

分置01

TRU廃棄物処分の人工バリア材中の核種移行挙動に関する研究

—概要—

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
☒	J1449 96-002	9.3.11.
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です <small>動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室</small>		

1996年3月

三菱重工業株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合わせ下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

限定資料
PNC ZJ1449 96-002
1996年3月15日

TRU廃棄物の人工バリア材中の核種移行挙動に関する研究

入矢桂史郎^{*1} 久保 博^{*1}
黒木 泰貴^{*1} 玉野 達^{*1}
向井 悟^{*2} 北尾 秀夫^{*2}
石原 義尚^{*2} 土井 基尾^{*2}
坂下 章^{*2} 前田一人^{*2}
根山 敦史^{*3} 白川 敏彦^{*3}
明石 浩一^{*3} 田中由美子^{*3}

要旨

TRU廃棄物処分システムの人工バリア材として想定されるセメント系材料とベントナイトの核種移行にかかる化学的評価を行うために、以下の研究を実施した。

1. 人工バリア材の変質挙動に関する研究として、先ず、各種セメントの特性及びセメント硬化体の化学的性質に関する調査を行い、TRU廃棄物処分場に適したセメント系材料の選定を行った。また、コンクリート間隙水の化学的変遷挙動を解析的にフィードバックできる促進試験法を開発した。さらに、ベントナイトの変質について、pH及び温度による促進試験を実施した結果、ナトリウム型からカルシウム型への転移、C-S-H系化合物の生成が認められた。

2. カルシウム型化ベントナイト中の核種の吸着データを取得するために、以下の研究を実施した。

(1) 高pH、低Ehでの核種の化学形態をブルバー線図に基づいて推定し、雰囲気に依らず安定な核種、種々の酸化状態をとる核種を明らかにした。

(2) カルシウム型化ベントナイトに対するCs、Iの分配係数を、雰囲気制御下においてバッチ法により、測定し、以下のデータを取得した。

① Csの分配係数 : $1.2 \times 10^3 \text{ ml/g}$ カルシウム型化ベントナイトー蒸留水系

8.8 ml/g カルシウム型化ベントナイトー NaNO_3 系

② Iの分配係数 : 4.3 ml/g カルシウム型化ベントナイトー蒸留水系

5.5 ml/g カルシウム型化ベントナイトー NaNO_3 系

(3) 圧縮ベントナイトを用いてH-3, Cs-134, I-131, Np-237の拡散実験を実施し、見かけの拡散係数を求めた。その結果、Ca型とNa型でトリチウムの拡散係数はほぼ同じであった。また、CsとNpの拡散係数は、Na型よりもCa型の方が低めであったが、その差は1桁以内であった。

得られたみかけの拡散係数から推定した核種の分配係数は以下の値となり、Cs及びNpの分配係数はバッチ法で得られた値と異なることが分かった。

① Csの分配係数 : $3.1 \times 10^2 \text{ ml/g}$

② I の分配係数 : ~ 0 ml/g

③ C の分配係数 : 6.0 ml/g

④ Npの分配係数 : $9.9 \times 10^2 \text{ ml/g}$

3. TRU廃棄物の処分システムの挙動のうち、化学反応と物質移行現象を対象として、前年度に改良した解析コード(TRACE-94)について、複数鉱物に関するコンクリート／水相互作用ならびに速度モデルが取り扱えるようコードの改良、改良したコードの数値的な精度を確認するための検証解析、改良したコードの実現象への適用性を確認するための確証解析、及び検証・確証されたコード(TRACE-95)を用いて人工バリアシステムの化学挙動評価を行い、バリアの緩衝性について検討した。

本報告書は、株式会社大林組、三菱重工業株式会社、及びコンピュータソフト開発株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容である。

契約番号：070D0287

事業団担当部課室及び担当者：環境技術開発部地層処分開発室（伊藤 勝）

*1 株式会社大林組

*2 三菱重工業株式会社

*3 コンピュータソフト開発株式会社

COMMERCIAL PROPRIETARY
PNC ZJ1449 96-001
March. 1996

Study on the Nuclides Behavior in the Engineered Barrier for TRU Waste

Keishiro Iriya ^{*1}	Hiroshi Kubo ^{*1}
Yasutaka Kuroki ^{*1}	Itaru Tamano ^{*1}
Satoru Mukai ^{*2}	Hideo Kitao ^{*2}
Yoshinao Ishihara ^{*2}	Motoo Doi ^{*2}
Akira Sakashita ^{*2}	Kazuto Maeda ^{*2}
Atsushi Neyama ^{*3}	Koichi Akashi ^{*3}
Toshihiko Shirakawa ^{*3}	Yumiko Tanaka ^{*3}

Abstract

In this study, the following tasks have been performed in order to evaluate chemical behavior concerning with nuclide behavior in the cementitious materials of the engineering barrier for TRU waste.

1. The following investigations have been done on the optimization of the materials for the engineered barriers.
 - Suitable cementitious materials for the barriers in TRU repository were selected by investigations on the characteristics of several kinds of cements and on the chemical behavior of cement hydrates
 - The accelerating test method has been developed which can be simulated by numerical analysis.
 - Accelerating test on the interaction between cement and bentonite has been done; Transition of Na-type bentonite to Ca-type and formation of C-S-H compounds has been found.
2. The following works have been carried out to obtain sorption data of nuclides in Ca-type bentonite.
 - (1) Chemical forms of nuclides at high pH and low Eh were estimated from Pourbaix diagrams. Nuclides that are stable in any atmosphere or change oxidation state, were revealed.
 - (2) Under reducing atmosphere condition, distribution coefficients Kd of Cs and I for Ca-type bentonite were measured by batch method.
 - ① Kd for Cs : $1.2 \times 10^3 \text{ ml/g}$ Ca-type bentonite-water system
: 8.8 ml/g Ca-type bentonite- NaNO_3 system
 - ② Kd for I : 4.3 ml/g Ca-type bentonite-water system
5.5 ml/g Ca-type bentonite- NaNO_3 system

(3) Apparent diffusion coefficients of H-3, Cs-134 and I-131 in compacted bentonite were measured by In-diffusion experiment. Distribution coefficients of the nuclides estimated from these diffusion coefficients were following values. From these values, it was cleared that distribution coefficient of Cs was different from that measured by batch method.

①Kd for Cs : $2.3 \times 10^2 \text{ mL/g}$

②Kd for I : 0.5 mL/g

3. The following tasks have performed in order to take in consideration of coupling of transport and geochemical for performance assessment of engineered barrier system for TRU waste isolation.

- We have modified coupling code (TRACE-94) in order to calculate on concreat/waster interaction and kinetics of dissolution with respect to some minerals for function of geochemical module.
- We have analized on verification to confirm accuracy and algorism for modification code.
- We have done validation analysis to confirm applicability for phenomenon of this code.
- We have evaluated on chemical characteristics for engineered barrier system using TRACE-95. And it is analized buffering effect of concreat barrier system.

Work performed by Obayashi Corporation, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., and Computer Software Development Co., Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Waste Technology Development Division, Geological Isolation Section,
Masaru Itoh

*1 Obayashi Corporation

*2 Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

*3 Computer Software Development Co., Ltd.

目 次	頁
和 文 要 旨.....	i
英 文 要 旨.....	iii
目 次.....	v
図・表・写真目次.....	vii
 1. まえがき.....	 1
 2. 人工バリア材の変質挙動に関する研究.....	 2
2.1 処分システムに用いるべき人工バリア材の検討.....	2
2.1.1 各種セメントの概要及びセメント硬化体の性質に関する調査.....	2
2.1.2 混和剤の種類と性質.....	20
2.1.3 TRU廃棄物処分場に用いるべきセメント系材料の検討.....	25
2.2 セメント系材料の変質試験.....	30
2.2.1 試験方法.....	30
2.2.2 試験結果.....	32
2.2.3 考察.....	35
2.2.4 まとめ.....	35
2.3 ベントナイトの変質試験.....	36
2.3.1 試験ケースと使用材料.....	36
2.3.2 試験方法と分析項目.....	38
2.3.3 試験結果と考察.....	39
2.3.4 まとめ.....	41
 3. 人工バリア材中の核種移行挙動に関する研究.....	 46
3.1 想定される処分環境条件における核種の化学形態の推定及び整理.....	46
3.1.1 核種の化学形態に関する文献調査.....	46
3.1.2 核種の化学形態の整理.....	46

3. 2 硝酸塩共存下におけるベントナイトへの核種の吸着試験	46
3. 2. 1 試験方法	47
3. 2. 2 試験結果及び評価	47
3. 3 圧縮成型したベントナイト中での分配係数の予察的測定	49
3. 3. 1 試験方法	49
3. 3. 2 試験結果及び評価	49
4. 地球化学－物質移行連成解析に関する研究	55
4. 1 物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良	55
4. 2 改良した解析コードの検証・確証	58
4. 3 人工バリアシステムの化学挙動の評価	59
5. あとがき	66
6. 謝辞	69
7. 参考文献	70

表 目 次

	頁
表2.1.1 セメント中の主要化合物量	6
表2.1.2 セメントの化学分析結果（単位：%）	7
表2.1.3 セメントの物理試験結果	8
表2.1.4 各種セメントの主な用途	9
表2.1.5 各種セメントの凝結試験結果	10
表2.1.6 各種セメント化合物の強度発現に及ぼす影響	11
表2.1.7 各種セメントモルタルの圧縮強度試験結果	14
表2.1.8 スラグ及びフライアッシュの反応率	15
表2.1.9 水和した各種セメントの性質の比較一覧	19
表2.1.10 高性能A-E減水剤一覧表	23
表2.1.11 サンフロー社製高性能A-E減水剤	24
表2.1.12 土木構造物で考慮する主な劣化パターン	27
表2.1.13 コンクリートの種類毎の適用	28
表2.1.14 処分場に要求されるコンクリートの仕様	29
表2.2.1 試験ケース	32
表2.2.2 粉末X線回折測定により認められた水和物の一覧表	32
表2.2.3 示差熱による定量結果	33
表2.2.4 試料の化学分析	34
表2.2.5 試料中のC-S-Hのモル比及び含有量	35
表2.3.1 試験ケース	37
表2.3.2 使用材料	37
表2.3.3 試験データ一覧（養生30日）	42
表2.3.4 試験データ一覧（養生90日）	43
表2.3.5 試験データ一覧（養生150日）	44
表2.3.6 試験データ一覧（No.4 養生7, 14, 30日）	45
表3.2-1 カルシウム型化ベントナイトに対する核種の分配係数	51
表3.3-1 みかけの拡散係数から推定した分配係数	52

図 目 次

	頁
図2.1.1 普通セメントの水和過程·····	11
図2.1.2 凝結に及ぼす生成水和物の役割を示す模式図·····	11
図2.1.3 普通セメントの水和の進行によるセメントペースト組成の変化·····	12
図2.1.4 各種セメントペーストの結合水量及び水酸化カルシウム量·····	13
図2.1.5 スラグ及びフライアッシュ混合モルタルの水和機構·····	15
図2.1.6 セメント硬化体の細孔組織の模式図·····	16
図2.1.7 各種セメントを使用したモルタル及びコンクリートの空隙量·····	16
図2.2.1 リーチングテスト（バッチ法）·····	30
図2.2.2 リーチングテスト（カラム法）·····	31
図2.3.1 試験フロー·····	38
図3.3-1 Ca型化とNa型ベントナイト中の核種の拡散係数の比較·····	53
図3.3-2 Ca型化ベントナイトに対する核種の分配係数と固液比の関係·····	54
図4-1 複数領域機能の追加にともなうベンチマーク解析結果（拡散／2領域）··	60
図4-2 Bernerモデルを用いた解析結果·····	61
図4-3 Bernerモデルを用いた解析結果·····	61
図4-4 Bernerモデルを用いた解析結果·····	62
図4-5 TRACE-95ベンチマーク解析結果·····	63
図4-6 Bernerモデルによる溶液交換試験解析結果（確証解析）·····	64
図4-7 Bernerモデルによる溶液交換試験解析結果·····	65

1. まえがき

T R U核種を含む廃棄物（以下、T R U廃棄物と称す）の処分は、高放射性廃棄物と同様に地層処分になる公算が大きい。地層処分では、廃棄体の周囲にバリア材としてセメント系の材料、及びベントナイトを使用することが予想される。しかしながら、長期の埋設期間を想定すると、人工バリア材料が変質し、核種移行挙動への影響が生じる可能性がある。

そこで、本研究では、T R U廃棄物の処分システムに想定される人工バリア材の変質挙動及び核種移行挙動について実験的にデータを取得すると共にバリア材個別の性能を評価する。また、これらの結果を基に人工バリアシステム中の物質移行と地球化学的反応とを連成させたモデルの開発を行い、核種の移行に係わる人工バリアシステムの性能評価を実施する。

2.1 処分システムに用いるべき人工バリア材の検討

コンクリートはセメント、水、骨材、混和剤などから構成される。ここでは、セメント（混和材を含む）、配合（水セメント比）、混和剤について、処分場の各部位のコンクリートに求められる性能と対比させて、どのようなセメント、コンクリートが望ましいかをまとめた。また、セメントの調査と並行して、有機混和剤の種類、標準添加量、分子量、有機配位子の種類等を調査し、整理する。さらに、文献調査を実施して、有機系混和剤を使用した場合の溶解、移行についての知見をまとめた。

2.1.1 各種セメントの概要及びセメント硬化体の性質に関する調査

今回の調査では、セメント（混和材を含む）についての性質に関して、主に化学的観点から調査することを目的とした。

(a) 調査セメントの種類

以下に示すセメントについて調査を行った。

① ポルトランドセメント

- ・ 普通セメント
- ・ 早強セメント
- ・ 超早強セメント
- ・ 中庸熱セメント
- ・ 耐硫酸塩セメント

② 混合セメント

- ・ スラグ混合セメント
- ・ フライアッシュ混合セメント
- ・ スラグ、フライアッシュ混合セメント

③ 特殊セメント

- ・ ビーライトセメント
- ・ GRCセメント（低pH）

(b) 調査項目

調査項目については、以下の通りである。

① 各種セメントの概要

各種セメントの性質の概要を、主にそれぞれの化学成分、鉱物組成等の違いの観点から、その特徴及び用途等について報告した。

② 各種セメント硬化体の性質

各種セメント硬化体の性質の概要を、

- ・ 強度発現
- ・ 化学耐久性
- ・ 空隙構造
- ・ 空隙水組成

等の観点から報告した。

(1) 各種セメントの概要

(a) ポルトランドセメント

・ 普通セメント

特長：一般の土木・建築工事をはじめ、あらゆる種類のコンクリート工事に全国各地で使用されている、最も汎用性の高いセメントである。左官用モルタルとしても使われる。

用途：一般建築工事、一般土木工事、コンクリート製品、吹付けコンクリート、打放しコンクリート

・ 早強セメント

特長：普通セメントと比べて、水和速度の大きいC₃Sを多くしC₂Sを少なくするとともに、微粉碎して粉末度（セメント粒子の細かさ）を高めたセメントで、水和は速やかで短期間に高い強度を発現することができ、長期強度も大きいセメントである。緊急工事用、寒冷期の工事用、コンクリート製品用などに使用される。その他、乾燥収縮が小さい、低温時においても強度の発現が大きい、蒸気養生特性が優れている、水密性、耐久性が大きいといった特長がある。

用途：寒中コンクリート、凍結融解作用を受けるコンクリート、高強度コンクリート、高耐久性コンクリート、プレストレストコンクリート、各種コンクリート製品

・ 超早強セメント

特長：早強セメントよりも、さらに短期間で強度を発現するセメントである。すなわち、早強セメントよりもさらにC₃Sを多く、C₂Sを少なくし、粉末度についてもいっそう微細化したものである。緊急補修用やセメント二次製品製造などに利用できるセメントだが、残念ながら現在はあまり使用されていない。製造コストがかかり価格が高いため、一般構造用として多量に使用されるまでに至っていないものと思われる。また、C₃Sの増加に伴う水和熱の増大が、大きな欠点となっている。

用途：緊急工事、コンクリート二次製品

・ 中庸熱セメント

特長：水和熱を低くするために、C₃SとC₃Aの含有量をできる限り減らし、その代わりに長期強度を発現するC₂Sを多くしたセメントで、急激な水和発熱を抑え長期強度に優れたセメントである。また、高温での強度発現が優れている、乾燥収縮が小さい、硫酸塩に対する抵抗性が大きいなどの特長がある。ダムや大規模な橋脚基礎工事などに適する。短期強度が普通セメントに比べると低いという欠点はあるが、硬化してしまえば、もっとも優れたコンクリートになるセメントといえるだろう。

用途：LNG地下タンクの側壁・底盤等のコンクリート、重力式・RCRD等のダム用コンクリート、原子力発電所施設等のコンクリート、地下構造物などのコンクリート、建築構造物の壁状部材・地下梁・基礎フーチング・ベースマット等のコンクリート、舗装用コンクリート

- ・ 耐硫酸塩セメント

特長：セメント中のC₃Aは、硫酸塩に対する抵抗性が弱いため、その含有量を極力少なく（中庸熱セメントよりもさらに少なく）し、その代わりに耐硫酸塩抵抗の大きいといわれるC₄AFを中庸熱セメント以上に増やしたセメントが耐硫酸塩セメントである。硫酸塩は海水中、土壤および地下水中に含まれていることもあるが、日本では外国に比べるとその含有量は少なく、生産は多くは海外向けである。しかし、近年、海洋開発や地熱エネルギーの利用等の開発や実用が進むにつれ、化学抵抗性のあるセメントやコンクリートの需要が高まっている。

(b) 混合セメント

- ・ スラグ混合セメント

特長：水を用いて急冷した高炉スラグを微粉碎した粉末とセメントを混合して製造したもののがスラグ混合セメントである。混合する高炉スラグの量によって、A種（5%を越え30%以下）、B種（30%を越え60%以下）、C種（60%を越え70%以下）の3種類のスラグ混合セメントがつくられている。高炉スラグとは、銑鉄製造のさいに溶鉱炉（高炉）で副産される非金属の溶融鉱物で、単独では水と反応して硬化する性質をもたないが、セメントと接触すると刺激され、水と反応して硬化する性質に変わる。その成分はセメント同様、おもにSiO₂、Al₂O₃、CaOの3成分からなる¹⁾。

一般に、スラグ混合セメントは、短期強度は普通セメントに比べると低いが、長期強度の増進が大きい。それは、高炉スラグの水和反応が遅いためである。また、化学抵抗性に優れていることから、アルカリ骨材反応の抑制効果や下水、海水に対する耐触性に優れている。その他、水和反応によってできた組織が緻密であり透水が少ない、凝結・硬化がやや遅いといった特長がある。

用途：一般土木工事、一般建築工事、ダム・橋梁・地中梁等のマスコンクリート、河川・港湾・上下水道工事、道路・トンネル・鉄道工事

- ・ フライアッシュ混合セメント

特長：普通セメントにフライアッシュを配合したセメントがフライアッシュ混合セメントである。混合するフライアッシュの量によって、A種（5%を越え10%以下）、B種（10%を越え20%以下）、C種（20%を越え30%以下）の3種類のフライアッシュ混合セメントがある。フライアッシュとは、火力発電所のボイラー排ガス中から集塵機で捕集した石炭灰の微粉である。きわめて微細で球形をした灰で、未燃焼の炭素が残っていないものが、混合材としては良質なフライアッシュということができる²⁾。

良質なフライアッシュを混合したフライアッシュ混合セメントは、比較的少ない練り混ぜ水量で流動性が良く、打ち込みやすいコンクリートをつくることができる。フライアッシュは単独では硬化性をもたないが、可溶性のSiO₂を多く含むため、C₃S、C₂Sから遊離した水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)とポゾラン反応をおこし

不溶性の水和物を生成する。この水和生成物が組織を密にするため乾燥収縮、透水性が小さく、化学抵抗性が大きい。その他、長期強度が大きい、水和熱が低い、凝結、硬化がやや遅いといった特長がある。

用途：一般土木工事、一般建築工事、ダム・橋梁・地中梁等のマスコンクリート、河川・港湾・上下水道工事、道路・トンネル・鉄道工事、打放しコンクリート、グラウト工事

- ・ スラグ、フライアッシュ混合セメント

特長：中庸熱セメントを基材とし、高炉スラグ微粉末及びフライアッシュを混合した、三成分系の混合セメントである。セメントの水和熱によるコンクリートのひび割れを解決することを目的としてつくられた超低発熱性のマスコンクリート用セメントである。低発熱でも長期強度が大きい、化学抵抗性が大きい、乾燥収縮が小さい、耐久性に優れているといった特長をもつ。

用途：長大橋の橋脚、橋台、アンカレイジ等のコンクリート、超壁厚大深度地中連続壁等のコンクリート、大容量地下タンクの側壁および底盤コンクリート、重力式・R C D等のダム用コンクリート、建築構造物の壁状部材・地中梁・基礎フーチング・ベースマット等のコンクリート

(c) 特殊セメント

- ・ ビーライトセメント

特長：セメントの構成化合物のうち水和発熱が小さく、長期強度発現性に優れるビーライト(C_2S)の比率を増加させるとともに、その他の化合物の構成比率を最適化したセメントである。混合材を全く使用せずに低発熱化を実現したセメントである。セメントの主要化合物である C_2S の水和が長期材齢まで継続的に進行するので、長期にわたり強度が増進し、高強度を発現する。また、混和剤を吸収しやすい C_3A や C_4AF の含有量が少ないため、高性能AE減水剤の効果が最大限発揮され低水セメント比で高強度を発現させることができる。

さらに、セメント中に含有されるアルカリ量が少ないため、アルカリ骨材反応を抑制する上で効果がある。また、 C_3A の含有量が少ないとことなどから、耐海水性や耐硫酸塩性に優れる。

その他、高炉スラグやフライアッシュなどの混合材を含まないので、セメントの水和によって生成する $Ca(OH)_2$ が混合材との反応によって消費されず、混合セメントに比べ中性化の進行を著しく遅延することができる。

用途：建築構造物の壁状部材・地中梁・基礎フーチング・ベースマット等のコンクリート、L N G 地下タンクの側壁・底盤などのコンクリート、大深度地中連続壁等のコンクリート、超高層鉄筋コンクリート構造物の柱・梁などの高強度コンクリート、河川・港湾構造物のコンクリート、R C D 工法などのダム用コンクリート

・ G R C (Glassfiber Reinforced Concrete)セメント (低 pH)

