 2-53 に示す。 平成 30 年度の分析対象試料は、OPC 硬化体については約3年、混合セメント硬化体について は約1年の試料を対象とした。

項目	条件
	①普通ポルトランドセメント(OPC)
トハルの話粉	②FAC15[OPC にフライアッシュ 15%混合]
セメントの裡類	③FAC30[OPC にフライアッシュ 30%混合]
	④SC10[OPC にシリカフューム 10%混合]
シリカ微粉末	シリカ微粉末(SiO2):粒径 4 µ m、高純度化学社製の試薬
ペースト配合	セメントにシリカ微粉を 40mass%混合,水/紛体比=50mass%
前養生	<ol> <li>1:20℃、水中養生3ヶ月</li> <li>②,③,④:20℃、水中養生6ヶ月</li> </ol>
形状	ペースト:2×2×3cm
温度の条件	20°C、50°C、80°C
定温度試験	水中養生

表 2-52 ペースト硬化体の定温度試験条件

セメント	温度(℃)	初期試料	1ヵ月	6ヵ月	1年	2 年	3年
	20	•		•		•	0
OPC	50			$\bullet$			0
	80		$\bullet$	$\bullet$		$\bullet$	0
FAC15	20	•		$\bullet$	0	—	—
	50			٠	0	—	—
	80			•	0		
	20	•		$\bullet$	0	—	—
FAC30	50			•	0	—	—
	80			۲	0	_	_
SC10	20	•		$\bullet$	0	—	—
	50			•	0	—	—
	80			٠	0	—	—

表 2-53 ペースト試料における評価試料の一覧

●:実施済, O:H30 年度実施, 一:次年度以降に実施



成型後硬化体

前養生

各温度で養生



### ② ペースト硬化体の質量及び長さ変化

C-S-Hの結晶化による密度の変化が、ペースト硬化体質量および寸法の変化に影響するか把握 するために、時間変化によるデータ取得を実施した。硬化体質量は 1mg まで、長さはノギスを用 いて 0.01mm まで計測した。初期試料の値を初期値とし、初期値からの変化率を求めた。

#### 3 XRD による鉱物の同定

試料の結晶化の程度を確認するために、トバモライトのピークの有無、シリカ微粉末起因のク オーツのピークの大きさ、ポルトランダイトのピークの大きさに注目し、結晶鉱物を同定した。 測定条件を以下に示す。

- ・装置: X'Pert PRO MPD (パナリティカル社製)
- ・条件:ターゲットCu,電流・電圧 45kV-40mA,走査範囲20=5~60°, スリットソーラースリット0.04rad,発散スリット:1°, 散乱防止スリット:2°,マスク15mm

#### ④ TG-DTA

TG-DTA による測定を行い、結合水量、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>量求め、シリカ微粉末とセメントとの反応の程度を確認した。以下に測定条件を示す。なお、結合水量については 100℃から 1,000℃ までの質量減少率を求め、Ca(OH)<sub>2</sub>量及び CaCO<sub>3</sub>量については TG 曲線より算出した。

- ・装置: Thermo plus EVO2 (リガク社製)
- ・条件:昇温速度:10°C/min 測定温度範囲:室温~1,000°C,測定雰囲気:N2ガス
   リファレンス:α-Al2O3,試料量:約20mg

## ⑤ SEM による水和物の形態観察

電子走査顕微鏡(SEM)によるペースト硬化体中の水和物の形態観察を行った。特に、温度条件の違いによる C-S-H の形態の違いを確認し、トバモライトへの変化について検討した。また、 EDS を使用して点分析を行い、その元素組成から水物等の同定を行った。

・装置:SEM SU-5000(日立ハイテクノロジー社製))

### ⑥ 電子線マイクロアナライザー(EPMA)による C/S の測定

EPMA による面分析により、Ca および Si 濃度分布を測定し、その結果を用いて、ピクセル (測定点)の C/S 分布を求めた。C/S を 0.1 刻みで区切り、その範囲に相当するピクセル数を求 め、この処理は 3 視野を合算して実施した。ペースト試料では C-S-H が主要な水和物であるた め、測定範囲においては C-S-H が存在するピクセル(測定点)が最も多くなり、C/S で整理する と C-S-H の C/S に近い値の中央値を有する正規分布形状となる。本試験の試料においても同様 に整理し、C-S-H の C/S を推定した。測定条件を表 2-54 に示す。

装置	条件
使用装置	JXA-8100(日本電子社製)
加速電圧	15kV
照射電流	5×10 <sup>-8</sup> A
測定時間	40msec/ピクセル
分析元素	Ca、Si
分光結晶	TAP:Si, PET:Ca
標準試料	Ca, Si:Wollastonite(CaO:48.3mass%、SiO2:51.7mass%)
プローブ径	$<$ 0.5 $\mu$ m
ピクセルサイズ	1×1µm
ピクセル数	400×400(面分析範囲 400×400μm)
視野数	3 視野

表 2-54 EPMA 測定条件

## ⑦ 水銀圧入法による空隙率及び空隙径分布

水銀圧入法による空隙率・空隙径分布の測定を行い、温度条件の違いによる空隙経分布の経時 変化を確認した。

- ・装置:オートポアIV9500(マイクロメリティクス社製)
- ・条件:測定温度範囲 0.5~60,000(0.03~300 孔径 µm 相当),水銀表面張力 484mN/m 接触角=130°:室温~1000℃,測定雰囲気:N2ガス

### 2) ペースト硬化体の試験結果

## ① 質量及び長さ変化

ペースト硬化体の質量及び長さ変化の経時変化を図 2-74~図 2-77 に示す。なお、硬化体質量の測定結果を表 2-55 に、長さ測定結果を表 2-56 に示す。

OPC ペースト硬化体では、80℃の硬化体において2年、3年とプラス方向に長さ変化が見られた。しかし、後述する分析結果からは、材齢2年と3年で大きな差異が見られないことから、結晶化等の水和物組織の変化による影響である判断するためには、さらに長期のデータを取得する必要がある。

FAC15、FAC30 および SC10 のペースト硬化体では、材齢 6 ヵ月と材齢 1 年では長さ変化率 に差異は見られなかった。材齢 6 ヵ月から材齢 1 年においては、明らかに結晶化が促進されるような大きな組織の変化はないものと考えられる。



(a) 質量変化(b)長さ変化(b)長さ変化図 2-74 OPC ペースト硬化体の質量及び長さ変化



図 2-75 FAC15ペースト硬化体の質量及び長さ変化



図 2-76 FAC30 ペースト硬化体の質量及び長さ変化



図 2-77 SC10ペースト硬化体の質量及び長さ変化

	OPC													
旧由	NI-	初期	17	]月	3ナ	5月	6ナ	1月	1	年	2	年	3	年
加皮	IN-	質量(g)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)
	1	22 043	22 021	-0.10	21 978	-0.29	21 945	-0.45	21 810	-1.06	21 669	-1 70	21 555	-2.21
	2	21.856	21 827	-0.13	21 781	-0.34	21 744	-0.51	21.614	-1 11	21 497	-1.64	21 398	-2.10
20°C	3	27.000	22 108	-0.08	22.076	-0.22	22.030	-0.30	21.011	-0.04	21.107	-1 50	21.666	-2.07
	A	22.125	22.100	0.00	22.070	0.22	22.000	0.33	21.310	1.04	21.//4	1.53	21.000	2.07
	Ave.	-	_	-0.10	_	-0.29	_	-0.45	_	-1.04	-	-1.64	-	-2.13
	<u> </u>	21./00	21./19	0.09	21.660	-0.18	21.65/	-0.20	21.6/2	-0.13	21.648	-0.24	21.529	-0.79
50°C	(2)	21.657	21.670	0.06	21.610	-0.22	21.612	-0.21	21.620	-0.17	21.574	-0.38	21.432	-1.04
	3	22.107	22.132	0.11	22.080	-0.12	22.073	-0.15	22.084	-0.10	22.050	-0.26	21.941	-0.75
	Ave.		-	0.09	-	-0.17	-	-0.19	-	-0.13	-	-0.29	-	-0.86
	1	21.964	22.149	0.84	22.207	1.11	22.215	1.14	22.213	1.13	22.164	0.91	22.017	0.24
00°0	2	21.947	22.116	0.77	22.172	1.03	22.184	1.08	22.176	1.04	22.128	0.82	22.024	0.35
80 C	3	21.927	22.113	0.85	22.175	1.13	22,181	1.16	22.173	1.12	22.122	0.89	22.018	0.42
	Ave		_	0.82	_	1 0 9	_	1 1 3	-	1 10	_	0.87	_	0.34
	7.00.			0.02		1 1.00	FAC1	5				1 0.07		1 0.01
温度	N=	が用く			55日()		65日()		「「「」」	+		1		1
	_	頁重(g)	頁重(g)	変化率(%)	頁重(g)	変化率(%)	頁重(g)	変化率(%)	頁重(g)	変化率(%)				
	<u>(1)</u>	21.865	21.847	-0.08	21.873	0.04	21.888	0.11	21.881	0.07				
20°C	(2)	21.865	21.854	-0.05	21.878	0.06	21.903	0.17	21.907	0.19		ļ		
	3	21.960	21.951	-0.04	21.962	0.01	21.984	0.11	21.975	0.07				
	Ave.			-0.06		0.04		0.13		0.11				
	1	21.880	21.925	0.21	21.955	0.34	22.032	0.69	22.020	0.64				
50%0	(2)	21.950	21.984	0.15	22.019	0.31	22.097	0.67	22.073	0.56				
50°C	3	21.817	21.858	0.19	21.890	0.33	21.977	0.73	21.973	0.72				
	Ave			0.18		0.33		0 70		0.64				
	1	22.066	22.095	0.13	22 150	0.38	22 187	0.55	22 178	0.51				
		22.000	22.000	0.15	22.100	0.00	22.107	0.00	22.170	0.01				
80°C		22.033	22.073	0.10	22.120	0.33	22.100	0.52	22.147	0.43				
	3	22.052	22.061	0.13	ZZ.144	0.42	22.172	0.54	22.100	0.53				
	Ave.			0.14		0.40		0.54		0.51				
	r —	1		_			FAC3	<u> </u>		4				
温度	N=	初期	17	]月	37	7月	67	〕月	1	年		,		4
		質量(g)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)				
	1	21.730	21.739	0.04	21.797	0.31	21.853	0.57	21.880	0.69				
20°C	2	21.776	21.787	0.05	21.824	0.22	21.870	0.43	21.899	0.56				
20 0	3	21.683	21.692	0.04	21.740	0.26	21.790	0.49	21.819	0.63				
	Ave.			0.04		0.26		0.50		0.63				
	1	21,703	21.808	0.48	21.819	0.53	21,901	0.91	21.876	0.80				
	2	21 610	21 712	0 47	21 722	0.52	21 792	0.84	21 761	0 70				
50°C	3	21 751	21 851	0.46	21 866	0.53	21 932	0.83	21 891	0.64				
	Av.0	21.701	21.001	0.10	21.000	0.53	21.002	0.00	21.001	0.01		1		
	Ave.	01 6 4 7	01 600	0.47	01.666	0.00	01 771	0.00	01 750	0.71				
		21.047	21.020	-0.09	21.000	0.09	21.771	0.57	21.759	0.52	*****			
80°C		21./54	Z1./3Z	-0.10	21.774	0.09	21.8/5	0.50	21.808	0.52				
	3	21./91	21.//1	-0.09	21.812	0.10	21.909	0.54	21.900	0.50				
	Ave.			-0.09		0.09		0.56	(単位:g)	0.51		1		
							SC10	)						
温度	N=	初期	17	月	37	5月	67	〕月	1	年				0
加及	14-	質量(g)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)				
	1	21.686	21.719	0.15	21.719	0.15	21.731	0.21	21.691	0.02				
	(2)	21.903	21.946	0.20	21.950	0.21	21.958	0.25	21.937	0.16				
20°C	(3)	21.849	21.875	0.12	21.870	0.10	21.865	0.07	21.844	-0.02				
	Δνα	211010	211070	0.16	211070	0.15	21.000	0.18	2	0.05				
<u> </u>	1	21 799	21 70.9	0.15	21 802	0.13	21 802	0.10	21 907	0.00				8
		21.700	21./30	0.03	21.003	0.07	21.032	0.40	21.03/	0.00				
50°C		21./3/	21./3/	0.00	21.709	0.15	21.852	0.53	21.8//	0.04				
	ও	21.925	21.933	0.04	21.955	0.14	22.021	0.44	22.038	0.52			ļ	
L	Ave.			0.03		0.12		0.48	L	0.55				8
	<u>(1)</u>	21.872	21.877	0.02	21.867	-0.02	21.978	0.48	21.974	0.47				L
80°C	2	21.972	21.963	-0.04	21.980	0.04	22.078	0.48	22.095	0.56				
	3	21.895	21.903	0.04	21.896	0.00	22.003	0.49	22.005	0.50				
	Ave.			0.01		0.01		0 4 9		0.51		1		

表 2-55 ペースト硬化体の質量測定結果

	OPC													
		初期	17	〕月	37	〕月	6ナ	〕月	1	年	2	年	3	年
温度	N=	長さ(mm)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)
· <u> </u>	1	30.00	29.98	-0.09	30.00	0.00	30.00	0.00	29.99	-0.05	30.00	0.00	29.99	-0.05
	2	29 71	29.73	0.09	29 72	0.05	29 70	-0.05	29.72	0.05	29 73	0.09	29 71	0.00
20°C	3	29.91	29.94	0 1 4	29.94	0 1 4	29.93	0.09	29.94	0.14	29.94	0 1 4	29.93	0.09
	Δνα			0.05		0.06		0.00		0.05		0.08		0.00
	1	29.48	29.50	0.00	29.49	0.00	29.51	0.01	29.52	0.00	29.51	0.00	29.51	0.02
	0	20.40	20.00	-0.05	20.45	-0.19	20.01	-0.19	20.02	-0.23	20.01	-0.00	20.01	0.14
50°C	<u>(</u>	29.33	29.00	0.00	29.00	0.10	29.00	-0.05	20.09	0.23	20.00	0.03	29.39	0.00
	<u>ل</u>	23.37	20.00	0.05	50.01	0.10	23.30	_0.03	23.30	0.00	30.00	0.14	50.00	0.14
	Ave.	20.07	20.00	0.00	20.07	0.01	20.00	-0.03	20.00	0.00	20.01	0.00	20.07	0.09
	0	29.97	29.99	0.09	29.97	0.00	29.90	0.05	29.90	0.05	30.01	0.10	30.07	0.40
80°C		29.90	30.02	0.27	30.00	0.10	29.90	0.09	29.99	0.14	30.00	0.40	30.12	0.73
	<u> </u>	29.92	29.90	0.14	29.90	0.14	29.93	0.05	29.90	0.14	30.02	0.40	30.02	0.40
	Ave.	_	_	0.17	_	0.11	-	0.06	_	0.11	_	0.30	_	0.55
		<u> </u>			37					4 		1		1
温度	N=	長さ(mm)	長さ(mm)	<u> 変化率(%)</u>		<u> </u>								
		29.83	29.87	0.13	29.83	0.00	29.87	0.13	29.88	0.17				
20°C	2	29.86	29.85	-0.03	29.85	-0.03	29.90	0.13	29.89	0.10		ļ		
	(3)	30.15	30.13	-0.07	30.15	0.00	30.18	0.10	30.16	0.03				
	Ave.			0.01		-0.01		0.12		0.10		ļ		
	<u>(1)</u>	29.82	29.85	0.10	29.86	0.13	29.94	0.40	29.94	0.40		ļ		
50°C	(2)	29.83	29.84	0.03	29.92	0.30	29.96	0.44	29.98	0.50		ļ		
	3	29.76	29.77	0.03	29.77	0.03	29.85	0.30	29.91	0.50		ļ		
	Ave.			0.06		0.16		0.38		0.47				
	1	29.93	29.93	0.00	29.95	0.07	30.00	0.23	30.04	0.37				
80°C	2	30.06	30.05	-0.03	30.07	0.03	30.11	0.17	30.06	0.00				
	3	30.19	30.15	-0.13	30.15	-0.13	30.18	-0.03	30.20	0.03				
	Ave.			-0.06		-0.01		0.12		0.13				
			1				FAC3	80	1		1			
		初期	17	〕月	37	〕月	6ナ	]月	1	年				1
温度	N=	長さ(mm)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)				
	1	30.18	30.16	-0.07	30.14	-0.13	30.14	-0.13	30.15	-0.10		ļ		
20°C	2	30.24	30.19	-0.17	30.16	-0.26	30.17	-0.23	30.15	-0.30				
	3	30.13	30.16	0.10	30.15	0.07	30.15	0.07	30.14	0.03		ļ		
	Ave.			-0.04		-0.11		-0.10		-0.12		ļ		
	1	30.04	30.07	0.10	30.10	0.20	30.13	0.30	30.14	0.33		ļ		
50°C	2	30.10	30.11	0.03	30.08	-0.07	30.10	0.00	30.13	0.10				
	3	30.22	30.00	-0.73	30.04	-0.60	30.02	-0.66	30.04	-0.60		ļ		
	Ave.			-0.20		-0.15		-0.12		-0.05		ļ		
	1	30.15	30.16	0.03	30.17	0.07	30.16	0.03	30.15	0.00		ļ		
30°C	2	30.14	30.14	0.00	30.15	0.03	30.18	0.13	30.14	0.00		ļ		ļ
	3	30.32	30.31	-0.03	30.20	-0.40	30.22	-0.33	30.22	-0.33		<u> </u>		
	Ave.			0.00		-0.10		-0.05		-0.11				
L	r						SC1	0						
		初期	17	月	37	月	6ナ	月	1	年		1		
温度	N=	長さ(mm)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)	長さ(mm)	変化率(%)				
	1	29.69	29.71	0.07	29.76	0.24	29.79	0.34	29.72	0.10				
20°C	2	30.10	29.93	-0.56	29.97	-0.43	29.98	-0.40	29.99	-0.37		ļ		
200	3	29.91	29.92	0.03	29.92	0.03	30.04	0.43	29.98	0.23				
	Ave.			-0.15		-0.05		0.12		-0.01				
	1	29.86	29.84	-0.07	29.89	0.10	29.92	0.20	29.92	0.20		ļ		
50°C	2	29.81	29.79	-0.07	29.81	0.00	30.03	0.74	30.00	0.64				
30 0	3	29.91	29.96	0.17	29.90	-0.03	29.99	0.27	30.03	0.40				
	Ave.			0.01		0.02		0.40		0.41				
	1	29.67	29.66	-0.03	29.73	0.20	29.71	0.13	29.72	0.17				
80°C	2	30.00	29.99	-0.03	29.97	-0.10	30.02	0.07	29.98	-0.07				
80 0	3	<u>2</u> 9.91	29.92	0.03	29.92	0.03	30.00	0.30	29.99	0.27				
	Ave.			-0.01		0.05		0.17		0.12				

# ② XRD による鉱物同定

OPC ペースト硬化体の XRD 測定結果を図 2-78~図 2-80 に、FAC15 ペースト硬化体の結果 を図 2-81~図 2-83 に、FAC30 ペースト硬化体の測定結果を図 2-84~図 2-86 に、SC10 ペー スト硬化体の測定結果を図 2-87~図 2-89 に示す。なお、図には、初期試料からこれまでに取得 したデータを併せて示す。

20℃、OPCペースト硬化体では、初期試料と同様な水和物であるポルトランダイト、モノサル

フェート、C-S-H が検出された。クオーツのピーク強度も大きく、初期試料から大きく変化して いないものと考えられる。50℃および 80℃の材齢 3 年の OPC 硬化体は、XRD の結果からは材 齢 2 年の場合と変化は見られず、C-S-H、カトアイトおよびクオーツが検出された。また、80℃ の硬化体においても、トバモライトのピークは確認されなかった。

20℃、FAC15ペースト硬化体では、検出された鉱物は、モノサルフェート、ポルトランダイト、 C-S-H、カトアイト、クオーツであり、材齢6ヵ月の場合と同様であるが、ポルトランダイトの ピーク強度が減少し、フライアッシュのポゾラン反応あるいは、シリカ微粉との反応が進んでい ることが考えられる。50℃および80℃のFAC15ペースト硬化体は、材齢6ヶ月の時点でポルト ランダイトのピークは検出されなかった。XRDの結果では、材齢6ヵ月と1年でほとんど変化 は見られず、C-S-H、カトアイト、クオーツが確認された。

20℃、FAC30ペースト硬化体では、モノサルフェート、C-S-H、クオーツが同定され、6ヵ月 で確認されたポルトランダイトは1年では検出されなくなった。50℃では、モノサルフェートの ピークが検出されず、C-S-H、カトアイト、クオーツが同定された。80℃においては、6ヵ月と1 年で同定されたピークに変化が見られず、C-S-H、カトアイト、クオーツであった。トバモライ トの角度にも小さいピークが認められるが、材齢1年においてもピーク強度は大きくなっていな い。XRDの結果では、結晶化が進んでいるような明らかな変化は認められなかった。

20℃、SC10ペースト硬化体では、材齢1年においてもポルトランダイトのピークが確認された。その他、モノサルフェート、C-S-H、クオーツも確認され材齢6ヵ月と同様な鉱物が同定された。50℃の場合では、材齢6ヶ月で確認されたポルトランダイトのピークは見られず、カトアイト、C-S-H およびクオーツが確認された。SC10ペースト硬化体では、シリカフュームが10% と混合割合が少ないことから、シリカフュームとの反応だけでなく、シリカ微粉との反応により ポルトランダイトが消費されていることが考えられる。80℃の場合では、材齢6ヵ月と1年で変 化は見られず、カトアイト、C-S-H、クオーツが同定された。



Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite AFm: Monosulfate, Mc: Monocarbonate



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







Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite,





Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite, AFm : Monosulfate, He : Hemicarbonate, : Monocarbonate K : katoite









 $\label{eq:Q:quartz} Q: quartz, Po: portlandite, Csh:C-S-H, CC: calcite, AFm: Monosulfate, He: Hemicarbonate, : Monocarbonate K : katoite$ 





Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite,







Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite, AFm: Monosulfate, He: Hemicarbonate, : Monocarbonate K : katoite





Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite,  $AFm: Monosulfate, He: Hemicarbonate, \ : Monocarbonate \ K \ : katoite$ 





Q:quartz, Po:portlandite, Csh:C-S-H, CC:calcite, AFm: Monosulfate, He: Hemicarbonate, : Monocarbonate K : katoite





③ TG-DTA

**TG-DTA** の測定結果を表 2-57 に示す。Ca(OH)<sub>2</sub>が検出された 20℃および 50℃の場合のペースト硬化体の Ca(OH)<sub>2</sub>量の経時変化を図 2-90 に示す。なお、本年度測定した試料の TG-DTA 曲線を図 2-91~図 2-94 に示す。

FAC15、FAC30 および SC10 の場合、20°Cにおいても Ca(OH)<sub>2</sub>量は材齢とともに減少した。 20°C、OPC ペースト硬化体の場合も、Ca(OH)<sub>2</sub>量は材齢とともに減少する傾向を示した。50°C の場合には、材齢とともにいずれの試料も Ca(OH)<sub>2</sub>量が減少した。

		結合水量(%)	結合水量(%) Ca(OH) <sub>2</sub> (%)		CaCO <sub>3</sub> (%)		
セメント	材齢	100-1000°C	減少量	生成量	減少量	生成量	
	20°C 3y	12.7	1.6	6.7	0.5	1.1	
OPC	50°C 3y	11.6	_	—	—	_	
	80°C 3y	12.7	_	_	_	_	
FAC15	20°C 1y	11.4	1.1	4.4	-	-	
	50°C 1y	10.4	-	-	_	_	
	80°C 1y	11.2	-	-	-	-	
	20°C 1y	10.1	-	-	-	-	
FAC30	50°C 1y	9.8	_	-	_	-	
	80°C 1y	9.2	-	-	_	-	
SC10	20°C 1y	11.1	1.5	6.0	1.0	2.3	
	50°C 1y	10.4	-	-	-	-	
	80°C 1y	10.7	_	-	_	_	

表 2-57 TG-DTA 測定結果

-: 検出下限以下



(a) 20°Cペースト硬化体
 (b) 50°Cペースト硬化体
 図 2-90 20°C及び 50°Cペースト硬化体の Ca(OH)2 量の経時変化





図 2-94 SC10 ペースト硬化体の TG-DTA 曲線

### ④ SEM による水和物の形態観察

ペースト硬化体の SEM 写真を図 2-95~図 2-106 に示す。

20℃の OPC 硬化体では、Ca(OH)<sub>2</sub>の結晶が確認された。C-S-H の結晶形態としては、20℃および 50℃の OPC ペースト硬化体では、針状の結晶が大部分を占めていた。80℃の場合、針状の C-S-H も多く見られるが、一部板状の結晶も確認された。一部には、数 $\mu$ m 程度の大きさの板状 結晶も確認された。80℃の試料では、20℃および 50℃よりもシリカ微粉が明確に確認される箇所が少ない印象であった。

20℃の FAC15 ペースト硬化体では、Ca(OH)2 の結晶が確認された。フライアッシュの粒子も 見られたが、表面が反応していないフライアッシュは少なく、フライアッシュの反応は進んでい るものと思われた。20℃および 50℃の C-S-H の形状は、不定形〜針状であった。50℃の場合は、 板状結晶の C-S-H も確認された。80℃の場合も、ほとんどが不定形〜針状の C-S-H であるが、 一部、板状の C-S-H も確認された。

20<sup>°</sup>Cの FAC30 ペースト硬化体では、Ca(OH)<sub>2</sub>の結晶は確認されないが、未反応のフライアッシュ粒子が多く確認された。20<sup>°</sup>Cおよび 50<sup>°</sup>Cの試料では、不定形〜針状および蜂の巣状の C-S-H が見られた。80<sup>°</sup>Cの場合は、FAC15 の場合と同様に数 $\mu$  m 程度の板状の C-S-H が認められた。 FAC15 よりも多く見られた印象であった。

20℃SC10 ペースト硬化体では、Ca(OH)2が確認された。C-S-H は、20℃および 50℃では、不 定形~蜂の巣状の形状であった。80℃では、FAC15 および FAC30 と同様に一部板状の C-S-H が 確認された。

以上より、80℃の硬化体では、OPC、FAC15、FAC30 および SC10 いずれの試料も一部、板状の C-S-H が確認された。XRD の結果では、明確にトバモライトのピークは検出されていないが、トバモライトへの結晶化は徐々に進行している可能性が高いことが考えられる。





(b) 15,000 倍

図 2-95 20°C、OPC ペースト硬化体の SEM 写真



(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍





(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍

図 2-97 80°C、OPC ペースト硬化体の SEM 写真



(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍

図 2-98 20℃、FAC15ペースト硬化体の SEM 写真



(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍

図 2-99 50°C、FAC15ペースト硬化体の SEM 写真



(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍

図 2-100 80°C、FAC15ペースト硬化体の SEM 写真



(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍

図 2-101 20°C、FAC30 ペースト硬化体の SEM 写真



(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍

図 2-102 50°C、FAC30 ペースト硬化体の SEM 写真



(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍

図 2-103 80°C、FAC30 ペースト硬化体の SEM 写真



(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍

図 2-104 20°C、SC10 ペースト硬化体の SEM 写真



(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍





(a) 3,000 倍



(b) 15,000 倍

図 2-106 80°C、SC10 ペースト硬化体の SEM 写真

## ⑤ EPMA による C-S-H の C/S

EPMAの測定結果を図 2-107~図 2-118 に示す。C/S のヒストグラムは、初期試料からの変化 を確認するため、過去に取得したデータを合わせて記載した。

20℃、OPCペースト硬化体の場合、初期試料から3年の試料まで同じようなC/S分布となった。C/S<0.4 および3<C/Sのピクセル数が多く、C-S-Hに相当するC/S範囲には、最大値は見当たらない。C-S-Hよりもシリカ微粉が多く存在するため、シリカ微粉の影響により最大値が現れていないものと考えられる。50℃の場合、1年以降には正規分布の形状が確認された。1年および2年の試料では、C/S=1.1が最大であるが、3年の試料はC/S=0.9が最大となり、C/Sが低下していた。80℃の場合、この傾向が顕著であり、時間の経過によりC/S=0.9まで低下し、1年以降はC/S=0.9のピクセル数が多くなった。Ca(OH)2とシリカ微粉が反応し、C-S-Hの割合が多くなり、そのC-S-HのC/Sは0.9で収束していると考えられる。トバモライト組成のC/Sに近いC-S-Hとなり、結晶化が徐々に進行するものと推測される。

20℃、FAC15のペースト硬化体では、1年の結果は初期試料と変化は見られなかった。50℃の 場合、1年の試料では C/S=1.0~1.2 に最大値が現れ、80℃では、C/S=0.9 が最大値となった。

FAC30 ペースト硬化体では、20℃の場合は初期試料と1年の試料の差異は見られなかった。

50℃の場合では、C/S=0.7~0.9のピクセル数は増加しているが、明確には最大値は現れていない。 80℃では、C/S=0.7に最大値が存在し、FAC15のC/S=0.9よりも低い値であった。未反応のフラ イアッシュの影響により、トバモライト組成より低い値にピークが現れていることが考えられる。

SC10 ペースト硬化体の場合も、FAC15 および FAC30 と同様に 20℃では C-S-H の C/S の相 当する値に最大値は明確には見られなかった。50℃の場合にも、明確には最大値は見られないが、 1 年経過した試料においては、C/S=0.7 と C/S=1.3 にピークの二つの値のピクセルが多い傾向が 現れていた。80℃の場合、6 ヵ月で C/S=0.9 の最大値が、1 年では C/S=0.8 が最大となり、6 ヵ 月の試料よりも低い値となった。

以上より、OPC 硬化体では、2 年と 3 年の試料で差異は見られなかった。FAC15、FAC30 お よび SC10 では、80℃の試料においては、C-S-H の C/S がトバモライト組成に近づく傾向が確認 された。



図 2-107 20°C OPC ペースト硬化体の EPMA 測定結果


(a) C/S 分布



(b) C/S のヒストグラム

図 2-108 50°C OPC ペースト硬化体の EPMA 測定結果



(a) C/S 分布











(a) C/S 分布



20









I-181



(a) C/S 分布



図 2-118 80℃ SC10 ペースト硬化体の EPMA 測定結果

### ⑥ 水銀圧入法による空隙率及び空隙経分布

ポロシメータの測定結果を表 2-58 に、ペースト硬化体の空隙経分布を図 2-119~図 2-130 に 示す。空隙径分布は、初期試料からの変化を比較するためこれまで取得したデータも併せて示す。

OPC ペースト硬化体の場合、20℃では材齢3年経過しても空隙径分布に大きな変化は見られ なかった。50℃では、空隙率は大きく減少していないが、初期試料でみられた孔径0.05µm 程度 の空隙は、材齢とともに小さい孔径の空隙へと移行した。80℃では、材齢とともに大きな孔径の 空隙が減少し、小さい孔径の空隙が増加した。それに伴い空隙率も減少した。しかし、材齢2年 と3年では空隙径分布に差異は見られなかった。

20℃、FAC15 ペースト硬化体では、初期試料から材齢 1 年までほとんど同じ空隙径分布となっていた。50℃の場合では、初期試料よりも若干小さな孔径へと分布が移行しているが、材齢 1 ヵ月から 1 年にかけては同じ空隙径分布であり、変化が見られなかった。80℃の場合では、3 ヵ 月までは孔径 0.05µm にピークを持った分布は、小さな孔径へと移行した。3 ヵ月以降、6 ヵ月、 1 年と差異は小さいが、3 ヵ月で孔径 0.01µm のピークを持つ空隙径分布は、小さな孔径へと移行 する傾向が見られた。。

20℃、FAC30ペースト硬化体の場合、材齢の経過とともに徐々に大きな孔径の空隙が減少し、 小さい孔径の空隙が増加する傾向が見られた。50℃の場合、材齢1ヵ月で孔径 0.05µm の空隙 が減少したが、それ以降、材齢1年までの空隙径分布にはほとんど差異が見られなかった。80℃ の場合においても 50℃と同様に、材齢1ヵ月で初期試料よりも小さな孔径にピークを持つ分布 となり、それ以降は同じ分布となった。

SC10 ペースト硬化体の 20℃および 50℃の場合は、初期試料から 1 年までは同じ空隙径分布

となった。80℃の場合、初期試料よりも小さな孔径にピークを持つ分布に変化していた。6ヵ月 と1年では同じ分布となった。

試料中の水酸化カルシウムが反応し、C-S-H が増加することにより、大きな孔径の空隙が減少 し、小さな孔径が増加していくことが考えられる。水酸化カルシウムが反応し、消費された後の 硬化体に関しては、状態の違いは空隙系分布に現れていていないことが考えられる。空隙径分布 の変化を確認するためにはさらに C-S-H の結晶化が進行するなど、大きな状態変化が必要であ り、長期のデータ取得が必要となると考えられる。

= <del>_1'</del> ₩3	泪曲	空隙率	かさ密度	見かけ密度	メジアン径	平均径
<b>ā</b> 玑不 <del>计</del>	洫反	(%)	(g∕cm³)	(g∕cm³)	( $\mu$ m)[Volume]	( $\mu$ m)
OPC	20°C 3y	38.1	1.36	2.19	0.029	0.012
	50°C 3y	37.9	1.29	2.08	0.008	0.008
	80°C 3y	28.2	1.34	1.86	0.005	0.006
	20°C 1y	41.2	1.32	2.24	0.012	0.021
FAC15	50°C 1y	37.5	1.36	2.17	0.010	0.017
	80°C 1y	34.2	1.32	2.01	0.006	0.006
	20°C 1y	40.5	1.34	2.25	0.010	0.015
FAC30	50°C 1y	38.0	1.32	2.13	0.010	0.014
	80°C 1y	38.2	1.28	2.08	0.009	0.011
	20°C 1y	36.3	1.38	2.16	0.010	0.019
SC10	50°C 1y	35.6	1.34	2.08	0.009	0.014
	80°C 1y	32.8	1.30	1.94	0.006	0.007

表 2-58 ポロシメータ測定結果



図 2-120 50℃ OPC ペーストの細孔経分布



図 2-122 20℃ FAC15ペーストの細孔経分布







図 2-126 50°C FAC30ペーストの細孔経分布







## (2) モルタル硬化体による定温度試験

前項のペースト硬化体と同様に、環境温度 80℃以下で C-S-H がトバモライトへと変化した硬 化体を作製するために、Si 源となるシリカ微粉末を混合したモルタル硬化体を平成 27 年度およ び平成 28 年度に作製した。モルタル硬化体では、シリカ微粉末と砂との影響を区別するために 石灰石骨材を使用している。

ここでは、C-S-H がトバモライトへ変化すると密度変化が生じると推測した。この密度の変化 により硬化体の寸法変化が生じることを想定し、平成29年度まで継続して長さ変化を測定した。 そして、初期試料からの変化から硬化体の状態変化を推察し、平成31年度以降、結晶化がある程 度進んだ状態であると推測された場合には、強度等の物性値を取得し、結晶化が物性値へ及ぼす 影響を整理することを想定している。

平成 30 年度は、長さ変化データを取得し、試験初期からの寸法変化を整理した上で、硬化体の 状態を推測し、次年度以降に取得すべき特性値を抽出する。

#### 1) 試験方法

#### ① モルタル硬化体

モルタル硬化体による定温度試験条件を表 2-59 に示す。モルタル硬化体を用いて定温度試験 を行い、結晶化が物性に及ぼす影響を検討した。定温度試験方法は、ペースト硬化体と同様に、 試料を作製し、表 2-59 に示す条件で前養生した後に各温度環境下で水中養生を継続した。

平成 30 年度の測定対象試料を表 2-60 に示す。本年度は、OPC 硬化体は材齢約 3 年、混合セ メント硬化体は材齢約 1 年を分析対象とした。

項目	条件
	①普通ポルトランドセメント(OPC)
トハルの話粉	②FAC15[OPC にフライアッシュ 15%混合]
セノノトの性知	③FAC30[OPC にフライアッシュ 30%混合]
	④SC10[OPC にシリカフューム 10%混合]
シリカ微粉末	シリカ微粉末(SiO2):粒径4μm、高純度化学社製の試薬
砂	石灰石砂
モルタル配合	セメントにシリカ微粉を 40mass%混合,水/紛体比=50mass%,砂/ペースト=1.0 (vol.)
前美生	①:20°C、水中養生3ヶ月
則食工	②, ③, ④:20℃、水中養生 6 ヶ月
形状	モルタル:4×4×16cm
温度条件	20°C、50°C、80°C
定温度試験	水中養生

表 2-59 モルタル硬化体の定温度試験条件

ا، ۱۰ مل	泪 亩(℃)	수고 井요 들 수 꼬기	1	2 + 8	6 40 1	···	った	った		
セメント	温度(C)	彻别訊科	「カ月	3カ月	りか月	一千	2年	১ দ		
	20							0		
OPC	50							0		
	80							0		
	20	$\bullet$	$\bullet$			0	—			
FAC15	50		●	•		0	—			
	80		ightarrow	•	•	0	_			
	20	•	•	•	•	0	—			
FAC30	50		$\bullet$	•	•	0	_			
	80		$\bullet$	•	•	0	—			
	20	•	•	•	•	0	—			
SC10	50		$\bullet$			0	—			
	80		●		•	0	_			
●:実施済, 〇:H29 年度実施, 一:次年度以降に実施										

### 表 2-60 モルタル試料における評価試料の一覧

# 2 質量測定

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

### ③ モルタル硬化体による長さ変化

C-S-H の結晶化により、密度に変化が生じることが推測され、密度変化により微細空隙構造が 変化し、硬化体の物理的性状に影響を及ぼすことも考えられる。しかし、硬化体における C-S-H の結晶化は、年単位での期間に亘る反応であることが推測される。ここでは、密度の変化および 空隙構造の変化を長さ変化の値として把握することにより、長期にわたる温度影響のデータを取 得することを目的とした。モルタル供試体の長さ変化をコンパレータ法により測定した。供試体 の長さ変化測定では、供試体のゆがみ等の影響を考慮するため、供試体1検体につき4方向(打 設面を上に正および逆方向、打設面を手前に正および逆方向)から測定した。最小値は0.01mm である。長さ変化の測定方向を図 2-131 に示す。



(a) 打設面上、正方向

(b) 打設面上、逆方向



(c) 打設面手前、正方向

(d) 打設面手前、逆方向



### 2) モルタル硬化体の試験結果

モルタル硬化体の質量変化率および長さ変化率を図 2-132~図 2-135 に示す。なお、測定値 は表 2-61~表 2-64 に示す。

OPC 硬化体の場合、20℃では長さ変化は見られないが、50℃および 80℃では、マイナス方向 に変化する傾向が確認された。

FAC15、FAC30、SC10 硬化体の場合、20℃および 50℃では、長さ変化はほとんど見られなかった。80℃では、いずれの試料においても、マイナス方向への変化が確認された。

いずれのセメントでも、80℃と最も温度の高い条件で、マイナス方向への長さ変化が材齢の 経過とともに見られたことから、微細組織の変化が影響してる可能性が高いものと考えられる。







泪中	N=	初期	17	1月	37	]月	6ナ	]月	1	年	2	年	3年	
加皮	IN-	質量(g)	質量(g)	変化率(%)										
	1	581.500	581.800	0.05	581.700	0.03	581.910	0.07	580.840	-0.11	582.150	0.11	583.160	0.23
an°o	2	580.520	580.800	0.05	580.700	0.03	580.830	0.05	579.670	-0.15	580.850	0.06	581.880	0.19
20 C	3	581.540	582.000	0.08	581.800	0.04	582.000	0.08	581.140	-0.07	582.210	0.12	583.300	0.22
	Ave.			0.06		0.04		0.07		-0.11		0.09		0.21
	1	576.850	576.400	-0.08	576.400	-0.08	576.730	-0.02	576.690	-0.03	577.310	0.08	577.840	0.25
50°C	2	575.510	575.000	-0.09	575.100	-0.07	575.230	-0.05	575.180	-0.06	575.950	0.08	576.230	0.21
30 0	3	576.380	575.900	-0.08	576.000	-0.07	576.280	-0.02	576.240	-0.02	576.980	0.10	577.310	0.24
	Ave.			-0.08		-0.07		-0.03		-0.04		0.09		0.24
	1	576.910	575.900	-0.18	576.100	-0.14	576.590	-0.06	576.020	-0.15	576.190	-0.12	577.050	0.20
00°C	2	577.800	576.800	-0.17	577.000	-0.14	577.500	-0.05	576.840	-0.17	577.000	-0.14	577.840	0.18
80 0	3	576.000	575.000	-0.17	575.200	-0.14	575.720	-0.05	575.140	-0.15	575.200	-0.14	576.260	0.22
	Ave.			-0.17		-0.14		-0.05		-0.16		-0.13		0.20

表 2-61 OPC モルタル硬化体の質量測定結果

表 2-62 OPC モルタル硬化体の長さ測定結果

		1ヵ月								37	月			6ヵ月					
泪曲				長さ変化	比(mm)					長さ変化	Ľ(mm)								
温度		打設i	面上	打設面	i 手前	変化量	平均	打設	面 上	打設面	i 手前	変化量	平均	打設	面 上	打設面	i 手前	変化量	平均
	N=	正	逆	正	逆	Ave.	変化量	正	逆	正	逆	Ave.	変化量	正	逆	E	逆	Ave.	変化量
	1	-0.716	-0.767	-0.754	-0.794	-0.758		-0.717	-0.775	-0.748	-0.791	-0.758		-0.717	-0.771	-0.748	-0.802	-0.760	
00°0	2	-0.701	-0.664	-0.730	-0.714	-0.702	-0.785	-0.693	-0.657	-0.723	-0.706	-0.695	-0.779	-0.696	-0.660	-0.735	-0.710	-0.700	-0.783
20 C	3	-0.857	-0.886	-0.921	-0.918	-0.896		-0.838	-0.879	-0.909	-0.913	-0.885		-0.843	-0.876	-0.909	-0.927	-0.889	
	変化率	<u>x</u>				変化率(%)	-0.491				1	変化率(%)	-0.487					変化率(%)	-0.489
	1	-0.675	-0.677	-0.670	-0.698	-0.680		-0.678	-0.672	-0.668	-0.695	-0.678		-0.682	-0.685	-0.680	-0.706	-0.688	
E0°C	2	-0.739	-0.744	-0.734	-0.740	-0.739	-0.674	-0.736	-0.742	-0.735	-0.740	-0.738	-0.673	-0.746	-0.752	-0.742	-0.748	-0.747	-0.683
50 C	3	-0.600	-0.583	-0.617	-0.606	-0.602		-0.604	-0.584	-0.618	-0.603	-0.602		-0.613	-0.593	-0.632	-0.614	-0.613	
	変化率	<u>x</u>				変化率(%)	-0.421					変化率(%)	-0.421					変化率(%)	-0.427
	1	-0.712	-0.695	-0.730	-0.699	-0.709		-0.712	-0.696	-0.731	-0.698	-0.709		-0.735	-0.709	-0.748	-0.714	-0.727	
00°C	2	-0.742	-0.760	-0.764	-0.799	-0.766	-0.756	-0.736	-0.761	-0.785	-0.795	-0.769	-0.759	-0.768	-0.823	-0.821	-0.828	-0.810	-0.788
80 C	3	-0.789	-0.782	-0.802	-0.801	-0.794		-0.793	-0.795	-0.802	-0.798	-0.797		-0.812	-0.835	-0.818	-0.839	-0.826	
	変化率	<u>x</u>				変化率(%)	-0.473					変化率(%)	-0.474					変化率(%)	-0.492
				1:	年					2:	年			3年					
泪中				長さ変化	匕(mm)					長さ変化	匕(mm)			長さ変化(mm)					
加反		打設i	面上	打設面	i 手前	変化量	平均	打設	面上	打設面	i 手前	変化量	平均	打設	面 上	打設面	i 手前	変化量	平均
	N=	正	逆	正	逆	Ave.	変化量	正	逆	正	逆	Ave.	変化量	正	逆	Æ	逆	Ave.	変化量
	1	-0.728	-0.784	-0.772	-0.834	-0.780		-0.741	-0.797	-0.775	-0.847	-0.790		-0.753	-0.807	-0.779	-0.849	-0.797	
20°C	2	-0.713	-0.676	-0.766	-0.734	-0.722	-0.805	-0.727	-0.686	-0.780	-0.740	-0.733	-0.816	-0.736	-0.692	-0.788	-0.754	-0.743	-0.824
200	3	-0.864	-0.890	-0.941	-0.953	-0.912		-0.872	-0.907	-0.949	-0.971	-0.925		-0.880	-0.918	-0.957	-0.979	-0.934	
	変化率	<u>z</u>				変化率(%)	-0.503				1	変化率(%)	-0.510					変化率(%)	-0.515
	1	-0.710	-0.718	-0.709	-0.738	-0.719		-0.765	-0.766	-0.755	-0.789	-0.769		-0.800	-0.800	-0.796	-0.824	-0.805	
E0°C	2	-0.769	-0.774	-0.765	-0.771	-0.770	-0.711	-0.819	-0.824	-0.811	-0.819	-0.818	-0.760	-0.850	-0.856	-0.842	-0.850	-0.850	-0.795
50 C	3	-0.645	-0.620	-0.666	-0.643	-0.644		-0.696	-0.671	-0.718	-0.692	-0.694		-0.733	-0.706	-0.752	-0.727	-0.730	
	変化率	<u>z</u>				変化率(%)	-0.444				1	変化率(%)	-0.475					変化率(%)	-0.497
	1	-0.765	-0.737	-0.783	-0.736	-0.755		-0.829	-0.798	-0.878	-0.778	-0.821		-0.880	-0.859	-0.933	-0.833	-0.876	
		0 700	-0.836	-0.874	-0.888	-0.847	-0.833	-0.854	-0.901	-0.925	-0.940	-0.905	-0.891	-0.888	-0.950	-0.969	-0.988	-0.949	-0.932
00°C	(2)	-0.790	0.000	0.071	0.000	0.017	0.000												
80°C	3	-0.790	-0.897	-0.891	-0.917	-0.897	0.000	-0.937	-0.935	-0.948	-0.965	-0.946		-0.959	-0.961	-0.971	-0.987	-0.970	

	FAC15									
泪座	N-	初期	1カ	1月	37	月	6ナ	1月	1:	年
加度	N-	質量(g)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)
	1	582.4	582.60	0.03	582.4	0.00	582.8	0.07	583.2	0.14
20°C	2	582.9	583.10	0.03	582.9	0.00	583.2	0.05	583.6	0.12
20 C	3	581.1	581.30	0.03	581.1	0.00	581.6	0.09	582.0	0.15
	Ave.			0.03		0.00		0.07		0.14
	1	574.0	574.00	0.00	573.7	-0.05	573.5	-0.09	573.9	-0.02
50°C	2	577.2	577.10	-0.02	577.0	-0.03	577.2	0.00	577.5	0.05
30 C	3	576.1	576.10	0.00	575.9	-0.03	576.2	0.02	576.6	0.09
	Ave.			-0.01		-0.04		-0.02		0.04
	1	574.5	572.60	-0.33	572.3	-0.38	572.6	-0.33	572.9	-0.28
80°C	2	573.1	570.90	-0.38	570.6	-0.44	571.0	-0.37	571.3	-0.31
80 0	3	575.2	573.20	-0.35	573.0	-0.38	573.1	-0.37	573.6	-0.28
	Ave.			-0.35		-0.40		-0.35		-0.29
					FAC30					
温度	N=	初期	17	月	3九	月	6ナ	月	1:	年
/皿/文		質量(g)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)
	1	575.0	575.00	0.00	574.8	-0.03	575.1	0.02	575.5	0.09
20°€	2	575.6	575.50	-0.02	575.3	-0.05	575.7	0.02	576.0	0.07
20 0	3	571.7	571.60	-0.02	571.4	-0.05	571.8	0.02	572.3	0.10
	Ave.			-0.01		-0.05		0.02		0.09
	1	575.8	575.70	-0.02	575.5	-0.05	575.4	-0.07	575.8	0.00
50°C	2	577.5	577.60	0.02	577.4	-0.02	577.3	-0.03	577.8	0.05
000	3	577.4	577.50	0.02	577.3	-0.02	577.4	0.00	577.5	0.02
	Ave.			0.01		-0.03		-0.03		0.02
	1	571.5	570.60	-0.16	570.2	-0.23	570.3	-0.21	570.4	-0.19
80°C	2	575.1	574.30	-0.14	573.9	-0.21	574.0	-0.19	574.1	-0.17
	3	578.5	577.90	-0.10	577.6	-0.16	577.6	-0.16	577.6	-0.16
	Ave.			-0.13		-0.20		-0.19		-0.17
	1	1			SC10					
温度	N=	初期	17	归	37	月	6ナ	月	1	年
		質量(g)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)	質量(g)	変化率(%)
	(1)	575.5	575.60	0.02	575.4	-0.02	575.4	-0.02	575.7	0.03
20°C	(2)	571.4	571.40	0.00	571.1	-0.05	571.2	-0.04	571.4	0.00
	(3)	576.8	576.90	0.02	576.6	-0.03	576.7	-0.02	576.8	0.00
	Ave.			0.01		-0.03		-0.02		0.01
	<u>(1)</u>	575.0	575.00	0.00	574.8	-0.03	574.8	-0.03	575.2	0.03
50°C	2	575.6	575.50	-0.02	575.3	-0.05	575.4	-0.03	575.9	0.05
	3	574.3	574.30	0.00	574.1	-0.03	574.3	0.00	574.8	0.09
	Ave.			-0.01		-0.04		-0.02		0.06
	<u>(1)</u>	578.7	577.30	-0.24	576.9	-0.31	577.1	-0.28	577.3	-0.24
80°C	(2)	573.6	572.10	-0.26	571.7	-0.33	571.8	-0.31	572.0	-0.28
	3	581.6	580.20	-0.24	579.8	-0.31	579.9	-0.29	580.1	-0.26
	Ave.			-0.25		-0.32		-0.29		-0.26

	FAC15																								
				15	月					3л	月					67	月			1年					
	ľ			長さ変化	k(mm)					長さ変化	k(mm)									長さ変化(mm)					
温度		打設市	πĿ	打設面	i手前	変化量	平均	打設市	πĿ	打設面	手前	変化量	平均	打設市	面上	打設面	ī手前	変化量	平均	打設了	<b>面</b> 上	打設面	手前	変化量	平均
	N=	TE	- <u>一</u> 逆	TE	逆	Ave	変化量	TE	- <u>一</u> 逆	TE	逆	Ave.	変化量	TE	 逆	TE	逆	Ave.	変化量	T	 逆	TE	逆	Ave.	変化量
	1	-0.004	0.002	-0.004	-0.004	-0.003	~ • •	-0.006	-0.001	-0.007	-0.007	-0.005	~	-0.009	-0.004	-0.009	-0.008	-0.008	2102	-0.012	-0.006	-0.012	-0.013	-0.011	~ 10 4
	2	-0.004	-0.004	0.000	-0.004	-0.003	-0.003	-0.004	-0.007	-0.006	-0.008	-0.006	-0.006	-0.006	-0.009	-0.011	-0.010	-0.009	-0.009	-0.012	-0.012	-0.015	-0.016	-0.014	-0.014
20°C		-0.007	-0.004	0.000	-0.002	-0.004	0.000	-0.011	-0.007	-0.002	-0.007	-0.007	0.000	-0.014	-0.000	_0.009	-0.012	-0.011	0.000	-0.010	-0.014	-0.014	-0.017	-0.016	0.011
	ずんあ	0.007	0.004	0.000	<u>0.003</u> ਹਾਂ	(上家(%)	-0.002	0.011	0.007	0.003	0.007 क्र	(1) 家(14)	-0.004	0.014	0.000	0.000	0.012 क्र	(1) 家(1)	-0.006	0.013	0.014	0.014	0.017 क्र	(1) 家(1)	-0.009
	夏花车	-0.002	0.000	-0.001	_0.001	-0.001	0.002	-0.012	-0.000	-0.000	چ ۵۵۵۵-	-0.010	0.004	-0.014	-0.010	-0.012	_0011	-0.012	0.000	-0.019	-0.015	-0.017	چ 0017-	-0.017	0.000
		-0.002	0.000	-0.001	-0.001	-0.001	0.001	-0.013	-0.009	-0.009	-0.009	-0.010	0.007	-0.014	-0.010	-0.012	-0.011	-0.012	0.010	-0.018	-0.013	-0.017	-0.017	-0.017	0.016
50°C	<u> </u>	0.000	0.002	0.004	0.000	0.003	0.001	-0.005	-0.002	0.000	-0.005	-0.003	-0.007	-0.000	-0.004	-0.005	-0.011	-0.000	-0.010	-0.014	-0.012	-0.010	-0.017	-0.013	-0.010
	。 赤(k 赤	0.000	0.002	0.001	-0.001	0.001	0.000	-0.010	-0.007	-0.008	-0.007	-0.008	0.004	-0.011	-0.010	-0.013	-0.012	-0.012	0.000	-0.010	-0.015	-0.018	-0.017	-0.017	0.010
	変化率	0.005	0.007	0.007	20005	154(%)	0.000	0.000	0.050	0.001	<u>変</u>	154=(%)	-0.004	0.001	0.000	0.041	<u>変</u>	154(%)	-0.006	0.104	0.145	0.100	変	154=(%)	-0.010
		0.005	0.007	0.007	0.005	0.006	0.000	-0.026	-0.050	-0.021	-0.026	-0.031	0.050	-0.061	-0.090	-0.041	-0.069	-0.065	0.000	-0.124	-0.145	-0.122	-0.138	-0.132	0.100
80°C	2	-0.007	-0.010	-0.006	-0.001	-0.006	0.002	-0.081	-0.075	-0.083	-0.061	-0.075	-0.050	-0.137	-0.121	-0.138	-0.104	-0.125	-0.092	-0.203	-0.214	-0.207	-0.179	-0.201	-0.160
	3	0.004	0.005	0.005	0.010	0.006		-0.049	-0.045	-0.046	-0.036	-0.044		-0.096	-0.096	-0.080	-0.071	-0.086	0.050	-0.175	-0.157	-0.134	-0.121	-0.14/	
	変化率				災	112平(%)	0.001				災	112平(%)	-0.031				災	112率(%)	-0.058				災	112平(%)	-0.100
1					_						_	F	AC30				_						_		
				15	月					3カ	<u> Я</u>					67.	月					1:	<del>4</del>		
温度		1-20-		長さ変1	E(mm)			1-20-		長さ変化	E(mm)			1-20-	-	1-00-0				1-201	-	長さ変1	E(mm)		
		打設		打設面	1 手前	変化重	半均	打設		打設面	手前	<b>変化</b> 量	半均	打設	自上	打設面	1 手前	変化量	半均	打設	自上	打設面	手前	<b>変化</b> 重	半均
	N=	止	逆	止	逆	Ave.	変化量	止	逆	止	逆	Ave.	<b>変化</b> 量	止	逆	止	逆	Ave.	変化量	止	逆	止	逆	Ave.	変化量
	0	0.005	-0.001	0.005	-0.001	0.002		0.002	-0.003	0.002	0.000	0.000		-0.003	-0.008	-0.002	-0.004	-0.004		-0.006	-0.011	-0.006	-0.007	-0.008	
20°C	(2)	0.001	-0.005	-0.001	-0.003	-0.002	0.002	-0.001	-0.003	-0.003	-0.006	-0.003	0.000	-0.005	-0.008	-0.006	-0.011	-0.008	-0.004	-0.011	-0.013	-0.010	-0.015	-0.012	-0.008
	3	0.000	0.022	0.000	0.000	0.006		-0.008	0.021	0.000	-0.002	0.003		-0.009	0.019	-0.001	-0.008	0.000		-0.014	0.015	-0.007	-0.012	-0.005	
	変化率				変	化率(%)	0.001				変	化率(%)	0.000				変	化率(%)	-0.002				変	化率(%)	-0.005
	1	-0.003	-0.003	-0.005	-0.020	-0.008		-0.007	-0.018	-0.008	-0.016	-0.012		-0.012	-0.021	-0.014	-0.019	-0.017		-0.018	-0.029	-0.019	-0.028	-0.024	
50°C	2	0.013	0.007	0.002	0.008	0.008	0.000	-0.009	-0.003	-0.005	0.002	-0.004	-0.008	-0.015	-0.009	-0.014	-0.006	-0.011	-0.014	-0.021	-0.016	-0.021	-0.013	-0.018	-0.020
	3	0.003	-0.002	-0.004	-0.001	-0.001		-0.005	-0.005	-0.010	-0.007	-0.007		-0.014	-0.013	-0.017	-0.014	-0.015		-0.024	-0.015	-0.022	-0.019	-0.020	
	変化率				変	[化率(%)	0.000				変	化率(%)	-0.005				変	化率(%)	-0.009				変	化率(%)	-0.013
	1	0.004	0.007	0.004	0.007	0.006		-0.040	-0.028	-0.043	-0.031	-0.036		-0.066	-0.059	-0.070	-0.063	-0.064		-0.109	-0.123	-0.119	-0.119	-0.118	
80°C	2	0.011	0.009	0.000	-0.006	0.004	0.005	-0.010	-0.015	-0.048	-0.051	-0.031	-0.027	-0.020	-0.024	-0.106	-0.079	-0.057	-0.051	-0.055	-0.066	-0.178	-0.124	-0.106	-0.097
	3	0.006	0.007	0.001	0.008	0.006		-0.012	-0.010	-0.028	-0.009	-0.015		-0.022	-0.024	-0.047	-0.028	-0.030		-0.062	-0.049	-0.086	-0.073	-0.068	
	変化率				変	【化率(%)	0.003				変	化率(%)	-0.017				変	化率(%)	-0.032				変	化率(%)	-0.061
												S	C10												
				1ヵ	月					3л	月					67	月					1:	Ŧ		
温度				長さ変化	분(mm)					長さ変化	と(mm)											長さ変化	匕(mm)		
		打設す	旬上	打設面	i 手前	変化量	平均	打設面	旬上	打設面	手前	変化量	平均	打設す	面上	打設面	5 手前	変化量	平均	打設す	面上	打設面	手前	変化量	平均
	N=	E	逆	ΤĒ	逆	Ave.	変化量	E	逆	E	逆	Ave.	変化量	E	逆	Ē	逆	Ave.	変化量	Æ	逆	Æ	逆	Ave.	変化量
	1	0.001	0.001	-0.011	0.004	-0.001		-0.007	-0.003	-0.005	0.003	-0.003		-0.012	-0.008	-0.010	-0.002	-0.008		-0.017	-0.013	-0.015	-0.008	-0.013	
20°C	(2)	-0.008	-0.022	-0.001	-0.002	-0.008	-0.004	-0.008	-0.006	-0.004	-0.005	-0.006	-0.003	-0.011	-0.010	-0.008	-0.009	-0.009	-0.008	-0.018	-0.015	-0.014	-0.014	-0.015	-0.014
	3	0.001	-0.012	0.000	-0.002	-0.003		0.001	-0.002	-0.005	-0.001	-0.002		-0.004	-0.007	-0.009	-0.007	-0.007		-0.011	-0.012	-0.015	-0.012	-0.013	
	変化率				変	化率(%)	-0.003				変	化率(%)	-0.002				変	化率(%)	-0.005				変	化率(%)	-0.009
	1	0.006	0.004	0.003	0.005	0.005		0.002	0.002	-0.002	0.001	0.001		-0.008	-0.007	-0.012	-0.005	-0.008		-0.012	-0.011	-0.015	-0.008	-0.012	
50°C	2	0.003	0.001	-0.018	0.006	-0.002	0.004	0.001	-0.002	-0.009	0.001	-0.002	-0.001	-0.005	-0.010	-0.009	-0.006	-0.008	-0.008	-0.008	-0.013	-0.011	-0.010	-0.011	-0.011
	3	0.026	0.005	0.004	0.003	0.010		-0.001	-0.002	-0.001	-0.001	-0.001		-0.006	-0.008	-0.007	-0.007	-0.007		-0.009	-0.011	-0.011	-0.010	-0.010	
	変化率				変	化率(%)	0.003				変	化率(%)	-0.001				変	化率(%)	-0.005				変	化率(%)	-0.007
	1	-0.006	-0.002	-0.002	-0.002	-0.003		-0.065	-0.071	-0.063	-0.062	-0.065		-0.103	-0.109	-0.107	-0.094	-0.103		-0.166	-0.164	-0.177	-0.141	-0.162	
80°C	2	0.008	0.005	0.001	0.001	0.004	0.003	-0.022	-0.031	-0.053	-0.058	-0.041	-0.044	-0.032	-0.064	-0.081	-0.093	-0.068	-0.069	-0.064	-0.111	-0.146	-0.140	-0.115	-0.117
000	3	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007		-0.025	-0.024	-0.027	-0.023	-0.025		-0.032	-0.035	-0.037	-0.035	-0.035		-0.077	-0.073	-0.078	-0.068	-0.074	

# 表 2-64 混合セメントを用いたモルタルの長さ測定結果

(3) まとめ

熱影響による C-S-H の結晶化が物性へ及ぼす影響を把握するため、OPC および混合セメント を用いて硬化体による定温度試験を継続し、OPC 硬化体については 3 年、FAC15、FAC30、 SC10 については 1 年のデータを取得した。

OPC 硬化体では、80℃、反応期間3年が経過したが、XRD によりトバモライトのピークは 確認できなかった。その他の分析結果においては、2年のデータと明確な変化が見られなかっ た。モルタルによる長さ変化では、マイナス方向へ継続して変化していた。C-S-Hの密度が 2.0g/cm<sup>3</sup>、トバモライトの密度が2.4 g/cm<sup>3</sup>とするとC-S-Hがトバモライトへ変化することによ り、密度変化が生じ、それに伴い体積変化が起こることが推測される。長さ変化が継続的に生じ ていることから、微細組織の変化は進んでいる可能性は高いものと考えられる。

混合セメントでは、XRD の測定結果より、FAC30 の 80℃硬化体においてトバモライトのピ ークが検出されたが、6ヵ月からこのピークが大きく変化している傾向は認められなかった。 FAC15 および SC10 では 80℃においても XRD の結果からはトバモライのピークは確認されな かった。しかしながら、SEM による C-S-H の形態観察では、FAC15、FAC30 および SC10 の 80℃硬化体ではトバモライトのような板状の C-S-H の存在が確認され、また、EPMA による結 果ではトバモライト組成に近い C/S の C-S-H が増加していることが確認された。80℃の条件に おいては、C-S-H の結晶化は進んでいるものと考えられる。

以上より、OPC および混合セメントともに温度が高い 80℃条件においても明らかにトバモラ イトが生成したとは言い切れないが、結晶化は進行しているものと考えられる。継続して、さら に長期の状況を確認する必要がある。本試験結果では、C-S-H の結晶化が物性へ及ぼす影響は 明確にはなっていないが、結晶化による微細構造の変化は、微細な空隙構造を変化させることに より、透水係数や拡散係数などの物質移行特性を変化させることが考えられる。また、結晶化に よる C-S-H の変化は、表面積や表面性状に影響し、核種の収着特性を変化させる可能性が考え られる。長期データの取得により結晶化の影響を明確にできるものと考えられる。

### 参考文献

- Abrams, D.A., Design of Concrete Mixtures, Bulletin 1, Structural Materials Research Laboratory, Lewis Institute, Chicago, 1919.
- アナリティックセンス社ホームページ

http://www.analytixense.co.jp/products/vf/hsense.html (2019年1月4日最終閲覧)

ANDRA (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), Architecture and management of a geological repository, Dossier 2005 Argile –Architecture and Management of a Geological Disposal System, 2005.

- Asmus, K. D., Warman, J. M. and Schuler, R. H., Effect of Electron, Positive Ion, and Hydrogen Atom Scavengers on Yields of Atomic and Molecular Hydrogen in Radiolysis of Liquid Cyclohexane, The Journal of Physical Chemistry, Vol.74, pp.246-257, 1970.
- Atkins, M. and Glasser, F. P., Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization, Waste management, Vol.12, pp.105-131, 1992.
- Aydin, S., Development of a high-temperature-resistant mortar by using slag and pumice. Fire Safty Journal, Vol.43, pp.610-617, 2008.
- Aydin, S., Yazici, H. and Baradan, B., High temperature resistance of normal strength and autoclaved high strength mortars incorporated polypropylene and steel fibers. Construction Building Materials, Vol.22, pp.504-512, 2008.
- Beynel, P., Maier, P. and Schönbacher, H., Compilation of radiation damage test data PART III: Materials used around high-energy accelerators, European Organization for Nuclear Research, CERN-82-10, 1982.
- Bibler, N. E., Radiolytic gas production from concrete containing Savannah River Plant waste, Available from NTIS, PC A03/MF A01, DP-1464, 1978.
- Bouniol, P. and Bjergbakke, E., A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium, Journal of Nuclear Materials, Vol.372, pp.1-15, 2008.
- Bouniol, P., The influence of iron on water radiolysis in cement-based materials, Journal of Nuclear Materials, Vol.403, pp.167-183, 2010.
- Bykov, G. L., Gordeev, A. V., Yurik, T. K. and Ershov, B. G., Gas formation upon gammairradiation of cement material, High Energ Chemistry, Vol.42, pp.211-214, 2008.
- Chartier, D., Sanchez-Canet, J., Bessette, L., Esnouf, S. and Renault, J. P., Influence of formulation parameters of cement based materials towards gas production under gamma irradiation, Journal of Nuclear Materials, vol.511, pp.183-190, 2018.
- Chen, B. and Liu, J., Residual strength of hybrid-fiber-reinforced high-strength concrete after exposure to high temperatures. Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1065-1069, 2004.
- Christensen, H. and Bjergbakke, E., Radiolysis of concrete, Studsvik energiteknik AB. STUDSVIK/NW-83/434, 1984.
- Consolazio, G.R., McVay, M.C. and Rish III, J.W., Measurement and prediction of pore pressures in saturated cement mortar subjected to radiant heating. ACI Materials Journal, Vol.95, pp.525-536, 1998.
- Cornelis, G., Johnson C. A., Gerven, T. V., Vandecasteele, C., Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review, Applied Geochemistry, Vol.23, pp. 955–976, 2008.
- 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 分研究開発取りまとめ―, 2005.
- 土木学会、コンクリート標準示方書 [2012 年制定], 2012a.
- 土木学会, 高流動コンクリートの配合設計・施工指針 [2012 年版],コンクリートライブラリー 136 号, 2012b
- 土木学会, コンクリート標準示方書 設計編 [2017年制定], 2017.

土木学会,施工性能にもとづくコンクリートの配合設計・施工指針,2016.

- Evans, N.D.M., Binding mechanisms of nuclides to cement, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.543-553, 2008.
- Feldman R.F. and Ramachandran V.S., Differentiation of interlayer and adsorbed water in hydrated Portland cement on thermal analysis. Cement and Concrete Research, Vol.1, pp.607–620, 1971
- Frizon, F. and Gallé, C., Experimental Investigations of Diffusive and Convective Transport of Inert Gas through Cement Pastes, Journal of Porous Media, Vol.12, pp.221-237, 2009.
- Fu, Y.-F., Wong, Y.-L., Poon, C.-S., Tang, C.-A. and Lin, P., Experimental study of micro/macro crack development and stress-strain relations of cementbased composite materials at elevated temperatures. Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.789–797, 2004.
- Fujisaki, N., Shida, S. and Hatano, Y., Primary Processes of Hydrogen Formation in Gas-Phase and Liquid-Phase Radiolysis of Propane, Journal of Chemical Physics, Vol.52, pp.556-562, 1970.
- 原子力発電環境整備機構,地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性,原子力 発電環境整備機構技術報告書,NUMO-TR-10-03, 2011.
- 原子力発電環境整備機構,包括的技術報告:わが国における安全な地層処分の実現-適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築-(レビュー版),2018
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関 する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発-平成25年度~29年度取りまとめ 報告書-,2018.
- Gordeev, A. V., Ershov, B. G., Kabakchi, S. A., Grishkin, V. L. and Bugaenko, V. L.,

Accumulation of Molecular Products in the Radiolysis of Water in Vessels with a Free-Volume, Soviet Atomic Energy, Vol.67, pp.886-889, 1989.

- Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E., Roy, D. M., Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization : A review, Waste management, Vol.16, No.4, pp.295-303, 1996.
- Han, C.-G., Hwang, Y.-S., Yang, S.-H. and Gowripalan, N., Performance of spalling resistance of high performance concrete with polypropylene fiber contents and lateral confinement. Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.1747-1753, 2005.
- Heikal, M., El-Didamony, H., Sokkary, T.M. and Ahmed, I.A., Behavior of composite cement pastes containing microsilica and fly ash at elevated temperature. Constriction Building Materials, Vol.38, pp.1180-1190, 2013.
- Hoque, E. and Tatsuoka, F., Anisotropy in elastic deformation of granular materials, Soils and Foundations, Vol.38, No.1, pp.163-179, 1998.
- 五十嵐豪, 丸山一平, 寺本篤史, 堀口直也, セメント硬化体の若材齢時におけるポアソン比の経時変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, 2010.
- Iwaida, T., Nagasaki, S., Tanaka, S. and Yaita, T., Sorption of alkaline metal ions onto C-S-H: calcium silicate hydrated phases, Cement Science and Concrete Technology, Vol.55, pp.21-25, 2001.
- Ibrahim, R.K., Hamid, R. and Taha, M.R., Fire resistance of high-volume fly ash mortars with nanosilica addition. Construction Building Materials, Vol.36, pp.779-786, 2012.
- 門信一郎, 核融合境界層プラズマの分子分光~可視領域の水素分子スペクトル~, プラズマ・核融 合学会誌, Vol.80, No.9, 2004.
- 化学便覧改定4版,基礎編II,日本化学会,丸善出版,II-63p,1993.
- Kim, Y., Lee, T. and Kim, G., An experimental study on the residual mechanical properties of fiber reinforced concrete with high temperature and load. Materials Structures Vol.46, pp.607-620, 2013.
- Kodama, T., Nakano, M., Hayashi, Y., Matsuoka, S., Ito, Y., Matsuura, C., Shiraishi, H. and Katsumura, Y., Study on the Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-

Level Liquid Waste Tank of a Reprocessing Plant: Hydrogen Consumption Reaction Catalyzed by Pd Ions in the Simulated Solution, Nuclear Technology, Vol.172, pp.77-87, 2010.

- Kubota, Y., et al., Direct observation of hydrogen molecules adsorbed onto a microporous coordination polymer, Angewandte Chemie, Vol.117, pp.942-945, 2005.
- Le Caër, S., Dezerald, L., Boukari, K., Laine, M., Taupin, S., Kavanagh, R. M., Johnston, C.
  S. N., Foy, E., Charpentier, T., Krakowiak, K. J., Pellenq, R. J. M., Ulm, F. J., Tribello, G.
  A., Kohanoff, J. and Saul, A., Cement and Concrete Research, Vol.100, pp.110-118, 2017.

Lewis, M. A. and Warren, D. W., Gas generation from the irradiation of mortar, U.S. Department of Energy, CONF-890488, 1989.

- Li, Y., Li, L. and Su, J., Effect if coarse aggregate varity on heat burst properties of high strength concrete. Concrete, Material and Mdminicle, Vol.4, Total No.258, pp.73-75, 2011.
- Lin, W.-M. and Lin, T.D., Powers-Couche LJ. Microstructures of fire-damaged concrete. ACI Materials Journal, Vol.93, pp.199-205, 1996.
- Lyse, I., Tests on consistency and strength of concrete having constant water content, Proc. ASTM, Vol.32, pp.629-641, 1932.
- Ma, Q., Guo, R., Zhao, Z., Lin, Z. and He, K., Mechanical properties of concrete at high temperature—A review, Construction and Building Materials, Vol.93, pp.371–383, 2015.
- Mandaliev, P., Wieland, E., Dähn, R., Tits, J., Churakov, S.V. and Zaharko, O., Mechanisms of Nd (III) uptake by 11 Å tobermorite and xonotlite, Applied Geochemistry, Vol.25, pp.763–777, 2010.
- Manowitz, B., Steinberg, M. and Colombo, P., Development of durable long-term radioactive waste composite materials. Progress Report. 6, Brookhaven National Lab., Upton, N.Y. (USA), BNL 18830, 1974.
- 正木義春, 荒川湾岸橋の鉄骨プレパックドコンクリートフーチングの施工, コンクリート工学, Vol.13, No.10, pp. 15-24, 1975.
- Matsumoto, J., Banba, T. and Muraoka, S., Adsorption of carbon-14 on mortar, Proceeding of Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, Vol. 353, pp. 1029-1035, 1994.
- Mendes, A., Sanjayan, J. and Collins, F., Phase transformations and mechanical strength of OPC/slag pastes submitted to high temperatures, Materials and Structures, Vol.41, pp.345-350, 2008
- 室屋裕佐,水と水溶液の放射線化学, RADIOISOTOPES,日本ラジオアイソトープ協会, Vol. 66, pp.425-435, 2017.
- NAGRA (National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste), Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste, TECHNICAL REPORT 02-05, 2002.
- NAGRA (National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste), Preliminary assessment of the temporal evolution of waste packages in the near field of the L/ILW repository, Arbeitsbericht NAB 18-05, 2018.
- 仲田久和,林 宏一,天澤弘也,坂井 章浩,研究施設等廃棄物浅地中処分施設における廃棄体の 受入基準の設定;トレンチ処分対象廃棄体への砂充填の検討,JAEA-Technology 2017-031, 2017.
- 波岡 武, 水素分子の励起状態, 日本物理学会誌, 第22巻, 11号, pp.717-726, 1967.
- Neville, A.M., 三浦尚(訳), ネビルのコンクリートバイブル, 技報堂出版, 2004.
- 日本原子力学会,余裕深度処分対象廃棄体の製作に係わる基本的要件,2009.
- 日本建築学会, コンクリートの調合設計指針・同解説, 2015.
- 二宮英樹, レーザーラマン散乱による漏洩水素ガスの遠隔検知, レーザー研究, Vol.39, No.8, pp.601-605, 2011.

丹羽哲郎, 沢田欽次, 仁神脩二, 伊勢寿一, 中部電力㈱渥美火力発電所におけるプレパックドコ ンクリートの施工, コンクリート工学, Vol.18, No.10, pp. 42-49, 1980.

Noshita, K., Nishi, T., Matsuda, M. and Izumida, T., Sorption Mechanism of Carbon-14 by Hardened Cement Paste, Proceeding of Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX, Vol.412, pp.435–442, 1996.

Noshita, K., Nishi, T. and Matsuda, M., Generation mechanism of hydrogen gas from hardened cement paste by gamma-irradiation, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xviii, Pts 1 and 2, Vol.353, pp.921-928, 1995.

Noumowe, A., Mechanical properties and microstructure of high strength concrete containing polypropylene fibres exposed to temperatures up to 200°C. Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.2192-2198, 2005.

岡田 清, 六車 熙 編, 改定新版コンクリート工学ハンドブック, 朝倉書店, 1981

- 大野新一, 水の放射線分解による水素の生成, RADIOISOTOPES, 日本ラジオアイソトープ協会, Vol.29, No.8, pp.401-408, 1980.
- Pastina, B., LaVerne, J.A. and Pimblott, S.M., Dependence of molecular hydrogen formation in water on scavengers of the precursor to the hydrated electron, The Journal of Physical Chemistry A, Vol.103, pp.5841-5846, 1999.
- Peng, G.-F. and Huang, Z.-S., Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures. Construction Building Materials, Vol.22, pp.593-599, 2008.
- Phan, L.T., Lawson, J.R. and Davis, F.L., Effects of elevated temperature exposure on heating characteristics, spalling, and residual properties of high performance concrete. Materials and Structures, Vol.34, pp.83–91, 2001.
- Piasta, J., Sawicz, Z. and Rudzinski, L., Changes in the structure of hardened cement paste due to high temperature. Materials and Structures, Vol.17, pp.291-296, 1984.
- Poon, C.-S., Azhar, S., Anson, M. and Wong Y.-L., Comparison of the strength and durability performance of normal- and high-strength pozzolanic concretes at elevated temperatures. Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.1291-1300, 2001
- Powers, T. C., and Brownyard, T. L., Studies of the Physical Porperties of Hardened Portland Cement Paste Part1-9, Journal of the American Concrete Institute, 1947.
- Saad, M., Abo-El-Enein, S.A., Hanna, G.B. and Kotkata, M.F., Effect of temperature on physical and mechanical properties of concrete containing silica fume. Cement and Concrete Research, Vol.26, pp.669–75, 1996.
- 酒井正樹,都築正則,平田隆祥,一瀬賢一,部材厚の違いが加熱したモルタルの含水率分布・力 学性状に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集、Vol.33, No.1, 2011.
- 坂本光重, プレパックドコンクリート, コンクリート工学, Vol.22, No.11, pp.14-25, 1984.
- Sharp, T. E., Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions, Atomic Data, Vol.2, pp.119-169, 1971.
- Shida, S., Fujisaki, N. and Hatano, Y., Hydrogen Formation in the Radiolysis of Liquid n-Butane, Journal of Chemcal Physics, Vol.49, pp.4571-4575, 1968.
- Siskind, B., Gas generation from low-level radioactive waste: Concerns for disposal, Waste management '92; Tucson, AZ (U.S.), BNL-NUREG-47144, 1992.
- 宗宮尚行, 鐵及鋼水素分析装置(第1報), 鐵と鋼, 第二十七年, 第三號, pp.194-190, 1941.
- Spinks, J. W. T. and Woods, R. J., An Introduction to Radiation Chemistry (Third edition), John Wiley and Sons Inc, 1990.
- Sterniczuk, M. and Bartels, D. M., Source of Molecular Hydrogen in High-Temperature Water Radiolysis, Journal of Physical Chemistry A, Vol.120, pp.200-209, 2016.

- Suhaendi, S.L. and Horiguchi, T., Effect of short fibers on residual permeability and mechanical properties of hybrid fibre reinforced high strength concrete after heat exposition. Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.1672-1678, 2006.
- Tabata, Y., CRC handbook of radiation chemistry, CRC Press, 1991.
- 高橋賢臣,藤田智成,水素ガス発生に及ぼすセメント水和物試料中における水分の存在状態の影響,電力中央研究所報告,L11020,2013.
- 武川恵之助, 大黒埠頭連絡橋橋脚工事における鉄骨プレパックドコンクリートの施工, コンクリ ート・ジャーナル, Vol.12, No.11, pp.14-25, 1974.
- 谷本喜一, 粒体層の圧縮に関する一考察, 土木学会論文集第 43 号, pp.53-58, 1957.
- Taylor, H.F.W., Cement chemistry. 2nd ed. Thomas Telford, 1997.
- Toyohara, M., Kaneko, M., Ueda, H., Mitsutsuka, N., Fujihara, H., Murase, T. and Saito, N., Iodine sorption onto mixed solid alumina cement and calcium compounds, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 37, Issue 11,pp.970-978, 2000.
- 堤 千花, 佐藤剛司, 古賀潤一, 動的および静的に求めた乾燥豊浦砂の弾性変形係数, 生産研究, Vol.58, No.6, 2006.
- Wada, Y., Kani, Y., Ishida, K., Ota, N. and Ueno, M., Radiolytic hydrogen evolution in a closed vessel, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.55, pp.1481-1489, 2018.
- Wagh, A. S., Strain, R., Jeong, S. Y., Reed, D., Krause, T. and Singh, D., Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics, Journal of Nuclear Materials, Vol.265, pp.295-307, 1999.
- Wang, H.Y., The effects of elevated temperature on cement paste containing GGBFS. Cement and Concrete Composites, Vol.30, pp.992-999, 2008.
- Wang, L., Martens, E., Jacques, D. and Mallants, D., Review of sorption values for the cementitious near field of a near-surface radioactive waste disposal facility, NEA-RWM-R--2012-3-REV, 2012.
- Xu, Y., Wong, Y.L. and Poon, C.S., Anson M. Influence of PFA on cracking of concrete and cement paste after exposure to high temperatures. Cement and Concrete Research, Vol.33, pp.2009-2016, 2003.
- 山﨑庸行,西田朗,耐爆裂性コンクリート,コンクリート工学, Vol.36, No.1, 1998.
- 依田和久,原田実,桜本文敏,プレパックドコンクリート工法による再生コンクリートの実用性 の検討―現場内リサイクルシステムによる再生コンクリートの実用化(その2)―,日本建築 学会構造系論文集, Vol.560, pp.1-7, 2002.
- Zheng, W., Li, H. and Wang, Y., Compressive stress-strain relationship of steel fiberreinforced reactive powder concrete after exposure to elevated temperatures, Construction Building Materials, Vol.35, pp.931-940, 2012.

Appendix II

HFSC の地球化学モデル開発の現状

#### HFSC の地球化学モデル開発の現状

#### 1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分では普通ポルトランドセメント(OPC)をベースとしたセメント系材料 が用いられる。しかし、OPCは常温で高pH(>13)を発生させるため(Byfors, 1987; Diamond, 1983; Lothenbach and Winnefeld, 2006)、地下水輸送により高アルカリプルームを形成する可能性が ある。高アルカリプルームはベントナイト緩衝材や母岩の物理的・化学的性質を変えるため、地 層処分場の長期性能に影響を与える(Metcalfe and Walker, 2004; Savage et al., 2007)。高アルカ リプルームの形成を避けるために、常温で目標とする pH(<11)を達成可能な低アルカリ性セメン トが開発されている(Bodén and Sievänen, 2005; Kubo et al., 1998; Mihara et al., 2008)。

低アルカリ性セメントは OPC クリンカーの 30-80wt%をシリカ系材料で置換したセメントで ある。シリカ系材料は、以下に挙げるいくつかの相補的なメカニズムにより間隙水の pH を低下 させる。①OPC の希釈、②シリカとポルトランダイトやカルシウム(アルミネート)シリケート水 和物との間のポゾラン反応、③C(-A)-S-H ゲル含有率の増加、④Ca/(Al+Si)比の低下、⑤C(-A)-S-H ゲルによる K や Na の取り込み量増加 (Cau-dit-Coumes et al., 2006; Massazza, 1993)。

様々な低アルカリ性セメントの工学的・化学的試験を元に、原子力機構は OPC(40wt%)、シリ カフューム(20wt%)、フライアッシュ(40wt%)を含む低アルカリ性セメント(HFSC424)を開発し た(Iriya et al., 1999; Mihara et al., 2008)。シリカフュームの添加は pH 低下に対する効果が大 きく、フライアッシュの添加によりコンクリートとして処分場で使用するという工学的要求が実 現された。

高アルカリプルームの形成を引き起こす OPC は、長年にわたって世界的に研究されており、 水和・変質過程に伴う物理的・化学的性質の変化は比較的よく知られている。一方、HFSC424 は、 高アルカリプルーム形成を抑制するための低アルカリ性セメントの候補として、原子力機構が過 去 20 年間に渡り研究を進めているが、その水和・変質過程に伴う物理的・化学的性質の変化につ いてはまだ不明点が存在する。

本付録ではHFSC424の地球化学モデル開発の現状について記載する。また、比較対象として OPCのモデルについても合わせて記載する。

#### 2. 既往の実験

OPC と HFSC424 の水和物組成・液相組成は、イオン交換水(IEW)や人工海水(SW)を用いた水 和・変質試験によって調べられている(Haga et al., 2002; Mihara et al., 1997; Pfingsten and Shiotsuki, 1998; Sugiyama and Fujita, 2006)。ここでは、これらの実験データを、イオン交換 水中や人工海水中における、OPC と HFSC424 の水和・変質過程における固相・液相の変化を記 述するための地球化学モデル開発を検証するために使用することとした。表 2-1 に上記の水和・ 変質試験の一覧を示す。

室温で OPC と HFSC424 を液固比 0.2-0.7kg/kg でイオン交換水と混合した水和試験が実施さ れている。また、水和した OPC と HFSC424 を乾燥・破砕後、バッチ反応器でイオン交換中ま たは人工海水中に分散させた変質試験が実施されている(液固比 0.5-9775kg/kg)。

水和・変質後の OPC と HFSC の固相の変化は X 線回折(XRD)により測定され、その後に HFSC424 中のシリカフュームおよびフライアッシュのポゾラン反応の進行が測定されている。 液相については pH 及び K、Na、Ca、Si、Al、Mg、S、C、Cl の元素濃度が測定されている。

セメント	冻扣	液固比	温度	日序文	口下中間+	参考
系材料	祝久作日	(kg/kg) *	(°C)	又心希	<b>火心时间</b>	文献
OPC	IEW	$(0.45 +) 0.5 \rightarrow 622$	Room	Single batch	28.3 d	[1]
OPC	IEW	0.2  ightarrow 3000	Room	Flow through	≈1100 d	[2]
OPC	IEW	(0.7 +) 10 → 9775	Room	Single batch	53 w	[3]
OPC	IEW	(0.45 +) 10 → 1000	Room	Single batch	48 d	[4]
OPC	IEW & SW	(0.5 +) 2 → 1000	Room	Single batch	7 m	[5]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 1 \rightarrow 10$	Room	Single batch	4 m	[6]
OPC	IEW & SW	(0.5 +) 100 → 3000	Room	Single batch	1 y	[7]
HFSC424	IEW	(0.4 +) 2	Room	Single batch	63 d	[8]
HFSC424	IEW & SW	(0.5 +) 10 → 500	Room	Single batch	1 y 6 m	[9]
	IEW & SW	(0.5, 1.2)	Room	Single batch	1 y	[9]
HFSC424	IEW	(0.5 +) 100 → 3000	Room	Single batch	1 y 6 m	[10]
HFSC424	IEW	(0.4 +) 5	Room	Single batch	5 y 1 m	[11]
HFSC424	IEW	(0.5 +) 2 → 1000	Room	Single batch	10 m 3 w	[12]
HFSC424	IEW & SW	(0.5 +) 2 → 1000	Room	Single batch	7 m	[5]
HFSC424	IEW	(0.5)	Room	Single batch	1 y	[13]
HFSC424	IEW	(0.5 +) 1 → 10	Room	Single batch	4 m	[6]

表 2-1 OPC 及び HFSC424 の水和・変質試験

\*括弧内の値は初期水和期間における液固比を示す。<sup>†</sup>初期水和期間とその後の溶脱を含む:d=日、w= 週、m=月、y=年。参考文献:[1] (Mihara et al., 1997).[2] (Berner, 2004; Pfingsten and Shiotsuki, 1998).[3] (Haga et al., 2002). [4] (Sugiyama and Fujita, 2006).[5] (日本原子力研究開発機構, 2013). [6] (日本原子力研究開発機構, 2016).[7] (日本原子力研究開発機構, 2018).[8] (Iriya et al., 2001).[9] (Kamei et al., 2008).[10] (Kamei et al., 2010).[11] (Seno et al., 2016).[12] (日本原子力研究開発機 構, 2012).[13] (日本原子力研究開発機構, 2017)。

### 3. モデル開発手法

地球化学モデルにより OPC と HFSC424 の水和・変質試験における固相・液相の変化を解析 した。地球化学モデルは、可能であれば実験データを元に構築し、地球化学計算プログラム PHREEQC v3.4.6(Parkhurst and Appelo, 2013)で使用可能な形で作成した。解析には原子力機 構が開発した熱力学データベース(JAEA TDB)を用いた(Walker et al., 2016a)。

### 3.1 OPC 及び HFSC の水和

表 3-1 の OPC クリンカー、シリカフューム、フライアッシュの酸化物組成及び強熱減量(LOI) を基に、ノルム計算(一定の規則によって仮想的な鉱物組成を算出)によって OPC クリンカー、シ リカフューム、フライアッシュの未水和鉱物組成を決定した(表 3-2)。

酸化物組成*	OPC(wt%)	SF(wt%)	FA(wt%)
SiO <sub>2</sub>	21.57	92.80	55.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.30	0.69	26.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.76	1.43	4.75
CaO	64.30	0.44	4.34
MgO	1.95	0.77	0.92
SO₃	1.95	<0.01	0.21
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.24	0.63
K <sub>2</sub> O	0.46	1.23	0.69
CO <sub>2</sub>	0.365 †	0	0
LOI (950°C)	0.73	2.31 ‡	3.00 <sup>§</sup>
合計	98.915 ª	99.92	96.74

表 3-1 OPC、シリカフューム(SF)、フライアッシュ(FA)の酸化物組成及び強熱減量(LOI)

\*微量酸化物(SrO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, MnO, etc)は無視した。<sup>†</sup>強熱減量(LOI)の 50%を CO<sub>2</sub> と仮定した (Hewlett, 2003; Le Saoût et al., 2013; Lothenbach et al., 2008; Pelletier-Chaignat et al., 2011;

Schöler et al., 2015)。<sup>‡</sup>H<sub>2</sub>O に対応。<sup>§</sup>グラファイト等の炭素に対応。<sup>a</sup>強熱減量(LOI)を除外した値。

OPC のノルム計算では、酸化物と硫酸塩の K と Na の分配は既往のデータに基づいている (Taylor, 1987)。フライアッシュのノルム計算では、XRD の測定値(ムライト 16.2wt%、クォーツ 7.56wt%)に表 3-1 の合計重量分率 96.74wt%を掛けることでムライト、クォーツの重量分率を算 出した。その他の計算方法の詳細については平成 29 年度処分システム評価確証技術開発報告書 を参照のこと(日本原子力研究開発機構, 2018)。

表 3-2 OPC、シリカフューム(SF)、フライアッシュ(FA)の未水和鉱物組成

OPC		SF		FA	
Component *	wt.%	Component *	wt.%	Component *	wt.%
C3S	52.23	SiO2(am)	92.80	Mullite	15.97
C2S_beta	22.38	Corundum	0.69	Quartz	7.45
C3A	9.37	Lime	0.44	Anhydrite	0.35
C4AF	8.40	Na2O(s)	0.24	Graphite	2.96
Calcite	0.83	Hematite	1.43	FA_glass <sup>†</sup>	70.01
Anhydrite	2.46	K2O(s)	1.23	Total	96.74
K2SO4(s)	0.77	Periclase	0.77		
Na2SO4(s)	0.27	SO3-beta §	0.01		
K2O(s)	0.05	H2O	2.31		
Na2O(s)	0.14	Total	99.92		
Perilcase	1.9500				
Total	98.915				

\*JAEA TDB(v2018)における鉱物名。<sup>†</sup>フライアッシュガラス(FA\_glass)の化学組成は 1kg/mol 当た り(K<sub>2</sub>O)<sub>0.0765</sub>(Na<sub>2</sub>O)<sub>0.1612</sub>(CaO)<sub>1.3108</sub>(MgO)<sub>0.5568</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1.3872</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1830</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>11.9195</sub>, FA\_Glass の総量は Anhydrite への SO<sub>3</sub> 配分と酸化物総量 96.74wt%に対するスケーリングにより減少。<sup>§</sup>最大値に対応。

OPC		Н	FSC424	
Component (A-Z) *	moles	Component (A-Z) *	moles	Source
Anhydrite	0.1807	Anhydrite	8.2633 × 10 <sup>-2</sup>	OPC + FA
C2S_beta	1.2995	C2S_beta	0.5198	OPC
C3A	0.3470	C3A	0.1388	OPC
C3S	2.2905	C3S	0.9162	OPC
C4AF	0.1728	C4AF	6.9135 × 10 <sup>-2</sup>	OPC
Calcite	0.0829	Calcite	3.3175 × 10 <sup>-2</sup>	OPC
K2O(s)	0.0049	Corundum	1.3535 × 10⁻²	SF
K2SO4(s)	0.0440	FA_glass	2.5483 × 10 <sup>-2</sup>	FA
Na2O(s)	0.0231	FA_glass (unreacted)	0.2546	FA
Na2SO4(s)	0.0189	Graphite	0.9949	FA
Periclase	0.4838	Hematite	2.2052 × 10 <sup>-2</sup>	SF
Total mass (kg)	0.9891 †	K2O(s)	2.8069 × 10 <sup>-2</sup>	OPC + SF
		K2SO4(s)	1.7580 × 10 <sup>-2</sup>	OPC
		Lime	1.5693 × 10 <sup>-2</sup>	SF
		Mullite	0.1697	FA
		Na2O(s)	1.6973 × 10 <sup>-2</sup>	OPC + SF
		Na2SO4(s)	7.5510 × 10⁻³	OPC
		Periclase	0.2317	OPC + SF
		Quartz	0.4962	FA
		SiO2(am)	2.5762	SF
		SiO2(am) (unreacted)	0.5128	SF
		SO3_beta	2.4980 × 10 <sup>-4</sup>	SF
		Total mass (kg)	0.9831 †	
IAEA TDB(v2018)で≜	まえられている	鉱物名。未反応の構成要素は	、181日間の水和	後のポゾラント

表 3-3 OPC、HFSC424 の未水和鉱物組成

\*JAEA TDB(v2018)で与えられている鉱物名。未反応の構成要素は、181 日間の水和後のポゾラン反応率を反映(SF=83.4%, FA=9.1%)反映。<sup>†</sup>全質量は 1kg 未満(酸化物の合計が 1kg 未満のため)。

表 3-2 の OPC、シリカフューム、フライアッシュの重量分率を基に、HFSC424 の未水和鉱物 のモル濃度を算出した(表 3-3)。HFSC424 中の Anhydrite は OPC とフライアッシュに含まれる 分を単純に加算した。K2O(s)等についても同様である。

表 3·3 の未水和鉱物 1kg を液固比 0.5、20℃で混合することにより、OPC と HFSC424 の水 和反応を PHREEQC でシミュレートした。ポゾラン反応率は HFSC424 の水和試験(182 日)の測 定値を参照し、フライアッシュ 9.1%、シリカフューム 83.4%とした。

C-S-H ゲルの化学組成の変化や溶解挙動は、Ca/Si 比=0.55, 0.65, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 1.15, 1.25, 1.35, 1.45, 1.55, 1.65の一連の離散化固相によって記述した(Walker et al., 2016b)。C-S-H ゲルの各離散化固相に対し、二項 Margules 式を用いて熱力学特性を割り当てた (Anderson and Crerar, 1993)。



図 3-1 Ca/(Al+Si)の関数として示した[a] Al/Si = 0.05 (mol/mol) [b] Al/Si = 0.1 (mol/mol)の C-A-S-H ゲルの logK<sub>sp</sub>。報告されているデータに基づいて logK<sub>sp</sub>を計算し(シンボル)、理想的固 溶体としてフィッティングした(実線)。参考文献: [1] (Haas and Nonat, 2015). [2] (L'Hôpital, 2014). [3] (Myers, 2015). [4] (Roosz, 2015).

