## 平成 30 年度

## 高レベル放射性廃棄物等の 地層処分に関する技術開発事業

# TRU廃棄物処理・処分に関する 技術開発

## 報告書

## 平成 31 年 3 月

公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

本報告書は、経済産業省資源エネルギー庁からの委託事業として、公益財 団法人原子力環境整備促進・資金管理センター及び国立研究開発法人 日 本原子力研究開発機構が実施した平成 30 年度高レベル放射性廃棄物等の 地層処分に関する技術開発事業(TRU廃棄物処理・処分に関する技術開 発)の事業報告書である。

This report shows the technology developments performed by Radioactive Waste Management Funding and Research Center and Japan Atomic Energy Agency funded by the Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan through the project "Advanced technology development for geological disposal of TRU waste" in JFY2018.

## 平成 30 年度

## 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業

## TRU廃棄物処理・処分に関する技術開発

### 報告書

1. はじめに	1-1
1.1 本事業の背景と目的	1-1
1.2 本事業の概要	1-1
2. TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上	2-1
2.1 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価	2-1
2.1.1 はじめに	2-1
2.1.2 廃棄体パッケージの製作技術の整備	2-7
2.1.3 廃棄体パッケージの長期性能評価	2-64
2.1.4 操業中の落下後の健全性評価	2-79
2.1.5 まとめと今後の課題	2-84
2.2 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発	2-89
2.2.1 背景	2-89
2.2.2 HIP 固化体	2-92
2.2.3 BPI ガラス固化技術	2-98
2.2.4 まとめと今後の課題	2-121
2.2.4 まとめと今後の課題	2-121
<ul><li>2.2.4 まとめと今後の課題</li><li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li></ul>	2-121
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> <li>3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価</li> </ul>	2-121 
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> <li>3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価</li></ul>	2-121 
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> <li>3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価</li></ul>	2-121 
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> <li>3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価</li></ul>	
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> <li>3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価</li></ul>	
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> <li>3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価</li></ul>	
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> <li>3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価</li></ul>	
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li></ul>	
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li></ul>	
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> <li>3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価</li></ul>	
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li></ul>	
<ul> <li>2.2.4 まとめと今後の課題</li> <li>3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備</li> <li>3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価</li></ul>	

4.1.5 まとめと今後の課題	
4.2 ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化	4-43
4.2.1 背景	4-43
4.2.2 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価	4-44
4.2.3 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化	4-55
4.2.4 ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証	4-59
4.2.5 まとめと今後の課題	4-73
4.3 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討	4-77
4.3.1 背景	4-77
4.3.2 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化のための検討	4-79
4.3.3 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価	4-100
4.3.4 核種移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築のための検討	4-137
4.3.5 まとめと今後の課題	4-148
4.4 有機物の影響評価モデルの高度化	4-153
4.4.1 背景	4-153
4.4.2 ISA 等の有機配位子が元素の溶解度や収着に及ぼす影響の調査	4-154
4.4.3 ISA 等の有機配位子の共存条件での溶解度実験	4-158
4.4.4 まとめと今後の課題	4-169
5. おわりに	5-1

## 図目次

义	1.2-1	TRU 廃棄物及び処分場の構成要素と本事業の研究開発項目	1-2
义	1.2-2	TRU 廃棄物処分の時間スケールと研究開発項目	1-2
义	$2.1 \cdot 1$	廃棄体パッケージ B の寸法仕様	2-3
义	2.1-2	廃棄体パッケージの設計、課題および本検討項目の関連	2-5
义	2.1-3	廃棄体パッケージの実現、および検討項目のイメージ	2-7
义	2.1-4	廃棄体パッケージの設計要件の整理	2-10
义	2.1-5	廃棄体パッケージの組立工程の検討範囲	2-12
义	2.1-6	充填材後打設方式の組立てイメージ	2-12
义	2.1-7	充填材先打設方式の組立てイメージ	2-13
义	2.1-8	充填材構造体方式の組立てイメージ	2-14
义	2.1-9	パッケージB内部の隙間(原子力発電環境整備機構,2018の図に重ね描	き)
	•••••		2-15
义	2.1 - 10	廃棄体パッケージの組立て手順の比較	2-17
义	2.1 - 11	廃棄体パッケージの溶接工程の検討範囲	2-18
义	2.1 - 12	予熱の実施状況(原環センター, 2011)	2-18
义	2.1-13	溶接後熱処理による溶接部の軟化(原環センター, 2012)	2-20
义	2.1-14	溶接部の非破壊検査の例(平蓋 RP-EBW 溶接、PhA 法)(原環センター	,
	2012)		2-21
义	$2.1 \cdot 15$	TRU 廃棄物の受入・検査・封入施設、定置作業の模式図	2-22
义	2.1 - 16	ハンドリングの検討成果を反映したパッケージB(ドラム缶用)の例	2-22
义	$2.1 \cdot 17$	廃棄体パッケージ B の寸法仕様(再掲)	2-23
义	2.1 - 18	落し蓋方式の接合部分の模式図	2-23
义	2.1 - 19	平蓋方式の接合部分の模式図	2-24
义	2.1-20	ドラム缶用吊治具の例	2-25
义	2.1 - 21	TRU 等廃棄物処分場の人工バリアの仕様(原子力発電環境整備機構,	
	2018)		2-27
义	2.1-22	製作工程の検討を反映した廃棄体パッケージBの外寸法の設定の模式図	.2-27
义	2.1-23	廃棄体パッケージ構成要素に係る熱の整理	2-28
义	2.1 - 24	溶接法の分類	2-31
义	2.1 - 25	レーザ・アークハイブリッド溶接方法	2-34
义	2.1-26	レーザ・アークハイブリッド溶接 要素試験装置	2-34
义	2.1 - 27	溶接試験体の外観(ルートギャップ0mm、レーザ出力 16kW、アーク電	<b></b> ⑥ 流
	100A)	)	2-35
図	2.1-28	レーザ出力、アーク電流を変化させた場合の溶接部断面マクロ観察結果.	2-36

义	2.1 - 29	温度計測試験状況と溶接試験後の断面マクロ写真	.2-37
义	2.1-30	温度計測結果(初層、レーザ出力:16kW、アーク電流100A、溶接速度	
	0.3m/n	nin)	.2-37
义	2.1 - 31	レーザ・アークハイブリッド溶接試験体の解析モデル(全パス)	.2-38
义	2.1 - 32	温度計測位置における温度履歴の比較(1パス目)	.2-39
义	2.1 - 33	廃棄体パッケージのモデル化(パッケージB、ドラム缶用を想定)	.2-40
义	2.1 - 34	レーザ・アークハイブリッド溶接時の容器内部の温度履歴(蓋/本体	
	合わせ	面 断熱条件)	.2-42
义	2.1 - 35	レーザ・アークハイブリッド溶接時の容器内部の温度履歴(蓋/本体	
	合わせ	面 接触熱抵抗ゼロ)	.2-43
义	2.1 - 36	レーザ・アークハイブリッド溶接試験体(継手性能試験用)	.2-44
义	2.1 - 37	引張試験および側曲げ試験結果(レーザ・アークハイブリッド溶接)	.2-45
义	2.1 - 38	硬さ計測位置(レーザ・アークハイブリッド溶接)	.2-45
义	2.1 - 39	硬さ計測結果(レーザ・アークハイブリッド溶接)	.2-46
义	2.1-40	シャルピー試験片採取位置	.2-47
义	2.1-41	シャルピー衝撃試験後外観	.2-47
义	2.1-42	組織観察結果(レーザ・アークハイブリッド溶接 溶接部下部)	.2-48
义	2.1-43	横向き姿勢 初層施工ビード外観(溶接方向は左から右)	.2-48
义	2.1-44	横向き姿勢 7層22パス施工結果(溶接方向は左から右)	.2-49
义	2.1-45	横向き姿勢 8層26パス施工結果(溶接方向は左から右)	.2-49
义	2.1-46	廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討の概要	.2-50
义	2.1-47	照射試験に供した試料および試料容器の設置の状況	.2-58
义	2.1-48	セメントペーストの水セメント比(W/C)と試料質量・線量あたりのHa	2
	ガス発	生量の関係	.2-59
义	2.1-49	乾燥条件とセメントペースト硬化体の自由水量、H2ガス発生量との	
	関係		.2-59
义	2.1 - 50	試料の全水分量と試料質量・線量あたりのH2ガス発生量の関係	.2-60
义	2.1 - 51	本検討に用いたコンクリート試料のうちの一つ	.2-61
义	2.1 - 52	乾燥材齢3日および14日における試験体の含水率分布の比較	.2-61
义	2.1 - 53	単位水量および自由水量に対する水分散逸量の割合の比較	.2-61
义	2.1 - 54	破壊モードと強度評価方法	.2-65
义	2.1 - 55	廃棄体パッケージの健全性評価手法(案)	.2-66
义	2.1-56	解析モデル	.2-67
义	2.1-57	内圧に対する応力拡大係数(t=50 mm、1 MPaの内圧を付与)	.2-68
义	2.1-58	許容される内圧(平蓋)	.2-69
义	2.1-59	炭素鋼の電位変化	.2-71

义	2.1-60	炭素鋼の電位変化	2-71
义	2.1-61	埋設後の環境	2-71
义	2.1-62	廃棄体パッケージがおかれる想定環境	2-72
义	2.1-63	炭素鋼が SCC 感受性を有するとされる代表的な環境	2-72
义	2.1-64	炭素鋼が SCC 感受性を有するとされる代表的な環境	2-73
义	2.1-65	試験体形状(腐食試験用)(レーザ・アークハイブリッド溶接)	2-76
义	2.1-66	腐食試験片採取(レーザ・アークハイブリッド溶接)	2-77
义	2.1-67	レーザ・アークハイブリッド溶接 浸漬試験用試験片外観	2-77
义	2.1-68	電子ビーム溶接 浸漬試験用試験片外観	2-77
义	2.1-69	解析対象とする廃棄体パッケージの寸法	2-80
义	2.1-70	廃棄体パッケージ落下解析概要	2-81
义	2.1-71	ケース1における予備解析結果	2-82
义	2.1-72	ケース2における予備解析結果	2-82
义	2.2-1	第2次TRUレポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)	
	におけ	ナる被ばく評価結果	2-90
义	2.2-2	ヨウ素固定化技術による I-129 被ばく線量低減概略図	2-90
义	2.2-3	I-129 の最大被ばく線量と浸出期間の関係	2-91
义	2.2-4	アルミナ HIP 固化体作製フロー	2-93
义	2.2-5	水分量と空隙率の関係(圧力 175 MPa、処理時間 3 時間)	2-93
义	2.2-6	pH に対する固化体からのアルミとヨウ素の放出挙動の比較(高硫黄濃度	
	条件)		2-94
义	2.2-7	アルミナ HIP 固化体中の内部構造模式図	2-95
义	2.2-8	アルミナ HIP 固化体からのアルミニウムおよびヨウ素の規格化浸出量	
	(NL	.)	2-97
义	2.2-9	BPI ガラス固化プロセス技術の概要	2-98
义	2.2-10	BiPbO <sub>2</sub> I(BPI)の結晶構造	2-99
义	2.2-11	対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成	2-99
义	2.2 - 12	BPI ガラス固化体の概念2	-100
义	2.2 - 13	ヨウ素放出挙動評価のアプローチ方法2	-101
义	2.2-14	Pb-O 結合の BV 曲線と Pb <sub>6</sub> B <sub>10</sub> O <sub>21</sub> 結晶における 3 つの Pb サイトの	
	BV 値	ī2	-103
义	2.2 - 15	<b>Pb-B-O</b> を含む種々の結晶における <b>Pb-O</b> 結合長と <b>BV</b> 値の変化2	-104
义	2.2 - 16	2 成分ガラスの中性子構造因子 S(Q)および X 線構造因子 F(Q)(実験値)	と
	RMC	構造モデルにおける計算値の再現性2	-105
义	2.2 - 17	2 成分ガラス RMC 構造モデルにおける Pb の BVS 分布(BVS 拘束あり	
	(左)	、BVS 拘束なし(従来、右))2	-106

义	2.2 - 18	2 成分ガラス RMC 構造モデルにおける O-B-O 結合角分布 (3 配位 BO:	3
	(左)、	4 配位 BO <sub>4</sub> (右))	.2-106
义	2.2-19	2成分ガラス RMC 構造モデルにおける Pb 配位数分布(BVS 拘束あり	
	(左),	BVS 拘束なし(従来、右))	.2-107
义	2.2-20	2成分ガラス RMC 構造モデル中に見られる Pb の局所構造(PbO3を中	心とす
	る構造	の例 (左)、PbO4を中心とする構造の例 (右))	.2-107
义	2.2-21	模擬海水/ベントナイト平衡水中でのホウ素(左)とヨウ素(右)の	
	規格化	浸出量	.2-110
义	2.2-22	炭酸イオン影響試験結果(模擬海水:ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の	比較)
			.2-111
义	2.2-23	模擬海水/ベントナイト平衡水中の pH 変化	.2-111
义	2.2-24	NaHCO3を添加したベントナイト平衡水中でのホウ素(左)とヨウ素	(右)
	の規格	化浸出量	.2-112
义	2.2-25	炭酸イオン影響試験結果(ベントナイト平衡水:ホウ素とヨウ素の規格化浸出)	量の
	比較)		.2-112
义	2.2-26	NaHCO3を添加した/ベントナイト平衡水中の pH 変化	.2-112
义	2.2-27	初期炭酸イオン濃度とホウ素(左)とヨウ素(右)の浸出量の関係	
	(120	日)	.2-113
义	2.2-28	初期炭酸イオン濃度とホウ素(左)とヨウ素(右)の浸出量の関係	
	(800	日)	.2-113
义	2.2-29	模擬海水/ベントナイト平衡水に浸漬した固化体の画像(600日)	.2-114
义	2.2-30	模擬海水/ベントナイト平衡水に浸漬した固化体の XRD(600 日)	.2-114
义	2.2-31	模擬海水/ベントナイト平衡水に浸漬した固化体の光学顕微鏡と SEM	画像
	(600	日)	.2-114
义	2.2-32	0.07 M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の画	像
	(右 12	20 日、左 600 日)	.2-115
义	2.2-33	0.07 M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結	果
	(120	Э)	.2-115
义	2.2-34	0.07 M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結	果
	(600	Э)	.2-116
义	2.2-35	0.05M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の画像(右1	20日、
	左600	日)	.2-116
义	2.2-36	0.05M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結	課
	(600	∃)	.2-116
义	2.2-37	0.05 M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析総	洁
	(800	∃)	.2-117

义	2.2 - 38	鉛丹を使用して製作した BPI ガラス固化体の規格化浸出量(ベントナイト平衡水中	:
	ホウ素	(左)、ヨウ素(右))2-	119
义	2.2 - 39	鉛丹を使用して製作した BPI ガラス固化体の規格化浸出量(模擬降水系地下水中:	
	ホウ素	(左)、ヨウ素(右))2-	119
义	2.2-40	鉛丹を使用して製作した BPI ガラス固化体の規格化浸出量(模擬海水:	
	ホウ素	(左)、ヨウ素(右))2-	119
义	2.2-41	ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較(Pb3O4原料)2-:	120
义	3.1-1	5 か年の計画	3-2
义	3.1 - 2	模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果 (昇温速度 0.1 ℃/min	
	及び0	0.2 °C/min)	3-6
义	3.1-3	模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 0.3 ℃/min)	
			3-7
义	3.1-4	模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 1.0 ℃/min)	
			3-7
义	3.1 - 5	模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 5.0 ℃/min)	
			3-8
义	3.1-6	模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 10 ℃/min)	
			3-8
义	3.1-7	Ta 及び To の昇温速度依存性	3-9
义	3.1-8	発熱量の昇温速度依存性	3-9
义	3.1-9	模擬アスファルト固化体及び原料物質の熱重量 ・示差熱測定結果	8-11
义	3.1-10	模擬アスファルト固化体及び含有塩のX線回折分析の結果3	8-14
义	3.1-11	模擬アスファルト固化体含有塩の粒度分布	8-17
义	3.1 - 12		
义		原料アスファルトの X 線 CT3	-18
V	3.1-13	原料アスファルトの X 線 CT3 模擬アスファルト固化体の X 線 CT3	-18 -18
Ш	3.1-13 3.1-14	原料アスファルトの X 線 CT	8-18 8-18 8-19
X	3.1-13 3.1-14 3.1-15	<ul> <li>原料アスファルトのX線CT</li></ul>	8-18 8-18 8-19 8-22
N N N	3.1-13 3.1-14 3.1-15 3.1-16	原料アスファルトのX線CT	3-18 3-18 3-19 3-22
図 図	3.1-13 3.1-14 3.1-15 3.1-16 比較	<ul> <li>原料アスファルトのX線CT</li></ul>	8-18 8-18 8-19 8-22
N N N N N	3.1-13 3.1-14 3.1-15 3.1-16 比較 3.1-17	原料アスファルトのX線CT	-18 -18 -19 -22 -24 -25
	3.1-13 3.1-14 3.1-15 3.1-16 比較 3.1-17 3.1-18	<ul> <li>原料アスファルトのX線CT</li></ul>	3-18 3-19 3-22 3-24 3-25 直
	3.1-13 3.1-14 3.1-15 3.1-16 比較 3.1-17 3.1-18 の比較	原料アスファルトのX線CT	∹18 ∹18 ∹19 ∹22 ∹24 ∹25 直 ∹26
	3.1-13 3.1-14 3.1-15 3.1-16 比較 3.1-17 3.1-18 の比較 3.1-19	原料アスファルトのX線CT	3 <sup>-</sup> 18 3 <sup>-</sup> 19 3 <sup>-</sup> 22 3 <sup>-</sup> 22 5 <sup>-</sup> 25 直 3 <sup>-</sup> 26 3 <sup>-</sup> 27
	3.1-13 3.1-14 3.1-15 3.1-16 比較 3.1-17 3.1-18 の比較 3.1-19 3.1-20	原料アスファルトのX線CT	<ul> <li>-18</li> <li>-18</li> <li>-19</li> <li>-22</li> <li>-24</li> <li>-25</li> <li>直</li> <li>-26</li> <li>:-27</li> <li>:-28</li> </ul>
	3.1-13 3.1-14 3.1-15 3.1-16 比較 3.1-17 3.1-18 の比較 3.1-19 3.1-20 3.1-21	<ul> <li>原料アスファルトのX線CT</li></ul>	3-18 3-19 3-22 3-24 3-25 直 3-26 3-27 3-28 3-29

义	3.1 - 23	アスファルトを構成する4大成分の構造	3-32
义	3.1-24	これまでに取得した熱量測定データと既往の検討により構築された発	熱速度
	モデノ	レによる計算値の比較	3-34
义	4.1-1	ハル・エンドピース(ハル等廃棄体)の処分概念	4-1
义	4.1-2	ハル等廃棄体に含まれる廃棄物中の C-14 インベントリ割合(Sakurag	i et al.,
	2013	3)。括弧内は第2次 TRU レポートにおける各廃棄物からの核種の溶出類	期間
	(電気	気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)	4-2
义	4.1-3	放射化金属廃棄物中の C-14 等の核種に関する体系的な安全評価の	
	考えフ	方	4-2
义	4.1-4	浸漬試験フローの概略	4-4
义	4.1-5	切断回収したインベントリ分析用試料(試料 No. 15)	4-5
义	4.1-6	インベントリ分析フロー	4-5
义	4.1-7	Cl-36 インベントリ分析手順のフロー	4-6
义	4.1-8	浸漬期間ごとの Sb-125 積算溶出割合(母材試料)	4-9
义	4.1-9	浸漬期間ごとの Cs-137 積算溶出割合(母材試料)	4-10
义	4.1-10	浸漬期間ごとの Co-60 積算溶出割合(母材試料)	4-10
义	4.1-11	浸漬期間ごとの Sb-125 積算溶出割合(外面酸化膜付き母材試料)	4-10
义	4.1-12	浸漬期間ごとの Cs-137 積算溶出割合(外面酸化膜付き母材試料)	4 <b>-</b> 11
义	4.1-13	浸漬期間ごとの Co-60 積算溶出割合(外面酸化膜付き母材試料)	4-11
义	4.1-14	浸漬期間ごとの非放射性元素溶出割合(母材試料)	4-12
义	4.1-15	浸漬期間ごとの非放射性元素溶出割合(外面酸化膜付き母材試料)	4-12
义	4.1-16	MCNP コードと ORIGEN コードを用いたインベントリ解析方法	4-13
义	4.1-17	MCNP コードによる三次元解析モデル	4-13
义	4.1-18	BWR 燃料集合体と下部タイプレート(原子力安全基盤機構, 2007).	4-15
义	4.1-19	選定した下部タイプレートの外観観察結果	4-17
义	4.1-20	観察・測定用試料の採取	4-17
义	4.1-21	顕微鏡観察(SEM)結果	4-18
义	4.1-22	顕微鏡観察(光学顕微鏡)結果	4-18
义	4.1-23	エンドピース小試験片試料に関する解析モデル	4-21
义	4.1-24	エンドピース小試験片試料に関する解析例(解析番号5)	4-21
义	4.1-25	Co-60 線源の IP 画像と輝度情報	4-22
义	4.1-26	SEM 観察試料の樹脂固定(研磨後)の状況	4-23
図	4.1-27	SEM 観察試料の IP 測定状況	4-23
図	4.1-28	SEM 用試料の測定結果(左から照射時間1,2,5分)	4-23
义	4.1-29	SEM 用試料の中心位置(A 断面、B 断面)の輝度分布	4-24
义	4.1-30	ガンマスキャンによるホットセル内測定位置	4-25

义	4.1-31	切断残材試測定結果(密着測定、γ線スペクトル)	4-25
义	4.1-32	エンドピースの核種分布解析体系(簡易解析)	4-27
义	4.1-33	1gあたりのC-14放射能解析結果	4-27
义	4.1-34	1gあたりのCo-60放射能解析結果	4-28
义	4.1-35	1gあたりのCo-60放射能解析結果(減衰考慮)	4-28
义	4.1-36	エンドピースの核種分布解析体系(詳細解析)	4-29
义	4.1-37	(a)遮蔽フィルム挿入 IP 法の概念図、(b)サンプル内の C-14 分布	4-30
义	4.1-38	IP 強度に及ぼすサンプル中の C-14 濃度の影響	4-31
义	4.1-39	純ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の炭素拡散係数	4-32
义	4.1-40	1123 K で 2 時間拡散実験後のジルコニウム中の炭素深さ分布	4-33
义	4.1-41	純ジルコニウムおよび酸素溶解ジルコニウム(5at%)中の炭素拡散	
	係数.		4-34
义	4.1-42	Sb の pH-Eh 線図	4-35
义	4.1-43	炭酸塩沈殿法による Sb と Co の分離フロー図	4-36
义	4.1-44	水酸化鉄共沈法による Sb と Co の分離フロー図	4-37
义	4.1-45	初期溶液のγ線スペクトル	4-38
义	4.1-46	水酸化鉄共沈処理後溶液のγ線スペクトル	4-38
义	4.2-1	HFSC の IEW 浸漬試験結果	4-46
义	4.2-2	HFSC の NaCl 溶液浸漬試験結果	4-47
义	4.2-3	従来の試験法との結果比較(IEW 浸漬)	4-48
义	4.2-4	従来の試験法との結果比較(NaCl 浸漬)	4-48
义	4.2-5	pH および各元素・イオン濃度	4-49
义	4.2-6	C-S-Hの IEW 合成試験液相分析結果	4-51
义	4.2-7	C-S-Hの NaCl 浸漬試験液相分析結果	4-51
义	4.2-8	C-A-S-H 合成試験結果(C/S=0.83)	4-53
义	4.2-9	C-A-S-H 合成試験結果(C/S=1.5)	4-54
义	4.2-10	接触試験体の構成	4-57
义	4.2-11	ナチュラルアナログサイト(パラワン島 Narra 地区)の位置と地質	
	環境.		4-60
义	4.2-12	パラワン島 Narra 地区の地質構造	4-61
义	4.2-13	Narra 地区調査サイトの模式層序学的断面図と地下水(湧水)の水質	4-62
义	4.2-14	Narra 地区の調査地点(右図は左図の Narra3-2 ナチュラルアナログサ	イト
	(赤柞	や部)の拡大図)	4 <b>-</b> 63
义	4.2-15	年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その1	4 <b>-</b> 64
义	4.2-16	年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その2	4 <b>-</b> 64
义	4.2-17	年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その3	4-64

义	4.2-18	XRF によるフィリピンナチュラルアナログ試料の全岩化学組成4-66
义	4.2-19	孔隙を充填する非晶質物質[Amo]と共生するスメクタイト MXyl(PWT06-17-
	Rh-0	
义	4.2-20	孔隙を充填するトバモライト[Zeo]と共生するスメクタイト MXyl(PWT06-17-
	Rh-0	
义	4.2-21	モード分析結果4-68
义	4.2-22	パラワン島 Narra 地区の苦鉄質砕屑性堆積物中のスメクタイト生成に係る
	鉱物酮	変遷プロセス
义	4.2-23	ルソン島 Saile 鉱山のベントナイトのアルカリ変質プロセス(赤枠は Narra
	地区~	でもみられる変質プロセス)4-70
义	4.2-24	スメクタイト化と反応時間4-71
义	4.3-1	各種ベントナイトの有効粘土密度と透水係数の関係 (電気事業連合会/
	核燃料	斗サイクル開発機, 2005a に加筆)4-81
义	4.3-2	モックアップ試験装置の概念設計図(左:緩衝材立方形、右:緩衝材横楕円柱
	形).	
义	4.3-3	二次元半断面モデルにおける解析条件(初期条件及び境界条件)4-84
义	4.3-4	自然吸水時の各評価点の飽和度経時変化(再冠水に最も時間を要する2ケー
	ス).	
义	4.3-5	各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化(ケース G-3)4-87
义	4.3-6	各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化(ケース G-4)4-88
义	4.3-7	供試体形状の比較と選定4-89
义	4.3-8	試験装置設計概要4-89
义	4.3-9	二次元半断面モデルにおける解析条件(初期条件及び境界条件)(左図:モデル
	全体、	右図:緩衝材部分の詳細)4-91
义	4.3-10	再冠水過程の飽和度・間隙率・平均有効応力分布の経時変化(緩衝材部分)
図	4.3-11	ケース S-3 の飽和度分布の経時変化(モデル全体)
× ×	4.3-12	ケース S-3 の間隙率分布の経時変化(緩衝材部)
図 図	4.3-13	ゲース S-3 の半均有効応力分布の経時変化
図 図	4.3-14	カス移行過程の飽和度・カス圧分布の経時変化(緩衝材部分)4-95
図	4.3-15	刀 人移 行 ៉ 一 程 の 前 原 挙 ・ 半 羽 月 効 応 刀 分 布 の 経 時 変 化 ( 緩 衝 材 部 分 )4-95
凶 S	4.3-16	クーム G-3 の 胞和 度分 布 の 経時 変化
凶 IN	4.3-17	クーム G-3 の间限学分布の経時変化
凶 I	4.3-18	ケース G-3 の半均有効応刀分布の経時変化
凶	4.3-19	
凶	4.3-20	化子変質季動、刀字季動、およい、坑内水埋の相互影響の概念図4-101

4-102	] 4.3-21 平成 29 年度に実施した HMC 解析による長期解析の概略	义
4 <b>-</b> 103	] 4.3-22 力学解析における、初期及び再冠水後の乾燥密度分布	义
4-104	] 4.3-23 空隙率分布(ケース 1 M)	义
	] 4.3-24 水平断面における下流側ベントナイト系緩衝材の経時変化結果	図
4-105	(計算ケース1M)	
4-106	] 4.3-25 ケース②-3 におけるベントナイト系緩衝材の乾燥密度分布変化	図
4-108	] 4.3-26 試験結果の一例	义
	] 4.3-27 シリンジ試験 KV1+Ca(OH)2 試料の FESEM-EDS 分析結果の例	図
4-109	(Ca モンモリロナイト)	
	]4.3-28 シリンジ試験 KV1+Ca(OH)2 試料の FESEM-EDS 分析結果の例	义
4-109	(Ca(OH)2を含むモンモリロナイト)	((
	]4.3-29 シリンジ試験 KV1+Ca(OH)2 試料の FESEM-EDS 分析結果の例	义
4-110	(ローモンタイト)	
4-110	] 4.3-30 Ca(OH) <sub>2</sub> 溶液浸漬前後の XRD 測定(Batch 5, KP)	义
づく仮説)	] 4.3·31 ベントナイトと Region II 溶液の反応による変質モデル(試験に基	义
4-112		
ター,	]4.3·32 過飽和度 S と核形成待ち時間 I の関係(Region I 段階)(原環セン	义
4-113	2018b)	
4-115	] 4.3·33 変質反応前後の透水係数変化(Region I 段階)	図
4-115	] 4.3·34 ベントナイトのナノ XCT 画像	义
4-116	] 4.3-35 Monte Carlo 解析結果の例(円板の無次元数密度 No <sup>3</sup> /V = 50)	図
4-118	] 4.3-36 モデルの構築における本検討の位置付け	図
4-121	] 4.3-37 せん断速度をパラメータとしたせん断試験結果	図
4-121	] 4.3-38 せん断速度とピーク強度、残留強度の関係	図
4-123	] 4.3-39 乾燥密度をパラメータとしたせん断試験結果	図
4-123	] 4.3・40 本業務における実験結果のモデル化のイメージ	図
<sup>&gt;</sup> 4-124	] 4.3・41 限界状態線とベントナイトの乾燥密度の関係のモデル化のイメーシ	図
4-125	] 4.3-42 乾燥密度と強度と強度発現時の平均有効主応力の関係	図
4-125	] 4.3-43 ピーク強度と残留強度の限界状態の勾配	図
4-126	] 4.3·44 限界状態線と Ko 値の関係のモデル化イメージ	図
4-127	]4.3-45 限界状態線と Ko 値の関係	図
4-129	] 4.3-46 ケース 6 の 1 次元解析体系概念図	図
4-130	] 4.3-47 ケース 6 の解析結果(固相 1 年および 100 年)	図
4-131	] 4.3-48 力学解析結果	図
4-134	] 4.3-49 HMC 解析体系概念図	図
4 <b>-</b> 134	] 4.3-50 連成頻度の影響	义

义	4.3 - 51	ガス発生で考慮するイベントのタイミング(例)4-1	43
义	4.3-52	ガス発生個所のイメージ4-1-	44
义	4.3-53	各ガス発生個所で想定されるガス発生挙動の模式図4-1	45
义	4.4-1	(a) イソサッカリン酸及び (b) グルコン酸の構造式4-1	53
义	4.4-2	主要な元素の溶解度に及ぼす ISA の影響の評価結果4-1	56
义	4.4-3	先行研究で実施した ISA 共存下における U(V)溶解度実験値と熱力学計算	
	結果0	D例 $(\log [ISA]_{tot} = -1.5, I = 0.5)$	58
义	4.4-4	ISA 共存下における U(VI)溶解度の pH 依存性4-1	60
义	4.4-5	ISA 共存下における U(VI)溶解度の ISA 濃度依存性	60
义	4.4-6	(a)入手した Ca(ISA)2 試薬と(b)調製した NaISA 母溶液4-1	62
义	4.4-7	パラジウム溶解度の pH 依存性4-1	64
义	4.4-8	パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性4-1	65
义	4.4-9	スズ溶解度の pH 依存性4-1	67
义	4.4-10	スズ溶解度の ISA 濃度依存性4-1	68

## 表目次

表	1.2 - 1	本事業の2カ年(平度30年度~平成31年度)の実施計画	1-5
表	2.1 - 1	TRU 等廃棄物のグループ分類と特徴	2-1
表	2.1-2	廃棄体パッケージの設計要件	2-2
表	2.1 - 3	廃棄体パッケージの評価項目	2-2
表	2.1-4	廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価の全体計画	2-6
表	2.1 - 5	各溶接技術の留意点の整理	2 <b>-</b> 33
表	2.1-6	解析に使用した熱物性値(日本原子力研究開発機構, 2018)	2-40
表	2.1-7	引張試験結果(レーザ・アークハイブリッド溶接)	2-45
表	2.1-8	シャルピー衝撃試験結果	2-47
表	2.1-9	廃棄体種類 Gr1 における充填材候補材料の性能との対応表	2-53
表	2.1-10	廃棄体種類 Gr2 における充填材候補材料の性能との対応表	2-54
表	2.1 - 11	廃棄体種類 Gr3 における充填材候補材料の性能との対応表	2-55
表	2.1 - 12	廃棄体種類 Gr4L における充填材候補材料の性能との対応表	2-56
表	2.1-13	廃棄体種類 Gr4H における充填材候補材料の性能との対応表	2-57
表	2.1-14	炭素鋼の SCC 感受性の試験および評価法	2-75
表	2.1 - 15	浸漬試験計画	2-78
表	2.1-16	材料の機械的性質	2-81
表	2.2-1	分析対象とする浸漬液を採取した試験体の浸漬条件	2-95
表	2.2-2	ヨウ素の分析条件	2-96
表	2.2-3	アルミニウムの分析条件	2-96
表	2.2-4	ガラスフリットの化学組成	2-99
表	2.2-5	BPI ガラス固化体の化学組成	2-99
表	2.2-6	BPI ガラス固化体の仕様及び数量	2-100
表	2.2-7	BPI ガラス固化体の物理・化学的特性	2-100
表	2.2-8	Pb-O に対する BV パラメータ	2-103
表	2.2-9	RMC 拘束条件	2-105
表	2.2-10	多様な環境条件における浸漬試験一覧	2-108
表	2.2 - 11	炭酸塩影響試験条件	2-109
表	2.2 - 12	模擬海水/ベントナイト平衡水の組成	2-109
表	2.2 - 13	NaHCO3を添加したベントナイト平衡水の組成	2-109
表	2.2-14	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> をガラス原料とした 2.5 L サイズ BPI ガラス固化体による	浸漬試験
	条件.		2-118
表	2.2 - 15	浸漬液の組成	2-118
表	3.1-1	アスファルト固化体の物量及び含有化学物質	3-1

表	3.1-2	示差走査熱量測定の測定方法	3-5
表	3.1-3	熱重量 - 示差熱測定に供した試料	3-9
表	3.1-4	原料アスファルト(昭和シェル石油(株)AD コンパウンド)の性状	など.3-10
表	3.1 - 5	熱重量 · 示差熱測定の測定方法	3-10
表	3.1-6	模擬アスファルト固化体の熱拡散率の測定方法	3-12
表	3.1-7	模擬アスファルト固化体の熱拡散率測定値及び熱伝導率	3-13
表	3.1-8	模擬アスファルト固化体のX線回折分析方法	3-13
表	3.1-9	陰イオン濃度の測定方法	3-15
表	3.1-10	陰イオン濃度分析及び全塩濃度分析の結果	3-16
表	3.1-11	模擬アスファルト固化体含有塩の粒度分布測定の方法	3-16
表	3.1 - 12	模擬アスファルト固化体含有塩の粒径分布測定の概要データ	3-17
表	3.1-13	X 線顕微検査装置(X 線 CT)による観察方法	3-18
表	3.1-14	熱量測定データより設定された発熱速度モデルパラメータ	3-24
表	3.1-15	LL 遷移温度と算定された式(3.1-5) における活性化エネルギー	3-25
表	3.1-16	熱収支解析における構成要素の物性に関する設定値	3-28
表	3.1-17	境界条件及び初期温度分布	3-28
表	3.1-18	自動車火災における	3-29
表	3.1-19	フランスとわが国におけるアスファルト固化体の概要	3-31
表	4.1-1	逐次サンプリング試験における浸漬条件一覧表	4-3
表	4.1-2	逐次サンプリング試験浸漬液のガンマ線放出核種濃度の測定結果	4-7
表	4.1-3	逐次サンプリング試験浸漬液の非放射性元素濃度の測定結果	4-7
表	4.1-4	照射済み被覆管母材試料の核種濃度測定結果	4-7
表	4.1-5	照射済み被覆管母材試料の核種インベントリの一覧表	4-8
表	4.1-6	JENDL-3.2 での C-14 計算	4-14
表	4.1-7	JENDL-4.0 での C-14 計算	4-14
表	4.1-8	エンドピース試料の Ge 測定結果	4-16
表	4.1-9	IPの用途と選定(細井, 2001)	4-20
表	4.1-10	IP 飽和時間の解析結果	4-20
表	4.1-11	炭酸塩沈殿法による核種除去係数の一覧	4-37
表	4.1 - 12	水酸化鉄共沈法による核種除去試験結果の一覧	4-39
表	4.2-1	<b>OPC</b> や HFSC に関する既往の IEW 及び SW との反応試験	4-44
表	4.2-2	HFSC の反応試験の水準	4-45
表	4.2-3	固相同定結果	4-47
表	4.2-4	合成 C-S-H の水準	4-50
表	4.2-5	C-A-S-H の合成水準	4-53
表	4.2-6	接触試験の水準	4-58

表 4.2-7 ナチュラルアナログ調査地点(パラワン島及びルソン島)の水質分析結果

表	4.3-1	各検討項目の連関と全体検討工程案4-78
表	4.3-2	S/B 混合土の厚さと飽和期間の概略比較
表	4.3-3	解析ケース一覧(再冠水過程)
表	4.3-4	解析ケース一覧(ガス移行過程)4-86
表	4.3-5	把握すべき状態変化の整理4-90
表	4.3-6	試験と解析結果との比較検証に係る整理4-90
表	4.3-7	試験の実施計画概要
表	4.3-8	化学解析の計算ケース (原環センター, 2018a)4-102
表	4.3-9	力学解析の計算ケース(原環センター, 2018a)4-102
表	4.3-10	試験に供した Region II 容積組成4-108
表	4.3-11	緩衝材の変質反応(まとめ)4-111
表	4.3-12	透水カラムの緩衝材変質反応(まとめ)4-114
表	4.3-13	三軸CU試験結果に対するせん断速度依存性検証試験ケース4-120
表	4.3-14	三軸CU試験結果に乾燥密度が及ぼす影響確認試験ケース4-122
表	4.3-15	TRU 廃棄物処分分野における解析コードの例4-128
表	4.3-16	解析ケース4-129
表	4.3-17	力学解析 解析ケース4-131
表	4.3-18	HMC 連成解析の解析ケースと解析可否4-133
表	4.3-19	放射性ガスと非放射性ガスの発生量の比較4-139
表	4.3-20	既往の安全評価書におけるガス影響の考え方4-140
表	4.3-21	ガス発生挙動評価に関する既往研究と本研究(平成 31 年度)の比較4-142
表	4.3-22	各ガス発生挙動の評価位置における発生要因とメカニズム4-144
表	4.3-23	水素ガス発生量の予察解析結果4-146
表	4.3-24	金属腐食による水素ガス発生における条件詳細4-146
表	4.4-1	ISA の解離,溶解,錯生成に関する熱力学データ選定値の更新前後の
	比較.	
表	4.4-2	ISA を含む元素の溶解およびバリア材に対する収着に関する報告数*4-157
表	4.4-3	6価ウランの加水分解種およびイソサッカリン酸錯体の熱力学データ
	(I =	0)
表	4.4-4	パラジウム及びスズの溶解度実験条件4-163

#### 1. はじめに

#### 1.1 本事業の背景と目的

使用済燃料の再処理等により発生する放射能レベルの高いTRU廃棄物の処分実施にあたって は、高レベル放射性廃棄物の地層処分で開発した技術が一部利用可能である。しかし、TRU廃 棄物には、天然バリア等に対する収着性に乏しい放射性のヨウ素や炭素などが多く含有される点、 多様な形態の廃棄体があることに起因する有機物の分解や金属の腐食等によるガスの発生、有機 物と硝酸塩の混在による影響など、高レベル放射性廃棄物とは異なる特徴がある。このような特 徴から、TRU廃棄物の処分においては、セメント系材料を多量に使用するなど、高レベル放射 性廃棄物の処分概念と異なる工学的対策を用いた人工バリアにより、長期的な核種移行の抑制が 期待されている。また、2015 年 5 月に国の「特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針」

(資源エネルギー庁,2015)が改訂され、2017年7月に「科学的特性マップ」(資源エネルギー 庁,2017)が公表されたことを受けて、地層処分の国民理解や地域理解のための対話活動が進め られる中で、これまで高レベル放射性廃棄物に比べ注目度が低かったTRU廃棄物の地層処分の 安全性にも一般公衆の関心が高まりつつあり、TRU廃棄物固有の様々な課題についての取り組 みの重要性はより高まっている。「地層処分研究開発に関する全体計画(平成30年度~平成34 年度)」(地層処分研究開発調整会議,2018)では、処分場の設計と工学技術及び閉鎖後長期の安 全性の評価において広範囲にわたるTRU廃棄物の処理・処分に関わる課題が示されており、閉 鎖後長期の閉じ込め性に加えて操業中の安全性などの向上を図るための廃棄体パッケージや廃 棄体回収技術の開発等新たに検討が必要な課題の重要性も示されている。

本事業は、これらの処分事業におけるTRU廃棄物固有の課題を踏まえ、「地層処分研究開発に 関する全体計画(平成 30 年度~平成 34 年度)」に示された、TRU廃棄物処理・処分に関わる、 人工バリアの閉じ込め機能の向上、坑道閉鎖前の安全性の評価に向けた技術開発および地層処分 システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化を目的として、経済産業省資源エネルギー 庁から共同で受託した、原子力環境整備促進・資金管理センター(以下、「原環センター」という) と日本原子力研究開発機構(以下、「原子力機構」という)の二機関で研究開発事業を実施するも のである。

本事業の実施にあたっては、地層処分を支える幅広い科学技術分野の知識を有することを前提 として、既往の研究開発等の成果を適切に取り込むとともに、分野横断的な連携及び成果の体系 的な統合が必要となる。このため、現在までにTRU廃棄物に関わる研究開発等に従事してきた 二機関が共同で事業に取り組むことにより、各組織に蓄積されている知識、経験等を相互補完的 に利用し、かつ融合することによって、多様な形態の廃棄体が存在するTRU廃棄物に関わる処 理・処分技術の課題を網羅し、事業全体としての総合的な高いレベルの成果の創出が可能となる。

なお、「地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~平成 34 年度)」は、原子力発電環 境整備機構(以下、「NUMO」という。)が作成する「包括的技術報告書」の外部レビューの進捗 等を踏まえ、2020 年度以降の計画について平成31年度末を目途に見直す予定である。このた め、本事業は平度30 年度~平成31年度の2カ年の事業として取り組む。

#### 1.2 本事業の概要

本事業で検討する研究課題は、前述したようにTRU廃棄物が多様な形態の廃棄体であるがゆ えに図 1.2-1 に示すように広範囲にわたる。これに加え、図 1.2-2 のように廃棄物の処理過程、 操業~坑道閉鎖前から閉鎖後長期の安全性まで極めて対象とする時間スケールも異なる。このよ うな様々な課題に対し平度 30 年度~平成 31 年度の 2 カ年の事業で取り組む課題を整理し、今年 度は以下の項目について検討することとした。

- (1) TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上
  - ① 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価
  - ② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発
- (2) 閉鎖前安全性の評価技術の整備
  - ① アスファルト固化体の発熱特性の評価
- (3) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化
  - ① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
  - ② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化
  - ③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討
  - ④ 有機物の影響評価モデルの高度化

事業を進めるにあたっては、専門家・有識者で構成される委員会(TRU廃棄物処理・処分技術 開発検討委員会)を設置し、研究計画、実施方法、結果の評価などに関する審議・検討を行った。 委員会では、TRU廃棄物に関連する事業者等(JNFL、電事連、電中研、規制庁)にオブザーバ ーとして委員会に参加いただき、本事業に関連する知見、技術について情報交換を行った。この ほか、本事業の円滑かつ効率的運営のため、2者で構成される「2者受託事業運営会議」を設置 し、本事業の運営に関する意思決定を行い、全体方針・分担項目の実施内容・進捗の確認、項目 間の連携について協議してすすめることとした。







図 1.2-2 TRU 廃棄物処分の時間スケールと研究開発項目

各項目の具体的な取り組み課題を以下に示す。また、本事業の2カ年(平度 30 年度~平成 31 年度)の実施計画を表 1.2-1 に示す。

(1) TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上

① 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価

操業期間中の安全性の向上を目的としたTRU廃棄物の廃棄体パッケージについて検討し、こ れまでに操業中に加えて閉鎖後数百年程度の放射性物質の閉じ込め性能が期待できる廃棄体パッ ケージの設計例が示されている。今後こうした設計オプションについて、さらに安全性や定置性 などの性能の向上を図るために、製作性及び構造健全性に関する実証的な試験等を実施して性能 を評価すること、廃棄体パッケージの製作技術については、パッケージ内の充填材に残存する水 分の放射線分解による水素ガスの発生を抑制する技術や、廃棄体への熱影響を低減可能な遠隔蓋 接合技術の開発に取り組み、安全性の向上を図ること、廃棄体パッケージの長期間の閉じ込め性 能を評価するために、応力腐食割れや内部ガス圧の増加などを考慮した構造健全性の評価に必要 なデータを、様々な処分環境を考慮して取得すること、及び、落下試験等の操業期間中の異常事 象を対象とした実証試験により、廃棄体パッケージの堅牢性を確認することとされている。

平成 30 年度は、パッケージ内充填材への要求性能を整理するとともに、充填材からの水素ガ スの発生量に関するデータの取得及び充填材の特性に関する要素試験を実施して充填材の仕様を 検討する。蓋接合技術については、溶接時の入熱量と廃棄体温度の関係を検討し、遠隔化を想定 した要素試験により、廃棄体グループに応じた接合技術の選定のための情報の整備を進める。さ らに、操業期間中および閉鎖後数百年程度の閉じ込め性能の評価に係る廃棄体パッケージの健全 性評価手法を構築し、その評価に必要な腐食等に関するデータを取得する。また、落下試験の実 施にあたり、試験条件及び試験後の廃棄体パッケージが健全であることを判断するための指標に ついて調査する。

② 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

これまでヨウ素除去フィルタ廃棄物はセメント固化することとし、長期の閉じ込め機能を期待 していなかった。しかし、廃棄体の製造方法によっては、廃棄体からの浸出率を低減できる可能 性が示されている。例えば、アルミナを基材とするヨウ素廃銀吸着材を高温高圧下で焼結し固定 化する技術(以下、「HIP 固化技術」という)、ヨウ素を別の吸着材に固定化しガラス固化する技 術(以下、「BPI ガラス固化技術」という)などが開発されている。これら陰イオン核種に対する 固定化技術は、化学的な特性の違いにより適用可能な処分環境が異なるため、実現性が高いと判 断する固定化技術を対象として、最適な処分方法を評価できるように、様々な処分環境を考慮し た固化体の長期浸出試験と評価モデルの開発を実施することが示されている。また、廃棄体パッ ケージ内の充填材などとして、陰イオン吸着材を施工することで、さらに陰イオン核種の浸出率 を抑制することが可能になると考えられる。これまでに、ハイドロタルサイトなどの複数の材料 が陰イオンに対して高い吸着性能を有することを確認しているが、モルタル製充填材を使用する と化学環境が高アルカリ性になるため、適用性が低いと考えられてきた。そこで、陰イオン吸着 材の性能を発揮可能な環境となるような人工バリア概念について検討を進めた上で、想定される 環境条件に対して複数の陰イオン吸着材の吸着試験を実施し、適用可能な吸着材を選定すること とされている。

平成 30 年度は、ヨウ素閉じ込め技術の開発として、これまでに技術開発を行ってきた上記の ヨウ素代替固化体を対象として、処分場として想定しうる様々な地質環境を考慮した長期溶出試 験を継続し、浸出データを取得・蓄積する。

(2) 閉鎖前安全性の評価技術の整備

① アスファルト固化体の発熱特性の評価

これまでに火災、水没、電源喪失、廃棄体の落下を異常事象として抽出し、閉鎖前の処分場の 安全性確保の見通しについて評価されてきた。そこでさらに、アスファルト固化体の火災の延焼 に伴う硝酸塩と有機物の化学反応の促進の可能性について評価するために、特性評価試験を実施 し、反応評価モデルの開発と検証を実施することとされている。

平成 30 年度は、アスファルト固化体に関する特性評価試験として、模擬アスファルト固化体 を用いて、火災の延焼を考慮した高温条件における発熱量を高感度の熱量測定計で取得する。ま た、反応評価モデルの開発として、硝酸塩と有機物との反応機構の調査結果及び得られた試験結 果を反映させて発熱速度モデルの検討等を行う。

(3) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化

① 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化

ハル等廃棄体については、これまで、ハルを中心に溶出モデルの構築に必要であるデータ取得 が実施されてきた。そこでさらに、エンドピースを含めた実廃棄体からの核種溶出試験等を実施 するとともにハル等廃棄体中の核種分布について分析し、ハル・エンドピースからの核種溶出モ デルを構築することとされている。

平成 30 年度は、ハル等廃棄体中の核種分布(C-14等)の評価について、対象とする燃料集合体の構造材を選定し、放射化計算による解析を行うために必要な燃料の照射条件等の情報を整理するとともに、イメージングプレート法等の最新技術を応用することを想定した構造材の加工・分析方法について検討する。また、金属中の核種分布を評価するための基礎的な検討として炭素等の物質移行特性など実施する。さらに、BWR被覆管の長期浸漬試験を継続する。

② ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化

複数の異なる構成材料からなるニアフィールドの状態変遷の評価を目的として、これまでは、 オーバーパックやセメント系材料による緩衝材の変質に関する試験データが取得され、これらを 表現できる解析モデルの構築が実施されてきた。そこでさらに、先進的なセメント系材料である Highly Fly-ash contained Silica-fume Cement (以下「HFSC」という)について、変質に重要 な二次鉱物の生成現象の現象解析モデルへの取り込みを図ることとされている。

平成 30 年度は、HFSC/緩衝材系の長期変質過程で生ずる鉱物組成変化を調べるため、地下水 の種類を変化させて HFSC 及び HFSC/緩衝材の変質試験を行い、生成する二次鉱物の挙動や それに伴う水質の変化挙動等を調査する。さらに、アルカリ環境下で長期間経過したスメクタイ トが観察できるフィリピンパラワン島のナチュラルアナログを対象として、岩石試料の鉱物分析 及び薄片顕微鏡観察により、アルカリ環境下のスメクタイト化に係る反応プロセスを評価する。 ③ 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討

廃棄体の放射線分解等に由来して発生するガスによる影響評価を目的として、これまでは緩衝 材及びセメント系材料のガス移行試験を実施しガス移行特性に係るデータを取得し、ガス移行に 加え力学の連成解析が可能なモデルを構築してきた。そこでさらに、処分坑道を模擬した小規模 試験体によるガス移行実験などにより既往の現象解析モデルの妥当性を確認することに加え、そ の現象解析を試行的に実施し、核種移行挙動へのガス影響を分析することとされている。

平成30年度は処分坑道スケールでの力学連成ガス移行評価モデルの高度化に資するべく、複 合システム試験(処分坑道を模擬した小規模モックアップを用いたガス移行試験)に関して事例 調査を行い、事例調査の結果等を参考にした力学連成ガス移行解析(予察解析)に基づき、試験 の諸条件の設定および試験装置の設計・製作を行う。また、ガス移行挙動の現象解析にあたり、 人工バリアの状態変遷を踏まえた閉鎖後長期の処分場におけるガス移行場の状態設定に関して、 これまでの人工バリアの長期挙動評価(化学変質等の変遷)を適用し検討する。さらに、核種移 行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築のために、事例調査等によりガスと核種移行挙動の 連成評価手法について検討する。

④ 有機物の影響評価モデルの高度化

これまでに、廃棄体由来のイソサッカリン酸(以下、「ISA」という)によるアクチノイド元素の溶解度への影響評価が実施されてきた。そこでさらに、影響評価モデルの構築に資することを目的とし、遷移元素の溶解度への影響や収着への影響に関するデータを取得することとされている。

平成 30 年度は、ISA 等の有機配位子が遷移元素(パラジウム、ニッケル、スズ、テクネチウム 等)の溶解度や収着に及ぼす影響を文献等により調査し、遷移元素の溶解度及び収着分配係数に 対する有機物の影響を評価するためのデータ取得について優先順位を示す。次に、このデータ取 得の優先順位に従い、ISA 等の有機配位子の共存条件での溶解度試験に着手する。

まいままた物理物へに見たてはな見み					平	成304	<b>手度</b>									平月	式31:	年度					
IRU廃業初処理・処分に関する技術開発	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月 3	月 4	4月 5	5月 6	月 7月	3 8	月 9	月 1	0月1	11月1	2月	1月	2月	3月
(1)TRU等廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上		実施計画	策定		1			1	1								-						
①廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価			-		综合方法	に思え	ス束ませ	t EA						接合方法	L/- BB-2	+ ス東書	試験と	は街の	9 P				
<ol> <li>事業体パッケージの型作技術の整備</li> </ol>			4				050 mar 100 mar	*=+-	· 改十号 ?			•	18-11-	·	の安埴を	かけ様	輪討と	***	こたてな生気	生の試り	►		
			~	7-91	への元頃	材の検	1000世代	小茶刀	(完生重*	▶		•		2 1910.		107 IL 1#	(Kai) C	10,000	ヘ元工皇	47 070449	<b>~</b> →		
			•		発業体ハ	ッケーン	ノの製作	方法の種	英訂	•		•			廃	葉体バッ	ケージ	の製作	方法の検	討			
2) パッケージの長期性能評価		+	長期健≦	≧性評価	iに係る	<b>蒙境条件</b>	、破損日	モードの	調査、評	価手法の相	剣討					溶接	部破損	!評価及	び熱処理	1条件の	検討		
					▲腐貨	等の長	期健全性	主評価に	係わるデ	ータ取得	-	•		腐食等	の長期	健全性語	評価に存	系わるう	データ取得	<del></del>			
3) 廃棄体パッケージ事故時健全性評価			5 T 12 F	するの	調本 (- )	ス試験の	を性の周	* 今代 ***	<b>宇均線 给</b>					发下般好		计除冬4	± 494	全性出现	と	**			
		1	4	(1)107	ME1~0	- Yeven Gr	K 1TV2 18	*****	C1H1781761			•		11 I I I I I I I I I I I I I I I I I I		9445 ***	F. DEI	LITIK	11111111111	N AC			
②陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発		:::::::::::::::::::::::::::::::::::::	陸田の	EL A	<b>A</b> =\$1								☆山++ to	HORK	1+ 1= 11								
1) ヨウ素閉じ込め技術の開発		лацая <b>4</b>	(as)+107	0101441	Fate 名均	17: HADD T	豊徳た今	Fill 1		*赫因化体	0		<		144-1F-386								
					溶出	試験	***** ***	ANC OF		CH MION				多	様な地	質環境を	£念頭と	こしたヨ	ヨウ素代替	查固化体	≰の溶出	出試験	
					1						-												
<ol> <li>2) 陰イオン吸着材の開発</li> </ol>				(	平成 3:	2 年度よ	り実施)									(平成	,32年	達まり	実施)				
(2)開鎖前安全性の評価技術の整備		実施計画	策定							報告書	提出											,報연	書提
(2) 闭鎖的女王にの計画技術の歪曲	-		_		_					•	-				_							•	
1)アスファルト固化体の発熱特性評価			4	ŧ	莫擬アス	ファル	固化体	の熱量湯	則定(昇)	呈速度変化	)			模擬	アスフ	アルト日	<b>創化体</b> の	の熱量源	創定 (塩)	濃度 変化	上等)		
				4	有機物と	硝酸塩0	反応機	構調査					発熱調	を度モディ	レ改良	・モデル	の妥当	性確認	1	÷.	デルの	適用限	界評価
2) 第熟速度モテルの開発・検証			•			<u> </u>		<u> </u>			→ ◄									<u> </u>	<b>→</b>	•	
		実施計画	策定							報告書	提出											報信	き書提は
(3) 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化	•	-	•							•	-											•	-
①廃棄体からの核種溶出モデルの高度化					+++	Sec. /		-							e ek ak d	****	語の方	大达学	OT IT				
<ol> <li>C-14等のハル等廃棄体中の存在位置の特定</li> </ol>			•		117	地圧・フ	01/11于24	の検討		→	•	_	_	71/24	宇ノ発来1	本中の核	相切け	社业直	の計1曲	-			
					ルの溶	出試験の	継続(	長期)								NILO	)溶出設	式験の継	Ŀ続(長其	明)			
2) ハルの 溶出 試験	•										->◄												,
3) エンドピースの溶出試験			長期淫	出試験	のための	エンド	ピースの	)加工及	び試験容	器の検討 →				長期消	<b>} 出試</b> 專	食のため	のエン	- FE-	スの加工	· 長期	浸出試	験の開	冶
②ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化				H	HFSCと地	下水との	の反応関	わるデー	タ取得					HESCA	:地下;	水との反	応に関	わるデ	ータの酢	网络			
1) 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価			•				*** **		5.08		→+							a den der um					- •
			•	-		—次亂1	ッキの素	5月子ナ-	- 3 00 至1	H	→ ◄	-0	火風(羽なる	この熱力に	¥7-	タの整備	・現象	、解析七		取り込	:07		-,
				HFSO	C-緩衝市	相互作用	用試験(	(予備解	折、試験	条件検討)				HFSO	一緩衝	材相互作	∉用に関	わるテ	タ取得	- 長(接触	非界面分	)析)	
2) 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化														HFSC	-緩衝	材相互作	用のモ	デル解	浙				
														•	-	-							
3) ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証				Pルカリ	環境下の	の反応時	間とスン	メクタイ	ト化率の	評価			アルカリ	環境下の	スメク	フタイト:	生成に	関わる	反応ブロ	セスの	評価	→	
			1							•													
③廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討	-														-		-						
			ガフ	移行試	験に関す	る事例	調査·予	察解析・	試験計画				小規	模モック	アップま	式験シス	テムを用	肌た再	<b>冠水</b> (注	水)試験	)		
1) 坑道スケールでの刀字連成カス移行評価モテルの高度化					小夫	見模モッ	クアッコ	- ブ試験の	装置設計	・製作			ą	冠水試	<b>倹結果</b> 。	と予察解	析の比	ン較等に	よるガス	、移行評	価モデ	ルの高	度化
							•				*						-						•
				시고/	〈リア変	遷からの	複合シ	ステム語	戦の条件	⊧検討 >													
2)長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定と、移行場の変遷を きゅしたガス移行場の状態設定と、移行場の変遷を きゅしたガス移行場の状態設定と、移行場の変遷を				- x → x	е-на о	ホテクラ	10 x +	1-88-+7	40.81							***	No. 2	+/-88-+	-7 40 -1				
ち返しにガス物コー計画			•		多1丁4房 (7)	変遷のお	起于法	1- 第1916	2 包裹 香引	-	•			刀人杨	丁場の	変遷の設	UE + 2	ゴー(剤 9	ବ <b>1</b> 束討				
の技種教行たまましたポス教行影響時度エギリの構築				AT LC -			14-6.54								+178	8仕栄働	动声手	はの様	95.				
3/12性物11とも悪しにガス物11影音計画でアルの構実				所有1	手法の手	1例調査る	建成評	帕于法0	り検討	-		•				517 N	11100 77	1407165	*				
	1																_						
④有磯物の影響評価モデルの高度化				滚艇	唐 · 归 4	- - - 	数の調え	s	々取温瓜	失顺位提示	-												
1) ISA等の有機配位子が遷移元素の溶解度や収着に及ぼす影響の調査			•	1 11/14		a 73 m DR	3007 BH 1		> HA ITTIBE	76/19(121)定月	· •												
<ol> <li>ISA等の共存条件での溶解度試験及び収益試験</li> </ol>								溶解度 ◀	试験準備	<ul> <li>予備試験</li> </ul>	٤,					溶解度	武験・4	权着試專	<u>څ</u>				
⑤硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討															石白石白	1720	の化学的	的麥遷日	モデルのパ	感度解れ	łf.		
1) 硝酸イオンの化学的変遷モデルの信頼性向上					(平成3	1年度。	より実施	<u>5</u> )							信頼	[性向上]	こ有効な	なデータ	タの選定				
の) 瑞動作の技種な行データにひばす影響調本												1				_				T			'
2/19回2012(11)17 ジレスは9 影音調査					(半成3	いま年度。	エリ実施	E)								(平)	×331	牛度より	り実施)				
(4)情報収集及び委員会の設置・運営		第	1回委	員会					第	2 回委員会 Cebam	a WS			第1回	委員会				第21	回委員会	会第	3回委員	会
			▼							V	•			•						•		•	

表 1.2-1 本事業の2カ年(平度30年度~平成31年度)の実施計画

#### 参考文献

資源エネルギー庁,特定放射性廃棄物の最終処分に関する基本方針,平成27年5月22日閣議決定,2015.

資源エネルギー庁,科学的特性マップ,2017.

地層処分研究開発調整会議,地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~平成 34 年度), 平成 30 年 3 月, 2018.

#### 2. TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上

#### 2.1 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価

#### 2.1.1 はじめに

操業期間中の安全性の向上を目的としたTRU廃棄物の廃棄体パッケージについて検討がされ、 これまでに操業中に加えて閉鎖後300年をめやすとした放射性物質の閉じ込め性能が期待できる 廃棄体パッケージの設計仕様がNUMO包括的技術報告書レビュー版(原子力発電環境整備機構, 2018)に示された。地層処分研究開発に関する全体計画(平成30年度~平成34年度)(地層処 分研究開発調整会議,2018)で示されているように、今後こうした設計オプションについて、製 作性及び構造健全性に関する実証的な試験等を実施して、工学的な成立性や安全性(操業時、閉 鎖後)等の向上を図る必要がある。

2.1.1 では、NUMO 包括的技術報告書レビュー版をもとに廃棄体パッケージに関する設計仕様 とその課題を示し、本検討(2.1)における目標、検討項目及び全体計画について述べる。

#### (1) 廃棄体パッケージの設計仕様及び課題(NUMO包括的技術報告書レビュー版より)

#### 1) 廃棄物のグループ分類及び廃棄体形状

TRU 廃棄物の地層処分においては、表 2.1-1 に示す様に、廃棄物の特性を踏まえグループ1から4(4L及び4H)に分類されている(原子力発電環境整備機構,2018)。各グループの廃棄物は、 ドラム缶、キャニスタ及び角形容器の中にモルタルなどで固化または封入した廃棄体とする。

廃棄体		0	0	4	l.
グループ	1	2	3	低発熱性L	発熱性H
	廃銀吸着材		<b>濃縮廃液など</b> 硝酸系廃液 ↓ モルタル など	難燃性	<b>廃棄物</b>
概要	銀吸着材 排気 吸気 放射性のヨウ素を 除去する吸着材料	細断・圧縮		(焼却・ 不燃性) ご具	上 (上 (二 (二 (二 (二) (二) (二) (二) (二) (
主な廃棄体の 形態	(単位:mm) 08 200L ドラム缶	430 (単位:mm) 9000 キャニスタ	(単位:mm) 000 200L ドラム缶	1600 1600 1600 1600 1600 600 月型容器 その他(ハル缶,	(単位:mm) 620 000 000 レドラム缶 インナーパレル)
特徴	・放射性ヨウ素 (I-129)を含む ・セメント固化体	<ul> <li>・発熱量が比較的大</li> <li>・放射性炭素</li> <li>(C-14)を含む</li> </ul>	・硝酸塩を含む ・モルタル, アスファルトに よる固化体など	·焼却灰, ス ·セメント固	不燃物 化体など
見込み発生量	319 [m³]	5,792 [m³]	5,228 [m³]	5,436 [m <sup>3</sup> ]	1,309[m <sup>3</sup> ]
最大発熱量 (発生時点)	1 [W/本]未満	90 [W/本]未満	1 [W/本]	16 [W/本]	210 [W/本]

表 2.1-1 TRU 等廃棄物のグループ分類と特徴

NUMO 包括的技術報告書レビュー版より(原子力発電環境整備機構, 2018)

#### 2) 廃棄体パッケージの設計要件と評価項目

1)で示した廃棄体のうちドラム缶及びキャニスタ、加えてグループ4のその他(ハル缶、イン ナーバレル)で分類される廃棄体は、廃棄体パッケージ内に封入し、地下施設の人工バリアに定 置される。

廃棄体パッケージの設計は、以下の様に設計因子を確保するための要求事項に対し、設計要件 が設定されている。まず、設計因子「閉鎖前の安全性」の要求事項(安全機能)として、操業時 の「廃棄体からの放射性物質の漏えいの防止」を設定している。この安全機能を確保するための 設計要件として、「耐食性」、「構造健全性」を設定している。加えて、設計因子「工学的成立性」 に関する要求事項の確保に必要な設計要件として「製作性」、「遠隔封入性」、「遠隔定置性」を設 定している(以上、表 2.1-2参照)。また、廃棄体パッケージには、設計因子「閉鎖後長期の安全 性」の要求事項(安全機能)として、「放射性物質の溶出の抑制」を設定し、これについては、上 記の設計要件を満たす廃棄体パッケージの仕様を対象として評価項目を設定して仕様の妥当性を 検討するものとしている。具体的には、処分場閉鎖後の人工バリア周辺のニアフィールドにおけ る過渡的な遷移期間と考えられる 300 年をめやすとして「閉鎖後の耐食性および構造健全性」を 評価項目として設定している(表 2.1-3)。

設計要件	内 容	設計項目
耐食性	操業中に腐食によって放射性物質の漏えいを防止する機能	容器材料、厚さ
	が損なわれないこと	
構造健全性	操業中に作用する荷重により放射性物質の漏えいを防止す	容器材料,厚さ,廃棄
	る機能が損なわれないこと	体パッケージ内充填
		材,把持部
製作性	既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術に	容器材料,形状
	より製作可能な構造および材料であること	
遠隔封入性	既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術に	容器材料,内寸法,蓋
	より、廃棄体の収容、廃棄体パッケージ容器内の充填、蓋	接合部,廃棄体パッケ
	接合が、遠隔操作により可能な構造および材料であること	ージ内充填材
遠隔定置性	既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術に	形状,把持部
	より、廃棄体パッケージを遠隔定置可能な構造であること	
		0040

表 2.1-2 廃棄体パッケージの設計要件

NUMO 包括的技術報告書レビュー版より(原子力発電環境整備機構, 2018)

表 2.1-3 廃棄体パッケージの評価項目

評価項目	内容
閉鎖後の耐食性および構造健全性	閉鎖後も所定の期間,耐食性と構造健全性を有すること
NUMO 包括的技術報告書レビュー	・版より(原子力発電環境整備機構,2018)

#### 3) 廃棄体パッケージの設計

廃棄体パッケージは、鋼製の廃棄体パッケージ容器、廃棄体及びモルタル製の内部充填材で構成される。本事業では図 2.1-1 に示す廃棄体パッケージ B(原子力発電環境整備機構, 2018)を対象にする。パッケージ Bは、厚さ 50mm の鋼製廃棄体パッケージ容器に廃棄体を収納してモルタルを充填の後、上蓋を溶接する。



図 2.1-1 廃棄体パッケージBの寸法仕様 NUMO 包括的技術報告書レビュー版より(原子力発電環境整備機構, 2018)

以下に、操業中の安全性と閉鎖後 300 年をめやすとした閉じ込め性を考慮したパッケージ Bの 設計について概説する。

- ・JISG3106溶接構造用圧延鋼板の SM400A を対象とし、容器の厚さを50 mmに設定。これ により、容器の耐食性、構造健全性(定置用クレーンによる吊り上げ時の荷重及び積み上げ 時の荷重など)把持部の強度の確保のしやすさなどを考慮。
- ・上蓋を溶接して廃棄体を封入する構造とした。これにより、万一落下した場合に破損し放射 性物質が漏えいすることを防ぐ。
- ・廃棄体パッケージ落下時の健全性評価を行い、厚さ50 mmの容器とし、さらに落下高さの制限(8 m 未満)を設けることで、落下時にも放射性物質の漏えいを防止できる見通しを得ている。
- ・操業期間中の廃棄体パッケージ容器の耐食性は、廃棄体パッケージの定置から廃棄体パッケ ージ間充填材の充填作業を開始するまでの期間(約8年)に、大気中で廃棄体パッケージ容 器が腐食する量を見積ることにより評価し、平均腐食深さは0.5 mmであったことから、操業 期間中の耐食性を有する。

#### 4) 廃棄体パッケージの設計に関する今後の取り組み(課題)

包括的技術報告書レビュー版(原子力発電環境整備機構, 2018)にて廃棄体パッケージに関す る今後の取り組みとしている事項を以下に要約する。

- TRU等廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上(4.8.3(1)(ii))より
  - ・閉じ込め性能を確実にするための、異常時を想定した落下試験などによる廃棄体パッケージの堅牢性の確認(4-155頁)
  - ・溶接部の応力腐食割れの発生の回避、内部ガス圧の増加への対処など、閉鎖後長期の閉じ込め性能の評価に必要な課題への対応
- 「内部ガス圧の増加への対処」の関連事項(4.4.2(2)(ii)(b))

- ・グループ2およびグループ4Hの廃棄体は表面線量が高く、廃棄体パッケージ内のモルタル 充填材中に含まれる水の放射線分解による水素ガスが発生する可能性があることから、(内 部充填材の)水素ガスの発生量を低減する対策についての技術開発の必要性がある。
- ●人工バリアの製作技術及び定置技術の開発と実証(4.8.3(1)(v))より 蓋接合技術のオーバーパックの製作技術との共通事項

(廃棄体パッケージで参照すべき事項)

- ・溶接技術の検討(オーバーパックでは、TIG溶接、MAG溶接、電子ビーム溶接の適用性を 実規模レベルで確認、溶接時間の短縮、合理化の検討を進める必要がある)
- ・ 蓋接合による応力腐食割れを防ぐ観点で溶接部の残留応力低減が重要であり、溶接後熱処 理などによる低減技術の実用化
- ・溶接部などの検査技術に関しての、放射線環境下で適用可能な遠隔化を含めた検討
- ・要素技術の開発と実証的な試験を通じた、規格値および検査基準の設定,規格値を外れた 場合の対処方法などの品質管理手法の確立
- 廃棄体パッケージの製作技術及び廃棄体パッケージ間充填材の施工技術に関して
   ・廃棄体パッケージの製作技術(及び廃棄体パッケージ間充填材)に関しては、閉鎖後の閉じ込め機能や回収容易性などの性能向上を目的とした検討を行い、実規模の実証試験によるバリア材の仕様の確定、製作技術に関する品質管理手法を確立することが重要。

#### (2) 本検討の目的、検討項目及び全体計画

本検討では、これまでに NUMO 包括的技術報告書レビュー版で示された、操業中の安全性と 閉鎖後 300 年をめやすとして放射性物質の閉じ込め性能が期待できるパッケージ B の工学的成 立性について、廃棄体パッケージの製作性や構造健全性に係る事項を実証的な試験により確認し て、工学的成立性、安全性(操業時、閉鎖時)の向上をはかることを目的とする。

(1)の4)で示した廃棄体パッケージの設計に関する課題を踏まえ、かつ、設計における設計要件 や評価項目を満たすよう検討項目を設定し検討をするものとした(図 2.1-2)。加えて、廃棄体特 性や環境要因等を考慮し、また、検討項目間の連携をとり効率的に進めることとした。なお、本 検討では廃棄体パッケージに関する技術を、絞り込まず幅広く蓄積することも考慮して進める。 加えて、実施主体である NUMO との連携を図り、ニーズ等を適宜反映して進めるものとした。



図 2.1-2 廃棄体パッケージの設計、課題および本検討項目の関連

各検討項目の内容は以下の通りとする。

- ・廃棄体パッケージの製作手法の検討:廃棄体パッケージの製作技術(溶接技術および内部充 填材の仕様等)を統合し、製作工程及び品質管理方法を策定する。
- ・溶接手法の検討(胴体と蓋の接合):各廃棄体グループに応じた溶接による接合方法の整備を 行う。溶接における容器内部の廃棄体(アスファルト固化体の熱反応暴走対策)、内部充填材 (セメント系材料の性能保持のため)の温度上昇の抑制を考慮しつつ検討を進める。応力腐食 割れの発生に関して腐食評価手法の検討との連携をとりつつ残留応力低減方法、非破壊検査 方法について検討する。
- ・内部充填材の仕様の検討:放射線分解による水素ガス発生抑制して内圧上昇の低減可能な内 部充填材の候補となる材料を提示する。製作技術の内部充填材の施工方法についても検討す る。
- ・閉鎖後の健全性評価手法の検討:閉鎖後の閉じ込め性能を期待する期間(300年をめやすと する)の健全性評価手法を構築し、長期健全性を担保する容器の機能に係る技術要件として 提供する。
- ・腐食評価手法の検討:応力腐食(SCC)等の発生要因である溶接残留応力について、工学的 対策である後熱処理による応力の低減目標値を破壊力学的観点から見積もるとともに、容器 の板厚に付与する腐食代の算出に必要な母材に対応する溶接部のデータを腐食試験で取得す る。
- ・操業中の落下後の健全性評価(落下試験に関する調査と試験条件の整理、落下解析による試験条件の検討):落下試験の条件及び評価方法についての調査及び落下解析により試験条件を検討し、落下試験により操業中の落下後の容器の健全性を確認し、必要に応じて設計にフィードバックする。

本検討における全体計画を表 2.1-4に示す。廃棄体パッケージの製作技術に関しては、平成30 年から31年の2年間を目処に、実規模の廃棄体パッケージの製作を目標に整備を進める。廃棄体 パッケージの長期性能評価に係る検討は、製作技術と連携をとりつつ検討し成果を反映し、健全 性評価手法の構築を進める。操業中の落下後の健全性評価に係る検討は、平成30年から31年の2 年間を目処に、試験条件及び評価方法等の検討を行い、落下試験の実施を目標に進める。

検討項目	30年度	31年度		32年度~34年度
①廃棄体パッケージの 製作技術の整備				
1)廃棄体パッケージ製 作方法の検討		●の策定 → → → → → → →		
2)胴と蓋の接合方法	★ → ★ 接合部の熱解	析、残留応力解析、破壊調	平価	
3)内部充填材の仕様	充填材の設計(机.	上検討) (素ガス発生、G値) ・	充填材からの水素ガス教	発生抑制対策に関する試験
	充填材の熱変質	充填材の特性試験(充填 による特性値影響試験	性要素試験)	充填材の熱変質の対策技術の確立
4)製作性確認(実規模)		4	実規模廃棄体パック	rージ製作試験・非破壊検査試験
②廃棄体パッケージの 長期性能評価			·	
1)健全性評価手法	要求機能、破損モードの調	周査 触度に関するデータ取得		
2)腐食に関するデータ 取得	<u> </u>	母材部の破壊評価		
③操業中の落下後の健全性評価	操業中の落下事象の調査	落下後の構造解析	(	
1)落下試験	Ī	落下試験条件の設定、 +測器の位置設定(解析)		落下試験・再現解析

### 表 2.1-4 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価の全体計画 (平成 32 年以降は概略の予定)

#### 2.1.2 廃棄体パッケージの製作技術の整備

#### (1) 廃棄体パッケージの製作手法の検討

#### 1) はじめに

TRU 廃棄物は、Gr.1~Gr.4(H/L)まで5つの廃棄体グループに分類され、それぞれキャニスタ やドラム缶などの形態のハンドリング可能な廃棄体として地上施設に受け入れられる。TRU 廃 棄物の地層処分は、受入れた廃棄体を容器に収納した廃棄体パッケージを地下に構築した坑道内 に搬送・定置する。本事業では、上蓋を溶接して廃棄体を封入する「パッケージ B」を対象とし て製作の検討を実施した。

#### ① 廃棄体パッケージの製作検討における本事業の対象範囲の関係

パッケージ B における廃棄体パッケージ容器の機能は、閉鎖後の 300 年程度の閉じ込め性である。この機能を満足する容器を実現するため、廃棄体パッケージの製作は操業工程上の技術要件と閉鎖後長期の安全機能上の要件を反映した容器を設計するところから始まる、要件の設定から 閉鎖後長期までの繋がりを図 2.1-3 に模式的に示す。



図 2.1-3 廃棄体パッケージの実現、および検討項目のイメージ

本事業では要件を満たす廃棄体パッケージ設計自体は実施せず、NUMO 包括的技術報告書レビュー版(原子力発電環境整備機構, 2018)に示されたパッケージB(図 2.1-1)を製作性の検討の出発点とした。

本事業で対象とする項目は、以下の3点である。

- 廃棄体パッケージの製作手法の検討(図中①に対応): 廃棄体パッケージの製作工程を細分化し、加工、組立、封入、検査といった工程を具体 化する。各工程の具体化から、廃棄体パッケージの要素間の取合いや、廃棄体パッケージ の成立性向上のための技術検討項目を抽出する。
- 閉じ込め性の評価に資する検討(図中②に対応): 閉鎖後300年程度に期待される廃棄体パッケージ容器の閉じ込め性に影響を及ぼす項目について検討する。
- 操業時の安全性に対する検討(図中③に対応):
   操業時の安全性に係わる検討のうち、搬送工程や定置工程で発生する可能性がある落下

事象について検討する。

#### ② 廃棄体パッケージの製作手法 検討時の留意点の整理

本事業における廃棄体パッケージの製作の目的は、図 2.1-1 に示すような廃棄体パッケージが 実際に製作可能であることを示すことであり、実際に地層処分する容器を製作することではない。 また、限られた工期、費用の中での製作性の検討となるため、以下に挙げる項目に留意して検討 を進めた。

✓ 容器の成立性に係わる本質的な項目の抽出、整理

実際に操業の段階における容器の製作自体は、製作を担当するメーカーが製作性や効率性を重 視して行うと考えられ、必ずしも本事業で整備した技術や工程で廃棄体パッケージの製作を行う とは限らない。本事業における廃棄体パッケージの製作試験は、廃棄体パッケージの構成要素間 の組立時の取合い、溶接封入や熱処理などの入熱、容器内部に残存する隙間など、実際の操業時 の製作検討に反映可能な知見として成果を提示出来るようにする。

#### ✓ 品質管理への展開

製作したパッケージが期待された機能を満たすのか、試料採取や実際の外圧負荷といった設計 確認試験ではなく、非破壊検査や各工程間での合格の積み重ねで品質を保証するプロセス管理で 保証するものと考えられる。本事業における製作技術の整備においても、各工程での検査の内容 および合否判定基準の検討が重要である。

✓ トレーサビリティの確保

本事業は工期や費用が限られており、容器の成立性を支持するための全ての課題について対応 することは困難であると考えられる。容器の成立性を示すために抽出した課題のうち、本事業で 対応したもの、既往の知見で代用したもの、事業終了時に課題として残されるものを整理するこ とが重要である。また、容器の製作性を示すために幾つかの課題については、検討・製作の前提 条件として決めた上で実施することになるが、その根拠を明確にする。

✓ 設計の更新に対する柔軟性の確保

地層処分事業に係る調査、検討、技術開発は、日夜進められている。本事業で対象とする廃棄 体パッケージについても信頼性向上のため、新しい知見に基づいて設計が更新されていくと考え られる。本事業では図 2.1-1 に示されたパッケージ B を検討の出発点とするが、内部構造や容器 の板厚、外寸法なども変化することが想定されることから、検討・使用した技術や知見がこれら の変化に対応可能であるのか、柔軟性を示すことが求められる。

✔ 波及箇所

廃棄体パッケージの成立性は、製作性だけではなく、長期の安全機能が確保されることが大前 提である。製作検討において、構成要素の一部を見直した場合(例えば、容器の肉厚、内部充填 材の材質、など)、それが本事業で検討した製作手法上のどこに波及するのか、関連を明確にして おくことが重要である。更には坑道寸法やパッケージの定置レイアウトなどの TRU の処分概念 に影響を及ぼすものなのか否か、廃棄体パッケージだけではなく処分事業の成立性に係わる他の 項目との関連にも留意する。

#### ③ 廃棄体パッケージの構成要素の役割の具体化

パッケージ B の安全機能は操業期間中の廃棄体からの放射性物質の漏えいの防止、及び閉鎖後 300 年をめやすとした閉じ込め性による放射性物質の溶出の抑制である。この要求事項に工学的 成立性の観点も加え、表 2.1-2 に示す設計要件として整理されている。設計因子と設計要件、お よび各構成要素の役割、設計の目安(工程上の確認項目の前提)の関係を図 2.1-4 に示す。

処分坑道に段積み定置された廃棄体パッケージの外側にはパッケージ間充填材が打設される。 この部位の材料として定置された廃棄体パッケージ間の隙間に充填可能であること、および安全 機能として、放射性物質の収着が割当てられている。廃棄体パッケージ内部に空間が存置した状 態では、廃棄体パッケージに求められる閉鎖後 300 年をめやすとした閉じ込め期間の経過後に容 器が破損した場合、周囲のパッケージ間充填材が崩壊し、安全機能が損なわれる恐れがある。そ こで、パッケージ間充填材の安全機能を間接的に支持することを目的とし、内部充填材の役割と して容器破損後の容積確保を追加した。

#### ④ 本事業における廃棄体パッケージの構成要素の設定

廃棄体パッケージ構成要素である廃棄体、容器、内部充填材のうち、本事業で取り扱う容器と 内部充填材については、設計因子、設計要件と役割の関連を図 2.1-4のように整理した。構成要 素の材料や製作技術などは、整理した役割を満たすことに加え、経済性や製作性などを考慮して 決定されると考えられる。

本事業では、製作技術の検討の前提条件として、NUMO 包括的技術報告書レビュー版に示される廃棄体パッケージBの構成要素に基づき、容器は炭素鋼製の溶接構造、内部充填材はセメン ト系材料の使用を前提とした。

・廃棄体パッケージ容器

炭素鋼製で溶接封入が可能な材料、形状とする。容器は箱形状の本体と蓋から成る。本体 は、鋼板を切断・曲げ加工で製作した側板を底板と共に接合した構造とする。本体、蓋ともに 一般の工場で製作され、地層処分場の地上施設に搬入される。

製作工程では、溶接、残留応力の大きさ・分布、溶接後熱処理による入熱、容器の構造健全 性に影響する溶接欠陥とその検査が課題である。

· 内部充填材

廃棄体パッケージ容器と廃棄体の隙間を埋めるもので、セメント系材料(モルタル、コンク リート)とする。ハンドリング時の強度確保など、必要に応じ有筋/無筋を選択する。

製作工程では、内部充填材を容器内へ収納する方法、溶接等の入熱による変質、封入後の内 部圧力の上昇の要因と成り得る充填材内の水分の低減などが課題となる。

·廃棄体

ドラム缶 (JIS Z1600 オープンドラム缶 タイプ D)、キャニスタ、ハル缶、インナーバレ ルの形態で地上施設に受け入れられる。内部の廃棄体の種類、特性は廃棄体 Gr.ごとに分類さ れているが、ハンドリングは受け入れた廃棄体の形態で扱う。

設計因子	要求事項 ※ 関連するものを抜粋	設計要件	内容	想定事象		設計要件を満 足させる方策	設計の目安	対応す	る構成	要素
	- 実現可能な建設・操業・開催の作業工程・大法	(NUMO)	腰存の技術もしくは近い将来宝语可能と考えられるは多い。	[]		(RWMC)	1	容器	内部	を填材
1 工学的成立性	・実証された技術の適用	製作性	より製作可能な構造および材料であること。	製作		容器形状	胴体、底、蓋が製作可能な形状であること。	0		
					1-2	充填材形状	内部充填材を別工程で作成する場合は、 ・製作可能な形状であること。 ・直接作業で、容器内に移送・設置できるものとする。		(	С
		- 遠隔封入性	既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術に より,廃棄体の収容、廃棄体パッケージ容器内の充填,蓋 接合が、遠隔操作により可能な構造および材料であるこ と。	挿入	1-3	充填材形状	内部充填材を別工程で作成、または、廃棄体設置前に金属容 器内に直接施工する場合は、廃棄体を遠隔操作で挿入できる 形状であること。		(	C
					1-4	充填材材料	内部充填材を廃棄体挿入後に充填する場合は、遠隔操作で所 定の状態となるように、容器内に施工できる材料とする。		(	С
				溶接	1-5	容器形状	遠隔操作で蓋を溶接できる形状とする。	0		-
					1-6	容器材料	溶接可能な材料であること。	0	-	-
		遠隔定置性	既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術に より,廃棄体パッケージを遠隔定置可能な構造であるこ と。	搬送 定置	1-7	廃棄体の 移動防止性	内部充填材は、搬送時に容器内で廃棄体が移動しない仕様と する。または、容器自体に廃棄体を固定する機能を設ける。	0	(	С
					1-8	ハンドリング性	容器は、遠隔操作で搬送・定置可能な構造であること。	0		-
					1-9	放射線遮へい性	廃棄体バッケージに遮へい性は要求しない。ただし、保守時 等の安全性を踏まえ、廃棄体バッケージでの遮へいが十分で ない場合は、遮へい付き輸送容器でハンドリングする等の設 備側での対応を想定する。		-	_
				- 保守	1-10	放射線遮へい性	1-9と同様。		-	-
	・廃棄休からの放射性物質の遅さいの防止	]	- 場業中に度全によって放射性物質の遅えいを防止する機能			放射性核種の閉	・外圧・内圧に対する容器の耐力が十分となるように全面腐		Τ	
2 閉鎖前の安全性	→容器(※1)が破損しないこと。	耐食性	が損なわれないこと。	腐食	2-1	じ込め性 (耐食性)	食に対する腐食代を設けること。 ・腐食割れなどの局部的な腐食が生じないこと。	0		-
	※1:廃棄体バッケージ容器を単に容器という。	構造健全性	操業中に作用する荷重により放射性物質の漏えいを防止す る機能が損なわれないこと。	外圧	2-2	放射性核種の閉 じ込め性 (外圧)/重量	<ul> <li>・容器は腐食も想定した上で、埋め戻し後の外圧により破損しないこと。</li> <li>・内部充填材は、積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度を目安とし、容積の変化を許容しないこと。</li> </ul>	0	((	)
					2-3	耐荷重性 (吊上げ)/重量	容器は、段積み荷重および吊り上げ荷重に対して破損しない こと。(項目3-2の方がより厳しい要求となる。)	0		_
				- 内圧	2-4	耐荷重性 (内圧)	容器は腐食も想定した上で、放射線および崩壊熱に起因する 廃棄体及び内部充填材からのガス発生による内圧により破損 しないこと。	0	_	-
					2-5	内圧制限	廃棄体及び内部充填材から発生するガス圧は、○○MPa(容 器側からの要求事項)を目途としてできる限り小さくするこ と。		(	C
				崩壞熱	2-6	熱的特性	評価項目とし(設計要件としない)、容器及び内部充填材 は、崩壊熱の蓄積がある場合も廃棄体の熱的制限値以下とな る事を評価する。 ※2:評価の結果、廃棄体の熱的制限値を超える場合は、容 器、内部充填材および設備の設計にフィードパックする。	()(*2)	) (%	- (2)
				落下	2-7	落下時 の閉じ込め性	評価項目とし(設計要件としない)、落下時に容器から放射性核 種が漏えいしないことを評価する。 ※3:評価の結果、閉じ込め性が十分でない場合は、容器や施 設の設計にフィードバックする。	(**3)	-	-
				火災		耐燃性	評価項目とし(設計要件としない)、難燃性が十分でない場合 は、設備例での対応とする。 ※4:容器及び内部充填材は不燃性の材料を使用すること	(**4	) (%	- (4)
				地震	2-9	耐震性	評価項目とし(設計要件としない)、段積み状態から転倒する可 能性があれば、設備側で対応するものとする。			_
3 回収可能性	・回収可能性の維持 ・回収可能性の維持による安全性への影響の防止・低減	]		除去	3-1	回収容易性	容器はバッケージ間充填材の除去時に破損しないものとし、 回収のための機構等は設備側で対応することを想定する。			-
				山回収搬送	3-2	耐荷重性 (吊上げ)/重量	容器は、回収維持期間中の腐食も踏まえた吊り具機構を備え ること。	0		-
4 閉鎖後長期の安全性	<ul> <li>・放射性物質の溶出抑制</li> <li>・放射性物質の移行抑制</li> </ul>	<ul><li>(評価項目)</li><li>閉鎖後の耐食</li><li>性</li></ul>	閉鎖後も所定の期間の耐食性を有すること。	腐食 (閉鎖後)	4-1	放射性核種の閉 じ込め性 (耐食性)	(評価項目) ※5 容器は、要求される期間(現状では300年間の想定)、耐圧厚 さを維持すること。	0	_	_
		<ul> <li>(評価項目)</li> <li>閉鎖後の構造</li> <li>健全性</li> </ul>	閉鎖後も所定の期間の構造健全性を有すること。	外圧 (閉鎖後)	4-2	放射性核種の閉 じ込め性 (外圧)/重量	(評価項目) ※5 ・容器は腐食も想定した上で、埋め戻し後の外圧により破損 しないこと。 ・内部充填材は、積み上げ荷重に対する構造健全性を期待す る場合は30MPaの圧縮強度を目安とし、容積の変化を許容し	0	((	)

			ないこと。		
· [ ·					 
	— Г			л г	

内圧 (閉鎖後)	4-3	耐荷重性 (内圧)	(評価項目) ※5 容器は腐食も想定した上で、放射線および崩壊熱に起因する 廃棄体及び内部充填材からのガス発生による内圧により破損 しないこと。		0	_
			(評価項目) ※5	Ιſ		

L	地震	4-4	耐震強度	容器は腐食も想定した上で、繰り返しの荷重による疲労破壊 を生じないこと。	0	_
				(計圖項目) ※5		

容器の閉 じ込め期 間終了後	4-5	容積確保	(評価項目) ※5 容器の閉じ込め期間経過後に、内部充填材は、人工バリアの 機能を減ずることのないように、緩衝材等の容器内への流入 を妨げるよう容積に変化がないこと。	 _	0
			※5:評価の結果により、必要に応じて容器および内部充填材の設計にフィードバックする。		

5 経済的合理性	・処分場の建設・操業・閉鎖の合理性	#11./A-	-	1	67 - <del>6</del> 141	容器及び内部充填材は、極力市中で入手可能で安価な材料を	_	
	・調達性	製作	5-	.1	栓消性	適用することとする。	0	0

## 図 2.1-4 廃棄体パッケージの設計要件の整理

2-10
#### 2) 廃棄体パッケージの製作工程の検討

図 2.1-3 に示した廃棄体パッケージの検討イメージのうち、「①製作・検査」について工程の検討を実施した。TRU 廃棄体パッケージの主たる構成要素である、廃棄体、廃棄体パッケージ容器、内部充填材は材質や形態が異なる。容器は金属材料(炭素鋼)であるのに対し、内部充填材はセメント系材料である。各構成要素に割り当てられた機能や品質に影響を与える因子を把握し、製作工程での取扱い方、各部材間の取合を抽出した。

廃棄体パッケージの主な製作工程は、構成部材の受け入れ⇒構成部材の組立て⇒蓋の接合⇒検 査である。検査で合格したものは、製作施設から払い出される。検討は以下のステップで進めた。

- ステップ1:廃棄体パッケージの組立工程の検討 地層処分場の地上施設で受け入れた、廃棄体、容器本体、内部充填材について、容器本 体内への廃棄体と内部充填材の収納工程を検討する。
- ステップ2:廃棄体パッケージの封入工程の検討 廃棄体と内部充填材を収納した容器本体に蓋を取り付け、閉じ込め性の確保のための溶 接による封入、溶接後熱処理、非破壊検査に至る工程を検討する。
- ステップ3:製作工程でのハンドリング工程の検討 ステップ1とステップ2の工程検討に加え、実際の組立て・溶接封入工程を考慮し、廃 棄体パッケージに取り付ける把持部や、付加要素を抽出する。
- ステップ4:組立て、封入工程から抽出された構成要素間の取合い等の整理 ステップ1~ステップ3の検討から抽出した、工程上の留意点、構成要素間の相互の取 合、製作性向上のための改良点、それらの影響・波及範囲を整理する。
- ステップ5:廃棄体パッケージ製作に係る課題の整理 ステップ4までの検討を踏まえ、廃棄体パッケージの製作の成立性、品質の改善に係る 課題を整理し、個別課題へ展開する。

### ① 廃棄体パッケージ組立工程の検討

地層処分場の地上施設で受け入れた、廃棄体、容器本体、内部充填材について、容器本体内へ の廃棄体と内部充填材の収納工程を検討する。



図 2.1-5 廃棄体パッケージの組立工程の検討範囲

#### (a) 組立て手順

予め製作された炭素鋼製の容器本体に、廃棄体とセメント系充填材を収納するする工程は、充 填材の施工方法、容器本体へ収納する順番から、3つの方式が考えられる。以下に各方式の組立 て作業の概要を記す。

#### (i) 充填材後打設方式

容器本体へ廃棄体を設置し、容器と廃棄体間の隙間に内部充填材を施工する。

・廃棄体の設置

角型の容器本体内への廃棄体の設置は遠隔操作となること考えられる。また充填材打設時に廃 棄体が容器内で移動することを防止する必要がある。容器本体内に予めガイド兼ラックのような 構造体を付与することで作業性が向上すると考えられる。

・充填材の打設

容器本体と廃棄体との間の隙間にセメント系充填材を打設する。フレッシュコンクリートの比 重はおよそ 2.3t/m<sup>3</sup> であるため、硬化するまで廃棄体の浮上りを防止する対策が必要である。硬 化反応時の発熱などに伴う充填材の膨張・収縮による、廃棄体や容器本体に加わる力に留意する。

・養生

打設した充填材が硬化するまでの所定の期間、適切に養生する。

・脱水

充填材中の水素発生源となり得る自由水を減ずるため、容器ごと脱水作業を行う。加熱による 乾燥の場合、充填材自体、廃棄体や容器へ影響を与えないように留意する。





#### (ii) 充填材先打設方式

容器本体内に充填材を予め打設し、廃棄体を設置する。

・充填材の打設

角型の容器本体内へ充填材の打設作業は、廃棄体が無いため通常の作業環境となる。廃棄体を 設置するための空間を確保するため容器本体内に内型枠を設置し、充填材を打設する。内型枠は 充填材の硬化後に撤去し、充填材を収納するピットとする。または円筒型のケーシングを容器本 体内に取り付け、ケーシングと容器の間に充填材を施工し、ケーシングは存置する。

・養生

打設した充填材が硬化するまでの所定の期間、適切に養生する。

・脱水

充填材中の水素発生源となり得る自由水を減ずるため、容器ごと脱水作業を行う。加熱による 乾燥の場合、充填材自体、容器へ影響を与えないように留意する。

廃棄体の設置

廃棄体の設置は遠隔操作となること考えられる。充填材に設けられた収納ピットに廃棄体を設 置する。



図 2.1-7 充填材先打設方式の組立てイメージ

#### (iii) 充填材構造体方式

内部充填材を別工程で製作後、容器本体に挿入、その後、廃棄体を収納する。

・充填材の製作

雨水枡などのコンクリート二次製品と同様の手法にて、角型の容器本体内へ設置する充填材を 別工程で製作する。角型容器本体内に設置するため、容器本体の製作精度や内部の凹凸(容器本 体製作時の溶接ビード、ひずみなど)に留意して外寸を決定する。充填材はそれ自体がハンドリ ング可能なものとするため自立できる構造体とし、組立時のハンドリング可能な強度、形状とす る。打設後、充填材が硬化するまでの所定の期間、適切に養生する。養生後、充填材中の水素発 生源となり得る自由水を減ずるため、脱水作業を行う。加熱による乾燥の場合、充填材自体へ影 響を与えないように留意する。

充填材の設置

脱水した充填材を容器本体内に設置する。

・廃棄体の設置

廃棄体の設置は遠隔操作となること考えられる。充填材に設けられた収納ピットに廃棄体を設 置する。





#### (b) 組立工程における熱の影響の整理

組立工程における熱の影響は、パッケージ内充填材の乾燥工程である。後述する「2.1.2(3)廃棄 体パッケージ内充填材料の仕様の検討」において、充填材内の細孔溶液の沸騰防止、及びそのた めの炉の温度制御の観点から、自由水の放出のための乾燥温度を 80℃に設定している。乾燥時間 は充填材の配合や量だけではなく、水分が放出される自由表面の面積や自由表面までの距離など、 充填材の形状に依存すると考えられる。

### (i) 充填材後打設方式

容器本体に直接打設しているため、自由表面は充填材上面のみである。乾燥炉には廃棄体と鋼 製容器本体が一緒に入る。

### (ii) 充填材先打設方式

容器本体内に設置した内型枠を充填材打設後に撤去した場合、自由表面は充填材上面と廃棄体 挿入ピット内面になる。内型枠またはケーシングを存置した場合、自由表面は充填材上面のみと なる。

#### (iii) 充填材構造体方式

別工程で製作するため、自由表面は構造体の全表面となる。

廃棄体の中で最も温度制限が厳しいグループ3のアスファルト固化体の制限温度は195℃とされている(原子力研究開発機構,2017)。鋼製容器は表面の酸化が懸念されるが、空気中で酸化被膜の生成が加速するのは500℃付近からとされている(椙山,1959)。よって、80℃での炉乾燥で、他の構成要素の性能や品質に影響を与える可能性は低い。

一方、乾燥時間は内部充填材の形状と自由表面積に依存するため、(iii)<(ii)<(i)の順番で長くなると考えられる。別工程で製作する(iii)は、乾燥が組立工程の律速とはならない。時間短縮のためには乾燥温度の上昇が考えられるが、その場合は、他の構成要素への影響だけではなく、充填材自体の変質、細孔溶液の気化による充填材の割れなどに留意する必要がある。

### (c) 組立工程において発生する構成要素間の隙間

廃棄体、内部充填材、鋼製容器本体の組立て方法により、構成要素間の隙間が発生する。発生 する隙間を図 2.1-9 に模式的に示す。容器内部の隙間(空間)は(i)<(ii)<(iii)の順番で大きくなる。



図 2.1-9 パッケージ B内部の隙間(原子力発電環境整備機構, 2018の図に重ね描き)

#### ・蓋-内部充填材間の隙間

蓋の設置作業上生じる、蓋の直下に残存する隙間である。隙間として残存するため容器破損後の処分坑道内の容積の減少に影響する。蓋と充填材が接していないため、両者間での力や熱の伝 達時に障壁となる。また容器内部の構成要素の動き代となる。

#### ・<u>廃棄体上部の隙間</u>

廃棄体を後から挿入する場合に生じる隙間である。隙間として残存するため容器破損後の処分 坑道内の容積の減少に影響する。容器内部で廃棄体の動き代となる。

### ・鋼製容器-内部充填材間の隙間

内部充填材を別施工で製作し、容器本体に挿入する場合に生じる隙間である。隙間として残存 するため容器破損後の処分坑道内の容積の減少に影響する。セメント系材料の充填材は重量があ るため、容器内部で移動するとパッケージ全体の重心の偏りに関与する。また容器本体と充填材 が接していないため、両者間での力や熱の伝達時に障壁となる。

