

JNC TJ8400 2002-033

セメント系材料に対する硝酸塩等の影響評価

研究概要

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2002年2月

株式会社 太平洋コンサルタント

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒 3 1 9 - 1 1 8 4 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 4 9

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,

Japan

©核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2002

セメント系材料に対する硝酸塩等の影響評価

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

武井 明彦*1 大和田 仁*1 藤田 英樹*1 根岸 久美*1

要 旨

TRU 廃棄物には、硝酸イオンはじめとして種々の化学物質を含むものがあり、これらの物質が処分システム構成要素へ与える影響を評価しておく必要がある。また、地下深部は地表面より温度が高く、TRU 廃棄物には放射性物質の崩壊熱により発熱しているものもあることから、温度上昇が処分システム構成要素へ与える影響を評価しておくことも必要である。

そこで、本研究では、TRU 廃棄物処分システムの構成要素であるコンクリートに着目し、セメント系材料の溶解変質に対する硝酸イオンおよび、再処理過程で発生するプロセス廃液をホウ酸塩で固化した固化体(以下、ROBE 固化体という)起源の化学物質の影響を評価した。また併せて、セメント系材料の熱変質の影響を評価した。

本年度の研究成果を以下に示す。

1) セメント系材料の化学的変遷に及ぼす硝酸イオンの影響の検討

硝酸イオンがセメント系材料の変質に与える影響を評価するために、硝酸ナトリウム水溶液を用いて通水試験を行い、各特性の変化を評価した。その結果、1mol/l 硝酸ナトリウム水溶液を通水中は、液相のカルシウム濃度がイオン交換水を通水した場合(以下、ブランク)より高かったこと、及び、固相のカルシウム溶脱による変質領域が広がったことから、ブランクよりカルシウムの溶出量が多く、カルシウム溶脱による試料の変質は促進されたと判断された。また、透水係数は、硝酸ナトリウム水溶液の通水中はブランクを下回ったが、その後、通水液を硝酸ナトリウム水溶液からイオン交換水に切り替えた直後に急増し、積算液固比 180 の時点ではブランクをやや上回る傾向が見られた。空隙率は、同一液固比では硝酸ナトリウム水溶液を通水した場合のほうがブランクよりもやや大きくなり、圧縮強度は低くなった。また、AFm 相は通水初期の段階で硫酸塩型から硝酸塩型に転移し、硝酸イオンの供給がなくなると、炭酸塩型に変化することがわかった。

2) TRU 廃棄物中の化学物質が介在した場合におけるセメント系材料の変遷の検討

固化体起源の化学物質がセメント系材料の溶解変質に与える影響を評価するために、ROBE 模擬固化体からの浸出液を用いて浸漬試験を行った。ROBE 固化体には、その模擬組成によって、低 ROBE 固化体と高 ROBE 固化体とがある。

低 ROBE 固化体からの浸出液（以下、低 ROBE 溶液）を用いた試料では、液相のカルシウム濃度はブランクと比較すると低くなり、イオン交換水を用いた場合（以下、ブランク）より固相のカルシウムが早く減少した。また、浸漬試験中には、カルシウムとナトリウムを含むホウ酸塩（ $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）が析出した。セメントから溶出するカルシウムと液相のナトリウムおよびホウ酸イオンにより $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が沈殿することで液相のカルシウム濃度が低下し、セメント中のカルシウムの溶解が促進されたと考えられる。

高 ROBE 固化体からの浸出液（以下、高 ROBE 溶液）を用いた試料では、液相のカルシウム濃度及びリン酸イオン濃度が低下し、固相のカルシウムはブランクより早く減少した。また、低結晶性の水酸アパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）の沈殿が確認されたことから、高 ROBE 溶液では、セメント中のカルシウムと液相のリン酸イオンにより水酸アパタイトが沈殿し、液相のカルシウム濃度が低下して、セメントからのカルシウムの溶脱が促進されたと考えられる。

3) セメント系材料の熱変質についての検討

セメント系材料の熱変質の影響を明らかにするために、50 および 80 で 1 年間養生したセメント硬化体の評価を実施した。50 養生で、確認できる物質の種類は 20 養生の場合と相違は見られないが、養生期間が長くなるとアルミネート相の水和物が減少した。80 養生では、アルミネート相の水和物は見られなくなり、katoite が確認できた。

本報告書は、(株)太平洋コンサルタントが核燃料サイクル開発機構との契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所環境保全・研究開発センター 処分研究部処分材料研究グループ

* 1 (株)太平洋コンサルタント

The effect of nitrates on the alteration of the Cementitious Material
(Document prepared by other Institute, based on the trust contract)

A. Takei* H. Owada* H. Fujita*, and K. Negishi*

Abstract

TRU waste includes various chemical compounds such as nitrates. The influence of the chemical compounds on the performance of the barrier system should be estimated. Since the temperature of the deep-underground is higher than that of the near surface and a part of the TRU waste generates the heat accompanied with the decay of the radioactive nuclides, the influences of the heat to the barrier material also should be taken into account.

In this study, we estimated the influence of sodium nitrate and also that of the leachate from the ROBE-waste (borate-solidified body of concentrated low-level liquid waste) to the degradation of the cementitious material. We also obtained the mineralogical data of cementitious mineral after alteration in elevated temperature conditions. Results in this year are described below.

1) Alteration of characteristics of cementitious material in nitrate solution were evaluated by the water permeation test using sodium nitrate solution. The enhancement of the alteration of cementitious material due to sodium nitrate was observed. The dissolution quantity of the calcium of sodium nitrate solution permeated sample was larger than that of deionized water permeated sample (denoted as "blank" in following). Hydraulic conductivity of sodium nitrate solution permeated sample was lower than blank, but after changing permeation liquid from sodium nitrate solution to deionized water, hydraulic conductivity rose quickly. The increase of porosity and the decrease of compressive strength were observed in the case of sodium nitrate solution compared with blank.

In the nitrate solution, sulfate type and carbonate type of AFm changed into the nitrate type AFm. The nitrate type AFm altered to the carbonate type AFm when the nitrate concentration was lowered.

2) The influence of the leachate from the two types of ROBE-waste on the dissolution of the cementitious material was evaluated by the leaching experiments. Dissolution of the calcium from the cementitious material was accelerated in the leachate from both types of ROBE-waste in comparison with the case of deionized water. The calcium concentration in the case of the ROBE-waste leachate was generally lower than that of deionized water. The acceleration of dissolution of calcium in the case of the ROBE-waste leachate might be caused by the low calcium concentration in the leachate. The low calcium concentration in the solution was attributed to the precipitation of sodium calcium borate or hydroxy apatite.

3) Mineral composition of cement pastes which were cured at 80 °C or 50 °C for 1 year were obtained. There was no difference in minerals between the 50 °C-cured specimen and 20 °C-cured one except the decrease of aluminate hydrates such as monosulphate and ettringite. In the 80 °C-cured specimen, aluminate hydrates observed under 50 °C-cured were not detected and katoite was detected.

This work was performed by Taiheiyo Consultant Co., LTD. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Materials Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* Taiheiyo Consultant Co., LTD.

目 次

| | |
|--|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 1.1 背景と目的 | 1 |
| 2. セメント系材料の化学的変遷に及ぼす硝酸イオンの影響の検討 | 2 |
| 2.1 目的 | 2 |
| 2.2 試験方法 | 2 |
| 2.2.1 供試体の作製 | 2 |
| 2.2.2 通水試験方法 | 3 |
| 2.2.3 評価 | 4 |
| 2.3 試験結果 | 5 |
| 2.3.1 固相の評価結果 | 5 |
| 2.3.2 液相の評価結果 | 21 |
| 2.4 考察 | 25 |
| 3. TRU 廃棄物中の化学物質が介在した場合におけるセメント系材料の変遷の検討 | 27 |
| 3.1 目的 | 27 |
| 3.2 試験方法 | 27 |
| 3.2.1 使用材料 | 27 |
| 3.2.2 浸漬試験 | 28 |
| 3.2.3 評価項目および評価方法 | 29 |
| 3.3 試験結果 | 30 |
| 3.3.1 粉末試料の評価結果 | 30 |
| 3.3.2 角柱状試料の評価結果 | 38 |
| 3.4 考察 | 45 |

| | |
|-----------------------------|----|
| 4. セメント系材料の熱変質についての検討 | 46 |
| 4.1 目的 | 46 |
| 4.2 実験方法 | 46 |
| 4.2.1 養生条件 | 46 |
| 4.2.2 評価項目 | 46 |
| 4.3 試験結果 | 47 |
| 4.4 まとめ | 48 |
| 5. おわりに | 49 |
| 参考文献 | 50 |

目 次

| | | |
|--------|--|----|
| 図 2.1 | ケース 1 とブランク 1 の空隙径分布の比較(液固比 90) | 8 |
| 図 2.2 | ケース 2 とブランク 2 の空隙径分布の比較(液固比 180) | 8 |
| 図 2.3 | 各試料の透水係数測定結果 | 10 |
| 図 2.4 | ブランク各試料の透水係数測定結果 | 10 |
| 図 2.5 | ケース A (出発試料)の元素分布測定結果 | 16 |
| 図 2.6 | 積算液固比 90 試料の元素分布測定結果 | 17 |
| 図 2.7 | 積算液固比 90 試料の元素分布測定結果 | 18 |
| 図 2.8 | 積算液固比 180 試料の元素分布測定結果 | 19 |
| 図 2.9 | 積算液固比 180 試料の元素分布測定結果 | 20 |
| 図 2.10 | 各試料の pH 測定結果 | 21 |
| 図 2.11 | 液相の濃度分析結果(NaNO ₃ 水溶液の場合) | 23 |
| 図 2.12 | 分析結果(ブランクの場合) | 24 |
| 図 3.1 | 液交換による pH の変化 | 35 |
| 図 3.2 | 液交換による Ca 濃度変化 | 35 |
| 図 3.3 | 液交換による Si 濃度変化 | 35 |
| 図 3.4 | 液交換による SO ₃ 濃度変化 | 36 |
| 図 3.5 | 液交換による Na 濃度変化 | 36 |
| 図 3.6 | 液交換による B 濃度変化 | 36 |
| 図 3.7 | 液交換による NO ₃ ⁻ 濃度変化 | 37 |
| 図 3.8 | 液交換による P 濃度変化 | 37 |
| 図 3.9 | 出発試料の空隙径分布測定結果 | 42 |
| 図 3.10 | BL-500 の空隙径分布測定結果 | 43 |
| 図 3.11 | L-500 の空隙径分布測定結果(試料全体) | 43 |
| 図 3.12 | L-500 の空隙径分布測定結果(中心部) | 44 |
| 図 3.13 | H-500 の空隙径分布測定結果 | 44 |

目 次

| | | |
|-------|-------------------------|----|
| 表 2.1 | 通水試験ケース | 4 |
| 表 2.2 | 圧縮強度, 静弾性係数, ポアソン比の測定結果 | 6 |
| 表 2.3 | 空隙率の測定結果 | 7 |
| 表 2.4 | 粉末 X 線回折測定による同定結果 | 12 |
| 表 2.5 | 熱分析による定量結果 | 13 |
| 表 2.6 | 固相の化学分析結果 | 14 |
| | | |
| 表 3.1 | 浸漬試験条件 | 28 |
| 表 3.2 | 試験ケース | 29 |
| 表 3.3 | 粉末 X 線回折測定による同定結果 | 31 |
| 表 3.4 | 熱分析による水和物の定量結果 | 32 |
| 表 3.5 | 固相の化学分析結果 | 33 |
| | | |
| 表 4.1 | 養生条件 | 46 |
| 表 4.2 | 粉末 X 線回折測定による同定結果 | 47 |
| 表 4.3 | 熱分析の定量結果 | 48 |

写 真 目 次

| | | |
|--------|--------------------------|----|
| 写真 3.1 | BL-500(角柱状試料)の表層部 SEM 写真 | 39 |
| 写真 3.2 | BL-500(角柱状試料)の中心部 SEM 写真 | 39 |
| 写真 3.3 | L-500(角柱状試料)の表層部 SEM 写真 | 40 |
| 写真 3.4 | L-500(角柱状試料)の中心部 SEM 写真 | 40 |
| 写真 3.5 | H-500(角柱状試料)の表層部 SEM 写真 | 41 |
| 写真 3.6 | H-500(角柱状試料)の中心部 SEM 写真 | 41 |

1. はじめに

1.1 背景及び目的

TRU廃棄物には、硝酸イオンを含むものがある。一般に、硝酸塩の溶解度は大きく、沈殿等によって移行が抑制されることはないため短時間で高濃度に達し、バリア材と接触すると考えられる。また、地下水のイオン強度の上昇によってセメント系材料をはじめとするバリア材の変遷に影響する可能性もある。従って、TRU廃棄物処分システムの性能評価を行うためには、硝酸イオンの処分システム構成要素への影響を評価しておくことが不可欠である。また、TRU廃棄物の特徴のひとつは種々の廃棄物が含まれることであり、前述の硝酸イオンの他にも処分システムに影響する可能性がある成分が含まれる。これらの影響についても評価しておく必要がある。さらに、地下深部は地表面より温度が高く、TRU廃棄物には放射性物質の崩壊熱により発熱しているものもあることから、温度上昇が処分システム構成要素へ与える影響を評価しておくことも必要である。

そこで、本研究では、TRU処分システムの構成要素であるコンクリートに着目し、セメント系材料に対する硝酸イオン及びホウ酸（低レベル濃縮廃液の硬化剤に使用する予定）固化体起源の化学物質の影響を評価した。また併せて、セメント系材料に対する温度上昇の影響を評価することとした。

2. セメント系材料の化学的変遷に及ぼす硝酸イオンの影響の検討

2.1 目的

これまでの研究^{1),2)}において、硝酸ナトリウムがセメント系材料に及ぼす化学的影響について試験を実施した。その結果、硝酸ナトリウムの濃度が高い状態では、セメント系材料中のAFm相が硝酸塩型化するが、カルシウムをはじめとする各成分の溶出への影響はほとんどないことが示唆された。この結果は、硝酸イオンが処分環境で還元され、アンモニウムイオンへと変遷した場合を想定し、初期の溶液を硝酸ナトリウム - アンモニア水混合系並びにアンモニア水とした液交換式の浸出試験においても同様であった。一方、AFmが硝酸塩型化した際、あるいは硝酸塩型から炭酸塩型化へと戻る際の体積変化に関しては、水和物中の割合が小さいため亀裂の発生等の大きな変化は起こらないと考えられるものの、ミクロにみれば応力の発生による微少な空隙の生成も考えられ、そのため透水係数の変化を伴う可能性もある。また、そのような値の測定例はない。

そこで本研究では、セメント系材料が硝酸塩の影響を受けた際の、透水係数および物性の変化に着目し、影響の有無および影響があった場合のその程度を明らかにすることを目的とし、硝酸ナトリウム水溶液による通水試験を実施した。

2.2 試験方法

2.2.1 供試体の作製

(1)使用材料

- a)セメント ...セメント協会製 研究用ポルトランドセメント
- b)練混ぜ水 ...イオン交換水

(2)試験体形状 ...円柱状のセメントペースト硬化体

(3) 供試体作製方法

セメントペーストは、水セメント比を105%とし、30℃、RH70%の恒温・恒湿室にて練混ぜを行い、20×30×10cmの平板状の型枠に流し込み硬化させた。50℃恒温槽中で28日間養生した後に40×40mmの円柱状の供試体を切り出した。

2.2.2 通水試験方法

(1) 使用材料

- a) 硝酸ナトリウム ... 関東化学社製試薬 粉末
- b) 水 ... イオン交換水

(2) 通水液

通水液は、試験開始時から積算の液固比が90に達するまでは、1 mol/l 硝酸ナトリウム水溶液とし、積算の液固比が90に達した時点で通水液をイオン交換水とした。

(3) 通水試験方法

通水試験は、カラム内に固定した円柱状セメントペースト硬化体に加圧した通水液を透過させた。通水は、供試体上部から下部の方向へ行った。供試体内を通過した液相はグローブボックス内で採取した。

(4) 試験ケース

試験ケースを表2.1に示す。

通水は積算の液固比が90、180、360、500となるまで継続の予定であるが、本研究においては、積算の液固比が90、180の試料について評価を実施した。

表2.1 通水試験ケース

| 試験 ケース | セメント | W/C (wt%) | 供試体 形状 | 通水液 ¹ | 試験体数 | 積算の液固比 ² | |
|-----------|------------|--------------|----------------|------------------------------|---------|---------------------|-------|
| | | | | | | 終了時 | H13年度 |
| 0 | 普通 セメント | 105 | 40 × h40 mm | | 物性3+分析1 | 出発試料 | |
| 1 | | | | 1mol/l NaNO ₃ 水溶液 | 物性3+分析1 | 90 | 90 |
| 2 | | | | 【積算液/固=0 ~ 90】 | 物性3+分析1 | 180 | 180 |
| 3 | | | | 1mol/l NaNO ₃ 水溶液 | 物性3+分析1 | 360 | 180 |
| 4 | | | | 【積算液/固=90 ~ 】 イオン交換水 | 物性3+分析1 | 500 | 180 |

