

論文 高温条件下における長石類の多い砂岩の溶解挙動の基礎的検討

井田 宥文^{*1}・栗原 諒^{*2}・五十嵐 豪^{*3}・丸山 一平^{*4}

要旨：本研究では、東京電力福島第一原子力発電所 1 号機の推定使用材料から岩石を設定し、一例として埼玉県の砂岩について、500 °Cから 1300 °Cの高温加熱実験を行い、冷却後に XRD/Rietveld 解析と CT 撮影を行った。高温試験では、加熱に伴い赤色および黒色に変色した後に、1170 °Cで熔融を確認した。XRD/Rietveld 解析では、加熱により長石類の減少が顕著であり、Albite と Anorthite で固溶体を形成していることが確認できた。CT 画像解析では、溶解性状を観察し、砂岩内部に空隙が生じることがわかった。また、特定の輝度値以上を示す領域の増減について考察を行い、非晶質相と電子密度の関係について論じた。

キーワード：砂岩, 熔融, 高温, 長石, 固溶体, 結晶系, CT, 電子密度, 非晶質相

1. はじめに

2011 年 3 月 11 日に生じた東北地方を中心とした震災は、東京電力福島第一発電所事故を誘発し、その影響は現在にも至っている。原子力発電所には、日本の場合、100 万 kW クラスの発電所で 30 万 m³ 程度要し、コンクリートの課題は施工から廃炉、事故後の課題としてさまざまに存在する。現在、東京電力福島第一原子力発電所では、熔融デブリ取り出し作業を中心としつつも、汚染を拡大しないための作業や、将来の処置に関する対応など基礎研究、応用研究を含めて多くの検討が行われている^{1,2)}。

東京電力福島第一原子力発電所 1 号機の原子炉格納容器の内部調査^{3,4)}により、ペDESTAL鉄筋コンクリート部材において、鉄筋のみを残したままコンクリートだけが崩壊した状態が観測されている。このようなコンクリートのみが崩壊する破損挙動の理解は、コンクリート構造物の設計から廃炉までの維持管理、ペDESTAL部の性能評価の観点において重要である。

高温加熱時のコンクリートの溶解条件の特定では、文献調査、コンクリートの要素加熱試験、模擬部材の総合試験により、コンクリートが熔融し、かつ鉄筋が熔融しない温度履歴条件を探索する必要がある。1 号機のコンクリート構造物に使用された骨材⁵⁾について、細骨材は阿武隈水系から採取された凝灰岩、安山岩、流紋岩等で構成される川砂である。一方、粗骨材は新井田川から採取された花崗岩、砂岩等で構成される川砂である。はじめに、これらの岩石の高温条件下での溶解挙動を把握する必要があると考えられた。本研究では、材料条件、温度条件から高温に伴うコンクリートの溶解条件を特定することを目標に基礎的検討を行った。1 号機の使用材料を想定⁶⁾し、類似した岩石の中から一例として砂岩（岩

手県産、2.42 g/cm³）を取り上げ、500°Cから 1300°Cの高温加熱実験を行った。また、加熱後の砂岩に対して冷却後に XRD/Rietveld 解析と CT 撮影を行い、高温加熱による鉱物組成変化について分析を行った。

2. 実験概要

2.1 骨材試験体の作製

(1) 砂岩の加熱試験

砂岩の酸化物組成を蛍光 X 線分析 (XRF) (波長分散型, ZSX PrimusII, リガク) によって分析した。砂岩中のごく微量成分を除いた主要な酸化物については、地球化学標準試料やセメント標準試料を用いた検量線に従って定量した。結果を表 1 に示す。

砂岩の高温加熱実験では、高温昇温電気炉 (NH-3045F, モトヤマ) を用いた。室温から目標の温度まで 3 時間で昇温し、その後 4 時間目標温度で保持したのち、炉内で自然冷却させた。なお、温度較差を設定し、一定の保持時間を設けることで、目標温度への未到達、過昇温を防止した。冷却後、炉内が 50 °C以下になったのちに試験体を取り出し、写真撮影を行った。加熱温度は収集した砂岩の一般的な溶解温度を参考にし、熔融前後の過程観察を目的として、500, 700, 800, 1100, 1150~1170, 1200, 1300 °Cとした。