### ・<u>廃棄体-内部充填材間の隙間</u>

廃棄体を後から挿入する場合に生じる隙間である。隙間として残存するため容器破損後の処分 坑道内の容積の減少に影響する。容器内部での廃棄体の動き代となる。容器内部で移動するとパ ッケージ全体の重心の偏りに関与する。 容器内部に隙間が残存した場合、以下の影響が考えられる。それぞれの隙間の影響先を図 2.1-9 に模式的に示す。

#### ・閉鎖後の長期安全評価

容器の閉じ込め機能が期待される期間が経過した後は容器が破損することが想定される。容器 内部の空間は内部充填材で減容しているが、存置した隙間がそのまま空間となる。容器周囲のパ ッケージ間充填材などが変形する余地となる。

### ・閉鎖後の閉じ込め性(構造健全性)

容器と充填材間で力の伝達が見込めない場合、容器単体で閉じ込め性確保のための構造健健全 を担う必要がある。外力の大きさにもよるが、板厚の増加及びそれに伴う容器の重量の増加が懸 念される。

### ・操業工程 搬送・定置装置

容器内部の充填材、廃棄体の位置の変化により、廃棄体パッケージごとに重心が異なる。操業 時のハンドリング装置は重心の位置の違いに対応する必要が生じる。

### ・<u>操業安全(落下事象)</u>

2.1.4 での廃棄体パッケージの落下後の健全性評価は、容器、廃棄体、内部充填材が一体となって動くことを前提としている。隙間により廃棄体パッケージの構成要素が個別の動きをする場合、 容器の落下挙動や、衝突後に容器内部で充填材や廃棄体がバウンドするなど、解析による評価が 困難になることが考えられる。

#### ・<u>発生するガスの緩衝機能</u>

パッケージ間充填材から発生する水素ガスに対し、容器内部の空間が内圧上昇を低減する緩衝機能として働く。

#### ・溶接・熱処理工程の断熱作用

空気層は熱伝達に影響を与える。溶接・熱処理時の熱が廃棄体や内部充填材に与える影響を低 減する効果が期待できる。ただし、断熱層として利用する場合は、隙間の位置や体積を適切に管 理することが求められる。

#### (d) 組立工程のまとめ

ここまでの検討内容を、図 2.1-10 に整理した。

構成要素間の隙間は(i)<(ii)<(iii)の順に大きくなるが、これは各部材の製作精度、作業性を考慮 して検討する必要がある。組立工程では内部充填材の自由水低減のための乾燥工程における熱が、 廃棄体パッケージの構成要素に与える影響に留意する必要がある。またそれぞれの組立て方式は、 工程数、時間、放射線環境下での作業などの操業の観点と、熱影響、隙間の残存といった廃棄体 パッケージの長期性能に影響を与える要素、これら両方に利点/課題が挙げられる。



図 2.1-10 廃棄体パッケージの組立て手順の比較

### ② 廃棄体パッケージの封入工程の検討

組立てた容器本体に蓋を設置し、溶接による封入を検討する。図 2.1-11 に溶接封入工程の概略 を示す。



図 2.1-11 廃棄体パッケージの溶接工程の検討範囲

溶接は容器本体に蓋を接合する工程であるが、溶接部の品質確保のため予熱や溶接後熱処理が 必要に応じて実施される。ここでは、蓋の設置後の予熱から払出しまでの工程について、工程上 の留意点をまとめた。

### (a) 予熱

溶接は金属を溶融させて接合する技術である。溶接金属や熱影響部(Heat Affected Zone:以下、「HAZ」という)は材料の化学成分と溶接時の温度からの冷却速度に応じた金属組織となる。 冷却速度が速いため、炭素鋼溶接部で低温割れ(150℃以下で発生する割れ)や金属組織の硬化が 生じやすくなる。これに対し、冷却速度を緩やかにし低温割れや組織の硬化などを抑制する方法 として、溶接前の予熱方法がある。図 2.1-12 は、オーバーパックの落し蓋溶接試験時の予熱の様 子である。試験体を約 200℃まで昇温させるため、胴体側に断熱材を巻き、プロパンガスバーナ ーで約 4 時間加熱した(原環センター, 2011)。



オーバーパック胴体の予熱 落し蓋の予熱 図 2.1-12 予熱の実施状況(原環センター, 2011)

低温割れは、材料中の拡散性水素の存在、引張応力の存在、水素割れに敏感なミクロ組織の存 在が要因とされている。炭素鋼母材の拡散性水素濃度を測定した事例として、オーバーパック溶 接部の還元性雰囲気での浸漬試験における鋼中水素分析がある(原環センター,2006)。この報 告によれば、溶接試験体によって差があるが、母材である SF340A 内の拡散性水素(~250℃まで に放出された水素)の濃度は、0.01~1.08ppm 程度であった。引張応力は継手の拘束度、板厚等 に依存する。材料の低温割れの感受性は鋼材の HAZ の硬化性に依存しており、割れ感受性指数 Pcmは、材料の化学成分で表される(溶接学会編, 2007)。

$$P_{CM} = C + \frac{1}{30}Si + \frac{1}{20}Mn + \frac{1}{20}Cu + \frac{1}{60}Ni + \frac{1}{20}Cr + \frac{1}{15}Mo + \frac{1}{10}V + 5V(\%)$$

溶接割れ感受性指数 Pwは、PcM、板厚(t)、鋼中の拡散性水素濃度(H)の関係式が得られている。

$$P_w = P_{CM} + \frac{1}{60}H + \frac{1}{600}t$$

ただし、t:板厚(mm)、H:拡散性水素量(mL/100g)※グリセリン法

予熱温度による割れ試験の結果から、低温割れを起こす閾値として以下の実験式が得られている。

#### $T_0(^{\circ}\mathrm{C}) = 1440 P_W - 396$

このように鋼材の化学成分、板厚、水素濃度で低温割れを防止するための予熱温度 T<sub>0</sub>が経験的 に示されている。予熱作業は蓋の設置後、図 2.1-12 のようにバーナーで加熱する方法があるが、 溶接部付近を目標の温度まで予熱する作業での内部充填材や廃棄体への影響に留意する必要があ る。

予熱を省略する方法として、低  $P_{CM}$ の材料(例えば、TMCP法(Thermo Mechanical Control Process:熱加工制御圧延)により製造された低  $P_{CM}$ 材:以下「TMCP鋼」という)の使用、鋼中の拡散性水素濃度の低減を図り、 $T_0$ を室温付近とする、各種拘束割れ試験で割れないことを確認すること、などが挙げられる(日本溶接協会, 2011)。

### (b) 溶接封入

溶接による入熱による、廃棄体や内部充填材の変質が重要な課題である。その他、以下の点に 着目して、溶接技術の比較、要素試験を実施した。詳細は(2)に示す。

- ✓ 効率性: 容器が大型で溶接長が長い。溶接作業に要する時間に留意する。
- ✓ 入熱量: 溶接作業時の入熱による廃棄体や内部充填材への影響に留意する。
   応力腐食割れ等の因子となる溶接残留応力の発生領域の広がりに留意する。
- ✓ 遠隔性: 廃棄体収納後の溶接のため、遠隔操作による施工が可能な方法
   蓋の設置作業も遠隔で行うため、過度な開先精度を求めない方法
- ✓ 健全性: 溶接部が構造上の弱部とならないようなオーバーマッチ継手
   閉鎖後 300 年間をめやすとした閉じ込め性を確保するため、母材と同等以上の耐食性

(a)にて予熱を省略する方法として TMCP 鋼の利用を挙げた。TMCP 鋼は同程度の強度を有す る従来鋼と比較して化学成分の濃度が低いため、大入熱の溶接では HAZ の軟化や母材希釈の影 響を受けて靭性や強度の低下が起きる可能性がある。

### (c) 溶接後熱処理(Post Weld Heat Treatment: PWHT)

TRU 廃棄体パッケージと同様の形状の角型容器である余裕深度処分用処分容器溶接規格では、 JISZ 3700(2009)「溶接後熱処理方法」や発電用原子力設備規格 溶接規格(JSMES NB1-2007)

(日本機械学会, 2007)を元に、溶接後熱処理の条件が設定されている(日本溶接協会, 2011)。 何れの規格においても、板厚 50mm を超える炭素鋼(母材区分: P-1 JIS Z3040 付表 1)では、 板厚 t (mm)に対して以下のような条件となっている。TRU 廃棄体パッケージの板厚が t=50mm の場合、温度 595℃で最小 2 時間保持することになる。

保持温度: 595℃以上、 最小保持時間:  $2 + \frac{t-50}{100}$  時間

一方、溶接は容器内に内部充填材と廃棄体を格納した後に実施するため、溶接後熱処理は内部 の構成要素に影響を与えない範囲で実施する必要がある。オーバーパックの溶接後熱処理の検討 では、板厚 190mmの炭素鋼容器に対し、600℃×4時間の後熱処理を実施した場合の容器内部の ガラス固化体の制限温度を超えないことを伝熱解析で評価した(原環センター, 2010)。廃棄体 パッケージの溶接後熱処理においても、伝熱解析、熱応力解析等で溶接にて導入される初期応力 や後熱処理後の応力、容器内部の構成要素の熱履歴の見積・評価をすることが必要である。

溶接後の熱処理(Post Weld Heat Treatment: PWHT)は、溶接硬化部の組織安定化・軟化、 溶接残留応力の低減を目的として実施される。溶接硬化部の組織安定化・軟化は溶接部の機械的 特性に影響を与える。図 2.1-13 にオーバーパックを想定した溶接部の後熱処理前後の溶接部の 硬さ変化の例を示す。600℃×4 時間の熱処理で硬さ、引張強さ、衝撃吸収エネルギーが変化する ことが確認されている(原環センター, 2012)。溶接硬化部の品質改善の観点では、溶接まま材 (As weld : AW)継手性能が構造健全性で要求する性能を満たしていれば、後熱処理を省略で きる可能性がある。



図 2.1-13 溶接後熱処理による溶接部の軟化(原環センター, 2012)

溶接残留応力の低減は、溶接部の遅れ割れ、定置後の応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking:以下、「SCC」という)の防止の観点から実施される。遅れ割れについては、溶接部の 拡散性水素濃度を低減することでも対策が可能である。SCC の防止については、廃棄体パッケー ジの定置環境での SCC の生起の可能性や進展・停止の下限界応力と、容器内部の構成要素への 影響を考慮した熱処理条件で低減できる応力値を比較し、後熱処理が SCC の抑制に対して効果 的であるかを検証する必要がある。SCC については、(2)で詳細を述べる。

大気雰囲気で熱処理を実施する際の容器表面に生成する酸化被膜についても、腐食への影響などに留意し、残置/除去を選択する必要がある(椙山, 1959)。

#### (d) 非破壊検査

溶接後の容器は切断して品質を確認することができない。溶接部の強度は母材や溶接材料の化 学成分や溶接熱履歴で決まるため、製作試験での継手性能試験で確認することが可能である。一 方、溶接時に発生するボイドなどの欠陥は構造健全性に影響を与える可能性があるため、実際に 廃棄体パッケージを溶接した後に検査をすることが求められる。非破壊検査で重要な項目として 以下の点が挙げられる。

- ・構造健全性評価により設定された、有害/無害の欠陥寸法(許容欠陥寸法)の閾値
- ・許容欠陥に対して十分な裕度を持つ検出限界寸法と、検出精度・再現性を有する検査手法
- ・廃棄体格納後の検査のため、遠隔操作で実施可能な技術
- ・検査に使用した材料が容器表面に残留しない、若しくは長期の安全性に影響がないことの確認
- ・試験結果の合否判断のシステム化等による、熟練技術者への依存度、個人差を低減する方法

非破壊検査技術としては、深さ方向の欠陥の検出が可能な超音波探傷試験(Ultrasonic Testing: 以下、「UT」という)、放射線透過試験(Radiographic Testing: RT)、表面付近の欠陥の検出が 可能な磁粉探傷試験(Magnetic Particle Testing: MT)、浸透探傷試験(Penetrant Testing: PT) などがある。高レベル放射性廃棄物の処分容器である炭素鋼製オーバーパックの溶接部の非破壊 検査技術の検討では、表面片側からの操作で実施可能、深さ方向の欠陥の位置、大きさの定量化 が可能な技術として UT を選定し、適用性を確認する試験が実施された(例えば、原環センター, 2014)。遠隔での検査を見据えた探触子フォルダの使用、深さごとの適切な UT 技術の選定と検 出確率曲線の整備、超音波エコー解析による欠陥高さ・形状の定性化、探触子ー構造物間の接触 媒質の影響の調査が行われた。



図 2.1-14 溶接部の非破壊検査の例(平蓋 RP-EBW 溶接、PhA 法)(原環センター, 2012)

TRU 廃棄体パッケージにおいても、許容欠陥寸法の設定のための容器の健全性評価、検査技術の整備を進めていく必要がある。本事業では、閉鎖後の閉じ込め性確保のための構造健全性(2.1.3(1)2))、落下の衝撃に対する健全性(2.1.4)について調査を進めている。

# ③ 製作工程でのハンドリング工程の検討

「①組立工程の検討」「②溶接封入工程の検討」にて、廃棄体パッケージの製作工程の概念的な 検討を行い、容器内に残存する隙間や各作業による熱の構成要素への影響などを抽出した。容器 本体、蓋は鋼製の重量物であり、溶接封入した廃棄体パッケージは遠隔操作による取扱いとなる と考えられるため、構成要素単体のハンドリングから、製作した廃棄体パッケージの搬送から定 置までの一連の操業工程を検討し、設計要件として容器構造に反映することで、各遠隔作業が安 全かつ容易に実施できるようになると考えられる。そこで図 2.1-15 に示すように、地上施設か ら地下坑道での定置までの一連のハンドリングを検討した。ただし、この検討は図 2.1-15 の模 式図を元として、ハンドリングに特化した例であり、実際の地層処分事業における操業工程の検 討ではないことに注意されたい。検討例の具体的な内容は Appendix I に記す。



図 2.1-15 TRU 廃棄物の受入・検査・封入施設、定置作業の模式図 (原子力発電環境整備機構, 2018)

図 2.1-16 にハンドリング・定置の検討例に基づき、付帯金物を取り付けた廃棄体パッケージB (ドラム缶用)例を示す。



図 2.1-16 ハンドリングの検討成果を反映したパッケージB(ドラム缶用)の例 ※図中の寸法は NUMO-TR-18-03 を検討の出発点とした場合の参考値

### ④ 製作性の検討による容器形状、寸法への展開

NUMO 包括的技術報告書レビュー版には図 2.1-17 に示すようにパッケージ B の寸法の例が示されている(原子力発電環境整備機構, 2018)。



図 2.1-17 廃棄体パッケージBの寸法仕様(再掲) NUMO 包括的技術報告書レビュー版より(原子力発電環境整備機構, 2018)

### (a) 溶接容器本体と蓋の封入

図 2.1-17 に示されるように、廃棄体パッケージ Bの板厚を 50mm とした場合の溶接封入工程 を検討する。容器本体に蓋を接合する場合、蓋の形状は落し蓋方式と平蓋方式が考えられる。

#### (i) 落し蓋方式の溶接封入

落し蓋方式の場合、封入工程での溶接姿勢は下向き姿勢となる。板厚を 50mm に固定して蓋を 本体に溶接する場合、図 2.1-18 に示すように蓋の脱落や溶融金属のパッケージ内への侵入が危 惧される。対策として本体側に段差を設けて蓋を預けて溶接することになるが、溶接深さを 50mm 確保すると容器本体側に板厚 50 mm未満の箇所が生じる。容器全体に 50mm を確保する場 合、本体側に設ける段差の幅の分(図中では α で標記)本体の板厚を増やすことで対応するが、 板厚増加の分、重量が増加する。また、落し蓋方式の課題として、容器本体と蓋の製作精度が求 められるが、蓋設置作業の観点から、溶接部のギャップにも対応できる溶接技術の適用が現実的 である。



図 2.1-18 落し蓋方式の接合部分の模式図

#### (ii) 平蓋方式の溶接封入

平蓋方式の場合、封入工程での溶接姿勢は横向き姿勢となる。板厚を 50mm に固定して蓋を本体に溶接する場合、図 2.1-19 に示すように溶融金属のパッケージ内への侵入が危惧される。対策として蓋側に段差を設けて溶接することになるが、溶接深さを 50mm 確保すると蓋側に板厚 50mm 未満の箇所が生じる。また溶接深さを 50mm 未満としルート部に未溶着部が残存すると、蓋の把持位置によっては未溶着部を割く向きに力が働く禁止継手となる恐れがある。

容器全体に 50mm を確保する場合、蓋側に設ける段差の幅の分(図中ではαで標記)だけ蓋の 板厚を増やすことで対応するが、板厚増加の分、重量が増加する。また、平蓋方式は溶接姿勢が 横向きとなるため、溶着量が多い溶接方法を適用すると溶融金属が重力で垂れ溶接欠陥が生じや すくなる課題が挙げられる。



図 2.1-19 平蓋方式の接合部分の模式図

#### (iii) 封入技術からの容器形状への反映事項

溶接深さ板厚と同じにする場合、蓋の方式によって蓋、もしくは容器本体の板厚が増加する。 溶接による封入は廃棄体パッケージの閉じ込め性の確保を目的としているから、構造健全性と腐 食評価から必要な板厚を設定することが重要である。

板厚を増加させる場合、増加した寸法の取扱に留意する必要がある。容器の外寸法を固定する と容器の内空が狭くなるため、内部充填材の施工に影響を及ぼす。内部の寸法を維持すると、容 器自体が若干大型化するため、結果的には坑道スペースの増加に繋がる。

### (b) パッケージ内充填材の施工

①(a)では内部充填材としてセメント系材料を使用する場合の組立方式について3ケース示した。図 2.1-17 に示されるパッケージB について、内部充填材の施工を検討する。

#### (i) 隙間間隔と充填性

パッケージ B の外形寸法を固定した場合、パッケージ内部の隙間の間隔は、容器の板厚、廃棄 体の寸法により決まる。例えば、パッケージ B のドラム缶方式の場合、容器内寸は 1,100mm、 ドラム缶の外径が 620mm (蓋、輪帯部分)のため、充填材の幅を均等割するとおよそ 53mm と なり、充填材後打設方式ではこの幅が最小となる。充填材先打設方式では、廃棄体の挿入作業の ための隙間が必要となるため、充填材の打設幅はさらに狭くなる。充填材構造体方式では、容器 内側にも作業のための隙間が必要となるが、充填材が構造体として自立し、ハンドリング可能な 強度を有する必要がある。

#### (ii) 容器の製作精度、余盛などの表面の突起

金属製の容器本体は、鋼板の切断、曲げ加工、溶接での接合を経て製作される。充填材を容器

本体に直接打設する方式では、容器の製作精度の影響は小さいと考えられる。一方、充填材構造 体方式では、充填材の最大寸法が容器の内側の寸法の最小値よりも小さく、且つ設置作業のため の隙間が必要になる。継手性能を確保するための溶接部の余盛の存在に留意する必要がある。

### (iii) 配合、鉄筋

セメント系充填材は細骨材とセメントペーストのモルタルと、粗骨材が入ったコンクリートが 考えられる。また、強度確保のため鉄筋を使用する場合も考えらえる。打設時の施工不良が発生 しないよう、骨材粒径、配筋に合った充填材の厚さとする必要がある。

### (iv) 廃棄体ハンドリングのための処置

組立て手順において、廃棄体を最後に挿入する(ii)充填材先打設方式、及び(iii)充填材構造体方 式の場合、廃棄体ハンドリング装置と充填材の干渉に留意する必要がある。廃棄体の形態がキャ ニスタの場合、高レベル廃棄物用のキャニスタと同様、昇降ダブルアクションによりキャニスタ を把持する爪がロック/開放可能な吊治具が考えられる。一方ドラム缶のチャイムを外面から把 持し、垂直に吊り上げる治具を用いる場合、吊治具がドラム缶側部に突出するため、充填材側の 干渉しないようなスリットを設ける必要がある。



図 2.1-20 ドラム缶用吊治具の例

#### (v) 充填材の施工からの容器形状への反映事項

セメント系充填材を容器本体に直接打設する場合、配合や鉄筋の有無を考慮し、未充填部が生 じないような適切な充填幅を確保する必要がある。

充填材を別施工する場合、容器本体の内寸法と充填材の外寸法、作業上必要な隙間を考慮する 必要がある。金属容器とセメント系充填材は材料が異なるため、それぞれの施工管理の考え方の 違いや実現可能な管理値(寸法のオーダー)、図面上に現れない形状に留意する必要がある。

廃棄体を後から挿入する方式では、廃棄体の吊治具と充填材が干渉しないようにスリットを設 ける必要がある。

### 3) 組立て、封入工程から抽出された構成要素間の取合の整理

### ① 廃棄体パッケージBの形状と処分レイアウト

パッケージ B の形状に係る留意事項を整理する。形状は外寸法や外形状を固定すると内側の構成要素に対する寸法の制約が大きくなり、製作が困難となることが想定される。ここでは、容器内側から外側に向かって並べた。

#### ・<u>廃棄体</u>

廃棄体は種類に応じて各容器に納められている。

200L ドラム缶は JIS Z 1600「鋼製オープンヘッドドラム缶」に規定される 200L ドラム缶タ イプ D に該当する形状であり、チャーム・輪帯部の最大径が 620mm、高さが 890±5mm であ る。グループ2のハルやエンドピースを収納するキャニスタは外径 420mm、高さが 1355mm(把 持部含む)である。廃棄体はこのような形態として取り扱う。

### ・<u>隙間(廃棄体-内部充填材)</u>

組立て手順(i)充填材後打設方式では不要だが、(ii)充填材先打設方式、(iii)充填材構造体方式の 場合に、充填材に設けたピットに廃棄体を挿入するために必要となる隙間である。高レベル廃棄 物であるガラス固化体キャニスタの外径は 430mm、処分容器であるオーバーパックの内径が 440mm、挿入作業で必要となる隙間は 5mm であった。TRU 廃棄体パッケージにおいて硬化し たセメント系充填材へ廃棄体を挿入する際には 5mm 以上の隙間が必要と考えられる。セメント 系充填材は欠ける可能性があるため、より広い隙間が必要となる可能性がある。

#### ・<u>内部充填材</u>

セメント系のため、骨材粒径や鉄筋の有無を考慮し、未充填部が生じないような厚さを確保す る必要がある。組立て手順(iii)充填材構造体方式では、充填材が自立し把持できる強度が必要で あり、把持するための吊り金具などが必要となるため、それらを満たす構造とする必要がある。 またドラム缶把持治具のように外側を持つ場合は、治具と干渉する内部充填材の部位にスリット を設けるなど適切な処置が必要である。

### ・<u>隙間(内部充填材-容器本体)</u>

組立て手順(i)充填材後打設方式、(ii)充填材先打設方式では不要だが、(iii)充填材構造体方式の 場合に、充填材を容器本体に挿入するために必要となる隙間である。別工程で製作されるセメン ト系充填材硬化体の寸法の製作管理上の最大外寸と、容器本体の製作管理上の最小内寸(容器本 体組立時の溶接ビード上や容器本体側部と底部の隅肉部分の余盛高さも考慮)、充填材設置作業 上必要となる隙間の幅で決定される。

#### ・容器板厚

「2.1.3 廃棄体パッケージの長期性能評価」「2.1.4 操業中の落下後の健全性評価」で検討される 金属容器に求められる板厚に、「2)④(a)溶接容器本体と蓋の封入」に示した必要な溶接深さを得 るための板厚増加分を加えたものである。

#### ・隙間(廃棄体パッケージ間)

「2) ③製作工程でのハンドリング工程の検討」の検討例では、容器の製作、搬送時の作業性 を考慮し、容器側部にトラニオンを設けた。一方、図 2.1-21 に示す人工バリア仕様では、パッケ ージ同士の隙間は 150mm とされており、検討例で示したトラニオン長は 165mm であるから、 隣接する容器同士のトラニオンが干渉することになる。トラニオンを除去せずに定置した場合、 同じ段・列で積み上げると坑道幅を広くする必要がある。また、段積みのためのツイストロック 回避の足の分だけ、高さ方向にも大きくなる。

### ・<u>厚さ(廃棄体-蓋)</u>

蓋と廃棄体間について、本質的に必要な充填材、隙間それぞれの厚さを決定する必要がある。



図 2.1-21 TRU 等廃棄物処分場の人エバリアの仕様(原子力発電環境整備機構, 2018)

廃棄体パッケージの内側から各部位の寸法の考え方を積上げた場合の容器外形寸法を図 2.1-22 に模式的に示す。廃棄体パッケージの外寸法は、内部の隙間、各構成要素の製作性や寸法 精度などを考慮し、図 2.1-17 に示した寸法仕様を具体化していくことが必要である。そのため に、内部充填材や鋼製容器の厚みを設定するための検討を進める必要がある。さらに容器外寸法 の変更や容器から突出した把持部の存在は、処分坑道内での定置レイアウトの変更、ひいては坑 道断面形状に波及する。廃棄体パッケージだけではなく、人工バリアの構成要素との取合にも留 意して技術開発を進めることが重要である。





図 2.1-22 製作工程の検討を反映した廃棄体パッケージBの外寸法の設定の模式図

#### 製作工程における構成要素間の熱の影響

廃棄体パッケージの構成要素である「廃棄体」「内部充填材」「容器」について、温度による挙動を整理し、製作工程における熱の影響としてまとめた。

・廃棄体

グループ3のアスファルト固化体は195℃で自発的に反応が進む、熱暴走が懸念されている。 ・内部充填材

セメント系材料の圧縮強度は 300℃付近から低下するという報告がある。また、2.1.2(3)で後述 する、内部充填材の乾燥方法は、JIS A 1746(建築材料の含水率測定方法)で規定される、自由 水の放出試験温度である 105℃を参考に、本試験では 80℃とした。

・容器

炭素鋼製であるため、製作工程で加わる温度領域では、容器自体への熱の影響は軽微である。 一方、溶接工程で加わる熱で他の構成要素への影響が懸念される。板厚や化学成分にも因るが、 溶接前の予熱作業は200℃以下の加熱、溶接後熱処理はJISZ3700に従えば600℃で数時間保持 することになる。容器自体は500℃付近から顕著になる高温酸化による表面酸化被膜の生成、及 び生成した酸化被膜が定置後の環境下で生じる腐食現象に与える影響が挙げられる。

図 2.1-23 に廃棄体パッケージの製作工程で加わる熱の種類・温度と、各構成要素で生じる現象を、2.1.2(3)で取得した通常ポルトランドセメント供試体(W/C=0.45、材齢3日)に対する熱重量測定(TGA: Thermo Gravimetry Analysis)と示差熱分析(DTA: Differential thermal analysis)のプロファイルに重ねたものである。この図は温度の比較であり、製作工程で各構成要素が必ずその温度になることを意味しない。



図 2.1-23 廃棄体パッケージ構成要素に係る熱の整理

鋼製容器の溶接封入工程で温度は、いずれも廃棄体、内部充填材の熱暴走・劣化温度を上回っ ており、廃棄体の熱暴走、充填材の熱分解などの事象の発生、その影響を考慮する必要がある。 廃棄体パッケージの製作に際しては、溶接封入/熱処理工程の熱が容器内部の構成要素に与える 影響を評価し、操業時の安全性(廃棄体の熱暴走)や閉鎖後の安全性(構成要素の劣化防止)が 担保されるように、容器内部のレイアウト、容器形状、工程を検討することが肝要である。なお 溶接時の入熱の影響については、2.1.2(2)3)②にて、簡易的な解析ではあるが温度上昇の見積を 実施している。

#### 4) まとめ

NUMO-TR-18-03 に示された廃棄体パッケージB について、組立から溶接封入までの工程を 具体的に検討した。ここまでに整理した内容は、廃棄体パッケージの形状や寸法の変更に因ら ず、TRU 廃棄体パッケージの製作上必要な項目である。

- ・組立手順で生じる容器内部の隙間の箇所、存置した場合の影響を整理した。
- ・製作工程上の入熱を伴う作業や温度を整理し、構成要素ごとの制限温度とともに整理した。
- ・ 組立工程の具体化から構成要素間の取合いを整理し、製作性の観点から各部位の設計時の要件 として整理した。
- ・構成要素自体のハンドリングや製作した容器の搬送・定置工程の検討より、操業の全工程を見 据えた把持部を容器に付与するとともに、容器形状と処分坑道断面形状との取合い箇所として 提示した。

TRU 廃棄体パッケージと同様の角型形状である中深度処分対象の廃棄体は、フルスケールでの試作が実施されており(Nakagami, 2010a)、溶接については「余裕深度処分用処分容器溶接規格(WES7901:2011)」として規格化されており、角型容器自体の製作性については示されている。TRU 廃棄体パッケージに特有の容器内部の構成や熱の影響を考慮した検討を進め、構成要素ごとの要件を明確にすることが重要である。そして、廃棄体パッケージの設計に反映し、製作技術や検査技術、健全性評価手法の妥当性を検証するための製作試験を実施することが重要である。

製作工程の検討から整理した TRU 廃棄体パッケージ B の製作上重要となる検討項目について、下記のように個別課題へ展開した。

#### ○溶接封入技術の検討 ⇒ 2.1.2(2)廃棄体グループに応じた接合技術の検討

- ・TRU 廃棄体パッケージの制約条件を考慮した溶接封入技術の適用性評価
- ・新技術としてレーザ・アークハイブリッド溶接の適用性評価試験
- ・伝熱解析による容器内部の温度履歴の見積

# ○内部充填材の検討 ⇒ 2.1.2(3)廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討

- ・内部充填材候補材料の選定
- ・セメント系材料からの水素ガス発生に関わる情報の整理・取得
- ・乾燥による含水率低減効果の確認
- ・充填材の熱変質による物性値への影響確認
- ・内部充填材の施工性の確認

# ○廃棄体パッケージの閉じ込め性の評価 ⇒ 2.1.3 廃棄体パッケージの長期性能評価

- ・廃棄体パッケージ容器の構造健全性、腐食挙動評価
- ・SCC 防止のための溶接後熱処理の有効性の検討

○廃棄体パッケージ溶接部の非破壊検査

・閉鎖後の閉じ込め性 ⇒ 2.1.3(1) 3)溶接深さの検討

・操業期間中の落下 ⇒ 2.1.4 操業中の落下後の健全性評価

#### (2) 廃棄体グループに応じた接合技術の検討

各廃棄体グループに対応したパッケージに対し適用可能な溶接技術の検討・整理を実施した。

#### 1) はじめに

接合技術の整理にあたって特に留意すべき事項は溶接工程上の熱が廃棄体や内部充填材に及ぼ す影響である。溶接工程上の入熱として、溶接前の予熱、溶接、溶接後熱処理が挙げられる。特 に Gr.3 のアスファルト固化体を考慮した熱的制限に着目し、溶接時の入熱のみならず、各溶接技 術の段取り(蓋のセッティングにおける焼嵌め要否)、予熱、後熱処理などの一連のプロセスを踏 まえて検討した。また Gr.2 等、比較的線量の高い廃棄物も含まれることから、遠隔操作性、耐放 性の観点から溶接段取り、開先・ルートギャップ要求による蓋セッティング精度、溶接時の操作、 保守性についても適用性を評価した。

接合技術整理・選定にあたっては①熱的制限、②遠隔操作性を重要な評価指標とし、実規模製 作に適用する接合技術を絞り込む方針とした。さらに①熱的制限については、相対比較で低入熱 と考えられる溶接方法で実際に溶接試験を行い、温度を測定して温度解析のインプット条件とし、 解析結果をもって選定結果の妥当性を確認した。

#### 2) 廃棄体の制約条件および各溶接技術適用性の整理

#### ① パッケージ製作工程における廃棄体 Gr.毎の制約条件の整理

NUMO-TR-14-03 等で整理されている廃棄体 Gr.毎の情報をもとに、廃棄体パッケージの製作 工程において考慮すべき制約条件(温度制限、放射線量等)のうち最も厳しい条件を有する廃棄 体を抽出・整理した。また、抽出した廃棄体の形態を分類した。これを各パッケージ(B(a),B(b),C(c)) に適用可能な溶接技術を選定する判断指標とした。

廃棄体パッケージと収納廃棄体 Gr.の分類、制約条件の厳しい廃棄体を抽出した

・パッケージ B(a)-溶媒洗浄廃液 I(アスファルト固化体(MA系)) -廃棄体の温度制約

- ・パッケージ B(b)-固形物収納体(ハル等)-放射線量
- ・パッケージ B(c)-不燃物 I(溶融炉)等-放射線量、発熱量

パッケージ蓋の溶接技術適用性を検討する上では、上記の制約条件のうち特に「廃棄体の温度 制約」条件を考慮する必要がある。パッケージ B(a)に収納されるアスファルト固化体は、アスフ ァルトと硝酸塩との反応で熱反応暴走を起こし、その熱反応暴走開始温度は 195℃(日本原子力 研究開発機構, 2017)との最近の報告がある。従って温度制約の観点からは、パッケージ B(a)の アスファルト固化体温度制約条件 195℃を、溶接技術選定の判断指標とした。

#### 各溶接技術適用性の比較・整理

各種溶接技術について溶接姿勢、遠隔操作性、溶着量等のパラメータにて整理する。図 2.1-24 の通り、溶着効率の高いアーク溶接や、低入熱かつ深溶込みが期待できる高エネルギー密度溶接 など一般的な溶接施工法は多数存在するが、ここでは能率及び入熱量を重視し、以下の7種類の 比較整理を実施した。

【高エネルギー密度溶接】

- ・EBW(電子ビーム溶接)
- ・レーザ・アークハイブリッド
- ・レーザホットワイヤ
- 【アーク溶接】(厚板 50mm 以上への対応を考慮した溶接方法)

- ・ 回転電極 TIG
- ・2 電極 TIG
- MAG
- ・多電極 SAW



〇(社)日本溶接協会, 2004

図 2.1-24 溶接法の分類

各溶接技術の留意点を表 2.1-5 に示す。

以下に比較・整理に用いた評価項目の中で特筆すべきものを挙げる。

【施工性】

施工性については、総入熱、厚板への適用性、溶着量、強度、欠陥、溶接時間、予後熱の要否、 姿勢別の評価に基づいて評価を行った。

廃棄体パッケージの溶接変形および残留応力を考慮し、総入熱と溶着量の項目を採用した。総入熱については、1パスあたりの入熱が比較的高く、かつ、パス数の多いTIG 溶接が有効と考えられる。一方で、高エネルギー密度溶接である LH(レーザホットワイヤ)と EBW(電子ビーム溶接)については入熱量で有利である。溶着量については健全な溶接のために必要な開先角度が重要な因子となる。V開先やY開先が必要となるアーク溶接に対し、I開先で良い EBW は有利である。LA&MAG についてもルート厚さとして 20mm 程度をレーザ溶接にて貫通するので、MAG 溶接にて必要となる開先角度は他のアーク溶接と比較すると小さくなる。

#### 【遠隔操作性】

遠隔操作性については、遠隔ハンドリング性、遠隔保守性の観点から検討した。 遠隔ハンドリング性は、段取り / 後処理工程、視認性、要求位置精度の観点で評価した。段取 り / 後処理工程では、真空環境など溶接前の段取りや、スラグの除去などの後処理工程の有無及 びその煩雑性を評価した。要求位置精度は、溶接品質を確保するために必要な溶接トーチ先端の 位置決めの難易度を評価した。

なお、溶接の許容ギャップに関しては、遠隔操作性の観点では広ければ広いほど良い。その理 由は、遠隔操作により蓋を容器本体に設置するために、ガイドを設けることとなるが、許容ギャ ップ幅が小さいほど、ガイドによる位置決め時のギャップ幅を小さくする必要がある。その場合、 蓋の吊降ろし時の振れや微妙な吊バランスの傾き等によって、ガイドと容器本体(または蓋)に 齧りが生じやすくなり、蓋を正しく設置できなくなるリスクが上がることになるためである。

遠隔保守性は、チップの交換など遠隔操作による保守の必要性およびその難易度、発生頻度を 評価した。なお、通常の保守作業は、線源である廃棄体パッケージ容器を室内から退避させるこ とにより、作業員が入室し、作業員による直接保守にて対応する。また、装置故障などの非常時 に、遠隔操作による廃棄体パッケージ容器退避動線の確保が必要となるが、これを実現させるた めの構造上の難易度も考慮する必要がある。

### 【補修】

補修については同一方法での補修溶接の難易度によって評価した。内部欠陥であれば再溶接可 能な EBW に対し、レーザ・アークハイブリッド溶接では板表面より 20mm 程度に存在する欠陥 のみ再溶接による補修が可能である。ただし、入熱パターンが周囲と異なることから補修箇所の 健全性には留意が必要である。

#### 【設備】

設備については溶接技術に関連する開発要素の有無も重要な要素である。アーク溶接およびレ ーザ・アークハイブリッド溶接&MAG 溶接についてはすでに確立された技術であるため、比較 的早期の適用が期待される。また、EBW においても固定チャンバー内での施工については確立 されたものであるため、前述の遠隔操作性を除けば技術的には早期適用が可能である。一方で、 レーザホットワイヤ溶接については欠陥の抑制手法が確立されていないほか、板厚 30mm を超え た場合のワイヤの通電距離の影響についての報告が少ない。

# 表 2.1-5 各溶接技術の留意点の整理

			施工法	RE-TIG (回転電種TIG)	SEDAR-TIG	MAG (従来MAG)	SAW	LA&MAG併用 (レーザ・アークハイブリッド)	LH (レーザ・ホットワイヤ)	EBW
			特徴(原理)	斜切り電極でアークを指向させ、更に壁 側に回転させることで、狭開先でも開先壁 を安定溶融可能。	1本の溶接トーチに2本の電極を組込み, 高電流域(2電極の合計)での溶接が可 能。	アルゴンと炭酸ガスをシールドガスに使 用した汎用的なアーク溶接。ギャップ裕度 が広く、高溶着効率で、装置構成は比較 的簡易。	フラックス粉末に覆われた中で、溶接ワイヤと母 材間でアークを発生させ溶接する。太径ワイヤを 用いた高溶着速度が特長。ギャップ裕度も広く、 多電極とすることで溶接速度向上が可能。	小さく集光したレーザ光を照射し、アーク 溶接と併用し溶接する方法。深溶込み溶 技が可能	開先幅に合わせたレーザ光を照射し、加 熱したワイヤを供給する積層溶接法。狭 開先施工により、従来溶接と比較して大 幅なパス数削減が可能	真空中で発生させた高速の電子ビームに よる溶接。高エネルギー密度による深溶 込み溶接が可能。
施工性	1-1	総入熱	容器の溶接変形及び残留応力を考慮	1000kJ程度 (40kJ/パス)	600kJ程度 (21kJ/パス)	400kJ程度 (19kJ/パス)	350kJ程度 (39kJ/パス)	350kJ程度 (レーザ120kJ,,MAG20kJ/パス)	150kJ程度 (11kJ/パス)	50kJ程度
	1-2	厚板への適用性 50mm以上	基本的な検討は50mmで実施するが、より厚 くなる可能性を考慮	100mm以上の実績あり	100mm以上の実績あり	100mm以上の実績あり	100mm以上の実績あり	25mmまでの実績あり 残層はMAGによる多層盛り	50mmまでの実績あり(他社文献)	100mm以上の実績あり
	1-3	溶着量 開先断面積 で評価	容器の溶接変形及び残留応力を考慮	600mm <sup>2</sup> 程度	600mm <sup>2</sup> 程度	600mm <sup>2</sup> 程度	1000mm <sup>2</sup> 程度	350mm <sup>2</sup> 程度	300mm <sup>2</sup> 程度	200mm <sup>2</sup> 程度
		強度	溶接部構造物の健全性	母材と同等以上	母材と同等以上	母材と同等以上	母材と同等以上	母材と同等以上	母材と同等以上	溶金吸収エネルキーが低い 施工安定性:良好
	1-4	欠陥	施工法毎の品質レベルを考慮	問題無し	問題無し	問題無し	狭開先化,高速溶接化で なし形割れの可能性あり	初層: 凝固割れ 積層: ポロシティ	融合不良または凝固割れ	凝固割れ発生し易い
	1-5	溶接時間 ※溶接機1台	作業能率のうち、溶接工程を考慮	62.5Hr/体 25パス可(600cm/4cpm)	20.0Hr/体 28パス可(600cm/14cpm)	7.0Hr/体 21パス可(600cm/30cpm)	1.5Hr/体 9パス可(600cm/60cpm)	4.2Hr/体 (600cm/60cpm)+ 12パス可(600cm/30cpm)	4.3Hr/体 13パス可(600cm/30cpm)	0.5Hr/体 1パス可(600cm/20cpm)
	1-6	予後熱の要否 <sup>※1.2</sup>	パス毎に予熱が必要となれば、予熱温度次 第ではアスファルト固化体の熱暴走のリスクを 招くため考慮	約130℃	約130°C	約130°C	約60°C	約130℃	約150°C	予熱なし
	1-7 1-8	下向き姿勢	下向き姿勢での溶接性を考慮	施工性:良好	施工性:良好	施工性:良好	施工性:良好	施工性:良好	施工性:良好	施工性:良好
		<ul><li>(落し蓋)</li></ul>	落し蓋方式ではギャップ管理が難しい点を考 慮	ギャップ裕度 0~10mm以上	ギャップ裕度 0~10mm以上	ギャップ裕度 0~15mm	ギャップ裕度 0~10mm	ギャップ裕度 0~1mm	ギャップ裕度 0~0.5mm	ギャップ裕度 0~0.5mm
	1-9 1-10	横向き姿勢 (平蓋)	横向き姿勢での溶接性を考慮	施工性:良好	施工性:良好	施工性:良好	施工性:溶接金属垂れ落ちのリスクあり	施工性:良好	施工性:溶接金属垂れ落ちのリスクあり	施工性:溶接金属垂れ落ちのリスクあり
			平蓋方式では落し蓋方式と比較し、ギャップ 管理が容易であることを考慮	ギャップ裕度 0~10mm以上	ギャップ裕度 0~10mm以上	ギャップ裕度 0~15mm	ギャップ裕度 0~10mm	ギャップ裕度 0~1mm	ギャップ裕度 0~0.5mm	ギャップ裕度 0~0.5mm
遠隔 操作性	2-1	遠隔 ハンドリング性	段取り / 後処理工程の煩雑性、視認性、およ びトーチ位置決めの難易度を評価	<ul> <li>・溶接後、必要に応じスパッタの除去が必要だが、容易に除去できる</li> <li>・カメラによる開先の認識が容易</li> <li>・トーチ狙い位置精度±1mm程度で達成可能な見込み</li> </ul>	<ul> <li>・溶接後、必要に応じスパッタの除去が必要だが、容易に除去できる</li> <li>・カメラによる開先の認識が容易</li> <li>・トーチ狙い位置精度±1mm程度で達成可能な見込み</li> </ul>	<ul> <li>・数パスに一度スラグ除去が必要だが、 除去可能な見込み</li> <li>・カメラによる開先の認識が可能</li> <li>・トーチ狙い位置精度±2mm程度で容易</li> <li>に達成可</li> </ul>	<ul> <li>・スラグが大量に発生し除去が困難</li> <li>・視認性が悪いため、ルートをアークセンサ等でとらえる必要あり</li> <li>・トーチ狙い位置精度±3mm程度で容易に達成可</li> </ul>	<ul> <li>・溶接後、必要に応じスパッタの除去が</li> <li>必要だが、容易に除去できる</li> <li>・カメラによる開先の認識が可能</li> <li>・トーチ狙い位置精度±0.5mm程度で達</li> <li>成可能な見込み</li> </ul>	<ul> <li>・溶接後、必要に応じスパッタを除去</li> <li>・カメラによる開先の認識が可能</li> <li>・トーチ狙い位置精度±0.5mm程度で達成可能な見込み</li> </ul>	・真空チャンパー内への容器搬送、密閉 が必要となり、段取り工程が頃雑となる ・カメラによる開先の認識が可能 ・トーチ狙い位置精度±0.5mm程度で達 成可能な見込み
	2-2	遠隔保守性	遠隔保守の難易度と発生頻度を評価	高頻度でチップの交換が必要となるが、 遠隔操作によるチップ交換は可能	高頻度でチップの交換が必要となるが、 遠隔操作によるチップ交換は可能。ただ し、2電極となるためRE-TIGより難易度は 高い	ノズル、チップ等がある程度の頻度で交 換が必要となるが、ねじ機構のため、遠 隔操作による交換はRE-TIGより難易度 が高い	チップがある程度の頻度で交換が必要となるが、 ねじ機構のため、遠隔操作による交換はRE-TIG より難易度が高い	遠隔操作により、アーク用溶接ノズルおよ びレーザ用保護ガラスがある程度の頻度 で交換が必要となるが、遠隔操作での交 換は可能な見込み	遠隔操作により、レーザ用保護ガラスが ある程度の頻度で交換が必要となるが、 遠隔操作での交換は可能な見込み	フィラメントの交換が必要だが交換頻度は 低く、遠隔操作により交換が必要な部品 は特に無い
補修	3-1	同一方法での 補修溶接	同一方法での補修溶接が可能であれば、段 取り替えや装置数も少なくできる	補修溶接は困難	補修溶接は困難	補修溶接は困難	補修溶接は困難	1パスで溶融可能な範囲の欠陥は整形な しで補修可能だが、その他箇所の補修溶 接は困難	補修溶接は困難	内部欠陥であれば整形無しで補修溶接 が可能
	4-1	開発要素 (溶接技術に関し て)	実機適用までの技術的ハードルの有無を検 討	溶接技術に関して、開発要素無し	溶接技術に関して、開発要素無し	溶接技術に関して、開発要素無し	溶接技術に関して、開発要素無し	溶接技術に関して、開発要素無し	割れ、融合不良防止技術未開発 厚板向けワイヤトーチ未開発	溶接技術に関して、開発要素無し
備考										

### 3) 廃棄体制約条件を踏まえた蓋溶接技術の適用性評価

炭素鋼製の容器の封入技術としての TIG、MAG、EBW については、オーバーパックの封入技術として詳細に検討されている MAG 溶接はハイブリッド溶接の複合であることから、要素試験 を行う溶接方法はレーザ・アークハイブリッドとした。

本検討におけるレーザ・アークハイブリッド溶接方法を図 2.1-25 に示す。開先形状は Y 型と し、初層ルート部はレーザメインによる深溶込み溶接を行い、残層をアークメインでの積層溶接 を行った。



図 2.1-25 レーザ・アークハイブリッド溶接方法

レーザ・アークハイブリッド溶接はアーク先行とし、レーザによる深溶込み溶接部の融合不良 の発生低減のため、山崎, (2014)にならって、開先幅方向に対してレーザを揺動させて施工を行 った。



図 2.1-26 レーザ・アークハイブリッド溶接 要素試験装置

## ① 溶接ルートギャップを許容するための検討

高エネルギー密度溶接であるレーザ溶接(LBW)や電子ビーム溶接(EBW)は、基本的には溶 接材料を添加せず、母材のみを溶融させて接合するため、高い開先精度と組立精度が求められる。 開先のギャップが小さいほど溶接後のアンダーカットなどの溶接不良に対しては有効だが、溶接 前の蓋の設置作業の難易度が非常に高くなる。レーザ・アークハイブリッド溶接は MAG 溶接を 併用することで、ルートギャップに裕度をもたせることが出来る。

初層溶接時のルートギャップに対し、レーザ溶接に追加するアーク溶接の割合を検討するため、 ルートギャップを変化させた板厚 19mm の I 型開先試験片に対して溶接試験を実施した。レーザ が貫通しないよう、厚さ 9mm の当て板を設置した。溶接試験体母材は JIS G3106 SM490A(C:0.16%, Si:0.35%, Mn:1.38%, P:0.015%, S:0.004%)、溶接材料は¢1.2mm の MG-50 ワ イヤー (JIS Z 3312 YGW11)を使用した。ルートギャップは 0mm、1mm、2mm とし、レーザ 出力とアーク電流を変化させ、溶接速度 0.3m/min で実施し、溶接試験体の放射線透過試験 (RT: Radiographic Testing)、及び断面マクロ観察を実施した。

ルートギャップ 0mm の場合の I 型開先の溶接試験体の例(レーザ出力 16kW、アーク電流 100A) を図 2.1-27 に示す。試験体表面には若干のスパッタの付着が見られたが、定常部では安定した溶接ビード外観が得られた。溶接始終端部にはクレーター割れが発生することがあるため、レーザ出力の調整が必要である。また、RT では定常部での欠陥は認められなかった。



レーザ出力:16kW,溶接速度:0.3m/min,アーク電流:100A

(b) RT外観



図 2.1-27 溶接試験体の外観(ルートギャップ 0mm、レーザ出力 16kW、アーク電流 100A)

板厚 19mm の I 型開先に対し、ルートギャップ 0mm、1mm、2mm とした場合、アーク電流 は 0mm の場合の 100A から, 200A (1mm)、300A (2mm)と、アークの割合を増加させること で、1パスでの初層溶接が可能となることを確認した(図 2.1-28)。ルートギャップの増加に伴 い先行するアーク溶接の電流量が増加するため、出力 10~13kW の揺動レーザで深溶け込みが得 られた。

RT ではいずれの溶接条件においても定常部の欠陥は認められなかったが、断面マクロ観察で は微細な割れが確認された。高温割れは S や P の存在による低融点化合物の生成が原因である が、レーザ溶接やレーザ・アークハイブリッド溶接のように溶け込む溶接材料が少ないため、母 材の化学組成が溶接金属の化学組成に強く影響する。またサブマージアーク溶接の例であるが、 溶接ビード幅(w)と溶接深さ(h)の比率(H/W)が大体 0.8 を超えると割れが生じる、溶接速度が遅く なると H/W の限界値が大きくなるという報告がある(日本溶接協会, 1984)。レーザ・アークハ イブリッドの初層の幅は断面マクロ写真から約 5mm とすれば H/W≒3.8 となり、幾何学的に高 温割れの感受性が高いと判断される。本試験では母材として SM490A(S≦0.035、P≦0.035)を使 用したが、高温割れの発生を抑制する観点から、より低 S、低 P の材料を選定することが望まし いと考えられる。

板厚 50mm のうち、初層 19mm に対するレーザ・アークハイブリッド溶接の適用性を確認した。Y開先の場合残層は片側V開先となるが、残層は通常の MAG 溶接での施工とした。V開先のため上層の方が一層当たりのパス数が増加するが、残層がU開先となるように開先形状を工夫することで、一層ーパス溶接による効率化が図れると考えられる。

ギャップ	レーザ出力					
(アーク電流)	10 kW	13 kW	16 kW			
0 mm (100 A)			- Ann			
1 mm (200 A)						
2 mm (300 A)	- Sorra		S.Orm			

溶接速度:0.3 m/min

図 2.1-28 レーザ出力、アーク電流を変化させた場合の溶接部断面マクロ観察結果

#### ② 温度解析による選定溶接法の入熱量および適用性評価

TRU 廃棄体パッケージの製作においてもっとも留意すべき点は、溶接時の入熱が容器内部の 廃棄体や充填材へ与える影響である。特に Gr.3 のアスファルト固化体の熱反応暴走開始温度で ある 195℃(日本原子力研究開発機構, 2018)を超えないように溶接封入する必要がある。レー ザ・アークハイブリッド溶接による板厚 50mm の全層溶接による容器内部の温度上昇の程度を評 価し、廃棄体の種類に因らない溶接方法としての適用性を評価した。

### (a) 溶接時の温度上昇の実測

裏面温度上昇の確認と、熱伝達解析のための熱履歴取得のため、溶接試験時の温度計測を実施 した。試験体は長さ300mmで落し蓋方式の溶接開先形状を模し、中央部の表裏に7カ所にK熱 電対を取り付けた。初層溶接はルートギャップ0mmのため、レーザ出力16kW、アーク電流100A、 溶接速度0.3m/minで実施した。残層はMAG溶接とし、アーク電流240~280A、溶接速度0.27 ~0.3m/minとし1層13パスで施工した。図2.1-29に溶接試験の様子を示す。



図 2.1-29 温度計測試験状況と溶接試験後の断面マクロ写真

溶接試験体各部位に取り付けた熱電対が計測した温度履歴のうち、初層溶接時のものを図 2.1-30 に示す。溶接ルート部に近い CH3 と CH5 が最も高く、CH3 で最大 330℃を記録した。 この後、MAG 溶接にて残層を溶接し、6 層 1 3 パス分の熱履歴データを取得した。



図 2.1-30 温度計測結果(初層、レーザ出力: 16kW、アーク電流 100A、溶接速度 0.3m/min)

### (b) レーザ・アークハイブリッド溶接伝熱解析

溶接試験での温度計測結果から、解析における溶接入熱量(入熱効率)の同定を行った。図 2.1-31に溶接試験体の伝熱解析に用いた解析モデル図を示す。図中の丸数字は実際の溶接時のパ スの順番と対応している。



図 2.1-31 レーザ・アークハイブリッド溶接試験体の解析モデル(全パス)

SM490A は廣畑らの報告ある温度の項を含む熱物性値を用いた(廣畑, 2017)。試験体表面お よび溶接ビード表面においては、雰囲気(20℃を想定)との熱伝達および熱放射を考慮した。熱 伝達条件は JIS A 9501「保温保冷工事施工標準」にある対流による表面熱伝達率の式を使用し、 熱放射の放射率には 0.3 を用いた。選定した溶接条件に対して入熱効率を 85%とすることで伝熱 解析結果と温度計測結果が良く一致することがわかった。

廃棄体パッケージ容器の蓋と本体の合わせ面のうち、溶接で接合されない部分については2面 間での接触熱伝導や輻射による伝熱が生じると考えられる。レーザ・アークハイブリッド溶接の 1パス目を模擬した伝熱解析において合わせ面の2面間を断熱条件(合わせ面で要素が分かれて いて熱伝導が生じない条件)としたケースと接触熱抵抗をゼロ(合わせ面の要素が一体であるか のように熱伝導が生じる条件)としたケースの結果の比較を図 2.1-32 に示す。実測値と2 つの 断熱条件を比較した結果、2 面間の伝熱条件は断熱と接触熱抵抗ゼロの中間にあることがわかっ た。

続いて2パス目の溶接を模擬した伝熱解析を合わせ面の2面間を断熱条件としたケースと接触 熱抵抗をゼロとしたケースで実施した。解析結果から2面間の伝熱条件は断熱に近いと考えられ る。これは、1パス目溶接時は入熱領域が合わせ面の位置と近いため2面間の輻射による伝熱の 効果が大きいが、2パス目になると入熱領域が合わせ面から離れるため合わせ面は高温とならず、 伝熱量が少なくなることが原因と考えられる。したがって、3パス目以降の解析では合わせ面は 断熱条件にて解析を行うこととし、14パス目までの同様の解析を実施した。





### (c) TRU 廃棄体パッケージ内部の温度上昇の解析的評価

TRU 廃棄体パッケージ製作時の充填材および廃棄体の温度を確認するために、TRU 廃棄体パ ッケージをモデル化して伝熱解析を行った。図 2.1-33 にモデル化した廃棄体パッケージ B(ド ラム缶)を示す。廃棄体パッケージ製作時の入熱による廃棄体の温度を評価する場合、溶接部か らの距離が最も近い断面が厳しいと考えられる。また、実際の溶接施工においては溶接熱源の移 動と共に熱が溶接線の前後方向にも伝わるが、2次元軸対称モデルとすることで溶接線全体が同 時に発熱するモデル化となり、前後方向の伝熱は考慮されないため廃棄体の温度が高めに計算さ れ、安全側の評価となると考えられる。図中に赤で示した断面をモデル化対象面とし、ドラム缶 の中心軸を対称軸とした2次元軸対称モデルにて伝熱解析を行うこととした。モデル化にあたっ ては、廃棄体パッケージ容器内部およびドラム缶内は充填材で満たされているものとし、廃棄体 パッケージ容器内面と充填材、充填材とドラム缶外面、ドラム缶内面と廃棄体の接触面における 熱抵抗はゼロとした。



図 2.1-33 廃棄体パッケージのモデル化 (パッケージB、ドラム缶用を想定)

廃棄体パッケージの充填材にはモルタルを想定し、ドラム缶は 1.6mm 厚さの軸対称シェル要素でモデル化を行った。表 2.1-6 に解析に用いたモルタル(セメント系材料)およびアスファルト固化体の熱物性値(日本原子力研究開発機構, 2018)を示す。

<b>携</b> 出西丰	熱物性					
件成安糸	密度(kg/m <sup>3</sup> )	比熱容量(J/kg/K)	熱電伝達率(W/m/K)			
アスファルト固化体	1 200	729+9.27TT(K)	0.35			
200L ドラム缶	1.300	732+2.371 I(K)				
セメント系材料	0.95	1.050	0 50			
廃棄体パッケージの充填材	2.30	1.000	2.06			

表 2.1-6 解析に使用した熱物性値(日本原子力研究開発機構, 2018)

廃棄体パッケージ表面(上面および側面)および溶接ビード表面においては、雰囲気(20℃を 想定)との熱伝達と熱放射を考慮し、底面は断熱条件とした。熱物性値や熱伝達条件は、(b)の解 析と同様とした。また、予熱は考慮せず初期温度は20℃として解析を行った。解析で想定した溶 接条件は溶接試験体の伝熱解析と同様とし、温度計測試験時の溶接条件を元に、熱効率を85%と して溶接入熱量を与えた。解析における各積層間の時間間隔は、溶接が間断なく続くものと仮定 して溶接速度と周長から算出した。(b)に示した溶接試験体の伝熱解析結果から、2パス目以降は 廃棄体パッケージ容器の蓋と本体の合わせ面は断熱条件に近いが、1パス目においては合わせ面 の間の伝熱が無視できないことがわかった。そこで廃棄体パッケージの伝熱解析についても、合わせ面を断熱条件としたケースと接触熱抵抗をゼロとした2ケースについて実施し、充填材とアスファルト固化体の温度を比較することとした。解析モデルは平蓋としているが、横向き姿勢の溶接となるため、溶湯が垂れないように溶接を工夫する必要があるが、本検討の溶接試験では設定した開先形状に対する溶接条件の最適化は実施していない。そのため、(b)に示した伝熱解析に供した落し蓋方式での入熱を適用した。落し蓋と平蓋での違いは、落し蓋ではが溶着量を増やすためアーク電流が多く1パス当たりの入熱量が大きいのに対し、平蓋では溶湯の垂れを考慮し1パス当たりの入熱量が相対的に小さくなるが、同じ開先断面形状を有するためパス数が増えることである。

図 2.1-34 及び図 2.1-35 に、1パス目、最終層の14パス目、及びアスファルト固化体の最高 温度到達時について、蓋/本体合わせ面の条件を断熱条件、接触熱抵抗ゼロの場合の温度分布を それぞれ示す。さらに、図 2.1-33 に示した、内部充填材であるモルタルの温度着目点、および廃 棄体をアスファルト固化体とした場合のドラム缶上端部の温度を抽出し、時間に対してプロット した温度履歴を示す。アスファルト固化体の温度は合わせ面の伝熱条件の差の影響がほとんどな く、いずれの条件においても全パスの溶接入熱完了後約 36 分経過時に 65℃までしか温度が上昇 せず、アスファルトの熱反応暴走開始温度(195℃)に比べて低くなった。一方、内部充填材であ るモルタルの最高到達温度は、断熱条件では 371℃、接触熱抵抗ゼロの条件では 407℃と局所的 には多少の違いが見られたが、全体の温度分布にはほとんど差が無い。

#### (d) 溶接時の入熱の影響

本検討の伝熱解析では、選定した溶接方法が TRU 廃棄体パッケージの製作上留意すべき、内 部充填材の変質や廃棄体への熱影響を簡易的に評価したものである。そのため ①で実施した製 作工程の検討で生じる内部の隙間については解析モデル上考慮していないが、容器内部の空気層 は断熱層として機能することが期待される。

このように、溶接時の温度履歴の実測、伝熱解析モデルのキャリブレーション、容器内部のモ デル化というステップを踏むことで、溶接よる入熱で内部充填材や廃棄体の温度履歴を解析的に 得ることができる。本検討の簡易的な伝熱解析では、アスファルト固化体の制限温度に対して溶 接入熱は影響が小さいことが確認され、溶接による閉じ込め性確保の見通しを得た。



図 2.1-34 レーザ・アークハイブリッド溶接時の容器内部の温度履歴 (蓋/本体合わせ面 断熱条件)



図 2.1-35 レーザ・アークハイブリッド溶接時の容器内部の温度履歴 (蓋/本体合わせ面 接触熱抵抗ゼロ)
## ③ 溶接部の機械特性

本試験で実施したレーザ・アークハイブリッド溶接の継手部の機械特性を取得した。溶接試験 体母材は板厚 50mmの JIS G3106 SM490A(C:0.16%, Si:0.34%, Mn:1.35%, P:0.016%, S:0.003%、 V:0.036)、溶接材料は¢1.2mmの MG-50 ワイヤー(JIS Z 3312 YGW11)を使用した。突き合せ のY開先とし、ルートギャップは 0mm である。初層 19mmの溶接は、レーザ出力 16kW、アー ク電流 100A、溶接速度 0.3m/min で実施した。残層はためビード余盛を確実に確保するため 6 層 15 パスとした(温度計測の溶接試験は 6 層 1 4 パスで実施)。図 2.1-36 に継手性能試験用の溶接 試験体を示す。引張試験(JIS Z 3121)、側曲げ試験(JIS Z 3122)、硬さ計測(JIS Z 3114)、シ ャルピー衝撃試験(JIS Z 3114)を実施した。シャルピー衝撃試験は、溶接金属部、HAZ につい て評価を行った。また、SM490A 母材についても試験を行った。



(b) RT結果

(c) 断面マクロ



### (a) 引張試験

引張試験片は溶接部を横断するように2体採取し、実施した。いずれの試験体も母材で破断す ることを確認した。

## (b) 側曲げ試験

側曲げ試験では、レーザ・アークハイブリッド溶接による初層施工部に割れが確認された。

T.P.No.	板厚 (mm)	板幅 (mm)	断面積 (mm2)	最大荷重 (kN)	引張強さ (MPa)	破断位置
TR37-1	25.1	48.3	1212.3	636.5	525	母材
TR37-2	25.1	48.2	1209.8	636.5	526	母材

表 2.1-7 引張試験結果(レーザ・アークハイブリッド溶接)



図 2.1-37 引張試験および側曲げ試験結果 (レーザ・アークハイブリッド溶接)

# (c) 硬さ測定

計測位置および計測結果を図 2.1-38 および図 2.1-39 に示す。溶接部の硬さは、初層施工部で 250~300HV、積層施工部で 200~250HV 程度であった。



図 2.1-38 硬さ計測位置 (レーザ・アークハイブリッド溶接)



図 2.1-39 硬さ計測結果 (レーザ・アークハイブリッド溶接)

# (d) シャルピー衝撃試験

試験片の採取位置を図 2.1-40 に示す。溶接部の上部および下部より採取し、ノッチ位置は溶 接部中央および HAZ とした。試験温度 0℃におけるシャルピー衝撃試験結果および試験後外観 を表 2.1-8 および図 2.1-41 に示す。積層施工部の溶接部は平均で 153J と、母材と比較して若干 の低下は見られたが良好な値を得た。一方、初層施工部の溶接部は平均 42J と値が大幅に低下し た。初層施工部のミクロ組織観察結果を図 2.1-42 に示す。上部ベイナイト組織が多くみられ、こ れにより吸収エネルギーが低下したと考えられる。



<b>抠</b> 取笛硸	小千位署	吸収エネ	<u>ルギ [J]</u>
沐城面仍		個別	平均
		174	
	溶金	容金 139	153
L 立7		145	
上市		231	
	HAZ	239	238
		244	
		49	
	溶金	31	42
下並		46	
1, 10		210	
	HAZ	213	200
		176	
		189	
母材	—	206	192
		180	

## 表 2.1-8 シャルピー衝撃試験結果

図 2.1-40 シャルピー試験片採取位置



図 2.1-41 シャルピー衝撃試験後外観



図 2.1-42 組織観察結果 (レーザ・アークハイブリッド溶接 溶接部下部)

## ④ 横向き姿勢への適用性

ここまでの溶接試験は、溶接部の品質が確保し易い下向き姿勢で実施した。これは落し蓋方式 の溶接と同じ溶接姿勢であり、蓋設置時に発生する本体間のギャップについてもアークの割合を 高めることで対応出来ることを確認した。

平蓋方式の場合、溶接姿勢は横向きとなる。平蓋の場合、本体に蓋を嵌め込む作業が無いため、 蓋と本体間のギャップは組立上不要となり、蓋と本体の製作精度により残存する隙間のみである。 平蓋に対するレーザ・アークハイブリッド溶接試験ではルートギャップを0mmとした。図 2.1-43 に、横向き姿勢でルートギャップ 0mm の試験体の初層溶接した試験体を示す。Y 開先試験体は 開先により溶融金属の垂れを抑制することができ、良好な表面外観が得られた。

レーザ出力:16 kW, 溶接速度:0.3 m/min, アーク電流:100 A



(a) I開先試験体(板厚19mm)

(b) Y開先試験体(板厚50mm)

## 図 2.1-43 横向き姿勢 初層施エビード外観(溶接方向は左から右)

横向き姿勢にて初層施工を行った Y 開先試験体に対し、アーク単独溶接による積層施工を行った。7 層 22 パス施工および 8 層 26 パス施工での溶接結果を図 2.1-44 および図 2.1-45 に示す。 溶金の垂れ落ちを抑制するため、下向き姿勢での条件と比較して、溶接速度を早く、アーク電流 を下げており、パス数は増加している。7 層 22 パス施工では、レーザ・アークハイブリッド溶接 による初層施工部に割れの発生が見られ、表面ビードはやや垂れた溶接部となった。一方、表面 側の溶接条件をより低電流化した 8 層 26 パス施工では、表面ビードの垂れることのない溶接部 が得られた。以上の結果より、横向き姿勢において、初層施工については下向き姿勢と同条件で、 積層施工については、高速度、低電流化した溶接条件により良好な溶接部が得られることを確認 した。 7層22パス,溶接速度:0.32~0.4 m/min,アーク電流:180~280A



(a) ビード外観

(b) 断面マクロ



8層26パス,溶接速度:0.34~0.39 m/min,アーク電流:180~250 A



(a) ビード外観

(b) 断面マクロ

## 図 2.1-45 横向き姿勢 8層26パス施工結果(溶接方向は左から右)

- 4) まとめ
  - ・TRU廃棄体パッケージの温度などの制約条件、製作性などの観点から、溶接封入技術としての適用性評価における留意点を整理した。
  - ・レーザ・アークハイブリッド溶接について、パッケージの製作への適用性検討に必要な情報 を得るための溶接試験を実施した。レーザ出力とアーク電流を適切に調整することで、蓋の 設置作業で残存するギャップに対しても、溶接技術として裕度を持たせることが出来ること を確認した。
  - ・溶接時の温度履歴を反映した伝熱解析により、溶接時の入熱が内部充填材や廃棄体(アスフ アルト固化体)へ与える影響を評価した結果、最高到達温度がアスファルトの熱反応暴走開 始温度(195℃)を下回った。溶接作業自体の入熱による容器内部への影響が軽微であったこ とから、適切な溶接技術を選定することで、溶接封入が適用可能となる見通しを得た。
  - ・本検討で整理した種々の溶接技術について、廃棄体パッケージの封入技術として選定するための方法論の整備が必要である。
  - ・容器本体、母材に使用する鋼板について、製作性の観点から性能を設定し、化学成分組成、 鋼板製作への要求事項を整理・提示することが必要である。

## (3) 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討

## 1) はじめに

TRU 廃棄物の処分については、廃棄体を廃棄体パッケージ内に収納し、廃棄体が移動しない様 内部充填材(以下、本項では NUMO 包括的技術報告書レビュー版の記載に合わせ、廃棄体パッ ケージ内充填材と記載)で固定すると共に、廃棄体パッケージ内の容積を確保する概念が示され ている。先般公開された NUMO 包括的技術報告書レビュー版(原子力発電環境整備機構, 2018) においては、廃棄体パッケージ B として、放射性核種の操業時及び閉鎖後 300 年をめやすとした 閉じ込めのために廃棄体パッケージを密閉する概念が新たに示された。第1次 TRU レポート(共 同作業チーム, 2000)から現在まで廃棄体パッケージ内充填材の候補材料として検討されている モルタルは水分を多く含む材料であり、廃棄物からの放射線による水の分解により水素ガスが発 生、更には、廃棄体パッケージ内の圧力上昇が懸念されている。

そこで、本業務は、廃棄体パッケージBを対象として、放射線分解による水素ガス発生の抑制 および内圧上昇低減が可能、かつ、実際に廃棄体パッケージ内に設置可能な廃棄体パッケージ内 充填材の仕様を提示する事を目的とした。

平成 30 年度は、廃棄体パッケージ内充填材として着目すべき性能、物性の評価に基づく候補 材料の1次絞込み(2)に記載)、今後の廃棄体パッケージ内充填材の仕様の具体化に向けた、水 素ガス発生量および物性値の概略把握試験(3)および4)に記載)、セメント系の廃棄体パッケー ジ内充填材を想定した熱変質による物性値への影響確認試験(5)に記載)を実施した。



図 2.1-46 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討の概要

#### 2) 充填材の材料および要求される性能の調査

本検討では、廃棄体パッケージ内充填材として有望な材料を絞り込むこと(1 次絞込み)を目 的とし、求められる性能、物性の項目を整理し、各候補材料の適用性を評価した。以下に概略を 記す。

## ① 候補材料の設定

本検討における候補材料の設定に際しては、第2次TRUレポート(電気事業連合会,核燃料 サイクル開発機構,2005)の付録 3A 廃棄体容器の代替概念および NUMO 包括的技術報告書レ ビュー版の記載を参考にする事とした。第2次TRUレポートの付録 3A 中では、廃棄体パッケ ージ内充填材に相当する材料として、モルタルの他にケイ砂およびプレパックドコンクリートが 挙げられている。また、NUMO包括的技術報告書レビュー版4章には、水素ガス発生への対応 として充填材の砂への変更、および、廃棄体よりもモルタルを先に金属容器内に充填して硬化後 に間隙水を除去する事が例示されている。後者について、更に脱水効率を向上させる観点からは、 別途打設、乾燥処理を行ったコンクリートまたはモルタルを金属容器に挿入する事も考えられる。

これらを踏まえ、本検討においては、従来から検討されている充填モルタル(乾燥処理無し) に加え、砂、乾燥処理を施したセメント系材料(コンクリートを含めて検討することとしたため、 以下便宜的に、「乾燥したコンクリート」と表記)を候補材料として設定した。

#### ② 「設計の目安」から廃棄体パッケージ内充填材の関連性能、物性への展開

前述の「設計の目安」(図 2.1-4)を基に廃棄体パッケージ内充填材の候補を比較し選定するに あたり、「設計の目安」を「材料の性能」もしくは「材料の物性」に置き換えた方が考えやすい。 本検討では、土木学会、日本建築学会から刊行されている示方書、指針類に記載されている材料 の性能、物性を評価項目として用いる事とした(土木学会,2012;2016;日本建築学会,2015)。 そこで、はじめに「設計の目安」と示方書、指針類に記載されている材料の性能、物性を対応さ せる事で、「設計の目安」から廃棄体パッケージ内充填材の性能、物性へと展開できるようにした。 その際には、以下に留意した。詳細は、Appendix I に示す。

- ・図 2.1-4中の「1-7 廃棄体の移動防止性」はNUMO包括的技術報告書レビュー版の設計要件の「遠隔定置性」に分類されている。しかしながら、これは廃棄体パッケージ全体としての設計要件であり、廃棄体パッケージ内充填材単体でとらえた場合は、「廃棄体パッケージに振動、衝撃が加わったときに、充填材そのものが変形しない、脆性的な破壊をしない」事で設計要件を達成可能と考え廃棄体パッケージ内充填材の関連性能、物性を設定した。
- ・図 2.1-4中の「4-5 容積確保」は容器の閉じ込め期間経過後を規定したもので、NUMO包括 的技術報告書レビュー版の閉鎖後長期の安全性に関連した評価項目に対応した項目であり、 評価後に設計にフィードバックされるものである。また、セメント系材料は、乾燥収縮・自 己収縮等によって硬化中および硬化後に容積が変化することが知られているが、これらが容 積確保に与える影響は、製作において設定する容器、廃棄体と廃棄体パッケージ内充填材と の隙間と比較して大きくはない事が予想されため、廃棄体パッケージ内充填材の関連性能、 物性としては取り上げない事とした。
- ・その他、廃棄体パッケージや人工バリアに影響を与え得る要因として、アルカリ骨材反応による廃棄体パッケージ内充填材の膨張の可能性を否定できないが、一般的には、材料配合において「アルカリ骨材反応が生じる材料的な諸条件を排除すること」で抑制可能であるため、 廃棄体パッケージ内充填材の関連性能、物性としてはアルカリ骨材反応を抑制する性能を取り上げなかった。

## ③ 廃棄体グループごとの着眼点

各廃棄体グループにおいて、廃棄体の特徴とそれに対応する廃棄体パッケージ内充填材の性能 を整理した。廃棄体の特徴に関する着目点としては、収着性の低い放射性核種の有無、収着性や 溶解度に影響を与える成分の有無、発熱量の大小が挙げられる。

それらに対する廃棄体パッケージ内充填材の性能としては、放射性核種の収着性と熱物性が挙 げられる。このうち放射性核種の収着性については、NUMO包括的技術報告書レビュー版に、安 全機能のうち「放射性物質の溶出の抑制」において「廃棄体パッケージ内の地下水に溶出した放 射性物質を収着する機能を期待しており」としている。この事を踏まえ、本検討の候補材料の評 価の際の検討項目には含めない事とした。また、「設計の目安」の熱物性については、NUMO 包括的技術報告書レビュー版における設計要件に関連しない項目である事から、本検討の候補材料の評価の際の検討項目には含めない事とした。

以上の事から、廃棄体パッケージ内充填材の設計段階において着目すべき点のうち、各廃棄体 グループで差異が生じる点は、廃棄体の放射線量の違いによる水素ガス発生量の考慮の必要性で ある。詳細は、Appendix I に示す。

#### ④ 廃棄体パッケージ内充填材の候補材料の評価結果

廃棄体パッケージ内充填材の候補材料の評価に際しては、将来的に廃棄体パッケージ内充填材 に求められる要求性能がより詳細に決定し、②で展開した廃棄体パッケージ内充填材の性能、物 性を具体的に設定する際に、それぞれの性能、物性へ対応可能か(適用性)の観点から評価する こととした。

廃棄体グループ毎に、「設計の目安」と対応させた個々の性能、物性の項目への砂、モルタル、 乾燥したコンクリートの適用性を評価した結果を、表 2.1-9~表 2.1-13 に示す。本検討の評価の 結果、施工可能であり、硬化後の乾燥によって水素ガス発生低減が可能と考えられる事、かつ、 多くの「設計の目安」に対応した性能、物性に対して適用可能な事を勘案し、乾燥したコンクリ ートの実現性が高いと判断した。引き続き、廃棄体パッケージの製作手法の観点で抽出された隙 間や乾燥工程、溶接に係る熱等の関連、施工性の観点、及び、水素ガス発生の抑制を踏まえ、ま た、廃棄体パッケージ内充填材に要求される機能や性能の詳細が示された際にはそれらをも考慮 しつつ、更なる絞込みが必要である。なお、本検討にて挙げた性能、物性の項目の中にはお互い にトレードオフの関係になっている項目もあり、どの性能、物性を優先するかの観点も踏まえて 仕様を具体化する事が今後必要である。

廃棄体種類:Gr1(廃銀吸着材のセメント混練固化体)		特徴:・人エバリアおよび天然バリアへの収着性が低い1-129を多く含む													
形状: 200Lドラム缶				・熱は	高くなら	ないと	想定								
		乾燥したコンクリート								充填モルタル					
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大							
直接作業で, 容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	Ø	大	大	小	小	小								
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	_														
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	中	大	大	混和剤の影響大	Δ
	強度	O	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大	0	大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
	ポアソン比	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	<ul> <li>(硬化後乾燥</li> <li>により調整</li> <li>可能)</li> </ul>	小	中	大	大	小		Δ	小	<del>Р</del>	大	×	小	Ø
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
を目安とし、容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	-	-	-	-	-	-	_	_	-	_	_	-	_	_
	クリープ	0	中	中	中	中	\J\	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	Ø
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする		Ø							Ø						Ø

# 表 2.1-9 廃棄体種類 Gr1 における充填材候補材料の性能との対応表

表中の「大」、「中」、「小」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に、「◎」、「○」、「△」、「×」はセメント系材料配合の選定による対応の容易さを相対的に表す。 「―」は関与しない(対応できない)か関与があっても影響が極めて小さいことを表す。網掛け(表中セルのグレー色)は、考慮しなくてよいことを表す。

廃棄体種類: Gr2(ハル・エンドピース圧縮体/返還廃棄体	<u>,</u> )	特徴:・人エバリアおよび天然バリアへの収着性が低いC-14を多く含む													
形状:キャニスタ				・放射	能が高い	<b>ر</b>									
パッケージ形状: パッケージB キャニスタ底面とパッケージ	底板の間に隙間あり	·発熱量が比較的大きい													
				乾燥l	したコンク	リート				T.	充填モ	ルタル			
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大							
直接作業で, 容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	Ø	大	大	小	小	小								
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	_														
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	中	大	大	混和剤の影響大	Δ
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
	ポアソン比	-	-	_	-	-	-	-	_	-	-	-	-	-	-
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	<ul> <li>〇</li> <li>(硬化後乾燥</li> <li>により調整</li> <li>可能)</li> </ul>	小	中	大	×	小		Δ	小	中	大	大		Ø
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	Ô	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
を目安とし、容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	-	-	_	-	-	-	-	_	-	-	-	-	-	-
	クリープ	0	中	中	中	中	小	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	Ø
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする									Ø						Ø

# 表 2.1-10 廃棄体種類 Gr2 における充填材候補材料の性能との対応表

表中の「大」、「中」、「小」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に、「◎」、「〇」、「△」、「×」はセメント系材料配合の選定による対応の容易さを相対的に表す。 「―」は関与しない(対応できない)か関与があっても影響が極めて小さいことを表す。網掛け(表中セルのグレー色)は、考慮しなくてよいことを表す。

## 表 2.1-11 廃棄体種類 Gr3 における充填材候補材料の性能との対応表

廃棄体種類:Gr3(低レベル濃縮廃液のアスファルト固化体およびモルタル充填固化体) 特徴:・硝酸塩を多く含み,各種の収着性・溶解度へ影響を及ぼす可能性がある 形状:200Lドラム缶

		乾燥したコンクリート								充填モルタル						
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂	
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大								
直接作業で, 容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	Ø	大	大	小	小	小									
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	_															
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	中	大	大	混和剤の影響大	Δ	
	強度	O	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×	
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	O	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×	
	ポアソン比	-	-	-	-	_	_	_	_	_	-	_	_	_	_	
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	<ul> <li>(硬化後乾燥</li> <li>により調整</li> <li>可能)</li> </ul>	小	中	大	×	小		Δ	小	中	×	×		Ø	
	強度	O	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×	
積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	O	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×	
を目安とし, 容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	-	-	_	-	-	-	-	-	-	-	-	-	—	_	
	クリープ	0	中	中	中	中	\ <u>\</u> \	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	Ø	
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする		Ø							Ø						Ø	

中の「大」、「中」、「小」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に、「◎」、「〇」、「△」、「×」はセメント系材料配合の選定による対応の容易さを相対的に表す。 「―」は関与しない(対応できない)か関与があっても影響が極めて小さいことを表す。網掛け(表中セルのグレー色)は、考慮しなくてよいことを表す。

2 - 55

表 2.1-12 廃棄	体種類 Gr4L におけ	る充填材候補材料	の性能との対応表
-------------	--------------	----------	----------

廃棄体種類 : Gr4L (可燃,難燃,不燃廃棄物のモルタル充填固化体など) 特徴: ・その他															
形状: 200Lドラム缶, 角型容器, ハル缶, インナーバレル				(•発熱	、量が小	いさい)									
パッケージ形状:様々なパッケージ形状に対応する必要カ	がある	_													
		乾燥したコンクリート							充填モルタル						
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大							
直接作業で, 容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	0	大	大	小	小	小								
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	-														
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	Ŧ	大	大	混和剤の影響大	Δ
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
	ポアソン比	-	-	-	-	-	-	-	_	-	-	-	-	-	-
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	<ul> <li>〇</li> <li>(硬化後乾燥</li> <li>により調整</li> <li>可能)</li> </ul>	小	中	大	大	١		Δ	١	中	大	×		Ø
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
 積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
を目安とし、容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	-	_	_	_	—	_	-	_	_	_	_	_	-	_
	クリープ	0	中	中	中	中	小	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	Ø
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする		Ø							Ø						Ø

表中の「大」、「中」、「小」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に、「◎」、「〇」、「△」、「×」はセメント系材料配合の選定による対応の容易さを相対的に表す。 「―」は関与しない(対応できない)か関与があっても影響が極めて小さいことを表す。網掛け(表中セルのグレー色)は、考慮しなくてよいことを表す。

廃棄体種類: Gr4H(可燃, 難燃, 不燃廃棄物のモルタル充	5.填固化体など)		特徴:	・その	他										
形状: 200Lドラム缶, 角型容器, ハル缶, インナーバレル				•発熱	量が大	きい									
パッケージ形状:様々なパッケージ形状に対応する必要か	がある	_													
		乾燥したコンクリート							充填モルタル						
充填材の設計の目安	充填材料の関連性能,物性	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	細骨材 率	その他 備考	配合 対応	水セメ ント比	セメント 種類	単位水 量	単位 骨材量	その他 備考	乾燥砂
製作可能な形状であること	充填性	0	大	中	大	大	中	混和剤の影響大							
直接作業で, 容器内に移送・設置できるものとする	施工上要求される強度発現性	O	大	大	小	小	小								
廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状であること	-														
遠隔操作で所定の状態となるように容器内に施工できる材料とする	(自己)充填性								0	大	中	大	大	混和剤の影響大	Δ
	強度	Ø	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
搬送時に容器内で廃棄体が移動しない廃棄体が移動しない仕様とする	ヤング係数	Ø	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
	ポアソン比	-	-	-	-	-	_	_	_	-	_	_	-	_	_
充填材から発生するガス圧は、できる限り小さくすること	放射線環境下における 水素ガス発生性	<ul> <li>〇</li> <li>(硬化後乾燥</li> <li>により調整</li> <li>可能)</li> </ul>	小	中	大	大	小		Δ	小	中	×	大		Ø
	強度	O	大	小	小	小	小		0	大	小	小	小		×
積み上げ荷重に対する構造健全性を期待する場合は30MPaの圧縮強度	ヤング係数	O	大	小	大	大	中	骨材種類の影響大		大	小	大	大	骨材種類の影響大	×
を目安とし、容積の変化を許容しないこと	ポアソン比	-	-	-	-	-	_	_	_	-	_	_	-	_	-
	クリープ	0	中	中	中	中	小	含水率の影響大	Δ	中	中	中	中	含水率の影響大	Ø
極力市中で入手可能で安価な材料を適用することとする		0							0						O

# 表 2.1-13 廃棄体種類 Gr4H における充填材候補材料の性能との対応表

表中の「大」、「中」、「小」は、各要因に対する関与の大きさを相対的に、「◎」、「〇」、「△」、「×」はセメント系材料配合の選定による対応の容易さを相対的に表す。「—」 は関与しない(対応できない)か関与があっても影響が極めて小さいことを表す。網掛け(表中セルのグレー色)は、考慮しなくてよいことを表す。

2-57

### 3) 水素ガス発生量の概略把握のための試験

本検討は、放射線分解による水素ガス発生を低減可能な廃棄体パッケージ内充填材の仕様の具体化を検討するにあたり、候補材料からどの程度の水素ガスが発生するかを把握することを目的とした。2)で有望としたセメント系材料については、試験体の配合や含水率と水素ガス発生量の関係を検討した。

① セメント系材料からの水素ガス発生に関わる情報の整理

はじめに、セメント系材料から発生する水素ガスを測定するにあたり、水素ガス発生および水 素ガス定量に関する留意点を把握するための文献調査を行った。文献調査の結果明らかになった 事項の概略は以下の通りであった。詳細は、Appendix I に示す。

- 水素ガス発生に関する留意点を以下に記す。
  - セメント系材料に対する放射線による水素ガス発生は、硬化体の含水率に影響される。また、乾燥により水素ガス発生が抑制される。
  - ・ pH、共存金属イオン、化学混和材は水素ガス発生に影響を及ぼす可能性がある。
  - ・ 硝酸イオンは水素ガス発生を抑制するが、酸素ガス発生により圧力はむしろ上昇する。
  - 密閉容器内の内圧が上昇すると、放射線分解による水素ガス発生は抑制される。
  - セメント系材料の水素ガス生成収率(吸収エネルギー100eV あたりの生成分子数、以下 G 値とする)として純水の G 値 0.45 とは異なる値を報告している研究が存在し、その値は研究毎に異なる値である。
- 調査結果を踏まえ、水素ガスの定量は以下の様に実施した。
  - 試料はブレーカブルシール付きの照射容器に入れて放射線を照射し、ガスクロマトグラフィー法を用いて水素ガス発生量を測定した。
  - 拡散により水素ガスが試料内部から外部へと放出されることを鑑み、試料形状はΦ6.7mm ×長さ13mmとした。



図 2.1-47 照射試験に供した試料および試料容器の設置の状況

## ② 配合の異なるセメントペーストのG 値測定

今後廃棄体パッケージ内充填材の仕様を具体化して行くにあたり、材料からの水素ガス発生量 を見積もることが重要となる。前述の様に、セメント系材料中の水に純水のG値を適用する事で セメント系材料全体の水素ガス発生量を推定できるとは限らないため、本検討では廃棄体パッケ ージ内充填材の候補材料の水素ガス発生量を把握することを目的とした。

セメント系材料について、要求性能に合わせた配合設計による水、セメントおよび骨材の使用

量の設定がどのように影響するのか、また、逆にどのような配合が水素ガス発生の抑制に効果的 なのかを今後確認していくにあたり、平成 30 年度は、セメントペースト試験体の含水率の違い、 および、セメント種類による違いと水素ガス発生量との関係について検討した。また、候補材料 の一つである砂(5号珪砂)についても、比較のため水素ガス発生量を測定した。

試料の測定結果の一部を図 2.1-48~図 2.1-50 に示す(試料、測定条件および結果の詳細は、 Appendix I に示す)。なお、本項においては、水分に関して以下の様に定義する。

- ・自由水:105℃乾燥にて放出される水分。自由水量のバルク中における割合=含水率。
- ・結合水:105℃~1000℃で放出される水分。
- ·全水分:自由水+結合水。



図 2.1-48 セメントペーストの水セメント比(W/C)と試料質量・線量あたりの H<sub>2</sub>ガス発生量の関係







凡例の左側はセメント種類、右側は水セメント比を示す。材齢はいずれも1ヶ月とした。



図 2.1-50 試料の全水分量と試料質量・線量あたりの H<sub>2</sub> ガス発生量の関係 凡例の記述は、セメント系材料については、左からセメント種類、表乾か乾燥(80<sup>~</sup>120<sup>°</sup>Cの温度 をかけている)か、水セメント比(記述が無いものは W/C=0.3、0.45、0.6、0.8 のいずれか)、 材齢の順で記述。砂は5号珪砂を使用。

- 水セメント比が大きい程、試料質量・線量あたりの水素ガス発生量が大きくなる傾向にあったが、直線関係には無く、材齢やセメント種類により差異が生じた。
- 乾燥により自由水を低減した試料からの水素ガス発生量は少なく、自由水の水素ガス発生への寄与が大きい事、セメント系材料の乾燥が水素ガス発生の低減に有効な事を確認した。また、乾燥温度が 50℃、80℃でも水素ガス発生量の低減効果は認められ、水素ガス発生量の許容値に応じて、乾燥処理の温度を調整できる可能性がある。
- 試料の全水分量と試料質量・線量あたりの H₂ガス発生量の相関の直線が、全水分量 10% 付近で横軸と接することから、結合水の水素ガス発生への寄与は小さいと推定される。

本検討では、水素ガス生成収率 G 値での整理を試みたが、既往の検討にならいセメント系材料 中の自由水 1g 当りの値とすると、乾燥した試料の G 値が無限に大きくなった。一方、セメント 系材料中の全水分 1g 当りの値としても、試料の配合や含水率等の性状との対応は明確に出来な かった。G 値での整理については、引き続き検討が必要である。また、廃棄体パッケージ内充填 材の候補材料は乾燥したコンクリートであり、実際の配合および調製法に即した試料での水素ガ ス発生量の確認が、今後必要である。

#### 4) 乾燥によるコンクリート中の含水率低減効果の確認

今後の廃棄体パッケージ内充填材の仕様および製作方法の具体化に際し、特に水素ガス発生に 影響を及ぼすとされる含水率(自由水量)の低減に着目した。廃棄体パッケージ内充填材として 乾燥したコンクリートを1次絞り込みした際には、硬化後の乾燥処理における含水率低減を加味 している。そこで、乾燥処理による含水率低減の効果の概略把握を行うことを目的として、コン クリートの乾燥条件と含水率の関係を試験により確認した。

測定試料であるコンクリートの調製、および、性状については、Appendix I に示す。乾燥方法 には、炉内での乾燥の他にも製作時にオートクレーブを用いることなども考えられるが、本検討 においては幅広い配合のコンクリートに適用するための基礎データの取得を目的に、10×10× 20cm 試験体の 10×10cm 面の 2 面以外をアルミテープでシールした状態で、電気炉内にて 80℃ で 3 日間および 14 日間の乾燥を実施した。結果の一部を以下に記す(詳細は、Appendix I に示 す)。



図 2.1-51 本検討に用いたコンクリート試料のうちの一つ 左:乾燥防止のためアルミテープによる表面処理後(10×10×20cm)、 右:含水率分布を測定するために割裂切断した際の断面の様子



図 2.1-52 乾燥材齢3日および14日における試験体の含水率分布の比較 (乾燥温度:80℃、凡例中())内の数値は乾燥開始時の含水率)



- 最大 14 日間 80℃で乾燥した結果、時間経過に伴い含水率が減少したが、その減少量は水 セメント比によって異なり、水セメント比が大きくなるにつれ、減少量は多くなった。
- コンクリート端部の含水率は試料間の差異が小さいのに対し、内部の含水率には試料間で
   差異が生じている事から、配合の違いによる試料内の水分移動のしやすさの差異が影響し

ていると考えられる。

● 80℃乾燥時の水分散逸量の割合は、水素ガス発生への寄与が大きいと考えられる自由水量に対して、14日間で55~78%であった。

これらの結果から、乾燥により自由水量を低減させ、水素ガス発生量を抑制できる見込みを得た。今後は、所要の強度と目標とする含水率との関係から単位水量および水セメント比を決定していく等、仕様の具体化のための検討が必要である。

#### 5) 充填材の熱変質による物性値への影響確認試験

前述の 2)では乾燥したコンクリートを廃棄体パッケージ内充填材として 1 次絞込みしたが、 廃棄体の発熱による変質が、操業期間中に廃棄体パッケージ内充填材の物性値に影響する可能性 が考えられる。また、廃棄体パッケージ製作の際には、金属容器と蓋の溶接時の熱により熱影響 を受けることも想定される。

平成 25 年度~29 年度の TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期挙動評 価・人工バリア評価の初期条件の設定」(原環センター, 2018)において、TRU 廃棄物処分施設 の人工バリアではセメント系材料が多用されることが想定されたことを踏まえ、セメント系材料 の熱変質に関する検討を実施した。その結果、50℃以上の環境条件で C-S-H がトバモライト化す る可能性があること、トバモライト化は環境温度が高いほど促進されること、混和材の含有や骨 材等セメント系材料を構成する材料特性に影響されることが確認された。一方、バルク試験体を 80℃以下の高温環境に置きトバモライト化の有無を確認しているが、試験体はトバモライト化過 程にあるため、セメント系材料の熱変質による物性値への影響に関する知見取得は十分とは言え ない。そこで本検討は、廃棄体パッケージ内充填材をはじめ、人工バリアに使用されるセメント 系材料全般に適用する事を見据えて、試験的に熱変質させた試料の物性値を確認するとともに、 必要に応じ熱変質の対策技術を見出すことを目的とした。

平成 30 年度は主に廃棄体からの熱の影響を想定し、セメント材料の機械的特性および物質移 行特性等を支配する空隙特性への C-S-H のトバモライト化の影響を把握するために、バルク試験 体の定温度試験を実施し、結晶化挙動と物性値への影響について検討した(詳細は、Appendix I に示す)。

その結果、3年経過した OPC 硬化体、1年経過した混合セメント硬化体ともにトバモライト化 過程にあると判断し、試験を継続して経過を確認していく必要があると判断した。

6) まとめ

本業務は、NUMO包括的技術報告書レビュー版に示された廃棄体パッケージBを対象として、 放射線分解による水素ガス発生の抑制および内圧上昇低減が可能、かつ、実際に廃棄体パッケー ジ内に設置可能な廃棄体パッケージ内充填材の仕様を提示する事を目的とした。平成 30 年度に 実施した検討の結果を以下に記す。

- 廃棄体パッケージ内充填材の候補材料として砂、モルタル(乾燥無し)、乾燥したコンクリートを挙げ、廃棄体パッケージ内充填材の性能、物性を評価した。その結果、最も適用性が高い事、乾燥により水素ガス発生量を低減出来る事を鑑み、配合設計の対応のしやすさ等から検討した範囲においては、乾燥したコンクリートが廃棄体パッケージ内充填材として最も有望な材料として1次絞込みを実施した。
- 今後の廃棄体パッケージ内充填材の仕様の具体化にあたり、廃棄体パッケージ内充填材の 候補材料の水素ガス発生量を把握するための検討を実施した。セメントペーストでは、乾 燥により自由水を低減した試料からの水素ガス発生量は少なく、セメント系材料の乾燥が

水素ガス発生の低減に有効な事を確認した。

- 今後の廃棄体パッケージ内充填材の仕様および製作方法の具体化に際し、水素ガス発生に 影響を及ぼすとされるコンクリートの含水率(自由水量)と乾燥条件との関係を試験により確認した。その結果、コンクリートにおいても乾燥により自由水量を低減させ、水素ガス 発生量を抑制できる見込みを得た。
- セメント系材料の熱変質の物性値への影響について、廃棄体パッケージ内充填材をはじめ、 人工バリアに使用されるセメント系材料全般に適用する事を見据えて検討した。現状では、 C-S-H がトバモライト化過程にあり、継続して検討が必要である。

今後は、今年度の(1)~(3)の検討から見出された課題を踏まえ、以下の検討が必要である。

- 将来的に廃棄体パッケージ内充填材の要求性能の詳細が示された際に、どの性能、物性を 優先するか、またそれを実現するための配合、等の仕様の具体化の検討
- 実際の廃棄体パッケージ内充填材に即した試料での水素ガス発生量の確認、および、仕様の具体化と製作を視野に入れた物性確認および施工性確認のための要素試験(継続)
- 実規模試験体、更には、操業時の製作を視野に入れ、廃棄体パッケージ製作時にセメント系 材料にかかる熱の影響把握と対策検討 例えば、溶接の熱によるセメント系材料の変質、溶接時にセメント系材料から発生する蒸 気の溶接への影響、金属ひずみ除去のための溶接後の後熱処理の熱によるセメント系材料 の変質、など。
- 施工方法、施工手順、および、金属容器との取り合い部分を考慮した廃棄体パッケージ内充 填材の仕様具体化の検討

## 2.1.3 廃棄体パッケージの長期性能評価

## (1) 閉鎖後の健全性評価手法の検討

日本機械学会発電用原子力設備規格の維持規格(以後、維持規格)(日本機械学会,2016)にお ける構造健全性評価では、対象となる構造物の破壊形態(どの部位がどのように壊れるか)を想 定し、それぞれの破壊形態に対して考えられる破壊モード(脆性破壊、延性破壊などの壊れ方) を想定する。破壊モードには、延性破壊、脆性破壊、疲労破壊などがある。そして、想定した破 壊モードに対応する破壊の駆動力を算出し、材料の強度と比較することで破壊(破損)の有無を 判断する。想定する破壊モードは、材料や構造物の形状(亀裂寸法)などに依存し、いずれの破 壊モードか判断ができない場合は、複数の破壊モードを想定する。そして、想定した全ての破壊 モードに対して破壊が生じないと判断された場合に、対象構造物の構造健全性が確認されたこと になる。したがって、構造健全性評価では、破壊形態と破壊モードを適切に想定することが重要 となる。

### 1) 想定される破損モードの抽出

廃棄体パッケージおよびその溶接部の破壊モードとしては、図 2.1-54 に示すように塑性崩壊 (座屈を含む)、弾塑性破壊、および脆性破壊の3つが考えられる。塑性崩壊は構造物断面で生じ る延性破壊で、破壊する断面における平均的な応力(実断面応力)が破壊の駆動力になる。亀裂 がない構造物や、ステンレス鋼のように延性が大きい材料では亀裂構造物でも破壊モードとして 塑性崩壊が想定される(日本機械学会, 2016)。

断面全体が変形する塑性崩壊に対し、弾塑性破壊と脆性破壊では切欠きや欠陥などの局所を起 点として、亀裂が発生・進展する。したがって、弾塑性破壊と脆性破壊に対する破壊評価には局 所的な力の大きさを表すJ積分や応力拡大係数が駆動力として用いられる。弾塑性破壊と脆性破 壊のどちらの破壊モードが出現するかは、材料や構造、使用条件などに依存する。同じ材料を対 象とした場合でも、亀裂の大きさ、材料の脆化度によって破壊モードが変化する場合がある。

一般的な機器設計では、構造物に欠陥がないこと、または欠陥が十分小さいことを前提として いるため、欠陥を起点とした弾塑性破壊と脆性破壊は想定されない。しかし、廃棄体パッケージ の溶接深さを浅くする場合、未溶接部では応力集中が発生する。そして、溶接部と未溶接部の境 界が破壊の起点となり弾塑性破壊や脆性破壊が発生する可能性がある。したがって、塑性崩壊の みでなく、弾塑性破壊や脆性破壊も想定することが安全側の考え方となる。



## 2) 廃棄体パッケージの健全性評価手法の構築

廃棄体パッケージの構造健全性評価では、欠陥を起点としない塑性崩壊と未溶接部を亀裂と見 なした弾塑性破壊または脆性破壊が想定される。塑性崩壊に対しては、弾完全塑性の応力・ひず み曲線を想定した有限要素解析により、破壊荷重(崩壊荷重)を推定する。実構造物の形状を模 擬した有限要素モデルを作成し、想定される荷重を負荷する。これにより、最弱断面に応力が集 中して変形が進む様子が模擬される。崩壊荷重は、2倍勾配法(日本機械学会,2008)を用いて求 めることができる。2倍勾配法では、変形が大きな代表点の変位がしきい値(弾性変形の勾配を 2倍した直線との交点)を超えた時点の荷重を崩壊荷重とする。

