# 令和2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

T R U 廃棄物処理 · 処分技術 高度化開発

報告書

令和3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令和2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)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.

## 令和2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

1. はじめに	1-1
1.1 本事業の背景と目的	1-1
1.2 本事業の概要	1-1
2. TRU廃棄物に対する人工バリアの閉じ込め機能の向上	2-1
2.1 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価	2-1
2.1.1 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	2-31
2.1.4 廃棄体パッケージの構造健全性評価	2-42
2.1.5 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価	2-52
2.1.6 まとめと今後の課題	2-55
2.2 陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発	2-65
2.2.1 はじめに	2-65
2.2.2 HIP 固化体のヨウ素放出挙動	2-68
2.2.3 BPI ガラス固化体のヨウ素放出挙動	2-76
2.2.4 陰イオン吸着材に関する調査	2-95
2.2.5 おわりに	2-105
3. 閉鎖前安全性の評価技術の整備	3-1
3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価	
3.1.1 背景	
3.1.2 硝酸塩と有機物の反応に係るデータ取得	
3.1.3 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認	
3.1.4 まとめと今後の課題	
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
4.1 廃棄体からの核種溶出モデルの高度化	4-1
4.1.1 背景	4-1
4.1.2 照射済み構造材の核種分布及びインベントリ分析	4-3

4.1.3 放射化計算・解析による核種分布評価の検討	4-18
4.1.4 エンドピースの溶出試験	4-28
4.1.5 炭素化学形態分析に関する調査	4-31
4.1.6 まとめと今後の課題	4-33
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	4-37
4.2.1 背景	4-37
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	4-38
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	4-64
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	4-95
4.2.5 まとめと今後の課題	4-117
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	4-130
4.3.1 背景	4-130
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	†4-132
4.3.3 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価	4-170
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4-185
4.3.5 まとめと今後の課題	4-192
4.4 有機物の影響評価モデルの高度化	4-200
4.4.1 背景	4-200
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	4-202
4.4.3 イソサッカリン酸共存下におけるパラジウムの錯体構造推定に	
実験的調査	4-207
4.4.4 イソサッカリン酸共存下におけるセメント系材料に対するパラ	<i>*</i>
収着実験	4-211
4.4.5 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	4-217
4.4.6 キャピラリー電気泳動質量分析法によるイソサッカリン酸の錯	き生成定数の
導出	4-219
4.4.7 まとめと今後の課題	4-222
4.5 硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討	4-225
4.5.1 背景	4-225
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	4-235
4.5.4 硝酸塩等の人工バリアの長期特性および核種移行データに及ぼ	す
影響調査	4-249
4.5.5 まとめと今後の課題	4-250
5. おわりに	5-1

5.1	令和2年度の成果のまとめ	5-1
5.2	二機関での事業運営	5-3

## 図目次

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	1-2
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	2-1
図	2.1-2	廃棄体パッケージの組立手順	2-2
図	2.1-3	廃棄体パッケージ B (ドラム缶用) の寸法仕様	2-5
図	2.1-4	2 重蓋構造(平成 31 年度検討構造)	2-5
図	2.1-5	残留応力評価に関する平成 31 年度の検討成果	2-6
図	2.1-6	残留応力評価の検討手順	2-7
図	2.1-7	PWHT 時アスファルト固化体(廃棄体)温度 試解析結果	2-8
図	2.1-8	2 重蓋構造(本年度基本構造)	2-9
図	2.1-9	廃棄体パッケージの全体製作手順	2-10
図	2.1-10	廃棄体パッケージ製作に関する概念検討結果	2-10
図	2.1-11	LBW の断面マクロ及び伝熱計測結果	2-12
図	2.1-12	ノンフィラーTIG 溶接の断面マクロ及び伝熱計測結果	2-13
図	2.1-13	溶接シーケンス確認試験の試験体の寸法及び溶接部の構造	2-15
図	2.1-14	溶接シーケンス確認試験の状況(ノンフィラーTIG 溶接)	2-15
図	2.1-15	溶接シーケンス確認試験完了後の試験体外観	2-15
図	2.1-16	残留応力計測用試験体の寸法及び外観	2-16
図	2.1-17	残留応力主応力値とその方向	2-17
図	2.1-18	高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験の試験体	2-19
図	2.1-19	高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験の実施状況	2-19
図	2.1-20	高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験時の熱処理チャート	2-20
図	2.1-21	残留応力解析に用いた物性値	2-21
図	2.1-22	残留応力計測用試験体の形状及び温度計測位置	2-21
図	2.1-23	熱伝導解析モデル図	2-22
図	2.1-24	熱伝導解析結果	2-22
図	2.1-25	溶接試験体溶接部の断面観察写真	2-22
図	2.1-26	溶接後における溶接線方向応力分布図	2-23
図	2.1-27	溶接後における溶接線直交方向応力分布図	2-23
図	2.1-28	試験体熱処理時の温度チャート	2-23
図	2.1-29	PWHT 後における溶接線方向応力分布図	2-24
図	2.1-30	PWHT 後における溶接線直交方向応力分布図	2-24
図	2.1-31	溶金部中央位置における残留応力の板厚方向分布	2-24
図	2.1-32	伝熱解析モデル用構造	2-27
図	2.1-33	廃棄体パッケージ(2重蓋構造)の PWHT 時の加熱領域及び保温領域	2-28

2.1-34	伝熱解析モデルの廃棄体上部構造の比較	2-29
2.1-35	容器高さとアスファルト固化体最高到達温度の関係	2-30
2.1-36	モルタル及びコンクリートの自由水量と水素ガス発生量の関係	2-33
2.1-37	平成 30~令和 2 年度の水素ガス発生量試験結果	
(水分	量と水素ガス発生量の関係)	2-34
2.1-38	平成 30 年度~令和 2 年度の水素ガス発生量試験結果	
(水分	量と G 値の関係)	2-36
2.1-39	製作した試験体外観	2-38
2.1-40	乾燥によるモックアップ試験体の質量変化	2-39
2.1-41	試験体概要	2-40
2.1-42	乾燥試験結果	2-40
2.1-43	試験体A(左)及びB(右)の乾燥温度80度における乾燥試験の結果と	
解析結	果の比較	2-41
2.1-44	2 倍勾配法	2-43
2.1-45	廃棄体パッケージの寸法	2-43
2.1-46	廃棄体パッケージ蓋部、溶接部の詳細寸法(リガメント長さ Lg)	2-44
2.1-47	(上蓋と下蓋が密着されていない) 2重蓋構造の境界条件	2-45
2.1-48	一体型2重蓋構造の境界条件	2-45
2.1-49	代表変位と圧力の関係( $t_c$ = 10 mm、 $H_c$ = 1250 mm、 $\mu$ = 0)	2-46
2.1-50	Mises 応力分布	
(外圧	$6.4~MPa,~t_c = 10~mm,~H_c = 1250~mm,~\mu = 0)~\dots$	2-46
2.1-51	Mises 応力分布	
(内圧	$0.12\;MPa\text{, }t_{c}\text{=}10\;mm\text{, }H_{c}\text{=}1250\;mm\text{, }\mu\text{=}0)$	2-46
2.1-52	2重蓋構造と一体型2重蓋構造の降伏強度の違い(Hc = 1250 mm)	2-47
2.1-53	崩壊解析に及ぼす降伏強度の影響( $t_c=10\ mm$ )	2-47
2.1-54	崩壊解析に及ぼす内面高さの影響	2-48
2.1-55	十字鋼板のない落し蓋構造の解析結果( $H_c = 1250 \text{ mm}$ )	2-48
2.1-56	一体型 2 重蓋構造の降伏強度(H <sub>c</sub> = 1250 mm)	2-49
2.1-57	崩壊解析に及ぼす降伏強度の影響( $t_c=10\ mm$ )	2-49
2.1-58	崩壊解析に及ぼす内面高さの影響	2-49
2.1-59	亀裂前縁の位置	2-50
2.1-60	モード I の応力拡大係数(外圧 1 MPa 負荷、 $H_c$ = 1250 mm)	2-50
2.1-61	モード I の応力拡大係数(内圧 $1$ MPa 負荷、 $H_c$ = $1250$ mm)	2-51
2.1-62	浸漬試験装置	2-53
2.1-63	SM 材 EB 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果	
(人工	海水条件)	2-53
	2.1-38 (水分 2.1-39 2.1-40 2.1-41 2.1-42 2.1-43 解析結 2.1-46 2.1-47 2.1-48 2.1-49 2.1-50 (外压 2.1-51 (内压 2.1-52 2.1-53 2.1-54 2.1-55 2.1-56 2.1-57 2.1-58 2.1-59 2.1-60 2.1-61 2.1-62 2.1-63	2.1-35 容器高さとアスファルト固化体最高到達温度の関係 2.1-36 モルタル及びコンクリートの自由水量と水素ガス発生量の関係 2.1-37 平成30〜令和2年度の水素ガス発生量試験結果 (水分量と水素ガス発生量の関係) 2.1-38 平成30年度〜令和2年度の水素ガス発生量試験結果 (水分量とG値の関係) 2.1-39 製作した試験体外観 2.1-40 乾燥によるモックアップ試験体の質量変化 2.1-41 試験体概要 2.1-42 乾燥試験結果 2.1-42 乾燥試験結果 2.1-43 試験体A(左)及びB(右)の乾燥温度80度における乾燥試験の結果と解析結果の比較 2.1-44 2倍勾配法 2.1-45 廃棄体パッケージの寸法 2.1-46 廃棄体パッケージの苛法 2.1-47 (上蓋と下蓋が密着されていない)2重蓋構造の境界条件 2.1-48 一体型2重蓋構造の境界条件 2.1-49 代表変位と圧力の関係(te=10mm、He=1250mm、μ=0) 2.1-50 Mises 応力分布 (外圧6.4 MPa、te=10 mm、He=1250 mm、μ=0) 2.1-51 Mises 応力分布 (内圧0.12 MPa、te=10 mm、He=1250 mm、μ=0) 2.1-52 2重蓋構造と一体型2重蓋構造の降伏強度の違い(He=1250 mm) 2.1-54 崩壊解析に及ぼす降伏強度の影響(te=10 mm) 2.1-55 井字綱板のない落し蓋構造の解析結果(He=1250 mm) 2.1-56 一体型2重蓋構造の降伏強度(He=1250 mm) 2.1-57 崩壊解析に及ぼす降伏強度の影響(te=10 mm) 2.1-58 崩壊解析に及ぼす降伏強度の影響(te=10 mm) 2.1-59 亀裂前縁の位置 2.1-60 モードIの応力拡大係数(外圧1 MPa 負荷、He=1250 mm) 2.1-51 モードIの応力拡大係数(外圧1 MPa 負荷、He=1250 mm) 2.1-52 浸漬試験装置

义	2.1-64	SM 材 EB 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果	
	(人	工淡水条件)	2-54
図	2.1-65	SM 材 LAH 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果	
	(人	L海水条件)	2-54
図	2.1-66	SM 材 LAH 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果	
	(人	工淡水条件)	2-54
図	2.2-1	I-129 の最大被ばく線量と浸出期間の関係	2-66
図	2.2-2	アルミナ HIP 固化体作製フロー	2-69
図	2.2-3	水分量と空隙率の関係(圧力 175 MPa、処理時間 3 時間)	2-69
図	2.2-4	時間の平方根則へのフィッティング ・ 中性付近のデータ	2-72
図	2.2-5	時間の平方根則へのフィッティング · 高 HS 条件における	
	アル	ミナ混合効果	2-72
図	2.2-6	時間の平方根則へのフィッティング - 高 HS 条件における pH 影響	2-72
図	2.2-7	時間の平方根則へのフィッティング・ $HS$ -濃度及び $Ca$ 共存効果	2-73
図	2.2-8	時間の平方根則へのフィッティング ・ 未粉砕廃銀吸着材の利用	2-73
図	2.2-9	時間の平方根則へのフィッティング時の比例係数と浸漬試験条件との	
	関係.		2-73
図	2.2-10	,	
図	2.2-11	作製した固化体の外観と断面	
図	2.2-12		
図	2.2-13		
図	2.2-14	対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成	
図	2.2-15	BPI ガラスにおける調和溶解と非調和溶解	
図	2.2-16	BPI ガラスからのヨウ素の放出に係る現象仮説と検証のポイント	
図	2.2-17	ホウ素の規格化浸出量の経時変化(炭酸塩影響)	2-82
図	2.2-18		
図	2.2-19	, .,	
	2.2-20		
図	2.2-21		
図	2.2-22		
図	2.2-23		
図	2.2-24		
	2.2-25		
	2.2-26	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
		(a) Pb <sub>6</sub> B <sub>10</sub> O <sub>21</sub> 結晶及び(b) Pb <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 結晶中の全酸素サイトの BVS 構成	
义	2 2-28	一成分ガラスの RMC 構造モデル中の全酸素サイトの RVS 構成	2-89

図	2.2-29 二成分ガラスモデルから抽出された $BO_3$ 、 $BO_4$ のエネルギーの分布	2-92
図	2.2-30 BPI ガラスの寿命評価	2-95
図	2.2-31 アルミナ固化体の適用性マップ	2-105
図	3.1-1 5か年の計画	3-3
図	3.1-2 模擬廃液の調製フロー	3-7
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)	3-8
図	3.1-4 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果	
	(昇温速度 0.1 ℃/min)	3-10
义	3.1-5 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果	
	(昇温速度 0.3 ℃/min)	3-10
図	3.1-6 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果	
	(昇温速度 1 ℃/min)	3-11
図	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	
	(昇温速度 5 ℃/min)	3-11
図	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	
	(昇温速度 10 ℃/min)	3-12
図	3.1-9 アスファルトを構成する 4 大成分の構造	3-13
図	3.1-10 TLC / FID 法の分析フロー	3-14
図	3.1-11 TLC / FID 法における展開の概要(展開溶媒:n-ヘキサン)	3-14
図	3.1-12 FID による結果の概要	3-14
図	3.1-13 平成 31 年度の電気炉による加熱の概要	3-15
図	3.1-14 模擬アスファルト固化体①の粉砕処理フロー	3-15
义	3.1-15 加熱装置(C - 80)の概要図	3-16
义	3.1-16 加熱後模擬アスファルト固化体①の外観	3-18
义	3.1-17 加熱した模擬アスファルト固化体①のジクロロメタンへの溶解	
	(左:加熱条件1、中央:加熱条件2、右:加熱条件3-1)	3-18
図	3.1-18 模擬アスファルト固化体①組成割合の分析結果	3-19
図	3.1-19 封入した試料及び箱に試料をセットの外観	3-21
図	3.1-20 載荷形態	
図	4.1-1 ハル・エンドピース(ハル等廃棄体)の処分概念	4-1
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	4-2
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大	ī 4 <b>-</b> 3
図	4.1-4 放射化金属試料中の窒素分析手法検討フロー	
図	4.1-5 コールド施設における GD-OES 測定結果 (SUS-2)	4-7
义	4.1-6 コールド施設における触針式段差計測定結果 (SUS-2)	4-8

図	4.1-7	深さ方向の窒素規格化強度比較	4-9
図	4.1-8	評価深さでの傾きをゼロに補正した窒素規格化プロファイル比較	4-9
図	4.1-9	B.G.ノイズ強度評価	4-9
図	4.1-10	コールド施設 GD-OES による窒素検量線作成結果	4-10
図	4.1-11	過去の測定データにおける放射能×露光時間と最大輝度の相関	4-12
図	4.1-12	装置イメージ	4-12
図	4.1-13	鉛遮蔽体、試料無し時の装置外観(左図:常時、右図:露光時)	4-13
図	4.1-14	露光時間の設定値と実測値の相関	4-13
図	4.1-15	露光試験中の写真(露光中)	4-15
図	4.1-16	露光時間と輝度の相関	4-15
図	4.1-17	ジルコニウム中の C-14 分布	4-16
図	4.1-18	ジルコニウムの全面腐食に伴う C-14 の放出挙動	4-17
図	4.1-19	HIP 法で作製した純 Zr 及び酸素溶解 Zr 中の炭素拡散係数	4-18
図	4.1-20	上部タイプレート構造概要	4-19
図	4.1-21	上部タイプレートモデル	4-19
図	4.1-22	上部タイプレート構造内の中性子束分布	4-20
図	4.1-23	核種生成及び溶出量評価手順	4-21
図	4.1-24	厚さ方向の核種濃度分布(平均値を1として規格化した相対値)	4-22
図	4.1-25	簡易解析モデルと詳細解析用モデルの概要	4-22
図	4.1-26	下部タイプレートの三次元解析モデル	4-23
図	4.1-27	下部タイプレートの核種濃度分布解析結果	4-24
図	4.1-28	下部タイプレート解析範囲	4-24
図	4.1-29	下部タイプレートの核種濃度分布解析結果(一次元)	4-25
図	4.1-30	下部タイプレートの解析結果と分析値の比較	4-26
図	4.1-31	下部タイプレートの燃料保持部の配置	4-27
図	4.1-32	下部タイプレートの燃料保持部の有無による核種濃度解析結果及び	
	分析值	直の比較(冷却期間 20 年)	4-28
図	4.1-33	溶出試験に用いるステンレス製の外容器及び PEEK 製の内側容器	4-29
図	4.1-34	ステンレス製密閉容器への封入後の様子	4-30
図	4.1-35	ハル等廃棄体中からの炭素溶出液中 C-14 分析実験フロー	4-32
図	4.1-36	AMS 測定前化学処理の詳細フロー	4-32
図	4.2-1	検討した HFSC の浸漬試験方法	4-40
図	4.2-2	浸漬試料の XRD 分析結果	4-42
図	4.2-3	浸漬試験後における浸漬液の pH 及び各元素濃度 (Ca, Si, Al, S, Na, K)	4-43
図	4.2-4	浸漬後における固相試料の XRD 分析結果	4-44
図	4.2-5	薄片試料 (方法3) の浸漬液前後の試料の EPMA 分析結果	. 4-45

図	4.2-6	グローブボック中での固相試料回収の様子	4-47
図	4.2-7	XRD 分析結果(Ca/Si 比=0.883 の C-S-H ゲルを用いた場合)	4-47
図	4.2-8	SEM 観察結果(Ca/Si 比=0.883 の C-S-H ゲルを用いた場合)	4-48
図	4.2-9	ポルトランダイトの $\Delta_{ m f} G$ の算出における $\Delta_{ m f} G$ $\!$	
	(影響	$E)$ の例(図で $V^0$ は $\Delta_{ m f} \emph{G}^0$ と重なるため赤字で示した)	4-49
図	4.2-10	ポルトランダイトの CP 測定結果	4-50
図	4.2-11	C-A-S-H 試料の XRD 測定結果(C/S 比=0.4, 0.67, 0.83, 1.5 及び 2.0、	
	A/S = 0	0.05)	4-51
図	4.2-12	C-A-S-H 試料の TG-DTG 測定結果	4-52
図	4.2-13	C-A-S-H 試料の <sup>27</sup> Al 及び <sup>29</sup> Si NMR 測定結果(A/S 比=0.05)	<b>4-5</b> 3
図	4.2-14	C-A-S-H 試料(C/S = 2.0、A/S = 0.05)の $^{27}$ Al 及び $^{29}$ Si NMR スペクトル	に
	基づく	ピーク分離の結果	4-54
义	4.2-15	C-A-S-H 試料の IEW 浸漬後の pH 測定及び Ca・A l ・Si 濃度分析結果	4-56
図	4.2-16	C-A-S-H の溶解度積の比較	4-59
図	4.2-17	IEW 及び 0.64 NaCl 溶液における C-S-H 及び C-A-S-H の浸漬試験後の[a	]
	pH, [b	] Ca (mmol/L), [c] Al (mmol/L) 及び [d] Si (mmol/L)の分析結果	4-60
図	4.2-18	0.054 MgCl <sub>2</sub> 溶液で浸漬後の試験試料の XRD 分析結果	4-61
図	4.2-19	0.054M MgCl <sub>2</sub> 溶液における HFSC 浸漬後の溶液組成の分析結果とモデル	によ
	る推定	結果の比較	4-62
义	4.2-20	0.64M NaCl 溶液における HFSC 浸漬後の溶液組成の分析結果とモデルに	ょ
	る推定	結果の比較	<b>4-6</b> 3
図	4.2-21	解析体系	4-65
図	4.2-22	ケース1及び3における鉱物組成の変化	4-66
図	4.2 - 23	昇温1年後の接触界面付近における固相中 Ca 量、Si 量及び間隙率の分布	4-67
図	4.2-24	ケース $1$ 及び $3$ におけるクニゲル $V1$ 側リザーバーセル液相の経時変化	4-67
図	4.2 - 25	昇温 $1$ 年後の接触界面付近 $1$ mm の領域における固相中 $Ca$ 量、 $Si$ 量及び	
	間隙率	の分布(ケース 6)	4-68
図	4.2 - 26	セメントーベントナイト接触試験体構成図	4-69
図	4.2 - 27	厚片試料の外観	4-70
図	4.2 - 28	偏光顕微鏡写真	4-71
図	4.2 - 29	XGT-9000 による試料部全体の分析結果	4-72
図	4.2-30	XGT-9000 による界面部の分析結果	4-73
図	4.2-31	ベントナイト試料部を透過する X 線の吸収	4-74
図	4.2-32	各接触試験体の試料厚さと健全部の透過 X 線強度の対数の関係	4-75
図	4.2-33	透過 X 線分析結果から推定した各接触試験体のかさ密度と間隙率の分布	4-75
义	4.2-34	半円柱状試料の μ-XCT 画像	4-76

図	4.2 - 35	各試料の反射電子像と Si、Ca、透過 X 線強度	4-77
図	4.2-36	各試料の反射電子像	4-78
図	4.2-37	各試料ベントナイト側の Na, K, Mg 及び Ca の割合	4-79
义	4.2-38	各試料セメント側の Si, Al 及び Ca の三角ダイアグラム	4-79
図	4.2-39	FIB-SEM による反射電子像	4-80
図	4.2-40	OPC50℃-1Y のベントナイト側界面部の EDS 分析結果	4-81
図	4.2-41	OPC50℃-1Y のベントナイト側界面部の EDS 分析結果	
	(Al,C	a,Si 合成)	4-82
図	4.2-42	HFSC50℃-1Y のベントナイト側界面部の TEM 分析結果	4-83
図	4.2-43	HFSC80℃-1Y のベントナイト側界面部の TEM 分析結果	4-84
図	4.2-44	OPC50℃-1Y のベントナイト側界面部の TEM 分析結果	4-84
図	4.2-45	OPC50℃-1Y のベントナイト側健全部の TEM 分析結果	4-85
図	4.2-46	OPC50℃-1Y のセメント側界面部の TEM/EDS 分析結果と電子回折像	4-85
図	4.2-47	HFSC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	4-87
図	4.2-48	HFSC50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果	
	(代表	的鉱物部拡大)	4-87
図	4.2-49	HFSC80℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	4-88
図	4.2-50	HFSC80℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果	
	(代表	的鉱物部拡大)	4-88
図	(代表 4.2-51	的鉱物部拡大) OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	
			4-89
図	4.2-51	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	4-89 4-89
図図	4.2-51 4.2-52	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果 OP50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果(代表的鉱物部拡大)	4-89 4-89 4-91
図図図図図	4.2-51 4.2-52 4.2-53	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果 OP50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果 (代表的鉱物部拡大) 浸出陽イオン分析結果	4-89 4-89 4-91 4-92
図図図図図図図図図図図図	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果 OP50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果 (代表的鉱物部拡大) 浸出陽イオン分析結果 相対湿度制御条件下の XRD 分析結果	4-89 4-89 4-91 4-92 4-93
図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	4-89 4-89 4-91 4-92 4-93 4-97
図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図図	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56 4.2-57	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	4-89 4-91 4-92 4-93 4-97
	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56 4.2-57 4.2-58	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	4-89 4-91 4-92 4-93 4-97
	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56 4.2-57 4.2-58 4.2-59	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	4-89 4-91 4-92 4-93 4-98
	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56 4.2-57 4.2-58 4.2-59 XRD	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	4-89 4-91 4-92 4-93 4-98 4-98
	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56 4.2-57 4.2-58 4.2-59 XRD	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果	4-89 4-91 4-92 4-93 4-98 4-98 4-99
	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56 4.2-57 4.2-58 4.2-59 XRD 5	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果  OP50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果 (代表的鉱物部拡大) 浸出陽イオン分析結果 相対湿度制御条件下の XRD 分析結果 相対湿度に対する dooi 値の変化 トレンチ 7 の堆積年代と分析試料のサンプリング位置 PWT07-17-Rh-009 の不定方位及び定方位 XRD プロファイル PWT07-17-Rh-C03 の不定方位及び定方位 XRD プロファイル PWT07-17-Rh-C04 及び PWT07-17-Rh-C05 の不定方位プロファイル XRF によるトレンチ 7 のナチュラルアナログ試料の全岩化学組成 PWT07-17-Rh-009 構成鉱物の偏光顕微鏡像	4-89 4-91 4-92 4-93 4-97 4-98 4-98 4-99
	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56 4.2-57 4.2-58 4.2-59 XRD 5 4.2-60 4.2-61	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果  OP50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果 (代表的鉱物部拡大) 浸出陽イオン分析結果 相対湿度制御条件下の XRD 分析結果 相対湿度に対する dooi 値の変化 トレンチ 7 の堆積年代と分析試料のサンプリング位置 PWT07-17-Rh-009 の不定方位及び定方位 XRD プロファイル PWT07-17-Rh-C03 の不定方位及び定方位 XRD プロファイル PWT07-17-Rh-C04 及び PWT07-17-Rh-C05 の不定方位プロファイル XRF によるトレンチ 7 のナチュラルアナログ試料の全岩化学組成 PWT07-17-Rh-009 構成鉱物の偏光顕微鏡像	4-89 4-91 4-92 4-93 4-97 4-98 4-98 4-100 .4-101
	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56 4.2-57 4.2-58 4.2-59 XRD 5 4.2-60 4.2-61 4.2-62	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果 OP50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果 (代表的鉱物部拡大) 浸出陽イオン分析結果 相対湿度制御条件下の XRD 分析結果 相対湿度に対する doo1値の変化 トレンチ 7 の堆積年代と分析試料のサンプリング位置 PWT07-17-Rh-009 の不定方位及び定方位 XRD プロファイル PWT07-17-Rh-C03 の不定方位及び定方位 XRD プロファイル PWT07-17-Rh-C04 及び PWT07-17-Rh-C05 の不定方位 XRD プロファイル XRF によるトレンチ 7 のナチュラルアナログ試料の全岩化学組成 PWT07-17-Rh-009 構成鉱物の偏光顕微鏡像 PWT07-17-Rh-009 の SEM 観察結果 PWT07-17-Rh-009 の TEM による微細構造の観察結果	4-89 4-91 4-92 4-93 4-97 4-98 4-98 4-100 .4-101
	4.2-51 4.2-52 4.2-53 4.2-54 4.2-55 4.2-56 4.2-57 4.2-58 4.2-59 XRD 5 4.2-60 4.2-61 4.2-62 4.2-63 4.2-64	OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果 OP50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果 (代表的鉱物部拡大) 浸出陽イオン分析結果 相対湿度制御条件下の XRD 分析結果 相対湿度に対する doo1値の変化 トレンチ 7 の堆積年代と分析試料のサンプリング位置 PWT07-17-Rh-009 の不定方位及び定方位 XRD プロファイル PWT07-17-Rh-C03 の不定方位及び定方位 XRD プロファイル PWT07-17-Rh-C04 及び PWT07-17-Rh-C05 の不定方位 XRD プロファイル XRF によるトレンチ 7 のナチュラルアナログ試料の全岩化学組成 PWT07-17-Rh-009 構成鉱物の偏光顕微鏡像 PWT07-17-Rh-009 の SEM 観察結果 PWT07-17-Rh-009 の TEM による微細構造の観察結果	4-89 4-91 4-92 4-93 4-98 4-98 4-100 .4-101 .4-102

図	4.2-67	火山ガラス周辺の元素分布	. 4-104
図	4.2-68	火山ガラスの形状観察	4-105
図	4.2-69	火山ガラスと二次鉱物界面の TEM 観察	4-105
図	4.2-70	火山ガラスと二次鉱物界面の <b>STEM</b> 観察および線分析	4-106
図	4.2-71	火山ガラス周囲の二次鉱物の STEM 観察	4-107
図	4.2-72	PWT07-17-Rh-C03 蛇紋岩由来の岩片の SEM 観察	4-108
図	4.2-73	PWT07-17-Rh-C03 蛇紋岩岩片周囲の二次鉱物の TEM 観察	4-109
図	4.2-74	PWT07-17-Rh-C03 蛇紋岩岩片周囲の二次鉱物の STEM 観察	4-109
図	4.2-75	Fe L 端付近の電子エネルギー損失分光パターン	4-110
図	4.2-76	PWT07-17-Rh-C04 構成鉱物の SEM 観察	. 4-111
図	4.2-77	PWT07-17-Rh-C05 構成鉱物の SEM 観察像	4-112
図	4.2-78	PWT07-17-Rh-C05 構成鉱物の SEM-EDS 元素マッピング	4-112
図	4.2-79	二次鉱物の化学組成	. 4-114
図	4.3-1	再現解析等の検討フロー	4-133
図	4.3-2	フル三次元モデル化検討の概要	. 4-134
図	4.3-3	アップスケーリングに関する検討フロー	4-135
図	4.3-4	ガス移行試験で取得した全データ(累積排出ガス量を除く)の経時変化	4-136
図	4.3-5	ガス移行試験で取得したデータのうち供試体の第2面(左側)に	
	着目し	した経時変化	4-137
図	4.3-6	ガス移行試験で取得したデータの内供試体の第2面(左面)付近の有効応	
	およて	が各側面からの累積排水量の経時変化	4-138
図	4.3-7	ガス移行試験で取得したデータの内供試体の第2面(左側)付近の有効応	力
	およて	<b>『各側面からのガス排出量の経時変化</b>	. 4-139
図	4.3-8	ガス移行試験で取得したデータの変化量 (初期値ゼロ基準)	4-139
図	4.3-9	再注水中の供試体より取得したデータの経時変化	4-140
図	4.3-10	モックアップ試験系におけるガス移行試験の再現解析の実施フロー	4-141
図	4.3-11	逆解析によるパラメータ同定に用いる格子モデル	4-142
図	4.3-12	要素試験の再現解析によって同定された相対浸透率と毛細管圧力	4-143
図	4.3-13	流路拡幅による絶対浸透率と間隙率の変化イメージ	. 4-144
図	4.3-14	要素試験によって同定されたパラメータによる累積排水量の再現状況	4-145
図	4.3-15	GETFLOWS+UCODE_2014 による逆解析の流れ	4-147
図	4.3-16	底部を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果	4-147
図	4.3-17	頂部を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果	. 4-148
図	4.3-18	前部(第1面)を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果	4-149
図	4.3-19	後部(第3面)を対象とした累積排水量の再現結果	4-149
図	4.3-20	左部(第2面)を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果	4-150

図	4.3-21	右部(第4面)を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果	4-150
図	4.3-22	左部(第2面)を対象とした排気流量の再現結果	4-151
図	4.3-23	同定された相対浸透率(上段)と毛細管圧力(下段)	4-152
図	4.3-24	モックアップ試験系のフル三次元モデル	4-153
図	4.3-25	ベントナイトの領域区分	4-153
図	4.3-26	フル三次元モデルによる累積排水量の再現解析結果	4-154
図	4.3-27	各エリアからの累積排水量の再現解析結果	4-155
図	4.3-28	各エリアからの累積排水量分布の時間変化	4-156
図	4.3-29	左部(第2面)と後部(第3面)を一体としたときの累積排水量の	
	再現解	析結果	. 4-157
図	4.3-30	左部 (第2面) と後部 (第3面) を一体とした場合に同定された相対浸透	秀率、
	毛細管	圧力曲線	. 4-158
図	4.3-31	左部(第2面)と後部(第3面)を一体とした場合に同定されたパラメ	ータを
	適用し	た場合のフル三次元モデルによる累積排水量の再現解析結果	4-159
図	4.3-32	左部(第2面)と後部(第3面)を一体とした場合に同定されたパラメ	ータを
	適用し	た場合の各エリアからの累積排水量の再現解析結果	4-160
図	4.3-33	フル三次元モデルによる排気流量の再現解析結果	4-160
図	4.3-34	左部(第2面)と後部(第3面)を一体とした場合に同定されたパラメ	ータを
	適用し	た場合の各エリアからの累積排水量分布の時間変化	4-161
図	4.3-35	対象とする処分坑道概念	. 4-163
図	4.3-36	解析モデル図	4-163
図	4.3-37	感度解析に用いる解析モデル	4-164
図	4.3-38	評価点位置図	4-166
図	4.3-39	MC step と構造の変化	
	(乾燥	密度 0.66 Mg/m³ 初期角度 qf = 60.0 deg.)	4-171
図	4.3-40	各粒子構造のクラスタ判定結果とアスペクト比の算出結果	4-173
図	4.3-41	拡散的屈曲度と幾何学的屈曲度モデルの比較(乾燥密度 0.46 Mg/m³)	4-176
図	4.3-42	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	4-178
図	4.3-43	比可逆比とモンモリロナイト含有率の関係	4-178
図	4.3-44	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	4-178
図	4.3-45	解析体系図及び安定化手法の模式図	4-179
図	4.3-46	各鉱物の体積割合	4-180
図	4.3-47	10 万年時点の pH 分布の比較	4-181
図	4.3-48	10 万年時点の Ca 型化率の比較	4-181
		pH 分布(パラメータの影響確認)	
図	4.3-50	HMC 連成解析モデル	4-183

図	4.3-51	化学解析における 2000 年時点の鉱物分布	4-183
図	4.3-52	安定化手法検討の際に得た 2000 年時点の鉱物分布の計算結果	4-184
図	4.3-53	HMC 連成解析の 1000 年時点の鉱物分布	4-184
図	4.3-54	廃棄体パッケージモルタルの自由水の移動に関する二つの仮説	4-187
図	4.3-55	ケース <b>0A</b> における最終評価結果(1000 年まで)	4-190
図	4.3-56	ケース 1-3A における最終評価結果(1000 年まで)	4-190
図	4.3-57	ケース 1-4A における最終評価結果(1000 年まで)	4-191
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	4-201
図	4.4-2	パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性((a)pH 8.5 および(b)10)	4-202
図	4.4-3	パラジウム溶解度の経時変化	4-204
図	4.4-4	パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性	4-205
図	4.4-5	ISA 共存下における Pd 溶解度の最小二乗適合結果	4-206
図	4.4-6	SIT モデルによる反応の平衡定数のイオン強度補正	4-206
図	4.4-7	Pd K 吸収端の XANES スペクトル	4-208
図	4.4-8	Pd K 吸収端の FT-EXAFS スペクトル	4-209
図	4.4-9	Pd L <sub>3</sub> 吸収端の XANES スペクトル	
	(Pd(	(CH3COO) <sub>2</sub> , Pd(acac) <sub>2</sub> , PdO)	4-209
図	4.4-10	Pd L <sub>3</sub> 吸収端の XANES スペクトル([PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> )	4-210
図	4.4-11	各実験条件における <sup>63</sup> Ni の遅延係数 (R <sub>d</sub> )	4-212
図	4.4-12	収着実験における Pd 濃度の経時変化(0.45 μm 通過成分)	4-215
図	4.4-13	収着実験における Pd 濃度の経時変化(10 kDa 通過成分)	4-215
図	4.4-14	収着実験における Pd 濃度の ISA 濃度依存性(56 日経過後)	4-216
义	4.4-15	Tc 溶解度試験結果	4-218
义	4.4-16	CE-ICPMS システム構成図	4-219
义	4.4-17	CE-ICPMS から取得した Zr⁴+のフラクトグラム	4-221
図	4.5-1	5 か年の計画	4-226
図	4.5-2	NEON の概念	4-227
図	4.5-3	解析体系(x:-2,300~1,000 m×y:0~500 m)	4-228
図	4.5-4	Case0 における NO <sub>3</sub> ·濃度の二次元コンター図	4-231
図	4.5-5	NEON を用いた解析結果(10,000 年経過後の NO $_3$ :濃度分布)	4-232
図	4.5-6	NEON を用いた解析結果(10,000 年経過後の $NH_3/NH_4$ +濃度分布)	4-232
図	4.5-7	NEON を用いた解析結果(10,000 年経過後の pH の遷移)	4-233
図	4.5-8	アンプル試験結果と NEON を用いた解析の結果との比較	4-236
図	4.5-9	アンプル試験フロー図	4-238
図	4.5-10	黄鉄鉱 A の SEM 二次電子像	4-242
図	4.5-11	黄鉄鉱 B の SEM 二次電子像	4-243

図 4.5-12	黄鉄鉱 C の SEM 二次電子像4-243
図 4.5-13	pH4におけるアンプル試験結果と NEON を用いた解析結果との比較4-245
図 4.5-14	60℃におけるアンプル試験結果と NEON を用いた解析結果との比較4-245

## 表目次

表	1.2 - 1	本事業の3カ年(令和2年度~令和4年度)の実施計画	1-7
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	入熱量及び熱的制限値設定に対する検討項目の整理	2-8
表	2.1-3	遠隔作業手順の検討結果	2-11
表	2.1-4	LBW の溶接条件	2-12
表	2.1-5	ノンフィラーTIG 溶接の溶接条件	2-12
表	2.1-6	継手性能試験(引張試験)結果の一覧	2-13
表	2.1-7	継手性能試験 (側曲げ試験) 結果の一覧	2-13
表	2.1-8	継手性能試験(衝撃試験)結果の一覧	2-14
表	2.1-9	LBW とノンフィラーTIG 溶接の比較	2-14
表	2.1-10	残留応力計測の PWHT 条件	2-16
表	2.1-11	残留応力計測值	2-17
表	2.1-12	ヒータ加熱と高周波誘導加熱の比較	2-18
表	2.1-13	高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験の熱処理条件	2-18
表	2.1-14	溶接試験体の溶接条件	2-21
表	2.1-15	クリープ引張試験結果	2-25
表	2.1-16	高温引張試験結果	2-25
表	2.1-17	熱物性試験の試験規格	2-25
表	2.1-18	熱伝導率、熱拡散率及び比熱の測定結果	2-26
表	2.1-19	線膨張率測定結果	2-26
表	2.1-20	アスファルト固化体とセメント系材料の熱物性値	2-28
表	2.1-21	伝熱解析の解析ケースの一覧	2-29
表	2.1-22	各解析ケースにおけるアスファルト固化体最高到達温度	2-30
表	2.1-23		
表	2.1-24	物性值	2-43
表	2.1-25	浸漬試験計画	2-52
表	2.1-26		
表	2.1-27		
表	2.1-28	中間コメントとその対応策その2	2-61
表	2.1-29	中間コメントとその対応策その 3	2-62
表	2.1-30	7.1	
表	2.2-1	浸漬試験の条件一覧	
表	2.2-2	浸漬試験方法と分析項目	2-71
表	2.2 - 3	BPI ガラスフリットの化学組成	2-77

表	2.2-4	BPI ガラス固化体の化学組成	2-78
表	2.2-5	これまでに実施した固相分析結果の一覧	2-80
表	2.2-6	炭酸塩影響試験条件	2-81
表	2.2-7	浸漬液の分析結果	2-81
表	2.2-8	ガラスの固液界面での反応確認のための浸漬試験の条件	2-87
表	2.2-9	二成分ガラスモデル及び結晶中の酸素分類と構成比	2-90
表	2.2-10	試験工程表	2-94
表	2.2-11	一次検索結果	2-99
表	2.2-12	2 次検索結果(1)	2-102
表	2.2-13	2 次検索結果(2)	2-103
表	2.2-14	陰イオン吸着材製品の性能・適用範囲 MAP	2-104
表	2.2-15	HIP 固化体採用時に想定される廃棄物量	2-107
表	2.2-16	中間評価における主なコメントとその対応方針	2-107
表	2.2-17	HIP 固化体への要求項目とそれに対する充足度	2-108
表	2.2-18	BPI ガラス固化技術への中間評価でのコメントとその対応(1)	2-110
表	2.2-19	BPI ガラス固化技術への中間評価でのコメントとその対応 (2)	2-110
表	2.2-20	BPI ガラス固化体の要求項目に対する現時点での充足度	2-111
表	2.2-21	BPI ガラス固化体の物量に関する試算結果	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	3-5
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	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.	3-6
表	3.1-5	模擬アスファルト固化体の発熱開始温度及び発熱量	
	(C8	0:昇温速度 0.01 ℃/min)	3-7
表	3.1-6	模擬アスファルト固化体の発熱開始温度 (℃)	
	(Q2	000: 昇温速度 0.1 – 10℃/min)	3-9
表	3.1-7	模擬アスファルト固化体の発熱量 (J/g)	
	(Q2	000: 昇温速度 0.1 – 10℃/min)	3-9
表	3.1-8	組成分析用試料の加熱条件	3-16
表	3.1-9	アスファルトの組成分析結果	3-19
表	3.1-10	アスファルト固化体の自己吸収線量試算結果	3-19
表	3.1-11	照射する試料と照射条件一覧	3-20
表	3.1-12	γ線照射による線量測定結果	3-22
表	3.1-13	中間評価における主なコメントとその対応方針	3-25
表	4.1-1	インベントリ実測結果に対する MCNP-BURN 解析結果 (C/M)	4-4
表	4.1-2	窒素分析用金属試料の仕様	4-5

表	4.1-3	不活性ガス融解ー熱伝導度法による窒素定量結果	4-6
表	4.1-4	GD-OES 測定条件	4-7
表	4.1-5	過去の測定実績	. 4-11
表	4.1-6	露光装置の性能	. 4-13
表	4.1-7	試験条件	. 4-14
表	4.1-8	露光時間と測定結果	. 4-15
表	4.1-9	各評価手法の特徴	. 4-21
表	4.1-10	下部タイプレートの解析結果と分析値の比較	. 4-26
表	4.1-11	溶出試験条件	. 4-31
表	4.1-12	時間的優先度及び AMS の使用の有無にて整理した課題	. 4-33
表	4.2-1	OPC や HFSC に関する既往の IEW 及び SW との反応試験	. 4-38
表	4.2-2	TG-DTA により求めた質量減少量と酸溶解により求めたポゾラン反応率	. 4-41
表	4.2-3	試験で使用した C-S-H ゲルの作製条件	. 4-46
表	4.2-4	合成 C-A-S-H の配合	. 4-51
表	4.2-5	C-A-S-H(A/S 比 $=0.05$ )に含まれる Al 及び Si の存在状態、固相種、	
	各固村	目に含まれる割合の推定結果	. 4-55
表	4.2-6	C-A-S-H(A/S 比 $=0.1$ )に含まれる Al 及び Si の存在状態、固相種、	
	各固村	目に含まれる割合の推定結果	. 4-55
表	4.2-7	C-A-S-H(A/S 比=0.05 及び 0.1)の組成	. 4-57
表	4.2-8	C-A-S-H(A/S 比 $=0.05$ 及び $0.1$ )の溶解反応式及び溶解度積	. 4-58
表	4.2-9	解析ケース	. 4-65
表	4.2-10	HFSC-ベントナイト接触試験体の仕様	. 4-69
表	4.2-11	OPC-ベントナイト接触試験体の仕様	. 4-69
表	4.2-12	接触試験条件一覧	. 4-70
表	4.2-13	μ-XRF の測定条件	. 4-71
表	4.2-14	<b>μ-XCT</b> の分析条件	. 4-76
表	4.2-15	EPMA の分析条件	. 4-77
表	4.2-16	FE-SEM/EDS の測定条件	.4-78
表	4.2-17	FIB-SEM 分析条件	. 4-80
表	4.2-18	EDS 分析結果	. 4-82
表	4.2-19	薄膜切片試料作製条件	. 4-82
表	4.2-20	FE-TEM 分析条件	. 4-83
表	4.2-21	STEM 分析条件	. 4-83
表	4.2-22	粉末 XRD の分析条件	. 4-86
表	4.2-23	浸出陽イオン量の分析条件	. 4-90
表	4.2-24	浸出陽イオン分析結果	. 4-90