1 通水液は、試験開始時から積算液固比 90までは 1 mol/l硝酸ナトリウム水溶液とし、積算の液固比90以降については、イオン交換水とした。

2 終了時の積算の液固比は、90、180、360、500であるが、本研究で実施した通水は、積算の液固比90、180までとした。

2.2.3 評価

(1)固相の評価項目とその方法

a)物理的性質評価

圧縮強度

静弾性係数

ポアソン比

空隙率

見かけの透水係数

b)化学的性質評価

粉末 X 線回折測定

化学分析：CaO、SiO₂、Al₂O₃、SO₃、Na₂O、K₂O

元素分布測定：Ca、Si、Al、S、Na、K

(2)液相の評価項目とその方法

pH測定

組成分析： Ca、Si、Al、Na、K、S、NO₃⁻、NO₂⁻

2.3 試験結果

以下に試験結果を示す。ブランクとしてイオン交換水を通水した試験結果を他の研究(セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究)³⁾より引用することとした。本試験では、通水液および通水圧力以外の条件を前記ブランクと同一とした。

2.3.1 固相の評価結果

(1)物理的性質

圧縮強度、静弾性係数、ポアソン比の測定結果を表2.2にまとめて示す。

圧縮強度

変質試料の圧縮強度は出発試料と比較して小さくなった。積算液固比の違いでは、積算液固比90のケース1より積算液固比180のケース2のほうがおよそ0.1N/mm² 大きい値となった。この原因としては、試料上部から徐々に水酸化カルシウムの溶脱が進んでいるため、上部ではケース1、2の両者とも同様に変質していることが考えられる。この変質部が欠陥となり、圧縮強度が支配されたことにより同程度の値を示したことが考えられる。

ブランクと比較すると、積算液固比90では、ケース1のほうがブランクより小さい値となり、積算液固比180ではほぼ同程度の値を示した。従って、硝酸ナトリウム水溶液を通水したケースではイオン交換水のみを通水したブランクよりも変質が早く進んだものと考えられる。

静弾性係数

静弾性係数は変質試料のほうが出発試料よりも小さくなり、また、積算液固比の増加とともに低下した。また、ケース1、2ともブランクより静弾性係数は小さい値となり、変質がブランクよりも進んでいる可能性が示唆された。

ポアソン比

ポアソン比は、変質の進行と共に大きくなる傾向があるものの、今年度の試験範囲においては試料間のばらつきが大きく有意の差であるかどうかは明らかではない。

表2.2 圧縮強度、静弾性係数、ポアソン比の測定結果

| 試験 ケース | 通水液 | 積算の 液固比 | 通水前 | 含水重量 (g) | 圧縮強度 (N/mm ²) | | 静弾性係数 ($\times 10^4$ N/mm ²) | | ポアソン比 | |
|-----------|--|------------|-------------|-------------|------------------------------|------|--|------|-------|------|
| | | | 乾燥重量 (g) | | 平均 | 平均 | 平均 | | | |
| 0 | 出発試料 | | 50.51 | 76.71 | 3.93 | 3.94 | 0.25 | 0.31 | 0.24 | 0.22 |
| | | | 50.63 | 76.78 | 3.73 | | 0.24 | | 0.24 | |
| | | | 50.20 | 75.58 | 4.16 | | 0.44 | | 0.18 | |
| 1 | 1mol/l NaNO ₃ 溶液 | 90 | 50.23 | 73.47 | 1.28 | 1.05 | 0.18 | 0.19 | 0.33 | 0.28 |
| | | | 50.08 | 73.08 | 1.06 | | 0.20 | | 0.30 | |
| | | | 49.90 | 73.34 | 0.82 | | 0.20 | | 0.22 | |
| 2 | 1mol/l NaNO ₃ 溶液 イオン交換水 | 180 | 49.97 | 69.37 | 1.21 | 1.16 | 0.11 | 0.13 | 0.31 | 0.38 |
| | | | 50.26 | 69.73 | 1.12 | | 0.16 | | 0.53 | |
| | | | 49.70 | 69.91 | 1.16 | | 0.11 | | 0.29 | |
| ブランク1 | イオン | 90 | | | 1.71 | | 0.34 | | 0.30 | |
| ブランク2 | 交換水 | 180 | | | 1.18 | | 0.12 | | 0.35 | |

* ブランクは他の研究の結果より引用

空隙率

空隙率の測定結果をブランク試験の結果とあわせて表2.3に示す。

積算液固比90のケース1において、上部の空隙率は出発試料より大きくなったが、下部では出発試料よりも小さくなった。これは、上部では水酸化カルシウムの溶脱による変質が進んでいるが、下部では溶出の進行が遅いだけでなく析出があり試料が緻密になったことが考えられる。同様な傾向はブランク1のケースでも見られた。積算液固比180のケース2では、上部、下部ともに空隙率はさらに大きくなっており、上部と下部の差は小さくなった。ケース1とケース2では、圧縮強度は大きな差が見られなかったが、空隙率ではケース2のほうが大きい値を示しており、溶脱が進んでいることがわかる。

ブランクと比較すると、いずれのケースにおいてもブランクよりも硝酸ナトリウム水溶液通水ほうが空隙率は大きくなった。また、ブランク2では、上部と下部で空隙率に明らかに差があるのに対して、硝酸ナトリウム水溶液を通水したケース2では上部と下部の空隙率の差は小さい。以上より、硝酸ナトリウム水溶液通水のほうがイオン交換水より溶脱が試料下部まで進んでおり、この結果は強度との整合が確認できた。

表2.3 空隙率の測定結果

| 試験ケース | 通水液 | 積算液固比 | 測定部位 | かさ密度 (g/ml) | 空隙率 (%) |
|--------|---------------------------------------|-------|------|-------------|---------|
| 0 | 出発試料 | | | 0.98 | 57.4 |
| 1 | 1mol/l NaNO ₃ 溶液 | 90 | 上部 | 0.67 | 68.3 |
| | | | 下部 | 0.98 | 55.0 |
| 2 | 1mol/l NaNO ₃ 溶液 イオン交換水 | 180 | 上部 | 0.54 | 74.1 |
| | | | 下部 | 0.65 | 71.1 |
| ブランク1* | イオン 交換水 | 90 | 上部 | 0.73 | 65.4 |
| | | | 下部 | 1.01 | 54.1 |
| ブランク2* | イオン 交換水 | 180 | 上部 | 0.58 | 70.9 |
| | | | 下部 | 0.74 | 61.5 |

* ブランクの結果は他の研究より引用

各試験ケースの空隙径分布の測定結果を図2.1～2.2示す。

積算液固比90のケース1とブランク1を比較すると、上部では直径数 μm の空隙がブランクよりも若干多く見られ、下部では、ケース1のピークがブランクよりも空隙径の小さい方向にシフトしている。液固比90では、ケース1はブランクよりも上部では空隙が多くなっているが、下部では緻密化していると考えられる。

積算液固比180では、硝酸ナトリウム水溶液を通水したケース2のほうがブランク2より試験料下部まで直径 $1\mu\text{m}$ 以上の大きい空隙径が増加し、水酸化カルシウム溶脱がブランクよりも進んでいることがわかった。

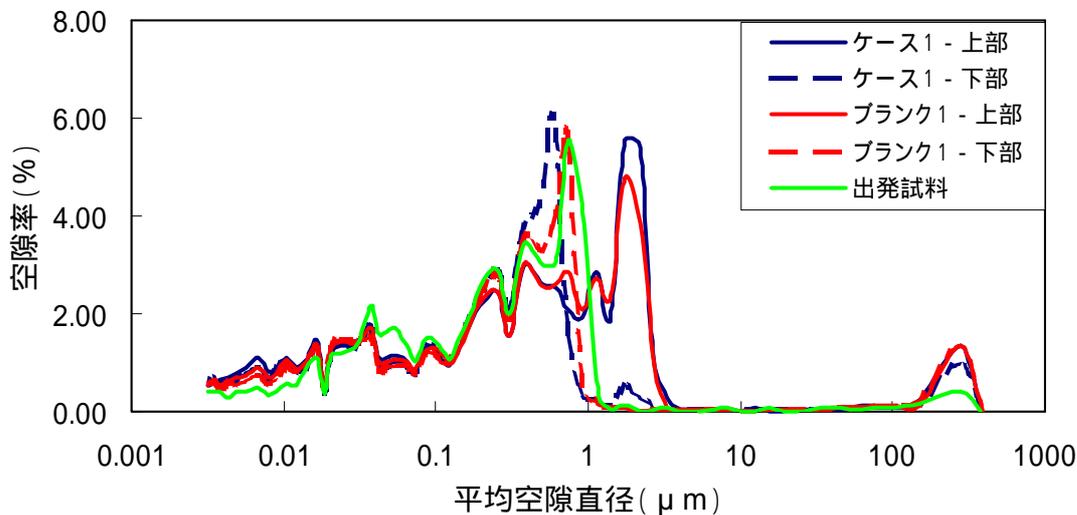


図2.1 ケース1とブランク1の空隙径分布の比較（液固比90）

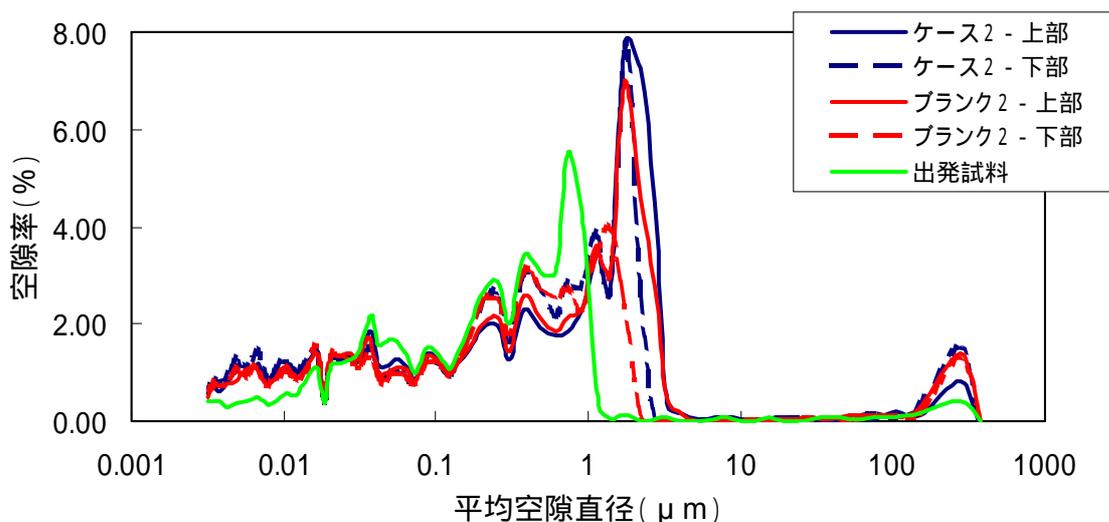


図2.2 ケース2とブランク2の空隙径分布の比較（液固比180）

見かけの透水係数

各試料の見かけの透水係数の測定結果を図2.3にまとめて示す。また、比較として、ブランク試験の透水係数の測定結果を図2.4に示す。

硝酸ナトリウム水溶液を通水した場合、初期の透水係数は $2.5 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-9}$ (m/sec)であり、その後、積算液固比90までは液固比の増加に伴い徐々に透水係数は大きくなり、液固比90で $6 \times 10^{-9} \sim 7.5 \times 10^{-9}$ (m/sec)となった。通水液をイオン交換水に換えた液固比90以後では、透水係数は液固比120程度まで急激に増加し、それ以後では増加率は緩慢になっている。液固比180の透水係数では $1.6 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-8}$ (m/sec)となった。ブランクでは、初期の透水係数は $3.0 \times 10^{-9} \sim 3.5 \times 10^{-9}$ (m/sec)程度で開始し、液固比20まで急激に増加した。その後は液固比の増加に伴い徐々に透水係数も増加し、積算液固比90で $7.2 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9}$ (m/sec)、液固比180で $1.2 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-8}$ (m/sec)程度であった。

ブランクと比較すると、通水初期における透水係数はブランクでは急激に増加したが、硝酸ナトリウム水溶液のケースではこのような挙動は見られなかった。積算液固比90までは、硝酸ナトリウム水溶液通水のケースがブランクより透水係数は小さくなった。通水液をイオン交換水とした積算液固比90以降、液固比120程度まで透水係数が急激に増大しているのに対して、ブランクは徐々に増加した。積算液固比180の時点では、硝酸ナトリウムを通水したケースのほうがブランクよりもやや透水係数が大きい傾向となり、空隙率と整合する結果となった。通水液の動粘性率を比較すると、20において1mol/lの硝酸ナトリウム水溶液が約 0.9988×10^{-6} (m²/s)に対し、水は 0.9922×10^{-6} (m²/s)とほぼ同じ値のため、粘度の相違が見かけの透水係数に大きく影響したことは考えにくい。

また、グラフより判断すると、各試料間のバラツキは硝酸ナトリウム水溶液を通水したケースのほうがブランクよりも大きいといえる。

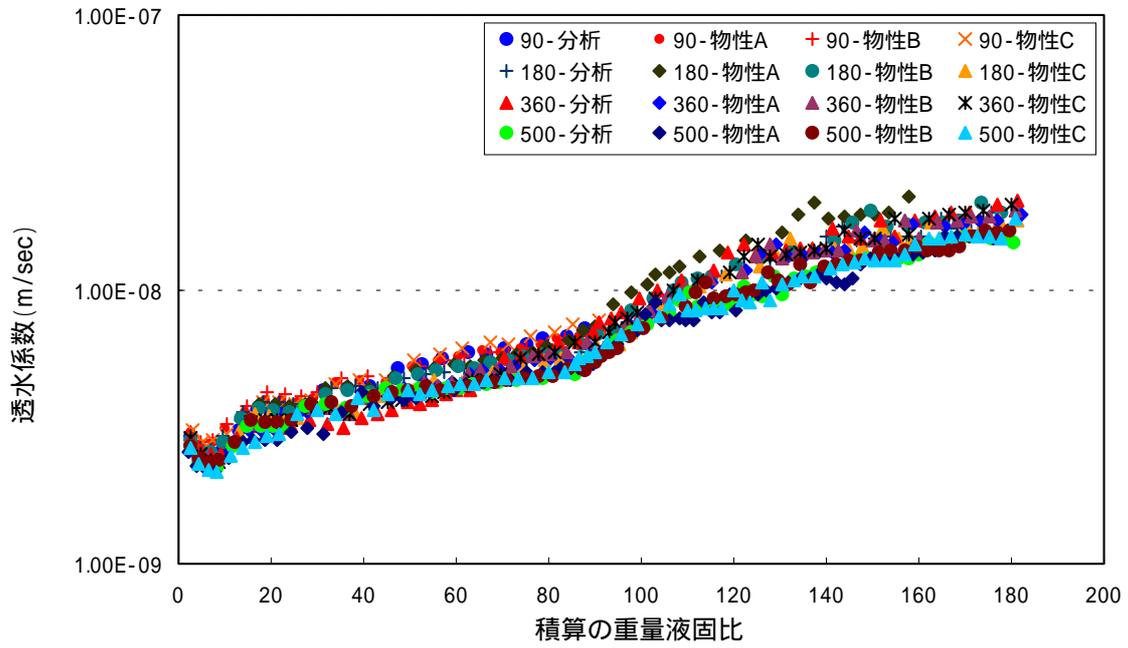


図2.3 各試料の透水係数測定結果

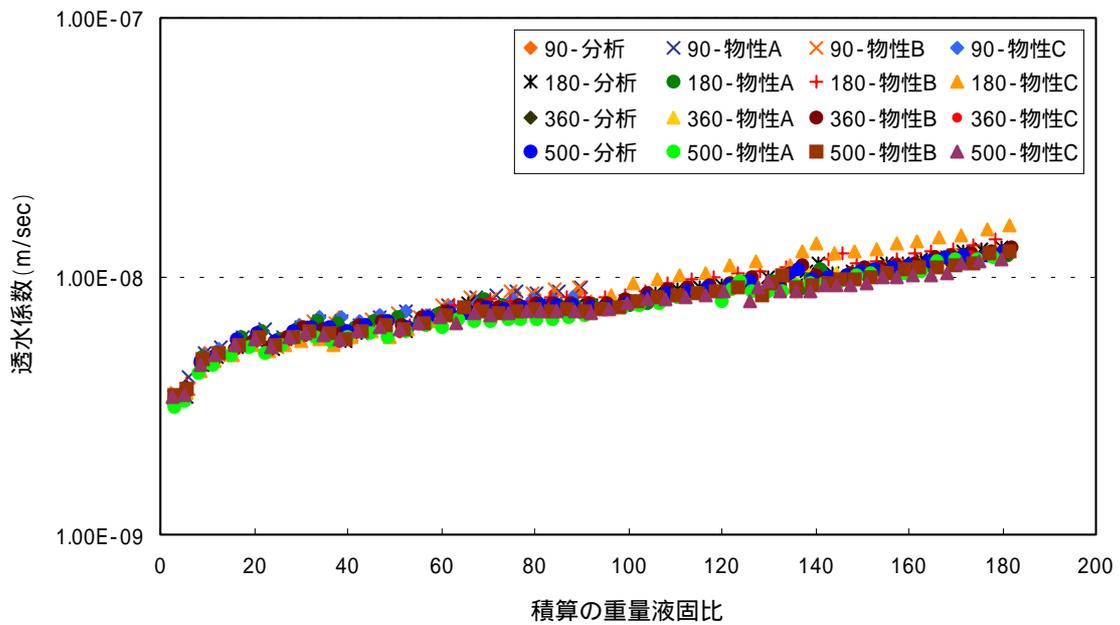


図2.4 プランク各試料の透水係数測定結果

(2)化学的性質

粉末X線回折

粉末X線回折による結晶相の同定結果を表2.4に示す。

積算液固比90のケース1で確認できた結晶相は、上、下部ともに水酸化カルシウム、C-S-H硝酸塩型のAFm相 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) であった。出発試料で確認されたモノサルフェートおよびヘミカーボネートのピークは検出できず、AFm相は硝酸塩型に変化した。水酸化カルシウムのピークを試料の上下で比較すると、下部よりも上部のほうが小さく、上部で主に水酸化カルシウムが溶脱したことがわかった。ブランク1には硝酸塩型のAFm相は見られず、硝酸ナトリウム水溶液の通水時に硝酸イオンがAFm相の硫酸イオンと置換されたことがわかった。このAFm相の変化は、昨年度までの研究結果と一致した。