弾塑性破壊では駆動力としてJ積分を用いる。J積分は弾塑性の有限要素解析により算出する ため、材料の応力・ひずみ曲線が必要となる。一方、材料強度としては、弾塑性破壊靭性が用い られる。弾塑性破壊では、破壊時に亀裂先端での塑性変形、延性亀裂進展における安定破壊から 不安定破壊への遷移を考慮するため2パラメータ評価法(小林,2005)などが適用される。弾塑 性破壊評価に必要な応力・ひずみ曲線や延性亀裂進展抵抗曲線(*J-R*曲線)は2次元の特性を有 する(曲線として与えられる)ことから一般化することが困難であり、設計規格(日本機械学会, 2008)や維持規格(日本機械学会,2016)でも、物性値は与えられていない。したがって、弾塑 性破壊評価を行うには、使用される予定の材料(または相当材)を用いた材料試験を行う必要が ある。

未照射の構造材料(炭素鋼など)では亀裂先端から延性亀裂が発生する弾塑性破壊が一般的な 破壊モードとなるが(小林,2005)、照射により材料が硬化すると、弾塑性破壊から脆性破壊へと 破壊モードが変化する。脆性破壊評価では、破壊駆動力に応力拡大係数を、材料強度に破壊靭性 値(Kic)をとり、両者を比較することで破壊の有無を判断する。応力拡大係数は弾性解析により 求まり、その数値はポアソン比にのみ依存し、ヤング率には依存しない。また、Kic は曲線ではな くスカラー量で与えられる。一般的な Kic は与えられていないが、代表的な値(安全側の値)で あれば維持規格でも規定されている。したがって、設計段階においても、脆性破壊評価を実施す ることは困難ではない。

廃棄体パッケージの健全性評価手法の案を図 2.1-55 に示す。最初に、廃棄体パッケージの板 厚に対して、溶接深さを設定し溶接部の破壊評価を実施する。溶接部の破壊評価で考慮すべき破 壊モードは、塑性崩壊と弾塑性破壊(または脆性破壊)となる。破壊評価の結果から、未溶接部 を起点とした破壊が生じる場合には、溶接深さの設定を見直すことになる。未溶接部を起点とし た破壊が生じないことが確認された場合には、溶接欠陥を起点とした破壊評価を実施する。ここ での破壊モードは、弾塑性破壊(または脆性破壊)となる。破壊評価の結果から、応力と溶接欠 陥寸法の関係を算出し、安全率を考慮して許容欠陥寸法を設定する。許容欠陥寸法は破壊靭性値 に依存するため、廃棄体パッケージの破壊靭性値は破壊靭性試験などで取得する必要がある。最 終的に、製作された廃棄体パッケージの溶接部を対象とした非破壊検査により測定された溶接欠 陥寸法と許容欠陥寸法を比較して、溶接欠陥が無害と判断された場合には、廃棄体パッケージは 合格となる。



図 2.1-55 廃棄体パッケージの健全性評価手法(案)

## 3) 溶接深さの検討

一般に、亀裂構造物の強度は、塑性崩壊、弾塑性破壊、脆性破壊の順に弱くなる。材料が硬く (脆く)なると、例えばガラスのように、小さな亀裂が存在しただけでも破壊強度は低下する。 そこで、本検討では未溶接部を亀裂と見なした評価においては、弾塑性破壊ではなく脆性破壊を 想定した評価を行う。つまり、想定される外力に対して応力拡大係数を算出するとともに、想定 される複数の Kic に対して構造健全性評価に対して許容される溶接深さを算出する。つまり、破壊モードとして脆性破壊を想定することを前提に検討を進める。

① 解析条件

本検討では、廃棄体パッケージ B(ドラム缶用)をモデル化した図 2.1-56のモデルを対象に解 析を行う。板厚 tは 50 mm とする。モデルの対称性を考慮しモデル全体の 1/4 に対して有限要素 メッシュを作成した。内圧を付与する場合は蓋の未溶接部にも圧力を付与した。

有限要素解析には汎用有限要素コード Abaqus を用いて K 値を算出した。ポアソン比は 0.3 とした。弾性解析では重ね合わせの原理が適用できることから、外圧、内圧などの荷重条件ごとのK 値を算出して足し合わせることができる。



図 2.1-56 解析モデル

## 2 解析結果

平蓋形状において、板厚が 50 mm の場合に内圧が負荷された場合の K 値を算出した。内圧は 1 MPa の圧力を付与した。K 値は亀裂先端の各節点で算出されるが、亀裂位置は図 2.1-57(a)に 示した経路に沿った値を表示している。

図 2.1-57(b)~(d)は内圧に対するモード I (開口形)の K 値(Ki)、モード II (面内せん断形)の K 値(Kii) およびモード III (面外せん断形)の K 値(Kiii) を示す。モード I の K 値は相対的に大きかった。また、亀裂前縁に沿った分布では、角部(図 2.1-57 で示す B から C の間)で小さくなり、板中央部(A および D)で相対的に大きくなった。つまり、破壊は角部(R 部)ではなく中央部から発生すると考えられる。溶接深さ w が 10 mm の場合のモード I の K 値は 100 MPa m<sup>0.5</sup>を超えた。また、w=10 mm の場合の K 値は、w=5 mm の場合よりも大きくなるな

ど、溶接幅に対して単調に増加しなかった。



許容される内圧

廃棄体パッケージが未溶接部を起点として破壊することを想定する場合、K 値に基づいて脆性 破壊の有無を判断できる。たとえば、破壊靭性値 Kic が与えられれば、ある内圧に対する K 値が Kic を越えなければ破壊しないと判断される。そこで、数種の Kic を想定し、K 値の算出結果か ら許容される内圧を算出した。破壊は K 値が正の値となる内圧により発生するとし、解析結果は 省略するが、安全側に平蓋形状に対する K 値を用いた。

算出された許容内圧を図 2.1-58 に示す。*K*ic として、20~200 MPam<sup>0.5</sup>を想定した。炭素鋼の *K*ic としては 20%冷間加工させた SM400B での約 200 MPam<sup>0.5</sup> (原子力環境整備促進・資金管 理センター, 2018) や、脆化したステンレス鋼の 43.2 MPam<sup>0.5</sup>[1]などの数値がある。総体的には 溶接深さが大きくなるほど許容される内圧が大きくなった。



## 4) まとめ

未溶接部を亀裂と見なした場合に、亀裂を起点とした脆性破壊評価を行うための K 値を計算した。荷重としては、内圧および外圧を想定した。K 値は角部ではなく、中央部(A 部)で大きくなり、モード I の K 値が支配的であった。得られた K 値をもとに、想定される破壊靭性に対する許容内圧を算出した。

一般に、塑性崩壊、弾塑性破壊、脆性破壊の順に許容される荷重は小さくなる。本解析では脆性破壊を考慮したが、より現実的な弾塑性破壊を想定することで、許容荷重は大きくなると考えられる。ただし、弾塑性破壊評価には応力・ひずみ曲線と弾塑性破壊靭性値(*Jc* または *J-R* 曲線)が必要となる。

#### (2) 腐食評価手法の検討

廃棄体パッケージ容器には閉鎖後 300 年程度の閉じ込め性が期待されている。(1)の構造健全性 評価が成立するためには、要求される閉じ込め期間経過後に構造健全性が確保される容器の板厚 が残っていることが前提となる。本項では、廃棄体パッケージの製作から、処分坑道への定置、 処分孔の閉鎖後 300 年程度の間に廃棄体パッケージ容器で生じる腐食挙動、特に溶接部について、 整理、調査を実施した。

### 1) 廃棄体パッケージ容器で想定される事象

#### ① 容器が暴露される環境

廃棄体パッケージは地上施設で製作後、地下に搬入され、地下坑道内に段積み定置される。そ の後セメント系材料によりパッケージ間が充填される。よって、定置作業中は大気雰囲気、定置 後はセメント系材料に接触した状態となる。これに加え、閉鎖後の再冠水過程で地下水が浸透す る。

#### 容器に生じる腐食現象

NUMO 包括的技術報告書レビュー版における廃棄体パッケージの腐食評価では容器母材についてまとめられている(原子力発電環境整備機構,2018)。廃棄体パッケージ間のセメント系充填材に近い環境での報告を元に、300年間の平均腐食深さを0.3mm、腐食深さの不均一性を考慮した場合の最大腐食深さを5.3mmとしている。一方、蓋の接合部では、このような腐食の他に、溶接による残留応力による応力腐食割れも懸念される。

廃棄体パッケージ容器の腐食現象として、板厚の設定の根拠となる腐食速度や腐食の不均一性

の評価と、早期破損の要因となる可能性がある応力腐食割れの2つを抽出した。

## 2) 応力腐食割れに係る検討

## ① 応力腐食割れと溶接残留応力

応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking、以下、SCCという。)は、材料、環境、応力の3つの因子が、ある特定の条件を満たしたときに発生する現象である。TRU 廃棄体パッケージの因子は以下のとおりである。

・材料: 炭素鋼母材、溶接部(溶接材料の使用による化学成分の違い、金属組織の違い)

・環境: セメント系充填材料と地下水

・応力: 溶接残留応力 溶接方法、開先形状、入熱量による応力の値と分布

この3つの因子のうち、一つを外せば SCC による破損の懸念は低減される。材料と環境については TRU の人工バリアの構成に依存するものであり、処分概念と密接に関連するため、本検討では与条件とする。

一方、溶接残留応力は製作工程で溶接後熱処理による応力改善が可能である。一般的な溶接後 熱処理条件は「2.1.2(1)2)②(c)溶接後熱処理(Post Weld Heat Treatment: PWHT)」に示した が、保持温度は母材の材質、昇温/降温速度、保持時間は板厚の関数となっている。TRU 廃棄体 パッケージ容器の溶接部の残留応力低減においても同様の手法を適用することが考えられるが、 内部に収納された廃棄体の温度制限により、SCCの懸念を低減するに足る溶接後熱処理が実施出 来ない可能性がある。また、溶接後熱処理を実施しても残留応力をゼロにすることが困難であり、 溶接後熱処理が SCC の根本的な対策とならない可能性もある。

本節では、SCC による容器の早期破損を防止するための、溶接後熱処理の条件、溶接後熱処理 の低減効果について検討するため、炭素鋼で発生する SCC について調査した。調査の手順とし て廃棄体パッケージ容器の材料である炭素鋼で発生した事例を網羅的に調査し、試料材料、使用 環境、発生部位、経過時間(発覚までの時間)、SCC の発生・進展等のメカニズムの観点で整理 し、廃棄体パッケージ定置環境下における炭素鋼の SCC モードの抽出を行った。

#### ② TRU 廃棄物処分環境での SCC 生起の可能性

#### (a) 炭素鋼製容器が暴露される環境

容器が暴露される環境の変化を pH と炭素鋼の電位(標準水素電極基準 Standard Hydrogen Electrode:以下、SHE という)で整理した。本検討では、廃棄体パッケージ周辺の環境の状態 変遷を、搬送・定置時(大気環境)、パッケージ間充填材の打設(セメント環境)、地下水の浸潤 と酸素の枯渇(酸化性雰囲気から低酸素雰囲気)、セメント系材料の劣化(中性化)と大まかに設 定した。ただしこの設定した環境条件は、容器の材料である炭素鋼の SCC の生起の評価に用い るものであり、その状態になる可能性や定置後からの経過期間などは考慮されていない。

廃棄体パッケージは処分坑道への定置までは大気環境下におかれる。湿度は気象条件、処分坑 道の湧水や換気に依存するが、金属の腐食の観点からみれば、乾燥よりも湿潤大気環境の方が厳 しい。大気中の薄い水膜下での炭素鋼の電位は、水膜厚さに依存して貴化する。水溶液中での電 位である-0.5V vs. SHE に対し、水膜下では 0.25V vs. SHE まで上昇することが実測されており、 水膜の厚さにより電位に 0.75V の違いが生じる(G. Nakayama, 2005)(M. Yamashita, 1996)。図 2.1-59 に、湿潤大気から地下水浸潤後までの炭素鋼が取り得る電位-pH の範囲を模式的に示す。

パッケージ間充填材が打設され後は、セメント材料中の細孔溶液の環境になる。パッケージ間 充填材打設直後の環境は、酸素の残存による酸化性雰囲気でのアルカリ環境で、pH はおよそ 13、 電位は 0.4V vs. SHE と見積もられている(加藤, 2007)。その後、セメント系材料の変質により pH が低下すると考えられる。炭素鋼の中性からアルカリ性環境下での電位は、中性から pH<sub>d</sub>(炭 素鋼の脱不働態化 pH 9.4) 程度までは-0.5V vs. SHE 程度、pH<sub>d</sub>からアルカリ環境では-0.2V vs. SHE 程度まで貴化するが、全体としては-0.059V/pH で低下する。図 2.1-60 に炭素鋼の中性~ア ルカリ性環境下での電位-pH の範囲を模式的に示す(中山, 2000)。



パッケージ間充填材の打設直後の pH~13、+0.4V vs. SHE は、酸素の消費に伴って数十年で還 元性の強アルカリ性環境へと変化し、約 100~1 万年後まで pH=12.5~13 の還元性環境、その後 コンクリートの変質により pH は 10 程度まで緩やかに低下しながら還元性強アルカリ環境が 1 万 ~10 万年後にわたって継続するとのシナリオが提示されている(加藤, 2007)。図 2.1-61 に容器の 埋設後の環境変遷を模式的に示す。



前述の3つに加え、アルカリ骨材反応下で観察された炭素鋼の割れの事例において、HFeO2領 域でのFeの溶出に起因するという報告を含め、廃棄体パッケージで想定される環境を図 2.1-62 にまとめた。このように、定置後の廃棄体パッケージは周囲の変化にも因るが、広い範囲の電位 -pH領域を取り得るといえる。



図 2.1-62 廃棄体パッケージがおかれる想定環境

## (b) 炭素鋼の SCC 感受性領域

炭素鋼が SCC 感受性を有するとされる代表的な環境を図 2.1-63 に示す。この図は、炭素鋼の 熱力学的な電位-pHと割れ領域(腐食防食学会,1993)、炭素鋼の実測の電位-pHと各種の腐 食領域(Nakayama,2002)、各溶液中における炭素鋼の割れ電位域(小若,1983)、炭素鋼の局 部腐食領域(加藤,2007)、NNpH SCC(Near-Neutral pH型応力腐食割れ、以下 NNpH SCC という)と高 pH SCC が発生する電位-pH 領域(井上,2015)、中性重炭酸塩水溶液中の SCC 領域(深谷,1999)で報告された炭素鋼の SCC の事例を電位-pH 図上にまとめたものである。



図 2.1-63 炭素鋼が SCC 感受性を有するとされる代表的な環境

## (c) 環境条件からの SCC 生起の可能性評価

TRU 廃棄物処分環境で廃棄体パッケージが取り得ると考えられる電位-pH 領域(図 2.1-62) と、炭素鋼が SCC 感受性を有するとされる代表的な電位-pH 領域(図 2.1-63)を、重ねたもの を図 2.1-64 に示す。赤破線示した炭素鋼が SCC 感受性を示すとされる領域と廃棄体パッケージ が取り得る領域に重なる部分が存在する。これは、TRU 廃棄物処分環境で炭素鋼製容器が SCC の生起が否定出来ないことを示す。



図 2.1-64 炭素鋼が SCC 感受性を有するとされる代表的な環境

### ③ 廃棄体パッケージの SCC 感受性の評価法の検討

②にて環境条件からの SCC 生起の可能性評価を実施した結果、SCC の生起を否定できない結果となった。定置後の環境下で SCC による破損を防止する対策として溶接後熱処理が挙げられるが、内部の構成要素に温度制限がある TRU 廃棄体パッケージに対して、溶接後熱処理の効果を検証するための試験方法について検討した。

廃棄体パッケージが置かれる想定環境における炭素鋼のSCC 感受性を評価するための試験は、 発生試験と進展(性)試験に大別される。

さらに、スクリーニング、SCCの生起臨界条件の明確化、(SCC生起領域における)寿命評価および進展性の停止の判定の、3つのステップがある。

#### (a) 試験方法

#### (i) 発生試験の例

発生試験のスクリーニングは、主として低ひずみ速度引張(SSRT)試験が行われ、定荷重(UCL) 試験、および、定ひずみ曲げ(U字曲げ)試験などで補うことが一般的に行われている。スクリ ーニング試験は概ね100h(1週間)オーダーでの試験を目途とし、感受性の判定は2,000h(3ヶ 月)を目途とする。なお、必要に応じて、10,000h(1年)オーダーの超長期試験を行う。繰り 返し数(同一条件の試験点数)は、超長期試験は寿命(結果)のばらつきが大きくなることを考 慮し、試験条件・試験期間応じて適切に設定することが重要である。炭素鋼のSCCは、ステンレ ス鋼の鋭敏化や塩化物によるSCCよりも複雑であり、計画通りにSCCを発生させることが難し いことが指摘されており、余裕を持った試験計画(マトリックス)が必要である。

### (ii) 進展(性) 試験

主として長時間の WOL 試験(K 値低減型)が行われ、必要に応じて、CT 試験(K 値増加型、 試験中に条件を変動させることも多い)が行われる。

#### (b) 試験環境の設定

廃棄体パッケージの埋設の施工当初は湿潤大気環境、埋設施工中はコンクリートと接触する酸 化性の強アルカリ性環境で、時間の経過とともに酸素が消費されて還元性環境になるとともに、 中性化が進行して pH が低下していく。また回収可能性を担保するため、長期間にわたって酸化 性環境が維持される可能性もある。以上のことから、以下の6種類の環境が想定される。

#### (i) 湿潤大気環境(酸化性)からアルカリ化が進行する過程

比較的小単位で廃棄体パッケージを所定の位置に設置次第埋設することでこの期間が短縮され、 それに伴う SCC のリスクも低減させることが出来ると考えられる。

#### (ii) 強アルカリ性環境で酸化性から還元性に移行する過程

還元性移行は埋設工程で存在した空気中の酸素を速やかに消費させることでこの期間が短縮され、それに伴う SCC のリスクも低減させることが出来る。

## (iii) 強アルカリ性環境で還元性が維持される過程

強アルカリ性環境で還元性が維持される工程は、炭素鋼の腐食速度が非常に遅いため廃棄体パッケージの埋設環境の中では、最も安定で、かつ腐食の定量性にも優れた期間と考えられる。しかしながら、アルカリ骨材反応による割れメカニズムとして、当該部が熱力学的に HFeO2の安定域になっており、この HFeO2 化に伴って発生する微量な H に起因する水素脆化(HE)型の割れを起こす可能性もある。

### (iv)酸化性から還元性に移行しながら、中性化が進行する過程

容器に対する環境の改善の観点では、セメントの比率を上げるなどで長期間にわたる高アルカ リ性環境を維持させることで、それに伴う SCC のリスクも低減させることができると考えられ る。

#### (v) すきま腐食が進行する過程

すきま腐食も高アルカリ性環境の維持によりリスクが低減されると考えられる。

#### (vi) 還元性環境で中性化が進行する過程

中性化はパッケージ間充填材に浸潤する地下水の組成、成分の溶脱で生じると考えられる。

これらの環境を適切に再現することで、各環境での SCC の感受性を評価することが出来る。 またその環境に至るまでの時間と発生した SCC による破損までの期間が、廃棄体パッケージに 閉じ込め性が期待される期間よりも十分に長ければ、SCC による破損は問題から除外すること が出来る。

#### (c) 炭素鋼の SCC 生起・進展の下限界条件取得のための試験の例

(i) 材料

母材、溶接金属、熱影響部ごとに SCC 感受性が異なる。多くの場合、母材よりも溶接金属や溶 接熱影響部の SCC 感受性が高い傾向がある。

実際の溶接施工部から採取した試験片による試験・評価されるほかに、試験体ブロック全体に 熱処理を施した後に試験片を機械加工により採取した模擬熱処理材での評価(例えば、ステンレ ス鋼の鋭敏化熱処理試験片)も広く行われている。

#### (ii) 環境

(b) (i) (vi)に示した想定される環境そのもの中に評価対象を設置して SCC 評価試験を行う。た

だし、環境・条件において SCC が発生し難い場合や、SCC 感受性のスクリーニングなどに際して、必要に応じて模擬環境、模擬加速環境での SCC 感受性評価が行われる。

#### (iii) 応力

SCC は「材料」、「環境」、および「応力」の重畳で発生・進展することから、応力下で SCC 感 受性を評価する。ここで応力因子として、主に SCC の発生に対しては力学因子が用いられ、SCC 発生寿命、tsccにおよぼす応力、o依存性関係、および、下限界応力、oth で評価する。一方、SCC の進展性に対しては破壊力学的因子、すなわち応力拡大係数 K 値が用いられ、その下限界値が Kiscc である。

## (iv) 試験法

SCC 発生試験(定荷重試験、定ひずみ曲げ試験)と進展試験(CT 試験、WOL 試験など)に大別される。なお、SSRT(低ひずみ速度引張)試験はSCC 発生試験に分類されるが発生と進展の 双方を評価する試験法である。一方で、SCC の感受性をスクリーニングする方法(SCC 感受性 の有無)と、定量(SCC 生起臨界条件、SCC 生起領域での寿命、各種因子依存性など)する方法 に分類できる。炭素鋼のSCC 感受性の試験および評価法を表 2.1-14 に整理した。

	SCC感受性												
		スクリーニング			定量								
	試験方法	評価方法	備考	試験方法	評価方法	備考							
杂生	U字曲げ試験	割れの有無(O×)	バッチ試験(試験時 間固定、≦500h)	定荷重試験	破断寿命、t <sub>SCC</sub> 下限界応力∶σ <sub>th</sub>	破断まで試験継続、 適宜打ち切り・終了 (≧1,000hを目途)							
光工					t <sub>scc</sub>	SCC発生寿命							
				定いすみ田に試験	$\Delta d / \Delta t$	SCC発生直後の深さ進展							
発生&進展	SSRT試験	SCC破面率など	(試験時間、≦500h)										
准屈	CT試路	K-CGR関係	K∶応力拡大係数	WOI試驗	K. (K)	K <sub>th</sub> ∶SCC進展下限界条件							
進度	OTHIN	N OONENK	CGR:き裂進展速度	WOLLAR.	Tth (TISCC)	(≧1,000hを目途)							

表 2.1-14 炭素鋼の SCC 感受性の試験および評価法

#### (v) 評価法

定荷重試験は発生試験であるが、定荷重試験によって得られる破断寿命は SCC の発生と試験 片破断までの SCC の進展過程を含むが、割れの進展時間は割れの発生までの時間と比較して十 分に短いとみなすことができ、SCC 発生試験と位置付けている。

定ひずみ曲げ試験も同様に SCC の発生試験であるが、試験時間をパラメータとして試験時間、 tー最大き裂深さ、d関係から td関係の t切片を SCC 発生時間、 $t_{scc}$ とする一方、 $t_{scc}$ 以上での  $\Delta d / \Delta t$ 関係を初期の SCC 進展速度として評価される。

破壊力学試験として代表的な CT 試験は、油圧式の定荷重もしくは定変位試験装置に装着して 試験されることが多く、定荷重型で試験した場合、き裂の進展とともに K 値が増加する、いわゆ る K 増加型の試験であり、ボルト荷重が付与される WOL 試験はき裂の進展とともに K 値が減 少する。したがって、CT 試験は 1 本の試験片に対して条件を変えながら長時間の試験を行い、 割れ進展速度(CGR)の K 値依存性を求めることが多い。一方、WOL 試験は、試験装置の拘束 が無い分安価であるから、同時に複数の試験片での試験が行われる。

廃棄体パッケージにおける SCC 感受性の評価に際しては、SCC の生起は不可避であるが、力 学(応力もしくは破壊力学因子)因子のしきい値による実質的な SCC の回避を目指す可能性が ある。したがって、WOL 試験片を用いて加速環境で SCC を生起・進展させたうえで、その進展 性を失う条件を明確化することを積み上げることを視野に入れて、試験・評価する。

### 3) TRU 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価

廃棄体パッケージの閉鎖後の閉じ込め性の評価では、炭素鋼母材の平均腐食深さが 0.3mm、腐 食深さの不均一性を考慮した場合の最大腐食深さを 5.3mm としている。そこで、蓋の接合部が 同様の腐食形態となるのかを確認することを目的とした浸漬試験について検討した。

#### 1 試験方法

TRU 廃棄体パッケージ容器母材の腐食深さの設定根拠となった弱アルカリ性環境での腐食試験(核燃料サイクル開発機構,2003)と同様の試験とし、母材に対して得られた最大腐食深さに対する溶接部の腐食深さを取得する。

試験溶液は上記報告の中で最大不腐食深さがの推定値が最も大きくなった pH=11.0 の溶液組 成である[HCO<sub>3</sub><sup>+</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]=0.1mom/L、[Cl-]=0.56mol/L を Na 塩で調整したものとした。試験温度 は既往の報告と比較するため 80℃とした。

## 2 試験片

腐食試験に供す試験片は、2.1.2(2)で設定した溶接条件で作製した溶接試験体から採取した。 レーザ・アークハイブリッド溶接試験体形状を図 2.1-65 に示す。板厚 60mm の鋼板に V 溝開先 を加工したものに、溶込み深さ 50mm の部分溶込み溶接を行った。また、腐食試験片は図 2.1-66 に示すとおり溶接部断面から採取した。比較のため電子ビームにより溶接線を付与した試験体も 浸漬試験に供した。浸漬試験片の表面は湿式で#800 番まで研磨し、試験片の縁から 5mm の部分 をマスキングし、試験後の形状計測の基準点とした(図 2.1-67、図 2.1-68)。



図 2.1-65 試験体形状(腐食試験用)(レーザ・アークハイブリッド溶接)



[単位:mm] 図 2.1-66 腐食試験片採取(レーザ・アークハイブリッド溶接)



図 2.1-67 レーザ・アークハイブリッド溶接 浸漬試験用試験片外観



図 2.1-68 電子ビーム溶接 浸漬試験用試験片外観

## ③ 浸漬期間の設定、および試験開始

表 2.1-15 に浸漬試験の計画を示す。浸漬期間は最長 300 日間とした。初期の挙動が把握でき るよう、30 日、90 日の短期間の試験も実施する予定である。

次位計較什		浸漬期間(日)									
浴按試験1体	30	90	180	300							
レーザ・アークハイブリッド	5(O)	5(O)	5(O)	5(●)	両面使用						
電子ビーム溶接	5(O)	5(O)	5(O)	5(●)	両面使用						

表 2.1-15 浸漬試験計画

●:2018 年度開始、O:2019 年度実施予定

### ④ 評価方法

所定の浸漬期間経過後、溶液から取り出し、外観観察、脱スケール処理を実施した後、レーザ 三次元計測装置で表面形状を取得する。

### 4) まとめ

TRU 廃棄物パッケージの閉じ込め性評価のため、容器材料である炭素鋼の腐食評価を実施した。定置後の環境で生じる現象について、板厚の設定根拠となる全面腐食/局部腐食挙動の評価、 早期破損の要因となる応力腐食割れ(SCC)を検討対象として抽出した。

TRU 廃棄体パッケージの埋設環境として想定した系における、炭素鋼が取り得る電位-pHの 領域と、炭素鋼が SCC 感受性を有するとされる代表的な環境をそれぞれ整理した。両者は重畳 する領域があることから、TRU 廃棄体パッケージの SCC 生起の可能性は否定できないことが分 かった。SCC の感受性があるとの調査結果を受け、SCC の生起、進展性、き裂の停止を評価する 試験方法を整理した。

容器の板厚の設定根拠となる炭素鋼溶接部の腐食挙動を把握するため、パッケージ間充填材内 のアルカリ環境を想定した溶液での溶接部の浸漬試験に着手した。

### 2.1.4 操業中の落下後の健全性評価

廃棄体パッケージは操業中の安全性確保の観点から、地層処分場の使用環境の中で搬送中に落 下した際にも放射性物質の閉じ込め機能を維持することが求められおり、容器が落下した場合で も、その健全性が確保されている必要がある。本年度は、今後の落下試験における試験条件の設 定に資するため、原子力関連分野における輸送容器や処分容器の落下試験に関する文献を調査す るとともに、落下事象を対象とした予備解析を実施して、容器に対して厳しい落下姿勢を把握す る。

#### (1) 落下試験に関する調査と試験条件の整理

廃棄体パッケージの落下時の健全性評価に向け、類似の評価をした放射性物質貯蔵用遮蔽容器 (以下、容器)の落下解析や、原子力設備への飛来物の衝突解析などの衝撃解析が実施されてい る文献により、解析に使用した材料構成則、破壊の評価手法について調査した。

容器の落下解析についての報告は多数存在する。まず、落下姿勢について注目すると、金属製 直方体容器の落下解析では頂点部からの落下(日本製鋼所,神戸製鋼所,2017)、鉄筋コンクリー ト製容器の落下解析では辺からの落下(多田ほか,2016)がそれぞれ厳しい条件であると報告さ れており、これらは様々な落下姿勢での有限要素解析を繰り返し実施することで条件を決定して いる。金属製円筒容器の落下解析においては、評価手法や評価箇所によって厳しい落下姿勢が異 なると報告されている(Squib et al. 2017)。

次に材料構成則について示す。容器の動的応答を精度よく再現するため、材料構成則にひずみ 速度依存性を導入する例が報告されている。鋼製容器の落下解析においては、ひずみ速度を考慮 した多直線近似の等方硬化則や Johnson-Cook 構成則などが使用されている(日本製鋼所,神戸 製鋼所, 2017; Sobolev, 2016)。また、ここで検討する廃棄体パッケージは内部にモルタルが充填 されており、廃棄体パッケージ全体の動的応答を正しく評価するためにはモルタルについてもひ ずみ速度依存性や破壊挙動を考慮することが望ましい。モルタルそのものを解析対象とした例は 少ないため、ここでは類似の挙動を示すコンクリートの材料モデルについて調査した例を示す。 Chin-Cheng・Tung-Yue はコンクリート容器の落下解析において、材料構成則に疑似テンソルコ ンクリートモデルを採用し、コンクリートの破壊による容器の衝突エネルギー減少を再現してい る (Chin-Cheng, 2009)。また上坂らはコンクリートが充填されたキャスクの落下解析において、 コンクリートの構成則に、土質体降伏曲面のドラッカー・プラガーモデルを採用している(上坂, 2012)。落下解析以外の衝撃解析の例として、原子力発電所への航空機衝突解析では、破壊挙動 だけではなく、ひずみ速度依存性も考慮できるコンクリートの構成則である RHT モデルを採用 している(白井, 2004; 坪田, 2016)。また、コンクリートへの津波衝突解析では同様にひずみ速 度依存性、破壊挙動を考慮できる構成則である K&C コンクリートモデルを採用している (Madusenegume 2012)

## $(Madurapperuma, 2013)_{\circ}$

金属製容器の破壊形態は延性破壊と脆性破壊の両方が想定される。延性破壊の評価手法として、 応力三軸度を考慮して破壊ひずみを算出する方法がある。Nuclear Energy Institute (NEI)では、 一軸の破断伸びから応力三軸度が 2 の場合の破断ひずみを算出し、破壊ひずみとしている

(Nuclear Energy Institute, 2011)。一方、坂本らはこの破壊手法は過度に保守的として、応力 三軸度より算出される限界三軸ひずみを評価に用いている(坂本, 2016)。脆性破壊の評価手法と しては、容器の落下現象を動解析で解き、その後静解析にて溶接部など脆性破壊が予想される箇 所のK値を求める手法がある(日本製鋼所, 神戸製鋼所, 2017)。また、簡便な方法として、同様 に容器の落下現象を動解析で解いた後、その応力状態で破壊が生じる初期き裂長さを計算し、健 全性を評価する手法も用いられている(日本製鋼所, 神戸製鋼所, 2017;伊藤, 1988)。
#### (2) 落下解析による試験条件の検討

#### 1) 予備解析計画

予備解析では、最も質量の大きいドラム缶用の廃棄体パッケージ(図 2.1-1)をモデル化の対象とした。解析対象とする廃棄体パッケージの寸法を図 2.1-69 に示す。容器蓋は平蓋を対象とした。容器には廃棄体が収容されており、空隙にはモルタルが充填されている。

落下解析では、廃棄体パッケージの落下高さを8mと仮定して鉄筋コンクリート製の床面に落 下させる。ここで、落下高さを廃棄体パッケージの最下点から床面までの高さと定義した。廃棄 体パッケージの落下に対して厳しい条件と考えられる二つの落下姿勢について解析を実施した。 落下姿勢の概要を図 2.1-70に示す。廃棄体パッケージの容器蓋の辺からの落下をケース1、廃棄 体パッケージの容器蓋の頂点からの落下をケース2とした。この時、廃棄体パッケージの最下点 と重心位置は、鉛直方向に一直線上に存在するものとした。

落下解析には汎用ソフト LS-DYNA9.3.0 を用いた。廃棄体パッケージおよび床面はソリッド要素で構成した。廃棄体は細部形状を削除した円柱形状とし、容器内はモルタルで完全に充填されているものとした。本年度は予備解析であるため、容器は本体、蓋、溶接部及び未溶着部を一体としてモデル化し、脆性破壊の評価を行った。蓋の溶接部は完全溶込みしているものとしたが、完全溶込み時にも残存する深さ 10 mm の隙間(以下、蓋部隙間)を対象として脆性破壊評価を実施した。

廃棄体について、簡便かつ容器の破壊について厳しい条件となるため、実物と同じ密度を持つ 剛体とした。充填物であるモルタルには、ひずみ速度と破壊を考慮することができる RHT モデ ルを採用した。RHT モデルの主な入力値は、密度、せん断弾性係数、圧縮強さである。容器の材 料である SM490A の構成則は、バイリニア型の等方硬化則とした。また、降伏応力のひずみ速度 依存性を考慮するため、WES の推定式(日本溶接協会, 2018)を使用した。各材料の機械的物性 を表 2.1-16 に示す。廃棄体とモルタル、モルタルと容器、容器と床面はそれぞれ接触を考慮し た。摩擦係数については、複合構造標準示方書(土木学会編, 2009)ではコンクリート - 金属の 摩擦係数は 0.28-0.60 とされているが、影響は少ないものと考えられるため代表的な値としてす べての接触面で摩擦係数を 0.4 と設定した。床板のコンクリートの圧縮強度は、ヤング率が容器 の破壊に厳しい条件となるように 150 MPa とした。



我 2.1 TO 时村OM版MEDIE Q					
	密度	ヤング率	ポアソン比	その他	
	t/mm <sup>3</sup>	GPa	-		
廃棄体	-	-	-	総質量 3.52 t	
モルタル	$2.20 \times 10^{-9}$	17.5	0.2	圧縮強度:35 MPa	
SM490A	$7.85 \times 10^{-9}$	205	0.3	$\sigma_{\rm Y0}(T_0):295~\rm MPa$	
				$\sigma_{T0}(T_0): 490 \text{ MPa}$	
コンクリート	$2.5 \times 10^{-9}$	4.14	0.2		

ま 21-16 材料の機械的性質



(b) 廃棄体パッケージモデル断面

図 2.1-70 廃棄体パッケージ落下解析概要

# 2) 解析結果

ケース1(辺からの落下)において落下後の応力拡大係数が最も大きくなった時刻における応 力拡大係数 Kiの分布を図 2.1-71 に示す。図中の Kim 及び Kib はそれぞれ膜応力と曲げ応力によ り発生する応力拡大係数を表している。横軸の断面番号は、右図に示す蓋部の辺に沿った位置を 表している。応力拡大係数は、蓋の角部から少し離れた位置で最大となり、最大値は107 MPa·m<sup>0.5</sup> であった。

ケース2(頂点からの落下)において、落下後の応力拡大係数が最も大きくなった時刻におけ る応力拡大係数 Kiの分布を図 2.1-72 に示す。ケース1と同様に、蓋の角部では圧縮側の応力拡 大係数となり、角部から少し離れた位置で応力拡大係数が最大となり、最大値は 61.1 MPa·m<sup>0.5</sup> であった。



## 3) 溶接部に要求される破壊靱性評価

予備解析の結果から、溶接部近傍に発生する応力拡大係数は 107 MPa·m<sup>0.5</sup> であるため、8 m からの落下で破壊しないためには 107 MPa·m<sup>0.5</sup> より大きい動的破壊靱性値が求められる。ただし、溶接深さを浅くすると、未溶着部の先端における応力拡大係数の値が大きくなることが予想されるため、溶接深さを変更した場合には、溶接深さの設定に応じた解析が必要となる。

#### 4) 落下試験による廃棄体パッケージの健全性の確認方法

落下後の廃棄体パッケージの健全性の確認のためにはリークテストを実施することで貫通亀裂の有無を確かめる(Nakagami, 2010b)こととなるが、詳細な方法については今後検討を要する。

#### (3) まとめ

廃棄体パッケージと平蓋の溶接部において、完全溶け込み時に残存する深さ 10 mm の隙間を 亀裂としてモデル化し、落下高さ 8 m で発生する応力拡大係数から、溶接部に要求される動的破 壊靭性値を算出した。本検討における予備解析の結果からは、頂点からの落下に比べて辺からの 落下の応力拡大係数が大きくなり、溶接部に求められる動的破壊靭性値は 107 MPa·m<sup>0.5</sup> となっ た。ただし、蓋部の溶接は完全に溶着しているものと仮定したため、溶接深さを変更する場合に 必要な破壊靭性値の検討は今後の課題である。また、落下衝撃による破壊を検討するため、溶接 金属・熱影響部・母材の動的な破壊靱性を取得する必要がある。

#### 2.1.5 まとめと今後の課題

これまでに NUMO 包括的技術報告書レビュー版で示された、操業中の安全性と閉鎖後 300 年 をめやすとして放射性物質の閉じ込め性能が期待できるパッケージ B の工学的成立性について、 廃棄体パッケージの製作性や構造健全性に係る事項を実証的な試験により確認して工学的成立性、 安全性(操業時、閉鎖時)の向上をはかることを目的とし、現状の廃棄体パッケージの設計に関 する課題を踏まえ、かつ、設計における設計要件や評価項目を満たすよう検討項目を設定し検討 を行った。

平成 30 年度は、各検討項目で以下に示す成果が得られた。

- ・廃棄体パッケージの製作手法の検討:廃棄体パッケージの製作技術(溶接技術および内部充 填材の仕様等)を今後統合し、製作工程及び品質管理方法を策定するにあたり、製作工程を 整理し、構成要素間の組立て時の取り合いや溶接による熱が影響する範囲などの製作におけ る留意点や課題を抽出した。今後、実規模廃棄体パッケージを製作するために、容器を構成 要素個別の検討成果を踏まえ、組立て時の取り合い等の懸念事項に関して対策を具体化し、 詳細な廃棄体パッケージの仕様や工程を具体化していく必要がある。
- ・溶接手法の検討(胴体と蓋の接合):各廃棄体グループに応じた溶接による接合方法の整備を 行うにあたり、机上選定により既往の溶接方法の比較整理表を作成した。TIG、MAG、EBW については、高レベル放射性廃棄物の処分容器である炭素鋼オーバーパックの製作試験で実 績があるため、入熱量が少ないレーザ・アークハイブリッド溶接の予備試験により適用性を 確認し、また、懸念される容器内部の温度上昇を予備的な熱伝導解析や予備試験での温度測 定により今後の検討に有益な情報を得た。今後、低入熱な溶接の条件の最適化、実規模での 溶接方法、SCCの調査結果も踏まえ後熱処理の条件等を検討する必要がある。非破壊検査に よる品質管理手法についての検討も必要である。
- ・内部充填材の仕様の検討:放射線分解による水素ガス発生抑制可能な内部充填材の候補となる材料を提示するにあたり、机上にてセメント系材料における適用性、水素ガスの発生挙動に関する文献調査及び試験、乾燥による抑制対策について検討を行い、コンクリートの適用性があること、事前の乾燥により水素ガスの発生が抑制できる見込みがあることを確認した。
   今後、施工性など具体的な適用方法を検討すると共に、平成 30 年度に得られた水素ガス発生に関する知見当を元に、抑制対策について手法を絞り込み検討を進める必要がある。
- ・閉鎖後の健全性評価手法の検討:閉鎖後の閉じ込め性能を期待する期間(300年をめやすとする)の健全性評価手法を構築するにあたり、健全性評価手法案を策定し、蓋部の溶接深さについて構造健全性の観点から解析により検討し、溶接深さの設定に有益な知見を得た。今後、健全性評価手法の高度化を行い、健全性を担保する容器の機能に係る技術要件として提供する。
- ・腐食評価手法の検討:応力腐食割れ(SCC)等の発生要因である溶接残留応力について、工 学的対策である後熱処理による応力の低減目標値を見積もるために、環境や廃棄体パッケー ジの条件を踏まえて既往の文献による知見を元にSCCの生起を検討した。その結果、SCC が生起する可能性は否定できないことがわかり、SCC抑制のための試験について検討、提示 した。加えて、容器の板厚に付与する腐食代の算出に必要な母材に対応する溶接部のデータ を腐食試験で取得する試験を開始した。今後は、SCCに関する検討成果を元に溶接手法や後 熱処理について検討を進めると共に、腐食試験を継続してデータを取得する必要がある。
- ・操業中の落下後の健全性評価:落下試験により操業中の容器の健全性を確認するための、試験条件及び健全性の判断指標の事例調査、落下解析による落下姿勢等に関する情報を得た。 今後これらの知見を元に、試験計画を進める必要がある。

以上の検討より、個別の検討項目課題に加え、構成部材間の取り合い、溶接の熱によるパッケ ージ内部への影響、SCCの起因と後熱処理の条件及び溶接深さの設定等の複数の検討項目に跨る 課題も抽出し一部については検討を進めた。これらの課題は連携をとり検討すると共に、廃棄体 パッケージに関する技術を地層処分のサイト条件や人工バリアの設計に柔軟に対応できるよう絞 り込まず幅広く蓄積すること、加えて、実施主体である NUMO との連携を図りニーズ等を適宜 反映してすることも考慮し、今後の地層処分事業に有益な成果が得られるように進める必要があ る。

## 参考文献

- A.V. Sobolev, and M.V. Radchenko, Use of Johnson–Cook plasticity model for numerical simulations of the SNF shipp.ing cask drop tests, Nuclear Energy and Technology, 2, pp. 272–276, 2016.
- Chin-Cheng Huang and Tung-Yueh Wu, A study on dynamic impact of vertical concrete cask tip-over using explicit finite element analysis procedures, Annals of Nuclear Energy, 36, pp. 213–221, 2009.
- 土木学会編, 複合構造標準示方書, 丸善株式会社, 2009.
- 土木学会、コンクリート標準示方書 [2012 年制定], 2012.
- 土木学会,施工性能にもとづくコンクリートの配合設計・施工指針,2016.
- 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分技術検討書-第 2 次 TRU 廃棄物 処分研究開発取りまとめ-, 2005.
- 伊藤千浩, 電力中央研究所報告書 鋼製キャスクの落下衝撃に対する健全性評価, 1998.
- 核燃料サイクル開発機構,弱アルカリ性およびアルカリ性環境における炭素鋼オーバーパックの 局部腐食進展挙動, JNC-TN8400-2003-016, 2003.
- 釜谷昌幸,北條智博,望月正人,中性子照射を受けた原子炉容器炉内構造物の構造健全性(ステンレス鋼構造物の冷間加工による破壊強度変化),日本機械学会論文集,Vol. 80, SMM0252, 2014.
- 原子力発電環境整備機構,包括的技術報告:わが国における安全な地層処分の実現-適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築-(レビュー版),NUMO-TR-18-03, 2018.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成17年度地層処分技術調査等バリア機能総合調査報告書-人工バリア特性体系化調査-,2006.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成21年度地層処分技術調査等委託費 高レベル放射 性廃棄物処分関連 処分システム工学要素技術高度化開発 報告書(第2分冊)-人工バリア 品質評価技術の開発-(1/2),2010.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成22年度地層処分技術調査等委託費 高レベル放射 性廃棄物処分関連 処分システム工学要素技術高度化開発 報告書(第1分冊)-遠隔操作技 術高度化開発-,2011.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成23年度地層処分技術調査等事業(高レベル放射性 廃棄物処分関連:処分システム工学要素技術高度化開発)報告書(第1分冊)-遠隔操作技術 高度化開発-,2012.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成24年度地層処分技術調査等事業(高レベル放射性 廃棄物処分関連:処分システム工学要素技術高度化開発)5ヵ年とりまとめ報告書,2013.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関す る技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発-平成 25 年度~29 年度取りまとめ報 告書-, 2018.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関す る技術開発事業 処分システム工学確証技術開発 平成 25 年度~平成 29 年度取りまとめ報 告書, 第4章人工バリア品質/健全性評価手法の構築-オーバーパック, 2018.
- 廣畑 幹人,須崎 雅人,猪瀬 幸太郎, 松本 直幸,阿部 大輔,レーザ・アークハイブリッド溶接の低温 割れ発生に関する力学的検討, 溶接学会論文集, 第35巻 第4号, pp.160-170, 2017.
- 腐食防食協会編,材料環境学入門,丸善,1993.

井上博之, 埋設パイプライン鋼のニア・ニュートラル pH SCC(NNpHSCC), 材料, 2015.

加藤 淳,中西智明,阪下真司,中山武典,加藤 修,和田隆太郎,建石 剛,藤原和雄,宮内善浩,熊野裕 美子,三本木 満,アルカリ・還元性の模擬地下水環境下における炭素鋼の腐食挙動,材料と環境,

56, p.197-207, 2007.

小林英男編,構造健全性ハンドブック,共立出版,2005.

共同作業チーム(電気事業連合会,核燃料サイクル開発機構),TRU 廃棄物処分概念検討書,2000.

- M.A.K.M. Madurapperuma and A.C. Wijeyewickrema, Response of reinforced concrete columns impacted by tsunami dispersed 200 and 400 shipping containers, Engineering Structures, 56, pp. 1631–1644, 2013.
- Nakagami M., Komatsuki S., Fujisawa K., Nishio T., Quercetti T., Musolff A. and Müller K., Safety assessment of disposal container for high activity low level waste, Proceedings of the ASME 2010 13th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, Tsukuba, Japan, 3-7 October 2010, ASME, pp.237-246, 2010a.
- Nakagami M., and Komatsuki S., Disposal Container Safety Assessment -The Comprehensive Performance Evaluation of a 'Yoyushindo Disposal' Waste Container by Drop Test – 10087, WM2010 Conference, 2010b.
- Nakayama G., Proc. of Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX, Vol. 932, Paper No.105, MRS, 2005.
- 中山元、明石正恒、アルカリ自然水-ベントナイト系における炭素鋼の局部腐食生起臨界条件の検 討,材料と環境,49, pp.222-227,2000.
- 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、平成 28 年度地層処分技術調査等事業処分システム 評価確証技術開発 報告書, 2017.
- 日本建築学会、コンクリートの調合設計指針・同解説、2015.
- 日本機械学会, 発電用原子力設備規格溶接規格, JSME S NB1-2015, 2015.
- 日本機械学会, 発電用原子力設備規格維持規格, JSME S NA1-2016, 2016.
- 日本機械学会,発電用原子力設備規格 設計・建設規格 事例規格 弾塑性有限要素解析を用い たクラス1容器に対する強度評価の代替規定,JSME S NA-CC-005, 2008.
- 日本製鋼所, 神戸製鋼所, 平成28年度管理型処分技術調查等事業原子力発電所等金属廃棄物利用 技術開発報告書, 2017.
- 日本溶接協会, 高張力鋼溶接の実際, 1984.
- 日本溶接協会,余裕深度処分用処分容器溶接規格,WES7901,2011.
- 日本溶接協会,動的繰り返し大変形を受ける溶接鋼構造物のぜい性破壊性能評価方法,WES 2808,2018.
- Nuclear Energy Institute (NEI), Methodology for Performing Aircraft Impact Assessments for New Plant Design, NEI 07-13 (Rev.8P), 2011.
- 坂本裕子,白井孝治,宇田川敏子,近藤俊介,竜巻飛来物と鋼板の衝突挙動に対するひずみ制限 による破壊基準の適用性,構造工学論文集, Vol.62A, 2016.
- 白井孝治,影山典広,片山雅英,伊藤雅晴編,航空機衝突に対する鉄筋コンクリート構造物の衝撃応答解析,構造物の衝撃問題に関するシンポジウム論文集,2004.
- Squib, D. K. Sahoo, P. Srivastava, A. K. Kohli and G. Ganesh, Performance of BLC-200 cask under 9m drop test, Procedia Engineering, 173, pp. 455-462, 2017.
- 椙山正孝, 金属材料の高温酸化とその対策, 金属表面材料, Vol.10, No.9, pp. 323-328, 1959.
- 多田克彦, 河野克哉, 東洋 輔, 小室雅人, 栗橋祐介, 川瀬良司, 放射性廃棄物を保管対象とした 鉄筋コンクリート製容器の落下抵抗性, 構造工学論文集, Vol.62A, pp.1290-1299, 2016.
- 地層処分研究開発調整会議,地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~平成 34 年度), 2018.

- 坪田張二, 航空機衝突に対する原子力発電施設の耐衝撃設計, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 2016.
- 上坂貴洋,小澤政千代,松本潤子,遠藤誠之,木下淳一,鈴木 武,鈴木久雄,森下 悟,坂本 裕, 蓋式しゃへい容器の健全性評価, JAEA-Technology 2012-015, 2012.
- 山崎洋輔,阿部洋平,日置幸男,中谷光良,北川彰一,中田一博,溶接化学会論文集,第32巻第2号 pp.114-121,2014.

Yamashita M., Nagano H., Corrosion Engneering' 96, p.69 [in Japanese], Japan Society of Corrosion Engineering, 1996.

溶接学会編,溶接・接合技術,産報出版,2007.

#### 2.2 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

#### 2.2.1 背景

核燃料再処理施設の燃料溶解工程等で発生するオフガス中のI-129を含むヨウ素は、ヨウ素フ ィルター(銀吸着材:AgA)に吸着・除去される。銀吸着材は、アルミナを担体として硝酸銀が 添着されたものであり、主にAgNO3+I→AgI+NO3の反応でヨウ素を吸着させる。TRU 廃棄物の 処分対策や技術的検討については、第2次TRUレポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開 発機構,2005)において技術的検討が公開されている。同レポートでは、使用済みのヨウ素フィ ルター(廃銀吸着材)は、TRU 廃棄物のグループ1として区分され、セメント混練固化し地層処 分することが提案されているが、後述するように代替固化技術の必要性も併せて提案されている。

上述の第2次TRUレポートにおいては、TRU廃棄物の地層処分の安全評価が行われ、グルー プ1の廃銀吸着材に含有されるI-129が被ばく線量評価上の重要核種であると示されている(図 2.2-1)。これは、地下水中で陰イオン形態となるため、バリア材への吸着性が低いことから移行 しやすいこと、セメント混練固化体にはバリア性能を期待しておらず、瞬時放出と仮定されてい ることに起因している。特に、第2次TRUレポートでは、レファレンスの地質環境条件におい て最大被ばく線量は 10 µSv/y 以下と評価されているが、レファレンスの地質環境よりも水理物 質移行の観点から良好とされない条件においては、より大きな被ばく線量となる可能性が指摘さ れている。したがって、ソースタームの観点から、被ばく線量を低減させるためには、I-129の放 出を制限する必要がある。しかしながら、I-129の半減期が極めて長いことから、図 2.2-2 に概 略図を示すように廃棄体容器等の人工バリアへの完全閉じ込めによる放射能減衰に期待すること は困難であるため、I-129 による被ばく線量の低減対策としては、固化体からのヨウ素の放出を 長期的に抑制可能なヨウ素固定化技術を開発することで被ばく線量ピークの低減を図ることが効 果的である。

一方、諸外国において、使用済燃料の直接処分を予定している国では I-129 を特別に含有する 廃棄物(廃銀吸着材のようなヨウ素フィルター等)は発生しない。また、使用済燃料の再処理を 行っている国では、環境面への配慮を考えると将来的に回収される可能性も否定できないものの、 現状では主に I-129 の海洋放出を行っており積極的な回収や処理は行われていない。一部、フラ ンスでのヨウ素回収等の検討例はあるが効果は示されていない。したがって、ヨウ素固定化技術 について諸外国からの技術導入はほとんど期待できないのが現状である。

以上のように、I-129の影響低減のための代替技術の開発は我が国において重要な課題であり、 第2次TRUレポートや「TRU廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体基本計画」(資源エ ネルギー庁・日本原子力研究開発機構,2009)、さらに、「地層処分低レベル放射性廃棄物に関わ る処分の技術と安全性」(原子力発電環境整備機構,2011)に示されるように、I-129に対して十 分な安全性を確保するための高度化対策(代替技術)として、ヨウ素放出を抑制する固化体の開 発が期待されている。また近年は、諸外国でもヨウ素回収や閉じ込め技術への関心が高まりつつ あり、基礎的な研究の報告が年々増加傾向にある。(Riley et al., 2016; Matyas et al., 2016)





# 図 2.2-1 第2次TRUレポート(電気事業連合 会・核燃料サイクル開発機構,2005)におけ る被ばく評価結果

図 2.2-2 ヨウ素固定化技術による I-129 被ばく線量低減概略図

本技術開発では、現段階で処分サイトが特定されていないことを考慮し、より幅広い地質環境 においても安全性を見通すことができるヨウ素固定化の代替技術として、I-129の被ばく線量の 低減、固化体からの長期的なヨウ素放出挙動評価の信頼性、及びヨウ素固定化処理プロセスの成 立性やコスト等の観点から、ヨウ素固定化技術を開発することを目的としている。目標とするヨ ウ素放出抑制能について検討を行うため、固化体からのヨウ素放出期間をパラメータとした核種 移行/被ばく線量の感度解析を行った結果を図 2.2-3に示す。この解析結果から、地下水流速が 速い条件でも固化体からのヨウ素放出期間が 10万年以上であれば最大被ばく線量を 10 µSv/y よ りも 1 桁低減できることがわかる。したがって、処分場設計等における安全裕度確保の観点(10 µSv/y よりも約1桁低減)から、本技術調査におけるヨウ素放出抑制能の目標値をヨウ素放出期間 10万年以上に設定した。ただし、処分施設の設計や安全評価に柔軟に対応するため、ヨウ素放出 抑制能は必ずしも 10万年以上が必要というわけではなく、10万年以下であったとしても安全機 能として必要かつ有益な技術として認められる可能性がある。

また、ヨウ素処理プロセスにおけるヨウ素回収率は、未回収のヨウ素すなわち2次廃棄物によ る被ばく量についても考慮する必要がある。被ばく線量を1桁程度低減させる観点から、2次廃 棄物中のI-129インベントリを1桁以上減少させることが必要になるが、工学的なゆう度も考慮 し、ヨウ素の回収率の目標値を95%以上とすることが合理的と考えられる。



図 2.2-3 I-129 の最大被ばく線量と浸出期間の関係

代替固化体としてこれまで提案されている固化技術は、アルミナ HIP 固化体及び BPI ガラス 固化体である(Idemitsu and Sakuragi, 2015; 原環センター, 2018)。アルミナ HIP 固化体は、 アルミナマトリクスにヨウ素 (AgI) を閉じ込める技術であり、廃銀吸着材を直接熱間等方圧加圧

(Hot Isostatic Pressing:以下、「HIP」という)処理するため、処理プロセスは比較的簡易であ り、マトリクスの頑健性により固化体性能の処分環境に対する汎用性が高い。BPI ガラス固化体 は、ヨウ素を鉛とホウ素を主成分とする低温溶融ガラスに均質に固化する。ガラス溶解モデルが 提案されており、HLW ガラスの性能評価研究の一部について応用が期待されている。

代替技術の実用化に対しては、現段階で処分サイトが特定されていないことを考慮し、より幅 広い地質環境においても安全性を見通すことができるヨウ素固定化として、I-129の被ばく線量 の低減、固化体からの長期的なヨウ素放出挙動評価の信頼性、さらに、ヨウ素固定化処理プロセ スの成立性やコスト等の観点から、ヨウ素固定化技術を開発することが必要であり、これまでに 基礎的な評価を行っている(原環センター, 2018)。本技術開発では、そのうち、I-129の被ばく 線量の低減のための固化体からのヨウ素放出挙動として、ヨウ素固定化原理や固化体の物理化学 的特性に応じたヨウ素放出モデルについて検討を行うことを目的とし、特に、多様な処分環境に 対する適用性の判断に資する知見に注力した技術開発を継続している。

### (1) 緒言

HIP 処理によって作製する固化体のうち、ヨウ素を固定するマトリクス材としてアルミナを利 用するものをアルミナ HIP 固化体と称する。このアルミナ HIP 固化体では、活性アルミナに銀 が添着された廃銀吸着材にアルミナを加えることで HIP 処理を行い、幅広い環境に対して化学的 に安定なα-アルミナのマトリクスによりヨウ素を物理的に閉じ込めるものであるため、地層処 分後においても長期に健全性を保つことが期待できる。長期にわたるヨウ素閉じ込め性を確保す るには、物理的に閉じ込め性の優れた固化体を作製する必要がある。さらに、2.2.1 で述べたよう に、この固化技術を実用的な技術とするためにはヨウ素放出モデルの構築が必要であるが、その ためには、ヨウ素の閉じ込め機構及び放出機構を理解することが求められる。そこで、長期にわ たりヨウ素を保持することが可能と考えられる緻密なマトリクスを持つ固化体の作製とその評価、 作製したアルミナ HIP 固化体からのヨウ素放出挙動を把握するための研究をこれまで実施して きた。特に、ヨウ素放出挙動においては3つの素過程である固化体マトリクスの溶解、ヨウ化銀 (AgI)の溶解、マトリクス空隙中の拡散が関与していると想定され、これらの反応機構や反応速 度の取得を行ってきた。それらの検討結果を整理するなかで、各素過程とともに、アルミナマト リクスの結晶粒界を通じたヨウ素放出が最も重要なプロセスであることがわかってきている(原 環センター,2018)。本年度は、これまでに開始・継続している浸漬試験を継続し、硫化水素イオ ン濃度の影響などに関する固化体からのヨウ素溶出のデータを取得する。

### (2) アルミナ HIP 固化技術の概要

I-129 は使用済燃料の再処理工場のオフガスから銀吸着材により回収される。現在、銀吸着材 はアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を担体として硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)が担持されたものであり、ヨウ素は主にヨウ 化銀(AgI)の形で吸着回収される。図 2.2-4 にアルミナ HIP 固化体の作製フローを示す。固化 体の作製は、加熱処理工程、カプセルへの充填・密封工程、HIP 処理工程の3つの工程からなる シンプルなプロセスである。その特徴は以下の通りである。

- 高いヨウ素回収率:ヨウ素脱離・回収工程を経ずに廃銀吸着材をそのまま処理するため、 ヨウ素回収率はほぼ100%となる。
- 高い体積減容化: HIP 処理によって廃銀吸着材は圧縮・緻密化されるため、大きな体積 減容化率(約65%)が得られる。また、任意の量のアルミナを添加できるため、固化体 性能との関連性から減容率を設定できる。
- 二次廃棄物低減:加熱工程での揮発ヨウ素は再び銀吸着材で回収し、プロセスのハンド リング工程でロスする微粉等を再回収する。これらの量は非常に少なく、また、同じプ ロセスにフィードバックできるため二次廃棄物をほとんど発生させない。



図 2.2-4 アルミナ HIP 固化体作製フロー

HIP 処理の条件として温度、圧力および処理時間の影響を検討し、高温・高圧ほど緻密になる ことが明らかになっている。処理装置の性能上限も鑑み 1200℃、175MPa および 3 時間で行っ てきた。また、廃銀吸着材の残留水分量が緻密化に影響することから、水分量と空隙率の関係に ついて評価した結果、脱気時の到達圧力を 5×10<sup>-4</sup> torr (7×10<sup>-2</sup>Pa)以下に低減することで水分 量が減少し、固化体の空隙率を小さくすることが可能となることがわかった(図 2.2-5)。



図 2.2-5 水分量と空隙率の関係(圧力 175 MPa、処理時間 3 時間)

アルミナ HIP 固化体を構成する成分は、マトリクスのアルミナ(コランダム)とヨウ化銀(AgI) である。温度一定の条件では、アルミナの溶解は pH に依存し、AgI の溶解は酸化還元電位およ びーII 価の硫黄濃度(HS)に依存するため、浸漬試験は地下環境を模擬した低酸素グローブボ ックス中で行い、主に pH と硫黄濃度をパラメータとして実施している。図 2.2-6 に、初期硫黄 (HS)濃度が  $3 \times 10^3$  mol·dm<sup>-3</sup>で、pH が 8 と 12.5 と異なる系の浸漬試験結果を比較したものを 示す。HS 濃度が高いため、試薬の AgI において低 pH でも高 pH でも反応式 AgI + 1/2 HS<sup>-</sup> → 1/2 Ag<sub>2</sub>S + I<sup>-</sup> + 1/2 H<sup>+</sup>に従って HS 濃度に応じてほぼ定量的に溶解する。しかし、アルミナ HIP 固化体からのヨウ素放出速度は pH により異なり、pH8 は pH12.5 に比べてヨウ素の放出が非常 に遅くなった(初期 100 日までは開気孔中の AgI 溶解が影響しており違いが現れない)。これは、 pH12.5 に比べ pH8 ではアルミナマトリクスが溶け難いことに対応しており、AgI がアルミナマ トリクスに取り囲まれて、マトリクス溶解が AgI 溶解とヨウ素の放出をある程度抑制しているこ とを示唆している。



図 2.2-6 pH に対する固化体からのアルミウムとヨウ素の放出挙動の比較(高硫黄濃度条件)

アルミナ HIP 固化体は、銀吸着材の担体に由来するアルミナおよびヨウ化銀(AgI)の形で固 定化されたヨウ素から成り、構造上空隙が存在する。廃銀吸着材(模擬廃銀吸着材)には結晶構 造の異なるアルミナも含まれているが、HIP 工程を経ることによってほぼα-アルミナとなる。ま た、ヨウ素は当初 AgI やヨウ素酸銀(AgIO<sub>3</sub>)等の形で存在しているが、HIP 前の加熱処理工程 によって AgI に単純化されている。図 2.2-7 に、固化体中の破断面の SEM 像とそれを元に模式 化した図を示す。アルミナ HIP 固化体では、このようにヨウ素が保持されていると考えられる。 アルミナ HIP 固化体からのヨウ素放出は、マトリクス粒間の溶解に伴い生成した隙間に溶液が浸 入して、AgI が溶解することで起こる。さらに AgI が Ag<sub>2</sub>S に変化する体積収縮によって空隙が 生じ、それらが連結して固化体へ溶液の浸入が進むと考えられる。したがって、アルミナマトリ クスの結晶粒界を通じたヨウ素放出が最も重要なプロセスであると考えられる(原環センター, 2018)。



図 2.2-7 アルミナ HIP 固化体中の内部構造模式図

## (3) アルミナ HIP 固化体からのヨウ素溶出試験

## 1) 試験条件

アルミナ HIP 固化体の地下水環境への適用性を確認するため、種々の条件下で実施した固化体の浸漬によって得られた浸漬液の分析を実施した。本年度に対象とする浸漬試験は、表 2.2-1 に示す各条件(①~⑧)である。

	1	2	3	(4)	5	6	$\overline{O}$	8
日的八粁	アルミナ固化体	アルミナ固化体	アルミナ固化体	低HS、処分環	低HS、処分環	低HS、処分環	低HS、処分環	乙四曲
日町万規	適用範囲確認	適用範囲確認	適用範囲確認	境影響	境影響	境影響	境影響	ての他
山八海	低HSデータの	Ca添加効果の確	高硫黄濃度の限					未粉砕固化体と
小'万'我	取得	認	界確認					アルミナ混合
試験番号	15-1	15-2	12-3b	10-1	12-1	12-2	12-4	11-1
固化体	90%アルミナ混 合固化体	90%アルミナ混 合固化体	90%アルミナ混 合固化体	50%アルミナ混 合固化体	90%アルミナ混 合固化体	90%アルミナ混 合固化体	90%アルミナ混 合固化体	未粉砕廃銀吸着 材+90%アルミ ナ
液性	pH12.5, [HS]=3E-4M	pH12.5, [HS]=3E-3M , CaCl2添加	pH12.5(Ca(OH) 2),[HS]=3E-2M	純水	純水	降水系地下水	ベントナイト平 衡水	pH12.5, [HS]=3E-3M

表 2.2-1 分析対象とする浸漬液を採取した試験体の浸漬条件

## 2) 分析の方法

浸漬試験体から一定量(0.005 dm<sup>3</sup>)の溶液をサンプリングし、その溶液中のヨウ素及び Al 濃度を ICP-MS によって分析する。分析に際しては、検出下限値が 0.001ppm となるよう、分析液を調整することとした。試験体⑦の浸漬液については、サンプリングした浸漬液が沈殿物を含む可能性があることから、分析前に遠心分離によって固相を除去した。

## ヨウ素の分析

表 2.2-2 に示す条件で分析した。JIS K 0102 36.1 a) 6)に準拠して、1000ppm の標準液を作製 し、これを希釈して検量線用標準液を作製した。測定後に 2ppb に調整した標準液濃度を測定し、 確認を行った。

測定装置	アジレンナ・テクノロシーイン製 ICP-MS 7500cx
希釈溶液液性	0.02%チオ硫酸ナトリウム
検量線範囲	0~50ppb
試料希釈倍率	20~2000 倍
標準添加確認	2ppb

表 2.2-2 ヨウ素の分析条件

## ② アルミニウムの分析

表 2.2-3に示す条件で分析した。関東化学(株)社製Al標準溶液を使用して、標準液を作製した。 測定後に 2ppb に調整した標準液濃度を測定し、確認を行った。

12 2.2-5 770 -	
測定装置	アシ゛レント・テクノロシ゛ー社製 ICP-MS 7900
希釈溶液液性	2%硝酸
検量線範囲	0~5ppb、0~100ppb
試料希釈倍率	50 倍
標準添加確認	2ppb

表 2.2-3 アルミニウムの分析条件

## 3) 試料の採取

N<sub>2</sub>雰囲気のグローブボックス内の浸漬試料の酸化還元電位とpHを測定した後、溶液0.005dm<sup>3</sup> を 0.45µm シリンジフィルターを使用して、キャップ付きサンプル瓶に採取した。ただし、試験 番号 12-4(後述)の試料は上澄み液を遠沈管に採取し、遠心分離(1800rpm、10分間)を行い、 上澄み液を各希釈溶液で調整後に 0.20µm シリンジフィルターでろ過した。

## 4) 分析結果

アルミニウムおよびヨウ素の濃度から規格化浸出量(Normalized elemental mass Loss: NL) を以下の式から求めた。

$$NL = (C/f) / (S/V)$$
 (2.2-1)

ここで、C は溶液中の対象元素の濃度、f は固化体中の対象元素の含有率、S は固化体表面積、V は溶液体積である。結果を図 2.2-8 に示す。アルミニウムのデータで図にプロットがないものについては、検出下限以下であったことを示す。規格化浸出量はいずれの条件においてもヨウ素が アルミニウムに比べて数桁程度大きい。これは、これまでに得られているデータと整合的であり、固化体中のヨウ素が選択的に溶解・溶出することを示している。ただし、試験番号 12-4 については、アルミニウムの NL が比較的大きいが、これはベントナイト平衡水に含まれていたアルミニウムと溶出量を区別できていないものと考えられる。また、溶液中の硫化水素イオン(HS)の濃度が増加すると、ヨウ素の溶出量が明確に増加する。これは、硫化水素イオンによって固化体に含まれるヨウ化銀が硫化銀となり、溶解したヨウ素が放出されるためと考えられる。硫化水素イオンの含まれていない純水や降水系地下水、ベントナイト平衡水では、ヨウ素の溶出量は極めて小さい。



図 2.2-8 アルミナ HIP 固化体からのアルミニウムおよびヨウ素の規格化浸出量(NL)

## 2.2.3 BPI ガラス固化技術

## (1) 緒言

BPI ガラス固化技術は、再処理工場から発生する廃銀吸着材から水素を使用してヨウ素を乾式 脱離した後、無機イオン交換体 BiPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (BPN)を使用して BiPbO<sub>2</sub>I (BPI) に転換し、これ を PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO ガラスフリットと混合させ、低温にてガラス溶融固化する固定化技術である。 本技術の特徴は、ガラス溶融温度が 540℃と比較的低温であることから、溶融中のヨウ素の揮発 率が低く、固化ガラスの均質性が期待できることがあげられる (原環センター, 2013; 原環センター, 2015; Mukunoki and Chiba, 2007)。BPI ガラス固化体の長期性能に関わるヨウ素放出機構 については、ヨウ素をガラス中に均一に分散することにより、ヨウ素の溶出を高レベル放射性廃 棄物ガラス固化体と同様にガラスマトリクス溶解で制限できると考えられる。そのため、BPI ガ ラス固化体の化学構造に関する分析と微視的構造を検討することで、ガラスの溶解に関する基礎 的な知見を得ることが重要となる。また、ヨウ素放出機構の詳細な理解のため、実際の処分環境 を想定した多様な条件下における浸漬試験等により、BPI ガラスの溶解とヨウ素やガラス成分の 放出挙動を把握することで、長期的なヨウ素放出メカニズムを理解することが技術開発として重 要な課題である。

#### (2) BPI ガラス固化技術の概要

BPI ガラス固化技術は、還元剤として水素を使用して廃銀吸着材からヨウ素を脱離し、これを 独立行政法人 物質・材料研究機構が開発した無機イオン交換体 BiPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (Kodama et al., 1997; Kabay and Kodama, 2001) (以下、「BPN」という)に吸着させた後、ガラスフリットと 混合して低温ガラス固化(溶融温度:540°C) する技術である。BPI ガラス固化プロセスの概要 は、図 2.2-9 に示すとおりである。



図 2.2-9 BPI ガラス固化プロセス技術の概要

BPN は市販の試薬を使用して比較的容易に合成(圧力容器を使用して 380℃、10h で合成可能)できる陰イオン交換体であり、反応式(2.2-2)で示される。また、BPN を NaI 溶液に添加し、 pH 調整して 90℃で 24h 加熱すれば、BiPbO<sub>2</sub>I (BPI) が反応式(2.2-3)のように合成できる。

 $Bi_2O_3 + PbO + Bi (NO_3)_3 \cdot 5H_2O \rightarrow 3BiPbO_2NO_3 \cdot 5H_2O$  (2.2-2)

 $BiPbO_2NO_3 + I^- \rightarrow BiPbO_2I + NO_3^- \qquad (2.2-3)$ 

BPIの結晶構造は図 2.2-10 に示すとおりであり、天然鉱物 Perite(BiPbO<sub>2</sub>Cl)等と結晶構造 が類似しており、化学的に安定している。



図 2.2-10 BiPbO2l (BPI)の結晶構造

上記反応原理に基づき、水素等の還元剤を用いて廃銀吸着材からヨウ素を溶離し、この溶離さ れたヨウ素ガスをアルカリ溶液中の BPN に吸着させて、BPI の形態で回収する。得られた BPI を固定化する方法としては、I-129 を固化体のマトリクス中に均一分散させるために、融点が低 い鉛ガラス固化を採用する。BPIを固定するマトリクス材としてのガラスフリットは、浸出性及 び製作性を総合的に判断し、PbO-B2O3-ZnO系ガラスの鉛含有率が65mol%のガラスフリットを 採用することとし、ヨウ素含有率は2wt%に決定した。ガラスフリット及びBPI ガラス固化体の 組成は、表 2.2-4 (図 2.2-11 における赤ポイントに相当)及び表 2.2-5 に示すとおりである。



図 2.2-11 対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成

表之	2.2-4 カラス:	フリットの化字	祖反
組成	PbO	$B_2O_3$	ZnO
mol%	65	30	5

表 2.2-5	BP	ガラ	ス固住	化体の	化学組成	t
---------	----	----	-----	-----	------	---

				••••••		
組成	Ι	В	Pb	Zn	Bi	0
mol%	1.0	19.8	22.1	1.6	1.0	54.5

BPI ガラス固化体の基本仕様及び物理学的特性を表 2.2-6、図 2.2-12 及び表 2.2-7 に示す。廃 棄体容器は、ガラス固化体の製作性及び廃棄体のハンドリングの観点から、高レベルガラス固化 体やハル・エンドピースと同じキャニスタを使用する想定であり、廃棄体数は390体となる。

また、BPI ガラス固化体は弱アルカリ雰囲気で固化体の閉じ込め性がより一層発揮されること 及び人工バリア材であるベントナイト系材料の長期健全性維持の観点から、人工バリアとしてセ メント系材料は使用しないこととし、ベントナイト系材料のみを使用した比較的小断面の坑道に 定置することを想定している。

項目	仕 様
固化体内容積	$150~\mathrm{L}$
BPI ガラス固化体密度	6.8 kg/L
BPI ガラス固化体重量	1,000 kg
I-129 含有量	20 kg (2 wt%)
キャニスタ容器重量	110 kg
廃棄体重量	1,100 kg
廃棄体総本数	390 体

表 2.2-6 BPI ガラス固化体の仕様及び数量

\*1 ヨウ素量=I-129 放射能量(5.1×10<sup>13</sup> Bq)×比放射能(1.53×10<sup>7</sup> g/Bq)



表	2.2-7	BPI ガラス固化体の物理・	·化学的特性
---	-------	----------------	--------

項目	単位	物性值	分析方法
均一性		均一	EPMA 分析
圧縮強度	MPa	40.8以上	小型物性試驗機、EZ-graph(島津製作所製)
熱伝導率	W/m/K	0.46	レーザーフラッシュ法
熱膨張係数	10 <sup>-7</sup> /°C	122	押し棒式変位検出法
融点	°C	520	熱重量示差熱分析(TG-DTA)
ガラス転移温度	°C	300	熱重量示差熱分析(TG-DTA)

BPI ガラス固化体の長期性能に関わるヨウ素放出機構については、ヨウ素をガラス中に均一に 分散することにより、ヨウ素の溶出を高レベルガラス固化体と同様にガラスマトリクス溶解で制 限できる可能性がある。そのため、BPI ガラス固化体の化学構造に関する分析と微視的構造を検 討することで、ガラスの溶解に関する基礎的な知見を得る必要がある。

また、ヨウ素浸出機構の詳細な理解のため、実際の処分環境を想定した多様な条件下における 浸漬試験等により、BPI ガラスの溶解とヨウ素やガラス成分の放出挙動を把握することで、長期 的なヨウ素放出メカニズムを理解する必要がある。BPI ガラス固化体の長期性能評価のためのヨ ウ素放出モデルへのアプローチ方法を図 2.2-13 に示す。



図 2.2-13 ヨウ素放出挙動評価のアプローチ方法

#### (3) BPI ガラス固化体の化学構造の詳細検討

## 1) BPI ガラス固化体の3次元モデルの精緻化

平成 30 年度は、BPI ガラス固化体とその関連ガラス(2 成分および3 成分)に対する逆モンテ カルロ(Reverse Monte Carlo:以下、「RMC」という)法による3次元構造モデル構築およびそ の精緻化に関する再検討を進めた。

これまでに行われた RMC 法による構造モデル構築では、局所構造の乱れが一様に過大となる 問題が存在した。これは、多成分系ガラスにおいて成分数に見合う構造情報が不足していること に加えて、構造解析実験により得られる構造情報の多くが平均構造情報であり非晶質固体におけ る局所構造の分布(例えば、配位数分布)に関する構造情報が欠如していることに起因するもの である。RMC 法では、必要に応じて拘束条件を追加し、適切な局所構造の再現とその分布の制限 を目的とした工夫が行われる。局所構造の乱れを低減するために、RMC 構造モデルに何らかの 局所エネルギー評価に基づく構造修正を行うのはその一例である。分子動力学(MD; Molecular Dynamics)法の併用は一定の成果を得た(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2014)が、 BPI ガラス固化体を対象として、より簡便かつ高効率に精緻な構造モデルを得るための拘束の選 択と条件設定は未だ検討の余地がある。本年度は、RMC 法構造モデル化において Bond Valence Model に基づいて原子価の簡易評価を行い、Bond Valence Sum(以下、「BVS」という)による 拘束からその再現性の向上を図った。主要成分である鉛 Pb において既存の構造情報と BVS 拘束 は整合し、局所構造の分布を有効に制限することの確認から検討を開始し、順次、亜鉛 Zn およ びビスマス Bi に対する BVS 拘束を用いた局所構造再現への有効性確認と多成分系での適用条件 の最適化に取り組む。

#### 2) Bond Valence Model による結合原子価の評価と BV パラメータ

構造モデル中の局所的な結合原子価を全ての原子位置について評価し、それが特定の値(その 原子の原子価)に一致するように構造モデル解を導くことにより、局所構造の乱れが減少して再 現性向上が期待できる。厳密には、結合原子価の評価に電子状態解析を含む高度な計算が必要に なることはもちろんであるが、結晶(あるいは非晶質)構造における結合原子価の簡易な評価手 法として、BVS が有効であることが知られている。ここでは、着目する原子に酸素が結合した配 位多面体を含む配位圏の例として PbOn を考える。配位多面体の各々の Pb-O 距離を Ri とする と、結合原子価(BV; Bond Valence)の総和は式(2.2-4)で表される。

$$BV = \sum_{i=1}^{n} exp\left(\frac{R_0 - R_i}{B}\right) \qquad (2.2-4)$$

ここで、 $R_0 \ge B$ は、中心原子と配位子の組合せに固有のパラメータである。Pb-O については、 これまでに表 2.2-8 に示す BV パラメータが提案されており、結晶とガラスを問わず、PbOnの 原子配置が与えられると簡易な計算で各結合の BV 値の評価が可能である。式(2.2-4)の BV 値の 総和が物質中の Pb の形式的な原子価 (BPI ガラス固化体およびその関連ガラスでは+2) に一致 するとき、安定な配位多面体を形成していると考えられる。また、表 2.2-8 を含めて様々な原子 の BV パラメータの有効性は、多くの結晶質物質にて確認されている。Brown らによる Pb-O の BV パラメータ ( $R_0=2.112$ 、B=0.37) を Pb<sub>6</sub>B<sub>10</sub>O<sub>21</sub>結晶中の 3 つの Pb(1)、Pb(2)、Pb(3)サイト に適用した BV 値を図 2.2-14 に示す。図中の減衰曲線は Pb-O 距離による BV 値の変化(式(2.2-4) の指数関数部分)を表し、縦棒 | は各サイトの Pb-O 距離とその BV 値をサイト毎に色分けして 示している。プロット点・により示された配位圏半径内の BV 値の総和は、配位数とともに増加 して配位圏半径が 3.0~3.2 Å 程度で Pb の原子価である+2 に到達している。この挙動は、Pb の 配位数(仮に配位圏半径を 2.7 Å としたとき、Pb(1)と Pb(3)は 3 配位、Pb(2)は 4 配位)に依ら ず 3 つの Pb サイトに共通していることから、PbOn 多面体が満たすべき配位環境を拘束するもの としての BV 値の総和が利用できるものと判断した。

$R_0$	В	Ref.
(a) 2.112	0.37	Brown and Altermatt, Acta Cryst. B41, 244-247 (1985)
(b) 1.963	0.49	Krivovichev and Brown, Z. Krist. 216, 245 (2001)
(c) 2.032	0.442	Gagne, Hawthorne, Acta Cryst. B71, 561-578 (2015)

表 2.2-8 Pb-O に対する BV パラメータ



図 2.2-14 Pb-O 結合の BV 曲線と Pb<sub>6</sub>B<sub>10</sub>O<sub>21</sub> 結晶における 3 つの Pb サイトの BV 値 | (図中の縦線): Pb-O 結合長における BV 値, ●: 配位圏半径内の BV 値の総和

表 2.2-8 に示した 3 種類の BV パラメータについて、Pb の局所構造の再現性を確認すること を目的とし、Pb<sub>6</sub>B<sub>10</sub>O<sub>21</sub>結晶を含む Pb-B-O-X (X = F, Cl, Br, I, N, S) 系結晶 23 種類における BV 値の算出に適用した。図 2.2-15(a)-(c) では、図 2.2-14 と同様にそれらを表した。ただし、 非酸化物成分を含むこれらの結晶では PbO<sub>n</sub>X<sub>m</sub> 多面体を含むことから、使用した Pb-X の BV 曲 線も合わせて示した。

いずれの BV パラメータを用いた場合も、BV の総和は Pb-O 距離が 3.0~3.5 Å で収束値に達 し、Pb の原子価である+2 を中心に分布していることが分かる。特に、(b)および(c)においてその 分布幅が狭く、(a)と比較して BV 値の評価に適していることが分かる。加えて、Pb<sub>6</sub>B<sub>10</sub>O<sub>21</sub>結晶 における BV 値の総和の挙動により、これ以降の RMC 構造モデル化の BVS 拘束では、BV パラ メータ(c)  $R_0$ =2.032, B=0.442 を用い、BVS カットオフ半径(便宜上、BV 総和の計算を打ち切 る配位圏の半径)を 3.2 Å とした。



図 2.2-15 Pb-B-O を含む種々の結晶における Pb-O 結合長と BV 値の変化((a) R0=2.112, B=0.37, (b) R0=1.963, B=0.49, (c) R0=2.032, B=0.442)

# 3) BVS 拘束を適用した2成分ガラスの構造モデル化

2成分ガラス(66.7PbO-33.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)について、RMC 法による 3 次元構造モデル化計算におけ る従来の拘束条件(中性子構造因子、X 線構造因子、4 配位ホウ素分率)に、表 2.2-9 に示す BVS 拘束を追加した構造モデル構築を行い、従来の拘束条件による結果と比較からその有効性を確認 した(図 2.2-16)。また、本検討では、O-B-O 結合角の拘束(3 配位 B および 4 配位 B を挟む O-B-O 結合角をそれぞれ 120°、109.5°とする)を合わせて適用した。これは、BO<sub>3</sub> 三角形および BO<sub>4</sub> 四面体の構造単位を効率よく生じさせ、中性子構造因子の再現性を高める拘束条件であり、 多くのホウ酸塩ガラスの構造モデル化で有効であることが知られている。

表 2.2-9 RMC 拘束条件

中性子構造因子	S(Q)
X線構造因子	F(Q)
B配位数	3 配位:0.66
	4 配位: 0.34
BVS Pb-O ( $R_0$	= 2.032, B = 0.442)
	ave. : +2 RMS : 0.111*
O-B-O 結合角	3 配位:120°**
	4 配位:109.5°**

\*RMS 値(Root Mean Square)は、23 種の結晶構造中の分布幅とし て拘束に使用

\*\*結合角拘束は、BO3および BO4構造単位を再現するために適用



図 2.2-16 2 成分ガラスの中性子構造因子 S(Q)および X 線構造因子 F(Q) (実験値) と RMC 構 造モデルにおける計算値の再現性

BVS 拘束を追加した RMC 構造モデルにおいて、Pb の BVS 分布は、図 2.2-17 の左の図の通 り Pb の原子価である+2 を中心に狭く分布し、BVS 拘束を適用しない場合(図 2.2-17 の右の 図)に対して顕著な改善が見られた。両構造因子は従来と同等の再現性が確認されたことから、 BVS 拘束条件が Pb 配位多面体の局所構造の再現性向上に効果的に寄与していることが示唆され る。一方で、BVS の分布幅は拘束条件に与えた RMS (Root Mean Square)値 0.111 に到達して おらず、この結果が拘束条件間の相対的な重み付けに由来するものであるのか、ガラス非晶質に 本質的な不均一分布幅であるのか、BVS 拘束条件を適用した今後の RMC 構造モデル化の実施に おいては、より慎重な検討が必要である。

3 配位 BO<sub>3</sub> と 4 配位 BO<sub>4</sub> に対して個別に O-B-O 結合角の拘束を適用した結果、結合角の分布 はそれぞれ図 2.2-18 に示した通りとなった。



図 2.2-17 2 成分ガラス RMC 構造モデルにおける Pb の BVS 分布(BVS 拘束あり(左)、BVS 拘束なし(従来、右))



図 2.2-18 2 成分ガラス RMC 構造モデルにおける O-B-O 結合角分布(3 配位 BO<sub>3</sub>(左)、4 配 位 BO<sub>4</sub>(右))

BVS 拘束の適用により、Pb の BVS 値(図 2.2·17 の左の図)はその原子価である+2 を中心に 狭く分布した局所構造をもつ構造モデルが得られた。図 2.2·19 は、2 成分ガラスの PbOn 多面体 の配位数(配位圏半径を 2.7 Å とした)の分布である。一般に、RMC 構造シミュレーションで は、得られる構造のなかで最も乱れた構造が再現されるという特徴を有している。従来の RMC 構造モデルにおいても、PbOn 多面体の配位数分布は想定以上に幅広いものであったが(図 2.2·19 の右の図)、局所的に経験的ポテンシャルを考慮したことに相当する BVS 拘束条件の適用により、 極端に低配位数あるいは高配位数の Pb は減少し、3 配位と 4 配位を中心とした配位数分布が得 られた(図 2.2·19 の左の図)。これは、MD 法による原子間ポテンシャルの適用で PbOn 多面体 の配位数分布を適正化した取り組み(原環センター, 2014)と同等の効果があり、局所構造情報 が少ない多成分ガラスの 3 次元構造モデル構築において、有効な拘束条件となる。配位数算出に 使用した配位圏半径(図 2.2·17 では、cutoff=2.7 Å)は現時点で最適化されておらず、BVS 算出 方法と併せて合理的な各種パラメータ決定の基準が必要とされる。これらの未解決問題は、今後 の検討課題とする。

PbO<sub>n</sub>配位多面体の主要な成分である PbO<sub>3</sub>および PbO<sub>4</sub>を中心とする局所構造の例を図 2.2-20 に示す。図 2.2-20 の左の図では、PbO<sub>3</sub>の 3 つの O は、BO<sub>4</sub>および PbO<sub>4</sub>と共有、2 つの BO<sub>3</sub>お よび PbO<sub>3</sub>と共有、BO<sub>4</sub>および PbO<sub>3</sub>と共有している。また、図 2.2-20 の右の図では、PbO<sub>4</sub>の 4 つの O は、BO<sub>3</sub>および PbO<sub>3</sub>と共有、2 つの PO<sub>4</sub>と共有、BO<sub>4</sub>および PO<sub>3</sub>、PO<sub>4</sub>と共有、BO<sub>3</sub> および PbO<sub>6</sub>と共有している。このように配位多面体間の連結様式は依然として多様な局所構造 が存在するが、Pb 配位数分布が 2~5 配位、多くが 3 配位と 4 配位に整理されたことにより、整理分類して議論することが可能になった。個々の局所構造に対するエネルギー評価や妥当性については、この局所構造の分類に基づいて個別に評価する必要がある。



図 2.2-19 2 成分ガラス RMC 構造モデルにおける Pb 配位数分布 (BVS 拘束あり (左), BVS 拘束なし (従来、右))



図 2.2-20 2 成分ガラス RMC 構造モデル中に見られる Pb の局所構造 (PbO<sub>3</sub>を中心とする 構造の例 (左)、PbO<sub>4</sub>を中心とする構造の例 (右))

## (4) BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出機構の検討

BPI ガラスの性能を評価するためには、BPI ガラス固化体からのヨウ素放出挙動の解明及び BPI ガラス固化体の物理・化学的な長期安定性に関する評価が重要である。特に、長期のヨウ素 放出の評価のためには、短期試験で得られた浸出データの単純な外挿だけでなく、ガラスからの ヨウ素放出に関する基本的事象の理解と浸出モデルの構築が必要である。また、固化体の性能を 評価する上では、ガラスの特性に加え、処分環境の条件(地下水組成)の影響を理解することが 重要である。これまで、BPI ガラスからのヨウ素の放出挙動を把握するための試験として、多様 な環境条件における浸漬試験を実施し、処分環境を考慮したベントナイト平衡水や海水系地下水 において、ガラスの可溶性マトリクス成分であるホウ素とヨウ素の調和性を明らかしてきた(表 2.2-10)。また、ガラスの割れへの影響や、ガラスの溶解挙動に関する検討を行っている。これら の検討結果から、特に、ガラスの溶解やヨウ素放出に対してガラス表面の変質層が重要な役割を 果たすと考えられ、その詳細な機能や特性を把握する試験に着手している。

平成 26 年度からは、BPI ガラス表面変質層の形成過程をより詳細に観察するとともに、浸漬 液中の炭酸イオン及び HS:の BPI ガラス固化体の溶解挙動及び変質層の形成に及ぼす影響につ いて検討を開始し(原環センター, 2015)、平成 27 年度は、多様な地下水組成の影響について検 討するため、地球化学シミュレーションを用いて、鉛の鉱物の析出可能性について解析評価した (原環センター,2016)。また、浸漬試験において炭酸塩、硫黄及びリン酸等の影響確認試験を実施し、ヨウ素とホウ素の溶解挙動と規格化浸出量に与える影響を確認するとともに、変質層の固 相分析により形成物質を確認した。さらに、変質層中の濃度プロファイル(組成分布)に関する 情報を得るために、二次イオン質量分析法等を使用した測定を試みた。平成28年度は、地球化学 シミュレーションを継続し、表面変質層の固相分析結果と対比しつつ、溶液化学及び二次鉱物に ついて検討した(原環センター,2017)。また、炭酸塩及びリン酸等の影響確認試験を継続し、こ れらが BPI ガラスの溶解挙動と主要元素の溶出挙動に与える影響に関するデータを蓄積・整備し た。さらに、変質層中の元素濃度プロファイルを取得するための固相分析方法を継続検討した。 平成29年度は、多様な地下水環境条件で得られた試験結果を整理し、BPI ガラス固化体の性能 に関する情報を体系的に構築するとともに、その寿命を評価した。また、ホウ素とヨウ素が非調 和溶解になる浸漬試験を実施し、PbI2が形成されるかどうかについて固相分析を実施し、想定し た仮定及び地球化学シミュレーション結果との整合性を確認した。さらに、ベントナイト平衡水 中での2,000日の浸漬試験データを取得した(原環センター,2018)。

平成 30 年度は、炭酸塩影響試験及び鉛丹を使用した BPI ガラスの浸漬試験を継続し、ヨウ素 等の浸出データを取得した。また、一部の固相分析を実施し、BPI ガラスの溶出速度や変質層の 構成物質について検討した。

試験条件	浸漬液の種類		雰囲気		/亩 → 수□	SA/V			
		溶液性状	大気	低酸素	愿兀剤	(cm <sup>-1</sup> )			
溶液種類	イオン交換水	pH9, pH11, pH12.5	0	0	電解鉄	0.1			
	N-OI 凌涛	$0.0055 \mathrm{M}, 0.055 \mathrm{M}$		0	電解鉄	0.1			
	NaCI俗攸	$0.55~{ m M}$	0	0	電解鉄	0.1			
	模擬海水	$0.55~\mathrm{M~NaCl}+~0.05~\mathrm{M~NaHCO_{3}}$	_	0	電解鉄	0.1			
	模擬海水共存	硫黄(HS <sup>-</sup> )の影響		0	電解鉄	0.1			
	イオン影響	$(0.5, 30 \text{ mM Na}_2\text{S})$							
	ベントナイト	クニゲル V1/イオン交換水	0	0	電解鉄	0.1			
	平衡水	= 1/50 (g/ml)				0.1			
	ベントナイト	OPC セメント/クニゲル V1 平衡水	_	$\cap$	重破纰	0.1			
	セメント平衡水	HFSC セメント/クニゲル V1 平衡水		$\cup$	电胜欧	0.1			
	ベントナイト平衡	炭酸イオン,硫黄(HS)及び	_	0	電解鉄	0.1			
	水共存イオン影響	リン酸の影響				0.1			
	降水系地下水共存	リン酸の影響		0	電解鉄	0.1			
	イオン影響	$(3 \times 10^{-3}  mM  NaH_2PO_4)$	_						
固液比	ベントナイト	クニゲル Ⅴ1/イオン交換水			一下午月月	0.17 -			
	平衡水		0	電解跃	9.0				

表 2.2-10 多様な環境条件における浸漬試験一覧

## 1) 多様な環境条件における浸漬試験

平成 28 年度に開始した、炭酸イオン濃度の影響試験(原環センター,2017)を継続し、600 日 と 800 日のデータを取得した。炭酸イオン濃度依存性確認試験の浸漬試験条件は、表 2.2-11 に 示すとおりである。また、模擬海水/ベントナイト平衡水の組成と NaHCO<sub>3</sub>を添加したベントナ イト平衡水の組成を、それぞれ表 2.2-12 と表 2.2-13 に示す。

項目		浸漬条件						
液固比		10 ml/g						
固相	ガラス	BPI ガラス固化体,約 10×20×5 mm(約 7 g)						
液相	浸漬液	<ol> <li>         ① 模擬海水/ベントナイト平衡水         ② ベントナイト平衡水+0.07 M NaHCO<sub>3</sub>         ③ ベントナイト平衡水+0.05 M NaHCO<sub>3</sub> </li> </ol>						
気相		低酸素雰囲気						
試験期間		14 日, 30 日, 60 日, 120 日, 200 日, 400 日, 600 日, 800 日						
全試験数		全 48 サンプル(期間 8×繰返し 2×浸漬液 3)						
分析項目		① 液相の pH, Eh, 温度 ② 液相化学成分(I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, IC)						

表 2.2-11 炭酸塩影響試験条件

+: クニゲル V1/模擬海水(NaCl 0.55 M+NaHCO<sub>3</sub> 0.05 M) = 1/50(g/ml), 1 ヶ月振とう \*: pH, Eh は定期的に測定する。その他の分析項目は試験期間終了後に実施する。

表 2.2-12 模擬海水/ベントナイト平衡水の組成

浸渍液	Na	K	Ca	Si	Al	Mg	IC	Cl	$\mathrm{SO}_{4^{2^{-}}}$	pН
<u> </u>	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	-
模擬海水/ベン トナイト平衡水	10,202	28	2.5	1.9	0	0	502	16,905	54	8.75

词冲动	Na	Κ	Ca	Si	Al	Mg	IC	Cl	$\mathrm{SO}_{4^{2^{\text{-}}}}$	pН
<u> </u>	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
ベントナイト平衡水	1,328	40	0.4	34.6	12.2	1.4	833	24	53	8.96
+0.07 M NaHCO <sub>3</sub>										
ベントナイト平衡水	1 0 1 0	2 111	0.6	62.0	22.3	3.9	625	82	55	8.99
+0.05 M NaHCO3	1,012									

表 2.2-13 NaHCO3を添加したベントナイト平衡水の組成

浸漬試験は、以下の手順で実施した。

- ・グローブボックス内で、浸漬液に還元剤として電解鉄を浸漬液に対して約1wt%添加し、浸 漬液の Eh を-200 mV 以下に調整した。
- ・アルゴンで一昼夜バブリング後に Eh を測定し、所定値になっていない場合には再度電解鉄 を添加して性状を調整した。
- ・BPI ガラス固化体を秤量し、所定の液固比となる浸漬液量を算出した。
- ・浸漬液を浸漬容器に③で算出した液量を添加した。
- ・所定期間浸漬後の浸漬液をグローブボックス内においてディスミックフィルタ(孔径 0.45 µm)を用いてサンプル容器に採取した。分析試料をグローブボックスから取り出し、ICP-AESまたはICP-MSを使用し、ホウ素、ヨウ素、鉛、亜鉛及びビスマスの濃度を分析した。

 ・規格化浸出量Q(g/m<sup>2</sup>)及び規格化浸出率R(g/m<sup>2</sup>/d)は、それぞれ式(2.2-5)と式(2.2-6) により算出した。

$$\mathbf{Q} = \underbrace{\left( \underbrace{\frac{\mathbf{A}_{t}}{\mathbf{A}_{0}} \times \mathbf{W}_{0}}_{\mathbf{S}} \right)}_{\mathbf{S}} \quad (2.2-5)$$

$$R = \frac{Q}{d} \qquad (2.2-6)$$

At:t日後の元素浸出量(g),Ao:初期元素含有量(g)Wo:試料初期重量(g), S:試料表面積(m<sup>2</sup>),d:浸漬日数(日)

## ① 模擬海水/ベントナイト平衡水の浸漬試験結果

模擬海水/ベントナイト平衡水中でのホウ素及びの規格化浸出量の経時変化を、図 2.2-21 に 示す。比較のため、模擬海水及びベントナイト平衡水の結果を合わせて示すが、200 日までのホ ウ素とヨウ素の浸出量は、炭酸水素イオン濃度が高いにもかかわらず、ベントナイト平衡水中で の浸漬試験の結果と同等であった。一方、400 日での浸出量はベントナイト平衡水中よりやや高 くなっており、800 日では模擬海水中の結果とほぼ同等となった。図には示していないが、鉛、 ビスマス、亜鉛の浸出量は非常に低かった。ホウ素とヨウ素の浸出量の比較を図 2.2-22 に示す が、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解している。pH の変化を、図 2.2-23 に示す。pH は 9 付近で あり、炭酸イオンは主に HCO3 の形態であると考えられる。図に示していないが、Eh は-200 mV 以下で還元雰囲気を保っていた。



図 2.2-21 模擬海水/ベントナイト平衡水中でのホウ素(左)とヨウ素(右)の規格化浸出量



図 2.2-22 炭酸イオン影響試験結果(模擬海水:ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)



図 2.2-23 模擬海水/ベントナイト平衡水中の pH 変化

② 炭酸イオンを添加したベントナイト平衡水の浸漬試験結果

炭酸イオンを添加したベントナイト平衡水中でのホウ素とヨウ素の規格化浸出量の経時変化を 図 2.2-24 に示す。比較のため、0.1 M の NaHCO<sub>3</sub> 及び 0.01 M の NaHCO<sub>3</sub> を添加した結果も合 わせて示す。炭酸水素イオン濃度が高くなるほどホウ素とヨウ素の浸出量は大きくなる傾向が認 められた。図には示していないが、鉛、ビスマス、亜鉛の浸出量は非常に低かった。ホウ素とヨ ウ素の浸出量の比較を、図 2.2-25 に示すが、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解している。pH 変化 は、図 2.2-26 に示す。いずれも pH は 9 付近であり、模擬海水/ベントナイト平衡水の場合と 同様、NaHCO<sub>3</sub> 濃度にかかわらず、炭酸イオンは主に HCO<sub>3</sub>の形態であると考えられる。図には 示していないが Eh は-200 mV 以下であった。



図 2.2-24 NaHCO<sub>3</sub>を添加したベントナイト平衡水中でのホウ素(左)とヨウ素(右)の規格 化浸出量



図 2.2-25 炭酸イオン影響試験結果(ベントナイト平衡水:ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較)



図 2.2-26 NaHCO<sub>3</sub> を添加した/ベントナイト平衡水中の pH 変化(左: NaHCO<sub>3</sub> 濃度 0.07M、 右: NaHCO<sub>3</sub> 濃度 0.05M)