Composition			
Ca/(Al+Si)	Al/Si	Dissolution reaction	IOG K <sub>sp</sub> *
0.80	0.05	$(CaO)_{0.84}(AI_2O_3)_{0.025}(SiO_2)(H_2O)_{1.915} = 0.84 Ca^{2+} + 0.05 AI(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.63 OH^-$	-7.9742
0.85	0.05	(CaO) <sub>0.8925</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.025</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>1.9675</sub> = 0.8925 Ca <sup>2+</sup> + 0.05 Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 0.735 OH <sup>-</sup>	-8.3916
0.90	0.05	(CaO) <sub>0.945</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.025</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2.02</sub> = 0.945 Ca <sup>2+</sup> + 0.05 Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 0.84 OH <sup>-</sup>	-8.8009
0.95	0.05	(CaO) <sub>0.9975</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.025</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2.0725</sub> = 0.9975 Ca <sup>2+</sup> + 0.05 Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 0.945 OH <sup>-</sup>	-9.2030
1.00	0.05	$(CaO)_{1.05}(Al_2O_3)_{0.025}(SiO_2)(H_2O)_{2.125} = 1.05 Ca^{2+} + 0.05 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 1.05 OH^-$	-9.5982
1.05	0.05	(CaO) <sub>1.1025</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.025</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2.1775</sub> = 1.1025 Ca <sup>2+</sup> + 0.05 Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 1.155 OH <sup>-</sup>	-9.9866
0.8	0.1	$(CaO)_{0.88}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H2O)_{2.03} = 0.88 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4 + SiO(OH)_3 + 0.66 OH^-$	-8.6722
0.85	0.1	$(CaO)_{0.935}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H_2O)_{2.085} = 0.935 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.77 OH^-$	-9.1056
0.9	0.1	$(CaO)_{0.99}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H2O)_{2.14} = 0.99 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4 + SiO(OH)_3 + 0.88 OH^-$	-9.5311
0.95	0.1	$(CaO)_{1.045}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H_2O)_{2.195} = 1.045 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4 + SiO(OH)_3 + 0.99 OH^-$	-9.9493
1	0.1	$(CaO)_{1.1}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H_2O)_{2.25} = 1.1 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 1.1 OH^-$	-10.3607
1.05	0.1	$(CaO)_{1.155}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H_2O)_{2.305} = 1.155 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 1.21 OH^-$	-10.7652

表 3-4 C-A-S-H ゲルの化学組成、溶解反応式および logKsp

\*丸め誤差を避けるため logKsp 値は小数点以下4桁まで記載した。

HFSC424の水和・変質を記述するための暫定的な C-A-S-H ゲル溶解度モデルを開発した。この C-A-S-H ゲル溶解度モデルは、Al/Si = 0.05 or 0.1, Ca/(Al+Si) = 0.6 or 1.4 の端成分を含む二成分理想固溶体に基づいている。図 3-1 に示すように、端成分の溶解度積  $K_{sp}$  は、20-23<sup>°</sup>Cで測定されている C-A-S-H ゲルの溶解度データに由来する対数溶解度積に合致するように設定した (Haas and Nonat, 2015; L'Hôpital, 2014; Myers, 2015; Roosz, 2015)。次に、Ca/(Al+Si) = 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00, 1.05, Al/Si = 0.05 or 0.1 の一連の離散化 C-A-S-H 相について溶解反応式および log $K_{sp}$ の値を設定し、PHREEQC で使用可能な形式でまとめた(表 3-4)。

C-S-H ゲルや C-A-S-H ゲルによるアルカリ成分(K, Na)の取り込みについては、K 濃度、Na 濃度が 1mmol/L 以上、液固比 10 以下の領域で pH に対する影響が大きく、液固比 10 以上では解析結果にほとんど影響を与えない。従来はアルカリ成分の取り込みは C-S-H ゲル吸着モデル(表面錯体モデル)によって記述されていた(日本原子力研究開発機構, 2015; 2016; 2017; 2018)。しかし、表 3-5 に示すように、C-S-H ゲル吸着モデルには多くの課題が残されている。そこで、今年度は C-S-H ゲルによる K と Na の取り込みを記述するための代替手段として、分配係数  $R_d$ (mL/g)を用いることとした(Hong and Glasser, 1999)。

$$R_d = {b 相の元素濃度 (mmol/g) \over 液相の元素濃度 (mmol/mL)}$$
 (3-1)

セメント系材料のモデル研究において  $R_d$  値を使用した事例が既に報告されている(Kawabata and Yamada, 2015; Lothenbach and Winnefeld, 2006)。現状では、OPC や HFSC の間隙水中の K 濃度、Na 濃度を再現するためには、 $R_d$  値を用いるのが最適であった。

問題点	詳細
C-S-H ゲル相の数	Ca/Si 比固定の1つの C-S-H ゲル相のみを使用すべきである(Ca/Si 比
	=0.55-1.65の離散化固相に対して吸着反応を定義するのではなく、例
	えば Ca/Si 比=1.0 等で固定する)。
化学組成や溶解度の変化	C·S·H ゲルの化学組成や溶解度の変化は吸着・脱離反応で記述すべき
	である。したがって、Ca や Si を含む化学種の吸着・脱離を含まなく
	てはならない。
C-A-S-H ゲル	従来の吸着モデルは C-S-H ゲルに対するものであるが、C-A-S-H ゲル
	に対する拡張が必要である。現在、C-A-S-H ゲルのアルカリ成分取り
	込みに関する実験データはほとんどない。
未考慮の液相種	従来の吸着モデルは、CaOH+など濃度の高い液相種の収着について未
	考慮である。
$\log K$	吸着反応の平衡定数 logK は固定すべきである(従来は経験式として記
	述)。
アルカリ収着の pH に対す	K+や Na+の吸着に伴う脱プロトン化反応は pH に強い影響を与える。
る影響	K/Na 取り込みと pH のバランスを取るのは非常に難しい。
Ca 吸着反応	Ca の吸着反応を含めることにより、C-S-H ゲル離散化固相における
	Ca/Si 比の増減と重複が生じる(Walker et al., 2016b)。
比表面積	合成 C-S-H ゲルの比表面積は 100m²/g 以下だが、実際のセメント系に
	おける C-S-H ゲルの比表面積は 200m²/g 以上である。したがって、本
	来は実際のセメント系において合成 C-S-H ゲルから得られた logK値
	は使用できない。
二種類の収着サイト	C-S-H ゲルは二種類の吸着サイト(架橋四面体、層間)を持つことが知
	られており、これらは区別する必要がある。

表 3-5 従来の C-S-H ゲル吸着モデルの問題点

#### 3.2 OPC 及び HFSC の変質

イオン交換水中・人工海水中のOPC・HFSC424の変質モデルの出発点として水和シミュレーションの計算結果を使用した。OPCとHFSC424の初期水和物組成に対し、PHREEQCを用いて液固比10000までのイオン交換水または人工海水と平衡にした。

XRD によって観察された炭酸カルシウムや M-S-H ゲルの生成(日本原子力研究開発機構, 2013)を説明するために、追加の二次相をシミュレーションに含めた。M-S-H ゲルの化学組成や 溶解度の変化は、Mg/Si 比 0.6-1.5 の離散化固相によって記述した(日本原子力研究開発機構, 2018)。各離散化固相に対する熱力学特性は三項 Guggenheim 式によって割り当てた(Glynn, 1990)。

# 4. 結果と考察

# 4.1 OPC の水和

実験的に同定されている OPC の水和物ならびに、PHREEQC で計算した水和物組成・間隙水 組成を表 4-1 に示す。この結果を元にまとめた OPC の水和の主な特徴を表 4-2 に示す。

~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~					
Component	Identified/	H30	H29	H28 §	
	measured? *		[1]	[2]	
Portlandite	0	3.71	3.63	3.33	
CSH165 <sup>†</sup>	0	3.26	3.29	2.57	
(K in C-S-H gel) <sup>†</sup>	Х	1.92 × 10 <sup>-2</sup>	2.79 × 10 <sup>−2</sup>	4.26 × 10 <sup>−2</sup>	
(Na in C-S-H gel) <sup>†</sup>	Х	1.25 × 10 <sup>-2</sup>	2.47 × 10 <sup>−2</sup>	3.71 × 10 <sup>−2</sup>	
Monosulfate_Al	0	0.21	0.24	Х	
Ettringite	Х	Х	Х	0.06	
Monocarbonate_Al	Х	0.08	0.08	Х	
Katoite_AISi08 <sup>‡</sup>	0	0.23	0.19	0.12	
Katoite_FeSi084 <sup>‡</sup>	0	0.17	0.17	Х	
Katoite_Fe	Х	Х	Х	0.13	
Brucite	Х	0.48	0.48	0.37	
pН	13.60	13.55	12.82	13.35	
ÂI	0.09	0.14	0.03	0.02	
С	Х	0.03	1.43 × 10 <sup>–</sup>	9.09 × 10 <sup>-8</sup>	
Са	1.94	1.14	16.8	1.43	
CI	Х	Х	Х	9.09 × 10 <sup>−8</sup>	
Fe	< 2 × 10 <sup>-4</sup>	5.41 × 10 <sup>–₅</sup>	9.37 × 10 <sup>−6</sup>	7.08 × 10⁻⁵	
К	182	171	342	150	
Mg	< 8 × 10 <sup>-4</sup>	1.75 × 10⁻⁵	1.04 × 10 <sup>−4</sup>	2.24 × 10⁻⁵	
Na	195	192	290	127	
S	0.96	0.97	0.04	2.67	
Si	0.05	0.11	0.02	0.05	

表 4-1 OPC の水和物組成と間隙水組成

\* O:XRD で同定されている。X:同定されていない。<sup>†</sup>H30 の C-S-H ゲルの模擬組成: (CaO)<sub>1.65</sub>[(K<sub>2</sub>O)<sub>0.0030</sub>(Na<sub>2</sub>O)<sub>0.0041</sub>](SiO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2.12</sub>。<sup>‡</sup>シリカ質カトアイトの組成はまだ確認されていない。 <sup>§</sup>H28 に手動で割り当てられた水和物組成。間隙水組成は L/S = 0.2 として計算されている。参考文 献:[1](日本原子力研究開発機構, 2017).[2](日本原子力研究開発機構, 2018)。

項目	
水和物組成	計算結果は XRD により同定された OPC の水和物とよく一致した。例外は、計
	算結果におけるモノカーボネートおよびブルーサイトの生成である。これらの
	水和物は実験的に確認することが困難であるが、OPC の C および Mg 成分を説
	明するために計算から除外することは難しい。モノサルフェートとエトリンガ
	イトの両方を沈殿させる設定としたが、水和 OPC 中の S 含有鉱物はモノサル
	フェートと正しく計算された。シリカ質ハイドロガーネットは可変組成の固溶
	体である可能性が高いので確認が必要である。
<b>C-S-H</b> ゲルの組成	K/Na の取込みにより(CaO)1.65[(K2O)0.0030(Na2O)0.0041](SiO2)(H2O)2.12となった。
	K=0.0060, Na=0.0082 とモル数は非常に少ないが、これらは OPC 間隙水の pH
	に有意な影響を及ぼす。
<b>C-A-S-H</b> ゲル	C-A-S-H ゲルは OPC の水和のモデル化において重要ではない。
間隙水組成	OPC 間隙水中の pH と元素濃度の計算値は、Mg と Fe の濃度が検出限界以下で
	あることを含め、実験結果と非常によく一致していた。Kd,Kの改良によって pH
	および K 濃度がさらに改善され得る。
pH, K/Na 濃度	高濃度の K/Na は、OPC 間隙水中の pH をコントロールする(表 4-1)。したがっ
	て、K/Na 濃度ならびに pH が一致するように、C-S-H ゲルによる K/Na の取込
	みを考慮に入れるための反応機構を含めることが必要である。
C-S-H ゲルによる	K/Na 濃度は、C-S-H ゲルによる K/Na の取込みを説明するために Kdを使用して
アルカリ成分取込	コントロールした。計算に使用された値(Kd,K = 0.037, Kd,Na = 0.045)は、
み( <b>K</b> d)	Hong(1999)によって報告された値より有意に低かった。OPC 間隙水及び C-S-
	H ゲル組成に対する Ka値についてさらなる試験が必要である。
過去のモデルとの	H30の OPC 水和の計算結果、H29/H28 に比べて有意に改善された(表 4-1)。
違い(H28, H29 &	H29の計算結果は、C-S-H ゲル収着モデルが間隙水組成に対して適合していな
H30)	かったことを意味する。H28の計算結果は、水和過程が考慮されていないため
	水和物の集合体は熱力学的平衡になく、C-S-H ゲル収着モデルのパラメータ化
	の制限がないにもかかわらず間隙水組成は実験値と若干ずれている。

表 4-2 OPC の水和の主な特徴

# 4.2 イオン交換水中の OPC の変質

イオン交換水中で変質した OPC の粉末 XRD パターンを図 4-1 に示す。OPC 浸出液の pH お よび元素濃度の実験値と計算値を図 4-2 に示す。これらの結果を元にまとめたイオン交換水中に おける OPC の変質の主な特徴を表 4-3 に示す。



図 4-1 液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の増加に伴うイオン交換水中の OPC の粉末 XRD パターンの変化。



図 4-2 イオン交換水中における OPC の水和(L/S = 0.5)および変質(L/S < 1000)後の pH 及び 元素濃度(mmol/L)。液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の関数として表示。[a] pH, [b] K (H29 モデル の K 濃度は 342mmol/L で開始), [c] Na (H29 モデルの Na 濃度は 290mmol/L で開始), [d] Ca, [e] Mg, [f] Al, [g] Fe (データなし、検出限界(BDL)以下), [h] Si, [i] S, [j] C (データなし、未測定 (NM)), [k] Cl (データなし、未測定)。シンボルは実験値、実線は計算値。[l]は PHREEQC 及び

JAEA TDB (v2018)を用いて計算された鉱物集合体の変化を示す。P: Portlandite, Ms: Monosulfate, Mc: Monocarbonate, Kt: Katoite-(Al,Fe,Si), C-S-H: C-S-H ゲル, B: Brucite, E: Ettringite-Al, Fh: Ferrihydrite。参考文献: [1] (Mihara et al., 1997). [2] (Berner, 2004; Pfingsten and Shiotsuki, 1998). [3] (Haga et al., 2002). [4] (Sugiyama and Fujita, 2006). [5] (Walker and Yui, 2009). [6] (日本原子力研究開発機構, 2013). [7] (日本原子力研究開発機構, 2017). [8] (日本 原子力研究開発機構, 2018). [9] H28 model (日本原子力研究開発機構, 2017). [10] H29 model (日本原子力研究開発機構, 2018). [11] H30 model。
表 4-3 イオン交換水中の OPC の変質の主な特徴

項目	特徴
水和物組成	XRD により同定された鉱物組成の変化(図 4-1)は、計算と概ね一致していた(図
	4-2 [I])。例外は、Mg含有相(ブルーサイト、ハイドロタルサイト)、C含有相(モノ
	カーボネート)、カトアイト(Al, Si, Fe)の消失後の L/S > 1950 におけるフェリハイ
	ドライトの生成であった。
ポルトランダイト	ポルトランダイトの溶解は、K/Na 濃度が高いために L/S < 10 では抑制され、Ca
の溶解	濃度が低くなった(図 4-2 [d])。ポルトランダイト平衡では、t = 20℃で pH = 12.6
	及び Ca 濃度 = 21mmol/L となり、L/S 比は約 10~180 である(図 4-2 [a,d])。ポル
	トランダイトの溶解は L/S < 300 で観測され、計算では L/S = 180 で消失した。
<b>C-S-H</b> ゲルの組成	C-S-H ゲルのアルカリ含有率は L/S 比の増加と共に減少した。初期 Ca/Si 比 1.65
	は、ボルトランダイト消失後に減少し始めた。調和溶解は L/S > 5300 において、
	Ca/Si比 0.90 で達成された。
C-A-S-H ケル	C-A-S-H ケルは、Ca/Al/Si 濃度の測定値と計算値の間の良好な一致を考えると、イ
	オン父換水中のOPC 変質モナルには不要と言える。たたし、これは実際の地下水 変に対火ではまたず。 OA OLI バル溶細度エゴルバウポナトは際にニューバン画で
	糸には当てはよらす、U-A-S-H グル溶解度モアルか完成されに際にアストか必要で
テノ井ルフ 」	のる。
モノリルノエート	エノリルノエートか $L/S$ 比の増加とともに依々にエトリンカイトに直き換えられ エルエニトボ VDD により強認されていて(図 $A$ 4) 亦化け非常に急激でなり ポ
からエドリンカイ	しているここか ARD により唯認されている(図 4-1)。 変化は非常に忌傲でのり、 $\eta$ $\eta$ L コンダイトの逃生に伴る $\eta$ L コンガイトの逃生に伴る $\eta$ L コンガイトの $\eta$ J $\eta$ $\eta$
カトアイト	$\nu$ トノンタイトの伯大に任う $\rho$ Пの低下と関連していると計算された(因 4-2 [d,1])。
ル F / 1 F	$\mathcal{D}$ トノイトは全温で水相した OPC の ARD ハターンに現れる(図 4-1)。 止催な組成 はて明だが故て字教かと 世空できて、しかし、現在世空されていて知識は ALL C:
	は小功にが俗子足数から推足できる。しかし、現住推足されている組成は AI こ SI のひに限定されており $E_0$ を今めたければたらたい
滚 滅 組 成	<b>Fo</b> 濃度が絵出限界以下であることを今め(図 $I_2$ [a]) nH や元素濃度の変化け実験
	「 $C $ ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
	「これ $x < x < x < x < x < x < x < x < x < x $
	定可能とシミュレートされた(図 4-2 [e ll). しかし、XRD では Mg 含有相はブルー
	サイトではなくハイドロタルサイトと同定されている(図 4-1)。計算結果を検証す
	るためには、C と Cl の濃度を測定する必要がある(図 4-2 [i,k])。
K/Na 濃度	K/Na 濃度は希釈によって減少し(図 4-2 [b.c])、L/S 比が 10 未満の場合には pH を
	コントロールする上で重要になる。OPC 間隙水において非常に重要であった Ka
	は、L/S 比が 10 を超える場合は重要ではない。これらが実際の地下水系に当ては
	まる場合、実験的に確認する必要がある。
陰イオン性元素の	陰イオン性元素 Al, Fe, Si, S, C の濃度(図 4-2 [f-i])はすべて Ca 含有相によって緩
濃度 #1	衝されているため、ポルトランダイトの溶解が抑制される領域(L/S < 10)、平衡領
	域(L/S = 10-180)、消失領域(L/S > 180)の影響を直接的に受ける。
陰イオン性元素の	L/S > 180 における陰イオン性元素 Al, Fe, Si, S, C の濃度の増加及びそれに続くピ
濃度 #2	ークは、ポルトランダイト、カトアイト、エトリンガイト、モノサルフェートの
	消失を伴う。
過去のモデルとの	H30の計算結果は、H29/H28よりも大幅に改善されている。H29モデルは、L/S <
違い (H28, H29 &	10 において元素濃度に影響する C-S-H ゲル収着モデルに問題があった。H28 モデ
H30)	レは間隙水組成を予測できず、経験的な C-S-H ゲル収着モデルを含んでおり、初
	期水和物が熱力学的に不安定であり、モノサルフェートではなくエトリンガイト
	を使用していた。

# 4.3 人工海水中の OPC の変質

人工海水中で変質した OPC の粉末 XRD パターンを図 4-3 に示す。OPC 浸出液の pH および 元素濃度の実験値と計算値を図 4-4 に示す。これらの結果を元にまとめた人工海水中における OPC の変質の主な特徴を表 4-4 に示す。



図 4-3 液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の増加に伴う人工海水中の OPC の粉末 XRD パターンの変 化。M-S-H ゲルは、20, 27, 35, 60 20 CuKa を中心とする幅広いピークを有する(Bernard et al., 2017)



図 4-4 イオン交換水中における OPC の水和(L/S = 0.5)および人工海水中における変質(L/S < 10000)後の pH 及び元素濃度(mmol/L)。液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の関数として表示。[a] pH, [b] K, [c] Na, [d] Ca, [e] Mg, [f] AI (データなし、検出限界(BDL)以下), [g] Fe (データなし、検出限界(BDL)以下), [h] Si, [i] S, [j] C, [k] Cl。シンボルは実験値、実線は計算値。[1]は PHREEQC 及び JAEA TDB (v2018)を用いて計算された鉱物集合体の変化を示す。P: Portlandite, Ms: Monosulfate, Mc: Monocarbonate, Kt: Katoite (AI,Fe,Si), C-S-H: C-S-H gel, B: Brucite, Fs: Friedel's Salt, E: Ettringite, Ht: Hydrotalcite, M-S-H: M-S-H ゲル, Fh: Ferrihydrite, Cc: Calcite。参考文献: [1] (日本原子力研究開発機構, 2013). [2] (日本原子力研究開発機構, 2017). [3] (日本原子力研究開発機構, 2018). [4] H28 model (日本原子力研究開発機構, 2017). [5] H29 model (日本原子力研究開発機構, 2018). [6] H30 model。</li>

項目	特徴
水和物組成	XRD で同定された L/S = 30→100 における鉱物群の変化(図 4-3)は、計算結果と
	よく一致していた(図 4-4 [I])。例外は、石膏とアラゴナイトの生成(図 4-3)は計算
	では予測されておらず、モノカーボネート、ブルーサイト(OPC 初期水和物とし
<b>•</b> •• ••••	て)、フェリハイドライト(図 4-4 [I])は XRD では観察されなかった。
Ca → Mg 鉱物	文配的な Ca 含有 OPC 水和物(ホルトフンタイト、モノサルフェート、モノカー
	ホネート、カトアイト、 $(-S-H ) / \mu$ はすべく $L/S = 100$ (溶解した(図 4-3、図 4.4 m) その後 Co は岸融セルシウトの継続的な沖配に上って消费され、依頼知
	4-4 [I])。その後、 $Cd$ は灰酸 $\mu\nu$ ンワムの一種就的な化酸によって相負され、動物組 成け二次 $Ma$ 今右錠物のブルーサイト ハイドロタルサイト $MSH ゲルの沈殿$
	[ [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
	1/S 比が 300 を超えると 炭酸カルシウムとしてカルサイト 次いでアラゴナイ
	トが沈殿した(図 4-3)。計算結果ではカルサイトのみが沈殿した(図 4-4 [1])。高
	L/S 比では、計算では Mg 含有鉱物が L/S≒7700 で溶解し、カルサイトと微量の
	フェリハイドライトのみが残っていた(図 4-4 [1])。
塩素の影響	人工海水中の OPC は塩化物の影響を受けやすい。L/S 比が 100 未満でモノサルフ
	ェートとカトアイトが減少し、フリーデル氏塩とエトリンガイトが沈殿する(図
	4-3、図 4-4 [l])。これらの反応により、OPC の質量分率が大幅に増加する(図 4-4
	[I])。pH はカトアイトの溶解による OH の放出によってわずかに上昇した(Honda
	et al., 2009)。
マグネシウムの影	人工海水中の OPC はマグネシウムの影響を受けやすい。ポルトランダイトと C-
響	S-H ゲルの溶解による Ca 濃度の上昇や、フリーデル氏塩とエトリンガイトを含
	む Ca 含有セメント水和物の急速な減少の後に、二次 Mg 含有鉱物の沈殿が見られ
出来の見郷	
灰酸の影響	カルサイトの祝殿は八上海水中の灰酸と Mg 鉱物祝殿によって放出された Ca か反   広した結果である
	$F_{e}$ 濃度が給出限界未満であること(図 4-4 [d])を含め $hH$ や元素濃度の変化け実験
阳阳阳风	と計算でよく一致していた。しかし、実験では AI 濃度はすべての $L/S$ 比で検出限
	界以下であったが、計算では測定可能と予測された(図 4-4 [f])。計算結果を検証す
	るためには、C と Cl の濃度を測定する必要がある(図 4-4 [j,k])。
K/Na 濃度	K/Na 濃度は、人工海水中の濃度まで急速に変化し、OPC 変質において pH にほと
	んど影響を与えない。したがって、Kaは初期間隙水の K/Na 濃度に対して重要で
	あるが、その後は重要ではなかった。
高 Ca 濃度	L/S = 10~100 で Ca 濃度が 60mmol/L 上昇したのはマグネシウムの影響である。
	これは置換あるいはイオン交換反応ではなく、溶解沈殿反応である。溶けにくい
	Mg含有相が沈殿すると、人工海水に対して Mg 濃度が大幅に減少し(図 4-4 [e])、
	溶解性の高い C-S-H ゲルが溶解することで Ca 濃度が増加する(図 4-4 [d])。 Ca 濃
	度の上昇と同時に C-S-H ケルか急速に減少する(図 4-4 [I])。
人上海水濃度への	Ca 含有 OPC 動物か $L/S = 100$ で減少した後、pH および元素濃度は人工海水の値
凹炉	に近ついた。したかつし、Mg 呂有鉱物は、AI 及び SI を除いし、元素濃度をコン トロールオストでほとんど効果がない
過去のモデルとの	H30の計算結果は H29/H28からあろ程度改善された H29の C-S-H ゲル収着モ
這い(H28, H29 &	デルの問題により、10以下の $L/S$ 比における予測値は信頼できないものであった
H30)	(図 4-4 [a-k])。H28 の C-S-H ゲル収着モデルは経験的なものであり、水和渦程が
,	考慮されておらず、L/S < 1 の間隙水組成を予測することができなかった(図 4-4
	[a-k])。また、L/S < 10 における S 濃度も上手く計算できなかった(図 4-4 [i])。

表 4-4 人工海水中の OPC の変質の主な特徴

## 4.4 HFSC424 の水和

実験的に同定されている HFSC424 の水和物ならびに、PHREEQC で計算した水和物組成・間 隙水組成を表 4-1 に示す。この結果を元にまとめた HFSC424 の水和の主な特徴を表 4-2 に示 す。

Component	Identified/	H30	H29	H28 §
	measured? *		[1]	[2]
C <sub>0.95</sub> SH <sub>1.4167</sub> <sup>†</sup>	0	0.06	3.66	3.70
C <sub>1.00</sub> SH <sub>1.4667</sub> <sup>†</sup>	0	Х	0.28	Х
C <sub>0.99</sub> A <sub>0.05</sub> SH <sub>2.14</sub> <sup>†</sup>	0	1.36	Х	Х
C <sub>1.045</sub> A <sub>0.05</sub> SH <sub>2.195</sub> <sup>†</sup>	0	2.90	Х	Х
(K in C-S-H gel) <sup>†</sup>	Х	7.35 × 10⁻²	7.52 × 10 <sup>−2</sup>	7.39 × 10 <sup>-2</sup>
(Na in C-S-H gel) †	Х	4.45 × 10 <sup>-2</sup>	3.72 × 10 <sup>−2</sup>	4.35 × 10 <sup>-2</sup>
Ettringite	0	0.03	0.04	0.03
Calcite	Х	0.03	Х	Х
Katoite_AISi08	Х	Х	0.21	8.38 × 10 <sup>-4</sup>
Katoite_FeSi134	Х	Х	Х	0.06
Hydrotalcite_M4A	Х	Х	Х	0.05
Brucite	Х	0.25	0.25	Х
Fe(OH) <sub>3(mic)</sub>	Х	0.15	0.15	Х
FA_glass <sup>‡</sup>	0	0.25	0.27	Х
Mullite <sup>‡</sup>	0	0.15	0.15	Х
Quartz <sup>‡</sup>	0	0.50	0.50	Х
Graphite <sup>‡</sup>	Х	1.00	1.00	Х
Silica fume <sup>‡</sup>	0	0.51	0.78	Х
Corundum <sup>‡</sup>	Х	0.01	0.01	Х
Hematite <sup>‡</sup>	Х	0.02	0.02	Х
рН	11.90	11.88	11.65	11.94
AI	0.05	2.35 × 10⁻³	0.42	0.20
С	0.06	0.02	1.30 × 10 <sup>-4</sup>	9.86 × 10 <sup>−8</sup>
Ca	3.0	2.6	10.9	0.80
CI	Х	0	0	7.30 × 10 <sup>-8</sup>
Fe	Х	8.14 × 10 <sup>–₅</sup>	4.81 × 10 <sup>–₅</sup>	5.00 × 10 <sup>-4</sup>
К	12.2	13.5	64.8	4.97
Mg	Х	2.41 × 10 <sup>-3</sup>	4.40 × 10 <sup>−3</sup>	4.27 × 10 <sup>-4</sup>
Na	19.1	17.0	64.5	8.07
S	12.3	14.4	0.06	2.32
Si	0.63	0.23	0.16	0.25

表 4-5 HFSC424 の水和物組成と間隙水組成

\* O:XRD で同定されている。X:同定されていない。<sup>†</sup>H30 の C-A-S-H ゲルの模擬組成: (CaO)<sub>1.0264</sub>(K<sub>2</sub>O)<sub>0.0085</sub>(Na<sub>2</sub>O)<sub>0.0052</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.0493</sub>(SiO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2.1673</sub>。<sup>‡</sup>未反応成分。<sup>§</sup>H28 に手動で割り当て られた水和物組成。間隙水組成は L/S=0.3 と仮定して計算されている。参考文献:[1](日本原子力研 究開発機構, 2017).[2](日本原子力研究開発機構, 2018)。



図 4-5 固相中の Ca/Si 比(mol/mol)の関数としての[a] K 及び[b] Na についての K<sub>d</sub> 値(mL/g)。 参考文献: [1] (Hong and Glasser、1999) (C-S-H ゲル). [2] OPC の計算値(表 4-2) (C-S-H ゲ ル). [3] HFSC424 の計算値(表 4-6) (C-A-S-H ゲル)。

項目	特徴
水和物組成	ムライト、石英、C-A-S-H ゲル、エトリンガイトが XRD により同定されてお
	り、これらはすべて正しく計算で予測された。計算結果には、カルサイト、ブル
	ーサイト、Fe(OH)3(mic)、グラファイト、コランダム、ヘマタイトを含む一連の
	未反応のシリカフューム、フライアッシュ鉱物が含まれていた(表 4-5)。未反応
	のシリカフューム及びフライアッシュガラスは、ポゾラン反応率の測定に基づい
	て一定量存在するが、非晶質であることは XRD では容易には判別できない。C-
	S-H ゲルと C-A-S-H ゲルの区別は XRD パターンのみに基づいて行うことはでき
	ず、他の分光法、例えば <sup>27</sup> AI核磁気共鳴やラマン・赤外分光法等を必要とする。
	エトリンガイトと一硫酸塩の両方が飽和状態になると沈殿することができ、モノ
	サルフェートとエトリンガイトの両方を沈殿させる設定としたが、水和 HFSC 中
	のS含有鉱物はエトリンガイトと正しく計算された。Fe(OH)3(mic)と C-A-S-H
	ゲルを計算に含めることで、カトアイト(Al, Fe, Si)は HFSC424 の水和をシミュ
	レートするために必要ではなくなった。
ポゾラン反応	HFSC424の水和中のシリカフュームとフライアッシュのポゾラン反応を記述す
	るためのモデルは、ヘミカーボネートの短期的な出現、ポルトランダイトの消
	失、最終的な C-A-S-H ゲルの組成、HFSC424 間隙水の pH と元素組成、地下水
	侵入前の処分場の設置と運用段階でそれらがどのように発生するかを予測するこ
	とができなければならない。
<b>C-A-S-H</b> ゲルの組	暫定モデルにおける C-A-S-H ゲルの組成は、Kaを用いた K/Na の取込みの記述に
成	より、(CaO)1.0264(K2O)0.0085(Na2O)0.0052(Al2O3)0.0493(SiO2)(H2O)2.1673 となった。
溶液組成	HFSC424の間隙水中のpHと元素濃度は実験と計算でよく一致した。例外は、AI
	と Si の濃度が上手く一致しなかったことである。これらの元素濃度はベントナイ
	トの間隙水の飽和状態と溶解挙動に影響を与える。
pH, K, Na, Ca, S 濃	HFSC424 間隙水の pH は主に K, Na, Ca, S の主要元素濃度によってコントロー
度	ルされているので、C-A-S-H ケルやエトリンガイトの溶解挙動や、K/Na の取込
	みを記述するために使用されるKuは重要なモアルバフメータである。
C-A-S-H ケルのア	C-A-S-H ケルについて HFSC424 の計算で用いた $K_d$ ( $K_d$ , K = 2.5 及び $K_d$ , Na = 1.2)
ルカリ取込みを記	は、合成 C-S-H ゲルについての報告値(Hong and Glasser, 1999)と一致した(図
述するための <b>K</b> d	4-5)。C-(A-)S-H ゲルのアルカリ含有量は、全てのモデル計算(H30, H29, H28)に
	おいて類似していた。公表されている低 Ca/Si 比の C-S-H ケル、C-A-S-H ケル及
	び低アルカリ性セメントに対する Koのさらなる試験が必要である。
過去のモデルとの	H30の計算結果は、H29/H28よりも大幅に改善されている。C-A-S-H ゲルがモデ
遅い(H28, H29 &	レルに含まれ、カトアイトは既に不要である。H29 モデルでは、C-S-H ゲル収着モ
H30)	アルの問題により、間隙水組成が実験と合致しなかった。H28モアルでは、未反
	心のンリカノューム及びファイチッシュの成分は無視され、C-S-H ゲル収着モデ
	レレは経験的であり、pH は実験と一致したが元素濃度は全く一致しなかった。

#### 表 4-6 HFSC424 の水和の主な特徴

#### 4.5 イオン交換水中の HFSC424 の変質

イオン交換水中で変質した HFSC424 の粉末 XRD パターンを図 4-7 に示す。C-A-S-H ゲル組 成の変化を図 4-8 に示す。HFSC424 浸出液の pH および元素濃度の実験値と計算値を図 4-9 に 示す。これらの結果を元にまとめたイオン交換水中における HFSC424 の変質の主な特徴を表 4-7 に示す。



図 4-6 液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の増加に伴うイオン交換水中の HFSC424 の粉末 XRD パタ ーンの変化



図 4-7 イオン交換水中の HFSC424 の C-A-S-H ゲル組成の変化。液体/固体(L/S)質量比(kg/kg) の関数として表している。[a] C-A-S-H ゲルモデルの成分: [i] C<sub>1.045</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.195</sub>, [ii] C<sub>0.99</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.14</sub>, [iii] C<sub>0.935</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.082</sub>, [iv] C<sub>0.88</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.03</sub>, [v] C<sub>0.95</sub>SH<sub>1.4167</sub> (Walker et al., 2016b)。[b] Ca/Si と Al/Si の比率。\*C<sub>0.95</sub>SH<sub>1.4167</sub> の存在により初期 Al/Si 比 0.099。[c] K/Si と Na/Si の比。



イオン交換水中における HFSC424 の水和(L/S = 0.5)および変質(L/S < 10000)後の pH 図 4-8 及び元素濃度(mmol/L)。液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の関数として表示。[a] pH, [b] K (H29 モ デルの K 濃度は 63mmol/L で開始), [c] Na (H29 モデルの Na 濃度は 63mmol/L で開始), [d] Ca (H29 モデルの Ca 濃度は 12.9mmol/L で開始), [e] Mg, [f] Al, [g] Fe (データなし、検出限界 (BDL)以下), [h] Si, [i] S, [j] C, [k] Cl。シンボルは実験値であり、凡例に示されるように、測定 前のポゾラン反応の日数を反映するように色分けされている。実線は計算値。[1]は PHREEQC 及び JAEA TDB (v2018)を用いて計算された鉱物集合体の変化を示す。MI: Mullite, Qt: Quartz, Gr: Graphite, SF: Silica fume (プロットで表示されていないコランダム、ヘマタイ トを含む), C-A-S-H: C-A-S-H ゲル, B: Brucite, E: Ettringite, Ht: Hydrotalcite, Fh: Ferrihydrite, Cc: Calcite。ブルーサイトは L/S < 2000 で微量に存在していたが、グラフスケールでは表示 されていない。参考文献:[1,3] (日本原子力研究開発機構, 2016). [2] (Iriya et al., 2001). [4] (日本原子力研究開発機構, 2013). [5] (日本原子力研究開発機構, 2012). [6] (日本原子力研究開 発機構, 2017). [7] (Kamei et al., 2008). [8] (Kamei et al., 2010). [9,10] (Seno et al., 2016). [11] H28 モデル (日本原子力研究開発機構, 2017). [12] H29 モデル (日本原子力研究開発機構, 2018). [13] H30 モデル。

表 4-7 イオン交換水中の HFSC424 の変質の主な特徴

項目	特徴
水和物組成	C-A-S-H ゲルとエトリンガイトからなる HFSC424 初期水和物は、イオン交換水中に
	おいて L/S ≤ 1000 では変化しないことが XRD により確認された(図 4-6)。計算では
	L/S = 1000 ではなく L/S = 226 (図 4-8 [I])でエトリンガイトが消失した。C-A-S-H ゲ
	ルを含めることで、モノサルフェート及びカトアイトは計算上必要なくなった。XRD
	で観察されなかった計算上の他の変化は、L/S = 1080 におけるカルサイトの存在と消
	失、L/S=2025 以降にハイドロタルサイトで置き換えられたブルーサイトの存在、L/S
	= 5854 における C-A-S-H ゲルの消失であった。
ポゾラン反応	現在の計算では考慮されていないが、HFSC424 がイオン交換水中で変質した後のポ
	ゾラン反応率を確認する必要がある。現在、シリカフュームとフライアッシュの両方
	が変質中は反応しないと仮定されており、これは変質試験が1ヶ月未満であれば合理
	的である。しかし、ポゾラン反応は何年にも渡って継続すると予想されるので、将来
	的には改訂されなければならない。さらに、ポゾラン反応率は、実験の粉砕過程によ
	って人工的に増加する可能性があり、また L/S 比上昇でも増加する可能性がある。
C-A-S-H ゲル	C-A-S-H ゲルの組成の変化を図 4-7 に示す。Ca/Si 比は、L/S 比が増加するにつれて
の組成	1.03 から 0.88 に減少したが、AI/Si 比はほぼ一定のままであった。AI/Si 比が一定な
	のは、C-A-S-H ゲルの溶解を記述するために使用された離散化固相の Al/Si 比が 0.1
	で一定なためである(表 3-4)。K/Si 比及び Na/Si 比は、L/S < 100 でほぼ一定であっ
	たが、その後ゼロ近くの値まで減少した。
S含有鉱物	モノサルフェートではなくエトリンガイトが XRD により S 含有鉱物として同定され
<u>\++\++</u> др. [\	た(図 4-6)。初めてエトリンガイトを計算で使用した(図 4-8 [I])。
溶液組成	Fe濃度が検出限界未満であること(図 4-8 [g])を含め、pHや元素濃度の変化は実験と
	計算でよく一致していた(図 4-8 [a,b,c,i])。計算された Ca, C 濃度は実験と同程度で
	あったが(図 4-8 [d,j])、Mg, Al, Si 濃度は小さかった(図 4-8 [e,f,h])。L/S = 5 において
	約 0.7mmol/L の CI 濃度が測定されたが、計算では CI を含めなかった。
рН	pH は L/S < 400 で実験とよく一致したが、L/S > 400 では最大で pH が 0.4 過大評価
	された(図 4-8 [a])。pHの減少は、Ca 濃度の減少と同様に続き(図 4-8 [d])、変質試
	験中にシリカフュームとフライアッシュのボゾラン反応が継続した結果である可能性
	があるが、L/S > 2000の場合を除いて Al, Si 濃度は関連する変化が見られなかった
	(図 4-8 [f,h])。別の説明としては、使用された水が汚染されており、高 L/S 領域では
	CI = 0.8mmol/L (図 4-8 [k])か影響を与えた可能性かある。
K/Na 濃皮	K/Na 濃度は希釈により急速に減少し、L/S < 10 では pH0.2 単位の減少を引き起こし
	た。Kgは初期間限水の濃度を与える上で重要であるか、その後はあまり重要ではな
	い。これらの行倒は OPC と回体である。
初期の Cd 仮皮	$L/S < 2$ にわりる $Cd$ 仮皮の上升は、 $U_{0.95}$ SPI.4167 成分の俗件及い相大によう(生しに
上升	(凶 4-7 [d])。例えは $AI = 0$ の場合に $C - A - S - \Pi$ クルを計算に $A$ のるために、 $C - A - S - \Pi$ ビルエデルの ちと ねて 地白 が 化 亜 つ ち て
nH Ca Al Si	$7\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi^{-7}\pi$
pri, ca, Ai, Si 澧度	$Ca, Al, Sl 優度は、US = 10 \sim 300 てはは E \subset 00 \%、C \sim 3 \sim 10^{-10} ルの組成で俗牌手動けこの US 範囲に渡って 古音 か亦化 を示していかい この占け C \sim A \sim S = 10^{-10}$
	の開発において考慮する必要がある
S.澧庄	マトリンガイトの茨解に上り $S$ 濃度が上く一致」た(図 <b>4-8</b> [ii) 以前け $S$ 濃度を一致
U 11 K 1X	コークション 「一つ」の時代により $O$ 振及がよく $G$ G C ( $\Box$ = $O$ [1])。 の前は $O$ 振及 $C$ G C ( $\Box$ = $O$ [1])。 の前は $O$ 振及 $C$ G C ( $\Box$ = $O$ [1])。
	の導入によりカトアイトは不要にたった
Ma. C. Cl 濃度	HESC424 変質モデルにおける Ma. C. CI 濃度の検証にはさらに多くのデータが必要
	である。現状は、Mg はブルーサイト、C はカルサイト、CI は無視されている。
過去のモデルと	H30の計算結果は、H29/H28よりも大幅に改善されている(図 4-8)。C-A-S-H ゲルと
の違い (H28,	エトリンガイトは XRD で同定された鉱物と一致している。AI. Si 濃度を予測する際
H29 & H30)	に、モデルの適合性を改善するために、C-A-S-H ゲルモデルの更なる改良が必要であ
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	る。H29はC-S-Hゲル収着モデルの問題により、L/S < 10における元素濃度が実験
	と一致しなかった。H29/H28 は AI, S 濃度を説明するためにカトアイトやモノサルフ
	ェートを使用していた。H28の C-S-H ゲル収着モデルは経験的なものであった。

# 4.6 人工海水中の HFSC424 の変質

人工海水中で変質した HFSC424 の粉末 XRD パターンを図 4-9 に示す。C-A-S-H ゲル組成の 変化を図 4-10 に示す。HFSC424 浸出液の pH および元素濃度の実験値と計算値を図 4-11 に示 す。これらの結果を元にまとめた人工海水中における HFSC424 の変質の主な特徴を表 4-8 に示 す。



図 4-9 液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の増加に伴う人工海水中の HFSC424 の粉末 XRD パターン の変化。M-S-H ゲルは、20, 27, 35, 60 20 CuKa を中心とする幅広いピークを有する(Bernard et al., 2017)



図 4-10 イオン交換水中における HFSC424 の水和(L/S = 0.5)および人工海水中における変質 (L/S < 10000)後の pH 及び元素濃度(mmol/L)。液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の関数として表 示。[a] pH, [b] K (H29 モデルの K 濃度は 64.8mmol/L で開始), [c] Na, [d] Ca, [e] Mg, [f] Al, [g] Fe, [h] Si, [i] S, [j] C, [K] Cl。シンボルは実験値であり、凡例に示されるように、測定前のポゾ ラン反応の日数を反映するように色分けされている。実線は計算値。[I]は PHREEQC 及び JAEA TDB (v2018)を用いて計算された鉱物集合体の変化を示す。MI: Mullite, Qt: Quartz, Gr: Graphite, SF: Silica fume (プロットで表示されていないコランダム、ヘマタイトを含む), E: Ettringite, C-A-S-H: C-A-S-H gel, Fh: Ferrihydrite, M-S-H: M-S-H gel, and Cc: Calcite。参考文献: [1,2] (日本原子力研究開発機構, 2016). [3] (日本原子力研究開発機構, 2013). [4] (日本原子力研 究開発機構, 2017), [5] (Kamei et al., 2010). [6] H28 モデル (日本原子力研究開発機構, 2017). [7] H29 モデル (日本原子力研究開発機構, 2018). [8] H30 モデル。



図 4-11 人工海水中の HFSC424 の C-A-S-H ゲル組成の変化。液体/固体(L/S)質量比(kg/kg)の 関数として表している。[a] C-A-S-H ゲルモデルの成分: [i] C<sub>1.1</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.25</sub>, [ii] C<sub>1.045</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.195</sub>, [iii] C<sub>0.99</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.14</sub>, [iv] C<sub>0.935</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.085</sub>, [v] C<sub>0.88</sub>A<sub>0.05</sub>SH<sub>2.03</sub>, [vi] C<sub>0.95</sub>SH<sub>1.4167</sub>, [vii] C<sub>0.9</sub>SH<sub>1.3667</sub> (Walker et al., 2016b)。[b] Ca/Si と Al/Si の比率。[c] K/Si と Na/Si の比。

我 + 0 八工海水   0   1 00+2+ 0 发 g 0 工 6 内	₽の HFSC424 の変質の主な特徴
----------------------------------------	---------------------

項目	特徴
水和物組成	人工海水中で変質した HFSC424 の粉末 XRD パターンは、フライアッシュの石英及
	びムライト成分が全ての L/S 比において存在することを示しているが、L/S = 30-100
	において C-A-S-H ゲル及びエトリンガイトは、ハイドロタルサイト、M-S-H ゲル、カ
	ルサイトに置き換えられた(図 4-9)。計算でも同様の変化が予測されたが、ハイドロ
	タルサイトは沈殿しなかった(図 4-10[I])。C-A-S-H ゲルを含めることで、モノサルフ
	ェートやカトアイトは計算上必要なくなった。
ポゾラン反応	人工海水中における HFSC424 変質後のシリカフュームとフライアッシュのポゾラン
	反応率を確認することが必要である。現在はシリカフュームとフライアッシュは変
	質中に反応しない設定としているが、シリカ質材料の溶解挙動は人工海水の影響を
	受けることが知られているため、今後のモデル修正で考慮する必要がある。
C-A-S-H ゲル	C-A-S-H ゲル組成の変化を図 4-11 に示す。Ca/Si 比は、L/S 比が増加するにつれて
の組成	1.06 から 0.88 に減少した。L/S = 11 における Al/Si 比の一時的な減少は、C-S-H ゲ
	ル成分 C <sub>0.95</sub> SH <sub>1.4167</sub> 及び C <sub>0.9</sub> SH <sub>1.3667</sub> の沈殿によって引き起こされた(図 4-10 [a,b])。
	C-A-S-H ゲル中の K/Si 比は L/S = 10 で急速にゼロ近くまで減少した。C-A-S-H ゲル
	中の Na/Si 比は人工海水中の高 Na 濃度によって増加した後、L/S = 57 で C-A-S-H
	ゲルが溶解して系から失われた際にでゼロ近くまで減少した。
M-S-Hゲルの	HFSC424 と人工海水の反応により M-S-H ゲルが速やかに生じ、C-A-S-H ゲルの初
生成	期 Ca/Si 比が 1.03 から 1.06 に増加し、C-A-S-H ゲルがより可溶性になった。
エトリンガイト	XRD では確認されなかったが、エトリンガイトは、C-A-S-H ゲルの溶解による Ca,
の生成	AIの放出と、人工海水に含まれるSによって沈殿すると予測された(図 4-10 [I])。
塩素の影響	HFSC424 では、人工海水中の OPC の変質で観察されたようなフリーデル氏塩の沈
	殿は生じなかった(図 4-9、図 4-10 [I])。これは HFSC424 がモノサルフェートやカ
	トアイトを含んでいないことに起因する可能性がある(図 4-9)。
マグネシウムの	L/S = 30-100 における C-A-S-H ゲルとエトリンガイトの急速な溶解は、主にマグネ
影響	シウムの影響によって生じている。マグネシウムの影響により、Ca濃度の有意な増
	加(図 4-10 [d])、C-A-S-H ゲル及びエトリンガイトの急速な消失、二次 Mg 含有鉱物
	のハイドロタルサイト、M-S-H ゲルの沈殿が生じた(図 4-9)。人工海水中の OPC の
	変質でも同様の現象が生じている。
炭酸の影響	カルサイトの形成は、人工海水中の炭酸とマグネシウムの影響で放出された Ca が反
	応した結果である。
溶液組成	Fe 濃度が検出限界未満であること(図 4-10 [g])を含め、K, Na, Mg, Si, S 濃度の変化
	は実験と計算でほぼ一致していた(図 4-10 [b,c,e,h,i])。しかし、L/S = 1~100 では pH
	が過大評価され、L/S = 10 及び AI が L/S > 1 における検出限界を下回るときに観察さ

	れた Ca 濃度のピークは正しく予測されなかった。これらの計算結果を確認するため
	には、C及びCI濃度を測定する必要かある。
рн	実験では pH は急速に 11 以下に低下したが、計算では L/S < 100 において pH が 1
	近く過大評価された(図 4-10 [a, ]])。他の元素濃度については合理的な説明がなされ
	ており、原因は現時点では不明である。Ca濃度が正しく予測されたと仮定すると、
	さらに高い pH が予測される点に注意が必要である。原因となっている反応機構を特
	定するために、より単純な系について検討する必要がある。L/S≧100 で C-A-S-H ゲ
	ル及びエトリンガイトが失われると、pHはすぐに人工海水の値に戻り、ハイドロタ
	ルサイト、M-S-H ゲル、カルサイトは pH に有意に寄与しないことを示している。
目標 pH < 11	海水系地下水中に処分施設を意図的に設置することは、目標 pH < 11 に到達するた
と海水系地下水	めの実用的な手段と考えられる(Komine et al., 2009; Shirazi and Wiwat, 2011)。ベン
	トナイト緩衝材の変質を最小限に抑え、処分施設の長期的な性能を上げるために、
	pH と塩分濃度の両方の影響を考慮する必要がある。
人工海水の濃度	K, Na, S 濃度は全て人工海水の濃度に急速に戻り、これらの元素は鉱物集合体によ
	って強くは緩衝されていないことを示す(図 4-10 [b,c,i])。Ca 及び Mg の濃度は、Mg
	の影響による C-A-S-H ゲルの消失後に人工海水の濃度に戻った(図 4-10 [f.h])。AIと
	Si は人工海水中に微量しか存在しないので、AIとSi の濃度の変化は鉱物溶解沈殿ま
	たは希釈によって引き起こされる。
高 K 濃度	L/S < 1における高K濃度はC-A-S-Hゲル溶解で放出されたKに起因する(図 4-10
	[b]、図 4-11 [c])。L/S > 1 における K 濃度減少は人工海水による希釈と一致する。
高 Ca 濃度	L/S < 100 (図 4-10 [d]) におけろ Ca 濃度の上昇(70mmol/1) は マグネシウムの攻撃
	に $L \circ C \cdot \Delta \cdot S \cdot H $ ゲルの 溶解に $L \circ C \cdot d \cdot k \in \mathbb{R}^{3}$ に $L \circ C \cdot \Delta \cdot S \cdot H $ ゲルの 溶解に $L \circ C \cdot d \cdot S \cdot L \circ C \cdot \Delta \cdot S \cdot H $ 同様の 現象 けん 工 海水 中の
	$OPC$ 変質でも組密されている 上見した $C_2$ 濃度け正しく予測されたが $C_2$ -H ゲ
	し、 $     ひ ひ 反 頁 C ひ 既示 C 4 0 C V い 5 。 上 \pi C C C C C 低 很反 な \pi C V T \pi C A C A T T T T T T T T T T$
	$h_{0.95}$ $h_{1.67}$ $h_{0.95}$ $h_{0.76}$ $h_{0.76}$ $h_{0.75}$ $h_{0.75$
	$M^{4}$ つた(因 4-TT[d])。 $C^{4}$ -C-T $\mathcal{D}$ () 俗解及て $\mathcal{D}$ () じじににより、 $Cd$ () 限の () 留か () 住たれて $L$ () $L$ () () () () () () () () () () () () ()
	付される。L/S = 30~100 にわりる U-A-S-Π クルの伯大俊、Ud 仮度は布状により八   工海水の濃度まで減小した
▲」連座	
AI 假皮	
	しいし、計算ではAI 仮皮はし-A-S-ログルの相大復に側正可能と丁側された。し-A-S-
	れるか(図 4-9)、計算では沈厳しなかった。JAEA IDB (V2018)のハイトロタルサイ
	トの log K は、+/ - 8 log 単位という大さな个確美性を持っている。ハイドロダルサ
<b>○</b> : ) ) 曲 亡	イトの信頼できる log K の導出か必要である。
Si 濃度	Si 濃度は、L/S≦30~100 では C-A-S-H ケルの溶解により緩衝され、L/S > 30~100 で
	は M-S-H ゲルによって緩衝される(図 4-10 [h])。実験では、C-A-S-H ゲルから M-S-
	H ゲルへの変化に伴う Si 濃度の変化は滑らかだが、計算では変化が鋭く大きなステ
	ップとして現れる。
S濃度	測定された初期S濃度は、計算よりも有意に高い。計算のS濃度はエトリンガイト
	の溶解沈殿によってコントロールされるため C-A-S-H ゲルや M-S-H ゲルの影響を受
	ける。M-S-H ゲルの初期沈殿を除去すると計算の S 濃度は増加すると考えられる。
過去のモデルと	H30の計算結果は、H29/H28よりも大幅に改善されている(図 4-10)。C-A-S-H ゲル
の違い <b>(H28</b> ,	とエトリンガイトを計算に含めることで XRD により同定された水和物と一致した
H29 & H30)	(図 4-9)。C-A-S-H ゲル溶解度モデルのさらなる改良は、特に Mg の影響に関連した
	Ca 濃度の予測において、モデルの適合性を改善するため必要である。Mg の影響は
	M-S-H ゲルの沈殿によっても正しく予測されたが、ハイドロタルサイトは沈殿しな
	かった。H29 は C-S-H ゲル収着モデルに関する問題により、元素濃度が L/S < 10 で
	はうまく一致しなかったが、L/S 比が高い場合は H30 と概ね同様であった。
	H29/H28 は C-A-S-H ゲルが考慮されていないため、HFSC424 中の AI の挙動の記述
	はカトアイトに依存していた。H28 モデルは大部分が経験的であり、L/S > 1.0 の場
	合に K, Na, Mg, S 濃度が一致しているのみであった。

# 5. 今後の課題

OPC 及び HFSC424 の水和・変質モデルの開発における研究課題を表 5-1 に示す。

山 一 – – – – – – – – – – – – – – – – – –	
初期水和物及び二次鉱物	セメント水和物の溶解挙動に関する実験データの取得と、それらを組成、
の溶解挙動	温度、塩度の関数として正しく予測できるモデルの開発。特にセメント初
	期水和物の C-S-H ゲル、C-A-S-H ゲル、エトリンガイト、モノサルフェー
	ト、及び海水系の二次鉱物であるフリーデル氏塩、M-S-H ゲル、ハイドロ
	タルサイト、カルサイトが重要である。
単純な系における溶解挙	初期水和物及び二次鉱物の二成分、三成分、四成分混合系の溶解挙動に関
動	する実験データの取得と、それらを正しく予測できるモデルの開発。
二成分系のセメントの溶	OPC+シリカフューム、OPC+フライアッシュなどの二成分混合系のセメ
解挙動	ントの溶解挙動の検証
マグネシウムの影響	Ca 含有セメント水和物(ポルトランダイト、C-S-H ゲル、C-A-S-H ゲル、
	エトリンガイト、モノサルフェート)の MgCl₂溶液への浸漬試験により、
	OPC 及び HFSC424 に対する Mg の影響のメカニズムを確認する。
<b>C-S-H</b> ゲル及び <b>C-A-S-H</b>	C-S-H ゲル及び C-A-S-H ゲルによる K/Na の取込みに関する実験データの
ゲルによるアルカリ成分	取得と、それらを正しく予測できるモデルの開発。
取込み	
<b>C-A-S-H</b> ゲルの組成	HFSC424 の水和・変質後の C-A-S-H ゲルの組成の確認
C-S-H ゲル及び C-A-S-H	取得した実験データを元に、C-S-H ゲル及び C-A-S-H ゲル溶解度モデルを
ゲルモデルの改良	改良し、組成、温度、塩度の関数として利用可能かどうか確認する。
ポゾラン反応率	イオン交換水及び人工海水中の HFSC424 の変質後のシリカフューム及び
	フライアッシュのポゾラン反応率を測定し、それを計算に含める。
不確実性の検証	ポゾラン反応率、すなわちシリカフュームの SiO2成分は(83.4 ± 16.6)%、
	フライアッシュのガラス成分については <b>(9.1 ± 1.8)%</b> であるが、これらにつ
	いて不確実性を検証する。

±	<b>Г</b> 4		の ーレ エロ	ᆓᅊᅮᅮᅳᇄ	の明ジーナント	. 7.77777778888
衣	- J- J	UPURU		2 貝 て ナ ル	の肝光にのり	つげれ床頭

### 引用文献

- Anderson, G.M., and Crerar, D.A. (1993) Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model. 588 p. Oxford University Press, New York, NY, USA.
- Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I., and Dauzères, A. (2017) Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H). Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 99(June), 142-157.
- Berner, U. (2004) Status of cement modelling: Future investigations in the view of cement/bentonite interactions. In R. Metcalfe, and C.S. Walker, Eds. International workshop on bentonite-cement interaction in repository environments, p. 182-186, Tokyo, Japan.
- Bodén, A., and Sievänen, U. (2005) Low-pH injection grout for deep repositories. Summary report from a co-operation project between NUMO (Japan), Posiva (Finland) and SKB (Sweden), p. 82. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Byfors, K. (1987) Influence of silica fume and flyash on chloride diffusion and pH values in cement paste. Cement and Concrete Research, 17, 115-130.
- Cau-dit-Coumes, C., Courtois, S., Nectoux, D., Leclercq, S., and Bourbon, X. (2006) Formulating a low-alkalinity, high resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories. Cement and Concrete Research, 36(12), 2152-2163.

- Diamond, S. (1983) Effects of microsilica (silica fume) on pore-solution chemistry of cement pastes. Journal of the American Ceramic Society, 66(5), C82-C84.
- Glynn, P. (1990) Modeling solid-solution reactions in low-temperature aqueous systems. In
  D.C. Melchior, and R.L. Bassett, Eds. Chemical Modeling of Aqueous Systems II, 416, p.
  74-86. American Chemical Society, Washington, DC, USA.
- Haas, J., and Nonat, A. (2015) From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. Cement and Concrete Research, 68(2), 124-138.
- Haga, K., Shibata, M., Hironaga, M., Tanaka, S., and Nagasaki, S. (2002) Silicate Anion Structural Change in Calcium Silicate Hydrate Gel on Dissolution of Hydrated Cement. Journal of Nuclear Science and Technology, 39(5), 540-547.
- Hewlett, P.C. (2004) Lea's chemistry of cement and concrete (4th edition). Elsevier Ltd., UK.
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H., and Negishi, K. (2009) Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary Portland cement phases. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1124(Q10-12), 365-372.
- Hong, S.Y., and Glasser, F.P. (1999) Alkali binding in cement pastes Part I: The C-S-H phase. Cement and Concrete Research, 29(12), 1893-1903.
- Iriya, K., Matsui, A., and Mihara, M. (1999) Study on applicability of HFSC for radioactive waste repositories. 7th International Conference Proceedings on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Nagoya, Japan.
- Iriya, K., Mikami, T., Yasuoka, T., and Uegaki, Y. (2001) Research on the workability of concreting material in Horonobe underground research center, JNC TJ1400 2001-004, Japan Nuclear Cycle, Japan.
- 日本原子力研究開発機構(2012): 平成 23 年度 地層処分技術調査等事業 セメント材料影響評 価技術高度化開発報告書 平成 24 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2013): 平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 セメント材料影響評 価技術高度化開発報告書 平成 25 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2015): 平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 セメント材料影響評 価技術高度化開発報告書 平成 27 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2016): 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確 証技術開発報告書 平成 28 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2017): 平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確 証技術開発報告書 平成 29 年 3 月.
- 日本原子力研究開発機構(2018): 平成 29 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確 証技術開発報告書 平成 30 年 3 月.
- Kamei, G., Honda, A., Mihara, M., Oda, C., Murakami, H., Masuda, K., Yamaguchi, K., Matsuda, S., Ichige, S., Takahashi, K., and Meguro, Y. (2010) Research and Development for Treatment and Disposal Technologies of TRU Waste JFY 2008 Annual Report, JAEA-Research 2009-046, Japan Atomic Energy Agency, Japan.
- Kamei, G., Honda, A., Mihara, M., Oda, C., Murakami, H., Masuda, K., Yamaguchi, K., Matsuda, S., Ichige, S., Takahashi, K., Meguro, Y., Yamaguchi, H., Sakakibara, T., and Sasaki, T. (2008) Research and development for treatment and disposal technologies of

TRU waste JFY 2007 annual report, JAEA-Research 2008-082, Japan Atomic Energy Agency, Japan.

- Kawabata, Y., and Yamada, K. (2015) Evaluation of alkalinity of pore solution based on the phase composition of cement hydrates with supplementary cementitous materials and its relation to suppressing ASR expansion. Journal of Advanced Concrete Technology, 13, 538-553.
- Komine, H., Yasuhara, K., and Murakami, S. (2009) Swelling characteristics of bentonites in aritificial seawater. Canadian Geotechnical Journal, 46, 177-189.
- Kubo, H., Kuroki, Y., and Mihara, M. (1998) Experimental investigation on alteration of bentonite by concrete pore fluids. Soil mechanics and foundation engineering, 46(10), 31-34 [in Japanese].
- L'Hôpital, E. (2014) Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H). Laboratoire des Materiaux de Construction, Ph.D., p. 172. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Le Saoût, G., Lothenbach, B., Hori, A., Higuchi, T., and Winnefeld, F. (2013) Hydration of Portkand cement ith additions of calcium sulfoaluminates. Cement and Concrete Research, 43, 81-94.
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., and Glasser, F.P. (2008) Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. Cement and Concrete Research, 38(1), 1-18.
- Lothenbach, B., and Winnefeld, F. (2006) Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, 36(2), 209-226.
- Massazza, F. (1993) Pozzolanic cements. Cement and Concrete Composites, 15, 185-214.
- Metcalfe, R., and Walker, C. (2004) Proceedings of the International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environenments, p. 190. NUMO, Tokyo, Japan.
- Mihara, M., Iriya, K., Neyama, A., and Ito, M. (1997) Experimental and modelling studies on the interaction between cement paste with silica fume and distilled water. Radioactive Waste Research, 3(2), 71-79 [in Japanese].
- Mihara, M., Iriya, K., and Torii, K. (2008) Development of low-alkaline cement using pozzolans for geological disposal of long-lived radioactive waste. Journal of Japan Civil Engineering Society, 64(1), 92-103.
- Myers, R.J. (2015) Thermodynamic modelling of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O based cements. Department of Materials Science & Engineering, Ph.D., p. 362. University of Sheffield, Sheffield, U.K.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 497 p, Denver, CO.
- Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Le Saout, G., Jorg Muller, C., and Famy, C. (2011) Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-calcium sulphate binders. Cement and Concrete Composites, 33(5), 551-561.

- Pfingsten, W., and Shiotsuki, M. (1998) Modelling a cement degradation experiment by a hydraulic transport and chemical equilibrium coupled code. Materials Research Society Symposium Proceedings, 506, 805-812.
- Roosz, C. (2015) Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H et M-S-H. Institut de Chimie desMilieux et Matériaux de Poitiers, p. 144. Université de Poitiers, Poitiers, France.
- Savage, D., Walker, C.S., Arthur, R.C., Rochelle, C.A., Oda, C., and Takase, H. (2007) Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. Physics and Chemistry of the Earth, 32, 287-297.
- Schöler, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., and Zajac, M. (2015) Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. Cement and Concrete Composites, 55, 374-382.
- Seno, Y., Noguchi, A., Nakayama, M., Sugita, Y., Sutou, S., Tanai, K., Fujita, T., and Sato, H. (2016) Long-term immersion experiments of low alkaline cementitious materials, JAEA-Technology 2016-011, Japan Atomic Energy Agency, Japan.
- Shirazi, S.M., and Wiwat, S. (2011) Salinity effect on swelling characteristics of compacted bentonite. Environment Protection Engineering, 37, 65-74.
- Sugiyama, D., and Fujita, T. (2006) A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research, 36(2), 227-237.
- Taylor, H.F.W. (1987) A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions. Advances in Cement Research, 1(1), 5-17.
- Walker, C.S., Arthur, R.C., Wakiya, A., Sutou, S., Sasamoto, H., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A. (2016a) The JAEA thermodynamic database for reactions between groundwater, cement, clay, zeolite and/or rock forming minerals. Goldschmidt2016, Yokohama, Japan.
- Walker, C.S., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A. (2016b) Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25°C based on two binary non-ideal solid solutions. Cement and Concrete Research, 79, 1-30.
- Walker, C.S., and Yui, M. (2009) Accelerated hydration of high silica cements. Cementitious materials in safety cases for geological repositories for radioactive waste: Role, evolution and interactions, NEA/RWM/R(2012)3/REV, p. 159-163. OECD/NEA, Brussels, Belgium.

Appendix III

地球化学モデリングのための熱力学データベース開発

# 1. 熱力学データベースの更新

JAEA TDB (2018)では、30 種類の元素、247 種類の液相種、515 種類の鉱物、13 種類のガス について、熱力学特性( $\Delta_f G^{0}$ [kcal/mol],  $\Delta_f H^{0}$ [kcal/mol],  $S^{0}$ [kcal/mol/K], V[cm<sup>3</sup>/mol])、改良 Helgeson-Kirkham-Flowers(H-K-F) 式 の パ ラ メ ー タ ( $a_1$ [cal/mol/bar],  $a_2$ [cal/mol],  $a_3$ [calK/mol/bar],  $a_4$ [calK/mol],  $c_1$ [cal/mol/K],  $c_2$ [calK/mol],  $\omega^{0}$ [cal/mol]) (Tanger IV and Helgeson, 1988)、Maier-Kelley 熱容量係数(a[cal/mol/K], b[cal/mol/K<sup>2</sup>], c[calK/mol])が更新され た。更新内容の概要を表 1-1 に、詳細を表 1-2 から表 1-9 にそれぞれ示す。

Item	Description
New and/or revised entries	New and/or revised entries include 21 aqueous species/complexes and 60 minerals/solid phases.
	Aqueous species/complexes
Tin (Table 1-2)	Tin (Sn) has been added to the JAEA TDB, including the basis species (Sn <sup>2+</sup> ), redox reactions (Sn <sup>4+</sup> ), relevant hydrolysis reactions, and formation reactions of tin bearing aqueous species/complexes
Estimation of HKF EoS parameters for anionic species/complexes (Table 1-3)	H–K–F EoS parameters for anionic aqueous species/complexes have been re–estimated using equations given in [1].
Electron (e⁻) (Table 1-3)	Thermodynamic properties and H-K-F EoS parameters for the electron (default values = 0) have been added to the JAEA TDB in SUPCRT format. The electron is already included in the GWB code and written into the JAEA TDB in PHREEQC format.
ML complexes (Table 1-3)	Thermodynamic properties and estimates of H-K-F EoS parameters for metal ion (ML) complexes of $M = K^+$ , $Na^+$ , $Ca^{2+}$ , and $Mg^{2+}$ and $L = AlO_2^-$ , $FeO_2^-$ , $SiO(OH)_3^-$ , $SiO_3^{2-}$ , $HCO_3^-$ , $CO_3^{2-}$ , and $SO_4^{2-}$ have been compiled from the literature or (re-)estimated using Deming linear correlation methods [2].
Hydroxyl (OH) groups in formulae	Hydroxyl (OH) groups have been written into the formulae of relevant aqueous species/complexes in the TDBs formatted for GWB and PHREEQC. This mainly affected Si and Ti bearing aqueous species/complexes, which are now written as SiO <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> and TiO <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> , respectively.
	Minerals
Tin (Table 1-4)	Tin has been added including tin in its reference state $(Sn_{(s)})$ and tin bearing minerals.
Hydrotalcite_M4Ac-M6Ac solid solution (Table 1-5)	A discrete solid phase (DSP) type model has been used to describe the solubility behavior of a non-ideal solid solution between hydrotalcite_M4Ac (Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ) and hydrotalcite_M6Ac (Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ).
Katoite-Grossular solid solution (Table 1-6)	The DSP type model used to describe the solubility behavior of the non-ideal solid solution between katoite_AI (Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ) and grossular (Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) includes enthalpic, entropic and volumetric Margules parameters to provide a full description of the solubility behavior of siliceous hydrogarnets as a function of temperature and pressure. The thermodynamic properties of grossular were re-evaluated from calorimetry and phase relations published in the literature [3].
K and Na in C–S–H gel (Table 1-7)	Two phases of composition $KO_{0.5}$ and $NaO_{0.5}$ have been added to model the uptake of the elements K and Na by C–S–H gel using distribution coefficients, $R_d$ (g/mL) as described by Hong and Glasser [6].
H <sub>2</sub> O in cementitious AFm and AFt phases (Table 1-8)	The solubility behavior of cementitious AFm and AFt minerals of varying water contents have been derived from published responses to changes in relative humidity [4]. This marks a significant achievement in that the same methods can be used to describe the solubility behavior of hydrated clay minerals of varying water contents from published responses to changes in relative humidity, <i>e.g.</i> montmorillonite and saponite [5].
Miscellaneous mineral revisions/updates (Table 1-9)	Miscellaneous revisions/updates have been made to the thermodynamic properties of minerals/phases in making all of the above changes and also a number of other miscellaneous revisions/updates that were missed in previous versions of the JAEA-TDB.

表 1-1 JAEA TDB (2018)における主な更新内	容
--------------------------------	---

. . . . . . . . . .

References: [1] (Shvarov, 2015). [2] (Deming, 1943). [3] (Berman, 1988; Bosenick et al., 1996; Charlu et al., 1978; Chatterjee et al., 1998; Dachs and Geiger, 2006; Dachs et al., 2012; Gottschalk, 1997; Haselton and Westrum, 1980; Hays, 1966; Helgeson et al., 1978; Holland and Powell, 2011; Kolesnik et al., 1979; Krupka et al., 1979; Perkins et al., 1977; Robie and Hemingway, 1995; Westrum et al., 1979; Zhu et al., 1994). [4] (Baquerizo et al., 2016; Baquerizo et al., 2015). [5] (Watanabe and Sato, 1988). [6] (Hong and Glasser, 1999).

Species/	<b>1</b> 00 i t	A (0)+	<b>o</b> 0 ii t	<b>O</b> 0 ii t	10.00			Revise	d H–K–F EoS	parameters		,	<b>D</b> +	D-4
Complex (A–Z) *	Δ <sub>f</sub> G <sup>e</sup>	$\Delta_{\rm f} H^{\circ \gamma \gamma}$	<b>S</b> ° ",	C <sub>p</sub> ° ",	<b>V</b> ~	<i>a</i> ₁ × 10 <sup>i</sup>	<i>a</i> ₂ × 10 <sup>−2</sup> <sup>∨</sup>	<b>a</b> 3 <sup>vi</sup>	<i>a</i> <sub>4</sub> × 10 <sup>-4 vii</sup>	C1 "	<i>c</i> <sub>2</sub> × 10 <sup>−4 vii</sup>	ω⁰ × 10⁻⁵ ∨	Der +	Ret
Sn <sup>2+</sup>	-6.570 ± 0.36	-2.100 ± 0.20	-4.0 ± 1	-15.500	-15.600	0.0094	-7.7516	8.7810	-2.4584	7.4160	-6.1919	1.1216	R	[1,2]
Sn <sup>4+</sup>	$0.590 \pm 0.42$	-6.8 ± 15	-75 ± 50	–23.1 ± 5	-60.531	-5.3989	-20.9634	13.9894	-1.9124	23.1551	-7.7338	3.3115	К	[3,4]
SnO (Sn(OH) <sub>2</sub> )	-53.60 ± 0.5	-60.15	14.800	-32.400	7.300	2.7511	-1.0641	6.1682	-2.7350	-13.1718	-9.6345	-0.0380	К	[3,5]
SnO <sup>2+</sup> (Sn(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )	-58.60 ± 0.7	-59.800	1.500	-62.510	5.140	2.8284	-0.8754	6.0941	-2.7428	-20.6546	-15.7679	1.0652	К	[3,6]
HSnO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (Sn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	$-97.30 \pm 0.4$	-122.080	9.400	-45.400	14.100	4.1971	2.4678	4.7779	-2.8809	-6.7372	-12.2825	1.4874	К	[3,5]
HSnO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (Sn(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	-113.97 ± 0.8	-124.490	26.000	-83.280	18.200	4.3063	2.7331	4.6758	-2.8920	-41.2558	-19.9987	0.1503	К	[3,6-9]
SnO <sub>2</sub> (Sn(OH) <sub>4</sub> )	-112.94 ± 0.7	-127.0 ± 3	14 ± 10	-49.784	15.257	3.8399	1.5943	5.1234	-2.8449	-10.9353	-19.2899	-0.0380	к	[3,6,7, 9-11]
HSnO₃ <sup>–</sup> (Sn(OH)₅ <sup>–</sup> )	-158.5 ± 1	-193.100	1.000	-26.280	19.650	4.9968	4.4190	4.0132	-2.9617	5.5626	-8.3878	1.6062	K	[3,12]
SnO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Sn(OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup> )	-144.63 ± 0.5	-198.930	-65.100	-68.935	-18.595	0.6497	-6.1949	8.1848	-2.5229	4.7276	-17.0767	4.2290	K	[3,12]
SnBr⁺	-33.250 ± 0.44	-30.81 ± 0.7	23.01 ± 2.0	1 ± 30	15.600	3.9658	1.9017	5.0026	-2.8576	8.5538	-2.8309	0.1955	K	[3,13]
SnBr <sub>2</sub>	3 ± 2	2.00 ± 1	48.1 ± 9	11 ± 50	51.200	8.7571	13.6005	0.4045	-3.3412	-0.3781	-5.1877	-0.0380	K	[3,13]
SnBr₃⁻	-83.80 ± 0.5	-87.1 ± 4	71.4 ± 13	-50 ± 70	90.818	14.3726	27.3116	-4.9845	-3.9081	-18.1596	-13.2196	0.5402	K	[3,13]
SnCl⁺	-39.87 ± 0.4	-41.61 ± 0.6	17.46 ± 1.3	-0.7 ± 7	8.996	3.0905	-0.2354	5.8425	-2.7693	8.3358	-3.1760	0.2796	к	[3,9, 13-15]
SnCl <sub>2</sub>	-72.470 ± 0.23	-82.30 ± 0.5	32.57 ± 1.6	-9.3 ± 8	36.666	6.7695	8.7475	2.3119	-3.1406	0.3427	-4.9372	-0.0380	к	[3,9, 13-17]
SnCl₃⁻	-103.630 ± 0.47	-123.38 ± 0.8	41.6 ± 2	-34.0 ± 8	66.590	11.2122	19.5950	-1.9516	-3.5891	5.8221	-15.0832	0.9914	К	[3,15, 16,18]
SnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-134.86 ± 0.7	-166.37 ± 1.1	44.4 ± 3	-67.1 ± 3	100.400	16.3725	32.1945	-6.9037	-4.1099	-9.4774	-16.7029	2.5704	К	[3,13]
SnF⁺	-81.072 ± 0.47	-87.27 ± 0.6	0.08 ± 1.1	3.8 ± 5	-11.277	0.4053	-6.7918	8.4194	-2.4982	13.4169	-2.2524	0.5427	К	[3,13]
SnF <sub>2</sub>	-153.38 ± 0.8	-173.36 ± 0.9	-6.29 ± 1.2	6.2 ± 5	-5.696	0.9722	-5.4076	7.8754	-2.5555	9.4501	-1.7717	-0.0380	К	[3,13]
SnF₃⁻	-224.28 ± 1.5	-262.37 ± 1.5	-27.20 ± 1.3	-30.7 ± 7	1.300	2.6301	-1.3596	6.2844	-2.7228	6.9061	-9.2882	2.0332	К	[3,13]
SnNO₃⁺	-34.81 ± 0.8	-51.00 ± 1.6	38.8 ± 5	26.2 ± 25	19.900	4.4735	3.1414	4.5153	-2.9089	21.1271	2.3023	-0.0428	К	[3,13]
Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-61.49 ± 1.4	-97.59 ± 2.2	84.01 ± 5.7	76.0 ± 70	60.400	10.0173	16.6774	-0.8049	-3.4684	50.3571	12.4466	-0.0380	K	[3,13]
SnOH+	-58.60 ± 0.7	-63.830	19.200	-12.900	7.792	2.9168	-0.6594	6.0092	-2.7517	0.9391	-5.6623	0.2532	K	[3,5]
SnOH <sup>3+</sup>	-58.310 ± 0.28	-67.410	-25.000	-8.700	0.900	2.5676	-1.5121	6.3444	-2.7165	19.5894	-4.8068	2.0104	к	[3,6, 11,19]
SnOHCl	$-93.69 \pm 0.2$	-108.28 ± 0.2	30.1 ± 20	-12.640	13.700	3.6269	1.0742	5.3278	-2.8234	-1.5913	-5.6094	-0.0380	R	[3,15]
SnSO <sub>4</sub>	-189.18 ± 0.5	-219.65 ± 1.1	15.78 ± 3.2	-35.5 ± 20	4.600	2.3816	-1.9662	6.5228	-2.6977	-14.9886	-10.2660	-0.0380	K	[3,8]

表 1-2 JAEA TDB (2018)で追加された液相種の熱力学特性及び改良 H-K-F 式パラメータ(*t* = 25℃ and *P* = 1 bar)

<sup>i</sup> kcal/mol, <sup>ii</sup> cal/mol/K, <sup>iii</sup> cm<sup>3</sup>/mol, <sup>iv</sup> cal/mol/bar, <sup>vi</sup> calK/mol/bar, <sup>vi</sup>

-		( /					/							
Species/ Complex (A–Z) *	<b>Δ</b> <sub>f</sub> <i>G</i> <sup>0 i,†</sup>	Δ <sub>f</sub> <i>H</i> <sup>0 i,†</sup>	<b>S<sup>0 ii,†</sup></b>	<b>C</b> p <sup>0 ii,†</sup>	<b>V</b> º iii	<i>a</i> ₁ × 10 <sup>i</sup>	a₂ × 10 <sup>-2</sup> ∨	<b>a</b> 3 <sup>vi</sup>	<i>a</i> ₄ × 10 <sup>−4 vii</sup>	<b>c</b> 1 "	<i>c</i> <sub>2</sub> × 10 <sup>−4</sup> <sup>∨ii</sup>	ω⁰ × 10⁻⁵ ∨	Der ‡	Ref
e-	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	R	[1]
CaAlO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (CaAl(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	-333.20 ± 1.1	-351.12 ± 2.3	-9.99 ± 6.7	55.7 ± 31	-2.952	1.5961	-3.8843	7.2768	-2.6184	45.1915	8.3027	0.6954	Е	[2]
CaFeO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (CaFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) <sup>a</sup>	-221.18 ± 1.8	-236.38 ± 3.4	$-1.10 \pm 9.0$	124.0 ± 45	-14.028	0.0349	-7.6961	8.7750	-2.4608	84.0037	22.2242	0.5607	Е	[2]
CaHCO <sub>3</sub> +	-273.86 ± 0.5	-294.040	17.200	57.000	12.000	3.5029	0.7715	5.4468	-2.8109	42.1839	8.5763	0.2835	K	[3]
CaOH+	-171.39 ± 0.3	-182.680	-3.400	12.876	4.356	2.5623	-1.5251	6.3494	-2.7160	19.1980	-0.4118	0.5954	K	[4]
CaSiO <sub>3</sub> (CaSiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> )	-362.04 ± 1.0	-392.3 ± 4	-13.5 ± 8	6 ± 15	-41.716	-3.9563	-17.4411	12.6050	-2.0580	9.0457	-1.9122	-0.0380	K	[5]
FeOH <sup>+</sup>	-65.87 ± 1.7	-78.11 ± 2.3	-10.0 ± 5	15.000	16.500	-0.2561	-8.4039	9.0457	-2.4315	21.4093	0.0209	0.7003	K	[6]
HFeO <sub>2</sub> (Fe(OH) <sub>3</sub> )	-97.99 ± 1.7	-130.5 ± 5	-37.8 ± 18	17.700	-25.212	-1.6979	-11.9269	10.4377	-2.2859	16.1898	0.5709	-0.0380	K	[7]
FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	-87.50 ± 1.6	-107.5 ± 3	4.0 ± 8	29 ± 10	-3.000	1.8820	-3.1861	7.0024	-2.6473	37.5427	2.8727	1.5609	K	[7,8]
KCO <sub>3</sub> -	-192.76 ± 1.4	-214.31 ± 3.5	33.7 ± 11	–29.5 ± 14	-3.917	3.7734	1.4321	5.1872	-2.8382	3.3924	-7.5567	1.1111	E	[2]
KFeO <sub>2</sub> (KFe(OH) <sub>4</sub> ) <sup>a</sup>	-153.84 ± 1.7	-167.70 ± 3.8	36.78 ± 7.4	76.7 ± 23	17.651	4.1675	2.3943	4.8090	-2.8780	50.7673	12.5892	-0.0380	ш	[2]
KHCO <sub>3</sub>	-206.94 ± 1.5	-224.09 ± 3.1	48.47 ± 9.0	26.7 ± 14	45.533	7.9829	11.7101	1.1476	-3.2631	21.4643	2.4042	-0.0380	Е	[2]
KSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (KSiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	-291.77 ± 2.1	-314.85 ± 4.3	31.7 ± 12	-24.0 ± 15	8.837	3.3600	0.4227	5.5840	-2.7965	2.6167	-7.9234	1.1414	Ш	[2]
KHSiO <sub>3</sub> (KSiO(OH) <sub>3</sub> )	-310.11 ± 2.2	-331.50 ± 2.9	37.38 ± 6.5	$-3.9 \pm 20$	26.374	5.3612	5.3088	3.6635	-2.9985	3.5309	-3.8290	-0.0380	ш	[2]
MgAIO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (MgAI(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) <sup>a</sup>	-313.240 ± 0.90	-336.35 ± 1.8	-29.51 ± 5.2	62.1 ± 28	-7.021	1.1392	-4.9998	7.7152	-2.5723	51.7049	9.6201	0.9910	ш	[2]
MgFeO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (MgFe(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) <sup>a</sup>	-198.86 ± 1.8	-219.43 ± 2.0	-21.25 ± 7.6	125.6 ± 41	-17.482	-0.3346	-8.5982	9.1295	-2.4236	87.7531	22.5501	0.8659	Ш	[2]
MgSiO <sub>3</sub> (MgSiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> )	-340.67 ± 0.5	-373.360	-23.800	20.400	-38.998	-3.5832	-16.5352	12.2464	-2.0955	17.7721	1.1209	-0.0380	K	[9]
MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (MgSiO(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	-353.130 ± 0.47	-385.830	-23.800	20.400	-9.826	0.7288	-6.0031	8.1089	-2.5309	26.5206	1.1209	0.9116	K	[9]
MgSO <sub>4</sub>	-289.48 ± 0.3	-327.367	-13.500	21.720	1.330	1.9369	-3.0547	6.9554	-2.6526	-6.8390	-7.4589	-0.0300	R	[10]
NaCO₃ <sup>_</sup>	-190.379 ± 0.29	-216.76 ± 1.2	14.3 ± 4	-29.5 ± 20	-3.917	1.7038	-3.6212	7.1734	-2.6293	1.8209	-9.0438	1.4049	K	[11]
NaFeO <sub>2</sub> (NaFe(OH) <sub>4</sub> ) <sup>a</sup>	-149.68 ± 1.7	-164.02 ± 3.2	19.7 ± 9	76.9 ± 23	3.575	2.2414	-2.3087	6.6575	-2.6836	50.9062	12.6375	-0.0380	ш	[2]
NaSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (NaSiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	-288.44 ± 2.2	-316.74 ± 4.2	11.0 ± 12	-34.4 ± 17	-3.318	1.8027	-3.3798	7.0785	-2.6393	-0.5901	-10.0419	1.4549	Ш	[2]
NaHSiO <sub>3</sub> (NaSiO(OH) <sub>3</sub> )	-307.6 ± 2	-334.188	16.743	22.000	11.600	3.3395	0.3726	5.6037	-2.7944	18.7098	1.4468	-0.0380	K	[2]
NaHCO <sub>3</sub>	-203.04 ± 0.2	-222.54 ± 2.5	37.40 ± 8.5	34.2 ± 15	31.490	6.0612	7.0181	2.9917	-3.0691	25.8598	3.9319	-0.0380	K	[2]
NaOH	$-99.10 \pm 0.4$	-112.93 ± 0.7	6.0 ± 2	34.730	-0.396	1.4675	-4.1982	7.4001	-2.6054	22.0000	3.0000	-0.7200	R	[12]
HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (SiO(OH) <sub>3</sub> -)	-242.836 ± 0.47	-274.2 ± 2	4.0 ± 4	-21.2 ± 5	4.000	2.8399	-0.8470	5.9002	-2.7440	29.3208	-17.8011	1.5608	K	[13,14]
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> )	-224.609 ± 0.47	$-264.0 \pm 6$	-23 ± 20	$-70 \pm 20$	-9.600	1.6651	-3.7157	7.2105	-2.6254	-1.7129	-17.2732	3.5913	K	[14]
HTiO <sub>3</sub> – (Ti(OH)₅ <sup>–</sup> )	-242.56 ± 1.6	-282.300	-21.000	59.200	12.000	4.0626	2.1381	4.9098	-2.8674	58.7296	9.0244	1.9395	K	[15]

表 1-3 JAEA TDB (2018)で更新/追加された液相種の熱力学特性及び改良 H-K-F 式パラメータ(*t* = 25℃ and *P* = 1 bar)

<sup>1</sup> kcal/mol, <sup>ii</sup> cal/mol/K, <sup>iii</sup> cm<sup>3</sup>/mol, <sup>iv</sup> cal/mol/bar, <sup>vi</sup> calK/mol/bar, <sup>vii</sup> calK/mol. \* Parentheses are used to show equivalent hydrated species used in GWB18.dat and PHREEQC18.dat TDBs. <sup>†</sup> Known uncertainties represent the 95% confidence interval (2 $\sigma$ ). <sup>‡</sup> Derivation of  $\Delta_f G^0$ : R : As reported, K : Fitted to log equilibrium constant,  $K_{eq}$  data. E : Estimated. <sup>a</sup> New entry in JAEA-TDB (2018). **References: [1]** (Arthur et al., 1999). **[2]** Derived during development of JAEA TDB. **[3]** (Dorange et al., 1990; Garrels and Thompson, 1962; Greenwald, 1941; Jacobson and Langmuir, 1974; Larson et al., 1976; Nakayama, 1968; Plummer and Busenberg, 1982; Reardon, 1974). **[4]** (Plummer and Busenberg, 1982; Shock et al., 1997; Smith and Martell, 1976). **[5]** (Walker et al., 2016b). **[6]** (Shock et al., 1997; Sweeton and Baes, 1970). **[7]** (Liu and Millero, 1999; Stefansson, 2007). **[8]** (Diakonov et al., 1999; Dilnesa et al., 2014; Kamnev et al., 1986; Kuma et al., 1996; Perera and Hefter, 2003; Sergeeva et al., 1999; Yishin et al., 1986; Ziemniak et al., 1995). **[9]** (Santschi and Schindler, 1974; Sverjensky et al., 1997). **[10]** (McCollom and Shock, 1997). **[11]** (Butler and Huston, 1970; Capewell et al., 1998; Crea et al., 2006; Garrels et al., 1961; Larson et al., 2013). **[12]** (Pokrovskii and Helgeson, 1995). **[13]** (Bilinkski and Ingri, 1967; Flint and Wells, 1934; Greenberg, 1958; Greenberg and Price, 1957; Roller and Ervin, 1940; Santschi and Schindler, 1974; Schwarz and Müller, 1958). **[14]** (Aveston, 1965; Busey and Mesmer, 1977; Ingri, 1959; Lagerström, 1959; Sjöberg et al., 1983; Sjöberg et al., 1981). **[15]** (Knauss et al., 2001; Schmidt and Vogelsberger, 2009).

