平成 31 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

令和2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31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 JFY2019.

平成 31 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 ⁻ 1
1.1 本事業の背景と目的	
1.2 本事業の概要	
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 背景	2-1
2.1.2 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討	2-4
2.1.3 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討	
2.1.4 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価	
2.1.5 まとめと今後の課題	
2.2 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発	
2.2.1 はじめに	
2.2.2 HIP 固化体のヨウ素放出挙動	
2.2.3 BPI ガラスからのヨウ素放出挙動モデルの開発	
2.2.4 まとめ	
2.2.4 まとめ	
2.2.4 まとめ3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備	
 2.2.4 まとめ 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 	
 2.2.4 まとめ 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	
 2.2.4 まとめ 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	
 2.2.4 まとめ 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	
 2.2.4 まとめ 3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備	2-112
 2.2.4 まとめ 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	
 2.2.4 まとめ 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	
 2.2.4 まとめ 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	
 2.2.4 まとめ 3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備	
 2.2.4 まとめ 3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備	
 2.2.4 まとめ 3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備	
 2.2.4 まとめ 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	$\begin{array}{c} & & & & & & & & & & & & & & & & & & &$

4.1.5 まとめ	
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	4-38
4.2.1 背景	4-38
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	
4.2.3 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化	4-57
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	
4.2.5 まとめと今後の課題	
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	
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	
4.3.3 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価	
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	
4.3.5 まとめと今後の課題等	
4.4 有機物の影響評価モデルの高度化	
4.4.1 背景	
4.4.2 イソサッカリン酸共存下におけるパラジウムの溶解度実験	4-211
4.4.3 イソサッカリン酸共存下におけるテクネチウムの溶解度実験	
4.4.4 まとめと今後の課題	
4.5 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討	
4.5.1 背景	
4.5.2 NEON を用いた感度解析	
4.5.3 NEON の信頼性向上のためのデータの取得	
4.5.4 まとめと今後の課題	

5.	おわりに	

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	2.1-1	廃棄体パッケージの設計、課題および本検討項目の関連
义	2.1-2	廃棄体パッケージの組立手順
义	2.1 - 3	廃棄体パッケージB(ドラム缶用)の寸法仕様2-4
义	2.1-4	本年度の研究フロー2-5
义	2.1-5	伝熱解析 (SR) 試解析モデル2-7
义	2.1-6	伝熱解析 (SR) 試解析の温度分布図2-7
义	2.1-7	全厚溶接容器の構成要素(平蓋構造)2-8
义	2.1-8	全厚溶接容器の概略構造(平蓋構造)
义	2.1-9	全厚溶接容器の基本構造(平蓋構造)2-9
义	2.1-10	溶接厚さ再設定容器の構成要素(2重蓋構造)2-11
义	2.1 - 11	溶接厚さ再設定容器の概略構造(2重蓋構造)2-11
义	2.1 - 12	溶接厚さ再設定容器の基本構造(2重蓋構造)2-12
义	2.1-13	遠隔製作性を考慮した構造案(2重蓋構造)2-12
义	2.1-14	溶接条件検証の試験フロー図2-15
义	2.1 - 15	条件選定用試験体形状(平蓋構造)2-16
义	2.1-16	伝熱試験体形状(平蓋構造)2-17
义	2.1 - 17	初層溶接時 温度履歴(平蓋構造)2-17
义	2.1-18	断面マクロ写真(MT-4)(平蓋構造)2-19
义	2.1-19	側曲げ試験片の試験後外観(平蓋構造)2-19
义	2.1-20	溶接条件確認用試験体(2重蓋構造)2-21
义	2.1 - 21	伝熱試験体形状及び熱電対 貼付 位置(2重蓋構造)2-22
义	2.1 - 22	側曲げ試験片の試験後外観(2重蓋構造)2-24
义	2.1 - 23	伝熱試験体の温度計測位置と伝熱解析モデル(溶接入熱・2重蓋構造)…2-26
义	2.1 - 24	伝熱解析の温度分布図(溶接入熱・入熱終了時・2重蓋構造)2-26
义	2.1 - 25	温度計測と伝熱解析の温度時刻歴(溶接入熱・6パス目・2重蓋構造)2-27
义	2.1 - 26	伝熱解析の固化体温度時刻歴(溶接入熱・モルタル・2重蓋構造)2-27
义	2.1 - 27	伝熱解析モデル化範囲(SR・平蓋構造)2-30
义	2.1 - 28	SR 時の加熱領域及び保温領域(平蓋構造)2-30
义	2.1-29	伝熱解析モデル(SR・PCa・平蓋構造)2-31
义	2.1 - 30	伝熱解析モデル(SR・モルタル・平蓋構造)2-31
义	2.1 - 31	伝熱解析の固化体温度時刻歴(SR・平蓋構造)2-32
汊	2.1 - 32	伝熱解析の固化体最高温度時の温度分布(SR・平蓋構造)
义	2.1-33	SR 時の加熱領域及び保温領域(2 重蓋構造)

义	2.1 - 34	伝熱解析の固化体温度時刻歴(SR・2重蓋構造)	.2-35
义	2.1 - 35	伝熱解析の固化体最高温度時の温度分布(SR・2重蓋構造)	.2-36
义	2.1 - 36	伝熱解析モデル(SR・3次元・モルタル・2重蓋構造)	.2-37
义	2.1 - 37	固化体最高温度到達時の温度分布図(SR・3次元・外観図・2重蓋構造)	2-38
义	2.1-38	固化体最高温度到達時の温度分布図(SR・3次元・断面図・2重蓋構造)	2-39
义	2.1-39	応力解析結果(溶接終了後の等価応力分布)	.2-41
义	2.1-40	直線部(溶接始端から300mm)の断面における応力分布図	.2-41
义	2.1-41	R 部中央の断面における応力分布図	.2-41
义	2.1-42	平蓋構造試験体の溶接状況	.2-42
义	2.1-43	平蓋構造試験体の溶接後外観	.2-42
义	2.1-44	平蓋構造試験体の溶接中の温度履歴	.2-43
义	2.1-45	平蓋構造試験体の温度履歴(最終パス後)	.2-44
义	2.1-46	2 重蓋構造試験体の溶接状況	.2-44
义	2.1-47	2 重蓋構造試験体の溶接後外観	.2-44
义	2.1-48	2 重蓋構造試験体の温度履歴(4 層目パス後)	.2-45
义	2.1-49	平蓋構造試験体における熱処理時の状況	.2-46
义	2.1-50	平蓋構造試験体における均一温度領域の模式図	.2-46
义	2.1 - 51	平蓋構造試験体における温度確認用熱電対貼り付け位置	.2-47
义	2.1 - 52	平蓋構造試験体における温度確認用熱電対の計測記録	.2-47
义	2.1-53	2重蓋構造試験体における熱処理時の状況	.2-47
义	2.1 - 54	2重蓋構造試験体における均一温度領域の設定	.2-48
义	2.1 - 55	2 重蓋構造試験体における温度確認用の熱電対貼付位置	.2-48
义	2.1 - 56	2 重蓋構造試験体における温度確認用熱電対の温度履歴	.2-48
义	2.1 - 57	平蓋構造溶接試験体と計測位置	.2-50
义	2.1 - 58	平蓋構造試験体の各測定位置の主応力値とその方向	.2-50
义	2.1 - 59	2 重蓋構造試験体と計測位置	.2-51
义	2.1-60	2 重蓋構造試験体の各測定位置の主応力値とその方向	.2-51
义	2.1-61	水分量と水素ガス発生量の関係(µmol/g(試料/kGy))の関係	.2-56
义	2.1-62	OPC 及びモルタルの自由水量と G _{H2} (All)の関係	.2-57
义	2.1-63	FAC30の自由水量と G _{H2} (All)の関係	.2-57
义	2.1-64	BFSC の自由水量と G _{H2} (All)の関係	.2-57
义	2.1-65	自由水量と G _{H2} (All)の関係	.2-58
义	2.1-66	試料温度 22℃補正における照射線量に対する圧力変化	.2-59
义	2.1-67	高流動コンクリートの打設状況	. 2-62
义	2.1-68	コンクリート打設後の状況	.2 - 63
义	2.1-69	60cm 角充填材試験体の外観(無筋)	. 2-63

义	2.1-70	乾燥工程における含水率の経時変化	2-64
义	2.1-71	60cm 角充填材の乾燥工程における質量の経時変化	2 - 64
义	2.1-72	目視観察によるひび割れ観察結果(無筋)	2-65
义	2.1-73	目視観察によるひび割れ観察結果(繊維あり)	2-65
义	2.1-74	すき間充填材の試験方法の概略図	2-66
义	2.1-75	すき間充填材の充填状況(超低粘性型、すき間幅 5mm、1.4L/min)	2-66
义	2.1-76	すき間充填材の充填状況(高粘性型、すき間幅 5mm、1.4L/min)	2-67
义	2.1-77	すき間充填材の充填状況(高粘性型、すき間幅 10mm、2.8L/min)	2-67
义	2.1-78	試験片にみられたマスキング部のすき間腐食	2-70
义	2.1-79	低水位試験の模式図	2-71
义	2.1-80	マスキング試験でのすき間腐食の状況	2-71
义	2.2-1	NUMO-SCの安全評価の結果(深成岩類/低 Cl-濃度地下水)	2-77
义	2.2-2	I-129の最大被ばく線量と浸出期間の関係	2-78
义	2.2-3	アルミナ HIP 固化体作製フロー	2-80
义	2.2-4	水分量と空隙率の関係(圧力 175 MPa、処理時間 3 時間)	2-81
义	2.2-5	代表的な地下水環境下の浸漬試験結果	2-84
义	2.2-6	代表的な地下水環境下の浸漬試験結果(Al)	2-85
义	2.2-7	代表的な地下水環境下の浸漬試験結果(I)	2-85
义	2.2-8	HS 濃度影響把握及び Ca 共存効果の確認結果(Eh 及び pH)	2-86
义	2.2-9	HS 濃度影響把握及び Ca 共存効果の確認結果(Al)	2-87
义	2.2-10	HS 濃度影響把握及び Ca 共存効果の確認結果(I)	2-87
义	2.2-11	固化体 10-1 の外観と断面の目視観察結果	2-88
义	2.2 - 12	固化体 11-1 の外観と断面の目視観察結果	2-88
义	2.2-13	未粉砕廃銀吸着材を用いたアルミナ混合固化体の内部構造	2-89
义	2.2-14	浸漬後の固化体断面の SEM-EDX 分析結果(固化体 10-1)	2-90
义	2.2 - 15	深さ方向の元素濃度プロファイル(固化体 10-1)	2-91
义	2.2-16	浸漬後の固化体断面の SEM-EDX 分析結果(固化体 11-1)	2-92
义	2.2 - 17	深さ方向の元素濃度プロファイル(固化体 11-1)	2-93
义	2.2-18	アルミナ固化体の適用性マップ	2-94
义	2.2-19	BPI ガラス固化プロセス技術の概要	2-96
义	2.2-20	対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成	2-96
义	2.2-21	ヨウ素放出挙動評価のアプローチ方法	2-97
义	2.2-22	2 成分ガラスへの BVS 拘束の適用条件	2-99
义	2.2-23	BVS 拘束を追加した場合の鉛の BVS 分布(2 成分ガラス)	2-99
义	2.2-24	BVS 拘束を追加した場合のホウ素の BVS 分布(2 成分ガラス)	2-99
义	2.2-25	BVS 拘束を追加した場合の酸素の BVS 分布(2 成分ガラス)	.2-100

义	2.2-26	BVS 拘束を追加した場合の構造因子 S(Q)及び F(Q)の再現性2-100
义	2.2-27	Zn ²⁺ を含む 8 種の結晶中における Zn サイトの BVS 変化2-101
义	2.2-28	3 成分ガラスへの BVS 拘束の適用条件2-102
义	2.2-29	BVS 拘束を追加した場合の亜鉛の BVS 分布(3 成分ガラス)2-102
义	2.2-30	BVS 拘束を追加した場合の亜鉛の配位数分布(3 成分ガラス)2-102
义	2.2-31	BPI ガラスへの BVS 拘束の適用条件2-103
义	2.2-32	BVS 拘束を追加した場合のビスマスの BVS 分布(BPI ガラス固化体) .2-103
义	2.2-33	BVS 拘束を追加した場合のヨウ素の BVS 分布(BPI ガラス固化体)2-104
义	2.2-34	BVS 拘束を適用した BPI ガラス固化体構造モデル中のヨウ素の局所
	構造.	
义	2.2-35	BVS 拘束を用いた BPI ガラス固化体の構造モデルの全体図2-105
义	2.2-36	ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較(鉛原料による差異の有無の確認)2-106
义	2.2-37	ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較2-106
义	2.2-38	NaCl 系での浸出試験におけるホウ素(左)とヨウ素(右)の規格化浸出量の
	変化.	
义	2.2-39	NaCl 系でのホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較2-107
义	2.2-40	リン酸を添加したベントナイト平衡水中のヨウ素(左)及びヨウ素(右)の規
	格化潮	是出量の経時変化2-108
义	2.2-41	リン酸 1mM を添加したベントナイト平衡水に浸漬した試料の XRD2-109
义	2.2-42	リン酸 1mM を添加したベントナイト平衡水に浸漬した試料表面の SEM 像お
	よび]	EDX による P,Ca,Pb のマッピング像2-109
义	2.2-43	Na ₂ S を添加したベントナイト平衡水中のホウ素(左)及びヨウ素(右)の規
	格化港	是出量の経時変化
义	2.2-44	Na ₂ S を 30mM 添加した模擬海水に浸漬した試料の XRD 2-110
义	2.2-45	BPI ガラスの寿命評価2-111
义	3.1-1	5か年の計画
义	3.1 - 2	平成 30 年度と平成 31 年度の示差走査熱量測定における測定雰囲気の概要
	(Q2)	
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
	(昇泪	显速度 0.01 ℃/min)3-8
义	3.1-4	ピンホール数を変化させた場合の示差走査熱量測定の結果3-9
义	3.1 - 5	ピンホール数を変化させた場合の発熱量3-9
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
	(昇泪	显速度 0.3 ℃/min)
义	3.1-7	模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果
	(昇)	記速度 1 ℃/min)

义	3.1-8	模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果	
	(昇泪	晶速度 5 ℃/min)	3-12
义	3.1-9	原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果	
	(昇)	晶速度 10 ℃/min)	3-12
义	3.1-10	模擬アスファルト固化体の発熱量の昇温速度依存性	3-13
义	3.1-11	模擬アスファルト固化体の発熱開始温度の昇温速度依存性	3-13
义	3.1-12	原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体の熱重量	
	- 示詞	差熱測定の結果	3-15
义	3.1-13	原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体の XRD 分析の結果	3-16
义	3.1-14	アスファルトを構成する4大成分の構造	3-17
义	3.1-15	TLC / FID 法の分析フロー	3-18
义	3.1-16	TLC / FID 法における展開の概要(展開溶媒 : n-ヘキサン)	3-18
义	3.1-17	FID による結果の概要	3-19
义	3.1-18	模擬アスファルト固化体などの加熱の概要	3-19
义	3.1-19	加熱前後の原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の外観	3-21
义	3.1-20	加熱した模擬アスファルト固化体のジクロロメタンへの溶解	
	(昇泪	晶速度 0.3 ℃/min)	3-21
义	3.1-21	原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の組成分析の結果	
	(昇)	显速度 10℃/min)	3-22
义	3.1-22	原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の組成分析の結果	
	(昇泪	晶速度 0.3℃/min)(参考值)	3-23
义	3.1-23	原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の熱重量	
	- 示き	〔熱測定の結果	3-25
义	3.1-24	原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の反応に伴う発生ガス	
	の質量	量分析結果	3-25
义	3.1 - 25	アスファルトと塩の反応の概念図	3-29
义	3.1-26	式(3.1-6)における活性化エネルギーの LL 遷移温度依存性	3-32
义	3.1 - 27	測定値と界面反応(相変遷/拡散律速)モデルによる計算値の比較	3 - 33
义	3.1-28	昇温速度と求めた頻度因子の関係	3 - 33
义	3.1-29	自己触媒モデルによる計算値	3-35
义	4.1-1	ハル・エンドピースの廃棄物(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(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	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方	4-3
义	4.1-4	エンドピースの模式図	4-4

义	4.1-5	インベントリ分析における試料溶解フロー	4-5
义	4.1-6	インベントリ試料の溶解装置外観	4-5
义	4.1-7	Cl-36 分析手順(文献(原環センター, 2015)に加筆)	4-9
义	4.1-8	Ni 分離フロー(従来法)と変更点(文献(原環センター, 2015)に加筆)	.4-10
义	4.1-9	Nb-94 分離フロー(原環センター, 2015)	4-11
义	4.1-10	照射済みエンドピース試料溶解液の放射性核種分析フロー	4-12
义	4.1-11	陽イオン交換樹脂通液とガンマ線スペクトル	4-12
义	4.1-12	照射済みエンドピース試料溶解液中の Co 分析フロー	4-14
义	4.1-13	エンドピース核種濃度分布解析の中性子照射条件	4-16
义	4.1-14	エンドピース構造の概要	4-16
义	4.1-15	エンドピース三次元モデル	4-17
义	4.1-16	エンドピース中の中性子束分布解析結果	4-18
义	4.1-17	エンドピース中の C-14 分布解析結果	4-18
义	4.1-18	エンドピース中の Co-60 分布解析結果	4-19
义	4.1-19	エンドピースの一次元核種分布解析座標	4-19
义	4.1-20	エンドピース中の中性子束高さ方向分布解析結果	4-20
义	4.1-21	エンドピース中の中性子束水平方向分布解析結果	4-20
义	4.1-22	エンドピース中の C-14 高さ方向分布解析結果	4-21
义	4.1-23	エンドピース中の C-14 水平方向分布解析結果	4-21
义	4.1-24	エンドピース中の Co-60 高さ方向分布解析結果	4-22
义	4.1 - 25	エンドピース中の Co-60 水平方向分布解析結果	4-22
义	4.1-26	データ評価に使用した SEM 用試料の位置関係	4-23
义	4.1-27	SEM 用試料の測定値と解析値の比較	4-24
义	4.1-28	試料形状を考慮した核種濃度分布解析モデル	4-24
义	4.1-29	重みが均一の場合の結果と実験値の比較	4-25
义	4.1-30	重み調整後の分布と、実験値の比較	4-26
义	4.1-31	インベントリ分析を実施した試料の位置	4-26
义	4.1-32	インベントリ分析結果との比較	4-27
义	4.1-33	散乱電子の影響評価解析体系	4-28
义	4.1-34	散乱電子の影響評価解析結果	4-28
义	4.1-35	補正方法案1: ベータ線遮蔽体を使用する方法	4-29
义	4.1-36	補正方法案 2 : ベータ線遮蔽体を IP で代用する方法	4-29
义	4.1-37	補正方法案1を用いた場合の補正有無の比較	4-30
义	4.1-38	補正方法案2の補正有無の比較	4-30
义	4.1-39	1073 K で 40 時間拡散実験後のジルコニウム中の炭素深さ分布	4-32
义	4.1-40	純ジルコニウムおよびジルカロイ中の炭素拡散係数	4-32

义	4.1-41	純ジルコニウム(a)およびジルカロイ・4(b)の表面微細組織観察結果	.4-33
义	4.1-42	溶出試験体の構成イメージ	. 4-35
义	4.2-1	検討した HFSC の浸漬試験方法	.4-41
义	4.2-2	IEW 浸漬試験後の HFSC 固相の XRD	. 4-43
义	4.2-3	NaCl 溶液浸漬試験後の HFSC 固相の XRD	.4-43
义	4.2-4	浸漬試験における液相の pH	. 4-45
义	4.2-5	浸漬試験における液相の各元素濃度	.4-45
义	4.2-6	試験方法の違いによる pH の比較(H31 年度と H30 年度)	. 4-46
义	4.2-7	C-S-H のイオン交換水(IEW) への浸漬試験結果(本研究と文献値)	.4-48
义	4.2-8	C-S-Hの NaCl 溶液への浸漬試験結果(本研究と文献値)	. 4-49
义	4.2-9	合成 C-A-S-H の XRD 測定結果	.4-51
义	4.2-10	C-A-S-H の液相分析結果	. 4-52
义	4.2-11	Al/Si モル比=0.05[a]、 0.1[b]及び 0.15[c]の C-A-S-H における logK _{sp}	.4-53
义	4.2-12	HFSC の IEW への浸漬試験結果とモデル計算値の比較	. 4-56
义	4.2-13	HFSCのNaCl溶液への浸漬試験結果とモデル計算値の比較	.4-56
义	4.2-14	解析体系	. 4-57
义	4.2-15	ケース1における鉱物組成の変化 (Mnt: montmorillonite, Php:	
	philli	psite)	. 4-58
义	4.2-16	ケース4における鉱物組成の変化	. 4-58
义	4.2-17	セメントーベントナイト接触試験体構成図	. 4-59
义	4.2-18	偏光顕微鏡写真((a)(b)HFSC 条件、(c)(d)OPC 条件)	.4-61
义	4.2-19	XGT-9000 による分析結果 ((a) (c) 試料全体の X 線透過像、(b) (d)	
	界面边	丘傍の透過 X 線の強度及び Ca の強度) ※X 線透過像上の丸数字は後述す	
	る FE	-SEM/EDS 分析箇所等のおよその位置	. 4-62
义	4.2-20	XGT-5200S による分析結果(Ca の強度マップと強度プロファイル)	
	((a)]	HFSC 接触試験体、(b)OPC 接触試験体) (強度プロファイルは強度マップ	7°
	の白紗	象で囲まれた部分から作成)	. 4-63
义	4.2-21	HFSC 接触試験体断面試料の反射電子像 (各観察箇所のおよその位置	
	は図	4.2-19 参照)	. 4-64
义	4.2-22	HFSC 接触試験体断面試料の EDS 分析結果(表の数値は原子比)	
	(各分	分析位置は図 4.2-21 参照)	. 4-64
义	4.2-23	OPC 接触試験体断面試料の反射電子像 (各観察箇所のおよその位置	
	は図	4.2-19 参照)	. 4-65
义	4.2-24	OPC 接触試験体断面試料の EDS 分析結果(表の数値は原子比)	
	(各分	↑析位置は図 4.2-23 参照)	. 4-65

义	4.2 - 25	HFSC 及び OPC 接触試験体断面試料の EDS(Ca)面分析結果	(赤い
	破線は	接触界面を示す。黄色い破線は OPC 内部の変質領域のおよその境	〔界)4-66
义	4.2-26	OPC 接触試験体断面試料クニゲル V1 側接触界面近傍組成の三角	ダイ
	アグラ	ム (図 4.2-23②の a 点及び類似箇所 2 点の計 3 か所の原子比組成	戈) 4-66
义	4.2-27	接触試験体の EPMA 分析結果	4-67
义	4.2-28	HFSC 接触試験体の µ-XRD 分析結果	
义	4.2-29	OPC 接触試験体の µ-XRD 分析結果	
义	4.2-30	固相分析結果に基づく接触試験体の変質状態の概念図	4-70
义	4.2-31	ナチュラルアナログサイト(パラワン島 Narra 地区)の位置	4-74
义	4.2-32	トレンチ2の堆積年代と分析試料のサンプリング位置	4-74
义	4.2-33	トレンチ3の堆積年代と分析試料のサンプリング位置	4-75
义	4.2-34	トレンチ5の堆積年代と分析試料のサンプリング位置	
义	4.2-35	PWT02-15-Rh-016の不定方位(左図)及び定方位(右図緑線)2	KRD プロフ
	アイル		
义	4.2-36	PWT02B-15-C2-2-001(左図)及びPWT02B-15-C2-2-002(右図	1)の不定方
	位 XRI	Dプロファイル	
义	4.2-37	PWT03-16-C2-001の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)X	KRD プロフ
	アイル	·	4-76
义	4.2-38	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)	KRD プロフ
X	4.2-38 アイル	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)Σ	KRD プロフ 4-76
X X	4.2-38 アイル 4.2-39	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)X 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	KRD プロフ 4-76 4-77
X X X	4.2-38 アイル 4.2-39 4.2-40	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)X 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観	KRD プロフ 4-76 4-77 4-78
図 図 図 図	4.2-38 アイル 4.2-39 4.2-40 4.2-41	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)2 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観	KRD プロフ 4-76 4-77 4-78 4-79
図 図 図 図 図 図	4.2-38 アイル 4.2-39 4.2-40 4.2-41 4.2-42	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)X 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成 反射電子像および二次電子像(その3):各鉱物の微細構造	KRD プロフ 4-76 4-77 4-78 4-79 4-79
図 図 図 図 図 図 図	$4.2-38 \\ 7 \neq 10 \\ 4.2-39 \\ 4.2-40 \\ 4.2-41 \\ 4.2-42 \\ 4.2-43 \\ $	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)X 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成 反射電子像および二次電子像(その3):各鉱物の微細構造 EPMAによる面分析結果	KRD プロフ 4-76 4-77 4-77 4-78 4-79 4-79 4-80
	$4.2-38 \\ 7 \neq 10 \\ 4.2-39 \\ 4.2-40 \\ 4.2-41 \\ 4.2-42 \\ 4.2-43 \\ 4.2-44 \\ 4.2-44 \\ $	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)X 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成	KRD プロフ 4-76 4-77 4-78 4-79 4-79 4-79 4-80 4-81
	$4.2-38$ $7 \neq 1V$ $4.2-39$ $4.2-40$ $4.2-41$ $4.2-42$ $4.2-43$ $4.2-43$ $4.2-44$ $4.2-45$	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)2 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成	KRD プロフ 4-76 4-77 4-78 4-79 4-79 4-79 4-80 4-81
X X X X X X X X X X X X X X X X X X X	$4.2-38$ $7 \neq 10$ $4.2-39$ $4.2-40$ $4.2-41$ $4.2-42$ $4.2-43$ $4.2-43$ $4.2-44$ $4.2-45$ $4.2-46$	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)2 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成	KRD プロフ 4-76 4-77 4-78 4-79 4-79 4-79 4-80 4-81 4-81
X X X X X X X X X X X X X X X X X X X	$4.2-38$ $7 \neq 10$ $4.2-39$ $4.2-40$ $4.2-41$ $4.2-42$ $4.2-43$ $4.2-43$ $4.2-44$ $4.2-45$ $4.2-46$ $4.2-47$	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)X 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成 反射電子像なよび二次電子像(その3):各鉱物の微細構造	KRD プロフ 4-76 4-77 4-78 4-79 4-79 4-79 4-80 4-81 4-81 4-81 4-82
X X X X X X X X X X X X X X X X X X X	$4.2-38$ 7 1 μ 4.2-39 4.2-40 4.2-41 4.2-42 4.2-43 4.2-43 4.2-44 4.2-45 4.2-46 4.2-47 4.2-48	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)2 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観	$\begin{array}{c} \text{KRD} \ \mathcal{I} \ \square \ \mathcal{I} \\ \dots \\ 4-76 \\ \dots \\ 4-76 \\ \dots \\ 4-76 \\ \dots \\ 4-77 \\ \dots \\ 4-79 \\ \dots \\ 4-79 \\ \dots \\ 4-80 \\ \dots \\ 4-81 \\ \dots \\ 4-81 \\ \dots \\ 4-81 \\ \dots \\ 4-81 \\ \dots \\ 4-82 \\ \dots \\ 4-82 \\ \dots \\ 4-82 \\ \dots \\ 4-82 \end{array}$
X X X X X X X X X X X X X X X X X X X	4.2-38 $7 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1$	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)2 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観	$\begin{array}{c} \text{KRD} \ \mathcal{I} \ \square \ \mathcal{I} \\ -4.76 \\ -4.77 \\ -4.78 \\ -4.79 \\ -4.79 \\ -4.80 \\ -4.81 \\ -4.81 \\ -4.81 \\ -4.81 \\ -4.81 \\ -4.82 \\ -4.82 \\ -4.82 \\ -4.83 \end{array}$
X X X X X X X X X X X X X X X X X X X	$4.2-38$ $7 \neq 10$ $4.2-39$ $4.2-40$ $4.2-41$ $4.2-42$ $4.2-43$ $4.2-43$ $4.2-44$ $4.2-45$ $4.2-46$ $4.2-46$ $4.2-47$ $4.2-48$ $4.2-49$ $4.2-50$	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)2 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観	$\begin{array}{c} \text{KRD} \ \mathcal{I} \ \square \ \mathcal{I} \\ -4.76 \\ -4.77 \\ -4.78 \\ -4.79 \\ -4.79 \\ -4.79 \\ -4.80 \\ -4.81 \\ -4.81 \\ -4.81 \\ -4.81 \\ -4.81 \\ -4.82 \\ -4.82 \\ -4.82 \\ -4.83 \\ -4.83 \\ -4.83 \\ -4.83 \end{array}$
X X X X X X X X X X X X X X X X X X X	$4.2-38$ 7 1 μ 4.2-39 4.2-39 4.2-40 4.2-41 4.2-42 4.2-43 4.2-43 4.2-45 4.2-45 4.2-46 4.2-47 4.2-48 4.2-49 4.2-50 4.2-51	 PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)2 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成	$\begin{array}{c} \text{KRD} \ \mathcal{I} \ \square \ \mathcal{I} \\ & 4 - 76 \\ & 4 - 77 \\ & 4 - 78 \\ & 4 - 79 \\ & 4 - 79 \\ & 4 - 79 \\ & 4 - 80 \\ & 4 - 81 \\ & 4 - 81 \\ & 4 - 81 \\ & 4 - 81 \\ & 4 - 81 \\ & 4 - 82 \\ & 4 - 82 \\ & 4 - 82 \\ & 4 - 83 \\ & 4 - 83 \\ & 4 - 83 \\ & 4 - 84 \end{array}$
X X X X X X X X X X X X X X X X X X X	$4.2 \cdot 38$ $7 \cdot 7 \cdot 10$ $4.2 \cdot 39$ $4.2 \cdot 40$ $4.2 \cdot 41$ $4.2 \cdot 42$ $4.2 \cdot 43$ $4.2 \cdot 43$ $4.2 \cdot 45$ $4.2 \cdot 45$ $4.2 \cdot 46$ $4.2 \cdot 47$ $4.2 \cdot 48$ $4.2 \cdot 49$ $4.2 \cdot 50$ $4.2 \cdot 51$ $4.2 \cdot 52$	 PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)2 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成 反射電子像(その2):蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成 反射電子像(その1);試料 PWT02B-15-C2-2-001の概観	$\begin{array}{c} \text{KRD} \ \mathcal{I} \ \square \ \mathcal{I} \\ \dots \\ 4-76 \\ \dots \\ 4-76 \\ \dots \\ 4-76 \\ \dots \\ 4-77 \\ \dots \\ 4-79 \\ \dots \\ 4-79 \\ \dots \\ 4-79 \\ \dots \\ 4-80 \\ \dots \\ 4-81 \\ \dots \\ 4-82 \\ \dots \\ 4-83 \\ \dots \\ 4-83 \\ \dots \\ 4-84 \\ \dots \\ 4-84 \\ \dots \\ 4-84 \end{array}$
X X X X X X X X X X X X X X X X X X X	$4.2 \cdot 38$ $7 \cdot 7 \cdot 10$ $4.2 \cdot 39$ $4.2 \cdot 40$ $4.2 \cdot 41$ $4.2 \cdot 42$ $4.2 \cdot 43$ $4.2 \cdot 43$ $4.2 \cdot 45$ $4.2 \cdot 45$ $4.2 \cdot 46$ $4.2 \cdot 47$ $4.2 \cdot 48$ $4.2 \cdot 49$ $4.2 \cdot 50$ $4.2 \cdot 51$ $4.2 \cdot 52$ $4.2 \cdot 53$	PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線)2 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 反射電子像(その1):試料 PWT02-15-Rh-016の概観	$\begin{array}{c} \text{KRD} \ \mathcal{I} \ \square \ \mathcal{I} \\ \dots \\ 4-76 \\ \dots \\ 4-76 \\ \dots \\ 4-76 \\ \dots \\ 4-77 \\ \dots \\ 4-79 \\ \dots \\ 4-79 \\ \dots \\ 4-79 \\ \dots \\ 4-80 \\ \dots \\ 4-81 \\ \dots \\ 4-81 \\ \dots \\ 4-81 \\ \dots \\ 4-81 \\ \dots \\ 4-82 \\ \dots \\ 4-82 \\ \dots \\ 4-83 \\ \dots \\ 4-83 \\ \dots \\ 4-84 \\ \dots \\ 4-84 \\ \dots \\ 4-85 \end{array}$

义	4.2-55	FMSH 系鉱物の化学組成(Mg – Fe – Al)	
义	4.2-56	FMSH 系鉱物の化学組成(Si – Mg+Fe+Al – Ca+Na)	4-87
义	4.2-57	PWT02B-C2-2-001 試料の FMCASH 部の FIB 加工と TEM 像(その	>1) 4-88
义	4.2-58	PWT02B-C2-2-001 の FMCASH 部の TEM 像(その2)	
义	4.2-59	PWT02B-C2-2-001 の塊状スメクタイト部の TEM 像	
义	4.2-60	PWT03-16-C2-001 の葉片状スメクタイト部の TEM 観察結果	
义	4.2-61	Narra 地区のアルカリ変質プロセスのモデル図	4-91
义	4.3-1	再冠水過程で同定された既往の二相流パラメータと バラつきの範囲	(⇔) のイ
	メージ	Ž	4-101
义	4.3-2	ガス移行過程で同定された既往の二相流パラメータと バラつきの範囲	∃ (⇔) の
	イメー	ージ	4-102
义	4.3-3	NUMO 包括的技術報告書(レビュー版)で提示された坑道断面(TR	U 廃棄物
	グルー	-プ2、深成岩類)と二次元断面解析モデルの構築イメージ	4-102
义	4.3-4	小規模モックアップ試験装置を用いた再冠水試験状況の概念図	4-103
义	4.3-5	再冠水試験の実施状況	4-103
义	4.3-6	再冠水試験における取得データの経時変化	4-107
义	4.3-7	累積注水量および注・排水量の経時変化	4-108
义	4.3-8	パイロット試験装置及び注水試験の概要	4-109
义	4.3-9	予察解析による注水挙動予測と注水試験結果	4-109
义	4.3-10	パイロット供試体に対して作用させた∠P と∠V の経時変化	4-110
义	4.3-11	モックアップ供試体に作用させる∠P と∠V の経時変化予想図	4-111
义	4.3-12	飽和水量を補正した場合の各イベントのタイミング	4-112
义	4.3-13	モックアップ供試体の浸潤挙動の再現解析結果	4-112
义	4.3-14	再現解析で同定された二相流パラメータ	4-113
义	4.3-15	要素試験装置の概念図	4-113
义	4.3-16	供試体 A の浸潤挙動の経時変化	4-115
义	4.3-17	供試体 B の浸潤挙動の経時変化	4-115
义	4.3-18	供試体 C の浸潤挙動の経時変化	4-115
义	4.3-19	累積注水量の再現結果(再冠水過程)(左から、供試体 A、供試体 B	`
	供試体	本 C、)	4-116
义	4.3-20	同定された相対浸透率(左)と水分特性曲線(右)の比較(再冠水	
	過程)		4-116
义	4.3-21	排水挙動の経時変化(左:供試体 A 右:供試体 B)	4-117
义	4.3-22	累積排水量の再現結果(ガス移行過程)(左:供試体 A 右:供試体	B) 4-117
义	4.3-23	排気流量の再現結果(ガス注入過程、供試体 A)	4-118

义	4.3-24	同定された相対浸透率(左)と水分特性曲線(右)の比較(ガス移行
	過程)	
义	4.3-25	小規模モックアップ再冠水試験の再現解析で同定された二相流パラメータと
	既往の	二相流パラメータ4-119
义	4.3-26	今回実施した各試験の結果の再現解析で同定されたパラメータと 既往のもの
	との比	較
义	4.3-27	今回実施した各試験の再現解析で同定されたパラメータと 既往のものとの比
	較(ガ	ス注入過程)
义	4.3-28	RWMC(2011)の検討で対象とした第2次TRUレポート準拠のTRU 廃棄
	物グル	ープ2の処分概念(人工バリア)4-122
义	4.3-29	対象とする処分システム概念 (出典:NUMO 包括的技術報告書 レビュー
	版;NI	UMO, 2018)
义	4.3-30	解析モデル(左:全体図、右:坑道周辺拡大図)4-124
义	4.3-31	全試験におけるモンモリロナイト密度と溶解速度の関係
义	4.3 - 32	FESEM-EDS 分析によるゼオライトの化学組成4-130
义	4.3-33	EPMA分析によるカラム試験試料のゼオライトと長石(felds)の化学組成.4-131
义	4.3-34	ゼオライトの変質モデル4-132
义	4.3 - 35	従来の平衡モデルと核形成モデルの違いを表す概念図4-133
义	4.3-36	圧密モンモリロナイトの溶解速度式
义	4.3-37	二次鉱物の平衡定数 LogK と核形成のための動的平衡定数 LogK4-134
义	4.3-38	モデルの構築における本検討の位置付け4-136
义	4.3-39	せん断応力、平均有効主応力、過剰間隙水圧の経時変化(乾燥密度 1.3
	Mg/m ³)
义	4.3-40	せん断応力、平均有効主応力、過剰間隙水圧の経時変化(乾燥密度 1.6
	Mg/m ³)
义	4.3-41	せん断応力、平均有効主応力、過剰間隙水圧の経時変化(乾燥密度 1.8
	Mg/m ³)
义	4.3-42	軸ひずみとせん断応力の関係(乾燥密度 1.3 Mg/m ³)4-140
义	4.3-43	軸ひずみとせん断応力の関係(乾燥密度 1.6 Mg/m ³) 4-140
义	4.3-44	軸ひずみとせん断応力の関係(乾燥密度 1.8 Mg/m ³) 4-140
义	4.3-45	有効応力経路(乾燥密度 1.3 Mg/m ³) 4-142
义	4.3-46	有効応力経路(乾燥密度 1.6 Mg/m ³) 4-142
义	4.3-47	有効応力経路(乾燥密度 1.8 Mg/m ³) 4-142
义	4.3-48	モンモリロナイト含有率とベントナイトの限界応力比の関係4-143
义	4.3-49	解析モデルの概要
汊	4.3-50	化学解析から受け渡される変数の変化4-145

义	4.3 - 51	解析モデルの概要	. 4-146
义	4.3-52	解析モデルとメッシュ(解析ケース1、2)	.4-147
义	4.3-53	解析モデルとメッシュ(解析ケース3)	. 4-147
义	4.3-54	カルサイトの濃度分布	. 4-149
义	4.3-55	変数の出力領域	. 4-149
义	4.3-56	化学解析から受け渡される変数の分布(10秒時点)	. 4-149
义	4.3-57	化学解析から受け渡される Ca 型化率の分布の拡大図(10 秒時点)	.4-149
义	4.3-58	解析初期の pH 分布	. 4-150
义	4.3-59	3.9 時間時点の pH 分布	.4-150
义	4.3-60	3.9 時間時点のカルサイトの分布	. 4-150
义	4.3-61	カルサイト濃度の出力領域	. 4-150
义	4.3-62	モデル内のカルサイトの濃度分布	. 4-150
义	4.3-63	年数経過に伴うカルサイトの濃度分布	. 4-151
义	4.3-64	Ca ²⁺ イオンの濃度分布(133年)	. 4-152
义	4.3-65	平衡状態の空隙水中の各イオン濃度(NaCl 溶液)	. 4-154
义	4.3-66	平衡状態の空隙水中の各イオン濃度(CaCl ₂ 溶液)	. 4-154
义	4.3-67	平衡計算後の空隙水中イオン濃度	. 4-155
义	4.3-68	平衡計算後の空隙水中イオン濃度	.4-155
义	4.3-69	平衡計算後の初期鉱物の溶解量、二次鉱物の析出量	. 4-156
义	4.3-70	平衡計算後の空隙水中イオン濃度	. 4-156
义	4.3-71 (COMSOL と Excel との比較	.4-157
义	4.3-72	モンモリロナイトの試料中の分布(0日、10日、100日、1000日)	. 4-159
义	4.3-73	カルセドニの試料中の分布(0日、10日、100日、1000日)	. 4-159
义	4.3-74	pH11 における 1000 日経過時点のモンモリロナイトとカルセドニの	
	分布		4-160
义	4.3-75	解析ケース 1pH と比較対象とする PHREEQC による解析結果	. 4-161
义	4.3-76	解析ケース2鉱物体積割合と比較対象とする PHREEQC による解析	
	結果		4-163
义	4.3-77	解析ケース 2-2 CSH1.8 の飽和指数	. 4-163
义	4.3-78	解析ケース2 飽和指数	. 4-164
义	4.3-79	廃棄体グループ2の各廃棄体の単位重量当たりの放射能(NUMO, 2011	
	を参考)	. 4-167
义	4.3-80	ガス発生に係る事象及び評価対象製作のシナリオ	. 4-169
义	4.3-81	廃棄体パッケージの仕様	.4-170
义	4.3-82	廃棄体グループ2の処分坑道断面(深成岩類)	. 4-170
义	4.3-83	累積の放出エネルギー(原燃再処理操業)	. 4-172

図 4.3	-84	水/セメ	マント比が異	異なる粉	末状の	セメントフ	水和物詞	武料 100g か	ら 10,000G	y
照	射時~	こ発生し	た水素ガス	量(未韓	吃燥)	(高橋・	藤田,	2013 より)	4	-173

义	4.3-85	水/セメント比が異なる粉末状のセメント水和物試料 100g から 10,000Gy	
	照射時	に発生した水素ガス量(加熱乾燥:120℃, 24h)	
	(高橋	・藤田, 2013 より)4-17	'3
义	4.3-86	エネルギー付与率の3つの因子のイメージ4-17	'5
义	4.3-87	透過率設定のための遮蔽計算の概念モデル4-17	7
义	4.3-88	水の放射線分解による水素ガス発生量(T<300y):モルタル中自由水の移動を	2
	制限		30
义	4.3-89	水の放射線分解による水素ガス発生量(T<500y):モルタル中自由水の移動を	1
	制限		30
义	4.3-90	水の放射線分解による水素ガス発生量(T<10,000y):モルタル中自由水の移	
	動を制	限	30
义	4.3-91	水の放射線分解による水素ガス発生量(T<300y):モルタル中自由水の移動を	Ē
	許容		31
义	4.3-92	水の放射線分解による水素ガス発生量(T<500y):モルタル中自由水の移動を	ŕ
	許容		31
义	4.3-93	水の放射線分解による水素ガス発生量(T<10,000y):モルタル中自由水の移	
	動を許	容4-18	32
义	4.3-94	処分坑道における構造躯体(ピット)の配置のイメージ4-18	33
义	4.3-95	平板モデルの概念図4-18	34
义	4.3-96	円筒モデルの概念図4-18	35
义	4.3-97	エンドピースの腐食4-18	36
义	4.3-98	ロックボルトの打設案(深成岩の場合)4-18	38
义	4.3-99	廃棄体発生後100年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量	
	(詳細):自由水の移動を許容するケース4-19)1
义	4.3-100	廃棄体発生後100年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量	Ĺ
	(分類	毎):自由水の移動を許容するケース4-19)2
义	4.3-101	廃棄体発生後10,000年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生	ŧ
	量(分	類毎):自由水の移動を許容するケース4-19)2
义	4.3-102	廃棄体発生後 100 年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量	ţ
	(詳細):自由水の移動を制限するケース4-19)3
义	4.3-103	廃棄体発生後 100 年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量	L.
	(分類	毎):自由水の移動を制限するケース4-19)4
义	4.3-104	廃棄体発生後10,000年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生	ŧ
	量(分	類毎):自由水の移動を制限するケース4-19)4

义	4.3-10	5 水分の消費(モルタル中の自由水がキャニスタ内に流入できると仮定した場
	合).	
义	4.3-10	6 水分の消費(モルタル中の自由水がキャニスタ内に流入できないと仮定した
	場合)	
义	4.3-10	7 処分坑道あたりの累積水素ガス発生量(統合後:廃棄体パッケージモルタル
	中の目	自由水のキャニスタ内への流入を許容する場合/ T=500 年まで)4-201
义	4.3-10	8 処分坑道あたりの累積水素ガス発生量(統合後:廃棄体パッケージモルタル
	中の目	自由水のキャニスタ内への流入を許容する場合/T=10,000 年まで)4-201
义	4.3-10	9 処分坑道あたりの累積水素ガス発生量(統合後:廃棄体パッケージモルタル
	中の目	自由水のキャニスタ内への流入がない場合/ T=500 年まで)4-202
义	4.3-11	0 処分坑道あたりの累積水素ガス発生量(統合後:廃棄体パッケージモルタル
	中の目	自由水のキャニスタ内への流入がない場合/T=10,000 年まで)4-202
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
义	4.4-2	パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性 4-211
义	4.4-3	(a)入手した Ca(ISA)2 試薬と(b)調製した NaISA 母溶液
义	4.4-4	パラジウム溶解度の経時変化(pH 8.5 および 10)4-214
义	4.4-5	パラジウム溶解度の経時変化(pH 12.5)
义	4.4-6	パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性(pH 8.5 および 10) 4-216
义	4.4-7	パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性(pH 12.5) 4-216
义	4.4-8	ISA 共存下におけるパラジウム溶解度の最小二乗適合結果 (ISA 錯体種として
	PdOH	H(ISA)(aq)を仮定)4-218
义	4.4-9	ISA 共存下におけるパラジウム溶解度の最小二乗適合結果 (ISA 錯体種として
	PdOH	H(ISA)2を仮定)
义	4.4-10	Tc 溶解度試験結果4-220
义	4.5-1	5 か年の計画4-224
义	4.5-2	NEON の概念
义	4.5 - 3	解析体系(x:-2,300~1,000 m×y:0~500 m)
义	4.5-4	処分施設領域付近での空間的離散化(解析体系の x:-50~50 m×y:0~50 m 拡
	大).	
义	4.5 - 5	case0 における NO ₃ :濃度の二次元コンター図4-231
义	4.5-6	case0、0·1~3における NO ₃ ·濃度、NH ₃ /NH ₄ +濃度、及び pH の各分布4-231
义	4.5-7	case1~76における NO ₃ -濃度分布4-233
义	4.5-8	case81~154 における NO ₃ 濃度分布
义	4.5-9	case1~76における NH ₃ /NH ₄ +濃度分布4-236
义	4.5-10	case81~154 における NH ₃ /NH ₄ +濃度分布4-237
义	4.5-11	case1~76 における pH の遷移4-239

図 4.5-12	case81~154 における pH の遷移	
図 4.5-13	温度条件を 25℃としたアンプル試験の予察解析	
図 4.5-14	アンプル試験フロー図	
図 4.5-15	アンプル試験結果と NEON を用いた解析の結果との比較	

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1-6
表	2.1 - 1	廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価の全体計画2-3
表	2.1-2	考慮すべき熱的制限に関する評価方針2-5
表	2.1 - 3	各材料適用性の比較・整理(2重蓋構造)
表	2.1-4	各溶接技術適用性の比較・整理(2重蓋構造)
表	2.1-5	条件選定用試験体 溶接条件(平蓋構造)2-16
表	2.1-6	伝熱試験体 溶接条件(平蓋構造)
表	2.1-7	継手性能確認試験体の概要(平蓋構造)
表	2.1-8	継手性能確認試験体 溶接条件(平蓋構造)
表	2.1-9	継手性能確認試験体の SR 条件(平蓋構造)
表	2.1 - 10	継手性能確認試験(平蓋構造)2-18
表	2.1 - 11	機械試験結果一覧(平蓋構造)2-20
表	2.1 - 12	溶接条件(2重蓋構造)2-21
表	2.1 - 13	溶接条件及び最高到達温度(施工性優先条件)(2重蓋構造)
表	2.1-14	継手性能確認試験体の概要(2重蓋構造)2-23
表	2.1 - 15	継手性能確認試験体の SR 条件(2重蓋構造)2-23
表	2.1 - 16	継手性能確認試験(2重蓋構造)2-23
表	2.1 - 17	継手性能試験結果の一覧(2重蓋構造)
表	2.1 - 18	伝熱解析の解析ケース(SR・平蓋構造)2-30
表	2.1 - 19	伝熱解析の解析ケース(SR・2重蓋構造)
表	2.1 - 20	平蓋構造試験体の残層 MAG のパス毎の最高温度2-43
表	2.1 - 21	残留応力計測用試験体の溶接工程作業時間2-45
表	2.1 - 22	平蓋構造試験体の SR 条件
表	2.1 - 23	2 重蓋構造試験体の SR 条件2-47
表	2.1 - 24	残留応力計測の実施状況2-49
表	2.1 - 25	平蓋構造試験体の残留応力値2-50
表	2.1 - 26	2 重蓋構造試験体の残留応力値2-51
表	2.1 - 27	検討項目に対して実施した試験の目的と内容2-61
表	2.1 - 28	浸漬試験計画2-70
表	2.1 - 29	マスキング試験の試験片の数2-70
表	2.1 - 30	蓋溶接解析及び SR 解析時の簡易化項目の整理2-74
表	2.2 - 1	継続中の浸漬試験の条件一覧
表	2.2-2	固化体の浸漬条件
表	2.2-3	固相分析に供した固化体

表	2.2-4	SEM-EDX 及び EPMA 分析の方法	2-83
表	2.2-5	BPI ガラスフリットの化学組成	2-96
表	2.2-6	BPI ガラス固化体の化学組成	2-96
表	2.2-7	BVS を算出した Zn ²⁺ を含む 8 種の結晶	2-101
表	2.2-8	鉛あるいはホウ素を含むオキショウ化物結晶	2-105
表	2.2-9	NUMO 包括的技術報告書で設定された対象母岩のモデル水質の pH と H	CO₃濃
	度		2-111
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	模擬アスファルト固化体等の示差走査熱量測定の方法	3 - 6
表	3.1-3	示差走査熱量測定の測定に用いた模擬アスファルト固化体の塩含有率なと	ž 3 - 6
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	`3-7
表	3.1 - 5	模擬アスファルト固化体の熱重量 · 示差熱測定の方法	3 - 14
表	3.1-6	模擬アスファルト固化体等のX線回折分析の方法	3 - 16
表	3.1-7	アスファルト組成分析の結果	3-22
表	3.1-8	模擬アスファルト固化体等の熱重量 · 示差熱 / 質量分析方法	3-24
表	3.1-9	界面反応(相変遷/拡散律速)モデルのパラメータ	3 - 31
表	3.1-10	LL 遷移温度と算定された式(3.1-6) における活性化エネルギー	3-32
表	3.1-11	昇温速度と求めた頻度因子の相対値及びデータ取得に使用した装置	3-33
表	3.1 - 12	自己触媒モデルのパラメータ	3 - 34
表	4.1-1	インベントリ測定対象試料の一覧	4 - 4
表	4.1-2	インベントリ試料のフッ硝酸溶解条件	4-5
表	4.1-3	生成核種濃度ごとの対象核種および親元素の一覧	4 - 6
表	4.1-4	照射済みエンドピース中の元素濃度の測定結果	4-7
表	4.1-5	陽イオン交換樹脂による Co-60 除去性能	4-13
表	4.1-6	エンドピース溶解液の放射性核種濃度分析結果の一覧	4-13
表	4.1-7	エンドピース溶解液分析結果を用いた放射化計算結果	4-13
表	4.1-8	エンドピース中の Co 濃度比	4 - 14
表	4.1-9	エンドピース放射化解析条件	4-15
表	4.1-10	調整後の重み	4-26
表	4.2-1	OPC や HFSC に関する既往の IEW 及び SW との反応試験	4-39
表	4.2-2	HFSC の反応試験の水準	4-42
表	4.2-3	ポゾラン反応率測定結果	4 - 44
表	4.2-4	C-S-H の浸漬試験との比較計算に用いた固相の溶解度積のパラメータ	4-47
表	4.2-5	合成 C-A-S-H の配合	4-50
表	4.2-6	既存の溶解度試験に基づき構築した C-A-S-H の溶解度積	4-54
表	4.2-7	HFSC の反応計算に用いた各固相のモル数	4-55

表	4.2-8	解析ケース	4-58
表	4.2-9	HFSC-ベントナイト接触試験体の仕様	4-60
表	4.2-10	OPC-ベントナイト接触試験体の仕様	4-60
表	4.2-11	接触試験水準一覧	4-60
表	4.2-12	μ-XRF の測定条件	4 - 61
表	4.2-13	FE-SEM/EDS の測定条件	4 - 63
表	4.2-14	EPMA の分析条件	4-67
表	4.2-15	μ-XRD の分析条件	4-68
表	4.2-16	接触試験体の条件と個数	4-71
表	4.2-17	SEM 観察および化学組成分析条件	4-77
表	4.2-18	EPMA 分析条件	4-78
表	4.2-19	鉱物組み合わせ表	4-85
表	4.3-1	各検討項目の連関と全体検討工程案	4-99
表	4.3-2	再冠水過程における試験手順と取得データ	4-104
表	4.3-3	試験手順の計画と実績	4-105
表	4.3-4	再冠水過程におけるモックアップ供試体の浸潤状態の確認項目と飽和完了	の目
	安		. 4-106
表	4.3-5	各供試体 $(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$ の $\angle \mathbf{P} \ge \angle \mathbf{V}$. 4-111
表	4.3-6	注水飽和過程(再冠水試験時)における試験手順と取得データ	. 4 - 114
表	4.3-7	ガス移行過程(ガス注入試験時)における試験手順と取得データ	. 4 - 114
表	4.3-8	同定された二相流パラメータ(再冠水過程)	4-116
表	4.3-9	同定された2相流パラメータ(ガス注入フェーズ、No.1)	4-118
表	4.3-10	同定された空隙損傷モデルパラメータ(ガス注入フェーズ、No.1)	4-118
表	4.3-11	既往検討及び今年度検討で同定された2相流パラメータ(再冠水過程).	4-120
表	4.3-12	既往検討及び今年度検討で同定された2相流パラメータ(ガス注入	
	過程)		4-121
表	4.3-13	TRU 廃棄物処分概念(人工バリア)に関する最新知見と既往の各種解析	評価
	の試行	う結果との比較により抽出できる主な課題	4-122
表	4.3-14	緩衝材の変質反応(まとめ)	4-129
表	4.3-15	モンモリロナイト含有率をパラメータとした三軸(CU)試験ケース一覧	4-137
表	4.3-16	モンモリロナイトの溶解に係るパラメータ	4-147
表	4.3-17	基本的なイオン交換反応 PHREEQC と COMSOL の結果比較	4-153
表	4.3-18	イオン交換サイト組成(NaCl 溶液)	4-154
表	4.3-19	イオン交換サイト組成(CaCl ₂ 溶液)	4-154
表	4.3-20	ゲーサイトの溶解量	4-155
表	4.3-21	ゲーサイトの析出量	4-155

表	4.3 - 22	解析ケース	4-157
表	4.3-23	COMSOL、PHREEQC 及び通水試験の比較	4-159
表	4.3-24	pH とモンモリロナイトの固相濃度	
表	4.3-25	解析ケース	4 - 161
表	4.3-26	ガス発生挙動の評価位置の設定例(グループ2の場合の例)	4-166
表	4.3-27	廃棄体グループ2における廃棄体の諸元	4-167
表	4.3-28	ガス発生現象に関するストーリーボード	
表	4.3-29	放射線分解における G 値	4-174
表	4.3-30	核種の賦存状況によるエネルギー付与の考え方	4-176
表	4.3-31	混合割合によるエネルギー付与の考え方	4-176
表	4.3-32	透過率によるエネルギー付与の考え方	
表	4.3-33	遮蔽計算を踏まえた各領域におけるγ線の透過率	4-177
表	4.3-34	エネルギー付与率のまとめ(キャニスタ/廃棄体パッケージ)	パッケージ
	が開口	コする前】	4-178
表	4.3-35	エネルギー付与率のまとめ(廃棄体/パッケージ内モルタル)	パッケージ
	が開口	コした後】	4-179
表	4.3-36	エネルギー付与率のまとめ(EBS)	4-179
表	4.3-37	評価対象となる金属部材と腐食開始	
表	4.3-38	金属材料の物量の整理	4-183
表	4.3-39	金属材料の腐食速度	
表	4.3-40	燃料被覆管の基本仕様の例	
表	4.3-41	構造躯体に用いられる鉄筋	
表	4.3-42	金属材料の評価上の形状寸法設定	
表	4.3-43	金属腐食による水素ガス発生評価における換算係数 K	
表	4.3-44	金属材料の消失限界に関する予察的評価	
表	4.3-45	廃棄体パッケージ内充填材の配合	
表	4.3-46	水の競合的消費に関する化学量論の設定	
表	4.3-47	水分枯渇の可否に関する2つの考え方	
表	4.3-48	廃棄体パッケージ開口までの累積水分消費	
表	4.3-49	統合後の全体シナリオ(モルタル中の自由水がキャニスタ内に移動	h
	可能)		
表	4.3-50	統合後の全体シナリオ(モルタル中の自由水がキャニスタ内に移動	h
	不可肯	告)	
表	4.4-1	パラジウムの溶解度実験条件	
表	4.5-1	解析における設定値	
表	4.5 - 2	処分施設に用いられるモルタル硬化体の初期鉱物組成	

表	4.5-3	降水系高 pH 型地下水組成(pH 8.46)	
表	4.5-4	解析ケース一覧	
表	4.5 - 5	アンプル試験における分析項目の例	
表	4.5-6	アンプル試験条件	
表	4.5-7	アンプル試験体中の気相分析結果	
表	4.5-8	アンプル試験体中の液相分析結果	
表	4.5-9	アンプル試験体中の固相の比表面積測定結果	
表	4.5-10	試験期間 1800 日後の NH4+濃度	
表	4.5-11	平成 31 年度アンプル試験体作製条件及び試験条件	

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廃棄物には、天然バリアに対 する収着性に乏しい放射性のヨウ素や炭素などが含有される点、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」が改訂され、2017年7月に「科 学的特性マップ」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)」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令和2 年度末での見直し作業が進められている。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、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 対し平成 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て、平成 30 年度から検 討を進めている(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, 2019)。2 年 目に当たる平成 31 年度は、「硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討」を新たに検討することとし

- て、以下の検討項目を実施した。
- (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 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化
 - 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
 - ⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討。

TRU廃棄物				
廃銀吸着村 	ハル・エンドピース	低レベル濃縮廃液 (アスファルト固化体及びモルタル 充填固化体等)	可燃、難燃、不燃廃 固化体等) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	葉物(モルタル充填
(1)②陰イオン核種 に対する閉じ込め技 衛の開発	(3)①廃棄体から の核種溶出モデル の高度化	(2)閉鎖前安全性の評価技術 の整備	不變物(配)	さ、工具、ガラス等)
グループ1	ガループ2	グループ3	グル―プ4 (低光差性)	グル―プ4 (光雄性)
廃棄体パッケージ・	充填材	^{有加約} 約約20000000000000000000000000000000000	体バッケージの閉	じ込め性能の向上
構造躯体·充填材	レメント影響	の発生ガスに関す		
緩衝材	(3) (3) (3) (3) (3) (3) (3) (3) (3) (3)	ルの妥当性検討 原奏第のPEM教会開発	回収が容易な	処分類会の開発
(3)②ニアフィールド モデルの構	構成要素の現象解析 筆・高度化		Province and party	
		の容許価七アルの員度化 CT-CTLの可求M-M-54	埋め戻	し材・観分坑道・

図 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

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、本事業をすすめた。

各項目の平成 30 年度の成果を受けての平成 31 年度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 ケージの設計仕様が示されている。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、また、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、さらに、落下試験等の操業期間 中の異常事象を対象として、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 を検討した。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た。 さらに、操業期間中及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 性評価手法を考案し、その評価に必要な腐食等に関する試験を開始してデータを取得した。また、 落下試験の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した。

平成31年度は、パッケージ内充填材の製作性等を確認するための要素試験及び水素ガスの発 生量に関して継続したデータ取得を実施し、充填材の仕様の具体化を行う。また、蓋接合技術に ついては、製作性を踏まえた要素試験により、廃棄体グループに応じた接合技術の選定のための 情報を整備する。さらに、平成30年度に考案した廃棄体パッケージの健全性評価手法に基づく 溶接部の破損評価に必要な腐食等のデータを取得する。

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(HIP 固化技術)、ヨウ素を別の吸着材に固定化しガラス固化する技術(BPI ガラス 固化技術)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が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、実現可能な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・蓄積した。

平成31年度は、ヨウ素閉じ込め技術の開発として、引き続きこれまでに技術開発を行ってき たヨウ素代替固化体を対象とした浸漬試験を継続し、浸出データを取得・蓄積する。また、これ までの試験データや調査結果等に基づいて、処分場として想定しうる地質環境への固化技術の適 性について幅広に整理する。

(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、電源喪失等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31年度は、仕様の異なる模擬アスファルト固化体(例えば、製造に用いられた小型エク ストルーダーの運転時間や塩含有率が異なる模擬アスファルト固化体)の熱量測定及び含まれる 塩の分析を実施し、塩含有率等が発熱特性に与える影響を確認する。また、これまでに得られた データを活用し、発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認を行う。さらに、発熱速度モデルの 昇温速度等に対する適用範囲やモデルのさらに改良すべき点を明らかにする。

(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した。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の評価手法を検討した。さらに、BWR 被覆管の長期浸漬試験を継続した。

平成31年度は、選定した構造材(エンドピース)を対象とし、構造材の部分的な放射能濃度 や分布について、放射化計算による解析評価を実施する。さらに、代表的な核種を対象として、 破壊もしくは非破壊による分析、さらに、イメージングプレート法による核種分布の評価を実施 する。炭素等の物質移行特性の評価については、拡散係数を取得する。また、BWR 被覆管の長期 浸漬試験については引き続き継続する。

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 HFSC (High-volume Fly ash Silica fume Cement) 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/緩衝材系と地下水の長期変質過程で生ずる鉱物組成変化を調べるた め、地下水を模擬し塩濃度を変化させた溶液とHFSCとの反応試験を行い、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した。また、塩濃度を変化させた溶液におけるC-S-H の安定性評価に着手した。HFSC/緩衝材の変質試験については、変質試験の試験セルの検討・ 製作を行うとともに、試験に着手した。また、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、アルカリ環境下の反応プロセスに係るスメクタイト化とその反応時間に ついて検討した。

平成31年度は、HFSCと幅広い組成の地下水を模擬し塩濃度を変化させた溶液との反応に関わるデータ取得を継続し、モデル解析に必要となる二次鉱物の熱力学データの整備を行い、水和モデルでの評価に必要となる水和物の設定やモデルの妥当性を確認する。HFSC/緩衝材の変質については、変質試験後のHFSC/緩衝材の接触試料の分析を行い、界面近傍での変質現象に係るデータを取得し、良く知られている普通セメントの場合と比較する。これらの結果を反映し、地球化学・物質輸送解析モデルの高度化を図る。さらに、フィリピンのナチュラルアナログにおい

て、アルカリ環境下の反応プロセスにおける化学成分の影響を調べるために、EPMA 等によるナ チュラルアナログ試料の鉱物組成・組織の分析を行う。

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のために、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 果等を参考にした気液二相流解析の予察解析に基づき、試験の諸条件の設定及び試験装置の設計・ 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、これまでの人工バリアの長期挙動(化 学変質等の変遷)評価の適用にあたり、既往の評価結果をガス移行場の状態設定として整理する と共に、HMC(H:水理学、M:力学、C:化学)連成解析手法による状態設定に重要となるベント ナイトの化学、力学現象モデルを拡充するための試験を実施し、現象の連成手法について検討し 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、事例調査等によるガ スと核種移行挙動の連成評価手法に関わる、ガス発生挙動の定量的な評価手法の検討を行った。

平成31年度は、平成30年度に製作した小規模モックアップ試験装置による再冠水試験等に より、気液二相流特性に関する知見の拡充をはかるとともに、実スケールの解析モデルに関する 検討を行う。また、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、HMC 解析手法における化学及び力学現象モデルに関する試験を継続、モデ ル化や解析手法への反映方法を検討する。さらに、ガス発生挙動の定量評価手法の検討について も引き続き検討を継続する。

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(ISA)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等(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、試験データ取得についての優先順 位を示した。このデータ取得の優先順位に従い、ISA 共存条件でのパラジウム及びスズの溶解度 試験に着手した。

平成31年度は、ISA 共存条件での遷移元素等の溶解度試験について、平成30年度の試験や 文献調査の結果を基に、対象元素を見直して実施する。また、錯生成に関する熱力学データ等の 算出を目的として、試験条件の見直しや詳細化を行った上で溶解度試験等を実施し、ISA の影響 に関する核種移行データを拡充する。

⑤ 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

TRU廃棄物地層処分システムの性能に及ぼす硝酸塩の影響を評価するため、硝酸イオンの化 学的変遷プロセスに関する現象理解と評価モデルの高度化及び確証を行う。併せて、核種移行評 価に反映するための知見を整備する。

平成31年度は、硝酸イオンの化学的変遷を評価するための既存のモデルを用いた感度解析を 行い、モデルの感度構造を明らかにする。この知見に基づきモデルの信頼性向上に有効なデータ を選定し、その取得に着手する。

		1				亚市	t304	王度					1				л Ш	成31	在度					
	TRU廃棄物処理・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月	5月	6月	7月	8月!	9月 1	-/文)月 1 ⁻	1月1	2月 1	月:	2月	3月
0	(1)TRU等廃棄物に対する人工パリアの閉じ込め機能の向上	3	実施計画	策定																				
1 325.000-000000000000000000000000000000000	①廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価				拷	合方法	に関する	る要素試	「「験						接合	方法に	罰する要う	転試験と	支術の選	定				
1. パレウー200点性転移音 1. 日本10-10-1000 1. 日本10-10-10000 1. 日本10-10-10000 1. 日本10-	 廃棄体パッケージの製作技術の整備 			イパツ	ケージ内	の充填	材の候補	選定と:	水素ガス	発生量	➡ 等の試覧	矣		۲	ッケージ	クの充地	真材の仕様	*検討と:	水素ガス	発生量	等の試験	→		
				4	廃	棄体パ	ッケージ	の製作	方法の様	討	*			•			廃棄体パ	ッケージ	の製作プ	ち法のも	剣討	-		
D / V / - U / S / S / S / S / S / S / S / S / S /			÷	►期健全	性評価に	係る環	境条件、	破損モ	eードの	調査、評	価手法	の検討		•			溶	接部破損	評価及て	戶熱処町	2条件の相	牟討		
	2) ハッケーシの長期性能評価			•		腐食	等の長詳	钥健全性	非評価にも	→ 系わるデ	一タ取	得			腐	食等の長	◀ 期健全性	評価に使	わるデ・	ータ取	得	-		
284 rd v Lagi Lyr Sam Logi Lyr Ling v Lin	3) 廃棄体パッケージ事故時健全性評価		落	下試験	事例の調	査によ	る試験卵	条件の健	全性判定	宦指標検	討			-	落下	解析によ	る試験条	件、健全	:性判定	指標の第	策定	_		
	②陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発																					-	-	
	1) ヨウ素閉じ込め技術の開発		溶出試	験用の	都化体作	빛								溶出	試験用の	固化体作	F製							
2) R47-2841038 (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,02,0,020) (100,02,02,00,00,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,						多様	な地質が 試験	東現を忘	、頭とし7	こヨワ东	代督固1	121本の				多様な	地質環境	を念頭と	したヨ	ウ素代	替固化体	の溶出	試験	
						•							4											-
<form> (2) 强旗的全性的研媒的 (2) 建建的、(2) 建建的、(2) 建建的、(2) 建建的、(2) 生素的、(2) 生素的、(2) 生素的、(2) 生素的、(2) 生素的、(2) 生素的、(2) 生素的、(2) 生素的、(2) 生素的、(2) ± 1 ± 1 ± 1 ± 1) (2) 生素的、(2) ± 1 ± 1 ± 1) (2) 生素的、(2) ± 1 ± 1) (2) ± 1 ± 1 ± 1) (2) ± 1 ± 1 ± 1) (2) ± 1 ± 1 ± 1) (2) ± 1 ± 1 ± 1) (2) ± 1 ± 1)</form>	 2) 陰イオン吸着材の開発 				(3	平成32	年度よ	り実施)									(平)	式32年	度より手	[施)				
1) アスファレー目症になの発熱性生活の 1	(2)閉鎖前安全性の評価技術の整備	•	実施計画	策定							◆ 報台	告書提出											 報告 	書提出
	1) アスファルト固化体の発熱特性評価			•	模	擬アス:	ファルト	固化体	の熱量測	定(昇:	温速度到	<u></u> 変化) ▶	-			模擬アス	(ファルト	·固化体0	の熱量測	定(塩	濃度変化	等) ━►		
	 2)発熱速度モデルの開発・検証 				有	機物と破	消酸塩の	反応機	構調査			_ ,	-	ş	熱速度	モデル改	良・モデ	ルの妥当	性確認		Ŧ7	*ルの適	用限界	評価
(3) 地際品ゲンステムの状態態度のための現象操併モデルの高度化 単単単調整 単甲書整 ● 「ハル考慮異体中の存在位置の特定 (2) 成業気がらの積極活出モデルの高度化 (1) 0-14年のハル考慮異体中の存在位置の特定 (1) 0-28は200日 (1) 0-28t (1) 0-28t (1) 0-28t (1) 0-28t (1) 0-28t (1) 0-28t <td></td> <td>+</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>40 -</td> <td></td> <td><u> </u></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>_</td> <td></td> <td></td> <td>40 M</td> <td></td>		+									40 -		<u> </u>							_			40 M	
① 今葉菜本からの枝種溶出モデルの高度化 ① 小小の溜出紙類 ハルーマスのな出版剤 ハルーマスのな出版剤の用用 ハルーマスのな出版剤の用	(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	•	実施計曲	i策定 →							¥R∓ ◀											•	¥R⊟ 4	→
	①廃棄体からの核種溶出モデルの高度化																		-	-			-	
0.00000000000000000000000000000000000	1) C-14年のハル等度変体中の左左位置の特定			•		材料	選定・分	} 析手法	の検討		→		•		,	ヽル等廃	棄体中の	核種の存	在位置の	D評価		-		
	1) こ 14号の の号先来体中の存在世界の行足				~~~	ルの溶出	試験の	継続(書	長期)								NIL	の溶出試	験の継絡	売(長≯	朝)			
	2) ハルの 溶出試験	•		EF 90.35	11.5450		-	2 70		(*****	90 mail		•			- 49.50 (L)		+ 0 T \						→
(2)二アフイールド構成要素の現象解析モデルの機築・適度化 11 欠点的セメント系材料の地下水との反応学動評価 11 欠点的セメント系材料の地下水との反応学動評価 11 欠点物セメント系材料の地下水との反応学動評価 11 欠点物セメント系材料の地下水との反応学動評価 11 欠点物セメント系材料の地下水との反応学動評価 11 欠点物セメント系材料の地下水との反応学動評価 11 欠点物セメント系材料の地下水との反応学動評価 11 欠点物セメント系材料の地下水との反応学動評価 11 欠点物セメント表は物点とのあカテータの設備 11 欠点物セントの取りた 11 欠点物セメント表は物点とのあカテータの設備 11 欠点物セントの取りた 11 欠点物セントの取りた 11 欠点物セントの取りた 11 欠点物セントの取りた 11 欠点物セントの取りた 11 欠点の取りた 11 欠点的セントの取りた 11 欠点の取りた 11 欠点の 11 欠点の取りた 11 欠点の 11 欠点の取りた 11 欠点の 11 欠点の取りた 11 欠点の取りた 11 欠点の取りた 11 欠点の取りた 11 欠点の取りた 11 欠点の取りた	3) エンドピースの溶出試験			☆州油	山武功夫の	1/2 8303	1740			小叫铁谷		ā'i			1	★ 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	国際のため	0017	FC-2	100,100	-	2003089	e o J Im Jac	>
1) 決選的セメント系材料の地下水との反応零動評価 二次鉱物なの熱力デークの整備 二次鉱物なの熱力 二 二次鉱物なの熱力 二	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				HF	SCと地	下水との	0反応関	わるデー	-タ取得					H	FSCと地	下水との	反応に関	わるデー	-タのI	[2] [2] [2] [2] [2] [2] [2] [2] [2] [2]			
2) 先進的セメントー磁振材相互作用評価モデルの高度化 1000000000000000000000000000000000000	1) 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価			4			二次鉱物	物等の熱	カ学デー	-タの整	備	-	•	二次鉱物	物などの	助力学デ	ータの憨	備・現象	解析于于	FILAO	り取り込ま	4		
2) 先進的セントー磁振材相互作用評価モデルの高度化 (1) 50-電加料超工作用評価モデルの高度化 (1) 50-電加料超工作用評価モデルの高度化 3) ナチュラルアナログによる緩脹材の長期安定性の検証 アルカリ環境での反応時に大いな小学生の「振ん」(1) 50-気のプレクリアンプは酸の原用器・支援計論 (1) 50-電加料超工作用のモデル爆除 3) 大チュラルアナログによる緩脹材の長期安定性の検証 アルカリ環境での反応時に大いな小学生の「振ん」(1) 50-気のプレクリアンプは酸の原用器・支援計論 (1) 50-電加料超工作用のモデル爆除 3) 大チュラルアナログによる緩脹材の長期安定性の検証 アルカリ環境での方を発展したがス移行場の支援の意定・おけ用の支援が、数件 (1) 50-電の力の子達成ガス移行場の支援の気に力にないた等によるオス移行事価モデルの高度化 3) 大規引振電気を有慮したがス移行場の支援の意定 (1) 50-電の力の保険 (1) 50-電の力の構築 (1) 50-電の力の構築 3) 技種移行を考慮したがス移行場の支援の部度ですの構築 (1) 50-電の力の保険 (1) 50-電の力の構築 (1) 50-電の力の構築 3) 技種移行を考慮したがス移行場の変換の確定及ぼす影響の調査 (1) 50-電の力の構築 (1) 50-電の力の構築 (1) 50-電の力の構築 3) は積極の見合した (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)				•	11550	615 OFC +++				c ++#0	AT 114 400 4	•	•			11500 48	(#: +++0 TE	/+	u. 7 -	A 745	8 /+0.04.1		e.,	
・) ナチュラルアナログによる緩雨材の長期安定性の検証 アルカリ環境下の反応調整とスメクタイト生卵評価 アルカリ環境下のスジクタイト生卵ご酸やる反応プロセスの評価 ・) クチュラルアナログによる緩雨材の長期安定性の検証 ・) アルカリ環境下のスジクタイト生卵ご酸やる反応プロセスの評価 ・) 小環境モックアップは酸シスメクタイト生卵ご酸やる反応プロセスの評価 ・) (原業体由未の免生ガスに関する現象解析モデルの変当性検討 ・) 小環境モックアップは酸システムと用いく実現なくたが、は酸 ・) 小環境モックアップは酸システムと用いく実現なくたが、は酸 ・) (原現モックアップは酸・スポクタイト生卵ご酸・酸酸医素、酸作物の変量を含成したガス移行酵面を含成したガス移行物の変量を含成したガス移行物の変量を含成したガス移行物の変量 ・) 小環境モックアップは酸・スポクな特行物の変量の設定手点に関する検討 ・) 小環境モックアップは酸・スポクな特行物を含成したガス移行酵面 ・) (現現モックアップは酸・スポクな特許を含成したガス移行物の変量を含成したガス移行物の変量 ・) 小環境モックアップは酸・スポクな特徴の余件検討 ・) 小環境モックアップは酸・スポクな特行物を含成したガス移行物を含成したガス移行物の変量の設定手点に関する検討 ・) 小環境モックアップは酸・スポク、日本 ・) 小環境モックアップは酸・スポクな特行物を含成したガス移行物を含成したガス移行物の変量の設定手点に関する検討 ・) 小環境モックアップは酸・スポクな特行物を含成した 小環境モックアップは酸・スポクな特行物を含成した 小環境モックアップは酸・スポクな特 小原素の () 小気機モックアップは酸・スポク、日本 ・) 小環境モックアップは酸・スポク、日本 ・) 小環境モックアップは酸・スポク、日本 ・) 小環境モックアップは酸・スポイク、スポク、日本 ・) 小原境モックアップは酸・スポイク、スポク、日本 ・) 小原用 ・) (日本) (日本 ・) () () () () () () () () () () () () ()	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			•	пгэс-	被国州	HE ALTER	日時以現代(7 18879 4	17、54.8天	宋叶快/	a⊴) ►	•			HF30-88	简材相互		1007-	- '7 AX1	ज (1971)	下山方名	<i>जा</i>)	
1) ナチュラルアナログによる磁便材の長期安定性の程証 アルカリ環境での反応構体ススクタイト化単の評面 アルカリ環境での反応構体ススクタイト化単の評面 アルカリ環境での反応構体ススクタイト生卵ご課の 3) 病業存出年、の発生ガスに関する現象発解モデルの変出性検討 1) 成温ケールでの力学達成力ス移行評価をデルの高度化 アルカリ環境での反応構体ススクタイト化単の評面 1) 小規模モックアップ試験システムを用いく再ないままないままた 3) 長期変遷を考慮したガス移行評価をデルの高度化 パ煤モックアップ試験システムを用いた用など、おける検討 小規模モックアップ試験システムを用いた用など、おける特徴年での高度化 3) 核種移行を考慮したガス移行評価を パ煤モックアップ試験システムを用いた用など、さみてお行辞の実施の生物 パス移行場の変適の設定す法に関する検討 ガス移行場の変適の設定手法に関する検討 3) 核種移行を考慮したガス移行評価を パス移行評価を パポポポイロの構成をとないないままに関する検討 ガス移行場の変適の設定手法に関する検討 ガス発生学動評価手法の構成 3) 核種移行を考慮したがス略行影響が低くない意味酸 パス移行場の変適の設定す法に関する検討 パス移行場の変適の設定手法に関する検討 ガスモ生学動評価手法の構成 パス単常体の表示がな 3) K種移行を考慮したが式の移行評価を パス様生の実施設 パス様生の単価を パス単作曲の変面の設定手法に関する検討 パス単作曲の変面の設定 パス単作曲の変面の設定 パス単作曲の変面の設定手法に関する検討 パス単作曲の変面の設定 パス単作曲の変面の設定 パス単作曲の変面の設定 パス単作曲の変面の設定 パス単作曲の変面の設定 パス単作曲の変面の設定 パス単作曲の変面の設定 パス単作曲の変面の設定 パス単位の構成 パス単位の表面の設定 パス単位の表面の設定 パス単作価の表面の空のためを表面の表面の設定 パス単位の表面の表面の設定																HFSC-緩· ◀	倒村相旦	作用のモ	テル解析	τ	_	_		
3) ナチュラルアナログによる緑亜和の長期安定性の検証 アルカリ環境下の反応時間とスメクタイトに車の評価 アルカリ環境下の反応時間とスメクタイト生成に関する人体の評価 3) たチュラルアナログによる緑亜和の長期安定性の検証 3) たまいの実施したがの安当性検討 小規模モックアップが扱いスキムを用いた用ないた数字単価モデルの高度化 3) た見期変遷を考慮したがス移行場の状態設定と、移行場の変遷を考慮したがス移行場の変遷の設定手はに関する検討 小規模モックアップが扱いスキムを用いた用ないた数素化 3) 核種移行を考慮したがス移行場の大力な行影響時電モデルの高度化 パス移行場の変遷の設定手はに関する検討 3) 核種移行を考慮したがス移行場の支援を取引 水材で増の変遷の設定手はに関する検討 3) 核種移行を考慮したがス移行場の支援を取引 水材で増の変遷の設定手はに関する検討 3) 核種物の影響評価モデルの高度化 水材で増の変遷の設定手はに関する検討 1) ISA等の有機配位すが通移症をや収着に及ぼす影響の調査 水根皮・収着が保養の調査・デーク取得優先地位提示 2) 日本梅したがの発育を引着したがス移行制のな 水根皮・収着が保養の調査・デーク取得優先地位すが通移す、収着試験 1) ISA等の有機配位すが通移症を行動の支援を対判 水根皮・収着が保養の調査・デーク取得優先地位すが通移す、収着試験 1) ISA等の有機配位すが通移作法 水根皮・収着が保養の調査・デーク取得優先地位す 1) ISA等の有機配位すが通移力をや収着になど教討験 水根皮・収着が線 1) ISA等の有機配位すが通移症を収着は数 水根皮・収着が線 1) ISA等の力化学的変遷をデルの度解析・デルの度解析・デルの度解析・ 1) ISA等の力化学的変遷を注意が見ていの復報性白」 水根皮・収着が後のの調査・デーク取得受し限位ま 1) ISA等の力化学的変遷を見全の効素の含素を収着したが 水規模式の表示すーの効素 1) IBA使力化学の変遷を行いの度解析・デールの度解析・ (中成33年度より実施) 1) 硝酸塩の現象解析モデルの度報性性 1) 硝酸化オンの化学的変遷をデルの度振作が (中成33年度より実施) 1) 硝酸化オンの化学的変遷を引着したり、 1) 硝酸塩																								
(3)廃棄休由来の免生ガスに関する現象解析モデルの妥当性検討 カス8行試象に関する研究症・予察界が「試験計画 小規根モックアップ試験の表型設計・整件 小規根モックアップ試験の表型設計・整件 (3)炭運水日次の力学達成ガス移行評価モデルの高度化 小規根モックアップ試験の表型設計・整件 小規根モックアップ試験の表型設計・整件 小規根モックアップ試験の表型設計・整件 (3)炭運水行変も含点とガス移行準の状態設定と、移行場の変遷を 考慮したガス移行評価 パス移行準の変遷の設定手法に関する研究症・可な検討 第27×80年機協士 (3)炭運移行を考慮したガス移行影響評価モデルの高度化 パス移行準の変遷の設定手法に関する検討 ガス移行準の変遷の設定手法に関する検討 ガス移行準の変遷の設定手法に関する検討 (3)炭運約の管管評価モデルの高度化 パタ焼生変動調査 パタ焼生ながが低数の回差・データ取得優先販設准備・予備取集 ガス免生変動評価手法の検討 (3)病機なの影像所モデルの高度化 パ焼皮・収着が低低数回差・データ取得優先販設准備・予備取集 パタ点生変動評価手法の機對 パタ点生変動評価手法の機對 (3)病機なの現象解析モデルの高度化 パ焼皮・収着が低く加速 パ焼皮・収着が低く加速 パクヘルビ学的変量・定応の意味 パクヘルビ学的変量・デムの高度 (3)病機なの現象解析モデルの変動性検討 (中点 3) キ疫素・り実施) (中点 3) キ疫素・り実施) (中点 3) キ疫素・り実施) (中点 3) 年度素・り実施) (中点 3) 年度素・第 (日本 3) 年度素・引き(日本 3) 年度素・引動(日本 3) 年度素・3) 日度素・1	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			7	ルカリ那	環境下の	反応時	間とスァ	メクタイ	ト化率の	評価		•	アル	カリ環均	を下のスン	メクタイト	ト生成に	関わる反	応ブロ	セスの評	価	•	
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 ガス移行試験に関する事例職差・予察解析:試験計画 小規模モックアップ試験システム注用いた。再記へは決)試験 1)坊.道スケールでの力学達成ガス移行評価モデルの高度化 小規模モックアップ試験システム試験の条件続計 新見水試験結果と予解解析の比較等によるガス移行評価モデルの高度化 2)長期変遷を考慮したガス移行器の改選を満 者値したガス移行部の変遷を 考慮したガス移行部の変遷を 考慮したガス移行部の変遷の設定手法に関する検討 バ規模モックアップ試験システム試験の条件続計 新見水試験結果と予解解析の比較等によるガス移行評価モデルの高度化 3)核種移行を考慮したガス移行部価 新化ポリの変遷の設定手法に関する検討 ガス移行場の変遷の設定手法に関する検討 ガス移行場の変遷の設定手法に関する検討 3)核種移行を考慮したガス移行部価 新解素・収着分派係数の調査・デーク取得低大胆位生赤 ガス発生学動評価干活の構築 (4) 情報収集及び変員会の設置・運営 第1回要具会 第1回要具会 第1回要具会 第2回要具会 第1回要具会 第2回要具会 第1回要具会 第2回要具会 第1回要具会 第2回要具会 第1回要具会 第1回要具会 第1回要具会 第2回要具会 第1回要具会 第1回要具会 第2回要具会 第1回要具会 第2回要具会 第1回要具会 第1回要具会 第2回要具会 第1回要具会 第2回要具合 第1回要具会 第2回要点会 第1回要具会 第2回要点会 第1回要具会 第1回要点会 第1回要具会 第1回要点会 第1回要具会 第1回要点会				-																				
1) 坑道スケールでの力学達成ガス移行評価モデルの高度化 小規模モックアンブ試験の装置設計・設作 小規模モックアンブ試験の装置設計・設作 小規模モックアンブ試験の装置設計・設作 2) 長期変遷を考慮したガス移行響の装置を満自したガス移行評価 小規模モックアンブ試験の装置設計・設作 第現水試験結果と予解解析の比較率によるガス移行評価をデルの高度化 3) 枝種移行を考慮したガス移行響面をデルの高度化 パス移行場の変遷の設定手法に関する検討 ガス移行場の変遷の設定手法に関する検討 ガス移行場の変遷の設定手法に関する検討 3) 枝種移行を考慮したガス移行響面をデルの高度化 10 パス保存場の変遷の設定手法に関する検討 ガス発行準の変遷の設定手法に関する検討 3) 枝種移行を考慮したガス移行響面をデルの高度化 10 パス保存場の変遷の設定手法に関する検討 ガス発生率動評価干法の構築 (3) 有機物の影響評価モデルの高度化 10 パス保存場の変遷の設定手法に関する検討 ガス発生率動評価干法の構築 (3) 有機知の影響評価モデルの高度化 10 パス保存場の変遷の設定手法に関する検討 パス保全事動評価工法の構築 (3) 有機知の影響評価モデルの高度化 11 溶解度・収着分派係数の設置・デーク取得電先期の提示 パス保全事動評価工法の構築 パス保全事動評価 (3) 有機知の影響が低モデルの高度化 11 溶解度・収着気数 パス保全事動評価 パス保全事動評価 パス保全事動評価 (5) 内容の有機配位子が適応の消除数 11 溶解度・収着気数 パス保全事業 パス保全事業 パス保全事業 (5) 内容の大変量でデルの回答解析 11 溶解化すどのの学的変遷をデルの信頼性・ 11 パス保全事業 パインの化学的変遷をデルの感覚解析・ 11 (4) 情報処定の状態数 11 第 11 第 11 11 11 11 11 第 11 11 11	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			+i 7	轮行动器	81-開す	ス実例は	四本 . 予 8	·						1, 10 10 1			7= / 4.8	11.14-18-5		-++ \#####			
1) 長期変遷を考慮したガス移行場の装態設定と、移行場の変遷を 考慮したガス移行器の変遷を考慮したガス移行器の変遷を 考慮したガス移行部の変遷の設定手法に関する検討 ガス移行場の変遷の設定手法に関する検討 がス移行場の変遷の設定手法に関する検討 第7.4 移行場の変遷の設定手法に関する検討 第7.4 単位 第7.4 単位	1)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			4	194119449	KI~160 7	10 M 10	×	asn+1/1 a ►	PN 12X A I BIA				•	1,2618.1		ノ試験ノノ	<) ден	10 1/2 (19)		./// 5149×	—		•
2) 長期変遷を考慮したガス移行場の支速を満したガス移行場の支速を満したガス移行場の支速を加速する場合 人工ペリア変速からの複合システム試験の条件統計 ガス移行場の支速の設定手法に関する検討 3) 枝種移行を考慮したガス移行響の集通にガス移行響の集通に加速する。検討 ガス移行場の支速の設定手法に関する検討 ガス発行場の支速の設定手法に関する検討 3) 枝種移行を考慮したガス移行響の集通に加速する。検討 第4度 ガス発生学動評価=100 得及 3) 枝種移行を考慮したガス移行響の構築 第4度 第4度 ガス発生学動評価=100 得及 3) 枝種移行を考慮したガス移行響の発電の設定手法に関する検討 第4度 第4度 ガス発生学動評価=100 得及 3) 枝種物の影響評価=デルの高度化 10						小規	模モッ	クアッフ イ ーー	ブ試験の	装置設計	・製作	-			再冠:	水試験結	果と予察	解析の比 ◆-	較等によ	ころガス	、移行評価	新モデル	しの高度	≹化 ►
2) 長期変遷を考慮したガス移行場の支速を考慮したガス移行場の支速の設定率はに関する検討 ガス移行場の支速の設定率はに関する検討 ガス移行場の支速の設定率はに関する検討 3) 枝種移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築 第7.8 時行場の支速の設定率はに関する検討 ガス発生学塾評価率注の構築 ④ 有機物の影響評価モデルの高度化 1 </td <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>人工バ</td> <td>リア変速</td> <td>豊からの</td> <td>複合シス</td> <td>ステム詞</td> <td>験の条件</td> <td>牛検討</td> <td></td>					人工バ	リア変速	豊からの	複合シス	ステム詞	験の条件	牛検討													
当該種移行会考慮したガス移行影響評価モデルの構築 カス移行地の家漁の設定年法に関す会報計 解析手法の専物調査と違成評価手法の検討 カスキな中御の家漁の設定年法に関す会報計 第新手法の専物調査と違成評価手法の検討 カスキな中御の家漁の設定 ③有機物の影響評価モデルの高度化 105A等の有機配位子が過移元素の溶解度や収着に及ぼす影響の調査 治解度・収着分派係数の調査・データ取得優先順位提示 溶解度が収着結数 治解度試験準備・予備試験 第解度・収着分派係数の調査・データ取得優先順位提示 溶解度試験準備・予備試験 消解度試験・収着試験 105A等の共存条件での溶解度試験・収着試験 115A等の共存条件での溶解度試験、収着試験 115A等の共存条件での溶解度試験・収着試験 115A等の共存条件での溶解度試験、収着試験 115A等の共存条件での溶解度試験、115A等の共存条件での溶解したの定対変量モデルの感度解析・ 信頼性ロルに有効なデータの違定 115A等の共存条件での溶解したいの定対変量モデルの感度解析・ 信頼性ロルに有効なデータの違定 1105余余 1105余余余 1105余余 11056余 11056余 <td>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</td> <td></td>	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																							
3) 核理移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築 (3) 核理物力影響評価モデルの高度化 (3) 有機物の影響評価モデルの高度化 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 2) 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 2) ISA等の共存条件での溶解度試験及び収着試験 (5) 硝酸塩の技種移行データに及ぼす影響調査 (4) 情報収集及び委員会の設置・運営 (4) 情報収集及び委員会の設置・運営 (4) 情報収集及び委員会の設置・運営 (4) 情報収集及び表目、	考慮したガス移行評価			•	カス杉	行場の多	む墨の部	定手法	に関する	模討			•		7	ス移行場	の変遷の	設定手法	(に関する	6検討	_	-		
(4) 情報収集及び委員会の設置・運営 第1回委員会 第1回委員会 第2回委員会 第1回委員会 第2回委員会 第1回委員会 第1回参員 第1回参員 第1回参員 第1回参員 第1回参員 第1回参員 第1回参員	3)核種移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築				解析手	注の事	別調査と	速成趣	価手法の	油料						ガス	ス発生挙』	助評価手に	去の構築					
④有機物の影響評価モデルの高度化 治療度・吸着/浜係数の調査・データ取得優先期位提示 消務度試験・収着試験 消務度試験・収着は酸・収着は、 小				•	107-101-F		, 10m EL C			Circle -				•	-				-	-		-		
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 溶解度:收着分派係数の調査:データ取得優先期位提示 溶解度比較:学生、小学、取得優先期位提示 溶解度比較: ************************************	④有機物の影響評価モデルの高度化	+																						
2) ISA等の共存条件での溶解度試験及び収着試験 溶解度試験子供・予鑑試験 溶解度試験子供・予鑑試験 溶解度試験、收품試験 (6) 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討 (平成3) 年度より実施) (平成3) 年度より実施) (平成3) 年度より実施) 2) 硝酸塩の核種移行データに及ぼす影響調査 (平成3) 年度より実施) (平成3) 年度より実施) (平成3) 年度より実施) (4) 情報収集及び委員会の設置・運営 第1回要員会 第1回要員会 第1回要員会 第1回要員会 第1回要員会	1) ISA等の有機配位子が漂移示素の该留度や収着に及ばす影響の調本				溶解度	ま・収着	分派係	数の調査	§・デー	タ取得優	先順位	提示												
(5)硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討 (平成3)1年度より実施) (平成3)1年度より生産 (平成3)14年度より生産 (平成3)14年度より (平成3)14年度より (平成3)14年度より	2) ISA等の共存条件での溶解度試験及び収着試験								溶解度 ■	式験準備	・予備語	試験		•			溶解度	に試験・4	双着試験					
③ 明版 40 / 55 / 56 / 57 / 57 / 57 / 57 / 57 / 57	高速破壊の現色線にエニルの意思維持計	<u> </u>																		_		_		
1) 硝酸(オオンの化学的要通モテルの信頼性向上 (平成3) 平成4) / S(k) (平成3) 年度より実施 (平成3) 年度より実施 (平成33) 年度より (平成3) 年度より (平成33) 年度より<							165									群	酸イオン	の化学的	う変遷モ	デルの	感度解析	•		
2) 硝酸塩の核種移行データに及ぼす影響調査 (平成3)3年度より実施) (平成3)3年度より実施) (平成3)3年度より実施) (4)情報収集及び委員会の設置・運営 第1回委員会 、Channe NF 第1回委員会 、Channe NF 第1回委員会 、Channe NF	1) 硝酸イオンの化学的変遷モデルの信頼性向上					т лх. З	1 年度d	トリ天胞	57					•		18	1494 I I I I I I I I I I		., ,	~7,EE/E		-		
(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 第1回委員会 第1回委員会 第2回委員会 第2回委員会	2) 硝酸塩の核種移行データに及ぼす影響調査					平成3	3 年度。	もり実施	5)								(직	∞成333	∓度より	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 Ce	員会 bama WS ▼			第	1回委員 ▼	솘			第2	回委員会 ▼	第3	回委員 ▼	숤

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

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,平成 31 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, 2019.