#### ③ 初期炭酸イオンとホウ素・ヨウ素の浸出率の関係

120日後の初期炭酸イオン濃度とホウ素・ヨウ素の浸出量の関係を図 2.2-27 に示す。模擬海水 での結果を除くと、模擬海水/ベントナイト平衡水の結果も含め、浸出量は、初期炭酸イオン濃 度が、0.1 M以上で急に大きくなっている。この結果から、ベントナイト平衡水中には、ホウ素 やヨウ素の溶解を抑制する成分が含まれている可能性がある。一方、800日では、図 2.2-28 に示 すように、模擬海水及び模擬海水ベントナイト平衡の結果も含め浸出量は初期炭酸イオン濃度に 依存して大きくなった。





図 2.2-27 初期炭酸イオン濃度とホウ素(左)とヨウ素(右)の浸出量の関係(120日)

## 図 2.2-28 初期炭酸イオン濃度とホウ素(左)とヨウ素(右)の浸出量の関係(800日)

#### 2) 変質層の固相分析

炭酸イオン濃度の影響試験に使用した固化体について、変質層の構造を調べ、炭酸イオンの影響を調べた。

#### ① 模擬海水/ベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結果

図 2.2-29に、模擬海水/ベントナイト平衡水に 600 日浸漬した固化体の画像を、図 2.2-30に、 模擬海水/ベントナイト平衡水に 600 日浸漬した固化体の表面及び表面の変質層部分を削り落と した粉末の XRD を示す。ガラスからのピークはほとんど NaPb2(CO3)2(OH) (NPC)に帰属され、 セルサイトの弱いピークが見られた。表面から剥ぎ取った粉末では、ハイドロセルサイトのブロ ードなピークが現れ、NPC は上部に、ハイドロセルサイトはその下部にあることを示している。 図 2.2・31 に、光学顕微鏡と SEM 画像を示す。NPC の下にはハイドロセルサイトの変質層が 20 µm 程度の厚さで形成されていることが分かる。平成 29 年度の固相分析の結果(原環センタ ー, 2018)からは、120 日浸漬後の試料では、変質層は主にハイドロセルサイトであり、その上 部に NPC の大きな結晶が析出しており(原環センター, 2018)、浸漬開始直後はハイドロセルサ イトの生成が支配的であることが推定された。図 2.2・21 に記載したように、400 日での浸出量は ベントナイト平衡水中よりやや高くなっており、800 日では模擬海水中での結果と同等となった。 平成 25 年度の固相分析に結果からは、模擬海水中での変質層は、NPC が支配的であったが、模 擬海水/ベントナイト平衡水中の 600 日の固相分析の結果、ガラスからのピークはほとんど NPC に帰属されるものであり、模擬海水中と同様変質層は NPC が支配的になることが示唆された(原 環センター, 2014)。



図 2.2-29 模擬海水/ベントナイト平衡水に浸漬した固化体の画像(600日)



図 2.2-30 模擬海水/ベントナイト平衡水に浸漬した固化体の XRD(600 日)



図 2.2-31 模擬海水/ベントナイト平衡水に浸漬した固化体の光学顕微鏡と SEM 画像(600 日)

#### ② 0.07 M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結果

平成 27 年度に実施した固相分析の結果によると、初期炭酸イオン濃度 0.1 M(100 mM)の時に は、ハイドロセルサイト以外に、セルサイトが析出していた(原環センター,2016)。浸漬期間が 長くなると、セルサイトの析出が支配的となり、浸出量の増大が大きくなった可能性があるので、 0.07 M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水に浸漬した試料について 120 日と 600 日の固相 分析を行った(画像は図 2.2-32 に示す)。図 2.2-33 に、0.07 M NaHCO3を添加したベントナイ ト平衡水に 120 日浸漬した固化体の固相分析結果を示す。XRD からは、ハイドロセルサイトと ともに、Zn、Al の炭酸塩(layer double-hydroxide (LDH), zaccagnaite)のピークが認められた。 ガラスからそぎ落として粉末化した変質層では、セルサイトのピークが出現した。SEM 画像にお いて、ガラス表面は、厚さ 10 µm 程度ハイドロセルサイトの微結晶で覆われ、その上に厚さ 0.2 µm、径 0.5 µm 程度の LDH と思われる結晶やセルサイトの大型単結晶が形成されていた。



図 2.2-32 0.07 M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の画像 (右 120 日、左 600 日)



図 2.2-33 0.07 M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結果(120日)

図 2.2-34 に、600 日浸漬した固化体の固相分析結果を示す。120 日同様、XRD では、ハイド ロセルサイト、LDH のピークが認められる他に弱いセルサイトのピークと、新たにビスマスの 炭酸塩(bismutite, Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>))と思われるピークが出現した。ガラスからそぎ落として粉末化 した変質層では、セルサイトのピークが強く現れた。表面から見るとセルサイトの大きな結晶と ともに、その間には厚さ 0.5 µm 程度の板状結晶と凝集した葉片状結晶が観察された。断面を見 るとセルサイトの大型結晶に対応した起伏をもつ ガラス基板があり、その表面には 30 µm 程度 の厚さで微細なハイドロセルサイトが形成されていた。


図 2.2-34 0.07 M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結果(600日)

# ③ 0.05 M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結果

0.05 M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水中に浸漬した場合、800 日の規格化浸出量大 きくなったので、600 日と 800 日の固相分析を行った(画像は、図 2.2-35 に示す)。図 2.2-36 に、600日浸漬した固化体の固相分析結果を示す。0.07 Mの場合と異なり、XRDからは、主要 なピークのすべてはハイドロセルサイトに帰属された。弱いながらセルサイトのピークも検出さ れ、光学顕微鏡からは、少ないながら表面にセルサイトの結晶が確認された。SEM 像からは、ハ イドロセルサイトの自形結晶(鉱物特有の結晶面がよく発達している結晶)の下に、15 µm 程度 の厚さに微細なハイドロセルサイトの形成が観察された。



図 2.2-35 0.05M NaHCO3を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の画像 (右 120 日、左 600日)



図 2.2-36 0.05M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結果(600日)

図 2.2-37 には、800日の結果を示す。ガラスの測定でも表面から剥ぎ取った粉末でも、主要な ピークはハイドロセルサイトに帰属された。ガラス表面からはハイドロセルサイト以外に、わず かにセルサイトのピークも検出され、光学顕微鏡においてもセルサイトの結晶が確認された。 SEM 像からは、セルサイトの巨晶が認められた。断面を見るとハイドロセルサイトの自形結晶の 下に 40 µm 程度の厚さに微細なハイドロセルサイトが形成されていた。図 2.2-33~図 2.2-37 に 示したように、炭酸イオン濃度が高く、浸漬期間が長いほど、セルサイトの形成が顕著になり、 炭酸イオン濃度が高いほど、浸出期間が長くなると、変質層は、セルサイトの析出(模擬海水系 では NPC (NaPb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH))の析出)が支配的になると考えられる。



図 2.2-37 0.05 M NaHCO3 を添加したベントナイト平衡水に浸漬した固化体の固相分析結(800 日)

# 3) 2.5 L サイズ 鉛丹 BPI ガラス 固化体による 浸漬試験

平成 27 年度にガラス原料として鉛丹(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を使用して 2.5 L サイズ BPI ガラス固化体 を製作し、同固化体から採取した試験体の浸漬試験を開始した(原環センター, 2016)。その後、 試験を継続しており、本年度に 600 日と 800 日のデータを取得した。2.5 L サイズの BPI ガラ ス固化体の浸漬条件を表 2.2-14 に、浸漬液の組成を表 2.2-15 に示す。浸漬試験は、2.2.3(4) 1)に記載の方法に準じた。

項目		浸漬条件				
液固比		10 ml/g				
固相	ガラス	BPI ガラス固化体(鉛丹使用),約 10×20×5 mm(約 7 g)				
液相	浸漬液	<ol> <li>ベントナイト平衡水</li> <li>              模擬降水系地下水          </li> <li>             模擬海水      </li> </ol>				
気相		低酸素雰囲気				
試験期間		14 日, 30 日, 60 日, 120 日, 200 日, 400 日, 600 日, 800 日				
全試験数		全 48 サンプル(期間 8×繰返し 2×浸漬液 3)				
分析項目		① 液相の pH, Eh, 温度 ② 液相化学成分(I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, IC)				

表 2.2-14 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>をガラス原料とした 2.5 L サイズ BPI ガラス固化体による浸漬試験条件

\*: pH, Eh は定期的に測定する。その他の分析項目は試験期間終了後に実施する。

		- X			чи н <u>а</u> 190					
浸滤流	Na	Κ	Ca	Si	Al	Mg	IC	Cl	$\mathrm{SO}_{4^{2^{\text{-}}}}$	pН
<u> </u>	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
ベントナイト平衡水	107	4.1	1.4	42.8	15.2	2.2	32	7	49	9.8
模擬降水系地下水	75	8.9	1.0	0.7	0	0	39	11	7	9.26
模擬海水	10236	18	0	0.2	0	0	588	17087	7	8.42

表 2.2-15 浸漬液の組成

ベントナイト平衡水中でのホウ素及びヨウ素の規格化浸出量の経時変化を図 2.2-38 に、模擬 降水系地下水の結果を図 2.2-39 に、模擬海水での結果を図 2.2-40 に示す。比較のため、通常の BPI ガラス (PbO<sub>2</sub>原料)の結果も併せて示す。ベントナイト平衡水中(図 2.2-38)及び模擬海 水中(図 2.2-40)では、鉛丹を原料とした BPI ガラスの浸出量は、従来のガラス (PbO<sub>2</sub>原料) 浸出量よりやや低かった。模擬降水系地下水(図 2.2-39)での通常の BPI ガラス (PbO<sub>2</sub>原料) の試験は 120 日までの結果であるため、比較が難しく、かつ浸出量が小さいためにばらつきが大 きいが、概ね鉛丹 (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を使用した BPI ガラスの結果は、通常の BPI ガラスと同等かやや低 い結果である。ホウ素及びヨウ素の浸出量は、模擬海水>ベントナイト平衡水>降水系地下水の 順に小さくなっているが、これは、浸漬液中の炭酸イオンの影響と思われる。図には示していな いが、鉛、ビスマス、亜鉛の浸出量はいずれも非常に低かった。図 2.2-41 に、ホウ素とヨウ素の 浸出量の比較を示すが、ホウ素とヨウ素は調和的に溶解していた。



図 2.2-38 鉛丹を使用して製作した BPI ガラス固化体の規格化浸出量(ベントナイト平衡水中:ホウ素 (左)、ヨウ素(右))



図 2.2-39 鉛丹を使用して製作した BPI ガラス固化体の規格化浸出量(模擬降水系地下水中:ホウ素 (左)、ヨウ素(右))



図 2.2-40 鉛丹を使用して製作した BPI ガラス固化体の規格化浸出量(模擬海水:ホウ素 (左)、ヨウ素(右))



図 2.2-41 ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>原料)

## 2.2.4 まとめと今後の課題

### (1) HIP 固化体

アルミナ HIP 固化体の浸漬試験を継続し、多様な環境条件を考慮した種々の条件下におけるヨ ウ素およびアルミニウムの規格化浸出量を取得した。規格化浸出量はいずれの条件においてもヨ ウ素がアルミニウムに比べて数桁程度大きくなった。これは、これまでに得られているデータと 整合的であり、固化体中のヨウ素が選択的に溶解・溶出することを示している。また、溶液中の 硫化水素イオン(HS)の濃度が増加すると、ヨウ素の溶出量が明確に増加した。これは、硫化水 素イオンによって固化体に含まれるヨウ化銀が硫化銀となり、ヨウ素が放出されるためと考えら れる。なお、硫化水素イオンの含まれていない純水や降水系地下水、ベントナイト平衡水では、 ヨウ素の溶出量は極めて少なくなることがわかった。浸漬試験は今後も継続し、長期的な溶出デ ータを取得・蓄積するとともに、ヨウ素溶出に与える環境影響についてより詳細に検討を行う必 要がある。

### (2) BPI ガラス固化技術

BPI ガラス固化体の局所構造を改善するために、Bond Valence Sum(陽イオンの実効的な電荷)をリバースモンテカルロシミュレーション(RMC)の拘束条件として追加した。その結果、2 成分ガラスに対して、X 線と中性子線の構造因子には影響しないこと及び Pb 配位数分布等が改善されることが確認された。今後、ヨウ素 I の局所構造に対しても同手法の適用を試みる。

炭酸イオン濃度影響試験の結果、炭酸イオン濃度にかかわらず、ホウ素とヨウ素は調和溶解し、 浸漬期間 800 日では、ヨウ素の浸出量は初期炭酸イオン濃度に依存し増加していた。模擬海水

(NaCl+炭酸イオン)を用いて調製したベントナイト平衡水においても、浸出量は炭酸イオン濃度への依存性が大きいと考えられる。炭酸イオンはホウ素やヨウ素の浸出を促進する。変質層を固相分析した結果、ベントナイト平衡水中では、炭酸イオン濃度0.07 M以上でセルサイト(PbCO<sub>3</sub>)の生成を確認した。模擬海水系では、ハイドロセルサイト層の上に NaPb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)層が認められた。なお、実用的な鉛丹(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を原料とした BPI ガラスの浸漬試験において、ヨウ素の浸出量は、従来のガラス(試薬ベースの PbO<sub>2</sub>を原料とするガラス)の浸出量と概ね同等か、あるいはそれよりやや低かった。また、HS・イオンやリン酸イオンは、炭酸イオンとは逆にホウ素やヨウ素の浸出を抑制するが、そのメカニズムは明らかではない。地球化学計算からは、ガレナ(PbS)やパイロモルファイト(Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl)の生成が予想されるが、固相分析からは観察されておらず、BPI ガラスの寿命の評価には、硫黄やリン酸の影響を明らかにする必要がある。なお、長期浸漬試験として、平成29年2月にベントナイト平衡水中での2,002日の浸漬試験データを取得したが、さらに長期のデータを取得するために浸漬試験を継続しており、2,500日以上の浸漬期間が経過している。

# 参考文献

- Idemitsu, K. and Sakuragi, T., Current Status of Immobilization Techniques for Geological Disposal of Radioactive Iodine in Japan, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1744, 3-13, 2015.
- Kodama, H., Dyer, A., Hudson, M. J., Williams, P. A., Progress in Ion Exchange, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 39, 1997.
- Kodama, H. and Kabay, N., Reactivity of Inorganic Anion Exchanger BiPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> with Ions in Solution, Solid State Ionics 141-142, 603-607, 2001.
- Matyas, J., Canfield, N., Sulaiman, S. and Zumhoff, M., Silica-based waste form for immobilization of iodine from reprocessing plant off-gas streams, Journal of Nuclear Materials 476, 255-261, 2016.
- Mukunoki, A. and Chiba, T., Development of an Iodine Immobilization Technique by Low Temperature Vitrification with BiPbO<sub>2</sub>I, ICEM07-7142,2007.
- Riley, B. J., Vienna, J. D., Strachan, D. M., McCloy, J. S. and Jerden Jr., J. L., Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review, Journal of Nuclear Materials 470, 307-326, 2016.
- 原子力環境整備促進·資金管理センター:平成24年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物処分技 術 ヨウ素・炭素処理・処分技術処理・処分技術開発 平成19年度~平成24年度の取りま とめ報告書,2013.
- 原子力環境整備促進·資金管理センター:平成 25 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物 処 理・処分 技術高度化開発 報告書 (第1分冊)一ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上一, 2014.
- 原子力環境整備促進·資金管理センター:平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処 理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊) —ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上—, 2015.
- 原子力環境整備促進·資金管理センター:平成27年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処 理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊) -ヨウ素129対策技術の信頼性向上-,2016.
- 原子力環境整備促進·資金管理センター:平成28年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処
- 理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊) -ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上-,2017. 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関
  - する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書(第1分冊)―ヨウ素 129 対 策技術の信頼性向上―, 2018.
- 原子力発電環境整備機構,地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性,NUMO-TR-10-03, 2011.
- 資源エネルギー庁・(独) 日本原子力研究開発機構:TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関す る全体基本計画, 2009.
- 電気事業連合会,核燃料サイクル開発機構,TRU 廃棄物処分技術検討書一第2次TRU 廃棄物処 分研究開発取りまとめー,JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005.

# 3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備

# 3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価

# 3.1.1 背景

わが国における使用済燃料の再処理においては PUREX 法(プルトニウム - ウラン溶媒抽出 (Plutonium Uranium Redox EXtraction))が採用されており、せん断・溶解工程に代表される 多くの工程に硝酸が用いられている。そのため、硝酸塩を多量に含む TRU 廃棄物が発生するとと もに、再処理のプロセスや固化処理において有機物の含有が想定され、このような TRU 廃棄物の 処分においては、含有される化学物質の影響を考慮し、適切に実施する必要がある。多量の硝酸 塩と有機物が共存する廃棄物の代表的なものとしては、固化材としてアスファルトを利用し、低 レベル放射性廃液を処理した、アスファルト固化体が挙げられる。

アスファルトはセメントに比べて優れた減容効果を持ち、脱水により廃棄物を数十%の高濃度 まで含有可能であることに加え、耐浸出性も優れていることから、特に海洋投棄処分を念頭に低 レベル放射性廃棄物の固化材として広く用いられてきた(例えば、International Atomic Energy Agency, 2009)。わが国でも、動力炉・核燃料開発事業団(現日本原子力研究開発機構)(以下、 動燃)東海再処理施設の低レベル放射性濃縮廃液の固化処理に適用され、1982年(昭和57年) からアスファルト固化処理施設の開発・運転に伴い、200 L ドラム缶約3万本のアスファルト固 化体が製造された。この製造された約3万本の内、比較的放射能が高い MA 系と呼ばれる16,155 本が地層処分対象の TRU 廃棄物として想定されている(原子力発電環境整備機構, 2011)。なお、

(原子力発電環境整備機構,2011)においては、当該廃棄物を「区分: JAEA 再処理操業、廃棄体 種類:溶媒洗浄廃液 I (アスファルト固化体 (MA 系))」と記載されているが、本報告書ではアス ファルト固化体と呼ぶ。

地層処分が想定されているアスファルト固化体の物量及び含有される化学物質の量を表 3.1-1 に示す。

htm 昌•	含有化学物質				
	アスファルト	硝酸塩	TBP など*		
3.231×10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> (200L ドラム缶 : 16,155 本) 【18 %】	2.375×10 <sup>6</sup> kg 【100 %】	1.668×10 <sup>6</sup> kg 【49 %】	2.6×10³ kg 【100 %】		

表 3.1-1 アスファルト固化体の物量及び含有化学物質 (【】)内は、地層処分対象の TRU 廃棄物全体に対する割合)

※:リン酸トリブチル (TBP) やその劣化物であるリン酸ジブチル (DBP) など

アスファルト固化体の処分においては、含有される硝酸塩が易溶性であるとともに、酸化剤と して作用する可能性があることから、処分施設閉鎖後、硝酸塩は地下水に溶出し、周辺の化学的 環境に影響を与えることが想定される。また、硝酸塩を含有するアスファルト固化体は、ある環 境条件において、硝酸塩が酸化剤として、アスファルト(有機物)が還元剤として作用すること で発熱反応を起こし、ガスなどを生成する可能性がある。この反応は、例えば、1997年に発生し た動燃のアスファルト固化処理施設の火災爆発事故(例えば、核燃料サイクル開発機構,1999) (以下、アスファルト固化処理施設火災爆発事故)のように、熱による反応暴走(以下、熱反応 暴走)を起こす可能性がある。また、2014年に発生した米国の廃棄物隔離パイロットプラント (WIPP)における放射性廃棄物の漏洩事故も、硝酸塩と有機物との反応によって、熱反応暴走が 生じたものとされている(U.S. Department of Energy Office of Environmental Management, 2015)。このようなことから、アスファルト固化体の処分の実施にあたっては、先述した事象に関 しての評価技術の整備が必要である。

閉鎖後(地層処分)において、硝酸塩が周辺の化学的環境や放射性核種の移行挙動に与える影響などについては、いくつかの検討が行われた経緯があるとともに(例えば、電気事業連合会・ 核燃料サイクル開発機構,2005)(以下、第2次TRUレポート)、硝酸塩の影響評価技術や評価に 必要なデータベースの整備が実施された。また、経済産業省資源エネルギー庁受託事業「地層処 分技術調査等事業処分システム評価確証技術開発(平成25年度 - 平成28年度)」(日本原子 力研究開発機構,2014;2015;2016;2017)及び「高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する 技術開発事業処分システム評価確証技術開発(平成29年度)」(日本原子力研究開発機構,2018a; 2018b)にて、アスファルト固化体に含まれる硝酸塩とアスファルトの反応による熱反応暴走の可 能性に関する検討が行われ、熱収支解析による試行的評価から、地層処分環境においてアスファ ルト固化体が熱反応暴走を起こす可能性は低いことが示された。なお、以下では、先述の平成25 年度 - 平成29年度に実施された、経済産業省資源エネルギー庁受託事業(日本原子力研究開発 機構,2014;2015;2016;2017;2018a;2018b)をまとめて、処分システム受託事業と呼ぶ。

一方、「地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~平成 34 年度)」(地層処分研究開発 調整会議, 2018)では、これまでの設計概念に基づく TRU 廃棄物の廃棄体パッケージについて、 閉鎖後長期の閉じ込め性に加えて、操業中(閉鎖前)の安全性などの向上を図るため、廃棄体へ の衝撃や火災などの事象に対する影響評価技術の重要性が示されている。

これを踏まえ、本事業は閉鎖前安全性の評価技術の整備として、閉鎖前におけるアスファルト 固化体の火災の延焼に伴う、硝酸塩と有機物の化学反応の促進(熱反応暴走)の可能性評価を実 施するためのモデル(反応評価モデル)の開発及び検証を目的とする。

本事業における5か年の計画を図 3.1-1 に示す。5か年の計画は、平成30年度と平成31年度の2年間を予定している前半と、3年目(2020年)以降の3年間を予定している後半に大きく分けられる。



図 3.1-1 5か年の計画

反応評価モデルにおいて重要な要素である、アスファルト固化体の発熱速度モデル(発熱特性) については、先述の処分システム受託事業にて検討された内容が参考になると考えられる。しか し、当該検討は、"閉鎖後(地層処分環境)"を対象としており、構築された発熱速度モデルは、空 気(酸素)と接触しないこと及び、外部からの熱影響による温度上昇は緩やかであることを想定 した条件による熱量測定データを基に検討されたものである。したがって、空気との接触が否定 できないことや地層処分環境よりも速い温度上昇が予想されることなど、閉鎖前の火災の延焼を 想定した評価においては、処分システム受託事業において構築された発熱速度モデルが、これら 条件に適用できるか否かを評価する必要がある。また、処分システム受託事業においては、代表 的な模擬アスファルト固化体を用いて測定データを取得し、発熱速度モデルを構築しているが、 実際のアスファルト固化体は、製造条件により塩濃度が異なるなど、性状の異なるものが存在し ている。そのため、含有される塩の組成や濃度の変化などについても、その影響を確認し、モデ ルの適用性を評価する必要がある。

これを踏まえ、平成 30 年度は、閉鎖前の火災の延焼を想定した条件による熱量測定データなど を取得するとともに、発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認に資するため、硝酸塩と有機物 の反応機構に関する調査を実施する。平成 31 年度は、平成 30 年度に調査及び取得した測定デー タ、並びに異なる模擬アスファルト固化体を用いた熱量測定データなどを取得し、処分システム 受託事業にて構築された発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認を行い、その適用性を評価す る。

3年目以降は、評価の不確実性の低減を目的に、より広範な条件に適用できるよう、モデルの見 直し及びその妥当性を検討し、最終年度を予定している5年目において、本事業の成果を取りま とめる。なお、3年目以降の実施内容については、平成31年度の成果を踏まえ、計画を見直す予 定である。また、取得する測定データについても、過年度の成果を踏まえ、測定項目の見直しを 行うとともに、測定方法の適用性確認や測定条件の検討に資するための予備試験を先行して実施 し、効率的に測定データの取得を行う。

## 3.1.2 硝酸塩と有機物の反応に係るデータ取得

先述したように、反応評価モデルにおいて重要な要素である、アスファルト固化体の発熱速度 モデル(発熱特性)については、処分システム受託事業にて検討された内容が参考になると考え られるが、当該発熱速度モデルは閉鎖後(地層処分環境)を想定した条件による熱量測定データ を基に検討されている。そのため、閉鎖前の火災の延焼を想定した評価においては、既往の発熱 速度モデルの見直し及び妥当性の確認が必要である。

平成 30 年度は、閉鎖前の火災の延焼を想定した評価におけるアスファルト固化体の発熱速度 モデルの見直し及び妥当性の確認に資するため、空気との接触を想定した条件による示差走査熱 量測定を実施し、模擬アスファルト固化体の昇温に伴う熱流量などを測定した。また、アスファ ルトと反応する酸化性塩の発熱速度モデルにおける扱いなど、発熱速度モデルの見直しに資する ため、模擬アスファルト固化体及びその原料物質の熱重量 - 示差熱測定を実施し、熱特性データ を取得するとともに、模擬アスファルト固化体中の塩の分析(塩の同定、塩濃度測定、粒度分布 測定、塩粒子の観察)を実施した。さらに、処分システム受託事業(日本原子力研究開発機構,2015; 2016;2017;2018a;2018b)の熱収支解析において、設定されたアスファルト固化体の熱伝導 率の妥当性を確認するため、模擬アスファルト固化体の熱拡散率を測定した。

### (1) 模擬アスファルト固化体及び原料物質の熱特性

### 1) 示差走 查熱量測定

# ① 測定方法

昇温に伴う熱流量(Heat Flow)のデータを取得するために実施した示差走査熱量測定(DSC)の方法を表 3.1-2に示す。

測定に用いた模擬アスファルト固化体は、処分システム受託事業にて使用されたものと同様で あり、鈴木・三浦(1999)において、アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明の一環 として、小型エクストルーダーで作製されものである。火災爆発事故が生じた際にアスファルト 固化体の製造を行っていた条件を模擬した条件(試験 - 2 Run - 10)にて製造されたものを試 験に用いた。

示差走査熱量測定は、表 3.1-2 に示すように、ここでは3種類の装置を用いて実施された。TA インスツルメント製のTAM IVと呼ばれる装置及び、SETARAM 製のC80と呼ばれる装置は、測 定可能温度がそれぞれ150 ℃及び300 ℃までに制限されるものの、感度に優れているとともに、 測定に供する試料量が比較的多いことから、試料の不均一性による影響を受けにくいという特徴 を有する。TA インスツルメント製のQ2000と呼ばれる装置は、感度においてはTAM IV及びC80 に劣るものの、広範囲な温度領域を測定することが可能であり、300 ℃以上の温度領域における 熱流量の測定が可能である。平成30年度は、主にQ2000及びC80を用いて昇温に伴う模擬アス ファルト固化体の熱流量を測定した。試料である模擬アスファルト固化体には、凍結粉砕(-15 ℃ 程度で粉砕し、粒径1mm 程度に調製)を実施し、分取する試料の均一化を図った。

試料を空気雰囲気にて耐圧容器に封入し、先述の装置を用いて、比較的昇温速度が遅い条件(おおむね 1.0 ℃/min 以下)、及び比較的昇温速度が速い条件(おおむね 5.0 ℃/min 以上)における 測定を実施した。また、処分システム受託事業においては、窒素雰囲気による測定データが取得 されているものの、その多くは比較的昇温速度が遅い条件によるものであることから、測定デー タの拡充のため、比較的昇温速度が速い条件についても測定を実施した。

	TAM IV	C80	Q2000				
装置名	(メーカー:	(メーカー:	(メーカー:				
	TA インスツルメント)	SETARAM)	TA インスツルメント)				
=++∞[	模擬アスファバ	レト固化体((鈴木・三浦, 1	999)において	<b>、</b>			
武州	試験 - 2 Run -	10 と呼ばれる運転条件によ	り製造されたも	の)			
試料の	本分析化 (1						
前処理	保結初幹(150程度で初幹し、粒全 1mm 程度に調製)						
試料量	約 20 g	約 500 mg	約 1 mg				
試料封入時	<i>市</i> /=	<i>市</i> /=	売/二	売主			
の雰囲気	全风	全风	全风	至糸			
月泪冲中	0.033 °C/min		0.1 - 20	0.3 - 20			
升価坯度	(2.0 °C/h)	0.01 = 0.2 C/min	°C/min	°C/min			
测空泪库		100 - 300 °C	室温 - 600 ℃				
側正温度	$50-150~^\circ\mathrm{C}$	(ただし、0.01 ℃/min	(ただし、1.0 ℃/min 以下				
単しば		は270 ℃まで)	は500 °	Cまで)			

表 3.1-2 示差走査熱量測定の測定方法

## 2 結果

測定データの一例として、C80を用いた昇温速度 0.1 ℃/min 及び 0.2 ℃/min における結果を 図 3.1-2 に示す。また、Q2000を用いた昇温速度 0.3 ℃/min、1.0 ℃/min、5.0 ℃/min、10 ℃ /min における結果を図 3.1-3 · 図 3.1-6 に示す。これらの図において、凡例に示す"空気"及び " 窒素"は、耐圧容器に試料を封入したときの雰囲気条件であり、"①"及び"②"は繰り返し測定数 (n 数) である(後述の図 3.1-7 及び図 3.1-8 においても同様)。また、Q2000を用いた昇温速度 0.3 - 20 ℃/min の測定結果について、発熱が検知され始めた温度(以下、Ta)及び発熱ピークの変 曲点の接線とベースラインとの交点の温度(以下、To)の昇温速度依存性を図 3.1-7 に、発熱量

(J/g)の昇温速度依存性を図 3.1-8 に示す。なお、Ta 及び To については、補足的な説明を図 3.1-6 に示す。

図 3.1-2 に示す C80 による測定結果では、含有塩の融解に由来すると考えられる 250℃付近か らの吸熱が確認された。後述する X 線回折分析の結果より、模擬アスファルト固化体には、亜硝 酸ナトリウム及び硝酸ナトリウムが含まれていること、並びに、亜硝酸ナトリウム及び硝酸ナト リウムは、それぞれ 271 ℃ (化学大辞典編集委員会, 1987a)及び 308 ℃ (化学大辞典編集委員 会, 1987b)の融点が知られている。したがって、当該吸熱ピークは、これら塩の融解に由来する と考えられるものの、バラツキが見られること、及び上記の融点よりも 20 ℃程度低い 250 ℃付 近から生じていることの原因については不明である。発熱に関しては、測定温度範囲である 300 ℃までに発熱ピーク全体が確認できなかったことから、Ta や To、発熱量 (J/g)を定量的に 確認することができなかった。しかし、250 ℃付近からの発熱開始初期(発熱ピークの立上り) の特徴は、0.1 ℃/min 及び 0.2 ℃/min において、それぞれ同様の傾向が確認された。

図 3.1-3 - 図 3.1-6 に示す Q2000 による測定結果では、それぞれ、測定結果に多少のバラツ キが見られた。しかし、全体的な特徴としては、試料封入時の雰囲気が空気及び窒素のいずれに おいても、同様な結果が得られた。また、C80 による測定結果と同様に、昇温速度の増加ととも に、発熱ピークが高温側へシフトする傾向が確認された。この傾向については、図 3.1-7 に示す ように、昇温速度依存性が認められる。加えて、図 3.1-8 に示すように、多少のバラツキがある ものの、昇温速度の増加とともに、発熱量(J/g)が増加する傾向も確認された。この原因として は、アスファルト固化体が多様な有機物の混合物であることから、昇温速度が増加することに伴 う、高温側への発熱ピークのシフト、つまり、発熱反応が生じる際の温度が高温側にシフトした ことから、新たな反応が生じた可能性が考えられる。



(昇温速度 0.1 °C/min 及び 0.2 °C/min)



図 3.1-3 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 0.3 °C/min)



図 3.1-4 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 1.0 °C/min)



図 3.1-5 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 5.0 °C/min)



図 3.1-6 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 10 °C/min)



- 2) 熱重量 示差熱測定
- ① 測定方法

昇温に伴う質量変化及び熱特性データを取得するために実施した、熱重量 - 示差熱測定(TG - DTA)に供した試料を表 3.1-3に、模擬アスファルト固化体の製造に用いられた、原料アスファルトの性状を表 3.1-4に示す。試料である模擬アスファルト固化体は、表 3.1-2に示したものと同様である。また、原料アスファルトは、実アスファルト固化体の製造に用いられたものと同様であり、アスファルトの分類としては、ブローンアスファルトと呼ばれるものである。模擬アスファルト固化体の原料物質として、含有が想定される塩については、表 3.1-3に示すように市販の試薬を用いた。

	試料	備考			
	模擬アスファルト固化体	表 3.1-2 に示すものと同様			
性をマッ	原料アスファルト	表 3.1-4 参照			
快焼/ へ	亜硝酸ナトリウム(NaNO <sub>2</sub> )	-+- ull 字字 单			
ファルト	硝酸ナトリウム (NaNO <sub>3</sub> )	一			
回111年の 「百割」	炭酸ナトリウム(Na2CO3)	・ い 9 4 6 0 因本11 上 + 教 4 米 行 放 ・ 川 ン 酔 三 十 ト 川 ウ ム け 19 水 和 物 を 庙 田			
小村	リン酸三ナトリウム(Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	「シン版」アドラウムは12小相初を使用			

表 3.1-3 熱重量 - 示差熱測定に供した試料

# 表 3.1-4 原料アスファルト(昭和シェル石油(株)AD コンパウンド)の性状など

項目	規格値	その他の情報
軟化点(℃) 85±5		メーカー:昭和シェル石油株式会社
針入度 (1/10 mm(25 ℃))	40±5	商品名:AD コンパウンド (メーカーによる製造は終了)
針入度指数	3以上	分類: ブローンアスファルト (200 - 300 ℃に加熱し空気を吹き込むこと
引火点	260以上	で、酸化・縮重合などを行ったもの。これに
伸度(cm(25 ℃))	3以下	より、例えば、感温性(温度による物性の変
比重(25 ℃)	$1.025 \pm 0.025$	化)を小さくすることかできる。)

((藤根ほか, 1999)を加筆・修正)

測定装置などの測定方法を表 3.1-5 に示す。装置は、NETZSCH 製の TG - DTA 2000 SE と 呼ばれる装置を用い、試料の前処理については、模擬アスファルト固化体のみ、先述した示差走 査熱量測定と同様に凍結粉砕を実施した。測定雰囲気は空気雰囲気(空気フロー)とし、昇温速 度 10 ℃/min にて、室温 - 1,000 ℃までの測定を実施した。

装置	差動型示差熱天秤(装置名 : TG - DTA 2000 SE) (メーカー : NETZSCH)
試料	表 3.1-3 参照
試料の前処理	模擬アスファルト固化体については、凍結粉砕 (-15 ℃程度で粉砕し、粒径 1 mm 程度に調製)
試料量	5 mg 程度
雰囲気	空気
昇温速度及び	昇温速度:10 ℃/min
測定温度範囲	測定温度範囲 : 室温 - 1,000 ℃

表 3.1-5 熱重量 - 示差熱測定の測定方法

# 2 結果

模擬アスファルト固化体及び原料物質の熱重量 - 示差熱測定の結果を図 3.1-9 に示す。なお、 示差熱測定においては、試料の吸発熱による温度差を起電力(µV)として検出しており、プラス 側が発熱、マイナス側が吸熱である。また、以下において、熱重量測定(昇温に伴う試料の重量 変化率)の結果を TG 曲線、示差熱測定の結果を DTA 曲線と呼ぶ。

先述したように、亜硝酸ナトリウム及び硝酸ナトリウムは、それぞれ 271 ℃(化学大辞典編集 委員会, 1987a)及び 308 ℃(化学大辞典編集委員会, 1987b)の融点が知られており、DTA 曲線 に見られる当該温度付近の吸熱及び、TG 曲線に質量変化が見られないことと整合している。ま た、硝酸ナトリウムは高温で酸素を放出して亜硝酸ナトリウムに変遷し、その後 750 ℃以上の温 度で酸化ナトリウムを生じることが知られており(化学大辞典編集委員会, 1987b)、当該温度付 近における TG 曲線の質量減少及び DTA 曲線の吸熱と整合している。リン酸三ナトリウム及び炭 酸ナトリウムにおいては、リン酸三ナトリウムに含まれる結晶水の脱離を除き、測定温度範囲に おいて TG 曲線及び DTA 曲線に大きな変化は観察されなかった。 原料アスファルトは多様な有機物の混合物であることから、全体的にブロードな曲線も予想されたが、DTA 曲線においては、350 ℃付近の微小な吸熱と、370 ℃ - 400 ℃及び 500 ℃ - 600 ℃の2 つの発熱、並びに、これらに対応する TG 曲線の質量減少が観察された。DTA 曲線の 350℃付近における微小な吸熱は、当該温度において質量が減少していることから、原料アスファルトに含まれる比較的揮発しやすい成分が気化したものと考えられる。DTA 曲線の 370 ℃ - 400 ℃及び 500 ℃ - 600 ℃の発熱の原因としては、アスファルト成分と空気由来の酸素との反応が考えられる。

模擬アスファルト固化体は、主に先述の原料物質から製造されており、その組成割合は、後述 する X 線回折分析、陰イオン濃度分析及び全塩濃度分析より、原料アスファルトが 60 wt%程度、 硝酸塩が 20 wt%程度、亜硝酸が 2 wt%程度、炭酸塩が 10 wt%程度、リン酸塩が 0.5 wt%程度と 考えられる。仮に原料物質の相互作用がない場合、模擬アスファルト固化体の TG 曲線及び DTA 曲線は、その組成割合に応じた結果を足し合わせた測定データが得られると考えられる。しかし、 得られた TG 曲線及び DTA 曲線は、原料物質の特徴と異なっており、特に、DTA 曲線において、 原料アスファルトには 2 つの発熱ピークが確認されたことに対し、模擬アスファルト固化体には 3 つの発熱ピークが確認された。また、原料アスファルトの DTA 曲線において、370 ℃ - 400 ℃ 及び 500 ℃ - 600 ℃に確認された発熱は、模擬アスファルト固化体でも同様の温度において確 認されているが、その形状は異なることが確認された。



図 3.1-9 模擬アスファルト固化体及び原料物質の熱重量 - 示差熱測定結果

3) 熱伝導率

# ① 測定方法

物質の伝熱特性を測定方法は、定常法と非定常法に大別することができる。試料に一次元軸方 向または径方向の定常熱流を与え、試料の温度勾配を取得することにより熱伝導率(W/(m・K)) を求める定常法に対し、非定常法は、一般的に試料の温度勾配を求める上で必要となる熱拡散率 (m<sup>2</sup>/s)を初期条件と境界条件によって算出する方法である。測定方法としては、後者の方が普 及しており、本測定においてもレーザーフラッシュ法と呼ばれる、非定常法に分類される方法に より熱拡散率を取得した。

試料の密度及び比熱容量が既知の場合、式(3.1-1)の関係から、熱伝導率を算定することができる。

$$\mathbf{k} = \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{C} \mathbf{p} \tag{3.1-1}$$

ここで、k:熱伝導率(W/(m・K))、a:熱拡散率(m<sup>2</sup>/s)、ρ:密度(kg/m<sup>3</sup>)、Cp:比熱容量(J/(kg・K))である。したがって、測定条件である 25℃における模擬アスファルト固化体の密度及び比熱容量を、それぞれ 1,300 kg/m<sup>3</sup>及び 1,439 J/(kg・K)とし、測定結果(熱拡散率)より熱伝導率を算出した。なお、比熱容量は、後段の表 3.1-16 で示す熱収支解析におけるアスファルト 固化体の設定値より算出した。

測定方法を表 3.1-6 に示す。試料である模擬アスファルト固化体は、表 3.1-2 に示したものと 同様であり、塊状の試料から厚さが一定となるように数 cm 四方の試験片を 3 つ作成した。これ を測定温度 25℃、ヘリウム雰囲気の条件下で、試料片 1 つあたり 5 回の測定を実施した。

装置	レーザーフラッシュアナライザー(装置名:LFA 457 MicroFlash)
	$(\varkappa - \varkappa - : NETZSCH)$
試料	模擬アスファルト固化体
試料の前処理	厚さが一定となるよう、数 cm 四方の試験片を作成
測定温度	25 °C
測定雰囲気	ヘリウム

表 3.1-6 模擬アスファルト固化体の熱拡散率の測定方法

# 2 結果

既往の研究(処分システム受託事業)の熱収支解析においては、アスファルト固化処理施設火 災爆発事故の原因究明の一環として実施された解析に多く用いられている、0.35 W/(m・K)を アスファルト固化体の熱伝導率として設定している。しかし、いくつか異なる報告値も存在する ことから(三浦・今本,1999)、その妥当性を確認するためのデータ取得を実施した。

熱拡散率の測定結果及び式 3.1-1 より算出した熱伝導率を表 3.1-7 に示す。測定結果に多少の バラツキが見られるものの、平均値は 0.33 W/(m・K) であり、設定値 0.35 W/(m・K) と大き な差がないことが確認された。

測定		熱伝導率					
No.	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	平均值	(W/ $(m \cdot K)$ )
1	0.145	0.149	0.155	0.158	0.159	0.153	0.287
2	0.184	0.188	0.188	0.181	0.191	0.186	0.349
3	0.173	0.168	0.171	0.167	0.168	0.169	0.317

表 3.1-7 模擬アスファルト固化体の熱拡散率測定値及び熱伝導率

### (2) 模擬アスファルト固化体の含有塩に関する分析

1) 塩の同定

### 測定方法

模擬アスファルト固化体の製造において添加された塩の情報は存在するが、固化した後の分析 は実施されていないことから、含有塩の化学形を確認するため、X線回折分析(XRD)を実施し た。分析方法を表 3.1-8 に示す。試料である模擬アスファルト固化体は表 3.1-2 に示したものと 同様である。

X線回折分析は、固体物質の同定や結晶構造の分析に広く用いられる方法であり、40wt%程度 の塩を含む試料であれば分析可能(模擬アスファルト固化体を直接分析可能)と考えられるが、 有機物も多量に含まれており、その影響が懸念される。そこで、模擬アスファルト固化体を直接 分析する条件に加え、模擬アスファルト固化体に含まれるアスファルト成分を四塩化炭素により 除去し、含有塩のみを供試料とする条件の分析を実施した。

壮平	X線回折分析装置(装置名:SmartLab)	)				
<b></b>	(メーカー:Rigaku)					
三十 半 [	模擬アスファルト固化体					
时小子	模擬アスファルト固化体含有塩					
	(模擬アスファルト固化体の含有塩を得	るための前処理)				
試料の前処理	四塩化炭素を用いて模擬アスファルト固化体のアスファルト成分を除き、					
	残渣(塩)のみを分離。なお、分離後は無水エタノール中に保管。					
	測定セルの材質	Al				
	X線管球	Cu K α				
	管電圧(kV)	45				
装置の	管電流(µA)	200				
設定値など	検出器	一次元半導体検出器				
	スキャンステップ(deg)	0.02				
	スキャン範囲 (deg)	5 - 80				
	スキャンスピード(deg/min)	10				

表 3.1-8 模擬アスファルト固化体の X 線回折分析方法

# 2 結果

模擬アスファルト固化体を供試料とした場合及び、含有塩のみを供試料とした場合のX線回折 分析の結果を図 3.1-10 に示す。全体的な特徴としては、有機物が含まれない含有塩のみの方が、 得られる強度が大きく、塩成分に由来するピークがはっきりと観察された。しかし、得られた結 果から推定される塩成分は同様であり、ライブラリパターン(測定装置である SmartLabの測定・ 解析ソフトウェアである、SmartLab Studio II に内蔵されている X 線回折パターン)とのマッチ ングにおいては、主に硝酸ナトリウム(NaNO<sub>3</sub>)、並びに、わずかな亜硝酸ナトリウム(NaNO<sub>2</sub>) 及び炭酸イオンを含む塩(Na<sub>3</sub>H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O、BaCO<sub>3</sub>)、加えて、非常に微量 の硫酸バリウム(BaSO<sub>4</sub>)が含まれていると判断された。なお、このマッチングにおける候補元 素の選定においては、別途、X 線蛍光分析を実施し、検出された元素を候補とした。



図 3.1-10 模擬アスファルト固化体及び含有塩の X 線回折分析の結果

# 2) 塩濃度の測定

# ① 測定方法

模擬アスファルト固化体に含まれる塩の定量を目的に実施した陰イオン濃度の測定方法を表 3.1-9 に示す。試料である原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体は、表 3.1-2 に示したも のと同様である。模擬アスファルト固化体については、酸化性塩とアスファルトの反応による含 有塩の成分変化を確認するため、加熱処理なし及び、加熱処理(300 ℃、24 時間程度)を実施し たものを測定に供した。なお、加熱による含有塩の成分変化については、処分システム受託事業 (日本原子力研究開発機構, 2014)においても実施されており、反応性の高い亜硝酸塩(亜硝酸 イオン)が優先的に減少していることが確認されている。しかし、処分システム受託事業にて実 施された加熱処理は窒素雰囲気中で行われたものであり、本加熱処理は空気との接触を想定した 条件にて実施したものである。

また、先述の陰イオン濃度測定と同様の試料を用い、重量法による全塩濃度の測定を実施した。 操作は、表 3.1-9 と同様に調整した測定供試液を約 0.5 mL 分取し、あらかじめ風袋をとった白 金皿に入れ、100±10 ℃に設定した防爆型オーブン内で2時間以上加熱し、乾燥させた。その後、 デシケータに移し、放冷したものを精密天秤で秤量し、全塩濃度を算出した。

壮平	陰イオンクロマトグラフ(装置名: Thermo Scientific ICS - 1500)					
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	$(\cancel{J} - \cancel{D} - \cancel{T})$ : Thermo Fisher Scientific)					
	原料アスファルト					
試料	模擬アスファルト固化体(加熱処理なし	)				
	模擬アスファルト固化体(加熱処理あり:300 ℃、24時間程度の加熱処理を実施)					
	試料約 0.2 g 分取後、クロロホルム 10 mL を入れ 30 分間攪拌し、静置後、純水 5					
試料の前処理	mLを入れ、再度 30 分間攪拌した。30 分間静置後、上澄み液を No.5A のろ紙を用					
	いてろ過したものを測定供試液とした。					
測定対象	NO <sup>2</sup> 、NO <sup>3</sup> 、SO <sup>42</sup> 、PO <sup>43</sup> (定量下限	は、いずれも 0.25 wt%)				
	カラム	IonPacAG12A + AS12A (4 mm)				
使用カラムな	次敵海	$2.7 \ \mathrm{mmol/dm^3} \ \mathrm{Na_2CO_3}$				
どの測定条件	<b>社 中 西 田 代 文</b>	+ 0.8 mmol/dm³ NaHCO3				
	検出器	電気伝導度				

表 3.1-9 陰イオン濃度の測定方法

# 2 結果

陰イオン濃度分析及び全塩濃度分析の結果を表 3.1-10 に示す。なお、先述の X 線回折分析より、亜硝酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオンはナトリウム塩、硫酸イオンはバリウム塩として 試料に含まれていると仮定し、その場合の濃度を併せて示した。

原料アスファルトにおいては、陰イオン濃度及び全塩濃度のいずれも定量下限値未満であり、 塩成分はほとんど含まれていないことが確認された。加熱処理なしの模擬アスファルト固化体で は、亜硝酸イオン及び硝酸イオンの塩濃度は、それぞれ 1.3 wt%、22 wt%であった。これに対し、 加熱処理を行った場合、亜硝酸イオン及び硝酸イオンの濃度は、それぞれ 0.27 wt%、9.4 wt%で あり、300 ℃、24 時間程度の加熱により、亜硝酸イオンが 80 %程度、硝酸イオンが 55 %程度 減少していた。硫酸イオン及びリン酸イオンにおいては、試料分取に由来すると考えられるバラ ツキが見られるものの、分析値はそれぞれ 0.5 - 1 wt%程度及び 0.3 wt%程度と低い値であった。 なお、ここで分析した陰イオン濃度から算出される塩濃度の合計と全塩濃度の差は、炭酸塩に起 因するものと考えられる。これらの結果は、先述の X 線回折分析の結果と整合しており、アスフ ァルト固化体に含まれる主要な酸化性塩は硝酸塩 (20 数 wt%)であり、次いで亜硝酸塩 (数 wt%) であると考えられる。また、炭酸塩が数 - 10 数 wt%、硫酸塩及びリン酸塩などの塩(硫酸塩及 びリン酸塩など)が数 wt%含まれていると考えられる。

	陰イオン濃度(wt%) (【 】内は Na 塩を仮定した場合の濃度を示す。					全塩	
		7	ただし、SO4 <sup>2~</sup> は Ba 塩を仮定した。)				
		$\mathrm{NO_2}^-$	$\mathrm{NO}_3^-$	${ m SO}_4{}^{2-}$	$PO_4^{3^-}$	(Wt%)	
原料アン ル	スファ ト	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 5	
模擬ア スファ	加熱 なし	1.3 [NaNO <sub>2</sub> : 2.0]	22 【NaNO3 : 30】	0.54 【BaSO <sub>4</sub> : 1.3】	0.26 【Na3PO4: 0.45】	38	
ルト固 化体	加熱 あり	0.27 【NaNO <sub>2</sub> : 0.41】	9.4 【NaNO <sub>3</sub> : 13】	1.1 [BaSO <sub>4</sub> : 2.7]	< 0.25 [Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : < 0.43]	35	

# 表 3.1-10 陰イオン濃度分析及び全塩濃度分析の結果

# 3) 粒度分布

# ① 測定方法

模擬アスファルト固化体に含まれる塩の粒度分布測定の方法を表 3.1-11 に示す。試料である模擬アスファルト固化体は表 3.1-2 に示したものと同様である。試料の前処理として、四塩化炭素を用いてアスファルト成分を除去し、残渣(塩)を得た。その後、塩が凝集している可能性を考慮し、ホモジナイザーで 5 分間の分散及び装置内を 10 分間循環させた後、3 回の測定を実施した。

装置	マイクロトラック粒度分析計(装置名:MT-3300EXII)	
	(メーカー:日機装株式会社)	
試料	模擬アスファルト固化体	
試料の前処理	四塩化炭素を用いて模擬アスファルト固化体のアスファルト成分を除き、残	
	渣(塩)のみを分離した。分離後は、無水エタノール中に保管した。	
溶媒	無水エタノール	

表 3.1-11 模擬アスファルト固化体含有塩の粒度分布測定の方法

# 2 結果

模擬アスファルト固化体含有塩の粒径分布について、概要データを表 3.1-12 に示す。表 3.1-12 において、"D10%"(μm)とは、小さい粒径から頻度を積算し、頻度 10 %にあたる粒径を示しており、D50%及び D90%も同様に、それぞれ小さい粒径から頻度 50 %及び 90 %にあたる粒径を示している。表 3.1-12 より、D10%は 4.3 - 4.8 μm 程度、D50%は 33 - 40 μm 程度、D90% は 290 - 310 μm 程度であることが示された。

測定 No.1 - 3 の粒径分布は、いずれも同様の傾向を示しており、代表的なデータとして、測定 No.2 の粒径分布を図 3.1-11 に示す。全体的な特徴としては、粒径 7 - 10 μm 程度と 200 μm 程 度にピークが見られたが、全体を大きく占める粒径は存在せず、粒径 2 - 1,000 μm の範囲にお いて直線的な累積曲線が得られた。

測定 No.	$D10\%$ ( $\mu m$ )	$D50\%$ ( $\mu m$ )	D90% (µm)
1	4.839	39.57	291.4
2	4.275	33.23	301.4
3	4.493	40.41	310.6

表 3.1-12 模擬アスファルト固化体含有塩の粒径分布測定の概要データ



# 4) 塩粒子の観察

# ① 測定方法

模擬アスファルト固化体含有塩の形状を観察するために用いた装置などの観察方法を表 3.1-13 に示す。試料である原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体は、それぞれ表 3.1-4 及び表 3.1-2 に示したものと同様である。当該装置は X 線コンピュータ断層撮影(X 線 CT)が 可能であり、原料アスファルトの密度(1,025 kg/m<sup>3</sup>程度)に比べ、塩の密度は 2 倍(例えば、亜 硝酸ナトリウム: 2.168 kg/m<sup>3</sup>、硝酸ナトリウム: 2.257 kg/m<sup>3</sup>)であることから、塩粒子の形状を 観察可能であると考えられる。

# 2 結果

原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体の X 線 CT 画像を、それぞれ図 3.1-12 及び図 3.1-13 に示す。X 線 CT を実施することで、原料アスファルトと塩の密度差により、模擬アスファルト固化体に含有される塩粒子が観察可能であることが確認された。200 µm 程度の大きな塩の粒子径が存在し、その粒子間を細かい塩粒子が点在していることが観察された。

X線顕微検査装置(装置名:TUX・3300N、及び、直交 CT コ			そ CT ユニット TX - 410)	
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	(メーカー:株式会社マース・トーケン・ソリューション)			
⇒++	原料アスファルト			
武小子	模擬アスファルト固化体 (試験 - 2 Run - 10)			
試料の前処理	2×2×8 mm 程度の試験片を作成し、CT 用プローブに取り付け			
撮像条件		百割マフフマルト	模擬アスファルト	
		原料アスノナルト	固化体	
	管電圧 (kV)	50	90	
	管電流(µA)	200	200	
	集点サイズ (µm)	2	1	
	積算回数(回)	32	64	
	露光 (mesc)	165	85	
	プロジェクション	1,200	1,200	
	再構成画素サイズ (µm)	1.5	1.5	

表 3.1-13 X線顕微検査装置(X線CT)による観察方法



図 3.1-12 原料アスファルトの X線 CT





図 3.1-13 模擬アスファルト固化体の X線 CT

## 3.1.3 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

### (1) 既往の検討内容

平成 25 年度から平成 29 年度に実施された処分システム受託事業(日本原子力研究開発機構, 2014;2015;2016;2017;2018a;2018b)においては、地層処分が想定されている TRU 廃棄物の特性調査及びこれまでの検討を俯瞰し、硝酸塩と有機物の相互作用、特に閉鎖後におけるアスファルト固化体の熱反応暴走に関する知見が不足しているとして、閉鎖後(地層処分環境)を想定した評価手法に関する検討が行われた。

先述したように、本事業は閉鎖前を想定しているものの、その検討内容は非常に参考になると 考えられることから、既往の検討内容として1)熱反応暴走の機構、並びに2)処分システム受託 事業にて検討されたアスファルト固化体の発熱速度モデル、及び3)試行的評価の内容の概要を 以下に示す。

### 1) 熱反応暴走の機構

アスファルト固化体は、酸化剤として作用する硝酸塩を、還元剤として作用するアスファルト (有機物)により固化したものであり、これらの間の化学反応はアスファルト固化処理施設火災 爆発事故で示されたように、初期の温度条件が高い場合には、熱反応暴走を起こす可能性がある。

熱反応暴走の生起については、化学反応による熱の発生速度(発生熱流束)に依存するだけで はなく、システムからの熱の逸失速度(逸失熱流束)にも依存する。これらの関係はセミョーノ フの理論及びフランク - カメネッスキーの理論に基づき、次のように単純化して説明すること ができる (バートンほか, 2002)。

図 3.1-14 に示すように、発熱を示す化学反応の場(反応物)の温度は、反応速度(発熱速度) と反応物などの熱伝導による熱の逸失のバランスにより決まる。周りへの熱の逸失は、系の温度 と周囲の温度の差に比例するため、逸失熱流束は系の温度上昇に比例して線形に増加するが、反 応速度がアレニウス則に従うと仮定すると、発生熱流束は温度に対して指数関数的に増加する。 ここで、図 3.1-14の横軸は、逸失熱流束においては周辺の温度(Tout)、発生熱流束においては反 応物の温度(T)を表す。また、図 3.1-14は、反応物の発生熱流束と系からの逸失熱流束を単純 化して示したものであり、反応物の反応速度(発熱速度)は反応物の減少などを考慮せず、温度 のみに依存するとし、周辺の温度は一定としている。



図 3.1-14 発生熱流束と逸失熱流速の関係(概念図)

例えば、周辺の温度が $T_1$ で一定とした場合、逸失熱流束は1(青色の実線)のように表現でき る。反応物の温度と周辺の温度がいずれも $T_1$ の場合、発生熱流束の方が大きいため、反応物の温 度は時間とともに上昇する。しかし、反応物の温度上昇に伴い、周辺の温度との差が大きくなる ため、逸失熱流束も時間とともに増加する。そのため、反応物の温度上昇の程度は、時間ととも に小さくなる。このような傾向は反応物の温度が $T_A$ (状態A)になるまで継続するが、 $T_A$ では発 生熱流束と逸失熱流束が等しいため、反応物の温度上昇は $T_A$ で終了する。仮に、擾乱事象によっ て、反応物が $T_A$ よりも高い温度(ただし、 $T_B$ 未満)に加熱されたとしても、 $T_A$ 以上では逸失熱 流束の方が大きいため、最終的に反応物の温度は $T_A$ に至り、反応物の温度が上昇し続けることは ない。

一方、より影響の大きい擾乱事象によって、反応物の温度がTB(状態B)よりも高い温度に加熱されると、発生熱流束の方が大きいため、反応物の温度は時間とともに上昇する。また、TBよりも高い温度においては、逸失熱流束が発生熱流束より大きくなる状態が存在しないため、反応物の温度は上昇し続け、最終的には火災・爆発のような現象に至る。なお、先述したアスファルト固化体処理施設火災爆発事故は、製造する固化体の減容率を検討するため、廃液供給量を低下させて運転した結果、エクストルーダー内部での塩の濃縮と堆積によりアスファルト混合物の流下温度が高い状態となり、ドラム缶内において硝酸塩とアスファルトの反応による熱の蓄積に伴い、異常な高温が生じ、熱反応暴走に至ったと考えられている(三浦ほか,2000)。

周辺の温度が T<sub>1</sub>よりも高い場合、反応物の温度と温度差が小さくなるため、図 3.1-14 の逸失 熱流束 1 は、下側(又は右側)に平行移動するように表される。つまり、一般的に温度に対して 安定な物質とは、状態 A と状態 B の間(T<sub>A</sub> と T<sub>B</sub>の温度範囲)が広い物質を指し、物質を安全に 保管するためには、状態 A と状態 B が広い系を検討する必要がある。

周辺の温度が T<sub>1</sub>よりも高い状態である T<sub>SIT</sub>の場合(図 3.1-14 における逸失熱流束 2(青色の 破線))、発生熱流束と逸失熱流束が等しくなる状態は温度 T<sub>c</sub>(状態 C)の1点のみであり、僅か な擾乱事象により反応物の温度が T<sub>c</sub>よりも高くなると、反応物の温度は上昇し続ける。したがっ て、T<sub>SIT</sub> は対象の物質を安全に保管できる周辺温度の上限値であり、燃焼爆発工学の分野では自 己発火温度 SIT (Self (-heating) Ignition Temperature) などと呼ばれる。

なお、周辺の温度が Tsrr より高い場合は(図 3.1-14 における逸失熱流束 3 (緑色の実線))、どのような温度においても発生熱流束の方が大きいため、非常に危険であり、安全上このような系は存在してはならない。

先述のように、反応物の温度変化(熱反応暴走の生起)は、発生熱流束のみならず、逸失熱流 束にも依存する。発生熱流束は反応物に固有の反応特性(発熱特性)を検討することで、ある程 度、把握できると考えられる。しかし、逸失熱流束は、例えば閉鎖後を想定した場合、母岩の物 性などの処分サイトの特性に加え、処分坑道の仕様や坑道を構成する材料の物性、廃棄体パッケ ージの配置など、多くの要素の物性・形状に依存するため、その把握は困難であると考えられる。

そこで、処分システム受託事業においては、熱収支解析を通じてアスファルト固化体の熱反応 暴走に関する検討を実施している。本事業においても、この評価手法を踏襲し、アスファルト固 化体の発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認を行い、閉鎖前の火災の延焼を想定した評価手 法の整備に資する。

### 2) 発熱速度モデル

処分システム受託事業(平成25年度 - 平成29年度)(日本原子力研究開発機構,2014;2015; 2016;2017;2018a;2018b)において検討された、アスファルト固化体の発熱速度モデルは、既 往の研究や過年度の成果などを基に、モデルを逐次改良し、熱量測定データに対する再現性向上 が図られている。以下に、検討内容の代表として、平成28年度及び平成29年度に構築されたさ れた発熱速度モデル及びその検討内容を示す。

なお、当該発熱速度モデルにおいては、アスファルトと反応する酸化性塩として、亜硝酸塩 (NaNO<sub>2</sub>)及び硝酸塩(NaNO<sub>3</sub>)を想定しており、以下の本文中では混乱を避けるため、塩の成 分を区別しない場合のみ"塩"と標記する。

### ① 平成 28 年度の検討内容(日本原子力研究開発機構, 2017)

### (a) 反応モデル

既往の研究(Hasegawa and Li, 2000)及び模擬アスファルト固化体を用いた熱量測定データ (例えば、図 3.1-16に示す測定データ)などを参考に、以下の(i) - (iv)に示す仮定及び検 討から反応モデルが構築された。

### (i) 温度による固液状態の変化

アスファルト固化体に使用されているアスファルトの軟化点(90℃程度(表 3.1-4))及び塩の 融点(NaNO<sub>2</sub>: 271 ℃(化学大辞典編集委員会, 1987a)、NaNO<sub>3</sub>: 308 ℃(化学大辞典編集委員 会, 1987b))から、これら成分の固液状態は温度の上昇とともに、アスファルト(固体)/塩(固 体)、アスファルト(液体)/塩(固体)、アスファルト(液体)/塩(液体)と変化することが想定 される。したがって、アスファルト固化体の発熱特性は、これら 3 つの固液状態での発熱特性を 組み合わせることで表現できると考えられる。ただし、熱量測定においては 90 ℃以下における 発熱が認められなかったため、アスファルト(固体)/塩(固体)における発熱は考慮しないこと とされた。

## (ii) 生成物層の形成に伴う塩粒子の拡散過程などの考慮

既往の研究(Hasegawa and Li, 2000)においては、アスファルトと塩の反応に伴う生成物層の形成を仮定し、生成物層における塩の拡散過程を考慮したモデルが提唱されている。図 3.1-15 にその概念図を示す。

アスファルト固化体に存在する塩粒子を球状とすると、アスファルトはその周辺に存在してい ると考えられる。初期においてはアスファルトと塩粒子は接触していると想定されるが、接触界 面で反応が生じるとアスファルトと塩粒子の間には生成物層が形成されるため、以降は生成物層 を拡散により移動した塩の成分が反応領域に達することでアスファルトと塩の反応が進行する。 したがって、生成物層における塩の成分の拡散が考慮された。また、反応の進展に伴い、塩粒子 半径の減少及び生成物層厚さの増加が考慮された。

なお、生成物層における拡散については、塩粒子ではなく、アスファルトが拡散する可能性も 考えられる。しかしながら、アスファルトは数百 - 数万の分子量を持つ、比較的大きな有機物 であり、塩粒子の方が拡散しやすいと考えられる。そのため、図 3.1-15 に示すように、反応領域 は生成物層とアスファルトの間としている。また、後述する、生成物層における塩粒子の拡散に 関して、参考とした既往の研究(Hasegawa and Li, 2000)においては平行平板を想定している が、処分システム受託事業では塩粒子を球とした拡散を想定している。



図 3.1-15 アスファルトと塩の反応の概念図

### (iii) アスファルトと反応する塩の成分

アスファルト固化体には、硝酸塩以外にも酸化剤として作用する塩として、亜硝酸塩が含まれ ており、未加熱の模擬アスファルト固化体と 220 ℃まで加熱した模擬アスファルト固化体の陰イ オン濃度分析においては、硝酸塩よりも反応性の高い亜硝酸塩が優先して反応していることが支 持されている。したがって、アスファルト(液体)/塩(固体)の固液状態において、アスファル トと反応する塩は硝酸塩及び亜硝酸塩の2成分と仮定された。

## (iv) アスファルト(液体)/塩(液体)の固液状態における反応モデル

アスファルト(液体)/塩(液体)の固液状態は、塩の融点以上であると考えられる。このよう な温度においては、生成物層は安定に存在せず、液体のアスファルトと液体の塩が均一な混合状 態であるとし、反応速度は単純なアレニウス則に従うとされ、このとき、塩の成分は見かけ上、1 成分と仮定された。

## (b) 反応速度式

以上の検討から、式(3.1-2) - 式(3.1-5)に示すように、アスファルト固化体の発熱特性 は、アスファルト(液体)/亜硝酸塩(固体)(添え字:LS\_NO2)、アスファルト(液体)/硝酸 塩(固体)(添え字:LS\_NO3)、アスファルト(液体)/塩(液体)(添え字:LL)の3つの反応 における発熱速度を足し合わせることで定義された。

$\mathrm{S}=\mathrm{S}_{\mathrm{LS}}$ _NO2 $+\mathrm{S}_{\mathrm{LS}}$ _NO3 $+\mathrm{S}_{\mathrm{LL}}$	(3.1-2)
$S_{LS\_NO2} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H \cdot Area \cdot N_{LS\_NO2} \cdot ds \cdot A^*_{LS\_NO2} \cdot exp \ (-E_{LS\_NO2}/ \ (R \cdot T))$	(3.1-3)
$S_{LS\_NO3} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H \cdot Area \cdot N_{LS\_NO3} \cdot ds \cdot A^*_{LS\_NO3} \cdot exp \ (-E_{LS\_NO3}/ \ (R \cdot T))$	(3.1-4)
$S_{LL} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H \cdot (1 - X) \cdot A_{LL} \cdot exp (-E_{LL}/(R \cdot T))$	(3.1-5)

ここで、S、SLS\_NO2、SLS\_NO3、SLL (W/m<sup>3</sup>):アスファルトと塩成分の反応による発熱速度、paw (kg/m<sup>3</sup>):アスファルト固化体の密度、∠H (J/kg):初期反応物質の単位重量あたりの反応熱、 X (-):反応率、ELS\_NO2、ELS\_NO3、ELL (J/mol):アスファルトと塩成分の反応の活性化エネル ギー、R (J/ (mol・K)):気体定数、T (K):温度である。A (1/s) は頻度因子であり、A\*LS\_NO2 及び A\* LS\_NO3 (1/s) は、後述するように、それぞれ LS\_NO2 及び LS\_NO3 の補正された頻度 因子を意味する。

また、反応率(X)は、アスファルトと塩の反応の進捗度を意味しており、以下の式で導出される。

 $X = Q/Q_{all} \qquad (Q_{all} = \rho_{aw} \cdot \varDelta H \qquad Q = \int Sdt \qquad (Q \ge Q_{all} \oslash \succeq S = 0)) \qquad (3.1-6)$ 

ここで、Qall (J/m<sup>3</sup>):初期反応物が完全に反応した場合に発する単位体積あたりの熱量(=paw・△ H)及び、Q (J/m<sup>3</sup>):経過時間までの累積発熱量である。

以下に、式 (3.1-3) 及び式 (3.1-4) を構成する変数又は定数である Area、ds、Ni、A\*i など (添 え字 i は LS\_NO2 又は LS\_NO3) について示す。

Area: 固化体単位重量あたりの塩粒子全表面積[m²/kg]Area=4 $\pi$ r²・n(3.1-7)r(塩粒子半径) [m]=r<sub>0</sub> (1-X) <sup>1/3</sup>(3.1-8)(r<sub>0</sub>(塩粒子半径初期値) [m]=5.0×10<sup>-5</sup>)(3.1-8)n(粒子数密度) [粒子数/kg]= $\xi$ / (4/3 $\pi$ ro<sup>3</sup>・ $\rho$ aw) =7.01×10<sup>8</sup> $\rho_{aw}$  (アスファルト固化体密度) [kg/m<sup>3</sup>]=1,300 $\xi$  (アスファルト固化体塩含有率) [-]=0.477t=0 のとき、r=r<sub>0</sub> であり、Areao=22.02[m²/kg]

<u>Ni</u>:反応領域の塩濃度[kg/m<sup>3</sup>]

$$N_{i} = N_{0} \frac{\frac{k_{D}}{\delta + \delta^{2}/r} + k_{R} \cdot ds \cdot \exp\left(-\left(\frac{k_{D}}{\delta + \delta^{2}/r} \cdot \frac{1}{ds} + k_{R}\right)t\right)}{\frac{k_{D}}{\delta + \delta^{2}/r} + k_{R} \cdot ds}$$
(3.1-9)

(Hasegawa and Li, 2000)などを参考に、塩粒子半径初期値  $r_0$ や反応領域厚さ ds などの値は、先述のように設定されている。また、模擬アスファルト固化体の熱量測定データを参考に、 $\angle$ H、Ai、Eiなどは表 3.1-14 に示す値が設定されている。

想定した固液状態及び塩成分	LS_NO2	LS_NO3	LL
初期反応物の単位重量あたりの			
反応熱⊿H(J/kg)		$1.9 \times 10_{0}$	
活性化エネルギーE(J/mol)	$1.2 \times 10^{5}$	$2.8 \times 10^{5}$	$5.0 \times 10^{5}$
頻度因子 A(1/s)	$8.8 \times 10^{7}$	$4.4  imes 10^{23}$	$2.5  imes 10^{43}$
拡散活性化エネルギーED	$1.7 \times 10^{5}$		—
(J/mol)			
拡散定数 D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	1.2>	<10 <sup>5</sup>	_

表 3.1-14 熱量測定データより設定された発熱速度モデルパラメータ

# (c) 熱量測定データの再現性

図 3.1-16 に、模擬アスファルト固化体の熱量測定データ(窒素雰囲気)と先述の平成 28 年度 に構築された発熱速度モデルによる計算値の比較を示す。測定された最も昇温速度が遅い条件で ある、0.01 °C/min において、発熱速度モデルによる計算値は、測定値をおおむね再現可能である ことがわかる。しかし、測定データには、昇温速度の増加に伴い、主たる発熱ピークが高温側に シフトする現象(昇温速度依存性)が見られており、平成 28 年度に構築された発熱速度モデルは、 これを再現できていない。





### ② 平成 29 年度の検討内容(日本原子力研究開発機構, 2018a)

## (a) 反応モデル

図 3.1-16 に示すように、平成 28 年度に構築された発熱速度モデルは、測定データに見られる 昇温速度依存性を表現できないことから、平成 28 年度における反応モデルの検討(先述した(i)

- (iv))に以下の考察(v)を加え、発熱速度式が改良された。

## (v) アスファルト(液体)/塩(液体)の状態へ遷移する温度の昇温速度依存性

反応物であるアスファルトと塩の固液状態は、温度の上昇とともに、アスファルト(液体)/塩 (固体)の状態(LS状態)から、アスファルト(液体)/塩(液体)の状態(LL状態)に遷移す ると考えられる。昇温速度が小さく、温度を緩やかに上昇させる(例えば、昇温速度0.01 ℃/min) 場合では、塩の融点(約270 ℃)を超えると、拡散律速から反応律速へ速やかに遷移する傾向を 示す。一方、昇温速度が大きい(例えば、昇温速度2 ℃/min)場合では、塩の融点を超えた後で も、ある温度領域まで拡散律速が維持され、その後に急激に発熱速度が上昇することから、LL状 態へ遷移する温度が高くなる傾向を示す可能性がある。つまり、LL状態に遷移する温度は、昇温 速度依存性を有する可能性がある。また、アスファルトは多様な物質の混合物であることから、 LL状態へ遷移する温度が高温側に変化することに伴い、反応性の低い新たな反応や自己触媒的な 反応が加わることで、LL状態における活性化エネルギーELLが、見かけ上、増加する可能性があ ると考えられた。

### (b) 発熱速度式

先述の考察(v)を仮定し、式(3.1-5)の計算値が式(3.1-3)及び式(3.1-4)の合算値を上回った温度でLS状態からLL状態へ遷移するとした発熱速度式が構築された。また、LS状態からLL状態へ遷移する温度は、LL遷移温度と定義された。算定された ELL及びLL遷移温度を表 3.1-15と図 3.1-17にそれぞれ示す。図 3.1-17に示すように、算定された ELLはLL遷移温度に対して、ほぼ比例して増加することがわかる。

なお、このように反応ピークが高温側へシフトする傾向は、本検討と対象物や測定手法が類似 している、有機物の反応挙動を評価するための既往の熱量測定(昇温条件)でも認められており (Miyake et al., 2008)、近年、反応中の活性化エネルギーが、反応率などに依存して変化すると いう考え方に基づいた解析が行われている(三宅・伊里, 2016)。

昇温速度 (℃/min)	LL 遷移温度 (K)	$\mathrm{E}_{\mathrm{LL}}/\mathrm{E}_{0}$ ( $\mathrm{E}_{0}$ =5 $\mathrm{E}$ +5 J/mol)	
0.01	530	1.000	
0.033	550	1.025	
0.1	569	1.05	
0.5	597	1.085	
2	644	1.15	





### (c) 熱量測定データの再現性

熱量測定データの実測値と平成 29 年度に構築された発熱速度モデルによる計算値の比較を図 3.1-18 に示す。昇温速度の増加に伴い、発熱ピークが高温側へシフトする傾向を概ね再現するこ とが確認できる。

なお、図 3.1-18 に示されるように、発熱ピークの最大値については、特に昇温速度が大きい条件で計算値の方が測定値より低めに現れる傾向が認められている。このような傾向を示した要因として、発熱ピークが現れる温度より低温側の領域で、計算値が実測値を上回る傾向を示したた

めに、反応率が高めに見積もられ、発熱ピークが現れる領域において計算値が低く抑えられた可 能性が示されている。ただし、後述するように、閉鎖後を想定した場合における熱反応暴走が誘 発される温度は、ピーク温度より低い温度であることから、発熱ピークの実測値に対する誤差が 熱反応暴走の評価に及ぼす影響は軽微であると考えられている。



図 3.1-18 熱量測定データの測定値と平成 29 年度に改良した発熱速度式による計算値の比較 ((a):昇温速度 0.01 - 0.1 ℃/min、(b):昇温速度 0.5、2 ℃/min) (凡例の①及び②(0.5 及び 2 ℃/min の凡例)は繰り返し測定の結果であることを表す)

### 3) 閉鎖後における熱反応暴走の可能性に関する評価例

処分システム受託事業においては、閉鎖後(地層処分環境)を想定し、保守的な温度条件による熱収支解析を通じて、ROTの算定が実施されている。ROTとは、熱反応暴走開始温度(Runaway Onset Temperature)の略で、「地層処分環境を想定した場合における熱反応暴走に至る最低温度の目安」の意味として、当該報告書内で便宜的に用いられているものであり、本報告書においても同様の意味とする。また、算定された ROT を参考に、微生物活動に伴う発熱、高温流体の接近など、閉鎖後の擾乱事象を想定した試行的評価を実施しており、いずれの擾乱事象を想定しても、アスファルト固化体が熱反応暴走に至る可能性は低いことが示されている。

以下に、ROT の算定及び、本事業に最も参考になると考えられる擾乱事象として、トンネル火 災を想定した試行的評価に関する検討内容を示す。

# ROT の算定

ROT の算定及び擾乱事象を想定した熱収支解析においては、式(3.1-14)に示す非定常の熱伝 導方程式を解くことにより、処分施設及びアスファルト固化体の温度変化が計算されている。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho CT) = \nabla(k\nabla T) + S \tag{3.1-14}$$

ここで、 $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>): 媒体の密度、C (J/(kg・K)): 媒体の比熱容量、k (W/(m・K)): 媒体の熱 伝導率、S (W/m<sup>3</sup>): 媒体内の熱源からの発熱速度、T (K): 媒体の温度である。計算においては、 有限要素法を用いた汎用解析コード COMSOL Multiphysics® (http://www.kesco.co.jp/comsol/) が使用された。

図 3.1-19 に体系を示す。当該体系は(原子力発電環境整備機構, 2014)を参考に作成されたものであり、200 L ドラム缶に処理されたアスファルト固化体が4本ごとにパッケージングされ、この廃棄体パッケージが直径12 m の処分坑道断面あたり25 個定置されることが想定されてい

る。また、廃棄体パッケージ材質はコンクリート、周辺の母岩は結晶質岩、深度は 1,000 m が想 定されている。

表 3.1-16 に体系を構成する要素の設定値を示す。また、表 3.1-17 に境界条件及び初期温度分 布を示す。なお、処分システム受託事業においては、表 3.1-17 に示す初期温度分布に加え、アス ファルト固化体内部からの熱を想定し、固化体のみが高温の状態による熱収支解析が実施されて いる。しかし、算定される ROT は、いずれも内部からの熱を想定した条件の方が高いことから、 保守的に外部からの熱を想定した条件により計算される値を参考に ROT が検討されている。



(左:全体図、右上:処分坑道、右下:廃棄体パッケージ(コンクリート製))

	熱物性			
構成要素	密度	比熱容量	熱伝導率	出典
	$(kg/m^3)$	$(J/(kg \cdot K))$	$(W/(m \cdot K))$	
アスファルト固化体	1 200	732+2.37T	0.25	(三浦・今
(200 L ドラム缶)	1,500	T (K)	0.55	本, 1999)
セメント系材料				
(廃棄体パッケージ材質及	9.950	1.050	9 50	笛の歩 TDII
び廃棄体パッケージの充填	2,550	1,050	2.90	第2次INU
材、処分坑道埋戻し材)				
母岩 (結晶質岩)	2,670	1,000	2.80	

表 3.1-16 熱収支解析における構成要素の物性に関する設定値

表 3.1-17 境界条件及び初期温度分布

境界	温度固定境界	地上:15 ℃(地上平均温度 15 ℃を想定) 地下 2,000 m:75 ℃(地上から 3 ℃/100 m の温度勾配)
余件	断熱境界	温度固定境界以外全て
初期温 度分布	体系全てを温度一定 (外部からの熱を想定)	体系全て:温度一定(45、80、120 ℃ - )

平成 28 年度及び平成 29 年度に構築された発熱速度モデルを用いた場合に計算される評価点の 温度変化を図 3.1-20 に示す。熱収支解析において熱反応暴走は、急激な温度上昇として観察され ることから、ROT (地層処分環境を想定した場合における熱反応暴走に至る最低温度の目安)は、 195 ℃と算定された。



図 3.1-20 体系全てを温度一定にした条件における評価点の温度変化 (左:平成 28 年度に構築した発熱速度モデル、右:平成 29 年度に構築した発熱速度モデル)
# ② トンネル火災を想定した試行的評価

耐火材の性能試験に用いられている火災曲線を図 3.1-21 示す。図 3.1-21 における ISO は国際 標準化機構、JIS は日本、RWS はオランダ、ZTV (RABT とも呼ばれる) はドイツで採用されて いる火災曲線である。RWS 及び ZTV の火災曲線は、トンネル火災を想定したものであり、ISO 及び JIS の曲線は建築火災を想定したものである (小野・太田, 2002)。前者においては、特に、 短期間での急激な温度上昇がみられる。現在、JIS によるトンネル火災を想定した火災曲線は規 定されておらず、わが国におけるトンネル火災を想定した耐火性能試験では、ZTV 曲線の利用が 増えている。

また、自動車火災におけるトンネル内空気の最高温度が世界道路協会(PIARC)より示されて おり(表 3.1-18)、実際にトンネル内でバス(40 席規模)を燃焼させた実験(EUREKA 火災実 験)においても、同程度の最高温度(700 ℃程度)が得られている(小野・太田, 2002)。



自動車の規模	最高温度
普通自動車	400 °C
バス・小型トラック	700 °C
大型トラック	1,000 °C
タンクローリ車	1 200 %
(一般のケース)	1,200 C

1,400 °C

タンクローリ車

(非常のケース)

(油の流出量無制限)

表 3.1-18 自動車火災における トンネル内空気の最高温度(PIARC より)

熱収支解析においては、図 3.1-19 に示した廃棄体パッケージ 1 体を対象として実施されてお り、封入されているアスファルト固化体 (200 L ドラム缶)の発熱特性、廃棄体パッケージの物性 などは、ROT の算定と同様である。廃棄体パッケージの壁面の温度は境界条件とし、図 3.1-21 で 示した ZTV の火災曲線と、表 3.1-18 で示したタンクローリ車 (一般のケース)における最高温 度の値 (1,200 ℃)を参考に、トンネル火災を想定した条件が設定された。具体的には、初期温 度を 45 ℃とし、5 分間で 1,200 ℃まで昇温させた後に一定時間保持し、その後 110 分間かけて 45 ℃まで降温させ、45 ℃に達した後はそのまま一定とする温度条件である。これらの条件から、 1,200 ℃の保持時間を変数とした熱収支解析を実施し、熱反応暴走に至る可能性が検討された。 なお、操業中の坑道内の温度は、換気によって、深度 1,000 m で想定される地温 45 ℃より低い 温度に保たれると考えられるが、当該検討では、簡単のため、換気による影響は考慮していない。

評価点を廃棄体パッケージ内の 200 L ドラム缶側面(図 3.1-22)とした場合の温度変化を図 3.1-22 に示す。実施した熱収支解析の条件においては、1,200 ℃の保持時間が 85 分の場合、最高 温度が 195 ℃を上回った。したがって、廃棄体パッケージ表面が 85 分間 1,200 ℃に保持される ようなトンネル火災においては熱反応暴走が誘発される可能性が示された。

操業時におけるトンネル内火災を想定した安全性評価は、実施段階において改めて検討が行われると思われるが、トンネル内の火災発生防止策として、発火要因や可燃物を持ち込まないなどの対策が講じられれば、1,200 ℃の温度を85分程度維持することは難しいと考えられている。



図 3.1-22 トンネル火災を想定した評価点(ドラム缶側面)の温度変化

### (2) 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認に資するため、平成 30 年度は硝酸塩と有機物の反応機構に関する調査として、国内外における関連情報及び反応機構に関する情報を得るための分析方法などを調査した。

また、平成30年度に取得した、空気との接触を想定した熱量測定データと既往の発熱速度モデル(処分システム受託事業において平成29年度に検討された発熱速度モデル)による計算値を比較し、その再現性を確認した。

## 1) 硝酸塩と有機物の反応機構に関する調査

#### ① 国内外における関連情報の調査

国内におけるアスファルト固化体の熱分析データなどの関連情報については、動燃アスファル ト固化処理施設の開発・運転及び、アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明を目的に 多くのデータが取得されている。アスファルト固化処理施設の運転開始前に実施された評価にお いては、アスファルト固化体の安全性について、ブローンアスファルト、ストレートアスファル ト、硝酸塩及びアスファルト混合物の示差熱分析(以下、DTA)が行われ、発熱反応の発生温度 と雰囲気による違いを測定している(星野ほか,1973)。アスファルト固化処理施設火災爆発事故 の原因究明においては、C80D と呼ばれる装置を用いた示差走査熱量分析(以下、DSC)や加速 速度熱量分析(ARC)による発熱特性評価が実施され(重留ほか,1999)、さらに精密な分析とし て、MS80 と呼ばれる非常に高感度な装置を用いた DSC による低温域での熱分析が実施されてい る(加藤・米谷, 1999)。

また、アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明については、動燃に加え、他の機関 や研究者により検討が進められた。当時の日本原子力研究所(現日本原子力研究開発機構)にお いては、硝酸塩、金属塩、溶媒及び劣化物の含有量などをパラメータとした試験が行われるとと もに、熱分析装置の違いによる影響も検討されている。また、DSCにおいては、本事業や処分シ ステム受託事業と同様に、昇温速度を速くするほど発熱ピークが高温側にシフトするとともに発 熱ピークが大きくなる昇温速度依存性が認められている(藤根ほか,1999)。加えて、アスファル トと硝酸塩の混合物に含まれる銀やニッケルなどの微量成分の影響についても検討されている

(Okada et al., 1999: Okada, 2000)。一方、アスファルト固化処理施設火災爆発事故の直後に、 科学技術庁(現文部科学省)に設置された事故調査委員会の委員であった長谷川らは、通常運転 と事故時の運転条件の違いがアスファルト固化体の反応特性(発熱特性)に与える影響を多面的 に検討している(Hasegawa and Li, 2000)。

海外の情報としては、アスファルト固化体を保有し、2025 年の操業開始(パイロット操業)に 向けた検討が進められている、フランスにおいて、その関連情報が多く見られる。例えば、フラ ンスの原子力・代替エネルギー庁(以下、CEA)においては、Marcoule で製造されたアスファル ト固化体を C80 と呼ばれる装置を用いて DSC を実施している (CEA, 2015)。また、Camaro ら は、同じく C80 を用いてアスファルト固化体の定温測定を実施し、鉄及び銅の硫酸塩が発熱特性 に影響することを述べている(Camaro and Moulinier, 2000)。加えて、放射性廃棄物管理機関 (以下、ANDRA)は、アスファルト混合物を用いた熱分析データを基に、発熱特性を検討したも のの、発熱反応の暴走が起こる閾値を明らかにできなかったことから、「純アスファルトの熱分解 温度に相当する 200 ℃を限界とし、さらに裕度として 20 ℃を考慮した上で、180 ℃を温度の閾 値」としている。また、ANDRA は一般火災(図 3.1-21 に示した ISO の火災曲線)を想定し、 パッケージ内のアスファルト固化体に対する影響の検討から、「火災を想定しても内容物に影響を 及ぼすことはない」としている。しかし、上記の内容に対して、放射線防護・原子力安全研究所 (以下、IRSN)は、測定結果に大きなバラツキがあることや、経年による性状の変化などを考慮 すると、180 ℃の閾値に対して否定的であるとともに、最終的には「アスファルト固化体の反応 性を中和するという解決策が優先されるべき」としている(IRSN, 2017)。なお、フランスのアス ファルト固化体は、表 3.1-19 に示すように、わが国のアスファルト固化体と比べ、その性質が異 なることに注意する必要がある。

	フランス(ANDRA)	日本 (JAEA)
塩含有率	2 – $22$ %	40 - 50 %
	ストレートアスファルト	ブローンアスファルト
使用されている	軟化点:40 ℃	軟化点:85±5 ℃
アスファルト	引火点:230 ℃	引火点:≧ 250 ℃
	発火点 : 350 ℃	

表 3.1-19 フランスとわが国におけるアスファルト固化体の概要

その他、ベルギーにおいては、1981年に発生した Eurochemic 再処理施設での火災事故に伴い、 アスファルト固化体の DTA が実施され、検討が行われた(船坂ほか,1997)。アメリカでは、核 廃棄物隔離試験施設(WIPP)の火災事故に伴う原因究明が行われ、その際、熱重量測定(以下、 TG)が実施されている(Savannah River National Laboratory, 2015)。スウェーデンでは、原子 力発電所から発生するアスファルト固化体廃棄物の特性評価が行われているが、熱的特性の評価 は行われていない(Pettersson and Elert, 2001)。

# 反応機構に関する分析手法の調査

アスファルト固化体の反応評価モデルの重要な要素である発熱速度モデルの見直し、及び3年 目以降に予定している、より広範な条件に適用可能なモデルを検討するためには、アスファルト と硝酸塩の反応機構に関する情報が重要であると考えられる。そのため、アスファルト(有機物) と硝酸塩の反応機構解明に向けて、有効な分析手法についての調査を行った。

アスファルトを構成する 4 大成分(飽和分、芳香族分、レジン、アスファルテン)の構造を図 3.1-23 に示す(福本ほか, 2002)。



情報収集の結果、これら成分と硝酸塩などの反応を直接測定した例は確認できなかった。その ため、反応機構を検討する上で重要となる有機物の構造を分析する手法について調査した。アス ファルトを構成するような複雑な有機物の構造を、全体的に把握する主な分析手法としては、核 磁気共鳴分析(以下、NMR)、質量分析(以下、MS)、赤外分光分析(以下、IR)が考えられる。 単一の分析で構造を解明することは困難であることから複数の分析を組み合わせることが有効で あり、得られる情報、必要な試料の量、測定後の回収可能性を考慮して、NMR、MS、IR という 順で分析することが適当と考えられる(川端, 2005)。NMR は有機材料の構造解析において有用 な分析手法であるが MS や IR に比べて検出感度が低いという欠点を有する。しかし、NMR によ る定量分析法(斎藤, 2014)や高感度 NMR を用いた有機材料の構造解析(廣田, 2016)などの改 良が行われており、反応機構を解明する前提となる有機物の構造解析に有用な分析手法である。 MS は単一化合物の分析には最も有効な方法であるが、混合物試料を分析する場合はスペクトル が複雑になり、解析が困難となる。そのため、前処理として MS のイオン源に導入する際、成分 の分離操作を行う手法が用いられる(伊藤・松井, 1990)。

アスファルト構成成分又は類似の炭化水素である、アスファルテン、タール、多環芳香族炭化 水素類の分析例としては、以下の報告がある。アスファルテンの化学構造を決定する分析として プロトン核磁気共鳴(H - NMR)の適用例があり(横山ほか,1991)、アスファルテンの一分子 当たりの平均芳香族炭素個数と飽和炭素個数から構造を検討している。タールの分析例では、ガ スクロマトグラフ(以下、GC)とMSを組み合わせたGC - MS、並びに、電界脱離イオン化質 量分析(FD - MS)により、低沸点側から高沸点側までの成分分析が可能となった例が示されて いる(則定ほか,2016)。この例では、GC - MS で比較的低分子量のタール成分を同定し、FD -MS で全体の分子量分布を把握し、主要成分を明らかにしている。

反応に伴う熱量変化を測定する熱分析は、個々の反応を同定する手法として有効であり、代表 的なものとしては、DTA や DSC などが考えられる。また、反応機構を解明するためには熱分析 と MS、IR、ラマン分光分析を組み合わせ、エネルギーの発生挙動と化学種の挙動を同時に分析 することで、反応をより詳細に検討することができる(三宅・伊里, 2015)。熱量測定装置は広く 普及しており、分析目的に合わせてさまざまな装置が市販されている。その中で DSC において は、高感度を有するものとして、SETARAM 製の装置名 C80 と TA インスツルメント製の装置名 TAMIVを挙げることができる。熱量測定データを参考に反応機構を同定するためには、温度と発 熱量の関係を求め、反応機構を検討する方法が考えられる。その際、昇温条件で測定し温度と発 熱量の関係を測定する方法(昇温測定)と一定温度で分析し反応を明らかにする方法(定温測定 又は恒温測定)がある。また、その両者を組み合わせた方法としてステップ状に温度を上昇させ る方法があり、比較的遅い反応に関する検討を行う場合に有用である。ステップ状に温度を上昇 させる方法は、多くの時間を要するため広範囲の温度に適用することは難しいが、DTA などで反 応に係る温度範囲を特定する予備試験により、効率的なデータ取得が可能であると考えられる。

反応機構を検討する上では、温度変化に伴う反応物の変遷及び生成物に関する情報も重要であ る。先述したように、アスファルトは様々な有機物の混合物であることから、酸化性塩と反応す るアスファルト成分及びその生成物は単一ではない可能性が高い。そのため、単一の分析による 同定は困難であり、複数の分析方法を組み合わせて行うことが有効であると考えられる。例えば、 先述した GC - MS が挙げられ、火災原因となる鉱物油を特定している分析例(中原ほか, 2005) がある。また、エチレンプロピレンゴム(以下、FPDM)の劣化解析の例では、熱分解生成物を GC - MS で分析することにより、劣化に伴い構造的な変化を起こした EPDM の特徴を把握して いる(橋本, 2016)。一方、液体クロマトグラフィー(以下、LC)と MS を組み合わせた方法では、 液体クロマトグラフィー飛行時間型質量分析(以下、TOF/MS)の例がある(森田, 2016)。これ は、LC で分離された成分を TOF/MS で分析することで劣化生成物の化学構造の違いを特定して いる。なお、当該分析は、LC を用いず固体試料を直接分析することも可能である。

その他、TG と MS を組み合わせた方法である TG - MS が挙げられる(東ソー分析センター, 2016)。この方法では、TG で試料から発生するガス成分を MS に導入し分析することで温度変化 に対応した反応物の分解挙動と反応生成物の分析可能である。例えば、ポリスチレンの熱分解に ついて TG で発生するガスを GC - MS で分析し、熱分解挙動の解析を行っている分析例があり (有井, 2003)、この方法は広く高分子材料に適用が可能である。また、TG、DTA、フーリエ変換 赤外分光分析(以下、FTIR)を組み合わせた方法では、比較的簡便に分析が可能で、反応で生成 する発生ガスを FTIR で分析することで大まかな反応機構同定に適し、TG 及び GC - MS で分析 する前に、ある程度反応を特定することに適している。

先述したように、NMR は MS や IR に比べて検出感度が低いという欠点を有するが、近年の改 良で高感度の NMR が開発されている。その中でも複合系の有機物の構造解析の有力なツールと して、LC 及び固相抽出法(SPE)並びに、NMR を組み合わせた LC - SPE - NMR がある(葦, 2017)。NMR で精度よく分析するためには複合物質を分離精製して単離した成分を分析する必要 があるが、従来はこの分離精製に多くの労力を要し、精度よく分析することが困難であった。し かし、LC - SPE - NMR では高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分画した成分を SPE カー トリッジで濃縮・洗浄し、オンラインで NMR へ導入している。これにより目的成分の高感度の 分析が可能となっている。また、高分子材料の構造を超高感度で分析する装置として、先述した フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴分析(FT - ICR - MS)がある。この方法は、試料をイ オン化させ強磁場中に導入し、質量分析を行うもので、従来の TOF/MS に比べて 100 倍以上の精 度を持つ(佐藤, 2007)。応用例としては、複雑な組成を持つ重油の特性評価に適用した例

(Miyazaki et al., 2009)、及びタールの熱分解機構解明のための分析方法として適用し、反応生成物の同定を実施している例があり(香束, 2014)、分子レベルの詳細な構造解析に関する情報が得られるため、反応機構の解明および反応物質の同定につながる。

以上、反応機構を解明するための分析手法をまとめると、アスファルトは多様な有機物の混合

物であることから、その構成物質や酸化性塩との反応を単一の分析方法により同定することは難 しいと考えられる。したがって、複数の分析手法を組み合わせて分析する必要がある。

アスファルトと酸化性塩の反応機構については、NMR 又は IR によるアスファルトを構成する 有機物及び反応に伴う変遷に関する情報、並びに、MS による反応生成物に関する情報を基に検 討することが適当と考えられる。上記の他、さらに精密に分析する手法としては、フーリエ変換 イオンサイクロトロン共鳴分析 (FT - ICR - MS) が考えられ、分子レベルの詳細な分析に期待 できる。また、TG や DSC の熱分析と GC や MS を組み合わせ、エネルギーの発生挙動と化学種 の挙動を同時に分析することで、反応をより詳細に検討することができると考えられる。その他、 熱量測定による発熱特性と化学分析による変遷物質に関する情報を整理し、反応機構を検討する ことも有効と考えられる。

## 2) 既往の発熱速度モデルによる再現性

これまでに取得した熱量測定データと先述した既往の検討(平成 29 年度の処分システム受託 事業)にて構築された発熱速度モデルによる計算値の比較を図 3.1-24 に示す。

先述したトンネル火災を想定した試行的評価(図 3.1-22)を参考にした場合、火災に伴う熱影響により、アスファルト固化体の昇温速度は最大で 6.0 ℃/min 程度であると考えられる。そのため、閉鎖前の火災の延焼を想定した評価において、アスファルト固化体の発熱速度モデルには、同程度の昇温速度における再現性が求められる。図 3.1-24 に示すように、既往の検討により、アスファルト固化体の昇温速度に伴う発熱ピークの高温側へのシフトについては、おおむね再現可能であると考えられるものの、発熱ピークが観察される前の温度領域において、測定値と計算値の乖離が大きい。これは昇温速度の増加とともに顕著になる傾向があり、測定値に比べて高い計算値が算出されている。仮に、昇温速度 2.0 ℃/min を超えるような熱影響の評価に、既往の検討にて構築された発熱速度モデル(閉鎖前(地層処分環境)を想定した評価を念頭に構築された発熱速度モデル)を適用した場合、過度に保守的な条件による評価が行われる可能性がある。したがって、閉鎖前における評価を適切に実施するため、2.0 ℃/min 以上の昇温速度による発熱特性を再現可能なモデルの構築に取り組む必要があると考えられる。



図 3.1-24 これまでに取得した熱量測定データと既往の検討により構築された発熱速度モデル による計算値の比較

#### 3.1.4 まとめと今後の課題

平成 30 年度で得られた成果のまとめ及び今後の課題を以下に示す。

#### (1) 硝酸塩と有機物の反応評価に関わるデータ取得

地層処分における閉鎖前安全性の評価技術の整備として、火災の延焼を想定したアスファルト 固化体の熱反応暴走の可能性を評価するためのモデル(反応評価モデル)開発に資するため、模 擬アスファルト固化体及びその原料物質の熱特性データを取得した。特に、平成 30 年度は、空気 との接触を想定した条件による熱量測定データの拡充を行った。得られた測定データより、試料 封入時の雰囲気が測定結果に与える影響は確認されなかった。また、アスファルトと反応する酸 化性塩の発熱速度モデルにおける扱いなど、反応評価モデルの重要な要素である発熱速度モデル の見直しに反映するために、模擬アスファルト固化体に含有される塩の成分、含有される塩の組 成、濃度、粒径分布及び粒子形状を確認した。

先述したように、平成 30 年度に取得した熱量測定データにおいては、試料封入時の雰囲気が結 果に与える影響は確認されなかったが、広範な適用範囲を持つ反応評価モデルを開発するために は、空気(酸素)量と発熱特性の整理を行う必要があると考えられる。そのため、開放系による 熱量測定など、熱特性データの蓄積が求められる。また、既往の検討(処分システム受託事業) により構築された発熱速度モデルよる測定データの再現性には課題があることから、発熱速度モ デルの改良を行う必要がある。したがって、平成 30 年度に調査した分析方法を参考に、反応機構 に関する情報など、発熱速度モデルの検討に資する分析データを取得することも重要である。

#### (2) 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

アスファルト固化体の発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認に資するため、平成 30 年度 は、既往の検討である処分システム受託事業の内容を確認するとともに、国内外の関連情報及び、 アスファルトと酸化性塩の反応機構に関する情報を取得するための分析方法を調査した。国内外 の関連情報としては、2025年の操業開始(パイロット操業)に向けた検討が進められているフラ ンスにおいて、アスファルト固化体の発熱特性や熱影響に関する内容が確認された。また、既往 の検討により構築された発熱速度モデルとこれまでに得られた測定データを比較し、発熱速度モ デルによる再現性の確認を行った。

再現性の確認においては、既往の検討により構築された発熱速度モデルよる計算値は、昇温速 度の増加とともに発熱ピークが高温側にシフトする現象をおおむね再現可能であることが確認さ れた。しかし、発熱ピークが観察される前の低温側の領域において、測定値と計算値の乖離が大 きく、適切な評価を実施するためには、発熱速度モデルの改良が課題である。

発熱速度モデルの改良案としては、既往の検討(固体の酸化性塩と液体のアスファルトの反応 を仮定し、生成物層における塩粒子の拡散などを考慮したモデル)を踏襲し、パラメータの改良 を進める方法の他、自己触媒的な反応を仮定した新たなモデルの構築が考えられる。前者につい ては、低温側での反応に関するパラメータを見直すことで、再現性が向上することに期待できる。 後者については、自己触媒的な反応として、発熱ピークが観察される前の低温領域における反応 を誘導期反応(例えば、反応物A→生成物B)、発熱ピークの反応を触媒期反応(例えば、反応物 A+生成物B→生成物C)と仮定することで、低温側の微小な発熱や、発熱ピークの昇温速度依 存性を再現できる可能性がある。今後は、これまでに取得した分析データ及び、先述した反応機 構に関する情報をを基に、発熱速度モデルの改良を行うことが重要である。 参考文献

- 有井 忠, 同時示差熱天秤--質量分析 (TG-MS) 法によるポリスチレンの熱分解, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., Vol.51, No.1, pp.235-241, 2003.
- 韋 宏, LC-SPE-NMR による複合系微量有機物の構造解析, SCAS NEWS 2017-Ⅱ, 2017.