		· · · ·		,							,	
Mineral/Phase Composition			∧ <i>⊔</i> 0i.±	<b>c</b> 0 ii.±	1 <i>1</i> 0 iii	<b>C</b> 0 ii.±	Maier	-Kelley Coet	fficients §	CP	Dor a	Rof
(A–Z) <sup>†</sup>	composition	Δ <sub>f</sub> G <sup>- ,,+</sup>	$\Delta_{\rm f} \Pi^{\rm curr}$	3* ",+	<b>V</b> *	Up <sup>2</sup> ",+	aï	<i>b</i> × 10 <sup>3 iv</sup>	c × 10 <sup>–5 v</sup>	<b>T</b> max <sup>vi</sup>	Der	Rei
Berndtite	SnS <sub>2</sub>	-34.7 ± 1	-36.7 ± 1	20.900 ± 0.04	40.960	16.760 ± 0.15	15.498	4.233	0	1000	R	[1,2]
Cassiterite	SnO <sub>2</sub>	-124.271 ± 0.13	-138.810 ± 0.10	12.50 ± 0.3	21.534	13.043 ± 0.21	17.656	2.122	-4.663	1500	R	[3,4]
Herzenbergite	SnS	-25.35 ± 0.5	-25.80 ± 0.5	18.40 ± 0.2	29.010	11.773	8.530	7.480	0.900	875	R	[2,5,6]
Romarchite	SnO	-61.46 ± 0.2	-68.340 ± 0.17	13.660 ± 0.07	20.895	11.472	8.207	7.561	0.899	1237	R	[4-7]
SnO2(am)	SnO <sub>2</sub>	-122.82 ± 0.2	-137.15 ± 1.5	13.2 ± 5	27.846	16.5 ± 5	20.953	2.728	-4.700	573	K	[7,8]
Tin	Sn	0 ± 0	0 ± 0	12.230 ± 0.02	16.289	6.391 ± 0.11	4.637	5.883	0	505	R	[4,6,9]

表 1-4 JAEA TDB (2018)で追加されたスズ(Sn)を含む鉱物の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(t = 25°C and P = 1 bar)

<sup>i</sup> kcal/mol, <sup>ii</sup> cal/mol/K, <sup>iii</sup> cm<sup>3</sup>/mol, <sup>iv</sup> cal/mol/K<sup>2</sup>, <sup>v</sup> calK/mol, <sup>vi</sup> K. <sup>†</sup> All tin bearing species/complexes are new entries in the JAEA–TDB (2018). <sup>‡</sup> Known uncertainties represent  $2\sigma$ . <sup>§</sup>  $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$  (Maier and Kelly, 1932).<sup>a</sup> Derivation of  $\Delta_i G^0$ : R : As reported. K : Fitted to log  $K_{eq}$  data. <sup>b</sup> New entry in the JAEA–TDB (2018). **References**: [1] (King and Todd, 1953; Orr and Christensen, 1958). [2] (Mills, 1974). [3] (Gurevich et al., 2004; Hüttig et al., 1929; Kapustinskii et al., 1936). [4] (Cox, 1978). [5] (Kelley, 1960). [6] (Jackson and Helgeson, 1985b). [7] (Helgeson et al., 1978). [8] (Oda and Amaya, 1998). [9] (Gamsjager et al., 2012).

	( ) - · ·						-				,	
Mineral/Phase	Composition		∧ <i>⊔</i> 0 i	<b>C</b> 0 ii	<b>1/0</b> iii		Maier-ł	Kelley Coeffi	cients §	CP	Dor a	Pof
(A–Z) <sup>†</sup>	Composition	Δ <sub>f</sub> G· "+	$\Delta_{\rm f} n^{\rm s}$	3	V*	Up <sup>***</sup>	aï	<i>b</i> × 10 <sup>3 iv</sup>	c × 10⁻⁵ v	<b>Tmax</b> <sup>vi</sup>	Der -	Rei
Hydrotalcite_M4Ac	Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-1574.5 ± 3	-1765.817	126.864	220.214	153.216	154.999	-0.458	-1.464	353	K	[1]
Hydrotalcite_M42Ac b	Mg <sub>4.2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12.4</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3.2</sub>	-1625.043	-1824.313	128.952	221.556	159.087	160.220	-0.698	-0.822	353	K(ss)	[1,2]
Hydrotalcite_M44Ac b	Mg <sub>4.4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12.8</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3.4</sub>	-1675.497	-1882.632	131.338	222.781	164.958	165.441	-0.937	-0.180	353	K(ss)	[1,2]
Hydrotalcite_M46Ac b	Mg <sub>4.6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>13.2</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3.6</sub>	-1725.912	-1940.874	133.852	223.903	170.830	170.661	-1.177	0.462	353	K(ss)	[1,2]
Hydrotalcite_M48Ac b	Mg <sub>4.8</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>13.6</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3.8</sub>	-1776.299	-1999.058	136.463	224.933	176.701	175.882	-1.417	1.104	353	K(ss)	[1,2]
Hydrotalcite_M50Ac b	Mg <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	-1826.661	-2057.193	139.157	225.884	182.573	181.103	-1.657	1.746	353	K(ss)	[1,2]
Hydrotalcite_M52Ac b	Mg5.2Al2(OH)14.4(CO3)(H2O)4.2	-1876.999	-2115.281	141.931	226.766	188.444	186.324	-1.896	2.387	353	K(ss)	[1,2]
Hydrotalcite_M54Ac b	Mg <sub>5.4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14.8</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4.4</sub>	-1927.312	-2173.318	144.788	227.594	194.316	191.545	-2.136	3.029	353	K(ss)	[1,2]
Hydrotalcite_M56Ac b	Mg5.6Al2(OH)15.2(CO3)(H2O)4.6	-1977.597	-2231.298	147.742	228.377	200.187	196.765	-2.376	3.671	353	K(ss)	[1,2]
Hydrotalcite_M58Ac b	Mg5.8Al2(OH)15.6(CO3)(H2O)4.8	-2027.843	-2289.202	150.824	229.129	206.058	201.986	-2.615	4.313	353	K(ss)	[1,2]
Hydrotalcite M6Ac	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	-2078.0 ± 10	-2346.927	154.204	229.862	211.930	207.207	-2.855	4.955	353	K	[1,2]

表 1-5 JAEA TDB (2018)におけるハイドロタルサイト固溶体の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(*t* = 25°C and *P* = 1 bar)

<sup>i</sup> kcal/mol, <sup>ii</sup> cal/mol/K, <sup>iii</sup> cm<sup>3</sup>/mol, <sup>iv</sup> cal/mol/K<sup>2</sup>, <sup>v</sup> calK/mol, <sup>vi</sup> K. <sup>†</sup> Suffix notation is used to denote compositional variation. <sup>‡</sup> Known uncertainties represent  $2\sigma$ .<sup>§</sup>  $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$  (Maier and Kelly, 1932).<sup>a</sup> Derivation of  $\Delta_r G^0$ : K : Fitted to log  $K_{eq}$  data. K(ss) : Fitted to log  $K_{eq}$  data using a binary non-ideal solid solution. <sup>b</sup> New entry in the JAEA–TDB (2018). **References:** [1] (Johnson and Glasser, 2003). Hydrotalcite reported by (Allada et al., 2005) used as a parent mineral to derive  $S^0$ ,  $C_P$  and  $V^0$  of all hydrotalcites shown using methods described in (Helgeson et al., 1978). Derived from unpublished solubility data during development of JAEA-TDB. [2] (Rozov et al., 2011; Rozov et al., 2010).

Mineral/Phase	Composition	<b>A C</b> 0 i.†	A 40 i.†	<b>c0</b> ii.†	<b>1</b> /0 iii	<b>C</b> 0 ii.t	Maier-ł	Celley Coeffi	cients §	CP	Der a	Def
(A–Z) †	Composition	ΔfG <sup>+ ii+</sup>	$\Delta_{f}\Pi^{+,+}$	3	<b>V</b> • ···	C <sub>p</sub> ,+	a <sup>ii</sup>	<i>b</i> × 10 <sup>3 iv</sup>	c × 10 <sup>−5 v</sup>	Tmax <sup>vi</sup>	Der	Rei
Katoite_Al	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub>	-1199.14 ± 0.9	-1326.05 ± 0.9	99.31 ± 0.9	149.619	107 ± 11	76.093	138.858	-9.710	473	C,K	[1,2]
Katoite_AlSi01	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.1</sub> (OH) <sub>11.6</sub>	-1209.263	-1334.637	98.652	148.686	105.646	76.969	134.867	-10.253	373	K(ss)	[2,3]
Katoite_AlSi02	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.2</sub> (OH) <sub>11.2</sub>	-1219.324	-1343.229	97.783	147.754	104.722	77.845	130.875	-10.795	373	K(ss)	[2,3]
Katoite_AISi03	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.3</sub> (OH) <sub>10.8</sub>	-1229.370	-1351.820	96.867	146.824	103.797	78.721	126.884	-11.338	373	K(ss)	[2,3]
Katoite_AISi04	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.4</sub> (OH) <sub>10.4</sub>	-1239.412	-1360.411	95.936	145.897	102.873	79.597	122.893	-11.880	373	K(ss)	[2,3]
Katoite_AISi08	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (OH) <sub>8.8</sub>	-1279.576	-1394.775	92.199	142.236	99.176	83.101	106.927	-14.050	373	K(ss)	[2,3]
Katoite_AISi09	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.9</sub> (OH) <sub>8.4</sub>	-1289.617	-1403.367	91.263	141.336	98.251	83.977	102.936	-14.593	373	K(ss)	[2,3]
Katoite_AlSi10	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )(OH) <sub>8</sub>	-1299.656	-1411.958	90.322	140.443	97.327	84.853	98.944	-15.135	373	K(ss)	[2,3]
Grossular	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$-1499.49 \pm 2.6$	-1585.83 ± 2.6	61.48 ± 0.7	125.300	78.85 ± 0.4	102.494	18.968	-26.047	1000	C,Pr	[4]

表 1-6 JAEA TDB (2018)におけるカトアイトーグロッシュラー固溶体の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(*t* = 25℃ and *P* = 1 bar)

<sup>i</sup> kcal/mol, <sup>ii</sup> cal/mol/K, <sup>iii</sup> cm<sup>3</sup>/mol, <sup>iv</sup> cal/mol/K<sup>2</sup>, <sup>v</sup> calK/mol, <sup>vi</sup> K. <sup>†</sup> Suffix notation is used to denote compositional variation. <sup>‡</sup> Known uncertainties represent  $2\sigma$ . <sup>§</sup>  $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$  (Maier and Kelly, 1932).<sup>a</sup> Derivation of  $\Delta_i G^0$ : C : Calorimetry. Pr : Phase relations. K : Fitted to log  $K_{eq}$  data. K(ss) : Fitted to log  $K_{eq}$  data using a binary non-ideal solid solution. **References: [1]** (Atkins et al., 1992a; Carlson, 1958; Ederova and Satava, 1979; Faurie-Mounier, 1966; Peppler and Wells, 1954; Roberts, 1969; Von Nacken and Mosebach, 1936; Wells et al., 1943). **[2]** (Bennett et al., 1992). **[3]** (Atkins et al., 1994; Dilnesa et al., 2014; Jappy and Glasser, 1992; Matschei et al., 2007; Quillin and Majumdar, 1994). Derived during development of JAEA TDB. **[4]** (Berman, 1988; Bosenick et al., 1996; Chatterjee et al., 1998; Dachs and Geiger, 2006; Dachs et al., 2012; Haselton and Westrum, 1980; Hays, 1966; Helgeson et al., 1978; Holland and Powell, 2011; Kolesnik et al., 1979; Krupka et al., 1979; Perkins et al., 1977; Robie and Hemingway, 1995; Westrum et al., 1979; Zhu et al., 1994).

表 1-7 JAEA TDB (2018)における、C-S-H ゲルによる K/Na の取り込みを説明するためのモデル構成要素の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(*t* = 25°C and *P* = 1 bar)

Mineral/Phase Composition			A 100it	<b>C</b> 0 ii †	V0 iii	<b>C</b> 0 ii †	Maie	r-Kelley Coeff	icients §	CP	Dor a	Bof
(A–Z)	Composition	Δ <sub>f</sub> G <sup>o</sup> ···+	$\Delta_{\rm f} \pi^{\circ \eta +}$	3* ",+	<b>V</b> *	Cp <sup>o</sup> ",+	a <sup>ii,‡</sup>	<i>b</i> × 10 <sup>3 iv,‡</sup>	c × 10 <sup>−5 v,‡</sup>	<b>Tmax</b> vi	Der	Rei
K_in_CSH_gel <sup>b</sup>	KO <sub>0.5</sub>	999999	999999	999.999	0.000	999999	999999	999999	999999	90	NU	[1]
Na_in_CSH_gel <sup>b</sup>	NaO <sub>0.5</sub>	999999	999999	999.999	0.000	999999	999999	999999	999999	90	NU	[1]

<sup>i</sup> kcal/mol, <sup>ii</sup> cal/mol/K, <sup>iii</sup> cm<sup>3</sup>/mol, <sup>iv</sup> cal/mol/K<sup>2</sup>, <sup>v</sup> calK/mol, <sup>vi</sup>K. <sup>‡</sup> Thermodynamic properties are not used in modeling and so are assigned null values.  $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$  (Maier and Kelly, 1932).<sup>a</sup> Derivation of  $\Delta_f G^0$ : NU : Not used. <sup>b</sup> New entry in JAEA TDB. **References:** [1] Derived during development of JAEA-TDB.

表 1-8 JAEA TDB (2018)で追加されたセメント中のエトリンガイト(AFt)相およびモノサルフェート(AFm)相の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(t =

Mineral/Phase	Composition	A C0 i †	A 40it	<b>c</b> 0 ii †		<b>C</b> 0 ii †	Maier-H	Celley Coeff	cients §	CP	Dor a	Ref
(A–Z) <sup>†</sup>	Composition	Δ <sub>f</sub> G <sup>o</sup> ',+	Δ <sub>f</sub> <b>π</b> ° ',+	3° ",+	<b>V</b> °	C <sub>p</sub> ° ",₊	aï	<i>b</i> × 10 <sup>3</sup> iv	c × 10 <sup>−5 v</sup>	Tmax vi	Der "	Ret
C2AH75	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2.5</sub>	-1123.94 ± 0.9	-1262.34 ± 1.5	109.94 ± 4.1	179.715	123.64 ± 6.8	31.253	223.290	22.943	323	Е	[1,2]
C2AH5 <sup>b</sup>	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub>	-979.08 ± 1.0	-1082.70 ± 1.5	87.20 ± 5.2	149.755	99.69 ± 6.8	-0.409	249.300	22.910	323	Е	[1,2]
C2AH8	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-1152.52 ± 0.8	-1297.99 ± 1.2	114.10 ± 3.2	187.522	128.42 ± 6.8	37.585	218.088	22.949	323	Κ	[3-7]
C4AH11 <sup>b</sup>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	-1637.79 ± 1.1	-1845.5 ± 6	141 ± 20	253.651	201 ± 10	125.167	246.102	2.470	328	Е	[1,6]
C4AH13	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-1753.54 ± 1.0	-1990.0 ± 6	157 ± 20	273.983	220 ± 10	150.496	225.293	2.496	328	Е	[1,6]
C4AH19	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub>	-2093.94 ± 1.0	-2408.8 ± 6	228 ± 20	370.881	278 ± 10	226.485	162.869	2.574	328	K	[3-6,8-12]
Ettringite_Al	Ca <sub>6</sub> (AI(OH) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>26</sub>	-3636.14 ± 1.7	-4206.1 ± 6	410 ± 21	706.200	519 ± 10	463.130	188.000	0	363	C,K	[9,13-15]
Ettringite_AIH13 b	Ca <sub>6</sub> (AI(OH) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub>	-2539.79 ± 6.5	-2849 ± 12	225 ± 46	410.600	337 ± 30	222.501	385.678	-0.248	363	Е	[6,16]
Ettringite_AIH30 b	Ca <sub>6</sub> (AI(OH) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>24</sub>	-3521.94 ± 1.8	-4068.0 ± 6	378 ± 21	706.200	500 ± 16	437.801	208.808	-0.026	363	Е	[6,16]
Ettringite_AIH32 b	Ca <sub>6</sub> (AI(OH) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>26</sub>	-3636.14 ± 1.7	-4206.1 ± 6	410 ± 21	706.200	519 ± 10	463.130	188.000	0	363	C,K	[9,13-15]
Hemicarbonate_Al	Ca4Al2(CO3)0.5(OH)13(H2O)5.5	-1755.22 ± 1.2	-1972.80 ± 2.1	189.3 ± 8	284.527	178.15 ± 1.0	105.822	254.291	-3.100	363	K	[5,10,11,17]
Hemicarbonate_AIH09 b	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (OH) <sub>13</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2.5</sub>	-1578.70 ± 1.5	-1753.41 ± 2.5	165.9 ± 10	249.300	149.42 ± 3.3	67.828	285.504	-3.139	363	Е	[1,5]
Hemicarbonate_AIH105 b	Ca4Al2(CO3)0.5(OH)13(H2O)4	-1667.82 ± 1.2	-1863.82 ± 2.3	178.1 ± 9	261.300	163.79 ± 2.5	86.825	269.898	-3.119	363	Е	[1,5]
Hemicarbonate_AIH12 b	Ca4Al2(CO3)0.5(OH)13(H2O)5.5	-1755.22 ± 1.2	-1972.80 ± 2.1	189.3 ± 8	284.527	178.15 ± 1.0	105.822	254.291	-3.100	363	K	[5,10,11,17]
Monocarbonate_Al	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	-1755.46 ± 1.1	-1969.7 ± 3	170 ± 10	260.774	172.0 ± 1	99.155	254.584	-2.714	363	C,K	[1,3,8,10,11, 15,17-19]
Monocarbonate_AIH9 b	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-1636.61 ± 1.5	-1819.1 ± 3	165 ± 12	233.557	152.9 ± 3	73.826	275.392	-2.740	363	K	[1,17]
Monocarbonate_AIH11 b	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	-1755.46 ± 1.1	-1969.7 ± 3	170 ± 10	260.774	172.0 ± 1	99.155	254.584	-2.714	363	C,K	[1,3,8,10,11, 15,17-19]
Monosulfate_Al	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>	-1975.14 ± 1.2	-2240.1 ± 6	198 ± 20	330.584	244 ± 10	167.239	258.192	0.026	363	K	[1,6,11,18,20]
Monosulfate_AIH09 <sup>b</sup>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-1686.31 ± 1.5	-1887.9 ± 6	132 ± 22	274.600	196.4 ± 7	103.916	310.212	-0.039	363	Е	[1,6]
Monosulfate_AIH105 b	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4.5</sub>	-1774.82 ± 1.2	-1999.2 ± 6	139 ± 21	281.600	210.7 ± 7	122.913	294.606	-0.020	363	Е	[1,6]
Monosulfate_AIH12 b	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-1861.73 ± 1.1	-2105.8 ± 6	156 ± 21	308.938	225.1 ± 7	141.910	279.000	0	328	C,E	[1,13]
Monosulfate_AIH14 b	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>	-1975.14 ± 1.2	-2240.1 ± 6	198 ± 20	330.584	244 ± 10	167.239	258.192	0.026	363	K	[1,6,11,18,20]
Monosulfate_AIH16 b	Ca4Al2(SO4)(OH)12(H2O)10	-2088.42 ± 1.1	-2385.3 ± 6	202 ± 21	350.500	263.4 ± 8	192.569	237.384	0.052	291	E	[1,6]

 $25^{\circ}C$  and P = 1 bar)

<sup>i</sup> kcal/mol, <sup>ii</sup> cal/mol/K, <sup>iii</sup> cm<sup>3</sup>/mol, <sup>iv</sup> cal/mol/K<sup>2</sup>, <sup>v</sup> calK/mol, <sup>vi</sup>K. <sup>†</sup> Suffix notation is used to denote water contents, including contributions from hydroxyls groups. <sup>‡</sup> Known uncertainties represent  $2\sigma$ .<sup>§</sup>  $C_P$  =  $a + b \cdot T + c/T^2$  (Maier and Kelly, 1932).<sup>a</sup> Derivation of  $\Delta_f G^0$ : E : Estimated from changes in water contents as described in (Baquerizo et al., 2016; Baquerizo et al., 2015). K : Fitted to log  $K_{eq}$  data. C : Calorimetry. <sup>b</sup> New entry in the JAEA–TDB (v1.08). **References: [1]** (Baquerizo et al., 2015). **[2]** Based on changes in water contents reported in (Pöllmann, 2017). **[3]** (Carlson, 1958; D'Ans and Eick, 1953; Wells et al., 1943). **[4]** (Buttler and Taylor, 1958; Percival and Taylor, 1959; Roberts, 1969). **[5]** Estimates of S<sup>0</sup> and/or  $C_P$  obtained from additive methods described in (Helgeson et al., 1978). **[6]**  $C_P$  measurements by (Ederova and Satava, 1979) used to estimate  $C_P$  from additive methods described in (Helgeson et al., 2014; Faurie-Mounier, 1966). **[13]** (Ederova and Satava, 1979). **[14]** (Baur et al., 2004; Damidot et al., 1992; Jones, 1939; Macphee and Barnett, 2004; Perkins and Palmer, 1999; Warren and Reardon, 1994). **[15]** (Glasser et al., 1999). **[16]** (Baquerizo et al., 2016). **[17]**  $C_P$  measurements by (Bellmann et al., 2019) used to estimate  $C_P$  from additive methods described in (Helgeson et al., 1978). **[16]** (Carlson and Berman, 1960; Damidot et al., 2014; Dilnesa et al., 1978). **[18]** (Carlson and Berman, 1960; Damidot et al., 2014; Dilnesa et al., 2014). **[20]** (Aimoz et al., 2012; Balonis et al., 2010; Leisinger et al., 2012; Zhang, 2000).

Mineral/Phase	0	• <b>•</b> • • • •	A (0i+	<b>o</b> 0 ii +	JA III	<b>O</b> 0 ii †	Maier-I	Kelley Coeff	cients §	Ć₽ ́	Dena	D-4
(A–Z) †	Composition	Δ <sub>f</sub> G <sup>o</sup> ",+	$\Delta_{\rm f}H^{\circ}$ ",+	° ",+	<b>V</b> °	<b>C</b> p <sup>o</sup> ",+	a"	<i>b</i> × 10 <sup>3</sup> iv	c × 10 <sup>−5 v</sup>	<b>T</b> max <sup>vi</sup>	Der "	Ref
Aegirine	NaFe(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-574.81 ± 0.7	-615.65 ± 0.7	37.85 ± 0.2	64.596	35.51 ± 0.4	46.140	10.220	-9.490	950	С	[1]
AI(OH)3(mic)	AI(OH) <sub>3</sub>	-274.76 ± 0.4	-301.3 ± 3	38 ± 10	32.000	21.922	13.073	40.696	-2.920	333	K	[2]
Albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-886.31 ± 1.0	-939.720 ± 1.0	49.510 ± 0.2	100.250	48.959	61.700	13.900	-15.010	473	Pr	[1,3,4]
Albite_low	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-886.31 ± 1.0	-939.720 ± 1.0	49.510 ± 0.2	100.070	48.959	61.700	13.900	-15.010	1400	Pr	[1,3,4]
Cristobalite	SiO <sub>2</sub>	-204.04 ± 0.4	-216.91 ± 0.4	10.372 ± 0.03	25.740	10.79 ± 0.2	8.876	11.446	-1.334	543	C,S	[1,5]
Cristobalite_alpha	SiO <sub>2</sub>	-204.0 ± 1	-216.9 ± 1	10.372 ± 0.03	25.740	10.690	13.980	3.340	-3.810	1000	C,S	[1,5]
Cristobalite_beta	SiO <sub>2</sub>	-203.4 ± 1	-215.792	11.963	27.380	6.357	17.390	0.310	-9.890	2000	C,S	[1,5]
Ettringite_CO3	Ca <sub>6</sub> (AI(OH) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>26</sub>	-3483.35 ± 1.3	-4011.94 ± 1.4	456.10 ± 2.3	652.641	506.44 ± 6.8	487.730	132.920	-18.600	333	K	[6-9]
Ettringite_Fe	Ca <sub>6</sub> (Fe(OH) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>26</sub>	-3412.7 ± 2	-3979.4 ± 6	420 ± 20	716.594	528 ± 16	457.299	204.956	8.457	333	K	[8-10]
Friedel_Salt_Al	$Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2(H_2O)_4$	-1630.36 ± 1.2	-1829.05 ± 1.8	144.8 ± 3	272.995	158.92 ± 1.1	76.781	253.038	5.955	363	K	[9,11-13]
Friedel_Salt_Fe	Ca4Fe2(OH)12Cl2(H2O)4	-1410.1 ± 2	-1612 ± 11	134 ± 37	208.646	206.5 ± 1	109.868	265.779	15.429	328	K	[9,14,15]
Hemicarbonate_Fe	Ca4Fe2(CO3)0.5(OH)13(H2O)3.5	-1422.9 ± 1	-1609.7 ± 3	180.4 ± 9	270.672	167.1 ± 2	74.434	285.933	6.572	328	K	[9,14,15]
Kuzel_Salt_Al	Ca4Al2(SO4)0.5Cl(OH)12(H2O)6	-1803.11 ± 1.3	-2038.10 ± 1.4	160.74 ± 2.3	289.895	221.87 ± 6.8	141.383	269.968	0	363	к	[8,9,12, 13,16]
Larnite	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-524.01 ± 0.6	-551.42 ± 0.6	30.50 ± 0.2	51.600	30.732	34.870	9.740	-6.260	970	С	[1,3,17]
Maghemite <sup>b</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-174.2 ± 2	-193.35 ± 2.0	22.24 ± 0.1	29.130	$25.09 \pm 0.4$	25.526	15.557	-4.508	700	С	[18]
Monocarbonate_Fe	Ca <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-1594.9 ± 2	-1814.8 ± 9	206 ± 29	291.661	191.6 ± 1	106.445	273.381	3.274	328	K	[9,10,14,15]
Monoiodide_Al	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (I) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	-1591.18 ± 1.2	-1764.9 ± 2	203.1 ± 5	308.171	198.7 ± 7	117.233	247.797	6.742	333	K	[8,9,19]
Mononitrate_Al	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	-1620.34 ± 1.2	-1853.7 ± 2	168.0 ± 8	296.685	216.0 ± 7	129.343	280.087	2.842	333	K	[8,9,20]
Mononitrite_Al	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	-1581.34 ± 2.0	-1803.7 ± 2	156.0 ± 5	274.734	221.7 ± 7	144.877	235.610	5.819	333	K	[8,9,20]
Monosulfate_Fe	Ca <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-1644.35 ± 0.6	-1860 ± 16	250 ± 54	320.619	233.8 ± 7	136.079	295.956	8.457	333	K	[8-10,21]
Pyrope	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	-1417.87 ± 1.6	-1502.06 ± 1.4	62.30 ± 2.4	113.270	77.89 ± 0.2	91.690	32.640	-20.920	848	С	[22]
Spessartine	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	-1282.08 ± 0.4	-1360.80 ± 0.3	80.14 ± 0.8	117.900	80.36 ± 2.4	103.417	19.487	-25.663	848	С	[23]
Stratlingite_Al	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-1366.06 ± 1.4	-1522.70 ± 1.8	130.14 ± 3.7	216.714	143.67 ± 6.8	99.455	178.003	-7.871	363	K	[7-9,12,24]
Thaumasite	Ca <sub>6</sub> (Si(OH) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>24</sub>	-3616.31 ± 1.0	-4155.21 ± 5.6	442 ± 18	663.457	510 ± 16	452.026	209.471	-3.786	333	K	[8,9,25]
H2S(g)	H <sub>2</sub> S	-8.02 ± 0.2	-4.93 ± 0.2	49.18 ± 0.2	0.000	8.148 ± 0.05	8.206	2.593	-0.738	2300	R,C	[3,26]

表 1-9 JAEA TDB (2018)で更新/追加されたその他の鉱物の熱力学特性及び Maier-Kelley 係数(*t* = 25°C and P = 1 bar)

<sup>1</sup> kcal/mol, <sup>ii</sup> cal/mol/K, <sup>iii</sup> cm<sup>3</sup>/mol, <sup>iv</sup> cal/mol/K<sup>2</sup>, <sup>v</sup> calK/mol, <sup>vi</sup> K. <sup>†</sup> Suffix notation is used to denote differences in crystallinity (mic = microcrystalline), structure (low in reference to Si-Al ordering at  $t < 700^{\circ}$ C), or compositional variation (Al, Fe, and CO3). <sup>‡</sup> Known uncertainties represent  $2\sigma$ .<sup>§</sup>  $C_P = a + b \cdot T + c/T^2$  (Maier and Kelly, 1932).<sup>a</sup> Derivation of  $\Delta_t G^0$ : K : Fitted to log  $K_{eq}$  data. Pr : Phase relations. C : Calorimetry. R : As reported. <sup>b</sup> New entry in the JAEA–TDB (v1.08). **References: [1]** (Helgeson et al. 1978) **[2]** (Buttler and Taylor, 1958; Capmas and Menetrier-Sorrentino, 1989; Carlson and Berman, 1960; D'Ans and Eick, 1953; Faurie-Mounier, 1966; Lothenbach et al., 2012). **[3]** (Kelley, 1960). **[4]** (Openshaw, 1974). **[5]** (Stull and Prophet, 1971; Walther and Helgeson, 1977). **[6]** (Berman, 1965). **[7]** (Matschei et al., 2007). **[8]**  $C_P$  measurements by (Ederova and Satava, 1979) used to estimate  $C_P$  from additive methods described in (Helgeson et al., 1978). **[10]** (Möschner et al., 2008). **[11]** (Birnin-Yauri and Glasser, 1998; Bothe and Brown, 2004; Hobbs, 2001; Honda et al., 2009; Von Nacken and Mosebach, 1936; Zhou et al., 2017). **[12]** (Glasser et al., 1999). **[13]** (Balonis et al., 2010). **[14]** (Dilnesa et al., 2011). **[15]**  $C_P$  measurements by (Bellmann et al., 2019) used to estimate  $C_P$  from additive methods described in (Helgeson et al., 1978). **[10]** (King, 1951; Todd 1951). **[18]** (Lemire et al., 2013). **[19]** (Aimoz et al., 2014) used to estimate  $C_P$  from additive methods described in (Helgeson et al., 1978). **[16]** (Stronach, 1996). **[17]** (King, 1951; Todd 1951). **[18]** (Lemire et al., 2013). **[19]** (Aimoz et al., 2014). **[20]** (Balonis et al., 2011). **[21]** (Dilnesa et al., 2012). **[22]** (Robie et al., 1978). **[23]** (Dachs et al., 2009). **[24]** (Atkins et al., 1992; Courault, 2000; Damidot et al., 1994; L'Hôpital et al., 2015; Myers, 2015; Quillin and Majumdar, 1994; Turriziani, 1964). **[25]** (Macphee and Barnett

#### 2. 熱容量 Cpの測定

JAEA TDB (2018)は 515 種類の鉱物について、標準状態( $T^{0} = 298.15$ K,  $P^{0} = 1$  bars)における 標準部分モル熱力学関数( $\Delta_{f}G^{0}$  [cal/mol],  $\Delta_{f}H^{0}$  [cal/mol],  $S^{0}$  [cal/mol/K],  $V^{0}$  [cm<sup>3</sup>/mol])、Maier-Kelly 係数(a [cal/mol/K], b [cal/mol/K<sup>2</sup>], c [calK/mol])を含む。等圧熱容量  $C_{P}$ (cal/mol/K)は Maier-Kelly 係数 a, b, cの関数である(Maier and Kelly, 1932)。

$$C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \tag{1}$$

上記の熱力学関数や Maier-Kelly 係数を用いて、温度 T における  $\Delta_{\rm f}G$  を求めることができる (Helgeson et al., 1978)。

$$\Delta_{f}G = \Delta_{f}G^{0} - S^{0} \cdot (T - T^{0}) + a \cdot \left(T - T^{0} - T \cdot ln\left[\frac{T}{T^{0}}\right]\right) - \frac{(c + b \cdot T \cdot [T^{0}]^{2}) \cdot (T - T^{0})^{2}}{2 \cdot (T^{0})^{2} \cdot T} + \frac{V^{0}}{41.84} \cdot (P - P^{0})$$
(2)

ポルトランダイト(Ca(OH)2)を例とした各項の寄与を図 2-1 に示す。



# 図 2-1 ポルトランダイトの Δ<sub>f</sub>G に対する Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup>, S<sup>0</sup>, C<sub>P</sub>, V<sup>0</sup> 各項の寄与の温度依存性(式(2)参照)

 $\Delta_f G^{\circ}$ は  $\Delta_f G$ に対する寄与が最も大きいが温度には依存しない。 $S^{\circ}$ は  $\Delta_f G$ の温度依存性に対する 寄与が最も大きい。 $C_P$ は 50℃以上で  $\Delta_f G$ の温度依存性に寄与する。 $V^{\circ}$ は 0-300℃では  $\Delta_f G$ に対 してほとんど寄与しない。各項の  $\Delta_f G$ に対する寄与は他の鉱物についても同様である。

鉱物溶解反応の溶解度積 Ksp の対数は以下の式で計算される。

 $\log K_{\rm sp} = (\Sigma[v_i \cdot \Delta_f G_i] - \Delta_f G) / (-R \cdot T \cdot \ln[10])$ (3)

ここで、 $\kappa$  は化学量論係数、 $\Delta_f G$  は鉱物 i の生成ギブス自由エネルギー、R は気体定数 (1.9872cal/mol/K)である。以下に示すポルトランダイトの溶解反応

Ca(OH)2 = Ca<sup>2+</sup> + 2 OH-(4)の log Ksp の温度依存性について、式(2)と式(3)を用いて計算した結果を図 2·2 に示す。



図 2-2 ポルトランダイトの溶解反応の log K<sub>sp</sub>に対する Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup>, S<sup>0</sup>, C<sub>P</sub>, V<sup>0</sup>各項の寄与の温度依存 性(式(2)、式(3)参照)

 $\Delta t G = f \Delta f G$ )から log  $K_{sp}$ を計算するのは、図 2-2 における全ての曲線が一致する 25°Cにおい てのみ信頼できる。 $\Delta_f G = f(\Delta_f G^0, S^0) \ge \Delta_f G = f(\Delta_f G^0, S^0, C_P)$ から log  $K_{sp}$ を計算することの違いは、 50℃以上の場合に生じる。 $\Delta_f G = f(\Delta_f G^0, S^0, C_P) \ge \Delta_f G = f(\Delta_f G^0, S^0, C_P, V^0)$ から log  $K_{sp}$ を計算するこ との違いは、図 2-2 に示す全温度領域に対して無視できる程度であり、両者とも文献から得られ た log Ksp とよく一致する(Atkins et al., 1992; Atkins et al., 1994; Atkinson et al., 1989; Atkinson et al., 1991; Barbarulo, 2002; Bassett, 1934; Bates et al., 1956; Cabot, 1897; Cameron and Bell, 1906; Chambers et al., 2005; Chen et al., 2004; Courault, 2000; D'Anselme, 1903; Edmiston and Suter, 1988; Flint and Wells, 1934; Fratini, 1949; Glasser et al., 1999; Greenberg and Chang, 1965; Haslam et al., 1924; Hedin, 1955; Herold, 1905; Herzfeld, 1897; Johnston and Groves, 1931; Kernot et al., 1908; Komar et al., 1976; L'Hôpital, 2014; Lamy, 1878; Larocque and Maass, 1935; Lunge, 1892; Maben, 1883; Moody and Leyson, 1908; Myers et al., 2015; Noyes and Chapin, 1899; Peppler and Wells, 1954; Pointeau, 2000; Seewald and Seyfried, 1991; Shenstone and Cundall, 1888; Tsuchugaeff and Chlopin, 1914; Walker et al., 2007; Walther, 1986; Yeatts and Marshall, 1967; Yeatts and Marshall, 1967)。コンピュータプ ログラム PHREEQC(v2.4.6)と JAEA TDB(Walker et al., 2016)を使用して、1 モルのポルトラン ダイトを1kgの純水中で平衡になるようにシミュレートすると、図 2-2に示すような log Kspの 違いが明確になる(表 2-1)。

4 (9 <b>C</b> )	$f(\Delta_f G^0)$		f(Δ <sub>f</sub> G	<sup>₀</sup> , S⁰)	$f(\Delta_{\rm f}G^0)$	,S <sup>0</sup> ,C <sub>P</sub> )	$f(\Delta_{\rm f}G^0,S^0,C_P,V^0)$		
1(-0)	рΗ	Ca	рΗ	Ca	pН	Ca	рΗ	Ca	
0.01	13.23	12.4	13.51	26.0	13.45	22.3	13.46	22.4	
25	12.46	20.3	12.46	20.3	12.46	20.3	12.46	20.3	
50	11.90	33.1	11.66	17.0	11.64	16.2	11.64	16.3	
75	11.49	55.6	11.03	15.1	10.90	12.1	10.94	12.1	
100	11.20	96.4	10.53	14.1	10.36	8.9	10.36	8.9	
200	10.99	1000*	9.52	19.4	8.81	2.7	8.81	2.7	
300	10.77	1000*	9.96	88.6	8.00	0.5	8.02	0.5	

表 2-1 1 モルのポルトランダイトを 1kg の純水中で平衡にした後の pH、Ca 濃度

\*1000mmol/kg = ポルトランダイトの完全な溶解

全ての溶液組成は 25<sup>°</sup>Cの標準温度では同等であるが、t $\neq$ 25<sup>°</sup>Cのときに差異が生じる(表 2·1)。したがって、log  $K_{sp}$ を温度の関数として計算する際は、 $\Delta_t G$ に対して  $\Delta_f G^0, S^0, C_P, V^0$ の寄与を全て含める必要がある。

鉱物の  $\Delta_{f}G$ は、式(2)および式(3)を用いて実験的に決定された log  $K_{sp}$ から計算することができる。 しかし、これは二次鉱物の沈殿をもたらす可溶性の鉱物(例えば OPC クリンカー鉱物 C3A,C2S・8,C3A,C4AF)、または 25℃で平衡にするのに数年かかる難溶性の鉱物(例えば M-S-H ゲルや粘土鉱物)の場合には実用的ではない。鉱物の  $\Delta_{f}G$  は実験的に決定することもできるが、この方法は一般的に岩石を形成する鉱物(長石やガーネット鉱物等)に使用され、C-S-H ゲル、エトリンガイト、モノカーボネート等のセメント水和物への適用には限界がある。あるいは、 $\Delta_{f}G$  は入手可能な  $\Delta_{f}H$  および S<sup>0</sup>のデータからギブスーヘルムホルツ式を用いて計算することができる。

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T^0 \cdot \left(S^0 - \Sigma[v_j, S^0_j]\right) \tag{5}$$

ここで、総和の項は元素からの鉱物の形成を表す。ポルトランダイトについては以下のように書 き表される。

 $Ca_{(s)} + O_{2(g)} + H_{2(g)} = Ca(OH)_2$  (6)

利用可能なデータがない場合、Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup>は多面体モデルや重合体モデル等の構造モデルから直接推定 することもできる。

鉱物の S<sup>0</sup>は、低温断熱型熱容量測定により絶対零度(0K)から 298.15K までの熱容量 C<sub>P</sub>を測定し、以下の積分を解くことによって決定できる。

 $S^{0} = \int_{0K}^{298.15K} (C_{P}/T) \cdot dT$  (7)

 $S^{o}$ の  $\Delta G$ に対する影響の大きさ(図 2-1)にもかかわらず、低温断熱熱容量計は市販されておらず、 特定の研究グループによってカスタムメイドされた装置のみが存在する。世界中に極低温の断熱 熱容量計はわずかしかなく、放射性廃棄物の地層処分に関連するセメント、粘土、ゼオライトに ついての測定はほとんど行われていない。そのため、鉱物の  $S^{o}$ を他の方法で決定しなければなら ない。実験的に測定された  $\Delta G C^{o}$  log  $K_{sp}$ に温度の関数として式(2)や式(3)を当てはめることによ って  $S^{o}$ を得ることができる。測定値が非常に正確で数百度の広い温度範囲をカバーしていない 限り、このようにして得られた  $S^{o}$ は大きな不確実性を持つ傾向がある。 $S^{o}$ は、利用可能な  $\Delta G^{O}$ および  $\Delta_{d}H^{o}$ のデータからギブスーヘルムホルツ式(式(5))によって計算するか、または構造モデル から推定することもできる。 $S^{o}$ はまた、Helgeson らが示すような分子構造の類似性からの類推 (加性則)によって推定することもできる(Helgeson et al., 1978)。JAEA TDB の約半分の鉱物はこ のような方法で  $S^{o}$ を推定している(Walker et al., 2016)。

鉱物の熱容量  $C_P$ は示差走査熱量計(DSC)を用いて測定することができる。今年度、原子力機構 は DSC を用いてポルトランダイトの  $C_P$ を温度の関数として測定した(図 2-3)。測定された  $C_P$ と文献から得られた  $C_P$ は非常によく一致した(Hatton et al., 1959; Kobayashi, 1950; Roth and Scheel, 1931)。図 2-3 に示す全ての  $C_P$  に Maier-Kelley 式(式(1))を当てはめると、  $a=(25.150\pm0.053), b=(2.822\pm0.064)\times10^3, c=-(4.418\pm0.023)\times10^5$ となり、これらから  $C_P$  $=(21.021\pm0.170)$ cal/mol/K となる。これは、現在 JAEA TDB で使用されている  $C_P(298.15K)=(20.97\pm0.10)$ cal/mol/K から精度が向上したことを示す。鉱物の  $C_P$ が測定されてい ない場合は、構造モデルあるいは Helgeson らの示す加性則により  $C_P$ を推定できる(Helgeson et al., 1978)。JAEA TDB の約半分の鉱物はこのような方法で  $C_P$ が推定されている(Walker et al., 2016)。



図 2-3 ポルトランダイトの熱容量 C<sub>p</sub>の測定値(温度依存性)。□:既往の測定(本文参照)、●: 今年度の測定値。実線は Maier-Kelly 式(式(1))に対するフィッティング、破線は 2 σ の範囲を 示す

鉱物の W は、化学組成が分かっていれば単位格子定数または密度の測定値から決定すること ができる。結晶質鉱物の格子定数は、精密構造解析(例えば Reitveld 法)によって X 線回折パター ンのピーク位置から決定することができる。結晶性の低い鉱物の密度はガスピクノメトリーによ って測定することができる。鉱物の W が決定されていない場合、W は Helgeson らに記載して いる加性則を使用して構造類似体から推定することができる(Helgeson et al., 1978)。W は、 Chipera らの報告で10種類のゼオライト鉱物について推定されている(Chipera and Apps, 2001)。 鉱物の *a*, *b*, *c*, W がわかれば、式(2)を以下のように書き直すことができる。

$$\Delta_{f}G - a \cdot \left(T - T^{0} - T \cdot ln \left[\frac{T}{T^{0}}\right]\right) + \frac{(c + b \cdot T \cdot [T^{0}]^{2}) \cdot (T - T^{0})^{2}}{2 \cdot (T^{0})^{2} \cdot T} - \frac{V^{0}}{41.84} \cdot (P - P^{0}) = \Delta_{f}G^{0} - S^{0} \cdot (T - T^{0})$$
(8)

式(8)は直線形であり、式(8)の左辺を縦座標に、( $T-T_0$ )を横座標にプロットすると、切片は $\Delta_f G^0$ 、 傾きは— $S^0$ になる。ポルトランダイトについての例を図 2-4に示す。 $a=(25.150\pm0.053)$ cal/mol/K、  $b=(2.822\pm0.064)\times10^{-3}$ cal/mol/K<sup>2</sup>、 $c=-(4.418\pm0.023)\times10^{5}$ calK/mol を用いて、DSC で測定された  $C_P(\boxtimes 2-3)$ および JAEA TDB から得られた  $V_0=33.036$ cm<sup>3</sup>/mol に対してフィッティングしてい る。図 2-4 に示すフィッティングでは、切片は $\Delta_f G^0=-(214.391\pm0.032)$ kcal/mol に対応し、負の 傾きは $S^0=(19.889\pm0.567)$ に対応する。現在の JAEA TDB(Walker et al., 2016)では、log  $K_{sp}$  か ら決定(式(3))された $\Delta_f G^0=-(214.390\pm0.3)$ kcal/mol や、低温断熱熱容量測定から決定(式(7))された  $S^0=(19.93\pm0.1)$ が使用されているが、上記のフィッティングから得られた値とよく一致している。

式(2)に  $\Delta_f G^{\text{p}=-(214.390\pm0.2)}$ kcal/mol および  $S_0=(19.80\pm0.21)$ の値(図 2-4)を代入すると、 a=(25.150±0.053)cal/mol/K, b=(2.822±0.064)×10<sup>-3</sup>cal/mol/K<sup>2</sup>, c=-(4.418±0.023)×10<sup>5</sup>calK/mol(図 2-3),  $V_0=33.053$ cm<sup>3</sup>/mol(Walker et al., 2016a)を用いて  $\Delta_f G$ を計算することができる(400°Cの CP 測定限界(図 2-3)まで)。JAEA TDB から得られる Ca<sup>2+</sup>と OH-の  $\Delta_f G$ を用いると、ポルトランダ イトの log  $K_{\text{sp}}$ が式(3)から計算できる(図 2-5)。



図 2-4 式(8)に基づく Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup> と(T-T<sub>0</sub>)の関係。□:既往の測定(本文参照)。実線は式(7)に対する フィッティング、破線は2σの範囲を示す。切片は Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup>、傾き-S<sup>0</sup> はとなる



図 2-5 ポルトランダイトの解離反応(4)の log K<sub>sp</sub>の温度依存性。実線は式(2),(3)による計算 値、シンボルは実験値



図 2-6 純水中のポルトランダイトの液相 Ca 濃度の温度依存性。実線は計算値、シンボルは実験値

熱力学関数から計算された log K<sub>sp</sub>は、0.01-250℃における溶解度測定から決定された log K<sub>sp</sub>と非常によく一致している(図 2-5)。純水中でポルトランダイトを平衡にした時の液相 Ca 濃度が、温度の関数として測定されている(図 2-6)。Ca 濃度の計算値は、0.01-300℃で測定された Ca 濃度と非常によく一致していることが分かる。

ここではよく知られた例としてポルトランダイトを取り上げたが、鉱物の溶解挙動を予測する ためには信頼できる熱力学データを得ることが重要であることを示している。鉱物の溶解挙動は、 放射性廃棄物の地層処分に関連したセメント、粘土、母岩の鉱物集合体の水和、変質の地球化学 シミュレーションの基礎を形成する。現状では S<sup>0</sup> と C<sub>P</sub>,の測定が困難なため、JAEA TDB の約半 分の鉱物について S<sup>0</sup> と C<sub>P</sub>は推定値に依存している。25℃以外では S<sup>0</sup> が重要だが、S<sup>0</sup>の測定に は極低温が必要なため直接測定するのは困難である。しかし、C<sub>P</sub>は示差走査熱量計(DSC)を用い て測定することができる。Δ<sub>4</sub>C<sub>P</sub>, V<sup>0</sup> が既知であれば、Δ<sub>4</sub>C<sup>0</sup> および S<sup>0</sup> を確実に決定することが できる。すなわち、DSC を使用して関連鉱物の C<sub>P</sub>を測定することにより、JAEA TDB の熱力学 データが改善され、放射性廃棄物の地層処分に関連した地球化学シミュレーションも改善される。 将来的には、処分場が決定されたときに、地球化学シミュレーションが正しい熱力学データに基 づいて行われるように、全ての関連鉱物の熱力学特性を測定することが必要になると考えられる。 また、熱力学データに関する専門知識を持つことも重要である。

#### 引用文献

- Aimoz, L., Kulik, D.A., Wieland, E., Curti, E., Lothenbach, B., and Mader, U. (2012) Thermodynamics of AFm-(I2,SO4) solid solution and of its end-members in aqueous media. Applied Geochemistry, 27, 2117-2129.
- Allada, R.K., Navrotsky, A., and Boerio-Goates, J. (2005) Thermochemistry of hydrotalcitelike phases in the MgO-Al2O3-CO2-H2O system: A determination of enthalpy, entropy and free energy. American Mineralogist, 90, 329-335.
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M., and Neyama, A. (1999) Development of thermodynamic databases for geochemical calculations. Japan Nuclear Cycle Research Report, JNC TN8400 99-079, 287.
- Atkins, M., Bennett, D., Dawes, A., Glasser, F.P., Kindness, F.P., and Read, D. (1992a) A thermodynamic model for blended cements, p. 178. Department of the Environment, UK.
- Atkins, M., Glasser, F.P., and Kindness, A. (1992b) Cement hydrate phases: solubility at 25°C. Cement and Concrete Research, 22(2-3), 241-246.
- Atkins, M., Glasser, F.P., Moroni, L.P., and Jack, J.J. (1994) Thermodynamic modelling of blended cements at elevated temperature (50-90°C). Department of the Environment (UK) HMIP report, DoE/HMIP/RR/94.011, 1-193.
- Atkins, M., Macphee, D.E., Kindness, A., and Glasser, F.P. (1991) Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system. Cement and Concrete Research, 21(6), 991-998.
- Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1989) Aqueous chemistry and thermodynamic modeling of CaO-SiO2-H2O gels. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions(12), 2371-2379.
- Atkinson, A., Hearne, J.A., and Knights, C.F. (1991) Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gels at 80 °C. DOE (UK) Report, DoE/HMIP/RR/91/D45.
- Aveston, J. (1965) 821. Hydrolysis of sodium silicate: Ultracentrifugation in chloride solutions.

Journal of the Chemical Society, 4444-4448.

- Baes, C.F., and Mesmer, R.E. (1976) The hydrolysis of cations. 490 p. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.
- Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Glasser, F.P. (2010) Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. Cement and Concrete Research, 40(7), 1009-1022.
- Balonis, M., Medala, M., and Glasser, F.P. (2011) Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of AFm and AFt cement hydrates. Advances in Cement Research, 23(3), 129-143.
- Baquerizo, L.G., Matschei, T., and Scrivener, K. (2016) Impact of water activity on the stability of ettringite. Cement and Concrete Research, 79, 31-44.
- Baquerizo, L.G., Matschei, T., Scrivener, K., Saeidpour, M., and Wadsö, L. (2015) Hydration states of AFm cement phases. Cement and Concrete Research 73, 143-157.
- Barbarulo, R. (2002) Comportement des matériaux cimentaires: Actions des sulfates et de la température. Département de génie civil, Ph.D., p. 272. Université Laval, Québec, Canada.
- Bassett, H. (1934) Notes on the system lime-water, and of the determination of calcium. Journal of the Chemical Society, 276, 1270-1275.
- Bates, R.G., Bower, V.E., and Smith, E.R. (1956) Calcium hydroxide as a highly alkaline pH standard. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 56(6), 305-312.
- Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., and Johnson, C.A. (2004) Dissolutionprecipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, 34(2), 341-348.
- Bellmann, F., Majzlan, J., Grevel, K.-D., Dachs, E., and Ludwig, H.-M. (2019) Analysis of thermodynamic data of calcium aluminate monocarbonate. Cement and Concrete Research, 116, 89-94.
- Bennett, D.G., Read, D., Atkins, M., and Glasser, F.P. (1992) A thermodynamic model for blended cements. II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies. Journal of Nuclear Materials, 190, 315-325.
- Berman, H.A. (1965) Heat of formation of calcium aluminate tricarbonate at 25oC. Journal of Research of the National Bureau of Standards A Physics and Chemistry, 69A(5), 407-416.
- Berman, R.G. (1988) Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. Journal of Petrology, 29, 445-522.
- Bilinkski, H., and Ingri, N. (1967) A determination of the formation constant of SiO(OH)<sub>3</sub><sup>-\*</sup>. Acta Chemica Scandinavica, 21, 2503-2510.
- Birnin-Yauri, U.A., and Glasser, F.P. (1998) Friedel's Salt, Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>(Cl,OH)O<sub>6</sub>:5H<sub>2</sub>O: Its Solid Solutions and Their Role in Chloride Binding. Cement and Concrete Research, 28(12), 1713-1724.
- Bosenick, A., Geiger, C.A., and Cemic, L. (1996) Heat capacity measurements of synthetic pyrope-grossular garnets between 320 and 1000 K by differential scanning calorimetry. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(17), 3215-3227.
- Bothe, J.V., and Brown, P.W. (2004) PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at 23 +/- 1°C. Cement and Concrete Research, 34(6), 1057-1063.

- Brown, P.L., and Wanner, H. (1987) Predicted formation constants using the unified theory of metal ion complexation, p. 102. OECD/NEA, Paris, France.
- Busey, R.H., and Mesmer, R.E. (1977) Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C. Inorganic Chemistry, 16(10), 2444-2450.
- Butler, J.N., and Huston, R. (1970) Activity coefficients and ion pairs in the systems sodium chloride sodium bicarbonate water and sodium chloride sodium carbonate water. Journal of Physical Chemistry, 74, 2976-2983.
- Buttler, F.G., and Taylor, H.F.W. (1958) The system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 5°C. Journal of the Chemical Society, 2103-2110.
- Cabot, G.L. (1897) Solubility of lime in presence of sodium and potassium chlorides at various temperatures. Journal of the Society of Chemical Industry, London, 16, 417-419.
- Cameron, F.K., and Bell, J.M. (1906) The system lime, gypsum, water, at 25°. Journal of the American Chemical Society, 38(9), 1220-1222.
- Capewell, S.G., Hefter, G., and May, P.M. (1998) Potentiometric investigation of the weak association of sodium and carbonate ions at 25°C. Journal of Solution Chemistry, 27, 868-877.
- Capmas, A., and Menetrier-Sorrentino, D. (1989) The effect of temperature of the hydration of calcium aluminate cement. Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, p. 1157-1170, Anaheim, CA, USA.
- Carlson, E.T. (1958) The system lime-alumina-water at 1°C. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 61, 1-11.
- Carlson, E.T., and Berman, H.A. (1960) Some observations on the calcium aluminate carbonate hydrates. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 64, 333-341.
- Chambers, A.V., Heath, T.G., Hunter, F.M.I., Manning, M.C., and Williams, S.J. (2005) The effect of sodium chloride on the dissolution of calcium silicate hydrate gels, p. 38. Serco Assurance, Didcot, UK.
- Charlu, T.V., Newton, R.C., and Kleppa, O.J. (1978) Enthalpy of formation of some lime silicates by high temperature solution calorimetry, with discussion of high pressure phase equilibria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 367-375.
- Chatterjee, N.D., Krüger, R., Haller, G., and Olbricht, W. (1998) The Bayesian approach to an internally consistent thermdoynamic database: theory, database, and generation of phase diagrams. Contributions to Mineralogy and Petrology, 133, 149-168.
- Chen, J.J., Thomas, J.J., Taylor, H.F.W., and Jennings, H.M. (2004) Solubility and structure of calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, 34(9), 1499-1519.
- Chipera, S.J., and Apps, J.A. (2001) Geochemical stability of natural zeolites. In D.L. Bish, and D.W. Ming, Eds. Natural zeolites: Occurrence, properties, applications, 45, p. 117-161. The Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA.
- Courault, A.-C. (2000) Simulation experimentale des C-S-H dans les betons modernes: Etude de la composition et des proprietes a l'equilibre dans des milieux complexes. Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Ph.D., p. 212. Universite de Bourgogne, Dijon, France.

- Cox, J.D. (1978) CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977 Report of the CODATA task group on key values for thermodynamics, 1977. Journal of Chemical Thermodynamics, 10, 903-906.
- Crea, F., De Stefano, C., Gianguzza, A., Piazzese, D., and Sammartano, S. (2006) Protonation of carbonate in aqueous tetraalkylammonium salts at 25°C. Talanta, 68, 1102-1112.
- D'Ans, J.D., and Eick, H. (1953) Das system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O bei 20°C und das erhärten der tonerdezemente. Zement Kalk Gips, 6, 197-210.
- D'Anselme, A. (1903) Solubilite du sulfate de calcium hydrate dans le solutions de sel marin. Bulletin de la Société chimique de France, 29, 372-374.
- Dachs, E., and Geiger, C.A. (2006) Heat capacities and entropies of mixing of pyrope-grossular (Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) garnet solid solutions: a low temperature calorimetric and a thermodynamic investigation. American Mineralogist, 91, 894-906.
- Dachs, E., Geiger, C.A., Benisek, A., and Grevel, K.-D. (2012) Grossular: A crystal-chemical, calorimetric, and thermodynamic study. American Mineralogist, 97, 1299-1313.
- Damidot, D., Atkins, M., Kindness, A., and Glasser, F.P. (1992) Sulphate attack on concrete: Limits of the AFt stability domain. Cement and Concrete Research, 22(2-3), 229-234.
- Damidot, D., Stronach, S., Kindness, A., Atkins, M., and Glasser, F.P. (1994) Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O closed system at 25°C and the influence of Na<sub>2</sub>O. Cement and Concrete Research, 24(3), 563-572.
- Deming, W.E. (1943) Statistical adjustment of data. 261 p. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.
- Diakonov, I.I., Schott, J., Martin, F., Harrichoury, J.-C., and Escalier, J. (1999) Iron(III) solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study of the modelling: Part 1. Hematite solubility from 60 to 300°C in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of Fe(OH)<sub>4</sub> (aq). Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(15), 2247-2261.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Le Saout, G., Renaudin, G., Mesbah, A., Filinchuk, Y., Wichser, A., and Wieland, E. (2011) Iron in carbonate containing AFm phases. Cement and Concrete Research, 41(3), 311-323.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., and Kulik, D.A. (2014) Synthesis and characterization of hydrogarnet Ca<sub>3</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(OH)<sub>4(3-y)</sub>. Cement and Concrete Research, 59(May), 96-111.
- Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., and Wieland, E. (2012) Stability of monosulfate in the presence of iron. Journal of the American Ceramic Society, 95(10), 3305-3316.
- Dorange, G., Marchand, A., and Le Guyader, M. (1990) Produit de solubilité de la calcite et constantes de dissociation de CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> et CaCO<sub>3</sub><sup>0</sup> entre 5 et 75°C. Revue des Sciences de L'Eau, 3, 261-275.
- Ederova, J., and Satava, V. (1979) Heat capacities of C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>A\$H<sub>12</sub> and C<sub>6</sub>A\$<sub>3</sub>H<sub>32</sub>. Thermochimica Acta, 31, 126-128.
- Edmiston, M.D., and Suter, R.W. (1988) Determining the solubility behavior of Ca(OH)2 using 45Ca as a tracer. Journal of Chemical Education, 65(3), 279-280.
- Faurie-Mounier, M.T. (1966) Contribution à l'étude du système Ca-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Revue des Matériaux de Construction, 635-636, 305-312.
- Fedorov, V.A., Bol'shakova, I.M., and Moskalenko, T.G. (1975) Formation of mixed bromo/chloro-complexes of tin(II) in aqueous solutions Russian Journal of Inorganic Chemistry, 20, 859-861.
- Feitknecht, W., and Schindler, P. (1963) Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution. Pure and Applied Chemistry, 6(2), 125-206.
- Flint, E.P., and Wells, L.S. (1934) Study of the system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 30° C and of the reaction of water on anhydrous calcium silicates. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 12, 751-783.
- Fratini, N. (1949) Solubilita dell'idrato di calcio in presenza di potassio e idrato di sodio. Annali di Chimica Applicata, 39, 616-620 [in Italian].
- Galus, Z. (1985) Carbon, silicon, germanium, tin and lead. In A.J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, Eds. Standard Potentials in Aqueous Solution, p. 189-236. Marcel Dekker, New York, NY, USA.
- Gamsjager, H., Gajda, T., Sangster, J., Saxena, S.K., and Voigt, W. (2012) Chemical thermodynamics of Tin. 609 p. OECD Publications, Paris, France.
- Garrels, R.M., and Thompson, M.E. (1962) A chemical model for seawater at 25oC and one atmosphere total pressure American Journal of Science, 260(1), 402-418.
- Garrels, R.M., Thompson, M.E., and Siever, R. (1961) Control of carbonate solubility by carbonate complexes American Journal of Science, 260, 57-66.
- Glasser, F.P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D., and Atkins, M. (1999) The chemistry of blended cement and backfills intended for use in radioactive waste disposal, p. 333. Environment Agency, Bristol, UK.
- Gottschalk, M. (1997) Internally consistent thermodynamic data for rock-forming minerals in the system SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-FeO-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. European Journal of Mineralogy, 9, 175-223.
- Greenberg, S.A. (1958) The nature of the silicate species in sodium silicate solutions. Journal of the American Chemical Society, 80, 6508-6511.
- Greenberg, S.A., and Chang, T.N. (1965) Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium-silica-water system at 25° C. Journal of Physical Chemistry, 69(1), 182-188.
- Greenberg, S.A., and Price, E.W. (1957) The solubility of silica in solution of electrolytes. Journal of Physical Chemistry, 61, 1539-1541.
- Greenwald, I. (1941) The dissociation of calcium and magnesium carbonates and bicarbonates. Journal of Biological Chemistry, 141, 789-796.
- Gurevich, V.M., Gavrich, K.S., Gorbunov, V.E., Polyakov, B.B., Mineev, S.D., and Golushina, L.N. (2004) Thermodynamic properties of cassiterite SnO2(c) at 0-1500K. Geokhimia, 10, 1096-1105 [in Russian].
- Haselton, H.T., and Westrum, E.F.J. (1980) Low temperature heat capacities of synthetic pyrope, grossular and pyrope60grossluar40. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 701-709.
- Haslam, R., Calingaert, G., and Taylor, C.M. (1924) The hydrates of lime. Journal of the American Chemical Society, 46(2), 308-311.

- Hatton, W.E., Hildenbrand, D.L., Sinke, G.C., and Stull, D.R. (1959) The chemical thermodynamic properties of calcium hydroxide. Journal of the American Chemical Society, 81, 5028-5030.
- Hays, J.F. (1966) Lime-alumina-silica. Year Book Carnegie Institute of Washington, 65, 234-239.
- Hedin, R. (1955) Saturation concentration of calcium hydroxide. Svenska forskningsinstitutet för Cement och Betong vid Kungl Tekniska högskolan i Stockholm, 27, 14.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., and Bird, D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. American Journal of Science, 278a, 1-229.
- Herold, I. (1905) Über die kaustifikation des kaliumsulfates. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 11(27), 417-430.
- Herzfeld, A. (1897) Versuche zur aufstellung einer löslichkeitstabelle für kalkhydrat in wasser. Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie, 47, 818-820 (in German).
- Hobbs, M.Y. (2001) Solubilities and ion exchange properties of solid solutions between the OH, Cl and CO3 end members of the monocalcium aluminate hydrates. Earth Sciences, Ph.D., p. 206. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Holland, T.J.B., and Powell, R. (2011) An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. Journal of Metamorphic Geology, 29, 333-383.
- Honda, A., Masuda, K., Nakanishi, H., Fujita, H., and Negishi, K. (2009) Modeling of pH elevation due to the reaction of saline groundwater with hydrated ordinary Portland cement phases. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1124(Q10-12), 365-372.
- Hong, S.Y., and Glasser, F.P. (1999) Alkali binding in cement pastes Part I: The C-S-H phase. Cement and Concrete Research, 29(12), 1893-1903.
- House, C.I., and Kelsall, G.H. (1984) Potential-pH diagrams for the Sn/H<sub>2</sub>O-Cl system. Electrochimica Acta, 29(10), 1459-1464.
- Hüttig, G.F., Magierkiewicz, S., and Fuichman, J.Z. (1929) Zur Kenntnis der spezifischen wärmen und dampfdrucke von systemen, die aus wasser und den oxyden des zirkoniums, thoriums und zinns bestehen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung A, 141, 1-34 [in German].
- Ingri, N. (1959) Equilibrium studies of polyanions IV. Silicate ions in NaCl medium. Acta Chemica Scandinavica, 13, 758-775.
- Jackson, K.J., and Helgeson, H.C. (1985a) Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: I. Calculation of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1-22.
- Jackson, K.J., and Helgeson, H.C. (1985b) Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: II. Interpretation of phase relations in the southeast asian tin belt. Economic Geology, 80, 1365-1378.
- Jacobson, R.L., and Langmuir, D. (1974) Dissocation constants of calcite and CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> from 0 to 50°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, 301-318.
- Jappy, T.G., and Glasser, F.P. (1992) Synthesis and stability of silica-substituted hydrogarnet

Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>·*x*O<sub>12</sub>·*x*(OH)<sub>4</sub>*x*. Advances in Cement Research, 4(1), 1-8.

- Johnson, C.A., and Glasser, F.P. (2003) Hydrotalcite-like minerals  $(M_2Al(OH)_6(CO_3)_{0.5}.xH_2O)$ , where M = Mg, Zn, Co, Ni) in the environment: synthesis, characterization and thermodynamic stability. Clays and Clay Minerals, 51(1), 1-8.
- Johnston, J., and Groves, C. (1931) The solubility of calcium hydroxide in aqueous salt solutions. Journal of the American Chemical Society, 53(11), 3976-3991.
- Jones, F.E. (1939) The quaternary system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C. Transactions of the Faraday Society, 35, 1484-1510.
- Kamnev, A.A., Ezhov, B.B., Malandin, O.G., and Vasey, A.V. (1986) Investigation of the solution process of goethite (alpha-FeOOH) in alkaline solutions. Zhurnal Prikladnoi Khimii (Russian Journal of Applied Chemistry), 59, 1560-1564.
- Kapustinskii, A.F., Zil'berman, A., and Veselovskii, B.K. (1936) Chemical equilibrium in inorganic systems: IV. System: Tin-carbon-oxygen. Trudy Vsesoyuznogo Nauchno Issledovatel'skogo Instituta Mineral'nogo Syr'ya, 109, 68-94.
- Kelley, K.K. (1960) Contributions to the data in theoretical metallurgy XIII: High temperature heat content, heat capacities and entropy data for the elements and inorganic compounds. United States Bureau of Mines Bulletin, 584, 1-232.
- Kernot, G., d'Agostino, E., and Pellegrino, M. (1908) Sulle influenze di solubilita. Gazzetta Chimica Italiana, Serie 1, 38, 532-554.
- King, E.G. (1951) Heats of formation of crystalline calcium orthosilicate, tricalcium silicate and zinc orthosilicate. Journal of the American Chemical Society, 73, 656-658.
- King, E.G., and Todd, S.S. (1953) Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16°K of stannic and stannous sulfides. Journal of the American Chemical Society, 75, 3023-3024.
- Klintsova, A.P., Barukov, V.L., and Vernadsky, V.I. (1973) Solubility of cassiterite in water and in aqueous NaOH solutions at elevated temperatures. Geochemistry International, 10(5), 540-547.
- Knauss, K.G., Dibley, M.J., Bourcier, W.L., and Shaw, H.F. (2001) Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100 to 300°C. Applied Geochemistry, 16, 1115-1128.
- Kobayashi, K. (1950) The heat capacities of inorganic substances at high temperatures. Part II The heat capacity of calcium hydroxide. The Science Reports of the Tohoku University. First Series, 34, 153.
- Kolesnik, Y.N., Nogteva, V.V., Arkhipenko, D.K., Orekhov, B.A., and Paukov, I.Y. (1979) Thermodynamics of pyrope-grossular solid solutions and the specific heat of grossular at 13-300 K. Geochemistry International, 16, 57-64.
- Komar, N.P., Vovk, S.I., and Sinyuta, T.I. (1976) Measurement of the activity coefficient of calcium ions and of the solubility product of calcium hydroxide. Russian Journal of Physical Chemistry, 50, 1439.
- Krupka, K.M., Robie, R.A., and Hemingway, B.S. (1979) High temperature heat capacities of corundum, periclase, anorthite, CaAl2Si2O8 glass, muscovite, pyrophyllite, KAlSi3O8 glass, grossular and NaAlSi3O8 glass. American Mineralogist, 64, 86-101.
- Kuma, K., Nishioka, J., and Matsunaga, K. (1996) Controls on iron(III) hydroxide solubility

in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. Limnology and Oceanography, 41(3), 396-407.

- L'Hôpital, E. (2014) Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H). Laboratoire des Materiaux de Construction, Ph.D., p. 172. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D., and Scrivener, K. (2015) Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. Cement and Concrete Research, 75, 91-103.
- Lagerström, G. (1959) Equilibrium studies of polyanions III. Silicate ions in NaClO4 medium. Acta Chemica Scandinavica, 13, 722-736.
- Lamy, A. (1878) Sur la solubilitié de la chaux dans l'eau. Annales de Chimie et de Physique, 14, 145-190.
- Larocque, G.L., and Maass, O. (1935) The solubility of lime in water. Canadian Journal of Research, 13b(5), 276-279.
- Larson, T.E., Sollo, F.W.J., and McGurk, F.F. (1976) Complexes affecting the solubility of calcium carbonate in water Phase II, Water Resources Center Report 108, p. 57. University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, USA.
- Latimer, W.M. (1952) Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. Prentice-Hall, New York, NY, USA.
- Leisinger, S.M., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Johnson, A. (2012) Thermodynamic modeling of solid solutions between monosulfate and monochromate  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca[(CrO_4)_x(SO_4)_{1-x}] \cdot nH_2O$ . Cement and Concrete Research, 42(1), 158-165.
- Lemire, R.J., Berner, U., Musikas, C., Palmer, D.A., Taylor, P., and Tochiyama, O. (2013) Chemical thermodynamics of Iron , Part 1. OECD Nuclear Enegy Agency, Issy-les-Moulineaux, France.
- Liu, X., and Millero, F.J. (1999) The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3487-3497.
- Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., and Winnefeld, F. (2012) Stability in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Cement and Concrete Research, 42(12), 1621-1634.
- Lunge, G. (1892) On the part layed by calcium chloride in the weldon process. Journal of the Society of Chemical Industry, 11(11), 882-884.
- Maben, T. (1883) The solubility of calcic hydrate in water at different temperatures. Pharmaceutical Journal and Transactions, 14, 505-506.
- Macphee, D.E., and Barnett, S.J. (2004) Solution properties of solids in the ettringitethaumasite solid solution series. Cement and Concrete Research, 34(9), 1591-1598.
- Maier, C.G., and Kelly, K.K. (1932) An equation for the representation of high temperature heat content data. Journal of the American Chemical Society, 54(8), 3243-3246.
- Maria Cigala, R., Crea, F., De Stefano, C., Lando, G., Milea, D., and Sammartano, S. (2012) The inorganic speciation of tin(II) in aqueous solution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 87, 1-20.
- Matschei, T., and Glasser, F.P. (2015) Thermal stability of thaumasite. Materials and Structures, 48(7), 2277-2289.
- Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P. (2007) Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Cement and

Concrete Research, 37(10), 1379-1410.

- McCollom, T.M., and Shock, E.L. (1997) Geochemical constraints on chemolithoautotrophic metabolism by microorganisms in seafloor hydrothermal systems. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(20), 4375-4391.
- Mills, K.C. (1974) Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. 845 p. Butterworths, London, UK.
- Mittermayr, F., Baldermann, A., Kurta, C., Rinder, T., Klammer, D., Leis, A., Tritthart, J., and Dietzel, M. (2013) Evaporation - A key mechanism for the thaumasite form of sulfate attack. Cement and Concrete Research, 49, 55-64.
- Moody, G.T., and Leyson, L.T. (1908) The solubility of lime in water. Journal of the Chemical Society, 93, 1767-1772.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R., and Kretzschmar, R. (2008) Solubility of Fe-ettringite (Ca6[Fe(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.26H<sub>2</sub>O). Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(1), 1-18.
- Müller, B., and Seward, T.M. (2001) Spectrophotometric determination of the stability of tin(II) chloride complexes in aqueous solution up to 300°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(22), 4187-4199.
- Myers, R.J. (2015) Thermodynamic modelling of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O based cements. Department of Materials Science & Engineering, Ph.D., p. 362. University of Sheffield, Sheffield, U.K.
- Myers, R.J., L'Hopital, E., Provis, J.L., and Lothenbach, B. (2015) Composition-solubilitystructure relationships in calcium (alkali) aluminosilicate hydrate (C-(N,K-)A-S-H). Dalton Transactions, 44, 13530-13544.
- Nakayama, F.S. (1968) Calcium activity, complex and ion-pair formation in saturated CaCO<sub>3</sub> solutions. Soil Science, 106(6), 429-434.
- Noyes, A.A., and Chapin, E.S. (1899) The effect of di-ionic electrolytes on the solubility of triionic electrolytes with different ions. Journal of the American Chemical Society, 21(6), 511-516.
- Oda, C., and Amaya, T. (1998) Effect of ligands on the solubility of tin, p. 14. Japan Nuclear Cycle, Tokai, Ibaraki, Japan.
- Openshaw, R. (1974) The low temperature heat capacities of analbite, low albite, microcline, and sanidine. Department of Geology, Ph.D., p. 312. Princeton University, Princeton, NJ, USA.
- Orr, R.L., and Christensen, A.U. (1958) High temperature heat contents of stannous and stannic sulfides. Journal of Physical Chemistry, 62(1), 124-125.
- Peppler, R.B., and Wells, L.S. (1954) The system of lime, alumina and water from 50°C to 250°C. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 52, 75-94.
- Percival, A., and Taylor, H.F.W. (1959) Monocalcium aluminate hydrate in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 21°. Journal of the Chemical Society, 526, 2629-2631.
- Perera, W.N., and Hefter, G. (2003) Mononuclear cyano- and hydroxo- complexes of iron(III). Inorganic Chemistry, 42, 5917-5923.
- Perkins, D.I., Essene, E.J., Westrum, E.F.J., and Wall, V.J. (1977) Application of new thermodynamic data to grossular phase relations. Contributions to Mineralogy and

Petrology, 64(2), 137-147.

- Perkins, R.B., and Palmer, C.D. (1999) Solubility of ettringite (Ca<sub>6</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·26H<sub>2</sub>O) at 5-75°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 13/14, 1969-1980.
- Pettine, M., Millero, F.J., and Macchi, G. (1981) Hydrolysis of Sn(II) in aqueous solutions. Analytical Chemistry, 53(7), 1039-1043.
- Phillips, S.L., Hale, F.V., Silvester, L., and Siegel, M.D. (1988) Thermodynamic tables for nuclear waste isolation. Vol 1. Aqueous solutions database, p. 181. Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA, USA.
- Plummer, L.N., and Busenberg, E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(6), 1011-1040.
- Pointeau, I. (2000) Etude mecanistique et modelisation de la retention de radionucleides par les silicates de calcium hydrates (CSH) des ciments. Chimie, Ph.D., p. 198. L'Universite de Reims Champage-Ardenne, Reims, France.
- Pokrovskii, V.A., and Helgeson, H.C. (1995) Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: The system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl. American Journal of Science, 295, 1255-1342.
- Pöllmann, H. (2017) Cementitious materials. Composition, properties, application. Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Germany.
- Prytz, M. (1928) Komplexbildung in stannochlorid- und stannobromidlösungen. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 172, 147-166.
- Quillin, K.C., and Majumdar, A.J. (1994) Phase equilibra in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 5°C, 20°C and 38°C. Advances in Cement Research, 6(22), 47-56.
- Rai, D., Yui, M., Todd Scheaf, H., and Kitamura, A. (2011) Thermodynamic model for SnO<sub>2</sub>(cr) and SnO<sub>2</sub>(am) solubility in the aqueous Na<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-OH<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O system. Journal of Solution Chemistry, 40, 1155-1172.
- Reardon, E.J. (1974) Thermodynamic properties of some sulfate, carbonate and bicarbonate ion pairs. Department of Geosciences, Ph.D., p. 170. The Penn State University, PA, USA.
- Riccoboni, L., Popoff, P., and Arich, G. (1949) Comportamento polarografico delle soluzione di stagno stannoso. Gazzetta Chimica Italiana, 79, 547-587.
- Roberts, M.H. (1969) Written discussion of 'Crystal structures and properties of cement hydration (hydrated calcium aluminates and ferrites)' by Schweite, H.E. and Ludwig, U. Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 2, p. 67-71. Cement Association of Japan, Tokyo, Japan.
- Robie, R.A., and Hemingway, B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin, 2131, 461.
- Roller, P.S., and Ervin, G., Jr. (1940) The system calcium-silica-water at  $30^{\circ}$ . The association of silicate ion in dilute alkaline solution. Journal of the American Chemical Society, 62(3), 461-471.
- Roth, W.A., and Scheel, K. (1931) Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. Ergänzungsband 2. Springer, Berlin, Germany.
- Rozov, K., Berner, U., Kulik, D.A., and Diamond, L.W. (2011) Solubility and thermodynamic

properties of carbonate-bearing hydrotalcite-pyroaurite solid solutions with a 3:1 Mg/(Al+Fe) mole ratio. Clays and Clay Minerals, 59, 215-232.

- Rozov, K., Berner, U., Taviot-Gueho, C., Leroux, F., Renaudin, G., Kulik, D., and Diamond, L.W. (2010) Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solidsolution series. Cement and Concrete Research, 40, 1248-1254.
- Santschi, P.H., and Schindler, P.W. (1974) Complex formation in the ternary systems CaII-H4SiO4-H2O and MgII-H4SiO4-H2O. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(2), 181-184.
- Schmidt, J., and Vogelsberger, W. (2009) Aqueous long-term solubility of titania nanoparticles and titanium(IV) hydrolysis in a sodium chloride system studied by adsoprtive stripping voltammetry. Journal of Solution Chemistry, 38, 1267-1282.
- Schwarz, R., and Müller, W.D. (1958) Zur kenntnis der kieselsäuren. XIV. Die wasserlösliche monokieselsäure. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 296(1-6), 273-279.
- Seewald, J.S., and Seyfried, W.E.J. (1991) Experimental determination of portlandite solubility in H2O and acetate solutions at 100-350oC and 500 bars: Constrains on calcium hydroxide and calcium acetate complex stability. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 659-669.
- Sergeeva, E.I., Suleimenov, O.M., and Evstigneev, A.V. (1999) Solubility of hematite,  $Fe_2O_3$  (cr,  $\alpha$ ) at 200°C and the standard entropy of  $Fe^{3+}$  ion in aqueous solution. Geochemistry International, 37, 1097-1107.
- Shenstone, W.A., and Cundall, J.T. (1888) The influence of temperature on the composition and solubility of hydrated calcium sulphate and of calcium hydroxide. Journal of the Chemical Society, Transactions, 53, 544-550.
- Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5kb and 1000degC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 2009-2036.
- Shock, E.L., Sassani, D.C., Willis, M., and Sverjensky, D.A. (1997) Inorganic species in geological fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(5), 907-950.
- Shvarov, Y. (2015) A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. Applied Geochemistry, 55(April), 17-27.
- Sillén, L.G., and Martell, A.E. (1964) Stability constants of metal-ion complexes Chemical Society, London, UK.
- Sjöberg, S., Hägglund, Y., Nordin, A., and Ingri, N. (1983) Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. V. Acidity constants of silicic acid and the ionic product of water in the medium range 0.05-2.0 M Na(Cl) at 25°C. Marine Chemistry, 13, 35-44.
- Sjöberg, S., Nordin, A., and Ingri, N. (1981) Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution II. Formation constants for the monosilicate ions SiO(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> and SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. A precision study at 25°C in a simplified seawater medium.

Marine Chemistry, 10, 521-532.

- Smith, R.M., and Martell, A.E. (1976) Critical stability constants Volume 4: Inorganic complexes. 257 p. Springer Science + Business Media, New York, NY, USA.
- Sorokin, V.I., and Dadze, T.P. (1995) Solubility and complex formation in the systems Hg-H2O, S-H2O, SiO2-H2O and SnO2-H2O. In K.I. Shmulovich, B.W.D. Yardley, and G.C. Gonchar, Eds. Fluids in the Crust, p. 57-93. Chapman & Hall, London, UK.
- Stefansson, A. (2007) Iron (III) hydrolysis and solubility at 25oC. Environmental Science and Technology, 41(17), 6117-6123.
- Stefánsson, A., Bénézeth, P., and Schott, J. (2013) Carbonic acid ionization and the stability of sodium bicarbonate and carbonate ion pairs to 200°C - A potentiometric and spectrophotometric study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 120, 600-611.
- Stronach, S.A. (1996) Thermodynamic modelling and phase relations of cementitious systems. Department of Chemistry, Ph.D., p. 224. University of Aberdeen, Aberdeen, Scotland.
- Stull, D.R., and Prophet, H. (1971) JANAF Thermochemical Tables, p. 1141. National Bureau of Standards, Washington DC, USA.
- Sverjensky, D.A., Shock, E.L., and Helgeson, H.C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 C and 5 kb. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(7), 1359-1412.
- Sweeton, F.H., and Baes, C.F. (1970) The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. Journal of Chemical Thermodynamics, 2, 479-500.
- Tanger IV, J.C., and Helgeson, H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. American Journal of Science, 288, 19-98.
- Todd, S.S. (1951) Low temperature heat capacities and entropies at 298.16 oK of crystalline calcium orthosilicate, zinc orthosilicate and tricalcium silicate. Journal of the American Chemical Society, 73, 3277-3278.
- Tsuchugaeff, L., and Chlopin, W. (1914) Uber ein neues verfahren zur loslichkeitsbestimmung bei hoheren temperaturen. Zeitschrift für Anorganische Chemie, 86(1), 154-162.
- Turriziani, R. (1964) The calcium aluminate hydrates and related compounds. In H.F.W. Taylor, Ed. The Chemistry of Cements, 1, p. 233-286. Academic Press, London, U.K.
- Uchida, E., Sakamori, T., and Matsunaga, J. (2002) Aqueous speciation of lead and tin chlorides in supercritical hydrothermal solutions. Geochemical Journal, 36, 61-72.
- Vasil'ev, V.P., Glavina, S.R., and Shokhova, V.I. (1979) Potentiometric determination of normal Gibbs' free energy of formation of tin(IV) ion in an aqueous solution. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya, 22, 1082-1085 [in Russian].
- Von Nacken, R., and Mosebach, R. (1936) Untersuchungen an den vierstoffsystemen CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O und CaO-SiO<sub>2</sub>·CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 228, 19-27.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., and Nuttall, R.L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties,

selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in SI units. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 11(2), 1-392.

- Walker, C.S., Arthur, R.C., Wakiya, A., Sutou, S., Sasamoto, H., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A. (2016a) The JAEA thermodynamic database for reactions between groundwater, cement, clay, zeolite and/or rock forming minerals. Goldschmidt2016, Yokohama, Japan.
- Walker, C.S., Savage, D., Tyrer, M., and Ragnarsdottir, K.V. (2007) Non-ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, 37(4), 502-511.
- Walker, C.S., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A. (2016b) Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25°C based on two binary non-ideal solid solutions. Cement and Concrete Research, 79, 1-30.
- Walther, J.V., and Helgeson, H.C. (1977) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. American Journal of Science, 277(Dec), 1315-1351.
- Walther, J.V. (1986) Experimental determination of portlandite solubility and brucite solubilities in supercritical H<sub>2</sub>O. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50, 733-739.
- Warren, C.J., and Reardon, E.J. (1994) The solubility of ettringite at 25°C. Cement and Concrete Research, 24(8), 1515-1524.
- Watanabe, T., and Sato, T. (1988) Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. Clay Science, 7, 129-138.
- Wells, L.S., Clarke, W.F., and McMurdie, H.F. (1943) Study of the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at temperatures of 21°C and 90°C. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 30, 367-409.
- Westrum, E.F.J., Essene, E.J., and Perkins, D.I. (1979) Thermophysical properties of the garnet grossular: Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Journal of Chemical Thermodynamics, 11, 57-66.
- Wilson, G.A., and Eugster, H.P. (1990) Cassiterite solubility and tin speciation in supercritical chloride solutions. In R.J. Spencer, and I.-M. Chou, Eds. Fluid Mineral Interactions, p. 179-195. The Geochemical Society, Washington, DC, USA.
- Yeatts, L.B., and Marshall, W.L. (1967) Aqueous systems at high temperatures. XVIII. Activity coefficient behavior of calcium hydoxide in aqueous sodium nitrate to the critical temperature of water Journal of Physical Chemistry, 71(8), 2641-2650.
- Yishin, Z., Ruiyang, A., and Chen, Y. (1986) Determination of the solubility of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dilute aqueous solutions at 300°C and 10 MPa. Scientia Sinica Series B, 29, 1221-1232.
- Zhang, F., Zhou, Z., and Lou, Z. (1980) Solubility product and stability of ettringite. Proceedings of the 7th International Symposium on the Chemistry of Cement, II, 88-93.
- Zhang, M. (2000) Incorporation of oxyanionic B, Cr, Mo, and Se into hydrocalumite and ettringite: Application to cementitious systems. Earth Sciences, Ph.D., p. 172. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Zhou, X., Zhou, M., Wu, X., Wan, S., Gen, J., and Hou, H. (2017) Studies of phase relations and AFm solid solution formations in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>-CaCrO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Applied Geochemistry, 80, 49-57.
- Zhu, H., Newton, R.C., and Kleppa, O.J. (1994) Enthalpy of formation of wollastonite (CaSiO3) and anorthite (CaAl2Si2O8) by experimental phase equilibrium measurements and high-

temperature solution calorimetry. American Mineralogist, 79, 134-144.

Ziemniak, S.E., Jones, M.E., and Combs, K.E.S. (1995) Magnetite solubility and phase stability in alkaline media at elevated temperatures. Journal of Solution Chemistry, 24(9), 837-877.