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 背景

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、 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) (以下、NUMO-SC とする)に示された。こうした設計オプションに対して、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、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。

このような背景を踏まえ、これまでに NUMO-SC 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ている。

本検討では、廃棄体特性や環境要因等を考慮し、廃棄体パッケージの設計に関する課題と設計 における設計要件や評価項目を満たすことを考えて、以下の検討項目を設定して(図 2.1-1参照)、 平成 30 年度より検討を開始した(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, 2019)。

- (1)廃棄体製作技術の整備: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を開発して、実規 模廃棄体パッケージを製作し、それらの技術を実証的に確認する。
- (2) 廃棄体パッケージの長期性能評価:応力腐食割れや内部ガス圧の増加などを考慮した構造 健全性の評価や容器溶接部の腐食データを取得する。
- (3) 操業中の異常事象に対する廃棄体パッケージの堅牢性の評価:操業期間中の落下事象等の 異常事象を対象とした解析や実証試験により、廃棄体パッケージの健全性を評価する。



図 2.1-1 廃棄体パッケージの設計、課題および本検討項目の関連

廃棄体製作技術の整備については、製作工程を具体化し(図 2.1-2 参照)、TRU 廃棄物特有の 制約条件の影響範囲を確認した。また、構成要素間の相互影響を考慮し、構成要素間の隙間の影 響など製作工程における課題を抽出した。廃棄体の閉じ込め性と制限温度に対応可能な接合技術 を確立するために、溶接時の入熱量と廃棄体温度の関係を検討、遠隔化を想定したレーザアーク ハイブリッド(LAH)溶接の予備試験による適用性の確認、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。パッケージ内充填材の候補材料の抽出と水素ガス発生量の概 略把握のために、パッケージ内充填材への要求性能を整理し、乾燥したコンクリートがパッケー ジ内充填材として適していることが確認されるとともに、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、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が得られた。

廃棄体パッケージの長期性能評価については、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)の健全性評価手法案を策定し、溶接部の破損評価を実施して、許容できる内圧 と溶接深さの関係を把握した。また、処分環境と応力腐食割れ(SCC)の可能性を調査し、炭素 鋼製容器の定置環境ではSCC発生の潜在的な懸念は否定できないことを確認した。長期健全性 評価に必要な腐食データ取得のために、低アルカリセメント環境での電子ビーム溶接(EBW)試 験体とLAH 溶接試験体の腐食試験について検討した。

操業中の異常事象に対する廃棄体パッケージの堅牢性の評価については、落下事象を対象とし て、落下試験の試験条件及び試験後の廃棄体パッケージの健全性の指標ついて調査し、溶接部の 破壊を対象とした予備解析から最も厳しくなる落下姿勢が辺からの落下であることを確認した。



図 2.1-2 廃棄体パッケージの組立手順

以上の平成 30 年度の検討成果を踏まえ取り組むべき課題が抽出された。また、事業の後半に 予定している実規模廃棄体パッケージを製作するためには、事業の前半で製作技術の課題を解決 する必要がある。一方で、操業中の異常事象に対する廃棄体パッケージの堅牢性の評価について は、実規模廃棄体パッケージ製作後でないと落下試験等による実証的確認が難しいことから、今 年度の検討の対象とはせず、製作技術の整備に注力することとした。これらの条件を踏まえ、今 年度は以下の内容を実施する。



表 2.1-1 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価の全体計画

- (1) 廃棄体パッケージ製作技術の整備
 - 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討
 TRU 廃棄物等の温度制限に対して対応可能な廃棄体パッケージ製作に係る要件を整理し、 適切な構造、材料及び溶接方法について検討する。
 溶接方法を選定して溶接条件を検討した上で溶接試験を実施して、溶接部の品質を確認する。また、容器蓋の適切な溶接方法と有効な溶接後熱処理(応力除去焼きなまし)を対象として、熱影響評価を実施する。
 - 2) 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討 種々の条件の試験体からの水素ガス発生量を測定し、セメント系材料からの放射線分解に よる水素ガス発生の抑制方法やその効果を検討する。候補となるセメント系材料を適用性 評価して絞り込むとともに、施工性や製作性に係る試験によりデータを取得し、内部充填 材の仕様の具体化を検討する。
- (2) 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溶接部の腐食挙動評価 低アルカリセメント環境での炭素鋼溶接部の浸出試験を実施して、溶接部の破損評価に必 要な腐食挙動データの取得を検討する。

本報告書では検討内容を、2.1.2 に「廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討」、2.1.3 に「廃棄 体パッケージ内充填材の仕様の検討」、2.1.4 に「廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価」 にそれぞれまとめ、2.1.5 に「まとめと今後の課題」を記載する。

2.1.2 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討

(1) 基本方針

1) 注目課題

平成 30 年度の検討で、製作性の観点から主として容器構造・遠隔製作性・蓋溶接接合について 検討した。容器蓋部の溶接に関する平成 30 年度の検討では、LAH 溶接(含むマグ(MAG)溶 接)と EBW を候補とし、蓋構造は落し蓋及び平蓋を候補として検討した。検討により抽出され た蓋溶接施工に関する課題については、いずれも詳細な開先形状や溶接施工条件が策定されたの ちに実施すべき項目であると整理された。

従って本年度の容器構造検討においては、開先形状の最適化等に主軸を置かず、熱的制限及び 遠隔施工性の観点から抽出される課題について注目する。

2) 前提条件

NUMO-SC を踏まえ、本検討において以下の前提条件を設定した。

- ・検討対象は、熱的制限の最も厳しくなるグループ3のアスファルト固化体の廃棄体パッケ ージB(ドラム缶用)とする。
- ・材料は、廃棄体パッケージ容器(以下、単に「容器」という。)については炭素鋼、内部充 填材についてはセメント系材料とする。
- ・容器形状は、図 2.1-3の寸法仕様を前提とし、内部構造は変更可能とする。
- ・腐食代は、処分坑道内の地下水による冠水が完了するまでの過渡的な期間の目安である 300年で腐食深さの不均一性を考慮して算出された最大腐食深さ(5.3mm)とする。
- また、上述に加えて以下を業務実施の前提条件とした。
 - ・内圧及び落下事象に対する検討は、本年度では検討対象外とする。
 - ・過渡的な期間である 300 年の耐食層としての閉じ込めは、溶接により確保する。
 - ・溶接の継手性能と残留応力については、調査及びデータ収集に留め、合格基準の設定は実 施しない。
 - ・内部充填材は、モルタル(廃棄体挿入後に施工)及びプレキャストコンクリート(以下、「PCa」と表記する。廃棄体挿入前に施工)を考慮する。なお、遠隔製作性についての検討については、製作精度の要求される PCa を基本とする。



図 2.1-3 廃棄体パッケージB(ドラム缶用)の寸法仕様

3) 研究アプローチ

平成 30 年度検討においては、蓋溶接時の入熱、予熱、及び直後熱について検討し熱的制限に対 する施工可能性を確認した。熱的制限に対しては応力除去焼きなまし(SR)が最も厳しい条件と なることが予想されるため、本年度は SR を含めた蓋溶接施工全体の熱的制限に対する施工可能 性を検討する。

ここで、SR 時に内部のアスファルト固化体(最も熱的制限値の厳しい TRU 廃棄物)が熱的制限値(本項では 195℃に設定)(国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構, 2017)を超える可能性があることから、基本構造に対する SR 時の伝熱試解析を実施する。そして、明らかに熱的制限値を超える場合は、廃棄体パッケージBの各構成部品に対して要求される設計要件を見直し、容器構造を再検討する。

そこで、平成 31 年度の検討では、SR の目的である残留応力低減効果について注目し、以下の 3 点から SR の成立性評価、調査と課題の整理を行う。

熱的制限値に対する評価

- 応力除去の改善効果
- ▶ 遠隔施工成立性の調査

考慮すべき入熱施工に対する熱的制限に関する評価方針を、平成 30 年度に実施した検討と対 比して表 2.1-2 に示す。

以上の検討方針を踏まえて図 2.1-4 に本年度の研究フローを示す。

	平成 30 年度検討	本年度検討
溶接方法	LAH/EBW	容器構造検討後に再検討
蓋溶接時の入熱	要素試験体による温度計測	・要素試験体による温度計測
	伝熱解析	・伝熱解析
蓋溶接時の予熱	拘束割れ試験により予熱なしで	・実施しない
	施工可を確認	
蓋溶接時の直後熱	拘束割れ試験により低温割れ防	・実施しない
	止の後熱不要で施工可を確認。	
応力除去焼きなまし	—	・試験体を用いて模擬
(SR)		・伝熱解析

表 2.1-2 考慮すべき熱的制限に関する評価方針



図 2.1-4 本年度の研究フロー

(2) 残留応力低減検討

(i) SR 適用検討

本年度の研究フローを受けて、基本構造に対する残留応力の低減検討として、SR の適用を評価する。

基本構造への SR の実施は、50mm の溶接部厚さに対し、技術基準(例えば JIS Z 3700(日本 産業規格, 2009)、JSME 溶接規格(日本機械学会, 2018)など)によれば 595℃以上 2 時間の熱 処理が適用される。本容器内部に格納するアスファルト固化体の熱的制限値が 195℃であること を考慮すると、熱処理は容器全体を炉に入れて実施する方法ではなく溶接部近傍のみを局所的に 昇温する局部焼鈍の適用が考えられる。

なお、SR は残留応力及び変形対策や母材・溶接部・構造物の性能の改善を目的として実施され る。一般に熱処理による改善効果の主目的は残留応力の低減に加えて破壊靭性の向上、クリープ 特性の改善や疲れ特性の改善等が挙げられる。対象とする容器や構造物の機能と材質により SR の目的は異なるが、廃棄体パッケージ容器においては長期間の地下定置環境下における SCC 発 生リスクの低減を目的とした残留応力の低減が目的となる。

(ii) 伝熱解析 (SR)の試解析

ここで、局部焼鈍による SR について伝熱解析の試解析を実施する。

一般的に使用されるこれらの熱処理条件を適用し、まずは図 2.1-5 に示す構造より簡単なモデ ルを用いた試解析を実施した。解析結果の温度分布図を図 2.1-6 に示す。本解析では詳細な境界 条件等の検討はせず、非保守的な想定を多分に含む条件下における粗解析ではあるが、かなり内 部の温度が高くなることが示唆され、保持温度まで昇温した段階で、内部のアスファルト固化体 に 200℃を超える部分が確認された。

本結果を受けて、平成 30 年度の検討結果を踏まえた全厚溶接の容器構造では、SR 実施時にア スファルト固化体が制限温度を超える可能性が高いと判断し、SR 施工において、溶接厚さが薄 くなると温度保持時間は短縮され、加熱領域も狭くなり、SR による容器内部の温度上昇を低減 できることが期待されることから、溶接部厚さを再設定する容器構造についても検討することし た。

ただし、本試解析は、あくまでも保守的な条件下における試解析結果に基づく検討であること から、本年度検討では、全厚溶接の容器構造と溶接厚さ再設定の容器構造の2種について検討を 進めることとする。




(3) 容器構造及び溶接方法の検討

1) 全厚溶接についての検討

平成 30 年度の以下の検討結果を踏まえ、容器構造は平蓋構造(溶接は横向き)、溶接方法は LAH 溶接とした。これらを踏まえた全厚溶接容器の構成要素を図 2.1-7 に示す。

- ・落し蓋構造と平蓋構造を比較すると、平蓋構造の短所(溶融池の垂れ落ち)は克服可能であり、平蓋構造の長所(ルートギャップの管理容易性)を活かせると考えられる。よって、溶接方向下向きの落し蓋構造よりも、溶接方向横向きの平蓋構造のほうが望ましい。
- ・有力な候補である LAH 溶接と EBW とを比較すると、EBW では全体真空チャンバーあるい は部分真空チャンバーの適用が必要となり、現段階においては LAH 溶接の方が施工性検討 に用いる溶接方法として適している。

図 2.1-7 では充填材はモルタルを想定しており、廃棄体支持構造は廃棄体のパッケージ内設置 ガイドの機能に加えてモルタルを注入する際の固定治具の役割を期待するものである。一方で充 填材に PCa を想定する場合には廃棄体支持構造に期待する機能は PCa に付与することができる ため、必ずしも廃棄体支持構造が必要にはならない。

また、外圧による容器の過度な変形防止のためには廃棄体パッケージ内に内部構造物(支持構造)が有効である。容器が六面体の角型であるため、各面の中央が外圧に対して内側に凹むような変形が考えられる。その対策としては、各面中央を支持するような支持構造が有効である。そこで十字型の仕切り構造の設置を考える。なお、支持構造物の厚さは容器板厚と同じ50mmとする。容器構造の概略を図 2.1-8 に示す。

ここで、内部構造物を設置した場合、廃棄体挿入ガイド機構への影響や内部充填材の挿入体積 の減少などが課題となることが考えられる。特に PCa の場合には、PCa が分割型となり挿入時 の廃棄体(ドラム缶)と容器内壁あるいは内部構造物とのクリアランス等、PCa 充填空間の確保 が困難となることから、内部構造物を設定して検討を行うこととする。

内部に定置する廃棄体は、ドラム缶であり、図 2.1-3 に記載のドラム缶寸法はこのクロージン グ部をφ620mm、その他のドラム缶胴外径をφ569mm、高さを890mmとしている。一方でJIS Z1600に規定されるオープンヘッドドラム缶寸法では、蓋端部、輪帯、胴部、及び底部チャイム の各外径はドラムタイプDの蓋端部であるクロージングリング部が最も大きくφ620mmである。 実際に熱的制限が必要となる内容物の収まる内径寸法は蓋端部外形よりも小さな値(ドラムタイ プDではφ566mm)であるが、本検討においてはドラム缶形状をφ620×890mm高さの円筒形 状と設定する。本検討における伝熱解析において外径を大きい値に設定することは保守側の設定 となり、遠隔操作に関する検討においても同様に保守側の設定となる(外径が小さくなる場合に は操作性等に余裕が生じる)と考える。



以上を踏まえ、全厚溶接容器の基本構造を図 2.1-9 に示す。

図 2.1-7 全厚溶接容器の構成要素(平蓋構造)







図 2.1-9 全厚溶接容器の基本構造(平蓋構造)

注記:

- ドラム缶形状(φ680×890mm 高さ)の廃棄体は、十字の内部構造体(50mm 厚さ)により区分けされた4つの部屋に配置する。ドラム缶距離(725mm) は各部屋の中心に配置した際の寸法を示す。
- 2.蓋部溶接は LAH 溶接(横向き姿勢)とする。
- 3.内部構造物と蓋部隙間距離は 5mm を想定する。
- 4.50mmの溶接深さを担保するために、蓋の厚さは 60mm に設定する。

2) 蓋構造・溶接厚さの代替案の検討

(a) 容器構造検討

試解析結果から全厚溶接の容器構造では SR 適用困難な可能性が高いと判断し、容器構造を再 検討した。容器板厚 50mm のうち全面腐食に対する耐食層は 5.3mm であり、この耐食層は溶接 接合が望ましい。一方、残板厚分となる耐圧層は必ずしも溶接接合でなくても耐圧層としての構 成要素の機能を果たせばよいと考えた。そこで、耐圧層には機械接合を適用し、容器板厚 50mm を機械接合部と溶接接合部の2重蓋構造とする容器構造とし、蓋溶接部は溶接深さを腐食代 5.3mm 以上を確保するために保守的に 10mm とし、溶接品質の観点から下向き溶接を基本とす る構造とした。本容器の構成要素を図 2.1-10 に示し、概略構造を図 2.1-11 に、基本構造を図 2.1-12 に示す。なお、支持構造物や充填材、廃棄体(ドラム缶)等の内部構造物については、平 蓋構造と同様とする。

2重蓋構造の材料について、日本産業規格(JIS)に規定される代表的な炭素鋼仕様を比較し、 改めて適用材料の選定を行った。各材料適用性の比較・整理を表 2.1-3 に示す。比較において、 JIS が規定する炭素鋼材(JIS が規定する合金鋼にあたらないもの)を検討範囲とした結果、溶 接性を考慮した安価な材料である SM400 が最有力候補となった。A~C種は衝撃値の規定による ものであり、破壊靭性要求が明確に仕様されていない本廃棄体パッケージ容器の材料としては基 本的にはいずれでもよいと考えるが、A種は入手材料ごとに材料特性のバラつきが大きくなる懸 念があるため適用を避け、SM400B 材を適用材料とした。

(b) 遠隔製作性の検討

前項で検討した基本構造を基に、遠隔製作性を考慮した構造及び製作手順を検討した結果を Appendix I に示す。

検討の結果、容器本体、内蓋及び外蓋を遠隔施工にて取扱え、製作可能となる有力な構造案を 図 2.1-13 に示す。ただし、内圧に対する考慮が必要になった場合には、気密確保のための構造検 討及びボルト締結の要否検討等を実施する必要があると考えられる。また、落下事象対策を含め た内蓋の固定が必要になった場合に備え、遠隔ボルト締結の適用可能性を検討し、締結が必要な 場合は内蓋構造の見直し、または締結ボルトに関する開発の実施が必要であることを示した。

遠隔製作性を考慮した製作手順についても、製作に必要な設備や取扱いに必要な器具等を検討し、成立性を示した。ただし、SRの実施有無や充填材の仕様(内部充填率及びPCaの製作精度など)が具体化した段階で、本検討結果に対する影響を評価する必要がある。

(c) 溶接方法検討

2重蓋構造の溶接方法について、溶接深さを10mm、下向き溶接を基本として施工性、遠隔操 作性、補修、開発要素の観点から選定を行った(表 2.1-4を参照)。本選定の前提条件として、材 質はSM材を想定し、予熱なしで適用できる方法とした。また、溶接深さを再設定したことを受 け、比較する溶接方法には平成30年度報告の溶接方法に若干の変更を加えた。また、溶接姿勢は 下向きを基本としているが、横向き姿勢への適用性も考慮した。

本検討の結果、従来ティグ溶接(以下、TIG 溶接)、従来 MAG、及び LAH が有効な溶接方法の候補として挙げられた。ここで、特に TIG 溶接は、品質に優れるだけでなく、遠隔ハンドリングの実績にも優れることから、本年度検討においては従来 TIG 溶接を選定した。

- (d) 2 重蓋構造の利点及び課題
 - 2重蓋構造は、期待している SR 施工時の熱影響低減も含めて、以下の利点が挙げられる。
 - ① 入熱時の影響低減 溶接施工及びSR施工において、容器内部の温度上昇の低減が期待される。
 - ② 溶着量削減による残留応力の低減 溶着量削減により総入熱量が削減し、溶接残留応力の低減が期待される。
 - ③ 溶接パス数の削減により溶接時間の削減 溶接パス数の削減により、溶接時間の削減が期待される。
 - ④ 充填材の水分による溶接時の影響低減

充填材の水分による溶接への影響の低減が期待される。

- 一方、以下が課題として挙げられる。
 - ⑤ 遠隔製作性の難易度向上
 - 遠隔にて施工する部品点数が増えることから、遠隔製作性の難易度が向上する。
 - ⑥ 容器に期待される機能に対する評価

内蓋となる耐圧層は想定荷重(外圧・落下衝撃等)を受け持つとしたが、落下衝撃や内圧 等は、外蓋となる耐食層に対しても評価が必要と考えられる。

本年度の検討では、上記の①~③及び⑤に対する検討・評価を実施した。④及び⑥については、 今後の検討・評価を必要とする。



図 2.1-10 溶接厚さ再設定容器の構成要素(2重蓋構造)



溶接深さ(外蓋厚さ)10mm,内蓋厚さ40mm 図 2.1-11 溶接厚さ再設定容器の概略構造(2重蓋構造)



図 2.1-12 溶接厚さ再設定容器の基本構造(2重蓋構造)

注記:

1.ドラム缶の配置は、平蓋構造と同じとする。
 2.蓋部溶接は TIG 溶接(下向き姿勢)とする。
 3.内部構造物と蓋部隙間距離は 5mm を想定する。



図 2.1-13 遠隔製作性を考慮した構造案(2重蓋構造)

	l	炭素鋼の分類	一般構造用圧延鋼材	Γ	溶	接構 造	査用 E	圧延鋼材				建築構造用圧延鋼	材			低温圧力容器用 炭素鋼鋼板		炭 素鋼鋳 鋼品		溶接構造用鋳鋼品		機械構造用炭素鋼	
					SM400			SM490															
		JIS符号	55400		A種 B種 C	種		A種 B種 C種	t	SN400A		SN400B		SN400C		SLA235A		SC410		SCW410		S45C	
	4	寺徴・主な用途	汎用鉄鋼材料 弾性設計範囲に使用 主要でない建築部材	弹(SS 溶)	性設計範囲に使用 材よりも化学成分規定が厳(接性に優れる 張強度≧400MPa	LK,	弾 SS 溶 引	単性設計範囲に使用 S材よりも化学成分規定が厳しく, 容接性に優れる 引張強度≧490MPa		塑性設計まで考慮した鋼材 主要な建築部材 溶接性には配慮していない		弾性域外の設計に使用 主要な建築部材 一定の溶接性を要求している		弾性域外の設計に使用 主要な建築部材 高い溶接性を求める厚板向け		優れた低温じん性 低温環境での使用を想定		炭素鋼の鋳造材料 一般構造用		炭素銅の鋳造材料 溶接性を考慮し化学成分が規定		ボルト、軸、定盤等の機械要素に広 られる。焼入れ焼き戻しによる適度な とじん性を併せ持つ。基本的には溶 造向けではない。	く用い 3硬さ 接構
		C(炭素):低いほど溶接性が良い	規定なし	ग :	≦0.23 ≦0.20 ≦0	0.18	優	≦0.20 ≦0.18 ≦0.1	18 優	≦0.24	優	≦0.20	優	≦0.20	優	≦0.15	優	≦0.30	優	≦0.22	優	0.42~0.48	可
1-1	化学組成 の規定	P(リン):低いほど溶接性が良い	≦0.050 ₽	গ	≦0.035	욚	優	≦0.035	優	≦0.050	可	≦0.030	優	≦0.020	優	≦0.015	優	≦0.040	良	≦0.040	良	≦0.030	優
		S(硫黄):低いほど溶接性が良い	≦0.050 ₽	গ	≦0.035	섙	優	≦0.035	優	≦0.050	可	≦0.015	優	≦0.008	優	≦0.010	優	≦0.040	良	≦0.040	良	≦0.035	優
1-2	衝撃値 の規定	シャルピー試験温度,吸収エネル ギー:高いほど耐衝撃性が高い	規定なし	可規	¹ 定なし 0℃ 0 27J以上 47J	℃ I以上	優規	規定なし 27J以上 47J以	; (上 ^優	規定なし	可	0℃, 27J以上	優	0℃, 27J以上	優	-10で 最大吸収エネルギーの1/2以上	優	規定なし	न	0°C, 27J以上	優	焼入れ・焼戻し材のみ 78J/cm2(62.4J)規定	優
1-3	主な組織 と特性	製作条件・使用環境に対する 材料組織の特性を考慮	定まらない	可調もな	・フェライト+パーライトの混合着 質鋼ではなく焼入れ性が高い な。 か。	組織 わけで は緩や	・フ 合・団 構: じ/	フェライト+バーライト、ベイナイト等 含組織 圧延時の結晶粒微細化が主な強イ 増鋼であるため、溶接入熱による強 ん性への影響が緩やか。	の混 比機 優 度・	・フェライト+パーライトの混合組 繊 ・調質鋼ではなく焼入れ性が高 いわけでもないので、溶接入熱 による影響は緩やか。	優	・フェライト+パーライトの混合組 織 ・調質鋼ではなく焼入れ性が高 いわけでもないので、溶接入熱 による影響は緩やか。	優	 ・フェライト+パーライトの混合組織 ・調質鍋ではなく焼入れ性が高いわけでもないので、溶接入熱による影響は緩やか。 	e 便	 ・アルミキルドによる脱酸とAI析出物による細粒化によって母材のじん性は良好 ・溶接に適した成分、組織だが、母材同等の優れた低温じん性を得るには溶接入熱への配慮が必要。 	優	・母材が粗大なWidmanstatten組 繊、デンドライA組織である上、凝固 偏析も大きいので圧延鋼材に比べ てじん性が劣る/不均一である。 ・溶接入熱によりさらなる組織の粗 大化が進み、じん性への顕著な影 響が出やすい。	可	・成分規定はあるものの、母村は粗 大な鋳造組織であるため、有害元 素の鋳造偏析、溶接入熱による脆 化に注意した鋳物の作りこみが必 要。	可	・調質によって得られる焼戻しマル テンサイトによって強度とじん性の両 立させることを前提としているため、 溶接入熱による強度低下/じん性 低下が起こりやすい。	ं ग
2-1	適用溶材と 溶接部の 機械性能	母村相当の機械性能を得るための ハードル 溶村遇定・溶接難度を考慮	軟鋼用 490MPa級高張力鋼用 溶材にて比較的容易	Ð	軟鋼用 490MPa級高張力鋼用 溶材にて比較的容易	ß	優	490MPa級高張力鋼用 溶材にて比較的容易	優	490MPa級高張力鋼用 溶材にて比較的容易	優	490MPa級高張力鋼用 溶材にて比較的容易	優	490MPa級高張力鋼用 溶材にて比較的容易	優	アルミキルド鋼用・低Ni鋼系溶材 母材じん性が高いため、母材同等 の低温じん性を得るには、Ni/Mn添 加(固溶強化)またはTi-D系(微細 化)の溶材選定・検討が必要	良	一般的には 490MPa級高張力鋼用溶材を適用 機械性能は場合による	良	一般的には 490MPa級高張力鋼用溶材を適用 機械性能は場合による	良	一般的には 490MPa級高張力鋼用溶材を適用 機械性能は場合による	良
2-2	耐低温割れ性	一般的には溶接割れ感受性組成 Pom≤0.20程度が低温割れリスク が低いと言える目安 ロール時に別途指定することも可	規定なし 〒	IJ	規定なし	Ē	可	Pcm≦0.24	良	Pemの規定なし	可	Pcm≦0.26	良	Pcm≦0.26	良	Pcmの規定なし	可	Pcmの規定なし	可	Pcmの規定なし	可	Pcmの規定なし	可
2-3	耐高温割れ性	溶接時に発生する高温割れ(漫園 割れ、遠征低下割れ、液化割れ)発 生リスクを評価	不純物元素(P.S)が多く含まれて した場合、SM材に比べて高温割れ リスクは高くなる。	叏	問題なし	6	優	問題なし	優	不純物元素(P. S)が多く含ま れていた場合, SM材に比べて 高温割れリスクは高くなる。	良	問題なし	優	問題なし	優	問題なし	優	・母材の偏析部からCおよび不純物 元素が多量に混入した場合に、高 温割れ発生リスクが高くなる	न	・母材の偏析部からCおよび不純物 元素が多量に混入した場合に、高 温割れ発生リスクが高くなる	ग	・P, S量には上限があるが、C量が 多いため、SM材等に比べて感受性 は高くなる。	可
2-4	熱処理 (SR)	溶接残留応力除去のための熱処理 が必要となった場合の母材への影 響を評価	定まらない	IJ	問題なし	ß	優	問題なし	優	問題なし	優	問題なし	優	問題なし	優	問題なし	優	定まらない	न	定まらない	可	 応力除去焼鈍を実施する場合,母 材強度,じん性へも配慮した熱処理 (焼入れ焼戻し)が必要となるため, 難易度が高い。 	न
2-5	補修 繰返し溶接	補修溶接または積層溶接による 母村への熱影響を考慮	定まらない	ন	問題なし	ß	優	問題なし	優	定まらない	可	問題なし	優	問題なし	優	問題なし	優	定まらない	可	定まらない	可	・繰返し溶接による強度低下が起こ りやすい	可
2-6	溶接欠陥	母村に起因する溶接欠陥への影響 を評価	経験的に大きな問題となることは少 ない	 灵	問題なし	ß	優	問題なし	優	問題なし	優	問題なし	優	問題なし	優	問題なし	優	・鋳巣に起因する溶接欠陥が発生 するリスクがある。 ・鋳造残留応力による割れが生じる ことがある。	न	・鋳巣に起因する溶接欠陥が発生 するリスクがある。 ・鋳造残留応力による割れが生じる ことがある。	可	・低温割れ,高温割れを生じやすい が,その他の溶接欠陥に対しては SS材と同等程度である。	良
3-1	コスト	母材コストで評価 (鏡鏡品については、 組立コストを考慮)	安価 份	Ð	安価	ß	優	やや高価	良	やや高価	良	やや高価	良	高価	न	高価	可	高価 ただし、組立コストは低減できる可 能性あり	良	高価 ただし、組立コストは低減できる可 能性あり	良	安価	優
	厚板材の 市中入手性	50tの厚板材が市中品として流通して いるか 主に受注生産品になるかを評価 試験段階での入手性・納期を考慮	良好 册	Ð	良好	ß	優	良好	優	板厚40t以上のSN材は流通量 が少ないが、 ほぼ同等のTMCP鋼で代用する こともできる	良	板厚40t以上のSN材は流通量 が少ないが、 ほぼ同等のTMCP鋼で代用する こともできる	良	板厚40t以上のSN材は流通量 が少ないが, ほぼ同等のTMCP鋼で代用する こともできる	, 良	一部, 在庫している業者もあるが, 基本的に受注生産となる	可	鋳鋼品としての製作または購入となる	न	鋳鋼品としての製作または購入となる	可	良好	優
3-2	溶材コスト		đ	Ð		ß	優		優		優		優		優		優		優		倿		優
																SLA235Bは衝撃試験を-30°にて 実施						上述のほかNi≦0.20, Cr≦0.20, Cu≦0.30, Ni+Cr≦0.35を規定。引 張強度は規定していない	
			3.2	1	7.5			7.4		4.8		7.4	良	6.7		6.4		3.3		4.3	I	4.7	

表 2.1-3 各材料適用性の比較・整理(2重蓋構造)

			施工法	重み付け	RE-TIG (回転電種TIG)		SEDAR-TIG		TIG (従来TIG)		ノンフィラーTIG	ノンフィラーTIG		MAG (従来MAG)		SAW			LBW		EBW	
			特徴(原理)		斜切り電極でアークを指向させ、更に 回転させることで,狭開先でも開先星 溶融可能。	に壁側に 壁を安定	1本の溶接トーチに2本の電極を組込 電流域(2電極の合計)での溶接がF	込み, 高 可能。	不活性ガスをシールドガスに使用 用的なアーク溶接。溶着速度が通 の、装置構成が簡易で、欠陥リス く、ギャップ裕度は広い。	した汎 聞いもの .クが低	溶着金属を母材の一部(リップ)で代 「A-TIG」等の深溶込みTIGを使用す で、1パス溶接を行う。	用し, ること	アルゴンと炭酸ガスをシールドガスに た汎用的なアーク溶接。ギャップ裕度 く、高溶着効率で、装置構成は比較	ニ使用し 度が広 的簡易。	フラックス粉末に覆われた中でアーク・ させ溶接する。太径ワイヤを用いた高 度が特長。ギャップ裕度も広い。	を発生 溶着速	小さく集光したレーザ光を照射し、先・ ザ・後行アークを組合せた溶接方法。 み溶接が可能。	行レー 深溶ジ	小さく集光したレーザ光を照射し、光 メーを吸収させるによる溶接。高エオ 密度で、深溶込み溶接が可能。	エネル ルギー	真空中で発生させた高速の電子ビー - る溶接。高エネルギー密度による深消 溶接が可能。	ムによ 脅込み
	1-1	総入熱(断面)	容器の残留応力を考慮	0 25	160kJ/cm程度	可	90kJ/cm程度	良	250kJ/cm程度	可	40kJ/cm程度	優	400kJ/cm程度	可	39kJ/cm程度	優	10kJ/cm程度	良	6kJ/cm程度	良	2kJ/cm程度	優
	1-2	瞬間入熱 (1パスあたり)	容器内面の温度上昇への影響を考慮	0 5	40kJ/cm	可	21kJ/cm·	良	27kJ/cm	良	38kJ/cm	可	18kJ/cm	良	43kJ/cm	可	10kJ/cm	良	6kJ/cm	優	2kJ/cm	優
	1-3	溶着量 (溶込み断面積)	容器の残留応力を考慮	0 5	80mm ² 程度	可	80mm ² 程度	可	80mm ² 程度	न	60mm ² 程度	良	100mm ² 程度	可	100mm ² 程度	可	60mm ² 程度	良	40mm ² 程度	優	40mm ² 程度	優
	1-4	強度・じん性	溶接部構造物の健全性	0 5	母材と同等以上	優	母材と同等以上	優	母材と同等以上	優	溶材を使えないため, 母材より劣る可能性あり	可	母材と同等以上	優	母材と同等以上	良	母材と同等以上	優	溶材を使えないため, 母材より劣る可能性あり	可	溶材を使えないため、 母材より劣る可能性あり 溶金吸収エネルギーが低い	可
		欠陥	施工法毎の品質レベルを考慮	0.5	問題無し	優	問題無し	優	問題無し	優	問題無し	優	問題無し	優	問題無し	優	凝固割れが発生し易い	可	凝固割れが発生し易い	可	凝固割れが発生し易い	न
施工性	1-5	溶接時間・能率 ※溶接機1台	作業能率のうち、溶接工程を考慮	0 5	600min/体 想定4パス程度(4cpm)	可	172min/体 想定4パス程度(14cpm)	良	600min/体 想定8パス程度(8cpm)	可	75min/体 想定1パス(8cpm)	優	100min/体 想定5パス程度(30cpm)	良	20min/体 想定1パス(40cpm)	優	6min/体 想定1パス(100cpm)	優	6min/体 想定1パス(100cpm)	優	6min/体 想定1パス(100cpm)	優
	1-6	1パス施工可否	積層不要による システム簡素化・裕度向上を考慮	0 25	積層が必要	可	積層が必要	可	積層が必要	可	 ・従来TIG(He): ~溶込み6mm ・A-TIG: ~溶込み10mm いずれもステンレス鋼での実績 	良	積層が必要	可	1パス施工が可能	優	1パス施工が可能	優	1パス施工が可能	優	1パス施工が可能	優
	1-8	下向き姿勢	下向き姿勢での溶接性を考慮	1	施工性:良好	優	施工性:良好	優	施工性:良好	優	施工性:良好	優	施工性:良好	優	施工性:良好	優	施工性:良好	優	施工性:良好	優	施工性:良好	優
	1-9	(落し蓋)	落し蓋方式では ギャップ管理が難しい点を考慮	1	ギャップ裕度 0~10mm以上	優	ギャップ裕度 0~10mm以上	優	ギャップ裕度 0~10mm以上	優	ギャップ裕度 0~数mm	良	ギャップ裕度 0~15mm	優	ギャップ裕度 0~10mm	優	ギャップ裕度 0~2mm	良	ギャップ裕度 0~0.5mm	可	ギャップ裕度 0~0.5mm	可
	1-10	横向き姿勢	横向き姿勢での溶接性を考慮	0.25	施工性:良好	優	施工性:良好	優	施工性:良好	優	不明	?	施工性:良好	優	施工性:溶接金属垂れ落ちのリスク が高い	可	施工性:溶接金属垂れ落ちの可能 性あり	良	施工性:良好	優	施工性:良好	優
	1-11	(平蓋)	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	0 25	ギャップ裕度 0~10mm以上	優	ギャップ裕度 0~10mm以上	優	ギャップ裕度 0~10mm以上	優	不明	?	ギャップ裕度 0~15mm	優	ギャップ裕度 0~10mm	優	ギャップ裕度 0~2mm	良	ギャップ裕度 0~0.5mm	可	ギャップ裕度 0~0.5mm	可
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	1	 溶接後、必要に応じスパックの除去が必要だが、容易に除去できる カメラによる開先の認識が容易 トーデ狙し、位置精度±1mm程度で 達成可能な見込み 	良	 ・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 ・カメラによる開先の認識が容易 ・トーチ狙い位置精度±1mm程度で 達成可能な見込み 	良	・カメラによる開先の認識が容易 ・トーチ狙い位置精度±1mm程度で 達成可能な見込み	優	・カメラによる開先の認識が容易 ・トーチ狙い位置精度±1mm程度で 達成可能な見込み	優	・数パスに一度スラグ除去が必要だ が、除去可能な見込み、板厚10mm 程度であればスラグ除去を省略でき る可能性あり。 ・カメラによる開先の認識が可能 ・トーチ乳に位置精度±2mm程度で 容易に達成可	良	・ビード全面を覆うスラグが発生する が、1パス溶接であれば踏去は不要 ・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おり ・トーヂ狙い位置精度±3mm程度で 容易に達成可	可	 ・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 ・カンラによる開先の認識が可能 ・トーデ狙い位置精度±0.5mm程度 で達成可能な見込み 	良	 ・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 	良	 ・真空チャンバー内への容器搬送、 密閉が必要となり、段取り二程が頃 権となる ・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 	न
	2-2	遠隔保守性	遠隔保守の難易度と発生頻度を評価	1	高頻度で斜切り電極の交換が必要 となるが、遠隔操作によるチップ交 換は可能	良	高頻度で電極(2本)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	न	タングステン電極の研削・交換が必 要となるが、遠隔操作による電極研 削・交換は可能	良	タングステン電極の研削・交換が必 要となるが、遠隔操作による電極研 削・交換は可能	良	ノズル、チップ等の交換が必要とな 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	可	チップの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	可	アーク用溶接ノズル・チップおよび レーザ用保護ガラスの交換が必要 となるが、遠隔操作での交換は可 能な見込み	可	レーザ用保護ガラスの交換が必要 となるが、遠隔操作での交換は可 能な見込み	可	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	優
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	0 5	補修溶接は困難	可	補修溶接は困難	可	補修溶接は困難	可	内部欠陥,表面欠陥ともに整形無し で補修溶接が可能	優	補修溶接は困難	可	補修溶接は困難	可	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	良	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	良	内部欠陥であれば整形無しで補修 溶接が可能	優
88 m = +	4-1	溶接プロセス自体	実機適用までの溶接技術自体のハードルの 有無を評価	1	溶接技術に関して、開発要素無し	優	溶接技術に関して、開発要素無し	優	溶接技術に関して、開発要素無し	優	0やS等の表面活性元素による深溶 込み効果が、炭素鋼においても得ら れるのか検討が必要	न	溶接技術に関して、開発要素無し	優	溶接技術に関して、開発要素無し	優	溶接技術に関して、開発要素無し	優	溶接技術に関して、開発要素無し	優	局所真空溶接技術を使う場合。 産業利用に対する調査および検討 が必要	良
開羌安系	4-2	スタート/エンド部 の健全性	スタート/エンド部のブローホール や融合不 良等に対する対策の要否を評価	1	現状良好であり、開発要素なし	優	現状良好であり、開発要素なし	優	現状良好であり、開発要素なし	優	不明	?	バックステップ法等。既存の対策を 遠隔溶接に適用する検討が必要	良	現状はタブ板ありが前提になってい るため、新技術の開発が必要	可	スタート・エンド部の出力調整や再 溶融等の検討により解決が見込め る	良	スタート・エンド部の出力調整や再 溶融等の検討により解決が見込め る	良	スタート部の再溶融が容易であるた め、検討により解決が見込める	良
備考											 電極寿命と深溶込みを両立するための二重シールド(He/He+02, He+CO2)関連特許を大阪大学が保有。 											
溶接条件 想定値									電流 : 200A 電圧 : 18V 溶接速度 : 8cpm		電流 : 250A 電圧 : 20V 溶接速度 : 40cpm		電流 : 300A 電圧 : 30V 溶接速度 : 30cpm		電流: 800A 電圧: 36V 溶接速度: 40cpm		レーザ出力: 10kW アーク: 150A, 20V 溶接速度: 1m/min		レ ーザ 出力 : 10kW 溶接速度 : 1m/min		加速電圧 : 150kV ビーム電流 : 21mA 溶接速度 : 1m/min	
点数				10	5.9		6.1		6.6		5.7		6.6		5.1		6.6		5.8		5.5	

表 2.1-4 各溶接技術適用性の比較・整理(2重蓋構造)

(4) 溶接条件の検証

1) 目的

前項で検討した容器構造(平蓋構造及び2重蓋構造)に対する溶接方法(LAH 溶接及び TIG 溶接)について溶接条件を選定し、その妥当性を検証することを目的とする。

なお、伝熱解析時に必要となる熱効率を算出するための、溶接時の温度計測も実施する。

2) 試験フロー

試験フローを図 2.1-14 に示す。

溶接条件選定試験は、ビード外観は不連続箇所、オーバーラップの無い条件で、かつ断面マクロ試験での無欠陥を満足できる条件を選定する。なお、LAH 溶接については、定常部(スタート部、エンド部の 50mm を除去した範囲)での放射線透過試験(以下「RT」という)を実施し、判定基準を満足することを確認する。

伝熱計測試験では、伝熱解析時に必要となる熱効率を算出するため、選定した溶接条件におけ る溶接時の温度計測を実施する。

継手性能試験では、選定した溶接条件での SR の有無における溶接継手の機械的性質(引張強度、曲げ強度、シャルピー衝撃値)を確認する。



※1: 定常部 RT は LAH 溶接に対して実施する。(TIG 溶接は溶接品質が良いため実施不要とする。) ※2: 継手性能試験体の試験片採取前に RT を実施し、健全部を供する。

図 2.1-14 溶接条件検証の試験フロー図

3) 試験内容及び試験結果(平蓋構造)

以下に平蓋構造における試験内容及び試験結果を示す。詳細は Appendix I に示す。

(a) 溶接条件選定試験

(i) 試験内容

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う。溶接条件選定試験体の形状を図 2.1-15 に示す。直接レーザ光が貫 通しないように、裏面には母材と同材質の当て板を設置する。その他の試験仕様を以下に示す。

・材質:SM400B

- 溶接材料: JIS 3312 YGW16 MG-50 (ワイヤ径 φ 1.2mm)
- ・溶接姿勢:横向き水平



図 2.1-15 条件選定用試験体形状(平蓋構造)

(ii) 試験結果

選定した溶接条件を表 2.1-5 に示す。初層 LAH のアーク溶接電流については、施工可能な電流値範囲としては平成 30 年度の結果からも 100~250A であるが、横向き姿勢であること、容器 内部の昇温を防ぐとの理由から 100A での施工とした。

試験の結果、平成 30 年度の下向き施工と比較し、スパッタが多くレンズの保護ガラスへの付着が散見された。スパッタがレーザ光の経路に付着した場合、保護ガラスが溶け落ち、レンズへの損傷が懸念されるだけではなく、母材への入熱も低減し、溶込み深さが浅くなるため、スパッタ対策が必要な場合がある。一方で、溶接長が 300mm 未満である場合には、スパッタの影響は少なく、条件選定のための継手を製作することができた。

試験体のビードは良好であることを確認した。放射線透過試験の結果、評価部である溶接定常 部において無欠陥の継手が得られ、断面マクロ観察においても、有害なきず等は見受けられなか った。よって、伝熱試験及び継手性能試験に進むこととした。

初層	残層(8層29パス)
施工法:LAH	施工法:GMAW
レーザ出力:16kW	アーク電流:180-250A
溶接速度:30cm/min	アーク電圧:22-28V
アーク電流:100A	溶接速度:39-49cm/min
アーク電圧:18.3V	

表 2.1-5 条件選定用試験体 溶接条件(平蓋構造)

(b) 伝熱計測試験

(i) 試験内容

試験体形状を図 2.1-16 に示す。形状は蓋接合部を模擬した角継手とし、貼付する熱電対は K 熱電対を用いる。適用する溶接条件は前項で選定した溶接条件を基に選定する(表 2.1-6 を参照)。 なお、残層の MAG 溶接は多層盛りであり、前パスの形状等が必ずしも同じになると限らないた め、適宜適正な条件に変更し実施する。ただし、遠隔自動溶接の場合には、外乱等によりビード 形状が変化した場合の積層について、今後検討する必要がある。

初層及び積層溶接時の温度を計測した。パス間温度は平成 30 年度に実施した温度計測と条件 を揃えて 100℃未満とし、製作した継手は外観検査及び放射線透過試験を実施する。



図 2.1-16 伝熱試験体形状(平蓋構造)

初層	残層(8層30パス)
施工法:LAH	施工法:GMAW
レーザ出力:16kW	アーク電流:200-260A
溶接速度:30cm/min	アーク電圧:23-31V
アーク電流:100A	溶接速度:29.9-49cm/min
アーク電圧:18.3V	

表 2.1-6 伝熱試験体 溶接条件(平蓋構造)

(ii) 試験結果

初層の温度履歴を図 2.1-17 に示す。熱電対取付位置①(模擬胴のルート直下 1mm)で最高到達 温度は 370℃程度となった。また、放射線透過試験の結果は無欠陥であった。



図 2.1-17 初層溶接時 温度履歴(平蓋構造)

(c) 継手性能確認試験

(i) 試験内容

継手性能確認試験に供する試験体の概要を表 2.1-7 に示す。SR の有無による継手性能への影響を確認するため、試験体 2 体を製作する。溶接条件選定試験と同様の試験体に表 2.1-8 に示す 溶接条件にて溶接施工したのち、機械試験片採取及び機械試験に有害な溶接欠陥がないことを放 射線透過試験(RT)により確認する。その後、試験体 1 体(MT-4)のみ SR を表 2.1-9 に示す 条件にて実施する。

製作した試験体 MT-3 及び MT-4 に対して表 2.1-10 に示す継手性能確認試験を実施する。

	X 2.	1 1 1 1 L				
符号	用途	材質	溶接部 厚さ	継手形状	溶接材料	\mathbf{SR}
MT-3	継手性能 計測用 (SR なし)			Y開先	JIS Z3312 YGW16 MG- 50	なし
MT-4	残留応力 計測用 (SR あり)	SM400B	50t	図 2.1-15 参照	KOBELCO MG-50 φ1.2mm	595°C 120min

表 2.1-7 継手性能確認試験体の概要(平蓋構造)

表 2.1-8 継手性能確認試験体 溶接条件(平蓋構造)

共通	MT-3	MT-4
初層	残層(8層30パス)	残層(8層30パス)
施工法:LAH	施工法:GMAW	施工法:GMAW
レーザ出力:16kW	アーク電流:200-260A	アーク電流:200-260A
溶接速度:30cm/min	アーク電圧:23-31V	アーク 電圧:23-32V
アーク電流:100A	溶接速度:37.4-49cm/min	溶接速度:37.4-49cm/min
アーク電圧:18.3V	総入熱:261.1kJ/cm	総入熱:260.7kJ/cm

表 2.1-9 継手性能確認試験体の SR 条件(平蓋構造)

	SR 条件
加熱速度	110 [℃/hr] 以下
保持温度	595∼620 [°C]
保持時間	120 [min] 以上
冷却速度	140 [℃/hr] 以下

表 2.1-10 継手性能確認試験(平蓋構造	<u></u>)
------------------------	-----------

試験項	試験片 本数					
引張試	引張試験					
引張試験(2本					
側曲げ記	4本※1					
マクロ言	マクロ試験					
シャルピー封殿	溶接金属	6本				
シャルヒー記録	ボンド部*2	6本				
シャルピー試験	6本					
(SR 後)	6本					

※1 溶接継手の欠陥により所定の本数が採取できなかったため SR 後からも採取

※2 LAH 溶接部はボンド部より 1mm 外側の位置、MAG 溶接部は溶接金属と HAZ が 1:1 となる位置から採取

(ii) 試験結果

放射線透過試験の結果、MT-3、MT-4のいずれにおいても線状欠陥指示が見受けられた。欠陥 部の MT-4 の断面マクロを図 2.1-18 に示す。欠陥の位置から、線状指示は凝固割れと推察され る。溶接条件選定試験体及び伝熱試験体においても RT での指示がなかったことから、溶接条件 の施工裕度が狭い、もしくは、継手性能評価用試験体特有の原因があると考えられる(拘束度、 熱容量等)。継手性能評価には試験体の健全部を供した。

側曲げ試験片外観を図 2.1-19 に示す。SR ありの側曲げ試験においてルート面近傍の凝固割れ を起因とした 4mm の不合格きずが見受けられた。試験片採取位置に RT できずと判定される箇 所が無いように採取したが、切断面にきずが重なってしまったものと推察される。それ以外の試 験片ではいずれも合格であった。シャルピー衝撃試験においては SR なしでは積層施工部の溶接 部は平均で 168J と良好な値を得た。一方、初層施工部の溶接部は平均 74J と合格値ではあるが 低下が見られた。機械試験結果の一覧を表 2.1-11 に示す。



図 2.1-18 断面マクロ写真(MT-4)(平蓋構造)



(左から SR あり、SR あり、SR なし、SR なし) 図 2.1-19 側曲げ試験片の試験後外観(平蓋構造)

	a hand a			継手引張試験	Joint Tensi	ion Te	est (Test Mach	ine T21279) Test	Temp:Ro	oom Temp.	
	試験片	「畨号	試験	食片寸法 Size of S	pecimen		最大荷重	引張強る	<u>z</u>	破断位置	判	定
識別	Cu im	N		极唱	断面積 Area	М	ax strength	Tensile stren	igth	Breaking		· —
	Specim	en NO.	mm	mm	mm2		kN	N/mm2	2	Point	Deci	sion
	規格値	Spec.	95.1	40.4	1930.0		568.8	<u></u>	—	日井立の		么
SRあり	STS-2		25.1	49.4	1239.9		566 4	409		<u> </u>	日 1 31 1	<u>日</u> 客
ap (mt)	ATS	5-1	25.0	49.2	1230.0		584.3	400		日反並同日	合相	<u>-</u> 各
SR無し	ATS-2		25.0	49.3	1232.5		586.1	476		母材部	合材	各
					01 D 17		(T))(1)	T01070)	T / T	D	т	1
識別	試験	片番号	板亘	11日17武験	Side Bend I 結馬	Side Bend Test (121279)	1est le 判 后	emp∶koom ≆	Temp. 借	老
нн и / J . J	Specim	Specimen No.		mm) Width (mm)	20R×18		0°	Ι	Decisi	on	Rema	arks
CDLN	SSI	3-1	10.2	49.5	$0.5 \times 1, 0.8 \times 1, 1$		$0 \times 1, 1.5 \times 1$		合格		判定其	:油・
3500	SSI	3-2	10.2	49.5	1.0>	×1, 4.	0×1		不合棒	各	3mm以上(の割れが
SR無l	ASI	3-1	10.2	49.4		2.0×2	2		合格		ないこと。割れ が7mm以上	長さの合計 でないこと
	ASI	3-2	10.2	49.4		2.0×2	2		合格			
		衝	撃試験(Charpy Impac	t Test (Te	est Ma	achine T-761	ГК5) Tes	t Tei	np:0°C		
ŀ		試験	片番号		1		吸	切エネル	ギー	_		1
		Spe	cimen	施工法	採取位置	署					判 定	
	識別	N	lo	加西土口	1/1/4/12.1	<u> </u>	Each Ene	ergy Ave		Energy	Desision	
		相枚储	Snec				>33	2		10	Decision	-
ŀ		SC	ц орес. Н1 М				177 (,)		U	△枚	1
		SCH2M			浓全		166 5	5	169 /		<u>口怕</u> <u> </u> <u> </u> <u> </u> 人 技	***
		<u> </u>			阳亚		161 5	7	100.1		<u></u> 	
		<u>SC</u>	HƏM	GMAW			101.1	ſ			<u> 一 合 恰 </u> へ 地	_
		<u> </u>				(1	90.0		100		合格	
		<u> </u>	ПЭМ		TAL%	1	143.1	L	120	5.0	合格	
	SRあり	<u>SC</u>			-		75.0	1	74.3		合格	-
	<u> </u>		HIL		波ム		(5.2				<u>合格</u>	~~
		SC	HZL		俗金		41.2				合格	200
		SC	H3L	LAH			106.0)			合格	_
		SC	H4L				100.0)				***
		SC			TALX2		127.5)	122.9			***
ļ		SC					141.2	2			合格	4
	衝撃試験 Charpy Impact Test (Test Machine T-76TK5) Test Temp:0℃											
l l							呀	な収エネルジ	ギー			-
		試験	片番号	施工法	採取位情	罯	D 1 D				判 定	
	識別						Each Ene	ergy	Ave. I	Energy I	Decision	-
		規格値	Spec.				≥ 33	3	\geq	40	Decision	
ľ		AC	H1M				160.8	3		10	合格	
		AC	H2M		溶金		163.6	3	162	2.5	合格	***
		AC	H3M				163.1	1	101			
		AC	H4M	GMAW			125.9	-)			合枚	
			H5M		НА7Ж	i 1	70.3		94	2		****
			H6M		11112/1		87.9		5-1			****
	SRなし		H1I				55.4				口 怕 一	
			H9I		液全		<u> </u>		61	8	<u>口怕</u>	
			H3I		1日.亚		89.9		01		山竹 人故	***
			НЛІ	LAH			100 (二 伯	
			114L H5I		Н∆7₩	2	199.3)	170		<u>口怕</u> △抄	***
					11712	. 4	150.0	2	110		<u>一</u> 一 一 位 位 一 位 一 位 一 位 一 一 位 一	noo
		AC	110L		1		102.0	,			口伯	1

表	2.1-11	機械試験結果一覧	(平蓋構造)
-			

※1 LAH 溶接部はボンド部より 1mm 外側の位置

※2 MAG 溶接部は溶接金属と HAZ が 1:1 となる位置

4) 試験内容及び試験結果(2重蓋構造)

以下に2重蓋構造における試験内容及び試験結果を示す。詳細は Appendix I に示す。

(a) 溶接条件選定試験

(i) 試験内容

10mm の溶接厚さに対して健全な溶接が得られる溶接条件を選定することを目的に溶接条件 選定試験を実施する。溶接条件の選定及び施工性確認には図 2.1-20 に示す試験体を使用する。

溶接部裏面の温度上昇を最小限にするため、可能な限り低入熱側の溶接条件(※1)(以下、「低入熱条件」とする)を選定する。さらに、それより少し入熱量を増加させ、施工ロバスト性を重 視した溶接条件(以下、「施工性優先条件」)を追加で選定する。また、溶接条件選定に際し、す べてのパスにおいてウィービングを行うこととする(※2)。

- ※1:これより入熱を下げた場合、主に初層ビードの形状不良及び溶込み不良が生じる可能性が高い 条件。
- ※2:積層ごとに変化する開先幅に対し、ウィービング幅を調整することで比較的簡単かつ柔軟に対応できるため。ストリンガービード(ウィービングなし)を積層することも可能だが、上下方向に加え幅方向の積層パターンを考慮する必要が生じ、パス数も増えるため、非効率かつ煩雑となる。ウィービングを入れた場合の溶接時の温度上昇が、熱的制限値を大幅に超える場合は、ストリンガービードによる積層を検討する余地がある。



図 2.1-20 溶接条件確認用試験体(2重蓋構造)

(ii) 試験結果

低入熱条件及び施工性優先条件の2条件について選定した溶接条件を表 2.1-12 に示す。両条件ともに、健全なビードと断面マクロを確認した。

表 2.1-12 落	觱接条件 (2	2重蓋構造)
------------	---------	--------

(施工性優先条件)

初層	残層	初層	残層
ピーク電流:220 [A]	ピーク電流:250 [A]	ピーク電流:300 [A]	ピーク電流: <mark>300</mark> [A]
ベ−ス電流 : 170 [A]	ベース電流 : 150 [A]	ベ−ス電流 : <mark>180</mark> [A]	ベース電流 : <mark>180</mark> [A]
速度: 11.0 [cm/min]	速度: 7.0 [cm/min]	速度 ^{※1} : <mark>9~10.0</mark> [cm/min]	速度: 7.0 [cm/min]
7ィラー供給量	7ィラー供給量	7ィラー供給量	フィラー供給量
ピーク期間:0.5 [m/min]	ピーク期間:0.8~0.9 [m/min]	ピーク期間:0.5 [m/min]	ピーク期間:0.5~1.0 [m/min]
ベース期間: 0.5 [m/min]	ベース期間: 0.5~0.8 [m/min]	ベース期間: 0.5 [m/min]	ベース期間: 0.5~1.0 [m/min]
ピーク比率: 50%	ピーク比率: 50%	ピーク比率: 50%	ピーク比率: 50%
×			
*1 ギャップ	に応じて調整 *2 アー	-ク長及びアーク電圧は.	AVC 制御による

(b) 伝熱計測試験

(i) 試験内容

前項にて選定した溶接条件(低入熱条件)を用いて、伝熱計測用試験体に熱電対を貼付け、溶 接する(図 2.1-21)。溶接中に取得した温度履歴から、本溶接法の熱効率(熱伝導解析等に必要 な入力パラメータ)を算出するとともに、試験体内面側の最高到達温度が所定の熱的制限値を超 えていないことを確認する。

また、追加で選定した施工性優先条件を用いた伝熱計測試験体の溶接試験も実施し、試験体内 面側の最高到達温度が所定の熱的制限値を超えていないことを確認する。



(中央部断面:●は熱電対貼付位置を示す)

単位 mm

図 2.1-21 伝熱試験体形状及び熱電対貼付位置(2重蓋構造)

(ii) 試験結果

低入熱条件では、最高到達温度は 95℃程度(初層溶接での最高到達温度は 47℃程度)であったため、施工ロバスト性を優先する目的で入熱を増加させる余裕があると推定された。

施工性優先条件の溶接条件及び内面側熱電対(CH1、CH2)の最高到達温度を表 2.1-13 に示 す。施工ロバスト性向上のため入熱を増加(電流増加、速度減少)させた条件においても、最高 到達温度は 106℃程度であることが確認されたため、継手性能確認試験体及び残留応力計測用溶 接試験体には本条件を基本とした溶接条件を用いることとする。

表 2.1-13 溶接条件及び最高到達	温度(施工性優先条件)	(2重蓋構造)
---------------------	-------------	---------

	利	Ŧ					~ 溶接条	件(AS)				·	24-	モング条件	(WFP)	747-	供給量	最高到	達温度	ハス間。	皇度
No.	1	17	上 -//電圧	ヘース電圧	平均電圧	溶接速度	E'-2	(電流)	√-7	電流	ビーク	平均实行電流	\$	周波数	止端停止	ピーク	<u>^`−</u> Z	CH1	CH2	(溶接前)	管理
			実行M	実行M	計算値M	[cm/min]	設定IAL	<u>実行[A]</u>	<u>設定[A]</u>	<u>実行[A]</u>	/ヘース比	計算値[A]	[mm]	[Hz]	[sec]	[m/min	[[m/min]	[°C]	[°C]	[°C]	
1	1	1	18.0	13.8	15.9	9	300	288	180	171	0.5	230	1.2	0.7	0.2	0.3	0.3	58.6	5 7.1	17	
2	2	1	18.8	14.0	16.4	7	300	286	180	170	0.5	228	3.0	0.7	0.5	0.5	1.0	102.4	101.1	49	
3	3	1	19.0	14.0	16.5	7	300	286	180	170	0.5	228	4.0	0.8	0.6	0.7	1.0	<mark>93</mark> .3	<mark>92</mark> .9	39	~ 50
4	4	1	19.5	14.5	17.0	7	300	289	180	172	0.5	231	5.0	0.8	0.6	0.9	1.0	7 7.9	76.4	13	≧00
5	5	1	19.5	14.5	17.0	7	300	296	180	179	0.5	238	7.0	0.8	0.6	1.0	1.0	105.7	103.4	47	
6	6	1	19.0	14.5	16.8	6	300	296	180	179	0.5	238	7.0	0.8	0.6	1.0	1.0	<mark>90</mark> .9	<mark>8</mark> 8.7	24	

(c) 継手性能確認試験

(i) 試験内容

継手性能確認試験に供する試験体として表 2.1-14 に示す平板突合せ継手を施工性優先条件に て製作した。SR の有無による継手性能への影響を確認するため、試験体を 2 体製作し、機械試 験片採取及び機械試験に有害な溶接欠陥がないことを RT により確認する。その後、試験体 1 体

(MSR-T1)のみに対して表 2.1-15 に示す SR を施す。製作した試験体 MAS-T1 及び試験体 MSR-T1 に対して表 2.1-16 に示す継手性能確認試験を実施する。なお、平蓋構造向けの継手性 能確認試験とは、溶接法が異なるため以下のような違いがある。

・溶込み形状が異なるため、シャルピー試験片の採取方法が異なる。

・材料と溶接法の組合せから硬化リスクが低いため、硬さ試験は実施しない。

	X 2.1					
符号	用途	材質	溶接部 厚さ	継手形状	溶接材料	\mathbf{SR}
MAS-T1	継手性能 計測用 (SR なし)			V開先	JIS Z 3316 W49 A 3U 16 (YGT50)	なし
MSR-T1	残留応力 計測用 (SR あり)	SM400B	$13t^{*1}$	裏当て金あり 突合せ	KOBELCO TG-S50 ø1.2mm	595°C 40min

表 2.1-14 継手性能確認試験体の概要(2重蓋構造)

*1シャルピー衝撃試験片の加工代確保のため13mm 厚さを用いた。

	SR 条件
加熱速度	220 [℃/hr] 以下
保持温度	595~620 [°C]
保持時間	40 [min] 以上
冷却速度	280 [℃/hr] 以下

表 2.1-15 継手性能確認試験体の SR 条件(2 重蓋構造)

表 2.1-16 継手性能確認試験 (2)	2重蓋構造)
-----------------------	--------

試験項	試験片本数	
引張試	2本	
引張試験(S	2本	
側曲げ診	4本	
マクロ言	弌験	2本
シャルピー	溶接金属*1	3本
試験	ボンド部 ^{※2}	3本
シャルピー	溶接金属*1	3本
試験(SR 後)	ボンド部 ^{*2}	3本

※1 溶接金属中央をノッチ位置とする。

*2 ノッチ位置に溶接金属と熱影響部がほぼ等しく含まれる位置をボンド部とする。

(ii) 試験結果

製作した試験体のビード外観は健全であり、溶接実施後に実施した放射線透過試験の結果、無 欠陥及び1種1類判定(1種:丸いブローホール及びこれに類するきず、1類:最も厳しい判定 基準)であり、溶接部に有害な欠陥は認められなかった。側曲げ試験片の外観を図 2.1-22 に示 す。継手性能試験の結果、全ての試験項目で合格となった(表 2.1-17を参照)。



図 2.1-22 側曲げ試験片の試験後外観(2重蓋構造)

継手引張試驗 (Test Machine T21279) Test Temp : Room Temp.													
試験片	⇒→ Bèo /+-		試験片寸法		見上共名	口道法を	社会の確	至今世藩	生き				
番号	番号	板厚	板幅	断面積	取八何里	対策強き	4反與112.00	十八亿 283 平	刊ル				
		[mm]	[mm]	[mm2]	[kN]	[N/mm2]							
T1	MAS-T1	24.9	10.1	251.5	116.1	462	母材部		合格				
T2	MAS-11	25.0	10.1	252.5	116.6	462	母材部	引張強さ	合格				
T3	VCD T1	25.0	10.1	252.5	114.2	452	母材部	400N/mm2以上	合格				
Τ4	MSK-11	24.9	10.1	251.5	112.3	447	母材部		合格				

表	2.1-17	継手性能試験結果の一	-覧	(2重蓋構造)
---	--------	------------	----	---------

	側曲げ試験(Test Machine T21279) Test Temp : Room Temp.													
試験片 番号	試験体	試験片番号	板厚	τh	結果 Result	判定基準	判定							
SB1		SB1	10.2	10.2	0.5 mm imes 1	3mm以上の割れが	合格							
SB2	MAG TT	SB2	10.2	10.2	欠陥なし	ないこと	合格							
SB3	MAS-11	SB3	10.2	10.2	0.3mm×1	割れ長さの合計が	合格							
SB4		SB4	10.2	10.2	欠陥なし	7mm以上でないこと	合格							

衝撃試験(Test Machine T-76TK5)Test Temp:0℃												
試験片 番号	試験体	位置	吸収エジ	ネルギー	判定基準	判定						
			個別 [J]	平均 [J]								
CW1			228.5									
CW2	MAS-T1	溶接金属	226.0	222.3		合格						
CW3			212.5									
CW4			276.0									
CW5	MSR-T1	溶接金属	294.9	286.1	2個の	合格						
CW6			287.3		3個の 平均値:40J以上							
CB1			170.3									
CB2	MAS-T1	ボンド部	177.0	182.4	取小胆.33]以工	合格						
CB3			199.9									
CB4			220.2									
CB5	MSR-T1	ボンド部	192.7	201.7		合格						
CB6			192.2									

5) 溶接方法の検証結果

平蓋構造及び2重蓋構造のそれぞれの容器構造に対して、選定した LAH 溶接及び TIG 溶接に より施工できることを確認した。

ただし、平蓋構造に対する LAH 溶接は、以下に示すとおり施工条件の裕度が狭いことが判明 しており、実施に当たっては注意が必要である。

- ・LAH 溶接では溶接中のスパッタ発生に留意が必要である。レーザ溶接において、非貫通溶接ないしはそれに準じるような施工をした場合にスパッタ量は総じて多くなる傾向がある。今回試験を実施した LAH 溶接では、MAG 溶接が追従するため溶接速度は通常のレーザ溶接よりも低くなり、初層で深い溶け込みを得るために母材に近い距離でレーザヘッドを動かした。このような条件下ではスパッタの飛散元である母材とレーザヘッド内の保護ガラスの距離を適切に取るのが困難となり、保護ガラスに付着するスパッタ量が増加することが確認された。付着したスパッタにレーザが照射されると保護ガラスごと溶融するリスクがあり、最悪のケースでは光学レンズに損傷を及ぼす可能性がある。
- ・初層溶接時の凝固割れと思われる欠陥も確認された。平成 30 年度にも欠陥は発生していた が RT で検出されない微小なものであった。一般的に、凝固割れ感受性に与える溶込み形状 の影響は大きい。高エネルギー密度溶接特有の、溶込み幅に対して溶込み深さの大きいキー ホール型の溶込み形状、そして凝固速度の速さは凝固割れリスクを高める要因である (JIS Z 1600)。溶け込み形状改善のためには、溶け込み幅を広く、溶け込み深さを浅くできるよう 開先形状を最適化することが望ましい(日本溶接協会, Q-07-06-02)。

(5) 伝熱解析(溶接入熱)

2重蓋構造を対象に、残留応力解析用の溶接入熱に対する温度履歴を設定するために、溶接入 熱時の伝熱解析を実施した。解析には、汎用 FEM コード ABAQUS (Ver.2019)を用いた。鋼材 の物性値及び鋼材表面の熱伝達条件は、Appendix I に示す。

別途実施した伝熱試験体を対象とした伝熱解析を行い、温度の合わせこみにより溶接入熱量を 同定した。解析モデルは溶接線に直交する断面の 2D モデルとした。伝熱試験体の温度計測位置 と伝熱解析モデルを図 2.1-23 に示す。

解析の結果、熱効率を 60%とすることで各溶接パスにおける温度計測結果と良い一致を示した。 溶接入熱終了時の温度分布図を図 2.1-24 に、最終溶接パス(6パス目)溶接時の温度計測点にお ける温度履歴の比較を図 2.1-25 に示す。

また、次項に示す解析ケース 3~5 について、溶接入熱で固化体が最高温度になった節点の温度 履歴をグラフにしたものを図 2.1・26 示す。本検討では、初期温度を 20℃とし、溶接パス毎に溶 接線全体を同時に発熱させたのち、自然空冷条件で 50℃まで温度が降下した時点で次の溶接パス で入熱するという解析を行った。本結果より、溶接時の入熱では固化体の温度は 40℃以下に収ま ることが分かった。



図 2.1-23 伝熱試験体の温度計測位置と伝熱解析モデル(溶接入熱・2重蓋構造)



図 2.1-24 伝熱解析の温度分布図(溶接入熱・入熱終了時・2重蓋構造)



(a) 温度計測結果(横軸:秒、縦軸:℃)[※] (b) 伝熱解析結果(横軸:秒、縦軸:℃) ^{*}CH1 では熱電対位置とアークが非常に近くなるため、熱電対が焼損し計測が途切れた。

図 2.1-25 温度計測と伝熱解析の温度時刻歴(溶接入熱・6パス目・2重蓋構造)



⁽c) 解析ケース5(隙間無し) 図 2.1-26 伝熱解析の固化体温度時刻歴(溶接入熱・モルタル・2重蓋構造)

(6) 伝熱解析 (SR)

(a) 解析方針

伝熱解析によりアスファルト固化体の熱的制限値(195℃に設定)に対する評価を実施する。伝 熱解析では平蓋構造と2重蓋構造に対して SR による入熱を対象とする。解析には、汎用 FEM コード ABAQUS (Ver.2019)を用いた。

(b) 伝熱解析における隙間寸法の設定

アスファルト固化体の温度上昇は、容器内充填材の種類と充填程度の影響を受けることが予想 されるため以下のように解析モデルに対して隙間寸法を設定する。

(i) PCa 充填時の隙間寸法

PCa 充填時の PCa 高さはドラム缶把持空間確保の観点結果からドラム缶上端面より 100mm 低い位置とする。容器胴と PCa 及び PCa とドラム缶廃棄体間の隙間寸法は実機の製作精度及び ドラム缶設置精度に左右されるが、隙間有無に対する影響を把握するため、ここでは隙間有り

(1mm)(解析ケース1)と接触状態(隙間無し)(解析ケース2)とを想定する2種のケースを 実施する。

(ii) モルタル充填時の隙間寸法

モルタル充填時の隙間寸法は以下の3種類とし、隙間には空気を想定する。

- ✓ 隙間大:ドラム缶上面から 20mm の範囲がモルタルに覆われる状態(解析ケース 3)
- ✓ 隙間中:隙間無しと隙間大の中間の状態(解析ケース4)
- ✓ 隙間無し:蓋部までモルタルが完全に充填される状態(解析ケース5)

(c) 平蓋構造における伝熱解析 (SR)

(i) 解析モデル

平蓋構造における溶接部の厚さは 50mm であり、溶接後熱処理に関して規定した技術基準(例 えば JIS、JSME 溶接規格など)によれば 595℃以上 2 時間の熱処理が適用される。本容器内部 に格納するアスファルト固化体の熱的制限値が 195℃であることを考慮すると、熱処理は容器全 体を炉に入れて実施する方法ではなく、溶接部近傍のみを局所的に昇温する局部焼鈍を適用を想 定する。また、容器内の充填材にはセメント系材料が想定されており、ここでは表 2.1-18 に示す ように PCa とモルタルの 2 種を想定し、PCa と廃棄体及び容器の隙間量やモルタルの充填量の 違いがアスファルト固化体の温度に及ぼす影響を検討した。

廃棄体パッケージのSR時の入熱によるアスファルト固化体の温度を評価する場合、溶接部(SR 時の入熱部)とアスファルト固化体の距離が最も近い断面が厳しいと思われる。そこで、図 2.1-27 に示す廃棄体パッケージの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、アスファルト固化体温度を安全側に評価するために、充填材が廃棄体 パッケージ容器内面またはドラム缶と接している(隙間無し)の解析ケースにおいては、接触面 における熱抵抗はゼロ(節点温度を結合)とした。同様に、容器上部の空気層やPCaと容器、及 びPCaと廃棄体(ドラム缶外面)の隙間(空気層)においても、空気と接する容器または充填材 の温度を空気の温度と結合した。

伝熱解析においては、SR 時の温度履歴を簡易的に模擬するために、図 2.1-28 に示す加熱幅に 相当する領域の容器外面の節点に昇温及び温度保持(615℃×2 時間)の強制温度を与えて非定常 解析を行った。昇温速度は、後述する2重蓋構造の残留応力計測用試験体の熱処理時の温度チャ ートを参考に500℃までは150℃/hr とし、500℃から615℃までは1.5 時間かけて昇温した(77℃ /hr)。保温幅に相当する容器外面は断熱条件、加熱域と保温域以外の容器外面での熱伝達条件は 自然対流とし、JIS A9501:9501 保温保冷工事施工標準の附属書 D に従って、熱伝達面の向きや 温度依存性及び放射を考慮した熱伝達係数を以下に示す式から算出して設定した。

<容器外面の熱伝達係数の算出>

表面熱伝達率 $h_{se} = h_r + h_{cv} [W/m^2 - K]$

ここで, h: 放射による表面熱伝達率 [W/m²-K]

*h*_{cv}: 対流による表面熱伝達率 [W/m²-K]

① 放射による熱伝達率 か

 $h_{\rm r} = a_{\rm r} \cdot C_{\rm r} \left[{\rm W/m^2-K} \right]$

 $a_{\rm r} = [(T_{\rm se})^4 \cdot (T_{\rm a})^4] / (T_{\rm se} \cdot T_{\rm a}) [{\rm K}^3]$

 $C_r = \varepsilon \cdot \sigma$

- ② 対流による表面熱伝達率 hcv
- 上向き平面

 $h_{cv} = 3.26 \times \Delta \theta^{0.25} \times [(w + 0.348) / 0.348]^{0.5}$

● 下向き平面

 $h_{cv} = 2.28 \times \Delta \theta^{0.25} \times [(w + 0.348) / 0.348]^{0.5}$

● 垂直平面

 $\Delta \theta \ge 10 \text{K}$... $h_{cv} = 2.56 \times \Delta \theta^{0.25} \times [(w + 0.348) / 0.348]^{0.5}$

 $\Delta \theta < 10 \text{K}$... $h_{cv} = (3.61 + 0.094 \times \Delta \theta)^{0.25} \times [(w + 0.348) / 0.348]^{0.5}$

ここで,

 $\Delta \theta$: 温度差(= | $\theta_{se} \cdot \theta_{a}$ |) [K or deg C], w: 風速 [m/sec]

本検討では風速 w をゼロとした。

容器内部の空気層においては空気層における熱伝導のほか、放射による伝熱も考慮した。解析 に用いた SM400の材料物性値、セメント系材料の材料物性値及び空気の熱物性値(温度依存性 を考慮)は、Appendix I に示す。鋼材(廃棄体パッケージ容器とドラム缶)及びセメント系材料 (PCa とモルタル)の放射率は、文献(甲藤好郎, 1989, 齋藤秀人, 2004)を参考にそれぞれ 0.9 及び 0.8 とした。

図 2.1-29 及び図 2.1-30 に解析に用いた FEM モデルを示す。SR 時には空気層に対流が生じることが考えられるが、SR 時の温度分布は容器蓋側が高温になると考えらえるため、対流の影響は比較的小さいとみなし本検討では考慮していない。対流の影響を考慮した伝熱解析は今後の課題である。

なお、本解析では空気の比熱に、1 気圧(0.1MPa)における定圧比熱値を用いたが、空気は容 器内に閉じ込められているため本来は定積比熱を用いるべきである。定積比熱は定積モル比熱 Cv と定圧モル比熱 Cp の関係式 Cp−Cv=R(R は気体定数)から求めることができ、例えば 0.1 [MPa]、20 [℃]の条件で定積比熱は 0.718 [kJ/kg・K]となり、比熱比(Cp/Cv)の値は約 1.4 とな る。空気層の熱伝導の効果を正しく反映させるためには、空気温度の上昇に伴って生じる圧力上 昇による空気の比熱の変化も考慮すべきであるが、空気層全体の平均温度から圧力を算出する必 要があるため、本解析では圧力上昇の効果は考慮せず、定圧比熱値を用いることとし、これに対 する影響を評価することとする。

表 2.1-18 伝熱解析の解析ケース(SR・平蓋構造)

(a) 充填材がPCaのケース

充填材	ケース	容器/PCa、廃棄体/PCaの隙間 [mm]
PCa	1	1
	2	0

(0)尤填材がモルダルのゲース				
充填材	ケース	容器上部の空気層厚さ [mm]		
モルタル	3	130		
	4	65		
	5	0		

(b) 充填材がモルタルのケース

廃棄体(ドラム缶)上面から蓋までの距離は150mm



図 2.1-27 伝熱解析モデル化範囲(SR・平蓋構造)





図 2.1-29 伝熱解析モデル (SR・PCa・平蓋構造)



図 2.1-30 伝熱解析モデル (SR・モルタル・平蓋構造)

(ii) 解析結果

解析結果として、それぞれの解析ケースで最高温度を示したアスファルトの節点における温度 時刻歴の比較を図 2.1-31 に、アスファルト固化体が最高温度に到達した時のアスファルト固化 体の温度分布図を図 2.1-32 に示す。

これらの図より、2次元軸対称モデルを用いた平蓋構造のSR 解析について以下が分かった。

【充填材に PCa を用いたケース】

- 充填材にモルタルを用いた場合に比べアスファルトの温度は高くなり、アスファルト上面全体が制限温度を超える。
- PCaと容器及び廃棄体の間に空気層を設けたほうがアスファルトの温度が僅かに低く抑えられるが、その効果は小さい。

【充填材にモルタルを用いたケース】

- ▶ アスファルト固化体上面のモルタル厚さが薄い(モルタル厚さ20mm:空気層130mm)ケー スでは、アスファルト上面全体が制限温度を超え、PCaの解析結果とほぼ同じ結果となる。
- アスファルト固化体上面のモルタル厚さを増やすことでアスファルト上面の温度はやや低くなるが、アスファルトの上面全体で制限温度を超える傾向は変わらない。



図 2.1-31 伝熱解析の固化体温度時刻歴(SR・平蓋構造)



(a)解析ケース1(PCa・隙間有り)(b)解析ケース2(PCa・隙間無し)



図 2.1-32 伝熱解析の固化体最高温度時の温度分布(SR・平蓋構造)

- (d) 2 重 蓋構造における 伝熱解析 (SR)
- (i) 解析モデル

2 重蓋構造における溶接部の厚さは 10mm であり、溶接後熱処理には 595℃以上で 30 分保持 の熱処理条件を適用し、平蓋構造と同様に溶接部近傍のみを局所的に加熱する局部焼鈍とした。 図 2.1-33 に SR 時の加熱範囲及び保温範囲を示す。伝熱解析においては、モデル全体の初期温度 を 20℃とし、加熱幅に相当する領域の容器外面の節点に昇温及び温度保持(615℃×30分)の強 制温度を与える非定常解析を行った。昇温速度は、後述する 2 重蓋構造の残留応力計測用試験体 の熱処理時の温度チャートを参考に 500℃までは 150℃/hr とし、500℃から 615℃までは 1.5 時 間かけて昇温した(77℃/hr)。保温幅に相当する容器外面は断熱条件、加熱域と保温域以外の容 器外面での熱伝達条件は自然対流とした。解析に用いた物性値、熱伝達係数及び放射率は平蓋構 造の伝熱解析と同じとした。

容器内の充填材は表 2.1-19 に示すように PCa とモルタルの2種を想定し、PCa と廃棄体及び 容器との隙間量やモルタルの充填量の違いがアスファルト固化体の温度に及ぼす影響を検討した。



図 2.1-33 SR 時の加熱領域及び保温領域(2重蓋構造)

表 2.1-19 伝熱解析の解析ケース(SR・2重蓋構造)

(a) 充填材がPCaのケース

充填材	ケース	容器/PCa、廃棄体/PCaの隙間 [mm]
PCa	1	1
	2	0

	(b)	充填材がモルタルのケース
--	-----	--------------

充填材	ケース	容器上部の空気層厚さ[mm]
モルタル	3	140
	4	70
	5	0

廃棄体(ドラム缶)上面から蓋までの距離は160mm

(ii) 解析結果

解析結果として、それぞれの解析ケースで最高温度を示したアスファルトの節点における温度 時刻歴を比較した図を図 2.1-34 に、アスファルト固化体が最高温度に到達した時のアスファル ト固化体の温度分布図を図 2.1-35 に示す。

2次元軸対称モデルを用いた2重蓋構造のSR時の伝熱解析により、以下のことが分かった。 【充填材にPCaを用いたケース】

- 充填材にモルタルを用いた場合に比べアスファルトの温度は高くなり、アスファルト上面全体が制限温度を超える。
- PCaと容器及び廃棄体の間に空気層を設けたほうがアスファルトの温度が僅かに低く抑えられるが、その効果は小さい。

【充填材にモルタルを用いたケース】

- ▶ アスファルト固化体上面のモルタル厚さが薄い(モルタル厚さ20mm:空気層140mm)ケー スでは、アスファルト上面全体が制限温度を超える。
- アスファルト固化体上面のモルタル厚さを増やすことでアスファルト上面の温度は低くなる が、アスファルト上側の角部で局所的に制限温度を超える。

以上の2次元軸対称モデルを用いた検討は、入熱部とアスファルト固化体の温度が最も近い断面を対象としており、アスファルトの温度を高めに評価していると考えらえる。そこで、充填材にPCaを用いた場合に比べて相対的にアスファルトの温度が低く抑えられる結果となった、充填材にモルタルを用いた解析ケース3から5を対象に、廃棄体パッケージの対称性を考慮した1/4部分の3次元モデルを用いて、より実際の熱処理に近い条件での伝熱解析を実施した。

それぞれの解析に用いた解析モデルを図 2.1-36 に示す。解析条件は 2 次元軸対称モデルと同 等とし、加熱幅に相当する領域の容器外面の節点に昇温及び温度保持(615℃×30分)の強制温 度を与える非定常解析を行った。また、モルタル上部に空気層があるケース 3 とケース 4 につい ては、放射による伝熱を考慮した。

それぞれの解析ケースにおける、固化体の最高温度到達時における温度分布図を図 2.1-37 及 び図 2.1-38 に示す。解析の結果、いずれのケースでも 2 次元軸対称モデルでの解析結果よりも アスファルトの温度は低く抑えられたが、最もアスファルトの温度が低くなるケース 5 の空気層 なしのケースでも、モルタルの最高到達温度が 230℃近くまで上昇するとの結果となった。

これらの解析は、2次元軸対称モデルより実際の熱伝導に近い結果になっていると思われるが、 加熱部に強制温度を与える、容器内の空気層の対流の効果を無視するなどの簡略化を行っている ため、実際の熱処理条件の選定時にはより詳細な評価・検討を行う必要がある。





(a)解析ケース1(PCa・隙間有り)(b)解析ケース2(PCa・隙間無し)



図 2.1-35 伝熱解析の固化体最高温度時の温度分布 (SR・2重蓋構造)





(a) 全体図(解析ケース3、4、5 共通) (b) 解析ケース3 断面図(モルタル・隙間大)



۲ ۲

(c) 解析ケース4断面図(モルタル・隙間中)(d) 解析ケース5断面図(モルタル・隙間無し)

図 2.1-36 伝熱解析モデル(SR・3次元・モルタル・2重蓋構造)



(c) 解析ケース5(モルタル・隙間無し)

図 2.1-37 固化体最高温度到達時の温度分布図(SR・3次元・外観図・2重蓋構造)





(c) 解析ケース5(モルタル・隙間無し)

図 2.1-38 固化体最高温度到達時の温度分布図(SR・3次元・断面図・2重蓋構造)

(e) まとめ

平蓋構造モデルを用いて SR 時の伝熱解析を実施した結果、内部充填材のモルタルを隙間なく 充填したケースにおいてアスファルト固化体の温度は最も低くなったが、熱的制限値である 195℃を大きく超える結果となった。伝熱は伝導よりもふく射が支配的であるため、ふく射の影響を少なくできる隙間設定としたケースにおいて最も温度が低くなったと考察される。

2重蓋構造モデル用いて SR 時の伝熱解析を実施した結果、平蓋構造と同様に内部充填材の隙間なしとしたケースにおいてアスファルト固化体の温度は最も低くなった。平蓋と比較して SR 温度は同一だが加熱幅が狭く、保持時間が短いことからアスファルト固化体の温度も低くなったが、熱的制限値は超える結果となった。より実態に近い検討のために3次元解析を実施した結果、アスファルト固化体の温度は低減したが熱的制限値以下にはならなかった。

以上の伝熱解析から平蓋構造と比べると2重蓋構造では SR 適用の可能性が示唆された。しか し今回の解析では解析条件の簡易化を行っており、モデル化領域や境界条件等は得られるアスフ ァルト固化体の温度が高めに計算される(保守側)条件であるが、公差のない SR 条件や空気層 の対流考慮の省略などは非保守側の条件となる。したがって熱的制限に対する SR 工程の成立性 について更なる評価検討が必要である。

(7) 残留応力解析 (SR 前)

2 重蓋構造に対して残留応力解析を実施した。伝熱解析と同じ解析モデルを用い、(5)で実施し た伝熱解析(溶接入熱)の結果得られた試験体の温度履歴データを与えて溶接試験体の応力解析 を行った。応力解析においては、外蓋と内蓋、及び蓋と容器の接触を考慮した。ただし、内蓋側 面と容器の間には隙間があると考え、接触を考慮しないこととした。また硬化則には等方硬化を 用いた。

応力解析の結果得られた溶接終了後の等価応力分布図を図 2.1-39 に示す。また、図 2.1-40 に 直線部(溶接始端から 300mm)の断面における溶接線方向及び溶接線直交方向の応力分布図、 図 2.1-41 に R 部中央の断面における溶接線方向及び溶接線直交方向の応力分布図を示す。

これらの図より、以下のことが分かった。

▶ 直線部とR部の残留応力分布には顕著な差は見当たらず、応力分布として特異な箇所が無い ことを確認した。



図 2.1-39 応力解析結果(溶接終了後の等価応力分布)



(a) 溶接線方向応力 図 2.1-40 直線部(溶接始端から 300mm)の断面における応力分布図



(a) 溶接線方向応力(b) 溶接線直交方向応力図 2.1-41 R部中央の断面における応力分布図

(8) 残留応力計測(SR 前後)

1) 残留応力計測用試験体の製作

残留応力計測のため、(4)で検証した溶接条件にて、1/4 モデル相当の試験体を、平蓋構造及び 2重蓋構造について、各々2体ずつ(1体は SR 前用、1体は SR 後用に)製作した。以下、平 蓋構造の残留応力計測用試験体を平蓋構造試験体、2重蓋構造の残留応力計測用試験体を2重蓋 構造試験体と言う。

平蓋構造試験体の製作状況を図 2.1-42 に、溶接後の試験体外観を図 2.1-43 に示す。今回使用 した試験体において、ロボットによる1パスごとに連続した溶接が可能であることが確認された。

計測した温度履歴を図 2.1-44 に示す。初層溶接中の内面側の最高到達温度は 340℃~350℃程度であった。また、残層 MAG について試験体製作時の溶接条件と各熱電対の最高到達温度を表 2.1-20 に示す。残層 MAG 溶接中の内面側の温度は最高でも 120℃程度(2 パス目)であった。試験体製作時の温度履歴の一例を図 2.1-45 に示す。本試験体サイズにおいて、アーク通過点がパス 間温度(50℃)以下に自然冷却されるまでおよそ 1300 秒程度を要することを確認した。

2 重蓋構造試験体の製作状況を図 2.1-46 に、溶接後の外観を図 2.1-47 に示す。今回使用した 試験体において、ロボットによる1パスごとに連続した溶接が可能であることが確認された。ま た、溶接中の内面側の温度は最高でも 90℃程度となることが確認された。試験体製作時の温度履 歴の一例を図 2.1-48 に示す。本試験体サイズにおいて、アーク通過点がパス間温度(50℃)以下 に自然冷却されるまでおよそ 1000 秒程度を要することを確認した。

上記の結果を受けた本試験体の作業実績を表 2.1-21 に一覧する。本表より、全厚溶接構造(平 蓋構造)と比較して、溶接厚さ再設定構造(2重蓋構造)の溶接時間の削減効果を確認できた。



図 2.1-42 平蓋構造試験体の溶接状況



図 2.1-43 平蓋構造試験体の溶接後外観


表 2.1-20 平蓋構造試験体の残層 MAG のパス毎の最高温度

	CH1(°C)	CH2(°C)	CH3(°C)	CH4(°C)	CH5(°C)	CH6(°C)
1パス	35.5	35.2	75.5	51.1	48.7	102.6
2パス	61.2	43.4	103.2	82.2	55.5	123.3
3パス	57.4	53	95.1	73.3	67	110.1
4パス	95.6	58.6	122.8	100.6	64.3	118.7
5パス	67.6	55.1	87.9	72.6	58.9	86.5
6パス	67.6	61.8	91.9	75.1	69.6	96.5
7パス	114.3	58.6	110.1	100.8	59.1	98.7
8パス	88.4	60.7	96.4	87.1	61.9	90.9
9パス	82.2	69.3	99.8	91.1	80	107.4
10パス	130.5	63	101.4	103.8	62.6	88.2
11パス	86.7	59.4	82.4	87.2	62	83.2
12パス	76.2	58.7	77.7	83.5	65.9	85
13パス	76	67.6	85.1	87.6	80.3	97.4
14パス	164	60.1	92.3	111	62.6	86.1
15パス	127.4	63.2	95.5	142.8	69.9	102.5
16パス	106.3	64.1	89.7	118.3	71.4	97.2
17パス	91.8	65.3	86.4	106.6	75.4	97.8
18パス	83	68.7	84.7	105.5	90.3	108.5
19パス	164.7	58.6	86	160.5	63.8	89.6
20パス	129.2	58.3	82.9	133.4	62.7	85.4
21パス	111.9	61.3	83.4	111.2	64.7	83.3
22パス	96.1	62.7	80.9	101.6	67.5	84.2
23パス	83.7	64.1	78.2	91.8	68.9	82.5
24パス	66.8	58.8	66.5	75.8	66.2	73.9
25パス	131.6	53.6	69.2	159.7	59.7	78.2
26パス	114.4	55.4	71.2	144.8	64	83.9
27パス	94.9	54.5	67.9	119.7	63.5	80.7
28パス	84.6	54.7	66.9	106.8	64.5	80.4
29パス	74.9	55.4	65.5	92.7	64.6	77.2
30パス	69.9	56.3	65	83.9	65.4	76.3
31パス	64.4	56	63.1	74.8	64.8	72.6
最高温度	164.7	69.3	122.8	160.5	90.3	123.3

※最高温度のハッチング色は赤:平均値以上、白:平均値近傍、青:平均値以下を示す。



図 2.1-45 平蓋構造試験体の温度履歴(最終パス後)





図 2.1-46 2重蓋構造試験体の溶接状況



図 2.1-47 2 重蓋構造試験体の溶接後外観



図 2.1-48 2重蓋構造試験体の温度履歴(4層目パス後)

	2	2重蓋構造 試験体(LAH 溶接)		2重蓋構造試験体(TIG 溶接)			実機
作業内容		単位	備考欄		単位	備考欄	作業*1
善取付	60	[min]	適切なギャップを得るまで	60	[min]	適切なギャップを得るまで	*2
		[]	計測・微調整を繰り返した	00	[]	計測・微調整を繰り返した	
ティーチング+	15	[min]		15	[min]		
ならい確認	15	[11111]		15	[11111]		Ŭ
初層溶接	5	[min]	溶接速度:30cm/min	17	[min]	溶接速度:9cm/min	0
冷却	20	[min]		0	[min]		0
パス間温度確認	1	[min]	熱電対の温度を確認	1	[min]	熱電対の温度を確認	*2
ティーチング+	15	[]		10	[]		
ならい確認	15	լաւոյ		10	ruini	基本的にエトッパのの	0
溶接	4	[min]	溶接速度:39-49cm/min	21	[min]	溶接速度:7cm/min	0
冷却	30	[min]		20	[min]		0
溶接条件記録	2	[min]	各パス毎に試験体へ記録	2	[min]	各パス毎に試験体へ記録	-
積層							
パス間温度確認~	30	[回]		5	[回]	6層6パス積層	0
冷却までの繰り返し							
						基本的に不要、写真	
パス間清掃	8	[回]	2min/回	0	[回]	撮影のための手ブラシ	*2
						(1min/回)	
溶接端部処理	_	[min]	実施していない	0	[min]	実施していない	*3
外観確認	3	[min]		3	[min]		*2

表 2.1-21 残留応力計測用試験体の溶接工程作業時間

*1 本欄に「〇」と記載した作業項目は、実機製作時の溶接工程で作業が発生すると考える。

*2 試験体製作では手作業で実施しているが、実機施工では遠隔作業化が必要となる。

*3 実機施工では溶接の重ね部が発生するため、特に LAH 溶接ではグラインダ成型等が必要と なる可能性がある。

2) SR の実施

前項で製作した平蓋構造試験体及び2重蓋構造試験体について、各々1体ずつSRを実施した。 平蓋構造試験体におけるSRの施工は、溶接線を覆うように3つのパネルヒーターを吊り下げ、 その上から保温材で覆った状態とし、パネルヒーターに通電することで試験体を加熱した。平蓋 構造試験体におけるSR条件を表 2.1-22に、SRの施工状況を図 2.1-49に示す。熱処理方法は、 均一温度領域が保持温度(595℃)に到達した時点から所定の時間温度保持を行った。均一温度領 域はJSME 溶接規格 2016 「表 N-X090-1 溶接後熱処理の方法」にしたがって設定した均一温度 領域を図 2.1-50に示す。SR 時の温度確認用の熱電対(貼付けは図 2.1-51 を参照)の温度履歴 を図 2.1-52に示す。溶接部近傍に設定した均熱温度領域を JIS Z3700(日本産業規格,2009)準 拠の保持温度 595℃~624℃まで昇温した場合、内面側の温度は最高で 576℃~609℃まで到達す ることが確認された。

2 重蓋構造試験体における SR の施工は、平蓋構造と同様の施工方法とした。SR 条件を表 2.1-23 に、SR の施工状況を図 2.1-53 に示し、設定した均一温度領域を図 2.1-54 に示す。SR 時 の温度確認用の熱電対(貼付け位置は図 2.1-55 を参照)の温度履歴を図 2.1-56 に示す。溶接部 近傍に設定した均熱温度領域を JIS Z3700 準拠の保持温度 595℃まで昇温した場合、内面側の温 度は最高で 438℃~538℃まで到達することが確認された。

		· — ·		*1*11	
加熱速度	保持温度	保持時間	冷却速度	管理開始温度	管理終了温度
110℃/hr 以下	595°C+ 40°C	120min	140°C/hr 以下	300℃以下	300℃以下

表 2.1-22 平蓋構造試験体の SR 条件



図 2.1-49 平蓋構造試験体における熱処理時の状況





図 2.1-51 平蓋構造試験体における温度確認用熱電対貼り付け位置



図 2.1-52 平蓋構造試験体における温度確認用熱電対の計測記録

表 2	2.1-23	2 重蓋構造試験体の	SR 条件
-----	--------	------------	-------

加熱速度	保持温度	保持時間	冷却速度	管理開始温度	管理終了温度
220°C/hr 以下	595°C+ 40°C	30min	280°C/hr 以下	300℃以下	300℃以下





(a) パネルヒーター設置状態
 (b) 保温材設置状態
 図 2.1-53 2重蓋構造試験体における熱処理時の状況



(a) 試験体内部(実線:直線部、点線:R部) (b) 試験体外部(実線:直線部、点線:R部) 図 2.1-56 2 重蓋構造試験体における温度確認用熱電対の温度履歴

時間[min]

3) 残留応力計測

時間[min]

1)項で製作した残留応力計測試験体(各構造2体ずつ)について、1体は溶接ままの状態に対し、1体は2)項で実施した SR 実施後の状態に対し、残留応力計測を実施した。残留応力計測の 実施状況を表 2.1-24 に示す。

残留応力の計測原理は、測定対象物の測定位置に合わせて3方向のひずみを測定できるロゼットひずみゲージを貼付し、ロゼットひずみゲージの中心に(今回仕様では深さ1mmまでの)小 孔を穿つことにより当該位置の残留応力が解放され、3方向の半径方向解放ひずみが求められる。 この3方向のひずみ値から、米国試験材料協会の国際規格(ASTM, 2013)に規定されている計 算アルゴリズムにより、存在していた残留応力(主応力と方向など)が求められる。

平蓋構造試験体における計測位置を図 2.1-57 に示す。計測の結果、表面近傍(深さ 0.275mm) における残留応力値は表 2.1-25 に整理され、これらを図示すると図 2.1-58 の通りとなる。

2重蓋構造試験体における計測位置を図 2.1-59 に示す。計測の結果、表面近傍(深さ 0.125mm)

における残留応力値は表 2.1-26 に整理され、これらを図示すると図 2.1-60 の通りとなる。ほぼ 溶接線方向に最大主応力(引張)、それに対して直角方向に最小主応力(圧縮)が計測された。

平蓋構造試験体及び2重蓋構造試験体ともに、溶接による残留応力は直線部とR部で大きな差 はなく、溶接線方向側に引張残留応力が発生していることが確認された。SR 実施前後の残留応 力値の比較から、設定した SR 条件で初期降伏点以下まで残留応力が低減することを確認した。 SR 実施前の残留応力値を比較すると、平蓋構造より2重蓋構造の方が低いことを確認した。

また、得られた計測データは表面から深さ 1mm までの範囲であるため、今後はデータを拡充 して長期間の定置後の全面腐食により 1mm 以上の深さに位置する表面が露出した場合の残留応 力に対する考察を実施していくことが望まれる。

		<研磨> 計測位置をリューター (#120)を使用して表面を滑 らかにした(例として溶接部 を示す)。
研磨前	研磨後	
		<ひずみゲージ貼付け> 計測位置をサンドペーパー で(#120)研磨した。次に、 接着剤を用いて残留応力測定 用ひずみゲージを貼り付け た。その後、リード線を装置に 結線した。
		<穿孔装置の設置・穿孔> 穿孔装置を計測箇所に設置 後、段階的に穿孔し、各穿孔深 さの解放ひずみを取得した。
E		<穿孔完了> 穿孔終了後、穴径データを 計測し、制御ソフトウェアに 入力することによって、測定 データが出力される。
穿孔前	穿孔後	

表 2.1-24 残留応力計測の実施状況



図 2.1-57 平蓋構造溶接試験体と計測位置

計測位置		最大	応力	最小応力		
		溶接まま	SR 後	溶接まま	SR 後	
母材 (蓋部)	直線部	引張 383 MPa	引張 6 MPa	引張 279 MPa	圧縮 15 MPa	
	R 部	引張 513 MPa	引張 19 MPa	引張 429 MPa	圧縮 11 MPa	
溶接金属	直線部	引張 849 MPa	引張 1 MPa	引張 466 MPa	圧縮 18 MPa	
	R 部	引張 565 MPa	引張 16 MPa	引張 310 MPa	圧縮 9 MPa	
母材(胴部)	直線部	引張 403 MPa	引張 39 MPa	引張 201 MPa	圧縮 6 MPa	
	R 部	引張 546 MPa	引張 25 MPa	引張 277 MPa	圧縮 23 MPa	

表 2.1-25 平蓋構造試験体の残留応力値

※:応力の方向は図 2.1-58 を参照。

参考: JIS 規定される SM400B(45mm を超え 75mm 以下)の降伏点は 215N/mm²以上



図 2.1-58 平蓋構造試験体の各測定位置の主応力値とその方向



図 2.1-59 2 重蓋構造試験体と計測位置

計測位置		最大	応力	最小応力		
		溶接まま	SR 後	溶接まま	SR 後	
母材	直線部	311 MPa	引張 86 MPa	圧縮 11 MPa	圧縮 90 MPa	
		溶接線方向	溶接線方向	溶接線直行方向	溶接線直行方向	
	R 部	230 MPa	引張 90 MPa	圧縮 108 MPa	圧縮 110 MPa	
		溶接線方向	溶接線方向	溶接線直行方向	溶接線直行方向	
溶着金属	直線部	引張 300 MPa	引張 231 MPa	圧縮 110 MPa	圧縮 31 MPa	
		溶接線方向	溶接線方向	溶接線直行方向	溶接線直行方向	
	R 部	引張 392 MPa	引張 112 MPa	圧縮 35 MPa	圧縮 76 MPa	
		溶接線方向	溶接線方向	溶接線直行方向	溶接線直行方向	

表 2.1-26 2 重蓋構造試験体の残留応力値



参考: JIS 規定される SM400B(16mm 以下)の降伏点は 235N/mm²以上

図 2.1-60 2重蓋構造試験体の各測定位置の主応力値とその方向

(9) SR 遠隔施工手順の検討

1) SR 施工の方法

SR 施工においては保持温度の上限・下限、保持時間、及び加熱・冷却速度を正しく管理することが求められる(日本高圧力技術協会,1994)。被加熱物の温度計測はもっとも重要であり、炉内で全体を熱処理する場合には加熱部の各部の温度を推定できる場合に限り炉内温度で代用することも認められているが、局部加熱の場合には直接測定することが必要となる。

廃棄体パッケージに対しては、廃棄体の熱的制限 195℃以下を考慮して内部温度の上昇を最小限とすることが望まれており、通常炭素鋼に対しては 600 度程度まで昇温することを考えると全体加熱では熱的制限を上回ることが明らかである。本項では局部加熱について施工方法を整理する。

2) 局部加熱施工

局部加熱による SR 施工において重要な点を以下に整理する。

加熱装置の構成

JIS や日本高圧力技術協会規格(HPIS)によると局部加熱に使用する加熱炉の形式及び熱源 の種類はいずれでもよいが上述の SR 施工に求められる管理が十分に行えるものでなくてはな らない。一般に用いられる局部加熱には以下の方法があり、被加熱物と熱処理条件に適合した 方法が選定されている。

● 電気抵抗加熱

抵抗体に直接通電し発熱するもので、ニクロムや鉄クロム等の線材を加工しヒーターとして 用いる。加熱装置はヒーターを制御する電源部、温度設定を行う調節器から成る。加熱幅の 伸縮がヒーターサイズでコントロールできるため比較的容易に、安価に施工できる。

誘導加熱

電磁誘導作用により被加熱物に電流を誘起させて被加熱物自体を加熱する。加熱装置は電気 抵抗加熱と同様の構成となるが、一般的な施工では誘導コイルを巻き付け、電気抵抗加熱に 比べて内面側の温度上昇を重視したい場合に用いられる。出力する電流が電気抵抗加熱装置 と比べて格段に大きくなり、効率が落ちるためコストアップとなる。

- バーナー加熱 液体あるいは気体の燃料を燃焼して得られる熱を用いる。大型構造物等に対して屋外で実施 する場合には利点が多いが、温度管理が難しく操作には高い練度が必要となる。加熱装置は 大容量のバーナーと大容量送風装置及び燃料供給系統から構成される。
- ▶ 温度計測

温度計測では確実に被加熱物の温度をモニタするために、熱電対を用いて被加熱物に直接溶 接で取り付ける。熱電対の材料と被加熱物の材料は化学成分が異なるので、取り外し時の溶着 残留が望ましくない場合には肉盛溶接及び固定金具を使用して取外し後はグラインダーなどで 処理する。

▶ 保温材の設置

保温材は加熱装置を覆うように設置され、通常は金属線等で固定する。

▶ 温度勾配

温度勾配が過大となると発生した熱応力により変形や残留応力再発生の要因となる。両面保 温できる場合には温度勾配は極めて小さく施工可能であるが片面保温の場合には均熱幅、加熱 幅及び保温幅を適切に設定して有害な温度勾配とならないように注意しなければならない。

3) TRU 廃棄体パッケージの SR 施工

本検討の対象となる TRU 廃棄体パッケージの SR 遠隔施工においては、以下の点が大きな特徴となる。

- ✓ 内部からの加熱や内側の温度計測ができない一方で内部温度上昇に対して制限があるため、
 熱処理要領の確立に向けたシミュレーション及び実規模試験による施工要領の確認が必要となる。
- ✓ 遠隔施工であるため通常の加熱装置及び保温材取付が困難となる。

加熱方法は電気抵抗加熱あるいは誘導加熱が考えられるが、誘導コイルの巻き付けなどを考慮 すると誘導加熱よりも電気抵抗加熱のほうが局所かつ遠隔での作業性を考えると電気抵抗加熱の ほうが適している。本年度の SR では試験体に対して電気抵抗加熱を用いて必要な温度まで昇温 ができている。熱処理条件の精査と施工方法検討の高度化の中で最適な加熱方法を選定すること が望ましい。施工要領の高度化においては最適な均熱幅、加熱範囲及び保温範囲を設定すること が重要であるが、温度勾配に注意して部分的に補助加熱あるいは部分冷却の適用を内部温度の最 適化に向けて候補として検討していくことも考えられる。

4) SR 遠隔施工の課題

ここで、一般的な局部 SR の主な手順は、「被加熱物へ熱電対の取付(溶接)→加熱装置・保温 材の取付→昇温→温度維持→冷却→保温材・加熱装置の撤去→熱電対の撤去」となり、手順自体 は遠隔施工となっても基本的な変更はない。遠隔施工性向上に向けて以下の検討が望まれる。

・加熱装置と保温材の一体設備化

通常は人手で取付作業を行うため、省人化及び遠隔作業性向上に向けて加熱装置と保温材が一体となった装置の適用が望まれる。電気抵抗加熱に用いられる加熱装置でヒーターと保温材を一体としたパネルはすでに用いられており、廃棄体形状に合うようなパネルを設計し、被加熱物である廃棄体パッケージに押し付けるように設置して施工することが考えられる。また、熱処理による内部温度の昇温を最小限に抑えるためには、ヒーターと被加熱物との隙間をなるべくなくし、ヒーターとワークが密着することに加え、パネル端部とワークのすきまを数 mm 程度として施工することで均熱幅及び焼鈍温度の公差を小さくすることが必要である。

・温度計測の遠隔化

前項の熱電対の取付及び除去は被加熱物の温度管理に用いるものである。一般的に局部 SR に 用いられる加熱装置は熱電対からのデータを入力値として温度制御がなされている。被加熱部近 傍は加熱時には保温材でおおわれているため非接触式の温度計を加熱部近傍へ適用することは困 難となる。熱電対の代替手法として考えられるのは接触式の温度計を加熱装置及び保温材の一体 パネルに内蔵することであるが、こうした装置により適切な温度管理が可能となるような開発が 必要である。

以上のように、廃棄体パッケージへの SR の適用は、遠隔施工性を考慮した熱電対・加熱装置・ 保温材の取付・撤去作業を一体型とした装置等を開発し、最適な加熱範囲及び温度管理による施 工が重要である。

2.1.3 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討

(1) はじめに

本事業では、操業中に加えて閉鎖後 300 年程度の放射性物質の閉じ込め性能が期待できる廃棄 体パッケージについて、製作性や構造安定性に係る事項を実証的な試験等により確認して、安全 性や定置性等の性能の向上を図る。廃棄体パッケージ内充填材については、候補材料であるセメ ント系材料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 発生すること及び廃棄体パッケージ内の圧力上昇が懸念される。また、施工性や廃棄体パッケー ジ内充填材として必要な性能を満たすかなどの確認が必要である。

そこで本業務では、水素ガス発生量の測定、物性値測定、施工性確認等の要素試験の結果に基づいて、放射線分解による水素ガス発生の抑制及び内圧上昇低減が可能、かつ、実際に施工可能 な廃棄体パッケージ内充填材を提示する事を目的とした。