表	4.2 - 25	相対湿度制御下での XRD 分析条件	4-91
表	4.2-26	相対湿度制御下での XRD 分析結果から求めた doo1 値	4-93
表	4.2-27	SEM 観察および化学組成分析条件	4-99
表	4.2-28	EPMA 分析条件	4-99
表	4.2-29	FIB-SEM 観察・加工条件	4-100
表	4.2-30	TEM 観察条件	4-100
表	4.2-31	STEM 観察・EELS 測定条件	4-100
表	4.2-32	火山ガラスの化学組成	4-104
表	4.2-33	各試料の鉱物組み合わせ	4-113
表	4.2-27	先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価及び先進的セメント	
	一緩循	<b>衝材相互作用評価モデルの高度化において各委員から頂いた主なコメント</b>	と
	その対	对応	4-120
表	4.2-34	ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証への中間評価のコ	コメント
	とその	の対応策	4-122
表	4.3-1	各検討項目の連関と全体検討工程案	4-131
表	4.3-2	要素試験の再現解析によって同定されたパラメータ	4-143
表	4.3-3	相対浸透率、毛細管圧力を表現する構成モデル	4-143
表	4.3-4	流路拡幅を表現する構成モデル	4-144
表	4.3-5	モックアップ試験の逆解析によって同定されたパラメータ	4-151
表	4.3-6	左部(第2面)と後部(第3面)を一体とした場合に同定された	
	パラス	メータ	4-158
表	4.3-7	感度解析のケース一覧	4-165
表	4.3-8	境界条件(上面・下面・側面)	4-165
表	4.3-9	境界条件(廃棄体パッケージ、解析ケース3に対応)	4-166
表	4.3-10	アップスケーリングによる解析評価に際しての課題等	4-168
表	4.3-11	モックアップ試験の逆解析によって同定されたパラメータ	4-169
表	4.3-12	各粒子構造に対する有効空隙率の算出結果	4-172
表	4.3-13	各粒子構造と平均配向角度の算出結果	4-172
表	4.3-14	各粒子構造と屈曲度の解析結果	4-174
表	4.3-15	解析の基準条件	4-180
表	4.3-16	変更した条件	4-182
表	4.3-17	解析ケースの一次案	4-185
表	4.3-18	解析ケースの全体像	4-186
表	4.3-19	解析ケース1:廃棄体パッケージ仕様の変更における条件設定	4-188
表	4.3-20	放射線分解と金属腐食による自由水の競合的消費(仮説A)	4-189
表	4 3-21	放射線分解と金属腐食による自由水の競合的消費(仮説 B)	4-189

表	4.3 - 22	中間コメントとその対応策その 1	4-194
表	4.3-23	中間コメントとその対応策その2	4-195
表	4.3-24	中間コメントとその対応策その3	4-196
表	4.4-1	パラジウムの溶解度実験条件	4-203
表	4.4-2	X線吸収分光測定に使用した Pd の標準試料	4-207
表	4.4-3	Pd K-吸収端、L3-吸収端における XAFS 測定の長所および短所	4-210
表	4.4-4	金属イオン等の溶解およびバリア材に対する収着挙動に及ぼす	
	ISA	の影響に関する報告数*	4-211
表	4.4-5	ニッケルの収着実験における諸条件	4-211
表	4.4-6	ニッケルの収着実験で得られた遅延係数 (Rd)	
	およて	ド収着低減係数(SRF)	4-212
表	4.4-7	セメント系材料に対する Pd の収着実験条件	4-213
表	4.4-8	収着実験における Pd および ISA の添加順序	4-213
表	4.4-9	NPOC 法で得られた水溶液中の ISA 濃度	4-216
表	4.4-10	Tc 溶解度試験試料の溶液条件	4-217
表	4.4-11	CE-ICPMS の測定に供した試料と測定条件	4-219
表	4.4-12	Zr と ISA の錯生成における条件付き平衡定数	4-221
表	4.4-13	中間評価における主なコメントとその対応方針	4-223
表	4.5-1	解析ケース一覧	4-230
表	4.5-2	アンプル試験における分析項目	4-237
表	4.5-3	アンプル試験条件	4-239
表	4.5-4	アンプル試験体中の気相分析結果	4-240
表	4.5-5	アンプル試験体中の液相分析結果	4-241
表	4.5-6	アンプル試験体中の固相の比表面積測定結果	4-241
表	4.5-7	アンプル試験体中の固相の XRD 分析結果	4-242
表	4.5-8	試験期間 300 日の NH4+濃度(温度別)	4-244
表	4.5-9	試験期間 300 日の NH4+濃度(pH 別)	4-244
表	4.5-10	令和2年度試験継続中のアンプル試験体作製条件及び試験条件	4-247
表	4.5-11	令和2年度に新規作製したアンプル試験体作製条件及び試験条件	4-248
表	4.5-12	中間評価における主なコメントとその対応方針	4-252

#### 1. はじめに

#### 1.1 本事業の背景と目的

使用済燃料の再処理等により発生する放射能レベルの高いTRU廃棄物の処分実施にあたって は、高レベル放射性廃棄物の地層処分で開発した技術が利用可能である。しかし、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、平成30年3月に策定され、その後の包括的技術報告書の外部レビューの進捗や、処分事業及び研究開発の進捗状況等を反映して令和2年度末に改訂された「地層処分研究開発に関する全体計画(平成30年度~令和4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た研究開発事業を実施するものである。このため、本事業は、平成30年度からの5カ年の研究開発事業として、平成31年度までの前半2カ年の成果や課題を踏まえ(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,2018;2019)、後半の令和2年度~令和4年度の3カ年で、諸課題の解決に向けて研究開発事業を合理的・効率的に実施して行くため、各項目の達成目標や研究全体の進め方を設定し、研究開発に取り組むものである。

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。このような広範に及ぶTRU廃棄物の研究開発事業の特徴から、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)の二機関が経済産業省資源エネルギー庁から共同で受託し、研究開発事業を実施する。

#### 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年度から検討を開始し、平成31年度までの2カ年の成果と課題を踏まえ、5カ年事業の後半3カ年で取り組む課題を見直した。5か年事業の3年目に当たる令和2年度は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。



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。また、5カ年事業の3年目にあたる今年度は、事業目的に対するこれまでの成果や今後の見通しについての中間評価を例年実施している第2回委員会の代わりに実施した。

一方、本事業の円滑かつ効率的運営のために、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31年度までの検討を踏まえた令和2年度の具体的な取り組み課題を以下に示す。

また、本事業の後半3カ年(令和2年度~令和4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、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。本事業では、こうした設計オプションについて、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、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31年度までに、廃棄体パッケージに求められる要件を整理し、製作工程を具体化して技術検討項目を抽出した。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。廃棄体パッケージ容器の製作については、アスファルト固化体の熱的制限を考慮した容器構造を考案するとともに、遠隔蓋接合技術の施工性と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。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、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。

令和2年度は、パッケージ内充填材については、水素ガス発生の抑制方法や発生量の見積もり方法(G 値)を検討するため、セメント系材料からの水素ガス発生量に関する試験を実施してデータを拡充するともに、水素ガス発生とパッケージ内の圧力上昇の関係について検討する。また、製作性や施工性に関する要素試験等により知見を拡充するとともに、想定される製作工程でパッケージ内充填材を製作し、パッケージ内充填材の製作方法の条件を整理する。廃棄体パッケージ容器の製作については、開発した蓋接合技術について、遠隔製作性を考慮した溶接、溶接後熱処理の適否及び残留応力低減方法の構築に必要な要素試験及び解析を実施する。さらに、検討した構造について、策定した廃棄体パッケージの健全性評価手法に基づき溶接部の破損評価を行なうとともに、腐食等に関するデータを取得する。

#### 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、ヨウ素を別の吸着材に固定化しガラス固化する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。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検討すること とされている。

平成31年度までに、ヨウ素閉じ込め技術の開発として、これまでに技術開発を行ってきた上記のヨウ素を固定化する固化体を対象として、処分場として想定しうる様々な地質環境を考慮した長期溶出試験を継続し、浸出データを取得・蓄積するとともに、それらに基づいて固化体からのヨウ素放出挙動のモデル化を進めてきた。

令和2年度は、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、地質環境への固化技術の適性についての整理を進めるとともに、その放出挙動のモデル化や、幅広い地質環境への適用方法について検討する。また、国内で開発または利用されている陰イオン吸着材を対象に、TRU 廃棄物の地層処分への適用可能性について調査する。

#### (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年度までに、アスファルト固化体に関する特性評価試験として、模擬アスファルト固化体を用いて、火災の延焼を考慮した高温条件における発熱量を高感度の熱量測定計で取得した。また、硝酸塩と有機物との反応機構を調べるために加熱後の模擬アスファルト固化体のアスファルト成分の分析を実施した。さらに、これまでに得られたデータを活用し、アスファルト固化体の発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認を行うとともに、モデルのさらに改良すべき点を明らかにした。

令和2年度は、発熱速度モデルの信頼性の向上に資するため、平成31年度に引き続き、模擬アスファルト固化体の熱量測定を行うとともに、昇温速度を変化させて加熱した模擬アスファルト固化体のアスファルト成分等の分析を行う。また、放射線が模擬アスファルト固化体の発熱特性に及ぼす影響についても調査を行うための試験手法を検討する。

- (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

ハル等圧縮体については、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圧縮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31年度までに、ハル等廃棄体中の核種分布(C-14等)の評価については、対象とする燃料集合体の構造材(エンドピース)を選定し、大まかな放射能を把握するとともに放射化計算を行うための照射条件等の情報を整理し、さら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核種分布の評価方法について検討した。

令和2年度は、エンドピースの核種濃度とその分布を把握するための詳細な分析及び解析を実施する。また、エンドピースの浸漬試験を開始し、溶出する C-14 の化学形態を分析するための高感度測定法について調査する。BWR被覆管の長期浸漬試験については引き続き継続するとともに、金属中の炭素等の物質移行特性の評価については、試験手法の改良等を行い、炭素拡散に与える合金組成の影響等について検討する。

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(Highly Fly-ash contained 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31年度までに、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、HFSCと希薄な地下水を模擬したイオン交換水や海水を模擬した NaCl溶液との反応に関わるデータを取得した。また、HFSCの地下水との反応モデルの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、HFSCの水和物の設定やモデルの妥当性を確認した。さらに、HFSC/緩衝材の変質については、HFSCと緩衝材との接触試験体を作製し、3か月間の変質試験後の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。フィリピンパラワン島のナチュラルアナログについては、アルカリ環境下の反応プロセスに係るスメクタイトの生成過程とその反応時間を明らかにした。

令和2年度は、地下水と HFSC との反応モデルの適用性の評価に向け、塩の種類を変えた溶液(例えば、 $MgCl_2$ など)と HFSC の反応に関わるデータを取得する。また、モデル解析に必要となる二次鉱物等の熱力学モデルの整備を行う。さらに、1年程度経過した HFSC /緩衝材接触試験体について、接触界面の分析(密度、鉱物組成変化等)を行うとともに、接触界面の変質をより詳細に評価するための分析手法の開発を行う。ナチュラルアナログからアルカリ環境下での二次鉱物生成反応での鉄成分や C-S-H 生成による影響を明らかにするために、TEM 等によるフィリピンの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するとともに、 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 に加えて、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31年度までに、これまでに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。

令和2年度は、小規模モックアップを用いて飽和ベントナイト混合土供試体にガスを注入してガス移行試験を実施し、三次元系のベントナイト混合土におけるガス移行過程の気液二相流特性評価及び現象解析モデル等のアップスケーリングに関する検討を行う。一方、浸潤過程の気液二相流特性についても、再冠水試験の取得データ及び解析により評価し、現象解析モデル等のアップスケーリングに関する検討を行う。また、閉鎖後長期の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に関しては、HMC連成解析手法の高度化に向け、力学現象のモデル化のためのデータ取得試験とモデル化及び化学変質モデルの高度化の検討を進めるとともに、これまでに

弱連成で実施してきた、人工バリア体系での長期挙動を評価する解析手法について、高度化を検討する。さらに、ガス発生量の評価条件について、現実的な設定から厳しい設定までの不確実性の幅等について検討し、ガス発生量の評価を実施する。

#### 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31年度までに、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、文献情報が少ないパラジウム及びスズのISA共存条件での溶解度試験を実施した。

令和2年度は、パラジウム等の平成31年度に見直した対象元素に対して、溶解度試験を継続し、さらにデータを拡充するとともに、錯生成に関する分析作業や収着試験に着手する。得られた試験結果を基に、ISAとの錯生成挙動の評価を行うとともに、熱力学データの信頼性向上を図る。

#### 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、既存の硝酸イオン化学的変遷挙動評価モデルを用いた感度解析を行い、モデルの感度構造について調査した。また、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、その取得に着手した。さらに、試験期間を5年とした閉鎖型アンプル試験により、硝酸イオンと還元性鉱物である黄鉄鉱との酸化還元反応による硝酸イオンの化学的変遷データを取得した。

令和2年度は、硝酸イオンの化学的変遷プロセスの一環として、硝酸イオンと黄鉄鉱との反応に着目し、硝酸イオンの変遷に係るデータの拡充を行う。また、平成31年度までに取得したデータに当該年度に拡充したデータを加え、黄鉄鉱と硝酸イオンとの反応挙動におけるモデルの信頼性向上を図る。さらに、硝酸イオンやその変遷物質等がベントナイトの長期安定性等に及ぼす影響について調査を行う。

## 表 1.2-1 本事業の3カ年(令和2年度~令和4年度)の実施計画

TO I I I I I I I I I I I I I I I I I I I				令:	和2年月	Ę						令	和3年	度						4	6和4年	度		
TRU廃棄物処理·処分技術高度化開発		月 6月	7月	8月 9	月 10月	11月 12月	1月			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	月 7月	8月	9月 10	月 11月	12月 1	
全体工程	契約 ▼						#	報告書提出 告書作成▼	契約▼							報告書提出報告書作成	契約▼							報告書提出 報告書作成
(1)TRU等廃棄物に対する人エバリアの閉じ込 め機能の向上	実施計	画策定																						
の機能のドラエ ①廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価			溶接	試験、後	<b>を熱処理</b> フ	法(残留	応力の	低減と																
1) 廃棄体パッケージの製作技術の整備			4		成)の検討		+-		4	妾方法・						-				製	作技術の	成果のと	りまとる	b
					ペッケー: 系る試験	ク内の充填	材から	の水素ガス	セメン	ノト系パ・	ッケージ Rites	内の弁	填材か	らの水素	ガス角	発生抑制に係る を填材の設計	実規	莫廃棄体	パック	ージ内	の充填材	の製作、	品質確認	2
			•					•								-	<b>!</b>		•			160 116	46.7	****
			196	来体八、	yy-50	の施工確認	SERVER		<b>夫</b> 規模	施莱147	(97-	ン谷香	EXTF BX B	T. 2545	414	蓋の製作、組2 →	1	<b>夫况</b> 傑用	<b>禁1</b> 47	197-	ン元頃や	の競技	· 挿入、	整准技
2) 廃棄体パッケージの長期性能評価			二重蓋	廃棄体	パッケー	ジの長期仮	全性語	平価										9	実規模	廃棄体/	パッケー	ジ溶接部	の検査、	品質確認
3) 操業期間中の異常事象に対する廃棄体パッケージの			g	富食等の	長期健全	性評価に	係わる	データ取得		B	黄食等の	長期倒	全性評	面に係れ	っるデー	- 夕取得	腐食	等の長期	健全性	生評価に	係わるう	一タ取	9	
堅牢性の評価																		操業期間	中の	異常事象	の設定と	堅牢性	の評価	
⊗ 66 / L. 14 55 (- L) L 7 89 (* *) 4 14 6° ⇔ 89 5*							_					4			_			•					_	
②陰イオン核種に対する閉じ込め技術の開発	実施計画		4	_	固化体化	-					出試験月			F 1				多様な地	質環均	能を念頭	とした目	ウ素代	替固化体	の溶出試験
1) ヨウ素閉じ込め技術の開発	多	様な地質	質環境を			素代替固			4 9	8様な地						本の溶出試験			3	ウ素放け	と評価モ	デルの開	発	
		.	•			価モデル		-	•		ヨウ素	放出評	価モデ	ルの閉チ	ŧ		+		_	_	_	り検討・		<u>.</u>
2) 陰イオン吸着材の開発			•		吸着材候	補材料の	調査		試影	食計画の	衰定		候補材装	料の陰イ	オン昭	· 善試験	45	補材料の				バリア	概念の検	Bd ►
( - ) 100 All	9 10 11	LIBRIDE OF					+	40.45.49.18.U			4		2.110.17.	11-124								•		報告書提
(2)閉鎖前安全性の評価技術の整備	1	画策定	•	1-100 HR TS	1本 . ##	アスファ	ıı LE	報告書提出	TARA	46 de 100	#o Er	1-10 IX	四水,核	18277	7-0	報告書提出 ◆ ト 固化体照射		4 - tr 10	AMM OF	rit-tak titl	10× . 10	182-7-7-1	ファルト	4
1) 硝酸塩と有機物の反応評価に関わるデータ取得	方法検		19907121	U-198 175 IV	4.M 1903	() \ ) }	7010	I LIPPER	及び	益 有 60 熱特性取	得	U19RTM1	HIM. 19	eme / ^	7770	L III IP HEN		性取得	£493VJ.D	人 川 小 功 紀 1 門	8HJHL 15	eme / ^	7770	即化种
2) 発熱モデルの見直し及び妥当性の確認					発熱速	度モデル	改良・	妥当性検討	1		発熱速度	変モデ	レ改良・	妥当性	検討				発熱	速度モラ	・ル改良	・妥当性	検討	
					•			,	•							•	•		-					
(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	画策定						報告書提出	1							報告書提出								報告書提
①廃棄体からの核種溶出モデルの高度化			•					, ,																
1) C-14等のハル等廃棄体中の存在位置の特定				分析	・解析手	法の検討		-		ハル等風	棄体中	の核種	の存在値	立置の許	価	-		ハル等	9廃棄(	本中の核	種の存む	主位置の	評価	•
2) ハルの溶出試験			111	の溶出	試験の継	続 (長期)					ハルの	溶出試	験の継続	売(長期	B)					ルの溶む	出試験の	継続(長	<b>集期</b> )	
	1							Ш,	1								1							
3) エンドピースの溶出試験	長期消	出試験	₹の <i>†</i> こめ	のエン	ドビースの	り加工及び	試験記	は験の開始			-	溶出	出試験の	継続・	データ]	取得	-		-	-	溶出試験		・データ	
4) 炭素14化学形態の評価						分析	手法の	調査						炭	素14化	学形態の分析						ij	素14化年	学形態の分析
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																								
1) 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価	4 8	<b>式験手法</b>	長直し	HFSC	と地下水	との反応	関わる	データ取得		_	_	_	_	関わるテ					_			_	タの取得	
7,30,213,213,213,213,213,213,213,213,213,213			=	欠鉱物等	等の熱力等	シデータの	整備	ш.		二次報	物等の	热力字·	7-90.	)整備、	テータ	セット作成		- 1	二次鉱	物等の意	力学デ	- 夕整備	、適用性	確認
2) 先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度	HFSC-緩衝材相互作用試験・分析					HFSC-緩衝材相互作用試験・分析							HFSC-緩衝材相互作用試験・分析											
16	HFSC-緩衝材相互作用のモデル解析						HFSC-緩衝材相互作用のモデル解析・モデルの改良							HFSC-緩衝材相互作用のモデル解析・モデルの妥当性確認										
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	アル	カリ環	境下の	スメクタ	マイト生用	なに係る反	応ブロ	セスの評価	アルカ	リ環境下	のスメ	クタイ	ト化に係	<b>系る化学</b>	成分の	影響の評価							影響とつ	
③廃棄体由来の発生ガスに関する現象解析モデルの妥																	1							*
当性検討			モッ	クアップ	試験シス	テムによる	ガス注	入試験		ニックアッ	7世誌休	の解せ	調査					試験結果 評価への	と解れ	折評価に ブスケー	基づくこ	相流特 の確認	性の実規	模施設
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			****	6+ m 1.	an +c +n /n	-#	+0.284	→ 寺性の実規柱	1 1				•		_ +0.16	****	1							4=1- Mr >
						スケール			*					ケール		特性の実規模 の確認		美規模が 押出しオ	ooxic kの移	らけるガ 庁挙動評	価	一関わる	ひガス物	行に伴う
2)長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定と、移行場の変遷を考慮したガス移行評価			HMC総	東成解析	に関する	力学挙動	試験と	モデル化 <b>→</b>	HMC練成解析に関する力学挙動試験とモデル化 ▼							状態設定のガス移行挙動への影響評価								
				HMC練月	<b>対解析手</b> 法	の高度化	の検診	t		. 移行場の るケース			定に関す	する解析	i的手法	ŧ		移行場の るケース			定に関	たる解析	的手法	
			1					•	•							-	1-0	0,,		, ,		•		
3)核種移行を考慮したガス移行影響評価モデルの構築		1	不確実性	生を考慮	したガス	発生挙動	の経時	的定量評価	4	不確実性	を考慮し	<b>ノたガ</b> ス							+1610		2 - 20 s= s	影響の評	ar .	
													核相	移行へ	のカス	移行影響の評価	•	fi	炎性(多)	17/00/	人物173	お願い計	100	•
④有機物の影響評価モデルの高度化			溶解目	· 能域。	溶存化学	種の分析				20.40	rin to disc	/ <del>42</del> /+ *	- cheb es	の等字	. 107.00	****			AZZ edu =					
1) ISA等の共存条件での溶解度試験及び収着試験	-		rat m+1	~B-VEX .	.017107	.E->71-01	+		+	溶解	及試験/	9百1本公	c 灰定剱	の算定	- 収着	ETARY ▶	-	溶	解度部	破/錯	体生成员	奴の罪)	定・収着部	UK.
2 mark																	Ш							
⑤硝酸塩の現象解析モデルの妥当性検討				E to	浸漬試験	· 分析				# #P:	- 海沙岭	. 4340	. ==	ルの妥当	544.±9.*	.		期浸漬					施設にお	ける硝酸 りの評価
1) 硝酸イオンの化学的変遷モデルの信頼性向上	7.,=	宀 /. 3	型べい				関わる	知見の調査	٠.							知見の調査	H		女ヨ1生		-		ンの扱か の評価に	
<ol> <li>3) 硝酸塩等の人工バリアの長期特性および核種移行 データに及ぼす影響調査</li> </ol>	1	- /23	±)	7.1	~71×7013	~ II+1-	120120	~~ 元 マン副直	<b> -</b>	HB 地市	<b>シノ牧性</b> 作	»1 J Г.	7 171	-XI49	お音の	からいが可重	+-	1197	収の登	Œ	_			おける明 いの提示
, , ITAN W / W/ E MALE		第	1 回委員	会	中間	1評価	12	3回委員会		200	1 回委員	_	_	第2回	未昌会	第3回委員会		2	第 1 回	委員会		第2	可委員会	第3回委員会
(4)情報収集及び委員会の設置・運営					(第2回																			

#### 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, 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し、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、NUMO包括的技術報告書(原子力発電環境整備機構,2021)(以下、NUMO-SCとする)に示されている。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~令和4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 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構, 2019)。

- (1) 廃棄体製作技術の整備:応力腐食割れの原因となる残留応力の低減と廃棄体への熱影響の低減が可能な遠隔蓋接合技術や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:処分深度に相当する静水圧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の取得を行う。
- (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:操業期間中の異常事象を対象として、廃棄体パッケージの堅牢性の評価のためのデータを取得する。

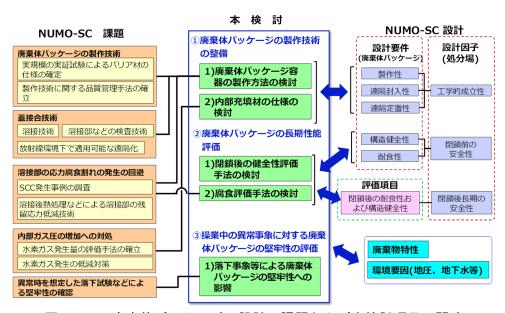


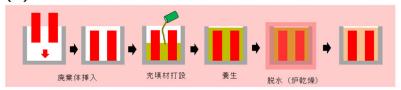
図 2.1-1 廃棄体パッケージの設計、課題および本検討項目の関連

廃棄体製作技術の整備については、廃棄体パッケージに求められる要件を整理し、製作工程を具体化して(図 2.1-2 参照)、技術検討項目を抽出した。廃棄体パッケージ容器の製作については、アスファルト固化体の熱的制限を考慮した容器構造を考案するとともに、遠隔蓋接合技術として、平蓋または落とし蓋構造の全層溶接に適用するレーザアークハイブリッド溶接(以下、LAH溶接とする)及び2重蓋構造の外蓋の溶接に適用するタングステンー不活性ガス溶接(以下、TIG溶接とする)の施工性と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。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。

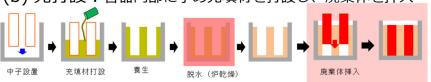
廃棄体パッケージの長期性能評価については、閉鎖後の閉じ込め性能を期待する期間-300 年をめやすとする-の健全性評価手法案を策定し、溶接部の破損評価を実施して、許容できる内圧と溶接深さの関係を把握した。また、処分環境と応力腐食割れ(以下、SCCとする)の可能性を調査し、炭素鋼製容器の定置環境では SCC 発生の潜在的な懸念は否定できないことを確認した。長期健全性評価に必要な腐食データ取得のために、低アルカリセメント環境での電子ビーム(EB)溶接(以下、EB 溶接とする)試験体と LAH 溶接試験体の腐食試験を開始した。

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。

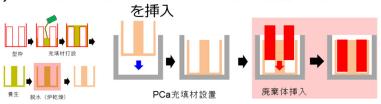
#### (a) 後打設:容器内部に廃棄体を設置し、充填材を打設



(b) 先打設:容器内部に予め充填材を打設し、廃棄体を挿入



(c) プレキャスト:製作済みの充填材を容器に設置し、廃棄体



: 放射線環境での作業

図 2.1-2 廃棄体パッケージの組立手順

令和2年度末に改訂された地層処分研究開発に関する全体計画(平成30年度~令和4年度) (地層処分研究開発調整会議,2020)においても、上記の廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る課題は重要な研究開発課題として示されており、平成31年度までの実施内容を踏まえ、今年度からの新たな3カ年の事業として、表2.1-1に示す全体計画を策定した。

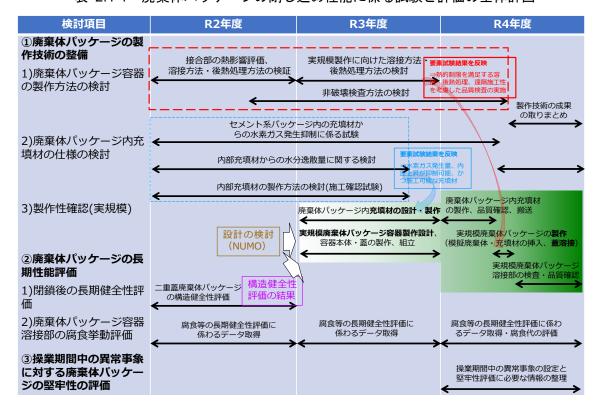


表 2.1-1 廃棄体パッケージの閉じ込め性能に係る試験と評価の全体計画

今年度は表 2.1-1 の実施計画に沿って、以下の内容を実施する。

- ① 廃棄体パッケージ製作技術の整備
  - 1) 廃棄体パッケージ容器の製作方法の検討 開発した蓋接合技術について、遠隔製作性を考慮した溶接方法及び残留応力低減方法の 構築に必要な要素試験及び解析を実施する。
  - 2) 廃棄体パッケージ内充填材の仕様の検討 水素ガス発生の抑制方法や発生量の見積もり方法(G 値)を検討するため、セメント系材 料からの水素ガス発生量に関する試験を実施してデータを拡充するとともに、水素ガス 発生とパッケージ内の圧力上昇の関係について検討する。また、製作性や施工性に関する要素試験等により知見を拡充するとともに、想定される製作工程でパッケージ内充填 材を製作し、パッケージ内充填材の製作方法の条件を整理する。
- ② 廃棄体パッケージの長期性能評価
  - 1) 閉鎖後の廃棄体パッケージ容器の健全性評価 熱影響を考慮した2重蓋構造について、策定した廃棄体パッケージの健全性評価手法に 基づき、想定される環境での内圧、外圧等に対する破損評価を行う。
  - 2) 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価 溶接部の腐食試験を実施し、腐食等に関するデータを取得する。

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「閉鎖後の廃棄体パッケージ容器の健全性評価」、2.1.5 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、2.1.6 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

本検討項目では、処分事業における TRU 廃棄物固有の課題を踏まえた、人工バリアの閉じ込め機能の向上や坑道閉鎖前の安全性の評価に向けた技術開発を行う。

本検討は、放射性核種の閉じ込めを 300 年間程度可能とする TRU 廃棄物の廃棄体パッケージの製作工程における課題について、試験等により製作性を実証的に確認して、以下の事項を考慮した製作技術を構築することを目的とする。

- ・TRU 廃棄物の熱的制限
- 遠隔封入性

本検討は、平成30(2018)年度及び平成31(2019)年度に実施した『TRU廃棄物処理・処分に関する技術開発』のうち廃棄体パッケージ製作方法に係る試験の検討結果を受けて、特に蓋溶接において、様々な特徴を有するTRU廃棄物への影響をできるだけ低減させつつ、長期閉じ込め性の観点からSCCの発生抑制のために残留応力を低減させるという重要課題を解決するための検討及び試験を実施する。

#### 2) 前提条件

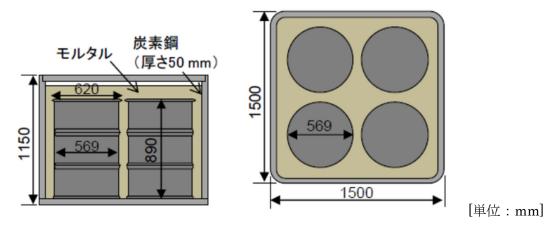
NUMO-SC 及び 2019 年度の検討結果(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2020)を踏まえ、本検討における前提条件は以下とした。

- ・検討対象は NUMO-SC の「廃棄体パッケージ B(a)」(ドラム缶用)とする。
- ・材料は NUMO-SC を基とし、廃棄体パッケージの容器については炭素鋼、内部充填材についてはセメント系 (プレキャスト) 材料とする。
- ・廃棄体パッケージの容器形状は NUMO-SC (図 2.1-3 を参照) を基に、角形容器、板厚 50mm、ドラム缶 4 個挿入を前提とし、その他の製作性の観点による寸法等の変更は可能 とする。
- ・腐食代は NUMO-SC に記載されている処分坑道内の地下水による冠水が完了するまでの 過渡的な期間である 300 年の最大腐食深さ(5.3mm)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。
- ・アスファルト固化体の熱的制限値は、195℃(国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構, 2018) とする。

また、上述に加えて以下も本検討項目の前提条件とした。

・継手性能(機械的性質)と残留応力は調査及びデータ収集にとどめる。

なお、炭素鋼の SCC の事例は少なく、定量的な目標を設定することは難しいが、亀裂のない炭素鋼表面に高 pH-SCC が生起する臨界応力は、繰返し応力下でない限り材料の降伏応力程度であるとの報告、及び NN(Near Neutral)-SCC 環境においては SCC 発生には繰り返し荷重が必要との報告(King, F., 2010)より、埋設後長期の処分容器には繰返し応力の発生は想定されないことから、残留応力低減の目安は、仮の指標として材料初期の降伏応力と仮定することとした。



※NUMO-SC (原子力発電環境整備機構, 2021) より引用・一部編集図 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31年度までの検討により、溶接後熱処理(以下、PWHTとする)施工時の廃棄体の熱的制限を満足するためには、容器内部への断熱材の設置やPWHT時の入熱低減などの必要性が示された。断熱材の適用は加熱部からの熱影響を低減するための処置であり、物理的に加熱部との距離を離す方策も熱影響を低減可能と考えられる。そこで、容器高さ及び断熱材適用の有無をパラメータとし、PWHT施工箇所である蓋溶接部と廃棄体との距離が適切となるように設定することで、廃棄体の熱的制限を満足できると考える。また、PWHT時の入熱低減のためには、溶接深さを最小限にすることによるPWHTの温度保持時間及び熱処理範囲の最小化が考えられる。

よって、PWHT 時の入熱低減対策として、平成 31 年度に検討した 2 重蓋構造 (図 2.1-4 参照) を基本とし、まずは伝熱試解析により容器高さの設定を試み、 2 重蓋構造に対して必要な修正を加えたのち、以下の①から③の検討を進めることとした。

- ①パッケージの製作性に係る検討
- ②溶接及び残留応力低減処理の検証(実機適用性の検討)
- ③蓋接合技術に対する熱影響評価

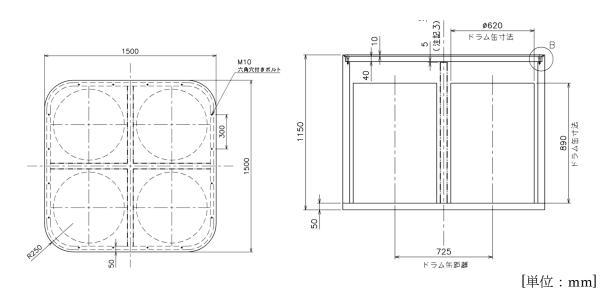


図 2.1-4 2 重蓋構造 (平成 31 年度検討構造)

2-5

#### ① 廃棄体パッケージの製作性に係る検討

廃棄体パッケージの処分場における全体製作手順を洗い出したのち、各項目で遠隔操作に関する概念検討を実施する。溶接、残留応力低減処理、検査などの各工程においては、本年度の技術検討項目を反映した遠隔操作の概念検討を進める。なお、遠隔操作による廃棄体パッケージの溶接部以外の検査として、外観検査、インデックス検査などが考えられるが、検査項目・要領、判定基準などの詳細については、今後の基本・詳細設計で検討されると考えられる。そのため、本検討では溶接部の検査を対象とする。また、これらの各工程の技術検討項目は、開発要素や課題を含むことから、前提として本年度の検討の技術が実機に適用できるものとして検討を進める。

#### ② 溶接及び残留応力低減処理の検証(実機適用性の検討)

溶接及び残留応力低減処理に関する検討方針を以下に示す。

#### (a) 溶接技術の高度化方針

平成31年度は2重蓋構造の溶接方法としてTIG溶接の適用性を確認している。溶接技術の高度化の観点から、本年度は遠隔作業性の向上が期待できるノンフィラー溶接を検討する。ノンフィラー溶接とは溶接材料を添加しない溶接法であり、遠隔溶接機の簡素化やトラブルリスクの低減が期待される。また、溶接部厚さは、NUMO-SC記載の最大腐食深さ5.3mmを根拠として溶接深さを6mmと設定することで、PWHT時の入熱の低減や溶接性向上を期待できる。そこで、ノンフィラー溶接としてレーザ溶接(以下、LBW溶接とする)とノンフィラーTIG溶接を候補として、適用性検討を実施する。各溶接の継手性能試験を実施した段階で2種類の溶接方法から片方を選定し、以降の検討となる溶接シーケンス及び重ね部評価を進める。

#### (b) 残留応力評価の方針

実機と同等となる残留応力値を得るためには、溶接時の変形、拘束状態を再現する必要がある。 そこで、平成 31 年度では部分モックアップにより、残留応力の傾向の把握及び評価技術の高度 化を実施する方針とした。平成 31 年度の検討成果をまとめると図 2.1-5 のようになる。

◆ 軸対称ではない角形形状容器では形状に起因する特徴があるか?

#### 残留応力計測

½模擬試験体(応力除去焼きなまし(SR)前後) 表面で残留応力計測(穿孔法)

- → 直線部および曲線部で大きな特異点はなし
- ◆ SRICより残留応力が低減されるか?

表面で残留応力計測(穿孔法)

#### 残留応力解析。

2.模擬試験体(応力除去焼きなまし(SR)前) 溶接時の応力解析

- → 直線部および曲線部で大きな特異点はなし
- ½模擬試験体(応力除去焼きなまし(SR)前後)
  - → SR前後で残留応力の低減が確認された

溶接時の応力解析から熱処理範囲の設定が妥当であることが確認された

#### 図 2.1-5 残留応力評価に関する平成 31 年度の検討成果

平成 31 年度の検討成果を受けて、本年度の溶接技術の高度化を考慮して、残留応力評価の検討手順を図 2.1-6 のように計画する。溶接方法選定の後、溶接試験体を製作して熱処理前後の残留応力計測を実施することで確実な残留応力低減効果が得られることを確認する。また、残留応力解析評価に必要となる材料の高温物性値を取得するとともに、文献値を参照していた熱物性値についても材料試験を行い評価技術の高度化を図る。

以上の検討は製作確認試験の検討に進む前段階として要素試験体を用いて行うため、熱処理は 炉を用いた全体焼鈍とする。一方、適用する局部 PWHT の施工方法については、平成 31 年度の 検討結果を踏まえて高度化を図り、高周波誘導加熱の適用可否を検討していく。

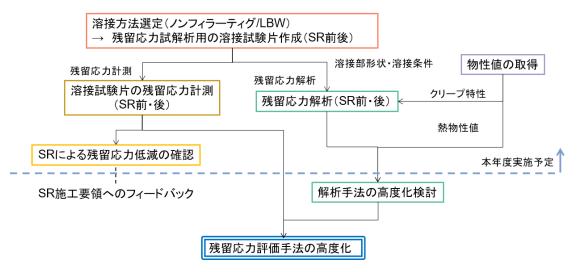


図 2.1-6 残留応力評価の検討手順

#### ③ 蓋接合技術に対する熱影響評価

平成31年度のPWHT時熱影響評価では、二次元軸対称モデルを用いた伝熱解析の結果、アスファルト固化体が熱的制限値を超えることが示唆されたため、三次元モデルを用いた伝熱解析を実施してさらに評価を行った。実機に近い解析モデルを用いたことで保守性は低減されアスファルト固化体温度は低減したが、熱的制限値を満足する結果とはならなかった。また、熱的制限値に対して考慮すべき裕度についても考察を行った。

これらを踏まえて、本年度の検討では試解析の結果を反映して裕度を考慮した解析上のアスファルト固化体温度の目標値を設定し、二次元軸対称モデルによる伝熱解析を実施する。また、上記②で実施する溶接時の入熱計測結果を受けて、容器の高さ、断熱材の有無、廃棄体上部に設置する充填材や断熱材の厚さ等の差異によるアスファルト固化体への熱影響を解析により評価する。

#### (2) 伝熱試解析による容器高さの設定

### 1) 溶接深さの最小化

溶接深さを 6mm に最小化することで適用する溶接方法の高度化が図れ、また PWHT 温度保持時間の最小化による入熱減少の可能性がある。そこで、本年度は溶接深さすなわちパッケージの外蓋厚さを 6mm に設定した。

#### 2) アスファルト固化体 (廃棄体) の熱的制限

平成31年度の検討では、PWHT時の入熱による廃棄体の温度上昇により、廃棄体の一種であるアスファルト固化体の熱的制限値を超過する可能性が示唆された。そこで、内部充填材に代わる断熱材の適用及び廃棄体パッケージの容器高さの変更により温度上昇を抑えることとした。

PWHT 時の廃棄体温度の試解析結果を図 2.1-7 に示す。本試解析では、入熱条件(加熱幅を含む PWHT 条件)を平成 31 年度検討と同一のものを用いた。凡例の示す条件は以下の通り;

- ベースケース:廃棄体底部にプレキャストを配置
- ・ 断熱材あり:廃棄体上部空間にロックウールを充填

・ PWHT領域変更:平成31年度検討時のPWHT条件に対して均熱・加熱・保温領域を1.5倍とした条件

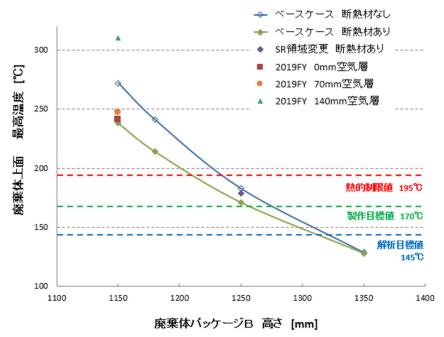


図 2.1-7 PWHT 時アスファルト固化体 (廃棄体) 温度 試解析結果

伝熱解析における簡略化の影響について、特に入熱の増減及び熱的制限値の設定への影響が大きいと考えられる事項を整理すると表 2.1-2 の通りとなる。これより、十分な裕度を設定しておくことが望ましいことがわかる。本検討では表 2.1-2 に示す③及び④に対する裕度の設定は困難であるため、ここでは考慮しない。本検討で設定しているアスファルト固化体の熱的制限温度である 195 でを満足するため、170 で以下を製作検討上の目標値とした(②による)。170 で以下の目標値に対して①による裕度を考慮して解析上 145 で以下を目標値と設定した。

表 2.1-2 入熱量及び熱的制限値設定に対する検討項目の整理

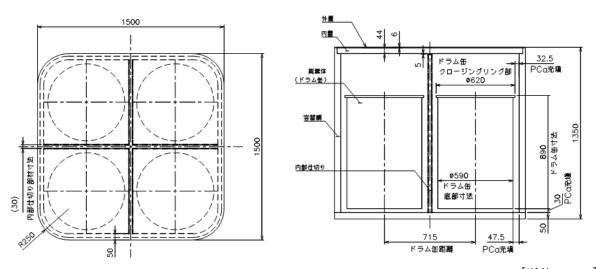
	確実な応力除去の実施のため、熱処理実施時の加熱領域・保持
	温度・保持時間は解析条件よりも大きくなるのが一般的である。
入熱量の増加	(PWHT に対して安全側な施工の実施)
	入熱量増となるため、廃棄体昇温に対しては非安全側となり、
	裕度をもたせておく必要がある。
	伝熱解析モデルでは公称寸法を用いており、熱的制限値に対
(2)	して裕度がある場合には基本的には製作公差の影響は考慮しな
谷畚の製作公差 	くてよい。
アスファルト	現在想定しているアスファルト固化体の熱暴走に対する制限
固化体 (廃棄体)	温度 (195℃) は今後の実機環境に合わせた知見拡充を受けて変
熱暴走温度	更される可能性がある。
マフフールしの	アスファルトの発熱モデルの考慮により温度上昇量が増加す
	る可能性が示唆されている。現検討では考慮していないため、
	裕度をもたせておく必要がある。
	廃棄体パッケージ 容器の製作公差 アスファルト 固化体 (廃棄体)

### 3) 内部充填材最小厚さの確保

別で検討しているプレキャスト方式の内部充填材製作上の制約(骨材サイズ)により、内部充填材の必要最小厚さは 30mm となる。平成 31 年度の構造では、最も隙間が狭くなる断面において内部充填材の厚さは 27.5mm と算出され、最小厚さとして要求される 30mm を満足できない。一方、容器の外形寸法は 1500mm のまま変更しないことを前提としている。そこで、容器内部の仕切り部材(以下、十字鋼板とする)の板厚を 50mm から 30mm に低減することで、内部充填材の最小厚さ 30mm を確保することとした。

# 4) 見直した2重蓋構造の設定

上述の変更点を反映した2重蓋構造の廃棄体パッケージを図 2.1-8 に示す。材質は平成 31 年度の検討を踏まえてSM400B とする。以降の検討においては、本構造及び材料を基本とする。



[単位:mm]

# (3) 廃棄体パッケージの製作性に係る検討

廃棄体パッケージの処分場における全体製作手順(図 2.1-9 を参照)を洗い出し、各項目で遠隔操作に関する概念検討を実施した。検討の結果、各遠隔作業に対して、有力な廃棄体パッケージ形状、各遠隔作業に必要な装置及び治具の形状(図 2.1-10 を参照)並びに遠隔作業手順を示した(表 2.1-3 を参照)。特に遠隔作業性、アクセス性などについては、放射線環境下での成立性を考慮して機器の基本構造や作業手順を検討した。今後は、前提条件変更時や、内部充填材の仕様具体化の段階で、本検討結果に対する影響を確認するとともに、実機に向けた詳細な検討が必要である。

図 2.1-8 2 重蓋構造 (本年度基本構造)