Appendix IV

ナチュラルアナログに係る鉱物・化学分析データ

#### ナチュラルアナログに係る鉱物・化学分析データ

pH11 を超える高アルカリ湧水がスメクタイトを含む粘土層(砕屑性堆積物)に浸出している フィリピン国パラワン島 Narra 地区の NA サイトで採取した岩石試料を対象として、アルカリ変 質プロセスにおけるスメクタイトの生成・溶解挙動に着目して、鉱物・化学分析及び顕微鏡観察 (光学顕微鏡分析・モード分析)を実施した。本付録では、今年度実施した鉱物・化学分析及び 顕微鏡観察の手法と分析結果を示す。

# 1. 分析試料

本年度は、アルカリ環境下の反応時間とスメクタイト化率を把握し、スメクタイト生成に係る 反応プロセスを評価することを目的として、トレンチ2(T・2)(モード分析のみ1試料)、トレンチ 3(T・3)(モード分析のみ1試料)、トレンチ4(T・4)(モード分析のみ1試料)、トレンチ6(T・4)(6 試料そのうち4試料は鉱物・化学分析のみ)、トレンチ7(T・7)(鉱物・化学分析のみ1試料)のア ルカリ環境下の苦鉄質岩起源の砕屑性堆積物からとトレンチ8(T・8)(モード分析のみ1試料)の アルカリ影響のない斑レイ岩起源の砕屑性堆積物からサンプリングした試料を鉱物分析(X線回 折(以下、XRD)分析)、化学分析(蛍光X線(以下、XRF)分析)、光学顕微鏡によるモード分 析(一部試料は産状観察を実施)に供した。表 1-1に今年度の分析に供した試料一覧を示す。ま た、これらの試料のサンプリング地点を図1-1~図1-4に示す。

	分析項目					
試料名	VDD	VDE	偏光顕微鏡観察			
	AND	ЛПГ	産状観察	モード分析		
PWT02B-15-C2-2-001	$H27^{*}$	$H27^{*}$	$H27^{*}$	$\bigcirc$		
PWT03-16-C1-004	H28 <sup>***</sup>	H28 <sup>***</sup>	H28 <sup>***</sup>	0		
PWT04-16-Rh-009	H28 <sup>***</sup>	H28 <sup>***</sup>	H28 <sup>***</sup>	$\bigcirc$		
PWT06-17-Rh-002	H29 <sup>****</sup>	H29 <sup>****</sup>	$\bigcirc$	$\bigcirc$		
PWT06-17-Rh-004	$\bigcirc$	$\bigcirc$	—	—		
PWT06-17-Rh-005	0	$\bigcirc$	—	—		
PWT06-17-Rh-006	0	$\bigcirc$	—	—		
PWT06-17-Rh-007	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$		
PWT06-17-Rh-009	0	0	_	_		
PWT07-17-Rh-010	0	0	_	_		
PWT08-17-Rh-001	H29 <sup>***</sup>	H29 <sup>***</sup>	H29 <sup>****</sup>	0		

表 1-1 分析試料一覧

○は今年度分析した試料。

\*\*H27 は平成 27 年度実施(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2016)。
\*\*\*H28 は平成 28 年度実施(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2017)。
\*\*\*\*H29 は平成 29 年度実施(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2018a)。



図 1-1 年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その1



図 1-2 年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その2



図 1-3 年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その3



図 1-4 年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その4

2. XRD 分析

# 2.1 試料調整

XRD 及び XRF 分析の試料調整は以下の手順で行った。

各湿潤試料を分析に必要な量をシャーレ等に分取し、数日間真空乾燥を行った。乾燥後メノウ 乳鉢にて、力を加えずに試料をほぐし、マトリックス以外の礫、砂、植物根等を除去した後、粉 砕した。粉砕後、篩にて、105µm以下を分画し分析試料とした。分取前、乾燥前、乾燥・粗破砕、 105µm 篩で篩分けたときの残分と通過分の状態を図 2-1 に示す。

試料名	分析前試料	乾燥前(分取)	乾燥後	105μm篩上	105µm篩下
PWT06-17- Rh-004	Are new Are new Busine	Performance	Pirito-17abandi Balk	P#170-17.8b.004 105 # B.1:	P#176-17.8h.004 105 # 田子
PWT06-17- Rh-005		ритостичение Ритостичение Слег	Piges / Audi Bigs	P#T66-1785-085 105 /# E E	РК/10-1746-065 (6) у = П Т
PWT06-17- Rh-006	A DECEMBENT OF THE OFFICE OFFI	Parte-1-Ra-os Refer	Prite J: Abada Baik	P#16:17.83.60 101 am E E	「P1706-17-18-006 15g = 前下
PWT06-17- Rh-007		PT06-17-80-07 E35-0	Pirito-17.64.647 Basis	Pik 106-17 28-077           105 Am Bit 2	РИТОН: 13-86-007 185 <sub>2</sub> = Ш.Ү
PWT06-17- Rh-009	PWT06-17-RL-00) PWT09-17-RL-010	Pri Tok 17 ALBOOT BEBRI	Pages Pages	PW106-17-36-009 10% a m E L	Рити: 136.00 15 z = 前 Т
PWT07-17- Rh-010	A CONTRACTOR	Ритоллясания Вайн	Print and	PW105.1785.410 105 y = B ±	Pr10:17-08-610 165 ar B T

図 2-1 鉱物・化学分析試料一覧

# 2.2 分析条件

分析試料は、調整した試料(105µm以下)を、さらに自動乳鉢にて10分間粉砕後、バルク(不 定方位)分析に供した。表 2-1 に分析条件を示す。

底角部のピークがスメクタイトによるものかどうかを判定する目的で、定方位試料(2μm以下を分級し、粘土分画を使用した試料)を作製し、エチレングリコール処理を行った。表 2-2 に 定方位試料及びエチレングリコール処理試料の XRD 分析条件を示す。

項目		詳細
	装置名	リガク、RINT2500
	ソーラスリット	0.08rad (入射側、受光側共通)
	発散、散乱スリット	1°
	受光スリット	0.3mm
測定条件	ターゲット	Cu
	電圧、電流	40kV、50mA
	走査範囲	$2 \sim 70^{\circ}$
	走査速度	1°/min
	試料台	ガラスホルダー (回転台:1回/sec)
	試料充填方法	不定方位(粉末試料の表面をガラス板で平滑 にした)

表 2-1 XRD 分析条件(不定方位)

	項目	詳細			
	装置名	リガク、RINT2500			
	ソーラスリット	0.08rad (入射側、受光側共通)			
	発散、散乱スリット	1/4°			
	受光スリット	0.15mm			
	ターゲット	Cu			
測定条件	電圧、電流	40kV、100mA			
	走査範囲	2~40°			
	走査速度	0.2°/min			
	試料台	ガラスホルダー (回転台:1回/sec)			
	試料	定方位			

表 2-2 XRD 分析条件(定方位)

2.3 分析結果

X線回折分析による鉱物同定結果を表 2-3 に示す。図 2-2、図 2-4、図 2-6、図 2-8、図 2-10 及び図 2-12 に X線回折チャートを示す。

全て礫を取り除きマトリックス部を主に分析した。この 6 試料全てにスメクタイト(Smectite) のピークが確認された。他に共通して、緑泥石(Chlorite)、濁沸石(Laumontite)、角閃石 (Amphibole)、斜方輝石(Orthopyroxene)、蛇紋石(Lizardite)のピークが確認された。また、その 他、PWT06-17-Rh-007 と PWT07-17-Rh-010 では、炭酸塩鉱物として方解石(Calcite)のピーク が確認された。

エチレングリコール処理による 001 面ピークのシフト一覧を表 2-4 に示す。図 2-3、図 2-5、 図 2-7、図 2-9、図 2-11 及び図 2-13 に定方位試料のエチレングリコール置換処理による 001 面 のピークシフトのプロファイルを示す。エチレングリコール処理により d 値は 0.16~0.2nm シ フトした。スメクタイトは、エチレングリコール処理により 001 面ピークが約 0.2nm シフトす ることが知られており、これらの結果は全ての試料にスメクタイトが存在していることを明確示 す。また、ピークシフト量から、PWT06-17-Rh-009 は他の 5 試料に比べ、ややスメクタイト含 有量が少ないものと推定される。

	粘土鉱物		沸石	角閃石	輝石	蛇紋石	炭酸塩鉱物
	スメクタイト	緑泥石	濁沸石	—	斜方輝石	リザーダイト	方解石
	Smectite	Chlorite	Laumontite	Amphibole	Orthopyroxene	Lizardite	Calcite
PWT06-17- Rh-004	$\bigcirc$	0	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$	$\bigcirc$	$\bigtriangleup$	—
PWT06-17- Rh-005	$\bigcirc$	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$	$\bigcirc$	0	_
PWT06-17- Rh-006	0	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$	$\bigcirc$	$\bigtriangleup$	_
PWT06-17- Rh-007	$\bigcirc$	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$
PWT06-17- Rh-009	0	0	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$	$\bigcirc$	0	_
PWT07-17- Rh-010	0	0	$\bigtriangleup$	Δ	0	0	0

表 2-3 X線回折による鉱物同定結果

表 2-4 定方位およびエチレングリコール処理の 001 面測定結果

試料名	エチレングリコール	エチレングリコール	レーカンフレ具		
	処理前	処理後	ビークシノト里		
PWT06-17-Rh-004	1.55	1.75	0.20		
PWT06-17-Rh-005	1.54	1.74	0.20		
PWT06-17-Rh-006	1.54	1.74	0.20		
PWT06-17-Rh-007	1.52	1.70	0.18		
PWT06-17-Rh-009	1.56	1.72	0.16		
PWT07-17-Rh-010	1.53	1.72	0.19		























図 2-7 PWT06-17-Rh-006 の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定の結果







図 2-9 PWT06-17-Rh-007 の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定の結果







図 2-11 PWT06-17-Rh-009 の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定の結果









# 3. XRF 分析

# 3.1 分析条件

2.1 の手順で調整した岩石試料の粉末を分析に供した。島津製作所の波長分散型蛍光 X 線分析 装置 XRF-1800 を用いて、表 3-1 に示す条件により、XRF による定量分析を実施した。

項目	仕様等
X 線ターゲット	Rh
電圧	40kV
電流	95mA

表 3-1 XRF 分析条件

#### 3.2 分析結果

元素定量結果を表 3-2 及び表 3-3 に示す。なお、表の空欄は、当該元素が検出されないことを 示し、結果は酸化物表示で CO<sub>2</sub> を含む結果と CO<sub>2</sub> の含有率を控除して百分率を求めたものをそ れぞれ記載している。また、測定結果を棒グラフにプロットしたものを図 3-1 及び図 3-2 に示 す。

PWT06-17-Rh-004、-005、-006、-007 及び-009 の 5 試料において元素に大きな差はなかった。 一方、PWT07-17-Rh-007 は、他の 5 試料に比べて Mg が多い結果となった。

計判夕	PWT06					PWT07
Prv11 11	-17-Rh					
%	-004	-005	-006	-007	-009	-010
CO <sub>2</sub>	14.165	14.852	16.546	17.159	14.356	13.835
CaO	2.014	2.119	2.128	3.469	1.875	3.223
SiO <sub>2</sub>	56.811	55.492	54.220	51.803	57.125	50.782
$Fe_2O_3$	15.390	16.230	14.987	15.462	14.357	13.838
MgO	6.835	5.975	6.697	6.705	7.688	14.120
$Al_2O_3$	2.940	3.484	3.540	3.314	2.863	2.287
$Cr_2O_3$	0.683	0.895	0.933	0.899	0.661	0.620
NiO	0.505	0.410	0.423	0.434	0.556	0.485
${ m SO}_3$	0.045	0.040	0.060	0.067	0.060	0.023
MnO	0.276	0.092	0.100	0.337	0.124	0.356
Na <sub>2</sub> O	0.118	0.137	0.120	0.111	0.108	0.149
${ m TiO}_2$	0.064	0.077	0.081	0.075	0.060	0.062
$Co_2O_3$	0.064	0.077	0.081	0.075	0.060	0.054
$K_2O$	0.052	0.061	0.060	0.054	0.051	0.128
ZnO	0.010	0.011	0.013	0.011	0.011	0.010
SrO	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.007
$V_2O_5$	0.012	0.015	0.015	0.015	0.012	-
CuO	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004
Cl	0.004	0.006	0.005	0.008	0.006	0.004
$In_2O_3$	-	0.012	-	-	0.013	-
$Lu_2O_3$	-	0.012	-	-	-	-
$Ga_2O_3$	0.001	0.001	-	-	-	-
$ m ZrO_2$	-	0.002	-	-	-	-
$P_2O_5$	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004
Br	0.001	-	0.001	0.001	0.001	-

表 3-2 XRF 分析による定量結果(酸化物表記、CO2含む)

封約友	PWT06					PWT07
武 仲 石			-17-Rh			-17-Rh
%	-004	-005	-006	-007	-009	-010
CaO	2.410	2.553	2.628	4.307	2.254	3.862
SiO <sub>2</sub>	65.332	64.219	63.967	61.413	65.905	58.743
$Fe_2O_3$	18.974	20.209	19.206	19.992	17.781	16.580
MgO	7.677	6.754	7.687	7.735	8.649	15.883
$Al_2O_3$	3.349	3.992	4.131	3.887	3.271	2.614
$Cr_2O_3$	0.825	1.090	1.167	1.133	0.803	0.732
NiO	0.646	0.530	0.565	0.586	0.714	0.614
${ m SO}_3$	0.054	0.048	0.074	0.083	0.072	0.025
MnO	0.338	0.114	0.127	0.432	0.153	0.446
Na <sub>2</sub> O	0.131	0.154	0.137	0.127	0.120	0.163
${ m TiO_2}$	0.077	0.094	0.100	0.094	0.072	0.070
$Co_2O_3$	0.074	0.079	0.078	0.081	0.076	0.066
$K_2O$	0.061	0.074	0.074	0.067	0.062	0.154
ZnO	0.013	0.014	0.017	0.015	0.014	0.013
SrO	0.007	0.006	0.006	0.007	0.006	0.008
$V_2O_5$	0.015	0.018	0.019	0.019	0.015	0.012
CuO	0.006	0.006	0.005	0.006	0.005	0.005
Cl	0.005	0.007	0.006	0.009	0.007	0.006
$In_2O_3$	-	0.015	-	-	0.016	-
$Lu_2O_3$	-	0.015	-	-	-	-
$Ga_2O_3$	0.001	0.001	-	-	-	-
$ m ZrO_2$	-	0.002	-	-	-	-
$P_2O_5$	0.006	0.006	0.006	0.007	0.005	0.005
Br	0.001	-	0.001	0.002	0.001	-

表 3-3 XRF 分析による定量結果(酸化物表記、CO2 含まず)





### 4. 光学顕微鏡観察およびモード分析

# 4.1 偏光顕微鏡観察

# 4.1.1 試料調整

偏光顕微鏡観察を実施した試料は表 1-1 に示す。

偏光顕微鏡では透過光により試料を観察する必要があるため、偏光顕微鏡観察用試料は、可視 光が透過する厚さ15~20µm 程度の薄片に調製した。

### 4.1.2 凡例

同定した鉱物等の凡例を以下にまとめる。

〔岩片・植物片〕

SP:蛇紋岩 PLT:植物遺体

〔初生鉱物·鉱物片〕

Opx:斜方輝石 Pl:斜長石 Cr:クロムスピネル Mt:磁鉄鉱 Op:不透明鉱物

〔2 次鉱物・鉱物片〕

Ant:アンチゴライト Chr:クリソタイル Liz:リザルダイト
 Wsp:蛇紋石等(ブルーサイトを含む)の風化鉱物(パイロオーライトやコーリンガイト)
 Mt:磁鉄鉱 Chl:緑泥石 Tc:タルク Tr:トレモラ閃石 Cb:炭酸塩鉱物
 Ahi:非晶質水酸化鉄

〔基質の自生鉱物〕

Mxyl: 淡褐色〜褐色で干渉色黄色の鉱物(スメクタイトなどの可能性) Mxgy: 灰〜帯褐灰色の微細鉱物で、干渉色灰色(沸石などの可能性) MXah: 赤褐色の非晶質水酸化鉄

〔基質形成後に生成した脈鉱物・孔隙充填物〕

〔Zeo〕:沸石

[Br]:ブルーサイト

- 〔Cb〕:炭酸塩鉱物
- 〔Amo〕: 非晶質物質

〔その他の記号〕

():仮像 MX:基質 〔〕:脈・プール

# 4.1.3 偏光顕微鏡写真及び観察結果

# (1) PWT06-17 Rh-002

同定した鉱物とその産状を顕微鏡写真とともに図 4-1~図 4-3に示す。

岩石名:礫混り蛇紋岩質細粒土





クロスニコル



図 4-1 偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-002, その1)

オープンニコル



スケール 0.1 mm -

備考:アンチゴライト(Ant)がリザルダイト(Liz)とクリソタイル(Chr)からなるメッシュ組織を置換 して、後から生成している。かんらん石を置換してメッシュ組織があり、メッシュのセンターは Liz が主体であるが、ところどころにブルーサイト(Br)が生成(現在は褐色の風化鉱物に変化)。

図 4-2 偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-002, その2)





図 4-3 偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-002, その3)

# 1) 肉眼的特徵

褐灰色を呈する中~細礫混り土壌。

### 2) 岩石組織

基質は淡褐色の風化土壌からなり、中~細礫サイズの粒子が散在する。

## 3) 岩片・鉱物片

SP>>Opx>>Chr·Cr>Cpx·PLT>Tr·Kf

- ・SP は亜角~亜円。径 10mm 以下。原岩は主としてハルツバージャイト。蛇紋岩化と変質が進み、Ol は残存しない。Opx はしばしば残存。多くはリザルダイトークリソタイルからなるメッシュ組織を示す。メッシュ・リムの Chr が一方向に卓越して、リボン組織を示すことがある。一部に Br が生成していたらしい(Wsp 化)。Opx には Liz の他 Tc が生成することあり。また、全体として Chl の生成が不均質に進む。一部にメッシュ組織を交代して、ブレイデットマット組織(綾織り構造)を示すアンチゴライト集合体が生成している。
- ・Opx は亜角~亜円。径 1.2mm 以下。新鮮なものが多いが、全体が Liz 他に交代されるもの がある。
- ・Chr は亜円。繊維状結晶集合体。長径 2mm 以下。直消光、伸長正(γ 蛇紋石)。しばしば変質 し、Chl や Wsp に交代。
- ・Cr は角~亜角。径 0.9mm 以下。暗赤褐色の高 Cr/Al 比のものもあるが、褐色~黄褐色の若 干 Cr/Al 比の低いものが主体。周囲やフラクチャーに沿って、Mt 化することあり。
- ・Cpx は角。径 0.5mm 以下。
- ・PLT は角~亜角。塊状~柱状。長径 0.4mm 以下。
- ・Tr は角、長柱状。長径 0.5mm 以下。トレモラ閃石(多色性なし)。
- ・Kfは角。径 0.5mm。他形結晶数個の集合体。

#### 4) 基質

#### MXyl>Mxgy>>MXah

- ・MXyl は淡褐色〜褐色、微細な葉片状。干渉色黄、Sm である可能性が高い。
- ・MXgyはMxylと密雑に産する。無色で微細(結晶の形不明)。干渉色灰。
- ・MXah は赤褐色、微細。鉱染状にまとまって、散在. Ahi が主体。

# 5) 二次鉱物

Sm>Chl·Zeo?>>Wsp·Tc·Ahi [Amo] [Zeo] > [Yl]

- ・Sm は微細な葉片状、無色~黄褐色。干渉色淡黄~黄。基質の Mxyl の主体。
- ・Chl は蛇紋石や Opx を部分交代。
- ・Zeo は微粒で MXgy を構成する可能性。しかし、Mxgy は微細な蛇紋石類などの可能性もある。
- ・Wsp は微量。黄褐色を示し、Liz、Chr を部分交代。Br を全体に交代。
- ・Tc は Opx を部分交代。
- ・Ahiは Mxah の主要物質。

- ・〔Amo〕は孔隙の一部を充填。無色。結晶化すると以下の〔Zeo〕になる可能性。
- •〔Zeo〕は孔隙の一部を充填。繊維状結晶の扇形集合体。干渉色暗灰で直消光、伸長正および 負。トムソン沸石の可能性がある。ただし,沸石でなくトバモライトである可能性も否定で きない。
- ・〔Yl〕は孔隙の一部を充填。微細な葉片状で干渉色黄。Sm である可能性が高い。

# 6) 備考

- ・XRDからは、Sm・Chl・Am・Opx・Liz>Lau
- ・蛇紋岩に Chl や(Opx を交代する)Tc の生成が認められるが、これは蛇紋岩が貫入岩による熱水変質・交代作用を受けていることを示唆する。Ant の不均質な生成も、これを支持する。

# (2) PWT06-17-Rh-007

同定した鉱物とその産状を顕微鏡写真とともに図 4-4~図 4-6 に示す。 岩石名:砂混り蛇紋岩質細粒土







スケール 0.1 mm \_\_\_\_\_
 図 4-6 偏光顕微鏡写真(PWT06-17 Rh-007, その3)
#### 1) 肉眼的特徵

褐灰色を呈する中~細礫混り土壌。

#### 2) 岩石組織

褐灰色を呈する砂混り土壌。

#### 3) 岩片・鉱物片

Opx>Pl>PLT·SP>Cr·Chr>Tr·Qz

- Opx は角~亜円。径 0.4mm 以下。新鮮なものから、完全に変質し、Liz,Chl などに交代されるものまで存在。
- ・Pl は角~亜角。長径 0.8mm 以下。アルバイト集片双晶が発達する。最大対称消光角は数<sup>°</sup> と小さく、曹長石であると考えられる。一部に Ep、Chl が生成。
- ・PLT は角~亜角。柱状~レンズ状~フィルム状。長径 0.4mm 以下。
- ・SP は亜角~亜円。径 0.7mm 以下。大部分メッシュ組織を示すリザルダイトークリソタイル 蛇紋岩。微量のアンチゴライト蛇紋岩あり。褐色の Cr を含む。メッシュ中心の一部に Liz で なく、Br が生じていたとみられるもの(Wsp 化)がある。また、Chl が生じたり、黄褐色の Wsp が生成することがある。
- ・Cr は角~亜角。径 0.3mm 以下。暗赤褐色~褐色。しばしば周縁が Mt 化。
- ・Chr は角。繊維状結晶の長柱状集合体。長径 0.5mm 以下。伸長正(γ 蛇紋石)。
- ・Tr は角~亜円。短~長柱状。長径 0.3mm 以下。一部トレモライト、一部アクチノ閃石。
- ・Qz は亜角~亜円。径 0.15mm 以下。波動消光顕著。

#### 4) 基質

MXyl>Mxgy>>MXah

- ・MXyl は淡褐色~褐色、微細な葉片状。干渉色黄、Sm である可能性が高い。
- ・MXgyはMxylと密雑に産する。無色で微細(結晶の形不明)。干渉色灰。
- ・MXah は赤褐色、微細。鉱染状にまとまって、散在。Ahi が主体。

#### 5) 二次鉱物 (蛇紋岩生成後)

Sm>Chl·Zeo?>>Wsp·Ahi

[Cb] > [Zeo] >> [Yl]

- ・Sm は微細な葉片状、無色~黄褐色。干渉色淡黄~黄。基質の Mxyl の主体。
- ・Chl は蛇紋石や Opx を部分交代。まれに Pl も生成。
- ・Zeo?は微粒で MXgy を構成する可能性。しかし、Mxgy は微細な蛇紋石類などの可能性もある。
- ・Wsp は微量。黄褐色を示し、Liz、Chr を部分交代。Br を全体に交代。
- ・Ahiは Mxah の主要物質。
- ・〔Cb〕は孔隙の一部を充填。
- ・〔Zeo〕は孔隙の一部を充填。繊維状結晶で干渉色暗灰の沸石だが、沸石名の決定困難。一部 は Amo に近い。

・〔Yl〕は孔隙の一部を充填。微細な葉片状で干渉色黄。Sm であると考えられる。

# 6) 備考

XRDからは、Sm・Am・Opx>Chl・Lau・Liz・Cc。

4.2 モード分析

4.2.1 測定方法

分析試料は、表 1-1 に示す PWT02B-15-C2-2-001、PWT03-16-C1-004、PWT04-16-Rh-09 および PWT08-17-Rh-001 の 4 試料と偏光顕微鏡観察に供した PWT06-17-Rh-002 および PWT06-17-Rh-007 の 2 試料の計 6 試料である。

モード測定は偏光顕微鏡(Nikon ECLIPSE LV100 N POL)にメカニカルステージを設置し、 倍率 500 倍、ポイント法にて 500 点以上カウントした。

#### 4.2.2 モード分析の結果

モード分析の測定結果を表 4-1 と図 4-7 に示す。測定では、粒径 0.06mm 以下の粒子は、「基 質」としてカウントし、基質のその他を自生鉱物とし、粒間充填状やプール状の自生鉱物は「セ メント」としてカウントした。

なお、基質の自生鉱物は、以下のように4区分できる。

- ① Mxyl:(オープンニコル下)褐色~淡褐色で、(クロスニコル下)干渉色黄色のもの。褐 色が濃い微細結晶の放射状集合が、淡褐色変質中に散在するが、これも含めた。
- ② Mxhi:淡褐色葉片状で、高干渉色のもの。
- ③ Mxgy: 無色~帯褐灰色葉片状で、干渉色が低い(灰)もの。
- ④ Mxah:赤褐色の非晶質水酸化鉄

これらのうち、①はスメクタイト、②はコーリンガイトなど(初生蛇紋岩片を交代?)、③は沸石 などである可能性が考えられる。

分析結果から、各試料のスメクタイト含有量は、PWT02B-15-C2-2-001 で 28.9%、PWT03-16-C1-004 で 30.2%、PWT04-16-Rh-09 で 21.4%、PWT06-17-Rh-002 で 32.1%、PWT06-17-Rh-007 で 49.7%であった。一方、PWT08-17-Rh-001 ではスメクタイト含有量が 4.3%と他比べて非 常に少ない結果となった。沸石類と考えられる Mxgy が 30.6%と多く、他に斜方輝石 3.1%、単斜 輝石 12.1%、斜長石 9.0%が特徴的に多い結果となった。

#### 4.2.3 粘土鉱物及び充填物質の特徴

偏光顕微鏡観察(およびモード測定)から識別した自生鉱物の顕微鏡的特徴区分の鉱物種についての見解をまとめる。

#### (1) 基質

- MXyl(褐色~淡褐色で干渉色黄色の鉱物) 微細な葉片状。スメクタイトであると考えられる。
- ② MXhi(淡褐色で高干渉色) 微細な葉片状。タルク、あるいはバーミキュライトやコーリンガイトなどの風化鉱物のいずれか不明。
- ③ MXgy(灰~带褐灰色、干涉色灰~暗灰)

微細な粒状または繊維状。微細な沸石や低結晶度の蛇紋石類の可能性がある。

- ④ MXah(赤褐色) 不定形。非晶質水酸化鉄。
- ⑤ MXcb(無色、自形~他形結晶) 炭酸塩鉱物。無色透明で、かつ、へき開の特徴からみて、主として方解石らしい。

## (2) セメント・プール・脈

- [YI](褐色~淡褐色で、干渉色黄色) 微細な葉片状。スメクタイトであると考えられる。
- ②〔Amo〕(無色~淡黄色で干渉色暗黒) 非晶質物質である。
- ③〔Lcs〕(無色) 初生鉱物を置換して蛇紋石が生成する意味での、蛇紋岩化作用が停止した後に生成した低 温沈澱性蛇紋石。
- ④ 〔Cb〕 (無色)

炭酸塩鉱物のうち、無色透明感と、へき開の特徴から大部分が方解石であると考えられる。 ⑤[Zeo](無色)

干渉色暗灰で〔Amo〕との識別困難な場合が多い。少なくとも、一部には繊維状結晶の放 射状集合で、直消光、伸長が正および負というものがある。これはトムソン沸石の特徴と一 致する。また、やはり干渉色暗灰で結晶の形態が詳細不明なものがあり、斜プチロル沸石や モルデン沸石などの干渉色暗灰の沸石の可能性もある。なお、トバモライトも干渉色暗灰の 鉱物であり、その偏光顕微鏡的特徴の詳細が不明であるので、トバモライトの可能性も否定 できない。

XRD では濁沸石が同定された。偏光顕微鏡で濁沸石は干渉色が高く(灰)、へき開が発達 する板状結晶で、消光角が大きいわかり易い鉱物である。しかし、鏡下で濁沸石は認められ ない。濁沸石は比較的高温(続成変質では約100℃以上:大久保・洲崎,2005など、熱水変 質では約200℃以上:吉村 編2001など)で生成するので、高アルカリの特殊な堆積環境と は言え、やや不自然である。トムソン沸石の温度条件は不明であるが、斜プチロル沸石やモ ルデン沸石はより低温で生成する(続成変質では50~80℃程度,熱水変質では約50~120° 程度:文献は上述と同じ)。

これまでの同様の観察事例から推測すると、〔Amo〕が溶液から沈殿した非晶質の C-S-H であり、それが結晶化したものが〔Zeo〕の可能性が高いと思われるが、今後 EPMA 分析等 で確認する必要がある。

⑥ [Br] (無色~淡黄色)

干渉色黄。オープンニコルで淡黄色を帯びるものがあり、Feを少量含むことが示唆される。 含鉄ブルーサイトである可能性の他に、ブルーサイトは風化作用を受け易い鉱物であるので、 パイロオーライトなどの風化鉱物化が始まっているのかもしれない。

表 4-1 モード分析結果一覧

														:	岩 片	ī													
											1	蛇紋岩	ł										はんオ	い岩	ロジ:	ン岩	軽石	その他	
			初生	鉱物									2	次鉱	物								初生	鉱物					岩片
試料番号	区分	かん らん石	斜方 輝石	単斜 輝石	クロムス ピネル	リザル (メッシュ (かんらん	·ダイト センター) ∪石仮像)	クリン? (メッシ: (かんらん	タイル ュ格子) レ石仮像)	リザル (バス: (斜方輝	ダイト タイト) 石仮像)	アンチ ゴライト	ブルー	-サイト	磁鉄鉱	緑泪	己石	タルク	低温沈減 石/ブル	設性蛇紋 ーサイト	炭酸塩 鉱物	その他	斜長石	単斜 輝石	トレモラ 閃石~ アクチノ 角閃石	緑泥石	ガラス		
	記号	OI	Орх	Срх	Cr	Li(	OI)	Ch(	OI)	Li(C	)px)	An	B	lr	Mt	С	hl	Tc	Ŀ	cs	Cb	Ots	PIG	CpxG	TrR	CIR	GIR	Otl	
	細区分					非変質	変質	非変質	褐色 変質	非変質	褐色 変質		非風化	褐色 風化		非風化	褐色 風化		非風化	褐色 風化									ΣL
	記号					-nm	-alt	-nm	-alt	-nm	-alt		-nm	-alt		-nm	-alt		-nm	-alt									
PWT02B-15- C2-2-001	カウント	• 0	9	0	2	21	52	22	27	2	31	7	0	0	6	6	0	0	1	0	0	0	0	0	3	1	0	0	190
	%	0.0	1.7	0.0	0.4	4.0	9.8	4.2	5.1	0.4	5.9	1.3	0.0	0.0	1.1	1.1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.2	0.0	0.0	35.9
PWT03-16-	カウント	0	7	0	1	35	29	20	37	4	10	28	4	5	9	10	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	1	208
C1-004	%	0.0	1.3	0.0	0.2	6.7	5.5	3.8	7.1	0.8	1.9	5.3	0.8	1.0	1.7	1.9	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	39.7
PWT04-16-	カウント	0	8	0	1	30	49	24	42	2	8	1	0	15	14	12	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	2	211
Rh-009	%	0.0	1.4	0.0	0.2	5.2	8.4	4.1	7.2	0.3	1.4	0.2	0.0	2.6	2.4	2.1	0.0	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	36.2
PWT08-17-	カウント	0	0	0	0	21	24	6	8	1	4	1	0	0	2	6	0	0	0	0	0	0	37	48	0	0	0	0	158
Rh-001	%	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1	4.7	1.2	1.6	0.2	0.8	0.2	0.0	0.0	0.4	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.2	9.4	0.0	0.0	0.0	0.0	30.8
PWT06-17- Rh-002	カウント	0	5	0	1	51	16	15	5	5	12	23	0	4	8	30	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	179
	%	0.0	1.0	0.0	0.2	9.9	3.1	2.9	1.0	1.0	2.3	4.4	0.0	0.8	1.5	5.8	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	34.6
PWT06-17- 7 Rh-007	カウント	0	0	0	0	7	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	12
	%	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	2.1

							鉱物	片(集合体	含む)							植物道	直体							基	質									セメ	ント・プー	ル・脈			
		クリソ	タイル	タルク	トレモラ 閃石	炭酸塩 鉱物	斜方	輝石	単斜 輝石	普通角 閃石	石英	斜長石	クロムス ピネル	その他							鉱物片					自	生鉱物 <sup>*</sup>	2						自生	鉱物				
	RA														鉱物片 計			生物 遺体	粘土化	鉱物 <sup>※1</sup>	不透明	鉱物	その他	基質	褐色~ 淡褐色	淡褐色	灰~帯 褐灰色	赤褐色	無色	基質 自生	基質 計			<b>M M M</b>				セメント ・プール・	総計
試料番号	E7																	āΤ	非風化	褐色 変質	非風化	赤褐 色化		計	干渉 色黄	葉片状 高干渉 色	葉片状 ~微粒 状.干渉 色灰	非晶質 水酸化 鉄	炭酸塩 鉱物	鉱物 計		干渉 色黄	非晶質 物質	他温沈 没没性蛇 赦石	炭酸塩 鉱物	沸石 <sup>**3</sup>	ブルー サイト	脈計	
	記号	C	hm	Tcm	Trm	Cbm	Op	xm	Cpxm	Hbm	Qzm	Plm	Crm	Otm		PL	г		С	lx	0	(	Otx		MXyl	MXhi	MXgy	MXah	MXcb	Σxa	Σmx	(YI)	[Amo]	[Los]	[Cb]	[Zeo]	(Br)	Σcm	Σ
	細区分	非変質	褐色 変質				非変質	褐色 変質							Σm	非ブルー サイト置換	ブルーサイト 置換	Σc	非変質	褐色 変質	非変質	褐色 変質		Σxf															
	記号	-nm	-alt				-nm	-alt								-nm	-alt		-nm	-alt	-nm	-alt																	
PWT02B-15- C2-2-001	カウント	3	5	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	11	3	0	3	20	33	8	3	2	66	153	5	3	21	5	187	253	0	4	0	32	36	1	73	530
	%	0.6	0.9	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	2.1	0.6	0.0	0.6	3.8	6.2	1.5	0.6	0.4	12.5	28.9	0.9	0.6	4.0	0.9	35.3	47.7	0.0	0.8	0.0	6.0	6.8	0.2	13.8	100.0
PWT03-16-	カウント	4	3	6	3	0	5	3	4	0	4	3	7	2	44	0	0	0	14	36	40	4	0	94	158	8	3	5	0	174	268	0	0	0	0	3	1	4	524
C1-004	%	0.8	0.6	1.2	0.6	0.0	1.0	0.6	0.8	0.0	0.8	0.6	1.3	0.4	8.4	0.0	0.0	0.0	2.7	6.9	7.6	0.8	0.0	17.9	30.2	1.5	0.6	1.0	0.0	33.2	51.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.2	0.8	100.0
PWT04-16-	カウント	2	0	0	1	0	4	3	2	0	0	8	3	2	25	0	0	0	30	18	12	8	0	68	125	2	43	45	1	216	284	0	14	2	0	4	43	63	583
Rh-009	%	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.7	0.5	0.3	0.0	0.0	1.4	0.5	0.3	4.3	0.0	0.0	0.0	5.2	3.1	2.1	1.4	0.0	11.7	21.4	0.3	7.4	7.7	0.2	37.1	48.7	0.0	2.4	0.3	0.0	0.7	7.4	10.8	100.0
PWT08-17-	カウント	6	3	0	0	0	16	0	62	0	0	46	0	0	133	2	0	2	17	1	5	2	1	26	22	0	157	15	0	194	220	0	0	0	0	0	0	0	513
Rh-001	%	1.2	0.6	0.0	0.0	0.0	3.1	0.0	12.1	0.0	0.0	9.0	0.0	0.0	25.9	0.4	0.0	0.4	3.3	0.2	1.0	0.4	0.2	5.1	4.3	0.0	30.6	2.9	0.0	37.8	42.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PWT06-17-	カウント	3	1	0	1	0	15	3	2	0	0	0	3	1	29	2	0	2	21	5	13	10	10	59	166	0	68	5	0	239	298	1	5	0	0	4	0	10	518
Rh-002	%	0.6	0.2	0.0	0.2	0.0	2.9	0.6	0.4	0.0	0.0	0.0	0.6	0.2	5.6	0.4	0.0	0.4	4.1	1.0	2.5	1.9	1.9	11.4	32.1	0.0	13.1	1.0	0.0	46.1	57.5	0.2	1.0	0.0	0.0	0.8	0.0	1.9	100.0
PWT06-17-	カウント	6	0	0	2	0	30	0	0	0	2	23	7	2	72	14	0	14	10	2	5	5	18	40	281	0	93	34	0	408	448	1	0	0	11	7	0	19	565
Rh-007	%	1.1	0.0	0.0	0.4	0.0	5.3	0.0	0.0	0.0	0.4	4.1	1.2	0.4	12.7	2.5	0.0	2.5	1.8	0.4	0.9	0.9	3.2	7.1	49.7	0.0	16.5	6.0	0.0	72.2	79.3	0.2	0.0	0.0	2.0	1.2	0.0	3.4	100.0



図 4-7 モード分析結果

#### 参考文献

- (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成27年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発報告書(第3分冊)ーナチュラルアナログ調査-,2016.
- (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター,平成28年度高レベル放射性廃棄物等の地層 処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発報告書(第3分冊)ーナチュ ラルアナログ調査-,2017.
- (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター,平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発 平成25年度~平成29年度取りまとめ報告書,第4章ナチュラルアナログ調査,2018a.

Appendix V

# 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討に

係る補足資料

# 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討に係る補足資料

# 1. 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化に係る補足資料

# 1.1 本検討の全体計画

# 表 1-1 5ヶ年の検討工程

<u>ي</u> ا-۱	0.7	4070	ᅕᇚᆚ	Ϋ́±						
年度	20	18	20	19	20	20	20	)21	20	22
期	上	下	上	下	上	下	上	下	上	下
検討項目	期	期	期	期	期	期	期	期	期	期
1-1 小規模モックアップを用いたガス移行試験な										
どに関する既往の研究事例の調査										
1-2 試験の実施計画の策定及びモックアップ試								マイル	ストー	ン
験装置の設計・製作							ſ	核種移	行を考	う慮
2-1 製作したモックアップ試験装置による再冠水							ι	たガス	移行影	影響
試験(人工バリアの再冠水挙動評価)							評	価モテ	ルの権	論計
2-2 緩衝材候補材料(ベントナイト・砂混合材料)							13	関する	∫業務∣	Z
を対象としたガス移行試験(要素試験)など							J D	成果の	)連携	(平
による物性取得・特性評価							成	33年月	度までに	z)
2-3 要素試験結果の再現解析による解析パラメ										
ータの精度向上									[	
2-4 実スケールの人工バリア(二次元横断面)を										
対象とした力学連成ガス移行評価モデルの										
検討・構築										
3-1 緩衝材候補材料(ベントナイト・砂混合材料)									I .	
を対象としたガス移行試験(要素試験)など										
による物性取得・特性評価(2-2の継続検										
3-2 要素試験結果の申現解析による解析パラメ ータの精度向上(2-3の継続検討)										
3-3 再冠水完了状態を模擬した試験装置による										
ガス移行試験(人工バリアのガス移行特性評									I	
価)										
3-4 実スケールの人工バリア(2次元横断面)を										
対象とした力学連成ガス移行評価モデルの										
構築・高度化										
4-1 モックアップ試験装置の解体調査と試験結									[	
4-2 試験結果と予察(2018年度)/再現(平成										
2019~2020年度)解析結果との比較検										
証などによる力学連成ガス移行評価モデル									[	
の更なる精度向上										
4-3 実スケールの人工バリア(二次元横断面)を										
対象とした力学連成ガス移行評価モデルへ										
の反映(実スケールでの評価モデル精度の向									[	
5 成果の取りまとめ(必要に応じ技術課題の抽										
出など)と「刀人・核種移行連成評価モナル										
しよる 時間と 刀人影響の 評価」に 貸する 検討										

#### 1.2 実施成果

#### 1.2.1 小規模モックアップを用いたガス移行試験などに関する既往の研究事例の調査

#### (1) 情報収集と調査

仕様書で求められている「試験の実施計画策定及び試験装置の設計をするにあたり必要となる情報、 及びガス移行特性データなどの収集」を目的とし、小規模モックアップなどを用いたガス移行試験に 関する既往の研究事例について調査を実施した。調査対象は公表されている文献情報とし、調査に際 しては以下の事項に留意した情報の収集を行った。

- ・ 試験期間の設定について検討・整理が為されているもの
- ・ 試験装置の設計・製作や試験の実施にあたっての留意事項などが整理されているもの
- ・ 処分坑道を模擬した小規模モックアップ試験のうち、ガス移行の三次元的(立体的)な挙動に関 して評価されているもの
- ・ 主にベントナイト緩衝材中のガス移行挙動評価に焦点が置かれているもの

今回対象とするような、要素試験よりは規模が大きく、また実規模あるいは数分の一程度の縮尺規 模の試験よりは小さい、「小規模モックアップ試験」の実施例は、公開されている情報の中では極めて 少ない。

国外における実規模、若しくは工学規模での既往のガス移行評価試験としては、原環センターの主 導のもと Nagra によりスイスのグリムゼル岩盤試験場(以下、GTS)にて実施されたガス移行試験 (以下、GMT、例えば、原環センター,2007; Vomvoris et al., 2002)、及びスウェーデンの Äspo 岩 盤試験所における SKB の竪置き概念を対象とした実規模でのガス注入試験である LASGIT (LArge Scale Gas Injection Test, 例えば、SKB, 2010) の2つの試験が知られている。また、比較的近年の 放射性廃棄物より発生するガスの影響に焦点を当てた既往の研究プロジェクトとしては、2009~2013 年に EU の研究革新プログラム(EU research and innovation framework programs)の FP7 (7th framework program)で実施された FORGE (Fate Of Repository GasEs) プロジェクト (以下、 FORGE, 例えば Shaw R.P., 2013) が有名である。FORGE の枠組みにおいて実施されたベントナイ トを含む構成で実施された小規模モックアップ試験としては、グリムゼル岩盤試験場で実施された実 規模ガス透過・シーリング試験である GAST (GAs permeable Seal Test) 試験(例えば Spillmann et al., 2016)の QA 手順の確認などを兼ねて実施された、FORGE モックアップ試験 (FORGE Mockup experiment) (例えば Nagra, 2013) が挙がられる。

一方で、国内において実施されたガス移行挙動の把握を目的とした試験としては、核燃料サイクル 開発機構(現:日本原子力研究開発機構)及び電力中央研究所(以下、電中研)により比較的多くの 小規模の要素試験が実施されており、公表文献として取りまとめられている(例えば、核燃料サイク ル開発機構,1999,2000;電中研,2010,2014)。また、工学規模での試験としては、情報は限定的であ るが、旧:原子力安全基盤機構(以下、JNES)による中深度処分を対象とした工学規模室内試験の実 施事例がある(Higashihara et al., 2010)。

本項では、本業務で計画する小規模モックアップ試験と試験規模の近い、

- グリムゼル岩盤試験場(スイス)における FORGE モックアップ試験(例えば、Nagra, 2013)
   について文献調査を実施し、試験期間や装置の概要、ガス移行挙動の予察や評価に対する試験
   成果を参照しつつ、ベントナイトを含む構成で実施されたガス移行試験で、三次元的な挙動を
   含む解析的評価を実施した例として、以下のプロジェクトについて公表文献に基づく調査を実施した。
- ・ グリムゼル岩盤試験場 (スイス) におけるガス移行試験 (GMT) (例えば、原環センター, 2007;
   Vomvoris et al., 2002)

- ・ グリムゼル岩盤試験場 (スイス) における実規模ガス透過・シーリング試験 (GAST) (例えば、 Spillmann et al., 2016)
- ・ エスポ岩盤試験所 (スウェーデン) での実規模ガス注入試験 (LASGIT) (例えば、SKB, 2010)
- ・ 旧原子力安全基盤機構 (JNES, 日本) によるガス移行工学規模試験 (Higashihara et al., 2010)

表 1-2 に調査の対象とした文献の一覧を示す。また、文献の写しを本報告書の巻末に添付資料とし て添付した。

番号	対象試験	文献
[1]	GAST, FORGE モックアップ	Spillmann T, Senger R, Lanyon W, Giroud N, Marschall P., 2015: Preliminary analyses and numerical modeling of the gas permeable seal test (GAST) at the Grimsel Test Site, Switzerland. Proceedings, TOUGH Symposium 2015, LBNL, California, 2015.
[2]	FORGE モックアップ	Nagra, 2013: FORGE (Fate of Repository Gases) Final Laboratory Report Deliverables D3.34 and D3.36. Nagra Arbeitsbericht (NAB) 12-62, Nagra, Wettingen, 2013.
[3]	GAST, FORGE モックアップ	Rueedi J, Marschall P., 2011: Demonstration of Gas-permeable seals for radioactive waste repositories – Laboratory and in-situ experiments. ICEM 2011-59224, Reims, France, 2011.
[4]	FORGE モックアップ	Sellin P., 2010: Description of proposed in situ experimental set-ups, laboratory experimental set-ups, proposed initial numerical codes and conceptual models, FORGE Report D3.2, 2010.
[5]	FORGE モックアップ	Rueedi J, Marschall P, Kontar K., 2013, FORGE Mock-up experiment to simulate controlled gas release from a L/ILW repository. Proceedings FORGE Symposium, Luxembourg, 2013.2.
[6]	GAST	Teodori S, Rueedi J, Reinhold M, Manca D., 2013: Design, testing and emplacement of sand-bentonite for the construction of a gas-permeable seal test. ICEM 2013-96086, Brussels, Belgium, 2013.
[7]	LASGIT	Calder N, Avis J, Senger R, and Leung H., 2006: Modifying Tough2 to support modeling of gas-transport through saturated compacted bentonite as a part of the Large-scale gas injection test (LASGIT) in Sweden. Proceedings, TOUPH Symposium 2005, LBNL, California, 2006.
[8]	LASGIT	Sellin P, Hrrrington J., 2006: Large-Scale Gas Injection Test (Lasgit) - Current Status. HLRWM 2006, Las Vegas, 2006
[9]	GMT	Senger R, Marschall P, Lanyon W, and Vomvoris S., 2008: Numerical Modeling of the Gas Migration Test at the Grimsel Test Site (Switzerland). Nuclear Technology, Vol.164, 2008.11.
[10]	GMT	E.E. Alonso E, Olivella S, Arnedo D., 2006: Mechanisms of gas transport in clay barriers. Journal of Iberian Geology, 32(2), 2006.
[11]	JNES 工学 規模試験	Higashihara T, Makoto O, Kawaragi C, Saito S., 2010: Current status of gas migration and swelling experiments using engineering scale model for Intermediate Depth Disposal in Japan. EUROSAFE Forum, 2010, Cologne, 2010.11.

表 1-2 既往の研究事例の調査:調査文献一覧

#### (2) 調査の結果

#### 1) FORGE モックアップ試験

FORGE モックアップ試験(表 1-2 の調査文献 [1], [2], [3], [4], [5])は、試験体の諸元が本事業の 対象とする小規模モックアップ試験に最も近い試験事例である。試験は、スイスの L/ILW 処分概念を 対象として現実的なスケール及び境界条件の下で、セメントーベントナイト間の化学的相互作用が水・ ガスの移行特性に及ぼす影響について実証することを目指しており、試験の目的は以下に示すとおり である。

- ・ 中間的スケールでの飽和・ガス移行過程に関するデータの取得
- ・ 事後分析のためのモルタルーベントナイト界面供試体の採取
- ・ 実規模試験に向けた QA 手順の検証
- ・ 実規模試験のモデル化のためのモデルパラメータの改善と提示

FORGE モックアップ試験の試験体の概念図を図 1-1 に示す。試験体容器は外径 620mm(内径 600mm)、長さ 920mm のカラム型のステンレス(耐圧 2MPa)で構成され、試験はカラムを横置き にする形で実施された。カラム容器内の試験体は、両端にガス・水注入層(多孔質モルタル)が配置 された砂 (S)・ベントナイト (B) 混合土 (S/B 混合土、S:B=80:20、径 240mm×長さ 600mm)で 構成されている。S/B 混合土とカラム容器の界面は、界面に沿った水・ガスの優先的移行経路の発生 を防ぐためにベントナイト単体の薄層(t=30mm)によりシールされている。

試験装置は試験体容器の他に、水・ガス注入設備より構成され、注入ガスとしては窒素ガス(N<sub>2</sub>) が使用されている。なお、試験体には、試験中の試験体挙動のモニタリングのため、表 1-3 及び図 1-2 に示すセンサー類が設置されている。



図 1-1 FORGE モックアップ試験:試験体概念図

機 器	数量	計測項目
S/B 混合土		
間隙水圧計(ピエゾメータ)	12	間隙圧及びサクション(初期)
TDR	9	体積含水量
TRD(リング状)	2	カラムに沿った優先的移行経路の検出
多孔質モルタル(水・ガス注入層)		
間隙水圧計(ピエゾメータ)	2	間隙圧及びサクション(初期)
差圧計	1	ガス注入側の差圧
全応力計	4	注入・排出側の全応力
水・ガス注入システム		
間隙水圧計(ピエゾメータ)	2	水圧、ガス圧
差圧計	1	水排出側の差圧(水流の検知)
流量計	1	水注入側の流量

表 1-3 試験体に設置されたセンサーの一覧



試験の設計では、図 1-3 に示す予察解析モデルが構築された。モデルは試験体の半断面(1/2)を再 現しており、S/B 混合土、多孔質モルタル、及び各要素の境界部より構成され、それぞれ異なる材料 特性を設定することにより、様々な状態設定が可能となっている。このモデルを用いた TOUGH2(例 えば、Pruess, K et al., 1999)による予察解析の結果、S/B 混合土の固有透過度を1E-18m<sup>2</sup>とした場 合に、試験体の飽和に要する時間として120日が見込まれた。文献によると、解析結果は試験設計に おいて設定可能な飽和期間と整合したものであり、この固有透過度を確保可能な S/B 混合土の定置時 の乾燥密度(yd)として、室内での締め固め試験を通じて 1.8Mg/m<sup>3</sup>(初期含水量 11%)が設定され た。

図 1-4 に予察解析結果の例を示す。図は、左が中心線に沿った各部位における飽和度の進展、右が 2MPa の注水圧における流入量の経時変化である。



図 1-3 FORGE モックアップ試験:予察解析モデル



図 1-4 FORGE モックアップ試験:予察解析結果 (左:中心線に沿った各部位の飽和度の進展、右:注水圧 2MPa における流入量の経時変化)

FORGE モックアップ試験の試験体の飽和(注水)は 2010 年 7 月に注水側端部より注水が開始さ れた。注水当初は、カラム界面に沿った水の優先的移行経路とベントナイトシール部のき裂の形成を 防ぐため、排水側端部のバルブを開放した形で実施された。2010 年 10 月に注水圧は 2MPa(最大流 量 10ml/h)に昇圧されたが、飽和過程の進展が予想以上に緩慢であったため、2012 年 3 月より排水 側端部より並行して注水が開始された。

図 1-5~図 1-7 に飽和試験時の計測データの一例を示す。図からもわかるとおり、注水(飽和)期間は結果として、2010年7月~2012年10月の約27ヶ月に及んだ。飽和に予想以上に長時間を要したことに関しては、試験体の透水性が想定以上に小さかった点を考察している。試験データに基づき試験体の透水性をダルシー則により評価した結果、平均的な供試体の透水性は2.5E-19m<sup>2</sup>と評価され、これは設計値の約5倍であったと記されている。



図 1-6 注水圧の経時変化(多孔質モルタル内、青:注入側、緑:排出側)



図 1-7 全応力計の経時変化(多孔質モルタル内、青:注入側、緑:排出側

- 2) 三次元的な解析的評価を適用した工学規模試験の実施事例
- ① GAST 工学規模試験(表 1-2の調査文献[1], [3], [6])

グリムゼル岩盤試験場 (GTS) で実施された実規模ガス透過・シーリング試験である GAST 試験は、 S/B 混合土のガス透過性シール機能に関する現実的な空間・時間スケールでの評価を目指した実証試 験である (図 1-8)。

GAST の主な試験目的は、

- ・ 現実的な規模・境界条件下でのガス透過性シーリング機能の実証
- ・ S/B シーリングへの再冠水及びガス侵入プロセスに関する概念モデルの検証及び改善
- ・ S/B シーリングのアップスケーリングされたガス・水の透過性(大規模モデルに対する二相流 パラメータ)の決定。

であり、試験体は GTS 内の WT トンネル内に、直径 3.5m、延長 8m の実規模相当スケールで構築さ れている。試験体の主要な構成要素である S/B 混合土のシーリング層(S/B シーリング層)は、計 23 層の転圧施工により構築され、固有透過度の目標値は 1E-18m<sup>2</sup> で FORGE モックアップ試験と同じ である。S/B シーリング層の両端には砂層壁が、その外側にベントナイトブロック壁が設置され、S/B シーリング層の上下は粒状ベントナイトにより充填されている。飽和試験では、水は両端部より注水 され、ガス注入試験時にはガスが端部奥より注入される。なお、試験における主な計測項目は、間隙 水圧、全応力、体積含水率、相対湿度、温度、及び変位などである。



図 1-8 GAST 試験の試験概念(左)と試験実施位置(右)

GAST 試験の予察解析には、T-H 連成の二相流解析コードである TUOGH2 が適用されており、試験体の各構成要素及び界面要素(粒状ベントナイトを充填)がモデル化されている(図 1-9)。予察の結果として、定圧注入の開始後 1~5 年で S/B 混合土層の 30~50%が飽和に至ること、注水量は試験開始後 1 年程度で 0.1~1ml/min 程度となり、その後試験体の飽和進展に伴って徐々に注水量が減少していくことが示されている(図 1-10)。

また、一連の試験を通じた取得データを用いた試験の解釈の向上を目的としてモデルの改良検討が 実施されており、検討の結果として、

- ・ 要素試験により取得した二相流パラメータによる予察解析,評価解析の結果は、S/B シーリン グ層と粒状ベントナイトとの界面には高透水性を考慮する必要性が見込まれる
- ・ 今回適用した二相流モデルは試験の初期挙動を再現可能であるが、化学的相互作用の影響については更なる検討が必要である

ことが示されている。



図 1-9 GAST 試験体のモデル化(左:縦断面、中:奥部断面、右:前部断面)



図 1-10 予察解析結果(左;注水量の経時変化、右:5年後のガス飽和度の分布)

# ② LASGIT (表 1-2 調査文献[7], [8])

LASGIT 試験は、スウェーデンの KBS-3 の竪型処分概念を対象とし、金属腐食ガスの発生・移行と 緩衝材性能に対する以下の影響を実規模スケールで実証することを目的として Äspo 岩盤試験場で実施されたガス注入試験であり、以下の点に着目して試験が実施された。

・ ガス破過により緩衝材内に持続性のガス移行経路が生じた場合の拡散バリア機能の損失可能性

- ・ 緩衝材のガス不透過性に起因した内圧上昇によるバリア材の力学的損傷可能性
- ・ ガスによる緩衝材の乾燥可能性

LASGIT の試験体は模擬キャニスタとベントナイト緩衝材より構成され、Äspo 岩盤試験場の深度 420m 地点の実規模模擬処分孔(深度  $\Rightarrow$  9.1m)内に構築された(図 1-11)。試験の全体フェーズは、 以下の3つのフェーズから構成される。

- ・ EBS 定置フェーズ
- ・ 再冠水試験フェーズ
- ・ ガス移行試験フェーズ

試験体内部には、モニタリングセンサーとして全応力計(32箇所)、間隙水圧計(26箇所)、及び相対湿度計(7箇所)が設置された。再冠水試験では自然注水と人工注水を併用し、再冠水のための試験期間は約2年間であった。



図 1-11 LASGIT 試験の構成図

LASGIT 試験の解析的評価を目的とした初期のモデル化が、再冠水完了後にガス注入が開始された 状態を仮定して、改良型 TOUGH2 を用いて実施された。初期モデルによる試験の解析は、実際の試 験に基づくデータの取得がされていない状況での実施のため、試験開始後の試験体挙動の予察及び将 来の試験のモデル化の出発点としての位置づけであった。初期モデルは、放射状の三次元モデルとし てベントナイト緩衝材が再現され(図 1-12)、潜在的な H-M 連成現象を盛り込んだ緩衝材中のガス移 行挙動の評価を目指して改良型 TOUGH2 モデルの適用が可能なように構築された。

この改良型 TOUGH2は、オリジナルの TOUGH2 コードに対して、

- 圧力依存性の透過特性
- ・ 圧力依存性の毛細管圧(キャピラリー)
- ・ 気相における He ガス

を考慮可能な改良を施したもので、当該コードを用いて LASGIT のガス注入試験の予備的解析を実施した結果とオリジナルの TOUGH2 による解析結果との比較結果を例示している(図 1-13)。

今後、実際の試験の開始後において得られたデータに基づいて、モデル化手法の適用性について評価を行うことにより、このようなアプローチが将来的な安全評価の一手法となり得る可能性について検証できるとしている。



図 1-12 初期モデルのモデル化領域(図中のコンタは計測された間隙水圧の分布を示す)





## ③ GMT (表 1-2の調査文献[9], [10])

スイスグリムゼル岩盤試験場で実施された原位置工学規模ガス移行試験である GMT は、日本の TRU 放射性廃棄物処分の埋設施設における金属腐食などによるガスの発生の問題に関して、

- 処分施設設計の合理化及び詳細化
- 安全性評価の信頼性向上

を目指して実施された試験である。GMT は、現実的な地質環境下において地質調査から処分孔掘 削、人工バリアの構築(センサ埋設を含む)、再冠水、ガス注入、及び施設の解体に至る一連の処分施 設の建設・操業を模擬しつつ実施された工学規模試験で、試験期間の全体を通じて様々なモデル化、 解析的検討が実施されている。

GMT 試験体は、高さ約 4.5m、直径約 4m の円筒型岩盤空洞内に構築されたコンクリートサイロ及 びベントナイト混合土からなる人工バリアシステム (EBS) で構成される (図 1-14)。GMT では EBS の構築の後、試験空洞及び EBS 内部の人工飽和を実施し、飽和状況の評価を経てサイロ内部よりガス を注入し、EBS 中を移行するガスの挙動について評価が実施された。



図 1-14 GMT の試験概念

GMT における主要な測定項目は、水・ガス注入圧、水・ガス流入量・排出量、水飽和度(センサー数 74)、間隙水圧(センサー数 90)、全応力(センサー数 12)、及び温度(センサー数 8)である。各 試験に要した期間はそれぞれ以下のとおりであった。

- 再冠水試験: 約12ヶ月
- ガス注入前後の水理試験:約4+3カ月
- ガス注入試験: 約8カ月
- ・ 再ガス注入試験: 約3カ月

試験設計における予察解析、及び試験開始後の各段階における評価解析においては、二相流解析コードである TOUGH2 が用いられた。解析では、GMT 原位置試験の全体挙動を一貫したモデルにより再現すること目指して、

- ・ 概念モデル及び数値モデルの更新と各試験段階の予察
- ・ ガス・水の移行に係る試験挙動の評価と試験設計

が実施され、モデル化においては、

- ・ 各試験段階に関連するガス移行現象の評価
- ・ 処分システムにおけるガス移行影響についての評価

が重視された。

特に、ガス移行挙動の評価に係る概念モデル及び数値モデルの更新においては、ガス注入試験にお ける圧力挙動の再現性向上のため、サイロ頂部周辺のベントナイト混合土部に圧力依存性の透気・透 水特性を表現可能なモデルを導入し、各パラメータの同定と試験挙動の再現解析の結果、試験挙動の 良好な再現性が確認されている(図 1-15)。



図 1-15 再冠水試験後の水理試験及びガス注入試験の取得データと再現解析結果との比較

また、GMT では一連の試験期間を通じて得られたデータを試験の解析的評価に興味のある機関と 共有し、各機関の有する解析手法による試験の再現解析を通じた試験体の挙動や解析手法の適用性に 関する議論が実施されている。

一例として、カタロニア工科大学(UPC)は、T·H·M 連成の二相流解析コードである
 CODE\_BRIGHT(例えば、Olivella S et al, 1996)を適用したガス移行試験の評価検討を実施している。

CODE\_BRIGHT による検討では、空隙変形に着目した数学的取り扱いとその適用性の検証を目指 して、各解析メッシュの空隙率を乱数によって不均質に作成し、空隙率を介する形で圧密降伏応力と 絶対浸透率に関する不均質性をモデルに反映した。検討では不均質性の異なる2つのモデルを設定し たガス移行解析が実施された(図 1-16、図 1-17)。モデルに空隙率と透水性の不均質性を設定した解 析結果として、モデル化領域内のガス移行形態が流速ベクトルの形で示されており、また、ガス注入 に伴う圧力応答のピーク挙動も再現されている。

これらの解析結果に基づき GMT における試験挙動を評価した結果、試験中のガス移行挙動に関して、以下の知見が得られたとされている。

- 卓越移行経路の表現には不均質性の考慮が必要
- ・ ガス影響によるき裂の生成は不均質性の違いに応じて異なる
- ・ 主要き裂の閉鎖と新規のき裂の生成がそれぞれ存在する
- ・ き裂部は健全部に対して 2~3 オーダ高いガス透気特性を示す
- ・ 今回のモデル化により破過後のピーク圧力の現象挙動を捉えることが可能



図 1-16 試験体モデル化領域と解析メッシュ及び初期透水性の不均質モデル化



図 1-17 CODE\_BRIGHT による解析結果の例 (上:335 日後のガス流束分布、下:節点 97 でのガス圧の経時変化)

#### ④ 旧原子力安全基盤機構(JNES)による工学規模試験(表 1-2の調査文献[11])

情報は限定されているが日本国内においても、処分施設に対するガス影響の把握を目的とした室内 工学規模試験が、旧原子力安全基盤機構(JNES)により実施されている。この試験は、中深度処分(余 裕深度処分)の概念を対象としており、主要な目的はベントナイト系人工バリア(低透水層)が安全 評価上重要な以下の機能有することを確認するであるとされている。

・再冠水によって膨潤し所定の均一な遮水性能を発揮すること

・ 膨潤に伴う力学挙動に対して施設全体が構造安定性に関する安全裕度を有していること

試験体は、直径約2.7m、高さ約4.5mの鋼製耐圧容器内に、埋め戻し材、低透水層(約1.7m×1.7m×1.7mの立方体,厚さt=0.2m)、RCピット、及び模擬廃棄体層からなる工学規模の人工バリア(EBS)を構築する形で製作されている(図1-18)。試験において、試験体の飽和は試験体下部より埋め戻し層を通じて低透水層の外周部より、ガス注入は試験体内側の模擬廃棄体層内より実施し、EBS内部の飽和・ガス移行挙動について評価を行うとされている。試験体の挙動評価に資するデータ取得を目的として、試験期間中に、水・ガス注入圧、水・ガス注入・排出量、水飽和度(TDR計測)、間隙水圧、及び全応力が計測されている。



図 1-18 工学規模試験の試験概念及び試験体の人工バリア構成

試験の予察解析では、試験目的を鑑みて、試験体内部の力学的挙動の評価が可能な CODE\_BRIGHT (T·H·M 連成の二相流解析コード)が適用され、試験計画に基づいた再冠水時の挙動評価が実施され ている。予察解析の結果として、注水開始 9 週後において、試験体内部は完全飽和には至らないが、 計画上の飽和試験の終了時(40 週後)には、低透水層の飽和は底部を除いて概ね完了していることが 示されている(図 1-19)。





# (3) 調査結果の整理

調査結果は、表 1-4 及び表 1-5 に示すように表形式で整理し、「試験の実施計画の策定及びモック アップ試験装置の設計・製作」における検討の参考とした。 表 1-4 調査結果の整理(1/2)

-				
	試験名	FORGE モックアップ試験	GAST 工学規模試験	LASGIT
	実施機関	Nagra (スイス)	Nagra(スイス)	
	試驗目的	スイスの L/ILW 机分概会を対象とした 現実的たスケール・暗界冬	スイスの L/ILW 処分概会を対象とした S/B 混合土のガス透過性シ	スウェーデンの KBS
		州下におけるセントーベルナイト間の化学的相互作用が水・ガフ	- ル機能に関する現実的わ応関・時間フケールでの証価を目出した	一件, 我行し經衝封州部
			一ル機能に関する現美的な空間・時間ペクールでの計画を目指した	土・移力と被側が住肥
		の移行特性に及ぼす影響についての実証試験。試験目的は以下の	実証試験。主な試験目的は以下のとおり。	することを目的とした詞
		とおり。	・現実的な規模・境界条件下でのガス透過性シーリング機能の実証	・ガス破過により緩衝相
		・中間的スケールでの飽和・ガス移行過程に関するデータの取得	・S/B シーリングへの再冠水及びガス侵入プロセスに関する概念モデ	拡散バリア機能の損失
		・事後分析のためのモルタルーベントナイト界面供試休の採取	ルの検証及び改善	・緩衝材のガス不逶逅
		事 仮力 们 ジン (ジン) ジン ジン ジン (ジン) 山 医 ( 中 ジ 休 収	クロシュールングのマープストールングをわたガスールの予加州(土田塔	的把作了外外下边通
			・S/Bシーリングのノッノスケーリングされにカス・水の透画性(入規模	的損傷可能性
		・実規模モデル化のためのモデルパラメータの改善と提示	モデルに対する二相流パラメータ)の決定。	・ガスによる緩衝材の車
	試験概要	試験体は, 両端にフランジシーリングとダクトを有する長さ 920mm、	試験体は GTS 内の WT トンネルに構築(直径 3.5m, 延長 8m)	試験体は模擬キャニス
試		外径 620mm(内径 600mm)のステンレス製(容器耐圧・2MPa 重	・中央部に S/B シーリング層(S/B)を構築(23 層 透過性・1E-	盤試験場の深度 420
齢				描版加公司(深度-0
闷火		$= 1400 \text{ kg}_{0}$		
		・飽和試験:約 27 か月(斤側汪水	・S/B 両端には砂層壁を構	試験フェースは,
		20か月,両側注水:7カ月)	築	・EBS 定置フェーズ
		・ガス注入試験:約7か月(最大注	・砂層壁の外側にベントナイ	・再冠水試験フェーズ
		$\lambda \in (2MP_{a})$	トブロック時を設置	・ガス移行試験フェーン
				トル捜売さわ、エーカル
		いいしいう。 このでは、 こので、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しので、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで、 しんで しんで しんで しんで しんで し しんで しんで し し し し し	·S/B 上下は私水ベント) 1	より 構成されし、 モークリ、
		・水・カス汪人圧/水飽和度/全	下を定置	て全応力計(32箇所)
		応力/水・ガス流入量・排出量/	・S/B両端部よりの水の注入	(26 箇所), 相対湿度
		ガス・水優先移行経路/セメント	・S/B 端部奥よりガスの注入	置。再冠水は自然注水
		ーベントナイト界面の定化	試験における主か測定項目	田1 再冠水期間け約
			• 间隙水庄/ 至応刀/ 'भ積'己水榮/ 相对湿度/ 温度/ 爱位	
	実施機関	Nagra (スイス)	Nagra (スイス)	Int
	検討目的	試験の種々の設計オプションの評価と飽和の進展時間の推定を目的	飽和過程の設計及び注入装置の仕様設定を目的とした予察解析,	Lasgit のガス注入試験
		とした試験に先立つ予察解析	並びに試験結果の解釈のための TOUGH2 モデルの改良	て、潜在的な HM 連周
		•三次元放射状格子の適用		いただ緩衝材中のガ
				の証在た日本した
		・構成材料ことの特性の設定		TOUGH2 モテルの追
		・S/B 混合土は vG モデルパラ		
		メータを適用		
-		Y <sup>00</sup> <sub>Cool</sub> (m) 03 02 01 02 00		
セ		60 X Cook (**	a) b)	
デ	使用コード	TOUGH2	TOUGH2	
ル	一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	$C/D$ 泪合十の添温州 $1F_{-1}2m_{0}$ (是十计水下的 $2MD_{0}$ )の冬州下		TOUCU9っ」ドア対
化	土安な和木/	·S/D 化百工00週间注 IE-IOIII2(取入住小庄·新) ZIVIF A)0余件下		
榆	得られた知見	で、試験体の飽和に要する時間は 120 日程度→美除の試験計画	・正圧汪水開始後1~5年でS/Bの30~50%か飽和に至る	・圧力依存性の
→		に最も整合	・注水量は当初0.1~1mL/min,その後透水性の低下に伴い徐々に	透過特性
百八		・S/B 混合土の定置乾燥密度を 1.8Mg/m3 に設定	減少	・ 圧力依存性の <sup>orig</sup>
			試験の解釈のためのモデルの改良	手細管圧(キャ
			- 西書封殿に上版明祖」を二田法パラス」なに上て予定報告 河田岡	
			・安奈試験により取得した二相弧ハノケークによる「奈胜州,計Ⅲ胜	
		5 <sup>100</sup>	析の結果は、S/Bと粒状ペントナイトとの界面に高透水性を考慮する	・気相における
			必要性を示唆	He ガス
			・今回の二相流モデルは試験の初期挙動を再現可能であるが. 化学	を考慮可能な改
		0.75	的相互作用の影響についてけ更たス検討が必要	良を施し
			HJTHユIF/II*/ル/育に / 「ては火など(次回がな)女	
		045 001 001 01 10 100 100 100 100 100 100		Lasgit ルイ社人試験(
		留托は甲,約和中の准屈(ナ)し水のは1旦(ナ)		との結果を比較
		件別 福末:  起 仲 皮 の 進 成 (左) と 水 の 流 八 重 (右)		
	出典	文献[1], [2], [3], [4], [5]	文献[1], [3], [6]	



_			表 1-5 調査結果の整理(2/2)	
	試験名	GMT (Gas Migration Test)	GMT (Gas Migration Test)	
	実施機関	Nagra (スイス) / RWMC (日本)	Nagra (スイス) / RWMC (日本)	
	試験目的	日本のTRU 放射性廃棄物処分の埋設施設における金属腐食などに ・処分施設設計の合理化及び詳細化 ・安全性の評価の信頼性向上 を目指して実施された原位置環境下での再冠水・ガス注入工学規模計	こよるガスの発生の問題に関して, 、 、 、 、 、 スイスグリムゼル岩盤試験場にて実施(1997~2004 年)。	日本の余裕深度処分れ 評価上重要な、以下の ・再冠水によって膨潤し ・膨潤に伴う力学挙動し 裕度を有しているこ
試験	試験概要	高さ約 4.5m, 直径約 4mの円筒型岩盤空洞内に, コンクリートサイロが せ, サイロ内部よりガスを注入し, EBS 中を移行するガスの挙動評価を 試験における測定項目(カッコ内は設置数) ・水・ガス注入圧/水・ガス流入量・排出量/水飽和度(74)/間隙水圧 温度(8) 試験期間 ・再冠水:約 12 ヶ月 ・ガス注入前後の水理試験:4+3 カ月 ・ガス注入試験:8 カ月 ・再ガス注入試験:3 カ月	なびベントナイト混合土からなる EBS を構築の後, EBS を人工飽和さ と実施。 E(90)/全応力(12)/	<ul> <li>直径約 2.7m、高さ約 4</li> <li>透水層, RC ピット, 模排</li> <li>験体下部からの注水(4</li> <li>を実施し, EBS 内部の</li> <li>試験における測定項目</li> <li>・水・ガス注</li> <li>入圧/水・ガス流入</li> <li>量・排出量</li> <li>/水飽和度</li> <li>(TDR)/間</li> <li>隙水圧/全</li> <li>応力/温度</li> </ul>
	実施機関	Nagra (スイス)	UPC(スペイン)	
モデ	検討目的	GMT 原位置試験の全体挙動の一貫した モデルでによる再現 ・概念モデル及び数値モデルの更新と各 試験段階の予察 ・移行の試験挙動の評価と試験設計 モデル化における重要点は、 ・各試験段階に関連するガス移行現象の 評価 ・処分システムにおけるガス移行影響につ いての評価	有限要素法を用いた THM 連成解析コードである CODE_BRIGHT における空隙変形に着目した数学的取り扱いとその適用性の検証	試験の予察,試験状 (CODE_BRIGHT)に く再冠水時の膨潤挙動
ル	使用コード	TOUGH2(圧力依存透過性考慮)	CODE_BRIGHT	
1 ( 検 討	主要な結果/ 得られた知見	<ul> <li>・ガス注入試験における圧力挙動の再現性向上のため、サイロ頂部 周辺のベントナイト 混合土部に、圧力依 存性の透気・透水特 性を表現可能なモ デルを導入。</li> <li>・各パラメータの同定 と試験挙動の再現 解析の結果,試験 挙動の良好な再現 性を確認。</li> </ul>	各メッシュの空隙率を乱数によって不均質に作成,空隙率を介して圧 密降伏応力と絶対浸透率へ不均質性を反映。不均質の異なる2つの モデルを設定してガス移行挙動を評価した結果,以下を得た。 ・卓越移行経路の表現 には不均質性の考慮 が必要 ・ガス影響によるき裂の 生成は不均質性の違 いに応じて異なる ・主要き裂の閉鎖と新規のき裂の生成がそれぞれ存在 ・き裂部は健全部に対して2~3オーダ高いガス透気特性を示す ・破過後のピーク圧力の現象挙動を捉えることが可能	試験の予察として実施 れた再冠水に関する解 結果は、注水開始9週 後においても,試験体 部は完全飽和に至らた が,再冠水試験期間の 了時点ではベントナイ の飽和がほぼ完了して ることが示された
	出典	文献[9]	文献[10]	



#### (4) 小規模モックアップ試験に向けた情報の整理

#### 1) 試験規模、試験期間

本検討の小規模モックアップ試験は TRU 廃棄物処分施設における緩衝材を対象としている。 緩衝材の候補材料はベントナイト・砂混合材料(S/B 混合土)で、砂(S) とベントナイト(B) の混合率(重量比)は S:B=30:70で、乾燥密度は 1.6Mg/m<sup>3</sup>が示されている(電気事業連合会/ 核燃料サイクル開発機構, 2005; NUMO, 2018)。この S/B 混合土の有効粘土密度は約 1.36Mg/m<sup>3</sup> で、既往の研究事例に基づくと透水係数は約 1E-12m/s(固有透過度:約 1E-19m<sup>2</sup>である(図 1-20)。





一方、FORGE モックアップ試験の S/B 混合土(S:B=80:20)は試験期間の計測データに基づき評価された平均的な透水性(固有透過度)は1E-19m<sup>2</sup>のオーダで、小規模モックアップ試験の S/B 混合土と透水性(固有透過度)は概ね等しい。また、FORGE モックアップ試験の予察解析 では、厚さ t=600mm の S/B 混合土に注水圧 2MPa で飽和させた場合に試験体が飽和に至るまで の期間として 120 日を得ている。

小規模モックアップ試験における飽和試験の仕様としては、2019 年度に試験体の飽和を完了 することを目指した場合、飽和完了時の試験体の状態評価を考慮すると、実質の試験工程(注水 期間)としては6カ月程度、適用可能な注水圧としては、これまでの要素試験での実績+αとし て0.3MPa(実績0.2MPa+0.1MPa)程度が現実的な条件となる。

ここで、FORGE モックアップ試験における S/B 混合土の透水性評価の考え方と同様に、S/B 混合土が均質多孔質媒体で、飽和試験においてダルシー則が成立するものと仮定すると、同一の 動水勾配のもとでは、S/B 混合土の厚さ (t) を 1/n とした場合は飽和に要する時間 (T) も 1/n と 考えることができ、注水圧 0.3MPa を仮定した場合は t=100mm で T=4  $\gamma$ 月、注水圧を 0.2MPa と仮定した場合は t=60mm で T=6  $\gamma$ 月となる (表 1-6)。 この比較はあくまで透水性のみに着目したもので、実際には S/B 混合土の初期含水比や二相流 特性の相違に留意する必要はあるが、小規模モックアップ試験の概略の試験規模や飽和工程の見 込みとして、

- · S/B 混合土(試験供試体)の厚さ: 100mm 程度
- ・ 飽和試験時の最大注水圧: 0.3MPa 程度

を基軸として試験計画を策定していくこととする。

⇒≠₩全	S/B 混合土	最大注水圧	動水勾配	飽和工程
武陵	(厚さ) t (mm)	Pmax (MPa)	i ( $\Delta H/\Delta x$ )	T (日)
FORGE モックアップ試験	600	2.0	ר 330 ה	約 800 (約 2.3 年)
	$\downarrow$		تا تا	$\downarrow$
	150	0.5	≒330	約 200 (約 6 ヶ月)
小規模モックアップ試験	100	0.3	⇒300	約 133 (約 4.5 ヶ月)
	60	0.2	≒330 -	約80(約3ヶ月)

表 1-6 S/B 混合土の厚さと飽和期間の概略比較

#### 2) 試験の予察解析に向けて

FORGE モックアップ試験を含めた海外における工学規模のガス注入試験では、試験の設計に おいては、TOUGH2 に代表される汎用的な T-H 連成の二相流解析コードを用いて試験挙動を予 察的に評価している事例が多い。多くの試験における共通事項として、試験の設計段階において 一連の試験期間の試験体の挙動評価(予察解析)を実施し、以下の①~③を繰り返しつつ、試験 を継続している。

①予察解析結果を指標とした試験の推進

②試験の各段階で得られたデータのフィードバックに基づくモデルの修正、試験体状況の評価 (二相流パラメータの見直し、構成要素音各物性の見直しを含む)

③修正されたモデルに基づく以降の試験挙動の予察

最終的には、一連の試験挙動を再現、評価可能なモデルを提案し、試験を通じた試験体の状況、 ガスの移行特性に関して考察を行い、実処分施設における再冠水及びガス移行挙動の理解への貢 献を目指している。試験期間中あるいは試験終了後の取得データに基づく試験状況の評価におい ては、CODE\_BRIGHT をはじめとする T·H·M 連成の二相流解析コードを適用し、試験時挙動 (計測データ)の再現性、力学的な観点からの応答、挙動の評価など、より詳細な挙動の評価を 目指した解析の実施事例も見られる。

本検討で対象とする小規模モックアップ試験における試験計画の策定では、国内外の既往事例を参照して、以下の解析的検討を盛り込む計画とした。

- ・ T-H 連成二相流解析による予備解析に基づく試験体規模、試験工程(飽和期間)の確認
- ・ T-H 連成二相流解析及び T-H-M 連成二相流解析による試験全体の予察
- ・ 各段階での試験データの T-H 連成二相流解析に基づくモデルパラメータの修正
- ・ 修正モデルパラメータを用いた T-H 連成、及び T-H-M 連成二相流解析による試験体挙動 の予察
- T-H-M 連成二相流解析による期間を通じた一連の試験体挙動の評価(再現解析及びその 評価)

なお、解析的検討に関しては、これまでの原環センターによる一連のガス移行検討(例えば、 原環センター,2008,2009)において適用実績のある解析コードとして、T-H 連成二相流解析で は圧力依存の透過性を考慮可能な GETFLOWS(例えば、Mori et al., 2006)、T-H-M 連成二相流 解析では CODE\_BRIGHT を適用する計画とする。

## 1.2.2 試験の実施計画の策定及びモックアップ試験装置の設計・製作

# (1) 試験装置規模設定のための予備解析

1) 予備解析のための試験装置の概念・基本設計





# 図 1-21 モックアップ試験装置設計の参考とする坑道断面例(二次元横断面図)

副合 (乾燥舌星以)	乾燥密度	有効粘土密度	厚さ
1116(11)深里里比)	$[Mg/m^3]$	$[Mg/m^3]$	[m]
ベントナイト(Na型)70% ケイ砂 30%	1.60	1.37	1.0(上部) 1.0 以上(側部) 1.2(底部)

表 1-7 モックアップ試験装置設計の参考とする緩衝材の仕様

#### 2) 再冠水試験及びガス移行試験の予備解析

予備解析で用いた気液二相流解析コード GETFLOWS(例えば、Mori et al., 2006)の詳細については以下の通り。

等温状態における水・ガスの二相2成分流体系の質量保存式は、以下に示す水相、ガス相の質 量収支式によって記述される。

$$-\nabla \cdot \left(-\rho_w \frac{K_w k_{rw}}{\mu_w} \nabla \Psi_w\right) - \rho_w q_w = \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_w \phi S_w\right) \tag{1-1}$$

$$-\nabla \cdot \left(-\rho_g \frac{K_g k_{rg}}{\mu_g} \nabla \Psi_g\right) - \rho_g q_g = \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_g \phi S_g\right) \tag{1-2}$$

式中の記号の説明は以下の通りである。

- *K<sub>p</sub>*;流体相*p*(=*w*,*g*)の絶対浸透率(*m*<sup>2</sup>)
- *k<sub>rp</sub>*;流体相*p*(=*w*,*g*)の相対浸透率(-)
- S<sub>p</sub>;流体相p(=w,g)の飽和度(-)
- $P_p$ ;流体相p(=w,g)の圧力(Pa)
- $\mu_n$ ;流体相p(=w,g)の粘性係数( $Pa \cdot s$ )
- $\rho_p$ ; 流体相p(=w,g)の密度 $(kg/m^3)$
- $\Psi_p$ ; 流体相p(=w,g)の水理ポテンシャル(Pa)
- φ ; 有効間隙率(-)
- *q<sub>p</sub>*;流体相*p*(=*w*,*g*)の生成・消滅量(*m*<sup>3</sup>/*m*<sup>3</sup>/*s*)
- t ; 時間(s)
- w,g ;流体相(それぞれ水相、ガス相)を識別する添え字を示す

水相、ガス相の流体ポテンシャルは、それぞれ次式で表される。

$$\Psi_w = P_w + \rho_w gZ \tag{1-3}$$

$$\Psi_g = P_g + \rho_g g Z \tag{1-4}$$

ここに、Zは基準面からの標高(m)、gは重力加速度( $m/s^{s}$ )である。基礎方程式中の未知量に は $P_{a}$ 、 $S_{w}$ をとり、他のパラメータは等温状態を仮定して以下のような関数として扱う。

$P_c = P_c[S_w] = P_g - P_w$	(1-5)
$\phi = \phi [P_g] = \phi_0 (1 + C_r (P_g - P_0))$	(1-6)
$k_{rp} = k_{rp}[S_w]$	(1-7)
$ \rho_n = \rho_n [P_n] $	(1-8)

ここに、 $P_c$ は水-ガス系の毛細管圧力(Pa)であり、式中の $k_{rp}[S_w]$ などは $k_{rp}$ が $S_w$ の関数である ことを意味している。また、 $C_r$ は固相圧縮率(1/Pa)を、 $\phi_0$ は標準状態における間隙率(-)を、  $P_0$ は標準状態における圧力(Pa)を示す。

また、ベントナイトの流路拡幅に対しては、以下に示す空隙損傷モデルによって表現する。

$(P_g$	$\phi = \phi_0 \big( 1 + C_r (P - P_0) \big)$	(1-0)
$\leq P_w + P_s$	$K_p = K_{p0}$	$(1 \ b)$
$(P_g$	$\phi = \phi_0 \big( 1 + C_r (P_s - P_0) + F C_r (P - P_s) \big)$	(1-10)
$> P_w + P_s$ )	$K_p = CK_{p0}(\phi/\phi_0)^{n_{PD}}$	(1-10)

ここに、 $P_s$ は流路拡幅の圧力判定閾値(Pa)、F、C、 $n_{PD}$ は空隙損傷モデルパラメータ(–)を示す。 $K_{n0}$ は流路拡幅前の絶対浸透率( $m^2$ )を表す。

空隙損傷モデルは、ガス透気時の上流側のガス相圧力が、下流側の水相圧力と圧力閾値(膨 潤圧)の和を超えた際に流路拡幅が起こり、間隙率と絶対浸透率が増加するものである。流路




図 1-22 流路拡幅前後の間隙率と絶対浸透率の変化イメージ

数値解法について示す。空間離散化は、複雑な地形起伏や地盤物性分布を、完全三次元格子を 用いて表現可能な積分型有限差分法(Integral Finite Difference Method: IFDM)による。格子 形状には、コーナーポイント型差分格子と呼ばれる多面体形状を用いることができ、それぞれの 格子体積及び隣接格子間の浸透率を正確に評価する。本手法は、格子毎の厳密な質量収支を保存 することができるため、油層工学など、多相流れを取り扱う分野に多くの適用実績をもつ。

強い非線形性を有する三次元流体問題を解く必要性から、時間離散化には方程式系の完全陰的 有限差分展開を行ったものに Newton-Raphson 法を適用し、各流体成分の方程式を反復的に解 く手法を採用している。基本方程式を上記 IFDM によって空間離散化すると 7 重対角行列を係数 行列とした連立方程式を得る。行列の各成分は解くべき変数であるガス相圧力Pg、水相飽和度Sw を未知数とした 2×2 小行列となり、システム全体の自由度は格子数 NBLK×未知数 NEQ(=2)と なる。これを、Nested Factorization (J. R. Appleyard et al., 1981) と呼ばれる三次元構造格子 の入れ子構造に着目した前処理を行い共役残差法で解く。上述した流体圧縮性や二相流パラメー タの非線形性はニュートン・ラプソン法により繰り返し収斂させる。また、大容量計算を高速処 理するため、非線形反復過程の中で収斂した格子をソルバーから自動的に除外する逐次陽化処理

「Successive Explicitization Process (Hiroyuki TOSAKA, Yukihiro MATSUMOTO, 1987)」を 採用し、実用規模の大規模三次元問題をより効率的に解く。

図 1-23 に解析条件を示す。

緩衝材部分の初期条件は、全域で一律、標準大気圧と水相飽和度90%を与えた。

境界条件は、再冠水過程では、①の境界に注水圧(最大 0.3MPa)を、②の境界には標準大気 Eを与えた。ガス移行過程では、①の境界に水圧およびガス圧(「飽和時の毛管圧=水圧-ガス E=0」を表現するため共に最大 0.3MPa)を、②の境界にガス注入圧を与えた。



次に、解析における与条件(既知パラメータ)として、取扱う流体(水、空気)の物性につい て示す。対象とする試験は等温状態25(℃)で実施される計画のため、流体物性を圧力によっての み変化させる。

標準大気圧101,325(Pa)での水の密度 $\rho_0$ を997.04( $kg/m^3$ )、粘性係数 $\mu_0$ を0.890×10<sup>-3</sup>(Pas)とし、以下の式により水圧の関数として取り扱う。

$$\rho = \rho_0 \left( 1 + C_f (P_w - P_0) \right) \tag{1-11}$$

$$\mu = \mu_0 \Big( 1 + C_\mu (P_w - P_0) \Big) \tag{1-12}$$

ここに、 $\rho$ 、 $\mu$ 、 $C_f$ 、 $C_\mu$ 、 $P_w$ はそれぞれ、水の密度( $kg/m^3$ )、粘性係数(Pas)、圧縮率(1/Pa)、粘性係数の増加率(1/Pa)、水圧(Pa)であり、圧縮率には $0.45 \times 10^{-9}$ (1/Pa)、粘性係数の増加率には $1.0 \times 10^{-10}$ (1/Pa)を設定した。

標準大気圧での空気の密度を1.184×10<sup>-3</sup>(*kg/m*<sup>3</sup>)、粘性係数を18.2×10<sup>-6</sup>(*Pas*)とし、密度は ガス圧に比例し、粘性係数は変化しないものとした。

緩衝材の水理物性に関する以下のパラメータ(電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構, 2005)も与条件(既知パラメータ)として扱う。

- 土粒子密度: 2,700(kg/m<sup>3</sup>)
- 乾燥密度:1,600(kg/m<sup>3</sup>)(有効粘土密度:1,360(kg/m<sup>3</sup>))
- 間隙率: 0.4(-)
- 固相圧縮率: 1.23×10<sup>-8</sup>(Pa<sup>-1</sup>)
- 絶対浸透率: 1.0×10<sup>-19</sup>(m<sup>2</sup>)(水相と気相は同じ)

再冠水フェーズにおける水・空気の相互作用を表現するための相対浸透率、毛細管圧力には 表 1-8 に示す構成モデルを採用した。

また、ガス注入フェーズにおける水・空気の相互作用を表現するための相対浸透率、毛細管圧 力は表 1-9 に示す構成モデルを採用した。 本検討では、水相の残留飽和度Swrは相対浸透率と毛細管圧力で同じとし、ガス相の残留飽和度Sarを0として検討を進めた。

	毛細管圧力
伯利及返平 (Corey · van Genuchten(vG) · Grantモデル)	(Narashimhan(Na) $\cdot$
	van Genuchten(vG)モデル)
$Corey: k_{rw} = S_{we}^{m_w}$	
$vG: k_{rw} = \sqrt{S_{we}} \left( 1 - (1 - S_{we}^{1/m_w})^{m_w} \right)^2$	$Na: P_{c} = P_{e} + P_{0} \left(\frac{1 - S_{w}}{S_{w} - S_{wr}}\right)^{1/n_{c}}$
<i>Corey</i> : $k_{rg} = (1 - S_{we})^{m_g} (1 - S_{we})^{m_g}$	$\nu G: P_c = P_0 (S_{we}^{-1/m_c} - 1)^{1/n_c}$
<i>Grant</i> : $k_{rg} = 1 - k_{rw}$	$S_{we} = (S_w - S_{wr})/(1 - S_{wr} - S_{gr})$
$S_{we} = (S_w - S_{wr})/(1 - S_{wr} - S_{gr})$	$m_c = 1 - 1/n_c$
$m_w = 1 - 1/n_w$	

表 1-8 再冠水フェーズで用いる相対浸透率や毛細管圧力を表現する構成モデル

### 表 1-9 ガス注入フェーズで用いる相対浸透率や毛細管圧力を表現する構成モデル

相対浸透率 (Corey ・vanGenuchten(vG)モデル)	毛細管圧力 (Narashimhan(Na)・ vanGenuchten(vG)モデル)
$Corey: k_{rw} = S_{we}^{m_w}$ $vG: k_{rw} = \sqrt{S_{we}} (1 - (1 - S_{we}^{1/m_w})^{m_w})^2$ $Corey: k_{rg} = (1 - S_{we})^{m_g} (1 - S_{we}^{m_g})$ $vG: k_{rg} = \sqrt{S_{ge}} (1 - (1 - S_{ge}^{1/m_g})^{m_g})^2$ $S_{we} = (S_w - S_{wr})/(1 - S_{wr} - S_{gr})$ $S_{ge} = (S_g - S_{gr})/(1 - S_{wr} - S_{gr})$ $m_w = 1 - 1/n_w$ $m_g = 1 - 1/n_g$	$Na: P_{c} = P_{e} + P_{0} \left(\frac{1 - S_{w}}{S_{w} - S_{wr}}\right)^{1/n_{c}}$ $vG: P_{c} = P_{0} (S_{we}^{-1/m_{c}} - 1)^{1/n_{c}}$ $S_{we} = (S_{w} - S_{wr})/(1 - S_{wr} - S_{gr})$ $m_{c} = 1 - 1/n_{c}$

表中の記号の説明は以下の通りである。

$S_p$	;流体相p(=w,g)の飽和度(-)
$\mathfrak{Z}_p$	; 流体相p(= w,g)の起相皮(-)

Spe ; 流体相p(=w,g)の有効飽和度(-)

- *S*<sub>pr</sub>; 流体相p(= w, g)の残留飽和度(-)
- *k<sub>rp</sub>*;流体相*p*(=*w*,*g*)の相対浸透率(-)
- *P*<sub>c</sub> ; 水-空気系の毛細管圧力(*Pa*)
- *n*<sub>w</sub>;モデルパラメータ(-)
- *P*<sub>0</sub>;モデルパラメータ(*Pa*)
- w,g ;流体相を識別する記号(それぞれ水相、気相)を示す

## ① 再冠水過程の予備解析



図 1-24 第 2 次 TRU レポートで採用された二相流パラメータ







図 1-26 再冠水試験予備解析結果の評価点位置(左図:立法形、右図:横楕円柱形)



図 1-27 自然吸水による再冠水試験時の各評価点の飽和度経時変化(TRU-2パラメータ)







図 1-29 加圧注水による再冠水試験時の各評価点の飽和度経時変化(RWMC パラメータ)





V-30



V-31

## ② ガス移行過程の予備解析







図 1-37 原環センターの既往の検討で取得した解析パラメータ(ガス移行過程)



図 1-38 ガス移行試験予備解析結果の評価点位置(左図:立法形、右図:横楕円柱形)



図 1-39 各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化 (ケース G-1)



図 1-40 各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化 (ケース G-2)



図 1-41 各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化(ケース G-3)









V-36



図 1-47 ケース G-3 のガス圧分布の経時変化





図 1-50 ケース G-4 の飽和度分布の経時変化

- (2) 試験装置の詳細設計と予察解析による試験計画の策定及び試験装置の製作
- 1) 試験装置の仕様・形状選定と詳細設計・製作







<u>A-A断面</u>

- ━━━━━━ :【注水時】閉塞 【ガス注入時】背圧載荷+排水・排ガス経路
- ◆━━━━━━━━━━━=:【注水時】大気圧開放経路 【ガス注入時】ガス注入経路

凡例	しと部材名称	数量	仕様	モニタリング(計測)項目
	土圧計 (緩衝材外側)	13個	定格レンジ:3 MPa	膨潤圧 (=全応カー注入流体圧)
	土圧計 (緩衝材内側)	1個	定格レンジ:3 MPa	膨潤圧 (=全応カー注入流体圧)
	ポーラスメタル (緩衝材外・内側)	1式	厚さ:約5mm 細孔径:10µm	—

図 1-51 供試体部詳細設計



図 1-52 供試体部(試験容器)の完成外観図



部材番号(図面上)と名称		数量	仕様	モニタリング(計測)項目
11	注水タンク	1個	アクリル製 容量:5.0L 耐圧:1.0 MPa	-
12	差圧計A	1個	最大計測レンジ: 1.0 MPa	注水速度(mL/day) ・累積注水量(mL) (注水タンク内水頭差の経 時変化より計測)
1~7	注水圧制御装置	1式	最大供給圧 :0.9 MPa	注水圧(MPa)
(右上図参照)	ガス注入圧装置	1式	最大供給圧 :2.9 MPa 最大計測レンジ: 10,000 NmL/min	注入ガス圧 (MPa) ガス注入速度 (NmL/min) ・累積ガス注入量 (NmL)
8~10	背圧(水圧)制御装置	1式	最大供給圧 :0.9 MPa	背圧(MPa)
18	背圧(水圧)供給・ 兼排出流体捕集タンク	5個	アクリル製 容量:1.0L 耐圧:1.0 MPa	-
19	差圧計B	3個	最大計測レンジ: 1.0 MPa	排水速度(mL/day) ・累積排水量(mL) (背圧タンク内水頭差の経 時変化より計測)
16,17	ガス流量計A	1個	最大計測レンジ: 10,000 NmL/min	排出ガス流量 (Nml/min) ・累積ガス排出量 (NmL)
14,15	ガス流量計B	5個	最大計測レンジ: 1,000 NmL/min	排出ガス流量(Nml/min) ・累積ガス排出量(NmL)

図 1-53 注入·排出計測部詳細設計

(左図:注水装置および排出水・排出ガス計測装置、右図:ガス注入装置)

### 2) 再冠水試験及びガス移行試験の予察解析

予察解析で用いた力学連成二相流解析コード Code\_Bright (例えば、Olivella S et al., 1996) の詳細については、以下の通りである。

Code\_Bright は、カタルーニャ工科大学(スペイン)で開発された地盤・岩盤など多孔質体の 熱・水・応力・ガス連成解析コード(有限要素法)であり、海外では放射性廃棄物地層処分にお ける人工バリア、天然バリアの挙動評価に広く使用されている。Code\_Bright は他の同種のコー ドと比較して以下の2点に特徴があり、これが海外で広く地層処分分野に適用されている理由で もある。

• 膨潤性粘土を含む不飽和土の弾塑性構成モデルが導入されている。

• 液相のみならず気相(ガス移行)を扱う二相流と力学及び熱の連成コードである。

これにより、再冠水時のベントナイトの吸水(不飽和から飽和)に伴う膨潤変形挙動が表現可 能であり、ガス移行時の力学連成挙動が表現可能である。図 1-54 に熱、力学(応力・変形)、二 相流の相互影響関係を示す。



図 1-54 熱、力学(応力変形)、二相流の相互影響

多孔質体は、図 1-55 に示すように固体粒子、水、ガスで構成されたものとし、以下の 3 つの 相と 3 つの物質が考慮される。

<相>

- 固相:鉱物
- 液相:水、溶解ガス
- 気相:乾燥ガス、水蒸気

<物質成分>

- 鉱物
- 水:液相中の水、気相中の水蒸気
- ガス:気相中の乾燥ガス、気相中の溶解ガス



図 1-55 不飽和多孔質体の概念

上記の多相、多物質で構成される多孔質体のモデル化において、以下が仮定されている。

- 乾燥ガスは単一の物質であり、気相の主成分である。また、溶解ガスは Henry の平衡則に 従う。
- 多相間では熱平衡状態を仮定しており、3つの相は同一点において同じ温度である。
- 水蒸気の濃度はサイクロメトリック則に従って液相と平衡する。
- 状態変数(未知数)は固体変位、水圧、ガス圧、温度である。
- 微小ひずみ、微小ひずみ速度が仮定されている。
- 溶解ガス及び液相の運動量のつりあいはそれぞれ、Fick 則と Darcy 則で考慮される。
- 構成則で用いる多くの物理パラメータは圧力と温度の関数である(例えば、水蒸気の濃度、 表面張力、気体の粘性は温度に強く依存する)。

Code\_Brightの支配方程式は以下に示すとおりであり、適用された構成則と平衡則を満たすように解かれる。

- 固体の質量保存
- 水の質量保存
- ガスの質量保存
- 運動量保存
- 内部エネルギー保存

なお、適用される構成則、平衡則は次のとおりである。

- Darcy 則:水・ガスの移流
- Fick 則:水蒸気、ガスの濃度拡散
- Fourier 則:熱伝導

- 水分特性:飽和度-サクション
- BB (Balcerona Basic) モデル:応力-ひずみ
- Henry 則:ガス溶解
- サイクロメトリック則:水蒸気量

それぞれの偏微分方程式は未知数に関連付けられている。これらの未知数は連成法を用いて解 く、例えば、考慮できる全ての連成過程を実行することも可能であり、反対に、任意の非連成問 題の一つの未知数を解くことも可能である。

Code\_Bright における平衡方程式を以下に示す。

力学方程式:未知数は変位 ( $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ )

$$divergenc \begin{pmatrix} tensor & of \\ total & stress \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} vector & of \\ body & forces \end{pmatrix} = vector \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$
$$\nabla \cdot \mathbf{\sigma} + \mathbf{b} = \mathbf{0} \tag{1-13}$$

水の質量保存則:未知数は水圧P

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} mass & of water & in \\ liquid & and & gas & phase \end{pmatrix} + divergence \begin{pmatrix} total & fluxes \\ of & water \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} external \ sup \ ply \\ of & water \end{pmatrix}$$
$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \theta_l^a S_l \phi + \theta_g^a S_g \phi \right) + \nabla \cdot \left( \mathbf{j}_l^a + \mathbf{j}_g^a \right) = f^a \tag{1-14}$$