上記の目的を踏まえ、平成30年度は、主に以下を実施した。

- セメント系材料の放射線分解による水素ガス発生に関わる情報の整理と試験
- ・ 廃棄体パッケージ内充填材の材料・要求される性能の調査と材料の机上選定
- セメント系材料の熱変質による物性値への影響確認試験

上記では、机上検討により、廃棄体パッケージ内充填材の候補材料を、充填材としての性能、 物性を評価し、廃棄体グループごとに整理した。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できる事を鑑み、配合設計の対応のしやすさなど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有望な材料の一つであるとした。 そこで、今後、セメント系材料を対象とした廃棄体パッケージ内充填材としての技術開発の検討 課題として、セメント系材料からの水素ガス発生量及び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)に関する知見の拡充、仕様の具体化と製作 を視野に入れた物性確認及び施工性確認のための要素試験、廃棄体パッケージ製作時などにセメ ント系材料にかかる熱の影響把握などが挙げられた。

(2) 実施概要

上記で挙げられた課題をふまえ、平成31年度は、以下に記す項目を実施した。

- ・廃棄体パッケージ内充填材のセメント系材料からの水素ガス発生の抑制に関する検討
- ・廃棄体パッケージ内充填材の仕様の具体化のための検討
- ・セメント系材料の熱変質による物性値への影響確認試験

水素ガス発生に関する検討では、試料中の水分量を変えたセメントペースト試料及びモルタル や化学混和剤を添加した試料などを用いて試験を実施し、水の存在状態(自由水や結合水)や化 学混和剤などが水素ガスの発生に及ぼす影響を確認するとともに、G値での整理を実施した。

また、廃棄体パッケージ内の圧力上昇が水素ガス発生を抑制する可能性があることや廃棄体パッケージの構造健全性の観点から内圧の変化に着目し、セメント系材料へのγ線照射により発生 するガスによる圧力変化を測定できる手法を検討した。

仕様の具体化のための検討では、平成 30 年度の成果で提示された廃棄体パッケージの組立手順の3ケース(①容器に充填材を打設後に廃棄体を設置する充填材先打設方式、②容器に廃棄体 を入れ隙間を充填する充填材後打設方式、③別工程で製作した廃棄体パッケージ内充填材を容器 に設置後に廃棄体を収納するプレキャスト方式)(原環センター,2019)を基に、施工性や製作性の観点から候補となるセメント系材料について検討した。また、暫定配合により廃棄体パッケージ内充填材の製作性の検討を行い、知見を取得した。さらに、廃棄体と廃棄体パッケージ内充填材、廃棄体パッケージ内充填材と金属容器のすき間が課題となるため、すき間充填材に関する要素試験を実施した。

熱変質による影響確認試験では、ペースト硬化体の一定温度による養生試験を継続しているモ ルタル試験体の長さおよび重量測定を実施し、結晶化の進行を推定した。また、セメント系材料 の熱変質の加速試験方法を検討した。

(3) 廃棄体パッケージ内充填材のセメント系材料からの水素ガス発生の抑制に関する検討

1) 廃棄体パッケージ内充填材のセメント系材料からの水素ガス発生量に関する検討

平成 30 年度は、廃棄体パッケージ内充填材のセメント系材料からの放射線分解による水素ガス発生に関する概略を把握する検討を実施した。その結果、試料中に含まれる水分量を少なくする手法としてセメント系材料を乾燥することが有効な手段の一つであることが明らかとなった。加えて、セメント系材料からの水素ガス発生には結合水の寄与が小さく、自由水量に依存することが示唆された。また、高炉スラグを混合した配合では、水素ガス発生量と水分量の関係が普通ポルトランドセメント(以下、OPC)のそれとは異なっていた。これは、高炉スラグ中の共存元素の影響と考えられた。さらに、水素ガス発生量を評価するために重要となるG値について、照射線量当たりのデータで整理したが、引き続き検討の必要があった。

平成 31 年度は、水素ガス発生量の抑制方法や廃棄体パッケージ内充填材のセメント系材料からの水素ガス発生量の評価に関する知見の拡充を目的に、セメント種類(配合)や試料中の水分量(乾燥条件)が異なるセメントペースト試料により水素ガス発生量を測定し、以下が水素ガス発生に及ぼす影響を確認した。

- ・水の存在状態(自由水と結合水)
- ・自由水量(特に知見が少ない20%程度以下に関するデータを拡充)
- ・セメント種類(OPC に加えて、フライアッシュ混合セメント、以下 FAC30、高炉スラグ混合 セメント、以下 BFSC)

また、実際に使用される材料を想定して、混和剤を添加したモルタル試料からの水素ガス発生量 を測定し、骨材や混和剤が水素ガス発生に及ぼす影響を確認した。

さらに、セメント系材料の G 値を評価するためには、試料に対する吸収線量より G 値を算出 して評価することが必要となるため、試料に対する吸収線量を算出して廃棄体パッケージ内充填 材からの水素ガス発生量(G 値)の見積もり方法について考察した。

なお、自由水と結合水については、以下のように定義する。 自由水:常温から105℃の環境下で試料から蒸発する水分量 結合水:105℃から600℃の間の環境下で試料から蒸発する水分量

① 水素ガス発生量の測定結果

平成 31 年度は、自由水量が少なく水素ガス発生量が小さいことが予想されたため、測定誤差 を小さくする目的で、試料量を 40~50g(測定容器に入る最大限の量)と平成 30 年度の 4~5 倍 程度として測定を実施した。

試料 1g あたり、単位照射線量当たりの水素ガス発生量と自由水量及び全水分量の関係を図 2.1-61 に示す。全水分量は自由水量と結合水量の合計である。図 2.1-61 には昨年度の結果も併 せてプロットした。なお、試料、試験条件および結果の詳細は、Appendix I に示す。 水素ガス発生量と自由水量及び全水分量の関係は概ね直線関係が得られ、自由水量が少ないほ ど水素ガス発生量は少ない結果となった。自由水量 0mass%の試料においても微量(定量下限値 5ppm を下回る 3ppm)の水素ガスが確認されたことから、結合水からの水素ガス発生も考えら れるが、自由水からの水素ガス発生と比較しその量が微量のため、自由水量と水素ガス発生量の 間に比例関係が得られたものと推測される。なお、自由水量 0mass%の試料において微量の水素 ガス発生が確認されたことについては、105℃以上で残存する不着水(自由水)の影響による可能 性なども考えられる。以上より、水素ガス発生には結合水よりも自由水が大きく寄与していると 考えられる。

ただし、FAC30 や BFSC においては、直線的な関係から乖離する点も見られた。これに関す る考察は 2.1.3 (3) 1) ②の項で後述する。

モルタル試料の水素ガス発生量は、混和剤の有無及び混和剤の種類によらず、いずれの試料も 同程度の水素ガス発生量となり、骨材(細骨材)や化学混和剤が水素ガス発生に及ぼす影響は確 認されなかった。なお、本検討では珪砂(細骨材)を用いたモルタルで試験を行ったが、粗骨材 を含んだコンクリートについては、水素ガス発生へ影響を及ぼすかは不明である。コンクリート では、試料に含まれる骨材割合が多くなり、骨材が吸水する水の影響が大きくなることが考えら れるため、コンクリートでの検討が必要と考えられる。



図 2.1-61 水分量と水素ガス発生量の関係(µmol/g(試料/kGy))の関係

G値に関する検討

試料に対する吸収線量及び試料中の水に対する吸収線量を算出し、試料全体から発生する水素 ガスのG値(GH2(All))及び試料中の水から発生した水素ガスのG値(GH2(W))を求め、水素ガ ス発生量の見積もり方法について検討した。

ここでは、試料全体から発生する水素ガスの G 値 (G_{H2}(All)) と自由水量の関係について記載 する。OPC 及びモルタル試料の自由水量と G_{H2}(All)の関係を図 2.1-62、FAC30 の自由水量と G_{H2}(All)の関係を図 2.1-63、BFSC の自由水量と G_{H2}(All)の関係を図 2.1-64 に示した。なお、G 値の算出方法や算出した G 値に関する詳細は Appendix I に示す。

OPC の場合は、自由水量が少ないほど G_{H2}(All)は直線的に少なくなった。FAC30 の場合も自 由水量と G_{H2}(All)の関係は OPC と概ね同様な傾向が見られ、自由水量の増加に伴い G_{H2}(All)が 大きくなる傾向が見られた。

一方、BFSCの場合は、自由水量が10%程度では、自由水量の増加とともにG_{H2}(All)が大きくなる傾向が見られるが、それ以上の自由水量の範囲では傾向は見られなかった。

モルタルの場合は、自由水とG_{H2}(All)の関係では、OPCペーストと同様の直線上にプロットされ、骨材及び化学混和剤の影響については、今回の結果からは確認されなかった。



図 2.1-64 BFSC の自由水量と GH2(All)の関係

ここで、OPC、FAC30、BFSC 試料の自由水量と G_{H2}(All)の関係を図 2.1-65 に示す。図 2.1-65 に示すように、蓄積したデータは十分とは言えないが、自由水に対する試料質量あたりの G_{H2}(All) を近似曲線で表わすことによって(図では、全セメントを対象に二次近似曲線として表わしてい る)、水素ガス発生量を自由水量から算定することが可能と考えられる。この方法は、水素ガス生 成の抑制を目的として乾燥させたコンクリートなどの材料の自由水量を、実際に 105℃乾燥で求 める、あるいは、乾燥時の水分逸散量を測定したデータを用いて自由水量を推定するなど、比較 的、簡易な方法で水素ガス発生量を算定できる可能性がある。今後は、コンクリートでのデータ を蓄積し、コンクリートで算定可能であるか検討していく必要がある。なお、FAC30や BFSC で は、近似曲線との乖離が大きくなることに留意する必要がある。なお、この理由として FAC30や BFSC は、OPC と比較して水和が遅く、材齢によっては水和率が低いこと、水和によって結合水 となった水からも水素ガス発生に影響を及ぼすことが要因となって、単純に自由水量だけでは水 素ガス発生の算定に誤差が大きくなることが考えられる。



図 2.1-65 自由水量と GH2(All)の関係

2) 水素ガス発生が廃棄体パッケージ内の圧力上昇に及ぼす影響の検討

廃棄体パッケージは溶接により密閉されるため、廃棄体パッケージ内においては、水の放射線 分解により水素ガスが発生し、圧力上昇に起因するパッケージの変形や破損などが懸念される。 また、平成 30 年度の文献調査から、密閉容器内での空気と水の系において、水素の発生に伴い内 圧が上昇するが、ある時点で平衡圧力に達し、圧力上昇が一定に収束する(水素ガス発生が抑制 される)ことが示された。また、水素以外の酸素や窒素酸化物などのガスが水素ガス発生に影響 することが示唆された。

そこで平成 31 年度は、密閉容器内でのセメント系材料からの放射線分解による水素ガス発生 に伴う圧力上昇挙動の把握を目的に、セメントペースト試料にγ線を照射する試験を実施し、ガ ス発生による圧力上昇及び発生ガスが測定可能な、密閉容器や配管などを含めた圧力測定システ ムを検討した。圧力測定装置、試験方法及び条件については、Appendix I に示す。

試料温度を 22℃補正した場合の照射線量に対する圧力変化を図 2.1-66 に示す。検討の結果、 今回検討した圧力測定システムにより、γ線照射による容器内の圧力上昇が測定可能であり、発 生したガスを回収・分析することによりどのようなガスが圧力上昇に寄与するか影響を確認でき る見通しを得た。また、環境温度により圧力が大きく影響を受けることから、試験開始時の温度 及び終了時の温度を一致させることも精度良く圧力を測定するためには必要であることがわかっ た。加えて、精度よく発生したガス発生量を測定するためには、発生したガスの採取方法などを 検証し、改善する必要があることがわかった。圧力上昇、発生したガス発生量などの試験結果詳 細は、Appendix I に示す。

今回実施した試験では、照射線量が弱く、上昇した圧力も少なく、本検討の目的である圧力上 昇により水素ガス発生が抑制されるような領域ではない。したがって今後は、本検討で基本とな る圧力測定システムが確定したことから、圧力上昇による水素ガス発生の抑制を見極めるために、 照射線量を高くし、圧力が高い領域における試験を行うための検討を行っていく必要がある。



図 2.1-66 試料温度 22°C補正における照射線量に対する圧力変化

(4) 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の具体化のための検討

廃棄体パッケージ内充填材の候補材料の更なる絞り込みと仕様の具体化を目的に、平成 30 年 度の成果をふまえ、廃棄体パッケージの組立手順として考えられる3ケースで、施工性や製作性 の観点から、廃棄体パッケージ内充填材として候補となるセメント系材料を、特殊コンクリート を含めて幅広く、施工方法を検討して絞り込みを行った。加えて、廃棄体パッケージ内充填材と して製作可能な、候補となる配合を暫定的に選定し、それについて施工性や製作性、乾燥による 水分の低減に係る試験を行うとともに、取得したデータ等から廃棄体パケージ内充填材の施工性 や製作性を検討して課題を抽出してとりまとめた。さらに、廃棄体パッケージの組立において構 成要素間にすき間が発生する場合の対策技術として、セメント系材料でのすき間充填について検 討した。

1) 組立手順を考慮した廃棄体パッケージ内充填材の検討項目と候補材料の検討

本項ではまず、廃棄体パッケージ内充填材の組立手順として考えられる3ケースについて、そ れぞれの利点、懸念事項、要求される性能などを整理し、必要な検討項目を抽出した。その結果、 以下の検討が必要であることが確認された。

- ・製作性(寸法精度、施工性、遠隔封入性、高温材に隣接する場合の流動性)
- ·構造健全性
- ・乾燥工程時の水分逸散時間
- ・乾燥工程時に生じうる変形および幅の広いひび割れの制御

次いで、上記の検討項目から、平成 31 年度に実施する検討項目及び廃棄体パッケージ内充填 材の候補材料を机上検討により絞り込んだ。なお、絞り込みにあたって、製作性及び構造健全性 については、NUMO-SC に廃棄体パッケージの設計要件が示されているため、それに準じた。

その結果の概略を以下に示す。また、絞り込んだ検討項目に対して実施した試験の目的と内容 の一覧を表 2.1-27 に示す。

製作性の検討

(a) 施工性、遠隔封入性

- ・遠隔封入性が求められ、最も厳しい製作条件である「後打設方式」を想定する。
- ・乾燥工程における水分逸散、収縮を考慮すると、廃棄体パッケージ内充填材としてコンクリートを用いることが有力と考えられたため、コンクリート配合と選定する。
- ・遠隔封入性を考慮すると廃棄体パッケージ内充填材は自己充填性を持っていることが好ましく、バイブレータ等を用いた打設後の加振がない環境においても十分な充填性能を有するコンクリート配合とするため、土木学会コンクリート標準示方書【施工編】(土木学会,2017)を参考に、高流動コンクリートの自己充填性ランク1を満たす配合を暫定的に選定した。
- ・廃棄体パッケージモデルを対象とした伝熱解析に資する目的で、選定したコンクリートの熱物性値(熱伝導率および熱拡散率)を取得した。
- ・「後打設方式」を想定し、選定した高流動コンクリートを用いた組立手順の施工性および遠隔 封入性を確認するために、60cm 角廃棄体パッケージ内充填材試験体(以下、60cm 角内部充 填材試験体。無筋、有筋および繊維補強材による補強の計3体)を試作し、型枠内への充填 状況、成形後外観の目視観察を行った。
- (b) 寸法精度
 - ・廃棄体パッケージを製作する際に、加振を行わない条件でも十分な寸法精度を確保できることを確認するために、(a)で成形した 60cm 角内部充填材試験体の寸法を測定し、設計値と比較した。
- 2 構造健全性
 - ・暫定的に選定したコンクリートについて、十分な構造健全性を有していることを確認するために、JISA1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」およびJISA1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準拠した圧縮試験により、圧縮強度および静弾性係数を取得した。

3 乾燥工程時の水分散逸時間

- ・選定されたコンクリートの乾燥工程時における水分逸散時間を推定するために、φ100×200mmの円筒試験体を用いて、80 環境における乾燥材齢14日までの質量減少量を取得した。
- ・寸法が大きくなった場合の水分逸散時間を確認するために、製作した 60cm 角内部充填材試 験体を用いて、80 環境における乾燥材齢 14 日までの試験体の温度および質量変化を測定し た。

④ 乾燥工程時に生じうる変形及び幅の広いひび割れの制御

- ・選定したコンクリートの乾燥工程時における収縮挙動を確認するため、100×100×400mmの 角柱試験体を用いて 80℃環境における乾燥収縮試験を実施した。
- ・乾燥工程時に生じる廃棄体パッケージ内充填材の変形および幅の広いひび割れを確認するために、変形制御および変状抑制の条件が異なる 60cm 角内部充填材試験体(無筋、有筋および繊維補強材による補強)を用いて、80℃環境における変形量の計測ならびに乾燥に伴う変状(ひび割れ)の外観観察を実施した。変状の外観観察には、目視観察の他、デジタル画像相関法(DIC)を採用した。

捡 封百日			中安	想定する組立手順		実験対象	
快	的項目	日印	内谷	先打設	後打設	PCa ^{∦1}	試験体
	(a)施工性 清照封 1. #	 ・遠隔封入性が求められ、最も厳しい製作条件である「後打設方式」を想定する。 ・乾燥工程における水分逸散、収縮を考慮し、コンクリート配合を選定する。 ・加振がない環境においても十分な充填性能を有する内部充填材配合を暫定的に選定する。 	土木学会コンクリート標準示方書【施工編】 を参考に、自己充填性ランク1を満たす高 流動コンクリート配合を暫定的に選定し た。	※ 2	0	×2	(フレッシュ 性状の確認)
① 製作性	退	 「後打設方式」を想定し、暫定的に選定した コンクリートを用いた組立手順で施工性、遠 隔封入性を確認する。 	60cm 角内部充填材試験体を試作し、型枠内 への充填状況、成形後外観の目視観察を行 った。	*2	0	*2	60cm 角 内部充填材 試験体 mm
		 ・伝熱解析に資する目的で、コンクリートの熱物性値を取得する。 	選定したコンクリート配合の熱伝導率、熱 拡散率を取得した。	0	0	0	φ 200×400
	(b)寸法精度	 (a)で選定したコンクリートが、廃棄体パッケ ージを作製する際に十分な寸法精度を確保 できることを確認する。 	60cm 角内部充填材試験体を試作し、設計値 と試作試験体の実寸法を比較した。	_	0	_	60cm 角 内部充填材 試験体
2 構造健	全性	・選定したコンクリートが十分な構造健全性を 有していることを確認する。	A 1108 および 1149 に準拠し、圧縮強度お よび静弾性係数を取得した。	0	0	0	φ 100× 200mm
 ③ 乾燥工程時の 水分逸散時間 		 ・選定したコンクリートの乾燥工程時における 水分逸散時間を推定可能な基礎的データを 収集する。 ・寸法が大きくなった場合の水分逸散時間を確 	円筒試験体を80℃環境に保持し、乾燥材齢 14日までの質量変化を取得した。 60cm 角内部充填材試験体を80℃環境に保	0	_	0	φ 100× 200mm 60cm 角
		認する。	持し、乾燥材齢 14 日までの温度および質 量変化を取得した。				内部充填材 試験体
 ④ 乾燥工程 生じうる 幅の広い 制御 	呈時に 3変形および いひび割れの	 ・選定したコンクリートの乾燥工程時における 収縮挙動を確認する。 ・乾燥工程時に生じる充填材の変形および幅の 広いひび割れを確認する。 	角柱試験体を用いて、80℃環境における乾燥収縮量を計測した。 製作条件が異なる 60cm 角内部充填材試験 体(無筋、有筋および繊維補強材による補 強)に対して 80℃環境における変形量の計 測ならびにひび割れの外観観察を行った。	0	_	0	100×100× 400mm 60cm 角 内部充填材 試験体

表 2.1-27 検討項目に対して実施した試験の目的と内容

注記)※1: PCa はプレキャスト方式の略

※2:暫定的に選定した高流動コンクリートは何れの組立手順にも適用できるが、先打設方式および PCa 方式では廃棄体封入容器を設置する前に製作可能であり、 人力による打設が実施できることから、自己充填性ランク1を満足する高流動コンクリート配合でなくても良い。

2-61

2) 廃棄体パッケージ内充填材の製作性に関する検討

廃棄体パッケージ内充填材の製作における主たる工程としては、セメント系材料の打設および 硬化過程と水素ガス発生低減のための高温乾燥の2工程に分けられる。本項では、2.1.4 (4) 1) で絞り込んだ検討項目に対して、廃棄体パッケージ内充填材の組立手順の何れのケースにも共通 する知見を得ることを念頭において2工程に関連する確認試験を実施した。ここでは、試験内容 と結果の一部について、その概要を記載する。各試験条件や結果の詳細については、Appendix I に示す。

① 施工性、遠隔封入性、寸法精度

想定される3つの組立手順のうち、遠隔封入性が求められ、最も厳しい製作条件である後打設 方式を想定した組立手順について、高流動コンクリートを用いた60cm角内部充填材試験体(無 筋、有筋、繊維補強材による補強の計3体)の試作により施工性を確認した。

暫定的に選定した高流動コンクリートが十分高い流動性を有していることを確認した上で、バ イブレータ等の加振は行わずに打設した結果、何れの 60cm 角内部充填材試験体も成形後の状態 は概ね良好であったが、試験体の側面の一部で充填不良箇所が確認された。また、最終的に打設 面を平坦にするにはコテ仕上げが必要であった。このことから、後打設方式において高流動コン クリートを適用しても、若干の振動締固めやフィニッシャー等を用いた補助工法による平坦仕上 げ工程が最終的に必要であると考えられた。打設状況図 2.1-67 を、打設後の状況を図 2.1-68、 作製した試験体(無筋)の外観を図 2.1-69 に示す。

寸法精度については、加振を行わない条件でも十分な寸法精度を確保できることを確認するために、成形後の 60cm 角内部充填材試験体の寸法を測定し、設計値と比較した。測定の結果、設計値からの誤差は何れの試験体も水平方向で±1.60mm 以内、鉛直方向で±4.0mm 以内に収まっており、廃棄体封入容器の格納、および鋼製容器に納めるために十分な寸法精度を有していると考えられた。



(a) 打設状況① 図 2 1-6



(b) 打設状況②

図 2.1-67 高流動コンクリートの打設状況



(a) 打設直後の上面 (b) 打設面仕上げ後 図 2.1-68 コンクリート打設後の状況



(a) 試験体全景(b) 上面図 2.1-69 60cm 角内部充填材試験体の外観(無筋)

2 乾燥工程時の水分散逸時間

選定したコンクリートの乾燥工程時における水分逸散時間を推定するために、φ100×200mmの円筒試験体を用いて、80℃環境における乾燥材齢14日までの質量減少量を取得した。 乾燥期間中、含水率の低下速度は徐々に緩慢になり乾燥材齢14日時点で収束の兆しがみられた (図 2.1-70)。また、乾燥材齢14日間時点における水分逸散量は、単位水量に対して繊維無し では45.5%、繊維有りでは48.6%、自由水に対して繊維無しでは85.7%、繊維有りでは91.0% であった。なお、水分逸散挙動に及ぼす繊維の影響はほとんど見られなかった。

また、寸法が大きくなった場合の水分逸散時間を確認するために、60cm 角内部充填材試験体 を用いて、80℃環境における乾燥材齢 14 日までの試験体の温度および質量変化を測定した。何 れの試験体も乾燥工程開始から質量減少が継続しているが、乾燥材齢 14 日でも質量減少は収束 せず、更なる水分逸散を見込める結果であった(図 2.1-71)。この結果はφ100×200mmの円 筒試験体の結果とは異なっており、水分逸散が試験体の形状に依存することが示唆された。



図 2.1-70 乾燥工程における含水率の経時変化



図 2.1-71 60cm 角内部充填材試験体の乾燥工程における質量の経時変化

③ 乾燥工程時に生じうる変形及び幅の広いひび割れの制御

選定したコンクリートの乾燥工程時における収縮挙動を確認するため、100×100×400mmの 角柱試験体を用いて 80℃環境における乾燥収縮試験を実施した。測定の結果、乾燥工程を通して 乾燥収縮ひずみは緩やかに進行したが、乾燥 14 日時点で 60×10⁻⁶程度であり、一般的なコンク リートの乾燥収縮ひずみ量と比較して小さい値であった。この要因として、混和材として用いた 石灰石微粉末が乾燥収縮ひずみを抑制した、低水粉体比の配合のため自己収縮に比べ乾燥収縮ひ ずみが小さい、水分拡散係数が小さいため乾燥収縮ひずみが十分に進展していないことが考えら れた。

乾燥工程時に生じる廃棄体パッケージ内充填材の変形および幅の広いひび割れを確認するため に、変形抑制および変状制御の条件が異なる 60cm 角内部充填材試験体(無筋、有筋および繊維 補強材による補強)について、80℃環境における変形量の計測ならびに乾燥に伴う変状(ひび割 れ)の外観観察を実施した。なお変状の外観観察には、目視による観察の他、デジタル画像相関 法(DIC)を採用した。無筋の試験体で最も多くのひび割れが発生し、有筋及び繊維補強材によ り補強した試験体のひび割れ発生数は、繊維補強材により補強した試験体の方がやや少ないもの の概ね同程度であった。このことから、試験体に鉄筋や鋼繊維等の拘束材を混入することで、ひ び割れの発生を抑制できることが確認された。なお、本検討では乾燥期間が短期間であったこと から、試験体に生じたひび割れは最大でも 0.1mm 程度であった。



図 2.1-73 目視観察によるひび割れ観察結果(繊維あり)

3) すきま充填材に関する検討

廃棄体パッケージの組立において構成要素間にすき間が発生する場合の対策技術として、セメント系材料でのすき間充填について検討した。組立手順から、廃棄体パッケージ内に生じる可能性のあるすき間を整理し、生じるすき間に対するすき間充填の施工方法を検討した。

まず、廃棄体パッケージのすき間を充填する材料に求められる性能を整理し、以下の通りとす ることが望ましいと考えられた。そのうち、A) ~D) は、一般土木建築用に求められる性能と合 致した。加えて、廃棄体パッケージのすき間充填に用いるには、E) ~G) が必要と考えられる。

- A) 流動性
- B) 材料分離抵抗性
- C) 無収縮性
- D) 材料強度特性
- E) 放射性物質と錯形成しない事
- F) 放射性物質を収着する事

G) 水の持込みが出来るだけ少ない事

上記の要求性能に基づいて、すき間充填材として粘性の異なるセメント系材料(超低粘性型、低粘性型、高粘性型)を選定し、空気抜きを考慮してすき間の下部から注入する事を想定し、異なる流量ですき間の幅を変えた透明アクリル型枠への充填試験を行った。すき間充填材の試験方法の概略図を図 2.1-74、充填状況を図 2.1-75~図 2.1-77に示す。また、同時に、選定したすき間充填材の性状を把握した(フレッシュ性状試験、硬化性状試験、鉛直管試験)。その結果、以下のように考えられた。なお、試験条件や試験結果の詳細はAppendix I に示す。

- ・試験の範囲では、すき間幅5mmに対して、高粘性タイプでもすき間を充填できる。
- ・品質管理および施工管理においては、経時変化への感度が低いSLフローより、経時変化への感 度が高いロート流下時間が重要である。また、JPロート流下時間は短く、Pロート流下時間の 方が粘性の差異を顕著に検出できるため望ましい。
- ・用いるすき間充填材によっては、流動性の経時変化、発熱による流動性の低下、充填後に上部 で強度が低下する可能性があるため、選定の際に確認が必要である。



注入管を用いて底部から充填 施工時に管を使用

図 2.1-74 すき間充填材の試験方法の概略図



図 2.1-75 すき間充填材の充填状況(超低粘性型、すき間幅 5mm、1.4L/min)



図 2.1-76 すき間充填材の充填状況(高粘性型、すき間幅 5mm、1.4L/min)



図 2.1-77 すき間充填材の充填状況(高粘性型、すき間幅 10mm、2.8L/min)

(5) セメント系材料の熱変質による物性値への影響確認試験

廃棄体の発熱による影響でセメント系材料が変質し、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の、溶接時の熱の影 響を受けることも想定される。

セメント系材料は TRU 廃棄物処分場の人工バリアに多用され、熱による変質の影響が人工バ リアの長期挙動へ及ぶ可能性がある事から、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、セメント系材料の熱変質条件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など、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 認していたが、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。

そこで本検討では、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ことを見据えて、セメント系材料の熱変質による特性値への影響を確認し、 必要に応じ熱変質の抑制対策を提示することを目的とした。

平成 30 年度は、主に廃棄体からの熱の影響を想定し、セメント系材料の機械的特性及び物質 移行特性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、一定温度 (20、50、80℃)で保管を継続しているモルタル試験体の分析を実施し、結晶化挙動と物性値への 影響について検討した。その結果、いずれの試料においても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することとした。

平成 31 年度は、定温度試験を継続しているモルタル試験体の長さ変化の測定を実施し、セメント系材料の熱変質による物性値への影響について考察しとりまとめた(詳細は Appendix I に示す)。また、定温度試験試料がトバモライト化するかを明確にするために、セメント系材料の熱変質の加速試験について、文献調査と予察試験により検討した(詳細は Appendix I に示す)。

その結果、2年または2.5年経過した混合セメント硬化体では、80℃で長さ変化率が減少する 傾向が続いており、これはトバモライト化による体積変化の影響であると考えられた。また、加 速試験の実施においては、定温度試験の硬化体試料においてトバモライトへの変化を促進するた め、アルカリの添加など現状の定温度試験の条件を変えて継続することも検討する必要があると 考えられた。

(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及び内圧上昇低減が可能、かつ、実際に施工可能な廃棄体 パッケージ内充填材を提示する事を目的とした。平成 31 年度に実施した検討の主な結果を以下 に記す。

- ・廃棄体パッケージ内充填材のセメント系材料からの水素ガス発生の抑制に関する検討
 - ・水素ガス発生には結合水の寄与は小さく、自由水が大きく寄与していると考えられる。
 - ・自由水量の増加とともに G_{H2} 値(セメント試料に対する吸収線量を基に算出) は直線的に大きくなる。
 - ・測定または推定した自由水量から、水素ガス生成量を算定できる可能性を得た。
 - ・密閉容器内の圧力上昇および発生ガスが測定可能な測定システムを構築した。

・廃棄体パッケージ内充填材の仕様の具体化のための検討

- ・高流動コンクリートは後打設方式でも対応可能な十分な施工性(充填性や流動性)を有する。
- ・廃棄体封入容器の格納及び構成容器に収めるために十分な寸法精度が得られる。
- ・水分の逸散は、試験体の形状に依存する。
- ・試験体に鉄筋や鋼繊維等の拘束材を混入することで、ひび割れの発生を抑制できる。
- ・試験の範囲では、すき間幅 5mm に対して、高粘性タイプでもすき間を充填できる。
- ・セメント系材料の熱変質による物性値への影響確認試験
 - ・定温度試験の硬化体試料においてトバモライトへの変化を促進するため、アルカリの添加 など現状の定温度試験の条件を変えて継続することも検討する必要があると考えられた。

2.1.4 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、蓋の溶接部の 腐食挙動やメカニズムを確認して、既往の腐食寿命等の長期挙動評価をより信頼性の高いものに すると共に、溶接技術の妥当性とその品質を評価するための知見を整備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。

1) 試験溶液

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[HCO₃+CO₃²⁻]=0.1mol/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、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(LAH)溶接は板厚 60mm の鋼板(溶接構造用圧延鋼材(SM400B))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、腐食試験片は溶接 部断面から採取した。比較のため EBW 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。

3) 試験手順

以下の手順で試験を実施する。

- ① 試験前に耐水研磨紙#800まで研磨を行う。
- ② エタノールを用いて試験片の脱脂を行う。
- ③ 綿手袋を着用し試験片の試験前重量測定を行う。
- ④ 綿手袋を着用し試験片の基準面となる部分をシリコンシーラントでマスキングする。
- ⑤ 綿手袋を着用し試験片の外観写真撮影を行う。
- ⑥ 試験溶液を作製し、pHの測定を実施する。
- ⑦ ガラスセルに試験片ホルダーを置き試験片をセットし、試験溶液を注水する。
- ⑧ ガラスセルに蓋をしてステンレス蓋押板で固定する。熱電対やバブリング管を差し込む。
- ⑨ シリコンラバーヒータを巻付け断熱材にセットする。
- ⑩ エアポンプでバブリングを開始し、温度調節器でシリコンラバーヒータを昇温する。
- ① 試験溶液の温度が安定したら、昇温後のpHを測定する。
- ① 一定期間温度を保持する。適時溶液量をチェックし、減少した場合は蒸留水を注水する。
- 13 試験終了後,pH測定を実施してから試験片を取出す。
- (4) 試験片の外観写真の撮影を行う。
- 15 試験片をイビット添加、5%塩酸を用いて脱スケールを行う。脱スケール作業はフード内で行う。

- ⑪ 脱スケール終了後に試験後重量測定を行う。
- 18 試験後試験片は3次元形状測定を行い、腐食深さの測定を行う。
- 19 試験片の試験前後の重量差から腐食量や腐食速度を求める。

(2) 浸漬期間の設定

表 2.1-28 に試験ケースを示す。浸漬期間は最長 300 日間とした。初期の挙動も把握できるようにするため、浸漬期間は 30 日、90 日、180 日、300 日の 4 区分とする。

		備考			
浴接試験体	30	90	180	300	
SM 材 LAH 溶接試験片	n=5	n=5	n=5	n=5	両面使用
SM 材 EBW 溶接試験片	n=5	n=5	n=5	n=5	両面使用

表 2.1-28 浸漬試験計画

(3) 試験状況

30日浸漬試験を取り出したところ、マスキング下のすき間腐食が認められた。300日浸漬試験 も確認したところ、同様にマスキング下のすき間腐食が認められたことから、試験を中止した。 取り出した試験片の写真を図 2.1-78 に示す。マスキング部ですき間腐食が認められた、一方で 露出部での反応はみられなかった。



図 2.1-78 試験片にみられたマスキング部のすき間腐食(左:LAH 試験片、右:EBW 試験片)

(4) マスキング試験

マスキング部でのすき間腐食の発生の防止対策として、マスキング仕様を見極めることを目的としたマスキング試験を実施した。

1) 試験片

上下端面のマスキング(シリコーン、テフロンテープの2種類)とマスキング無の試験片を EBW および LAH 試験片で作成した。なお、マスキング無試験片は30日浸漬済み試験片を利用 した。表 2.1-29 に作成した試験片を示す。

漆 埣封殿休	マスキング				
俗1女武歌件	シリコンシーライト	テフロンテープ※	マスキング無し		
SM 材 LAH 溶接試験片	1	2	1		
SM 材 EBW 溶接試験片	1	2	1		

表 2.1-29 マスキング試験の試験片の数

2) 試験条件

浸漬日数は約30日とし、試験溶液は本試験と同様とする。また、本試験と同様に試験片全体が 溶液に浸る満水位試験と、テフロンテープ試験片を用いた試験片の一部を溶液から露出させた低 水位試験(図 2.1-79)の2種類とする。



図 2.1-79 低水位試験の模式図

3) 試験結果

30日の浸漬試験後に試験片を取り出して、状況を確認した。試験片の写真を図 2.1-80 に示す。 総じて、すき間腐食または孔食が発生しており、そこを起点として樹脂状の腐食が進展していた。



図 2.1-80 マスキング試験でのすき間腐食の状況

(5) まとめ

今年度のマスキング試験も合わせた検討から、酸化性雰囲気低アルカリ条件での溶接部の全面 腐食試験において、マスキング部の局部腐食の防止が難しいことが判明した。そのため、同じ溶 液条件での局部腐食試験の適用を今後検討する。

2.1.5 まとめと今後の課題

(1) 平蓋構造における LAH 溶接について

平成 30 年度の以下の検討結果を踏まえ、容器構造は平蓋構造(溶接は横向き)、溶接方法は LAH 溶接について、検討及び試験を実施した。

横向き姿勢での溶接条件を確立し、初層のLAH溶接及び残層のMAG溶接共に外観も良好で、 かつ、RTにおいて無欠陥の継手を作製できた。また、継手性能確認試験において、健全部より採 取した試験体はすべて合格であった。

伝熱計測試験及び残留応力計測試験体製作において実施した温度測定の結果、容器内での最高 到達温度は 340~370℃程度であった。

1/4 モデルとなる残留応力計測試験体において、ロボットを用いて 1 パスごとに連続した溶接 を実施し、R 部を含め問題なく施工できた。

今後は実機を想定した始終端の溶接条件選定や、凝固割れリスクを低減可能な開先形状選定が 課題として残る。また、遠隔自動溶接の場合には、外乱等によりビード形状が変化した場合の積 層について、今後検討する必要がある。さらに、実機施工では溶接の重ね部が発生するため、特 にLAH 溶接ではグラインダ成型等が必要となる可能性がある。

(2) 2 重蓋構造における TIG 溶接について

試解析結果から全厚溶接の容器構造(平蓋構造)では、熱的制限値のある TRU 廃棄物の容器 としては SR 適用困難な可能性が高いと判断し、容器構造を再検討した。容器板厚 50mm を、機 械接合部と溶接接合部の2重蓋構造とする容器構造とし、蓋溶接部は溶接深さを10mm とし、溶 接品質の観点から下向き溶接を基本とする構造とし、検討及び試験を実施した。

本検討の溶接は、健全に施工できることを確認した。

伝熱計測試験及び残留応力計測試験体製作において実施した温度測定の結果、容器内での最高 到達温度は90~100℃程度であり、2重蓋構造によって容器内面の温度上昇を抑制する効果が十 分得られると評価できた。

1/4 モデルとなる残留応力計測試験体において、ロボットを用いて 1 パスごとに連続した溶接 を実施し、R 部を含め問題なく施工できた。また、ティーチング以外のパス間作業を要すること なく健全に施工でき、全厚溶接の容器構造と比較して溶接時間を削減できることを確認した。

今後、溶接線倣いのためのティーチングや、トラブル・溶接欠陥発生時の補修溶接を遠隔で行 うための詳細検討が必要とされるが、溶接法に起因する根本的な課題は少なく、装置設計及び施 工上の工夫で十分解決できると考えられる。加えて、廃棄体パッケージ製作の生産性を向上させ るためには、TIG 溶接の短所である「溶着速度が低い」点を改善する検討を行う余地がある。具 体例を以下に挙げる。

①溶接条件(電流、速度、ワイヤ供給量など)を、容器内部の温度制限値を考慮した上で、さらに高入熱側へシフトさせることによる溶着速度の向上

②シールドガス種の変更による溶込みの向上、施工裕度の向上、それに伴う能率の向上

③開先形状の見直し(狭開先、Y開先など)による必要溶着量の低減、及びその施工を可能と する施工方法の検討

(3) 伝熱解析 (SR) のまとめ

平蓋構造における SR 時の伝熱解析では熱的制限値(195℃)を大きく超える結果となった。 2重蓋構造における SR 時の伝熱解析では、平蓋と比較して SR 条件温度は同一だが加熱幅が狭 く、保持時間が短いことから固化体の温度も低くなったが、熱的制限値は超える結果となった。 いずれの場合も内部充填材の隙間を変えて比較した場合には内部充填材の隙間なしとしたケース においてアスファルト固化体の温度は最も低くなった。より実態に近い検討のために2重蓋構造 に対して3次元解析を実施した結果、アスファルト固化体の温度は低減したが熱的制限値以下に はならなかった。以上の伝熱解析から2重蓋構造ではSR適用の可能性が示唆されたが、今回の 解析では解析条件の簡易化を行っており、その中には公差のないSR条件や空気層の対流考慮の 省略などは非保守側の条件も含まれる(表 2.1-30参照)。したがって熱的制限に対するSR工程 の成立性について更なる評価検討が必要である。

今後の検討課題として、SR 施工適用に向けては容器内部への断熱材の配置、2重蓋外蓋厚さの低減、熱処理時間・温度の低減などによるアスファルト固化体温度低減検討、あるいは残留応 力低減に向けた材料仕様・溶接方法の適用検討が考えられる。

(4) 伝熱解析(溶接入熱)及び残留応力解析のまとめ

2重蓋構造の溶接入熱に対する伝熱解析は残留応力試験体相当のモデルを用いて、伝熱計測デ ータとの合わせこみを行った。伝熱解析(溶接入熱)で得られた温度履歴データを用いて溶接残 留応力解析を実施した結果、直線部とR部の残留応力分布には顕著な差は見当たらず、応力分布 として特異な箇所が無いことを確認した。また、2重蓋構造の溶接入熱に対する伝熱解析では、 アスファルト固化体の昇温が熱的制限値に対して十分な裕度をもっていることが分かった。

(5) 残留応力計測のまとめ

残留応力計測では 1/4 モデル相当の試験体に対して残留応力計測を実施した。2重蓋構造、平 蓋構造の両方で溶接による残留応力は直線部と R 部で大きな差はなく溶接線方向に引張残留応 力が発生していることが確認された。SR 実施前後の残留応力値の比較から、設定した SR 条件で 初期降伏点以下まで残留応力が低減することが確認された。また、SR 実施前の平蓋構造と2重 蓋構造の残留応力値を比較すると、2重蓋構造の方が低いことを確認した。

得られた計測データは表面から深さ 1mm までの範囲であるため、今後はデータを拡充して長期間の定置後の全面腐食により 1mm 以上の深さに位置する表面が露出した場合の残留応力に対する考察を実施していくことが望まれる。

(6) 遠隔施工のまとめ

遠隔施工性向上に向けて、廃棄体パッケージへの SR の適用は、遠隔施工性を考慮した熱電対・ 加熱装置・保温材の取付・撤去作業を一体型とした装置等を開発し、最適な加熱範囲及び温度管 理による施工が重要と考えられる。

また、2重蓋構造に対する遠隔製作性を考慮した構造及び製作手順を検討した。この結果、遠 隔製作性を考慮した構造について、容器本体、内蓋及び外蓋の有力な構造案を示した。ただし、 内圧に対する考慮が必要になった場合には、気密確保のための構造検討及びボルト締結の要否検 討等を実施する必要があると考えられる。また、落下事象対策を含めた内蓋の固定が必要になっ た場合に備え、遠隔ボルト締結の適用可能性を検討し、締結が必要な場合は内蓋構造の見直し、 または締結ボルトに関する開発の実施が必要であることを示した。遠隔製作性を考慮した製作手 順について、製作に必要な設備や取扱いに必要な器具等を検討し、成立性を示した。ただし、SR の実施有無や充填材の仕様(内部充填率及びPCaの製作精度など)が具体化した段階で、本検討 結果に対する影響を評価する必要がある。

	安全側評価になる 簡易化項目	適用解析ケース	備 考
1	接触面・界面の 接触熱抵抗ゼロ	伝熱解析(溶接入熱・SR) (2重蓋構造残留応力解 析を除くすべてのケース)	接触熱抵抗は表面状態に依存。 蓋/容器胴部、蓋・容器胴部/充填材・空気、充填 材/固化体
2	2次元軸対称モデル化領域	伝熱解析(SR)	溶接部・胴部と最も近接した断面での評価とした。
3	3次元モデルでの 仕切り板の扱い	伝熱解析(溶接入熱 2重 蓋構造)	本検討では容器(胴板・蓋)と一体モデルとした。
4	3次元モデルの 溶接入熱方法	2重蓋構造残留応力解析	本検討では線状に同時発熱する条件で解析。 実際には移動熱源。
	非安全側評価となる 簡易化項目	適用解析ケース	備 考
1	空気層の対流を非考慮	伝熱解析(SR)	容器上側の蓋部が高温となるため、対流の影響 は小さいと推測。 対流の効果を考慮するため流体解析の適用の検 討が必要。
2	空気の比熱	伝熱解析(SR)	本検討では1気圧下での定圧比熱を使用。 実際は定積比熱で圧力依存および温度依存とな る。
3	SR時の加熱・保温条件	伝熱解析(SR)	実際の加熱条件・保温条件によっては内容物の 温度が変わる。 理想的なSR条件(保持温度、保持時間、加熱範 囲に公差なし)を解析に用いたが、実際の施工環 境温度では温度を高め、保持時間を長め、加熱範 囲を広めに施工することで確実なSR施工を行う。
4	物性値、 材料モデル化(硬化則)、 放射率	すべての解析ケース	実機材料を用いた物性値での検討が必要。 本検討では等方硬化則を適用。安全側、非安全 側評価については他の硬化則との比較、検証が 必要。 容器、充填材などの表面状態によって放射率が 変わることで非安全側になる可能性がある。
5	初期温度	すべての解析ケース	実際の施工環境温度を考慮した解析が必要。本 解析では室温を初期温度としているが値が変わる ことで非安全側になる可能性がある。

表 2.1-30 蓋溶接解析及び SR 解析時の簡易化項目の整理

(7) 内部充填材のセメント系材料からの水素ガス発生の抑制に関する検討

- ・ 自由水から発生する水素ガスが主であり、結合水から発生する水素ガスは極めて少ないと考 えられた。
- ・ 自由水量の増加とともに GH2 値(セメント試料に対する吸収線量を基に算出) は直線的に大きくなる。
- ・ 測定または推定した自由水量から、水素ガス生成量を算定できる可能性を得た。
- ・ 密閉容器内の圧力上昇および発生ガスが測定可能な測定システムを構築した。

(8) 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の具体化のための検討

- 高流動コンクリートは後打設方式でも対応可能な十分な施工性(充填性や流動性)を有する。
- ・ 廃棄体封入容器の格納及び構成容器に収めるために十分な寸法精度が得られる。
- ・ 水分の逸散は、試験体の形状に依存する。
- 試験体に鉄筋や鋼繊維等の拘束材を混入することで、ひび割れの発生を抑制できる。
- ・ 試験の範囲では、すき間幅 5mm に対して、高粘性タイプでもすき間を充填できる。

(9) セメント系材料の熱変質による物性値への影響確認試験

 定温度試験の硬化体試料においてトバモライトへの変化を促進するため、アルカリの添加な ど現状の定温度試験の条件を変えて継続することも検討する必要があると考えられた。

(10) 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価

腐食試験、マスキング試験の検討から、酸化性雰囲気低アルカリ条件での溶接部の全面腐食試験において、マスキング部の局部腐食の防止が難しいことが判明した。そのため、同じ溶液条件 での局部腐食試験の適用を今後検討する。 参考文献

ASTM E837-13a, Standard Test Meshod for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method, 2013

土木学会, コンクリート標準示方書【施工編】, 2017.

- 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,平成 31 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, 2019.
- 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.
- 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.
- 八/四间间距回汉的闭元 拟口目, 4
- 甲藤好郎, 伝熱概論, 養賢堂, 1989.
- 日本機械学会,発電用原子力設備規格 溶接規格 2016 年版(2018 年追補まで含む),JSME S NB1-2016(2018 年追補まで含む),2018.
- 日本高圧力技術協会,応力焼鈍(SR)委員会,溶接後熱処理基準とその解説,1994.
- 日本産業規格, 溶接後熱処理方法, JIS Z 3700:2009.
- 日本産業規格, 鋼製オープンヘッドドラム, JIS Z 1600:2017.
- 日本産業規格,保温保冷工事施工標準 附属書 D, JIS A 9501:2019.
- 日本溶接協会, 接合溶接技術 Q&A1000 Q-07-06-02.
- 齋藤秀人 他, 火災時におけるコンクリート内部温度の予測手法, 清水建設研究報告, 第80号, 平成 16 年 10 月, 2004.

2.2 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発

2.2.1 はじめに

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1次TRU レポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開 発機構,2001)においてその実現可能性が示されたのち、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)において技術的実現性が示されている。その中で、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。また、その後の技術開発成果を受けて原子力発電環境整備機構(NUMO)がレ ビュー版として公表した包括的技術報告書(レビュー版、以下、NUMO-SC という)(原子力発 電環境整備機構,2018)においても、廃銀吸着材をグループ1として区分している。

NUMO-SC において公表された安全評価の結果では、I-129 からの最大被ばく線量は深成岩類 /低 Cl:濃度地下水の場合に最も高く、図 2.2-1 に示すとおり、約 2μ Sv/y と評価されている。



図 2.2-1 NUMO-SC の安全評価の結果(深成岩類/低 Cl-濃度地下水) (原子力発電環境整備機構,2018)

このように I-129 の影響が大きいのは、地下水中で陰イオン形態となるため、バリア材への吸 着性が低いために移行しやすいこと、還元雰囲気では AgI が分解してヨウ素を放出しやすいこと に起因している。そのため、地質環境が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ある。

また、図 2.2-1 に示すとおり、300 年間の完全閉じ込めを仮定したパッケージ B での最大被ば く線量と、閉じ込め性を持たないパッケージ A のそれとの間に差がないことは、I-129 の半減期 が極めて長いため、廃棄体容器等の人工バリアによる完全閉じ込めによって放射能減衰を期待す ることが困難であることを示している。従って、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。2018 年以降 5 年間を対象として我が国の地層処分における技術開発 課題の解決に向けた研究開発についてとりまとめ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)(以下、全体計画という)(地層処分研究開発調整会議,2018)においても陰 イオン核種に対する閉じ込め技術の開発として、廃棄体からの I-129 の浸出率を低減できるヨウ 素固定化技術の開発について言及されている。 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、 前述の第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)や全体計画(地 層処分研究開発調整会議,2018)、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)。

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、第2次TRUレポートで示された処分概念において、 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 2.2-2 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 pSv/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 pSv/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 2.2-2 I-129 の最大被ばく線量と浸出期間の関係 (原環センター,2007)
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きた(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。

2.2.2 HIP 固化体のヨウ素放出挙動

(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、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)。2019 年 度は、これまでの浸漬試験を引き続き実施するとともに、各種地下環境因子に対するアルミナ HIP 固化体の適用性を把握するために、ベントナイト平衡水などの各種条件下でのヨウ素浸出デ ータの取得を継続する。また、一定の期間が経過し、固化体からのヨウ素放出挙動が一定となっ たと考えられたものについては、浸漬試験を終了し、固化体内部の観察を行う。その際、溶液中 の各成分の固化体中への浸入深さ、浸入領域における AgI の分布、存在状態などの把握を行う。

(2) 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(Al₂O₃)を担体として硝酸銀(AgNO₃)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 2.2-3 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 2.2-3 アルミナ HIP 固化体作製フロー

これまでにアルミナ HIP 固化体の製造のための HIP 条件や、代表的な地下水条件 (pH や地下 水成分)のヨウ素放出挙動への影響についての検討が実施されてきており、HIP 処理に関しては、 加熱処理工程において 5×10⁻⁴ torr (7×10⁻²Pa)以下の条件で脱気することによって含有する水 分を取り除いた後、1200℃から 1350℃の温度で、175MPa および 3 時間の条件で HIP 処理する ことによって、空隙率の小さい固化体を得られることがわかっている (図 2.2-4)。

また、地下水条件に関しては、マトリックスであるアルミナの溶解を促進させる高 pH 条件、 及び AgI の分解によるヨウ素の溶出及び空隙率の増大の原因となる高 HS 濃度の条件では、ヨウ 素の放出率が高くなり、固化体寿命が短くなることが示されている(原環センター,2013;原環セ ンター,2018)。

アルミナ HIP 固化体のこれまでの技術開発の成果については、Appendix II にまとめる。



図 2.2-4 水分量と空隙率の関係(圧力 175 MPa、処理時間 3 時間) (原環センター,2018)

(3) アルミナ HIP 固化体からのヨウ素の浸出挙動

種々の浸漬条件でのアルミナ HIP 固化体からのヨウ素の放出挙動を把握し、処分場の環境条件 (地下水組成)と固化体寿命の関係を整理する目的で、長期的に浸漬液の分析を実施している。 また、ヨウ素の放出挙動が落ち着いた試験体について浸漬を中止し、固化体の固相分析を実施し、 溶液中の各成分の固化体中への浸入深さ、浸入領域における AgI の分布、存在状態などを把握し、 ヨウ素の放出メカニズムについて考察した。

1) 浸漬試験

① 浸漬試験条件

継続してきた浸漬試験の一覧表を表 2.2-1 に示す。これまで、ヨウ素放出機構の理解を進める ため、ヨウ素放出量が十分に検出できる高 HS:濃度環境を中心に実施してきた。しかし、実際の 処分環境では低 HS:濃度環境が想定されることから、現実的な評価としてベントナイト平衡水下 での浸漬試験などを実施してきた。

② 試験方法と分析項目

10 mm 角の立方体に切り出した固化体を、600 mL の溶液に浸漬した。酸素濃度 <1 ppm (N₂ 雰囲気)に制御したグローブボックス内に保管し、定期的に Eh、pH 測定をするとともに、溶液 をサンプリングして I と Al の分析を行った。その他の条件も含めて表 2.2-2 にまとめた。

試験番号	狙い 液性		固化体	経過日数*1 (日)
10-1		純水	アルミナ 50%	$1,687^{*2}$
12-1	代表的な地下水境	純水		1,517
12-2	現下での挙動	模擬降水系地下水	アルミナ 90%	1,517
12-4	101/4	ベントナイト平衡水		1247
11-1	未粉砕廃銀吸着材 とアルミナの 混合	pH12.5 (NaOH) [HS·] = 3×10·3M	アルミナ 90% (未粉砕廃銀吸着材使用)	1,684
12-3b	IIC.)) 在时刻中世	pH12.5 (Ca(OH) ₂) [HS ⁻] = 3×10^{-2} M		946
15-1	HS 振皮影響把握 及び Ca 共存効果	pH12.5 (NaOH) [HS ⁻] = 3×10 ⁻⁴ M	アルミナ 90%	932
15-2	∨ ノ 単臣 戸込	pH12.5 (NaOH + CaCl ₂) [HS ⁻] = 3×10^{-3} M		932

表 2.2-1 継続中の浸漬試験の条件一覧

*12020年1月28日時点の経過日数を示す。

*22019年9月30日時点で浸漬試験を終了し、取り出した浸漬日数を示す。

項目	条件		
海州	表 2.2-1 に示すものとする		
	なお、No.15-1 については、液の入れ替えを毎月行う		
	低酸素(<1 ppm)の N ₂ 雰囲気グローブボックス内、		
武额分进入	室温とする		
測定項目	Eh, pH 及び溶液中の Al 及び I 濃度		
測定及びサンプリング頻度	各試験につき1回/月(約30日ごと)		
サンプリング量	5mLを採取(Al及びI分析用)		
分析方法(Al 及び I)	ICP-MS		

表 2.2-2 固化体の浸漬条件

2) 浸漬後の固化体の固相分析

① 対象とする固化体

固化体 10-1 及び 11-1 については浸漬開始後約5年を経過し、ヨウ素の放出のトレンドが定ま ったと判断したことから、浸漬試験を終了し固化体内部の分析を行った。表 2.2-3 に固化体のア ルミナ混合率等の条件、浸漬試験の履歴を示す。固化体 10-1 はアルミナ 50%混合固化体(アル ミナ 50%+廃銀吸着材 50%)で、HS を含まない純水を用いた浸漬試験を行っており、これまで 調べてきた HS 濃度の高い(3×10⁻³ M)条件とは異なる挙動が観察されると考えた。また、固化 体 11-1 は未粉砕の廃銀吸着材を用いたアルミナ 90%混合固化体(アルミナ 90%+未粉砕廃銀吸 着材 10%)であり、溶液の浸入経路やヨウ素の浸出経路を解析することにより、アルミナ固化体 からのヨウ素放出挙動に関する新たな知見が得られると考えた。

試験番号	固化体の組成 (アルミナ混合率)	浸漬液の液性	最終のヨウ素 規格化浸出量 (g/m ²)	浸漬日数 (日)
10-1	アルミナ 50%	純水	8.6	1,684
11-1	アルミナ 90% (未粉砕廃銀吸着材使用)	pH12.5 (NaOH) [HS [.]] : 3×10 ^{.3} M	6,600	1,684

表 2.2-3 固相分析に供した固化体

② SEM-EDX 及び EPMA を用いた固相分析の方法

溶液の浸入及びヨウ素の放出挙動についての知見を得ることを目的に、固化体の断面を観察し、 深さ方向に固化体内部構造の変化と元素分布の変化を調べた。また、EPMAを用いて固化体断面 の元素マッピングを行い、深さ方向の元素分布についてさらに詳細に評価した。分析方法は、表 2.2-4 に示す通りである。

	日立ハイテクノロジーズ製 電界放出形走査電子顕微鏡 SU-70 (FE-SEM)				
CDM 相索	加速電圧: 5.0 kV				
SEM 観祭	撮影方法:反射電子像、二次電子像				
	観察倍率:1,000 倍、10,000 倍ほか				
	OXFORD 社製 X-Max エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX)				
FDV 八炬	加速電圧:15.0 kV				
EDA 元初	分析方法:ポイント分析				
	計数時間:60秒				
	JEOL 製 EPMA8800RL (EDX)				
	加速電圧:15 kV				
EPMA 分析	照射電流: 3.0 µA				
	測定方法:マッピング				
	測定元素:Ag、I、S				
收工加工壮里	日本電子製 SM-09010 クロスセクションポリッシャ (CP)				
<u> </u>	使用ガス:アルゴン				
→++ /m /m	CP 加工法にて試料断面を作製する				
<u> </u>	観察試料に導電性を持たすため、オスミウムコーティングを施した				

表 2.2-4 SEM-EDX 及び EPMA 分析の方法

EPMA マッピングの情報には分析対象元素の濃度データが 2 次元情報として含まれているの で、任意の部位の元素濃度情報をもとに、アルミナ固化体の主要元素(Ag、I、S)の深さ方向の 濃度プロファイルを抽出した。抽出方法の詳細は Appendix II に記載する。

3) 浸漬試験結果

① 代表的な地下水環境下での挙動把握

純水(12-1)、模擬降水系地下水(12-2)及びベントナイト平衡水(12-4)を用いて行った浸漬 試験の結果について、Eh及びpHを図 2.2-5、Al及びIの規格化浸出量を図 2.2-6及び図 2.2-7 に示す。

pH はこれまでの結果とほぼ同程度の値で推移した。一方、Eh は純水と模擬降水系地下水について、低下傾向にあるが全体としては上昇した。Eh 上昇がみられた系はいずれも還元剤となるような成分を添加していないため、長期間の保管の間に酸素などが混入した可能性が考えられた。 そのため、還元剤を用いない長期の浸漬試験では、不活性ガスのバブリングといった操作が必要な可能性があると考えられた。

これら、HS を含まない浸漬液への浸漬では急激なヨウ素の放出等は観られず、また、800日を 経過した時点以降では、浸漬液の濃度の上昇が見られないことから、AgIの分解が促進されない 条件では、初期の表面近傍の連通した AgI や空隙を通じたヨウ素の放出が主な挙動である可能性 が示された。これらの条件でのヨウ素の規格化浸出量は、②で述べる高 HS 濃度条件の結果(次 項を参照)に比べ100分の1程度であった。



(Eh 及び pH)



浸漬液の HS-濃度の影響

HS·濃度が異なる条件と、それに Ca イオンの共存・非共存の条件をあわせた浸漬試験の結果を 図 2.2-8、図 2.2-9 及び図 2.2-10 に示す。それぞれ、Eh と pH、Al 及び I の規格化浸出量を比 較したものである。

図 2.2-10 の最上段に示した 15-1 ([HS⁻]=3×10⁻⁴ M, pH12.5) は、過去の浸漬試験 9-1 ([HS⁻] =3×10⁻³ M、NaOH で pH12.5) と比べて I の浸出量が減少した。また、同図の中段に示した 12-3b ([HS⁻]=3×10⁻² M) は同じ固化体である 12-3 ([HS⁻]=3×10⁻³ M) よりも I の浸出量が増加 した。このように、アルミナ固化体からのヨウ素放出は HS⁻濃度の影響が明らかに大きかった。

一方、同じ HS·濃度であっても pH 調整を NaOH ではなく Ca(OH)₂ で行った場合(12-3b と 9-1 の比較)や、図 2.2-10 の最下段に示した 15-2 のように NaOH に CaCl₂ を混合した系のほう が、I の浸出量が低下することがわかった。

以上のことから、Ca イオン添加が I の浸出量を低下させたと考えられる。固化体表面の観察に よって直接の確認はできていないが、高アルカリ条件で Al と Ca が反応するとハイドロガーネッ ト(この場合は、Ca と Al の複合水酸化物)が析出しうることをモデル実験や化学平衡計算で確 認している(原環センター,2011,2012)。また、Ca イオン添加によって Al の規格化浸出量も低下 する傾向がある(図 2.2-9) ことから、Ca と Al から成る析出物が生成して、物質移行を阻害す る表面層を形成したことなどによってヨウ素の浸出量が抑制された可能性が考えられる。







(3) [HS⁻] = 3×10⁻³ M, pH12.5(NaOH + CaCl₂)(試験番号 15-2) 図 2.2-8 HS⁻濃度影響把握及び Ca 共存効果の確認結果(Eh 及び pH)





(3) [HS⁻]=3×10⁻³ M, pH12.5(NaOH + CaCl₂) (試験番号 15-2)

図 2.2-10 HS 濃度影響把握及び Ca 共存効 果の確認結果(I)

4) 浸漬試験後の固化体観察の結果

① 固化体の外観

浸漬液から取り出し、自然乾燥させた後の固化体(10-1 及び 11-1)の外観と切断後の断面をそれぞれ図 2.2-11 及び図 2.2-12 に示す。

固化体 10-1 はアルミナ 50%混合固化体(アルミナ 50%+廃銀吸着材 50%)を純水に浸漬した ものである。表面が黒く変色しているが、断面を見ると黒変はごく表面に限定されている。浸漬 試験に供する固化体は、HIP 処理後の固化体から切り出して使う。このとき、表面にヨウ素が残 留しているため、浸漬前に硫化ナトリウム水溶液で表面洗浄を行う。したがって、表面の黒変層 はその洗浄時に生成した硫化銀(Ag2S)と考えられる。

図 2.2-13 に、固化体 11-1 と同じ固化体から切り出した試料の未浸漬時の内部の SEM 断面観 察結果を示す。固化体 11-1 は、このような未粉砕の廃銀吸着材を用いたアルミナ 90%混合固化 体 (アルミナ 90%+未粉砕廃銀吸着材 10%) である。廃銀吸着材は固化体内に 1 mm 程度の粒子 として確認でき、その周りを添加したアルミナが囲んでいる。浸漬試験は高 HS⁻濃度 (3×10⁻³ M) 溶液で行っており、主として 2AgI + HS⁻ → Ag₂S + 2I⁻ + H⁺の反応でヨウ素放出が進むため、浸 漬後の固化体では、その反応が生じた部分が Ag₂S の生成によって黒変している。その黒変の様 子を断面写真で見ると、表面から廃銀吸着材を伝わって固化体内部に繋がっていることがわかる。 これに対して、表面から隔離されている廃銀吸着材は黒変していなかった。



図 2.2-11 固化体 10-1 の外観と断面の目視観察結果



図 2.2-12 固化体 11-1 の外観と断面の目視観察結果





② SEM-EDX 分析及び EPMA 分析の結果

浸漬後の固化体から切り出した断面試料の表面近傍について、約 300 µm 程度の領域を CP 法 により乾式研磨し、SEM 観察した。固化体 10-1 と固化体 11-1 の結果をそれぞれ図 2.2-14 と図 2.2-16 に示す。各図の左上には、表面の CP 加工領域の光学観察像を示し、1,000 倍の画像(A-1 及び B-1)内に示した深さ方向の異なる 3 つの領域(A-2~A-4 及び B-2~B-4)を 10,000 倍に拡 大して比較観察した。さらに、その領域内の輝度の高い領域(AgI や Ag2S などの原子量の大き な元素の存在する領域)の元素分析を EDX にて行った。

図 2.2-14 に示す固化体 10-1 の SEM 像及び EDX による点分析の結果では、およそ表面から 10 µm 程度の領域の A-2 において、内部領域の A-4 に比べて黒く見える空隙が多く残っていた。 EDX によって得られた組成からは、その領域の白い部分の Ag2S と考えられた。

図 2.2-15 に固化体 10-1 の EPMA マッピング像及び図中に示す 2 カ所の深さ方向の元素濃度 プロファイルを示す。固化体 10-1 については、約 100 µm 四方の領域(図 2.2-14 の 1,000 倍視 野の SEM 画像(A-1)に相当する領域)を分析した。

元素濃度プロファイルからは、固化体内部にはヨウ素が残存しているのに対して、固化体表面 (接液面)から約25µmの範囲ではヨウ素が残存して居らず、Na₂Sによる事前洗浄によって侵 入したと考えられるSが検出された。この領域では、SEM-EDX分析結果から、AgIの溶解によ って空隙が増大している領域である。

さらに、A-3 の中でポイント②→③→④と深くなるにつれて Ag₂S→Ag→AgI と組成が変化している。固化体 10-1 の浸漬試験は純水中で行ったため、ポイント②の付近までは硫化ナトリウム(Na₂S)溶液による洗浄の影響、ポイント③の付近は純水にヨウ素が溶けた領域、④より深い領

域は溶液の未浸入領域となったと考えられる。

この固化体 10-1 は蒸留水に浸漬していることから、浸漬によって AgI が溶解度に従って溶溶 解し、表面近傍の AgI からヨウ素が放出されるとともに AgI と Ag のモル体積の差分に加え、ご く僅かに生じるアルミナの溶解分だけの空隙が増大し、分析前の事前洗浄によってその領域に S が侵入し、Ag₂S が析出したものと考えられた。一方、AgI が残存する固化体内部では S の侵入が 観られないことから、AgI の溶解がヨウ素の放出の起点となっていることが推定できた。



図 2.2-14 浸漬後の固化体断面の SEM-EDX 分析結果(固化体 10-1)





固化体 11-1 は、[HS⁻] = 3×10^{-3} M で浸漬しているため、浸漬液の浸入した領域では速やかに AgI と HS-とが反応し Ag₂S が生成していると考えられる。従って、固化体 11-1 では、図 2.2-16 の Ag₂S の生成した領域と AgI が残存する領域との境界が浸漬液の浸入領域と考えられる。SEM 観察では B-3 の観察領域において、ポイント⑧で Ag₂S、ポイント⑨で AgI が確認され、それに 対応するように浅い領域において空隙が多くなっており、AgI→Ag₂S への変化でヨウ素が放出さ れ、空隙となって液の浸入経路となっていることが確認された。B-3 の観察領域内に示した点線 部分が液の浸入限界と考えられる。

固化体 11-1 の EPMA マッピング結果及び図中の 2 カ所の元素濃度プロファイルを求めたもの を図 2.2-17 に示す。未粉砕の廃銀吸着材の周囲に着目するため、約 300 μm 四方の領域(図 2.2-16 の 300 倍視野の SEM 画像(B) に相当する領域)を分析した。固化体 11-1 では I と S は排他的 に存在していて、高 HS:濃度条件の浸漬条件下で $AgI \rightarrow Ag_2S$ の反応に伴って I が放出される状況 を示している。領域 A では表面から S が浸入して I が消失しているが、領域 B では浅い領域(図 2.2-17 緑色の点線で囲んだ領域)において、I が Ag とともに残り、AgI が残留しているところが ある。これは、AgI を含む部分が周囲から孤立していて、AgI が浸漬液と接触しないまま保たれ ているためと考えられる。



図 2.2-16 浸漬後の固化体断面の SEM-EDX 分析結果(固化体 11-1)



*IとSの強度は、Agを基準として、表面は Ag₂S、深部は Agl を仮定して補正 (図の左側がマッピング像の上側)

図 2.2-17 深さ方向の元素濃度プロファイル(固化体 11-1)

(4) まとめ

1) アルミナ HIP 固化体の環境適用性

本年度実施した浸漬液の分析結果は、昨年度までに取得した長期浸漬試験のトレンドと一致していた。そこで、これまでのトレンドが今後も継続する(浸出速度が時間 1/2 に比例する)ことを仮定して、各環境ごとの固化体からのヨウ素の放出期間を計算した。その結果を図 2.2-18 に適用性マップとして示す。



凡例

●:実験ポイント(記入した数値:各条件ポイントにおける浸漬試験結果から計算した固化体寿命)

◆:FRHPの組成, ◆:SRHPの組成(Sはすべて還元されるとの前提)、▲: 幌延地下水の組成例(pH7/9)

◆:温泉データ:化石地下水型温泉(かつらぎ)、 ◆:温泉データ:和歌山環湯(pH7.7)、宮城白須(pH9.2)

■:NUMO地下水設定值(包括的技術報告書2019)¹²⁾

図 2.2-18 アルミナ固化体の適用性マップ

2) アルミナ HIP 固化体からのヨウ素放出挙動のモデル化に関する考え方

昨年度までの成果から、アルミナ HIP 固化体からのヨウ素の放出は、固化体に含まれる AgI が 地下水(浸漬試験においては浸漬液)との接触にともなって溶解した結果、Ag または Ag2S に変 化する際の体積変化によって生じた空隙を経路として、地下水の浸透とヨウ素の放出が起こるも のと考えてきた。従って、初期の表面近傍の連通した空隙や AgI を通じたヨウ素の放出が収束す るとともに、アルミナマトリックスの溶解に支配された緩慢なヨウ素の放出に移行するものと考 えられた。

一方で、浸漬液に HS を含む場合には、ヨウ素の放出が加速されることがわかっており、この 挙動は吸着材に対して 9 倍量の工業用アルミナを加えて HIP することで、空隙率を 5%未満に抑 えた固化体でも同様であった。パーコレーション理論によれば、空隙がランダムに存在している 場合には、空隙率が 5%を下回ると固化体を貫通するような連通空隙がなくなり、マトリックス の溶解がなければ外部からの液の浸透が止まることが分かっている(原環センター, 2007) ため、 アルミナ原料を多量に添加して作製した固化体では、初期の表面近傍からのヨウ素の放出が収束 した後は、固化体からのアルミナマトリックスの溶解に支配されることが予測される。アルミナ の溶解は、主に浸漬液の pH に支配されているため、浸漬液に Ca を含む場合を除いて、長期的 にはヨウ素の規格化浸出速度は液相に含まれる成分に依らず、pH ごとに一定値に近づくものと 考えられる。一方、図 2.2-10 に示すように、ヨウ素の放出速度は HS 濃度に強く依存しており、 AgI の溶解がヨウ素の放出を支配していることが示されている。

このことは、アルミナマトリックスの溶解に加えて、AgIの溶解に係る経路が存在することを 示している。そのような経路はこれまでの SEM-EDX および EPMA による固相分析では検出し ていないが、マトリックスである α – アルミナの粒界が経路となっていたとすれば、粒界にごく 薄く存在する AgI が溶解することで HS の侵入が起こり、ヨウ素の放出が加速されることが考え られた。

この様な考え方から、これまでに粒界および粒間の AgI の HS との反応を経路とするヨウ素の 放出モデルを考案し、セルオートマトン法によるヨウ素の放出シミュレーションを行い(原環セ ンター,2016)、アルミナ HIP 固化体からのヨウ素の放出挙動のトレンドを再現でき、粒界での AgI の溶解及び分解挙動を含めたモデル化が必要であることを確認した(原環センター,2018)。

本年度の浸漬試験の液相分析の結果は、これまでのヨウ素の放出挙動のトレンドと一致してお り、また、固相分析の結果も HS と AgI との反応を強く支持していることから、アルミナ HIP 固 化体のヨウ素の放出挙動は、その存在は確認出来ていないが、粒界の AgI の溶解を経路とした溶 解モデルで再現可能であると考えられた。

ただし、浸漬液の分析結果からは、ヨウ素の放出速度が一定値に漸近するようにも見える挙動 が観察されており、初期の表面近傍からのヨウ素の放出が収まりつつあるという観測も成立する 可能性がある。従って、より長期間の浸漬試験の結果から、いずれの放出モデルが適切かを判断 していくことが重要である。

一方で、特に高 HS-濃度での放出が収束しない場合には、粒界を通じたヨウ素の放出を抑制す ることが困難であること、処分場候補地の地下水組成によっては固化体の性能を十分に期待でき ない可能性があることから、マトリックスの改良や、製造条件のさらなる改良等についても検討 する必要がある。

2.2.3 BPI ガラスからのヨウ素放出挙動モデルの開発

(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 BiPbO₂NO₃ (BPN)を使用して BiPbO₂I (BPI) に転換し、これ を PbO-B₂O₃-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評価のためのヨウ素放出 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、ヨウ素浸出機構の詳細化のため、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 BiPbO₂NO₃ (Kodama et al., 1997; Kabay and Kodama, 2001) (以下、「BPN」という)に吸着させた後、表 2.2-5 にその組 成を示すガラスフリットと混合して低温ガラス固化(溶融温度:540℃)する技術である。BPI ガラス固化プロセスの概要は、図 2.2-19 に示すとおりである。BPI ガラス固化体の化学組成(図 2.2-20 における赤ポイントに相当) は表 2.2-6 に示すとおりである。

これまでに基本的な製造条件の検討と、固化体の製造プロセスについての検討を実施し、均一な固化体を得られることを確認している。



図 2.2-19 BPI ガラス固化プロセス技術の概要

12 2.4		ローカラベラウラーの心子祖族			
組成	PbO	B_2O_3	ZnO		
mol%	65	30	5		

表 2.2-5 BPI ガラスフリットの化学組成



図 2.2-20 対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成

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

表 2.2-6 BPI ガラス固化体の化学組成

これまでに、BPI ガラスからのヨウ素の放出挙動を把握するため、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。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た。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。また、BPI ガラスからのヨウ素の放出を長期にわたって評 価するための評価モデルに関しては、BPI ガラス固化体及び関連ガラスに対する構造解析実験の 結果をもとに、逆モンテカルロ(以下、「RMC」という)法によって構築した3次元構造モデル に基づいて、各元素間の結合パラメータを仮定した上で、モンテカルロシミュレーション(以下、 「MCS」という)によって、その挙動の再現を試みてきた。現在、適切な結合パラメータを設定 することを目標として、3次元構造モデル構築及びその精緻化を継続して実施している。

BPI ガラス固化体に関するこれまでの技術開発の成果については、Appendix II にまとめる。

(3) BPI ガラス固化体の化学構造モデルの検討

図 2.2・21 に BPI ガラスからのヨウ素の放出挙動評価のアプローチの概念図を示す。BPI ガラ スに含まれるヨウ素は、ガラス中に均一に分布しており、ガラスマトリックスの溶解にともなっ て放出されると考えられる。ガラスの溶解挙動には、ガラス構造のネットワークを構成する元素 (ネットワークフォーマー、以下「NWF」という)がネットワークを切断しつつ溶出する現象と、 ネットワークを構成せず、ガラス構造を修飾する元素(ネットワークモディファイアー、以下 「NWM」という)がネットワークを切断せずに溶出する現象とが考えられる。これまでに実施 した浸漬試験の結果から、BPI ガラスからは NWF であるホウ素と NWM であるヨウ素が溶出す ることが分かっている。また、NWF の鉛についても、液相の成分のうち、特に炭酸および重炭酸 と反応して変質層を形成することが分かっている。



図 2.2-21 ヨウ素放出挙動評価のアプローチ方法

このことから、BPI ガラスからのヨウ素放出挙動を再現するためには、ガラスネットワークの 切断(鉛及びホウ素の結合の切断)と、NWMの放出とをモデル化する必要がある。上記(2)で述 べたように、これまでに RMC 法によって構築した 3 次元構造モデルに基づいて、各元素間の結 合パラメータを仮定した上で、MCS によってその挙動の再現を試み、数ヶ月間の浸漬試験の結果 を再現出来ることを示してきた(原環センター,2013)。しかし、MCSに用いる結合パラメータが ・適切に設定されていることを示さなければその妥当性を論じることが出来ない。また、ガラス表 面での、特に NWF の結合の水和による切断がどのように起こるか(その強弱や順序)を示さな ければ、ガラスの溶解メカニズムが長期的に変化しないこと、及び表面への析出層の生成とその 影響を含めた溶解にともなうヨウ素の長期的な放出挙動を再現できたとは言えない。そのため、 図 2.2-21 に示すように、ガラス構造を理解した上で、その構造に基づいて結合パラメータを設 定する必要がある。BPI ガラスの各元素の配位構造は、上述の通り RMC 法によって既に構築し ているが、たとば鉛に対する他の元素の配位数が1~9 の間で広く分布するなど、安定な結晶構 造から推定される配位構造とは大きく異なっていることから、結晶化学に基づく経験的な Bond Valence Sum(陽イオンの実効的な電荷、以下、「BVS」という)による拘束を追加することによ り、局所的なポテンシャルを考慮した構造構築による再現性と信頼性の向上を試み、平成 30 年 | 度までに 2 成分ガラス(2PbO-B₂O₃)中の Pb に対して BVS による拘束が局所的な配位構造の 秩序に有効であることを確認した(原環センター, 2019)。

本年度は、上記手法を BPI ガラス固化体の他成分 (Zn 及び Bi) に適用し、3 成分ガラスと BPI ガラス固化体について、順次、各構造モデルの精緻化及び有効性確認を実施した。また、BPI ガラス固化体は、混合アニオン系であることに留意して、O 及び I を含む配位多面体に対する BVS 評価と拘束から、構造解析実験と整合した構造モデルの導出の検討を行った。

1) 2 成分ガラスに関する追加検討

昨年度の2成分ガラスに対する検討の結果、鉛原子に近接する Pb-O 距離 R_iから次式で評価される鉛の結合原子価 (BV)の総和をその原子価+2 に一致させる BVS 拘束がガラス構造モデル中で達成されると同時に、この拘束条件が PbOx 多面体の配位構造の秩序形成に有効であることが示唆された。

$$BV = \sum_{i} \exp\left(\frac{R_0 - R_i}{B}\right)$$

さらに、拘束を鉛原子に限定することなく、ガラスを構成するすべての元素成分について、上 式による BV 値の評価やその拘束適用が有効であると考え、追加検討として、2 成分ガラスにお けるホウ素及び酸素に関する BVS 拘束の適用を加えた。ここで、BV パラメータ値及び陰イオン に対する BVS の考え方については Gagné らの報告(Acta Cryst. B71, 562-578 (2015))を参考 にした。また、これらの BVS 拘束を適用することで他の拘束条件(中性子 S(Q)及び X 線構造因 子 F(Q)、4 配位ホウ素の割合 N₄)の到達の程度には影響を与えないことに留意した。 2 成分ガラスの RMC 構造モデル化の計算条件は、以下の通りである。

ここで、cutoff は BV 値総和の算出における打ち切り半径である。

2成分ガラスのRMC構造モデルにおける鉛、ホウ素及び酸素のBVS分布をそれぞれ図 2.2-23、 図 2.2-24 及び図 2.2-25 (酸素の原子価は絶対値で表示)に示す。いずれのBVS分布も、(a)BVS 拘束ありの場合は、拘束を課した各原子の形式原子価を中心として分布し、分布の平均値は、 (b)BVS 拘束なしの場合、いずれも低原子価側へ(Pb: -0.19、B: -0.18、O: -0.14)ずれている のに対し、(a)BVS 拘束ありの場合は、低原子価側へ 0.02 以下のずれであった。BVS 拘束の適用 により、概ねすべての原子が形式原子価±0.5 の範囲内にあることが確認され、いわゆる異常原 子価と見なされる結合状態や配位形態が、鉛、ホウ素、酸素のいずれについても排除されたと考 えられる。

一方、構造解析実験に基づく拘束条件である中性子構造因子 S(Q)、X 線構造因子 F(Q)の再現性に異常は認められず(図 2.2-26)、4 配位ホウ素の割合 N4 値も実測値を満たした。







(a) BVS 拘束あり
 (b) BVS 拘束なし
 図 2.2-23 BVS 拘束を追加した場合の鉛の BVS 分布(2 成分ガラス)



図 2.2-24 BVS 拘束を追加した場合のホウ素の BVS 分布(2 成分ガラス)



図 2.2-25 BVS 拘束を追加した場合の酸素の BVS 分布(2 成分ガラス)



図 2.2-26 BVS 拘束を追加した場合の構造因子 S(Q)及び F(Q)の再現性

以上のことから、ガラスを構成する元素すべてについて BVS 拘束を適用することが、局所的 な原子価に矛盾がない構造に至る有効な手法であると判断し、以下の3成分ガラス及び BPI ガラ ス固化体における検討においても本手法を採用した。ただし、BVS 拘束が結晶化学に基づくもの であり、構造モデル化の対象となるガラスの構造解析実験に基づくものではないことに注意する べきである。

2) 3 成分ガラスに関する検討

3 成分ガラスの対する BVS 拘束適用では、鉛、ホウ素及び酸素に関しては、前項に示した 2 成 分ガラスと同等の結果が得られたことから、ここでは、亜鉛の BVS 拘束の適用の検討とその結 果についてのみ記述する。

 Zn^{2+} を含むホウ酸塩、ケイ酸塩及びリン酸塩から 8 種の結晶(表 2.2-7)を選択し、これらに 含まれる 15 個の Zn サイトについて、Zn-O 距離に対する BVS 変化を調査した。図 2.1-5 におい て、縦軸は亜鉛の BV 値を示し、減衰曲線は Gagné らの BV パラメータ(R₀=1.684, B=0.383) で評価された Zn-O 距離と BV 値の関係である。図中のプロットは、結晶中の Zn の BVS(Zn-O 距離以内での BV 値の累積)を示している。本図から、亜鉛周りの酸素は Zn-O 距離が 1.8-2.1 Å に集中しており、概ね4配位で BVS が亜鉛の原子価である+2 に到達している。また、いずれの Zn サイトにおいても距離 2.2-2.6 Å に酸素が存在せず、配位数に分布が無い。距離 2.7 Å 以上に 位置する酸素との BV 値は小さく、結合への寄与が無視できる。これらの亜鉛の局所構造に関す る特徴は、結晶、非晶質を問わず、成立するものと考えられることから、BPI ガラス固化体等(亜 鉛を含む鉛ホウ酸塩ガラス)の構造モデル化において、亜鉛に4配位の配位数拘束を適用するこ と(従来手法)に一定の意義を見出すことができる。

表 2.2-7 BVS を算出した Zn²⁺を含む 8 種の結晶

和钼粗风至间杆 山央
PbZn ₂ (BO ₃) ₂ P c c n (56) Acta Crystallographica Section C, 62, i11-i12 (2006)
PbZnSiO ₄ <i>P n a</i> 2 ₁ (33) Zeitschrift fur Kristallographie, 124, 115-130 (1967)
Zn ₄ O(B ₆ O ₁₂) <i>I</i> -4 3 <i>m</i> (217) Doklady Akademii Nauk SSSR, 241, 815-817 (1978)
Zn(B ₄ O ₇) C m c m (63) Solid State Sciences, 5, 281-289 (2003)
Ba ₂ Zn(BO ₃) ₂ <i>P c a</i> 2 ₁ (29) Materials Research Bulletin, 29, 1203-1210 (1994)
KZn ₄ B ₃ O ₉ <i>P</i> 1 2/ <i>c</i> 1 (13) Solid State Sciences, 7, 179-188 (2005)
Pb ₄ Zn ₂ B ₁₀ O ₂₁ <i>P b c n</i> (60) New Journal of Chemistry, 38, 285 (2014)
PbZnP ₂ O ₇ <i>P</i> 1 2 ₁ / <i>n</i> 1 (14)Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 36, 851-854 (1991)

шıff



図 2.2-27 Zn²⁺を含む 8 種の結晶中における Zn サイトの BVS 変化

参考とした結晶中のZnOx配位多面体の構造を考慮し、次に示した3成分ガラスの構造モデル化の条件を設定した。RMC計算コードの仕様による制約から、O-(Pb, Zn, B)間の cutoff 値は 各ペアの最長のものを採用した。

亜鉛を含む全元素の BVS 拘束を適用した 3 成分ガラスの構造モデルにおいて、亜鉛の BVS は 原子価+2を中心とした分布を得た。従来の 3 成分ガラスの構造モデル化では、亜鉛の局所構造を Zn-K 端 EXAFS 測定に基づいて拘束したが、本検討による結果との比較を図 2.2-29 BVS 拘束 を追加した場合の亜鉛の BVS 分布 (3 成分ガラス)に示す。従来の EXAFS 拘束においても原子 価や配位数の分布を制限する効果が存在していたと考えられるが、BVS 拘束はより顕著な効果を 与えるものであった。亜鉛の配位数分布を比較した図 2.2-30 BVS 拘束を追加した場合の亜鉛 の配位数分布 (3 成分ガラス)によると、3 配位/4 配位の各分率に差異が見られるが、両者の配 位数分布は矛盾するものではなかった。



補足: 亜鉛の配位数分布は、Zn-O 最近接距離の設定(上記の構造モデル化条件には記していない)に影響を受けることが明らかになっており、適切な設定、あるいは、他の元素の場合も含めた適切な設定値を導出するための 基準を定めることが課題である。

3) BPI ガラス固化体に関する検討

2 成分及び 3 成分ガラスにおける上述の検討を踏まえて、BPI ガラス固化体の構造モデル化の 条件を設定した。ただし、B-I 間、Zn-I 間の化学結合は存在しないものとした。また、RMC 計算 コードの仕様による制約から、Pb-(O, I)間及び Bi-(O, I)間の cutoff 半径にはより長い-I の値を設 定し、同様に O-(Pb, Bi, Zn, B)間及び I-(Pb, Bi)間の cutoff 半径は各ペアのなかで最長のものを 採用した。また、Pb-I 及び Bi-I に対しては、Brown らによる BV パラメータを使用した。

BVS 拘束の有無による比較を図 2.2-32 及び図 2.2-33 (ヨウ素の原子価は絶対値で表示)に示 した通り、局所構造情報が欠如した微量成分であるビスマスとヨウ素について、BVS 拘束の効果 が顕著に確認された。特に、結晶化学の観点でヨウ化物イオン(酸化数-1)と見なし難いヨウ素 の局所構造が、本検討による簡便な手法により効果的に排除されていることを強調する。





(a) BVS 拘束あり
 (b) BVS 拘束なし
 図 2.2-32 BVS 拘束を追加した場合のビスマスの BVS 分布(BPI ガラス固化体)



(a) BVS 拘束あり

(b) BVS 拘束なし

図 2.2-33 BVS 拘束を追加した場合のヨウ素の BVS 分布(BPI ガラス固化体)

得られた BPI ガラス固化体の構造モデルから、ヨウ素原子を中心とした局所構造を抽出し、その配位環境を解析したところ、図 2.2-34 に示した 4 種類の配位構造が主な形態であることが明らかとなった。ヨウ素原子から距離 3.5 Å以内に存在する鉛原子の数は 1 から 4 個であり、1 または 2 個の場合は、ビスマス原子が近接していた。結果として、Pb-I 結合 1 つ当たりの BV 値は小さく 0.2~0.3 程度であると考えられる。距離 3.5 Åを超える領域にも小さな BV 値をもつ複数の鉛原子が存在することから、ヨウ素の配位構造の詳細については、今後、より丁寧な解析が必要である。BVS 拘束を用いた BPI ガラス固化体の構造モデルの全体図を図 2.2-35 に示す。

鉛あるいはホウ素を含むオキショウ化物(混合陰イオン)には、少なくとも表 2.2-8 に挙げた 3 つの結晶が知られており、これらの結晶構造中の各ョウ素サイトの配位構造と BPI ガラス構造 モデル中に確認されたものとの対応関係を精査することで、後者の妥当性に関する知見が得られ るものと考えられる。鉛、ビスマス及びョウ素に関する BV パラメータと cutoff 値の最適化を含 めて、次年度以降の課題とする。



(c) Pb 1 配位+Bi 1 配位 (d) Pb 2 配位+Bi 1 配位 図 2.2-34 BVS 拘束を適用した BPI ガラス固化体構造モデル中のヨウ素の局所構造

結晶組成空間群 出典

 Pb₃O₂I₂
 P c m a (55)Materials Research Bulletin, 20, 407-412 (1985)

 Pb₁₀O₄(BO₃)₃I₃ C l c l (9) Dalton Transactions, 48, 14996-15001 (2019)

 Pb₂B₅O₉I
 P n n 2 (34) Journal of the American Chemical Society, 132, 12788-(2010)
 12789



図 2.2-35 BVS 拘束を用いた BPI ガラス固化体の構造モデルの全体図

(4) BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出

1) 鉛丹を原料とした BPI ガラスの炭酸塩影響試験

近年の社会情勢から鉛原料の入手可能な鉛原料が限られてきており、特に PbO を工業的に利 用することが困難になりつつある。そのため、一般的に工業用鉛原料として用いられている鉛丹 (Pb₃O₄)をガラスフリット原料とした場合にこれまでに製造した BPI ガラスと同等であること を確認する必要がある。そこで、新たに鉛丹を原料に使用した BPI ガラスについて、ベントナイ ト平衡水や模擬降水系地下水、模擬海水を用いた浸漬試験を開始し、継続的にデータを取得して いる。PbO を用いて製造した BPI ガラスでは、ヨウ素の浸出量は初期炭酸イオン濃度に依存し 増加しており、浸出量は炭酸イオン濃度により支配されることが示唆されたことから(原環セン ター, 2017)、鉛丹を原料として使用した BPI ガラスの炭酸塩影響試験を実施し、原料の違いが BPI ガラスの性状に影響を及ぼさないことを確認することとした。

結果として、① ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO₃ 及び② ベントナイト平衡水+0.05M NaHCO₃ の各浸漬液への浸漬による pH 及びホウ素、ヨウ素の浸出挙動はこれまでに取得した PbO を原料とした BPI ガラスのそれらと一致しており、原料を変更したことによるガラスの性 状への影響は無視できる者と考えられた。ホウ素の浸出量とヨウ素の浸出量との関係も、図 2.2-36 に示すとおり、PbO を原料とした BPI ガラスのそれと同様に調和的であった。

試験方法及び結果の詳細は Appendix Ⅱに記述する。



図 2.2-36 ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較(鉛原料による差異の有無の確認)

2) 浸漬試験データに基づく浸漬液の液性と BPI ガラスの溶解挙動の関連検討

図 2.2-37 に、これまでに検討した浸漬液の液性ごとのヨウ素とホウ素の規格化浸出量を比較 した結果を示す。

この図から分かるように、BPI ガラス固化体からのヨウ素の放出がホウ素の溶出に対して調和 的に進行せず、ホウ素の浸出量に対してヨウ素の浸出量が少ない(図の破線の下側にデータが集 中する)グループと調和的な挙動を示す(図の破線に沿って浸出が進行する)グループとに大別 される。



図 2.2-37 ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較

前者は、BPI ガラスの溶解によってガラス表面に変質層を形成しないか、形成してもごく薄い 層のみを形成するグループであり、ホウ素のみが液相に放出された結果、ガラス表面近傍に残存 する鉛とヨウ素とが PbI2 と思われるヨウ素の濃縮層を形成することで、ヨウ素の放出が抑制さ れると考えられた。

一方、後者は BPI ガラスの溶解によってガラス表面に鉛を含む変質鉱物の層を形成し、その層 の成長によって Pb が消費されることによって、ヨウ素の放出が抑制されず、結果としてヨウ素 とホウ素との規格化浸出量が調和的な挙動を示すと考えられた。

この様な挙動に対する液相の成分の影響を整理し、浸漬試験の結果から環境毎の固化体寿命の予測のために必要な基礎データを得ることとした。

一般的に無機物の溶解挙動に影響を及ぼす液相の条件としては、イオン強度、塩化物イオン濃度、pH などがあげられる。ここでは、海水系地下水の影響を念頭に塩化物イオンの影響について調べることとした。

後者に関しては、1)において述べた炭酸成分以外の成分として、平成 29 年度までに実施した熱 力学平衡計算によって変質層の析出が予測された HS⁻、PO₄³⁻の影響(原環センター,2017)につ いて浸漬試験後のガラスの表面層を分析することで検討した。

浸漬試験の詳細な条件と浸漬後の固化体の分析条件の詳細は Appendix II に記載する。 ① 塩化物イオンの影響



図 2.2-38 NaCl 系での浸出試験におけるホウ素(左)とヨウ素(右)の規格化浸出量の変化



図 2.2-39 NaCl 系でのホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較

浸漬試験の結果を、 図 2.2-38 及び図 2.2-39 に示す。塩化物イオン濃度が高い場合には、ホ ウ素の溶出が抑制される傾向にあり、そのため、調和的な挙動に近づき、また純水系と比較して ホウ素の放出も加速的となることが示された。これは、図 2.2-37 に示したように、イオン強度が 高いことによって生じた挙動と考えられた。

② リン酸成分の影響

50日浸漬後のホウ素とヨウ素の浸漬試験の結果を、これまで報告したリン酸塩を添加したベントナイト平衡水中での試験の結果と合わせて、それぞれ図 2.2・40 に示す。これまでの浸漬試験より浸漬期間が長くなっているにもかかわらず、ホウ素及びヨウ素の規格化浸出量はともにやや低く、リン酸濃度が 3~4 桁高くなったことで、溶解がさらに抑制されることが示された。 XRDの結果を図 2.2・41 に示す。検出された XRDのパターンはガラス基板からのハローを除くと、茶色矢印で示した c 軸配向しているハイドロセルサイトによるものと考えられるピークの他、溶解度の低いリン酸塩である OH-パイロモルファイト (Pbs(PO4)3(OH),以下 Pb-HAp という)によるものであり、図 2.2・42 に示す SEM-EDS による元素マッピングの結果から、この相全体に浸漬液に由来するカルシウムが分布していること、カルシウムを含む他の相(例えばトリリン酸カルシウム等の溶解度の低いリン酸カルシウム)が検出されていないこと、OH-パイロモルファイトと水酸アパタイト(Ca₅(PO4)3(OH),以下,HAp という)とがともに広義のアパタイトに属しており(金澤孝文ほか,1975;大和田,1990)、全率固溶すること(Takashi Suzuki,et.al,1982)から考えると、この析出層は Pb-HAp の Pb の一部を Ca で置換した固溶体であると推定した。また、BPI ガラス基板のハローピークが出現していることから、析出した結晶は薄いと考えられる。

リン酸を含む浸漬液でのヨウ素の規格化放出量は、ベントナイト平衡水でのそれと比較して、 何れの場合でも小さい値であった。



図 2.2-40 リン酸を添加したベントナイト平衡水中のヨウ素(左)及びヨウ素(右)の規格 化浸出量の経時変化



図 2.2-41 リン酸 1mM を添加したベントナイト平衡水に浸漬した試料の XRD



図 2.2-42 リン酸 1mM を添加したベントナイト平衡水に浸漬した試料表面の SEM 像および EDX による P,Ca,Pb のマッピング像

Na₂Sの影響

Na₂S を 1mM 添加したベントナイト平衡水中に 350 日浸漬したときのホウ素とヨウ素の規格 化浸出量を、 図 2.2-43 に示す。Na₂S を 0.5mM 添加したときの結果も合わせて示すが、HS⁻ の存在により、ホウ素及びヨウ素の浸出が抑制されていることが分かる。

Na₂Sを 30mM 添加した模擬海水に浸漬した試料の XRD の結果を図 2.2-44 に示す。リン酸の 場合と同様、いずれのパターンも、ガラス基板のハローピークが出現していることから、析出し た結晶は薄いと考えられる。ハロー以外では、矢印で示す hydrocerussite の 009 面からのピーク を除き、galena (PbS) からの回折線が観察された。

模擬海水に浸漬した図 2.2-44 の結果からは、ガラス基板のハロー以外にほとんど強いピーク はなく、ベントナイト平衡水に浸漬したときと比較するとかなり弱いが、galena と hydrocerussiteのピークが確認できた。



図 2.2-43 Na₂S を添加したベントナイト平衡水中のホウ素(左)及びヨウ素(右)の規格化 浸出量の経時変化



3) 浸漬試験結果に基づく地下水組成と固化体の寿命(ヨウ素の放出期間)の関係

1)~2)で述べたとおり、ホウ素の放出とヨウ素の放出とが非調和的になる環境では、ヨウ素の 放出は抑制的であること、熱力学平衡計算の結果変質層の生成が予測された化学成分(HS・、PO4³⁻) の影響は、ヨウ素の放出を抑制するものであったことから、現時点で BPI ガラスの寿命を推定す る際の指標となるのは、pHと炭酸イオン濃度である。

これまでに実施した BPI ガラス固化体の浸漬試験におけるヨウ素の放出トレンドが継続する ものとして予測した BPI ガラス固化体からのヨウ素放出期間を図 2.2-45 に示す。高 pH 及び無 機炭素(炭酸)濃度が高い場合を除いて、幅広い地下水環境で、固化体寿命の目標としている 10 万年間の放出期間を満足できることが示された。

図 2.2・45 には、NUMO 包括的技術報告(原子力発電環境整備機構, 2019) で設定された表 2.2・9 (NUMO 包括的技術報告付属書 3・31 表 8 より抜粋) に示す対象母岩のモデル水質のデータセットのうち、pH と HCO₃・濃度をプロットしてある。これまでの検討では炭酸イオン濃度が 0.04M 程度でも 10 万年以上の領域にプロットされいるが、HCO₃・濃度が比較的高い、新第第三 紀堆積岩の高 Cl 濃度の地下水や先新第第三紀堆積岩の高 Cl 濃度の地下水においても、炭酸イオン濃度は 0.026M 程度であるので、10 万年以上の領域に含まれる。しかしながら、新第第三紀堆積岩の高 Cl 濃度の地下水や先新第第三紀堆積岩の高 Cl 濃度のの地下水や先新第第三紀堆積岩の高 Cl 濃度のの地下水や先新第第三紀堆積岩の高 Cl 濃度ののサームの検討範囲より 低い、pH \leq 7 であるので、この領域での確認は必要である。なお、低 Cl 濃度のモデル水質のイオン強度はいずれも 0.004M (4mM) であるので、図 2.2・37 に示したホウ素とヨウ素が調和溶 解する領域に含まれる。



図 2.2-45 BPI ガラスの寿命評価

表 2.2-9	NUMO 包括的技術報告書で設定された対象母岩のモデル水質の	pH と HCO₃ 濃度
---------	--------------------------------	--------------

	深成岩 低 Cl	深成岩 高 Cl	新第第三紀	新第第三紀	先新第三紀	先新第三紀
			堆積岩	堆積岩	堆積岩	堆積岩
			低 Cl	高 Cl	低 Cl	高 Cl
pН	8.16	7.56	8.38	6.54	8.15	6.33
HCO ₃ - (mol/L)	0.00091	0.00018	0.0016	0.025	0.0016	0.026

2.2.4 まとめ

(1) アルミナ HIP 固化体の環境適用性

本年度実施した浸漬液の分析結果は、昨年度までに取得した長期浸漬試験のトレンドと一致していた。また、図 2.2-18 に適用性マップとして示すとおり、高 HS-の環境を除いては、アルミナ HIP 固化体も高い環境的溶性を持つことが示された。

(2) アルミナ HIP 固化体からのヨウ素放出挙動

図 2.2-10 に示すように、ヨウ素の放出速度は HS 濃度に強く依存しており、AgI の溶解がヨウ素の放出を支配していることが示されている。

このことは、アルミナマトリックスの溶解に加えて、AgIの溶解に係る経路が存在することを 示している。そのような経路はこれまでの SEM-EDX および EPMA による固相分析では検出し ていないが、マトリックスである α – アルミナの粒界が経路となっていたとすれば、粒界にごく 薄く存在する AgI が溶解することで HS⁻の侵入が起こり、ヨウ素の放出が加速されることが考え られた。

そのため、特に高 HS-濃度での放出が収束しない場合には、粒界を通じたヨウ素の放出を抑制 することが困難であること、処分場候補地の地下水組成によっては固化体の性能を十分に期待で きない可能性があることから、マトリックスの改良や、製造条件のさらなる改良等についても検 討する必要があるものと考えられた。

一方で、浸漬液の分析結果からは、ヨウ素の放出速度が一定値に漸近するようにも見える挙動 が観察されており、初期の表面近傍からのヨウ素の放出が収まりつつあるという観測も成立する 可能性がある。従って、より長期間の浸漬試験の結果から、いずれの放出モデルが適切かを判断 していくことが重要である。

(3) BPI ガラス固化体の化学構造モデルの検討

2成分および3成分ガラスの全元素に対して BVS 拘束を適用し、構造モデルを作成した。鉛の 配位構造に関する秩序が効率的に改善され、より現実的な構造モデルを得るための指針を獲得し た。BPI ガラス固化体に対する同手法の適用により、2成分および3成分ガラスと同様に現実的 な構造モデルに近づいたと考えられる。ヨウ素の配位形態を示す局所構造モデルが示されたこと から、今後、これらの存在の妥当性を慎重に検討した上で、エネルギー観点での評価、BPI ガラ ス固化体中のヨウ素の均一分散性評価を通して、溶出モデルへの融合を目指し、溶出過程におけ る微視的なメカニズムの解明への取り組みへ繋がるものと考えられる。

(4) BPI ガラス固化体からのヨウ素浸出データの取得

鉛丹を原料として使用した BPI ガラスの炭酸塩影響試験の結果は、従来の BPI ガラスとほぼ 同等であり、炭酸イオン濃度の上昇とともに、ホウ素及びヨウ素の浸出量は大きくなった。

これまで実施してきた、多様な環境条件における浸漬試験の結果をまとめると、Na2SO4 溶液 などの一部の例外を除き、浸漬液のイオン強度が高い場合にホウ素とヨウ素は調和溶解した。浸 漬液のイオン強度が低い場合には、溶解した鉛が反応するイオンなどが存在しないために、鉛は ヨウ素と反応し、ホウ素とヨウ素は調和的には溶解しないと考考えられる。

高濃度のリン酸イオンや HS⁻イオン共存下で浸漬した BPI ガラスの固相分析の結果は、地球 科学計算の結果を支持し、hydroxyl-pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃(OH)) や galena (PbS)の生 成が認められた。

NUMO包括的技術報告で設定された対象母岩のモデル水質について、炭酸イオンについては、

これまでの検討範囲であったが、pH については一部の対象母岩の高 Cl 濃度の条件で、これまでの検討範囲よりやや低い範囲となり、今後検討が必要と思われる。

参考文献

核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会,TRU廃棄物処分技術検討書,JNC-TY1400 2005-013, FEPC TRU TR2-2005-2, 2005.