通水液をイオン交換水としたケース2では、試料上部の水酸化カルシウムは確認できなくなり、C-S-Hのみが確認された。試料下部では、水酸化カルシウム、C-S-H、炭酸塩型のAFm相 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) が検出された。液固比180のケース2は、硝酸塩型のAFm相のピークはなくなり、代わりに炭酸塩型のAFm相が確認された。これは、通水液をイオン交換水に換えたことにより、通水液に少量溶存していた炭酸イオンによりAFm相が硝酸塩型から炭酸塩型に変化した可能性が考えられる。ケース2で見られた炭酸塩型のAFmはブランク2では検出されなかったことから、イオン交換水のみを通水した場合にはAFm相は変化せずに、試料上部より溶脱したと考えられる。

硝酸ナトリウムを通水した場合に、AFm相は硫酸塩型 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) から硝酸塩型 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、さらに炭酸塩型 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) へと変化していることが確認できた。

表2.4 粉末X線回折測定による同定結果

| 試験 ケース | 積算の 液固比 | 部位 | XRD測定結果 | | | | | | | | |
|-----------|------------|----|---------|---------------------|-------------------|-----|----|----|----|----|-------------------|
| | | | C-S-H | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ | AFt | MS | MC | HC | MN | C ₄ AF |
| 0 | 出発試料 | | | | × | × | | × | | × | × |
| 1 | 90 | 上部 | | | × | × | × | × | × | | × |
| | | 下部 | | | × | × | × | × | × | | × |
| 2 | 180 | 上部 | | × | × | × | × | × | × | × | |
| | | 下部 | | | × | × | × | | × | × | × |
| ブランク1 | 90 | 上部 | | | × | | | × | × | × | × |
| | | 下部 | | | × | × | | × | | × | × |
| ブランク2 | 180 | 上部 | | × | × | | × | × | × | × | |
| | | 下部 | | | × | | | × | | × | × |

○ : X線回折ピークが明瞭に確認できたもの

× : X線回折ピークが確認できなかったもの

C-S-H : $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

Ca(OH)₂ : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO₃ : 炭酸カルシウム calcite

AFt : ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) で代表される固溶体相

MS : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 組成のAFm相

MC : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 組成のAFm相

MN : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 組成のAFm相

HC : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{CaCO}_3 \cdot 0.5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 組成のAFm相

熱分析

TG / DTA及びDSCにより水和物の定量を行った結果を表2.5に示す。

積算液固比90のケース1において、上部では水酸化カルシウムが6.6%まで大きく減少しているが、下部では3%程度の減少であり、下部では水酸化カルシウムの溶脱は顕著ではない。積算液固比180のケース2は、上部の水酸化カルシウムは検出限界値以下、下部においても出発試料の約1/2となり、さらに溶脱が進んでいることが確認できた。ブランクの場合と比べると、硝酸ナトリウム水溶液を通水したケースはブランクよりも常に水酸化カルシウム量が少なくなっていることから、水酸化カルシウムの溶脱が進んでいると判断できる。

DSCの結果より、ケース1でAFm相は硝酸塩型に変化していることがわかった。また、試料上部のほうが下部より少ないことから、上部ではAFm相の溶脱も進んでいることが考えられる。ケース2では、硝酸塩型のAFm相はなくなり炭酸塩型となった。

以上、熱分析の結果は、粉末X線回折の結果と良く対応するものであり、硝酸ナトリウム水溶液の影響によりAFm相は硫酸塩型から硝酸塩型に変化し、さらに炭酸塩型に変化することが確認できた。また、ブランクよりも硝酸ナトリウム水溶液通水のほうが水酸化カルシウムの溶脱が進んでいることがわかった。

表2.5 熱分析による定量結果 (wt%)

| 試験 ケース | 積算 液固比 | 液固比 - 部位 | T G / D T A | | | D S C | |
|-----------|-----------|-------------|---------------------|-------------------|------|-------|------|
| | | | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ | 結合水 | AFm | MN |
| 0 | 出発試料 | | 26.2 | N.D. | 10.1 | 4.9 | N.D. |
| 1 | 90 | 上部 | 6.6 | 2.8 | 12.1 | 0.09 | 1.3 |
| | | 下部 | 24.7 | 5.0 | 10.2 | 0.06 | 5.0 |
| 2 | 180 | 上部 | N.D. | N.D. | 13.0 | N.D. | N.D. |
| | | 下部 | 14.0 | 1.32 | 11.4 | 1.3 | N.D. |
| ブランク1 | 90 | 上部 | 8.2 | 3.2 | 13.0 | 0.3 | N.D. |
| | | 下部 | 27.5 | 3.4 | 11.7 | 4.9 | N.D. |
| ブランク2 | 180 | 上部 | N.D. | N.D. | 12.8 | N.D. | N.D. |
| | | 下部 | 16.5 | N.D. | 11.4 | 1.1 | N.D. |

N.D. : 検出下限値以下

Ca(OH)₂ : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO₃ : 炭酸カルシウム calcite

AFm : 3CaO・Al₂O₃・CaSO₄・12H₂O組成あるいは3CaO・Al₂O₃・CaCO₃・12H₂O組成のAFm相

MN : 3CaO・Al₂O₃・Ca(NO₃)₂・10H₂O組成のAFm相

化学分析

化学分析の結果（酸化物換算）を表2.6に示す。

CaO量は、ケース1では出発試料に比べ減少しており、わずかに下部のCaO量が高い値を示した。ブランク1では下部のCaO量は出発試料と変わらず、上部のみが減少し、熱分析の結果と同様にケース1のほうがブランク1より変質が進んでいることが確認できた。

SO₃量はブランクよりも硝酸ナトリウム水溶液のケースのほうが少なくなっており、これはAFm相のSO₄²⁻がNO₃⁻に置換され液相に溶出したためと考えられる。

SiO₂およびAl₂O₃は溶出量が少ないため、CaOが溶出して全体の固相量が少なくなったことで見かけ上、出発試料よりも増加した。

Na₂O量は、ケース1の上部が出発試料より増加し、その他のケースについてはすべて減少した。セメント中のNaを含む化合物は可溶性の水酸化ナトリウム及び硫酸ナトリウムが多くを占めており、通水初期に速やかに減少することが考えられる。しかしながら、ケース1の上部、つまり変質部と考えられる部位にNaが残存していることがわかった。

表2.6 固相の化学分析結果 (wt%)

| 試験 ケース | 積算 液固比 | 試料 部位 | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
|-----------|-----------|----------|------------------|-------|--------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| 0 | 出発試料 | | 16.66 | 50.80 | 4.10 | 1.59 | 0.12 | 0.23 |
| 1 | 90 | 上部 | 24.43 | 38.12 | 5.95 | 0.40 | 1.03 | 0.03 |
| | | 下部 | 16.14 | 39.56 | 4.02 | 0.61 | 0.17 | 0.03 |
| 2 | 180 | 上部 | 30.01 | 33.61 | 7.22 | 0.34 | 0.03 | 0.04 |
| | | 下部 | 21.09 | 44.97 | 5.50 | 0.79 | 0.03 | 0.04 |
| ブランク1 | 90 | 上部 | 22.74 | 39.58 | 5.73 | 1.73 | 0.06 | 0.04 |
| | | 下部 | 16.27 | 49.41 | 4.12 | 1.72 | 0.05 | 0.08 |
| ブランク2 | 180 | 上部 | 27.56 | 35.21 | 6.58 | 1.56 | 0.04 | 0.04 |
| | | 下部 | 18.56 | 46.56 | 4.69 | 2.23 | 0.04 | 0.04 |

元素分布

EPMAによる各元素濃度のマッピング結果（酸化物換算）を図2.5～2.9に示す。また、ブランクのマッピング結果も併せて示す。

ケース1（積算液固比 90）では試料上端から1/2程度までCaが溶脱し、ブランク1よりも変質が進んでいることが確認できた。Caの溶脱に対応するようにCaO/SiO₂も小さくなっている。Siは最表面部のみで溶脱が見られた。Alは健全部と変質部の境界付近に濃縮が見られた。Sの溶脱はケース1のほうがブランク1よりも進んでおり、NO₃⁻によるSO₄²⁻の置換が起きていることが原因であると考えられる。Naは、変質した部分に出発試料よりも多くのNaが残存し、化学組成分析と整合した結果となった。この原因としては、平成10年度に「人工バリア材料の変質に関する研究」で実施した試験と同様に、硝酸ナトリウムの共存する溶液に浸漬した試料表面にNaNO₃が多量に析出したことが考えられる。本試験では、ケース1の試料について分析に供する前に液固比1程度のイオン交換水を通水したがNaNO₃が残存した可能性も否定できない。また、後述するようにブランク1と比較して、液相のカルシウム濃度が高くなったことから、水和物中のカルシウムとナトリウムが置換したことも考えられる。物理的性質の項 2.3.1(1) で述べたように、ケース1では出発試料よりも空隙が増加し、粉末X線回折の結果 2.3.1(2) においてもNaNO₃のピークが確認されなかったことから、NaNO₃の析出が主な原因ではなく、水和物への固溶やC-S-Hのネットワーク構造への取り込みなど、固相の構造中に取り込まれた可能性が高い。

ケース2（積算液固比 180）では試料の大部分が変質し、ケース1以上に変質が進んでいることがわかった。Siはケース2では、試料の表面から1/3程度の付近に濃縮部が見られた。Alはケース1と同様に、健全部と変質部の境界付近に濃縮が見られ、同じ場所にSの濃縮部も見られた。この分布はブランクでも同様に見られた。ケース1ではSO₄²⁻とNO₃⁻の置換によりSの濃縮は明確ではなかったが、変質部と健全部との境界付近にはアルミネート相が析出していることが考えられる。