(2) 砂岩の切断と粉砕

各加熱温度において加熱冷却後の砂岩一粒を取り出し、5×5×5 mm の立方体になるように切断した。X 線 CT (inspeXio SMX-100CT, 島津製作所) を用いて加速電圧: 100 kV, 電流量: 110 μA, SRD(X 線源焦点-回転中心間距離): 70 mm, SDD (X 線源焦点-検出器間距離): 700 mm, 0.007 mm/voxel の条件で X 線 CT 撮影を行った。CT 撮影後の試料は、ボールミルを用いて粒度 75 μm 以下に粉砕

*1 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 (学生会員)

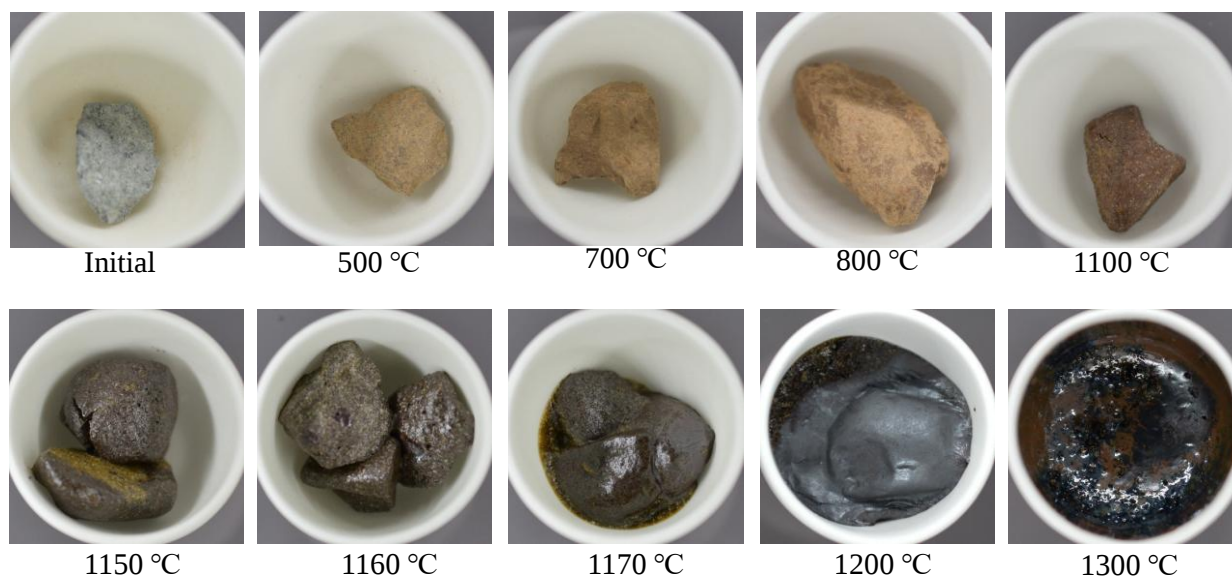
*2 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 助教 博士 (工学) (正会員)

*3 名古屋大学 大学院環境学研究科都市環境学専攻 准教授 博士 (工学) (正会員)

*4 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 教授 博士 (工学) (正会員)

表－1 砂岩の酸化物組成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SrO	ZrO ₂	lg.loss	Total(%)
61.2	14.8	4.95	5.03	3.27	3.11	1.67	0.08	0.43	0.23	0.13	0.07	0.02	3.83	98.9



図－1 加熱後の様子

した。粉碎に用いた砂岩は、粒子間での組成のばらつきを抑えるため CT 撮影に用いた同一粒子から得た。

加熱前後での鉱物組成を評価するため、粉末 X 線回折測定(XRD)を Malvern PANalytical 社 EMPYREAN により実施した。測定条件は、管電圧：45 kV，電流：40 mA 下の CuK α 線を用い、走査範囲 2θ ：5°～70°，ステップ幅：0.026°とした。測定時間は 51 分である。Rietveld 解析は TOPAS6.0(Bruker)を用いて行った。結晶相および非晶質量の定量は、内部標準法により評価し、内部標準として Corundum 内割りで 20 mass%添加した。砂岩中の結晶相に、固溶体の存在が考えられる場合は、複数相を解析に考慮した。

