

コンクリートの変質挙動に関する 実験的研究（II）

—概要書—

(動力炉・核燃料開発事業団 研究概要)

1995年3月

株式会社 大林組

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部 技術情報室

配布限定
PNC ZJ1201 95-004
1995年 3月

コンクリートの変質挙動に関する実験的研究（Ⅱ）*

入矢桂史郎 ** 久保 博 ***

要 旨

TRU廃棄物処分場の人工バリアの材料としてセメント系材料（以下「コンクリート」と称す）は有望な候補の一つである。

TRU廃棄物処分場の建設される環境条件として、深地層の地下水中の岩盤が有力であるが、コンクリートは地下水でその中に含まれるイオンおよび廃棄体に含まれる化学成分の影響を受け、次第に劣化していくことが考えられる。これまで、地下水中に存在する主要なイオンとして、塩素イオン、硫酸イオンとセメント硬化体との相互作用について実験的研究を行った。また、地下水に数十年以上に渡って浸漬されたコンクリートの調査分析も行った。

本年度は、TRU廃棄物に含まれるイオンの中で、硝酸イオンを取り上げ、セメントペーストを用いてその影響による変質挙動について実験的研究を行った。硝酸ナトリウム10%溶液中では、セメント中のカルシウムの溶出はほとんど見られなかった。この結果、セメント硬化体は、ナトリウム硝酸塩の水溶液中においてほぼ安定であるといえる。

次に、セメント硬化体がベントナイトの性質に与える影響について調査を行い、実験計画の立案を行った。その結果、Na型ベントナイトはセメントのカルシウムの影響を受けてCa型ベントナイトに変化する。次に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響を受け、モンモリロナイトがゼオライトに変わることが予測される。これらを実験的に確かめるために、バッチ法、透水試験法、電気化学的促進法について実験計画を提案した。

最後にスイス、スウェーデン、カナダを訪問し、中低レベルや高レベル処分においてコンクリートがどのように使用されているか、どのような理由でセメントの選定が行われているか、また、どのような研究が行われているかについて調査を行った。

*本報告は、株式会社大林組が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：060D0298

事業団担当部署及び担当者：東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室 間野 正

** 株式会社大林組土木技術本部 *** 株式会社大林組技術研究所

LIMITED DISTRIBUTION
PNC ZJ1201 95-004
MARCH, 1995

Experimental Study on the Degradation Behavior of Cementitious Materials *

K. Iriya ** , H. Kubo ***

ABSTRACT

Cementitious materials are important candidates of artificial barriers in TRU waste repository. Although repository is constructed in deep rock under the ground water level, even then concrete is gradually degraded by ground water, some ions, and chemical components included in the wastes. The influence of interaction between chloride and sulphate ions, and hydrated cement has been studied so far. The old concrete placed below the ground water level for several decades has been investigated.

The influence of nitrate that is included in TRU waste has been studied by using cement paste. Little leaching of calcium has been observed. Ettringide was also observed. It was examined that cement hydrate phase was stable to nitrate ions at pH value of 5-6. Experiment has been planned to study the interaction between calcium and bentonite. It has been predicted that sodium bentonite changes to calcium bentonite, and gradually to zeolite, by the influence of cement.

Batch, permeability, and electrical difference tests have been performed. This investigation has been carried out on cementitious materials in L/ILW repositories in Switzerland, Sweden, and in HLW in Canada.

* Work performed by Obayashi Corporation, under contract with the Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section, Tadashi Mano

** Obayashi Corporation, Technical Division

*** Obayashi Corporation, Technical Research Institute

コンクリートの変質挙動に関する実験的研究 担当者一覧

(株)大林組

実施責任者	村井 喜一
実施担当者	入矢 桂史郎
研究業務担当者	斎藤 裕司
	久保 博
	入矢 桂史郎
	黒木 泰貴
	玉野 達
	久保 征則

目 次

(ページ)

1. はじめに（目的及び概要）	1
2. TRU廃棄物に含まれる化学成分によるコンクリートの変質予察試験	1
2.1 実験概要	1
2.1.1 供試体および浸漬液	1
2.1.2 試験項目および方法	2
2.2 試験結果および考察	6
2.2.1 質量変化率	6
2.2.2 水和生成物の分析	7
2.2.3 溶液の分析	11
2.2.4 細孔径分布測定	13
2.2.5 EPMA面分析	15
2.3 まとめ	17
3. コンクリート/ペントナイト複合系の変質促進試験の検討	19
3.1 コンクリートによるペントナイトの変化に関する調査	19
3.1.1 変化のメカニズム	19
3.1.2 研究例	21
3.2 コンクリートによるペントナイトの変化に関する試験計画の検討	26
3.2.1 バッチ試験	27
3.2.2 カラム試験	31
3.2.3 電気を利用した促進試験	34
3.3 まとめ	37
4. コンクリート充填材の配合の調査	38
4.1 スイス	39
4.1.1 スイスの中低レベル処分場の人工バリア	39

4.1.2 セメントの選定	40
4.1.3 中／低レベル処分場におけるガスの発生	41
4.1.4 セメントの劣化研究	42
4.1.5 有機物が核種の吸着特性に与える影響	43
4.1.6 古いコンクリートの調査	44
4.2 スウェーデン	45
4.2.1 人工バリアの構成	45
4.2.2 セメントの選定	45
4.2.3 サイロの設計	46
4.2.4 サイロの外壁コンクリート	46
4.2.5 充填材	46
4.2.6 ベントナイト－セメント相互作用	47
4.3 カナダ	48
4.3.1 低熱ハイパフォーマンスコンクリート	48
4.3.2 ハイパフォーマンスグラウト	48
4.3.3 長期透水試験	49
4.3.4 溶出に関する試験	49
4.3.5 一般透水試験	49
4.3.6 高性能A E減水剤	50
4.4 まとめ	51
5. まとめ及び今後の課題	52
6. 参考文献	53

図 目 次

2章	(ページ)
図-2.1.2.1 試験フロー	3
図-2.2.4.1 細孔径分布測定結果	14
図-2.2.5.1 EPMA面分析結果（標準試料）	15
図-2.2.5.2 EPMA面分析結果（浸漬試料）	16
図-2.3.1.1 試料を水に溶解させた残分の粉末X線回折	18
3章	
図-3.1.2.1 コンクリート/粘土界面のコンクリート成分の分布	21
図-3.1.2.2 コンクリート/粘土の水熱処理装置	22
図-3.1.2.3 NaOH溶液浸透実験の結果	23
図-3.1.2.4 XRD分析の結果	24
図-3.1.2.5 IR分析の結果	24
図-3.2.1.1 基本フロー	27
図-3.2.1.2 実験要領	30
図-3.2.2.1 基本フローと試験装置の概念図	31
図-3.2.2.2 実験要領	33
図-3.2.3.1 試験装置概念図	34
図-3.2.3.2 電気を利用した促進試験の方法	35
4章	
図-4.1.4.1 Bernerらの解析結果の一例	43
図-4.2.1.1 ピットのガス対策	45

表 目 次

2章

(ページ)

表-2.1.1.1 浸漬液の条件	2
表-2.1.1.2 試験材令	2
表-2.1.2.1 試験水準	3
表-2.2.1.1 質量変化率	6
表-2.2.2.1 粉末X線回折測定により認められた水和物の一覧表	7
表-2.2.2.2 示差熱による定量結果	8
表-2.2.2.3 浸漬物試料の化学分析結果	9
表-2.2.2.4 試料中のC-S-Hの含有量、およびモル比	10
表-2.2.3.1 溶液の分析結果	11
表-2.2.3.2 溶液の分析結果	12
表-2.2.4.1 全空隙率測定結果	13

3章

表-3.1.2.1 分析結果	25
表-3.2.1.1 コンクリートによるペントナイトの変化に関する試験	26
表-3.2.1.2 仕込みのケース毎の特徴	28
表-3.2.1.3 使用材料	28
表-3.2.1.4 試験ケース	29
表-3.2.2.1 使用材料	32
表-3.2.2.2 試験ケース	32
表-3.2.3.1 使用材料	35
表-3.2.3.2 電気を利用した促進試験のケース	36

4章

表-4.2.5.1 コンクリートの基本配合	47
-----------------------	----

1. はじめに（目的及び概要）

TRU廃棄物の処分システムの構成材としてセメント系の材料（以下「コンクリート」とする。）が考えられる。コンクリートには、廃棄体間を充填し廃棄体を設置する機能（物理的機能）や処分場の化学的雰囲気を維持する機能（化学的機能）が期待されるため、処分システムの性能を評価する上でその変質挙動を把握する必要がある。昨年度は、地下水中に存在する主要なイオンでコンクリートに変質を及ぼすイオンについて実験を行い変質に関するデータを取得した。

今年度は、TRU廃棄物に含まれる化学成分とコンクリートの相互作用についての調査を行い、予察試験を実施する。さらに、コンクリートから浸出した化学成分のベントナイトへの影響を調べるためにコンクリート／ベントナイト複合系での変質促進試験方法の検討を行い、諸外国の廃棄物処分場で用いられているコンクリート充填材の調査を実施する。

2. TRU廃棄物に含まれる化学成分によるコンクリートの変質予察試験

2.1 実験概要

TRU廃棄物の一つであると考えられる、プロセス濃縮廃液固化体に含まれるナトリウム硝酸塩に着目する。硝酸塩によるコンクリートの変質に係わる促進試験をバッチ法で実施し、コンクリートの変質挙動について考察することを目的とする。また、硝酸塩類に対するセメント水和物の挙動に関する文献調査を行う。

2.1.1 供試体および浸漬液

(1) 供試体

供試体は、骨材の影響を取り除くためにペーストとし、セメントは普通ポルトランドセメント（秩父小野田セメント社製）を使用した。

セメントペーストの配合は、水セメント比40%で、練り混ぜ水は、イオン交換水を使用した。練り混ぜは蒸発皿を用いて、さじ練りで行った。

供試体は、 $2 \times 2 \times 3$ cmの角柱供試体とし、材令28日まで 20°C 水中養生を行った後、一部は振動ミルにより微粉碎して、一部は角柱のまま用いた。

(2) 浸漬液

微粒および角柱供試体を材令30日から表-2.1.1.1の条件の液中に常時攪拌しながら浸漬した。攪拌条件は、ポットミルを用いて、浸漬液を満たした 250mL ポリ容器を 5L ポリ容器に詰め込み、 100rpm で所定の材令まで回転させる。試験材令を表-2.1.1.2に示す。

表-2.1.1.1 浸漬液の条件

浸漬液 固液比	10% NaNO_3 溶液および蒸留水の2水準 試料:浸漬液=1:10(質量比)
浸漬液温度	20°C
浸漬液の交換	行わない

注) NaNO_3 溶液の濃度設定は、濃縮廃液固化体中の濃度が未知であるので、既存の文献との対比を考慮し、かつセメント水和物中のCaを硝酸塩として反応させるのに理論上必要なモル比を考慮して10wt%とした。

表-2.1.1.2 試験材令

濃度 供試体形状	NaNO_3 溶液		蒸留水
	10 (wt%)		
微粒	1ヶ月, 2ヶ月, 3ヶ月		1ヶ月, 2ヶ月, 3ヶ月
角柱	1ヶ月, 2ヶ月, 3ヶ月		3ヶ月

注) 標準試料(初期値)は浸漬していない供試体とする。

2.1.2 試験項目および方法

各試験材令の浸漬期間が終了した後、供試体はアセトン洗浄後、窒素ガス雰囲気のデシケーター中で風乾を行った。また、浸漬液は $0.46\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターを通した。試験のフローを図-2.1.2.1に、試験水準を表-2.1.2.1に示す。

試料調整

浸漬試験

分析項目

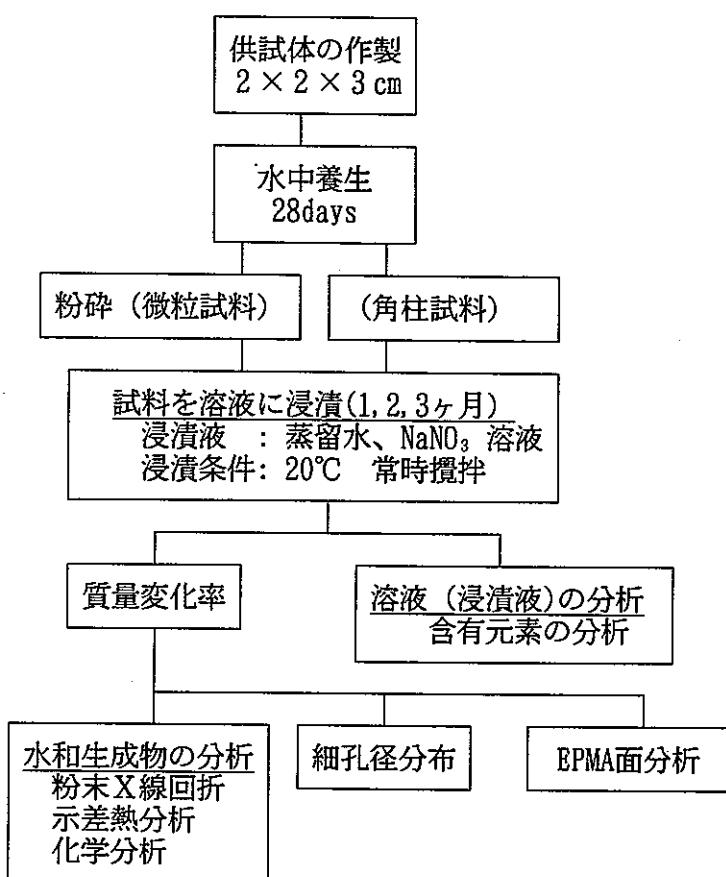


図-2.1.2.1 試験フロー

表-2.1.2.1 試験水準

標準試料		蒸留水浸漬		10%NaNO ₃ 溶液浸透	
		微粒	角柱	微粒	角柱
(1)質量変化率	-	1, 2, 3ヶ月	3ヶ月	1, 2, 3ヶ月	1, 2, 3ヶ月
(2)水和生成物の分析	浸漬前	1, 2, 3ヶ月	3ヶ月	1, 2, 3ヶ月	1, 2, 3ヶ月
(3)溶液の分析	原液	1, 2, 3ヶ月	3ヶ月	1, 2, 3ヶ月	1, 2, 3ヶ月
(4)細孔径分布測定	浸漬前	-	3ヶ月	-	3ヶ月
(5)EPMA面分析	浸漬前	-	3ヶ月	-	3ヶ月

(1)質量変化率（浸漬後質量／初期質量）

初期質量と浸漬後質量を測定し、質量変化率を求めた。尚、質量変化率は付着水分のばらつきによる影響を考慮して、110°Cの減量値を求め、補正した。

これによりセメント硬化体の浸漬液中における溶出および浸透成分の全体的な割合を把握する。

(2)水和生成物の分析

鈴木・西川他「コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究」、コンクリート工学論文集vol.1-2, p. 39-49, (1990)、宇智田俊一朗「セメントのキャラクターと水和反応に関する基礎的研究」, p. 65-68, (1990)、炭酸化委員会「炭酸化を受けたコンクリート構造物の炭酸化マニュアル」,(1990)に準拠し、水和生成物の定量を行った。

測定試料は、メノウ乳鉢で粉碎を行った。

① 粉末X線回折測定

水和生成物の同定を行うため、粉末X線回折測定を実施した。

② 示差熱分析

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、付着水、結合水、 AFm 、アルミナゲルの定量を行うために示差熱分析 (DTA-TG, DSC)を行った。各水和物は質量変化、熱量からその含有量を求めた。

③ 化学分析

Aft は、試料をエチレングリコール・メタノール溶液により溶解させ、その残分の Al_2O_3 を測定し、溶解した Al_2O_3 量から理論値を求めた。但し、 A_{13} 、 A_N を多量に含む試料については、 SO_3 量から理論値を求めた。シリカゲルはサリチル酸メタノール処理～塩酸処理をした残分より定量を行った。 NO_3 については、試料から温水抽出を行い、イオンクロマトにて測定を行った。他の元素(CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , NO_2 , SO_3)については、JIS R 5202に従って化学分析を行った。