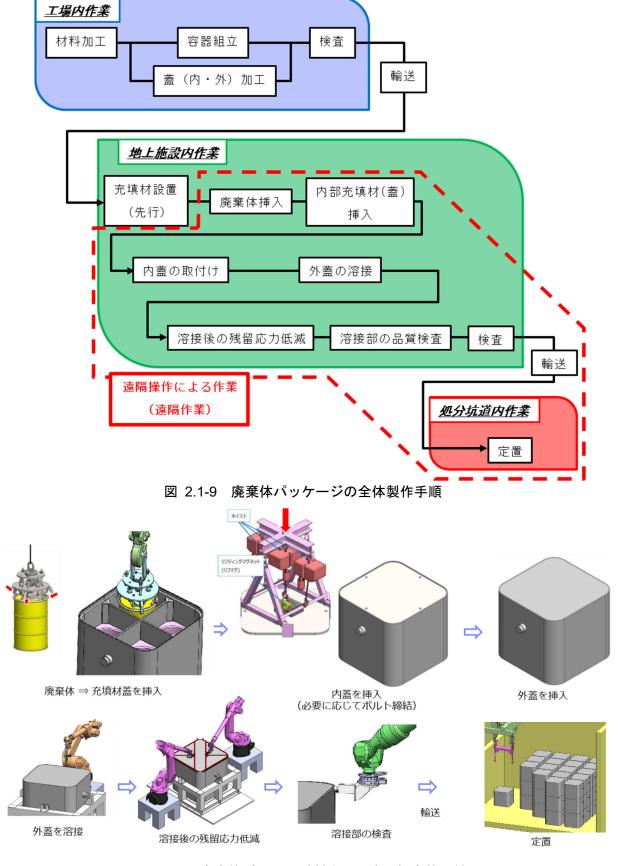


図 2.1-10 廃棄体パッケージ製作に関する概念検討結果

表 2.1-3 遠隔作業手順の検討結果

遠隔作業項目	作業手順の概要
廃棄体パッケージ本体の	廃棄体パッケージ本体ハンドリングはトラニオン方式とした。
ハンドリング	
廃棄体の挿入	充填材の上端部をすり鉢状に仕上げることで、充填材にガイド機能を
	付加し、このガイドに沿って「廃棄体吊具」により、廃棄体を挿入す
	ることとした。
充填材蓋の挿入	廃棄体パッケージの仕切板と内蓋取合面の高さに段差を設け、これを
	ガイドとし、「充填材吊具」を用いて充填材蓋を挿入することとした。
内蓋のハンドリング	「蓋搬送治具」の爪部により内蓋の下方から把持することにより、内
	蓋の落下防止を図りつつハンドリングすることとした。また、廃棄体
	パッケージへの設置は、「蓋搬送治具」に内蔵したマグネットにより
	一旦持上げることで、爪部を解放することとした。
内蓋の固定	内蓋と廃棄体パッケージを固定する場合は、遠隔操作性を考慮したボ
	ルトにより固定することした。なお、遠隔ボルトの仕様、本数などに
	ついては、落下評価等を受けて今後の詳細設計において検討するもの
	とする。
外蓋のハンドリング	内蓋と同様の手順で「蓋搬送治具」を用いてハンドリング及び設置す
	ることとした。
外蓋の溶接	外蓋の廃棄体パッケージへの設置後、ロボットをベースに先端部に溶
	接トーチを取付けた「溶接設備」にて溶接することとした。
溶接後の残留応力低減	高周波誘導加熱による残留応力の低減を実施する場合、加熱コイルの
	上部に把持部を取付けた「残留応力低減ツール」にて行うこととした。
溶接部の品質検査	UT 検査を実施する場合、軸方向の調整を容易とするために超音波探
	触子の軸方向にスプリングを取付けた「UT 検査ツール」にて行うこと
	とした。
廃棄体パッケージの定置	処分坑道設置のクレーンに「専用吊具」を介してトラニオン部を把持
	し、処分坑道に定置することとした。なお、定置に係る詳細は、吊上
	げ高さの制限や求められる耐震性能などに応じて、今後、検討してい
	くものとする。

# (4) 溶接及び残留応力低減処理の検証(実機適用性の検討)

熱的制限を考慮した2重蓋構造に対して、1) 溶接方法の実機適用性の検討及び試験を行い、2) 溶接部の残留応力計測、3) 熱処理試験及び熱処理時温度計測試験を実施した。また、4) 残留応力解析のための準備を実施した。以下に各項目の概要を述べる。

## 1) 溶接方法の実機適用性の検討及び試験

2重蓋構造において、溶接効率の向上と遠隔での施工性向上のために、LBW 及びノンフィラーTIG 溶接の適用性について検討を実施した。いずれの溶接法でも開先形状を I 開先とし、溶接材料を添加しないノンフィラーTIG 溶接を採用することとした。それぞれの溶接方法の妥当性と溶接部の健全性を検証することを目的とし、次の確認を実施した。

・溶接条件の選定及び施工健全性の確認

- ・溶接継手部の機械的性質の確認
- ・溶接入熱時の溶接部周辺温度の計測

LBW (溶接条件は表 2.1-4 を参照) では、スタート部及びエンド部を含めほぼ均一で十分な溶込みが得られ、溶込み深さは  $9\sim10$ mm 程度であった。また、溶接入熱時の廃棄体パッケージの容器内面側の温度上昇を把握するため、伝熱計測用試験体を溶接して溶接中の温度履歴を取得した結果、内面側計測点の最高温度は 37°Cであった。(図 2.1-11 を参照)

条件	内容
レーザ出力(実行)	4.8~4.9kW
溶接速度	48cm/min
継手形状	裏当て金あり I 開先突合せ
溶接法/溶接姿勢	LBW/下向き
溶接材料	なし
シールドガス	$\mathrm{CO}_2$
積層	1層1パス

表 2.1-4 LBW の溶接条件

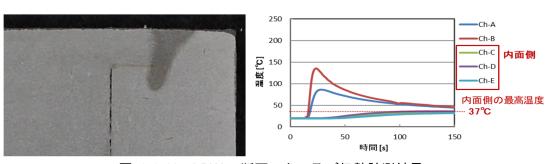


図 2.1-11 LBW の断面マクロ及び伝熱計測結果

ノンフィラーTIG 溶接(溶接条件は表 2.1-5 を参照)では、スタート部及びエンド部で溶込みが浅くなる傾向があり、溶込み深さは  $6\sim9$ mm 程度という結果が得られた。伝熱計測用試験体溶接中の内面側計測点の最高温度は 86℃であった。(図 2.1-12 参照)

. 2.1-0 / 2 / 1	7 110 倍级0/倍级本门			
条件	内容			
溶接電流 (実行)	235~245A			
アーク電圧	23.1 V			
溶接速度	4∼5 cm/min			
溶接法/溶接姿勢	GTAW/下向き			
溶接材料	なし			
シールドガス	Не			
積層	1層1パス			

表 2.1-5 ノンフィラーTIG 溶接の溶接条件

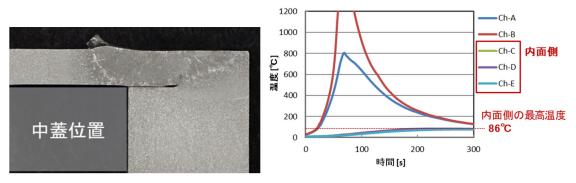


図 2.1-12 ノンフィラーTIG 溶接の断面マクロ及び伝熱計測結果

また、溶接継手部の機械的性質については、LBW、ノンフィラーTIG 溶接のどちらも、引張試験、曲げ試験、シャルピ試験のいずれの試験結果も良好であり、溶接材料が添加されないことにより懸念した継手部の強度不足や吸収エネルギーの著しい低下は認められなかった。(表 2.1-6~表 2.1-8 を参照)

表 2.1-6 継手性能試験(引張試験)結果の一覧

			継手引張試験 (Test Machine T21279)				Test Temp: Room Temp.							
溶接法	SR			15 m =		試験片寸法		B+##	212E264	TANC III.	sind ada 107 266	sint eta		
	なし/あり	試験片	番号	採取元 試験体	板厚	板幅	断面積	最大荷重	引張強さ	破断位置	判定基準	判定		
						BANKE	[mm]	[mm]	[mm2]	[kN]	[N/mm2]			
LBW		LAS	T-1	MLAS-1	5.7	25.0	142.5	59.20	415	母材部		合格		
LDVV	なし	LAS	T-2	MLAS-1	5.6	25.0	140.0	59.05	414	母材部		合格		
ノンフィラーティク・	(As weld)	TAS	T-1	MTAS-2	5.7	25.0	142.5	59.00	414	母材部		合格		
77717-119		TAS	T-2	MITAS-2	5.4	25.0	135.0	57.20	424	母材部	引張強さ	合格		
LBW		LSR	T-1	MLSR-1	5.7	25.0	142.5	58.70	412	母材部	400N/mm2以上	合格		
LDVV	+ 0	LSR	T-2	MLSK-1	5.7	25.0	142.5	58.10	408	母材部		合格		
ル・フィラーニ <i>・</i> カ*	あり	TSR	T-1	MTSR-2	5.5	25.0	137.5	56.55	411	母材部		合格		
ノンフィラーティク	TSR	T-2	MTSR-Z	5.6	25.0	140.0	57.90	414	母材部		合格			

表 2.1-7 継手性能試験(側曲げ試験)結果の一覧

				側曲げ試験(Test Machine T21279) Test Temp: Room Temp.							
溶接法 SR なし/あり	試験片番号		試験体	曲げ方向	板厚	ф	結果 12R×180°	判定基準	判定		
						[mm]	[mm]				
LBW		LAS TFB-1	TFB-1	MLAS-1	5.6	24.2	欠陥なし		合格		
LDW		LAS	TFB-2	MLAS-1	表曲げ	5.6	24.2	欠陥なし		合格	
1.7.5 = .h*		TAS	TFB-1	MTAGO	MTAS-2	3X.m()	5.5	24.2	欠陥なし	3mm以上の割れが	合格
ノンフィラーティク	なし	TAS	TFB-2	MTAS-2		5.4	24.2	欠陥なし	ないこと	合格	
LBW	(As weld)	LSR	TRB-1	MLSR-1		5.6	24.2	欠陥なし	割れ長さの合計が	合格	
LBW		LSR	TR8-2	MLSK-1	裏曲げ	5.6	24.1	欠陥なし	7mm以上でないこと	合格	
ノンフィラーティク・	TSR	TSR TRB-1 MTSR-2	а <del>с</del> еш()	5.0	24.2	0.6mm × 1		合格			
77717-719		TSR	TRB-2	MTSR-2		4.7	24.1	欠陥なし		合格	

表 2.1-8 継手性能試験(衝撃試験)結果の一覧

		1	衝撃試験(Test Machine T-76TK5)Test Temp:0℃ サブサイズ							
溶接法	SR なし/あり	試験片番号	採取元 試験体	位置	横膨出量	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	トルギー m 2mm V/ッチ	判定基準	判定	
			DAVIES PT		[mm]	個別 [J]	平均 [J]			
		LAS CW-1			2.06	93.2				
LBW		LAS CW-2	MLAS-1	溶接金属	2.41	95.7	96.2		合格	
		LAS CW-3			2.39	99.6				
		TAS CW-1			2.27	64.8				
ノンフィラーティク		TAS CW-2	MTAS-2	溶接金属	2.24	67.6	61.3	-     ※標準サイス <sup>*</sup> の場合	合格	
	なし	TAS CW-3			2.32	51.6				
	(As weld)	LAS CB-1			2.22	122.5	115.5			
LBW		LAS CB-2	MLAS-1	ボンド部	2.37	115.8			合格	
		LAS CB-3			2.56	108.3				
		TAS CB-1		ボンド部	2.20	65.9	77.1			
ノンフィラーティク゛		TAS CB-2	MTAS-2		2.24	98.7			合格	
		TAS CB-3			2.11	66.7		3個の		
		LSR CW-1			2.48	116.2		平均值:40J以 <b>上</b>		
LBW		LSR CW-2	MLSR-1	溶接金属	2.34	134.3	125.1	最小值:33J以上	合格	
		LSR CW-3			2.44	124.8				
		TSR CW-1			2.23	99.1				
ノンフィラーティク゛		TSR CW-2	MTSR-2	溶接金属	2.26	65.2	74.5		合格	
	+ 0	TSR CW-3			2.11	59.2				
	あり	LSR CB-1			2.02	126.6				
LBW		LSR CB-2	MLSR-1	ボンド部	2.19	119.8	124.5		合格	
		LSR CB-3			2.32	127.1	]			
		TSR CB-1			2.27	66.7				
ノンフィラーティク゛		TSR CB-2	MTSR-2	ボンド部	2.14	104.8	78.0		合格	
		TSR CB-3			2.22	62.4				

以上の結果より、LBW 及びノンフィラーTIG 溶接のいずれも適用可能と考えたが、不確定要素の大きい遠隔施工性(ギャップ裕度、ねらい裕度)で有利なノンフィラーTIG 溶接を溶接シーケンス確認試験の溶接方法として選定することとした(表 2.1-9 を参照)。

表 2.1-9 LBW とノンフィラーTIG 溶接の比較

項目	LBW		ノンフィラーティグ溶接	
供日	評価	判定	評価	判定
溶込み	・要素試験において 10mm 程 度まで 1 パス施工が可能	0	<ul> <li>要素試験において 7mm 程度が</li> <li>限界。それ以上は2パス施 (後続はフィラーあり)で対応</li> </ul>	0
ギ゙ャップ 裕度	<ul><li>・0.6mm 程度で施工自体は可能(1mmで施工不可)</li><li>・ノンフィラー溶接なのでギャップが大きくなると溶接金属部は凹形状となる</li></ul>	Δ	・6mm 程度でも施工自体は可能 ・ノンフィラー溶接なのでギャップが大きくなると溶接金属部は凹形状となる	0
ねらい裕度	・ビード幅が 1.5mm 程度な ので、ねらいずれ 0.5mm 程度まで	Δ	<ul><li>ビード幅は 25mm 程度だ が、溶込み先端の幅は 4mm 程度なのでねらいずれ</li><li>1.5mm 程度まで</li></ul>	0
溶接速度	• 48cm/min	0	• 5cm/min	Δ
スタート部・エンド部	<ul><li>・スタート直後の5mmのみ 溶込みが浅くなる傾向</li><li>・ビード重ね部によって健全 化が図れる</li></ul>	0	・スタート直後の 30mm 程度 の溶込みが浅くなる傾向 ・ビード重ね部によって健全化 が図れる	Δ
ビード重ね部	・重ね部は健全	0	・重ね部は健全	0
溶接部の機械的性質	・母材の規定値以上	0	・母材の規定値以上	0
熱的制限への影響	・内表面の最高到達温度: 37℃	0	・内表面の最高到達温度:86℃	0

ノンフィラーTIG 溶接にて、実機と同様の廃棄体パッケージの容器蓋部形状で溶接シーケンスの評価と重ね部の溶接健全性の評価のための溶接シーケンス確認試験を実施した。(図 2.1-13、図 2.1-14 及び図 2.1-15 を参照)

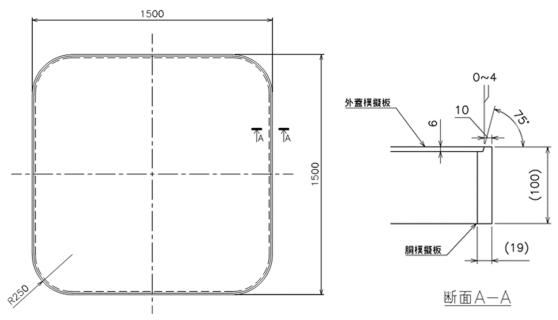


図 2.1-13 溶接シーケンス確認試験の試験体の寸法及び溶接部の構造

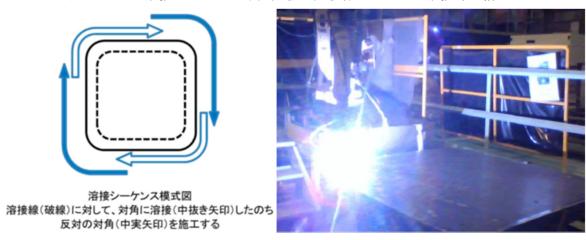


図 2.1-14 溶接シーケンス確認試験の状況(ノンフィラーTIG 溶接)



図 2.1-15 溶接シーケンス確認試験完了後の試験体外観

本溶接シーケンス確認用試験では以下の課題が抽出され、それに対する改善策を検討した。

- ・溶接開始直後の溶け落ちの発生:開先位置の見直しや予熱アーク設定の見直し
- ・ 電極の消耗:溶接パス毎の電極の交換や電極先端の磨き
- ・クレータ割れの発生:クレータ処理条件の調整やエンドタブの検討 実規模大容器の製作確認試験では、各課題に対する改善策を適用していくことが必要となる。

#### 2) 溶接部の残留応力計測

ノンフィラーTIG 溶接部に発生している残留応力を確認すること、及び通常の PWHT により どの程度残留応力が低減されるかを確認することを目的とし、残留応力計測を実施した。残留応力計測に供する試験体は、選定した溶接手法となるノンフィラーTIG 溶接で施工した試験体を用意した(図 2.1-16 を参照)。

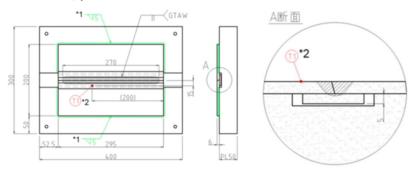




図 2.1-16 残留応力計測用試験体の寸法及び外観

PWHT は、JIS Z 3700: 2009 に示されている条件を基本とした。ただし、溶接部厚さ 6mm の場合の保持時間は 15min 以上となるが、板厚 50mm の拘束板が溶接されていることと、PWHT の効果を確実に得るため 40min 保持とした。加熱速度は 220  $^{\circ}$  /hr 以下、保持温度は 595  $^{\circ}$  635  $^{\circ}$  、 冷却速度は 280  $^{\circ}$  /hr 以下とした(表 2.1  $^{\circ}$  10 を参照)。

12 2.	1-10 28日ルウカ日(A)O)1 VVI	11 * 1
条件項目	内容	備考
溶接部厚さ	6mm	
加熱速度	220℃/hr 以下	JIS Z 3700 より
保持温度	595∼635℃	JIS Z 3700 より
保持時間	40min 保持*1、保持後炉冷	
冷却速度	280℃/hr 以下	JIS Z 3700 より
管理温度範囲	300℃以上	

表 2.1-10 残留応力計測の PWHT 条件

残留応力計測の結果、適切な PWHT により残留応力が十分に低減され、材料初期の降伏点以下であることを確認した(表 2.1-11 及び図 2.1-17 を参照)。

   計測位置		最大国	主応力	最小主応力		
百 伊竹丛	<b>旦</b>	溶接まま	PWHT 後	溶接まま	PWHT 後	
母材	上部	引張 375 MPa	圧縮 15 MPa	引張 301 MPa	圧縮 57 MPa	
		溶接線方向	溶接線斜め方向	溶接線直行方向	溶接線斜め方向	
	下部	引張 377 MPa	圧縮 5 MPa	引張 303 MPa	圧縮 25 MPa	
		溶接線斜め方向	溶接線斜め方向	溶接線斜め方向	溶接線斜め方向	
溶接金属		引張 441 MPa	引張 39 MPa	引張 259 MPa	引張 22 MPa	
俗1女立	<b>冯</b>	溶接線斜め方向	溶接線斜め方向	溶接線斜め方向	溶接線斜め方向	

表 2.1-11 残留応力計測値

参考: JIS 規定される SM400B (16 mm 以下) の初期降伏点は 235 N/mm<sup>2</sup>以上

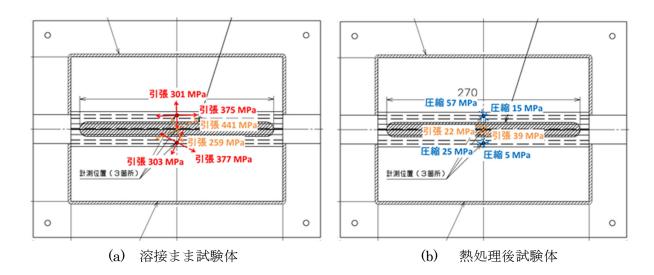


図 2.1-17 残留応力主応力値とその方向

#### 3) 熱処理試験及び熱処理時温度計測試験

溶接部を局所的に熱処理(局部 PWHT) する方法として、平成 31 年度ではパネルヒータを用いた方法(以下、ヒータ加熱とする)により試験を実施したが、以下のような課題が抽出された。

- ・溶接部を十分に昇温保持するには保温材の設置が必須となる。
- ・内面側の温度が最高で 438℃~538℃まで到達してしまい、熱的制限を考慮した廃棄体パッケージの容器構造への影響が大きくなる。
- ・30min 程度の保持時間に対し、300 $^{\circ}$ を基準とした昇温に 3hr 程度、冷却に 2.5hr 程度を要し、想定される加熱冷却時間が長くなってしまう。

そこで、本年度では、遠隔施工を想定した場合に比較的実現性があると考えられる熱処理手法として、高周波誘導加熱コイルを用いた方法(以下、高周波誘導加熱とする)を検討し(表 2.1-12 を参照)、上記の課題を解決できるか検討することとした。

表 2.1-12 ヒータ加熱と高周波誘導加熱の比較

	Z = = - 7 76 m = [4] 7 m m 7 7 2 [X								
	ヒータ加熱	高周波誘導加熱	内面温度上昇における優位性						
昇温速度	最速でも。 300℃~3hrで昇温完了(150℃/hr)	ヒーターに比べて速くできる JIS規定 220℃/hr以上も可	昇温速度上限の設定次第では, 高周波が有利になる。						
温度保持中の 内面温度上昇	熟伝導が支配的な	なので, 差はない	外面(高温)→内面への熱伝導が支配的。 保持時間を短くするほど、 昇温速度の差による内面温度上昇の差が大きくなるので、 高周波が有利になる。						
冷却速度	(規定以上も可)	(規定以上も可)	焼鈍である以上、規定以上の冷却速度にはできない。						
這隔施工性	未検討	未検討 保温材が不要であれば有利							
保温材の必要性	ほぼ必須	使用せずに施工できる可能性あり							
均熱幅設定	施工法に	抜らない	いずれの施工法でも、均熱幅は狭く設定した方が有利						
ねらい温度外れ	オーバーシュートは比較的発生しにくい。	ヒータ加熱より、オーバーシュートが発 生しやすい可能性がある。	温度分布や温度履歴が均一になりやすいということは、 熱伝導の影響が大きく、内外面の温度差が小さくなると考えられるので、 温度分布が均一になりやすいほど不利になる。						
加熱冷却時間 (通電時間)	FY2019の二重蓋構造では 8hr程度と予想	昇温速度分を短縮できる							
始終端部の加熱	ヒータの始終端を重ねるができる	始終端部を重ねても、十分な加熱効果 が得られない可能性があり、複数のコ イルを組み合わせる必要がある。							

高周波誘導加熱は、昇温速度が速く相対的に熱伝導の影響が小さいことから保温材を不要にできる一方で、オーバーシュートの発生による目標温度からのずれが大きくなるリスクが予想される。そこで、①内面側の温度データの取得、②保温材を使用せずに局部 PWHT が可能であるかの確認、③加熱・冷却に要する時間の短縮が可能であるかの確認、④角形容器に適用した場合の課題の抽出を目的として、高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験を実施した。熱処理条件を表2.1-13 に、試験体の形状を図 2.1-18 に、試験実施状況を図 2.1-19 に示す。

表 2.1-13 高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験の熱処理条件

条件項目	内容	備考
溶接部厚さ	6mm	
加熱速度	220℃/hr 以下	JIS Z 3700 より
保持温度	595∼635℃	JIS Z 3700 より
保持時間	15min(1/4hr)以上	JIS Z 3700 より
冷却速度	280℃/hr 以下	JIS Z 3700 より
管理温度範囲	300℃以上	
均熱領域	水平方向:角部から 28mm の表面 鉛直方向:角部から 13mm の表面 長さ:1250mm	
加熱幅	水平方向:角部から 34mm 以上 鉛直方向:角部から 19mm 以上 長さ:1250mm	

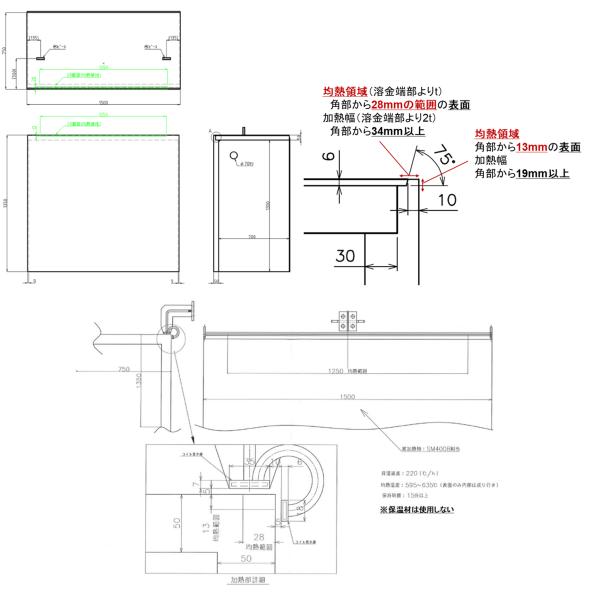


図 2.1-18 高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験の試験体



図 2.1-19 高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験の実施状況

昇温・冷却速度については、上限値(昇温=220℃/hr 以下、冷却=280℃/hr 以下)に対して、昇温=218.8℃/hr、冷却=256.7℃/hr とすることができ、加熱時間・冷却時間ともにヒータ加熱より大幅に短縮できることが確認された。また、容器内面側(廃棄体に近い側)の最高到達温度は 345℃~425℃であり、ヒータ加熱による結果(438℃~538℃)に比べて 100℃程度低く抑えられたことから、容器内面側の温度上昇を低減できることが確認できた。

一方で、均熱領域内の温度については、数 $\mathbb{C}$ の差で規定温度に入らず、保持温度の規定範囲内に保つための課題も得られたが、保温材なしでの施工が十分現実的であることも確認できた。また、昇温時間が長いほど均熱領域内での温度差が大きくなる傾向も掴めた(図 2.1-20 参照)。

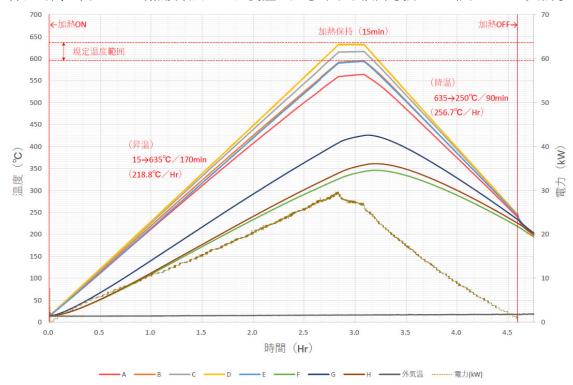


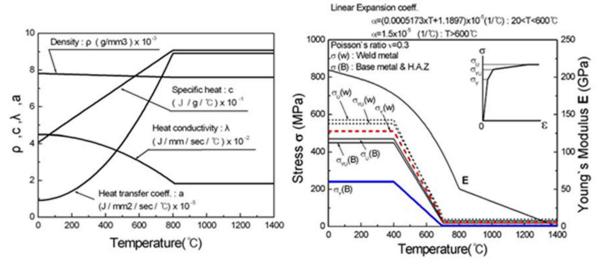
図 2.1-20 高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験時の熱処理チャート

保持温度の解決策としては、容器構造に対するコイルの形状の最適化、及び昇温速度を大きくすることで保持温度に到達した際の温度差を小さくする等の対策が考えられる。また、均熱領域をより狭く設定した場合においても残留応力の低減効果が十分得られることの検討も併せて実施することで、高周波誘導加熱の実現性を向上させることができると考える。

### 4) 残留応力解析のための準備

平成31年度までの検討では、溶接入熱による残留応力の解析を実施した一方、PWHTによる 残留応力の低減についての解析的な評価を実施していないことから、PWHT後の残留応力を解析 的に評価するために必要な知見や物性値を整理した。

汎用 FEM コード Abaqus (Ver.2019) を用い、PWHT による残留応力分布に与える影響について、文献値(図 2.1-21 を参照)を用いて、溶接試験体(図 2.1-22 を参照)を対象に溶接時の熱伝導解析を実施した。解析モデルは試験体形状の対称性を考慮し、図 2.1-23 に示す 1/2 対称モデルとした。図 2.1-24 に温度計測点位置における温度履歴の解析と計測の比較、及び溶接部の温度分布図を示す。解析で得られた溶接部の温度分布図を実際の溶接試験体溶接部の断面(図 2.1-25 を参照)と比較し、同等の溶け込み形状が得られていることを確認した。



(a) 熱伝導解析に用いた物性値

(b) 熱弾塑性解析に用いた物性値

図 2.1-21 残留応力解析に用いた物性値 ((金 他, 2005) を引用)

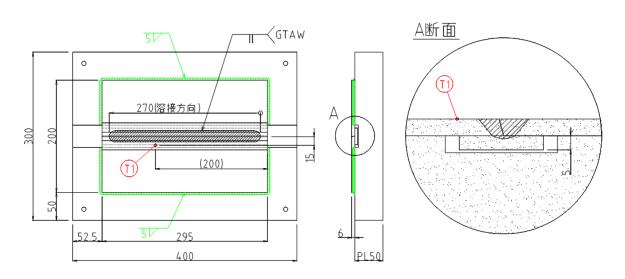


図 2.1-22 残留応力計測用試験体の形状及び温度計測位置

表 2.1-14 溶接試験体の溶接条件

積	積層 溶接条件(AS)					
層	パス	電流		電圧	溶接速度	入熟
		設定[V]	実行[A]	実行[V]	[cm/min]	計算値[J/cm]
1	1	250	242	23.2	5	67,373

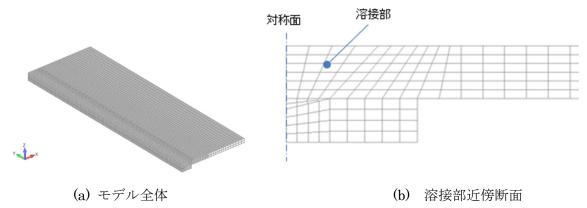


図 2.1-23 熱伝導解析モデル図

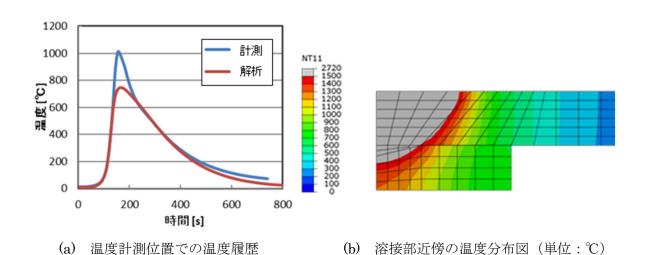


図 2.1-24 熱伝導解析結果

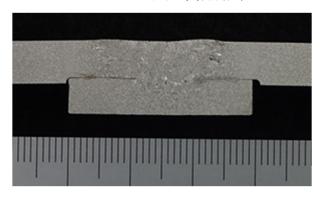
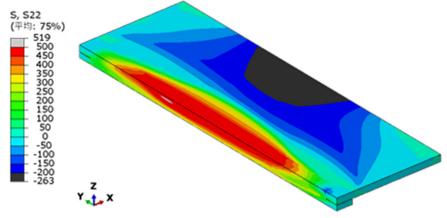


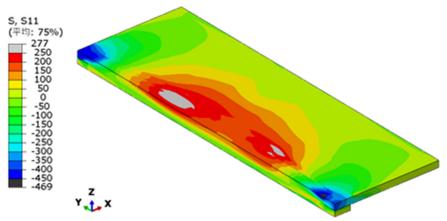
図 2.1-25 溶接試験体溶接部の断面観察写真

次に、熱伝導解析で得られた過渡温度データを用い、図 2.1-21 に示した物性値を用いて熱弾塑性解析を行った。図 2.1-26 と図 2.1-27 に解析の結果得られた溶接線方向応力分布図と溶接線直交方向応力分布図を示す。



[単位:MPa]

図 2.1-26 溶接後における溶接線方向応力分布図



[単位:MPa]

図 2.1-27 溶接後における溶接線直交方向応力分布図

上記の溶接後の残留応力分布を初期状態とし、図 2.1-28 に示す試験体の熱処理時の温度条件に基づいて、600℃で 45 分保持するクリープ解析を実施した。

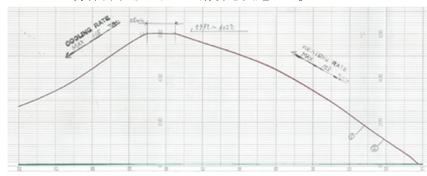
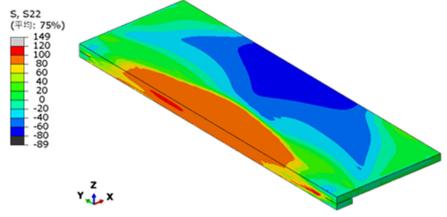


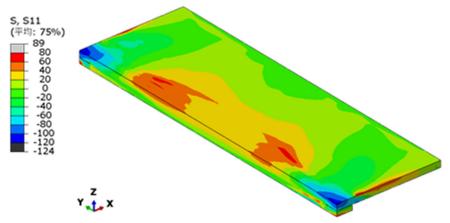
図 2.1-28 試験体熱処理時の温度チャート

クリープ解析にはひずみ硬化型のベイリー・ノートン則( $\dot{\varepsilon}_c = B\sigma^m \varepsilon_c^\mu$ )を用いた。材料パラメータは後述するクリープ引張試験結果から算出し、 $600^\circ$ Cにおける値をそれぞれ、B=2.428E-17, m=7.4661,  $\mu$ -0.1(時間:hr、応力:MPa にて算出)とした。図 2.1-29 と図 2.1-30 にクリープ解析の結果得られた PWHT 後の溶接線方向応力分布図と溶接線直交方向応力分布図を示す。これらの図より、PWHT によって残留応力が低減していることが確認できた。



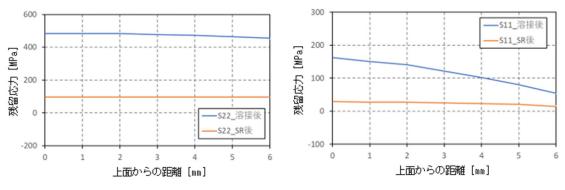
[単位:MPa]

図 2.1-29 PWHT 後における溶接線方向応力分布図



[単位:MPa]

図 2.1-30 PWHT 後における溶接線直交方向応力分布図



(a) 溶接線方向残留応力

(b) 溶接線直交方向応力

図 2.1-31 溶金部中央位置における残留応力の板厚方向分布

PWHT を模擬した応力解析に材料の高温物性値が必要となる。しかし、SM 材のような高温環境下では通常使用しない材料についてはデータがほとんど無く、また実際に使用する材料にはある程度ばらつきがあると考えられる。そこで、ノンフィラーTIG 溶接の溶接試験体を用いて高温物性値を取得した。クリープ引張試験結果を表 2.1-15 に示し、高温引張試験結果を表 2.1-16 に示す。

表 2.1-15 クリープ引張試験結果

試験温度	応力	試験時間	最小クリープ	%为+去+一、汁	試験片	/ <b>世</b> · <b>基</b>
(℃)	(MPa)	(hour)	ひずみ速度(1/h)	溶接方法	採取方向	備考
600	120	1.3	4.8×10 <sup>-2</sup>			破断試験
600	80	24	$1.5 \times 10^{-3}$		溶接線平行	中断試験
600	50	72	$1.4 \times 10^{-4}$			中断試験
550	180	0.6	$1.3 \times 10^{-1}$			破断試験
550	120	24	$1.3 \times 10^{-3}$	GTAW		中断試験
550	80	72	$9.6 \times 10^{-5}$			中断試験
450	280	7.6	$5.9\! imes\!10^{-3}$			破断試験
450	210	24	1.8×10 <sup>-4</sup>			中断試験
450	170	72	$2.5 \times 10^{-5}$			中断試験

表 2.1-16 高温引張試験結果

試験温度 (℃)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	溶接方法	試験片 採取方向	破断位置*
20	366	502	25.1	71.6			A
100	349	489	18.6	68.7			A
200	372	559	14.5	29.4			В
300	325	546	22.7	34.6	GTAW	溶接線	В
400	301	419	29.3	75.4	GIAW	平行	A
500	237	275	28.2	83.5			A
600	143	155	44.1	88.2			A
700	64	73	57.5	94.3			A

<sup>\*</sup> 破断位置の「A」、「B」については JIS Z 2241: 2011 を参照のこと

また、溶接時の熱及びひずみ履歴を予測するため熱物性値を取得した。試験に用いた規格の一覧を表 2.1-17 に示す。熱伝導率、熱拡散率及び比熱の結果を表 2.1-18 に、線膨張率の結果を表 2.1-19 に示す。全ての結果において、700℃までは単調増加もしくは単調減少の傾向を示すが、800℃から傾向が変化する結果となった。これは、供試材である SM400 が 730℃付近で相変態が生じるためであると考えられる。

表 2.1-17 熱物性試験の試験規格

計測対象	規格番号	規格名			
熱伝導率	JIS H 7801	金属のレーザフラッシュ法による 熱拡散率の測定方法			
熱拡散率	JIS H 7601	並属のレーザノブッシュ法による 熱拡散率の測定方法			
比熱	ASTM E 1269	Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity			
比於	ASTIVIE 1209	by Differential Scanning Calorimetry			
線膨張係数	JIS Z 2285	金属材料の線膨張係数の測定方法			

表 2.1-18 熱伝導率、熱拡散率及び比熱の測定結果

温度	熱拡散率	比熱	熱伝導率	試験片形状
$(\mathcal{C})$	(g/cm <sup>3</sup> )	(cm <sup>2</sup> /sec)	(W/m ⋅ K)	(mm)
20	0.153	0.473	56.5	
100	0.149	0.497	57.8	
200	0.126	0.535	52.7	
300	0.110	0.573	49.2	
400	0.095	0.617	45.6	$\phi$ 10-t2
500	0.080	0.672	42.3	$\phi$ 4-t1
600	0.066	0.756	38.9	$\phi$ 5-t1
700	0.049	0.919	35.0	
800	0.051	0.941	37.6	
900	0.063	0.625	31.0	
1000	0.065	0.638	32.6	

表 2.1-19 線膨張率測定結果

温度	線膨張率	平均線膨張係数の	平均線膨張係数
$(\mathcal{C})$	(%)	温度範囲 (℃)	(10 <sup>-6</sup> /°C)
R. T.	0	_	•
100	0.098	20~100	12.3
200	0.234	20~200	13.0
300	0.376	20~300	13.4
400	0.529	20~400	13.9
500	0.685	20~500	14.3
600	0.849	20~600	14.6
700	1.022	20~700	15.0
800	1.086	20~800	13.9
900	1.026	20~900	11.7
1000	1.246	20~1000	12.7

### (5) 蓋接合技術に対する熱影響評価

溶接時及び PWHT 時の熱影響について温度計測結果及び伝熱解析結果により評価し、熱影響 低減を考慮した形状及び廃棄体上部に充填材や断熱材を設置した場合等におけるアスファルト固 化体の熱的制限値を満足するかを確認した。

解析用モデルとしては、ドラム缶形状の簡略化や溶接開先構造を省略したモデルを用いた(図 2.1-32 を参照)。アスファルト固化体への熱影響の緩和効果を目的とした断熱材については、解析用に「ロックウール」(ボードタイプ)を選定した。解析に用いたロックウールの熱物性値は、文献(空気調和・衛生工学会, 2012)のロックウール断熱材(ボード)を参照した。ただし、実際の適用については、PWHT 時温度への耐熱性を考慮し、断熱性、加工性・施工性の観点も踏まえた選定が必要と考える。

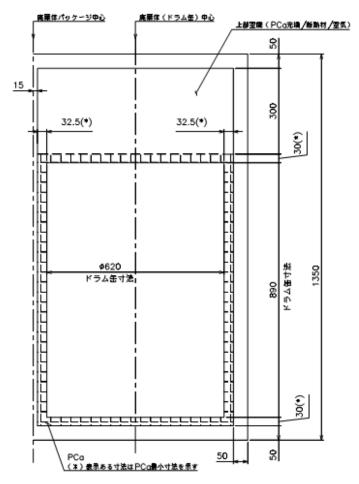


図 2.1-32 伝熱解析モデル用構造

解析における熱処理は溶接部近傍のみの局部 PWHT の条件とし、PWHT 時の入熱条件につい ては、加熱温度、温度保持時間、加熱範囲、昇温速度、冷却速度を平成 31 年度の検討と同一のも のを用いた。PWHT 時の温度履歴を簡易的に模擬するために、図 2.1-33 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℃×0.5 時間)の強制温度を与えて非定常解析 を行った。昇温速度は昨年度の解析条件と同一とし、初期温度(20°C)から 500°Cまでは 150°C /hr、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 A9501:2019 保温 保冷工事施工標準の附属書 D (日本産業規格, 2019) 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算出して設定した。また、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。解析に用いた材料物性値も昨年度の解析と同 様とし、図 2.1-21 と表 2.1-20 に示す値を用いた。鋼材 (廃棄体パッケージの容器とドラム缶) 及びセメント系材料の放射率は文献(甲藤,1989;斎藤秀人ほか,2004)を参考にそれぞれ0.9及 び 0.8 とした。また、空気の熱物性値は伝熱工学資料(日本機械学会, 2009)を参照し、温度依存 性を考慮した値を用いた。ただし、容器内部の空気の体積は各解析ケースで不変であることから、 本検討においては空気の比熱には定積比熱を用いるべきであるが、上の文献には定圧比熱しか記 載されていない。そこで、マイヤーの関係式より定積モル比熱 Cv と定圧モル比熱 (Cp) は、Cp -Cv=R (Rは気体定数)と表されることから、空気の定圧比熱から定積熱を算出して解析に用 いた。

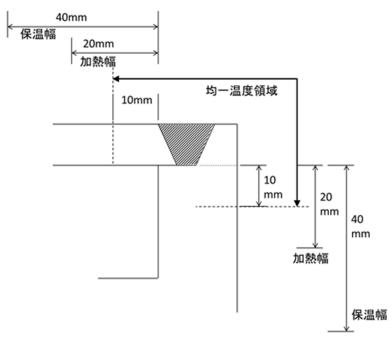


図 2.1-33 廃棄体パッケージ(2重蓋構造)の PWHT 時の加熱領域及び保温領域

表 2.1-20 アスファルト固化体とセメント系材料の熱物性値

構成要素	密度 比熱容量		熱伝導率	出典
	$(kg/m^3)$	(J/kg/K)	(W/m/K)	
アスファルト固化体	1, 300	732+2.37T T(K)	0. 35	三浦ほか
(200Lドラム缶)	1, 500	732+2. 371 T(R)	0.55	(1999)
セメント系材料				
(廃棄体パッケージ、廃棄体パ	2, 350	1,050	2, 56	電気事業連合会・
ッケージの充填材、処分坑道	2, 350	1,050	2. 50	核燃料サイクル
埋戻し材)				開発機構(2005)
母岩 (結晶質岩)	2,670	1,000	2.80	

廃棄体パッケージの容器の高さ (4 f)、廃棄体上部に設置する充填材や断熱材の厚さや断熱材有無の違い (3 f) を検討した。本検討で実施した解析ケースの一覧を表 2.1-21 に、解析モデルの廃棄体上部構造の比較を図 2.1-34 に示す。

表 2.1-21 伝熱解析の解析ケースの一覧

	上部空間	ち高器容
A-1 1350高さ	PCa蓋+空気	1350
A-2 高さパラスタ用case1	PCa蓋+(空気)	1150
A-3 高さパラスタ用case2	PCa蓋+空気	1250
A-4 高さパラスタ用case3	PCa蓋+空気	1450
B-1 1350高さ	PCa蓋+断熱材	1350
B-2 高さパラスタ用case1	PCa蓋+断熱材	1150
B-3 高さパラスタ用case2	PCa蓋+断熱材	1250
B-4 高さパラスタ用case3	PCa蓋+断熱材	1450
C-1 1350高さ	PCa蓋+(空気)	1350
C-2 高さパラスタ用case1	PCa蓋+(空気)	1150
C-3 高さパラスタ用case2	PCa蓋+(空気)	1250
C-4 高さパラスタ用case3	PCa蓋+(空気)	1450