3. 実験結果・考察

3.1 加熱後の様子

加熱後の様子を図－1 に示す。図－1 より、500 °C から 1100 °C の加熱後には赤く変色し、1150 °C 以上では黒く変色していることがわかる。これは表－1 に示すように砂岩中には鉄(Fe)が含まれていることと、1100 °C を境に変色したことから、酸化鉄の変色反応によるものである⁶⁾⁷⁾。また、1150 °C、1160 °C においては膨張ひび割れが確認され、1170 °C の試験体の一部が溶融していることが確認される。さらに、1200 °C および 1300 °C においては全体が溶融していることがわかる。

3.2 XRD/Rietveld 解析

加熱前の Initial 試料と各加熱温度での、X 線回折パターンを図－2 (a), (b) に示し、各鉱物の質量割合を示した相組成を図－3 に示す。また、鉱物の結晶相および結晶系を表－2 に示す。一般的に、高温では対称性が高い結晶構造、低温では対称性が低い結晶構造が安定する傾向がある¹⁰⁾。そのため、鉱物内部における原子の規則的な配置と対称性に基づく分類である結晶系について議論する必要があると考えられた。

(1) 中温域での変化

図－2 (b) の Initial とその他の X 線回折パターンを比較すると、 $2\theta = 6.15^\circ, 12.5^\circ, 29.5^\circ$ でピークが加熱に伴って小さくなっている。これらの回折ピークはそれぞれ、Chlorite, Kaolinite, Calcite のピークである。また、図－3 からも確認できるように、Chlorite, Kaolinite, Calcite の定量値が Initial から 500 °C に加熱すると減少し、700 °C において消失した。加熱に伴う Chlorite, Kaolinite の定量値の減少は、Chlorite と Kaolinite が結晶内に構造水を含むため加熱中に脱水反応が起こり結晶変化したことが理由であると考えられた。Chlorite¹¹⁾ はケイ酸塩(SiO₂)や酸化マグネシウム(MgO), 酸化鉄(Fe₂O₃)に、Kaolinite¹²⁾ はケイ酸塩(SiO₂)に熱分解されることが報告されている。加熱に伴う Calcite¹³⁾ の定量値の減少については、Calcite は炭酸カルシウム(CaCO₃)を主要成分とする鉱物であるため、加熱によって酸化カルシウム(CaO)や二酸化炭素(CO₂)に

熱分解されたことが原因と考えられた。

(2) 長石類の変化

図-3 の全体的な傾向として、長石類に分類される Albite, Anorthite, Anorthoclase, Microcline の定量値の総和は温度の上昇に伴い減少していくことが確認できる。また、温度が 1100 °C に達した際に、新たな鉱物として Diopside, Hedenbergite, Enstatite, Akermanite の析出が確認された。

長石類の中でも、Albite と Anorthite は斜長石 $((\text{Na,Ca})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8)$ 、Microcline は結晶内にカリウム(K)を多く含むカリウム長石、Anorthoclase は結晶内にカリウムとナトリウム(Na)を含むアルカリ長石に分類される。

図-3 より、1100 °C において Anorthite の定量値の増加傾向は顕著であり、対照的に Albite の定量値は大きく減少した。Microcline は加熱温度の上昇により定量値が減少する傾向にあり、1150 °C 以上の温度帯では Microcline の回折ピークが消失した。Anorthoclase は加熱温度が変化しても定量値の増減は比較的小さかった。

1100 °C までに確認される Albite と Anorthite の定量値のトレードオフ関係は、Albite と Anorthite がどちらも斜長石 $((\text{Na,Ca})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8)$ に分類され、固溶体関係であること¹⁴⁾に起因すると考えられた。Albite は結晶内にナトリウム(Na)を多く含み、Anorthite は結晶内にカルシウム(Ca)を多く含む。すなわち結晶内の Na と Ca の割合が変化することで容易に結晶構造が移行し合う関係¹⁴⁾である。Albite は温度が上昇すると、結晶内の Na を Ca と置換することで安定的な構造になるため¹⁵⁾、1100 °C 時点で Albite が Anorthite に移行したと考えられる。また、Anorthite の定量値が 1100 °C で最大となる理由として、Anorthite が 1100 °C 以上の加熱を受けると、一部が高温型 Albite に移行する可能性があることや¹⁴⁾、非晶質化したことが考えられる。