(財)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 TRU廃棄物関 連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査 報告書, 2006.

株式会社 神戸製鋼所, 西村務, 和田隆太郎, 廃棄物固化体及びその製造方法, 特許第3720620号 (特願平11-088133), 1999.

Masuda, K., Kato, O., Tanaka, Y., Nakajima, S., Okamoto, S., Sakuragi, Y. and Yoshida, S., Iodine immobilization: Development of solidification process for spent silversorbent using hot isostatic press technique, Progress in Nuclear Energy vol.92, pp. 267-272, 2016.

(公財)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委託費TRU廃 棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊)-ヨウ素固定化処理 技術開発-,2015.

(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委託費TRU廃 棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・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.

増田薫,岡本晋也,村上裕,加藤修,吉田誠司,稲垣八穂広,桜木智史,アルミナ固化体のヨウ 素閉じ込め性能に及ぼすアルミナ混合の影響評価,日本原子力学会 2017秋の大会(2017年9月13 日-15日,北海道大学),1H18,2017.

(公財)原子力環境整備促進・資金管理センター,平成29年度 地層処分技術調査等委託費TRU廃 棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・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.

Siepmann, J., Peppas, N., A., Higuchi equation: Derivation, applications, use and misuse, International journal of Pharmacuetics vol. 418, pp. 6-12, 2011.

(公財)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 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊)-ヨウ素固定化処理 技術開発-,2011.

(公財)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 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書(第1分冊)-ヨウ素固定化処理 技術開発-,2012.

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),2018年11月発行,2019年9月6日改訂,2019.

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 BiPbO₂NO₃ with Ions in Solution, Solid State Ionics 141-142, 603-607, 2001.

Mukunoki, A. and Chiba, T., Development of an Iodine Immobilization Technique by Low Temperature Vitrification with BiPbO₂I, ICEM07-7142,2007.

原子力環境整備促進·資金管理センター:平成19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 報告書(第1分冊),2008.

原子力環境整備促進·資金管理センター:平成 20 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 報告書(第1分冊),2009. 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 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 報告書(第1分冊),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 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 報告書(第1分冊),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 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 報告書(第1分冊),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 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 報告書(第1分冊),2013. 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 報告書(第1分冊),2013. 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 報告書(第1分冊),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) —ヨウ素 129 対策技術の信頼性向上—, 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.

原子力環境整備促進・資金管理センター: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, 2019.

原子力発電環境整備機構,包括的技術報告書レビュー版:わが国における安全な地層処分の実現 付属書 3-31,NUMO-TR-18-03,2019.

財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 15 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄 物関連処分技術調査廃棄体開発調査報告書, 2007.

金澤孝文, 梅垣高士, 門間英毅, 新材料としてのアパタイトの科学, セラミックス, Vol10, (1975). Takashi Suzuki, et.al, Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 2, Journal of the Chemical Society, Faraday, 48,1982.

大和田仁,イオン導電性固溶アパタイトセラミックスに関する研究,東京都立大学博士論文, (1990)

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。

版書	含有化学物質				
初里	アスファルト	硝酸塩	TBP など*		
3.231×10 ³ m ³ (200L ドラム缶:16,155 本) 【18 %】	2.375×10 ⁶ kg 【100 %】	1.668×10 ⁶ 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。この硝酸塩と有機物の化 学反応促進の可能性評価を実施するためのモデルとは、アスファルト固化体の熱特性(比熱容量 や熱伝導率、アスファルト固化体の発熱速度モデル)及び体系に加え、周辺環境の条件などから 構築されるものであり、特定の条件(例えば、廃棄体パッケージに封入された 200 L ドラム缶形 状のアスファルト固化体について、火災により、廃棄体パッケージの特定箇所が1時間、300℃ に加熱された場合など)における評価を目的としたものである。

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年度に引き続き、平成31年度までに実施した2年間の前半と、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。

任意の時間及び温度におけるアスファルト固化体の発熱特性をモデル化した発熱速度モデル は、反応評価モデルにおいて重要な要素であり、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ている。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、製造条件により塩含有率が異なるな ど、仕様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。加えて、発熱速度モデルの見 直し及び妥当性の確認を実施する上では、アスファルトと硝酸塩の反応機構に関する検討が重要 であり、反応物及び生成物に関する情報が必要であると考えられる。

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特性データなどを 取得とともに、発熱速度モデルの見直しなどに資するため、有機物と硝酸塩の反応機構に関する 調査を実施した。

平成 31 年度は、平成 30 年度に引き続き、閉鎖前の火災の延焼を想定した条件による熱特性デ ータを取得するとともに、発熱速度モデルの見直しなどに資するため、反応に伴う反応物の変遷 及び生成物に関する分析などを行った。また、反応機構に関する調査を行い、参考となる検討事 例や有益なデータを取得できると考えられる分析方法の情報を収集した。加えて、処分システム 受託事業にて検討された発熱速度モデルの見直しを行い、モデルによる測定データの再現性を向 上した。さらに、上記の発熱速度モデルとは異なる反応機構を想定したモデルを構築するととも に、その有用性を確認した。

3年目以降は、平成31年度までの成果を踏まえ、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、実施内容については、過年度の成果・課題を 踏まえ、適宜、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・ 課題を踏まえ、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。



図 3.1-1 5か年の計画

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。しかし、当該発熱速度モデルは、閉鎖後(地層処分環境)を想定した条件に加え、試料と して代表的な模擬アスファルト固化体を用いた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、空気(酸素)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から、このような環境を想定した条件による熱 特性データを取得し、既往の発熱速度モデルの見直しや妥当性の確認を行う必要がある。また、 実際のアスファルト固化体は、製造条件により塩含有率が異なるなど、仕様の異なるものが存在 しており、含有される塩の組成や濃度の変化などがアスファルト固化体の発熱特性に与える影響 についても確認する必要がある。加えて、発熱速度モデルの見直しなどを実施する上では、アス ファルトと硝酸塩の反応機構に関する検討が重要であり、反応物及び生成物に関する情報が必要 であると考えられる。

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、空気中の酸素と接触した条件における示差走査 熱量測定や熱重量 - 示差熱測定を実施し、アスファルト固化体の発熱特性に与える酸素の影響を 確認した。また、含有塩の分析などを行い、塩の同定や塩含有率、粒径分布などを確認した。

平成 31 年度は、平成 30 年度に引き続き、酸素と接触した条件における示差走査熱量測定や熱 重量 - 示差熱測定を行い、データを拡充した。特に、示差走査熱量測定では、平成 30 年度より も多量の酸素と接触可能な条件におけるデータを取得し、アスファルト固化体の発熱特性に与え る酸素の影響を再確認した。また、塩含有率の異なる模擬アスファルト固化体を用いたデータを 取得し、発熱特性に与える塩含有率の影響を確認した。加えて、反応機構解明に資するため、ア スファルト組成の分析及び熱重量 - 示差熱 / 質量分析を実施し、反応に伴うアスファルト組成 の変遷及び発生ガスに関する情報を取得した。

(1) 示差走査熱量測定

平成 30 年度においては、アスファルト固化体の発熱特性に与える酸素の影響を確認するため、 窒素又は空気雰囲気下にて、試料である模擬アスファルト固化体を測定容器(サンプルパンなど) に封入し、示差走査熱量測定(DSC)を実施した。得られた熱流量(Heat Flow)のデータから は、処分システム受託事業にて取得したデータを含め、これまでと同様に、昇温速度の増加に伴 い発熱ピークが高温側にシフトする傾向などの昇温速度依存性が確認された。また、試料封入時 の雰囲気条件(窒素又は空気)について比較すると、結果に多少のバラツキが見られるものの、 おおむね同様の結果であり、発熱特性に与える酸素の影響は小さいことが示唆された(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, 2019)。

しかし、測定容器の容量が小さいことに加え、試料を封入して実施していることから、試料と 接触可能な酸素量を十分に確保していなかったため、酸素の影響を過小評価している可能性があ る。加えて、発熱特性に与える塩含有率の影響についても確認する必要がある。そこで、平成 31 年度は、試料が十分な酸素と接触できることに留意するとともに、塩含有率の異なる模擬アスフ ァルト固化体を用いた示差走査熱量測定を実施し、アスファルト固化体の発熱特性に与える酸素 及び塩含有率の影響を確認した。

1) 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の方法

を表 3.1-2 に示す。

装置は、平成 30 年度と同様にカルベ式熱量計 C80(メーカー:SETARAM)(以下、C80)及 び示差走査熱量計 Q2000(メーカー:TA Instruments)(以下、Q2000)を使用した。C80 は、 測定可能温度が 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。一方、 Q2000 は、感度においては 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という特徴を有する。そこで、C80 は 高感度であることを活用し、非常に遅い昇温速度及び比較的低い温度領域におけるデータを、 Q2000 は C80 よりも速い昇温速度及び比較的高い温度領域におけるデータを取得することを目 的に、測定の昇温速度及び温度範囲を設定した。

試料である模擬アスファルト固化体及び製造時の塩含有率を表 3.1-3 に示す。用いた模擬アス ファルト固化体は、平成 30 年度と同様に、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製造されたものである(鈴木・三浦, 1999)。鈴木・三浦(1999) は、原料アスファルトと種々の塩により調整された溶液(以下、模擬廃液)を用いて、混錬時の 物理的挙動の確認を目的に実施されており、原料アスファルトと模擬廃液のエクストルーダーへ の供給速度などを変化させた試験により、種々の模擬アスファルト固化体が製造されている。

処分システム受託事業を含め、これまで主に使用された模擬アスファルト固化体は、鈴木・三 浦(1999)の試験名称「試験2 Run10」にて製造されたものであり、製造時の塩含有率は45 wt% 程度である(以下、模擬アスファルト固化体①)。

地層処分が想定されているアスファルト固化体の塩含有率は、43-46 wt%程度と報告されてお り(古川ほか,2001)、模擬アスファルト固化体①以上の塩含有率を有する実アスファルト固化体 が存在する。また、模擬アスファルト固化体①は、アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原 因の1つと考えられた、通常よりもリン酸濃度が高い廃液を処理していたことを考慮し、リン酸 濃度上昇を想定した模擬廃液が用いられているため、通常の固化処理で製造されたアスファルト 固化体と特性が異なる可能性がある。そこで、リン酸濃度上昇を想定せず、模擬アスファルト固 化体①に比べ、通常の固化における処理廃液に近い模擬廃液を用いて実施された試験(試験名称

「試験 2 Run8」)により製造されたものを選定した(以下、模擬アスファルト固化体②)。また、 模擬アスファルト固化体②製造時の塩含有率は 47 wt%程度であり、実アスファルト固化体の中 で最大に近い塩含有率を有すると考えられる。

加えて、試験名称「試験3 Run5」にて製造され、製造時の塩含有率が60 wt%程度である模 擬アスファルト固化体を選定した(以下、模擬アスファルト固化体③)。模擬アスファルト固化体 ③製造時の塩含有率は非常に高く、このような塩含有率を有する実アスファルト固化体は存在し ない。しかし、本測定では、発熱特性に与える塩含有率の影響を明確に確認するため、模擬アス ファルト固化体③も選定した。

さらに、固化材である原料アスファルト単体での発熱特性を確認するため、表 3.1-4 に示す、 実アスファルト固化体や模擬アスファルト固化体の製造に用いられた昭和シェル石油製の AD コ ンパウンドと呼ばれるアスファルト(以下、原料アスファルト)を試料とした。

先述したように、閉鎖前の火災の延焼を想定した評価においては、空気(酸素)との接触が否 定できないことから、アスファルト固化体の発熱特性に与える酸素の影響を確認する必要がある。 図 3.1-2 に示すように、平成 30 年度の Q2000 による測定では、模擬アスファルト固化体と酸素 を接触させた状態にするため、模擬アスファルト固化体 1 mg 程度を空気雰囲気下にて測定容器 (サンプルパン)に封入した。同様に窒素雰囲気下にて封入した条件による測定を実施し、得ら れた結果を比較すると、発熱特性に与える酸素の影響は小さいことが示唆された。 しかし、当該サンプルパンは容量 15 mm³と非常に小さく、発熱特性に与える酸素の影響を確認する上で十分な酸素量を確保できていなかったため、平成 30 年度の測定データによる評価は、酸素の影響を過小評価している可能性がある。

そこで、平成 31 年度は、図 3.1-2 に示すように、サンプルパンの上部(蓋) にピンホールを開け、試料と接触可能な雰囲気ガスの容量を 1 dm³に拡大し、平成 30 年度に比べ、試料と接触可能な酸素の量を約 7 万倍にした。

C80による測定においても、平成 30 年度よりも試料と接触可能な酸素量を確保する観点から、表 3.1-2 に示す測定条件を設定した。

壮平女		カルベ式熱量	計 C80	示差走查熱量計 Q2000			
表圓名	装直名 (メーカー:SETARAM)		(メーカー:	ΓA Instruments)			
試料	模擬アスファルト固化体① (末 2 1-2)			アルト固化体① 原料アスファ 模擬アスフ ルト ルト固化体①			
	(4 5.1-5)				(表 3.1-4)	(表 3.1-3)	
封釈書	500 mg 程度(容器に封入、0.2 MPaG、				1		
叫作里		酸素のみ 50 m	ıg 程度)	I IIIg 性皮			
	測定容器	器に封入	フロ	- L	測定容器(サンプルパン)		
香田左	(容量 10 cm ³ 程度) (1 cm ³ /min)			に封入後、ピンホールを開ける			
分囲风	大気圧	0.2 MPaG	空主	売左	大気	圧 空気	
	空気	酸素	全杀	至风	(図 3.1-2)		
昇温速度	0.01 °C/min			0.3 -	10 °C/min		
温度範囲	100 - 300 °C			室温 - 500 ℃			

表 3.1-2 模擬アスファルト固化体等の示差走査熱量測定の方法

表 3.1-3 示差走査熱量測定の測定に用いた模擬アスファルト固化体の塩含有率など

鈴木・三浦(1999) における試験名称	試験 2 Run10	試験 2 Run8	試験 3 Run5
本報告書における	模擬アスファルト	模擬アスファルト	模擬アスファルト
名称	固化体①	固化体②	固化体③
製造時の塩含有率	45 wt%程度	47 wt%程度	60 wt%程度
備考	 ・平成 30 年度及び処分 システム受託事業にて 用いたもの ・アスファルト固化処 理施設火災事故原因の 1 つと考えられた処理 廃液のリン酸濃度上昇 を模擬した模擬廃液に より製造 	 ・実アスファルト固化 体の中で最大に近い 塩含有率を持つ ・模擬アスファルト固 化体①よりも通常の 運転条件により製造 された実アスファル ト固化体に近い性状 を有すると考えられ 	 ・実アスファルト固化 体以上の塩含有率を 持つ

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
針入度	40 + 5	商品名:AD コンパウンド (メーカーによる製造は終了)
$(1/10 \ \mathrm{mm} \ (25 \ \mathrm{^{\circ}C})$)	40 ± 5	分類:ブローンアスファルト
針入度指数	3以上	(200 - 300 ℃に加熱し空気を吹き込むことで、
引火点	260 以上	酸化・縮重合などを行ったもの。これにより、例
伸度 (cm (25 °C))	3以下	えば、感温性(温度による物性の変化)を小さく
比重 (25 ℃)	1.025 ± 0.025	することができる。)

((藤根ほか, 1999) を加筆・修正)



平成 30 年度

平成 31 年度



2) 結果

C80 を使用した昇温速度 0.01 ℃/min による示差走査熱量測定の結果を図 3.1-3 に示す。同図 には、平成 28 年度の処分システム受託事業にて取得した窒素雰囲気条件による結果も併せて示 した。

測定容器内が大気圧空気雰囲気である場合と 0.2 MPaG に加圧した酸素雰囲気である場合、示 差走査熱量測定による熱流量(W/g)の結果(以下、DSC 曲線)は、明確に異なり、加圧酸素封 入時は 140 ℃付近から発熱していることに対して、大気圧空気雰囲気(試料封入(空気))では、 250 ℃付近から発熱している。なお、平成 31 年度の空気雰囲気は、平成 28 年度の窒素雰囲気に 比べて低い発熱特性を示した。

試料と接触可能な酸素を、より多く確保する観点から実施した空気フローによる結果は、180 ℃ 付近からの微弱な発熱が見られるものの、大気圧空気雰囲気の結果とおおむね同じであり、比較 対象として実施した窒素フローにおいては、180℃付近の発熱を観察することができなかった。こ れは、試料から生じた微弱な発熱をフローガスが奪うことにより、観察される発熱量が見かけ上 小さくなったことが原因と考えられる。したがって、フロー条件による熱量測定を実施する場合、 昇温速度やフローするガスの流量を検討する必要がある。



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 0.01 ℃/min) (模擬アスファルト固化体①)

Q2000においては、表 3.1-2に示した条件による測定の前に、予備的な測定を実施し、サンプ ルパンに開ける適切なピンホール数を検討する必要がある。発熱特性に与える酸素の影響を明確 に確認するためには、試料と接触可能な酸素を十分に確保するとともに、試料と酸素が容易に接 触できる条件を設定する必要があり、理想的には開放状態(サンプルパンに蓋をしない状態)で 実施することが望まれる。しかし、模擬アスファルト固化体が高温になるとガスを発するため、 封入状態でない場合、ガスがサンプルパンの外へ放出される際に熱を奪うことで、測定される発 熱量が見かけ上小さくなり、酸素の影響を過小評価する可能性がある。

適切なピンホール数を検討するために模擬アスファルト固化体①を用い、昇温速度 5 ℃/min、 ピンホール数1-5及び蓋なしの条件にて、熱量測定を行った。結果を図 3.1-4及び図 3.1-5 に示 す。図 3.1-4の凡例において、"P"はピンホール数、"n"は繰り返し測定数を示す。なお、図 3.1-5 において、蓋なしの結果は、ピンホール数 10 として示した。

図 3.1・4 より、ピンホール数による DSC 曲線を比較すると、ガス発生の影響によると思われる ノイズが多くみられたが、全体としては 390 ℃付近と 450 ℃付近の発熱ピークが観察され、お おむね同じ傾向であることが確認された。一方、図 3.1・5 に示すように、発熱量 (J/g)を比較す ると、ピンホール数 2 及び 3 の結果にバラツキが見られるが、ピンホール数の増加に伴い発熱量 が低くなることが推察された。また、ピンホール数がいずれの場合でも、平成 30 年度に得られた 発熱量 1,700 J/g 程度(試料:模擬アスファルト固化体①、昇温速度:5 ℃/min、試料を大気圧空 気雰囲気下にてサンプルパンに封入)を上回る発熱量が測定された。これらの結果より、適切な ピンホール数を1として、以降の測定に適用した。



図 3.1-4 ピンホール数を変化させた場合の示差走査熱量測定の結果 (模擬アスファルト固化体①、昇温速度 5 °C/min)



Q2000 を使用した示差走査熱量測定の代表的な結果として、昇温速度 0.3、1、5、10 ℃/min に おける DSC 曲線を図 3.1-6 · 図 3.1-9 に示す。平成 30 年度において、空気又は窒素雰囲気下に て試料をサンプルパンに封入し、同昇温速度にてデータを取得している場合は、併せて当該デー タを示した。なお、一部の昇温速度においては、模擬アスファルト固化体①のみ、繰り返し測定 を実施しており、図 3.1-4 と同様に凡例の"n"で示す。

DSC 曲線の全体的な特徴としては、図 3.1-4 と同様に、ガス発生の影響によると思われるノイズが多く見られたが、模擬アスファルト固化体① · ③のいずれにおいても 200・300 ℃から緩やかに生じる発熱ピーク(例えば、0.3 ℃/min では 210 ℃付近、5 ℃/min では 250 ℃付近から発熱開始)(以下、第1発熱ピーク)と、その後、急激に生じる発熱ピーク(例えば 0.3 ℃/min では 370 ℃付近、5 ℃/min では 420 ℃付近から発熱開始)(以下、第2発熱ピーク)の 2 つの発熱ピークが確認された。また、ノイズが多いものの、第1発熱ピークは比較的滑らかであることに対して、第2発熱ピークは非常にノイズが多い形状であった。加えて、これまでと同様に、昇温速度の増加に伴い発熱ピークが高温側にシフトする昇温速度依存性も確認された。一方、DSC 曲線の形状は平成 30 年度と大きく異なっており、平成 30 年度は発熱ピークが 1 つであることに対し、平成 31 年度は、上記のように明確な 2 つの発熱ピークが確認された。なお、第1発熱ピークの途中(例えば、0.3 ℃/min では 270 ℃付近、5 ℃/min では 330 ℃付近)に吸熱のような形状が見られるが、このような吸熱は原料アスファルトの結果(図 3.1-9)においても確認されており、アスファルトと塩の反応に起因するものではないと考えられる。

昇温速度に対する模擬アスファルト固化体① · ③の発熱量(J/g)及び第1発熱ピークの発熱 開始温度を、それぞれ図 3.1-10及び図 3.1-11に示す。

表 3.1-3 で示したように、模擬アスファルト固化体①、②、③の製造時の塩含有率は、それぞれ 45 wt%、47 wt%、60 wt%程度である。図 3.1-10 においては、製造時の塩含有率が異なることによる明確な発熱量の違いは確認できなかった。一方、昇温速度の増加に伴い、わずかに発熱量が低くなる傾向が見られるが、おおむね 6,000-8,000 J/g の範囲であり、平成 30 年度の 1,700 J/g 程度と比較すると、酸素の影響により発熱量が増加することが確認された。

図 3.1-11 においては、平成 30 年度と同様に、昇温速度の増加に伴い、発熱開始温度が低くなることが確認された。一方、いずれの発熱開始温度も平成 30 年度より低い結果であり(例えば、 昇温速度 5 ℃/min においては、平成 30 年度が 330 ℃程度であることに対し、平成 31 年度は 250 ℃程度)、上記と同様に、酸素の影響により発熱開始温度が低温側にシフトすることが確認された。

これら発熱量の増加や発熱開始温度の低温側へのシフト、2 つの発熱ピークが生じた原因としては、不活性雰囲気よりも低温において、空気中の酸素とアスファルトの反応が生じたことや、酸化性塩の消費後に、比較的反応しにくいアスファルト成分と空気中の酸素が反応したことなどが考えられるが、現段階で、反応機構における酸素の影響を特定することは困難である。

以上の結果を踏まえると、平成 31 年度の熱量測定より、アスファルト固化体と接触可能な空気 (酸素)が多量に存在する場合、その発熱特性は大きく影響を受け、500 ℃までの温度範囲にお いて 2 つの発熱ピークが観察されるともに、発熱しやすくなることが確認され、酸素の影響を考 慮した発熱速度モデルの検討において、重要なデータを取得できたと考えられる。しかし、本測 定により取得したデータはノイズが多く、直接的に発熱速度モデルの改良に用いることは難しい ため、データの評価方法の検討に加え、データの拡充が必要である。

一方、平成 30 年度の測定条件(試料 1 mg に対し、接触可能な空気 15 mm³)は、酸素の影響 を確認するということを目的とした場合、試料に接触可能な酸素量を十分に確保できなかったこ とから適切ではなかった。しかし、平成 30 年度の測定条件は、酸素が存在しているものの、発熱 特性に与える酸素の影響を明確に確認できなかったことから、その影響を考慮する必要の無い酸 素量の目安として考えることができる。



(昇温速度 0.3 ℃/min)









図 3.1-9 原料アスファルト及び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)



図 3.1-10 模擬アスファルト固化体の発熱量の昇温速度依存性



図 3.1-11 模擬アスファルト固化体の発熱開始温度の昇温速度依存性

(2) 熱重量 - 示差熱測定

平成 30 年度は、大気圧空気雰囲気下にて、模擬アスファルト固化体①(表 3.1-3 参照)並び に、原料アスファルト(表 3.1-4 参照)及び塩の熱重量 – 示差熱測定(TG · DTA)を実施し、 それぞれの熱特性を確認した。

先述のとおり、平成31年度の示差走査熱量測定では、塩含有率の異なる模擬アスファルト固化体を用いた測定を実施しており、本測定においても、これら模擬アスファルト固化体の熱重量変化などの熱特性データ取得を目的に、熱重量・示差熱測定を実施した。

1) 方法

測定装置などの測定方法を表 3.1-5 に示す。装置は差動型示差熱天秤 TG-DTA 2000 SE (メーカー: NETZSCH)を使用した。昇温速度や測定温度範囲などの測定条件は、平成 30 年度と同様 である。試料は、示差走査熱量測定と同様に、表 3.1-3 に示す模擬アスファルト固化体①・③を 用いた。

壮墨	差動型示差熱天秤 TG-DTA 2000 SE				
太旦	$(\varkappa - \varkappa - : \text{NETZSCH})$				
試料	模擬アスファルト固化体① - ③ (表 3.1-3)				
試料量	5 mg 程度				
雰囲気	大気圧空気				
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 模擬アスファルト固化体の熱重量 - 示差熱測定の方法

2) 結果

模擬アスファルト固化体① · ③の熱重量 – 示差熱測定の結果を図 3.1-12 に示す。同図には、 平成 30 年度に取得した原料アスファルト(平成 31 年度と同様の条件)の結果を併せて示した。 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、熱重量測定の結果を TG 曲線、 示差熱測定の結果を DTA 曲線と呼ぶ。

図 3.1-12 に示すように、模擬アスファルト固化体① - ③の DTA 曲線は、300 ℃程度からの緩 やかな発熱が観察され、次いで 420 ℃付近の発熱ピーク、520℃付近の発熱ピーク、最後に 800℃ 付近の発熱ピークが観察された。TG 曲線も DTA 曲線の発熱と対応する温度での変化が見られて おり、発熱の程度に応じた重量減少が観察された。

模擬アスファルト固化体②及び③はおおむね同様の結果であるが、模擬アスファルト固化体① は模擬アスファルト固化体②及び③に比べて、420 ℃付近の発熱が小さく、800 ℃付近の発熱が 大きい結果となった。800 ℃付近の発熱は、これに対応する TG 曲線が重量減少を示しているこ と、原料アスファルトは 600 ℃付近までに完全に燃焼していることを踏まえると、含有される塩 の酸化反応に由来すると考えられる。

上記のように、本測定においては、模擬アスファルト固化体①と模擬アスファルト固化体②及 び③の TG 曲線及び DTA 曲線が異なる結果となった。後述する模擬アスファルト固化体① - ③ の X 線回折分析や先述した示差走査熱量測定の結果では、模擬アスファルト固化体① - ③におい て大きな差異がみられなかった。模擬アスファルト固化体の不均質性による影響も考えられるこ とから、今後、測定データを拡充して確認を行ていく必要がある。

しかし、アスファルト固化体の熱反応暴走の可能性評価において重要な、低温側の発熱挙動(発 熱開始温度や最大発熱に至るまでの挙動)については、大きな違いは見られず、製造時の塩含有 率が異なるアスファルト固化体に対して、共通の発熱速度モデルを用いても、評価に与える影響 は小さいと思われる。



図 3.1-12 原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体の熱重量 – 示差熱測定の結果

(3) X 線回折分析

先述のとおり、平成 31 年度は、アスファルト固化体の発熱速度モデルについて、仕様の異なる 固化体への適用性を確認するため、塩含有率の異なる試料の示差走査熱量測定及び熱重量 - 示差 熱測定を実施した。そこで、固化体に含まれている塩を同定するために、固化体の X 線回折分析 (XRD)を実施した。

1) 方法

分析方法を表 3.1-6 に示す。装置は、日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島環境安 全センターが運用している、高輝度・高感度型 X 線回折装置 SmartLab(メーカー:リガク)を 使用した。管電圧や管電流、スキャンステップなどの条件は平成 30 年度と同様である。

試料は、原料アスファルト(表 3.1-4 参照)及び、模擬アスファルト固化体① · ③ (表 3.1-3 参照)である。試料である模擬アスファルト固化体の前処理については、平成 30 年度の結果より、 模擬アスファルト固化体を直接分析した場合(前処理なし)と、前処理としてアスファルト成分 を除去し含有塩のみを分析した場合を比較し、塩の同定に影響がないことを確認している。した がって、ここでは模擬アスファルト固化体を直接分析した。

壮墨	高輝度・高感度型 X 線回折装置 SmartLab(メーカー:リガク)				
太胆	(JAEA 福島県環境創造センター)				
∋ 1 +¥].	原料アスファル	、ト (表 3.1-4)			
时代	模擬アスファルト固化体① · ③ (表 3.1-3)				
	測定セルの材質	Al			
	X線管球	$Cu K \alpha$			
	管電圧(kV)	45			
装置の	管電流(mA)	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 3.1-6 模擬アスファルト固化体等の X 線回折分析の方法

2) 結果

原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体① - ③の X 線回折分析の結果を図 3.1-13 に示 す。原料アスファルトについては、22 deg 付近に炭酸ナトリウム (Na₂CO₃・H₂O) に由来するピ ークがわずかに検出されたが、全体として非晶質な物質であり、原料アスファルトの X 線回折分 析結果として整合的である。平成 30 年度において、X 線回折分析に供した試料である模擬アスフ ァルト固化体①は、当該年度と同様の結果が得られており、含有される塩は、主に硝酸ナトリウ ム (NaNO₃)、並びにわずかな亜硝酸ナトリウム (NaNO₂)及び炭酸イオンを含む塩 (NaH(CO₃)₂・ 2H₂O、NaCO₃・H₂O、BaCO₃)、加えて非常に微量な硫酸バリウム (BaSO₄) が検出された。こ れまで主に分析に供してきた模擬アスファルト固化体①に対し、塩含有率が異なる模擬アスファ ルト固化体②及び③は、模擬アスファルト固化体①とおおむね同様の結果であった。



図 3.1-13 原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体の XRD 分析の結果

(4) アスファルトの組成分析

先述したように、発熱速度モデルの見直しなどを実施する上では、アスファルトと硝酸塩の反応機構に関する検討が重要であり、示差走査熱量測定や熱重量 – 示差熱量測定による熱特性データに加え、反応物及び生成物に関する情報が必要であると考えられる。。

そこで、石油学会規格「TLC/FID 法によるアスファルト組成分析試験方法(JPI-5S-70-2010)」 に準拠した方法により、加熱処理を行った原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体のアス ファルト組成分析を実施し、固化体に含まれるアスファルトの変遷に関する情報を取得した。

なお、ガス状の生成物に関するデータ取得については、後段の(5)熱重量 - 示差熱 / 質量分析に示す。

1) 方法

アスファルトは数千種類以上の多様な有機物の混合物であり、含まれる成分を個々に分離して 分析することは極めて困難であると考えられている。そこで、一般的には、アスファルトに含ま れる成分を化学的構造が似た 4 つのグループに分類する方法が用いられている(社団法人日本ア スファルト協会, 1999)。

アスファルトを構成する4大成分の構造、及びアスファルト固化体の製造に用いられた原料ア スファルトの分析値を図3.1-14に示す。なお、同図に示す分析値は、本分析と異なる方法(1983 年に制定された、石油学会規格「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析法

(JPI-5S-22-83)」(公益財団法人石油学会,1983)(以下、カラム法))により得られた値であり、 本分析の結果と単純に比較的できないことに注意する必要がある。

アスファルト組成の分析方法としては、上記のカラム法の他、2010年に制定された、石油学会 規格「TLC / FID 法によるアスファルト組成分析試験方法(JPI-5S-70-2010)」(公益財団法人石 油学会,2010)(以下、TLC / FID 法)が知られており、本分析はカラム法よりも新しい方法であ る TLC / FID 法に準拠して実施した。



([]内は原料アスファルトの分析値) (福本ほか, 2002)

TLC / FID 法の分析フローを図 3.1-15 に示す。試料の調整として、アスファルト試料濃度 1.5 wt%のジクロロメタン溶液を調整し、これを長さ 15 cm のシリカ薄層カラム (Thin-Layer Chromatograpy) (以下、TLC) の下部にスポッティングする。その後、スポッティングした TLC の下部を n-ヘキサン溶液に浸け、展開する。

展開とは、毛細管現象を利用することにより、試料に含まれる成分を分離することであり、図 3.1-16 に n-ヘキサンを用いた場合の概要を示す。TLC の下部を展開溶媒である n-ヘキサンに浸 すと、毛細管現象により溶媒は上部へ移動する。このとき、スポッティングされたアスファルト 試料に含まれる成分の内、n-ヘキサンに可溶な成分も上部へ移動(展開)する。展開後は n-ヘ キサンから TLC を取り出し、乾燥する。n-ヘキサンによって展開されるアスファルト成分は飽 和分であり、同様にトルエン、メタノール / ジクロロメタン (95:5) を用いて、芳香族分、レ ジン分を展開する。3 つの溶媒により展開した TLC は水素炎イオン検出器 (Flame Ionization Detector) (以下、FLD) (本分析では薄層クロマトグラフィー検出装置のイアトロスキャン MK -6 (メーカー:LSIメディエンス)を使用)により、TLC 上部から所定のスキャンスピードで 炭化水素が測定され、図 3.1-17 に示すように飽和分、芳香族分、レジン分、アスファルテン分 のピークが得られる。このピーク面積の比よりそれぞれの組成比が算出される。

なお、石油学会規格のTLC/FID 法では、1 試料あたり 10 本のTLC を調整・分析し、TLC ご とにアスファルト組成濃度を求め、その平均値から最終的な分析値を返却する。この際、TLC ご とに、アスファルト組成濃度のいずれかが標準偏差5%を超えた場合、その成分の最小と最大の 結果を得たTLC の結果を除き、再度、アスファルト組成濃度を算出する。これを標準偏差5% 以内となるまで繰り返すことで、分析結果の再現性を高めており、本分析も同様に実施した。



図 3.1-16 TLC / FID 法における展開の概要(展開溶媒: n-ヘキサン)



試料は、原料アスファルト(表 3.1-4 参照)及び模擬アスファルト固化体①(表 3.1-3 参照) を用いた。加熱の概要を図 3.1-18 に示す。直径 70 mm 程度のルツボに試料 10 - 20 g 程度を分 取し、電気マッフル炉 TMF-2100(メーカー:東京理化機器)(炉内サイズ:幅 200 mm、奥行き 250 mm、高さ 150 mm)の中央に入れ、表 3.1-7(後段の結果)に示す加熱条件にて加熱した。 炉内の温度は、炉の上部から挿入した熱電対によって確認・記録した。ただし、当該熱電対は、 試料に直接触れていないため、厳密には炉内温度と試料温度が異なる可能性があることに注意す る必要がある。



図 3.1-18 模擬アスファルト固化体などの加熱の概要

2) 結果

加熱前後の試料外観を図 3.1-19 に、アスファルト組成分析の結果を表 3.1-7 並びに、図 3.1-21 及び図 3.1-22 に示す。表 3.1-7 において、収率とは、加熱前後で質量を測定し、加熱後の割合を 求めたものである。また、「(中断)」と記載されている加熱処理においては、当該温度で試料が発 火し、炉内の急激な温度上昇か確認されたため、その時点で加熱を終了した。

加えて、不溶率とは、試料調整として行うジクロロメタンへの溶解の際(図 3.1-15 参照)、図 3.1-20 の左及び中央に示すように、明らかに全量が溶解しなかった場合に、別途、ろ過・乾燥を 行い、不溶成分の割合を求めたものである。先述の方法で示したように、本分析は試料調整にて ジクロロメタンに溶解した試料のアスファルト組成を求めるため、不溶率を求めた試料の結果は、 参考値であることに注意する必要がある(表 3.1-7の網掛けで示す値)。なお、上記の加熱処理を 中断した試料についても、ジクロロメタンへの溶解を試みたが、図 3.1-20 の右に示すように、試 料の溶解が確認されなかったため、分析不可と判断し、その後の分析操作は実施していない。

原料アスファルトについて、加熱なしと昇温速度 10 ℃/min で 350 ℃まで加熱した組成割合 を比較すると、飽和分及びアスファルテン分は同程度の結果が得られた。一方、加熱なしの原料 アスファルトでは芳香族分に比べてレジン分が高い値であることに対し、350 ℃まで加熱したも のは、芳香族分の方が高い値であった。これは、加熱により、レジン分が芳香族分に変遷したこ とを示唆していると考えられるが、酸素との反応によるものか、熱分解によるものかを判断する ことは難しい。

模擬アスファルト固化体①の加熱なしと加熱ありの試料について、外観上の定性的な観測では、 図 3.1-19 に示すように、昇温速度 10 ℃/min で 385 ℃まで加熱したものでも比較的光沢があり、 アスファルトの炭化が進んでいない。しかし、昇温速度 0.3 ℃/min で 280 ℃まで加熱したもの は光沢がなく、アスファルトの炭化が進んでいると考えられる。これは、試料調製におけるジク ロロメタンへの溶解でも同様の傾向が得られており、昇温速度 10 ℃/min では 385 ℃まで加熱 した試料でもジクロロメタンへの溶解が確認され、アスファルトの炭化が進んでいないと考えら れる。しかし、昇温速度 0.3 ℃/min では、280 ℃の時点で、ジクロロメタンへの溶解が 4 分の 1 程度となり、アスファルトの炭化が進んでいると考えられる。原因としては、試料の熱伝導性が 低く、炉の温度に対し、試料内部の温度が十分に追随していない可能性も考えられるが、当該温 度領域における反応は遅い反応であることを示唆しており、示差走査熱量測定の結果に見られる、 昇温速度の上昇とともに発熱ピークが高温側にシフトする昇温速度依存性と整合的である。

一方、模擬アスファルト固化体①について、加熱なしと昇温速度 10 ℃/min で 370 ℃及び 385 ℃まで加熱した試料を比較すると、加熱なしに比べ、370 ℃までの加熱は、アスファルテン 分の減少とレジン分の増加が顕著であるが、385 ℃までの加熱では芳香族分の増加に加え、レジ ン分の減少とアスファルテン分の増加が顕著であった。

以上を踏まえると、模擬アスファルト固化体①について、昇温速度 10 ℃/min で 370℃及び 385 ℃まで加熱した試料の組成割合は大きく異なっており、この間に大きく反応が進行している と考えられる。一方、昇温速度 0.3 ℃/min では、今回、最も低い加熱終了温度である 280 ℃で も、外観の観察やジクロロメタンへの溶解性から、かなり反応が進行していると考えられる。ま た、参考値ではあるものの、加熱終了温度 280℃、290℃、300℃の組成割合には大きな変化がな いことから、昇温速度 0.3 ℃/min においては、より低温側に反応物であるアスファルトが大きく 変遷しているものと考えられる。

原料アスファルトの加熱なしと加熱ありの試料においては、その組成割合が変化していること から、アスファルトと塩の反応のみではなく、アスファルトの熱分解反応が起こっている可能性 がある。アスファルトの熱分解(thermal cracking)に関する検討(Nassar et al., 2013)によれ ば、アスファルトは、330 ℃までの気化とそれに伴って低分子量成分の分解が起こり、330 -500 ℃ではアスファルテン成分の分解と炭素を含む残渣の生成が起こるとともに、この反応は加 熱速度に依存しており、加熱速度が遅いほど反応速度は大きいという結果が報告されている。

当初の予想では、アスファルトの4大成分の中で、一般的に反応性が高いと考えられる飽和分の減少が顕著となり、アスファルテン分は最終段階まで存在すると考えていた。しかし、かなり反応が進んでいると考えられる昇温速度 0.3 ℃/min での加熱を含め、全ての加熱条件で飽和分の組成割合は 10 wt%程度であり、反応機構を検討する上で重要なデータを得られたものと考えられる。一方、本測定による結果は、アスファルトと含有される塩の反応に加え、先述のアスファルトの熱分解やアスファルトと酸素による反応の足し合わせによる組成変化であると考えられる。したがって、より詳細に反応機構を検討するためには、不活性雰囲気や、反応初期(低温の加熱終了温度)の組成変化に関するデータを取得する必要がある。



図 3.1-19 加熱前後の原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の外観



図 3.1-20 加熱した模擬アスファルト固化体のジクロロメタンへの溶解 (昇温速度 0.3 ℃/min) (左:290℃、中央:300℃、右:314℃(中断))

	加熱	処理*		アスファルト組成分析の結果				
試料	昇温速度 ([°] C/min)	加熱終了 温度 (℃)	収率 (wt%)	飽和分 (wt%)	芳香族分 (wt%)	レジン分 (wt%)	アスファル テン分 (wt%)	不溶率 (wt%)
原料ア	加熱	なし	_	11.0	23.8	30.7	34.5	-
ルト	10	350	99.3	10.1	31.1	22.3	36.5	_
	加熱	加熱なし		11.8	13.3	31.5	43.4	-
	0.2	280	95.2	29.8	23.1	21.7	25.4	74.8
増換マ		290	95.0	33.4	24.1	23.2	19.3	76.7
候成プ	0.3	300	93.3	33.3	23.4	17.7	25.6	79.2
ルト固		314(中断)	43.2	ジクロロメ	シンへの溶解	が確認できな	いったためら	分析不可
1 617 -U		370	96.9	9.9	13.4	47.3	29.4	-
	10	385	96.9	10.8	17.3	17.3	54.6	-
		420(中断)	35.5	ジクロロメ	シンへの溶解	が確認できな	いったため	祈不可

表 3.1-7 アスファルト組成分析の結果

※:200℃に加熱した炉に試料を入れ、温度が安定したことを確認した後、所定の昇温速度にて加熱を開始 網掛けの結果:参考値



図 3.1-21 原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の組成分析の結果 (昇温速度 10℃/min)



図 3.1-22 原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の組成分析の結果 (昇温速度 0.3℃/min)(参考値)

(5) 熱重量 - 示差熱 / 質量分析

アスファルトと硝酸塩の反応機構に関する検討においては、示差走査熱量測定や熱重量 – 示差 熱量測定による熱特性データに加え、反応物及び生成物に関する情報が必要であることから、先 述の(4)アスファルトの組成分析では、反応に伴うアスファルト組成の変遷に関する情報を取得 した。本測定では、生成物に関する情報として、熱重量 – 示差熱 / 質量分析(TG – DTA / MS) を実施し、発生ガスに関するデータを取得した。

1) 測定方法

熱重量 - 示差熱 / 質量分析に用いた分析装置などの方法を表 3.1-8 を示す。試料は、原料ア スファルト(表 3.1-4 参照)及び模擬アスファルト固化体①(表 3.1-3 参照)とし、試料量はい ずれも 10 mg 程度である。装置は、発生ガス分析装置 STA-GCMS Coupling System と呼ばれ るもので、試料の熱重量 - 示差熱測定を行う高感度差動型示差熱天秤 STA 2500 Regulus (メー カー:NETZSCH)と、発生ガスの質量分析を行うガスクロマトグラフ質量分析計 JMS-Q1500GC (メーカー:日本電子)を組み合わせたものである。熱重量 - 示差熱測定においては、ヘリウム 雰囲気(流量 0.1 dm³/min)とし、昇温速度 10 ℃/min にて、温度範囲 50-500 ℃を測定した。 発生ガスの質量分析においては、熱重量 - 示差熱測定により発生したガスを、電子イオン化法 (70 eV)によりイオン化し、10-1000 u の質量範囲を分析した。

装置			STA-GCMS Coupling System		
			高感度差動型示差熱天秤 STA 2500 Regulus		
	民主の	里里 「小左於側足	(メーカー	: NETZSCH)	
	水生がった所見八折		ガスクロマトグラフ質	〔量分析計 JMS-Q1500GC	
	光生/	なべの員重力別	(メーカー:日本電子)		
試料		手を	原料アスファルト	模擬アスファルト固化体①	
		武小子	(表 3.1-4)	(表 3.1-3)	
т		雰囲気	ヘリウム(流量	: 0.1 dm ³ /min)	
1	TG – DTA 加熱条件		温度範囲:50-500℃程度 昇温速度:10 ℃/min		
MC		イオン化法	電子イオン化法(照身	オエネルギー:70 eV)	
MS	質量範囲	10 - 1000 u			

表 3.1-8 模擬アスファルト固化体等の熱重量 - 示差熱 / 質量分析方法

2) 結果

原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の熱重量 - 示差熱測定及び発生ガスの質量 分析の結果を、それぞれ図 3.1-23 及び図 3.1-24 に示す。

500 ℃までの測定温度において、TG 曲線及び DTA 曲線は平成 30 年度に取得した結果と比較 すると、おおむね同様の結果が得られた。

原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①における発生ガスの質量分析は、いずれも m/z=18、30、44、55のピークが検出された。しかし、その特徴は大きく異なっており、模擬アス ファルト固化体①は 410 ℃付近で集中的に 1 つのピークが確認されるとともに、そのピーク強度 は原料アスファルトに比べて非常に高い。一方、原料アスファルトは断続的なピークが検出され、 集中的に発生ガスが生じる温度は確認できなかった。また、全体的な特徴は原料アスファルトと 模擬アスファルト固化体①で異なるが、m/z=18、30、44、55 のピーク強度は同一の温度で上昇 する傾向があり、これらの成分は、特定の温度で生じる反応に起因していると考えられる。

模擬アスファルト固化体①及び原料アスファルトの発生ガスの強度を比較すると、いずれも水 と考えられる m/z=18 が最も高い。一方、m/z=18 の次に強度が高い成分は、模擬アスファルト固 化体①が m/z=44 に対し、原料アスファルトは m/z=55 であった。本分析のデータのみでは、ガス 成分を同定することは難しいが、模擬アスファルト固化体の方が酸化性塩である硝酸ナトリウム などを多量に含んでいることから、原料アスファルトと酸化性塩の反応に伴う二酸化炭素(m/z= 44)の強度が高く、原料アスファルトでは、熱分解に伴う低分子の有機物(m/z=55)の発生及び 揮発が推察される。したがって、不活性雰囲気における昇温速度 10 ℃/min の加熱条件では、模 擬アスファルト固化体①は 410 ℃付近にアスファルトと酸化性塩の反応が集中的に生じている こと、原料アスファルトは 350 ℃付近から断続的な熱分解が生じていることが考えられる。

以上のように、発生ガスの成分及び発生量に関する情報は反応機構の検討において重要であり、 より詳細な検討を実施するためには、今後、質量分析とガスクロマトグラフィーなどを組み合わ せた分析を実施する必要がある。また、平成 31 年度における示差走査熱量測定から、発熱特性に 与える酸素の影響が明確に確認されており、本分析のような不活性雰囲気に加え、酸素が存在す る雰囲気(空気雰囲気)における発生ガスの情報も取得を検討する必要がある。



図 3.1-23 原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の熱重量 - 示差熱測定の結果 (昇温速度 10℃/min、雰囲気 He)



図 3.1-24 原料アスファルト及び模擬アスファルト固化体①の反応に伴う発生ガスの質量分析 結果

3.1.3 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

平成 30 年度は、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、国内外の関連情報及びアスファルトと塩の反応機構に関する情報を取得するための分析手法を調査した。また、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、課題を整理した。

平成 31 年度は、平成 30 年度に引き続き、関連情報や反応機構に関する情報を取得するための 分析手法を調査した。また、発熱速度モデルによる測定データの再現性向上を目的に、モデルの 見直しを行うとともに、既往と異なる反応機構を想定したモデルを構築し、その有用性を確認し た。加えて、これまで得られたデータを踏まえ、現段階における発熱速度モデルの妥当性の確認 として、その適用範囲に関する検討を実施した。

(1) 発熱速度モデルの見直し

平成 31 年度は、平成 30 年度の成果を踏まえ、熱量測定データの拡充、並びに反応物や生成物 に関する情報を取得しているところであるが、引き続き、関連情報や反応機構に関する情報を取 得するための分析手法を調査した。

また、既往の発熱速度モデルの見直しとして、頻度因子に対して昇温速度補正関数を導入し、 モデルによる測定データの再現性向上を図った。加えて、既往の発熱速度モデルにおける反応機 構(アスファルトと塩の相変遷及び生成物層における塩粒子の拡散を想定)と異なる反応機構(自 己触媒的反応)を想定した新たな発熱速度モデルを検討し、測定データの再現性について、その 有用性を確認した。

1) 硝酸塩と有機物の反応機構に関する調査

アスファルトと塩の反応機構の検討に資するため、有益なデータを取得するための分析手法や、 類似する反応の検討事例を調査した。

① アスファルト成分の昇温に伴う変化と発生ガスの分析

アスファルトの燃焼特性と放出ガスの分子構造を確認するため、Xia らは、ポリマー改質され たアスファルトを4成分に分画するとともに、昇温速度を変えて、各成分の熱重量 - 質量分析 -フーリエ変換赤外分光分析(TG-MS-FTIR)を実施した(Xia et al., 2019)。このとき得られた アスファルトの成分割合は、飽和分 9.1%、芳香族分 27.5%、レジン分 48.3%、アスファルテン 分 15.1%であり、実施した昇温速度は5°C/min、10°C/min、15°C/minの3種類のである。

分析の結果、いずれの成分においても昇温速度が大きくなると各分析曲線は高温側にシフトす るとともに、2段階の酸化反応が見られた。これは、低温側では軽い成分が揮発するのに対して、 高温側では重い成分が揮発し、昇温速度が大きくなると不完全燃焼の比率が高くなることによる と考察されている。また、飽和分及び芳香族分と、レジン分及びアスファルテン分は分析結果の 曲線の傾向が異なることが確認された。これは、レジン分及びアスファルテン分が飽和分及び芳 香族分に比べて粘着性が高く、半固体状であることから低温側で熱分解が起こりにくく、さらに 生成された炭化層と高分子成分は昇温速度が大きい場合に燃焼しにくいためと考察されている。

昇温に伴う発生ガスの質量分析 - フーリエ変換赤外分光分析から、飽和分及び芳香族分では 一酸化炭素、二酸化炭素、水、メタン及びその他比較的軽い炭化水素が同定されているのに対し、 レジン分及びアスファルテン分では、上記の他、二酸化硫黄が主要な成分として検出され、アス ファルテン分ではさらに二酸化窒素が検出されている。したがって、アスファルトの主要な4成 分ごとに反応が異なっていること、また昇温速度によっても異なることが示唆されている。この 4 成分は熱分解の容易さが異なり、特に低温側(400 ℃付近)では飽和分や芳香族分が比較的容易に分解されるのに対して、レジン分やアスファルテン分は分解されにくく高温側(500 ℃付近) で分解される傾向が認められている。

なお、Xia らが実施したアスファルトの分画方法は、わが国のカラム法(石油学会規格 JPI-5S-22-83)に相当するが、現在この規格は TLC / FID 法(石油学会規格 JPI-5S-70-2010)に置き換 わり、一般的に用いられている。そのため、Xia et al. (2019)と同様に試験を実施する際は、注 意が必要である。しかし、熱重量 - 質量分析 - フーリエ変換赤外分光分析は、熱分析と発生ガ スの分析が同時に行えるため、反応機構を解明する観点で、温度変化に対する熱重量の変化から 反応の進行、及び発生ガスの分析から反応機構を推定することが可能であり、有効な分析方法と 考えられる。

② アスファルト成分分画後の核磁気共鳴分析によるアスファルト特性評価

各種アスファルトの特性を定量的に評価するためには、その構造を明らかにする必要がある。 その手法として薄層クロマトグラフィー(TLC)と核磁気共鳴分析(NMR)を組み合わせた手法 が開発されており、Rossiらは、3種類の工業的に用いられているアスファルトについて、薄層ク ロマトグラフィーで成分の分画を行った後、主に芳香族などの水素について核磁気共鳴分析を実 施している(Rossi et al., 2018)。

Rossi et al. (2018) においては、アスファルト試料をジクロロメタンで溶解し、溶解した液を メタノール/テトラヒドロフラン/トリクロロメタンの混合液を溶離液として薄層クロマトグラ フィーにかけることで、アスファルト成分の分離を実施している。その後、分離された各成分の 核磁気共鳴分析を実施し、分子を構成する水素の化学シフトから、芳香族水素と脂肪族水素の分 布を分析し、各種アスファルトの構造類似性を考察している。

この方法は、従来、アスファルト試料をトリクロロメタンなどの溶媒を用いてアスファルテン とマルテンを分離し、その溶液をさらに蒸留などにより濃縮後、分析していた方法に対し、溶剤 に溶かした試料を薄層クロマトグラフィーで分画し、その分画試料を直接核磁気共鳴分析するた め、作業が大幅に効率化されている。また、必要な試料量も mg 単位と少量である。さらに、構 造上の分析を行うことで、H/C 比や密度、残留炭素量などで概括的に評価していたアスファルト の性状について、より定量的な解析が可能となっている。

当該方法は、平成31年度に実施した分画試料に対しても適用可能と考えられる。ただし、構造 上の解析を実施するためには、実アスファルト固化体と模擬アスファルト固化体の違いなど、事 前に検討しておく事項もあると考えられる。

③ オイルサンドアスファルトの熱分解特性に関する昇温速度の影響

近年、重質油の改質において熱分解法が用いられている。特にオイルサンドは石油の原料とし て有用であり、Haoらは、中国産のオイルサンドアスファルトについて、昇温速度を変えた熱重 量・熱重量・フーリエ変換赤外分光分析(TG・MS・FTIR)を実施し、その熱分解における昇 温速度の影響を検討している(Hao et al., 2017)。オイルサンドアスファルトの熱分解反応は2段 階の反応と考えられ、それぞれのステージでフーリエ変換赤外分光分析が行われた。

昇温速度を変えた熱重量測定では、昇温速度が大きくなるほど TG 曲線が高温側にシフトする とともに、DTG 曲線(TG 曲線の微分値)を確認すると、熱重量の変化割合は、昇温速度が大き いほど急激な変化を示している。この理由として、昇温速度が大きいほど熱分解反応の保持時間 が短くなり、表面から内部の反応部への熱伝導性が低く、熱伝導の制約があることに加え、熱分 解に伴う瞬時の熱エネルギー供給が熱分解の程度を強め、より低分子量の化合物を生成すること を考察している。また、発生ガスのフーリエ変換赤外分光分析では、昇温速度が大きいほど発生 ガスの吸光度が大きくなり、ガス濃度が高いことを示している。特に二酸化炭素と一酸化炭素は 異なる発生挙動を示しており、高温側での一酸化炭素発生は新たに生成したコークと二酸化酸素 の反応で生成したものと考察している。

当該検討では、昇温速度が大きい場合の低分子化合物の生成について考察されており、アスフ アルト固化体の昇温による変化にも関連するものと考えられる。

④ 熱重量 – 質量分析による発生ガスの分析及び反応パラメータの算出

熱分解反応の発生ガス分析において、昇温速度を変えた熱重量 - 質量分析(TG-MS)を実施 し、反応の活性化エネルギーを算出する方法がある(有井ほか,1992)。昇温速度 8 で測定した場 合、特定フラグメントイオンの発生量が最大になる温度を Tm とすると、以下の式(3.1-1)が成 り立つ。

$$\ln\frac{\mathrm{Tm}^2}{\beta} = \frac{\mathrm{Ea}}{\mathrm{R}\cdot\mathrm{Tm}} + \ln\frac{\mathrm{Ea}}{\mathrm{A}\cdot\mathrm{R}}$$
(3.1-1)

ここで Ea は着目する活性化エネルギー、R は気体定数、A は頻度因子である。

伊佐らは、異なる昇温速度 6 で熱重量 ・ 質量分析の繰り返し測定を実施し、個々の昇温速度で 特定フラグメントイオンの発生量が最大になる温度 Tm を求め、Y 軸(縦軸)に In (6/Tm²)、 X 軸(横軸)に1/Tm をプロットすることで、勾配より Ea、Y 軸の切片より A が求められるこ とを示している(伊佐ほか, 1995)。この解析手法は、複数の反応がオーバーラップして起こる ような分解反応や、反応次数に無関係である系に対しても適応できる可能性がある。

⑤ 過酸化ベンゾイルの自己触媒反応に関する分析

過酸化ベンゾイル((C₆H₅CO)₂O₂)は、反応性が高く、自己触媒反応の分解機構を有すると考 えられいる有機物であり(原ほか,1991)、Liuらは、過酸化ベンゾイルの熱的危険性を評価す るために、熱分析として示差走査熱量測定(DSC)を実施している(Liu et al., 2015)。過酸化 ベンゾイル単独並びに、過酸化ベンゾイル及びベンゼン、安息香酸、フェノールそれぞれを混合 した場合の昇温測定を実施し、過酸化ベンゾイル単独に比べ、混合物の発熱開始温度が下がって いることを確認している。また、過酸化ベンゾイルとその混合物の等温測定を実施し、最大ピー クが現れるまでの時間(TMR_{iso})の対数と、温度の逆数をプロットすると直線関係であった。断 熱条件における TMR_{iso}は以下の式(3.1-2)で表される。

$$TMR_{iso} = \frac{R \cdot To^2 \cdot C}{qo \cdot Ea}$$
(3.1-2)

ここで R は気体定数、To は初期温度、C は反応系の熱容量、qo は To における発熱速度、Ea は活性化エネルギーであり、式(3.1-2)から反応系のリスクが評価される。

同様の検討としては、クメンヒドロペルオキシド(C₆H₅C(CH₃)₂OOH)とクメン(C₆H₅CH(CH₃)₂)の混合物について、等温測定によるリスク評価が実施されている(三宅, 2008)。

等温測定の場合、自己触媒反応の特徴は、反応が開始されるまでの誘導時間が温度に依存する。 つまり、高温の場合、低温に比べて誘導時間が短くなる特徴を有しており、この特徴から自己触 媒反応の可能性を判断できる(株式会社パルメトリクト, 2019)。

2) 発熱速度モデルのパラメータの見直し

先述したように、平成31年度に取得した熱量測定データからは、試料に接触する酸素量を多く 確保することにより、発熱特性に与える酸素の影響が明確に確認されたものの、発生ガスの影響 と思われるノイズが多く、直接的に発熱速度モデルの改良に用いることは困難である。酸素の影 響を想定した発熱速度モデルの構築については、データの拡充に加え、データの評価方法を今後 の課題とし、平成31年度は、平成30年度に抽出された課題への取り組みとして、既往の発熱速 度モデルによる測定データの再現性向上に関する検討を実施した。また、既往の発熱速度モデル とは異なる反応機構を想定した新たな発熱速度モデルの構築に着手し、その有用性を確認した。

① 既往の発熱速度モデルの見直し

平成 30 年度に示したように、処分システム受託事業にて検討された既往の熱速度モデル(以下、界面反応(相変遷/拡散律速)モデル)による適切な評価を実施するためには、測定データの再現性向上を行う必要がある。

界面反応(相変遷/拡散律速)モデルにおいて想定されている、アスファルトと塩の反応の概 念を図 3.1-25 に示す。また、モデルの構築において検討された内容を、以下のi)~v)に示す。

なお、界面反応(相変遷/拡散律速)モデルでは、アスファルトと反応する酸化性塩として、 亜硝酸塩(NaNO₂)及び硝酸塩(NaNO₃)を想定しており、混乱を避けるため、以下の本文中で は、塩の成分を区別しない場合のみ"塩"と標記する。



図 3.1-25 アスファルトと塩の反応の概念図

i)温度による固液状態の変化

アスファルトと塩の固液状態は、常温からの温度上昇を考えた場合、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)の 3 つが想定される。したがって、発熱特性は、これら 3 つの固液状態における反応速度 の組み合わせにより表現できると考えられる。ただし、熱量測定において、アスファル トの軟化点である 90 ℃以下の発熱が確認できなかったため、アスファルト(固体)/塩 (固体)における発熱は無視する。 ・ii)生成物層の形成に伴う塩粒子の拡散過程などの考慮

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。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を想定す る。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を考慮する。

・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、酸化剤として作用する塩として、亜硝酸塩及び硝酸塩が含 まれている。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成分を想定する。

・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。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 合状態であると考えられる。したがって、反応速度は単純なアレニウス則に従うとし、 このとき、塩の成分は見かけ上、1成分とする。

・ 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

上記 i) · iv)の検討によって構築されたモデルでは、測定データに見られる昇温速 度依存性(昇温速度の増加に伴い発熱ピークが高温側にシフトする)を表現できない。 そこで、高温側で生じると考えられる、アスファルト(液体)/塩(液体)の反応へ遷移 する温度を LL 遷移温度とし、アスファルト(液体)/塩(液体)の反応における活性化 エネルギーが LL 遷移温度に伴い変化することを想定する。

以上の検討から、アスファルト固化体の発熱速度モデル(界面反応(相変遷/拡散律速)モデル) 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 おける発熱速度を組み合わせることで定義された。

$S = S_{LS_NO2} + S_{LS_NO3}$,	$\mathrm{S}_{\mathrm{LS}_{\mathrm{NO2}}}\!+\!\mathrm{S}_{\mathrm{LS}_{\mathrm{N}}}$	$_{\mathrm{O3}} \geq \mathrm{S}_{\mathrm{LL}}$		(9.1.9)
$\mathrm{S}{=}\mathrm{S}_{\mathrm{LL}}$,	$\mathrm{S}_{\mathrm{LS}_{\mathrm{NO2}}}\!+\!\mathrm{S}_{\mathrm{LS}_{\mathrm{NO2}}}$	$_{ m IO3}~<~{ m S}_{ m LL}$		(0.1-0)
$S_{LS_NO2} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H$	Η·Aı	ea·NLS_NO2·ds·	A*ls_NO2 · exp	$_{\rm O}~(-{ m E_{LS_NO2}}/~({ m R}{f \cdot}{ m T})$)	(3.1-4)
$S_{LS_NO3} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H$	ŀАı	ea·NLS_NO3·ds·	A*ls_N03•exp	$_{ m O}$ (-E _{LS_NO3} / (R·T))	(3.1-5)
$S_{LL} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H \cdot$	(1-1)	X) $\cdot A_{LL} \cdot exp$ (-	$-E_{LL}/(R \cdot T)$))	(3.1-6)
$X = Q/Q_{all}$	(($Q_{all} = \rho_{aw} \cdot \bigtriangleup H$	Q=∫Sdt	$(Q \ge Q_{all} \mathcal{O} $ とき S=0))	(3.1-7)

ここで、S、SLS_NO2、SLS_NO3、SLL (W/m³) はアスファルトと塩成分の反応による発熱速度、 ρ_{aw} (kg/m³) はアスファルト固化体の密度、 \triangle H (J/kg) は初期反応物質の単位重量あたりの反応 熱、X (-) は反応率、ELS_NO2、ELS_NO3、ELL (J/mol) は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)) は気体定数、T (K) は温度である。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。反応率(X) は、アスファルトと塩の反応の進捗度であり、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 (Qall (J/m³) = ρ_{aw} · \triangle H) 及び、経過時間ま での累積発熱量 (Q (J/m³)) から算出される。 以下に、式 (3.1-4) 及び式 (3.1-5) 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。また、△H や E、A などのパラメータを表 3.1-9 に示す。

Area :	固有	、体単位重量あたりの塩粒子全表面積[m²/kg	1
--------	----	-------------------------	---

$Area = 4\pi r^2 \cdot n$	(3.1-8)
r(塩粒子半径)[m]=r0 (1-X) ^{1/3}	(3.1-9)
r_0 (塩粒子半径初期值) $[m] = 5.0 imes 10^{-5}$	
n(粒子数密度) [粒子数/kg]=ξ/(4/3πro ³ ·ρaw)=7.01×10 ⁸	
ρ _{aw} (アスファルト固化体密度)[kg/m ³]=1,300	
ξ(アスファルト固化体塩含有率)[-]=0.477	

t=0のとき、r=roであり、Areao=22.02[m²/kg]

<u>Ni</u>:反応領域の塩濃度[kg/m³]

$$N_{i} = N_{0} \frac{\frac{k_{D}}{\delta + \delta^{2}/r} + k_{R} \cdot ds \cdot \exp\left(-\left(\frac{k_{D}}{\delta + \delta^{2}/r} \cdot \frac{1}{ds} + k_{R}\right)t\right)}{\frac{k_{D}}{\delta + \delta^{2}/r} + k_{R} \cdot ds}$$
(3.1-10)

		• •	
想定した固液状態及び塩成分(添え字)	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)		1.5×10^{6}	
頻度因子 A (1/s)	8.8×10^{7}	4.4×10^{23}	$2.5 imes10^{43}$
活性化エネルギーE(J/mol)	1.2×10^{5}	2.8×10^{5}	表 3.1-10
拡散定数 D ₀ (cm ² /s)	1.2>	$\times 10^{5}$	—
拡散活性化エネルギーE _D (J/mol)	1.7>	$\times 10^{5}$	-

表 3.1-9 界面反応(相変遷/拡散律速)モデルのパラメータ

にわりる活性化エネルキー				
昇温速度	LL 遷移温度	E_{LL}/E_0		
(°C/min)	(K)	$(E_0=5.0 \times 10^5 \text{ J/mol})$		
0.01	530	1.000		
0.033	550	1.025		
0.1	569	1.05		
0.5	597	1.085		
2	644	1.15		





上記に示した界面反応(相変遷/拡散律速)モデルによる計算値を図 3.1-27(左)に示す。先述のとおり、当該発熱速度モデルによる適切な評価を実施するためには、測定データの再現性向上を図る必要があり、特に2℃/min以上の昇温速度における再現性の向上が求められる。

平成 31 年度においては、界面反応(相変遷/拡散律速)モデルによる測定データの再現性向上 を目的に、最も直接的で簡便な方法として、高温側の反応による発熱(SLL)の頻度因子(ALL) に対する昇温速度補正関数 f(dT/dt)の導入について検討した(式(3.1-16))。ここで dT/dt は、 昇温速度(℃/min)である。

$S\!=\!S_{LS_NO2}\!+\!S_{LS}$	$\mathrm{S_NO3} + \mathrm{S_{LL}}$	(3.1-15)
$S_{LL}{=}\rho_{aw}{\cdot}{\bigtriangleup}H{\cdot}$	(1–X) $\cdot f$ (dT/dt) $\cdot A_{LL} \cdot exp$ (–E_LI/ (R $\cdot T)$)	(3.1-16)

なお、上記の検討v)では、測定データに見られる昇温速度依存性を表現するため、昇温速度 により S_{LL}における活性化エネルギーE_{LL}を変化させているが、本検討では 5×10^5 J/mol に固定 した。また、式(3.1-3)に示すように、現段階の界面反応(相変遷/拡散律速)モデルは、低温側 で生じると考えられるアスファルト(液体)/塩(固体)の反応と高温側で生じると考えられるア スファルト(液体)/塩(液体)の反応を、LL 遷移温度により切り替えている。しかし、最終的な 目的であるアスファルトと塩の化学反応促進に関する評価を念頭に置いた場合、全てを足し合わ せた方が保守的であると考え、式(3.1-15)に示すように、全体の発熱 S は S_{LS_NO2}(式(3.1-4))、 S_{LS_NO3}(式(3.1-5))及び S_{LL}((3.1-16))の足し合わせとした。加えて、平成 29 年度のモデル における低温側の熱流量(S_{LS_NO2}、S_{LS_NO3})は測定値と比べて高く(図 3.1-27)、パラメータの 見直しが必要と考えられる。そこで、本検討では、拡散定数 D₀を 1.2×10⁴ cm²/s に設定した。

昇温速度 2、5、10 ℃/min における測定データと、測定データを再現できるようフィッティン グにより求めた頻度因子による計算値を図 3.1-27(右)に示す。また、既往の頻度因子である 2.5×10⁴³ 1/s に対し、求めた頻度因子の相対値を表 3.1-11 に、昇温速度との関係を図 3.1-28 に示 す。なお、上記の式(3.1-3) ・式(3.1-7)は、3 次元の熱収支解析にて用いることを想定し、単 位体積あたりの発熱速度を算出するものであるが、ここではアスファルト固化体の密度 paw を省 略し、単位質量あたりの発熱速度を算出している。

図 3.1-27 から、頻度因子の導入により、測定データの再現性が向上していることがわかる。また、図 3.1-28 から、求めた頻度因子の相対値と昇温速度は、ほぼ累乗関数で近似できる傾向が確認された。昇温速度 0.01・10 ℃/min のプロット全体を対象とした場合でも、おおむね累乗関数で近似できていると考えられるが、当該測定データを取得した測定装置を考慮すると、その近似性がより高くなっていることがわかる。



図 3.1-27 測定値と界面反応(相変遷/拡散律速)モデルによる計算値の比較 (左:平成 29 年度に処分システム受託事業にて検討されたモデルによる計算値、 右:平成 31 年度に改良したモデルによる計算値)



以上の検討より得られた、高温側の反応による発熱 SLL の頻度因子に対する昇温速度補正関数 f (dT/dt) を以下に示す。

今回のモデルの改良のように昇温速度補正関数を導入する方法は、簡便で実用的かもしれない が、昇温速度が頻度因子に対して、直接的に影響することは考えにくい。このため模擬アスファ ルト固化体の発熱反応機構について調査を行い、今回の改良方法が適切か否かを検討する必要が ある。

3) 新たな発熱速度モデルに関する検討

先述のとおり、昇温速度補正関数を導入することで、再現性が向上することを確認したが、頻 度因子に対し、昇温速度が直接的に影響することは考えにくい。

そこで、昇温速度補正関数の導入のようなモデルの改良ではなく、新たなモデルによる測定デ

ータの再現性に関する検討を行った。平成31年度は、測定データに見られる昇温速度依存性に着 目し、自己触媒的反応について、その有用性を確認した。

構築したモデル(以下、自己触媒モデル)を式(3.1-18)に示す。

自己触媒的反応

A → B (誘導期反応)

 $A+B \rightarrow C$ (触媒期反応)

$$S = \angle H \cdot (A_1 \cdot (1-X) \cdot \exp ((-E_1/(R \cdot T)) + A_2 \cdot (1-X) \cdot X \cdot \exp ((-E_2/(R \cdot T)))$$

$$(3.1-18)$$

ここで、∠H は初期反応物質の単位重量あたりの反応熱、A は頻度因子、E は活性化エネルギー、R は気体定数、T は温度である。X は反応率であり、式(3.1-7)と同様に算出される。

△H、A及び E の設定値を表 3.1-12 に示す。式(3.1-18)は、アレニウス則に従うとともに、 誘導期反応は触媒期反応に先行して生じると想定している。平成 26 年度の処分システム受託事 業においては、同類の式が構築されるとともに、模擬アスファルト固化体の 230℃付近の発熱よ り、頻度因子 2.69×10²² 1/s及び活性化エネルギー2.85×10⁵ J/mol が算出された経緯があるこ とから、これらの値を誘導期反応の頻度因子及び活性化エネルギーに設定した。触媒期反応の頻 度因子及び活性化エネルギーは、界面反応(相変遷/拡散律速)モデルにおいて、最も高温側の反 応として想定されている SLLの値を設定した。初期反応物質の単位重量あたりの反応熱△Hは、 界面反応(相変遷/拡散律速)モデルと同様に、1.5×10⁶ J/kgを設定した。

	誘導期反応	触媒期反応
初期反応物の単位重量あたりの反応熱/H (J/kg)	1.5×10^{6}	
頻度因子 A(1/s)	(A ₁) 2. 69×10^{22}	(A ₂) 2.5×10^{43}
活性化エネルギーE (J/mol)	(E ₁) 2.85×10 ⁵	(E ₂) 5.0×10^5

表 3.1-12 自己触媒モデルのパラメータ

自己触媒モデルによる計算値を図 3.1-29 に示す。本検討は、モデルの有用性を確認するための 試行的なものであることから、現段階における測定データの再現性は、界面反応(相変遷/拡散律 速)モデルよりも低い。しかし、図 3.1-29 より、昇温速度の増加に伴い発熱ピークが高温側にシ フトする現象が再現されており、アスファルト固化体の発熱速度モデル構築において、有用であ ると考えられる。

したがって、今後は、界面反応(相変遷/拡散律速)モデルにて想定されている反応機構に加え、 自己触媒的反応の可能性も考慮し、反応機構に関する調査を行う必要がある。自己触媒的反応は、 反応が開始されるまでの誘導時間が温度に依存するという特徴を有することから、先述の「3.1.3 (1) 1) ⑤過酸化ベンゾイルの自己触媒反応に関する分析」で示したように、等温測定を実施す ることで、その可能性を検討することができる。


図 3.1-29 自己触媒モデルによる計算値

(2) 発熱速度モデルの適用範囲

平成 31 年度までに取得したデータを踏まえ、既往の発熱速度モデルである、界面反応(相変遷 /拡散律速)モデルの適用性に関する検討を以下に示す。

1) 昇温速度依存性

模擬アスファルト固化体の熱量測定データにおいては、昇温速度の増加に伴い発熱ピークが高 温側にシフトする昇温速度依存性が確認されており、平成 29 年度の処分システム受託事業以降、 これを再現可能な発熱速度モデルの検討が行われた。特に、2 ℃/min 以上の昇温速度における再 現性に課題があったものの、平成 31 年度の検討により、測定データをほぼ再現可能であることが 確認された。

一方、平成 30 年度の熱量測定において取得した、不活性雰囲気によるデータと、試料 1 mg に 対し接触可能な空気 15 mm³程度の条件によるデータには明確な違いがないことに対し、平成 31 年度おいて取得した、試料 1 mg に対し接触可能な空気 1 dm³程度の条件によるデータには、酸 素の影響と思われる明確な違いが確認された。したがって、空気(酸素)との接触が想定される 場合であっても、試料 1 mg に対し接触可能な空気が 15 mm³程度であれば、酸素の影響を無視 できると思われる。

以上を踏まえると、酸素の影響が無い又は小さい(具体的には、平成 30 年度の測定条件のよう に、試料 1 mg に対して接触可能な空気は 15 mm³程度)と考えられる場合、昇温速度依存性につ いては、平成 31 年度に検討したモデル(界面反応(相変遷/拡散律速)モデル)を適用可能と考 えられる。

2) 仕様の異なるアスファルト固化体

実際のアスファルト固化体は、製造条件により塩含有率が異なるなど、仕様の異なるものが存 在していることを踏まえ、平成 31 年度は製造時の塩含有率の異なる模擬アスファルト固化体を 用いて熱量測定を実施した。製造時の塩含有率が実アスファルト固化体の中で最大に近い模擬ア スファルト固化体(模擬アスファルト固化体②、47 wt%)や、それ以上の塩含有率を有する模擬 アスファルト固化体(模擬アスファルト固化体③、60 wt%)のデータを比較した結果、製造時の 塩含有率が発熱特性に与える影響を明確に確認できなかった。

地層処分対象のアスファルト固化体の塩含有率は 43 - 46 wt%程度と報告されていることに加

え(古川ほか,2001)、塩含有率が10 wt%程度異なっている試料の熱量測定データにおいて、明確な違いを確認できなかったことから、製造時の塩含有率が異なるアスファルト固化体に対しても、平成31年度に検討したモデルを適用可能と考えられる。

ただし、平成 31 年度における熱量測定は、試料と接触可能な酸素を多量に確保した条件であ り、塩含有率の影響が酸素の影響に内包され、見かけ上、確認できなかった可能性がある。その ため、製造時の塩含有率が異なる模擬アスファルト固化体を用いて不活性雰囲気による熱量測定 を実施し、改めて塩含有率が発熱特性に与える影響を確認する必要がある。また、塩含有率以外 の仕様が発熱特性に与える影響(例えば、放射線影響)についても確認する必要がある。

3) 酸素の影響

先述のように、平成 31 年度においては、平成 30 年度よりも試料と接触可能な酸素を多量に確保した条件にて熱量測定を実施し、酸素がアスファルト固化体の発熱特性に与える影響を明確に確認した。

そのため、発熱特性に対する酸素の影響が想定される状況の評価(現段階では、平成30年度の 測定条件以上のような、試料1mgに対して接触可能な空気が15mm³以上と想定される場合) において、既往の発熱速度モデル(界面反応(相変遷/拡散律速)モデル)を用いることは適切で はない。試料に酸素が多量に接触する状況を想定する場合は、新たに発熱速度モデルを構築する 必要がある。

一方、アスファルト固化体が、廃棄体パッケージ(原子力発電環境整備機構, 2018)に封入されることが検討されており、このような条件では、アスファルト固化体と接触する酸素量は限定されている。例えば、廃棄体パッケージB(外寸:幅1.5 m×奥行き1.5 m×高さ1.15 m、容器の厚さ:50 mm))を想定し、200 Lドラム缶(0.2 m³)のアスファルト固化体4本がに収められ、パッケージ内の空間には、空気が満たされ蓋が溶接されると仮定する。その場合、廃棄体パーケージ内のアスファルト固化体1 mg あたりに対する空気量は1.2 mm³程度となり、酸素の影響を確認できなかった平成30年度の測定条件よりもアスファルト固化体に接触する空気量は少なくなる。廃棄体パッケージ内の空間を空気と想定したが、現段階ではモルタルが充填されることが検討されており(原子力発電環境整備機構, 2018)、反応に寄与する酸素量はより少なくなる。

以上を踏まえると、今後は、効率的に評価技術技術の整備を進める観点から、評価すべき場の 状況を整理し、アスファルト固化体と接触する可能性がある酸素量を把握することに加え、接触 可能な酸素量を考慮できる発熱速度モデルを検討することが必要である。接触可能な酸素量を考 慮できる発熱速度モデルの検討においては、酸素の影響を定量的に評価する必要があり、複数の 酸素量による熱量測定などを実施し、測定データの拡充を進めることが重要である。

3.1.4 まとめと今後の課題

平成31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、平 成 30 年度に引き続き、模擬アスファルト固化体の熱特性データなどを取得した。特に、平成 31 年度は、平成 30 年度よりも多量の空気(酸素)と接触できることに留意するとともに、発熱特性 に与える仕様の影響を確認するため、製造時の塩含有率が異なる模擬アスファルト固化体を用い、 熱量測定データを取得した。また、アスファルトと塩の反応において、反応物であるアスファル ト、及び生成物である発生ガスの分析を行い、反応機構に関するデータを取得した。

平成 31 年度に取得した熱量測定データにおいては、多量の酸素が存在する場合、発熱開始温度 が低温側にシフトことや発熱量が増大することなど、発熱特性に与える酸素の影響を確認したが、 製造時の塩含有率が異なることについては、その影響を明確に確認することができなかった。ア スファルトと塩の反応における反応物及び生成物に関するデータ取得については、反応に伴うア スファルト組成濃度の変遷や生成物であるガスの発生挙動を確認した。

上記のように、熱量測定データの取得により、発熱特性に与える酸素の影響を確認できたもの の、発生ガスによると思われるノイズが多く、発熱速度モデルの見直しに活用するためには、今 後もデータの拡充などが必要である。また、塩含有率以外の仕様(例えば、放射線照射)が発熱 特性に与える影響についても確認する必要がある。反応物及び生成物の分析についても、その有 用性を確認したものの、平成 31 年度の成果を踏まえ、より適切な前処理条件などを検討し、デー タ取得を継続する必要がある。

(2) 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

平成 31 年度は、平成 30 年度に引き続き、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、関連情報や反応機構に関する情報を取得するための分析手法を調査 した。また、発熱速度モデルによる測定データの再現性向上を目的に、モデルの見直しを行うと ともに、既往と異なる反応機構を想定したモデルを構築し、その有用性を確認した。加えて、こ れまで得られたデータを踏まえ、現段階における発熱速度モデルの妥当性の確認として、その適 用範囲に関する検討を実施した。

関連情報の調査においては、アスファルトの組成分析や発生ガスの質量分析など、平成 31 年度 と類似の分析手法を用いた検討事例を確認した。既往の発熱速度モデルである界面反応(相変遷/ 拡散律速)モデルの見直しについては、反応速度定数の頻度因子に対し昇温速度補正関数を導入 することで、測定データの再現性がより向上することを確認した。また、新たな発熱速度モデル として、自己触媒的反応を想定したモデルを構築し、測定データに見られる昇温速度依存性を再 現できる可能性を確認した。界面反応(相変遷/拡散律速)モデルの適用範囲の検討では、昇温速 度依存性、アスファルト固化体の仕様(製造時の塩含有率)、酸素の影響の3つに着目した検討に より、酸素の影響がない又は小さい(アスファルト固化体1kgに対して接触可能な空気 15 dm³ 以下)と考えられる場合、現行の発熱速度モデルを適用可能であることが示された。

今後は、先述したように、塩含有率以外の仕様(例えば、放射線照射)が発熱特性に与える影響を確認する必要がある。併せて、評価する場の状況を整理し、アスファルト固化体と接触する 可能性がある酸素量を把握するとともに、接触可能な酸素量を考慮できる発熱速度モデルの構築 に取り組む必要がある。 参考文献

- 有井忠,高田義博,仙田哲也,岸証,示差熱天秤--質量分析計同時測定法(TG-DTA/MS)による熱 分解反応の反応速度論的検討,熱測定,vol.19, pp.182 - 185, 1992.
- 伊佐公男,長谷川寛,有井忠,TG-MS:同時熱重量—質量分析法を用いた発生気体分析(2),熱測 定,vol.22, pp.221 - 241, 1995.
- 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, 62p, 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.
- 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,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-18-03,4-51p,2018.
- 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,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, pp.3-5 - 3-8, 2019.
- Hao J., Zhang J., Qiao Y. and Tian Y., Effect of heating rate on thermal cracking characteristics and kinetics of Xinjiang oil sand bitumen by TG-FTIR, AIP conference proceedings 1864, 020002, pp.1 - 8, 2017.
- 原泰毅, 中村英嗣. 陣内孝教, 松山一夫, 清水守, 有機過酸化物の熱分解(第2報) 過酸化ベンゾ イル誘導体の熱分解, 工業火薬, Vol.52, No.5, pp.356 - 362, 1991.
- 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.

株式会社パルメトリクス, テクニカルノート TK-TS_06/3 2019-05, 2019.

- 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.
- 古川 登, 近藤利幸, 木村之彦, 廃棄物の確認に向けたアスファルト固化体の製作履歴調査結果, JNC TN8440 2001-024, 200p, 2001.
- 公益財団法人石油学会,石油学会規格「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分 析法」, JPI-5S-22-83, 1983.
- 公益財団法人石油学会,石油学会規格「TLC/FID法によるアスファルト組成分析試験方法」,JPI-5S-70-2010, 2010.
- Liu S.H., Hou H.Y. and Shu C.M., Thermal hazard evaluation of the autocatalytic reaction of benzoyl peroxide using DSC and TAM III, Thermochimica Acta, vol.605, pp.68 76, 2015.

三宅淳巳, 化学プロセス安全における熱測定技術, 熱測定, Vol.35, pp.220 - 226, 2008.

Nassar N.N., Hassan A., Luna G. and Pereira-Almao P.N., Comparative study on thermal cracking of Athabasca bitumen, Evaluation of the activation energy and prediction of the isothermal conversion by different isoconversional methods, Journal of Thermal Analysis

and Calorimetry, Vol.114, pp.465 - 472, 2013.

- 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.
- Rossi C.O., Caputo P., De Luca G., Maiuolo L., Eskandarsefat S. and Sangiorgi C. ¹H-NMR spectroscopy: A possible approach to advanced bitumen characterization for industrial and paving applications, Appl. Sci, Vol.8, 2018.
- 社団法人日本アスファルト協会,アスファルト,第41巻,第199号,48p,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.
- U.S. Department of EnergyOffice of Environmental Management, Accident Investigation Report Phase 2 Radiological Release Event at the Waste Isolation Pilot Plant, 2015.
- Xia W., Xu T., Wang S. and Wang H., Mass loss evolution of bituminous fractions at different heating rates and constituent conformation of emitted volatiles, Energy Science & Engineering, 2019-7, pp.2782 - 2796, 2019.

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グループ 2 に分類さ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、圧縮処理された後、ステンレス鋼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、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)において設定されており、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 の半減期が 5730 年と比較的長く、廃棄物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 の化学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・エンドピースの廃棄物(ハル等廃棄体)の処分概念

これまで、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 に関する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、各試験計画の立案お よ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などの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 試料を採取した溶出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 継続している溶出試験により、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。

本年度は、昨年度に選定した構造材(エンドピース)を対象とし、構造材の部分的な放射能濃 度や核種分布を放射化計算により解析評価するとともに、代表的な核種を対象として、破壊もし くは非破壊による分析を実施する。さらに、イメージングプレート(以下、「IP」という)を用い た IP 法による核種分布の評価を実施するとともに、金属中の物質移行特性の観点からは、炭素 の拡散係数を取得する。また、照射済み BWR 被覆管(ハル)の長期溶出試験を継続実施する。



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 照射済み構造材の物性評価

ハル等廃棄体(照射済み構造材)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物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が求められる。このため、平成 30 年度に分析および解析に供する照射済みエンドピースを選定し、照射条件や材料特性等の基礎的な情報を取得した。

本年度は、照射済み構造材(ハルおよびエンドピース)の化学組成や不純物含有量を測定する ことで、放射化計算のインプット情報とする。対象元素については Co などこれまでの分析で想 定される核種に対して、それらの親元素を事前に評価し選定した。

(1) インベントリ測定試料調製

1) 採取位置の検討・採取

インベントリ測定対象であるエンドピース(平成 30 年度に選定した下部タイプレート)の外 観模式図を図 4.1-4 に示す。試料を採取することができる部材は図に示した上部残材、下部残材 である。エンドピース内での放射性核種濃度の分布を確認するため、複数箇所から試料採取する 方針とし、燃料からの距離をパラメータに3点のインベントリ測定試料を採取した。採取位置は 図 4.1-4 に示す①、③および⑤である。燃料から最も遠い下部タイプレートのハンドル部先端を 採取位置⑤と設定し、ハンドル部付け根から直上方向に採取位置③および①を設定した。各部材 を切断し、インベントリ測定用試料を採取した。表面は金属光沢が得られるまで研磨を行い、表 層に付着した酸化膜を除去した。研磨前後での試料の放射能濃度に大きな変化はなく、研磨に用 いた研磨紙からは Co-60 と Cs-137 が検出された。Co-60 は試料への付着物、Cs-137 は試料調製 時にホットセルから混入したものと想定される。採取したインベントリ測定対象試料の一覧を表 4.1-1 に示す。なお、表中 Co-60 濃度は、Ge 半導体検出器により固体状試料を測定したものであ り、ジオメトリの考慮が十分でないため参考値である。



図 4.1-4 エンドピースの模式図

	研磨前		研磨後	
	重量(g)	Co-60 濃度(Bq/g)	重量(g)	Co-60 濃度(Bq/g)
採取位置①	0.6628	$1.3\! imes\!10^7$	0.6412	$1.3\! imes\!10^7$
採取位置③	0.6691	$3.4\! imes\!10^6$	0.6635	$3.3\! imes\!10^6$
採取位置⑤	1.0772	$4.7\! imes\!10^6$	1.0168	$4.7\! imes\!10^6$

表	4.1-1	インベン	トリ	測定対象試料の−	-覧
---	-------	------	----	----------	----

※Co-60 濃度はジオメトリ補正が不十分なため参考値

2) 採取試料の溶解

採取試料に含まれる核種を分析するため溶解操作を実施した。溶解操作の概略フローを図 4.1-5 に、溶解操作時の装置外観を図 4.1-6 にそれぞれ示す。溶解装置は、溶解槽、冷却塔、ヨウ 素トラップ(0.1 mol/L AgNO₃溶液)、酸化炉(Pt+CuO 触媒, 800℃)、コールドトラップ(ドラ イアイス冷却)、アルカリトラップ(1 mol/L NaOH 溶液)、エアポンプ等から構成される。イン ベントリ分析試料を溶解槽に入れ、溶解装置後段からエアポンプで吸気しながら、フッ硝酸溶液 を添加して加熱することにより試料を溶解した。溶解時に発生したガスに含まれる C-14 は冷却 塔、ヨウ素トラップ、酸化炉、コールドトラップを通過し、アルカリトラップで捕集した。試料 溶解後、放射性核種分析、ならびに、元素分析のため溶解液の一部を分取した。残りの溶解液は 湿式酸化処理を行い、発生ガスに含まれる C-14 をアルカリトラップで捕集した。表 4.1-2 にフ ッ硝酸溶解条件を示す。



図 4.1-5 インベントリ分析における試料溶解フロー



図 4.1-6 インベントリ試料の溶解装置外観

	1 - - - - - - - - 	
サンプル名	採取試料重量(g)	溶解液重量(g)
採取位置①	0.6412	42.6104
採取位置③	0.6635	43.6691
採取位置5	1.0168	54.2763

表 4.1-2 インベントリ試料のフッ硝酸溶解条件

(2) 分析対象核種およびその親元素の選定

1) 核種インベントリ設定における不確実性の低減

エンドピースの核種インベントリの設定においては照射前の初期元素組成、中性子照射条件、 核データなどの不確実性の考慮が重要である。初期元素組成は、主要構成元素についてミルシー トの値を、微量元素については類似材の分析値を参考に設定することが考えられる。主要構成元 素についてはミルシート値から大きく外れることは考えにくいが、微量元素濃度は材料ごとにど の程度のばらつきが含まれているかは不明確である。また、中性子照射条件は運転履歴を活用し ているが、詳細部位での照射量にはばらつきが含まれると想定される。核データについては文献 値を活用しているが、十分なデータが得られていない核種については評価精度が低くなるケース が考えられる。

これら不確実性の低減には放射化試料に含まれる元素濃度の実測が有効と考えられる。実測された親元素と放射化生成核種の濃度を突き合わせることで、不確実性を低減できる可能性がある。 例えば、Co(安定核種 Co-59 の1 核種で構成される)からは中性子照射により Co-60 が生成されるが、Co-59 濃度と Co-60 濃度の実測値比較により中性子照射条件を補正することができる。 ここでは、分析対象となり得る元素・核種について整理した。

2) 分析対象核種の選定

エンドピースはステンレス鋼から製造されることから、一般的なステンレス鋼の放射化で生成 する核種について、生成量ごとに放射性核種と親元素について表 4.1-3 にまとめた。表に示す通 り、放射化生成される核種の濃度の指数部でグルーピングすることで、対象となる放射性核種、 親元素が確認できる。これらの放射性核種の分析を行い、検出された核種の親元素の濃度を測定 することで、インベントリ設定における不確実性の低減につなげることができる。

今年度はこれら核種のうち、検出可能性があり分析手法が確立している C-14、Cl-36、Co-60、Ni-63 および Nb-94 について分析を試みることとした。また親元素の分析については、高周波誘 導結合プラズマ発光分析法(以下、「ICP-AES」という)による定性的な検出の可否について検討 することとした。

	核種濃度		
No	(Ba/g)	対象核種	対象親元素
	(- 1 <i>8</i> /	5 核種	4 元素
(1) > 10 ⁴		Mn-54, Fe-55, Co-60, Ni-63, Sb-125	Fe, Co, Ni, Sn
	102 104	6 核種	4 元素
(2)	$10^{3} \sim 10^{4}$	C-14, Ni-59, Zn-65, Sn-119m, Eu-154, Eu-155	N, Zn, Eu, Sm
	1.02 1.02	4 核種	4 元素
(3)	$10^2 \sim 10^3$	Nb-94, Mo-93, Ag-110m, Cs-134	Nb, Mo, Ag, Cs
		7 核種	5元素
4	$10^{1} \sim 10^{2}$	Nb-93m, Ag-108m, Cd-109, Sn-121m, Pm-147,	Zr, Cd, Nd, Er, Tm
		Sm-151, Tm-171	
		8核種	3元素
5	$10^{ m o}~{\sim}10^{ m i}$	Tc-99, Pm-145, Sm-145, Eu-152, Gd-153, Ho-	Ho, Pt, Tl
		166m, Pt-193, Tl-204	
	10-1 - 100	3核種	3元素
0	$10^{-1} \sim 10^{-0}$	Cl-36, Ca-41, Ba-133	Cl, Ca, Ba

表 4.1-3 生成核種濃度ごとの対象核種および親元素の一覧

3) 元素の分析

① 照射済みエンドピース中の元素濃度

採取位置③溶解液を用いてエンドピース中の元素濃度の測定を実施した。主要構成元素に対し ては ICP-AES(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、SPS3500DD)で、微量元素については 誘導結合プラズマ質量分析法(以下「ICP-MS」という、Agilent 社製、Agilent7700x)で、それ ぞれ測定した。ICP-AES 測定には採取位置③溶解液を約 100 倍、1000 倍希釈した溶液を用い、 ICP-MS 測定では 1000 倍希釈した溶液で測定した。ICP-AES または ICP-MS で定量された溶存 イオンの量に対し希釈倍率を乗じ、溶解に供した採取試料の重量で除した割合を求めた。結果を 表 4.1-4 に示す。

-			
親元素		エンドピース	
重要度	元素	採取位置③	測定方法
No.		(wt.%)	
1	Co	0.0346	ICP-AES
	Sn	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS
2	Zn	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS
	Eu	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS
	Sm	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS
3	Nb	0.0126	ICP-MS
	Ag	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS
	Cs	—	ICP-MS
4	Zr	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS
	Cd	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS
	Nd	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS
	Er	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS
	Tm	$\leq 0.036^{*1}$	ICP-MS

表 4.1-4 照射済みエンドピース中の元素濃度の測定結果

② 照射済み BWR 燃料被覆管中の元素濃度

平成 30 年度に初期インベントリ評価用に作成した照射済み BWR 燃料被覆管溶解液(原環センター, 2019)の残液を用いて元素濃度を測定した。測定に供した試料は平成 19 年度(原環センター, 2008)に採取した燃料タイプ STEP I、試料番号 C499 をフッ硝酸で溶解したものである。 対象元素は被覆管材料(ジルカロイ・2)の添加元素である Sn、Cr、Ni、Fe およびインベントリ 評価時に検出された Co-60の親元素である Co とした。測定対象試料を 100 倍希釈し、ICP-MS (Agilent 社製、Agilent7700x)で対象元素の濃度を定量した。ICP-MS で定量された溶存イオンの量に対し希釈倍率を乗じ、溶解に供した採取試料の重量で除した割合を求めた。得られた測 定値は放射化計算のインプットデータとした。

4) 窒素分析手法の検討

重要核種である C-14 の親元素である窒素(N) については、金属中での存在状態や酸溶解時の 挙動が明確でない。また、ICP-AES や ICP-MS が適用不可であることから、別途分析手法につ

^{*1} 測定下限濃度

いて検討した。JIS による分析手法には「鉄及び鋼-窒素定量方法」として溶解・酸化による窒 素成分の滴定、高温溶融時の発生ガスの測定、スパーク放電時の励起発光強度の測定、グロー放 電発光分光分析等が示されている。一般的には高温溶融時の発生ガス測定が用いられるが、放射 化金属試料では溶融時の放射性核種の飛散などの懸念がある。溶解・酸化による分析では飛散の 可能性は低く、安全に取り扱うことができる。グロー放電発光分光分析では、窒素のみでなく他 の金属元素も同時に測定できる可能性があるが、適切な標準試料の選定や試料の代表性などに課 題があると考えられる。放射化試料へのこれら分析手法の適用に向け、予備試験による妥当性確 認が今後必要である。

4.1.3 照射済み構造材の核種分布の検討

ハル等廃棄体からの核種放出モデルは、金属マトリクスに対しては金属の腐食にともなって核 種(放射化生成物)が放出される機構が想定され、腐食速度によって核種放出速度が評価されて いる。その前提として、核種が金属マトリクスに均一に存在・分布することが仮定されているが、 エンドピースのような燃料集合体の端部では中性子照射量が均等ではないことから、核種分布の 評価が重要となる。平成 30 年度は対象とするエンドピースを選定し、簡易的な分析や解析手法 によって、予察的に核種濃度や分布を評価した。

本年度は、エンドピースに含まれる核種(C-14、Co-60等)について、破壊分析による放射化 学的手法により詳細な同定・定量を行った。また、IP法による非破壊での核種分布の評価につい ては、ミリからセンチメートル程度のマクロ領域を対象とし、ベータ線測定におけるガンマ線の 影響評価などを含めた分析の詳細な検討を行った。解析手法によるエンドピースの核種濃度や核 種分布の評価では、4.1.2 項で得られた組成情報を反映させるとともに中性子照射量などの詳細 な情報に基づく放射化計算を実施することで、分析データとの比較や、実際の形状情報に基づく 核種の3次元分布の可視化を行った。一方、ハルに対する核種解析評価では、4.1.2 項で得られた 組成情報を反映させ、中性子照射量等の条件を段階的に高度化させた既往の解析結果を検証した。

(1) インベントリ分析

1) 分析方法の検討

照射済みエンドピースには多種多様な放射性核種が含まれることが想定されるが、ガンマ線放 出核種の場合、核種濃度の高い Co-60 のコンプトン散乱により、低エネルギーガンマ線を放出す る核種は検出することができない。分析対象核種は前項の検討結果から検出可能性があり分析手 法が確立している C-14、Cl-36、Co-60、Ni-63 および Nb-94 であるが、その他の核種含有の可 能性を探るため Co-60 を除去した際のガンマ線スペクトルを取得し、他の核種の有無について検 討する方針とした。

Co-60 はエンドピース溶解液中では陽イオンとして存在していると考えられることから、陽イ オン交換樹脂を用いた Co-60 除去を試みることとした。その際には溶解液中で陰イオンとして存 在していると想定される Cl-36 の分析と同一のフラクションで実施することを念頭に分析手順を 検討した。

① 放射性核種の分析手法

(a) C-14 分析手法

C-14 分析では平成 21 年度に検討した C-14 分析手法(原環センター, 2010)を適用した。エン ドピース試料溶解時および溶解液の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) にて定 量測定した。

(b) CI-36 分析手法

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(原環センター, 2015)。こ の手法の前段において陽イオン交換樹脂を用いた Co-60 の除去を試みた。Cl-36 分析手順を図 4.1-7 に示す。分取した溶解液試料に塩素(Cl)キャリアを添加し、陽イオン交換樹脂を用いて Co-60 を除去し、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)にてガンマ線測定を実施した。フッ化物錯体の生成を抑制するた めホウ酸(H₃BO₃)を添加した後に水酸化ナトリウム(NaOH)溶液添加で pH を調整した。炭 酸ナトリウム(Na2CO3)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、硝酸銀(AgNO3)を添加して塩化銀(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 沈殿のガンマ線計 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 沈殿を水酸化アンモニウム(NH4OH)溶液で溶解し、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 バックグラウンドベータ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15万秒とした。



図 4.1-7 Cl-36 分析手順(文献(原環センター, 2015)に加筆)

(c) Co-60 分析手法

溶解液試料を適宜希釈し、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) でガンマ線測定を行って定量した。

(d) Ni-63 分析手法

下部タイプレートは SUS304 相当のステンレス鋳鋼から成り、一定量の天然 Ni が含まれている。この天然 Ni を親元素とし放射化核種 Ni-63 が生成する。Ni-63 は半減期が約 100 年のガンマ線を放出しないベータ線放出核種であり、放射能測定のためには Co-60 をはじめとする妨害核種から分離精製する必要がある。

