

U-phase の合成と粉末 X 線回折図形による評価

大成建設(株)技術センター 正会員○梶尾知広, 正会員 荻野正貴
正会員 大脇英司

北海道大学大学院 Elakneswaran Yogarajah
名古屋工業大学大学院 福田功一郎, 漆原大典, 浅香 透

1. はじめに

原子力発電所の低レベル放射性廃棄物は硫酸ナトリウムを含む場合があり, セメントで固化される¹⁾. 固化体には含ナトリウム硫酸塩: U-phase ($\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1.5} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) が生成する²⁾. 処分施設に埋設して地下水の作用等でナトリウムが溶出すると, U-phase が ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) に変化し, その際の膨張で固化体が毀損することがある³⁾. しかし, U-phase の性状は十分に明らかではないため, 固化体や施設への影響の把握には, さらに検討が必要である. U-phase を合成し, 粉末 X 線回折法により既往の結果と比較した.

2. U-phase の合成と粉末 X 線回折

特級試薬を表 1 の割合で混合して U-phase を合成した. 予め PP 容器に超純水を入れて NaOH を溶解した後, その他の粉末原料を投入して攪拌した. 容器を密栓後, 80°C の恒温槽に 5 日間, 静置した. 5 日後, 定量ろ紙(5 種 C) を用いて固相を回収し, 40°C の乾燥炉で数日間, 乾燥して試料とした. 試料はメノウ乳鉢を用いて最大粒径が 1 μm 程度になるまで粉碎し, 粉末 X 線回折法(以下, XRD)に供した. XRD の条件は, 対陰極 CuK α , 管電圧 40 kV, 管電流 40 mA, 測定範囲 $2\theta = 4 \sim 70 \text{ deg}$ とした.

表 1 出発原料

| 原料 | 添加量 |
|---------------------------------|----------|
| NaOH | 0.400 g |
| Al ₂ O ₃ | 3.000 g |
| Na ₂ SO ₄ | 18.367 g |
| Ca(OH) ₂ | 3.633 g |
| 超純水 | 100 mL |

3. 得られた粉末 X 線回折図形について

合成した試料の X 線回折図形を図 1 に示す. 回折線を ICDD (International Centre for Diffraction Data) が発行する粉末回折ファイル (Powder Diffraction File. 以下, PDF) と照合し, 結晶相を同定した. 合成した U-phase (PDF 44-0272) のほかに thenardite (PDF 37-1465 : Na₂SO₄) と calcite (PDF 05-0586 : CaCO₃) が共存した. thenardite は原料の一部であり, calcite は合成の過程で炭酸ガスを吸収して生成したものと思われる. U-phase は PDF 44-0272 に記載の回折線と観測した回折線が一致したが, PDF 44-0272 では 003 回折線の強度が 53, 006 が 100 であることに對し, 得られた図形では 003 が 100, 006 が 60 となり逆転した点が異なった. また, この 3 相に帰属しない回折線(以下, 未帰属回折線)が観測された. 未帰属回折線はその他の出発原料である Al₂O₃ や Ca(OH)₂, あるいは生成する可能性のある ettringite (PDF 41-1451) や monosulfate (PDF 18-0275 : Ca₄Al₂O₆(SO₄) \cdot 12H₂O) などの回折線に該当しないこと, また, 別途実施した熱分析(TG-MS)では 3 相以外の明瞭な加熱変化が確認できないこと, XRD では非晶質相や微量の含有相は明瞭な回折線が得られないことを踏まえ, 先の 3 相以外の

表 2 同定した生成相の結晶学データ

| | ICDD PDF | | | | | | 空間群の番号 ⁴⁾ |
|------------|----------|-----|--------------|---------|---------|--------|----------------------|
| | 番号 | 結晶系 | 空間群 | 格子定数(Å) | | | |
| | | | | a | b | c | |
| U-phase | 44-0272 | 六方晶 | P $\bar{3}$ | 5.745 | — | 30.07 | 147 |
| thenardite | 37-1465 | 直方晶 | Fddd | 9.8211 | 12.3076 | 5.8623 | 70 |
| calcite | 05-0586 | 六方晶 | R $\bar{3}c$ | 4.989 | — | 17.062 | 167 |

キーワード 放射性廃棄物, U-phase, セメント水和物, 硫酸塩, 粉末 X 線回折

連絡先 〒245-0051 横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設(株)技術センター TEL. 045-814-7265

結晶相が図 1 で認識される可能性は低いとし、未帰属回折線が 3 相の回折線である可能性を検討した。3 相の結晶学データを PDF および *International Tables for Crystallography*⁴⁾ を参照して表 2 にまとめた。各々の空間群に固有な回折線の消滅則を確認し、存在し得る全ての回折線の面間隔を格子定数(表 2)から求めた。六方晶には式[1]を、直方晶には式[2]を適用した。面間隔は式[3]により回折角に変換した。thenardite と calcite に帰属する未帰属回折線はなかったが、U-phase に帰属する回折線が複数存在した。図 1 に、 $2\theta=5\sim 35^\circ$ を例示する。なお、全ての未帰属回折線が U-phase に帰属したわけではない。以上から、合成した U-phase は既報(PDF 44-0272)と合致する点もあるが、異なる点も多いことから、基本的な結晶構造は類似するが、詳細において異なることが考察される。