Microcline の加熱温度の上昇による定量値の減少は、Microcline が低温域で安定な低温型カリウム長石であることが理由である¹⁶⁾。通常 Microcline は、より高温域の加熱を受けると、カリウム長石の Orthoclase に変化することが知られている¹⁶⁾。しかし本実験では Orthoclase の定量値は増加していない。Microcline は Orthoclase と同じ組成をもつが固溶体の関係にないため、Orthoclase には変化せずに非晶質相に含まれている可能性が考えられる。

Anorthoclase は高温域で安定的な結晶構造をもつ¹⁶⁾ため、加熱温度の上昇による定量値の変化が小さかったと考えられる。

(3) 新たな鉱物の検出

図-3 において、1100 °C から 1200 °C の加熱により Diopside, Hedenbergite, Enstatite, Akermanite が新たに検出された。表-2 について、正方晶系、斜方晶系、単斜晶系、三斜晶系の順に対称性が高い。結晶構造の対称性の

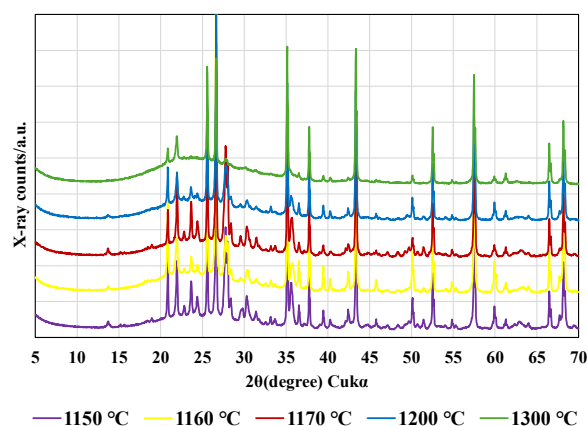


図-2(a) XRD チャート (1150°C以上)

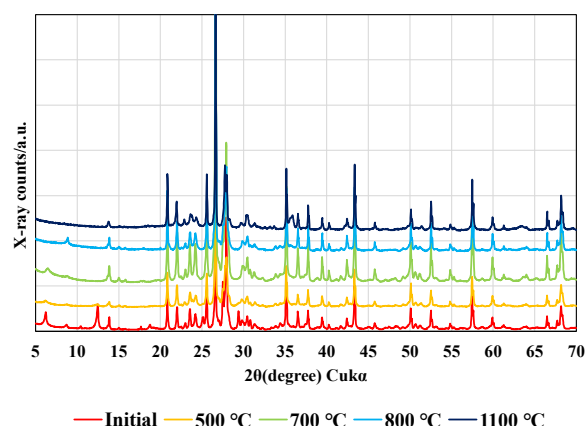


図-2(b) XRD チャート (1100°Cまで)

表-2 結晶相および結晶系

	結晶相 (化学式)	結晶系
Chlorite	$(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	単斜晶系
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	三斜晶系
Calcite	CaCO_3	三方晶系
*Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	三斜晶系
*Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	三斜晶系
*Anorthoclase	$(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	三斜晶系と単斜晶系の中間
*Microcline	KAlSi_3O_8	三斜晶系 (多形)
Diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	単斜晶系
Hedenbergite	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	単斜晶系
Enstatite	MgSiO_3	斜方晶系
Akermanite	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	正方晶系

注) *は長石類を表す

観点から、高温域において新たに鉱物が析出したのは、長石類の一部がより対称性の高い安定した結晶系に変化したためだと考えられる。

3.3 CT

図-4 に各加熱温度の CT 画像を示す。CT 画像には空気を含め骨材以外の物体が写らないように画像処理を行った。具体的には、空気に相当する領域の輝度値 36000 に基づき閾値(輝度値 36000~39000)を設定しそれ以下