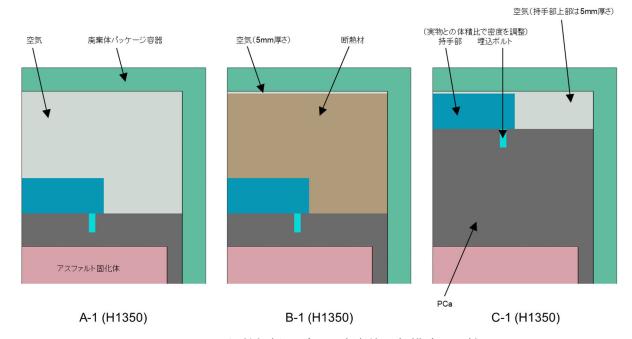


図 2.1-34 伝熱解析モデルの廃棄体上部構造の比較

伝熱解析の結果、廃棄体パッケージの容器の高さとアスファルト最高到達温度の関係を表 2.1-22 に及び図 2.1-35 に示す。本解析結果から、試解析と同様に容器高さを高くすることでアスファルト固化体の最高到達温度が熱的制限値を満足することが示唆された。また、断熱材の設置あるいは充填材の充填による遮熱がアスファルト固化体最高到達温度の低減に寄与することが示された。

表 2.1-22 各解析ケースにおけるアスファルト固化体最高到達温度

	Н	温度 [°C]
A-2	1150	274.8
A-3	1250	217.4
A-1	1350	192.2
A-4	1450	166.9
B-2	1150	237.2
B-3	1250	167.5
B-1	1350	124.7
B-4	1450	96.3
C-2	1150	270.5
C-3	1250	200.7
C-1	1350	139.7
C-4	1450	102.2

注) 赤字は195℃超

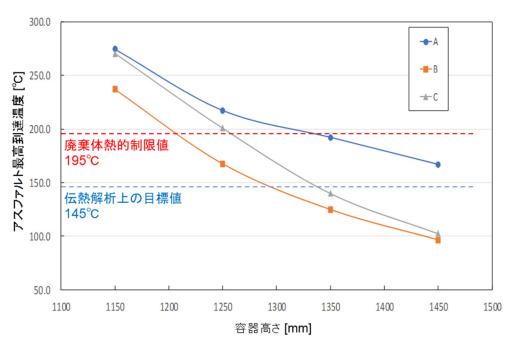


図 2.1-35 容器高さとアスファルト固化体最高到達温度の関係

### 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、製作性や構造健全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。平成 30 年度に、廃棄体パッケージの構成要素である容器と内部充填材について、NUMO・SC に示されている設計因子及び設計要件と、設計要件を満足させる方策及び設計の目安との関連を整理した(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)。そのうち、内部充填材に関する部分を抜粋したものを表 2.1-23 に示す。これに基づき、平成 30 年度に、内部充填材としての適用性を評価し、乾燥処理したコンクリート(セメント系材料)を内部充填材の有望な候補の一つとした。なお、廃棄体性状などによっては、未充填や砂充填も考えられたが、これらはセメント系材料に対して技術開発要素が極めて少ない。以上より、本事業では、廃棄体パッケージ内充填材の候補材料で技術開発課題の多いセメント系材料を対象に検討を行うこととした。

					MART 11 M PT (70	質材に求めること)
設計因子	(安全機能を)要求事項(として設定)	設計要件	相定事象		金属容器とは別工程で作製、または、廃	l
				させる方策	M	金属容器に廃棄体を設置後に充填する場合
					場合	
		・製作性			・製作可能な形状であること	
		既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術によ	製作	充填材形状	・直接作業で、容器内に移送・設置でき	
		り製作可能な構造および材料であること。			<u>る</u> こと。	
	・実現可能な建設・操業・閉鎖の作業	・遠隔封入性				
工学的成立性	工程及び方法	既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術によ	插入	充填材形状/材	・廃棄体を遠隔操作で挿入できる形状で	・遠隔操作で所定の状態となるように容器内
	・実証された技術の適用	り、廃棄体の収容、廃棄体パッケージ容器内の充填、蓋接合	,,,,	料	あること。	に施工できる材料であること。
		が、遠隔操作により可能な構造および材料であること。				
			撤送定置 "	廃棄体の移動防 止性		または、容器自体に廃棄体を固定する機能を
						撃が加わった時に、充填材そのものが変形し
		り、廃棄体パッケージを適隔定置可能な構造であること。		ない、脆性的な破壊をしないこと。)		
			外圧	放射性核種の閉	・積み上げ荷重に対する構造健全性を期待	する場合は、30MPaの圧縮強度を目安とし、
閉鎖前の	・廃棄体からの放射性物質の漏えいの			じ込め性	容積の変化を許容しないこと。	
安全性	防止			(外圧)/重量		
			内圧	内圧制限		<u>圧</u> は、○○MPa(容器側からの要求事項)を
			7312	F 3 77 103 19X	目途として <u>できる限り小さくする</u> こと。	
				放射性核種の閉	・確立トげ潜策に対する機造機会性を期待	する場合は、30MPaの圧縮強度を目安とし、
PRO100 F 40 -	・放射性物質の溶出抑制	<ul> <li>閉鎖後の構造健全性(評価項目)</li> </ul>	外圧(閉鎖後)	じ込め性	容積の変化を許容しないこと。	する場合は、30MFaの圧和強度を目安とし、
閉鎖後長期の 安全性	<ul><li>・放射性物質の溶出抑制</li><li>・放射性物質の移行抑制</li></ul>	・ 闭鎖彼の構造健全性 (評価項目) 閉鎖後も所定の期間の構造健全性を有すること。	(外圧)/重量		MANAGE EN STORY CC.	
X±II	一 (人の) エログスマンコブ 中の	対類後も所足の期间の情道陸重性を行すること。	容器の閉じ込	じ込 容積確保	・容器の閉じ込め期間経過後に、内部充填	材は、人工バリアの機能を減ずることのない
			め期間終了後	なりに対象が	ように、緩衝材等の容器内への流入を妨げ	るよう容積に変化がないこと。
経済的合理性	・処分場の建設・操業・閉鎖の合理性		製作	経済性	極力市中で入手可能で安価な材料を適用す	2
程用的言理性	・調達性		WAX TP	雅 月 江	<u> </u>	<u>acc</u> c y a∘

表 2.1-23 廃棄体パッケージ内充填材の設計要件の整理

セメント系材料を対象とした技術開発の検討課題としては、廃棄体からの放射線に起因する水の分解による水素ガス発生量の抑制、ガス発生に伴う内圧上昇の低減、及び水素ガス生成収率(吸収エネルギー100eV あたりの生成分子数、以下 G 値)に関する知見拡充が挙げられた。また、仕様の具体化と製作を視野に入れた要素試験による施工性や製作性、物性の確認、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。

そこで本業務では、水素ガス発生量の測定、物性値測定、施工性確認など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。

平成 31 年度までに、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挙動の概略を把握するため、発生メカニズムや試験方法などを幅広く調査した上で、主に種々のセメントペーストを用いて水素ガス発生量に関する試験を実施し、乾燥により自由水量を低減することで水素ガス発生量を低減できることを確認した。また、仕様の具体化と製作を視野に入れた物性や施工性などを確認するために、暫定配合を設定して 60cm 角のコンクリート試験体を作製し、製作性や施工性に関するデータを取得した。さらに、セメント系材料の廃棄体パッケージ内充填材

を想定した熱変質による物性値への影響に関するデータを取得した(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,2020)。

# (2) 実施概要

平成31年度までの検討内容を踏まえ、令和2年度は、以下に記す項目を実施した。

- ・セメント系材料からの水素ガスの発生抑制及び見積もり方法に関する検討
- ・廃棄体パッケージ内充填材の施工性及び製作性に関する検討
- ・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

上記のうち本編では、セメント系材料からの水素ガスの発生抑制及び見積もり方法に関する検討、及び廃棄体パッケージ内充填材の施工性及び製作性に関する検討の成果について記し、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の成果については Appendix に示す。

# (3) セメント系材料からの水素ガス発生抑制及び見積もり方法に関する検討

平成 31 年度までの主にセメントペーストを用いた試料での検討の結果、セメント系材料からの水素ガス発生量は自由水量に大きく依存する(結合水は自由水に比べてその寄与は小さい)こと、試料質量当たりの G 値 (GH2(All)) と水量との間に一定の傾向が見られることを確認した。一方で、実際のパッケージ内充填材の候補材料であるコンクリートでは骨材割合が多く、骨材に吸収される水による水素ガス発生への影響が考えられる。そこで、モルタルやコンクリート試料で試験を行い、骨材種類や骨材量などの影響を確認するとともに、乾燥などにより自由水量を低減することで水素ガス発生量を抑制できるかなど、セメントペーストと同様の傾向が認められるかを確認し、加えて、G 値に関する検討を行った。さらに、廃棄体パッケージ内の圧力上昇があるところで一定に収束し、水素ガス発生が抑制される可能性があることから、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、発生するガスとパッケージ内の圧力上昇挙動に関して検討した。それらの結果について以降に記す。

また、発生した水素ガスはセメント系材料内を拡散により移動して外部に放出されるため、試料の大きさによる水素ガス発生量への影響や、廃棄体パッケージ内充填材は廃棄体などからの熱により温度が上昇することが考えられるため、温度による水素ガス発生量への影響を確認した。加えて、すき間充填材からの水素ガス発生量の見積もりのためのデータ取得も行った。それらの結果についてはAppendixに示す。

# 1) モルタル及びコンクリートでの水素ガス発生量への影響確認

モルタル及びコンクリートからの水素ガス発生量に関する知見の拡充を目的に、自由水量(乾燥条件)や配合(骨材やセメント種類、骨材量など)が異なるモルタルやコンクリート試料からの水素ガス発生量を測定し、それらの違いが水素ガス発生に及ぼす影響を確認した。また、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、コンクリート試料はパッケージ内充填材として想定される配合で作製した。また、コンクリート試料は粗骨材を用いることから、測定に用いる試料の大きさがセメントペーストやモルタル試料に比べて大きくなり(セメントペースト及びモルタルは $\phi$ 6.5×13mm、コンクリートは $\phi$ 60×150mm)、平成 31 年度までに実施してきた測定系と同一の方法で実施できない。そのた

め、骨材種類、骨材量、セメント種類などの個々の要因の影響の確認については、比較的単純な系でその影響を明確化すること、及び平成31年度までに実施してきた測定系にて確実にデータを取得することを勘案し、モルタル試料を用いて実施した。試験に供した試料の配合や基礎物性(X線回折や示差熱・熱重量測定などの各種分析結果)など、試料に関する詳細はAppendixに示す。

ここで本検討において、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

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の関係を図 2.1-36 に示す。図 2.1-36 には、平成 31 年度に実施したモルタルのデータも併せてプロットした。なお、試験方法、条件および結果の詳細は、Appendix に示す。

モルタル及びコンクリートにおいても、セメントペースト同様、乾燥により自由水量を低減することで、水素ガス発生量を抑制できることが確認された。また、骨材やセメント種類、骨材量などの配合の違いが水素ガス発生量に及ぼす影響は、今回の試験結果からは明確に確認できなかった。今後、データを蓄積しその影響を把握するとともに、コンクリートによる水素ガス発生の評価へとつなげる必要がある。

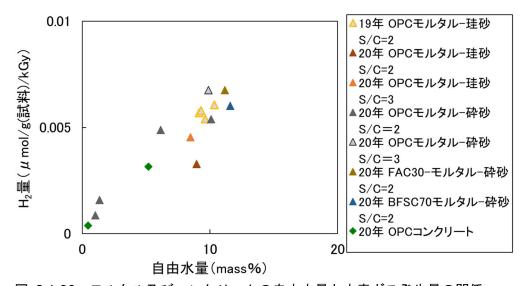
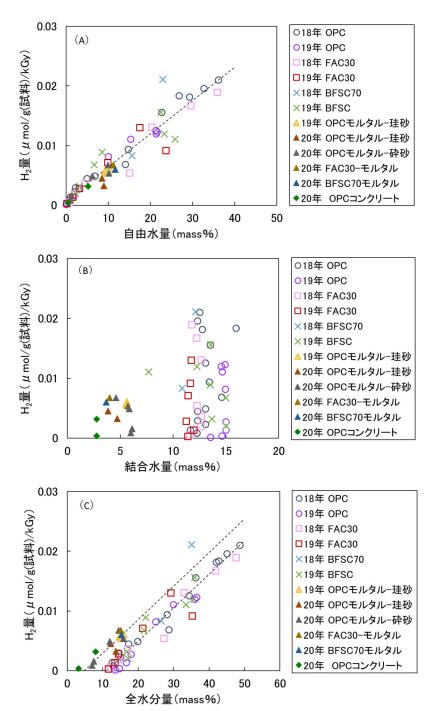


図 2.1-36 モルタル及びコンクリートの自由水量と水素ガス発生量の関係

ここで、平成 31 年度までにセメントペースト及びモルタルを用いて測定した水素ガス発生量の全データについて、今年度の結果と併せて、自由水量、結合水量及び全水分量(自由水量+結合水量)との関係を図 2.1-37 に示す。なお、本図に記載した近似曲線の導出には、コンクリートのデータは使用しなかった。これは、前述したように、試料の大きさや測定系がペーストやモルタルとは異なるためである。



(A)自由水量と水素ガス発生量、(B)結合水量と水素ガス発生量、(C)全水分量と水素ガス発生量

図 2.1-37 平成 30~令和 2 年度の水素ガス発生量試験結果(水分量と水素ガス発生量の関係)

図 2.1-37 より、以下のことが確認できる。

- ・セメントペースト、モルタル及びコンクリートの全てにおいて、自由水量の増加に伴い水素ガス発生量が増加し、材料種類及びセメント種類が異なっても概ね同一の直線関係で整理できる。
- ・結合水量と水素ガス発生量の関係から、セメントペースト、モルタル及びコンクリートでは結 合水量が異なる。
- ・全水分量と水素ガス発生量の関係から、ペーストとモルタルを異なる直線関係で整理すると、

それぞれの直線は平行であり、横軸との交点はセメントペースト及びモルタルそれぞれの結合 水量に相当する。

以上のことから、ペースト及びモルタルが含有する水分のうち、水素ガス発生への寄与が少ない成分が存在し、概ね結合水量がそれに相当すると判断される。つまり、水素ガス発生には自由水量の寄与が支配的であると考えられる。自由水量と水素ガス発生量の関係からコンクリートの水素ガス発生量を予測できる可能性があることから、今後、コンクリート配合(モルタル含む)でのデータを蓄積して検討する必要がある。ただし、温度条件が本検討での乾燥条件(105°C)以上となる場合、結合水も水素ガス発生に関与する可能性があることには留意する必要があり、別途検討する必要がある。

### ② G値に関する検討

本項では、G値の定義として、試料全体から発生する水素ガスのG値(以下、 $G_{H2}(All)$ )と試料中の自由水から発生した水素ガスのG値(以下、 $G_{H2}(fW)$ )を設定し、前述の水素ガス発生量の試験結果からG値を算出し検討した。なお、G値の算出方法など、詳細はAppendixに示す。今年度の結果に加え、平成G1年度までの検討した水素ガス発生量の試験で得られた全データを合わせてプロットしたものを、G1.38に示す。この図より以下のことが確認できる。

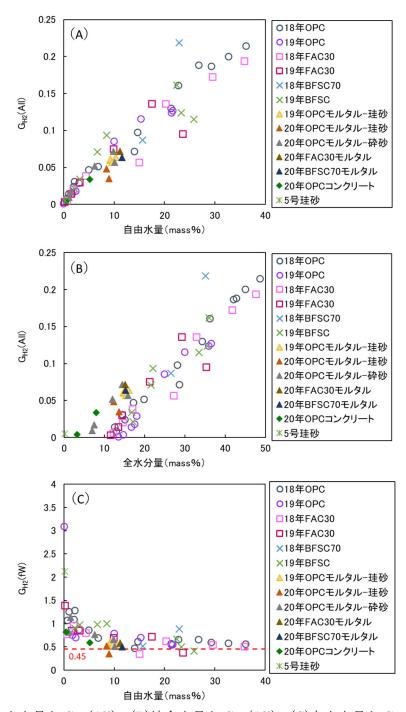
- ・自由水量と G<sub>H2</sub>(All)の関係においては、自由水量と水素ガス発生量の関係と同様、自由水量の 増加に伴い G<sub>H2</sub>(All)が増加し、材料種類及びセメント種類が異なっても概ね同一の相関関係で 整理できる。
- ・全水分量と  $G_{H2}(All)$ の関係においては、全水分量と水素ガス発生量の関係と同様、全水分量の増加に伴い  $G_{H2}(All)$ が増加し、ペーストとモルタルを異なる直線関係で整理する方が妥当と考えられる。
- ・自由水量と  $G_{H2}(fW)$ の関係においては、ペースト及びモルタルともに、自由水量 10mass%以上では  $G_{H2}(fW)$ が水の  $G_{H2}$  値 0.45 に近い値であるのに対し、自由水量が少ない領域では  $G_{H2}(fW)$ が大きくなった。

自由水量が少ない領域で GH2(fW)が大きくなった理由として以下のことが考えられる。セメント系材料における水素生成は、硬化体の細孔中の自由水が何らかの形で放射線のエネルギーを吸収した結果として生じると考えられる。図 2.1-38(C)は、自由水量が多い場合、細孔中の自由水からの水素生成がバルク水と同様のメカニズムで考えることが可能であることを示唆している。一方、自由水量が少ない場合には、細孔中の自由水からの水素生成がバルク水とは異なる作用(細孔壁による影響)をうけていると考えられる。

自由水量が少ない状態とは細孔壁との距離が近い水分子の割合が多い状態と考えられる。この状態では、細孔壁からのエネルギーが効率良く水分子に吸収される、水素生成反応を阻害する OH ラジカル等の副生成物が細孔壁に吸収される、などの効果により、水素が高効率で生成しているメカニズムが考えられ、その結果として、 $G_{H2}(fW)$ は高い値を示すものと推測される。一方、自由水量が多い状態では、細孔壁から距離が離れている水分子が増加する。その結果、前述のような細孔壁の影響をうけず、バルク水と同様のメカニズムによる水素生成の寄与が大きくなり、 $G_{H2}(fW)$ はバルク水の 0.45 に近い値となると推測される。

廃棄体パッケージにおける水素発生量を推定するにあたっては、乾燥工程を経て自由水量が減少している領域の水素発生量が重要となる。前述した結果を踏まえると、自由水量が少ない領域において、自由水量と  $G_{H2}(fW)$ での整理には課題がある(細孔壁の影響などメカニズムを解明する上では重要)。一方、自由水量と  $G_{H2}(All)$ の関係は、データの蓄積による更なる検討が必要では

あるものの、概ね直線関係で整理できると考えられる。また、自由水量は比較的簡易な方法で求めることができる。よって、現時点では、データをさらに蓄積し、自由水量と  $G_{H2}$ (All)の関係から水素ガス発生量を推測することが有効であると考えられる。今後も引き続き、水素ガス発生量の予測のための G 値の整理の仕方等、更に検討が必要である。



(A)自由水量と GH2(All)、(B)結合水量と GH2(All)、(C)自由水量と GH2(fW)

図 2.1-38 平成 30 年度~令和 2 年度の水素ガス発生量試験結果(水分量と G 値の関係)

### 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

平成 30 年度の文献調査の結果(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)から、廃棄体パッケージ内の圧力上昇があるところで一定に収束し、水素ガス発生が抑制される可能性が示唆された。また、水素ガス以外のガス(酸素や窒素酸化物等)が水素ガス発生挙動に影響することが示唆された。そこで、平成 31 年度に密閉容器内でγ線照射による圧力変化を測定できる手法を検討し(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, 2020)、検討した測定手法により圧力容器内の圧力変化を精度よく測定可能であり、また、発生したガスを回収、分析することにより圧力上昇に影響するガス成分について評価できる見通しを得た。一方で、上昇した圧力はわずかであり、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かった。そこで、平成 31 年度の測定結果を踏まえた測定手法の改善を行った上で、圧力変化挙動の確認及びガス成分の測定を実施した。結果についての概略を以下に記し、試験方法や測定結果などの詳細については Appendix に示す。

測定試験の結果、高照射線量率、高照射線量条件下での圧力を精度よく確認でき、常時測定において照射時間の増加に伴い圧力上昇が少しなだらかになる傾向が認められた。また、線量率と照射線量を変えた試験結果では、圧力容器内の圧力上昇値には線量率の違いによる影響は認められず、圧力上昇値が実照射線量に比例していた。一方、圧力値が一定の値に収束する傾向は認められなかった。採取したガスの分析結果からは、容器内圧力の上昇には窒素や酸素の影響はほとんどなく、水素の発生量の増加の寄与が支配的であると考えられた。今後は、より高線量率、高線量の条件下で試験を実施し圧力上昇が一定値に収束するか、及び、圧力挙動への温度影響を検討する事が必要である。

### (4) 廃棄体パッケージ内充填材の施工性及び製作性に関する検討

平成30年度に、内部充填材に求める設計要件(機能)の整理結果(表 2.1-23)、及び、廃棄体パッケージの想定される3種類の組立手順が示された。一方で、どの機能を優先するのか、また、それを踏まえて決まる組立手順などの詳細は確定していなかった。そのため、平成31年度までに、どの機能が必要とされ、どの組立手順となっても対応できるよう、各組立手順での各機能に関する知見を幅広に試験により取得してきた。そこで、本年度は、NUMOとも相談の上、改めて廃棄体パッケージBに求める機能を整理した。その結果、廃棄体パッケージBでは、内部充填材に構造健全性や放射性核種の移行抑制(収着機能)を求めないこととした。一方で、内部充填材に求める安全機能としては、容器内で廃棄体が移動しないこと(製作工程上発生する数ミリの隙間は許容する)、及び内圧制限(水素ガス発生量の低減)に重点を置くこととした。以上を踏まえ、今年度は、製作工程としてプレキャスト方式を選定し、平成31年度までの検討で挙げられた課題も考慮して、以下の項目を実施し施工性や製作性などに関する知見を取得した。本編では①及び③に関して記し、②及び④についてはAppendixに記す。

- ①想定される製作工程での内部充填材の製作方法の検討
- ②断熱材に関する情報収集
- ③乾燥条件と水分逸散量に関する実験的検討
- ④乾燥工程後の物質移行特性の評価

#### 1) 想定される製作工程での内部充填材の製作方法の検討

本項では、前述したように、プレキャスト方式により工学規模(室内試験で実施可能な範囲) で内部充填材のモックアップ試験体を製作し、施工性や製作性、水素ガス発生の低減に係るデー タを取得した。ここでは、検討内容と結果の一部について概要を記載し、詳細については Appendix に示す。

#### ① 狭隘部の成型性及び充填性

内部充填材の狭隘部における最小すき間幅は、現在のところ、想定廃棄体パッケージの形状から 30mm となるため、試験体製作では狭隘部を模擬するとともに、事前に 30mm の狭隘部への充填を想定した試験に基づき選定した配合条件で充填性を確認した。

成形後の試験体の外観観察の結果から、補強材(ワイヤーメッシュ)の有無、配合条件の違い (繊維教材の有無)によらず充填不良などの箇所はなく、懸念された狭隘部への充填もできていることが確認された(図 2.1-39)。

試験体の打設高さは、製作時のハンドリングや乾燥時の水分の抜けやすさを加味して分割で製作することを想定し、廃棄体パッケージの想定高さ(900mm)の半分程度(470mm)とした。今回の試験体製作では、充填状況を十分確認しながら作業を進めることができた。しかしながら、900mm の高さで成形した場合、充填状況の確認に係る作業性は低下することが想定され、狭隘部への充填性を鑑みると、一体型ではなく分割型で成形することが望ましいと考えられる。

一方で、充填性を優先し打設高さを低く設計すると、その分作業性は向上することが見込まれるが、分割する数が増えることで製作に要する時間は増加し、全体の作業工程に及ぼす影響が大きくなる。従って、実規模の成形工程を設計する場合、充填作業と全体の作業工程を鑑みて組み立てる必要がある。



図 2.1-39 製作した試験体外観

# ② 製作時のハンドリング

充填作業では棒バイブレーターによる加振を入念に行い、作業時間としてはモックアップ1体において20分程度要した。人手を介した試験室レベルでの作業時間であり、実規模工程では加振機を導入する等により、作業時間を短縮できる余地はあると考えられる。

今回製作したモックアップでは、製作工程上、脱枠した後に反転する作業が必要であり、反転作業に要した時間は、モックアップ 1 体につき 30 分程度であった。また、反転作業の際に角欠けが生じた。なお、作業時間や角欠け対策は、反転作業時の吊り下げ位置の見直しや衝撃を緩衝する方策を講じることで改善できると考えられる。

#### ③ 乾燥工程における質量の経時変化

乾燥によるモックアップ (水セメント比 45%) の質量減少 (乾燥期間最大 14 日) は、モックアップの種類によらず・4%程度であった。乾燥期間 14 日までに完全には収束しなかったが、概ね

乾燥開始から7日程度で収束し始める傾向を示した(図 2.1-40)。

ここで、平成 31 年度に製作した 60cm 角コンクリート試験体(水粉体比 27%)の乾燥工程における質量減少を見ると、乾燥期間 14 日における質量減少率は、今回製作したモックアップとの差は 0.5~1.0%程度であるが、乾燥期間 14 日においても下げ止まる様子を見せておらず、更なる水分逸散を見込める結果であった。この要因は、水セメント比の違い、形状の違いによると考えられ、配合や試験体の形状によって水分逸散が大きく異なることが改めて示された。

実規模工程において、工程検査として乾燥後の水分残存量を確認することが想定される。現時 点で廃棄体パッケージの形状が決定していない状況から、試験体形状や乾燥条件(期間・温度) が異なるケースでも、水分残存量(逸散量)を推定する方策を検討する必要がある。乾燥条件と 水分逸散量に関する実験的検討については、次項に記載する。

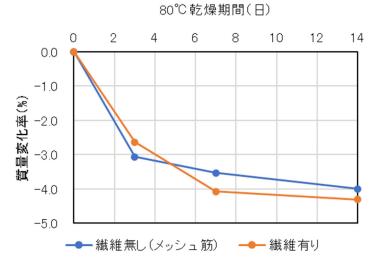


図 2.1-40 乾燥によるモックアップ試験体の質量変化

#### 2) 乾燥条件と水分逸散量に関する実験的検討

内部充填材の含水率をどの程度に設定するかは、水素ガス発生量が基準となるが、水素ガス発生量の目安が設定されていない現時点では、任意の乾燥期間における水分逸散量を予測する手法を構築することが望まれる。また、前述した通り、試験体の大きさ(形状)により水分逸散に要する時間が異なる。このことから、任意の試験体形状、乾燥条件(期間・温度)における水分逸散量を推定する手法を構築する必要がある。しかしながら、乾燥温度から時間を推定するなど、数値解析のみで定量的に予測することは、現状では困難である。

そこで本項では、水セメント比、乾燥条件(温度・期間)などをパラメータとした要素試験体を用いて、実験的アプローチにより水分逸散の挙動を確認し、乾燥工程時の水分逸散量(残存水分量)の推定に資するデータを蓄積した。また、数値解析も試みて、実験結果との比較を行った。ここでは、検討内容と結果の一部について概要を記載し、詳細については Appendix に示す。

### ① 乾燥試験結果

水セメント比(W/C = 35%、45%、55%)及び体積/乾燥表面積比(V/S = 16.6、19.2、37.5、200)が異なる試験体を用いて(図 2.1-41 参照)、異なる乾燥条件(60  $\mathbb{C}$ 、80  $\mathbb{C}$ )で乾燥させ、水分逸散挙動を確認した。その結果、高温条件である、V/S が小さい、水セメント比が大きいほど乾燥速度が大きい、という想定された挙動が確認された(図 2.1-42)。

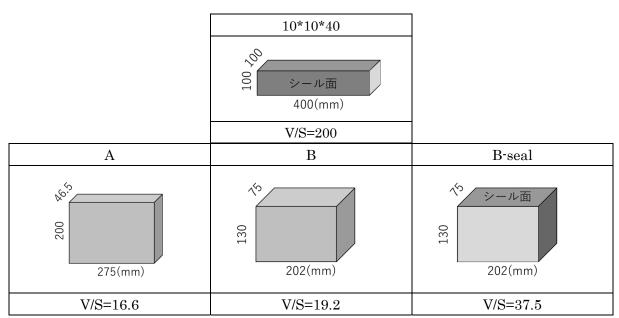


図 2.1-41 試験体概要

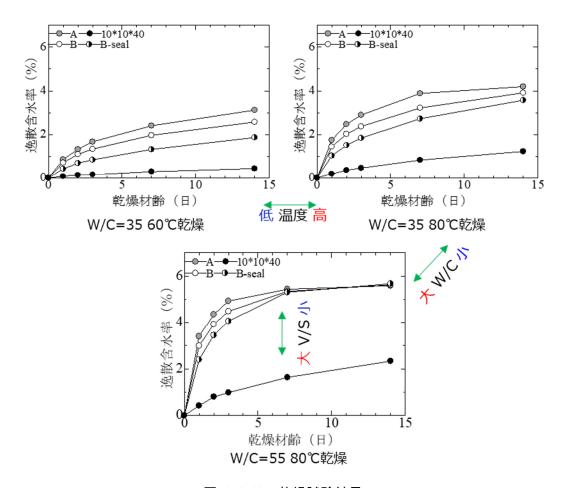


図 2.1-42 乾燥試験結果

### ② 解析結果と乾燥試験結果の比較

理想的な一次元拡散に近い条件の  $10\times10\times40$ cm の試験体より得られた一軸の見かけの拡散係数を用いて、水分逸散量の推定を行った(図 2.1-43)。その結果、配合及び乾燥温度条件がおおよそ決定した時には、 $10\times10\times40$ cm の試験体などを使用して一軸の見かけの拡散係数を取得することで、現在検討しているパッケージ内充填材の形状の V/S の範囲の水分逸散量は、概ね推定可能と考えられた。一方で、配合や形状が確定していない状況では、机上検討のみで任意の乾燥期間における水分逸散量を予測することは困難である。解析精度を高めるためには、水分特性曲線、等温吸着線及びみかけの拡散係数の含水率依存性を取得することが必要である。

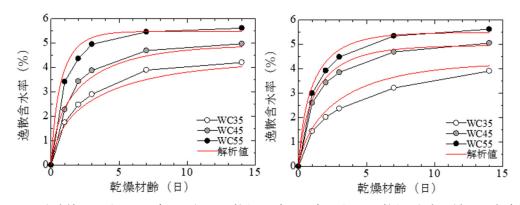


図 2.1-43 試験体 A (左) 及び B (右) の乾燥温度 80 度における乾燥試験の結果と解析結果の 比較

# 2.1.4 廃棄体パッケージの構造健全性評価

### (1) 実施概要

廃棄体パッケージの熱影響低減のために導入を検討している2重蓋構造の溶接部における構造 健全性の確保と、今後、実規模製作確認試験で製作する廃棄体パッケージの製作設計への反映を 目的として、操業期間中及び埋設後に廃棄体パッケージに負荷される内圧及び外圧などに対して、 溶接部における破損の有無を有限要素解析により評価した。

解析において破損の有無を判断するためには、破損モードを想定し、それぞれの破損モードに対応した破壊の駆動力(応力や応力拡大係数など)を算出する。そして、駆動力が材料の強度(引張強さ、降伏強度、破壊靭性など)を越えない場合、当該モデルは破損しないと判断される。破損モードの想定および評価には、亀裂構造物の構造健全性評価手順を定めた日本機械学会発電用原子力設備規格維持規格の考え方(日本機械学会,2016)を参照する。

### (2) 破壊強度評価方法

廃棄体パッケージ及びその溶接部の破壊モードとしては、塑性崩壊(座屈を含む)、弾塑性破壊、及び脆性破壊の3 つが考えられる(釜谷ほか,2014)。塑性崩壊は構造物断面で生じる延性破壊で、破壊する断面における平均的な応力(実断面応力)が破壊の駆動力になる。亀裂がない構造物や、ステンレス鋼のように延性が大きい材料では亀裂構造物でも破壊モードとして塑性崩壊が想定される(日本機械学会,2018)。断面全体が変形する塑性崩壊に対し、弾塑性破壊と脆性破壊では切欠きや欠陥などの局所を起点として、亀裂が発生・進展する。したがって、弾塑性破壊と脆性破壊に対する破壊評価には局所的な力の大きさを表すJ積分や応力拡大係数が駆動力として用いられる。

弾塑性破壊と脆性破壊のどちらの破壊モードが出現するかは、材料や構造、使用条件などに依存する。同じ材料を対象とした場合でも、亀裂の大きさ、材料の脆化度によって破壊モードが変化する場合がある。一般的な機器設計では、構造物に欠陥がないこと、または欠陥が十分小さいことを前提としているため、欠陥を起点とした弾塑性破壊と脆性破壊は想定されない。廃棄体パッケージの強度設計を行う場合も、塑性崩壊を破壊モードとした設計が行われる。一方、未溶接部では応力集中が発生する。そして、溶接部と未溶接部の境界が破壊の起点となり弾塑性破壊や脆性破壊が発生する可能性がある。したがって、塑性崩壊のみでなく、弾塑性破壊や脆性破壊も想定することが安全側の考え方となる。

廃棄体パッケージの構造健全性評価では、欠陥を起点としない塑性崩壊と未溶接部を亀裂と見なした弾塑性破壊または脆性破壊が想定される。塑性崩壊に対しては、弾完全塑性の応力・ひずみ曲線を想定した有限要素解析により、破壊荷重(崩壊荷重)を推定する。実構造物の形状を模擬した有限要素モデルを作成し、想定される荷重を負荷する。これにより、最弱断面に応力が集中して変形が進む様子が模擬される。本検討では 2 倍勾配法(日本機械学会, 2008)を用いて崩壊荷重を決定する。2 倍勾配法では、図 2.1-44 に示すように、変形が大きな代表点の変位がしきい値(弾性変形の勾配を 2 倍した直線との交点)を超えた時点の荷重を崩壊荷重とする。脆性破壊評価では、破壊駆動力に応力拡大係数を、材料強度に破壊靭性( $K_{Ic}$ )をとり、両者を比較することで破壊の有無を判断する。応力拡大係数は弾性解析により求まり、その数値はポアソン比にのみ依存する(ヤング率には依存しない)。また、 $K_{Ic}$  は曲線ではなくスカラー量で与えられる。通常、溶接加工を施された構造材料は塑性ひずみによって硬くなり強度が上昇するため、一般的な  $K_{Ic}$  は与えられていないが、代表的な値(安全側の値)であれば維持規格でも規定されている。したがって、設計段階においても、脆性破壊評価を実施することは困難ではない。

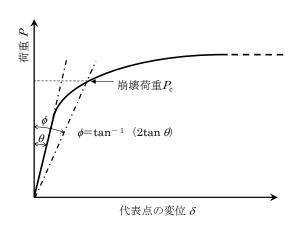


図 2.1-44 2 倍勾配法

# (3) 解析条件

# 1) 解析方法

破壊解析のためには、弾性有限要素解析による応力拡大係数の算出、および弾塑性有限要素解析による崩壊解析が必要となる。本業務では、汎用有限要素解析コード Abaqus を用いた。また、解析に用いる基本的な物性を表 2.1-24 に示した。また、崩壊解析実施時の降伏強度は、100、200、300、400 および 500 MPa とする。

表 2.1-24	物性値
縦弾性係数	ポアソン比
(GPa)	( - )
199	0.3

# 2) 解析モデル

2重蓋構造の廃棄体パッケージの寸法を図 2.1-45 に示す。廃棄体のパッケージ内の空洞部 (廃棄体のパッケージと廃棄体の隙間) には、セメント系充填材を充填することが考えられるが、充填材には力学的な機能を期待しないため、解析では空洞として扱う。

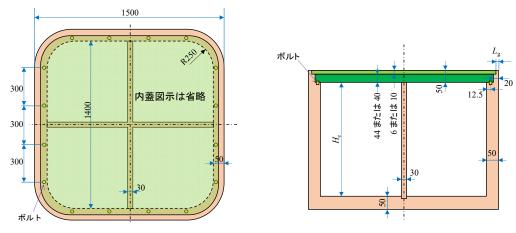


図 2.1-45 廃棄体パッケージの寸法

溶接部は板厚全体に対して完全に溶け込んだ状態を想定する(未溶接部は想定しない)。したがって、図 2.1-46に示すように、解析上は外蓋と本体部に水平のスリットが入った状態となり、スリット先端から水平方向の亀裂進展を想定することになる。2 重蓋の寸法は次の 2 ケースとする。

- ① 内蓋厚さ 44mm、外蓋厚さ  $t_c = 6$ mm、リガメントと長さ  $L_g = 12.7$ mm
- ② 内蓋厚さ 40 mm、外蓋厚さ  $t_c = 10 \text{mm}$ 、リガメントと長さ  $L_g = 11.6 \text{mm}$  廃棄体の内面高さ(図 2.1-45 中の  $H_c$ )は、以下の条件とする。内圧と外圧の両方の解析で長さを変化させる。
  - (a) 1050mm (容器高さ:1150mm) ←NUMO-SC の元寸法
  - (b) 1150mm (容器高さ:1250mm) ←ベースモデル-100mm
  - (c) 1250mm (容器高さ:1350mm) ←伝熱解析ベースモデル
  - (d) 1350mm (容器高さ:1450mm) ←ベースモデル+100mm

その他以下のように解析条件を設定する。

- ・ 内部には板厚 30 mm の十字鋼板を設置する。
- 容器の板厚は50 mm とする。
- 内蓋のボルトは解析の対象外とする。
- ・ つり上げ金具、溶接部の余盛の形状は解析モデルに考慮しない。
- ・ 十字鋼板と内蓋との境界には実際には間隙があると考えられるが、モデル上は十字鋼板と 内蓋の間隙が零と想定する。十字鋼板と内蓋の間には接触を考慮する。

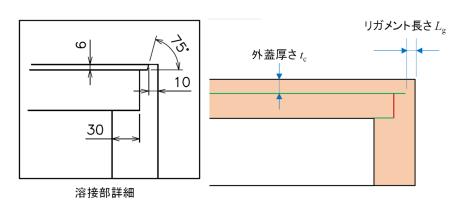


図 2.1-46 廃棄体パッケージ蓋部、溶接部の詳細寸法(リガメント長さ Lg)

# 3) 解析で想定した荷重および境界条件

モデルの対称性を考慮し、全体の4分の1をモデル化したメッシュを用いて解析を行った。変形が大きくなる外蓋の端部や外蓋部分のメッシュを相対的に細かくしている。また、塑性崩壊解析(極限荷重解析)と脆性破壊解析(K値の解析)で同じメッシュを用いた。

境界条件については、対称部分には変位拘束の対称条件を付与した。荷重としては、内圧または外圧を負荷した。外圧を付与する場合は、底面を含む外面全体に付与した。内圧を付与する場合は、外蓋と内蓋が密着されていない 2 重蓋構造では、外蓋部分と本体部分に圧力を付与した(図 2.1-47)。一方で、相対的に薄い外蓋に荷重が集中することを避けるために、外蓋と内蓋を一体とした蓋(一体型 2 重蓋)構造では、図 2.1-48 に示すように溶接部以外は内蓋及び本体で圧力を受けることになる。外圧を付与する場合は、内蓋と外蓋、内蓋と本体部分(十字鋼板部分含む)、外蓋と本体の間隙には接触を考慮した。内圧を付与する場合は、解析の収束性から接触は考慮していない。ただし、内圧を負荷した場合の接触考慮の有無によって解析結果が変化しないことは確認している(Appendix 参照)。接触部分の摩擦係数  $\mu$  は 0 か 0.2 とした。

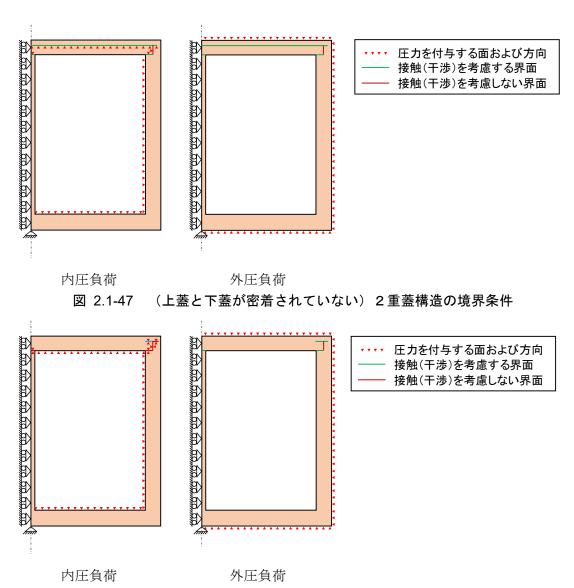


図 2.1-48 一体型2重蓋構造の境界条件

# (4) 解析結果

# 1) 塑性崩壊解析

2重蓋構造の外蓋厚さ  $t_c = 10$  mm のモデルに対する弾塑性有限要素解析による崩壊解析結果から、外圧または内圧を負荷した場合の代表変位(モデル全節点の中で一番大きな変位が生じた節点での変位)と圧力の関係を図 2.1-49 に示す。代表変位と荷重の関係は、図 2.1-44 のように、直線的な弾性変形から塑性変形に遷移していることがわかる。 2 倍勾配法(Twice Elastic Slope Method: TES 法)によって決定される崩壊荷重を TES クリチカル点として赤丸点で示す。この結果から、外圧よりも内圧の崩壊荷重が小さいことが明らかである。

崩壊荷重に到達した近傍のステップにおける Mises 相当応力の等高線図を図 2.1-50 (外圧負荷) と図 2.1-51 (内圧負荷 (変形を 10 倍して表示)) に示す。カラースケールは降伏強度 Sy で正規化しており赤色部分が降伏した部位に相当する。代表節点は図中に示しているが、いずれも外蓋外面部となった。外圧を負荷した場合は、蓋部と胴部の変位が相対的に大きくなり、最終的

に蓋部において最大変位が発生した。内圧を負荷した場合は、外蓋部に大きな変形が生じ、その 他の部位では変形は見られなかった。

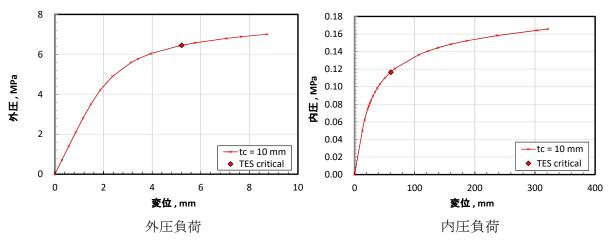


図 2.1-49 代表変位と圧力の関係(t<sub>c</sub> = 10 mm、H<sub>c</sub> = 1250 mm、µ = 0)

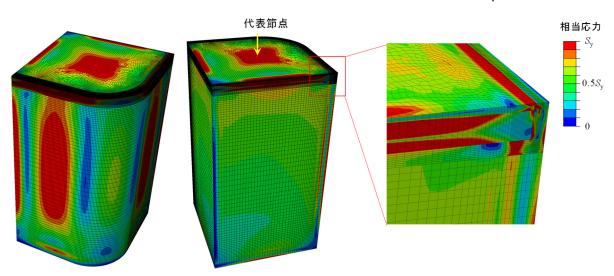


図 2.1-50 Mises 応力分布(外圧 6.4 MPa、 $t_c$  = 10 mm、 $H_c$  = 1250 mm、 $\mu$  = 0)

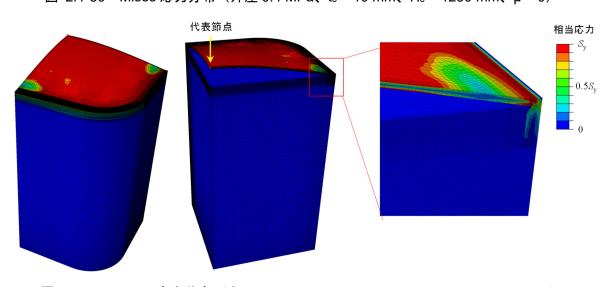


図 2.1-51 Mises 応力分布(内圧 0.12 MPa、 $t_c$  = 10 mm、 $H_c$  = 1250 mm、 $\mu$  = 0)