(3)溶液の分析

試料の浸漬溶液への溶出、浸透を確認するために分析を行った。分析項目は、pH、Eh及び各イオン濃度 (Ca , Si , Al , Fe , SO_4 , NO_3 , Na , K , CO_3) である。測定装置はICP、イオンクロマト、原子吸光光度計、遊離炭酸滴定法等を使用した。

(4) 細孔径分布測定

変質に伴う空隙構造の変化を観察するため、水銀圧入法により細孔径分布を測定した。試料は凍結真空乾燥機にて約2週間乾燥させた。

(5) EPMA面分析

試料中の水和物成分の経時的溶脱状況及び変質状況を観察するために、X線マイクロアナライザーにより、各元素を二次元元素分析法で測定した。試料は角柱の中心部を通るように半分にカットした後、その断面に樹脂を含浸し、研磨を行った。

2.2 実験結果および考察

2.2.1 質量変化率（浸漬後質量/初期質量）

セメント硬化体の浸漬液中における溶出および浸透成分の全体的な割合を把握するために初期質量と浸漬後質量を測定し、質量変化率を求めた。尚、質量変化率は付着水分のばらつきによる影響を考慮して、表下の式により補正した。その結果を表-2.2.1.1に示す。

各試料の質量変化率は浸漬前の標準試料と比較して増加傾向にあり、しかも蒸留水浸漬試料よりも、 NaNO_3 溶液浸漬試料の方が顕著であり、経過材令による変化は殆どない。

このことは浸漬溶液中において、セメント硬化体から溶出する成分よりもセメント硬化体中に浸透する成分の方が割合的に多いことを意味しており、その傾向は NaNO_3 溶液浸漬試料の方が著しいと言える。

表-2.2.1.1 質量変化率

試 料		測定値			質量変化率 (%)
		110°C減量 (%)	初期質量 (g)	浸漬後質量 (g)	
標準試料（浸漬前）		9.3	—	—	—
蒸留水 浸漬物 (微粒)	1ヶ月	8.8	20.0	20.3	1.02
	2ヶ月	14.4	20.0	21.8	1.03
	3ヶ月	10.0	20.0	20.3	1.01
(角柱)	3ヶ月	9.4	23.6	24.1	1.02
NaNO_3 溶液浸漬物 (微粒)	1ヶ月	13.0	20.0	23.2	1.11
	2ヶ月	13.7	20.0	23.1	1.10
	3ヶ月	17.2	20.0	24.6	1.12
NaNO_3 溶液浸漬物 (角柱)	1ヶ月	11.1	23.7	24.5	1.01
	2ヶ月	7.7	23.2	24.3	1.07
	3ヶ月	10.2	23.2	24.0	1.02

$$\text{質量変化率} (\%) = \frac{\text{浸漬後質量} \times (100 - 110^\circ\text{C減量}\%)}{\text{初期質量} \times (100 - 9.3^{*)})} \times 100$$

*) は標準試料の110°C減量

2.2.2 水和生成物の分析

(1) 粉末X線回折測定

粉末X線回折により各試料中に存在するセメント水和物及び反応生成物等の同定を行った。表-2.2.2.1に認められた水和物の一覧を示す。

標準試料では、一般的なセメント水和物の他にセメント未水和が確認された。炭酸カルシウムは本試験の条件下では生成していない。

蒸留水浸漬試料の微粒では、新たにA₁₃が各材令でほぼ同程度確認された。またAFt及びAFmは標準試料より増加している。また角柱試料については標準試料と比較し未水和物が減少している以外は大差ない。

NaNO₃溶液に浸漬した微粒試料では、標準試料及び蒸留水浸漬試料では確認されなかったA_Nが新たに生成しており各材令で同程度確認された。AFtについては材令の進行にともなって増加する傾向が認められた。また材令3ヶ月試料ではA₈のピークが確認された。

NaNO₃溶液浸漬物の角柱では、微粒と比較して水和物の強度が弱い。

いずれの浸漬試料についても標準試料に比べ、未水和は減少しており水和が進行していることがわかる。

表-2.2.2.1 粉末X線回折測定により認められた水和物の一覧表

試 料		C-S-H	Ca(OH) ₂	AFt	AFm	A _N	A ₁₃	A ₈
標準試料(浸漬前)		○	○	○	○	×	×	×
蒸留水 浸漬物 (微粒)	1ヶ月	○	○	○	○	×	○	×
	2ヶ月	○	○	○	○	×	○	×
	3ヶ月	○	○	○	○	×	○	×
(角柱)	3ヶ月	○	○	○	○	×	○	×
NaNO ₃ 溶液 浸漬物 (微粒)	1ヶ月	○	○	○	×	○	×	×
	2ヶ月	○	○	○	×	○	×	×
	3ヶ月	○	○	○	×	○	×	○
NaNO ₃ 溶液 浸漬物 (角柱)	1ヶ月	○	○	○	×	○	×	×
	2ヶ月	○	○	○	×	○	×	×
	3ヶ月	○	○	○	×	○	×	×

- Ca(OH)₂ : portlandite
 AFt : ettringite(3CaO・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂Oで代表される固溶体相)
 AFm : monosulfate(3CaO・Al₂O₃・CaSO₄・12H₂Oで代表される固溶体相)
 C-S-H : mCaO・SiO₂・nH₂O
 A_N : 3CaO・Al₂O₃・Ca(NO₃)₂・10H₂Oで代表される固溶体相
 A₁₃ : Ca₂Al(OH)₇・3H₂O or C₄AH₁₃、一部CO₃²⁻と固溶(Taylorより)
 A₈ : Ca₂Al₂(OH)₁₀・3H₂O or C₂AH₈

(2) 示差熱分析

DTA-TG及びDSCにより水和生成物の定量した結果を表-2.2.2に示す。

示差熱分析においては以下のことが観察された。

粉末X線回折と同様にいずれの試料においても CaCO_3 に起因するピーク(800°C付近)が認められない。

標準試料ではC-S-H及びAFt、AFmのピークが分離して観察される。

蒸留水浸漬試料では、AFtはピークが強く、C-S-Hのピークと分離しないで一本の強いピークとして観察される。粉末X線回折でも、AFtの強度が強く現れており、AFtは標準試料よりも増加していることが明らかである。AFtよりも高温に現れているピークは他の水和物と考えられる。

NaNO_3 溶液に浸漬した微粒試料のDSC曲線も蒸留水と同様の傾向が現れ、AFtのピークはC-S-Hのピークと重なって分離していない。280°Cのピークは、粉末X線回折結果より、AHによるものではないかと考えられる。角柱試料では、微粒試料と比べAFtのピークも弱く、C-S-Hのピークと分離している。またAHも確認される。

いずれの浸漬試料についても標準試料に比べ結合水が増加しており、水和が進行していることがうかがえる。また、AFmは蒸留水浸漬試料では増加し、 NaNO_3 溶液浸漬試料では消失している。

表-2.2.2 示差熱分析による定量結果

(%)

試 料		DTA-TG				DSC	
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3	結合水	付着水	AFm	AH
標準試料(浸漬前)		18.1	—	11.1	4.8	1.0	—
蒸留水 浸漬物 (微粒)	1ヶ月	21.0	—	12.7	5.0	3.3	—
	2ヶ月	19.4	—	15.4	8.4	3.3	—
	3ヶ月	20.6	—	13.0	5.6	3.4	—
(角柱)	3ヶ月	18.9	—	13.2	4.5	1.9	—
NaNO_3 溶液 浸漬物 (微粒)	1ヶ月	18.5	—	13.6	6.8	—	—
	2ヶ月	15.8	—	12.7	8.0	—	—
	3ヶ月	15.3	—	14.5	10.1	—	—
NaNO_3 溶液 浸漬物 (角柱)	1ヶ月	18.9	—	13.0	4.1	—	—
	2ヶ月	20.4	—	11.9	2.8	—	—
	3ヶ月	18.6	—	16.7	4.7	—	—

AH : アルミナゲル

AFm : monosulfate($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$ で代表される固溶体相)

結合水 : 100°C~ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水まで(約450°C)の減量値

付着水 : 30~100°Cの減量値

定量限界値(%)

CaCO_3 :0.2 AFm:0.5 AH:0.5

注) (−)は定量限界値未満を示す。

(3) 水和生成物の化学分析

各試料の化学分析結果を表-2.2.2.3に示す。AFt量はエチレングリコール処理後のAl₂O₃によって分析された値を示す。しかし、微粒試料は、エチレングリコール処理をして溶解する他のカルシウム・アルミネート系の水和物があるため、SO₃量から理論値を求めた。NaNO₃溶液浸漬試料の角柱については、X線回折から、A_Nも微量であるため、エチレングリコール処理により求めた値を示した。

$$\text{微粒試料のAFt} = (\text{SO}_3\% - \text{AFm} \times 0.129) \times 5.208$$

どの試料においても CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂等の主成分が減少傾向にある。

表-2.2.2.3 浸漬物試料の化学分析結果 (%)

試 料		化学成分									生成物	
		CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	NO ₂	NO ₃	AFt SiO ₂ ゲル
標準試料 (浸漬前)		52.0	4.5	2.5	17.5	1.3	1.4	0.2	0.1	-	-	3.4 0.5
蒸留水 浸漬物 (微粒)	1ヶ月	48.8	4.2	2.3	16.2	1.3	1.3	0.1	tr.	-	-	4.5 0.8
	2ヶ月	47.3	4.0	2.2	15.6	1.1	1.3	0.1	tr.	-	-	4.6 0.9
	3ヶ月	48.0	4.4	2.2	16.5	1.1	1.4	0.1	tr.	-	-	5.0 0.8
(角柱)	3ヶ月	50.6	4.2	2.3	16.6	1.1	1.4	0.1	tr.	-	-	0.5 0.5
NaNO ₃ 溶液 浸漬物 (微粒)	1ヶ月	43.8	3.8	2.1	14.4	1.2	1.2	1.8	tr.	-	6.2	6.3 0.7
	2ヶ月	42.8	3.7	2.0	14.6	1.0	1.2	2.5	tr.	-	6.4	6.3 1.0
	3ヶ月	41.7	3.6	1.9	13.8	1.0	1.2	2.5	tr.	-	6.2	6.3 0.7
NaNO ₃ 溶液 浸漬物 (角柱)	1ヶ月	50.3	4.2	2.3	16.0	1.3	1.4	0.3	tr.	-	2.1	0.4 0.5
	2ヶ月	50.2	4.1	2.3	16.5	1.1	1.3	0.5	tr.	-	2.7	1.9 0.7
	3ヶ月	49.5	4.2	2.3	16.3	1.1	1.4	0.6	tr.	-	2.6	3.0 0.4

注) tr.: 0.1 ~ 0.01% の微量

(-) は定量限界値未満を示す。

表-2.2.2.4に上記の分析値より算出したC-S-Hの含有量、およびモル比を示す。

今回生成したカルシウム・アルミネイト系水和物については、定量法がはっきりしていない。

そこで、C-S-Hに含まれるAl₂O₃はモル比にして下式の値になると仮定する。

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2} = 0.07$$

さらに、C-S-H に含まれる以外のAl₂O₃は、すべてカルシウム・アルミネイト系水和物のAFmとして存在していると仮定する。これにより化学分析値から生成物の組成理論値を差し引いた値をC-S-H 量として算出する¹⁾。そのため、C-S-Hの CaO/SiO₂モル比を求めた結果は必ずしも正しい値ではない。ただし、AFtは分析で定量した値を考慮した。

表-2.2.2.4 試料中のC-S-Hの含有量、およびモル比

試 料		含有元素 (%)				含有量 (%)	モル比 (%)	
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	結合水		CaO SiO ₂	H ₂ O CaO
標準試料 (浸漬前)		33.0	17.5	2.2	4.4	56.9	2.00	0.50
蒸留水 浸漬物 (微粒)	1ヶ月	27.8	16.2	2.1	6.9	53.0	1.82	0.77
	2ヶ月	27.8	15.6	2.0	9.8	55.2	1.88	1.10
	3ヶ月	27.1	16.5	2.1	6.7	52.5	1.74	0.77
(角柱)	3ヶ月	31.9	16.6	2.1	8.7	57.2	2.03	0.85
NaNO ₃ 溶液 浸漬物 (微粒)	1ヶ月	24.9	14.4	1.8	7.7	48.8	1.83	0.96
	2ヶ月	26.4	14.6	1.9	7.0	49.9	1.92	0.83
	3ヶ月	25.9	13.8	1.8	9.0	50.5	1.99	1.08
NaNO ₃ 溶液 浸漬物 (角柱)	1ヶ月	31.2	16.0	2.0	6.3	55.0	2.06	0.83
	2ヶ月	30.3	16.5	2.1	5.7	54.2	1.94	0.73
	3ヶ月	30.6	16.3	2.1	10.1	58.7	1.98	1.16

2.2.3 溶液の分析

pH、Eh及び各イオン濃度 (Ca, Si, Al, Fe, SO₄, NO₃, Na, K, CO₂, CO₃)

各試料の浸漬後の溶液の分析結果を表-2.2.3.1、表-2.2.3.2に示す。

いずれの浸漬後の溶液においてもCa²⁺、K⁺イオンが溶出していることが明らかである。

Ca²⁺イオンに関しては蒸留水の方がやや多い様である。K⁺イオンはNaNO₃溶液の方が多い傾向にある。蒸留水ではNa⁺イオンの溶出も観察される。NaNO₃溶液中のNa⁺イオン、NO₃⁻イオンは大きな差がなかった。

表-2.2.3.1 溶液の分析結果

浸漬液		pH	Eh (mV)	Ca	Si	Al	Fe	K (ppm)	Mg	Na
蒸留水 (微粒)	原液	5.6	+476	—	—	—	—	—	—	—
	1ヶ月	12.8	+200	460	—	—	—	90	—	100
	2ヶ月	12.9	+156	730	—	—	—	110	—	120
	3ヶ月	12.9	+176	840	—	—	—	120	—	96
(角柱)	3ヶ月	12.8	+166	670	—	—	—	70	—	22
NaNO ₃ 溶液 (微粒)	原液	5.6	+416	—	—	—	—	3	—	27000
	1ヶ月	12.9	+176	280	—	—	—	160	—	27000
	2ヶ月	12.8	+156	450	—	—	—	170	—	27000
	3ヶ月	13.2	+156	450	—	—	—	170	—	27000
NaNO ₃ 溶液 (角柱)	1ヶ月	13.0	+166	160	—	—	—	100	—	27000
	2ヶ月	12.8	+156	400	—	—	—	120	—	27000
	3ヶ月	13.1	+176	360	—	—	—	110	—	27000

定量限界値(ppm)

ICP Si : 1.0 Al : 0.2 Fe : 0.1

原子吸光 Mg : 0.1 K : 0.1

注) (ー) は定量限界値未満を示す

表-2.2.3.2 溶液の分析結果

浸漬液		遊離炭酸滴定法					
		NO ₂	NO ₃ (ppm)	SO ₄	HCO ₃ (ppm)	CO ₃ (ppm)	OH (ppm)
蒸留水 (微粒)	原液	—	—	—	20	0	0
	1ヶ月	—	—	2	0	10	850
	2ヶ月	—	—	1	0	10	860
	3ヶ月	—	—	1	0	10	870
	(角柱) 3ヶ月	—	—	1	0	10	720
NaNO ₃ 溶液 (微粒)	原液	—	73000	—	20	—	—
	1ヶ月	—	73000	1	0	50	1650
	2ヶ月	—	73000	1	0	50	1650
	3ヶ月	—	73000	1	0	70	1650
NaNO ₃ 溶液 (角柱)	1ヶ月	—	73000	1	0	20	1300
	2ヶ月	—	73000	1	0	20	1400
	3ヶ月	—	73000	1	0	70	1400

定量限界値(ppm)