特長：セメントの主要化合物であるC₃S、C₂Sを使用し、水和によって生成するCa(OH)₂を全て消費できるようにアーウィン(3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄)、石膏および高炉スラグを混合した低アルカリ性・低収縮性の特殊セメントである。硬化体中にCa(OH)₂が存在せず、硬化体の水酸イオン(OH⁻イオン)濃度が小さい(pH;約12)特長がある。Ca(OH)₂を生成しないため、塩素イオンの浸透を防ぐ効果がある。

このセメントにより、耐久性に優れたG R C(ガラス繊維補強コンクリート)製品の製造を実現した。低アルカリ性のためガラス繊維経年劣化が著しく少なく、補強効果が長期間持続する、乾燥収縮が少なく、寸法安定性が良い、有機塗料の付着性が良いといった特長がある。

用途：建築分野－大型カーテンウォール、内壁材、天井材、床材

土木分野－防音壁、永久型枠、トンネル内装材、側溝ケーブルダクト

表2.1.1 セメント中の主要化合物量^{22), 33)}

	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ A F (%)
普通セメント	50	25	9	9
早強セメント	65	11	8	8
超早強セメント	68	6	8	8
中庸熱セメント	42	36	3	12
耐硫酸塩セメント	63	15	1	15
スラグ混合セメント	—	—	—	—
フライアッシュ混合セメント	—	—	—	—
スラグ、フライアッシュ混合セメント	—	—	—	—
ビーライトセメント	29	55	2	8
G R Cセメント(低pH)	—	—	—	—

* : 合計が100%にならないのは、石膏、MgO、Na₂O、K₂Oその他微量成分を加算していないためである。

表2.1.2 セメントの化学分析結果（単位：%）^{1), 2), 3), 4), 5)}

	ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Cl	
普通セメント	0.6	0.1	22.1	5.0	3.0	63.8	1.6	2.0	0.35	0.54	0.11	0.12	0.005	
早強セメント	0.9	0.1	20.8	4.5	2.8	64.9	1.5	2.8	0.24	0.35	0.11	0.10	0.003	
超早強セメント	0.9	0.1	20.5	5.2	2.7	64.5	1.9	3.9	—	—	—	—	—	
中庸熱セメント	0.6	0.2	28.3	3.9	3.9	63.6	1.3	1.9	0.24	0.42	0.06	0.08	0.002	
耐硫酸塩セメント	0.7	0.2	22.4	3.4	4.4	65.0	1.0	1.8	0.12	0.21	0.06	0.13	0.005	
スラグ混合セメント	A種 B種 C種	1.1 0.7 0.9	0.2 0.2 0.1	24.0 26.0 29.4	7.4 8.4 11.1	2.3 2.1 1.2	57.9 54.8 48.6	2.9 3.4 4.2	2.3 2.0 2.0	0.24 0.30 0.24	0.28 0.42 0.27	0.04 0.42 0.02	0.28 0.35 0.49	0.005 0.005 0.015
フライアッシュ混合セメント	A種 B種	0.7 0.9	6.1 11.9	21.1 20.0	5.3 4.8	2.9 2.7	59.9 54.6	1.1 1.6	1.7 1.9	— 0.35	— 0.40	— 0.11	— 0.11	— 0.003
スラグ、フライアッシュ混合セメント		1.5	21.7	22.5	8.8	1.4	35.1	4.4	2.9	0.12	0.28	—	—	0.010
ビーライトセメント		0.8	—	—	—	—	—	0.8	2.2	—	—	—	—	0.003
GRCセメント(低pH)	—	—	23.0	11.0	1.0	48.0	—	9.0	—	—	—	—	—	—

表2.1.3 セメントの物理試験結果^{1), 3), 4), 5)}

	比重	比表面積 (cm ² /g)	
普通セメント	3.16	3330	
早強セメント	3.14	4450	
超早強セメント	3.14	5560	
中庸熱セメント	3.20	3110	
耐硫酸塩セメント	3.19	3500	
スラグ混合セメント	A種 B種 C種	3.08 3.05 2.96	3910 3910 3660
フライアッシュ混合セメント	A種 B種	3.07 2.97	3200 3360
スラグ、フライアッシュ混合セメント		2.76	5470
ビーライトセメント		3.22	3380
G R Cセメント(低pH)		2.96	4700

表2.1.4 各種セメントの主な用途⁶⁾

セメントの種類		普通	早強	超早強	中庸熱	耐硫酸塩	スラグ 混合	フライアッシュ 混合	スラグ、フライアッシュ 混合	ヒートライト	G R C
建築工事用	基礎 躯体 内外装 超高層 R C 造 原子力発電所施設	○ ◎ ◎ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○		◎ ○	○ ○		○ ○	○
地盤改良・汚泥廃棄物固化用		○				○	○				
注入工事用		○	○	○			○	○			
吹付コンクリート用		○					○				
舗装工事用（空港、高速道路、R C C P）		○	○	○	○		○	○			
海洋港湾水理構造用		○			○	○	◎	○		○	
高流动コンクリート用		○					○			○	
マスコンクリート用	一般 大型橋梁下部構造物 R C D ダム 地下連続壁、L N G 地下容器 高強度地下連続壁				○		○	○	◎ ○ ○ ○ ○	◎ ○ ○ ○ ○	
コンクリート製品	建築用 土木用 カーテンウォール	○ ◎ ○	○ ○ ○	○ ○ ○			○			○ ○ ○	

(2) 各種セメント硬化体の性質

(a) セメントの化学反応と水和生成物

セメントと水を練り混ぜたものをペーストと呼ぶが、このペーストが練り混ぜ後、セメントと水との水和が進むにつれ、ペーストの流動性や可塑性を失い始め、固化（ここではペーストが小さな力では変形しない状態のこと）する。この固化に至るまでの状態にあるものをフレッシュセメントペーストという。

この固化に至るまでの期間では、運搬、成形、打設などの工程を行えるため、この期間を可使時間と呼ぶことも出来る。

フレッシュセメントペースト（モルタル、コンクリート）の性質には、ワーカビリティー（作業性）、コンシステンシー（軟らかさ）、プラスティシティー（粘性）等の用語が使われている。

今回の調査では、特にセメントペーストに関するという観点から、コンシステンシーを調べる手段の1つである凝結試験結果をもとに、各種セメントの比較を行う。

セメントペーストの水和が進み固化するに至る現象を「凝結」というが、この凝結までの時間を測定する方法が、JIS R 5201に規定されている。この方法は、セメントペースト中に針を降下させ、針の貫入度合がペーストが固化した結果として所定の状態になるまでの時間を測り、これを凝結時間として表すものである。

表2.1.5に各種セメントの凝結試験結果を示す。

表2.1.5 各種セメントの凝結試験結果

セメントの種類	凝結		
	水量	始発時間 (h-m)	終結時間 (h-m)
普通セメント	27.7	2-26	3-28
早強セメント	30.0	1-56	2-52
超早強セメント	-	-	-
中庸熱セメント	27.2	3-02	4-15
耐硫酸塩セメント	-	-	-
スラグセメント(B種)	28.9	2-54	4-16
フライアッシュセメント(B種)	27.7	2-57	4-18
スラグ、フライアッシュ混合セメント	30.2	5-17	7-20
ビーライトセメント	27.5	2-40	3-50
GRCセメント	-	-	-

この各種セメントの違いによる、凝結時間の違いの理由について、主に化学的な側面から報告する。

普通セメントの水和過程を図2.1.1に示す。セメントが水と接した直後に短時間の急激な発熱があり（水和の第1段階）、発熱速度の小さい期間がそれに続く（第2段階）。数時間後には反応が再び活発になり、発熱速度は急速に上昇してピークに達し（第3段階）、その後次第に低下し（第4段階）、ついにはわずかな発熱が継続するだけになる（第5段階）。ここでは、第2、3及び4段階をそれぞれ「誘導期」、「加速期」及び「減速期」と呼ぶ。

普通セメント中の各種セメント化合物の強度発現に及ぼす影響を表2.1.6に示す。

表2.1.6 各種セメント化合物の強度発現に及ぼす影響

性質	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
強度発現 短期	大	小	大	小
長期	大	大	小	小

この表のように、短期の強度発現に影響を及ぼす大きな化合物は C_3S 及び C_3A である。つまりこの2つの化合物が、短期での水和反応を大きく支配している。この2つの化合物の水和が凝結に及ぼす役割を示す模式図を図2.1.2に示す。

凝結の始発は、加速期の始めの時期に対応するといわれている。つまり、 C_3A の活発な水和が始まる時期である。

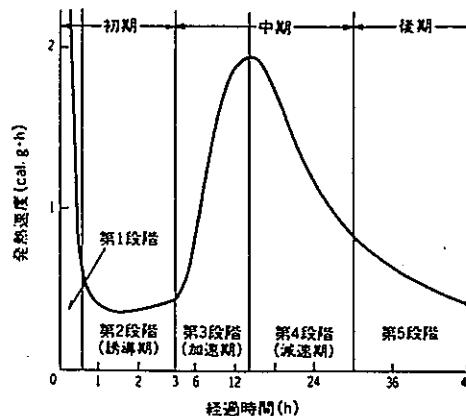


図2.1.1 普通セメントの水和過程

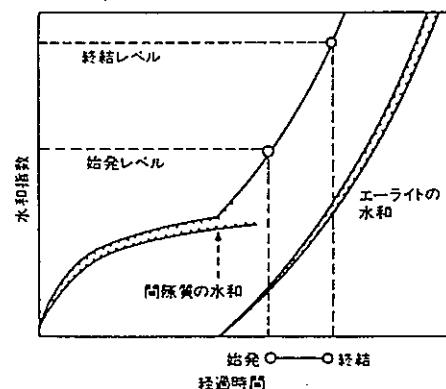


図2.1.2 凝結に及ぼす生成水和物の役割を示す模式図

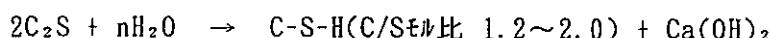
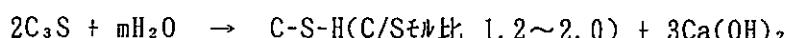
セメントの早期の水和は、セメントの粉末度が大きいほど、 C_3S の割合が多いほど活発になる。そのため、普通セメントと比較して早強セメント及び超早強セメントのほうが、水和は活発になり、その結果凝結時間は早くなるのである。逆に、 C_3S の割合の少ない中庸熟セメント及び耐硫酸塩セメントでは、凝結時間は遅くなる。

また、 C_2S は、表2.1.6に示すように C_3S と比べて、短期では水和はそれほど進まず、そのため、 C_3S の割合が少なく C_2S が多いビーライトセメントでは、凝結時間はやや遅くなる。

スラグ、フライアッシュといった混合材を混合したセメントでは、混合材の効果・影響を考慮しなければならない。一般的には、スラグ及びフライアッシュを混合したセメントは、図-1で示した後期の水和は促進するが、初期及び中期の水和を遅延する。そのため、凝結時間は、普通セメントと比較して遅くなり、始発と終結の時間の差も大きくなる。この傾向は、混合材の添加割合が多くなるほど大きくなる。

普通セメントの水和の進行によるセメントペーストの組成の変化を図2.1.3に示す。セメントの水和の進行に伴い、カルシウムシリケート水和物($C-S-H$)及び水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)等が水和生成物として生成されるが、同時に水が占めていた部分の比較的大きな空隙は減少し、水和物内や水和物間の微少な空隙ができる。つまり、全体的な傾向では、水和の進行に伴って、セメントペースト中の全空隙量は、減少する。

上記に示したように、主なセメント水和物は、カルシウムシリケート水和物及び水酸化カルシウムである。これらは、セメント化合物の C_3S 及び C_2S からなり、水和による最終的な生成反応は以下の通りである。



$C-S-H$ は、 CaO 、 SiO_2 及び H_2O の比率が一定でない結晶性の乏しい水和物である。この水和物の形状は、材齢の進行に伴い異なる。水和開始後約3時間以内の初期に C_3S の表層で生成する $C-S-H$ は、準安定な空隙の多い網状もしくは繊維状ものであるが、 C_3S の水和が活発になった後には、等寸法状の $C-S-H$ となり、また空隙を埋めるかのように緻密な $C-S-H$ も生成する。 $C-S-H$ の大きさは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

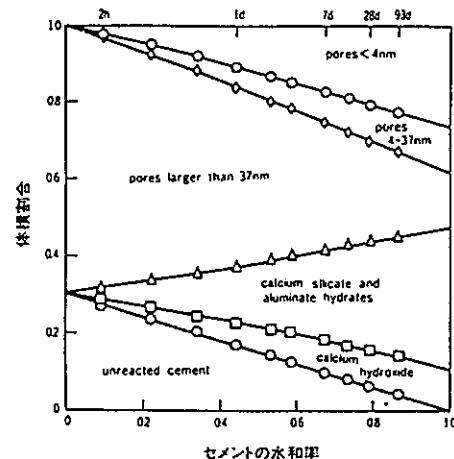


図2.1.3 普通セメントの水和の進行によるセメントペースト組成の変化 ($W/C=0.71$)

水酸化カルシウムは、 C_3S の水和が活発になった後に生成し、充分に水和した普通セメントのペーストでは、全水和物の約25%生成する。上記の式のように、 C_2S からよりも C_3S からのほうが生成する水酸化カルシウムの量は多くなる。

硬化したセメントペースト中の水酸化カルシウムは、そのペーストのpHに大きく影響する。一般的にペースト中に水酸化カルシウムが存在している場合、pHは12以上となる。

早強セメント及び超早強セメントは、普通セメントと比較して C_3S の割合が多いため、生成する水酸化カルシウムの量はやや多くなる。また、中庸熱セメントは、 C_2S の割合が多くなるので、生成する水酸化カルシウムの量はやや少なくなり、ビーライトセメントではさらに少なくなる。

図2.1.4に普通セメント、スラグ混合セメント及びフライアッシュセメントを使用したセメントペーストの結合水量及び水酸化カルシウム量を示す。

スラグ及びフライアッシュを混合したセメントでは、第一にセメント量が少なくなるために生成する水酸化カルシウムの量は少なくなり、また、スラグ水和物もしくはフライアッシュとの反応により消費されるため、さらに少なくなる。水酸化カルシウムとスラグ水和物もしくはフライアッシュとの反応は、一般的にスラグ水和物で材齢7日以降に、フライアッシュで28日以降に起こり始める。

この反応は、ポゾラン反応と呼ばれ、主にC-S-Hを生成し、その結果ペースト組織を更に緻密にさせる。しかし、この反応が始まるまでの初期材齢では、水和の進行が遅いため、普通セメントと比較して透気性や透水性が悪くなる。

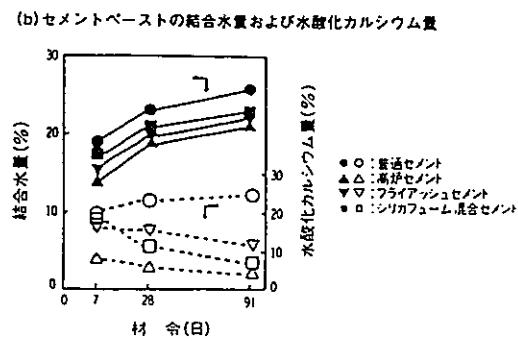


図2.1.4 各種セメントペーストの結合水量及び水酸化カルシウム量

(b) セメント硬化体の物理的性質

セメントの水和が充分に進み、凝結を経て強度発現するほど硬化した場合の各種セメントペーストの強度及び空隙構造について、比較を行う。

① 強度

表2.1.7に各種セメントモルタルの圧縮強度試験結果を示す。

表-2.1.7 各種セメントモルタルの圧縮強度試験結果

セメントの種類	圧縮強度 (N/mm ²)				
	1日	3日	7日	28日	91日
普通セメント	—	15.59	25.69	41.78	—
早強セメント	15.98	28.64	38.64	48.54	—
超早強セメント	—	—	—	—	—
中庸熱セメント	—	11.57	16.67	34.91	—
耐硫酸塩セメント	—	—	—	—	—
スラグセメント(B種)	—	12.55	21.57	42.95	—
フライアッシュセメント(B種)	—	12.94	21.87	35.70	—
スラグ、フライアッシュ混合セメント	—	8.04	16.38	29.81	38.74
ビーライトセメント	—	7.45	11.28	31.58	59.72
GRCセメント	—	—	—	—	—

モルタル作製条件はJIS R 5201による

セメントペーストの強度増進に寄与するセメント化合物は、C₃S及びC₂Sである。C₃Sは、水和速度が大きいため短期から強度発現に寄与するが、C₂Sは、水和速度が小さいため短期よりも長期での強度発現に寄与する。

そのため、セメント化合物のC₃S及びC₂Sの割合の違いが、各種セメントの強度の増進の度合いを大きく支配する。つまり、C₃Sの割合が多くなるほど短期からの強度発現が大きくなる。

普通セメントと比較して早強セメントは、C₃Sの割合が多いため短期からの強度発現が大きく、超早強セメントでは、更にこの傾向が大きい。また、中庸熱セメントは、C₃Sの割合が少なくC₂Sの割合が多くなるため、短期の強度発現は小さく、材齢28日以降の長期からの強度増進が大きくなる。C₂Sの割合が50%以上となるビーライトセメントでは、短期での強度発現が小さくなる傾向はさらに著しくなる。

スラグ及びフライアッシュを添加したセメントの水和機構について、以下に述べる。

図2.1.5にスラグ及びフライアッシュ混合モルタルの水和機構を示す。

スラグは、水と反応して硬化する性質をもっていないが、セメントと接触すると、そのアルカリに刺激され、水と反応して硬化する性質をもっている。この反応は、比較的短期より始まり、セメント水和物の1つである水酸化カルシウムを消費して新たなカルシウムシリケート水和物を生成する。そのため、水和したペースト組織は緻密になる傾向がある。

スラグ混合セメントのモルタルの強度は、材齢28日までの短期では普通セメントよりも低く、その傾向はスラグ混合量が多くなるほど大きくなる。しかし長期材齢からの強度増進は、スラグの反応がさらに進むため大きくなり、材齢6ヶ月以降では普通セメントよりも強度が大きくなることもある。

フライアッシュは、水と反応して硬化する性質をもっていないが、フライアッシュ中のシリカ分とセメントが水和する際に生成される水酸化カルシウムとが反応して硬化する。この反応を、一般的にポゾラン反応という。フライアッシュのポゾラン反応は、比較的おそく、そのためフライアッシュ混合セメントのモルタルの強度の増進は、スラグ混合セメントよりも遅くなる。

表2.1.8にスラグ及びフライアッシュの反応率を示す。

表2.1.8 スラグ及びフライアッシュの反応率

材 齢	1 日	2 8 日	9 1 日
スラグ40%混合セメント	10~20	30~40	50~60
フライアッシュ40%混合セメント	1~2	5~10	15~20

(単位：%)

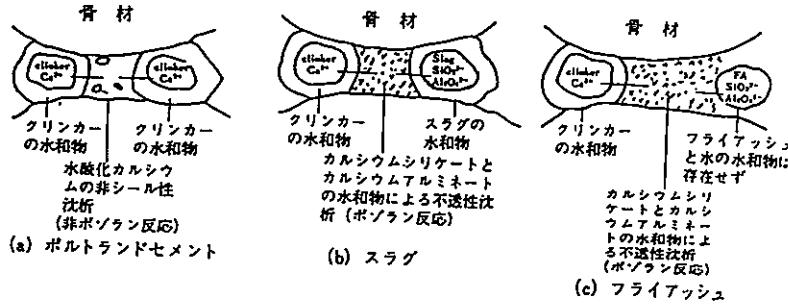


図2.1.5 スラグ及びフライアッシュ混合モルタルの水和機構

② 空隙構造

セメント硬化体の細孔組織の模式図を図2.1.6に示す。水和反応により水和前のセメント粒子の表面を境に外部・内部に水和物が生成し、未水和のセメント部分及び水の部分は水和の進行と共に減少する。そのため、セメントの水和率の増加（水和が進行する）に従い細孔径の大きな空隙は、減少し、細孔径の小さな空隙が増加する。これは、セメント水和物により大きな空隙が分断されることによるもので、セメント硬化体の細孔径分布が水和物に依存することを示している。

図2.1.7に普通セメント、スラグセメント、フライアッシュセメントを使用したモルタル及びコンクリートの空隙量を示す。

スラグ及びフライアッシュを混合したセメントでは、スラグ水和物で材齢7日以降に、フライアッシュで28日以降に主に起り始めるポゾラン反応により、ペースト組織を更に緻密にさせる。この反応により普通セメントと比較して、空隙率の減少により長期材齢で考えた場合、硬化体の透気性や透水性が向上することになる。

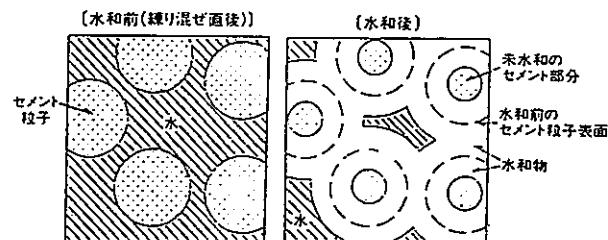


図2.1.6 セメント硬化体の細孔組織の模式図

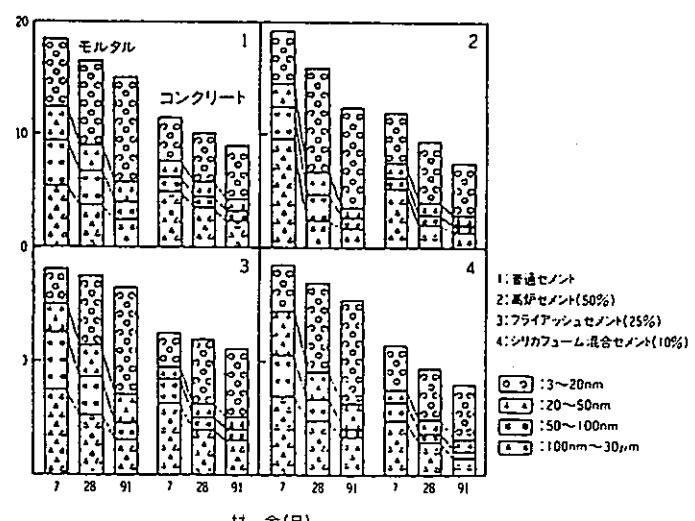


図2.1.7 各種セメントを使用したモルタル
及びコンクリートの空隙量
(水／結合材比 = 0.5)

(c) セメント硬化体の化学的性質

硬化したセメントペーストの化学的性質は、主にその水和生成物及び組織の空隙の状態等に支配される。ここでは、硬化した各種セメントペーストの化学耐久性及び空隙水組成等について述べる。