Camaro, S. and Moulinier, D., Evaluation of bituminized waste reactivity, CEA-R-5892, 2000.

- CEA, Comportment physico-chemique et thermique des colis de boues bitumees pendant les phases d'entreposage, puis de stockage reversible et au-dela, PNGMDR 2016-2018 art 46-1, 2015.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分 研究開発取りまとめ-, JNC TY1400-2005-002, 2005.
- 藤根幸男,村田幹生,阿部 仁,高田準一,塚本導雄,宮田定次郎,井田正明,渡辺眞樹男,内山軍 蔵,朝倉俊英,杉川 進,岡崎修二,宮内正勝,富樫喜博,茅野政道,永井晴康,加藤正平,中山 真一,梅田 幹,前田 充,井澤直樹,西尾軍治,鴻坂厚夫,アスファルト固化処理施設火災・爆 発事故の原因究明試験と環境影響評価,JAERI-Research 99-056, 1999.
- 福本雅弘,西川義朗,加川昭夫,アスファルトから浸出する可溶性有機成分に関する評価試験(6), JNC TN8410 2002-009, 21p, 2002.
- 船坂英之,藤田秀人,中村博文,小山智造,アスファルト固化処理施設火災爆発事故に関するベル ゴプロセス社との専門家会議, PNC TN8600 97-007, pp.35-39, 1997.
- 原子力発電環境整備機構,地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性 「処分場の概要」の説明資料,NUMO-TR-10-03, 3-15p, 2011.
- 原子力発電環境整備機構,地層処分低レベル放射性廃棄物の安全性向上に関する検討—多様な地 質環境においても地層処分低レベル放射性廃棄物の処分の安全性と評価の信頼性をより一層 高めることができる処分概念の検討—, NUMO-TR-14-03, pp.3-37-3-48, 2014.
- Hasegawa, K. and Li, Y., Explosion investigation of asphalt-salt mixtures in a reprocessing plant, Journal of Hazardous Materials A79 (2000), pp.241-267, 2000.
- 橋本知美,熱分解GC/MSによるEPDMの劣化解析,ニチアス技術時報,2016年3号, No.374, 2016.
- 廣田信広,高感度NMRによる微量添加剤と複雑な成分の構造解析,The TRC News, 201609-01, 2016.
- 星野忠也,山本正男,宮尾英彦,水野隆吉,都築晴次,武藤英世,佐々木実,岩崎泰三,放射性廃 棄物のアスファルト固化処理 アスファルト固化体の安全性評価,TN841-73-17, pp.59-69, 1973.
- International Atomic Energy Agency, Disposal Approaches for Long Lived Low and Intermediate Level Radioactive Waste, IAEA Nuclear Energy Series No.NW-T-1.20, International Atomic Energy Agency, 10p, 2009.
- IRSN, Projet de stockage Cigéo-Examen du Dossier d'Options de Sûreté Tome2, Rapport IRSN N°2017-00013, pp.76-84, 2017
- 伊藤祐治,松井雅弘,質量分析法,色材協会誌, vol.63, No.7, pp.419-429, 1990.
- ジョン・バートン, リチャード・ロジャーズ, (長谷川和俊, 彭金華 訳), 反応暴走-安全な化 学プロセス開発のために-, 化学工業日報社, pp.72-75, 2002.
- 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典1 縮刷版, 共立出版株式会社, 80p, 1987a.

化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 4 縮刷版, 共立出版株式会社, pp.784-785, 1987b.

核燃料サイクル開発機構,アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明結果について(技術報告), JNC TN8410 99-027, 1999.

加藤良幸,米谷雅之,アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中期的課題の対応 - カルベ式熱 量計 MS80 による模擬アスファルト固化体の熱量測定 - ,JNC TN8410 99-036, 1999.

川端 潤, ビギナーズ有機構造解析, 化学同人, 2005.

- 香束明広,熱分解プロセスにおけるタールおよびコーク生成機構の解明と反応速度論に関する研 究,京都大学博士論文,2014.
- 三浦昭彦, 今本信雄, アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中期的課題の対応~ドラムの熱 解析(1)~, JNC TN8410 99-044, 1999.
- 三浦昭彦, 佐藤嘉彦, 鈴木 弘, 小山智造, 槇 彰, アスファルト固化処理施設の火災爆発事故にお ける火災原因の検討(2), サイクル機構技報, No.8, 10p, 2000.
- 三宅淳巳, 伊里友一朗, 化学プロセス安全管理のための熱測定, Netsu Sokutei, Vol.43, No.1, pp.19-24, 2016.
- Miyake, A., Nomura, K., Mizuta, Y. and Sumino, M., Thermal decomposition analysis of organic peroxides using model-free simulation, J. Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.92, 2, pp.407-411. 2008.
- Miyazaki, K., Naito, Y. and Miyake, M., Characterization of Heavy Oil by FT-ICR MS Coupled with Various Ionization Techniques, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol.52, No.4, pp.159-171, 2009.
- 森田吉亮,飛行時間型質量分析計(TOF/MS)を用いた有機化合物の構造解析,こぺるにくす, No.46, OCT., 2016.
- 中原亜紀子,川越かおる,中牟田啓子,溶媒抽出及び加熱脱着ガスクロマトグラフィー/質量分析 法による火災原因鉱物油鑑定方法の検討,BUNSEKI KAGAKU, vol.54, No.9, pp.837-847, 2005.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 25 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書, 2014.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書, 2015.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書, 2016.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書, 2017.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発 事業 処分システム評価確証技術開発報告書, 2018a.
- 日本原子力研究開発機構,平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発 事業 処分システム評価確証技術開発報告書 5 か年成果報告書, 2018b.
- 則定和志,村上高広,安田 肇,タール分析の紹介(その1)—GC/MS、FD-MS の組み合わせによ る石炭ガス化で生成したタール成分の全体像把握—,IIC REVIEW, No.55, pp.14-20, 2016.
- Okada, K., Analysis of the fire hazards on bituminization in nuclear fuel reprocessing, doctor thesis, Department of Nuclear Engineering, Tokyo Institute of technology, 2000.
- Okada, K., Nur, R.M. and Fujii, Y., The formation of explosive compounds in bitumen/nitrate mixtures, Journal of Hazardous Materials, A69, pp.245-256, 1999.
- 小野紘一,太田義和,委員会報告「コンクリート構造物の火災安全性研究委員会報告」,コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, 2002.
- Pettersson, M. and Elert, M., Characterization of bitumenised waste in SFR 1, 2001.

- 斎藤直樹, 核磁気共鳴(NMR)分光法による有機化合物の定量分析法に関する調査研究, 産総研 計量標準報告, vol.9, No.1, 2014.
- 佐藤成宇, ハイブリッド型 FT-ICR MS: QFT-7 の特徴とプロテオーム解析への応用, 生物物理化 学, Vol.51, pp.65-73, 2007.
- Savannah River National Laboratory, Waste isolation pilot plant technical assessment team report, SRNL-RP-2014-01198, 2015.
- 重留義明,加藤良幸,米谷雅之,アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中期的課題の対応 模擬固化体を用いた発熱特性評価 - ,JNC TN8410 00-035, pp.8-33, 1999.
- 鈴木 弘, 三浦昭彦, アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中期的課題の対応 小型2軸エク ストルーダ試験 , JNC TN8410 99-041, 12p, 1999.
- 地層処分研究開発調整会議,地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~平成 34 年度), 20p, 2018.
- 東ソー分析センター, TG-MS による高分子の熱分解挙動解析, 東ソー技術レポート No.T1601, 2016.
- U.S. Department of EnergyOffice of Environmental Management, Accident Investigation Report Phase 2 Radiological Release Event at the Waste Isolation Pilot Plant, 2015.
- 横山 晋, 福間秀文, 佐藤正昭, 真田雄三, 石炭の高圧水素化分解アスファルテンの化学構造, 日本 エネルギー学会誌, Vol.71, No.1, pp.25-33, 1992.

#### 4. 地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化

# 4.1 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化

## 4.1.1 背景

地層処分対象の TRU 廃棄物のうち、ハル・エンドピースと呼ばれる燃料被覆管のせん断片や 燃料集合体末端片についてはグループ2に分類され、圧縮処理された後、ステンレス製のキャニ スタに封入され、地層処分される計画となっている(図 4.1-1)。キャニスタに封入された廃棄体 はハル等廃棄体とも称される。ハル・エンドピースに含まれる C-14 については、図 4.1-2 のよ うな存在割合(Sakuragi et al., 2013)が報告されており、また、それぞれの放出期間が第 2 次 TRU レポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)において設定され、TRU 廃 棄物地層処分の安全評価において被ばく線量の高い重要核種として位置づけられている。これは、 C-14 は半減期が 5,730 年と比較的長く、廃棄体中のインベントリが大きいことに加え、廃棄体か ら比較的短期間に放出されると設定されているからである。さらに、グループ2の廃棄体から放 出される C-14 の形態はすべて有機物であると仮定され、各バリア材への収着性が低いと評価さ れていることにも起因している。



図 4.1-1 ハル・エンドピース(ハル等廃棄体)の処分概念

これまで、商業用加圧水型原子炉(以下、「PWR」という)にて実際に照射された燃料被覆管 を用いて C-14 濃度が測定され、また、溶出試験によって 11.5 ヶ月までの溶出率が取得された (Yamaguchi et al., 1999)。その際に、C-14 は主として有機形態で溶出することが報告されてい るが、ごく微量であったことから化学種の同定には至っていない。この研究成果は、第 2 次 TRU レポートの安全評価における C-14 のインベントリ、放出率に関する根拠として引用された。こ の研究における知見は、特定の条件の PWR の燃料被覆管に関するもののみであること、溶出試 験が 11.5 ヶ月と短期間であることなど、代表性に乏しく限られたものであるが、第 2 次 TRU レ ポートにおける C-14 被ばく線量の評価の際には、それらの知見を勘案した結果、過度に保守的 な設定がなされた可能性がある。安全評価の信頼性向上のためには、沸騰水型原子炉(以下、「BWR」 という)も含めた合理的なインベントリの設定、現実的な溶出速度の設定、放出される C-14 の化 学種の同定、化学種の安定性や収着挙動などの移行パラメータ評価、さらに生物圏における炭素 循環を含め、C-14 の体系的な安全評価手法の確立が必要である(図 4.1-3)。そのため平成 18 年 度までに、ハル・エンドピースの特性に関わる情報収集等を行い、各試験計画の立案及び各基礎 試験を開始し、平成 19 年度から平成 24 年度までに、インベントリの評価、10 年を目途とした 長期試験の開始など、本格的な試験を開始させた(原環センター, 2013)。それら実績を踏まえ、 平成 25 年度から被ばく線量への影響の大きいソースタームを評価するため、ジルカロイの長期 腐食モデルの検討、ステンレス鋼の長期データの取得、さらに、C-14 化学形態の検討調査を実施 した(原環センター, 2018)。また、欧州の共同研究である CAST(CArbon14 Source Term)プ ロジェクトへ参画することで、研究開発を合理的に遂行し、成果や課題を共有した(Mibus et al., 2018; Necib et al., 2018; Neeft, 2018)。

本事業では、上述の成果や課題を受け、これまで実廃棄物のデータが報告されていないエンド ピースの特性評価に注力した研究開発を実施する。特に、金属廃棄物からの核種溶出は、核種が 均一に分布していることを前提とした評価に基づいていることから、エンドピース中の核種分布 を評価することを目的とし、詳細な核種分析や解析評価を実施する。さらに、エンドピースから 試料を採取した浸漬試験によって核種溶出データを取得する。また、ハルについてはこれまでに 継続している浸漬試験により、長期の核種溶出データを取得するとともに、核種分布の基礎的な 評価を実施する。



図 4.1-2 ハル等廃棄体に含まれる廃棄物中の C-14 インベントリ割合(Sakuragi et al., 2013)。括弧内は第 2 次 TRU レポートにおける各廃棄物からの核種の溶出期間(電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 2005)



図 4.1-3 放射化金属廃棄物中の C-14 等の核種に関する体系的な安全評価の考え方

## 4.1.2 ハルの浸漬試験

(1) 目的

照射済み BWR 燃料被覆管浸漬試料を対象に浸漬試験データの整備、収集を目的に、複数の浸 漬試料を用いてガンマ線放出核種や金属成分に関するデータを取得・評価する。更に、BWR 被 覆管の核種インベントリデータの取得を目的に、1 試料について被覆管試料の一部を溶解し C-14 等の核種濃度の測定を行う。また、これまでに対象とする被覆管の放射化計算により C-14 量を 求めている。解析モデルは、三次元モンテカルロ輸送計算コード(以下、「MCNP コード」とい う)と燃焼計算コード(以下、「ORIGEN コード」という)による評価を用いて構築してきてい る。平成 30 年度は、<sup>14</sup>N(n,p)<sup>14</sup>C 反応に関して、これまで多群モデルであった反応モデルを連続 エネルギー化するとともに、その核データを最新の JENDL-4.0 に変更して、解析モデルの高度 化を実施した。高度化モデルを用い、これまでのインベントリデータ解析結果との比較評価を実 施した。

#### (2) ハル浸漬試験

- 1) 試験方法
- ① 試料

照射済み BWR 燃料被覆管浸漬試料を用いた浸漬試験のうち、平成 30 年度は平成 19 年から浸 漬を開始した逐次サンプリング試験の試料の分析を実施した。分析対象試料を表 4.1-1 に示す。 逐次サンプリング試験では、照射済み被覆管試料として内外面酸化膜を研磨除去した母材試料と、 内面酸化膜のみ研磨除去した外面酸化膜付き母材試料を用いている。それぞれ 3 点ずつを浸漬し ており、それぞれのサンプリング実績は表に示すとおりである。試料 No. 13, 14, 17, 18 では、こ れまでに 5 回のサンプリングを行ってきた。試料 No. 15, 16 では、4 回の逐次サンプリング試験 を実施後、浸漬 2.5 年時の分析において液交換操作を実施し浸漬液を全量回収した。なお、表に 示す通り、浸漬試験に用いた照射済み被覆管の燃料タイプは STEP I であり、試料 No. 13, 14 (C496) と試料 No. 15, 16, 17, 18 (C499) は同一燃料棒の縦方向位置が異なる試料である。

	試料	燃料	試料	試料	C-14イン	C-14インベントリ測定値(Bq/g-Zr)		
	No	タイプ	ID	状態	母材	外面	外面酸化膜付き 母材	実績
L						政化政		
	13		C496		$2.40 \times 10^4$			0.5, 0.75, 1.0,
	14		0450	母材	2.43 \ 10			1.67, 7.5年
	15	STED I			平成30年度取得			0.5, 0.75, 1.0, 1.67, 2.5年
	16	51111	C499			$5.00 \times 10^{4}$	$2.42 \times 10^4$	2.5年時に液交換 を実施
	17		0499	外面酸化 膜付き	—	0.09×10	5.42×10	0.5, 0.75, 1.0,
	18							1.67, 7.5年

表 4.1-1 逐次サンプリング試験における浸漬条件一覧表

#### 2 試験手順

平成 30 年度はこれら逐次サンプリング試験浸漬液についてガンマ線放出核種濃度及び非放射 性元素濃度を測定するとともに、試料 No. 15 について浸漬液回収後の照射済み被覆管母材試料 を回収し、含有放射性核種濃度を測定した。図 4.1-4 に試験フローの概略を示す。



図 4.1-4 浸漬試験フローの概略

# (a) 浸漬液分析手順

回収した浸漬液試料に対しては、ガンマ線放出核種及び非放射性元素の測定を実施した。Ge 半 導体検出器(CANBERRA 社製、GC3519S-7500RDC/S、DSA1000 デジタルスペクトルアナラ イザー)にて定量測定するため、回収した浸漬液を2 cm<sup>3</sup>分取し、計測ジオメトリに合致するよ う10 cm<sup>3</sup>に希硝酸で定容希釈した。Ge 半導体検出器での測定時間は、有意な計数率が取得でき るよう、10 万秒とした。計測された核種量及び初期インベントリ量から各核種の溶出率を算出し た。ガンマ線放出核種分析後の液相試料を対象に、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS: Agilent Technologies 社製、Agilent 7700x)を用いて非放射性元素濃度の定量分析を行った。対 象元素は被覆管材料(ジルカロイ・2)の主成分である Zr、添加元素である Sn、Cr、Ni、Fe とし た。対象元素の標準溶液を適宜希釈し、検量線用の標準溶液を作製、ICP-MS で検量線を取得し た。ジルカロイの合金組成と非放射性元素溶出量から各元素の溶出率を算出した。

#### (b) 試料インベントリ分析手順

浸漬液を回収した試料 No. 15 の照射済み被覆管試料を回収し、1 mm 程度を切断回収した。切 断回収した被覆管試料の外観を図 4.1-5 に、インベントリ分析手順フローを図 4.1-6 にそれぞれ 示す。インベントリ分析では、回収した照射済み被覆管試料をフッ硝酸で加熱溶解した。溶解時 に発生したガスを、ヨウ素トラップ、コールドトラップに通し、アルカリトラップ(1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH 水溶液) で CO<sub>2</sub>形態の C-14 を回収した。また、溶解液の一部を分取してガンマ線放出核 種分析を行った。残りの溶解液については、硝酸銀及びペルオキソニ硫酸カリウムを添加して加 熱することで有機形態の C-14 を湿式酸化分解し、処理時に発生したガスに含まれる C-14 (CO<sub>2</sub> 形態) をアルカリトラップ (1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH 水溶液) で捕集した。溶解時及び湿式酸化時に回 収したアルカリトラップに含まれる C-14 は PerkinElmer 社製 Carbo-Sorb E®に再抽出し、液体 シンチレータ (PerkinElmer 社製 PermaFluor E+) と混合して液体シンチレーションカウンタ ー (PerkinElmer 社製 Tri-Carb3100R) にて照射済み被覆管に含まれる C-14 量として定量測定 した。



図 4.1-5 切断回収したインベントリ分析用試料(試料 No. 15)





## (c) CI-36 インベントリ分析手順

放射化金属に含まれる Cl-36 については分析手法が確立されていること(原環センター, 2015) から、照射済み被覆管母材溶解液に対し、最新の分析手法を適用して Cl-36 濃度の分析を実施し た。試験手順を図 4.1-7 に示す。分取した溶解液試料にキャリアおよび収率トレーサを添加し、 蒸発乾固した。HNO3 で溶解することで Sb の価数を調整した。フッ化物錯体の生成を抑制する ため H<sub>3</sub>BO3 を添加した後に NH4OH 溶液添加で pH 調整を実施した。(NH4)2CO3 を添加するこ とにより炭酸塩沈殿を生成させ、ろ液を回収した。HNO3 で液性を酸性とし、AgNO3 を添加して AgCl 沈殿を生成させ、測定用試料として AgCl 沈殿をろ別回収した。核種分離状況の確認のた め、回収した AgCl 沈殿の y 線計測を実施し、ガンマ線放出核種が残留していた場合は Cl 精製操 作を実施した。Cl 精製操作では AgCl 沈殿をアンモニア水で溶解し、ヒドラジン添加により AgCl を還元して金属 Ag を析出させた。ろ過により溶液を回収し、HNO3によって pH を調整、AgNO3 添加により再度 AgCl 沈殿を生成させ、測定用試料として回収した。ガンマ線放出核種との分離 が確認できるまで Cl 精製操作を繰り返した。ガンマ線放出核種との分離が確認できた AgCl 沈殿 を低バックグラウンド B 線スペクトロメータ (富士電機製ピコベータ HDD10001)によりベータ 線を計測した。測定時間は 18 万秒とした。



図 4.1-7 CI-36 インベントリ分析手順のフロー

# 2) ハル浸漬試験結果

# ① 浸漬液分析結果

表 4.1-2 に逐次サンプリング試験浸漬液のガンマ線放出核種の濃度分析結果を、表 4.1-3 に非 放射性元素濃度分析結果をそれぞれ示す。ガンマ線放出核種濃度は 2018 年 10 月 1 日を基準と して各核種の半減期から濃度補正した値を記述した。試料 No. 15, 16 では、前回サンプリング時 に液交換が行われた。そのため、No. 15 では他の母材試料と、No. 16 では他の外面酸化膜付き母 材試料とそれぞれ比較した結果、ガンマ線放出核種濃度及び非放射性元素濃度のいずれも低い結 果となった。特に Sn については極端に濃度が低く、浸漬初期に溶出可能な成分の多くが溶出し、 他の核種に比べて液交換による溶出促進が起こりにくい傾向であると推測される。

試料	計料之	浸漬液中 ガンマ線放出核種濃度* / Bq cm <sup>-3</sup>			
No		Sb-125	Cs-137	Co-60	
13	昭封这2,	$(2.74 \pm 0.89) \times 10^{-1}$	$(1.37 \pm 0.00) \times 10^2$	$(1.63 \pm 0.02) \times 10^{0}$	
14	思知済の恢復官	< 3.45 × 10 <sup>-1</sup>	$(2.88 \pm 0.00) \times 10^2$	$(2.84 \pm 0.03) \times 10^{0}$	
15		< 9.86 × 10 <sup>-2</sup>	$(1.85 \pm 0.01) \times 10^{1}$	$(5.95 \pm 0.15) \times 10^{-1}$	
16	照射済み被覆管	< 9.28 × 10 <sup>-2</sup>	$(1.59 \pm 0.01) \times 10^{1}$	$(1.63 \pm 0.02) \times 10^{0}$	
17	外面酸化膜付き	$(1.71 \pm 0.11) \times 10^{0}$	$(4.81 \pm 0.00) \times 10^2$	$(2.03 \pm 0.00) \times 10^2$	
18	母材試料	$(1.52 \pm 0.15) \times 10^{0}$	$(9.17 \pm 0.00) \times 10^2$	$(3.96 \pm 0.00) \times 10^2$	

表 4.1-2 逐次サンプリング試験浸漬液のガンマ線放出核種濃度の測定結果

\* 2018年10月1日時点

表 4.1-3	逐次サンプリン	グ試験浸漬液の非放射	性元素濃度の測定結果
---------	---------	------------	------------

試料	計料之	浸漬液中 非放射性元素濃度 / mol dm <sup>-3</sup>					
No		Zr	Sn	Cr	Ni	Fe	
13	昭时这2, 她要答	$1.27 \times 10^{-5}$	$5.46 \times 10^{-8}$	$1.41 \times 10^{-7}$	3.17×10 <sup>-8</sup>	8.39×10 <sup>-6</sup>	
14	思知済の恢復官	$1.45 \times 10^{-5}$	$8.18 \times 10^{-8}$	$2.85 \times 10^{-7}$	8.66×10 <sup>-8</sup>	$1.11 \times 10^{-5}$	
15		5.36×10 <sup>-6</sup>	8.70×10 <sup>-11</sup>	5.33×10 <sup>-8</sup>	$6.14 \times 10^{-9}$	8.46×10 <sup>-6</sup>	
16	照射済み被覆管	$5.44 \times 10^{-6}$	$1.69 \times 10^{-9}$	$1.18 \times 10^{-7}$	3.02×10 <sup>-9</sup>	$7.44 \times 10^{-6}$	
17	外面酸化膜付き	$1.24 \times 10^{-5}$	$3.86 \times 10^{-8}$	$2.63 \times 10^{-7}$	9.75×10 <sup>-8</sup>	$1.00 \times 10^{-5}$	
18	母材試料	$1.43 \times 10^{-5}$	$1.13 \times 10^{-7}$	$4.14 \times 10^{-7}$	$1.00 \times 10^{-7}$	$1.02 \times 10^{-5}$	

# ② 浸漬後照射済み被覆管の核種濃度分析結果

表 4.1-4 に逐次サンプリング試験後の試料を用いて取得した照射済み被覆管母材試料の核種濃度分析結果を示す。ガンマ線放出核種の濃度は 2018 年 10 月 1 日を基準として各核種の半減期から濃度補正した値を記載した。

表 4.1-4	照射済み被覆管母材試料の核種濃度測定結果	

試料	弐米ニフ	燃料タイプ		母材試料の核種インベントリ / Bq g <sup>-1</sup>				
No		バイオン・レン	C-14	CI-36	Sb-125*	Cs-137*	Co-60*	
15	C499	STEP I	$2.47 \times 10^{4}$	$< 9.86 \times 10^{-1}$	$9.02 \times 10^{4}$	$5.79 \times 10^{4}$	$6.61 \times 10^{4}$	

\*2018年10月1日時点

# ③ 既往データとの比較

# (a) 照射済み被覆管の核種インベントリ

表 4.1-5 にこれまでに取得した照射済み被覆管母材試料の核種濃度データの一覧を示す。表中 には平成 30 年度に取得したデータも太字で併記した。今回分析した照射済み被覆管は高さ位置 が異なるものの、表中 C496 と同一燃料棒であるが、Cs-137 で 2 桁程度の差異が確認された。 Cs-137 は核燃料由来核種であり、試料調製時に混入したと考えられる。過去、インベントリ取得 から浸漬着手までの操作の差異や、それ以前の試料の取扱い時の洗浄有無などにより差異が生じ たと考えられる。その他の中性子照射により生じた C-14, Sb-125, Co-60 は C496 と同等の測定 値が得られた。

乳米ゴレ	燃料タイプと	燃料棒 平均燃焼度	母材試料の核種インベントリ / Bq g-1			
	試験方法	$/GWd t^{-1}$	C-14	Sb-125*	Cs-137*	Co-60*
D474	STEP I	35	$2.62 \times 10^{4}$	_	_	_
(F3GT3-C7-474)	バッチ試験	55	3.02 ~ 10			
C196	STEP I					
(F3GT3_G8_496)	バッチ試験&	41.6	$2.49 \times 10^4$	$7.54 \times 10^{5}$	$1.56 \times 10^{6}$	$1.59 \times 10^{5}$
(1 3013-00-430)	逐次サンプリング試験					
D/01	STEP I		$1.49 \times 10^{4}$	$5.59 \times 10^{5}$	$1.34 \times 10^{6}$	$1.31 \times 10^{5}$
(E2CT2 U7 401)	バッチ試験&	41.6	$1.50 \times 10^{4}$	$5.57 \times 10^{5}$	$3.75 \times 10^{6}$	$1.28 \times 10^{5}$
(1 3013-117-401)	逐次サンプリング試験		$1.47 \times 10^{4}$	$5.54 \times 10^{5}$	$2.98 \times 10^{6}$	$1.32 \times 10^{5}$
C499	STEP I	11.6	$2.17 \times 10^{4}$	$7.55 \times 10^{5}$	$7.02 \times 10^{4}$	$2.01 \times 10^{5}$
(F3GT3-G8-499)	逐次サンプリング試験	41.0	2.47 ^ 10	7.55 ~ 10	1.03 ~ 10	2.01 ^ 10
A456						
(F3GT3-A1-456)						
A458	STEP I	27 /	$2.42 \times 10^{4}$	_	_	_
(F3GT3-A1-458)	液交換試験	57.4	2.43 ^ 10			
A459						
(F3GT3-A1-459)						
STEP III	STEP III	/12 1	$1.74 \times 10^{4}$	$1.20 \times 10^{7}$	$E 0 E \times 10^{6}$	$1.20 \times 10^{6}$
(2F1Z3-E2)	バッチ試験	42.1	1.74 ^ 10	1.20 ^ 10	5.05 ~ 10	1.30 ~ 10

表 4.1-5 照射済み被覆管母材試料の核種インベントリの一覧表

\*2010年3月1日時点の値

# (b) 逐次サンプリング試験における核種溶出挙動

逐次サンプリング試験では、1回のサンプリングで液量20 cm<sup>3</sup>のうち2 cm<sup>3</sup>を採取するため、 再浸漬時には浸漬液に溶出したガンマ線放出核種の一部が試験系から取り除かれる。一方で浸漬 液量20 cm<sup>3</sup>のうち18 cm<sup>3</sup>分のガンマ線放出核種は系内に留まるため、次回サンプリング時の核 種溶出量の算定時には、前回サンプリング時に系内に留まった核種量を減算する必要がある。n 回目のサンプリング時に溶出した核種量をAn(Bq)とすると、n回までサンプリングした際の積算 核種溶出量 ATotal-n(Bq)は以下の式(4.1-1)で示される。  $A_{Total-n} = A_1 + \sum_{n=2}^{n} (A_n - A_{n-1} \times \frac{18}{20})$ (4.1-1)

A<sub>Total-n</sub>:n回サンプリング時の積算ガンマ線放出核種溶出量(Bq) A<sub>n</sub>:n回目サンプリング時の浸漬液中ガンマ線放出核種量(Bq)

なお、逐次サンプリング試験の試料 No. 15 および No. 16 は今回のサンプリングの前のみ浸漬 液全量の液交換を実施している。そのため、試料 No. 15 および No. 16 では式(4.1-2) により積 算核種溶出量を算定した。

$$A_{Total-n} = A_1 + \sum_{n=2}^{n} (A_n + A_{n-1} - A_{n-2} \times \frac{18}{20})$$
(4.1-2)

 A<sub>Total-n</sub>
 : n 回サンプリング時の積算ガンマ線放出核種溶出量(Bq)

 A<sub>n</sub>
 : n 回目サンプリング時の浸漬液中ガンマ線放出核種量(Bq)

ガンマ線放出核種の放出挙動評価として、溶出割合を以下の式(4.1-3)で算定し、浸漬期間ご との溶出割合を核種ごとに図 4.1-8 から図 4.1-13 にそれぞれ図示した。

> $R_{H} = \frac{A_{Total-n}}{I \times m}$  (4.1-3) R<sub>H</sub>: ガンマ線放出核種の溶出割合 (Bq / Bq) I: 照射済み被覆管のガンマ線放出核種濃度 (Bq / g) m: 照射済み被覆管試料の浸漬重量 (g)



図 4.1-8 浸漬期間ごとの Sb-125 積算溶出割合(母材試料)







図 4.1-10 浸漬期間ごとの Co-60 積算溶出割合(母材試料)



図 4.1-11 浸漬期間ごとの Sb-125 積算溶出割合(外面酸化膜付き母材試料)



図 4.1-12 浸漬期間ごとの Cs-137 積算溶出割合(外面酸化膜付き母材試料)



図 4.1-13 浸漬期間ごとの Co-60 積算溶出割合(外面酸化膜付き母材試料)

# (c) 逐次サンプリング試験における非放射性元素の溶出挙動

非放射性元素の溶出割合の算定では、ガンマ線放出核種の場合と同様にサンプリング毎の濃度 変動を考慮する必要がある。しかし、逐次サンプリング試験では浸漬初期に数回、非放射性元素 濃度を測定せずにサンプリングを実施している。そのため、過去のサンプリング時の濃度変動を 推測することは不可能である。ここでは参考データとして、逐次サンプリング試験浸漬 10.5 年デ ータとしての非放射性元素の溶出割合を算定することとした。

溶出割合は以下の(式 4.1-4)で算定し、各元素の溶出割合を、図 4.1-14 及び図 4.1-15 に、浸 漬 7.5 年データとともに浸漬期間ごとにまとめて示した。

$$R_C = \frac{C \times L}{I \times m} \tag{4.1-4}$$

R<sub>C</sub>: 非放射性元素の溶出割合(mol/mol)

C:浸漬液の非放射性元素濃度(mol/L)

L:浸漬液量(L)

I: 被覆管の非放射性元素濃度(mol/g)

m:照射済み被覆管試料の浸漬重量(g)



図 4.1-14 浸漬期間ごとの非放射性元素溶出割合(母材試料)



図 4.1-15 浸漬期間ごとの非放射性元素溶出割合(外面酸化膜付き母材試料)

# (3) インベントリ解析評価

# 1) 解析モデルの高度化検討

廃棄体の核種インベントリの評価手法として、これまでに MCNP コードと燃焼計算コード (ORIGEN) を組み合わせた解析が実施されてきた。図 4.1-16 にインベントリ評価の概略フロ ーを示す。平成 21 年度の解析フロー(原環センター, 2010)では、中性子束計算時に核データラ イブラリとして JENDL-3.2 を用い、中性子スペクトルを 147 群断面積として評価していた。今 回の評価では、平成 21 年度の評価手法を基に、核データライブラリを JENDL-4.0 に更新し、中 性子スペクトルを連続エネルギーとして評価を行った。燃料形状は図 4.1-17 に示すように MCNP コード上で再現し、このモデル上で、評価対象とする領域における中性子束及びスペクト ルを計算し、その計算結果を ORIGEN コードに受け渡すことで、対象領域でのインベントリを 解析する。



図 4.1-16 MCNP コードと ORIGEN コードを用いたインベントリ解析方法



図 4.1-17 MCNP コードによる三次元解析モデル

## 2) 検証結果

はじめに、現在の計算条件で平成21年度の計算結果(原環センター,2010)が、現在の計算環 境で再現できることを確認するため、JENDL-3.2を用いた計算を再度実施した。新たに実施した 計算結果と平成21年度の計算結果の比較を表4.1-6に示す。両者はモンテカルロ法による統計 誤差と考えられる1%以下の精度で一致した。次に、JENDL4.0を用いた計算を行い、JENDL-3.2での計算結果と比較した。JENDL-4.0とJENDL-3.2の計算結果を表4.1-7に示す。両者間 には有意に差が生じ、JENDL-4.0を用いた計算結果の方が約10%高い結果となった。この原因 はJENDL-3.2とJENDL-4.0の断面積の違いに由来するものと考えられる。C-14の生成に関連 するN-14の熱中性子に対する(n,p)反応の断面積は、JENDL-3.2では1.769 barn であったが、 JENDL-4.0では1.960 barn となっており、解析結果と同様に約10%増加している。以上の結果 から、最新の核データライブラリを反映した解析モデルが正しく実装されていることを確認した。

		平成21年度		平成30	)年度	計算結果の比較
≣₽₽₩₩₩₽₽	測完値	JEND	JENDL3.2		L3.2	JENDL3.2(2018)/
証い不平エレ	別足旭	計質値	計算値/	計質値	計算値/	JENDL3.2(2009)
		前昇恒	測定値	前昇恒	測定値	
A456	$2.43 \times 10^{4}$	$4.94 \times 10^4$	2.03	$4.94 \times 10^4$	2.03	1.00
A458	$2.43 \times 10^{4}$	$6.42 \times 10^4$	2.64	$6.42 \times 10^{4}$	2.64	1.00
A459	$2.43 \times 10^{4}$	$6.81 \times 10^4$	2.81	$6.81 \times 10^4$	2.80	1.00
B481	$1.49 \times 10^{4}$	$2.43 \times 10^{4}$	1.63	$2.43 \times 10^{4}$	1.63	1.00
D474	$3.62 \times 10^{4}$	$2.99  imes 10^4$	0.83	$2.99  imes 10^4$	0.83	1.00

表 4.1-6 JENDL-3.2 での C-14 計算

表 4.1	7 JEI	NDL-4.0	での	C-14	計算
-------	-------	---------	----	------	----

			計算結果の比較			
≣₽₩₩₩₽₽	測完値	JEND	L3.2	JEND	L4.0	JENDL4.0(2018)/
証いかキェレ	別仁但	計管店	計算値/	計管店	計算値/	JENDL3.2(2018)
		即柱后	測定値	即柱信	測定値	
A456	$2.43 \times 10^{4}$	$4.94 \times 10^{4}$	2.03	$5.42 \times 10^{4}$	2.23	1.10
A458	$2.43 \times 10^{4}$	$6.42 \times 10^4$	2.64	$7.03 \times 10^4$	2.89	1.09
A459	$2.43 \times 10^{4}$	$6.81 \times 10^4$	2.80	$7.48 \times 10^4$	3.08	1.10
B481	$1.49 \times 10^{4}$	$2.43 \times 10^4$	1.63	$2.65 \times 10^4$	1.78	1.09
D474	$3.62 \times 10^{4}$	$2.99 \times 10^4$	0.83	$3.30 \times 10^{4}$	0.91	1.10

# 4.1.3 ハル等廃棄体中の核種分布の評価

# (1) エンドピースの核種分布の評価

ハル等廃棄体については、これまで、ハル・エンドピースの内、ハルを中心に溶出モデルの構築に必要なデータを取得してきた。そこでさらに、エンドピースを含めた実廃棄物からの核種溶出試験などを実施するとともにハル等廃棄体中の核種分布について分析し、ハル・エンドピースからの核種溶出モデルを構築することが求められる。平成30年度は、BWR照射済み燃料集合体のエンドピースの調査並びに調査結果として選定した下部タイプレートの性状調査を実施した。

#### 1) BWR 照射済み燃料集合体のエンドピースの調査

長期的な溶出試験や核種分布の分析や解析評価に適用するエンドピース試料としては、それぞれの目的に適した照射済みのエンドピースを選定する必要がある。具体的には、燃料集合体の平均燃焼度が35 GWd/MTUであり、使用済燃料による極度の汚染がなく、ホットセル内にて切断・研磨などの一般的な加工が容易に行えるものとする。さらに、燃焼履歴など放射化計算のために必要な情報が入手できる材料とした。

平成 30 年度は、照射済みエンドピースの調査を行い、これをもとに選定したエンドピースの 燃焼履歴、エンドピース使用材料成分について整理した。

使用済み BWR 燃料集合体におけるエンドピース(ステンレス鋼)の主要部品としては、上部 タイプレート、下部タイプレートがある。エンドピース試料は、放射能分布が軸方向に広い下部 タイプレートの中から選定することとし、今後の試験などにて使用可能であることを考慮しなが ら、現状の BWR 発電所からの廃棄物発生量の多い燃料タイプ(STEP III)を対象に、運転履歴が 明確で、かつ試料採取が容易である下部タイプレートを選定した。図 4.1-18 に BWR 燃料集合体 と下部タイプレートの例を示す(原子力安全基盤機構, 2007)。



図 4.1-18 BWR 燃料集合体と下部タイプレート(原子力安全基盤機構, 2007)

この他、当該タイプレートの運転履歴、化学組成などの調査を進め、タイプレート材質はステ ンレス鋳鋼であることを確認し、構成元素組成や微量元素に関する情報を入手した。エンドピー スの放射能分布解析方法の検討における詳細解析へ適用し、解析による C-14 をはじめとする核 種評価の検討を進める。

# 2) 下部タイプレートの性状調査

前記 1)で選定した下部タイプレートの外観観察、顕微鏡観察、ゲルマニウム半導体検出器による測定(以下、「Ge 測定」という)を行った。

下部タイプレートの外観観察結果を図 4.1-19 に示す。選定した下部タイプレートは上部材、 下部材にすでに切断されている。平成 30 年度は放射能濃度が高いと推測される上部材について、 顕微鏡観察、Ge 測定を行った。上部材の細断を行い、図 4.1-20 に示すように顕微鏡観察(走査 型電子顕微鏡観察(以下、「SEM 観察」という)、光学顕微鏡観察)並びに Ge 測定用試料作製を 実施した。SEM 観察結果を図 4.1-21 に示す。精密切断機(ダイヤモンドソー)による断面を観 察したところ、酸化膜は確認されなかった。更に表面酸化膜の確認を目的に、光学顕微鏡により 金相観察した結果を図 4.1-22 に示す。外表面に酸化膜は確認されなかったが、一部の内側やエ ッジ部に数十 µm 程度の酸化物などが確認された。また、Ge 測定結果を表 4.1-8 に示す。比放射 能は Co-60 で 1.79×107 Bq/g であった。

試料	試料量 /g	放射能量/Bq	比放射能量/Bqg <sup>-1</sup>		
		Co-60	Co-60		
G e 測定用	0.0694	1. 24 × 10 <sup>6</sup>	1. 79 × 10 <sup>7</sup>		

表 4.1-8 エンドピース試料の Ge 測定結果

A B B T F 部タイプレート 下部タイプレート上部材の外観



下部タイプレート下部材の外観



図 4.1-19 選定した下部タイプレートの外観観察結果



図 4.1-20 観察・測定用試料の採取



図 4.1-21 顕微鏡観察(SEM)結果



酸化膜観察 図 4.1-22 顕微鏡観察(光学顕微鏡)結果

- 3) エンドピースの放射能分布測定方法の検討
- ① イメージングプレート(IP)法による放射能分布測定
- (a) ガンマ線の影響検討

イメージングプレート(以下、「IP」という)法は揮尽発光(Photo-Stimulated Luminescence:以 下、「PSL」という)、すなわち、IPに放射線が入射した時に、すぐに光らずにそのエネルギー情 報を一時的に蓄え、発光長よりも長波長の光照射により、減衰していた発光が一時的に強くなる 現象を利用した放射能分布測定法で、輝尽性蛍光体層(以下、「IP フィルム」という)を用い、 ①放射線画像の照射、②PSLの読取、③残存エネルギーの消去といった一連の画像形成サイクル を原理とした方法である。放射線画像の照射では、画像化する対象の放射線が IP に照射され、IP に潜像が採取されるが、遮光されていることが重要であり、放射線量の高い場合は特に周りから の放射線の影響も遮へいすることが望ましい。一定時間 IP を対象物に密着させた後、揮尽発光 の読取を行う。専用のレーザ光により IP 面を走査することにより、二次元の放射線画像をデジ タル変換して読みとることができる。さらに、読み取られた情報は、IP 前面に光を照射させ残存 しているエネルギーのほとんどを発光させて無くし、IP を初期の状態に戻すことにより、繰返し 使用を可能にしている。

ここでは高放射線量のエンドピース試料の放射線画像の照射、すなわち、IPへの潜像採取を行 うために、使用する IPを選定し、高放射線量試料に対しての照射時間の試算を行い、高放射線量 下での IP よる放射能分布測定の可能性について検討した。

細井ら(細井, 2001)にて解説されている IP の用途と特徴について表 4.1-9 に示した。エンド ピース試料を対象とした IP への潜像採取については、放射線バックグランドが放射線管理区域 外と比較すると高く、さらに付着汚染の可能性もあるホットラボ施設内での採取作業となり、マ ニュプレータによる遠隔操作による取扱いが基本となるが、一方、PSL の読取を行う装置は放射 性管理区域外に設置することとなる。これらを勘案して、フィルム面に保護膜を備え試料接触時 の衝撃や接触傷にも強い BAS-MS を選定した。なお、管理区域内ではコンタミ防止の措置として ラップなどに包む対策を取り操作し、搬出する。

対象とする試料については、Ge 測定結果 1.79×10<sup>7</sup> Bq/g に基づき、SEM 観察用あるいは Ge 分析用に切出した小型試験片を対象に、放射線挙動解析により測定の可能性を検討することとした。解析用のモデルを図 4.1-23 に示す。解析にあたっては、放射線挙動を核反応モデルや核データを用いて模擬するモンテカルロ計算コード(JAEA、PHITS (Particle and Heavy Ion Transport code System) ver3.0.7)を用いて、より現実的な減衰傾向をシミュレーションにより評価した。

SEM 用試料として採取したエンドピース小試験片試料を用いた場合の解析結果例を図 4.1-24 に示す。また、解析結果を用いて試算した IP の飽和時間を表 4.1-10 に示す。この結果、サイズ の大きい SEM 用試料で IP フィルムの飽和時間は 15~20 分程度、これより少し小さいサイズの Ge 測定用試料で、40 分程度が得られた。これを参考に、今後計画する IP への潜像採取におけ る照射時間は、それぞれ、Ge 測定用試料で 20 分から 45 分、SEM 用試料で 10 分から 20 分の 範囲でデータ取得が可能であると判断できる。また、エンドピースの IP 測定におけるガンマ線 の影響評価に向けた基礎データ取得として、IP 測定に使用するフィルムと装置を含めたシステム の感度の評価を実施した。Ge 分析用試料と同等の放射能 1.7MBq を持つ Co-60 線源を用いて、 照射時間 20 分にて測定を行った。図 4.1-25 に取得した Co-60 線源 IP 画像を示す。この結果、 線源を配置した位置でピークが確認され、画像の飽和輝度 256 に対し、ピーク位置輝度は最大で 120 程度と飽和輝度以下であることを確認した。被測定対象が数 MBq 程度の放射能を持つ Co-60 が存在する場合、照射時間 20 分程度であれば、ベータ線の影響を考慮しても IP が飽和せず にデータ取得が可能であることがわかった。また、ガンマ線に対して IP も感度を持つことが実 験的にも確認され、C-14等のベータ核種の放射能分布評価には、ベータ線だけでなく、ガンマ線の影響を踏まえて評価することを検討する必要があることがわかる。

なお、IPへの潜像採取に際しては、マニュピレータなどによる移動や位置決め時間が長い場合、 移動時の放射能を拾う可能性があり放射能測定結果へ影響を与えることも想定されるため、操作 時間の短い方法として、IPを移動する方法の方が設置、回収の時間が短いことを確認した。

Table 2 IP products and ther applications				
用途	品種	特徴		
CR 用	ST-VN	医療用カセッテに使用される標準タイプ		
	HR-V	医療用カセッテに使用される高鮮鋭度タイプ		
	ST-75/95/55	IP 内臓型(ビルトイン)FCR に使用される。 各々の装置(# 7501/# 9501/# 9502/# 5501)専用		
	ST-55BD	両面集光読取り高画質ビルトイン装置(# 5501D, # 5502D)専用		
BAS 用	BAS-MS	耐水性を向上した高感度タイプ		
	BAS-SR	耐水性を向上した高精細タイプ		
	BAS-TR	トリチウム ( <sup>3</sup> H) 核種専用タイプ		
	BAS-ND	中性子線専用タイプ		
TEM 用	FDL-UR-V	透過型電子顕微鏡用タイプ, FDL-5000装置専用		

i

表 4.1-9 IPの用途と選定(細井, 2001)

表 4.1-10 IP 飽和時間の解析結果

解析番号	試料	接触面寸法 /mm	接触時高さ /mm	Co-60 放射能 /MBq	飽和時間 /min <sup>※1</sup>	β線/γ線 <sup>※2</sup>
1	Ge測定用	1×2	4	1.24	43	0.44
2		$1 \times 4$	2	1.24	38	0.38
3		$2 \times 4$	1	1.24	32	0.31
4	- SEM用試料	2×15	4	18.6 <sup>%3</sup>	19	0.13
5		4×15	2	18.6 <sup>%3</sup>	15	0.11

※1: Co-60の放射能のみを想定し、過去の評価との比較で算出

※2:試料中心位置の B線由来の寄与/y線寄与

※3:Ge 測定用試料の比放射能と同等として、体積比で算出



図 4.1-23 エンドピース小試験片試料に関する解析モデル



図 4.1-24 エンドピース小試験片試料に関する解析例(解析番号 5)

a) 取得した IP 画像



図 4.1-25 Co-60 線源の IP 画像と輝度情報

# (b) 実廃棄物照射小試験片に関する IP 測定

実廃棄物を用いた放射能分布測定は対象物となるエンドピースが高線量であり、マニュピレー タ等を用いた遠隔でのフィルム採取となる。本検討では、放射能量的に取扱い可能な大きさの試 料として、エンドピースの性状調査で使用した小試験片(Ge 測定用、SEM 観察用)を選定し、 IP 測定を試みた。実廃棄物に対しての事前の測定を行うことで、今後のエンドピース全体の放射 能分布測定に向けた測定条件等の設定が可能になる。

切出した試料エンドピースのうち放射能量的に取扱い可能な大きさの試料を選定し、小試験片の切断部のバリ除去作業等を行い、試料面を可能な範囲で平滑とし、IP 測定を行った。

SEM 観察用試料を例に IP 法による測定の手順を以下に示す。

- ・ SEM 観察用試料は、樹脂固定し接触面を研磨した状態で養生シートの上に接触面を設置した(図 4.1-26)。
- ・ 測定試料設置後、遮蔽と遮光をするために上部に鉛ブロックを置き、各測定に必要な接触 時間まで放置した(図 4.1-27)。
- ・ 測定後、IP フィルムを取出し、汚染確認を行い、アルミニウム製の遮光袋に入れ、解析装置へ移送した。

SEM 用試料の IP 測定結果を図 4.1-28 に、輝度分布を図 4.1-29 に示す。いずれの試料につい ても、照射時間が長くなるほど暗くなるが完全に飽和することなくデータが取得できた。また、 SEM 用試料については、輝度情報に分布があることを確認できた。なお、Ge 用測定用試料の測 定を実施した結果、解析評価で得られた照射時間より短い時間でもデータの取得ができることが 分かったため、SEM 用試料は表 4.1-10 で示した照射時間より短い、1~5 分の照射時間で評価を 実施した。



図 4.1-26 SEM 観察試料の樹脂固定(研磨後)の状況



IP への潜像採取時の様子(鉛ブロックで遮蔽、遮光)

図 4.1-27 SEM 観察試料の IP 測定状況



図 4.1-28 SEM 用試料の測定結果(左から照射時間 1, 2, 5分)



図 4.1-29 SEM 用試料の中心位置(A 断面、B 断面)の輝度分布

# ② ガンマスキャン法による放射能分布測定

ガンマスキャン測定装置を用い、下部タイプレートの縦方向の放射線強度分布を測定する。測 定装置の仕様を以下に記す。同装置は、燃料棒の軸方向プレナム部から下部端栓までの全放射線 強度分布を1mmステップで測定できる能力を有している。

エネルギー範囲	: 0.04-1.60 MeV
ガンマ線検出器	: 真性ゲルマニウム
	半導体検出器(Ge(int)-SSD)
コリメータ	: スリット型(1mm)
スキャン速度	: 0.5 mm/s

測定にあたっては、切断した下部タイプレートの断面の縦方向の分布を測定するための固定治 具などの検討が必要である。以下では、上記のガンマスキャン測定装置を用い、照射済みの実廃 棄物から切り出した小試験片を用いた予備測定により核種分布の測定の可否を確認した。またそ の結果から、下部タイプレートを測定する際に必要な、固定治具作製への考慮事項や、測定精度 の考慮事項を抽出した。

測定試料には、Ge測定用試料、SEM観察用試料、顕微鏡用試料を取り出した際の残材を用い、 測定条件としては、下記2条件とした。

・遠距離測定 :燃料測定時の位置に測定試料を固定

・密着測定 : 試料をコリメータ前に測定試料を固定

なお、測定時間は500秒とした。ガンマスキャンによるホットセル内測定位置を図 4.1-30 に、 密着測定における試料の γ 線スペクトル測定結果を図 4.1-31 に示す。この結果、Co-60 を検出 し、密着測定で相対計測誤差 7 %が得られた。測定精度から想定される測定時間から、数%の測 定精度でガンマスキャン測定を行うには 1 測定 (1 領域、1 mm) あたり数千秒以上の測定が必要 となることが推定された。



試測定時の測定位置

図 4.1-30 ガンマスキャンによるホットセル内測定位置



図 4.1-31 切断残材試測定結果 (密着測定、γ線スペクトル)

## 4) エンドピースの放射能分布解析方法の検討

#### ① 簡易解析条件

エンドピース中の放射化量を評価するために図 4.1-32 に示す簡易解析モデルにおける評価を 行った。簡易解析モデルでは、具体的な燃料構造や運転条件は考慮せずに、図 4.1-32 に示されて いる中性子発生領域から一定のスペクトルを持つ中性子を等方的に発生させる条件とした。発生 させる中性子スペクトルは MCNP6.1 に標準で搭載されている Watt Fission Spectrum を使用し た。Watt Fission Spectrum は式(4.1.5) に示す関数で示されるスペクトルで、代表的な燃料の 核分裂スペクトルを再現する。

$$f(E) = C \exp\left(-\frac{E}{a}\right) \sinh(\sqrt{bE})$$
(4.1-5)

エンドピースのモデルは、複雑な構造を簡略化し、単純な角筒体系とした。放射化量の分布を 評価するために、エンドピースは高さ方向に 20 mm、厚さ方向に 1 mm 毎にメッシュを区切り、 各メッシュでの中性子吸収量を解析した。

簡易解析におけるエンドピース密度(JAERI-Tech2005-016, 2005 に基づき設定)、主な化学組成(NUREG/CR-3474, 1984 に基づき設定)は以下のとおりとした。

ステンレス鋼 密度

・密度: 7.93g/cm3

ステンレス鋼 組成

• N :  $4.52 \times 10^{-2}$  wt%

• Co :  $1.50 \times 10^{-1}$  wt%

簡易解析条件におけるエンドピース中のC-14及びCo-60の放射能分布を、それぞれ、図 4.1-33 及び図 4.1-34 に示す。エンドピース中の放射能分布は、厚さ方向にはほとんど変化しないが、高 さ方向では上端と下端で1桁程度の差が生じる。したがって、解析により放射化量を予測する際 は、実測時のサンプル取得位置を正確に把握し、解析条件と対応させることが重要となる。

また、C-14 と Co-60 を比較すると、Co-60 の方が放射能の絶対値が高くなる。一方で、C-14 の半減期が 5,400 年であるのに対して、Co-60 の半減期は 5.27 年であるため、照射終了から測 定時までの冷却期間での減衰により Co-60 の絶対値は低下してゆく。したがって、Co-60 の解析 値と実測値を比較する場合は図 4.1-35に示すように冷却期間による減衰を考慮する必要がある。 エンドピース試料の Ge 測定結果と解析結果を比較すると、Ge 測定サンプルの座標はエンドピ ース上端から 30 mm の位置の解析結果に対応する。冷却期間を考慮すると、この位置での Co-60 の放射能は 1.7×10<sup>8</sup> Bq/g であり、測定値の 1.7×10<sup>7</sup> Bq/g と 1 桁程度の差がみられるため、引

#### ② 詳細解析条件の検討

き続き詳細解析手法などでの検討が必要である。

簡易解析条件から、さらに実際の放射化条件に近い解析を行うために、図 4.1-36 に示す詳細 構造を作成した。詳細解析条件では線源位置に燃料構造を作成し、燃料位置での核分裂を再現す る計算を行う。また、運転履歴情報を追加することで、燃焼の進展に伴って変化する燃料組成が 再現されるため、より運転時に近い中性子スペクトルが再現される。この詳細解析手法を行うこ とにより、実際の照射条件に近い評価を行うことができる。


Z-X断面

Y-X断面





図 4.1-33 1g あたりの C-14 放射能解析結果



図 4.1-34 1g あたりの Co-60 放射能解析結果



図 4.1-35 1g あたりの Co-60 放射能解析結果(減衰考慮)



## (2) ハルの核種分布の評価

# 1) 背景

地層処分環境下における長期腐食によるハル等廃棄体(使用済み燃料集合体の構造材を圧縮処 理した廃棄体)中の放射性核種の放出挙動を予測する上で、廃棄体中の放射性核種濃度の分布を 正確に把握しておくことは極めて重要である。使用済みの原子炉燃料集合体は長期間にわたって 高温高圧水による腐食環境および高放射線照射に曝されるために、集合体を構成する各金属材料 の力学的および化学的性質が使用前のものと大きく異なることが予想される。高温高圧水での腐 食により金属表面からは酸素や水素が侵入し、表面には金属酸化物や水素化物が生成されるであ ろうし、中性子照射により金属は放射化され、核変換により様々に合金化されるであろう。材料 中の合金元素は化学拡散により濃度勾配を駆動力として移行するだけでなく、原子炉運転時や、 取り出し後の保管時、さらに圧縮固化時における材料中の温度勾配を駆動力とした熱拡散により 移行し、さまざまに濃度勾配を変化させることが懸念される。本技術開発では、①IP 法により、 様々な廃棄物に関して材料中の放射性核種の表面・深さ方向の濃度分布を計測する手法を開発す るとともに、②材料中の放射性核種の拡散係数および輸送熱係数を実測し、拡散・熱輸送現象に 及ぼす不純物元素の影響を明らかにすることを目的とする。 2) 実施概要

 IP 法による β 線強度測定の PHITS によるシミュレーション(鉄中の C-14 濃度深さ分布の 影響評価)

### (a) 遮蔽フィルム挿入 IP 法の原理

図 4.1-37(a)に遮蔽フィルム挿入 IP 法の概念図を示す。図は、6 線放出源を含む材料表面と IP との間に遮蔽用フィルムの厚さを変えて挿入し、IP により 6 線強度を測定することにより、6 線放射線強度の減衰曲線を得る状況を示している。また、図 4.1-37(b)に、サンプル(SUS304)中の 10 µm 深さまでの C-14 の濃度分布を示した。一つは 10 µm 深さまで均一に C-14 が分布したもの(Uniform)、もう一つは表面の C-14 濃度が深さ方向に線形に減少して分布したもの(Surface high) である。両濃度分布において、平均値は同じ 10 kBq である。



図 4.1-37 (a)遮蔽フィルム挿入 IP 法の概念図、(b)サンプル内の C-14 分布

## (b) PHITS シミュレーションによる C-14 深さ分布が及ぼす IP 強度への影響評価

図 4.1-38 に C-14 深さ分布が及ぼす IP 強度への影響を PHITS によって評価した結果を示す。 図中、均一分布に比べて、表面濃度が高く内部で低い場合には、挿入フィルムが薄い場合には IP 強度が高く、挿入フィルムが厚くなるにつれて早く減衰することがわかる。遮蔽フィルム挿入 IP 法により IP 強度の減衰傾向を詳細に調べることによって、サンプル中の C-14 濃度分布を推測す ることが可能である。



図 4.1-38 IP 強度に及ぼすサンプル中の C-14 濃度の影響

# ② ジルコニウムおよびジルコニウム合金の腐食特性に関わる拡散・材料影響等の検討

# (a) 既往の研究のまとめ

ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の炭素拡散データについては、C-14 を用いた Agarwala らの実験研究と、Xu らによる最近開発されたカイネティックモンテカルロシミュレー ション(以下、「KMC シミュレーション」という)を用いたシミュレーション研究に良くまとめ られている。図 4.1-39 は Agarwala と Paul (Agarwala and Paul, 1975) と Xu ら (Xu et al., 2016) によって求められたジルコニウムおよびジルコニウム合金中の炭素拡散係数データである。 Agarwala らは、C-14 を含んだ二酸化炭素ガス中で純ジルコニウムおよびジルカロイ 2、ジルコ ニウム-ニオブ合金を 600℃で数秒間加熱したあと、真空中で 873 K~1573 K の所定の温度で拡 散焼鈍実験を実施した。拡散焼鈍実験終了後、試料を深さ方向にセクショニングし、各セクショ ニング片の C-148線強度を測定することにより、炭素深さ分布を求めた。得られた炭素深さ分布 からフィックの第2法則の解析解をフィッティングして拡散係数を導出した。図 4.1-39 をみる と、α相領域に比べ、β相領域において炭素拡散係数が2桁以上大きいことがわかる。これは、 体心立方(Body Center Cubic : BCC)構造である 6 相領域での固溶元素の拡散係数が六方最密 充填(Hexagonal Close-Packed: HCP)構造中のものよりも一般的に大きいため、およびα相領 域ではジルコニウム炭化物が析出するために、相対的に粒界や粒内の炭素拡散が見えにくくなっ たためと考察されている。この論文の問題点は、α相領域における炭素拡散係数の温度依存性デ ータが2セット存在することである。1つは論文中のTable 1およびFig.1に示されるものであ り(以後 set 1 と呼ぶ。図 4.1-39 参照)、もう1つは論文中のアレニウス式(4.1.6)で表された もの (set 2) である。

$$D_{C/\alpha Zr}(873 - 1173 K) = (2.00 \pm 0.37) \times 10^{-7} \exp[-(151.59 \pm 2.51)/RT] \quad (4.1-6)$$

両者の値はほぼ2桁異なっている。なお、論文中では set 2のアレニウス式に基づいて議論がな されているようである。

ジルコニウム合金中の炭素拡散係数は純ジルコニウム set1 のものに比べ一桁程度小さい。set2 とはほぼ同程度である。いずれにしても、ジルコニウム中の添加元素または不純物元素により、 固溶元素である炭素の拡散係数が小さくなる傾向がある。

Xu らの計算結果は、Agarwala らの set 2 のデータから、さらに 2 桁以上小さかった。Xu ら

は、Vienna ab initio Simulation Package コードを用いて第一原理法(密度汎関数理論-Projector Augmented Wave、以下、「PAW法」という)によって、ジルコニウム中の炭素の安定位置と拡散経路とを調べた。ジルコニウム中の炭素の安定位置は2つ有、1つは八面体位置(O-site)であり、もう1つは歪んだ底面四面体位置(BT\_d-site)である。ジルコニウムの4つの外殻電子について求めた生成エネルギーはそれぞれO-site(-1.7 eV)、BT\_d-site(-0.25 eV)であり、O-siteのほうが安定であった。Nudged Elastic Band 法によって、4つの経路について、O-site/O-site(3.51 eV)、O-site/BT\_d-site(2.13 eV)、BT\_d-site/O-site(0.70 eV)、BT\_d-site/BT\_d-site(0.40 eV)と求められた。これらの値を用いた KMC シミュレーションによって、Xu らのジルコニウム中の炭素拡散係数が求められた。

このように Agarwala らの実験データおよび、Xu らの計算結果には、4 桁にわたる相違が見られ、実験的にもシミュレーション的にもジルコニウム合金中の炭素拡散挙動に関する研究が必要であると考えられる。



図 4.1-39 純ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の炭素拡散係数

#### (b) 純ジルコニウム中の炭素拡散実験

試料として、純ジルコニウムと5%の酸素を溶解させたジルコニウム(酸素溶解ジルコニウム) の平板(10mm×10mm×1mmt)を用いた。酸素溶解ジルコニウム試料については、純ジルコニウム 金属粉末とジルコニア酸化物を所定の割合で混ぜた粉体を高温高圧プレス(HIP)処理(1700℃、 175MPa、2時間)することにより作製した。石英製反応管内に試料を入れた後、メタンガス(100 Torr)で満たし、反応管を873K~1123Kの所定の温度で、一定時間加熱することにより、試料 表面から炭素を溶解し、深さ(厚さ)方向に拡散させた。拡散実験終後、グロー放電発光分析(GD-OES)法により、試料表面から深さ方向の炭素濃度分布を測定し、得られたデータから炭素拡散 係数を決定した。

## (c) 純ジルコニウムおよび酸素溶解ジルコニウム中の炭素拡散係数測定

図 4.1-40 に、1123 K で 2 時間炭素拡散実験を行った後、GD-OES で得られた純ジルコニウム 中の炭素の深さ分布を示す。図中、表面から 2 µm までは高濃度の炭化物層が生成しており、さ らに深い領域には溶解炭素が 22 µm 付近の深さまで拡散侵入していた。

ジルコニウム表面の溶解炭素濃度が一定であるとすると、フィックの拡散方程式の解は以下のように求められる。

$$C(x) = C_0 \operatorname{erfc}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}) \quad (4.1-7)$$

ここで C(x)は位置 xにおける炭素濃度、C<sub>0</sub>は表面(x=0)における炭素濃度、D は拡散係数である。 図 4.1-40 に示したデータの 2  $\mu$ m より深い領域に(1)式をフィッティングすると、 D=1.8×10<sup>-14</sup> [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]と求められた。同様に 873 K から 1123 K において純ジルコニウム中の炭素 の拡散係数を決定した。図 4.1-41 に得られたデータをアレニウスプロットとして示し、文献値 と比較した。

Agarwala らには異なる2つのデータセットが報告されているが、本実験で得られた結果(実線) は文献中の set 2 と極めて良い一致を示した。本研究で得られた炭素拡散係数Dの温度依存性は 次式で表すことができる。

$$D = D_0 \exp(-\frac{E_D}{p_T})$$
 (4.1-8)

温度範囲 923 K~1123 K において拡散の活性化エネルギーE<sub>D</sub> は 155 ±2 kJ/mol、前指数因子は (3.01±0.03)×10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>/s と決定することができた。

酸素溶解ジルコニウム中の炭素拡散係数は純ジルコニウムのものよりもやや小さい値となった。 これは、格子間の溶解酸素により、格子間の溶解炭素の拡散移行が妨げられたためと考えられる。 今後、ジルコニウム中の炭素拡散挙動に及ぼす溶存酸素や添加元素の影響を明らかにする必要が ある。



図 4.1-40 1123 K で 2 時間拡散実験後のジルコニウム中の炭素深さ分布



図 4.1-41 純ジルコニウムおよび酸素溶解ジルコニウム(5at%)中の炭素拡散係数

# 4.1.4 エンドピースの溶出試験

ハル・エンドピースからの核種溶出モデルを構築することを目的に、平成 30 年度は照射済み エンドピース溶出挙動調査として、エンドピースの調査を行い、エンドピースの浸漬試験へ供す 試料の選定し、エンドピースの放射能分布解析手法の構築に向けた分布評価を実施した。この結 果、簡易モデルによる放射能分布解析により、燃料集合体燃料部に近い放射能の高い部位から離 れるにしたがって、放射能濃度低下する分布をもつことが分った。また、下部タイプレート上部 材から採取した小試験片により Ge 測定を実施し Co-60 主体であるが 1 点の放射能濃度を同定で きた。これにより測定と解析による比較評価が可能であり、エンドピースの主要材である下部タ イプレートの全体の放射能分布のオーダーが分ってきた。また、照射済みエンドピースのインベ ントリ評価において、これまでの事前調査の結果、放射化ステンレス鋼には一定量の Sb-125 が 含まれていることが予想できるが、Co-60 等の妨害により十分な分析精度を確保することが困難 となる可能性が高い。そのため、Co-60 との分離方法を含めた Sb-125 の分析手法の検討として、 照射済み被覆管溶解液を用いた試験を行い、放射化ステンレス鋼のインベントリ分析時の課題と 対策について検討した。放射化ステンレス鋼中の Sb-125 分析手法の検討として、2 種類の Sb-125, Co-60 分離手法の適用性を評価した。また、これらの成果を用いて、今後、エンドピースの 溶出試験に向けたインベントリデータを採取し、溶出試験が可能となる。

以上を踏まえ、4.1.3 で選定したエンドピースを用いた溶出試験を 2020 年度以降に実施する計 画とし、必要な検討を行う。

## (1) 放射化ステンレス鋼中の Sb-125 分析方法の検討

## 1) Sb 化学形態の制御

Sb と Co の分離手法の検討に当たり、Sb の化学形態の推測を行った。図 4.1-42 に Sb の pH-Eh 線図を示す。放射化ステンレスはフッ硝酸で溶解すると仮定すると、溶液は酸化雰囲気とな っていることが想定され、Sb はV価で存在していると考えられる。分離分析においては Sb キャ リアとして原子吸光用標準液を用いるが、標準液はIII価の Sb 溶液であることから溶解液中の Sb とは原子価数が異なる。この価数の差異により、溶解液中 Sb とキャリア Sb で化学的挙動に差異 が生じる可能性があるため、分離操作前に原子価を合わせておく必要がある。



#### 2) Sb 分離手法の検討

## ① 炭酸塩沈殿法による分離

図 4.1-42 から、Sb は溶解液中では陰イオンとして存在していると考えられる。溶液中で陰イ オンとして存在しているのであれば「余裕深度処分対象廃棄物の核種分析手法の評価について(平 成 27 年 3 月)」(原環センター, 2015)において検討された Cl や I の陰イオンの分離・精製方法 として用いられた炭酸塩沈殿処理により、大部分の遷移金属類を沈殿分離し、Co-60 等を除去す る手法が準用できると考えた。図 4.1-43 に炭酸塩沈殿法による Sb と Co の分離フローを示す。 分取した溶解液試料にキャリアを添加し、蒸発乾固した。HNO3 溶液で溶解することにより Sb の 価数をV価に調整した。フッ化物錯体の生成を抑制するため H3BO3 を添加し、NH4OH 溶液で pH を 8~9 に調整し、(NH4)2CO3 を添加することで炭酸塩沈殿を生成させた。ろ過によりろ液を 回収し、Ge 半導体検出器(CANBERRA 社製、GC3519S-7500RDC/S、DSA1000 デジタルスペ クトルアナライザー) で Sb-125 および Co-60 の濃度を測定し、核種除去係数 (DF) を下式で算 定した。

$$DF = \frac{C_i}{C_f} \tag{4.1-9}$$

ここで、C<sub>i</sub>は処理前の核種濃度(Bq cm<sup>·3</sup>)、C<sub>f</sub>は処理後の核種濃度(Bq cm<sup>·3</sup>)である。



図 4.1-43 炭酸塩沈殿法による Sb と Co の分離フロー図

## ② 水酸化鉄共沈法による分離

Sb 分離に関する既往知見の調査から、Sb は pH4.0-4.5 で水酸化鉄(III)の沈殿に共沈する可能 性が示唆された。既往知見(原田ら, 1984)はSb 150 µg に対して鉄(III)10 mg、アンモニア水で pH を調整することによりSb が水酸化鉄沈殿に共沈するとした。本手法を放射化ステンレス溶解 液に適用する場合、Co はアンモニア共存下ではアンモニウム錯体形成によって水酸化物沈殿を 生じにくくなり、Sb と分離できる可能性がある。また、放射化ステンレスには照射直後にはFe-59 が存在し、鉄共沈時にSb に随伴する可能性がある。しかし、半減期が短い(44.5 日)ため、 影響は極めて小さいと判断した。鉄共沈法によるSb と Co の分離フローを図 4.1-44 に示す。試 験は分離フローに従って、分離効率を確認しながら溶解・沈殿処理を繰り返し実施した。水酸化 鉄共沈2回目ではCo キャリアを添加せず、水酸化鉄共沈3回目ではCo キャリアを追加添加し、 それぞれの効果を確認した。



図 4.1-44 水酸化鉄共沈法による Sb と Co の分離フロー図

# 3) Sb と Co の分離試験結果

## ① 炭酸塩沈殿法による分離試験結果

表 4.1-11 に炭酸塩沈殿法により得られた核種除去係数の一覧を示す。炭酸塩沈殿法では、Co も Sb も沈殿側に移行せず、分離効率は低かった。このことから放射化ステンレス溶解液への適 用は困難であることが確認できた。

核種	核種除去係数 (DF)
Co-60	1.20
Sb-125	2.34

表 4.1-11 炭酸塩沈殿法による核種除去係数の一覧

## ② 水酸化鉄共沈法による分離試験結果

図 4.1-45 に初期溶液の、図 4.1-46 に水酸化鉄共沈処理後(共沈3回後)溶液の y 線スペクト ルを、表 4.1-12 に水酸化鉄共沈法により得られた核種除去試験結果をそれぞれ示す。y 線スペク トルの比較から、水酸化鉄共沈処理により Co-60 の濃度が低下し、低エネルギー領域の妨害が低 減されたことが確認できる。表 4.1-12 から、1回目の水酸化鉄共沈で Co-60 の 95%程度を分離、 Sb-125 を 85%程度回収でき、Co-60 と Sb-125 を分離することができた。2回目では Co キャリ アを追加添加しなかったため、水酸化鉄共沈1回目ほどは Co-60 濃度が低下しなかった。3回目 には Co キャリアの追加添加により更に 1 桁程度、Co-60 濃度を低下させることができた。3 回の水酸化鉄共沈処理による Sb 残存率は 76%であり、十分分析に耐えうると評価した。

以上の結果、放射化ステンレス鋼中の Sb-125 分析手法の検討として、2 種類の Sb-125, Co-60 分離手法の適用性を評価した。炭酸塩沈殿法は Sb-125/Co-60 の分離効率が低く、適用は困難と 判断した。水酸化鉄共沈法では Sb-125 と Co-60 を分離可能であることを確認した。また、水酸 化鉄共沈処理の繰返しにより分離効率を高められる見込みが得られた。

今回試験に用いた試料は Sb-125 濃度に対して Co-60 濃度が低かったため、分離分析おけるガ ンマ線計測は容易であったが、照射済みステンレス鋼の場合は Sb-125 濃度に対して Co-60 濃度 ははるかに高いと想定される。照射済みステンレス鋼の核種濃度分析における Sb-125 の検出下 限値の改善には水酸化鉄共沈の繰り返し処理の適用が効果的であることがわかった。



図 4.1-45 初期溶液の γ 線スペクトル



図 4.1-46 水酸化鉄共沈処理後溶液のγ線スペクトル

核種		残存率	DF			
	初期溶液	(%)	(-)			
Co-60	4.77E+01	2.57E+00	2.05E+00	2.19E-01	0.46	217.8
Sb-125	2.58E+02	2.16E+02	2.01E+02	1.96E+02	76	1.3

表 4.1-12 水酸化鉄共沈法による核種除去試験結果の一覧

## (2) 今後の課題

## 1) エンドピースのインベントリデータの取得

今後の具体的な進め方としては、TRU 廃棄物に関する処分要件などを鑑み、C-14 を始めとする TRU 廃棄物の長期的な被ばく評価に与える影響を考慮しながら核種を選定し、これまでに放射能分布の概要が分ってきたエンドピース試料についてインベントリデータの採取箇所を設定し、 溶出試験に向けたインベントリデータを取得する予定である。

# 2) エンドピースの溶出試験の条件について

今後、C-14 を始めとする核種の溶出挙動を把握することを目的に、エンドピースを用いた長期 溶出試験に着手する。これまでのハルの溶出試験とくらべ比較するとエンドピース試料は、材質 がジルカロイからステンレス鋳鋼となり、エンドピースは放射能量が高く、核種組成もことなる ことが分ってきた。溶出試験における試験条件において、高放射能量であり核種組成の異なるこ とを考慮する必要がある。また、これらを考慮して、長期浸漬を行う観点から、これまでのハル の浸漬試験における試験条件を基本に、高線量対象物の取扱いを踏まえて試料採取、長期保管す るための試験条件、核種分析方法などを具体的に設定して進める必要がある。

## 4.1.5 まとめと今後の課題

### (1) ハルの溶出試験

これまでに継続している浸漬試験により、長期の核種溶出データを取得し、核種分布の基礎的 な評価を実施した。照射済み BWR 燃料被覆管の浸漬試験として、逐次サンプリング試験を継続 し、ガンマ線放出核種および非放射性元素の溶出データを蓄積した。浸漬期間と共に核種溶出速 度は低下傾向であった。また、核種濃度データを未取得であった照射済み被覆管試料を用いて核 種インベントリデータを拡充し、過去のデータと比較してほぼ同等の核種濃度であることが確認 できた。その際、難測定核種の一種である Cl-36 について、確立された手法を用いた分析を実施 したところ、検出下限値以下となった。検出下限値を超えるデータを得るためには試料溶解量を 増加させる必要がある。また、中性子スペクトルを従来の 147 群から連続エネルギーに変更して 照射済み被覆管の核種インベントリの再評価を実施し、核データライブラリの違いにより解析結 果に差異が現れることを確認した。

#### (2) ハル等廃棄体中の核種分布の評価

将来的なインベントリ評価および各種溶出挙動評価への適用を目的として照射済みエンドピー スの調査を実施し、放射化計算が可能な燃焼履歴や材料情報が入手できる試料(下部タイプレー ト)を選定した。選定した試料の性状調査を実施し、試料として取り扱う際の切断方法や表面状 態観察、簡易的な放射能濃度測定などを実施した。その結果、下部タイプレートの燃料に近い部 分の比放射能量は Co-60 で 1.79×107 Bq/g と高かった。更に、照射済みエンドピースの核種分布 等の特性評価手法として、イメージングプレート法およびガンマスキャン法の適用性について検 討した。イメージングプレート法では、照射済みエンドピースに含まれる Co-60 からのガンマ線 影響を考慮して照射時間を設定し、密封線源及び照射済みエンドピースを用いた試測定により像 が得られる条件の放射能量、照射時間の目安を得るとともに、ホットセル内での照射手法につい て検討した。ガンマスキャン法では遠距離および密着条件での簡易計測を試み、ガンマ線スペク トルを取得した。また、誤差評価の結果から、照射済みの実廃棄物から切り出した小試験片の場 合でも固定冶具やコリメータの改善により計測が可能である見込みを得た。事前の簡易放射能分 布解析では、エンドピース軸方向に放射能分布を確認した。本値は前記の Ge 測定結果に比べて 1 桁高い値となる。そのため、微量金属組成の調査結果の反映や、解析モデルの高度化(炉心、 燃料構造、中性子発生模擬)へ展開し、エンドピースの核種分布の評価を継続する予定である。 また、ハルについては核種分布評価の基礎検討として、ジルコニウム中の炭素拡散挙動について 検討を開始し、予備的な拡散係数を取得した。今後は、試験手法の妥当性を含めた詳細な試験を 継続する。

### (3) エンドピースの溶出試験

平成 30 年度は、照射済みエンドピース溶出挙動調査として、エンドピースの調査を行い、エン ドピースの浸漬試験へ供す下部タイプレートを選定し、エンドピースの放射能分布解析手法の構 築に向けた分布評価を実施した。この結果、簡易モデルによる放射能分布解析により、軸方向に、 燃料部から離れるにしたがって放射能が低下することによる、放射能分布があることが分った。 また、下部タイプレート上部材から採取した小試験片により Ge 測定を実施し Co-60 主体である ことを確認した。また、照射済みエンドピースのインベントリ評価において、これまでの事前調 査の結果、放射化ステンレス鋼には一定量の Sb-125 が含まれていることが予想でき、Co-60 と の分離方法を含めた Sb-125 の分析手法を検討した。以上のように、エンドピース試料の準備や ステンレス鋳鋼の核種分析方法の検討を進め、これらの成果を用いて、今後、エンドピースの溶 出試験に向けたインベントリデータを採取し、溶出試験の準備を進めていく予定である。

## 参考文献

- Agarwala R.P. and Paul, A., Diffusion of carbon in zirconium and some of its alloys, J. Nucl. Mater. 51, 25-30, 1975.
- Mibus, J., Diomidis, N., Wieland, E., and Swanton, S., Final synthesis report on results from WP2 (D2.18), CArbon-14 Source Term (CAST) Project Report, 2018.
- Necib, S., Ambard, A., Bucur, C., Caes, S., Cochin, F., Fulger, M., Gras, J.M., Herm, M., Kasprzak, L., Legand S., Metz, V., Perrin, S., Sakuragi, T., and Suzuki – Muresan, T., Final report on <sup>14</sup>C behaviour in Zr fuel clad wastes under disposal conditions (D3.20), CArbon-14 Source Term (CAST) Project Report, 2018.
- Neeft, E.A.C., Final overview of CAST (D7.23), CArbon-14 Source Term (CAST) Project Report, 2018.
- Sakuragi, T., Tanabe, H., Hirose, E., Sakashita and A., Nishimura, T.: Estimation of Carbon 14 Inventory in Hull and End-piece Wastes from Japanese Commercial Reprocessing Operation, Proceedings of the ASME 2013, 15th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, ICEM2013, September 8-13, 2013, Brussels, Belgium, 2013.
- Yamaguchi, T., Tanuma, S., Yasutomi, I., Nakayama, T., Tanabe, H., Katsurai, K., Kawamura, W., Maeda, K., Kitao, H. and Saigusa, M.: A Study on Chemical forms and Migration Behavior of Radionuclides in HULL Waste. Proceedings of ICEM1999, September, Nagoya, Japan, 1999.
- Xu, Y., Roques, J., Domain, C., Simoni, E., Carbon diffusion in bulk hcp zirconium: A multiscale approach, J. Nucl. Mater. 473, 61-67, 2016.
- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分技術検討書・第2次 TRU 廃棄物処 分研究開発取りまとめ-, JNC TY1400 2005-013、FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005.
- 原子力安全基盤機構, 平成 18 年度高燃焼度 9×9 型燃料信頼性実証成果報告書, 付録 1, 9×9A 型燃料照射後試験結果, 2007.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成21年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物 処理処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第3分冊)一放射化金属廃 棄物中のC-14の放出挙動評価一,2010.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成24年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物 処理処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第3分冊)一放射化金属廃 棄物中のC-14の放出挙動評価一,2013.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,余裕深度処分対象廃棄物の核種分析手法の評価につい て,2015.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関 する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 平成 25 年度~29 年度取りまと め報告書 第3章 炭素 14 長期放出挙動評価, 2018.
- 日本原子力研究開発機構,中性子束分布計算に3次元体系を導入したJRR-2原子炉本体放射化放射能量評価,JAERI-Tech 2005-016,2005.
- 細井雄一, IP による放射線イメージングの特徴と応用,日本写真学会誌 64 巻 2 号,133,2001. 原田 芳文,倉田 奈津子,後藤 能紀,水酸化鉄(III)共沈分離・原子吸光法による鉛地金中の微
- 原田 万文, 眉田 奈律子, 後藤 龍紀, 小酸化鉄 (III) 共化力離示子吸几法による茹地並中の極 量ビスマス、アンチモン及びスズの定量, 分析化学 Vol.33, 1984.

## 4.2 ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化

#### 4.2.1 背景

TRU 廃棄物の地層処分施設は、構造材や充填材としてのセメント系材料、緩衝材としてベント ナイト、廃棄体パッケージの鋼材など、複数の構成材料よりなる(電気事業連合会・核燃料サイ クル開発機構,2005)。処分施設閉鎖後における複数の異なる構成材料からなるニアフィールド の状態変遷を評価するため、セメント系材料と緩衝材の変質に関するデータが取得され、これら を表現できる解析モデルの構築が行われている(例えば、日本原子力研究開発機構, 2019)。処分 施設において、普通ポルトランドセメント(OPC)をベースとしたセメント系材料が用いた場合に は、OPC と反応した地下水は高 pH(>13)となるため(Byfors, 1987; Diamond, 1983; Lothenbach and Winnefeld, 2006)、ニアフィールド環境が高アルカリ性となる可能性がある。このような、 高アルカリ性環境は、ベントナイト緩衝材や母岩の物理的・化学的性質を変え、地層処分施設の 長期性能に影響を与える可能性がある(Metcalfe and Walker, 2004; Savage et al., 2007)。一方、 高アルカリ性環境の形成を抑制するために、OPC に比べて浸出液の pH (例えば、11 以下)が低 くなる先進的なセメント系材料の開発が行われている(Bodén and Sievänen, 2005; Mihara et al., 2008)。日本原子力研究開発機構(原子力機構)においては、フライアッシュやシリカフュームな どのポゾラン材料を多量に用いることで、処分施設の建設において施工性や力学的特性を確保可 能な低アルカリ性セメント(HFSC: Highly Fly-ash contained Silica-fume Cement)の開発が 行われた(Iriya et al., 1999; Mihara et al., 2008)。しかし、このようなセメントの地下水との反 応や緩衝材との相互作用に関する実験データやモデル化に関する研究は、OPC と比べるとはるか に少ない。このため、上述した先進的セメント系材料の一つである HFSC の地下水との反応挙動 や HFSC と緩衝材の相互作用による変質挙動の将来予測に必要なデータ取得とモデルの高度化 が必要となる。

本事業では、先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価として、HFSCと地下水との反応に関わるデータ取得を行うとともに、評価に必要となる水和物や二次鉱物に係るデータの整備を行い、現象解析モデルへの組み込みを図り、反応挙動評価モデルを開発する。また、先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化として、HFSCと緩衝材の相互作用について、接触試料を用いた相互作用試験を実施し、界面部分のデータ取得を行い、HFSC・緩衝材相互作用のモデル解析結果と試験結果との比較により、モデルの高度化を図る。さらに、超長期における緩衝材のアルカリ環境下における長期健全性に対して、ナチュラルアナログのアプローチにより、長期のアルカリースメクタイト相互作用による反応プロセスを評価するために、長期間アルカリとの相互作用がみられるフィリピンパラワン島のナチュラルアナログサイトにおいて、アルカリ環境下のスメクタイト化に係る反応プロセスに関わるデータを取得し、現象理解を図る。

## 4.2.2 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価

先進的セメント系材料の一つである HFSC は、OPC の 50wt.%以上をポゾラン材料で置換した 低アルカリ性セメントである。ポゾラン材料の混合率を変えたセメントの工学的・化学的試験を 基に、原子力機構は OPC(40wt%)、フライアッシュ(40wt%)、シリカフューム(20wt%)を含む低 アルカリ性セメント(HFSC424)を開発した(Iriya et al., 1999; Mihara et al., 2008)。シリカフュ ーム添加は pH 低下に対する効果が大きく、フライアッシュの使用によりフレッシュコンクリー トの流動性を確保し、処分施設で使用するという工学的要求が実現された。

OPC 硬化体と HFSC424 硬化体の水和物組成・平衡液組成は、イオン交換水(IEW)や米国材料 協会規格 ASTM D1141 相当人工海水(SW)を用いた反応試験によって調べられている(Haga et al., 2002; Mihara et al., 1997; Pfingsten and Shiotsuki, 1998; Sugiyama and Fujita, 2006)。表 4.2-1 に既往の IEW 及び SW との反応試験の一覧をまとめる。OPC 硬化体と HFSC424 硬化体 を作製し、乾燥・粉砕後、室温でのバッチ反応器(一部、フロースルー試験) で IEW または SW に所定の液固比でセメント硬化体粉砕物を分散させ、水和・変質試験が実施されている(液固比は 0.5~9775kg/kg)。これらの実験データは、IEW や SW での OPC と HFSC424 の水和・変質を 模擬するための地球化学モデル開発に使用されている。

セメントの 種類	液相	液固比 (kg/kg)*	温度 (℃)	反応系	反応時間	参考 文献
OPC	IEW	$(0.45 +) 0.5 \rightarrow$	室温	Single batch	28.3 d	[1]
		622				
OPC	IEW	$0.2 \rightarrow 3000$	室温	Flow through	≈1100 d	[2]
OPC	IEW	$(0.7 +) 10 \rightarrow 9775$	室温	Single batch	53 w	[3]
OPC	IEW	$(0.45 +) 10 \rightarrow$	室温	Single batch	48 d	[4]
		1000				
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	7 m	[5]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 1 \rightarrow 10$	室温	Single batch	4 m	[6]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 100 \rightarrow$	室温	Single batch	1 y	[7]
		3000				
HFSC424	IEW	(0.4 +) 2	室温	Single batch	63 d	[8]
HFSC424	IEW & SW	$(0.5 +) 10 \rightarrow 500$	室温	Single batch	1 y 6 m	[9]
	IEW & SW	(0.5, 1.2)	室温	Single batch	1 y	[9]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 100 \rightarrow$	室温	Single batch	1 y 6 m	[10]
		3000				
HFSC424	IEW	(0.4 +) 5	室温	Single batch	5 y 1 m	[11]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	10 m 3 w	[12]
HFSC424	IEW & SW	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	7 m	[5]
HFSC424	IEW	(0.5)	室温	Single batch	1 y	[13]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 1 \rightarrow 10$	室温	Single batch	4 m	[6]

表 4.2-1 OPC や HFSC に関する既往の IEW 及び SW との反応試験

\*括弧内の値は初期水和 (養生) 期間における液固比を示す。<sup>†</sup>初期水和期間とその後の溶脱期間 を含む:d=日、w=週、m=月、y=年。参考文献: [1] (三原他, 1997). [2] (Berner, 2004; Pfingsten and Shiotsuki, 1998). [3] (Haga et al., 2002). [4] (Sugiyama and Fujita, 2006). [5] (JAEA, 2013). [6] (JAEA, 2016). [7] (JAEA, 2018). [8] (入矢他, 2001). [9] (亀井他, 2008). [10] (亀井他, 2010). [11] (瀬野他, 2016). [12] (JAEA, 2012). [13] (JAEA, 2017).