I C NO₂:1.0 NO₃:1.0 SO₄:1.0

注) (ー) は定量限界値未満を示す

2.2.4 細孔径分布測定

標準試料及び各浸漬3ヶ月後の角柱試料の細孔径分布を図-2.2.4.1に示す。

総空隙率は下の表-2.2.4.1に示すとおりである。

表-2.2.4.1 全空隙率測定結果

試料	全空隙率 (%)
標準試料	26.23
蒸留水浸漬試料（角柱）3ヶ月	21.94
NaNO ₃ 溶液浸漬試料（角柱）3ヶ月	21.44

細孔径分布測定の結果より、NaNO₃溶液浸漬試料が最も低く、より緻密な構造となっている。特に0.1~0.01 μmの細孔径は標準試料と比べ大きく減少している。構造が緻密な原因としては水和がさらに進行し、さらに生成した水和物が空隙を埋める効果のほうが、成分の溶出により多孔化する影響より支配的であることが考えられる。

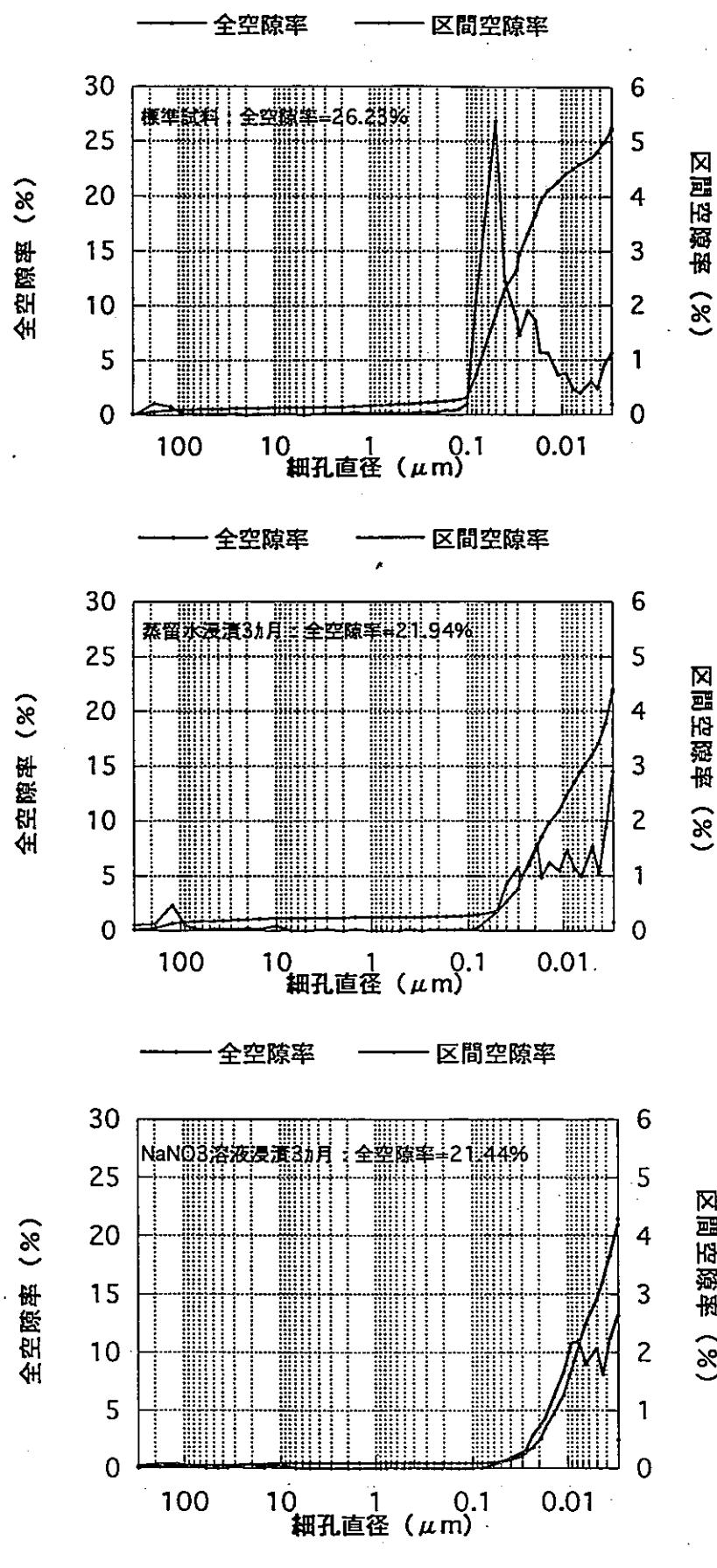


図-2.2.4.1 細孔径分布測定結果

2.2.5 EPMA面分析

各元素の表面～深部の濃度変化を観察するために、EPMA面分析を層間隔で各組成の平均値を計算し、グラフにした。その結果を、図-2.2.5.1～図-2.2.5.2に示す。

各元素は、どの試料も表面層から約 $300\mu\text{m}$ まで濃度変化がある。それ以降の深部には濃度変化がほとんどない。 Na_2O は、蒸留水浸漬試料では表層～深部まで全体にわたって減少しているが、 NaNO_3 溶液浸漬試料ではほぼ変わらない。 K_2O は蒸留水浸漬試料及び NaNO_3 溶液浸漬試料とも深部まで減少し、殆ど残っていないことがわかる。

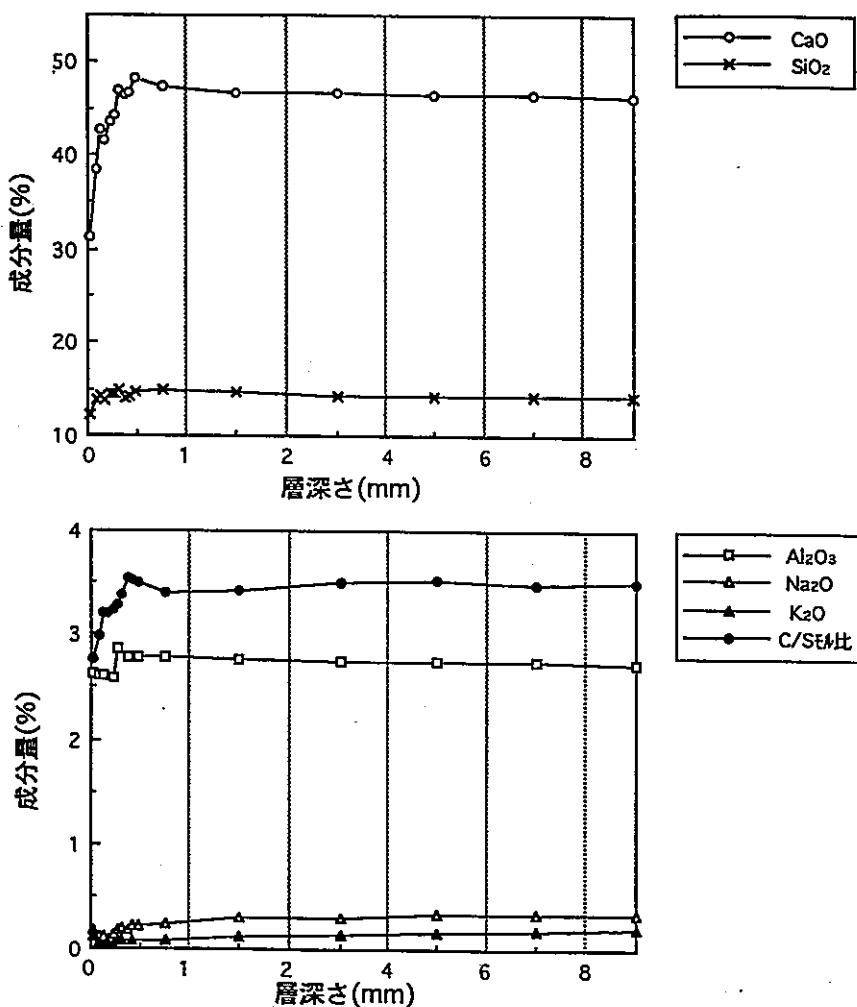
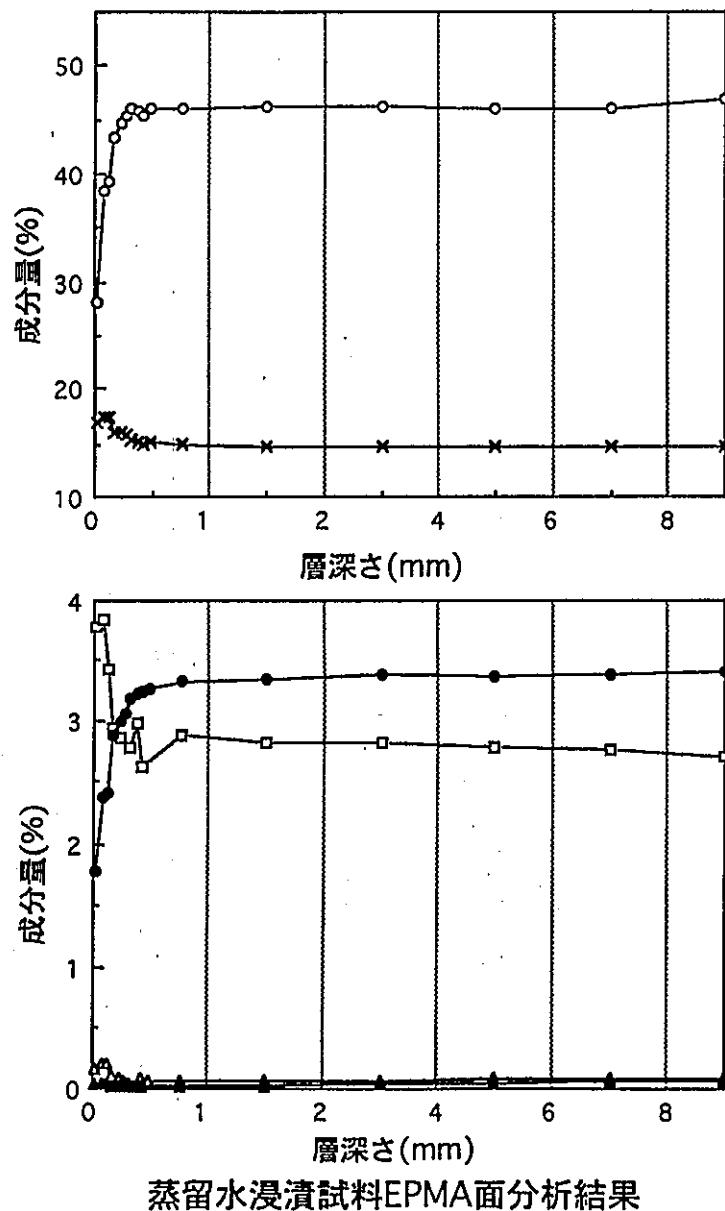


図-2.2.5.1 EPMA面分析結果（標準試料）



蒸留水浸漬試料EPMA面分析結果

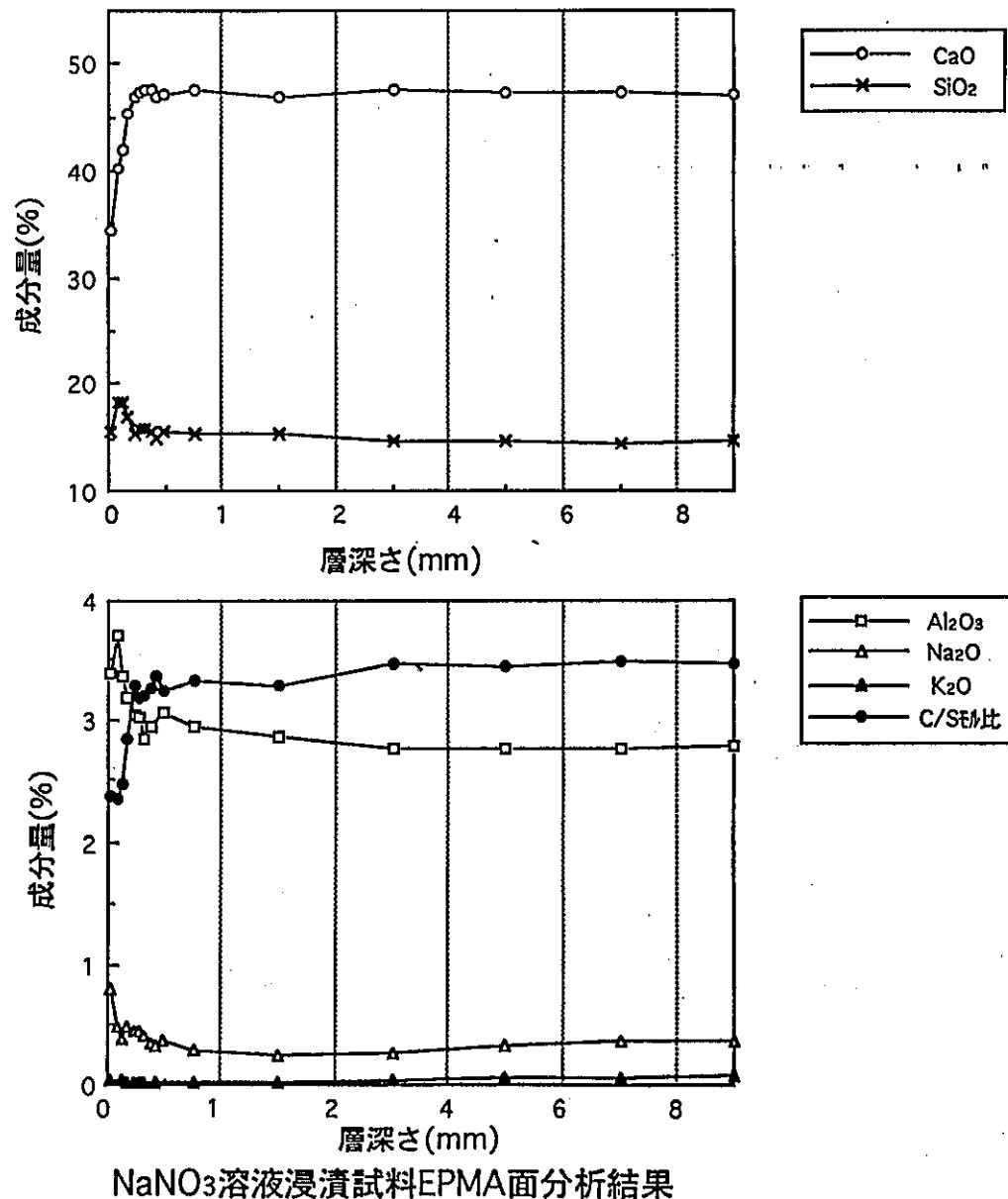


図-2.2.5.2 EPMA面分析結果（浸漬試料）

2.3 まとめ

TRU廃棄物に含まれる化学成分によるコンクリート予察試験として、硝酸塩によるコンクリートの変質促進試験を行った。その結果をまとめると以下のようになる。

(1) 質量変化率は、各試料とも増加傾向を示し、減量はなかった。この場合の質量増加は水和によるものと考えられる。

(2) 蒸留水浸漬粉末試料では標準試料で確認されなかった A_{13} が各材令でほぼ同程度確認された。また APt については増加する傾向が認められた。

$NaNO_3$ 溶液に浸漬した試料では A_N が各材令で同程度確認された。また材令3ヶ月試料では A_8 が確認された。 APt については蒸留水浸漬試料と同じように増加する傾向が認められた。

尚、補足的に行った試験の結果、新たに生成した A_{13} , A_N については、図-3.1.3.1に示すように水溶性の高い生成物であることが判明した。特に、 A_N は $P(Ca(OH)_2)$ と同様に、ほぼ全量水中に拡散溶解することがわかった。