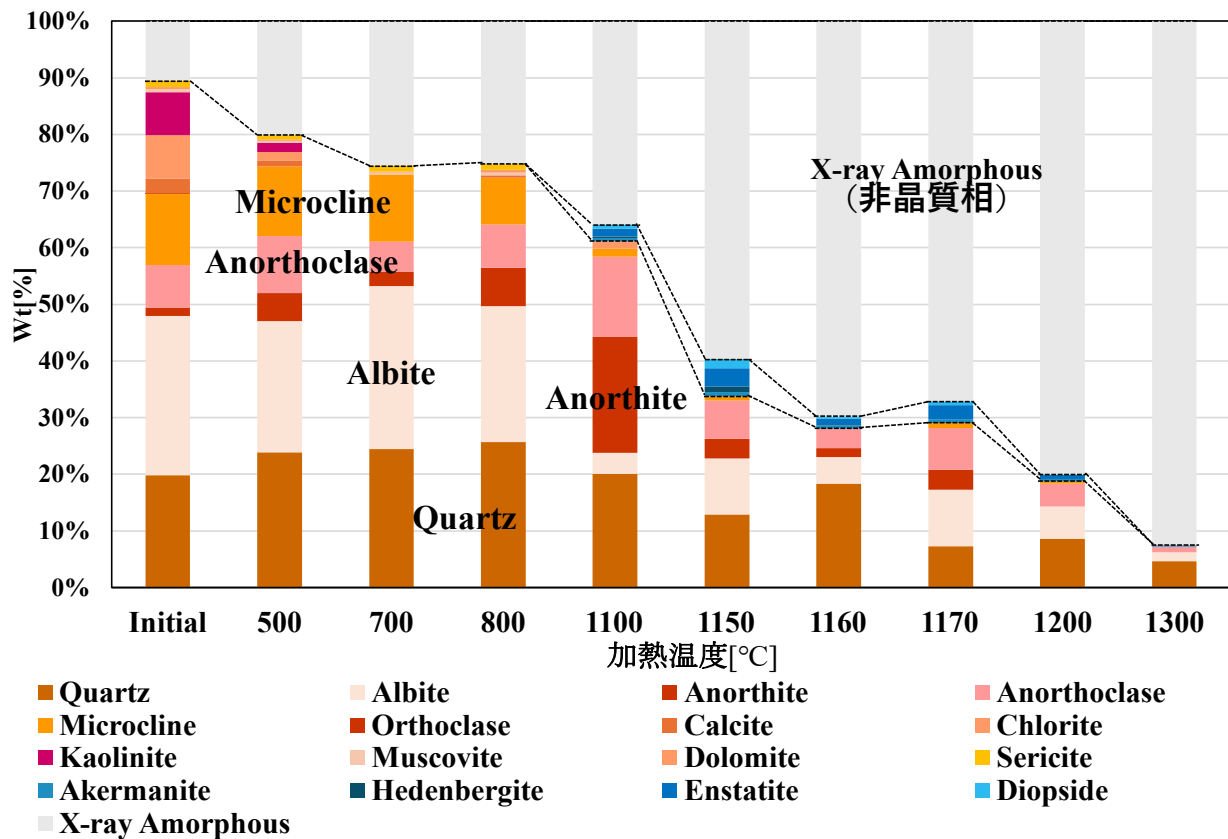


図-3 相組成図

の場合は0とした。

ここで、CT 画像は物質の X 線吸収率（線減衰係数）に基づき生成される。この吸収率は、物質電子密度（単位体積あたりに存在する電子の数）に依存し、電子密度が大きいほど X 線を吸収する。そのため電子密度が大きいほど輝度値が高く表現される^{8,9)}。組成変化が生じた場合には、物質の元素の種類や割合が変化し、電子密度も変化するため、CT 画像における輝度値が変化する。一般的に、密度が大きいほど電子密度は大きくなる傾向がある⁹⁾ため、密度の変化が CT 画像の輝度値の変化と言える。ただし、観察された CT 画像の解像度は、1 ボクセル $7\mu\text{m}^3$ であり、複数の結晶相や非晶質相、空隙が混在した結果の輝度値の可能性もあることも注意したい。そこで、本検討で観察された CT 画像の輝度値の変化を示す密度をボクセル密度と定義する。