#### ① 外圧負荷

上蓋と下蓋が密着されていない2重蓋構造に対して、一体型2重蓋構造の解析結果を図 2.1-52 に示す。外蓋厚さがいずれの場合でも、一体型2重蓋とすることにより降伏強度が増加していることがわかる。また、一体型2重蓋構造では外蓋厚さの違いによる降伏強度の差はほとんど見られないが、2重蓋構造では外蓋厚さが薄く内蓋厚さ(耐圧層)が厚い tc=10mm のほうが、当然、降伏強度は高くなる。なお、代表変位の位置は2重蓋構造の場合と変わらなかった。

これまでの崩壊解析における降伏強度 Sy には、一般的な 200MPa を用いてきた。Sy が変化した場合の解析結果に及ぼす影響を考察するため、Sy を 200MPa の他に 100、300、400 及び 500 MPa とした場合の解析結果を図 2.1-53 に示す。板厚  $t_c$  は 10mm としている。当然の傾向ではあるが、Sy が大きくなるほど崩壊荷重は増加する。処分深度 1000m に相当する静水圧を 10MPa と想定すると、板厚 50mm の SM400 材を用いた場合、その降伏強度が Sy=215MPa であるので外圧に対する耐圧性は厳しく、廃棄体パッケージ容器の設計においては、板厚を厚くする、あるいは降伏強度の高い鋼材を用いるなどの改善が必要となることを示唆している。

次に、内面高さ  $H_c$ =1250 mm を 1050 mm、1150 mm および 1350 mm とした場合の解析を実施した。摩擦係数は 0 とし、 $t_c$  = 6 mm 及び 10 mm の外圧に対する値を計算した。図 2.1-54 に外圧に対する崩壊解析の結果を示す。解析結果から内面高さ  $H_c$  が崩壊荷重に及ぼす影響は見られない。これは、内面高さによらず代表変位の位置はいずれも蓋部で変わっておらず、内面高さによる胴部の変形挙動が変化しても、蓋部の変形に及ぼす影響は限定的であったためと考えられる。

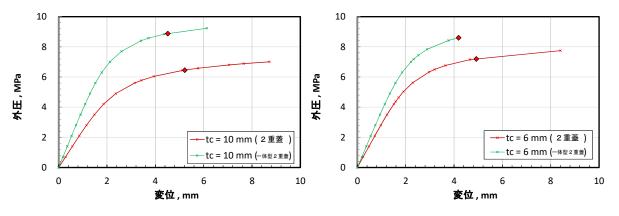


図 2.1-52 2 重蓋構造と一体型 2 重蓋構造の降伏強度の違い(H<sub>c</sub> = 1250 mm)

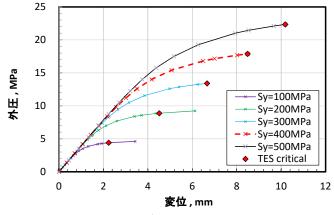


図 2.1-53 崩壊解析に及ぼす降伏強度の影響(t<sub>c</sub> = 10 mm)

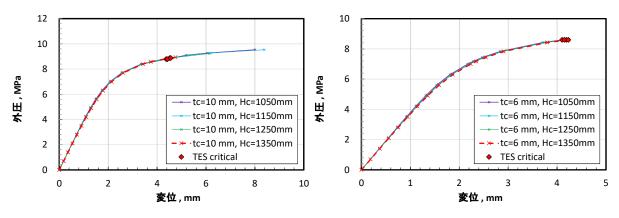


図 2.1-54 崩壊解析に及ぼす内面高さの影響

十字鋼板設置の効果を確認するため、平成 30 年度に実施した十字鋼板のない落し蓋構造の崩壊強度の解析結果を図 2.1-55 に示す。十字鋼板のない構造では溶接深さ W=10mm での崩壊荷重が 1.4MPa 程度であり、図 2.1-52 との比較から外圧に対して十字鋼板設置の効果が大きいことが確認できる。

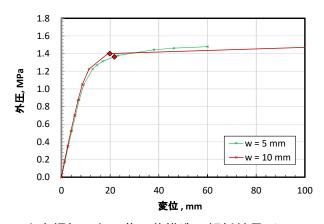


図 2.1-55 十字鋼板のない落し蓋構造の解析結果 (H<sub>c</sub> = 1250 mm)

### ② 内圧負荷

外圧負荷条件と同様に一体型2重蓋構造の解析結果を図 2.1-56 に示す。シール板と一体型2重蓋の間の接触の有無、ボルト結合の有無を組み合わせた4条件に対する結果を示しており、ボルト締結をせずシール板を用いない一体型2重蓋は赤破線の接触あり/ボルトなしのケースに相当する。図 2.1-49 右図に示す2重蓋構造の結果と比較すると、内圧に対する耐荷重が 1 桁増加していることがわかり、外圧負荷に比べると内圧負荷の方が2重蓋構造と一体型2重蓋構造の耐圧性の差が顕著に表れることがわかる。今回は廃棄物をドラム缶と想定した廃棄体パッケージを想定しているが、グループ 2 のような放射線量が高くガス発生量が多いと見込まれる場合には、密着が不十分な2重蓋構造では内圧に対する耐圧性が厳しいため、一体型2重蓋構造を採用するなどの内圧の対策は不可欠である。ボルトについては、ボルト結合により崩壊荷重が増加しているが、接触を考慮した条件ではその差はほとんどみられなかった。なお、条件によっては、2 倍勾配法によって決定されるクリチカル点に到達する前に解析が収束せずに終了したが、その場合は解析ができた最終圧力を崩壊荷重として定義する。このように定義された崩壊荷重は、クリチカル点まで到達できた場合の崩壊荷重を保守側に予測することになる。

次に、降伏強度 Sy が変化した場合の解析結果を図 2.1-57 に示す。外圧負荷と同様に、Sy が大きくなるほど崩壊荷重は増加することが確認できる。

内面高さ  $H_c$  を変更した場合の解析結果を図 2.1-58 に示す。これも外圧負荷と同様に解析結果から内面高さ  $H_c$  が崩壊荷重に及ぼす影響は見られなかった。

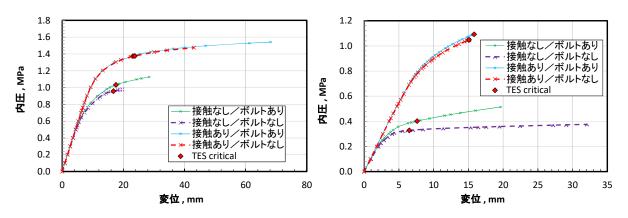


図 2.1-56 一体型 2 重蓋構造の降伏強度 (H<sub>c</sub> = 1250 mm)

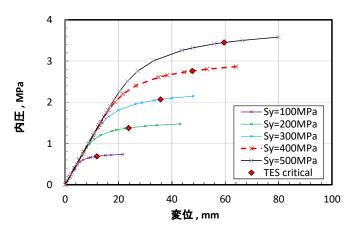


図 2.1-57 崩壊解析に及ぼす降伏強度の影響(t<sub>c</sub> = 10 mm)

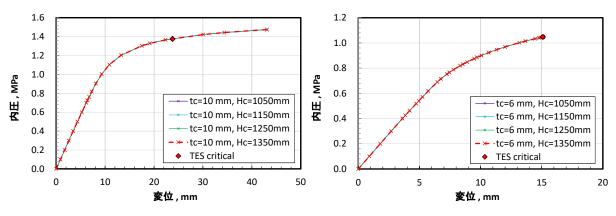
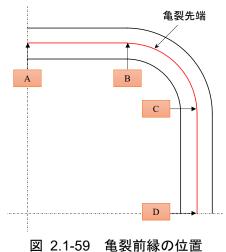


図 2.1-58 崩壊解析に及ぼす内面高さの影響

### 2) 脆性破壊解析

外蓋厚さ t<sub>c</sub> = 10 mm のモデルに対して、未溶接部(亀裂)前縁に沿った応力拡大係数(K値)

を弾性解析により算出した。 Κ値は亀裂先端の各節点で算出されるが、亀裂位置は図 2.1-59 に 示した経路に沿った値を表示する。



1 MPa の外圧を負荷した場合のモード I (開口形) の K 値  $(K_I)$  を図 2.1-60 に示す。外圧負 荷の場合は角部(図 2.1-59 の B および C の近傍)で K 値が大きくなった。一体型 2 重蓋構造に することで、K値が大きく低下しており、耐圧性が向上していることがわかる。

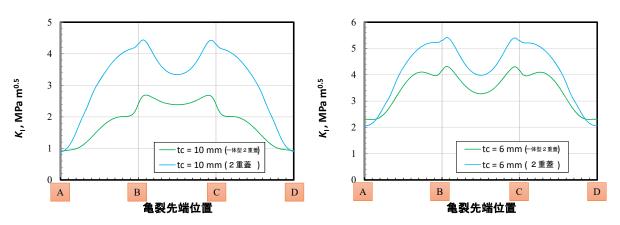
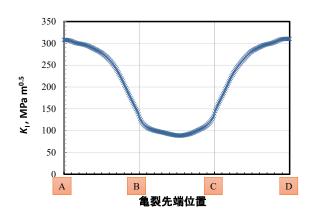


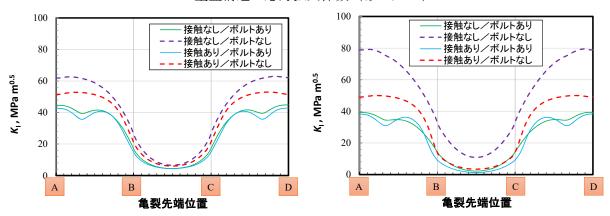
図 2.1-60 モードIの応力拡大係数(外圧 1 MPa 負荷、H<sub>c</sub> = 1250 mm)

 $1 \, \mathrm{MPa}$  の内圧を負荷した場合のモード $1 \, \mathrm{O} \, \mathrm{K} \, \mathrm{Im} \, \mathrm{Im}$ 内圧負荷の K 値が大きくまた、外圧とは対照的に対称面部(図 2.1-59 の A および D 部)で K 値 が大きくなっている。また、一体型2重蓋構造とすることで、K値が大きく低下していることが 上図と下図の比較から明らかであり、内圧に対しては一体型2重蓋構造とすることで耐圧性の改 善が見込める。また、塑性崩壊解析と同様にボルト結合の有無が応力拡大係数に及ぼす影響は大 きくない。

なお、完全な弾性解析では、1 MPa に対する応力拡大係数を比例倍させることで異なる圧力に 対する値を算出できるが、本事業の解析では接触と摩擦という非線形成分が含まれるため、負荷 する圧力を 10 MPa とした応力拡大係数の算出も実施した。詳細は付録に記載しているが、影響 は限定的であることを確認している。



2 重蓋構造の応力拡大係数(tc=10mm)



一体型 2 重蓋構造の応力拡大係数 図 2.1-61 モード I の応力拡大係数(内圧 1 MPa 負荷、H<sub>c</sub> = 1250 mm)

図 2.1-61 に示すように、内圧を負荷した場合の応力拡大係数は最大で 80 MPa  $m^{0.5}$  に近い値となった。この値が一般的な材料強度と比較して大きな値であるかどうかを考察するために、維持規格(日本機械学会, 2016)に記載されている破壊靭性値( $K_{\rm Ic}$ )を調査した。

維持規格では破壊靭性値に関連した以下の記載がある。

- ・ 照射を受けた低合金鋼の  $K_{Ic}$  が添付 E-6 に規定されている。未照射材料が対象になると 考えられる上部棚の K 値は  $220~MPa~m^{0.5}$  となっている。
- ・ 添付 E-14 の炉内構造物 (ステンレス鋼) の  $K_{Ic}$  として、照射量が小さい  $(8 \times 10^{24} \text{ n/m}^2 \text{ K})$  E > 1 MeV 以下) の条件において、 $K_{Ic}$  = 165 MPa  $m^{0.5}$  を用いてよいとの規定がある。
- ・ 添付 E-7 に炭素鋼 (フェライト鋼) の  $J_{Ic}$  が規定されている。材料や温度によって異なるが、 $31\sim134~kJ/m^2$  の値が規定されている。 $J_{Ic}$  は以下の式で  $K_{Ic}$  に換算できる。

$$K_{\rm Ic} = \sqrt{J_{\rm Ic} \frac{E}{1 - v^2}}$$

表 2.1-24の縦弾性係数 E とポアソン比vを用いて  $K_{Ic}$ に換算すると、 $J_{Ic}$  =  $31\sim134$  kJ/m²は、 $K_{Ic}$  =  $82.3\sim171$  MPa m $^{0.5}$  となる。

以上の調査結果から、内圧負荷時の最大の応力拡大係数でも一般的な炭素鋼の破壊靭性値を下回っており、溶接部の亀裂進展に伴う脆性破壊の可能性は小さいと判断できる。

## 2.1.5 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価

# (1) はじめに

閉鎖後 300 年程度の放射性物質の閉じ込め性能が期待されるパッケージ B においては、設計要件として構造健全性に加え耐食性が求められる。NUMO-SC では、廃棄体パッケージ容器の耐食性として、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、300 年程度の期間で貫通孔が発生しないと評価されている。

本事業では、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てきた。しかしながら、昨年度の検討において、TRU 処分環境下を想定して、pH11 程度に調製した弱アルカリ性の水溶液条件で酸化性雰囲気での全面腐食試験を実施したが、マスキング部ですき間腐食が認められたため腐食データは得ることができなかった。

そこで、これまでに TIG 溶接部、MAG 溶接部の腐食データが得られている酸化性雰囲気、pH8.5 の人工海水及び人工淡水の水溶液条件で、平蓋構造・落とし蓋構造の溶接技術の候補である LAH 溶接部及び EB 溶接部の腐食データを取得すること目的とした全面腐食試験を実施した。

# (2) 試験方法

これまでにデータが得られている他の溶接方法との比較が可能な水溶液条件での全面腐食試験を実施して、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、pH=8.5 の人工淡水( $[NaHCO_3]=2.5\times10^{-3}mol/L$ 、 $[NaCl]=2.5\times10^{-3}mol/L$  で調整)及び人工淡水( $(ASTM D1141 相当)である。試験温度は既往の報告と比較するため <math>80^{\circ}$ 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。 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 EB 溶接により溶接線を付与した試験体も浸漬試験に供した。

#### 3) 浸漬試験

表 2.1-25 に試験ケースを示す。浸漬期間は90日、360日間とし、初期の試験での不具合が生じていないか確認するために30日の試験片もセットした。

腐食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して、図 2.1-62 の浸漬試験装置のガラスセルにホルダーで固定して浸漬試験を開始した。

試験溶液	溶接	試験温度	浸漬期間	試料数	
人工淡水	SM 材 EB 溶接	SM 材 LAH 溶接		90 日	
【ASTM D1141 相当】	SM 材 EB 溶接	SM 材 LAH 溶接		360 日	
人工海水 【NoCh 2.55 2 mol/l	SM 材 EB 溶接	SM 材 LAH 溶接	80°C	90 日	n = 各3
[NaCl: 2.5E-3 mol/L NaHCO <sub>3</sub> : 2.5E-3 mol/L]	SM 材 EB 溶接	SM 材 LAH 溶接		360 日	

表 2.1-25 浸漬試験計画

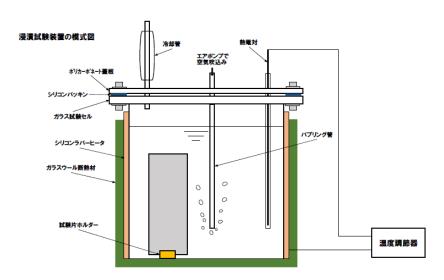


図 2.1-62 浸漬試験装置

### (3) 試験結果

今年度は30日及び90日の浸漬試験が完了した。試験状況確認用の30日浸漬試験片の観察では、昨年度の試験でみられたマスキング下のすき間腐食は認められず、このまま試験を継続した。

90日浸漬試験片については、ガラス試験セルからの試験片取り出し後に水洗浄しスケールを除去した後、形状計測及び重量測定を実施した。

形状計測では、レーザ変位計によるスキャニングにより、腐食面の形状(減肉状況)測定を行った。形状計測は表面および裏面を行い、測定範囲は試験片寸法で示した 48mm×108mm である。脱スケール後の写真と形状計測結果を図 2.1-63~図 2.1-66 に示す。

形状計測の結果から、いずれの溶接方法でも、人工海水では露出面は全面的に(一様に)腐食しているのに対し、人工淡水では不均一に腐食している傾向が明らかである。人工淡水では、光沢面が残っている部分ある一方、腐食部位は錆びコブ状を呈している。最大腐食深さについては、全面的に腐食する人工海水では150~200 μm 程度であるが、不均一腐食が見受けられる人工淡水で腐食深さは400 μm 程度である。

EB 溶接については、人工淡水では明確な差は見られないが、人工海水では溶接部の方がやや 選択的に腐食しているように見受けられる。LAH 溶接も同様であるが、人工海水ではレーザ溶接 部よりアーク溶接部のほうが選択的に腐食している。

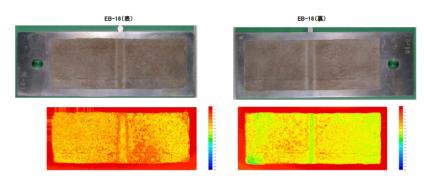


図 2.1-63 SM 材 EB 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工海水条件)

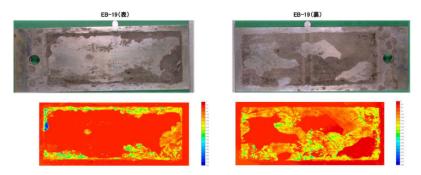


図 2.1-64 SM 材 EB 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工淡水条件)

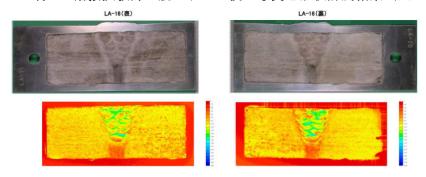


図 2.1-65 SM 材 LAH 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工海水条件)

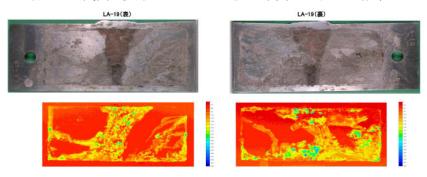


図 2.1-66 SM 材 LAH 溶接試験片の脱スケール後の写真と形状計測結果(人工淡水条件)

次に、浸漬試験前後の試験片の重量測定により、減肉算定結果を表 2.1-26 に示す。これは、試験片の表裏面、母材と溶接部を一まとめにした減肉量である。

重量測定結果から、全面的に腐食が進んでいる人工海水と不均一に腐食が進んでいる人工淡水では、人工海水のほうが減肉量は多であった。一方、溶接種別(EBとLAH)の差異は明確には見られなかった。

表 2.1 20 主重例之下5 0 1 为版内重								
浸漬溶液		EBW試験片			LAH試験片			
/文/頁/谷/仪	No.	減肉量(mm)	平均(mm)	No.	減肉量(mm)	平均(mm)		
	EB-14	0.089		LA-14	0.097			
人工海水	EB-15	0.084	0.088	LA-15	0.098	0.095		
	EB-16	0.090		LA-16	0.090			
	EB-17	0.079		LA-17	0.074			
人工淡水	淡水 EB-18 0.077 0.07	0.077	LA-18	0.087	0.078			
	EB-19	0.074		LA-19	0.073			

表 2.1-26 重量測定による平均減肉量

#### 2.1.6 まとめと今後の課題

# (1) 今年度の成果のまとめ

# 1) 伝熱試解析による容器高さの設定

溶接深さを 6mm に最小化することで適用する溶接方法の高度化が図れ、また PWHT 温度保持時間の最小化による入熱減少の可能性がある。そこで、本年度は溶接深さすなわちパッケージの外蓋厚さを 6mm に設定した。

また、平成31年度の検討では、PWHT時の入熱による廃棄体の温度上昇により、廃棄体の一種であるアスファルト固化体の熱的制限値を超過する可能性が示唆された。そこで、内部充填材に代わる断熱材の適用及び廃棄体パッケージの容器高さの変更により温度上昇を抑えることとした。

ここで、別で検討しているプレキャスト方式の内部充填材製作上の制約(骨材サイズ)により、内部充填材の必要厚さは30mmとなることから、十字鋼板の板厚を50mmから30mmに低減することとした。また、容器材料は平成31年度の検討を踏まえてSM400Bとした。

伝熱解析において、特に入熱の増減及び熱的制限値の設定への影響が大きいと考えられる事項を整理し、十分な裕度を設定した。裕度の検討において、まず廃棄体パッケージ容器の製作公差を考慮して、アスファルト固化体の熱的制限温度である 195 でを満足するため、170 で以下を製作検討上の目標値とした。この目標値に対し、実施工時における入熱量増加による裕度を考慮して、解析上 145 で以下を目標値と設定した。

なお、アスファルト固化体(廃棄体)熱暴走温度、アスファルトの発熱モデルの考慮に対する 裕度設定については、今後の検討課題となる。

### 2) 廃棄体パッケージの製作性に係る検討

廃棄体パッケージの処分場における全体製作手順を洗い出し、各項目で遠隔操作に関する概念 検討を実施した。検討の結果、各遠隔作業に対して、有力な廃棄体パッケージ形状、各遠隔作業 に必要な装置及び治具の形状及び遠隔作業手順を示した。特に遠隔作業性、アクセス性などにつ いては、放射線環境下での成立性を考慮して機器の基本構造や作業手順を検討した。

今後は、前提条件変更時や、内部充填材の仕様具体化の段階で、本検討結果に対する影響を確認するとともに、実機に向けた詳細設計検討が必要である。

#### 3) 溶接及び残留応力低減処理の検証(実機適用性の検討)

熱的制限を考慮した2重蓋構造に対して、① 溶接方法の実機適用性の検討及び試験、② 溶接部の残留応力計測、③ 熱処理試験及び熱処理時温度計測試験を実施した。また、④ 残留応力解析のための準備を実施した。

#### ① 溶接方法の実機適用性の検討及び試験

2重蓋構造において、溶接効率の向上と遠隔での施工性向上のために、レーザ溶接(LBW)及びノンフィラーTIG 溶接の適用性について検討を実施した。いずれの溶接法でも開先形状を I 開先とし、溶接材料を添加しないノンフィラーTIG 溶接を採用することとした。それぞれの溶接方法の妥当性と溶接部の健全性を検証することを目的とし、要素試験を実施した。

要素試験の結果、LBW 及びノンフィラーTIG 溶接ともに、溶け込み深さは 6mm 以上を確保でき、溶接入熱時の容器内面側の最高温度は 100℃以下であった。また、両溶接手法ともに、溶接継手部の機械的性質は、引張試験、曲げ試験、及びシャルピ試験のいずれの試験結果も良好で

あり、溶接材料が添加されないことにより懸念した継手部の強度不足や吸収エネルギーの著しい 低下は認められなかった。

以上の結果より、両溶接手法ともに適用可能と考えたが、不確定要素の大きい遠隔施工性(ギャップ裕度、ねらい裕度)で有利なノンフィラーTIG溶接を選定することとした。そこで、ノンフィラーTIG溶接にて、実機と同様の廃棄体パッケージの容器蓋部形状にて、溶接シーケンスの評価と重ね部の溶接健全性評価を行う溶接試験を実施した。本溶接試験にて、以下の課題が抽出され、それに対する改善策を検討した。実規模大容器の製作確認試験時には、各課題に対する改善策を適用していくことが必要となる。

- ・溶接開始直後の溶け落ちの発生:開先位置の見直しや予熱アーク設定の見直し
- ・ 電極の消耗:溶接パス毎の電極の交換や電極先端の磨き
- ・ クレータ割れの発生: クレータ処理条件の調整やエンドタブの検討

### ② 溶接部の残留応力計測

ノンフィラーTIG 溶接部に発生している残留応力を確認すること、及び通常の PWHT によりどの程度残留応力が低減されるかを確認することを目的とし、残留応力計測を実施した。

実施した PWHT は、JIS Z 3700: 2009 に示されている条件を基本とし、PWHT の効果を確実に得るため 40min 保持とした。残留応力計測の結果、適切な PWHT により残留応力が十分に低減されることを確認した。

# ③ 熱処理試験及び熱処理時温度計測試験

溶接部を局所的に熱処理(局部 PWHT) する方法として、平成 31 年度ではヒータ加熱による 試験を実施した。本年度は、遠隔施工を想定した場合に比較的実現性があると考えられる熱処理 手法として、高周波誘導加熱による局部 PWHT 試験を実施した。

高周波誘導加熱では、昇温・冷却速度について上限付近で施工することができ、加熱時間・冷却時間ともにヒータ加熱より大幅に短縮できることが確認された。また、容器内面側(廃棄体に近い側)の最高到達温度は、ヒータ加熱と比べて 100  $\mathbb{C}$  程度低く抑えられたことから、容器内面側の温度上昇を低減できることが確認できた。また、保温材なしでの施工が十分現実的であることが確認でき、昇温時間が長いほど、均熱領域内での温度差が大きくなる傾向も掴めた。一方、均熱領域内の温度については、数 $\mathbb{C}$  の差で規定温度に入らず、保持温度の規定範囲内に保つための課題も得られた。

保持温度の解決策としては、容器構造に対するコイルの形状の最適化、及び昇温速度を大きくすることで保持温度に到達した際の温度差を小さくする等の対策が考えられる。また、均熱領域をより狭く設定した場合においても残留応力の低減効果が十分得られることの検討も併せて実施することで、高周波誘導加熱の実現性を向上させることができると考える。

#### ④ 残留応力解析のための準備

PWHT後の残留応力を解析的に評価するために必要な知見や物性値を整理した。

まず、汎用 FEM コード Abaqus (Ver.2019) を用い、PWHT による残留応力分布に与える影響について、文献値を用いて溶接時の熱伝導解析を実施した。次に、熱伝導解析で得られた過渡温度データを用い、熱弾塑性解析を行った。最後に、熱弾塑性解析結果を基にした溶接後の残留応力分布を初期状態とし、試験体の熱処理時の温度条件に基づいて、600℃で 45 分保持するクリープ解析を実施した。

クリープ解析にはひずみ硬化型のベイリー・ノートン則( $\dot{\epsilon}_c = B\sigma^m \epsilon_c^\mu$ )を用い、材料パラメ

ータ(式中の  $B, m, \mu$ )は、別途実施したノンフィラーTIG 溶接の溶接試験体を用いた高温物性値の取得試験結果から算出した。クリープ解析の結果、PWHT によって残留応力が低減していることが確認できた。

# 4) 蓋接合技術に対する熱影響評価

溶接時及び PWHT 時の熱影響について、伝熱解析によりアスファルト固化体の熱的制限値を 満足するかを確認した。

解析用モデルとして、アスファルト固化体への熱影響の緩和効果を目的とした断熱材については、「ロックウール」(ボードタイプ)を選定した。ただし、実際の適用については、PWHT時温度への耐熱性を考慮し、断熱性、加工性・施工性の観点も踏まえた選定が必要と考える。

PWHT 時の入熱条件は、加熱温度、温度保持時間、加熱範囲、昇温速度、冷却速度を平成 31 年度の検討と同一のものを用い、材料物性値も平成 31 年度の検討と同一として、非定常解析を行った。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、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算出して設定した。また、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。

解析ケースは、廃棄体パッケージの容器の高さ(4ケース)、廃棄体上部に設置する充填材や断熱材の厚さや断熱材有無の違い(3ケース)を検討した。

伝熱解析の結果、試解析と同様に、容器高さを高くすることでアスファルト固化体の最高到達 温度が熱的制限値を満足することが示唆された。また、断熱材の設置あるいは充填材の充填によ る遮熱がアスファルト固化体最高到達温度の低減に寄与することが示された。

# 5) セメント系材料からの水素ガスの発生抑制及び見積もり方法に関する検討

水素ガス発生量は、モルタルやコンクリートにおいても、セメントペースト同様、自由水量を低減することで抑制できることを確認した。また、異なる配合のモルタル間で水素ガス発生量に明確な差異は認められなかった。そのため、今後、骨材量や種類、セメント種類の違いが水素ガス発生量に影響を与えるか判断するには、更にデータを蓄積し、コンクリートによる水素ガス発生の評価へとつなげる必要がある。また、G値を算出し整理した結果、自由水量と $G_{H2}(All)$ の関係は材料種類(セメントペースト、モルタル)及び使用したセメント種類が異なっていても概ね同一の相関関係で整理できると考えられた。加えて、自由水量と $G_{H2}(fW)$ の関係は自由水量が多い領域では $G_{H2}(fW)$ がバルク水の $G_{H2}$ 値 0.45 に近い値、一方、自由水が少ない領域ではそれより高い値を示し、これは細孔壁の影響と考えられる、などの知見を得た。

# 6) 廃棄体パッケージ内充填材の施工性及び製作性に関する検討

想定される製作工程(プレキャスト方式)により工学規模で内部充填材を製作し、設定した配合において、狭隘部への充填性に問題なく、施工不良のない充填材を製作できることを確認した。また、水セメント比、乾燥条件(温度、期間)などをパラメータとした要素試験体により、水分逸散に関するデータを取得するとともに、水分逸散量の数値解析による推定手法に関する検討を行い、現在検討しているパッケージ内充填材の形状の V/S の範囲であり、配合や形状が確定していれば、水分逸散量は概ね推定可能な見通しを得た。

#### 7) 廃棄体パッケージの構造健全性評価

塑性崩壊解析から、1000m 深度の外圧(10MPa の静水圧など)に対する耐圧性は板厚 50mm

の SM400 材では厳しいが、板厚の増加または降伏強度の高い鋼材を適用で対応可能である。なお、内面高さの違いは耐圧性に大きな影響はない。一方、内圧に対しては、密着が不十分な2重 蓋構造では耐圧性が著しく低くなる。その対策として、外蓋・内蓋を一体にした一体型2重蓋構造にすることにより、耐圧性は1桁増加することを確認した。

脆性破壊解析でも、外圧及び内圧に対して同様の傾向がみられたが、応力拡大係数と一般的な 炭素鋼の破壊靱性値から、溶接部亀裂からの脆性破壊の可能性は小さいとみられる。

### 8) 廃棄体パッケージ容器溶接部の腐食挙動評価

浸漬期間 90 日の結果から、いずれの溶接方法においても人工海水では露出面は全面的に(一様に)腐食しているが、人工淡水では不均一に腐食している傾向がみられ、全面的に腐食する人工海水では最大深さで 150~200 μm 程度であるのに対し、不均一腐食が見受けられる人工淡水で腐食深さは 400 μm 程度であった。また、人工海水では溶接部が選択的に腐食しているように見受けられ、特に LAH 溶接部のアーク部では選択的な腐食の傾向が明確に確認できた。

重量測定結果から、いずれの溶接方法でも人工淡水よりも人工海水のほうが減肉量は多であった。一方、溶接種別(EBとLAH)の差異は明確には見られなかった。

### (2) 中間評価のコメントとその対応策及び今後の課題について

平成30年度から5か年の事業として実施している本事業の3年目に当たる今年度、TRUのパッケージ製作技術に関する検討の事業目的に対するこれまでの成果や今後の見通しについての中間評価を例年実施している第2回委員会に代わり、12月15日に実施した。

中間評価においては、各委員から①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法、②事業目的を踏まえたこれまでの成果、③残された課題と今後の見通し、という観点で評価いただいた。中間評価における委員からのコメントとそのコメントへの対応策を表 2.1-27~表 2.1-29 にまとめた。また、委員以外からいただいたコメントも④その他のコメントとして表 2.1-30 に示す。

これらのコメントの内、溶接後熱処理による応力低減において定量的な目標値が必要でないか (表 2.1-27①-2 参照) という点については、SCC が発生しない条件としての設定値は検討事例 も少なく難しい課題であるが、使用する鋼材の降伏強度(降伏点)を目安にすることで、次年度 以降に予定している製作確認試験においても確認することとしたい。

また、セメント系内部充填材について、内部充填材に求められる設計要件を再確認し、仕様との関係性を明確にすべきではないか(表 2.1-27①-9 参照)という点については、まず、NUMO-SC において次のように示されている。廃棄体パッケージには、操業期間中の放射性物質の漏えいの防止を安全機能として期待するとともに、処分場閉鎖後についても、廃棄体パッケージ容器や廃棄体パッケージ内充填材により地下水の浸入を抑制するとともに、廃棄体パッケージ内で地下水に溶出した放射性物質が廃棄体パッケージ内充填材に収着することによって、放射性物質の溶出を抑制する機能を期待する。ただし、上記の機能は廃棄体パッケージに廃棄物や放射性核種の閉じ込め性の機能を持たせない廃棄体パッケージ A の場合の内部充填材に求める機能であり、廃棄体パッケージ B では、放射性物質の閉じ込めや構造健全性をパッケージ容器に求める安全要件としており、内部充填材には上記の機能は求められていない。そのうえで、容器内で廃棄体が移動しないこと(製作工程上発生する数ミリの隙間は許容する)と内圧制限(水素ガス発生量の低減)に重点を置き、2.1.3 で述べたようにプレキャスト方式での製作を念頭に検討を進める予定である。

また、上記の検討と関連するが、ガス発生による内圧の評価が必要でないか(表 2.1-27①-5)

という点については、重要な課題と認識しており、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において実施する、経時的なガス発生量の定量評価に基づき、容器の形状や 内部構造を考慮した内圧評価を今後実施する予定である。

中	表 2.1-27 中間コメン 間評価における委員からのコメント		<del>で、                                    </del>
1	5 カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か。		
1.	中蓋方式およびプレキャスト方式は妥当と考える。	1.	(拝承)。
2.	溶接方式の検討についても妥当と思う。溶接後熱処理について、応力低減を目指しているが、定量的な目標 設定も必要と感じた。	2.	炭素鋼の SCC の事例は少なく、定量的な目標設定は難しい課題であるが、亀裂のない炭素鋼表面に高 pHSCC が生起する臨界応力は、繰返し応力下でない限り材料の降伏応力程度であると報告されており (※)、埋設後長期の処分容器には繰返し応力の発生は想定されないことから、降伏点を1つの目安に することを考えている。 (※: King, 2010)
3.	乾燥コンクリートを選んだことについて妥当と考える。どの程度乾燥させたものを使用するかを明確にする 必要を感じた。	3.	様々な条件(試験体寸法、乾燥温度など)での水分逸散挙動に関する検討、セメント系材料からの水素ガス発生量に関する検討などを現在行っており、その成果及び現実的に乾燥できる条件(実機の装置能力など)などを踏まえて、どの程度乾燥させることが妥当か、その条件を示せるようにしたいと考えている。
4.	落下テストは、内部仕様が確定してからで良いと考える。	4.	(拝承)。
5.	内圧等に関する破損の検討について、どの程度の内圧にするかの検討が必要と感じた。内圧を高く設定し過ぎると、破損時に周囲のバリアへの影響も検討する必要が生じる。	5.	内圧に対する容器の耐圧性は現在検討しておりますが、今後想定されるガス発生量の評価に基づいた 内圧の評価は次年度検討する予定です。その結果に基づき内圧が高くなりすぎる可能性があれば、そ の影響についても考えたいと思います。
6.	第2次TRU-Rで実証検討の無かった廃棄体パッケージの製作性評価を進める重要なフェーズである。NUMOの 閉じ込め性に係る要求性能を満たす技術整備と実証、評価手法の高度化を目指すための試験課題が網羅的に 設定されており、5カ年計画全体として妥当である。	6.	(拝承)。
7.	これまでの要素技術開発は試行錯誤的な面が強く、試験計画の時系列的なリバランスが見られるものの、 個々の課題の予察評価や製作において、既往知見も踏まえた様々な開発事業展開が図られている。	7.	(拝承)。
8.	内部充填材の仕様の検討に関して、セメント系材料からの水素ガス発生に着目した検討が進められ、水素ガス発生量の把握や低減に関する検討が着実に進められている。また、放射線影響を考慮した効率的な作業手順が検討されている。よって、おおむね適切と評価できる。	8.	(拝承)。
9.	しかしながら、上面の平坦性やひび割れの抑制を議論する一方、プレキャスト製品を活用することで不可避となる「すきま」の問題に言及しておらず、内部充填材に求められる設計要件を再確認し、仕様との関係性を明確化することが求められる。	9.	パッケージ容器の閉じ込めを考慮していない廃棄体パッケージ A では構造健全性や放射性核種の移行抑制が内部充填材の安全機能の要件として求められるのに対して、廃棄体パッケージ B ではパッケージ容器にこれらの安全機能を持たせているため、内部充填材にはこれらの要件は求められていない。そのため、パッケージ内部は未充填、砂充填、セメント系材料充填が考えられ、現段階ではこれらに優劣はなく、廃棄体の性状によってより適したものを使い分ける方針です。一方で、セメント系充填材は未充填、砂充填よりも配合設計の最適化(水素ガス発生量抑制)などの技術開発課題が多いため、本事業ではセメント系材料を対象に種々の検討を実施しています。セメント系充填材の安全要件として容器内で廃棄体が移動しないこと(製作工程上発生する数ミリの隙間は許容する)、内圧制限(水素ガス発生量の低減)に重点を置き、プレキャスト方式を選定して製作性等の確認試験を実施していますが、そのために必要とされる設計要件についてわかりやすく整理するとともに、ご指摘頂いた事項について、報告書などで示していきたいと思います。
10.	本事業は、NUMOの最新のセーフティーケース(包括的技術報告書)で示されている廃棄体パッケージに関する技術的ニーズに対応するための検討であり、事業の必要性は明らかである。5年間の計画は、廃棄体パッケージの制作方法の検討から実規模廃棄体パッケージの作成および品質確認までを含み、処分事業への技術移転や規制対応に配慮された実施内容になっており、概ね妥当である。	10.	(拝承)。
11.	これまでの研究の流れが良く分かったが、年度ごとに判明した課題を否定的な表現とする必要は無く、最終 目標に対する検討という表現にすれば良い。	11.	(拝承)。課題と成果の示し方はご指摘の点踏まえて改善したいと思います。

# 表 2.1-28 中間コメントとその対応策その 2

	表 2.1-28 中間コメントとその対応策その 2						
	<b>背評価における委員からのコメント</b>	対点	<b>5</b> 策				
2	事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か。						
1.	概ね適切と考える。	1.	(拝承)。				
2.	製作方法では熱的制限などの安全性から2重蓋構造を採用、複数の溶封オプションでの比較検討など、閉じ込め性能の信頼性を向上させるための着実な成果が認められる。	2.	(拝承)。				
3.	内部充填剤の絞込みは、主に構造健全性を担保する上で必要な材料特性パラメータによりスクリーニングされ、ガス発生の閉じ込めへの影響が適宜検討されており順当な成果である。但し、オプション選択に至る根拠の提示は、その時点の判断に科学工学的な合理性を主張するためにも入念なロジックをもってなされるべきである。	3.	(拝承)。				
4.	良質なコンクリートの製造と施工の観点からは着実な成果を挙げており、おおむね適切と評価できる。	4.	(拝承)。				
5.	一方、前項に示した通り、内部充填材に求められる当初の設計要件と現在の検討内容が十分に一致していない印象を与えることから、整理が必要である。	5.	(①-9 の回答の通り)。				
6.	300年という閉じ込め性能を満足させるための廃棄体パッケージの制作方法、充填材の仕様、および廃棄体パッケージの健全性評価のそれぞれについて、計画通り検討が進められており、所期の目標が達成される見込みは高いと考えられる。	6.	(拝承)。				
7.	廃棄体パッケージの設計を実践的に進めるのであれば、より包括的に容器の要件を整理することが好ましい。具体的には、現在までの検討では、腐食や溶接といった制作技術に主眼が置かれ、廃棄体パッケージに期待する短期、長期の安全性に関する要件まで含まれていない。これらを具体化することにより、充填材がなぜ必要なのか? (e.g. 代替部材としてスペーサーの利用)なぜセメントを使用するのか? (e.g. より水分の少ない材質の使用)、どの部分にどのような安全機能を期待するのか? (各部位の熱的制限の具体化)などの項目について整理し、必要に応じて設計要件に基づくゼロベース思考で検討していくことが好ましい。	7.	廃棄体パッケージに期待する短期、長期の安全性に関する要件は、初年度に一通り整理していますが、変わってきている部分もあるため、どの部分にどのような安全機能をどれだけ期待するのかなどを整理し、来年度以降の実規模廃棄体パッケージの製作の際の設計や検討に反映していきたいと思います。				
8.	伝熱解析で廃棄体の発熱特性は入れているのか。	8.	グループ3のアスファルト固化体について、JAEA の研究成果を反映して目標温度を設定しているが、 発熱速度モデルの組み込みには至っておらず、今後の検討となる。				
9.	各板厚に対して選定している溶接方法は妥当と考えられる。	9.	(拝承)。				
10.	熱処理の温度や時間を決めるために根拠とした JIS の基準は、応力除去のみではなく溶接後の組織の改質等	10.	(拝承)。				
	も目的としている。そのような経緯から溶接後熱処理は、SR ではなく PWHT という用語になった歴史的経緯						
	がある。JIS で定められた条件は、応力除去を最大の主目的とした SR の条件になっているか確認が必要。						
11.	TRU 容器のための SR の条件について、JIS を参照したということから始まって、改めて過去のデータを整理	11.	(拝承)。				
	して、今回はこのようなデータを取得するという検討が重要である。						
12.	閉鎖後の内圧等の健全性評価について、評価手法そのものは問題ない(解析による許容内圧の評価のみ)ので候補となる形状に対して引き続き検討いただきたい。	12.	(拝承)。				