以上の結果より、硝酸ナトリウム水溶液を通水したケースはブランクより明らかにカルシウムの溶脱が促進されており、変質が進んでいることが確認できた。

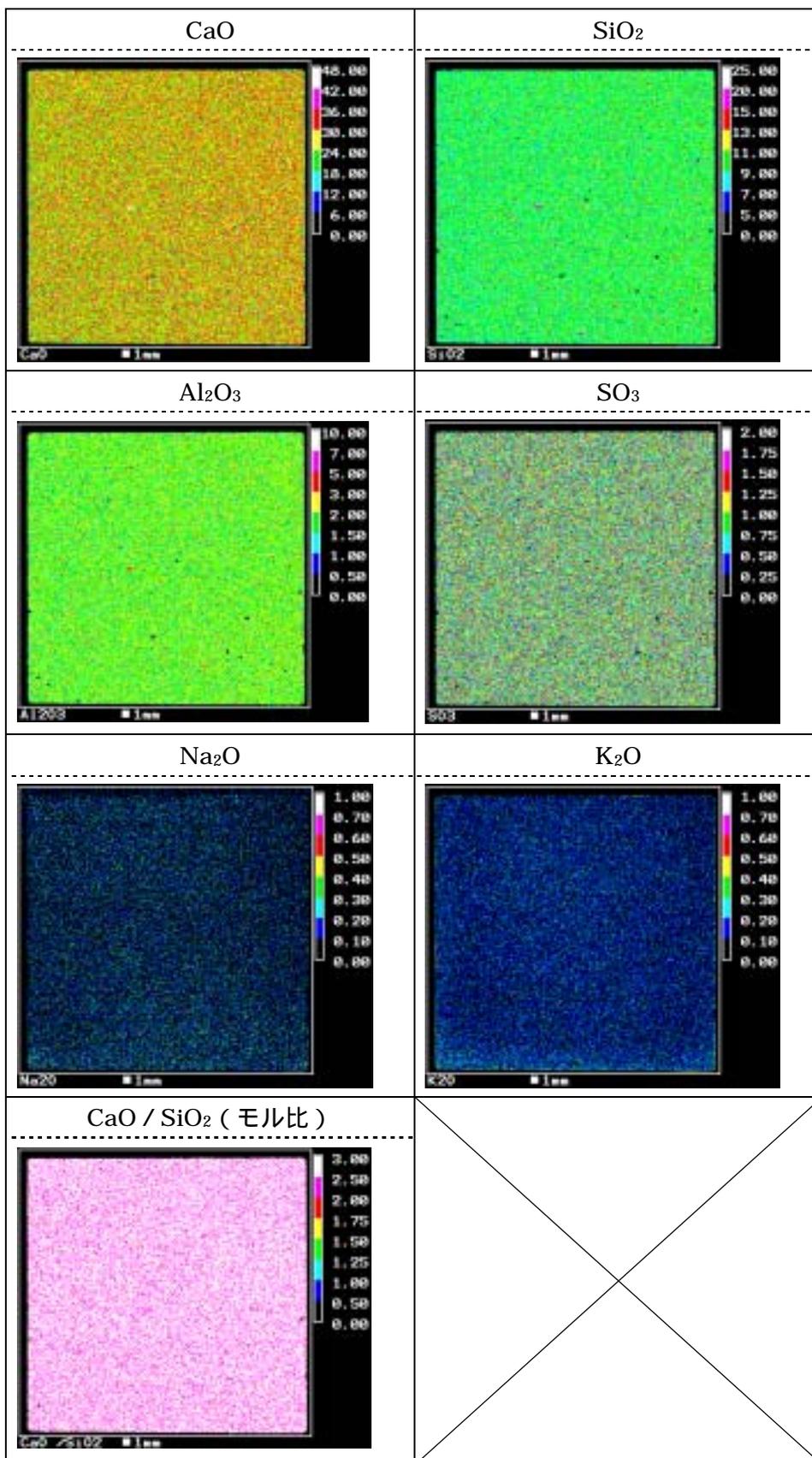


図2.5 ケース0 (出発試料) の元素分布測定結果

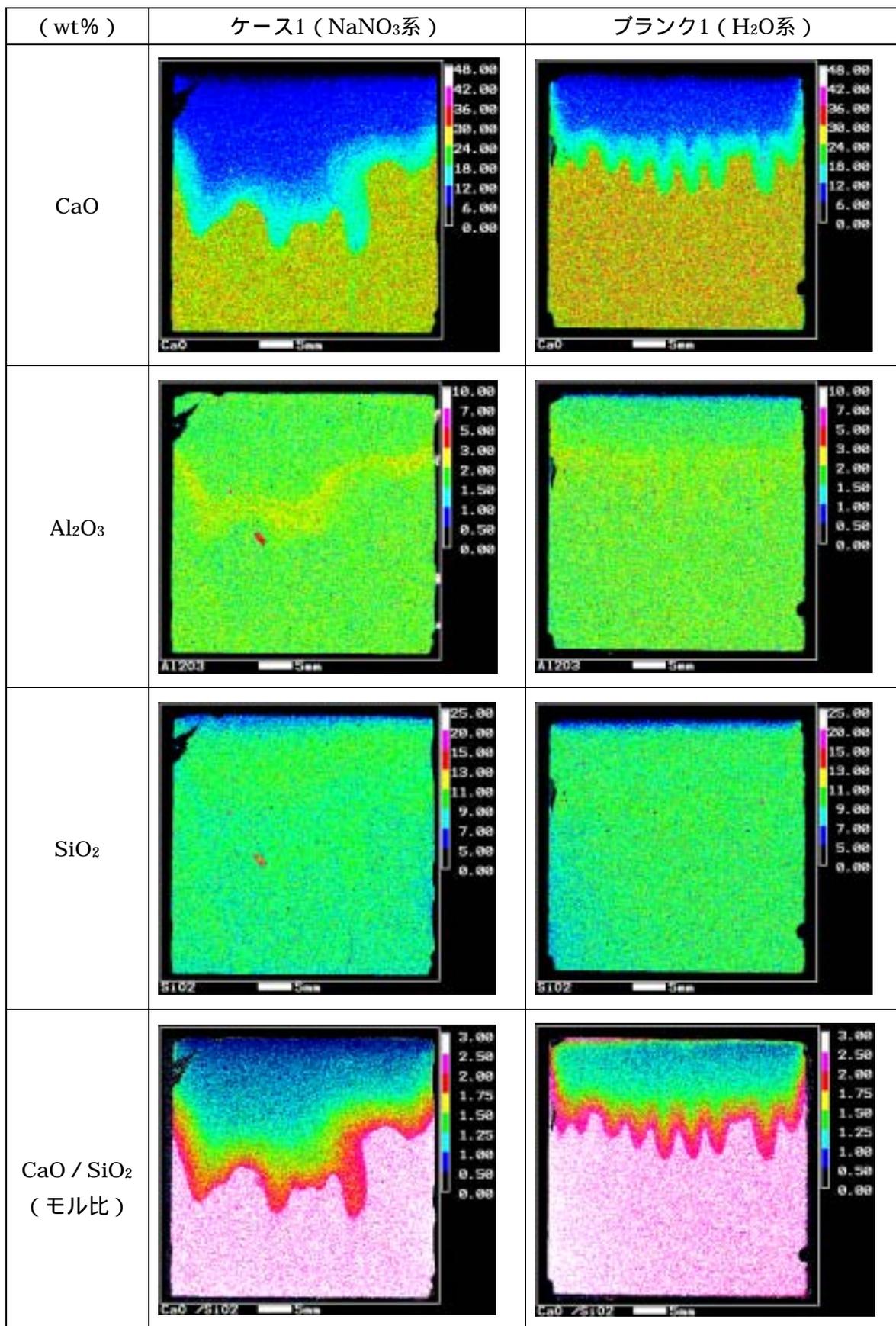


図2.6 積算液固比90 試料の元素分布測定結果

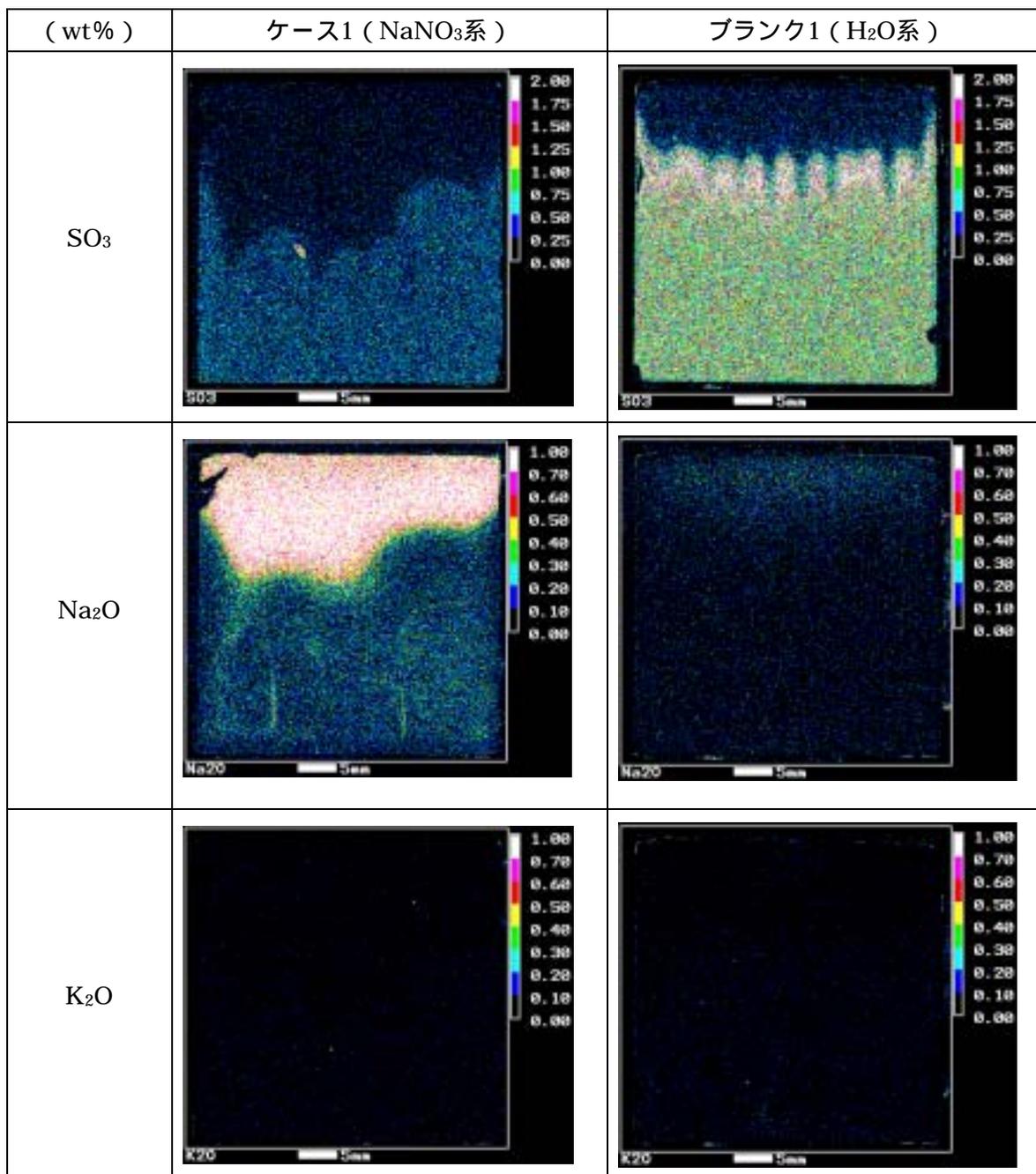


図2.7 積算液固比90 試料の元素分布測定結果

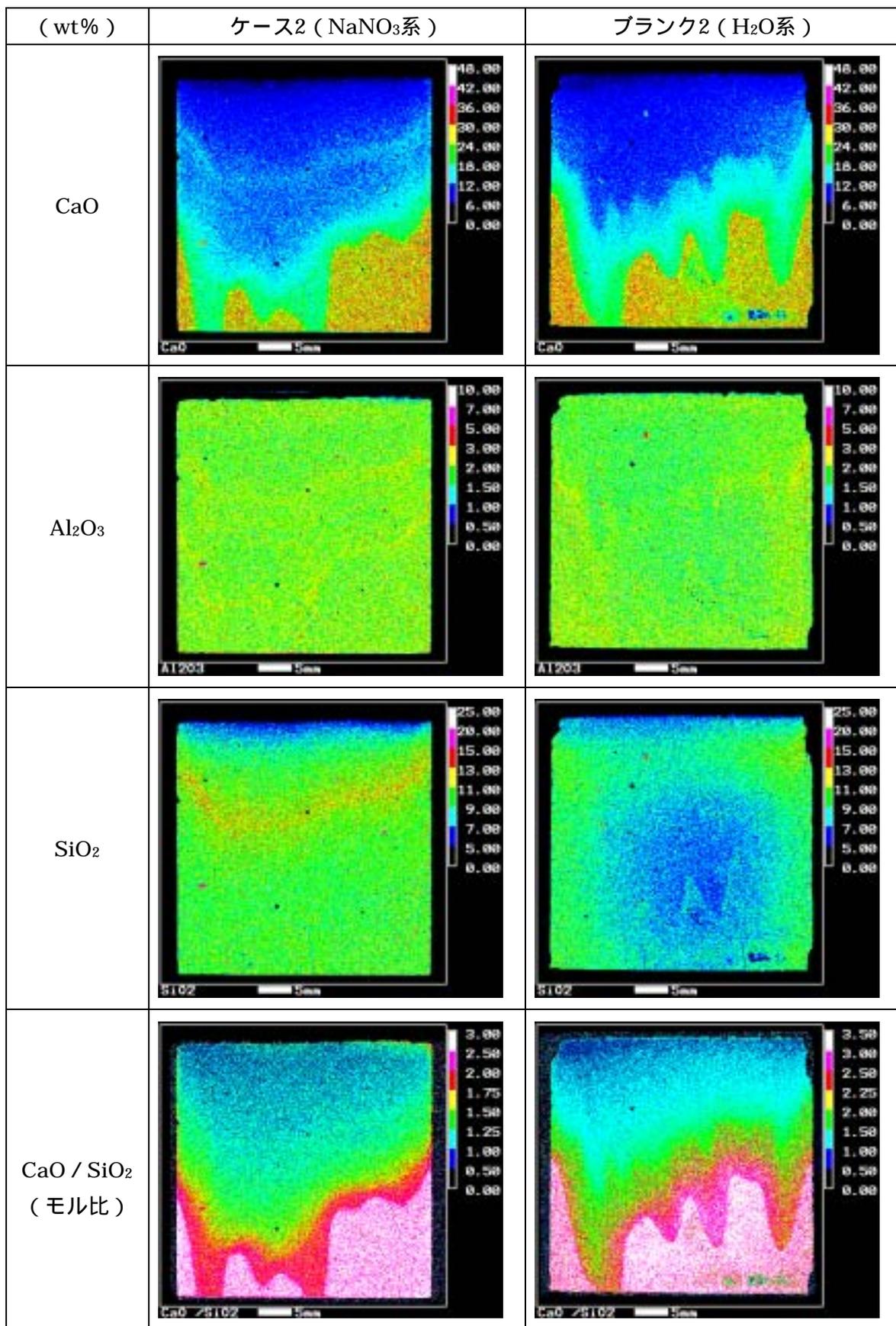


図2.8 積算液固比180 試料の元素分布測定結果

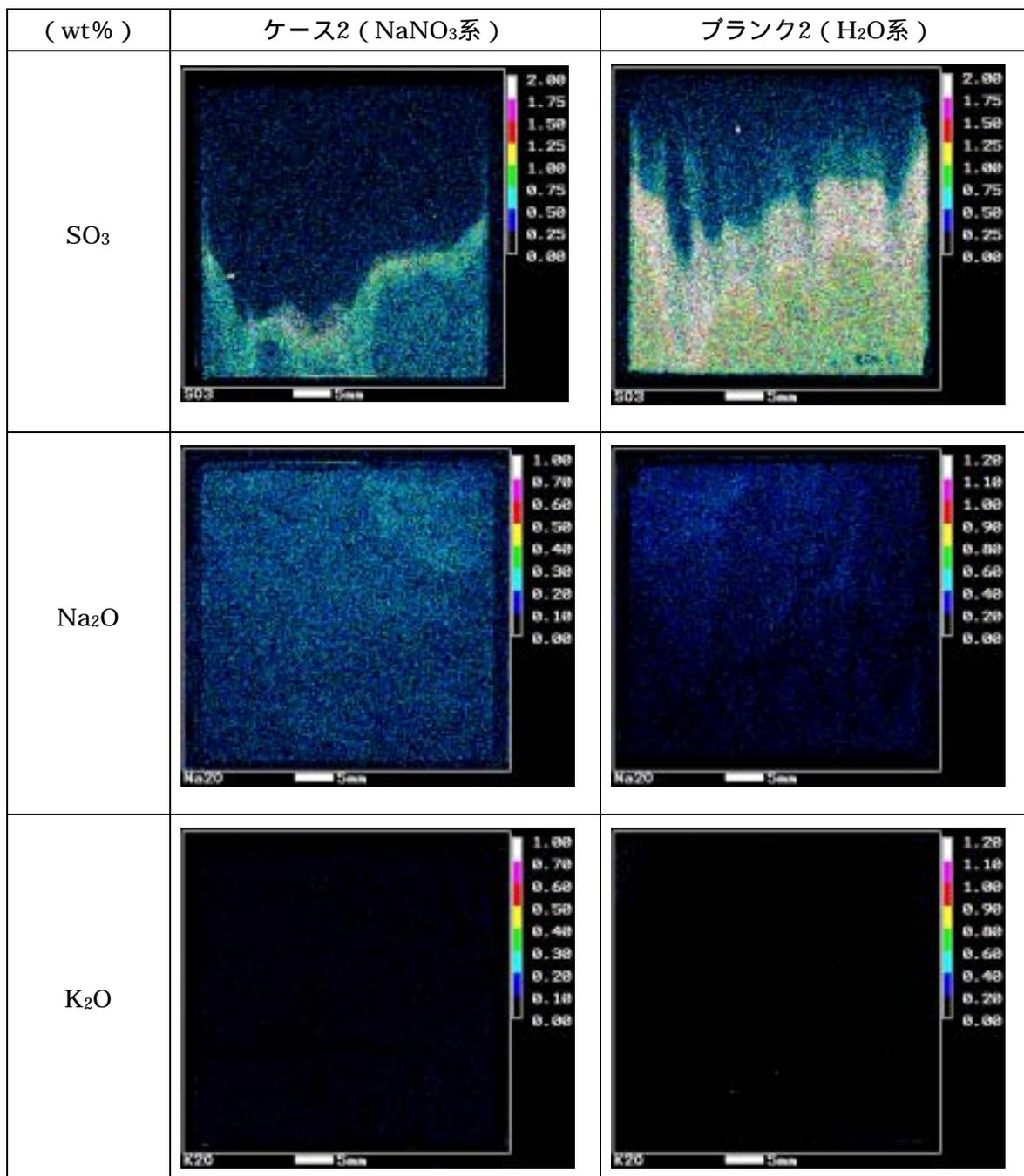


図2.9 積算液固比180 試料の元素分布測定結果

2.3.2 液相の評価結果

pH測定

各試料の積算液固比に対するpHの測定結果を図2.10に示す。

初回採取の液相（液固比約1）はpH約13と高い値を呈し、これは、セメントから溶出する高濃度のNa⁺、K⁺イオンに伴うOH⁻によるものであると考えられる。その後積算液固比90までは、pH12.4～12.6程度のpHを示し、ブランクがpH12.5～12.7であるのに対して低いpHで推移した。通水液をイオン交換水とした液固比90以降では、一旦、pHは12.6付近まで高くなり、その後液固比の増加と共に徐々に低くなった。硝酸ナトリウム水溶液を通水したケースの積算液固比180（ケース2）では、pHが水酸化カルシウムの平衡時のpH12.5～12.6と比較して低くなった。これは、水酸化カルシウムの溶脱が加速された結果、ブランクよりも早期に試料下部まで変質が進行したことが示唆される。

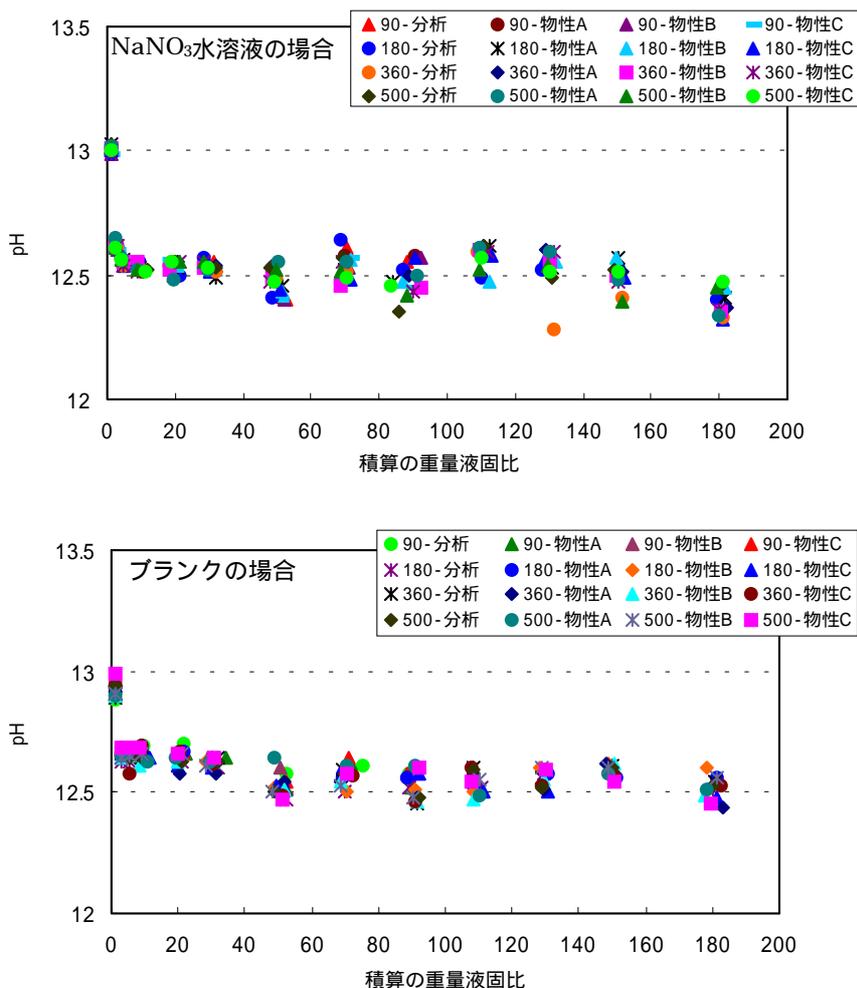


図2.10 各試料のpH測定結果

組成分析

各試料の液相の主要な元素・化学種濃度を図2.11～2.12に示す。

Ca濃度は、液固比5までに急激に増加し、液固比90までは31mmol/l程度の値を示した。イオン交換水に切り替えた後の液固比が90以上では、液固比の増加に伴いCa濃度は減少した。ブランクでは液固比150まで22mmol/l程度で推移した。ブランクに比べ、硝酸ナトリウム水溶液を通水したケースでは液相のCa濃度が高く、Ca濃度が下がり始める液固比もブランクより小さくなった。このことから、硝酸ナトリウム水溶液中ではCa飽和濃度がイオン交換水よりも高く、Caの溶出量が多くなり変質が促進されたことが考えられる。固相評価と整合する結果となった。