図-5 に図-4 の各加熱温度の CT 画像に対し、輝度値が W 値（輝度値 38500）以上の箇所を赤く表示した画像を示す。赤く示された箇所は、ボクセル密度が大きくなっている領域である。これらの箇所を、局所点と定義する。ここで、結晶相は原子や分子が規則的に配置されているため、結晶相がボクセル内の大部分を占めている場合、ボクセル密度も周囲より局所的に大きくなり、輝度値が高くなると考えられる。そのため、局所点を構成す

るボクセル内は結晶相で構成されると示唆される。非晶質相は不規則な構造配置¹⁷⁾であるため、密度分布が均一でなくなり、場所によって高密度や低密度となる領域が生じる。しかし、本検討で用いた CT 画像の解像度では、このような密度のばらつきを十分に捉えることは難しいため、非晶質相のボクセル密度は小さく、輝度値は低いと考えられる。

図-5 より、加熱温度 700 °C までは局所点の領域は温度上昇に伴い、減少する傾向が見られた。この温度帯では図-3 に示すように Initial に含まれていた Chlorite, Kaolinite および Calcite の結晶相が熱分解している。これら高いボクセル密度をもつ結晶相が減少したため、局所点の領域が減少したと考えられる。

加熱温度 800 °C ~ 1100 °C では、再び局所点の領域が増加しており、比較的大きな局所点の集合も確認できる（例として図-5 に緑丸で記載）。また、800 °C ~ 1100 °C においては、CT 画像上で内部に空隙が生じ始めており、図-3 より Anorthite の定量値増加と、Albite と Microcline の定量値減少が顕著であった。すなわち、多くの結晶構造の変化が起きたことで、結晶相の分布に偏りが生じ、ボクセル密度が高い局所点の集合が形成された可能性がある。