# 表 2 1-29 中間コメントとその対応策その3

	表 2.1-29 中间コメント	表 2.1-29 中間コメントとその対応策その 3						
中間	引評価における委員からのコメント	対点	元策					
(3) F	<b>長された課題と今後の見通しに問題はないか。</b>							
1.	(全体については)現状の方針で良いと考える。	1.	(拝承)。					
2.	熱制限値195℃について、事故時のことを考慮して、これを超えた場合の影響評価も必要と感じた。	2.	事故による異常時の影響評価として、今後の課題として認識いたしました。					
3.	繊維補強材の耐放射線性についての知見についても示して欲しい。	3.	(拝承)。					
4.	水素以外のガス発生という話があったが、どのようなガスを想定しているのか。混和材の有機物から発生するガスなどか。	4.	それらの他、酸素や水蒸気等も考えている。					
5.	内圧による破損を考えると、充填材に隙間を持たせ圧力調整をさせることも考え得るが、この場合、どの程度の隙間が許容される かも検討が必要と思われる。	5.	現状では内圧をどのように設定するかまでは検討していないので、ガス発生量解析においてパッケージの内圧を評価し、 適切な内圧の設定についてまとめるようにしたい。					
6.	温度制限に達したから直ぐに劣化するというわけではないと思うが、将来的に事故時等を考慮した場合に、熱的制限を超えた場合、どれくらいまで許容できるかといった検討も今後必要と考える。	6.	今後の検討課題とさせて頂きます。					
7.	内部充填材について、自由空隙は無い方が良く、収着機能を求めないということだが、廃棄体に悪影響を与えないということは最低限必要である。	7.	(拝承)。					
8.	これまでの技術開発、評価に係る周辺課題は概ね網羅されており、試験全体の見通しに大きな支障、問題点は認められない。	8.	(拝承)。					
9.	異常事象の試験成果は今後の進展を待ちたい。	9.	(拝承)。					
10.	一方でパッケージ性能が処分安全システムの中で十分にその機能を発揮することができるか、より定量的な指標を掲げることで、	10.	残留応力については(①-2 への回答のように) 定量的な目標設定は難しい課題でありますが、高 pHSCC の事例から、降伏点を1つの					
	新たな課題・目標が見えるものと思われる。		目安にすることをまずは考えて、溶接工程での後熱処理 (PWHT) の技術課題として検討を進めたいと思います。一方で、残留応力と SCC					
			発生について極めて難しい課題と認識しており、最近の検討状況等に関する情報を確認しつつ検討を継続したいと思います。					
11.	最終的なとりまとめにおいては、本試験で得られる技術オプションの成立性について俯瞰的な総括が望まれる。	11.	取りまとめの際に俯瞰的な総括できるよう留意したいと思います。					
12.	なお、処分システムに著しい影響を及ぼす副次的、潜在的な影響が生じる可能性についても確認されることが望ましい(例えば閉	12.	今後の課題として検討させて頂きます。					
	鎖後長期の核種移行に与える因子として、モルタル化学混和剤の分解生成物である有機物や炭酸ガス、乾燥工程でのひび割れを抑							
	制するための鉄筋等の添加物による化学影響)。							
13.	自由水が0(少ない)の時のデータ充実が必要である。	13.	昨年度、セメントペーストでは自由水が少ない(0に近い)時のデータを拡充していますが、モルタルやコンクリートで					
			の自由水が少ない(0 に近い)データは不足しているため、今後データを拡充していく予定です。					
14.	コンクリートを内部充填材として選択した場合の最適な設計や施工を実現するための仕様を具体化するとの観点からは問題ない。	14.	(拝承)。					
15.	一方で、具体化されたのちには、たとえば乾燥砂と比較してコンクリートを用いることの優位性が保持されているかどうかを再検	15.	(拝承)。					
	証することも重要である。							
16.	水素ガス発生量について自由水量との関係について、現在のデータの見せ方(まとめ方)だとそれを説明するには不十分だと思うので、もう少しまとめ方の整理、工夫をお願いしたい。	16.	(拝承)。今年度の成果も含めて、データのまとめ方を工夫します。					
17.	乾燥後に大気中の水分を吸湿してしまい、またセメント系充填材の自由水が増えることについても検討いただきたい。	17.	(拝承)。今後の検討課題とさせて頂きます。					
18.	全体システム性能における廃棄体パッケージの役割とその安全機能の明確化(事業者との連携)。	18.	できるだけわかりやすく整理するようにします。					
19.	HLW との相違を踏まえた条件に基づく、より長期の腐食データの取得。	19.	腐食データについては母材、溶接部ともHLWのデータも使えるのでその点整理した上で、必要な溶接部の長期腐食試験を実施するようにします。					
20.	TRU 容器の長期に亘った密封性について、溶接部の健全性で担保するのか。	20.	事業者と調整いたします。					
21.	A Hillinger a Lider Lide	21.	TRU の廃棄物の発熱量については、熱的制限は熱暴走を引き起こすグループ3のアスファルト固化体が一番厳しく、熱暴					
	の影響、廃棄体自身の発熱も踏まえて、熱解析して制限温度を超えないということを確認した方が良い。		走を引き起こす温度は195℃であるという JAEA の研究成果がある。この温度を十分満足するように廃棄体を製作可能であ					
			れば、他の廃棄体についても問題無いと考えられる。よって、まずはグループ3を検討の対象にした。一方、処分場内の					
			温度の制限については、第1次TRUレポートではセメント系材料の熱変質の問題から80℃設定をしていたが、これは考慮					
			しないということに変わっている。以上より、現状、アスファルト固化体の195℃を超えないよう、検討を進めている。					
22.	応力除去を特に重点を置いた熱処理条件ということであれば、来年度以降の現実の構造体に対する熱処理について、例えばパラメ	22.	(拝承)。					
	トリックサーベイ的な数値計算を少し多めにやる等が望ましいと考える。							
23.	残留応力低減を目指して実施している溶接後熱処理について、定量的な目標設定を検討願う。	23.	(①-2の回答の通り)。					
24.	溶接部の品質検査手法として EMAT を第一候補としているが、比較対象として従前の UT のデータも取得すること。	24.	(拝承)。					
25.	落下等の異常事象についても、今回の検討結果を参照して今後進めていただきたい。	25.	(拝承)。					

	表 2.1-30 中間コメン		
4	その他のコメント	対	心策
1.	技術検討項目の抽出をおりますが、その段階では熱処理に依らない残留応力低減させる製作性に関わる技術的課題は抽出されなかったのか。	1.	熱処理に依らない応力改善技術としてはピーニング技術や FSP (摩擦撹拌プロセス) などが候補となります。ピーニング技術は表面のみの応力改善技術であり、FSP 技術は炭素鋼に対する適用事例が少なく課題の多い技術となります。一方で、NUMO-SC に 5.3mmの最大腐食代が示されており、また角形容器の溶接部は構造的に土圧による圧縮応力が発生しないことから、溶接部の残留応力に対して、この腐食代分の応力を低減させることを目標に設定し、熱処理に依る残留応力低減技術を抽出しました。
2	充填材との関係で無駄な検討や試験が実施されていないのか疑問が残る。	2.	本事業の初年度(平成30年度)に、廃棄体パッケージの内部充填材に求められる設計要件(機能)を一通り整理しましたが、どの機能を優先するか等その詳細が決まっていなかったため、どの機能が必要とされても対応できるよう、それぞれの機能に関する知見を幅広に試験により取得してきました(収着性を期待したひび割れの検討等実施)。そのため、プレキャスト方式に関する製作性の検討をしているにも関わらず、ひび割れの検討をしているなど、期待する機能と検討内容が十分に一致しておらず、無駄な検討や試験が行われているような印象となってしまったのかと思います。
3	今事業での課題が「水素ガス発生低減を念頭に置いた、充填材の施工方法や仕様を示すこと」に対して、期待される成果が「水素ガス発生低減を念頭に置いた、充填材の製作性、製作方法に関する知見の拡充・整理」となっているのは正しいでしょうか。	3.	不十分な文章でした。期待される成果は、「水素ガス発生低減を念頭に置いた、充填材の製作性や製作 方法に関する知見が拡充・整理され、充填材の施工方法や仕様が具体化されること。」です。
4	2重蓋容器の溶接の腐食に関しては、既存の知見を活用できないのか。	4.	蓋の形状によらず、溶接方法及び母材が同じものについては既存の知見も活用できますので、過去のデータも腐食データとして整理するようにいたします。その情報整理に加えて、次年度の製作確認試験で適用する溶接方法と母材の組み合わせで、次年度以降の腐食試験を検討いたします。
5.	2021 年度以降の廃棄体パッケージの製作性に関する実証試験については、NUMO が新たに設計した閉鎖後の耐食性、構造健全性を有する角型廃棄体パッケージの設計結果を反映して実施いただけると助かります(今後、NUMO-TR として公表することを予定しております)。	5.	(拝承)。製作確認試験での廃棄体パッケージの設計には、NUMO 殿で検討された結果も含めて、検討したいと考えております。
6.	廃棄体パッケージ内のモルタル充填部の構造に応じてワーカビリティが得られるようにモルタル組成を調整します。このため、一口にモルタルといっても組成によって自由水量が異なるため、実規模で作成したもので確認が必要です。同様の理由で軽水炉のコンクリートとは製造プロセスも異なるので、実機での確認が必要です。また、G値のモルタル組成に対する依存性などのデータもないので、実測が必要です。なお、試験条件の設定については、目的にかなうものであるか、改めて確認させていただきたいと思っています。	6.	(拝承)。これまでに、セメントペーストを用いて、セメント種類や乾燥条件(自由水量)を変えて、水素ガス発生量と自由水量の関係に関する基礎的な検討を実施し、自由水量を低減することで、水素ガス発生量を低減できる成果を得ています。また、実規模での乾燥による自由水量低減や、実際に使用を想定する材料(コンクリート、モルタル)での水素ガス発生量に関する知見を拡充するために、試験体の寸法や乾燥条件の違いによる水分(自由水量)逸散挙動を把握する検討、実規模の1/4スケールの試験体での乾燥による水分(自由水量)低減量の確認、モルタルやコンクリートでセメント種類や乾燥条件(自由水量)を変えた条件での水素ガス発生量に関する検討を実施しています。
7.	溶接部の腐食については、溶接方法(溶接棒組成、熱影響部の構造など)によっても異なる可能性があるので、データを取得いただきたいと思います。ただ、その場合に、将来の応用可能性を考慮にいれて、溶接部の観察結果(熱影響部の範囲と微細構造)も取得する計画となっているか確認させていただきたいと思います。	7.	腐食データについては、次年度検討する製作確認試験で適用する溶接方法について腐食データの取得を検討する予定です。また、微細構造の観察については現段階では具体的な計画はないのですが、長期浸漬試料中心に可能な方法を検討したいと思います。
8.	材料の腐食挙動について高レ事業で実施している内容とも連携をとることについては、JAEA の腐食データベースの整備と一緒に取り組むことを検討してほしい。	8.	エネ庁事業で取得した溶接部の腐食データについては、現状 JAEA オーバーパックデータベースにある腐食データベースに全てが反映されておりませんが、腐食試験については JAEA-RWMC 共研を活用して実施しており、腐食データベースへの反映も検討するようにしたいと思います。なお、溶接部の腐食データについては、エネ庁の HLW 工学技術開発に係る事業で実施してきたオーバーパック溶接部の腐食試験と TRU 事業で実施している廃棄体パッケージ溶接部の腐食試験によるものとがありますが、母材+溶接金属という観点でオーバーパックと TRU 廃棄体パッケージとで分ける意味はないので、まずは溶接部の腐食データとしてすべてのデータを整理したいと思います。

#### 参考文献

- 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~令和 4 年度), 平成 30 年 3 月 令和 2 年 3 月改訂, 2020.
- 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—適切なサイト選定に向けたセーフティーケースの構築—,NUMO-TR-20-03,2021.
- 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、2019.
- 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,2020.
- 釜谷昌幸,北條智博,望月正人,中性子照射を受けた原子炉容器炉内構造物の構造健全性(ステンレス鋼構造物の冷間加工による破壊強度変化),日本機械学会論文集,80,SMM0252,2014.
- 金 他, すみ肉溶接で生じる面外変形の高精度予測,溶接学会論文集,第23巻,第3号,2005 King, F., Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel Used Fuel Containers in a Canadian Deep Geological Repository in Sedimentary Rock, NWMO TR-2010-21, 2010.
- 甲藤好郎, 伝熱概論, 養賢堂, 1989.
- 空気調和・衛生工学会, 試して学ぶ熱負荷 HASPEE, 2012
- 国立研究開発法人 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,2018.
- 日本機械学会, 伝熱工学資料, 改訂第5版, 2009
- 日本機械学会, 発電用原子力設備規格 設計・建設規格 事例規格 弾塑性有限要素解析を用いたクラス 1 容器に対する強度評価の代替規定, JSME S NA-CC-005, 2008.
- 日本機械学会, 発電用原子力設備規格維持規格, JSME S NA1-2016, 2016.
- 日本機械学会, 発電用原子力設備規格 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.
- 日本産業規格、溶接後熱処理方法、JIS Z 3700:2009.
- 日本産業規格、保温保冷工事施工標準 附属書 D, JIS A 9501:2019.
- 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 を含むョウ素は、ョウ素フィルター(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の反応でョウ素を吸着させる。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、使用済みのョウ素フィルター(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(2021 年 2 月版、以下、NUMO-SC という)(原子力発電環境整備機構,2021)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 CI-濃度地下水の場合に最も高く、約  $2 \mu$  Sv/v と評価されている。

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、NUMO-SC に示された安全評価の結果が示すとおり、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。わずかに、フランスでのヨウ素回収等の検討例があり、継続的に研究開発は実施されているが、その成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、処分地選定に向けた文献調査並びに文献調査への応募がなされてはいるものの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 2.2-1 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  $\mu$ Sv/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  $\mu$ Sv/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。

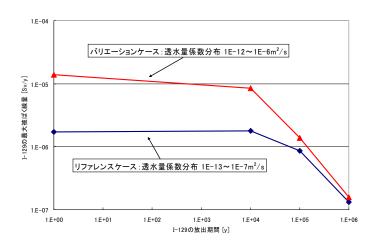


図 2.2-1 I-129 の最大被ばく線量と浸出期間の関係

(原環センター,2007)

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。

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。

また、上述の NUMO-SC の安全評価の結果から分かるように、TRU 廃棄物の地層処分において高い線量を示すのは、I-129 の他、I-129 と同様に地質媒体への収着性に乏しい Cl-36,Se-79 を始めとする長半減期の陰イオン核種であり、幅広い地質環境に対して安全性を確保する観点からはこれらに対しての対策も必要である。これら陰イオン核種はグループ 1 のみならず他のグループからも放出されるため、上述の I-129 代替固化のような特定の廃棄物を対象とした代替技術による対策を取ることが困難なことから、地質媒体の移行遅延効果を補うために人工バリアにおける移行遅延効果を持たせることが重要である。そのため、全体計画に於いても陰イオン核種に対する対策として、吸着材に関する近年の研究開発動向を調査するとともに、それらが適用可能な人工バリア概念についての検討が盛り込まれている(地層処分研究開発調整会議,2018)。そこで、2020 年度に地層処分への適用可能性のある吸着材候補の有無を調査することとした。

#### 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ーアルミナのマトリ 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)。2020年 度は、地質環境への固化技術の適性についての整理を進めるとともに、その放出挙動のモデル化 や、幅広い地質環境への適用方法について検討するため、これまでのベントナイト平衡水などの 各種条件下における浸漬試験を引き続き実施し、ヨウ素やアルミニウムの浸出データの取得を継 続する。また、幅広い地質環境への適用性を検討するとともに、適用性を高める方法として HIP 固化体のマトリックスの改良(マトリックス材料の変更)について検討する。

# (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( $Al_2O_3$ )を担体として硝酸銀( $AgNO_3$ )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 2.2-2 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、 ョウ素回収率はほぼ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:加熱工程での揮発ョ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 2.2-2 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  $5\times10^{-4}$  torr  $(7\times10^{-2}\text{Pa})$  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  $^{\circ}$  、175 MPa および 3 時間で 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 2.2-3)。

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)。

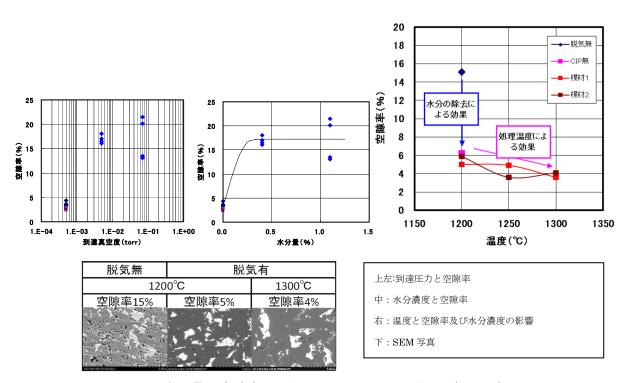


図 2.2-3 水分量と空隙率の関係 (圧力 175 MPa、処理時間 3 時間)

### (3) アルミナ HIP 固化体からのヨウ素溶出挙動

# 1) 目的

浸漬試験では、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、純水、模擬降水系地下水及びベントナイト平衡水の各種条件下での試験、並びにアルミナ HIP 固化体のョウ素放出に極めて影響の大きい HS:濃度を変化させた試験を行っている。また、HS:濃度の影響に加え、Ca イオン共存効果を把握するための試験もあわせて行っている。固化体はいずれも、試薬のアルミナと模擬廃銀吸着材を重量比で 90/10 に混合したもの (アルミナ 90%混合固化体)を用いて継続している。継続してきた浸漬試験の一覧表を表 2.2・1 に示す。本年度は、これら浸漬試験を継続することによって、各種条件下でのョウ素浸出データを取得した。また、今年度の結果も含めてアルミナ混合固化体を用いて実施してきた各種の浸漬条件の結果を全体的に整理して、これまで検討してきたアルミナ固化体からのョウ素放出モデルについて検証した。なお、試験番号 12・3b は試験番号 12・3 の浸漬終了の後、浸漬液を入れ替えて改めて開始した試験である。

経過日数\*1 試験番号 狙い 液性 固化体 (日) pH12.5 (NaOH) アルミナ90% pH の影響把握  $982^{*2}$ 9-1  $[HS^{-}] = 3 \times 10^{-3} M$ pH8 (NaOH)  $982^{*2}$ 9-2 pH の影響把握 アルミナ 90%  $[HS^{-}] = 3 \times 10^{-3} M$ pH12.5 (NaOH) アルミナ未混合の影 9-3 アルミナ未混合  $982^{*2}$  $[HS^{-}] = 3 \times 10^{-3} M$ 響把握 アルミナ混合率の把 純水 アルミナ 50% 10-1  $1072^{*2}$ 握 pH12.5 (NaOH) 廃銀吸着材の粉砕有 未粉砕廃銀吸着材 11-1  $1684^{*2}$ 無の影響把握  $[HS^{-}] = 3 \times 10^{-3} M$  $pH12.5 (Ca(OH)_2)$ Ca 共存効果の確認 アルミナ90% 12-3  $571^{*2}$  $[HS] = 3 \times 10^{-3} M$ 12-1 1,873 代表的な地下水環境 12-2 模擬降水系地下水 アルミナ90% 1,873 下での挙動把握 12-4 ベントナイト平衡水 1,603  $pH12.5 (Ca(OH)_2)$ 12-3b 1,302  $[HS^{-}] = 3 \times 10^{-2} M$ HS濃度影響の把握 pH12.5 (NaOH) 及び Ca 共存効果の確 アルミナ90% 15-1 1,288  $[HS^{-}] = 3 \times 10^{-4} M$ pH12.5 (NaOH + CaCl<sub>2</sub>) 15-21,288  $[HS^{-}] = 3 \times 10^{-3} M$ 

表 2.2-1 浸漬試験の条件一覧

# 2) 浸漬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 ( $N_2$  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

<sup>\*1 2021</sup> 年 1 月 18 日時点の経過日数を示す。

<sup>\*2</sup> 浸漬試験終了時の日数を示す。

表 2.2-2 浸漬試験方法と分析項目

項目	条件
液性	表 2.2-1 に示したものとする
加工	No.15-1 については、液の入れ替えを毎月行う
試験雰囲気	低酸素(< $1  \mathrm{ppm}$ )の $N_2  \mathrm{雰囲気グローブボックス内}$
武	室温とする
測定項目	Eh, pH 及び溶液中の Al, 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	5 mL を採取(Al, I 分析用)
分析方法(Al, I)	ICP-MS

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。

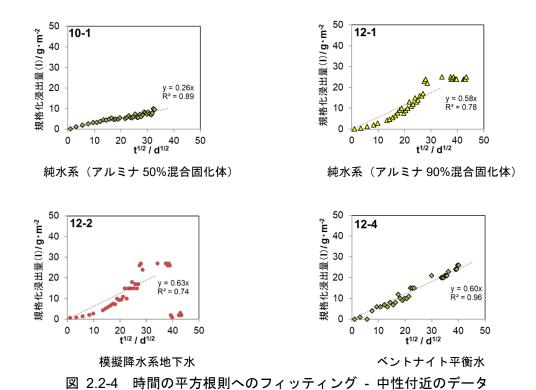
### 3) 結果

時間の平方根に対してヨウ素の規格化浸出量を整理したものを図 2.2-4~図 2.2-8 に示す。多くの試験結果において線形に近似できており、ヨウ素の規格化浸出量が飽和してきていると考えられた。このとき原点を通る単回帰式の傾きを k とした。低 HS-濃度の 12-1 (純水)、12-2 (模擬降水系地下水)では線形近似が不十分だが、規格化浸出量が 20-30 g/m²程度で頭打ちとなり、飽和していた。線形近似にそれほど従わないこれらの固化体は、10mm 角に切り出した試験片最表面の AgI を  $Na_2S$  溶液で洗浄しているものの、溶け残った AgI の影響を低 HS-濃度のため受けていると推定され、これらが一掃されたのち、頭打ちしたように見られた。

また、高 HS・濃度である 15-1、15-2、12-3b では、2,000-3,000  $g/m^2$  程度に飽和しており、ヨウ素規格化浸出量の飽和値には HS・濃度が大きく影響した。

これまでもヨウ素放出に関しては、時間の平方根則の適用性を検討してきた(原環センター、2018)。例えば、Higuchi の理論を適用して、固化体内部の溶解フロントでは、固相の AgI が液相に飽和溶解する定濃度境界面と溶液界面との濃度勾配による拡散理論に基づき、放出メカニズムを時間の平方根則で説明した。また、溶解反応と物質移動を組み合わせた一次元の移流拡散シミュレーションによっても、溶液に放出されるヨウ素濃度は時間の平方根則に従うことを示した。さらに、セルオートマトン法を用いて、溶液の浸入、AgI 溶解と  $Ag_2S$  変化による体積収縮及び新たな溶液浸入経路の形成といった現象を組み合わせて解析し、HS:濃度やpH の影響を説明し、時間の平方根則に従ってヨウ素が放出する状況を示した(原環センター、2018)。

以上のように、概ね時間の平方根則で説明できることから、浸漬条件や固化体製造条件を踏まえて、HS:濃度と回帰係数 k の関係を図 2.2-9 に整理した。HS:濃度の影響は大きく、 $10^{-4}$  M 程度であっても HS:を含まない純水や降水系地下水との差は大きい。また、同じ HS:濃度の溶液であっても、アルミナ混合による効果、pH の影響などが明確に示されていることが確認できた。



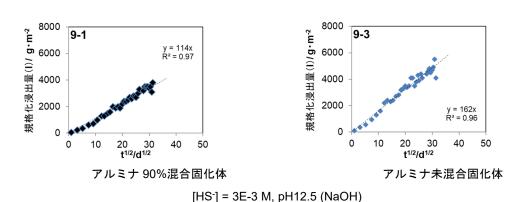
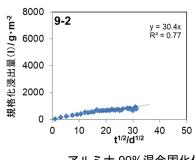


図 2.2-5 時間の平方根則へのフィッティング - 高 HS 条件におけるアルミナ混合効果



アルミナ 90%混合固化体 [HS<sup>-</sup>] = 3E-3 M, pH8 (NaOH)

図 2.2-6 時間の平方根則へのフィッティング - 高 HS 条件における pH 影響

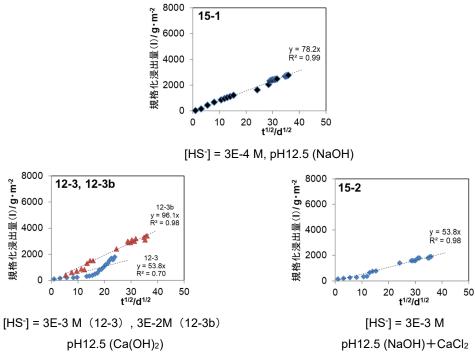
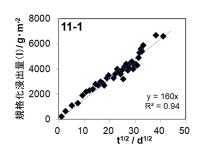


図 2.2-7 時間の平方根則へのフィッティング - HS-濃度及び Ca 共存効果



アルミナ 90%混合固化体(但し、未粉砕廃銀吸着材を利用) [HS<sup>-</sup>] = 3E-3 M, pH12.5 (NaOH)

図 2.2-8 時間の平方根則へのフィッティング - 未粉砕廃銀吸着材の利用

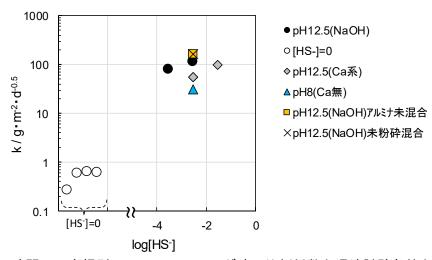


図 2.2-9 時間の平方根則へのフィッティング時の比例係数と浸漬試験条件との関係

### (4) マトリクスの改良

### 1) 目的

アルミナマトリクスは一般的には頑健で溶解度は小さく、一部の高硫黄濃度の条件を除いて、十分な寿命を持つ固化体となりうる有望なマトリクス材料と考えられる。一方で、ヨウ素放出とマトリクスのアルミナの溶解が調和的には進まず、ヨウ素放出メカニズムにおいてマトリクス結晶粒界の腐食やAgIの溶解に伴う液の浸入経路の発生などを含む複雑な現象の組合せについての理解が必要になる。そのため、マトリクスの改良として耐食性の高い金属を用いる固化技術について検討し、幅広い地質環境への適用性を高めることを目的とする。金属マトリクスは、金属粉末成形等で HIP 処理を利用することによって空隙がほとんどない一体化された成形品が得られることが知られており、廃銀吸着材と金属成分(金属銅等)を混合して HIP 固化する方法が提案されている(核燃料サイクル開発機構、1996)。しかし、高価な金属を充填物に用いることは経済合理性からみて不利である。ジルコニウムやジルコニウム合金は耐食性に優れた安価な金属であり、地層処分環境における腐食速度も極めて小さいことから、有望なヨウ素閉じ込めマトリクスとして期待できる。また、ジルカロイは TRU 廃棄物グループ 2 の主要な金属材料であり、その腐食モデルはヨウ素固化体のマトリクス評価のモデルとして共通するため、モデル開発の合理化が期待できる。さらに、ジルコニウム金属粉末を用いた HIP 処理により粉末冶金の技術を利用し、固化体サイズの柔軟性や固化処理プロセスの簡略化も期待できる技術である。

2020 年度はジルコニウム HIP 固化技術の基礎検討としてマトリクス改良・健全性の視点から HIP 処理条件の検討を行う。そのため、粉末ジルコニウムによる HIP 固化処理を行い、バルクジルコニウムの結晶状態や模擬廃銀吸着材に含まれるヨウ素の固定化状態から、マトリクスの改良の見込みについて予備的に検討する。

### 2) ジルコニウム HIP 固化体の作製および分析評価

ジルコニウム金属には試薬のジルコニウム金属を用いた。ジルコニウム金属は可燃性物質であるため、水に浸漬された状態で保管されているため、使用直前に室温で自然乾燥させたあと容器に充填し、HIP 前の前処理時の加熱真空乾燥によって残った水分を除去した。模擬廃銀吸着材は、銀吸着材にヨウ素を吸着させたものを粉砕せずにそのまま用いた。ジルコニウム金属と模擬廃銀吸着材を体積比率 90/10 で混合しカプセル内に充填し、その後、 $1050^{\circ}$ C、175MPa、3 時間の条件で HIP 固化した。なお、カプセル容器の底部と上部には、約5 mm のジルコニウム金属のみの層を作るように充填した(図  $2.2\cdot10$ )。

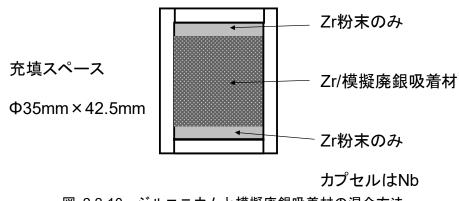


図 2.2-10 ジルコニウムと模擬廃銀吸着材の混合方法

HIP 処理した固化体の中央部から外周方向に向かって試験片を切り出し、研磨処理したうえ

で、光学顕微鏡(ニコン製 光学顕微鏡 ECLIPSE LV150)を用いて組織観察を行った。今回作製した HIP 固化体は、模擬廃銀吸着材を  $\mathbf{Zr}$  マトリクス内に閉じ込めることを目的としたものである。したがって、模擬廃銀吸着材中の元素、特にヨウ素の分布状態を調査するため、組織観察後の試験片を用いて EPMA マッピングを行った(日本電子製 電子プローブマイクロアナライザ JXA-8900RL、加速電圧 :  $15\,\mathrm{kV}$ 、照射電流 :  $5.0\times10^{-8}\,\mathrm{A}$ )。複数の模擬廃銀吸着材が点在する組織片約  $10\times15$  mm の領域のマッピングを行うとともに、同視野中のニオブ(Nb)と  $\mathbf{Zr}$  マトリクスの境界部分を  $400~\mu$  m レベルに拡大してヨウ素の漏れ出しや局所的な濃縮の有無を確認した。

#### 3) 結果

ジルコニウム HIP 固化体の断面の外観を図 2.2-11 に示す。模擬廃銀吸着材粒子が近接しているが、断面において粒子同士が重なりあうところがほとんどなく、お互いに孤立して点在したものができていることが確認できた。想定した理想的な内部構造の固化体が作製できたものと考えられる。



2020-HIP-02 (Zr/SA10)

図 2.2-11 作製した固化体の外観と断面

組織観察の結果では全体的に均一な金属結晶粒が確認された。また、有意な空隙は確認されなかった。ただし、模擬廃銀吸着材の近傍においては純ジルコニウムとは異なった組織構造を示しており、1,050 $^{\circ}$ 00 温度において Ag-Zr0 の相互作用が多少ながら進んでいるものと考えられる。

EPMA マッピングの結果を図 2.2-12 に示す。HIP 処理中のヨウ素の蒸発や融解によるマトリクス中を移動して外周部へ漏れ込むことや濃縮するような挙動を示す様子は見られなかった。また、模擬廃銀吸着材に含まれる Ag、Al、O 及び I はいずれも、外観観察上、模擬廃銀吸着材がマトリクスで囲まれた領域に限って存在していることが確認された。ただし、ヨウ素は Ag と共存せず、AgI から分離した可能性がある。一方、Ag については、模擬廃銀吸着材の外周部に濃縮する傾向があるが、中心部に I や Al とともに残っているところもあることから、Zr との反応により Ag-Zr 合金がリム状に生成した可能性がある。以上より、ヨウ素の存在状態やリムの合金組成などについて、HIP 処理条件(温度)との関連の詳細情報も今後の課題ではあるが、当初の目的

であった模擬廃銀吸着材に含まれるヨウ素が、Zrマトリクス内に物理的に閉じ込められていることを確認できた。今後は、バルク化していると思われる Zrマトリクス部分の健全性を、HIP 処理条件(温度等)との関連から詳細に評価する必要がある。

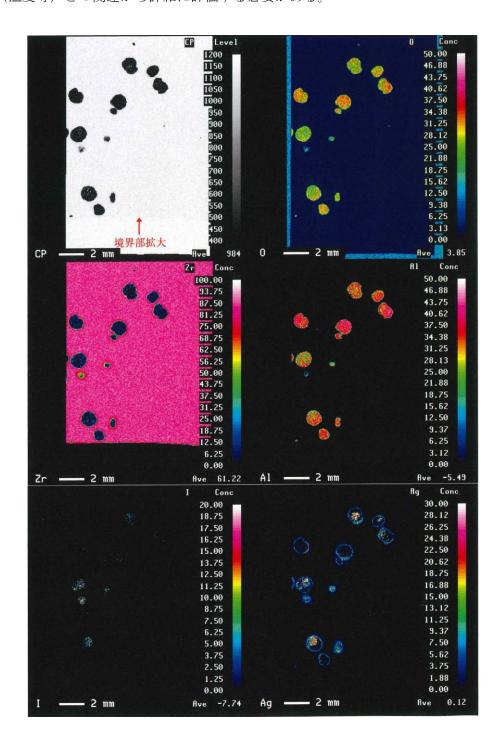


図 2.2-12 EPMA による Zr-HIP 固化体の観察

### 2.2.3 BPI ガラス固化体のヨウ素放出挙動

### (1) 緒言

BPI ガラス固化技術は、再処理工場から発生する廃銀吸着材から水素を使用してヨウ素を乾式

脱離した後、無機イオン交換体 BiPbO $_2$ NO $_3$  (BPN) を使用して BiPbO $_2$ I (BPI) に転換し、これを PbO-B $_2$ O $_3$ -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、溶融中のョ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 ガラス固化体では、ョウ素をガラス中に均一に分散することにより、ョ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の溶解でョウ素の放出を制限できると考えられる。そこで、BPI ガラスからの長期的なョウ素放出メカニズムを理解し、ガラスマトリクスの溶解でョウ素の溶出を制限できることを示するため、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 ガラスの溶解とョウ素やガラス成分の放出挙動を把握するとともに、その挙動が将来にわたって継続することを示すため、固化体の化学構造に関する分析と微視的構造の検討によるガラスの溶解に関する基礎的な知見を得ることが重要である。

### (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ョウ素を脱離し、これを独立行政法人 物質・材料研究機構が開発した無機イオン交換体  $BiPbO_2NO_3$ (Kodama et al., 1997; Kodama and Kabay, 2001)(以下、「BPN」という)に吸着させた後、表 2.2-3 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°C)する技術である。BPI ガラス固化プロセスの概要は、図 2.2-13 に示すとおりである。BPI ガラス固化体の化学組成(図 2.2-14 における赤ポイントに相当)は表 2.2-4 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。

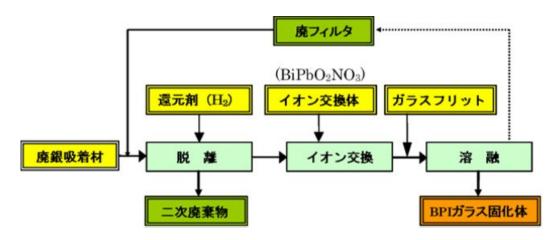


図 2.2-13 BPI ガラス固化プロセス技術の概要

表 2.2-3 BPI ガラスフリットの化学組成

組成	PbO	$B_2O_3$	ZnO
mol%	65	30	5

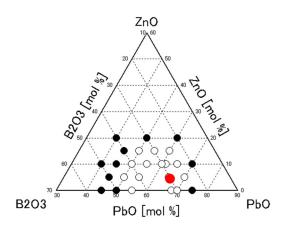


図 2.2-14 対象とした低溶融鉛ガラスの基本組成

表 2.2-4 BPI ガラス固化体の化学組成

組成	I	В	Pb	Zn	Bi	О
mol%	1.0	19.8	22.1	1.6	1.0	54.5

# (3) BPI ガラス固化体からのヨウ素放出挙動のモデル化のための仮説

BPI ガラスからのヨウ素の放出挙動に関しては、これまで長期浸漬試験を行い、処分環境で想定される地下水環境に対する BPI ガラスの溶解挙動及びヨウ素放出挙動を評価するとともに、ガラス表面近傍での化学組成の変化や析出物の分析を実施してきた。その結果、図 2.2-17 に示すとおり、BPI ガラスからのヨウ素の放出には、ホウ素の溶出に対して調和的なケースと、ヨウ素の放出がホウ素の溶出に対して抑制的な非調和的なケースとがあることが分かっている。

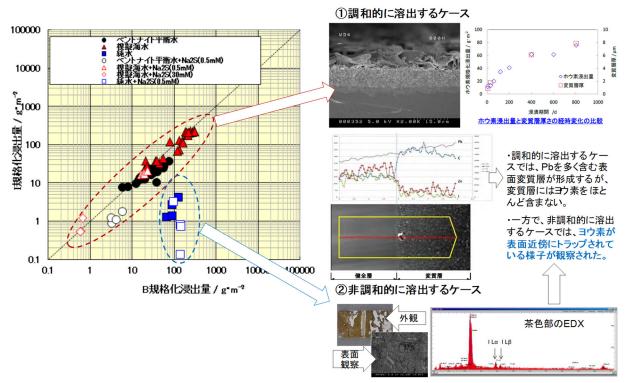


図 2.2-15 BPI ガラスにおける調和溶解と非調和溶解

あわせて、BPI ガラスの各構成元素周辺の配位構造を、X線励起光電子スペクトル分析(以下、「XPS」という)、X線吸収微細構造分析(以下、「XAFS」という)、核磁気共鳴スペクトル分析(以下、「NMR」という)などを用いて調べた結果を基に逆モンテカルロ(以下、「RMC」という)法によって構築した。BPI ガラスの微細構造に対して、ガラス表面から変質層を通じた地下水の浸透、ガラス溶解に係る各元素間の結合パラメータなどを仮定したモンテカルロシミュレーション(以下、「MCS」という)によって、短期的なヨウ素の放出挙動から、後述するヨウ素の溶出がホウ素の溶出に対して調和的となるケースに対して、約4,000日までのヨウ素の放出挙動を推定できることを示してきた(原環センター,2018)。

これらを統合し、中期的なヨウ素の放出挙動を予測し、BPI ガラスの性能を明らかにするためには、MCS で仮定した、ヨウ素およびホウ素の溶出に係る結合パラメータの妥当性を示すとともに、変質層の生成および成長に係る素過程を明らかにし、その継続性を述べる必要がある。

そこで、2020 年度にこれまでの浸漬試験に於ける液相及び固相の分析結果、並びにガラスの微 細構造に係る分析結果と解析結果を合わせて、BPI ガラスからのヨウ素の放出挙動に関して仮説 を構築するとともに、今後のモデル化の方針を設定することとした。

上述のように BPI ガラスからのヨウ素の放出には、ホウ素の溶出に対して調和的となる条件と、ヨウ素の放出がホウ素の溶出と比較して遅い非調和的な挙動となる条件とが存在する。

これまでの浸漬試験の結果 (表 2.2-5) に基づけば、非調和的な挙動をとるケースは、炭酸の影響を受けないケースであり、降水系地下水や模擬海水、及びそれらのベントナイト平衡水では調和的な挙動となっており、地層処分で想定される地下水環境では、調和的な挙動となることが推定された。

また、浸漬試験での液相中の鉛濃度は検出下限値以下であることに加え、調和的な挙動をとるケースでは表面に鉛炭酸塩であるハイドロセルサイト及びセルサイトからなる変質層を形成しており、その厚さが液相への溶出量から推定されるホウ素溶出層の厚さとほぼ一致していること(原環センター, 2018)から、BPI ガラスの溶解過程において、ガラスネットワークを形成する鉛は液相成分との速やかな反応によって変質層を形成するものと考えた。

一方、鉛とともにネットワークを形成するホウ素の溶出については、液相の pH やイオン強度 の影響を受けてその速度か変化することから、液相へのホウ素の溶解が主な反応であるものと考えた。

ョウ素の放出過程に関しては、これまでに実施した XPS による分析結果からはョウ素は主に 鉛原子の近傍に配位している(原環センター,2013)こと、変質層を形成するケースでは調和的な 挙動をとる一方、変質層を形成しない、または鉛の反応を阻害するような表面層を形成するケースでは非調和的(ョウ素の放出が抑制的)になる事から、鉛の消費に伴ってその近傍のョウ素が 液相に放出される過程を考えた。

これらのことから、BPI ガラスからのヨウ素の放出現象は、図 2.2-16 に示すように、地下水との接触によるホウ素の溶出と、地下水中の炭酸成分と鉛との反応、更に変質層の生成によって鉛原子の近傍に配位するヨウ素の放出という段階を経るものと推定した。

また、上述の通り地層処分で想定される地下水環境では、調和的な挙動となることが推定されること、及び地層処分環境において標準的と考えられる溶液条件においては、変質層にはホウ素が存在しないことからホウ素を BPI ガラス溶解の指標とすることが妥当であると考えた。

これらを受けて、2020年度にガラスの溶解の素過程を確認するため、試験体の分析、及び浸漬試験を開始するとともに、ガラス構造もとづく適切な結合パラメータの設定を目標として、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くこととした。

### 表 2.2-5 これまでに実施した固相分析結果の一覧

試料一覧(PbO2原料)						7
浸漬液	最長期間 / d	調和/非調和	備考	試験時期	固相分析	表面分析 済み 膜の生成 未分析かつ薄 以表面析出相
ベントナイト平衡水	800		-	~2013年	ハイドロセルサイト	
ベントナイト平衡水 +0.01M NaHCO3	800			~2016年		
ベントナイト平衡水 +0.05M NaHCO3	800		炭酸塩影響	~2018年		
ベントナイト平衡水 +0.07M NaHCO3	800		(ベントナイト平衡水中)	~2018年	ハイドロセルサイト、セルサイト	
ベントナイト平衡水 +0.1M NaHCO3	800			~2016年		ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO3(600日)
ベントナイト平衡水 +Na2S(0.5mM)	120	調和	HS¯影響	2014年		
ベントナイト平衡水 +Na2S(1mM)	350		(ベントナイト平衡水中)	2019年	ハイドロセルサイト、ガレナ	
ベントナイト平衡水 +3×10 <sup>-3</sup> mM NaH2PO4	120			2016年		
ベントナイト平衡水 +3×10 <sup>-4</sup> mM NaH2PO4	120		リン酸影響 (ベントナイト平衡水中)	2016年	目視では黒みがかるが、結晶は薄い(ハイドロセルサイト、高濃度ではハイドロキシパイロ」モルファイト)	
ベントナイト平衡水 +1mM NaH2PO4	350			2019年		ベントナイト平衡水+NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (10 <sup>3</sup> mM) 120日
Ca(OH)2	800	非調和	-	~2013年	保管中のCO2の影響あり	
模擬海水 (0.55M NaCI+0.05M NaHCO3)	800		-	~2013年	NaPb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH)	
模擬海水 +Na2S(0.5mM)	120		HS-影響	2014年		Ca(OH)2(3
模擬海水 + Na2S(30mM)	350	調和	(模擬海水中)	2019年	目視では、銀白色だが析出結晶は薄い(ガレナ、ハイドロセルサイト)	
模擬海水 +3×10 <sup>-4</sup> mM NaH2PO4	120		リン酸影響 (模擬海水中)	2016年	未分析	模擬海水+Na2S(30mM)120日
模擬海水 /ベントナイト平衡水	800		模擬海水で作製したベ ントナイト平衡水	~2018年	NaPb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH), ハイドロセルサイト	
降水系地下水 (3.55mM NaHCO3+0.11mM CaSO)	120	調和	-	2016年	未分析	
降水系地下水 +3×10-3mM NaH2PO4+1.5×10-2mM NaCl	120	調和	リン酸影響 (模擬降水中)	2016年	未分析	降水系地下水(1
純水 +Na2S(0.5mM)	120	非調和	HS <sup>-</sup> 影響 (純水中)	2014年	膜の生成 鉛の炭酸塩検出(保管中のCO2の影響?)	純水+Na <sub>2</sub> S(120日)
0.55M NaCl	120	調和		2009年	未分析	
ベントナイト平衡水(マイクロリアクタ)			がで、ホウ素及びヨウ素 容液中のヨウ素は定量下	2010年	未分析	0.55M NaCl(12 マイクロリアクタ(15日)

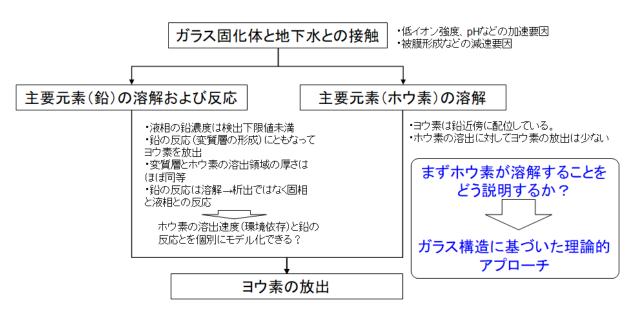


図 2.2-16 BPI ガラスからのヨウ素の放出に係る現象仮説と検証のポイント

表 2.2-6 炭酸塩影響試験条件

項		浸漬条件
液	固比	10 ml/g
固相	ガラス	BPI ガラス固化体(鉛丹使用),約 10×20×5 mm(約 7 g)
液相	浸漬液	(ア) ベントナイト平衡水+0.1M NaHCO <sub>3</sub> ② ベントナイト平衡水+0.05M NaHCO <sub>3</sub>
気	相	低酸素雰囲気
試馬	)	14日,30日,60日,120日,200日,400日,600日,800日
全部	式験数	全 32 サンプル (=期間 8×繰返し2×浸漬液2)
分标	斤項目	② 液相の pH, Eh, 温度 ② 液相化学成分(I, B, Pb, Zn, Bi, Fe, IC)

<sup>\*:</sup> pH 及び Eh は定期的に測定、その他の分析項目は試験期間終了後に実施。

表 2.2-7 浸漬液の分析結果

	Na	K	Ca	Si	A 1	Mg	IC	Cl	$\mathrm{SO}_4$
浸漬液	mg/	mg/	mg/	mg/	mg/	mg/	mg/	mg/	mg/
	L	${ m L}$	L	${f L}$	${f L}$	${ m L}$	L	${ m L}$	L
ベントナイト平衡水+0.1M	1070	0.7	0.0	7	0.00	0.01	1100	9.5	~0
NaHCO <sub>3</sub>	1878	6.7	2.2	0.7	0.02	0.01	1133	2.5	59
ベントナイト平衡水+0.05M	1000	F 1	4.0	1.0	0.01	0.10	<b>5</b> 00	9.0	00
NaHCO <sub>3</sub>	1008	5.1	4.3	1.0	0.01	0.12	599	2.0	63

#### (4) 浸漬試験結果に基づくヨウ素放出現象モデルの検討

#### 1) ヨウ素放出に関する炭酸塩濃度の影響確認のための浸漬試験

前述のように、BPI ガラスからのヨウ素の放出は、液相に含まれる炭酸成分の濃度に依存している。そのため、その依存性を明らかにするため、表 2.2-6 及び表 2.2-7 に示す条件で浸漬試験を実施し、本年度は 200 日及び 400 日のデータを取得した。