実際の環境条件でのセメント硬化体の長期挙動の評価を行うためには、HFSC 硬化体の地下水の塩濃度や温度の影響を考慮した地球化学モデル開発が必要であり、モデル開発のための実験デ

ータが必要である。さらに、HFSCでは、OPCと比較して、Alを含むフライアッシュを多量に 用いているためケイ酸カルシウムアルミネート水和物(C-A-S-H)が初期水和物として多く存在す る。このため、C-A-S-Hの熱力学データや関連する二次鉱物の熱力学データの整備が必要となっ てくる。これらを考慮して、HFSCの地下水との反応試験やセメントの主要水和物の浸漬試験お よび C-A-S-H の熱力学データ整備を目的とした C-A-S-H の合成を行った。

### (1) HFSC と地下水の反応試験

### 1) 目的

HFSC硬化体と地下水との反応における塩濃度の影響を把握することを目的とした試験を実施 した。IEW と海水の主要成分である NaCl に着目し、人工海水(SW)と同等のイオン強度に調整 した NaCl 水溶液 (0.64 mol/L)を用い試験を実施した。

#### 2) 試験内容

表 4.2-1 に示した従来の試験では水和させたセメント硬化体を用いて実施されているが、より 試験を簡略化(試料の乾燥・微粉砕などの手順の排除)させ、未水和セメント(OPC:SF:FA=4: 2:4 で混合したもの)を所定の溶液・液固比(重量比)にて浸漬する方法にて試験を実施した。 HFSCと地下水との反応モデル(日本原子力研究開発機構, 2018)では、OPC クリンカーや FA 及び SF を出発物質として、セメントと地下水の化学反応がモデル化されており、モデルで計算 が対応可能な試験体系となっている。

表 4.2・2 に浸漬試験の水準を示す。未水和セメントを浸漬させた懸濁試料を不活性ガス環境下 でボトルに密閉して振とうを行った。浸漬試料が分散するように、室温 ( $20\pm 2^{\circ}$ )で12週間(84 日間)常時振とうした後、固液分離を行い固相に対してはX線回折(パナリティカル X'PertPRO) による鉱物同定、ポゾラン反応率測定(試料量の問題で一部のみ実施)を実施した。液相は複合 ガラス電極(堀場製作所 D9677-10D)により pH、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(パーキ ンエルマーOptima8300)により Ca, Si, Al, Mg, S, Na, K 濃度、イオンクロマトグラフ(東亜デ ィーケーケーICA-2000)により Cl イオン濃度、全有機体炭素計(株式会社島津製作所 TOC-VCSH)を用いて液相中の無機炭素濃度(IC)を定量した。

表 4.2-2 HFSC の反応試験の水準

浸漬液	IEW, NaCl 溶液(0.64 mol/L)
液固比	5, 10, 30, 100, 300, 1,000, 3,000, 10,000

#### 3) 試験結果

IEW 及び SW での試験後試料の HFSC 固相の XRD の結果を図 4.2-1 及び図 4.2-2 に示す。 また、各浸漬試験の水準における固相の同定結果を表 4.2-3 に示す。どの条件においても OPC ク リンカーの水和反応よって生成するポルトランダイトは確認されなかった。また、高液固比 (IEW 浸漬:L/S=3,000, 10,000, NaCl 溶液浸漬:L/S=1,000, 3,000, 10,000) では、セメントの水和で 生成するケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)もピークを確認することができなかった。さらに、C-S-H と入れ替わるように 20~25° あたりに非晶質 SiO<sub>2</sub> と思われるブロードなピークが見られた。 IEW 浸漬の IEW-5、IEW-10、IEW-30、IEW-100、IEW-300 については、エトリンガイドの生 成が確認されたが、NaCl 溶液になるとエトリンガイトは確認されず、CL-5、CL-10、CL-30、CL- 100 において、フリーデル氏塩と思われる小さなピークが確認できた(図中の「↓」位置)。NaCl の存在により、C-S-H が溶解することが確認され、一部生成するセメント水和物について違いが 見られた。

図 4.2・3 及び図 4.2・4 に練り混ぜ養生して製作した硬化体を粉砕・乾燥して浸漬した試験(従 来法)と今回での試験(新浸漬法)で得られた代表的な液固比における XRD 分析結果を示す。 従来法では L/S=3,000 程度の高液固比でも C-S-H は存在している。非晶質 SiO<sub>2</sub>のブロードなピ ークも確認されていない。一方、今回の試験では、高液固比において C-S-H が見られず、代わり に非晶質 SiO<sub>2</sub>と未水和のクリンカー鉱物 C<sub>4</sub>AF が確認された。これらのことから、高液固比で浸 漬することにより、C<sub>4</sub>AF の水和や非晶質シリカのポゾラン反応が遅くなるものと考えられる。 高液固比では、OPC クリンカーの水和反応で生成するポルトランダイトが全て溶解し、Ca 濃度 や pH が低下するためにポゾラン反応が進行しなかったものと考えらえられる。

液相の分析結果(pH及び各元素、イオン濃度)を図 4.2-5 に示す。pHは、NaCl溶液の方が低くなっているが、Ca濃度になると低液固比 5 及び 10 において、NaCl溶液の方が一桁以上、高い値を示した。Si濃度やAl濃度などの他の元素(Na及び Cl は除く)については、浸漬液の違いで、Ca濃度ほど桁で大きく異なるものではなかった。









耒	4 2-3	因相同定結里
1X	4.2-0	凹竹凹足帕木

試験水 進	エトリンカ゛イト	C-S-H	45个	石英	C <sub>4</sub> AF	NaC1	$SiO_2(am)*$	Fr
IEW-5	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	_		—	
IEW-10	0	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	—	—	—	_
IEW-30	0	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	—	—	—	_
IEW-100	0	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigtriangleup$	—	—	
IEW-300	$\bigcirc$	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigtriangleup$	_	_	
IEW-1000	—	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	—	—	
IEW-3000	_		$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	_	$\bigcirc$	
IEW-10000	_		$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	_	$\bigcirc$	
CL-5	_	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	_	$\bigcirc$	_	
CL-10	_	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	_	$\bigcirc$	_	
CL-30	_	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	_	$\bigcirc$	_	
CL-100	_	0	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigtriangleup$	$\bigcirc$	_	
CL-300	—	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	—	_
CL-1000	_	_	0	0	0	0	0	_
CL-3000	_	_	0	$\bigcirc$	0	$\bigcirc$	0	_
CL-10000	_		0	$\bigcirc$	_	0	0	_

\*:20~25° あたりのブロードなピークよりは判断 Fr:フリーデル氏塩

○:X線回折ピーク大、△:X線回折ピーク小、▲::X線回折ピーク微小、-:X線回折ピーク検出されず







図 4.2-4 従来の試験法との結果比較(NaCl 浸漬)



### (2) C-S-H の浸漬試験

## 1) 目的

C-S-H は、OPC や HFSC の代表的なセメント水和物の一つであり、溶解度モデルの開発が行われている(例えば、Walker et al., 2016)。多くの研究では、合成 C-S-H は Ca/Si モル比(C/S) が約 0.6-1.7、H<sub>2</sub>O/Si モル比が約 1.3-2.0 の可変組成を有するとしている。より低い C/S では非 晶質シリカ(SiO<sub>2</sub>)が沈殿し、より高い C/S ではポルトランダイト(Ca(OH)<sub>2</sub>)が沈殿する。合成 C-S-H ゲルは多様な溶解挙動を有し、C/S = 0.8-0.9 では調和溶解のみが生じる。これらの特徴の多 くは OPC 硬化体でも観察されている。原子力機構では、これらの特徴を説明するために C-S-H ゲル溶解度モデルを開発し、pH ならびに Ca、Si 濃度の測定値から得られた C-S-H ゲル溶解度 データを再現することを行ってきた(Walker et al., 2016)。しかし、この C-S-H ゲル溶解度モデ ルは、室温付近のイオン交換水(IEW)中での合成 C-S-H ゲルの実験を元に開発されたものであ り、放射性廃棄物の地層処分に関連した温度領域(80℃程度まで)での適用性はまだ確認されていない。そこで、IEW および 0.64 mol/L の NaCl 水溶液を用いて 20、50、80℃で C-S-H ゲル を合成・溶解させることで溶解挙動を調べる試験を実施した。

### 2) C-S-H の合成

Ca, Si 源として酸化カルシウム、フュームドシリカ Aerosil (SiO<sub>2</sub>)を抵抗率 18M $\Omega$ ・cm 以上 の IEW に浸漬し、C·S·H を合成した。これを表 4.2·4 の通り 5 通りの C/S、3 通りの温度で浸漬 を実施した。ただし、ここで設定する C/S は、合成 C·S·H の C/S ではなく、バッチ浸漬での出 発物質の C/S である。液固比 15 で 28 日間浸漬して得られた懸濁試料を固液分離し、鉱物同定と 溶液分析を行った。結合水量等を推定するため TG-DTA を、乾式測定により密度を、平衡液組成 を分析するため pH 測定、ICP による Ca, Si 濃度測定を実施した。ただし、C/S=1.5 (80°C) お よび C/S=2.0 (80°C) については懸濁試料が固液分離困難な状態になったため、合成期間 27 日 で純 IEW を追加して液固比 25 になるようにし、34 日間浸漬させた。

表 4.2-4 合成 C-S-H の水準

項目	水 準
C/S	0.4, 0.6667, 0.8333, 1.5, 2
試験温度	20°C, 50°C, 80°C

### 3) C-S-H の NaCl 溶液浸漬

 2)で合成した C-S-H を 11%R.H.乾燥重量に対して液固比 25 で浸漬し、NaCl 水溶液 (0.64mol/L) に 28 日間浸漬させた。分析は TG-DTA、密度、pH 測定、ICP による Ca, Si, Na 濃度測定、イオンクロマトグラフによる Cl イオン濃度測定を実施した。

#### 4) 試験結果

C-S-H の合成試験で得られた液相の分析結果 (pH, Ca 及び Si) 濃度を図 4.2-6 に示す。pH は、 各々の温度条件で測定した。pH は、温度が高くなるにともない、固相の C/S が小さくなるにと もない、低い値を示した。Ca 濃度につては、C/S が 1.5 以上では、温度が高くなると低い値を示 したが、C/S が 0.633 以下では、1 mmol/L 程度と差は見られなかった。Si 濃度にはついては、 温度の影響により差異は確認できなかった。









C-S-Hの NaCl 溶液の浸漬試験で得られた結果を図 4.2-7 に示す。pH 及び Ca 濃度ともに IEW で示したような傾向であった。IEW の合成試験の結果と比べると、pH は NaCl 溶液の方が低く、 Ca 濃度は NaCl 溶液の方が高かかった。これは、HFSC と地下水との反応試験での傾向と同様 であった。

本試験により、C-S-Hの溶解度モデルの高温や高塩濃度条件での適用性を確認するためのデー タを取得することができた。

## (3) C-A-S-H の合成方法検討

## 1) 目的

HFSC は Al を含むフライアッシュを多量に用いているため、初期水和物として、C・A・S・H を OPC に比べて多く含むと考えられる。したがって、処分環境における HFSC の長期安定性、劣 化および変質の程度を評価するために、C・A・S・H の組成や溶解挙動の把握が C・A・S・H 溶解度モ デルの開発において必要となってくる。しかし、C・A・S・H は、セメント系材料における C・S・H の 類似体としてごく最近研究されているのみである(Haas and Nonat, 2015; L'Hôpital et al., 2015; Myers, 2015)。C・S・H と同様に、C・A・S・H も多様な組成や溶解挙動を示すが、詳細な組成はまだ 調べられておらず一般的な傾向しかわかっていない。近年発表された結果では、Ca/(Al+Si)モル 比は 0.6・1.2、Al/Si モル比は Ca/(Al+Si)比の増加とともに減少し 0.1・0.2 以下、H<sub>2</sub>O/Si モル比は 1.3・2.0 となることが示されている。より低い Ca/(Al+Si)比ではアルミネートシリケート水和物 (A・S・H)が析出し、より高い Ca/(Al+Si)比ではポルトランダイトが析出し、高い Al/Si ではストレ ートリンジャイトやカトアイトが析出する。しかし、C・A・S・H の溶解挙動は、特に Al 濃度は、 合成 C・A・S・H の調整方法によって影響される。そこで平成 30 年度は、3 つの異なる方法によっ て C・A・S・H を合成した。

### 2) C-A-S-H の合成方法

合成に要する、浸漬試験の Al/Si は一律 0.1、液固比は一律 15、温度は 20℃、試験期間は一律 56 日(約2ヶ月)とした。合成方法は表 4.2-5 の通りで、Ca/Si はそれぞれ低 C/S(0.833)と高 C/S(1.5)の二通りとした。ただし、ここで設定する Ca/Si 比や Al/Si 比は、合成 C-A-S-H の目 標 Ca/Si、Al/Si ではなく、浸漬試験の条件である。①の合成方法は、2012 年以降では Haas ら (2015)などによって実施された報告が多数あり、現在最も一般的な合成方法の一つである。この 方法は出発物質として CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を合成する必要があり、Al/Si=0.1 が上限とされている。②の 合成方法は出発物質が全て純薬で簡便に実施でき、Al/Si=0.2 に到達可能とされているが、硝酸や ナトリウムが不純物として混入するため、洗浄などの処理の必要性などを検証する必要がある。 1999 年に Faucon ら(1999)の報告があるが、主に過去によく実施されていた方法である。③の 方法は、CaS(3CaO・SiO<sub>2</sub>: エーライト)、CaA(3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: アルミネート相)のクリンカ 一鉱物を合成に用いるため、実際のセメント材料の水和に最も近い化学反応が起きることが期待 される。それぞれの方法で合成した C-A-S-H は、XRD による鉱物同定を行った。

合成方法	C/S	A1/Si	液固比	温度	
$\bigcirc$ Co0 + Si0 + CA	0.8333	0.1	15	20°C	
$(1) Ca0 + 310_2 + CA$	1.5	0.1	15		
(2) $Ca0 + Si0_2 + A1 (NO_3)_3 + Na0H$	0.8333	0.1	15	20°C	
(NO3 <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup> モル比=1.0)	1.5	0.1	15	20 C	
$\bigcirc$ CS + CA + SiO	0.8333	0 1	15	2000	
$(3) C_3 S + C_3 A + S_1 O_2$	1.5	0.1	10	20 C	

表 4.2-5 C-A-S-H の合成水準

# 3) 結果

各方法で合成した C/S=0.83 及び C/S=1.5 の固相の XRD 分析の結果を図 4.2-8 及び図 4.2-9 に示す。全ての水準で C-A-S-H と思われるピークが確認できた。その他に C/S=0.83 においては ①の方法ではカトアイト (3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O) が、②の方法では 2CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O が、 ③では通常のセメントではあまり観察されないストラトリンガイト (2CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O) が確認された。C/S=1.5 においては 3 水準ともにポルトランダイト (Ca(OH)<sub>2</sub>) が残存し、③が もっとも大きく、①が最も小さいピークであった。さらに①にはカトアイト、②では C-A-S-H が 2 つに分かれたようなピーク形状になった。







### 4.2.3 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化

TRU 廃棄物の地層処分では、支保工および充填材に使用されるセメントがそれぞれ緩衝材と 接触することで緩衝材が状態変遷する可能性がある。ナチュラルアナログ研究やバッチ試験など がよく行われているが、セメント硬化体とベントナイトとを接触させて試験した事例は、少ない。 特に、HFSCを用いたセメント系材料については、ベントナイトと接触させて試験を行い、評価 を行った事例は、これまでなかった。

本事業では、これまで実施されてきたセメント-ベントナイト接触試験に類似する既存の研究 事例を示すとともに、セメント-ベントナイト接触試験体を作製した。

#### (1) セメントーベントナイト接触試験の事例

スイス・Mont Terri 地下研究所で実施されている CI (Cement-Clay Interaction) 試験は、天 然環境においてセメントー粘土界面における変質を観察している代表的な事例である。Mont Terri 地下研究所のオパリナス粘土(OPA)層に数種類のセメント系材料とベントナイト系材料と して米国ワイオミング産のベントナイト (MX-80) を設置し、10 年を超える相互作用挙動を調査 している。CI 試験では、普通ポルトランドセメント(OPC)に加え、低 pH セメントである ESDRED(シリカフュームを含む)と LAC(スラグとナノシリカを含む)が 2007 年に打設され、本 事業で研究対象としている HFSC も後発で打設されており、2017 年に OPC、ESDRED、LAC の 10 年間の接触試料、さらに HFSC の 2 年間の接触試料が回収された(Mäder et al., 2017a)。

変質後のテクスチャ、化学、鉱物変化を確認することを目的に、14C-PMMA を用いたオート ラジオグラフィによる空隙評価、電子線マイクロアナライザー(EPMA)による化学組成マッピ ング、X線回折分析(XRD)、透過型電子顕微鏡観察(TEM)、赤外分光法(IR)を用いた鉱物同 定が2年及び5年経過した試料に対して実施されている(Mäder et al., 2017b; Lerouge et al., 2017; Dauzeres et al., 2016; Jenni et al., 2014)。5年経過した試料における OPA の変質は極め て限定的であった(Mäder et al., 2017b)。5年経過した OPC と ESDRED のセメントマトリック スでの変質を比較すると、低 pH セメントである ESDRED では間隙水の pH 及び施工の水セメ ント比が OPC より相対的に低いにも関わらず、変質範囲は ESDRED の方が広いことが確認さ れている(Mäder et al., 2017b)。この結果は、OPC 由来の高 pH 間隙水と粘土岩とによる反応を 低減するためだけに、OPC の一部をポゾラン物質に代えた低 pH セメントを用いることには、優 位性も必要性もないことを示唆している(Mäder et al., 2017b)。低 pH セメントにおける Ca 溶 脱とマグネシウムシリケート(Mg-Si)相の生成が確認されている(Lerouge et al., 2017; Dauzeres et al., 2016)。

セメントと OPA との接触界面に Mg-Si 相が生成することから、その生成を評価する一環とし てマグネシウムシリケート水和物 (M-S-H ゲル)の合成によって熱力学データが取得されている (Bernard et al., 2017; Nied et al., 2016)。現在、CI 試験に参加する各研究機関では、10 年間の 接触で変質した試料を用いた分析から、鉱物変質とそれに伴う物質移行特性の評価が実施されて いる。上述した 2 年接触した HFSC コンクリートと OPA の変質評価結果を確認しながら、本事 業で実施する後述の室内変質試験を確認していくことが重要となる。

そのほかの事例としては、フランスのトルネミアにおいて、長期に渡りコンクリートと接触し た粘土質岩の界面変質が報告されている(Gaboreau et al., 2011; Tinseau et al., 2006)。水の接触 がない粘土質岩ではパイライトの溶解とジプサムの沈殿を除き顕著な変質が確認できてなかった 一方で、コンクリートと接触した水との反応が確認される箇所では、変質によってジプサム沈殿 に加えて、混合層粘土の再結晶やゼオライトの生成、カリ長石の結晶成長などが確認された (Tinseau et al., 2006)<sub>o</sub>

次に、室内でセメントー粘土界面における変質を観察した事例として、Fernandez et al. (2006) や Cuevas et al. (2006)では FEBEX ベントナイトと OPC、Read et al. (2001)ではベルギーにお ける Boom 粘土と OPC の接触試験が報告されている。FEBEX ベントナイトの試験は最長試験 期間が 12 か月、最大試験温度 120 度、Boom 粘土は最長試験期間が 18 か月、最大試験温度 85 度で実施されており、いずれの場合も加熱による加速を実施している。FEBEX ベントナイトと の接触では、炭酸塩の生成が確認され、Boom 粘土においては、Mg を含むゲル相の沈殿が確認さ れた。

Dauzeres et al. (2010)は、前述の室内試験と比較して相対的に穏やかな 25℃条件でフランス の Callovo-Oxfordian 粘土岩と耐硫酸塩セメントを接触させた変質試験を実施しており、セメン ト部ではポルトランダイトの溶解および C-S-H ゲルの Ca/Si モル比の低下が観察されているが、 炭酸塩の生成は少なくクロッギングが生じていないことが確認された。

いずれの場合においても変質範囲が mm もしくはサブ mm オーダーと限定的であることから、 本事業における変質評価でも、上述の先行研究事例と同様、変質部位の保存に留意しつつ、試料 の回収から試料の作製を実施し、微小領域の分析を実施することが重要となる。以上に留意し、 接触試験体の作製を実施することが必要となる。

### (2) セメントーベントナイト接触試験

#### 1) 目的

上述した事例を参考に、セメントーベントナイト接触試験体を製作し、数 cm 程度のスケール でセメント硬化体とベントナイトを人為的に接触・変質させ、分析することを試みる。実験室ス ケールでは、試験体の状態を逐一管理できるため、物質移行挙動を評価するため試料は常に湿潤 状態を保たせ、温度を実処分環境に近づけて試験を実施する。

平成 31 年度以降、製作した接触試験体を数ヶ月以上恒温槽で管理し、接触体を変質させ、変質 したセメントーベントナイト界面の分析・解析を実施することを計画する。変質試料の元素濃度 プロファイルや間隙率などから変質深さや変質試料の状態を確認し、物質移行挙動評価を行う。 同時に試験体の製作方法や分析方法の改良も行い、知識を蓄積していくことで、接触変質試料の 製作から分析までの変質試験方法の確立を目指す。

#### 2) 試験体の製作

管理が容易で様々な試験条件に対応できるように、図 4.2-10 のような試験体の形状とした。 ①試料ホルダー部の仕様:1個

- ・透明アクリル製の角柱であり、寸法は 60×60×60mm とした。
- ・試料を充填する φ20mm の試料用貫通孔を1個有する。
- ・他の部位とボルトナットで締結するための φ5.5mm の貫通孔を 4 個有する。
- ②反力板の仕様:2個
  - ・透明アクリル製の角柱であり、寸法は 60×60×15mm とした。
  - ・試料が保水槽内の浸漬液と接触できるよう φ5mm の貫通孔を 2 個有する。
  - ・試料ホルダー部と反力板の間には、PTFE 製 0.45µm メンブレンフィルター、ポリプロピレン製ケミカルフィルター、Oリングを設置できる溝を有する。
- ・他の部位とボルトナットで締結するための φ5.5mm の貫通孔を 4 個有する。

#### ③保水槽の仕様:2個

・透明アクリル製の角柱であり、寸法は 60×60×30mm とした。

- ·25mlの浸漬液を充填することができる φ36mmの非貫通孔を1個有する。
- ・外部から浸漬液を供給するための φ10mm の給水用貫通孔(ねじ切りを有する)を1個有 する。給水用貫通孔は上記非貫通孔に直交する方向とした。
- ・給水用貫通孔は密栓するためのテフロン製またはポリプロピレン製スクリューキャップを 有する。
- ・他の部位とボルトナットで締結するための φ5.5mm の貫通孔を 4 個有する。

④組立

- ・セメント硬化体を試料ホルダー部の試料用貫通孔に入れ、セメントと貫通孔の隙間に樹脂 を充填して固定した。
- ・粉末状ベントナイトを試料用貫通孔にセメントの上から充填して圧密した。
- ・セメント硬化体とベントナイトを充填した試料ホルダー部と反力板・保水槽を図 4.2-10 の ように組み立て、ステンレス製ボルト、ナットにより締結した。この際、試料ホルダー部 と反力板の間には、孔径 0.45µm メンブレンフィルター、ケミカルフィルター、O リング を設置した。



図 4.2-10 接触試験体の構成

# 3) 接触試験

平成 30 年度に製作した接触試験体の水準は表 4.2・6 の通りである。HFSC 硬化体とベントナ イトの接触試験体を 3 つ製作し、50℃や 80℃にて変質させることを試みる。80℃は 1 年以内に 試験を終え、平成 31 年度において先行的に解体・分析を行い、変質の進行に関するデータを取得 し、HFSC 硬化体とベントナイト界面の分析の実施可能性や課題の抽出に資する。50℃試料は 80℃の分析結果を確認して検討する。