SO₃濃度は、通水初期において30mmol/l程度の値を示し、液固比が大きくなるのに従い濃度は低下した。この初期のSO₃濃度はブランクの10倍程度高い値を示し、硝酸ナトリウム水溶液を通水したことでAFm相が硫酸塩型から硝酸塩型に変化したためにSO₃分が液相にブランクよりも多く溶出したものと考えられる。固相の化学組成分析の結果においても、SO₃量はブランク試料よりも小さくなっていったことと整合する。また、液固比90までpHが低かったこともAFm相からのSO₃の溶出が影響した可能性も考えられる。

SiおよびAl濃度は、硝酸ナトリウムが共存する液固比90以下の液相では高希釈倍率溶液での測定であったため検出することができなかった。液固比90以降において、Si濃度は液固比150までは低くなっており、液固比150で若干高くなった。Al濃度は、液固比130以上で徐々に高くなり、水酸化カルシウムの枯渇に伴うSi、Alの溶出であると考えられる。

Na濃度は、液固比90までは1000mmol/lに近い値を示したが、通水液の濃度よりもわずかに低かった。液固比90以降では通水液をイオン交換水に変えたことから、急速に濃度は低下した。K濃度は通水直後に高い値を示し、すぐに低下し、その後、低い濃度で推移した。セメント中の可溶性アルカリ（硫酸アルカリおよび水酸化アルカリ）が通水直後に溶出した影響であると考えられる。NO₃⁻濃度は、初回の液固比1の試料では、約800mol/lと通水液より若干低い値となり、それ以降から液固比90までは、Naと同様に1000mmol/l近い値を示した。通水初期にAFm相が硝酸塩型に転移し、通水液中のNO₃⁻が固相に固定されたために初期のNO₃⁻濃度が低下したと考えられる。イオン交換水に切り替えた後の液固比90以上では急激に低下した。また、NO₂⁻は検出されなかった。

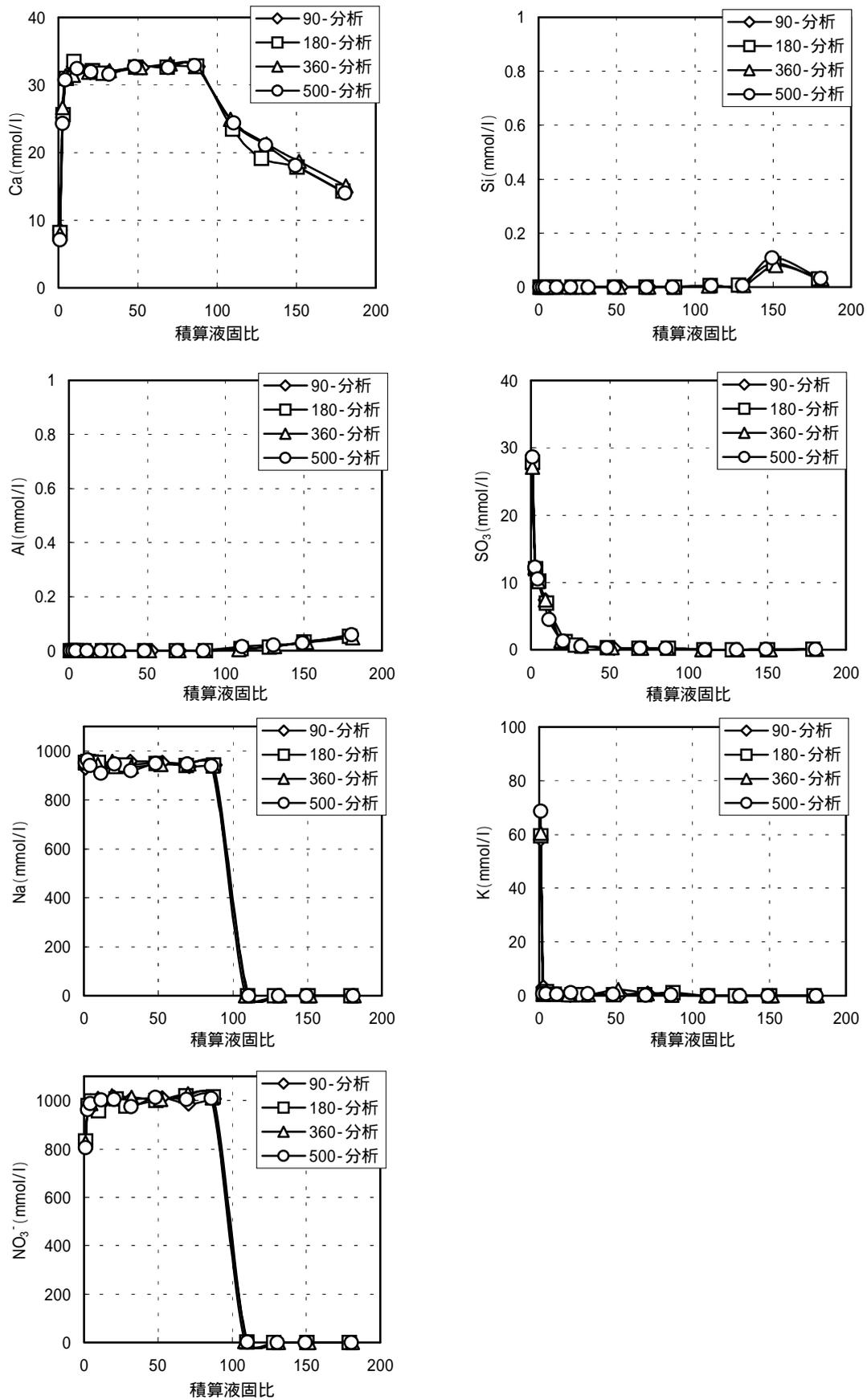


図2.11 液相の濃度分析結果 (NaNO₃水溶液の場合)

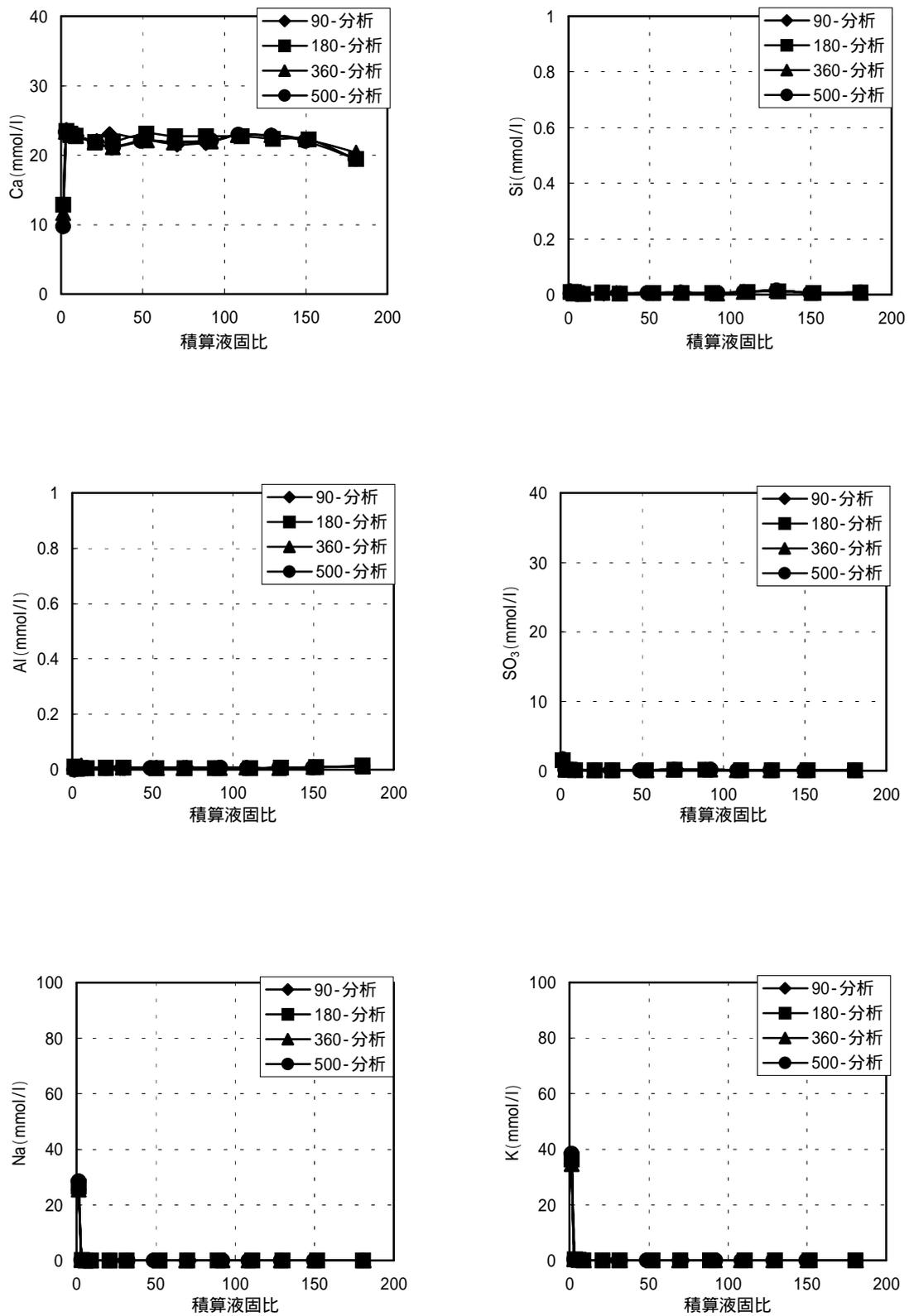


図2.12 液相の濃度分析結果 (ブランクの場合)

2.4 考察

硝酸塩がセメント系材料の溶解変質に与える影響を明らかにするために、硝酸ナトリウム水溶液による通水試験を実施した。

1mol/l硝酸ナトリウム水溶液を通水した場合、積算液固比90までの液相のカルシウム濃度は約31mmol/lと、イオン交換水を通水したブランクの約22mmol/lよりも高い値で推移した。また、固相のカルシウム濃度分布は、同じ積算液固比で比較するとブランク（イオン交換水）より低下領域が広いことが確認された。そのため、カルシウムの溶脱による変質はブランクよりも加速したと判断された。

通水に伴う変質領域の拡大とともに、全般的に見かけの透水係数と空隙率の増大傾向が認められた。ところが、積算液固比90の時点では、空隙率は硝酸ナトリウム水溶液の場合とイオン交換水の場合とで大きな相違がなかったのに対し、透水係数は、硝酸ナトリウム水溶液通水の場合のほうが小さいという結果となった。通水液の動粘性率を比較すると、20において1mol/lの硝酸ナトリウム水溶液が約 $0.9988 \times 10^{-6}(\text{m}^2/\text{s})$ に対し、水は $0.9922 \times 10^{-6}(\text{m}^2/\text{s})$ とほぼ同じ値のため、粘度の相違がカルシウムの溶出や透水係数に大きく影響したことは考えにくい。このような透水係数の相違の理由は明確ではないが、一つに試料下部（通水下流側）における空隙構造の違いが考えられる。

液固比90の試料下部の全細孔量は、硝酸ナトリウム水溶液通水の場合が55%、ブランクの場合が54.1%とほぼ同じであった。しかし、空隙径分布の直径0.1～1 μm の範囲で確認されたように、小径の空隙割合は硝酸ナトリウム水溶液の場合のほうがブランクより高かった。このことから、通水上流側で溶解した物質が下流側の空隙内で沈殿し、全細孔量は同程度であるが、比較的小径の空隙から構成されるようになったと推察される。このような空隙構造の相違のため、硝酸ナトリウム水溶液の通水期間中における見かけの透水係数は、イオン交換水の場合より低くなったことが考えられる。イオン交換水に切り替え直後の透水係数の急増は、空隙内に一旦沈殿した物質が急速に溶出したためと推定される。積算液固比180の時点では、透水係数はブランクよりも若干大きい値を示す傾向が見られ、空隙率と整合する結果が得られた。また、圧縮強度は、液固比90時点では硝酸ナトリウム水溶液の場合のほうがイオン交換水の場合より低く、液固比180ではほぼ同程度となった。

さらに、硝酸ナトリウム水溶液を通水したケース1では、溶解変質部（低Ca/Si部）へのナトリウムの濃集が確認された。粉末X線回折ではナトリウムを含む新たな固相が確認されな

かったことから、水和物中のカルシウムと置換して一旦固定されたか、あるいは、C-S-Hの構造中へ固溶する形で存在した可能性がある。液固比90の時点で見られた低Ca/Si部へのNaの濃集は、液固比180の時点では確認されず、空隙内に一時的に固定化された物質の最溶脱が示唆された。

その他、通水初期の段階で水和物中のモノサルフェート相に含まれた SO_4^{2-} は NO_3^- に置換され、液相へと溶出することがわかった。固相の NO_3^- は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ としてAFm相に固定されるが、 NO_3^- の供給がなくなり、さらに CO_3^{2-} が存在する場合は炭酸塩型へ変化した。これらAFm相の変化が体積変化を伴ない、透水係数や物性に影響を及ぼすかどうかについては、本実験からは明確にはできなかった。

今後は、積算液固比がさらに大きい場合まで通水試験を実施し、その推移を求めることで、セメント系材料への硝酸ナトリウムの影響をより詳細に把握できると考えられる。硝酸ナトリウム水溶液を通水した場合、液相のカルシウム濃度が水酸化カルシウムの飽和時における値より高かったこと、硝酸ナトリウム水溶液の通水中はブランクと比較して強度低下がもたらされたこと、及び、試料の変質部にナトリウムが濃集したことについては、本研究の範囲内では原因を明らかにできなかった。AFm相の変化については従来実施した浸漬試験と同様の結果が得られたが、セメントからのカルシウム溶脱に対する硝酸ナトリウムの影響については、浸漬試験とは異なる結果となった。この理由についても現在は明らかではない。

3 . TRU廃棄物中の化学物質が介在した場合におけるセメント系材料の変遷の検討

3.1 目的

セメント系材料の水への溶解変質に関する研究には多くの報告がある。しかし、化学物質が介在した場合の溶解挙動に関しては、一部の硝酸塩や硫酸塩に関する報告が散見される程度で比較的少ない。TRU廃棄物処分場には種々の化学物質が持ち込まれる可能性があり、これらのセメント系材料の溶解へ与える影響については、その知見は不十分であると言える。本試験では影響が懸念される化学物質のうち、廃棄体に含まれる可能性が高く、かつ影響が大きいと考えられるものについて、その影響を実験的に評価することとした。

本年度は、再処理過程で発生するプロセス廃液をホウ酸塩で固化した固化体(以下、ROBE固化体という)起源の化学物質の影響を評価した。

3.2 試験方法

3.2.1 使用材料

本試験では、以下の材料を使用した。

(1)セメント水和物

使用するセメント水和物試料の材料及び配合を以下に示す。

- a)セメント ...普通ポルトランドセメント
- b)混練ぜ水 ...イオン交換水
- c)水 / セメント ...50%

上記材料にて作製したセメントペーストを20℃にて養生した後、0.250mm～0.090mmに粒度調整した。また、空隙率測定に用いる試料は、一辺約5mmの立方体に切断した。

(2)化学物質(ROBE模擬固化体)