(3) 浸漬溶液中に溶出したCaは、 $NaNO_3$ 溶液の方が蒸留水よりも僅かに少ない。

(4) 全空隙率では蒸留水浸漬試料よりも $NaNO_3$ 溶液浸漬試料の方が低く、より密な構造となっている。

(5) EPMA面分析では各元素は、どの試料も表面層からやく $300\mu m$ まで濃度変化がある。それ以降の深度には濃度変化がほとんどなく、 Na_2O 、 K_2O 以外の元素は各試料とも大差ない。 Na_2O は、蒸留水浸漬試料では深部まで全体にわたって減少している、しかし、 $NaNO_3$ 溶液浸漬試料ではほぼ変わらない。 K_2O は蒸留水浸漬試料及び $NaNO_3$ 溶液浸漬試料とも深部まで減少し殆ど残っていないことがわかる。

のことから、今回おこなった促進試験の2つの水準の相違を比較すると以下の状況であることがわかる。

	蒸留水浸漬試料	$NaNO_3$ 溶液浸漬試料
質量変化 成分の溶出(Ca) 空隙率 生成鉱物	増加 少ない 減少 A_{13}	増加 少ない 減少 A_N

現段階では、本研究における硝酸塩に対するコンクリートの変質挙動は僅かに認められるものの、基本となる蒸留水中での変質挙動に比較して、ほぼ同等であると考えられる。

しかしながら、さらに長期的なコンクリートの変質を考慮すると、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも溶解度が高いこと、 A_N は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と同等の溶解を示すこと等から、 NaNO_3 の影響によるCa成分の溶出は大きくなることが懸念される。そこで、コンクリートの変質を抑制するため、混合セメント、また、耐硫酸塩ポルトランドセメントの使用を考慮する必要があると思われる。混合セメントは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量の比較的少ないセメントであり、耐硫酸塩ポルトランドセメントはカルシウム・アルミネート水和物の生成を抑えるために C_3A 量を少量にしたセメントである。

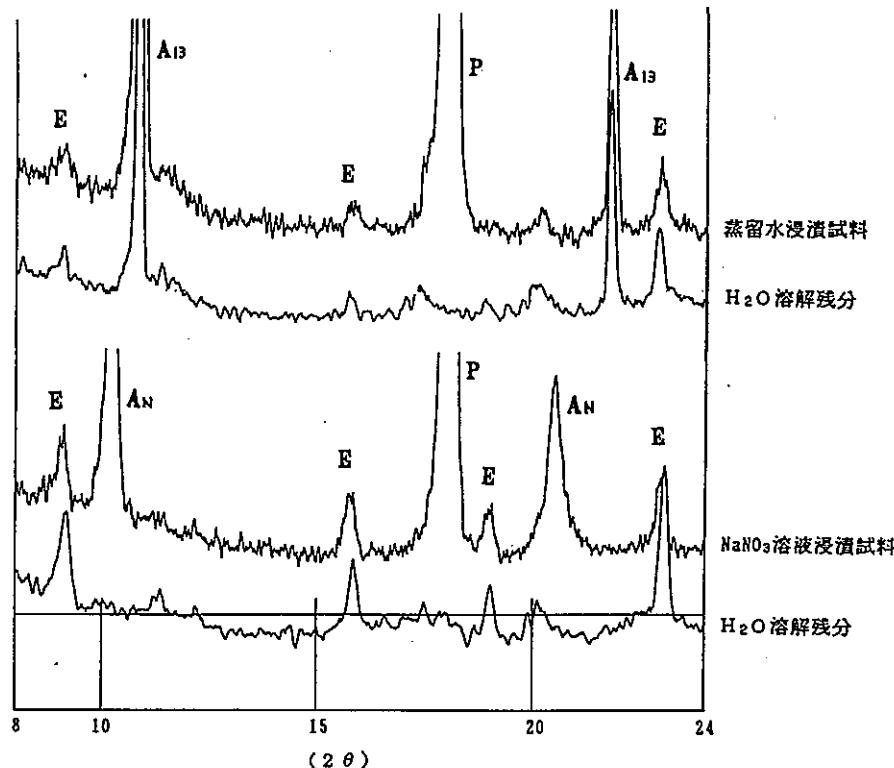


図-2.3.1.1 試料を水に溶解させた残分の粉末X線回折

3. コンクリート／ベントナイト複合系の変質促進試験の検討

TRU廃棄物処分では、コンクリート／ベントナイト複合系の処分システムが考えられる。そのため、コンクリートから浸出した化学成分がベントナイトに与える影響を調査するとともに、それに係るベントナイト変質促進試験方法の検討を行う。

3.1 コンクリートによるベントナイトの変化に関する調査

3.1.1 変化のメカニズム

(1) 交換性カチオン種の変化

ベントナイトを構成する主要な粘土鉱物であるモンモリロナイトは、結晶格子内の金属元素の同形置換によって荷電不足を生じ、負に帯電している。この負荷電を中和するため、等しい荷電量の正電気をもつ金属イオンなどが吸着されており、これを交換性カチオンという。

放射性廃棄物処分場のバリア材の一部として考えられているベントナイトは、交換性カチオンの大部分が Na^+ である。これをNa型モンモリロナイトまたはNa型ベントナイトという。Na型ベントナイトは、ベントナイト粒子のまわりの水に溶解しているカチオンの濃度が高くなると、溶液中のカチオンがベントナイトに吸着されていた Na^+ と交換する。例えば、溶液中の Ca^{++} 濃度が高まると、Ca型ベントナイトに変化する。

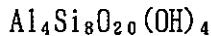
放射性廃棄物処分場のバリア材をコンクリートとベントナイト系充填材による二重構造にする場合、コンクリートとベントナイト系充填材の相互反応を検討する必要があり、そのひとつとしてコンクリートによるベントナイトの変化がある。

コンクリートから溶出するカチオンの種類としては、 Ca^{++} 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Na^+ などがあり（特に Ca^{++} の割合が大きい）、これらのカチオンがベントナイト充填材の間隙水中に浸入した場合、イオン交換反応によって、Na型ベントナイトを徐々にCa型ベントナイトに変化させる。

バリア材の機能面からみると、Na型ベントナイトがCa型ベントナイトに変化することによって、透水係数の増大、膨潤量の減少、圧縮圧密特性の変化などが起きることが明らかになっている。SFRの文献¹⁾によると、透水係数が約2～5倍増大し、例えば密度1.8t/m³に締め固めた場合で膨潤圧が0.5Paから0.4Paに減少したことが報告されている。

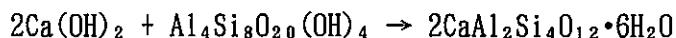
(2) ゼオライト化

モンモリロナイトの化学式は、単純化すると、次式のように表される。

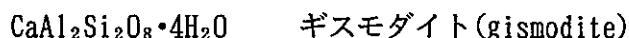
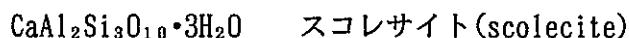


この式は、モンモリロナイト中のAlやSiの一部が他の金属と同形置換されていることを無視して単純化したもので、モンモリロナイトと同じ2:1構造の粘土鉱物であるパイロフィライトの一般的な式でもある。

モンモリロナイトに対して、モルタルから過剰の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が供給されると、次式のような反応が起きると考えられる。



この反応は、モンモリロナイトがゼオライトの一種であるチャバザイト(chabazite)に変化することを示している。この反応において、過剰なアルカリ分の洗流し操作の程度を変えることによって、



が生成することもある。また、モンモリロナイト中にNaが存在することから、



が生成することもある。これらは、いずれもゼオライトの一種である。

そして、これらの生成鉱物は、いずれも密度が $2.05 \sim 2.3 \text{ t/m}^3$ であり、モンモリロナイトの密度が約 2.7 t/m^3 あることに比べて、かなり小さい密度である。このことは、モンモリロナイトがゼオライトに変化する過程で、すべての反応物質が一定の容積の中に閉じ込められている場合、ゼオライトの生成は固体分の増大すなわち膨潤があることを意味する。高密度で締め固められたベントナイトがコンクリートと接して一定の容積の中に充填されると、モンモリロナイトの粒子間の間隙量が制限され、かなり大きな膨潤圧が存在するため、ゼオライトの核が大きな結晶に生長することはできないかもしれない。しかし、モンモリロナイトのマトリックスがより大きな間隙を有する場合、ゼオライトの結晶生長が可能になると考えられる。このようなゼオライトの結晶生長は、間隙の量を減少させ、透水係数の低下をもたらすであろう²⁾。