試料	仕様
UESC 種化体	HFSC424 ペースト硬化体[W/C=0.5, 作製日:2016年9月27日]
ПГ30 1使11114	形状:直径2cm程度 厚さ3cm
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	クニゲル V1, 乾燥密度 1.37Mg/m <sup>3</sup>
~~~~	形状:直径 2cm 厚さ 3cm
拉曲波 (伊水博の波)	HFSC 側:HFSC 平衡液(HFSC 硬化体を粉砕し、平衡液を作製)
按照仪(休水僧の仪)	ベントナイト側:超純水
試験体個数	3個 (50℃×2、80℃×1)

表 4.2-6 接触試験の水準

## 4.2.4 ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証

## (1) 調査概要

TRU 廃棄物の処分場におけるベントナイト系緩衝材とセメント系材料との相互作用における キープロセスは、セメント系材料から溶出する高アルカリ性の間隙水によるベントナイト(主に モンモリロナイト等のスメクタイト族粘土鉱物(以下、スメクタイトという。)を主要成分とする 膨潤性粘土)中のスメクタイトの変質反応(Ca型化、二次鉱物の生成、C-S-H化やゼオライト化 など)であり、この変質により、ベントナイトはその膨潤性が低下し、また、間隙水中の塩濃縮 の結果セメンテーションや亀裂が発生し、低透水性の喪失等の人工バリアシステムの劣化を引き 起こす可能性が指摘されている(原子力環境整備促進・資金管理センター,2003;原子力発電環 境整備機構,2004;電気事業連合会,2005)。本事業においては、このようなセメント影響の問題 への対策としてセメント浸出水の pH を抑制するために開発している先進的セメント系材料

(HFSC)の利用に伴う、セメントー緩衝材の相互作用による変質挙動の長期評価に必要な現象 解析モデルの開発とそれに必要なデータ取得に加え、ナチュラルアナログにより長期挙動の直接 的な証拠を取得してベントナイトの長期変質プロセスの現象理解を深め、TRU 廃棄物処分場の ベントナイト系緩衝材がアルカリ環境下でも長期間にわたり機能が損なわれないことの根拠とな るデータを示すことが重要である。

セメントーベントナイト相互作用のナチュラルアナログにおいて必要な要件は、ベントナイト 層あるいはスメクタイトに富む粘土層にアルカリ地下水(Fluid)が浸透している地質環境が存在 することである。長期にわたりアルカリ地下水が生成される天然での反応としては、オフィオラ イト岩体での蛇紋岩化作用(Serpentinization)が知られている(Barnes・O'Neil, 1969; Frost・ Beard, 2007; Marques et al., 2008)。このようなオフィオライト起源のアルカリ地下水とスメク タイトに富む堆積層(堆積岩または堆積物)が近接する環境は、フィリピンやキプロス(Alexander, 2011)など極めて限られた地域でしかみられない。

フィリピンでは図 4.2-11 に示すようにルソン島とパラワン島に蛇紋岩化作用に伴うアルカリ 地下水の湧水がみられる大規模なオフィオライトが分布することから、ルソン島北西部及びパラ ワン島中南部でナチュラルアナログ調査を実施してきた(原子力環境整備促進・資金管理センタ ー, 2013, 2018a, 2018b)。ルソン島北西部の Saile 鉱山のナチュラルアナログでは、天然でのベ ントナイトとアルカリ地下水との長期にわたる相互作用によって明確な変質層を確認したが、ア ルカリ変質が生じていても Mg-Fe スメクタイト系粘土鉱物等の二次鉱物によるクロッギングに より変質領域は数 mm に限定され、大部分のベントナイト鉱床が未変質のまま残存していること が確認された。ただし、Saile 鉱山のナチュラルアナログサイトでは既にアルカリ地下水の供給が 止まっており、相互作用によるアルカリ変質反応の痕跡は観察できるが過去に浸出していたアル カリ地下水の地球化学特性やその反応時間が明確でないという課題があった。そのために、現在 もなおアルカリ性地下水が流出している候補サイトを探査し、スメクタイト質の堆積物にアルカ リ地下水が浸出していることを確認したパラワン島中部の Narra 地区において詳細な調査を実 施している。

パラワン島の Narra 地区のナチュラルアナログでは、スメクタイト(2八面体型のモンモリロ ナイト)を溶解・変質させる高アルカリ環境(pH > 11)がスメクタイト(Mg, Fe に富むスメクタ イト(3八面体型のサポナイト、2八面体型のノントロナイト等))を生成する環境でもあること、 Fe, Mg に富む高アルカリ環境での二次鉱物はゼオライトではなく Fe, Mg に富むスメクタイトで あること、Saile 鉱山のナチュラルアナログでみられるアルカリ変質プロセスと類似性からベン トナイトでも同様の変質プロセスが生じる可能性が高いことが明らかになった。一方で、現状で はデータの少なさのためアルカリ変質プロセスにおいて不明確な点も多く、どの程度スメクタイ



図 4.2-11 ナチュラルアナログサイト(パラワン島 Narra 地区)の位置と地質環境

ト化するのか(定量的な評価)、アルカリ変質における Fe, Mg, Si, Al の影響、スメクタイト系の 二次鉱物によるクロッギングのメカニズムなどがこのナチュラルアナログの課題である。

このような背景から、本事業では TRU 廃棄物処分場の人工バリアシステムを構成するベント ナイト系緩衝材が HFSC 使用によるアルカリ環境下でも長期間機能が損なわれないことの根拠 としてまとめることを目的として、フィリピンパラワン島の Narra 地区ナチュラルアナログ試料 の分析により、人工バリアシステムの現象解析モデルを補完するためのアルカリ環境下での変質 反応プロセスに係るデータ(反応時間とスメクタイト化率、Fe, Mg イオンの影響、変質鉱物の生 成・進展プロセスを拡充して、現象理解を図る。

本年度は、アルカリ環境下のナチュラルアナログ試料(堆積年代(≒アルカリ地下水との反応 時間)の異なるスメクタイトに富む砕屑性堆積物)を対象に XRD による鉱物同定及び薄片試料 のモード分析(スメクタイト化率の定量)等を実施して、アルカリ環境下の反応時間とスメクタ イト化率を把握し、スメクタイト生成に係る反応プロセスを評価した。

# (2) ナチュラルアナログサイトの地質環境とサンプリング

## 1) パラワン島 Narra 地区の地質環境

## ① 地質構造と砕屑性堆積物の形成過程

Narra 地区は、パラワン島州都・プエルトプリンセサから南東約 35km に位置し、調査サイトは、パラワン島東部にあるスールー海の海岸線から約 6km 西方に位置し、その標高は海抜約 60m で、東へ緩傾斜する平坦地(河川扇状地様地形)である。この調査サイト規模は東西約 80m、南 北約 150m の範囲である。

図 4.2-12 に示す Narra サイトに分布する基盤岩は典型的なマントル起源のオフィオライト火成岩類で、主にハルツバージャイトで代表される超苦鉄質複合岩体で、その後貫入したスタバー リイ斑れい岩の岩脈・岩床で構成されている (Forbes et al., 2011)。班れい岩の岩脈は小高い丘 を形成する (トレンチ 8(T-8)の地点)ような地形的な高まりで特徴づけられる。このサイトの地 質構造学的発展は、パラワンオフィオライト (ハルツバージャイト質超塩基性岩体)の定置・隆 起、パラワンオフィオライトの風化、パラワンオフィオライトの浸食-破砕-運搬-堆積による 砕屑性堆積物の形成、砕屑性堆積物中に浸透する高アルカリ地下水との相互作用と解釈すること ができる。 Narra サイトで同定・観察された Fe, Mg に富むスメクタイトは、パラワンオフィオライト(超苦鉄質複合岩体)が定置<sup>1</sup>後(33~23 Ma (Aurelio et al., 2010, 2013))、地表に露出し、風化作用により供給された砕屑性堆積物(堆積性の超苦鉄質岩礫あるいは、超苦鉄質岩起源鉱物粒子)の堆積過程で形成された風化起源のものと、その後、この風化作用で形成されたスメクタイトが、母層であるこの砕屑性堆積物の固結過程(岩石化)で、蛇紋岩化作用により生成・進化したアルカリ地下水との接触によりアルカリ変質反応の地球化学的場に晒されたものとに区別できる。

その堆積環境からは、その形成過程が、いわゆる「風化-侵食・削剥-運搬-堆積-岩石化(続 成作用)プロセス」を示す現地性の砕屑性堆積物で、この堆積物に層間内礫として挟在する礫の 大きさや扁平された亜礫の形状から、その運搬距離は遠いものではないといえる。また、堆積物 には班れい岩起源の礫や降下火山灰層を確認しており、貫入した班れい岩質の砕屑物や近隣の火 山島からの火山灰が堆積したイベントが過去に生じていたと考えられる。更に、砕屑性堆積物に 現生化石であるカワニナ(沿岸域で棲息し、淡水・海水を棲み分ける)が観察・同定されている ことから、一時期、浅海性(沿岸域)環境下での堆積/再堆積があったことが考えられる。



図 4.2-12 パラワン島 Narra 地区の地質構造

### ② 地下水の地球化学特性

Narra 地区におけるアルカリ湧水の流動系は、パラワンオフィオライト基盤岩の断裂系より湧水する裂罅水が、当サイトのアルカリ源泉地点(Narra3-1)を基点として、東方に開いた河川系扇状地様の緩慢な傾斜に沿って表層部を流下している。表層部はトラバーチン(石灰華)起源のルーズな炭酸塩沈殿物である。局所的ではあるが深部へ向かって固結化(岩石化)が進み、炭酸塩堆積層または、塊状の炭酸塩岩が観察される。

トレンチ調査でのトレンチ1~7及び試錐調査での4孔において、アルカリ湧水位置(湧水源) は、砕屑性堆積物層まで届いていないトレンチ1(T-1)を除き、炭酸塩堆積物と下位の砂質で粗粒 な砕屑性堆積物の境界及び、砂質な砕屑析堆積物と泥質な砕屑性堆積物の境界付近である。また、 トレンチ1~7及びすべての試錐孔内水はアルカリ地下水(pH>11)であり、このアルカリ地下水 の水理場やその流動系から、上位の砂質で粗粒な砕屑性堆積物、下部層・下位の泥質な砕屑性堆 積物ともアルカリ地下水との確実に接触する地球化学的な環境であることが示唆される。

パラワン島の Narra 地区及びその他の湧水・地下水の地球化学的特性を表 4.2-7 に、模式層序 学的断面図上にヘキサダイヤグラム等で示したデータを図 4.2-13 に示す。検出限界濃度の Mg イ オンは、オフィオライト起源の蛇紋岩化作用に伴うアルカリ地下水組成において世界的に確認さ れる普遍的な特性であり、基盤岩の裂罅水が地表に湧出している Narra サイトのアルカリ源泉で ある Narra3-1 が還元性であることは、蛇紋岩化に伴う水ー岩石反応で水素ガスが生成している ことを示している。各トレンチの浸出水や試錐孔内水は Narra3-1 湧水に比べると酸化還元電位 や DO が高く、表層の酸素や地表水の影響をやや受けていると考えられるが、 溶存イオンの組

<sup>1</sup> プレート境界の沈み込み帯で海洋地殻やマントルが衝上して地上に露出すること。

成からは、一部アルカリ金属イオンと炭酸・炭酸水素イオン濃度に若干の差はあるものの全体としての水質パターンは類似し、Narra3-1 湧水と酷似しているといえる。一方、アルカリ成分や塩素イオン濃度は、おそらく海水の影響を受けた証拠として考えられる。

TRU 廃棄物の地層処分のアナログという観点では、pH やアルカリの溶存イオン濃度について HFSC 浸出水との類似性がいえる。このような pH と温度が高く、酸化還元電位が低い高アルカ リ地下水との長期の相互作用をもたらす環境は、そこでの反応プロセスのアナログとして、高ア ルカリ環境下でのスメクタイト形成・進展についての考察が有効であることが示唆される。

表 4.2-7 ナチュラルアナログ調査地点(パラワン島及びルソン島)の水質分析結果

Site	Palawan Narra -1 Hot Spring	Palawan Narra -3.2 Trench2	Palawan Narra -3.2 DH04	Palawan Narra -3.2 Trench3	Palawan Narra -3.2 Trench6	Palawan Narra -3.2 Trench7	Palawan Narra -3.1 Hot Spring	Luzon Poonbato	Luzon Manleluag Hot Spring – Ml	Luzon Bigbiga - Well-1	Low alkali cement* leachates (Iriya et al., 1997)
採取年	2015	2015	2016	2016	2017	2017	2016	2013	2013	2014	1997
pH	10.50	11.39	11.39	11.37	10.96	11.16	11.37	11.41	10.80	9.52	11.09
ORP [mV] Eh** [V]	-435 -0.244	-160 0.125	-119 0.082	-111 0.089	-107 0.098	-141 0.064	-867 -0.670	-111 0.093	-420 -0.219	8 0.211	-
DO [mg/L]	1.94	7.90	2.39	5.70	7.02	3.83	1.19	-	-	-	-
Temp [°C]	47.2	28.8	33.0	33.7	27.2	27.7	38.5	28.0	32.9	29.2	60
CH <sub>4</sub> [ppm]	>700	0	0	0	-	-	200	> 5000	2090	0 (0~560)	-
H <sub>2</sub> [ppm]	0	0	0	0	-	-	0	50~1320	0 (0~62)	0 (0~130)	-
Na+ [ppm]	96.4	46.1	51.8	50.4	50.1	49.1	50.4	24.3	26.3	100.6	43
K+ [ppm]	1.46	2.32	2.96	2.39	2.18	2.02	2.36	1.45	0.375	1.05	13
Ca <sup>2+</sup> [ppm]	3.78	26.9	22.4	48.5	24.6	26.8	50.6	92.5	29.9	1.63	16.8
Mg <sup>2+</sup> [ppm]	0.17	0.02	0.02	0.01	0.01	0	0.01	0.24	0.03	0.02	-
Si <sup>2+</sup> [ppm]	86.4	2.5	2.9	2.5	5.77	4.27	0.29	11	17	72.3	
Al <sup>3+</sup> [ppm]	0.19	0.08	0.06	0.08	0.19	0.18	0.13	1.41	1.05	0.97	0.3
Fe <sup>(2++3+)</sup> [ppm]	0.06	0.02	0.03	0.05	0.02	0.02	0.01	0.18	< 0.001	0.0058	-
Cl <sup>-</sup> [ppm]	56.5	27.3	21.1	27.0	28.5	28.6	28.0	12.9	17.8	4.50	-
SO42-[ppm]	6.34	0.13	0.14	0.02	1.92	0.63	0.05	0.05	0.364	48.0	-
HCO3-* [ppm]	-	0.67	2.8	0	9.2	8.9	0.5	1.6	30.0	135.6	-

\*配合 [wt%] - Portland Cement: Silica Fume: Fly Ash=40: 20: 40, \*\*Eh [V] – 3.3mol/L銀-塩化銀電極ORP測定値から換算 \*\*\*HCO3<sup>-</sup> - アルカリ度滴定結果から算出したHCO3<sup>-</sup> + CO3<sup>2-</sup>の値



図 4.2-13 Narra 地区調査サイトの模式層序学的断面図と地下水(湧水)の水質
## 2) フィールド調査とサンプリング

高アルカリ地下水がスメクタイト含有粘土層に直接浸水していることを確認した(原子力環境 整備促進・資金管理センター,2015)パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログサイト(図 4.2-14 参照)において、スメクタイトを含有する砕屑性堆積物の分布とその地質構造やアルカリ 地下水の流動を把握するための試錐調査(試錐孔 DH01~DH04)、アルカリ環境下でのスメクタ イトの生成や安定性に関わる現象を直接観察・分析するための試料採取を目的としたトレンチ調 査(T-2~T-8)、アルカリ影響のない風化によるスメクタイト生成に関わる現象を観察・分析する ための試料採取を目的としたストリッピング調査(ST-1~ST-3)をこれまでに実施してきた。

本年度は、アルカリ環境下の反応時間とスメクタイト化率を把握し、スメクタイト生成に係る 反応プロセスを評価するために、トレンチ2(T-2)(モード分析のみ1試料)、トレンチ3(T-3)(モ ード分析のみ1試料)、トレンチ4(T-4)(モード分析のみ1試料)、トレンチ6(T-4)(6試料その うち4試料は鉱物・化学分析のみ)、トレンチ7(T-7)(鉱物・化学分析のみ1試料)のアルカリ環 境下の苦鉄質岩起源の砕屑性堆積物からとトレンチ8(T-8)(モード分析のみ1試料)のアルカリ 影響のない斑レイ岩起源の砕屑性堆積物からサンプリングした試料を分析に供した。トレンチの 壁面写真と分析に供した試料のサンプリング地点は後述する年代測定の図 4.2-15~図 4.2-17 及 び付録に示す。



図 4.2-14 Narra 地区の調査地点(右図は左図の Narra3-2 ナチュラルアナログサイト(赤枠 部)の拡大図)

## 3) アルカリとの反応時間と年代測定

パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログサイトは現在もアルカリ地下水の湧出がみられ るため、高アルカリ地下水が湧出した初期の年代がわかれば、反応時間の最小値として時間スケ ールを評価することが可能である。そのため、各トレンチでみられる炭酸塩や土壌(腐葉土)及 びそれらの中に取り込まれた木片や貝殻を対象に日本原子力研究開発機構土岐地球年代学研究所 の加速器質量分析装置(ペレトロン年代測定装置)(Saito-Kokubu et al., 2013)による放射性炭 素(<sup>14</sup>C)年代測定をこれまでに実施している(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2018b)。 このうち、土壌(砕屑性堆積物)中のヒューミンは土壌腐食物質のうちアルカリ、酸ともに不溶 性の有機物であり、その C-14 年代が堆積年代を示すと考えられる。アルカリ地下水との反応時 間は、砕屑性堆積物が堆積した時代からアルカリ地下水が供給され相互作用があったと考えられ ることから、ヒューミンの C-14 年代そのものが反応時間と同等であると考えることができる。 年代測定用の土壌試料は各トレンチの底部の苦鉄質砕屑性堆積物から採取した。鉱物・化学分 析の試料採取位置及び年代測定結果も併せて図 4.2-15~図 4.2-17 に示す。各トレンチ底部の C-14 年代はそれぞれ、T-2 (C-14 年代:2,413±82年)、T-6 (C-14 年代:4,008±73年)、T-7 (C-14 年代:3,445±73年(降下火山灰堆積物直上の苦鉄質砕屑性堆積物、4,516±74年(降下火山灰 堆積物直下の苦鉄質砕屑性堆積物))、T-5 (C-14 年代:9,647±56年)、T-3 (C-14 年代:9,721± 57年)と評価された。これまでの電子線プローブ特性 X 線マイクロアナライザー(Electron Probe X-ray MicroAnalyzer:以下、「EPMA」という)等を用いた観察(原子力環境整備促進・資金管理 センター,2018b)で、最も反応時間が短いとみられる T-2 では空隙等を充填するスメクタイトと 共生する C-S-H が多くみられことから、アルカリ環境下において、苦鉄質鉱物等溶解に伴い、Si と Mg、Fe との結合による M-S-H や F-S-H の形成と、アルカリ溶液からの Ca と Si との結合に よる C-S-H の形成は、高アルカリ地下水が浸出してそれほど時間を経ずに生じ、前駆体の M-S-H や F-S-H から速やかにスメクタイト質に変化したものと考えられる。



図 4.2-15 年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その1



図 4.2-16 年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その2



図 4.2-17 年代測定及び鉱物分析用試料のサンプリング位置その3

## (3) 試料分析

パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログにおいて、アルカリ変質プロセスにおけるスメク タイト化の程度を明らかにするために、Narra 地区のトレンチから採取した試料を対象として、 主要構成鉱物の鉱物組み合わせを把握するための X 線回折(以下、「XRD」という)分析、化学 組成を把握するための蛍光 X 線(X-ray Fruolessense analysis:以下、「XRF」という)分析及び 薄片試料の偏光顕微鏡による鉱物組成・産状(組織)の観察とモード鉱物の量比の分析を実施し た。

XRD 及び XRF では、これまでに実施した分析結果(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2018b)も踏まえ、特に堆積年代やアルカリ地下水との反応時間に差がある可能性を考えて、T-6 の上下方向の鉱物・化学特性の違いを見るために、PWT06-17-Rh-004~007,-009 及び T-7 の PWT07-17-Rh-010 の計 6 試料を分析した。これら 6 試料はすべてアルカリ環境下にある苦鉄質 砕屑性堆積物から採取した試料である。このうち PWT06-17-Rh-002 と PWT06-17-Rh-007 につ いてはさらに偏光顕微鏡観察を実施した。スメクタイト含有率を評価するためのモード分析は、 昨年度の結果(原子力環境整備促進・資金管理センター,2018a)と合わせて評価するために、今 年度偏光顕微鏡観察した上記の T-6 の 2 試料に加え、T-2~T-4 から各 1 試料(PWT02B-15-C2-2-001, PWT03-16-C1-004, PWT04-16-Rh-009)と T-8 から 1 試料(PWT08-17-Rh-001)の計 6 試料について実施した。

## 1) XRD 分析

分析試料の調整、分析条件と鉱物同定結果及び X 線回折チャートは AppendixIVにまとめる。 後述するモード分析によるスメクタイト含有率を評価した試料の X 線回折チャートは図 4.2-24 に示す。分析結果から、6 試料全てにスメクタイトの強いピークがみられた。スメクタイトは、 定方位測定においてエチレングリコール処理により 001 面のピーク値(d 値)が 0.16~0.2nm シ フトしていることからも確認できる。他に共通して、蛇紋石(リザルダイト)、斜方輝石、角閃石、 緑泥石、濁沸石(ローモンタイト)のピークが確認された。また、PWT06-17-Rh-007 と PWT07-17-Rh-010 では、炭酸塩鉱物である方解石のピークもみられる。

現地でのトレンチ観察(AppendixIVの露頭観察スケッチ図参照)から今年度実施した T-6 の分 析試料は砂質の砕屑性堆積物から採取したものである。XRD の比較から砂質の砕屑性堆積物の 上位と下位でスメクタイトに明確な差はみられない。また、昨年度の結果と合わせて、T-7 では 砕屑性堆積物の下位の泥質部と上位の砂質部との比較が可能であるが、それらの間でも明確な差 はみられず、いずれの試料もスメクタイトに富む堆積物といえる。

## 2) XRF 分析

XRD と同様に調整した粉末試料を分析に供した。分析条件と今年度の化学成分の定量結果の 詳細は AppendixIVにまとめ、ルソン島 Saile 鉱山のベントナイトも含めた過年度のデータと比 較した結果を図 4.2-18 に示す。パラワン島 Narra 地区のスメクタイトを含有するナチュラルア ナログサイトの試料は、アルカリ環境下にある苦鉄質砕屑性堆積物(T-2~T-7)と降下火山灰堆 積物(のT-7 底部の矢印で挟まれた白色の層)、アルカリとの相互作用のない物理的風化環境下の 蛇紋岩砕屑性堆積物(ST-1~ST-3)と班れい岩質砕屑性堆積物(T-8)に分類でき、今年度分析し た試料はいずれもアルカリ環境下の苦鉄質砕屑性堆積物で Fe, Mg に富む。

化学組成については、アルカリ環境下の苦鉄質砕屑性堆積物ではより上位の層(砂質)になる につれて、Si 成分が減少し Mg 成分が増加するような傾向も若干みられる。



図 4.2-18 XRF によるフィリピンナチュラルアナログ試料の全岩化学組成

## 3) 光学顕微鏡観察

偏光顕微鏡(Nikon ECLIPSE LV100 N POL)では透過光により試料を観察する必要があるため、偏光顕微鏡観察用試料は、可視光が透過する厚さ15~20μm 程度の薄片に調製した。

観察した T-6 の試料で差がみられるのは岩石組織で、トレンチ底部から採取した PWT06-17-Rh-002 は、基質が淡褐色の風化土壌からなり、中〜細礫サイズの粒子が散在するのに対し、トレ ンチ上部の PWT06-17-Rh-007 は、褐灰色を呈する砂混り土壌である。

一方、両試料に共通する特徴として、二次鉱物は微細な葉片状で無色~黄褐色~褐色(干渉色 は淡黄~黄)の基質のスメクタイトが最も優勢である。また、孔隙の一部を充填する非晶質物質 ([Amo])がみられ(図 4.2-19)、それが結晶化した沸石([Zeo])もみられる(図 4.2-20)。ただし、 この([Zeo])は産状や干渉色の特徴からトバモライトの可能性がある。これまでの観察結果から推 察すると、([Amo])はアルカリ溶液から沈殿した C-S-H で、それからトバモライトなどに結晶化 したものが([Zeo])の可能性が高いと思われる。特に、表層の炭酸塩に近い PWT06-17-Rh-007 で は孔隙に炭酸塩鉱物([Cb])も見られ、アルカリとの反応初期にみられる非晶質物質等が存在して いるとみられる。また、[Amo]や[Zeo]はいずれもスメクタイト(MXyl)と共生関係にある。これは、 これまでの EPMA 等でも観察されており(原子力環境整備促進・資金管理センター,2018b)、ス メクタイトの前駆体と C-S-H がアルカリ溶液から沈殿したことを裏付ける産状である。



オープンニコル クロスニコル 0.1mm \_\_\_\_\_ 図 4.2-19 孔隙を充填する非晶質物質[Amo]と共生するスメクタイト MXyl(PWT06-17-Rh-002)



オープンニコル

クロスニコル 0.1mm

図 4.2-20 孔隙を充填するトバモライト[Zeo]と共生するスメクタイト MXyl(PWT06-17-Rh-007)

## 4) モード分析

薄片試料でモード分析を実施した。モード測定は偏光顕微鏡にメカニカルステージを設置し、 倍率 500 倍、ポイント法にて 500 点以上カウントした。粒径 0.06mm 以下の粒子は、「基質」と してカウントし、基質のその他を自生鉱物とし、粒間充填状やプール状の自生鉱物は「セメント」 としてカウントした。

AppendixIVに示すモード分析結果の一覧表を棒グラフ表示した図を図 4.2-21 に示す。ここで、以下の4区分で分類される基質の①がスメクタイトと判定している(②は初生蛇紋岩片を 交代したとみられるコーリンガイトなど、③はトバモライトなど)。

- ① Mxyl:(オープンニコル下)褐色~淡褐色で、(クロスニコル下)干渉色黄色のもの。褐 色が濃い微細結晶の放射状集合が、淡褐色変質中に散在するが、これも含めた。
- ② Mxhi: 淡褐色葉片状で、高干渉色のもの。
- ③ Mxgy: 無色~帯褐灰色葉片状で、干渉色が低い(灰色の)もの。
- ④ Mxah:赤褐色の非晶質水酸化鉄

各試料のスメクタイト含有量は、PWT02B-15-C2-2-001 で 28.9%、PWT03-16-C1-004 で 30.2%、 PWT04-16-Rh-09 で 21.4%、PWT06-17-Rh-002 で 32.1%、PWT06-17-Rh-007 で 49.7%、班れ い岩起源の堆積物である PWT08-17-Rh-001 では 4.3%であった。



図 4.2-21 モード分析結果

## (4) アルカリ環境下のスメクタイト化に係る反応プロセス

## 1) フィリピンのナチュラルアナログにおけるアルカリ変質プロセス

パラワン島 Narra 地区のスメクタイトの形成環境と変質反応プロセスは、物理的風化環境と、 アルカリ地下水環境に区別される。

物理的風化環境下での苦鉄質鉱物を主成分とする砕屑性堆積物でのスメクタイトの形成に係る 反応プロセスについては、前駆鉱物とこのような溶液との相互作用により、2 八面体型のノント ロナイトと3 八面体型で Al に乏しい Mg-Fe サポナイトが初生鉱物である。その後、Fe に富む サポナイトへ鉱物学的な組成変化をする。

一方、アルカリ地下水環境下でのスメクタイトの形成に係る反応プロセスについては、Mg, Fe に富む超苦鉄質岩起源の砕屑性堆積物では、図 4.2-22 に示すように、高アルカリ地下水との相 互作用により、苦鉄質鉱物や蛇紋石、緑泥石が溶解して、Mg, Fe, Si が溶解し、高アルカリ地下 水中の Ca、少量の斜長石から溶出する Al によって、スメクタイトの前駆体となる M-S-H と C-S-H が沈殿する。Fe や Al も容易に取り込むと考えられる M-S-H からは、サポナイト、鉄サポ ナイト、スチーブンサイト等の 3 八面体型のスメクタイトが生成する。また、Fe-rich の 3 八面 体型スメクタイトの周囲からノントロナイトが生成する産状も見られる。Fe-H<sub>2</sub>O 系の相平衡図 からアルカリ地下水の pH11.0~11.5 では、Eh が-0.6[V](基盤岩の裂罅水である Narra3.1 のア ルカリ地下水) ~0.1[V](現在のトレンチサイトのアルカリ浸出水)の範囲で Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>が平衡 となる境界があり、酸化還元状態の微妙な違いによって生成する二次鉱物も Fe<sup>2+</sup>のサポナイトや Fe<sup>3+</sup>のノントロナイト(この中間組成を示し明確に区別できないスメクタイトもみられる)の違 いがでると思われる。C-S-H は数千年の時間スケールでジャイロライト等に一部結晶化したり、 カルサイトに変化したりする。

今年度の偏光顕微鏡観察からも、スメクタイトの前駆体と C-S-H がアルカリ溶液から沈殿した ことを裏付ける C-S-H のような非晶質鉱物や結晶化したトバモライトとスメクタイトと共生関 係を確認しており、これは図 4.2-22 に示すアルカリ変質プロセスと整合する。



# 図 4.2-22 パラワン島 Narra 地区の苦鉄質砕屑性堆積物中のスメクタイト生成に係る鉱物変遷 プロセス

前述したルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログでは、図 4.2-23 に示すように Ca 型ベント ナイトに基盤岩(玄武岩質枕状溶岩)の亀裂を流路とする pH11 程度の高アルカリ地下水が接触 し、枕状溶岩-ベントナイト界面で 5mm 程度のベントナイトのアルカリ変質が確認された。この微小の変質領域では、アルカリ変質による二次鉱物が同定され、界面付近の玄武岩ガラスの溶解に伴い溶出した 2 価の Fe イオンの一部が 2 八面体型モンモリロナイトの層間陽イオンである Ca との陽イオン交換反応により Fe 型化し、一部は溶解反応を伴い 3 八面体型スメクタイトである鉄サポナイトとして沈殿し、その後、酸化環境下で余剰の 3 価の Fe がノントロナイトと針鉄 鉱を晶出(沈殿)させた結果、特徴的な鉄濃集帯が形成されていた。

ここでまず着目されるのは、モンモリロナイトを含むベントナイトのアルカリ変質反応におい て、Fe イオンの影響を強く受け、Fe を含むスメクタイト等の鉄粘土鉱物が二次鉱物として生成 されることである。Saile 鉱山では、Ca 型モンモリロナイトのアルカリ溶液への溶解・沈殿反応 により、玄武岩ガラス等から供給される Fe<sup>2+</sup>を使って鉄を含むスメクタイトが生成しているのに 対し、Narra 地区では、超塩基性岩起源の砕屑物中の前駆鉱物(初生苦鉄質鉱物と蛇紋石・緑泥 石の変質鉱物)の溶解によってアルカリ溶液に供給される Mg, Fe, Al, Si が過飽和になり、C-S-H を伴って、サポナイト等の Mg-Fe rich スメクタイトが生成し、それらの一部から 2 八面体型 ノントロナイトが生成(進展)する。従って、Narra 地区でのアルカリ溶液から鉄を含むスメク タイトが生成するプロセスは、Saile 鉱山のアルカリ変質プロセスと共通しており、アルカリによ って Fe を含むスメクタイトが生成するプロセスはベントナイトーアルカリ相互作用でも生じる 可能性が高いと考えられる。



図 4.2-23 ルソン島 Saile 鉱山のベントナイトのアルカリ変質プロセス(赤枠は Narra 地区で もみられる変質プロセス)

## 2) スメクタイト化と反応時間

Fe, Mg に富む地質環境におけるベントナイトのアルカリ変質のナチュラルアナログとして、 パラワン島 Narra 地区のアルカリ環境下の変質プロセスにおいて、アルカリによりどれくらいの 時間スケールでどの程度スメクタイト化が進むのかについて、C-14 年代測定、XRD 及びモード 分析結果から考察した。

年代測定を実施したトレンチ底部の試料の C-14 年代、同じ層から採取した試料の XRD パター ンと 20=5.9°付近のスメクタイトのピークのピーク強度、モード分析によるスメクタイト含有率 をまとめて図 4.2-24 に示す。これらの分析結果の比較から、反応時間とスメクタイトのピーク 強度とは相関がみられ、反応時間が長くなるにつれピーク強度が強くなる傾向が明確にみられる。 粘土鉱物の結晶化度は、ピーク強度のみでは評価できないが(低角底面反射のピークの高さと面積(幅)から評価)、ピーク強度との一定の相関があることが言えることから、アルカリとの反応時間が長いほどスメクタイトの結晶化は進んでいると考えられる。

一方、このスメクタイトのピーク強度は他の鉱物のピーク強度との対比からスメクタイト含有率とも関連があるが、反応時間とモード分析によるスメクタイト含有率には明確な相関があるとは言えない。T-2(PWT02B-15-C2-2-001)は比較したトレンチで最も反応時間が短く、顕微鏡観察でも空隙等を充填するスメクタイトと共生する C-S-H が多くみられる。年代測定データがないため明確な堆積年代が不明な T-6 上位(PWT06-17-Rh-007)では方解石との共生がみられるが、表層の炭酸塩層の直下の層であることからも、T-6 上位も反応時間が比較的短いと推測できる(少なくとも T-6 下位(PWT06-17-Rh-002)の 4,008 年より短い)。両者のスメクタイトのピーク強度が弱いことは一致しているが、スメクタイト含有率は大きく異なり T-2 の 28.9%で最も低いのに対して、T-6 上位は 49.7%でかなりスメクタイト化が進行しているといえる。反応時間が 9,000 年を超える長い試料においても、T-5(PWT05-15-Rh-010)の 44.1%に対して最も反応時間の長い T-3(PWT03-15-C1-004)は 30.2%である。また、T-6 上位と T-6 下位との比較でも、反応時間が長い T-6 下位のほうがスメクタイト含有率は低い。



図 4.2-24 スメクタイト化と反応時間

これらのことから、スメクタイト化はアルカリとの反応時間だけでそれによる変質領域が進展 するとは一概に言えない。アルカリ変質プロセスは、「アルカリプリュームの浸潤・拡散」、「アル カリプリュームによる鉱物の溶解」、「溶出した鉱物の成分を含むアルカリ溶液からの非晶質物質 の沈殿・晶出」、「粘土鉱物への結晶化」という一連の物質移行と素過程の反応が組み合わさった ものである。顕微鏡観察とモード分析の結果から、岩片の割合が少なく、粒子径の小さい鉱物片 サイズのものがよりスメクタイト化しており(T・3は岩片サイズの蛇紋石が多く図 4.2・24のXRD でもそのピーク強度が強い)、アルカリとの反応時間よりも粒子の大きさ、すなわち粒度分布のよ うな物理的状態の影響が大きいことを示している。このことは、「アルカリプリュームの浸潤・拡 散」には差がないことから、粒子サイズ等の物理的状態がアルカリー初生鉱物間の溶解反応に大 きく影響し、変質領域の進展や変質速度を律速する要因になることが考えられる。一方、二次鉱 物の沈殿・晶出は、鉱物の溶解に依存し、過飽和の条件になれば速やかに生じるものと推察され る。その後、時間をかけて結晶化していくことが示されたが、比較的早い段階で(少なくとも反 応後 2,000 年程度経過したものは)スメクタイトといえる状態に成長していると考えられる。

#### 4.2.5 まとめと今後の課題

先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価として、HFSCとの地下水との反応試験、C-S-Hの浸漬試験及び C-A-S-H の合成方法の検討を行った。HFSC と地下水との反応試験におい ては、従来の方法とは異なり、OPC クリンカー、フライアッシュ、シリカシュームを出発物質と する浸漬試験を実施した。高液固比の条件において、従来の浸漬試験結果と異なる結果が得られ た。高液固比では、OPC クリンカーで生成したポルトランダイトが全て溶解してしまうため、シ リカフュームやフライアッシュのポゾラン反応が進行しにくかったものと考えられる。今後は、 試験結果の違いについて、詳細に考察するとともに、HFSC の化学反応モデルの適用性を確認す るための試験方法として構築する必要がある。また、C-S-H の合成試験と NaCl 溶液への浸漬試 験については、C-S-H の溶解モデルの高温への適用性(~80℃)、高塩濃度への適用性(NaCl 濃 度~0.64mol/L)を確認するためのデータを取得することができた。さらに、C-A-S-H については、 3種類の異なる方法で、合成を試みた。合成方法によっては、C-A-H の存在も確認された。今後、 液組成の分析データについても検討し、C-A-S-H ゲルの溶解度モデル構築に適切な手法を選定す る。

先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化については、HFSC 硬化体と粘土の接触 界面における変質状態を調べるために、試料を外から観察できるように、アクリル製の接触試験 体セルを考案し、製作した。今後、50~80℃(処分施設での最高温度)の条件で管理し、所定期 間後に試験体セルを分解、接触面の試料を切り出し、分析を行う予定である。

ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証では、パラワン島の Narra 地区のナチュ ラルアナログ試料を対象に、アルカリ環境下の反応時間とスメクタイト化に焦点を当てて、スメ クタイト生成に係る反応プロセスを評価した。

反応時間とスメクタイトの XRD ピーク強度とは相関があるとみられ、反応時間が長くなるに つれピーク強度も強くなることから、アルカリとの反応時間が長いほどスメクタイトの結晶化は 進んでいると考えられる。一方、反応時間とスメクタイト含有率には明確な相関はみられず、ス メクタイト化はアルカリとの反応時間だけでそれによる変質領域が進展するとは一概に言えない。 アルカリ変質プロセスは、「アルカリプリュームの浸潤・拡散」、「アルカリプリュームによる鉱物 の溶解」、「溶出した鉱物の成分を含むアルカリ溶液からの非晶質物質の沈殿・晶出」、「粘土鉱物 への結晶化」という一連の物質移行と素過程の反応が組み合わさったものである。顕微鏡観察と モード分析の結果から、岩片の割合が少なく、粒子径の小さい鉱物片サイズのものがよりスメク タイト化しており、アルカリとの反応時間よりも粒子の大きさ、すなわち粒度分布のような物理 的状態の影響が大きいことを示している。このことは、「アルカリプリュームの浸潤・拡散」には 差がないことから、粒子サイズ等の物理的状態がアルカリー初生鉱物間の溶解反応に大きく影響 し、変質領域の進展や変質速度を律速する要因になることが考えられる。一方、二次鉱物の沈殿・ 晶出は、鉱物の溶解に依存し、過飽和の条件になれば速やかに生じるものと推察される。その後、 時間をかけて結晶化していくことが示されたが、比較的早い段階でスメクタイトといえる状態に 成長していると考えられる。

堆積年代の異なるナチュラルアナログ試料の XRD 分析や顕微鏡の観察により、アルカリ環境 下での反応プロセスや反応時間について上記の知見が得られたが、現状のアルカリ変質の解析モ デルに反映できるようなレベルでの定量的なデータはまだ不十分である。まずは、アルカリ変質 プロセスにおけるこのような反応時間や粒子サイズの違いについて、EPMA 等によるさらに詳細 な分析・観察のデータを取得し、化学解析モデルへの反映を念頭にアルカリ変質の現象理解を進 めることが課題である。

## 参考文献

- Alexander, W.R. and Milodowski, A.E., Cyprus Natural Analogue Project (CNAP) Phase II Final Report, POSIVA Working Report 2011-08, Posiva, Olkiluoto, Finland, 2011.
- Aurelio, M.A. and Pena, R.E., Geology of the Philippines Tectonics and Stratigraphy, second ed., vol.1, Mines and Geosciences Bureau, Department of Environment and Narural resoutces, Quezon City, Philippines, 2010.
- Aurelio, M.A., Franke, D., Savva, D. and Steur, S., Middle to late Cenozoic tectonicevents in south and central Palawan (Philippines) and their implications to the evolution of the south-eastern margin of South China Sea: Evidence, Marine and Petroleum Geology, pp.1-16, 2013.
- Barnes, I. and O'Neil, J.R., The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, Western United States, Geol. Soc. of America Bull., vol.80, No.10, pp.1947-1960, 1969.
- Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I., Dauzères, A., Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H), Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C 99 142–157. 2017.
- Berner, U., Status of cement modelling: Future investigations in the view of cement/bentonite interactions. In R. Metcalfe, and C.S. Walker, Eds. International workshop on bentonite-cement interaction in repository environments, p. 182-186, Tokyo, Japan, 2004.
- Cuevas, J., Vigil R., Villa, De La., Ramirez, S., Sanchez, L., Fernandez, R., Leguey, S., The alkaline reaction of FEBEX bentonite: a contribution to the study of the performance of bentonite/concrete engineered barrier systems, Journal of Iberian Geology 32 (2) 151–174. 2006.
- Dauzeres, A., Achiedo, G., Nied, D., Bernard, E., Alahrache, S., & Lothenbach, B., Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—solid characterizations and modelling. Cement and Concrete Research, 79, 137–150. 2016.
- Dauzeres, A., Le Bescop, P., Sardini, P., & Cau Dit Coumes, C. Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: Experimental approach and results. Cement and Concrete Research, 40, 1327–1340. 2010.
- 電気事業連合会,核燃料サイクル開発機構,TRU 廃棄物処分技術検討書一第2次TRU 廃棄物処 分研究開発取りまとめー,JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005 年9月.
- Fernandez, R., Cuevas, J., Sanchez, L., de la Villa, R.V., Leguey, S., Reactivity of the cement– bentonite interface with alkaline solutions using transport cells, Applied Geochemistry 21 977–992. 2006.
- Forbes, M.T., Mapaye, C.B. and Baculd, J.A., Strucural characterization of off-shore Suthwest Palawan, Philippines using the most recent 2D / 3D seismic data, In Proceedings of Southeast Asia Petroleum Exploration (SEAPEX) Meeting, Manila, Philippines, pp.1-25, April, 2011.
- Frost, B.R. and Beard, J.S., On silica activity and serpentinization, J. Petrology vol.48, No.7, pp.1351-1368, 2007.
- 原子力発電環境整備機構,高レベル放射性廃棄物地層処分の技術と安全性-「処分場の概要」の 説明資料-,NUMO-TR-04-01,2004.
- (財) 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 14 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃 棄物処分技術 人工バリア長期性能確証試験 報告書, 2003.

- (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター,平成24年度放射性廃棄物共通技術調査等事業 放射性廃棄物重要基礎技術研究調査 多重バリアの長期安定性に関する基礎情報の収集及び 整備 平成19年度~平成24年度の取りまとめ報告書,2013.
- (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 27 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発報告書(第3分冊)-ナチュラルアナログ調査-,2016.
- (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層 処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発報告書(第3分冊)ーナチュ ラルアナログ調査-,2018.
- (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター,平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発 平成25年度~平成29年度取りまとめ報告書,第4章ナチュラルアナログ調査,2018a.
- (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター,平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発 平成25年度~平成29年度取りまとめ報告書,第4章ナチュラルアナログ調査,2018b.
- Gaboreau, S., Pret, D., Tinseau, E., Claret, F., Pellegrini, D., Stammose, D., 15 years of in situ cementa€"argillite interaction from Tournemire URL: characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space evolution. Appl. Geochem. 26, 2159–2171. 2011.
- 原子力発電環境整備機構,高レベル放射性廃棄物地層処分の技術と安全性-「処分場の概要」の 説明資料-,NUMO-TR-04-01,2004.
- Haga, K., Shibata, M., Hironaga, M., Tanaka, S., and Nagasaki, S., Silicate Anion Structural Change in Calcium Silicate Hydrate Gel on Dissolution of Hydrated Cement. Journal of Nuclear Science and Technology, 39(5), 540-547, 2002.
- 入矢桂史郎,新村亮,久保博,黒木泰貴,人工バリア材の変質に関する研究,動力炉・核燃料開発 事業団委託研究成果報告書, PNC ZJ1201 97-001, 1997.
- 入矢桂史郎,三上哲司,保岡哲治,上垣義明:幌延深地層研究センターにおけるコンクリート材料 の施工性に関する研究,核燃料サイクル開発機構公開資料,JNC TJ1400 2001-004 (2001).
- Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., Schwyn, B., In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay. Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C 70-71, 71-83 2014.
- 亀井玄人,本田明,三原守弘,小田治恵,村上裕,増田賢太,山口耕平,松田節郎,市毛悟,高橋 邦明,目黒義弘,山口大美,榊原哲朗,佐々木紀樹:TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究 開発 平成 19 年度報告, JAEA-Research-2008-082 (2008).
- 亀井玄人,本田明,三原守弘,小田治恵,村上裕,増田賢太,山口耕平,松田節郎,市毛悟,高橋 邦明,目黒義弘: TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発 平成 20 年度報告, JAEA-Research-2009-046 (2010).
- Lerouge, C., Gaboreau, S., Grangeon, S., Claret, F., Warmont, F., Jenni, A., Cloet, V., M\u00e4der, U., In situ interactions between Opalinus Clay and Low Alkali Concrete. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. 99 3-21 2017.
- 三原守弘,入矢桂史郎,根山敦史,伊藤勝:シリカフュームを混合したセメントペーストの浸出試験 とモデル化,放射性廃棄物研究,3巻2号,pp.71-79,1997.
- Marques, J.M., Carreira, P.M., Carvalho, M.R., Matias, M.J., Goff, F.E., Basto, M.J., Graça, R.C., Aires-Barros, L. and Rocha, L., Origins of high pH mineral waters from ultramafic rocks, Central Portugal, Appl. Geochem., vol.23, pp.3278-3289, 2008.
- Mäder, U., Jenni, A., Lerouge, C., Gaboreau, S., Miyoshi, S., Kimura, Y., Cloet, V., Fukaya, M.,

Claret, F., Otake, T., Shibata, M., Lothenbach, B., 5-year chemico-physical evolution of concrete-claystone interfaces, Mont Terri rock laboratory (Switzerland). Swiss Journal of Geosciences 110, 307-327. 2017b.

- Mäder, U., Jenni, A., Naumann, B., Reichenwallner, S., Cloet, V., CI Experiment: 4th Sampling Campaign (2017) for 10-year-old interfaces of OPA with OPC/LAC/ESDRED concrete, MX-80 bentonite with OPC/LAC, and 2-year-old interfaces of OPA with Belgian super container concrete and Japanese HFSC St. Ursanne, Switzerland: Mont Terri Project. 2017a.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書 平成 28 年 3 月,2016.
- 日本原子力研究開発機構,平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書 平成 29 年 3 月,2017.
- 日本原子力研究開発機構,平成 29 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術 開発報告書 平成 30 年 3 月, 2018.
- 日本原子力研究開発機構,平成 24 年度 地層処分技術調査等事業 セメント材料影響評価技術高 度化開発報告書 平成 25 年 3 月, 2013.
- Nied, D., EnemarkRasmussen, K., L'Hopital, E., Skibsted, J., Lothenbach, B., Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H). Cem. Concr. Res., 79, 323-332. 2016.
- Pfingsten, W., and Shiotsuki, M., Modelling a cement degradation experiment by a hydraulic transport and chemical equilibrium coupled code. Materials Research Society Symposium Proceedings, 506, 805-812, 1998.
- Read, D., Glasser, F. P., Ayora, C., Guardiola, M. T., & Sneyers, A., Minerolgical and microstructural changes accompanying the interaction of Boom Clay with ordinary Portland cement. Advances in Cement Research, 13, 175–183. 2001.
- SENO 瀬野康弘, 野口聡, 中山雅, 杉田裕, 須藤俊吉, 棚井憲治, 藤田朝雄, 佐藤治夫: 低アルカ リ性セメント系材料の長期浸漬試験, JAEA-Research-2016-011 (2016)
- Saito-Kokubu, Y., Nishizawa, A., Suzuki, M., Ohwaki, Y., Nishio T., Matsubara, A., Saito, T., Ishimaru, T., Umeda, K. and Hanaki, T., Current status of the AMS facility at the Tono Geoscience Center of the Japan Atomic Energy Agency, Nucl. Instrum, Methods Phys. Res., Sect. B, vol.294, pp.43-45, 2013.
- Sugiyama, D., and Fujita, T., A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research, 36(2), 227-237, 2006.
- Tinseau, E., Bartier, D., Hassouta, L., Devol-Brown, I., & Stammose, D., Mineralogical characterization of the Tournemire argillite after in situ reaction with concretes. Waste Management, 26, 789–800. 2006.
- Walker, C.S., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A., Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25°C based on two binary non-ideal solid solutions. Cement and Concrete Research, 79, 1-30, 2016.

## 4.3 廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討

#### 4.3.1 背景

TRU 廃棄物処分場では、廃棄物及びその周辺に存在する水分の放射線分解、廃棄物に含まれる 金属の還元腐食などに起因した水素などのガスの発生が想定される。ガスの発生による懸念事項 として、ガスの蓄圧に伴う緩衝材の力学安定性の低下、及びガスの蓄圧・移行による施設内汚染 水の押出しに伴う核種移行の加速が挙げられている。

このため、第2次TRUレポート(電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構,2005a)では、 処分場で生じるガス発生及び人工バリア(特に応力場の影響を受ける可能性の高い粘土系材料が 候補となっている緩衝材)中の移行挙動及び力学挙動を予測し、その影響を評価するための連成 評価モデルの開発が必要となることが示されている。

これまでの検討では、緩衝材などの人工バリアを対象とした、水・ガス移行特性及び力学特性 などの材料特性データの取得を目的とした各種要素試験及びその解析的評価により、力学連成気 液二相流解析が可能なモデルを構築してきた。今後の課題としては、①これまでの各種要素試験 で取得した材料特性データ及び評価モデルの実スケールへの適用性の確認、②実スケールにおい てより現実的なガス移行場の状態(ガス発生量、変質など)を設定したうえでの、適用性の確認 された材料特性データ及び評価モデルを用いたガス影響評価手法の構築、③最新の人工バリア候 補材料に対する材料特性データの拡充などが挙げられた。

また、昨年度末に地層処分研究開発調整会議(経済産業省)が発行した「地層処分研究開発に 関する全体計画(平成 30 年~平成 34 年度)」では、これまでに実施した各種要素試験とその解 析的評価をもとに取得したバリア材のガス移行特性及び力学特性と、それらをもとに構築した現 象解析モデルの、実施設の安全評価への適用性を、処分坑道の小型モックアップ(三次元拡大系 供試体)を用いたガス移行試験などにより確認すること、適用性を確認した現象解析モデルを用 いた解析評価の試行により、核種移行挙動へのガス影響を検討することが示されている。

一方、NUMOの『包括的技術報告書(レビュー版)』では、TRU 廃棄物処分の最新のセーフティケースにおいては、人工バリアとして緩衝材を用いる場合、緩衝材の設計要件として、低透水性、自己修復性などが挙げられており、それらの設計要件を満たす仕様とすることで所定の機能が発揮され、核種移行抑制に対する閉鎖後長期の安全性が確保できるとされている。

以上より、本事業では、最新のセーフティケースにおいて、廃棄体由来の発生ガスの人工バリ ア内での挙動の解析的評価により、

- ・発生ガスの蓄圧による破過が生じた場合でも、緩衝材の自己修復機能が発揮されれば、核種 移行に対する緩衝材の閉鎖後長期の安全性が担保されること(核種移行挙動に対するガス影 響が有意なものではないこと)
- ・ 再冠水及び発生ガスの蓄積、移行挙動に伴う緩衝材の変形挙動が人工バリア全体の力学安定
   性に有意な影響を及ぼさないこと
- ・ 廃棄体由来の発生ガスの、緩衝材中の移行挙動が、処分施設における核種移行挙動及び人工 バリアの力学安定性に有意な影響を与える条件

が評価可能なツールを開発することを目的とし、TRU 廃棄物処分施設における廃棄体由来の発 生ガスについて、より確からしいガス移行場の環境を設定したうえで、核種移行や力学的挙動に 対する施設の健全性を評価可能なモデル・解析手法を開発するための検討を実施する。

本事業における5ヶ年での主な検討項目とその概要(目標)を以下に示す。また、各検討項目 の連関を全体検討工程案とともに表 4.3-1 に示す。

▶ 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化のための検討(4.3.2)

- 小規模モックアップを用いた再冠水〜ガス移行試験の実施と予察解析・再現解析により、
   要素モデルからスケールアップした試験系への、二相流パラメータの適用性を確認(必要に応じて補正)する。
- ・ 適用性を確認した二相流パラメータ及び、室内試験で確認したベントナイト系材料の力学 特性をもとに、実スケールの力学連成ガス移行評価モデルを構築する。
- ・ 解体調査などにより、隅角部や施工界面の存在の、ガス移行挙動に対する影響を把握する。
- ▶ 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価のための検討(4.3.3)
  - ・ これまでに検討した人工バリアの長期挙動評価をもとに、4.3.2 で構築する実スケールの力 学連成ガス移行評価モデルに考慮可能なガス移行場の状態設定を行う。
  - ・ ガス移行場の変遷とガス移行挙動との関連を評価する。
- ▶ 核種移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築のための検討(4.3.4)
  - ・ 最新の知見をもとにガス発生挙動(発生時期・発生速度)を評価する。
  - ガスと核種移行挙動の連成評価手法を検討するとともに、核種移行挙動に及ぼすガス影響 評価手法を構築する。

枝	貢有目	~2017年度	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	2022年度
	<ol> <li>①処分坑道の</li> <li>力学連成ガス</li> <li>お伝証低エデ</li> </ol>	・ベントナイト系材料の ニ相流特性、カ学特 性にかかる検討(ガス		・Bent/S混合材料の	ガス移行試験等による 物性取得	<ul> <li>小規模モックアップ試験体の解体調査</li> </ul>	
	ゆり計画モナルの高度化	移行/力学試験と各パ ラメータ同定による評 価モデルの構築)	はたかい 移行/カ学試験と各パ び、)小規模 ラメータ同定による評 モックアップ試 価モデルの構築) 験装置の設		試験~ガス移行(ガス 注入)試験	<ul> <li>・ 試験結果と予禁/再歩 解析結果との比較検 証等による二相流パ</li> </ul>	現 <sub>食</sub> パ
5		<ul> <li>・ 寸法効果(破過圧と 材料寸法の関係)に かかる検討</li> <li>・施工界面へのガス移</li> </ul>	計·製作	L	<ul> <li>・再冠水(注水飽 和)挙動の再現 解析</li> </ul>	ラメ─タの適用性確 ▶	2
か 年		行影響の把握 ・セメント系パリアの二 相流特性把握にかか る検討(ガス移行試験 と各モデルパラメータ	 参 考	<ul> <li>・実スケール解 析モデルの検</li> </ul>	<ul> <li>・実スケールのカ</li> <li>学連成ガス移行</li> </ul>	<ul> <li>・実スケールの力学連 成ガス移行評価モデ</li> </ul>	◆ 成果 取りまとめ
の 今		同定による」評価モデ ルの構築)		討·構築	評価モデルの構 築/高度化	ルの精度向上	
本体計	<ol> <li>②長期変遷を</li> <li>考慮したガス</li> <li>移行場の状態</li> <li>設定評価</li> </ol>	<ul> <li>・化学変質現象モデル、カ 学構成則、透水係数モデ ルを反映した2次元化学- カ学連成解析手法の構築</li> <li>・解析結果より現状の人工 パリアの設定では基本シ</li> </ul>	<ul> <li>ガス移行場の状 態設定に関する 検討(これまでの 知見による)</li> </ul>	<ul> <li>ガス移行場の 状態設定手法</li> <li>に関する検討 (現象モデルの</li> </ul>	<ul> <li>・ガス移行場</li> <li>の状態設定</li> <li>に関する解</li> </ul>	<ul> <li>・ガス移行場の</li> <li>状態設定に関する解析的手</li> </ul>	成果取りまとめ
画		ナリオにおいて種々の変 質を考慮した場合も、拡散 場が担保され性能を保つ 見込みのある事を確認	<ul> <li>カス移行場の状</li> <li>態設定手法に関</li> <li>する検討(連成解</li> <li>析手法について)</li> </ul>	➡ 解析反映等)	析的手法の 高度化と状 態評価	法によるケー ススタディ	
策定	③核種移行を 考慮したガス 移行影響評価 モデルの構築	<ul> <li>TRU-2のガス発生お よび核種インペントリ と、実スケールでのガ ス移行に伴う汚染水 の排水量評価結果を もとにした核種移行の 観点から人エバリア の成立性が担保され る条件を提示</li> </ul>	<ul> <li>ガス/核種移行 連成評価に係 わるガス発生</li> <li>挙動について、</li> <li>既往事例を参 考にした検討 計画の策定</li> </ul>	<ul> <li>・ガス発生拳動 (発生時期,発 生速度等)とガ ス移行挙動の 連成評価手法 の検討</li> </ul>	<ul> <li>ガス発生挙動 評価および評 価結果のガス 移行連成評価 モデルへの反 映検討</li> </ul>	<ul> <li>カ学連成ガス移行評価モデルと既存の核 種移行評価モデルの 連携(高度化)の検討</li> </ul>	ガス-核種移 行連成評価モ デルによる解 析とガス移行 影響の評価 成果 取りまとめ

表 4.3-1 各検討項目の連関と全体検討工程案

## 4.3.2 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化のための検討

## (1) 本検討の背景と目的

昨年度までの「ガス移行連成挙動評価手法の開発」においては、平成19年度から平成24年度 までに実施した「ガス移行挙動の評価」で得た知見をもとに、再冠水〜ガス移行要素試験と確証 解析による人工バリア中の水・ガス移行挙動の更なる現象理解と評価モデルの高度化に加え、力 学連成評価に必要となる人工バリア材料の水理・力学特性の取得やガス移行挙動評価に係る不確 実性の低減、及び核種移行へのガス移行挙動の影響の大きさを評価する手法を開発するなど、 TRU 廃棄物処分のセーフティケースとしての説明性向上に資する検討を進めてきた。

本検討では、上記の成果を基盤として本年度より5か年計画で実施する「廃棄体由来の発生ガ スに関する現象解析モデルの妥当性検討」の目的達成に資する検討を行う。

具体的には、昨年度までに実施した「ガス移行連成挙動評価手法の開発」のうち、ガス移行要 素試験及び解析的評価によって得られた知見やデータをもとに高度化したガス移行評価モデル

(気液二相流パラメータやそれを用いた評価手法)などの、実スケールへの適用性確認、あるい は適用するための高度化を目的とした検討(小規模モックアップを用いたガス移行試験など)を 行うとともに、高度化したガス移行評価モデルにより、実スケールを対象にガス移行挙動に伴う 緩衝材への力学影響を連成評価するなど、実スケールにおけるより現実的なガス移行挙動評価手 法の開発を目的とした検討を行う。

#### (2) 本検討の全体計画

本検討の目的に沿った計画を立案するにあたり、効率的・効果的な業務実施を可能とするため、 以下に示すとおり検討の全体計画(5ヶ年)を設定した。

- ▶ 2018 年度:小規模モックアップを用いたガス移行試験などに関する既往の研究事例の調査、及び試験の実施計画の策定(試験の予察解析含む)、並びにモックアップ試験装置の設計・製作の実施
- ▶ 2019 年度:製作したモックアップ試験装置による再冠水試験(人工バリアの再冠水挙動評価)、及び緩衝材候補材料(ベントナイト・砂混合材料)を対象としたガス移行試験(要素試験)などによる物性取得・特性評価と要素試験結果の再現解析による解析パラメータの精度向上、並びに人工バリアの実スケール解析モデル(二次元横断面モデル)の検討と構築
- ▶ 2020 年度:再冠水状態を模擬したモックアップ試験装置によるガス移行試験(人工バリアのガス移行特性評価)、及び緩衝材候補材料(ベントナイト・砂混合材料)を対象としたガス移行試験(要素試験)などによる物性取得・特性評価と要素試験結果の再現解析による解析パラメータの精度向上(2019年度からの継続項目)、並びに実スケールの人工バリア(二次元横断面)を対象とした力学連成ガス移行評価モデルの構築・高度化
- ▶ 2021 年度:モックアップ試験装置の解体調査と試験結果の整理、及び試験結果と予察 (2018 年度) / 再現(2019~2020 年度) 解析結果との比較検証などによる力学連成ガス 移行評価モデルの更なる精度向上、並びに実スケールの人工バリア(二次元横断面)を対 象とした力学連成ガス移行評価モデルへの反映(実スケールでの評価モデル精度の向上)
- ▶ 2022 年度:成果の取りまとめ(必要に応じ技術課題の抽出など)と「ガス-核種移行連 成評価モデルによる解析とガス影響の評価」に資する検討

また、以下に示した項目をもとに、本年度(2018年度)を含む5ヶ年の検討工程をマイルスト ーンと共に Appendix V に示した。

## (3) 本年度の実施内容

## 1) 小規模モックアップを用いたガス移行試験などに関する既往の研究事例の調査

調査にあたっては、本検討で必要となる試験の実施計画の策定及び試験装置の設計を実施する ために必要な情報(例えば試験の規模、試験期間、試験装置の設計・製作や試験の実施にあたっ ての留意事項など)を整理する。

#### 2) 試験の実施計画の策定及びモックアップ試験装置の設計・製作

## ① 試験装置規模設定のための予備解析

事例調査の結果及び、これまでの検討対象や公開文献(電気事業連合会/核燃料サイクル開発 機構,2005a;NUMO,2018など)に示されている処分坑道概念(主に人工バリアに緩衝材の設 置が必要な廃棄物グループ2の処分概念)を参考に、試験の概念設計及び諸条件設定のうえ試験 系をモデル化し、再冠水(注水)試験及びガス移行(ガス注入)試験の予備解析を行うことで、 現実的な試験期間内での試験の実施の可能性などの観点から、試験装置の概略規模などの諸条件 の妥当性を確認する。

予備解析は、既往の検討書(電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構,2005a;原環センター,2016)を参考に各種パラメータ(二相流パラメータや透水係数、透気係数など)及び境界条件(注水圧やガス注入圧など)を設定したうえで、複数のケースを設定して実施する。

#### 試験装置の設計と予察解析による試験計画の策定及び試験装置の製作

上記で妥当性を確認した試験装置の概略規模をもとに、試験に用いるモックアップ供試体の仕 様を決定し、詳細設計を行う。

また、設計したモックアップ供試体をモデル化し、再冠水及びガス移行試験の予察解析を行い、 試験中の現象(緩衝材の飽和過程における発生膨潤圧の経時変化や、ガス移行過程で想定される 破過圧)を把握するとともに、複数の境界条件(注水圧や注入ガス圧の昇圧速度の加/減速など) により現実的な試験期間内(飽和過程及びガス移行過程ともに、概ね1年以内)に現象の把握が 可能となる試験条件(注水圧や注入ガス圧の昇圧速度など)を検討し、その妥当性を確認したう えで実施計画の策定及び試験装置の製作を行う。

## (4) 実施成果

#### 1) 小規模モックアップを用いたガス移行試験などに関する既往の研究事例の調査

1) 調査の概要

調査対象は公表されている文献情報とし、調査に際しては以下の事項に留意した情報の収集を 行った。

- 試験期間の設定について検討・整理がなされているもの
- 試験装置の設計・製作や試験の実施にあたっての留意事項などが整理されているもの
- ・ 処分坑道を模擬した小規模モックアップ試験のうち、ガス移行の三次元的(立体的)な挙 動に関して評価されているもの
- ・ 主にベントナイト緩衝材中のガス移行挙動評価に焦点が置かれているもの

ただし、これまでの要素試験より規模が大きく、また実規模あるいは数分の一程度の縮尺規模 の試験より小さい、「小規模モックアップ試験」の実施例は、公開されている情報の中では極めて 少ない。そのようななかでも、以下に示す既往の研究事例についての調査を行った。

- グリムゼル岩盤試験場(スイス)における FORGE モックアップ試験(例えば、Nagra, 2013)
- グリムゼル岩盤試験場(スイス)におけるガス移行試験(GMT)(例えば、原環センター, 2007; Vomvoris et al., 2002)
- グリムゼル岩盤試験場 (スイス) における実規模ガス透過・シーリング試験 (GAST) (例 えば、Spillmann et al., 2016)
- エスポ岩盤試験所(スウェーデン)での実規模ガス注入試験(LASGIT)(例えば、SKB, 2010)
- 旧原子力安全基盤機構 (JNES, 日本) によるガス移行工学規模試験 (Higashihara et al., 2010)

これらの研究事例のうち、最も試験規模の近い、グリムゼル岩盤試験場(スイス)における FORGE モックアップ試験を参考に試験規模及び試験期間についての情報を整理した。 調査結果の詳細については、AppendixVに示した。

#### ② 小規模モックアップ試験に向けた試験規模及び試験期間に関する情報の整理

本検討で実施予定の小規模モックアップ試験は、TRU 廃棄物処分施設における緩衝材を対象 としている。

緩衝材の候補材料はベントナイト・砂混合材料 (S/B 混合土) で、砂 (S) とベントナイト (B) の混合比 (重量比)は S:B=30:70、乾燥密度は 1.6Mg/m<sup>3</sup>が示されている (電気事業連合会/核 燃料サイクル機構, 2005a; NUMO, 2018)。この S/B 混合土の有効粘土密度は約 1.36Mg/m<sup>3</sup>で、既往の研究事例に基づくと透水係数は約 1×10<sup>-12</sup>m/s (固有透過度:約 1×10<sup>-19</sup>m<sup>2</sup>)である (図 4.3-1)。



図 4.3-1 各種ベントナイトの有効粘土密度と透水係数の関係 (電気事業連合会/核燃料サイクル開発機, 2005a に加筆)

一方、FORGE モックアップ試験の S/B 混合土(S:B=80:20)は試験期間の計測データに基づき評価された平均的な透水性(固有透過度)は1×10<sup>-19</sup>m<sup>2</sup>のオーダーで、小規模モックアップ試験の S/B 混合土と透水性(固有透過度)は概ね等しい。また、FORGE モックアップ試験の予察 解析では、厚さ t=600mm の S/B 混合土に注水圧 2MPa で飽和させた場合に試験体が飽和に至る までの期間として 120 日を得ている。

小規模モックアップ試験における飽和試験の仕様としては、2019 年度に試験体の飽和を完了 することを目指した場合、飽和完了時の試験体の状態評価を考慮すると、実質の試験工程(注水 期間)としては6カ月程度、適用可能な注水圧としては、これまでの要素試験での実績+αとし て0.3MPa(実績0.2MPa+0.1MPa)程度が現実的な条件となる。

ここで、FORGE モックアップ試験における S/B 混合土の透水性評価の考え方と同様に、S/B 混合土が均質多孔質媒体で、飽和試験においてダルシー則が成立するものと仮定すると、同一の 動水勾配のもとでは、S/B 混合土の厚さ(t) を 1/n とした場合は飽和に要する時間(T) も 1/n と 考えることができ、注水圧 0.3MPa を仮定した場合はt=100mmでT=4.5ヶ月、注水圧を0.2MPa と仮定した場合はt=60mmでT=3ヶ月となる(表 4.3-2)。この比較はあくまで透水性のみに 着目したもので、実際にはS/B 混合土の初期含水比や二相流特性の相違に留意する必要はあるが、 小規模モックアップ試験の概略の試験規模や飽和工程の見込みとして、

· S/B 混合土(試験供試体)の厚さ: 100mm 程度

・ 飽和試験時の最大注水圧: 0.3MPa 程度

を基軸として試験計画を策定していくこととする。

計驗	S/B 混合土	最大注水圧 動水勾配		飽和工程
武场央	厚さ t(mm)	Pmax (MPa)	i ( $\Delta H / \Delta x$ )	T (日)
FORGE モックアップ試験	600	2.0	≒330 ¬	約 800 (約 2.3 年)
	$\downarrow$			$\downarrow$
	150	0.5	≒330 } ⊈	約 200 (約 6 ヶ月)
小規模モックアップ試験	100	0.3	⇒300   乾	約 133 (約 4.5 ヶ月)
	60	0.2	≒330 -	約80(約3ヶ月)

表 4.3-2 S/B 混合土の厚さと飽和期間の概略比較

- 2) 試験の実施計画の策定及びモックアップ試験装置の設計・製作
- ① 試験装置規模設定のための予備解析

#### (a) 予備解析のための試験装置の概念・基本設計

本検討に用いるモックアップ試験装置設計の際に参考とする坑道断面については、ベントナイ ト系材料から構成される緩衝材の設置が検討されている TRU 廃棄物グループ2(例えば、電気事 業連合会/核燃料サイクル開発機構, 2005a; NUMO, 2018参照)とする。また緩衝材の仕様に ついては Appendix V参照のこと。

モックアップ試験装置における緩衝材厚さの基本条件として、試験目的を考慮した規模である こと、現実的な期間内(再冠水試験およびガス移行試験それぞれ、概ね1年以内)で試験を実施 できる可能性を考慮した規模であることが挙げられる。

以上の事項を考慮しつつ既往の研究事例やこれまでの調査結果(例えば、原環センター,2014; 原環センター,2015;原環センター,2016)などを参考に、緩衝材厚さを、100~120mm(要素試 験供試体寸法[12.5~50mm、主に25mm]以上の厚さで、かつ実スケールの1/10程度)と仮設 定してモデル化し、試験に要する期間を解析的に確認することとした。

なお、モックアップ試験装置の基本的な構造としては、試験時の圧力(再冠水試験時の注水圧 やガス移行試験時の注入ガス圧など)に耐えうる機密性の高い鋼製容器を製作したうえで、その 内部に、内外を高透過性の多孔質材料(例えばポーラスメタル)で挟むように緩衝材を配置した ものとすることとした。

緩衝材の外側と内側に配する多孔質材料は、水及びガスの供給・排出経路を確保するためのも のである。

外側に関しては人工バリアの再冠水状態を模擬するために注水システムに接続し、試験容器内 を外周側から水で満たしていく構造とする。

廃棄体領域の模擬も兼ねる内側の多孔質材料に関しては、人工バリア中でのガス発生を模擬す るためのガス注入システムを接続し、緩衝材の内側からガスを注入する構造とする。

また、注水時(再冠水過程)及びガス注入時(ガス移行過程)における緩衝材の挙動を詳細に 評価するために、外側と内側の各面に土圧計を配置し、各過程における土圧の変動値をできる限 り広範囲に捉えることを指向した。

以上を考慮して検討したモックアップ試験装置の概念設計図を図 4.3-2 に示す。

左図では緩衝材厚さを実スケールの 1/10 とし立方形に配置した比較的シンプルな形状を、右 図では同様に緩衝材厚さを実スケールの 1/10 としつつ比較的参考とする坑道断面に近づけるた め曲面を有する形状を設定した。これら2パターンの形状により、解析結果の顕著な形状依存性 の有無を確認することとした。



図 4.3-2 モックアップ試験装置の概念設計図(左:緩衝材立方形、右:緩衝材横楕円柱形)

## (b) 再冠水試験及びガス移行試験の予備解析

予備解析は、再冠水過程とガス移行過程とに分け、解析に用いる二相流パラメータや水・ガス の注入パターンなどから解析ケースを設定のうえ実施することとした。

図 4.3-3 に二次元半断面モデルにおける解析条件(初期条件及び境界条件)を示す。

緩衝材部分の初期条件は、全域で一律、標準大気圧と水飽和度 90%を与えた。

境界条件は、再冠水過程では、①の境界に注水圧(最大 0.3MPa)を、②の境界には標準大気 圧を与えた。ガス移行過程では、①の境界に水圧およびガス圧(「飽和時の毛管圧=水圧-ガス 圧=0|を表現するため共に最大0.3MPa)を、②の境界にガス注入圧を与えた。

解析コードの詳細については、AppendixVに示す。



緩衝材横楕円柱形

0.15

0.1

図 4.3-3 二次元半断面モデルにおける解析条件(初期条件及び境界条件)

### (i) 再冠水過程の予備解析

イ)解析パラメータ

再冠水過程を対象とした予備解析は、第2次TRUレポート(電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構,2005a)で公開されている解析パラメータ(「浸透率」・「間隙率」・「固相圧縮率」、及び二相流パラメータである「相対浸透率曲線」・「毛細管圧力曲線」)を用いた場合と、原環センターでこれまでに取得した二相流パラメータのうち、緩衝材の飽和までに最も時間を要するもの(例えば、原環センター,2018b参照)を用いた場合で実施した(二相流パラメータ以外は第2次TRUレポートと同様とした)。

用いた解析パラメータについては、AppendixVに示した。

ロ)解析ケース

予備解析では、再冠水過程について、不飽和ベントナイトに生じるサクションのみによる自 然吸水時の挙動を把握するための解析ケース (ケース S-1(P)~ケース S-4(P)の4 ケース)及 び実際の試験に近い、注水圧を昇圧させる場合の解析ケース (ケース S-3、ケース S-4 の 2 ケ ース)を設定した。

表 4.3-3 に解析ケース一覧を示す。

解析ケース名称	解析パラメータ	昇圧パターン		
(対応する解析モデル)	(二相流パラメータ)	(単位:MPa,gauge)		
ケース S-1(P) 立ち体光断面	第2次 TRU レポートで採用されたパ			
ケース S-2(P)	→水が比較的浸潤し易いパラメータ			
横楕円柱形半断面		• 不飽和ベントナイトのサクションによる自然吸水		
ケース S-3(P)	RWMC が実施した要素試験により取	により注水		
立方体半断面	得したパラメータ(再冠水過程)			
ケース S-4(P)	⇒水が比較的浸潤し難いパラメータ			
横楕円柱形半断面				
ケース S-3	RWMC が実施した要素試験により取	• 不飽和ベントナイトのサクションによる自然吸水		
立方体半断面	得したパラメータ(再冠水過程)	を初期状態として注水開始		
ケース S-4	⇒水が比較的浸潤し難いパラメータ	・ 以降+0.1MPa/2 日にて昇圧し加圧注水		
横楕円柱形半断面		※0.3MPa以下を目途とするが、最大圧は飽和度の進 展を見て判断する		

表 4.3-3 解析ケース一覧(再冠水過程)

ハ)解析結果

再冠水に最も時間を要するケースとして、自然吸水ケースであるケース S-3(P)及びケース S-4(P)の結果を図 4.3-4 に示す(その他の再冠水過程の予備解析結果は、Appendix Vを参照 のこと)。

なお、解析結果の評価点(A~J)の位置については、AppendixVに示した。

予備解析結果より、再冠水に最も時間を要する自然吸水ケースであっても、概ね約100日以 内に緩衝材部が飽和に至る可能性が示されたことから、再冠水過程の試験に対して、設定した 試験装置の規模は概ね妥当であると判断した。



図 4.3-4 自然吸水時の各評価点の飽和度経時変化(再冠水に最も時間を要する2ケース)

(ii) ガス移行過程の予備解析

イ)解析パラメータ

ガス移行過程を対象とした予備解析においても、再冠水過程と同様に、第2次TRUレポー トで公開されている解析パラメータを用いた場合と、原環センターでこれまでに取得した二相 流パラメータのうち、ガスの透過に最も時間を要するもの(例えば、原環センター,2018b)を 用いた場合で実施した(二相流パラメータ以外は第2次TRUレポートと同様とした)。 用いた解析パラメータについては、AppendixVに示した。

ロ)解析ケース

表 4.3-4 に解析ケース一覧を示す。

解析ケース名称	解析パラメータ	昇圧パターン	
(対応する解析モデル)	(二相流パラメータ)	(単位:MPa ,gauge)	
ケース G-1 立方体半断面	第 2 次 TRU レポートで採用されたパ ラメータ	<ul> <li>初期注入ガス圧は注水飽和試験での最大注水圧と</li> </ul>	
ケース <b>G-2)</b> 横楕円柱形半断面	⇒ガスが比較的移行し易いパラメータ	同値(差圧 0MPa)で設定 ・ 以降+0.1MPa/2 日にてガス注入圧を昇圧	
ケース G-3 立方体半断面	RWMCによる要素試験で取得したパ ラメータ(ガス移行過程)	※最大圧はガス移行挙動(ガス圧の上昇や排水状況) より判断する(最大圧は設備仕様より、3MPa 程	
ケース G-4 横楕円柱形半断面	⇒ガスが比較的移行し難いパラメータ	度)	

表	4.3-4	解析ケ・	ース一覧	(ガス移行過程)
		/JT  /   /	· · 50	

ハ) 解析結果

図 4.3-5 及び図 4.3-6 に、ガス透過に最も時間を要するケースとして、ケース G-3 及びケース G-4 の結果を示す(その他のガス移行過程の予備解析結果は、Appendix Vを参照のこと)。 なお、解析結果の評価点(A~O)の位置については、Appendix Vに示した。

当該各ケースでの予備解析結果より、112日程度でガス透過が確認できる結果を得たことから、 ガス移行過程の試験に対しても、設定した試験装置の規模は概ね妥当であると判断した。



図 4.3-5 各評価点の間隙ガス圧及び飽和度の経時変化 (ケース G-3)





## ② 試験装置の詳細設計と予察解析による試験計画の策定及び試験装置の製作

## (a) 試験装置の仕様・形状選定と詳細設計・製作

試験装置の仕様・形状選定においては、予備解析実施に先立って検討した試験装置の概念設計 を参考に複数の候補を選定したうえで、試験の目的や試験時の高圧環境下におけるシール性、メ ンテナンス性、モニタリングデータの不確実性の低減などを考慮して選定することとした。

具体的には予備解析にて設定した緩衝材立方形及び緩衝材楕円柱形に、緩衝材円柱形を加えた 3パターンの供試体形状を対象として、図 4.3-7に示す項目で比較・選定を行った。

比較の結果、形状がシンプルで、モニタリングデータに不確実性の少ないと思われる緩衝材立 方形を採用することとした。





以上で選定した仕様をもとに試験装置の詳細設計を実施した。 試験装置全体の設計概要を図 4.3-8 に示す。



図 4.3-8 試験装置設計概要

なお装置の設計に際しては、モックアップ試験の対象となる TRU 廃棄物処分施設(処分坑道・ 人工バリア)の緩衝材中において、再冠水過程およびガス移行過程で生じる得る現象を評価する ために把握すべき状態変化を表 4.3.5 のように整理したうえで、それに対応したモックアップ試 験中のモニタリング項目を整理し、モニタリング中に評価すべき試験データが取得可能な試験装 置の構成・構造を検討した。さらに、目的とする試験データ(安全評価項目も視野に入れたもの) が得られる構成・構造であることはもとより、得られたデータと、後述する予察解析結果や試験 開始以降に実施すべき再現解析結果とが比較検証可能な構成・構造となることを念頭におき、表 4.3.6 のように整理した。

詳細設計については Appendix V に示した。



表 4.3-5 把握すべき状態変化の整理

表 4.3-6 試験と解析結果との比較検証に係る整理



※ 膨油の程時変化を計測、変形については と試験後(解体後)の密度測定で補完

## (b) 再冠水試験及びガス移行試験の予察解析

予察解析では、試験中の注水圧や注入ガス圧の昇圧速度などを設定した予備解析の条件と同条件にて力学連成二相流解析を実施することで、実際の試験中に想定される現象など(緩衝材の再 冠水過程における発生膨潤圧(平均有効応力)の経時変化や、ガス移行過程で想定される破過圧 あるいはガス透過の時期)をより詳細に把握することはもとより、定められた試験期間内(再冠 水過程及びガス移行過程ともに、概ね各々が1年以内)に現象の把握が可能となる諸条件を確認 することで、試験の実施計画を策定するうえでの根拠とする。

図 4.3-9 に二次元半断面モデルにおける解析条件(初期条件および境界条件)を示す。

図に示すように、試験系のポーラスメタル部もモデル化したうえで、注水ポートを模擬する要素 W に注水圧載荷の境界条件を、ガス注入ポートを模擬する要素 G にガス圧載荷の境界条件を 設定した。

緩衝材部分の初期条件は、全域で一律、標準大気圧と水相飽和度90%を与えた。

境界条件は、再冠水過程では、①の境界にポーラスメタルから作用する注水圧(最大 0.3MPa) を、②の境界には標準大気圧を与えた。ガス移行過程では、①の境界に水圧およびガス圧(「飽和 時の毛管圧=水圧-ガス圧=0」を表現するため共に最大 0.3MPa)を、②の境界にポーラスメ タルから作用するガス注入圧を与えた。

なお、予察解析には力学連成二相流解析コードである Code\_Bright を用いた。解析コードの詳細については Appendix V に示す。



図 4.3-9 二次元半断面モデルにおける解析条件(初期条件及び境界条件) (左図:モデル全体、右図:緩衝材部分の詳細)

## (i) 再冠水過程の予察解析

イ)解析パラメータ及び解析ケース

再冠水過程の予察解析では、前述した予備解析のケース S-3(表 4.3-3参照)と同様の解析 パラメータを用いた(AppendixV参照)。

口)解析結果

解析結果を図 4.3-10~図 4.3-13 に示す。

図 4.3-10 (右上) 及び図 4.3-11 より、試験体の下端部から注入された水は速やかに緩衝材 外側のポーラスメタルの間隙を満たし(緩衝材に向けて水の供給が始まり)、その後は予備解 析での結果と同様、緩衝材の内側に向けて浸潤フロントが進展し、飽和に至ることが確認でき た。

また、図 4.310(左下)及び図 4.3-12より、間隙率分布(緩衝材部分)の経時変化からは、 浸潤フロントの進展方向(外側より内側方向)に沿った間隙率の低下(言い換えれば乾燥密度 の上昇)分布となっているが、全体としてはほぼ均質な間隙率分布となっていることが分かる。

さらに、図 4.310(右下)及び図 4.3-13より、間隙率の低下分布方向と同様に、緩衝材内の浸潤フロントに沿った均質な応力増加分布(言い換えれば力学的に安定な状態)となっていることが分かる。

以上の結果を考慮して、再冠水過程(注水飽和試験)の試験計画を策定することとした。





図 4.3-11 ケース S-3 の飽和度分布の経時変化(モデル全体)





- (ii) ガス移行過程の予察解析
- イ)解析パラメータ及び解析ケース

ガス移行過程の予察解析では、前述した予備解析のケース G-3(表 4.3-4 参照)と同様の解 析パラメータを用いた(Appendix V参照)。

口)解析結果

解析結果を図 4.3-14~図 4.3-18 に示す。

図 4.3-14(右上)及び図 4.3-16より、試験体内側の下端部から注入されたガスは約 12 日 かけて緩衝材内側のポーラスメタル内の間隙水を排水した後、予備解析での結果と同様、緩衝 材の外側に向けてガス移行フロントが進展し透気に至ることが確認できた。

また、図 4.3-15 (右上) 及び図 4.3-17 より、間隙率分布 (緩衝材部分)の経時変化からは、 ガス移行フロントの進展方向 (緩衝材内側から外側方向)に沿った間隙率の低下 (言い換えれ ば乾燥密度の上昇)分布傾向を示しており、特に飽和度の低下傾向が大きい箇所ほど間隙率の 低下も大きいが、ガス移行フロント近傍の間隙率は飽和している部分とほぼ同じであり、全体 として均質な間隙率分布となっていることが分かる。

さらに、図 4.3-15(右下)及び図 4.3-18より、間隙率の低下分布方向と同様に、ガス移行 フロントの進展方向(緩衝材内側から外側方向)に沿った応力増加(言い換えれば力学的に安 定な状態)分布傾向を示しているが、飽和度の低下傾向が大きい箇所ほど平均有効応力は小さ くなっている。これは、緩衝材へのガスの浸入に伴う間隙ガス圧の上昇(図 4.314右下参照) によるものであるが、ガス移行フロント近傍の平均有効応力分布は飽和している部分とほぼ同 じであり、全体としては均質な応力場(力学的に安定な状態)となっていることが分かる。 以上の結果を考慮して、ガス移行過程(ガス注入試験)の試験計画を策定することとした。



図 4.3-14 ガス移行過程の飽和度・ガス圧分布の経時変化(緩衝材部分)



図 4.3-15 ガス移行過程の間隙率・平均有効応力分布の経時変化(緩衝材部分)



図 4.3-16 ケース G-3 の飽和度分布の経時変化





## (c) 試験実施計画の策定

前述の予察解析結果で示した通り、予備解析結果とほぼ同様の結果が得られた解析条件(注水パタ ーンとガス注入パターン)について試験の実施計画を策定した。

具体的には、表 4.3-7 のように整理した方針に沿って検討を進めることとし、ここでは計画の概略(再 冠水過程の試験手順とガス移行過程の試験手順)ついて記述する。



## 表 4.3-7 試験の実施計画概要

ただし、同計画は基本計画の位置づけとし、実際の試験挙動の状況に応じて、同計画はフレキシブル に変更(緩衝材の重要な安全機能である自己修復性確認としての、ガス破過後の再ガス注入試験を実施する場合も含めて)していくものとする。

## (i) 再冠水過程の試験手順(基本手順)

再冠水試験は以下の手順に準拠して実施するものとする。

- 試験体内側を大気圧解放したうえでの、自然吸水(不飽和の緩衝材が持つサクションによる吸水) による2日間の注水
- ② 緩衝材の想定膨潤圧(0.4MPa)以下の0.1MPa/2日の昇圧速度による4日間の加圧注水(※最大 0.3MPa までの昇圧を基本とする)
- ③ 以降、膨潤圧の経時変化をモニタリングしつつ、飽和完了の目安となる想定膨潤圧(0.4MPa)に 到達するまで定圧での注水を継続(※その他、飽和度 100%に相当する累積注水量値に到達し たか否かも飽和完了の判断基準とする)し、飽和完了を確認して試験を終了
   ※ただし、ガス移行過程に着手するまでの間、供試体の飽和度を一定に保つ対策(試験体内側 を閉塞状態にしたうえで外側から注水圧を継続載荷しておく等)を講じるものとする

## (ii) ガス移行過程の試験手順(基本手順)

ガス移行試験は以下の手順に準拠して実施するものとする。

- ① ガス注入差圧(注入圧-背圧 0.3MPa) =0.1MPa による2日間のガス注入
- ② 以降、破過(透気)が発生するまでの 0.1MPa/2 日の昇圧速度によるガス注入(※最大差 圧 2.7MPa までの昇圧を基本とする)
- ③ 破過が発生する前兆現象(累積注水量の急増ポイント=変極点)を捉えてガス注入差圧の モニタリングを継続
- ④ 破過発生時の想定現象(ガス注入差圧の急減とガスの排出開始、および排水の停止)を捉 えつつ、破過が生じた場合はその発生時刻より+α日間にわたって累積ガス排出量のモニ タリングを継続し、ガス注入を止めて試験を終了
   ※ただし、自己修復性確認試験(再ガス注入による再破過確認試験)を行う場合は、いっ たん再冠水過程の手順③に戻り、ガス移行過程の手順①から再開するものとする
- (5) まとめ

### 1) 小規模モックアップを用いたガス移行試験などに関する既往の研究事例の調査

- これまでに国内外で実施されてきたガス移行挙動評価に関する既往研究事例を調査し、本検 討で必要となる試験の実施計画の策定及び試験装置の設計を実施するにあたり必要な情報 (例えば試験の規模、試験期間、試験装置の設計・製作や試験の実施にあたっての留意事項 など)を整理した(4.3.2(4)1)および Appendix V参照)。
- 既往研究事例の調査結果より、現実的な試験期間(再冠水フェーズ、ガス移行フェーズともにおおむね1年以内)での試験の実施可能性についての予備解析による検証の条件として、対象とする緩衝材(ベントナイト混合土)のモックアップ供試体寸法を、実施設の1/10程度とすることとした(4.3.2(4)1)参照)。

# 2) 試験の実施計画の策定及びモックアップ試験装置の設計・製作

- ・ 試験装置の概念・基本設計と試験系のモデル化を行った(図 4.3-2 及び図 4.3-3 参照)。
- 既往の研究事例調査結果(例えば、原環センター,2016)を参考としつつ、公開文献(電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構,2005a; NUMO,2018)に準拠した処分坑道概念(人工バリアに緩衝材の設置が必要な廃棄物グループ2の処分概念)の三次元形状を模擬対象として、小規模モックアップ試験装置の概念設計を行い、予備解析により試験の規模(小規模モックアップの寸法など)の妥当性を確認した(4.3.2(4)2)①(b)参照)。
- ・ 緩衝材形状を実スケールの 1/10 程度の規模としたうえで立方形と曲面を有する形状の2種類(図 4.3・2参照)を設定して予備解析を実施した結果、再冠水過程、ガス移行過程ともに顕著な形状依存性は見られなかった。また、試験期間についても、当該規模で現実的な試験期間内(概ね 100 日程度以内)に実施できる見通しを得た(図 4.3・4 参照)。
- 予備解析結果をもとに装置の仕様を設定し、詳細設計・製作を行った。供試体仕様については、試験目的や、モニタリングデータに対する不確実性の排除の観点から、『緩衝材形状を立方体とする』こととした(図 4.3-7 参照)。
- 予察解析により、試験中の現象(緩衝材の再冠水過程における発生膨潤圧の経時変化や、ガス移行過程で想定されるガス透過挙動)を把握するとともに、定められた試験期間内(再冠水過程及びガス移行過程ともに、概ね各々が1年以内)に現象が把握可能となる諸条件(注水圧や注入ガス圧の昇圧速度など)を検討し、その妥当性を確認のうえで諸条件を決定した(4.3.2(4) 2) ②(b)参照)。
- ・ 予察解析結果をもとに試験の実施計画を策定した(4.3.2(4)2)②(c)参照)。

### 4.3.3 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

(1) はじめに

「廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討」では、廃棄体由来の発生ガス について、より確からしいガス移行場の環境を設定した上で、核種移行や力学的挙動に対する施 設の健全性を評価可能なモデル・解析手法を開発する事を目標としている。その中で、本業務に おいては、処分坑道の力学連成ガス移行評価モデル、更には、核種移行を考慮したガス移行影響 評価モデルに反映するべく、水理・力学・化学(HMC)連成解析による人工バリアの長期変遷の 解析結果に基づいて、処分場の閉鎖後長期を想定したガス移行場の状態設定を実施することを目 的とした。本業務の全体スケジュール案を図 4.3-19 に示す。

上記目的を鑑み、平成30年度は以下を実施した。

- ・ 閉鎖後長期の処分場におけるガス移行場の状態設定に関する、既往の検討結果に基づく情報整理((2)に記載)
- ・ 緩衝材の化学変質挙動の試験による確認とモデル化((3)に記載、図 4.3-19の(1)関連)
- ・ 緩衝材の力学挙動(飽和後のせん断挙動)の試験による確認とモデル化((4)に記載、図
   4.3-19の(2)関連)
- ガス移行場の状態設定のための HMC 連成解析の高度化の検討((5)に記載、図 4.3-19 の (3)関連)



図 4.3-19 本業務の全体スケジュール案

### (2) 閉鎖後長期の人工バリアの状態変遷に関する情報の整理

### 1) はじめに

人工バリア材料であるベントナイトの長期挙動には、地下水および地下水に溶解したセメント 成分の影響による化学変質と、化学変質に伴う応力の再分配等の力学挙動、および、坑内水理が 相互に影響を及ぼし合っている(図 4.3-20)。このような相互影響を勘案すると、緩衝材の乾燥 密度は変化することが考えられることから、ガス移行場の状態設定に HMC 連成解析による人工 バリア長期挙動評価(主にベントナイトを対象)の結果を適用する事により、従来よりも精緻に 廃棄体由来の発生ガスの移行を検討する事が可能となる可能性がある。 そこで、より確からしいガス移行場の環境を設定した上で核種移行や力学的挙動に対する施設 の健全性を評価可能なモデル・解析手法を開発する際の参考とすると共に、今後のガス移行場の 状態設定における留意点を見出すために、平成 29 年度までの TRU 廃棄物処理・処分技術高度化 開発「人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定」にて実施した HMC 解 析の成果(原環センター, 2018a; 2018b)に基づき、処分場の閉鎖後長期を想定したガス移行場 の状態に関する情報を整理してまとめた。



図 4.3-20 化学変質挙動、力学挙動、および、坑内水理の相互影響の概念図

# 2) 平成 29 年度の HMC 連成解析の概略

平成 29 年度に実施した HMC 解析(原環センター, 2018a)の概略を示す(図 4.3·21)。この 解析においては、解析の主対象を緩衝材のベントナイトとし、長期挙動解析の基点としては処分 場閉鎖時を想定している。処分場閉鎖時点では、実現象として再冠水が終了していない可能性が あるが、長期解析においては保守的に飽和状態を設定した。また、坑道の埋め戻しから処分場閉 鎖までの化学変質については、短期間なので長期挙動に与える影響は小さいものと見なした。

長期挙動解析においては、化学解析の結果を適当な経過年数ごとに力学解析のパラメータとし て反映した(本報告書では、以下、弱連成という)。



図 4.3-21 平成 29 年度に実施した HMC 解析による長期解析の概略

表 4.3-8 に、平成 29 年度に実施した解析ケースを示す。なお、解析の初期条件等は Appendix Vに示す。

ケース	モンモリロナイ ト溶解速度式	二次鉱物生成 の待ち時間	セメント拡散 係数変化	ベントナイト 透水係数変化	混合セメ ント	備考
0	従来(TRU2)	考慮しない	従来(TRU2)	従来(TRU2)	OPC	従来の条件
1	反応表面積につ いて更新した式 (密度の関数)	考慮する (ヒューランダ イト、フィリッ プサイト)	セメント溶脱に 伴う拡散係数変 化	Kozeny <sup>-</sup> Carman 則に適 用した透水係数	OPC	前フェーズの検 討を考慮し、各 モデルを更新
2	反応表面積につ いて更新した式 (密度の関数)	考慮する (ヒューランダ イト、フィリッ プサイト)	セメント溶脱に 伴う拡散係数変 化	Kozeny- Carman 則に適 用した透水係数	FAC	セメント系材料 について、FAC とする。
		ſ	[	[		
1 M	反応表面積につ いて更新した式 (密度の関数)	考慮する (ヒューランダ イト、フィリッ プサイト)	セメント溶脱に 伴う拡散係数変 化	Kozeny- Carman 則に適 用した透水係数	OPC	再冠水過程の力 学解析を考慮し た初期密度分布 を考慮する。 (化学解析条件は ケース1と同等)

表 4.3-8 化学解析の計算ケース (原環センター, 2018a)

表 4.3-9 力学解析の計算ケース(原環センター, 2018a)

	初期乾燥密度分布	化学変質条件
長期解析①-1		モンモリロナイト溶解
長期解析①-2	均一	クリノプチロライト変質
長期解析①-3		化学解析まま
長期解析②-1	<b>五</b> 均一	モンモリロナイト溶解
長期解析②-2	・東京水解析の結果を反映	クリノプチロライト変質
長期解析②-3	. 丹旭小牌机の福米を及映	化学解析まま

# 3) 再冠水後の緩衝材の乾燥密度分布

人工バリアの緩衝材について、均質と仮定したケース1と、力学解析的に計算した再冠水後の

密度不均質を適用したケース 1M の、長期解析の初期状態を図 4.3-22 に示す。本検討において は、後者の方が上部緩衝材と下部緩衝材との密度が均一化する傾向であった。また、いずれのケ ースにおいても、ガスの移行経路となり得るような明確な弱部は認められなかった。なお、全体 的にやや乾燥密度が増加しているのは、仮想弾性体を岩盤との境界部に設定したという計算上の 手法が影響している可能性がある。



図 4.3-22 力学解析における、初期及び再冠水後の乾燥密度分布

# 4) 人工バリアの状態変遷

# ① 化学解析の結果

結果の詳細および年代ごとの化学変質の状況の概略は、AppendixVに記す。また AppendixV には、セメント系材料と接した地下水の影響によるベントナイト系緩衝材の変質のタイミングに ついて整理した。

はじめに、ベントナイト系緩衝材の化学的変質が早い場所についての概略を述べる。セメント 系材料と接する部分では化学的変質が早く、初期鉱物(モンモリロナイト、石英)が溶解傾向で あるときには空隙率が増大した。なお、計算ケース1と計算ケース1Mでは、約1万年以降に二 次鉱物の生成が顕著となり空隙率が減少傾向となった。このような、セメントと接する部分の空 隙率が減少傾向のとき、隣接するベントナイト部分の空隙率が比較的大きくなっていた。初期鉱 物の溶解の後、二次鉱物が遅れて生成する、というモデルになっているためと考えられる。また、 初期鉱物の溶解についてはセメント系材料と接する部分が局所的に早いが、モンモリロナイトの Ca 型化については 1 万年以降ベントナイト内部まで進んでいた。いずれの計算ケースにおいて も、変質は局所的であり、ベントナイト系緩衝材全体としては健全部が多く存在していた。

解析結果のうち、空隙径分布のコンター図の例を図 4.3・23 に示す。この結果を、ガス移行経路 の観点から考察する。ベントナイト系緩衝材の空隙率について、ケース1 および 1M ではセメン ト系材料との接触部分において増加が認められた。これらの結果からはセメント系材料とベント ナイト系緩衝材の接触部(以下、セメント - ベントナイト接触部とする)近傍がガスの移行経路 となり得ることが示唆された。しかし、この解析ではモンモリロナイトの溶解速度を見直したた め溶解がほとんど起きておらず、空隙の増加は石英の溶解に起因していた。この結果について、 実現象として妥当かの検証は必要である。

なお、ケース2ではOPCよりも化学変質が起こりにくい混合セメントを用いている事からベ ントナイト系緩衝材の変質が進みにくいが、ケース0ではモンモリロナイトの溶解速度を従来通 りとしているため、モンモリロナイト溶解後に二次鉱物が生成し、セメント - ベントナイト接触 部近傍の空隙率は減少傾向を示す結果となった。



図 4.3-23 空隙率分布 (ケース1M)

解析結果のうちベントナイト系緩衝材の化学変質の経時変化の例を図 4.3-24 に示す。この結 果を、ガス移行後の自己修復の観点から考察する。ケース0では、セメント - ベントナイト接触 部においてモンモリロナイトの溶解が認められた。また、いずれの水準においても、閉鎖後千年 から1万年経過後くらいから、セメント - ベントナイト接触部のみならず緩衝材の中心部におい ても Ca 型化が進んでいた。これらの化学的変質は、ガス移行後の緩衝材の自己修復機能に影響 することが考えられる。



上:セメントとの接触部、下:ベントナイト系緩衝材中心部 図 4.3-24 水平断面における下流側ベントナイト系緩衝材の経時変化結果(計算ケース1M)

なお、以上の結果については、ガス発生の時期や量に関する検討結果(4.3.4)を鑑み、ガス移 行挙動の評価および状態設定手法の検討における留意点として、反映する必要がある。

# ② 化学解析結果をパラメータとして用いた力学解析(HMC 弱連成解析)の結果

ベントナイト系緩衝材の体積ひずみ分布変化および有効応力分布変化の結果は、Appendix Vに 記す。セメント系材料近傍のベントナイト系緩衝材において収縮ひずみが生じ、その領域の外側 において膨張ひずみが生じた。化学変質を考慮した影響であると考えられる。

ここでは、ベントナイト系緩衝材の乾燥密度分布変化の結果の例を図 4.3-25 に示し、ガス移 行経路の観点から考察する。処分場閉鎖後 8.5 万年後の結果のみであるが、化学解析結果のパラ メータを用いた力学解析の結果からは、応力の再分配により、セメント - ベントナイト接触部よ りやや岩盤側の領域に乾燥密度が低い領域が認められた。この乾燥密度が低い領域がガスの移行 経路となる可能性が考えられ、これを状態設定に反映してガス移行評価をして確認する必要があ る。



図 4.3-25 ケース②-3 におけるベントナイト系緩衝材の乾燥密度分布変化

## 5) 閉鎖後長期の人工バリアの状態変遷に関する情報の整理のまとめ

本業務では、平成 29 年度までの TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期挙 動評価・人工バリア評価の初期条件の設定」の成果(原環センター, 2018a; 2018b)を基に、処 分場の閉鎖後長期を想定したガス移行場の状態に関する情報を整理してまとめた。以下に概要を 記す。

- 平成 29 年度に実施した再冠水時を再現した力学計算によれば、再冠水後の乾燥密度分布 において、ガスの移行経路となり得る箇所は認められなかった。
- 平成 29 年度に実施したベントナイト系緩衝材の化学変質の長期解析からは、セメント-ベントナイト接触部の空隙の増加領域がガス移行経路になり得ると考えられた。また、セ メント - ベントナイト接触部におけるモンモリロナイトの溶解、および、長期経過後に緩 衝材の中心部付近でも起きているモンモリロナイトの Ca 型化は、緩衝材の自己修復機能 に影響すると考えられた。
- 平成 29 年度に実施した化学解析結果のパラメータを用いた力学解析の結果からは、応力の再分配により、セメント ベントナイト接触部よりやや岩盤側の領域に乾燥密度が低い領域が認められ、ガスの移行経路となる可能性が考えられた。

以上の知見を処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの開発の参考とすると共に、HMC 連成 解析によるガス移行場の状態設定の留意点として検討を進めていく必要がある。

### (3) 状態設定に係る緩衝材の化学変質試験

1) はじめに

本業務は、より確からしいガス移行場の状態設定を HMC 連成解析により行うにあたり、その 化学解析における現象モデルの構築および高度化、更には、HMC 連成解析の化学解析への反映 手法を検討する事を目的とする。

平成29年度までのTRU廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期挙動評価・人 エバリア評価の初期条件の設定」では、モンモリロナイトの実効反応表面積を考慮した反応速度 式の検討を行うと共に、セメント系材料の溶脱段階(Atkinson and Guppy, 1988)のRegion I 段階におけるベントナイトの化学変質に伴う二次鉱物の生成現象を試験により確認して現象のモ デル化を行い、化学解析へ反映した。また、水理挙動に関して、化学変質を考慮した Kozeny-Carman 則による透水係数モデルを構築した(原環センター, 2018a; 2018b)。

これを踏まえて平成 30 年度からは、セメント系材料の溶脱段階の Region II 段階における二次 鉱物の生成現象の確認及びモデル化(2)に記載)、二次鉱物の生成等の化学変質に伴う空隙構造 の変化と透水係数の関係の検討(3)に記載)、および、現象モデルの化学解析への反映手法の検 討(4)に記載)を実施した。

### 2) 長期変遷を考慮した二次鉱物生成に関する挙動把握とモデル化

### ① 二次鉱物の生成挙動把握のための試験

平成 29 年度までの TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期挙動評価・人 エバリア評価の初期条件の設定」における、ベントナイト系緩衝材の化学変質挙動の確認試験お よびモデル化は、セメント系材料からの影響として Na-K-OH 系の地下水(Region I)の段階を 対象として行った(原環センター, 2018a; 2018b)。この Na-K-OH 系で変質したベントナイト は、Ca-OH 系の Region II の段階の地下水に接触する。そこでは、鉱物の化学変質がどう継続す るか、また間隙構造がどう変わるか等について、これまで試験データが少なく、解析によってベ ントナイトの変質状況を予測している。

また高 pH (=13)の Na-K 系とは異なり、Ca-OH 系は Ca(OH)2の平衡によるやや低い pH (= 12)になることで、モンモリロナイトの溶解速度は減速するはずである。また、すでにベントナ イトに生成した Na-K 系のゼオライトのフィリップサイトやクリノプチロライトなどは、Ca-OH 系地下水との相互作用により、ローモンタイト (LAU)などの Ca 系ゼオライトへと変質する可 能性があることが化学平衡計算による解析では予測されているが、試験データは少ない。ローモ ンタイトは長期的に安定なゼオライトであり、これが実際にベントナイトの Ca-OH 系地下水に よる変質で生成するのか、生成する場合どういう変質過程をたどるのか、また、これは過飽和度 と界面自由エネルギーに支配される古典的核形成理論で説明できる現象であるのかを確認し、モ デル化することを本業務での調査対象とした。

Region IIの段階における緩衝材中での二次鉱物の生成現象を確認してモデル化するにあたり、 リアルタイムで二次鉱物の生成開始や生成過程の微細な変化を観察するための干渉計を用いたそ の場観察試験、圧密系での二次鉱物生成を体積の微細な変化から把握するためのシリンジ試験、 二次鉱物生成の基本的な反応を把握するための分散系でのバッチ試験を実施した。試験に供した 模擬地下水の組成を表 4.3·10 に示す。予備検討結果(詳細は Appendix V に示す)に基づき、平 成 30 年度の一連の試験には、CaCl<sub>2</sub>で液中 Ca 濃度を調整した溶液(以下、R-II B とする)を供 することとした。また、試験においては、液中の Ca 濃度を常に飽和とするため、試料中に Ca(OH)<sub>2</sub> 粉末を混合した。その他試験に供した試料、試験手法及び条件、分析項目等の詳細は Appendix V に示す。

Composition	R-II_Modified_JAEA 🔆	R-II_A	R-II_A′	R-II_B
Na mM	3.6	3.6	0.0	3.6
Ca mM	13.8	7.6	8.7	23.8 to 15.7
Cl mM	0.0	0.0	0.0	20.0
рН	12.4	11.0	11.0	12.4 (25), 11.2 to 10.9 (70)
CH S.I. (25)	0.0			0.12
CH S.I. (70)		0.0	0.0	0.74 to 0.0

表 4.3-10 試験に供した Region II 容積組成

**※R-II\_Modified\_JAEA**は、既往の検討(三原, 2006)に示された Region II 溶液組成を、他の陽 イオンを無視し Na-Ca-OH 系溶液として表したものである。

結果の詳細は Appendix V に示すこととし、本報告書では結果の一部を示す。

図 4.3-26 に示す様に、Region I 溶液環境と Region II 溶液環境とでは Na モンモリロナイト (クニピア、以下 KP)の溶解速度およびベントナイト(クニゲル V1、以下 KV1) 試料の体積増 加速度に差異が生じた。





シリンジ試験試料の鉱物組成分析の結果の一例を、図 4.3-27~図 4.3-29 に示す。この結果から、モンモリロナイト中に Ca(OH)<sub>2</sub>が生成している事が示唆された。また、二次鉱物としてローモンタイトが生成している事が確認された。





∠AF法 簡易	定重分析(酸	化物)						
フィッティ	ング係数 :	0.5269						
全酸素数 :	22.0							
元素	(keV)	質量%	σ	モル%	化合物	質量%	カチオン数	К
0		49.30				ND		
Na K	1.041	0.06	0.43	0.08	Na20	0.08	0.02	0.1021
Mg K	1.253	2.02	0.47	5.46	MgO	3.34	0.59	3.3831
AĬK	1.486	10.71	0.77	13.06	AĬ 203	20, 24	2.83	20.1935
SiK	1.739	31.35	1.37	73.44	Si02	67.07	7.97	61.0240
КК		ND		ND		ND		
Ca K	3, 690	3.89	0.44	6.38	Ca0	5.44	0.69	9.6569
Fe K	6, 398	2.68	0.61	1.58	Fe203	3.83	0.34	5.6403
合計		100.00		100.00		100.00	12.45	
· ·								

図 4.3-27 シリンジ試験 KV1+Ca(OH)<sub>2</sub> 試料の FESEM-EDS 分析結果の例(Ca モンモリロナイト)



図 4.3-28 シリンジ試験 KV1+Ca(OH)2 試料の FESEM-EDS 分析結果の例 (Ca(OH)2 を含むモンモリロナイト)



図 4.3-29 シリンジ試験 KV1+Ca(OH)2 試料の FESEM-EDS 分析結果の例(ローモンタイト)

バッチ試験において KP を Ca(OH)<sub>2</sub>溶液(Ca 2.85mM)に浸漬させた試料について、出発試料の KP と共に通常の XRD 測定を行った(図 4.3·30)。浸漬後は Na モンモリロナイト(KP)よりも (001)の回折線が低角にシフトしており、Ca モンモリロナイトへと変化したことを表しているが、 18° 近傍に Ca(OH)<sub>2</sub> (ポルトランダイト)(001)の回折線に近いブロードピークが新たに出現し ていた。モンモリロナイトは層間の Na が Ca ヘイオン交換しただけではなく、層間に Ca(OH)<sub>2</sub> が生成し、一種のインターカレーションを起こしている可能性が考えられる。



平成 30 年度に実施した干渉計によるその場測定試験、シリンジ試験、バッチ反応試験の結果 を、表 4.3-11 に総合的にまとめる。

緩衝材 反応系	溶液	圧力 乾燥密度 ゼオライト 添加	モンモリロ ナイト溶解 速度 (mol/m²/s)	二次鉱物	モンモリロナ イトの産状
モンモリロナイト (KP) 干渉計セル	R-IIB 70℃	0.4 MPa 1.1 なし	6E-14 から 1E-12	トバモライト シリカ ローモンタイト (バイデライト)	底面上に微粒 子状 CH や CSH の沈澱
モンモリロナイト (KP) シリンジセル		0.4 MPa 1.1	<ul><li>未測定</li><li>(AFM 粒</li><li>子解析より</li><li>測定可能)</li></ul>	トバモライト ローモンタイト CSH CH	加圧軸に垂直 な層状の堆積 微細な非晶質 沈殿物を伴う
モンモリロナイト (KP) バッチセル		0.1 MPa 0.01 以下 なし	<ul><li>未測定</li><li>(AFM 粒</li><li>子解析より</li><li>測定可能)</li></ul>	トバモライト ローモンタイト シリカ	底面上に微粒 子状 CH や CSHの沈澱
ベントナイト(KV1) 干渉計セル	R-IIB 70℃	0.4 MPa 1.1 なし	8E-14 から 2E-12	トバモライト ローモンタイト シリカ	底面上に微粒 子状 CH や CSH の沈澱 端部が変質
ベントナイト(KV1) シリンジセル		0.4 MPa 1.1	<ul> <li>未測定</li> <li>(AFM 粒</li> <li>子解析より</li> <li>測定可能)</li> </ul>	トバモライト ローモンタイト フィリップサイト シリカ Caゼオライト カルサイト	アスペクト比 の大きな粒子 積層粒子の形 成 底面上の CSH 微粒子沈澱
ベントナイト(KV1) バッチセル		0.2 MPa 0.01 以下 なし	<ul><li>未測定</li><li>(AFM 粒</li><li>子解析より</li><li>測定可能)</li></ul>	トバモライト フィリップサイト ローモンタイト サニディン (アナルサイム(予 備検討にて確認)) シリカ	アスペクト比 の大きな粒子 積層粒子の形 成 底面上の CSH 微粒子沈澱

表 4.3-11 緩衝材の変質反応(まとめ)

試験結果から、Region II 溶液系においても、Region I 溶液系地下水による変質を経たモンモリロ ナイトからは二次鉱物としてローモンタイト(Ca(Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>)O<sub>12</sub>)およびトバモライト (Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>)が全試料で、シリカが多くの試料で確認された。また、モンモリロナイトは Ca型化だけでなく、図 4.3-30 に示したように層間や空隙にポルトランダイトを沈澱させるほど に Ca を固定してしまう可能性が示唆された。図 4.3-31 に試験に基づいた仮説としての、ベント ナイトと Region II 溶液の反応による変質モデルを示す。



図 4.3-31 ベントナイトと Region II 溶液の反応による変質モデル(試験に基づく仮説)

図 4.3-31 には試験で確認されなかった Mg(OH)2 を記載しているが、Mg はモンモリロナイト に含有されている成分であるため、仮想的な反応生成物の相として示した。試験では図 4.3-26 に 示したように反応の初期段階から体積増加が認められると共に、表 4.3-11 に示したように多く の種類の二次鉱物が観察されている。このことから、反応の初期段階においては図 4.3-31 に示 したように、複数の局所的な反応が同時に進んでいる可能性が示唆された。

Region Ⅱ段階における二次鉱物生成のメカニズムを含む詳細な挙動について、引き続き試験に よる確認が必要である。

# ② 二次鉱物生成挙動のモデル化

セメント系材料の溶脱段階の Region I 段階における緩衝材中での二次鉱物の生成挙動を、古 典的核形成理論を用いてモデル化したのにならい(図 4.3-32、原環センター, 2018a; 2018b)、 Region II 段階における二次鉱物の生成挙動も同様の手法でモデル化が可能かを検討した。

そこで、試験で得られる過飽和度Sと核形成待ち時間Iの関係をReionII溶液での実験結果に 基づいてモデル化し、RegionIで得られたプロットとの比較が可能かどうかの検討を行った。シ リンジ試験で観測できた体積変化は、目的相であるゼオライトの核形成待ち時間を表しておらず、 Ca型化するモンモリロナイト層間や空隙に生成した他の準安定相を反映している可能性があり、 この試験体系における観測では様々な過程の体積変化を検出していたと考えられる。従って、今 回の試験ではゼオライトの核形成待ち時間を正確に推定することはできなかった。



図 4.3-32 過飽和度 Sと核形成待ち時間 Iの関係(Region I 段階)(原環センター, 2018b)

今回の試験では、ベントナイトの Region II 段階での変質は Region I とは異なる反応様式をた どることが強く示唆された。これまでの古典的核形成理論に基づく評価で検討したモンモリロナ イトのゼオライト化は、Region I では準安定相の出現がほとんどなかったため緩慢であったが、 Region II では準安定的に起こる初期変質で瞬時に起こり、これらの初期出現相がさらに進化して いくと考えられる。これらを理解するには、より精緻な試験系と精密な測定が必要になると考え られる。今後は、Ca イオン交換速度、アナルサイムなどの Na 変質相の出現速度、C-S-H の生 成、Ca ゼオライト生成などの反応ステップにわけて、変質の総合理解につながる試験が有効と考 えられる。

# 3) 化学変質に伴う空隙構造の変化と透水係数の関係の実験的、計算科学的検討

## ① 変質ベントナイトの透水試験

平成 29 年度までの検討では、モンモリロナイトの溶解速度に関連して、円板状粒子と仮定し たモンモリロナイトの積層構造を数値計算から算出し、現実的な圧密系での実効反応表面積のモ デル化を検討してきた(原環センター,2018a;2018b)。また、水理挙動に係る透水係数について、 化学的な変質を考慮した Kozeny-Carman 則によるモデル化を行ってきており、形状係数を屈曲 度の関数とすることで空隙構造の変化を表現した(原環センター,2018a;2018b)。しかし、ベン トナイト中の随伴鉱物や二次鉱物の生成によりモンモリロナイトの積層構造は変化し、実効反応 表面積や空隙構造が変化することが考えられ、化学変質解析にこれらの挙動を反映する必要があ る。

本検討は、ベントナイトの二次鉱物生成に伴うモンモリロナイトの実効反応表面積変化や空隙 構造変化のモデル化にあたり、これまでの積層構造のモデルを基に二次鉱物の生成等を考慮した 積層構造を算出する手法の構築や、現象の確認および検証に使用するデータの取得を目的として 実施した。具体的には、ベントナイトをカラム内で変質させ、透水係数の時間的変化に関するデ ータを取得した。平成 30 年度は、RegionI 溶液での変質前後の透水係数を測定した。 試験条件上は思え、ま 4 2-19 にまとめてデオ

試験条件と結果を、表 4.3-12 にまとめて示す。

カ ラム No.	緩衝材 反応系	溶液	乾燥密度 ゼオライ ト添加	変質前後の 透水係数 (m/s) 25℃	二次鉱物	カラム内の 状態
A B	ベントナイト(KV1) 透水カラム	R-I 70℃	1.62 PHI	8E-13 から 8E-11 へと増大	MontのK型 化 ALBの溶解と 新たな ANA,SAD, PHI成長 CSH 相の生成	低密度領域の 存在 流路に平行な 亀裂が多い PHI 種結晶添 加により亀裂 生成が促進?
C D	ベントナイト(KV1) 透水カラム (SUS)		1.58 なし	7.9E-12 から 7.9E-12 へと不変	MontのK型 化と雲母化 ALBの顕著な 溶解 顕著なK-PHI 成長	比較的密度は 均質を維持 亀裂は少ない
Е	ベントナイト(KV1) 透水カラム (PEEK)	R-IIB 70℃	1.59 なし	6E-16 (試験開 始時)	(変質反応中)	流路上流側が 低密度化
F	ベントナイト(KV1) 透水カラム (PEEK)		1.56 PHI	2E-15 (試験開 始時)	(変質反応中)	流路上流側が 低密度化
G	ベントナイト(KV1) 透水カラム (PEEK)	H₂O 70℃	1.59 なし	1E-12 (試験開 始時)	(変質反応中)	流路上流側が やや低密度化
Н	ベントナイト(KV1) 透水カラム (PEEK)		1.56 PHI	1E-12 (試験開 始時)	(変質反応中)	流路上流側が やや低密度化

表 4.3-12 透水カラムの緩衝材変質反応(まとめ)

R-I: Region I 段階を模擬した溶液

その結果、ベントナイト (KV1) に種結晶のフィリップサイト (PHI) を添加した試料では (表 4.3-12 のカラム A~D)、変質前後に透水係数の差異が認められた。一方、ベントナイト単味の試 料では、反応後の透水係数は低い状態を維持しており、結果的には種結晶が無くても Region I 溶 液との反応で安定に生成する PHI が寄与して透水係数は変化しないことが示唆された (図 4.3-33)。



種結晶入りの試料で透水係数が増加したのは、X線CT測定の結果によれば、亀裂が生成していた事が原因と考えられる。今後、ベントナイト中の亀裂生成の原因、亀裂生成を常時考慮しなければならないか等、不明点に対する調査の進め方を検討する必要がある。生成した鉱物の分析結果は、AppendixVに記す。



黄色丸部分は低密度部 図 4.3-34 ベントナイトのナノ XCT 画像

また、今年度はRegion II 溶液および純水における透水を開始した(表 4.3-12のカラム E~H)、 詳細は Appendix V参照)。変質前の Region II 溶液のカラムでは、カラム内に密度不均質が生じ たものは極めて小さな透水係数を示した。純水の透水カラム(固相に Ca(OH)₂が添加され、間隙 水は Region II に近づくと想定) でも密度不均質が認められるが、Region II 溶液よりは小さなも のであり、得られた透水係数も Region I 溶液の場合とあまり違いはなかった。

# ② ベントナイト系材料の粒子構造の検討

試験から得られるベントナイトの変質過程の透水係数の変化、また変質状態にあるベントナイトの微細観察から得られる粒子構造が、モンテカルロシミュレーションによる計算で再現できるかについて、数値計算を行った。ここでは、ベントナイト中の随伴鉱物または二次鉱物生成を模

擬するために、モンモリロナイト相当の円板粒子に加えて他の形状の粒子(たとえば球状粒子) を共存させた状態において、多粒子凝集構造の平衡状態の計算を行い、さらに粒子凝集に伴う空 隙構造についても検討を行った(詳細は Appendix V 参照)。

高密度条件では、球状粒子の周囲に空隙構造が発達する様子が確認された(図 4.3-35)。また、 円板状粒子をモンモリロナイトと想定して実効比端面積(実効反応表面積)を算出し、円板のみ の場合と比較した結果、球の添加によって円板の実効比端面積はほとんど変化しないことがわか った。したがって、本解析条件の範囲内では、モンモリロナイトの実効比端面積は共存する他の 粒子の影響をほとんど受けず、モンモリロナイト粒子の密度条件のみによって決定されると考え られる。この事から、モンモリロナイトの溶解速度を、実効比端面積を用いて定式化する際には、 平成 29 年度までに構築したモデル(原環センター, 2018a: 2018b)を適用すれば良いと判断さ れる。一方、少量の他の粒子の存在によって空隙構造は大きく変化するため、透水性や物質移動 には大きな影響を及ぼし得ると推察される。Kozeny-Carman 則による透水係数モデルに関して は、本結果に基づいて高度化できる可能性がある。

なお数値計算結果については、今後、透水カラムにおける緩衝材の変質反応試験の結果に基づ いた検証が必要である。



図 4.3-35 Monte Carlo 解析結果の例 (円板の無次元数密度 N $\sigma^3$ /V = 50)

# 4) 化学解析への現象モデルの反映手法の検討

ベントナイトの Region II 段階の変質過程においては、Region I 段階のような二次鉱物生成過 程と同様ではない可能性が示唆された。試験からは、図 4.3-31 に模式的に示したように複数の 反応が同時進行的に進んでいると考えられると共に、Region II においても含まれる Na 成分や、 モンモリロナイト近傍(ないしはモンモリロナイト内部)に生成するポルトランダイトの存在、 ローモンタイトの生成が確認された。そこでここでは、解析上 Region II 段階でポルトランダイト が生成するのか、Ca 系の鉱物が生成するのか、といった傾向について検討した。

はじめに、Region II 段階で最初に起きると推定している反応に相当する、4.3.3(3) 2)のバッチ

試験にてモンモリロナイトを Ca(OH)<sub>2</sub>溶液に浸漬した水準(Batch 5)の再現解析を実施した。 解析条件等は Appendix V に記す。計算には PHREEQC(Parkhurst, and Appelo, 1999)を用い た。なお、モンモリロナイトの反応については、反応速度では無く瞬時平衡を仮定した。計算の 結果、平衡を考慮すると Ca(OH)<sub>2</sub> は生成せずに他の固相(C-S-H等)が生成するとの結果となっ た。そのため、試験で確認されたように Ca(OH)<sub>2</sub>が計算においても生成するには、局所的な液相 組成を想定するか、固相の生成モデルとして瞬時平衡以外のモデルを考慮する必要があると考え られる。

また、透水試験を模擬した1次元の物質移行解析を行った。解析条件等はAppendixVに記す。 計算には PHREEQC を用いた。なお、この計算においても、モンモリロナイトの反応について は、反応速度では無く瞬時平衡を仮定した。解析の結果、Ca(OH)2は生成せず、Caを含むローモ ンタイトや C-S-H 等の生成を遅らせる等、モデルの変更が必要と考えられる。次に、二次鉱物の 沈殿を許さない条件を設定すると、Ca(OH)2は過飽和を示さず生成の傾向が認められなかったが、 試験で二次鉱物として考えられたトバモライト・ローモンタイト・アナルサイムが過飽和を示し 生成の傾向が認められ、本解析結果は定性的には試験結果と同様の最終的な生成物を再現してい ると考えられる。

今後も引き続き、Region IIの段階で同時進行的に起きていると考えられる現象のうちのどの現象を精緻に化学解析に反映すべきかの検討と、化学解析への反映方法についての検討が必要である。

### 5) 状態設定に係る緩衝材の化学変質試験のまとめ

本業務では、平成 29 年度までの TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期 挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定」の成果(原環センター, 2018a; 2018b)を踏まえ、 Region II 段階における緩衝材の化学変質挙動の把握とモデル化を検討した。平成 30 年度の成果 を以下に記す。

- セメント系材料の溶脱段階の Region Ⅱ段階における緩衝材中での二次鉱物の生成現象の 確認試験の結果からは、Region Ⅰ段階とは異なり、初期段階において複数の反応が同時進 行的に起きている可能性が示唆された。そのため、今年度の試験からは Region Ⅱ段階に おけるゼオライトの核形成待ち時間を正確に推定することはできず、モデル化に向け二次 鉱物生成現象を理解するためには、より精緻な試験系と精密な測定が必要である。
- ・化学変質に伴う空隙構造の変化と透水係数の関係の実験的、計算科学的検討において、試験からは、フィリップサイトを種結晶として添加したベントナイトで、Region I 溶液との反応後に透水係数の増加が認められた。一方、モンテカルロシミュレーションからは、モンモリロナイト粒子以外の粒子(二次鉱物や随伴鉱物)の周辺に空隙が形成されるとの計算結果が得られた。数値計算結果については、今後、透水カラムにおける緩衝材の変質反応試験の結果に基づいた検証が必要である。
- 化学解析への反映手法については、今後も引き続き、RegionⅡの段階で同時進行的に起き ていると考えられる現象のうちのどの現象を精緻に化学解析に反映すべきかの検討と、化 学解析への反映方法についての検討が必要である。

今後も引き続き、Region Ⅱ 段階で起きている現象の把握と、その化学解析への反映方法についての検討が必要である。

## (4) 状態設定に係る緩衝材の力学挙動試験

# 1) はじめに

本業務は、より確からしいガス移行場の状態設定を HMC 連成解析により行うにあたり、その 力学解析に反映可能な力学挙動モデルを構築する事を目的とする。本検討は、主に処分場閉鎖後 の人工バリアの長期解析に適用する事から、飽和したベントナイトの挙動を検討対象とする。

従来、粘性土の構成モデル(応力~ひずみ関係)は、限界状態理論に基づいて構築されてきた。 現在、上下負荷面モデルや EC モデルなどの様々な派生モデルがあるが、これらの根底には、こ の限界状態理論が存在している。限界状態理論に基づくこれらのモデルは、Cam-Clay 系モデル (飯塚, 1988)として称される場合もある。この意味においては、関ロ・太田モデル(土質工学 会, 1993)も Cam-Clay 系のモデルである。この関ロ・太田モデルは、Cam-Clay モデルと同時 期に提案された異方性圧密された粘性土の構成モデルであり、等方圧密された粘性土のモデルで ある Cam-Clay モデルを包含している。そのモデルの導出過程において太田は、物体の変形を相

似変形とせん断変形の和として相似変形に圧密(膨潤)試験時の体積変化、せん断変形に拘束圧 一定の排水せん断試験時の体積変化(ダイレイタンシー)をとって、降伏関数を導いている。



#### 図 4.3-36 モデルの構築における本検討の位置付け

平成 29 年度までの TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期挙動評価・人 エバリア評価の初期条件の設定」(原環センター, 2018a; 2018b)においては、圧密、膨潤挙動を モデル化してきた。その一方で、試験に時間と複雑な操作(熟練度)を要するせん断試験は、比 較的操作が単純な等体積一面せん断試験を実施したが、その結果の解釈に等方性などの仮定の導 入が必要となりモデル構築への足枷となっていた。そこで、本業務では、平成 29 年度までの成果 を踏まえ(原環センター, 2018a; 2018b)、直径 φ 20mm×高さ H40mmの供試体を用いること により試験期間を短縮した三軸CU試験を実施し、飽和後のベントナイトのせん断挙動を試験によ り把握すると共に、その挙動のモデル化を検討した。

## 2) ベントナイトのせん断挙動の確認試験

# ① せん断試験の概略

# (a) 試験材料

本業務では、平成29年度までのTRU廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期 挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定」(原環センター,2018a;2018b)と同様に、天然材 料であるベントナイトのロットの違いによる力学挙動の違いを排除すべく、山形県産のNa型ベ ントナイト(クニゲルV1)から精製されたモンモリロナイト(クニピアF)とSiO2割合の高い ケイ砂を微粉砕したものを混合した人工ベントナイトを試験材料として用いた。これは、クニゲ ルV1の主要鉱物がモンモリロナイトであり、その力学挙動に対してモンモリロナイトが支配的 であることに加え、随伴鉱物がSiO2からなる石英と玉髄が主であることから、工学材料として同 等と見なせると言える。この人工ベントナイトのモンモリロナイトと微粉砕ケイ砂との混合割合 は、平成29年度までのTRU廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期挙動評価・ 人工バリア評価の初期条件の設定」で使用したクニゲルV1のモンモリロナイト含有率である 59%程度に調整した。

### (b) 試験手順

供試体は、三軸飽和セル内で飽和させた後に、三軸試験装置に移設して圧密過程を経た後せん 断試験に供した。既往の研究における三軸膨潤圧試験と三軸膨潤量試験の結果から、三軸飽和セ ルを使用しない通常の三軸試験の飽和方法では、飽和過程での供試体の膨潤変形を抑制すること ができないことが示された(原環センター,2018a;2018b)。そこで、本業務においては、ベント ナイトのせん断特性を把握することを目的として、この既往の研究結果を踏まえ、ベントナイト 試料の飽和過程においては剛な三軸飽和セルを使用した飽和方法を採用して、限界状態応力比、 応力ひずみ曲線、有効応力経路などを取得した。

### (c) 供試体

本業務では、既往の研究(原環センター,2018a;2018b)の成果に従って、供試体直径を20mm、 高さ40mmとして三軸CU試験に供した。この供試体寸法を、従来の半径50mmから20mmにす ることで、排水距離が1/2.5倍となるため、三軸CU試験で最も時間を要する飽和過程や圧密過程 をそれぞれ1/6.25倍にまで短縮できる。このことにより、三軸CU試験を効率的に実施でき、試験 数量をより多くすることができる。

### (d) 試験装置

本業務で用いた試験装置の概略を、以下に記す。

供試体を飽和する際の三軸飽和セルとして、飽和中にベントナイト系人工バリア材料からなる 供試体が膨潤しないように体積拘束できる剛なセルを使用した。この三軸飽和セルは、前述の直 径 20mm×高さ 40mmの供試体専用のものであり、通常の直径 50mm×高さ 100mmの供試体 に比べ約6倍の速さで飽和できる。必要に応じて、光ファイバを用いた圧力計を軸方向と側方に 設置し、これにより、ベントナイト系人工バリア材料の静止土圧係数Koも取得した。なお、飽和 過程では、上記の三軸飽和セルを吸引脱気することにより飽和させた。

また、本業務では、三軸CU試験の一部にスマート三軸試験装置を使用した。

### ② 三軸CU試験結果に対するせん断速度依存性の検証

三軸CU試験の JGS 基準(JGS0523) では、粘性土のせん断速度を 0.05%/min と定めている

が、ベントナイト系人工バリアのような一般の粘性土に比べて低い透水性を有する材料の場合、 さらに遅いせん断速度でせん断しなければ、過剰間隙水圧の不均一性や粘性の影響が無視できな くなる可能性がある。そこで、ベントナイト系人工バリア材料に適切なせん断速度を取得するた めに、0.05、0.01、0.005%/min のせん断速度でせん断を行った。併せて、飽和過程、圧密過程の データも取得した(AppendixV参照)。試験ケースを表 4.3-13 に示す。

Case	鉱物	間隙液 組成	供試体 寸法 (mm)	ケイ砂 含有率 (mass%)	初期乾燥密 度、及び拘 東圧	せん断 速度 (%/min)	最大軸 ひずみ (%)	N数	備考
CUB16_005						0.05			*後述する 乾燥密度を パラメータ
CUB16_001	人工 <sup>クニケ゛</sup> ル V1	蒸留水	直径 20 × 高さ 40	30 3 号 +5 号	乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> の 膨潤圧相当	0.01	20***	各1回	<b>CU</b> 試験と 兼ねる **応力状態
CUB16_0005						$0.005^{*}$			が平衡状態 に達したら 試験を終了 する

表 4.3-13 三軸CU 試験結果に対するせん断速度依存性検証試験ケース

図 4.3·37 (a) に各ケースのせん断過程の有効応力経路を示す。せん断は、側圧一定で軸ひず み速度が所定の速度となるように軸応力を増加させる方法で行った。図では、初期の膨潤圧の違 いによる拘束圧の違いの影響を排除するために、初期拘束圧で正規化した平均有効主応力と軸差 応力の関係として示している。図から、せん断速度が 0.05%/min のケースでは、ベントナイトの 有効応力経路が Ko 圧密された粘性土の典型的な形を示していることが分かる。ただし、有効応 力経路が立ち上がっているように見えるため、せん断速度が 0.05%/min では、せん断速度が速す ぎて、試験結果に材料の粘性の影響が含まれる可能性がある。せん断速度が 0.01%/min のケース では、Ko 値が他の 2 ケースとことなること、有効応力経路が他のケースと明確に異なることか ら、せん断過程に至る過程で何らかの擾乱が加わった可能性が高いと判断し、参考値として扱う こととした。さらにせん断速度が 0.005%/min のケースでは、せん断時の有効応力経路が右上が りに移行し、ピーク強度を示したのちに右下に向かって移行している。このような非排水せん断 時の有効応力経路は、十分に飽和していなかった可能性がある。しかしながら、せん断速度が 0.05%/min のケースと比較してもピーク強度が小さいため、せん断速度としては 0.005%/min 程 度までゆっくりせん断すれば、粘性の影響は除去できるものと考えられる。

各試験ケースの有効応力経路のピーク強度と残留強度で限界応力比を取得すると、ピーク強度の限界応力比 Mp は 0.98 であった。また、残留強度の限界応力比 Mr は 0.80 であった。

図 4.3-37 (b) には非排水せん断中の応力ひずみ関係を示す。ピーク強度を示してから、緩やかに残留状態に至っている。せん断速度が 0.05%/min と 0.005%/min のケースでは、応力ひずみ関係が概ね一致していることも分かった。



(a) せん断過程の有効応力経路、 (b) 非排水せん断中の応力ひずみ関係 図 4.3-37 せん断速度をパラメータとしたせん断試験結果

図 4.3-38 にせん断速度とピーク強度と残留強度の関係を示す。図に示すように、せん断速度 0.01%/min のケースを参考値として扱えば、せん断速度 0.05%/min のピーク強度と残留強度に 比べ、せん断速度 0.005%/min のピーク強度と残留強度は若干低下している、もしくは同等であ る。この結果から、せん断速度は 0.005%/min とするのが現実的な範囲で妥当であると推察でさ れた。



図 4.3-38 せん断速度とピーク強度、残留強度の関係

# ③ 乾燥密度をパラメータとした三軸CU試験

通常の三軸CU試験においては拘束圧をパラメータとするが、拘束圧=膨潤圧である事と、これ までの検討から乾燥密度と膨潤圧の関係が明らかとなっている事から、複数通りの乾燥密度を設 定することで、限界応力比(有効内部摩擦角)や有効粘着力などが取得できる。そこで、3通り の乾燥密度の供試体で三軸CU試験を実施した。併せて、飽和過程、圧密過程のデータも取得した (AppendixV参照)。試験ケースを表 4.3-14 に示す。

Case	鉱物	間隙液 組成	供試体 直径 φ (mm)	供試体 高さ	ケイ砂の 含有率 (mass%)	初期 乾燥密度、 及び拘束圧	せん断 速度 %/min	最大軸 ひずみ %	N 数	備考
CUB13_0005						乾燥密度 1.3Mg/m <sup>3</sup> の 膨潤圧相当				**前述の三軸 て 試験結果に対す るせん断速度依
CUB16_0005	人工 クニゲル V1	蒸留水	20	$\phi  imes 2$	30 3 号+5 号	乾燥密度 1.6Mg/m <sup>3</sup> の 膨潤圧相当 <sup>※</sup>	0.005	20***	各1回	存性横証試験を 兼ねる ****応力状態が 平衡状態に達し
CUB18_0005						乾燥密度 1.8Mg/m <sup>3</sup> の 膨潤圧相当				たら試験を終了 する

表 4.3-14 三軸CU 試験結果に乾燥密度が及ぼす影響確認試験ケース

図 4.3-39 (a) に各ケースのせん断過程の有効応力経路を示す。せん断は、側圧一定で軸ひず み速度が所定の速度となるように軸応力を増加させる方法で行った。図から、CUB18\_0005のケ ースでは、ベントナイトの有効応力経路が K<sub>0</sub> 圧密された粘性土の典型的な形を示していること が分かる。一方、CUB13\_0005 や前述の CUB16\_0005のケースでは、有効応力経路が右上に立 ち上がった後に軟化挙動を示しているように見える。これは、供試体の飽和度が十分ではなかっ た可能性を示唆している。

図中の K<sub>0</sub> ラインやピーク強度や残留強度の限界状態線は、前述のせん断速度をパラメータと した三軸CU 試験から得られたものをそのまま示している。供試体の初期状態が当初の設定と異 なる点があるものの、有効応力経路が概ねせん断速度をパラメータとした三軸CU 試験から得ら れた K<sub>0</sub> ラインと限界状態線の間に存在し、ピーク強度や残留強度も大局的には整合しているこ とが分かる。図 4.3-39 (b) には非排水せん断中の応力ひずみ関係を示す。ピーク強度を示して から、緩やかに残留状態に至っている。CUB18\_0005 のケースは、軸ひずみが 20%に達する前に 破壊に至ったため試験を完了した。

このように、これまでベントナイト系人工バリア材料の三軸CU 試験では、拘束圧と供試体の 初期乾燥密度を個別に設定して試験を実施する場合が多く、拘束圧とその初期乾燥密度に相当す る膨潤圧の大小関係で正規圧密か過圧密かが決定していた。また、このやり方では、三軸セル内 での試験時間が長くなり、三軸セル内での膨潤が発生する場合もあるため、せん断前に供試体が 乱れる可能性が高かった。一方、本試験の手順では、図 4.3-39 (a) に示すように、初期乾燥密 度に相当する膨潤圧を飽和過程で計測し、その膨潤圧を拘束圧とすることで、三軸セル内での体 積変化を理論上ゼロとした。これにより、初期乾燥密度を決定するのと同時に拘束圧を決定する ことが可能となり、セル内での圧密過程が短時間で終了するなどのメリットがあることも分かっ た。ただし、三軸セル内での圧密時間が短いため飽和の見極めについては、細心の注意が必要で あり、飽和を見誤ると不飽和の影響で予期せぬストレスパスとなってしまうことも分かった。今 後の課題と考える。



(a) せん断過程の有効応力経路、 (b) 非排水せん断中の応力ひずみ関係 図 4.3-39 乾燥密度をパラメータとしたせん断試験結果

3) せん断挙動のモデル化

# ① せん断挙動のモデル化の検討の概要

材料の応力とひずみの関係式(構成式、構成モデル)は、理論的に導かれるものではなく、応 力の不変量で記述するなどの弾塑性力学上の必要条件を満足した条件の下で、実験事実に基づい て帰納法的に提案されるものである。また、通常、実験事実から提案されるものは、応力とひず みの関係式そのものではなく、材料の降伏関数である。降伏関数が実験事実に基づいて決定され れば、後は弾塑性力学に則って、流れ則やコンシステンシー条件などから応力ひずみ関係が得ら れる。つまり、実験で決定すべきは対象とする材料の降伏関数である。

これまで、多くの既往の研究(原環センター, 2018a; 2018b)においてベントナイト系人工バ リア材料の降伏関数に関して検討がなされてきた。その多くが、既存の粘性土の応力ひずみ関係 式である Cam-Clay 系のモデルを対象に、その材料パラメータの決定方法や圧密(膨潤)挙動の 定式化であった。

本業務においても、ベントナイト系人工バリア材料の降伏関数を実験によって決定する。具体 的には、Cam-Clay 系のモデルである関ロ・太田の弾塑性モデルの降伏関数を基本として、その 降伏関数のせん断項の定式化や限界状態パラメータ (限界状態線の勾配)と乾燥密度や膨潤圧、 モンモリロナイト含有率、静止土圧係数、層間陽イオン、間隙水のイオン強度などの関係を取り まとめる (図 4.3-40)。





平成 30 年度は、限界状態線とベントナイトの乾燥密度との関係、および、限界状態線と静止土 圧係数(K<sub>0</sub>)との関係のモデル化を検討した。

# ② 限界状態線とベントナイトの乾燥密度との関係

乾燥密度をパラメータとした三軸CU試験では、図 4.3-40 に示すストレスパスから限界状態線 (膨潤圧(拘束圧)とせん断強度の関係)が取得できる。また、三軸CU試験では、同様に、膨潤 圧(拘束圧)と乾燥密度の関係が圧密終了時と破壊時にそれぞれ得られる。これらをまとめるこ とによって、限界状態線とベントナイトの乾燥密度の関係を取得する(図 4.3-41)。

限界状態パラメータ*M*(限界状態線の勾配)と乾燥密度は、通常、乾燥密度に依らず材料物性 として取り扱われる量であるため、ベントナイト系人工バリア材料においても同様であるかどう かを検討した。



図 4.3-41 限界状態線とベントナイトの乾燥密度の関係のモデル化のイメージ

図 4.3-42には、乾燥密度と強度と強度発現時の平均有効主応力の関係を示す。図から、乾燥 密度が増加すると強度と強度発現時の平均有効主応力は増加するが、その増加率は徐々に大きく なり、線形的ではないことが分かる。



図 4.3-42 乾燥密度と強度と強度発現時の平均有効主応力の関係

図 4.3-43には、ピーク強度と残留強度の限界状態の勾配を示す。図中の曲線の勾配が限界状態 線に相当する。図から、せん断強度qと対数軸の強度発現時の平均有効主応力p'の平面において、 限界状態線は乾燥密度に対して概ね一定と見なせることが分かる。



図 4.3-43 ピーク強度と残留強度の限界状態の勾配

# ③ 限界状態線と静止土圧係数(K<sub>0</sub>)との関係

Ko 値は、材料が側方ひずみを発生させないような条件で一次元に圧縮される際の(側方応力) /(鉛直応力)で定義され、粘土材料の降伏関数の重要なパラメータである。既往の研究(原環セ ンター, 2018a; 2018b)では 0.6 程度である可能性が示された。

従来の一般的な粘性土のモデルでは、e-ln P' 平面において、等方・Ko 圧密時の正規圧密曲線と

限界状態線は平行関係にある(図 4.3・44 右図)。一方、既往の研究(原環センター,2018a;2018b) においては、ρd-lnP 平面において、等方圧密時の正規圧密曲線と限界状態線は平行関係(e-lnP 平面では曲線)にあることが示唆されており、Ko圧密時の正規圧密曲線と等方圧密時の正規圧密 曲線や限界状態線の関係を把握することは、これらの関係を直線近似できる範囲を設定したりす る上で重要である。そこで、飽和過程における軸方向膨潤圧と半径方向膨潤圧の経時変化から、 静止土圧係数 Ko 値の経時変化を取得した。



図 4.3-44 限界状態線と K<sub>0</sub>値の関係のモデル化イメージ

本業務で取得した非排水せん断中の平均有効主応力の変化を乾燥密度と平均有効主応力の対数 軸の平面にプロットしたものを図 4.3-45 に示す。図から、非排水せん断であるため、乾燥密度は 一定であり、一般的には飽和した正規圧密粘性土の非排水せん断時の平均有効主応力は減少する ことが知られている。しかしながら、本業務では、一部の試験で不飽和の影響とみられる有効応 力経路が見られており、全てのケースを統一的にモデル化することは難しい。そこで、既往の研 究(原環センター, 2018a; 2018b)の三軸膨潤圧試験の結果も併せて示す、本業務の結果と比較 して限界状態線と Ko線の関係を調べた。図に示すように、既往の研究と整合するのは、 CUB16\_005 である。そこで、この CUB16\_005 における限界状態線と Ko線を図示すると、図 4.3-45 のようになる。図に示すように、既往の研究成果を踏まえると、限界状態線と Ko線が平 衡関係にあることが分かる。また、CUB13\_0005、CUB16\_0005、CUB18\_0005の結果から、限 界状態線に相当する残留強度の時点の応力状態を連ねると図中の点線で示した関係となる。この 値には不飽和の影響が含まれている可能性が高いため、一概には言えないが、残留状態で規定し た限界状態線に相当する線は、既往の研究と概ね平行関係にあることが分かる。このことから、 ベントナイト系人工バリアの限界状態線と Ko線が乾燥密度と平均有効主応力の対数軸の平面に おいて直線で互いに平行関係にあることが示唆された。



図 4.3-45 限界状態線とKo値の関係

### 4) 状態設定に係る緩衝材の力学挙動試験のまとめ

本業務では、平成 29 年度までの TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期 挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定」の成果(原環センター, 2018a; 2018b)を踏まえ、 直径  $\phi$  20mm×高さ H40mm の供試体を用いることにより試験期間を短縮した三軸CU試験を実 施し、飽和後のベントナイトのせん断挙動を試験により把握すると共に、その挙動のモデル化を 検討した。平成 30 年度の成果を以下にまとめる。

- 検討の結果、試験におけるせん断速度条件が見出された。
- 限界状態線とベントナイトの乾燥密度の関係、および、限界状態線と K₀ 値の関係に関 する知見を得た。

引き続き、力学解析に反映可能な力学挙動モデルを構築するために、三軸CU試験により飽和後 のベントナイトのせん断挙動を確認し、平成 30 年度に検討したパラメータに加え、モンモリロ ナイト含有率等と限界状態線との関係のモデル化を検討する必要がある。

### (5) HMC 解析によるガス移行場の状態設定の検討

### 1) はじめに

本業務は、より確からしいガス移行場の状態設定を処分坑道の力学連成ガス移行評価モデル、 更には、核種移行を考慮したガス移行影響評価モデルに反映するにあたり、水理・力学・化学(HMC) 連成解析による人工バリアの長期変遷の解析結果に基づいて、処分場の閉鎖後長期を想定したガ ス移行場の状態設定を行う事を目的とする。

平成 29 年度までの TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期挙動評価・人 エバリア評価の初期条件の設定」にて実施した HMC 弱連成解析では、化学解析では地球化学・ 物質移動連成解析コード(PHREEQC-TRANS)(電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構, 2005b)を、力学・水理解析では土/水連成有限要素解析コード(DACSAR-BA)(高山, 2014) を用いており、これらの結果を相互に受け渡すことによって HMC 連成解析を実施していたが、 この手法の検討から以下のような課題が抽出された。

① 連成解析におけるデータの受け渡しの頻度が低い。

- ② 解析ソフトウェア間のメッシュが一致しない。
- ③ データの受け渡しに労力がかかる。

これらの課題を踏まえて、平成 30 年度は HMC 解析手法の高度化を検討する事とし、複数の 物理現象について逐次かつ相互の連成を考慮することのできる有限要素解析コード(COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>)を適用して検討した。検討を進めるにあたり、まず、化学解析、力学解析および 相互の連成のそれぞれの手法に関して、基本的な事項を確認した。

化学解析については、TRU 廃棄物処分分野で考慮されている代表的な化学反応・輸送現象を考 慮した解析を、COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>、地球化学解析コード PHREEQC (PHREEQC-TRANS の化学反応解析部分、後述のケース 6 程度の物質移行は解析可能)、および TOUGHREACT (化 学反応・物質輸送連成解析)を用いて解析を行い、結果を比較した(2)①に記載)。解析コード の特徴を表 4.3-15 に示す。PHREEQC-TRANS は第 2 次 TRU レポートでの使用実績があると ともに、水理・化学連成が可能な解析コードである。TOUGHREACT は国内及び海外で使用実績 があり、PHREEQC-TRANS と同様に水理・化学の連成が可能であるのに加え、熱の連成も可能 である。COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>は主に海外で使用実績があり、熱・水理・力学・化学の連成が 可能である。

御作っ」ド		物理	現象	は田安徳	
四年701 下	熱	水理	力学	化学	使用夫稹
PHREEQC-TRANS		0	-	0	第 2 次 TRU レポート
TOUGHREACT	0	0	-	0	国内・海外で実績あり
COMSOL Multiphysics®	0	0	0	0	主に海外で実績あり

表 4.3-15 TRU 廃棄物処分分野における解析コードの例

力学解析については、TRU 廃棄物処分分野で考慮されている代表的な力学現象解析を COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>を用いて実施し、理論解との比較を行った(2)②に記載)。更に、化学 変質挙動と力学挙動の連成の影響評価を実施した(2)③に記載)。

### 2) HMC 連成解析の高度化の検討

# ① 化学解析の高度化

人工バリアの化学反応解析を可能にするためには、セメント系材料およびベントナイト系材料 に関わる反応について考慮する必要がある。将来的には人工バリア内の化学現象に関与する全て の化学反応を考慮することが必要であるが、ここでは代表的な化学反応・輸送現象のみを考慮し た解析を COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>、PHREEQC および TOUGHREACT を用いて実施し、結果 の比較を行った。平成 30 年度の検討における解析ケースを表 4.3-16 に示す。

解析	解析	考慮する	初期固相	液相	二次	検証内容
ケース	次元	現象			鉱物	
1	0 次元	化学反応	カルセドニ	純水	考慮 しない	
2	0 次元	化学反応	カルサイト	純水	考慮 しない	固相単体の溶解平衡の 計算機能の確認
3	0 次元	化学反応	モンモリロナイト	純水	考慮 しない	
4	0 次元	化学反応	ベントナイト	純水	考慮 しない	複数固相の溶解平衡の 計算機能の確認
5	0 次元	化学反応	ベントナイト	純水	考慮 する	二次鉱物析出の 計算機能の確認
6	1次元	化学反応 物質輸送	カルセドニ	OPC セメント 平衡水	考慮 しない	物質輸送を考慮した 計算機能の確認

表 4.3-16 解析ケース

ここでは、平成 30 年度の解析のうちケース 6 の結果を示す(ケース 1~5 の、解析に用いたパ ラメータ、考慮した反応式、解析の初期条件および解析結果は Appendix V に示す)。ケース 6 で は、解析対象として厚さ 1m の固相を想定し、両端に液相固定境界を設定した。ここで、固相の 材料はカルセドニとした。解析体系概念図を図 4.3-46 に示す。解析条件は Appendix V に示す。



図 4.3-46 ケース6の1次元解析体系概念図

解析結果として液相組成と固相組成について 100 年における分布を図 4.3-47 に示す(固相の 10 年および液相結果は Appendix V を参照)。COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> を用いた解析結果では化 学反応の速度の影響を調べるため反応速度を変えた 3 ケースの結果を示す。PHREEQC、COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>共に解析体系の外側からカルセドニが溶解している。化学反応を平衡論 により計算している PHREEQC と、反応速度を大きくして瞬時に平衡に達する平衡論的な扱い を模擬した COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>の解析結果は液相組成、固相組成ともに傾向が一致した。COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>の固相組成の1年の解析結果を見ると、反応速度が大きく平衡論的な解 析条件の場合、外側から順番に反応が進行するのに対して、反応速度が小さく速度論的な解析条 件の場合、外側のみでなく内側も同時に反応が進行する結果となった。



図 4.3-47 ケース6の解析結果(固相1年および100年)

以上、平成 30 年度の検討結果より、本検討で検討した解析コードはいずれも、検討した範囲で は人工バリアにおける化学反応および物質移行の解析結果に大きな違いが無い事を確認し、物質 輸送を含む化学解析について信頼性の高い結果が得られた。また、化学反応を速度論的もしくは 平衡論的に取り扱うかのちがいによって解析結果に差異が生じる事を把握した。本検討の結果か ら、COMSOL Multiphysics®にて平成 29 年度まで検討に用いた PHREEQC-TRANS と同様の事 が出来る事が確認出来た。

# 力学解析の高度化

人工バリアの力学解析を可能にするためには、岩の弾性挙動およびベントナイト系緩衝材の弾 塑性挙動等について、化学変質や地下水の影響を考慮して評価する必要がある。将来的には人工 バリア内の化学現象を考慮したベントナイト系緩衝材の構成則に基づくことが必要であるが、こ こでは基礎的かつ代表的な水理を含む力学挙動に関する解析を COMSOL Multiphysics®を用い て実施し、理論解との比較を行った。

解析ケースを表 4.3-17 に示す。HMC 解析ではベントナイト系緩衝材の構成則を用いることと するが、本検討ではベントナイト系緩衝材への拡張を念頭に置いて、類似の力学挙動を示す粘土 の代表的な変形挙動である圧密、排水せん断、非排水せん断挙動について、弾性体および修正カ ムクレイモデルを用いた基本的な確認、および、ベントナイト系緩衝材の構成則の拡張(降伏関 数の定義、応力およびひずみの更新等をした応力と間隙水圧の関係の定義など)を考慮した修正 カムクレイモデルを用いた解析を行い、それぞれ理論解との比較を行った。解析条件は Appendix Vに示す。

項目	力学解析機能	水理解析機能
圧密	・弾性体	・ダルシー則
排水せん断	・修正カムクレイモデル	-
	・修正カムクレイモデル(外部構成則用サブルーチン、構成	
	則の拡張考慮)	
非排水せん断	・修正カムクレイモデル	・ダルシー則
	・修正カムクレイモデル(外部構成則用サブルーチン、構成	
	則の拡張考慮)	

表 4.3-17 力学解析 解析ケース



図 4.3-48 力学解析結果

以上の様に、COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>による解析結果が理論解とよく一致することを確認し、 水理を含む力学解析について信頼性の高い結果が得られた。また、COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>に従 来検討してきた力学解析の構成則(弾塑性モデル)(原環センター,2018a;2018b)等の外部構成 則を導入可能である事を確認した。以上の事から、COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>にて人工バリアにお

ける力学挙動を考慮可能と考えられる。

### 連成解析の影響評価

ガス移行場の状態設定をするために、COMSOL Multiphysics®を用いた水理・力学・化学(HMC) 連成解析による長期挙動解析手法を構築することが必要である。本業務では単純化した解析体系 における検討にて、①の物質輸送を含む化学解析、および、②の水理を含む力学解析のそれぞ れについて信頼性の高い結果が得られており、これらを連成した解析を検討した。