1150 °C と 1160 °C においても、比較的大きな局所点の

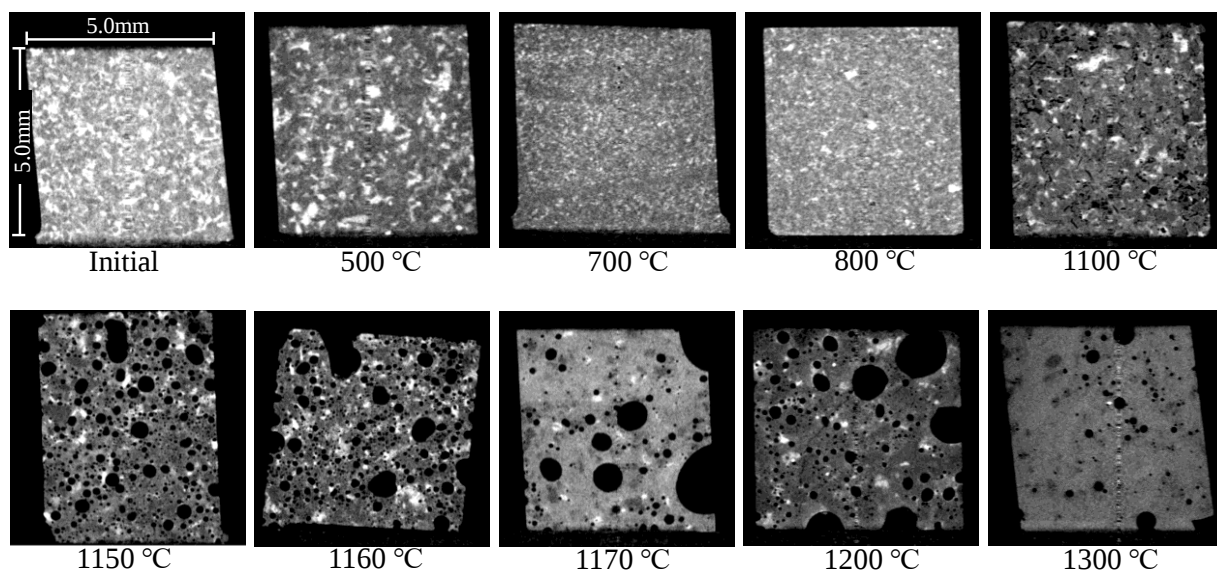


図-4 CT 画像

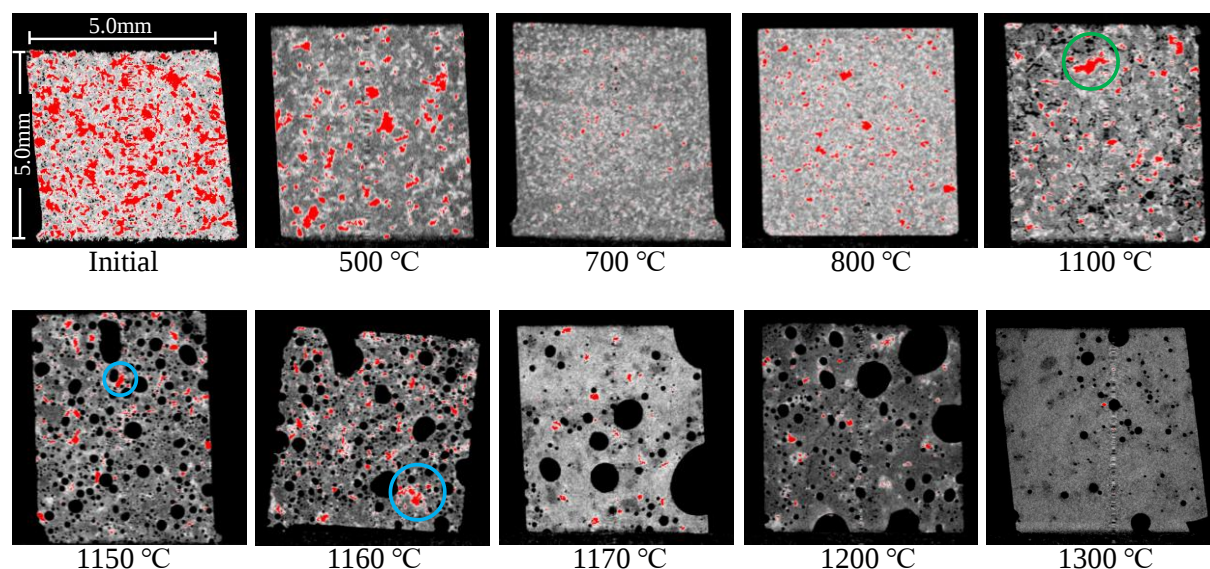


図-5 CT 画像（赤色は輝度値 38500 以上、なお局所点の集合を緑丸および青丸で囲った）

集合が確認できる（例として図-5 に青丸で記載）。この温度帯では、図-3 より非晶質相が大きく増加するとともに、Diopside, Hedenbergite, Enstatite, Akermanite が新たに析出していた。密度の大きい新たな結晶相の析出が、局所点の集合が存在した理由だと考えられる。

1170 °C～1300 °Cの温度では、局所点の領域が減少していく傾向であった。図-3 より、この温度帯ではボクセル密度の小さい非晶質相が増加しているため、W 値以下の輝度値の領域が増加したと示唆される。

ただし、1 ボクセル内で結晶相と非晶質相の混在により輝度値が決まるため、より高解像度のスケールでの解析が必要である。

4. まとめ

本研究では、砂岩について高温試験を実施した。加熱後に粉碎と切断を行い、溶解性状を把握するために CT 撮影および XRD/Rietveld 解析を実施した。以下に本研究で得られた知見を示す。

- (1) 加熱後の様子から 500 °Cから 1100 °Cの加熱後には赤く変色し、1150 °C以上では黒く変色することが確認された。また、1150 °Cから 1160 °Cにかけて膨張し、1170 °Cで溶融が始まることが確認された。また、1200 °Cで全体が溶融することがわかった。
- (2) 加熱前の砂岩の主要鉱物である Chlorite, Kaolinite, Calcite は 700 °C以上の加熱温度では熱分解により焼失した。この時 CT 画像上では、輝度値の高い領域が減少していくことが確認された。