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{a^2 \cdot l^2}{c^2}}} \quad [1]$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad [2]$$

ここで、 d : 面間隔(Å),
 h, k, l : ミラー指数,
 a, b, c : 格子定数

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad [3]$$

ここで、 λ : 特性 X 線の波長(1.5418Å)
 n : 回折次数(1 とする)

4. おわりに

セメント固化体の長期耐久性を検討する上で重要な U-phase を合成し、X線回折図形を検討した。合成した U-phase は回折線の強度比が既報(PDF 44-0272)と異なること、既報にない回折線が観測されることが明らかとなった。U-phase は結晶の対称性(空間群)や周期性(格子定数)は報告されているが、結晶構造は明らかでない。U-phase の性状の理解や分析法の確立には結晶構造の検討が必要であることが指摘された。

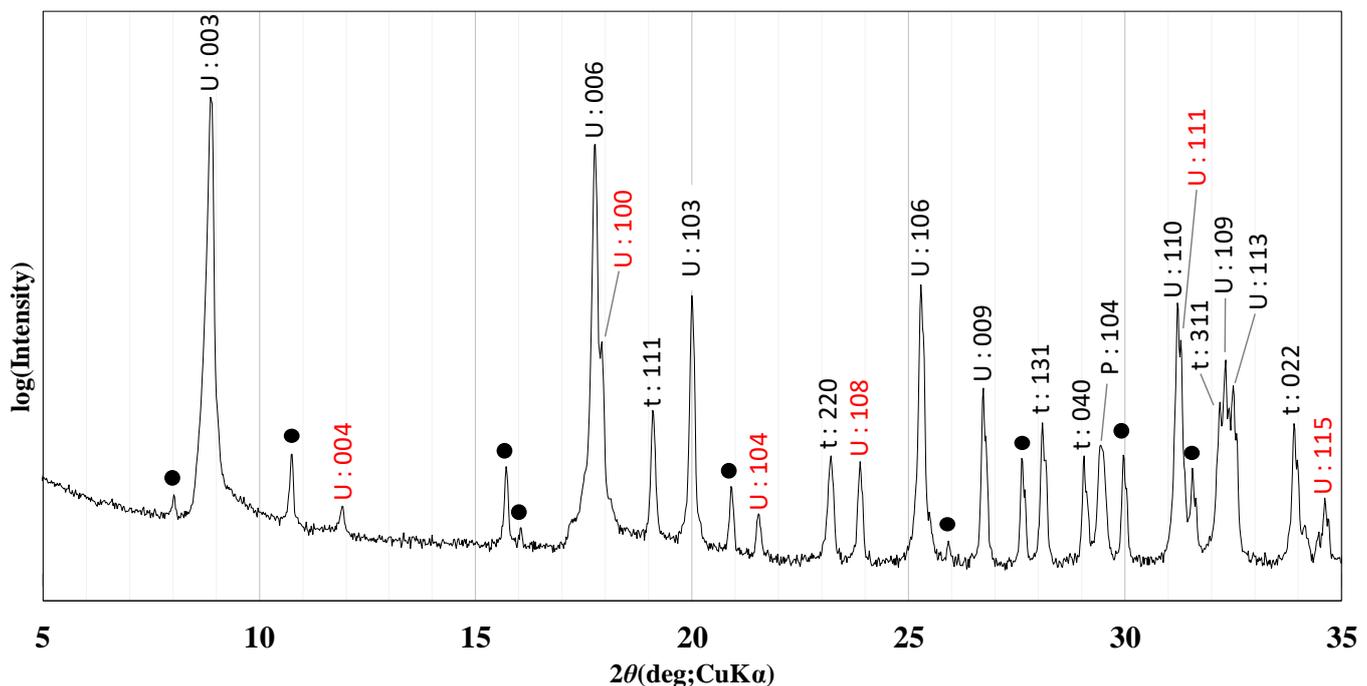


図 1 合成した試料の粉末 X 線回折図形

* 黒文字は PDF に収録された U-phase(U), thenardite(t), Portlandite(P) の回折線の hkl を示し、赤文字は PDF に記載がないが本報告で U-phase とみなした回折線を示す。●は未帰属回折線を示す。

参考文献

- 1) 永倉正: コンクリート・ジャーナル, Vol. 10, No.4, pp.47-55, 1972.
- 2) 大脇英司ほか: 土木学会第 67 回年次学術講演会講演概要, CS13-029, pp.57-58, 2012.
- 3) P. Lovera, *et al.*: Cement and Concrete Research, vol. 27 [10], pp.1523-1532, 1997.
- 4) International Union of Crystallography: *International Tables for Crystallography*, Vol. A, 5th ed., Wiley, 2005.