分離フローを図 4.1-8 に示す。本試料は表面のクラッドを除去したステンレス鋼の放射化物で あるため、アメリシウム (Am)の存在は考えにくいことから、Niの分離回収率を高めるために Amの分離に係る操作(図 4.1-8 中の赤色破線部)を省略した。さらに、DMGを用いた Ni 精製 工程(図 4.1-8 中の青色枠内)の操作を Ni レジンカラム法で代替した。

Ni 溶離液を含まれる Ni-63 を液体シンチレーションカクテル (PerkinElmer 社製 Insta-Gel Plus) と混合し、液体シンチレーションカウンター (PerkinElmer 社製 Tri-Carb3100R) で測定 した。また、採取位置③のフッ硝酸溶解液および Ni 溶離液中の Ni 濃度を ICP-AES (エスアイ アイ・ナノテクノロジー社製、SPS3500DD) で測定し、Ni の収率を評価した。



図 4.1-8 Ni 分離フロー(従来法)と変更点(文献(原環センター, 2015)に加筆)

(e) Nb-94 分析手法

Nb-94の分析では文献(原環センター, 2015)の手法(図 4.1-9)を適用した。NbはCoやNi に比較して溶解度が低いことから加水分解で生成する沈殿を分離回収した。溶解液試料にNbキ ャリアを添加して蒸発乾固した。5M HNO3により加熱溶解した後、沈殿をろ過回収した。回収 した沈殿は濃フッ酸で溶解して再度蒸発乾固し、5M HNO3で溶解、沈殿を再度回収した。沈殿 はフッ酸で溶解し、定容した後、ガンマ線測定を行った。文献(原環センター,2015)によると、 Nb-94の2本のピーク(702.6 keV,871.1 keV)が検出された場合は定量評価を行い、検出でき ない場合は4-メチル-2-ペンタノン(メチルイソブチルケトン-MIBK)による溶媒抽出精製を行う こととなっている。Nb-94のピークが検出できない主な原因は、Co-60のコンプトン散乱効果に よりバックグラウンドが増大することである。今回のNbフラクション中のCo-60放射能量は 3.72 Bq/sampleであり、遮蔽体由来の天然核種であるBi-214(609.31 keV)やPb-214(351.9 keV)が同定されたことからもCo-60のコンプトン散乱の影響は十分に抑制されていたと考えら れる。この時点でのNbの収率は86%であり、MIBK 抽出操作によるCo-60 由来のバックグラ ウンド低減効果よりNbの収率低下の影響が大きいと判断し、MIBK 抽出は実施しないこととし た。



図 4.1-9 Nb-94 分離フロー (原環センター, 2015)

2) 照射済みエンドピースの分析

分析手法

4.1.2(1) 2)項で回収したインベントリ分析試料の溶解液について、Cl-36、Co-60、Ni-63 および Nb-94 の濃度の分析を実施した。また、溶解時および湿式酸化時のガス回収液を用いて C-14 の 濃度の分析を実施した。溶解液は採取位置ごとに①、③、⑤の3種があるが、図 4.1-10 に示すよ うに全ての試料について Co-60 分析を実施した後、採取位置①溶解液試料を用いて Cl-36 分析 を、採取位置③溶解液試料で Ni-63 分析を、採取位置⑤溶解液試料で Nb-94 をそれぞれ分析し た。分析は(1) 1)項で検討した手順で実施した。



図 4.1-10 照射済みエンドピース試料溶解液の放射性核種分析フロー

2 放射性核種の分析結果

(a) Co-60 低減後のガンマ線放出核種分析結果

採取位置①溶解液試料について陽イオン交換樹脂による Co-60 除去操作を実施した。陽イオン 交換では Co キャリアなしの条件で陽イオン交換樹脂通液を 3 度行うことで Co-60 除去性を確認 し、その後 Co キャリアを添加した際の Co-60 除去性能を確認した。表 4.1-5 に各操作段での Co-除去性能を、図 4.1-11 に各操作段でのガンマ線スペクトル示す。

表 4.1-5 より、溶解液試料に含まれる Co-60 は陽イオン交換樹脂を用いた手法では大きな除去 性能を得られないことがわかった。採取位置①溶解液試料には Cl-36 分析における収率評価用に NaCl が添加されていることから塩化物イオン濃度が高くなっており、Co が塩化物錯体を形成す ることで陽イオン交換できなかった可能性が考えられる。また、Co-60 低減後のガンマ線スペク トルを比較したところ、Co-60 以外の有意なピークは確認できなかった。





Co-60 除去操作	$\mathrm{DF}(-)$
陽イオン交換樹脂通液1回目	3.73
陽イオン交換樹脂通液2回目	1.62
陽イオン交換樹脂通液3回目	1.58
Co キャリア添加後、	0.00
陽イオン交換樹脂通液4回目	2.22

表 4.1-5 陽イオン交換樹脂による Co-60 除去性能

(b) エンドピース試料の放射性核種分析結果

放射性核種の分析結果を表 4.1-6 にまとめて示す。数値はエンドピース1g当たりに含まれる 各核種量(Bq/g)を示しており、表中括弧書きは各核種分析における回収率(%)を示している。C-14 および Co-60 については回収率を 100%とした。

	放射性核種濃度 (Bq/g)				
	C-14	Cl-36	Co-60	Ni-63	Nb-94
採取位置①	$2.82 imes 10^4$	$\leq 4.80 \times 10^{\circ}$ (82%)	1.38×10^{7}	_	_
採取位置③	$7.10 imes 10^{3}$		$3.63 imes 10^{6}$	1.03×10^{7} (78%)	
採取位置⑤	$6.27 imes10^3$	_	$5.45 imes 10^{6}$	_	

表 4.1-6 エンドピース溶解液の放射性核種濃度分析結果の一覧

表中()内数値は分析時の核種回収率を示す。

数値は2019年12月時点。

3) 元素分析結果からの放射化計算

4.1.2(2) 3)項にて得られた元素濃度分析結果をインプット情報としてエンドピース試料の採取 位置①、③、⑤について放射化計算を実施した。C-14 および Co-60 の計算結果を表 4.1-7 に示 す。今回の放射化計算では燃焼計算を実施していないため、中性子束の変化や核種の減衰等が考 慮されていない。実測分析値との比較を行うためには燃焼計算の実施が必須であり、その結果か ら不純物窒素濃度の妥当性の検討や中性子束の詳細化を行うことが今後の課題である。

赵玉尔相	放射化計算結果(Bq/g)		
休奴似但	C-14	Co-60	
1)	2.9E+05	3.3E+08	
3	6.0E+04	6.6E+07	
5	2.6E+04	3.0E+07	

表 4.1-7 エンドピース溶解液分析結果を用いた放射化計算結果

Co-60の放射化計算結果では、採取位置①、③、⑤と燃料要素から遠くなるにつれて放射能濃度は低下傾向であった。一方、実測値(表 4.1-6)では、採取位置⑤の Co-60 濃度が採取位置③の値を上回る結果となっている。

放射化計算に用いた中性子束分布および Co-60 の放射化断面積が正しいとしたとき、採取位置 によって親元素である Co (Co-59 の 1 核種で構成される)の濃度に差があることとなる。この確 認として、採取位置③ (4.1.2(2)3)①において Co 濃度を分析)に加えて、採取位置①および⑤に ついても Co 濃度を測定することとした。採取位置①については陽イオン交換樹脂通液後の樹脂 から吸着 Co を 4M HCl で溶離した溶液を、採取位置⑤については Nb 沈殿ろ過時のろ液を、そ れぞれ、ICP-MS (Agilent 社製、Agilent7700x)で分析し、Co 濃度を測定した。各試料の分析 フローを図 4.1-12 に示す。Co 濃度の測定値は測定溶液に含まれる Co-60 放射能濃度から収率を 補正した。採取位置③を基準として規格化した実測値・計算値の Co 濃度比を表 4.1-8 に示す。 表 4.1-8 には、表 4.1-6 中の Co-60 濃度実測値および表 4.1-7 に記載の放射化計算値を採取位置 ③を基準とした濃度比で併記した。Co-59 濃度 (すなわち、Co 濃度)は採取位置⑤>③>①の順、 Co-60 濃度は①>⑤>③の順であった。Co-60/Co-59 比を比較したところ、①>③>⑤の順とな り、放射化計算値と同様の傾向にあることが確認できた。

下部タイプレートはステンレス溶湯を鋳型に流し込むことで製造される。ハンドル部は他の部 位に比べて鋳型との接触表面積が大きいことが想定され、他の部位よりも放熱が大きい可能性が ある。ステンレス鋳鋼の冷却過程の違いにより Coの偏在が起こる可能性が考えられることから、 冷却条件と Co 析出挙動の確認が今後の課題と考えられる。





	規格化した	規格化した	Co-60/Co-59 比	計算値による
採取位置	Co-59 濃度	Co-60 濃度	(-)	Co-60/Co-59 比
	(—)	(—)	()	()
1	0.87	3.80	4.36	5.09
3	1.00	1.00	1.00	1.00
5	1.78	1.50	0.84	0.45
				Co-60 濃度の
備考	実測値(A)	実測値(B)	実測値より計算(B/A)	放射化計算結果より計算
				(Co-59 濃度は均一)

表 4.1-8 エンドピース中の Co 濃度比

(2) 核種濃度分布の可視化の検討

1) 3D イメージングモデル作成

① 実施内容

照射により生成するインベントリ解析のためには、対象物の照射前の初期元素組成および中性 子のエネルギースペクトル、照射量の情報を再現することが重要となる。設計図面を参考にエン ドピースの三次元構造を再現し、中性子照射を再現する解析を行うことで、照射により生成され る核種の三次元的な分布の評価を行う。

2 解析条件

解析条件を表 4.1-9 に示す。中性子分布の解析にモンテカルロコード MCNP6.1 (核データ JENDL-4.0)を使用した。本解析においては、燃焼解析は実施せずに中性子束の分布解析のみを 行い、照射中性子量からエンドピース中で生成されるインベントリを計算する条件とした。した がって、本解析の結果では照射期間中の核種の減衰等は考慮されない。図 4.1-13 に中性子照射 体系を示す。中性子は燃料発生領域から均一に発生する条件とした。また、中性子スペクトルは 代表的な核分裂スペクトルである Watt Fission Spectrum を使用し、中性子束は燃料下端の中性 子束が文献値と一致するように規格化し、照射期間は 1160 日間とした。シミュレーション上で は1つの燃料バンドルのみを計算対象とし、水平方向の境界条件を鏡面反射条件とすることで同 ーの燃料バンドルが無限に隣接する体系を再現した。この設定により隣接する燃料バンドルから の中性子照射も解析では考慮される。また、C-14 および Co-60 の生成量は、それぞれ、エンドピ ース中で発生する N-14 の (n, p) 反応および Co-59 の中性子吸収から計算した。

項目	設定
中性子輸送計算	MCNP6.1
核データライブラリ	JENDL-4.0
中性子スペクトル	Watt Fission Spectrum
中州之士	$9.12 imes 10^{12}$ (/cm ² /s)
甲性于果	(燃料下端位置で 1MeV 以上の中性子束)
照射日数	1160 日
C-14 生成条件	N-14(n, p)反応
Co-60 生成条件	Co-59 中性子吸収反応

表 4.1-9 エンドピース放射化解析条件



図 4.1-13 エンドピース核種濃度分布解析の中性子照射条件

③ エンドピース三次元解析モデル

核種生成の分布解析を行うために設計図面を基にエンドピースの三次元モデルを作成した。エンドピース構造の概要を図 4.1-14 に示す。エンドピースは角筒の部分、円錐と角錐が組み合わされた部分、円筒部分、先端のドーム部の4か所から構成される。この構造から作成した三次元モデルを図 4.1-15 に示す。三次元モデルは1辺が5 mmの立方体の三次元セルから構成されるため、5 mm以下の詳細な構造は全て5 mmの立方体の集合として近似される。シミュレーション上では各セルの中性子束および各反応が解析され、解析結果は三次元分布として出力される。

エンドピースの組成はミルシートの値をもとに、実際のサンプルの分析結果から実測値が得ら れている値については実測値を反映した。





図 4.1-15 エンドピース三次元モデル

④ 核種解析結果

図 4.1-16、図 4.1-17 および図 4.1-18 に、それぞれ、中性子束分布、C-14 分布および Co-60 分布の解析結果を示す。核種の生成量は基本的には中性子の照射量に依存するため、相対的な分 布は同じ傾向を示すが、C-14 と Co-60 では組成中の親核種の濃度および断面積の違いにより絶 対量が異なる。

エンドピース中の位置による中性子束、C-14 および Co-60 の分布を評価するために、図 4.1-19 に示す座標上の一次元分布を評価した。解析位置は水平方向(x 軸)の中心座標での高さ方向(z 軸)分布と、高さ 8 mm、43 mm、73 mm、123 mm、158 mm での水平方向(x 軸)分布とし た。図 4.1-20 および図 4.1-21 に、それぞれ、中性子束の高さ方向分布および水平方向分布、図 4.1-22 および図 4.1-23 に、それぞれ、C-14 の高さ方向分布および水平方向分布、図 4.1-24 お よび図 4.1-25 に、それぞれ、Co-60 の高さ方向分布および水平方向分布を示す。

中性子束および核種の生成量は燃料からの距離によりほぼ決定され、高さ方向分布は燃料に近 いほど高い値となり、燃料から離れるほど低い値を示す。水平方向の分布は中心程高く、両端に 近づくほど低くなる傾向がある。また、水平方向の分布の高さに対する傾向を評価すると、上部 ほど中心と両端の差が大きく下部ほど差が小さくなる。



図 4.1-16 エンドピース中の中性子東分布解析結果



図 4.1-17 エンドピース中の C-14 分布解析結果



図 4.1-18 エンドピース中の Co-60 分布解析結果



図 4.1-19 エンドピースの一次元核種分布解析座標



図 4.1-20 エンドピース中の中性子束高さ方向分布解析結果



図 4.1-21 エンドピース中の中性子東水平方向分布解析結果



図 4.1-22 エンドピース中の C-14 高さ方向分布解析結果



図 4.1-23 エンドピース中の C-14 水平方向分布解析結果



図 4.1-24 エンドピース中の Co-60 高さ方向分布解析結果



図 4.1-25 エンドピース中の Co-60 水平方向分布解析結果

⑤ まとめ

エンドピース中の核種の三次元分布を解析するためにモデルを作成した。初期組成として実測 値を反映した放射化解析を実施した。三次元モデルを用いた評価によりエンドピース中の中性子 束分布および放射化量の分布の傾向が概ね把握された。今後、さらに初期組成の分析を進め、よ り詳細な評価をおこなう。

2) IP による核種濃度分布評価手法の高度化

IP 法は、揮尽発光(Photo-stimulated Luminescence: PSL)、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 (IP フィルム)を用い、①放射線画像の照射、②揮尽発光の読取、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。

これまでに、エンドピースの一部に IP 法を適用したデータを取得しており、概括的な核種濃度分布を得られることを確認済みである。しかし、それらの分布は、試料に含まれるガンマ線などの影響で像が不明瞭であり、正しい放射能分布を測定できていない可能性が考えられている。

そのため、IP 法で取得済みのデータの評価を実施することで、正しい放射能分布を評価すると ともに、ガンマ線の影響を受けない IP 法の適用方法の検討を実施した。

① 取得済みデータの評価

(a) 取得済みデータ

データ評価に、平成 30 年度に取得した下部タイプレートの上部残材である SEM 用試料の測 定結果を利用した。本 IP の測定では、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 を採用し、IP と資料の間に 12 µm の養生シートを介して測定したものである。

図 4.1-26 に試料の位置関係を、図 4.1-27 に IP の測定結果と本年度に実施した解析結果を示す。

図 4.1-27 中の解析結果は、15 mm×2 mm×4 mm の直方体中に Co-60 の放射能が一様に分布 していることを仮定し解析した結果であるが、解析結果に比べて実測値は右肩下がりの分布であ ることが確認されている。A 断面位置 0 mm が上部(炉心側)であり、炉心から離れるにつれ、 強度が下がっている傾向となる。

上記結果が、実際の放射能分布を示している可能性もあるが、実際の試料形状が直方体でない ことを考慮し放射能分布を評価した。



図 4.1-26 データ評価に使用した SEM 用試料の位置関係



図 4.1-27 SEM 用試料の測定値と解析値の比較

(b) 放射能分布の推定方法

試料の形状を考慮した放射能分布を推定するため、実際の試料形状に合わせて、図 4.1-28 に 示す解析モデルを作成した。解析モデルは、試料形状に合わせて 2 つの直方体で構成した。場所 ごとの依存性を評価するため、長手方向(図中 y 方向)に 3 mm ピッチ 6 分割した線源を定義し、 線源位置の異なる 6 ケースの解析を個別に実施した。なお解析は、モンテカルロ計算コード (JAEA、PHITS ver3.0.7)を使用して実施した。

放射能分布の推定は、6 ケースの線源位置が異なる解析結果を、放射能に対応する重みを付与 して、加算することで、実際に IP で得られる分布を推定した。本手法で重みを調整することで、 図 4.1-27 の分布を再現できる重みを決定した。



図 4.1-28 試料形状を考慮した核種濃度分布解析モデル

(c) 放射能分布の推定結果

図 4.1-29 に放射能分布が一様を想定した場合(重み均一条件)の分布を、図 4.1-30 に解析結果が実験値に合うように重みを調整した後の結果を示す。なお、図中の横軸は図 4.1-28 中の y 軸と同じであり、位置が小さいほど炉心側に近い。

図 4.1-29 に示した均一分布の場合であっても、右肩下がりの傾向は確認されており、放射能 分布ではなく、形状に依存した分布ができることが確認された。一方で、位置が 0.5cm-1cm の 範囲では特に実験値と解析値が違う傾向があり、放射能分布によるものと推定される。図 4.1-30 に示した重み調整後の分布では、解析値と実験値が良く一致する結果が得られた。この時の調整 時の重みを表 4.1-10 に示す。炉心から離れるほど重みが減少傾向にあることが確認できる。こ の結果は炉心から離れるほど、中性子束が減少することを考慮すると妥当な結果であると考えら れる。

また、参考までに(1)項で測定したインベントリ分析結果(Ge 測定)と、本結果の比較を実施 した。今回分析した結果は、図 4.1-31 に示した通り、下部タイプレートのほぼ中心であり、評価 に使用した試料の採取位置とは若干異なるが、放射化に影響する中性子分布の水平方向における 差は少ないものとして比較した。図 4.1-32 に、下部タイプレート上端を基準とした相対強度比 を示す。なお、Ge 測定は採取位置①の測定結果を基準とした相対値とし、採取位置③は採取位置 ①から 95 mm 下にあると想定した。IP の結果は、SEM 用試料上端を基準とした相対値として 扱っている。

IP の測定結果の下端では、若干傾向より低めの値が出ているものの、Ge 分析結果を内挿した ものと比較して傾向は大きく変わらない結果を得られた。本結果から、形状などを考慮して IP の 測定結果を評価することで、放射能分布を評価できる見込みを得られた。

一方で、実測とのずれが発生する要因については、中性子束の解析やインベントリ分析結果と の比較を進めることで、引き続き検討する必要があると考えらえる。



図 4.1-29 重みが均一の場合の結果と実験値の比較



î



	位置	t (cm)	重み(比放射能
	下限	上限	の相対強度)
1	-0.8	-0.5	1
2	-0.5	-0.2	0.97
3	-0.2	0.1	0.96
4	0.1	0.4	0.93
5	0.4	0.7	0.88
6	0.7	1	0.78

表 4.1-10 調整後の重み



図 4.1-31 インベントリ分析を実施した試料の位置



図 4.1-32 インベントリ分析結果との比較

(d) まとめ

試料形状をもとに、測定結果を評価することで、放射能分布を評価することができる可能性を 確認できた。しかし、今回の評価は、サイズの小さく評価が簡単な試料であったため、複雑な構 造物する場合には検証が必要だと考えられる。また、本手法は IP 測定後の評価が必須になるた め、後述する補正手法など、放射能の分布評価が容易な手法の検討が必要であると考えられる。

補正方法の検討

(a) ガンマ線の影響評価

IP 法で得られる分布は、測定対象の形状に依存する。これは、試料内部から発生するガンマ線 が試料もしくは IP 内でコンプトン散乱などをすることで発生する散乱電子が、ベータ線と同じ ように IP で検出されるためと考えられる。ベータ線も電子であるため、物理的に散乱電子とベ ータ線を区別することは困難であるが、散乱電子のエネルギーは発生元のガンマ線のエネルギー に依存するため、高いエネルギーを持っているものが多いと考えられる。

上述した散乱電子等の影響の程度および影響の補正方法を評価するため、基本的な体系で解析 評価を実施した。解析は、エンドピースの材質を模擬して SUS304 の 3 mm 角の立法体を想定 し、IP の設置位置である試料下端の面に入射するエネルギースペクトルを評価した。図 4.1-33 に解析体系を、図 4.1-34 に解析結果をそれぞれ示す。

散乱電子のエネルギーは最大 1MeV 近傍までほぼ一様に分布しているのに比べ、放射能分布を 表すベータ線由来の電子はベータ線のエネルギー分布に対応する分布となった。このことから、 ベータ線エネルギー分布に対応した低エネルギーのベータ線のみを測定する手法を採用すること で、より正しい放射能分布を測定できると考えられる。また、Co-60 由来のベータ線の場合、発 生する制動 X線はエネルギーが低いほうに限定されており、ガンマ線のフラックスと比較して少 ないため影響は少ないことが確認された。



図 4.1-33 散乱電子の影響評価解析体系



図 4.1-34 散乱電子の影響評価解析結果

(b) 補正方法

ベータ線のエネルギーに対応した低エネルギーの電子のみを測定するための補正方法として、 図 4.1-35、図 4.1-36 に示す 2 案を検討した。

案1は、図 4.1-35 に示すように IP と試料の間に低エネルギー電子のみを遮蔽できるような遮蔽体を設け、遮蔽体有、無しのそれぞれで各1回の計2回測定を実施する。2回の測定結果の差分が、低エネルギーベータ線によるものとして、放射能分布を推定する。本手法の場合、ベータ線の遮蔽体として、材質厚さを比較的自由に選ぶことが可能であり、ベータ線エネルギーに合わせて最適化できる。

案2は、図 4.1-36に示すように、ベータ線の遮蔽体を IP で代用する。IP で代用することで、 1回の測定で遮蔽体有り、無しの測定を行う。本手法は、遮蔽体が既製品である IP を利用するため、遮蔽体厚さをコントロールすることができないものの、2回測定する必要がなく、測定ごとの位置ずれ、照射時間の差、統計誤差の低減が見込める。



図 4.1-35 補正方法案 1:ベータ線遮蔽体を使用する方法



図 4.1-36 補正方法案 2:ベータ線遮蔽体を IP で代用する方法

(c) 補正結果

案1および案2それぞれの補正方法の効果を図 4.1-33 記載のモデルで検証した。

案1では、ベータ線遮蔽体として入手しやすいポリエチレンフィルムを想定し、0.3 MeV 以下 のエネルギーを持つ電子が最大になる厚さとして 150 µm を選定した。図 4.1-37 に補正実施有 無の比較結果を示す。補正を実施することで、試料の両端位置における分布は鋭くなる傾向が確 認できた。一方で、統計誤差が補正なしに比べて大きくなった。本結果は、測定にかかわる位置 ずれや測定時間の差などの誤差要因を含んでいない結果であり、実際の試験に適用する場合には、 露光方法などを詳細に検討する必要があると考えられる。

案2では、遮蔽体の厚さを変えることができないため、一般的な IP である MS シリーズの IP と、低エネルギー電子を測定するため保護膜や蛍光層が薄い TR シリーズの2種類を想定して評価した。図 4.1-38 に1層目および2層目の分布と、補正後の分布を示す。いずれの IP の場合でも、試料サイズに一致したピークはあるものの、全体的に中心にピークを持つ山なりの形状に誓う、先鋭される効果など確認することができなかった。本結果は、1層目の IP の厚さが厚く測定すべき低エネルギー電子に加え、比較的エネルギーの高い電子も遮蔽されてしまうためだと考えらえる。



図 4.1-37 補正方法案1を用いた場合の補正有無の比較



図 4.1-38 補正方法案2の補正有無の比較

(d) まとめ

ポリエチレン 150 µm 程度のベータ線遮蔽体を用いて差分処理をすることで、形状に依存しに くい放射能分布の評価が可能になる見込みを得られた。しかし、高い放射能を持つエンドピース を測定する場合、IP が飽和し線形性を失う可能性があること、露光後の読取りに複数回の読み取 りが必要になり誤差が増加する可能性があること、露光時間の差による差が発生しやすいなど、 測定誤差が大きくなる可能性が高い。

そのため、低エネルギーのベータ線分布を選択的に測定することは困難であり、核種濃度分布 としては、ベータ線遮蔽体なしで測定し、放射能分布を推定する方法の適用を検討することが望 ましいと考えられる。

(3) 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

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金属構造材を圧
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 って高温高圧水腐食環境下および高放射線照射下に曝されるために、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。

本研究では、①IP 法により様々な廃棄物体材料中における放射性核種の表面・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) 実験方法

試料として、市販の純ジルコニウム(Zr)(純度 99.9%)およびジルカロイ・4 を用いた。石英 製反応管内に試料を入れた後、メタンガス(53 kPa)で満たし、反応管を 1073 K で 2 分間加熱 することによりメタンガスを高温分解させ、試料表面に炭素膜を生成した。この炭素膜を拡散源 とし、真空中で 873 K~1123 K で 24~70 時間、拡散焼鈍を行い、深さ(厚さ)方向に炭素を拡 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。また、GD-OES 法で市販 の炭化ジルコニウム(ZrC)板材の炭素濃度を調べることにより縦軸濃度の校正を行った。

3) 結果

図 4.1-39 に 1073 K、40 時間で炭素拡散実験を行った Zr 中の炭素深さ分布を示す。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 50 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。

$$C(x) = C_0 \operatorname{erfc}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$$
(4.1-1)

ここで C(x)は位置 x における炭素濃度、C₀は表面(x=0)における炭素濃度、D は拡散係数であ る。図 4.1-39 に示したデータの 2 μm より深い領域に式(4.1-1)をフィッティングすると、拡 散係数は 2.9×10⁻¹⁵ m²/s 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、ジ ルカロイ・4 および 5%酸素溶解ジルコニウム中の炭素の拡散係数を決定した。得られたデータを 図 4.1-40 にアレニウスプロットとして示し、文献値と比較した。



図 4.1-39 1073 K で 40 時間拡散実験後のジルコニウム中の炭素深さ分布



図 4.1-40 純ジルコニウムおよびジルカロイ中の炭素拡散係数

本実験で得られた純ジルコニウム中の炭素拡散係数は Agarwala ら (Agarwala et al., 1975) の文献データよりも小さく、活性化エネルギーは大きかった。また、純ジルコニウムとジルカロ イ・4 を比較するとジルカロイ・4 中の炭素拡散係数が大きく、純ジルコニウム中の3倍程度であっ た。

図 4.1-41 は走査型電子顕微鏡による表面組織観察結果である。図中、純ジルコニウムの粒径 はジルカロイ-4よりも大きいことがわかる。10枚の写真について 10個以上の粒径を測定したと ころ、純ジルコニウムの平均粒径は 34 µm であり、ジルカロイ-4の平均粒径は 12 µm であった。



図 4.1-41 純ジルコニウム(a)およびジルカロイ-4(b)の表面微細組織観察結果

Agarwala ら (Agarwala et al., 1975) は純ジルコニウムよりもジルカロイ・2 中の炭素拡散係 数のほうが 1/2 程度小さかったと報告した。これはジルカロイ-2 に含まれる鉄やクロムなどの添 加合金成分やそれらの析出物が格子間炭素の拡散を妨げるためと理解されてきた。本実験結果は、 文献で示唆された傾向とは逆の結果であった。これは、Zr 中の炭素拡散機構として、炭素の格子 間拡散だけでなく、粒界拡散が寄与したことを示唆している。本実験では GD-OES により 4 mmg 領域をグロー放電プラズマによりエッチングし、放出された多量のイオンの励起光強度を計測し ており、100 μm 以下の深さの炭素濃度分布を計測している。この深さ領域では、格子間炭素に 比べて相対的に濃度の高い粒界に存在した炭素の濃度分布が得られたと考えられる。一方、 Agarwala ら(Agarwala et al., 1975)は放射性炭素 14 を用いて高感度に炭素を検出し、微量の 格子間拡散炭素の1mm 深さまでの濃度分布を計測できている可能性が高い。 ジルコニウムでは 炭素の粒界拡散よりも格子間拡散のほうが速いとすると、1 mm 深さの炭素濃度分布からは格子 間拡散係数が得られたものと考えることができる。平均粒径が小さいジルカロイ・4 中の炭素拡散 係数がジルコニウム中のものよりも大きかったことは、粒界密度が高い、すなわち炭素が粒界の ネットワークによって深部まで拡散したということで説明することができる。本実験で得られた 拡散の活性化エネルギーが、ジルコニウムとジルカロイ・4 で同程度であり、文献データよりも大 きかったことは、ジルコニウム中の炭素の粒界拡散の活性化エネルギーが格子間炭素のものより も大きいこと、言い換えれば拡散しにくいことを示唆している。一般的に、粒界は高速拡散経路 として働くといわれているが、ジルコニウム合金中では炭素の格子間拡散のほうが粒界拡散より も速いことが示唆された。ただし、粒界を拡散する炭素濃度は格子間よりも高い可能性があるの で、今後ジルコニウム合金中の炭素拡散挙動を調べていくうえで重要であることがわかった。

4.1.4 照射済みエンドピースの溶出試験の検討

TRU 廃棄物の地層処分の安全評価の信頼性を向上させるため、ハル等廃棄体中の C-14 に関す る現実的なソースターム評価が重要である。ハル・エンドピースから放出される C-14 は、金属 の腐食とともに放出されると仮定され、腐食速度 20 nm/y (浸出率として約 10⁻⁴ y⁻¹)として第 2 次 TRU レポートでは評価されている。この評価は、照射済み PWR 被覆管を用いた短期(11.5 ヵ 月)の浸出試験による限られたデータを拠り所としており、過度に保守的な評価である可能性が ある。したがって、現実的な C-14 浸出速度を取得するためには、照射済み燃料被覆管を用いた 長期浸出試験によるデータ取得が有効であり、これまでに照射済み BWR 燃料被覆管を用いた溶 出試験が実施されてきた。

本事業では、照射済みエンドピースからの核種溶出挙動を評価する計画である。そのために必要なエンドピースの核種分布特性を 4.1.3 項で検討した。本年度は、それらの成果を反映し、次

年度以降に溶出試験を開始するための準備を実施した。そのため、浸漬条件、試料形状(表面処理)、分析核種、サンプリング方法・期間などについて検討・計画するとともに、耐放射線性や耐アルカリ性、さらに気密性の観点から必要な溶出試験容器について検討を行った。また、これまで継続保管しているハルの溶出試料について選別を行い、一部を開封・分析(Ge ガンマ線スペクトロメトリ)の後、廃棄した。

(1) エンドピース試料の溶出試験条件の検討

ステンレス鋼の腐食研究 (Sakuragi et al., 2016) によると、単位面積当たりの腐食ガス発生量 A_{gas} (mol/m²)、鉄原子量 M_{Fe} =55.85 (g/mol)、金属比重 ρ Fe=7.87×10⁶ (g/m³)、溶出時間をt (y) とすると、腐食速度 R_c (μ m/y)は次式で与えられる。

$$R_{c} = \frac{3}{8} \frac{A_{gas} M_{Fe} \cdot 10^{6}}{\rho_{Fe} \cdot t}$$
(4.1-2)

上式を用いると単位面積、単位時間当たりの腐食重量が求められる。一方で、図 4.1-4 中の上 部残材を使用する場合、採取位置①での C-14 比放射能は 2.8×10⁴ Bq/g である。溶出試験試料は 直方体、厚さ方向の腐食量は無視できるものとすると、底面積(腐食面片側の面積)に対する C-14 溶出量が求まる。例えば、溶出期間 0.5 年で全炭素分析のみ達成するためには表面積 1,000 mm²が必要となる。また、溶出試料厚さは SEM 用試料加工実績から 0.5 mm に仮決めした。た だし、厚みに関しては試料取扱施設の取扱い線量上限および過去の SEM 用金属試料加工実績(0.5 mm 程度)から求めたものであり、特に加工実績についてはタイプレートとは異なる材料の加工 実績に基づいているため、照射済みエンドピース試料を取扱い前に加工精度や歩留まりの有無に ついて予備検討を実施する必要がある。ここで、試料の幅を 10 mm、試料高さ 19 mm の試験片 を 4 枚浸漬したとすると、表面・裏面の両面から腐食するため、10 mm×19 mm×4 枚×2 面=1,520 mm² となり、溶出期間 2 年以降で有機/無機炭素分析が可能となる。

(2) エンドピース試料の溶出試験容器の検討

(1)項にて検討した溶出試験片を収めるための容器の検討を実施した。溶出試験体の構成イメージを図 4.1-42 に示す。4 枚の金属試験片(10×19×0.5 mm)を浸漬するため、試料同士の接触を 避けるとともに年単位に渡る長期溶出試験に耐えうるものでなくてはならない。そこで、図 4.1-42 に示すように、溶出試験片を試料ホルダーに立掛け、内容器内に処分環境を模擬したアル カリ溶液とともに浸漬する。さらに、密閉性を高めるために外容器を使用することとした。

溶出試験片と接触する内容器および試料ホルダーの材質には耐放射線性、耐薬品性、耐熱性に 加え、絶縁性に優れているため試料の腐食に影響を与えにくい樹脂材料であるポリエーテルエー テルケトン(以下、「PEEK」という)を選定した。文献(Martínez-Torrents et al., 2018)では PEEK 製容器を直接処分安全評価のための燃料クラッド溶出試験に使用しており、PEEK は実績 のある材料と言える。また、外容器には照射済み被覆管試料の溶出試験にて使用したステンレス 鋼製容器の流用を検討した。図 4.1-42 のような構成の場合、試料および試料ホルダーの体積を 考慮すると液量 10 mL で液位は 33.5 mm、11 mL で液位 49 mm となる。

容器の密閉性や取扱い性を確認するために、ポリプロピレン製容器を試作した。試作した溶出 試験容器内に 10×10×0.5 mm のステンレス鋼の金属片 4 枚を浸漬しようとしたところ、試験片 が浮上することが確認された。そこで、試料ホルダーを上下から挟むタイプとした。さらに、溶 出試験片の浮き上がり防止のために試料ホルダー上部と内容器上蓋を貫通するようにポールを設 置した。ポールは上蓋をネジ込み式で貫通しており、外容器から取り出す際の持ち手を兼ねている。

視認性の良いガラス容器を用いて模擬試料の浸漬状態を確認したところ、試験片の浮き上がり は改善されたが、溶出試験片表面と試料ホルダーの間に気泡が残ることが確認されたことから、 気泡除去方法の検討およびホルダー構造改良が必要となる。



図 4.1-42 溶出試験体の構成イメージ

4.1.5 まとめ

廃棄体からの核種溶出モデルの高度化に資することを目的とし、照射済み構造材の物性評価、 照射済み構造材の核種分布の検討、照射済みエンドピースの溶出試験の検討を実施した。照射済 み構造材の物性評価では、放射化計算のインプット情報とするためにハルおよびエンドピースに 含まれる元素濃度を測定した。分析対象元素の抽出においては、放射性核種生成に寄与する元素 について網羅的な調査を実施し、中性子照射による由来元素と生成放射性核種の関係を整理した。 照射済みエンドピースから複数箇所サンプリングを行い、酸溶解した溶解液に含まれる元素濃度 を分析した。なお、C-14の由来元素である窒素は酸溶解時の挙動が不明確であり、別途分析手法 の検討が必要である。溶解・酸化による窒素成分の滴定手法やグロー放電発光分光分析等が標準 手法とされており、照射済み試料への適用性について検討が必要であることがわかった。

また、照射済みエンドピース溶解液に含まれる放射性核種濃度の分析を実施した。照射済み構造材の核種分布の検討では、元素濃度の測定結果をインプット条件とした放射化計算を実施し、照射済みエンドピース溶解液に含まれる放射性核種濃度分析結果から、C-14, Co-60 について計算値と分析値の比較を実施し、放射計算に燃焼計算を組み込む必要性を確認した。C-14 では燃料要素から遠くなるにつれて核種濃度が低下する傾向であったが、Co-60 では下部タイプレートのうちハンドル部で核種濃度が高い結果が得られた。Co-60の由来元素である Co-59 濃度がハンドル部で高い可能性が示唆された。エンドピース内で Co-59 濃度の分布が生じた可能性があり、原因調査が今後の課題である。放射性核種分布の検討として 3D イメージングを実施した。エンドピース 3D モデルを作成し、中性子束分布、C-14 濃度分布、Co-60 濃度分布を視覚的に把握できた。今後、材料組成の詳細分析結果の反映や中性子照射条件の補正等によりモデルの高度化につ

ながると考えられる。核種分布の非破壊測定手法として IP を用いた手法について検討した。昨 年度取得したデータについて形状因子を考慮した解析を行い、エンドピースの縦方向の核種濃度 に分布があることが評価できた。また、試料からのガンマ線影響の低減手法としてポリエチレン 遮蔽の効果を解析し、形状依存性を低減できる見込みを得た。一方で露光時間や読み取り回数の 差に起因するばらつきから IP のみでベータ線放出核種の分布を見極めることは困難であること が確認できた。放射能分布推定においてはガンマ線計測との併用を検討する必要がある。また、 照射済み被覆管試料について最新核データを用いたインベントリ計算を行い、これまでに実施し てきた解析評価値、分析値と比較した結果、最新核データにより計算評価精度が向上する見込み が得られた。核種分布の基礎検討として実施したジルコニウムおよびジルカロイ中の炭素移行挙 動の評価については、拡散試験により拡散係数を取得し、温度依存性を明らかにした。今後は試 験手法の高度化、文献値や解析結果との比較、溶存酸素の影響評価等によりデータの信頼性を高 めていくことが重要と考えられる。

照射済みエンドピースの溶出試験を実施するにあたり、試験容器や試料形状等について検討した。ステンレス鋼の腐食速度から核種溶出速度を仮定し、試料表面積、溶出期間および C-14 の 検出下限から、必要な照射済みエンドピース試料形状・量を推定した。溶出試験容器には既往知 見から耐放射線性、耐薬品性に優れたポリエーテルエーテルケトン (PEEK)を用いることとし、 外側にステンレス製密封容器を設置することを検討した。試料同士の重なりを避けるため試料ホ ルダーを試作し、性能の確認を行った。今後は検討結果に基づいて溶出試験を開始する予定であ る。 参考文献

- Agarwala, R.P. and Paul, A.R., DIFFUSION OF CARBON IN ZIRCONIUM AND SOME OF ITS ALLO2-S, pp.25-30, 1975.
- 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.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 19 年度 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処 理・処分技術高度化開発報告書-C-14の放出挙動等に関するデータの取得-,平成 20 年 3 月 (2008).
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,平成 21 年度 TRU 廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処 理・処分技術高度化開発報告書-放射化金属廃棄物中の C-14 の放出挙動評価-,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,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,平成31年2月(2019).
- Martínez-Torrents, A. et al., Influence of the interpellet space to the Instant Release Fraction determination of a commercial UO2 Boiling Water Reactor Spent Nuclear Fuel, Journal of Nuclear Materials 499, pp. 9-17, 2018.
- 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 14C 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.
- Sakuragi, T. et al., Study of stainless steel corrosion by hydrogen measurement under deoxygenated, low-temperature and basic repository conditions, Progress in Nuclear Energy 87, pp.26-31, 2016.
- 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.

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、フィリピンのナチュラルアナログにおいて、アルカリ環境下の反応プロセスにおける化学成分の影響を調べるために、EPMA等によるナチュラルアナログ試料の鉱物組成・組織の分析を行い、二次鉱物であるスメクタイトの前駆体とみられる MSH の同定とそれが生成する環境条件や化学組成に焦点を当てて現象理解を図る。

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	济中	液固比	温度	日子刘	反応時間	参考
種類	他们	(kg/kg) *	(•C)	以 心术	t	文献
OPC	IEW	$(0.45 \texttt{+}) \ 0.5 \rightarrow 622$	室温	Single batch	28.3 d	[1]
OPC	IEW	$0.2 \rightarrow 3000$	室温	Flow through	≈1100 d	[2]
OPC	IEW	$(0.7 +) 10 \rightarrow 9775$	室温	Single batch	$53 \mathrm{w}$	[3]
OPC	IEW	$(0.45 \text{ +}) 10 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	48 d	[4]
OPC	IEW &	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	7 m	[5]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 1 \to 10$	室温	Single batch	4 m	[6]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 100 \rightarrow 3000$	室温	Single batch	1 y	[7]
HFSC424	IEW	(0.4 +) 2	室温	Single batch	63 d	[8]
HFSC424	IEW &	$(0.5 +) 10 \rightarrow 500$	室温	Single batch	1 y 6 m	[9]
	SW IEW & SW	(0.5, 1.2)	室温	Single batch	1 y	[9]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 100 \rightarrow 3000$	室温	Single batch	1 y 6 m	[10]
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	$(0.5 +) 1 \to 10$	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。†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](三原ほか,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](入矢ほか, 2001).[9](亀井ほか, 2008).[10](亀井ほか, 2010).[11](瀬野ほか)

, 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アルミノケイ酸カルシウム水和物(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。

平成 30 年度は、HFSC の地下水との反応試験、塩濃度や温度の影響を考慮したセメントの主要水和物の C-S-H の溶解度試験および 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。しかし、平成 30 年度の試験では、HFSC の地下水との反応試験において、HFSC 構成材料(普通ポルトランドセメント、シリカシューム、フライアッシュ)を出発物質としており、液固比が 1,000 以上となると、HFSC 構成材料の反応が進行していないことが確認された(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, 2019)。

平成 31 年度は、HFSC の地下水と反応試験において、試験方法を見直し、浸漬試験を行った。 また、塩濃度や温度の影響を考慮したセメントの主要水和物の C-S-H の溶解度試験結果に対し て、これまで開発してきた C-S-H の溶解・沈殿モデルの適用性を確認した。さらに、C-A-S-H の 熱力学データ整備として、平成 30 年度に実施した C-A-S-H の3 種類の合成方法から選択した方 法にて C-A-S-H の溶解度試験を実施した。加えて、HFSC の地下水との反応試験結果に対して、 予備的に構築した C-A-S-H の溶解・沈澱モデルを HFSC と地下水との反応モデルに導入し、モ デル計算値との比較により、現状の反応モデルの妥当性を検討した。

(1) HFSC と地下水の反応試験

1) 目的

平成 30 年度の HFSC 構成材料を出発物質とする方法では、液固比が 1,000 以上の高液固比の 条件において、未水和クリンカーの存在や未反応のシリカの存在が確認された。まずは、試験方 法の見直しを行い、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) 試験方法の見直し

表 4.2・1 で示した従来の試験方法では、セメントペースト硬化体を作製し、乾燥・粉砕するプロセスが生じるため、試料の乾燥によるセメント水和物の変化や粉砕による不純物の混合などの影響を浸漬試験において排除することができないといった問題点がある。平成 30 年度の試験結果(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, 2019)を踏まえて、いくつかの試験方法を検討した。結果を図 4.2・1 に示す。方法1は、従来の方法である。HFSCをW/C=0.5 で混練した後、シリカフューム及びフライアッシュの反応がほぼ一定となる6ヶ月以上、室温で密閉養生した試料を真空乾燥・粉砕し、所定の液固比(L/S)で1ヶ月間の浸漬試験を行うものである。方法2は、方法1とほぼ同じではあるが、試料を相対湿度11%で乾燥することが異なる。調湿剤として塩化リチウムの飽和溶液を用い系内の相対湿度を11%に保つ手法は、RH11%乾燥と呼ばれている。この手法は、乾燥による水和物に含まれる結合水の脱水量が少ないため水和相及び化学組成の分析試料の調製に適しているとされている(セメント協会, 2016)。方法1と方法2を比較することにより、乾燥方法の影響が検討可能となる。方法3については、HFSCの構成成分ができるだけ溶出しやすい様に浸漬試験体を作製する方法である。HFSCをW/C=0.5 で混練した後、厚さ2mm 程度の形状にして、6ヶ月以上養生させた試料を作製する。作製した薄片上の試料を所定のL/S に浸漬させる方法である。この試験方法だと、試料を乾燥・粉砕する必

要がない。ただし、浸漬試験後の試料については、断面における元素濃度分布を調べるなどをして、セメントペーストの構成成分が、均質に溶出しているか否かを確認する必要がある。また、 浸漬液にセメントと反応しやすい元素が存在すると、表面に沈澱が生じ、反応が進まなくなるといった可能性もある。方法4については、スラリー状のHFSC水和物を作製して試験を行う方法である。平成 30 年度の試験では、振とう浸漬期間は、3ヶ月であったがL/S=10 においてフライ アッシュやシリカフュームやがそれぞれ 8.1%、76.8%と反応しており、W/C=0.5 で混練して 6ヶ月間養生した試料における反応率(フライアッシュ約 10%、シリカフューム約 80%)とほぼ 同程度である。HFSCの水和に十分な水が存在し、振とう浸漬することで、HFSC 構成材料の水和が進むものと考えられる。W/C(例えば、W/C=1, 2, 3)のHFSC水和物のスラリーを3ヶ月 間振とう養生させた後、所定のL/S となるように浸漬試験を行うものである。この試験方法についても乾燥・粉砕を行う必要がない。実際に処分施設に用いるセメント系材料のW/C はより低い 範囲であるが、得られた試験結果は、HFSC 水和物と地下水との反応のモデル開発には活用できる。方法5 については、平成 30 年度に実施した方法である。

今後、方法 1~方法 4 について、HFSC 水和物と地下水との反応の試験結果にどれくらいの差 がみられるのかを把握する必要があるが、本年度は、HFSC の水和を促進し、短期間で試験がで きる方法 4 でデータを得るものとし、方法 1~方法 3 については、6 ヶ月以上の養生が必要なこ とから、本年度は HFSC 硬化体の作製(W/C=0.5)のみを行った。



図 4.2-1 検討した HFSC の浸漬試験方法

3) 浸漬試料の準備

普通ポルトランドセメント(以下「OPC」)、シリカフューム(以下「SF」)及びフライアッシュ(以下「FA」の重量割合を4:2:4とした混合粉末試料(HFSC)を準備した。HFSC水和物のスラリーを準備するため、イオン交換水(以下「IEW」)を不活性ガス雰囲気環境下でW/C=1、2及び3にて密閉容器に入れた。密閉容器内のHFSCを分散させるために樹脂ボールを1個入れ容器を封入し、20±2℃で91日間、平面旋回(140rpm)にて浸透させた。水和開始から49日(7週間)後において、W/C=1において、硬化が確認された。最終的にW/C=1以外の試料は91日

までスラリー状であった。浸漬試験には、W/C=2のHFSC水和物スラリーを用いた。

4) 浸漬試験方法

3)で準備した HFSC 水和物スラリーに所定の IEW を添加することで、浸漬試験を実施した。 また、NaCl の影響を調べるための試験として、平成 30 年度の試験と同様に NaCl 濃度が 0.64mol/L となるように、HFSC 水和物スラリーに NaCl 溶液を添加した。溶液の添加は、不活 性ガス雰囲気で実施し、容器を密閉後、20±2℃で 28 日間、平面旋回(140rpm)にて浸透させ た。設定された液固比と試験番号を表 4.2・2 に示す。L/S の固相は、未水和の HFSC 重量を基準 に計算されたものである。NaCl 溶液については、L/S を 3 水準に絞り込んで試験を実施した。

浸漬液	液固比(L/S)	試験番号
	8.0	IEW-5
	15.5	IEW-10
	45.5	IEW-30
IEW	150.5	IEW-100
	450.5	IEW-300
	1500.5	IEW-1000
	4500.5	IEW-3000
	15000.5	IEW-10000
	15.5	CL-10
NaCl 溶液	150.6	CL-100
	1500.5	CL-1000

表 4.2-2 HFSC の反応試験の水準

28 日間の浸漬終了後、不活性ガス雰囲気環境下で 0.45µm の PTFE メンブレンフィルターを 用いて吸引ろ過により固液分離した。また、NaCl 溶液浸漬の試料の場合、浸漬液中の NaCl を除 去するために少量の IEW で固相の洗浄を行った。

固液分離した固相試料は、塩化リチウムを用いた飽和塩法により、RH11%乾燥を1週間実施 し、粉末X線回折(パナリティカルX'PertPRO; XRD)により、固相の同定を行った。固相のポ ゾラン反応率については、未水和HFSC試料と水和後浸漬試料の酸溶解SiO2量の差及び酸溶解 Al2O3量からポゾラン反応、FA反応率、SF反応率を算出した。

液相については、液相は pH メータ(堀場製作所 D-54)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 イオン濃度を定量した。

5) 試験結果

IEW 及び NaCl 溶液に浸漬させた HFSC 固相の XRD の結果を図 4.2-2 及び図 4.2-3 に示す。 各々の図には、浸漬前(L/S=2)の試料の XRD も示した。

L/S=2 で HFSC を 3 ヵ月間振とう水和させた試料では、未水和鉱物は確認されなかった。確認された固相は、C-S-H 及びエトリンガイトのセメント水和物と、FA に含まれる結晶鉱物であ

るクオーツ及びムライトであった。C-S-H、クオーツ及びムライトについては全ての浸漬試料に おいて、確認された。エトリンガイトについては、液固比が大きくになるとピーク強度が小さく なり、IEW-1000, IEW-3000, IEW-10000 には、エトリンガイトは検出されなかった。

NaCl 溶液で浸漬した試料では、CL-10 では初期試料(IEW-2)と同様にエトリンガイト、C-S-H、クオーツ及びムライトが確認された。CL-100 では、エトリンガイトのピーク強度は小さく、 不明瞭であり、CL-1000 では検出されなかった。C-S-H、クオーツ及びムライトは全ての試料で 確認された。







E:エトリンガイト, Q:クオーツ, M:ムライト, C:C-S-H



4-43

ポゾラン反応率の測定結果を表 4.2-3 に示す、液固比の大きな試料、IEW-10000 及び CL-1000 以外のポゾラン反応率は、FA は 26~29%、SF は 73~86%の範囲であった。今回の試験方法では、FA の反応率は従来の W/C=0.5 で硬化させる方法に比べて、2 倍以上であることが分かった。

試料名	反応率(%)				
	FA+SF	FA	SF		
IEW-5	42	26	73		
IEW-10	45	26	81		
IEW-30	47	27	86		
IEW-100	45	28	80		
IEW-300	47	27	85		
IEW-1000	46	29	80		
IEW-3000	45	29	75		
IEW-10000	37	34	45		
CL-10	47	27	86		
CL-100	46	28	80		
CL-1000	38	23	69		

表 4.2-3 ポゾラン反応率測定結果

液相の pH の測定結果を図 4.2-4 に示す。IEW 浸漬の液相 pH は、L/S=10 から、L/S が大き くなると徐々に pH が低下し、L/S が 3000 を超えると pH は、11 を下回った。NaCl 溶液浸漬で は、L/S=100 程度で pH が高くなるが、L/S が大きくなると低くなった。

液相の主要元素濃度(Ca, Si, Al, Na, K, S)を図 4.2-5 に示す。IEW 浸漬については、Ca 濃度は、L/S=2~1000 で 1 mmol/L 程度で推移しているが、L/S が 1000 を超えるとより濃度が低下した。NaCl 溶液については、L/S=10 程度で Ca 濃度が IEW 浸漬の場合に比べて 10 倍程度上昇した後、L/S が大きくなるにともない Ca 濃度は低下した。Si 濃度については、IEW 浸漬の場合、L/S の増加とともに Si 濃度は低下した。NaCl 浸漬では、L/S=10~1000 で同程度の値で推移した。Al 濃度の場合、IEW について、0.02 mmol/L 程度あり、どの L/S においても同程度の値であった。NaCl 溶液については、Al 濃度は IEW のものより低くなるようであるが、L/S=100程度であると IEW とほぼ同程度であった。IEW 浸漬の Na、K 及び S 濃度は低下した。NaCl 溶液についても、Na 濃度を除けば、IEW と同様に L/S の増加にともないは低下した。NaCl 溶液についても、Na 濃度を除けば、IEW と同様に L/S の増加にともない K 及び S 濃度は低下した。

また、昨年度(H30年度)の試験方法(HFSC構成材料を出発物質とする方法)と本年度(H31年度)の試験方法でpHの測定結果を比較した結果を図 4.2-6に示す。H31年度の試験方法では、 IEW 及び NaCl ともに pH が低く測定される結果となった。これは、H30年度の試験方法より、 ポゾラン反応がより進行したことによるものと考えられる。

本年度見直した試験方法において、HFSCの水和が十分に進行した試料を準備し、試料を乾燥・ 粉砕することなく、HFSCと IEW や NaCl 溶液との反応に関するデータを取得することが可能 となった。













図 4.2-6 試験方法の違いによる pH の比較(H31 年度と H30 年度) (各年度での測定結果のトレンドを示すため実測値を実線で結んだ)

(2) C-S-H の熱力学モデルの信頼性の向上

1) 目的

平成 30 年度は、IEW を用いて 20、50、80℃で C-S-H を合成し、各々の温度にて 0.64 mol/L の NaCl 溶液に C-S-H を浸漬させることで溶解挙動を調べる浸漬試験を実施した。本年度は、平 成 30 年度に得られた試験結果と原子力機構で開発した温度の依存性を考慮した C-S-H の溶解度 モデル (Walker et al., 2016)を用いた計算結果と比較し、モデルの適用性の確認を行った。C-S-H の浸漬試験データについては、類似の条件で取得された既存の報告値についてもプロットした。

2) IEW における試験結果とモデル計算結果との比較

化学平衡計算コードとして、PHREEQC (Parkhurst and Appelo 2013; v3.4.6) を用いて C-S-H の溶解度計算を浸漬試験条件と同じ 20、50、80℃で実施した。計算で考慮した固相は、ポルト ランダイト、C-S-H (C/S=1.65, 1.55, 1.45, 1.35, 1.25, 1.15, 1.05, 1.00, 0.95, 0.90, 0.85, 0.80, 0.75, 0.65, 0.55)、SiO₂(am)である。PHREEQC のデータベースフォーマットでは、溶解度積(K_{sp})の 温度依存性は以下の式で表されている。ここで、T は絶対温度(K)である。PHREEQC のデータ ベースフォーマットでは、パラメータ a, b, c, d, e を記載する。

$\log K_{\rm sp} = a + b \cdot T + c/T + d \cdot \log_{10}(T) + e \cdot T^{-2}$ (4.2-1)

Ca²⁺, Si(OH)_{4(aq)}, H⁺及び H₂O を親化学として、前述した固相に対して設定された a から e の パラメータを表 4.2⁻1 に示す。この表では、固相 CSH165 は、C/S=1.65 の C-S-H を表している。

また、平成 30 年度に取得した C-S-H の浸漬試験以外に類似の条件における試験の文献値もプ ロットした。文献値では、20℃のデータとして 18 から 25℃のデータを、50℃のデータとして 50 から 55℃のデータを、80℃のデータとして 80 から 90℃のデータを選定した。比較した結果を図 4.2-7 に示す。

ET HI	心影名中	パラメータ					
迫作	112子和102	<i>a</i> × 10−²	$b \times 10^2$	$c \times 10^{-4}$	$d imes 10^2$	e×10−6	
<i>ポ</i> ルトランダイト	Ca(OH) ₂	-2.961411	-4.527026	2.233214	1.078700	-0.833777	
CSH165	(CaO) _{1 65} (SiO ₂)(H ₂ O) _{2 1167}	-7.952197	-10.848340	5.343236	2.855904	-2.605524	
CSH155	$(CaO)_{155}(SiO_2)(H_2O)_{20167}$	-7.651133	-10.388220	5.116669	2.746350	-2.520831	
CSH145	$(CaO)_{1 45}(SiO_2)(H_2O)_{1 9167}$	-7.349697	-9.927531	4.890066	2.636672	-2.436037	
CSH135	$(CaO)_{1 35}(SiO_2)(H_2O)_{1 8167}$	-7.047864	-9.466280	4.663575	2.526863	-2.351151	
CSH125	(CaO) _{1 25} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1 7167}	-6.745643	-9.004481	4.437318	2.416932	-2.266163	
CSH115	$(CaO)_{1\ 15}(SiO_2)(H_2O)_{1\ 6167}$	-6.443056	-8.542215	4.211614	2.306893	-2.181091	
CSH105	$(CaO)_{1\ 05}(SiO_2)(H_2O)_{1\ 5167}$	-6.140223	-8.079728	3.986906	2.196801	-2.095978	
CSH100	$(CaO)_{1\ 00}(SiO_2)(H_2O)_{1\ 4667}$	-5.988782	-7.848517	3.875180	2.141767	-2.053428	
CSH095	(CaO) _{0 95} (SiO ₂)(H ₂ O) _{1 4167}	-5.837385	-7.617465	3.764066	2.086768	-2.010917	
CSH090	$(CaO)_{0.90}(SiO_2)(H_2O)_{1.3667}$	-5.686077	-7.386706	3.653769	2.031833	-1.968445	
CSH085	(CaO) _{0 85} (SiO ₂)(H2O) _{1 3167}	-5.534899	-7.156446	3.544582	1.977009	-1.926064	
CSH080	(CaO) _{0 80} (SiO ₂)(H2O) _{1 248}	-5.368327	-6.932925	3.427007	1.916929	-1.874483	
CSH075	(CaO) _{0 75} (SiO ₂)(H2O) _{1 170}	-5.193782	-6.712725	3.304857	1.854200	-1.818266	
CSH065	$(CaO)_{0.65}(SiO_2)(H2O)_{1.014}$	-4.844599	-6.272976	3.060774	1.728889	-1.705966	
CSH055	(CaO) _{0 55} (SiO ₂)(H2O) _{0 858}	-4.495584	-5.834099	2.816757	1.603778	-1.593825	
SiO2(am)	SiO ₂	-2.581059	-3.437350	1.465276	0.919532	-0.980037	

表 4.2-4 C-S-Hの浸漬試験との比較計算に用いた固相の溶解度積のパラメータ

pH については、モデル計算値(実線)は、どの温度条件についても平成 30 年度の試験結果(本研究)と文献値を再現できた。また、本研究と文献値とは良い一致が見られた。Ca 濃度についても、モデル計算値は、本研究と文献値を再現した。しかし、80℃における Ca/Si モル比 2 の Ca 濃度の本研究の値は、文献値やモデル計算値が 10 mmol/L 程度に対して、17 mmol/L と高い値 を示した。本研究では、試験繰り返し数を1として実施しており、今後、本試験条件での再現性 を確認する必要がある。Si 濃度については、モデル計算値は、本研究での 20℃及び 50℃の結果 を概ね再現することができたが、80℃については、低い値を示した。文献値のデータを見てみる と、特に Ca/Si モル比 1 以上についてバラツキが大きく、明確な温度依存性を確認することが出 来なかった。今後、Si 濃度 0.001 から 0.1 mmol/L の範囲での Si 濃度結果の精査が必要である。

現状の温度の依存性を考慮した C-S-H の溶解度モデルは、Si 濃度については、今後検討が必要であるものの IEW の条件で、C-S-H の浸漬試験結果を再現することができた。

3) NaCl 溶液における試験結果とモデル計算結果との比較

NaCl 溶液についても化学平衡計算コードとして、PHREEQC (Parkhurst and Appelo 2013; v3.4.6)を用いて、NaCl 溶液を想定した C-S-H の溶解度計算を浸漬試験条件と同じ 20、50、 80℃で実施した。NaCl 濃度 0.5 から 0.7 mol/L における類似の C-S-H の浸漬試験の文献値もプ ロットした。比較した結果を図 4.2-8 に示す。

pH については、モデル計算値(実線)は、どの温度条件についても本研究と文献値を再現できた。また、本研究と文献値とは良い一致が見られた。Ca 濃度については、20℃において、モデル 計算値は本研究や文献値を概ね再現しているが、温度が高くなると、モデル計算値は高い値を示した。Si 濃度については、モデル計算値の方が全体的に本研究と文献値より高い値を示した。 NaCl溶液に対する現状の温度の依存性を考慮した C-S-H の溶解度モデルは、pH については、 試験結果を再現することができたが、Ca 濃度については温度の高い条件、Si 濃度については、 全ての温度条件について、モデルの見直しが必要である。NaCl 溶液においては、活量補正モデ ルの取扱いや溶存化学種として存在する Na や Cl との錯体の影響について今後検討が必要であ る。



図 4.2-7 C-S-H のイオン交換水 (IEW) への浸漬試験結果(本研究と文献値) とモデル計算値との比較



図 4.2-8 C-S-Hの NaCl 溶液への浸漬試験結果(本研究と文献値) とモデル計算値との比較

(3) C-A-S-H の合成・浸漬試験

1) 目的

C-A-S-H(アルミノケイ酸カルシウム水和物)の溶解に係るデータを取得し、C-A-S-Hの溶解 度モデルの開発に反映させるため、平成 30 年度の検討結果から、C₃S、SiO₂及び C₃A を出発物 質として C-A-S-H を合成し、0.64mol/L の NaCl 溶液を用いた浸漬試験を実施した。

2) C-A-S-H の合成方法

作製した合成 C-A-S-H の配合を表 4.2-5 に示す。固相の CaO/SiO₂ モル比(以下、「C/S 比」) は、平成 30 年度に合成した C-S-H と同じ 0.40、0.67、0.83、1.50 及び 2.00 とした。また、Al/Si モル比(以下、「A/S 比」)については、0.10 とした。合成における L/S を 25 とし、約 4gの C-A-S-H を得ることとした。合成原料をプロピレン製ボトルに入れ、密栓した。試料の混合作業は ボトル内に空気が入らないように不活性ガス雰囲気下で実施した。密閉ボトルは、20±1℃の恒 温振とう機で 28 日間振とうを継続しながら合成した。

국회포무 法田바		CUS			 固相(g)			
	液回比	0/5	AIS	C_3S	$C_{3}A$	${ m SiO}_2$	合計	(g)
0.40CASH	25	0.40	0.10	0.9002	0.6398	2.6001	4.1401	103.50
0.67CASH	25	0.67	0.10	1.5900	0.5502	2.0004	4.1406	103.52
0.83CASH	25	0.83	0.10	1.8903	0.5003	1.7001	4.0907	102.27
1.50CASH	25	1.50	0.10	2.8004	0.3700	0.8998	4.0702	101.76
2.00CASH	25	2.00	0.10	3.3701	0.3200	0.5502	4.2403	106.01

表 4.2-5 合成 C-A-S-H の配合

3) 合成 C-A-S-H の分析方法

28日間反応後、懸濁状態の混合試料に対して遠心分離等を行い、固相と液相を分離した。固相 試料については、RH11%乾燥後、XRD(パナリティカル X'PertPRO)を行った。液相について は、孔径 0.45µm の PTFE メンブレンフィルターを用いてろ過した後、液相は pH メータ(堀場 製作所 D·54)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 濃度を定量した。

4) 合成 C-A-S-H の NaCl 溶液への浸漬試験

3)で固液分離した 5 種類の固相試料を 38 日間、RH11%乾燥後、0.64mol/L の NaCl 溶液に L/S=25 でプロピレン製ボトルに入れ、密栓した。試料の混合作業はボトル内に空気が入らないよ うに不活性ガス雰囲気下で実施した。密閉ボトルは、20±1℃の恒温振とう機で 28 日間振とうを 継続しながら浸漬した。

28日間の浸漬後、懸濁状態の混合試料に対して遠心分離等を行い、固相と液相を分離し、液相について、孔径 0.45µm の PTFE メンブレンフィルターを用いてろ過した後、液相は pH メータ (堀場製作所 D-54)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, Na 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 イオン濃度を定量した。

5) C-A-S-H の合成及び浸漬試験結果

合成 C-A-S-H の XRD 測定結果を図 4.2-9 に示す。C/S=0.67、0.83、1.50、2.00 の水準には C₃AH₆が確認された。C/S=2.00 には Ca(OH)₂も確認された。C/S=0.40 は、明確ではないが、他 の水準の試料と比べて、2 θ =20~25[°] 付近のベースラインに若干ハローのピークが観察されるこ とから原料の非晶質シリカが残存している可能性がある。

C-A-S-H 合成後及び NaCl 溶液浸漬後の液相の pH、Ca、Si、Al 濃度を図 4.2-10 に示す。 C/S=0.40、0.67、0.83の試料において液相の pH は、NaCl 浸漬では合成時の pH より低くなっ た。これら 3 水準の Ca 濃度は、合成時の液相では低い値を示しているが、NaCl 浸漬では 17mmnol/L 以上と高い値を示し、Ca が溶解していた。Si 濃度には、合成時に液相と浸漬液の液 相には 10 倍以上の大きな差はなく、NaCl 浸漬において C/S が低い C-A-S-H の場合も Ca が卓 越して溶脱していることが考えられる。

今後、本年度の C-A-S-H の合成及び浸漬試験結果を用いて、後述する予備的に構築した C-A-S-H の溶解・沈澱モデルの信頼性の向上を図る必要がある。



図 4.2-9 合成 C-A-S-H の XRD 測定結果



(4) HFSC 浸漬試験における現状のモデルの適用性

1) 目的

(1)の HFSC と地下水の反応試験結果に対して、現状の HFSC のモデル計算結果とを比較する ことによりモデルの適用性を検討した。計算にあたっては、既存の溶解度試験に基づき構築した C-A-S-H の溶解・沈澱モデルを導入した。

2) HFSC の地下水との反応モデル

固相の A/Si モル比=0.05、0.1、0.15 における Ca/(Al+Si)モル比=0.6 または 1.4 を端成分と し、3 つの二成分理想固溶体モデルを用いて C-A-S-H の溶解・沈澱モデルを構築した。20~23°C で報告されている C-A-S-H の溶解度データ (Haas and Nonat, 2015; L'Hôpital, 2014; Myers, 2015; Roosz、2015) にフィッテングを行い端成分の logKsp を決定した。結果を図 4.2-11 に示 す。A/Si モル比=0.05、0.1、0.15 における C-A-S-H(Ca/(Al+Si)モル比= 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00, 1.05 の溶解反応における溶解度積を求めた。結果を表 4.2-6 に示す。また、Na 及び K の C-A-S-H への取り込みに関するモデル化は、以下に示す分配係数モデルを採用した。HFSC 硬化 体の間隙水における Na 及び K 濃度の測定結果にあうように Kd を決定した。



図 4.2-11 Al/Si モル比=0.05[a]、 0.1[b]及び 0.15[c]の C-A-S-H における logK_{sp} と Ca/(Al+Si)モル比と関係

(実線は、理想固溶体モデルで実験値をフィッテングして求めたもの、文献値[1] (Haas and Nonat, 2015), [2] (L'Hôpital, 2014), [3] (Myers, 2015), [4] (Roosz, 2015), [5] (Faucon et al., 1999), [6] (Pardal et al., 2009))

化学組成					
Ca/(Al+Si	Al/Si	溶解反応			
)					
0.75	0.05	$(CaO)_{0.7875}(Al_2O_3)_{0.025}(SiO_2)(H_2O)_{1.8625} = 0.7875 Ca^{2+} + 0.05 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.525 OH^- + 0.$	-7.5478		
0.80	0.05	$(CaO)_{0.84}(Al_2O_3)_{0.025}(SiO_2)(H_2O)_{1.915} = 0.84 Ca^{2+} + 0.05 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.63 OH^-$	-7.9742		
0.85	0.05	$(CaO)_{0.8925}(Al_2O_3)_{0.025}(SiO_2)(H_2O)_{1.9675} = 0.8925 Ca^{2+} + 0.05 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.735 OH^- + 0.$	-8.3916		
0.90	0.05	$(CaO)_{0.945}(Al_2O_3)_{0.025}(SiO_2)(H_2O)_{2.02} = 0.945 Ca^{2+} + 0.05 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.84 OH^-$	-8.8009		
0.95	0.05	$(CaO)_{0.9975}(Al_2O_3)_{0.025}(SiO_2)(H_2O)_{2.0725} = 0.9975 Ca^{2+} + 0.05 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.945 OH^- + 0.$	-9.2030		
1.00	0.05	$(CaO)_{105}(Al_2O_3)_{0025}(SiO_2)(H_2O)_{2125} = 1.05 Ca^{2+} + 0.05 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 1.05 OH^-$	-9.5982		
1.05	0.05	$(CaO)_{11025}(Al_2O_3)_{0025}(SiO_2)(H_2O)_{21775} = 1.1025\ Ca^{2+} + 0.05\ Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 1.155\ OH^{-}$	-9.9866		
0.75	0.1	$(CaO)_{0\ 825}(Al_2O_3)_{0\ 05}(SiO_2)(H2O)_{1\ 975} = 0.825\ Ca^{2+} + 0.1\ Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.55\ OH^{-}$	-8.2296		
0.80	0.1	$(CaO)_{0.88}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H2O)_{2.03} = 0.88 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 0.66 OH^{-}$	-8.6722		
0.85	0.1	$(CaO)_{0.935}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H_2O)_{2.085} = 0.935 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.77 OH^-$	-9.1056		
0.90	0.1	$(CaO)_{0.99}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H2O)_{2.14} = 0.99 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.88 OH^-$	-9.5311		
0.95	0.1	$(CaO)_{1045}(Al_2O_3)_{005}(SiO_2)(H_2O)_{2195} = 1.045 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4 - + SiO(OH)_3 - + 0.99 OH^{-}$	-9.9493		
1.00	0.1	$(CaO)_{11}(Al_2O_3)_{0.05}(SiO_2)(H_2O)_{2.25} = 1.1 Ca^{2+} + 0.1 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 1.1 OH^-$	-10.3607		
1.05	0.1	$(CaO)_{1\ 155}(Al_2O_3)_{0\ 05}(SiO_2)(H_2O)_{2\ 305} = 1.155\ Ca^{2+} + 0.1\ Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 1.21\ OH^-$	-10.7652		
0.75	0.15	$(CaO)_{0.8625}(Al_2O_3)_{0.075}(SiO_2)(H2O)_{2.0875} = 0.8625 Ca^{2+} + 0.15 Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.575 OH^{-} + 0$	-8.4165		
0.80	0.15	$(CaO)_{0.92}(Al_2O_3)_{0.075}(SiO_2)(H2O)_{2.145} = 0.92 Ca^{2+} + 0.15 Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.69 OH^-$	-8.9198		
0.85	0.15	$(CaO)_{0\ 9775}(Al_2O_3)_{0\ 075}(SiO_2)(H_2O)_{2\ 2025} = 0.9775\ Ca^{2+} + 0.15\ Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.805\ OH^-$	-9.4319		
0.90	0.15	$(CaO)_{1035}(Al_2O_3)_{0075}(SiO_2)(H2O)_{226} = 1.035\ Ca^{2+} + 0.15\ Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 0.92\ OH^-$	-9.9000		
0.95	0.15	$(CaO)_{1\ 0925}(Al_2O_3)_{0\ 075}(\overline{SiO_2})(H_2O)_{2\ 3175} = 1.0925\ Ca^{2+} + 0.15\ Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 1.035\ OH^-$	-10.3789		
1.00	0.15	$(CaO)_{115}(Al_2O_3)_{0075}(SiO_2)(H_2O)_{2375} = 1.15\ Ca^{2+} + 0.15\ Al(OH)_4 - + SiO(OH)_3 - + 1.15\ OH^{-}$	-10.8509		
1.05	0.15	$(CaO)_{1\ 2075}(Al_2O_3)_{0\ 075}(SiO_2)(H_2O)_{2\ 4325} = 1.2075\ Ca^{2+} + 0.15\ Al(OH)_4^- + SiO(OH)_3^- + 1.265\ OH^-$	-11.3161		

表 4.2-6 既存の溶解度試験に基づき構築した C-A-S-H の溶解度積

3) HFSC と地下水の反応試験結果とモデル計算値との比較

構築した C-A-S-H の溶解・沈澱モデルと C-A-S-H に対する Na 及び K の分配係数モデルを用 いて、(1)で示した HFSC と地下水との反応試験(浸漬試験)結果の再現計算を実施した。化学平 衡計算コードとして、PHREEQC (Parkhurst and Appelo 2013; v3.4.6) にて、2019 年度版 JAEA 熱力学データベース (PHREEQC19v12.dat, Appendix III 参照)を用いて計算を実施した。計算 の実施方法は、まず、HFSC の構成材料である OPC、FA 及び SF の元素組成分析の結果に基づ き、HFSC 1kg における地下水と反応する固相を設定した。設定にあたっては、表 4.2-3 に示し たポゾラン反応率の測定結果(IEW-10000 を除いた平均値)から FA のガラス成分が 27.4%、 SF の非晶質シリカ成分が 80.8%反応することを考慮した。設定した各固相を表 4.2-7 に示す。 ここで反応しない FA のガラス成分、反応しない SF の非晶質シリカ成分を各々A_glass (unreacted)、SiO2(am) (unreacted)と表記している。これらの固相に 2kg の H₂O を添加し、平 衡計算を実施した。その後、IEW(H₂O)を添加して、各 L/S における浸漬液の pH や元素濃度を 計算した。NaCl 溶液については、L/S=2 の計算後、0.64mol/L の NaCl 溶液を添加することで、 pH 及び元素濃度を計算した。また、参考として、H29 年度のモデルでの計算値(C-S-H モデル のみの計算)も示した。

回伯の「小女」「小女」」「小女」	科
Anhydrite 8.2633×10^{-2} OPC	C + FA
C2S_beta 0.5198 OPC)
C3A 0.1388 OPC)
C3S 0.9162 OPC)
C4AF 6.9135×10^{-2} OPC)
Calcite 3.3175×10^{-2} OPC)
$\label{eq:corundum} {\rm Corundum} \qquad 1.2535 \times 10^{-2} {\rm SF}$	
FA_glass 7.6728×10^{-2} FA	
FA_glass (unreacted) 0.2033 FA	
Graphite 0.98493 FA	
Hematite 2.2052×10^{-2} SF	
K2O(s) 2.8069×10^{-2} OPC	2 + SF
K2SO4(s) 1.7580×10^{-2} OPC)
Lime 1.5693×10^{-2} SF	
Mullite 0.1499 FA	
Na2O(s) 1.6973×10^{-2} OPC	2 + SF
Na2SO4(s) 7.5510 × 10 ⁻³ OPC	3
Periclase 0.2317 OPC	C + SF
Quartz 0.4962 FA	
SiO2(am) 2.4959 SF	
SiO2(am) (unreacted) 0.5931 SF	
SO3_beta 2.4980×10^{-4} SF	

表 4.2-7 HFSC の反応計算に用いた各固相のモル数

*: 固相の名称は、Apenddix IIIの PHREEQC19v12.dat での記載を用いた。

IEW の結果を図 4.2-12 に示す。pH 及び主要元素の Ca、Si 及び Al 濃度を示した。本年度の 計算結果は、H29 年度の計算結果よりもより試験結果に近いものとなった。特に、Al 濃度につい ては、モデルが大きく改善され、C-A-S-H の溶解・沈澱モデルを導入したことによる影響が大き かった。NaCl 溶液の結果を図 4.2-13 に示す。これについても本年度の計算値は、浸漬試験結果 を再現することができている。しかし、Si 濃度については、L/S 比の増加にともなう Si 濃度の変 化が異なっており、今後、モデルの見直しが必要である。

本年度、既存の文献に基づき予備的に3つの二成分理想固溶体モデルを用いて、C-A-S-Hの溶解・沈澱モデルを構築し、HFSCと地下水との反応モデルに導入した。今後は、(3)で実施した C-A-S-H の合成・浸漬試験結果を活用し、より信頼性の高い C-A-S-H の溶解・沈澱モデルを構築する必要がある。







図 4.2-13 HFSC の NaCl 溶液への浸漬試験結果とモデル計算値の比較 (L/S=2 は初期試料の値を示す。)

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変質する可能性がある。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、 低アルカリ性セメントの一つである HFSC を用いたセメント系材料については、ベントナイトを 接触させた条件での試験を行った事例はこれまでなかった。

本事業では、平成 30 年度にこれまで実施されてきたセメントー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、セメントーベントナイト接触試験体を作製した(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, 2019)。今年度は、平成 30 年度に作 製したセメントーベントナイト接触試験体を用いた試験を開始するとともに、試験期間 3 ヶ月の 試料について各種の分析を実施した。また、海水起源の地下水として NaCl 溶液を用いたセメン トーベントナイト接触試験体(HFSC 及び OPC を使用)を作製した。

(1) 化学反応-物質輸送連成モデルによる解析

1) 目的

セメントーベントナイト接触試験体の接触界面における変質領域を把握するために、化学反応 と物質輸送とを連成させたモデルでの解析を行った。セメントとして HFSC を基本としたが、そ の比較用として普通ポルトランドセメント(OPC)を対象とした解析も行った。

2) 解析方法

解析体系と解析ケース

後述するセメントーベントナイト接触試験の条件を踏まえ、図 4.2-14 に示した解析体系を設定した。この体系は、直径 20mmの円柱形カラムの中心にセメント(HFSC または OPC)と緩 衝材(クニゲル V1; クニミネ工業株式会社)を同量ずつ配置し、外部溶液と接触させたものである。緩衝材、セメントの厚さは 10mm とした。外部接触液は、緩衝材側が蒸留水、セメント側が セメント平衡液とした。



解析ケースとして、セメント種類の異なる2ケースをまず設定した。そのうえで、二次鉱物と して沈殿するゼオライトの種類について時間スケールに関する大きな不確実性があることを考慮 し、ゼオライトに関する設定を変えた解析も行った。それらのケースでは、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・(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」と称す)を参考に、準安定ゼオライト(フィリップサイト、 クリノタイライト、ヒューランダイト)が生成するか、もしくは安定ゼオライト(アナルサイム、

ケース No.	緩衝材側接触液	セメント種類	試験体長さ	温度	考慮したゼオライト の種類
1	蒸留水				全種
2		HFSC		準安定種安定種の	準安定種のみ
3		苏冈水	lom		安定種のみ
4			1 Chi	80 C	全種
5		OPC			準安定種のみ
6					安定種のみ

表 4.2-8 解析ケース

② 解析コードとパラメータ

化学物質・物質移行連成解析コード MINARET を用いた。セメント、緩衝材の初期鉱物組成、 間隙水、接触液の化学組成の計算は PHREEQC (Parkhurst and Appelo 2013; v3.5.0.14000)で 行った。熱力学データベースは、2019 年度版 JAEA 熱力学データベース (MINARET では GWB19v101、PHREEQC では PHREEQC19v101) を用いた。

初期鉱物組成、初期間隙水組成、二次鉱物組成、物質輸送特性、鉱物の溶解速度、鉱物の比表 面積などの解析に用いたパラメータは Appendix IV に示した。

③ 解析結果

表 4.2-8 に示した解析ケースのうち、HFSC 条件についてはケース 1、OPC 条件についてはケ ース 4 の解析結果をそれぞれ図 4.2-15 と図 4.2-16 に示す。残りのケースの結果は Appendix V に示す。



図 4.2-16 ケース4における鉱物組成の変化

HFSC 条件では、3 か月後にクニゲル V1 側で K 型フィリップサイトの沈殿が生じた。また、 HFSC 側では界面から1 mm の範囲で CSH095 の沈殿、全体に K 型フィリップサイトとジプサ ムの沈殿が生じた。

OPC 条件では、3 か月後、クニゲル V1 側では界面から 3 mm の範囲で CSH135 の沈殿、間隙 率の低下が生じた。OPC 側では、界面から 3 mm の範囲でポルトランダイトの溶解、間隙率の増 加、全体にエトリンガイト Al の沈殿が生じた。

(2) セメントーベントナイト接触試験

1) 目的

HFSC を用いることによるベントナイトの変質の抑制効果の評価や HFSC とベントナイトの 相互作用に関するデータの取得を目的に行うため、今年度より、平成 30 年度に作製した低アル カリ性セメント(HFSC) –ベントナイト接触試験体を用いた試験を開始した。この試験では、 接触試験体を一定期間加熱した後、接触界面近傍の HFSC 及びベントナイトを分析し、データを 取得する。なお、HFSC との比較を行うために、普通ポルトランドセメント(OPC) –ベントナ イト接触試験体を用いた接触試験も開始した。今年度は、試験期間 3 か月の試料を取り出し、接 触界面の微小領域における分析を実施した。

2) 試験方法と結果

1 試験の概要

②に示す HFSC-ベントナイト接触試験体、OPC-ベントナイト接触試験体のセメント及びベントナイトを、③に示す試験条件で反応させる。

2 接触試験体

平成 30 年度に、HFSC 硬化体と圧縮ベントナイトを接触させた試験体(HFSC-ベントナイト接触試験体)6 体、OPC 硬化体と圧縮ベントナイトを接触させた試験体(OPC-ベントナイト接触試験体)2 体をそれぞれ製作した。セメント試料及び圧縮ベントナイト試料の長さがいずれも 3cm の接触試験体の構成を図 4.2-17 に、2 種類の接触試験体の材料の仕様をそれぞれ表 4.2-9、表 4.2-10 に示す。



図 4.2-17 セメントーベントナイト接触試験体構成図

試料	仕様
センバ	HFSC424ペースト硬化体[W/C=0.5、材齢約2.3年(作製日:2016年
	9月27日)]
ベントナイト	クニゲル V1、乾燥密度 1.37Mg/m ³
おいず (1日 たまの)ず)	セメント側:HFSC 平衡液(HFSC 硬化体を粉砕し、平衡液を作製)
接触液(体水槽の液)	ベントナイト側 : イオン交換水(比抵抗 18MΩ・cm 以上 : IEW)
試験体個数	6体(試料長さ1cm×3体、試料長さ3cm×3体)

表 4.2-9 HFSC-ベントナイト接触試験体の仕様

表 4.2-10 OPC-ベントナイト接触試験体の仕様

試料	仕様		
セメント	OPC ペースト硬化体[W/C=0.55、材齢:3ヶ月]		
ベントナイト	クニゲル V1、乾燥密度 1.37Mg/m ³		
	セメント側 : 模擬セメント平衡液(NaOH 0.2mol/L、 KOH 0.2mol/L)		
按照10(休小馆0710)	ベントナイト側 : イオン交換水(比抵抗 18MΩ・cm 以上 : IEW)		
試験体個数	2体(試料長さ1cm×1体、試料長さ3cm×1体)		

③ 試験条件

接触試験の条件の一覧を表 4.2-11 に示す。

試験体記号	セメント種	セメント・ベン トナイト大きさ	試験温度	試験期間
<u>HFSC-1cm-1</u>		$\phi 2 \times 1$ cm	<u>80°C</u>	<u>0.25 年</u>
HFSC-1cm-2		$\phi 2 \times 1 \mathrm{cm}$	50°C	1年
HFSC-1cm-3	HFSC	$\phi 2 \times 1 \mathrm{cm}$	80°C	1年
HFSC-3cm-1		$\phi 2 \times 3$ cm	50°C	2年
HFSC-3cm-2		$\phi 2 \times 3$ cm	50°C	3年
HFSC-3cm-3		$\phi 2 \times 3$ cm	80°C	3年
<u>OPC-1cm-1</u>	OPC	$\phi 2 \times 1$ cm	<u>80°C</u>	<u>0.25年</u>
OPC-3cm-1	Urt	$\phi 2 \times 3$ cm	50°C	1年

表 4.2-11 接触試験水準一覧

④ 試料の固相分析

表 4.2-11 に示した条件のうち、下線を付けた試験期間 0.25 年(3 か月)の試料を今年度取り 出し、断面試料等を作製したのち、各種の観察・分析を行った。以下に各分析の条件と結果を示 す。

(a) 偏光顕微鏡観察

接触試験体から切り出した界面を含む試料を加工・研磨し、薄片試料を作製した。研磨は水や 油を使用しない乾式法(大和田ほか,2013)を用いた。HFSC-ベントナイト接触試験体(以下、 HFSC 接触試験体)及び OPC-ベントナイト接触試験体(以下、OPC 接触試験体)の界面部分の 偏光顕微鏡写真を図 4.2-18 に示す。

HFSC 接触試験体の場合(図 4.2-18(a)(b))、クニゲル V1 側において接触界面から 500 μ m 程度の範囲で他と色調が異なる領域が確認されたが、HFSC 側では明瞭な違いは認められなかった。

OPC 接触試験体の場合(図 4.2-18(c)(d))、クニゲル V1 側では明瞭な違いは認められなかったが、OPC 側では直交ニコル下でステージを回転させても常に暗黒で干渉色を示さない接触界面から 300 µm 程度の領域が確認された。この 300 µm 程度の領域では、干渉色を示す鉱物が溶解等によって減少し、非晶質の物質もしくは等軸晶系の鉱物で構成されていることが示唆される。



図 4.2-18 偏光顕微鏡写真((a)(b)HFSC 条件、(c)(d)OPC 条件)

(b) 微小部蛍光 X 線分析(µ-XRF) 及び透過 X 線分析

(i) 分析条件

接触試験体から切り出した断面試料を用いて界面部分の微小部蛍光 X 線分析 (µ-XRF) 及び透 過 X 線分析を行った。分析条件を表 4.2-12 に示す。

測定試料	断面試料	薄片試料(偏光顕微鏡観察用)
装置	堀場製作所製 XGT-9000	堀場製作所製 XGT-5200S
測定原理	エネルギー分散型蛍光 X 線分析法	エネルギー分散型蛍光 X 線分析法
管電流·管電流	30kV•1000µA	30kV•1000µA
測定時間	983s	14400s
ピクセルタイム	40ms	55ms
パルス処理時間	Process 2	Process 3
繰返し回数	1	4
キャピラリ	高輝度用 100um 径	高輝度用 100um 径
真空状態	全体真空	部分真空
備考	透過 X 線像を同時に取得した。	

表 4.2-12 u-XRF の測定条件

分析結果の詳細は Appendix VI 参照

(ii) XGT-9000 による分析結果

図 4.2-19 に XGT-9000 による試料全体の X 線透過像と界面近傍の透過 X 線強度と Ca の強度 を示す。界面部分で透過 X 線強度が高くなっているが、断面試料作製時に生じた隙間の影響であ る。

HFSC 接触試験体について、接触界面から HFSC 側の 500 µm 程度の範囲で透過 X 線強度が 増加(密度低下)している。Ca の強度の低下も同じ領域で認められることから、Ca 含有鉱物の 溶解に伴う密度低下と Ca の溶脱が生じている可能性がある。クニゲル V1 側では、透過 X 線強 度、Ca の強度とも明瞭な変化は認められない。

OPC 接触試験体について、接触界面から OPC 側の 300 µm 程度の範囲で透過 X 線強度が増加 (密度低下)し、Ca の強度の低下も同じ領域で認められる。Ca 含有鉱物の溶解に伴う密度低下 と Ca の溶脱が生じている可能性がある。また、クニゲル V1 側の 300 µm 程度の範囲では、透過 X 線強度が低下(密度増加)し、Ca の強度は増加している。



図 4.2-19 XGT-9000 による分析結果

((a) (c) 試料全体の X 線透過像、(b) (d) 界面近傍の透過 X 線の強度及び Ca の強度)
 ※X 線透過像上の丸数字は後述する FE-SEM/EDS 分析箇所等のおよその位置

(iii) XGT-5200S による分析結果

図 4.2-20 に XGT-5200S による界面近傍の Ca の強度を示す。HFSC 接触試験体及び OPC 接触試験体のいずれについても、界面近傍のセメント材料側で Ca の強度の低下が認められる。(セメント側の強度変化を強調したマッピングであるため OPC 接触試験体のクニゲル V1 側の強度

変化はこの図では明瞭ではない。)



 図 4.2-20 XGT-5200S による分析結果(Caの強度マップと強度プロファイル) ((a)HFSC 接触試験体、(b)OPC 接触試験体)
 (強度プロファイルは強度マップの白線で囲まれた部分から作成)

(c) 電界放出型走査電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析装置(FE-SEM/EDS) 観察・分析

(i) 観察·分析条件

接触試験体から切り出した断面試料を対象に、電界放出型走査電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析装置(FE-SEM/EDS)を用いた観察・分析を行った。観察・分析条件を表 4.2-13 に示す。

測定試料	断面試料(カーボン蒸着)
FE-SEM	日立ハイテク製 SU-70
観察時加速電圧	15 kV
観察時検出信号	二次電子、反射電子(×50 は二次電子 のみ)
EDS	EDAX 社製 Octane Elect EDS システム
分析時加速電圧	15 kV
分析内容	点分析、ZAF 法による半定量計算(※ 1)、強度マップ
観察・分析箇所(※2)	 ・領域①:ベントナイト側健全部 ・領域②:ベントナイト側接触界面近傍 ・領域③:セメント側接触界面近傍 ・領域④:セメント側健全部
備考	※1 蒸着膜(20nm)での減衰を補正 ※2 図 4.2-19 参照

表 4.2-13 FE-SEM/EDS の測定条件

(ii) 観察·分析結果

HFSC 接触試験体及び OPC 接触試験体の反射電子像、EDS 分析結果を図 4.2-21~図 4.2-26 に示す。



図 4.2-21 HFSC 接触試験体断面試料の反射電子像 (各観察箇所のおよその位置は図 4.2-19 参照)



図 4.2-22 HFSC 接触試験体断面試料の EDS 分析結果(表の数値は原子比) (各分析位置は図 4.2-21 参照)







図 4.2-24 OPC 接触試験体断面試料の EDS 分析結果(表の数値は原子比) (各分析位置は図 4.2-23 参照)



図 4.2-25 HFSC 及び OPC 接触試験体断面試料の EDS(Ca) 面分析結果 (赤い破線は接触界面を示す。黄色い破線は OPC 内部の変質領域のおよその境界)



図 4.2-26 OPC 接触試験体断面試料クニゲル V1 側接触界面近傍組成の三角ダイアグラム (図 4.2-23②の a 点及び類似箇所 2 点の計 3 か所の原子比組成)

HFSC 接触試験体の接触界面近傍のクニゲル V1 (図 4.282) と同健全部 (図 4.281) には 反射電子像で確認できる大きな違いは認められない。接触界面近傍の 2 点 (図 4.282) a 及び b) の組成はそれぞれクニゲル V1 に含有される方解石やケイ酸塩鉱物に対応する。

ー方、接触界面近傍の HFSC (図 4.2 8③) については、溶解に伴うフライアッシュの径の減 少やフライアッシュが存在していたと考えられる円形の空隙が認められ、同健全部 (図 4.2 8④) と比べて空隙が増加しているように見える。接触界面近傍の 2 点 (図 4.2 8③c 及び d) は Ca:Al:Si:C=2:1:3:4 の組成を持つ粒子であるが、現時点では何であるか特定はできない。面分析 結果 (図 4.2-25) では接触界面側に向かって HFSC の Ca 濃度が低下しているように見えるが、 クニゲル V1 内での Ca 濃度の変化は確認できない。

OPC 接触試験体のクニゲル V1 の健全部(図 4.2-23①)は乾燥収縮によって生じたと考えら れるクラックが認められるが、接触界面近傍のクニゲル V1(図 4.2-23②)は接触界面から 100µm
程度の範囲までクラックが認められない。この領域で最も界面側に位置する 20µm 程度の範囲は 周囲より明るく、相対的な密度が高くなっている可能性がある。この部分は面分析結果(図 4.2-25) においてクニゲル V1 内の Ca 濃度が高くなっている箇所に対応する。接触界面近傍の 2 点(図 4.2-23②a 及び b)のうち、a はこの部分を点分析した箇所であり、図 4.2-26の三角ダイアグラ ムに示す通り C-S-H に相当する組成を有している(図 4.2-26 には類似の箇所 2 点の点分析結果 も示した。)。b はクニゲル V1 に含有されるケイ酸塩鉱物であると考えられる。

接触界面近傍の OPC (図 4.2-23③) には健全部 (図 4.2-23④) と異なりポルトランダイトの 溶解に伴って生じた空隙が観察され、面分析結果 (図 4.2-25) でも Ca 濃度の違いで識別するこ とができる。接触界面近傍の 2 点 (図 4.2-23③c 及び d) のうち、c は未水和のフェライト相 (C₄AF)、d は C-A-S-H 等のセメント水和物であると考えられる。

(d) 電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)分析

(i) 分析条件

接触試験体から切り出した断面試料を対象に、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)を 用いた分析を行った。分析条件を表 4.2-14 に示す。

分析試料	断面試料 (カーボン蒸着)		
EPMA	日本電子製 JXA-8100		
加速電圧	15 kV		
分析領域	20mm×20mm		
分析間隔	40µm∕Step		

表 4.2-14 EPMA の分析条件

(ii)分析結果

HFSC 接触試験体及び OPC 接触試験体の EPMA 分析結果を図 4.2-27 に示す。HFSC 接触試 験体及び OPC 接触試験体のいずれについても、界面近傍のセメント材料側で Ca の強度の低下 が認められる。(セメント側の強度変化を強調したマッピングであるため OPC 接触試験体のクニ ゲル V1 側の強度変化はこの図では明瞭ではない。)



図 4.2-27 接触試験体の EPMA 分析結果

(e) 微小部 X 線回折 (*µ* - XRD) 分析

(i) 分析条件

接触試験体から切り出した断面試料を対象に、微小部 X 線回折 (μ-XRD) 装置を用いた分析 を行った。分析条件を表 4.2-15 に示す。

測定装置	リガク製 X線回折装	置 SmartLab	
測定方法	平行ビーム法(0-20 測	定)	
測定条件	X線源	Cu-K _a (λ =1.5418Å)	
	K _B 線の除去	多層膜ミラー(入射側)を使用	
	管電圧/管電流(出力)	45kV/200mA (9.0kW)	
	コリメータサイズ	0.1 mm	
	ステップ	0.02°	
	スキャン速度	6°/min	
	スキャン範囲(20)	20=2°~75°(1次元パターンに変換後は、3°~74°)	
	検出器	高速半導体 2 次元検出器(PILATUS)	
使用解析ソフト	スペクトリス社製	エキスパート・ハイスコア・プラス	
分析箇所	「毎妹①・ベントナノト	側健会如/領域の、ベントナノト側接触異素を度/	
(図 4.2-19参	頃吸①:^^~ トノイ ト側硬王司/頃吸②:^^~ トノイ ト側按照外面辺防/ 領城③・セメント側接触異面近倅/領城④・セメント側健全郊		
照)		瓜介面だ防原執道・ビバマー関連主印	

表 4.2-15 μ-XRD の分析条件

(ii) 分析結果

HFSC 接触試験体及び OPC 接触試験体の µ-XRD 分析結果を図 4.2-28、図 4.2-29 に示す。 HFSC 接触試験体について、クニゲル V1 側及び HFSC 側とも健全部と接触界面近傍で明瞭な 違いは認められなかった。OPC 接触試験体については接触界面近傍におけるポルトランダイト のピークの減少が認められた。いずれの試験体についてもセメント側でモンモリロナイトが検出 されている。表 4.2-15 に示す通りコリメータサイズは 0.1mm であるが、実際のビーム径は 0.1mm より大きな広がりを持つため、ベントナイト側の鉱物を検出したものと考えられる。



図 4.2-28 HFSC 接触試験体の µ-XRD 分析結果



図 4.2-29 OPC 接触試験体の µ-XRD 分析結果

(f)固相分析結果のまとめ

固相分析結果を以下に整理するとともに変質状態の概念図を図 4.2-30 に示す。

- (i) HFSC 接触試験体
 - クニゲル V1

偏光顕微鏡を用いた観察において接触界面から 500 µm 程度の範囲で鉱物組成の変化を示唆す る色調が異なる領域が観察された以外の変化は今回確認することができなかった。

• HFSC

X線透過分析では接触界面近傍の 500 μm 程度の範囲で透過 X線強度が健全部と比べて増加し (密度低下)、SEM 観察においても空隙の増加が認められた。同じ領域において μ-XRF、EPMA では Ca 濃度の低下も認められた。μ-XRD では健全部と接触界面近傍の鉱物組成の違いを検出す ることができなかった。

(ii) OPC 接触試験体

・ クニゲル V1

X線透過分析では接触界面近傍で透過X線の強度が健全部と比べて低下した(密度増加)。SEM 観察において、接触界面から100 µm 程度の範囲まで、健全部で認められるクラックが認められ ないという違いが確認された。最も界面側に位置する20 µm 程度の範囲は周囲より明るく、相対 的な密度が増加している可能性がある。EDS分析においてこの20 µmの部分はC-S-Hに相当す る組成を有することが確認された。

· OPC

偏光顕微鏡を用いた観察において、直交ニコル下でステージを回転させても常に消光する界面 から 300 μm 程度の領域が確認された。X 線透過分析では接触界面近傍の 300 μm 程度の範囲で 透過 X 線強度が健全部と比べて増加し、SEM 観察においてもポルトランダイトの溶解に伴う空 隙の増加が認められた。同じ領域において μ-XRF、EPMA では Ca 濃度の低下も認められた。μ-XRD では接触界面近傍では健全部と比べてポルトランダイトのピーク強度が低下した。



図 4.2-30 固相分析結果に基づく接触試験体の変質状態の概念図

(iii) 解析結果との比較

セメント材料側の変質領域の厚さについて、HFSC 接触試験体及び OPC 接触試験体のいずれ も固相分析結果は解析結果より小さな値となった。鉱物組成の変化については OPC 接触試験体 ではクニゲル V1 側での C-S-H の生成、OPC 側でのポルトランダイトの溶解という点で一致し た。

(3) NaCl 溶液を用いたセメントーベントナイト接触試験体の作製

海水起源の地下水環境における HFSC と緩衝材の相互作用に関するデータを取得するため、 NaCl 溶液を用いた接触試験を実施する。今年度は、平成 30 年度に製作した接触試験体の仕様の うち、ベントナイト側の接触液を NaCl 溶液に変更した HFSC 接触試験体とその比較のための OPC 接触試験体を製作した。海水のイオン強度と同等のイオン強度になるよう NaCl の濃度を 0.64 M とした溶液を調製した。表 4.2-16 に今年度製作した接触試験体の条件と個数を示す。

試験体名	HFSC-ベントナイト	OPC-ベントナイト	OPC-ベントナイト
	(NaCl)	(NaCl)	
ベントナイト側接	0.64M NaCl 溶液	0.64M NaCl 溶液	イオン交換水
触液			
ベントナイト	クニゲル V1	クニゲル V1	クニゲル V1
セメント	HFSC 硬化体ブロック	OPC 硬化体ブロック	OPC 硬化体ブロック
セメント側接触液	HFSC 模擬平衡液	OPC 模擬平衡液	OPC 模擬平衡液
個数	2体	1体	2体

表 4.2-16 接触試験体の条件と個数

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

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)について、アルカリ変質挙動の長期 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の現象解析モデルに反映するデータや、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して活用することが重要である。

フィリピンではルソン島とパラワン島にオフィオライト岩体での蛇紋岩化作用(Barnes・ O'Neil, 1969; Frost・Beard, 2007; Marques et al., 2008)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している。

ルソン島北西部の Saile 鉱山のナチュラルアナログでは(原子力環境整備促進・資金管理セン ター,2013)、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は止まっているため、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、過渡的な変質プロセスが不明であり、過去に浸出していたアルカリ地下水の地球化学特性 やその反応時間も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(原子力環境整備 促進・資金管理センター, 2018a, 2018b)。

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は二次鉱物としてゼオライトよりも Fe, Mg に富むスメクタイト が生成し、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 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 ナイト系緩衝材の HFSC 使用によるアルカリ環境下での長期挙動のナチュラルアナログによる 根拠として示すために、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、アルカリ環境下での変質反応プロセス(反応時間とスメクタイト化率、スメクタイト化に係 る沈殿→結晶化の生成・進展プロセス)や Fe, Mg イオンの変質反応プロセスへの影響に係るデ ータを拡充して、現象理解を図るとともに、人工バリアシステムの現象解析モデルを補完するた めの情報として取り纏めることを目的としている。