ガスの質量保存側:未知数はガス圧P。

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} mass & of water & in \\ liquid & and & gas & phase \end{pmatrix} + divergence \begin{pmatrix} total & fluxes \\ of & air \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} external \ sup \ ply \\ of & air \end{pmatrix}$$
$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \theta_l^a S_l \phi + \theta_g^a S_g \phi \right) + \nabla \cdot \left( \mathbf{j}_l^a + \mathbf{j}_g^a \right) = f^a \tag{1-15}$$

内部エネルギー保存側:未知数は温度<sub>T</sub>

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \text{int } ernal & energy & \text{in } solid \\ liquid & and & gas & phase \end{pmatrix} + divergence \begin{pmatrix} total & fluxes \\ of & energy \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} external & \sup & ply \\ of & heat \end{pmatrix}$$
$$\frac{\partial}{\partial t} \left( E_s \rho_s (1-\phi) + E_l \rho_l S_l \phi + E_g \rho_g S_g \phi \right) + \nabla \cdot \left( \mathbf{i}_c + \mathbf{j}_{Es} + \mathbf{j}_{El} + \mathbf{j}_{Eg} \right) = f^Q$$
(1-16)

固相の質量保存側:未知数は間隙率

$$\frac{\partial}{\partial t}(mass \quad of \quad solid) + divergence \begin{pmatrix} total & fluxes \\ of & salt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} external \ sup \ ply \\ of & salt \end{pmatrix}$$
$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_s(1-\phi)) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_s) = 0 \tag{1-17}$$

式中の記号の説明は以下の通りである。

- σ ;応力テンソル
- **b** ; 物体力
- *θ* ;相の単位体積あたりの質量含有率
- *S*<sub>1</sub>;液相飽和度
- *S<sub>g</sub>*; 気相飽和度
- **j**;全質量流束
- *E* ; 内部エネルギー
- i, ; 熱伝導流束
- **j**<sub>E</sub> ; エネルギー流束

上付きのwとaは水と空気をそれぞれ示す。下付きのs、1及びgは固相、液相及び気相をそれぞ

れ示す。なお、詳細については Code\_Bright User's guide (UPC (Technical University of Catalonia), CODE\_BRIGHT User's Guide, 2017) あるいは Olivella S et al., 1996 を参照のこと。

Code\_Bright に導入されている BB (Barcelona Basic) モデル (CODE\_BRIGHT User's Guide, 2017、あるいは Olivella S et al., 1996 参照) は、修正 Cam-Clay モデル (Roscoe et al., 1998) を不飽和粘土に拡張した弾塑性構成モデルであり、ベントナイトのような膨潤性粘土に対しても 適用できるよう拡張されている。なお、飽和時の挙動は修正 Cam-Clay モデルと一致する。

BBモデルで考慮される不飽和粘土の一般的な力学特性を以下に示す。

- サクションの増加(飽和率の低下)による降伏圧密応力の増加
- 不飽和粘土も飽和すると、飽和までのサクション・応力経路とは関係なく、圧密に関しては 同じ挙動をする(同じ間隙比~有効応力関係となる、同じ圧密ラインに乗る)。
- 不飽和粘土は湿潤により、拘束応力が小さい場合は膨潤し、高い場合は圧縮する。
- 不飽和粘土の体積変化は応力経路依存性がある(サクションの変化が同時にあると経路依存の体積変化挙動をする)。
- サクションの増加は有効粘着力を増大させるが、内部摩擦角に影響をほとんど与えない。

飽和時の挙動は修正 Cam-Clay モデルと同じことから、以下では特に、不飽和状態での挙動や 飽和率(サクション)が変化した場合の挙動に焦点を当てて、BB モデルについて記述する。

▶ 応力(外力)の変化による圧縮・膨潤挙動(圧密)

不飽和粘土においても飽和粘土と同様に、正規圧密状態の間隙比増分 de と平均有効応力増分 dpは圧縮指数により(1-18)式で表される(図 1-56 参照)。 $\lambda(s)$ : サクションsに依存する圧縮指数( $s = p_g - p_l$ 、 $p_g$ : 間隙ガス圧、 $p_l$ : 間隙水圧)である。

$$de = -\lambda(s)\frac{dp'}{p'} \tag{1-18}$$

ここに、e:間隙比、p':平均有効応力(平均応力 p、間隙ガス圧 pg、間隙水圧 pi)により次式 で定義される。

$$p' = p - \max\left(p_g, p_l\right) \tag{1-19}$$

(1-18)式を間隙比増分の代わりに体積ひずみ増分 devで書き直せば次式となる。

$$d\varepsilon_{v} = \frac{\lambda(s)}{1+e_{0}} \frac{dp'}{p'}$$
(1-20)

ここに、en:初期間隙比である

例えば、サクションs一定(飽和率一定)条件下ではλ(s)一定なので(1-21)式より次式が成り立  $\mathcal{O}_{\circ}$ 

$$e = e_0 - \lambda(s) \ln \frac{p'}{p_0}$$
(1-21)

ここに、po': 初期平均有効応力である。



図 1-56 間隙比と平均有効応力の関係

同様に、過圧密状態あるいは除荷時の弾性的な間隙比増分 de と平均有効応力増分 dp は膨潤指 数により(1-22)式で表される。

$$de = -\kappa(s)\frac{dp'}{p'} \tag{1-22}$$

ここに、 $\kappa(s)$ : サクション s に依存する膨潤指数である。 あるいは、このときの体積ひずみ増分 devで書き直せば次式となる。

$$d\varepsilon_{v} = \frac{\kappa(s)}{1+e_{0}} \frac{dp'}{p'}$$
(1-23)

例えば、サクションs-定(飽和率一定)条件下では次式が成り立つ。

$$e = e_0 - \kappa(s) \ln \frac{p'}{p_0'}$$
(1-24)

なお、BB モデルでは圧縮指数、膨潤指数のサクション依存性は次式で定義される。  $\lambda(s) = \lambda_0 \left[ (1 - \gamma) \exp(\beta \cdot s) + \gamma \right]$ (1-25) $\kappa(s) = \kappa_0 (1 + \alpha \cdot s)$ (1-26)

ここに、 $\lambda_0$ : 飽和時の圧縮指数= $\lambda(0)$ 、 $\kappa_0$ : 飽和時の膨潤指数= $\kappa(0)$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ : モデルパラメー

)

タである

飽和、不飽和に係わらず間隙比と平均有効応力の関係は(1-18)式、(1-22)式及び図 1-56 で示さ れる関係に従うので、拘束圧(平均有効応力)が高くなれば間隙は小さくなって剛性は高くなる。 例えば、過圧密状態での載荷時あるいは除荷時におけるヤング率 Eと拘束圧(平均有効応力 p) との関係は(1-23)式より次式のようになる。

$$E = 3(1-2\nu)\frac{dp'}{d\varepsilon_{\nu}} = 3(1-2\nu)\cdot(1+e_0)\cdot\frac{p'}{\kappa(s)}$$
(1-27)

ここに、 $\nu$ はポアソン比である。ヤング率 Eは平均有効応力 pに比例し、膨潤指数 $\kappa$  (s)に反比例することがわかる。

## ▶ 飽和率の変化による膨潤・圧縮挙動

ー般に不飽和粘土は飽和率の変化により体積ひずみが発生する。BB モデルではこれを表現す るために、前記の応力変化による圧縮、膨潤挙動(圧密)と類似した下記の関係を導入している。 圧密における圧密降伏応力の概念と同様に、過去に受けた最大のサクション(以下、降伏サクシ ョンと呼ぶ)を超えてサクションが増加(乾燥)する場合には次式で示される塑性的な体積減少 が起こるとしている(図 1-57 参照)。

$$de = -\lambda_s \frac{ds}{s + p_{atm}} \tag{1-28}$$

ここに、 $s: サクション、 p_{atm}: 大気圧、 \lambda_s: 乾燥による圧縮指数(定数) である。$ 

サクションが減少(湿潤)する場合、あるいは降伏サクション以内でサクションが増加(乾燥) する場合の体積変化は下記で定義される。

$$de = -\kappa_s \frac{ds}{s + p_{atm}} \tag{1}$$

ここに、*κ<sub>s</sub>*:湿潤による膨潤指数である。



図 1-57 サクションと間隙比の関係

一般の粘土に対しては*λ、Ks*は有効応力に依存しない定数と見なせるが、ベントナイトのような 膨潤性粘土に対しては、湿潤による膨潤指数Ksは平均有効応力 pに依存する次式が提案されてい る。

$$\kappa_{s}(p') = \kappa_{s0} \left( 1 + \alpha_{sp} \ln \frac{p'}{p'_{ref}} \right)$$
(1-30)

(1-29)

ここに、*K*<sub>s0</sub>: *p*'*ref*での湿潤膨潤指数、*p*'*ref*:参照平均有効応力、*α*<sub>sp</sub>:湿潤膨潤指数の有効応力 依存性の度合いを表すモデルパラメータである。

(1-30)式を用いれば、湿潤膨潤(サクションの減少)による体積ひずみ増分 desは次式で表される。

$$d\varepsilon_s = \frac{\kappa_s(p')}{1+e_0} \frac{ds}{s+p_{atm}} = \frac{1}{1+e_0} \kappa_{s0} \left( 1 + \alpha_{sp} \ln \frac{p'}{p'_{ref}} \right) \frac{ds}{s+p_{atm}}$$
(1-31)

従って、平均有効応力 p一定の場合の体積ひずみは、

$$\varepsilon_{s} = \frac{1}{1+e_{0}} \kappa_{s0} \left( 1+\alpha_{sp} \ln \frac{p'}{p'_{ref}} \right) \cdot \ln \frac{s+p_{atm}}{s_{0}+p_{atm}}$$
(1-32)

ここで、(1-32)式で s=0 (飽和) とすれば、一定有効応力下で湿潤飽和させた時の飽和時の膨潤 ひずみ $\varepsilon_{smax}$ が得られる ( $\varepsilon_{smax}$ は便宜上、膨張を正、他の体積ひずみ $\varepsilon_v$ 、 $\varepsilon_s$ は圧縮を正としている ことに注意)。

$$\varepsilon_{s\max} = \frac{1}{1+e_0} \kappa_{s0} \left( 1+\alpha_{sp} \ln \frac{p'}{p'_{ref}} \right) \ln \frac{p_{atm}}{s_0 + p_{atm}}$$
(1-33)

・ 強度の飽和率依存性

不飽和の場合の圧密降伏応力 po は飽和の場合より増大し、次式で定義される(図 1-58 参照)。

$$p_0 = p^c \left(\frac{p_0^*}{p^c}\right)^{\frac{\lambda(0)-\kappa(0)}{\lambda(s)-\kappa(0)}}$$
(1-34)

ここに、 $p_0^*$ : サクション s=0 (飽和時)の圧密降伏応力、 $p^e$ : モデルパラメータ (参照応力) である。

(1-34)式で定義される降伏面は LC(Loading Collapse)降伏面と呼ばれている。一方、過去に 受けた最大のサクション(降伏サクション)で規定される降伏面は SI (Suction Increase)降伏 面と呼ばれている。

内部摩擦角 $\phi$ はサクションの影響受けず、従って、限界状態応力比パラメータ M (M=6sin $\phi$ /(3-sin $\phi$ ) も一定値をとるが、粘着力はサクションに比例して増大する。従って、引張り強度  $p_s$ も比例的に増加し、次式で定義されている(図 1-58 参照)。

 $p_s = \kappa \cdot s$ 

(1-35)

有効応力及びサクションの変化による体積ひずみ挙動を規定する線 ( $\lambda(s)$ 、 $\kappa(s)$ 、 $\lambda_s$ 、 $\kappa_s$ ) と降 伏曲面を (e, p、s) 空間で示すと図 1-59 のようになる。



有効応力及びサクションの変化による体積ひずみ挙動を規定する線 ( $\lambda(s)$ ,  $\kappa(s)$ ,  $\lambda_s$ ,  $\kappa_s$ )と降 伏曲面を (e, p', s) 空間で示すと図 1-59 のようになる。



## ① 再冠水過程の予察解析



図 1-60 再冠水過程の飽和度・間隙率・平均有効応力分布の経時変化(緩衝材部分)



V-49





図 1-63 ケース S-3 の平均有効応力分布の経時変化

## ② ガス移行過程の予察解析



図 1-64 ガス移行過程の飽和度・ガス圧分布の経時変化(緩衝材部分)



図 1-65 ガス移行過程の間隙率・平均有効応力分布の経時変化(緩衝材部分)



図 1-66 ケース G-3 の飽和度分布の経時変化





参考文献

- 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一第2次TRU 廃棄物処 分研究開発取りまとめー,FEPC TRU-TR2-2005-02, JNC TY1400 2005-013, 2005.
- 電力中央研究所, 飽和した高密度ベントナイト原鉱のガス移行特性, 電力中央研究所報告, 研究 報告:N09014, 2010.
- 電力中央研究所,ベントナイトならびにベントナイト混合土のガス移行特性評価,電力中央研究 所報告,総合報告:N23, 2014.
- FORGE (Fate of Repository Gases) Final Laboratory Report Deliverables D3.34 and D3.36. Nagra Arbeitsbericht (NAB) 12-62, Nagra, Wettingen, 2013.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成18 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処 分技術調査 人工バリア・天然バリアガス移行挙動評価 報告書 平成19年3月,2007.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 19 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物 処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第2分冊) ガス移行挙動の評価 平 成 20 年 3 月, 2008.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 20 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物 処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第2分冊) ガス移行挙動の評価 平 成 21 年 3 月, 2009.
- Higashihara T, Makoto O, Kawaragi C, and Saito S., Current status of gas migration and swelling experiments using engineering scale model for Intermediate Depth Disposal in Japan. EUROSAFE Forum 2010, Cologne, 2010.11.
- Hiroyuki TOSAKA, Yukihiro MATSUMOTO, An Efficient Reservoir Simulation The Successive Explicitization Process, JOURNAL OF THE JAPANESE ASSOCIATION FOR PETROLEUM TECHNOLOGY VOL. 52, NO. 4, 1987.7.
- J. R. Appleyard, I. M. Cheshire and R. K. Pollar, "Special techniques for fully-implicit simulators." In Proc. European Symposium on Enhanced Oil Recovery Bournemouth, UK, 1981
- 核燃料サイクル開発機構, 地層処分場におけるガスの拡散・移行に関する検討, JNC TN8400 99-045, 1999.11.
- 核燃料サイクル開発機構,人工バリアシステム中のガスの移動に関する研究(V), JNC TJ8400 2000-032, 2000.2.
- Mori K, Tada K, Tosaka H, Vomvoris S, and Fujiwara A., A 2-phase, 3-d flow modeling for the gas migration test, International High-Level Radioactive Waste Management Conference (IHLRWM) 2006, pp 601-608, 2006.
- Olivella S, Gens A, Carrera J, and Alonso E.E., Numerical formulation for a simulator (CODE\_BRIHGT) for the coupled analysis of saline media, Engineering Computations, Vol. 13, No.7, pp. 87-112, 1996.
- Pruess, K., Oldenburg, C., and Moridis, G., TOUGH2 user's guide, Version 2.0, LBNL Report, LBNL-43134, Berkeley, CA, 1999.11.
- Roscoe, K. H. and Burland, J. B., On the Generalized Stress Strain Behavior of "Wet" Clay, Engineering Plasticity, Cambridge University Press, , 1998, pp.535-609.
- Shaw R.P., Principal outcomes of the FORGE Fate of Repository Gases Project., FORGE Report D 0.8-R, 2013.
- SKB, Large scale gas injection test (Lasgit) performed at the Äspö Hard Rock Laboratory.,

SKB Technical Report TR10-38, 2010.2.

Spillmann T, B. Lanyon B, Senger R, Marschall P, and Rueedi J., 2016 : The Gas-Permeable Seal Test in the Grimsel Test Site., Full Scale Demonstration of Plugs and Seals (DOPAS) 2016 seminar, Turku, Finland, 2016.5.

UPC (Technical University of Catalonia), CODE\_BRIGHT User's Guide, 2017.

Vomvoris S., Lanyon G.W., Marschall P., Ando K., Adachi T., and Fujiwara A., Sand / bentonite barriers and gas migration: The GMT large-scale in-situ test in the Grimsel Test Site. -Scientific basis for nuclear waste management 26, Boston, 2002.12.

#### 2. 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

#### 2.1 はじめに

本章は、平成 30 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業(TRU廃棄 物処理・処分に関する技術開発)のうち廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性 検討(本事業)に係る「長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価」における試験および調 査に関して、報告書本編の補足資料として試験結果、検討成果等を記したものである。

#### 2.2 閉鎖後長期の人工バリアの状態変遷に関する情報の整理

### 2.2.1 はじめに

本事業では、放射性廃棄物等に由来して発生するガスの、発生~移行挙動に伴う核種移行評価 モデルの構築及び核種移行挙動へのガス移行評価のための手法の構築を目的とした調査研究を実 施することとなる。このため、本検討においては、平成29年度までの「人工バリア材料長期挙動 評価・人工バリア評価の初期条件の設定」の成果と残された課題(原環センター,2018a;2018b) を踏まえて、人工バリアの長期挙動評価(化学変質等の変遷)に基づく人工バリアの状態変遷を 踏まえたガス移行場の状態設定をする事を目的に、HMC 連成解析手法の高度化と人工バリアの 状態評価を検討した。

そこで、本節では、人工バリアの状態変遷を踏まえた閉鎖後長期の処分場におけるガス移行場 の状態設定に関する情報を整理してまとめた。

処分場閉鎖後長期の人工バリアの状態変遷として、これまで行ってきた長期挙動評価を参考と する。長期挙動評価としては、主に人工バリアの変質解析(HMC連成解析)を行ってきた。この 解析の前提としては、第2次TRUレポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構,2005a) における閉鎖後長期の安全評価(地下水シナリオー基本シナリオーレファレンスシナリオ)を想 定している。このとき、人工バリア内は水理的飽和状態であり、緩衝材(ベントナイト)の乾燥 密度は均一であると仮定しており、本検討でも同様の仮定としている。変質解析(HMC 連成解 析)では、セメント/ベントナイトの化学的相互作用、地下水との反応による化学変質、及び化 学変質に伴う緩衝材(ベントナイト)応力の再配分等の力学挙動が相互に影響することを想定し ている。そこで、ここでまとめる状態変遷は、これまで検討を行ってきた変質解析(HMC 連成 解析)に基づくものであり、解析評価結果として得られる条件(パラメータ)は、緩衝材(ベン トナイト)を対象とし次のようなものである。

- 液相組成(pH等)
- 固相組成(Naモンモリロナイト量、Caモンモリロナイト量、など)
- モンモリロナイトの Ca 型化率
- 空隙率(乾燥密度)
- 透水係数(Kozeney-Carman 則に基づく間隙比等の関数)
- ・ 拡散係数(空隙率とモンモリロナイト含有量の関数)

### 2.2.2 閉鎖後長期の人工バリアの初期状態

人工バリアの状態変遷に関して、過年度の研究においては、人工バリアの長期挙動評価の起点 を処分場の建設・操業を経て閉鎖された時点としている。ここでは、人工バリアの初期状態(処 分場閉鎖時点)について整理する。なお、平成29年度までの「人工バリア材料長期挙動評価・人 エバリア評価の初期条件の設定」において、処分場閉鎖時点の人工バリア初期状態は再冠水後で あると想定しているため、ここでも再冠水後を想定する。

これまで、人工バリア長期評価における初期条件として考慮してきたパラメータについて、次

に整理する。

# (1) 体系

人工バリアの計算に用いた体系を図 2-1 に示す。対象とする処分施設として、第2次TRU レ ポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構,2005a)より廃棄体グループ2を想定し、鉛 直2次元断面を解析体系とした。

考慮した材料は、廃棄体、ベントナイト系緩衝材、コンクリートインバート、支保工、岩盤で ある。なお、廃棄体領域は廃棄体から充てん材・構造躯体までを含むものとし、岩盤は固液反応 を考慮せず、地下水組成が移動するのみとした。



図 2-1 2次元解析体系

### (2) 熱力学データ

ここで使用した熱力学データベースは、JNC-TDB.TRU(Randolph C. Arthur et al., 2005) をベースとし、C-S-H ゲルの熱力学データに A. Atkinson (A. Atkinson et al., 1991) によるデ ータを使用したものである。

## (3) ベントナイト系材料

ベントナイト系材料は、図 2-1 概念図より、上部緩衝材および底部緩衝材である。これまで、 人工バリア長期評価に用いてきたパラメータ(原環センター,2018b)を次に示す。これらのデー タは第2次TRUレポートをベースとしており、ベントナイトはクニゲルV1を想定している。

		底部緩衝材	上部緩衝材
有効粘土密度	$Mg/m^3$	1.36	
乾燥密度	$Mg/m^3$	1.60	1.36
ケイ砂混合率	%	30	0
クニゲル V1 混合率	%	70	100
空隙率	-	0.4	0.5

表 2-1 緩衝材仕様

表 2-2 クニゲル V1 の鉱物組成

鉱物	混合率 (wt%)
モンモリロナイト	48
カルセドニ	38
カルサイト	2.6

表 2-3 クニゲル V1 の交換性陽イオン組成

交換性陽イオン	meq/100g
NaZ	51.4
$\mathrm{CaZ}_2$	7.4
KZ	0.6
$MgZ_2$	0.7

これらより、初期固相組成は次のように算出される。
初期鉱物		鉱物濃度(n	mol 体積	
	表記	底部緩衝材	上部緩衝材	(L/mol)
モンモリロナイト	Na-Mont	3.66	3.56	0.134
カルサイト	CALCITE	0.727	0.707	0.0369
カルセドニ	CHALCEDO	17.7	17.2	0.0229

表 2-4 初期鉱物濃度(ベントナイト系材料)

平成 29 年度報告書(原環センター, 2018b)より、ベントナイト系材料における初期物性値について表 2-5 に整理する。

		底部緩衝材	上部緩衝材	
透水係数 (第2次 TRU レポート)	m/s	6.4E-13	6.9E-13	
(Kozeny-Carman 則(原環センター, 2017))	m/s	2.3E-13	7.7E-13	
実効拡散係数	m²/s	1.6E-10	2.8E-10	
空隙率	-	0.40	0.50	
有効粘土密度	Mg/m <sup>3</sup>	1.36		
乾燥密度	$Mg/m^3$	1.60	1.36	
ケイ砂混合率	%	30	0	
クニゲル V1 混合率	%	70	100	
モンモリロナイト含有率	wt/wt	0.336	0.48	
Ca型化率	-	0.12	0.12	

表 2-5 初期物性値(ベントナイト系材料)

## (4) セメント系材料

図 2-1 概念図より、セメント系材料は廃棄体領域、支保工(およびインバート)である。これ まで、人工バリア長期評価に用いてきたパラメータを次に示す。これらのデータは第 2 次 TRU レポートをベースとした。

化学組成 wt%	${ m SiO}_2$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	$SO_3$	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
OPC (普通ポルトランド セメント)	21.5	5.2	2.9	64	1.5	2	0.3	0.5	<b>TRU</b> 廃棄物処分概念 検討書(核燃料サイ クル開発機構・電気 事業連合会,2000)
FA (フライアッシュ)	47	14	0	7	0	0	0	0	H18(原環センター, 2007) (実測値)

表 2-6 セメントの化学組成

表 2-7 セメント系材料の仕様

	間隙率 (-)	W/C (%)	単位 セメント量 (Mg/m <sup>3</sup> )	単位 水量 (Mg/m <sup>3</sup> )	細・粗骨 材量 (Mg/m <sup>3</sup> )
インバート コンクリート	0.13	55	0.300	0.165	1.877
廃棄体 モルタル層	0.19	55	0.483	0.266	1.449

次に示すセメント初期水和鉱物の割り当て方法(原環センター, 2010)により、セメント系材料の初期固相組成は次のように算出した。

- ・すべてのSをエトリンガイトに割り当てる
- ・すべての Feを C3F に割り当てる
- ・すべての Mg をブルーサイトに割り当てる
- ・セメント中 Ca/Si 比を Ca/Si 比とした C-S-H ゲルに Ca と Si を割り当てる
- ・残りの Al は C-S-H ゲルに取り込まれる

初期鉱物	J	鉱物濃度(m	mol 体積	
	表記	廃棄体 モルタル	インハ <sup>*</sup> ートコンクリート 支保工	(L/mol)
ポルトランダイト	PORTLAN	9.98	9.06	0.0332
エトリンガイト	ETTRINGI	0.212	0.192	0.726
ブルーサイト	BRUCITE	0.946	0.859	0.0244
CSH(1.8)		16.4	14.9	0.0445
Na <sub>2</sub> O		0.123	0.112	_
$K_2O$		0.135	0.122	_

表 2-8 初期鉱物濃度 (OPC)

FA セメント(以下、FAC)は、次表のように、フライアッシュ配合率 30%とした(平成 24 年 度報告書 表 6.1.1-3 (原環センター, 2013))。

	セメント 混和材 試料 含有率 (%)		W/(OPC+混 和材)	真密度 * (Mg/m <sup>3</sup> )
OPC(0.6)	OPC	0	0.6	3.170
OPC(1.0)	OPC	0	1.0	3.170
BFSC70	高炉スラグ セメント	70	0.6	2.981
FAC30	フライアッシュ セメント	30	0.6	2.849

表 2-9 初期セメント量設定条件 (原環センター, 2013)

\* セメント工学ハンドブックより設定。高炉スラグセメントはスラグの真密度を 2.9Mg/m<sup>3</sup>として、OPC とスラグの混合率より産出した。

初期鉱物	Ŋ	鉱物濃度(mol/L_water)		
	表記	廃棄体 モルタル (FAC30)	インハ <sup>、</sup> ートコンクリート 支保工 (FAC30)	
ポルトランダイト	PORTLAN	0.0	0.0	
エトリンガイト	ETTRINGI	0.148	0.135	
ブルーサイト BRUCITE		0.662	0.601	
CSH(1.8)		5.4	4.9	
CSH(1.5)		14.0	12.7	
$Na_2O$		0.0861	0.0782	
K <sub>2</sub> O		0.0888	0.0806	

表 2-10 初期鉱物濃度 (FAC)

セメント系材料の初期物性値は表 2-11の様に設定した。

		廃棄体 モルタル	インハ゛ートコンクリート 支保工
透水係数	m/s	4.54E-11	1.26E-11
実効拡散係数 (第2次TRUレポート)	m²/s	1.26E-11	3.97E-12
<ul><li>(セメント成分の溶脱に伴う変化式 (原環センター,</li><li>2018b); OPC)</li></ul>	m²/s	1.06E-11	5.90E-12
<ul><li>(セメント成分の溶脱に伴う変化式 (原環センター,</li><li>2018b); FAC)</li></ul>	m²/s	1.75E-12	9.96E-13
空隙率	-	0.19	0.13
乾燥密度	Mg/m <sup>3</sup>	1.932	2.177

表 2-11 初期物性値(セメント系材料)

# (5) 岩盤

平成 29 年度までの検討における解析体系より、人工バリア外側(支保工の外側)は岩盤領域で ある。この岩盤領域では固相と液相との反応は考慮せず、地下水組成の移動のみを考慮した。な お、処分施設(人工バリア)内の物質移行は拡散支配であると想定し、図 2-1 に示す解析体系全 体においても拡散支配での計算を行っている。

岩盤領域に設定した地下水組成を表 2-12 に示す。また、物質移行に関わるパラメータについて表 2-13 に示す。

	組成 (mol/l)
	FRHP
	降水系高 pH 型地下水
温度	$25~\degree{ m C}$
pH	8.5
Na *	3.4E-3
Ca	1.1E-4
K	6.2E-5
Mg	$5.0 ext{E-5}$
Al	3.4E-7
С	3.5E-3
S	1.1E-4
Cl	1.5E-5
Si	3.4E-4

### 表 2-12 解析に用いた地下水の組成

\*電荷バランスを調整

透水係数	m/s	1.0E-8
実効拡散係数	$m^{2}/s$	2.0E-10
空隙率	-	0.20

表 2-13 物性值(岩盤)

## (6) 初期値分布

上記の設定を解析の初期条件の分布として、図示する。図 2-2 は、各媒体(廃棄体領域等)で 均等に設定した解析条件である。また、図 2-3 は、再冠水過程において水理-力学解析を考慮し たものである。化学的変質解析は再冠水後の水分飽和時点を初期条件とするため、再冠水過程を 経た緩衝材領域の密度不均質を考慮している。空隙率分布をみると、均質の条件よりも、上部緩 衝材と底部緩衝材の空隙率の差をなくすような分布になっていることがわかる。密度分布やモン モリロナイト濃度等も同様に、上部緩衝材と底部緩衝材の差がなくなるような分布となる。

図 2-4 は、空隙率分布についてコンター範囲を狭くし拡大したものである。密度均質条件のケースは、上部緩衝材と底部緩衝材とで空隙率がはっきりと異なる。密度不均質条件のケースは、底部緩衝材中で分布があり、上部緩衝材に近い部分で空隙率が大きくなっており、上部緩衝材は空隙率が初期設定値よりも小さい。図 2-5 は、図 2-4 の施設中心部を通る水平断面の空隙率分布 をグラフ化したものである。密度均質条件のケースでは、上部緩衝材の空隙率 0.5 で一定値である。密度不均質条件のケースでは、上部緩衝材の中間の空隙率において微小な変化がある。非常に小さい変化であるが、廃棄体モルタル側で空隙率がやや大きかった。

図 2-6 には、平成 29 年度の力学水理挙動解析結果から得られた乾燥密度分布を示す。乾燥密 度が大きくなると空隙率は小さくなる、という関係があり、これを考慮すると、力学水理挙動解 析結果を踏まえた空隙率分布となっていることがわかる。





図 2-2 初期物性值分布(均質)













図 2-5 初期空隙率分布(処分施設中心部を通る水平断面)





初期(密度均質)



1.70

1.58

1.46

1.34

1.22

1.10

 $(Mg/m^3)$ 





初期(密度均質)

再冠水後 (密度不均質)

図 2-6 力学解析における、初期及び再冠水後の乾燥密度分布 (原環センター, 2018b)

#### 2.2.3 人工バリアの状態変遷

処分場の人工バリアのベントナイト系材料は、処分場に存在するセメント成分により高 pH と なった地下水が接触することにより、化学的に変質することが予想される。このことから、過年 度成果では、2 次元での化学変質解析を実施し、人工バリアの詳細な評価を行った。これらの情 報を参照し、上述の初期状態からの人工バリアの状態変遷について整理した。

整理にあたっては、図 2-1 に示すような解析体系を想定し、人工バリアの各領域(材料ごと・ 変質領域ごと等)のデータ(パラメータ)の変化を考慮した。ガス移行に関するデータに着目し、 モンモリロナイト量、Ca型化率、空隙率、透水係数、拡散係数、密度、等の変遷について整理し た。

### (1) 計算条件

平成 29 年度の報告書(原環センター, 2018b)より、検討した計算ケース一覧を表 2-14 に示 す。計算ケース0は、第2次TRUレポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005a) の条件を参照したものである。計算ケース1は、平成 29 年度までの成果を取り込んだモデルを 考慮したものである。計算ケース2は、計算ケース1に対して、セメントの組成を変更したもの である。計算ケース1Mは、計算ケース1と同様であるが、化学解析の初期条件として再冠水過 程の力学解析を考慮したもの(後述(3)項参照)を設定したものである。

				,		
ケース	モンモリロナイ ト溶解速度式	二次鉱物生成 の待ち時間	セメント拡散 係数変化	ベントナイト 透水係数変化	混合セメ ント	備考
0	従来(TRU2)	考慮しない	従来(TRU2)	従来(TRU2)	OPC	従来の条件
1	反応表面積につ いて更新した式 (密度の関数)	考慮する (ヒューランダ イト、フィリッ プサイト)	セメント溶脱に 伴う拡散係数変 化	Kozeny <sup>-</sup> Carman 則に適 用した透水係数	OPC	前フェーズの検 討を考慮し、各 モデルを更新
2	反応表面積につ いて更新した式 (密度の関数)	考慮する (ヒューランダ イト、フィリッ プサイト)	セメント溶脱に 伴う拡散係数変 化	Kozeny- Carman 則に適 用した透水係数	FAC	セメント系材料 について、FAC とする。
1 M	反応表面積につ いて更新した式 (密度の関数)	考慮する (ヒューランダ イト、フィリッ プサイト)	セメント溶脱に 伴う拡散係数変 化	Kozeny- Carman 則に適 用した透水係数	OPC	再冠水過程の力 学解析を考慮し た初期密度分布 を考慮する。 (化学解析条件は ケース1と同等)

表 2-14 計算ケース (原環センター, 2018b)

#### (2) 計算結果

平成29年度の計算結果について、おもにベントナイト系材料に着目して結果を再整理した。

### 1) 計算ケース0

計算ケース0の計算結果を次に示す。計算ケース0は、従来の方法(第2次TRUレポートと同様)の検討を行った計算ケースである。図 2-7から図 2-9には、空隙率分布、pH分布、モン モリロナイト量分布図を示す。また、図 2-10は、空隙率分布についてコンターの範囲を変更し 緩衝材領域を拡大したものである。図 2-11は、モンモリロナイト量分布図について、コンター 範囲を変更し緩衝材領域を拡大したものである。図 2-12から図 2-19は、平成 29年度の報告書 に記載されていた結果図である。

緩衝材領域の空隙率は初期の差異を保ちながら、特に材料境界において空隙率は減少の傾向で あった。空隙率の減少は、モンモリロナイトの溶解に伴う二次鉱物の生成によるものである。pH は、セメント領域が高く、時間を経るごとに広がりながら低下していく。緩衝材領域のモンモリ ロナイト量は、セメント系材料と接する部分の溶解が進む。1 万年以降、底部緩衝材のモンモリ ロナイト量の減少が顕著である。



図 2-7 空隙率分布(計算ケース0)



図 2-8 pH分布(計算ケース0)



図 2-9 モンモリロナイト量分布(計算ケース0)



図 2-10 空隙率分布(計算ケース0、緩衝材領域拡大)



図 2-11 モンモリロナイト量分布(計算ケース0、緩衝材領域拡大)



図 2-12 100年後、1,000年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース0)



図 2-13 1万年後、10万年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース0)



図 2-14 100年後、1,000年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース0)



図 2-15 1万年後、10万年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース0)



図 2-16 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点 (0.0,-3.3)の経時変化結果(計算ケース0)









図 2-17 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点 (3.1,0.1)の経時変化結果(計算ケース0)



図 2-18 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部(4.5,0.1)の経時変 化結果(計算ケース0)



図 2-19 底部緩衝材の支保工側中央部(3.9,-3.3)の経時変化結果(計算ケース0)

## 2) 計算ケース1

計算ケース1の計算結果を次に示す。計算ケース1は、平成29年度までの試験検討の結果を 考慮した計算ケースである。この計算ケースは計算の収束性が悪く10万年まで計算できず、8.5 万年までの計算結果である。図2-20から図2-22には、空隙率分布、pH分布、モンモリロナイ ト量分布図を示す。また、図2-23は、空隙率分布についてコンターの範囲を変更し緩衝材領域 を拡大した図である。図2-24は、モンモリロナイト量分布図について、コンター範囲を変更し 緩衝材領域を拡大したものである。図2-25から図2-32は、平成29年度の報告書に記載されて いた結果図である。

おおむね、計算ケース0と同様の傾向であった。モンモリロナイトの溶解が計算ケース0と比 べて遅く、そのため二次鉱物の生成は緩やかであり空隙の閉塞が緩やかとなった。



図 2-20 空隙率分布(計算ケース1)



図 2-21 pH 分布(計算ケース1)



図 2-22 モンモリロナイト量分布(計算ケース1)



図 2-23 空隙率分布(計算ケース1、緩衝材領域拡大)



図 2-24 モンモリロナイト量分布(計算ケース1、緩衝材領域拡大)



図 2-25 100 年後、1,000 年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース1)



図 2-26 1万年後、8万年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース1)



図 2-27 100 年後、1,000 年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース1)



図 2-28 1万年後、8万年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース1)



図 2-29 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点 (0.0,-3.3)の経時変化結果(計算ケース1)









図 2-30 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点 (3.1,0.1)の経時変化結果(計算ケース1)


図 2-31 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部(4.5,0.1)の経時変 化結果(計算ケース1)



図 2-32 底部緩衝材の支保工側中央部(3.9,-3.3)の経時変化結果(計算ケース1)

# 3) 計算ケース1M

計算ケース1Mの計算結果を次に示す。この計算ケースは再冠水時の密度分布を初期条件とした計算ケースであり、力学解析によって再冠水過程による密度分布の変化を算出しこれを考慮したものである。再冠水時の密度分布を初期条件とし、化学変質解析の条件は計算ケース1と同じである。この計算ケースは計算ケース1と同様、計算の収束性が悪く10万年まで計算できず、8.5万年までの計算結果である。図 2-33から図 2-35には、空隙率分布、pH分布、モンモリロナイト量分布図を示す。図 2-36は、空隙率分布についてコンターの範囲を変更し緩衝材領域を拡大した図である。図 2-37は、モンモリロナイト量分布図について、コンター範囲を変更し緩衝材領域を拡大したものである。図 2-38から図 2-45は、平成 29年度の報告書に記載されていた結果図である。

計算ケース1と比較すると、初期に底部緩衝材の空隙率がやや大きく、上部緩衝材は空隙率が やや小さかった。再冠水過程の力学解析によって、緩衝材において、上部緩衝材と底部緩衝材の 密度が平均化されるような密度分布となっていたためである。ただし、完全に密度が平均化され たものではなく、計算ケース1と計算ケース1Mの化学変質解析結果は同様の傾向であった。

計算ケース1と比較してモンモリロナイトの溶解が緩やかであった。初期(再冠水時)の密度 分布によって空隙率分布が計算ケース1と異なり、セメント成分の影響が変化したためであると 考えられる。







図 2-34 pH分布(計算ケース1M)



図 2-35 モンモリロナイト量分布(計算ケース1M)



図 2-36 空隙率分布(計算ケース1M、緩衝材領域拡大)



図 2-37 モンモリロナイト量分布(計算ケース1M、緩衝材領域拡大)



図 2-38 100 年後、1,000 年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース1M)



図 2-39 1万年後、8万年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース1M)



図 2-40 100 年後、1,000 年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース1M)



図 2-41 1万年後、8万年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース1M)



物性値

図 2-42 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点 (0.0,-3.3)の経時変化結果(計算ケース1M)









図 2-43 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点 (3.1,0.1)の経時変化結果(計算ケース1M)



図 2-44 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中央部(4.5,0.1)の経時変 化結果(計算ケース1M)



図 2-45 底部緩衝材の支保工側中央部(3.9,-3.3)の経時変化結果(計算ケース1M)

## 4) 計算ケース2

計算ケース2の計算結果を次に示す。計算ケース2は、処分施設に使用するセメント系材料に FACを使用した計算ケースである。図 2-46から図 2-48には、空隙率分布、pH分布、モンモリ ロナイト量分布図を示す。また、図 2-49は、空隙率分布についてコンターの範囲を変更し緩衝 材領域を拡大した図である。図 2-50は、モンモリロナイト量分布図について、コンター範囲を 変更し緩衝材領域を拡大したものである。図 2-51から図 2-58は、平成 29年度の報告書に記載 されていた結果図である。

これまでの計算ケースと比較すると、変質が非常に緩やかな結果であった。



図 2-46 空隙率分布(計算ケース2)



図 2-47 pH 分布(計算ケース2)



図 2-48 モンモリロナイト量分布(計算ケース2)



図 2-49 空隙率分布(計算ケース2、緩衝材領域拡大)



図 2-50 モンモリロナイト量分布(計算ケース2、緩衝材領域拡大)



図 2-51 100 年後、1,000 年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース2)



図 2-52 1万年後、10万年後の計算結果(施設中心部を通る垂直断面;計算ケース2)



図 2-53 100年後、1,000年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース2)



図 2-54 1万年後、10万年後の計算結果(施設中心部を通る水平断面;計算ケース2)





図 2-55 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点 (0.0, -3.3)の経時変化結果(計算ケース2)





図 2-56 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイト廃棄体部との境界部 A 地点 (3.1, 0.1)の経時変化結果(計算ケース2)



図 2-57 施設中心部を通る水平断面における下流側ベントナイトの中心部(4.5,0.1)の経時変 化結果(計算ケース2)



図 2-58 底部緩衝材の支保工側中心部(3.9, -3.3)の経時変化結果(計算ケース2)

### 5) 化学変質解析まとめ

2 次元での化学変質解析を行い、人工バリア状態変遷について評価した。これら4つの計算ケースについて、ベントナイト系材料に着目して整理した。

ここで、人工バリア材料であるベントナイトの化学的な変質は、処分場閉鎖後の再冠水後の地 下水とベントナイトの接触時点から開始すると想定している。これまでの検討により、処分場閉 鎖後には次のような現象が順に起きていると考えられる。

- 処分場が地下水で満たされる(再冠水)
- ② 人工バリア全体が飽和する
- ③ セメント系材料の間隙の地下水(間隙水)にセメント成分が溶出する
- ④ 地下水(間隙水)に溶出したセメント成分が、(おもに)拡散によってベントナイト系材料に移行する
- ⑤ ベントナイト系材料の間隙の地下水(間隙水)にベントナイト系材料の成分が溶出する(溶 出とともに二次鉱物の生成)
- ⑥ ベントナイト系材料の間隙に、溶出したセメント成分が移行し、ベントナイト系材料の変 質(ベントナイト系材料の特性を担うモンモリロナイトや随伴鉱物の溶解、溶解した成分 と地下水(間隙水)との反応による二次鉱物の生成、間隙水の組成変化)を促進する
- ⑦ ベントナイト系材料の化学的な変質に伴い、乾燥密度・間隙率(間隙比)・拡散係数等の 物性値が変化する
- ⑧ ベントナイト系材料の化学的な変質に伴う、乾燥密度・間隙率(間隙比)等の変化に伴ってベントナイト系材料の力学特性(体積ひずみ・有効応力)が変化する
- ⑨ ベントナイト系材料の力学的な変化に伴い、乾燥密度・間隙率(間隙比)・拡散係数等の 物性値が変化する
- ⑩ 変化した物性値により、間隙水に溶解した成分が移動する

地下水(間隙水)に溶出した成分の移動、化学的変質、力学的変質、が同時に繰り返し進行している。

これらの現象に伴うベントナイトの変質のタイミングについて、表 2-15 にまとめた。現象ご と・計算ケースごとに、比較的変質の早い部分(セメント系材料との接触部)と比較的変質の遅 い部分(周囲をベントナイトで囲われたベントナイト材料中心部)とについて、まとめた。

		計算 ケース 0	計算 ケース 1	計算 ケース1M	計算 ケース 2
地下水飽和		0年	0年	0年	0年
モンモリロ ナイトの溶 解開始	変質の早い部分(セ メント系材料との接 触部)	~100年	1,000 年	1,000 年	10,000 年
	変質の遅い部分(周 囲をベントナイトで 囲われたベントナイ ト中心部)	1,000 年	ほとんど溶 解しない	ほとんど溶 解しない	ほとんど溶 解しない
モンモリロ ナイト残存 量	変質の早い部分(セ メント系材料との接 触部)	10 万年でほ ぼ消失	8~9割残存	9 割以上残 存	9 割以上残 存
	変質の遅い部分(周 囲をベントナイトで 囲われたベントナイ ト中心部)	8割残存	ほとんど溶 解しない	ほとんど溶 解しない	ほとんど溶 解しない
モンモリロ ナイトの Ca型化開 始	変質の早い部分(セ メント系材料との接 触部)	100年	1,000 年	1,000年	10,000 年
	変質の遅い部分(周 囲をベントナイトで 囲われたベントナイ ト中心部)	10,000 年	10,000 年	10,000 年	10,000 年
モンモリロ ナ イ ト の Ca 型化率	変質の早い部分(セ メント系材料との接 触部)	1万年;0.3~ 0.4 10万年;0.5 ~0.6	1万年;0.2~ 0.3 8万年;0.4~ 0.5	1 万年; 0.2~ 0.3 8 万年; 0.4~ 0.5	1 万年 ; 0.1~ 0.2 10 万年 ; 0.3
	変質の遅い部分(周 囲をベントナイトで 囲われたベントナイ ト中心部)	1 万年 ; 0.1~ 0.2 10 万年 ; 0.5	1 万年 ; 0.2 8 万年 ; 0.4~ 0.5	1万年;0.1~ 0.2 8万年;0.4~ 0.5	1 万年 ; 0.1~ 0.2 10 万年 ; 0.3
空隙率の変 化	変質の早い部分(セ メント系材料との接 触部)	緩やかに減 少	約10,000年 まで増加、 その後減少	約10,000年 まで増加、 その後減少	約 10,000 年 以降に増加
	変質の遅い部分(周 囲をベントナイトで 囲われたベントナイ ト中心部)	緩やかに減 少(変化は 小さい)	変化しない	変化しない	変化しない
随伴鉱物で あるシリカ (石英)の 溶解開始	変質の早い部分(セ メント系材料との接 触部)	~100 年 (約 1 万年 後に消失)	~100 年 (約 1 万年 後に消失)	~100 年 (約 1 万年 後に消失)	5,000 年
	変質の遅い部分(周 囲をベントナイトで 囲われたベントナイ ト中心部)	ほとんど溶 解しない	ほとんど溶 解しない	ほとんど溶 解しない	ほとんど溶 解しない
生成する二 次鉱物	変質の早い部分(セ メント系材料との接 触部)	<ul> <li>✓ カリ長石</li> <li>✓ CSH</li> <li>✓ ヒューラ</li> <li>ンダイト</li> </ul>	✓ カリ長石 ✓ CSH	✓ CSH	✓ CSH
	変質の遅い部分(周 囲をベントナイトで 囲われたベントナイ ト中心部)	✓ アナルサ イム	_	_	_

表 2-15 化学変質解析におけるベントナイトの変質概要(処分施設閉鎖時~10万年)

ここで、ベントナイト系材料について、変質が顕著であるのはセメント系材料との材料境界である。比較的変質が早い場所(C地点(0.0,-3.3))での経時変化結果を図 2-59、図 2-60にまとめた。

図 2-59 は固相組成(体積割合)の経時変化であり、モンモリロナイトが減少しながら二次鉱物が増加する。計算ケース0は比較的変質が早く、それ以外の計算ケース1、1M、2は二次鉱物生成の遅れを考慮したモデルを採用しており、二次鉱物生成が遅れることによりモンモリロナイトの溶解が緩やかになった。

モンモリロナイトが溶解し、二次鉱物が生成すると、空隙率は小さくなる傾向となった。計算 ケース0では、モンモリロナイトの溶解速度が比較的速く、モンモリロナイトの溶解と同時にシ リカも溶解しながら二次鉱物が生成することで空隙率がゆるやかに減少傾向となった。計算ケー ス1および1Mでは、モンモリロナイトの溶解が遅くなった分シリカ(石英)が先に溶解するこ ととなり空隙率を増大させ、その後モンモリロナイトの溶解に伴う二次鉱物の生成によって空隙 率が減少傾向となった。計算ケース2では、さらにモンモリロナイトの溶解が遅く、10万年まで に空隙率を減少するほどの二次鉱物は生成しなかった。



図 2-59 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点 (0.0,-3.3)の固相組成の経時変化結果

図 2-60 は透水係数等の物性値の経時変化である。比較的変質が早い計算ケース0は透水係数 の上昇が顕著であり、それ以外の計算ケース1、1M、2は透水係数の顕著な上昇はなかった。 計算ケース1、1Mは、モンモリロナイトの溶解が緩やかであり、かつ二次鉱物の生成に伴う空 隙率の減少によって透水係数の上昇とはならなかった。また、計算ケース2は、さらに変質が緩 やかであるため、空隙率や透水係数の変化が緩やかであった。

Ca型化率に着目すると、モンモリロナイトの溶解が緩やかである計算ケース1と計算ケース 1Mにおいても、空隙率が減少傾向となって以降もCa型化率は上昇した。なお、上記の表 2-15 にまとめたように、Ca型化率は、場所(変質程度)による差異が少ないパラメータであった。計 算ケース2においてもモンモリロナイトはほとんど溶解しないが、Ca型化率は1万年以降に上 昇傾向であり、場所(変質程度)による差異がなかった。



図 2-60 底部緩衝材の廃棄体モルタルとの境界部水平断面における底部緩衝材中心部 C 地点 (0.0,-3.3)の物性値の経時変化結果

ここでは、ベントナイト系緩衝材の化学的変質が早い場所について整理した。セメント系材料 と接する部分では化学的変質が早く、初期鉱物(モンモリロナイト、石英)が溶解傾向であると きには空隙率が増大した。なお、計算ケース1と計算ケース1Mでは、約1万年以降に二次鉱物 の生成が顕著となり空隙率が減少傾向となった。このような、セメントと接する部分の空隙率が 減少傾向のとき、隣接するベントナイト部分の空隙率が比較的大きくなっていた(図 2-26、図 2-28、図 2-39、図 2-41の8万年後の空隙率分布参照)。初期鉱物の溶解の後、二次鉱物が遅れ て生成する、というモデルになっているためと考えられる。

また、初期鉱物の溶解についてはセメント系材料と接する部分が局所的に早いが、モンモリロ ナイトの Ca 型化については1万年以降ベントナイト内部まで進んでいた。

いずれの計算ケースにおいても、変質が早いのは局所的であり、ベントナイト緩衝材全体としては健全部が多く存在し、全体としての止水性能は保たれるものと考えられる。

#### (3) 化学変質を考慮した力学挙動解析結果

平成 29 年度に行った、化学解析による長期挙動解析を力学解析に反映した 2 次元長期挙動解 析結果を整理した。ここで、力学解析に反映した化学解析とは、前項(2)の計算ケース1及び計算 ケース1Mである。

### 1) 力学解析ケース

平成 29 年度の報告書(原環センター, 2018b)より、検討した計算ケースを表 2-16 に示す。 このうち、長期解析①-3 が前項(2)の計算ケース1を反映したケース、長期解析②-3 が前項(2)の 計算ケース1Mを反映したケースである。長期解析①-3 および長期解析②-3 は、化学解析から受 け渡される固相体積・土粒子密度(空隙率および乾燥密度)の変化をそのまま用いた条件である。 そこで、ここでは、長期解析①-3 および長期解析②-3 の結果について整理する。

	初期乾燥密度分布	化学変質条件
長期解析①-1		モンモリロナイト溶解
長期解析①-2	均一	クリノプチロライト変質
長期解析①-3		化学解析まま
長期解析2-1	<b>不</b> 均一	モンモリロナイト溶解
長期解析②-2		クリノプチロライト変質
長期解析②-3		化学解析まま

表 2-16 長期力学シミュレーションの解析ケース (原環センター, 2018b)

#### 2) 解析ケース長期解析①-3

上部緩衝材と底部緩衝材について初期乾燥密度分布を均一とし、化学解析から得られるデータ (化学解析ケース1)をダイレクトに用いた解析ケースである。

図 2-61 に、長期解析開始から 100 年、1,000 年、10,000 年、そして 85,000 年後の分布図を示 した。比較的初期から徐々に体積ひずみ分布の濃淡が顕在化し、10,000 年を経過すると、廃棄体 近傍の緩衝材において局所的に大きな収縮ひずみが生じ、その領域の外側において膨張ひずみが 生じている。図 2-62 に示す変質後の乾燥密度分布からも、廃棄体近傍の乾燥密度よりもその領 域の外側で乾燥密度が小さくなっており、廃棄体近傍の外側で膨張傾向であることが理解できる。








次に、長期解析における初期と85,000年後の平均有効応力分布図を図2-63に、緩衝材領域に 位置するいくつかの要素の平均有効応力の経時変化を図2-64に示す。図2-64において、右図の 線の色は左図中の要素の色に対応している。緩衝材領域では全体的に、長期解析の初期となる再 冠水後の状態から変質後の85,000年後に至るまでに、平均有効応力の低下が発生している。



図 2-63 長期解析①-3における平均有効応力分布変化



図 2-64 長期解析①-3における抽出要素での平均有効応力の履歴

## 3) 解析ケース長期解析②-3

再冠水過程解析(力学水理挙動解析)の結果を引き継ぎ、乾燥密度分布と応力分布の初期状態 を不均一とし、化学解析から得られるデータ(化学解析ケース1M)をダイレクトに用いた解析 ケースである。

図 2-65 に、長期解析開始から 100 年、1,000 年、10,000 年、そして 85,000 年後の分布図を示 した。比較的初期から 10,000 年に至るまでは、インバートのごく一部に収縮ひずみが発生する が、それ以外の領域に目立った体積変化は見られない。85,000 年後に至ると、長期解析①-3 と同 様のモードで、廃棄体近傍の緩衝材において収縮ひずみが生じ、その領域の外側において膨張ひ ずみが生じている。



図 2-65 長期解析②-3 における体積ひずみ分布変化

図 2-66 に、再冠水過程の前後、および長期解析における 85,000 年後の乾燥密度分布の変化を 示す。再冠水後(長期解析の初期)において上部緩衝材と底部緩衝材のそれぞれについて確認で きる乾燥密度の不均一分布は、変質後に、濃淡がより際立った不均一分布へと変化するようであ る。長期にわたる化学変質条件が 85,000 年後の乾燥密度分布に対して支配的な影響因子になる ことを示唆している。解析ケース長期解析①-3 と同様に、変質後の乾燥密度分布からも、廃棄体 近傍の乾燥密度よりもその領域の外側で乾燥密度が小さくなっており、廃棄体近傍の外側で膨張 傾向であることがわかる。



次に、長期解析における初期と 85,000 年後の平均有効応力分布図を図 2-67 に、緩衝材領域に 位置するいくつかの要素の平均有効応力の経時変化を図 2-68 に示す。図 2-68 において、右図の 線の色は左図中の要素の色に対応している。長期解析①-3 と同様に、緩衝材領域では全体的に、 長期解析の初期となる再冠水後の状態から変質後の 85,000 年後に至るまでに、平均有効応力の 低下が発生している。



図 2-67 長期解析②-3における平均有効応力分布変化



図 2-68 長期解析②-3 における抽出要素での平均有効応力の履歴

# 4) カ学挙動解析まとめ

平成 29 年度に行った、化学解析による長期挙動解析を力学解析に反映した 2 次元長期挙動解 析結果を再整理した。

長期力学解析では、化学変質が開始する初期状態として、従来の均一に加え不均一な密度・応 力分布を仮定したが、初期分布が長期の力学変化に及ぼす影響は相対的に小さく、化学変質条件 がより支配的な要因となることが解析結果から示唆された。再冠水を考慮し、なおかつ長期の化 学変質を考慮した長期力学解析の結果(長期解析②-3)では、時間が経過したときに残留する乾燥密度の不均一さが認められるが、上部および側部の緩衝材等に乾燥密度分布が均質な方向の傾向となっており、かつ乾燥密度の値としては大きな変化はなく、人工バリアの二次元の断面の多くに健全部が維持される傾向となった。力学挙動のうち有効応力の低下の傾向があるが、体積ひずみは変質部において増加するが、他の部分に大きな変化がないことから、人工バリアの力学的な安定性の観点から長期的な成立性を有するものと考えられた。

なお、平成 29 年度の化学変質を考慮した結果、廃棄体近傍の緩衝材において収縮ひずみが生じ、その領域の外側において膨張ひずみが生じた。化学変質解析の影響であると考えられる。

### 2.2.4 まとめ

ここでは、人工バリアの状態変遷を踏まえた閉鎖後長期の処分場におけるガス移行場の状態設 定に関する情報について解析結果を整理してまとめた。化学的な変質において局所的(セメント /ベントナイト境界)な変質が顕著であり、人工バリアに多くの健全部があることにより全体と しての性能は維持されていると考えられる。長期力学解析においても、化学的な変質部において 体積ひずみが増加するが、人工バリアの力学的な安定性の観点から長期的な成立性を有するもの と考えられる。

ガス移行の観点から、空隙率や膨潤性に影響すると考えられるモンモリロナイトの Ca 型化割 合の変化について以上の解析的検討について考察すると次のように考えられる。

- ✓ 化学的変質が早いセメントに接する部分で空隙率の変化が大きく、空隙率増大の後減少した。この場合、空隙率が減少した領域に隣接する部分で空隙率が大きかった。力学解析においても、処分場閉鎖後 8.5 万年後でセメントベントナイト接触部よりやや外側の領域に乾燥密度の低い領域があった。この、空隙率が大きい・乾燥密度の低い領域について、ガス移行経路となる可能性が考えられた。
- ✓ ベントナイトの特性(止水性・膨潤性・自己修復機能)は、モンモリロナイトの量ととも にモンモリロナイトの Ca型化が影響すると考えられている。このモンモリロナイトの Ca 型化は、モンモリロナイトの溶解が局所的であったのに比較して、1 万年以降にはベント ナイト領域の中心部においても Ca型化がおきている。

# 2.3 状態設定に係る緩衝材の化学変質試験

## 2.3.1 実施内容

本事業では、ガス影響評価のための人工バリアの長期変遷を HMC 連成解析によって検討する。 解析では、鉱物化学的挙動と空隙構造を予測し、化学-力学の連成解析手法を構築して、力学変 化の化学場への影響、化学変化の力学場への影響が双方向に考慮された水理構造をベースにガス 移行場の現象理解と、状態設定、長期変遷の評価を実施する。このうち本検討では、ベントナイ ト緩衝材の化学変質に関する現象モデルの構築および HMC 連成解析の化学解析に関わる手法の 構築を目的とした試験・検討についてまとめた。

### 2.3.2 長期変遷を考慮した二次鉱物生成に関する挙動把握とモデル化

### (1) Ca-OH 系の変質過程

### 1) Ca-OH 系の溶液組成の設定

高温条件での Ca(OH)<sub>2</sub> 飽和により Ca 濃度が低下する通常の Region-II 溶液では、Ca による 変質反応が期待できないため、高温でも Ca 濃度が維持された溶液環境が必要となる。そこで、 最初に設定すべきセメント浸出溶液 Region-II の液性について検討した。

今フェーズの試験において用いる Region-II 溶液組成は、処分場環境に近い三原によるモルタ ルセメント(OPC)と降水系地下水(FRHP)との平衡で予想される Region-II 溶液組成を参考に設 定した(三原, 2006)。Region-Iにおいて Na, K 成分を溶出したセメントと降水系地下水によっ て生成する Region-II は、溶解の遅い Ca(OH)₂ との平衡によって pH が 12.5 に維持されるが、 地下水には Na が含まれているためゼロではない。三原(2006)によると、25℃における Region-II 組成は[Na] = 3.6, [Ca] = 21 mM, pH 12.5 と推定されている(表 2-17)。他の陽イオンを無視 し、Na-Ca-OH 系溶液として表したものが、表 2-18 の R-II\_Modified\_JAEA 組成である。[Ca] =13.8 mM となっているのは、三原(2006)の組成を平衡計算すると、Ca(OH)2 に対して過飽和と なってしまうため、Ca(OH)2平衡組成として与えたものである。これを試験での反応加速を期待 して 70℃で計算すると、[Ca] = 7.6 mM, pH 11.0 となる(R-II A, A)。平成 29 年まで試験で使用 した Region-I 溶液組成は、70℃において[Na] = 200, [K] = 300, [Ca] = 0.067 mM, pH 12.3 と、 pH だけで見ると、室温での Region-II とほぼ同じ条件であった。反応を温度によって加速するた めに、pHを通常の Region-II と同等の設定にするには NaOH を添加して調整できるが、そのと き[Ca]値は Ca(OH)2の沈殿量が増加させるため極端に低下してしまう。従って、平成 30 年度は 設定すべき溶液組成として、pH は低いが Ca を高濃度に保ったものを使用することとした。 溶液 準備としては、25℃における Region-II 組成に CaCl₂を 10 mM 添加したものを 70℃に加熱して 得られる Ca(OH)2 平衡組成の、[Na] = 3.6, [Ca] = 15.7, [Cl] = 20 mM, pH 10.9 が設定される(R-II\_B)。この温度での溶液の Ca/Na 比は 4.4 であり、Ca は決して過剰ではないことに留意した い。このことは、モンモリロナイト層間への極端な Ca 置換は起こり得ないことを意味する。

		F	RHP			SR	HP	
	RegionI	RegionII	RegionIII	RegionIV	RegionI	RegionII	RegionIII	RegionIV
pН	13.2	12.5	11.4	8.5	13.1	12.5	11.6	8.0
Na	1.0E-01	3.6E-03	3.6E-03	3.6E-03	7.1E-01	6.1E-01	6.2E-01	6.2E-01
Ca	2.4E-03	2.1E-02	6.8E-04	1.2E-04	4.2E-03	3.9E-02	7.4E-04	4.3E-04
K	1.0E-01	6.2E-05	6.2E-05	6.2E-05	1.1E-01	1.1E-02	1.1E-02	1.1E-02
Mg	5.0E-05	5.0E-05	5.0E-05	5.0E-05	2.5E-04	2.5E-04	2.5E-04	2.5E-04
Fe	9.7E-10	9.7E-10	9.7E-10	9.7E-10	3.9E-08	3.9E-08	3.9E-08	3.9E-08
A1	7.0E-05	2.1E-07	3.4E-07	3.4E-07	1.2E-02	1.2E-02	3.2E-09	3.2E-09
С	7.6E-05	6.8E-06	1.9E-05	3.6E-03	1.3E-04	2.1E-05	1.9E-02	3.5E-02
S	2.2E-04	1.1E-04	1.1E-04	1.1E-04	4.9E-02	4.9E-02	3.0E-02	3.0E-02
В	2.9E-04	2.9E-04	2.9E-04	2.9E-04	1.7E-03	1.7E-03	1.7E-03	1.7E-03
Р	2.9E-06	2.9E-06	2.9E-06	2.9E-06	2.6E-07	2.6E-07	2.6E-07	2.6E-07
F	5.4E-05	5.4E-05	5.4E-05	5.4E-05	1.0E-04	1.0E-04	1.0E-04	1.0E-04
Ν	2.3E-05	2.3E-05	2.3E-05	2.3E-05	5.1E-03	5.1E-03	5.2E-03	5.2E-03
C1	1.5E-05	1.5E-05	1.5E-05	1.5E-05	5.9E-01	5.9E-01	5.9E-01	5.9E-01
Si	2.1E-03	7.0E-05	1.4E-03	2.8E-05	6.4E-05	1.1E-05	2.2E-03	2.2E-05
Br	-	—	-	_	5.2E-04	5.2E-04	5.3E-04	5.3E-04
Ι	-	—	-	_	2.0E-04	2.0E-04	2.0E-04	2.0E-04

表 2-17 地下水浸漬 OPC の浸出液の化学組成(三原, 2006)

表 2-18 設定すべき Region-II 溶液組成

Composition	R-II_Modified_JAEA	R-II_A	R-II_A′	R-II_B
Na mM	3.6	3.6	0.0	3.6
Ca mM	13.8	7.6	8.7	23.8 to 15.7
Cl mM	0.0	0.0	0.0	20.0
рН	12.4	11.0	11.0	12.4 (25), 11.2 to 10.9 (70)
CH S.I. (25)	0.0			0.12
CH S.I. (70)		0.0	0.0	0.74 to 0.0

以上の検討から、以下のことが言える。

- Ca-OH 系のセメント浸出 Region-II 溶液組成の設定は三原(2006)で検討されており、Na が含まれている。
- ・ pH12.5 近傍の Ca(OH)2 平衡溶液は高温では溶解度低下により、Ca も pH も低下する。
- ・ このため、Ca は濃度低下を避けるために CaCl<sub>2</sub>を与えて調整し、pH はより高温加速試験を予察的に実施して、反応性を確認することで、この操作の妥当性を判断する。

そこで、高温加速条件で行う本試験で用いる Region-II 溶液の化学組成の設定は、Na-Ca-OH-Cl 系で考える。上述の R-IIA, B の 2 液組成を設定し、それらに Kunipia P (KP)と Kunigel V1 (KV1)を浸漬させて、温度 150℃の高温バッチ式反応容器(PTFE)に封じて回転させながら 3 日間 反応させて、遠心分離機によって液固分離を行い、液相については ultrafilteration(限外ろ過) をして ICP-AES 測定を行い評価した。表 2-19 に試験の条件を示す。

Solid	R-II_A	R-II_B
Kunipia P (KP)	2.0 g/50 mL 150 °C, 3d 1	2.0 g/50 mL 150 °C, 3d 2
Kunigel V1 (KV1)	5.0 g/50 mL 150 °C, 3d 3	5.0 g/50 mL 150 °C, 3d 4

表 2-19 Region-II 溶液を用いたベントナイトバッチ反応試験の条件

図 2-69 には試験後回収してエタノール置換した固相試料の写真を示す。またこれらの固相試料については、FESEM-EDS 分析により評価した(図 2-70~図 2-80)。



図 2-69 回収した浸漬ベントナイト試料(数字1-4は表 2-19中の赤色数字と対応)



JUST:	(1(01))	202 100 10	0	C / D /0	10 1 19	202 112 /0	13 / 13 / 34	IX.
0		49.07				ND		
Na K	1.041	4.06	0.66	5.81	Na20	5.47	1.27	7.7830
Mg K	1.253	1.76	0.59	4.78	MgO	2.92	0.52	2.9930
ALK	1.486	11.71	1.20	14.29	AI203	22.13	3.11	22.4694
SiK	1.739	30.73	2.19	72.03	Si02	65.74	7.85	60.4114
КК	3. 312	0.14	0.25	0.12	K20	0.17	0.03	0.3351
Ca K	3.690	1.41	0.49	2.31	Ca0	1.97	0.25	3. 5847
Fe K	6.398	1.12	0.71	0.66	Fe203	1.60	0.14	2.4234
合計		100.00		100.00		100.00	13.17	

図 2-70 R-IIA 反応後のやや Ca に富む KP(150°C、3d、試料 1)

180

150 120 90

60

30 -0 -

330 -

SiKa

**NKa** 

KKb CaKa

+ 1

3.00 4.00

Catb Catb Fekesc

5.00

keV

FeKa FeKb

6.00 7.00

8.00

9.00 10.00

**JaKa** 





図 2-71 R-IIA 反応後の ANA(150°C、3d、試料 1)



図 2-72 R-IIB 反応後の分散性の悪い KP(150°C、3d、試料 2)



図 2-73 R-IIB 反応後の CASH 相(150℃、3d、試料 2)



図 2-74 R-IIB 反応後の CASH 相の拡大像(150℃、3d、試料 2)



図 2-75 R-IIB 反応後のやや Ca に富む KP(150℃、3d、試料 2)



図 2-76 R-IIB 反応後の scolecite(CaAl2Si3O10)組成の変質相(150°C、3d、試料 2)

比較のために観察・分析した Ca 置換した Kinipia F (CKF) 試料の結果を次に示す。



図 2-77 Ca 置換した KF 試料(CKF)





ZAF法 簡易定 フィッティン 全酸素数 :	を量分析(酸 ング係数 : 22 0	化物) 0. 4344						
元素 0	(keV)	質量% 49.25	σ	モル%	化合物	質量% ND	カチオン数	К
Na K Mg K	1.041 1.253	3.34	0.59 0.57	4.80 3.19	Na20 MgO	4.50 1.94	1.04 0.34	6.1932 1.9563
Aľ K Si K	1.486	10.50 31.93	1.03	12.88 75.28	A1203 Si02	19.84 68.32	2.78	20.0059
K K Ca K	3 690	ND 1 49	0 45	ND 2 46	CaO	ND 2 08	0.27	3 7619
Fe K 合計	6.398	2.32 100.00	0. 72	1.38 100.00	Fe203	3. 32 100. 00	0.30 12.85	4. 9915

図 2-78 R-IIA 反応後の Na 組成を維持している KV1 モンモリロナイト(150℃、3d、試料 3)



図 2-79 R-IIA 反応後の分散性の良い Na 組成の KV1 モンモリロナイト(150°C、3d、試料 3)



図 2-80 R-IIB 反応後の scolecite(CaAl2Si3O10)組成の変質相(150°C、3d、試料 4)

以上の FESEM-EDS 分析結果を各溶液系においてまとめたものを表 2-20 に示す。

Solid	R-II_A	R-II_B
Kunipia P (KP)	Swellable (gel) CH ANA ppt.	Stacked (slurry) CH CASH (Scolecite-like zeol?)
Kunigel V1 (KV1)	Swellable (gel) Silica	Swellable (gel) Silica CASH (Scolecite-like zeol?)

表 2-20 R-II 溶液中のモンモリロナイトとベントナイトにおける変質相

R-IIB 溶液での変質は、モンモリロナイトの Ca 型化とスコレサイトに類似の組成の CASH 相 を伴っていることで特徴づけられる。またシリカを含んだ KV1 ベントナイトでは二次的なシリ カの沈殿があり、モンモリロナイトも膨潤性を維持している。一方で KP モンモリロナイトはス ラリー状になり、水酸化カルシウムの沈殿を伴っている。

これらの溶液組成の比較したものを表 2-21 に示す。

						-				
R-II solution	Si (mM)	Al	Fe	Са	Mg	Na	К	Cl	рН	Note
A (prepared)				1.38E+01		3.60E+00		0	12.66	
A (analyzed)	2.02E-02	2.07E-02	2.56E-04	1.06E+01	4.00E-03	3.54E+00	6.33E-03	0	12.39	Suspended
B (prepared)				2.38E+01		3.60E+00		20	12.6	
B (analyzed)	1.73E-02	3.57E-02	2.56E-04	2.08E+01	4.00E-03	3.67E+00	1.05E-02	19.8	12.33	Suspended
KP_R-II_A after	3.84E+00	4.80E-03	2.56E-04	4.11E-02	4.00E-03	1.22E+01	1.32E-01	0.8	11.14	Centrifuged
KP_R-II_B after	1.64E+00	1.49E-02	2.56E-04	3.21E-01	4.00E-03	2.70E+01	4.68E-01	19.9	10.28	Do.
KV1_R-II_A after	4.83E+00	6.40E-04	2.56E-04	1.51E-01	4.00E-03	1.74E+01	2.59E-01	0.1	10.14	Do.
KV1_R-II_B after	2.81E+00	1.18E-03	2.56E-04	9.24E-01	4.00E-03	3.33E+01	7.36E-01	20	9.76	Do.

表 2-21 高温加速バッチ浸漬試験による Region-II 溶液組成の確認

**R-IIB**は、分析データによると、Ca = 20.8, Na = 3.7, Cl = 19.8 mM であり、固相組成に換算 すると、Na(OH) = 3.7, CaCl2 = 9.9, Ca(OH)2 = 10.9 mM で構成されていることになる。これら の組成の反応性は、クニピア P, クニゲル V1 を用いたバッチ試験結果で確認できる。Si, Ca, pH について反応前後で比較したものを図 2-81 に示す。



図 2-81 反応前後の溶液化学組成の比較

反応前後での Ca 濃度変化は非常に大きいが、R-II\_B では Ca は KP, KV1 ともに検出が可能な レベルにある。これらは pH も R-II\_A と大きく変わらない。しかし、Si 濃度は B 溶液よりも A の方が高い値を示しているのは、Ca 型による凝集がモンモリロナイトの反応表面積を減少させ たことによる結果かもしれない。

以上の結果より、CaCl2 添加 NaOH-Ca(OH)2 系溶液(R-IIB)は、高温試験においても Ca の濃

度はある程度は維持され、FESEM-EDS 分析によって示されたような Ca 変質相の生成を再現す る試験に用いることが可能と考えられた。従って、この後の試験ではこの R-IIB 組成の溶液を用 いることとした。

#### 2) その場観察試験

### ① 手法

(a) 出発試料

その場観察では、Region-I 変質を経たベントナイトを、KV1-f(細粒化)ベントナイトにフィ リップサイトを添加して模擬し、それと 70°C、4.0 MPa に一軸圧縮した状態で維持しながら Ca-OH 系溶液と反応させ、二次鉱物の核形成観察を中心に実施することになるが、低い Ca(OH)2 溶 解度のため、間隙水に生じる過飽和度は小さく、Ca ゼオライトの生成量も少ないことが予想され た。そこで、試験では一定濃度の Ca-OH 系溶液をその場観察セルやシリンジに供給することは、 溶液の安定性の課題(特に炭酸カルシウム沈殿の影響)があるためにあえて行わず、ゼオライト 種結晶を添加したベントナイトに、試験期間に消失しない量の Ca(OH)2 (CH: ポルトランダイト 結晶)粉末をあらかじめ混合させておき、それを純水飽和させる。するとポルトランダイト バッ ファーによって、間隙水の Ca 濃度が一定に維持され、ベントナイトの空隙には新たなゼオライ トが生成できると予想された。Ca モンモリロナイト(仮想的に Ca バイデライトを設定)からロ ーモンタイト(LAU)が生成する仮想的な反応は以下のとおりである。

# $CaAlMgSi_{3}AlO_{10}(OH)_{2} + SiO_{2} + 2H_{2}O + 2H^{+} = Ca(Al_{2}Si_{4})O_{12} + 4H_{2}O + Mg^{2+}$

#### 式 36

左辺から右辺への体積変化は鉱物のモル体積をもとに概算すると+13.7cc/mol であり、この変 質反応後は体積が増大することが予想される。つまり、この反応は一定の圧力(密度、空隙率) では停止する反応であり、加圧によっても停止することが予想できる。試験の実施条件について 表 2-24 に示す。

### (b) 干渉計測定システム

その場観察に用いた測定システムは、試験光路と参照光路の双方が集光系であるリニック干渉 光学系を備えた干渉計装置 RSI MM5500 と、一定圧で一軸圧縮が可能な自動圧縮セルである(図 2-82)。圧縮の機構と圧縮された粘土の様子を図 2-83 に示す。自動圧縮セルの基板は金コート CVD ダイアモンドディスクを用いており、セル窓材も CVD ダイアモンドである。圧縮はセル下 部のフリーピストンが水圧で上昇することで達成され、試料のゲルは2枚のダイアモンドディス クで挟まれた状態になっている。

干渉計としては、光学倍率 20 倍を用いており、白色光源から波長 520 nm を干渉フィルター によって選び、ピエゾ駆動によってセル内の対象物を位相シフトすることで高さ情報を取得した。 今回の反応溶液は R-IIB 溶液 ([Ca] = 20.8; [Na] = 3.7; [Cl] = 19.8 mM) であり、この溶液の 70<sup>°</sup>C における Ca(OH)<sub>2</sub> = CH が沈殿する前の CH の過飽和度は SI =0.54 で、 pH は 11.11 となる。 CH が沈殿した場合、Ca 濃度のみが変化して、[Ca] = 15.5; [Na] = 3.7; [Cl] = 19.8 mM, pH = 10.88 である。干渉計では、出発試料に CH が固体バッファーとして添加してあるため、温度 70<sup>°</sup>C のセル内では常に CH の析出が起こっていると考えられる。そのため、干渉計測定における溶液 は R-IIB が 70<sup>°</sup>C で CH と平衡にあるときの組成に対して、Ca(OH)<sub>2</sub> = 7.4, CaCl<sub>2</sub> = 8.1, NaCl = 3.7 mM の溶液として、その屈折率をこれらの成分の混合したものとして計算によって求めた。 各成分の溶液は所定の濃度のものを用いて取得した屈折率を水とこれらの成分の体積分率(V Faction)に基づく 70℃での分子屈折(n, 70 degC)に分解し、R-IIB の組成に合わせた体積分率(V Fraction)に基づき再合成することで、干渉計試験で扱った溶液の屈折率を求めた(n = 1.33700)。 表 2-22 には求めた 70℃における R-IIB 組成における溶液の屈折率についての計算過程を示す。



図 2-82 垂直走査干渉計(a: 光学系の概念図; b: 自動圧縮セルとリニック干渉光学系)



図 2-83 自動圧縮セルの模式図(a)とセル内のモンモリロナイトの様子(b)

表	2-22	干渉計その場観察に用いた溶液の屈折率

Optical re	fractive index of	f R-IIB @70 d	legC (Ca(O⊢	l)2 = 7.4, Ca	Cl2 = 8.1, NaCl	= 3.7 mM).					
Conc. M	Component	22 degC	70 degC	MV	Volume, ml	V Fraction	n, 70 degC	Conc. M	Volume, ml	V Fraction	n
(	) H2O	1.332803	1.324951	18.020	1000.0	1.0000	1.324951		1000.0	0.9992	
0.01	1 Ca(OH)2	1.335254	1.342172	32.290	0.3229	0.0003	53.332735	0.0074	0.2389	0.0002	1 227001
0.1	1 CaCl2	1.335092	1.327700	51.619	5.1619	0.0051	0.532635	0.0081	0.4181	0.0004	1.557001
1	1 NaCl	1.343853	1.350599	26.809	26.8086	0.0261	0.956737	0.0037	0.0992	0.0001	

干渉計におけるスメクタイトなどの透明な粘土において、反応によるモンモリロナイトの溶解 速度は Satoh et al. (2013)に従って以下の式で求めることができる。

$$rate = \frac{\sum_{m,n} \Delta I(x_m, y_n)}{I_{max}} \times \frac{\lambda}{2(n - n_{smec})} \times \frac{AOI}{v_m \times WSA \times X_{ESA} \times \Delta t} \quad \text{ tf } 37$$

ここで I: 位相強度;  $\lambda$ : 波長, 520 nm; n: 溶液の屈折率, 1.337001; n<sub>smec</sub>: モンモリロナイト の屈折率, 1.5003; AOI: 対象測定領域の面積; vm: モンモリロナイトのモル体積, 272.82E-6 m<sup>3</sup>/mol; WSA: モンモリロナイト単分子粒子の総表面積; X<sub>ESA</sub>: モンモリロナイト粒子の総表面 積 TSA に対する端面積 ESA の比;  $\Delta$ t: 測定時間(s)である。今回の測定では X<sub>ESA</sub> = 0.00875(Satoh et al., 2013)を用いた。干渉計測定では、1 測定 60 s 間隔で間欠測定を行い、取得した位相画像 は SPIP-EX ソフトによってスケール変換し、各分析対象領域 AOI m<sup>2</sup> におけるモンモリロナイト mol 量の時間変化であるフラックス(mol/m<sup>2</sup>/s)を求めた。Kunipia-P モンモリロナイトの組成 と密度、モル体積などの物性値を表 2-23 に示す。

mineral	structural formula	density (g/cm <sup>3</sup> )	formula weight	molar volume* (10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol)	optical refractive index
<i>Kunipia-P</i> ® Na-montmorillonite	$Na_{0.39}K_{0.01}Ca_{0.06}(A_{1.56}Mg_{0.33}Fe_{0.09}Ti_{0.01})(Si_{3.87}Al_{0.13})O_{10}(OH)_2$	2.74	747.17	272.82	1.5003

表 2-23 試験に用いたモンモリロナイトの物性値一覧

\* calculation based on dry chemical formula without nH<sub>2</sub>O component.