① 化学的耐久性

各種セメントペーストの化学的耐久性を、化学抵抗性、中性化等の観点から報告する。

セメント中の化合物のうちC₃Aは、化学抵抗性が小さい。その大きな理由としては、C₃Aより生成する水和物の1つであるカルシウムアルミネート水和物(3CaO·Al₂O₃·6H₂O等)が、硫酸塩と反応して、膨張を引き起こすエトリンガイト(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)を生成させるためである。耐硫酸塩セメントは、そのためにC₃Aの割合を低下させたものである。

スラグ及びフライアッシュを混合したセメントでは、セメントの割合が少なくなるため、またポゾラン反応によりペースト組織が緻密化するために、化学抵抗性が向上する。

セメントペーストのpHは、主にペースト中の水酸化カルシウムの割合によって支配される。しかし、水酸化カルシウムの溶解度は、常温で100gの水に対し約0.1gと小さいため、ペースト中の液相に飽和させる程度の水酸化カルシウムが存在していれば、pHは約12.5以上になる。

GRCセメントに使用されているセメントは、最終水和生成物に水酸化カルシウムが存在しない。これは、水和により生成した水酸化カルシウムが、新たな反応によりカルシウム分を固定させる水和物へと変化するためである。そのため、GRCセメントのpHは、他のセメントと比較して著しく低い。

中性化は、空气中や外部の水等から炭酸イオンが侵入し、セメントペースト中の水酸化カルシウム及びカルシウムシリケート水和物と反応し、炭酸カルシウム(CaCO₃)を生成させるものである。その結果、セメントペーストのpHを低下させる。

中性化に伴うコンクリート中の水酸化カルシウム及び炭酸カルシウムの濃度変化とpHの関係を図2.1.8に示す。

セメントペースト中の水酸化カルシウムの量が少ない程、中性化の進行が早くなる。スラグ及びフライアッシュを混合したセメントでは、セメントの割合が少なくなるので中性化の進行は、早くなる傾向になる。

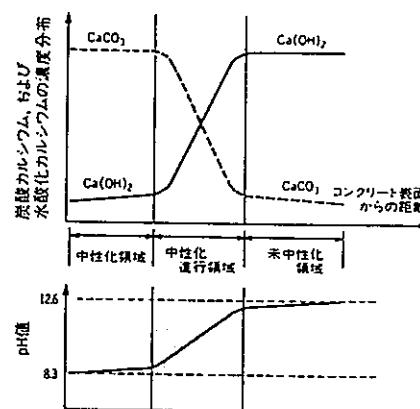


図2.1.8 中性化に伴うコンクリート中のCa(OH)₂及びCaCO₃の濃度変化とpHの関係

(d) まとめ

混和材を含むセメントの性質に関して、数点の調査を行った。水和した各種セメントの性質を、普通セメントを基準として比較した表を表2.1.9に示す。

普通セメントと比較して、

- ・ 凝結時間は、早強セメント及び超早強セメントでは早くなる。中庸熱セメントでは遅くなる。スラグ、フライアッシュといった混合材を混合したセメントでは遅くなる。
- ・ 強度の発現は、早強セメントでは早くなり、中庸熱セメントでは遅くなる。混合材を混合したセメントでは、遅くなる。
- ・ 空隙率は、強度の発現とほぼ同じ傾向を示す。スラグと混合したセメントでは、長期では小さくなる。
- ・ 化学抵抗性及びpHは、早強セメントはやや劣るが、耐硫酸塩セメントでは優れる。混合材を混合したセメントでも、優れている。低pHのGRCセメントでは、更に優れている。

表2.1.9 水和した各種セメントの性質の比較一覧

	作業性 ¹ (凝結時間)	強度発現		空隙率		化学抵抗性	pH ²
		短期	長期	短期	長期		
普通セメント	0	0	0	0	0	0	0
早強セメント	-	+	+	+	*	-	0
超早強セメント	--	++	+	++	*	-	0
中庸熱セメント	+	-	0	-	*	0	0
耐硫酸塩セメント ³	*	*	*	*	*	+	0
スラグ混合セメント	0	-	0	-	+	+	+
フライアッシュ混合セメント	0	-	-	-	0	+	+
スラグ、フライアッシュ混合セメント	+	--	--	--	0	+	+
ビーライトセメント	++	--	--	--	*	*	0
GRCセメント(低pH)	*	*	*	*	*	+	++

この表は、普通セメントを基準として比較したものである。各々の記号の意味は以下の通りである。

+ : やや優れている - : やや劣る 0 : 変わらない
 ++ : 優れている -- : 劣る * : 比較不能

* 1 : 凝結時間が長いもの程優れているものとした。

* 2 : pHが低いもの程優れているものとした。

* 3 : 耐硫酸塩セメントの性質は、実際には中庸熱セメントとほぼ同程度である。

2.1.2 混和剤の種類と性質

(1) 高性能A E 減水剤

コンクリート用化学混和剤は、我が国では昭和20年代に使用され始めたが、1982年にJIS A 6204（コンクリート用化学混和剤）として制定されてからは、骨材品質の低下が問題となり始めた時期とも重なったため、ほとんどすべてのコンクリートに用いられるようになり、現在では、安定した品質のコンクリートを製造するために欠くべからざる存在となっている。

しかし、近年、コンクリートに対する要求性能が多様化し、通常の化学混和剤だけでは十分に対応できない場合も生じてきた。特に、硬化後のコンクリートの性能を保持しつつ、施工性を改善する技術の要求が高まり、コンクリートに一時的に流動性を与える流動化剤が使用されるようになった。しかし、添加後のコンクリートの経時変化が大きいことや、添加に必要な設備、管理技術者の技量等の問題がある。

この流動化剤に代わるコンクリートの高品質化、施工性改善の1つとして、高性能A E 減水剤が開発され単位水量の低減を目的に普及しつつある。高性能A E 減水剤は、流動化剤と異なり、プラントにおいて他のコンクリート材料と共に同時にミキサに投入し用いられるもので、極めて高い減水能力とスランプ保持性能を有している。従って適切に用いれば、これによって施工性の全般的な改善が期待できると共に、低品質骨材に悩まされている地域における単位水量の規定値の遵守や、耐久性向上、あるいは高強度化を目的としたより積極的な単位水量低減等を量ることが可能となる。

高性能A E 減水剤は、従来からコンクリート工場製品などに用いられているいわゆる高性能減水剤とは異なり、高い減水性に加え、スランプ保持性能と適度な空気連行性が付加されており、通常のA E 減水剤と同様、レディーミクストコンクリート工場で練混ぜ時に他の材料と共に添加し、単位水量の少ない高品質のコンクリートを製造することを目的に開発されたものである。

高性能A E 減水剤は、1995年 JIS A 6204に取り入れられ、標準形及び遅延形の2種類に分けられている。標準形は、主として通常のコンクリート工事に用いられる高性能A E 減水剤であり、遅延形は、暑中コンクリートなどコンクリートの凝結時間を遅らせる必要がある場合などに用いられるものである。現在、市販されている高性能A E 減水剤を主成分別に大別すると、ナフタリン系、ポリカルボン酸系、メラミン系およびアミノスルホン酸系の4種に分類することができる。

(a) 高性能AE減水剤の減水機構

セメント粒子の分散効果は、セメントペースト中のセメント粒子表面に高性能AE減水剤が付着することによって生じる静電気的反発力、立体的障害作用及び浸透潤湿作用により得られる。

静電気的反発力による分散効果に関しては、DLVO (Derjaguin-Landau-Verway-Overbeek) 理論により証明されている。この静電気的反発力は、分散剤の吸着量と共に増大する。分散性能を大きくするためには、セメント粒子表面に混和剤の分子を多量に吸着させが必要である。高性能AE減水剤の主成分であるナフタリン系、メラミン系、アミノスルホン酸系、ポリカルボン酸系化合物は、添加率を増すと吸着量が増大し、従来のリグニン系AE減水剤よりも多量の混和剤分子をセメント粒子へ吸着することができる。

また、立体障害作用については個体粒子の回りに吸着した界面活性剤などの吸着層が互いに接近し、交差したときに生じるエントロピー効果或いは吸着層が大きい分子であればセメント粒子間の接触を物理的に阻害する効果によって分散安定化されると説明されている。さらに、分散剤の分子構造に多くの水酸基（を有する場合、吸着により水との水和性が高まり、凝集したセメント粒子間に水分子をすべり込ませる浸透潤湿作用により、分散力を發揮する効果も考えている。

現在市販されている高性能AE減水剤は、これらの作用を単独或いは複合して有していると考えられている。セメント粒子が分散されるとコンクリートの流動性は大幅に増加する。したがって、流動性を一定に保持した場合、コンクリートの単位水量を大幅に減少することができる。これが、高性能AE減水剤の減水機構である。

現在市販されている高性能AE減水剤の化学構造の代表例を資料3に示す。

(b) 高性能AE減水剤のスランプ保持機構

時間の経過に伴うスランプロスは、種々の要因が交錯して起きると考えられている。十分には解明されていないが、主な原因はセメント粒子の水和反応の進行に伴う化学的凝集とセメント粒子の衝突による物理的凝集によって、セメント粒子の分散安定性が阻害されることにあるといわれている。このセメント粒子の化学的・物理的凝集によって、コンクリートの流動性は短時間に低下する。この現象をスランプロスと呼んでいる。

スランプロスの原因として、セメントペースト液相中の分散剤濃度が経時的に低下し、消費される現象が確認されている。ドーマン期のセメントのごくゆるやかな水和反応によ

る分散剤の収蔵及び吸着表面積の増大のためと推定され、これによって粒子表面の電荷が経時に低下して、スランプロスの大きな原因と考えられている。

ナフタリンスルホン酸のようにセメント粒子表面近くに電荷分布している場合は、セメントの初期の水和反応による微量の水和物が、セメント粒子表面に吸着された分散剤分子を包み込むため、静電気的反発力が低下し、セメント粒子の凝集が進みやすくなるとされている。

スランプロスに対し反応性高分子或いは立体障害作用を有する化合物の添加が行なわれている。

反応性高分子によるスランプ保持機構は、セメントの水和によって消費される分散成分を化学的徐放により補填しようとするものである。

すなわち、セメント分散剤の前駆体である反応性高分子がコンクリート中の水酸化物イオンにより、加水分解反応を起こし、徐々に水溶性の高分子分散剤へと転化し、セメントへの吸着→表面電荷の付与→セメント粒子の分散というステップで分散状態を維持しようとするものである。

また、立体障害作用を有する化合物は、その吸着形態がセメント粒子表面にループ状に吸着して、セメント粒子表面から離れたところに電荷分布を示すような分子構造を持つとされており、静電気的反発力の経時に伴う低下が小さい。立体障害作用を有する主な化合物には、ポリカルボン酸塩やリグニンスルホン酸塩がある。ポリカルボン酸塩の場合、分子構造中のグラウトの配置バランスによって、セメント粒子を分散安定化させ、また、特殊リグニンスルホン酸塩の場合はセメント粒子への吸着力の大きい糸鞠状構造の高分子リグニンスルホン酸塩がセメントの物理的凝集を阻害して、分散効果を保持しているといわれている。

表2.1.10 高性能AE減水剤一覧表

会社名	商品名	主成分	分類(1)	形	使用区分(2)	使用率(Cxwt%)
(株)エヌエムピー (株)ホソリス物産	レオビルトSP-8L	ポリカルボン酸エーテル系の複合体 ポリカルボン酸エーテルと 架橋ポリマーの複合体	ポリカルボン酸系	標準	一般	0.5~2.0
	レオビルトSP-8N			標準	一般~高強度	0.5~3.0
	レオビルトSP-8S			標準	一般~高強度	0.5~3.0
	レオビルトSP-8R			遅延	一般~高強度	0.5~3.0
	レオビルトSP-8HS			標準	一般~高強度	1.0~4.0
	レオビルトSP-8HR			遅延	一般~高強度	1.0~4.0
	レオビルトSP-8HE			標準	高強度~超高強度	1.0~5.0
	レオビルトSP-9N		ナフタリン系	標準	一般	1.0~2.5
	レオビルトSP-9R			遅延	高強度	1.0~2.5
	レオビルトSP-9HS			標準	高強度	1.0~2.5
エフ・ピードー・ケー(株) 藤沢薬品工業(株)	ハリックFP-100S	ポリエーテルカルボン酸系 高分子化合物	ポリカルボン酸系	標準	一般~高強度	0.5~2.0
	ハリックFP-100R	遅延		一般~高強度	0.5~1.5	
	ハリックFP200S	芳香族アミノスルホン酸系 高分子化合物	アミノスルホン酸	標準	一般~高強度	1.0~2.0
	ハリックFP200R			遅延	一般~高強度	1.0~2.0
	ハリックFP200H			標準	高強度	1.5~2.5
	ハリックFP200U			標準	高強度~超高強度	1.5以上
	ハリックFP300U	マレイイン酸誘導体共重合物		標準	高強度~超高強度	0.5~3.0
花王(株) 山宗化学(株)	マイテイ2000S	ポリアルキルアリルスルホン酸塩と 反応性高分子	ナフタリン系	標準	一般	1.0~2.5
	マイテイ2000R			遅延	一般	1.0~2.5
	マイテイ2000WH			標準	高強度	1.0~3.0
	マイテイ2000WHZ	ポリカルボン酸系高分子界面活性剤	ポリカルボン酸系	標準	一般~高強度	0.5~3.0
	マイテイ2000ECL	ポリアルキルアリルスルホン酸塩と反応性高分子		標準	一般~高強度	1.0~3.0
	マイテイ2000TH	ポリカルボン酸系高分子界面活性剤	ポリカルボン酸系	標準	超高強度	1.0~4.0
竹本油脂(株)	チューポールHP	アルキルアリルスルホン酸塩高縮合物と 特殊スルホン基カルボキシル基含有多元ポリマー	ナフタリン系	標準	一般~高強度	1.0~2.5
	チューポールHP-R			遅延	一般~高強度	1.0~2.5
	チューポールHP-8	末端スルホン酸基を有する ポリカルボン酸基含有多元ポリマー	ポリカルボン酸系	標準	一般~高強度	0.5~3.0
	チューポールHP-8R			遅延	一般~高強度	0.5~3.0
	チューポールHP-11			標準	高強度~超高強度	0.5~4.0
	チューポールHP-11R			遅延	高強度~超高強度	0.5~4.0
デンソカグレース(株)	ダーレックスス-パ-100P	ナフタリンスルホン酸塩と特殊界面活性剤	ナフタリン系	標準	一般	1.0~2.5
	ダーレックスス-パ-100PEC	ポリカルボン酸系化合物		標準	一般~超高強度	0.3~2.5
	ダーレックスス-パ-100PHX	ポリカルボン酸系	標準	一般~超高強度	0.3~2.5	
	ダーレックスス-パ-100PHR		遅延	一般~超高強度	0.3~2.5	
日本シーカ(株)	シーカメント1000N	変性メチロールメラミン縮合物と 水溶性特殊高分子化合物	メラミン系	標準	一般~高強度	0.7~1.6
	シーカメント1000JN			標準	一般~高強度	0.7~1.6
	シーカメント1000R			遅延	一般~高強度	0.7~1.6
	シーカメント1000JR			遅延	一般~高強度	0.7~1.6
	シーカメント1000H			標準	高強度~超高強度	0.7~2.2
	シーカメント1000X	変性メチロールメラミン縮合物と変性リグニン化合物		遅延	一般	0.4~1.5
	シーカメント1100B	ポリカルボン酸系化合物	ポリカルボン酸系	標準	一般	0.5~2.0
	シーカメント1100N	標準		一般~超高強度	0.3~2.0	
日本製紙(株) サンフロー(株)	サンフローHS-100	ナフタリンスルホン酸縮合物と リグニンスルホン酸誘導体	ナフタリン系	標準	一般	1.0~2.5
	サンフローHR-100	遅延		一般	1.0~2.5	
	サンフローHS-200	芳香族スルホン酸縮合物と リグニンスルホン酸誘導体	アミノスルホン酸系	標準	一般~高強度	1.0~2.5
	サンフローHS-200E			標準	一般	1.0~2.5
	サンフローHR-200			遅延	一般~高強度	1.0~2.5
	サンフローHS-500	ナフタリンスルホン酸縮合物とリグニンスルホン酸	ナフタリン系	標準	高強度	1.0~2.5
	サンフローHS-700	ポリカルボン酸系高分子化合物		標準	一般~超高強度	0.5~2.5
日本ゼオン(株)	エムテソ	ポリカルボン酸系化合物	ポリカルボン酸系	標準	一般	0.25~0.65
	エムテソU2	標準		一般~高強度	0.75~1.5	
ネオックス(株)	ネオセッター70AE	スルホン化メラミン高縮合物	メラミン系	標準	一般	0.5~3.5
	ネオアクターPS	ポリカルボン酸系化合物		標準	一般~高強度	0.3~3.0
レスコー(株)	リグエースSFA	リグニン誘導体とアルキルアリルスルホネート	ナフタリン系	標準	一般~高強度	1.0~3.0
	リグエースSFR			遅延	一般~高強度	1.0~3.0
	リグエースSFH			標準	高強度~超高強度	1.0~3.0

表2.1.11 サンフロー社製高性能AE減水剤

高性能AE減水剤

商品名	主成分 ¹⁾	分類 ²⁾	濃度(%)	分子量 ³⁾	官能基 ⁴⁾	塩の種類	標準添加率 ⁵⁾	公示価格 ⁶⁾
サンフローHS-100	ナフタリンスルホン酸結合物とリク'ニンスルホン酸誘導体	ナフタリン系	30	15000	SO ₃ H	Na	1.5	176
サンフローHR-100	ナフタリンスルホン酸結合物とリク'ニンスルホン酸誘導体	ナフタリン系	28	15000	SO ₃ H	Na	1.5	176
サンフローHS-200	芳香族スルホン酸結合物とリク'ニンスルホン酸誘導体	アミノスルホン酸系	25	18000	SO ₃ H NH ₂	Na	1.5	200
サンフローHR-200	芳香族スルホン酸結合物とリク'ニンスルホン酸誘導体	アミノスルホン酸系	30	18000	SO ₃ H NH ₂	Na	1.5	
サンフローHS-500	ナフタリンスルホン酸結合物とリク'ニンスルホン酸誘導体	ナフタリン系	38	15000	SO ₃ H	Na	1.5	212
サンフローHS-700	ホリカルホン酸塩系高分子化合物	ホリカルホン酸系	20	40000	COOH	Na	1.0	320

AE減水剤

商品名	主成分 ¹⁾	分類 ²⁾	濃度(%)	分子量 ³⁾	官能基 ⁴⁾	塩の種類	標準添加率	公示価格 ⁵⁾
サンフローK	リク'ニンスルホン酸塩	リク'ニン系	100	10000	SO ₃ H	Ca	0.25	272

1) カタログ記載

2) 混和剤協会の分類

3) PEG換算

4) 主たる親水基

5) 標準添加率の中心値

6) 「建設物価」記載値

2.1.3 TRU廃棄物処分場に用いるべきセメント系材料の検討

(1) TRU廃棄物処分場でのセメント系材料の機能

(a)構造用コンクリート

①土木工事と建築工事

コンクリートは、多くの建築物や土木構造物に用いられる。ここでは、建築と土木を明確に区別する必要はないが、日本では両者コンクリートの考え方には若干の違いがあるので、区別しておく。一般に建築物は、人間が居住することを目的としており、地上に建てられる場合が多く、地下に立地することは希である。また、設計耐用年数もコンクリートそのものの耐久性より、むしろ設備あるいは価値観の変化等に影響される場合が多い。

一方、土木構造物はダム、道路、鉄道、トンネルなど公共性の高いものであり、社会資本としての位置付けが高いものである。構造物として地上に建設される場合もあるが、地下に建設される場合も多く、放射性廃棄物処分場と類似の環境におかれる場合もある。放射性廃棄物場内のコンクリートに近い経験を有するものは、土木のコンクリートと言える。

②構造材としての利用形態

土木のコンクリートについて、どのようなコンクリートが用いられてきたか、考え方について述べる。コンクリートは、これまで構造材として使用してきた。構造材とは、外力（荷重）を受ける部材でその大きさに抵抗できるものをいう。コンクリートは、圧縮に強く、引張りに極めて弱い材料である。構造材として使用する場合、この性質を補うために引張りに強い材料と組み合わせて使用するか、あるいは圧縮力をあらかじめ作用させておくか、部材を大きくして作用引張り応力を小さくし、強度以内におさめる等の方法が取られる。

最初の方法は、引張りに強い材料として、鋼（steel）を用いて、複合構造としたもので、鉄筋コンクリート構造と呼ばれる。次は、鋼材をあらかじめ引っ張っておき、その反力をコンクリートにあらかじめ圧縮力を与えておくもので、プレストレスコンクリート構造と呼ばれる。最後が重力式と呼ばれるもので無筋コンクリートである。

土木構造物の構造形式の考え方として、構造材は鉄筋あるいはプレストレスコンクリートとし、鋼と複合させて使用するのが一般的である。建設するスペースに余裕があるとか、基礎の地盤への影響を軽減したい等の場合、重力式も用いられるがその数は多くない。

③劣化対策の考え方

土木構造物の設計寿命は、一般に50年としているものが多い。大規模構造物で容易に再構築が困難な場合に、100年、150年というものもある。いずれにしても、放射性廃棄物処分場で性能評価を行わなければならない期間に比べると著しく短い。

さらに、現存するコンクリート構造物の状況をみても無筋コンクリートで100年、鉄筋コンクリートで50年というものである。

コンクリートの最大の問題点は、長期耐久性にあることは明らかであるが、土木分

野で長期耐久性は、どの程度研究されているかについて以下に述べる。

コンクリートは、セメント、水、砂、砂利より混成される材料で、その劣化パターンも多様である。まず、骨材については、最大の劣化原因はアルカリ骨材反応である。これは、骨材中に含まれる反応性シリカがセメント中のアルカリに反応して膨張性のアルカリシリカゲルを生成するもので、その後の水の侵入によって膨張し、コンクリートにひび割れを生じさせるものである。これは、骨材中に含まれる鉱物を調査し、反応性シリカを含有しない骨材を使用することにより解決することができる。現在、建設省からも抑制に関する方法も示されており、これを防ぐことは可能である。

骨材に関するものとして、 Cl^- イオンを含む細粗骨材を使用することによる鉄筋や鋼材の腐食がある。これは、海水を含んだ砂を使用することにより起こる現象であるが、鉄筋の腐食に伴って鉄筋断面の減少やコンクリートのひび割れを引き起こす。コンクリート中の塩分の量を規制することにより、防げるため、海水を十分除塩すること、塩素イオンの拡散を遅らせるために高炉セメント（後述 高炉スラグ+普通ポルトランドセメント）を使用する等の対策が取られる。また、塩分は大気中から侵入する。これに対しては、拡散を遅らせるか、低水セメント比の密実なコンクリートが有効である。