ROBE模擬固化体は組成によりLA硝酸塩溶液相当の低ROBE(以下 低ROBE)とLAスラリー相当の高ROBE(以下 高ROBE)の2種類を用いた。

(3)セメント水和物の浸漬液

a)イオン交換水

b)模擬固化体溶液の作製

低ROBE浸漬液（低ROBE溶液）

低ROBEを10倍量のイオン交換水で溶解した後、ろ過したろ液を浸漬液とした。

高ROBE浸漬液（高ROBE溶液）

高ROBEを50倍量のイオン交換水で溶解した後、ろ過したろ液を浸漬液とした。

3.2.2 浸漬試験

(1) 試験ケース

表3.1に示す条件でバッチ式浸漬試験を実施した。浸漬試験は、グローブボックス中（99.998%以上の高純度アルゴン雰囲気）で実施した。1バッチ目は、液固比が100となるように浸漬液にセメント水和物を浸漬し、4週間静置した。2バッチ目以降は、固液を分離後、1バッチ目と同様な浸漬液で液固比が100となるようにセメント水和物を浸漬し、1週間毎に液交換を実施した。積算の液固比が100、300、500となるまで液交換を繰り返し、所定の積算液固比となった時点で、遠心分離器を用いて固液を分離し、液相および固相を評価した。試験ケースを表3.2に示す。

表3.1 浸漬試験条件

| | |
|---------|--|
| 試験温度 | 20 |
| 雰囲気 | 高純度アルゴン(99.998%以上)雰囲気 (グローブボックス中) |
| 浸漬液 | ・低ROBE溶液 ・高ROBE溶液 ・脱炭酸処理したイオン交換水 |
| 浸漬水交換間隔 | 1バッチ目のみ4週間 2バッチ目以降1週間毎 |

表3.2 試験ケース

| 試験 ケース | 浸漬液 | 積算の液固比 | 液相評価の 有無 | 固相評価の有無 | |
|-----------|------------------|--------|-------------|---------|--------|
| | | | | 粉碎試料 | 5mm角試料 |
| 出発試料 | | | × | | |
| BL - 100 | イオン交換水 (ブランク) | 100 | | | × |
| BL - 300 | | 300 | | | × |
| BL - 500 | | 500 | | | |
| L - 0 | 低ROBE溶液 | | | | |
| L - 100 | | 100 | | | × |
| L - 300 | | 300 | | | × |
| L - 500 | | 500 | | | |
| H - 0 | 高ROBE溶液 | | | | |
| H - 100 | | 100 | | | × |
| H - 300 | | 300 | | | × |
| H - 500 | | 500 | | | × |

(2) ROBE固化体溶液を用いた浸漬試験

ROBE溶液を用いた浸漬試験では、1 バッチ目（浸漬期間：4週間）の浸漬において、沈殿物が析出した。液交換時には、沈殿を含めた固相を分離し、2 バッチ目以降の浸漬試験に供した。

3.2.3 評価項目および評価方法

(1) 粉末試料の評価

固相評価

- a) 粉末X線回折測定
- b) 熱分析
- c) 化学分析：CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、SO₃、Na₂O、K₂O

液相評価

a) pH測定

b) 組成分析： Ca、Si、Na、B、S、NO₃⁻、P

(2) 角柱状試料の評価

a) 表面観察

b) 空隙率

3.3 試験結果

3.3.1 粉末試料の評価結果

(1) 固相評価

粉末 X 線回折測定結果

粉末 X 線回折法によって固相の同定を行った。結果を表3.3に示す。

ブランクであるBL系の場合、液交換を行っていくと積算の液固比が100までは水酸化カルシウムが確認され、積算液固比が300、500となると水酸化カルシウムは検出されなかった。C-S-Hおよび炭酸塩型のAFm相はすべての液固比で確認された。

低ROBE溶液を用いたケースでは、積算の液固比が100 (L-100) においてすでに水酸化カルシウム及びC-S-Hは検出されなかった。水和物は、炭酸塩型のAFm相のピークがL-100でわずかに検出されたのみであった。L-500では、析出物とセメント水和物を分離することができなかったため、セメント由来のピークは検出されなかった。低ROBEの場合、浸漬試験中に析出した白色沈殿物は、硝酸ナトリウム及びナトリウムとカルシウムを含むホウ酸塩 (NaCaB₅O₉・8H₂O) であった。ホウ酸イオンとカルシウムが沈殿を形成することで液相のカルシウム濃度が低く抑えられたために、セメントからカルシウムの溶脱は促進され、ブランクよりも水酸化カルシウムの消失が早かったものと考えられる。

高ROBE溶液を用いた場合、低ROBEの場合と同様に、積算液固比が100の時点で水酸化カルシウムは検出されず、炭酸塩型のAFm相のピークも小さくなった。C-S-Hのピークは、積算の液固比が500 (H-500) まで確認された。高ROBEの場合も水酸化カルシウムのピークはブ

ランクより早い時期に検出されなくなった。高ROBEでは、生成した沈殿は低結晶性物質であるためピークが明確ではないが、低結晶性の水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) であると考えられる。これは、浸漬液のリン酸イオンがセメントから溶出したカルシウムと反応し、リン酸塩として沈殿したものである。この沈殿の生成がカルシウムの溶脱を促進したと考えられる。

表3.3 粉末X線回折測定による同定結果

| 試験 ケース | 浸漬液 | 積算の 液固比 | | | | | | | |
|-----------|--------|------------|-------|--------------------------|-----------------|-----|-----|----|-----------------------|
| | | | C-S-H | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | CaCO_3 | AFt | AFm | MC | C_4AF |
| 出発試料 | - - | - - | | | × | | × | | × |
| BL - 100 | イオン | 100 | | | × | × | × | | × |
| BL - 300 | 交換水 | 300 | | × | × | × | × | | |
| BL - 500 | (ブランク) | 500 | | × | × | | × | | |
| L - 100 | 低ROBE | 100 | | × | × | × | × | | |
| L - 300 | 溶液 | 300 | × | × | × | × | × | × | |
| L - 500 | | 500 | | | | | | | |
| H - 100 | 高ROBE | 100 | | × | × | × | × | | |
| H - 300 | 溶液 | 300 | | × | × | × | × | × | |
| H - 500 | | 500 | | × | × | × | × | | |

○ : X線回折ピークが明瞭に確認できたもの

○ : X線回折ピークが確認できたもの

× : X線回折ピークが確認できなかったもの

C-S-H : $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: 水酸化カルシウム portlandite

CaCO_3 : 炭酸カルシウム calcite

AFt : ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) で代表される固溶体相

MC : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 組成のAFm相

: L - 500については、析出物とセメント水和物を分離できなかったためセメント由来のピークは検出不可能であった。

熱分析結果

TG / DTAおよびDSCにより水和生成物の同定および定量分析を行った結果を表3.4に示す。

ブランクでは、水酸化カルシウム量がBL-100で出発試料の約1/2まで減少し、積算液固比300、500で検出限界値以下となった。低ROBEおよび高ROBEでは、積算液固比が100の時点で水酸化カルシウムは検出限界値以下であった。このことから、ROBEの浸漬液を用いて行った試験では、ブランクに比較して固相の水酸化カルシウムの溶脱が促進されていることが確認できた。また、炭酸塩型のAFm相はBL-500で減少した。低ROBEでは、変質試料については炭酸塩型のAFm相は検出できなかった。高ROBEは、積算液固比が100の時点で、少量の炭酸塩型のAFm相が認められるのみで、積算液固比が300、500では、検出限界値以下となった。これらの熱分析の結果は、粉末X線回折の結果と整合する結果となった。

表3.4 熱分析による水和物の定量結果 (wt%)

| 試験 ケース | 浸漬液 | 積算の 液固比 | TG/DTA | | | | DSC |
|-----------|------------------|------------|--------|---------|---------------------|-------------------|------|
| | | | 結合水 | ig.loss | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ | MC |
| 出発試料 | - - | - - | 12.12 | 24.32 | 22.22 | 2.24 | 6.28 |
| BL - 100 | イオン交換水 (ブランク) | 100 | 13.46 | 24.44 | 11.70 | 2.10 | 6.52 |
| BL - 300 | | 300 | 14.97 | 24.63 | N.D. | N.D. | 6.62 |
| BL - 500 | | 500 | 14.50 | 28.76 | N.D. | N.D. | 2.73 |
| L - 100 | 低ROBE溶液 | 100 | 13.78 | 23.78 | N.D. | 2.80 | N.D. |
| L - 300 | | 300 | 11.67 | 23.59 | N.D. | N.D. | N.D. |
| L - 500 | | 500 | 20.61 | 29.99 | N.D. | N.D. | N.D. |
| H - 100 | 高ROBE溶液 | 100 | 13.73 | 24.83 | N.D. | 3.12 | 0.12 |
| H - 300 | | 300 | 12.32 | 21.86 | N.D. | 3.50 | N.D. |
| H - 500 | | 500 | 11.29 | 22.74 | N.D. | 1.80 | N.D. |

N.D. : 検出下限値以下

ig.loss : 950 までの強熱減量

Ca(OH)₂ : 水酸化カルシウム portlandite

CaCO₃ : 炭酸カルシウム calcite

MC : 3CaO・Al₂O₃・CaCO₃・12H₂O組成のAFm相

化学分析結果

固相の化学分析結果（酸化物換算）を表3.5に示す。

低ROBE、高ROBEともにセメント水和物と浸漬中に生成した析出物を完全に分離することができなかつたために、各ケースにおいて誤差を大きく含んでいることが推測される。しかし、液交換によるCaO量の変化は、低ROBE、高ROBEともにブランクより大きく減少した。このことから、カルシウムの溶脱は、ROBE溶液で浸漬したことで促進されていることは確認された。

表3.5 固相の化学分析結果

| ケース | 浸漬液 | 液固比 | 化学組成 (wt%) | | | | | | |
|----------|-------------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----------------|-------------------|------------------|
| | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
| 出発試料 | | | 16.24 | 3.70 | 2.21 | 49.37 | 1.42 | 0.32 | 0.54 |
| BL - 100 | イオン 交換水 | 100 | 17.90 | 3.87 | 2.85 | 46.17 | 1.59 | 0.03 | 0.03 |
| BL - 300 | | 300 | 22.40 | 4.56 | 3.53 | 42.43 | 1.79 | 0.08 | 0.10 |
| BL - 500 | | 500 | 21.72 | 4.58 | 3.53 | 38.30 | 1.82 | 0.04 | 0.04 |
| L - 100 | 低ROBE 溶液 | 100 | 23.07 | 6.18 | 1.46 | 32.88 | 1.19 | 2.15 | 0.09 |
| L - 300 | | 300 | 32.11 | 10.37 | 8.90 | 20.10 | 0.15 | 3.10 | 0.07 |
| L - 500 | | 500 | 11.57 | 3.34 | 2.42 | 14.49 | 0.15 | 8.25 | 0.09 |
| H - 100 | 高ROBE 溶液 | 100 | 20.6 | 2.73 | 3.21 | 38.05 | 1.73 | 0.64 | 0.04 |
| H - 300 | | 300 | 17.78 | 4.02 | 2.87 | 30.82 | 0.46 | 2.29 | 0.07 |
| H - 500 | | 500 | 16.27 | 4.20 | 2.51 | 26.23 | 0.10 | 4.18 | 0.04 |

(2) 液相の評価結果

液交換による各化学種の濃度変化及び、pHの変化を図3.1～3.8に示す。

液相中のpHは、BL-100では、pH 12.57と水酸化カルシウムの飽和溶液に近い値を示した。積算液固比の増加とともにpHは徐々に低下し、液固比500ではpH 11.88であった。低ROBEでは、浸漬液はpH 9.14であり、液固比100 (L-100) ではpH 10.84まで高くなり、その後はほぼ浸漬液と同じpH値を示した。高ROBEでは、浸漬液のpH 9.31であり、液固比100でpH12.01まで高くなり、その後浸漬液のpHとほぼ同じ約pH9.3付近の値を示した。

低ROBE及び高ROBEの場合ともCa濃度はブランクに比べ低く、液固比200ですでに検出限界以下となった。両者とも、セメントから溶解したカルシウムは浸漬液の成分と再び沈殿したために、液相中のCa濃度が低下したと考えられる。

Si濃度は、ブランクに比べ高ROBEおよび低ROBEともに高くなった。ROBE溶液では、カルシウムの溶解が促進されているためブランクよりも早くC-S-Hが溶解し、液相中のSi濃度が高くなったと考えられる。

SO₃濃度は、低ROBEおよび高ROBEともに、液固比300までは液交換に伴い上昇し、その後、浸漬液と同等のレベルまで減少した。

低ROBEのNa濃度は液固比100において減少し、それ以降は浸漬液と同じ濃度であった。また、B濃度においても同様な濃度変化が見られ、液固比100、200において一旦低下し、その後浸漬液と同じ濃度まで上昇した。このことから浸漬中に析出したNaCaB₅O₉・8H₂Oは初期の段階で生成したことが考えられる。高ROBEでは、P濃度に同様な変化が見られ、液固比100で一旦低下し、液固比200以上では浸漬液の濃度と同じになった。高ROBEにおいても析出したCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂は初期の段階で生成したと考えられる。

NO₃⁻濃度は、低ROBE、高ROBEともにほぼ浸漬液の値と同等であり、液交換による濃度変化もあまり見られなかった。

液相分析の結果より、液固比が100の段階において、低ROBEではNaCaB₅O₉・8H₂Oが、高ROBEではCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂がそれぞれ沈殿し、それ以降について沈殿物はほとんど生成していないと考えられる。液固比100でセメント中のカルシウムの大部分が沈殿に消費されたことが確認できた。