その結果、ホウ素およびョウ素の規格化進出量の変化は、それぞれ図 2.2-17 及び図 2.2-18 に示すとおり、これまでのトレンドの延長線上にあり、MCS での解析によって予測できる範囲にあることが分かった。また、図 2.2-19 に示すとおり、炭酸塩を含む条件ではョウ素とホウ素とは調和的に放出されていた。なお、試験期間を通し、Eh は<-400mV であり、還元状態を維持しており、pH は 9 付近を維持していた。

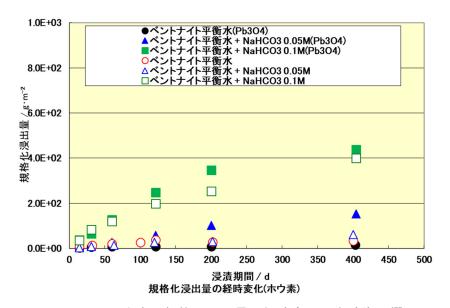


図 2.2-17 ホウ素の規格化浸出量の経時変化 (炭酸塩影響)

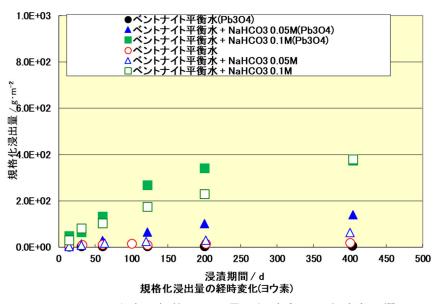


図 2.2-18 ヨウ素の規格化浸出量の経時変化 (炭酸塩影響)

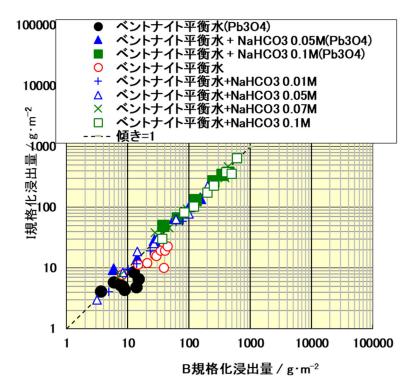


図 2.2-19 ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較

#### 2) ガラスネットワーク中の鉛の溶解および反応過程の検討のための浸漬試験体の分析

ガラス表面近傍での溶解挙動のモデル化を検討するため、浸漬試験後の BPI ガラス固化体の表面近傍の分析を実施した。試験に供した試験体は、表 2.2-5 に示したものから以下の試験体を選択した。

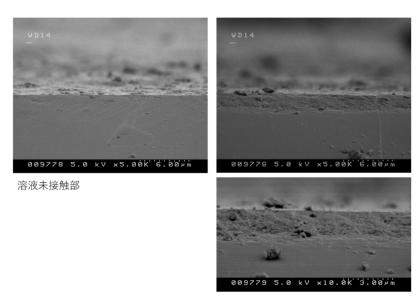
- ① ベントナイト平衡水を使用し、マイクロリアクタ通水試験後の試料
- ② 降水系地下水(3.55mM NaHCO<sub>3</sub>+0.11mM CaSO<sub>4</sub>) に浸漬後の試料
- ③ 0.55M NaCl 水溶液に浸漬後の試料

このうち①については、マイクロリアクタでは流速が速く液相での析出物が試験体表面に堆積 しにくい条件となるため、ハイドロセルサイトの生成がガラス表面での反応か、ガラスからの鉛 の溶出を伴う反応かを確認する。②および③については、低炭酸塩濃度および炭酸塩を含まない 条件での試験体として分析を実施した。

#### (a) ベントナイト平衡水を使用したマイクロリアクタ通水試験後の試料の分析結果

図 2.2-20 に試験体の断面の SEM 画像を示す。通水液と接触しない母材部分(溶液未接触部)には何も見られないが、溶液接触部には表面下 $\sim 2\mu m$  の均一な変質層が形成されている。STEMEDS を用いた変質層の元素分析の結果、炭素が検出されたこと、及び図 2.2-21 に示す XRD の結果より、これは静的浸漬試験においても観察された、微細なハイドロセルサイトであると考えられた。図 2.2-22 には、これまでに実施した静的浸漬試験及びマイクロリアクタ通水試験におけるおのおののホウ素の溶出量から計算される変質層の厚みと SEM で観察される変質層の厚みの比較を示す。静的浸漬試験、マイクロリアクタともに、SEM 画像から計測される変質層の厚みは、浸出試験から計算されたホウ素溶出部分の厚みとほぼ一致した。

マイクロリアクタでの通水は、流速が非常に速く沖合での反応で析出した2次鉱物が固相表面に定着しにくいこと、また、変質層の厚さと、ホウ素の溶出量から計算される変質層の厚さと、試験体のSEM像での変質層厚さとがほぼ一致していることを考え合わせると、鉛と液相成分と



接触部

### 図 2.2-20 マイクロリアクタ通水試験後の BPI ガラスの断面の SEM 画像

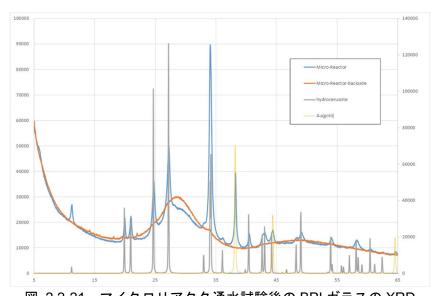


図 2.2-21 マイクロリアクタ通水試験後の BPI ガラスの XRD

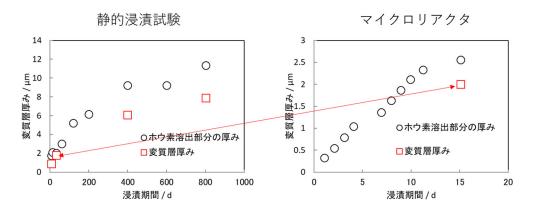


図 2.2-22 静的浸漬試験とマイクロリアクタ通水試験の変質層の厚みの比較

の反応は、液相に溶出した鉛とベントナイト平衡水中の炭酸成分との反応ではなく、ガラス表面 での反応であることが推定された。

### (b) 降水系地下水(3.55mM NaHCO3+0.11mM CaSO4) に浸漬後の試料の分析結果

図 2.2-23 に、降水系地下水に浸漬後の BPI ガラスの XRD パターンを示す。ガラス基板から ハローピークが強く出ているので、析出した結晶は薄いと考えられる。1 つのピーク(11.84°、d =7.48 Å)以外はすべてハイドロセルサイトに帰属できた(図中灰色が計算パターン)。半値幅も それなりに広く、また配向は見られないので、SEM 観察(図 2.2-24)で見られる表面下に一様 に形成された変質層に対応するものと考えられる。また 11.84 Å のピークはこれまでに炭酸 ZnAl 複合含水酸化物(LDH)、鉱物名はザッカーニャイト、(Zn0.667Al0.333)2(OH)4(CO3)0.333 (H2O)、ICSD No.92692)))と主ピークと角度が一致した。図 2.2-24 の断面の SEM 画像からは、表面下~1.5  $\mu$ m の厚さに均一な変質層が形成されている。表面の不均質な微粒子からは Zn、Al、Si、Fe などが検 出されており、これが XRD における 11.84 Å のピークに対応した物質と考えられた。

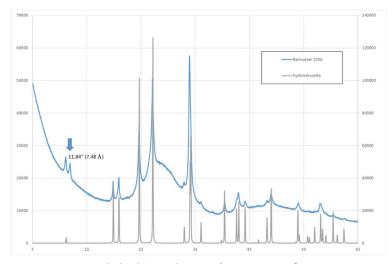


図 2.2-23 降水系地下水に浸漬した BPI ガラスの XRD

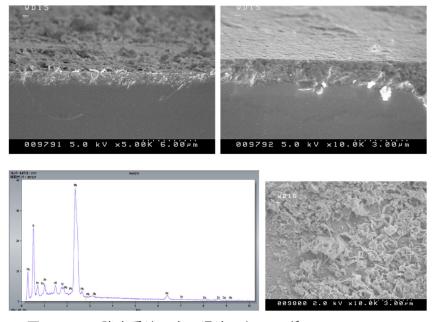


図 2.2-24 降水系地下水に浸漬した BPI ガラスの SEM-EDS

#### (c) 0.55M NaCl 水溶液に浸漬後の試料の分析結果

図 2.2-25 に、NaCl 中に浸漬した BPI ガラスの SEM 画像を示す。ガラス表面には厚さが不均一な析出物が観察され、XRD 及び SEM-EDS の結果から Lead oxide chloride hydrate(3PbO・PbCl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O, PDF No. 00-032-0532)であると推定された。また、この変質層と内部の健全なガラス層との境界近傍では、ヨウ素も検出された。

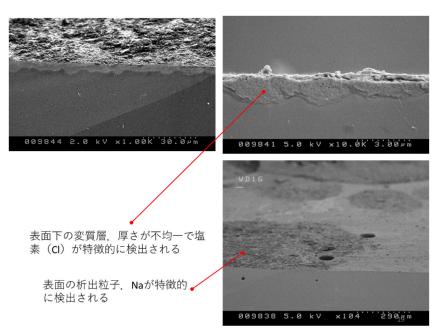


図 2.2-25 NaCl 0.55M に浸漬した BPI ガラスの SEM 画像

#### (d) ガラスの固液界面での反応確認のための浸漬試験

ガラス構造モデルに基づいた BPI ガラスの溶解挙動のモデル化の仮説を裏付けるために、新たな浸漬試験開始した。炭酸イオンが共存する系では、表面にハイドロセルサイトの変質層や、セルサイトの析出相が生成する。ガラス界面での反応を調べるためには、ハイドロセルサイト等が生成しにくい系での試験を実施するのが有効である。そのため、NaCl 濃度をパラメータとした浸漬試験を開始した。

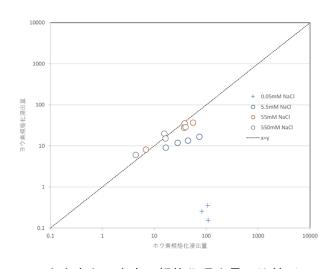


図 2.2-26 ホウ素とヨウ素の規格化浸出量の比較(NaCl系)

NaCl 濃度をパラメータとした浸漬試験は平成 19 年度にも実施しており、図 2.2-26 に示すように、NaCl 濃度が 5.5mM を超えた領域では調和溶解するが、0.05mM では調和溶解しないことが分かっている。同様の結果は  $Ca(OH)_2$ 系でも見られており、非調和溶解となる場合には、表面に薄い析出物が認められていた。本試験では、調和溶解となるケースでのヨウ素の放出に係る現象を解明する目的で、0.05mM 以上の領域で試験を行うこととし、浸漬試験を開始した。

項		浸漬条件
液	固比	10 ml/g
固相	ガラス	BPI ガラス固化体(鉛丹使用),約 10×20×5 mm(約 7 g)
液相	浸漬液	NaCl 水溶液(濃度:0.05mM, 0.5mM, 5mM, 50mM, 500mM)
気	相	低酸素雰囲気
試	験数	・各濃度につき n=2 で実施・計 10 個
固相分	分析時期	<ul> <li>・120日で各濃度につき1個分析する。</li> <li>・残りの1個については、120日での分析結果を見て判断する。</li> <li>・120日の結果で、より短期の試験が必要と判断された場合は、改めて浸漬試験を実施する。</li> </ul>
液相分	分析項目	① 液相の pH,Eh,温度 ② 液相化学成分(I, B, Pb, Zn, Bi, Fe)

表 2.2-8 ガラスの固液界面での反応確認のための浸漬試験の条件

#### 3) まとめ

ガラス表面近傍での溶解挙動のモデル化を検討するため、浸漬試験後の BPI ガラス固化体について、表面に析出相ができないと予想されるサンプルの表面分析を実施した。①ベントナイト平衡水を使用したマイクロリアクタ通水試験後の試料、②降水系地下水浸漬後の試料、③0.55M NaCl 水溶液浸漬後の試料について分析を行ったが、①マイクロリアクタと②降水系地下水では、ハイドロセルサイトの変質層が認められた。一方、③NaCl 水溶液では、塩素を含む析出相が認められた。

マイクロリアクタ通水試験後の資料の分析結果からは、液相中の炭酸成分と鉛成分との反応が固相表面での反応であることが示唆された。

BPI ガラスの溶解に伴うヨウ素の放出挙動を調べるためには上述の鉛の反応以外の素過程をあきらかにすることも重要であるとともに、ホウ素の放出に係る素反応をあきらかにするためにも、変質層を形成しない条件で浸漬した BPI ガラスの固相表面近傍を詳細に分析する必要があるため、新たに NaCl 濃度をパラメータとした浸漬試験を開始した。この試験では、NaCl 水溶液中での浸漬試験では、NaCl 濃度が低くなるにつれて、ホウ素とヨウ素は非調和的に溶解する(希薄溶液で非調和溶解になる)傾向が認められるので、種々の NaCl 濃度の浸漬試験を開始し、ホウ素及びヨウ素の規格化浸出量の濃度依存性と、その際に生成した析出相と変質層を調べ、調和溶解する場合と非調和溶解する場合のヨウ素の放出挙動の差を調べることとした。

<sup>\*:</sup> pH 及び Eh は定期的に測定、その他の分析項目は試験期間終了後に実施。

#### (5) ガラス構造モデルに基づいた BPI ガラスの溶解挙動のモデル化

BPI ガラス固化体の性能を評価するためには、BPI ガラスの物理・化学的な特性とその長期安定性に関する評価が重要である。さらに、ガラス構造の理解に基づいて、ヨウ素溶出挙動やその支配因子の解明に至ることが不可欠である。これまでに、BPI ガラス固化体及び関連ガラスに対する各種の構造解析実験の結果を利用し、逆モンテカルロ(RMC)法による三次元構造モデル構築とその精緻化を継続してきた。昨年度までに、構造情報が不足した成分について、結晶化学に基づく Bond Valence Sum(BVS)による拘束を追加で適用することがその欠損を補う上で有効であることを示した。具体的には、ガラス構造モデル内での Pb の原子価の充足に伴って PbOx 多面体の構造秩序が改善するなど、BVS 拘束が構造モデル構築における再現性と信頼性の向上に寄与することを確認した。このようにして得られる BPI ガラスのより精緻な三次元ガラス構造モデルが、溶解挙動モデル化の基礎になると考えられる。

本年度は、BVS 拘束を適用した RMC 構造モデルの解析と評価を進める一方で、局所構造のエネルギー評価を試み、ガラス構造モデル中の原子配置利用の可能性について検討した。RMC ガラス構造モデルから多様な局所構造を抽出し、各々の局所的なエネルギー評価を進めることで、より精緻な RMC 構造モデル構築へのエネルギー的な指針を得るだけでなく、溶解反応の駆動力となるエンタルピー変化に基づいて溶解挙動をモデル化する計画である。

本項では、1)酸素 BVS の構成に関するガラス構造モデルと結晶構造との比較、2)ガラス局所構造の密度汎関数理論(DFT) 法エネルギー評価(予備検討)について記述する。

#### 1) 酸素 BVS の構成に関するガラス構造モデルと結晶構造との比較

昨年度の BPI 関連ガラスの RMC 構造モデル構築では、構造解析実験に基づく拘束条件に加えて BVS 拘束を適用することにより、各構成元素の BVS 値の分布が狭まり、それらの形式的な原子価と極端に異なる BVS 値をとる原子配置を効率的に排除できることが確認された。これらのガラスの主要成分である Pb の配位多面体は、従来(BVS 適用なし)の RMC 構造モデルで見られた幅広い配位数分布から結晶(例えば、PbeB10O21)中の 3 配位及び 4 配位を中心とした分布に変化し、Pb 配位構造に関する秩序が改善されたものと考えられる。結晶学的な欠陥構造が、エネルギー的に不利であること、また、エネルギー評価そのものが困難であることを考慮すると、後述する局所構造のエネルギー評価において、予め、エネルギー的に不利な欠陥構造が排除されていることは望ましい傾向である。本年度は、RMC 構造モデルと結晶構造との比較に基づいて、酸素 BVS の構成に着目した解析を行った。

本検討では、対象を二成分ガラス(66.7PbO-33.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の RMC 構造モデルとし、それに相当する結晶構造として PbeB<sub>10</sub>O<sub>21</sub> 及び Pb<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を選択した。後者は二成分ガラスと同一組成である。図 2.2-27 に PbeB<sub>10</sub>O<sub>21</sub> 結晶中及び Pb<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 結晶の全酸素サイト(それぞれ、21 及び 15 の酸素サイトからなる。)の BVS 値の構成を色分けして示した。BVS 値の計算には Gagne らによる BV パラメータ(昨年度の検討にて検証済み)を使用し、酸素周囲でカットオフ半径 3.20 Å内の陽イオン(B 及び Pb)との距離から算出される BV 値の積算 BVS 値に占める O-B 結合による寄与の順に並べ、酸素サイトの番号を横軸 O-index として示した。いずれの結晶構造においても、酸素の BVS 値はその形式電荷の絶対値である 2 付近に到達し、狭い分布幅、すなわち、BVS 拘束を概ね満たし、BVS の考え方に従うことを確認した。図 2.2-27(a)の PbeB<sub>10</sub>O<sub>21</sub> 結晶では、酸素 BVS のうち、2 つの O-B 結合の寄与が大きい O-index 0~12 が架橋酸素(BO)であり、1 つの O-B 結合といくつかの O-Pb 結合が占める O-index 13~20 が非架橋酸素(NBO)である。O-index 13~18 は 3 配位 B と Pb の架橋、あるいは、3 配位酸素という解釈も可能であるが、

ここでは Pb との架橋構造は考えないものとする。一方、図 2.2-27(b)の  $Pb_2B_2O_5$  結晶は、特定の B との結合をもたない孤立酸素(O-index 14)が存在する。このように、図 2.2-27 は結晶構造中の酸素の多様性を表しており、2 結晶でそれらの構成比は異なるが、PbO- $B_2O_3$  系結晶構造として 取りうる酸素サイトとして共通点も認められる。次に、二成分ガラスの RMC 構造モデルに関する酸素の多様性を示し、これらの結晶と比較する。

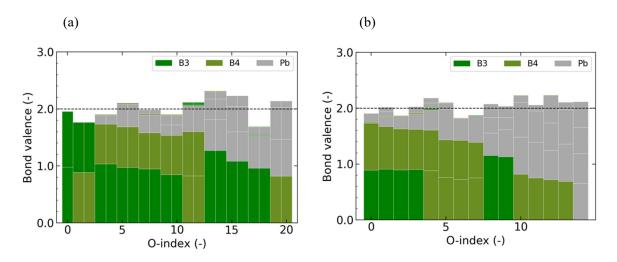


図 2.2-27 (a) Pb<sub>6</sub>B<sub>10</sub>O<sub>21</sub>結晶及び(b) Pb<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>結晶中の全酸素サイトの BVS 構成

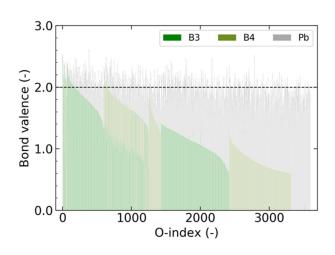


図 2.2-28 二成分ガラスの RMC 構造モデル中の全酸素サイトの BVS 構成

二成分ガラスの RMC 構造モデル中の全酸素(酸素サイト数 3600)に対して BVS 構成に関する上記と同様の解析を行い、図 2.2-28 に示した。2 結晶と同じように、BVS 値は酸素の形式電荷の絶対値である 2 付近に到達し、適用した酸素に関する BVS 拘束に従って狭い分布をもつことを確認した。酸素サイトは、結晶中のそれらと同じく BO、NBO 等、明確に分類され、それらの構成比を結晶と比較した(表 2.2-9)。ガラス構造モデル中の酸素の分類と構成比に関して、特筆すべき点は以下の通りである。

① RMC ガラス構造モデル中の酸素は、その多くが BO と NBO 区分されるが、孤立酸素が有意 に (7.8%) 存在し、組成  $(PbO/B_2O_3$  比) が等しい  $Pb_2B_2O_5$  結晶に類似している。なお、 $Pb_2B_2O_5$ 

結晶中の孤立酸素は、4 つの Pb に囲まれた特異な  $PbO_4$  四面体を形成しており、RMC ガラス構造モデル中にも類似した孤立酸素が確認された。

- ② RMC ガラス構造モデル中には、2 つの 3 配位ホウ素を架橋する B3-O-B3 が有意に(15.0%) 存在し、組成(PbO/ $B_2O_3$ 比)が異なる Pb $_6B_{10}O_{21}$  結晶に類似している。
- ③ RMC ガラス構造モデル中には、比較対象とした 2 つの結晶には存在しない 3 つのホウ素と 結合したトリクラスター酸素 O≡が存在する。その存在比(1.7%)の有意性については、よ り慎重な確認が必要である。

表 2.2-9 二成分ガラスモデル及び結晶中の酸素分類と構成比 (単位:%)

oxygen type		RMC glass model	corresponding	crystals	
		66.7PbO-33.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Pb_6B_{10}O_{21}\\$	$Pb_2B_2O_5$	
tricluster	O≡	1.7	0.0	0.0	
bridging	В3-О-В3	15.0	4.8	0.0	
	B3-O-B4	18.1	47.6	26.7	
	B4-O-B4	4.9	9.5	26.7	
non-bridging	B3-O <sup>-</sup>	27.5	28.6	13.3	
	B4-O	25.0	9.5	26.7	
isolated	$O^{2-}$	7.8	0.0	6.7	

RMC ガラス構造モデル中の酸素サイトについて、酸素 BVS 構成と酸素サイトの多様性に着目した上記の解析から、比較対象とした 2 結晶( $Pb_6B_{10}O_{21}$  及び  $Pb_2B_2O_5$ )双方との類似点が確認できた。従来の検討では、二成分ガラスの組成比  $PbO/B_2O_3=2$  が比較的近いとされた  $Pb_6B_{10}O_{21}$  結晶との比較を重点的に議論したが、近年報告された  $Pb_2B_2O_5$  結晶も含めてそれらの結晶構造データを利用し、局所構造のエネルギー評価を進めることが適切であると考えられる。

#### 2) ガラス局所構造の DFT 法エネルギー評価

結晶構造の第一原理的なエネルギー評価や構造の最適化には、周期境界条件を課した DFT 計算、いわゆるバンド計算が適している。RMC ガラス構造モデルは同じく周期境界条件を課したものであるが、モデル内に数千粒子を含み、また、軌道数の多い重元素 Pb を多く含むため、実現可能な DFT 計算の範囲を超えている。本検討では、ガラス構造中の多様な局所構造に対するエネルギー評価を実現することを目的とし、RMC ガラス構造モデルから局所構造をクラスターとして抽出し、エネルギー評価を行う手法を採用した。クラスターDFT 計算における基底関数、種々の入力パラメータの選択、クラスターサイズ等について、予備的に調査するとともに、RMC 構造モデル化における結合角拘束の有無による局所エネルギー分布の差について検討した。

DFT 計算には、PySCF(Q. Sun, et al., doi:10.1002/wcms.1340)を使用し、今年度の検討段階における計算条件として、基底関数に 6-31G\*、局所密度近似(LDA)を選択した。二成分ガラスの RMC 構造モデル中で任意に選択された B 原子及びその第 1 配位圏の O までを含む局所構造を抽出し、架橋酸素のみを H 末端で修飾して DFT 計算対象のクラスターとした。これらの計算条件やクラスターの作成方法は簡易なものであるが、エネルギーの評価精度及び必要とする計算負荷を考慮した上で、基底関数や交換相関近似を適切に選択し、クラスターサイズや抽出方法にも慎重な検討が必要である。

上記の条件で計算した結果の例を図 2.2-29に示した。図 2.2-29(a)、(b)は、それぞれ RMC 構造モデルから抽出された BO3 及び BO4 クラスターに対して評価された DFT エネルギー(縦軸)を B-O 結合距離の平均値(横軸)に対して描いたものである。架橋・非架橋酸素数(末端 H 数)によりエネルギー値が異なるため、各々を上下方向に区分して表示した。これらのエネルギー値の分布幅はいずれも広く(3~4 eV)、ガラスあるいは RMC 構造モデルの構造的な乱れを反映していると考えられるが、典型的なエネルギー極小である  $Pb_6B_{10}O_{21}$  結晶及び  $Pb_2B_2O_5$  結晶中の局所構造に対するエネルギー評価(図中の色付けされた点で表示)と整合するものであり、合わせて RMC 構造モデルにおける B-O 二体分布の妥当性をエネルギー的な説明するものである。

広いエネルギー分布は、局所構造の乱れを反映した  $BO_3$  及び  $BO_4$  クラスターの過剰な変形や 歪によるものと判断できる。実際、3 配位及び 4 配位の O-B-O 結合角にそれぞれ  $120^\circ$ 、 $109.5^\circ$ の 結合角拘束を適用した RMC ガラス構造モデルから抽出したクラスターの DFT エネルギーの分布(図 2.2-29(c)、(d))では、その分布は縮小した。RMC 構造モデル化における結合角拘束は、結晶構造に典型的に見られる局所構造をガラス構造中で再現すること目的として加えられたものであるが、エネルギー評価に基づく根拠が与えられることで、その適用の可否や重み付けに一定の指針を得たことになる。今後の RMC 構造モデル化では、適切な結合角拘束を適用したガラス構造モデルを使用する計画である。

一方、PbOx 多面体には、一般に三方錐 PbO<sub>3</sub>や三方両錐 PbO<sub>4</sub>といった特徴的な配位構造が多くの結晶構造中に見られる。ガラス構造モデル中には、これらも含めて多様な配位構造や構造的な乱れが存在し、それらのエネルギー的な評価は、局所構造やガラス構造モデルの妥当性評価に不可欠である。しかし、重元素を含む理論計算には困難が伴い、現段階では、基底関数や交換相関近似の選択、クラスターの抽出方法を含めて、諸条件及び計算手法の検討段階にある。

今後、関連結晶とガラス構造モデルを対象として継続した調査と検討を行い、エネルギー評価に基づくガラス構造の理解と BPI ガラス固化体の溶出モデルへのエネルギー評価の適用を進める計画である。

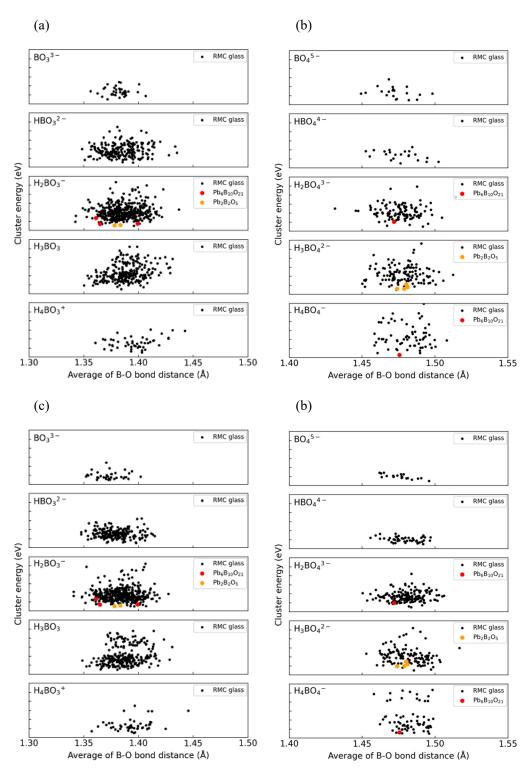


図 2.2-29 二成分ガラスモデルから抽出された  $BO_3$ 、 $BO_4$ のエネルギーの分布 (縦軸の最小目盛は  $1\,\mathrm{eV}$ )

#### (6) BPI ガラス固化体からのヨウ素放出挙動のモデル化計画の検討

XPS の分析結果からョウ素は、BPI ガラス中にョウ化物イオン (酸化数:-1) の形態で存在し、鉛と結合していることが予想されている (原環センター, 2010)。また、(4) 2)(a)に記載したマイクロリアクタ通水試験の後の固相分析の結果からは、通水により鉛の再沈殿 (析出) が困難な条件にもかかわらず、ハイドロセルサイトを主成分とする変質層の形成が確認されていることから、変質層の形成は、一旦、溶液側に溶出した成分の再結合と考えるよりは、鉛周辺のガラス構造が破壊・変化する過程で外部より拡散浸透した炭酸基、水酸基との反応による固体内での相変化と、考えるのが自然であり、モデル化には炭酸基や水酸基のとの相互作用を明らかにすることが必要となる。また、10 万年の性能目標を満足するためは、反応が長期的に継続することが確認できるような試験を実施することもポイントとなる。

今年度開始した浸漬試験(浸漬 NaCl 水溶液))からは、ホウ素とヨウ素が非調和溶解する希薄溶液の領域から、調和溶解するイオン強度が高い領域で、炭酸基や水酸基の影響が無い状態での、鉛周辺の構造を明らかにすることができると考える。これをリファレンスとし、炭酸基や水酸基の存在下でのモデル化のための試験を実施する。

すでに、炭酸イオン存在下では、ハイドロセルサイトを主成分とする変質層の形成が確認されることや、炭酸イオン濃度が高いほどホウ素やヨウ素の浸出量が増大することが判明しており、BPI ガラスの浸出特性に大きな影響を及ぼすことから、2021 年度は、炭酸基存在下でのモデル化試験を実施する。モデル化に際しては、従来のベントナイト平衡水や海水をベースとしたNaHCO3溶液ではなく、純粋なNaHCO3水溶液中での反応を確認する必要があると考える。具体的には、NUMOの設定した、計6種類のモデル水質データセットの無機炭素濃度は、 $2.2\times10^4\sim4.7\times10^2$ Mであるので、概ねこの範囲での検討が妥当であり、この範囲で、同じような相互作用をするのであれば、炭酸濃度の変動があっても、同じようなモデルで反応が進行することが推定される。

水酸基の影響については、高アルカリ下での適用は困難、すなわち高アルカリ下では、溶出メカニズムが変わる可能性があるので、試験条件の選定が重要となる。

以上の検討を通し、まず、本年度開始する NaCl 中での浸漬試験の結果から、鉛の周辺構造が変化する過程でのホウ素やヨウ素の放出挙動が明らかになると考えられる。2021 年度の炭酸イオン共存下での試験においては、炭酸との反応に伴う鉛の周辺構造の変化を調べるとともに、pH の影響試験で得られる結果から、鉛の構造変化やホウ素・ヨウ素の放出に、炭酸基と水酸基のいずれが支配的かを比較し、明らかにできると思われる。

反応の継続性を確認するために、ベントナイト平衡水中で浸漬を継続している(2021年1月1日現在で浸漬期間3419日)浸漬試料についても、液相及び固相の分析をする。まず、2021年度の初めに1試料の分析を実施し反応が継続していることを確認するとともに、仮に、この間に炭酸イオンが枯渇した場合は、さらに2022年度にも分析を実施し、炭酸が含まれない系での反応挙動を調べる。表 2.2-10に工程表(案)を示す。

BPI ガラス固化体およびその関連ガラスの RMC 構造モデルは、これらのガラスの局所構造に多様性と乱れが存在することを示した。次年度は、PbOx 多面体を含めて局所構造に対するエネルギー評価を主に進める計画である。エネルギー評価に基づいて極端に不利な局所構造や過度の乱れを排除することで、ガラス構造モデルの更なる精緻化が達成される。一方で、局所構造の違いによる溶解性の差異に着目し、エネルギー評価に立脚した溶解現象の理解は必須である。次年度以降、ガラス中および結晶中に見られる幾つかの典型的な局所構造、溶出後のガラス構成成分の形態に対するエネルギー評価を行い、既存の溶解モデルとの整合性、エネルギー評価の妥当性、モデル改善の余地等について検討する。BPI ガラス固化体の溶解過程においてヨウ素は調和溶解

を仮定しているが、ヨウ素を含む少量元素を中心としたガラス構造モデル内の局所構造を検証し、 調和溶解の妥当性を評価する。

2020 項目 内容 2021年 2022年 年 希薄溶液中でのヨウ素の放 濃度の異なる NaCI 中に 出举動 おける浸漬試験 無機炭素(炭酸イオン)存 NaHCO3 中での浸漬試 在下でのヨウ素の放出挙動 験 浸漬条件の選定 pHの影響 選定した条件による浸 漬試験 ベントナイト平衡水中  $\nabla$ 長期浸漬試験 での超長期浸漬試験

表 2.2-10 試験工程表

▼長期試験の分析時期(2022年は未定)

#### (7) BPI ガラス固化体を用いる際の処分概念

これまでの検討結果から昨年度までに検討した地下水環境への適用性を加味した BPI ガラス 固化体の寿命評価(図 2.2-30)と、地層処分で想定される地下水の組成とを見比べると、地下水中の炭酸塩濃度と pH とで規定される事が明らかであるが、主に固化体の寿命を大きく制限する 要因は pH であることが分かる。

包括的技術報告書 2021 年版によれば、TRU 廃棄物の処分坑道では、緩衝材を設置するグループ 1 の処分概念では、支保工、構造躯体、容器間充填材、容器内充填材等にセメント系材料が使用される可能性が高い。普通セメントからの浸出液の pH の変遷を考えると、容器が開口するまでに期間に間隙水の pH は 12.5 までは低下するものと考えられるが、固化体性能を担保するためには、pH を 11 以下に抑えることが必要と考えられる。

この pH=11 という値は、高レベル廃棄物(以下,HLW という)の地層処分において、還元性雰囲気 (Eh≦-500mV) 下でオーバーパックの局部腐食を抑制するための条件と等価である。この条件を満たすために、HLW の地層処分では処分坑道に用いるセメント系材料にアルカリ性セメントを用いることをレファレンス概念として採用している。

BPI ガラスに対しても同様に BPI ガラス表面に到達する地下水の pH を低く抑えるために、セメント系材料に低アルカリ性セメントを用いるとともに、容器間および容器内の充てんにセメント系材料を用いない(低アルカリ性セメントでも pH  $\leq$  11 とすることは難しいため)ことを検討する必要がある。

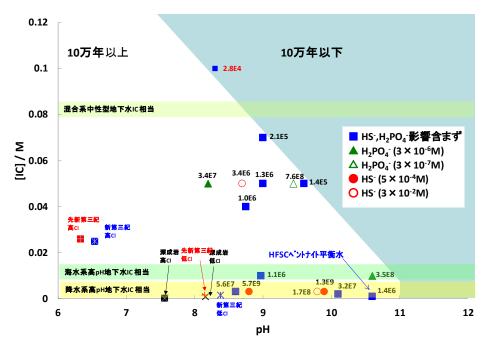


図 2.2-30 BPI ガラスの寿命評価

#### 2.2.4 陰イオン吸着材に関する調査

2.2.1 項で述べたように、TRU 廃棄物の地層処分に於ける安全評価で高い線量を示すのは I, Se, Cl, C, Tc 等の陰イオン核種である (NUMO,2021)。これらの核種については、人工バリア材料および地質媒体への収着性が低い、易溶性、長半減期等の特徴から、移行遅延性能の向上が必要だが、これまでに低透水性を維持する以外の方法は見出されてない。

この課題を解決する目的で、陰イオン吸着材(層状複水酸化物、アロフェンなど)の地層処分への適用性を確認する研究が、1990 年代に JAEA で試験が実施されたが、一般的な地下水の無機炭酸濃度程度で収着能が著しく低下するため、陰イオン吸着材を地層処分に適用することは難しいと判断された。

しかし近年、水質改善や土壌の改良を目的として陰イオンの除去のための技術開発が進んでおり、工業規模で陰イオン吸着材の製造などが実施されていることから、近年検討が進められている材料や製品化された吸着材を用いた試験の成果や最新の知見を調査し、地層処分に利用可能な陰イオン吸着材の有無、およびその適用可能性の判断材料を整備し、必要に応じて利用可能な吸着材(またはイオン交換材)を代替技術としうるものに関する性能、適用範囲等の情報を整理しておくことが重要と考えた。

そこで、令和2年度から令和4年度の3年間に、近年の陰イオン吸着材に関する研究開発の動向等に関して、充填材などとして施工することでさらに陰イオン核種の浸出を抑制できる可能性を有する吸着材の有無について、学会誌等の情報や研究期間・企業などの情報を調査するとともに、調査の結果地層処分への適用可能性があると判断された吸着材を対象に、吸着試験等による地層処分への適用可能性と適用可能な人工バリア概念について検討こととし、令和2年度は、近年の研究開発動向について調査し、地層処分への適用可能性が有ると判断される吸着材の有無、ならびに、有りと判断された場合の候補材料の抽出を行うこととした。

#### (1) 近年の陰イオン吸着材に関する研究開発の動向等の調査

#### 1) 一次検索(吸着材、イオン交換材料を対象とした幅広い調査)

直近30年間程度の関連学会誌を対象に論文等を調査した。

我が国の地層処分に用いる場合、例えば容器間充填材や緩衝材への混合等が考えられるような場合での調達の容易さを考慮して、まずは国内の候補材料の有無を調査することとし、また、処分場閉鎖後、吸着材が機能するまでの期間( $\leftrightarrows$ 閉鎖後処分容器が開口し、地下水への核種の漏出が起きるまでの期間)安定に機能を維持するための化学的安定性を考慮した結果、吸着材は無機物であるものと考え、日本化学会、日本イオン交換学会、資源素材学会、日本セラミックス協会、無機マテリアル学会等を対象に J-STAGE の論文検索からタイトル、研究者、所属組織、論文抄録等を抽出した。このとき、合わせて、ネット検索を利用して大学、企業等が公開している内容から関係する R&D を実施している可能性がある企業、大学を抽出し一次検索とした。検索の結果を表 2.2-11 に示す。2 次検索の対象とするものに関しては、可能な限り論文等の本文を取り寄せ、内容を精査することとした。

#### 2) 二次検索(適用可能性の有無の検討対象の絞り込み)

一次検索で得られた論文抄録等について精査し、地層処分で想定される地下水の水質等を想定して、無機吸着材であり、陰イオン核種の吸着の可能性のある材料として可能性のある技術を、以下の手順で抽出した。

- ① 吸着媒/イオン交換体が有機物のものを除外
- ② 吸着/交換対象が有機物に限られるものを除外
- ③ 気相からの捕集、吸着等を目的としたものを除外
- ④ 対象が陽イオンに限られるものを除外
- ⑤ 特殊な条件でのみ機能するものを除外
- ⑥ 地下水として想定されない液相を介するものを除外
- ⑦ 吸着モデル化等が対象のものは内容を見て将来必要と判断すれば結果としては残す。
- ⑧ 二次検索中に孫引きするなどして発見した論文等は追加

その結果を表 2.2-12 及び表 2.2-13 に示す。

陰イオンの吸着能を持つ吸着材またはイオン交換材として研究開発が実施されている材料としては、複合含水酸化物(LDH)及びハイドロタルサイト、ゲータイト、アパタイトおよびその置換体、及びセメント水和物に含まれる鉱物であるエトリンガイト、モノサルフェートなどがあげられるが、TRU 廃棄物の地層処分において想定されるセメント系材料の影響(アルカリ性の浸出液)に対する安定性の課題や、他の地下水成分との競合等の課題を明確にクリアする材料は見当たらなかった。また、陰イオンとなるような遷移金属を対象とした技術がほとんど見当たらなかった。これらの課題のうち、アルカリ環境に関しては、処分概念を吸着材の使用に適したものとすることによって適用可能となることも考えられる。

また、それらに対しても、2010年頃を境として研究開発に関する国内誌への論文等による発表がほとんど見当たらないため、最新の R&D の状況を基に吸着材を選択しようとしても、選択肢がないという問題があった。

そのため、企業の WEB サイト等で、近年製品化された陰イオン吸着材等について追加調査を 行った。

#### 3) 企業等の製品・技術開発に関する調査

企業等のカタログや技術開発に関して調査を行ったところ、LDH を中心として、水処理や汚泥

の処理等に利用可能な吸着材が2005年頃に製品化されていることが分かった。

そこで、吸着材を扱う水処理等の企業のカタログや公表しているデータ等を収集し、可能性の ある製品がないか調査するとともに、これまでの調査結果とも突き合わせて、候補技術をピック アップすることとした。

吸着材(またはイオン交換体)であり、且つ基材が無機材料、対象が液相からの陰イオンの除去という条件で検索した結果、19企業の製品がヒットした。各製品のカタログ等を取り寄せ、内容を再検討したところ、吸着材、イオン交換材の製品としては、水処理材(有害成分の除去、有用成分の抽出など)や土壌処理材(有害物質の除去)が多く、地層処分で対象となる I, Se, Cl, C, Tc の吸着性について直接的に説明している製品はほとんどなかった。そのため、以下の考え方に基づく推定も含めて、各製品の適用が見込める(及び見込める可能性がある)範囲を表 2.2-14に示すマップとしてとりまとめた。

- ① フッ素、塩素を除去対象としているものは、ハロゲンのアナログと考えてヨウ素に対しての可能性があるものとして扱う (イオン半径が大きく異なるので乱暴な仮定)
- ② セレンについて Se と Se(IV)を分けて記載しているカタログがあるが、優先順位は Se(IV) とした。
- ③ As への感受性と Se への感受性に相関が見られる(各社のカタログ等を横並びでみた結果) ものがあるので、ヒ素(ヒ酸、亜ヒ酸)の除去能がある場合、Se(IV)について否定する記述がなければ可能性があるものとして扱った。
- ④ 重金属等の吸着能が記載されている場合にはその旨記載。

#### (2) 地層処分への適用可能性のある吸着材の選定に向けた専門家との意見交換

1)~3)で抽出した吸着材とその性能および適用可能性範囲を基に、2021 年度以降に吸着材としての検討が可能な材料の抽出を目的として、NUMO 及び専門家との意見交換を実施した。

専門家として、これまでの吸着材研究に携わってきた先生方に加え、水質や土壌の改良に関する材料開発の専門家を加えた合計 4 名の先生方に出席頂くとともに、今後の陰イオン対策に関する考え方や要求について NUMO の担当者のから説明頂いた。

意見交換では、以下に示す指摘・コメントを得ることができた。

- ・今回は国内を対象に技術を抽出したとのことだが、国内で研究が進められている技術、国内 の研究者でも海外で公表しているケースもあり、抜け落ち等も散見されるので、より詳細に 調べてから、今後対象とする技術の抽出を試みる必要がある。
- ・対象とする核種が複数あり、それぞれに特徴が異なるので、対象を絞って対応する必要がある。
- ・今回は pH を軸に整理されているが、溶存無機炭素(炭酸イオン、重炭酸イオン)の濃度も重要である。(地層処分環境で想定される  $10^{-4}$  mol/ $\ell$   $\sim 10^{-3}$  mol/ $\ell$  程度の範囲であれば、亜セレン酸は MgO 系の吸着材に吸着する)
- ・亜セレン酸、セレン酸、モリブテン酸などのオキシアニオンは収着しやすい。
- ·I-,Cl-、及びIO<sup>3</sup>などは収着しにくいので、まずはそれらを対象としてはどうか?
- ・Eu では環境基準が厳しくなってきており、地層処分に於ける核種濃度のレベルでも規制の対象になるケースがあるので、Eu での技術も対象にしてはどうか?
- ・吸着材に絞って対策を取ろうとしているようにも見受け受けられるが、他の地下水成分や、バリア材等からの溶出成分との反応、pH や Eh の変化によって沈殿させて移行を抑制させるという考え方もできるので、検討してはどうか?