本年度は、アルカリ環境下の反応プロセスにおける化学成分の影響を調べるために、Mg, Fe を 含むアルカリ溶液から MSH 組成の沈殿物を経て Fe, Mg に富むスメクタイトが生成するとみら れる一連の変質プロセスについて、反応時間が明らかにされているナチュラルアナログサイトで 採取した試料を対象とした鉱物・化学分析によって MSH を同定、観察した。具体的には、EPMA 及び TEM を用いた観察・分析により、特にスメクタイト又はその前駆体と考えられる MSH を 対象として組織(性状、共生関係等)や鉱物組成の情報を取得して、変質プロセスにおけるスメ クタイト化の生成過程(特に MSH が関与する反応プロセス)について解析した。

(2) ナチュラルアナログ試料とその地質環境

1) パラワン島 Narra 地区の調査サイトの概要

ナチュラルアナログサイトとして調査しているパラワン島 Narra 地区には、マントル起源のオフィオライト火成岩類が分布しており、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)。

Narra 地区の調査サイトには、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、トラバーチン(石灰華)起源のルーズな炭酸塩沈殿物が地表に分布 している。その下位に Fe, Mg を含むスメクタイトに富む砕屑性堆積物が形成されている。これ は、パラワンオフィオライト(超苦鉄質複合岩体)が定置¹後(33~23 Ma (Aurelio et al., 2010, 2013))、地表に露出し、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。

調査サイトのトレンチ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(原子力環 境整備促進・資金管理センター,2015)。また、高pHに加え、温度が高く、酸化還元電位が低い ことはTRU 廃棄物の地層処分におけるHFSC 浸出水との類似性を示しており、このような高ア 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。

2) ナチュラルアナログ試料とサンプリング

パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログサイト(図 4.2-31 参照)において、アルカリ地 下水が浸出している砕屑性堆積物の観察と分析用の試料採取を目的としてトレンチ調査を実施し ている。

これまでのナチュラルアナログ調査から Fe, Mg の存在する環境でのアルカリ変質プロセスが 明らかになりつつあるが、アルカリ変質によるスメクタイト生成が C-S-H を伴う MSH の沈殿か ら生成することについては根拠となるデータがまだ十分でないため、アルカリによって生成する MSH を同定すること、さらに、MSH がスメクタイト化する要因を明らかにすることを目指すこ とを今年度の目的とする。そのために、反応時間が短くスメクタイトあるいはその前駆体とみら

¹ 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。



図 4.2-31 ナチュラルアナログサイト(パラワン島 Narra 地区)の位置

れる沈殿物と共生する C-S-H が多くみられるトレンチ 2 から 3 試料、それとの比較のために反応時間の長いスメクタイトがみられるトレンチ 3 及び 5 からそれぞれ 1 試料を選定して、EPMA 及び TEM による組織(性状、共生関係等)や鉱物組成について観察・分析することとした。

各トレンチの砕屑性堆積物の生成年代は、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)によるトレンチ底部の砕屑性堆積物中のヒューミンの放射性炭素(¹⁴C)年代測定から評価している。また、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。

今年度分析する試料の試料番号、サンプリング位置と C-14 年代測定による堆積年代を図 4.2-32~図 4.2-34 に示す。



トレンチ2 堆積年代:2413±82年 分析試料: PWT02-15-Rh-016 (赤丸部) PWT02-15-C2-2-001 (緑丸部コア試料) PWT02-15-C2-2-002 (緑丸部コア試料)

図 4.2-32 トレンチ2の堆積年代と分析試料のサンプリング位置



トレンチ3 堆積年代:9721±57年 分析試料: PWT03-16-C2-001(赤丸部コア試料)

図 4.2-33 トレンチ3の堆積年代と分析試料のサンプリング位置



トレンチ 5 堆積年代 : 9747±56 年 分析試料 : PWT05-16-Rh-013(紫丸部)

図 4.2-34 トレンチ5の堆積年代と分析試料のサンプリング位置

(3) バルク分析

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)分析を 実施した。

1) XRD 分析

XRD 分析については平成 30 年度(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,2019)と同様の手順で分析を実施した。分析試料の調整、分析条件については平成 30 年 度の AppendixIVを参照いただきたい。同定した鉱物と X 線回折チャートは図 4.2-35~図 4.2-38 にまとめる。なお、トレンチ 2 の 3 試料は平成 27 年度(原子力環境整備促進・資金管理センタ ー,2016)に実施しているため、その結果を再掲する。5 試料全てにスメクタイトのピークがみら れ、これ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 0.15 ~0.18nm シフトしていることからも確認できる。一方、反応時間の長いトレンチ 3、5 の試料の スメクタイトのピークが強いのに対して、反応時間の短いトレンチ 2 の試料は総じてピークが弱 い。特にトレンチ 5(PWT05-16-Rh-013)は原岩の蛇紋石に対してスメクタイトのピークが強く、 スメクタイト化がより進んでいるとみられる。



図 4.2-35 PWT02-15-Rh-016の不定方位(左図)及び定方位(右図緑線) XRD プロファイル



図 4.2-36 PWT02B-15-C2-2-001(左図)及び PWT02B-15-C2-2-002(右図)の不定方位 XRD プロファイル







図 4.2-38 PWT05-16-Rh-013の不定方位(左図)及び定方位(右図青線) XRD プロファイル

2) XRF 分析

XRF についても平成 30 年度(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,2019)と同様の手順で分析を実施した(試料調整は XRD と同じ)。分析条件は平成 30 年度の AppendixIVを参照。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 4.2-39 に示す(星印が今年度の分析データ)。トレンチ 2 の試料は総じて Ca 成分が多く C-S-H または方解石が多くみられるが、反応時間の長いトレンチ 3、4 の一部の試料でも Ca 成分が多いものもある。



図 4.2-39 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) ナチュラルアナログ試料の微細構造の観察

1) ナチュラルアナログ試料の SEM 観察および EPMA 分析

分析する試料の研磨片を作成し、導電性確保のために炭素蒸着を行った上で、SEM および EPMAによる観察・化学組成分析を行った。各測定条件を表 4.2-17 および表 4.2-18 に示す。

項目		詳細
	装置名	JEOL, JSM-IT200
観察・分析 条件	加速電圧	5~15kV (観察時)、15 kV(分析時)
	動作距離(WD)	10.5 mm
	検出器	シリコンドリフト検出器(SDD)

表 4.2-17 SEM 観察および化学組成分析条件

項目		詳細		
装置名		JEOL, JXA-8530F		
	加速電圧	5~15kV (観察時)、15 kV(分析時)		
観察・分析 条件	動作距離(WD)	10.3 mm		
	照射電流値	12 nA (観察・定量分析)、60 nA (面分析)		
	検出器	波長分散型検出器*4 基		

表 4.2-18 EPMA 分析条件

2) 分析結果

① PWT02-15-Rh-016

角閃石等の岩片を含む蛇紋石状の組織で主に構成されるが、中央に等粒状や微細な二次鉱物で 重点された脈が見られる(図 4.2-40)。脈の大部分を埋めている微細な鉱物はC-S-H(あるいはト バモライト)の化学組成を示す。蛇紋石状組織の内、C-S-Hの脈の周囲では反射電子像のコント ラストが明るくなっており、より明るい部分ではサポナイト組成あるいはノントロナイト組成の 二次鉱物が蛇紋石組織の空隙を埋めている様子を示す。

C-S-H脈と蛇紋石状組織の境界には有機物の球状粒子が多数見られる。同様に、図 4.2-40中心の脈では特に脈右側に同サイズの炭酸塩カルシウム粒子が見られ、これは有機物の球状粒子を後から炭酸塩が置き換えたことが示唆される。

脈を横断する範囲で行った面分析および各鉱物の微細構造・化学組成分析の結果を次に示す(図 4.2-41から図 4.2-43)。

BSE像で相対的に明るい部分はサポナイト組成、暗い部分は蛇紋石組成を示す。蛇紋石粒子の右側がサポナイトに置き換わる様子が確認できる。サポナイトだけでなく、有機物とC-S-Hの粒子も細かく点在している。



図 4.2-40 反射電子像(その 1): 試料 PWT02-15-Rh-016 の概観



図 4.2-41 反射電子像(その 2): 蛇紋石状組織の微細構造と鉱物組成

C-S-H の部分は非常に微細な粒子の集合体となっている。炭酸カルシウムは球状の隙間を充填 する形で存在している(図 4.2-42 e)。

面分析時の条件と使用した分光結晶を図 4.2-43の右上に併示する。

Fe の分布から C-S-H 脈の右側リムに沿ってノントロナイトらしき物質が存在している様子が 確認できる。脈の右側には酸化的な水との相互作用によって、有機物が炭酸カルシウムに置き換 わる反応とノントロナイトが形成される反応が起きたことが示唆される。



図 4.2-42 反射電子像および二次電子像(その3):各鉱物の微細構造



図 4.2-43 EPMA による面分析結果

② PWT02B-15-C2-2-001

黒色の岩片(角閃石、輝石、スピネル等)と白色(粒状、脈状)の二次鉱物、灰褐色および褐 色の二次鉱物の4つで大部分が構成されている(図 4.2-44)。

岩片は粒子内の亀裂を中心に変質している様子を示す。白色の二次鉱物はトバモライト組成を 示し、拡大すると針状結晶の集合組織が観察される。また集合組織内部や周囲の基質との境界部 分には粒状の有機物が並んでいる様子が見られる。灰褐色部分は主にC-S-H組成を示し、有機物 の多寡によって組成像のコントラストが異なる。褐色部分は灰褐色部分と比べて、FeやMg、Alに 富んでいるものの、Ca成分が多い(CaOとして18wt%程度)ため、スメクタイトとしての構造式 は成立しない。ここでは暫定でFMCASHとする。拡大観察しても、微細な集合組織を示すのみで 結晶質には見えない。ただし、一部では蛇紋石状の組織や空隙の少ない塊状の組織を示す。後述 するTEMによる観察に基づくと、FMCASHとした部分はC-S-H組成とスメクタイト組成の物質 (FMSH)の混合物であると考えられる。また、炭素Cも多く含む。一部では炭素が少ない部分 も見られるが、その部分では顕著にAlに富んだ組成を示す。

図 4.2-45および図 4.2-46に各鉱物の化学組成とEPMAによる面分析結果を示す。

面分析条件を図 4.2-46右上に併記する。FMCASH部分については、Caの分布に不均質性が 見られることからC-S-H組成とFMSH組成の二次鉱物の混合が示唆される。



図 4.2-44 反射電子像(その 1); 試料 PWT02B-15-C2-2-001の概観



図 4.2-45 反射電子像(その2):各鉱物の化学組成



図 4.2-46 EPMA による面分析結果

③ PWT02B-15-C2-2-002

偏光顕微鏡観察からは、C-S-Hと考えられる二次鉱物の特徴が、PWT02B-15-C2-2-001と PWT03-16-C2-001の中間的性質を示す。周囲に球状の有機物を持つC-S-Hは針状結晶の集合組織 を示す(PWT02B-15-C2-2-001と共通)。一方、角閃石岩片の亀裂中にみられたC-S-Hは隙間を完 全に埋めており、明瞭な劈開面を示す(PWT03-16-C2-001と共通)。

図 4.2-47にPWT02B-15-C2-2-002を構成している主要な4種類の物質を示す:(1) 岩片(変質 を受けた角閃石)、(2) 脈状のC-S-H、(3) 微細な集合組織を示すFMCASHおよび(4) スメクタ イトとみられる塊状の部分。



図 4.2-47 反射電子像:試料 PWT02B-15-C2-2-002の概観

図 4.2-47 に示した変質した角閃石岩片と C-S-H、FMCASH の境界部分について実施した面 分析結果を図 4.2-48 に示す。PWT02B-15-C2-2-002 と同様に、FMCASH 部分について Ca の分 布に不均質性が確認出来る。



図 4.2-48 EPMA による面分析結果

④ PWT03-16-C2-001

リムに球状の有機物を持つC-S-Hが脈状に存在しており、隙間を完全に充填している(図 4.2-49および図 4.2-50)。偏光顕微鏡観察では劈開面が明瞭に見え、薄片内の複数箇所で面の向 きが揃っている、所謂スパー状の組織を見せる。同様の現象は炭酸塩による堆積物のセメンテー ションなどで見られ、3次元的に繋がった空隙内で同時期に結晶成長が進んだことを示唆する。ま た、トレンチ2の試料と比べると、年代が古いトレンチ3の試料のほうが結晶化が進み隙間を充填 している傾向が明瞭に見られる。



図 4.2-49 反射電子像(その1): 試料 PWT03-16-C2-001の概観



図 4.2-50 EPMA による面分析結果

化学組成から暫定でスメクタイトとした部分には、主に岩片のリムに沿って分布する葉片状の 微細構造を見せる部分と、細かな岩片を含みつつ密に充填された塊状の部分にわかれている(図 4.2-51) FMCASHほどではないものの、Cを相当量含み、またCaも2:1型の層状ケイ酸塩とする には過多(CaOとして10wt%前後)である。したがって、厳密には純粋なスメクタイトではなく、 微細なスメクタイト組成(FMSH)の物質とC-S-Hが細かく混在しているか、もしくは1相の非晶 質物質になっているかのどちらかだと考えられる。



・スメクタイトでも塊状・葉片状の2種類が見られる

図 4.2-51 FMCASH の反射電子像および化学組成分析

⑤ PWT05-16-Rh-013

輝石や角閃石、スピネルの岩片が見られることは他の試料と同様だが、岩片の大きさが他の試料と比べて小さく(図 4.2-52)、PWT02B-15-C2-2-001やPWT02B-15-C2-2-002、PWT03-16-C2-2-001にみられた塊状スメクタイトと類似した組織となっている。

ノントロナイトもしくはサポナイト組成の二次鉱物でほとんど構成されている。組成コントラストを注意深く観察すると僅かに明暗があり、元素マッピングの結果(図 4.2-53)と併せて、ノントロナイト寄りとサポナイト寄りの部分に分かれているようである。後述のEPMAの定量結果からはAlに富んだ組成を示す部分も確認でき、Ca-モンモリロナイトと推定される。研磨片および研磨薄片のどちらにおいても、蛇紋石やC-S-Hに相当する組織や化学組成は確認できなかった。



図 4.2-52 反射電子像(その1): 試料 PWT05-16-Rh-013の概観



図 4.2-53 EPMA による面分析結果

3) 比較·考察

SEMおよびEPMAの観察結果から求めた鉱物組み合わせを表 4.2-19に示す。

①PWT02-15-Rh-016の試料中には蛇紋石の組織が明瞭に残っており、SEM-EDSによる組成析 からも蛇紋石であることが同定された。②~④の3試料については、研磨片上で蛇紋石由来と考 えられる網目状の組織が観察されたが、組成分析からは蛇紋石に分類できる部分は見つからなか った。C-S-HやFMSH系の二次鉱物と細かく混在していることが考えられる。⑤の試料では組織 観察と化学組成分析のどちらも、蛇紋石の存在を示さなかった。

	①: PWT02- 15-Rh-016	②: PWT02B- 15-C2-2-001	③:PWT02B- 15-C2-2-002	(4): PWT03- 16-C2-001	⑤ : PWT05-16- Rh-013
Serpentine	0	\bigtriangleup	\bigtriangleup	\bigtriangleup	×
F-M-S-H	© • Saponite • Nontronite	FMCASH Massive	 FMCASH Massive Foliated 	 FMCASH Massive Foliated 	© • Saponite • Nontronite • Montmorillonite
C-S-H (tobermorite)	©		▲CSH と 細が N 進 ◎ —— 結晶化度の	□ □ □ 上昇 □	×
Carbonate	0	×	×	×	×
Lithic	© • amphibole • pyroxene • spinel	 amphibole pyroxene spinel 	 amphibole pyroxene spinel 	© • amphibole • pyroxene • spinel	amphibole pyroxene spinel
	4				

表 4.2-19 鉱物組み合わせ表

FMSH系の二次鉱物として、①にはサポナイトおよびノントロナイトに分類される部分がC-S-H脈に沿って観察された。②~④の3試料ではCaやCに非常に富んだ部分("FMCASH")、細かな 岩片を含む塊状のスメクタイト部("Massive smectite")、主に岩片の周囲に沿って存在する葉片 状スメクタイト部("Foliated smectite")の3種類のFMSH系二次鉱物が見られた。⑤の試料では 塊状のスメクタイト部のみ観察され、化学組成からサポナイト,ノントロナイト,モンモリロナ イトの3種類のスメクタイトが共に存在していることが分かった。

C-S-H 系の二次鉱物は、脈状あるいは粒状組織をもち、いずれも少量の Al を含むトバモライトの化学組成を示した。試料内および試料間で化学組成の変化に乏しいが、試料間での微細構造の違いが顕著だった。図 4.2-54 に、C-S-H 組成の二次鉱物の微細構造の比較を示す。4 試料のいずれも反射電子像による観察結果である。左から順に結晶度が上昇し、隙間を充填している様子を示す。多少のばらつきはあるものの、炭素の濃度に顕著な違いは見られない。Ca/Si 比については、③の試料で若干高い傾向が見られるものの、結晶度の上昇に沿って系統的に増加または減少する傾向はなく、Ca/Si 比が 0.8 程度が安定であることが示唆される。



図 4.2-54 C-S-H 組成二次鉱物の微細構造の比較

EPMAによる定量分析結果からFMSH系の二次鉱物の化学組成の比較を図 4.2-55および図 4.2-56に示す。Fe-Mg-AlおよびSi-(Na+Ca)-(Mg+Fe+Al)の2種類の三角ダイアグラムとして表した。また、試料の中には異なる組織を示すFMSH系の二次鉱物が見られたので、大きくFMCASH と塊状スメクタイトの2タイプに分けて解析を行った。

ダイアグラム上では、以下の通りに、いくつかのグループに分けてプロットしている。

- ① PWT02-15-Rh-016:図 4.2-42 で示した蛇紋岩状の組織を示す部分およびノントロナイトらしき部分の分析を行った。細かい C-S-H の粒子が混在し、それぞれを分けて分析するのが困難であったため、それらを全てまとめて No.1 FMCASH としてプロットした。
- ② PWT02B-C2-2-001: 暫定で FMCASH とした低密度な部分(No.2 FMCASH)と塊状の 二次鉱物で充填された部分(No.2 Massive)に分けて分析した。
- ③ No.3 PWT02B-15-C2-2-002: No.2 と同じく、低密度な部分(No.3 FMCASH)と塊状の 二次鉱物で充填された部分(No.3 Massive)に分けて分析した。
- ④ No.4 PWT03-16-C2-001: 低密度な部分(No.4 FMCASH)と塊状の二次鉱物で充填された部分(No.4 Massive)、葉片状の二次鉱物の部分(No.4 Foliated)に分けて分析した。
- ⑤ No.5 PWT05-16-Rh-013: 試料全体が塊状の二次鉱物となっているが、反射電子コントラストの明暗に基づいて、Fe-rich な部分と Mg-rich な部分に分けてそれぞれ分析し、それぞれ No.5 nontronite と No.5 saponite とした。



図 4.2-56 FMSH 系鉱物の化学組成(Si – Mg+Fe+Al – Ca+Na)

まず、図 4.2-55(a)と(b)を比較すると、貫入している斑レイ岩由来の斜長石を含有し他の試料 よりもAlに富むNo.5 PWT05-16-Rh-013の一部の点を除く塊状スメクタイト部の化学組成はノン トロナイトに近い組成でFeに富む傾向を示す一方で、FMCASH部ではAlの割合に著しいバラつ きが見られる。FMCASH部についてはCa過多の為、スメクタイトとしての構造式は成立しない が、No.5の塊状スメクタイト部についてはAlに富んだものを含めスメクタイトとしての構造式が 概ね計算することができ、大半がノントロナイト、No.5の一部のAlに富んだ点がモンモリロナイ トに分類できる。No.2からNo.4までの塊状スメクタイト部も若干Ca過多の為、厳密にはスメクタ イトとしての構造式は成立しないものの、ノントロナイトに類似した組成となっている。

次に、図 4.2-56(a)で示したFMCASHのSi – (Mg+Fe+Al) – (Ca+Na) ダイアグラムを見ると、 C-S-H組成に近いものからスメクタイト組成に近いものまで大きなバラつきを示すため、これら の混合が示唆される。一方、塊状スメクタイト部は小さいバラつきを示す。No.5 saponiteにはわ ずかにSi – Mg+Fe+Al間で差が見られるが、これは図 4.2-55上でAlに富む組成を示した点でのAl – Si置換を反映したものである。No.2からNo.4についてはCaの割合のばらつきとSiに乏しい傾向 を若干示すものの、FMCASHと比べると組成が均質に近く、No.5に類似している。

4) ナチュラルアナログ試料の TEM 観察

SEM や EPMA による分析では CSH 系と FMSH 系の二次鉱物がサブミクロンオーダーで混合していると考えられる部分の正体や、それらの結晶性・化学組成を調べることが出来ない為、 TEM による観察・分析を行った。

SEM および EPMA による分析を行った試料中の一部から、TEM 観察用の試料の作成を行っ た。TEM 試料作成には、収束イオンビーム (FIB) によるピンポイント薄膜化を用いた。FIB 法 では研磨片上の特定箇所を二次イオン (電子) 像で観察しながら、ガリウムイオンの照射ビーム による微細加工を施す。日本電子 (JEOL) の JIB・4600F/HKD を加速電圧 30 kV にて用いた。 なお、加工中のビーム損傷を防ぐために、加工部分の表面にはタングステンの薄膜を形成した。 TEM 観察には、JEM・2010 (JEOL) を加速電圧 200 kV にて使用し、エネルギー分散型検出器 および制限視野電子回折像を用いて、鉱物同定と組成分析を行った。

5) 分析結果

① PWT02B-C2-2-001

SEM や EPMA による分析で観察され、暫定で FMCASH とした部分を TEM 観察した。試料の概観を図 4.2-57 に示す。内部に多くの空隙と筋状の構造、直径 5 µm 程度の球状粒子を含む様子が観察される。球状粒子の中には細かな針状結晶がランダムな向きに集合しており、SEM や EPMA で見られた C-S-H と類似した構造を持っている。筋状組織はスメクタイト質の低結晶物質とみられ、微細構造が見られない有機物との互層関係が確認できる。



図 4.2-57 PWT02B-C2-2-001 試料の FMCASH 部の FIB 加工と TEM 像(その1)

さらに詳細に各部分について化学組成、制限視野電子回折および高分解能観察を行った結果を 図 4.2-58に示す。球状粒子については、C-S-Hの組成であること、電子回折パターンから複数の 単結晶がランダムな向きに存在していることが確認された。筋状の部分については化学組成から Fe,Mgを含むスメクタイト(ややFe寄りでサポナイトよりもノントロナイトに近い)であること が分かった。ただし、スメクタイトとするにはCaの量が多い部分も見られ、より細かなスケール でC-S-Hと混合していることが考えられる。同様に、結晶性や結晶方位の揃い方にも場所によっ て不均質性があり、非常に弱い回折スポットを示すもの(図 4.2-58の"03")と比較的明瞭な回折 スポットを示すもの(図 4.2-58の"04")が見られた。筋状部分の高分解能観察では1.2 – 1.3 nm 程度の格子縞が見られ、やや脱水収縮したスメクタイト層間の間隔に対応していると考えられる。 層構造は真っすぐ平行に伸びているというよりは、蛇行したり途切れたりしており、スメクタイ トとしての結晶性が低いことが分かる。結果として、PWT02BC2-2-001試料のFMCASH部分は、 1相の非晶質物質ではなく、C-S-Hと低結晶スメクタイト、有機物が混合した物質だと言える。



図 4.2-58 PWT02B-C2-2-001の FMCASH 部の TEM 像 (その2)

次に、同じ PWT02B-C2-2-001 試料中でも塊状のスメクタイトとみられる部分について観察した結果を図 4.2-59 に示す。FMCASH 部分と異なり、FIB で作成した薄膜試料全体が筋状の組織で構成されていることが分かる。化学組成や電子回折像から試料全体が均質に近いスメクタイトだと考えられ、回折像と格子縞からスメクタイトの積層方向もある程度平行に揃っている様子が確認できる。したがって、同じ試料内でも FMCASH 部に比べて塊状のスメクタイト部はより結晶化の進んだスメクタイトと言える。



図 4.2-59 PWT02B-C2-2-001 の塊状スメクタイト部の TEM 像

② PWT03-16-C2-001

PWT03-16-C2-001試料中の葉片状FMCASH部分から作成した薄膜のTEM観察結果を図 4.2-60に示す。この葉片状FMCASH部分は純粋なスメクタイトとするにはCa過多の組成を示す こととからC-S-Hとスメクタイトの混合が考えられていた。薄膜全体が、筋状の部分と網目状の 部分の二相で構成されていることが確認できる。筋状の部分は化学組成と回折像からスメクタイ トだと分かり、網目状の部分は約10 nm幅のチューブ状のC-S-Hが蛇行しながらランダムな方向 に集合した物質だと分かる。



図 4.2-60 PWT03-16-C2-001 の葉片状スメクタイト部の TEM 観察結果

(5) 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

EPMA、SEM 及び TEM による鉱物組織観察の結果から、Narra 地区のアルカリ変質プロセス は図 4.2-61 のように説明できる。

①はアルカリ変質を受ける前の段階の砕屑性堆積物でハルツバージャイト由来の岩片や亀裂を 含む様子を表した。その後、Caに富む高アルカリ地下水が空隙を通りながら反応を起こす段階は ②のように表わせる。蛇紋石や苦鉄質鉱物の岩片が溶解することにより供給された Si と Ca が結 合することで C-S-H が生成され、脈状に析出する。Ca と錯体を形成していた有機物が C-S-H の 生成と共に脱離し、有機物が凝集することで球状粒子が脈周辺に形成される。また、脈沿いにア ルカリ地下水が砕屑性の蛇紋石と反応しながら、溶解した Fe や Mg、Si によって FSH や MSH が生成され、C-S-H と細かく混合した部分を形成する。砕屑物が堆積する環境の違いで酸化的な 天水が侵入してくる場合は、③のようにノントロナイトや炭酸塩が一部で形成される。これが PWT02-15-Rh-016 の試料に相当する。②からさらにアルカリ地下水との反応が継続して進む段 階の PWT03-16-C2-001 では④のように脈中の C-S-H は徐々に結晶度が上昇し、次第に空隙を完 全に埋めるようになる。C-S-H 脈に近い部分では C-S-H と FMSH が混在した FMCASH 部を形 成する一方で、脈から離れた部分では塊状スメクタイトや岩片の周囲などに葉片状スメクタイト を形成する。

PWT05-16-Rh-013 は、岩片が少なくスメクタイト化さらに進んでおり、反応時間の経過とと もにスメクタイト化が進行し、粒度の小さいものほどその傾向が強いことを示している。これは 平成 30 年度のモード分析結果(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, 2019)とも一致する。ただし、今年度分析した試料と異なり、C-S-H はみられない、班れい 岩由来の Al を多く含むという点が異なる。このような試料でも同じ変質プロセスでの解釈が可 能か、TEM 等の詳細な観察による確認する必要がある。



図 4.2-61 Narra 地区のアルカリ変質プロセスのモデル図

これまでの検討から、フィリピンのナチュラルアナログのアルカリ変質では、アルカリ溶液中 に溶けだした Mg が Si と結合して MSH として空隙等に沈殿し、その際過剰の Ca が Si と結合 し C-S-H が共沈し、この非晶質の MSH が結晶化してスメクタイト化するというアルカリ変質プ ロセスを考えていたが、今年度の TEM 分析から、MSH と C-S-H の詳細な産状を確認し、これ までのアルカリから MSH と C-S-H が共沈するという初期の変質プロセスを裏付ける根拠が得 られた。ただし、MSH については、これが蛇紋石(北海道神居古潭)やパリゴルスカイト(キプ ロス(Alexander et al., 2011)))等微妙な環境の違いにより、必ずしもスメクタイトに進展する わけではない。この反応がどちらに進むか、そのキーとなる元素は Fe であると考えられる。Narra の分析では、空隙に沈殿している MSH 様の物質は Fe (一部 Al も)を含む FMSH 組成であり、 これがスメクタイト化するとさらに Fe に富む傾向示している。このことから、Fe に富むアルカ リ環境での変質ではスメクタイト化に進展する可能性が高く、これはベントナイトにおいても十 分考えら、実際、ルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログで、Fe の存在で Fe, Mg に富むスメ クタイト(鉄サポナイトやノントロナイト)が二次鉱物として生成している。

4.2.5 まとめと今後の課題

先進的セメント系材料の一つで低アルカリ性セメント(HFSC)の地下水との反応挙動評価と して、平成30年度に実施した試験方法を見直し、浸漬試験を実施した。本年度見直した試験方法 では、HFSCの水和が十分に進行した試料を準備し、試料を乾燥・粉砕することなく、HFSC と IEW や NaCl 溶液(濃度 0.64 mol/L)との反応に関するデータを取得することが可能となった。C-S-H の熱力学モデルの信頼性の向上については、平成 30 年度に温度条件を 20、50、80℃で実施 した C-S-H の合成・浸漬試験結果(IEW 及び NaCl 溶液)について、原子力機構で開発した温 度の依存性を考慮した C-S-H の溶解度モデル (Walker et al., 2016)を用いた計算結果と比較し た。IEW については、Si 濃度について課題が残るものの C-S-H の浸漬試験結果を再現すること ができた。NaCl 溶液については、pH については試験結果を再現することができたが、Ca 濃度 及び Si 濃度については、今後モデルの見直しが必要である。C-A-S-H の合成・浸漬試験につい ては、平成 30 年度の検討結果から、C₃S、SiO₂及び C₃A を出発物質として A/S=0.1 で C/S=0.4 ~2.0 となるように C-A-S-H を合成し、NaCl 溶液を用いた浸漬試験を実施した。C-A-S-H の溶 解・沈澱モデルの開発に反映するためのデータを取得した。HFSCと地下水の反応試験結果に対 して、予備的に構築した C-A-S-H の溶解・沈澱モデルを導入した HFSC のモデルの計算結果と を比較することによりモデルの適用性を検討した。IEW については、モデル計算値は、試験結果 を概ね再現することが確認できた。C-A-S-H のモデルが導入されていない平成 29 年度のモデル 計算値との比較から Al 濃度の再現性が大きく向上した。NaCl 溶液についてもモデル計算値は、 試験結果を概ね再現しているが、Si 濃度については、モデルの見直しが必要であった。

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、平成 30 年度に作製したセメン トーベントナイト接触試験体を用いた試験を 50、80℃の温度条件で開始するとともに、試験期間 3ヶ月の試料(試験温度 80℃)を対象に、偏光顕微鏡、微小部 X 線分析装置、電界放出型走査型 電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析装置、電子プローブマイクロアナライザ、微小部 X 線回 折装置を用いた観察・分析を実施した。また、海水起源の地下水として NaCl 溶液を用いたセメ ントーベントナイト接触試験体(HFSC 及び OPC を使用)を作製した。セメントーベントナイ ト接触試験体の試験後試料を対象とした分析において、HFSC-ベントナイト接触試験体では、ベ ントナイト側については 500µm 程度の領域で鉱物組成の変化を示唆する色調の異なる領域が観 察され、セメント側については 500μm 程度の領域で密度及び Ca 濃度の低下が認められた。ま た、OPC-ベントナイト接触試験体では、ベントナイト側については接触界面近傍での密度及び Ca 濃度の増加、C-S-H の生成が認められ、セメント側については 300µm 程度の領域で密度及び Ca 濃度の低下、ポルトランダイトの溶解が認められた。今回、微小部 X 線分析装置等を用いる ことで界面近傍の微小領域における化学組成変化と密度変化を検出することができたが、微小部 X線回折装置では変質領域に比べて実際のビーム径が大きく、鉱物組成変化を検出することがで きなかった。この点については、透過型電子顕微鏡/電子線回折法や放射光を利用した微小部 X 線 回折分析法など、より空間分解能の高い分析の適用を検討し改善を図る。また、セメントーベン トナイト接触試験体の接触界面における変質領域を把握するため、化学反応と物質輸送とを連成 させたモデルでの解析を行ったが変質領域の厚さについては分析結果と一致しなかった。この点 については、モデルに用いている間隙率に応じた拡散係数の設定方法が関係している可能性があ り、拡散係数の評価式の見直しについて今後検討を進める。

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、ナチュラルアナログサイト試料 EPMA、SEM 及び TEM を用いた観察・分析により、超塩基性岩を原岩とする砕屑性堆積物のア ルカリ変質プロセスについて、空隙に侵入したアルカリ地下水との反応により沈殿した MSH を 初めて同定することができ、これが C-S-H を伴って共沈するアルカリ変質の初期のプロセスを裏 付ける結果が TEM による詳細な分析から得られた。また、この結晶性の低い MSH 様の物質は Fe(一部 Al も)を含む FMSH 組成であり、結晶化しスメクタイトに進展するキーとなる元素は Fe であることが示唆された。また、C-S-H を含む FMCASH とスメクタイトの化学組成には明 確な違いが見られ、スメクタイト化が進むと Fe に富む傾向がある。一方 C-S-H はその組織は 様々であるが、組成は Ca/Si 比 0.8 前後でトバモライト組成のもの多く、この組成が最も安定で あることが示唆される。

反応時間とともに塊状スメクタイトのような結晶性のよいスメクタイトの割合が増加して、スメ クタイト化が進むと考えられるが、C-S-H と共沈した FMSH が本当にスメクタイトの前駆体と 言い切れるのか、スメクタイト化の進んだ砕屑性堆積物の多くは C-S-H がみられないが、このよ うな試料においても同様のアルカリ変質プロセスで説明できるのか、今年度と同じ詳細な観察で 明らかするにすることが今後の課題である。

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 bentonitecement 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.
- Faucon, P., Claude Petit, J., Charpentier, T., Francois Jacquinot, J., and Adenot, F.: Silicon substitution for aluminum in calcium silicate hydrates. Journal of the American Ceramic Society, 82(5), 1307-1312,1999.
- 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.
- (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター,(国研)日本原子力研究開発機構,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,2019.
- 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.
- Haas, J., and Nonat, A.: From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. Cement and Concrete Research, 68(2), 124-138, 2015.
- 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., Mäder,

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.

- L'Hôpital, E. : Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H). Laboratoire des Materiaux de Construction, Ph.D., p. 172. École Polytechnique Fédérale de Lausanne,2014.
- 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.
- Myers, R.J., Bernal, S.A., and Provis, J.L., A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH_ss. Derivation and validation. Cement and Concrete Research, 66, 27-47,2014.
- 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.
- 日本原子力研究開発機構,平成 30 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.
- 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,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, 2019.
- 大和田朗, 佐藤卓見, 平林恵理:新開発乾式法による脆弱岩石試料の薄片・研磨薄片製作, 地質調査研究報告, 第 64 巻, 第 7/8 号, p. 221 224, 2013.
- Pardal, X., Pochard, I., and Nonat, A., Experimental study of Si-Al substitution in calciumsilicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions. Cement and Concrete Research, 39, 637-643, 2009.
- Parkhurst, D.L., and 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. 497 p, Denver, CO., 2013.

- 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.
- Roosz, C.: Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H et M-S-H. Institut de Chimie desMilieux et Matériaux de Poitiers, p. 144. Université de Poitiers, Poitiers, France, 2015.
- 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.

セメント協会: セメント・コンクリート化学 解説付きデータ集, 2016.

- 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、平成29年度末に地層処分研究開発調整会議(経済産業省)で策定された「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-SC (NUMO, 2018) 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。

調査研究項目	1年目(平成30年度)	2年目(平成31年度)	3年目(令和2年度) ~	5年目(令和4	年度)
■ ガス移行挙動を評価するためのツール、評価手法の検討・構築					
 1) 処分坑道の力学連成 ガス移行評価モデル の高度化(モック マップ記録) 	・モックアップ試験仕様設定、予察解析	・モックアップ注水試験 ・要素試験	成果取りまと ・モックアップガス移行試験〜解体調査 ・再冠水挙動、ガス移行挙動の解析評価(アップスケーリングの適用性確認)		
アツノ試験、他)		・実施設解析モデル構築	 実施設力学連成ガス移行挙動評価 ・押出し水量評価 	₩₩価手法	
	モックアップ試験計画~再 (取得済み材料特性データのアッ	冠水試験・要素試験の実施 」ブスケーリングの見通しの考察)	ガス移行試験、解析評価、実) (力学連成ガス移行挙動評	▲ ▲ ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ●	拳動評価 ^{面)}
■ より現実的なガス	移行場の環境等の設定に	関する検討			
2) 長期変遷を考慮した ガス移行場の状態設 定評価	 変質により生じる、ガス移行挙動への影響要因となりうる現象の整理 連成解析手法の高度化のためのガス移行場の化学変質/力学挙動連成解析コードの適用性確認(化学変質/力学挙動試験による、モデル化のためのデータ取得) 	 カス移行場の化学変質現象に伴うカ学 挙動の相互連成解析手法の検討(化学 変質/力学挙動試験の継続実施と 試験デークに基づく現象のモデル 化および解析手法の適用性確認) ・HMC連成評価手法に関する検討 	 化学変質(力学挙動相互連成解析コードの適用性確認(二次元断面) 状態変遷のケーススタディと成果の取りまとめ 物理化学的変遷に伴う緩衝材性能変遷の定量化 	緩 緩 衝 材 性 能 ,	押 出 し 水 量
	単純系 / 一次元での化学変) 妥当性	質/力学挙動連成解析手法の ±評価	ニ次元断面での解析評価手 手法の妥当	法、ガス移行場の状 当性評価	《態設定
3) 核種移行を考慮した ガス移行影響評価モ	・ガス発生挙動の経時的な定量評価のため の評価条件の整理(Gr.2)	 ガス発生挙動の経時的な定量評価の 試行による評価手法の妥当性確認 (Gr.2) 	 ガス発生挙動経時的な定量評価のための 価手法のアップデートとGr 2以外のガス)評価条件や評 く発生挙動評価	-
デルの構築(ガス発 生挙動評価、他)				 核種移行へのガン 	ス影響評価
	グループ2を対象としたガス多 (発生挙動評価の試行と	き生 挙動の経時的な定量評価 評価手法の妥当性確認)	評価条件の更新検討、グル- (より現実的かつ、評価対象を拡大した根	ープ2以外の発生挙 _(美計) 、核種移行への	動評価 ガス影響評価

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

平成 29 年度までの「ガス移行連成挙動評価手法の開発」(原環センター,2014~2018ab)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」(原環センター,2008~2013)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平成 30 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」の目的達成に向けて検討を実施している。

具体的には、平成 29 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)をはじめとしたこれまでの成果の、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。

- ▶ 平成 30 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
- 平成31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
- ▶ 令和2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(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
- 令和3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/ 再現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)
- ▶ 令和4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、平成 30 年度より 5 ヶ年の検討工程をマイルストーンと共 に Appendix VII に示した。

(3) 実施内容

1) 小規模モックアップによる再冠水試験等の実施

① 再冠水試験の実施

小規模モックアップ供試体および試験装置を用いた再冠水試験の試験計画を策定し、実施する ことで再冠水時における供試体の挙動評価に必要な各種データ(累積注水量・単位時間当たりの 注水量・膨潤圧等)を取得する。

小規模モックアップ供試体等の成型については Appendix WI参照のこと。

② 取得データに基づく供試体の浸潤状態の確認と試験結果の考察

供試体の浸潤状態を確認するための評価項目や飽和完了の目安について整理するとともに、試験結果を考察する。

なお、小規模モックアップ供試体の浸潤状態を間接的に把握するために、別途、パイロット供 試体を用いた再冠水試験を実施する。

③ 小規模モックアップ再冠水過程における二相流パラメータの取得

再冠水試験結果に基づき、再冠水過程におけるモックアップ供試体の二相流パラメータを再現 解析により取得する。

2) 要素試験によるベントナイト混合土の気液二相流特性データの拡充

ベントナイト混合土 [ベントナイト (クニゲル V1): ケイ砂 (3 号と 5 号ケイ砂を乾燥重量比 1:1 で混合したもの) =70wt%: 30wt%] に対する気液二相流特性(基本特性)の把握に必要な データを蓄積・拡充することを目的とした要素試験を実施する。

3) 取得済み二相流パラメータの適用性についての考察

小規模モックアップ供試体による再冠水試験結果および要素試験結果から、これまでに取得し たベントナイト系材料の力学パラメータ・二相流パラメータ等の、3次元拡大系への適用性につ いて考察する。

- ⇒ 小規模モックアップ供試体(ベントナイト混合土)による再冠水試験の再現解析により得られた二 相流パラメータと、100%ベントナイトを対象とした既往の要素試験で取得した二相流パラメータ 群との比較による適用性の考察(図 4.3・1 のイメージ)
- ⇒ ベントナイト混合土を用いた要素試験の再現解析により得られた二相流パラメータと、100%ベントナイトを対象とした既往の要素試験で取得した二相流パラメータ群との比較による適用性の考察(図 4.3-1 および図 4.3-2 のイメージ)







以上の考察結果を取りまとめ、要素試験結果の小規模モックアップ試験結果(3次元拡大系)に対する 適用性について考察する。

4) 処分坑道(人工バリア)を対象とした二次元断面解析モデルに関する検討

TRU 廃棄物処分施設の人工バリアにおけるガス移行影響を詳細に評価するため、図 4.3-3 の イメージ図に示すような最新知見における処分坑道仕様(NUMO, 2018)を参考とした二次元断 面解析モデルの構築について検討する。



図 4.3-3 NUMO 包括的技術報告書(レビュー版)で提示された坑道断面(TRU 廃棄物グルー プ2、深成岩類)と二次元断面解析モデルの構築イメージ
(4) 実施成果

- 1) 小規模モックアップによる再冠水試験等の実施
- ① 再冠水試験の実施

(a) 再冠水試験計画

再冠水試験状況を図 4.3-4 および図 4.3-5 に示す。図に示すとおり、注水は供試体の全面より 実施する計画とした。



図 4.3-4 小規模モックアップ試験装置を用いた再冠水試験状況の概念図

再冠水試験の実施手順と取得するデータを表 4.3・2 に示す。昇圧パターン等の試験手順は予察解 析条件(原環センター, 2019)を考慮することとし、手順毎の取得データを整理することで、再冠水過程 における供試体の浸潤状態を考察することとした。



図 4.3-5 再冠水試験の実施状況

手順 No.		取得データ
①不飽和供試体の持つサクションを利用	•	単位時間(min)当たりの注水(吸水)量
した自然吸水(初期注水):数日程度を	•	累積注水(吸水)量
想定	•	全応力
②「手順①」で単位時間当たりの注水量が	•	単位時間(min)当たりの注水(吸水)量
低下し始めたら、飽和促進のための加圧	•	累積注水(吸水)量
注水を開始	•	注水圧 [MPa]
: センター殿より提示された予察解析	•	膨潤圧(全応力-注水圧) [MPa]
条件に基づき、+0.1 MPa/2日にて		
想定膨潤圧(0.3~0.4 MPa程度)と		
同等まで加圧注水		
③「手順②」で注水圧が想定膨潤圧(0.3~	•	単位時間(min)当たりの注水(吸水)量および排水量
0.4 MPa 程度) と同程度に到達したら昇	•	累積注水(吸水)量および累積排水量
圧を停止し、一定圧にて注水を継続	•	注水圧 [MPa]
	•	膨潤圧(全応力-注水圧) [MPa]

表 4.3-2 再冠水過程における試験手順と取得データ

なお、後述の再冠水試験において同供試体の飽和確認に資するパイロット供試体の試験手順お よび取得データ(膨潤圧を除く)も表 4.3-2 に準拠することとした。

(b) 試験実績の整理

表 4.3-2 に示した試験手順の計画をもとに試験経過を確認しつつ実際に行った試験の実績を表 4.3-3 に示す。

手順 No.	計画	実績	取得データ概要
1	 ・不飽和供試体の 持つサクション を利用した自然 吸水(初期注 水):数日間程度 を想定 	 ・供試体への注水に際し、ポーラ スメタルの飽和作業(ポーラス メタルの間隙を水で全て満たす 作業)を実施:試験開始初日(約 1時間半) ⇒ポーラスメタル区間のみへの注 水を行い、飽和したこと(区間 の末端出口から間隙空気が排出 されたこと)を確認後に供試体 への自然吸水を開始(区間末端 出口を閉鎖)することとした ・以後は計画に準じて自然吸水 を実施:試験開始から約1日間 ⇒吸水が進展しなくなったため、 加圧注水に移行することとし たため 	 ・ポーラスメタルの飽和 に要した累積注水量 : 1,178 mL (設計値= 1,212 mL) ・ 自然吸水期間中におけ る供試体への累積注水 量:188 mL ⇒単位時間当たりの注水量 は約 0.13 mL/min ⇒全応力の経時変化は図 4.3-6 参照
2	 「手順①」で単 位時間当たりの 注水量が低下し 始めたら、飽和 促進のための加 圧注水を開始 予察解析条件に 基づき、+0.1 MPa/2日にて想 定膨潤圧(0.3~ 0.4 MPa 程度)と 同等まで加圧注 水 	 ・計画に準じて加圧注水を開始 :2日目(0.1 MPaまでの昇圧) ⇒以降、単位時間当たりの注水量および累積注水量のモニタリングを継続することとし、累積注水量の増分(単位時間当たりの注水量)低下が確認されるまで追加昇圧は実施しない(0.1MPaで固定する)こととした:加圧注水開始から約5日間 ・累積注水量の増分低下(単位時間当たりの注水量)が確認されたため、注水圧の昇圧を実施(0.2 MPa 	 ・加圧注水(0.1MPa)期間 中における累積注水(吸水)量:744 mL ⇒単位時間当たりの注水量 は約0.10 mL/min ⇒膨潤圧(全応力-注水圧)の経時変化は図 4.3-6 参照 ・加圧注水(0.2MPa)期間 中(排水を確認した注水 開始より 83 日経過時
3	 ・「手順②」で注 水圧が想定膨潤 圧 (0.3~0.4 MPa 程度)と同程 度に到達したら 昇圧を停止し、 一定圧にて注水 を継続 	までの昇圧):加圧注水開始から 約5日後 ⇒以降、予察解析と同条件(注水圧を 0.2 MPaで固定)にて供試体への 注水を継続することとした	 点)における累積注水 (吸水)量:778 mL ⇒単位時間当たりの注水量 は約0.04 mL/min ⇒膨潤圧(全応力-注水圧) の経時変化は図 4.3-6 参照

表 4.3-3 試験手順の計画と実績

2 取得データに基づく供試体の浸潤状態の確認と試験結果の考察

前項「①小規模モックアップによる再冠水試験の実施」で示した「試験手順③(表 4.3-2)」を継続することで小規模モックアップ供試体内の飽和度は上昇していくこととなる。再冠水過程におけるモックアップ供試体の浸潤状態の確認項目と飽和完了の目安を表 4.3-4 に示す。

表 4.3-4 再冠水過程におけるモックアップ供試体の浸潤状態の確認項目と飽和完了の目安

確認項目	目安
(a) 膨潤圧(全応カー注水圧) [MPa] による浸潤	・ 平衡膨潤圧(想定値:0.3~0.4MPa 程度)に
状態確認(平衡膨潤圧の確認)	到達しているか否か
(b)累積注水量および注・排水量の経時変化によ	 供試体の空気間隙体積に相当する注水量
る浸潤状態確認	(吸水量)に到達しているか否か
	・ 注・排水量の経時変化が概ね等しいか否か
(c)パイロット試験による浸潤状態確認(予察解	 含水状態の測定により、概ね飽和状態と判
析~解体調査)	断できるか否か
(d)パイロット試験による浸潤状態確認(理想気	・ 同法の評価式により得られる飽和度が概ね
体の法則を用いた手法※)	100%となるか否か
(e)モックアップ供試体の浸潤状態確認(理想気	・ 同法の評価式により得られる飽和度が概ね
体の法則を用いた手法※)	100%となるか否か

※河野伊一郎·西垣誠, 1982

それぞれの確認項目に対し、取得データに基づく浸潤状態の予測評価について以下に示す。

(a) 膨潤圧(全応カー注水圧) [MPa] による飽和確認(平衡膨潤圧の確認)と考察

供試体への水の浸潤に伴い発生する膨潤圧が平衡状態となった以降の平衡膨潤圧が、想定され ている圧力程度となっているかを確認することで、浸潤状態の程度を判断する。

モックアップ供試体には、頂面に6個(内側1個、外側5個)、4方の側面外側に各1個、底面 外側に4個の合計14個の土圧計を配置しており、各面で計測した土圧と注水圧の差により求め た膨潤圧の経時変化を、図 4.3-6に示す。

膨潤圧が平衡状態となったと思われる 60 日目以降の膨潤圧を見ると、底面の一部(左右後方の2か所)で想定の膨潤圧を下回っている(0.24MPa 程度)が、その他の測定結果は、概ね想定された膨潤圧(0.3~0.4MPa)程度となっており、平衡膨潤圧の測定結果からは、モックアップ供試体が飽和状態に近いことがうかがえる。

相対的に底面の膨潤圧が低いことの理由としては、供試体作製時の撒き出し各層(AppendixVII 参照)にてジャッキ転圧の際、押し鉄板側で直接転圧される各層上側で、下側と比較してより高 い密度となった(転圧方向に密度分布が生じた)可能性が考えられる。また、モックアップ供試 体の撒き出し層のうち底面側の A~C 層は各層 4cm であり、中上面の D~G 層は各層 5cm であ ることから、中上面の転圧面(押し鉄板接触面)により高い圧力が必要となっていた可能性も考 えられた。

今後の供試体成型に際しては、同様の事象に対する検証を可能とするため、これらの供試体成 型時のデータ取得が必要である。



図 4.3-6 再冠水試験における取得データの経時変化

(b) 累積注水量および注・排水量増分の経時変化による飽和確認

供試体への累積注水量が飽和に要する水量に達していること、累積注水量と累積排水量の経時 変化が概ね等しいことを確認することで、浸潤状態の程度を判断する。

飽和に要する水量については、供試体が所定の品質(AppendixVII参照)で作成されている場合、 供試体部の飽和に約553ml必要であり、供試体以外に供試体内外のポーラスメタル、試験装置内 部および配管類の空隙を満たすために、約2,134mlの水が必要となることから、合計約2,687ml が必要となる。ここで図4.3-7に累積注水量の経時変化および累積注水量と累積排水量の経時変 化を示す。注水開始から84日目に排水を確認し、その時点での累積注水量は約2,888mlであり、 飽和に必要な量の注水がされていることを確認した。なお、排水の確認が飽和水量以上の注水に より生じたことについて、想定される要因としては、何らかの理由により供試体作製時に材料ロ スが生じ、仕上がりの乾燥密度が目標の1.6Mg/m³より小さくなったか、または材料の真密度が 想定の2.7Mg/m³以上であったことから供試体部の飽和に要する水量が約200ml多い約754ml となっている可能性が考えられる。本件については、解体調査時において確認することとする。

次に、累積注水量と累積排水量の経時変化を、図 4.3-7 に示すとおり排水開始から 10 日程度 の間で比較した結果、注水量に対する排水量は概ね等しいことを確認した。

以上より、モックアップ供試体は飽和状態に近いことがうかがえる。





(c) パイロット試験による飽和状態の確認(予察解析との比較)

パイロット試験装置および注水試験の概要図を図 4.3-8 に示す。また、予察解析による注水挙 動予測と注水試験結果を図 4.3-9 に示す。注水試験時の取得データは、注水量と排水量となる。

供試体(10 cm×10 cm)の設計上の初期空隙量(すなわち飽和に要する水量)は約 20ml、 供試体注水側の空隙(ポーラスメタル空隙、注水配管、上部フランジ部の空隙)は約 210ml、供 試体排水側の空隙(排水配管)は約 10ml となっており、供試体が飽和し、排水が確認できるま でに要する水量は約 240ml となる。

供試体はAとBの2体を用いた。

図 4.3-9 で示されるとおり、供試体 A と B について概ね 240ml 程度注水された後に累積注水 量の増加量がほぼ一定となっていることが分かる。また注水挙動はモックアップ試験と同じ二相 流パラメータによる予察解析で想定した注水挙動にもほぼ一致しており、パイロット供試体はほ ぼ飽和完了状態であることがうかがえる。

以上のことから間接的にではあるが、小規模モックアップにおいても、再冠水試験の注水挙動 が予察解析に沿う結果となる場合は、概ね飽和に近い状態であると推定できる。

なお、注水開始から 40 数日程度までの間で供試体 A と B の注水挙動に差が生じている要因に ついては、供試体外側の空隙への水の浸潤経路の個体差によるものと考えられる。







図 4.3-9 予察解析による注水挙動予測と注水試験結果

(d) パイロット試験による飽和確認(理想気体の法則を用いた手法)

既往の文献(田中・渡邊,2019)によれば、締固めたベントナイト混合土の飽和度を評価する 場合、基本的には地盤工学会基準である低透水材料の透水試験方法(JGS0312-2018)として取 り纏められている方法のうち、透水試験中の供試体の飽和度を評価する式として挙げられている 河野・西垣法(河野・西垣,1982)に基づく次式を用いればよいとしている。

$$S_r = 1 - (P_0 \cdot \Delta V) / (\Delta P \cdot V_p)$$

式の記号の説明は以下のとおりである。

- *S_r*;飽和度【%】
- P₀;大気圧(=0.1MPa)
- ΔP ;間隙水圧(背圧)の変化量【MPa】
- V, ;供試体の初期間隙体積(=間隙水+間隙空気体積=404mL)
- ΔV ;間隙水圧(背圧)の変化による供試体間隙中への水の流入体積【mL】

ここでは、上記の河野・西垣法に基づいてパイロット供試体の飽和度を評価(飽和確認)する ことで、河野・西垣法がモックアップ供試体(パイロット供試体と同じ手法にて全方位からの注 水を継続中)の飽和度評価手法として適用可能か否かについて検討する。

図 4.3-10 に、パイロット供試体に対して作用させた∠Pと累積注水量の経時変化を示す。 なお、∠V については、∠P を作用させる直前の累積注水量値(V₀)と増分がゼロとなった時 点での累積注水量値(V₁)の差分(すなわち「∠V=V₁-V₀」である)とした。



図 4.3-10 パイロット供試体に対して作用させた∠Pと∠Vの経時変化

図より整理できる各供試体の△P と△V、および河野・西垣法に基づく式で評価される飽和度 (Sr)は表 4.3-5 のとおりであり、各パイロット供試体(A・B)は、ほぼ飽和完了状態にあると 判断でき、前項「(c)パイロット試験による飽和状態の確認(予察解析との比較)」で示した注排水 量から想定される飽和状態と一致する。

	⊿P 【MPa】	⊿V [mL]	Sr [%]
供試体 A	0.1	3.183	99.21
供試体 B	0.1	2.818	99.31

表 4.3-5 各供試体 (A・B) の⊿P と⊿V

以上より、パイロット供試体と同様な手法による注水(供試体の全方位からの注水)を継続しているモックアップ供試体の飽和度評価についても、河野・西垣法の適用が可能であることを確認した。

(e) モックアップ供試体の飽和確認(理想気体の法則を用いた手法)

前項「(a)膨潤圧(全応力-注水圧)[MPa]による飽和確認(平衡膨潤圧の確認)と考察」お よび「(b)累積注水量および注・排水量増分の経時変化による飽和確認」において概ね飽和が確認 できているモックアップ供試体について、ガス移行試験直前における同供試体の飽和度を確認す ることが重要である。

ここでは、モックアップ供試体の飽和度評価項目として、「膨潤圧」と「注・排水量」のほか、 「前項「(d)パイロット試験による飽和確認(理想気体の法則を用いた手法)」にてモックアップ 供試体に対しても適用性が確認できた河野・西垣法による「飽和度」の評価計画について記述す る。

図 4.3-11 にモックアップに作用させる /P と /V の経時変化予想図を示す。

例えば∠P=0.1MPa を作用させたとして、モックアップ供試体がガス移行試験直前まで飽和維持されているならば、∠V は殆ど観測されないものと予想できる。



図 4.3-11 モックアップ供試体に作用させる∠Pと∠Vの経時変化予想図

ただし、もし仮に 170mL 以上の∠V が観測される場合は飽和度が 99%未満と評価され、未飽 和状態であると判断されることになる。この場合、さらなる∠P を段階的に作用させ(ただしモ ックアップ供試体の平衡膨潤圧に達しない注水圧までの昇圧とする)、所定未満の∠V が観測さ れるまで(飽和確認されるまで)∠P の載荷を継続し、供試体の飽和促進を図ることとする。

③ 小規模モックアップ再冠水過程における二相流パラメータの取得

4.3.2(4) 1) ②(b)で示したとおり、想定した飽和に要する水量は約 553ml であったが、試験結果からは約 200ml 余計に必要であった。飽和に要する水量を約 754ml に補正した場合、図 4.3-12 に示したように約 40 日で供試体が飽和に至ったことになる。



図 4.3-12 飽和水量を補正した場合の各イベントのタイミング

注水開始から飽和に至ったと思われる期間(40日間程度)の浸潤挙動を気液二相流解析コード(GETFLOWS)にて解析的に再現したものを図 4.3-13に示すとともに、再現解析を経て気液二相流解析コード(GETFLOWS)にて同定した二相流パラメータを図 4.3-14に示す。



図 4.3-13 モックアップ供試体の浸潤挙動の再現解析結果



図 4.3-14 再現解析で同定された二相流パラメータ

2) 要素試験によるベントナイト混合土の気液二相流特性データの拡充

① 試験計画

要素試験供試体は、これまでに実施した要素試験において、最も実施事例が多い形状(ϕ 60mm・ 高さ 25mm の円柱形状)に準拠したものを用いた。供試体はモックアップ試験と同様の仕様と し、圧縮成型後に乾燥密度 1.6 Mg/m³、飽和度 95%となるよう計量・加水(イオン交換水)調整 し、3 つの供試体(供試体 A、B、C)を作製した。

再冠水試験およびガス移行試験の要素試験装置概念を図 4.3-15 に、実施手順と取得データを表 4.3-6 および表 4.3-7 に示す。試験手順はこれまでに実施した要素試験手順に準拠することとした。また、 試験手順毎の取得データを整理することで、再冠水過程における水の浸潤挙動およびガス移行過程に おける排水・排気挙動を考察した。



手順 No.	取得データ
①不飽和供試体の持つサクションを利用した自	・ 単位時間 (min) 当たりの注水 (吸水) 量
然吸水(初期注水):2日間程度を想定	· 累積注水(吸水)量
②「手順①」で単位時間当たりの注水量が低下し	・ 単位時間(min)当たりの注水(吸水)量
始めたら、飽和促進のための加圧注水を開始	· 累積注水(吸水)量
: センター殿より提示された予察解析条件に	・ 注水圧 [MPa]
基づき、+0.1 MPa/2日にて想定膨潤圧	・ 膨潤圧(全応力-注水圧) [MPa]
(0.3~0.4 MPa程度) と同等まで加圧注水	
③「手順②」で注水圧が想定膨潤圧(0.3~0.4 MPa	・ 単位時間(min)当たりの注水(吸水)量お
程度)と同等か、それ以下に到達したら昇圧を	よび排水量
停止し、一定圧にて注水を継続	 累積注水(吸水)量および累積排水量
: その後、単位時間当たりの注水量と排水量	・ 注水圧 [MPa]
が同等となった時点、並びに膨潤圧が平衡	・ 膨潤圧(全応力-注水圧) [MPa]
膨潤圧相当(0.3~0.4 MPa程度)に到達し	
た時点で飽和完了とみなす	

表 4.3-6 注水飽和過程(再冠水試験時)における試験手順と取得データ

表 4.3-7 ガス移行過程(ガス注入試験時)における試験手順と取得データ

手順 No.	取得データ
①飽和供試体に背圧(注水圧と同値)を載荷:2	・ 注水圧 [MPa] および背圧 [MPa]
日間	
②その後、注水を遮断すると同時に注水してい	 単位時間(min)当たりの排水(排気)量
のと同一方向からガス圧(背圧と同値)を載荷	· 累積排水(排気)量
: +0.1 MPa/2日にて昇圧してゆき、排気	・ ガス注入圧 [MPa]
(破過)が観測されるまでガス注入を継続	・ 膨潤圧(全応カーガス注入圧-背圧)[MPa]

② 試験結果の整理と考察

(a) 再冠水過程

(i) 試験結果の整理

供試体 A~C の浸潤挙動の経時変化を図 4.3-16~図 4.3-18 に示す。

各供試体とも飽和に必要な累積注水量(1.44mL)を十分超えており、且つ供試体からの排水確 認以降の累積注水量増分と累積排水量増分も互いに概ね等しく推移していることから、透水係数 が一定であることが推定できた。このことから、各供試体は飽和に至っているものと判断した。



図 4.3-16 供試体 A の浸潤挙動の経時変化



図 4.3-17 供試体 B の浸潤挙動の経時変化





(ii) 試験結果の再現解析

浸潤挙動の経時変化を気液二相流解析コード(GETFLOWS)にて解析的に再現したものを図 4.3-19に示す。実測された累積注水量を良好に再現することができている。

上記の再現解析を経て同定した二相流パラメータを表 4.3-8 および図 4.3-20(相対浸透率及び 水分特性曲線)に示す。3つの供試体に対して得られた2相流パラメータは比較的ばらつきの少 ないものが同定される結果となった。



図 4.3-19 累積注水量の再現結果(再冠水過程)(左から、供試体 A、供試体 B、供試体 C、)

表 4.3-8 同定された二相流パラメータ(再冠水過程)

供試体	$K(m^2)$	$S_{wr}(-)$	$S_{gr}(-)$	$n_w(-)$	$P_0(MPa)$	$n_c(-)$
А	$5.953\! imes\!10^{-20}$	0.0	0.0	1.500	1.447	2.000
В	$6.364 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	1.522	1.000	2.000
С	$5.921 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	1.285	1.233	1.851



図 4.3-20 同定された相対浸透率(左)と水分特性曲線(右)の比較(再冠水過程)

(b) ガス移行過程

(i) 試験結果の整理

「4.3.2(4) 2) ②(a)」で飽和に至ったことを確認した供試体 A~C のうち、ガス移行試験に用いることとした供試体 A および B のガス移行(排水) 挙動を図 4.3-21 に示す。

図より、各供試体ともガス圧載荷(間隙圧の上昇)に呼応し、供試体の圧縮による排水を伴い ながら有効な底面応力(全応力-間隙圧)が低下していく様子が確認できる。また、有効な底面 応力は、その後約 20 日経過以降にゼロに到達していることから、この時期に供試体にガスが浸 入したものと想定できる。

破過は更にその 4~8 日後(ガス注入開始から 24 日~28 日経過後)に観測されているが、概 ね想定通りの破過圧(有効ガス圧で 1.3~1.4MPa)が確認できている。



図 4.3-21 排水挙動の経時変化(左:供試体 A 右:供試体 B)

(ii) 試験結果の再現解析

ガス移行(排水およびガス排出)挙動の経時変化を気液二相流解析コード(GETFLOWS)に て解析的に再現したものを図 4.3-22 に示すとともに、再現解析を経て同定された二相流パラメ ータと破過を表現するためのモデルパラメータ(空隙損傷モデルパラメータ)をそれぞれ、表 4.3-9、表 4.3-10に、相対浸透率と水分特性曲線(毛細管圧力曲線)を図 4.3-24 に示す。同定 された二相流パラメータは、供試体 B の方が供試体 A と比べて排水速度が早いことから、水相 の相対浸透率(モビリティー)は大きく、毛細管圧力(保水力)は小さくなるパラメータが同定 される結果となった。



図 4.3-22 累積排水量の再現結果(ガス移行過程)(左:供試体 A 右:供試体 B)



図 4.3-23 排気流量の再現結果 (ガス注入過程、供試体 A)

表 4.3-9 同定された2相流パラメータ(ガス注入フェーズ、No.1)

供試体	$K(m^2)$	$S_{wr}(-)$	$S_{gr}(-)$	$n_w(-)$	$n_g(-)$	$P_0(MPa)$	$n_c(-)$
А	$5.375 imes 10^{-20}$	0.396	0.0	1.639	7.211	0.609	2.176
В	$7.121 imes 10^{-20}$	0.202	0.0	2.012	8.226	0.551	2.225

表 4.3-10	同定された空隙損像	豪モデルパラメータ	(ガス注入フェー	ズ、No.1)
供試体	$\mathcal{C}(-)$	n(-)	F(-)	$P_s(MPa)$
А	$8.00 imes 10^{4}$	1.000	1.000	0.619
В	$8.00 imes10^4$	1.000	1.000	0.579



図 4.3-24 同定された相対浸透率(左)と水分特性曲線(右)の比較(ガス移行過程)

3) 取得済みニ相流パラメータの適用性についての考察

① 再冠水過程(小規模モックアップ及び要素試験)で取得した二相流パラメータの適用性 についての検討

モックアップ試験系の再冠水過程における二相流パラメータを既往の要素試験で取得した二相流パラメータ(原環センター, 2018ab)と併記したものを図 4.3-25 に示す。



図 4.3-25 小規模モックアップ再冠水試験の再現解析で同定された二相流パラメータと 既往の二相流パラメータ

モックアップ試験および要素試験結果から同定された再冠水過程における二相流パラメータは、 既往のパラメータ群の幅から大きく外れないことを確認した。また相対浸透率曲線は液相のもの、 気相のものともに予察解析で用いたものとほぼ同じ軌跡となることが確認された。

以上より、これまでに取得してきた二相流パラメータおよび今回小規模モックアップの再冠水 過程の再現解析によって同定した二相流パラメータの、実施設評価への適用可能性の見通しを得 ることができた。

また、今回小規模モックアップ試験および要素試験の再冠水過程のデータを用いて同定したパ ラメータと、既往の検討において同定されてきたパラメータを表 4.3・11 にまとめた。さらに、相 対浸透率と水分特性曲線(毛細管圧入曲線)についても全て1つのグラフ内にまとめたものを図 4.3・26 に示す。小規模モックアップ試験から同定されたパラメータについては、上述したように、 既存検討によって同定されてきたパラメータの幅に収まっていることが分かる。供試体 A~C の 毛細管圧力についても同定されてきたパラメータの幅に収まっている一方で、水の相対浸透率に ついては、ややモビリティーが小さくなる方向の曲線が同定されている。但し、絶対浸透率につ いては、既存のものよりもやや大きな値が同定されていることから、供試体自体の水のモビリテ ィーは既存のものと同程度になっており、その結果、累積排水量がこれまでとそう変わらないも のとなったと解釈される。

供試体	$K(m^2)$	$S_{wr}(-)$	$S_{gr}(-)$	$n_w(-)$	$P_0(MPa)$	$n_c(-)$
FY2010_ケース①	$6.991 imes 10^{-20}$	0.282	0.0	4.092	1.690	2.156
FY2010_ケース②	4.449×10^{-20}	0.0	0.0	3.182	1.726	1.674
FY2010_ケース③	4.494×10^{-20}	0.0	0.0	15.10	1.116	1.981
FY2011_SG①	$4.376 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	13.19	1.471	1.513
FY2012_SG①	$6.893 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	2.000	1.240	1.790
FY2012_SG②	$3.831 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	2.110	0.176	1.130
FY2015_No.1	$5.153 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	1.770	1.000	1.880
FY2015_No.2	$4.537 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	1.720	1.390	2.000
FY2015_No.3	$5.136 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	1.810	2.100	1.560
FY2016_No.4	$5.184 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	2.010	1.000	1.980
FY2016_No.5	$5.329 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	1.810	1.000	1.740
FY2019_Mockup	$7.703 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	2.156	1.000	1.500
FY2019_A	$5.953 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	1.500	1.447	2.000
FY2019_B	$6.364 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	1.522	1.000	2.000
FY2019_C	$5.921 imes 10^{-20}$	0.0	0.0	1.285	1.233	1.851

表 4.3-11 既往検討及び今年度検討で同定された2相流パラメータ(再冠水過程)

【表中の記号の説明】

Κ	; 流体相の絶対浸透率
S_p	;流体相p(=w,g)の飽和度(-)
S_{pe}	;流体相p(=w,g)の有効飽和度(-)
S_{pr}	;流体相p(=w,g)の残留飽和度(-)
k_{rp}	; 流体相p(= w,g)の相対浸透率(-)
P_c	;水-空気系の毛細管圧力(Pa)
n _w	;モデルパラメータ(-)
n_c	;モデルパラメータ(-)
P_0	; モデルパラメータ(Pa)
w, g	; それぞれ水相、気相を示す



図 4.3-26 今回実施した各試験の結果の再現解析で同定されたパラメータと 既往のものとの比較

② ガス移行過程(要素試験)で取得した二相流パラメータの適用性についての検討

要素試験のガス注入過程のデータを用いて同定したパラメータと、既往の検討において同定さ れてきたパラメータを表 4.3-12 にまとめた。さらに、相対浸透率と水分特性曲線(毛細管圧入曲 線)についても1つのグラフ内にまとめたものを図 4.3-27 に示す。要素試験から同定された2 相流曲線(相対浸透率、毛細管圧力曲線)は、いずれも既存検討によって同定されてきた曲線の 幅に収まっていることが分かる。

表 4.3-12 既往検討及び今年度検討で同定された2相流パラメータ(ガス注入過程)

供試体	$K(m^2)$	$S_{wr}(-)$	$S_{gr}(-)$	$n_w(-)$	$n_g(-)$	$P_0(MPa)$	$n_c(-)$
FY2010_ケース②	$4.239 imes 10^{.20}$	0.387	0.0	1.449	13.70	0.661	1.821
FY2010_ケース③	4.494×10^{-20}	0.200	0.0	2.884	2.451	0.336	3.709
FY2011_SG①	$2.679 imes 10^{-20}$	0.200	0.0	2.884	2.451	0.333	3.709
FY2012_SG①	$3.273 imes 10^{-20}$	0.228	0.0	2.455	2.474	0.324	3.297
FY2012_SG2	$3.831 imes 10^{-20}$	0.364	0.0	2.001	2.953	0.291	2.290
FY2019_A	$5.375 imes 10^{.20}$	0.396	0.0	1.639	7.211	0.609	2.176
FY2019_B	$7.121 imes 10^{-20}$	0.202	0.0	2.012	8.226	0.551	2.225

【表中の記号の説明】

- K ; 流体相の絶対浸透率
- Spr ; 流体相p(=w,g)の残留飽和度(-)
- *n*_w;モデルパラメータ(-)
- ng ; モデルパラメータ(-)
- *n_c*; モデルパラメータ(-)
- *P*₀;モデルパラメータ(*Pa*)
- w,g ; それぞれ水相、気相を示す



図 4.3-27 今回実施した各試験の再現解析で同定されたパラメータと 既往のものとの比較(ガス注入過程)

4) 処分坑道を対象とした二次元断面解析モデルに関する検討

① 既往の検討事例と二次元断面解析モデルの構築に関する課題の整理

既往の検討事例(RWMC, 2012)では第2次TRUレポートで提示されたTRU廃棄物グループ2の処分概念(処分深度GL-500m・軟岩系岩盤SR-C準拠の人工バリア、)を対象とした各種解析(通常の二相流解析および力学連成二相流解析)評価を試行している。



図 4.3-28 RWMC(2011)の検討で対象とした第2次TRUレポート準拠の TRU 廃棄物グループ2の処分概念(人エバリア)

ここでは、TRU 廃棄物処分施設の人工バリアにおけるガス移行影響等をより詳細に評価する ため、人工バリアに関する最新の知見 (NUMO 包括的技術報告書 レビュー版; NUMO, 2018) と既往の各種解析評価の試行結果との比較により抽出できる主な課題を、表 4.3-13 のように整 理した。

	主な課題							
気液二相流解	• 解析モデルの境界条件を、最新知見を反映したものに見直すことで、ガス移							
析	行に伴う現象に影響を及ぼす(人工バリアからの汚染水排水量や排水ピーク							
	時期が変動する)ことが懸念されるため、その影響の程度を確認する必要が							
	あること							
力学連成二相	• 解析試行の結果、側部緩衝材と上部緩衝材との境界部分の密度が全体と比較							
流解析	して小さくなり、当該部分がガス移行経路になり得ることが懸念されている							
	が、最新知見では上部緩衝材に代わって「埋戻し材」の設置が検討されてい							
	るため、実際には緩衝材と埋戻し材の境界部分がガス移行経路になり得るか							
	否かの確認をする必要があること							
各種解析共通	•既往の検討事例における処分概念では土質系の人工バリア材料として「緩衝							
	材」のみ取り扱っており、緩衝材と比較して流体(水・ガス)透過性の高い							
	「埋戻し材」の設置を考慮していないため、ガス移行解析結果が過大評価で							
	あった可能性(例えば、人工バリア内で発生し得る最大ガス圧の評価結果が							
	大きすぎた可能性等)も懸念されることから、埋戻し材設置に伴う影響の程							
	度を確認する必要があること							

表 4.3-13	TRU 廃棄物処分概念(人エバリア)に関する最新知見と既往の各種解析評価の
	試行結果との比較により抽出できる主な課題

4-122

以上を踏まえ、次項以降にて TRU 廃棄物処分概念に関する最新の知見(埋戻し材の設置等が 考慮されている)を反映したうえで、上記課題解決に資する解析モデルのうち、本検討ではまず 気液二相流解析モデルの構築について検討することとした。

② 二次元断面解析モデルで対象とする TRU 廃棄物処分概念(人エバリア)

本検討で対象とする TRU 廃棄物処分概念(人工バリア)は、NUMO-SC (NUMO, 2018)で 主な検討対象となっている「TRU 廃棄体グループ 2」とし、地質環境条件は深成岩類、処分深度 は地表面より 1,000m とする。対象とする処分システム概念を図 4.3-3 に示す。ここでは、処分 坑道を鉛直方向に輪切りにした 2 次元断面として取扱う。



図 4.3-29 対象とする処分システム概念 (出典:NUMO 包括的技術報告書 レビュー版;NUMO, 2018)

③ 解析モデルと境界条件

上述した処分システムを対象とした鉛直2次元断面の解析モデルを構築した。解析対象範囲は、 NUMO-SC (NUMO, 2018)に基づき、坑道離間距離を45mとし、処分坑道配置の周期対称性 を前提とした1/2対象領域とした。また、深度方向には廃棄体からのガス発生に伴う圧力上昇の 影響が無視できると考えられる十分な範囲として、地表面から深度2,000mまでをモデル化する こととした。

気液二相流解析を対象に構築した解析モデルを図 4.3-30 に示す。考慮する材料は、廃棄体、充 填材、構造躯体、緩衝材、埋め戻し材、インバート、支保工、掘削影響領域(以下、「EDZ」とい う)、岩盤である。人工バリア内部の空間解像度は約 10cm とし、総格子数は 38,874 である。



図 4.3-30 解析モデル(左:全体図、右:坑道周辺拡大図)

モデルに与える境界条件(初期条件)は、岩盤と EDZ においては地表面に水位があるとした静水圧、水飽和状態とし、それ以外の材料については、標準大気圧状態とした。また、上面、底面は定圧境界、側面は不透水境界に設定した。

今後は、以上で構築した解析モデルと設定した境界条件により解析評価を行うとともに、力学 連成気液二相流解析についても同様に解析モデルと境界条件を設定し、解析評価を行うこととす る。

- (5) まとめ
- 1) 小規模モックアップによる再冠水試験等の実施
- 要素試験レベルのスケールアップ(三次元系試験への拡大)、および人工バリア(緩衝材)の再冠水挙動評価を目的に小規模モックアップによる再冠水(注水飽和)試験を実施し、概 ね飽和に至ったことを確認した。
- ・ 飽和に至るまでの各種挙動(緩衝材の吸水速度や膨潤圧の経時変化)を詳細に把握するこ とができた。
- ・ 飽和に至るまでの再現解析により、三次元拡大系での二相流特性を取得することができた。
- 2) 要素試験によるベントナイト混合土の気液二相流特性データの拡充
- 要素試験(注水飽和試験およびガス移行試験)の実施、および試験の再現解析により、新たな二相流特性データの取得と拡充を図ることができた。
- ガス移行試験では、概ね想定通りの破過圧(有効ベントナイト密度が本検討と等しい供試体を用いた既往ガス移行試験での観測値=1.3~1.4 MPaと同程度)を観測することができた。
- 3) 取得済みニ相流パラメータの適用性についての考察
- 上記「1)」および「2)」で取得した二相流特性データ(二相流パラメータ)と、取得済み(既 往の)二相流パラメータ(複数のパラメータ群)とを比較したところ、前者は後者の幅の中 に納まる(パラメータ群の上限値と下限値の範囲内に収まる)ことが確認できた。
- ・ よって、取得済みパラメータ群の幅を上限値・下限値として、解析評価に適用できる可能性 が示唆できた。
- 4) 処分坑道を対象とした二次元断面解析モデルに関する検討
- ・ 既往検討事例と最新知見との比較から、解析モデルに関する課題を整理したうえで、二相 流解析を対象とした二次元断面モデルを構築した。
- 今後は、構築した解析モデルと設定した境界条件により解析評価を進めるとともに、力学 連成気液二相流解析についても同様に解析モデルと境界条件を設定し、解析評価を行うこ ととした。

4.3.3 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

「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、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。そのうち本検討においては、人 エバリアの長期挙動評価(化学変質等の変遷)に基づく人工バリアの状態変遷を踏まえたガス移 行場の状態設定する事を目的に、水理・応力・化学(HMC)連成解析手法の高度化と人工バリアの 状態評価を検討する。

上記目的を鑑み、平成30年度の成果を踏まえ平成31年度は以下の内容を実施した。

「状態設定に係る緩衝材の化学変質試験」ではベントナイトの溶解に伴う二次鉱物の生成に関 する試験データの拡充とモデル化、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 数の関係に関する試験データの拡充と現象モデルへの反映を検討し、現象モデルの化学解析手法 への反映に関する検討を行い、これらの成果をとりまとめた。

「状態設定に係る緩衝材の力学挙動試験」ではモンモリロナイト含有率が異なる試料で飽和状態のベントナイト系材料のせん断挙動に関するデータを取得し、その結果に基づき、モンモリロ ナイト含有率の影響をふまえた限界状態線等のモデル化を検討した。

「HMC 連成解析によるガス移行場の状態設定の検討」では複数の物理現象の連成解析が可能 な解析プログラム (COMSOL Multiphysics®)による HMC 解析における化学解析手法、力学解析 手法およびこれらを連成した解析手法について、1 次元での人工バリア体系での長期挙動の評価 を実施し、適用の見通しを得る。

(1) 状態設定に係る緩衝材の化学変質試験

本項目では、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及び高度化、更には、HMC 連成解析の化学解析への反映 手法を検討する。

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 式を検討するとともに、セメント系材料の溶脱段階の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,2018b; 2018c)。

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RegionII段階における二 次鉱物の生成現象の確認及びモデル化、二次鉱物の生成など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、及び、現象モデルの化学解析への反映手法の検討を実施している。

平成 31 年度は、平成 30 年度から継続している変質試験を終了し、平成 31 年度に新たに実施 した変質試験の試料と併せて分析し、その結果に基づいて以下の項目で成果をとりまとめた。

・モンモリロナイトの溶解、変質、透水挙動に関して

二次鉱物生成現象のモデル化(緩衝材のアルカリ変質試験のまとめ)

・現象モデルの化学解析への反映手法の検討

1) 化学変質試験の成果のとりまとめ

Region II 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。また、二次鉱物 の生成など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を確認することを目的に、 主に透水係数の時間的変化に関するデータを取得するための、ベントナイトをカラム内で変質さ せるカラム試験を実施した。本項においては、これらの試験で得られた結果に基づき、成果を取 りまとめた。

① モンモリロナイトの溶解、変質、透水挙動に関するまとめ

ここでは、過去に実施した Region I 系の変質反応と比較することで、Region I から Region I にかけて起こるベントナイトの劣化を大局的にとらえた。そこで最も重要な情報として挙げられるモンモリロナイトの溶解速度の違いを、粘土密度 vs.溶解速度プロットによって表した(図4.3・31)。干渉計その場測定を行った自動圧縮セル試験では、今回の試験中最も高圧(高密度)状態での溶解を測定したことになる。その時の密度が1.3 Mg/m³を超えるものについての溶解速度は非常に遅く、1E・13 mol/m²/s のオーダーにある。これに対し、圧縮の弱い状態や圧縮条件を変動させた直後の溶解は1E・11 mol/m²/s にまで上昇する。この速度と同等の溶解を示しているのが、通水型シリンジ試験であり、密度が小さいと溶解が加速する傾向は、自動圧縮セルのデータと整合的である。また、カラム内に密度1.1~1.3 Mg/m³で拘束された場合の Region I、Region II系における溶解速度は、自動圧縮セルで生成させた密度における溶解速度とよく整合している。以上のことから、圧縮ベントナイト中のモンモリロナイトの溶解は、液性 Region I、Region IIの pH の違いにはあまり敏感ではなく、むしろ、圧縮状態による密度にのみ依存して進行していると言える。これは、ある程度の高密度状態では、モンモリロナイトの実効反応表面積が、ベントナイトの劣化に対し重要であることを強く示唆するものである。従って、分散状態にある試料

(バッチ試験やフロースルー試験)では自由溶解が可能であるため、最速の溶解を観測すること になる。

シリンジやカラムを使った試験では、圧縮ベントナイト中で空隙に露出したモンモリロナイト の端部が溶解し、体積膨張を起こす二次鉱物が生成したとしても実際には透水係数は低下せずに、 溶液の透過は起こり続けることがわかった。1E-12 mol/m²/s 以下の極端な溶解速度の低下は高圧 圧縮状態か、ポルトランダイト(Calcium Hydroxide,以下「CH」という)を固相として含む閉鎖 系の短期バッチ試験か、4 MPa シリンジ試験に限られている。また、これまで実施したほとんど の試験結果では、フロースルー分散系での最速値を超えるものはなく、閉鎖系、圧縮系での溶解 挙動として整合的といえる。

これまで、モンモリロナイトの溶解は、多くの室内試験によってその速度式の未飽和度依存性 が調べられてきたが、速度式の減速要因としての反応表面積の影響は、化学要因である未飽和度 依存性と並ぶ物理要因として、圧縮ベントナイト系では重要であることを実験的に示すものとな った。



図 4.3-31 全試験におけるモンモリロナイト密度と溶解速度の関係

② 二次鉱物生成現象のモデル化(緩衝材アルカリ変質試験のまとめ)

これまで実施した干渉計、シリンジ、バッチ式反応を用いた溶解速度測定の結果は、すでに図 4.3-31 に示したとおり、粘土の溶解は、粘土密度に依存して変化する実効端面積が支配して進行 していることが明らかとなった。緩衝材のベントナイトのモンモリロナイトや随伴鉱物の溶解は、 その後の二次鉱物生成につながるが、その過程では透水係数が変化することになる。シリカ、C-S-H, ゼオライトなどの多様な二次鉱物の生成があり、体積増大が起きても、透水係数は小さくな ることなく、増大することも明らかとなった。緩衝材のアルカリ変質反応を二次鉱物の詳細分析 より得られた知見を基に総合的にまとめた結果を表 4.3-14 に示す。

反応試料の分析によって明らかとなった変質鉱物の生成挙動は、これらの Region I, Region II のセメント浸出溶液とベントナイトの反応系において出現する二次鉱物の生成条件が何によって支配されているのかを知る重要な情報となる。

試験体系	溶液	圧縮圧力	モンモリロナイト溶解速度	- Vhat Art: Han	透水係数			
		乾燥密度	(mol/m²/s)		(m/s)			
干渉計その場測定	R-I	0.04-10.0 MPa	6E-14 から 1E-11	フィリップサイト	拡散による液供給のため不明			
自動圧縮セル	R-II	1.0-1.7		トバモライト、シリカ				
シリンジセル	R-II	1.0, 4.0 MPa	4E-11 から 3E-11	トバモライト	1E-5 から 1E-4			
		0.7-1.3		ローモンタイト				
				C-S-H、CH				
透水カラムセル	R-I	圧力不明	2E-12 から 4E-12	フィリップサイト	8E-13 (初期)			
		1.1		クリノプチロライト	9E-13 から 8E-11(2 年後)			
				Mg カルサイト				
				サポナイト				
	R-II	圧力不明	E-12 から 9E-12	ローモンタイト	6E-16 から 7E-13(初期)			
		1.3-1.4		クリノプチロライト	3E-13 から 7E-13(1 年後)			
				シリカ、カルサイト				
				C-S-H、CH				
バッチセル	R-I	常圧	3E-11 (Sato et al., 2005)	不明	面上に微粒子状 CH や C-S-H の沈澱			
		0.01						
	R-II	常圧	9E-14 から 2E-11	フィリップサイト				
		0.04-0.05		ローモンタイト				
				シリカ、サポナイト				
				Mg カルサイト				
				ジプサム、CH				

表 4.3-14 緩衝材の変質反応(まとめ)

ここで、これらの反応系において溶解したモンモリロナイトはどのようにして二次鉱物生成に 結びついているのか考察する。これには随伴鉱物である長石が重要なふるまいをしていることが 図 4.3-32 と図 4.3-33 に示すゼオライトの化学組成からわかる。FESEM-EDS による分析は粒 子状にして観察するため、EPMA よりは分析精度は劣るが粒子全体を広く観察するメリットがあ る。Region I、Region II ともに、二次的なゼオライトはカラム試験試料ではフィリップサイトと クリノプチロライトが卓越していることがわかる。溶液組成に依存したゼオライトを生成してい るのはバッチ試験系のみである。また、随伴鉱物の長石の化学組成が生成するゼオライトの化学 組成を支配している傾向が EPMA 分析からわかる。つまり、Region I, Region II 系溶液とベント ナイトの変質でゼオライト生成に結びつく出発固相は、モンモリロナイトとシリカに加えて長石 も重要である。



図 4.3-32 FESEM-EDS 分析によるゼオライトの化学組成



図 4.3-33 EPMA 分析によるカラム試験試料のゼオライトと長石(felds)の化学組成

試験で観測された二次鉱物より Region I、Region II 系変質の反応を模式的に表すと図 4.3-34 となる。結局、ベントナイトは Region I によって獲得した Na, K は Region II において放出され、 モンモリロナイトは Ca 置換だけでなく、層間や空隙にポルトランダイトを沈澱させるほどに Ca を固定してしまうため、間隙水は再び NaOH 組成に戻ってしまう。この Region-II 系の反応の初 期の特徴として重要なことは、NaOH 組成の間隙水により Na 変質相であるアナルサイムが一次 ゼオライトとして生成し(図 4.3-34①)、そこから系の Ca(OH)2成分によってイオン交換して単 純な結晶構造を持つローモンタイトが生成し(図 4.3-34②)、シリカを使って生成する C-S-H 鉱 物であるトバモライトとモンモリロナイト由来の Mg(OH)2 を余剰成分として排出する。これは Mg-カルサイトやサポナイトによって消費されると考えられる。

しかし、これらの 1 次ゼオライトは、長石やシリカとの反応によって進化し、アノーサイト、 アルバイト成分によってフィリップサイト(図 4.3·34③)と最もシリカに富み安定なゼオライト であるクリノプチロライト(図 4.3·34④)に達する。



図 4.3-34 ゼオライトの変質モデル

③ 現象モデルの化学解析への反映手法の検討

本検討では、HMC 連成解析に基づく人工バリアの長期挙動評価に基づくガス移行場の状態設 定に反映するため、現象モデルの化学解析への反映手法を検討した。具体的には、これまで室内 試験によって調べたセメント浸出液によるベントナイトの変質反応をモデル化し、対象となる二 次鉱物の基礎データを元に古典的核形成理論で説明可能な現象として整理し、HMC 解析、さら にガス移行場解析に組み込むための準備を行った。

図 4.3-35 には従来の平衡モデルに加えて、今後解析に組み込まれる二次鉱物の核形成モデル の概念図を示す。最も大きな違いは、従来の平衡モデルでは、モンモリロナイトの溶解に伴って 起きる間隙水の濃度上昇が、小さな過飽和で二次鉱物が生成するために非常にマイルドであるの に対し、核形成モデルでは、容易に生成しない二次鉱物によって大きな過飽和が起きうる点にあ る。そのため、二次鉱物生成には待ち時間が与えられることになるが、臨界過飽和に達した後は 急速な成長とそれによる急激な平衡濃度への減少が達成され、最終的には従来の平衡モデルと同 じ化学状態に落ち着くことになる。



図 4.3-35 従来の平衡モデルと核形成モデルの違いを表す概念図

核形成現象を通常の化学平衡計算に反映させるためには、古典的核形成理論を用いた「臨界過 飽和度」の概念が必要である。そのためには、核形成に必要な熱力学的なエネルギーを加味した 平衡定数が必要である。

通常の化学平衡計算では、平衡状態からわずかでも過飽和であればただちに鉱物の沈澱を起こ して平衡を維持するため、速度的には最速の現象として表されるが、核形成には界面自由エネル ギーとギブストムソン効果によるエネルギー障壁があるため、核形成し成長を続けるには障壁を 乗り越えるために余剰の過飽和が必要となり、また核形成までの待ち時間を要する(図 4.3-36)。 通常の化学平衡計算ではその概念を持ち合わせていないため、核形成挙動を再現するためには、 2つの手法が考えられる。1つは、天然事例などを参考にして、経験的にシナリオを設定して、 生成しそうな鉱物を選び、その生成の遅れをマニュアルで化学平衡計算に組み込むことである。 しかし、これは計算結果に人為的な要素が反映されるため正しい計算アプローチとは言い難い。 もう1つは、核形成に必要なエネルギーを計算し、平衡定数をその分ずらしてやり、過飽和相の 生成を遅らせるやり方である。これは核形成理論に基づくやり方なので正しいが、熱力学データ ベースと合わせて、界面自由エネルギー、格子定数などの核形成用のデータベースを併せ持つ必 要がある。

ここでは、後述した方法により、核形成のための動的平衡定数 LogK'を求めた。二次鉱物の平 衡定数と LogK と核形成のための動的平衡定数 LogK'を図 4.3-37 に示す。



Equilibriun logK vs. kinetic logK' (Region I)





図 4.3-37 二次鉱物の平衡定数 LogK と核形成のための動的平衡定数 LogK

この計算においては、Region I,II系では得られる活量積 Q は pH が一桁異なるので違うが、 動的平衡定数 LogK は大きく異なることが示された。Region I では各二次鉱物の LogK'は数倍 大きな値が推定されているが、Region II では Si-rich ゼオライトと長石類で最大で二桁大きな値 をとるようになる。つまり、これらの鉱物の核形成はほぼ起こらない。しかし、唯一ローモンタ イトは熱力学的な平衡定数とほぼ同じ値であり、核形成の障壁は Region I よりも小さいことが わかる。

また、これまで実施してきた試験では、二次鉱物はゼオライトを主に対象としてきたが、普遍 的な出現相としてシリカ相(主としてクリストバライト)は無視できない。これを考えるには、 クリストバライトの界面自由エネルギーの測定が必要であるが、微細結晶しか得られない鉱物ゆ え、その測定はおそらく非現実的であり、何らかの手法でデータを取得する必要がある。

今回検討した二次鉱物生成モデルでは、化学平衡を扱う多くの解析コード(Phreeqc や GWB など)では熱力学データベースに基づき、系の平衡状態を常に保つ溶液化学計算を行うが、その 基本概念を損なうことなく、核形成現象を古典的核形成理論に基づき加味している。現在のとこ ろ、その手法が最もシンプルな方法であると考えられるが、実際に解析コードに組み込む際には、 核形成以前には核形成に必要なエネルギーを考慮し、核形成後はそれを通常の平衡モデルに戻す 操作が必要となる。コンソールを有するマルチプラットフォームの解析ツール(COMSOL Multiphysics など)ではその操作は比較的容易と思われる。

2) 状態設定に係る緩衝材の化学変質試験まとめ

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、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、現象モデルの化学解析への反映手法を検討した。 平成 31 年度の成果を以下に記す。

・圧縮ベントナイト中で空隙に露出したモンモリロナイトの端部が溶解し、体積膨張を起こす二 次鉱物が生成したとしても実際には透水係数は低下せずに、溶液の透過は起こり続けることがわ かった。

・室内試験から Region Ⅱ 段階における二次鉱物生成現象に関するデータを拡充し、これまでのア ルカリ変質試験の結果に基づいて、二次鉱物生成現象の概念モデルを提示した。

・二次鉱物生成現象について、核形成モデルに基づく化学解析手法への反映方法を検討し、核形 成を考慮した動的平衡定数 LogK'を整理した。

(2) 状態設定に係る緩衝材の力学挙動試験

1) はじめに

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 ー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。 平成31年度は、平成30年度までの成果を踏まえ、三軸CU試験によりモンモリロナイト含有率 が異なる試料で飽和状態のベントナイト系材料のせん断挙動に関するデータを取得し、その結果 に基づき、モンモリロナイト含有率の影響をふまえた限界状態線等のモデル化を検討する。



図 4.3-38 モデルの構築における本検討の位置付け

2) モンモリロナイト含有率をパラメータとした三軸CU 試験

平成25年度-29年度の「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」では、ベントナイトの圧密挙動と膨潤挙動について試験による挙動の把握とモデル化を検討したせん断挙動については、等体積一面せん断試験から得たデータからモデル化の方向性を確認した後、より有効なデータ取得が可能な三軸CU試験でのせん断挙動把握を実施すべく、適切な供試体寸法や試験手順等に関する基礎検討を実施した。

平成 30 年度は、今後、三軸CU試験でデータを取得するに当たり、試験方法の確立のため、試料の飽和の手順、及び、三軸CU 試験における適切なせん断速度を考慮して試験を実施し、結果をまとめた。

平成 31 年度は、昨年度の結果を踏まえてモンモリロナイト含有率 20%の場合の三軸CU試験を 実施した。(平成 30 年度の供試体は含有率 59%)

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 (AppendixVII参照)。

X .											
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 (Mg/m ³)	拘束圧	せん断 速度 %/min	最大軸 ひずみ %	N 数	備考
CUB13-20	人工 クニケ [*] ル V 1	、工 ゲ゙ル 蒸留水 71	< 20 φ×	φ×2	$30 \\ 3 号+5 号$	1.3	膨潤圧 相当 C	0.005		各 1 回	せん断過
CUB16-20						1.6			20		程まで実
CUB18-20						1.8					加也
CUB13-80						1.3					三軸膨潤
CUB16-80						1.6					圧試験まで実施
CUB18-80						1.8					て天旭

表 4.3-15 モンモリロナイト含有率をパラメータとした三軸(CU)試験ケース一覧

前述の圧密過程後にひずみ速度 0.005 %/min で軸ひずみが 20%になるまでせん断を実施した。 せん断時間は 4000 分である。せん断方法は、非排水条件であり、側圧一定で軸応力を増加させ る方式として、せん断中の全応力の側圧と軸応力、さらに間隙水圧計による過剰間隙水圧を計測 することで、有効応力での軸応力と側圧を取得した。

図 4.3-39 に乾燥密度 1.3 Mg/m³、モンモリロナイト含有率 20 %の場合のせん断応力、平均有 効主応力、過剰間隙水圧の経時変化を示す。図から、せん断応力がピーク強度を示した後に、低 下傾向を示し、せん断強度が低下している間、過剰間隙水圧が低下し、負圧に至っていることが 分かる。この傾向は、重い過圧密土の典型的なせん断挙動と言える。図 4.3-40 は、乾燥密度 1.6 Mg/m³、モンモリロナイト含有率 20%の場合のせん断応力、平均有効主応力、過剰間隙水圧の経 時変化を示す。図から、せん断挙動は概ね、乾燥密度 1.3 Mg/m³、モンモリロナイト含有率 20% のケースと同様である。なお、せん断中に強度が急激に低下しているが、これは、試験中の体積 変化がせん断試験機の限界値を超えて機械的にせん断が停止したためである。三軸試験装置では、 体積変化を供試体からの吸排水量で行っている。本業務で使用したスマート三軸試験装置は、 吸排水を注射器で計測(注射器内の圧力がゼロになるようにピストンを制御)しており、こ の注射器がリミットに達してしまうとせん断が中断し、"リラクゼーション状態"になる。一 般にリラクゼーション状態は、非常にゆっくりとしたせん断試験と同じであり、再度所定の せん断速度でせん断を開始すると、元(リラクゼーションさせる前)のストレスパスに復帰 することが分かっている。本試験の結果としては、リラクゼーション試験と同様の状態となって おり、ピストンの位置を元の位置に戻して試験を再開したところ、元々のストレスパスに復帰 し、緩やかな軟化傾向を示している。これも過圧密土の典型的なせん断挙動と言える。図 4.3-41 に乾燥密度 1.8 Mg/m³、モンモリロナイト含有率 20%の場合のせん断応力、平均有効主応力、過 剰間隙水圧の経時変化を示す。他のケースと同様に、せん断応力がピーク強度を示した後に低下 傾向を示し、過剰間隙水圧も低下している。さらに、間隙水圧も負圧に至っており、重い過圧密 土のせん断挙動と言える。

図 4.3・42 には、乾燥密度 1.3 Mg/m³、モンモリロナイト含有率 20 %の場合の軸ひずみとせん 断応力の関係を示す。図から、応力ひずみ関係において、軸ひずみが 1.5 %程度でピーク強度を 示し、その後、強度が漸減していることが分かる。図 4.3・43 には、乾燥密度 1.6 Mg/m³、モンモ リロナイト含有率 20 %の場合の軸ひずみとせん断応力の関係を示す。軸ひずみ 15 %を超えた辺 りでせん断応力が低下しているが、これは試験中の体積変化がせん断試験機の限界値を超えて機 械的にせん断が停止したためである。そのため、一時的にリラクゼーション現象が発生している が、試験再開後、元の応力ひずみ関係に復帰していることが分かる。また、応力ひずみ関係は、 15%でピーク強度となっている。図 4.3-44には、乾燥密度 1.8 Mg/m³、モンモリロナイト含有 率 20%の場合の軸ひずみとせん断応力の関係を示す。軸ひずみが 18%辺りでピーク強度を示し て、せん断応力が若干の低下傾向を示している。これは、他のケースと同様の傾向であった。




図 4.3-39 せん断応力、平均有効主応力、過剰間隙水圧の経時変化 図 4.3-40 せん断応力、平均存 (乾燥密度 1.3 Mg/m³) (乾燥密度 1.6 Mg/m

図 4.3-40 せん断応力、平均有効主応力、過剰間隙水圧の経時変化 (乾燥密度 1.6 Mg/m³)



図 4.3-41 せん断応力、平均有効主応力、過剰間隙水圧の経時変化(乾燥密度 1.8 Mg/m³)



図 4.3-42 軸ひずみとせん断応力の関係(乾燥密度 1.3 Mg/m³)図 4.3-43 軸ひずみとせん断応力の関係(乾燥密度 1.6 Mg/m³)



図 4.3-44 軸ひずみとせん断応力の関係(乾燥密度 1.8 Mg/m³)

図 4.3-45 には、乾燥密度 1.3 Mg/m³、モンモリロナイト含有率 20 %の場合の有効応力経路を 示す。図には、圧密過程の有効応力の変化も示す。図中には、Koを 0.6 としてせん断過程の最終 点が限界状態線とした場合の関ロ太田モデルの降伏曲面も示す。図から、供試体作製時に非常に 高いせん断応力が発生している可能があることが分かる。そのせん断応力を維持した応力比で三 軸膨潤圧試験と圧密を行ったため、Ko線よりも高い、過圧密領域からせん断を開始した状態とな っている。応力点が初期降伏曲面に至った後に、降伏曲面が縮小しながら軟化挙動を示している ことが分かる。図 4.3-46 には、乾燥密度 1.6 Mg/m³、モンモリロナイト含有率 20 %の場合の有 効応力経路を示す。図には、図 4.3-45 に示した乾燥密度 1.3 Mg/m³、モンモリロナイト含有率 20%の場合の有効応力経路も併せて示す。図から、高いせん断応力を保持したままで、過圧密領 域からせん断が開始され、緩やかに降伏曲面を拡大させながら限界状態に至っている。図 4.3-47 には、乾燥密度1.8 Mg/m³、モンモリロナイト含有率20%の場合の軸ひずみとせん断応力の関係 を示す。図には、図 4.3-45、図 4.3-46 に示した乾燥密度 1.3 Mg/m³と 1.6 Mg/m³、モンモリロ ナイト含有率20%の場合の有効応力経路も併せて示す。この場合も、他のケースと同様に、高い せん断応力を保持したままで、過圧密領域からせん断が開始され、緩やかに降伏局面を拡大させ ながら限界状態に至っていることが分かる。このモンモリロナイト含有率20%の3ケースでは、 限界状態応力比が、1.07-1.28 程度となった。これは、細粒分が 20 %程度のシルト質粘土と同程 度の限界状態応力比と言える。このため、モンモリロナイト含有率が一定の割合を下回ると、膨 潤性鉱物の力学挙動よりも、非膨潤性鉱物の力学挙動が支配的となる可能性があることを示唆し ている。