3.1.2 研究例

(1) 放射性廃棄物処分場に関連した研究

① ナチュラルアナログの報告例¹⁾

70年経過した運河のコンクリート基盤とそれに接する粘土をコア抜きして調査した事例。

図-3.1.2.1に示すように、コンクリートの成分の粘土中への拡散はほとんど認められない。

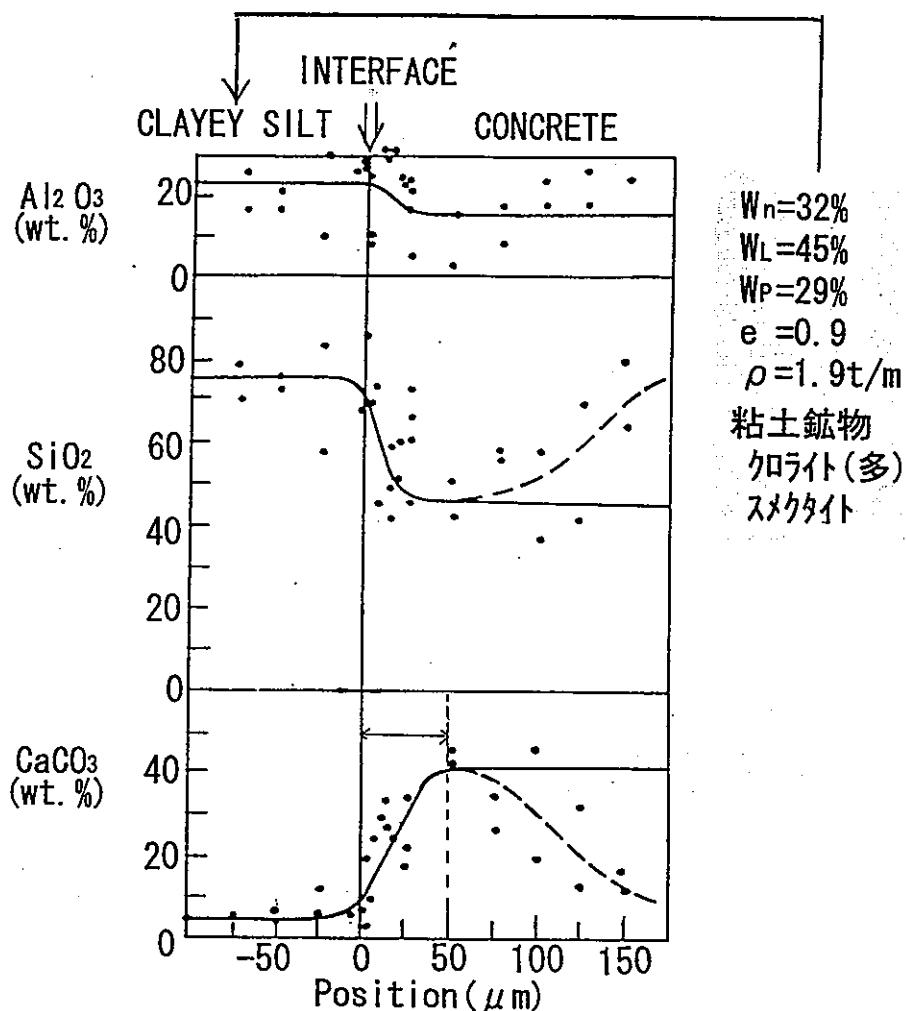


図-3.1.2.1 コンクリート／粘土界面のコンクリート成分の分布

②ベントナイトの水熱処理の報告例¹⁾

図-3.1.2.2に示すような装置を用い、水浸状態で85°C加熱を3ヶ月間行った試験の事例。

XRD、SEM、EDXによる分析の結果、XRDで石英の破壊が認められたが、それ以外の変質は認められない。

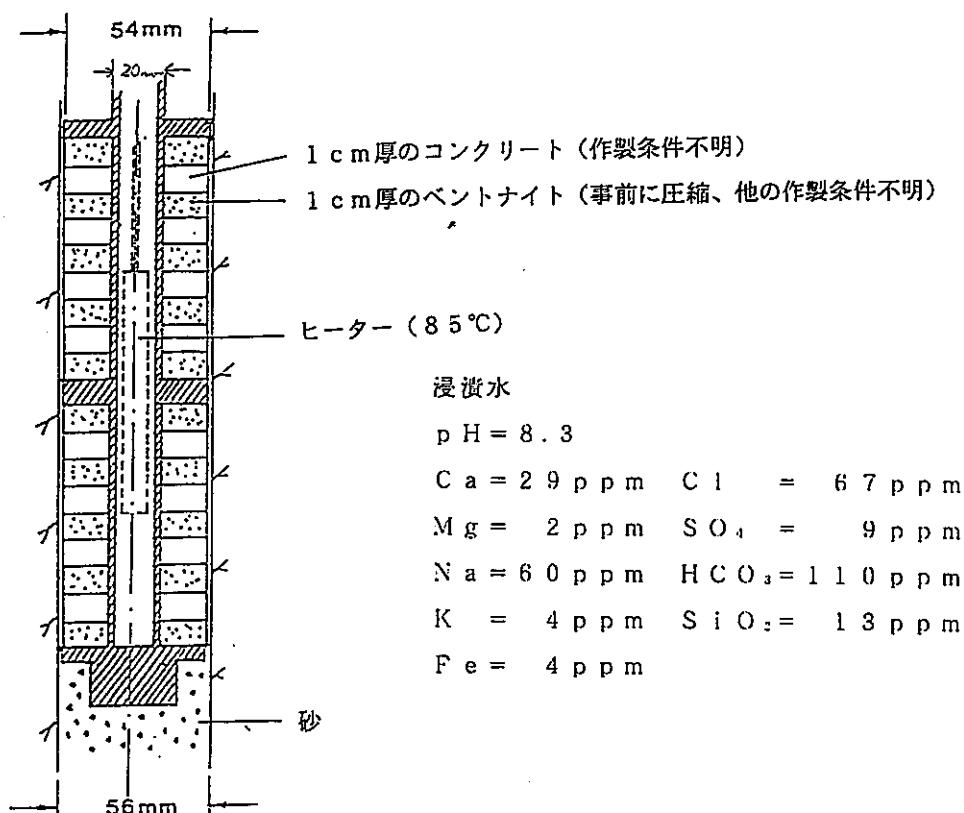


図-3.1.2.2 コンクリート／粘土の水熱処理装置

③ベントナイトのNaOH溶液浸透実験の報告例¹⁾

図-3.1.2.3に示すように、XRDで石英の破壊が認められたが、それ以外の変質は認められない。

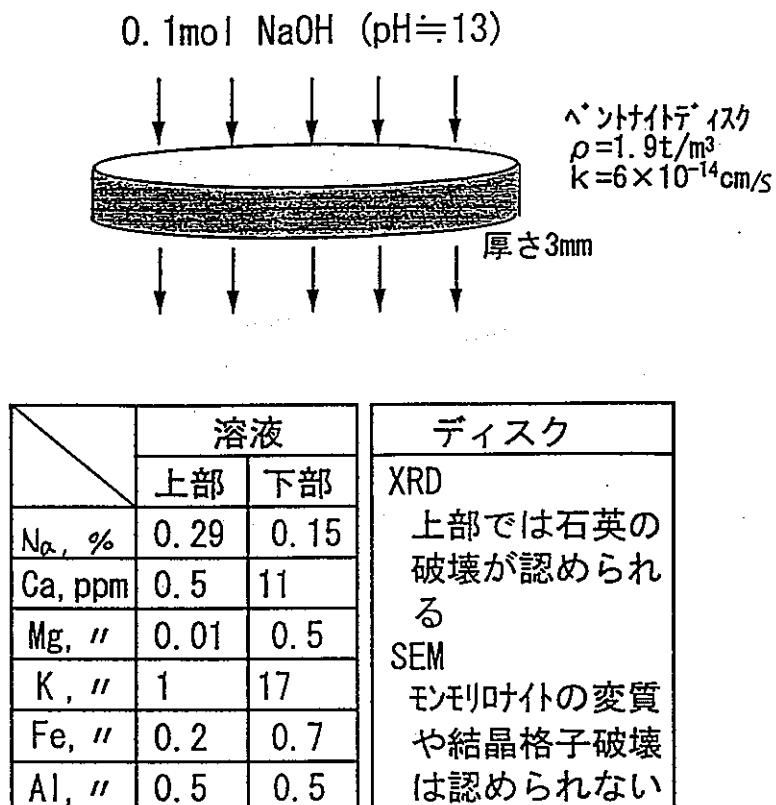


図-3.1.2.3 NaOH溶液浸透実験の結果

④ベントナイト／セメント混合物の試験報告例³⁾

図-3.1.2.4、図-3.1.2.5に示すように、XRDではイオン交換が認められ、IRでは結晶構造の変化が認められた。

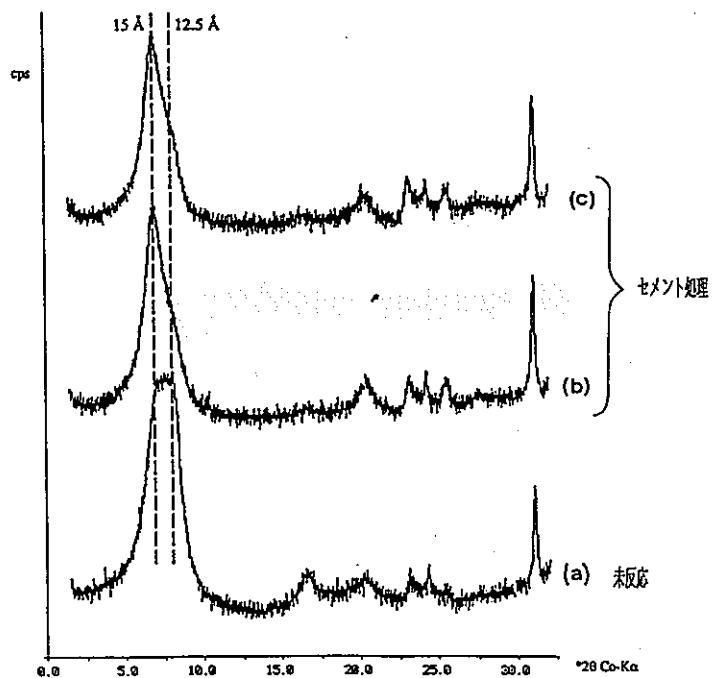


図-3.1.2.4 XRD分析の結果

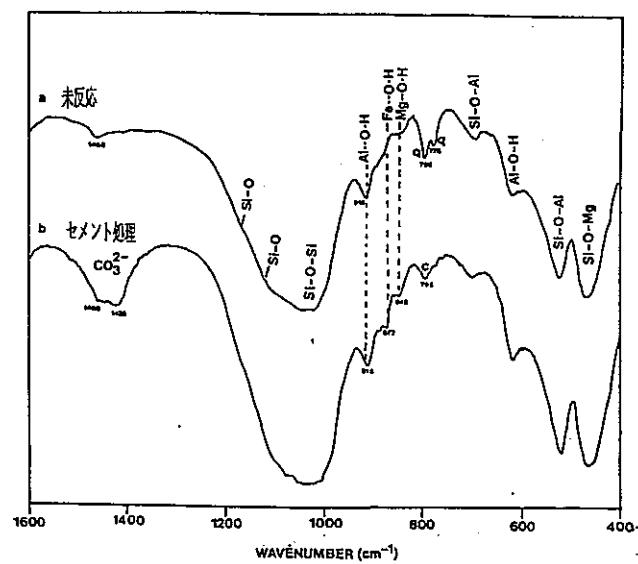


図-3.1.2.5 IR分析の結果

(2) その他の分野での関連研究

フライアッシュ、石灰で安定処理されたモンモリロナイトの微細形態と鉱物変化をそれぞれSEMとXRDで分析した事例⁴⁾。

表-3.1.2.1に示すように、SEMでは28日後からモンモリロナイトに変化が認められるが、XRDでは90日経過後も変化が認められない。

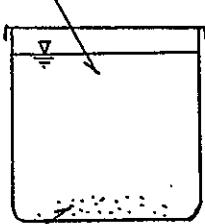
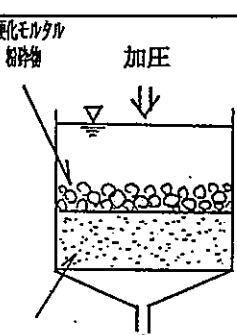
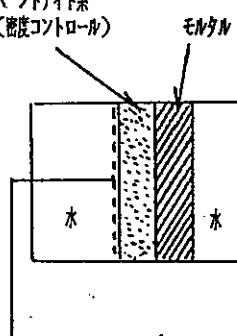
表-3.1.2.1 分析結果

材令	圧縮強度	微細形態観察 (SEM)	鉱物 (XRD)
1日	—	粘土マトリックスとフライアッシュ球状体がそれぞれ新鮮な形で存在する。モンモリロナイト凝集体は無定形。	モンモリロナイトのピークに変化なし 炭酸カルシウムのピーク減少。 石英、エトリンガイト、C-S-Hタイプ1
28日	—	フライアッシュ球状体の表面から2種類の針状結晶が明瞭に生成。1つはC-S-Hゲル、もう1つはエトリンガイトである。モンモリロナイト凝集体にも変化がみられ、化学的溶解の開始と思われる端部の巻曲、不明瞭化が起きている。	—
90日	2,300 kPa	—	モンモリロナイトのピークに変化なし。エトリンガイト、C-S-Hタイプ1 Afwillite, 硅酸カルシウム 3.21, 2.84, 2.74 硅酸カルシウムアルミニート水和物 4.00, 3.25, 2.76
180日	2,400 kPa	それまでの小さな針状結晶が著しく減少する。フライアッシュの表面の侵食が進み、モンモリロナイト凝集体もよりblockyになる。カルシウムシリケート水和物とアルミナとの反応も考えられる。	—

3.2 コンクリートによるベントナイトの変化に関する試験計画の検討

ここでは、コンクリートによるベントナイトの化学変化に関する試験として、バッチ試験、カラム試験、電気を利用した促進試験の3つを考える。それぞれの試験の概要と位置づけを示す。

表-3.2.1.1 コンクリートによるベントナイトの変化に関する試験

	概要	特徴	試験から得られる主な成果	備考
バッチ試験	<ul style="list-style-type: none"> • Ca(OH)_2 蔗 • Ca(OH)_2、KOH、Mg(OH)_2 蔗 • セメント基盤  <p>※温度促進を含む</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・コンクリートは溶液または懸濁液で置換え、促進されている ・ベントナイトは粉末で、促進されている ・究極状態に近い？ ・温度を上げることによって、最も強力な変質促進試験になると考えられる。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ベントナイトの鉱物的な変化とその可能性 	<ul style="list-style-type: none"> ・究極状態の試験と考えられ、この状態になるまでの経過は無視されている
カラム試験	 <p>硬化モルタル 碎物 加圧 ベントナイト系 (齧コントロール) ※温度促進を含む</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・コンクリートは破碎され促進されている ・ベントナイトは実際に近く、促進されていない ・温度を上げることによって、変質促進試験になるとされる。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ベントナイト層の深さ方向の変化 	<ul style="list-style-type: none"> ・コンクリート層からイオンが溶出する経過は無視されている。
電気を利用した促進試験	 <p>ベントナイト系 (齧コントロール) モルタル 水 水</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ベントナイトは実際にものに近い ・コンクリートは実際にものに近い ・電気によって、イオンの溶出と浸入が促進される 	<ul style="list-style-type: none"> ・コンクリートからのイオン溶出とベントナイトへのイオン浸入の関係(深さ方向)* 	<ul style="list-style-type: none"> ・ベントナイト層の間隙水の水質の変化は促進されるが、その状態におかれた後のベントナイトの変質は特に促進される訳ではない ・*についての時間的予測はこの試験では困難

3.2.1 バッチ試験

(1) 概念

バッチ試験によって、「コンクリート／ベントナイト複合系」におけるベントナイトの変質について調査する。バッチ試験は、使用材料、配合条件および養生条件によって決まり、図-3.2.1.1に基本フローと実験概念を示す。

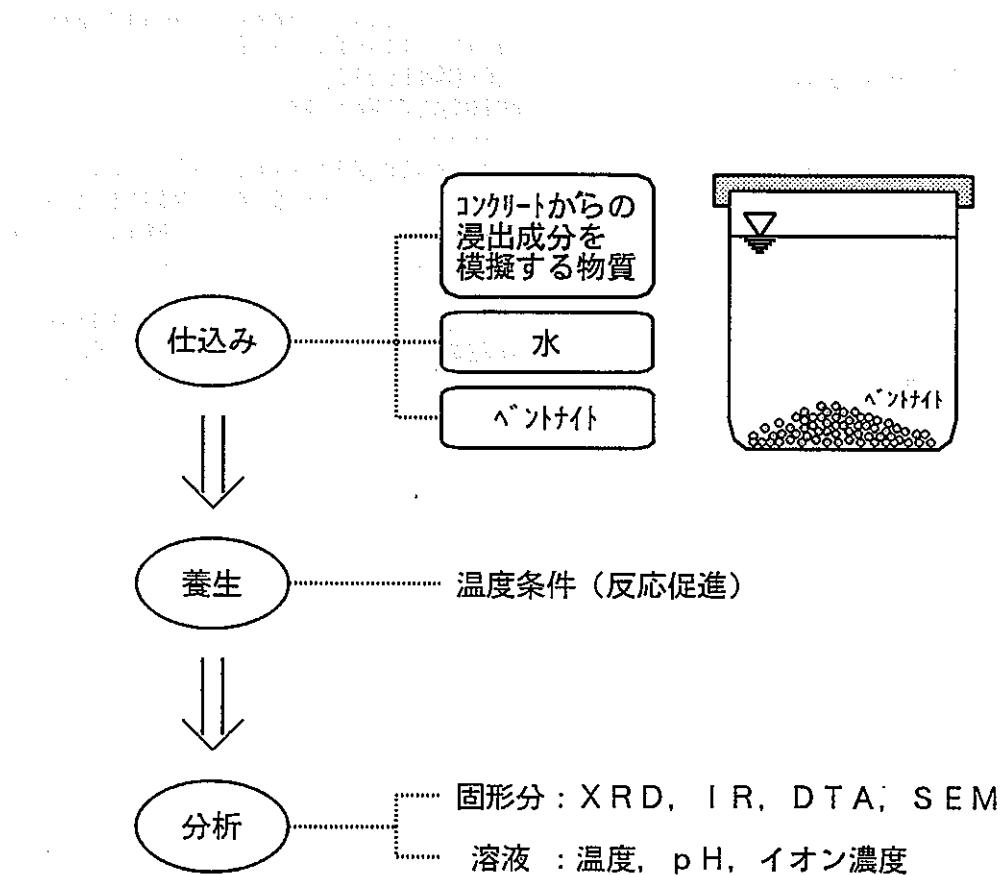


図-3.2.1.1 基本フロー

ここでは、仕込みのケースとして3ケース考えている。それぞれの特徴を挙げると表-3.2.1.2のようになる。

表-3.2.1.2 仕込みのケース毎の特徴

No.	反応系	得られる成果	解明できないこと	実際との類似性
1	[水 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$] + ベントナイト (飽和近似)	・コンクリートからの溶出成分のうち最も多いCaイオンとアルカリ分がベントナイトに及ぼす影響が調査できる。 ・比較的単純な系なので解析がしやすい。	・他のイオンの影響が不明 —	小
2	[$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ NaOH KOH 水]	+ ベントナイト	・コンクリートからの溶出成分のうち主要なアルカリイオンがベントナイトに及ぼす影響が調査できる。 ・ケース3より解析がしやすい。	・セメントの水和に伴って吸着される、各イオンの比率変化はトレースできない。
3	[水 + セメント] + ベントナイト (懸濁液)		・より実際に近い状況で、コンクリートからの溶出成分がベントナイトに及ぼす影響が調査できる。	・セメント水和物もあり、XRDが複雑になる。 ・との解析が大変。

(2) 使用材料

表-3.2.1.3に使用材料を示す。

表-3.2.1.3 使用材料

	仕 様	備 考
水	蒸留水(脱気処理)	炭酸化防止の為
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ NaOH KOH	標準試薬	
セメント	低発熱セメント	
ベントナイト	Na型(山形産)	商品名: クニゲルV1

(3) 試験ケース

温度条件については、常温としての20°Cと反応促進を目的とした50°Cと80°Cを設定する。なお、反応促進のためにはオートクレーブを用いてさらに高温高圧にするという考え方もあるが、その場合、水熱反応が過激になり、ここで目的としている常温～中温での長期変質とは異なる結果になると思われる。したがって、ここでは、水の沸点よりやや低い温度として80°Cを選び、20°Cと80°Cの中間とし

て50°Cを選ぶこととする。

また、養生期間については、90日、180日および360日を設定しており、調査はさらに長期間継続することが望ましい。予備的に実施した室内試験の結果では、養生期間90日では粘土鉱物の構造変化は認められず、反応にはさらに長期間を要すると考えられる。したがって、ここでは、90日、180日および360日を設定している。

表-3.2.1.4に試験ケースを示す。

表-3.2.1.4 試験ケース

No.	反応系	養生温度	養生期間(日)
1	[水+Ca(OH) ₂] + ベントナイト (飽和近似)	20°C	90, 180, 360,
2		50°C	90, 180, 360,
3		80°C	90, 180, 360,
4	Ca(OH) ₂ 水+Mg(OH) ₂ NaOH KOH	20°C	90, 180, 360,
5		50°C	90, 180, 360,
6		80°C	90, 180, 360,
7	[水+セメント] + ベントナイト (懸濁液)	20°C	90, 180, 360,
8		50°C	90, 180, 360,
9		80°C	90, 180, 360,