骨材が無害なものを選んだ場合、次に起こる劣化は、セメント水和物の劣化である。セメント水和物の劣化は、セメント水和物が溶けるという現象に集約される。

- 1)セメント水和物が水に溶ける (leaching)
- 2)セメント水和物が、酸・アルカリの侵入により溶ける (chemical attack)
- 3)セメント水和物が水に溶解する形に変形する

土木構造物でセメント水和物の劣化が問題となるのは、2)、3)であり、水に溶ける現象については、その量がわずかであることから、構造へ与える影響も大きくないことから、無視される。酸・アルカリのattackに関しては、セメント水和物そのもので抵抗するには、有効な手段はない。一般には、セメントを用いないか、セメント水和物の表面を被膜したりして、保護する対策を探っている。水セメント比を下げて細孔量を小さくして、酸・アルカリに抵抗する方法もあるが、ある程度抵抗できるものの完全ではなく、徐々に浸食される。放射性廃棄物処分場では、強酸、強アルカリ地下水地域には処分場を作らない等の処置が必要である。

次に、セメント水和物が地下水中のイオンと反応して、溶解性の物質に姿を変えることがある。硫酸塩がセメント中の C_3A 、 C_3S と反応し、膨張性のエトリンガイドに変わる等の現象である。放射性廃棄物処分においても、地下水中に硫酸塩が含まれる場合が多いので、注意が必要である。土木構造物ではセメント中の C_3A 、 C_3S の量を減らしたセメント（耐硫酸塩セメント）を使用して防止する場合が多い。

さらに、セメント水和物の Ca(OH)_2 が空気中の炭素ガスと反応して、 CaCO_3 となり、pHが下がることがある。この現象を中性化と呼んでいる。この現象が生じてもセメント硬化体は、緻密となり、強度は増す。構造物に与える影響としては、pHが下がることにより、セメント中の鉄筋が腐食することにより、ひび割れに劣る程度である。

表2.1.12 土木構造物で考慮する主な劣化パターン

名称	劣化するもの	引き起こす事象	対策
アルカリ骨材反応	細骨材 粗骨材	骨材のまわりにアルカリシリカゲルが生成し、膨張する	低アルカリセメント 骨材の厳選 反応骨材の除去
塩分浸透	鉄筋	cl ⁻ がコンクリート中に侵入拡散し、鉄筋を腐食膨張ひび割れに到る	塩分を含まない骨材 clの拡散を抑止する 高炉セメント使用
ケミカルアタック	セメント水和物	酸・アルカリの侵入により、セメント水和物が溶ける	被膜
硫酸塩による浸食	セメント水和物	C ₃ A、C ₃ SとSO ₄ ²⁻ が反応し、エトリンガイト生成 膨張	硫酸塩セメント
中性化	セメント水和物	Ca(OH) ₂ が空気中の炭酸ガスにより、CaCO ₃ となりpHが下がる	細孔量を減らす W/Cを下げる セメント量を確保

現在、土木構造物の早期劣化が大きな問題とされているが、その主要なものはアルカリ骨材反応と塩分浸透あるいは中性化に伴う鉄筋腐食である。構造物レベルでコンクリートの劣化を考えるとき、セメント水和物そのものの劣化よりも骨材や鉄筋腐食によるものが多いことがわかる。

④品質保証と施工

コンクリートは、一般に計量・練り混ぜ・運搬・打設・養生という施工工程で製造される。コンクリートは、工場製品に比べ、品質バラツキが多いのは打設という作業を作業員が経験に基づいて実施するところにある。打設作業は、コンクリートを運び、締め固めるという作業であるが、締め固めの程度によりできたコンクリートに差が生ずる。そこを作業員が行うのであるから、締め固めにバラツキが生じ、その結果、細孔構造にバラツキができることになる。

土木構造物では、構造体であることから圧縮強度が品質の指標として使用される。考え方としては、施工時の不確実さに伴うバラツキを配合で補正する方法（すなわち目標強度を上方修正する）をとる。コンクリートの配合を選定する際には、要求される強度（設計基準強度）に10%程度の変動係数を見込んだ割増しを行い、バラツキを考慮した余裕のあるものとしている。

しかし、強度程度の指標であれば、これで良いかも知れないが、強度より複雑なもの（例えば、透水係数or透気係数やpHなど）であれば、人間が作業することに伴うバラツキをなくなるようにしなければ、均一なものはできない。

現在、土木分野では、東京大学を中心に最も不確実な作業である締め固め作業をなくし、コンクリートを練り混ぜてある地点に置くだけで、自己充填するコンクリートが開発され、実用化されつつある。これは、“ハイパーフォーマンスコンクリート”あるいは“自己充填型コンクリート”と呼ばれているもので、正確に計量・練り混ぜすることに品質のバラツキを防ぎ、かつ締め固め作業をしないことにより、締め固め

の出来不出来による影響を取り除くものである。従来のコンクリートに比べ、不確実さが減り、品質保証が容易になった。

(b) 放射性廃棄物処分場に用いるコンクリート

① コンクリートの種類

セメントを使用した混合物として、一般的には次のようなものがある。

1) セメントペースト（セメント+水+混和剤）

2) モルタル（セメント+水+細骨材+混和剤）

3) コンクリート（セメント+水+細骨材+粗骨材+混和剤）

セメントは、水和する際熱を発生する。（水和熱）温度降下過程では収縮する。また、硬化後は体積が少なくなるとともに加えた水が発散することにより収縮する。従って、セメントペーストで構造物を作ると収縮によりひび割れを生じ、うまく作れない。そのため、骨材として安定な岩石を使用し、その間を埋めるようにペーストを配置するように工夫する。それがコンクリートあるいはモルタルである。コンクリートとモルタルの違いは、最大骨材径に違いがあり、コンクリートでは5mm以上、モルタルでは5mm以下である。従って、コンクリートにした方がセメント量が少なく、その分収縮も少ない。通常はコンクリートが使用されるが、狭い場所を充填する場合は、モルタルが使用される場合もある。例えば、水平横坑に廃棄体を定置する場合、充填材の区分として、下の広い部分にはコンクリートを用いて、上の狭い部分にモルタルを用いるような考え方ができる。

コンクリートの種類毎の適用への考え方をまとめて表2.1.11に示す。

表2.1.13 コンクリートの種類毎の適用

種別	構成	用途	適用場所
セメントペースト	セメント+水 +混和剤	グラウト	・岩盤亀裂 ・フラクチャーゾーン
モルタル	ペースト+砂 (5mm以下)	狭い部分の充填	5cm以下1cm以上の空隙
コンクリート	モルタル+砂利 (5mm以上)	構成材、充填材	その他

② 劣化パターンとして考慮すべき事象

放射性廃棄物処分場コンクリートの劣化を考える場合、土木構造物での劣化と考え方が異なる点は、1)材料は選択できる、2)強酸や強アルカリによるケミカルアタックはサイト選定で回避できる、3)評価期間が10000年程度となるという点である。従って、土木構造物の劣化パターンで考えた事象のなかで、骨材に起因するものは除外できる。従って、セメント水和物の劣化と鉄筋等鋼材の腐食による劣化の2種類について検討すべきである。この際に処分場の設計に関する考え方は重要である。処分場は、建設、操業、閉鎖という3つのフェーズにより運営されるが、建設、操業フェーズでは、廃棄物を定置処分するための空洞が必要となる。この場合、使用されるコンクリートは、構成材として、設計されるが、現状技術で考える限り、これには鉄筋コンクリート構造が使用されることとなる。しかし、操業フェーズが終了し、閉鎖フェーズ

に入ると建設された空洞は、充填材で埋め戻され、処分場は母岩の一部となり、コンクリートが岩石の自重を支える必要がなくなる。この期間以降は、コンクリートは構造材ではなく、ただの充填材にすぎないことになる。以上を整理すると表2.1.14のようになる。

表2.1.14 処分場に要求されるコンクリートの仕様

フェーズ	項目	必要な部材	材種	必要期間
建設・操業フェーズ	・ライニング	構造材	50年	
閉鎖フェーズ以降	・グラウト ・プラグ ・充填材	非構造材		性能評価期間

すなわち、コンクリートが構造材として要求される期間は、操業期間である50年間のみで、その後は母岩と一体となった充填材として非構造材として機能すれば良い。それなら、鉄筋コンクリートとして機能しなければならない期間は50年であり、現状の土木技術の経験した範疇である。従って、処分場でのコンクリートの劣化パターンとして考えなければならないことは、セメント水和物の溶解とセメント中の鋼材の腐食である。

③セメントのpH

従来セメントは、pH12.5程度のものと考えられており、この環境下で鉄筋コンクリート構造等の複合構造が成り立っている。また、pHが高い環境下では、いくつかの核種に対して溶解度が下がる等の効果がある場合がある。しかし、ベントナイトに対しては、セメントのもつ高pHによりベントナイト中のモンモリロナイトがゼオライト化する等、ベントナイトの変質への懸念が指摘されている。

また、岩盤への変質についても考慮しなければならない。セメントがもつ高pH環境が核種の移行に何らかの影響を与えないならば、高pHであることによる弊害が多く、高pHのセメントを使用することは望ましいことではない。核種移行に対してセメントのpHどの程度寄与するかについては、本研究の範囲外であるので、動燃殿からの資料提供アドバイスを受けたい。

1)高pHが核種の動きに寄与する場合

この場合は廃棄体の近くには、高pHセメントを、また岩盤やベントナイトと接触する部分には低pHセメントを使用するのが良い。

2)高pHが核種の動きに全く寄与しないか、逆に動きをはやめる場合

この場合には、セメントはすべて低pHセメントとする必要がある。

④施工から考えたコンクリートの種類

品質保証の観点から、あるいは廃棄体の放射性レベルから、作業員が現場で締め固めを行うコンクリートは望ましくない。少なくとも自己充填で均一性が保証されたコンクリートであるべきである。その観点から「自己充填型高流動コンクリート」を推奨する。このコンクリートは、低水セメント比、高粉体のコンクリートを高性能AE減水剤により、増粘・高流動化させたものであり、有機物である高性能AE減水剤の多量使用は不可欠である。

2.2 セメント系材料の変質試験

今年度のセメント系材料の変質試験としては、セメント系材料から、水に溶出するイオン、溶出量等の変化を観察する。試験法としては、セメント水和物を水中に浸漬し、水を循環させることにより、液相の変化を追っていくものである。水の循環において、液相を飽和状態にした後、交換する試験をバッチ法、試料を入れたカラム中に蒸留水を常時流水状態とする試験をカラム法とした。

2.2.1 試験方法

(1) 供試体の作成

供試体は、セメントとシリカヒュームの混合セメントを使用したペーストを作成。セメントの混合割合は、100、30、60%の3種とした。水セメント比は150%（ボールミル内で攪拌しながら水和を進行させる）とした。

28日経過後、粉末X線回折によりセメントペースト中に未水和がないことを確認した。

その後、カラム法の供試体についてはφ5cm×2.1cmのデスク状に型枠を用いて成型し、凝結したのちに脱型し、窒素ガスの雰囲気の中で自然乾燥を行なった。バッチ法の供試体については窒素ガスの雰囲気の中で自然乾燥後、試料を振動ミルで粉碎した。

使用材料

水 : 蒸留水

セメント : 普通ポルトランドセメント

シリカヒューム : マイクロシリカ983-VSB (純度99%以上)

(2) リーチング試験

試料を粉末にし、溶液へのイオンの流出が飽和状態での変化を観察する試験をバッチ法、塊の試料を使用し、常に流れている水へのイオン変化を観察する試験をカラム法とする。

(a) バッチ法による試験

蒸留水および粉碎試料を1000g/50gの液固比で混合し、密閉容器内においてスターラーを用いて攪拌する。セメントペーストと反応した蒸留水のpHをモニタリングすることにより、平衡状態を確認し、水を交換する。水は上部から吸引ろ過を行い放出した後、新たな蒸留水を挿入する。図2.2.1に簡単に図示する。尚、吸引ろ過の際、容器内に取り入れられる空気はKOHを通過させ、CO₂ガスを除去する。尚、15回以降では劣化を速めるために液固比を1100g/50gとした。

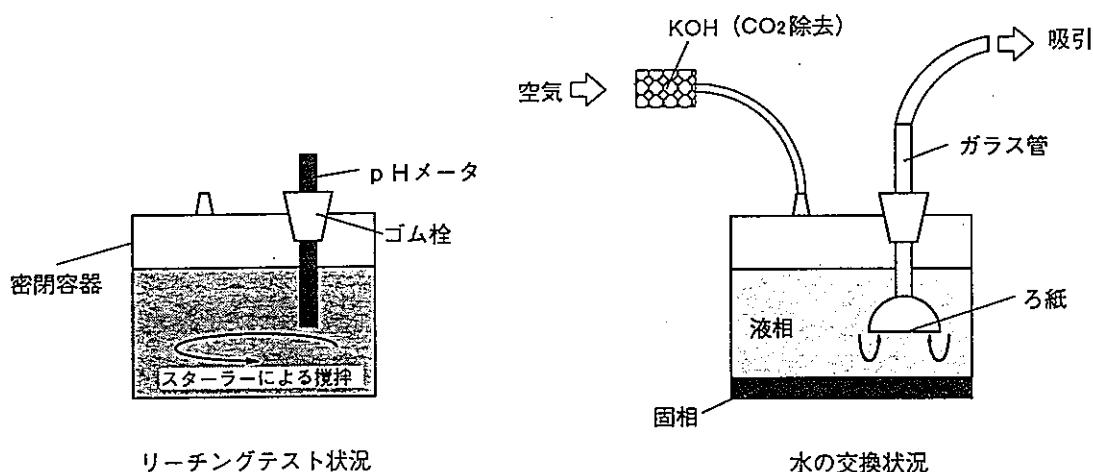


図2.2.1 リーチングテスト(バッチ法)

(b) カラム法による試験

図2.2.2に示す試験機を用いて、ディスク状のセメントペースト試料のリーチングテストを行う。試料を蒸留水に浸し、蒸留水は流水状態とする。流水上部の蒸留水のタンクにはN₂ガスを通すことによりCO₂の影響を少なくする。流水量は3~10l/dayとする。

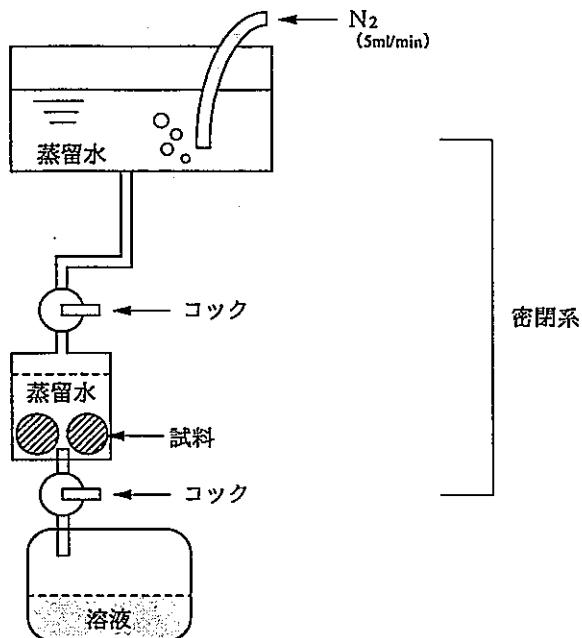


図2.2.2 リーチングテスト（カラム法）

(3) 分析項目

(a) 溶液の分析

pH、Eh および各イオン濃度 (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Si⁴⁺)

Eh および各イオン濃度は週1回

(b) 固相の分析 (バッチ法)

試験開始前及び終了後に以下の分析を行う。

粉末X線回折 (水和物生成物の同定)、示差熱分析 (Ca(OH)₂, CaCO₃, AFmの定量)、

化学分析 (insol., SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, SO₄²⁻の定量)

エチレングリコールによるAFtの定量 (鈴木一考ら)

(c) 固相の分析 (カラム法)

EPMA面分析

試料中の水和物の変質状況を観察するため、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。試料は周囲を樹脂で硬化させた後、粗く研磨し、研磨面に更に樹脂を含浸させて再度研磨を行った。

対象元素 : Ca, Si, Al, Na, C/S

(4) 試験ケース

試験ケースは表2.2.1に示す4試験とする。

表2.2.1 試験ケース

No.	セメントの混合率(%)		試験法	
	セメント	シリカヒューム	バッチ法	カラム法
1	100	0	○	○
2	60	40	○	-
3	30	70	○	-

2.2.2 試験結果

(1) 溶液の分析 pH、Eh および各イオン濃度 ($\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Si}^{4+}$)

pHは溶液の交換毎に、Ehおよび各イオン濃度 ($\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Si}^{4+}$) は週1回の分析をおこなった。

(2) 固相の分析

(a) バッチ法

試験開始前及び終了後に分析を行った。

① 粉末X線回折

粉末X線回折によって水和物の生成物の同定を行った。付録にX線回折定性結果を示す。認められた水和物の一覧表を表2.2.6に示す。

主な水和物は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-Hである。カルシウム・アルミニウム系の水和物ではettringiteが僅かに認められる。未水和物は認められない。シリカヒューム混合セメントペーストでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も認められなかった。

表2.2.2 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	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3	AFT	AFM
セメント100%	試験前	○	○	×	○	×
	試験後	○	×	×	○	×
セメント60%	試験前	○	○	×	○	×
	試験後	○	×	×	○	×
セメント30%	試験前	○	○	×	×	×
	試験後	○	×	×	×	×

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: portlandite

CaCO_3 : calcite

AFT : ettringite($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ で代表される固溶体相)

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)

C-S-H : $m\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$

② 热分析

D T A - T G 及び D S C の測定チャートを付録に示す。

各試料共、 Ca(OH)_2 (450°C付近) 及び ettringite (120°C付近) の熱反応が認められる。D T A - T G 及び D S C による水和生成物の定量結果を表2.2.3に示す。

表2.2.3 示差熱による定量結果 (%)

試 料		D T A - T G				D S C	
		Ca(OH)_2	CaCO_3	結合水	付着水	A Fm	A H
セメント100%	試験前	23.0	0	12.0	10.1	2.7	0
	試験後	0	0	15.5	8.8	0	0
セメント60%	試験前	0	0	13.5	5.9	0	0
	試験後	0	0	17.3	13.0	0	0
セメント30%	試験前	0	0	8.3	2.9	0	0
	試験後	0	0	15.2	11.1	0	0

A H : アルミナゲル

A Fm : monosulfate($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ で代表される固溶体相)

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

付着水 : 30～100°Cの減量値

③ 化学分析 (insol., SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3^{2-} の定量)

エチレングリコールによるA Ftの定量, サリチル酸メチル処理後の SiO_2 ゲル)

各化学分析値を表2.2.4に示す。各分析値と示差熱により求めた水和物の定量値よりC-S-Hの含有量及びモル比を計算した。その結果を表2.2.5に示す。

表2.2.4 試料の化学分析 (%)

試 料		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
セメント100%	試験前	15.2	4.0	2.2	45.6	0.6	0.2	0.2
	試験後	15.2	4.0	2.2	15.6	0.6	0.2	0.2
セメント60%	試験前	41.4	2.2	1.6	30.1	0.5	0.2	0.2
	試験後	41.4	2.2	1.6	10.1	0.5	0.2	0.2
セメント30%	試験前	65.8	0.9	0.9	16.4	0.2	0.1	0.2
	試験後	41.4	2.2	1.6	10.1	0.5	0.2	0.2

試 料		insol.	SO ₃	ig. loss	AfT	シリカガル
セメント100%	試験前	0.2	4.0	39.5	2.7	0.1
	試験後	15.2	4.0	39.5	5.1	5.1
セメント60%	試験前	65.8	0.9	13.2	0.1	10.1
	試験後	41.4	2.2	21.2	0.1	20.1
セメント30%	試験前	65.8	0.9	13.2	2.2	22.2
	試験後	41.4	2.2	21.2	2.3	32.3

表2.2.5 試料中のC-S-Hのモル比及び含有量

(%)

試 料		含有率 (%)				含有量 (%)	モル比	
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	結合水		CaO SiO ₂	H ₂ O CaO
セメント100%	試験前	33.0	17.5	2.2	4.4	56.9	2.00	0.50
	試験後	27.8	16.2	2.1	6.9	53.0	1.82	0.77
セメント60% シリカヒューム40%	試験前	24.9	14.4	1.8	7.7	48.8	1.83	0.96
	試験後	25.9	13.8	1.8	9.0	50.5	1.99	1.08
セメント30% シリカヒューム70%	試験前	31.2	16.0	2.0	6.3	55.0	2.06	0.83
	試験後	30.6	16.3	2.1	10.1	58.7	1.98	1.16

(b)カラム法

初期試料、pH11未満に到達した試料、試験後試料について、EPMAによる面分析を実施した。

2.2.3 考察

試験の結果より、シリカヒューム混入試料のペーストでは、Ca(OH)₂が生成されていないことから、すべてのCa(OH)₂とシリカヒュームのSi成分がポゾラン反応をおこしていると考えられる。そのためシリカヒュームを70%混入することによりpHの低下をおこし、そのpHはセメント100%に比べ比較的安定である。しかしながら、シリカヒュームを40%の試料ではpHの大きな変化は現れていないようである。

溶液の分析結果をグラフにしたものを図2.2.3～2.2.6に示す。またBernerらの解析結果の一例を図2.2.7に、図2.2.8にAtkinsonらによる解析結果に今回の試験結果(pHのみ)を重ね書きしたものを図示する。Bernerらの予想解析モデルはセメント100%のコンクリートを想定し間隙水の交換回数を横軸に示しているものである。そのため図2.2.3に示す横軸との比較が多少異なるが、以下の点においてほぼ同傾向にある。Ca²⁺の溶出量は最高濃度が約20m moles/lであり、初期の値は若干それよりも低い。pHの降下に伴い、Ca²⁺の溶出量は減少し、Siイオン濃度が増加する。といった傾向である。これによりBernerらの予想解析モデルは、正しいことが証明される。

2.2.4 まとめ

- シリカヒューム混入試料のペーストでは、Ca(OH)₂が生成されていない。
- 溶液中に溶出するCa²⁺濃度はセメント100%と比較し、極端に減少している。
- シリカヒュームを70%混入したセメントのpHは低く、変化は比較的安定である。
- 初期のpHはセメント100%の試料では12.6、シリカヒューム40%の試料では12.0、シリカヒューム70%の試料では10.5であった。
- 溶液の分析結果は、BernerらおよびAtkinsonらによる解析結果と同傾向であった。