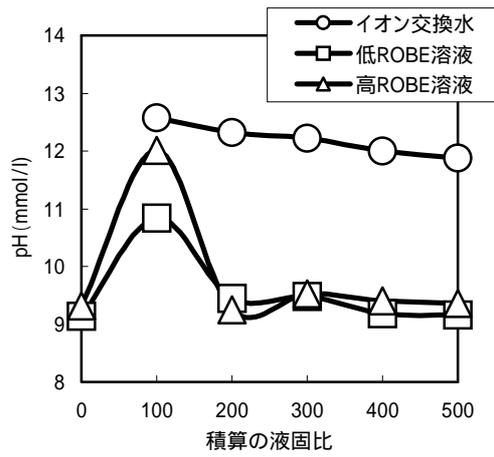


図3.1 液交換によるpHの変化

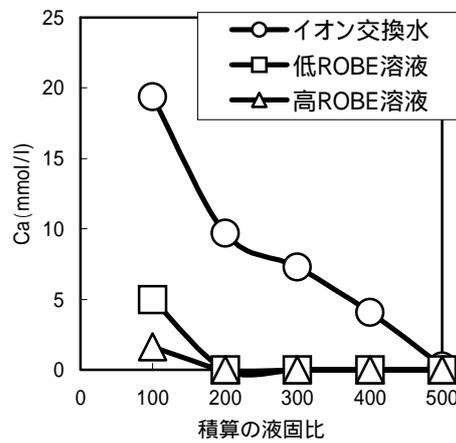


図3.2 液交換によるCa濃度変化

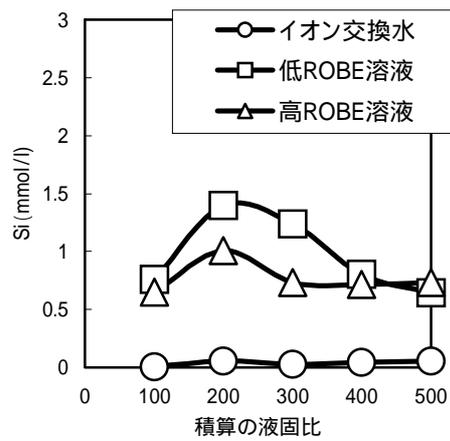


図3.3 液交換によるSi濃度変化

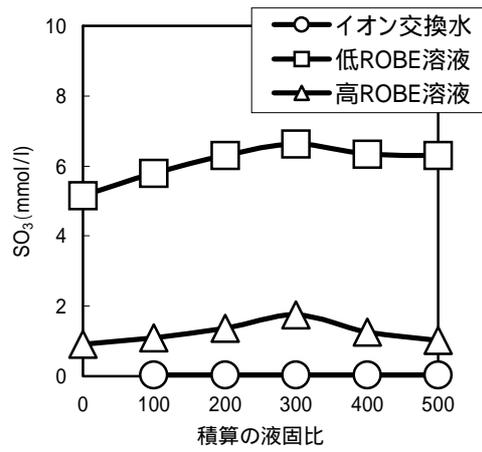


図3.4 液交換による SO_3 濃度変化

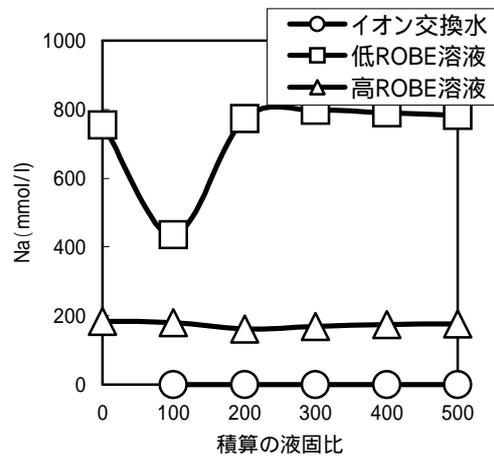


図3.5 液交換によるNa濃度変化

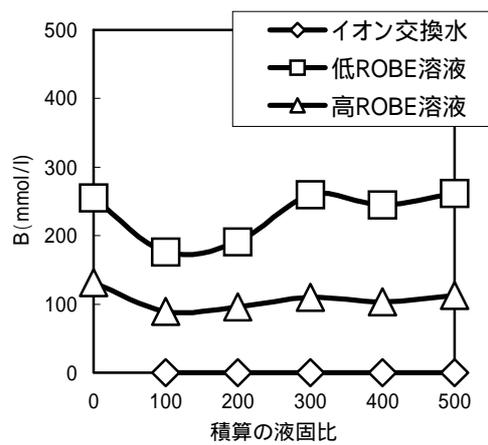


図3.6 液交換によるB濃度変化

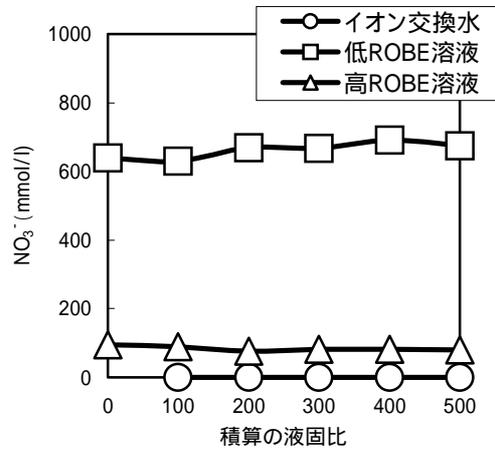


図3.7 液交換によるNO₃⁻濃度変化

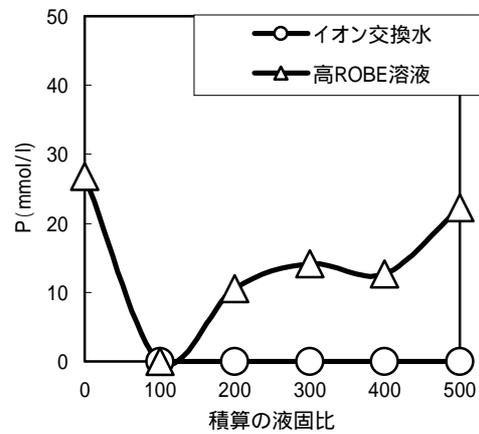


図3.8 液交換によるP濃度変化

3.3.2 角柱状試料の評価

(1) SEMによる表面形態観察結果

一辺約5mmの角柱状試料のSEMによる表面形態観察を行った。SEM写真を写真3.1～3.6に示す。

変質部であると考えられるBL-500の表層部には、AFt相と思われる針状結晶、AFm相と思われる六角板状結晶が見られ、その他塊状のC-S-Hが確認できた。中心部には層状の水酸化カルシウムの結晶が見られ、健全部であると思われる。

低ROBE溶液に浸漬したL-500では、試料を覆うように白色沈殿が析出しており、粉末試料の浸漬試験と同様な現象が見られた。その内部は、セメント固相が球状に溶解し、沈殿物と核となるセメント固相の間には空洞部ができていた。低ROBEでは、元の試料より形状が小さくなったことからブランクよりもセメント固相の溶解は早く進んだことが確認できた。低ROBEは、核のように残存したセメント固相について形態観察を行った。変質部と考えられるL-500の表層部では、AFtと思われる針状結晶が見られるが、BL-500と比較すると大きく成長している。SEM写真からは、ブランクで見られるAFt相と同様な組成をもつAFt相であるか判断することは困難であった。中心部は、層状の水酸化カルシウム結晶が確認できたことから中心部までは変質が進んでいないと考えられる。

高ROBE溶液に浸漬したH-500では、試料形状はブランクとほとんど変わらなかった。また、H-500では、表層部と中心部に層状の水酸化カルシウム結晶が確認できた。SEM写真からの判断であるため定量的には言い切れないが、BL-500の表層部には水酸化カルシウムが見られなかったことからブランクよりも変質が進んでいない可能性が考えられる。また、H-500の場合、試料の表面を覆うように緻密な層が見られた。粉末試料のX線回折結果において水酸アパタイトが析出したことから、角柱状試料では試料表面に水酸アパタイトが緻密な層を形成し、溶出が抑制されたことが推察される。



写真3.1 BL-500(角柱状試料)の表層部SEM写真

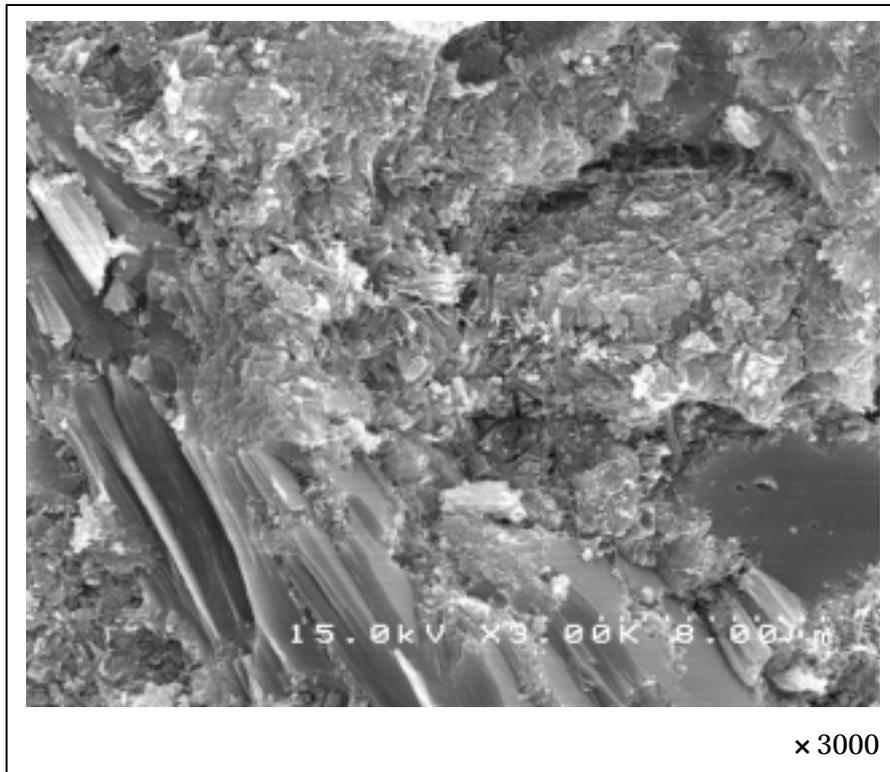


写真3.2 BL-500(角柱状試料)の中心部SEM写真



写真3.3 L-500(角柱状試料)の表層部SEM写真

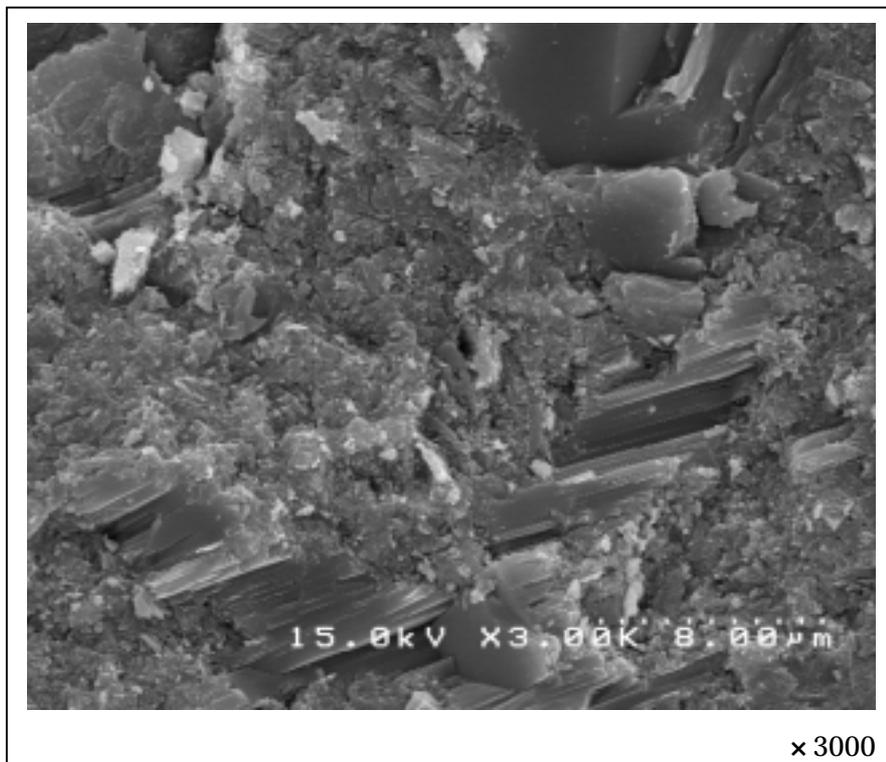


写真3.4 L-500(角柱状試料)の中心部SEM写真

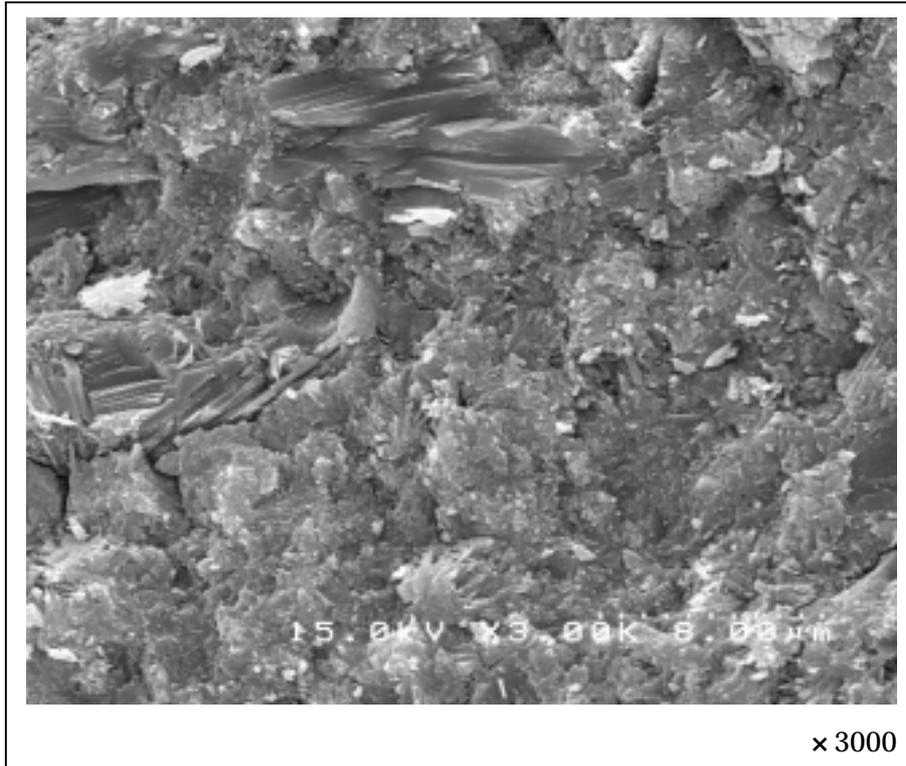


写真3.5 H-500(角柱状試料)の表層部SEM写真

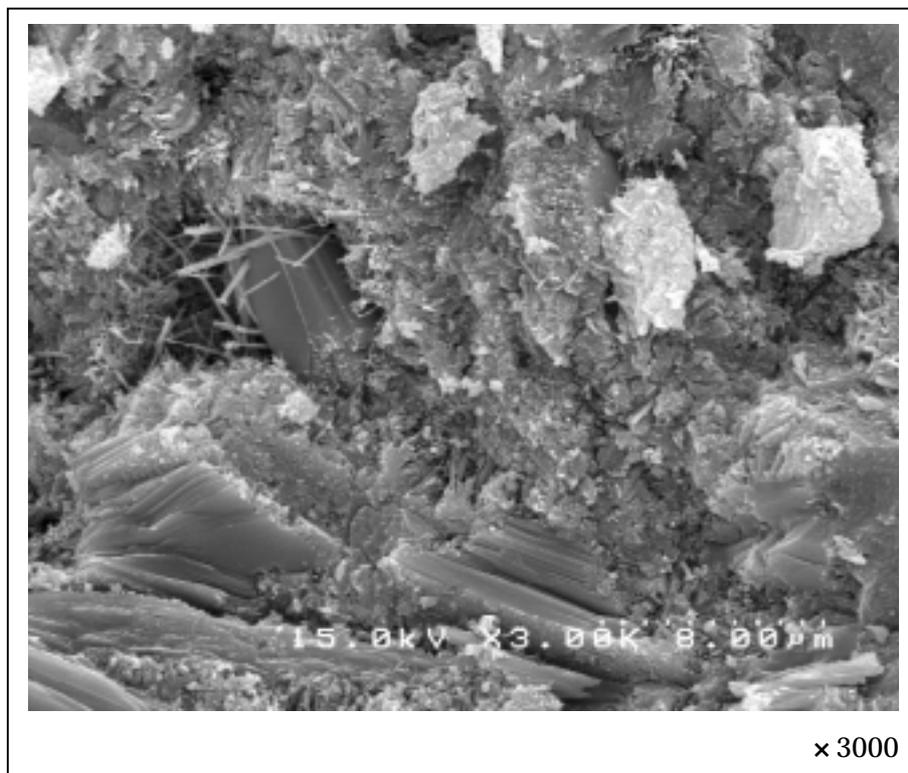


写真3.6 H-500(角柱状試料)の中心部SEM写真

(2)空隙径分布測定結果

空隙径分布測定結果を図3.9～3.13に示す。尚、L-500については、沈殿を含めた試料全体について、及び核のように残存したセメント固相部分である中心部の2カ所について測定を行った。

空隙径分布では、BL-500は直径0.5～1 μm の範囲の空隙が増加しており、表層部の水酸化カルシウムの溶脱によるものと考えられる。L-500では、表層部の沈殿物と内側のセメント固相の間に空洞ができていたために、試料全体では直径50 μm 以上の大きな空隙が多くなった。中心部は直径0.5～1 μm 付近にピークが見られ、BL-500と同じような空隙径分布を示した。H-500では、直径0.05 μm 以上の空隙は見られず、出発試料よりも緻密になった。

以上の結果より、低ROBEでは、表面からセメントの溶解は進行し、同時に溶解したカルシウムを消費するように析出も起こり、表面と核の部分に分かれ空洞ができたものと考えられる。核となる中心部では、BL-500よりも空隙率は小さいものの、空隙径分布は類似しているため溶解が進行していると考えられる。高ROBEの場合、低ROBEと同様な現象が起きていると考えられるが、沈殿が空隙を埋めるようにその場で析出したために溶解が進行せず、組織が緻密化したものと推測できる。

