

審査の結果の要旨

氏名 芳賀和子

セメント系材料は放射性廃棄物処分において、施設の構造材、廃棄物の固型化材、廃棄物の充填材等として重要な人工バリア材料の一つとして考えられている。長期間の性能予測を必要とする放射性廃棄物処分施設では、セメント構造物の溶解変質現象の解明は重要な技術的課題である。放射性廃棄物処分においては力学的性能以外に止水性能や地下水のpH緩衝性、核種収着性等の核種閉じ込め性能が期待されているが、このような性能が処分施設において期待される期間は数百年以上と極めて長い。セメントは地下水に接触することによって溶解し変質していくため、この溶解による変質がセメントの様々なバリア機能を変化させる重要な要因の一つである。

本研究ではセメント硬化体の溶解現象を明確にすることを目的に、溶解現象を評価するための試験手法を整理したうえで、固相の変化に着目した研究を実施している。

本論文は6章からなる。

第1章では序論として本論文の研究目的を明確にするため、研究の背景、放射性廃棄物処分システムにおけるセメントの役割、長期間水に接した実構造物の調査も含めたセメントの溶解現象に関する既往の研究（特にモデル化研究）をまとめ、本研究の目的について述べている。

第2章では、溶解試験方法に関する調査により、各手法の利点や課題、適用性を評価している。また、溶解の進行を評価するのに適した試験方法を選定するため、従来から多く実施されている「浸漬水交換試験方法」（溶解法）と、本研究で提案した「液固比変化手法」（浸漬法）の両方における溶解試験を実施し、比較検討した結果を述べている。その結果、溶解平衡状態の観察、詳細な固相分析のためには「液固比変化手法」（浸漬法）による溶解実験が適しているという結論を得ている。

第3章では溶解の進行に伴う化学的な変化を明確にすることを目的に粉末試料を用いた浸漬試験を実施し、液相組成の変化とセメント水和物の主要水和物であるカルシウムシリケート水和物（以下C-S-Hゲル： $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ の総称）の変質を評価している。水和によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とC-S-Hゲル（本論文では両者をあわせてカルシウムシリケート系水和物としている）のみを生成するエーライト（珪酸三カルシウム： $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ）を合成し、その水和物を試験試料として用いている。液相組成と固相の分析結果から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が最初に溶出し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出後にC-S-Hゲルが溶解し始めることがわかり、C-S-Hゲルが溶解すると同時にC-S-Hゲルのシリケートアニオン構造が変化していることを明確にした。また、普通ポルトランドセメント（以下、OPC）水和物の溶解現象においてカルシウムシリケート系水和物以外の水和物の影響は比較的小さく、カルシウムシリケート系水和物の溶解挙動で

OPC 水和物の溶解挙動が評価できることを明らかにしている。

第 4 章では溶解現象に伴う空隙構造と元素組成分布等の変化を分析し、変質フロント(本研究では CH 溶解フロント)の存在と変質部の特性変化を明確にしており、溶解成分が拡散により移動する場合の溶解の進行および移流により移動する場合の溶解の進行とそれに伴う固相の変化を評価している。

平板状のエーライト硬化体の浸漬試験において、表層の変質部と内部の未変質部を区別でき、固相分析の結果から変質部と未変質部の違いは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の有無であるので、本研究ではこの境界を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解フロント(以下 CH 溶解フロント)とし解析を行っている。また、溶解に伴い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解に起因する比較的大きな径の空隙が増加していることを示すとともに、固相分析から溶解反応だけでなく、生成反応が同時に起こっていることを予測している。また、溶解成分の移動が移流によって生じる場合のセメント水和物の溶解現象を評価することを目的として、遠心力を利用した通水法による溶解試験手法を開発し、通水試験を実施している。水和物相と液相組成の変化は他の溶解試験で確認されている溶解過程と一致したことから、通水液は水和物と平衡を保ちながら試料中を通水したものと結論している。

第 5 章では Ca の拡散現象に及ぼす空隙構造の影響について述べている。溶解が進行し水和物が消失することによって空隙が増加することを示し、空隙構造は溶解成分の拡散現象に影響を及ぼすと考えられることから、セメント硬化体の長期的な変質を評価するためには溶解による空隙の増加を評価するとともに、空隙量と溶解成分の拡散に関して評価しておくことの重要性を示し、主要な溶解成分である Ca の拡散速度に及ぼす空隙構造の影響を評価している。空隙量と拡散係数には良い相関があり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解に伴う大きな径の空隙の増加が拡散速度に大きく影響を及ぼすことを示している。空隙量の異なるいずれの試料についても実験結果と解析結果は比較的良く一致したことから、構築したモデルは CH 溶解フロントの進行を評価するためのモデルとして妥当であることを確認している。

第 6 章では 2 章から 4 章で得られた成果を要約し、本論文の結論としてまとめるとともに、本研究成果が放射性廃棄物処分においてどのように展開されるかを述べている。

このように、本研究は固相分析も含めてセメントの溶解現象を総合的に研究したものであり、研究方法の確立を初めとして、溶解に伴う空隙構造の変化や拡散係数と空隙率との関係を明らかにするなど、多くの貴重な知見を与えており、システム量子工学、特に放射性廃棄物工学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。