2.3 ベントナイトの変質試験

放射性廃棄物の地層処分において、廃棄物を格納する構造物と岩盤（地層）の間に施工される緩衝材には、ベントナイト系充填材が考えられている。緩衝材は、地下水の浸透抑制と核種の漏洩を防止するものであり、このような効果が長期に渡って安定であることが必要である。

しかし、ベントナイト系充填材は止水性に優れた粘土系材料ではあるが、環境条件によっては安定なものではなく、例えば、コンクリートと接する場合、コンクリートに由来するアルカリによって、ベントナイトが変質を起こすのではないかと懸念されている。

ここでは、コンクリートによるアルカリ環境下においてベントナイトにどのような変質が起こるか把握することを目的とした試験を行っている。この報告書では、養生150日までの試験結果について報告する。

2.3.1 試験ケースと使用材料

(1) 仕込みケース

Ca(OH)_2 溶液によってコンクリートのアルカリ環境を模擬した。仕込みのケースは、飽和濃度 ($\text{pH} \approx 12.5$) とそれを蒸留水で希釈調整した $\text{pH} \approx 11.5$ および $\text{pH} \approx 10.5$ の 3 ケースとした。これらの溶液 1 ℥に対してベントナイト 1 g を混合した。このように液量に対するベントナイト量を 1/1000 と低く設定したのは、溶液中の Ca がベントナイトと反応して消費されても液中の Ca 濃度、pH がほとんど変化しないようにするためである。（ $\text{pH} \approx 11.5$ および $\text{pH} \approx 10.5$ のケースでは、逐次、pH を調整した）

(2) 養生温度

養生温度は、反応促進を目的とした 50°C、80°C および 100°C に設定した。

(3) 試験ケース

表 2.3.1 に試験ケースを示す。養生期間については、100°C で 7、14、30 日、50°C と 80°C で 30 日、90 日、150 日および 360 日を設定した。また、さらに長期の変質挙動を調査するために予備試（各 1 試料）も準備している。

表2.3.1 試験ケース

No.	反応系	p H	養生温度	養生期間(日)	試料数	今年度分		
1	水 + Ca(OH) ₂	12.5	50°C	<u>30, 90, 150</u> , (360, 長期)	5	3		
2			50°C	<u>30, 90, 150</u> , (360, 長期)	5	3		
3			80°C	<u>30, 90, 150</u> , (360, 長期)	5	3		
4			100°C	<u>7, 14, 30</u>	3	3		
5		11.5	50°C	<u>30, 90, 150</u> , (360, 長期)	5	3		
6			80°C	<u>30, 90, 150</u> , (360, 長期)	5	3		
7		10.5	50°C	<u>30, 90, 150</u> , (360, 長期)	5	3		
8			80°C	<u>30, 90, 150</u> , (360, 長期)	5	3		
					計	38		
						24		

* アンダーラインについては、SEMおよび溶液分析も行う

(4) 使用材料

表2.3.2に使用材料を示す。

表2.3.2 使用材料

	仕 様	備 考
水	蒸留水	
C a (O H) ₂	標準試薬	
ベントナイト	N a型 (山形産)	商品名 : クニピアF

2.3.2 試験方法と分析項目

(1) 試験方法

試験は、図2.3.1に示す試験フローの要領で行った。1バッチにつき、1試験体となるので「試験条件×養生期間」分の試料を仕込む必要があった。

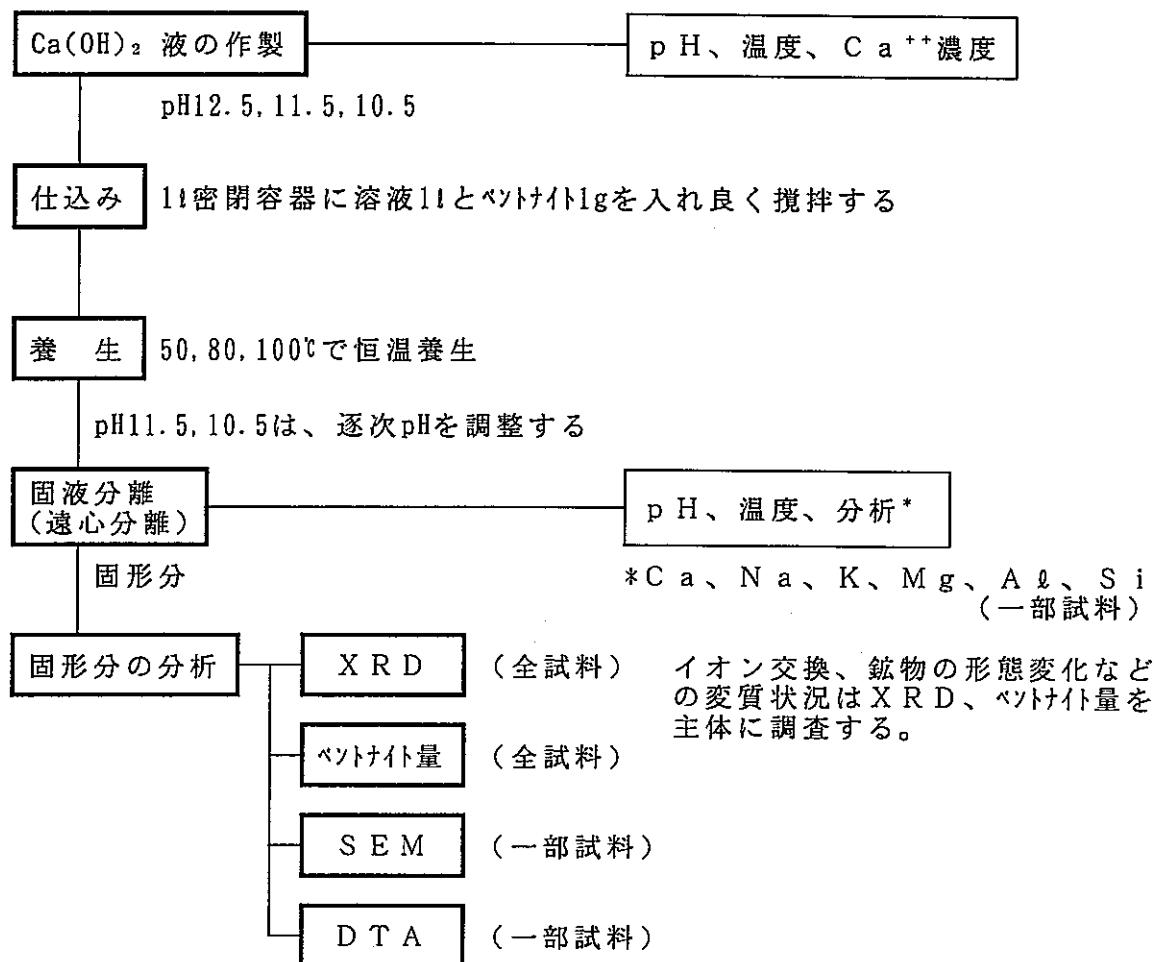


図2.3.1 試験フロー

(2) 分析項目

イオン交換や鉱物の形態変化などの変質状況を把握するため、各試料の固相について、化学分析、粉末X線分析、示差熱分析、メチレンブルー吸着法によるベントナイト量分析、およびSEMによる微細組織の観察を実施した。また、液相については、原子吸光光度計で各イオン量（Ca、Na、K、Mg、Al、Si）を分析した。

2.3.3 試験結果と考察

養生30日の結果を表2.3.3、養生90日の結果を表2.3.4、養生150日の結果を表2.3.5、No.4の7、14、30日の結果を表2.3.6に示し、以下に、明かとなった事項を列記する。

(1) 養生中のpH調整のために要したCa(OH)₂溶液の量

養生中のpH調整を行ったのは設定pHが10.5と11.5のケースである。

pH10.5の場合の消石灰消費量は、50°C、80°Cともに80日まで継続し、80°Cの方が50°Cよりも多かった。pH11.5の場合の消石灰消費量は、50°Cでは少なく、80°Cではかなり多くなった。

(2) X線回折

pH12.5の場合は、30日で明らかにベントナイトのピークが減少しており、50°CではC-A-H、80°CではC-S-Hの生成が認められる。このことは、90日、150日でもそれほど変化しない。また、pH12.5の100°Cの場合は、ベントナイトのピークが7日で減少し、30日でほとんど認められなくなる。代わって、C-S-H系化合物のピークが顕著に認められる。

pH11.5の場合は、80°Cの150日でも、ほとんどベントナイトのピークが減少せず、C-A-HやC-S-Hの生成も認められず、Na型からCa型への転移（約13Å～約15Åへのシフト）のみが認められた。

pH10.5の場合は、50°C、80°Cともに30日では、ベントナイトのピークはそれほど変化していないがC-S-Hの生成が認められた。90日、150日でも同様である。

なお、上記のC-S-Hは、I型、II型あるいは、トバモライトのいずれかであるかと考えられるが、特定できていない。

No.1(pH8)の場合、150日後でも、ベントナイトのピークに目立った変化は認められない。

(3) T G-D T A分析

100～240°Cでの吸熱ピークは、ベントナイトの脱水を示すピークであり、pH12.5、11.5、10.5の各試験ケースにおいて、この吸熱ピークが2つに分かれていることは、交換性イオンがNaからCaへ変化したことを見唆している。

pH12.5の場合、50°Cで90日、80°Cで30日、100°Cは7日で100～240°Cの吸熱ピーク

がほとんど消失している。

pH11.5の場合は、50°C、80°Cとともに30日で100~240°Cの吸熱ピークがやや減少しており、90日、150日でも同様である。

pH10.5の場合は、いずれの温度、養生日数でも100~240°Cの吸熱ピークがそれ程変化していない。

(4) 電子顕微鏡観察

未処理およびpH8での水中養生のベントナイトは、薄膜状の形状を明瞭に示した。このベントナイトの形状は、pH10.5および11.5のケースでは150日後でも、それ程変化しなかった。

ベントナイトの形状変化が明かに認められたのは、pH12.5の場合のみであった。50°Cの場合は、30日でベントナイトの粒子が小塊状に変化しており、90日、150日でも同様であった。80°Cの場合は、30日でベントナイトの粒子が認められなくなり、柱状の結晶が主体になった。90日、150日ともに30日と同様であった。100°Cの場合、7日でベントナイトの形状は失われ、14、30日と材令に伴い網目状に変化した。

(5) メチレンブルー吸着量比

pH12.5の場合のメチレンブルー吸着量比は、30日において50°Cで35%、80°Cで12%、100°Cでほぼ0%まで減少し、それ以降の90、150日ではそれ程変化しなかった。このことは、pH12.5でのベントナイトの変質が短時間に顕著に起きることを示唆する。

pH11.5と10.5の場合のメチレンブルー吸着量比は、30日において5ないし20%の減少が認められるが、pH12.5に比べると僅かな減少であり、90、150日においてもほとんど変化しない。

pH8の場合のメチレンブルー吸着量比は、ほとんど変化しない。

(6) イオン濃度

養生pHの上昇に伴って固形分中のCaO含有量が増大した。このことと対応して固形分のCaO/SiO₂モル比は、pH上昇に伴って増大した。

2.3.4 まとめ

コンクリートに接するベントナイトがコンクリートからのアルカリ分によってどのような変質を受けるか、について調査するため、消石灰溶液（pH=10.5、11.5、12.5の3レベルの濃度）にベントナイトを入れ50°C、80°C、100°C（pH12.5のみ）の養生温度で試験を行っている。

養生 150日までの結果によると、pH10.5、11.5では、ベントナイトの変質は、Na型からCa型へ移行し、C-S-Hが少量生成することを除くと結晶構造などの大きな変化は認められない。しかし、pH12.5では、50°C、80°Cの30日においてベントナイトのかなりの割合が、C-S-HやC-S-H系鉱物に変質し、100°Cでは30日において、ベントナイトは消失するなど、大きな影響を受けることが明らかになった。

なお、試験は継続し、養生 360日、長期も調査する。

表2.3.3 試験データ一覧(発生30日)

試料				ベントナイト 投入量 (g/ℓ)	pH調整 累積 添加量 (mL)	試験後のpH		X線回折				熱分析				電子顕微鏡 観察	メチレンブルー 吸着量比 *1 (%)	液相イオン濃度(mg/l)						
試験条件								001.反射 (スカライト)	C-A-II	C-S-II	その他の生成鉱物	重量減少率(%) 区切り温度(℃)						SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
No.	液相	pH	温度																					
227 (灰) ^a	-	-	-	-	-	-	-	12.4 VV S	-	-	-	9.4% 102°C		3.1% 687°C	1.0% 800°C	分散や不良 薄片が小塊状に集 合	-	-	-	-	-	-	-	-
1	H ₂ O	8.1	50	1.0001	-	8.06	22.8	12.8 VV S	-	-	-	9.4% 80°C	2.9% 190°C	3.6% 690°C	0.5% 920°C	分散良 薄片が重ね接合 変質物認められ ない	97	210	91	7.0	17	40	1.2	
2	H ₂ O + Ca(OH) ₂	12.5	50	0.9997	-	12.40	23.6	14.9 S	V S	-	CaCO ₃ M	5.5% 80°C	6.0% 180°C	7.2% ~500°C	11.3% ~750°C	分散や不良 薄片が小塊状に接 合変質物認められ ない	35	0.4	1.4	660	<2.5	54	1.2	
3	同上	12.5	80	1.0002	-	12.18	24.4	14.8 W	V W	V S	CaCO ₃ W	4.6% 80°C	12.4% ~400°C	8.1% ~650°C	1.7% ~700°C	柱状結晶が支配的 なミクサイトと異質の 物質	12	0.6	7.6	340	<2.5	60	2.4	
4	同上	12.5	100	0.9999	-	9.72	21.0	14.8 V W	-	V S	CaCO ₃ W	12.9% 220°C	4.7% 500°C	1.6% 555°C	1.7% 680°C	針状結晶が支配的 なミクサイトと異質の 物質	0.8	80	1.9	42	0.8	51	0.6	
5	同上	11.5	50	0.9997	0.0	11.50	18.7	14.9 VV S	-	-	CaCO ₃ W	13.2% 90°C	3.5% 165°C	4.6% 687°C		No.1 試料に類似	92	18	1.7	49	<2.5	54	1.2	
6	同上	11.5	80	1.0000	14.8	11.48	17.5	15.0 VV S	-	-	CaCO ₃ W	13.4% 77°C	2.9% 162°C	4.5% 695°C		No.1 試料に類似	98	26	4.2	49	<2.5	54	1.8	
7	同上	10.5	50	1.0002	7.3	10.21	18.3	14.8 VV S	-	W	-	11.1% 75°C	3.7% 165°C	5.1% ~700°C		No.1 試料に類似	80	140	51	7.0	2.5	47	1.2	
8	同上	10.5	80	1.0001	13.6	10.17	19.0	14.4 VV S	-	W	-	13.5% 77°C	4.0% 160°C	4.4% ~700°C		No.1 試料に類似	86	94	38	14	2.5	47	1.8	

*1: クニピアF(未処理)を用いて、ベントナイト量とメチレンブルー吸着量との関係を求めた。ここでは、クニピアFに対するメチレンブルー吸着量を100とした場合の比率で各試料の吸着量を示している。

表2.3.4 試験データ一覧(発生90日)

試料			ベントナイト 投入量 (g/L)	pH調整 累積 添加量 (mL)	試験後のpH		X線回折				熱分析				電子顕微鏡 観察	メチレンブルー 吸着量比 *1 (%)	液相イオン濃度(mg/L)					
試験条件					pH	温度	001.反射 (スペクトラト)	C-A-II	C-S-II	その他の生成鉱物	重量減少率(%) 区切り温度(℃)						SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
液相	pH	温度									9.4% 102℃		3.1% 687℃	1.0% 800℃								
クニピアF (未処理)	-	-	-	-	-	-	12.4 VVS	-	-	-	9.4% 102℃		3.1% 687℃	1.0% 800℃	分散性不良 薄片が小塊状に集 合	-	-	-	-	-	-	
1	H ₂ O	8.1	50	1.0002	-	8.01	20.0	12.5 VVS	-	-	6.7% 100℃	1.5% 205℃	1.2% 565℃	3.6% 715℃	分散性良好 薄片が重複接合 変質物認められ ない	114	83	66	7.0	4.2	8.8	170
2	H ₂ O + Ca(OH) ₂	12.5	50	1.0000	-	12.39	20.2	16.8 S	V S	-	15.7% 200℃	7.5% 590℃	5.2% 730℃	0.3% 1000℃	分散性不良 薄片が小塊状に幼 接合 変質物認められ ない	36	1.9	1.9	510	4.2	26	0.6
3	同上	12.5	80	0.9999	-	12.08	19.8	15.8 W	V W	V S	3.5% 70℃	12.8% 450℃	4.1% 685℃	1.3% 760℃	柱状結晶が支配的 メタタイトとは異質の 物質	14	1.5	2.5	200	4.2	26	0.6
5	同上	11.5	50	1.0002	20.8	11.55	16.7	15.3 VVS	-	-	8.5% 100℃	6.2% 215℃	1.9% 590℃	4.9% 720℃	No.1 試料に類似	91	10	1.9	46	0.8	22	0.6
6	同上	11.5	80	1.0001	72.4	11.47	17.3	15.2 VVS	-	-	8.6% 130℃	4.8% 215℃	3.5% 585℃	7.2% 750℃	No.1 試料に類似	88	12	2.1	38	0.8	24	0.6
7	同上	10.5	50	1.0001	30.4	10.03	17.7	15.3 VVS	-	W	8.7% 130℃	5.5% 240℃	1.4% 585℃	4.6% 730℃	No.1 試料に類似	105	29	18	8.4	3.3	21	0.6
8	同上	10.5	80	0.9997	50.6	9.77	16.9	15.4 VVS	-	W	10.0% 125℃	5.7% 260℃	2.3% 600℃	5.0% 730℃	No.1 試料に類似	72	16	3.6	5.6	0.8	23	0.6

*1: クニピアF(未処理)を用いて、ベントナイト量とメチレンブルー吸着量との関係を求めた。ここでは、クニピアFに対するメチレンブルー吸着量を100とした場合の比率で各試料の吸着量を示している。

表2.3.5 試験データ一覧 (養生150日)

試料			ペントナイト投入量 (g/L)	pH調整 累積 添加量 (mL)	試験後のpH		X線回折				熱分析				電子顕微鏡 観察	液相イオン濃度(ppm)						
試験条件		pH					001.反射 (スカライト)	C-A-II	C-S-II	その他の生成鉱物	重量減少率(%) T ^o -T ₀ 先端温度(℃)					メチレンブルー吸着量比*1 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
No.	液相	pH	温度				pH	温度														
タニビアF (未処理)	-	-	-	-	-	-	12.4 VV S	-	-	-	9.4% 102℃	3.1% 687℃	1.0% 800			分散性不良 薄片が小塊状に集合 固化化	-	-	-	-	-	-
1	H ₂ O	8.1	50	1.0002	-	8.01	20.0	12.8 VV S	-	-	-					分散良 薄片が重複接合 変質物認められず	114					
2	H ₂ O + Ca(OH) ₂	12.5	50	1.0000	-	12.39	20.2	14.9 S	V S	-	CaCO ₃ M					分散性不良 薄片が小塊状に接合 変質物認められず	36					
3	同上	12.5	80	0.9999	-	12.08	19.8	14.8 W	V W	V S	CaCO ₃ W					柱状結晶が支配的 スカライトは異質の物質	14					
5	同上	11.5	50	1.0002	20.8	11.55	16.7	14.9 VV S	-	-	CaCO ₃ W					No.1 試料に類似	91					
6	同上	11.5	80	1.0001	72.4	11.47	17.3	15.0 VV S	-	-	CaCO ₃ W					No.1 試料に類似	88					
7	同上	10.5	50	1.0001	30.4	10.03	17.7	14.8 VV S	-	W	-					No.1 試料に類似	105					
8	同上	10.5	80	0.9997	50.6	9.77	16.9	14.4 VV S	-	W	-					No.1 試料に類似	72					

*1: クニビアF (未処理) を用いて、ペントナイト量とメチレンブルー吸着量との関係を求めた。ここでは、クニビアFに対するメチレンブルー吸着量を100とした場合の比率で各試料の吸着量を示している。

表2.3.6 試験データ一覧 (No. 4 着生7、14、30日)

試料				ベントナイト 投入量 (g/L)	pH調整 累積 添加量 (mL)	試験後のpH		X線回折				熱分析				液相イオン濃度(mg/l)										
No.	試験条件							001.反射 (スマクタイト)	C-A-II	C-S-II	その他の生成鉱物	重量減少率(%) 区切り温度(℃)				メチレンブルー吸着量比 *1 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O				
	液相	pH	温度									9.4% 102℃	3.1% 687℃	1.0% 800	SiO ₂		Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O					
クニピアF (未処理)	-	-	-	-	-	-	-	12.4 VV S	-	-	-	9.4% 102℃	3.1% 687℃	1.0% 800	分散粒不良 薄片状小塊状に集合	-	-	-	-	-	-	-				
4-7	H ₂ O ; Ca(OH) ₂	12.5	100	1.0002	-	12.04	20.7	12.2 S	-	V S	-	9.5% 75℃	10.3% 220℃	7.6% 600℃	1.8% 1000℃		9	3.0	8.5	230	0.8	28	0.6			
4-14	同上	12.5	100	0.9999	-	11.51	16.8	12.2 W	-	V S	-	10.0% 210℃	2.2% 580℃	1.8% 655℃	1.0% 1000℃	小塊状結晶が支配的 スマクタイトと異質の物質	0.8	12	1.9	77	4.2	56	0.6			
4-30	同上	12.5	100	0.9999	-	9.72	21.0	12.5 WW	-	V S	CaCO ₃ W	12.9% 220℃	4.7% 500℃	1.6% 555℃	1.7% 680℃		0.8	80	1.9	42	0.8	51	0.6			

*1 : クニピアF(未処理)を用いて、ベントナイト量とメチレンブルー吸着量との関係を求めた。ここでは、クニピアFに対するメチレンブルー吸着量を100とした場合の比率で各試料の吸着量を示している。

3. 人工バリア材中の核種移行挙動に関する研究

3.1 想定される処分環境条件における核種の化学形態の推定及び整理

想定される処分環境下（低 E h, 高 pH）における TRU 廃棄物に含まれる核種の化学形態をプルバー線図に基づいて推定した。対象核種は、核種の化学的性質に着目して以下に分類した。