3) せん断挙動のモデル化

① せん断試験のモデル化の検討の概略

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 f 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,2018b;2018c)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。

本検討においても、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M(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、静止土圧係数などの関係を取りまとめる。

平成25年度-29年度の「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は、等体積一面せん断試験から限界状態線を用いたモデル化が可能との方向性を確認した(原環 センター,2018b;2018c)。

平成 30 年度は、三軸CU試験の結果を用いて、限界状態線とベントナイトの乾燥密度、限界状態線と静止土圧係数 Ko との関係をモデル化する検討を行った。

平成 31 年度は限界状態線とモンモリロナイトの含有率との関係性のモデル化を検討する。



図 4.3-45 有効応力経路(乾燥密度 1.3 Mg/m³)



図 4.3-46 有効応力経路(乾燥密度 1.6 Mg/m³)



図 4.3-47 有効応力経路(乾燥密度 1.8 Mg/m³)

平均有効主応力 p⁽kPa)

② 限界状態線とモンモリロナイト含有率の関係

平成 31 年度のモンモリロナイト含有率をパラメータとした三軸CU試験では、Ko 値の定常値か ら、Jaky 式を用いて有効内部摩擦角を算出し、理論式から限界状態応力比を取得し、図 4.3・48 を得た。(詳細は Appendix VIIを参照) さらに、図 4.3・48 には、図 4.3・47 に示した平成 31 年度 のせん断試験から得られたモンモリロナイト含有率 20 %の場合の残留時の限界状態応力比もプ ロットしている。理論式から得られた限界状態応力比の関係はせん断過程から得られたものに比 べて非常に大きいことが分かる。これは、Jaky 式が正規状態の地盤材料に対して経験的に提案さ れたものであり、本検討で実施した三軸試験結果で得られた過圧密的な挙動のベントナイト系人 エバリアに対して、その適用が難しい可能性を示唆している。すなわち、限界状態線とモンモリ ロナイト含有率の関係を、三軸膨潤圧試験結果から得られる Ko 値から経験式を駆使して推定す ることは困難である可能性が高い。このことは、限界状態線とモンモリロナイト含有率の関係を 取得するためには、モンモリロナイト含有率をパラメータとした三軸CU試験を実施する必要があ ることを意味しており、今後、本検討において高モンモリロナイト含有率の結果を取得すること の重要性を示している。

また、一般的には、限界状態応力比は材料固有の値であり、乾燥密度毎に変化しないと考える のが自然である。今後、実験事実を積み上げることによって、この乾燥密度毎の限界状態線の変 化は1本に収斂する可能性がある。



図 4.3-48 モンモリロナイト含有率とベントナイトの限界応力比の関係

4) 状態設定に係る緩衝材の力学挙動試験のまとめ

3 通りの乾燥密度のモンモリロナイト含有率 20 %供試体で三軸CU試験を実施した結果、限界 状態応力比は 1.07~1.28 程度となった。これは、細粒分が 20%程度のシルト質粘土と同程度の 限界状態応力比と言える。このため、モンモリロナイト含有率が一定の割合を下回ると、膨潤性 鉱物の力学挙動よりも、非膨潤性鉱物の力学挙動が支配的となる可能性があることを示唆してい る。

三軸膨潤過程から得られたモンモリロナイト含有率と限界状態応力比の関係は、せん断過程か ら得られたモンモリロナイト含有率と限界状態応力比の関係に比べて非常に大きいことが分かっ た。Jaky 式が過圧密的な挙動のベントナイト系人工バリアに対して、その適用が難しい可能性を 示唆している。今後、本検討において高モンモリロナイト含有率の結果を取得することの重要性 を示している。

(3) HMC 連成解析によるガス移行場の状態設定の検討

1) はじめに

本検討は、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、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。

- ・連成解析におけるデータの受け渡しの頻度が低い。
- ・解析ソフトウェア間のメッシュが一致しない。
- ・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、化学的な現象と力学的な現象を連成させる際の、化 学解析-力学解析間の情報受渡しの方法について、複数の物理現象の連成解析が可能な解析プロ グラム(COMSOL Multiphysics®、以下、「COMSOL」という。)を用い、本検討への適用性を 検討した。その結果、平成 29 年度までの化学解析及び力学解析手法への適用性について基礎的 な確認、加えて化学解析-力学解析間の連成を解析プログラム内で実施可能かの確認を行い、人 工バリアの状態変遷に関わる解析手法の構築にあたっての適用性を得た。

平成 31 年度は、平成 30 年度の成果を踏まえ、COMSOL による HMC 解析における化学解析 手法、力学解析手法およびこれらを連成した解析手法について、1 次元での人工バリア体系での 長期挙動解析への適用性について検討した。

2) HMC 連成解析の高度化の検討

1次元系での HMC 連成解析の検討

人工バリアの長期挙動をHMC連成解析で評価することを想定し、1次元の解析体系において、 鉱物の溶解による空隙率に加え、モンモリロナイト含有率の変化やモンモリロナイトの Ca 型化 といったより詳細な化学変質を含めた HMC 連成解析を実施した。本解析においては、「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4分冊)一人工 バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価」の「第5章 HMC 連成解析手法の検討」を参考と し、人工バリアの軸方向に垂直な2次元断面内の一部を想定して HMC 連成解析を検討した。解 析条件の概要を図 4.3-49 に示す。詳細な解析条件は AppendixⅦに示す。

化学解析においては、モデル上部において純水と接しており、ベントナイト中に純水が拡散し て化学反応が進行するものとした。また、力学解析においては、モデル全体に等方的に圧力が作 用しており、連成しなければ平衡状態を保ち続けるものとした。さらに、水理解析においては、 モデルの上部において排水条件、その他の境界において非排水条件を課し、間隙水の移動を考慮 した。



図 4.3-50 に化学解析から受け渡される変数の変化を示す。カルセドニが溶解し、それに伴っ て空隙率が上昇した。また、モンモリロナイトの溶解速度は十分に小さく、本解析時間中にはほ とんど溶解しないため、固相におけるモンモリロナイトの相対的な割合が上昇し、モンモリロナ イト含有率が上昇した。さらに、モンモリロナイトの Ca 型化が進行し、Ca 型化率が上昇した。 一方、力学解析においては初期状態において力の釣り合いが満たされており、変化しない境界条 件を設定したため、応力状態は変化しなかった。

以上の結果により、主に化学解析から受け渡される変数が適切に算出されることが定性的に確認できた。





② 2次元断面での HMC 連成解析手法の検討

前節の1次元の解析結果を踏まえ、人工バリアの長期挙動のHMC連成解析を2次元の解析モ デルを用いて行う。ここでは前節と同様に、鉱物の溶解による空隙率に加え、モンモリロナイト 含有率の変化やモンモリロナイトのCa型化といった、より詳細な化学変質を考慮した。 解析条件の概要を図 4.3-51 に示す。使用した解析モデルは直線部が 4.65[m]となる 90 度の扇型の緩衝材部位と一辺が 2.4[m]の正方形の廃棄体部位からなる全体の 4 分の 1 を抜き出した 2 次元モデルである。

化学解析においては、緩衝材の外縁を示す扇形の曲線部において純水と接しており、ベントナ イト中に純水が拡散して化学反応が進行するものとした。今回は計算の安定のため、モルタルや 二次鉱物を考慮していない。また、力学解析においては、モデル全体に等方的に圧力が作用して おり、連成しなければ平衡状態を保ち続けるものとした。さらに、水理解析においては、モデル の上部において排水条件、その他の境界において非排水条件を課し、間隙水の移動を考慮した。



図 4.3-51 解析モデルの概要

表 4.3-16 に解析ケースを示す。解析ケース1では、図 4.3-52 に示す2次元解析モデルを用い て力学、水理、化学の連成解析を行い、各解析間で変数の受け渡しが適切に行われていることを 確認した。次に解析ケース2では、初期条件に分布を想定した場合にも解析が適切に実行できる ことを確認するため、緩衝材中の地下水及び緩衝材と接する地下水のpH が分布を持つという条 件を仮定し、その条件における解析を行った。ここでは、図 4.3-52 に示す2次元解析モデルを 用いて、化学解析のみを考慮した。

続いて、解析条件によって解析が不安定になり、停止するケースがあることを踏まえ、長期変 遷を評価するために、安定的に解析を流す条件の検討を行った。計算が不安定になる要因として、 化学反応に伴う反応速度係数の値を大きく設定していることや鉱物の溶解と析出の釣り合いが取 れていないこと、解析モデル中に濃度差が大きい境界が存在することなどに起因することが分か っており、解析ケース3では、境界付近の濃度勾配を緩やかにする目的で、図 4.3-53 に示すよ うな、緩衝材と純水の間に化学反応を進行させずに拡散のみが行われる層を追加した解析モデル を作成し、本モデルを用いた解析を実施した。各解析ケースにおける、その他の解析条件は1次 元系と同等の解析条件を設定した。詳細な解析条件は Appendix VII に示す。



変数	意味	値	単位
R	ガス定数	0.0083145	kJ/(K ⋅ mol)
Т	絶対温度	293.15	К
K	モンモリロナイトの平衡定数	10 ^{7.44}	-
A _{min}	反応性表面の面積	7.0	m²/g
М	モンモリロナイトの分子量	367	g/mol

表 4.3-16 モンモリロナイトの溶解に係るパラメータ

解析ケース1では、2次元解析モデルを用いて力学、水理、化学の連成解析を行った。解析は 解析内の経過時間として10秒まで計算した時点で停止したため、以下に示すのはその時点まで の結果である。図4.3-54に解析開始から10秒経過した時点のカルサイトの濃度分布を示す。こ こでは、鉱物の溶解反応速度を大きく設定しているために、境界に近い位置のカルサイトが溶解 し、濃度が低下していることが確認できた。ベントナイト中のカルサイトの濃度が低下すること で、力学解析や水理解析に受け渡す変数が変化する。続いて、図4.3-55に示すように解析モデル のy方向に沿った線上の、解析開始から10秒の時点におけるCa型化率、モンモリロナイト含有 率、間隙比の分布を図4.3-56に示す。また変化の小さいCa型化率のみを拡大してプロットした ものを図4.3-57に示す。境界付近のカルセドニが溶解することで、境界に近づくに従って間隙 比、Ca型化率、モンモリロナイト含有率が増加していることが確認できる。これらの結果より、 二次元の解析モデルにおいても、変数の受け渡しを考慮した連成解析が可能であることが確認で きた。

ただし、本連成解析は 10 秒の時点で、解析が不安定となり停止しているため、長期変遷を評価 するために、解析が継続可能な条件を検討する必要がある。参考までに、同一の解析条件で化学 解析のみを行った場合は、20000 秒程度の時点まで解析可能であった。

解析ケース2では、初期条件に空間分布を考慮した場合に、解析が実施可能であることを確認 するため、緩衝材中の地下水及び境界上の地下水の pH に分布を設定し、解析結果に与える影響 を確認した。本解析は、解析開始から約3.9時間の時点で計算が不安定となり停止したため、以 下の示す結果は、その時点までの結果である。最初に図 4.3-58 に解析初期の pH の分布を示す。 図より x 方向に pH の勾配が設定されていることが確認できる。次に、図 4.3-59 に 3.9 時間の時 点における pH の分布を示す。ここでは、緩衝材の溶解などの化学反応が進むことにより、全体 的に pH が高くなっている。図 4.3-60 に 3.9 時間の時点におけるカルサイトの分布を示す。カル サイトの溶解速度は pH が高くなると速くなると考えられるが、図 4.3-59 に示されたように緩 衝材全体の pH が高くなっているため、コンター図上は解析初期の pH 分布の影響は確認できな い。次に、図 4.3-61 に青色で示す線上のカルサイトの分布を確認した。 仮に pH に分布がなかっ た場合には、x 方向に沿ったカルサイトの分布と y 方向に沿ったカルサイトの分布は一致するは ずである。それぞれのカルサイトの濃度分布を図 4.3-62 に示す。青線が x 方向に沿った線上の 濃度分布であり、緑線が y 方向に沿った線上の濃度分布である。x 方向に沿った線上の濃度分布 の方が、v 方向に沿った線上の濃度分布に比べ、カルサイト濃度が低い。しかも x 方向に進むほ どに差異が大きくなっており、これは設定した pH の分布の影響であると考えられる。これらの 結果より、2次元解析モデルを用いて初期条件に空間分布を考慮した解析が実施可能であること が確認できた。

一方、本条件で解析が可能な時間は4時間程度であり、長期変遷を評価するためには、より計算の安定する条件を検討する必要がある。



図 4.3-56 化学解析から受け渡される変数の分布(10 秒時点)図 4.3-57 化学解析から受け渡される Ca 型化率の分布の拡大図(10 秒時点)

4 - 149





4 - 150

解析ケース3では、計算が不安定になる要因の中から、濃度差が大きい境界に注目し、境界付近の濃度勾配を緩やかにするための層を加えた解析を実施した。その結果、解析ケース3では、 解析内の経過時間で133年までの解析が実行でき、他の解析ケースに比べ、解析可能な時間が大きく増加した。

図 4.3-63 に経過した年数に対するカルサイトの濃度分布を示す。これにより、境界付近のカ ルサイトが徐々に溶解していく挙動を確認できる。また、溶解してカルサイト濃度が減少した領 域に沿うように、カルサイトの濃度が増加している領域があることが確認できる。これは図 4.3-64 に示すように、カルサイトが溶解したことにより、その周辺の Ca²⁺イオンの濃度が増加 し、カルサイトの再析出が起こっているものと考えられる。このように長い期間の解析を行うこ とで、化学反応の挙動を長期間にわたって確認することが可能となった。

2次元解析モデルにおける境界設定は、線状の1次元の解析モデルと比較すると解析モデルが 面状に広がっているため、1次元モデル以上に適切な境界を設定することが重要である。また、 計算を不安定にする要因として、境界の濃度差に加えて、化学反応に伴う反応速度係数の値を大 きく設定していることや、鉱物の溶解と析出の釣り合いが取れていないことが挙げられる。これ らの条件についても、今後の検討が必要である。







3) 化学解析手法の検討

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。特にベントナイトとケイ砂の混合材料からなる緩衝材には、止 水性、コロイドフィルタ、放射性核種の移行抑制などの機能が期待されているが、環境条件によ る緩衝材の鉱物学的変化やベントナイトの層間陽イオン型の変化が生じることで、緩衝材の特性 が変化し、その結果としてこれら機能に影響を与える可能性がある。よって、人工バリアの変質 に関する検討では、高アルカリ条件における緩衝材構成鉱物の溶解とそれに伴う二次鉱物の沈殿、 及びベントナイトのイオン型の変化を考慮する必要がある。

本章では、これらの現象を踏まえた化学解析の手法について、検討を行う。具体的には、平成 30 年度までに得られた成果を踏まえ、複数の物理現象の連成解析が可能な解析プログラム COMSOL を用いて、1 次元での人工バリアのセメント系材料の影響によるベントナイトの変質 に関する時間変遷の解析を行う。また、本解析の結果について他の解析コードの解析結果、試験 結果等を使用して比較し検証を行う。本解析手法は、変質現象としてモンモリロナイトの溶解、 二次鉱物の生成および Ca 型化等を対象とするものとする。

ベントナイトの変質現象としてモンモリロナイトの溶解、二次鉱物の生成および Ca 型を対象 とし COMSOL を用いた解析を行い、結果について他の解析コードの解析結果、試験結果等を使 用して比較し検証を行った。

モンモリロナイトの Ca 型化について、まず、COMSOL を用いた基本的なイオン交換反応を 考慮した解析が可能であることを確認するため、非常に簡単な系において、PHREEQC との比較 を行った。両コードによる結果の差異は小さく、概ね一致した。(表 4.3・17)これにより、COMSOL を用いてイオン交換反応を考慮した解析が可能であることを確認した。続いて、NaCl 溶液及び CaCl₂ 溶液を間隙水としてイオン交換反応を考慮した人工バリアの長期挙動を評価するための解 析を行った。各イオン濃度については、絶対値が小さい Al³⁺の濃度が 10 倍程度の差異を示した が、それ以外のイオンの濃度差は 10 倍以下となった。また、イオン交換サイトの組成について は、最大でも 3%以下の差異であり、両者の結果は概ね一致した。(表 4.3・18、表 4.3・19、図 4.3・65 及び図 4.3-66)本結果より、COMSOLを用いることで、イオン交換反応を考慮した人工バリア の長期挙動を評価するための解析が可能であることが確認できた。

二次鉱物の析出計算手法において PHREEQC では瞬間的に溶解、析出が平衡になる瞬時平衡 を仮定している。一方、COMSOL では、反応速度を考慮して溶解、析出の時間発展を解いてい る。そのため、COMSOL で PHREEQC と同じように瞬時平衡を仮定した計算を行うためには、 反応速度を非常に大きく設定する必要がある。その結果、COMSOL では大幅に解析時間が増大 してしまい、数万年や数十万年といった長期間の解析が困難であるという課題が明らかになった。 そこで、平成 31 年度は、将来的に数万年以上の HMC 連成解析を可能にするため、二次鉱物析 出における瞬時平衡を仮定せずに、反応速度を考慮した解析条件を採用した。COMSOL におい て二次鉱物の析出計算の最適化を検討するにあたり、まず、化学反応の種類が限定された解析モ デルでの解析を実施した。簡単な系における解析結果の確認としてゲーサイトの溶解と析出を計 算したところ、解析結果は PHREEQC の解析結果と一致した。(表 4.3-20、表 4.3-21、図 4.3-67 及び図 4.3-68) 続いて、人工バリア材料への適応性の確認としてベントナイトの溶解と関連する 二次鉱物の析出を計算したところ、解析結果は PHREEQC の解析結果と一致した。(図 4.3-69、 図 4.3-70) これらの結果より、二次鉱物の析出計算において、瞬時平衡を仮定せず反応速度を考 慮する COMSOL の計算手法の有用性が確認できた。

モンモリロナイトの溶解を平成 30 年度は簡便な取り扱いとして、瞬時平衡、すなわち非常に 速く溶解することを仮定し検討を行った。しかし、モンモリロナイトの溶解速度として第 2 次 TRU レポートで使用された溶解反応速度式を用いることでより現実的なモンモリロナイトの溶 解の評価ができることが確認されている。COMSOL のモンモリロナイトの溶解計算を、上述の 溶解速度式に変更し、適切に動作していることを確認する目的で、本溶解反応速度式を用いて実 施した解析値と Microsoft[®] Excel (以下、「Excel」という。)により求めた計算値との比較を行っ た。結果、COMSOL の値と Excel により計算した理論値は一致しており、モンモリロナイトの 溶解反応速度式が COMSOL で想定通りに動作していることが確認できた。(図 4.3-71)ただし、 本検討では確認のために非常に簡単な系を想定した解析であるため、導入した溶解反応速度式の 現実的な解析条件下での挙動については別途確認が必要である。この挙動については、②にて述 べる。

各々の詳細な解析条件は Appendix Ⅶに示す。

	-		
解析例		PHREEQC [mmol/L]	COMSOL [mmol/L]
1-1	NaX	15	14.982
	KX	15	15.018
1-2	CaX_2	20	20.000
	NaX	9.8	9.805
	KX	0.2	0.195

表 4.3-17 基本的なイオン交換反応 PHREEQC と COMSOL の結果比較





図 4.3-66 平衡状態の空隙水中の各イオン濃度(CaCl₂溶液)

表 4.3-18 イオン交換サイト組成(NaCl 溶液)

	PHREEQC [%]	COMSOL [%]
NaZ	61.60	63.49
CaZ_2	34.45	32.51
ΚZ	0.80	0.85
MgZ_2	3.15	3.14

表 4.3-19 イオン交換サイト組成(CaCl2 溶液)

	PHREEQC [%]	COMSOL [%]
NaZ	46.52	49.32
CaZ_2	49.52	46.68
KZ	0.82	0.85
MgZ_2	3.15	3.14



表 4.3-20 ゲーサイトの溶解量

	PHREEQC [mol/L]	COMSOL [mol/L]
ゲーサイト溶解量	8.78×10^{-12}	8.76×10^{-12}

表 4.3-21 ゲーサイトの析出量

	PHREEQC [mol/L]	COMSOL [mol/L]
ゲーサイト析出量	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}



図 4.3-69 平衡計算後の初期鉱物の溶解量、二次鉱物の析出量



図 4.3-70 平衡計算後の空隙水中イオン濃度



図 4.3-71 COMSOL と Excel との比較

② 平成 27 年度試験(文献)を対象とした解析結果の比較

人工バリアの変質に関する検討では、高アルカリ条件における緩衝材構成鉱物の溶解とそれに 伴う二次鉱物の沈殿、及びベントナイトのイオン型の変化を考慮することが重要である。

平成 27 年度の「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」において検討された解析では、拡散による物質移行が考慮されており、また、モンモリロナイトの溶解速度式として第 2 次 TRU レポートで使用された式が用いられている。このことから、COMSOL を用いる本検討においても同様の手法を採用することとした。

COMSOL を用いた化学解析に、前述の解析で用いられた解析手法を導入するにあたり、導入 したモンモリロナイトの溶解反応速度式を用いた化学解析が適切に行われていることを確認する ため、平成 27 年度の「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」と同等 の解析条件を設定し、PHREEQC 及び通水試験の結果との比較を行った。

本節で行う解析ケースの概要を表 4.3-22 に示す。ここでは、通水液を変更した2つのケース を対象とする。また、詳細な解析条件は Appendix VIIに示す。

解析ケース	解析次元	考慮する現象	初期固相	間隙水	検証内容
解析ケース 1	1 次元	化学反応 物質移行	クニピア F	NaCl	モンモリロナイトの溶解
解析ケース 2	1 次元	化学反応 物質移行	クニピア F	NaOH	モンモリロナイトの溶解

表 4.3-22 解析ケース

解析ケース1における COMSOL で解析した0日、10日、100日、1000日の各時点における 試料中のモンモリロナイトの分布を図 4.3-72 に、カルセドニの分布を図 4.3-73 に示す。図の左 側が上流側、右側が下流側である。モンモリロナイトはほとんど溶解せず、カルセドニは上流側 から溶解していることが分かる。この傾向はPHREEQCの解析結果と定性的に一致しているが、 定量的には、PHREEQCの解析では1000日時点で通水側から2.5mmの位置までカルセドニが 大きく溶解しているのに対して、COMSOLの解析ではそこまで溶解が進んでいない。

続いて、1000 日後の PHREEQC と通水試験の液相組成分布の解析結果を整理したものを表 4.3-23 に示す。PHREEQC の計算結果及び試験結果との比較では、濃度が概ね同じ水準となるイ オン、異なる濃度となるイオンがあった。実験と解析の条件の違いや化学反応のパラメータの差 異などによるものと思われる。

通水液を NaOH とした解析ケース 2 においては、pH12 以上のケースでは解析が難しいケース が確認された。そのため、pH を段階的に高くした複数の解析ケースを実施した。pH の初期値と 1000 日経過時点のモンモリロナイト濃度を整理したものを表 4.3-24 に、pH11 における 1000 日 経過時点のモンモリロナイトとカルセドニの濃度分布を図 4.3-74 に示す。pH を高くするにつれ、 モンモリロナイトの溶解量が増加し、定性的には想定した挙動となった。また、モンモリロナイ トは全体で僅かに溶解しているのに対し、カルセドニは通水側で大きく溶解しており、定性的に は想定した挙動を示した。今後、pH が 12 以上となる条件においても解析を安定的に実行するた めに、濃度勾配を緩やかにする等の検討が必要である。



図 4.3-72 モンモリロナイトの試料中の分布(0日、10日、100日、1000日) 図 4.3-73 カルセドニの試料中の分布(0日、10日、100日、1000日)

	COMSOL [mol/L]	PHREEQC [mol/L]	通水試験 [mol/L]
Na+	10-1	(10-1)	$10^{.1} \sim 1$
K+	10^{-6} \sim 10^{-5}	(<10 ⁻⁶)	$10^{\cdot3} \sim 10^{\cdot2}$
Ca ²⁺	$10^{.5} \sim 10^{.3}$	$10^{.5} \sim 10^{.4}$	$10^{-5} \sim 10^{-3}$
Al ³⁺	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	(<10 ⁻⁶)	$10^{-4} \sim 10^{-3}$
Mg^{2+}	$10^{.7} \sim 10^{.5}$	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	10-4

表 4.3-23 COMSOL、PHREEQC 及び通水試験の比較

	•		
	モンモリロナイトの	1000 日経過時点の	
pH	初期濃度	モンモリロナイト濃度	
	[mol/L]	[mol/L]	
8		7.0824	
9	7 2570	6.7790	
10	1.5570	6.6712	
11		6.4299	

表 4.3-24 pH とモンモリロナイトの固相濃度



図 4.3-74 pH11 における 1000 日経過時点のモンモリロナイトとカルセドニの分布

③ 人工バリア相当の解析結果との比較

地下水にセメント系材料の一部が溶解し、pH が高い地下水が接触することでベントナイト系 材料の変質が促進されることから、人工バリアにおけるベントナイト系材料の長期変遷ではセメ ント系材料の影響は重要な要因である。平成 30 年度の検討では、ベントナイト系材料単独の状 態における長期変遷であったことから、平成 31 年度はセメント系材料としてモルタル層を追加 し、ベントナイト層、モルタル層を含んだ、実際の人工バリアに近い状態の長期変遷予測へと化 学解析を高度化する。ベントナイト層とモルタル層を含んだ状態では、両相の界面で急激なイオ ン濃度の変化、pH 変化が生じる。化学解析では、このような急激な変化は計算の不安定性の原 因になりうる。また、人工バリアの長期変遷予測では、Ca型化、鉱物の溶解及び析出、イオンの 拡散といった複数の要因が影響し、さらに空隙率の変化が各要因と相互に関係する非常に複雑な 現象になる。一般に、考慮する現象が複雑になるほど計算は不安定になりやすい。そこで、以下 では、考慮する項目を順に増やしていき、どのような条件であれば安定的に解析が実施できるか 検討するとともに、現実に即した解析を行うにはどの項目が重要になるかを調べ、HMC 連成解 析で採用する化学解析の条件を決定した。

本節で行う解析ケースを表 4.3・25 に示す。まず、拡散を考慮しない仮想的な 0 次元場でモデ ルの計算結果を確認し、ベントナイト層、モルタル層それぞれで初期間隙水と鉱物の平衡が正し く計算されていることを確認する。次に、溶液の混合(拡散)を考慮した場において、析出する 二次鉱物の種類を減らすなど解析条件を簡単化し、鉱物の溶解速度を、設定した pH に近づくと 遅くなるように上限を設けた解析を行う。これは、モルタル層の鉱物が溶解すると pH が高くな り、鉱物境界で濃度勾配が大きくなることで計算が発散することを防ぐためである。どの程度の 鉱物の溶解速度であれば安定した解析が実施できるかを調査する。最後に、安定した解析が可能 となる条件において、可能な限り現実に即した条件を計算し、HMC 連成解析で使用する条件と する。解析ケース1と2それぞれの詳細な解析条件は AppendixVIIに示す。

解析ケース	解析次元	考慮する現象		
		鉱物の溶解	二次鉱物	拡散
解析ケース1	0 次元	溶解速度を制限しない	考慮しない	考慮しない
解析ケース 2-1	1 次元	溶解速度を制限 pH 9 を上限	一部を考慮	拡散係数一定値
解析ケース 2-2	1 次元	溶解速度を制限 pH 10 を上限	一部を考慮	拡散係数一定値
解析ケース 2-3	1 次元	溶解速度を制限 pH 11 を上限	一部を考慮	拡散係数一定値

表 4.3-25 解析ケース

解析ケース 1 におけるベントナイト層、モルタル層それぞれの pH と比較対象になる PHREEQC による計算結果(参考文献「H28 報告書」)を図 4.3.75 に示す。それぞれの層で鉱 物の溶解を含む溶液平衡により pH が変化する。モルタル層では、初期鉱物の溶解により H+が消 費され、pH が上昇する。pH の値は 12.5 程度になり、これは主にポルトランダイトと降水系高 pH 型地下水の平衡により示される値である。PHREEQC による計算結果は、本解析と計算条件 が異なるものの、境界付近を除いたモルタル内部では鉱物の溶解平衡が成り立っているものと考 えられる。本解析の pH と PHREEQC による計算結果の pH が一致することから、初期間隙水と 鉱物の平衡が妥当に計算されているといえる。



図 4.3-76 に解析ケース 2-1、2-2、2-3 の鉱物体積割合と比較対象となる PHREEQC の解析結 果(参考文献「H28報告書」)を示す。モルタル側をみると、解析ケース 2-2、2-3 で鉱物が境界 付近で溶解している。解析ケース 2-1 では溶解が少なく、これは pH の上限を 9 と設定している ため、鉱物の溶解速度が遅くなったためである。溶解した鉱物はポルトランダイト、エトリンガ イト、C-S-H ゲルである。これらの鉱物はベントナイト側から拡散してくる地下水により溶解し たと考えられる。PHREEQCの計算結果において、境界付近でポルトランダイト、エトリンガイ トが溶解しており、定性的には本解析と一致している。PHREEQCの計算結果では C-S-H ゲル が境界付近で析出している。C-S-H ゲルの析出は本解析では考慮していないためこの傾向は表れ ていない。しかしながら、本解析における C-S-H ゲルの飽和指数を示した図 4.3-77 をみると、 解析途中時点(1000年)では飽和指数が0を超えていることがわかる(飽和指数は0以上で鉱 物が析出する指標である)。これは、モルタル層の鉱物の溶解によりイオン濃度が変化したためで あり、二次鉱物に C-S-H ゲルを考慮することで、境界付近の C-S-H ゲルの析出が再現されると 考えられる。ベントナイト側のモンモリロナイトの溶解量が多いときのモデル挙動を確認するた め溶解速度を実際より大きくなるように設定している。そのためモンモリロナイトの溶解量が多 い。ヒューランダイト、カリ長石の飽和指数を図 4.3-78 に示す。これらは PHREEQC の計算結 果において、析出が顕著であった二次鉱物である。本解析の飽和指数はともに0以上の正の値を もち、二次鉱物にヒューランダイト、カリ長石を考慮することでこれらが析出すると考えられる。 解析ケース 2-2、2-3 境界付近で飽和指数が大きくなるため、境界付近で鉱物が多く析出すること が予想される。この傾向は PHREEQC の計算結果でも同様である。以上のことにより、 PHREEQC の計算結果と本解析の結果を比較して、鉱物の溶解が定性的に一致しており、二次鉱 物の析出についても同様の傾向がみられる可能性が高いことが確認された。鉱物の溶解速度の制 限をなくし、二次鉱物を考慮することで人工バリア相当の解析において定性的に妥当な結果が得 られる見通しを得た。

解析条件として、pHの上限を11以下に定め鉱物の溶解速度を制限することで安定した解が得られた。鉱物の溶解速度をさらに速くしてしまうと、解の安定性に問題があった。また、pHの上限10以上では、定性的に妥当な結果が得られる可能性が高いことがわかった。現状では計算の安定化のため、現実とは異なる仮定を置いていることは課題として残る。

解の不安定性は特にベントナイト―モルタル層の境界付近で大きくなったため、現実的な条件 での解析には境界付近での安定性を高める必要がある。境界付近は、狭い範囲で大きく濃度が変 化するため数値計算の負荷が大きな部分であるが、同時にイオン移行に大きく影響する部分でも あるため、適切な計算設定が求められる。

計算の不安定性の要因としてベントナイト―モルタル層境界付近の急峻な濃度勾配が挙げられ る。境界付近の挙動は、空隙率の変化などを通してイオンの移行に重要な役割をもつため適切な 計算条件設定が求められる。計算上、急峻な濃度勾配を有限に離散化するため、本検討で用いた 解析モデルでは、界面を詳細に解像するためメッシュが細かくなり、全体としてもメッシュ数が 増大する。また、メッシュ間(節点)の値の差が大きくなるなど、広い領域を含む解析モデルで は負荷が大きくなるため、境界付近を取り出した部分的なモデルにおいて、十分に細かいメッシ ュ分割を行い、詳細に解析することが必要になると考えられる。



図 4.3-76 解析ケース 2 鉱物体積割合と比較対象とする PHREEQC による解析結果



図 4.3-77 解析ケース 2-2 CSH1.8 の飽和指数



4) HMC 連成解析によるガス移行場の状態設定の検討のまとめ

平成 31 年度は化学解析手法、力学解析手法およびこれらを連成した解析手法について、人工 バリア体系での長期挙動解析への適用性の見通しを得るとともに、課題が抽出された。

1 次元の解析体系と 2 次元断面内を想定した解析体系において COMSOL を用いた解析を実施 し、鉱物の溶解による空隙率に加えモンモリロナイト含有率の変化やモンモリロナイトの Ca 型 化といったより詳細な化学変質を含めた HMC 連成解析を実施した。変数の受け渡しを考慮した 連成解析が可能であることが確認できた。

化学解析においては、モンモリロナイトの溶解、二次鉱物の生成および Ca 型化等を対象とす るベントナイトの変質に関する時間変遷の解析を行い、他の解析コードの解析結果、試験結果等 を使用して比較し検証を行った。結果、人工バリアの長期挙動を評価するための解析が可能であ ることが確認できた。

解析モデル中に濃度差が大きい境界が存在すること、反応速度係数の値を大きく設定している こと及び鉱物の溶解と析出の釣り合いが取れていないこと等が解析を不安定にする要因として挙 げられるため、これらに関する検討が必要である。

モンモリロナイトの溶解については pH が 12 以上のケースでは解析が難しい場合があり、pH が 12 以上となる条件においても解析を安定的に実行するための検討が課題である。

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

平成 29 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、2020 年度までを目途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 2021 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、2022 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) 実施内容

1) ガス発生挙動の定量評価

平成 30 年度に提示されたガス発生挙動評価の条件設定方針(AppendixVII参照)を参考に評価 条件を具体化し、評価ケースを設定したうえで、ガス発生挙動(表 4.3-26 に例示したようなガス 発生挙動評価位置における発生時期、発生速度)の経時的な定量評価を実施する。

項目	ガス発生挙動評価位置			
	廃	その他の人工バリア		
	廃棄体容器内部 (キャニスタ/ドラム缶)	廃棄体パッケージ内部	構造躯体(ピット)、緩	
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 (開口後は地下水も考慮)	モルタル中の自由水 (開口後は地下水も考慮)	地下水	
金属腐食の 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、支保エ	

表 4.3-26 ガス発生挙動の評価位置の設定例(グループ2の場合の例)

2) ガス発生挙動のガス移行評価モデルへの反映に関する検討

より現実的なガス発生挙動評価のため、前項で設定したガス発生挙動における評価条件に加え、 その他に想定されるガス発生挙動への影響因子を抽出し、その影響度合いについて検討する。ま た、抽出した影響因子等(具体化した評価条件を含む)の、ガス発生挙動評価モデルおよびガス 移行挙動評価モデル、またはそれらの連成評価への反映に際しての課題を抽出・整理するととも に、課題への対応策を検討する。

- (4) 実施成果
- 1) ガス発生挙動の定量評価
- ① 前提条件の設定
- (a) 評価対象とする廃棄物

評価対象の廃棄物グループは、ガス移行挙動評価の対象と同じく人工バリアとしてベントナイ ト系材料の緩衝材が用いられる廃棄体グループ2とする。

より詳細には、廃棄体グループ 2 には、「原燃再処理操業」、「JAEA 再処理操業」、「仏国返還 CSD-C」、及び「仏国返還 CSD-B」が含まれる。廃棄体グループ 2 における各廃棄体の諸元を表 4.3-27 に示す。

また、単位重量当たりの放射能を図 4.3-79 に示す。

4 種の廃棄体毎に、その諸元は微妙に異なることとなるが、後述するように、本報告書においては、特に断りのない限り、発生本数が最も多く、廃棄体グループ2の84%(26,250体/31,332体)を占める「原燃再処理操業」を対象としてガス発生を評価するものとする。

名称	原燃再処理操業	JAEA 再処理操業	仏国返還 CSD-C	仏国返還 CSD-B
発生元	JNFL	JAEA	AREVA (旧	COGEMA)
容器	キャニスタ	キャニスタ	キャニスタ	キャニスタ
内容物	ハル等圧縮体	ハル等圧縮体	ハル等圧縮体	ガラス固化体
廃棄体重量 [t/本]	0.85	0.85	0.85	0.55
発生本数 [本]	26,250	1,272	3,780	30

表 4.3-27 廃棄体グループ2における廃棄体の諸元



図 4.3-79 廃棄体グループ2の各廃棄体の単位重量当たりの放射能(NUMO, 2011 を参考)

(b) ガス発生領域

本報告書においては、ガスが発生する領域として、従来の評価のように、ソース領域(廃棄体 /廃棄体パッケージ)だけを考慮するのではなく、その周辺領域として、当該廃棄体を定置する 処分坑道の構成物(構造躯体、緩衝材、埋め戻し材、支保等)からもガスが発生しうるものとす る。詳細は後述する。

(c) ガス発生モード

TRU 廃棄物処分施設における主要なガス発生機構としては、金属の嫌気性腐食、水の放射線分 解、有機物の放射分解や微生物分解等が挙げられるが、先に述べたとおり「JAEA 再処理操業」 を評価対象とした場合、同廃棄体には微量の有機物が含有されている設定となっているため、ガ スの発生機構としては「有機物の放射線分解によるガス発生」も現象論的には含まれることとな る²。ただし、放射線分解のターゲットとなる物質量が、水の放射線分解の場合の水の量に対して、 有機物の放射線分解の場合の残存有機物の量は圧倒的に少ないので、ガスの発生量という観点で は、有機物の放射線分解の影響は非常に小さいことが予想される。

² 水の放射線分解の場合に発生するのは水素ガスであるが、有機物の放射線分解の場合に発生するのはメタン、 二酸化炭素等である。

また、「CSD-B」を評価対象とした場合、内容物がガラス固化体であるので、内容物がハル圧縮 体となる「原燃再処理操業」の場合に比較して、同領域での「金属材料の嫌気性腐食による水素 ガス発生」が生じない分、ガスの発生量という観点では、相対的に少なくなることが予想される 3。

以上より、評価対象とするガス発生モードは、「水の放射線分解による水素ガス発生」と、「金 属材料の嫌気性腐食による水素ガス発生」とすることとした。

(d) シナリオ

廃棄体由来のガスは、廃棄体(キャニスタ)製作時から始まりうることから、本検討において は、評価開始を廃棄体製作時とし、以下のシナリオを設定する。

●T=0y:廃棄物発生(容器封入)=基準年

- ●T=25 y: 処分実施主体による廃棄物受け取り、廃棄体パッケージ製作
- ●T=50 y: 処分場閉鎖、EBS 製作
- ●T=325 y:廃棄体パッケージ開口
- ●T=10,000 y:評価期間終了

廃棄物が発生し、容器(キャニスタ)に封入された時点を、本評価の基準点とし、**T**=0 y とする。原則的には、この時点でガスが発生する条件が整っていれば、ガスが発生するものとする。 ただし、本検討のように評価対象を廃棄体グループ2とした場合、キャニスタ内にはガス発生に 必要となる水が存在していないため、実質的にはまだガスは発生しない。

中間貯蔵が終了し、廃棄物発生者から地層処分の実施主体に廃棄体が引き渡され、実施主体に よって処分用に廃棄体パッケージ化されるのを、T=25 y とする。後述するように、廃棄体パッ ケージの仕様としては、廃棄体パッケージ Bを想定する。この場合、パッケージ内にはキャニス タ4本を収納し、キャニスタ間の空間はセメント充填される設計となっている。また、この時点 でキャニスタは開口しており、廃棄体パッケージ内の水は、キャニスタ内でも利用可能となって いるものとする。ガス発生に必要な水は、この時点で初めて供給されるため、T=25 y がソース 領域における実質的なガス発生開始となる。

廃棄体パッケージ周囲に EBS が構築され、処分場が閉鎖されるのを、T=50 y とする。すなわち、EBS 領域におけるガス発生開始は、T=50 y 以降となる。評価上は、処分場閉鎖後直ちに再冠水が終息し、この時点で既に EBS 領域では、地下水が自由に利用可能となっているものとする。ただし、廃棄体パッケージが開口するまでは、その内部への地下水の流入はなく、内部でのガス発生は初期の含水量を消費しながら進行する。

廃棄体パッケージの寿命は 300 年をデフォルト設定とし、廃棄体パッケージが開口して、その 内部に地下水が流入するのを、T=325 y とする。

TRU 廃棄物の地層処分システムの過渡的な変遷については、化学的な変遷を除く諸現象の多くは、500 年頃までにはほぼ定常状態となることが示唆されている(NUMO, 2014 など)ことから、ガス発生量の評価期間は、T=10,000 y までとする。

評価対象である廃棄体(キャニスタ)、廃棄体パッケージ及び EBS の製作とガス発生に係る代表的な事象のシナリオ展開を図 4.3-80 に示す。また、水の利用状況(廃棄体パッケージの開口と

³金属腐食ばかりでなく水の放射線分解においても、後述するエネルギー吸収率が異なるため、ガラス固化体の 場合、水の放射線分解による水素ガス発生量もハル等圧縮体の場合に比較して相対的に小さくなることが予想さ れる。



再冠水のタイミング)の観点で仕分けたストーリーボードを表 4.3-28 に示す。

図 4.3-80 ガス発生に係る事象及び評価対象製作のシナリオ

処分場状態遷移		再冠水前		再冠水後			
			パッケー	ジ開口前		パッケージ開口後	
		上部理め既し村 展業体パッケージ間交換材 廃業体パッケージ 構造留体 単衡材 文保工		上部理め良し村 建築体パッケージ開充現村 建築体パッケージ 構造築体 総数材 文像工		上部理め戻し材 果実体へ少ージ間充填材 廃実体へシケージ間充填材 満葉なへシケージ 構造額体 製造額体 実像工	
ガス発生機構		放射線分解	金属腐食	放射線分解	金属腐食	放射線分解	金属腐食
パッケ ージ 内	廃棄体 (廃棄物 + キャニスタ)	なし (水なし)	ジルカロイ、SUSの腐 食ガス	なし (水なし)	ジルカロイ、SUSの腐 食ガス	間隙水の分解ガス	ジルカロイ、SUSの腐 食ガス
	廃棄体パッケージ (セメント系+金属)	内部充填材中の自由水 の分解ガス	炭素鋼(容器)の腐食 ガス	内部充填材中の自由水 の分解ガス	炭素鋼(容器)の腐食 ガス	間隙水の分解ガス	炭素鋼(容器)の腐食 ガス
パッケージ外	パッケージ間充填材 (セメント系)	パッケージ間充填材中 の自由水の分解ガス	なし (金属なし)	間隙水の分解ガス	なし (金属なし)	間隙水の分解ガス	なし (金属なし)
	構造躯体 (セメント系 + 金属)	構造躯体内自由水の分 解ガス	炭素鋼(鉄筋)の腐食 ガス	間隙水の分解ガス	炭素鋼(鉄筋)の腐食 ガス	間隙水の分解ガス	炭素鋼(鉄筋)の腐食 ガス
	緩衝材	なし (評価対象から除く)	なし (金属なし)	間隙水の分解ガス	なし (金属なし)	間隙水の分解ガス	なし (金属なし)
	埋め戻し材 セメント系	埋め戻し材中の自由水 の分解ガス	なし (金属なし)	間隙水の分解ガス	なし (金属なし)	間隙水の分解ガス	なし (金属なし)
		 支保工中の自由水の分 解ガス		間隙水の分解ガス		間隙水の分解ガス	

表 4.3-28	ガス発生現象に関するストーリーボード	
14 7.0-20		

※廃棄体パッケージ開口前に廃棄体パッケージ内の水(内部充填材中の自由水)が枯渇した場合にはガス発生は停止する。
※廃棄体及び廃棄体パッケージ(金属部材)には水は存在しないが、隣接する領域の水を消費して金属腐食によるガス発生は進行すると仮定する。
※金属が焼失した場合には金属腐食によるガス発生は停止する。

(e) 廃棄体パッケージの仕様

本評価で対象とする廃棄体パッケージの仕様を図 4.3-81 に示す (NUMO, 2018)。廃棄体グル ープ2のキャニスタの場合、以下の仕様となっている

- パッケージ当たり4本のキャニスタを収納
- 外形寸法:□1500×H 1600 mm
- 容器外壁は炭素鋼、厚さ 50 mm
- 内部はセメントモルタル充填



図 4.3-81 廃棄体パッケージの仕様

(f)人エバリアの仕様

本評価で対象とする廃棄体グループ2の処分坑道断面の仕様(NUMO, 2018)を図 4.3-82 に 示す。地質条件として深成岩類を想定した場合を引用した。



図 4.3-82 廃棄体グループ2の処分坑道断面(深成岩類)

- 水の放射線分解によるガス発生挙動評価
- (a) 基本的な考え方
- (i) 水の放射線分解によるガス発生の全体像

水の放射線分解によるガス発生量の算出方法は、概念的には次のように表現できる。

(水素ガス発生量) = (放射線の放出エネルギー) × (G 値) × (補正係数)

放射線の放出エネルギーは、放射性核種毎にα/β/γの放出エネルギーが決まっているので、 ある時刻における核種インベントリが既知であれば算出できる。本評価では、放射性核種の経時 変化(放射性壊変に伴う崩壊/蓄積)を考慮して核種インベントリを決めるものとする⁴。したが って、ガス発生量も経時的に変化することとなる。

G値は、吸収エネルギー100eV当たりの生成分子数として定義される。

「放射線の放出エネルギー」(右辺第一項)はソースの「放出」エネルギーであるのに対して、 「G 値」(右辺第二項)は「吸収」エネルギー単位で定義されていることに注意する必要がある。 このように「放出」エネルギーを「吸収」エネルギーに変換するのが「補正係数」(右辺第三項) である。詳細は後述するが、本検討では、この補正係数を「エネルギー付与率」として定義する。

(ii) 水の放射線分解の現象理解

放射線エネルギーが水分子に吸収された場合,水分子はイオン化あるいは励起されることとなる。イオン化された水分子 (H₂O⁺) や励起された水分子 (H₂O^{*}) は不安定で,短時間のうちに 分解してヒドロキシラジカル (HO[•]),水素ラジカル (H[•]),水和電子 (e[·]aq) などのラジカル を生成する。また,生成したラジカルからは水素 (H₂) や過酸化水素 (H₂O₂) などの分子生成物 が生じる。これらラジカルや分子生成物の反応はスパーと呼ばれる微小領域内で発生する。 α 線 のような高 LET (Linear Energy Transfer) の放射線では単一のスパーを形成するのに対して, γ 線のような低 LET の放射線では複数のスパーが離散的に形成され,スパーの拡散を伴いなが ら上記のラジカル/分子生成物の反応が進行する。

ラジカル/分子生成物の反応式の例を以下に示す(日本放射線化学会,2006;中吉,宮田(1993))。

 $e^{-}_{aq} + e^{-}_{aq} + 2H_2O^+ \rightarrow H_2 + 2OH^ H \cdot + H \cdot \rightarrow H_2$ $HO \cdot + HO \cdot \rightarrow H_2O_2$

⁴ ソース領域からの核種の漏洩(核種移行)があった場合、ソース領域での核種量が減少する一方、漏洩先、例 えば構造躯体や緩衝材において放射線分解が生じることになる。本検討では、想定する評価期間(1万年)で は、ガス発生量評価における核種漏洩量の効果(核種の空間分布の経時変化)は無視するものとする。

(b) 放射線の放出エネルギー

(i) 放射性核種の単位壊変あたりの放出エネルギー

放射性核種では、単位壊変あたりに放出する photon の種類とエネルギーは決まっている。TRU 等廃棄物に含まれる主要な核種における、単位壊変あたりの α 線/ β 線/ γ 線の放出エネルギー は、参考文献(ICRP, 2008)より引用した(AppendixWI参照)。

(ii) 原燃再処理操業による廃棄物(廃棄体グループ2)の放出エネルギー

単位壊変あたりの α 線/ β 線/ γ 線の放出エネルギー (ICRP, 2008 AppendixVII参照)のデー タを基に、原燃再処理操業について 1 万年までの累積の放出エネルギーを算出した結果を図 4.3-83 に示す。



図 4.3-83 累積の放出エネルギー(原燃再処理操業)

(c) G值

(i) 設定の考え方

構造躯体や緩衝材のように、ソース(キャニスタ)からの離隔距離がある部材においては、そ こまで到達する放射線エネルギー量(γ線)も少なく、水の放射線分解によるガス発生量も相対 的に少なくなる。一方、ソース(キャニスタ)に近い領域では、相対的に大きな放射線エネルギ ーが与えられるため、影響度合いが大きい。本検討の場合、廃棄体(ハル等圧縮体)そのものに はターゲットの水が存在しないが、廃棄体パッケージの充填モルタルがこれにあたる(詳細は後 述)。

セメント固化体からの放射線分解による水素ガス発生について、放射線分解反応に与る水は充 填固化あるいは混錬固化に用いられるセメントに由来する。充填固化あるいは混錬固化に使用さ れた水は、セメント中に残存する自由水と結合水5に分類されるが、放射線分解による水素ガスの 発生源は、セメント中の自由水であり、結合水からは水素ガスは発生しないことが、高橋・藤田 (2013)により示されている(図 4.3-84 及び図 4.3-85 参照)。

⁵水和反応により化学的に結合している水(構造水という場合もある)。

したがって本検討においては、セメント系材料からの水の放射線分解ガスの発生においては、 ターゲットとなるのは、セメント系材料中の自由水とみなすものとする。

また、使用する G 値について、例えば「セメント系材料からの G 値」のような情報も存在する が、セメント系材料の仕様は多岐にわたっており、G 値取得時の試験条件を必ずしも追跡するこ とができず、本検討への適用性に難があると判断し、ここではより intrinsic な情報として、既に 広く知られている「自由水中の G 値」を用いるものとし、セメント系材料に起因する種々の条件 は、後述する「エネルギー付与率」の中で反映するものとする。



図 4.3-84 水/セメント比が異なる粉末状のセメント水和物試料 100g から 10,000Gy 照射時に 発生した水素ガス量(未乾燥) (高橋・藤田, 2013 より)



図 4.3-85 水/セメント比が異なる粉末状のセメント水和物試料 100g から 10,000Gy 照射時に 発生した水素ガス量(加熱乾燥: 120℃, 24h) (高橋・藤田, 2013 より)

(ii) G 値の設定

前項に既述したように、本検討では、水に対する水素発生の G 値は自由水中のものを採用し、 α線/β線/γ線について、表 4.3-29 放射線分解における G 値のように設定する。

h. E. I	G 値	[molecules/1	00eV]	ப் ப்	
タークット	<i>α</i> 線	β線	γ線	山典	
	1.3	0.45	0.45	Christensen and Bjergbakke (1983),	
				Bjergbakke et al. (1991)	

表 4.3-29 放射線分解における G 値

(d) エネルギー付与率

(i) 基本的な考え方

前項に既述したように、本評価における水の放射線分解で主要な発生源となる、廃棄体パッケ ージ内充填モルタルからの水素ガス発生においては、G値は自由水中のデータを採用し、セメ ント系材料であることによる種々の影響については、本項で説明する「エネルギー付与率」によ って補正するものとする。

エネルギー付与率は、線種毎に異なる3つの因子、「核種の賦存状況」、「混合率」、「透過率」 の積として表現されるものとする。

●核種の賦存状況による効果(表 4.3-30 参照)

その飛程の長短の相違により、また、廃棄体中において核種がどのように存在しているかによ って放射線エネルギーのターゲットへの与え方は異なる。例えばセメント固化体の場合に、便宜 的に廃棄体を混錬固化体と充填固化体に分類したとき、混錬固化体では核種周囲にターゲット

(セメント中の水)が存在しているとみなせるのに対し、充填固化体では核種は基本的に廃棄物 (不燃物、金属等)表面に付着しており、α線/β線のように飛程の短い線種では、その放射線 エネルギーの半分はターゲットに、残り半分は廃棄物(不燃物。金属等)に与えているものと考 えられる。

本検討では、核種が存在しているハル等圧縮体領域にターゲットが存在しているわけではない ので、 α / β では検討対象外、 γ では 1 とする。

●混合率(表 4.3-31 参照)

混合物に関するエネルギー付与率の因子は、ターゲットの混合物全体に対する体積比として表現されるものとする。廃棄体パッケージ内モルタルの場合、NUMO (2019)より、セメント系材料(充填材)の間隙率は 0.210 とされている (NUMO, 20186)ので、冠水前の状態では、混合率は 0.21 とする。冠水後は、上部空隙分も加算するものとし、0.22 と設定する。

●透過率(表 4.3-32 参照)

放射線分解が起きる領域毎にガス発生を考える場合、線種の透過性によって放射線エネルギー の与え方は異なる。

飛程の短いα線/β線では、放射線エネルギーの全てを廃棄体領域に与えることとなり、廃棄

⁶ NUMO 包括的技術報告書レビュー版 付属書 4-28「緩衝材の長期健全性の評価(TRU 等廃棄物処分場)」付表 B-9 セメント系材料の材料パラメータ(充填材)より
体パッケージ領域にまでエネルギーを付与することはない。一方、飛程の長い y 線では、その保 有する放射線エネルギーは、廃棄体領域、廃棄体パッケージ領域、その他の人工バリア領域にま たがって分配することとなる。

γ線による透過率の定量的な設定については、別途遮蔽計算を実施して、設定するものとする。 イメージ図を図 4.3-86 に示す。

●賦存状況

●混合割合









線種	当該因子に	一付与割合	
廃棄体	<i>α</i> 線	<i>β</i> 線	γ 線
混錬固化体		1	1
充填固化体	0.5		1
大検討	検討対象外(冠水前) 0.5 (冠水後)		1
/ 广 1 庆 日 1			1

表 4.3-30 核種の賦存状況によるエネルギー付与の考え方

注1:本検討では、開口前は、ターゲットと核種が直接接していないので、飛程の短いα線/β線では賦存状況 による効果は検討対象外とする。冠水後は、表面付着とみなし0.5とする

注2:飛程の長いγ線では賦存状況による相違は見込まない。後述する透過率の因子で同様の効果は見込まれて いると考える。

線種	当該因子は	-付与割合	
ターゲット	<i>α</i> 線	β線	γ 線
- \	検討対象外 (冠水前)		0.21(冠水前)
八	1 (冠	水後)	0.22(冠水後)

表 4.3-31 混合割合によるエネルギー付与の考え方

注1:本検討では、冠水前は、ターゲットと核種が直接接していないので、飛程の短い α 線/ β 線では賦存状況による効果は検討対象外とする。冠水後は、自由水中にあるものと同等とみなし1とする。

注2:本検討では、冠水前は、γ線の混合割合は、保守的にセメント系材料の間隙率に等しいとして 0.21 とする。冠水後は、上部空隙分が増加するので、0.22 とする。

線種	当該因子は	-付与割合	
領域	<i>α</i> 線	<i>β</i> 線	γ 線
廃棄体		R1	
パッケージ内モルタル		R2	
EBS		0	1-R1-R2

表 4.3-32 透過率によるエネルギー付与の考え方

注1: γ線による透過率 R1/R2 は遮蔽計算により決定する。

注2:一般に廃棄体/パッケージモルタルでほとんどの放射線エネルギーが付与されるので、EBSにおける部材 毎の差は設けない。

(ii) 遮蔽計算による透過率の設定

γ線による透過率を設定するために行う遮蔽計算の概念モデルを図 4.3-87 に示す。遮蔽計算 においては、キャニスタ4本を収納する廃棄体パッケージに対して、その1/4の領域を等価な大 きさの円筒状としてモデル化した。

物質組成について、廃棄体領域(ハル等圧縮体)は、本来、ハル(ジルカロイ)とエンドピース (SUS)の混合体であるが、遮蔽計算上はジルカロイで代表した。廃棄体パッケージ内モルタ ルはセメント、廃棄体パッケージ部材は鉄とした。

遮蔽計算ツールは、点減衰核積分法コード QAD-CGGP2R コードを用いた。

図 4.3-87 に示すように、円筒側面中点の位置に、評価点1 (キャニスタ側壁中点)、評価点2 (廃棄体パッケージ内壁中点)、評価点3 (廃棄体パッケージ外壁中点)をとったときに、遮蔽計

算より各位置でのエネルギーが算出されることから、各領域に付与されるγ線エネルギーは次の ように計算できる。

- E0:廃棄体(ハル等圧縮体)が有するγ線放出エネルギー
- E1:評価点1の位置での(透過後の) γ線エネルギー
- E2:評価点2の位置での(透過後の) γ線エネルギー
- E3:評価点3の位置での(透過後の)γ線エネルギー
- 廃棄体に付与される γ 線エネルギー Ew = E0 E1
- モルタルに付与されるγ線エネルギー Em = E1 E2
- パッケージ部材に付与される γ線エネルギー Ep = E2 E3
- その他 EBS に付与される y 線エネルギー ∠E = E0 (E1 + Em + Ep) = E3



図 4.3-87 透過率設定のための遮蔽計算の概念モデル

透過率を、(当該領域に付与されるγ線エネルギー) / (ソースが有するγ線放出エネルギー) と定義すると、各領域における透過率は表 4.3-33のように評価される。

名称	廃棄体領域	廃棄体パッケージ 内モルタル	廃棄体パッケー ジ部材	人工バリア材
物質	ハル等圧縮体 (ジルカロイ及び SUS)	セメント モルタル	炭素鋼	セメント、ベントナイト、 炭素鋼、等
水の放射線 分解の有無	地下水が流入する までは発生しない	0	×	冠水した状態であ れば発生する
透過率 [-]	0.693	0.281	0.0226	0.00344

表 4.3-33 遮蔽計算を踏まえた各領域におけるγ線の透過率

核種が存在している廃棄体領域(ハル等圧縮体)では、γ線の透過率は 0.693 と評価された。 ただし、同領域では初期状態では水は存在せず、水の放射線分解が発生するのは、当該領域に水 が流入した後7となる。

ソースに隣接している廃棄体パッケージ内モルタル領域では、γ線の透過率は 0281 と評価された。

廃棄体パッケージ部材では、γ線の透過率は0.0226と評価された。ただし、同領域では水を内 包しておらず、水の放射線分解は発生しない。

人工バリア材では、γ線の透過率は0.00344と評価された。同領域では、処分場閉鎖後、冠水 した状態であれば、水の放射線分解が発生しうる。同領域には、廃棄体パッケージ間充填材、構 造躯体、緩衝材、埋め戻し材、支保工等、複数の領域が混在しており、その特性(密度、組成、 配置等)に応じて理論的にはγ線の透過率もそれぞれ異なる数値となるが、影響は小さいと判断 し、保守的に全て同じ値(0.00344)で評価するものとする。

(iii)エネルギー付与率のまとめ

以上を踏まえ、キャニスタ/廃棄体パッケージ領域におけるエネルギー付与率を整理したもの を表 4.3-34 および表 4.3-35 に、人工バリア材領域におけるエネルギー付与率を整理したものを 表 4.3-36 に示す。

キャニスタ/廃棄体パッケージ領域におけるエネルギー付与率については、廃棄体パッケージ 開口前後で分けて設定している。またここでは、廃棄体パッケージのセメントモルタル中の自由 水は、自由水とは言いながら、容易に他の領域にまで、移動できるものではないので、廃棄体パ ッケージのセメントモルタル中の自由水はキャニスタ領域での水の放射線分解には与らないとし た。この点については、後述する水素ガス発生量において、代替設定として、廃棄体パッケージ 開口前であっても、廃棄体パッケージのセメントモルタル中の自由水がキャニスタ領域まで移動 して、同領域での水の放射線分解に関与するケースも検討する。

評価位置		廃棄体		パッケ	ージ内モ	ルタル
線種	α	β	γ	α	β	γ
賦存状況A	0.5	0.5	1			1
混合割合B	0	0	0	司法会内		0.21
透過率C	1	1	0.693			0.281
付与率ABC	0.000	0.000	0.000			0.059

表 4.3-34 エネルギー付与率のまとめ(キャニスタ/廃棄体パッケージ) 【パッケージが開口する前】

※廃棄体パッケージのモルタル中の自由水は、キャニスタ領域での水の放射線分解には与らないと仮定

⁷ キャニスタ内に水が存在するのは、廃棄体パッケージ内モルタルの自由水がキャニスタ内にも流入した場合、 キャニスタ/廃棄体パッケージともに開口して地下水が流入した場合。

表 4.3-35 エネルギー付与率のまとめ(廃棄体/パッケージ内モルタル) 【パッケージが開口した後】

評価位置		廃棄体		パッケ	ージ内モ	ルタル
線種	α	β	γ	α	β	γ
賦存状況A	0.5	0.5	1			1
混合割合B	1	1	1	設法社会人		0.22
透過率C	1	1	0.693	╕┱╵ш╱	13671	0.281
付与率ABC	0.500	0.500	0.693			0.062

※廃棄体パッケージ開口後、キャニスタ領域にも水が流入すると仮定

衣 4.3-30 エイルキー付与率のまとの(EE	表 4.3-36	エネルギー付与率のまとめ	(EBS)
----------------------------	----------	--------------	-------

評価位置		EBS	
線種	α	β	γ
賦存状況A			1
混合割合B	亚在社会人		0.21
透過率C	at im A	13(7)	0.00344
付与率ABC			0.001

(e) 水の放射線分解によるガス発生量

(i) モルタル中の自由水がキャニスタ領域での水の放射線分解に関与しない場合

ここでは、基本的に廃棄体パッケージ内モルタル中の自由水の移動性は制限されており、キャ ニスタ領域での水の放射線分解には関与しないと仮定した場合の評価結果を、300年まで(図 4.3-88)、500年まで(図 4.3-89)、10,000年まで(図 4.3-90)と、それぞれ評価時間を分けて示 す。提示する時間範囲が異なるだけで、これらは同一の評価結果である。また、原単位は、廃棄 体パッケージ1体あたり(キャニスタ4本あたり)の評価である。

廃棄体パッケージが製作される T=25 年から、パッケージモルタルからの水素ガス発生が立ち 上がる。セメントモルタル中の自由水は、キャニスタ領域での水の放射線分解には与らないと仮 定しているため、この時点での廃棄体領域からの水素ガス発生はない。

廃棄体パッケージが開口する T=325 年では、この時点でキャニスタも開口しておりキャニス タ領域での水の放射線分解も始まるため、廃棄体領域からの水素ガス発生が卓越する結果となっ ている。



図 4.3-88 水の放射線分解による水素ガス発生量(T<300y):モルタル中自由水の移動を制限



図 4.3-89 水の放射線分解による水素ガス発生量(T<500y):モルタル中自由水の移動を制限



図 4.3-90 水の放射線分解による水素ガス発生量(T<10,000y): モルタル中自由水の移動を制 限

(ii) モルタル中の自由水がキャニスタ領域での水の放射線分解にも関与する場合

ここでは、前項とは異なり、仮想的に廃棄体パッケージ内モルタル中の自由水も比較的自由に 他の領域にも移動できると仮定し、廃棄体パッケージ開口前であっても、キャニスタ領域での水 の放射線分解には関与すると仮定した場合の評価結果を、300年まで(図 4.3-91)、500年まで (図 4.3-92)、10,000年まで(図 4.3-93)と、それぞれ評価時間を分けて示す。提示する時間範 囲が異なるだけで、これらは同一の評価結果である。また、原単位は、廃棄体パッケージ1体あ たり(キャニスタ4本あたり)の評価である。

前項の評価とは異なり、廃棄体パッケージ内モルタル中の自由水の移動を許容しているため、 廃棄体パッケージが製作される T=25 年から、廃棄体からの水素ガス発生が大きく立ち上がる結 果となっている。

廃棄体領域からの水素ガス発生が常に卓越する評価結果となっているため、以降の処分場閉鎖 (T=50 年)や廃棄体パッケージ開口(T=325 年)などのイベントも、水素ガス発生挙動には大 きな影響を及ぼしていない。



図 4.3-91 水の放射線分解による水素ガス発生量(T<300y):モルタル中自由水の移動を許容



図 4.3-92 水の放射線分解による水素ガス発生量(T<500y):モルタル中自由水の移動を許容



図 4.3-93 水の放射線分解による水素ガス発生量(T<10,000y): モルタル中自由水の移動を許 容

③ 金属の嫌気性腐食によるガス発生

(a) 基本的な考え方

本節では、金属の嫌気性腐食による水素ガス発生量を評価する。

地下深部における金属材料の腐食は、残存酸素による好気性腐食に始まり、酸素消失後は嫌気 性腐食に腐食モードが移行する。好気性腐食ではガスは発生しないが、嫌気性腐食では水素ガス が発生する。実際には、好気性腐食進行中も金属材料が消費されることとなるが、本評価では、 初期の金属量は、全て嫌気性腐食によって消費される、すなわち全金属量はガス発生に関与する ものとして、ガス発生量の観点で保守的な評価を行うものとする。

評価対象は、閉鎖時の処分坑道の人工バリアに含まれる基本的な金属材料とする。具体的には、 以下のとおりであり、各金属部材において腐食が開始するタイミングを表 4.3-37 のように設定 する。

- 廃棄物:ハル(ジルカロイ)
- 廃棄物:エンドピース (SUS)
- 廃棄体容器:キャニスタ (SUS)
- 廃棄体パッケージ:パッケージB(炭素鋼)
- 構造躯体:配筋(炭素鋼)
- 支保:ロックボルト(炭素鋼)

タイミング	容器封入	廃棄体パッケージ製作	EBS 製作	廃棄体パッケージ開口
メイミング	T = 0y	T = 25y	T = 50y	T = 325y
廃棄物	×	腐食開始 *1	腐食総	続
キャニスタ	×	腐食開始 *1	腐食維	送続
廃棄体パッケージ	×	腐食開始(内側) *1	腐食開始(外側) *2	腐食継続
構造躯体	×	×	腐食開始 *2	腐食継続
ロックボルト	×	×	腐食開始 *2	腐食継続

表 4.3-37 評価対象となる金属部材と腐食開始

*1: キャニスタの寿命は0年とし、廃棄体パッケージ製作時には、パッケージ内充填モルタルの自由水を消費する形で金属腐食が進行するものとする。

*2:閉鎖後直ちに再冠水するとした場合。再冠水による時間遅れを考慮する場合、T>50yとなる。

(b) 異なる原単位による金属材料の物量

本節では、上述の金属材料の物量を整理する。金属材料からの水素ガス発生量を検討するにあ たっては、検討目的・内容によって、小さい単位としては廃棄体(キャニスタ)毎、大きい単位 としては処分坑道毎など、異なる発生原単位に応じた整理が必要である。表 4.3-38 に異なる発 生量原単位毎の金属材料の物量を整理したものを示す。

最も小さい発生原単位はキャニスタ1本あたりの整理であり、TR-14-03より、廃棄物である エンドピース/ハル及び容器(キャニスタ)の重量が指定できる。

廃棄体パッケージ1体には前述の通り4本のキャニスタが収納される。

坑道断面あたりとする場合は、奥行きは廃棄体パッケージの長さ 1.2m 分とする。廃棄体パッケージは、処分坑道断面あたり 15 体配置される。

形状の相違により、平板モデルと円筒モデルを適用するものとする。廃棄物(ハル/エンドピ ース)、キャニスタ、廃棄体パッケージは平板モデルを、鉄筋のような棒状の金属については円筒 モデルを適用する。

処分坑道内において構造躯体は図 4.3-94 のようにピット構造として配列される。ピット 1 区 画あたりに廃棄体パッケージは 10 列配置される。ピット 1 区画あたりの構造躯体に含まれる鉄 筋の量としては、隔壁 2 枚分を含むものとした。

処分坑道1本あたりには、構造躯体11ピットが設けられる。処分坑道1本あたりの構造躯体 に含まれる鉄筋の量としては、隔壁12枚分を含むものとした。

* 77++	公民任約	キャニスタ1本あたり	パッケージ1体あたり*1	坑道断面あたり*2	ピット1区画あたり*3	坑道1本あたり*5
内心	金偶悝親	[Mg/キャニスタ]	[Mg/パッケージ]	[Mg/断面]	[Mg/区画]	[Mg/坑道]
エンドピース	ステンレス鋼	0.24	0.96	14.40	144.00	1584.00
ハル	ジルカロイ	0.48	1.92	28.80	288.00	3168.00
キャニスタ	ステンレス鋼	0.13	0.52	7.80	78.00	858.00
廃棄体パッケージ	炭素鋼	—	3.84	57.63	576.32	6339.54
構造躯体(配筋)	炭素鋼	_	-	_	36.20 *4	337.60 *6
ロックボルト	炭素鋼	—	—	—	2.62	28.84

表 4.3-38 金属材料の物量の整理

*1:廃棄体パッケージ1体あたりキャニスタ4本

*2:奥行きは廃棄体パッケージ長さ分(1.2m)とする。廃棄体パッケージは15体。

*3:ピット1区画あたり廃棄体パッケージは10列。

*4:隔壁2枚分を含む。

*5:坑道1本あたり11ピット。

*6:隔壁 12 分を含む。



図 4.3-94 処分坑道における構造躯体(ピット)の配置のイメージ

(c) 金属腐食モデル

(i) 金属腐食の化学式

●炭素鋼及びステンレス鋼

炭素鋼あるいはステンレス鋼(以下、「SUS」という)のような鉄を主材料とする嫌気性腐食に ついては、以下の化学式を想定する。

 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ (g)

●ジルカロイ

ジルカロイの嫌気性腐食については、以下の化学式を想定する。

 $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2$ (g)

(ii)形状による相違

金属材料の形状の相違により、平板モデルと円筒モデルを適用するものとする。廃棄物(ハル /エンドピース)、キャニスタ、廃棄体パッケージは平板モデルを、鉄筋のような棒状の金属につ いては円筒モデルを適用する。

●平板モデル (図 4.3-95)

平板モデルの場合の、嫌気性腐食による水素ガス発生速度∠HR [mol/y] は次式にて算出する。

 \angle HR = K×S×CR

∠HR:水素ガスの発生速度 [mol/y]

K: 換算係数 [mol/m³]

S:評価上の平板金属の表面積 [m²]

CR: 金属の腐食速度 [m/y]

上記は、腐食が片面だけで生じる場合(例:廃棄体パッケージ内面での腐食)であるが、両面 で腐食が進行する場合は表面積を2倍するものとする。



●円筒モデル (図 4.3-96)

円筒モデルの場合の、嫌気性腐食による水素ガス発生速度⊿HR [mol/y] は次式にて算出する。 ⊿HR = K×S×CR

∠HR:水素ガスの発生速度 [mol/y]

K: 換算係数 [mol/m³]

S:評価上の棒状金属の側面積 [m²]

CR: 金属の腐食速度 [m/y]

金属腐食は、棒状金属の円筒側面で進行するものとする。 実際は腐食進行とともに円筒側面積は減少するが、保守的に側面積は初期の面積で一定とする。



図 4.3-96 円筒モデルの概念図

(d) 条件設定

(i) 腐食速度

嫌気性腐食モードにおける腐食速度の設定は、TRU-2 レポートと同様とした。すなわち、孔食・ すき間腐食・応力腐食割れのような局部腐食ではなく全面腐食を想定し、また長期的には金属腐 食速度が低下することも想定されるが、設定された腐食速度で評価期間中は一定とする。 金属材料の腐食速度の設定を表 4.3-39 に示す。

部材	金属の種類	腐食速度 CR [m/y]	備考
廃棄物(エンドピース)	SUS	2.0 E-8	三原ほか(2002)
廃棄物(ハル)	ジルカロイ	5.0 E-9	三原ほか(2002)
キャニスタ	SUS	2.0 E-8	三原ほか(2002)
廃棄体パッケージ	炭素鋼	1.0 E-7	三原ほか(2002)
構造躯体	炭素鋼	1.0 E-7	三原ほか(2002)
ロックボルト	炭素鋼	1.0 E-7	三原ほか(2002)

表 4.3-39 金属材料の腐食速度

(ii) 評価上の幾何形状

●廃棄物(エンドピース):平板モデル

廃棄物のうちエンドピース(SUS)については、第2回委員会資料2-5「廃棄体からの核種 浸出モデルの高度化」における設定を利用する(図 4.3-97 参照)。同資料では、エンドピースを、 □875m×厚さ340µmの平板としてモデル化している。これはTRU-2レポート時点でのエンド ピース全体をモデル化していると仮定すれば、キャニスタ1本あたりに収納されているエンドピ ースの評価上の面積(表裏両面からの腐食を想定)としては、キャニスタ総本数30,870本8とし て、以下のように算出される。

 $(875 \times 875) \div 30870 \times 2 = 49.6 [m^2/ + \gamma = x \beta]$

また、厚さは同資料の設定を踏襲し、340 µ m = 0.34 mm とする。

⁸ 内訳は、JNFL: 24,150 本、JNC: 1,050 本、COGEMA: 3,600 本、BNGS: 2,070 本。



●廃棄物(ハルせん断片):平板モデル

原子力安全研究協会(2013)によれば、燃料被覆管の基本仕様は表 4.3-40 のように例示される。このうち評価上の幾何形状としては、評価上の表面積が相対的に大きく、また相対的に肉厚の厚い BWR 9×9燃料(A型)の基本仕様を引用するものとする。

表 4.3-40 燃料被覆管の基本仕様の例

	BWR	PWR (注 2)	
	9×9燃料(A型)	9×9燃料(B型)	高燃焼度 17×17
抽磨管材質	ジルカロイ-2	ジルカロイ-2	ジルコーウム其今会
1双1复 目 171 頁	(ジルコニウム内張)	(ジルコニウム内張)	シルコニリム座日並
被覆管外形 [mm]	約 11.2	約 11.0	約 9.5
被覆管肉厚 [mm]	約 0.71	約 0.70	約 0.6

(注1) 1,100MWe 級 BWR/5 型プラント取替燃料の例

(注2) 1,100MWe 級 4 ループ PWR プラントの例

中空円筒となるハルせん断片の高さ(長さ)を 40mm と仮定すると、ハルせん断片単体の基本 形状は、 φ 11.2mm×H40mm となる。

キャニスタ 1 体あたりに含まれるジルカロイの重量は 0.48 [Mg/キャニスタ] (TR-14-03)、ジ ルカロイの密度を 6.52 [g/cm³] とすると基本形状のハルせん断片は、キャニスタ 1 体あたり約 78,700 個含まれることになる。

基本形状としては中空円筒となるハルせん断片の側面を展開した平板としてモデル化すると、 キャニスタ1体当たりに含まれる平板状のハルせん断片全体の表面積(表裏両面)は、次のよう に算出される。 $(3.14 \times 1.12 \times 4) \times 78,700 \times 2 = 2,214,177 \text{ [cm²/++=} \times \beta] = 221.4 \text{ [m²/++=} \times \beta]$

●キャニスタ: 平板モデル

キャニスタは、 ϕ 430mm×H1,335mm,厚さt = 5mmの中空円筒としてモデル化する。さらに評価上は、キャニスタの側面を展開した平板としてモデル化すると、容器としてのキャニスタの表面積(片面)は、次のように算出される。

3.14×43×133.5 = 18,025 [cm²/キャニスタ] = 1.8 [m²/キャニスタ] なおここでは、キャニスタ内側から金属腐食が進行する場合とキャニスタ外側から金属腐食が進 行する場合がありうる⁹として、平板片面のみを対象とした設定としておくこととする。キャニス タの寿命を考慮せず、キャニスタの内側と外側で同時に金属腐食が進行する場合には、上記設定 を 2 倍した 3.6 [m²/キャニスタ]を適用するものとする。

●廃棄体パッケージ:平板モデル

廃棄体パッケージは、外形□1,200mm×H1,600mm,厚さt=50mmの直方体としてモデル化 する。さらに評価上は、廃棄体パッケージを展開した平板としてモデル化すると、容器としての 廃棄体パッケージの表面積(片面)は、次のように算出される。

1.2×1.2×2+1.2×1.6×4=2.88+7.68=10.56 [m²/パッケージ] なおここでは、廃棄体パッケージ内側から金属腐食が進行する場合と廃棄体パッケージ外側から 金属腐食が進行する場合がありうるとして、平板片面のみを対象とした設定としておくこととす る。

●構造躯体(配筋):円筒モデル

構造躯体は鉄筋コンクリート製として、径の異なる鉄筋(D16/D19/D22/D25/D29/D32、炭素 鋼)が部位と用途(補強筋/底版筋/側壁筋/隔壁筋)に応じて用いられる。腐食モデル上は円 筒モデルとし、長さは保存しながら径が減少する(円筒側面から減肉する)と仮定する。

構造躯体に用いられる鉄筋に関する金属腐食評価上の設定を表 4.3-41 に示す。同表における 「評価上の表面積」は、対象廃棄物の処分坑道 1 本分(深成岩を想定)に相当する設定である。

名称	鉄筋径	総延長/坑道	府会エゴル	評価上の表面積	備考
	[mm]	[m]	腐良てノル	[m ²]	使用部位
D16	16.0	5241.6	円筒モデル	263.3	補強筋
D19	19.1	0	円筒モデル	0.0	_
D22	22.2	32490.15	円筒モデル	2264.8	底版筋/側壁筋
D25	25.4	16080	円筒モデル	1282.5	隔壁筋
D29	28.6	33063.8	円筒モデル	2969.3	底版筋/側壁筋
D32	31.8	0	円筒モデル	0.0	_

表 4.3-41 構造躯体に用いられる鉄筋

⁹ キャニスタ内部に水分が存在する場合(セメント固化等)、キャニスタ周囲が冠水するまでは内側で優先的に 金属腐食が進行する。一方、キャニスタ内部はドライな状態にあって、キャニスタが開口する以前にキャニスタ 周囲が冠水している状況では外側で優先的に金属腐食が進行する。

●ロックボルト:円筒モデル

ロックボルトは支保法として用いられることが検討されており、ロックボルト単体の仕様は、 炭素鋼、φ25mm×3mとされている¹⁰。構造躯体の配筋と同様に、腐食モデル上は円筒モデルと し、長さは保存しながら径が減少する(円筒側面から減肉する)と仮定する。

深成岩の場合の処分坑道断面におけるロックボルトの打設案を図 4.3-98 に示す。評価上の寸 法設定にあたり、処分坑道あたりで考えるものとすると、同図より処分坑道あたり 23 本のロッ クボルトが処分坑道長さ 1.5m ピッチで打設されることから、ロックボルトの側面積の総計は、 以下のように算出される。

(3.14×0.025×3)×23×(157.55¹¹÷1.5)=568.9 [m²/坑道]



図 4.3-98 ロックボルトの打設案(深成岩の場合)

各金属部材の評価上の形状寸法設定を整理したものを表 4.3-42 に示す。

部材	腐食モデル	評価上の面積	厚さ t/直径 φ	備考	
エンドピース	平板モデル	49.6 [m²/キャニスタ]	t 0.34 [mm]	キャニスタあたり、両面	
ハル	平板モデル	221.4 [m²/キャニスタ]	t 0.71 [mm]	キャニスタあたり、両面	
キャニスタ	平板モデル	1.8 [m²/キャニスタ]	t 5 [mm]	キャニスタあたり、片面	
廃棄体パッケー ジ	平板モデル	10.56 [m²/パッケージ]	t 50 [mm]	パッケージあたり、片面	
構造躯体(配 筋)	円筒モデル	別表参照		処分坑道1本あたり	
ロックボルト	円筒モデル	568.9 [m²/パッケージ]	ϕ 25 [mm]	処分坑道1本あたり	

表 4.3-42 金属材料の評価上の形状寸法設定

¹⁰ 国交省標準 ϕ 25 異形棒鋼 (耐力 117kN 以上)

¹¹ 深成岩の場合、単位処分坑道の長さは 157.55m

(iii) 換算係数 K[mol/m³]

先述の水素ガス発生モデルにおける換算係数 K [mol/m³] は、腐食した金属の体積当たりに発 生する水素ガスのモル数と定義した。換算係数 K は、腐食する金属ごとに次式にて算出される。

 $K = ST \div \rho \div A \times 10^{6}$

K:換算係数 [mol/m³]

ST: 腐食金属当たりの水素ガス発生の化学量論 [mol-H2/mol-Metal]

ρ:金属の密度 [g/cm³]

A: 金属の原子量 [g/mol]

換算係数 K を算出した結果を表 4.3-43 に示す。

रू भून भूम	ム尾の孫炳	府会エジル	密度:ρ		原子量:A	化学量論:ST	换算係数:K
光生你	金属の種類	腐良モブル	[g/cm ³]	備考	[g/mol]	[mol-H/mol-M]	[mol/m ³]
廃棄物(エンドピース)	SUS	平板モデル	7.93	SUS304を想定	55.845	1.3333333333	3010.8
廃棄物(ハル)	ジルカロイ	平板モデル	6.52		91.224	2	3362.6
キャニスタ	SUS	平板モデル	7.93	SUS304を想定	55.845	1.3333333333	3010.8
廃棄体パッケージ	炭素鋼	平板モデル	7.86	NUMO 包括的報告書	55.845	1.3333333333	3038.7
構造躯体(配筋)	炭素鋼	円筒モデル	7.87	ロックボルトと同じと 仮定	55.845	1.3333333333	3033.7
ロックボルト	炭素鋼	円筒モデル	7.87	RWMC殿提示值	55.845	1.3333333333	3033.7

表 4.3-43 金属腐食による水素ガス発生評価における換算係数 K

(e) 嫌気性腐食によるガス発生量

(i) 金属の消失に関する予察

金属材料の嫌気性腐食による水素ガス発生量評価に先立ち、現象論的なイメージを概略把握すべく、前項までに設定された評価条件の下で、評価期間 10,000 年内に金属材料が消失する可能 性を予察的に評価した結果を、表 4.3-44 に示す。

現状の腐食速度及び幾何形状設定の下では、エンドピースだけは8,500年に腐食により消失す るが、他の金属部材は評価期間上限(10,000年)を超えて残存する評価結果となった。キャニス タ及び廃棄体パッケージでは、今回は片面からの腐食進行で評価しているが、その内側/外側の 両面で金属腐食が進行する条件であっても、10万年を超えて残存することとなる。

本予察結果からは、エンドピースの腐食による水素ガス発生は、8,500 年で終息することが予 測される。

ただし後述するように、水の放射線分解と金属腐食との競合的な水(有限量)の消費を考慮し た場合、金属の消失ばかりでなく水の枯渇という要因によって水素ガス発生メカニズムが一旦終 息する可能性もある。

改件酒	人民の種類	府会エジル	腐食速度	厚さ		消失限界
£ 生 你	金属の種類	腐良モブル	CR [m/y]	[m]		[y]
エンドピース	SUS	平板モデル	2.0E-08	1.7E-04	両面	8,500
ハル	ジルカロイ	平板モデル	5.0E-09	3.6E-04	両面	71,000
キャニスタ	SUS	平板モデル	2.0E-08	5.0E-03	片面	250,000
廃棄体パッケージ(内側)	炭素鋼	平板モデル	1.0E-07	5.0E-02	片面	500,000
廃棄体パッケージ (外側)	炭素鋼	平板モデル	1.0E-07			
構造躯体:D16	炭素鋼	円筒モデル	1.0E-07	8.0E-03	半径	80,000
構造躯体:D22	炭素鋼	円筒モデル	1.0E-07	1.1E-02	半径	111,000
構造躯体:D25	炭素鋼	円筒モデル	1.0E-07	1.3E-02	半径	127,000
構造躯体:D29	炭素鋼	円筒モデル	1.0E-07	1.4E-02	半径	143,000
ロックボルト	炭素鋼	円筒モデル	1.0E-07	1.3E-02	半径	125,000

表 4.3-44 金属材料の消失限界に関する予察的評価

(ii) 処分坑道当たりの金属腐食による水素ガス発生

ここまでの条件設定を基に、金属の嫌気性腐食による水素ガス発生量を評価する。

水の放射線分解の項にて代替設定による評価を行ったように、金属の嫌気性腐食の場合も、キャニスタ内部における水の利用可能性、すなわち、廃棄体パッケージ開口までにおける廃棄体パッケージ内モルタル中の自由水の移動性について、①同モルタル中の自由水の移動は比較的容易であり、キャニスタが開口していればキャニスタ内部にも流入しうると仮定した場合と、②同モルタル中の自由水の移動は制限されており、たとえ、キャニスタが開口していたとしても、その内部には自由水は流入できないと仮定した場合の、2つのケースについて検討する。

●廃棄体パッケージモルタル中の自由水がキャニスタ内部に自由に流入する場合

特徴:廃棄体パッケージ製作時(T=25年)からキャニスタ内での廃棄物(エンドピース及びハル)の嫌気性腐食が進行する

評価上の主要なイベントが発生する廃棄体発生後100年までの、金属部材毎の処分坑道あたりの累積水素ガス発生量を図4.3-99に示す。

キャニスタ内に水が存在しない(圧縮体はセメント固化されない)ことから、廃棄体発生(T=0 年)後しばらくは水素ガスの発生はない。T=25年の時点で、キャニスタは廃棄物製造者から処分 実施主体に引き渡され、この時点で、廃棄体パッケージ化される。先述の通り、パッケージ内キ ャニスタ間の間隙はモルタル充填されること、また、キャニスタの容器寿命は考慮しないのでキ ャニスタ内部に水(セメント自由水)が供給されうることから、この時点で、エンドピース/ハ ル/キャニスタ/廃棄体パッケージ(内側)の腐食が始まる。ただし、この時点では定置・閉鎖 前であることから廃棄体パッケージ(外側)での金属腐食は進行しない。T=50年では、人工バリ アが製作され、廃棄体パッケージは処分坑道の構造躯体ピット内に定置、処分場が閉鎖される。 処分施設の再冠水は速やかに終息、利用可能な地下水は廃棄体パケージ周囲に十分存在すると仮 定していることから、この時点から、廃棄体パッケージ(外側)/構造躯体(鉄筋)/ロックボ ルトからの水素ガス発生が始まる。

金属腐食による水素ガス発生挙動の全体的なイメージをつかみやすいように、「廃棄体」=エンドピース+ハル+キャニスタ、「廃棄体パッケージ」=廃棄体パッケージ容器(内側)+廃棄体パッケージ容器(内側)、「人工バリア材」=構造躯体 D16/D22/D25/D29+ロックボルトと、部材毎に分類した場合の評価結果を図 4.3・100 に示す。計算結果は、左記の図と同様である。以降の議論では、特に断りのない限り、廃棄体/廃棄体パッケージ/人工バリア材と分類した結果を全体に記述するものとする。同図に見られるように、ガス発生量として寄与が大きいのは廃棄体、特にエンドピースとハルによるもので、T=100年時点で、両者からの水素ガス発生量の計が全体の約 2/3 を占める結果となっている。



図 4.3-99 廃棄体発生後 100 年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量(詳細):自由水の移動を許容するケース



図 4.3-100 廃棄体発生後 100 年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量(分 類毎):自由水の移動を許容するケース

先述の 100 年後までの評価に対して、評価期間 10,000 年後までとした場合の評価結果を図 4.3-101 に示す。100 年以降の水素ガス累積量の挙動は、経時的に一定のガス発生読度となって いるため、基本的にそれまでの挙動の延長であるが、前述のとおり、8,500 年でエンドピースは 腐食により完全に消失してしまうため、8,525 年以降(腐食開始遅れ 25 年を付加)は累積ガス発 生量の増加が鈍化する結果となっている。



図 4.3-101 廃棄体発生後 10,000 年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量 (分類毎):自由水の移動を許容するケース

●廃棄体パッケージモルタル中の自由水の移動を制限する場合

特徴:廃棄体パッケージ開口後(T=325年)からキャニスタ内での廃棄物(エンドピース及び ハル)の嫌気性腐食が進行する

評価上の主要なイベントが発生する廃棄体発生後 100 年までの、金属部材毎の処分坑道あたりの累積水素ガス発生量を図 4.3-102 に示す。

キャニスタ内に水が存在しない(圧縮体はセメント固化されない)ことから、廃棄体発生(T=0 年)後しばらくは水素ガスの発生はない。T=25年の時点で、キャニスタは廃棄物製造者から処分 実施主体に引き渡され、この時点で、廃棄体パッケージ化され、パッケージ内キャニスタ間の間 隙はモルタル充填される。キャニスタの容器寿命は考慮していないがモルタル中の自由水の移動 は制限されているので、この時点で腐食が開始するのはキャニスタ(外側)/廃棄体パッケージ (内側)である。この時点では定置・閉鎖前であることから廃棄体パッケージ(外側)での金属 腐食は進行しない。T=50年では、人工バリアが製作され、廃棄体パッケージは処分坑道の構造躯 体ピット内に定置、処分場が閉鎖される。処分施設の再冠水は速やかに終息、利用可能な地下水 は廃棄体パッケージ周囲に十分存在すると仮定していることから、この時点から、廃棄体パッケ ージ(外側)/構造躯体(鉄筋)/ロックボルトからの水素ガス発生が始まる。

金属腐食による水素ガス発生挙動の全体的なイメージをつかみやすいように、「廃棄体」=エンドピース+ハル+キャニスタ、「廃棄体パッケージ」=廃棄体パッケージ容器(内側)+廃棄体パッケージ容器(外側)、「人工バリア材」=構造躯体 D16/D22/D25/D29+ロックボルトと、部材毎に分類した場合の評価結果を図 4.3-103 に示す。計算結果は、左記の図と同様である。同図に見られるように、ガス発生量として寄与が大きいのは廃棄体パッケージによるもので、T=100 年時点で、廃棄体パッケージからの水素ガス発生量が全体の約 60%を占める結果となっている。



図 4.3-102 廃棄体発生後 100 年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量(詳細):自由水の移動を制限するケース



図 4.3-103 廃棄体発生後 100 年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量(分 類毎):自由水の移動を制限するケース

先述の 100 年後までの評価に対して、評価期間 10,000 年後までとした場合の評価結果を図 4.3-104 に示す。

廃棄体パッケージが開口し、同時にキャニスタ内部にも地下水が流入する 325 年からは、廃棄 体からの水素ガス発生量が卓越する結果となっている。以降の水素ガス累積量の挙動は、経時的 に一定のガス発生速度となっているため、基本的にそれまでの挙動の延長であるが、前述のとお り、8,500 年でエンドピースは腐食により完全に消失してしまうため、8,825 年以降(腐食開始遅 れ 325 年を付加)は累積ガス発生量の増加が鈍化する結果となっている。



図 4.3-104 廃棄体発生後 10,000 年までの金属腐食による坑道あたりの累積水素ガス発生量 (分類毎):自由水の移動を制限するケース

④ 放射線分解による発生量と金属腐食による発生量の統合

前節までの評価結果は、水の放射線分解による水素ガス発生と、金属の嫌気性腐食による水素 ガス発生とを、それぞれ独立に評価したものである。しかしながら、いずれの水素ガス発生機構 も水を消費しながら進行するものであり、利用可能な水の量が制限される場合、例えば、廃棄体 パッケージにある程度長期間の寿命が期待でき、それまでは外部からの水の供給がないような状 況では、開口前に廃棄体パッケージ内の水(セメントの自由水)が枯渇した場合に、そこで水の 放射線分解も金属の嫌気性腐食も終息し、水が外部から供給されるまでは、水素ガス発生も一旦 停止した状況となる。

本節では、このような水の競合的消費についての検討を行い、必要に応じて、前節までの独立 に行った水素ガス発生を修正し、両メカニズムの結果を統合した真の評価を目指すものとする。

(a) パッケージ開口前の水の競合的消費

評価対象は、廃棄体パッケージ内での、①水の放射線分解、及び②金属の嫌気性腐食とし、そ れぞれの機構による水の消費量を算出し、その合計が廃棄体パッケージ内の有限量の水を超える かどうかを判断する。

評価における主要なフレームワークは以下のとおりである。

- ●領域:廃棄体パッケージ内部
- ●期間:廃棄体発生後廃棄体 T=325 年。(パッケージ開口まで)
- ●付帯条件:キャニスタ4本/廃棄体パッケージ。キャニスタ寿命0年。

(i) 有限量の水

水の放射線分解と金属の嫌気性腐食の競合的消費の対象となる水は、廃棄体パッケージ内に充 填されるセメントモルタル中の自由水と考える。

廃棄体パッケージ内充填材の配合を表 4.3・45 に示す。水(W) /セメント(C) 比としては、 266/483=0.55 程度となる。先述の高橋・藤田(2013)の試験結果を参考にすると(図 4.3・84 参 照)、W/C 比 0.55 に近い条件として、W/C 比 0.50 の場合が適用できるとすると、自由水の重量 比は 25%程度と読み取ることできる。廃棄体パッケージ当たりのセメントモルタル重量は、2,285 [kg/パッケージ] なので¹²、廃棄体パッケージ内の自由水の重量は以下のように算出できる。

2285×0.25 = 571 [kg/パッケージ]

単位セメント量 [kg/m ³]	単位水量 [kg/m ³]	細骨材量 [kg/m ³]
483	266	1.449

表 4.3-45 廃棄体パッケージ内充填材の配合

(ii) 化学量論

水の放射線分解及び金属の嫌気性腐食で消費される水に関する化学量論を表 4.3-46 に示す。 水の放射線分解による水素ガス発生のメカニズムは複雑であり、一意に決めることは難しいが、

 ¹²構造躯体1ピットに定置される廃棄体パッケージ内モルタル重量は総計で(0.483+0.266+1.449)×155.93
=342.734 Mg、ピット内に廃棄体パッケージは150体なので、廃棄体パッケージ当たりのモルタル重量は2,285 kg/パッケージ。

ここでは、水和電子とイオン化した水分子の反応による水素ガス発生を仮定した。 炭素鋼・SUSの嫌気性腐食、ジルカロイの嫌気性腐食の反応式は前述のとおりである。

現象 種類		反応式	化学量論 *1
水の放射線分解	_	例えば、 $e_{aq} + e_{aq} + 2H_2O^+ \rightarrow H_2 + 2OH^-$	2/1
る尾の様気地府会	炭素鋼、SUS	$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ (g)	4/4
金属の嫌気性腐食	ジルカロイ	$Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2$ (g)	2/2

表 4.3-46 水の競合的消費に関する化学量論の設定

*1:発生する水素ガス1モル当たりの水の消費モル数

(iii)廃棄体パッケージ内での水の枯渇の可能性

それぞれ独立に検討してきた水の放射線分解及び金属の嫌気性腐食の検討と同様に、ここでも、 表 4.3-47 に示すとおり、①キャニスタが開口していれば廃棄体パッケージモルタル中の自由水 はキャニスタ内部に自由に流入可能と仮定する場合、②たとえキャニスタが開口していても、廃 棄体パッケージモルタル中の自由水の移動は制限されており、キャニスタ内部には流入できない と仮定する場合を想定して、水の枯渇の可能性を検討する。

表 4.3-47 水分枯渇の可否に関する2つの考え方

前提条件	評価期間	水の放射線分解	金属の嫌気性腐食
廃棄体パッケージモルタル中 の自由水はキャニスタ内部に 自由に流入可能	廃棄体パッケ	廃棄体パッケージ製 作時(T=25 年)から 開始	廃棄体パッケージ製作時 (T=25年)から評価対象領 域すべてで腐食開始
廃棄体パッケージモルタル中 の自由水はキャニスタ内部に 自由に流入不可能	ージが開口す る 325 年まで	γ線のみ、廃棄体パッ ケージ製作時(T=25 年)から開始	廃棄体パッケージ製作時 (T=25年)からキャニスタ (外側)と廃棄体パッケージ (内側)でのみ腐食開始

図 4.3-105 及び図 4.3-106 に、廃棄体パッケージあたりの、水の放射線分解/金属の嫌気性腐 食による廃棄体パッケージ開口 (T=325 年) までの水分消費量の経時変化を示す。水分消費量は、 金属の嫌気性腐食に起因するものに比較して、水の放射線分解に起因するものが圧倒的に多いた め、累積水分消費量をフルスケールで表示した場合(上段)と、縦軸/横軸とも、より狭いレン ジかつ高解像度で表示した場合(下段)を例示した。計算結果は、いずれも上下段で同一である。



(1) フルスケール



(2) 高解像度 図 4.3-105 水分の消費(モルタル中の自由水がキャニスタ内に流入できると仮定した場合)



(1) フルスケール



(2)高解像度

図 4.3-106 水分の消費(モルタル中の自由水がキャニスタ内に流入できないと仮定した場合)

表 4.3-48 に、①廃棄体パッケージモルタル中の自由水がキャニスタ内に流入可能な場合と、 ②流入不可能な場合の、廃棄体パッケージ開口(T=325年)までの累積水分消費量の評価結果を 示す。

廃棄体パッケージモルタル中の自由水がキャニスタ内に流入可能と仮定した場合、廃棄体パッケージを製作する T=25 年の時点で、パッケージモルタルの自由水がキャニスタ内にも流入し、 ハル/エンドピースの廃棄物近傍でも、水の放射線分解が生じることとなる。この場合、透過γ 線による放射線分解ばかりでなく、α線/β線による放射線分解も考慮されるため、水の放射線 分解による水素ガス発生量/水分消費量は非常に大きく、T=188 年には廃棄体パッケージ内の有 限量の水分を消費しつくしてしまい、T=325 年に廃棄体パッケージが開口し、外部から地下水が 流入するまでは、一旦、水素ガス発生は停止することとなる。

一方、廃棄体パッケージモルタル中の自由水の移動は制限され、キャニスタ内に自由に流入することはできないと仮定した場合、水の放射線分解は、γ線による廃棄体パッケージモルタル中の自由水のみに限定されるため、水素ガス発生量/水分消費量は相対的に少量であり、廃棄体パッケージ開口(T=325年)まで、水分が枯渇することはない。

	廃棄体パッケー	ージ当たりの累積水分	判定	
前提条件	[n	nol/パッケージ]		
	水の放射線分解	金属の嫌気性腐食		
廃棄体パッケー ジモルタル中の 自由水はキャニ スタ内部に自由 に流入可能	6705	2.32	6707	T=188 年に枯渇し、外部から 水が流入するまでは水素ガス 発生は一旦停止する。
廃棄体パッケー ジモルタル中の 自由水はキャニ スタ内部に自由 に流入不可能	180	0.274	180	廃 棄 体 パ ッ ケ ー ジ 開 口 (T=325 年)までは枯渇しな い。

表 4.3-48 廃棄体パッケージ開口までの累積水分消費

(b) 水分の枯渇の有無を考慮した発生量の統合

本項では、これまで独立に評価してきた、①水の放射線分解による水素ガス発生量と、②金属 材料の嫌気性腐食による水素ガス発生量を、水分の枯渇、金属材料の消失のような付帯条件を踏 まえて統合し、本報告における最終結果として示す。

(i) 統合後の全体シナリオの再整理

前項にて示した水分の消費に伴う水素ガス発生機構の一時停止、先に示した金属材料の消失(エ ンドピース)を考慮しつつ、統合後の全体シナリオを再整理した結果を表 4.3-49 (廃棄体パッケ ージモルタル中の自由水がキャニスタ内に移動できると仮定した場合)及び表 4.3-50 (廃棄体パ ッケージモルタル中の自由水がキャニスタ内に移動できないと仮定した場合)に示す。

廃棄体パッケージモルタル中の自由水がキャニスタ内に移動できると仮定した場合、T=25 年 の時点で廃棄体パッケージモルタル中の自由水がキャニスタ内部に移動し、その時点でキャニス タ内での水の放射線分解を引き起こすため、水の放射線分解の寄与が非常に大きくなる。しかし ながら、廃棄体パケージ内モルタルに十分な水が存在するため、水が枯渇することなく、水の放 射線分解/嫌気性腐食による水素ガス発生が継続する。T=325 年に廃棄体パッケージが開口し、 外部から地下水が流入する。また、エンドピースは正味 8,500 年で消失するので、初期の 25 年 のタイムラグを考慮すれば、T=8,525 (= 8,500 + 25) 以降はエンドピースの金属腐食に起因する 水素ガス発生はない。