(4) 実験方法

実験は、図-3.2.1.2のフローに示す要領で行う。1バッチにつき、1試験となるので、(試験条件×養生期間)分の試料を仕込む必要がある。

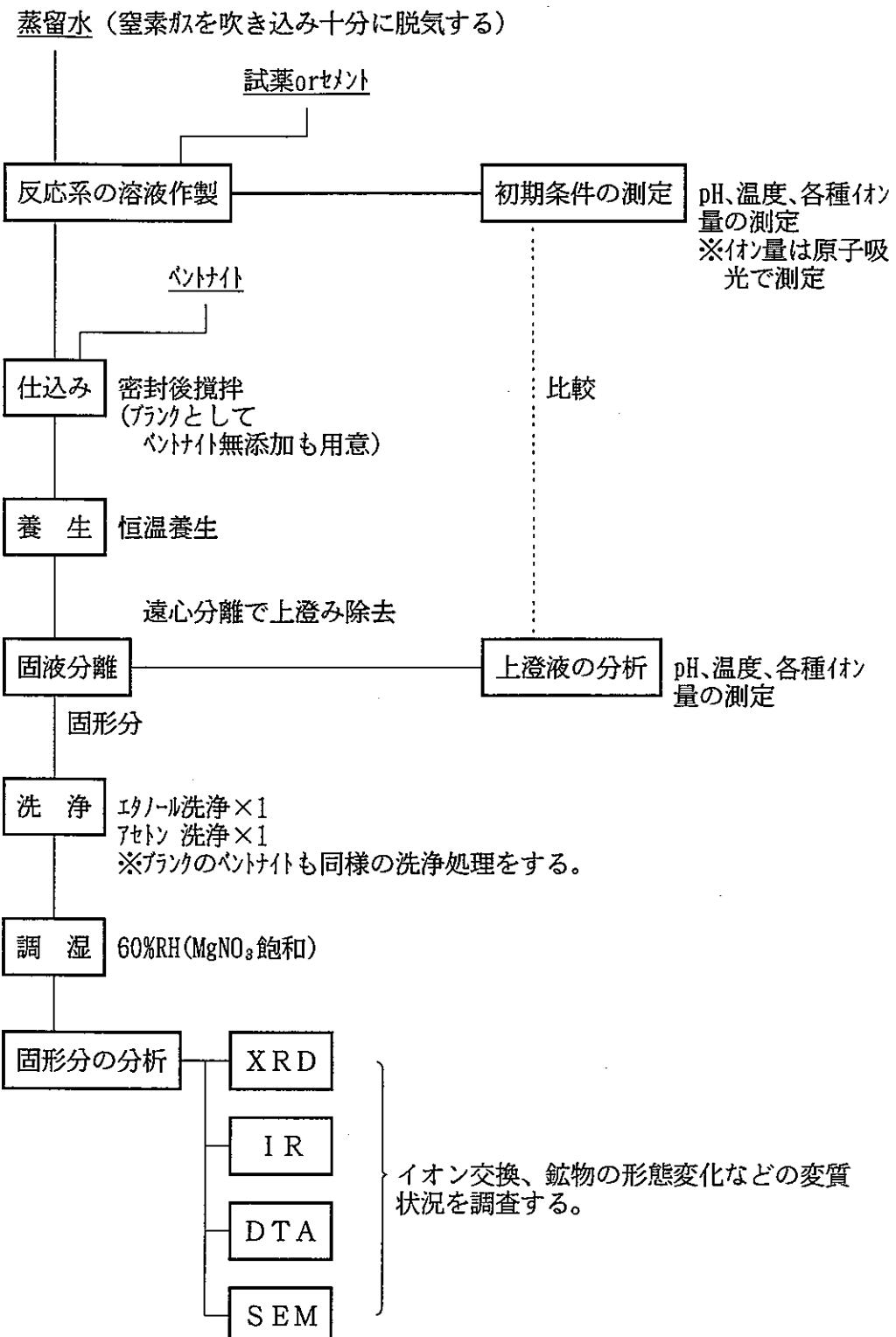


図-3.2.1.2 実験要領

3.2.2 カラム試験

(1) 概念

カラム試験では、硬化モルタル破碎物と充填材の複合系で透水試験を行い、「コンクリート／ベントナイト複合系」におけるベントナイトの変質について、調査する。カラム試験の基本フローと試験装置の実験概念を図-3.2.2.1に示す。

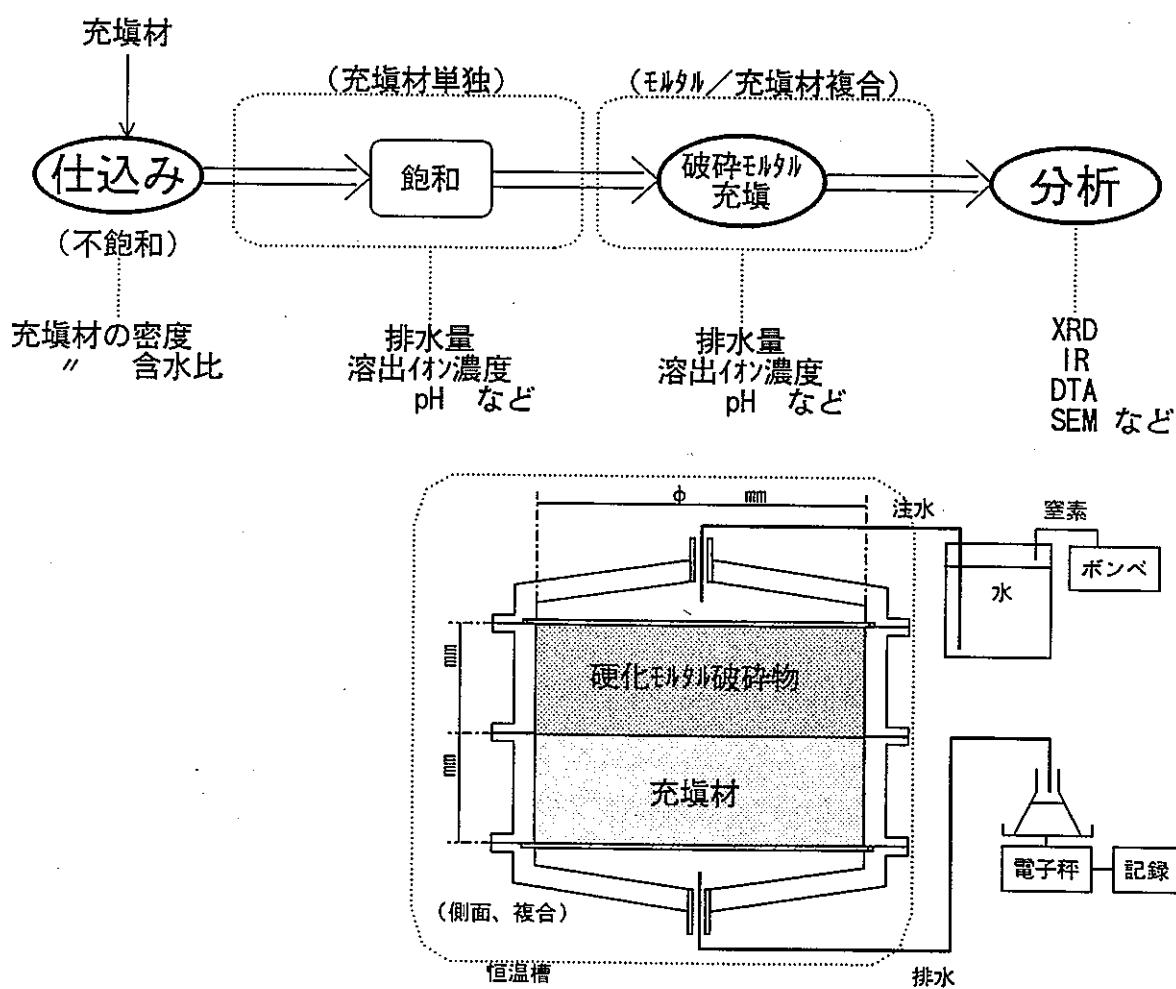


図-3.2.2.1 基本フローと試験装置の概念図

(2) 使用材料

表-3.2.2.1に使用材料を示す。

表-3.2.2.1 使用材料

	仕 様	備 考
水	蒸留水（脱気処理）	炭酸化防止の為
セメント	低発熱セメント	
ベントナイト	N a型（山形産）	商品名：クニゲルV1
砂	珪砂	粒度調整

(3) 試験ケース

表-3.2.2.2に試験ケースを示す。

表-3.2.2.2 試験ケース

No.	反応系	養生温度	養生期間（日）
1	硬化モルタル破碎物 + ベントナイト系充填材	20°C	90, 180, 360,
2		50°C	90, 180, 360,
3		80°C	90, 180, 360,

(4) 実験方法

実験は、図-3.2.2.2のフローに示す要領で行う。充填材が飽和するまでは、充填材単独で試験し、飽和後、硬化モルタル破碎物を充填して引き続き試験する。

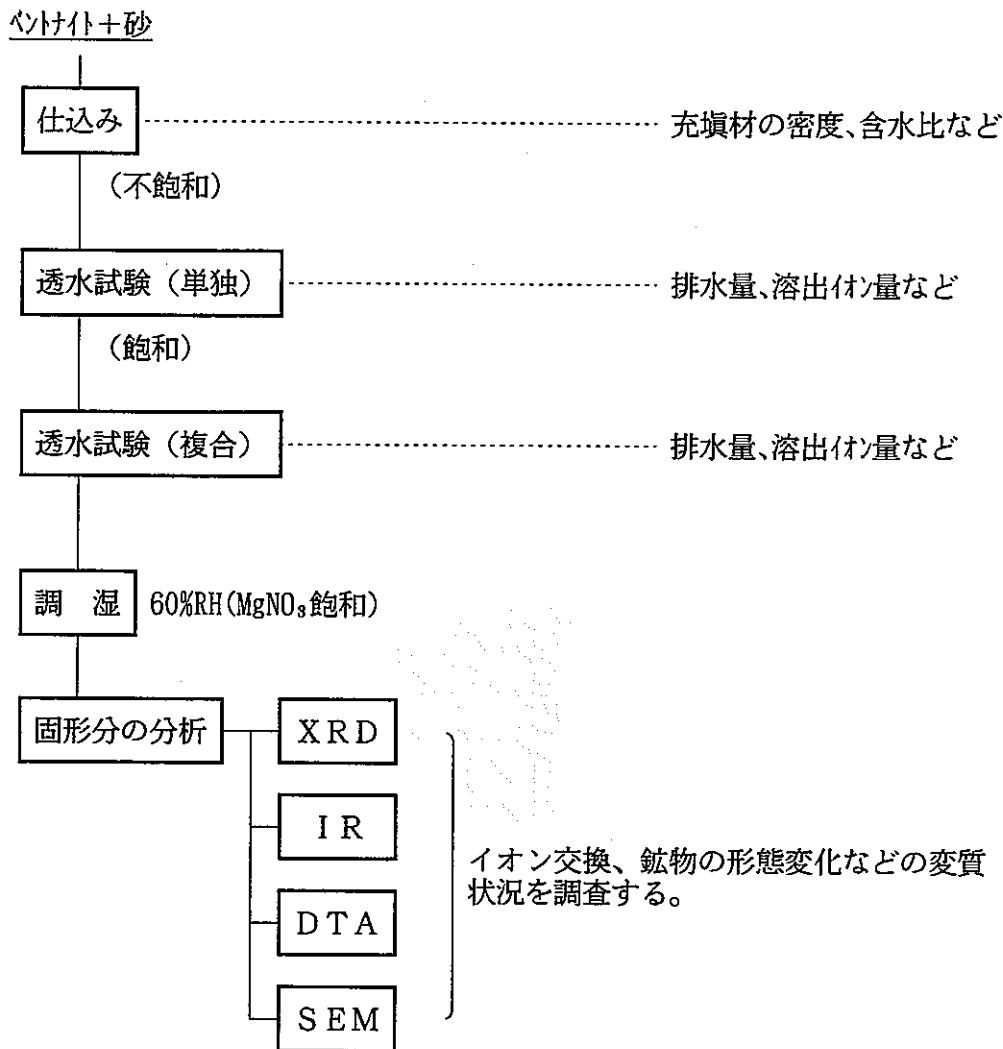


図-3.2.2.2 実験要領

3.2.3 電気を利用した促進試験

(1) 概念

電気を利用した促進試験は、「コンクリート／ベントナイト複合系」におけるコンクリートからの陽イオンの溶出および陽イオンのベントナイト層への浸入を促進し、ベントナイトの変化を調査する試験である。試験の概念を図-3.2.3.1に示す。このような試験は、初めてであり、実験条件を検討するための試験が必要である。

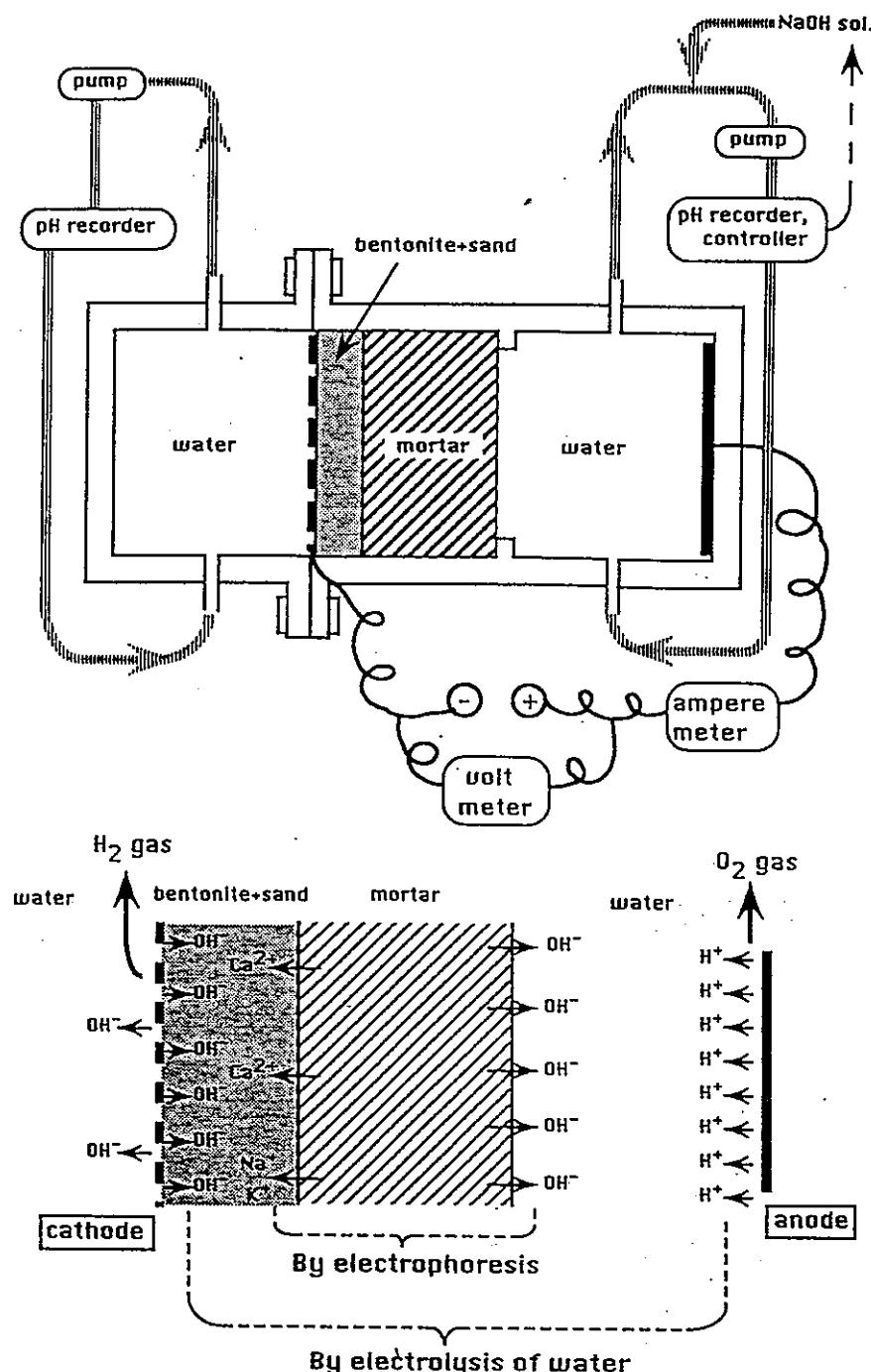


図-3.2.3.1 試験装置概念図

(2) 使用材料

使用材料を表-3.2.3.1に示す。

表-3.2.3.1 使用材料

	仕 様	備 考
モルタル (固化体)	標準砂:低発熱セメント = 2 : 1	
ベントナイト	N a型(山形産)	クニゲル V1
砂	珪砂	
水	蒸留水(脱気水)	