- (1) TRU 及びウラン
- (2) 還移金属
- (3) アルカリ金属
- (4) アルカリ土類金属
- (5) ハロゲン
- (6) その他（炭素）

化学形態の推定結果から、ベントナイトに対する吸着試験に使用する核種を選定するための核種の化学形態（化学形、原子価）を整理した。

3.1.1 核種の化学形態に関する文献調査

ベントナイトに対する核種の吸着特性を明かにする上で重要と考えられる、核種の化学形態に関して文献調査を行った。特に、処分環境として高 pH, 還元性雰囲気での核種の化学形態に着目した。対象とする核種については、元素の周期律表に従って分類した。

3.1.2 核種の化学形態の整理

高 pH, 低 E h での核種の原子価、化学形を整理した結果、以下のことが分かった。アクチニド、Tc 等は酸化還元条件によって種々の化学形態をとるために、吸着試験条件に留意する必要がある。遷移金属は、高 pH (=12程度) では主に水酸化物として存在する。遷移金属の溶解度は 10^{-7}M 程度であり、溶解度が小さいため核種移行に関して溶解度が律速となる可能性がある。Tc(IV)については、炭酸塩錯体を生成する可能性があるため、炭酸イオンの存在を考慮して吸着試験を行う必要があると考えられる。一方、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン元素は、処分環境ではアクチニドや遷移金属に比較して溶解度が大きいため、人工バリア材の吸着による移行遅延が重要と考えられる。また、溶解度の高い元素については、バッチ法による吸着試験が行い易い。以上のこと考慮して、本研究では、アルカリ金属元素の Cs (正の一価として存在)、及びハロゲン元素の I (負の一価として存在) を対象に、カルシウム型化ベントナイトに対してバッチ法により実験によって吸着特性を調べることとする。

3.2 硝酸塩共存下におけるベントナイトへの核種の吸着試験

雰囲気制御下において、カルシウム型化ベントナイトと蒸留水の浸出液を調製し、調製した浸出液を用いて、雰囲気制御下における蒸留水系及び硝酸塩共存系でのカルシウム型化ベントナイトに対する核種 (Cs-134, I-131) の分配係数をバッチ法により測定した。

3.2.1 試験方法

試験では、昨年度に用いた試料と同様のナトリウム型ベントナイト（クニゲルV-1）をカルシウム型に変化させたベントナイト（動燃殿支給品）を用いた。以後、試験に用いた試料はカルシウム型化ベントナイトと記する。

霧囲気制御下において、蒸留水にカルシウム型化ベントナイトを約40日浸漬させることにより、ベントナイト浸出液を調製した。所定のベントナイトを蒸留水に浸漬させ、浸出液をサンプリングし限外濾過（分画分子量10000）により固液分離した後、ろ液中のベントナイト構成元素濃度を測定した。浸出液の固液比は1:50とし、調製は霧囲気制御下で行った。

調製したベントナイト浸出液にR I (Cs-134, I-131) を添加し、吸着試験のための試験液を調製した。

調製した試験液を用いてバッチ法により吸着試験を実施した。テフロン容器内で試験液100mLにベントナイト2g(50°Cにて乾燥したベントナイト)を分散・浸漬させた。溶液を1日／1回攪拌し、所定期間毎にサンプリングし、限外濾過フィルター（分画分子量10000）により固液分離した後、濾液1mL中の核種濃度を分析した。浸出前後の核種濃度の変化から、ベントナイトへの核種の吸着量を求めてベントナイトに対する核種の分配係数を算出した。試験に用いる液組成は、Cs及びIの各々の吸着試験について、蒸留水系と硝酸塩系の2種類である。試験の繰り返し数は3回とし、容器壁への核種の吸着を考慮するため、試験液のみでベントナイトを添加しないプランク試験も実施した。試験期間中、pH及びEhを調整し、ほぼ一定に保った。

3.2.2 試験結果及び評価

(1) ベントナイト浸出液の化学組成分析結果

カルシウム型化ベントナイトを蒸留水に40日間浸漬させて、ベントナイト浸出液を調製した。溶液中の元素濃度、pH、Ehの経時変化から、浸漬40日後には、ほぼ安定した状態にあると考えられる。

(2) 試験液中の核種濃度

ベントナイト浸出液を0.45μmフィルタで固液分離した後、核種を添加し吸着試験に使用する試験液を調製した。核種の添加量は、Cs-134, I-131でそれぞれ1200Bq/mL, 340Bq/mL程度、安定元素を含む濃度としては、 10^{-8} mol/L程度を目標とした。

Cs-134添加時の溶液中の核種濃度の分析結果、蒸留水系及びNaNO₃系いずれも、限外濾過後若干濃度の減少がみられた。濃度減少幅は、NaNO₃系の方が蒸留水系よりも小さかった。限外濾過による濃度の減少は、平成5年度に実施したベントナイトに対するCs-134の吸着試験でも見られた。Cs-134濃度減少要因を明らかにするために、調製したベントナイト浸出液を限外濾過した溶液について、同様に試験液を調製した。その結果、限外濾過した浸出液では濾過前後でCs-134

濃度は、ほぼ同じ値であった。従って、濃度減少の要因として、Cs-134添加による沈殿生成は考えられず、0.45 μm フィルタで濾過できなかったベントナイトの極微細粒子に若干 Cs-134 が吸着したためではないかと考えられる。従って、極微細粒子への吸着の影響をなくすためには、試験に用いるベントナイト浸出液は限外濾過する必要があると考えられる。

吸着試験時のベントナイトに対する Cs-134 の吸着に及ぼすベントナイトの極微細粒子の影響を確認するため、ブランク試験として限外濾過した浸出液についてもブランク試験を実施した。

ベントナイト浸出液に I-131 を添加したときの溶液中の I-131 濃度の測定結果、濾過前後で溶液中の I-131 濃度はほぼ同じ値であった。これは、I-131 の場合、陰イオンとして存在するため、ベントナイトへの吸着性は小さく、Cs-134 に比べてベントナイトの極微細粒子の影響が小さいためと考えられる。

(3) Cs-134 の吸着試験結果

3.2.2-(2) 項で調製した Cs-134 の試験液にカルシウム型化ベントナイトを分散・浸漬させて吸着試験を実施した。試験期間は液相中の Cs 濃度が一定となるまでの期間とし、約 60 日であった。

溶液中の Cs-134 濃度の測定結果から、下式を用いて分配係数を算出した。

$$K_d = \frac{(C_B - C) \times V}{C \times W} \quad ①$$

ここで、 K_d : 分配係数 (mL/g)

C : 液相中の核種濃度 (Bq/mL)

C_B : ブランクの液相中の核種濃度 (Bq/mL)

V : 試験液量 (= 100 mL)

W : ベントナイト重量 (= 2 g)

Cs の分配係数は、浸漬開始初期にほぼ一定の値となったが、浸漬 57 日の分配係数は、表 3.2-1 の値となった。

(4) I-131 の吸着試験

3.2.2-(2) 項で調製した I-131 の試験液にカルシウム型化ベントナイトを分散・浸漬させて吸着試験を実施した。試験期間は、液相中の I 濃度（減衰補正した濃度）が一定となるまでの期間とし、約 30 日であった。

液相中の I-131 濃度から算出した分配係数を表 3.2-1 に示す。

(5) 吸着試験結果の評価

吸着試験で得られたカルシウム型化ベントナイトに対する Cs-134, I-131 の分配係数（表 3.2-1 参照）において、Cs-134 の分配係数は、蒸留水系の方が NaNO₃ 系よりも高かった。これは、NaNO₃ 系の NaNO₃ 濃度が 3 mol/l であり、Na⁺ が存在するためにベントナイトに対する Na⁺ の吸着との競合により Cs⁺ の吸着が妨げられたことが考えられる。本研究で得られた Cs の分配係数は、H 5 年

度に得られた分配係数とほぼ同程度のオーダーであり、雰囲気の違いによるCsの吸着性への影響は小さいと考えられる。

Iの分配係数は、Csの分配係数に比べて小さく、固相への吸着量が少ないために分配係数の誤差もCsの分配係数に比べて少し大きいが、大略 $0 \sim 1.0 \text{ ml/g}$ の範囲にあると推定される。よう素の場合、I⁻イオンとして存在するためベントナイトに殆ど吸着しなかったと考えられる。また、本研究では放射性トレーサとしてI-131を使用することにより、従来よりも初期濃度を低くしたが、分配係数にあまり変化は見られなかった。

3.3 圧縮成型したベントナイト中での分配係数の予察的測定

非定常拡散試験法(Ind-diffusion法)により、カルシウム型化ベントナイト中の核種(Cs-134, I-131, C-14, Np-237, H-3)の拡散試験を実施した。算出の期間核種を拡散させた後、ベントナイト中の核種分布からみかけの拡散係数を測定した。算出したみかけの拡散係数から、ベントナイト中の核種の分配係数を推定した。

3.3.1 試験方法

(1) 圧縮ベントナイトの作製

非定常拡散試験に用いる圧縮ベントナイトを作製するため、拡散試験容器に圧縮成型したベントナイトを充填した。拡散試験容器は、2つのベントナイトカラムで構成されておりベントナイトの形状は直径2cm, 長さ2cmである。ベントナイトの乾燥密度は 1.2 g/cm^3 とした。

(2) 拡散試験方法

ベントナイトを充填した拡散試験容器を蒸留水中に浸漬し、減圧させることによりベントナイトを飽和状態になるまで約20日含水させた。蒸留水は、あらかじめバブリングによる脱ガスを行い、還元剤を添加したもの(Na₂S₂O₄濃度： $5 \times 10^{-5} \text{ M}$)を使用した。還元剤添加後のEhは、約-220mVであった。十分含水させたベントナイトの端面にトレーサを塗布した。塗布したトレーサ量は、添加量の影響を小さくするため核種分析が可能な範囲で少量の添加量とし、Cs, Np, C, I及びトリチウムでそれぞれ 9×10^{-12} , 4×10^{-9} , 1×10^{-9} , 6×10^{-16} , 及び $5 \times 10^{-13} \text{ mol}$ 程度であった。トレーサを塗布した同じ形状の2つのベントナイトカラムを接合させて拡散試験を開始した。所定の期間核種を拡散させた後、ベントナイトを厚さ約1~2mm間隔でスライスし、スライス片中の核種を分析することにより、ベントナイト中の核種分布を求めた。C-14, Np-237, I-131の拡散試験は、雰囲気によって核種の化学形態が変化すると考えられるため、雰囲気制御下で実施した。H-3, Cs-134の拡散試験は、大気中で実施した。

3.3.2 試験結果及び評価

拡散試験で得られた拡散係数を図3.3-1に示す。図3.3-1から、Ca型とNa型でトリチウムの拡散係数はほぼ同じであった。また、CsとNpの拡散係数は、Na

型よりも Ca 型化の方が低めであったが、その差は 1 衍以内であった。図 3.3-1 における核種毎のみかけの拡散係数を基に、下式を用いて、分配係数を推定した。

$$D_s = \frac{D_0}{\phi + \rho \cdot K_d} \quad (2)$$

なお、上式において、以下の値（動燃事業団が別途定常拡散試験法にて取得したベントナイト乾燥密度 $\rho = 1.2 \text{ g/cm}^3$ のときの実効拡散係数）を使用した。

$$\begin{aligned} D_0 (\text{H-3}) &= 3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_0 (\text{Cs-137}) &= 7.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_0 (\text{I-125}) &= 1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_0 (\text{C-14}) &= 4.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

(2)式より、H-3 の実効拡散係数から推定されるみかけの拡散係数は、 $6.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、本研究で得られた H-3 のみかけの拡散係数 $5.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ とほぼ同じ値であった。

(2)式を用いて推定した核種の分配係数を表 3.3-1 に示す。表 3.3-1 の分配係数と固液比の関係を図 3.3-2 に示す。なお、拡散試験の固液比は、 $1.2/0.56 = 2.1/1$ 、バッチ法の固液比は $1/50$ である。図 3.3-2 から、Cs 及び Np の分配係数には、拡散試験とバッチ法で違いが見られた。ただし、Np の分配係数の算出には H-3 の実効拡散係数を用いているため、実際よりも高めの評価になっている可能性はあるが、表 3.3-1 の計算結果をもとに、分配係数の違いの要因を検討した結果を以下に示す。

拡散試験から推定した Cs の分配係数の方が、バッチ法より測定した値よりも 74 % 小さかった要因として、圧縮ベントナイトの方がバッチ法よりも固液比が高く、空隙水中の液組成が異なることによると考えられる。従って、ベントナイト中の核種移行評価においては、溶液中の共存イオン間の競合反応を考慮した検討が、今後必要となる可能性がある。

Np の場合、拡散試験から推定した分配係数の方が、バッチ法より測定した値よりも 9 倍大きかった。この要因として共存イオンの影響ないしこロイド生成が考えられる。従って、分配係数の測定、使用にあたってはこれらの影響への考慮が必要となる可能性がある。

I 及び C の分配係数は、拡散試験から推定した値と、バッチ法により測定した値であまり差は見られず、カルシウム型化ベントナイトに対する吸着性は小さかった。これは、I 及び C が陰イオン (I^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}) として存在しているためと考えられる。C のベントナイトに対して若干の吸着性が見られるのは、ベントナイト中に随伴鉱物として含まれるカルサイト ($CaCO_3$) の溶解、沈殿により溶液中の C-14 が固相に取り込まれるためと考えられる。

表3.3-1 みかけの拡散係数から推定した分配係数^{*1}

核種	乾燥密度 (g/cm ³)	分配係数 (ml/g)		試験雰囲気	
		拡散試験	バッチ法	拡散試験	バッチ法
H	1.2	0	—	大気下	—
Cs	1.2	3.1×10^2	$1.2 \times 10^{3*3}$	大気下	霧囲気制御下 (pH=9.8, Eh=-320mV)
I	1.2	~0	4.3^{*3}	霧囲気制御下	大気下
C	1.2	6.0	$1.7 \times 10^{1*4}$	霧囲気制御下	大気下
Np ^{*2}	1.2	9.9×10^2	$1.1 \times 10^{2*4}$	霧囲気制御下	霧囲気制御下 (pH=8.6, Eh=-350mV)

* 1 : 3.3.2 項の②式を用いて推定した値

* 2 : H-3 の実効拡散係数を使用

* 3 : 本研究

* 4 : 平成6年度に実施

表3.2-1 カルシウム型化ペントナイトに対する核種の分配係数

核種	模擬地下水	p H	E h (m V)	浸漬期間 (日)	分配係数 (ml/g)
Cs - 134	蒸留水	9.8	- 324	57	1.2×10^3
	NaNO ₃ 溶液	9.8	- 349	57	8.8
I - 131	蒸留水	9.8	- 386	28	4.3
	NaNO ₃ 溶液	9.8	- 389	28	5.5

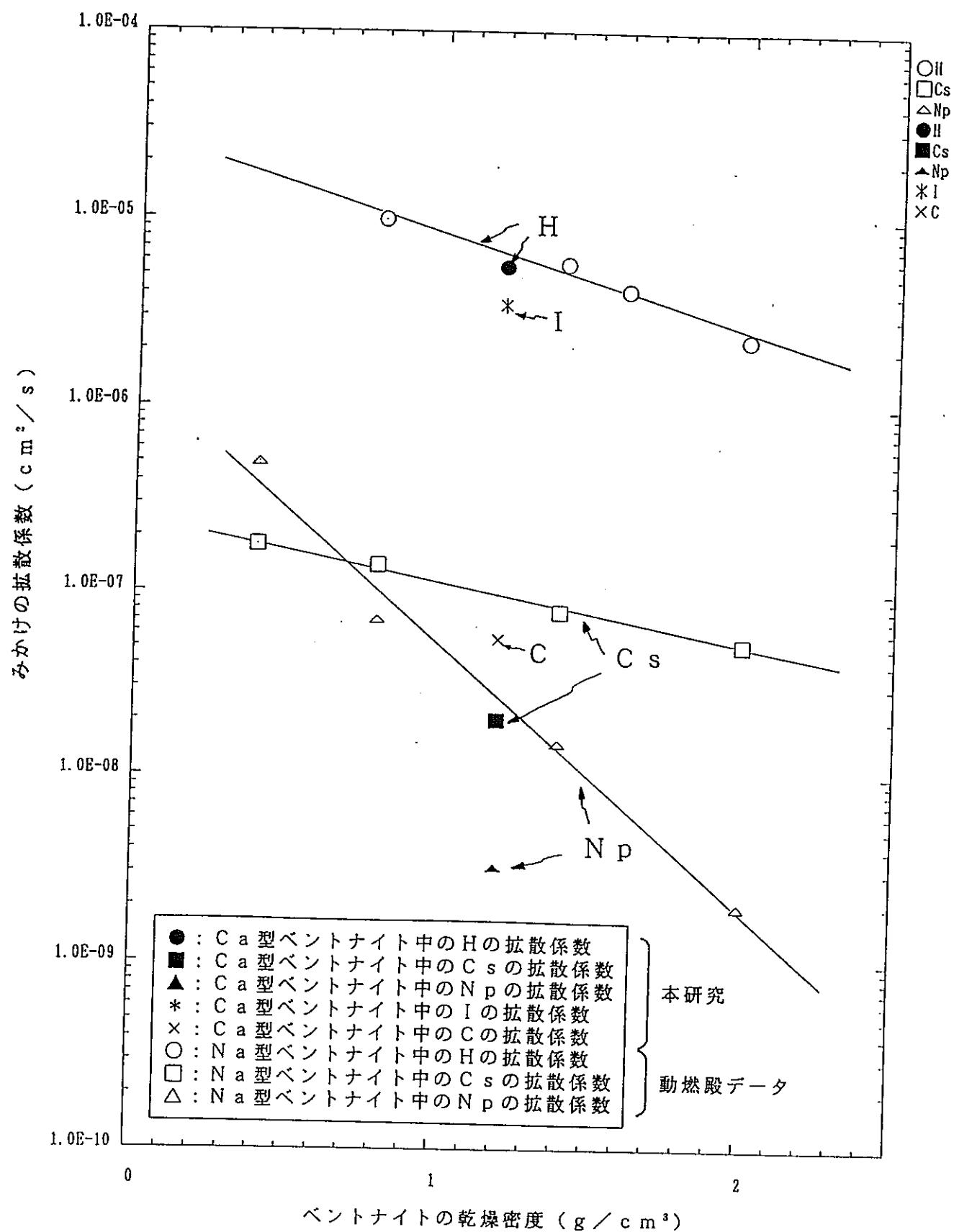


図3.3-1 Ca型とNa型ベントナイト中の核種の拡散係数の比較

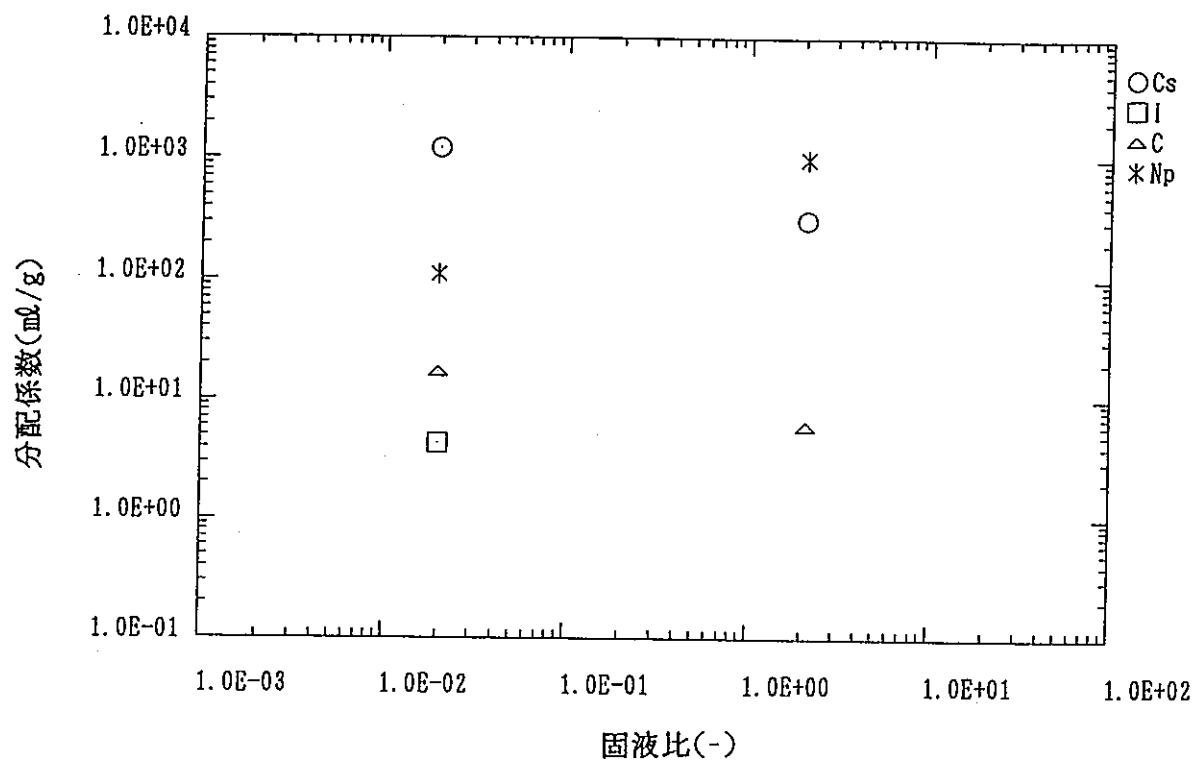


図3.3-2 Ca型化ベントナイトに対する核種の分配係数と固液比の関係

4. 地球化学－物質移行連成解析に関する研究

4.1 物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良

本研究における改良項目は、平成6年度の研究成果に基づき以下の6項目について実施した。

- (1) 複数領域指定機能の追加
- (2) 鉱物取扱い機能の追加
- (3) 計算時間の高速化
- (4) 速度モデルの導入
- (5) 後処理用出力ファイル作成
- (6) 他機種との互換性
- (7) その他

各項目の実施内容を以下に記載する。

4.1.1 複数領域指定機能の追加

現在のモデルは、単一鉱物が充填されたカラム系を模擬するコードであるが、TRU核種を含む処分システムでは、コンクリート・ペントナイト・岩体領域を取り扱う必要がある。従って、本項目の改良を行うことによって、処分システムの系に対応すべく領域毎の地質媒体特性（拡散係数等）、領域毎の構成鉱物の取扱いが可能となり、処分システムの長期にわたる化学場の挙動が把握できる様になった。