- (3) 長石類の加熱について、Albite と Anorthite は固溶体を形成する。また、Microcline は 1100 °C で消失し、Anorthoclase は高温帯でも検出された。この時 CT 画像上では、内部空隙が生じることが確認された。
- (4) 1150 °C 以上では、Diopside, Hedenbergite, Enstatite および Akermanite が新たに生成された。この時 CT 画像上では、空隙の増加だけでなく輝度値の高い領域の増加も確認されたが、1170 °C~1300 °C では輝度値の低い領域の増加が確認された。

謝辞

本検討の一部は、JAEA 英知を結集した原子力科学技術・人材育成事業 JPJA23P23813418 の助成を受けたものである。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 内閣府：平成 24 年版 防災白書
原子力発電所事故への対応，
https://www.bousai.go.jp/kaigirep/hakusho/h24/bousai2012/html/honbun/1b_1h_2s_01_00.htm (2012) 2024.6.5 閲覧
- 2) 東京電力：福島第一原子力発電所 この一年の振り返り，
https://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/review/review2_4-j.html (2012) 2024.6.5 閲覧
- 3) 東京電力：福島第一原子力発電所 1 号機
原子炉格納容器内部調査（気中部調査）
ペデスタル内部の状況について，
https://www.tepco.co.jp/decommission/information/news-release/reference/pdf/2024/1h/rf_20240318_2.pdf (2024) 2024.6.5 閲覧
- 4) 技術研究組合国際廃炉研究開発機構・東京電力ホールディングス株式会社：
1 号機 原子炉格納容器内部調査の状況について，特定原子力施設監視・評価検討会，第 107 回資料 5-1，
<https://www.nra.go.jp/data/000426855.pdf> (2023) 2024.6.5 閲覧
- 5) G. Igarashi et al. : General overview of the research project investigating the radionuclide solution behavior in mock mortar matrix modeled after conditions at the Fukushima-Daiichi nuclear power station, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 19, No. 9, pp.950–976 (2021)
- 6) Weimin Liang, Feng Han, Minmin Li , Mengfei Xu , Wenwu Tan : Study on dynamic mechanical properties and energy dissipation of cyclic impact high temperature bedding sandstone, Geothermics, , 103246, Vol. 127, March 2025
- 7) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕, 富士川尚男 : Si 添加熱延鋼板の高圧水によるデスケーリング性に及ぼす微量 Ni の影響, 鉄と鋼, vol.82, No.1, pp.52, 1996
- 8) 中野司, 中島善人, 中村光一, 池田進 : X 線 CT による岩石内部構造の観察・解析法, 地質学雑誌, 第 106 巻, 第 5 号, 363–378 ページ, 2000 年 5 月
- 9) 橘高義典, 横室隆, 小川洋二, 井川秀樹 : X 線透過デジタル画像によるコンクリートの X 線遮蔽性能の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, 2013
- 10) Yu. A. Izyumov, V.N. Syromyatnikov : Phase Transitions and Crystal Symmetry, 2012
- 11) S. Guggenheim, R. J. Martin : Thermal Behavior of Chlorite in Relation to Its Structural Properties, American Mineralogist, 1995
- 12) J. H. Sharp, J. W. Brindley, D. M. A. Jones : Thermal Analysis of Kaolinite and Metakaolinite, Journal of the American Ceramic Society, 1969
- 13) A. M. Hunt, R. D. Holcomb, J. W. Johnson, Thermochimica Acta Thermal Decomposition of Calcite: Mechanisms of Formation and Textural Evolution of the CaO Microstructure, 1993
- 14) 森本信男：長石類（feldspars）の諸問題，日本結晶学会誌, pp.53-58, 1963
- 15) 針谷宥：高温・高圧のはなし（鉱物合成の歴史と最近の地球科学の知識），vol.5, pp.11-19, 1971
- 16) 山田久夫：長石に関する最近の知識(1), Vol. 62, No.703, pp.58-62,795, 1954
- 17) 塩尻詢：材料発展史と展望, Vol.35, No.2, pp.198-199, 2000