(3) 試験方法

試験方法のフローチャートを図-3.2.3.2に示す。

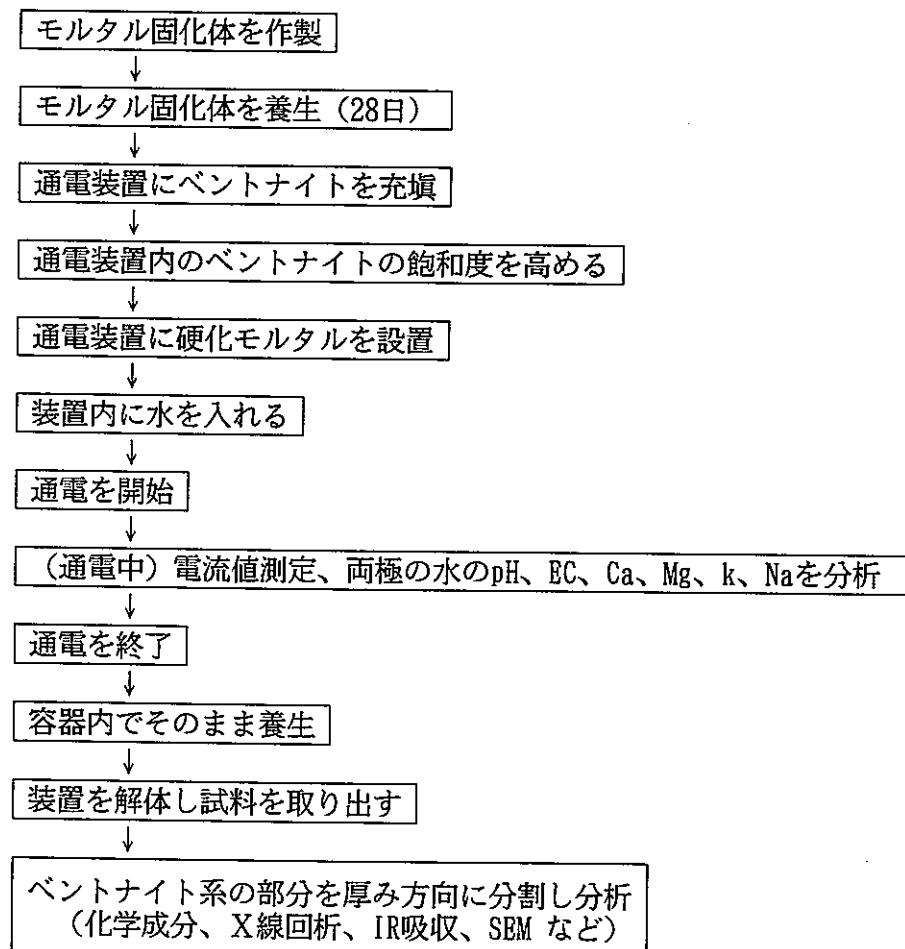


図-3.2.3.2 電気を利用した促進試験の方法

(4)試験ケース

試験ケースを表-3.2.3.2に示す。

表-3.2.3.2 電気を利用した促進試験のケース

No	ペントナイトの層厚(cm)	印加電圧 電極間=10cm (V) (V/cm)	通電中の両極の水のpH調整	通電期間 (日)	通電終了後の養生期間 (日)	備 考
1	2	100 10	無し	7	90	
2	5	100 10	無し	7	90	
3	2	100 10	有り	7	90	
4	5	100 10	有り	7	90	
5	5	100 10	無し	28	90	
6	5	100 10	無し	90	0	
7	5	100 10	無し	90	90	
8	5	100 10	有り	28	90	
9	5	100 10	有り	90	0	
10	5	100 10	有り	90	90	

3.3 まとめ

コンクリートとベントナイト系充填材からなるバリアシステムの設計においては、コンクリート／ベントナイト複合系の相互影響について検討する必要がある。

ここでは、コンクリートに由来するアルカリ成分によるベントナイトの変質について、文献調査と変質促進試験計画の検討を行った。

アルカリによって、ベントナイトは次のような変質を起こすと懸念されている。

①交換性カオチン種の変化

②ゼオライト化

文献調査の結果を以下に列記する。

- ・70年間、コンクリートと接していた粘土のナチュラルアナログ調査結果例では、コンクリート成分の粘土中への拡散が認められなかった。
- ・コンクリートと接するベントナイトを水熱処理した研究例では、石英の結晶格子破壊以外の変質は認められなかった。
- ・ベントナイトを石灰または、セメントと混合した研究例では、交換性カオチン種の変化は認められるが、ベントナイトの結晶変化は認められなかった。
- ・ベントナイトを水酸化ナトリウム溶液で処理した研究例では、石英の結晶格子破壊以外の変質は認められなかった。

今回調査した文献には、ベントナイトのゼオライト化を示唆するようなものはなかったが、工学的には、比較的容易にベントナイトがゼオライト化するので、ベントナイトがゼオライト化するための反応条件を把握することを目的とした、反応促進試験の計画を検討した。

4. コンクリート充填材の配合の調査

コンクリートを主要な充填材として計画している国のレポートやヒアリング調査を行い、放射性廃棄物処分場で用いられるコンクリート充填材やコンクリート構造物等の配合について調査を行った。処分システムの性能評価上どのような観点（例えば、化学的雰囲気の維持機能、核種の吸着機能等）でセメントの種類や配合が設定されているのかを整理しました。

日本の放射性廃棄物処分場は、地下水位以下の岩盤中に建設される。人工バリアは、処分場閉鎖後には除々に地下水で飽和されることとなる。このような処分場概念を持つ国で積極的にコンクリートを利用する国として、スイス、スウェーデン、フィンランド、イギリス、カナダなどがある。

この中で、処分場の設計に特徴のある3ヶ国を選定した。選定理由は、以下の様である。なお、ここで対象としている廃棄物は、スイスに関しては、原発・再処理の両方であるが、スウェーデンとカナダは原発廃棄物である。

・スイス

横坑内に、コンテナに詰めた廃棄体を積み上げる処分概念を持ち、ベントナイトをニアフィールドに使用しない例として選定した。また、スイスではコンクリートの劣化評価に対して相当保守的な立場にある。

・スウェーデン

岩盤中のサイロ型（タンク型）の処分概念を持ち、コンクリートの外側にベントナイトを有している。日本の中低レベルのコンセプトの「コンクリート+ベントナイト」によく似ている。コンクリートに関して、かなり進んだ研究成果を持ち、それを反映した設計をしている。

・カナダ

カナダでは、高レベル廃棄物にコンクリートを使用したコンセプトを発表する等、コンクリートを現実的に評価にしようとしている。
低pHセメント等、新しいコンクリートの研究が盛んである。

4.1 スイス

4.1.1 スイスの中低レベル処分場の人工バリア

スイスN a g r aでは、Werenbergの山中に横坑を建設し、その横坑内にセメント系を中心とした充填材を用いて、中低レベル廃棄物を処分する計画である。

人工バリアの構成

- ① セメント固化体
- ② スチールドラム缶
- ③ セメント充填材
- ④ コンクリート製ピット
- ⑤ セメント系充填材
- ⑥ コンクリートライニング

である。

岩盤とコンクリートライニングの間には、施工時の空洞安定をはかるために吹き付けコンクリートを施工し、その内側に止水（施工時）を目的としてプラスチックシート（日本のトンネル工事でも使用）を設置する。

N a g r aの人工バリアの特徴は、処分場内で発生したガス（H₂、メタン）を圧力上昇を伴わないで、大気圏へ導く構造である。

充填材に要求される性能は以下のとおりである。このコンセプトでは、充填材に透気性を要求するため、低透気性は要求していない。

- ① 化学雰囲気の維持 ~ pH（セメント量の最小値を規定）
- ② 核種の吸着 ~ Porosityの規定
- ③ ガスによる汚染水の逸散防止 ~ 大きな空隙をもたない（充填性）
- ④ 透気性
- ⑤ 長期耐久性

である。

操業時において、

- ① 廃棄物の固定
- ② 空隙のないこと
- ③ 再取出し性
- ④ ロボットによる施工（無人化施工）

などである。基本的にコンクリート中に有機物（高性能減水剤、セルロースなど）を使用しないことがN a g r aのコンクリートに対する基本姿勢である。従ってスウェーデンやカナダで使用が計画されている、有機物を利用した高耐久、高強度、自己充填性を有する“ハイパフォーマンスコンクリート”の使用は現状では考えていよいである。

4.1.2 セメントの選定

この処分坑道はセメント系充填材を主体としている。セメントの種類の選定は、核種の移行や吸着の影響を考慮しながら、慎重に行われる。特に、廃棄体の周りでは処分横坑毎にセメント種類を変更する等の対策がとられている。

セメントを使用する理由は、

- ・高いpHを有する
- ・安価であること

等である。

廃棄物中に含まれる金属とセメントとの相性については、

- ・金属よりガスを発生させる
- ・処分場を高pH、還元状態にする

という2面性がある。

N a g r aのセメントの選定は、非常に慎重である。

政治的理由から、基本的にスイスのセメントメーカーで製造されるセメントを用いることになる。スイスのセメントメーカーのポテンシャルはあまり高くない。

従って、中低レベル処分場に関しては、特殊な混合セメントを用いないで、ポルトランドセメントを使用することになる。ポルトランドセメントは、耐硫酸塩や化学組成を定量化した普通ポルトランドセメントと通常の建設工事に用いられるポルトランドセメントの3種類を考えている。

セメント硬化体の細孔構造を調査すると各種セメントで細孔構造に違いがあることがわかった。水和生成物、細孔を調査し、適材、適所なセメントを選定する。

地下水に SO_4^{2-} を多く含むから、耐硫酸塩セメントという発想ではない。

Chemical attackよりも核種の吸着を主要な機能と考えている。

N a g r aのコンセプトはベントナイトを主要材料と考えないものであり、コ

ンクリートの核種吸着特性に対する期待度も高い。

4.1.3 中／低レベル処分場におけるガスの発生

高アルカリ性、無酸素、金属還元状態という条件で処分場内でガスが発生する。

金属の腐食率について、現在、鋼に対して $0.1 \mu\text{m}/\text{y}$ 、アルミニウムに対して $1 \text{mm}/\text{y}$ を想定している。ガスの発生が処分場内に与える影響について、Nagraは、次の様に考えている。

- ① 高圧による汚染水のばらまき（セメントの間隙水のうち、廃棄体と接触したものは汚染されている）
- ② ひびわれ
- ③ 人工バリア内の局部水理状況の変化
- ④ pHの低下（セメントのポアーレー水が押し出されることによる）

基本的には、①と②が主要なガス放出シナリオである。

すなわち、ガスが発生し、内部が高圧となり、コンクリートがひび割れて、汚染水が逸散することが考えられる。この対策として、ガスの透気性を有するポーラスコンクリートを充填材として使用する。飽和状態のガスの透過メカニズムは、間隙水の押し出しにより気泡が生じ、そこを通ってガスが流れる。

ガスが流れ始める圧力は、間隙水圧と密接な関係があり、大きな気泡を有するコンクリートではこの圧力が低い。この観点から、Nagraでは大きな空隙を有し、十分な透気性能を有するバックフィル材として、単粒碎石をセメントペーストで接合した“Grain concrete”を用いる計画である。

Grain concreteは、通常の流動性に富んだコンクリートではなく、比較的硬い（アスファルトに近いイメージ）のコンクリートである。現在、吹き付けコンクリートとして施工する計画で施工実験を終了し、狭い範囲を除いて、充填の可能性を実証した。狭い部分への充填用には、流動性に富んだアルミニウム粉末入りのモルタル（発砲モルタル）を使用する予定である。

これまで、Nagraより発表されていた人工バリアの構造ではライニングにベンチレーション用のガス抜き孔が設置されていたが、このガス抜き孔については必要かどうか現在検討中である。

4.1.4 セメントの劣化研究

中／低レベル処分場の人工バリアをセメント系材料主体に考えているNagoyaのコンセプトでは、セメントの時間的な変質の研究が重要な位置付けとなる。特に化学的雰囲気の維持能力と核種の吸着特性の研究が中心であるように思える。セメントの変質の研究の中心は、セメントの水和組織からのカルシウムシリカ、C-S-Hの溶解を調べ、コンクリートに期待される、透水性、pHの変化を時系列的に捉えようとするものである。

研究方法の概略は、次の様である。

- ① 供試体として、W/C=1.5～1.3程度の高い水セメント比のセメントペーストを用意する。高い水セメント比とするのは、透水によりカルシウムのリーチングテストを行うため、透水し易くするためである。
(W/C=1.5のセメントペースト硬化体をブリージングの影響なく、均一に作るのは至難の技である。しかし、ローテーションを行うことで、均一な供試体の製作が可能であるとの説明を受けた。)
- ② 圧力は1kgf/cm²以下の低圧とし、組織を壊さないようにする。
- ③ この試験では、CO₂による炭酸化に伴うポアーエン鎖が大きな影響を与える。CO₂があると、透水係数が著しく小さくなる。CO₂を完全にバージした密封系で試験を行う。
- ④ アウトプットの水をもって、間隙水とみなし、化学分析等により、化学組成を同定する。従って、アウトプット水がセメント固化体と化学的に平衡状態に達している必要がある。この際に透水試験を行う圧力、流量の決め方が重要である。
- ⑤ これを地球化学コードにより解析する。
というものである。

この結果、pHの変化、透水係数の変化と間隙水の化学的変化の関係がつかめる。セメントの種類をパラメータとして、この実験を行って、色々なセメントについて実験すると劣化メカニズムがつかめる。
実際の時系列に戻して、処分環境下での評価を下すためには、解析を行う。これを模式的に表すと、Bernerらが解析したpHと時間の関係を再現することが確認された。

Bernerらの解析結果について、その一例を図-4.1.4.1に示す。

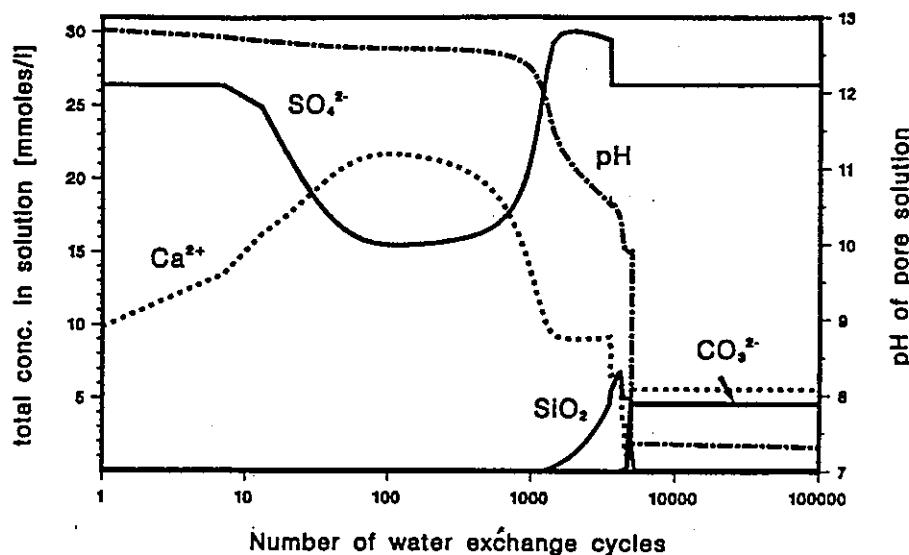


図-4.1.4.1 Bernerらの解析結果の一例¹⁾

本研究の欠点は、W/Cの大きいセメントペーストを使用することによって、本来充填材に使用する配合を使用していないことである。

本研究において、溶液中に供試体を浸漬し、放置する方法で実験を行ってきた。スイスでは、溶液とセメント硬化体が平衡に達する回数で考慮した「Tank Mixing Model」でセメントをモデル化しており、本実験は、その解析モデルにあわせた実験といえる。また、セメントに期待されるpH維持、低透水性の維持等が評価できる。しかし、固相の変質については分析できないという欠点がある。

4.1.5 有機物が核種の吸着(sorption)特性に与える影響

セルロースが核種の吸着に与える影響について、トレーサー(³⁶Cl)を用いてカラムテストを行った。

セルロースを含むと特定の核種に対して吸着特性が著しく低下するとの指摘があった。高性能AE減水剤も同様であるとの考えが、Nagraにはあるようだ。

セルロースは、気泡を導入したり、分離を防いだり、施工の均一化を保証する上で効果的な材料である。土木工学的観点からは、ライニングコンクリートやグラウト材には多少ならば、止むを得ないという雰囲気もあるようだが、できるだけ使用しない方向で検討が進められている。

4.1.6 古いコンクリートの調査

N a g r a の古いコンクリートに関する研究は、ナチュラルアナログサイトの調査に主力がおかれている。古いコンクリートは、初期の組成が不明確であり分析、モデル化に期待が持てない。むしろ、地中あるいは岩盤中に存在するアルカリ水（セメントの間隙水と極めて似ている）の経年変化を調査する方が有用であると考えている。