廃棄体パッケージモルタル中の自由水はキャニスタ内に容易には移動できないと仮定した場合、 T=25 年の時点での水の放射線分解による水素ガス発生は廃棄体パッケージモルタルに限定され るため、水の放射線分解の寄与は(キャニスタ内に移動できると仮定した場合に比べれば)相対 的に小さくなる。T=325 年に廃棄体パッケージが開口し、外部から地下水が流入した時点で、初 めてキャニスタ内部に水が存在する状況となる。また、エンドピースは正味 8,500 年で消失する ので、初期の 325 年のタイムラグを考慮すれば、T=8,825 (= 8,500 + 325) 以降はエンドピース の金属腐食に起因する水素ガス発生はない。

時間			廃棄体	廃棄体パッケージ		人工バリア	
[年]	1/21	放射線分解	金属腐食	放射線分解	金属腐食	放射線分解	金属腐食
T=0	廃棄物発生	-	-	-	-	-	-
~		-	-	-	-	-	-
T=25	廃棄体パッケージ化	キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/エンドピース/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	バッケージ内	-	-
~		キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/エンドピース/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	バッケージ内	-	-
T=50	処分場閉鎖/処分場冠水	キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/エンドピース/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
~		キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/エンドピース/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
T=325	廃棄体パッケージが開口	キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/エンドピース/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
~		キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/エンドピース/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	バッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
T=8,662	エンドピースが消失	キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	バッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
~		キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水 (γ)	構造躯体/ロックボルト
T=10,000	評価終了	キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト

表 4.3-49 統合後の全体シナリオ(モルタル中の自由水がキャニスタ内に移動可能)

表 4.3-50 統合後の全体シナリオ (モルタル中の自由水がキャニスタ内に移動不可能)

時間	154		廃棄体	廃棄体パッケージ		人工バリア	
[年]	11.521	放射線分解	金属腐食	放射線分解	金属腐食	放射線分解	金属腐食
T=0	廃棄物発生	-	-	-	-	-	-
~		-	-	-	-	-	-
T=25	廃棄体パッケージ化	-	キャニスタ外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内	-	-
~		-	キャニスタ外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内	-	-
T=50	処分場閉鎖/処分場冠水	-	キャニスタ外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
~		-	キャニスタ外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
T=325	廃棄体パッケージが開口	キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/エンドピース/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
~		キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/エンドピース/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
T=8,825	エンドピースが消失	キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
~		キャニスタ内(α/β/γ)	ハル/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト
T=10,000	評価終了	キャニスタ内 $(\alpha / \beta / \gamma)$	ハル/キャニスタ内外	セメントモルタル(γ)	パッケージ内外	間隙水(γ)	構造躯体/ロックボルト

(ii) 坑道あたりの累積水素ガス発生量(統合後)

ここでは、水素ガス発生量に関する最終的な評価結果として、水の放射線分解による水素ガス 発生量と金属材料の嫌気性腐食による水素ガス発生量とを統合した評価結果を記述する。結果の 整理に当たっては、水の枯渇の効果、金属材料の消失(エンドピース)の効果を含んでいる。

●廃棄体パッケージモルタル中の自由水がキャニスタ内に移動できると仮定した場合

評価結果を図 4.3-107 (T=500 年まで)及び図 4.3-108 (T=10,000 年まで) に示す。廃棄体パッケージ製作時点 (T=25 年) でキャニスタは開口しており、その内部に廃棄体パッケージモルタル中の自由水が流入しうると仮定していることから、廃棄体 (エンドピース/ハル) 周辺での水の放射線分解が早期から大きく立ち上がっている。

しかしながら、廃棄体パッケージモルタル中の自由水は十分な量が存在するため、水の放射線 分解と金属材料の嫌気性腐食による競合的な水の消費を考慮しても枯渇することはない。T=325 年以降は廃棄体パッケージが開口し、外部から地下水が流入するため水の枯渇は生じることはな く、水の放射線分解及び金属材料の嫌気性腐食が(ソースが存在する限りは)継続する。

評価期間を通じて常に、水の放射線分解による水素ガス発生量が金属材料の嫌気性腐食による 水素ガス発生量を凌駕しており、2~3オーダー程度の差が生じている。

●廃棄体パッケージモルタル中自由水のキャニスタ内への移動が制限されていると仮定した場合 評価結果を図 4.3・109 (T=500 年まで)及び図 4.3・110 (T=10,000 年まで)に示す。廃棄体パ ッケージ製作時点 (T=25 年)でキャニスタは開口しているものの、その内部への廃棄体パッケー ジモルタル中の自由水の流入は制限されていると仮定していることから、廃棄体 (エンドピース /ハル)周辺での水の放射線分解は、廃棄体パッケージが開口する T=325 年までは生じていな い。

そのため、廃棄体パッケージ開口(T=325年)までに、廃棄体パッケージ内の水分が枯渇する ことはない。エンドピースはT=8,825年に消失し、以降の同材料からの水素ガス発生はない。 自由水の流入を許容した前ケースに比較すれば、初期の水素ガス発生量の立ち上がりは1~2 オーダー程度抑制されているが、それでも評価期間を通じて常に、水の放射線分解による水素ガ ス発生量が金属材料の嫌気性腐食による水素ガス発生量を凌駕しており、2~3オーダー程度の 差が生じる結果となっている。



図 4.3-107 処分坑道あたりの累積水素ガス発生量(統合後:廃棄体パッケージモルタル中の自 由水のキャニスタ内への流入を許容する場合/T=500 年まで)



図 4.3-108 処分坑道あたりの累積水素ガス発生量(統合後:廃棄体パッケージモルタル中の自 由水のキャニスタ内への流入を許容する場合/T=10,000 年まで)



図 4.3-109 処分坑道あたりの累積水素ガス発生量(統合後:廃棄体パッケージモルタル中の自 由水のキャニスタ内への流入がない場合/T=500年まで)



図 4.3-110 処分坑道あたりの累積水素ガス発生量(統合後:廃棄体パッケージモルタル中の自 由水のキャニスタ内への流入がない場合/T=10,000 年まで)

2) ガス発生挙動のガス移行評価モデルへの反映に関する論点の整理

① ガス発生挙動への影響因子

本検討では、水の放射線分解による水素ガス発生量と、金属の嫌気性腐食による水素ガス発生 量を評価した。本検討で採用したデフォルト設定の条件下では、金属の嫌気性腐食に比較して、 水の放射線分解による水素ガス発生量が卓越するケースがほとんどであった。特に放射性物質と 水とが直接接触し、α線/β線による放射線分解が評価対象となる場合において顕著であった。

したがって、ガス発生挙動への影響因子という観点では、水の放射線分解による水素ガス発生 について、以下の課題が指摘できる。

(a) 水の放射線分解が発生するシナリオの詳細化

本検討でも示唆されているが、放射性物質と水とが直接接するような状況の考え方を精緻化す る必要がある。具体的には、容器/廃棄体パッケージの寿命とそのときの場の設定、再冠水によ る廃棄体パッケージ内部への水の供給の考え方、などが想定される。

(b) 本検討では評価対象外となっている事項

本検討では放射線の線種として、 α 線/ β 線/ γ 線を対象としたが、廃棄体の種類によっては、 中性子による水の放射線分解も評価の対象となり得る。

また、本検討では放射性核種の移動は考慮せず、放射性物質は廃棄物領域(キャニスタ内)に とどまっている状況でガス発生を評価しているが、より長期的な期間を評価対象とする場合は、 放射線物質の移行を許容した状況下でのガス発生も評価対象となり得る。

② ガス移行評価モデルへの情報提供

地層処分におけるガスシナリオに関する評価は、①ガス発生量評価、②ガス移行評価、③以上 を踏まえた核種移行評価、の3つを一連の評価として実施する必要がある。次のステップとして は、例えば、Code_Bright や GETFLOW のような2次元の二相流解析ツールを用いたガス移行 評価に本検討で実施したガス発生量評価の結果を反映する必要こととなる。

TRU-2 レポートでは、ガス発生量評価からガス移行評価への情報の受け渡しにあたっては、廃 棄体領域でのガス発生速度を指標として用いていた。これに対して本検討では、キャニスタ/廃 棄体パッケージ/人工バリア材のような領域毎に、ガス発生速度/累積量の経時変化のプロファ イルとして提供することができることから、より詳細化されたガス移行評価が可能である。

実際にガス発生量評価からガス移行評価への情報の受け渡しを行うにあたっては、ガス移行評価ツールの特性をよく吟味するとともに、2つの評価体系において、評価対象、評価シナリオ、評価条件等を整合させる必要がある。

(5) まとめ

1) ガス発生挙動の定量評価

本検討では、廃棄物グループ2(JNFL)を対象に、水の放射線分解による水素ガス発生量及び 金属材料の嫌気性腐食による水素ガス発生量を定量的に評価した。本検討で設定した評価条件下 においては、水の放射線分解による水素ガス発生量が金属材料の嫌気性腐食による水素ガス発生 量を卓越する結果を得た。また、いずれのガス発生機構も水を競合的に消費するものであるが、 今回の条件設定においては、水が枯渇する状況とはならないことを確認した。

また今回、人工バリア等の放射線の遮蔽効果を加味した検討を行った。廃棄体領域外において はα線、β線は飛程が短いため影響はないが、γ線に対しては廃棄体パッケージの厚さを厚くす るなどで若干の遮蔽効果の向上が見込まれる。

2) ガス発生挙動のガス移行評価モデルへの反映に関する論点の整理

ガス移行評価に受け渡すための今後のガス発生挙動評価についての検討では、特に水の放射線 分解による水素ガス発生量評価について、①容器/廃棄体パッケージの寿命とそのときの場の設 定および再冠水による廃棄体パッケージ内部への水の供給の考え方などをより精緻化する必要性、 ②廃棄体の種類によっては中性子による水の放射線分解も評価の対象となりうる可能性、③より 長期的な期間を評価対象とする場合は放射性物質の移行を許容した状況下でのガス発生挙動評価 が必要となりうる可能性、等を考慮した評価の実施を検討することが望ましい。

また、TRU-2 レポートでは廃棄体領域でのガス発生速度を指標としてガス移行評価に用いてい たのに対して、本検討ではキャニスタ/廃棄体パッケージ/人工バリア材のような領域毎にガス 発生速度/累積量の経時変化のプロファイルとして提供することができることから、ガス移行評 価への情報の受け渡しを行うにあたっては、ガス移行評価ツールの特性をよく吟味するとともに、 2つの評価体系において、評価対象、評価シナリオ、評価条件等を整合させる必要がある。

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のための検討
- 1) 小規模モックアップによる再冠水試験等の実施
- 要素試験レベルのスケールアップ(三次元系試験への拡大)、および人工バリア(緩衝材)の再冠水挙動評価を目的に小規模モックアップによる再冠水(注水飽和)試験を実施し、概ね飽和に至ったことを確認した。
- ・ 飽和に至るまでの各種挙動(緩衝材の吸水速度や膨潤圧の経時変化)を詳細に把握するこ とができた。
- ・ 飽和に至るまでの再現解析により、三次元拡大系での二相流特性を取得することができた。

2) 要素試験によるベントナイト混合土の気液二相流特性データの拡充

- 要素試験(注水飽和試験およびガス移行試験)の実施、および試験の再現解析により、新たな二相流特性データの取得と拡充を図ることができた。
- ガス移行試験では、概ね想定通りの破過圧(有効ベントナイト密度が本検討と等しい供試体を用いた既往ガス移行試験での観測値=1.3~1.4 MPaと同程度)を観測することができた。

3) 取得済みニ相流パラメータの適用性についての考察

- 上記「1)」および「2)」で取得した二相流特性データ(二相流パラメータ)と、取得済み(既 往の)二相流パラメータ(複数のパラメータ群)とを比較したところ、前者は後者の幅の中 に納まる(パラメータ群の上限値と下限値の範囲内に収まる)ことが確認できた。
- ・ よって、取得済みパラメータ群の幅を上限値・下限値として、解析評価に適用できる可能性 が示唆できた。
- 4) 処分坑道を対象とした二次元断面解析モデルに関する検討
- 既往検討事例と最新知見との比較から、解析モデルに関する課題を整理したうえで、二相 流解析を対象とした二次元断面モデルを構築した。
- 今後は、構築した解析モデルと設定した境界条件により解析評価を進めるとともに、力学 連成気液二相流解析についても同様に解析モデルと境界条件を設定し、解析評価を行うこ ととした。

(2) 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

1) 状態設定に係る緩衝材の化学変質試験まとめ

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、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、現象モデルの化学解析への反映手法を検討した。 平成 31 年度の成果を以下に記す。

・圧縮ベントナイト中で空隙に露出したモンモリロナイトの端部が溶解し、シリンジ体積膨張を 起こす二次鉱物が生成したとしても実際には透水係数は低下せずに、溶液の透過は起こり続ける ことがわかった。

・室内試験から Region II 段階における二次鉱物生成現象に関するデータを拡充し、これまでのア ルカリ変質試験の結果に基づいて、二次鉱物生成現象の概念モデルを提示した。

・二次鉱物生成現象について、核形成モデルに基づく化学解析手法への反映方法を検討し、核形 成を考慮した動的平衡定数 LogK'を整理した。

2) 状態設定に係る緩衝材の力学挙動試験のまとめ

3 通りの乾燥密度のモンモリロナイト含有率 20 %供試体で三軸CU試験を実施した結果、限界 状態応力比は 1.07~1.28 程度となった。これは、細粒分が 20%程度のシルト質粘土と同程度の限 界状態応力比と言える。このため、モンモリロナイト含有率が一定の割合を下回ると、膨潤性鉱 物の力学挙動よりも、非膨潤性鉱物の力学挙動が支配的となる可能性があることを示唆している。

三軸膨潤過程から得られたモンモリロナイト含有率と限界状態応力比の関係は、せん断過程から得られたモンモリロナイト含有率と限界状態応力比の関係に比べて非常に大きいことが分かった。Jaky 式が過圧密的な挙動のベントナイト系人工バリアに対して、その適用が難しい可能性を示唆している。今後、本検討において高モンモリロナイト含有率の結果を取得することの重要性を示している。

3) HMC 連成解析によるガス移行場の状態設定の検討のまとめ

平成 31 年度は化学解析手法、力学解析手法およびこれらを連成した解析手法について、人工 バリア体系での長期挙動解析への適用性の見通しを得るとともに、課題が抽出された。

1 次元の解析体系と 2 次元断面内を想定した解析体系において COMSOL を用いた解析を実施 し、鉱物の溶解による空隙率に加えモンモリロナイト含有率の変化やモンモリロナイトの Ca 型 化といったより詳細な化学変質を含めた HMC 連成解析を実施した。変数の受け渡しを考慮した 連成解析が可能であることが確認できた。

化学解析においては、モンモリロナイトの溶解、二次鉱物の生成および Ca 型化等を対象とす るベントナイトの変質に関する時間変遷の解析を行い、他の解析コードの解析結果、試験結果等 を使用して比較し検証を行った。結果、人工バリアの長期挙動を評価するための解析が可能であ ることが確認できた。

解析モデル中に濃度差が大きい境界が存在すること、反応速度係数の値を大きく設定している こと及び鉱物の溶解と析出の釣り合いが取れていないこと等が解析を不安定にする要因として挙 げられるため、これらに関する検討が必要である。

モンモリロナイトの溶解については pH が 12 以上のケースでは解析が難しい場合があり、pH が 12 以上となる条件においても解析を安定的に実行するための検討が課題である。

(3) 核種移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築のための検討

1) ガス発生挙動の定量評価

本検討では、廃棄物グループ2(JNFL)を対象に、水の放射線分解による水素ガス発生量及び 金属材料の嫌気性腐食による水素ガス発生量を定量的に評価した。本検討で設定した評価条件下 においては、水の放射線分解による水素ガス発生量が金属材料の嫌気性腐食による水素ガス発生 量を卓越する結果を得た。また、いずれのガス発生機構も水を競合的に消費するものであるが、 今回の条件設定においては、水が枯渇する状況とはならないことを確認した。

また今回、人工バリア等の放射線の遮蔽効果を加味した検討を行った。廃棄体領域外において はα線、β線は飛程が短いため影響はないが、γ線に対しては廃棄体パッケージの厚さを厚くす るなどで若干の遮蔽効果の向上が見込まれる。

2) ガス発生挙動のガス移行評価モデルへの反映に関する論点の整理

ガス移行評価に受け渡すための今後のガス発生挙動評価についての検討では、特に水の放射線 分解による水素ガス発生量評価について、①容器/廃棄体パッケージの寿命とそのときの場の設 定および再冠水による廃棄体パッケージ内部への水の供給の考え方などをより精緻化する必要性、 ②廃棄体の種類によっては中性子による水の放射線分解も評価の対象となりうる可能性、③より 長期的な期間を評価対象とする場合は放射性物質の移行を許容した状況下でのガス発生挙動評価 が必要となりうる可能性、等を考慮した評価の実施を検討することが望ましい。

また、TRU-2 レポートでは廃棄体領域でのガス発生速度を指標としてガス移行評価に用いてい たのに対して、本検討ではキャニスタ/廃棄体パッケージ/人工バリア材のような領域毎にガス 発生速度/累積量の経時変化のプロファイルとして提供することができることから、ガス移行評 価への情報の受け渡しを行うにあたっては、ガス移行評価ツールの特性をよく吟味するとともに、 2つの評価体系において、評価対象、評価シナリオ、評価条件等を整合させる必要がある。

参考文献

Bjergbakke, E., Sehested, K., Rasmussen, O.L., and Christensen, H., Input Files for Computer Simulation of Water Radiolysis, M-2430, Danish Atomic Energy Commossion., 1984

Christensen, H. and Bjergbakke, E., Radiolysis of Groundwater from HLW Stored in Copper Canister, Studvik Energiteknik AB, 82-02, pp.1-33., 1983

COMSOL Multiphysics® v. 5.5. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden.

- 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.

原子力安全研究協会,軽水炉燃料のふるまい,実務テキストシリーズ No.3 (改訂第5版),平成 25年3月,2013

- 原子力環境整備センター,低レベル放射性廃棄物処分用廃棄体製作技術について(各種固体状廃 棄物),1998
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 19 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 20 年 3 月、2008.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター 平成 20 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 21 年 3 月、2009.
- 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1分冊)一人工バリア長期挙動の評 価一 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 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 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5分冊)一ガス移行連成挙動評価手法の開発一平成 26 年3月, 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 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5分冊)-ガス移行連 成挙動評価手法の開発-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
- 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.2018c
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,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, 2019
- 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 付録 資料- 「処分場の概要」の説明資料,NUMO-TR-10-04, 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, 2014.
- ICRP, Nuclear Decay Data for Dosimetric Calculaions, ICRP Publication 107, Annals of the ICRP Vol. 38 No.3, 2008
- Jaky, J.: The coefficient of earth pressure at rest, J. Soc. Hung. Eng. Arch. (Magyar Mernok es Epitesz-Egylet Kozlonye), pp.355–358, 1944.
- 軽部大蔵:規格以外の三軸圧縮試験方法とその問題点,第20回土質工学シンポジウム, pp.45-60, 1975.
- 河野伊一郎・西垣誠,室内透水試験に関する2,3の考察,土質工学会論文報告集, Vol.22, No.4, pp.181-190, 1982
- 三原守弘,西村努,和田隆太郎,本田明,低酸素かつアルカリ条件における炭素鋼,ステンレス 鋼及びジルカロイからのガス発生率及び腐食速度の評価,サイクル機構技報,No.15, JNC TN1340 2002-001, pp.91-101., 2002
- Morodome. S: On swelling behavior of montmorillonite with various exchangeable cations and structure of montmorillonite –water systems –In situ observation and numerical simulation of X-ray diffraction and small angle X-ray scattering method, Doctoral thesis of Tokyo Institute of Technology, 2008.
- 中吉直孝,宮田定次郎,高レベル廃液からの放射線分解発生水素量の評価,(I)各種濃度の硝酸 水溶液のγ線分解,日本原子力学会誌,1993
- 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
- 日本放射線化学会,放射線化学のすすめ、日本放射線化学会編、学会出版センター、2006

高橋賢臣,藤田智成,水素ガス発生に及ぼすセメント水和物試料中における水分の存在状態の 影響,研究報告:L11020,電力中央研究所報告,2013

田中幸久・渡邊保貴,締め固めたベントナイトの膨潤圧と透水係数の室内試験による評価上の留 意点,原子力バックエンド研究(研究論文), Vol.26, No.1, pp.24-35, 2019

所千晴:初心者のための PHREEQC による反応解析入門, 2017

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、酸化数4価のアクチノイドと 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(Kobayashi et al., 2019)。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

(Kobayashi et al., 2019)。また、平成 30 年度には、金属イオンの溶解やバリア材に対する収着に及ぼす ISA の影響に関する文献を調査し、ISA 錯体の情報が不足していることがわかった元素のうちパラジウムおよびスズを取り上げ、ISA 共存下における予備的な溶解度測定を実施した(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, 2019)。その結果、スズについては ISA の影響が軽微であることを確認した一方で、パラジウムについて顕著な ISA の影響を確認した。

このことから、今年度は ISA 共存下におけるパラジウムの溶解度について、詳細なデータ取得 を行うこととした。あわせて、やはり ISA 錯体の情報が不足しているテクネチウムについて、予 備的な溶解度測定を実施した。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 イソサッカリン酸共存下におけるパラジウムの溶解度実験

(1) 緒言

4.4.1 で述べたとおり、平成 30 年度にパラジウムを対象とした予備的な溶解度実験を実施した (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, 2019)。その結果、図 4.4・2 に示すとおり、特に弱アルカリ性水溶液(pH 8.5)において顕著な ISA の影響を確認した。しか しながら、ISA なしでは検出限界付近である一方、ISA=0.003 M (M: mol dm⁻³)ではほぼ全量 が溶解したことから、錯生成定数等の定量的な情報を得ることができなかった。このことから、 ISA 共存下におけるパラジウムの溶解度について、より詳細なデータ取得を行うこととした。



図 4.4-2 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 10⁻⁴ M) にプロットしている。

(2) 実験手順

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

行うことを基本とした。Na(ISA)母溶液は、Ca(ISA)₂(Alfa Aesar 社製)を出発物質として、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して溶存炭酸 成分を除去することで調製した。入手した Ca(ISA)₂および調製した Na(ISA)の外観を図 4.4-3 に 示す。母溶液中のカルシウム除去率は 99.9 %であることを確認した。

水溶液の pH は 3 条件、全 ISA 濃度([ISA]r) は最大 7 条件を設定した。試験期間は最長で 11 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、窒 素雰囲気のグローブボックス中で実施した。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。なお、一部の試料については、 パラジウムの溶解度に及ぼす顕著な ISA 影響が見られなかったことを確認したのち、ISA を追加 して別条件の溶解度試料に調製し直した。この操作によってパラジウムは不飽和状態となったこ とから、事実上の不飽和実験(沈殿を溶解)として取り扱うこととした。表 4.4-1 に試験条件を 示す。



図 4.4-3 (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(一部不飽和バッチ法)
対象元素	Pd : 塩化パラジウム(II) 99.9%(富士フィルム和光純薬)
試験溶液	NaCl 溶液(0.1 M)もしくは NaOH 溶液(0.1 M)
元素濃度	$3 imes10^{-3}\mathrm{M}$
pН	Pd:8.5、 10.0、 12.5(HCl または NaOH で調整)
ISA 母溶液	Na(ISA)(Alfa Aesar 社製 Ca(ISA)₂を Na 型に置換)
	1×10^{-6} , 1×10^{-5} , 3×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} M
全 ISA 濃度	なお、1×10 ⁻⁶ 、 1×10⁻5 および 3×10⁻5 M 以下の 3 条件については
$([ISA]_T)$	顕著な溶解度の増大が見られなかったことから、途中で ISA を追加し、
	それぞれ 3×10 ⁻⁴ 、 6×10 ⁻⁴ 、 2×10 ⁻³ M に変更した。
試験温度	室温
試験雰囲気	窒素雰囲気
試験期間	最長 11 週間(77 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)
元表濃度分析	誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)
九宋派及刀仰	(Agilent Technologies Agilent 7900)
繰り返し数	3 回

表 4.4-1 パラジウムの溶解度実験条件

(3) 結果と考察

今年度に得られた溶存パラジウム濃度([Pd]_T)の経時変化を、図 4.4-4~図 4.4-5に示す。図 4.4-4に示した弱アルカリ条件(pH 8.5 および 10)では、[Pd]_Tが実験開始から 1 週間程度で概 ね安定していることがわかる。なお、[ISA]_Tが 3×10⁻⁴、 6×10⁻⁴および 2×10⁻³ M の試料について は、事実上の不飽和実験の結果である。一方、図 4.4-5 に示した高アルカリ条件(pH 12.5)では、[Pd]_Tが過飽和状態から安定するまでに概ね 4 週間かかっていることがわかる。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 10⁴ (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 10⁴ 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。このことから、以降の結果では UF の結果のみを取り扱うこととする。

得られた溶存パラジウム濃度($[Pd]_T$)の $[ISA]_T$ 依存性の結果を、図 4.4-6~図 4.4-7 に示す。 図 4.4-6 に示した弱アルカリ条件 (pH 8.5 および 10)では、 $[ISA]_T \le 10^{-4}$ M において $[Pd]_T$ はほ ぼ検出限界(10⁻⁸ M)付近であり、 $[ISA]_T \ge 10^{-4}$ M では $[Pd]_T$ が $[ISA]_T$ の増加とともに高くなる ことがわかる。その傾向は、図 4.4-2 に示した平成 30 年度の結果に比べると緩やかで、再現性 を確認する必要がある。とはいえ、同じ 2 価金属イオンであるカルシウム(Rai and Kitamura, 2016)やニッケル(González-Siso et al., 2018)の文献値に比べると、ISAの影響が比較的顕著に 現れていると言える。過飽和実験の結果に比べると、事実上の不飽和実験である $[ISA]_T$ が 3×10⁴ 6×10⁻⁴ および 2×10⁻³ M における $[Pd]_T$ が低めとなっており、特に pH 10 ではその傾向が顕著に 現れている。一方、図 4.4-7 に示した高アルカリ条件 (pH 12.5)では、 $[Pd]_T$ が $[ISA]_T$ に依存せ ず概ね一定の値となっていることがわかる。したがって、高アルカリ条件(pH 12.5)では顕著な ISA 錯体は生成せず、パラジウムの加水分解種($Pd(OH)_3$)が支配的に存在していると予想され る。



図 4.4-4 パラジウム溶解度の経時変化 (pH 8.5 および 10)

図中の×印は、他の結果と傾向が異なっており信頼性が低いと考えられるプロットを意味する。



図 4.4-5 パラジウム溶解度の経時変化 (pH 12.5)



図 4.4-6 パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性 (pH 8.5 および 10)



図 4.4-7 パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性 (pH 12.5)

(4) パラジウムのイソサッカリン酸錯体の生成定数の算出

前項で得られた結果を用いて、パラジウムの ISA 錯体の生成定数の算出を試みた(塩濃度 0.1 M 条件なので、厳密には「見かけの生成定数」である)。すでに述べたとおり、同じ 2 価金属イオンの ISA 錯体としては、カルシウム (Ca(ISA)+) (Rai and Kitamura, 2016) とニッケル (NiOH(ISA)(aq)) (González-Siso et al., 2018) が報告されている。このうち、カルシウムの支配 溶存化学種は Ca²⁺であることから、ニッケルの方が類似性は高いものと判断した。パラジウムの 溶解度を制限する固相としては、ニッケルの場合(β-Ni(OH)₂) (González-Siso et al., 2018) と同様に水酸化物(ただし非晶質のもの; Pd(OH)₂(am)) (Rai et al., 2012) を選定し、ISA 錯体と して PdOH(ISA)(aq)を仮定した。あわせて、弱アルカリ性水溶液で支配的に存在する加水分解種 (Pd(OH)₂(aq))の存在も仮定した。この場合、仮定した反応式は以下のようになる。

 $Pd(OH)_{2}(am) \rightleftharpoons Pd(OH)_{2}(aq) \qquad ; K_{1, 2, 0} \qquad (4.4-1)$ $Pd(OH)_{2}(am) + (ISA)^{-} + H^{+} \rightleftharpoons PdOH(ISA)(aq) + H_{2}O(l); K_{1, 1, 1} \qquad (4.4-2)$

以上を踏まえ、実験値(明らかな外れ値を除外したもの)に対して非線形最小二乗法による適合 を実施した。水溶液のpHには、各試料の実測値を使用した。適合にあたっては、pH=10、[ISA]_T = 1×10⁻³ Mにおける実測値が K_1 の値を引き上げ、低[ISA]_T濃度の結果が一致しなくなることか ら、log K_1 =-8を仮定した。また、ISA 錯体種として PdOH(ISA)(aq)を仮定した場合は、ISA 錯 体の生成に伴う[Pd]_Tの上昇が実測値よりも緩やかになることから、試みとして ISA 錯体種を PdOH(ISA)₂·に変更した適合もあわせて実施した。このときの反応は次式で表される。

$$Pd(OH)_{2}(am) + 2 (isa)^{-} + H^{+} \rightleftharpoons PdOH(isa)_{2}^{-} + H_{2}O(l) ; K_{1, 1, 2}$$
(4.4-3)

イソサッカリン酸錯体種として PdOH(ISA)(aq)および PdOH(ISA)₂を仮定した際に得られた 適合結果を、それぞれ図 4.4-8 および図 4.4-9 に示す。いずれの図においても、pH=10、 [ISA]_T = 1×10⁻³ M における実測値が大きな影響を及ぼしていることがわかる。したがって、今後実測値 の再現性をより詳細に確認する必要がある。

この適合により得られた見かけの反応の平衡定数は、log $K_{1,1,1} = 5.01 \pm 0.12$ 、 log $K_{1,1,2} = 8.21 \pm 0.11$ であった。ISA 錯体種として NiOH(ISA)(aq)を仮定している González-Siso et al. (2018)において、(4.4-2) 式に相当する見かけの平衡定数の対数値は log $K_{1,1,1} = 5.3 \pm 0.3$ (ただし塩濃度 0.5 M における値のため、0.1 M である本研究と直接比較することは適切ではない) であるので、本研究の結果と概ね整合していると言える。これらの結果と、(4.4-4) 式に示すパラジウム水酸化物 (Pd(OH)₂(s)) の溶解度積 (Rai et al., 2012) を組み合わせると、(4.4-5) および (4.4-6) 式に示すとおり見かけの錯生成定数 (β) が得られた。

$Pd(OH)_2(am) + 2 H^+ \rightleftharpoons Pd^{2+} + 2 H_2O(l)$; $\log K_{\rm sp} = -3.58 \pm 0.36$	(4.4-4)
$Pd^{2+} + (ISA)^{-} + H_2O(l) \rightleftharpoons PdOH(ISA)(aq) + H^+$; $\log \beta_{1, 1, 1} = 8.59 \pm 0.38$	(4.4-5)
$Pd^{2+} + 2 (ISA)^{\cdot} + H_2O(I) \rightleftharpoons PdOH(ISA)_2^{\cdot} + H^+$; $\log \beta_{1, 1, 2} = 8.21 \pm 0.11$	(4.4-6)



図 4.4-8 ISA 共存下におけるパラジウム溶解度の最小二乗適合結果 (ISA 錯体種として PdOH(ISA)(aq)を仮定)



図 4.4-9 ISA 共存下におけるパラジウム溶解度の最小二乗適合結果 (ISA 錯体種として PdOH(ISA)²⁻を仮定)

4.4.3 イソサッカリン酸共存下におけるテクネチウムの溶解度実験

(1) 緒言

4.4.1 項で述べたとおり、ISA 錯体の情報が不足している他の元素としてテクネチウムが挙げ られる。テクネチウムは大気雰囲気では酸化状態が7価の可溶性元素であるが、還元条件では4 価(Tc(IV))となり、非晶質酸化物等で溶解度が制限されることが知られている。今年度は、Tc(IV) の溶解度に及ぼす ISA の影響を予備的に調査した。

(2) 実験手順

イソサッカリン酸母溶液 (Na(ISA)) は、4.4.2(2)項と同様の手法で調製した。調製した Na(ISA) 母溶液を水酸化ナトリウム溶液で滴定し、その解離定数が p $K_a = 1.50$ 、解離官能基当量が 3.58 eq. g⁻¹となることを確認した。

4価 Tc の固相は 1987 年に英国の Amersham 社から購入した ⁹⁹Tc (VII) アンモニア溶液を分 取し、亜ジチオン酸ナトリウムにより還元することで調製した。固相調製、試料溶液の調製及び 溶解度試験は、すべて N2雰囲気グローブボックス内で実施した。はじめに、Tc (VII)のストッ ク溶液(7.3993 mM)を 244 μl 分取し、脱気した超純水を添加して Tc 濃度 0.2 mM の母溶液を 調製した。次に、溶解度試験を行う遠沈菅それぞれに 0.1 M の亜ジチオン酸ナトリウム溶液を 1.2 ml、1.0M 水酸化ナトリウム溶液を1ml、超純水を6.8ml加えて攪拌した後、Tc(VII)の母溶 液を1 ml 加えて混合し、4 価 TcO₂・nH₂O の固相を調製した。雰囲気制御グローブボックス内 で3日間静置して沈殿を完成させた後、800 rpm で遠心分離を行い、上澄み液をピペットで吸い 上げて廃棄し、pH 緩衝剤(10 mM Tris)や塩化ナトリウム溶液、0.1 M イソサッカリン酸ナト リウム溶液及び超純水を加えて所定の値に pH を調整し、溶解度試験試料とした。この際の全溶 解Tc濃度は10μMに相当する。本調査において調製した試料溶液条件を表 4.4-2 に示す。試料 を所定の期間静置した後、試料溶液の pH および Eh の値を測定した。グローブボックス内にて 各試料溶液の上澄み液を500 µl 分取し、限外ろ過フィルター(10 kDa)を用いて限外ろ過した。 また、試料溶液内に生成しう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再度 500 μl 分取し、0.45 μm シリンジフィルターによりろ過した。それぞれ回収したろ液 150 μl に液体シ ンチレーションカクテル(Ultima Gold XR、PerkinElmer)を1ml 加えて測定試料とした。液 体シンチレーション検出器は PerkinElmer 社製の Tricarb 4910-TR を使用し、測定エネルギー 範囲を 1~2000 keV として、1 試料につき 10 分間測定を 3 回ずつ行った。

Sample No.	I (NaCl+NaOH)	ISA [M]	pН	Tris [M]	Na ₂ S ₂ O ₄ [M]	Vol. [ml]
1 2	0.3	0	8.5	0.001		
3 4			10.5	0	0.005	20
5 6		0.00	8.5	0.001	0.005	20
7 8		0.03	10.5	0		

表 4.4-2 溶解度試験試料溶液条件

(3) 結果と考察

得られた溶解度試験の結果を図 4.4-10 に示す。ISA が存在しないサンプルの Tc 濃度にはフィ ルター孔径依存性が確認されたが、ISA が 0.03 M 存在するサンプルでは確認されなかった。ま た、浸漬期間が7日と14日のTe濃度に変化は確認されなかった。さらに、pH 8.5と10.5の結 果を比較すると、pH 10.5のサンプルのTe濃度が高い傾向を示した。この結果は、コロイド粒径 を持ったTeの水酸化物が、ISAとの錯生成によって溶存種を形成することを示唆している。ま た、浸漬期間によってTe濃度が変化しないのは、7日の時点で既に溶解平衡に達しているか、溶 解速度が極めて遅い反応である可能性を示唆しており、浸漬期間を変化させた更なる調査が必要 である。さらに、ISAの存在しない系でpH が増加した際、限外ろ過試料のTe濃度は変化してお らず、メンブレンフィルターろ過試料のTe濃度が増加している。これは、pHの増加によってコ ロイド粒径を持つTe加水腫が生成したことによるものと考えられる。なお、Teの固相を調整す る際、pH が高く熟成期間が短かったためか、Teの全溶解濃度が想定よりも低い系での溶解度試 験となった。本試験系におけるTe全溶解濃度と液体シンチレーション検出器の検出下限値を図 4.4-10に破線で示した。





(a) pH 8.5、(b) pH 10.5、全溶解濃度 2.64×10⁻⁶ M(赤点線)、検出下限 3.20×10⁻⁸ M(青点 線)

ISA との錯生成によって Tc の水酸化物が溶存種を形成することを踏まえ、10 kDa の限外ろ過フ ィルターに捕集される Tc 水酸化物コロイドを水酸化物固相の分散状態と解釈すると、ISA との 錯生成によって、特に pH 10.5 における Tc の溶解度が上昇する結果が示された。Tc の溶解度に 及ぼす ISA 濃度の影響をより詳細に評価するために、今後 ISA 濃度や浸漬期間を変化させた溶 解度試験を実施し、更なるデータの取得を進めていく必要がある。

4.4.4 まとめと今後の課題

イソサッカリン酸(ISA) 共存下におけるパラジウムの詳細な溶解度実験を実施した。弱アル カリ性水溶液中では、パラジウムの ISA との錯生成が確認された。得られた実測値にばらつきが 見られ、再現性に課題が残ったものの、最小二乗適合により熱力学データ(見かけの反応の平衡 定数)の算出を試みた。あわせて、還元条件におけるテクネチウムの溶解に及ぼす ISA の影響を 予備的に調査し、顕著な ISA の影響が見られない可能性を指摘した。

今後は、パラジウムについてさらに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、錯体の構造を解析するための調査に着手する。

参考文献

- 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, 106(1), 31-45, 2018.
- Kobayashi, T., Teshima, T., Sasaki, T., Kitamura, A., Thermodynamic model for Zr solubility in the presence of gluconic acid and isosaccharinic acid, J. Nucl. Sci. Technol., 54, 233-241, 2017.
- Kobayashi, T., Sasaki, T., Kitamura, A., Thermodynamic interpretation of uranium(IV/VI) solubility in the presence of α -isosaccharinic acid, J. Chem. Thermodynamics, 138, 151-158, 2019.
- 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.
- 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,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,2019.
- Rai, D., Yui, M. and Kitamura, A., Thermodynamic model for amorphous Pd(OH)₂ solubility in the aqueous Na⁺–K⁺–H⁺–OH⁻–Cl⁻–ClO₄⁻–H₂O 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., 53(4), 459-467, 2016.

4.5 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討

4.5.1 背景

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。3章の冒頭において述べた通り、TRU 廃棄物には多量の硝酸塩が含まれているものが存 在する。第2次TRU レポートにおいては、硝酸塩が溶解した際の地下水のイオン強度の変化、 硝酸イオンの化学的変遷による化学形態の変化、硝酸イオンやその変遷物質のTRU 核種との錯 体形成などにより、硝酸塩が処分施設構成要素の機能や放射性核種の挙動に影響を及ぼす可能性 について触れている。硝酸塩の影響を検討する際には硝酸イオン (NO₃)のみならず、その変遷 物質である NH₃/NH₄+などの影響も併せて評価する必要がある。

これまでに硝酸塩の影響評価技術として、 TRU 廃棄物の地層処分施設内部における硝酸イオン の化学的変遷挙動を評価することを目的に硝酸塩化学的変遷挙動評価モデル(Model for Nitrate Evolution due to mineral reaction, microbial activity and metal corrosiON、以下、NEON) が 開発され、第2次 TRU レポートでの評価に使用された。当時の NEON は、金属腐食に伴う硝酸 イオンの還元反応及び水の還元による水素ガス発生反応とアスファルト固化体からの可溶性有機 物由来に微生物活動が考慮されていた。その後、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(平成 19 年度 -平成 22 年度)」(日本原子力研究開発機構, 2008; 2009; 2010; 2011)、「地層処分技術調査等事 業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発(平成 23 年度 - 平成 24 年度)」(日 本原子力研究開発機構,2012;2013a;2013b)にて、岩盤中に存在する硝酸イオンを還元する能 力のある鉱物(例えば、黄鉄鉱の還元性鉱物)との反応や処分施設内に存在する有機物を利用し た脱窒菌による窒素発生のプロセスをより詳細にモデル化し、NEON の高度化が行われた。「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)においては、高度化された NEON のモデルの妥当性について検討が行われ、硝 酸イオンと黄鉄鉱との反応についてモデルの見直しが行われた。

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)において、地層処分事業は事業期間が長期にわたることに加え、その実施にあた っては、処分場閉鎖後の長期安全性を確認するための安全評価技術など、多岐にわたる技術分野 における個々の技術を全体として統合することが必要であるとしており、これら安全評価技術の 一つとして開発された NEON の妥当性確認の重要性が示されている。

これを踏まえ、本事業は TRU 廃棄物地層処分システムの性能に及ぼす硝酸塩の影響を評価す るため、硝酸イオンの化学的変遷プロセスに関する現象理解と評価モデルの高度化及び確証を目 的とした。本事業における 5 か年の計画を図 4.5-1 に示す。なお、本項の検討は図 4.5-1 におけ る 2 年目となる平成 31 年度より行われている。

NEON には前述のとおり、金属との反応、鉱物との反応、微生物の作用の3つのモデルが含ま れている。NEON の概念図を図 4.5-2 に示す。上記の3つのモデルはそれぞれ独立した実験的検 討による知見をもとに整理され、モデル化された。しかし、NEON として総合的に取り扱ったと きの各パラメータに対する依存性については未だ整理されていない。モデルの高度化においては 依存性の高いパラメータを詳細に評価し、不確実性を低減させることが有効である。



図 4.5-1 5か年の計画

そこで、平成31年度は前述した既存のNEONモデルを用いて感度解析を行い、モデルの感度 構造を明らかにし、令和2年度以降にモデルの不確実性低減を目的として、感度解析により影響 が大きいと認められたパラメータを中心にデータの拡充を行い、必要に応じてモデルの改良を行 うものとする。

一方、NEONの還元性鉱物との反応による化学的変遷モデルの開発において、50-120 ℃や酸 性条件 (pH2-5) おける密封型アンプル試験 (以下、アンプル試験) により硝酸イオンと鉱物 (黄 鉄鉱) との反応関わるデータを蓄積し、反応速度式を定式化した。そのため、より低い温度条件 やアルカリ性条件を想定した解析においては、反応速度に関わる定数を外挿しているなどの不確 実性が存在する。この不確実性を低減させるために、鉱物との反応をより広範な条件に適用でき るよう、室温レベルの温度条件においてもデータを拡充し、モデルの適用性を確認することが重 要である。そのため、先行事業でアンプル試験体を作製し、温度 25℃で保持してきた。本年度で 約5年が経過する。このアンプル試験体を開封し、各種分析を実施することにより、現状の NEON における硝酸塩と鉱物との反応モデルの 25℃への適用性を確認する。



図 4.5-2 NEONの概念

4.5.2 NEON を用いた感度解析

NEONによる TRU 廃棄物地層処分施設周辺を対象とした解析は、平成 24 年度の「地層処分 技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発(日本原子力研究開発 機構, 2013a)にて実施されている。本項における感度解析は当該ケースを応用して実施した。 NEON は図 4.5・2 に示したように硝酸塩と金属との反応、鉱物との反応、微生物との作用につ いて各反応とその速度式がモデル化されたものであり、各反応における速度定数をはじめとした 多くのパラメータが存在する。これらのパラメータの多くは実験的検討により得られた知見によ り設定された。しかし、鉱物反応の一部のパラメータには地層処分施設周辺環境と異なる条件 (酸性条件や高温条件)により整理されているなど、検討が不十分なパラメータが存在する。そ のため、NEON を用いた解析結果に一定の不確実性が伴っており、実際の地層処分施設周辺環 境を想定するにあたり、信頼性の向上が課題となっている。本項にて記載する感度解析を行うこ とにより、感度構造を明らかにし、当該知見に基づきモデルの信頼性向上に有効なデータを選出

する。選出されたデータについては令和2年度以降に取得を試みることで、より効率的なデータ 取得を実施する。

解析にあたっては、米国地質調査所(以下、USGS)が開発、公開している PHAST コード (Parkhurst et al., 2010)のインプットに NEON の反応速度式群を記載することにより、硝酸イ オンの化学的変遷挙動を計算した。

(1) 解析体系と境界条件

解析体系は、平成24年度に実施された解析の体系を引用した。図4.5-3のような水平方向3,300 m×垂直方向500mの垂直2次元平面とし、処分施設は解析体系下流側から1,000m地点で、垂直方向は解析体系底部に位置する体系とした。境界条件は、上流側及び下流側境界で物質濃度固定を行わず、物質が境界内外に流出入するよう開放境界に設定した。また、境界条件の影響を抑えるため、解析体系の上流側、下流側に100mのダミーセルを設定した。鉛直方向の境界(y=0,500m)は反射境界とした。



図 4.5-3 解析体系 (x:-2,300~1,000 m × y:0~500 m)

(2) 解析条件

硝酸塩のインベントリ及び各構成要素の物質輸送パラメータ(透水係数、拡散係数)を以下の 表 4.5-1の通り設定した。処分施設の構造部材として炭素鋼とOPCモルタル硬化体を想定し、間 隙は硝酸塩が全量溶解した地下水で飽和されているものとした。解析に用いられた OPC モルタ ルの初期鉱物組成を表 4.5-2 に示す。周辺岩盤は均質な多孔質媒体として取扱い、岩盤中の間隙 は降水系高 pH型地下水(以下、FRHP)で満たされているものとした。FRHPの組成を表 4.5-3 に示す。解析期間は 200,000 年とした。

項目		設定値	
	硝酸塩の化学種	NaNO ₃	
	初期硝酸塩濃度	7.1 mol/dm ³	
加八齿沙西市内	構成要素	炭素鋼及び OPC モルタル硬化体	
^火 刀 旭	間隙割合	0.21	
	透水係数	4×10 ⁻⁶ m/s	
	実効拡散係数	$8 imes 10^{-10} \text{ m}^{2/s}$	
	構成要素	黄鉄鉱1wt%、カルセドニ10wt%含有	
周辺岩盤	間隙割合	0.02	
	透水係数	$2 imes10^{-10}$ m/s	
	実効拡散係数	$3 imes 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	
動水勾配		0.01	

表 4.5-1 解析における設定値

表 4.5-2	処分施設に用いられるモルタル硬化体の初期鉱物組成

初期鉱物	組成 (mol/kg-硬化体)
Ca(OH) ₂	0.962490
C-S-H(Ca/Si モル比=1.8)	1.54304
モノサルフェート	0.0581598
ハイドロガーネット(C ₃ AH ₆)	0
ブルーサイト	0.115555
NaOH	0.0200359
КОН	0.0233236

	表	4.5-3	降水系高	pH 型地	下水組成	(pH 8.46	;)
--	---	-------	------	-------	------	----------	----

含有元素	組成 (mol/kg)
Al	$3.43 imes 10^{-7}$
С	$3.54\! imes\!10^{-3}$
Ca	$1.09 imes 10^{-4}$
Cl	$1.46 imes 10^{-5}$
Κ	$6.15 imes 10^{-5}$
Mg	$5.00 imes 10^{-5}$
Na	$3.55 imes 10^{-3}$
S	1.11×10^{-4}
Si	$3.39 imes 10^{-4}$

1) 空間的離散化

- 図 4.5-3 に示した解析体系を以下の空間要素に分割した。
 - x 方向(計337分割)
 - -2,300~-10 m 及び 10~1,000 m を 10 m ごとに分割
 - -10~10 m を 2.5 m ごとに分割
 - y 方向(計54分割)
 - 0~10 m を 2.5 m ごとに分割
 - 10~500 m を 10 m ごとに分割

処分施設及びその周辺の拡大図を図 4.5-4 に示す。



図 4.5-4 処分施設領域付近での空間的離散化(解析体系の x:-50~50 m × y:0~50 m 拡大)

2) 時間的離散化

移行計算の時間ステップは、解析体系の最小空間要素である 2.5m メッシュをフラックスが突き抜けないよう、また計算が収束するように設定した。クーラン数を1以下として指標とした場合、2.5mの空間要素と表 4.5-1の設定条件から見積もられる計算ステップは100年である。

3) 熱力学データベース

化学平衡計算に用いる熱力学データベースは、日本原子力研究開発機構のデータベース 050700c0.dat(Arthur et al., 2005)を用い、不足する鉱物のデータについては、文献等の熱力学デ ータ(C-S-H ゲルは加藤らによる文献(加藤・本田, 2004)、マグネタイト、水酸化第二鉄及びゲ ーサイトは PHREEQC に付帯する LLNL.dat)から追加した。なお、NO3の酸化還元反応は速度 論的な計算を行うため、NO3-及びその変遷物(NH3、NO3、NO2-等)は別途定義して、化学平衡 計算スキームからは除いた。

4) NEON の各パラメータ

NEONの反応速度式における各パラメータを表 4.5-4のように設定し、解析を行った。現行の モデルのデータセットによる解析を case0 とし、各解析結果との比較対象とした。NEON には金 属との反応、鉱物との反応、微生物の作用の3種類のモデルが含まれている。これらを単独で取 り扱った際の解析をそれぞれ case0-1、0-2、0-3 とした。金属との反応についてはアノード反応と して1つ、カソード反応として3つの反応をモデル化している。このうち NO2の還元反応は NO3 の還元反応が律速となって反応が進むため、NO2の還元反応を除く3つの反応の反応速度定数を 感度解析の対象パラメータとして選出した。また、速度定数以外のパラメータとして NO3の還元 反応における pH 依存性についても対象とした。鉱物との反応については pH 依存性、温度依存 性、及び反応速度定数の3パラメータを対象とした。微生物の作用については多くのパラメータ が存在し、その多くは日本原子力研究開発機構が実験的な検討により得たものと、活性汚泥モデ ルの一般値を引用したものに大別される。ここでは前者に着目し、当該パラメータを対象とした。

パラメータの変動範囲は原則的に×100~×0.01 とした。ただし、微生物の作用におけるパラ メータには、定義上この変動範囲で設定できないものが存在する。case41~46 に該当する「難分 解性固体有機物の分解速度定数」は NEON において分解性固体有機物の 1/10 として設定されて いる。そのため、分解性固体有機物の値と同等以上にならないよう、変動範囲を×5~×0.01 とし た。case61~64 に該当する「高利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数」は中利用性有機物利 用時の硝酸還元菌増殖定数の 2 倍であり、低利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数の 200 倍 として定義されている。そのため、中利用性有機物を利用したときの増殖定数を超えることがな いよう、変動範囲を×100~×2 としている。他方、case71~76 に該当する低利用性有機物を利 用したときの増殖定数が中利用性有機物を利用したときの増殖定数を超えることがないよう、変 動範囲を×50~×0.01 としている。case101~104 に該当する「死滅菌体から生成する分解性固 体有機物の割合」に関しては、NEON において他の割合との和が 1 となるように定義付けられて いることから、値を 0.9(case101)、0.7(case102)、0.6(case103)、0.5(case104)となるように設定 した。

(3) 解析結果

表 4.5-4 に示した条件で解析を実施した。ただし、case2 及び case13 については、解析に長時間を要することから平成 31 年度では実施しなかった。加えて case51、case61、case86 に関して は前述した計算ステップ 100 年として解析したところ、2.5m メッシュをフラックスが突き抜け たため、平成 31 年度の評価からは除外した。

1) 評価対象

NEON を用いた解析を実施することにより、各化学種の濃度分布やpHをはじめとして多数の 情報が得られる。このうち、平成31年度の感度解析における感度評価項目として、各反応の出発 物質であり反応の進み具合を評価可能なNO3 濃度分布、反応生成物として共通となるNH3/NH4+ 濃度分布、及び化学的環境場を示す指標となるpHを選定した。平成31年度の感度解析は垂直2 次元平面にて行っており、そのうち、y=0における各濃度分布及びpHをもって評価することと した。

リファレンスケースであり、現行の NEON を用いて解析を行った case0 における NO3 の二次 元コンター図を図 4.5-5 に示す。NO3 濃度分布は、図 4.5-5 に示されるように 200,000 年経過後 にはほぼ消失している。そのため、広がりが大きく、感度評価に最適と思われる 10,000 年経過時 の NO3 濃度分布をもって、NO3 濃度分布への影響を評価した。NH3/NH4+濃度分布及び pH につ いては 200,000 年経過時の分布をもって評価した。

項目 対象パラメータ モデルの値 $\times 100$ $\times 0.2$ imes 10 $\times 2$ $\times 0.5$ $\times 0.1$ $\times 5$ $\times 0.01$ 現行モデル case0 リファ 金属との反応のみ実装 case0-1 レンス -鉱物との反応のみ実装 case0-2 ケース 微生物の作用のみ実装 case0-3 pH 依存性 0.135case1 case2 case3 case4 case5 case6 鉱物と 温度依存性 -51290case11 case12 case13 case14 case15 case16 の反応 反応速度定数 1.58case21 case22 case23 case24 case25case26 分解性固体有機物の分解速度定数 1.26×10^{-10} ₩1 case31 case32 case33 case34 case35 case36 難分解性固体有機物の分解速度定数 1.26×10^{-11} 難分解性固体有機物の分解速度定数 1.26×10^{-11} -case41 case42case43 case44case45case46 高利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数 4.62×10^{-6} 中利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数 $2.31 imes 10^{-6}$ $\times 2$ case51 case52case53 case54case55case56 低利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数 2.31×10^{-8} 微生物 高利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数 4.62×10^{-6} --case62 case64 case61 case63 の作用 低利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数 2.31×10^{-8} case71 case72 -case73 case74 case75 case76 Monod 式における高利用性有機物濃度の飽和定数 2.37×10^{-2} case81 -case82 case83 case84 case85case86 硝酸還元菌の増殖に利用される NO3 由来窒素と有機炭素の割合 $\mathbf{2}$ case92 case93 case94 case91 死滅菌体から生成する分解性固体有機物の割合 0.8(0.9)(0.7)(0.6)(0.5)(当該パラメータのみ括弧内の値を使用) case102case103 case104 -. case101 --Monod 式における硝酸イオンの飽和定数 $3.00 imes 10^{-5}$ case112 case113 case111 case114 case115 case116 アノード反応速度定数 4.05×10^{3} case121 case122 case123 case124 -金属と カソード反応(NO3・還元)速度定数 $3.24 imes 10^{-6}$ case132case131 case133 case134 の反応 カソード反応(NO3 還元)pH 依存性 0.293-case142-case141 case143 case144 カソード反応(H₂O 還元)速度定数 $3.34 imes 10^{.5}$ case151 case152 case153 case154 -

表 4.5-4 解析ケース一覧

※1: 難分解性固体有機物の分解速度定数を分解性固体有機物の分解速度定数の従属関数として取扱い、各パラメータを同じ倍率で変動

※2:高利用性有機物、及び低利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数を中利用性有機物利用時の増殖定数の従属関数として取り扱い、各パラメータを同じ倍率で変動



図 4.5-5 case0 における NO3 濃度の二次元コンター図

2) リファレンスケース

リファレンスケースである case0、case0-1、case0-2、及び case0-3 における NO3 濃度分布、 NH3/NH4+濃度分布、及び pH を図 4.5-6 に示す。case0 は現行の NEON を用いた解析結果であ り、今回の感度解析におけるリファレンスケースである。case0-1~3 は表 4.5-4 に示したように NEON の一部分の反応モデルだけを実装し解析した結果である。

NO₃ 濃度分布に着目し、図 4.5-6(a)と(a')を比較したところ、体系上の上流側に該当する x<-5 の全領域において case0-3 が case0 と類似していた。当該領域において case0 と case0-3 の NO₃-濃度が 1.0×10^{-2} mol/dm³未満であるのに対し、case0-1 は-250 \leq x<-5、case0-2 は-100 \leq x<-5 の領域における NO₃-濃度が 1.0×10^{-2} mol/dm³より大きい値を示した。

NH₃/NH₄+濃度分布に着目し、図 4.5-6(b)と(b')を比較したところ、case0-2 が比較的 case0 と 類似した分布傾向を示していた。ただし、NH₃/NH₄+濃度が異なり、x=500 の地点において case0 の NH₃/NH₄+濃度が 5.10×10⁻³ mol/dm³であったのに対し、case0-2 では 9.08×10⁻³ mol/dm³で あった。

pH に着目し、図 4.5-6(c)と(c)を比較したところ、case0-1 が case0 と類似していた。これに準 じる形で case0-2 が類似しており、case0-3 は x≦-1,500 の幅広い領域で case0 と異なる pH を示 していた。



(a)NO3⁻濃度、(b)NH3/NH4⁺濃度、(c)pH

3) NO3 濃度分布へ及ぼす影響の評価

10,000 年経過後の NO3 濃度分布を図 4.5-7 及び図 4.5-8 に示す。

図 4.5-7 の(e)、(g)、(h)、及び図 4.5-8 の(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)にて示される各ケースの解 析の結果はリファレンスケースである case0 と比較して、大きな相違が確認できなかったことか ら、当該パラメータによる NO₃ 濃度への影響は小さいものと考えられる。

図 4.5-7 の(a)、(b)、及び(c)から鉱物との反応における各パラメータが NO₃ 濃度に対して同程 度の影響を与えていることが確認された。鉱物との反応の速度式は以下の式(4.5-1)である。(a)、 及び(b)にて NO₃ 濃度に対する影響が確認された pH 依存性、及び温度依存性を示すパラメータ はべき数として扱われており、べき数として扱われていない反応速度定数と比較して、NO₃ 濃度 への影響は大きいと考えられたが、前述のとおり、その差は顕著ではなかった。これらの 3 パラ メータのうち、pH 依存性と温度依存性についてはこれまでの経緯から外挿により用いており、 NO₃ 濃度への影響が確認されていることから、データの拡充により本件のような解析における不 確実性の低減が期待できる。

$$\frac{d[NO_3^{-}]}{dt} = -1.58 \times W \times [H^+]^{0.1353} \times exp\left(\frac{-51290}{R \cdot T}\right) \times [NO_3^{-}]$$
(4.5-1)
W: 固液比(kg/dm³)
R: 気体定数(8.314 J/(K·mol))
T: 絶対温度(K)

また、図 4.5-7 の(d)、(f)、及び図 4.5-8 の(a)、(b)から微生物の作用における複数のパラメー タが NO₃:濃度に対して同程度の影響を与えていることが確認された。微生物の作用は複数のプ ロセスを複合的に取り扱うことによりモデル化されている。そのうち、NO₃の変遷に直接関与す るパラメータは、有機物利用時の硝酸還元菌の増殖定数、Monod 式における各飽和定数、及び硝 酸還元菌の増殖に利用される NO₃:由来の窒素と有機炭素の割合である。このことから、図 4.5-7 の(f)、(g)、(h)、及び図 4.5-8 の(a)、(b)、(d)において NO₃:濃度への影響が確認されると考えられ たが、図 4.5-7 の(g)、(h)、及び図 4.5-8 の(d)においては NO₃:濃度への影響が確認されなかった。 他方、図 4.5-7 の(d)において NO₃:濃度への影響が確認されなかった。

図 4.5-8 の(e)、(f)、(g)、及び(h)から金属との反応における各パラメータは NO3 濃度に対して 顕著な影響を与えていないことが確認された。これは、体系上、金属との反応が起きる場が限定 的であることに起因する。

ここで鉱物との反応に関する各パラメータと微生物の作用に関する複数のパラメータによる NO₃ 濃度への影響を比較する。大きな相違として NO₃ の広がりの範囲が挙げられる。鉱物との 反応に関するパラメータを変動させたケースのうち、case1、case11 など、最も広い範囲に NO₃ が移流・拡散したケースでは、x=300 の地点において、NO₃ 濃度が 1.0×10^2 mol/dm³程度であ ったのに対し、微生物の作用に関するパラメータを変動させたケースのうち最も広い範囲に NO₃ が移流・拡散した case94 では x>150 の領域において 1.0×10^2 mol/dm³より大きな NO₃ 濃度を 示した地点は存在しなかった。この傾向は上流側(x<0 の領域)も同様である。

したがって、今回の解析における NO3 濃度分布に対して、より大きな影響を及ぼすパラメータ は鉱物との反応に関する 3 つのパラメータであると考えられる。









4) NH₃/NH₄+濃度分布へ及ぼす影響の評価

200,000 年後の NH₃/NH₄+濃度分布を図 4.5-9 及び図 4.5-10 に示す。

図 4.5-9 の(e)、(g)、及び図 4.5-10 の(d)、(f)、(g)、(h) にて示される各ケースの解析の結果は リファレンスケースである case0 と比較して、大きな相違が確認できなかったことから、当該パ ラメータによる NH₃/NH₄+濃度への影響は小さいものと考えられる。

図 4.5-9 の(a)、(b)、及び(c)から鉱物との反応における各パラメータのうち、pH 依存性、及び 温度依存性を示すパラメータが NH₃/NH₄+濃度に対して同程度の影響を与えていることが確認さ れた。鉱物との反応は前述のとおり式(4.5-1)で示され、pH 依存性、及び温度依存性を示すパラメ ータは、ともにべき数として扱われている。本項で扱う NH₃/NH₄+は鉱物反応における反応生成 物である。したがって、case1 や case11 のようなパラメータ設定により鉱物との反応の速度は著 しく緩やかになり、反応生成物である NH₃/NH₄+の生成量が少なくなる。初期値として一定量を 与えた NO₃ と異なり、NH₃/NH₄+はその反応速度の影響が顕著に表れたものと考えられる。

図 4.5-9 の(d)、(f)、(h)、及び図 4.5-10 の(a)、(b)、(c)から微生物の作用における多くのパラメ ータが NH₃/NH₄+濃度に対して影響を与えていることが確認された。微生物の作用のうち NH₃/NH₄+の生成及び変遷に直接影響する主なプロセスとして、有機物を利用した硝酸還元菌の 増殖と硝酸権限菌の死滅が挙げられる。そのため、NH₃/NH₄+濃度分布に対して硝酸還元菌の増 殖定数が影響を及ぼすことは推測されたが、図 4.5-9 の(f)で示したように、変動倍率の序列と NH₃/NH₄+濃度分布との関係が合致していない。これは NH₃/NH₄+の生成及び変遷に直接影響す るプロセスではない固体有機物の分解においても同様であり、図 4.5-9の(d)においても示されて いる。この傾向の一つの可能性として、固体有機物の分解速度定数、及び有機物を利用したとき の硝酸還元菌の増殖定数において、NH₃/NH₄+濃度とNO₃・濃度、及び増殖に利用される有機物の 濃度のバランスから、NH3/NH4+の生成が極大となる値が存在する可能性が挙げられるが、平成 31 年度の解析結果から知見として得ることはできなかった。また、図 4.5-9 の(h)、及び図 4.5-10 の(a)、(c)から当該パラメータによる NH₃/NH₄+濃度分布への影響は確認されたが、前述のパラメ ータと比べて影響は小さかった。一方、図 4.5-10 の(b)から硝酸還元菌の増殖に利用される NO3 由来窒素と有機炭素の割合も NH₃/NH₄+濃度分布への影響が大きいことが確認された。硝酸還元 菌の増殖に利用される NO₃由来窒素と有機炭素の割合は前述の分解速度定数及び増殖定数とは 異なり、変動倍率の序列と NH₃/NH₄+濃度分布との関係が合致し、NH₃/NH₄+濃度分布への影響 が大きいパラメータであることが確認された。

図 4.5-10 図 4.5-8 の(e)から金属との反応におけるアノード反応速度定数が NH₃/NH₄+濃度分 布へ影響を与えることが確認されたが、前述した鉱物との反応、及び微生物との作用における各 パラメータによる影響と比較すると小さい。これは、NO₃-濃度分布と同様に、体系上、金属との 反応が起きる場が限定的であることに起因する。

ここで鉱物との反応に関する各パラメータと微生物の作用に関する複数のパラメータによる NH₃/NH₄+濃度への影響を比較する。傾向が不明確である、微生物との作用における固体有機物 の分解速度定数及び有機物利用時の硝酸還元菌の増殖定数については除外して考えると、硝酸還 元菌の増殖に利用される NO₃・由来窒素と有機炭素の割合が NH₃/NH₄+濃度分布へ与える影響と して最も大きい。







図 4.5-10 case81~154 における NH₃/NH₄+濃度分布 (a)case81~85、(b)case91~94、(c)case101~104、(d)case111~case116、 (e)case121~124、(f)case131~134、(g)case141~144、(h)case151~154

5) pH 遷移状態へ及ぼす影響の評価

200,000 年後における解析体系内の pH を図 4.5-11 及び図 4.5-12 に示す。

図 4.5-11 の(e)、(g)、及び図 4.5-12 の(a)、(c)、(d)、(f)、(g)、(h) にて示される各ケースの解 析の結果はリファレンスケースである case0 と比較して、大きな相違が確認できなかったことか ら、当該パラメータによる pH への影響は小さいものと考えられる。

図 4.5-11 の(a)、(b)、及び(c)から鉱物との反応における各パラメータのうち、pH 依存性、及 び温度依存性を示すパラメータが処分施設周辺環境の pH に対して同程度の影響を与えており、 反応速度定数による影響よりも大きいことが確認された。前述のとおり、pH 依存性、及び温度 依存性を示すパラメータはともにべき数として扱われ、反応速度への影響が大きい。これらのパ ラメータは変動倍率が大きくなるほど、反応速度が緩やかになる。反応が緩やかになることで反 応生成物である NH4+の生成量が少なくなり、微生物との反応により生成された NH3 との平衡が シフトすることで、pH がアルカリ側へとシフトしたものと考えられる。

図 4.5-11 の(d)、(f)、及び図 4.5-12 の(b)から微生物の作用における固体有機物の分解速度定 数、有機物利用時の硝酸還元菌の増殖定数、及び硝酸還元菌の増殖に利用される NO₃・由来窒素と 有機炭素の割合が処分施設周辺環境の pH に対して影響を与えていることが確認された。この 3 パラメータを比較すると、図 4.5-12 の(b)に示される硝酸還元菌の増殖に利用される NO₃・由来窒 素と有機炭素の割合による影響が最も大きかった。ただし、case91 は菌の増殖に用いられる窒素 の割合が炭素の 20 倍と過剰な値に設定したことが原因となり、移流・拡散する NO₃・の量が極め て少なく、解析体系のほぼ全域において鉱物との反応があまり起きなかったものと考えられる。 そのため、鉱物との反応により生成される NH₄+量が著しく少なくなり、NH₃との平衡がシフト し、pH がアルカリ側へとシフトしたものと考えられたことから、case92~94 と比べて pH が異 なる傾向を示したと推測される。

図 4.5-12 の(e)から金属との反応におけるアノード反応速度定数が処分施設周辺環境の pH へ 影響を与えることが確認された。この事象は金属との反応におけるアノード反応により生成され る H+による影響であると考えられる。

ここで、各パラメータが処分施設周辺環境の pH に対して与えた影響の大きさを考えると、鉱物との反応における pH 依存性、温度依存性、及び微生物の作用における硝酸還元菌の増殖に利用される NO₃:由来窒素と有機炭素の割合の 3 パラメータが比較的大きな影響を与えている。x=500 の地点における pH の値に着目すると、リファレンスケースである case0 が pH=8.45 に対して、case1 で 9.2、case11 で 9.2、case91 で 9.1 であり、次点として影響が大きいと考えられる、金属との反応におけるアノード反応速度定数をパラメータとしたときの case121 で 7.79 である。このことから、pH の値に対する影響の大きさとしては鉱物反応の 2 パラメータ>微生物の作用における硝酸還元菌の増殖に利用される NO₃:由来窒素と有機炭素の割合>金属との反応におけるアノード反応速度定数となる。しかし、各パラメータによる pH 値への影響について、case0 との影響があるとは考えにくい。影響を強く受けているように見える下流側領域(x>0 の領域)においても、case0 との pH の差として 2.0 を超える地点は見られなかった。また、-210 < x < -180 の領域において case121 にて計算された pH の値が case0 の pH 値に比べて著しく低いように見えるが、pH の差は最大で 1.41 であり、下流側と同様 2.0 を超えるほどの差ではなかった。









(4) 感度解析結果のまとめ

平成 31 年度に実施した NEON を用いた感度解析の結果について以下のようにまとめる。

1) NO3⁻濃度分布への影響

各ケースの解析結果から、NO3⁻濃度分布に対して大きく影響したパラメータは、NO3⁻の移流・ 拡散範囲の広さから鉱物との反応における反応速度定数、pH 依存性、及び温度依存性であると 考えられる。次点となるパラメータとしては、微生物の作用における固体有機物の分解速度定数、 有機物利用時の硝酸還元菌の増殖定数、Monod 式における高利用性有機物濃度の飽和定数、硝酸 還元菌の増殖に利用される NO3⁻由来窒素と有機炭素の割合が挙げられる。

2) NH₃/NH₄⁺濃度分布への影響

各ケースの解析結果から、NH₃/NH₄+濃度分布に対して大きく影響したパラメータは、微生物の作用における硝酸還元菌の増殖に利用される NO₃:由来窒素と有機炭素の割合であると考えられる。このパラメータと同等な影響を与えたパラメータとして、微生物の作用における固体有機物の分解速度定数と有機物利用時の硝酸還元菌の増殖定数が挙げられるが、各値の変動とNH₃/NH₄+濃度との関係性が一定ではなく、傾向が不明確である。次点となるパラメータとしては、鉱物との反応における pH 依存性、温度依存性が挙げられる。

3) pH への影響

各ケースの解析結果から、pH に対して大きく影響したパラメータは、鉱物との反応における pH 依存性、温度依存性、及び微生物の作用における硝酸還元菌の増殖に利用される NO3 由来窒 素と有機炭素の割合であると考えられ、次点となるパラメータとしては、金属との反応における アノード反応速度定数が挙げられるが、これらパラメータによる影響は液性を大きく左右するほ どのものではない。

4) モデルの信頼性向上に有効なデータの選出

各ケースの解析結果から NO₃ 濃度分布、NH₃/NH₄+濃度分布、及び pH に対する影響について 検討した。その結果、鉱物との反応における各パラメータと微生物の作用による一部のパラメー タによる影響が比較的大きいことがわかった。このうち、鉱物との反応における各パラメータは 当該解析条件において外挿して用いている。したがって、当該解析条件を試験条件とした実験的 検討によるデータの拡充がモデルの信頼性向上に有効である。一方、微生物との作用におけるパ ラメータに関しては、室内実験によるデータの拡充や文献等による最新知見を反映することがモ デルの信頼性向上に有効であると考えられるが、手法を含め、その有効性については検討が必要 である。

4.5.3 NEON の信頼性向上のためのデータの取得

(1) 既往の検討内容

これまで、アンプル試験を通じて鉱物との反応に関わるデータの取得を行ってきた。以下にこれまでの検討内容について簡潔にまとめる。

1) 平成 23 年度の検討内容(日本原子力研究開発機構, 2012)

硝酸塩と還元性鉱物との反応をモデル化するにあたり、検討対象鉱物として黄鉄鉱を選出した。 後述するアンプル試験を通じ、硝酸イオンの変遷物質が № と NH4+であるとして化学反応式を式 (4.5-2)のとおりモデル化した。また、反応生成物である № 及び NH4+の生成量を定量し、反応速 度を評価した。反応生成物量の経時変化から、この反応が一次反応であると推定し、反応速度式 として式(4.5-3)を得た。平成 23 年度までの知見により、当該反応の進行が緩やかであること、及 び、反応性が富む条件が高温・低 pH であることから、平成 23 年度では温度条件を 80~120℃、 pH 条件を 2~5、試験期間を 30~90 日として実施している。

$$6NO_{3}^{-} + 3FeS_{2} + 6H_{2}O + 4H^{+} \rightarrow N_{2} + 4NH_{4}^{+} + 6SO_{4}^{2} + 3Fe^{2} + (4.5-2)$$

$$\frac{d[NO_3^{-}]}{dt} = -2.69 \times 10^{-2} \times W \times [H^+]^{0.073} \times exp\left(\frac{-39400}{R\cdot T}\right) \times [NO_3^{-}]$$
(4.5-3)

W:固液比(kg/dm³) R:気体定数(8.314 J/(K·mol))

T:絶対温度(K)

2) 平成 26 年度の検討内容(日本原子力研究開発機構, 2015)

平成 23 年度の検討により化学反応式と反応速度式がモデル化された。しかし、温度条件 80~ 120℃におけるデータであり、式(4.5-3)の室温レベルにおける適用性ついて未調査であった。平成 26 年度ではその前段として温度条件を 50~70℃とし、他の条件を平成 23 年度に実施した試験 と同様としたアンプル試験を実施した。その結果、反応生成物である N₂及び NH₄+が定量下限値 未満となり、反応速度を評価できなかった。

3) 平成 28 年度および平成 29 年度の検討内容(日本原子力研究開発機構, 2017; 2018a)

平成 26 年度のアンプル試験の結果を踏まえ、試験期間を 150 日、300 日、450 日としたアン プル試験を実施した。試験期間を除いた試験条件を平成 26 年度と同様とした。その結果、N₂及 び NH₄+の生成量が定量可能な量に達しており、温度条件 50~70℃における鉱物反応の反応速度 を評価できた。その際、式(4.5-3)と当該試験結果を比較したところ、明確な差が生じていたため、 当該試験結果に平成 23 年度アンプル試験結果を加え、反応速度式における各パラメータを見直 し、4.5.2(3)にて前述した式(4.5-1)を得た。

$$\frac{d[NO_3^{-}]}{dt} = -1.58 \times W \times [H^+]^{0.1353} \times exp\left(\frac{-51290}{R \cdot T}\right) \times [NO_3^{-}]$$
(4.5-1)
W: 固液比(kg/dm³)
R: 気体定数(8.314 J/(K·mol))
T: 絶対温度(K)

ここで得た式(4.5-1)を用い、温度条件を25℃として、反応生成物が十分定量可能な量に達するために必要な試験期間を求めたところ、4~5年程度の見込みを得た(図 4.5-13)。



図 4.5-13 温度条件を 25℃としたアンプル試験の予察解析

(2) 5年経過したアンプル試験体の分析

先行事業である「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 26 年度)」 (日本原子力研究開発機構, 2015)において、鉱物との反応のデータ取得を目的として温度条件 を 25℃とした長期アンプル試験を開始した。平成 31 年度では試験開始から 5 年経過したアンプ ル試験体を開封し、分析を行った。

1) 試験概要

アンプル試験のフローを図 4.5-14 に示す。還元性鉱物として選出したスペイン・ナバフン産の黄鉄鉱を粒径 0.032~0.063 mm に粉砕・分級した後、表面酸化膜及び不純物除去のため、高純度アルゴンガスグローブボックス(酸素濃度 1 ppm 以下、窒素濃度 100 ppm 以下)内にて 0.01 mol/dm³ 塩酸中で 5 分間超音波洗浄し、イオン交換水で水洗した。その後、さらに同グローブボックス内にてエタノールにて置換し、粗乾燥した後、7 日間静置して風乾することで表面吸着していた酸素と窒素を脱着・除去した。

一方でアンプル試験に用いる硝酸ナトリウム溶液を次のように調製した。まず、溶媒を以下の 通りに調製した。溶媒の調製には脱酸素処理を施したイオン交換水を用いた。

 pH2の溶媒 :0.01 mol/dm³ 塩化カリウム溶液に塩酸を添加し、pH を 2 に調整
pH4及び5の溶媒:0.04 mol/dm³ 酢酸、リン酸、ホウ酸混合溶液に水酸化ナトリウムを 添加し、pH を 4 又は5 に調整

その後、所定量の硝酸ナトリウムを所定の pH 調整済みの各溶媒に溶解させ、試験に用いる硝酸ナトリウム溶液とした。調製した硝酸ナトリウム溶液と前処理した黄鉄鉱をアンプルに封入しアンプル試験体とした。アンプル試験体は高純度アルゴンガスグローブボックス内にて作製した。 作製したアンプル試験体は所定の温度に保持した恒温槽内にて試験期間中静置した。試験期間経過後、アンプル試験体を恒温槽より取り出し、開封して気相回収、固液分離ののち、気相、液相

分析対象	分析項目
気相	N2 濃度、N2O 濃度、NH3 濃度
液相	pH、NO3 ⁻ 濃度、NO2 ⁻ 濃度、NH4 ⁺ 濃度、SO4 ² -濃度、酢酸イオン濃度
固相	比表面積

表 4.5-5 アンプル試験における分析項目の例



2) 試験条件

平成 31 年度に開封したアンプル試験体は、平成 26 年度に実施した先行事業において図 4.5-14 の作業工程を経て準備・作製したものである(日本原子力研究開発機構, 2015)。当該アンプル試 験体の作製条件、及び試験条件を表 4.5-5 に示す。

Run No.	NO3 初期濃度(mol/dm3)	固液比(kg/dm ³)	初期 pH	温度(℃)	試験期間(日)
1	0.04	0.5	2		
2	0.04	0.5	4		
3	0.04	0.5	5		
4	0.01	0.5	4	95	1900
5	0.10	0.5	4	20	1800
6	0.04	0.05	4		
7	0.04	0.025	4		
8	0	0	4		

表 4.5-6 アンプル試験条件

(3) 試験結果

試験終了後の各アンプル試験体中の気相分析結果を表 4.5-7 に、液相分析結果を表 4.5-8 に、 固相の比表面積の測定結果を表 4.5-9 に示す。

表 4.5-7 に示す通り、ブランク試料として調製した Run No.8 の試験体を含めた全試験体の気 相から有意値の N₂が確認された。Run No.8 の GC-TCD クロマトグラムにおいては O₂が確認さ れたのに対し、他のアンプル試験体では確認されなかったことから、アンプル試験体作製過程の うち、Run No.8 アンプル試験体溶封時に大気が混入したものと考えられる。一方、Run No.1~ 7 において確認された N₂は、鉱物との反応における反応生成物であると考えられ、液相中の NO₃ と固相である黄鉄鉱との間に酸化還元反応が起きたことを示唆している。このことは、表 4.5-8 における液相中の NO₃の濃度変化や NH₄+濃度がそれを裏付けている。

また、表 4.5-8 から、初期 pH を 2 として試験を実施した Run No.1 をはじめとして、複数の 試験体における試験後の液相 pH がアルカリ側へとシフトしていた。これは式(4.5-2)に示される 反応によるものである。このうち、Run No.1 はベースとなる溶媒として分析化学データブック 改訂 3 版(日本分析化学会, 1983) にある Clark-Lubs の緩衝液のうち、塩化カリウム・塩酸系緩 衝液を用い、pH 2 へと調整している。この緩衝液は硝酸イオンの還元に影響を及ぼす可能性があ る有機酸を含まない。Run No.1 ではこの緩衝液を採用した。しかし、pH 緩衝能が低く、表 4.5-8 のような事象が生じたものと推測される。一方、Run No.2~8 に関しては分析化学データブック 改訂 4 版(日本分析化学会, 1994) にある Britton-Robinson の広域緩衝液をベースとして pH を 調整しており、弱酸性領域において緩衝能のある酢酸を加えることで、Run No.1 におきたよう なアルカリ側への pH のシフトが起きなかったものと考えられる。また、試験後の酢酸イオン濃 度に変化がなかったことから、電子供与体として硝酸イオンの還元に関与しなかったものと考え られ、試験結果への影響はないと考えられる。

表 4.5-9 に固相の比表面積測定結果を示しているが、反応速度との相関は確認できなかった。 表 4.5-7、及び表 4.5-8に示したように、Run No.1~7の全試料において反応生成物である N₂、

及び NH₄+が定量できた。そのため、温度条件を 25℃としたデータを取得し、現行モデルとの比較が可能となった。

Dece Ma	気相中の存在量(mol)			
Run No.	N_2	NH_3	N_2O	
1	$5.9 imes 10^{-5}$	$< 2.8 \times 10^{-7}$	$< 7.0 imes 10^{-7}$	
2	$5.1 imes 10^{-5}$	$< 2.8 \times 10^{-7}$	$< 7.0 imes 10^{-7}$	
3	$5.9 imes 10^{-5}$	$< 2.8 \times 10^{-7}$	$< 7.0 imes 10^{-7}$	
4	$5.3 imes 10^{-5}$	$< 2.8 \times 10^{-7}$	$< 7.0 imes 10^{-7}$	
5	$4.2 imes 10^{-5}$	$< 2.8 \times 10^{-7}$	$< 7.0 imes 10^{-7}$	
6	$2.1 imes 10^{-5}$	$< 2.8 \times 10^{-7}$	$< 7.0 imes 10^{-7}$	
7	$5.4 imes 10^{-5}$	< 2.8×10-7	< 7.0×10-7	
8	$5.9 imes 10^{-5}$	$< 2.8 \times 10^{-7}$	$< 7.0 \times 10^{-7}$	

表 4.5-7 アンプル試験体中の気相分析結果

表 4.5-8 アンプル試験体中の液相分析結果

D No	試験後	液相中の濃度(mol/dm ³)				
Kun No.	pН	NO_3	NO_2	$\mathrm{NH}_{4^{+}}$	$\mathrm{SO}_{4^{2^{-}}}$	酢酸イオン
1	8.2	$3.35 imes 10^{-2}$	$< 8.7 \times 10^{-8}$	$4.26 imes 10^{-3}$	$7.22 imes 10^{-3}$	-
2	5	$3.82 imes 10^{-2}$	$< 8.7 \times 10^{-8}$	$1.69 imes 10^{-3}$	$7.37 imes 10^{-3}$	$4.00 imes 10^{-2}$
3	6.3	$3.60 imes 10^{-2}$	$< 8.7 \times 10^{-8}$	$2.56 imes10^{\cdot3}$	$7.34 imes 10^{-3}$	$4.00 imes 10^{-2}$
4	5.3	$8.27 imes 10^{-3}$	$< 8.7 \times 10^{-8}$	$1.94 imes 10^{-3}$	$7.55 imes10^{-3}$	$4.00 imes 10^{-2}$
5	4.9	$9.82 imes 10^{-2}$	$< 8.7 \times 10^{-8}$	$1.37 imes10^{\cdot3}$	$7.72 imes 10^{-3}$	$4.00 imes 10^{-2}$
6	4.3	$3.95 imes 10^{-2}$	$< 8.7 \times 10^{-8}$	$3.26 imes 10^{-4}$	8.81×10^{-4}	$4.00 imes 10^{-2}$
7	4.2	$3.96 imes 10^{-2}$	$< 8.7 \times 10^{-8}$	$1.80 imes 10^{-4}$	$4.62 imes 10^{-4}$	$4.00 imes 10^{-2}$
8	4	$4.00 imes 10^{-2}$	$< 8.7 \times 10^{-8}$	$2.61 imes 10^{-5}$	$1.44 imes 10^{-6}$	$4.00 imes 10^{-2}$

表 4.5-9 アンプル試験体中の固相の比表面積測定結果

Run No.	比表面積(m²/g)
1	0.42
2	0.32
3	0.32
4	0.33
5	0.28
6	0.21
7	0.18
8	-

(4) 現行モデルによる解析結果との比較

前述のアンプル試験の結果と比較するため、PHREEQC(Parkhurst and Appelo, 2013)に NEON を実装して解析を実施した。熱力学データベースには日本原子力研究開発機構の熱力学デ ータベースのうち、050700c0.tdb(Arthur et al., 2005)を用いた。溶媒に含まれる酢酸の熱力学デ ータに関しては、英国の熱力学データベース HATCHES(Heath et al., 2011)より追加した。なお、 NO3・と黄鉄鉱の間で起こる酸化還元反応は NEON により速度論的な計算を行うため、NO3・及び その反応生成物(NO2・、NH4+等)を別途定義し、化学平衡計算スキームから除いた。本条件では
NEON の金属との反応、及び微生物の作用が起きないものとして設定した。鉱物との反応の速度 は現行の NEON における速度式である式(4.5-1)を用いて計算した。また、アンプル試験結果と の比較のため、解析条件のうち、液相中の NO₃ 初期濃度、固液比、液相初期 pH、及び液相の温 度を表 4.5-6 における Run No.1~3 の試験条件と同一とし、1 time step を1日として解析時間 を 1,800 time step までとした。

NO₃と黄鉄鉱との間における酸化還元反応は緩やかであるため、初期濃度と比較して、NO₃濃度の変化は小さい。したがって、液相の分取などの分析操作上の誤差による影響が大きくなる。 そのため、評価は反応生成物である NH₄+濃度を対象として取り扱うこととした。解析結果及び アンプル試験結果のうち、NH₄+濃度を図 4.5-15 に示し、試験期間 1800 日としたときの NH₄+濃度を表 4.5-10 に示す。なお、NH₄+濃度はブランク試験である Run No.8 の値を用いて補正した。

表 4.5-10 及び図 4.5-15 から、アンプル試験の結果と解析による計算の結果との間に、オーダーを超えるような大きな差がないことが確認された。また、アンプル試験結果と解析結果における各 NH₄+濃度の対数について初期 pH ごとに比較した。その結果、pH 4 のときの差が最も小さく、pH 5 のときの差が最も大きいことが確認された。

以上の結果から、現行の NEON における鉱物との反応の速度式 (式 4.5-3) は、温度条件を 25℃ とした室内実験の結果であるアンプル試験の結果をよく再現していることから、25~120℃の温 度条件下における NEON の鉱物との反応のモデルは概ね妥当であるといえる。

	NH4+濃度(mol/dm ³)			$\log[\mathrm{NH_{4^+}}]$		
	初期 pH 2	初期 pH 4	初期 pH 5	初期 pH 2	初期 pH 4	初期 pH 5
アンプル試験	$4.23 imes 10^{-3}$	$1.66 imes 10^{-3}$	$2.53 imes10^{-3}$	-2.37	-2.78	-2.60
解析	$1.74 imes 10^{-3}$	$9.48 imes 10^{-4}$	$7.00 imes 10^{-4}$	-2.76	-3.02	-3.15

表 4.5-10 試験期間 1800 日後の NH4⁺濃度



図 4.5-15 アンプル試験結果と NEON を用いた解析の結果との比較

(5) 追加データ取得に向けたアンプル試験

これまでの成果を踏まえ、鉱物との反応におけるデータの拡充を目的に新規アンプル試験を平成 31 年度より開始した。なお、試験の概要は前述した 4.5.3(2)と同様とし、アンプル試験体の作 製条件及び試験条件を表 4.5-11 のとおりとした。

既往のアンプル試験結果において初期 pH を 8、10 としたとき、試験期間が十分ではなかった ために反応生成物が定量できず、反応速度の評価ができなかった(日本原子力研究開発機構, 2010;2011)。今回のアンプル試験では試験期間を最長 450 日とし、当該反応速度を評価するた めのデータを取得する。また、今回のアンプル試験では、これまでの試験で施した酸洗浄を 2 回 繰り返して実施した黄鉄鉱(表 4.5-11 における黄鉄鉱 A)、これまでの試験と同様に酸洗浄を 1 回施した黄鉄鉱(表 4.5-11 における黄鉄鉱 B)、酸洗浄を施さない黄鉄鉱(表 4.5-11 における黄 鉄鉱 C)の3種類を用いた。これまでに実施したアンプル試験の結果から、黄鉄鉱の表面に存在 する不純物の影響により、硝酸イオンの還元反応が抑制されることがわかっている(日本原子力 研究開発機構,2009;2010;2011)。上記3種類の黄鉄鉱を用いたアンプル試験の結果を比較す ることにより、酸洗浄によって除去された不純物が及ぼす反応速度への影響を確認し、天然の状 態に近い黄鉄鉱と硝酸イオンとの酸化還元反応速度を評価するためのデータを取得する。

今回のアンプル試験を行うにあたり、初期 pH 2 となる Run No. 1-150-1、1-300-1、1-450-1 に おいてベースとなる緩衝液を Clark-Lubs の緩衝液から Britton-Robinson の広域緩衝液へと変更 した。これには液相 pH の大きな変動を防ぐ意図がある。4.5.3(3)で述べたように黄鉄鉱と硝酸ナ トリウム溶液の反応を扱うにあたり、初期 pH 2 の条件において Clark-Lubs の緩衝液の緩衝能 が十分ではないことが確認されている。一方で懸念されていた、酢酸イオンの共存による黄鉄鉱 と硝酸イオンとの反応への影響が確認されなかったことから Britton-Robinson の広域緩衝液を 用いることとした。

Run No.	NO3 初期濃度	固液比	初期 pH	温度	試験期間	黄鉄鉱の種類
	(mol/dm ³)	(kg/dm ³)		(°C)	(日)	
1-150-1	0.04	0.5	2	60		黄鉄鉱 A
1 - 150 - 2	0.04	0.5	4	50		黄鉄鉱 A
1-150-3	0.04	0.5	4	60		黄鉄鉱 A
1-150-4	0.04	0.5	4	70		黄鉄鉱 A
1-150-5	0.04	0.5	5	60	150	黄鉄鉱 A
1-150-6	0.04	0.5	8	60		黄鉄鉱 A
1-150-7	0.04	0.5	10	60		黄鉄鉱 A
1-150-8	0	0.5	4	60		黄鉄鉱 A
1-150-9	0.04	0	4	60		-
1-300-1	0.04	0.5	2	60		黄鉄鉱 B
1-300-2	0.04	0.5	4	50		黄鉄鉱 B
1-300-3	0.04	0.5	4	60		黄鉄鉱 B
1-300-4	0.04	0.5	4	60		黄鉄鉱 B
1-300-5	0.04	0.5	4	70		黄鉄鉱 B
1-300-6	0.04	0.5	5	60		黄鉄鉱 B
1-300-7	0.04	0.5	8	60		黄鉄鉱 B
1-300-8	0.04	0.5	10	60	300	黄鉄鉱 B
1-300-9	0.04	0.5	4	60		黄鉄鉱 A
1-300-10	0.04	0.5	4	60		黄鉄鉱 C
1-300-11	0.04	0.5	10	60		黄鉄鉱 C
1-300-12	0.04	0.25	4	60		黄鉄鉱 B
1-300-13	0.04	0.05	4	60		黄鉄鉱 B
1-300-14	0	0.5	4	60		黄鉄鉱 B
1-300-15	0.04	0	4	60		-
1-450-1	0.04	0.5	2	60		黄鉄鉱 A
1-450-2	0.04	0.5	4	50		黄鉄鉱 A
1-450-3	0.04	0.5	4	60		黄鉄鉱 A
1-450-4	0.04	0.5	4	70		黄鉄鉱 A
1-450-5	0.04	0.5	5	60		黄鉄鉱 A
1-450-6	0.04	0.5	8	60	450	黄鉄鉱 A
1-450-7	0.04	0.5	10	60		黄鉄鉱 A
1-450-8	0.04	0.25	4	60		黄鉄鉱 A
1-450-9	0.04	0.05	4	60		黄鉄鉱 A
1-450-10	0	0.5	4	60		黄鉄鉱 A
1-450-11	0.04	0	4	60		-

表 4.5-11 平成 31 年度アンプル試験体作製条件及び試験条件

4.5.4 まとめと今後の課題

平成31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) NEON を用いた感度解析

平成 24 年度の「地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化 開発」にて実施した、TRU 廃棄物処分施設周辺環境における NEON を用いた解析の体系を応用 して感度解析を実施した。

各解析ケースにおける 10,000 年経過時の NOs 濃度分布を比較したところ、鉱物との反応にお ける反応速度定数、pH 依存性、及び温度依存性を示すパラメータの 3 つが、他のパラメータよ りも大きな影響を与えていた。各解析ケースにおける 200,000 年経過時の NH₃/NH₄+濃度分布を 比較したところ、微生物の作用における硝酸還元菌の増殖に利用される NOs 由来窒素と有機炭 素の割合が他のパラメータよりも大きな影響を与えていた。各解析ケースにおける 200,000 年経 過時の各地点における pH について確認したところ、鉱物との反応における pH 依存性、温度依 存性、及び微生物の作用における硝酸還元菌の増殖に利用される NOs 由来窒素と有機炭素の割 合が与える影響が大きかった。

以上のことを踏まえ、以下の2点が今後の課題として挙げられる。一つは、鉱物との反応にお ける各パラメータに対するデータの拡充である。各パラメータの適用範囲の拡大により不確実性 の低減が期待できる。一方、微生物との作用におけるパラメータに関しては、室内実験によるデ ータの拡充や文献等による最新知見を反映することがモデルの信頼性向上に有効であると考えら れるが、手法を含め、その有効性については検討が必要である。

今回の解析は NEON の感度構造の明確化が目的であり、先行事業において実施された解析の 諸条件を応用し、周辺岩盤を均質な多孔質媒体として取り扱った。NEON における目下の課題は、 上記データの拡充等によるモデルの信頼性向上である。一方、TRU 廃棄物処分施設周辺における 硝酸塩の影響評価に用いる場合は、周辺岩盤の条件設定が重要であり、実際の水理特性を踏まえ た条件設定が必要である。

(2) NEON の信頼性向上のためのデータの取得

温度条件 25℃として試験期間 5 年を経過したアンプル試験体を開封し、試験体内部の気相、液 相、及び固相を分析した。分析した結果と現行の NEON による解析結果を比較したところ、大 きな差は見られなかった。しかし、25℃における分析点数は少なく、今後データを蓄積し、NEON による解析結果の不確実性の低減を図る必要がある。また、今後、鉱物との反応におけるモデル の信頼性を向上するために、新たな条件でのアンプル試験を開始した。 参考文献

- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y. and Yui, M., Development of thermodynamic databases for hyperalkaline, argillaceous systems, 核燃料 サイクル開発機構, TN8400 2005-010, 2005.
- 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-, 核燃料サイクル開発機構, TY1400-2005-002, 2005.
- Heath, T.G., Hunter, F.M.I. and Smith, V., Update of thermodynamic data for thorium in the HATCHES database, Serco Report TCS/00473/005 Issue 2, 2011.
- 加藤大生,本田明, PHREEQC で扱うための C-S-H ゲルの熱力学データの検討, JNC TN8400 2004-015, 2004.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 19 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報告書, 2008.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 20 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報告書, 2009.
- 日本原子力研究開発機構, 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 硝酸 塩処理・処分技術高度化開発報告書, 2010.
- 日本原子力研究開発機構, 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 硝酸 塩処理・処分技術高度化開発報告書, 2011.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 23 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩 処理・処分技術高度化開発報告書, 2008.
- 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 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩 処理・処分技術高度化開発報告書, 2008.
- 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 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩 処理・処分技術高度化開発 -6 カ年研究成果取りまとめ-報告書, 2008.
- 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.
- 日本分析化学会,分析化学データブック改訂3版,1983.
- 日本分析化学会,分析化学データブック改訂4版,1994.
- Parkhurst, D.L. and 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 6-A43, 2013.
- Parkhurst, D.L., Kipp, K.L. and Charlton, S.R., PHAST Version 2 A program for simulating

groundwater flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions, U.S. Geological Survey, Techniques and Methods 6-A35, 2010.

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.

5. おわりに

本事業は、平成 31 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、平度 30 年度~ 平成 31 年度の 2 カ年の事業の 2 年目に当たる平成 31 年度の成果をまとめた。

「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、LAH 溶接による全厚溶接を要する平蓋構造に加え、熱的制限値の ある TRU 廃棄物の廃棄体パッケージ容器として TIG 溶接による二重蓋構造を考案し、遠隔蓋接 合技術の施工性と局部的な応力除去焼きなまし(SR)による応力腐食割れを引き起こす要因とな る残留応力の低減効果をそれぞれ確認した。一方、伝熱解析から、二重蓋構造による熱影響の低 減は確認できたが、SR 時における固化体の最高温度はアスファルト固化体の熱的制限値を超え る結果となり、断熱材の配置、溶接方法の変更、熱処理時間の低減等による固化体温度低減検討 の必要性を確認した。パッケージ内充填材については、セメント系材料の放射線分解による水素 ガスの発生量に関する試験を実施して乾燥条件において水素ガス発生が低減することを確認し、 充填材の仕様の具体化に必要なデータを取得した。

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 HIP 固化 体及び BPI ガラス固化体について、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・蓄積し、おのおのの固化体に対して、処分後の長期的なヨウ 素の放出を加速する可能性がある化学種を中心に整理し、地質環境への適用範囲を示した。また、 HIP 固化体の浸漬後の固相の分析結果からは、これまで解析によって推定してきたアルミナの結 晶粒界を通じた溶出挙動について、より精緻に検討する必要があることが示された。さらに、BPI ガラスの長期的な溶解・ヨウ素放出挙動をモデル化するために必要なガラス構造モデルに関して、 電荷拘束を考慮することによって現実的な構造モデルを構築した。

「閉鎖前安全性の評価技術の整備」では、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、多量の空気が接触 する条件を想定して、製造時の塩含有率が異なる模擬アスファルト固化体を用い熱量測定データ を取得した。また、アスファルトと塩の反応において、反応物であるアスファルト、及び生成物 である発生ガスの分析を行い、反応機構に関するデータを取得した。さらに、発熱速度モデルに よる測定データの再現性向上を目的に、モデルの見直しを行うとともに、既往と異なる反応機構 を想定したモデルを構築し、その有用性を確認した。これまで得られたデータを踏まえ、現段階 における発熱速度モデルの妥当性の確認として、その適用範囲に関する検討を実施した。

「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、前年度に選定 した構造材(エンドピース)を対象とし、構造材の部分的な放射能濃度や核種分布を放射化計算 により解析評価するとともに、代表的な核種を対象として、破壊もしくは非破壊による分析を実 施した。さらに、イメージングプレート法を用いた核種分布の評価を実施するとともに、金属中 の物質移行特性の観点からは、炭素の拡散係数を取得した。また、BWR 被覆管の長期溶出試験 を継続実施した。

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、先進的セメント系材料の一つの低アルカリ性セメント(HFSC)とイオン交換水及び NaCl 溶液との反応に関するデータを 取得した。HFSC と地下水との反応モデル解析に必要となるセメント水和物の熱力学データの整 備を行うとともに、HFSC と地下水の反応試験結果と HFSC のモデル計算結果とを比較するこ とによりモデルの適用性を検討した。HFSC/緩衝材の変質については、変質試験後の HFSC/ 緩衝材の接触試料の分析を行い、界面近傍での変質現象に係るデータを取得し、良く知られてい る普通セメントの場合と比較した。これらの結果と化学反応と物質輸送とを連成させたモデルで の解析との比較を行いモデル解析の妥当性を検討した。さらに、フィリピンのナチュラルアナロ グにおいて、アルカリ溶液から C-S-H を伴って共沈する Fe を含む MSH を TEM 観察で初めて 同定し、観察結果からアルカリ変質においてスメクタイト化のキーとなる元素が Fe であること 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、小規模モックアップを用 いた再冠水試験およびその解析評価により、浸潤過程における二相流パラメータの取得および供 試体浸潤状態の確認を行い、概ねガス移行試験の初期状態(飽和状態)に近いことを確認した。 また、現実的なガス移行場の状態設定のため、HMC 連成解析手法の高度化に必要な化学及び力 学現象のデータ取得と現象のモデル化、簡易な HMC 連成解析手法の構築及び試行を行い、解析 手法としての妥当性の見通しを得るとともに今後の課題を整理した。さらに、発生ガスの核種移 行挙動への影響評価に必要なガス発生挙動の評価について、ハル等廃棄体を対象として現実的な 評価条件を設定して経時的かつ定量的な水素ガス発生挙動評価を行った。

有機物の影響評価モデルの高度化として、イソサッカリン酸(ISA)共存下におけるパラジウムの詳細な溶解度実験を実施した。弱アルカリ性水溶液中では、パラジウムの ISA との錯生成が確認された。得られた実測値にばらつきが見られ、再現性に課題が残ったものの、最小二乗適合により熱力学データ(見かけの反応の平衡定数)の算出を試みた。あわせて、還元条件におけるテクネチウムの溶解に及ぼす ISA の影響を予備的に調査し、顕著な ISA の影響が見られない可能性を指摘した。

硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討として、硝酸イオンの化学的変遷を評価するための既存 のモデルを用いた感度解析を行い、解析結果に影響を及ぼすパラメータを把握した。また、感度 解析の結果に基づき、鉱物との反応におけるモデルの信頼性を向上するために、新たな条件での アンプル試験を開始した。一方、温度条件を25℃とした長期アンプル試験の結果から、鉱物との 反応のモデルの当該温度条件における適用性を確認した。

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3回(第3回委員会は新型コロナによる会 議自粛要請の為に書面審議に変更)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、委員会での活発な議論を通じて有益な意見・助言をいただき、事業を 進めていく中での課題に対するアプローチ等、様々な場面で活用させていただいた。各委員会の 議事録及び第3回委員会の書面審議におけるコメント集は Appendix Ⅲを参照いただきたい。

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により、相 互に関連する事象についての情報共有と、相互に関連する課題の認識が、本年度の検討を通じて より強く実感されるとともに、個別の項目の進展に伴い連携が必要な内容の具体化が定まりつつ ある。閉鎖前の条件での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は、引き続き本事業での検討を進 める中で具体的にどう連携していくかという議論が間もなく必要となる。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。