4.1.2 鉱物取扱い機能の追加

本年度は、2次鉱物として最初に生成した鉱物に加え、更に2次鉱物の選定を行い平衡計算させる様に改良する。2次鉱物の選定基準は、平成6年度に導入した機能（予め入力で設定した飽和指數の範囲において、最小の飽和指數となる鉱物を選定）に加え、以下の機能を追加した。

- ・最大の飽和指數となる鉱物を選定する。
- ・飽和指數が正でイオン活量積が最も小さい鉱物を選定する。
- ・2次鉱物を最初から指定する。

また、本研究では、HARWELL, NAGRAなどで広く使用されているBernerのモデルを

採用した。

4.1.3 計算時間の高速化

スリム化すべき点としては、地球化学モジュールのPHREEQE を読み込む部分において、熱力学データベースを毎回（任意の時間ステップ・節点毎）読み込んでいる（図 4-4）。ここでは、先ず熱力学データベースの読み込みに着目し、TRACE-94の現状を調査した。熱力学データベースの読み込みに要する時間を計測した結果は、表 4-1に示す様に、何れの時間ステップ数においても、トータルの計算時間に対して約73%の時間を費やしていることが確認でき、計算時間の効率化において極めて悪影響であると判断し、熱力学データベースの読み込みは、1回行った後、PHREEQE で使用されている変数に格納し、これを何度も利用できる様にした(TRACE-95)。その結果TRACE-94に対してTRACE-95のトータルの計算時間は、約1/3 に削減できた。

さらに、超長期の解析を実施するに際して、計算時間の効率化が重要な問題となってくる。例えば、実験室レベルの解析（時間スケールが～1年）では、時間メッシュを 0.1日～1日程度で精度の高い解が得られ且つ短期間で計算出来るところから問題無い。しかし、超長期の解析（1000年～100000年）において、時間メッシュを 0.1日～1日とした場合、精度は保証されるが計算時間は膨大なものとなり、パラメータ解析などが効率的に実施できなくなる。

TRACE-94では、物質移行方程式の解法において、一般的に解の安定性が保証されているクランクニコルソンの陰解法を採用している。本年度では、クランクニコルソンの陰解法と同様に解の安定性が保証されている完全陰解法を採用した。

4.1.4 速度モデルの導入

本研究では、下式に示す1次反応速度式を物質移行モデル（拡散・移流分散）と完全に結合させるとともに、PHREEQE(REACTION機能)との結合も行った。

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_i}{\partial x} + k \left(1 - \frac{C_i}{K_i} \right) \quad (\text{式-1})$$

ここで、

$$C_i : \text{液相濃度} \quad (\text{mol/l})$$

t	時間	(年)
ε	空隙率	(—)
x	カラムの軸方向距離	(dm)
R	一次反応速度式による溶解・沈殿濃度	(mol/l・年)
k	溶解速度定数	(mol/l・年)
K_i	平衡定数	
D_L	多孔質媒体中の分散係数	(dm ² /年)

$$D_L = \alpha_L \cdot v + D_e$$

である。

ただし、式-1の右辺第3項をそのまま物質移行の数値解法に適用した場合、計算に於ける Δt が小さい場合は問題無いが、 Δt が大きくなると数値誤差が生じる。この数値誤差については、右辺第3項のみを数値解法した解と解析解とを比較することにより、一般的な傾向を確認した。従って、右辺第3項については、解析解を導入した式-2を導入することとした。

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{1}{\Delta t} \times \{ \quad \text{(式-2)}$$

$$K [1 - \text{EXP}(-\frac{k \times \Delta t}{K}) \times (1 - \frac{C_i^{t-1}}{K})] - C_i^{t-1} \}$$

ここで、

Δt : 計算時間における微少時間間隔 (年)

C_i^{t-1} : 前時間ステップにおける任意元素*i*の濃度 (mol/l)

である。

4.1.5 後処理用出力ファイル作成

現在のコードは、出力情報が膨大（物質移行情報・代表的な地球化学情報・2次鉱物情報・拘束 PHREEQE 情報）であるにも係わらず、後処理機能を持っていない。本研究では、動燃殿の要望に沿った形で必要な情報をテーブル形式で出力する様にした。

4.1.6 他機種との互換性

本研究では、VAX 機ならびにこれより高性能のワークステーションにより作業を行い、問題の無いことを確認した。

4.2 改良した解析コードの検証・確証

本研究では、基本的に各改良項目終了時点で検証を行った。検証方法としては、既存の報告結果、ベンチマーク解析（TRACE-95以外のコードによる解との比較）、前年度の結果との比較を行うものである。

本研究で改良したTRACE-95の確証は、前記の検証が終了した後実施した。確証解析では、平成7年度に動燃殿と大林組殿で実施したデータとの比較を行い、改良したコードの適用性について検討した。

4.2.1 改良したコードの検証

複数領域指定機能の追加に対する検証は、HYDROGEOCHEMと同一の問題を解析し、両者の解を比較した（ベンチマーク解析）。ここで採用した問題は、单一カラム内において2領域の地質媒体を考慮した計算を行った。両者の比較結果（カラム内の濃度分布）の一例を図4-1に示す。両者の解はほぼ一致しており、本機能の追加において問題の無いことを確認した。

速度モデルの追加に対する検証は、速度モデルと物質移行に関する公開情報が入手できなかったため、パラメータ解析を行うことにより機能の確認を行った。影響度解析の結果を以下に示す。

- ①溶解速度定数 $\Rightarrow 0$: 物質移行のみの結果に近づく。
- ②溶解速度定数 $\Rightarrow \infty$: 物質移行と平衡モデルによる結果に近づく

鉱物取扱い機能に対する検証は、TRACE-95へ導入したBernerのコンクリートモデルについて記載する。BernerモデルがTRACE-95で使用する熱力学データベース（動燃殿所有のII3レポート用熱力学データベース）に適用可能か否かを判断するための検討を行った。その結果を図4-2～図4-4に示す。PHREEQEから計算されたCa/Siに対するCa、Si濃度ならびにpHの傾向は、MINEQLならびに実験値とほぼ一致している。ただし、Ca/Si < 1の領域で溶液中のCa、Si濃度の両者において差が見られる

が、pHへの影響度は少ない。両コードによる結果の差は、PHREEQE とMINEQLで使用している熱力学データベースの違い(Si, Ca関連の水溶性化学種の平衡定数)によるものと考えられる。

結合コード(TRACE-95)の検証は、HARWELL が開発したCHEQMATEコードとのベンチマーク解析を採用した。CHEQMATEコードは、1次元の拡散モデルにPHREEQE を結合させており、物質移行モジュールの解法では陽解法を採用しており、またコンクリートと水の相互作用についてはBernerモデルを採用している（詳細は文献集の原文ならびに邦訳資料参考）。ベンチマークの解析結果を図 4-5に示す。TRACE-95はCHEQMATEとほぼ同一の傾向を示すが、カラム入口から 1.5cmの位置における50年後のpHはTRACE-95が0.1 大きい。また、本図の0.5cm の部分は、文献によると常にフレッシュな水の格子（格子番号1）であるにもかかわらず、pHは高い値を示していることから、格子-1では水を交換しないリザーバ境界になっているものと考えられる。

4. 2. 2 改良したコードの確証

TRACE-95の確証は、TRACE-95の地球化学モジュールを対象として行い、比較した試験データは、平成7年度に動燃殿と大林組で実施した人工バリア材の変質挙動に関する研究の中からリーチングテストの結果を引用した。確証解析の結果を図 4-6に示す。解析結果(Ca=0.5Mのケース) では、交換回数10回以上からpHが極端に減少している。それに対して実験値は緩やかな減少となっており、交換回数10～20回の間でpHが約 0.4の違いを示している。本ケースは、他のケースに比べて実験値と比較的良い一致を示している。ただし、本確証解析では、2次鉱物ならびにコンクリート中に含有されている1次鉱物の影響を取り入れていないことから、今後は、これらの情報を確証解析に反映する必要がある。

4. 3 人工バリアシステムの化学挙動の評価

改良及び検証・確証されたコードを用いて人工バリアシステムの化学挙動について解析を行った。本研究では、人工バリアシステムの化学挙動の評価の第一段階としてBernerモデルによる地下水交換解析を行った。解析条件は、確証解析と同一の条件を採用し、100回までの地下水交換をおこなっている。解析結果は、図 4-7に示すが 100回の交換による初期の高pH(12.5)からpHは約11まで低下する。

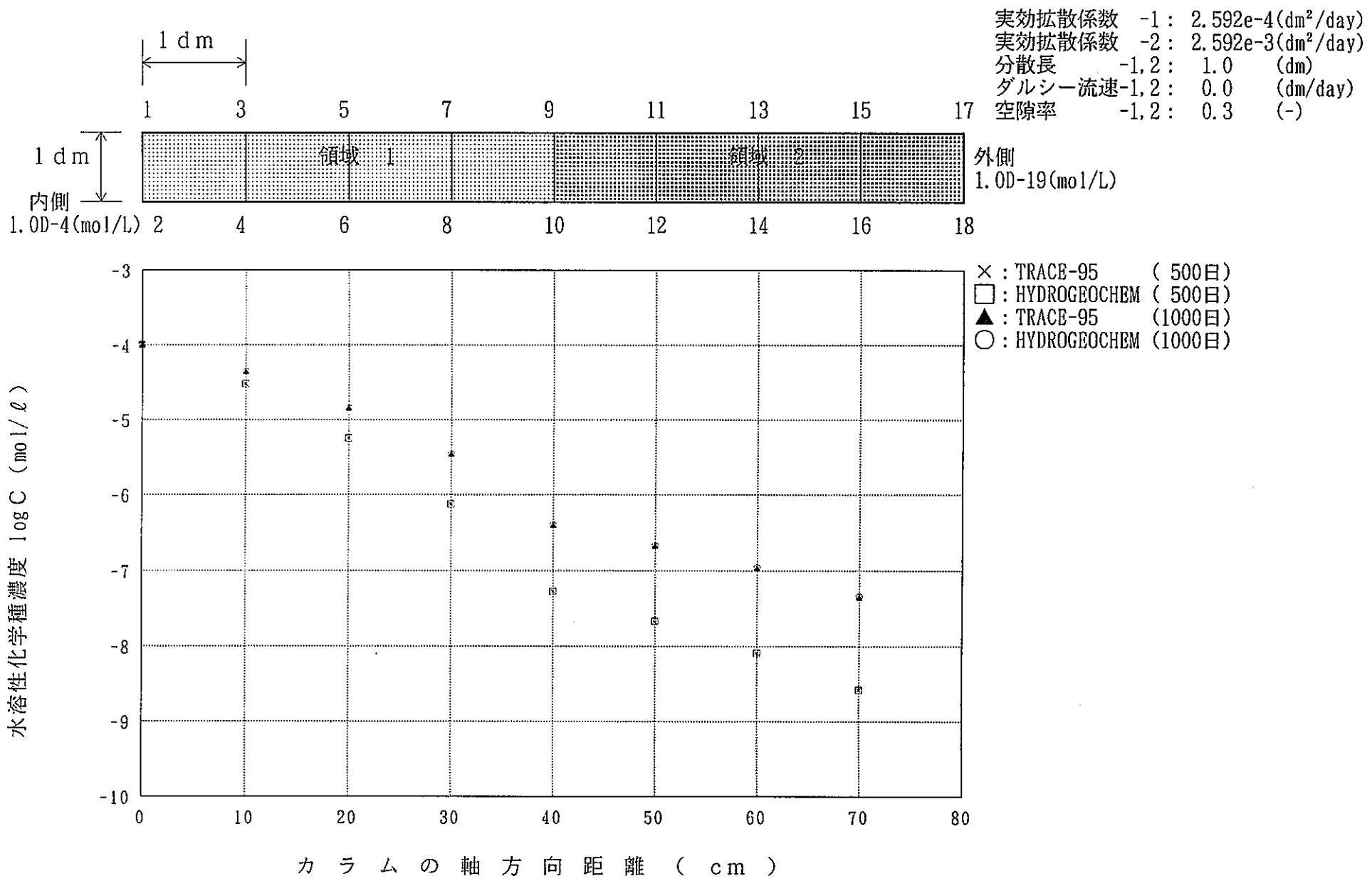


図 4-1 複数領域機能の追加とともにベンチマーク解析結果（拡散／2領域）

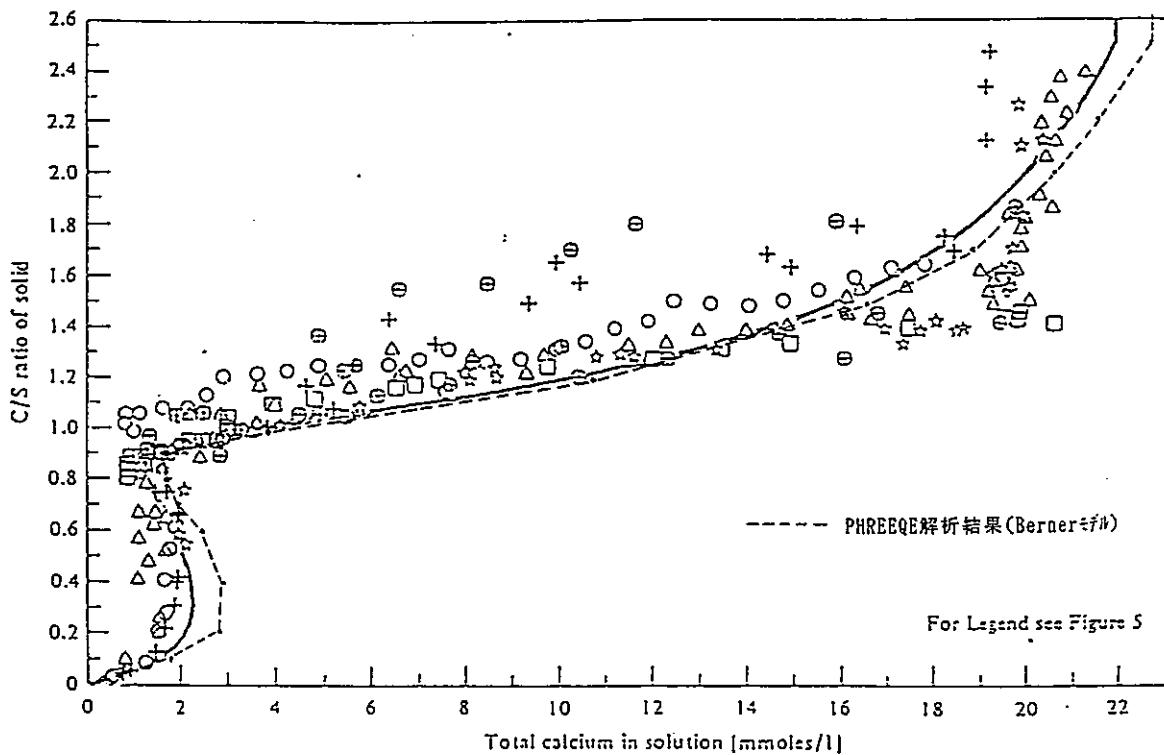


Fig. 4. Comparison of measured and calculated calcium concentration in solutions saturated with respect to hydrated calciumsilicates. It should be noted that the independent variable is the C/S ratio of the solid.

図 4-2 Bernerモデルを用いた解析結果

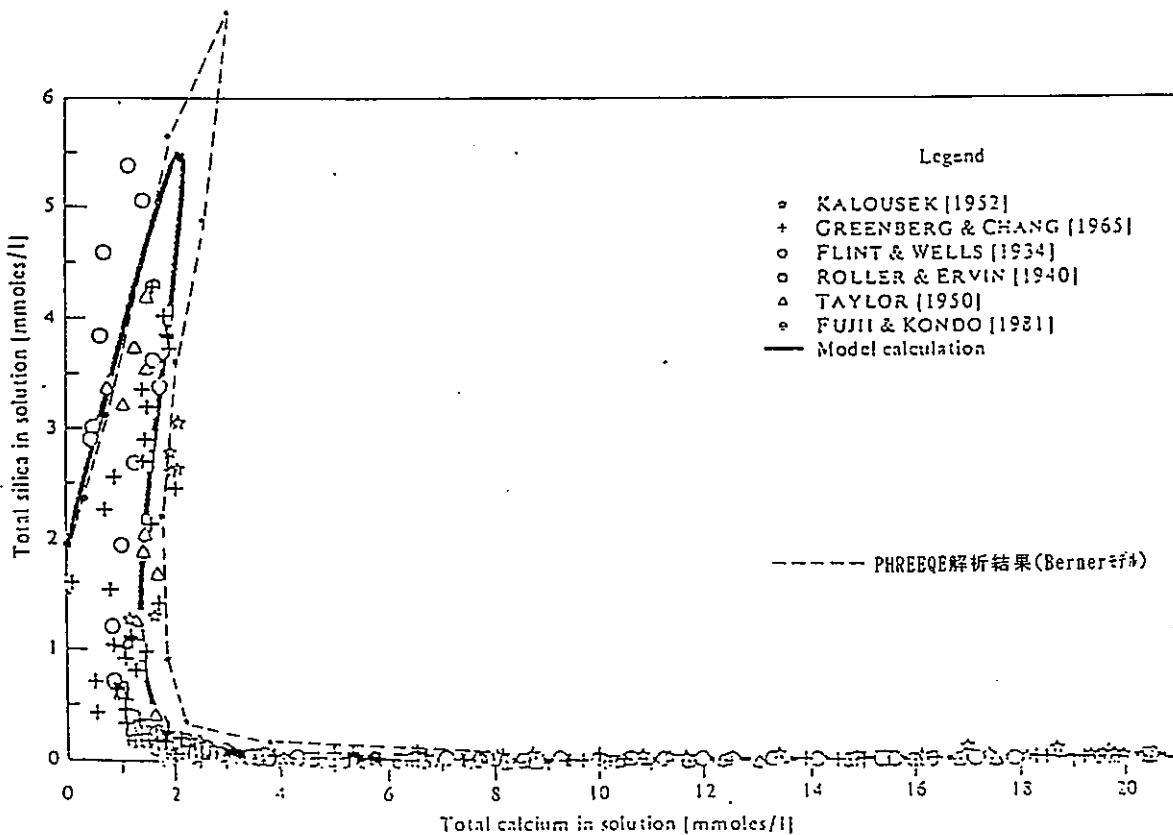


Fig. 5. Comparison of measured and calculated silica concentration in solutions saturated with respect to hydrated calciumsilicates. It should be noted that the independent variable is the C/S ratio of the solid and not the total calcium in solution as used in this figure.

図 4-3 Bernerモデルを用いた解析結果

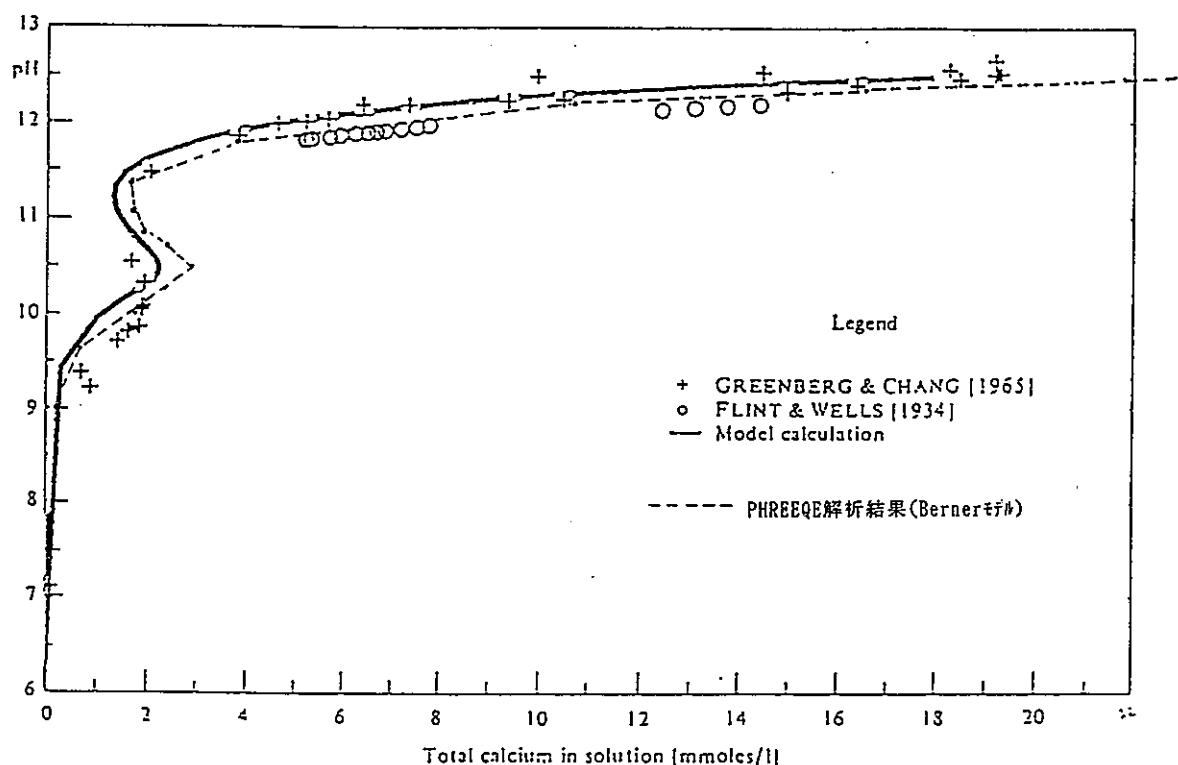


Fig. 6. Comparison of measured and calculated pH in solutions saturated with respect to hydrated calcium silicates. It should be noted that the independent variable is the C/S ratio of the solid and not the total calcium in solution as used in this figure.