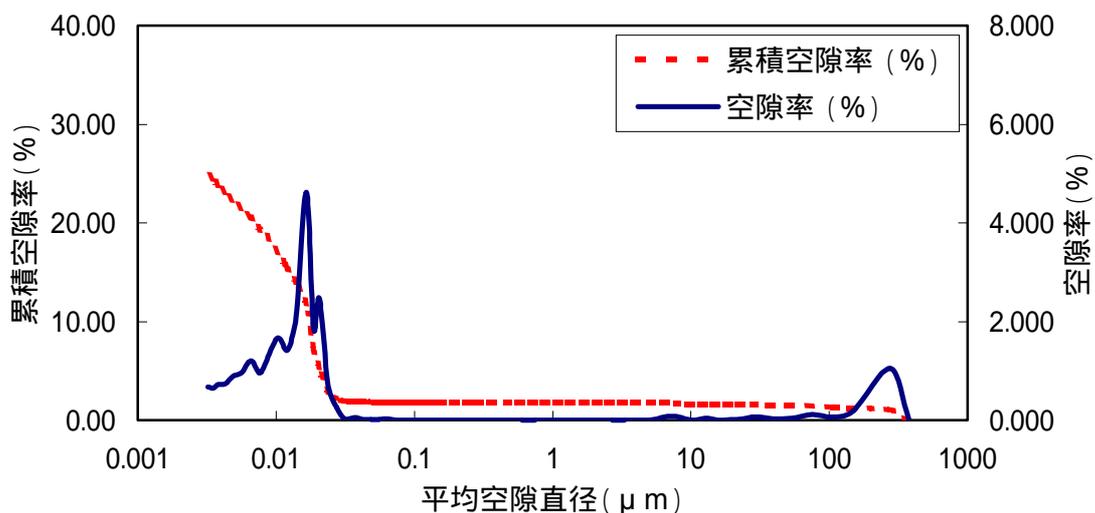


図3.9 出発試料の空隙径分布測定結果

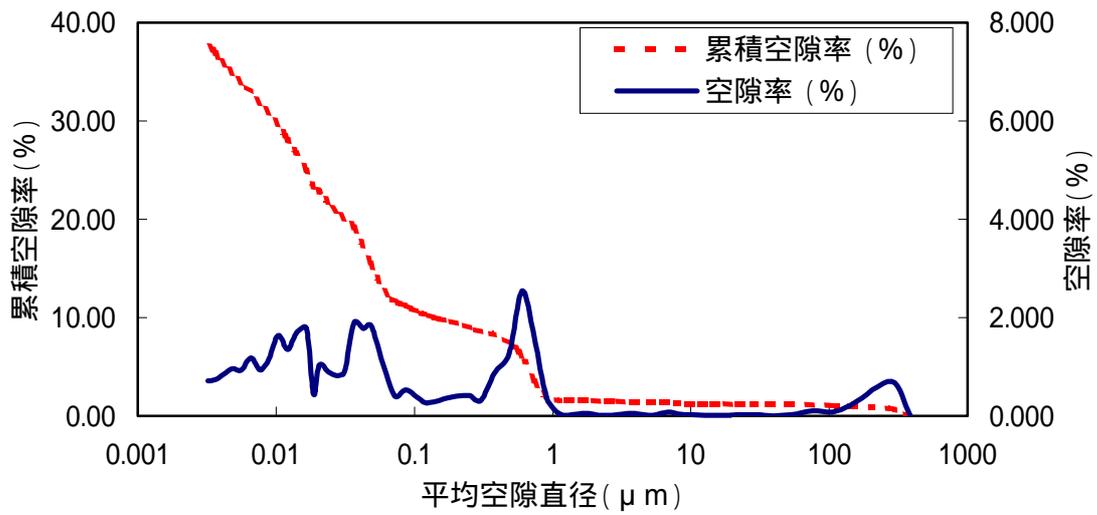


図3.10 BL-500の空隙径分布測定結果

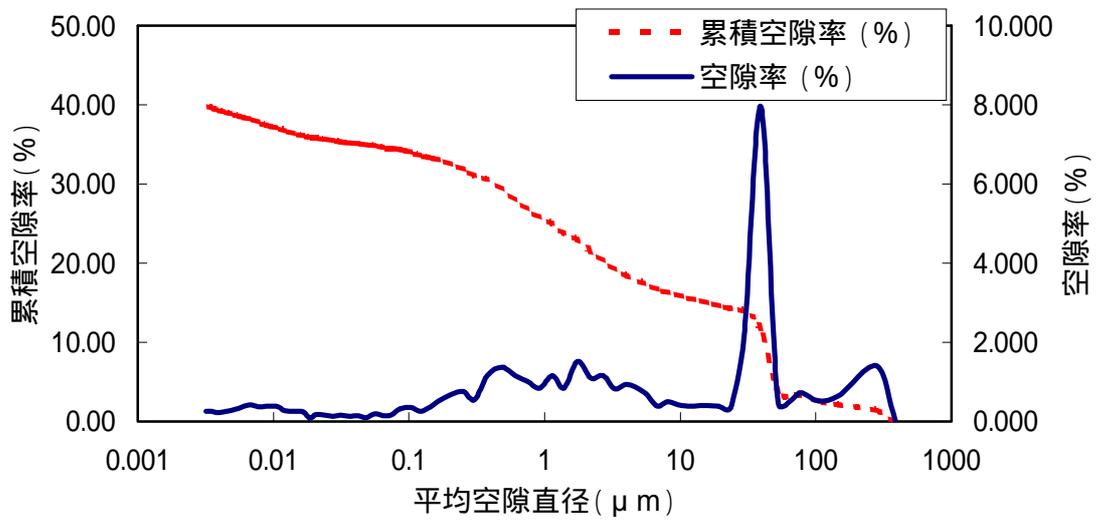


図3.11 L-500の空隙径分布測定結果 (試料全体)

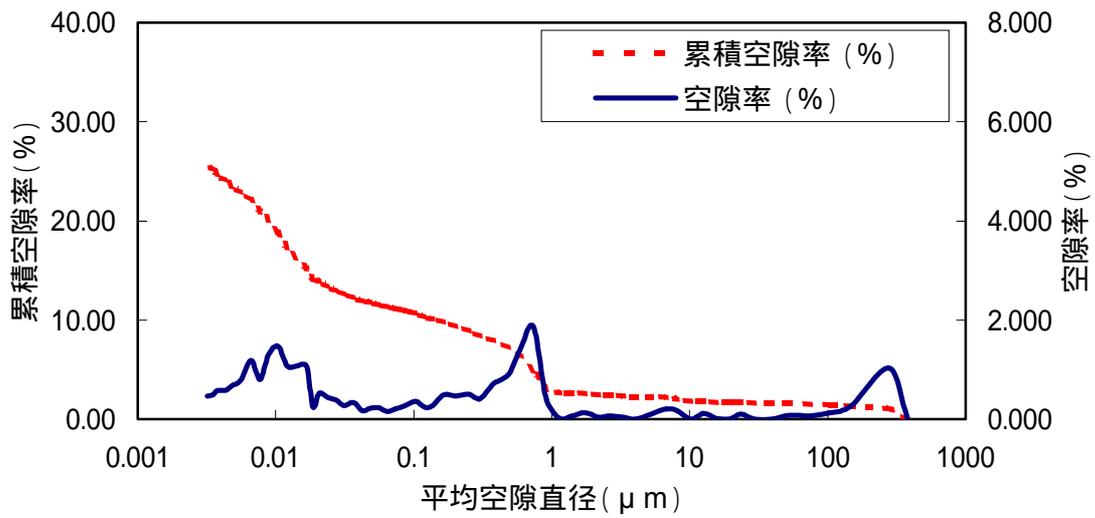


図3.12 L-500の空隙径分布測定結果（中心部）

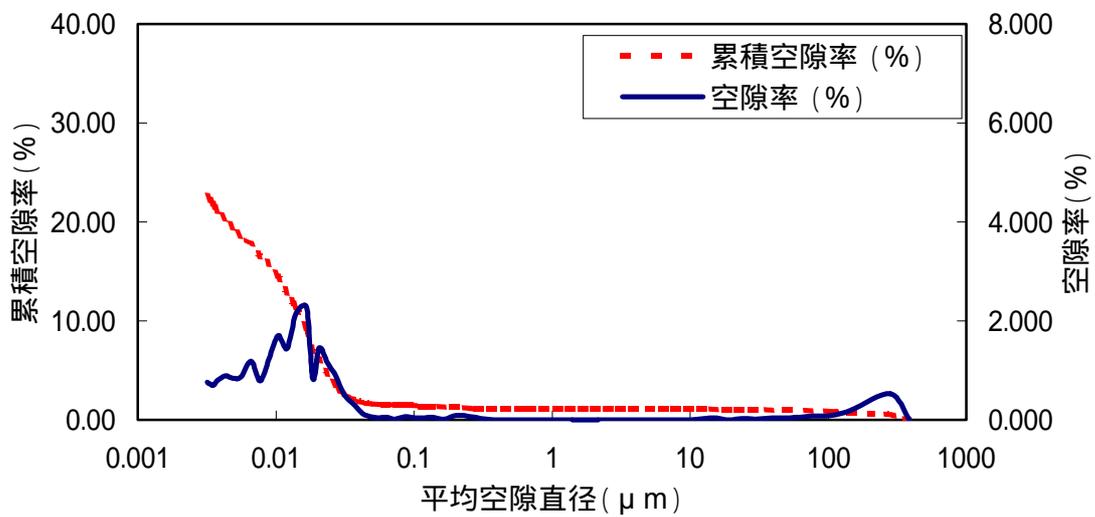


図3.13 H-500の空隙径分布測定結果

3.4 考察

再処理過程で発生するプロセス廃液をホウ酸塩で固化した固化体、ROBE固化体起源の化学物質がセメントの溶解変質に与える影響を評価するために、模擬ROBE固化体を用いて浸漬試験を行った。浸漬試験の結果を低ROBE、高ROBEそれぞれの結果を以下にまとめた。

(1)低ROBE溶液を用いた浸漬試験

セメント固相中のカルシウムは浸漬液中のホウ酸イオン及びナトリウムとともにホウ酸塩 ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) を形成するために、セメントからのカルシウムの溶脱はブランクに比較して促進されることがわかった。この時、液相のカルシウム濃度も低下しており、液相のカルシウムは沈殿にほぼ消費されていることが確認された。また、角柱状試料の浸漬試験では、ブランクに比べセメント固相の溶解が早く、積算液固比500でセメントペースト試料は元の形状を残していなかった。残存していたセメント固相の空隙径分布は、ブランクと類似した結果となり、セメント固相の溶解はさらに進行することが推測される。このことから、析出した沈殿 ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) には、組織を緻密化する効果は期待できないと考えられる。

(2)高ROBE溶液を用いた浸漬試験

セメント固相のカルシウムは、浸漬液中のリン酸イオンと低結晶性の水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) を形成するためセメントからカルシウムの溶脱はブランクに比較して促進され、溶解した液相のカルシウムは沈殿に消費されることが確認できた。空隙径分布の測定結果から、出発試料よりも浸漬試料は組織が緻密化しており、析出した沈殿 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) により空隙が埋められてセメント固相の溶解が抑制されたものと考えられる。

4．セメント系材料の熱変質についての検討

4.1 目的

地下処分場内の温度は地温ならびに廃棄体の発熱により上昇することが想定されている。セメント水和物が長期間高温にさらされた場合、結晶化や安定相への転移等が起こる可能性がある。この場合、核種移行挙動等のデータ取得には、これら高温下でのセメント水和物変質の知見が必要である。本試験では高温下でのセメント水和物の変質を実験的に調べることを目的とし、処分場内で想定される最高温度（約80℃）⁴⁾までの範囲で、セメント系材料における熱変質の程度を明らかにすることとした。

本試験では、50℃および80℃でのセメント硬化体の熱変質試験を実施した。分析を実施した時期は高温養生開始から0.5年、1年と、半年に1回とし、比較として、20℃で継続養生した硬化体について1年に1回、同様の評価を実施した。

4.2 実験方法

4.2.1 養生条件

水セメント比 50%のペーストを混練し、20℃、28日間密封養生した後、表4.1の条件にて高温養生をおこなった。

表4.1 養生条件

| 出発試料 | 養生温度 | 養生期間 |
|--|------|------|
| セメントペースト硬化体 (W/C=0.5、20℃、 28日養生) | 80 | 0.5年 |
| | | 1年 |
| | 50 | 0.5年 |
| | | 1年 |
| 20 | 1年 | |

4.2.2 評価項目

(1)粉末X線回折測定

(2)熱分析

4.3 試験結果

(1) 粉末 X 線回折測定結果

粉末 X 線回折による結晶相の同定結果を表4.2に示す。

X 線回折結果より、養生温度が50 の場合には、0.5年、1年ともkatoiteは確認できず、C-S-H、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、エトリンガイト ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)、モノカーボネート ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) が確認できた。これは、20 養生で1年間養生したものと同一であった。

養生温度が80 の場合、0.5年、1年とも、エトリンガイト、モノカーボネートは確認できず、katoite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) が確認された。

表4.2 粉末 X 線回折測定による同定結果

| 試験ケース | 養生 | | C-S-H | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ | AFt | MC | C ₂ S | C ₃ ASH ₄ |
|-------|----|------|-------|---------------------|-------------------|-----|----|------------------|---------------------------------|
| 20A | 20 | 1年 | | | | | | × | × |
| 50F | 50 | 0.5年 | | | | | | × | × |
| 50G | 50 | 1年 | | | | | | × | × |
| 80F | 80 | 0.5年 | | | | × | × | × | |
| 80G | 80 | 1年 | | | | × | × | × | |

○ : X 線回折ピークが明瞭に確認できたもの
 × : X 線回折ピークが明瞭に確認できなかったもの
 C-S-H : $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ の不定比化合物
 Ca(OH)₂ : 水酸化カルシウム portlandite
 Ca(CO)₃ : 炭酸カルシウム calcite
 AFt : ettringite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) で代表される固溶体相
 MC : $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 組成のAFm相
 C₃ASH₄ : katoite

(2) 熱分析結果

TG / DTA および DSC より、定量分析を行った結果を表4.3に示す。

50 養生の場合、0.5年および1年において水酸化カルシウム量には変化が見られなかったが、炭酸塩型のAFm相は養生期間1年のほうが減少した。80 養生の場合も50 の場合と同様に、水酸化カルシウム量は0.5年と1年では変化が見られなかった。モノカーボネー

トは、検出限界値以下であった。

養生温度による違いを、20 1年間養生のものと比較すると、結合水、モノカーボネートについては養生温度が高くなるのに伴い減少した。

表4.3 熱分析の定量結果 (wt%)

| 試験ケース | 養生 | | TG / DTA | | | DSC |
|-------|----|------|----------|---------------------|-------------------|------|
| | 温度 | 期間 | 結合水 | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ | MC |
| 20A | 20 | 1年 | 12.0 | 19.5 | 2.5 | 5.1 |
| 50F | 50 | 0.5年 | 10.4 | 22.2 | 3.3 | 4.5 |
| 50G | 50 | 1年 | 10.2 | 22.0 | 4.1 | 3.0 |
| 80F | 80 | 0.5年 | 8.5 | 22.1 | 4.2 | N.D. |
| 80G | 80 | 1年 | 8.4 | 23.4 | 4.3 | N.D. |

N.D. : 検出下限値以下

Ca(OH)₂ : 水酸化カルシウム portlandite

Ca(CO)₃ : 炭酸カルシウム calcite

MC : 3CaO・Al₂O₃・CaCO₃・12H₂O組成のAFm相

4.4 まとめ

セメント硬化体を50 および80 にて熱変質試験を行った結果、養生温度50 の場合、1年間経過してもAFt相および炭酸塩型のAFm相の存在が認められるが、その量は、養生期間が長くなるにつれて減少する傾向が見られた。また、hydrogarnetの一種であるkatoiteは、1年間の養生では明瞭に確認できなかった。しかし、アルミネート相の水和物 (AFt, AFm相) が減少する傾向にあり、また水和物の変質していることから、さらに長期間養生することにより、katoiteが明瞭に確認できる可能性があると考えられる。

養生温度80 の場合、AFt相および炭酸塩型のAFm相は確認できず、katoiteが確認された。0.5年と1年との間の変化は小さかった。

C-S-Hについては、80 、1年間養生においても、tobermorite等の安定鉱物への変化は認められなかった。

5. おわりに

TRU廃棄物には種々の化学物質を含むものがあり、これらの化学物質が処分システム構成要素であるセメント系材料へ与える影響を評価した。また、地下深部は地表面より温度が高く、TRU廃棄物には放射性物質の崩壊熱により発熱しているものもあることから、温度上昇がセメント系材料に与える影響も評価した。その結果以下のことがわかった。

1) セメント系材料の化学的変遷に及ぼす硝酸イオンの影響の検討

硝酸イオンがセメント系材料の変質に与える影響を評価するために、硝酸ナトリウム水溶液を用いて通水試験を行った。その結果、1mol/l硝酸ナトリウム水溶液を通水の場合、イオン交換水を通水した場合と比較して、カルシウム溶脱によるセメントの変質は促進された。また、水和物であるAFm相は、硫酸塩型から硝酸塩型に転移し、硝酸イオンの供給がなくなると、炭酸塩型に変化した。

2) TRU廃棄物中の化学物質が介在した場合におけるセメント系材料の変遷の検討

ホウ酸塩固化体起源の化学物質がセメント系材料の変質に与える影響を評価するために、ROBE模擬固化体からの浸出液を用いて浸漬試験を行った。その結果、セメント中のカルシウムとROBE固化体起源の化学成分が沈殿を形成することにより、セメントからのカルシウムの溶脱が促進された。また、高ROBE溶液を用いた試料では、低結晶性の水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) が析出することによって組織が緻密化し、カルシウムの溶脱を抑制する効果があると推察された。

3) セメント系材料の熱変質についての検討

セメント系材料の熱変質の影響を明らかにするために、50 および80 で1年間養生したセメント硬化体の評価を実施した。50 養生で、確認できる物質の種類は20 養生の場合と相違は見られないが、養生期間が長くなるとアルミネート相水和物が減少した。80 養生では、アルミネート相の水和物は見られなくなり、katoiteが確認できた。

参考文献

- 1)入矢桂史郎,他：“人工バリア材の変質に関する研究()”，JNC ZJ8400 99-0077 ,(1999)
- 2)入矢桂史郎,他：“人工バリア材料の変質に関する研究 ” JNC TJ8400 2000-034 ,(2000)
- 3)藤田英樹,他：“セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究 ” JNC TJ8400 2002-028(2002)
- 4)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 TY14000 2000-001 ,(2000)