本検討においては、②にて理論解のある弾性体の圧密変形を COMSOL Multiphysics®で再現 できることがわかったため、これに対して空隙率を介して化学解析と連成するような解析条件と した。そのため、連成解析であるものの、時間的、空間的には線形の応答となる条件設定である。 その結果、人工バリアへの適用を念頭に粘土相当の条件を設定しつつも、拡散場ではなく移流場 に相当する、空間的には濃度勾配の無い系となっている。

解析ケースを表 4.3-18 に示す。また、解析体系の概念図を図 4.3-49 に示す。解析モデルの形 状は円筒とした。力学の条件として固相は弾性体とした。モデル上部に一定荷重を作用させて長 手方向を圧縮させた。この際、モデル両端から間隙水が排水されるとした。化学の条件として、 固相材料としてカルセドニを仮定し、水性種が円筒の両端部から排水されると仮定した。

解析条件は Appendix V に示す。解析を実施した結果として収束解が得られたか否か(解析可 否)については、表 4.3-18に併せて記す。また、連成解析の影響確認として、HMC 連成解析-5 と HMC 連成解析-6 を比較した結果を図 4.3-50 に示す。

項目	水理解析	力学解析	化学解析	連成頻度	解析
	機能	機能	機能	連成方法	可否
HMC連成	・ダルシー則	・弾性体		毎ステップ	न
解析-1			_	力学⇔水理(双方向)	
HMC連成			・固相:カルセドニ	毎ステップ	न
解析-2	_	—	・液相:純水	※化学解析内で、化学 種の輸送を考慮した化 学反応を確認	
HMC連成		・弾性体	・固相:カルセドニ	毎ステップ	可
解析-3			•液相:純水	化学⇔力学(双方向)	
HMC連成	・ダルシー則	・弾性体	・固相:カルセドニ	毎ステップ	否
解析-4			・液相:純水	化学⇔力学(双方向)	
				力学⇔水理(双方向)	
				化学⇔水理(双方向)	
HMC連成	・ダルシー則	・弾性体	・固相:カルセドニ	毎ステップ	न
解析-5			・液相:純水	化学⇔力学(双方向)	
				力学⇔水理(双方向)	
				化学⇒水理(一方向)	
				※化学種の輸送と水理 との連成無し	
HMC連成	・ダルシー則	・弾性体	・固相:カルセドニ	1回(解析時間の半分	न
解析-6			・液相:純水	の時刻)	
				化学⇔力学(双方向)	
				力学⇔水理(双方向)	
				化学⇒水理(一方向)	
				※化学種の輸送と水理 との連成無し	

表 4.3-18 HMC 連成解析の解析ケースと解析可否









図 4.3-50 連成頻度の影響
本検討から得られる結論を以下に記す。

- 解析結果として、応力、空隙率、拡散係数が時間とともに変化する様子が得られた。ある時刻に対してのみ連成解析を行った結果(連成1回の結果)と、時間に対して逐次的に連成解析を行って結果は一致し、線形の応答という仮定の通りであった。
- 本検討の条件設定では空間的な濃度勾配が無いとしているが、実効拡散係数が時間とともに変化するとの結果が得られているため、人工バリアのような空間的に濃度勾配が生じる条件では、時間に対して逐次的に連成を行う影響が陽に生じると考えられる。
- 今後は濃度勾配が存在する場にて連成の影響を定量化するとともに、人工バリアに対する連成解析の適用を進めていく上で、連成する変数や条件等について検討を行っていく必要がある。例えば、本事例で示したような線形的な応答については瞬時的な連成を行う、あるいは連成する必要性が低いものについては連成せずに解析を行う等、考慮する現象に応じて柔軟で実効性の高い解析を行うことが出来れば、結果として人工バリアの長期挙動に対する連成解析手法の高度化に資すると考えられる。

## 3) HMC 解析によるガス移行場の状態設定の検討のまとめ

人工バリアの状態変遷を踏まえた閉鎖後長期の処分場におけるガス移行解析のガス移行場の状態設定のため HMC 連成解析の高度化に関する検討を行った。本業務では、平成 29 年度までの TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発「人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定」の成果と課題(原環センター, 2018a; 2018b)を踏まえて、平成 30 年度は HMC 解析手法の高度化を検討する事とし、複数の物理現象について逐次かつ相互の連成を考慮することのできる有限要素解析コード(COMSOL Multiphysics®)を適用して検討した。検討を進めるにあたり、まず、化学解析、力学解析および相互の連成のそれぞれの手法に関して、基本的な事項を確認した。結果を以下に記す。

- 化学解析においては、単純化した解析体系での検討結果ではあるが COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>、PHREEQC(化学反応解析)および TOUGHREACT(化学反応・物質 輸送連成解析)の解析結果はおおむね一致し、これらの解析コードにて TRU 廃棄物処 分分野で考慮されている代表的な化学反応・輸送現象を考慮可能と考えられる。力学解 析については、TRU 廃棄物処分分野で考慮されている代表的な力学現象解析を COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>を用いて実施し、理論解とよく一致することを確認した。
- COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>を用いて、化学・力学、力学・水理(いずれも双方向)および化学・水理(化学から水理への一方向)の逐次連成解析を実施し、仮定通りの結果を得る事が出来た。
- 今回の検討は単純化した解析体系にて実施した結果であり、今後、処分場の人工バリア を再現した解析体系における検証を進めつつ、ガス移行場の状態設定の解析をしていく 事が必要である。

# (6) 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価のまとめ

水理・力学・化学(HMC)連成解析による人工バリアの長期変遷の解析結果に基づいて、処分 場の閉鎖後長期を想定したガス移行場の状態設定を実施することを目的とした検討のうち、平成 30年度の成果を以下に記す。

 平成29年度実施の閉鎖後の処分場を想定した長期解析結果を整理した。これらの知見を 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの開発の参考とすると共に、HMC連成解析によ るガス移行場の状態設定を検討する際の留意点として活用する。

- 緩衝材の化学変質挙動に関しては、セメント系材料の溶出の Region Ⅱ 段階における二次 鉱物生成を中心に試験を実施し、Region I 段階とは異なり、初期段階において複数の反応 が同時進行的に起きている可能性を確認した。また、その結果に基づき現象のモデル化お よび化学解析への反映方法を検討する必要がある。
- 緩衝材の力学挙動に関しては、力学解析に反映可能な力学挙動モデルを構築するため、ベントナイトのせん断挙動に関する試験条件を検討すると共に、限界状態線によるモデル化を検討した。引き続き試験を継続し、モデルの信頼性を向上させる必要がある。
- 化学と力学の逐次連成を目指し、複数の物理現象について逐次かつ相互の連成を考慮する ことのできる有限要素解析コード(COMSOL Multiphysics®)を適用し、単純化した系に おいて検討した結果、人工バリアの長期挙動の評価における基本的な事項を確認した。ま た、COMSOL Multiphysics®を用いて、化学・力学、力学・水理(いずれも双方向)および 化学・水理(化学から水理への一方向)の逐次連成解析が出来る事を確認し、仮定通りの結 果を得る事が出来た。

引き続き、処分場の閉鎖後長期を想定したガス移行場の状態設定に向け、試験による緩衝材の 化学変質および力学挙動の把握と現象のモデル化、HMC 連成解析手法の高度化を検討する必要 がある。

### 4.3.4 核種移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築のための検討

#### (1) 本検討の背景と目的

昨年度までの「ガス移行連成挙動評価手法の開発」においては、平成19年度から平成24年度 までに実施した「ガス移行挙動の評価」で得た知見(人工バリア中におけるガス移行現象の基本 的なメカニズムの把握とモデル化、並びに現象理解に基づくガス移行シナリオの構築)をもとに、 TRU 廃棄物処分のセーフティケースとしての説明性向上に資するべく、ガス移行挙動評価手法、 及びモデルの高度化の検討を進めてきた。

またこれらの検討成果をもとに、TRU 廃棄物グループ2の処分概念(人工バリア)を対象に、 既存のガス移行評価シナリオで想定する重要事象が反映されたガス移行挙動解析手法や、絞り込 んだ重要 FEP の不確実性を考慮した核種移行解析手法の検討を行うとともに、既往の安全評価 等で提示されている目安値(TRU 廃棄物処分施設の人工バリアとして成立するために下回るべ き核種移行率の最大値等)を指標として、既往の研究成果(電気事業連合会/核燃料サイクル 開発機構,2005a)をもとに設定したガス発生量とガス移行挙動に伴う排水挙動および核種移行の 相互影響等を考慮して得られた解析結果から、ガス移行挙動の、核種移行への影響の大きさを評 価する手法を提示した。

本検討では、上記の成果を基盤として、本年度より5か年計画で実施する「廃棄体由来の発生 ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討」の目的達成に資する検討を行う。

具体的には、放射性廃棄物等に由来して発生するガスの、発生~移行挙動に伴う核種移行評価 モデルの構築及び、核種移行挙動へのガス影響評価のための手法の構築を目的とした調査研究を 実施する。

#### (2) 本検討の全体計画

表 4.3-1 に示すように、本検討における成果を、4.3.2 で示した『処分坑道の力学連成ガス移行 評価モデルの検討』と連携するため、平成 32 年度までにガス移行挙動の評価に活用できるガス 発生挙動(発生時期、発生速度)の評価手法の構築と定量的な評価を実施する。また、4.3.2 に示 す検討で平成 33 年度までを目途に実施することを予定している力学連成ガス移行評価の検討結 果をもとに、平成 34 年度までに核種移行挙動の連成評価手法の開発と、同連成評価手法による ガス挙動影響評価を実施する計画としている。

#### (3) 本年度の実施内容

主な核種移行経路となる核種の溶存した間隙水の移行挙動はガス移行挙動に大きく依存し、ガス移行挙動はガス発生挙動に大きく依存することから、核種移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築に際しては、ガス移行挙動に影響を与えるガス発生挙動の評価手法の構築が重要となる。

本年度は、ガス挙動(発生、移行)と核種移行挙動に関連する事象を整理し、ガス/核種移行 連成評価手法に関わるガス発生挙動評価に関する既往の検討事例などを調査するとともに、調査 結果に基づきガス発生挙動評価手法の構築についての検討計画を策定する。

#### 1) ガス挙動と核種移行挙動に関連する事象の整理

既往の研究事例より、処分施設で起こりうるガス挙動と核種移行挙動に関連する事象を、これ までに整理された FEP やストーリーボードなどを必要に応じて参考にし、網羅的に提示したう えで、核種移行に影響を与えることが想定されるガス挙動のうちガス発生に係わる事象を調査対 象として設定する。

## 2) ガス/核種移行連成評価に関する既往の研究事例の調査

前項「1)」にて設定した調査対象について、「4.3.4(1) 本検討の背景と目的」に示した5か年 で実施する検討業務に資するため、ガス - 核種移行挙動連成評価に関連するガス発生挙動(ガス 発生時期や発生速度)の評価手法、ガス発生~移行に伴う核種移行挙動の評価手法など、及び必 要に応じてそれらの評価手法を用いるための条件や状態設定などについて、既往の検討事例や新 たな知見などを調査し整理する。

# 3) ガス発生挙動(発生時期、発生速度)の定量的な評価手法の構築についての検討計画の策 定

前項「2)」による既往の研究事例の調査結果に基づき、ガス発生挙動(発生時期、発生速度) の定量評価に対して重要となる事象を整理するとともに、当該評価手法の構築に係る検討計画を 策定する。

### (4) 実施成果

### 1) ガス挙動と核種移行挙動に関連する事象の整理

NUMO 包括的技術報告書(2018 レビュー版)に示された、地層処分に関係する FEP リストから TRU 廃棄物の地層処分システムに関連する「廃棄体パッケージ」及び「緩衝材・埋め戻し材・充填材」の各領域において、ガス影響に直接関連し、本検討でも基本的に対象とする FEP (NUMO, 2018 より抜粋)は、以下のとおりである。

【本検討で対象とするガス関連 FEP:廃棄体パッケージ】

- ガス影響(水理)
- · 放射線分解(放射線)
- ・ ヘリウムの発生(放射線)
- ・ 金属腐食によるガス発生
- ・ 有機物分解によるガス発生
- ・ 放射線分解によるガス発生
- ・ ガスの溶解
- ・ ガス誘発による破損
- ・ ガス発生がその他のプロセスに与える影響

【本検討で対象とするガス関連 FEP:緩衝材・埋め戻し材・充填材】

- ・ 金属腐食によるガス発生
- ・ 有機物分解によるガス発生
- ・ 放射線分解によるガス発生
- ・ ガスの溶解
- ・ ガス誘発による膨潤
- ・ ガス発生がその他のプロセスに与える影響

包括的な安全評価書(例えば、電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構,2005a;NUMO,2018) においては検討対象の一つに数えられるものの、一連の本プロジェクトでは対象外とするものに、 「放射性ガス」がある。放射性ガスと非放射性ガスの存在量について、予備的に評価した結果を 表 4.3-19 に示す。

放射性ガスには種々の形態がありうるが、ここでは、H-3 が<sup>3</sup>HH ガス(トリチウム型の水素ガス)の形態をとった場合、C-14 が<sup>14</sup>CH<sub>4</sub>(炭素 14 型のメタンガス)の形態をとった場合を想定する。算出におけるその他の条件詳細は以下のとおりである。

- 放射能は t=25 年時点(中間貯蔵終了時)
- ・ 非放射性ガス発生量は t=25 年までの放射線分解による水素ガスの累積量
- ・ 金属腐食、有機物分解など、他のメカニズムによる非放射性ガスの発生量は考慮せず
- ・ 25年までに非放射性ガスの容器からの逃げはないと仮定
- ・ 放射性ガスは t=25 年時点での H-3 及び C-14 のインベントリから算出
- ・ ガスの水への溶解は考慮せず(放射性/非放射性とも)

H-3 による<sup>3</sup>HH ガスにしても、C-14 による<sup>14</sup>CH<sub>4</sub>にしても、その発生量は非放射性ガスの1% にも満たないことがわかる。金属腐食・有機物分解などによる発生量も加味した場合には、その 割合はさらに小さくなることとなる。

以上より、本検討においては、非放射性ガスに着目して検討を進めることを基本とする。

	ガス発生量 [mol]	存在量比	備考
非放射性ガス	1.31E+03	100%	廃棄体受取時(t=25年)での放射線分解によ
			る発生H <sub>2</sub>
放射性ガス日。	8 11F-02	0.00619%	廃棄体受取時(t=25年)でのH-3が全て <sup>3</sup> HH
	0.112 02	0.0001070	になったと仮定
		0.000000/	廃棄体受取時(t=25年)でのC-14が全て
	3.12E-02	0.00236%	<sup>14</sup> CH <sub>4</sub> になったと仮定

表 4.3-19 放射性ガスと非放射性ガスの発生量の比較

### 2) ガス/核種移行連成評価に関する既往の研究事例の調査

既往の安全評価書などにおけるガスシナリオの研究事例としては、以下が挙げられる。

- ・ 電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構, 2005a: TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-, FEPC TRU-TRU2-2005-02, JNC TY1400 2005-013, 2005.
- NUMO, 2014: 原子力発電環境整備機構 地層処分低レベル放射性廃棄物の安全性向上に関 する検討—多様な地質環境においても地層処分低レベル放射性廃棄物の処分の安全性と評 価の信頼性をより一層高めることができる処分概念の検討—, NUMO-TR-14-03, 2014.6
- NUMO, 2018: 原子力発電環境整備機構 包括的技術報告書:わが国における安全な地層処分の実現一適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築— レビュー版, NUMO-TR-18-03 2018.11

ガス影響シナリオにおける、ガス移行による影響の考え方について、上記の安全評価書におけ る取り扱いを表 4.3-20 にて比較する(ガス影響シナリオのうち、ガス発生に関する取り扱いに ついては、次の項にて記述する)。

核種移行に対するガス影響について基本的に対象とされているのは、人工バリアとして緩衝材 を有する場合に、緩衝材内側でガスの蓄積が生じるケースである。

ガスの透気を伴うことなくガス層が汚染水を排水し、通常の拡散移行よりも早い速度で核種が 移行するシナリオ(汚染水の排水)と、ガスが破過する際に緩衝材に移行経路を形成し、同経路 を介して核種が移行するシナリオ(破過シナリオ)とが評価されている。

安全評価書	ガス移行の考え方			
第 2 次 TRU レポート	発生したガスが緩衝材内側界面などに蓄積し、形成されたガス層が汚染れた排水する効果を核種移行にて評価			
NUMO-TR-14-03	たガス層が汚染水を排水する効果を核種移行にて評価。 発生したガスが緩衝材内側界面などに蓄積し、形成され たガス層が汚染水を排水する現象(静的な排水)と、緩 衝材を破過する際に汚染水を連行する現象(破過)の2			
NUMO-TR-18-03 包括的技術報告書	<ul> <li>つの影響を評価。</li> <li>HLW については、以下のように記述されている。</li> <li>TRU 等廃棄物については記載がない。</li> <li>膨潤した緩衝材の透気性は極めて小さく、緩衝材の内</li> <li>部に位置するオーバーパックや廃棄体パッケージ容器か</li> <li>ら発生した水素のうち、緩衝材間隙水に溶解しないもの</li> <li>は気体となって緩衝材内側界面に蓄積する。これによっ</li> <li>てガス圧が上昇した後、破過することによって緩衝材中</li> <li>に地下水や放射性核種の移行経路を形成する可能性があ</li> <li>る。緩衝材は自己修復性(self-healing)を有しており、</li> <li>仮にこうした経路が形成されたとしても速やかに回復し</li> <li>て安全機能を維持する</li> </ul>			

表 4.3-20 既往の安全評価書におけるガス影響の考え方

# 3) ガス発生挙動(発生時期、発生速度)の定量的な評価手法の構築についての検討計画の策 定

本研究における次年度の重要な実施項目は、ガス発生に関する定量評価である。これまでにガ ス発生量を議論した既往の研究事例としては、以下が挙げられる。

- ・ 電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構, 2005: TRU 廃棄物処分技術検討書-第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-, FEPC TRU-TRU2-2005-02, JNC TY1400 2005-013, 2005.
- ・ NUMO, 2011: 原子力発電環境整備機構 地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性 「処分場の概要」の説明資料, NUMO-TR-10-03, 2011.1
- NUMO, 2014: 原子力発電環境整備機構 地層処分低レベル放射性廃棄物の安全性向上に関 する検討―多様な地質環境においても地層処分低レベル放射性廃棄物の処分の安全性と評 価の信頼性をより一層高めることができる処分概念の検討―, NUMO-TR-14-03, 2014.6

上記のうち NUMO, 2011 では、ガス発生量について独自の評価を行っているわけではなく、 第2次 TRU レポート(電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構, 2005a)での評価結果を引用 しているので、これらは同じカテゴリーとしてまとめることができる。

2019 年度に実施予定の本検討でのガス発生量評価を含め、上記既往検討とのガス発生量の評価の考え方の比較を表 4.3-21 に示す。

インベントリについて、従来の評価では実施主体による廃棄体受け取り時点(t=25y)のインベントリを用いているが、本検討では廃棄体発生時点(t=0y)のインベントリを用いるものとする。 併せて、ガス発生も廃棄体発生時点から廃棄体内部で生じているものとする。

人工バリア構成は基本的に包括的技術報告書(NUMO, 2018)で示されるものを前提とし、そ れぞれの箇所でガス発生が生じるものとする。具体的には、廃棄体、廃棄体パッケージ、その他 の人工バリアの3箇所に分類してガス発生挙動を評価するものとする。

放射線分解によるガス発生において、G 値は評価方法に応じて設定を適宜見直すものとする。 ガス発生の生じる箇所に応じて、線種  $(\alpha / \beta / \gamma)$ に応じたエネルギー吸収率を検討し、必要 に応じて遮蔽計算を実施する。廃棄体/パッケージ内での水の放射線分解ガス発生は、開口によ って外部から水が供給されるまでは、初期に保有している水を消費してプロセスが進行するもの とする。セメントの場合は、セメント中の自由水が放射線のエネルギー吸収のターゲットとなる ものとする。

金属腐食によるガス発生において、好気性金属腐食進行時にはガスは発生せず、嫌気性金属腐 食に転じてからガス発生が生じるものとする。金属腐食速度は既往の成果(例えば、原環センタ ー,2018b)を適宜引用するものとする。

従来の評価ではガス発生量を定量的に評価するためのツールとして、GAMMON, SMOGG な どのツールが用いられてきたが、本検討ではオリジナルツールによってガス発生量の定量評価を 行うものとする。

本検討で実施予定のガス発生挙動評価の特徴の一つとして、ガス発生のタイミングを前倒しに する点が挙げられる。従来の評価では、処分場閉鎖時、あるいは処分実施主体が廃棄体を受け取 った時点を起点としてガス発生量を評価しているが、本検討では、廃棄体発生時点からガス発生 が始まるものとして評価する計画とする。

ガス発生で考慮するイベントのタイミングを図 4.3-51 に、ガス発生個所のイメージと、各ガス発生個所でのガス発生の要因とメカニズムを、それぞれ図 4.3-52 及び表 4.3-22 に示す。また、 各ガス発生個所で想定されるガス発生挙動の模式図を図 4.3-53 に示す。

項目	TRU-2 <sup>%1</sup> (FEPC/JNC 2005 <sup>%2</sup> ) NUMO TR10-03 (NUMO, 2011) RWMC 2017 (原環センター, 2017)	NUMO TR14-03 (NUMO, 2014)	本検討
インベントリ	実施主体の廃棄物受取後 (t=25y)(TRU-2 <sup>※1</sup> 4-90)旧 インベントリ(TRU-2 <sup>※1</sup> P4-8)	実施主体の廃棄物受取後 (t=25y)(TR14-03 P3-21)	廃棄物発生後 (t=0y) 最新のインベントリ
容器(廃棄体)/パッケージ内 でのガス発生量の評価条件	金属腐食においてパッケージ容器が考慮されていない (TRU-2 <sup>*1</sup> P4-106) 容器(廃棄体)/パッケージ容器は閉鎖直後に開口 (TRU-2 <sup>*1</sup> P4-132)	金属腐食においてパッケージ容器を考慮 容器(廃棄体)/パッケージ容器は閉鎖後 500 年で開口 (TR14-03 P6-8)	金属腐食においてパッケージ容器を考慮 容器(廃棄体)/パッケージ容器の寿命(開口時期)は それぞれ独立に可変的に設定可能
ガス発生開始	(おそらく)処分場閉鎖時	実施主体の廃棄物受取時 (t=25y)(TR14-03 P6-8)	廃棄物発生時(t=0y)
人エバリア構成と形状	TRU-2 <sup>**</sup> 当時のもの(TRU-2 <sup>**1</sup> P4-9)	レベル3(TR10-03 P6-24~)当時のもの(TR14-03 P3-47~)	最新の情報に更新可能 (NUMO-TR-18-03 P4-59, 同付属書 4-36 など)
水	閉鎖後直ちに開口し、地下水が常に豊富に存在	開口するまでは、廃棄体内部の水のみを消費してガス発 生反応が進行	開口するまでは、廃棄体内部の水のみを消費してガス 発生反応が進行
パッケージ外での放射線分解 によるガス発生の考え方	γ線による透過効果を考慮していない (透過せず全てパッケージ内での豊富な水の放射線分 解に消費)	γ線による透過効果を考慮していない (透過せずすべてパッケージ内での豊富な水の放射線分 解に消費)	γ 線による透過効果を考慮 (遮へい計算を実施)
金属の腐食速度	一定の長期腐食速度(TRU-2 <sup>※1</sup> P4-106、109)	好気性金属腐食ではガスは発生しない。 嫌気性金属腐食では、一定の長期腐食速度を考慮 (TR14-03 6-37~) (短期/長期腐食速度 SMOGG内蔵データ)	好気性金属腐食ではガスは発生しない。 嫌気性金属腐食では、より現実的な金属腐食速度に更 新(例えば、原環センター, 2018b 参照)
セメント中の水の放射線分解	地下水が常に豊富に存在するとして評価	G 値を補正し、セメント中の水として評価 (G 値は SMOGG 内蔵データ)	廃棄体特性に応じて、セメント中の自由水/構造水の 違いを考慮して評価(構造水はガス発生に寄与しない) (電中研報告書 L11020 参照)
G 値	TRU-2 <sup>**</sup> 当時のもの(TRU-2 <sup>*</sup> P4-97~107)	更新された設定値(TR14-03 P6-35) (SMOGG 内蔵データ)	更新された設定値(評価方法に応じて設定値を見直す)
ツール	GAMMON	SMOGG	オリジナルツール(上記改善内容を組み込むと同時に、 条件変更があった場合でも柔軟に対応)

表 4.3-21 ガス発生挙動評価に関する既往研究と本研究(平成 31 年度)の比較

※1 TRU-2: 第2次TRU レポート, ※2 FEPC/JNC 2005: 電気事業連合会/核燃料サイクル機構, 2005 を、それぞれ略称として記載

4 - 142



図 4.3-51 ガス発生で考慮するイベントのタイミング(例)

4-143



# 表 4.3-22 各ガス発生挙動の評価位置における発生要因とメカニズム

	廃勇	その他の人工バリア		
項 日	容器(廃棄体)内部 (キャニスタ/ドラム缶)	廃棄体パッケージ 容器内部	稱垣躯体(Lット)、 緩衝材、支保工	
ガス発生メカニズム	放射線分解 (αβγ) 金属腐食	放射線分解 (γ) 金属腐食	放射線分解 (γ) 金属腐食	
放射線分解のソース	モルタル中の自由水 (開港後は地下水も 考慮)	モルタル中の自由水 (開港後は地下水も 考慮)	地下水	
金族腐食のソース	廃棄物、容器	容器、パッケージ	構造躯体(ピット)、 緩衝材、支保工	

4 - 144

図 4.3-52 ガス発生個所のイメージ



4 - 145

なお、今後実施するガス発生量の定量評価では、対象廃棄体を限定することとするが、対象と すべき廃棄体を決定するための参考情報として、廃棄体グループ1から廃棄体グループ4までの 各カテゴリーの廃棄物から代表的な廃棄物を選んで、水素ガス発生量の予察解析を行った結果を 表 4.3-23 に例示する。

具体的にどの廃棄体を対象とするかについては、当該情報を含め、表 4.3-1 に示した、本検討 を含む3つの検討項目との関係なども含め総合的に判断するものとする。

予察解析における条件設定詳細は以下の通りである。

【放射線分解ガス】

- 廃棄物1体当たりのガス発生量 [mol/体]
- ・ セメント(自由水)/セルロース/ビチューメンからの水素ガスを想定
- ・ 各ターゲットへのエネルギー付与率は、α線/β線は100%、γ線は80%と仮定
- ・ セメントモルタル中の自由水の重量比は20%と仮定
- 1,000 年までの累積発生量

【金属腐食ガス】

- 廃棄物1体当たりのガス発生量 [mol/体]
- 廃棄体1体に含まれる金属全量が嫌気性腐食した場合の水素ガスを想定
- ・ 金属は、炭素鋼、SUS、ジルカロイを想定。インコネルは SUS 相当と仮定
- ・ 長期腐食速度は第2次 TRU レポート相当。経時的に一定と仮定
- ・ 金属は平板形状で評価上の面積は 1m<sup>2</sup> と仮定
- ・ その他詳細は表 4.3-24 参照

### 表 4.3-23 水素ガス発生量の予察解析結果

廃棄体情報			水素発生量 [mol/体]		
ガループ		<b>猛</b> 粘	放射線分解と	스타	
<i>9n</i> - <i>7</i>	区 75		金属腐食 *1		
1	百燃百処理损業	<u></u> <u></u> <u></u>	1.08E-01	9 25E 01	
Ŧ	尿為丹処生味未	历史 如此 75×7月17月	7.16E-01	0.232-01	
2	化国迈谔威奋物	因刑物収納休 (ハル等)	0.00E+00	1 405 01	
2 山西区迷庑朱仞		回生物状が体(パルキ)	1.40E+01	1.406+01	
3	IAFA再処理撮業	※雄浩海廃海」(アフファルト国化休(MA系))	3.55E+00	/ 27F⊥00	
5 JACA再处理保未			7.16E-01	4.210+00	
41	IAFA再机理揭業	ハル矢水	2.75E+02	2 76F⊥02	
4L JALA丹処埕抹来			7.16E-01	2.702-02	
4H 原燃再処理操業			1.30E+03	1.31E+03	
			2.98E+00		

\*1:上段 1,000年までの放射線分解による水素ガス

\*1:下段 廃棄体中の金属 (廃棄物及び容器)がすべて腐食した場合の水素ガス

# 表 4.3-24 金属腐食による水素ガス発生における条件詳細

	腐食速度 「m/v]	化学量論	密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	原子量
炭素鋼	1.0E-07	4/3	7,870	55.85
SUS	2.0E-08	4/3	7,870	55.85
ジルカロイ	5.0E-09	2/1	6,440	91.224

- (5) まとめ
- 1) ガス挙動と核種移行挙動に関連する事象の整理
- ・ 本検討で対象とするガス関連 FEP を整理した。
- ・ 放射性ガスと非放射性ガスの発生量に関する予備的な評価を行い、非放射性ガスに比較して 放射性ガスの発生量がわずかである(1%未満)ことを示した。
- 2) ガス/核種移行連成評価に関する既往の研究事例の調査
- ・ 既往の安全評価書などを調査し、ガスシナリオの取り扱いについて整理した。
- 3) ガス発生挙動(発生時期、発生速度)の定量的な評価手法の構築についての検討計画の策 定
- ・ 既往検討におけるガス発生量の定量評価手法についての調査結果を受けて、次年度、本検討 で行うガス発生量評価の計画を立案した。

4.3.5 まとめと今後の課題

- (1) 処分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの高度化
- 1) まとめ
- これまでに国内外で実施されてきたガス移行挙動評価に関する既往研究事例を調査し、本検 討で必要となる試験の実施計画の策定及び試験装置の設計を実施するにあたり必要な情報 (例えば試験の規模、試験期間、試験装置の設計・製作や試験の実施にあたっての留意事項 など)を整理した(4.3.2(4)1)および Appendix V参照)。
- 既往研究事例の調査結果より、現実的な試験期間(再冠水フェーズ、ガス移行フェーズともにおおむね1年以内)での試験の実施可能性の、予備解析による検証の条件として、対象とする緩衝材(ベントナイト混合土)のモックアップ供試体寸法を、実施設の1/10程度とすることとした(4.3.2(4)1)参照)。
- ・ 試験装置の概念・基本設計と試験系のモデル化を行った(図 4.3-2 及び図 4.3-3 参照)。
- 既往の研究事例調査結果(例えば、原環センター,2016)を参考としつつ、公開文献(電気事業連合会/核燃料サイクル開発機構,2005a; NUMO,2018)に準拠した処分坑道概念(人工バリアに緩衝材の設置が必要な廃棄物グループ2の処分概念)の三次元形状を模擬対象として、小規模モックアップ試験装置の概念設計を行い、予備解析により試験の規模(小規模モックアップの寸法など)の妥当性を確認した(4.3.2(4)2)①(b)参照)。
- ・ 緩衝材形状を実スケールの 1/10 程度の規模としたうえで立方形と曲面を有する形状の2種類(図 4.3・2 参照)を設定して予備解析を実施した結果、再冠水過程、ガス移行過程ともに顕著な形状依存性は見られなかった。また、試験期間についても、当該規模で現実的な試験期間内(概ね 100 日程度以内)に実施できる見通しを得た(図 4.3・4 参照)。
- 予備解析結果をもとに装置の仕様を設定し、詳細設計を行った。供試体仕様については、試験目的や、モニタリングデータに対する不確実性の排除の観点から、『緩衝材形状を立方体とする』こととした(図 4.3-7 参照)。
- 予察解析により、試験中の現象(緩衝材の飽和過程における発生膨潤圧の経時変化や、ガス 移行過程で想定されるガス透過挙動)を把握するとともに、定められた試験期間内(飽和過 程及びガス移行過程ともに、概ね各々が1年以内)に現象が把握可能となる諸条件(注水圧 や注入ガス圧の昇圧速度など)を検討し、その妥当性を確認のうえで諸条件を決定した (4.3.2(4) 2) ②(b)参照)。
- ・ 予察解析結果をもとに試験の実施計画策定を策定した(4.3.2(4) 2) ②(c)参照)。

# 2) 今後の課題

試験と解析評価をより精度よく比較するための方策として、試験開始前の供試体の初期状態や、 再冠水状態を確認する方法についての検討を行う。

### (2) 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

### 1) まとめ

水理・力学・化学(HMC)連成解析による人工バリアの長期変遷の解析結果に基づいて、処分 場の閉鎖後長期を想定したガス移行場の状態設定を実施することを目的とした検討のうち、平成 30年度の成果を以下に記す。

- 平成 29 年度実施の閉鎖後の処分場を想定した長期解析結果を整理した。これらの知見を処 分坑道の力学連成ガス移行評価モデルの開発の参考とすると共に、HMC 連成解析によるガ ス移行場の状態設定を検討する際の留意点として活用する(4.3.3(2)参照)。
- ・ 緩衝材の化学変質挙動に関しては、セメント系材料の溶出の Region II 段階における二次鉱物 生成を中心に試験を実施し、Region I 段階とは異なり、初期段階において複数の反応が同時 進行的に起きている可能性を確認した(4.3.3(3)参照)。
- 緩衝材の力学挙動に関しては、力学解析に反映可能な力学挙動モデルを構築するため、ベントナイトのせん断挙動に関する試験条件を検討すると共に、限界状態線によるモデル化を検討した(4.3.3(4)参照)。
- 化学と力学の逐次連成を目指し、複数の物理現象について逐次かつ相互の連成を考慮することのできる有限要素解析コード(COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>)を適用し、単純化した系において検討した結果、人工バリアの長期挙動の評価における基本的な事項を確認した。また、COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>を用いて、化学・力学、力学・水理(いずれも双方向)および化学・水理(化学から水理への一方向)の逐次連成解析が出来る事を確認し、仮定通りの結果を得る事が出来た(4.3.3(5)参照)。

# 2) 今後の課題

引き続き、処分場の閉鎖後長期を想定したガス移行場の状態設定に向け、試験による緩衝材の 化学変質および力学挙動の把握と現象のモデル化、現象モデルの解析への反映方法、さらに、HMC 連成解析手法の高度化を検討する必要がある。

#### (3) 核種移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築

- 1) まとめ
- ・ 本検討で対象とするガス関連 FEP を整理した。
- 放射性ガスと非放射性ガスの発生量に関する予備的な評価を行い、非放射性ガスに比較して 放射性ガスの発生量がわずかである(1%未満)ことを示した。
- ・ 既往の安全評価書などを調査し、ガスシナリオの取り扱いについて整理した。
- 既往検討におけるガス発生量の定量評価手法についての調査結果を受けて、次年度、本検討 で行うガス発生量評価の計画を立案した。

## 2) 今後の課題

従来のガス発生量の定量評価手法における課題とそれを次年度の評価における改善計画を以下 に整理する。

- 評価の起点について、従来の手法では、中間貯蔵終了時の t=25 年を起点としてガス発生量 を評価していたが、実際には廃棄体製作時の t=0 年からガスの発生は始まっている、とみな すべきである。次年度の評価では、廃棄体製作時の t=0 年をガス発生挙動評価の起点とする 計画とする。
- 放射線分解に係わる遮蔽効果について、従来の手法では、廃棄体部分において放射線エネル

ギーが全て吸収されるとして放射線分解ガスの発生量を評価していたが、γ線は飛程が長く、 実際には、廃棄体を透過してその先の領域(廃棄体パッケージ、緩衝材など)においてエネ ルギーを付与することが予想される。次年度の評価では、廃棄体周辺をモデル化した遮蔽計 算を行うことで領域ごとのγ線の吸収割合を算出し、より現実的な評価を行う計画とする。 放射線分解に係わるセメントモルタルからの水素発生について、従来の手法では、セメント モルタルからの水素ガス発生のG値の与え方がツール内蔵のデータで固定され、廃棄体の実 情に合わせた柔軟な対応ができていなかった。次年度の評価では、既往の研究報告を踏まえ、 セメントモルタルからの放射線分解ガスのターゲットはモルタル中の自由水成分であるとす る、より理論的裏付けのある評価を行う計画とする。

金属腐食によるガス発生量の評価に係わる長期金属腐食速度について、従来の手法では、保 守的かつ経時変化しない金属腐食速度を長期にわたり適用していた。実際には、金属の腐食 速度はより小さく、また経時的に減少することが国プロの成果などからも示唆されている。 次年度の評価では、より現実的な腐食速度を用いた、より現実的な評価を行う計画とする。 参考文献

- Atkinson, A. and Guppy, M., Evolution of pH in a radwaste repository leaching of modified cements and reactions with groundwater, AERE R12961, UKAEA., 1988.
- 電気事業連合会,核燃料サイクル開発機構,TRU 廃棄物処分技術検討書一第2次TRU 廃棄物処 分研究開発取りまとめー,FEPC TRU-TR2-2005-02, JNC TY1400 2005-013, 2005a.
- 電気事業連合会,核燃料サイクル開発機構,TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-,FEPC TRU-TR2-2005-02, JNC TY1400 2005-013,根拠資料集 4-

2, 2005b.

- 土質工学会,土の強さと地盤の破壊入門,入門シリーズ13,1993
- 原子力発電環境整備機構 地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性「処分場の概要」の説明資料, NUMO-TR-10-03, 2011.1
- 原子力発電環境整備機構 地層処分低レベル放射性廃棄物の安全性向上に関する検討—多様な地 質環境においても地層処分低レベル放射性廃棄物の処分の安全性と評価の信頼性をより一 層高めることができる処分概念の検討—, NUMO-TR-14-03, 2014.6
- 原子力発電環境整備機構 包括的技術報告書:わが国における安全な地層処分の実現―適切なサ イトの選定に向けたセーフティケースの構築― レビュー版, NUMO-TR-18-03, 2018.11
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成18 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処 分技術調査 人工バリア・天然バリアガス移行挙動評価 報告書 平成19年3月,2007
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 21 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物 処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第2分冊) —ガス移行挙動の評価— 平 成 22 年 3 月、2010.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 22 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物 処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第2分冊) —ガス移行挙動の評価— 平成 23 年 3 月、2011.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 23 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物 処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第2分冊) —ガス移行挙動の評価— 平 成 24 年 3 月、2012.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 24 年度 地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物 処分技術 人工バリア長期性能評価技術開発 報告書(第2分冊) —ガス移行挙動の評価— 平成 25 年 3 月、2013.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処 理・処分技術高度化開発 報告書 (第 5 分冊) 一ガス移行連成挙動評価手法の開発一平成 27 年 3 月, 2015.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処 理・処分技術高度化開発 報告書(第5分冊)一ガス移行連成挙動評価手法の開発一平成 28 年3月, 2016.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処 理・処分技術高度化開発 報告書(第5分冊) —ガス移行連成挙動評価手法の開発— 平成 29 年3月, 2017.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関す る技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書(第4分冊)-人工バリア材 料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定-平成30年3月,2018a.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関

する技術開発事業 TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発 平成 25 年度~29 年度取りまと め 報告書 平成 30 年 3 月, 2018b.

- Higashihara T, Ono M, Kawaragi C, Saito S, Current status of gas migration and swelling experiments using engineering scale model for Intermediate Depth Disposal in Japan. EUROSAFE Forum 2010, Cologne, 2010.11.
- 飯塚敦, 軟弱地盤の変形・安定解析に関する基礎的研究, 京都大学博士論文, 1988.
- 三原守弘, TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット, JAEA-Review 2006-011, 2006.
- Nagra, FORGE (Fate of Repository Gases) Final Laboratory Report Deliverables D3.34 and D3.36. Nagra Arbeitsbericht (NAB) 12-62, Nagra, Wettingen, 2013.
- Nagra, FORGE (Fate of Repository Gases) Final Laboratory Report Deliverables D3.34 and D3.36. Nagra Arbeitsbericht (NAB) 12-62, Wettingen, 2013.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., User's guide to PHREEQC (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999.
- SKB, Large scale gas injection test (Lasgit) performed at the Äspö Hard Rock Laboratory., SKB Technical Report TR10-38, 2010.2
- Spillmann T, B. Lanyon B, Senger R, Marschall P, and Rueedi J., 2016 : The Gas-Permeable Seal Test in the Grimsel Test Site., Full Scale Demonstration of Plugs and Seals (DOPAS) 2016 seminar, Turku, Finland, 2016.5.
- 高山裕介,ベントナイトの力学モデルと放射性廃棄物地層処分における緩衝材としての品質評価, 神戸大学博士論文,2014.
- Vomvoris S., Lanyon G.W., Marschall P., Ando K., Adachi T., and Fujiwara A., 2002 : Sand / bentonite barriers and gas migration: The GMT large-scale in-situ test in the Grimsel Test Site. - Scientific basis for nuclear waste management 26, Boston, 2002.12.

### 4.4 有機物の影響評価モデルの高度化

# 4.4.1 背景

TRU 廃棄物に含まれており、HLW との共処分において核種移行挙動に影響を及ぼすと考えら れる因子として、TRU 廃棄物に含まれる硝酸塩や有機物、そして処分施設のセメントなどが挙げ られる。これらのうち、TRU 廃棄物に含まれる有機物を対象として、先行研究において平成 26 年度から核種移行に及ぼす影響の評価に着手した(日本原子力研究開発機構, 2015)。この調査 結果として、処分後の核種移行挙動評価に影響を及ぼす有機物として最も基盤データの充実が必 要と判断されたものが、セルロールの分解生成物であるイソサッカリン酸 (ISA) であった。した がって、金属イオンの ISA との錯生成について、熱力学データの導出を試みるとともに、錯生成 のメカニズムについて考察を行うことを目標として研究を実施した。先行研究では、TRU 廃棄物 処分の性能評価の優先度や熱力学データの充実度を考慮して、ジルコニウムおよびウランを対象 とした。これまでに、ISA 及び類似物質のグルコン酸(GLU)共存下におけるジルコニウムの溶 解度実験を実施し、実験結果から支配的な溶存化学種(ISA及びGLU 錯体種)を推定した上で、 反応の平衡定数を導出した(Kobayashi et al., 2017)。さらに、4価アクチノイドとして、既往知 見が不足している4価ウラン(U(IV))に着目し、ISA共存下におけるU(IV)の溶解度の測定に着手 し、支配的な溶存化学種の推定を行うとともに、その溶存化学種の錯生成定数の算出を行った(日 本原子力研究開発機構,2017;2018)。ウランの酸化状態は酸化還元電位に鋭敏であり、U(IV)が 安定であるはずの還元状態といえども U(VI)が生成しやすいことから、比較のため U(VI)の溶解 度の測定にも着手し、U(IV)と同様に支配溶存化学種の推定と錯生成定数の算出を行った(日本原 子力研究開発機構, 2017; 2018)。しかしながら、得られた U(VI)の実験データの信頼性に疑問が 残ったことから、実験データの信頼性向上のために再度実験データを取得することとした。

また,これまでに諸外国を含めて取得されているデータを見直すことで,イソサッカリン酸との錯生成に関する情報が不足している元素を選定し,暫定的な溶解度実験を実施した。参考までに、ISA 及びグルコン酸の構造を図 4.4-1 に示す。



(a) イソサッカリン酸(b) グルコン酸図 4.4-1 (a) イソサッカリン酸及び(b) グルコン酸の構造式

### 4.4.2 ISA 等の有機配位子が元素の溶解度や収着に及ぼす影響の調査

イソサッカリン酸(ISA)はセルロースの分解生成物であり、TRU 廃棄物処分の性能評価に影響を及ぼす因子のひとつと考えられている。原子力機構が整備している熱力学データベース (JAEA-TDB)(Kitamura et al., 2014)においても、金属イオンの ISA 錯体の熱力学データを 選定している。しかしながら、経済協力開発機構原子力機関(OECD/NEA)の国際プロジェクト によって整備された熱力学データベース(NEA-TDB)(Hummel et al., 2005)では、ISA の解離 定数やイソサッカリン酸カルシウム(Ca(ISA)2)の溶解度積などごく一部の熱力学データが選定 されたのみであり、地層処分の性能評価に十分とは言えない。このことから、従前の JAEA-TDB では、アクチニド元素の ISA 錯体に関するレビュー論文(Gaona et al., 2008)の選定値に加え て、ISA 錯体の生成定数と ISA の類似物質として知られているグルコン酸(GLU)との錯体の生 成定数の関係が両対数グラフで直線関係になる(これを直線自由エネルギー相関(LFER)とい う)ことを利用して、一部の元素の GLU 錯体の生成定数から ISA 錯体の生成定数の推定値を暫 定的に選定している(三原, 2009)。

Gaona et al. (2008) のレビュー論文以降に新たに ISA 錯体の溶解度測定や熱力学データ取得 に関する文献(例えば Rai et al., 2009) が公開されたことを受けて、熱力学データの再レビュー を実施した。まず、ISA の解離等に関する実測値をレビューし、解離定数や Ca(ISA)<sub>2</sub>の溶解度積 等の再選定を実施した(Rai and Kitamura, 2016)。さらに、鉄とアクチニド元素の ISA 錯体の 熱力学データを再レビューする(Rai and Kitamura, 2017) とともに、ニッケルの ISA 錯体の生 成定数に関する最新情報(González-Siso et al., 2018) をレビューし、信頼性が高いと判断して 選定することとした。以上により、表 4.4-1 に示すとおり JAEA-TDB 更新版の熱力学データを 選定した(Kitamura, 2019)。

表 4.4-1 に示した熱力学データを使用して、種々の金属イオンの溶解度に及ぼすイソサッカリン酸の影響を評価した。地層処分研究開発第2次取りまとめ(核燃料サイクル開発機構, 1999)におけるレファレンスケースで設定した緩衝材間隙水 (pH = 8.4, 全炭酸濃度 0.016 mol dm<sup>-3</sup>, 等)(小田ほか, 1999)に、ISA を  $1 \times 10^{-7} \sim 1$  mol kg<sup>-1</sup>(ほぼ mol dm<sup>-3</sup>と等価)となるよう添加した、計算プログラムには PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013)を用いた。得られた結果を図 4.4-2 に示す。この結果などから、以下のことがわかる。

- 2価のニッケルや3価のアメリシウムについては、ISAの影響は顕著ではない。
- 4 価の金属イオンに及ぼす ISA の影響については、ネプツニウムやプルトニウムだと 10<sup>-5</sup> mol kg<sup>-1</sup>を超えたあたりから溶解度が高くなるなど比較的顕著である一方、ジルコニウムや トリウム、ウランについては 10<sup>-2</sup> mol kg<sup>-1</sup>以下ではそれほど顕著ではない。
- したがって、実質的な価数(Np(V)および U(VI)の実質的な価数をそれぞれ1および2価と みなす)が高い金属イオンほど、ISAの影響を受ける傾向にある。
- アクチニド以外の元素の ISA 影響については情報が不足している。特に、4 価以上であるテ クネチウム(IV)、スズ(IV)、ニオブ(V)のほか、2 価でありながらアンモニア等と顕著な 錯生成挙動をとる(Kitamura and Sasaki, 2011)パラジウムについては、溶解度に及ぼす ISA の影響を確認しておく必要があると考えられる。ただし、ニオブについては、水溶液中 での挙動に不明な部分が多いため、ISA の影響を評価することは困難であると思われる。

# 表 4.4-1 ISA の解離、溶解、錯生成に関する熱力学データ選定値の更新前後の比較

太字は更新箇所を示す。

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Repetion	$\log_{10} K^{\circ}$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$		Kitamura, 2019	JAEA-2014 *		
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	$H^+ + isa^- \rightleftharpoons H(isa)(aq)$	$3.270 \pm 0.010$	$4.000 \pm 0.500$		
$ \begin{array}{rcl} (ablag) + H_2 OO) = (as)^{+} + H^{+} & -3.760 \pm 0.090 & - \\ Ca^{+} + isa^{+} = Ca(sa)^{+} & 1.700 \pm 0.090 & 1.700 \pm 0.300 \\ Mg^{2+} + (isa)^{-} \equiv Sa(sa)^{+} & - & 0.940 \\ Sr^{2-} + (isa)^{-} \equiv Fe(isa)^{+} & - & 0.940 \\ Fe^{3+} + (isa)^{-} \equiv Fe(isa)^{+} & - & 0.940 \\ Fe^{3+} + (isa)^{-} \equiv Fe(isa)^{+} & 10.410 & - \\ Fe^{3+} + 3 (isa)^{-} \equiv Fe(isa)^{+} & 10.410 & - \\ Fe^{3+} + 3 (isa)^{-} \equiv Fe(isa)^{+} & 10.400 & - \\ Fe^{3+} + 3 (isa)^{-} \equiv Fe(isa)^{+} & 10.900 \pm 0.900 & - \\ Fe^{3+} + 3 (isa)^{-} \equiv Fe(isa)^{+} & - 2.200 \\ Ni^{2+} + H_{2}OU + Fe(OH)_{2}(isa)^{+} + 3 H^{+} & -3.270 \pm 0.320 & - \\ Ni^{2+} + H_{2}OU + (isa)^{-} \equiv NOH(isa)(ag) + H^{+} & -6.55 \pm 0.30 & - \\ Ni^{2+} + H_{2}OU + (isa)^{-} \equiv NOH(isa)(ag) + H^{+} & -6.55 \pm 0.30 & - \\ Ni^{2+} + H_{2}OU + (isa)^{-} \equiv NOH(isa)(ag)^{+} + H^{+} & -2.564 \pm 0.135 & - \\ Ni^{2+} + H_{2}OU + (isa)^{-} \equiv NOH(isa)(asa)^{+} + 3 H^{+} & -2.160 \pm 0.200 & - \\ Ni^{2+} + H_{2}OU + (isa)^{-} \equiv ZrOH)_{1}(isa)^{2a} + 3 H^{+} & -21.400 \pm 2.000^{+} & - \\ Ni^{2+} + 1SOU + 2 (isa)^{-} \equiv ZrOH)_{1}(isa)(asa)^{3+} + 5 H^{-} & - \\ Sn^{3+} + 3 H_{2}OU + (isa)^{-} \equiv ZrOH)_{1}(isa)(asa)^{3+} + 5 H^{-} & - \\ Sn^{3+} + 3 H_{2}OU + (isa)^{-} \equiv ZrOH)_{1}(isa)(asa)^{3+} + 5 H^{-} & - \\ Sn^{3+} + 2 (isa)^{-} \equiv Sm(isa)^{2^{+}} & - \\ Sn^{3+} + 2 (isa)^{-} \equiv Sm(isa)^{2^{+}} & - \\ Sn^{3+} + 2 (isa)^{-} \equiv Zn(isa)^{2} & - \\ Sn^{3+} + 2 (isa)^{-} \equiv Zn(isa)^{2} & - \\ Sn^{4+} + 2 (isa)^{-} \equiv Zn(isa)^{2^{+}} & H^{+} & - \\ 21.400 \pm 2.000^{+} & - \\ Sn^{3+} + 2 (isa)^{-} \equiv Zn(isa)^{2^{+}} & H^{+} & - \\ 21.400 \pm 2.000^{+} & - \\ Sn^{4+} + 2 (isa)^{-} \equiv Zn(isa)^{2^{+}} & H^{+} & - \\ Sn^{2+} + 2 (isa)^{-} \equiv Zn(isa)^{2^{+}} & H^{+} & - \\ Sn^{2+} + 2 (isa)^{-} \equiv Zn(isa)^{2^{+}} & H^{+} & - \\ 21.400 \pm 2.000^{+} & - \\ Ni^{4+} + H_{2}OU + (isa)^{-} \equiv Zn(ib)(isa)^{2+} + H^{+} & - \\ 21.400 \pm 2.000^{+} & - \\ Ni^{4+} + 10.00^{+} + (isa)^{-} \equiv Zn(ib)(isa)^{2+} + H^{+} & - \\ 21.400 \pm 2.000^{+} & - \\ Ni^{4+} + 10.00^{+} + (isa)^{-} \equiv Zn(ib)(isa)^{2+} + H^{+} & - \\ 21.400 \pm 2.000^{+} & - \\ Ni^{4+} + H_{2}OU + (isa)^$	$H(isa)(aq) \rightleftharpoons (isl)(aq) + H_2O(l)$	$0.490 \pm 0.090$			
$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$(isl)(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (isa)^- + H^+$	$-3.760 \pm 0.090$			
$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Ca^{2+} + isa^{-} \rightleftharpoons Ca(isa)^{+}$	$1.700 \pm 0.090$	$1.700 \pm 0.300$		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Mg^{2+} + (isa)^{-} \rightleftharpoons Mg(isa)^{+}$		0.600		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Sr^{2+} + (isa)^{-} \rightleftharpoons Sr(isa)^{+}$		0.910		
$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Fe^{2+} + (isa)^{-} \rightleftharpoons Fe(isa)^{+}$		0.940		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Fe^{3+} + (isa)^{-} \rightleftharpoons Fe(isa)^{2+}$	6.200			
$ \begin{split} & Fe^{h_1} + 3 \ (sa)^2 \neq Fe(sa)_4(aq) & 13.100 & \\ & Fe^{h_2} + 3 \ (sa)^2 \neq Fe(sa)_4(aq) + 2 \ H^* & 1.900 \pm 0.900 & \\ & Fe^{h_2} + 3 \ (sa)^2 + 2 \ H_2(01) \neq Fe(OH)_2(sa)(aq) + 2 \ H^* & 1.900 \pm 0.900 & \\ & Fe^{h_2} + 2 \ (sa)^2 \Rightarrow Ni(Ga)^2 \neq Ni(OH)_2(sa)(aq) + H^* & -2.200 \\ & Ni^{2+} + H_2(01) + (isa)^2 \Rightarrow Ni(OH)_2(sa)(aq) + H^* & -6.50 \pm 0.30 & \\ & Ni^{2+} + 2 \ H_2(01) + (isa)^2 \Rightarrow Ni(OH)_2(sa)(aq) + 2 \ H^* & -17.60 \pm 0.50 & \\ & Ni^{2+} + 2 \ H_2(01) + (isa)^2 \Rightarrow Ni(OH)_2(sa)(aq)^2 + 3 \ H^* & -17.60 \pm 0.70 & \\ & Sr^{2+} + 4 \ H_2(01) + 2 \ (isa)^2 \Rightarrow Zr(OH)_4(isa)(a_{10})^2 + 3 \ H^* & -21.400 \pm 2.000^{*+} & \\ & Sr^{3+} + 3 \ H_2(01) + 2 \ (isa)^2 \Rightarrow Zr(OH)_4(isa)(a_{10})^3 + 5 \ H^+ & -21.400 \pm 2.000^{*+} & \\ & Sm^{3+} + 3 \ H_2(01) + (isa)^2 \Rightarrow Sm(OH)_2(isa)^{+} + 3 \ H^+ & -21.400 \pm 2.000^{*+} & \\ & Sm^{3+} + 3 \ H_2(01) + (isa)^2 \Rightarrow Zn(OH)_4(isa)(a_{10})^3 + 3 \ H^+ & -21.400 \pm 2.000^{*+} & \\ & Sm^{3+} + 3 \ H_2(01) + (isa)^2 \Rightarrow Zn(OH)_4(isa)^{+} + 3 \ H^+ & -21.400 \pm 2.000^{*+} & \\ & Pb^{2+} \ (isa)^2 \Rightarrow Zn(isa)^{2+} & \\ & Ac^{3+} + 3 \ H_2(01) + (isa)^2 \Rightarrow Zn(OH)_5(isa)^2 + 3 \ H^+ & -21.400 \pm 2.000^{*+} & \\ & Ac^{3+} + 3 \ H_2(01) + (isa)^2 \Rightarrow Zn(OH)_5(isa)^2 + 3 \ H^+ & -21.400 \pm 2.000^{*+} & \\ & Ac^{3+} + 2 \ (sa)^2 \Rightarrow Zn(isa)^{2+} & \\ & Ac^{3+} + 2 \ (sa)^2 \Rightarrow Zn(isa)^{2+} & \\ & Th^{4+} \ H_2(01) + (isa)^2 \Rightarrow Zn(OH)_5(isa)^2 + 3 \ H^+ & -21.400 \pm 2.000^{*+} & \\ & -Ac^{3+} + 2 \ (sa)^2 \Rightarrow Zn(OH)_5(isa)^2 + 3 \ H^+ & -21.500 \pm 0.500 & \\ & Th^{4+} \ H_2(01) \ H_2(isa)^2 \Rightarrow Tn(OH)_5(isa)^2 + 4 \ H^+ & -2.500 \pm 0.500 & \\ & Th^{4+} \ H_2(01) \ H_2(isa)^2 \Rightarrow Tn(OH)_5(isa)^2 + 4 \ H^+ & -2.500 & \\ & -Ac^{3+} \ H_2(01) \ H_2(isa)^2 \Rightarrow Zn(OH)_5(isa)^2 + 4 \ H^+ & -2.500 & \\ & Np^{4+} \ H_2(01) \ H_2(isa)^2 \Rightarrow Dn(OH)_5(isa)^2 + 4 \ H^+ & -2.500 & \\ & Np^{4+} \ H_2(01) \ H_2(isa)^2 \Rightarrow Dn(OH)_5(isa)^2 + 4 \ H^+ & -2.500 & \\ & Np^{4+} \ H_2(01) \ H_2(isa)^2 \Rightarrow Np(OH)_5(isa)^2 + 3 \ H^+ & -2.200 \ H_2(isa) & \\ & Np^{4+} \ H_2(01) \ H_2(isa)^2 \Rightarrow Np(OH)_5$	$Fe^{3+} + 2 (isa)^{-} \rightleftharpoons Fe(isa)_{2}^{+}$	10.410			
$ \begin{split} & Fe^{3+} + (3a)^2 \neq Fe(3a), \\ & Fe(3)^2 + 2 (Fa(3)) \neq Fe(OH)_3(isa)(aq) + 2 H^* \\ & 1.900 \pm 0.900 \\ & - \\ & Fe^{3+} + (2isa)^2 + 3 H_2(0) \neq Fe(OH)_3(isa)^{2^2} + 3 H^* \\ & - \\ & - \\ & - \\ & Ni^{2+} + 2 (isa)^2 + 3 H_2(0) (1 \Rightarrow Fe(OH)_3(isa)^{2^2} + 3 H^* \\ & - \\ & - \\ & - \\ & Ni^{2+} + 2 (isa)^2 + 3 H_2(0) (1 \Rightarrow (isa)^2 + Ni(OH)_2(isa)^2 + 2 H^* \\ & - \\ $	$Fe^{3+} + 3 (isa) \rightleftharpoons Fe(isa)_3(aq)$	13.100			
$ \begin{split} & Fe^{3+} + (isa)^+ 2 H_2O(1) \rightleftharpoons Fe(OH)_2(isa)(a)_2^+ 2 H^+ & 1.900 \pm 0.900 & - \\ & Fe^{3+} + (isa)^+ 2 Hi(a)^+ 2 Fi(OH)_2(isa)_2^+ 3 H^+ & - 3.270 \pm 0.320 & - \\ & Fe^{3+} + H_2O(1) \Rightarrow Fi(OH)_2(isa)_2^+ 3 H^+ & - 6.50 \pm 0.30 & - \\ & Fe^{3+} + H_2O(1) + (isa)^+ 2 N(OH)_2(isa)^+ 2 H^+ & - 17.66 \pm 0.50 & - \\ & Ni^{2+} + 3 H_2O(1) + (isa)^+ 2 N(OH)_2(isa)^2 + 3 H^+ & - \\ & S1.00 \pm 0.70 & - \\ & S1^{2+} + 4 H_2O(1) + 2 (isa)^+ 2 N(OH)_2(isa)^2 + 4 H^+ & - \\ & - \\ & S1.00 \pm 0.70 & - \\ & S1^{2+} + 5 H_2O(1) + 2 (isa)^+ 2 Zr(OH)_4(isa)_{23}^{2+} 4 H^+ & - \\ & - \\ & 2.1400 \pm 2 (isa)^+ 2 Sr(isa)^+ & - \\ & Sm^{3+} + 3 H_2O(1) + (isa)^+ 2 Sr(isa)^+ 3 H^+ & - \\ & 21.400 \pm 2 (isa)^+ 2 Sr(isa)^2 & - \\ & Sm^{3+} + 2 (isa)^- \Rightarrow Sm(isa)_2^+ & & \\ & 7.640 \pm 0.260^{++} & - \\ & - \\ & Sm^{3+} + 2 (isa)^- \Rightarrow Sm(isa)_2^+ & & \\ & - \\ & - \\ & 2.440 & - \\ & Ac^{3+} + 3 H_2O(1) + (isa)^+ 2 ThO(H)_3(isa)^+ 3 H^+ & - \\ & - \\ & Ac^{3+} + 2 (isa)^- \Rightarrow Ac(isa)^2 & - \\ & - \\ & Ac^{3+} + 2 (isa)^- \Rightarrow Ac(isa)^2 & + \\ & - \\ & - \\ & Ac^{3+} + 2 (isa)^- \Rightarrow Ac(isa)^2 & + \\ & - \\ & - \\ & Ac^{3+} + 2 (isa)^- \Rightarrow Ac(isa)^2 & + \\ & - \\ & - \\ & - \\ & - \\ & Ac^{3+} + 2 (ioa)^- \Rightarrow ThO(H)_3(isa)^2 + 3 H^+ & - \\$	$Fe^{3+} + 3 (isa)^{-} \rightleftharpoons Fe(isa)_{4}^{-}$	15.090			
$ \begin{split} & Fe^{3*} + 2 \ (sa)^{+} 3 \ H_2(00) \Rightarrow Fe(OH)_3(sa)_2^{+} + 3 \ H^{+} & -3.270 \ \pm 0.320 & - \\ & Ni^{2*} + Iscole + (sa)^{+} \Rightarrow Ni(tsa)^{+} & - 2.200 \\ & Ni^{2*} + Iscole + (sa)^{+} \Rightarrow Ni(OH)_5(sa)^{+} + 2 \ H^{+} & -17.66 \ \pm 0.50 & - \\ & Ni^{2*} + 3 \ H_2(00) + (sa)^{+} \Rightarrow Ni(OH)_5(sa)^{2} + 3 \ H^{+} & -17.66 \ \pm 0.50 & - \\ & Ni^{2*} + 3 \ H_2(01) + 2 \ (sa)^{+} \Rightarrow Ni(OH)_5(sa)^{2} + 3 \ H^{+} & -31.00 \ \pm 0.70 & - \\ & Sr^{2*} + (sa)^{-} \Rightarrow Sr(sa)^{+} & - \\ & 0.910 & - \\ & Zr^{4*} + 4 \ H_2(01) + 2 \ (sa)^{+} \Rightarrow Zr(OH)_4(sa)_2^{2*} + 4 \ H^{+} & -25.56 \ \pm 0.142 & - \\ & Zr^{4*} + 5 \ H_2(01) + 2 \ (sa)^{+} \Rightarrow Zr(OH)_4(sa)^{3*} + 5 \ H^{+} & -15.155 \ \pm 0.142 & - \\ & Sm^{3*} + 3 \ H_2(01) + (sa)^{+} \Rightarrow Zm(OH)_3(sa)^{*} + 3 \ H^{+} & -21.400 \ \pm 2.000^{+*} & -21.400 \ \pm 1.000 \\ & Sm^{3*} + (sa)^{-} \Rightarrow Zm(tsa)^{2*} & - \\ & Sm^{3*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zm(tsa)^{2*} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & + \\ & Zr^{4*} + H_2(01) + (sa)^{+} \Rightarrow Zh(OH)_3(sa)^{2*} + 3 \ H^{+} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(tsa)^{2*} & - \\ & Th^{4*} + 3 \ H_2(01) + 2 \ (sa)^{+} \Rightarrow Th(OH)_3(tsa)^{2*} + 3 \ H^{+} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow Zh(th)_3(tsa)^{2*} + 4 \ H^{+} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow UO_2(tsa)^{2} & - \\ & Th^{4*} + 4 \ H_2(01) + 2 \ (sa)^{+} \Rightarrow Zh(OH)_3(tsa)^{2*} + 4 \ H^{+} & - \\ & Zr^{4*} + 2 \ (sa)^{-} \Rightarrow UO_2(tsa)^{2} & - \\ & Np^{4*} + 4 \ H_2(01) + 2 \ (sa)^{+} \Rightarrow Zh(OH)_3(tsa)^{2*} + 4 \ H^{+} & - \\ & Zr^{4*} + 12 \ Zr^{4*} + 2 \ Zr^{4*} + 1 \ Zr^{4*} + 2 \ Zr^{4*} +$	$Fe^{3+} + (isa)^{-} + 2 H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(OH)_2(isa)(aq) + 2 H^+$	$1.900 \pm 0.900$			
$\begin{split} N_{1}^{2*} + I_{2}(00) + (isa) & = NiOH(isa)(aq) + H^{+} & = -6.50 \pm 0.30 & = - \\ N_{1}^{2*} + 2 H_{2}(0) + (isa) & = NiO(H)_{2}(isa)^{2} + 2 H^{+} & = -17.60 \pm 0.50 & = - \\ N_{1}^{2*} + 3 H_{2}(0) + (isa) & = NiO(H)_{3}(isa)^{2} + 3 H^{+} & = - \\ N_{1}^{2*} + 3 H_{2}(0) + 2 (isa) & = Zr(OH)_{4}(isa)^{2*} + 4 H^{+} & = - \\ Zr^{4*} + 4 H_{2}(0) + 2 (isa) & = Zr(OH)_{4}(isa)^{2*} + 4 H^{+} & = - \\ Zr^{4*} + 5 H_{2}(0) + 2 (isa) & = Zr(OH)_{4}(isa)^{2*} + 4 H^{+} & = - \\ Zr^{4*} + 5 H_{2}(0) + 2 (isa) & = Zr(OH)_{4}(isa)^{2*} + 3 H^{+} & = - \\ 21.400 \pm 2.000^{**} & = - \\ 21.400 \pm 2.000^{**} & = - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Sm(isa)^{2*} & = - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Sm(isa)^{2*} & = - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Sm(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Sm(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ca(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ca(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ca(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ca(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ca(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ca(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ca(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ca(isa)^{2*} & + \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ca(isa)^{2*} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Ch(H)_{3}(isa)^{2*} + 1H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Th(OH)_{3}(isa)^{2*} + 1H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & \equiv Th(OH)_{3}(isa)^{2*} + 4H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 4 H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & \equiv Th(OH)_{3}(isa)^{2*} + 4H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 4 H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & \equiv Th(OH)_{3}(isa)^{2*} + 4H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 6 (isa)^{-} & \equiv UO(H)_{3}(isa)^{2*} + 4H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 6 (isa)^{-} & = NiO(H)_{3}(isa)^{2*} + 4H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 1 H_{2}(0) + (isa)^{-} & = NiO(H)_{3}(isa)^{2*} + 4H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 1 H_{2}(0) + (isa)^{-} & = NiO(H)_{3}(isa)^{2*} + 3H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & = NiO(H)_{3}(isa)^{2*} + 4H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & = NiO(H)_{3}(isa)^{2*} + 4H^{+} & - \\ Sm^{3*} + 2 (isa)^{-} & = NiO(H)_{3}(isa)^{2*} + 4H^{+} & - \\ 21.400 \pm 2.000 ^{-} & - \\ Ni^{4*} + 4 H_{2}(0) + 2 (isa)^{-}$	$Fe^{3+} + 2 (isa)^{-} + 3 H_2O(1) \rightleftharpoons Fe(OH)_3(isa)_2^{2^{-}} + 3 H^+$	$-3.270 \pm 0.320$			
$\begin{split} N_{1}^{2+} & + H_{2}(0) + (isa) & \geq Ni(0H)(isa)^{2} + 2 H^{+} & -6.50 \pm 0.30 & - \\ Ni^{2+} & + 2 H_{5}(0) + (isa) & \geq Ni(0H)(isa)^{2} + 2 H^{+} & -17.60 \pm 0.50 & - \\ Ni^{2+} & + 3 H_{2}(0) + 2 (isa) & \geq Ni(0H)(isa)^{2} + 3 H^{+} & -2.554 \pm 0.135 & - \\ Ni^{2+} & + 4 H_{2}(0) + 2 (isa) & \geq Zr(0H)(isa)(isa)^{2} + 4 H^{+} & -2.554 \pm 0.135 & - \\ Sm^{3+} + 3 H_{2}(0) + (isa) & \geq Zr(0H)(isa)(isa)^{+} + 3 H^{+} & -15.155 \pm 0.142 & - \\ Sm^{3+} + 3 H_{2}(0) + (isa) & \geq Zr(0H)(isa)(isa)^{+} + 3 H^{+} & -21.400 \pm 2.000^{++} & -21.400 \pm 1.000 \\ Sm^{3+} + 3 (isa)^{-} & \geq Sm(isa)^{2+} & - & 2.440 \\ Sm^{3+} + 2 (isa)^{-} & \geq Sm(isa)^{2+} & - & 2.440 \\ Ac^{3+} + 2 (isa)^{-} & \geq Ac(isa)^{2+} & - & 2.440 \\ Ac^{3+} + 2 (isa)^{-} & \geq Ac(isa)^{2+} & - & - & 2.440 \\ Ac^{3+} + 2 (isa)^{-} & \geq Ac(isa)^{2+} & - & - & 2.440 \\ Ac^{3+} + 2 (isa)^{-} & \geq Ac(isa)^{2+} & - & - & 2.440 \\ Ac^{3+} + 2 (isa)^{-} & \geq Ac(isa)^{2+} & + H^{+} & - & 2.000^{++} & -2.1400 \pm 1.000 \\ Th^{4+} + H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & Ch(0H)(isa)^{2+} + H^{+} & - & 2.000^{++} & -2.1400 \pm 1.000 \\ Th^{4+} + H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & Ch(0H)(isa)^{2+} + H^{+} & - & - & 6.800 \pm 0.500 \\ Th^{4+} + H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & Ch(0H)(isa)^{2+} + H^{+} & - & - & 6.800 \pm 0.500 \\ Th^{4+} + H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & Ch(0H)(isa)^{2+} + 4 H^{+} & - & - & 6.800 \pm 0.900 \\ U^{4+} + 4 H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & Ch(0H)(isa)^{2+} + 4 H^{+} & - & - & 6.800 \pm 0.900 \\ U^{2+} + 1SA^{-} & UO_{2}(isa)^{3} & S & 0.00H_{3}(isa)^{2} + 4 H^{+} & - & - & 6.800 \pm 0.900 \\ U^{2+} + 1SA^{-} & UO_{2}(isa)^{3} & S & Np(0H)(isa)^{2+} + 4 H^{+} & - & - & 6.800 \pm 0.620 \\ - Np^{4+} + 3 H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & Np(0H)(isa)^{2+} + 4 H^{+} & - & - & 6.800 \pm 0.620 \\ - Np^{4+} + 18(0) + 2 (isa)^{-} & Np(0H)(isa)^{2+} + 3 H^{+} & - & - & - & - & - \\ Np^{4+} + 4 H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & Np(0H)(isa)^{2+} + 4 H^{+} & - & - & - & - & - & - \\ Np^{4+} + 4 H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & Np(0H)(isa)^{2+} + 4 H^{+} & - & - & - & - & - & - \\ Np^{4+} + 4 H_{2}(0) + 2 (isa)^{-} & Np(0H)(isa)^{2+} + 4 H^{+} & - & - & - & - & - & - \\ Np^{4+}$	$Ni^{2+} + (isa)^{-} \rightleftharpoons Ni(isa)^{+}$		2.200		
$\begin{split} N_{2}^{2+} + 2 \ H_{2}(0) + (isa) & \not \simeq Ni(OH)_{2}(isa)^{2+} + 2 \ H^{+} & 17.60 \pm 0.50 & \cdots \\ Ni^{2+} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{2} & z \ Ni(OH)_{3}(isa)^{2+} + 3 \ H^{+} & -2.554 \pm 0.135 & \cdots \\ 0.910 & zr^{++} + 4 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-} & z \ Zr(OH)_{4}(isa)^{2+} + 4 \ H^{+} & -2.554 \pm 0.135 & \cdots \\ Zr^{++} + 5 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-} & z \ Zn(OH)_{4}(isa)^{2+} + 3 \ H^{+} & -21.400 \pm 2.000^{++} & 21.400 \pm 1.000 \\ Sm^{3+} + (isa)^{-} & z \ Sm(isa)^{2+} & 2 \ Sm(isa)^{2+} & 3 \ H^{+} & -21.400 \pm 2.000^{++} & -21.400 \pm 1.000 \\ Sm^{3+} + (isa)^{-} & z \ Sm(isa)^{2+} & 7.640 \pm 0.260^{++} & \cdots \\ Sm^{3+} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-} & z \ Ac(isa)^{2+} & 3 \ H^{+} & -21.400 \pm 2.000^{++} & -21.400 \pm 1.000 \\ Ac^{3+} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-} & z \ Ac(isa)^{2+} & 3 \ H^{+} & -21.400 \pm 2.000^{++} & -21.400 \pm 1.000 \\ Ac^{3+} + (isa)^{-} & z \ Ac(isa)^{2+} & 3 \ H^{+} & -21.400 \pm 0.560^{++} & \cdots \\ Ac^{3+} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-} & z \ Ac(isa)^{2+} & 3 \ H^{+} & -21.400 \pm 0.500 & -21.400 \pm 1.000 \\ Ac^{3+} + (isa)^{-} & z \ Ac(isa)^{2+} & 3 \ H^{+} & -21.400 \pm 0.500 & -21.400 \pm 0.500 \\ Th^{4+} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-} & z \ Th(OH)_{3}(isa)^{2+} + 3 \ H^{+} & -21.500 \pm 0.500 & -2.000 \pm 0.500 \\ Th^{4+} + 4 \ H_{2}(0) + (isa)^{-} & z \ Th(OH)_{3}(isa)^{2+} + 3 \ H^{+} & -2.500 \pm 0.500 & -2.500 \pm 0.500 \\ U^{4+} + 4 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-} & z \ U(OH)_{4}(isa)^{2^{+}} + 4 \ H^{+} & -2.500 \pm 0.500 & -2.500 \pm 0.500 \\ U^{2+} + 1 \ SA^{-} & z \ UO_{2}(isa)^{2} & 0 \ H^{+} & -2.500 \pm 0.500 & -2.500 \pm 0.500 \\ U^{2+} + 1 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-} & z \ U(OH)_{4}(isa)^{2^{+}} + 4 \ H^{+} & -2.500 \pm 0.500 & -2.500 \pm 0.500 \\ U^{2+} + 4 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-} & z \ D(OH)_{3}(isa)^{2} + 4 \ H^{+} & -2.500 \pm 0.620 & -2.500 \pm 0.500 \\ U^{2+} + 4 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-} & z \ D(OH)_{3}(isa)^{2} + 3 \ H^{+} & -2.200 \pm 0.620 & -2.500 \pm 0.620 \\ D^{2+} + 4 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-} & z \ D(OH)_{3}(isa)^{2} + 3 \ H^{+} & -2.1400 \pm 2.200 & -2.200 \pm 0.620 \\ D^{2+} + 4 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-} & z \ D(OH)_{3}(isa)^{2} + 3 \ H^{+} & $	$Ni^{2+} + H_2O(l) + (isa)^- \rightleftharpoons NiOH(isa)(aq) + H^+$	$-6.50 \pm 0.30$			
$\begin{split} N_{1}^{12^{+}} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-2} Ni(OH)_{3}(isa)^{2^{+}} + 3 \ H^{+} & -21.00 \ H_{2}(isa)^{-2} \\ N_{1}^{++} + 4 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-2} Zr(OH)_{4}(isa)_{2}^{2^{+}} + 4 \ H^{+} & -2.554 \ \pm 0.135 \\ Tr^{++} + 5 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-2} Zr(OH)_{4}(isa)_{1}(isa, h)^{2^{+}} + 5 \ H^{+} \\ N_{2}^{++} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-2} Zm(OH)_{3}(isa, h)^{2^{+}} + 5 \ H^{+} \\ N_{3}^{++} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-2} Zm(isa)_{2}^{++} \\ N_{3}^{++} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-2} Zm(isa)_{2}^{++} \\ N_{3}^{++} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-2} Zm(isa)_{2}^{++} \\ N_{4}^{2^{+}} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-2} Zm(isa)_{2}^{++} \\ N_{4}^{2^{+}} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-2} Zm(OH)_{3}(isa)^{+} + 3 \ H^{+} \\ N_{4}^{2^{+}} + 3 \ H_{2}(0) + (isa)^{-2} Zm(OH)_{3}(isa)^{2^{+}} + 1H^{+} \\ N_{4}^{2^{+}} + 3 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-2} Th(OH)_{3}(isa)_{2}^{+} + 3H^{+} \\ N_{4}^{2^{+}} + 3 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-2} Th(OH)_{3}(isa)_{2}^{+} + 3H^{+} \\ N_{4}^{2^{+}} + 3 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-2} Th(OH)_{3}(isa)_{2}^{+} + 3H^{+} \\ N_{4}^{2^{+}} + 3 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-2} Th(OH)_{3}(isa)_{2}^{+} + 3H^{+} \\ N_{4}^{2^{+}} + 4 \ H_{2}(0) + 2 \ (isa)^{-2} Th(OH)_{3}(isa)_{2}^{+} + 4H^{+} \\ N_{4}^{-1} \ N_{4}^{-1$	$Ni^{2+} + 2 H_2O(l) + (isa)^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2(isa)^- + 2 H^+$	$-17.60 \pm 0.50$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Ni^{2+} + 3 H_2O(1) + (isa)^- \rightleftharpoons Ni(OH)_3(isa)^{2-} + 3 H^+$	$-31.00 \pm 0.70$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\mathrm{Sr}^{2+} + (\mathrm{isa})^- \rightleftarrows \mathrm{Sr}(\mathrm{isa})^+$		0.910		
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Zr^{4+} + 4 H_2O(1) + 2 (isa)^2 \rightleftharpoons Zr(OH)_4(isa)_2^2 + 4 H^+$	$-2.554 \pm 0.135$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\operatorname{Zr}^{4+} + 5 \operatorname{H}_2O(1) + 2 \operatorname{(isa)}^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Zr}(OH)_4(\operatorname{isa})(\operatorname{isa} \cdot H)^{3^{\circ}} + 5 \operatorname{H}^{+}$	$-15.155 \pm 0.142$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\operatorname{Sm}^{3+} + 3 \operatorname{H}_2\operatorname{O}(1) + (\operatorname{isa})^- \rightleftharpoons \operatorname{Sm}(\operatorname{OH})_3(\operatorname{isa})^- + 3 \operatorname{H}^+$	$-21.400 \pm 2.000$ **	$-21.400 \pm 1.000$		
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\mathrm{Sm}^{3+} + (\mathrm{isa})^{-} \rightleftharpoons \mathrm{Sm}(\mathrm{isa})^{2+}$	$4.030 \pm 0.560$ **			
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\mathrm{Sm}^{3+} + 2 \mathrm{(isa)}^- \rightleftharpoons \mathrm{Sm}\mathrm{(isa)}_{2^+}$	7.640 $\pm 0.260$ **			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Pb^{2+} + (isa)^{-} \rightleftharpoons Pb(isa)^{+}$		2.440		
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Ac^{3+} + 3 H_2O(1) + (isa)^- \rightleftharpoons Ac(OH)_3(isa)^- + 3 H^+$	$-21.400 \pm 2.000$ **	$-21.400 \pm 1.000$		
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Ac^{3+} + (isa)^{-} \rightleftharpoons Ac(isa)^{2+}$	$4.030 \pm 0.560^{**}$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Ac^{3+} + 2 (isa)^{-} \rightleftharpoons Ac(isa)_{2^{+}}$	7.640 $\pm 0.260^{**}$			
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Th^{4+} + H_2O(l) + (isa)^- \rightleftharpoons ThOH(isa)^{2+} + H^+$	$3.200 \pm 0.500$	$3.200 \pm 0.500$		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Th^{4+} + 3 H_2O(l) + 2 (isa)^- \rightleftharpoons Th(OH)_3(isa)_2^- + 3 H^+$	$-4.900 \pm 0.500$	$-4.900 \pm 0.500$		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Th^{4+} + 4 H_2O(l) + 2 (isa)^- \rightleftharpoons Th(OH)_4(isa)_2^{2-} + 4 H^+$	$-12.500 \pm 0.500$	$-12.500 \pm 0.500$		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$U^{4+} + 4 H_2O(1) + (isa) \rightleftharpoons U(OH)_4(isa) + 4 H^+$		$-6.800 \pm 0.900$		
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$U^{4+} + 4 H_2O(l) + 2 (isa)^- \rightleftharpoons U(OH)_4(isa)_2^{2-} + 4 H^+$	$-3.500 \pm 1.200$	$-4.900 \pm 1.000$		
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\mathrm{UO}_2{}^{2+} + \mathrm{ISA}^- \rightleftarrows \mathrm{UO}_2(\mathrm{isa})^+$	$3.670 \pm 0.190$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$UO_2^{2+} + 2 ISA^- \rightleftharpoons UO_2(isa)_2(aq)$	$6.400 \pm 0.080$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\mathrm{UO}_{2^{2^{+}}} + 3 \mathrm{ISA}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{UO}_{2}(\mathrm{isa})_{3^{-}}$	$8.280 \pm 0.200$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Np^{4+} + 3 H_2O(l) + (isa)^- \rightleftharpoons Np(OH)_3(isa)(aq) + 3 H^+$	$3.270 \pm 0.620$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Np^{4+} + 3 H_2O(l) + 2 (isa)^- \rightleftharpoons Np(OH)_3(isa)_2^- + 3 H^+$	$5.380 \pm 0.620$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Np^{4+} + 4 H_2O(l) + (isa)^- \rightleftharpoons Np(OH)_4(isa)^- + 4 H^+$	$-4.060 \pm 0.620$	$-4.060 \pm 0.620$		
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Np^{4+} + 4 H_2O(l) + 2 (isa)^- \rightleftharpoons Np(OH)_4(isa)_{2^{2^-}} + 4 H^+$	$-2.200 \pm 0.620$	$-2.200 \pm 0.620$		
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Pu^{3+} + 3 H_2O(1) + (isa)^- \rightleftharpoons Pu(OH)_3(isa)^- + 3 H^+$	$-21.400 \pm 2.000$ **	$-21.400 \pm 1.000$		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$Pu^{3+} + (isa)^{-} \rightleftharpoons Pu(isa)^{2+}$	$4.030 \pm 0.560^{**}$			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Pu^{3+} + 2 (isa)^- \rightleftharpoons Pu(isa)_2^+$	$7.640 \pm 0.260^{**}$			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$Pu^{4+} + 4 H_2O(1) + (isa)^{-} \Rightarrow Pu(OH)_4(isa)^{-} + 4 H^{+}$	$-0.690 \pm 0.430$	$-1.474 \pm 1.588$		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Pu^{4+} + 4 H_2O(1) + 2 (isa)^2 \Rightarrow Pu(OH)_4(isa)_{2^2} + 4 H^+$	$3.150 \pm 0.430$	$2.726 \pm 1.127$		
$Am^{3+} + (isa)^- \rightleftharpoons Am(isa)^{2+}$ 4.030 $\pm 0.560$ $Am^{3+} + 2 (isa)^- \rightleftharpoons Am(isa)_2^+$ 7.640 $\pm 0.260$ $Cm^{3+} + 3 H_2O(1) + (isa)^- \rightleftharpoons Cm(OH)_3(isa)^+ + 3 H^+$ -21.400 $\pm 2.000^{**}$ -21.400 $\pm 1.000$ $Cm^{3+} + (isa)^- \rightleftharpoons Cm(isa)^{2+}$ 4.030 $\pm 0.560^{**}$ $Cm^{3+} + 2 (isa)^- \rightleftharpoons Cm(isa)_2^+$ 7.640 $\pm 0.260^{**}$	$\operatorname{Am}^{3+} + 3 \operatorname{H}_2O(1) + (\operatorname{isa})^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Am}(OH)_3(\operatorname{isa})^{-} + 3 \operatorname{H}^{+}$	$-21.400 \pm 2.000$	$-21.400 \pm 1.000$		
$Am^{3+} + 2 (isa)^- \rightleftharpoons Am(isa)_2^+$ <b>7.640 ± 0.260</b> $Cm^{3+} + 3 H_2O(1) + (isa)^- \rightleftharpoons Cm(OH)_3(isa)^- + 3 H^+$ -21.400 ± 2.000 **       -21.400 ± 1.000 $Cm^{3+} + (isa)^- \rightleftharpoons Cm(isa)^{2+}$ <b>4.030 ± 0.560</b> ** $Cm^{3+} + 2 (isa)^- \rightleftharpoons Cm(isa)_2^+$ <b>7.640 ± 0.260</b> **	$Am^{3+} + (isa)^- \rightleftharpoons Am(isa)^{2+}$	$4.030 \pm 0.560$			
$Cm^{3+} + 3 H_2O(1) + (isa)^- \neq Cm(OH)_3(isa)^- + 3 H^+$ $-21.400 \pm 2.000^{**}$ $-21.400 \pm 1.000$ $Cm^{3+} + (isa)^- \neq Cm(isa)^{2+}$ $4.030 \pm 0.560^{**}$ $-21.400 \pm 1.000$ $Cm^{3+} + 2 (isa)^- \neq Cm(isa)_{2^+}$ $7.640 \pm 0.260^{**}$ $-21.400 \pm 1.000$	$Am^{3+} + 2(isa)^- \rightleftharpoons Am(isa)_2^+$	$7.640 \pm 0.260$			
$Cm^{3+} + (isa)^- \neq Cm(isa)^{2+}$ $4.030 \pm 0.560^{**}$ $$ $Cm^{3+} + 2 (isa)^- \neq Cm(isa)_2^+$ $7.640 \pm 0.260^{**}$ $$	$Cm^{3+} + 3 H_2O(1) + (isa)^2 \Rightarrow Cm(OH)_2(isa)^2 + 3 H^+$	$-21\ 400\ \pm 2\ 000\ **$	$-21\ 400\ +\ 1\ 000$		
$Cm^{3+} + 2 (isa)^- \neq Cm(isa)_2^+$ 7.640 $\pm 0.260^{**}$	$Cm^{3+} + (isa)^- \rightarrow Cm(isa)^{2+}$	$4030 \pm 0.560 **$	<u>⊿1.700</u> <u>→</u> 1.000		
	$Cm^{3+} + 2 (isa)^{-} \rightarrow Cm(isa)^{+}$	$7.000 \pm 0.000$			
$C_{2}(i_{2}a)_{0}(cr) \rightarrow C_{2}a^{2+} + 2i_{2}a^{2-}$ -6 400 + 0 000 -6 4 + 0 200	$C_2(is_2)_2(or) \rightarrow C_2^{2+} + 2 is_2^{-1}$	-6 400 ± 0.200	-6.4 + 0.200		

\*Kitamura et al. (2014)

\*\*アメリシウム(III)の熱力学データと同じ値を選定。



# 図 4.4-2 主要な元素の溶解度に及ぼす ISA の影響の評価結果

1E-01

1E-01

1E-01

1E-03

1E-03

[ISA-] (mol/kg)

[ISA<sup>-</sup>] (mol/kg)

また、ISA 共存下におけるバリア材に対する元素の収着に関する文献についても調査を行った。 平成2年(1990年)以降に公開された、ISA 及びGLU を含む系での核種移行挙動を実験的に調 べている文献を INIS (International Nuclear Information System)等のデータベースを活用して 検索した結果、19件の文献が抽出された。表 4.4-2に、元素ごとおよび挙動(溶解もしくは収着) ごとの報告数を示す。表 4.4-2にとおり、文献情報の多くがセメント系材料に対するランタニド 及びアクチニド元素の収着挙動を調べたものであり、一部報告のあったニッケルとともに、上記 熱力学データレビューでカバーされている元素であった。その他の元素としてはコバルト、スト ロンチウム及びスズに関する文献が見つかっている。このうちスズについては、ISA を添加する ことで遅延係数(R<sub>d</sub>)が顕著に低下したことが報告されている(Baston et al., 1990)。

兴動		アクチニ	ド及びラン	タニド元素		547	その他の元素	世会
手動	Th	U	Np	Pu	Ln/An(III)	M(II)	M(IV)	他**
溶解	1	0	2	2	3	3	2	0
収着	8	5	0	4	5	4	1	3

表 4.4-2 ISA を含む元素の溶解およびバリア材に対する収着に関する報告数\*

\*1990 年以降に公開された文献を対象に調査。ひとつの文献で複数の元素を対象としているものがあるため、上記の合計は文献数とは一致しない。

\*\*セシウム及びセレン。

今回の調査を踏まえ、核種の溶解や収着に及ぼすイソサッカリン酸等の影響について調査すべきと考えられた課題を以下に示す。

- イソサッカリン酸等の影響を考慮した溶解度データはアクチニド元素やランタニド元素に対す るものが中心で、その他の元素については Zr や Ni などに限られていることから、Sn や Pd な ど他の元素についても実験データを取得し、ISA が及ぼす影響の有無を確認する。
- イソサッカリン酸等の濃度は、既往の報告値との比較が容易になるため、既往の ISA 濃度範囲 を含む条件を設定する。例えば、Kobayashi et al. (2017)の Zr 溶解度試験では ISA 濃度を 10<sup>-2.5</sup> や 10<sup>-1.5</sup> mol dm<sup>-3</sup>に設定し、ISA 濃度による溶解度の違いを確認している。
- イソサッカリン酸等の影響を考慮した収着データは、やはりランタニド元素やアクチニド元素 を対象としたものが多く、溶解度データと同様に他元素の実験データを取得する。また、収着 媒体としてセメント系材料が多いことから、セメント以外の媒体に対する実験データを拡充す る。
- アルカリ環境におけるセルロース分解生成物である ISA との共存を考慮して、試験溶液は高 pH 条件を想定したデータが多いが、pH は溶解度や分配係数に影響を及ぼすことから、幅広の pH 条件でその挙動を把握することが望ましい。

さらに,先行研究(日本原子力研究開発機構,2017;2018)において実施した6価ウラン(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) の溶解度に及ぼす ISA の影響について調査した実験研究において,一部の条件で信頼性に疑問の 残る結果が得られたことから,より信頼性の高い実験データを取得することが重要と考えられた。 以上より,今年度の実施項目を以下のとおり設定した。

- ISA 共存下におけるウラン(VI)の溶解度測定のうち,高 ISA 濃度条件でのデータの再取得と 熱力学データの再導出
- ・ ISA 共存下におけるパラジウム及びスズの予備的な溶解度測定

## 4.4.3 ISA 等の有機配位子の共存条件での溶解度実験

- (1) イソサッカリン酸とウラン(VI)の相互作用
- 1) 緒言

すでに述べたとおり,先行研究(日本原子力研究開発機構,2017;2018)において6価ウラン (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)とISAの錯生成反応に着目し、中性からアルカリ性 pH 条件下で支配的な溶存種とし てUO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(ISA)<sub>2</sub>を提案した。溶解度の熱力学解析からUO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(ISA)<sub>2</sub>の錯生成定数を決定 し、ISA 共存下における6価ウラン溶解度の定量的な解釈を試みた。ただし、図 4.4-3 (log [ISA]<sub>tot</sub> =-1.5、イオン強度 *I*=0.5)に示すように、特に、ISA 濃度が高い条件では、実験値が熱力学計 算値を上回る傾向が見られ、ISA 母溶液を調製する際に用いた炭酸ナトリウムが残存し、6 価ウ ランの溶解度に寄与している可能性が考えられた。6 価ウランは、炭酸イオンと非常に安定な錯 体(UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>4-など)を形成することが知られている(Guillaumont et al., 2003)。

そこで、本研究では、平成 29 年度までに得られた熱力学データの検証を行うことを目的とし、 ISA 共存下における 6 価ウランの溶解度実験および電位差自動滴定装置システムを用いた滴定実 験を継続して実施した。特に、溶解度実験については、炭酸影響を排除するため、ISA 母溶液を 新たに調製し、酸性 pH 下で Ar ガスによるバブリングを行った。得られた実験データを基に ISA 共存下における 6 価ウラン溶解度の熱力学解釈の再評価を行った。



図 4.4-3 先行研究で実施した ISA 共存下における U(V)溶解度実験値と熱力学計算結果の例 (log [ISA]<sub>tot</sub> = -1.5, / = 0.5) (日本原子力研究開発機構, 2018)

# 2) 実験手順

イソサッカリン酸母溶液(NaISA)をイソサッカリン酸カルシウム(Ca(ISA)<sub>2</sub>)粉末から調製 するには、Ca(ISA)<sub>2</sub>に炭酸ナトリウム水溶液(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を加え、カルシウムを炭酸カルシウム 沈殿(CaCO<sub>3</sub>)として除去する手法を用いる。このとき、NaISA 母溶液に残存する余剰の炭酸/ 炭酸水素イオンの除去が不十分であれば、6 価ウランに NaISA 母溶液を加えて試料溶液を調製 する際、6 価ウランの炭酸錯体が形成、溶解度に寄与する可能性があり、特に、NaISA 母溶液の 濃度が高い試料溶液で残存する炭酸イオンの影響が顕著になると考えられた。

そこで、本年度の研究では、NaISA 母溶液を調製した後、母溶液の pH を酸性に調整し、高純 度アルゴンガスを母溶液に通気させることで残存し得る炭酸イオンを完全に除去することとした。 ISA には、先行研究(日本原子力研究開発機構, 2016)において合成した Ca(ISA)<sub>2</sub>を用いた。 Ca(ISA)<sub>2</sub>粉末 1.80 g を 0.5 mol dm<sup>-3</sup> 炭酸ナトリウム溶液 30 ml に添加し、さらに 8 mol dm<sup>-3</sup> 水 酸化ナトリウム水溶液 0.15 ml を加えて、アルカリ性 pH に調整した。溶液をよく撹拌し、1 日 間静置した後、0.45µm シリンジフィルターによりろ過することによって沈殿を取り除いた。 NaISA 母溶液に 1 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸を加え、およそ pH 1 に調整し、高純度アルゴンガスによるバ ブリングを 2 時間程度行った。その後、8 mol dm<sup>-3</sup>の水酸化ナトリウム水溶液を加えることによ り、pH をアルカリ性(約 12)に調整し、NaISA 母溶液([NaISA] = 0.3 mol dm<sup>-3</sup>)とした。

重ウラン酸ナトリウム固相(Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O(s))は、先行研究(日本原子力研究開発機構,2018) と同様、硝酸ウラニル(UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を超純水に溶解させた6価ウラン溶液に水酸化ナトリウム 水溶液を添加し、1 mol dm<sup>-3</sup>の塩化ナトリウム(NaCl)水溶液中で数週間、静置することで得た。 pH、ISA 濃度およびイオン強度を調整した水溶液にNa<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O(s)を固相として添加すること で、試料溶液を調製した。なお、ISA 母溶液を含む試料溶液の調製および静置は、大気中の二酸 化炭素の影響を排除するため、全てAr雰囲気下のグローブボックス内で行った。

所定の期間(3週間)、試料溶液をグローブボックス内で静置した後、各試料溶液の pHc を測定した。試料溶液の上澄み液 500 µl を採取、限外ろ過フィルター(10 kDa, 孔径約 3 nm)を用いて限外ろ過し、ろ液 400 µl を回収した。0.1 mol dm<sup>-3</sup> 硝酸 2100 µl を加え、硝酸酸性とした上で, ICP-MS によりろ液中のウラン濃度を定量した。さらに、試料溶液内に生成し得るコロイド種の影響を調べるため、各試料溶液の上澄み液を 500 µl 採取し、0.45 µm メンブレンフィルターによりろ過し、溶存ウラン濃度を定量した。ICP-MS による溶存ウラン濃度の検出限界はおよそ 10<sup>-9</sup> mol dm<sup>-3</sup> であった。

### 3) 結果と考察

図 4.4-4 および図 4.4-5 に, ISA 共存下における 6 価ウランの 3 週間経過後の溶解度(I=0.5、 10kDa フィルタろ過)の pH 依存性および ISA 濃度依存性の結果を示す。ISA 濃度が低い log [ISA]<sub>tot</sub> = -2.4 の場合、実験値は先行研究の結果(日本原子力研究開発機構, 2018)をほぼ再現することが分かった。一方、ISA 濃度が高い log [ISA]<sub>tot</sub> = -1.5 の場合、中性 pH 領域(8 < pH < 11)で前年度の結果よりおよそ一桁低い値が得られ、溶解度の pH に対する傾きは、低 ISA 濃度条件と同様、ほぼ 0 になることが分かった。先行研究(日本原子力研究開発機構, 2018)で示したように、ISA 濃度が高い条件下における中性 pH 領域では、UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>4が支配的な溶存種となり、6 価ウランの溶解度が上昇すると考えられる。NaISA 母溶液を酸性 pH 下で Ar ガスによりバブリングしたことによって、残存する炭酸イオンを完全に除去でき、その結果、中性 pH 領域での溶解度が低下したと考えられた。図 4.4-5 に示す 6 価ウラン溶解度の ISA 濃度依存性の結果においても、pH 10.3~10.8 および 12.0~12.3 では、実験値は平成 29 年度の結果を良く再現した。一方、pH 8.3~9.5 ではこれまでの結果と比較して概ね 1 桁低い値が得られ、炭酸イオンの影響を排除することができたと考えられる。

そこで、ISA 濃度が低い条件 (log [ISA]<sub>tot</sub> < -1.5) では今年度および先行研究の実験データ、 ISA 濃度が高い条件では (log [ISA]<sub>tot</sub> > -1.5) では今年度の実験データを用いて、溶解度の熱力 学解析を再度行い、錯生成定数および溶解度の再評価を行うこととした。ここで、溶解度制限固 相および支配的な 6 価ウラン - ISA 錯体は、前年度までの通り、Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O(s)および UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(ISA)<sub>2</sub><sup>3-</sup>とし、溶解度への寄与は少ないものの 6 価ウランの加水分解種および 6 価ウ



 ((a) log[ISA]tot=-2.4 (b) log[ISA]tot=-1.5, 10kDa ろ過, 3 週後、previous work の H28 は、日本 原子力研究開発機構(2017)、H29 は日本原子力研究開発機構(2018)の結果である)
 図 4.4-4 ISA 共存下における U(VI)溶解度の pH 依存性



((a) pH 8.3-9.5 (b) pH 10.3-10.8 (c) pH 12.0-12.3, 10kDa ろ過, 3 週後、previous work の H28 は、 日本原子力研究開発機構(2017)、H29 は日本原子力研究開発機構(2017)の結果である) 図 4.4-5 ISA 共存下における U(VI)溶解度の ISA 濃度依存性

$$\frac{1}{2} Na_{2}U_{2}O_{7} \cdot H_{2}O(s) + H_{2}O \Leftrightarrow Na^{+} + UO_{2}^{2+} + 3OH^{-}$$
(4.4-1)

$$K_{\rm sp62} = [\rm Na^+] [\rm UO_2^{2+}] [\rm OH^-]^3$$
(4.4-2)

$$UO_2^{2+} + 3OH^- + 2ISA^- \Leftrightarrow UO_2(OH)_3(ISA)_2^{3-}$$
(4.4-3)

$$\beta_{132} = \frac{[\mathrm{UO}_2(\mathrm{OH})_3(\mathrm{ISA})_2^{3-}]}{[\mathrm{UO}_2^{2+}][\mathrm{OH}^-]^3[\mathrm{ISA}^-]^2}$$
(4.4-4)

イオン強度補正には SIT 法を用い、U(VI)加水分解種のイオン相互作用係数は NEA-TDB (Guillaumont et al., 2003)による選定値を使用した。また、U(VI)-ISA の2元錯体および3元 錯体のイオン相互作用係数は、同じ電荷を持つ U(VI)加水分解種のイオン相互作用係数で代用することとした。得られた錯生成定数および解析に用いた値を表 4.4-3 にまとめる。

表 4.4-3 6価ウランの加水分解種およびイソサッカリン酸錯体の熱力学データ(I=0)

Reactions		Values	Reference
$1/2 Na_2U_2O_7 \cdot H_2O(s) + H_2O(s)$	$\log K_{sp61}$	-29.8	Altmaier et al., 2017
$\rightleftharpoons$ Na <sup>+</sup> + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 3OH <sup>-</sup>			
$\mathrm{UO}_{2^{2+}} + \mathrm{OH}^{\cdot} \rightleftharpoons \mathrm{UO}_{2}\mathrm{OH}^{+}$	$\log \beta_{110}$	8.75	
$\mathrm{UO}_{2^{2+}} + 2 \mathrm{OH}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{UO}_{2}(\mathrm{OH})_{2}(\mathrm{aq})$	$\log \beta_{120}$	15.85	
$\mathrm{UO}_{2^{2^{+}}}$ + 3 $\mathrm{OH}^{-}$ $\rightleftharpoons$ $\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{OH})_{3^{-}}$	$\log \beta_{130}$	21.75	
$\mathrm{UO}_{2^{2+}} + 4 \mathrm{OH} \rightleftharpoons \mathrm{UO}_2(\mathrm{OH})_{4^{2-}}$	$\log \beta_{140}$	23.6	Cuilloument et al
$2 \operatorname{UO}_{2^{2+}} + \operatorname{OH}^{-} \rightleftharpoons (\operatorname{UO}_{2})_{2} \operatorname{OH}^{3+}$	$\log \beta_{210}$	11.3	
$2 \operatorname{UO}_{2^{2+}} + 2 \operatorname{OH}^{-} \rightleftarrows (\operatorname{UO}_{2})_{2} (\operatorname{OH})_{2^{2+}}$	$\log \beta_{220}$	22.38	2005
$3 \operatorname{UO}_{2^{2+}} + 4 \operatorname{OH}^{-} \rightleftharpoons (\operatorname{UO}_{2})_{3}(\operatorname{OH})_{4^{2+}}$	$\log \beta_{340}$	44.1	
$3 \text{ UO}_2^{2+} + 5 \text{ OH} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$\log \beta_{350}$	54.45	
$4 \text{ UO}_2^{2+} + 7 \text{ OH}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$\log \beta_{470}$	76.1	
$\mathrm{UO}_{2^{2+}} + \mathrm{ISA}^{-} \rightleftarrows \mathrm{UO}_{2}\mathrm{ISA}^{+}$	$\log \beta_{101}$	2.91	
$UO_{2^{2+}} + 2 ISA^{-} \rightleftharpoons UO_{2}(ISA)_{2}(aq)$	$\log \beta_{102}$	5.37	Rao et al., 2004
$\mathrm{UO}_{2^{2+}} + 3 \mathrm{ISA}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{UO}_{2}(\mathrm{ISA})_{3^{-}}$	$\log \beta_{103}$	7.25	
$UO_2^{2+} + 3 OH^{-} + 2 ISA^{-} \rightleftharpoons UO_2(OH)_3(ISA)_2^{3-}$	$\log \beta_{132}$	$27.5 \pm 0.1$	This work

# (2) イソサッカリン酸共存下におけるパラジウム及びスズの溶解度実験

# 1) 緒言

4.4.2 で述べたとおり、ランタニドやアクチニド以外の元素の溶解挙動に及ぼす ISA の影響を 確認する必要があると考えられたことから、今年度はパラジウム及びスズを対象に予備的な溶解 度実験を実施することとした。各元素の酸化状態は、大気中及び地層処分環境中のいずれにおい ても、パラジウムは2価、スズは4価である。したがって、パラジウムについては同じ2価金属 であるニッケルと、スズは同じ4価金属であるジルコニウムや4価アクチニドとの比較が可能と 期待される。

### 2) 実験手順

パラジウム及びスズの溶解度試験は過飽和状態(すなわち、水溶液中に過剰量を添加して沈殿 が生成)のバッチ法で行った。NaISA 母溶液は、Ca(ISA)2(Alfa Aesar 社製)を出発物質とし て、4.4.3(1)2)と同様に Na2CO3を加え、沈殿した CaCO3を除去し、高純度アルゴンガスによる バブリングを実施することで調製した。入手した Ca(ISA)2 および調製した NaISA の外観を図 4.4-6 に示す。これらの試薬については、粉末 X 線回折や液体クロマトグラフィー等種々の手法 を用いて、その性状に問題ないことを確認した。水溶液の pH は 2 条件、ISA 濃度は 3 条件を設 定した。試験期間は最長で 8 週間とし、試験期間中に適宜水溶液の pH を調整した。試験開始か ら所定の期間経過した後に水溶液の一部を分取し、孔径 0.45 µm メンブランフィルタ(MB) お よび分画分子量 104の限外ろ過フィルタ(UF) によるろ過を行い、水溶液中の溶存元素濃度を誘 導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で定量した。濃度定量以外の作業については、大気中の二酸 化炭素の混入を防ぐために、アルゴン雰囲気のグローブボックス中(酸素濃度 10 ppm 未満)で 実施した。試験容器にはポリプロピレン製のものを使用し、実験の再現性を確認するため、同一 条件の試料を 3 つずつ用意した。表 4.4-4 に試験条件を示す。

パラジウム及びスズのトレーサ溶液は、表 4.4-4 に示すとおり塩化物試薬を用いて調製した。 パラジウムについては 0.1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl を、スズについては 0.1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH 溶液を加えた 後に塩酸を滴下して目視で溶解を確認した。スズは無色、パラジウムは黒褐色の溶液となった。 トレーサ濃度はいずれも 0.1 mol dm<sup>-3</sup>程度であることを、ICP-MS 測定で確認した。



図 4.4-6 (a)入手した Ca(ISA)2 試薬と(b)調製した NaISA 母溶液

項目	内容
試験方法	過飽和バッチ法
対象元素	Pd : 塩化パラジウム(II) 99.9%(和光純薬工業) Sn : 塩化すず(IV)五水和物(関東化学)
試験溶液	NaCl 溶液(0.1 mol dm <sup>·3</sup> )もしくは NaOH 溶液(0.1 mol dm <sup>·3</sup> )
元素濃度	$2 imes 10^{\cdot3}\mathrm{mol}\mathrm{dm}^{\cdot3}$
pН	Pd: 8.5, 12.5, Sn: 8.5, 10(HCl または NaOH で調整)
ISA 母溶液	NaISA(Alfa Aesar 社製 Ca(ISA)₂を Na 型に置換)
ISA 濃度	0, 0.003, 0.03 mol dm <sup>-3</sup>
試験温度	室温
試験雰囲気	アルゴン雰囲気(酸素濃度 10 ppm 未満)
試験期間	最長 8 週間(56 日)
固液分離方法	0.45 μm メンブランろ過(MB)、分画分子量 104 限外ろ過(UF)
元素濃度分析	誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS) (Agilent Technologies Agilent 7800)
繰り返し数	3 回

表 4.4-4 パラジウム及びスズの溶解度実験条件

# 3) 結果と考察

# ① パラジウム

パラジウム溶解度の pH および ISA 依存性の結果を,それぞれ図 4.4-7 及び図 4.4-8 に示す。 いずれの pH 条件でも,0.003 mol dm<sup>-3</sup>の ISA が添加されるだけで溶解度が高くなり,特に弱ア ルカリ条件 (pH 8.5 付近)では添加量のほぼすべてが溶解したことが確認される。高アルカリ条 件 (pH 12.5 程度)の溶解度も,弱アルカリほど顕著ではない一方で,ISA 濃度 0.003 mol dm<sup>-3</sup> と 0.03 mol dm<sup>-3</sup>の結果に大きな違いが見られないことから,弱アルカリ条件とは異なる錯生成 挙動をとっている可能性があると考えられる。

パラジウムの錯生成挙動については限定的な情報しか入手できないものの,塩化物イオン(Rai et al., 2012) やアンモニウムイオン(Kitamura and Sasaki, 2011)と強く作成することが報告 されている。ISA についても、比較的低濃度より顕著な錯生成挙動が見られたことから、今後詳 細に溶解度データを取得し、錯生成定数を算出する必要があると考えられる。

なお、ろ過に用いたフィルターの孔径(0.45 µm (MB) および分画分子量 10<sup>4</sup> (UF))の差異 が顕著には見られなかったことから、分画分子量 10<sup>4</sup> から 0.45 µm の大きさのコロイドは生成し ていないものと考えられる。



図 4.4-7 パラジウム溶解度の pH 依存性



図 4.4-8 パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性

※ISA なしのデータは ISA 濃度 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>) にプロットしている。

# ② スズ

スズ溶解度の pH および ISA 依存性の結果を、それぞれ図 4.4-9 及び図 4.4-10 に示す。スズ の場合は pH を 12.5 付近に調整すると溶解度が初期添加濃度を超えてしまう(Rai et al., 2011) ため、ISA 含有試料については高い方の pH を 10 付近に調整した。それでも溶存スズ濃度が初 期添加濃度に近く、信頼性の高い結果が得られたとは言いがたいことから、ここでは弱アルカリ 条件(pH 8.5 付近)の結果のみを議論する。

スズの場合はパラジウムとは異なり、ISA 無添加および 0.003 mol dm<sup>-3</sup>条件の試料で溶存濃度 のフィルター孔径依存性が見られていることがわかる。すなわち、これらの試料では分画分子量 10<sup>4</sup>から 0.45 µm の大きさのコロイドが生成していることがわかる。その一方で、ISA 濃度が高 い条件(0.03 mol dm<sup>-3</sup>)では溶存濃度のフィルター孔径依存性が見られず、かつ分画分子量 10<sup>4</sup> 通過成分が多くなることから、コロイド生成と ISA 錯体形成が競合関係にあることが示唆され る。

分画分子量 104 通過成分に着目すると、ISA および 0.003 mol dm<sup>-3</sup>条件の試料では溶存濃度は

同程度である一方、ISA 濃度が高い条件(0.03 mol dm<sup>-3</sup>)では溶存濃度が高くなっていることが わかる。このことから、スズも ISA と錯生成するものと考えられる。ただし、錯生成の強さはパ ラジウムほどではないことから、TRU 廃棄物処分性能評価へのインパクトはパラジウムほど強 くないことが予想される。



図 4.4-9 スズ溶解度の pH 依存性





※ISA なしのデータは ISA 濃度 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>) にプロットしている。

#### 4.4.4 まとめと今後の課題

6価ウランの溶解度に及ぼすイソサッカリン酸(ISA)の影響について,先行研究(日本原子力研究開発機構,2017;2018)に引き続き調査した。再調製したイソサッカリン酸ナトリウム(NaISA)母溶液を用いて実施した6価ウランの試料溶液の溶解度は、低ISA濃度およびアルカリ性pH条件ではこれまでのデータを良く再現する一方、高ISA濃度および中性pH条件ではこれまでのデータより1桁程度低い値が得られた。先行研究(日本原子力研究開発機構,2017;2018)の結果とあわせてISA 共存下における6価ウラン溶解度データの再解析を行い、UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(ISA)<sub>2</sub><sup>3-</sup>の錯生成定数を決定した。

ISA 共存下におけるパラジウム及びスズの予備的な溶解度実験を実施した。いずれの元素についても ISA との錯生成が確認された。特にパラジウムでは、低 ISA 濃度でも強く錯体を形成することが確認された。スズついては、ISA 濃度によってフィルター孔径依存性が異なることから、コロイド生成と ISA 錯体形成が競合関係にあることが示唆された。

今後は、本調査で顕著な ISA 影響が確認されたパラジウムについて詳細な溶解度データを取得し、熱力学データの導出を目指すとともに、ISA 錯体が未報告である他の多価金属(テクネチウム等)の調査に着手する。

# 参考文献

- Altmaier, M., Yalcintas, E., Gaona, X., Neck, V., Muller, R., Schlieker, M., Fanghanel, Th., Solubility of U(VI) in chloride solutions. I. The stable oxides/hydroxides in NaCl systems, solubility products, hydrolysis constants and SIT coefficients, J. Chem. Thermodynamics, 114, 2-13, 2017.
- Baston, G. M.N., Berry, J. A. and Pilkington, N. J., Studies of the effects of organic materials on the sorption of tin and radium, AEA-D AND R-0033, 1990.
- Gaona, X., Montoya, V., Colàs, E., Grivé, M. and Duro, L.: "Review of the complexation of tetravalent actinides by ISA and gluconate under alkaline to hyperalkaline conditions", J. Contaminant Hydrol., 102, pp. 217-227 (2008).
- González-Siso, M. R., Gaona, X., Duro, L., Altmaier, M. and Bruno, J., Thermodynamic model of Ni(II) solubility, hydrolysis and complex formation with ISA, Radiochim. Acta, Vol. 106, No. 1, pp. 31-45 (2018).
- Guillaumont, R. (Chair), Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D., Rand, M., Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Chemical Thermodynamics Series Volume 5, Nuclear Energy, 2003.
- W. Hummel, W., Anderegg, G., Rao, L., Puigdomènech, I. and Tochiyama, O., Chemical thermodyanmics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands, Organisation for Economic Co-operation and Development, Elsevier B. V. ,2005.
- 核燃料サイクル開発機構,わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性-地層 処分研究開発第2次取りまとめ-総論レポート,JNC TN1400 99-020, 1999.
- Kitamura, A. and Sasaki, T., Thermodynamic interpretation on solubility of neptunium, technetium, selenium and palladium in nitrate and ammonium solutions, Proc. 10th Intl. Conf. GLOBAL 2011, December 2011, Chiba, Japan, Paper No. 384177 (7 p.),2011.
- Kitamura, A., Doi, R. and Yoshida, Y., Update of JAEA-TDB: Update of thermodynamic data for palladium and tin, refinement of thermodynamic data for protactinium, and preparation of PHREEQC database for use of the Brønsted-Guggenheim-Scatchard model, JAEA-Data/Code 2014-009, 69 p., 2014.
- Kitamura, A, Update of JAEA-TDB: Update of Thermodynamic Data for Zirconium and Those for Isosaccahrinate, Tentative Selection of Thermodynamic Data for Ternary M<sup>2+</sup>–UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>–CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> System and Integration with JAEA's Thermodynamic Database for Geochemical Calculations, JAEA-Data/Code 2018-018, 2019, 103 p., 2019. (in press).
- Kobayashi, T., Teshima, T., Sasaki, T., Kitamura, A. (2017): Thermodynamic model for Zr solubility in the presence of gluconic acid and isosaccharinic acid, J. Nucl. Sci. Technol., 54, pp.233-241.
- 三原守弘: "JAEA-TDB における有機物関連の熱力学データの整備", JAEA-Review 2009-060 (2010).
- 日本原子力研究開発機構,平成 24 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術硝酸塩処理・処分技術高度化開発-6 カ年研究成果のとりまとめ-,平成 25 年 3 月,2013b.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 25 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書, 平成 26 年 3 月, 2014.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書, 平成 27 年 3 月,2015.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書, 平成 28 年 3 月,2016.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 処分システム評価確証技術開 発報告書, 平成 29 年 3 月,2017.
- 日本原子力研究開発機構,平成29年度経済産業省委託事業「高レベル放射性廃棄物等の地層処分 に関する技術開発事業(処分システム評価確証技術開発)」報告書.
- 小田治恵,柴田雅博,油井三和,地層処分研究開発第2次取りまとめにおける緩衝材間隙水化学の評価,JNC TN8400 99-078,1999.
- Parkhurst, D. L. and C. A. J. Appelo, C. A. J., Description of input and examples for PHREEQC version 3 A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U. S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chap. A43, 497 p. ,2013.
- Rai, D., Yui, M., Schaef, H. T. and Kitamura, A., Thermodynamic model for SnO<sub>2</sub>(cr) and SnO<sub>2</sub>(am) solubility in the aqueous Na<sup>+</sup>–H<sup>+</sup>–OH<sup>-</sup>–Cl<sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O system, J. Solution Chem., 40, 1155-1172, 2011.
- Rai, D., Yui, M. and Kitamura, A., Thermodynamic model for amorphous Pd (OH)<sub>2</sub> solubility in the aqueous Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-OH<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O system at 25°C: A critical review, J. Solution Chem., 41, 1965-1985, 2012.
- Rai, D. and Kitamura, A., Evaluation of equilibrium constants for deprotonation and lactonisation of α-D-isosaccharinic acid, J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 53, No. 4, pp. 459-467, 2016.Rai, D. and Kitamura, A., Thermodynamic equilibrium constants for important isosaccharinate reactions: A review, J. Chem. Thermodyn., Vol. 114, pp. 135-143, 2017.
- Rao, L., Garnov, A., Rai, D., Xia, Y. and Moore, R., Protonation and complexation of isosaccarinic acid with U(VI) and Fe(III) in acidic solutions: ptentiometric and calorimetric studies, Radiochim. Acta, 92, 575-581, 2004.

## 5. おわりに

本事業は、平成 30 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業(TRU 廃棄 物処理・処分に関する技術開発)として、経済産業省資源エネルギー庁から、原子力環境整備促 進・資金管理センター、日本原子力研究開発機構の二機関が受託したものである。本報告書では 「地層処分研究開発に関する全体計画(平成 30 年度~平成 34 年度)」に基づき、2 章~4 章に平 度 30 年度~平成 31 年度の 2 カ年の事業の初年度の成果および次年度以降の課題をまとめた。

「TRU 廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上」 では、 廃棄体パッケージの閉じ込め 性能に係る試験と評価として、廃棄体パッケージの製作工程を整理し、パッケージ内充填材への 要求性能を整理するとともに、充填材からの水素ガスの発生量に関するデータの取得及び充填材 の特性に関する要素試験を実施して充填材の仕様を検討することで、コンクリートの内部充填材 への適用性や事前の乾燥により水素ガス発生量を抑制可能なことを確認した。蓋接合技術につい ては、溶接方法を既往の技術から選定し、溶接時の入熱量と廃棄体温度の関係を解析的に検討し、 遠隔化を想定した要素試験により適用性を確認することで、廃棄体グループに応じた接合技術の 選定のための情報の整備を進めた。さらに、操業期間中および閉鎖後数百年程度の閉じ込め性能 の評価に係る廃棄体パッケージの健全性評価手法を提案し、その評価に必要な鋼製容器の腐食等 に関する試験を開始してデータを取得すると共に、溶接部の欠陥抑制のための後熱処理の要否を 検討し、容器の閉じ込め性を阻害する原因となる応力腐食割れの発生する可能性が有ることを確 認した。また、落下試験の実施にあたり、試験条件及び試験後の廃棄体パッケージが健全性の判 断のための指標について調査すると共に、解析により落下姿勢等の試験条件を検討して情報を整 備した。陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発として、これまでに技術開発を行ってきたヨ ウ素代替固化体である HIP 固化技術及び BPI ガラス固化技術を対象として、処分場として想定 しうる様々な地質環境を考慮した長期溶出試験を継続し、溶出データを取得・蓄積した。また、

BPI ガラスについては、ガラスの構造モデルを高度化するための検討を開始し、単純なガラスへの解析モデルの適用性を確認したことから、今後、複雑なガラスや BPI ガラスへの展開を図る必要がある。

「閉鎖前安全性の評価技術の整備」では、アスファルト固化体に関する特性評価試験として、 模擬アスファルト固化体を用いて、火災の延焼を考慮した高温条件における発熱量を高感度の熱 量測定計で取得するとともに、固化体に含まれる塩の同定などを実施した。また、反応評価モデ ルの開発として、硝酸塩と有機物との反応機構の調査及び得られた試験結果を用いて発熱速度モ デルの再現性を確認し、適切な評価を実施するための課題を抽出した。

「地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化」では、廃棄体からの核種溶 出モデルの高度化として、ハル等廃棄体中の C-14 等の核種分布の評価について、対象とする燃 料集合体の構造材を選定し、放射化計算による解析を行うために必要な燃料の照射条件等の情報 を整理して、イメージングプレート法等の最新技術を応用することを想定した構造材の加工・分 析方法について検討した。また、金属中の核種分布を評価するために炭素等の物質移行特性に関 する基礎検討を開始した。さらに、BWR 被覆管の長期浸漬試験を継続し、核種の溶出データを 取得した。ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化として、HFSC/緩衝材系 の長期変質過程で生ずる鉱物組成変化を調べるため、地下水の種類を変化させて HFSC の変質試 験を行い、生成する二次鉱物の挙動やそれに伴う水質の変化挙動等を調査するとともに、HFSC /緩衝材の接触試験体を作製した。さらに、アルカリ環境下で長期間経過したスメクタイトが観 察できるフィリピンパラワン島のナチュラルアナログにおける鉱物分析及び薄片顕微鏡観察によ り、アルカリ環境下のスメクタイト化に係る反応プロセスではアルカリとの反応時間よりも粒子

5 - 1

径の大きさのほうがより影響が大きいことが明らかになり、粒子サイズ等の物理的状態がアルカ リー初生鉱物間の溶解反応に大きく影響し、変質領域の進展や変質速度を律速する要因になるこ とが示唆された。廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討として、処分坑道 を模擬した小規模モックアップを用いたガス移行試験に関して、事例調査を参考にして力学連成 ガス移行解析(予察解析)を実施して、試験の諸条件の設定および試験装置の設計・製作を行っ た。また、ガス移行挙動の現象解析にあたり、人工バリアの状態変遷を踏まえた閉鎖後長期の処 分場におけるガス移行場の状態設定に関して、ガス移行経路や自己修復機能に対する影響が予測 される事象を整理するとともに、化学/力学解析評価のためのモデル化を、二次鉱物生成過程の 把握、およびせん断挙動特性取得のための要素試験結果に基づき検討し、化学/力学逐次相互連 成が可能な解析コードの適用可能性を確認した。さらに、核種移行を考慮したガス移行影響評価 モデルの構築のために、ガスと核種移行挙動の連成評価に係わるガス発生挙動の定量評価手法に ついて、より確からしい評価を実施するための条件設定を、既往の検討事例を参考に更新・整理 し、次年度以降のガス発生挙動評価のための考え方を整理するとともに、ガス発生挙動評価のイ メージを提示した。有機物の影響評価モデルの高度化として、ISA 等の有機配位子が遷移元素の 溶解度や収着に及ぼす影響を文献等により調査し、遷移元素の溶解度及び収着分配係数に対する 有機物の影響を評価するためのデータ取得について優先順位を決定した。次に、このデータ取得 の優先順位に従い、ISA の共存条件での溶解度試験に着手した。

事業を進めるにあたって設置したTRU廃棄物処理・処分技術開発検討委員会において、研究 計画、実施方法、結果の評価などに関する審議・検討を行った。出光一哉主査(九州大学教授) をはじめ、桐島陽委員(東北大学准教授)、佐々木隆之委員(京都大学教授)、半井健一郎委員(広 島大学教授)、福士圭介委員(金沢大学准教授)、望月正人委員(大阪大学教授)、若杉圭一郎委員 (東海大学教授)(以上、五十音順)には、有益な意見・助言をいただいた。

多様な形態の廃棄体が存在するTRU廃棄物に関して、これまで各機関が個別に検討してきた 処理・処分技術の課題について、本事業において二機関が共同で事業に取り組むことで、相互に 関連する事象についての情報を共有し、相互に関連する課題として認識できたことが、初年度に おける大きな成果である。具体的には、アスファルト固化体の発熱特性と廃棄体パッケージの溶 接時温度特性の関係を考慮した制限温度、閉鎖後の廃棄物の閉じ込め性や構造健全性と製作・搬 送・定置等の工学的製作工程の課題とのバランスを考慮した廃棄体パッケージ及び内部充填材の 製作技術の整備、廃棄体パッケージにおける内部充填材の材料選定とガス発生量については、本 事業での検討を進める中で連携が必要な課題として認識が共有され、今後本事業において検討を 進めていくことになる。このような多様な形態の廃棄体が存在し、それらの特性に関連した様々 な分野にまたがるTRU廃棄物特有の課題に対して、各組織に蓄積されている知識、経験等を相 互補完的に利用しかつ融合することによって、事業全体としての総合的な高いレベルの成果の創 出を図れるよう、引き続き二機関で協力して本事業に取り組む。

5-2

## 委託調査報告書公表用書誌情報

(様式1)

記入項目	書誌情報	記入要領
1. 報告書の題名【必須】	平成30年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 (TRU廃棄物処理・処分に関する技術開発)報告書	<ul> <li>報告書の題名を以下の要領にて記入して下さい。</li> <li>・報告書の題名は本の表紙に記載されている表題と一致させて下さい。</li> <li>・記載されている題名は全て記入して下さい(委託事業名を含む)。</li> <li>・本の表題に委託事業名が記載されていない場合、次の2. 委託事業名欄に記載して下さい。</li> <li>・文字の入力(全角・半角)は全て表題に記載されているとおり入力して下さい。</li> <li>・値に改行は使用できません。</li> </ul>
2. 委託事業名【必須】	平成30年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 (TRU廃棄物処理・処分に関する技術開発)	報告書の表題に委託契約書に記載されている委託事業名が記載されていない場合 のみ入力して下さい(報告書名は記載しないでください)。
3.報告書の作成者名【必須】 (委託先名)	公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター	報告書を作成した作成者名(委託事業者名)を以下の要領により記入して下さい。 ・作成者名が複数ある場合はそれぞれの事業者を半角カンマ(,)区切りで入力して 下さい。 ・値に改行は使用できません。
4. 報告書の概要【必須】	本報告書は、多様な形態の廃棄体があることに起因するTRU廃棄物固有の課題で ある、人工バリアの閉じ込め機能の向上、坑道閉鎖前の安全性の評価に向けた技術 開発、及び地層処分システムの状態設定のための現象解析モデルの高度化につい て、平成30年度に実施した成果を取りまとめた。	報告書の概要を記入して下さい。(140文字以内を推奨)
5. 報告書のタグ情報【必須】	エネルギー,環境	データ検索を容易にするための検索キーワードを以下から選択し、入力して下さい。 G空間、安全、医療、エネルギー、ガス、環境、観測、議会資料、企業_会社情報、教 育、漁業、金融、契約、研究、建設、保健、商業、工業、交通、国際、国際開発_援 助、国土、財政、裁判、支出、社会可動性、社会保障、商取引、食料、水産業、ス ポーツ、生活、製造、地方、調達、通信_放送、統計、農業、犯罪、福祉、不動産、法 令集、保険、郵便、林業、経済、行政、鉱業、産業、資源、社会、水道、地理、法律、 立法、労働、災害、セキュリティ 複数の値を入力する場合は、半角カンマ(,)区切りで列挙する。 【例】G空間,交通
6. 報告書のタグ情報(自由記 述) 【任意】	放射性廃棄物	5以外のタグ情報があれば、入力して下さい。複数キーワードを入力する場合は、半角カンマ(.)区切りで列挙して下さい。キーワードに使用できる記号は、半角ハイフン (-)と半角アンダーバー(_)です。 【例】水,土壌

7. 対象地域【任意】			<ul> <li>調査が地域に特化している内容であれば、都道府県コード及び市町村コードを記入して下さい。※総務省の全国地方公共団体コード</li> <li>(http://www.soumu.go.jp/denshijiti/code.html)</li> <li>複数の値を入力する場合は、半角カンマ(,)区切りで列挙して下さい。</li> <li>【例】01,01101</li> <li>(北海道の都道府県コードは「01」、北海道中央区の市町村コードは「01101」である)</li> </ul>
8. 契約期間【任意】	契約開始日	契約終了日	委託先との契約期間について入力して下さい。
	平成30年6月1日	平成31年3月31日	数字は半角で入力して下さい。YYYY/MM/DD形式で入力すると、和暦に変換されます。
9. 担当課室名【必須】	資源エネルギー庁電力・ガス事業部放射性廃棄物対策課		報告書の担当窓口となった経済産業省の局課室名を以下の要領により入力して下 さい。 ・担当局課室が複数ある場合はそれぞれの局課室名をカンマで区切って入力して下 さい。 ・値に改行は使用できません。
10. 担当者名·内線番号【必須】	担当者名	内線番号	報告書の担当者名と内線番号、外線番号、担当者アドレスを入力して下さい。
	岩田 孟	75915	英数字、記号は半角を使用して下さい。 【外線番号の例】03-3501-0533
	外線番号	担当者アドレス	・外線番号のみ公表されます。
	03-3501-1992	iwata-hajime@meti.go.jp	※各欄には、経済産業省の担当課室の担当者等を記載のこと。
11. 報告書の作成年月日【必須】	平成31年3月		報告書を作成した年月日を入力して下さい。(不明な場合は年月も可。) 数字は半角で入力して下さい。YYYY/MM/DD形式で入力すると、和暦に変換されま す。
12. 報告書の作成頻度【必須】	随時		委託調査の特性上、基本的に随時作成を選択して下さい。 定期的に報告書を作成している場合は、作成頻度を以下から選択して下さい。 選択肢がない場合は自由記述で入力して下さい。 年単位、半年単位、四半期単位、隔月単位、月単位、隔週単位、週単位、随時、リア ルタイム 複数の値を入力する場合は、半角カンマ(.)区切りで列挙する。

13. ライセンスの選択【必須】	CC-BY	国が保有する情報の特性上、基本的にライセンス(利用条件)はCC-BYを選択して 下さい。 報告書の内容によっては、他のライセンスを以下から選択して下さい(ライセンスの 詳細は下記参照)。 CCO(制約なし)、CC-BY(出典表示)、CC-BY-ND(改変禁止)、 CC-BY-SA(利用規約の継承)、CC-BY-NC(非営利)、CC-NC(非商用)、その他	
14.「委託調査」の該当の有無 【必須】	■該当する。	該当する□を■に変更してください。 「委託調査」に「該当しない」にチェックされている場合は、原則、HPには掲載されま	
	口該当しない。	せん。 「委託調査の定義」については、下記を参考にして下さい。	
15. セルフチェック【必須】	■内容に情報公開法に抵触する企業情報等やアンケート個票等のデータは入ってい	。 チェックのうえ□を■に変更してください。	
	■ホームページに掲載できる報告様式のPDFファイルとなっている。		

(参考)

ライセンスについて

・CCO 原作者のクレジットの表示を必要とせず、改変はもちろん、営利目的での二次利用も許可されるライセンス(パブリックドメイン)。

・CC-BY 原作者のクレジット(氏名、作品タイトルなど)を表示することを主な条件とし、改変はもちろん、営利目的での二次利用も許可されるライセンス。

・CC-BY-ND 原作者のクレジット(氏名、作品タイトルなど)を表示し、かつ元の作品を改変しないことを主な条件に、営利目的での利用(転載、コピー、共有)が行えるライセンス。

・CC-BY-SA 原作者のクレジット(氏名、作品タイトルなど)を表示し、改変した場合には元の作品と同じCCライセンス(このライセンス)で公開することを主な条件に、営利目的での二次利用も許可されるライセンス。

・CC-BY-NC 原作者のクレジット(氏名、作品タイトルなど)を表示し、かつ非営利目的であることを主な条件に、改変したり再配布したりすることができるライセンス。

【委託調査の定義】

政策の企画立案のために活用することを目的として、物事の実態・動向などを明確にするために調べるもの(委託費に限る。)。

※ ある一つの事業の内数として行われるものであって、特定の事業と一体不可分として行われ、調査だけを切り離すことができないものは含まない。

(例1)具体的な人材育成プログラムを作成する上で前提となる企業の人材ニーズ調査

→ ×:「委託調査」の対象外

(例2)具体的な人材育成プログラムを作成する事業と同じ経費に含まれているが、当該事業に直結するものではない、一般的な諸外国の人材育成に係る施策の動向調査

→ O:「委託調査」の対象

※研究開発、実証実験、技術基準、探査等は、「委託調査」の範囲外とする。

※該当するか否かの判断に迷った場合は大臣官房会計課企画担当(内線2217)まで御連絡の上確認下さい。