図 4-4 Bernerモデルを用いた解析結果

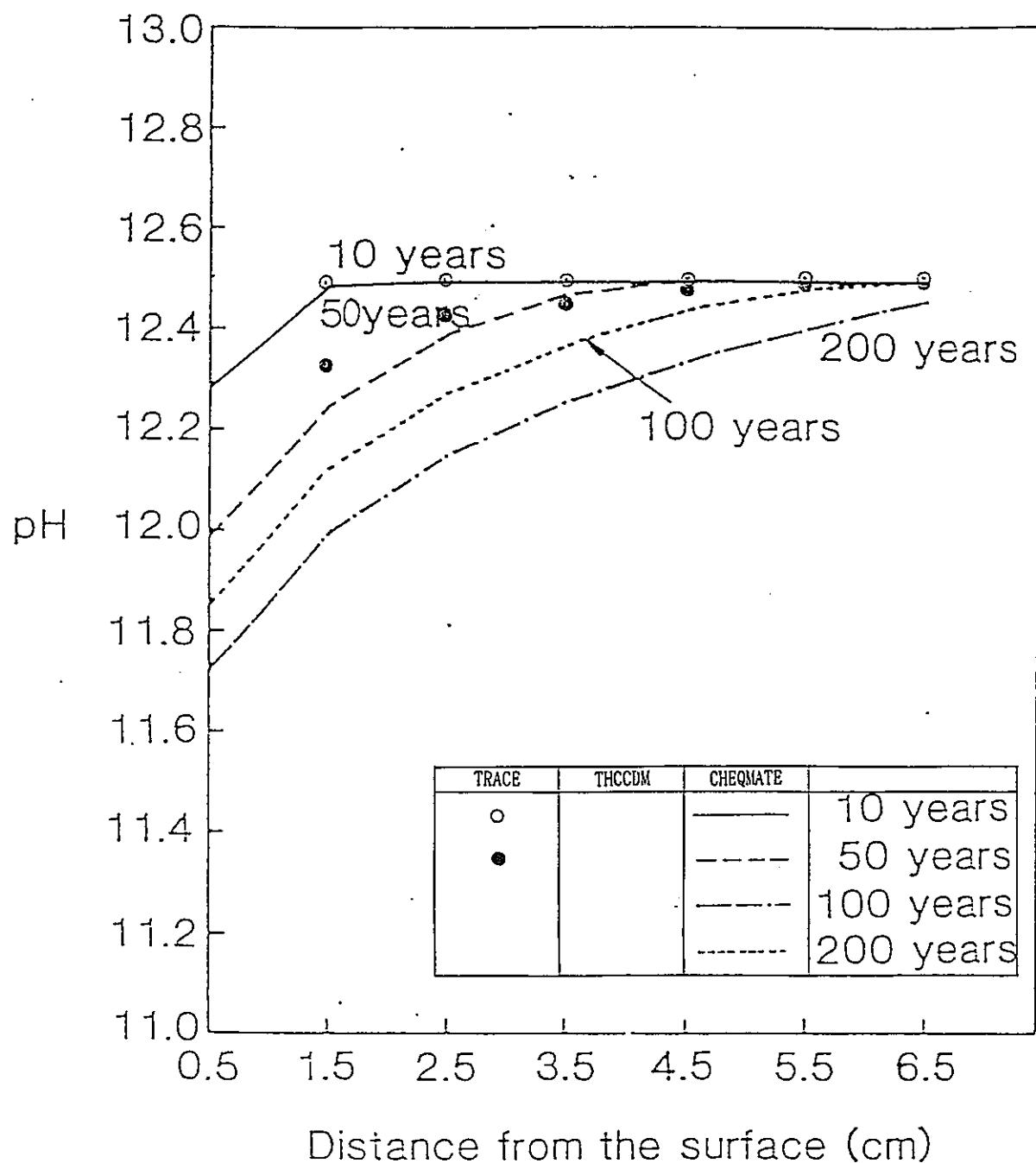


図 4-5 TRACE-95ベンチマーク解析結果

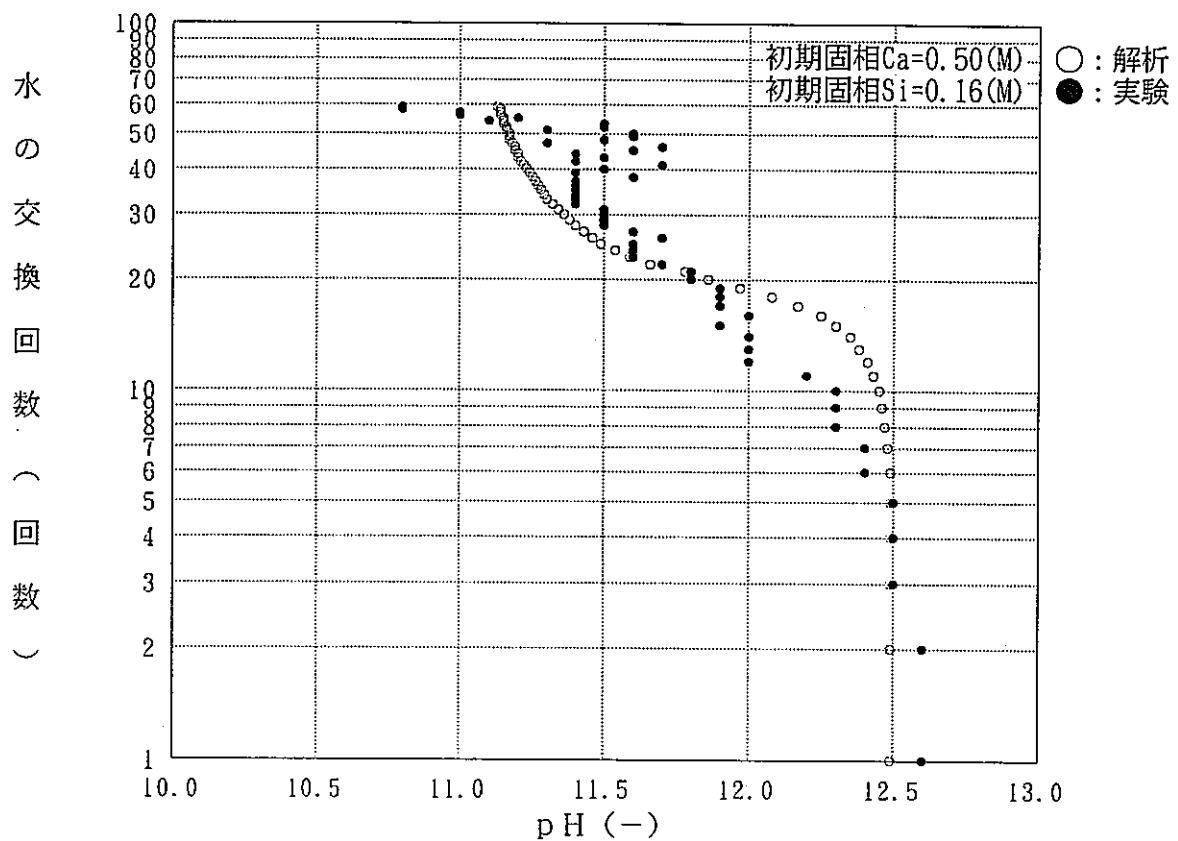
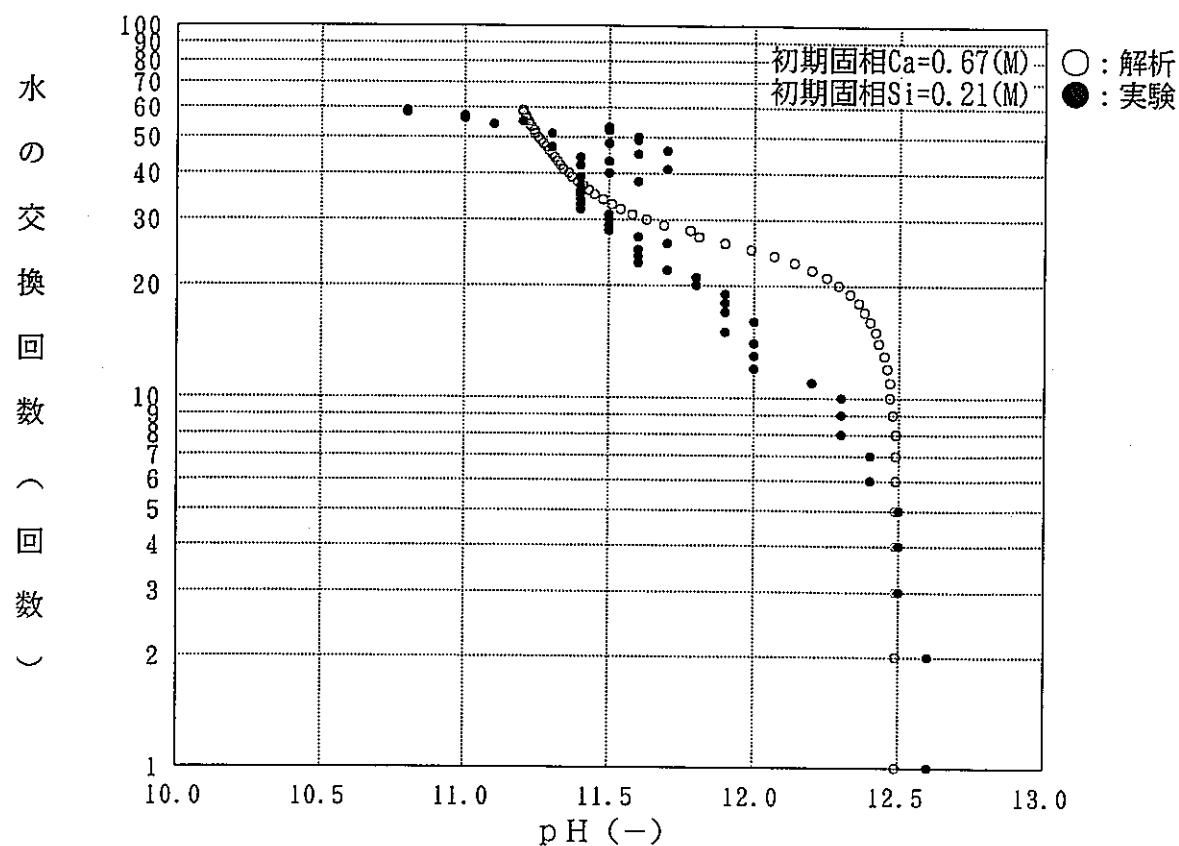


図 4-6 Bernerモデルによる溶液交換試験結果

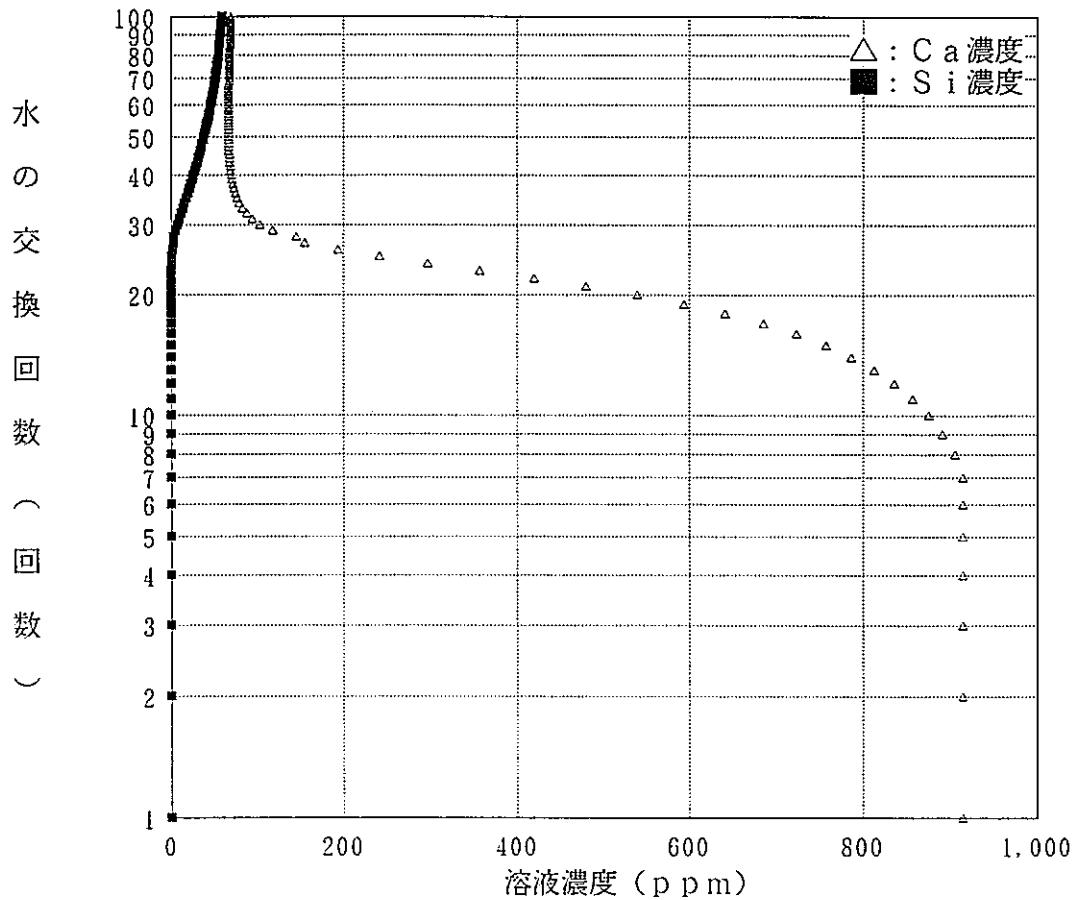
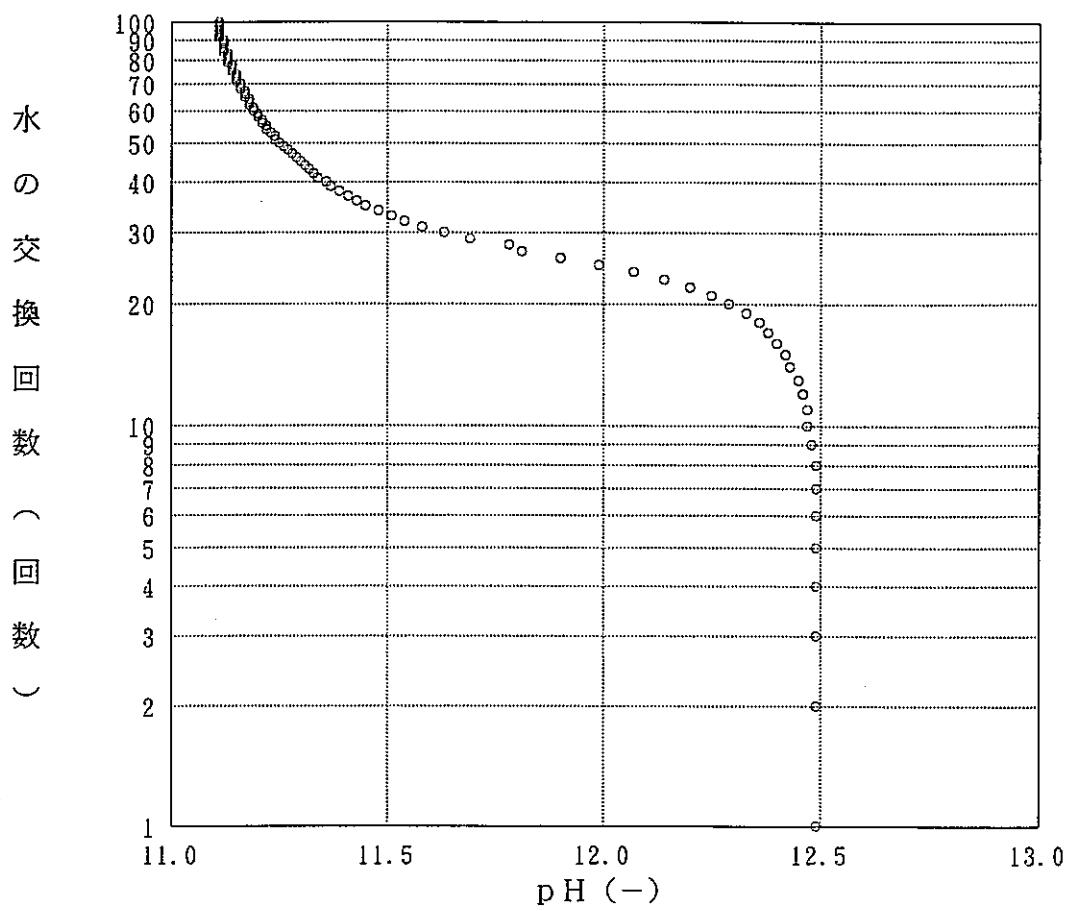


図 4-7 Bernerモデルによる溶液交換試解析結果

5. あとがき

本研究では、TRU廃棄物の処分システムに想定される人工バリア材の変質挙動及び核種移行挙動について実験的にデータを取得すると共にバリア材個別の性能を評価する。また、これらの結果を基に人工バリアシステム中の物質移行と地球化学的反応とを連成させたモデルの開発を行い、核種の移行に係わる人工バリアシステムの性能評価を実施した。

5.1 人工バリア材の変質挙動に関する研究

人工バリア材の変質挙動に関する研究として、処分システムに用いるべき人工バリア材の検討、セメント系材料の変質試験及びベントナイトの変質試験を実施し、以下の成果が得られた。

(1) 各種セメントの特性及びセメント硬化体の化学的性質に関する調査を行い、TRU廃棄物処分場において人工バリアに要求される機能を考慮して、処分場に適したセメント系材料の選定を行った。また、施工性を考慮したコンクリート配合の検討を行い、締固め不要のコンクリートを提案した。

(2) TRU廃棄物処分場を想定した環境下で、コンクリート間隙水の化学的変遷挙動を解析的にフィードバックできる促進試験法を開発した。試験結果より、低pHセメントの開発に可能性があることを確認した。

(3) コンクリートに由来するアルカリ環境下におけるベントナイトの変質について、pH及び温度による促進試験を実施した結果、ナトリウム型ベントナイトのゼオライ化は認められなかったが、アントリウム型からカルシウム型への転移、C-S-H系化合物の生成が認められた。

5.2 人工バリア材中の核種移行挙動に関する研究

(1) 高pH、低Ehでの核種の化学形態推定のために、TRU廃棄物で重要な核種を周規律表に従って分類し、雰囲気に依らず安定な核種、種々の酸化状態をとる核種等を明らかにした。

(2) カルシウム型化ベントナイトに対するCs、Iの分配係数を、雰囲気制御下においてバッチ法により測定した。その結果以下のデータを取得した。

- | | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| ① Csの分配係数 : 1.2×10^3 ml/g | カルシウム型化ベントナイト-蒸留水系 |
| 8.8 ml/g | カルシウム型化ベントナイト- NaNO_3 系 |
| ② Iの分配係数 : 4.3 ml/g | カルシウム型化ベントナイト-蒸留水系 |
| 5.5 ml/g | カルシウム型化ベントナイト- NaNO_3 系 |

Csの蒸留水系での分配係数は、NaNO₃系の値よりも高く、H5年度に実施した大気下での分配係数と同程度であった。NaNO₃系での小さい分配係数は、溶液中のNa⁺イオンのベントナイトへの吸着の影響によると考えられる。

Iの分配係数は、蒸留水系、NaNO₃いずれも小さく、これは溶液中にI⁻イオンとして存在するためと考えられる。

(3) 圧縮ベントナイトを用いて蒸留水系でのH-3, Cs-134, I-131, C-14, Np-237の拡散試験を実施し、みかけの拡散係数を求めた。その結果、Ca型とNa型でトリチウムの拡散係数はほぼ同じであった。また、CsとNpの拡散係数は、Na型よりもCa型の方が低めであったが、その差は1桁以内であった。

得られた見掛けの拡散係数から推定した核種の分配係数は以下の値となった。

- ① Csの分配係数 : $3.1 \times 10^2 \text{ ml/g}$
- ② Iの分配係数 : ~ 0 ml/g
- ③ Cの分配係数 : 6.0 ml/g
- ④ Npの分配係数 : $9.9 \times 10^2 \text{ ml/g}$

拡散試験から得られたCsの分配係数は、バッチ法により得られた値よりも小さい値であった。これは、圧縮ベントナイトの場合、バッチ法よりも固液比が高く空隙水中の液組成が異なることによると考えられる。

I及びCの分配係数は小さく、バッチ法で得られた値と同程度であった。

拡散試験から得られたNpの分配係数は、バッチ法により得られた値よりも大きな値であった。これは、空隙水中の液組成がバッチ法での液組成と異なることによると考えられる。

処分場でのベントナイトは圧密状態にあるため、みかけの拡散係数から推定した核種の分配係数の方が、バッチ法で得られた分配係数よりも実際の処分環境に近い条件のデータといえる。性能評価のためには、今後、吸着が期待される核種について、処分場に近い条件（雰囲気制御下、圧縮ベントナイト）でのデータ取得を継続することが重要と考えられる。

5.3 地球化学－物質移行連成解析に関する研究

TRU廃棄物処分システムの長期挙動を評価することを目的として、化学反応と物質移行とを連成させたコードに関連する以下の研究を行った。

- ・物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良
- ・改良した解析コードの検証・確証
- ・人工バリアシステムの化学挙動評価

これらの検討により、改良した解析コードの精度、適用性が明確となった。また、改良したコード(TRACE-95)は、動燃殿のVAX機へのインストール、デモンストレーションを行っており、動燃殿も利用できる状態となっている。

6. 謝　　辞

本研究の実施にあたり、動力炉・核燃料開発事業団 環境技術開発部 地層処分開発室の関係各位に多大の御指導・御教示を頂きました。ここに記して感謝いたします。

7. 参考文献

[2. 人工バリア材の変質挙動に関する研究]

- (1) 荒井康夫, セメントの材料化学, 大日本図書, 1991
- (2) セメント協会, セメントの常識, セメント協会, 1992
- (3) 秩父小野田(株), 技術資料 低熱ポルトランドセメント, 1995
- (4) 秩父小野田(株), 技術資料 超低発熱セメント テイネツ・スーパー, 1994
- (5) 秩父小野田(株), 技術資料 チチブオノダ G R C セメント
- (6) 秩父小野田(株), 秩父小野田セメント総合カタログ

[3. 人工バリア材中の核種移行挙動に関する研究]

- (1) OECD/NEA, 放射性廃棄物の地層処分に関する地球化学プロセス(1982) : テクノ・プロジェクト(1982)
- (2) D.G.Brookings, Revised Eh-pH diagrams (25°C, one bar) for uranium and transuranic elements: application to radioactive waste studies: Mat. Res. Symp. Proc. Vol.125 p161-168 (1988)
- (3) T.E.Eriksen et al., Solubility of the redox sensitive radionuclides ^{99}Tc and ^{237}Np under reducing conditions in neutral to alkaline solutions. Effect of carbonate : SKB 93-18 (1993)
- (4) M.Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions : Pergamon press (1966)
- (5) S.Kulmara and M.Hakanen, The solubility of Zr, Nb, and Ni in groundwater and concrete water, and sorption on crushed rock and cement : YJT-93-21(1993)
- (6) 管野, 地層中の移行に関するテクネシウムの溶液化学 : 日本原子力学会 Vol. 30 No. 4 p313 (1988)
- (7) S.Bayliss et al., The solubility and sorption of radium and tin in a cementitious near-field environment : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.127 p. 87 9(1989)
- (8) M.Atkins et al., Influence of cement on the near field environment and its specific interactions with uranium and iodine : Radiochim. Acta