# (c) 試験の条件

試験では、純粋なモンモリロナイトである Kunipia-P の溶解速度を正確に求めるが、これは随 伴鉱物との混合物であるベントナイトにおける変質の予測情報とするものである。ベントナイト では、随伴鉱物によって干渉計による正確な溶解速度測定はできないが、変質現象を精緻に観察 することができる。溶解と沈殿という2つの現象がベントナイト変質に時間スケールとしてどの ように作用するのかを明らかにするため、モンモリロナイトとベントナイトを扱う2つの試験を、 表 2-24 の条件で実施した。

Run#	Pressure	Temp	Solid	Solution	Duration	Analyses
	(MPa)	. (°C)			(d)	
R-II_VSI1	4.0	70	Montmorillonite	Region-	~60	FESEM-EDS
			(KP+CH)	IIB		μ-XRD
				0.01 M		AFM
R-II_VSI2			Bentonite			ICP-AES(pore
			(KV1-f+CH)			water)

表 2-24 その場観察試験の条件

# 2 干涉計測定結果

### (a) Run R-II\_VSI1

ポルトランダイト CH を添加したモンモリロナイト (KP) をゲル化して干渉計セル基板に載

せ、これを 4.0 MPa に一軸圧縮し、詳細に検討して決定した R-IIB 溶液をセル通液した。試験の 詳細について表 2-25 にまとめた。

Run#	Solution	compaction P	Temperature	pН	solution volume	total volume	flow rate	duration	reaction	Remarks
R-II_VSI1		(MPa)	(°C)	calc	(ml)	(ml)	(ul/min)	(min)	period (hr)	
(unipia-P+CH								0	0.00	
Run1	R-IIB	4.0	70	10.9	1.5	1.5	1.3	1113	18.55	
Bun2	R-IIB	4.0	70	10.9	1.5	3.0	0.3	5556	92.60	
Kuliz	R-IIB	4.0	70	10.9	3.5	6.5	1.3	8246	137.43	
Run3	R-IIB	4.0	70	10.9		6.5		12690	211.50	
Bun/	R-IIB	4.0	70	10.9	4.0	10.5	0.7	14126	235.43	
null4	R-IIB	4.0	70	10.9		10.5		18701	311.68	
Run5	R-IIB	4.0	70	10.9	6.0	16.5	0.8	21369	356.15	
Run6	R-IIB	4.0	70	10.9		16.5	0.0	25017	416.95	flow stoppe

表 2-25 R-II\_VSI1 試験の詳細

各 Run の開始前には、視野内を測定し、各試験における試料の密度を求めた。前述のとおり、 透過法による干渉計測定ではモンモリロナイト固相量を測定できるため、視野空間の全体積に対 する、空間を占有するモンモリロナイト固相の割合は密度を表している。図 2-84 には測定の一 例を示す。また、表 2-26 にその測定結果を集計したものを示す。初期は同じ圧縮条件でも低密 度であることがわかる。



図 2-84 干渉計を用いたモンモリロナイトの密度測定(a: 高さ像; b: 高さのヒストグラム)

Before VSI Run	XY area (um2)	Z range (um)	Space (um3)	Mont. Vol. (um3)	Mont. Mass (g)	Density
1	41374.05	2.181	90226.05	33966	9.303E-08	1.031
2	41374.05	2.373	98166.42	47895	1.312E-07	1.336
3	41374.05	2.247	92980.22	47608	1.304E-07	1.402
4	41374.05	2.364	97819.52	47822	1.310E-07	1.339
5	41374.05	2.525	104455.9	53829	1.474E-07	1.411
6	41374.05	2.383	98604.03	52107	1.427E-07	1.447
7	41374.05	2.444	101103.2	54900	1.504E-07	1.487

表	2-26	R-II	VSI1	試験の習	容月	医测定	F結果
~						~ // ] /	

各 AOI における速度の測定を行った視野 AOI を示した高さ像を図 2-85 に、またそれらの測 定結果(mol/m<sup>2</sup>)を時間に対してプロットしたものを図 2-86 に示す。また各 Run における測定結







図 2-86 Run1 における AOI1-3 における干渉計測定結果(a: AOI1; b: AOI2; c: AOI3)

Run# R-II_VSI1	reaction period (hr)	AOI1 (nm/s)	Error	AOI2 (nm/s)	Error	AOI3 (nm/s)	Error	AOI4 (nm/s)	Error	AOI5 (nm/s)	Error	Average (nm/s)	Error
Kunipia-P+CH	0.0												
Run1	18.6	4.08E-12	1.58E-12	5.41E-13	2.13E-13	2.28E-12	7.27E-13					2.30E-12	8.38E-13
Run2	92.6												
Run2	137.4	4.69E-12	8.90E-13	-4.94E-13	2.94E-13	1.89E-13	1.86E-13					1.46E-12	4.57E-13
Run3	211.5	1.22E-13	5.89E-14	2.18E-13	7.09E-14	4.58E-13	2.50E-13					2.66E-13	1.27E-13
Run4	235.4												
Run4	311.7	5.91E-14	3.23E-14	-1.70E-13	1.22E-13	8.36E-14	2.58E-14					-8.96E-15	5.99E-14
Run5	356.2	2.71E-13	7.40E-14	2.94E-13	1.93E-13	-9.58E-14	9.38E-14	5.28E-13	2.90E-13	6.78E-14	4.91E-14	2.13E-13	1.40E-13
Run6	417.0	1.30E-13	7.11E-14	2.30E-13	1.41E-13	-3.38E-15	5.62E-14	-1.28E-13	3.65E-13	8.97E-14	7.90E-14	6.39E-14	1.42E-13

表 2-27 R-II VSI1 試験の溶解速度測定結果

視野内の密度の測定結果を、各 AOI の溶解速度測定値の平均値と比較したものを図 2-87 に示 す。ここでは R-I 系で測定された Kunipia-P モンモリロナイトの結果(Satoh et al., 2013)と比較 されており、今回の R-II 系は初期の低密度状態から後期の高密度状態にかけて溶解速度は、R-I 系の場合よりも低密度状態の場合、加圧初期の速い溶解が観測されていないことがわかる。これ は pH が R-I の時が 12.1 であったのに対し、R-II 系では 10.9 と 1 桁低いことが影響していると 考えられるが、R-II では低密度側で R-I と同じ溶解速度が観測されていることから、pH の影響 だけが作用しているわけではないと考えられる。そこで、測定期間中の溶解速度の変化を、測定 時間および測定期間中の溶液の流速と比較して、影響を調べた(図 2-88)。



図 2-87 R-Iと R-II系における圧縮モンモリロナイト溶解速度の比較



図 2-88 溶解速度の時間(a)と流速(b)依存性

この現象を評価する前に、モンモリロナイトが Ca<sup>2+</sup>を層間に取り込みながら干渉計測定された ときの影響を見積もっておく必要がある。このモンモリロナイトの状態は、Ca(OH)<sub>2</sub>とモンモリ ロナイト母体との混合物とみなすことができる。そこで Ca(OH)<sub>2</sub>の屈折率を Shannon et al. (2017)の値 (n=1.5657) として、1:1の極端な状態を仮定して求められた固相の値 (n=1.5330) として干渉計測定した場合のスケールの変化を検討した。すでに式で示したように、干渉計スケ ーリングには、溶液と固相の屈折率差の逆数が用いられている(1/(n-nsmec))。モンモリロナイト 分子層中に Ca(OH)<sub>2</sub> 層を設けるかそうでないかで生じるスケールの違いは、前者が-2.5510、後 者が-3.0619 である。つまり、Ca(OH)<sub>2</sub> が存在していると、存在していないときと比べて固相量 は 16.69%小さく計算される。もしも固相量が不変であるなら、スケールを初期状態(Ca(OH)<sub>2</sub> 層 なし)のままで計測していれば、Ca(OH)<sub>2</sub>の取り込み後の固相量は見かけ上 16.69%相対的に増え ていることになり、スケーリングによってキャンセルされるはずである。しかし、実測された結 果は、再スケーリングするとより体積は小さくなってしまい、このことから、体積の収縮は過小 評価された値として検出されていたことになる。つまり、観測した体積収縮は傾向としては正し いことになる。

観測事実の評価として重要なことは、初期はモンモリロナイトゲルが充分に圧縮されておらず、 時間と共に高密度化して溶解速度はそれによって遅くなり、非常に遅いモードに達していること である。この溶解速度の低速化は反応表面積が低下した結果(Satoh et al., 2013; Terada et al., 2018)の自己マスキング効果によるものと解釈できる。このマスキング効果はこれまで、系に作 用している圧縮圧力による高密度化で説明されているが、Ca などの強い水和作用のある2価の 陽イオン交換や変質によっても、一定圧力条件下で密度は変化することができ、溶解速度も遅く なることが実験的に示されたことになる。しかし、溶解速度が極めて遅くなってから、AOIによ っては成長のシグナルも示されるようになり、この測定を継続していれば、全領域で体積が膨張 する挙動が観測されたかもしれない。図 2-89 には AOI1 領域における干渉計測定結果を比較し たものを示す。視野内では Run ごとに密度の均質化と増大が進行していることが視野内の高さ を表す輝度の分布からわかる。



図 2-89 モンモリロナイトに認められる密度増加 (a: Run1; b: Run2; c: Run3; d: Run4; e: Run5; f: Run6)

# (b) Run R-II\_VSI2

純粋モンモリロナイト系の KP-CH と R-IIB 溶液の反応では非常に遅い溶解が確認できたが、 実際のベントナイト系の KV1-CH と R-IIB 溶液との反応では、随伴鉱物の溶解の影響があるた め、放出された SiO<sub>2</sub>成分によって CSH や Ca 系ゼオライトなどの二次鉱物の顕著な沈殿が予想 された。VSI1 試験と同様に、干渉計セル内に R-IIB で飽和させた KV1-CH 試料を 4.0MPa に圧 縮して、その場観察とモンモリロナイト量のその場測定を実施した。測定は、随伴鉱物の影響で 干渉計測定の測定領域が限定されるため、部分的に明視野観察を行いながら、溶解速度測定を実 施した。図 2-90 と図 2-91 にはこれらの代表的な測定結果を示す。明視野像からわかるように KV1 ゲルを構成する微細な随伴鉱物粒子によって、光の透過率が悪く、計測に必要な良好な干渉 縞を得ることが困難であるため、干渉計測定は金の基板が露出した部分に近い AOI1-4 の領域に 限定せざるを得なかった。比較的まとまったモンモリロナイトゲル領域の AOI2 において、モン モリロナイトの密度がシャープな境界をもって変化していく様子が確認できた。この AOI2 領域 の明視野観察で、セル内にできた大間隙に面したゲル端部であることがわかるが、初期に密度が 高くなり、その後その領域がわずかに縮小していることがわかる(図 2-92)。



図 2-90 Run1 における干渉計測定結果 (a: 干渉計による高さ分布像; b: 測定対象視野 AOI1 の高さ分布像)



図 2-91 Run5 における干渉計明視野像観察(AOI: area of interest)



図 2-92 VSI2 試験の AOI2 における状態変化 (a: Run1; b: Run2; c: Run8; d: Run9; e: Run10; f: Run11)

明視野像観察では、前フェーズで行ったゼオライトの核形成観察のように、観察領域の二次鉱物の出現を確認することが容易であるが、図 2-93 に示すように、今回の R-IIB 溶液での観察では、試験期間内にその現象を確認することはできなかった。



図 2-93 VSI2 試験における明視野観察(a: Run5; b: Run6; c: Run12)

Run11 における測定対象領域 AOI における干渉計測定結果を図 2-94 に示す。AOI2 において、顕著な成長が認められ、この領域のモンモリロナイトゲル内になんらかの沈殿が生じていることを表している。



図 2-94 Run11 における干渉計測定結果(a: SOI1; b: AOI2; c: AOI3; d: AOI4)

VSI2 試験の全ての測定結果をまとめたものを表 2-28 に示す。

表	2-28	R-II_	VSI2	試験の	)溶解速	度測定	結果	

Run# R-II_VSI2	reaction period (hr)	AOI1 (nm/s)	Error	AOI2 (nm/s)	Error	AOI3 (nm/s)	Error	AOI4 (nm/s)	Error	AOI5 (nm/s)	Error	Average (nm/s)	Error
Kunigel-V1+CH													
Run1	118.1	9.64E-13	3.52E-13	3.51E-15	1.51E-14	3.57E-15	1.51E-15					3.24E-13	1.23E-13
Run2	165.1	-3.96E-13	2.47E-13	3.26E-13	1.67E-13	2.50E-13	2.33E-13	1.24E-13	1.11E-13			7.61E-14	1.89E-13
Run3	190.0												
Run4	293.9												
Run5	316.4												
Run6	427.2												
Run7	436.9	-3.97E-13	7.40E-14	-3.00E-13	2.62E-13	-5.03E-13	9.38E-14	-5.92E-13	8.97E-14			-4.48E-13	1.30E-13
Run8	477.9	1.17E-13	5.04E-13	2.21E-13	1.66E-13	1.66E-13	1.54E-13	3.27E-13	2.97E-13			2.07E-13	2.80E-13
Run9	511.7	1.23E-12	2.43E-13	3.36E-13	2.94E-13	3.76E-13	2.17E-13	6.32E-13	4.63E-13			6.44E-13	3.04E-13
Run10	529.4	6.46E-13	5.53E-13	1.05E-12	8.20E-13	1.54E-12	7.34E-13	3.05E-12	1.41E-12			1.57E-12	8.78E-13
Run11	667.9	6.82E-14	6.33E-14	-1.20E-13	1.01E-13	-5.81E-15	4.86E-14	5.34E-14	4.61E-14			-1.14E-15	6.49E-14
Pup12	767.0												

VSI2 試験では、乾燥密度測定ができなかったため、VSI1 と直接比較することができなかった が、反応期間における溶解速度の変化で比較すると、図 2-95 に示すように、送液過程でのイオ ン交換によると思われるが、モンモリロナイト、ベントナイト両試料とも溶解速度は減速し、300 h 以降は沈澱を暗示する成長を表す負の値を示すようになっている。しかし、ベントナイト系の VSI2 では、500 h 以降に再び溶解に転じている様子が観測されている。この非定常な挙動が何を 反映しているのか詳細は不明であるが、何らかの変質がこの時期に起きた可能性がある。しかし 650 h 後には再び反応は緩慢な状態に戻っているので、系全体として反応は減速し安定化傾向に ある可能性が考えられる。



図 2-95 各試験における溶解速度の時間変化

# (c) 溶液化学組成

セルへ送液し排出された溶液は Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Cl, pH について ICP-AES、イオン クロマトグラフィー、ポータブル pH 電極をそれぞれ使って分析した。VSI1, 2 試験にける分析 結果を表 2·29 および表 2·30 に示す。またこれらのうち、Si, Al, Ca 成分の時系列変化を図 2·96 に示す。

表 2-29 溶液化学分析の結果(VSI1)

-	Run#	Solution	Duration	Solution	solution volume	pН	Si	Al	Ca	Mg	Na	К	Cl	pН	Saturati	on index
	R-II_VSI1		(h)	volume (ml)	(ml)	25degC	(uM)	(uM)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)	calc. 70	LAU	CLZ
	Kunipia-P+CH		0		0.0	12.33	17.285	35.724	20.845	0.004	3.670	0.011	19.811	11.26	-8.35	-4.15
	Run1	R-IIB	18.6	1.5	1.5		159.310	81.973	1.080	0.001	0.605	0.498	0.406	10.19	0.10	0.70
	Run2	R-IIB	92.6	1.5	3.0		185.154	69.625	0.162	0.001	3.466	2.806	1.678	10.44	-1.68	-1.60
	Run2	R-IIB	137.4	3.5	6.5		154.531	85.589	10.276	0.001	2.587	1.059	11.636	10.74	-1.55	0.91
	Run3	R-IIB	211.5	0.0	6.5											
	Run4	R-IIB	235.4	4.0	10.5		168.473	96.521	18.071	0.001	3.361	0.838	17.391	10.95	-2.14	0.92
	Run4	R-IIB	311.7	0.0	10.5											
	Run5	R-IIB	356.2	6.0	16.5	12.23	94.960	51.535	21.433	0.001	4.911	0.762	18.945	11.06	-4.12	-0.85
_	Run6	R-IIB	417.0	0.0	16.5											

# 表 2-30 溶液化学分析の結果(VSI2)

Run#	Solution	Duration	Solution	solution volume	рН	Si	Al	Ca	Mg	Na	К	Cl	pН	Saturati	on index
R-II_VSI2		(h)	volume (ml)	(ml)	25degC	(uM)	(uM)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)	calc. 70	LAU	CLZ
Kunigel-V1 fine+CH		0		0.0	12.33	17.285	35.724	20.845	0.004	3.670	0.011	19.811	11.26		
Run1	R-IIB	24.9	1.5	1.5		186.283	111.848	26.527	0.001	3.540	0.761	18.217	11.16	-2.71	0.86
Run1	R-IIB	47.7	2.5	4.0		212.560	91.275	22.028	0.001	3.219	0.505	18.104	11.05	-2.18	1.00
Run1	R-IIB	118.1	8.0	12.0	12.30	119.336	40.605	21.115	0.001	4.709	0.228	19.642	11.02	-3.77	-0.77
Run2	R-IIB	165.1	6.0	18.0	12.28	121.529	50.763	21.017	0.001	4.559	0.198	19.580	11.02	-3.52	-0.44
Run3	R-IIB	190.0	4.5	22.5	12.16	122.749	45.796	20.634	0.001	4.393	0.184	20.880	10.98	-3.43	-0.46
Run4	R-IIB	293.9	0.0	22.5											
Run5	R-IIB	316.4	0.0	22.5											
Run6	R-IIB	427.2	0.0	22.5											
Run7	R-IIB	436.9	0.0	22.5											
Run8	R-IIB	477.9	0.0	22.5											
Run9	R-IIB	511.7	0.0	22.5											
Run10	R-IIB	529.4	0.0	22.5											
Run11	R-IIB	667.9	0.0	22.5											
Run12	R-IIB	767.9	0.0	22.5											



図 2-96 干渉計その場観察における排出溶液の化学組成(a: VSI1; b: VSI2)

得られた溶液は液量が少ないためpH測定ができなかったものを含んでいる。陰イオンはCl-と OHであると仮定して、イオンバランスにより推定したpHを70℃において行い、その条件にお ける出現する可能性のある二次鉱物(LAU: laumontite = CaAl<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-4H<sub>2</sub>O; CLZ: clinozoisite = Ca<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OH) )の過飽和度を計算した。純粋モンモリロナイト系のVSI1のみ初期の溶解 時にローモンタイトが過飽和となっている。一方で単斜ゾイサイトもわずかな過飽和状態にあっ たことも示された。

VSI1, 2 試験ともに、初期に Si, Al の溶出が起こり、それが送液とともに、希釈によって徐々 に低下していく様子が確認できる。初期の Si, Al の濃度の立ち上がりはベントナイトを用いた VSI2 試験の方が顕著であるが、後期の濃度は定常状態にあるか不明であるが、両者ともに類似した領域に安定化している。Ca は VSI1 試験において初期に顕著な低下が起こっており、これはモンモリロナイトによるイオン交換が効果的に作用したためと推察できる。両試験における Si とAl の濃度低下の違いは反応性が異なるためか、流速による希釈率によるものか不明である。

# (d) マイクロ XRD 分析

VSI1, VSI2 試験後にセルから回収した試験後の固相試料を、ダイアモンド基板からカーボン テープを使って剥ぎ取り、その表面にΦ300μmに絞った X線を照射して同定を行った。これら の結果を図 2-97 と図 2-98 にそれぞれ示す。VSI1 試験試料の回折パターンには、モンモリロナ イト、シリカ相(石英)、トバモライト、ローモンタイト、モルデナイトに帰属されるピークが検 出されている。一方で、VSI2 試料の回折パターンにも、これらの二次鉱物のピークは認められる がトバモライトとローモンタイトのピークがやや強く現れており、随伴鉱物の存在がこれらの二 次鉱物の生成に寄与していることが推察される。





図 2-98 R-II\_VSI2 試料のマイクロ XRD 分析の解析結果

# (e) FESEM-EDS 観察

自動圧縮セルから回収したダイアモンド基板には試料が強く固着していたため、白金コーティングなしで基板をそのまま用いて FESEM-EDS 分析した。図 2-99 にはモンモリロナイトとその 周縁部の CASH と考えられる沈殿物の分析結果を示す。



図 2-99 R-II\_VSI1 試験後試料の FESEM-EDS 分析 (a: FESEM 像; b: 視野 015 の EDS 分析結果; c: 視野 016 の EDS)

CASH と考えられる沈殿物は微細な粒子の凝集体の組織を示し、C/S 比は 0.78 とトバモライト 0.83 に近い値を持っている。一方でモンモリロナイトは、本来の組成とは大きく異なり、Na は検出されずに非常に高い濃度の Ca を含んでいることがわかる。構造式を計算すると、明らかに八面体サイト総量に不足があり、この結果は K-モンモリロナイトに Ca(OH)2 が混合したものを同時に分析したとすれば説明できる。

さらに、ダイアモンド基板を純水中に浸漬し、超音波分散によって粒子を強制的に回収することを試みた。この分散液をイオン交換樹脂(SIGMA-ALDRICH MB-20)によって脱イオン処理

して高配向性グラファイトである HOPG 基板に滴下し、Pt スパッタコートを施したものを FESEM-EDS 観察した。結果を図 2-100 に示す。



図 2-100 ダイアモンド基板から回収した試料の FESEM-EDS 分析(R-II\_VSI1)

試料が希薄であるため十分な EDS 測定結果ではないが、定量結果はモンモリロナイト組成に 近い組成を示している。つまり、基板をそのまま測定したものは、純水分散させて測定したもの に比べて明らかに Ca 成分が多く存在しているといえる。これは溶液成分が乾燥後固体に残存し ているのか、それともモンモリロナイト中に水酸化カルシウムとして周期的な混合層を形成して いるのかは、透過電子顕微鏡観察を用いるなどすれば確認できる。また幅数百 nm×長さ数ミク ロンの針状の沈殿相が無数に散在しており、これはローモンタイトの形状に似るが、化学組成は 不明である。

以下に回収した固相試料の HOPG 基板上に固定したもの(VSI1, VSI2)とカーボンテープ固定(raw)したものを白金コーティングして観察・分析した結果を示す(図 2-101~図 2-105)。 モンモリロナイトは過剰に Caを含んでおり、これはモンモリロナイトの構造式を示さないため、 前述したように Ca(OH)<sub>2</sub>を混在させた状態にあるモンモリロナイトと考えられる。また多くは端 部が変質しており、カールして厚みが増した縁取りがある(図 2-102、図 2-103)。また露出した 底面には無数の Ca(OH)<sub>2</sub> = CH の微粒子が生成しており(図 2-104)、これが潜在的な CH の姿 であると考えられる。 VSI1 Of the second seco



ZAF法 間易足	三重分析(酸	16:1例)						
フィッティン	√グ係数 ∶	0.7376						
全酸素数:	22.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		40.90				ND		
Na K	1.041	1.51	1.31	2.05	Na20	2.03	0.56	1.7615
Mg K	1.253	1.16	1.22	2.99	MgO	1.92	0.41	1.2968
AĪK	1.486	2.69	1.56	3, 12	AĪ 203	5.08	0, 86	3. 5281
Si K	1.739	21.05	2.68	46.95	Si 02	45.02	6, 45	31.8477
КК		ND		ND		ND		
Ca K	3, 690	26.48	1.82	41.40	Ca0	37.05	5, 69	51.6588
Fe K	6, 398	6.22	1.68	3, 49	Fe203	8, 90	0, 96	9.9071
合計		100.00		100.00		100.00	14.93	

図 2-101 VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont)



図 2-102 VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, その2)







ZAF法 簡易》	定量分析(酸	化物)						
フィッティン	ング係数 :	0.5860						
全酸素数 :	22.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		42.23				ND		
Na K	1.041	0.94	0.75	1.26	Na20	1.26	0.34	1.1679
Mg K	1.253	1.60	0.79	4.06	MgO	2.65	0.55	1.9116
AĬK	1.486	3, 91	1.13	4.47	AĬ 203	7.38	1.21	5, 4074
Si K	1.739	22.65	2.27	49.85	Si 02	48.46	6, 72	35, 4750
КК		ND		ND		ND		
Ca K	3, 690	24.75	1.62	38, 17	Ca0	34.63	5, 15	49.5907
Fe K	6, 398	3, 93	1.14	2.17	Fe203	5.62	0, 59	6, 4473
合計		100 00		100 00		100 00	14 55	

図 2-103 VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, その3)



図 2-104 VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont と非晶質 CSH 球)





ZAF法 簡易 フィッティ 全酸素数 :	定量分析(酸 ング係数 : 22.0	化物) 0.4618						
元素	(keV)	質量% 43.04	σ	モル%	化合物	質量% ND	カチオン数	K
Na K	1.041	1.58	0.56	2.11	Na20	2.14	0.56	2.1351
Mg K	1. 253	1.14	0.61	2.88	MgO	1.90	0.38	1.4467
AĪK	1.486	6.70	0.92	7.60	AĪ203	12.65	2.03	9.7679
SiK	1.739	22.73	1.71	49.57	Si02	48.62	6.62	36.1374
КК	3. 312	0.12	0.30	0.09	K20	0.14	0.02	0.2353
Ca K	3, 690	24.69	1.19	37.73	Ca0	34, 54	5.04	50, 2777
Fe K		ND		ND		ND		
合計		100.00		100.00		100.00	14.66	


モンモリロナイトの底面にはエッチピットが確認でき、これはモンモリロナイトに溶解が起き ていた証拠である(図 2-106)。

VSI1



図 2-106 VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, その5)

端部が変質したモンモリロナイトはリニアな形状を示す場合が多く(図 2-107)、これらは AFM 観察においては、分散して棒状の結晶組織を示していることが多い。



図 2-107 VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, その6)

モンモリロナイト粒子の間隙や露出した端部には CSH 組成を示す棒状結晶が確認できる(図 2-108、図 2-109)。



図 2-108 VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, CSH, CH, その1)



図 2-109 VSI1(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, CSH, CH, その2)

次に VSI2 試料の FESEM-EDS 分析結果を示す。モンモリロナイトは変質して、4 配位 Al (Al(4))に富む組成に変化している(図 2-110)。おそらく不調和溶解によって Si の溶脱を起こ し、モンモリロナイトはバイデライト化し、シリカを沈殿させた(図 2-111、図 2-112)と考え られる。シリカには非晶質球状のもの(図 2-112)と、結晶質のもの(図 2-113)がある。



/1//1	~ / 示奴 ·	0.0000						
全酸素数 :	22.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		48.60				ND		
Na K	1.041	1.66	0.67	2.43	Na20	2.23	0.52	2.9817
Mg K	1.253	1.90	0.70	5.28	MgO	3.16	0.57	3. 1736
AĪK	1.486	12.46	1.16	15.58	AĪ203	23.55	3.35	23.4463
SiK	1.739	29.00	1.96	69.63	Si02	62.03	7.48	55.6369
КК		ND		ND		ND		
Ca K	3, 690	2, 99	0.55	5.03	Ca0	4, 19	0.54	7. 5283
Fe K	6, 398	3, 39	0,96	2.05	Fe203	4.84	0.44	7.2332
合計		100.00		100.00		100.00	12.89	





図 2-111 VSI2(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(SiO2)

1. 6269

0.11 12.15



図 2-112 VSI2(HOPG 固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(非晶質球状 SiO2)



図 2-113 VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(SiO<sub>2</sub>, その3)

少量であるが、CaCO3の沈殿も認められ、結晶状態からカルサイトと考えられる(図 2-114)。



図 2-114 VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CaCO<sub>3</sub>)

干渉計セル内のダイヤモンド窓に接していた部分では平坦化した部分に Ca(OH)<sub>2</sub> の生成が顕 著である (図 2-115)。



図 2-115 VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(Ca(OH)2)

モンモリロナイトの EDS には潜在的な CH が検出され、空隙内には微細な変質粒子と共存している(図 2-116)。散在的にシリカも沈殿が認められ、ベントナイトのシリカ鉱物(石英やカル セドニー)由来のシリカの影響が強く示唆される(図 2-117、図 2-118)。



図 2-116 VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont)



図 2-117 VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-Mont, SiO2)



図 2-118 VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(CH-SiO2)

随伴鉱物の斜長石は未変質の状態である(図 2-119)。この試料では結晶質の石英粒子がしばし ば確認できるが(図 2-120)、すでにベントナイト中にあったものか、その場で生成したものかは 区別がつかない。



図 2-119 VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(Plag)



図 2-120 VSI2(カーボンテープ固定)の FESEM-EDS 観察・分析結果(結晶質 SiO2)

# (f)AFM 測定

**FESEM-EDS**観察に用いた分散試料は白雲母基板に滴下することでAFM(Bulker Dimension 3000)測定試料に調整した。

VSI1 試料では、モンモリロナイトの単分散粒子とともに微粒子が底面上に付着している様子 が散見された(図 2-121a)。この微粒子は底面上で析出した CH 結晶の可能性がある。また二次 鉱物粒子と思われる長柱状の粒子も確認できた(図 2-121b)。形状的特徴からトバモライトやロ ーモンタイトといった直線的な構造を持った結晶が考えられる。VSI2 試料も同様に、長柱状から 紐状の形状の二次粒子が多く(図 2-122a)、モンモリロナイトの端部に形成された二次鉱物と考え られる。またモンモリロナイト単分子層の底面上には、10 nm 大の微細な粒子が 2 次元的に凝集 して存在している様子が確認できた(図 2-122b)。



図 2-121 VSI1 試料の AFM 観察(a: モンモリロナイト粒子; b: CSH 粒子)



図 2-122 VSI2 試料の AFM 観察(a: 端部が変質したモンモリロナイト粒子; b: 底面上に沈澱した CH 粒子)

# ③ 干渉計試験のまとめ

以上の試験と試料の分析結果より得られた知見を表 2-31 にまとめる。KP と KV1 の R-II 溶液 反応の二次鉱物としては、シリカの沈澱が顕著な違いとして表れている。

緩衝材 反応系	溶液	圧力 乾燥密度 ゼオライト 添加	モンモリロ ナイト溶解 速度 (mol/m²/s)	二次鉱物	モンモリロナ イトの産状
モンモリロナイト	R-IIB	0.4 MPa	6E-14	トバモライト	底面上に微粒
(KP)	70°C	1.1	から	ローモンタイト	子状 CH や
干渉計セル		なし	1E-12	(バイデライト)	CSH の沈澱
				微量のシリカ	顕著な高密度
					化
ベントナイト(KV1)	R-IIB	0.4 MPa	8E-14	トバモライト	底面上に微粒
干渉計セル	70°C	1.1	から	ローモンタイト	子状 CH、シリ
		なし	2E-12	大量のシリカ	カ、CSH の沈
					澱
					端部が変質

表 2-31 干渉計試験での変質反応(まとめ)

## 3) シリンジ試験

#### ① 手法

シリンジ試験においては、2)その場観察試験と同様にポルトランダイト粉末を混合させたフィ リップサイトやローモンタイトを種結晶として添加することで、Region-I 変質後の状態を模擬し た KV1 ベントナイトを設定した。この模擬変質ベントナイトを、Na-Ca-OH-Cl 系溶液 (R-IIB) で飽和させた状態で、平成 29 年度までと同様に 70℃, 4.0 MPa で静水圧圧縮を行い、R-II で変 質するベントナイト反応を再現することができると考えた (図 2-123、原環センター, 2016)。試 験試料は、間欠的に体積測定を行い、ベントナイトの状態変化を二次鉱物の生成過程とみなして モニターした。

シリンジの反応初期と試験後については、変質相も含めた粒子分布と、それらの空隙構造について、シリンジを直接ナノX線CT装置(図 2-168)によって観察する試みも行った。これによって粘土粒子、二次鉱物、空隙分布を観察し、変質過程の流体の移行場の変遷を検討することができる。試験後にシリンジを解体し回収した固相試料では鉱物観察と分析により、実際の変質現象を確実に評価した。液相については洗浄法により間隙水組成を求め、予想される変質鉱物の過飽和度を求めた。



図 2-123 セメント浸出液とモンモリロナイトの反応による二次鉱物の組成範囲(原環センタ 一, 2016)

### (a) 出発物質

ベントナイト試料として、随伴鉱物の影響のない純粋なモンモリロナイトとしてクニピア P(KP)と随伴鉱物の影響がわかるクニゲル V1(KV1)を用いた。KV1 に添加した種結晶としてのゼ オライトは、フィリップサイト(柏崎産、PHI-KZ)とローモンタイト(小樽産、LAU)の2つで あった。これらの FESEM-EDS 分析結果を図 2-124 と図 2-125 にそれぞれ示す。化学構造式と してそれぞれ理想式に近い組成、(K1.8Na1.1Ca1.4)4.3(Al5.2Fe0.1Si10.6)15.9O32、 (K0.1Ca1.0Na0.1)1.2(Al1.8Si4.1)5.9O12を得た。



図 2-124 柏崎産フィリップサイト種結晶(PHI-KZ)の FESEM-EDS 分析



図 2-125 小樽産ローモンタイト種結晶(LAU)の FESEM-EDS 分析

これらのゼオライトを用いて、KP、KV1 に対して、CH がそれぞれ 5.19, 5.10 wt.%添加した ものに、さらに KV1-CH 試料に対して PHI-KZ と LAU が、それぞれ 4.65, 4.63 wt.%添加した ものを出発試料とした。

(b) 試験装置

シリンジ反応系は、ベントナイトを充填したシリンジと、溶液レザバーとなるシリンジを PEEK 配管パーツで接続したものである。これを静水圧で保持するため、純水で満たした高圧容 器内に沈め、HPLC ポンプで送液加圧しながらシリンダー外部のラバーヒーターで加熱し、圧力 と温度を一定に維持したものである。に試験体系を表す模式図を図 2-126 に示す。



V-179

## (c) 試験の条件

KP, KV1 に CH (水酸化カルシウム)、PHI-KZ (柏崎産フィリップサイト)を添加した出発試料は、シリンジセル内に導入し、秤量の後、ロータリーポンプに接続して真空排気を行って減圧した。その際に 0.1 MPa の加圧をしたことになるが、体積は収縮する。1時間以上真空排気を行った後、シリンジに配管されているシリンジバルブ (ノーマルクローズ)を排気系統から外し、 R-IIB 溶液を収めたシリンジを接続して飽和させた。飽和状態は、シリンジを実体顕微鏡で観察して確認した。完全な飽和には1日以上を要した。その後、溶液リザバーシリンジを1/16" PEEK チューブで接続し、対抗シリンジのセットを同時に2本純水で満たされた加熱加圧チャンバーに 導入し、チャンバーを加熱しながら HPLC ポンプで加圧して、70℃、4.0 MPa を維持した。所定の時間が経過したら、チャンバーを開放し、シリンジ内の試料の体積を写真撮影によって行った。 試験条件を表 2-32 に示す。

	Syringe test											
Run#	Pressure	Temp.	Solid	Solution	Duration	Analyses						
	(MPa)	(°C)			(d)							
SY-01	4.0	70	Montmorillonite	Region-	~60	FESEM-EDS						
			(KP+CH)	IIB		μ-XRD						
				0.01 M		AFM						
SY-02			Bentonite			nano-XCT (pore						
			(KV1+CH)			volume)						
				-		ICP-AES						
SY-03			Alt-bentonite1			(pore water)						
			(KV1+CH+PHI)									
				-								
SY-04			Alt-bentonite2									
			(KV1+CH+LAU)									

表 2-32 シリンジ試験の条件

# 記験の結果

表 2-33 には、各条件での反応時間に対するシリンジ体積、密度の測定結果を集計したものを まとめた。

ALT#	Run#	Syr#	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Clay	Solution	Weight (g) & Density (g/cc)	Date&time	time (d)	Syringe height (mm)	Bentonite vol. (ml)	Dry density (g/cc)	Porosity
-			, ,	. ,		1	Svringe:	2018/10/17 19:00	0.0	,	. ,	10. 7	
							9 89497	2018/10/18 8:30	0.6	14.00	0.71	0.80	0.71
							Suring o+Claur	2018/10/10 16:00	1.0	14.00	0.71	0.80	0.71
							10 46070	2018/10/13 10:00	1.9	14.00	0.71	0.80	0.71
							10.40079 Davideasites	2018/10/21 17:00	3.9	14.00	0.71	0.80	0.71
							Dry density:	2018/10/24 14:00	6.8	14.05	0.71	0.79	0.71
1	SY-01	6			KP+CH		0.795	2018/10/26 21:00	9.1	14.20	0.72	0.78	0.71
-	KP+CH				-		0.56582	2018/10/30 9:00	12.6	14.20	0.72	0.78	0.71
							CH wt.%	2018/11/5 13:30	18.8	14.20	0.72	0.78	0.71
							5.19	2018/11/14 10:30	27.6	14.40	0.74	0.77	0.72
								2018/11/22 15:30	35.9	14.50	0.74	0.76	0.72
								2018/12/4 16:00	47.9	14.70	0.75	0.75	0.72
								2018/12/14 9:30	57.0	14.70	0.75	0.75	0.72
							Suring o:	2018/12/18 10.30	01.0	14.75	0.76	0.73	0.72
							9 91977	2018/10/17 19:00	0.0	27.85	1 55	1 14	0.58
							Suringo+Claur	2010/10/10 0:50	1.0	27.05	1.55	1.14	0.50
							11 60997	2018/10/13 10:00	2.0	27.30	1.53	1.10	0.57
							Dry density:	2018/10/21 17:00	5.5	27.40	1.55	1.17	0.57
							1 1 4E	2018/10/24 14:00	0.0	27.45	1.53	1.10	0.57
2	SY-02	3			KV1+CH		1.145	2018/10/20 21.00	12.6	27.40	1.55	1.17	0.57
_	KV1+CH	-					1.77913 CH ut %	2018/10/50 9.00	12.0	27.40	1.55	1.17	0.57
							5 10	2018/11/3 13.30	27.6	27.40	1.55	1.17	0.57
							5.10	2018/11/14 10:30	35.9	27.40	1.53	1.17	0.57
								2018/12/4 16:00	47.9	27.40	1.55	1.10	0.57
						Na-Ca-Cl-		2018/12/14 9:30	57.6	27.65	1.54	1.15	0.57
						OH		2018/12/18 10:30	61.6	27.65	1.54	1.15	0.57
			4.0	70		Region-II	Syringe:	2018/10/17 19:00	0.0				
						(0.01 M)	9.89204	2018/10/18 8:30	0.6	29.50	1.65	1.18	0.56
						(,	Syringe+Clay:	2018/10/19 16:00	1.9	29.20	1.64	1.19	0.56
							11.84136	2018/10/21 17:00	3.9	29.15	1.63	1.19	0.56
							Drv density:	2018/10/24 14:00	6.8	29.05	1.63	1.20	0.56
	SY-03						1.178	2018/10/26 21:00	9.1	29.20	1.64	1.19	0.56
3	KV1+CH+	4			KV1+PHI		1.94932	2018/10/30 9:00	12.6	29.00	1.62	1.20	0.56
-	PHI						PHI wt.%	2018/11/5 13:30	18.8	29.10	1.63	1.20	0.56
							4.65	2018/11/14 10:30	27.6	29.10	1.63	1.20	0.56
								2018/11/22 15:30	35.9	29.00	1.62	1.20	0.56
								2018/12/4 16:00	47.9	29.20	1 64	1 19	0.56
								2018/12/14 9:30	57.6	29.20	1 64	1 19	0.56
								2010/12/19 10:20	61.6	20.25	1.64	1.19	0.56
							Suringo	2018/12/18 10:30	01.0	25.25	1.04	1.15	0.50
							9 83767	2018/10/17 19:00	0.0	29.40	1.65	1 22	0.55
							Suringo (Claur	2018/10/18 8.30	0.0	29.40	1.05	1.22	0.55
							Syringe+Clay.	2018/10/19 10:00	1.9	29.20	1.64	1.25	0.54
							11.84941 Davidaasituu	2018/10/21 17:00	3.9	29.20	1.64	1.23	0.54
	SY-04						Dry density:	2018/10/24 14:00	0.8	29.15	1.03	1.23	0.54
4	KV1+CH+	5			KV1+LAU		2 01179	2018/10/20 21:00	12.6	29.25	1.63	1.23	0.55
l .	LAU	, j					1 All wet 9/	2010/10/30 3.00	10.0	29.10	1.03	1.25	0.54
	2.10						LAU WL.%	2018/11/5 13:30	18.8	29.05	1.03	1.24	0.54
							4.05	2018/11/14 10:30	27.0	29.20	1.04	1.23	0.54
								2018/12/4 16:00	47 9	29.25	1.64	1 23	0.55
								2018/12/14 9:30	57.6	29.30	1.64	1.23	0.55
								2018/12/18 10:30	61.6	29.30	1.64	1.23	0.55

表 2-33 シリンジ試験の条件とシリンジ体積測定結果

これらのシリンジの体積と密度の経時変化を図 2-127 に示す。プロットには平成 29 年度実施 した R-I 系溶液におけるベントナイトの KV1 系試料(KV1, KV1+PHI, KV1+NAT)を比較のた め示している(原環センター, 2018b)。今回実施の KV1 系試料では添加物に関係なく体積は初期 に収縮し、20日以降は、特にローモンタイト添加 KV1 では増加に転じているように見える。モ ンモリロナイト系の KP では初期の収縮は起こらず、これまでの試験結果では最速で増大し、明 らかに他とは異なる挙動を見せている。一方でベントナイトでは、体積膨張速度は平成 29 年実 施の高濃度の R-I 系での試験結果よりもやや遅い結果を示した。



図 2-127 シリンジの体積(a)および乾燥密度(b)の経時変化

### (a) 溶液化学組成

回収した試料は真空乾燥の後、分取して各種分析に供した。試料は純水洗浄し、洗浄時の液固 比と空隙率より間隙水組成を求めた。結果を予想される二次鉱物のトバモライト(11 Å)とローモ ンタイトの過飽和度と共に表 2-34 に示す。顕著な体積膨張を示した SY-01 試料では間隙水の Ca 濃度が最も低く、二次鉱物の過飽和度も低かった。

Sy#	рН	Si (mM)	AI	Fe	Mg	Ca	Na	К	Cl	Cl calc.	SI of Tob- 11A	SI of LAU
SY-01	10.64	80.95	54.01	0.00	1.08	4.16	1332.12	15.93	59.05	1.21	16.50	13.36
SY-02	10.95	128.29	20.63	0.99	0.35	13.45	715.11	13.76	17.14	0.57	21.58	12.63
SY-03	10.56	97.99	43.70	0.33	1.02	85.27	1167.48	65.92	30.06	1.25	23.20	15.12
SY-04	10.60	101.55	50.69	0.91	1.20	88.31	1440.89	32.16	30.02	1.48	23.39	15.11

表 2-34 シリンジ試験試料の間隙水化学組成

Si vs. Al プロット(図 2-128)では、ベントナイトの多くはモンモリロナイトの溶解トレンド にあるが、モンモリロナイト系の SY-01では Al-excess 組成が検出され、固相側に元のモンモリ ロナイトよりも相対的にシリカが濃縮する傾向が示唆されている。最も Al 溶出の小さい無添加 ベントナイトの SY-02 では元のモンモリロナイトよりも Al に富む二次鉱物の生成があったと考 えられる。



# (b) FESEM-EDS 分析

試料調整は、真空乾燥後に純水分散処理し、HOPG 基板に滴下、風乾したものや、真空乾燥試料をそのまま Pt コーティングした後 FESEM-EDS 分析した。結果を以下に示す。

モンモリロナイトは、Na-Ca型であり、完全に Ca型化していないことがわかる(図 2-129, 図 2-130)。

SY-01 109 440 SiKa 400 360 320 280 Counts 240 XC Mont 200 CaKa 160 Kkb 120 CaKb AKes FeKa FeKb KKa 80 40 0 -0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 6.00 7.00 8.00 9.00 10.00 5.00 keV - 5.0 µm ZAF法 簡易定量分析(酸化物) フィッティング係数: 0.4660 全酸素数: 22.0 元素 (keV) 質量<sup>1</sup> 0 Na K 1.041 1.84 Mg K 1.253 2.44 AI K 1.486 11.22 Si K 1.739 30.33 K K M Ca K 3.690 2.33 質量% 48.96 1.84 2.49 11.21 30.33 ND 2.34 2.83 100.00 モル% 化合物 質量% ND 2.49 4.12 21.19 64.88 ND 3.27 4.05 100.00 カチオン数 σ K 0. 46 0. 53 0. 95 1. 64 2. 65 6. 75 13. 73 71. 34 ND 3. 85 1. 68 100. 00 Na20 MgO Al203 Si02 0.58 0.74 2.99 7.76 3. 3845 4. 1953 21. 1968 59. 2133 0. 44 0. 70 Ca M Fe M 3. 690 6. 398 Ca0 Fe203 0.42 0.36 12.85 5.9179 6.0922

図 2-129 SY-01 試料の FESEM-EDS 分析(モンモリロナイト)



図 2-130 SY-01 試料の FESEM-EDS 分析(モンモリロナイト、その2)

積層したモンモリロナイトの層間には多くの微細な結晶が充填していることが多い。EDS 分析では Si/Al 比が元のモンモリロナイトより倍増しており、この沈殿物相は CH ではなく、CSH 系の組成を持っていることがわかる (図 2-131)。



図 2-131 SY-01 試料の FESEM-EDS 分析 (CSH 沈澱物相)

一方で、元のモンモリロナイトの形状を維持している部位では、剥離して厚みの小さい端部では Na>Ca の層間イオン組成であるのに対し、厚みの大きい内部では Ca>Na のイオン組成になっている(図 2-132)。しかし、Si/Al 比は元のモンモリロナイトの組成を保っており、この層間 イオン組成は Ca(OH)<sub>2</sub> などの成分のみがイオン交換以外の機構で取り込まれていると考えられる。



図 2-132 SY-01 試料の FESEM-EDS 分析(CH を含むモンモリロナイト)

CSH 組成を示す粒子は非晶質ではない結晶粒子状で出現することがあり、何らかの二次鉱物 への変化が起きていると考えられる (図 2-133)。



図 2-133 SY-01 試料の FESEM-EDS 分析(粒子状 CSH 相)

モンモリロナイトの層間に潜在している CH 粒子は 100 nm 以下のサイズで晶出した微結晶で あり(図 2-134,図 2-135)、これがモンモリロナイトと CH = Ca(OH)<sub>2</sub>との遭遇によって起こる 初期の現象であると思われる。CH の析出と同時か遅れて結晶粒子状の CSH 相や、モンモリロナ イトの端部が変質してできる棒状の CSH 相が出現していると考えられる。溶液組成(図 2-128) や後述の XRD 測定(図 2-163)から期待されたシリカの沈澱相は確認できなかった。おそらく 速やかに CSH に変換されてしまい、量的には非常に少ないと考えられる。









図 2-134 SY-01 試料の FESEM-EDS 分析 (CH 微結晶を含む端部変質モンモリロナイト)



図 2-135 SY-01 試料の FESEM-EDS 分析(CH を含むモンモリロナイト)

ベントナイトと R-IIB 溶液との純粋な反応試料である SY-02 試料では、随伴鉱物のシリカ鉱 物の影響で、間隙水の Si 組成は試験試料中で最も高く、Si/Al 比もスメクタイトの化学量論比の トレンドから大きく外れている(図 2-128)。それを反映して、シリカの沈澱相が多く、非晶質か ら結晶質の微粒子がしばしば観察できる(図 2-136)。モンモリロナイトは Ca 型化していること が多い(図 2-137)。



図 2-136 SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(シリカ沈澱相を伴うモンモリロナイト)



図 2-137 SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(Ca モンモリロナイト)

非晶質沈澱相には CASH 組成のものを含まれていて、後にゼオライトとなる前駆体と考えられる(図 2-138)。モンモリロナイトの中に平滑な面で覆われる板状結晶が見られ、EDS 分析するとローモンタイトに近い組成を示す(図 2-139、図 2-143)が、これらは Al に乏しいため、CH を含むモンモリロナイト(図 2-140、図 2-144)である可能性がある。ヒューランダイトに近いもの(図 2-141、図 2-142)は CSH を内在しているだけである可能性がある。



図 2-138 SY-02 試料の FESEM-EDS 分析 (CASH 組成の非晶質沈澱相)



図 2-139 SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(ローモンタイト)



九条	(Kev)	貝里70	0	モルル	16日初	貝里70	カテオ ノ奴	N
0		47.58				ND		
Na K	1.041	2.40	0.47	3.37	Na20	3. 23	0.77	4.1127
Mg K	1.253	1.95	0.47	5.18	MgO	3. 23	0.59	3.0577
AĪK	1.486	9.78	0.85	11.70	AĪ 203	18.48	2.68	17.3544
SiK	1.739	29.09	1.53	66.90	Si02	62.23	7.66	54.1398
КК	3.312	0.50	0.21	0.41	K20	0.60	0.09	1.1311
Ca K	3.690	7.16	0.58	11.54	Ca0	10.02	1.32	17.0984
Fe K	6.398	1.54	0.50	0.89	Fe203	2.20	0.20	3. 1058
合計		100.00		100.00		100.00	13. 33	

図 2-140 SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(CH を含むモンモリロナイト)



図 2-141 SY-02 試料の FESEM-EDS 分析 (CH モンモリロナイトとヒューランダイト)



全酸素数:	32.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	К
0		47.65				ND		
NaK	1.041	1.44	0.69	1.96	Na20	1.94	0.67	2. 4331
Mg K	1.253	2.65	0, 72	6, 79	MgO	4, 39	1, 17	4, 1317
AĬK	1.486	7.89	1, 19	9.12	AĬ 203	14.91	3, 14	13, 7691
Si K	1.739	30.35	2.22	67.43	Si02	64, 93	11.61	56, 4787
КК	3, 312	1.02	0,40	0.82	K20	1.23	0, 28	2, 2681
Ca K	3, 690	8.88	0, 94	13.82	Ca0	12.42	2.38	20, 6906
Fe K	6, 398	0.12	0, 79	0.07	Fe203	0.17	0, 02	0.2288
<b>승</b> 計		100 00		100 00		100 00	19 28	

図 2-142 SY-02 試料の FESEM-EDS 分析(ヒューランダイト)



図 2-143 SY-02 試料の FESEM-EDS 分析 (ローモンタイト)



図 2-144 SY-02 試料の FESEM-EDS 分析 (Na モンモリロナイトと CH 相)

ベントナイト KV1 へ、R-I 変質では安定に晶出するフィリップサイトを添加した SY-03 試料 においては、KV1 に初生的に含まれるクリノプチロライト(図 2-145)や添加したフィリップサ イト(図 2-147)は溶解することなく安定に存在している。モンモリロナイトは Ca 型化が進行 し(図 2-146)、シリカ相は石英として成長しており(図 2-148)、また随伴鉱物の石英には CH が オーバーグロースしている様子が確認できる(図 2-149)。局所的に沈澱が確認できる二次鉱物と してシリカに富む Ca ゼオライトのステラライト組成(STE)を示す沈澱相が認められる(図 2-150)。 また CH を含む Ca モンモリロナイト(図 2-151、図 2-152)に伴って、多結晶凝集体としてロ ーモンタイトが確認できる(図 2-152、図 2-153)。



図 2-145 SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(クリノプチロライト)



図 2-146 SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(Ca モンモリロナイト)



/1//1	- ノ / 示奴 ・	0.4000						
全酸素数:	22.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		49.08				ND		
NaK	1.041	1.01	0.35	1.44	Na20	1.36	0.32	1.8094
MgK	1. 253	1.52	0.47	4.09	MgO	2. 52	0.45	2. 5310
AIK	1.486	11.28	0.96	13.69	AI 203	21.31	3.00	21.2260
SiK	1.739	30.85	1.81	71.97	Si 02	66.01	7.88	59.5083
КК		ND		ND		ND		
Ca K	3.690	4.90	0.61	8.01	Ca0	6.86	0.88	12.0802
Fe K	6.398	1.36	0.62	0.80	Fe203	1.95	0.18	2.8451
合計		100.00		100.00		100.00	12.69	

図 2-147 SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(種結晶のフィリップサイト)



図 2-148 SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(成長した石英粒子)



ノイツナイ	ンク係奴	0. / 380						
全酸素数 :	24.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		48.06				ND		
NaK	1.041	0.58	1.04	0.79	Na20	0.78	0.20	0.8836
Mg K	1.253	0.57	0.97	1.46	MgO	0.94	0.19	0.8229
AĪK	1.486	3.67	1.36	4.27	AĪ203	6.93	1.09	6. 1745
SiK	1.739	34.20	2.76	76.51	Si02	73.17	9.73	64. 1016
КК		ND		ND		ND		
Ca K	3.690	9.65	1.25	15.13	Ca0	13.50	1.92	21.7976
Fe K	6, 398	3, 28	1.35	1.84	Fe203	4,68	0.47	6.2197
合計		100.00		100.00		100.00	13.59	

図 2-149 SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(CH を被覆した石英粒子)

SY-03



図 2-150 SY-03 試料の FESEM-EDS 分析 (ステラライト組成の沈澱相)

SY-03





ZAF法 簡易 フィッティ 全酸素数	定量分析(酸 ング係数: 220	化物) 0.3941						
元素	(keV)	質量% 43 20	σ	モル%	化合物	質量% ND	カチオン数	K
NaK	1.041	2, 73	0.51	3.75	Na20	3, 68	0.97	4.0116
Mg K	1.253	2, 75	0.53	7.17	MgO	4.57	0.92	3, 7176
AĬK	1.486	9.34	0.90	10.96	AĬ203	17.65	2.82	14.2133
SiK	1.739	21.45	1.42	48.34	Si02	45.88	6.22	34.7981
КК	3. 312	2.66	0.35	2.15	K20	3.20	0.55	5. 4728
Ca K	3.690	17.27	0.88	27.28	Ca0	24.17	3. 51	36.7260
Fe K	6.398	0.60	0.52	0.34	Fe203	0.86	0.09	1.0606
合計		100.00		100.00		100.00	15.08	

図 2-151 SY-03 試料の FESEM-EDS 分析(CH を含むモンモリロナイト)





図 2-152 SY-03 試料の FESEM-EDS 分析 (ローモンタイトと共存する Ca モンモリロナイト)

SY-03





ZAF法 簡易定 フィッティン	を に し だ 係数:	化物) 0.6109						
全酸素数:	12.0	-						
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	
Na K	1 0/1	48.42	0.82	1 58	Na20	4 45	0.57	5 754
Mg K	1 253	0.87	0.81	2 30	MgO	1 45	0 14	1 373
AÏ K	1. 486	8.29	1.47	9.82	A1203	15.67	1.22	14.965
Si K	1.739	31.99	2.81	72.79	Si02	68.44	4.52	61.154
KK	0.000	ND	1.05	ND ND	0.0	ND	0.00	15 040
Ga K	3. 090 6. 398	0.28	0.82	0.48	CaU Fe203	8.79	0.62	1 706
合計	0.000	100.00	0.02	100.00	10200	100.00	7.13	1. 700

図 2-153 SY-03 試料の FESEM-EDS 分析 (ローモンタイト組成の多結晶沈澱相)

ベントナイト KV1 に R-IIB で安定であると予想されるローモンタイトを添加した SY-04 試料 の反応後の変質状態を調べた。マクロなステップで覆われたローモンタイトが確認でき(図 2-154)、この系では成長することが強く示された。またローモンタイトに伴ってシリカが無数に 見られる。



SY-04

図 2-154 SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (シリカと共存するローモンタイト)

添加した種結晶のローモンタイトは無数の二次的な微結晶(CSH と推定)で覆われている(図 2-155)。新たなローモンタイトの結晶(2ミクロン大、図 2-156)も確認でき、これらは種結晶 と組成的に類似していて区別がつかない。またシリカの沈澱相(図 2-157)も確認でき、単純な モンモリロナイトとシリカと Ca(OH)2の反応で生成する反応モデル(式 36)で考えると、反応 初期には速度論的に Si の高濃度状態が生じた結果、余剰の Si は常に元のシリカ相として沈澱し ていくと予想される。つまり観測されたシリカ相は Ca モンモリロナイト(図 2-158)の遅い溶 解によって消費されなかった余剰成分の再平衡過程の沈殿物(図 2-159)であると思われる。



図 2-155 SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (ローモンタイト種結晶)



図 2-156 SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (ローモンタイト)



1. 20 3. 68 0. 62 1. 12 1. 36

A1203 Si02 K20 Ca0 Fe203



図 2-157 SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (シリカ沈澱相)

6. 0598 73. 3630 6. 1522 11. 7136 2. 0122

0. 99 10. 46 0. 57 1. 01 0. 15 13. 33



図 2-158 SY-04 試料の FESEM-EDS 分析(Ca モンモリロナイト)


e K 合計	6.398	2.50 100.00	0.64	1. 42 100. 00	Fe203	3.57 100.00	0.18 6.89	4. 9267	

図 2-159 SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (シリカと共存するローモンタイト)

しかし SY-04 では、他の試験試料とは異なって唯一、ゼオライトと思われる明瞭な結晶質の二 次沈澱相が観察された(図 2-160、図 2-161)。非常に Ca に富むケイ酸塩であり、カルサイトの 沈澱結晶(図 2-162)とは明らかに化学組成も産状も異なっている。



SY-04

図 2-160 SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (Ca に富む粗粒結晶と CSH を含むモンモリロナイト)

SY-04



図 2-161 SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (Ca に富む粗粒結晶)

SY-04



図 2-162 SY-04 試料の FESEM-EDS 分析 (カルサイト)

### (c) XRD 分析

回収した乾燥試料は、チップ状にしてマイクロ XRD 分析に供した。結果を次に示す(図 2-163 ~図 2-166)。







図 2-166 SY-04 試料のマイクロ XRD 測定結果

これらの結果をまとめると、モンモリロナイト系ではローモンタイトとモルデナイトとわずか なトバモライトのピークが確認できるが、ベントナイト系では無添加試料はモンモリロナイト系 試験試料と結果は同じで、フィリップサイト添加ベントナイト(SY-03)でローモンタイトとトバモ ライトが、ローモンタイト添加ベントナイト(SY-04)ではトバモライトが新たなピークとして出現 していた。FESEM-EDS 分析ではトバモライトが確認できていないのは、おそらくモンモリロナ イト粒子との共存が良く(粒子端部などに見られる棒状の粒子)、単独相として EDS 分析ができ なかったためと思われる。

### (d) AFM 測定

単分散処理したシリンジ試験試料は白雲母基板の上に固定し、AFM 測定(コンタクトモード) し、単分子粒子の形状の特徴や変質相の状態を調べた。図 2-167 には代表的な粒子の産状を示し た。どの試料においても、モンモリロナイト粒子に伴って数 100 nm 以下の微細な粒子状の変質 相が見られる。無添加のモンモリロナイト(KP)やフィリップサイトやローモンタイト添加ベント ナイト(KV1-PHI, KV1-LAU)試料では顕著である。



図 2-167 AFM 測定によるシリンジ試験試料のモンモリロナイトと変質相の産状観察 (a: SY-01; b: SY-02; c: SY-03; d: SY-04)

### (e) X線CT測定

これらのシリンジの内部の密度分布を観察するため、ナノスケールの分解能を有する X 線 CT 装置 Skyscan1272 (図 2-168)を使って測定を行った。



図 2-168 試験試料の 3D 観察に用いるナノ X 線 CT 装置(Skyscan 1272)

以下にシリンジから真空乾燥によって回収した試料の測定結果を示す。真空乾燥によって粘土 粒子の元の状態は失われていると考えられるが、全体的な密度の状態は保存していると考えられ る。SY-01 試料のモンモリロナイトは大きな空隙を見せているが(図 2-169)、これらは湿潤状態 では均質なゲルを形成していたはずで、粒子の配向はシリンジ伸長方向に垂直である。



図 2-169 SY-01 試料の XCT 画像

これに対し、ベントナイト試料では、無添加試料のSY-02はコントラストがやや弱く(図 2-170)、 粘土の配向に平行な亀裂が比較的多く見られるが、SY-03,04 試料では添加したゼオライトの高 い CT 値により全体的なコントラストがやや大きい(図 2-171、図 2-172)。乾燥時の亀裂はSY-03 試料が最も少ない。



図 2-170 SY-02 試料の XCT 画像



図 2-171 SY-03 試料の XCT 画像



図 2-172 SY-04 試料の XCT 画像

### (f)今後の計測手法の検討

これまでのシリンジ反応セル観察に加えて、初期の陽イオン交換に伴う膨潤過程や、その後の アルカリ変質による溶解沈殿反応を高精度に評価することを目的として、図 2-173 に示すような レーザー変位計を用いた測定系も検討し、詳細設計を行った。具体的なシリンジの設計図面は図 2-174 に示すとおりとなる。



図 2-173 高精度シリンジ試験体系の概念図



図 2-174 その場観察用シリンジセルの設計図面

### ③ シリンジ試験のまとめ

以上の試験結果を以下の表 2-35 にまとめる。

緩衝材 反応系	溶液	圧力 乾燥密度 ゼオライト添 加	モンモリ ロナイト 溶解速度 (mol/m²/s)	二次鉱物	モンモリロナ イトの産状	体積変化
モンモリロナイト	R-IIB	0.4 MPa	未測定	トバモライト	加圧軸に垂直	初期の収縮はな
(KP)		1.1	(AFM 粒	ローモンタイト	な層状の堆積	く、急速な体積
シリンジセル		なし	子解析に	CSH	微細な非晶質	膨張(8E-4 ml/d)
			よる)	СН	沈殿物を伴う	
			Si-Al 溶脱			
ベントナイト(KV1)		0.4 MPa	未測定	トバモライト	アスペクト比	フィリップサイ
シリンジセル		1.1	(AFM 粒	ローモンタイト	の大きな粒子	ト添加は膨張な
		フィリップサ	子解析に	フィリップサイト	積層粒子の形	Lo
		イト	よる)	シリカ	成	ローモンタイト
		ローモンタイ		Caゼオライト	底面上の CSH	添加、無添加で
		Ъ		カルサイト	微粒子沈澱	は緩慢な膨張
						(~1E-4 ml/d)

表 2-35 シリンジ試験の変質反応(まとめ)

### 4) バッチ試験

### ① 手法

希薄なイオン強度の Region-II 系反応において、微細な変化の観測に重きを置く干渉計やシリンジ試験では、反応時間や反応系のサイズ的な制約が大きい。しかしバッチ反応は、長期にわたって継続できるため、間欠的な試料評価を並行して行えば、充分とは言えない干渉計やシリンジ反応の試験期間の欠点を補うことができる有効手段である。そこで、回転式恒温槽と高圧反応容器(図 2-175)を用いたバッチ式反応試験を実施した。接液部は PTFE 製であり、SUS304 製の耐圧容器に密封されている。所定の時間経過後に、容器内の固相と液相を一部回収して分析評価した。



図 2-175 バッチ反応容器の概念図

#### (a) 出発試料

バッチ反応試験に用いた固相一液相試料は、シリンジ試験の4試料と同じである。また、KPモンモリロナイトを 2.85 mM Ca(OH)2 溶液に浸漬したものを比較試料として追加した。固液比は 0.01 から 0.10 と低密度状態を設定した。

### (b) 試験の条件

バッチ反応試験の条件は表 2-36 に示した。反応容器は 70℃に維持した恒温槽にて加熱し、シ リンジ試験と同様の4 試料と追加 KP 試料は、それぞれ 142, 24 h 後に開封して均質な分散液を ピペット回収し、遠心分離して分析評価した。残りの固液試料は再び密封してバッチ反応を継続 させた(現在反応中)。

Batch#	Reaction start	Reaction end (1st)	Duration (h)	Solid	Weight (g)	Zeolite wt. (g)	Zeol. wt.%	Solution V (ml)	Solid/Sol ution ratio	Solution
1	2018/10/16 11:00	2018/11/22 9:00	142	КР	2.0	0.00	0.00	50.0	0.04	R-IIB
2	2018/10/16 11:00	2018/11/22 9:00	142	KV1	5.0	0.00	0.00	50.0	0.10	R-IIB
3	2018/10/16 11:00	2018/11/22 9:00	142	KV1-PHI	5.0	0.25	4.76	50.0	0.10	R-IIB
4	2018/10/16 11:00	2018/11/22 9:00	142	KV1-LAU	5.0	0.27	5.12	50.0	0.10	R-IIB
5	2018/12/4 17:00	2018/12/5 17:00	24	КР	0.1	0	0	10	0.01	Ca 2.85mM

表 2-36 バッチ反応試験の条件

### 2 試験の結果

### (a) 溶液化学組成

遠心分離して回収した溶液の化学組成の分析結果を表 2-37に示す。バッチ試料1-4において、 70℃での溶液化学組成を PHREEQC で平衡計算すると、モンモリロナイト系のバッチ試料1が トバモライト(11Å)の SI 値が 4.4 と最小であるが、ベントナイト系では 7.7-8.3 と大きいことが わかる。しかしシリンジ試験では過飽和だったローモンタイトは未飽和であり、これは大きな液 固比が原因と考えらえる。フィリップサイトやローモンタイト添加量 (4.8-5.1 wt.%)と溶液化学 組成には Al 濃度において負の相関があるように見える。この反応系の変質過程を理解するため には、反応をさらに継続し長期間の反応状態を調べる必要がある。

Batch#	рН	Si (mM)	AI	Fe	Mg	Ca	Na	к	Cl	pH at 70degC	SI of TOB	LAU
1	8.59	1.283	0.185	0.007	0.014	0.275	38.015	0.243	21.856	11.30	4.39	-1.45
2		1.979	0.077	0.007	0.009	1.075	53.671	0.376	21.506	11.44	8.30	-1.72
3		1.801	0.061	0.005	0.006	1.029	52.492	0.735	20.528	11.44	7.97	-2.08
4	8.25	1.777	0.044	0.004	0.001	0.913	53.357	0.386	21.058	11.44	7.68	-2.45
5					0.004	2.081				10.37		

表 2-37 バッチ反応溶液の化学組成

### (b) FESEM-EDS 分析

遠心分離し、エタノール洗浄後に純水分散した試料は HOPG 基板に固定し、Pt コーティング して FESEM-EDS 分析した。結果を以下に示す。モンモリロナイトのバッチ試料(Batch 1)には シリカ鉱物が生成している(図 2-176)。バッチ試験におけるモンモリロナイトの Ca 置換は効果 的に進行している(図 2-177, 図 2-178)。



図 2-176 バッチ試験試料(Batch1)の FESEM-EDS 分析 (その1)

# Batch 1 (KP)





ZAF法 簡易 フィッティ	記定量分析(酸) ング係数	化物) 0.3160						
主酸素剱 元素 0	. 22.0 (keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	К
NaK		49.01 ND		ND		ND		
Mg K	1.253	2.56	0.36	6.91	MgO	4.25	0.75	4. 4698
AĪK	1.486	11.56	0.69	14.04	AĪ203	21.84	3.03	22.3808
Si K	1.739	31.60	1.23	73.73	Si02	67.60	7.95	62.5328
КК		ND		ND		ND		
CaK	3.690	2.58	0.31	4. 21	Ca0	3.60	0.45	6. 5277
FeK	6.398	1.90	0.44	1.11	Fe203	2.71	0.24	4. 0890
合計		100.00		100.00		100.00	12.42	





## 図 2-178 バッチ試験試料(Batch1)の FESEM-EDS 分析 (その3)

一方、ベントナイト試料のバッチ試料(Batch 2)では、ゼオライト種結晶添加の有無に関係な

く、二次的に生成したシリカ(図 2-179、図 2-180、図 2-181)とモンモリロナイトの Ca 型化 の進行(図 2-182)が確認できる。Batch 2 試料では、ポルトランダイト(CH)の粗粒結晶が確認 でき(図 2-180、図 2-181)、この反応系ではポルトランダイトが飽和していることを示している。 二次鉱物と思われるファセットした結晶粒子のサニディン長石(図 2-183)、溶解して丸みを帯び た随伴鉱物の斜長石(図 2-184)がそれぞれ確認できる。ゼオライトはフィリップサイト組成の ファセットした粒子(図 2-185)が確認できるが、これは新たに生成した二次鉱物である。また、 Na を含んだ棒状のトバモライト粒子が確認できる(図 2-186)。随伴鉱物の炭酸塩は Mg を含ん だカルサイトがエッチピットを伴い溶解している様子が観察できる(図 2-187)。

# Batch 2 (KV1)



イッティ	ング係数 :	0. 4537							
:酸素数 :	24.0								
素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K	
)		52.58				ND			
аK		ND		ND		ND			
g K		ND		ND		ND			
ίκ	1.486	1.90	0.80	2.17	AI 203	3.60	0.52	3.6247	
K	1.739	44.34	2.94	97.04	Si 02	94.86	11.53	93.8659	
(K	3.312	0.63	0.31	0.49	K20	0.76	0.12	1.3951	
аK		ND		ND		ND			
εK	6.398	0.55	0.71	0.30	Fe203	0.79	0.07	1.1144	
計		100.00		100.00		100.00	12.23		

Ci Fi ∠i



図 2-179 バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その1)

Batc	h 2 (KV1)				
	SiO2 OTB CH (portlandite)	STOD 240 220 200 180 140 120 40 40 40 40 40 40 40 40 40 4	уко уко уко уко уко уко уко уко уко уко	E 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	9.00 10.00
ZAF法 簡易定量分析 フィッティング係数: 0.4894 元素 (keV) 質量% 0 K 0.525 31.35 Na K ND Mg K ND	σ 原子数% 化合物 質量% カチオン数 2.59 53.23 ND ND	К 10. 9454			
AIK ND SiK 1.739 1.52	ND 0. 58 1. 47	1. 4844			
CaK 3.690 66.12 FeK 6.398 1.01 合計 100.00	1. 64 44. 81 0. 69 0. 49 100. 00	86. 5607 1. 0095			





図 2-181 バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析 (その3)





ZAF法 簡易 フィッティ 全融表数	島定量分析(酸 ィング係数 ∺ ・ 22 0	化物) 0.4223						
元素	(keV)	質量% 49.99	σ	モル%	化合物	質量% ND	カチオン数	K
NaK		ND		ND		ND		
Mg K	1.253	1.75	0.38	4, 75	MgO	2, 90	0.51	3.0885
AĬK	1.486	13.65	0.75	16.73	AĬ 203	25.78	3, 56	26,9606
Si K	1.739	30.90	1.26	72.80	Si02	66.10	7.75	60.6844
КК		ND		ND		ND		
Ca K	3.690	3.31	0.36	5.47	Ca0	4.64	0.58	8. 3887
Fe K	6.398	0.41	0.40	0.24	Fe203	0.58	0.05	0.8778
合計		100.00		100.00		100.00	12.45	

図 2-182 バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析 (その4)

# Batch 2 (KV1)





ZAF法 簡易 フィッティン 全酸素数 :	定量分析(酸 ング係数 ∶ 8 0	化物) 0.2396						
元素 0	(keV)	質量% 47.36	σ	モル%	化合物	質量% ND	カチオン数	К
Na K	1.041	0.61	0.27	0.90	Na20	0.82	0.07	1.0122
MgK	1.253	0.01	0.27	0. 02	Mg0	0.01	0.00	0.0123
AĪK	1.486	9.02	0.64	11.37	AĪ203	17.05	0.90	16.1386
Si K	1.739	32.43	1.27	78. 52	Si02	69.39	3.12	60.2314
КК	3.312	10.57	0.43	9.19	K20	12.73	0.73	22.6055
Ca K		ND		ND		ND		
Fe K		ND		ND		ND		
合計		100.00		100.00		100.00	4.83	
Mg K Al K Si K Ca K Fe K 合計	1. 253 1. 486 1. 739 3. 312	0. 01 9. 02 32. 43 10. 57 ND ND 100. 00	0. 27 0. 64 1. 27 0. 43	0. 02 11. 37 78. 52 9. 19 ND ND 100. 00	Mg0 A1203 Si02 K20	0.01 17.05 69.39 12.73 ND ND 100.00	0.00 0.90 3.12 0.73 4.83	0. 0123 16. 1386 60. 2314 22. 6055

図 2-183 バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析 (その5)



ノイツアイ	ンク係数:	0.3596						
全酸素数:	24.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		49.09				ND		
Na K	1.041	5.28	0.47	7.56	Na20	7.12	1.80	9.9925
Mg K		ND		ND		ND		
AĪK	1.486	11.14	0.80	13.58	AI 203	21.04	3, 23	21.2227
Si K	1.739	31.85	1.46	74.63	Si 02	68, 14	8, 87	62.2347
КК		ND		ND		ND		
Ca K	3, 690	2, 55	0.38	4.18	Ca0	3, 56	0, 50	6.3353
Fe K	6, 398	0, 10	0.37	0.06	Fe203	0.15	0, 01	0.2148
合計		100.00		100.00		100.00	14. 41	



図 2-184 バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析 (その6)

# Batch 2 (KV1)



図 2-185 バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析 (その7)

13.79

# Batch 2 (KV1)





ZAF法 簡易	定量分析(酸	化物)						
フィッティ	ング係数:	0.9409						
全酸素数	24.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		44, 10				ND		
Na K	1.041	4.11	2.04	5.71	Na20	5.54	1.56	5.7670
Mg K		ND		ND		ND		
AĬK	1.486	5.04	2.35	5.97	A1203	9.53	1.63	7.6231
SiK	1.739	26.21	3.65	59.66	Si02	56.08	8.13	44.1128
КК		ND		ND		ND		
Ca K	3, 690	16.53	1.91	26.37	Ca0	23, 13	3, 59	35.3948
Fe K	6.398	4.00	2.36	2.29	Fe203	5.72	0.62	7.1023
合計		100.00		100.00		100.00	15.53	



# Batch 2 (KV1)



図 2-187 バッチ試験試料(Batch 2)の FESEM-EDS 分析(その9)

フィリップサイトを添加したベントナイトの Batch 3 試料では、モンモリロナイトの Ca 置換 は、層間イオンサイトがほぼ完全に Ca に置換されているもの(図 2-190)もあるが、Na が残存 し、過剰な Ca 含有量を示すもの(図 2-188)も多い。シリカの沈澱が顕著であり(図 2-189)、 添加したフィリップサイトは溶解した外観を示す(図 2-191)。



図 2-188 バッチ試験試料(Batch 3)の FESEM-EDS 分析 (その1)

#### Batch 3 (KV1-PHI) 560 048 480 400 SiKa 320 Counts FeLI FeLa 240 MeKa 160 OKa p VaKa 80 SiO2 0 0.00 1.00 2.00 5.0 Mm



ZAF法 簡易5	定量分析(酸	化物)						
フィッティン	ング係数 🗄	0.4478						
全酸素数:	24.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		52.80				ND		
Na K		ND		ND		ND		
Mg K		ND		ND		ND		
ALK	1.486	1.10	0.73	1.24	AI 203	2.08	0.30	2.0810
SiK	1.739	45.20	2.73	97.76	Si02	96.69	11.70	95.8973
КК	3.312	0.19	0.32	0.15	K20	0.23	0.04	0.4156
CaK	3.690	0.48	0.44	0.73	Ca0	0.68	0.09	1.1346
Fe K	6.398	0.23	0.65	0.13	Fe203	0.33	0.03	0.4716
台計		100.00		100.00		100.00	12.15	





図 2-190 バッチ試験試料(Batch 3)の FESEM-EDS 分析 (その3)



図 2-191 バッチ試験試料(Batch 3)の FESEM-EDS 分析 (その4)

ローモンタイト添加 KV1 である Batch 4 試料では、Na と過剰な Ca を含むモンモリロナイト (図 2-192)が見られ、ローモンタイトは添加した種結晶以外に、新たに生成したと思われる針状 の成長結晶が確認できる(図 2-193)。



図 2-192 バッチ試験試料(Batch 4)の FESEM-EDS 分析 (その1)



図 2-193 バッチ試験試料(Batch 4)の FESEM-EDS 分析 (その2)

純粋な反応系(モンモリロナイト--CH 溶液)である、Batch 5 試験試料では、Ca に富む Na 残存モンモリロナイト(図 2-194、図 2-195)が、新たに生成したゼオライト状結晶と共に確認で きる。このゼオライト状結晶は、非常に結晶度が良く、シリンジ試験試料 SY-04の反応生成物(図 2-160)に似ているが、Ca/Si 比が 2 と小さい。CH は結晶としてモンモリロナイトとよく共存し ており(図 2-196)、これが、層間に過剰に取り込まれている Ca の原因であると思われる。



図 2-194 バッチ試験試料(Batch 5)の FESEM-EDS 分析 (その1)



フィッティ	ング係数 :	0.5187						
全酸素数 :	22.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		49.35				ND		
Na K	1.041	0.60	0.54	0.86	Na20	0.81	0.19	1.1177
Mg K	1. 253	2.59	0.60	6.97	MgO	4.29	0.76	4.4774
AĪK	1, 486	12.12	1.08	14, 71	AĪ203	22.90	3, 20	23.2775
Si K	1.739	30.63	1.93	71.41	Si02	65.52	7.78	59.7749
КК	3. 312	0.76	0.29	0.64	K20	0.92	0.14	1.8003
Ca K	3, 690	2.96	0, 55	4, 84	Ca0	4, 15	0, 53	7.4313
Fe K	6. 398	0.99	0.61	0.58	Fe203	1.42	0.13	2.1211
合計		100.00		100.00		100.00	12, 72	

図 2-195 バッチ試験試料(Batch 5)の FESEM-EDS 分析 (その2)



図 2-196 バッチ試験試料(Batch 5)の FESEM-EDS 分析 (その3)

### (c) XRD 分析

遠心分離し、エタノール洗浄後に真空乾燥した試料のマイクロ XRD 分析結果を図 2-197 に示 す。モンモリロナイト系のバッチ試験試料1でわずかなシリカ(Q)とトバモライト(T)、ローモン タイト(L)のピークを検出したが、ベントナイト系のバッチ試料2でトバモライト>フィリップサ イト>ローモンタイトのピークを検出した。バッチ試料3ではトバモライトのピークが不鮮明で あり、フィリップサイト>ローモンタイトのピークを検出した。バッチ試料4ではローモンタイ ト=トバモライト>>フィリップサイトのピークを検出した。モンモリロナイトの(001)ピークは バッチ試料1から4に向かって低角側にシフトしていく様子がわかる。



比較のために実施した CH 溶液(Ca 2.85mM)系の Batch 5 試料を、出発試料の未処理の KP と 共に通常の XRD 測定を行った。図 2-198 にその結果を示す。



未処理の Na モンモリロナイトよりも(001)回折が低角にシフトしており、Ca モンモリロナイトへと変化したことを表しているが、18°近傍にポルトランダイト(001)のピークに近いブロードピークがややブロードであるが新たに出現していることに注目できる。モンモリロナイトは Ca のイオン交換だけではなく Ca(OH)2 をおそらく層間に核形成させて一種のインターカレーションを起こしていると考えられる。しかし、実際のモンモリロナイト-CH 混合層の構造については、この XRD 情報だけでは不明である。

### (d) AFM 測定

バッチ反応試験で回収した試料の AFM 観察結果を以下に示す。出発試料である KP-CH 試料 では初期の分散状態の良いモンモリロナイト粒子と添加したポルトランダイト(CH)が確認でき る(図 2-199)。これが、KP-CH 試料と R-IIB 溶液の反応による Batch 1 試料では、10 分子層 程度に積層した粒子が目立つようになり、かつモンモリロナイト粒子分散性が悪くなり、粒子周 縁部や底面上に微粒子を伴っていることがわかる(図 2-200)。KV1-CH 試料の Batch 2, 3, 4 試 料(図 2-201,図 2-202,図 2-203)では同じく積層した粒子が見られ、かつ細長い形状のモンモリ ロナイト分散試料が目立つ。これら反応後試料のうち、Batch 1,4 試料において微細な粒子が底 面に見られ、変質による二次鉱物の生成がこの2 試料で顕著であることを示している。



図 2-199 KP-CH 試料(出発試料)の AFM 観察



図 2-200 KP-CH バッチ反応後試料(Batch 1)の AFM 観察



# 図 2-201 KV1-CH バッチ反応後試料(Batch 2)の AFM 観察



図 2-202 KV1-PHI バッチ反応後試料(Batch 3)の AFM 観察



図 2-203 KV1-LAU バッチ反応後試料(Batch 4)の AFM 観察

# 5) 試験のまとめ

平成 30 年度実施した干渉計を用いたその場測定試験、シリンジ型セルを用いたシリンジ試験、 バッチ反応試験の結果を総合的にまとめると、表 2-38 のとおりとなる。

緩衝材 反応系	溶液	圧力 乾燥密度 ゼオライト 添加	モンモリロ ナイト溶解 速度 (mol/m²/s)	二次鉱物	モンモリロナ イトの産状
モンモリロナイト	R-IIB	0.4 MPa	6E-14	トバモライト	底面上に微粒
(KD)	70°C	1.1	から	シリカ	子状 CH や
干渉計セル		なし	1E-12	ローモンタイト	CSH の沈澱
				(バイデライト)	
モンモリロナイト		0.4 MPa	未測定	トバモライト	加圧軸に垂直
(KD)		1.1	(AFM 粒	ローモンタイト	な層状の堆積
シリンジセル			子解析より	CSH	微細な非晶質
			測定可能)	СН	沈殿物を伴う
モンモリロナイト		0.1 MPa	未測定	トバモライト	底面上に微粒
(KP)		0.01 以下	(AFM 粒	ローモンタイト	子状 CH や
バッチセル		なし	子解析より	シリカ	CSH の沈澱
			測定可能)		
ベントナイト(KV1)	R-IIB	0.4 MPa	8E-14	トバモライト	底面上に微粒
干渉計セル	70°C	1.1	から	ローモンタイト	子状 CH や
		なし	2E-12	シリカ	CSH の沈澱
					端部が変質
ベントナイト(KV1)		0.4 MPa	未測定	トバモライト	アスペクト比
シリンジセル		1.1	(AFM 粒	ローモンタイト	の大きな粒子
			子解析より	フィリップサイト	積層粒子の形
			測定可能)	シリカ	成
				Caゼオライト	底面上の CSH
				カルサイト	微粒子沈澱
ベントナイト(KV1)		0.2 MPa	未測定	トバモライト	アスペクト比
バッチセル		0.01以下	(AFM 粒	フィリップサイト	の大きな粒子
		なし	子解析より	ローモンタイト	積層粒子の形
			測定可能)	サニディン	成
				アナルサイム	底面上の CSH
				(R-IIA, Cl-free)	微粒子沈澱
				シリカ	

表 2-38 緩衝材の変質反応(まとめ)

以上の結果を基に、Region-II における二次鉱物生成反応についての仮説を立てた。

すでに述べた式 36 は、今回の実験結果を元に以下の反応式に書き換えられる。式 38 は最初 に起こるイオン交換であり、水酸化カルシウム成分は Region-I と同様の液性である水酸化ナト リウムに交代される。

このイオン交換で生じた Na は、Region-I では一般的なゼオライト相であるアナルサイム (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)を生成する。仮にイオン交換反応が長期間続いていた場合、過剰な NaOH は Ca モ ンモリロナイトを式 39 のように変質させ、アナルサイム化した際に余剰のシリカを沈澱させる 可能性がある。

## $Ca_{0.5}AlMgSi_4O_{10}(OH)_2 + NaOH = NaAlSi_2O_6 + 2SiO_2 + 0.5Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2$ $\ddagger 39$

しかし Region-II では過剰にある水酸化カルシウムは Ca モンモリロナイトを変質させて、式 39 で示されるシリカは CSH 相の代表格であるトバモライト(Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>)として初期に消費さ れ、アナルサイム化で消費しきれなかった余剰の Al 成分は、Ca 系ではローモンタイト (Ca(Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>)O<sub>12</sub>)を生成させる。この反応を実際のベントナイトの系を考慮してシリカを加えた系 にすると、式 40 で表すとおりとなる。アナルサイムは類似のゼオライトであるローモンタイト に交代され、余剰成分もシリカと反応してアルバイトを生成する。最後まで残存する Mg は適当 な沈澱相が確認できていないが、ブルーサイトか、未確認の蛇紋石族などの MSH 系沈殿相を形 成することになると予想される。

# $$\begin{split} 3{\rm Ca}_{0.5}{\rm AlMgSi}_{4}{\rm O}_{10}({\rm OH})_{2} + {\rm SiO}_{2} + {\rm NaOH} + 4.5{\rm Ca}({\rm OH})_{2} = {\rm NaAlSi}_{3}{\rm O}_{8} + {\rm Ca}_{5}{\rm Si}_{6}{\rm O}_{16}({\rm OH})_{2} + {\rm Ca}({\rm Al}_{2}{\rm Si}_{4}){\rm O}_{12} + 3{\rm Mg}({\rm OH})_{2} + 4{\rm H}_{2}{\rm O} \end{split}$$

#### 式 40

以上の反応式を模式的に表したものが図 2-204 である。ベントナイトは Region-I で獲得した Na, K を Region-II において放出し、モンモリロナイトは Ca 置換だけでなく、層間や空隙にポルト ランダイトを沈澱させるほどに Ca を固定してしまうため、間隙水は再び NaOH 組成に戻ってし まうと考えられる。この Region-II 系の反応の初期の特徴として重要なことは、NaOH 組成の間 隙水により Na 変質相であるアナルサイムが安定化するということである。このとき、Ca は再び 間隙水に開放され、溶液は Ca-Na-OH 組成になる。pH が Region-I より一桁低いが、随伴鉱物の 長石やゼオライトは溶解し、Al を供給すると考えられる。Ca モンモリロナイトからは、Ca-Na-OH 溶液によって単純な結晶構造を持つローモンタイトと、余剰のシリカを使って生成するトバ モライトが生成されるようになる。つまり、アナルサイムは見かけ上 Ca 変質相の前駆体として 存在すると考えられる。結晶構造や化学組成に着目すると、アナルサイムとローモンタイトに類 似性があり (ANA (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) ≈ 1/2LAU (Ca0.5AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>))、ローモンタイト生成にはアナルサイム 生成が強く関連していると考えられる。



図 2-204 ベントナイトと Region-II 溶液の反応による変質モデル(試験に基づく仮説)

### (2) 古典的核形成理論の Region-II への適用性の確認

ここでは、これまでの試験で得られた知見を元に、①古典的核形成理論の適用性と実際の系で の変質の困難さの確認、②化学解析手法への反映方法(臨界過飽和度の設定の妥当性)、③モデル の振る舞いの確認、を検討して解析に組み込み、次期フェーズへの継承情報となるものを取り上 げ取りまとめた。

### 1) 界面自由エネルギーと溶解度

これまで、Region-I 溶液に対しての核形成モデルを検討するため、ベントナイトの構成鉱物や 想定される二次鉱物の溶解度とそれらの界面自由エネルギーの関係を調べてきた。図 2-205 には その結果示す。一般に、溶解度が大きなものは水和しやすいため濡れ性が良く界面自由エネルギ ーは小さい傾向があるとされるが、その関係は、各種鉱物に対して異なっていることがわかった。 同じ溶解度でも層状ケイ酸塩は、長石類と比べて小さい界面自由エネルギーであることがわかる。



図 2-205 溶解度と界面自由エネルギーの関係(H29報告書) (原環センター, 2018b)

### 2) 過飽和度と待ち時間の関係

試験で得られる過飽和度 S と核形成待ち時間 I の関係を Reion-II 実験結果に対して行い、 Region-I で得られたプロットとの比較が可能かどうかの検討を行った。Reion-II 実験結果では、 目的のゼオライトとしてプロットすることはできなかった。Reion-II 環境では、複数の反応(Ca 型化やモンモリロナイト層間や空隙に生成する準安定相)が同時に起きており、ゼオライトの生 成待ち時間としての整理ができなかった。Region-I および Reion-II で共通した機構による核形 成現象であるなら、両者のプロットには一定の関連性(図 2-206)が見られるはずであるが、 Region-II では Region-I とは異なる反応様式であることが示唆された。以下に、Region-I で考慮 された核形成速度 J (s<sup>-1</sup>)を表す式を示す ( $\Delta G_{crit}$ : 臨界過飽和度; k; ボルツマン定数;  $\gamma$ : 界面自 由エネルギー; v: モル体積; T: 絶対温度; S: 過飽和度; I: 待ち時間)。

Nucleation rate:

$$J = A \exp\left[-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right] = A \exp\left[-\frac{\pi \gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] (s^{-1})$$

Induction period

$$I = \frac{1}{J} = \frac{1}{A} \exp\left[\frac{\pi \gamma^{3} v^{2}}{3k^{3}T^{3}(\ln S)^{2}}\right]$$
$$\ln I = -\ln A + \left[\frac{\pi \gamma^{3} v^{2}}{3k^{3}T^{3}(\ln S)^{2}}\right]$$
$$\ln I = -\ln A + B\gamma^{3}\frac{1}{(\ln S)^{2}}$$



図 2-206 Region-I 浸出液による変質ベントナイトのゼオライト核形成の過飽和度と待ち時間 の関係(平成 29 年度報告書) (原環センター, 2018b)

もし一定の関係が示されない場合、核形成には異なる反応素過程が考えられることになる。最 も有力な可能性は、準安定相の核形成が介在しているような場合である。これはマルチステップ の核形成と一般には呼ばれるが、非晶質の出現がゼオライト核生成以前に存在している場合、そ の界面自由エネルギーはゼオライト相のそれよりも小さいために、図 2-206のプロットにおいて 勾配が小さい結果になり容易に生成できる。その後は非晶質からゼオライト結晶核が生成する場 合には、メルト成長のような相転移に近いため、あまり待ち時間はないと考えられる。Ca-OH 系 の場合、準安定的に容易に核形成する CSH、CASH ゲルが考えられるため、これらも Ca ゼオラ イトの前駆体になる可能性が高い。従って、アナルサイムやローモンタイトといったゼオライト 系だけでなく、C(A)SH 鉱物系についても、界面自由エネルギーの情報は必要になる。

これまで、界面自由エネルギーの測定は主に Region-I 浸出液とゼオライトや長石などの鉱物 の間の接触角測定によって行ってきた(図 2・205)。今回の Region-II 系の核形成モデルの検討の ために、ローモンタイトや小さな界面自由エネルギーが予想される CSH、 CASH、 またはこれ らに類する鉱物類(トバモライト、ジャイロライト、フォッシャガイトなど)と Ca-OH 系溶液 について行う必要がある。そこでローモンタイトを含むゼオライト類と、長石類、Ca型モンモリ ロナイトについての測定を実施した。

### 3) 界面自由エネルギー測定

### ① 手法

Ca 系ゼオライトであるローモンタイトをはじめ、これまで R-I 系溶液で測定してきたゼオラ イトと長石類、Ca型モンモリロナイト(白雲母基板上にコーティング)をスライドガラス上にシ リコーン樹脂で固定し、1/32" PEEK キャピラリーを用いて、R-IIB 溶液の微小液滴の表面張力 とこれらの鉱物の濡れ角測定を、実体顕微鏡による撮影によって行った。表面張力測定は、液滴 形状と液滴の密度に基づく懸液法に従った。R-IIB 溶液の密度測定はマイクロピペット(エッペンドルフ、100  $\mu$ l)と電子天秤(0.5 g標準分銅で校正確認)を用いた。界面自由エネルギー $\gamma_{SL}$ はヤングの式、 $\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_{LCOS}\theta$ ( $\gamma_S$ :液体の表面張力; $\theta$ :濡れ角)によって算出した。

### 2 結果

**R-IIB** 溶液の表面張力を測定した結果を図 2-207 に示す。表面張力測定として撮影した落下直前の液滴の実体顕微鏡画像を示す。R-IIB 液滴は R-I 液滴(63.70 mJ/m<sup>2</sup>)よりも明らかに表面張力が大きく(76.56 mJ/m<sup>2</sup>)、落下する直前の液滴のサイズも大きい。



図 2-207 R-IIB 溶液の液滴

この液滴と Ca 型化した Kunipia-F(CKF)を単分散してコーティングした白雲母基板の間の濡 れ角測定を行った。結果を図 2-208 に示す。濡れ性は R-I と KunipiaF の間の値よりも良く、界 面自由エネルギーは小さいことがわかる。



図 2-208 CKF と R-IIB の濡れ角測定

この濡れ角測定を、各種ゼオライト鉱物に対して行った。濡れ性を示す実態顕微鏡写真を図 2-209に示す。


図 2-209 R-IIB 溶液とゼオライト鉱物間の濡れ性測定

測定の結果の詳細を表 2-39 にまとめて示す。この結果を溶解度(LogIAP)と界面自由エネルギ ーの関係を表すプロットを、R-I 溶液における結果(原環センター,2018b)と比較して図 2-210 に示す。この結果より、R-IIB 溶液では、各種ゼオライトの濡れ性が悪く、核形成に必要なエネ ルギーは R-I の時に比べて大きいと考えられる。つまり、R-II 系の変質過程では、ゼオライトは 非常に生成しにくいことを意味している。しかし、アナルサイムとローモンタイトについては異 なっている。これらの単純構造をもつ Si に乏しいゼオライトは、R-I の時とほぼ同じ界面自由エ ネルギーを示しており、R-II 系において、アナルサイムやローモンタイトは生成が容易なゼオラ イトと考えられる。 シリンジ試験では、ゼオライトの生成のタイミングはおそらく先に生成していた Ca(OH)2によって観測できなかった。R-II 溶液は CH 平衡溶液と考えると、界面自由エネルギーは最小であると思われるので、CH の生成の後にローモンタイトや Na がイオン交換によってモンモリロナイトから排出されていた場合は、アナルサイムが核形成すると考えられる。

Mineral	logK	ΙοσΙΔΡ	Liquid	Contact angle	γs/l	Note
	LOGIN	LOGIN	Liquid	(θ, °)	$(mJ/m^2)$	Note
Montmorillonite	5.003	-7.06E+01	R-IIB	22.23	32.53	FY2012
Analcime	6.643	-4.33E+01	R-IIB	94.26	65.76	FY2014
Phillipsite	1.449	-4.90E+01	R-IIB	78.37	87.97	FY2017
Clinoptilolite	-0.139	-2.02E+02	R-IIB	95.83	111.18	FY2014
Heulandite	2.457	-1.05E+02	R-IIB	91.65	105.60	FY2017
Natrolite	19.310	-8.15E+01	R-IIB	84.95	96.66	do.
Laumotite	11.673	-8.91E+01	R-IIB	58.92	63.87	do.
Albite	4.139	-4.63E+01	R-IIB	71.71	79.37	do.
Labradorite			R-IIB	72.47	80.34	do.
Anorthite	25.305	-7.55E+01	R-IIB	96.30	111.79	do.
Sanidine	0.575	-4.98E+01	R-IIB	78.18	87.72	do.

表 2-39 界面自由エネルギーの測定

LogIAP = LogK - npH, n = reaction index.