現在はヨルダンの地下水でアルカリ性の維持についての研究を行っている。

4.2 スウェーデン

4.2.1 人工バリアの構成

スウェーデンでは、原発廃棄物の中低レベルの放射性廃棄物はSFRと呼ばれる処分場に処分される。SFRは、海底下の岩盤中に建設されるもので、低レベル用の4つの水平横坑と中レベル用のサイロから構成されている。低レベル処分場の人工バリアの構成はNagraのものとよく似ている。SFRについては、今回の調査では中レベル用のサイロについて重点的に調査を行った。

このサイロの特徴は、鉄筋コンクリート製のピットの外側にベントナイトを配置して、止水性や核種の吸着性をベントナイトに期待した構造にある。また、セメント中の金属腐食により発生するガス対策のため、廃棄体のまわりには、高透気性を有するポーラスコンクリートが配置される。これまで、ガス対策としてピット上部にガス抜き孔を設置することとしていたが、ガスを上部から均等に流す必要性から、図-4.2.1.1に示すように孔をやめ、高透気性のフタに変更したとの説明を受けた。

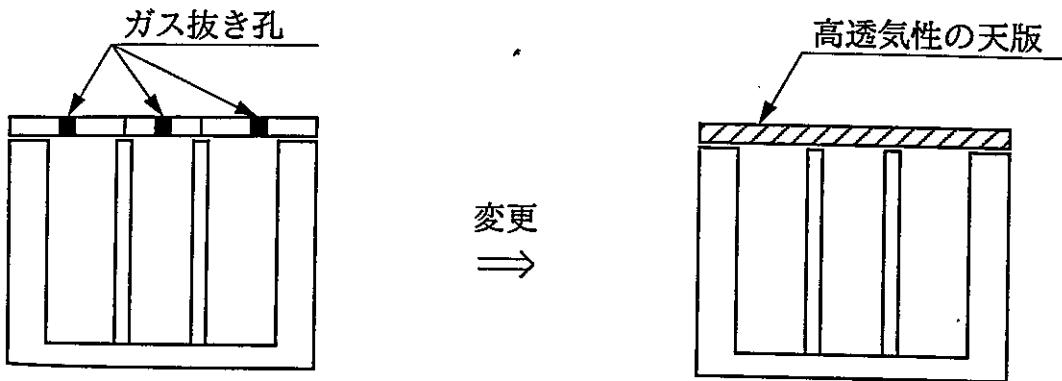


図-4.2.1.1 ピットのガス対策

4.2.2 セメントの選定

セメントは耐硫酸塩セメントを用いる。ただし、低アルカリと称しているセメントの種類を選ぶため、Nagraのような、核種の吸着、拡散速度等の検討は実施していない。地下水の硫酸イオン濃度が高いために耐硫酸塩セメントを使用したとの説明であった。

4.2.3 サイロの設計

サイロに使用する荷重として、

外側から　・ベントナイトの膨張圧（偏圧）

　・水圧（軸対称？）

内側から　・バックフィル材充填時の側圧

岩盤クリープや地震時荷重については考慮していないことである。岩盤クリープの影響は緩衝材が吸収すると考えている。

4.2.4 サイロの外壁コンクリート

サイロの外壁は、スリップフォーム工法（型枠を連続して上昇させることよりコンクリートを連続して施工し、打継目をなくして、ここからの漏水をなくす工法）にて施工した。

鉄筋コンクリート構造であるから、ひび割れが発生する設計となっている。施工時にも水和熱の影響等でひび割れが発生する可能性がある。それらを考慮して、透水係数を大きく見積もって安全評価を行っている。ひび割れの発生は、現在はないとのことである。

4.2.5 充填材

N a g r a と同じようにS F Rでもガス抜き対策として高透気充填材を用いる。

充填材は、サイロの中の鉄筋コンクリート構造の区画中に廃棄物を固定した後、グラウトを行う要領で施工することになる。ここがN a g r aと大きく異なるところであり、N a g r aが流動性の悪い“Grain concrete”を砂／ベントナイト混合物と同様の施工法で施工するのに対し、S F Rでは自己充填性と流動性が要求される。

S F Rの充填材の要求仕様は次のとおりである。

- ① 飽和状態で100kPaでガスを流し始め、50KPaでガスが止まること。これより低圧でガスを流す性能を有すればクリティカルなガス道は天版部のベントナイト／砂混合材となる。
- ② 透水係数 3.4×10^{-8} m/s以上で圧力勾配0.8m/m

- ③ ガスを流し始める際の間隙水の押し出し量 1% (コンクリートの容積比)
以下
- ④ 圧縮強度 5 MPa (28日材令)
- ⑤ 低ブリージング
- ⑥ 練り混ぜ後60分以上流動性を維持する
- ⑦ セルロースの混入は認める。ただし、廃棄物に含まれている量以下とする。
コンクリート重量の0.1%以下とする。

基本配合を表-4.2.5.1に示す。

表-4.2.5.1 コンクリートの基本配合

(kg /ton)

W/C	セメント	骨材(砂)	セルロース	消泡材	水	減水剤
134%	170	830	2	2	228	1.34

注) セメントは耐硫酸塩セメント

4.2.6 ベントナイトセメント相互作用

SFRでは、側壁とベントナイト層が接しているが、SFRの評価期間1000年のうちにベントナイトの変質が懸念されることはないとの説明を受けた。SFRは、モンモリロナイトがゼオライトに変化することについては考えていない。Na-ベントナイトがCa-ベントナイトに変化し、透水性が向上することについては考慮している。ベントナイト層の厚さは、主にサイロ施工上必要なスペースを埋めるという観点から決められており、特に止水性から決めているわけではない。当初、性能評価で砂/ベントナイト混合を考えていたが、100%ベントナイトに変更したので、Na-ベントナイトがCa-ベントナイトに変化しても止水性は十分確保されている。

側部は、スペースが狭いため、十分な締固めができない。従って、ベントナイトを充填するのみで、締め固めを行わないので、100%ベントナイトを使用しているものと推定される。100%ベントナイトで側方からの緩衝効果があるかどうかは不明である。

相互作用の研究はDr. Pusch、モデル化をDr. Neretnieksが担当している。(詳細不明)

また、低pHセメントの開発を実施しているとのことであった。

4.3 カナダ

カナダは、高レベル廃棄物処分場にコンクリートライニング、グラウト等を考えている国である。従って、コンクリートの耐久性を評価しながら、新しいコンクリートを開発している。

4.3.1 低熱ハイパフォーマンスコンクリート

高強度、高耐久性を要求仕様としたコンクリートである。日本では、自己充填性が大きく取り上げられるが、A E C Lでは、高強度（1000～1500kgf/cm²）と高耐久性（W/C=25%程度）が取り上げられている。

基本的には、ライニング部分とバルクヘッド部分の、強度を要求される部分に用いる。当然ながらマスコンクリートとなり、セメント量の大きいこのコンクリートでは、水和熱によるひび割れの発生が懸念される。低熱としたのは、この水和熱によるひび割れを防ぐためである。

骨材は花崗岩碎石（ピンクグラナイト）を用い、最大粒径10mm程度のものを使用する。

粉体（低pHセメントと称している）を約500～600kg/m³用いる。この量は日本の高流動性コンクリートと比較しても同程度の値である。粉体中の成分は200kg程度がポルトランドセメントで残りがmineralとの記述であった。シリカフェームが100～150kg/m³、残りはフライアッシュあるいは高炉スラグ、その他ポゾラン（シリカ質）であるものと推測される。

断熱温度上昇試験で実施し、K=20～25°Cとしている。この数字は、日本の低熱セメントと比較しても極めて低い。

4.3.2 ハイパフォーマンスグラウト

ハイパフォーマンスコンクリートのペースト部分を取り出して、グラウトとしたものである。基本的に上記コンクリートは、骨材のまわりにこのグラウトが充填していると考えている。単位粉体量は800～1000kg/m³であり、300kg/m³程度がポルトランドセメントである。岩盤中への充填を考えているようであるが、プレパックドコンクリートのような使用法（骨材のみ充填し、後からモルタルをグラウトしてコンクリートを形成させる方法）も考えているようである。訪問当日

骨材を満たした容器にグラウトを充填する実験を行っていた。

4.3.3 長期透水試験

ハイパーフォーマンスグラウトで作成した供試体を用いて、長期透水性試験（材令による透水試験係数の変化を測定）を実施している。測定方法はアウトプット法であり、載荷圧力は 20kgf/cm^2 である。閉合系での実験のためアウトプット側にも圧力を載荷することが可能である。透水係数は極めて小さく $10^{-15}\sim 10^{-16}\text{m/s}$ 程度である。上記圧力でこの透水係数を測定するために、細いビューレットを使用し、 0.01mm までの水頭の変化を測定可能とした。長期透水試験を行うと、透水係数は材令とともに小さくなってくる。1～5年程度の測定の範囲では、カルシウムのリーチングによる細孔の増加よりむしろ、炭酸化、あるいは水和による細孔の閉塞の影響の方が大きいようである。

A E C Lがシール材として、高レベル廃棄物処分場にコンクリートを用いるコンセプトを支持する研究成果はここにあることであった。

4.3.4 溶出に関する試験

グラウトからのリーチング研究として、リーチングテストを実施している。セメント硬化体を作成し、粉碎後グラインダーにて、微粉にする。それをSteady状態での試験（水を取り替えないでかき混ぜる）と、Dynamic状態での試験（平衡に達したら水を取り替える）の2種類の方法により、主として、浸漬液の化学分析を行う。

4.3.5 一般透水試験

硬化したセメントペーストを粉碎した後、グラインダーにより微粉とした後、プレス機械により円版状に成型する。この状態で多孔質なセメントペーストの供試体ができる。これを用いて透水試験を実施し、pHの変化、溶液の化学組成の変化、透水係数の変化を長期的に測定する。

P S I の高い水セメント比の供試体によるリーチングテストと同じ考え方であるが、ここでは水セメント比は実際と同じであることが大きなポイントである。

ここでは、ひび割れの自己癒着性の研究も行っている。グラウトあるいは、コンクリート中にひびわれが発生することを考慮して、それがどのように変化する

かの試験を透水試験により行っている。グラウトの硬化体に割裂引張試験により0.01mm程度のひび割れを発生させる。この状態で外側を固定し、アウトプット式の透水試験を実施する。この方法でも、透水係数は時間とともに減少し、ひび割れが生じていない状態の値に近づく。これは、カルシウム／シリカの折出により、ひび割れが充填され、修復されたことを意味するとの説明を受けた。

使用している水はURLの地下水で、 CO_3^{2-} も SO_4^{2-} も含んでいるとのことである。

セメントの透水性について、Nagraがリーティング優先の、かなり保守的な研究・評価を進めているのに対し、AECでは、相当現実的なセメントに期待した研究を行っているとの印象を受けた。

4.3.6 高性能AE減水剤

基本的に低水セメント比、高流動自己充填型コンクリートを考えている、AECLにとって高性能AE減水剤の使用は不可欠なものである。全体に高性能AE減水剤を使用することを前提として話を進めている。

高性能AE減水剤が硬化したセメント中でどのような型で存在するのか調査することは非常に難しいが、高性能AE減水剤を多量に使用した場合の硬化コンクリートを電子顕微鏡で観察すると、減水剤がシリカの上には存在せずにカルシウムの上にのみあることが確認された。また、量は極めて微量であり、少しも問題とならないと考えられている。ベントナイト中に含まれる有機物の方がずっと量が多いとの説明であった。

4.4 まとめ

本調査をコンクリートに関する諸外国の動向としてまとめると次のようになる。

- (1) スイスでは、セメントの種類を選定する際に、硬化したペースト中の細孔構造を調査し、その結果をもとに各人工バリアの部位に合ったセメントを選定している。
- (2) スイスでは、セメントの劣化試験として高水セメント比によってポーラス化したセメントペーストを用いて、リーチングや間隙水の化学的な検討を行っている。
- (3) スイスでは、ガス発生に対してグレーンコンクリート（ポーラスコンクリート）を用いる。地下水による再完水は容易だが、水の流れは少なく、ガス抜きを優先させるコンセプトになっている。
- (4) SFRでは、耐硫酸塩セメントを採用する。これは地下水中に硫酸塩を含むことによる。
- (5) SFRでは、充填材は、高水セメント比のモルタルを、増粘剤で分離抵抗性を増して、自己充填できる状態に改良して使用する。ここでは、モルタル中への有機物の使用をある程度認める。
- (6) SFRでは、セメントとベントナイトの相互作用についての影響は考慮していない。
- (7) AECIでは、コンクリートの耐久性に関して、コンクリートのリーチングによるポーラス化現象に対して、ポアーガ充填される現象が優先するとの実験結果から、コンクリートは長期的に安定であると考えている。
- (8) AECIでは、強度150N/mm²程度の低pH、ハイパーフォーマンスコンクリートの開発に成功した。

5. まとめ及び今後の課題

本年度は、以下のような研究を実施し、その成果を得た。

- ・TRU廃棄物の一つであると考えられる、プロセス濃縮廃液固化体に含まれる硝酸塩に着目し、その化学成分によるセメント硬化体の変質挙動について変質予察試験を行った。試験結果において、硝酸ナトリウム10%溶液中では、セメント中のカルシウムの溶出はほとんど認められなかった。従って、セメント硬化体は、ナトリウム硝酸塩の水溶液中ではほぼ安定であるといえる。
- ・TRU廃棄物処分場の人工バリアの構成として考えられている、セメント系材料とベントナイト系材料の複合系において、セメント硬化体の化学成分がベントナイトの性質に与える影響について文献調査を行った。更に、この現象を実験的に確認する促進試験法として、バッチ法、透水試験法、電気化学的促進法を提案した。
- ・海外における中低レベル、高レベル廃棄物処分へのセメント系材料の適用に関する研究を調査し、スイス、スウェーデン、カナダの研究動向を把握した。

今後は、セメント系材料をTRU廃棄物処分場の人工バリアに適用するという概念をまとめるにあたって、ベントナイトとの相互作用を考慮して、低アルカリセメントに着目した研究が必要と考えられる。セメントの低pH化については、これまでのセメントの特徴（高pH）と逆の機能を要望するものであり、研究事例も少ない。従って、これから、低pHの可能性があるセメントについて、耐溶脱性、耐酸性、および耐アルカリ性について検討する必要がある。

6. 参考文献

2章

- 1)鈴木・西川他：コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究、コンクリート工学論文集、vol1-2 p39-49 (1990)

3章

- 1)Chemical Interaction of Clay Buffer Materials and Concrete, SFR ARBETSRAPPORT, SFR 82-01, Pusch, R, Lulea, march 1982
- 2)Pers. comm. Prof. W. S. Fyfe, Uni. of Western Ontario, Canada
- 3)CHARACTERISATION OF BENTONITE ALTERATION IN REACTED CEMENTE-BENTONITE BLOCKS FROM SWELLING-TEST EXPERIMENTS, A. E. Milodowski, S. J. Kenp, JM. Pearce, British Geological Survey, Nottingham, UK C. R. Hughes, University of Manchester, UK, INTERNER BERICHT 91-33, December 1990
- 4)Micromorphology and Mineralogy of FLY ASH and Lime Stabilized Bentonite, Ray E Ferrell, 1988 Materials Research Society

4章

- 1)Investigating the effects of near-field characteristics on gas and water transport from a L/JLW Repository, R. K. Senger, P. Zuidema M. Hugi, S. Mishra, O. Jaquet, 1994. Corrosion and Gas generation in radioactive waste repositories.
- 2)Modelling of the near-field chemistry of the SMA repository at the Wuppenberg Site, 1994. Fiona B Neall.
- 3)Evaluation of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment, 1992, U. R. Berner, Waste management.
- 4)U. R. Berner, P. S. I; Evolution of pore water chemistry During Degradation of chemistry in a Radioactive Waste Repository Environment, 1992, Waste Management
- 5)SKB, Final Repository for Radioactive Operational waste-SHR