2018b))

### 4) まとめ

Region-II 系溶液に対するゼオライトを含む各種ケイ酸塩鉱物の界面自由エネルギーysrLを実験的に求め、古典的核形成理論における核形成の待ち時間 I を支配する項であるysrL<sup>3</sup>は準備できた。Region-II 系溶液では、単純なゼオライトであるアナルサイムとローモンタイトの界面自由エネルギーが他のゼオライトに比べて明らかに小さく、これらの核形成待ち時間は短いことが予測できた。しかし、シリンジ試験で観測できた体積変化は、目的相であるゼオライトの待ち時間を表しておらず、Ca 型化するモンモリロナイト層間や空隙に生成した他の準安定相を反映している可能性があり、この試験体系における観測では様々な過程の体積変化を検出していたと考えられる。従って、今回の試験では待ち時間を正確に推定することはできなかった。また pH が一桁小さい希薄な溶液組成も影響して、最終的に生成する Ca 変質相の固相量はおそらく小さいと予想される。

今回の試験では、ベントナイトの Region-II 変質は Region-I とは異なる反応様式をたどること が強く示唆された。これまでの古典的核形成理論に基づく評価で検討したモンモリロナイトのゼ オライト化は、Region-I では準安定相の出現がほとんどなかったため緩慢であったが、Region-II では準安定的に起こる初期変質で瞬時に起こり、これらの初期出現相がさらに進化していくと 考えられる。これらを理解するには、より精緻な試験系と精密な測定が必要になるだろう。今後は、Caイオン交換速度、アナルサイムなどのNa変質相の出現速度、CSHの生成、Caゼオライト生成などの反応ステップにわけて、変質の総合理解につながる試験が有効と考えられる。

#### 2.3.3 化学解析への現象モデルの反映手法の検討

本項では、HMC 連成解析に基づく人工バリアの長期挙動評価に基づくガス移行場の状態設定 に反映するため、本検討における現象モデルの化学解析への反映手法を検討する。

平成 30 年度は、室内試験を想定した解析体系を用いて PHREEQC-TRANS (電気事業連合会・ 核燃料サイクル開発機構, 2005b) への現象モデルの反映手法を検討してまとめると共に課題を抽 出した。

実施項目を次に示す。

- ・ 化学変質による透水性への影響を確認する試験
- · ベントナイト系材料の粒子構造の検討
- 化学解析手法への反映方法(臨界過飽和度の設定の妥当性)
- ・ モデルの振る舞いの確認

#### (1) 化学変質による透水性への影響

### 1) 変質ベントナイトの透水試験

#### ① 手法

透水カラムを用いたマクロスケールの変質試験は、シリンジ試験試料と同様、圧密状態で実施 可能であるが、変質反応前後の透水係数変化を知ることができるため、変質と空隙状態を関連付 けるデータが得られる。この反応系の試験では、鉱物学的な直接評価は難しいが、変質前後の透 水係数を測定して、空隙率変化を間接的に評価できるために、有益な情報となる。前フェーズで 実施した Region-I 浸出液での変質ベントナイトを再現し、その反応前後における透水係数の変 化、およびその変化はどのくらい継続するものかを測定する。

### (a) 出発試料

ベントナイト (KV1) にフィリップサイトを添加したものとそうでないものを n = 2 で準備し、 SUS316 製カラムに、それぞれ乾燥密度 1.62, 1.58 で充填したもの (Column A, B: KV1+PHI; C, D: KV1)である (平成 29 年度開始)。もう一方は、KV1 ベントナイトとそこにフィリップサイト、 ポルトランダイト、フィリップサイトとポルトランダイトを添加したもの(Column E: KV1; F: KV1+PHI; G: KV1+CH; H: KV1+CH+PHI)である (平成 30 年度開始)。透水、浸漬溶液は、カ ラム A, B は R-I 溶液であり、カラム C, D が R-IIB 溶液、カラム E, F が純水である。

#### (b) 試験装置

試験体系の概念図を図 2-211 に示す。透水係数の算出には図 2-212 に示されたように、カラムに接続されたガラスキャピラリーの一定の体積を液体が通過する時間を測定して得られる流速を用いた。一定の差圧は、HPLC ポンプによる送液と、流路下流側に設けたリリーフ弁によって維持した。カラム A-D については浸漬反応前後における透水係数の時間的変化を調べ、カラム E-H については、浸漬反応前の値を得た。



図 2-211 透水カラムのアルカリ変質試験体系



図 2-212 ガラスキャピラリーを用いた透水係数測定(R-I 溶液の場合)

# (c) 試験の条件

透水カラムを用いた変質試験の条件を表 2-40 に示す。変質試験の後には、透水過程に透過し て得られた間隙水の化学組成の測定、内部の空隙構造の X線 CT 装置による測定(図 2-168、も しくは図 2-252)、解体回収して得られる固相の鉱物学的分析(XRD, FESEM-EDS, FESEM-EBSD, EPMA, AFM)によって変質過程の評価を行った。平成 30 年度はこのうち、カラム A, B, C を全分析項目の対象とした。カラム E-H については、バッチ反応前の透水係数と X線 CT 測定 のみを実施した。

Column	Pressure	Temp.	Solid	Solution	Duration	Analyses
Run#	(MPa)	(°C)			(d)	
А, В	0.1	60	Bentonite	Region-I	~400	Permeability
			(KV1+PHI)	0.5 M		(m/s)
C, D			Bentonite		(For	XCT (pore
			(KV1)		analysis	volume)
E			Bentonite	Region-II	in	ICP-AES
			(KV1)	0.01 M	2018)	(batch solution
F			Bentonite			& pore water)
			(KV1+PHI)			
G			Bentonite	H <sub>2</sub> O	0 (before	Permeability
			(KV1+CH)		reaction)	(m/s)
Н			Bentonite			XCT (pore
			(KV1+CH+PHI)			volume)

表 2-40 透水カラムの変質試験の条件

### 透水試験の結果

# (a) R-I 変質過程の透水係数変化と反応溶液組成

測定した流速は、キャピラリーを通過した液量(ul)とそれに要した時間(s)を数点観測し、 その流速の連続性を確認して透水係数を算出した。バッチ変質反応前と後のカラムについて測定 した結果をそれぞれ図 2-213と図 2-214に示す。結果を集計したものを表 2-41および図 2-215 に示す。



図 2-213 バッチ変質前の各カラム試料の流速測定(R-I)



図 2-214 バッチ変質後の各カラム試料の流速測定(R-I)

Sample ID	Zeol wt.%	充填密度	60℃加熱 開始	60℃加熱 終了	時間 (d)	差圧 (MPa)		流速(ul/s)	透水係数 m/s	透水係数 m/s, initial
KV1+PHI_A	2.495	1.620	2017/5/29	2018/7/27	424	2	.2	0.0405	5.979E-12	7.695E-13
KV1+PHI_B	2.493	1.622	2017/5/29	2018/7/27	424	2	.4	0.5817	7.872E-11	8.295E-13
KV1_C	0.000	1.581	2017/5/29	2018/7/27	424	2	.2	0.0060	8.893E-13	7.845E-13
KV1_D	0.000	1.581	2017/5/29	2018/7/27	424	2	.3	0.0056	7.854E-13	7.945E-13

表 2-41 バッチ変質前後の透水係数測定結果

バッチ浸漬 424 日後において、フィリップサイト添加 KV1 については透水係数の顕著な増大 が観測された。一方で、フィリップサイトが無添加の KV1 については、透水係数の変化はほとん ど認められなかった。これらの違いは、採取して分析したバッチ反応溶液や間隙水の化学組成に おいても見られた(表 2-42、表 2-43)。透水係数が増大したフィリップサイト添加 KV1(A)は無 添加試料よりも Si が多く Al が少ないトレンドを示した(図 2-216)。このフィリップサイト添 加 KV1(A, B)では大きな透水係数の増大があったが、これは系外への Al の溶出と強く関連して いると思われる。透水係数の増大は化学的な変質よりも、X線 CT 分析で後述するが物理的な影 響によると考えられ(例えば微小亀裂生成による水みちの形成など)、間隙水の Si-Al は亀裂から 系外に供給されたと考えられる。無添加 KV1 では間隙水の Al 濃度が非常に高く維持され、局所 的に平衡に達していたことが予測される。今のところ原因を詳細に突き止めることはできないが、 フィリップサイト添加試料では、粒子構造の再配置が起こり、ベントナイト中に亀裂が発生しや すい条件になったことが考えられる。また、溶解によって放出された Si-Al は、モンモリロナイ トの Si/Al よりも大きいことから、間隙内で Si よりも選択的に固相沈澱によって Al は消費され ていると考えられる。しかし、空隙の閉塞につながるような鉱物の沈澱は起きていないと考えら れた。



図 2-215 変質反応前後の透水係数変化(R-I)

Column ID	рН	Si (mM)	AI	Fe	Mg	Са	Na	К	рН, 60degC	SI of PHI(K)
А	12.78	243.44	0.037	0.016	0.004	0.003	206.34	234.54	11.89	4.09
В	12.86	256.86	0.046	0.015	0.004	0.003	243.09	284.57	12.02	3.72
С	12.71	286.17	0.031	0.011	0.004	0.003	232.20	265.47	11.88	4.22
D	12.77	279.58	0.024	0.017	0.004	0.003	230.16	269.59	11.91	4.00

表 2-42 バッチ反応溶液の化学組成

Column ID	рН	Si (mM)	AI	Fe	Mg	Са	Na	К	pH at 60degC	SI of PHI(K)
А	11.30	547.27	0.096	0.034	0.264	3.97	745.38	1049.45	12.67	2.14
В	11.38	829.73	0.141	0.001	0.351	2.15	1145.97	1150.58	12.67	2.80
С	11.47	446.94	2.779	0.055	0.425	3.67	866.28	1018.22	12.79	2.65
D										

表 2-43 間隙水の化学組成



図 2-216 変質反応前後のバッチ溶液組成変化(a: Si vs. Al; b: Al vs. Permeability)

# (b) X線CT測定(R-I 変質後)

KV1-PHI(A, B)と KV1(C)について、ベントナイトを SUS 製カラムから抜き出して、ボクセル 内に固定した状態でナノ X 線 CT 測定を行った。結果を図 2・217 から図 2・219 に示す。フィリ ップサイト添加の KV1 ベントナイト中には低密度領域が随所に見られ、それらはカラムの流路 方向に平行な方向をもった亀裂状の領域と思われる。これに対し、フィリップサイト添加のない KV1 カラムでは低密度領域は均質に存在し、全体に CT 値 (コントラスト)が低い低密度状態を 示しているが、流路方向に平行な成分を示す亀裂状の領域はほとんど見られないことがわかる。 透水係数が増大したフィリップサイト添加ベントナイトは亀裂の生成が起きていたことが原因と 考えられるが、R-I 溶液に対して期待される系のゼオライト過飽和は達成されておらず、ベント ナイト鉱物や添加したフィリップサイトの溶解が卓越する反応過程にとどまっていたと考えられ る。



図 2-217 カラム A(KV1-PHI)のナノ XCT 画像



図 2-218 カラム B (KV1-PHI)のベントナイトのナノ XCT 画像



図 2-219 カラム C (KV1)のベントナイトのナノ XCT 画像

# (c) R-II 変質ベントナイトの透水係数変化

# ・R-IIB 変質前のカラムの透水係数測定

これらの PEEK カラムにおける初期の透水係数はキャピラリー法を用いて一定差圧のもとで 測定した。結果を図 2-220 に示す。ゼオライト添加 KV1 の方が無添加よりもやや大きな透水係 数を示した。しかし R-IIB 溶液の透水係数は純水でのそれと比べると極めて小さく、カラム内の ベントナイトに密度不均質が生じていることから、純水が飽和しているときの空隙よりも局所的 に沈殿が生じるなどして閉塞しているためと考えられた。





透水係数の測定結果をまとめたものを表 2-44 に示す。

カラム №	乾燥固相量(g)	ゼオライト添加 量	CH wt.%	ゼオライト 種	Zeol wt.%	充填密度	溶液	温度(℃)	飽和開始 時刻	60 <sup>°</sup> ℃加熱 開始	差圧 (MPa)	流速 (ul/s)	透水係数 m/s
E	5.4658	0	0.000		0.000	1.599	R-IIB	60	20181111	20181210	3.25	0.000006	5.885E-16
F	5.4681	0	0.000	PHI-KZ	2.239	1.564	R-IIB	60	20181111	20181210	3.25	0.000021	2.060E-15
G	5.4659	0	5.102		0.000	1.599	H2O	60	20181111	20181210	4.75	0.014113	9.651E-13
Н	5.4650	0	5.102	PHI-KZ	2.212	1.563	H2O	60	20181111	20181210	4.75	0.014283	9.767E-13

表 2-44 R-IIB 溶液に対するベントナイトの透水係数の測定結果

#### (d) マイクロ XRD 測定

カラム A, B, C 内のベントナイトの変質状態を、取り出して真空乾燥処理した試料のマイクロ X R D 測定で評価した。結果を以下に示す。

フィリップサイト添加ベントナイトであるカラムA(図 2-221、図 2-222),B(図 2-223、図 2-224)では変質後に透水係数が増大していたが、鉱物組成の変化としては、より透水係数が増大したカラムB試料において、イライトに帰属できるピークが強く出現しており、透水が促進された結果、モンモリロナイトのイライト化が進行していることがわかる。また両試料とも粘土部の方がアルバイトのピークが強くなっており、二次的な長石の沈殿がモンモリロナイトと密接にかかわって存在していることが予想される。一方でフィリップサイト無添加のカラムCではフィリ

ップサイトのピークが顕著であり、アナルサイムも確認できる(図 2-225、図 2-226)。しかしこ れらのゼオライトの生成と、カラム C, D ではほとんど変化しなかった透水係数との関連性を見 出すことができなかった。







V-253



### (e) FESEM-EDS 分析

XRD 分析した試料は純水分散処理を行い、HOPG 基板に定置させ、FESEM-EDS 分析した。 カラム A 試料における測定結果を以下に示す。モンモリロナイトとしては K がやや多く取り込 まれているが(図 2-227、図 2-230、図 2-236)、鉱物組成としては健全性を維持していることが わかる。添加したフィリップサイトにはエッチピットが見られ(図 2-228)、カラム内での溶解が あったことが示唆されるが、フィリップサイトの微細粒子(図 2-229)やファセット結晶(図 2-234、図 2-236、図 2-237)が多く確認でき、種結晶が溶解し、新たな二次鉱物としても生成し ていたと考えられる。XRD ピークでは同定できなかったが、アナルサイム(図 2-231)がアルバイ ト(ALB, 図 2-232、図 2-235)を溶解させて生成している。炭酸塩のドロマイトは安定に存在し ている(図 2-233)。







図 2-228 カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)







図 2-230 カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(Mont)



図 2-231 カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(ANA)



図 2-232 カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(ALB)



図 2-233 カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(Dolomite)



図 2-234 カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)







図 2-236 カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI, Mont)



図 2-237 カラム A 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)

次にカラム B 試料の分析結果を示す。カラム A 試料と同様にモンモリロナイトは K に富む組 成を示す(図 2-238)。二次鉱物として多結晶体のフィリップサイト(図 2-239)とサニディン(図 2-240)が確認できる。しかし種結晶として添加したフィリップサイトは溶解組織を示している(図 2-241)。カラム A 試料でも見られたように、R-I 溶液への長期浸漬ではアルバイトの溶解が顕著 であるが、図 2-242 に見られるように変質鉱物の生成も伴っている。EDS データには下地にな っているアルバイトのバックグラウンドの影響が大きいが、わずかに Ca の検出が認められ、ト バモライトなどの CSH 相と推定された。



図 2-238 カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(K-Mont)



図 2-239 カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)



元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		47.28				ND		
Na K	1.041	0.56	0.33	0.83	Na20	0.76	0.07	0.9376
Mg K	1.253	0.28	0.31	0.77	MgO	0.46	0.03	0.4301
ALK	1.486	9.48	0.72	12.00	AI 203	17.92	0.95	16.9680
Si K	1.739	31.75	1.37	77.22	Si02	67.93	3.06	58.8481
КК	3.312	10.12	0.48	8.84	K20	12.19	0.70	21.7959
Ca K	3.690	0.00	0.25	0.00	Ca0	0.00	0.00	0.0057
Fe K	6.398	0.52	0.37	0.32	Fe203	0.75	0.03	1.0147
合計		100.00		100.00		100.00	4.83	

# 図 2-240 カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(SAD)



図 2-241 カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI-seed)



### 図 2-242 カラム B 試料の FESEM-EDS 分析結果(ALB, unknown CSH phase?)

カラム C 試料の分析結果を示す。K に非常に富む二次鉱物が見られるが、組成からは雲母に相 当する(図 2-243)。カラム A, B 試料同様にアルバイトの溶解が認められるが、カラム C 試料は より強く溶解しているように見える(図 2-244)。またこの試料では二次鉱物として K に富むフ ィリップサイトが多く晶出している。多くは板状から柱状結晶(図 2-245、図 2-247、図 2-248、 図 2-250、図 2-251)であるが、アスペクト比の小さな粒子状の結晶(図 2-246、図 2-249)も 見られる。共存するモンモリロナイトは K に富む(図 2-251)。



図 2-243 カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(Mica)



図 2-244 カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(ALB)







図 2-246 カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)



元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
0		47.74				ND		
NaK	1.041	0.96	0.14	1.44	Na20	1.30	0.31	1.6527
Mg K	1.253	0.26	0.13	0.74	MgO	0.43	0. 08	0.4195
AĪK	1.486	11.37	0.30	14.46	AĪ203	21.48	3.11	20.8480
SiK	1.739	30.60	0.55	74.80	Si02	65.47	8.03	57.1240
KK	3. 312	7.12	0.16	6.25	K20	8.57	1.34	15.7636
CaK	3.690	1.03	0.12	1.76	Ca0	1.43	0.19	2.3565
FeK	6.398	0.92	0.16	0.57	Fe203	1.32	0.12	1.8357
合計		100.00		100.00		100.00	13. 18	



図 2-247 カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)



図 2-248 カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)



図 2-249 カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)



図 2-250 カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(PHI)



図 2-251 カラム C 試料の FESEM-EDS 分析結果(K-Mont, PHI)

以上の結果より、フィリップサイト添加試料にて透水係数が増大した原因はフィリップサイト やアルバイトの溶解が進行したためと考えられるが、そのきっかけはX線CT観察で見られた亀 裂の形成であると考えられる。しかし、透水係数とは無関係にフィリップサイトの新たな生成は 起きており、特に種結晶添加の無かった方が二次鉱物としてのフィリップサイトの生成は顕著で あった。

## (f)X線CT測定(R-IIB, H2O浸漬前)

カラム A~D は SUS 製であり、X線の透過が弱くトモグラフに顕著なアーティファクトが生じたためにベントナイトそのものを抜き出してナノX線 CT 測定をしたが、カラム E~H 本体とフィルターは PEEK 製、フィルタースペーサーは PTFE 製、ボルトはチタン製を採用した。これらを各溶液で飽和させ、飽和過程の通水速度を用いて初期の透水係数を求めた。また飽和後のカラムはX線CT三次元測定装置(Zeiss METROTOM800、図 2-252)によって測定した。初期状態のカラム E, F, G, H の測定結果を図 2-253 から図 2-256 にそれぞれ示す。



図 2-252 X線CT三次元測定装置(Zeiss Metrotom800)







図 2-254 カラムFのX線CT画像







図 2-256 カラムHのX線CT画像

R-IIB 溶液を透水させた試料 (E, F) では入り口近傍の密度 (XCT 画像のコントラストに比例) が不連続に低下していることがわかる。一方で純水を透水させた試料 (G, H) では密度の不均質 は顕著ではなく、入り口近傍に向かって緩やかに低下している。これらのカラムの下流側の PEEK フィルターは、モンモリロナイトの膨潤圧増加によって外部に変形していることがわかる ので、ベントナイト全体の体積はカラムの設計上の体積より増加していると考えられる。これら の各 X 線 CT 画像のコントラストを流路方向に中心部 3 mm 幅を測定し、密度 1.627 でプレスし た乾燥ベントナイト KV1 の X 線 CT 測定画像を元に補正して、密度に変換した。厳密には設定 した密度の 1.56-1.59 よりわずかに下回っており、カラム内のフィルター変形の影響が考えられ る。

得られた密度プロファイルを図 2-257 に示す。透水係数測定後の PEEK カラムは透水させた 溶液と同じ溶液で満たされた PFA 製バッチ反応容器に浸漬した状態にして、60℃恒温槽内に定 置して、変質反応を開始させた。



図 2-257 透水試験後カラム内の密度プロファイル

### ③ 透水カラム試験のまとめ

R-I系の透水カラム試験では、PHI種結晶添加によって逆に透水係数が増大しており、これは 種結晶が粒子構造に影響を与えて亀裂の生成を促進した可能性がある。またPHI無添加では、透 水係数は低い状態を維持しており、種結晶が無くてもR-I溶液との反応で安定に生成するPHIが 寄与して透水係数は不変を維持することが示唆された。

一方で、R-IIB 系の透水カラムでは、カラム内に密度不均質が生じたものは極めて小さな透水 係数を示し、純水系の透水カラム(固相に CH が添加され、間隙水は R-II に近づくと想定)でも 密度不均質が認められるが、R-IIB 系よりは小さなものであり、得られた透水係数も R-I 系の場 合とあまり違いはなかった。以上の透水カラム試験のまとめを表 2-45 に示す。
カ ラム No.	緩衝材 反応系	溶液	乾燥密度 ゼオライ ト添加	変質前後の 透水係数 (m/s) 25℃	二次鉱物	カラム内の 状態
A B	ベントナイト(KV1) 透水カラム	R-I 70℃	1.62 PHI	8E-13 から 8E-11 へと増大	MontのK型 化 ALBの溶解と 新たな ANA,SAD, PHI成長 CSH 相の生成	低密度領域の 存在 流路に平行な 亀裂が多い PHI 種結晶添 加により亀裂 生成が促進?
C D	ベントナイト(KV1) 透水カラム(SUS)		1.58 なし	7.9E-12 から 7.9E-12 へと不変	MontのK型 化と雲母化 ALBの顕著な 溶解 顕著なK-PHI 成長	比較的密度は 均質を維持 亀裂は少ない
E	ベントナイト(KV1) 透水カラム (PEEK)	R-IIB 70℃	1.59 なし	6E·16 (試験開 始時)	(変質反応中)	流路上流側が 低密度化
F	ベントナイト(KV1) 透水カラム (PEEK)		1.56 PHI	2E-15 (試験開 始時)	(変質反応中)	流路上流側が 低密度化
G	ベントナイト(KV1) 透水カラム (PEEK)	H <sub>2</sub> O 70°C	1.59 なし	1E-12 (試験開 始時)	(変質反応中)	流路上流側が やや低密度化
Η	ベントナイト(KV1) 透水カラム (PEEK)		1.56 PHI	1E-12 (試験開 始時)	(変質反応中)	流路上流側が やや低密度化

表 2-45 透水カラムの緩衝材変質反応(まとめ)

## (2) ベントナイト系材料の粒子構造の検討

ベントナイト系材料の化学変質挙動において重要なモンモリロナイトの溶解に関して、モンモ リロナイト粒子密度が増加するに従い、粒子のオーバーラップが発生するため、粒子の露出端面 積が減少し、全粒子の表面積ベースの溶解速度が相対的に遅くなるという傾向がモンテカルロ (MC)シミュレーションによる円板状粒子を仮定した凝集構造の平衡状態の計算から明らかと なった。その円板状粒子同士の近接状態での反応表面積の減少を、密度を元に定式化したところ、 ベントナイト系材料の乾燥密度の変化に応じた実効反応表面積の応答だけでなく、系で平衡状態 にある凝集体の相転移現象も表現できた。平成 30 年度は、試験情報として得られるベントナイ トの変質過程の透水係数の応答、また変質状態にあるベントナイトの微細観察によって明らかと なる粒子構造が、MCモデリングで再現できるかについて数値計算を行った。そこでは、実際の 系に近づけるために、モンモリロナイト相当の円板粒子に加えて他の形状の粒子(たとえば球状 粒子)を共存させた状態において、多粒子凝集構造の平衡状態の計算を行い、さらに粒子凝集に 伴う空隙構造についても検討を行った。

## 1) 緒論

TRU 廃棄物の地層処分における緩衝材領域にはベントナイト系材料が提案されており、高密度に圧縮すると溶解速度が大きく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、ベントナイトの主成分である montmorillonite 粒子のオーバーラップによって、粒子の実効的な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(マスキング効果)。

平成29年度までの研究では、粒子のマスキング効果による溶解速度の減少を説明するために、 montmorillonite 粒子を円板状粒子に近似した Monte Carlo 解析を行ってきた。低密度条件(~ 0.02 Mg/m<sup>3</sup> 程度)においては、粒子間相互作用に四重極ポテンシャルを仮定し、分散状態での montmorillonite 粒子の平衡構造を求めたところ、実際に見られる粘土粒子分散系の面一端構造 を適切に再現した(原環センター,2014)。四重極ポテンシャルは粒子間相互作用の非等方性を表 し、実際に見られる分散系の面一端構造を適切に再現するが、モデルとしての性質上、電気二重 層同士の干渉が生じるような高密度条件では適用できないという問題点がある。そこで、高密度 条件では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 1.2Mg/m<sup>3</sup> 程度までの密度条件における平衡構造を求めた(原環センター, 2015)。また、初期粒子配置の依存性や粒子の多分散性の影響を確認するために高密度条件の平 衡構造の詳細解析を行い、粒子層内部に存在する空隙の幾何学的特性を定量化した。その結果、 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、高密 度条件では粒子の多分散性が実効比端面積に及ぼす影響は小さいことが示唆された(原環センター, 2016)。

また、剛体ポテンシャルを用いた Monte Carlo 解析を低ー中密度条件まで拡張し、四重極ポテ ンシャルを用いた低密度条件の解析結果との比較により、両ポテンシャルによる解析結果が中密 度条件で整合的かどうかを調べた。その結果、両ポテンシャルによる平衡構造は粒子の排除体積 がオーバーラップするような密度条件(0.01~0.05 Mg/m<sup>3</sup>程度)では類似した平衡構造を示すこ とが明らかになった。これは密度増加にともなって円板状粒子の排除体積がオーバーラップし、 取り得る状態数が減少することにより、isotropic 相から nematic 相への相転移(IN 転移)が生 じることが原因であると結論づけられた。また、両ポテンシャルを仮定した平衡構造から算出し た実効比端面積と AFM による montmorillonite 粒子の溶解速度実験の結果から算出した実効比 端面積を比較した結果、両者に良い一致が見られた(原環センター, 2017)。この結果に基づき、 montmorillonite 粒子の実効比端面積と乾燥密度の関係の定式化を行った(原環センター, 2018b)。

以上の研究から、反応サイトである montmorillonite 粒子端面が別の粒子に遮蔽されて実効的 な反応表面積が減少するために、ベントナイトの溶解速度が低下する可能性があることが示唆さ れた。しかしながら、ベントナイトは montmorillonite 以外の silica などの粒子も含まれており、 これらの粒子の存在がベントナイトの溶解性に与える影響について明らかにされていない。そこ で平成 30 年度は、一般的な円板状粒子と球状粒子の混合系における平衡構造を Monte Carlo 解 析により求め、円板状粒子と球状粒子それぞれの濃度変化にともなう平衡構造の変化について検 討を行う。また、円板状粒子が高密度の条件において、球状粒子の添加によって円板状粒子の積 層構造がどのように変化するのかについて明らかにする。さらに、得られた円板状粒子の平衡構 造から montmorillonite を想定した実効比端面積を算出し、球状粒子の存在が montmorillonite 粒子の実効比端面積に与える影響について考察する。

## 2) 円板状粒子と球状粒子の混合系における平衡構造の特徴

円板状粒子と球状粒子の混合系の平衡構造は、円板と球の大きさやそれぞれの混合率(濃度) によって変化することが知られている(Kleshchanok, D. et al., 2010)。また、剛体円板、剛体球 のように幾何学的なエントロピーのみを仮定した場合においても構造の相転移が起きることが明 らかにされている(Zhang, S.-D. et al., 2002)。さらに、剛体円板のみの場合でも密度の変化に より構造の変化がみられ、これは非等方な形状の剛体粒子に関する統計力学(Onsager, L., 1949) によって説明可能である。一般に、希薄条件では円板の配向が制限されない isotropic 相と呼ばれ る構造をとり、密度が増加すると円板がある程度1方向に配向した nematic 相と呼ばれる構造に 転移することが知られている。この isotropic 相から nematic 相への相転移(IN 転移)は、密度 増加にともなって粒子1個当たりの排除体積がオーバーラップし、取り得る状態数が減少するこ とで生じる。このように、円板状粒子のみの場合は isotropic 相や nematic 相を形成するが、球 を添加すると、円板の法線方向に円板が束状のクラスタを形成する columnar 相と呼ばれる構造 に転移することがある。このクラスタ形成の原因は、図 2・258 に示されるような枯渇効果による ものであると考えられている。枯渇効果とは、コロイドなどの粒子が分散している溶液に高分子 などを添加した際に生じる作用として知られており、球を添加した場合は本効果により円板状粒 子のクラスタが形成されると考えられる。



図 2-258 枯渇効果によるクラスタ形成の概要

3) 解析方法

#### 1 解析の概要

Monte Carlo 法は、ある統計集団の微視的状態を出現確率に応じて乱数により生成させて平衡 構造を求める手法であり、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(神山・ 佐藤, 1997),(上田, 2003)。1成分系の構造解析に関しては、例えば、球状粒子のような等方的 な粒子間ポテンシャルを有するような系において数多く行われている。円板状粒子(platelet)の ような非等方的な粒子間ポテンシャルを有するような系においても平衡構造の解析が行われてき た(原環センター, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018b)。本研究では、剛体ポテンシャルを仮定した 2成分混合系(球-円板混合系)についての平衡構造の解析を行った。

#### 2 解析条件

図 2-259 に、本解析で仮定した円板状粒子と球状粒子の概要を示す。円板状粒子においては、 厚みのない円板 (platelet) を仮定し、直径 $\sigma$ は常に一定とした。ただし、実効比端面積などの緒 量を算出する際は円板状粒子を直径 $\sigma$ =450nm、厚さ d=1nm を有する単分散の montmorillonite 粒子と仮定して計算を行った。また球状粒子においては、円板の直径 $\sigma$ を一定とし、球一円板直 径比 $\sigma'/\sigma$ というパラメータを定めることで球の大きさを表した。

円板状粒子が低ー中密度の条件では、円板状粒子の粒子数 N=400 として解析を行った。計算 領域は全ての方向に周期境界を設定した体積 Vの立方体を仮定し、密度条件に応じて計算領域の 大きさを変化させて解析を行った。円板状粒子が高密度の場合には、計算領域の一辺の大きさを 粒子直径の3倍に固定した立方体とし、密度条件に応じて粒子数を変化させて解析を行った。

初期条件は一様乱数を用い円板の位置ベクトルと法線ベクトル、および球の位置ベクトルを与 え、交差判定により粒子同士がオーバーラップしないように配置した。円板が高密度の場合は粒 子が取り得る状態数が少なくなり粒子をランダムに配置することが困難になるため、円板の法線 ベクトルに制限を設けることで円板を予め1方向に配向させて初期条件を設定した。Monte Carlo 解析では粒子の位置及び姿勢(球の場合は位置のみ)を乱数によって更新し、Metropolisの方法に 基づく推移確率の計算により推移後の状態を求めた。本解析では、1 並進あたりの最大移動量 $\Delta r$ =0.02 $\sigma$ 、法線ベクトルの各成分の変化量 $\Delta v$ =0.02 とした。

剛体ポテンシャルを仮定した解析では、粒子が交差しない場合のエネルギー差は 0、交差した 場合のエネルギー差は無限大となるため、系全体のエネルギーをモニタリングすることができな い。過去の研究では、粒子層内の空隙の特性量を評価することにより平衡判定を行い、Monte Carlo step が 600 万回程度で平衡構造と判定されることが報告されている(原環センター, 2016)。 したがって、本解析ではさらにその 10 倍の Monte Carlo step が 6000 万回に達した場合を平衡 構造と判定した。



図 2-259 円板状粒子と球状粒子

#### ③ 交差判定

本解析では2粒子間(円板-円板、球-円板、球-球)の相対位置に関する幾何学的な計算か ら交差判定を行い、交差と判定された場合に過大なポテンシャルエネルギーを作用させることに より剛体ポテンシャルを導入した。以下に円板-円板、球-円板、球-球、それぞれの交差判定 について示す。

## (a) 交差判定(円板-円板)

図 2-260 のように、厚みのない 2 つの円板状粒子の中心座標の位置ベクトルをそれぞれ p お よび q、粒子の法線ベクトルをそれぞれ m および n とする。それぞれの円板が含まれる平面を考 え、その交線を L とすると、交線 L の方向ベクトル e は次式で与えられる。

$$e = m \times n$$
 or  $(e_x, e_y, e_z) = (m_y n_z - m_z n_y, m_z n_x - m_x n_z, m_x n_y - m_y n_x)$   $\exists z - 1$ 

ただし *e*は単位ベクトルではない。また各円板を含む 2 つの平面の方程式はそれぞれ次式で与えられる。

ここで dmおよび dnは定数である。 dmおよび dnは、それぞれの円板の中心が平面に含まれるこ とから次のように求めることができる。



図 2-260 2つの円板状粒子の位置関係

次に、交線 L上の任意の点の位置ベクトル sを求める。点 sには任意性があり、例えば点 sが x-y 平面に存在すると仮定すると、式・2~式・5から位置ベクトル 8の各成分はそれぞれ次のように 求められる。

$$s_{x} = \frac{d_{m}n_{y} - d_{n}m_{y}}{m_{x}n_{y} - m_{y}n_{x}} = \frac{1}{e_{z}} \left( d_{m}n_{y} - d_{n}m_{y} \right)$$

$$\vec{x} - 6$$

$$s_{y} = \frac{d_{m}n_{x} - d_{n}m_{x}}{-(m_{x}n_{y} - m_{y}n_{x})} = -\frac{1}{e_{z}}(d_{m}n_{x} - d_{n}m_{x})$$

$$\vec{x} - 7$$

点 *s* が *x*−*y* 平面に存在しない場合 (*e*<sub>z</sub>=0) は *s*<sub>y</sub>=0 として、

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

$$\vec{x} - 9$$

 $\mathbf{2}$ 

さらに、*ey*=0および *ez*=0の場合は、

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

として任意の点 *s*を求めることができる。*ex、ey*および *ez*が全て 0 の場合は 2 つの円板は平行で あり、交線は存在しない。次に、*s*=(*sx*, *sy*, *sz*)および *e*=(*ex*, *ey*, *ez*)を用いて交線 *L*のパラメータ 表示を行う。点 *s*を始点とした場合、交線 *L*上の任意の点の位置ベクトル *x*=(*x*, *y*, *z*) は次式で表 される。

$$\mathbf{x} = \mathbf{s} + t\mathbf{e},$$
 or  $(x, y, z) = (s_x + te_x, s_y + te_y, s_z + te_z)$   $\mathbb{R}^- 11$ 

ここで t は任意の定数である。片方の円板の中心 p から交線 L 上の任意の点に向かうベクトル s+ te - p が交線 L の方向ベクトル e と直交した場合、そのベクトルが点 p から下ろした垂線の足 vを表す。したがって 2 つのベクトルの内積からベクトル v が次のように表される。

円板の中心 *p*と垂線の足 *v*の間の距離が円板半径 *R*よりも小さければ、交線 *L*と円板 *p*の表面 は交わらない。したがって次式の条件が満たされれば、少なくとも 2 つの円板の交差は起こり得 ないということがわかる。

同じように、もう1つの円板中心qから下ろした垂線の足をwとすると、ベクトルwは次式で表される。

式(3.13)と同様に、円板 qが交線 Lと交差しない条件は次のようになる。

$$q - w > R$$
  $\exists t = 15$ 

2つの円板に対して、式-13および式-15の両方の条件を満たさなかった場合は、交差が起こり 得る。各円板が交線 *L* と交差する範囲は、交線 *L* 上のそれぞれ次の範囲である。

したがって、式・16 および式・17 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 つの円板が交差すると判定される。

## (b) 交差判定(球-円板)

図 2-261 のように厚みのない円板状粒子の中心座標を *p*、法線ベクトルを *m* とし、球状粒子の中心座標を *q*とする。また、円板の半径を *R*、球の半径を *R*とする。 円板を含む平面の方程式は次式で与えられる。

ここで *d*m は定数である。 *d*m は、円板の中心が平面に含まれることから次のように求めることが できる。

$$d_m = m_x p_x + m_v p_v + m_z p_z \qquad \qquad \exists \cdot 19$$

次に、円板を含む平面をaとして、球の中心qから平面aに下した垂線の長さlは次式で表される。

$$l = \frac{|\boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{q} - \boldsymbol{d}_{\boldsymbol{m}}|}{|\boldsymbol{m}|}$$
  $\vec{\mathbf{x}} \cdot 20$ 

またこの垂線の足の座標を sとすると、sは次のように求められる。

(I) 球が平面 a に対して法線ベクトルの向きと同じ側にある場合(図 2-261 参照)

$$s = q - dm$$

(II) 球が平面 a に対して法線ベクトルの向きと反対側にある場合(図 2-262 参照)

$$s = q + dm$$



図 2-262 球が平面 a に対して法線ベクトルの向きと反対側にある場合の円板状粒子と球状粒子の位置関係

 式-21

式-22

球の中心 qと垂線の足 sの間の距離 1 が球の半径 R'より大きければ、球と平面 a は交わらない。 したがって次式の条件が満たされれば、少なくとも球と円板の交差は起こり得ないということが わかる。

l > R'

円板と球に対して、式-23の条件を満たさなかった場合、球と平面 a は交わり、球と円板の交差 は起こり得る。この場合、球と平面 a が交わって出来る円の中心の座標は s になっており、この 円の半径 r は次式のように表される。

この円と円板が交差する条件は次のようになる。

式-25の条件が満たされた場合、円板と球が交差すると判定される。

## (c) 交差判定(球-球)

 $|\mathbf{n}-\mathbf{s}| < R+r$ 

2つの球状粒子の中心座標をそれぞれ p および q、半径を R とすると 2 つの球が交差する条件 は次のようになる。

式-26の条件が満たされた場合、円板と球が交差すると判定される。

## ④ 遮蔽領域のモデル化

Monte Carlo 解析によって得られた円板状粒子の平衡構造から montmorillonite 粒子の実効比 端面積の算出を行う。そのために、他の粒子によって遮蔽される円板状粒子端部の領域を、幾何 学モデルを用いて判別する。本解析では遮蔽する粒子と遮蔽される粒子を判別せず、全ての粒子 の端部から別の粒子の表面へ下ろした垂線の長さがある値以下であれば、その端部は遮蔽されて いると判別するモデルを用いた。なお、円板状粒子同士による遮蔽のみを考慮しており、球状粒 子による円板状粒子端部の遮蔽は考慮していない。以下に、遮蔽領域の計算に関する具体的な手 順を示す。

図 2-263 のように 2 つの円板を考える。各円板の中心座標の位置ベクトルをそれぞれ p およ び q、法線ベクトルを m および n とする。式-2~式-5 で示したように、それぞれの円板を含む 平面の方程式はそれぞれ次のように与えられる。

$$m_x x + m_y y + m_z z = m_x p_x + m_y p_y + m_z p_z \qquad \exists z = 2$$

$$n_x x + n_y y + n_z z = n_x q_x + n_y q_y + n_z q_z$$

ここで、片方の円板中心 pから外縁に向かう任意の始点ベクトル  $k=(k_x, k_y, k_z)$ を定義する。 この始点ベクトル kの x座標 kxを強制的に0とおくと、法線ベクトル mと垂直である条件から

7

式-28

## 3

式-25

## 式-23

次式が得られる。

$$(k_x, k_y, k_z) = \left(0, -\frac{m_z}{m_y} \frac{1}{\sqrt{1 + m_z^2/m_y^2}}, \frac{1}{\sqrt{1 + m_z^2/m_y^2}}\right)$$
  $\overrightarrow{x} \cdot 29$ 

ただし法線ベクトル mの y成分 my=0 である場合には、支点ベクトル kを次のようにおく。

$$(k_x, k_y, k_z) = \left(-\frac{m_z}{m_x}\frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_x^2}}, 0 \frac{1}{\sqrt{1+m_z^2/m_x^2}}\right)$$
  $\vec{x} - 30$ 

次に、図 2-263 に示すように、円板 pの外縁上でベクトルを微小角度 $\Delta \varphi$ (=1deg.) ずつ回転させる。回転角度が $\varphi$ に達した場合の外縁ベクトル  $u=(u_x, u_y, u_z)$ の各成分は以下のようになる。

$$u_z = a \left[ k_z \cos \varphi + \left( m_x k_y - m_y k_z \right) \sin \varphi \right]$$
   
  $\exists t - 33$ 

ここで  $a = \sigma/2$  である。外縁ベクトル u から円板 q が存在する平面への垂線の足の座標  $w = (w_x, w_y, w_z)$ の各成分は、式-28 で示した平面の方程式を用いて次のように与えられる。

$$w_{x} = u_{x} + n_{x} \left( n_{x} q_{x} + n_{y} q_{y} + n_{z} q_{z} - n_{x} u_{x} - n_{y} u_{y} - n_{z} u_{z} \right)$$
  $\exists 4$ 

$$w_{y} = u_{y} + n_{y} \left( n_{x} q_{x} + n_{y} q_{y} + n_{z} q_{z} - n_{x} u_{x} - n_{y} u_{y} - n_{z} u_{z} \right)$$
  $\exists 5$ 

$$w_{z} = u_{z} + n_{z} \left( n_{x} q_{x} + n_{y} q_{y} + n_{z} q_{z} - n_{x} u_{x} - n_{y} u_{y} - n_{z} u_{z} \right)$$
  $\exists -36$ 

この垂線の足の座標 w と円板 q の中心との距離を計算し、距離が円板の半径 a 以上であれば垂線の足は円板 q の表面上に存在しないと判定され、この場合、遮蔽候補からは除外する。一方、距離が半径 a 以下であれば垂線の足は円板 q の表面上に存在することになり、この場合は垂線の足と端部の座標間の距離(図の太線部)を求める。この距離が解析条件で設定した遮蔽パラメータ $\delta$  以下であれば、この外縁は遮蔽されていると判定する。

以上の計算方法により、全ての円板状粒子の端部において、他の粒子に遮蔽されている領域を 同定し、その面積を算出する。先に述べたように、Monte Carlo 解析は厚みのない円板 (platelet) を想定しているので、この過程において実際の montmorillonite 粒子の厚さ *d*=1nm を計算に導 入し、面積の算出を行う。得られた面積を montmorillonite 粒子の乾燥密度当たりに換算し、実 効比端面積を算出する。



## ⑤ 任意断面における2次元粒子構造の抽出

Monte Carlo 解析で得られた 3 次元粒子構造について粒子構造をより観察しやすくするため、 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 2-264 および図 2-265 に Monte Carlo 解析により得られた円板状粒子と球状粒子の混合系における平衡構造から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(球につ いては位置のみ)を用いて、粒子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p(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400× 400のセルに分割して存在関数をマッピングした。図 2・265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クラスタ構造が判別しやすいことがわかる。



図 2-264 3 次元平衡構造(円板無次元数密) 図 2-265 2 次元粒子構造の抽出例(粒子存) 度  $N\sigma^{3}/V=4.0$ 、球充填率 $\phi=0.15$ 、直径比  $\sigma'/\sigma = 0.20$ )



在関数  $\rho(x, y)$  の分布)

4) 解析結果

## 円板状粒子が低ー中密度の条件における解析結果

本研究では、一般的な円板状粒子と球状粒子の混合系における平衡構造を Monte Carlo 解析に

より求め、それぞれの粒子の濃度変化による構造変化についての考察を行った。図 2-266~図 2-271 に、円板の密度が比較的小さい条件(無次元数密度 No<sup>3</sup>/V=3.0、6.0)において、球-円板 の直径比o<sup>1</sup>/o、球の充填率 Øをそれぞれ変化させて行った解析結果を示す。

まず、直径の小さい球を添加した場合(直径比 $\sigma'\sigma$ =0.20)について考察する。図 2-266に、密度が小さい条件(無次元数密度  $N\sigma^3/V$ =3.0)の円板に球を添加した場合の平衡構造を示す。球を少量添加した条件(充填率  $\phi$ =0.01)では、円板、球ともに均質・等方的な構造がみられ、isotropic相を形成している。一方、添加する球を多くした充填率  $\phi$ =0.05の条件では、円板状粒子のクラスタ化が生じていることがわかる。さらに多くの球を添加した条件(充填率  $\phi$ =0.15)の条件では、より明瞭な円板クラスタが観察されることから、円板状粒子は columnar 相に転移していると推察される。この条件では球は円板クラスタの外側に押し出されて分布していることから、このクラスタ化は(2) 2)節で述べたように枯渇効果が原因であると考えられる。

図 2-267 に、単体で nematic 相を形成するような中密度条件(無次元数密度  $N\sigma^3/V=6.0$ )の 円板状粒子に直径の小さい球(直径比 $\sigma'\sigma=0.20$ )を添加した場合の平衡構造を示す。図 2-266 と 図 2-267 では球の大きさが異なっているように見えるが、これは計算領域の大きさに違いがある ためで、実際の球ー円板の直径比は同じ条件である。球の充填率が小さい条件(充填率 $\phi=0.01$ ) では、円板は1方向に配向して nematic 相を形成しており、球は円板の間隙に等方的に分布して いる。この密度条件でさらに球を添加していくと、低密度条件の結果と同様に、球の充填率 $\phi=0.05$ の条件でクラスタの形成が生じ始め、球の充填率 $\phi=0.15$ では、明瞭な円板クラスタが観察され る。

図 2-268~図 2-271 に、低ー中密度条件の円板に直径の大きい球(直径 σ'/σ=0.252、0.40)を 添加した場合の平衡構造を示す。いずれの解析結果においても図 2-266 および図 2-267 で示し た直径の小さい球の場合の結果と同様の傾向がみられ、球の添加にともなって円板クラスタの形 成が促進されることがわかる。しかしながら、球の直径が大きくなるほど円板の columnar 相へ の転移が生じにくくなっていることがわかる。以上の結果から、円板のクラスタ化には球の大き さと充填率の両方が影響を及ぼしていると推察される。





(a) 球の充填率*ϕ* =0.15





(b) 球の充填率*ϕ* =0.05





(c) 球の充填率*ϕ*=0.01

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-266 円板状粒子が低ー中密度の条件における Monte Carlo 解析結果(直径比 σ'/σ= 0.20、 円板の無次元数密度 N σ<sup>3</sup>/V=3.0)



(a) 球の充填率*ϕ* =0.15





(b) 球の充填率*ϕ* =0.05



(c) 球の充填率*ϕ* =0.01

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-267 円板状粒子が低ー中密度の条件における Monte Carlo 解析結果(直径比 $\sigma'/\sigma$ =0.20、 円板の無次元数密度  $N\sigma^3/V$ =6.0)





(a) 球の充填率*ϕ* =0.15





(b) 球の充填率*ϕ* =0.05



(c) 球の充填率*ϕ* =0.01

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-268 円板状粒子が低ー中密度の条件における Monte Carlo 解析結果(直径比 $\sigma'/\sigma$ =0.252、 円板の無次元数密度  $N\sigma^3/V$ =3.0)





(a) 球の充填率*ϕ* =0.15





(b) 球の充填率*ϕ* =0.05





(c) 球の充填率*ϕ* =0.01

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-269 円板状粒子が低ー中密度の条件における Monte Carlo 解析結果(直径比 $\sigma'/\sigma$ =0.252、 円板の無次元数密度  $N\sigma^3/V$ =6.0)





(a) 球の充填率*ϕ* =0.15





(b) 球の充填率*ϕ* =0.05





(c) 球の充填率*ϕ* =0.01

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-270 円板状粒子が低ー中密度の条件における Monte Carlo 解析結果(直径比 $\sigma'/\sigma$ =0.40、 円板の無次元数密度  $N\sigma^3/V$ =3.0)





(a) 球の充填率*ϕ* =0.15





(b) 球の充填率*ϕ* =0.05





(c) 球の充填率*ϕ* =0.01

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-271 円板状粒子が低ー中密度の条件における Monte Carlo 解析結果(直径比 $\sigma'/\sigma$ =0.40、 円板の無次元数密度  $N\sigma^3/V$ =6.0)

## 2 phase diagram

前節では直径比 $\sigma'\sigma$ =0.20、0.252、0.40のそれぞれの場合において、円板の無次元数密度 $N\sigma^{3}/V$ =3.0、6.0、球の充填率 $\phi$ =0.01,0.05,0.15という限られた条件での解析結果を示した。本節では それら以外の条件での解析結果も含めて、Monte Carlo 解析により得られた平衡構造に基づいて 相状態(isotropic 相、nematic 相、columnar 相)を定性的に判定し、phase diagram を作成し た。

図 2-272 に、異なる球一円板直径比の条件における phase diagram を示す。図より、円板の 無次元数密度が  $N\sigma^3/V=4.0$  以下では球の添加にともなって IC 転移(isotropic 相から columnar 相への転移)が発生しており、円板の無次元数密度が  $N\sigma^3/V=4.0$  以上では NC 転移(nematic 相から columnar 相への転移)が発生しているということがわかる。また、columnar 相とその他 の相(isotropic 相と nematic 相)を分ける境界線が右下がりの曲線になっていることから、円板 の無次元数密度が大きいほど少量の球の添加で columnar 相へ転移すると考えられる。

直径比*σ′/σ*=0.20、0.252、0.40のそれぞれの条件における phase diagram を比較すると、直径 比が大きくなるにつれて、columnar 相とその他の相(isotropic 相と nematic 相)を分ける境界 線が上に移動していることがわかる。この結果から、大きな球を添加する場合には columnar 相 への転移に関して、より多くの球が必要であることが示唆される。



図 2-272 円板状粒子と球状粒子の混合系における平衡構造の phase diagram

## ③ 円板状粒子が高密度の条件における解析結果

図 2-273~図 2-282 に、円板の密度が大きい条件(円板の無次元数密度  $N\sigma^3/V=10$ 、30、50、100)において、直径比 $\sigma'\sigma$ 、球の充填率  $\phi$  をそれぞれ変化させて行った解析結果を示す。円板の密度が大きくなると、円板が低ー中密度の条件(4)①節参照)のような大きな球を高充填率で添加することができないため、球の直径が小さく希薄な条件(直径比 $\sigma'\sigma=0.06$ 、0.10、球の充填率  $\phi=0$ , 0.005、0.01)のみで解析を行った。また(2)3)節で述べたように、円板の密度が大きくなると、一様乱数を用いたランダムな初期配置が困難であるため、円板の配置に角度制限を設け、あらかじめ粒子を1方向に配向させて初期状態を設定した。しかしながら、円板、球ともに高密度の条件(円板の無次元数密度  $N\sigma^3/V=100$ 、直径比 $\sigma'\sigma=0.10$ )では、円板状粒子の初期配置に角度制限を設けても、粒子の初期配置を与えることが困難であったため、平衡構造を算出することができなかった。

図 2-273 および図 2-274 に円板状粒子のみを仮定した高密度条件の平衡構造について示す。 図に示されるように、いずれの密度条件においても円板が1方向に配向しており、nematic 相を 形成していることがわかる。また、円板の無次元数密度が大きいほど、円板の積層構造が卓越し ている様子が確認される。

図 2-275 および図 2-276 は直径比σ//σ=0.06の条件において、少量の球を添加した場合(充填 率φ=0.005)の平衡構造を示している。図より、直径の小さい球を少量添加したにもかかわらず、 円板状粒子の構造は大きく変化することがわかる。解析結果から、球を避けるように円板が凝集 しクラスタを形成することで、大きな空隙構造が生じていることが確認される。図 2-277 および 図 2-278 は、さらに多くの球を添加した球の充填率φ=0.01の条件における解析結果を示してお り、充填率φ=0.005の条件と比較して円板がより凝集し、大きな空隙構造が多数形成されること が確認できる。これは(2) 2)節で説明したように、平衡構造に近づくにつれて円板同士の間隙に存 在していた球が円板間から排除され、円板が枯渇凝集したためだと考えられる。

図 2-279~図 2-282 は、球-円板直径比σ/σ=0.10の条件における解析結果を示している。本 条件のように比較的大きな球を添加した場合でも同様の傾向が見られ、円板がクラスタを形成し、 空隙が生じている様子が確認される。しかしながら球の個数が減少した影響で、空隙の個数自体 は減少していることがわかる。このように、円板が高密度の条件では、少量の球の添加により内 部の空隙構造が大きく変化することが明らかになった。





(b) 円板の無次元数密度  $N\sigma^{3}/V$  = 30

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-273 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(円板のみ)その1







(b) 円板の無次元数密度  $N\sigma^{3/V}$ = 100

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-274 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(円板のみ)その2





(b) 円板の無次元数密度  $N\sigma^{3}/V$  = 30

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-275 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(球一円板直径比♂/σ= 0.06、球の充填率φ=0.005) その 1





(b) 円板の無次元数密度  $N\sigma^{3}/V$ = 100

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-276 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(球一円板直径比 σ'/σ= 0.06、球の充填率 φ=0.005) その 2





(b) 円板の無次元数密度  $N\sigma^{3}/V$ = 30

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-277 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(球一円板直径比♂/σ= 0.06、球の充填率φ=0.01) その 1





(b) 円板の無次元数密度  $N\sigma^{3}/V$  = 100

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-278 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(球一円板直径比♂/σ= 0.06、球の充填率φ=0.01) その 2





(b) 円板の無次元数密度  $N\sigma^{3}/V$ = 30

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-279 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(球一円板直径比♂/σ= 0.10、球の充填率φ=0.005) その 1



(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-280 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(球一円板直径比♂/σ= 0.10、球の充填率φ=0.005) その 2





(b) 円板の無次元数密度  $N\sigma^{3}/V$ = 30

(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

図 2-281 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(球一円板直径比 σ'/σ= 0.10、球の充填率 φ= 0.01) その 1



(I) 3 次元平衡構造

(II) 2 次元断面構造

## 図 2-282 円板状粒子が高密度の条件における Monte Carlo 解析結果(球-円板直径比 σ'/σ= 0.10、球の充填率 φ=0.01) その 2

## ④ 実効比端面積の評価

前節で示した円板状粒子が高密度の条件において、Monte Carlo 解析によって得られた平衡構造から粒子の実効比端面積を算出するために、3)3)④節で示した遮蔽モデルを用いて円板状粒子の遮蔽領域(他粒子によって遮蔽される粒子端部の領域)を抽出した。計算に用いたパラメータは遮蔽距離 $\delta$ を円板直径 $\sigma$ で無次元化した遮蔽パラメータ $\delta$ / $\sigma$ であり、本解析ではAFMによるmontmorillonite 粒子の溶解速度実験の結果(Terada, K. et al., 2018)から算出した実効比端面積と良い一致が見られた $\delta$ / $\sigma$ =0.08の値を採用した。また、抽出された遮蔽領域を除外した粒子端部の単位質量当たりの面積である実効比端面積(Effective Edge Surface Area; Effective ESA)を計算した。円板の密度が小さく十分な希薄な条件では、粒子同士が互いに干渉しないため遮蔽領域は存在しないと考えられる。したがって、希薄極限における実効比端面積は次式によって求められる。

$$(\text{EffectiveESA}) = \frac{N\pi\sigma d}{N\rho_p \frac{\pi\sigma^2}{4}d} = \frac{4}{\rho_p \sigma}$$

$$\vec{\mathbf{x}} \cdot 37$$

上式に montmorillonite の物性(密度 $\rho_p$ =2400kg/m<sup>3</sup>、直径 $\sigma$ =450nm)を代入すると、希薄極限における実効比端面積の理論値 3.7m<sup>2</sup>/g が得られる。

図 2-283 に、球ー円板直径比 $\sigma'\sigma$ = 0.06 および $\sigma'\sigma$ = 0.10 のそれぞれの場合において、円板の み、球の充填率 $\phi$ =0.005 および $\phi$ = 0.01 の計 3 条件に関する乾燥密度(dry density)と実効比端 面積(Effective ESA)の関係を示す。図 2-283 に示されるように、全ての条件において実効比 端面積は円板の密度の増加にともなって減少しており、特に乾燥密度 0.1~0.5Mg/m<sup>3</sup>付近におい て急激な減少がみられる。また、球を添加した場合の実効比端面積は、円板のみの実効比端面積 と比較してほとんど変化していないことがわかる。

より詳細な比較を行うために、図 2-284 に円板状粒子の希薄な条件のみを拡大した乾燥密度と 実効比端面積の関係を示す。図 2-284 より、球ー円板直径比 $\sigma'\sigma$ =0.06、0.10の両結果において、 乾燥密度 $\rho$ =0.042Mg/m<sup>3</sup> (無次元数密度  $N\sigma^{3}/V$ =10)では、球を添加したことによって実効比端 面積が若干減少していることがわかる。これは球の添加によって円板がクラスタ化するため、円 板同士の距離が狭くなり、遮蔽と判定される領域が大きくなったことが原因であると考えられる。 また、乾燥密度 $\rho$ =0.126Mg/m<sup>3</sup> (無次元数密度  $N\sigma^{3}/V$ =30)以上の条件では、球を添加した場合 の実効比端面積は円板のみの場合とほとんど同じ値となり、粒子の大きさにもほとんど依存しな いことがわかる。これは円板の密度が大きくなると円板同士が接近するため、球の添加の有無に かかわらず、遮蔽と判定される部分の領域が大きくなるためだと考えられる。図 2-283 および図 2-284 より、全ての条件において円板のみの場合の実効比端面積と球を添加した場合の実効比端 面積にはほとんど差が見られないことから、本解析条件の範囲内では montmorillonite 粒子の実 効比端面積に対する球状粒子の添加の影響は小さいと考えられる。







図 2-284 円板状粒子が希薄な条件における乾燥密度と実効比端面積の関係

## 5) 結論

円板状粒子-球形粒子混合系の平衡構造に関する Monte Carlo 解析を行った。円板が低-中密 度条件の場合は、添加する球の直径および充填率を変化させて構造解析を行い、phase diagram を作成した。また、円板が高密度条件の場合は、Monte Carlo 解析により求めた平衡構造から、 円板状粒子を montmorillonite と想定して実効比端面積を算出し、円板のみの場合の実効比端面 積との比較を行った。

低ー中密度条件の球ー円板混合系の Monte Carlo 解析から、球を添加することにより isotropic 相や nematic 相を形成していた円板が columnar 相に相転移する様子が確認された。また各条件 の平衡構造に基づいて作成した phase diagram から、円板の密度が大きいほど少量の球の添加で columnar 相になること、大きな球の場合はより多くの球を添加しないと columnar 相にならな いことがわかった。

高密度条件の円板では、球の添加によって円板がクラスタを形成し、球の存在する領域に空隙 構造が発達する様子が確認された。また、Monte Carlo 解析により得られた平衡構造から、円板 状粒子を montmorillonite と想定して実効比端面積を算出し、円板のみの場合と比較した。その 結果、球の添加によって円板の実効比端面積はほとんど変化しないことがわかった。したがって 本解析条件の範囲内では、montmorillonite の実効比端面積は球状粒子の添加の影響をほとんど 受けず、円板の密度条件のみによって決定されると考えられる。しかしながら少量の球状粒子の 存在によって空隙構造は大きく変化するため、透水性や物質移動には大きな影響を及ぼし得ると 推察される。以上の結果は実際の TRU 廃棄物処分における緩衝材の長期的な性状予測を考える 上で重要な結果であると考えられる。

## (3) モデルの振る舞いの確認

ベントナイトの Region-II 系の変質過程においては、Region-I 環境のような二次鉱物生成過程 と同様ではない可能性が示唆された。Region-II においても含まれる Na 成分や、モンモリロナイ ト近傍(ないしはモンモリロナイト内部)に生成するポルトランダイトの生成が関与して Ca ゼ オライトを生成するものと考えられた。

そこでここでは、Region-II 環境でポルトランダイトが生成するのか、Ca系の鉱物が生成するのか、といった傾向について検討した。

#### 1) バッチ計算

KP モンモリロナイトに CH 溶液(Ca 2.85mM)を浸漬させたとき、モンモリロナイトは Ca のイオン交換だけでなく、Ca(OH)<sub>2</sub>の生成が観察された。そこで、モンモリロナイトのバッチ計 算を行って確認する。計算には PHREEQC (Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. 1999)を用い、 熱力学データベースは JNC-TDB.TRU(Randolph C. Arthur et al., 2005.)を基本として C-S-H ゲルの熱力学データとして A.Atkinson(A.Atkinson et al., 1991.)によるデータを使用した。

計算条件を表 2-46 に示す。なお、ここでは、モンモリロナイトについて反応速度ではなく瞬 時平衡を仮定した。

	固相	液相	
試驗	KP 0.1 (σ)	10.0 (ml)	
H. 44074		(Ca 2.85mM)	
斗筲	モンモリロナイト Na-Mont	Co 2 85mM	
口 <del>开</del>	0.0272 (mol/L)	0a 2.0011111	

表 2-46 バッチ反応計算条件

平衡計算後の液相組成、固相濃度と、このときの主な固相の飽和指数は、次のように求められた。この結果から、平衡状態ではポルトランダイト(Ca(OH)<sub>2</sub>)の飽和指数は負の値であり生成が起こらないことがわかる。なお、CASH やトバモライトや CSH については飽和指数が正の値であり平衡状態で沈殿の可能性がある。

	組成 (mol/l)				
	初期	平衡後			
温度	25	°C			
pH	11.70	11.60			
Na	0	7.91E-5			
К	0	0			
Ca	2.85E-3	2.85E-3			
Mg	0	7.91E-5			
С	0	0			
S	0	0			
Cl	0	0			
Al	0	4.00E-4			
Si	0	9.59E-4			

表 2-47 平衡計算後の液相組成

表 2-48 平衡計算後の固相濃度

濃度(mol/L_water)		
差分 *		
-2.40E-4		
2		

\* 差分;+は沈殿、--は溶解。

鉱物		飽和指数 (SI)
ポルトランダイト	PORTLAN	-2.26
トバモライト	TOBERMOR	7.58
C-S-H ゲル	CSH(1.8)	0.15
	CSH(1.5)	0.57
	CSH(1.3)	0.84
	CSH(1.1)	1.05
	CSH(1.0)	1.08
	CSH(0.9)	0.99
	CSH(0.833)	0.79
	C3ASH4	1.56
	C4AH13	-4.26
	C4AH19	-4.24
ブルーサイト	BRUCITE	2.46
カルセドニ	CHALCEDO	-1.37
石英	QUARTZ	-1.08
アナルサイム	ANALCIM1	-1.23
セピオライト	SEPIOLIT	15.52
ローモンタイト	LAUMONTI	3.30
カリ長石	K-FELDSP	-
ハイドロタルサイト	HYDROTAL	17.19
イライト	ILLITE	-
ヒューランダイト	HEULANDI	-
カリノプチャライト	CLINOP_a	-
79777¤74 F	CLINOP_d	-
フィリップサイト	PHILLI_a	-
ノイソツノリイト	PHILLI_d	-
Na 型モンモリロナイト	Na-Mont	0.0
Ca 型モンモリロナイト	Ca-Mont	0.86
K 型モンモリロナイト	K-Mont	-
Mg 型モンモリロナイト	Mg-Mont	0.67
* 網掛けは負の値。		

表 2-49 平衡計算後の固相の飽和指数

ここで、ポルトランダイト (Ca(OH)<sub>2</sub>)の生成を確認するため計算条件を変えて計算を行った。 計算ケースを表 2-50 に示す。
計算ケース	初期固相	
1	モンモリロナイトのみ	ポルトランダイトの溶解度を下げ、沈殿を考慮 する(沈殿する飽和指数として SI=-2.5)
2	モンモリロナイトのみ	ポルトランダイトの溶解度を下げ、沈殿を考慮 する(沈殿する飽和指数として SI=-4.0)
3	モンモリロナイトのみ	Ca 型化モンモリロナイトの沈殿を考慮
4	モンモリロナイトのみ	陽イオン交換考慮

表 2-50 バッチ反応計算ケース

計算ケース4における交換性陽イオン組成は、第2次TRUレポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構,2005a)より次の値を使用する。

	NaZ	51.4
交換性陽イオン	$\mathrm{CaZ}_2$	7.4
meq/100g	KZ	0.6
	$\mathrm{MgZ}_2$	0.7
	2ZNa – Z2Ca	0.69
イオン交換反応選択係数	ZNa – ZK	0.42
${ m Log}~{ m K_{G\&T}}$	2ZNa – Z2Mg	0.67
	ZNa – ZH	1.88

表 2-51 クニゲル V1 の交換性陽イオン組成

これらの計算結果を表 2-52 から表 2-54 に示す。表 2-52 は液相組成結果、表 2-53 は固相濃度結果、表 2-54 は主な固相の飽和指数である。

ケース1、2は、ポルトランダイトの溶解度を下げ、ポルトランダイトを生成させたケースで ある。他の固相の飽和指数は低くなったが、特にケース1では CSH や CASH 系の固相は正の値 であり生成側である。ケース2の、更にポルトランダイトの溶解度を下げた場合に、それらの固 相も負の値となった。

ケース3はポルトランダイトではなく Ca 型化モンモリロナイトの沈殿を考慮したケースである。上記の、Ca 型化モンモリロナイトの沈殿を考えない場合に比べて、ポルトランダイト (Ca(OH)<sub>2</sub>)飽和指数は小さくなり、トバモライトや CSH の飽和指数も減少して負の数値にな り溶解側になった。

ケース4は、モンモリロナイトにおける陽イオン交換の計算を行ったものである。陽イオン交換反応後、Ca型の割合が多くなった(表 2-53)。Caがイオン交換によりモンモリロナイトに取り込まれたことで、固相の飽和指数は低下した。

			組成 (mol/l)		
	初期	ケース1	ケース2	ケース3	ケース4
温度			25 °C		
pН	11.70	11.51	10.98	11.64	11.63
Na	0	$6.75  ext{E-5}$	2.66E-5	5.59E-3	5.68E-3
Κ	0	0	0	0	$4.56E^{-5}$
Ca	2.85E-3	2.32E-3	6.94E-4	8.93E-5	$9.72  ext{E-5}$
Mg	0	$6.75  ext{E-5}$	$2.66 \text{E}^{-5}$	6.66E-5	$5.35 E^{-6}$
С	0	0	0	0	0
S	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0
Al	0	3.42E-4	1.35E-4	3.37E-4	3.82E-4
Si	0	8.18E-4	3.22E-4	8.07E-4	9.16E-4

表 2-52 平衡計算後の液相組成

表 2-53 平衡計算後の固相濃度

計算	名士 Hon	物		度(mol/L_wat	er)
ケース	94.70		初期	平衡後	差分 *
1	Na 型モンモリロナイト	Na-Mont	2.72E-2	2.70E-2	-2.05E-4
1	ポルトランダイト	PORTLAN	0	5.26E-4	5.26E-4
9	Na 型モンモリロナイト	Na-Mont	2.72E-2	2.71E-2	-8.06e-5
2	ポルトランダイト	PORTLAN	0	2.16E-3	2.16E-3
9	Na 型モンモリロナイト	Na-Mont	2.72E-2	1.03E-2	-1.69E-2
J	Ca 型モンモリロナイト	Ca-Mont	0	1.67E-2	1.67E-2
	Na 型モンモリロナイト	Na-Mont	2.72E-2	2.70E-2	-2.29E-4
		NaZ	7.69E-3	2.09E-3	
4	陽イオン交換	CaZ2	5.54E-4	3.31E-3	
		KZ	8.98E-5	4.42E-5	
		MgZ2	5.24E-5	1.23E-4	

\* 差分;+は沈殿、--は溶解。

Arit Hum		飽和指数 (SI)					
11111111111111111111111111111111111111		ケース1	ケース2	ケース3	ケース4		
ポルトランダイト	PORTLAN	-2.5	-4.0	-3.66	-3.64		
トバモライト	TOBERMOR	6.49	-0.26	-0.10	0.37		
C-S-H ゲル	CSH(1.8)	-0.08	-1.51	-1.31	-1.26		
	CSH(1.5)	0.34	-1.08	-0.91	-0.85		
	CSH(1.3)	0.62	-0.79	-0.64	-0.58		
	CSH(1.1)	0.83	-0.56	-0.45	-0.38		
	CSH(1.0)	0.86	-0.52	-0.44	-0.35		
	CSH(0.9)	0.77	-0.59	-0.54	-0.45		
	CSH(0.833)	0.57	-0.77	-0.74	-0.65		
	C3ASH4	0.89	-3.21	-2.98	-2.74		
	C4AH13	-5.19	-10.91	-10.09	-9.89		
	C4AH19	-5.17	-10.89	-10.07	-9.87		
ブルーサイト	BRUCITE	2.25	0.95	2.47	1.36		
カルセドニ	CHALCEDO	-1.35	-1.23	-1.48	-1.42		
石英	QUARTZ	-1.06	-0.94	-1.19	-1.13		
アナルサイム	ANALCIM1	-1.32	-1.85	0.33	0.52		
セピオライト	SEPIOLIT	14.83	10.36	14.90	10.84		
ローモンタイト	LAUMONTI	3.18	2.46	1.23	1.64		
カリ長石	K-FELDSP	-	-	-	0.68		
ハイドロタルサイト	HYDROTAL	16.41	11.46	17.01	12.69		
イライト	ILLITE	-	-	-	0.84		
ヒューランダイト	HEULANDI	-	-	-	-0.42		
カリノプチャライト	CLINOP_a	-	-	-	-2.75		
	CLINOP_d	-	-	-	-2.05		
フィリップサイト	PHILLI_a	-	-	-	-0.64		
2 1 9 9 7 9 1 F	PHILLI_d	-	-	-	-0.20		
Na 型モンモリロナイト	Na-Mont	0.0	0.00	0.0	0.0		
Ca 型モンモリロナイト	Ca-Mont	0.87	0.92	0.0	0.0		
K型モンモリロナイト	K-Mont	-	-	-	-0.26		
Mg 型モンモリロナイト	Mg-Mont	0.69	0.78	0.05	-0.13		

表 2-54 平衡計算後の固相の飽和指数

★ 網掛けは負の値。

これらの計算結果より、平衡を考慮するとポルトランダイトよりも他の固相(CSH等)が生成 することになる。ポルトランダイトが生成するには、ポルトランダイト過飽和になるような局所 的な液相組成を想定するか、固相の生成モデルを瞬時平衡ではなく、別のモデルを考慮する必要 があると考えられる。

# 2) 物質移行計算(1次元)

透水試験を模擬した 1 次元の物質移行解析を行った。なお、計算には PHREEQC (Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. 1999)を用い、熱力学データベースは JNC-TDB.TRU (Randolph C. Arthur et al., 2005.)を基本として C-S-H ゲルの熱力学データとして A.Atkinson (A.Atkinson et al., 1991.) によるデータを使用した。

また、ここでは、1)の計算と同様にモンモリロナイトの反応は瞬時平衡を仮定した。解析体系 および条件を以下に記す。



図 2-285 透水試験を模擬した解析体系

	Region-II (mol/l)
温度	$25~^\circ\mathrm{C}$
pH	12.36
Na	3.60E-3
K	0
Ca	1.38E-2
Mg	0
С	0
$\mathbf{S}$	0
Cl	0
Al	0
Si	0

表 2-55 通水液の液相組成

表 2-56 ベントナイト系緩衝材仕様

		底部緩衝材	上部緩衝材
有効粘土密度	Mg/m <sup>3</sup>	1.	36
乾燥密度	Mg/m <sup>3</sup>	1.60	1.36
ケイ砂混合率	%	30	0
クニゲル V1 混合率	%	70	100
空隙率	-	0.4	0.5

初期釒	広物	鉱物濃度 (mol/L_water)		
	表記	底部緩衝材	上部緩衝材	
モンモリロナイト	Na-Mont	3.66	3.56	
カルサイト	CALCITE	0.727	0.707	
カルセドニ	CHALCEDO	17.7	17.2	

表 2-57 初期鉱物濃度

計算結果を図 2-286 に示す。ここでは移流のみの計算をしており、5×107 秒後の結果を示す。 計算条件であるダルシー流速 1.0×10<sup>-10</sup> m/s で 5×107 秒後には、5mm 移動する。計算結果より、 上流側 5mm まで pH の高い領域となっている。

上流側から Region-II 相当の液相が接触することでモンモリロナイトが溶解し、上流側でロー モンタイトとハイドロタルサイトとアナルサイムが生成した。このときの飽和指数(SI)は、今 回沈殿を考慮しなかったトバモライト・セピオライト・Caモンモリロナイト・Mgモンモリロナ イトが正の値を示し、固相として存在するものは SI=0 を示す。

この計算結果においても、ポルトランダイトの沈殿はみられなかった。

ポルトランダイトが沈殿するためには、Caを含むローモンタイトやCSH等の生成を遅らせる 等のモデルの変更が必要と考えられる。



図 2-286 透水試験を模擬した解析結果(5E7sec後)

ここで、二次鉱物の生成を考慮しない条件で同様の計算を行った。

計算結果を図 2-287 に示す。図 2-286 と同様に移流のみの計算であり、5×10<sup>7</sup> 秒後の結果を 示す。ダルシー流速 1.0×10<sup>-10</sup> m/s で 5×10<sup>7</sup> 秒後には、5mm 移動し、上流側 5mm まで pH の 高い領域となっている。

二次鉱物の沈殿を許さない条件であり、先ほどの計算よりもモンモリロナイトの溶解は緩やか であり、上流側でカルセドニが溶解した。

このとき飽和指数(SI)は、液相が移動した上流側 5mm の範囲でトバモライト・セピオライト・ローモンタイト・CSH ゲル・Ca モンモリロナイト・アナルサイムが正の値を示した。

この計算においてもポルトランダイトは過飽和を示さなかった。ただし、試験で二次鉱物とし て考えられた、トバモライト・ローモンタイト・アナルサイムが過飽和となっており、定性的に は同様の反応であると考えられる。



飽和指数

図 2-287 透水試験を模擬した解析結果(二次鉱物を考慮しない;5E7sec後)

3) まとめ

ベントナイトの Region-II 系の変質過程においては、Region-I 環境のような二次鉱物生成過程 と同様ではない可能性が示唆された。Region-II においても含まれる Na 成分や、モンモリロナイ ト近傍(ないしはモンモリロナイト内部)に生成するポルトランダイトの生成が関与して Ca ゼ オライトを生成するものと考えられた。

そこで、Region-II 環境における固相の生成の可能性について検討した。計算結果から、生成する可能性のある固相は試験でみられた固相と同様の傾向であった。

#### 2.4 状態設定に係る緩衝材の力学挙動試験

# 2.4.1 実施内容

#### (1) ベントナイトのせん断挙動の確認試験

本項の検討は、ベントナイトの力学挙動のうちせん断挙動を試験により把握し、限界状態線と 正規圧密曲線の関係などのモデル化、更には、人工バリア長期変遷を考慮したガス移行場の状態 設定をするための HMC 連成解析に資する事を目的とする。

平成 25 年度~29 年度の「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」 では、ベントナイトの圧密挙動と膨潤挙動について試験による挙動の把握とモデル化を検討した (原環センター, 2018a; 2018b)。

せん断挙動については、等体積一面せん断試験から得たデータからモデル化の方向性を確認した後、より有効なデータ取得が可能な三軸CU試験でのせん断挙動把握を実施すべく、適切な供 試体寸法や試験手順等に関する基礎検討を実施した(原環センター,2018a;2018b)。

平成 30 年度は、今後三軸CU試験によるデータ取得を行っていくにあたり、試験方法の確立の ため、試料の飽和の手順、及び、三軸CU 試験における適切なせん断速度を考慮して試験を実施 した。

#### (2) せん断挙動のモデル化

平成25年度~29年度の「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」 では、等体積一面せん断試験から限界状態線を用いたモデル化が可能との方向性を確認した(原 環センター,2018a;2018b)。

そこで本項では、ベントナイトの力学挙動のうちせん断挙動についてモデル化し、人工バリア 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定をするための HMC 連成解析に資する事を目的とす る。平成 30 年度は、三軸CU試験の結果を用いて、限界状態線とベントナイトの乾燥密度、モン モリロナイト含有量等との関係をモデル化する検討を行った。

## 2.4.2 使用材料、および物理試験

# (1) 共通項目

# 1) 試験材料

本検討では、平成 25 年度~29 年度の「人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期 条件の設定」と同様に、天然材料であるベントナイトのロットの違いによる力学挙動の違いを排 除すべく、山形県産の Na 型ベントナイト (クニゲル V1) から精製されたモンモリロナイト (ク ニピア F) と SiO<sub>2</sub> 割合の高いケイ砂を微粉砕したものを混合した人工ベントナイトを試験材料 として用いた。これは、図 2-288 に示すように、クニゲル V1 の主要鉱物がモンモリロナイトで あり、その力学挙動に対してモンモリロナイトが支配的であることに加え、随伴鉱物が SiO<sub>2</sub> から なる石英と玉髄が主であることから、工学材料として同等と見なせると言える。

この人工ベントナイト製造の際、モンモリロナイトと微粉砕ケイ砂との混合割合は、平成25年 度~29年度の「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」で使用したク ニゲルV1のモンモリロナイト含有率である59%程度と同じ割合になるように調整した。

ケイ砂の微粉砕の際には、コンタミネーションが影響しないようにするために、陶器製のボー ルを用いたボールミルを使用した。



図 2-288 クニゲル V1 の鉱物組成(伊藤ほか, 1994)

### 2) 試験に供するベントナイトの保管場所

大気の変動に伴うベントナイトの物性変化の影響を排除すべく、本検討の試験に使用するベントナイトは、密閉容器に入れ 20℃の室内で保管した。試験に使用するベントナイトは、使用する 量に応じた蓋つき容器に入れ 160℃の乾燥炉内で保管し使用する都度取り出して試験に供した。

#### 3) 試験の実施場所

本検討で実施する試験は、全て室温の管理が可能な場所で実施した。特に、三軸試験などの周 辺環境の影響が大きい試験は、高精度な恒温チャンバーで実施した。また、試験中の温度・湿度 の計測を行った。

#### 4) 土粒子密度の吸着水の影響評価

本検討では、三軸CU 試験を実施するが、三軸CU 試験を実施するためには物理試験も実施する 必要がある。実施する必要がある物理試験として、土粒子密度試験と含水比試験が挙げられる。 これらの各試験は、通常の JIS に則って実施すると吸着水の影響を受ける可能性があるため、吸 着水の影響を除去した手順で試験を実施した。この土粒子密度試験や含水比試験では、乾燥質量 を計測する工程があるが、この際に吸着水が固相質量に含まれると、土粒子密度や含水比を低く 見積もる可能性がある。これは、ベントナイトの0層水和状態(絶乾状態)になる温度(相対湿 度)が、層間陽イオンの種類に依存するためである。

例えば、既往の研究(原環センター,2009)によれば、適切な乾燥を行わなかった Ca型化モン モリロナイトの土粒子密度は2.548Mg/m<sup>3</sup>であったが、図2-289に示す方法と同等の方法で適切 に乾燥させて取得した土粒子密度は2.735Mg/m<sup>3</sup>であった。このように、乾燥方法の違いによる 影響は非常に大きいと言える。

このため、乾燥質量を計測する際には、基本的には含水比試験(JISA 1203)に準拠するが、 乾燥炉の設定は110±5℃ではなく、160℃とした。これは、既往の研究(Morodome.S, 2008)に よって示されているように、吸着水の影響を受けやすい Ca型モンモリロナイトであっても0層 水和状態が150℃とされているためであり、全てのベントナイトにおいて安全側の設定として 160℃とすることで、吸着水の影響を排除できる。また、乾燥時間は質量が一定になるまでとし た。

さらに、図 2-289 に示すように、周囲の湿気がモンモリロナイトの吸着水とならないようにす るために、高温のまま蒸発瓶に蓋をして、絶乾環境にしたデシケータ内で除熱した後に、蓋をつ けたまま電子天秤で計測した。このようにすることで、吸着水を含まない乾燥質量を計測できる ようになり、各試験の精度向上に寄与する。



図 2-289 乾燥質量計測時の手順

#### 5) 使用機器

効率的、かつ精度確保のために、三軸圧縮試験の供試体が接触する金属は耐腐食性の高い SUS316 製、もしくはチタン製のものを用いる。端面及び側面の排水フィルターは孔径1 μのメ ンブレンフィルタを用いた。

また、本検討のように、圧密応力が大きくなったり、圧密時間が長期に及んだりする場合、セル水の溶存空気がゴムスリーブを透過して供試体内に侵入し、供試体の体積変化が正確に測定できないことがある(JGS0526-2000)。これを避けるために、通気性、通水性の低いゴムスリーブを使用した。また、図 2-290 に示すような二重セルを用いて、内セルの水位変化を差圧計や非接触型変位計によって測定し、供試体の体積変化量が求めることも可能である。低い砂含有率でのイオン交換水を使用するケースなどでは、試験期間が長期に亘るため、この二重セルの適用も検討した。



## (2) 物理試験

#### 1) 含水比試験

① 概要

本検討では、クニピア F と SiO2 割合の高いケイ砂を微粉砕したものを混合した人工ベントナイトを試験材料として用いた。この材料を用いて三軸 $\overline{cu}$  試施する場合、供試体の初期状態として乾燥密度 $\rho_d$ を設定する必要がある。この乾燥密度の設定のためには材料の乾燥質量が必要なため、 4)(1) 4)に示した吸着水を考慮した含水比計測を実施する必要がある。表 2-58 に試験ケースを示す。

		Г	
	モンモリロナイト	乾燥炉	
材料	含有率	温度	備考
	(mass%)	(°C)	
カードアロ	100	110	
J-LJF	100	160	
海松动柱动	0	110	
1成初14千4土49	0	160	
トエベントナイト	50	110	
	09	160	
カーゲル 171	50	110	
2 - 7 / V I	0 <del>9</del>	160	

表 2-58 含水比試験一覧

## 2 試験結果

表 2-59 に含水比試験結果を示す。クニゲル V1 は Na 型ベントナイトであり、110℃程度の温度で吸着水を除去することが出来ることから、110℃乾燥と 160℃乾燥で概ね同じ含水比が得られている。クニピア F やケイ砂についても同様であった。また、人工クニゲル V1 も 5.2%と 5.5%であり、概ね同じ値であることが分かった。なお、クニゲル V1 と人工クニゲル V1 の含水比が 3%程度異なるのは、人工ベントナイトを製造する前に、クニピアを一度絶乾状態にするためであると考えられる。

試料番号		クニケ	デッレ V1_110°	C乾燥	クニゲル V1_160℃乾燥			
W	%	8.1	8.3	8.1	8.2	8.4	8.4	
平均值 w	%		8.2		8.3			
試料番号		クニ	ピア F_110℃	C乾燥	クニピア F_160℃乾燥			
W	%	9.1	9.0	9.0	9.4	9.4	9.2	
平均值 w	%		9.0			9.3		
試料番号		微粉砕ケイ砂_110℃乾燥			微粉砕	ケイ砂_160	℃乾燥	
W	%	0.3	0.2	0.3	0.6	0.5	0.5	
平均值 w	%	0.3			0.5			
試料番号		人工クニ	-ゲル V1_11	10℃乾燥	人工クニゲル V1_60℃乾燥			
W	%	5.2	5.2	5.2	5.5	5.5	5.5	
平均值 w	%		5.2			5.5		

表 2-59 含水比試験結果

# 2) 土粒子密度試験

#### ① 概要

本検討にて三軸CU 試施する場合、供試体の初期状態として乾燥密度pdを設定する必要がある。(2)1)の含水比試験から得られる含水比と乾燥密度から間隙比や飽和度を算出する場合、土 粒子密度が不可欠となる。このため、土粒子密度試験を実施する必要があるが、その実施に当た っては、(1)4)に示した吸着水を考慮した方法で実施した。表 2-60に試験ケースを示す。

	モンモリロナイト	乾燥炉				
材料	含有率	温度	備考			
	(mass%)	(°C)				
カードアロ	100	110				
7-L7F	100	160				
油中和工作工作工作	0	110				
17以1771年4主19	0	160				
トエベントナイト	50	110				
	09	160				
カーゲル 1/1	50	110				
9 -97 VI	อฮ	160				

表 2-60 土粒子密度試験一覧

## 2 試験結果

表 2・61 に土粒子密度試験結果を示す。前述の含水比試験で述べたように、クニゲル V1 は Na 型ベントナイトであり、110℃程度の温度で吸着水を除去することが出来ることから、110℃ 乾燥と 160℃乾燥で概ね同じ含水比(乾燥質量)が得られる。そのため、土粒子密度試験におい ても、吸着水の影響は 110℃乾燥と 160℃乾燥で大差はなく、クニゲル V1 やクニピア F、さら にケイ砂についても、どちらの乾燥温度でも概ね同等の土粒子密度が得られている。また、同様 に、人工クニゲル V1 の土粒子密度もどちらの乾燥温度でも概ね同等の土粒子密度が得られた。 また、クニゲル V1 と人工クニゲル V1 の土粒子密度も温度に依らず、概ね同一の値であった。

試料番号				クニ	ニゲル V1_110℃	乾燥	クニ	=ゲル V1_160℃	吃燥	
ピクノメーター	-No.			440	441	442	440	441	442	
(試料+蒸留水+	ピクノメーター)の質量	mb	g	161.844	169.918	165.427	161.844	169.918	165.427	
<i>m</i> bを測った時	の内容物の温度	Т	°C	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	
<b>T</b> Cにおける蒸	留水の密度	$\rho_{\rm w}(T)$	g/cm <sup>3</sup>	0.99924	0.99924	0.99924	0.99924	0.99924	0.99924	
温度 <b>T</b> Cの蒸留水に満たした時の(蒸留水+ ピクノメーター)質量		ma	g	159.595	167.682	162.802	159.595	167.682	162.802	
_ / / / /	容器 No.			440	441	442	440	441	442	
	(炉乾燥質量+容器)質量		g	110.997	115.087	111.638	110.980	115.075	111.623	
試料の 炉乾燥質量	容器質量		g	107.488	111.607	107.549	107.488	111.607	107.549	
	m <sub>s</sub>		g	3.509	3.480	4.089	3.492	3.468	4.074	
土粒子の密度		$ ho_{ m s}$	g/cm <sup>3</sup>	2.783	2.795	2.791	2.807	2.813	2.809	
平均值		$ ho_{ m s}$	g/cm <sup>3</sup>		2.790			2.810		
試料番号				ク	ニピア F_110℃	讫燥	ク.	ニピア F_160℃戟	燥	
ピクノメーター	-No.			311	312	313	311	312	313	
(試料+蒸留水+	ピクノメーター)の質量	mb	g	162.668	158.115	168.402	162.668	158.115	168.402	
<i>m</i> bを測った時	の内容物の温度	Т	°C	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	
<b>T</b> Cにおける蒸	留水の密度	$\rho_{\rm w}(T)$	g/cm <sup>3</sup>	0.99949	0.99949	0.99949	0.99949	0.99949	0.99949	
温度 <b>T</b> Cの蒸留 ピクノメーター	習水に満たした時の(蒸留水+ −)質量	ma	g	161.345	156.799	167.100	161.345	156.799	167.100	
	容器 No.			311	312	313	311	312	313	
試料の	(炉乾燥質量+容器)質量		g	109.513	113.623	109.548	109.503	113.612	109.538	
炉乾燥質量	容器質量		g	107.488	111.607	107.549	107.488	111.607	107.549	
	ms		g	2.025	2.016	1.999	2.015	2.005	1.989	
土粒子の密度		$ ho_{ m s}$	g/cm <sup>3</sup>	2.883	2.879	2.867	2.910	2.909	2.894	
平均值		$ ho_{ m s}$	g/cm <sup>3</sup>		2.876		2.904			
試料番号				微粉砕ケイ砂_110℃乾燥			微粉	微粉砕ケイ砂_160℃乾燥		
ピクノメーター	-No.			314	315	316	314	315	316	
(試料+蒸留水+	ピクノメーター)の質量	mb	g	167.482	169.752	153.256	167.482	169.752	153.256	
<i>m</i> bを測った時	の内容物の温度	Т	°C	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	
<b>T</b> Cにおける素	留水の密度	$\rho_{\rm w}(T)$	g/cm <sup>3</sup>	0.99949	0.99949	0.99949	0.99949	0.99949	0.99949	
温度 <b>T</b> Cの蒸留 ピクノメーター	習水に満たした時の(蒸留水+ −)質量	ma	g	165.761	168.064	151.556	165.761	168.064	151.556	
	容器 No.			314	315	316	314	315	316	
諸称の	(炉乾燥質量+容器)質量		g	114.254	111.202	111.865	114.252	111.201	111.864	
炉乾燥質量	容器質量		g	111.463	108.472	109.113	111.463	108.472	109.113	
	ms		g	2.791	2.730	2.752	2.789	2.729	2.751	
土粒子の密度		$ ho_{ m s}$	g/cm <sup>3</sup>	2.607	2.619	2.615	2.610	2.620	2.616	
平均值		$ ho_{ m s}$	g/cm <sup>3</sup>		2.614			2.615		
試料番号				人工。	クニゲル V1_110	℃乾燥	人工?	フニゲル V1_160°	C乾燥	
ピクノメーター	-No.			448	449	450	448	449	450	
(試料+蒸留水+	ピクノメーター)の質量	mb	g	164.452	162.597	162.981	164.452	162.597	162.981	
<i>m</i> bを測った時	の内容物の温度	Т	°C	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	
<b>T</b> Cにおける素	留水の密度	$\rho_{\rm w}(T)$	g/cm <sup>3</sup>	0.99949	0.99949	0.99949	0.99949	0.99949	0.99949	
温度 <b>T</b> Cの蒸留 ピクノメーター	習水に満たした時の(蒸留水+ −)質量	ma	g	159.812	157.949	158.337	159.812	157.949	158.337	
	容器 No.			448	449	450	448	449	450	
試料の	(炉乾燥質量+容器)質量		g	118.755	115.757	116.397	118.731	115.735	116.378	
炉乾燥質量	容器質量		g	111.463	108.472	109.113	111.463	108.472	109.113	
	m <sub>s</sub>		g	7.292	7.285	7.284	7.268	7.263	7.265	
土粒子の密度		$ ho_{ m s}$	g/cm <sup>3</sup>	2.748	2.761	2.758	2.764	2.776	2.770	
平均值		$ ho_{ m s}$	g/cm <sup>3</sup>		2.756			2.770		

# 表 2-61 土粒子密度試験結果

### (3) 排水分析

### 1) 概要

ベントナイトの間隙水は、その随伴鉱物によって様々なイオンを含む可能性があり、その種類 や濃度によってはベントナイト自身の性能のみならず、他の人工バリアや天然バリアへも影響を 与える可能性がある。そこで、本検討で実施する圧密過程で得られた排水の化学分析を実施し た。

# 2) 排水分析項目

排水の化学分析で調べるイオン種とその分析方法を表 2-62 に示す。これらのイオン種はクニ ゲル V1 の排水分析の実績から設定したものである。

イオン種	分析方法
Si	JIS K 0116 発光分光分析通則
Naイオン	JIS K 0102 (2016) 48
Kイオン	JIS K 0102 (2016) 49
Caイオン	JIS K 0102 (2016) 50
Mgイオン	JIS K 0102 (2016) 51
Mnイオン	JIS K 0102 (2016) 56
Alイオン	JIS K 0102 (2016) 57
Feイオン	JIS K 0102 (2016) 58
Clイオン	JIS K 0102 (2016) 35
SO4イオン	JIS K 0102 (2016) 41

表 2-62 排水分析

#### 3) 試験結果

表 2-63 には、後述する三軸CU 試験の飽和過程で得られた排水の分析結果を示す。表から、Na イオンと SO4イオンが多いことが分かる。これは、クニゲル V1 の随伴鉱物に起因する黄鉄鉱が 電離して、Na型モンモリロナイトと陽イオン交換反応するためであると考えられる。ただし、本 試験で使用する人工クニゲル V1 はクニゲル V1 の随伴鉱物は除去されているため、この SO4イ オンの発生源については、使用したケイ砂の組成やケイ砂の微粉砕過程などのコンタミネーショ ンの混入の可能性について調べる必要がある。

分析項日	三軸 CUB_	
力机模目	飽和過程排水	
pH(参考值)		7.4
Si	mg/L	5
Na イオン	mg/L	2090
K イオン	mg/L	13
Ca イオン	mg/L	20
Mg イオン	mg/L	3
Mn イオン	mg/L	0.5 未満
AI イオン	mg/L	0.5 未満
Fe イオン	mg/L	0.5
CI イオン	mg/L	178
SO₄イオン	mg/L	3440

表 2-63 三軸CU 試験の飽和過程での排水分析

#### 2.4.3 ベントナイトのせん断挙動の確認試験

(1) 試験条件

#### 1) 試験手順

通常の三軸CU 試験では、三軸セル内にセットされた供試体に背圧を付与して供試体を飽和さ せて、拘束圧を付与して所定の有効拘束圧で圧密した後に、B 値で飽和を確認した後にせん断す る。一方、ベントナイト系人工バリア材料においては、静的締固めにて作製した供試体を体積拘 束した状態で飽和させる専用のセル(三軸飽和セルと称す)に設置して、通水と減圧脱気を併用 して飽和させる。三軸飽和セルから脱型した供試体を三軸セルにセットして、背圧を付与して飽 和を促進させ、拘束圧を付与して圧密した後に B 値で飽和を確認した後に、せん断する場合が 多い。これに対して、既往の研究における三軸膨潤圧試験と三軸膨潤量試験の結果(原環センタ ー,2018a;2018b)から、三軸飽和セルを使用しない通常の三軸試験の飽和方法では、飽和過 程での供試体の膨潤変形を抑制することができないことが示された。

そこで、本検討においては、ベントナイトのせん断特性を把握することを目的として、この既 往の研究結果を踏まえ、剛な三軸飽和セルを使用した飽和方法を採用して、限界状態応力比、応 力ひずみ曲線、有効応力経路などを取得した。その方法は以下の通りである。

- ・ JGS 0523「土の圧密非排水三軸圧縮試験方法」を参考として実施する。
- ・ 試験は、イオン交換水を用いて実施する。
- 所定の乾燥密度の供試体を静的固めにより作製する。
- 供試体の寸法は直径 20mm,高さ 40mmの円柱形とする。
- ・ 飽和用モールドに、粒子の流出を防ぐためのフィルターを用いて、供試体を収容する。
- ・ 供試体上面を減圧し下面より給水することで供試体を飽和する。
- ・ 飽和に要する時間は最長2ヵ月程度を想定する。
- 所定の乾燥密度に締め固めた供試体を剛な三軸飽和セルで飽和させる。
- ・ 各乾燥密度の飽和時の軸方向膨潤圧と半径方向膨潤圧を計測する。
- モールドから脱型した直後に供試体の寸法と重量を迅速に測定し、三軸試験装置にセッ

トし、通水用割モールドで供試体体積を拘束した供試体に接続される配管や機器の空隙 を通水飽和する。供試体の側面及び上下部には、粒子の流出を防ぐためのフィルターを 設置。

- ・ 圧密圧力は(有効拘束圧)は、各乾燥密度の膨潤圧相当(等方、もしくはKo状態)を基本とするが、応力履歴を調べることが重要であると判断された場合には、検討の上で、膨潤圧よりも大きい、もしくは小さい有効拘束圧を作用させる。圧密終了は、3t法により判断する。
- ・ 圧密終了後、非排水条件とし、間隙水圧が変動しないことを確認し、軸圧縮を行う。
- ・ ひずみ速度は、0.05~0.005%/minとする。軸ひずみ 20%となるまで軸圧縮する。
- ・ 試験は、恒温室(20±1℃)にて実施し、温度・湿度を記録する。
- ・ JGS 0523「土の圧密非排水三軸圧縮試験方法」を参考にデータ整理を行う。
- また、詳細な試験手順を図 2-291 に示す。

【試料準備】 ・所定のベントナイト、微粉砕ケイ砂の計量と凍結 ・目標含水比相当の凍結間隙水計量 ・凍結混合と室温解凍 ・含水比測定
【供試体作成】 ・供試体寸法:直径20mm、高さ40mm ・所定の乾燥密度まで10層で静的締固め ・湿潤密度の測定 ・残試料による含水比測定
【三軸飽和セルによる飽和化】 ・三軸飽和セルに供試体を設置。 ・三軸飽和セル内下部より給水、上部を減圧し飽和化を促進する。 ・飽和化に伴う供試体への浸潤水は間隙水と同様とする。 ・供試体を含む三軸飽和セルの気中質量を測定し飽和の目安を得る。
【供試体の三軸セルへの移設】 ・三軸飽和セルでの飽和化が終了した供試体を速やかに三軸セルに設置する。 ・供試体の端面、側面にフィルターを取付けメンブレンを装着、Oリングで止水する。
【三軸セルでの飽和過程】 ・供試体周囲に通水用割モールドを装着し通水時の膨潤を防ぐ。 ・供試体下面側から試験用水を通水し上面より排水する。 ・必要に応じて100kPa 程度の通水圧を作用させる。この際、有効応力を20kPa程度に 保持する。 ・通水終了後、供試体に20kPa程度の予圧密圧力を作用させ供試体を安定させる。 ・供試体を非排水状態として割モールドを外す。 ・三軸セルを組立て、セル水をセル内に注入する。
【圧密過程】 ・必要に応じて背圧を載荷する。 ・所定の圧密圧力で供試体を等方圧密する。 ・圧密中は、排水量、高さ変化を測定する。 ・圧密の終了は3t法による。 ・非排水状態での間隙水圧の変化がないことを確認し圧密終了とする。 ・B値を測定する。B値は0.95以上とし、これに満たない場合は対応を協議する。
【圧縮過程:通常試験】 ・所定の圧縮速度で供試体をひずみ20%まで圧縮する。 ・圧縮中は、圧縮力、変位、間隙水圧を測定する。 ・応力-ひずみ、セン断力-平均主応力関係を整理する。



## 2) 供試体寸法

三軸CU 試験によるせん断挙動評価には以下のような得失が存在する。欠点としては、

- ① 供試体寸法が大きい(φ50mm×H100mm 程度が一般的)。

  - ③ 飽和中の膨潤挙動に対して体積拘束が難しい。

などが挙げられ、長所としては、

- 3 主応力を制御可能である。
- ⑤ 平均有効主応力~せん断応力関係を取得できる。
- ⑥ 応力ひずみ関係が取得できる。
- ⑦ せん断中の過剰間隙水圧を計測できる。
- ⑧ さまざまな応力履歴を与えられる。

などが挙げられる。三軸CU 試験の欠点①、②は供試体寸法を小さくすることで解決可能である。 学会基準:土の三軸試験の供試体作製・設置方法(JGS0520-2000)に依れば、最大粒径 20mm 以下の材料の三軸せん断試験の場合の供試体は、直径 35mm~100mm として、供試体高さは直 径の1.5~2.5 倍の円筒形と定めている。JGS 基準では、最大粒径 20mm に対して供試体寸法(直 径)の最大値は 100mm であるため5 倍程度である。ここでモンモリロナイトの1 次粒子に着目 すると、その粒子径は 100nm 程度と考えられるため、JGS 基準の定める最小供試体寸法(直径) 35mm としても 35 万分の1 である。そこで、モンモリロナイトの供試体寸法(直径)は 100nm の5 倍の 500nm と相似的に考えることは乱暴であるが、供試体寸法を JGS 基準よりも小さくす ることに検討の余地があると考えることは乱暴であるが、供試体寸法を JGS 基準よりも小さくす ることに検討の余地があると考えることはある程度の合理性があると考えられる。さらに、この 供試体寸法は最大粒径だけでなく、計測精度などの面からも規定されていると考えられるため、 計測精度が担保できる範囲で供試体寸法をベントナイト系人工バリア材料に合わせて小さくする ことは、上記の多くの長所に鑑みて検討に値するものと考えられる。そこで、本検討では、上記 のような既往の研究(原環センター,2018a; 2018b)の成果に従って、供試体直径を 20mm、高 さ 40mmとして三軸CU 試験に供するものとした。

この供試体寸法を、従来の半径 50mm から 20mm にすることで、排水距離が 1/2.5 倍となる ため、三軸CU試験で最も時間を要する飽和過程や圧密過程をそれぞれ 1/6.25 倍にまで短縮でき る。このことにより、単年度に実施できる三軸CU試験の数を十分に確保することができ、ベント ナイト系人工バリア材料のせん断挙動のモデル化に資する十分なデータを取得できる。

#### 3) 供試体作製方法

供試体は、静的締固めで作製するが、ベントナイトのような粉体材料を締固めで作製すると供 試体内部に密度分布が発生することが避けられない。後述する飽和過程において密度分布はある 程度解消されるが、締固め時の密度分布をある程度小さくしなければ均一な供試体になることは 期待できない。

そこで、供試体作製方法として、1回当たりの締固め層厚(仕上がり高さ)を、供試体高さの 1/10(4mm)以下とした。これは乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>の供試体で1層当たりの撒き出すベント ナイトの乾燥質量が2g程度である。

さらに、本検討では、供試体作製時の含水比調整に従来から実施されている加水混合方法では なく、加水混合法の団粒化や含水比の不均一化などの課題を解決すべく開発された、凍結混合法 を適用した。図 2-292 には、凍結混合法の作業手順を写真で示している。写真では、施工試験規 模の比較的大量の材料を調整する場合の状況を示しているが、室内試験用の少量であっても問題 なく適用可能である。この凍結混合方法では、混合中には水分は固体であり、水分が液体状にな る解凍後は混合しないため、混合機への負荷が小さく、少量であれば人力で十分に均一に混合す ることが可能である。また、混合機への付着もほとんどないため、収率もほぼ 100%である。さ らに、図 2・293 に示すように含水比調整前後で粒度分布がほとんど変化しないことも特長である。 図 2・294 に凍結混合方法(左)と加水混合方法(右)によって含水比 21%に調整した粗粒ベン トナイトの相違を示す。写真に示すように、同じ含水比であるのにも関わらず、水添加混合方法 の方がベントナイトの色が濃いことが分かる。さらに、目視観察でも粗粒分が多く見える。これ は、加水混合方法では、水と接触した部分のベントナイトだけが高含水比のスラリーとなり、乾 いた粗粒ベントナイトの表面をこのスラリーがコーティングするためである。



切り返し



④ 微粉砕氷の準備



② 計量(小分け)





③ 冷却



⑤ 混合図 2-292 凍結混合方法の作業手順

⑥ 解凍



図 2-294 凍結混合方法(左)と加水混合方法(右)よ る含水比 21%調整粗粒<sup>、\*</sup> ントナイトの相違

図 2・295 に凍結混合方法で含水比調整を行った事例を示す。試験方法は1バッチ当たり乾燥質 量 50kgの材料を含水比調整して調整後の試料 150gをサンプリングして含水比を計測した。そ の結果、計測含水比と設定含水比の調整誤差は1%未満であることが分かった。同様の試験を加 水混合方法で実施した場合、供給水を吸収した高含水比のベントナイトが攪拌翼や混合造粒槽内 に付着して回収可能なベントナイトの含水比を設定値よりも2%程度乾燥側にシフトさせるため、 経験的に計算値よりも多めに加水するという点に鑑みても、この凍結混合方法の含水比調整精度 は問題ないことが分かる。



図 2-295

# 4) 供試体作製

三軸供試体を作製するためのケイ砂 30wt%混合人工ベントナイトの含水比調整結果を表 2-64 に示す。表には、後述する乾燥密度をパラメータとした三軸試験の供試体とせん断速度をパラメ ータとした三軸試験の供試体、合計5供試体分をまとめて示す。含水比は、供試体毎に分けて調 整し、各供試体で含水比調整直後に2点、供試体作製時に6点計測した。

表から、各供試体共に、ばらつきが小さいことが分かる。各供試体で飽和度が90%程度になる ように含水比調整を行ったため、乾燥密度が小さいケースほど設定含水比が高くなっている。

с	ase	$CUB16\_005$	CUB16_001	$CUB16\_0005$	CUB13_0005	$CUB18\_0005$			
せん (%)	断速度 /min)	0.05	0.05 0.01 0.005		0.05	0.05			
乾燥密周	变(Mg/m <sup>3</sup> )	1.6	1.6	1.6	1.3	1.8			
		24.66	25.13	24.76	36.87	16.44			
時 比 調	w(%)	24.44	25.13	24.63	36.61	16.60			
	w(%)	24.32	23.75	23.63	37.34	17.15			
	w(%)	24.68	24.57	23.70	36.85	16.40			
供	w(%)	23.66	23.65	23.67	36.81	16.61			
供試体	平均w(%)	24.22	23.99	23.67	37.00	16.72			
作製	w(%)	24.32	23.55	23.73	37.46	17.15			
時	w(%)	24.68	24.43	23.90	36.72	16.51			
	w(%)	23.56	23.45	23.77	36.81	16.61			
	平均w(%)	24.19	23.81	23.80	37.00	16.76			

表 2-64 含水比調整結果

図 2-296 には、供試体の作製手順を示す。供試体は、乾燥密度分布を極力小さくする目的で、 1供試体当たり 10層に分割して静的に締固めた。まず、1層分の湿潤質量を計量し、締固めモー ルドに投入する。試料を敷き均して、圧縮用のピストンを挿入し、静的に所定の仕上がり厚さに なるように締固めた。この手順を1供試体当たり10回繰り返して供試体を作製した。

図 2-297 に出来上がった各供試体の写真を示す。いずれの供試体も各層が明確に目視で認識で きるが、1 層当たり 4mm 程度であり、飽和過程で各層毎の乾燥密度分布がある程度解消される ものと考えられる。

表 2-65 に各供試体の諸元を示す。表に示すように、各ケースにおいて、ほぼ計画通りの供試 体が作製できた。なお、ケース名の CUB○○\_△△は、CUB がCU試験、○○が乾燥密度の小数 点を抜いた標記、△△がせん断速度を抜いた標記であり、試験条件が概ね分かるものとなってい る。



図 2-296 供試体作製手順

Case	CUB16_005	CUB16_001	CUB16_0005	CUB13_0005	CUB18_0005
せん断速度 (%/min)	0.05	0.01	0.005	0.05	0.05
乾燥密度(Mg/m <sup>3</sup> )	1.6	1.6	1.6	1.3	1.8
作製直後の供試体 Φ20mm×H40mm					

図 2-297 作製直後の供試体

Case		CUB16_005	CUB16_001	CUB16_0005	CUB13_0005	CUB18_0005
土粒子密度	(Mg/m <sup>3</sup> )	2.730	2.730	2.730	2.730	2.730
設計乾燥密度	(Mg/m <sup>3</sup> )	1.600	1.600	1.600	1.300	1.800
設計含水比	(%)	24.58	24.58	24.58	38.28	17.98
直径	(cm)	1.994	1.987	1.989	1.992	1.993
高さ	(cm)	4.015	4.024 4.022		4.027	4.009
断面積	(cm <sup>2</sup> )	3.122	122 3.100 3.108		3.117	3.119
体積	(cm <sup>3</sup> )	12.534	12.474	12.499	12.552	12.505
含水比	(%)	<b>(%)</b> 23.72 23.50 23.55		23.55	35.22	16.00
初期乾燥密度	(Mg/m <sup>3</sup> )	1.597	1.611	1.604	1.296	1.794
初期間隙比	(-)	0.709	0.695	0.702	1.106	0.522
初期飽和度	(%)	91.31	92.36	91.56	86.90	83.67
光ファイバの 設置の有無	-	無	有	有	有	有

表 2-65 供試体諸元

# 5) 飽和過程

三軸供試体を飽和する際の三軸飽和セルとして、図 2-298 に示すような飽和中にベントナイト 系人工バリア材料からなる供試体が膨潤しないように体積拘束できる剛なセルを使用した。この 三軸飽和セルは、前述の直径 20mm×高さ 40mm の供試体専用のものであり、通常の直径 50mm ×高さ 100mm の供試体に比べ約 6 倍の速さで飽和できる。また、前述の三軸試験手順に従い、 供試体の乾燥密度をパラメータとしているため、飽和過程の膨潤圧は、その後の背圧や拘束圧付 与の際に重要な情報となる。そこで、必要に応じて、光ファイバを用いた圧力計を軸方向と側方 に設置する。これにより、ベントナイト系人工バリア材料の静止土圧係数 Ko も取得することがで きる。



図 2・299 には、この試験で使用する光ファイバ圧力計測システムを示す。システムは、シグ ナルコンディショナと呼ばれる計測器(図 2・299(a))と光ファイバ圧力センサ(図 2・299(b))を 装填した M5のボルト(図 2・299(c))からなる。この光ファイバ圧力センサは、M5のボルトの中 心軸に穴を空け、その穴にセンサの受圧面とボルトの先端の面が合うようにセンサを挿入して、 その周りをエポキシ樹脂で充填することで作製した。受圧面では、光ファイバ内を通過した光が 反射する面があり、圧力によって反射面が変形すると、その反射面と光ファイバの距離が変化す ることにより干渉光が発生し、圧力に変換される仕組みである。



(a) 計測器



(b) 受圧面





(c) M5 のボルトに装填した圧力センサ
 (d) センサの仕組みの概念図
 図 2-299 光ファイバ圧力計測システム

図 2-300 には、光ファイバ圧力計測システムを設置した膨潤圧計測可能な三軸飽和セルを示 す。このセルを用いることにより、飽和過程の半径方向と軸方向の膨潤圧の経時変化を取得する ことが出来る。このため、三軸飽和セルから脱型し、三軸セルにセットした際の適切な拘束圧を 飽和過程の最終膨潤圧から設定することが可能である。



図 2-300 膨潤圧計測可能な三軸飽和セル

図 2-301 には、膨潤圧計測可能な三軸飽和セルへの供試体設置状況を示す。飽和セルは、飽 和セルの脱型時に、負圧で供試体が欠損することを防ぐために3分割できるような構造とし た。この3つ割モールドに供試体を設置し、図 2-302 に示すような2 重管ビュレットと接続し て通水圧をかけて飽和を開始した。飽和中はビュレットを目読みして、給水量を計測した。また、セルに繋いだ光ファイバ圧力計はシグナルコンディショナに接続し、飽和過程での軸方向の 膨潤圧と半径方向の膨潤圧の経時変化を計測した。なお、写真に示すようにシグナルコンディシ ョナは8チャンネルしかないため、表 2-65に示すように、3つある乾燥密度1.6Mg/m<sup>3</sup>のケー スのうち、ひずみ速度が0.05%/minのケース(CUB16\_005)以外の供試体について軸方向と半 径方向の飽和中の膨潤圧を計測することとした。



①3 つ割モールドへの供試体設置





②飽和モールドの組み立て



③モールドへの光ファイバの設置
 ④光ファイバ計測システムへの接続
 図 2-301 膨潤圧計測可能な三軸飽和セルへの供試体設置状況



図 2-302 三軸供試体の飽和状況

なお、光ファイバ圧力センサは、使用に際して、事前に図 2-303 に示すように校正がなされ ていることを確認している。確認は、図 2-304 に示すように、光ファイバ圧力センサを設置し た三軸飽和セルと連通させた圧力タンクに構成済みの水圧計を設置し、付与した圧力に対して光 ファイバ圧力センサが同じ値を出力することを確認した。図に示すように、校正済みの水圧計と 光ファイバ圧力センサの値がほぼ同等の値を示していることが分かる。



図 2-303 光ファイバ圧カセンサの校正結果



図 2-304 光ファイバ圧力センサの校正状況

## 6) せん断過程

本検討では、三軸CU 試験の一部にスマート三軸試験装置を使用した。このスマート三軸試験 装置は、図 2-305 に示す通り、圧縮装置と一体化した三軸セル、供試体に側圧や間隙水圧を載 荷するポンプ、これらを制御するコントローラ及び付帯装置のデガッサ、並びに制御計測用ソフ トウエアから構成される。スマート三軸試験装置は、一般の試験装置のようにバルブや配管をパ ネルに集約しておらず、そのほとんどが図 2-306 に示すように三軸セルの周囲に配置されてい る。これにより、供試体からの給排水や圧力の載荷機構を容易に操作することができる。圧縮装 置は三軸セルの下部に設置されており、三軸セルと一体型となっている。モーター、減速機、ボ ールねじによりジャッキが構成され、ペデスタルを昇降し供試体を圧縮・伸張する仕組みになっ ている。圧縮装置に用いられるモーターは、外部から入力されるパルスに比例して回転するサー ボモーターであり、減速機やボールねじとの組み合で 1224 万パルス/5mm、すなわち 4.085× 10<sup>4</sup> µ m/パルスの理論分解能を有する。圧縮能力は最大 20kN、最大速度は 0.2mm/sec である (表 2-66 参照)。



図 2-305 スマート三軸試験装置の全景



表 2-66 にスマート三軸試験装置の概略仕様を示す。表に示すように、軸変位の分解能が 4.085×10<sup>-7</sup>mm と非常に高性能であるため、後述する三軸CUI試験において、ベントナイト供試体 のせん断速度が JGS 基準の 0.05%/min よりも十分に遅くする必要がある場合においても対応 可能である。この軸変位の分解能 4.085×10<sup>-7</sup>mm は約 1×10<sup>-6</sup>%の軸ひずみに相当するため、 JGS 基準のせん断速度を十分に下回るゆっくりとした速度でせん断することも可能である。

		諸元
供試体寸法	最大直径:	50mm
	最大高さ:	100mm
軸荷重	最大圧縮荷重:	20kN
	最大変位:	30mm
	分解能:	4.085×10 <sup>-7</sup> mm/pulse
	最大圧縮速度:	0.2mm/sec
セル圧	最大圧力:	3.0MPa
背圧	最大排水量:	100cc
	分解能:	1.767×10 <sup>-6</sup> cc/pulse
	最大排水速度:	0.884cc/sec
実施可能試験	圧密試験:	等方、異方、Ko
	排水条件:	非排水、排水
	動的試驗:	Sin波、ランダム波

表 2-66 装置の概略仕様

# (2) 三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性の検証

#### 1) 概要

三軸CU試験の JGS 基準(JGS0523)では、粘性土のせん断速度を 0.05%/min と定めている が、ベントナイト系人工バリアのような一般の粘性土に比べて低い透水性を有する材料の場合、 さらに遅いせん断速度でせん断しなければ、過剰間隙水圧の不均一性や粘性の影響が無視できな くなる。そこで、ベントナイト系人工バリア材料に適切なせん断速度を取得するために、0.05、 0.01、0.005%/min のせん断速度でせん断を行った。図 2-307 に結果のイメージを示す。仮 に、せん断速度が JGS 基準の 0.05%/min で速すぎると、粘性の影響でせん断強度が高めにな る。

そのため、せん断速度をさらに遅くした場合のせん断強度を取得し、その低下割合を調べるこ とでせん断速度の妥当性を議論した。



図 2-307 三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性の結果のイメージ

## 2) 試験ケース

表 2-67 に三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性検証試験ケースの一覧を示す。全ての ケースで設定初期乾燥密度は 1.6Mg/m<sup>3</sup> であり、供試体寸法などの条件も同じであるが、せん断 速度だけが異なる。よって、後述する飽和過程や圧密過程においては試験結果に大きな差異がな い計画である。

Case	鉱物	間隙液 組成	供試体 寸法 (mm)	ケイ砂 含有率 (mass%)	初期乾燥密 度、及び拘 東圧	せん断 速度 (%/min)	最大軸 ひずみ (%)	N 数	備考
CUB16_005						0.05			*後述する 乾燥密度を パラメータ とした三軸
CUB16_001	人工 りニケ <sup>デ</sup> ル <b>V</b> 1	蒸留水	直径 20 × 高さ 40	30 3 号 +5 号	乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> の 膨潤圧相当	0.01	20***	各1回	<ul> <li>CU 試験と兼 ねる</li> <li>**応力状態</li> </ul>
CUB16_0005		1				0.005*			が 半 衡 状態 に 達 したら 試験 を 終 了 す る

表 2-67 三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性検証試験ケース

# 3) 試験結果

#### ① 供試体諸元

表 2-68 に三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性検証試験に作製した供試体の諸元を示 す。全てのケースで概ね同等な供試体が作製できていることが分かる。また、飽和過程に要する 時間を短くする目的で初期飽和度を概ね 90%程度になるように含水比を調整して供試体を作製 したため、全てのケースで初期飽和度が 90%を越えている。

Case	鉱物	間隙液 組成	ケイ砂の 含有率 (mass%)	せん断 速度 (%/min)	供試体 直径 φ (mm)	供試体 高さ (mm)	初期 乾燥密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	初期 含水比 (%)	初期 飽和度 (%)
$CUB16\_005$				0.05	19.94	40.15	1.597	23.72	91.31
CUB16_001	人工 クニゲル V1	蒸留水	30 3 号+5 号	0.01	19.89	40.22	1.604	23.55	91.56
CUB16_0005				0.005*	19.87	40.24	1.611	23.50	92.36

表 2-68 三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性検証試験の供試体諸元(再掲)

# 2 飽和過程

図 2-308には、飽和過程における給水量と排水量の経時変化、さらに給水圧の経時変化を示す。 CUB16\_005のケースは給水開始時に急激に給水され、他のケースに比べても急速にセルの空隙 体積よりも多くの水が供給されている。このことから、セルと供試体との界面に水みちが生じて いる可能性があることから、一旦、給水圧をゼロにして再度給水を開始した。他のケースに関し ては、給水圧を400kPaまで段階的に増加させ、給水量が概ね空隙体積と同等以上となった。 なお、給水量が概ね空隙体積と同等以上となっても排水量がゼロのままで推移しているのは、 空隙体積に排水経路の容積分が含まれていないためである。実際に、給水量が概ね空隙体積と同 等以上となったケースの排水経路のステンレス細管に針金を差し込んで先端が濡れるかどうかで 排水の有無を確認した。その結果、十分に給水がなされれば、ステンレス細管の中に排水が存在 していることを確認できた。



図 2-309には、飽和過程での軸方向・および半径方向の膨潤圧の経時変化を示す。光ファイバ 圧力センサは、表 2-65に示したように、シグナルコンディショナが8チャンネルしかないため、 乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>のケースのうちせん断ひずみ速度が0.005、0.01%/minのケースに供する試 験体の膨潤圧の経時変化を計測した。なお、ひずみ速度0.01%/minのケースの半径方向膨潤圧を 計測しているセンサが計測開始直後に計測エラーとなり、計測ができない状態になっているが、 飽和過程中にセンサを取り外すことが出来ないため、そのまま計測した。

また、センサを取り付けた状態のセルを供試体にセットする際に半径方向に発生した過度な圧 力を機械的に除荷しない状態で飽和過程に入ったため、既往の研究(原環センター, 2018b)に 比べ非常に大きな側圧が発生している。また、後述する乾燥密度をパラメータとした三軸CU 該のケースの結果も踏まえると、飽和開始直後は、半径方向の膨潤圧は飽和に伴って急激に膨潤 圧が増加するが、軸方向では側方の摩擦に相殺されて、飽和開始直後は膨潤圧がセンサに伝わっ ていないことが推察される。しかしながら、軸方向の膨潤圧は、徐々に増加して、最終的には既 往の研究(原環センター, 2018b)と同等の値となっている。

図 2-310 には、飽和過程の軸方向・および半径方向の膨潤圧から算出した Ko 値の経時変化を 示す。通常の地盤材料の Ko 値は1以下であり、既往の研究(原環センター, 2018b)でも 0.6 程 度であったが、これらと比較しても非常に大きい値となっている。また、ひずみ速度が 0.01%/min のケースは、半径方向の膨潤圧が計測できていないため、Ko 値が 0 となっている。



図 2-309 飽和過程の軸方向・および半径方向の膨潤圧の経時変化



図 2-310 飽和過程の軸方向・および半径方向の膨潤圧から算出した Ko 値の経時変化

図 2-311には、既往の研究(原環センター,2018b)における三軸膨潤圧試験結果を示す。この 試験結果の最終値と本試験結果の最終値の比を乾燥密度毎に表すと図 2-312のようになる。図に は、後述する乾燥密度をパラメータとした三軸CU 試験の結果も示している。図から、半径方向 の膨潤圧が既往の研究結果(原環センター,2018b)と整合していないことが分かる。センサの異 常により半径方向の膨潤圧が計測できないケースを除く全てのケースで既往の研究結果(原環セ ンター,2018b)の4~10倍の半径方向の膨潤圧が発生していることが分かる。しかしながら、乾 燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>のケースや後述する乾燥密度をパラメータとした三軸CU 試験の乾燥密度 1.3Mg/m<sup>3</sup>のケースの軸方向の膨潤圧は平成 29 年度と同等の値となっている。

以上のことから、飽和過程の軸方向と半径方向の膨潤圧計測は、飽和の進行度合いの指標とは なるが、これらの膨潤圧のみで圧密過程の拘束圧を決定するのは問題があると考えられる。その ため、後述する圧密過程においては、乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>のケースでは、軸応力の値を正として、 側圧は、既往の研究成果(原環センター, 2018b)から、軸応力の 0.6 倍を標準値として側圧を設 定することとした。

なお、圧密過程では、初期乾燥密度が保持されるように、軸応力と側圧を制御するため、圧密 過程の軸応力は、軸変位を固定して軸応力を計測することとした。側圧は、飽和過程の軸方向の 膨潤圧の 0.6 倍を標準として、体積変化を計測しながら側圧を制御することとした。



図 2-311 既往の研究における三軸膨潤圧試験結果(原環センター, 2018b)



図 2-312 既往の研究(原環センター, 2018b)の三軸膨潤圧試験結果との比較

#### ③ 圧密過程

前述の飽和過程の後、供試体を飽和セルから脱型して、三軸試験にセットした。飽和セルから の脱型による除荷の影響を除去するために、通水と背圧の付与を行った。図 2-313 には、代表し て CUB16\_005 のケースの通水過程における通水圧と軸応力の経時変化を示す。通水過程では、 軸変位が発生しないように載荷板によって供試体の変位を拘束した状態で通水を行い、飽和セル から脱型した際の体積膨張による不飽和化の影響を排除した。図に示すように通水することによ って膨潤圧に相当する軸応力が発生していることが分かる。その後、背圧を段階的に付与した。 図 2-314 には、背圧付与過程を示す。CUB16\_005 のケースでは、最終的には 1620kPa の側圧 に対して背圧を 1600kPa かけて有効応力が 20kPa となるようにした。CUB16\_001 のケースで は、最終的には約 1019kPa の側圧に対して背圧を 999kPa かけて有効応力が 20kPa となるよう にした。CUB16\_0005 のケースでは、最終的には 1600kPa の側圧に対して背圧をかけたが、間 隙水圧が 1029kPa までしか上がらなかった。これは、不飽和に起因するものと考えられたため、 背圧を 2000kPa まで高めた。その後、後述する B 値計測で B 値が概ね 0.95 に達していたため、 背圧を 2000kPa とした。

各ケースは、背圧付与後、図 2-315 に示すように飽和度を確かめるために B 値を計測した。図 に示すように、側圧を変化させた時の間隙水圧の変化から B 値が算出され、概ね 0.95 以上とな っており、十分に飽和していると判断した。なお、CUB16\_001 に関しては、B 値計測中の経時 変化を取得できなかったため、最終値の B 値が 0.95 となっていることを確認して飽和と見なし た。また、一部のケースで B 値が 1 を超えているが、水圧上昇に伴う膨潤圧が発生し、水圧に加 算された可能性がある。このことは言い換えると、完全に膨潤していない領域が存在したことに なり、飽和が不完全であった可能性がある。背圧の有無が膨潤圧に及ぼす影響については別途取 得する必要がある。



図 2-313 通水過程における通水圧と軸応力の経時変化



図 2-314 背圧付与過程の軸圧と側圧の経時変化


図 2-315 B 値の経時変化

図 2-316 には圧密過程の側圧と軸圧、間隙水圧の経時変化を示す。さらに図には、側圧と軸圧 と間隙水圧から算出した有効側圧と有効軸圧の経時変化も併せて示す。圧密は、飽和過程の軸圧 の値に基づいて、軸圧の 0.6 倍程度の側圧を付与するという方法で実施した。図に示すように、 若干の吸排水がみられるが体積変化(吸排水量)は僅かであることが分かる。体積変化が収束し たところで圧密が完了したものと見なした。図から、このような光ファイバによる飽和過程の膨 潤圧計測とその膨潤圧計測値に基づく拘束圧の決定は、ベントナイト系人工バリアの三軸圧縮試 験における圧密過程に要する時間を大幅に短縮することが出来ることが分かる。

従来のベントナイト系人工バリアの三軸圧縮試験では、飽和セルで体積拘束した状態の供試体 を飽和した後に脱型して、飽和時の膨潤圧とは無関係に定めた拘束圧で圧密してからせん断過程 に移行していた。この場合、飽和時の膨潤圧と圧密過程の拘束圧の差が大きいほど圧密に時間が 掛かることになり、供試体の不用意な膨潤による密度の低下や変形、不均一な密度分布の発生な どを生じる要因となる。このような手順で試験を行っていた理由は、従来のベントナイト系人工 バリアの三軸圧縮試験では、飽和時の膨潤圧を計測することを実施しなかったため、拘束圧を決 定することが出来なかったためである。

本検討で導入した、光ファイバによる飽和過程の膨潤圧計測とその膨潤圧計測値に基づく拘束 圧の決定は、圧密過程を大幅に短縮することが出来るが、実施方法に関しては、課題もある。例 えば、正規圧密状態でせん断する場合は、上述の通り実施すれば良いが、過圧密状態でせん断す る場合には工夫が必要である。その一例として、高密度で飽和セルよりも小さい寸法で作製した 供試体を飽和セルに入れて、通水飽和させながら膨潤させ、飽和セルとの隙間がなくなった時点 で所定の乾燥密度になるようにする、という方法が考えられる。その間の膨潤圧を計測すれば、 圧密過程において三軸セル内で吸水膨潤させる必要はなくなる。

これらの方法は、多数の試験に適用し、課題の抽出を行い、解決しながら基準化する必要があるため、今後も適用事例の増加と改良を行う必要がある。



図 2-317 には、圧密過程の Ko 値の経時変化を示す。図から、Ko 値が 0.59 程度であり、既往の研究(原環センター,2018b)と整合していることが分かる。図 2-318 には、圧密過程の有効応力経路を示す。図に示すように、Ko=0.59 に相当する q/p=0.56 の直線に有効応力が漸近していることが分かる。なお、CUB16\_005 のケースでは、圧密過程の最終段階で微量な体積変化をなくすために側圧を制御したために、結果として側圧が振動し、それに起因した軸圧や間隙水圧が増減したことにより有効応力経路が振動した。なお、大局的には、q/p=0.56 の直線付近でばらついていることが分かる。

一方、このような制御は極力なくし、前述の飽和過程の膨潤圧によって拘束圧を決定する方法

で得られた CUB16\_0005 の Ko 値と CUB16\_005 の最終値には大きな差異はなく、飽和過程の 膨潤圧によって拘束圧を決定する方法であっても Ko 値と見なしてよいと考えられる。



図 2-318 圧密過程の有効応力経路

## ④ せん断過程

図 2-319 に各ケースのせん断過程の有効応力経路を示す。せん断は、側圧一定で軸ひずみ速度 が所定の速度となるように軸応力を増加させる方法で行った。図では、初期の膨潤圧の違いによ る拘束圧の違いの影響を排除するために、初期拘束圧で正規化した平均有効主応力と軸差応力の 関係として示している。図から、せん断速度が 0.05%/min のケースでは、ベントナイトの有効応 力経路が Ko 圧密された粘性土の典型的な形を示していることが分かる。ただし、有効応力経路 が立ち上がっているように見えるため、せん断速度が 0.05%/min では、せん断速度が速すぎて、 試験結果に材料の粘性の影響が含まれる可能性がある。せん断速度が 0.01%/min のケースでは、 Ko 値が他の 2 ケースとことなること、有効応力経路が他のケースと明確に異なることから、せん 断過程に至る過程で何らかの擾乱が加わった可能性が高いと判断し、参考値として扱うこととし た。さらにせん断速度が 0.005%/min のケースでは、せん断時の有効応力経路が右上がりに移行 し、ピーク強度を示したのちに右下に向かって移行している。このような非排水せん断時の有効 応力経路は、十分に飽和していなかった可能性がある。しかしながら、せん断速度が 0.05%/min のケースと比較してもピーク強度が小さいため、せん断速度としては 0.005%/min 程度までゆっ くりせん断をすれば、粘性の影響は除去できるものと考えられる。

各試験ケースの有効応力経路のピーク強度と残留強度で限界応力比を取得すると、ピーク強度の限界応力比 Mp は 0.98 であった。また、残留強度の限界応力比 Mr は 0.80 であった。

図 2-320 には非排水せん断中の応力ひずみ関係を示す。ピーク強度を示してから、緩やかに残 留状態に至っている。せん断速度が 0.05%/min と 0.005%/min のケースでは、応力ひずみ関係 が概ね一致していることも分かった。



図 2-319 せん断過程の有効応力経路(CUB16\_005)



図 2-320 非排水せん断中の応力ひずみ関係(CUB16\_005)

図 2-321 にせん断速度とピーク強度と残留強度の関係を示す。図に示すように、せん断速度 0.01%/min のケースを参考値として扱えば、せん断速度 0.05%/min のピーク強度と残留強度に 比べ、せん断速度 0.005%/min のピーク強度と残留強度は若干低下している、もしくは同等であ る。この結果から、せん断速度は 0.005%/min とするのが現実的な範囲で妥当であると推察され た。



図 2-321 せん断速度とピーク強度、残留強度の関係

表 2-69には、三軸CU 試験後の供試体の写真を示す。せん断速度が速いほど、せん断変形が 局所的であり、ゆっくりとせん断したケースでは、供試体全体が変形しているのが分かる。

ケース名	$0^{\circ}$	$90^{\circ}$	$180^{\circ}$	$270^{\circ}$
CUB16_005				
CUB16_001				
CUB16_0005				

表 2-69 三軸CU 試験後の供試体

#### (3) 乾燥密度をパラメータとした三軸CU 試験

## 1) 概要

前述の手順に従って3通りの乾燥密度の供試体で三軸CU 試験を実施する。この乾燥密度は、 通常の三軸CU試験における拘束圧に相当し、このような設定を行うことで、限界応力比(有効内 部摩擦角)や有効粘着力などが取得できる。せん断速度は、前述の三軸CU 試験結果に対するせ ん断速度依存性の検証結果に基づいて、最もせん断速度が遅く、かつ試験工程上現実的と考えら れるせん断速度 0.005%/min を基本とした。

## 2) 試験ケース

表 2-70 には、三軸CU 試験結果に乾燥密度が及ぼす影響確認試験ケースの一覧を示す。試験ケースのうち、CUB16\_0005 は、(2)で述べた乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>でせん断速度が 0.005%/min のケースそのものであることに注意を要する。他のケースは、設定初期乾燥密度が 1.3Mg/m<sup>3</sup> と 1.8Mg/m<sup>3</sup>であり、供試体寸法やせん断速度などの他の条件は全てのケースで同等とした。

Case	鉱物	間隙液 組成	供試体 直径φ (mm)	供試体 高さ	ケイ砂の 含有率 (mass%)	初期 乾燥密度、 及び拘束圧	せん断 速度 %/min	最大軸 ひずみ %	N 数	備考
CUB13_0005						乾燥密度 1.3Mg/m <sup>3</sup> の 膨潤圧相当				**前述の三軸 ご 酸結果に対す るせん断速度依 な 体検証試験と
CUB16_0005	人工 クニゲル V1	蒸留水	20	$\phi  imes 2$	30 3 号+5 号	乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> の 膨潤圧相当 <sup>※</sup>	0.005	20***	各1回	<ul><li>**応力状態が平</li></ul>
CUB18_0005						乾燥密度 1.8Mg/m <sup>3</sup> の 膨潤圧相当				関 い 胞 に 達 し に 達 し に こ に 達 し に こ ろ う 、 別 験 を 終 了 す う る

表 2-70 三軸CU 試験結果に乾燥密度が及ぼす影響確認試験ケース

#### 3) 試験結果

#### ① 供試体諸元

表 2-71 には、三軸CU 試験結果に乾燥密度が及ぼす影響確認試験に使用した供試体の諸元を 示す。飽和に要する時間短縮のために、初期飽和度が 90%以上になるように初期含水比を設定し た。しかしながら、CUB13\_0005 では初期飽和度が約 87%となった。これは、CUB13\_0005 で は初期含水比が高く、含水比調整時に団粒化してしまい、そのまま供試体を作製すると不均質で 表面が豆板状になることが懸念されたため、調整後に篩を使って団粒物を解砕したが、この際に 含水比が低下してしまったためである。一方、CUB18\_0005 では、オーバーコンパクションとな り、乾燥密度 1.8Mg/m<sup>3</sup>を達成できなかったため、含水比を低下させて供試体を作製した。この ため、初期飽和度が約 84%となっている。これらの初期飽和度の差異は、飽和過程におけるサク ションの開放分を含む膨潤圧の差異として若干の影響があることが予想されるが、圧密過程やせ ん断過程に置いてはほとんど影響がないものと考えられる。

		1.22 C. H. P. I. S.				H.O.H. 4.374 -		H	
Case	鉱物	間隙液	ケイ砂の <u> </u>	せん断 速度	供試体 直径 a	供試体 高さ	初期 乾燥密度	初期 全水比	初期 鉤和度
Case	304 177	組成	(mass%)	(%/min)	回注 (mm)	(mm)	(Mg/m <sup>3</sup> )	(%)	(%)
CUB13_0005				0.005	19.92	40.27	1.296	35.22	86.90
CUB16_0005	人工 クニゲル 蒸 V1	エ ゲル 蒸留水 1	30 3 号+5 号	0.005	19.87	40.24	1.611	23.50	92.36
CUB18_0005				0.005	19.87	40.24	1.611	23.50	92.36

表 2-71 三軸CU 試験結果に乾燥密度が及ぼす影響確認試験の供試体諸元(再掲)

## 2 飽和過程

図 2-322には、飽和過程における給水量と排水量の経時変化、さらに給水圧の経時変化を示す。 CUB13\_0005のケースは、乾燥密度が小さく、急激に給水圧を増加させると給水圧に依る変形や 破過などが発生する恐れがあることから、他のケースに比べて給水圧の増加割合を小さくした。 給水圧を50kPaに増加させることにより、空隙体積と同等となった。CUB16\_0005と CUB18\_0005に関しては、それぞれ段階的に400kPa、800kPaまで給水圧を増加させた。その結 果、給水量が概ね空隙体積と同等以上となった。

なお、給水量が概ね空隙体積と同等以上となっても排水量がゼロのままで推移しているのは、 空隙体積に排水経路の容積分が含まれていないためである。実際に、給水量が概ね空隙体積と同 等以上となったケースの排水経路のステンレス細管に針金を差し込んで先端が濡れるかどうかで 排水の有無を確認した。その結果、十分に給水がなされれば、ステンレス細管の中に排水が存在 していることを確認できた。





V-355

図 2-323 には、飽和過程での軸方向・および半径方向の膨潤圧の経時変化を示す。光ファイバ 圧力センサは、表 2-65 に示したように、シグナルコンディショナが 8 チャンネルしかないため、 乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>のケースのうちせん断ひずみ速度が 0.005、0.01%/min のケースに供する試 験体の膨潤圧の経時変化を計測した。また図には、乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>のケースのうちせん断ひ ずみ速度が 0.05%/min (CUB\_16\_005) 以外の全てのケースの膨潤圧の経時変化を示している。



図 2-323 飽和過程の軸方向・および半径方向の膨潤圧の経時変化

図から、前述のように、センサを取り付けた状態のセルを供試体にセットする際に半径方向に 発生した過度な圧力を機械的に除荷しない状態で飽和過程に入ったため、既往の研究(原環セン ター, 2018b)に比べ非常に大きな側圧が発生している。また、飽和開始直後は、半径方向の膨 潤圧は飽和に伴って急激に膨潤圧が増加するが、軸方向では側方の摩擦に相殺されて、飽和開始 直後は膨潤圧がセンサに伝わっていないことが推察される。しかしながら、乾燥密度 1.8Mg/m<sup>3</sup> のケース以外の軸応力は、徐々に増加して、最終的には既往の研究(原環センター, 2018b)と 同等の値となっている。乾燥密度 1.8Mg/m<sup>3</sup>のケースでは非常に大きな側圧の反力として大きな 膨潤圧が発生している可能性が高いと考えられるため、参考値として扱うこととした。

ひずみ速度 0.01%/min のケース(CUB\_16\_001)の半径方向の膨潤圧を計測しているセンサが計 測開始直後に計測エラーとなり、計測ができない状態になっているが、飽和過程中にセンサを取 り外すことが出来ないため、そのまま計測した。

図 2-324 には、飽和過程の軸方向と半径方向の膨潤圧から算出した K<sub>0</sub> 値の経時変化を示す。 通常の地盤材料の K<sub>0</sub> 値が取り得る範囲 ( $0 < K_0 < 1$ )を逸脱した値となっていることが分かる。 また、乾燥密度 1.3Mg/m<sup>3</sup>のケースでは、軸方向の膨潤圧が飽和過程で一時的に減少したことか ら K<sub>0</sub>値が一時的に負値となったが、その後、軸方向の膨潤圧が増加したため 2.5 程度の値となっ ている。ただし、半径方向の膨潤圧の値が軸方向の膨潤圧よりも大きいために既往の研究とは整 合しない結果となっている(原環センター, 2018b)。



図 2-324 飽和過程の軸方向・および半径方向の膨潤圧から算出した Ko 値の経時変化

図 2-325 には、既往の研究(原環センター,2018b)における三軸膨潤圧試験結果を示す。この 試験結果の最終値と本試験結果の最終値の比を乾燥密度毎に表すと図 2-326 のようになる。 図から、側圧が既往の研究結果(原環センター,2018b)と整合していないことが分かる。センサ の異常により半径方向の応力が測れていないケースを除く全てのケースで既往の研究結果(原環 センター,2018b)の 4~10 倍の側圧が発生していることが分かる。しかしながら、乾燥密度 1.8Mg/m<sup>3</sup>以外の乾燥密度 1.3Mg/m<sup>3</sup>や 1.6Mg/m<sup>3</sup>のケースの軸応力は平成 29 年度と同等の値と なっている。

以上のことから、飽和過程の軸方向と半径方向の膨潤圧計測は、飽和の進行度合いの指標とは なるが、これらの膨潤圧のみで圧密過程の拘束圧を決定するのは問題があると考えられる。その ため、後述する圧密過程においては、乾燥密度 1.3Mg/m<sup>3</sup> と 1.6Mg/m<sup>3</sup>のケースでは、軸応力の 値を正として、側圧は、既往の研究成果(原環センター,2018b)から、軸応力の 0.6 倍を標準値 として拘束圧を設定することとした。乾燥密度 1.8Mg/m<sup>3</sup>のケースでは既往の研究成果(原環セ ンター,2018b)を参考にして拘束圧を設定することとした。

なお、圧密過程では、初期乾燥密度が保持されるように、軸応力と側圧を制御するため、圧密 過程の軸応力は、軸変位を固定して軸応力を計測することとした。側圧は、飽和過程の軸応力の 0.6 倍を標準として、体積変化を計測しながら側圧を制御することとした。



図 2-325 既往の研究における三軸膨潤圧試験結果(原環センター, 2018b、再掲)



図 2-326 既往の研究(原環センター, 2018b)の三軸膨潤圧試験結果との比較(再掲)

#### ③ 圧密過程

前述の飽和過程の後、供試体を飽和セルから脱型して、三軸試験にセットした。飽和セルからの脱型による除荷の影響を除去するために、通水と背圧の付与を行った。通水過程では、図 2-327 に示すように、軸変位が発生しないように載荷板によって供試体の変位を拘束した状態で 60kPa 程度の通水圧で通水を行い、排水を確認した後に、背圧を段階的に付与した(図 2-328)。CUB13-005 は、最終的には約 200kPa の側圧に対して背圧を約 190kPa かけて有効応力が 10kPa となるようにした。CUB18-005 は、最終的には 1620kPa の側圧に対して背圧を 1600kPa かけて有効応力が 20kPa となるようにした。CUB16-0005 は、前述の様に、最終的には 1600kPa の側圧に対して背圧を書けたが、間隙水圧が 1029kPa までしか上がらなかった。これは、不飽和に起因するものと考えられたため、背圧を 2000kPa まで高めた。その後、後述する B 値計測で B 値が概 ね 0.95 に達していたため、背圧を 2000kPa とした。

その後、図 2-329 に示すように飽和度を確かめるために B 値を計測した。図に示すように、側 Eを変化させた時の間隙水圧の変化から B 値が算出され、概ね1となっており、十分に飽和して いると判断した。また、一部のケースで B 値が 1 を超えているが、水圧上昇に伴う膨潤圧が発生 し、水圧に加算された可能性がある。また、一部のケースで B 値が 1 を超えているが、水圧上昇 に伴う膨潤圧が発生し、水圧に加算された可能性がある。このことは言い換えると、完全に膨潤 していない領域が存在したことになり、飽和が不完全であった可能性がある。背圧の有無が膨潤 圧に及ぼす影響については別途取得する必要がある。



図 2-327 通水過程における通水圧と軸応力の経時変化



図 2-328 背圧付与過程の軸圧と側圧の経時変化(CUB16-0005は再掲)



図 2-329 B 値の経時変化

図 2-330 には圧密過程の側圧と軸圧、間隙水圧の経時変化を示す。さらに図には、側圧と軸圧 と間隙水圧から算出した有効側圧と有効軸圧の経時変化も併せて示す。圧密は、飽和過程の軸圧 の値に基づいて、軸圧の 0.6 倍程度の側圧を付与するという方法を基本として実施した。図に示 すように、体積変化(吸排水量)がほとんどないことが分かる。体積変化が収束したところで圧 密が完了したものと見なした。





V-362

図 2-331 には、圧密過程の Ko 値の経時変化を示す。図から、乾燥密度 1.8Mg/m<sup>3</sup>のケースで Ko 値が 0.64 程度であり、乾燥密度 1.6Mg/m<sup>3</sup>のケースでは 0.59 程度であった。これらは、既往 の研究(原環センター, 2018b)における Ko=0.6 という結果と整合していることが分かる。ただ し、乾燥密度 1.3Mg/m<sup>3</sup>のケースにおいては、Ko が 0.37 程度であった。Ko 値は、過去に供試体 が受けた最大の荷重などの応力履歴に依存すると考えられるため、供試体整形時の圧力の違いに よってこれらの Ko 値の差異が生じた可能性がある。

図 2-332 には、圧密過程の有効応力経路を示す。図には、CUB16\_005、CUB16\_001のケース も併せて示している。図に示すように、Ko=0.59 に相当する q/p=0.56 の直線に有効応力が漸近 していることが分かる。









#### 4 せん断過程

図 2-333 に各ケースのせん断過程の有効応力経路を示す。せん断は、側圧一定で軸ひずみ速度 が所定の速度となるように軸応力を増加させる方法で行った。図から、CUB18\_0005 のケースで は、ベントナイトの有効応力経路が Ko 圧密された粘性土の典型的な形を示していることが分か る。一方、CUB13\_0005 や前述の CUB16\_0005 のケースでは、有効応力経路が右上に立ち上が った後に軟化挙動を示しているように見える。これは、供試体の飽和度が十分ではなかった可能 性を示唆している。

図中の  $K_0$  ラインやピーク強度や残留強度の限界状態線は、前述のせん断速度をパラメータと した三軸 $\overline{CU}$  試験から得られたものをそのまま示している。供試体の初期状態が当初の設定と異 なる点があるものの、有効応力経路が概ねせん断速度をパラメータとした三軸 $\overline{CU}$  試験から得ら れた  $K_0$  ラインと限界状態線の間に存在し、ピーク強度や残留強度も大局的には整合しているこ とが分かる。図 2-334 には非排水せん断中の応力ひずみ関係を示す。ピーク強度を示してから、 緩やかに残留状態に至っている。CUB18\_0005 のケースは、軸ひずみが 20%に達する前に破壊に 至ったため試験を完了した。

このように、これまでベントナイト系人工バリア材料の三軸CU 試験では、拘束圧と供試体の 初期乾燥密度を個別に設定して試験を実施する場合が多く、拘束圧とその初期乾燥密度に相当す る膨潤圧の大小関係で正規圧密か過圧密かが決定していた。また、このやり方では、三軸セル内 での試験時間が長くなり、三軸セル内での膨潤が発生する場合もあるため、せん断前に供試体が 乱れる可能性が高かった。一方、本試験の手順では、図 2-333 に示すように、初期乾燥密度に相 当する膨潤圧を飽和過程で計測し、その膨潤圧を拘束圧とすることで、三軸セル内での体積変化 を理論上ゼロとした。これにより、初期乾燥密度を決定するのと同時に拘束圧を決定することが 可能となり、セル内での圧密過程が短時間で終了するなどのメリットがあることも分かった。た だし、三軸セル内での圧密時間が短いため飽和の見極めについては、細心の注意が必要であり、 飽和を見誤ると不飽和の影響で予期せぬストレスパスとなってしまうことも分かった。今後の課 題と考える。



図 2-333 せん断過程の有効応力経路 (CUB16\_005)



図 2-334 非排水せん断中の応力ひずみ関係(CUB16\_005)

表 2-72には、三軸CU 試験後の供試体の写真を示す。ほとんどのケースにおいて、供試体下 部でせん断帯が生じており、上部はあまり変形していないことが分かる。飽和過程の給水側が供 試体下面であることから、給水時の膨潤による密度分布や飽和度の違いによる強度差などが生じ た可能性がある。

ケース名	$0^{\circ}$	$90^{\circ}$	$180^{\circ}$	$270^{\circ}$
CUB13_0005				
CUB18_0005				
CUB16_0005 再掲				

#### 表 2-72 三軸CU 試験後の供試体

#### (4) せん断挙動のモデル化

本項の検討は、ベントナイトの力学挙動のうちせん断挙動についてモデル化し、人工バリア長 期変遷を考慮したガス移行場の状態設定をするための HMC 連成解析に資する事を目的とす る。

平成25年度~29年度の「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」では、等体積一面せん断試験から限界状態線を用いたモデル化が可能との方向性を確認した(原環センター,2018a;2018b)。

平成 30 年度は、三軸CU試験の結果を用いて、限界状態線とベントナイトの乾燥密度、モンモ リロナイト含有量などとの関係をモデル化する検討を行う。

#### 1) 全体方針

材料の応力とひずみの関係式(構成式、構成モデル)は、理論的に導かれるものではなく、応 力の不変量で記述するなどの弾塑性力学上の必要条件を満足した条件の下で、実験事実に基づい て帰納法的に提案されるものである。また、通常、実験事実から提案されるものは、応力とひず みの関係式そのものではなく、材料の降伏関数 *f* である。降伏関数が実験事実に基づいて決定さ れれば、後は弾塑性力学に則って、流れ則やコンシステンシー条件などから応力ひずみ関係が得 られる。つまり、実験で決定すべきは対象とする材料の降伏関数である。

これまで、多くの既往の研究(原環センター,2018a;2018b)においてベントナイト系人工バ リア材料の降伏関数に関して検討がなされてきた。その多くが、既存の粘性土の応力ひずみ関係 式である Cam-Clay 系のモデルを対象に、その材料パラメータの決定方法や圧密(膨潤)挙動の 定式化であった。

本検討においても、ベントナイト系人工バリア材料の降伏関数を実験によって決定する。具体的には、Cam-Clay系のモデルである関ロ・太田の弾塑性モデルの降伏関数を基本として、その降伏関数のせん断項の定式化や限界状態パラメータ*M*(限界状態線の勾配)と乾燥密度や膨潤圧、モンモリロナイト含有率、静止土圧係数などの関係を取りまとめる(図 2-335)。



図 2-335 本検討における実験結果のモデル化のイメージ

#### 2) 限界状態線とベントナイトの乾燥密度の関係

乾燥密度をパラメータとした三軸CU試験では、図 2-335 に示すストレスパスから限界状態 線(膨潤圧(拘束圧)とせん断強度の関係)が取得できる。また、三軸CU試験では、同様 に、膨潤圧(拘束圧)と乾燥密度の関係が圧密終了時と破壊時にそれぞれ得られる。これら をまとめることによって、限界状態線とベントナイトの乾燥密度の関係を取得する(図 2-336)。

限界状態パラメータ*M*(限界状態線の勾配)と乾燥密度は、通常、乾燥密度に依らず材料 物性として取り扱われる量であるため、ベントナイト系人工バリア材料においても同様であ るかどうかを検討する。



図 2-336 限界状態線とベントナイトの乾燥密度の関係のモデル化のイメージ

図 2-337には、乾燥密度と強度と強度発現時の平均有効主応力の関係を示す。図から、乾燥 密度が増加すると強度と強度発現時の平均有効主応力は増加するが、その増加率は徐々に大きく なり、線形的ではないことが分かる。



## 図 2-337 乾燥密度と強度と強度発現時の平均有効主応力の関係

図 2-338には、ピーク強度と残留強度の限界状態の勾配を示す。図中の曲線の勾配が限界状態 線に相当する。図から、せん断強度qと対数軸の強度発現時の平均有効主応力p'の平面において、 限界状態線は乾燥密度に対して概ね一定と見なせることが分かる。



図 2-338 ピーク強度と残留強度の限界状態の勾配

#### 3) 限界状態線とモンモリロナイト含有率の関係

平成 30 年度は、モンモリロナイト含有率は 59%程度とするため、限界状態線とモンモリロナ イト含有率の関係は取得できないが、継続業務の中で人工ベントナイトのモンモリロナイト含有 率を変化させて、図 2-336 に示した方法で限界状態パラメータを取得することで、限界状態線と モンモリロナイト含有率の関係が取得できる (図 2-339(a))。この関係の取得に際しては、既往 の研究(原環センター, 2018a; 2018b)における比可逆比とモンモリロナイト含有率の関係を参 考にする。一般的な粘性土においても限界状態パラメータと比可逆比は相関性があるとして取り 扱われており、ベントナイト系人工バリアにおいても同様であるかどうかについても検討する。



(a) 限界状態パラメータとモンモリロナイト含有率の関係

(b) 比可逆比とモンモリロナイト含有率の関係(既往の研究(原環センター, 2018a; 2018b))

図 2-339 モンモリロナイト含有率とベントナイトの カ学パラメータの関係のモデル化のイメージ 図 2-340 にモンモリロナイト含有率とベントナイトの限界応力比の関係を示す。平成 30 年度 はモンモリロナイト含有率をパラメータにしておらず、モンモリロナイト含有率が 59%の材料し か取り扱っていないため、ピーク強度と残留強度の 2 通りの限界状態線の勾配(限界応力比)し か示すことが出来ないが、今後、モンモリロナイト含有率をパラメータとしたせん断試験を実施 すれば、モンモリロナイト含有率とベントナイトの限界応力比の関係を取得できるものと考えら れる。さらに、モンモリロナイト含有率とベントナイトの限界応力比の関係が取得できれば、既 に既往の研究(原環センター, 2018a; 2018b)で取得されたモンモリロナイト含有率と比可逆比 の関係との比較から、限界応力比と比可逆比の関係を求めることが可能となる可能性がある。



図 2-340 モンモリロナイト含有率とベントナイトの限界応力比の関係

#### ① 限界状態線と K<sub>0</sub>値の関係

Ko 値は、材料が側方ひずみを発生させないような条件で一次元に圧縮される際の(側方応力) /(鉛直応力)で定義され、粘土材料の降伏関数の重要なパラメータである。既往の研究(原環セ ンター,2018a;2018b)では、図 2-343 に示すように、0.6 程度である可能性が示された。 従来の一般的な粘性土のモデルでは、e<sup>-</sup>ln P' 平面において、等方・Ko 圧密時の正規圧密曲線と限 界状態線は平行関係にある(図 2-341 右図)。一方、既往の研究(原環センター,2018a;2018b) においては、ρ d<sup>-</sup>ln P' 平面において、等方圧密時の正規圧密曲線と限界状態線は平行関係(e<sup>-</sup>ln P' 平面では曲線)にあることが示唆されており、Ko 圧密時の正規圧密曲線と等方圧密時の正規圧密 曲線や限界状態線の関係を把握することは、これらの関係を直線近似できる範囲を設定したりす る上で重要である。

そこで、図 2-336 に示した方法で限界状態パラメータを取得するのと同時に、側圧と軸圧を計 測することで、Ko値と限界状態パラメータの関係が取得できる。

本検討で取得した非排水せん断中の平均有効主応力の変化を乾燥密度と平均有効主応力の対数 軸の平面にプロットしたものを図 2-342 に示す。図から、非排水せん断であるため、乾燥密度は 一定であり、一般的には飽和した正規圧密粘性土の非排水せん断時の平均有効主応力は減少する ことが知られている。しかしながら、本検討では、一部の試験で不飽和の影響とみられる有効応 力経路が見られており、全てのケースを統一的にモデル化することは難しい。そこで、既往の研 究(原環センター, 2018a; 2018b)の三軸膨潤圧試験の結果も併せて示す、本検討の結果と比較 して限界状態線と K<sub>0</sub>線の関係を調べた。図に示すように、既往の研究と整合するのは、 CUB16\_005 である。そこで、この CUB16\_005 における限界状態線と K<sub>0</sub>線を図示すると、図 2-342のようになる。図に示すように、既往の研究成果を踏まえると、限界状態線とKo線が平衡 関係にあることが分かる。また、CUB13\_0005、CUB16\_0005、CUB18\_0005の結果から、限界 状態線に相当する残留強度の時点の応力状態を連ねると図中の点線で示した関係となる。この値 には不飽和の影響が含まれている可能性が高いため、一概には言えないが、残留状態で規定した 限界状態線に相当する線は、既往の研究と概ね平行関係にあることが分かる。このことから、ベ ントナイト系人工バリアの限界状態線とKo線が乾燥密度と平均有効主応力の対数軸の平面にお いて直線で互いに平行関係にあることが示唆された。



図 2-341 限界状態線とKo値の関係のモデル化イメージ



図 2-342 限界状態線とKo値の関係

#### ② 三軸条件でのベントナイト系人工バリアの Ko 値の取得

図 2-343 には既往の研究(原環センター, 2018a; 2018b)の結果である Ko値の経時変化を示 す。この結果から、ベントナイト系人工バリアの Ko値が概ね 0.6 と推定されている。これに対し て、本検討の三軸試験の圧密過程から取得した Ko値と乾燥密度の関係を図 2-344 に示す。図に は、CUB13\_0005、CUB16\_0005、CUB18\_0005の結果を示す。図から、乾燥密度が 1.6Mg/m<sup>3</sup> 以上であれば、K<sub>0</sub>値は概ね、0.6程度の値となることが分かる。一方、乾燥密度 1.3Mg/m<sup>3</sup>のケ ースでは、K<sub>0</sub>値が 0.39程度となった。この結果に対しては、今後、さらにデータを拡充するこ とによってその信頼性を高める必要がある。



図 2-343 三軸膨潤圧試験から取得した Ko値の経時変化 (既往の研究(原環センター, 2018a; 2018b))



図 2-344 三軸試験の圧密過程から取得した Ko 値と乾燥密度の関係

## 2.5 HMC 連成解析の高度化の検討

#### 2.5.1 はじめに

本節においては、HMC 連成解析の高度化の検討に際して実施した解析について、本編に記載 していない解析条件の詳細と解析結果を記す。

#### 2.5.2 HMC 連成解析に関わる化学解析の高度化

## (1) COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>を用いた化学解析

解析ケースを表 2-73 に示す。0 次元の化学反応解析については、初期固相としてベントナイトおよびベントナイトを構成するカルセドニ、カルサイト、モンモリロナイトそれぞれを単一で扱うケースに対して、二次鉱物の有無を考慮した。また、化学反応と物質輸送を連成した1次元解析については、ベントナイト系材料の両側から地下水(OPC セメント平衡水)が流入し、ベントナイト系材料が溶解する現象の解析を実施した。ベントナイト系材料にはカルセドニを用いた。

解析	解析	考慮する現象	初期固相	液相	二次	検証内容
ケース	次元				鉱物	
1	0.1/2=	化学同内	カルセドー	wit ale	考慮	
1	0 次元	化子区心	カルビドー	<b>帝电</b> 力入	しない	
0		化学同内	カル井ノト	1. AL	考慮	固相単体の溶解平衡の
2	0 次元	化子区心	<i>ルル</i> リイ ト	<b>亦</b> 巴 /八	しない	計算機能の確認
0	0.1/2	小学巨大	エンエリュナノト	Vit - N	考慮	
3	0 次元	化子区心	モンモリロリイト	<i>补</i> 巴 <i>力</i> 入	しない	
4	0.1/2	小学巨大	3) (1 <del>+</del> 7 1	Vit - N	考慮	複数固相の溶解平衡の
4	0 次元	化子区心	~~F)1 F	<i>补</i> 巴 <i>力</i> 入	しない	計算機能の確認
~	0.1/2=	化学同内	ベントナイト	(古 - Ju	考慮	二次鉱物析出の
Ð	0 次几	化子风心		<b>까巴</b> /八	する	計算機能の確認
		化学同内		OPC	老虐	物産給送な考慮した
6	1 次元	16子以心	カルセドニ	セメント	与思	初員開达を与思した
		物質輸送		平衡水	しない	計算機能の確認

表 2-73 解析ケース

#### (2) 化学解析 解析条件

1) 解析ケース1 解析に必要とされるパラメータ、反応式、初期条件を以下に示す。

#### ■ パラメータ

本解析で必要とされるパラメータを表 2-74 に示す。

表 2-74 解析ケース1 パラメ	ータ
-------------------	----

パラメータ				
・空隙水の pH、pe 等空隙水組成				
・単位体積あたりの各鉱物濃度				

■ 反応式

本解析で考慮する化学反応式を以下に示す。ここで、Kは平衡定数を表す。

$SiO_2 + 2H2O = H_4SiO_4$	$\log K = -3.490$
$H_4SiO_4 = H_2SiO_4^{2-} + 2H^+$	$\log K = -23.141$
$H_4SiO_4 = H_3SiO_4 + H^+$	$\log K = -9.810$
$H_2O = OH^- + H^+$	$\log K = -14.000$

# ■ 初期条件

鉱物と空隙水の初期濃度を表 2-75、表 2-76 に示す。

鉱物		· )) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( )
	表記	辰皮(mol/L_water)
モンモリロナイト	Na-Mont	—
カルサイト	CALCITE	—
カルセドニ	CHALCEDO	17.2

表 2-75 鉱物の初期濃度

X = : • TWM	
	組成 (mol/L)
	純水(Pure water)
温度	$25^{\circ}\!\mathrm{C}$
pH	7.0
Na	—
Са	—
К	—
Mg	_
Al	—
С	—
S	_
Cl	_
Si	_

## 表 2-76 空隙水の初期元素濃度

2) 解析ケース2

解析に必要とされるパラメータ、反応式、初期条件を以下に示す。

■ パラメータ

本解析で必要とされるパラメータを表 2-77 に示す。

表 2-77 解析ケース2 パラメータ

パラメータ					
・空隙水の pH、pe 等空隙水組成					
・単位体積あたりの各鉱物濃度					

### ■ 反応式

本解析で考慮する化学反応式を以下に示す。ここで、Kは平衡定数を表す。

 $\begin{array}{ll} CaCO_3 = CO_3{}^{2^{\circ}} + Ca^{2^{+}} & \log K = \cdot 8.480 \\ CO_3{}^{-2} + H^+ = HCO_3{}^{-} & \log K = 10.327 \\ CO_3{}^{2^{-}} + 2.0H^+ = CO_2 + H_2O & \log K = 16.681 \\ Ca^{2^{+}} + CO_3{}^{2^{-}} + H^+ = CaHCO_3{}^{+} & \log K = 11.435 \\ Ca^{2^{+}} + H_2O = CaOH^{--} + H^+ & \log K = \cdot 12.598 \\ Ca^{2^{+}} + CO_3{}^{2^{-}} = CaCO_3 & \log K = 3.225 \\ H_2O = OH^{-} + H^+ & \log K = \cdot 14.000 \end{array}$ 

## ■ 初期条件

鉱物と空隙水の初期濃度を表 2-78、表 2-79 に示す。

鉱物	· ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) )	
	表記	辰皮(mol/L_water)
モンモリロナイト	Na-Mont	—
カルサイト	CALCITE	0.707
カルセドニ	CHALCEDO	_

表 2-78 鉱物の初期濃度

	組成(mol/L)
	純水(Pure water)
温度	$25^{\circ}\!\mathrm{C}$
pH	7.0
Na	—
Ca	—
К	—
Mg	—
Al	—
С	—
S	—
Cl	—
Si	—

## 表 2-79 空隙水の初期元素濃度

3) 解析ケース3

解析に必要とされるパラメータ、反応式、初期条件を以下に示す。

■ パラメータ

本解析で必要とされるパラメータを表 2-80 に示す。

## 表 2-80 解析ケース3 パラメータ

パラメータ	
・空隙水の pH、pe 等空隙水組成	
・単位体積あたりの各鉱物濃度	

## ■ 反応式

本解析で考慮する化学反応式を以下に示す。ここで、Kは平衡定数を表す。

 $NaMgAl_5Si_{12}O_{30}(OH)_6 + 18H + + 12H_2O$ 

$= Mg^{2+} + 5Al^{3+} + 12H_4SiO_4 + Na^+$	$\log K = 7.440$
$Al^{3+} + H_2O = AlOH_2^+ + 1.0H^+$	$\log K = -4.990$
$Al^{3+} + 2.0H_2O = Al(OH)_{2^+} + 2.0H^+$	$\log K = -10.100$
$Al^{3+} + 3.0H_2O = Al(OH)_3 + 3.0H^+$	$\log K = -16.000$
$Al^{3+} + 4.0H_2O = Al(OH)_4 + 4.0H^+$	$\log K = -23.000$
$H_4SiO_4 = H_2SiO_4^{2\cdot} + 2H^+$	$\log K = -23.141$
$H_4SiO_4 = H_3SiO_4 + H^+$	$\log K = -9.810$
$Mg^{2+} + H_2O = MgOH^+ + H^+$	$\log K = -11.794$
$H_2O = OH^- + H^+$	$\log K = -14.000$

## ■ 初期条件

鉱物と空隙水の初期濃度を表 2-81、表 2-82 に示す。

鉱物		· ) ) ) ) (
	表記	張皮(mol/L_water)
モンモリロナイト	Na-Mont	3.56
カルサイト	CALCITE	_
カルセドニ	CHALCEDO	_

表 2-81 鉱物の初期濃度

我 2 02 <b>王</b> 厥尔切 历初记录派及	
	組成 (mol/L)
	純水(Pure water)
温度	$25^\circ\!\mathrm{C}$
pH	7.0
Na	—
Ca	—
K	—
Mg	—
Al	—
С	—
S	—
Cl	—
Si	_

表 2-82 空隙水の初期元素濃度

- 4) 解析ケース4(0次元化学反応モデル-ベントナイト/純水/二次鉱物なし) 解析に必要とされるパラメータ、反応式、初期条件を以下に示す。
- パラメータ

本解析で必要とされるパラメータを表 2-83 に示す。

表 2-83 解析ケース4 パラメータ

パラメータ		
・空隙水の pH、pe 等空隙水組成		
・単位体積あたりの各鉱物濃度		

■ 反応式

本解析で考慮する化学反応式を以下に示す。ここで、Kは平衡定数を表す。

 $NaMgAl_5Si_{12}O_{30}(OH)_6 + 18H + 12H_2O$ 

$= Mg^{2+} + 5Al^{3+} + 12H_4SiO_4 + Na^+$	$\log K = 7.440$
$Na^{+} + CO_{3}^{2^{-}} = NaCO_{3}^{-}$	$\log K = 1.268$
$Na^+ + H^+ + CO_3^{-2} = NaHCO_3$	$\log K = 10.080$
$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + 1.0H^+$	$\log K = -4.990$
$Al^{3+} + 2.0H_2O = Al(OH)_{2^+} + 2.0H^+$	$\log K = -10.100$
$Al^{3+} + 3.0H_2O = Al(OH)_3 + 3.0H^+$	$\log K = -16.000$
$Al^{3+} + 4.0H_2O = Al(OH)_4 + 4.0H^+$	$\log K = -23.000$
$H_4SiO_4 = H_2SiO_4^{2-} + 2H^+$	logK = -23.141
$H_4SiO_4 = H_3SiO_4 + H^+$	$\log K = -9.810$
$SiO_2 + 2H2O = H_4SiO_4$	$\log K = -3.490$
$Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3$	$\log K = 2.981$
$Mg^{2+} + H^+ + CO_3^{2-} = MgHCO_3^+$	$\log K = 11.397$
$Mg^{2+} + H_2O = MgOH^+ + H^+$	$\log K = -11.794$
$CaCO_3 = CO_3^{2-} + Ca^{2+}$	$\log K = -8.480$
$CO_3 - 2 + H^+ = HCO_3^-$	$\log K = 10.327$
$CO_{3^{2-}} + 2.0H^+ = CO_2 + H_2O$	$\log K = 16.681$
$Ca^{2+} + H_2O = CaOH^{-} + H^+$	$\log K = -12.598$
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} + H^+ = CaHCO_3^+$	$\log K = 11.435$
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$	$\log K = 3.225$
$H_2O = OH^- + 1.0H^+$	$\log K = -14.000$

## ■ 初期条件

鉱物と空隙水の初期濃度を表 2-84、表 2-85 に示す。

鉱物		· ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) (
	表記	
モンモリロナイト	Na-Mont	3.56
カルサイト	CALCITE	0.707
カルセドニ	CHALCEDO	17.2

表 2-84 鉱物の初期濃度

	組成(mol/L)
	純水(Pure water)
温度	$25^\circ\!\mathrm{C}$
pH	7.0
Na	—
Ca	_
К	—
Mg	—
Al	—
С	—
S	—
Cl	—
Si	—

表 2-85 空隙水の初期元素濃度

5) 解析ケース5(0次元化学反応モデル - ベントナイト/純水/二次鉱物あり)

解析に必要とされるパラメータ、反応式、初期条件を以下に示す。析出する2次鉱物として ローモンタイト(表記:LAUMONTI)を考慮する。

■ パラメータ

本解析で必要とされるパラメータを表 2-86 に示す。

表 2-86 解析ケース5 パラメータ

パラメータ	
・空隙水の pH、pe 等空隙水組成	
・単位体積あたりの各鉱物濃度	

### ■ 反応式

本解析で考慮する化学反応式を以下に示す。Kは平衡定数を表す。

$NaMgAl_5Si_{12}O_{30}(OH)_6 + 18H + 12H_2O$	
$= Mg^{2+} + 5Al^{3+} + 12H_4SiO_4 + Na^+$	$\log K = 7.440$
$Na^+ + CO_3^{2-} = NaCO_3^{}$	$\log K = 1.268$
$Na^+ + H^+ + CO_3^{-2} = NaHCO_3$	$\log K = 10.080$
$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + 1.0H^+$	$\log K = -4.990$
$Al^{3+} + 2.0H_2O = Al(OH)_{2^+} + 2.0H^+$	$\log K = -10.100$
$Al^{3+} + 3.0H_2O = Al(OH)_3 + 3.0H^+$	$\log K = -16.000$
$Al^{3+} + 4.0H_2O = Al(OH)_4 + 4.0H^+$	$\log K = -23.000$
$H_4SiO_4 = H_2SiO_4^{2-} + 2H^+$	$\log K = -23.141$
$H_4SiO_4 = H_3SiO_4 + H^+$	$\log K = -9.810$
$SiO_2 + 2H2O = H_4SiO_4$	$\log K = -3.490$

$Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3$	$\log K = 2.981$
$Mg^{2+} + H^+ + CO_3^{2-} = MgHCO_3^+$	$\log K = 11.397$
$Mg^{2+} + H_2O = MgOH^+ + H^+$	logK = -11.794
$CaCO_3 = CO_3^{2-} + Ca^{2+}$	$\log K = -8.480$
$CO_3$ -2 + H <sup>+</sup> = HCO <sub>3</sub> -	$\log K = 10.327$
$CO_{3^{2-}} + 2.0H^+ = CO_2 + H_2O$	$\log K = 16.681$
$Ca^{2+} + H_2O = CaOH^{-} + H^+$	$\log K = -12.598$
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} + H^+ = CaHCO_3^+$	$\log K = 11.435$
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$	$\log K = 3.225$
$H_2O = OH^- + 1.0H^+$	$\log K = -14.000$
$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O + 8H^+ = 4H_4SiO_4 + Ca^{2+} + 2Al^{3+}$	$\log K = 13.670$

## ■ 初期条件

鉱物と空隙水の初期濃度を表 2-87、表 2-88 に示す。

鉱物		· )) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) ) )
	表記	張皮(mon/L_water)
モンモリロナイト	Na-Mont	3.56
カルサイト	CALCITE	0.707
カルセドニ	CHALCEDO	17.2

表 2-87 鉱物の初期濃度

致 200 王际小时 历初76末版及		
	組成 (mol/L)	
	純水(Pure water)	
温度	$25^{\circ}\!\mathrm{C}$	
pH	7.0	
Na	_	
Ca	_	
K	_	
Mg	—	
Al	_	
С	—	
S	_	
Cl	_	
Si	—	

表 2-88 空隙水の初期元素濃度

解析体系,解析に必要とされるパラメータ、反応式、初期条件,境界条件、物質輸送方程式

<sup>6)</sup> 解析ケース6(1次元化学反応・物質輸送モデル)

を以下に示す。

#### ■ 解析体系

解析対象として厚さ 1m の固相を想定し、両端に液相固定境界を設定する。ここで、固相の材料はカルセドニとした。解析体系概念図を図 2-345 に示す。





## ■ パラメータ

本解析で必要とされるパラメータを表 2-89 に示す。

表 2-89 解析ケース6 パラメータ
 パラメータ
 ・空隙水の pH、pe 等空隙水組成
 ・単位体積あたりの各鉱物濃度
 ・空隙率
 ・拡散係数

#### ■ 反応式

本解析で考慮する化学反応式を以下に示す。Kは平衡定数を表す。

 $Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + 1.0H^+$  $\log K = -4.990$  $Al^{3+} + 2.0H_2O = Al(OH)_{2^+} + 2.0H^+$  $\log K = -10.100$  $Al^{3+} + 3.0H_2O = Al(OH)_3 + 3.0H^+$  $\log K = -16.000$  $Al^{3+} + 4.0H_2O = Al(OH)_4 + 4.0H^+$  $\log K = -23.000$  $Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$  $\log K = 3.020$  $Al^{3+} + 2SO_{4^{2-}} = Al(SO_{4})_{2^{-}}$  $\log K = 4.920$  $H_4SiO_4 = H_2SiO_4^{2-} + 2H^+$  $\log K = -23.141$  $H_4SiO_4 = H_3SiO_4 + H^+$  $\log K = -9.810$  $Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3$  $\log K = 2.981$  $Mg^{2+} + H^{+} + CO_{3^{2-}} = MgHCO_{3^{+}}$  $\log K = 11.397$  $Mg^{2+} + H_2O = MgOH^+ + H^+$  $\log K = -11.794$  $Mg^{2+} + SO_4^{2-} = MgSO_4$  $\log K = 2.250$  $Na^{+} + CO_{3^{2^{-}}} = NaCO_{3^{-}}$  $\log K = 1.268$ 

$\log K = 10.080$
$\log K = 0.7000$
$\log K = -3.490$
$\log K = 10.327$
$\log K = 16.681$
$\log K = -12.598$
$\log K = 11.435$
$\log K = 2.309$
$\log K = 0.850$
$\log K = 1.982$

## ■ 初期条件

鉱物の空隙水の初期濃度を表 2-90、表 2-91 に示す。

鉱物		· ) ) ) (
	表記	張皮(mol/L_water)
モンモリロナイト	Na-Mont	_
カルサイト	CALCITE	—
カルセドニ	CHALCEDO	17.2

表 2-90 空隙水の初期元素濃度

	組成 (mol/L)
	純水(Pure water)
温度	$25^\circ\!\mathrm{C}$
pH	7.0
Na	_
Ca	_
К	_
Mg	_
Al	_
С	-
S	—
Cl	—
Si	_

表 2-91 空隙水の初期元素濃度

# ■ 境界条件

境界条件とする OPC セメント平衡水の組成を表 2-92 に示す。
	組成 (mol/L)
	純水(Pure water)
温度	$25~^\circ\mathrm{C}$
pH	13.515
Na	2.461E-1
Ca	7.415E-4
K	2.699E-1
${ m Mg}$	1.420E-9
Al	2.135E-3
С	_
S	3.203E-3
Cl	_
Si	2.052E-5

表	2-92	OPC セメント平衡水元素濃度
---	------	-----------------

### ■ 物質輸送方程式

物質輸送として濃度拡散による影響を考慮し、下式により物質輸送の時間発展を計算した。 $c_i$ は物質の濃度、 $R_i$ は反応速度、 $D_i$ は拡散係数を表す。拡散係数 $D_i$ はベントナイト系材料の値を参考にして  $2.8 \times 10^{-10}$ m²/s とした。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = R_i$$
$$J_i = -D_i \cdot \nabla c_i$$

### (3) 化学解析 解析結果

以下に、化学解析の解析結果を記す。本項の検討において、PHREEQC、TOUGHREACT と COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>による解析の結果は概ね同等であることを確認した。

1) 解析ケース1(0次元化学反応モデル - カルセドニ/純水/二次鉱物なし)
 図 2-346 に平衡計算後空隙水中の水成種濃度を示す。



図 2-346 平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース1)

2) 解析ケース2(0次元化学反応モデル - カルサイト/純水/二次鉱物なし)
 図 2-347 に平衡計算後空隙水中の水成種濃度を示す。



図 2-347 平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース2)

3) 解析ケース3(0次元化学反応モデル-モンモリロナイト/純水/二次鉱物なし) 図 2-348 に平衡計算後空隙水中の水成種濃度を示す。



図 2-348 平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース3)

4) 解析ケース4(0次元化学反応モデル - ベントナイト/純水/二次鉱物なし)
 図 2-349 に平衡計算後空隙水中の水成種濃度を示す。



図 2-349 平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース4)

5) 解析ケース5(0次元化学反応モデル - ベントナイト/純水/二次鉱物あり) 図 2-350 に平衡計算後空隙水中の水成種濃度と2次鉱物であるローモンタイト (LAUMONTI)の濃度を示す。



図 2-350 平衡計算後の空隙水中水成濃度(ケース5)

## 6) 解析ケース6(1次元化学反応・物質輸送モデル)

図 2-351 から図 2-356 に解析結果として液相組成と固相組成について1年、10年、100年に おける分布を示す。COMSOL Multiphysics®を用いた解析結果では化学反応の速度の影響を調べ るため反応速度を変えた3ケースの結果を示す。PHREEQC、COMSOL Multiphysics® 共に解 析体系の外側からカルセドニが溶解している。化学反応を平衡論により計算している PHREEQC と、反応速度を大きくして瞬時に平衡に達する平衡論的な扱いを模擬した COMSOL Multiphysics®の解析結果は液相組成、固相組成ともに傾向が一致した。COMSOL Multiphysics® の固相組成の解析結果を見ると、反応速度が大きく平衡論的な解析条件の場合、外側から順番に 反応が進行するのに対して、反応速度が小さく速度論的な解析条件の場合、外側のみでなく内側 も同時に反応が進行する結果となった。







V-388



(b) 10年
 図 2-352 液相組成 (ケース6、10年)





COMSOL Multiphysics® (c) 100 年 図 2-353 液相組成(ケース6、100 年)

V-389







図 2-354 固相組成 (ケース6、1年)

V-390







図 2-355 固相組成 (ケース6、10年)







COMSOL Multiphysics®

(c) 100 年

図 2-356 固相組成 (ケース6、100年)

## 2.5.3 HMC 連成解析に関わる力学解析の高度化

## (1) COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>を用いた力学解析

解析ケースを表 2-93 に示す。COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>は、弾性体、修正カムクレイモデルを 用いた力学解析機能を有する。また、外部構成則用サブルーチンに任意の構成則を実装して、そ れを用いた解析を行うことが可能であり、将来的にはベントナイト系緩衝材の構成則を用いるこ ととするが、ベントナイト系緩衝材の基本的な力学挙動は粘土のそれと類似することが既往の研 究からわかっている。そのため、ここでは代表的な変形挙動である圧密、排水せん断、非排水せ ん断について、COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>が有する弾性体および修正カムクレイモデルの材料を用 いるとともに、将来的なベントナイト系緩衝材の構成則への拡張を念頭に置いて、外部構成則用 サブルーチンに実装された修正カムクレイモデルを用いた解析を行い、理論解との比較を行った。 なお、外部構成則用サブルーチンを用いた解析においては、外部構成則用サブルーチンに修正カ ムクレイモデルの降伏関数の定義、応力およびひずみの更新等を記述した上で、別途応力と間隙 水圧の関係を定義することで、COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>が有する修正カムクレイモデルの力学解 析機能と同等の機能として解析を行った。

項目	力学解析機能	水理解析機能
圧密	・弾性体	・ダルシー則
排水せん断	・修正カムクレイモデル	_
	・外部構成則用サブルーチン(修正カムクレイモデルを実装)	
非排水せん断	・修正カムクレイモデル	・ダルシー則
	・外部構成則用サブルーチン (修正カムクレイモデルを実装)	

表 2-93 力学解析 解析ケース

### (2) 力学解析 解析条件

### 1) 圧密

土および水を考慮した1次元の圧密を考える。ここでは土を弾性体とみなし、以下の4つの関係式を考慮する。

連続の式

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t}$$

*v* : 流速

ε<sub>v</sub>:土の体積ひずみ

ダルシー則

$$v = -\frac{k}{\gamma_w} \frac{\partial u}{\partial z}$$

k :透水係数

yw:水の単位体積重量

u:過剰間隙水圧

全応力一定

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial t}$$

 $\sigma$ :有効応力

土の応力・ひずみ関係(弾性体)

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = m_v \frac{\partial \sigma'}{\partial t}$$

*m*<sub>v</sub>:体積圧縮率

これら4つの式をまとめると、以下の圧密方程式が得られる。

圧密方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C_v \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$
$$C_v = \frac{k}{m_v \gamma_w}$$

ここで、z 軸を 1 次元の長さ方向とする。初期時刻 t=0 において、間隙水圧 u(t,z)=u<sub>0</sub> とし、境 界条件 z=0 と z=L で u=0 とすると、以下の解が得られる。

$$u(t,z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4u_0}{(2k-1)\pi} e^{-\left(\frac{(2k-1)\pi}{L}\right)^2 C_v t} \sin\left(\frac{(2k-1)\pi}{L}z\right)$$

主な解析条件を表 2-94 に示す。

X 2 0	
項目	值
$u_0$	400 kPa
L	100 m
透水係数 k	1×10 <sup>-5</sup> m/sec

# 表 2-94 圧密 主な解析条件

### 2) 排水せん断・非排水せん断

修正カムクレイモデルの降伏関数は以下の式で表される。

$$f = q^{2} + M^{2}p'^{2} - M^{2}p_{c}p'$$
$$p' = -\frac{1}{3}trace(\sigma')$$

$$q^{2} = \frac{3}{2} \sum_{i,j=1}^{3} s_{ij} s_{ij}$$
$$s_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} trace(\sigma')\delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3$$
$$M = \frac{\lambda - \kappa}{D(1 + e_{0})}$$

- p': 平均有効応力
- q: せん断応力
- M:限界応力比
- pc: E密降伏応力
- *λ*: 圧縮指数
- κ:膨潤指数
- e0:先行間隙比

飽和正規圧密粘土を対象とした排水せん断時は、 (p',q)=( $p'_0, 0$ )の初期状態から、側圧一定と 仮定して以下の式で示す応力履歴が得られる。

$$\frac{dq}{dp'} = 3$$

また、飽和正規圧密粘土を対象とした非排水せん断時は、(p',q)=(p',00)の初期状態から、排水 せん断時と比較すると q の増加に対して過剰間隙水圧の分 p',は小さくなり、以下の式で示す応力 履歴を辿り、q=M p'で破壊に至る。

$$q = p'M \sqrt{\left(\frac{p_0'}{p'}\right)^{\frac{\lambda}{\lambda-\kappa}} - 1}$$

対象は三軸試験を想定して、直径 10cm、高さ 10cm の円筒とし、側圧を 400kPa で一定、軸 方向を 0.1%/分の速度で圧縮した。主な解析条件を表 2-95 に示す。ただし、permeability は次 式で与えられる。

permeability = 
$$\frac{\mu K}{\rho g}$$

ここで、 $\mu$ は粘性係数[kg/m/sec]、Kは透水係数[m/sec]、 $\rho$ は水の質量密度[kg/m<sup>3</sup>]、gは重力加速 度[m/sec<sup>2</sup>]である。本解析では permeability を大きく設定して定常状態を調べた。

項目	值
ポアソン比 <i>v</i>	0.2
膨潤指数 κ	0.013
圧縮指数 λ	0.032
先行圧密圧力 pc0	400 kPa
先行間隙比 e <sub>0</sub>	0.7
permeability	$1.0 \text{ m}^2$

表 2-95 排水せん断・非排水せん断 主な解析条件

## (3) 力学解析 解析結果

1) 圧密

z=5,20,50[m]地点の間隙水圧の時間変化を図 2-357 に示す。COMSOL Multiphysics®による 解析結果は、理論解とよく一致することを確認した。



図 2-357 圧密時の間隙水圧の時間変化

## 2) 排水せん断・非排水せん断

排水せん断時および非排水せん断時の応力履歴をそれぞれ図 2-358 および図 2-359 に示す。 COMSOL Multiphysics®による解析結果は、理論解とよく一致することを確認した。







#### 2.5.4 連成解析の影響評価

### (1) COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>を用いた HMC 連成解析

解析ケースを表 2-96 に示す。まず、連成解析の機能を確認するため、HMC 連成解析-1 から HMC 連成解析-5 において、順次連成する機能を増やしていくことで解析の安定性を確認した。 なお、HMC 連成解析-5 では、化学--水理の連成解析において両方向の連成ではなく、化学解析 から水理解析への一方向の連成、すなわち化学種が間隙水の流れで輸送されない、とした。次に、 連成の頻度による変化を確認するため HMC 連成解析-6 において、解析時間の半分まで化学解析 だけを行い、化学解析の結果を反映して水理、力学解析の定常状態を求め、この水理、力学解析 の結果を反映して解析終了まで再度化学解析だけを行うことで、疑似的な連成頻度1回の解析を 行った。

解析体系の形状は円筒とした。力学の条件として固相は弾性体とした。モデル上部に一定荷重 を作用させて長手方向を圧縮させる。この際、モデル両端から間隙水が排水されるとした。化学 の条件として、固相材料としてカルセドニを仮定し、液種が円筒の両端部から排水されると仮定 した。

項目	水理解析機能	力学解析機能	化学解析機能	連成頻度
HMC 連成解析-1	・ダルシー則	・弾性体	—	毎ステップ
HMC 連成解析-2			・固相:カルセドニ	毎ステップ
	_	_	・液相:純水	
HMC 連成解析-3		・弾性体	・固相:カルセドニ	毎ステップ
	_		・液相:純水	
HMC 連成解析-4	・ダルシー則	・弾性体	・固相:カルセドニ	毎ステップ
			・液相:純水	
HMC 連成解析-5	・ダルシー則	・弾性体	・固相:カルセドニ	毎ステップ
			・液相:純水	
			※化学種の輸送と水	
			理との連成無し	
HMC 連成解析-6	・ダルシー則	・弾性体	・固相:カルセドニ	1回(解析時間の
			・液相:純水	半分の時刻)
			※化学種の輸送と水	
			理との連成無し	

表 2-96 HMC 連成解析 解析ケース

### (2) 連成解析 解析条件

#### 1) 解析体系

解析体系概念図を図 2-360 に示す。解析対象は力学解析の圧密の解析に従っており、長手方向 100m 半径 1m の円筒系材料とした。水理の条件および力学の条件も力学解析の圧密の解析に従っており、円筒の長手方向の一端に 0.01m/年の変位速度を作用させ、他端を固定して長手方向を 圧縮する。円筒の側面は径方向を固定した。側面からは排水しない条件とし、長手方向端部から 排水が行われる状態を仮定した。化学の条件として固相の材料はカルセドニとし、初期液相は純 水とした。長手方向の圧縮に伴い、内部の間隙水が円筒の両端部から排水される。円筒の側面部 からは排水がないため、間隙水の流動は生じない。



図 2-360 HMC 解析体系概念図

## 2) 連成解析で受け渡されるパラメータ

水理・力学・化学の各解析間では空隙率を共通のパラメータとして受け渡すことで、各解析の 影響を相互に作用させる。空隙率は形状変形と固相の溶解、析出により変化する。空隙率の算出 式を以下に示す。

$$\varepsilon_p = \frac{V_{or}}{(1+V_{or})} + \frac{(c_{s0} - c_s)}{(c_{s0})} V_{sr}$$

$$V_{or} = V_{or0} - (1 + V_{or0})\varepsilon_v$$

 $\mathcal{E}_p$ :空隙率

Vor:間隙比

cs0:初期固相濃度

cs:固相濃度

Vsr: 溶解対象の固相の初期体積割合

Vor0:初期間隙比

*εv*:体積ひずみ

水理・力学・化学の解析において空隙率が関与するパラメータを表 2-97 に示す。また、各パ ラメータの算出式を以下に示す。

### 表 2-97 空隙率が関与するパラメータ

パラメータ	
<ul> <li>水理:透水係数</li> </ul>	
・力学:ヤング率	
<ul> <li>化学:拡散係数</li> </ul>	

·透水係数

$$k = \frac{d_p^2}{180} \frac{\varepsilon_p^3}{\left(1 - \varepsilon_p\right)^2}$$

*k* :透水係数

 $d_p:$ 粒子径

・ヤング率

· 拡散係数

$$D_e = \varepsilon_p^{\frac{3}{2}}D$$

 $E_e = E_s \big( 1 - \varepsilon_p \big)$ 

*D*<sub>e</sub>: 実効拡散係数 *D*: 空隙内拡散係数

3) 反応式

本解析で考慮する化学反応式を以下に示す。K は平衡定数を表す。 SiO<sub>2</sub> + 2H2O = H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> logK = -3.490 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2H<sup>+</sup> logK = -23.141 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> = H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> logK = -9.810 H<sub>2</sub>O = OH<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> logK = -14.000

# 4) 初期条件

鉱物と空隙水の初期濃度を表 2-98、表 2-99 に示す。

鉱物		) ) ) ) ) ) ) (mol/I - motor)	
表記		。 (mol/L_water)	
モンモリロナイト Na-Mont		_	
カルサイト	CALCITE	—	
カルセドニ	CHALCEDO	17.2	

表 2-98 鉱物の初期元素濃度

	組成(mol/L)
	純水(Pure water)
温度	$25^{\circ}\!\mathrm{C}$
pH	7.0
Na	—
Ca	—
К	—
Mg	—
Al	—
С	—
S	_
Cl	—
Si	—

表 2-99 空隙水の初期テ	ī素濃度
----------------	------

主な解析条件の初期値を表 2-100 に示す。

項目	値
初期空隙率 ε <sub>p</sub>	0.5
初期透水係数 k	1×10 <sup>-5</sup> m/sec
初期実効ヤング率 <i>E</i> <sub>e</sub>	100MPa
初期実効拡散係数 De	$2.8035 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sec}$

表 2-100 HMC 連成解析 主な解析条件の初期値

## (3) 連成解析 解析結果

表 2-101 に HMC 連成解析-1 から HMC 連成解析-5 の検討結果として、解析時間 100 年まで の解析可否を示す。水理、力学、化学の全てを連成した HMC 連成解析-4 のケースは約 10 年ま で解析が進んだものの、そこで、収束性が悪化し 100 年までの解析が行えなかった。化学解析に おいて水理解析との連成を行わない HMC 連成解析-5 のケースでは 100 年までの解析が実行で きたことから、間隙水による化学種の輸送(移流)と化学反応の計算の連成に課題があると考え られる。

項目	水理解析機	力学解析	化学解析機能	連成頻度	解析
	能	機能			可否
HMC 連成解析-1	・ダルシー則	・弾性体	—	毎ステップ	न
HMC 連成解析-2			・固相:カルセドニ	毎ステップ	म
	_	_	<ul> <li>液相:純水</li> </ul>		
HMC 連成解析-3		・弾性体	・固相:カルセドニ	毎ステップ	न
			•液相:純水		
HMC 連成解析-4	・ダルシー則	・弾性体	・固相:カルセドニ	毎ステップ	否
			•液相:純水		
HMC 連成解析-5	・ダルシー則	・弾性体	・固相:カルセドニ	毎ステップ	न
			•液相:純水		
			※化学種の輸送と水		
			理との連成無し		
HMC 連成解析-6	・ダルシー則	・弾性体	・固相:カルセドニ	1回(解析	否
			•液相:純水	時間の半分	
			※化学種の輸送と水	の時刻)	
			理との連成無し		

表 2-101 HMC 連成解析各ケースの解析可否

HMC 連成解析-5、HMC 連成解析-6 の比較として、図 2-361、図 2-362、図 2-363 にミーゼ ス応力の解析領域の平均値、空隙率の解析領域の平均値、実効拡散係数の解析領域の平均値の時 間変化を示す。各図とも0から50年までHMC連成解析-5 では変化があるのに対して、HMC連 成解析-6 は一定値となっている。50年でHMC 連成解析-6 が1回の連成解析を行うことでHMC 連成解析-5 と HMC 連成解析-6 が同じ値になるが、50年から100年ではHMC 連成解析-5 は変 化するのに対してHMC 連成解析-6 は一定値と差が表れる。空隙率の変化は応力の変化に関係し、 実効拡散係数の変化は空隙率すなわち応力に関係するため、図 2-361、図 2-362、図 2-363の各 グラフが似た傾向を示したのは妥当な結果と考えられる。

本項の検討においては、空隙率を介して化学解析と連成するような解析条件とした。そのため、 連成解析であるものの、時間的、空間的には線形の応答となる条件設定である。解析結果として、 応力、空隙率、拡散係数が時間とともに変化する様子が得られ、線形の応答という仮定の通り、 ある時刻に対してのみ連成解析を行った結果と、時間に対して逐次的に連成解析を行って結果は 一致した。本事例の条件設定では、空間的な濃度勾配がないものとしているが、実効拡散係数が 時間とともに変化するという結果が得られているため、人工バリアのような空間的に濃度勾配が 生じる条件においては、時間に対して逐次的に連成を行う影響が陽に生じると考えられる。今後 は1次元で濃度勾配が存在するような場で連成の影響を定量化するとともに、現象に応じて連成 する変数や条件等を調整して柔軟で実効性の高い解析を行うため、個別の物理現象の応答につい て確認し、知見を蓄積する必要がある。







図 2-362 連成の頻度の違い(空隙率の時間変化)



図 2-363 連成の頻度の違い(実効拡散係数の時間変化)

#### 2.5.5 参考文献

- Atkinson, A. and Guppy, M., Evolution of pH in a radwaste repository leaching of modified cements and reactions with groundwater, AERE R12961, UKAEA., 1988.
- A. Atkinson et al., Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO2-H2O gels at 80 °C, DoE, DoE-HMIP-RR-91-045, 1991.
- 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-, 2005a.
- 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 処分研究開発取りまとめ-, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005 年9月, 根拠資料集 4-2, 2005b.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成18年度地層処分技術調査等TRU 廃棄物関連処分技術調査-人工バリア長期性能確証試験-報告書,2007.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成21年度 地層処分技術調査等 人工バリア長期性能 評価技術開発 人工バリアの長期挙動の評価 セメントーベントナイト相互影響に関する試験, 2009.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 21 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処 分技術人工バリア長期性能評価技術開発報告書(第1分冊),2010.
- 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)一人工バリアの長期挙動の評 価一, 2013.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 27 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-, 2016.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 28 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)一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一, 2017.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関す る技術開発事業 TRU 廃棄物処分・処分技術高度化開発-平成25年度~29年度取りまとめ報 告書-,2018a.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関 する技術開発事業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-,2018b

伊藤雅和,岡本真由美,鈴木啓三,ベントナイトの鉱物組成分析,原子力誌, 36[11], 1055, 1994.

- 核燃料サイクル開発機構、電気事業連合会, TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001, TRU TR-2000-01, 2000.
- 神山新一, 佐藤 明, (1997): モンテカルロ・シミュレーション, 朝倉書店, 1997.
- Kleshchanok, D., Petukhov, A.V., Holmqvist, P., Byelov, D. V. and Lekkerkerker, H. N. W., Structures and Phase Behavior in Mixtures of Charged Colloidal Spheres and Platelets, *Langmuir*, 26, 13614–13621, 2010.
- 三原守弘, TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット, JAEA-Review 2006-011, 2006.
- Morodome. S, On swelling behavior of montmorillonite with various exchangeable cations and structure of montmorillonite –water systems –In situ observation and numerical simulation of X-ray diffraction and small angle X-ray scattering method, Doctoral thesis of Tokyo Institute of Technology, 2008.

- Onsager, L., The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles, Ann. NYAcad. Sci., 51, 627, 1949.
- 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.
- Randolph C. Arthur et al., Development of Thermodynamic Databases for Hyperalkalone, Argillaceous Systems, JNC, TN8400 2005-010, 2005.
- Satoh, H., Ishii, T and Owada, H, Dissolution of compacted montmorillonite at hyperalkaline pH and 70°C: in situ VSI and ex situ AFM measurements. Clay Minerals, 48, 285-294, 2013.
- Shannon, R. C., Lafuente, B., Shannon, R. D., Downs, R. T., & Fischer, R. X., Refractive indices of minerals and synthetic compounds. American Mineralogist, 102(9), 1906-1914, 2017.
- Terada, K., Tani, A., Harada, S., Satoh, H. and Hayashi, D., (2018) : Monte Carlo Analysis of Montmorillonite Particle Structures and Modeling of Dissolution Rate Reduction, *Mater. Res. Express*, 6, 035514, 2018.
- 上田 顕,(2003):分子シミュレーション,裳華房,2003.
- Zhang, S.-D., Reynolds P. A. and van Duijneveldt, J. S., Phase Behavior of Mixtures of Colloidal Platelets and Nonadsorbing Polymers, *J. Chem. Phys.*, **117**, 21, 2002.