・他の地下水成分との競合もあり、カタログ等に記載された内容を額面通りに受け取ることは難しい。

これらのご意見の中には、本章の冒頭で述べた「陰イオン核種に対する対策として、吸着材に関する近年の研究開発動向を調査するとともに、それらが適用可能な人工バリア概念についての検討」という研究開発調整会議での課題設定(地層処分研究開発調整会議,2018)の範囲を超えるものもあるが、陰イオン核種の影響低減という本来の目的の達成に向けて、今後の対策の在り方について NUMO のニーズ、研究開発の達成が必要となる時期(時間スケール)等も考慮して、あらためて課題設定し、今後の技術開発の計画を再検討する必要が認められた。また、吸着材の開発に関しては、対象核種ごとの地層処分に於ける地下水環境や想定される競合イオンの影響等も加味して、吸着による影響低減の可能性があるものについては、吸着試験による実現性の確認をすすめることとした。

今後、対象核種に応じて適用可能性の見られる吸着材の選定を行い、吸着材の性能を確認する ための吸着試験に向けて準備を進めるとともに、今後の陰イオン対策の在り方(考え方)につい て整理することとしたい。

## 表 2.2-11 一次検索結果

Ţ	-	検索方法    ▼	研究者名	▼ 所属 ▼	掲載年	タイトル	雑誌名	巻,号,ページ	著者すべて	備考
01	0	全文	竹中 安夫	三菱レイヨン㈱中央研究所	1985	含水酸化チタン(IV)へのと酸および類似オキソ酸の吸着性	日本化学学会誌(化学と工業化学)	1985巻, 9号, p.1650 1655	十 竹中 安夫,中谷 宗嗣,杉森 修一,内田 広幸	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1985.1650
02	0	全文	藤井 知	姫路工業大学応用化学科	1985	クエン酸水溶液中での酸化チタンによるコバルト(II)およびニッケル(II)の吸着	日本化学学会誌(化学と工業化学)	1985巻, 8号, p.1635 1637	萨井 知,覚野 宏,杉江 他會宏,坂本 千秋	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1985.1635
03	0	論文タイトル・抄録・ 全文	今井 秀秋	旭化成工業㈱技術研究所	1987	希土類酸化物水和物の陰イオン吸着性	日本化学学会誌(化学と工業化学)	1987巻, 5号, p.807- 813	今井 秀秋,野村 順二,石橋 譲,小西 徳三	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1987.807
04	Δ	抄録·全文	河野 宏彰	大阪市立工業研究所	1991	水溶液中の微量と素の比色定量のための酸化鉛(IV)水和物による濃縮分離法	日本化学学会誌(化学と工業化学)	1991巻, 5号, p.386- 391	河野 宏彰,中許 正美,黒田 大介,永井 外代士	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1991.386
05	Δ	全文	林 拓道	東北工業技術試験所	1991	水和酸化セリウムの高温水中でのホウ素吸着性	日本化学学会誌(化学と工業化学)	1991巻, 4号, p.331- 335	林 拓道,岩崎 孝志,小野寺 嘉郎,鳥居 一雄	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1991.331
06	Δ	全文	成田 榮一	八戸工業高等専門学校物質工学科	1992	層状複水酸化物ークリストバライト複合体の熱分解物によるイオン性染料の吸着特性	日本化学学会誌(化学と工業化学)	1992巻,3号,p.291- 296	成田 榮一,山岸 俊秀,兎内 辰夫	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1992.291
07	Δ	抄録·全文	小野 洋介	東京工業大学大学院	2005	(Ca,Na)O-(Si,Al)O2-H20ゲルの調製とその複合的吸着能	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講演予稿集(2005年年会)	セッションID : 3H19	小野 洋介,亀島 欣一,中島 章,岡田 靖	https://doi.org/10.14853/pcersj.2005S.0.511.0
08	0	全文	本田 賢一	三洋エプソンイメージングデバイス(株)デバイス 開発3部	2005	Fe-Mg系およびAl-Mg系ハイドロタルサイト様化合物の合成と陰イオン交換特性	日本イオン交換学会誌	16巻, 1号, p。41-48	本田 賢一, 神崎 ヤスシ, 阿部 光雄	https://doi.org/10.5182/jaie.16.41
09	0	全文	佐藤 利夫	島根大学生物資源科学部	2005	水環境修復における資源循環型機能性無機材料の開発	Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan (無機マテリアル学会)	12巻, 314号, p.46-5	3 佐藤 利夫	https://doi.org/10.11451/mukimate2000.12.46
10	Δ	抄録·全文	會敏	千葉大学	2007	アルコキシドの低温加水分解による $TiO_2$ 粒子の合成と表面特性の評価	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講演予稿集(第20回秋季シンポジウム)	セッションID : 2p1104	會 敏,上川 直文,小島 隆,掛川 一幸	https://doi.org/10.14853/pcersj.2007F.0.596.0
11	0	全文	佐藤 努	北海道大学大学院	2007	天然での有害無機陰イオンの挙動とマネージメント	Journal of MMIJ(資源・素材学会)	123巻, 4-5号, p.132 144	- 佐藤 努,福士 圭介,米田 哲朗	https://doi.org/10.2473/journalofmmij.123.132
12	0	全文	桑原 智之	島根大学生物資源科学部	2007	有害イオン除去材料としてのSi-Fe-Mg系複合含水酸化物の合成とキャラクタリゼーション	Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan (無機マテリアル学会)	14巻,327号,p.104- 113	桑原 智之,荒川 浩輔,佐藤 利夫,小野寺 嘉郎	https://doi.org/10.11451/mukimate2000.14.104
13	Δ	全文	鈴木 喬	山梨大学工学部応用化学科	1985	陽,陰両イオン交換体としての水酸アパタイト	石膏と石灰(無機マテリアル学会)	1985巻, 195号, p.87 94	- 鈴木 喬	https://doi.org/10.11451/mukimate1953.1985.87
14	0	全文	輿水 仁	日本化学工業㈱研究開発部	1986	粘土鉱物のイオン交換	石膏と石灰(無機マテリアル学会)	1986巻, 204号, p.328-335	輿水 仁,大塚 良平	https://doi.org/10.11451/mukimate1953.1986.328
15	0	全文	阿部 光雄	東京工業大学理学部化学科	1986	無機イオン交換体における最近の展望	石膏と石灰(無機マテリアル学会)	1986巻, 204号, p.259-271	阿部 光雄	https://doi.org/10.11451/mukimate1953.1986.259
16	0	全文	三宅 通博	山梨大学工学部応用化学科	1987	Pb <sup>2+</sup> ~Ag <sup>+</sup> 交換水酸アパタイトによるI <sup>・</sup> イオンの固定化	石膏と石灰(無機マテリアル学会)	1987巻, 209号, p.208-213	三宅 通博,堀井 正俊,吉田 哲志,鈴木 喬	https://doi.org/10.11451/mukimate1953.1987.208
17	Δ	論文タイトル・抄録・ 全文	堂野 礼三	姫路工業大学応用化学教室	1988	陰イオン交換膜に対するカルボン酸イオンの透過挙動と膜汚染	日本化学会誌(化学と工業化学)	1988巻, 5号, p.807- 813	堂野 礼三,橋本 彰,白子 忠男	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1988.807
18	0	全文	岡崎 進	茨城大学工学部	1988	少量の酸化チタン(IV)と複合した酸化マグネシウムによる希薄水溶液中のリン酸イオンの吸着	日本化学会誌(化学と工業化学)	1988巻,11号, p.1789-1793	岡崎 進,菊池 孝浩	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1988.1789
19	0	抄録·全文	町田 憲一	北海道大学触媒研究所	1988	メタノール酸化触媒としての白金クラスター担持電極の調製	日本化学会誌(化学と工業化学)	1988巻, 8号, p.1426 1432	町田 憲一,福岡 淳,市川 勝,延与 三知夫	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1988.1426
20	0	全文	鈴木 喬	山梨大学工学部化学生物工学科	1990	水環境浄化のための古くて新しいイオン交換体の開発	日本イオン交換学会誌	1巻, 1号, p.3-15	鈴木 喬	https://doi.org/10.5182/jaie.1.3
21	Δ	全文	本保 圭蔵	日本電工㈱研究所	1992	イオン交換法によるクロム(VI)のリサイクルシステム	日本化学会誌(化学と工業化学)	1992巻, 5号, p.464- 469	本保 圭蔵,石澤 三朗,鈴木 保雄,早川 智,柏木 亮一	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1992.464
22	Δ	論文タイトル・抄録・ 全文	川上 文明	旭化成工業㈱開発·技術本部	1992	陰イオン交換体における鉄およびウラニルの塩化物錯イオンの配位数とその交換特性	日本イオン交換学会誌	3巻, 2号, p.69-80	川上 文明,吉田 一男,佐藤 優,武田 邦彦	https://doi.org/10.5182/jaie.3.69
23	Δ	全文	小菅 勝典	資源環境技術総合研究所素材資源部	1992	蛇紋岩の硫酸浸出液からのハイドロタルサイト類似物の合成とイオン交換性	資源と素材	108巻, 10号, p.743- 746	小菅 勝典,嶋田 浩治,綱島 群,大塚 良平	https://doi.org/10.2473/shigentosozai.108.743
24	0	論文タイトル・全文	平田 静子	中国工業技術試験所 海洋開発部海洋環境研究室	1993	可視吸光検出陰イオン交換クロマトグラフィーによるランタニド塩化物中のランタニドの定量	日本化学会誌(化学と工業化学)	1993巻, 5号, p.597- 599	平田 静子,山本 達也,相原 将人,木卜 光夫	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1993.597
25	Δ	全文	小熊 幸一	千葉大学工学部	1993	環境試料分析におけるイオン交換分離の利用	日本イオン交換学会誌	4巻, 3号, p.163-175	小熊 幸一	https://doi.org/10.5182/jaie.4.163
26	Δ	全文	武田 邦彦	芝浦工業大学工学部金属工学科	1994	イオン交換体内のイオンの形態に関する考察と新しい観測方法	日本イオン交換学会誌	5巻, 1号, p.10-17	武田 邦彦,佐々木 光永	https://doi.org/10.5182/jaie.5.10
27	0	論文タイトル・抄録・ 全文	井浦 克彦	昭和薬科大学分析化学研究室	1994	ハイドロタルサイト様化合物を用いた無機陰イオン交換膜の研究 (Inorganic Anion Exchange Membrane Prepared from Hydrotalcite Like Compounds)	日本イオン交換学会誌	5巻, 2号, p.32-39	井浦 克彦, 小倉 誠, 神崎 ヤスシ, 田中 龍夫	https://doi.org/10.5182/jaie.5.32
28	0	抄録·全文	三宅 通博	群馬大学工学部	1994	無機イオン交換体の有害イオンに対する除去特性	日本イオン交換学会誌	5巻, 1号, p.2-9	三宅 通博	https://doi.org/10.5182/jaie.5.2
29	0	論文タイトル・全文	張 無限	山梨大学工学部化学生物工学科	1995	Mg-Fe Pyroaurite様化合物の合成およびその陰イオン交換特性 (Synthesis of Mg Fe Pyroaurite-like Compounds and Their Anion- Exchange Characteristics)	無機マテリアル	2巻, 259号, p.480- 485	張 無限,木野村 暢一,阪根 英人,鈴木 喬	https://doi.org/10.11451/mukimate1994.2.480
30	0	全文	鈴木 喬	山梨大学工学部化学生物工学科	1995	環境保全におけるアルカリアース化合物への期待	無機マテリアル	2巻,259号,p.527- 533	鈴木 喬	https://doi.org/10.11451/mukimate1994.2.527

J	<b>T</b>	検索方法    ▼	研究者名	所属	掲載年 ▼	91111	雑誌名    ▼	巻,号,ペ−ジ ▼	著者すべて	備考			
30	0	全文	鈴木 喬	山梨大学工学部化学生物工学科	1995	環境保全におけるアルカリアース化合物への期待	無機マテリアル	2巻, 259号, p.527- 533	鈴木 喬	https://doi.org/10.11451/mukimate1994.2.527			
31	Δ	全文	鈴木 喬	山梨大学工学部化学生物工学科	1995	構造改質アパタイトの殺菌剤への応用	資源と素材	111巻, 9号, p.581- 586	鈴木 喬,杉山 公寿	https://doi.org/10.2473/shigentosozai.111.581			
32	Δ	全文	新井 剛	芝浦工業大学金属工学科	1995	反応を伴うイオン交換における白金属元素の挙動	日本イオン交換学会誌	6巻, 3号, p.90-107	新井 剛,武田 邦彦,韋 悦周,熊谷 幹男,高島 洋一	https://doi.org/10.5182/jaie.6.90			
33	Δ	抄録•全文	冨田 功	お茶の水女子大学理学部化学科	1996	イオン交換樹脂の放射化学への応用および無機イオン交換体の研究	日本イオン交換学会誌	7巻, 3号, P.174-185	富田 功	https://doi.org/10.5182/jaie.7.174			
34	Δ	抄録·全文	谷原 紘一	工業技術院九州工業技術研究所	1996	多孔性型イオン交換樹脂を担体とする不溶性ヘキサシアノ鉄(II)酸塩担持複合イオン交換体の調製とその性能	日本化学会誌(化学と工業化学)	1996巻, 9号, p.835- 841	谷原 紘一	https://doi.org/10.1246/nikkashi.1996.835			
35	Δ	抄録·全文	山本 則幸	東亜合成㈱名古屋総合研究所	1996	電子材料用無機イオン交換体の開発	日本イオン交換学会誌	7巻, 1号, p.37-44	山本 則幸,加藤 秀樹,遊佐 文雄,飯沼 知久	https://doi.org/10.5182/jaie.7.37			
36	Δ	全文	柏原 和夫	名古屋大学理学部化学教室	1997	コバルト(III)錯体のイオン交換カラムによる分離	化学と教育(日本化学会)	45巻,10号,p.584- 585	柏原 和夫,野々山 松雄	https://doi.org/10.20665/kakyoshi.45.10_584			
37	Δ	全文	田中 幹也	資源環境技術総合研究所素材資源部レアメタル系素材研究室	1997	溶媒抽出	資源と素材	113巻, 12号, p.940- 944	田中 幹也	https://doi.org/10.2473/shigentosozai.113.940			
38	Δ	論文タイトル・全文	張 無限	山梨大学工学部化学生物工学科	1997	リンイオンに対するパイロライト系化合物の陰イオン交換特性	無機マテリアル	4巻, 267号, p.132- 138	張 無限,阪根 英人,初鹿 敏明,木野村 暢一,鈴木 喬	https://doi.org/10.11451/mukimate1994.4.132			
39	Δ	全文	鈴木 喬	山梨大学工学部化学生物工学科	1998	人間にも環境にもやさしい多機能性イオン交換体の開発	日本イオン交換学会誌	9巻, 1号, p.14-19	鈴木 喬	https://doi.org/10.5182/jaie.9.14			
40	Δ	全文	阿部 光雄	東京工業大学鶴岡工業高等専門学校	2001	研究者のためのイオン交換反応の基礎実験	日本イオン交換学会誌	12巻, 1号, p.20-29	阿部 光雄	https://doi.org/10.5182/jaie.12.20			
41	Δ	抄録·全文	城 昭典	熊本大学工学部物質生命化学科	2003	イオン交換に基づいたイオン成分の高選択的検出ならびに分離法の開発に関する研究	日本イオン交換学会誌	14巻, 1号, p.8-23	城 昭典	https://doi.org/10.5182/jaie.14.8			
42	Δ	抄録	町田 正人	宮崎大学	2003	貴金属イオン交換ハイドロタルサイトの細孔形成機構	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講演予稿集 2003年年会講演予稿集	セッションID: 2K27	町田 正人,濱田 心,木島 剛	https://doi.org/10.14853/pcersj.2003S.0.565.0			
43	Δ	抄録	町田 正人	宮崎大学	2003	チタニアーハイドロタルサイト多孔性複合体の合成	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講演予稿集 2003年年会講演予稿集	セッションID: 2K26	町田 正人,濱田 心,興梠 治美,木島 剛	https://doi.org/10.14853/pcersj.2003S.0.564.0			
44	Δ	全文	三角 好輝	栗田工業㈱新事業推進本部エネルギープロジェクト	2003	燃料電池とイオン交換	日本イオン交換学会誌	14巻, 3号, p.136-141	三角 好輝,佐藤 重明	https://doi.org/10.5182/jaie.14.136			
45	Δ	論文タイトル・全文	川本 有洋	山梨大学工学部物質·生命工学科	2003	ルン酸イオン高選択性のハイドロタルサイト様陰イオン交換体の再生および再利用 (Regeneration and Reuse of Hydrotalcite-Like Anion Exchanger with High Selectivity to Phosphate Anion)	Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan (無機マテリアル学会)	10巻, 304号, p.167- 172	川本 有洋, 鈴木 喬, 木羽 信敏, 佐藤 利夫	https://doi.org/10.11451/mukimate2000.10.167			
46	Δ	抄録	井伊 伸夫	物質・材料研究機構	2004	酸-塩混合溶液を用いたハイドロタルサイトの脱炭酸イオン反応	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講 演予稿集 第17回秋季シンポジウム	セッションID : 2P33	井伊 伸夫,松本 太輝,金子 芳郎,北村 健二	https://doi.org/10.14853/pcersj.2004F.0.634.0			
47	0	抄録	新井 裕之	東京工業大学大学院	2004	スメクタイト/LDH複合体の作製とその機能性の評価	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講 演予稿集 2004年年会講演予稿集	セッションID:1E12	新井 裕之,亀島 欣一,中島 章,岡田 清	https://doi.org/10.14853/pcersj.2004S.0.91.0			
48	Δ	抄録	服部 敏裕	アイシン高丘㈱	2004	鉄含有産業廃棄物の有効利用 (_VI_) - 硫化水素吸収剤への転化 -	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講 演予稿集 2004年年会講演予稿集	セッションID : 1E29	服部 敏裕,松田 元秀,三宅 通博	https://doi.org/10.14853/pcersj.2004S.0.99.0			
49	0	論文タイトル・全文	本田 賢一	三洋エプソンイメージングデバイス(株)デバイス 開発3部	2005	Fe-Mg系およびAl-Mg系ハイドロタルサイト様化合物の合成と陰イオン交換特性	日本イオン交換学会誌	16巻, 1号, p.41-48	本田 賢一, 神崎 ヤスシ, 阿部 光雄	https://doi.org/10.5182/jaie.16.41			
50	0	全文	小熊 幸一	千葉大学工学部共生応用化学科	2005	イオン交換による微量無機成分の分離濃縮	日本イオン交換学会誌	16巻, 3号, p.146-152	小熊 幸一	https://doi.org/10.5182/jaie.16.146			
51	0	抄録	亀島 欣一	東京工業大学大学院	2005	種々のMg-AI型層状複水酸化物の化学状態と吸着特性	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講 演予稿集 2005年年会講演予稿集	セッションID : 3H08	亀島 欣一,中島 章,岡田 清	https://doi.org/10.14853/pcersj.2005S.0.504.0			
52	Δ	抄録·全文	山内 昭	九州大学大学院理学研究院	2006	イオン交換膜の諸物性に関する研究 – 複合型荷電膜の界面近傍におけるイオン輸送挙動 -	日本イオン交換学会誌	17巻, 3号, P.90-96	山内 昭	https://doi.org/10.5182/jaie.17.90			
53	Δ	全文	鈴木 喬	山梨大学	2007	環境・資源面から見た無機リン	Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan (無機マテリアル学会)	14巻, 326号, p.44-52	鈴木 喬,佐藤 利夫	https://doi.org/10.11451/mukimate2000.14.44			
54	Δ	抄録·全文	原田 誠	東京工業大学大学院 理工学研究科化学専攻	2008	X線吸収微細構造によるイオン交換体対イオンの局所構造解析	日本イオン交換学会誌	19巻, 2号, p.88-94	原田 誠	https://doi.org/10.5182/jaie.19.88			
55	Δ	全文	三村 均	東北大学大学院工学研究科	2008	核燃料サイクルバックエンドと核種分離技術	日本イオン交換学会誌	19巻, 1号, p.12-28	三村 均	https://doi.org/10.5182/jaie.19.12			
56	Δ	抄録	田中 耕一	東京工業大学	2008	様々な条件下で作製した骨類似アパタイトの多孔性と吸着特性	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講 演予稿集 2008年年会講演予稿集	セッションID : 3J09	田中 耕一,岡田 清,中島 章,亀島 欣一	https://doi.org/10.14853/pcersj.2008S.0.3J09.0			
57	Δ	抄録·全文	佐々木 高義	物質・材料研究機構国際ナノアーキテクト ニクスセンター・ナノスケール物質センター	2008	層状無機イオン交換体の剥離と応用	日本イオン交換学会誌	19巻, 2号, p.81-87 佐々木 高義		https://doi.org/10.5182/jaie.19.81			
58	Δ	全文	三村 均	東北大学大学院工学研究科	2009	イオン交換法によるアクチノイドの選択的分離・回収	日本イオン交換学会誌	20巻, 2号, p。86-97 三村 均, 山岸 功		https://doi.org/10.5182/jaie.20.86			
59	Δ	キーワード・論文タイ トル・抄録	松岡 良樹	広島大学	2011	陰イオン交換特性をもつ層状複水酸化物の放射光精密構造解析	日本セラミックス協会 年会・秋季シンボジウム講演予稿集 第24回秋季シンポジウム	ジウム講 セッションID: 2PH03 松岡 良樹, 森吉 千佳子, 黒岩 芳弘, 佐藤 宏亮, 竹川 雅俊, 笹井 亮		https://doi.org/10.14853/pcersj.2011F.0.611.0			
60	Δ	キーワード・論文タイ トル	大宅 淳一	日本大学	2011	カルシウムアルミネートモノカーボネート水和物におけるCO3 <sup>2-</sup> とCrO4 <sup>2-</sup> の陰イオン交換反応	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講演予稿集 2011年年会講演予稿集	セッションID : 1F24	大宅 淳一,平野 壮哉,三五 弘之,坂井 悦郎	https://doi.org/10.14853/pcersj.2011S.0.77.0			

J	検索方法	研究者名	所属・	掲載年	タイトル	雑誌名	▼ 巻,号,ページ	著者すべて	▼   備考   ▼
61	△ キーワード・論文タイトル・抄録	笹井 亮	島根大学	2011	層間に酸化物ピラーを有する層状複水酸化物の陰イオン交換反応	日本セラミックス協会 年会・秋季シンボジウム講 演予稿集 第24回秋季シンボジウム	セッションID : 3H09	笹井 亮,松本 千營	https://doi.org/10.14853/pcersj.2011F.0.794.0
62	△ キーワード・論文タイトル・抄録	笹井 亮	島根大学総合理工学部	2011	ピラード層状複水酸化物による硝酸イオンの選択的陰イオン交換反応	日本セラミックス協会 年会・秋季シンボジウム講演予稿集 2011年年会講演予稿集	セッションID: 3L27	笹井 亮,松本 千營	https://doi.org/10.14853/pcersj.2011S.0.680.0
63	△ 全文	松浦 博孝	熊本大学大学院自然科学研究科	2015	標的イオンを高速で回収できる繊維状イオン吸着材(レーダー)	化学と教育(日本化学会)	63巻, 5号, p.238-239	松浦 博孝	https://doi.org/10.20665/kakyoshi.63.5_238
64	△ 全文	鈴木 達也	長岡技術科学大学大学院原子システム 安全工学専攻	2016	イオン交換による核種分離を伴う核燃料再処理技術の新展開と放射性物質の分離除去 技術への応用	日本イオン交換学会誌	27巻, 2号, p.13-20	鈴木 達也	https://doi.org/10.5182/jaie.27.13
65	△ 全文	松本 佑美	芝浦工業大学大学院理工学研究科材 料工学専攻	2017	[Cnmim][Tf <sub>2</sub> N]を溶媒としたTriphenylphosphineによる塩酸水溶液からのPd(II), Pt(IV)の抽出挙動	日本イオン交換学会誌	28巻, 1号, p.19-28	松本 佑美,矢田 祐士,山中 拓実,新井 剛	https://doi.org/10.5182/jaie.28.19
66	抄録	大井 隆夫	上智大学理学部化学科		高いリチウム同位体選択能を有する無機イオン交換体の創製 (Preparation of Inorganic Ion Exchangers with High Selectivity for Lithium Isotopes)	日本イオン交換学会誌	15巻, 2号, p.80-94	大井 隆夫	https://doi.org/10.5182/jaie.15.80
67	論文タイトル・全文	三宅 通博	岡山大学大学院自然科学研究所	2005	環境浄化を指向した無機材料の合成および評価	Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan (無機マテリアル学会)	12巻, 315号, p.155- 160	三宅 通博	https://doi.org/10.11451/mukimate2000.12.155
68	論文タイトル・全文	佐藤 努	北海道大学大学院工学研究科環境循環システム専攻環境地質学研究室	2006	放射性廃棄物処分への無機材料の利用	Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan (無機マテリアル学会)	13巻, 325号, p.441- 447	佐藤 努	https://doi.org/10.11451/mukimate2000.13.441
69	抄録	小林 篤司	東京工業大学	2007	CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系材料の複合吸着特性	日本セラミックス協会 年会・秋季シンポジウム講演予稿集 2007年年会講演予稿集	セッションID : 2J10	小林 篤司, 亀島 欣一, 中島 章, 岡田 清	https://doi.org/10.14853/pcersj.2007S.0.278.0

### 表 2.2-12 2次検索結果(1)

基材(物質名、鉱物名など) 1 含水酸化チタン(TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O)	吸着/交換対象の陰イオン ヒ酸/オキソ酸	<u>陰イオン吸着(交換)の環境条件</u> ~pH10 (塩化物イオン共存でのデー タあり)	Kdの記載の有無(値) 有り	モデルの有無 分配の Δ H の 記 載 あ り	開発者(企業、大学) 三菱レイヨン(株)	研究者名 竹中安夫ほか	時期 1984		判定理由 他の陰イオンへの適用 性が不明
2 酸化チタン(IV)(たぶん含水)	Ni及びCoのクエン酸錯体	4 <ph≦8 アルカリ性でのデータは無<br="">し</ph≦8>	25℃での吸着等温線あり	ラングミュア	姫路工業大学	藤井 知ほか	1985	Δ	他の陰イオンへの適用性が不明
3 常土類酸化物水和物 (Ce,Nd,La,Sm,Gd,Y,Zr,Ti,Fe(III),Mn(II)) 4 酸化鉛(IV)	F <sup>-</sup> (CeO <sub>2·n</sub> H <sub>2</sub> Oに関しては、他のアニオン化学種のデータも記載)	pH≦8 酸性	CeO2・nH2Oの交換容量は 記載あり、他は無し 交換量は記載されているが	ヒドロキシル基 とのイオン交換	旭化成工業(株) 大阪市立工業研究所、立命	今井秀秋ほか河野宏彰ほか	1987 1991		交換容量が大きいのた 酸性領域(ヒ酸、リン酸 ホウ酸除く) 分析のためのヒ素濃網
	ホウ素酸イオン	pH8のみデータあり	容量になっていない pH8での交換容量記載	イオン交換	館大学 東北工業技術試験所	林 拓道ほか	1991		<u>技術であるため。</u> 他の陰イオンへの適用
		$pH \le 6.5$ (オレンジ $II$ )、メチレンブルー $tapH10$ までデータ有り $10^{-3}$ MのNa塩溶液での浸漬 $(50cm30$ がメフラスコにFe-Mg-		フロインドリヒ型	八戸高専	成田榮一ほか	1992		性が不明 有機物の回収が対象
SIL SALES IN SECTION OF THE PROPERTY OF THE PR	NO <sub>3</sub> ¯, CГ,Br¯, F, Γ,カルボン酸、 アルコール(NO <sub>3</sub> >Br¯>Γ)	HT0.50gをそれぞれ取り、それぞれの 濃度を10-3Mに調整したNaX(X: Br. I、NO3)混合溶液を50cm3加え、30°C において反応させ、一定時間ごと上澄 液を0.50cm3ずつサブリングし、イオ ンクロマトグラフにより陰イオンを測定 (AI-Mg-HTIに関する記載なし))	あり(Fe-Mg-HTについて Fe:Mgモル比に応じたNO3- >Br->)-に関するKdの値、Fe の含有量が少ないほどKd 大。Fe:Mg = 2:8でのI-イオン のKd値は400cm3/gと高い)	なし	三洋エブソンイメージングデバイス(株) パイス(株) 昭和薬科大学 東工大	本田賢一ほか	2005	Δ	環境修復が目的のた め、有機酸、NO <sub>3</sub> 、ハバ ゲン以外は適用性不明
ハイドロタルサイトーゼオライト系 9 クリンカーアッシュ、フライアッシュ、鋳物砂等を配合したコ	リン、窒素	田畑の土中の水質改善が目的	総説のため詳細な記載なし		島根大学	佐藤利夫	2005	×	コンクリートに配合し、 イオフィルムの形成等 利用して水質改善する
ングリート製品 1 ゲータイト	詳細記載なし SO4,SeO4,SeO3,As2O3,AsO4,PO 4,Cr2O3, F-,BO3	弱酸性~中性、アルカリ性で低下	吸着量の図は記載あり	固定形態に関す る記述が一部に あり	北大、金沢大	佐藤努、福士圭介	2007		の 中性から弱アルカリ性 は吸着性を期待できな
2 Si-Fe-Mg系複合含水酸化物	SO4,SeO4,SeO3,As2O3,AsO4,PO 4,F-,BO3,CO3,NO2	弱酸性(pH≒5)	除去率のデータあり	357	島根大学、産総研	桑原智之、佐藤 利夫、小野寺嘉 郎	2007		・ 中性からアルカリ性で 詳細が分からない、遷 金属系のアニオンの呀
3 水酸アパタイト	F-、CI-等	酸性領域での有害陽イオン、有害陰 イオンの同時除去	なし	なし	山梨大学	鈴木 喬	1985	Δ	着に関しては不明 陰イオン吸着特性につ いては新しい知見なし
4 スメクタイト、カオリナイト等の粘土鉱物	SiO₄4->PO₄3->SO₄2->NO3-≒ CI-(選択性の順序)	pHが低く、高濃度になるほど陰イオン 交換容量(AEC)は増加する。また、粒 子が小さく、低結晶度のものほどAEC	なし	なし	日本化学工業(株)	輿水 仁ほか	1986	×	目的外の陰イオンに する選択性が高い
5 無機イオン交換体	特定しない	<u>は大きい</u> 特定しない	なし	なし	東京工業大学	阿部 光雄	1986	Δ	無機イオン交換体に関する一般的レビュー
Ca2+イオンの一部がPb2+やAg+に交換された鉛銀含有水酸アパタイト(半減期の長い129Iーイオンの除去剤としては6鉛含有アパタイト中の未反応の水酸アパタイトの一部をAg3PO4Iに改質し、Ag3PO4分散含有の鉛アパタイトが適	I-	Ag3PO4生成のためにはpH=9.0以上	なし	なし	山梨大学 スタンレー電機(電気?) (株)	三宅 通博ほか	1987	Δ	I-イオンに関する選択 は不明
切)	カルボン酸イオン	不明	なし	なし	カシオ(株) 姫路工業大学	堂野 礼三ほか	1988	>	目的とする吸着反応系
7 陰イオン交換膜 金属酸化物や金属水酸化物(酸化マグネシウム、酸化チタ 8ン(IV)、酸化アルミニウム、酸化鉄(皿)、水酸化マグネシウ	リン酸イオン	不明 人間の血液中を模擬した環境等(血液中の過剰なリン酸イオンの除去が	なし	なし	茨城大学	国崎 進ほか	1988		<u>は全く異なる</u> リン酸イオンのみに注 した知見
ム、水酸化鉄(皿)等) 9 グラファイト担体あるいは陰イオン交換膜	Ptカルボニルのアニオン性クラス ター等	腎炎の治療に有効) メタノールあるいはTHF溶液中	なし	なし	北海道大学	町田 憲一ほか	1988	×	燃料電池の効率化の めのメタノール陽極酸
10 イオン交換樹脂やイオン交換膜	ターマ (OH-による殺菌作用)	飲料水等の水処理の環境	なし	なし	山梨大学	鈴木 喬	1990	×	特性の向上が目的 特定の陰イオンに関する情報なし
11 弱塩基性陰イオン交換樹脂をCI形に調整したもの	クロム(VI)酸水素イオン (HCrO4-)等 Fe3+塩化物錯イオン[FeCI4]-あ	クロムめっき工場の排液を模擬(酸性)	なし	なし	日本電工(株)	本保 圭蔵ほか	1992	×	目的外の陰イオンに する選択性が高い
2 多孔性高分子ゲルから成る陰イオン交換体	るいはUO22+塩化物錯イオン [UO2Cl4]2-	高濃度塩酸中 0.005~0.1mol/lの濃度のNa2CO3水	なし	なし	旭化成工業(株)	川上 文明ほか	1992	×	目的とする吸着反応は全く異なる
3 層間にSO42-を含むハイドロタルサイト類似物(蛇紋岩の 浸出液中に含まれるMg成分を合成原料として利用) イオン交換樹脂(DIONEXHPIC-CG5等による陰イオン交換	CO32-(SO42-とCO32-のイオン 交換性)	溶液に懸濁させ、常温で4時間反応させた。 シュウ酸、ジグリコール酸および水の3		なし	資源環境技術総合研究所 工業技術院 中国工業技術試	小菅 勝典ほか	1992		他の陰イオンへの適り性が不明
4 イオン文揆情報(UIONEANPIOTOG3等による展イオン文揆 クロマトグラフィー法)	ケイ酸塩、生物試料あるいは海	種の浴液中		なし	験所	平田 静子ほか	1993	×	目的とする吸着反応には全く異なる
5 陰イオン交換樹脂(イオン交換クロマトグラフ法)	水中の微量元素(ベリリウム、ス ズ、ウラン、モリブデン、インジウ ム、ビスマス)の金属錯体		なし(金属元素に関する分配 係数の記載あり)	なし	千葉大学	小熊 幸一	1993	×	目的とする吸着反応をは全く異なる
6 陰イオン交換樹脂	[Fe3+(CI-)m]錯イオン、安息香酸	水溶液(安息香酸については有機溶 媒)	なし	なし	芝浦工業大学	武田 邦彦ほか	1994	×	目的とする吸着反応: は全く異なる 基材の合成法やその
	記載なし(イオン交換膜の合成法とその特性のみ)	記載なし	なし	なし	昭和薬科大学	井浦 克彦ほか	1994		性についての情報は 用だが、陰イオンへの 用性が不明
	F-、CI-等 (C軸に沿って形成されるトンネル 内のOH-と陰イオン交換)		なし	なし	群馬大学	三宅 通博	1994	Δ	陰イオン吸着特性については新しい知見なし
9 パイロライト様層状化合物(Mg1-xFex (OH) 2 (Cl, CO3) y・nH20)	NO3-	バイロライト様層状化合物0.1 g に対して4 m mol/1 NaNO3水溶液50 ml。 NO3-選択性を調べるために0.1 mol/1 NaNO3と0.1 mol/1 NaC1の混合水溶液 50 mlを用いてNO3-/C1-比を変えた。25°C、5時間で実施	なし(I-イオンに関するイオン 交換等温線の記載あり)	なし	山梨大学	張 無限ほか	1995	Δ	I-イオンに関する選択 はやや低い
0 水酸アパタイト、カルサイト、アラゴナイト等のアルカリアー ス化合物(カルシウム、マグネシウム関連化合物)	記載なし(陽イオン交換やOH-放 出による殺菌作用に注目)	記載なし	なし	なし	山梨大学	鈴木 喬	1995	Δ	陰イオン吸着特性の 見なし
	HAp中のOH-イオンはF-、CI-、Br-イオンとは陰イオン交換反応するが、NO3-、SO24-等のその他の陰イオンとは常温常圧下では反応しない。(陽イオン交換やOH-放出による殺菌作用に注目)	記載なし	なし	なし	山梨大学	鈴木 喬ほか	1995	Δ	陰イオン吸着特性の! 見なし
合成した陰イオン交換体(ホルミルスチレン(FS)とジビニル 2 ペンゼン(DVB)の共重合体を母体構造とするイオン交換樹脂)	Ru、Rh及びPdの塩素イオン錯体	約1gのイオン交換体と1~ 20mmol/dm3の白金族元素を含む所 定濃度の酸溶液20mを入れ、60°C に 保持した恒温振蕩水槽中に設置し、 2hr以上振蕩させ吸着平衡実験を行っ な	る分配係数(吸着平衡時の イオン交換体と溶液側の金	なし(イオン交換 選択係数と吸着 種(塩素錯体) の平均価数との 関係に関する考 察あり)	芝浦工業大学	新井 剛ほか	1995	×	陰イオン吸着特性のタ 見なし
3 イオン交換樹脂ならびにリン酸ジルコニウム等の無機イオン交換体	記載なし(陽イオン交換に注目し た著者の研究の紹介)	記載なし	なし	なし	お茶の水女子大学	冨田 功	1996	×	目的とする吸着反応? は全く異なる
4 陰イオン交換樹脂(スチレン系強塩基性 I 型のXT-5028 等)	ヘキサシアノ鉄(II)酸イオン [Fe(CN)6]4ー	CsNO3:2x10-3mol dm-3、HNO3:3 mol dm-3、ヒドラジン硫酸塩(酸化抑 制剤):10-3mol dm-3、液量:10mL、 温度:25°C、振りまぜ時間:1時間	なし	なし	工業技術院 九州工業技術研究所	谷原 紘一	1996	×	目的とする吸着反応: は全く異なる
無機陰イオン交換体として、含水酸化硝酸ビスマス BiO(OH)x(N03)1-x、ならびに、鉛ヒドロキシアパタイト(水 酸化リン酸鉛、グレード名:IXE-1000(カルシウムヒドロキシ アパタイトと同構造でCaがPbに置きかわったもの))	食を防止)	電解液中 (鉛ヒドロキシアパタイトに関しては、 N、N・ジメチルホルムアミド 89%、水 10%、リン酸アンモニウム 1%、HCI 100ppmの模擬電解液中	なし	なし	東亜合成(株)	山本 則幸ほか	1996	Δ	I-イオンや目的とする 境条件での有効性は 明
6 対象が陰イオンではない(SP-セファデックスC-25陽イオン 交換体(セファデックスのスルポプロピル誘導体))	対象が陰イオンではない(コバルト(皿)錯体[Co(gly)3-n (en)n] n+(n=0~3))	記載なし	なし	なし	名古屋大学	柏原 和夫ほか	1997		陰イオン吸着特性の 見なし
7 溶媒抽出における塩基性抽出剤(アミン、アンモニウム塩等)	金属錯陰イオン	記載なし 初期リン濃度を10-250ppmに調整した	なし	なし	資源環境技術総合研究所	田中 幹也	1997	×	目的とする吸着反応: は全く異なる
	リン酸イオン(または、亜リン酸イ オンあるいは次亜リン酸イオン)	Na2HPO4水溶液(亜リン酸イオンある いは次亜リン酸イオンについては、そ れぞれ、Na2HPO3あるいはNaPH2O2 水溶液)50mlに試料0.1gを加え25°C恒 温槽中で一定時間反応。リン酸イオン に関してはpH2~9	ら、イオン交換選択性はリン酸イオン>亜リン酸イオン、次 亜リン酸イオンに対してはイ	なし	山梨大学	張 無限ほか	1997	Δ	I-イオンに関する有刻 は不明
水酸アパタイト(HAp: Ca10(PO4)6(OH)2)系格子イオンイオ 9ン交換体(結晶格子イオンが無機構造化学の常識に反し、 常温常圧で水溶液中の他のイオンと選択的にイオン交換)	F	記載なし	なし	なし	山梨大学	鈴木 喬	1998		陰イオン吸着特性の 見なし
O OH-形強塩基性陰イオン交換樹脂	炭酸イオン	水酸化アルカリ溶液	なし	なし	東京工業大学	阿部 光雄	2001		研究者のための実験 のひとつとして記載
1 液状イオン交換体	有機陰イオン	記載なし	なし	なし	熊本大学	城 昭典	2003	×	筆者の従来研究のま め
2 ハイドロタルサイト(HT; Mg1-xAl(OH)2(N03)x・nH20(0.18≦ x≦0.34)のx=0.26生成物(HT26)		室温で24h [CH3CH(O-)C02NH4]2Ti(OH)2水溶	なし	なし	宮崎大学	町田 正人ほか	2003	Δ	I-イオンに関する有刻 は不明
3 / ハイドロタルサイト(HT; MgI-xAl(OH)2(N03)x・nH20(0.18≦x≤0.34)のx=0.26生成物(HT26)	陰イオン性Ti架橋剤 水道水中に含まれるカルシウム	液に分散し、25、50あるいは70℃で 24h撹拌		なし	宮崎大学	町田 正人ほか	2003		I-イオンに関する有刻 は不明
4 陰イオン交換樹脂、陰イオン交換膜	イオン、硫酸イオン、塩化物イオ	記載なし(燃料電池システムにおける水処理)	なし	なし	栗田工業(株)	三角 好輝ほか	2003	×	燃料電池に関する解
	ン等	TPEXパウダーの例:0.08dm3の 26.7							

### 表 2.2-13 2次検索結果(2)

46	CI体層状複水酸化物(ハイドロタルサイト)(市販のハイドロタルサイト(DHT-6: Mg3Al(OH)8(CO3 2-)0.5・2H20)を脱炭酸イオン処理したもの)		記載なし	なし	なし	物質・材料研究機構	井伊 伸夫ほか	2004	Δ	I-イオンに関する有効性 は不明
47	スメクタイト/LDH(層状複水酸化物)複合体	特定しない???	記載なし	なし	なし	東京工業大学	新井 裕之ほか	2004	×	陰イオン吸着特性の知 見なし
48	鉄含有廃棄物である溶解ダスト(製鉄所や鋳物工場のコークス炉から発生するガスの冷却固化体、NaOH存在下で水熱処理したもの)	硫化水素イオン? (硫化水素除 去剤)	記載なし	なし	なし	アイシン高丘(株)	服部 敏裕ほか	2004	×	陰イオン吸着特性の知 見なし
49(欠番)										
	陰イオン交換樹脂	Mo(Ⅵ)(モリブデン酸?)、I-、 IO3-、Cd(Ⅱ)のヨード錯体	記載なし	なし	なし	千葉大学	小熊 幸一	2005	×	目的とする吸着反応系と は全く異なる
51	Mg-Al型層状複水酸化物(LDH)	なし(「オレイン酸の吸着特性を評価した」との記載)	記載なし	なし	なし	東京工業大学	亀島 欣一ほか	2005	×	陰イオン吸着特性の知 見なし
52	複合型陰イオン交換膜	なし(イオン透過挙動の観点から の電気化学的特性に関する研 究)	記載なし	なし	なし	九州大学	山内 昭	2006	×	目的とする吸着反応系とは全く異なる
53	①水酸アパタイト(HAp. Ca10(PO4)6(OH)2) ②ハイドロタルサイト化合物 (Mg0.693Al0.307(OH)2.021(CO3)0.013(Cl)0.260・ 0.498H20)	①F->CI->Br-(NO3-、SO24-等 のその他の陰イオンとは常温,常 圧下では反応しない) ②リン酸イオン	記載なし	なし	なし	山梨大学	鈴木 喬ほか	2007	Δ	I-イオンに関する有効性 は不明
54	陰イオン交換樹脂	特定しない(樹脂表面の対イオン の溶媒和および吸着の状態に関 する研究)	記載なし	なし	なし	東京工業大学	原田 誠	2008	×	目的とする吸着反応系とは全く異なる
55	陰イオン交換樹脂	ピュー)	記載なし	なし	なし	東北大学	三村 均	2008	×	目的とする吸着反応系と は全く異なる
	骨類似アパタイト(BL-Ap)	陰イオンは特定しない(多孔性と Ni2+i吸着特性に関する研究)	記載なし	なし	なし	東京工業大学	田中 耕一ほか	2008	×	陰イオン吸着特性の知 見なし
57	層状チタン酸化物およびペロブスカイト型マンガン酸化物 のナノシート	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	・グブロックとしての応用研究のためイス	ナン交換そのものに対する記述	土無し	物質•材料研究機構	佐々木高義	2008	×	電極材料開発に関する論文
58	ジンシー ゼオライト 粘土 アンチモン酸チタン タンタル酵塩	Na,Am Cs,Sr,Co Am, Eu Cs	- 硝酸濃度を軸に取った図あり	あり	総説のため、詳細な記述は無し	東北大学 JAEA	三村均 山岸功	2009	Δ	核種分離に関する研究 総説でありカチオンとし てまとめられているた め、液相に於ける化学形
	M1-x2+Mx3+(OH)2(An-)x/n·mH2O (LDH)	NO3.SeO3.Cl,CrO4,SO4,SeO4	吸着機構解明のた	・ めのXAFSを用いた構造解析	1	広島大、島根大	松岡良樹、佐藤宏亮	2011	Δ	層状複合酸化物で既に 研究が実施されている。
60	炭酸型AFm	クロム酸(種々の陰イオン吸着性 有りとの記載)	中性、室温 0~2mmol	なし	なし	日大、東工大	大宅淳一、坂井 悦郎	2011	Δ	クロム酸以外の具体的 データについて調査の 要有り
61		NO3.SeO3.Cl,CrO4,SO4,SeO4	予稿	のため記載なし		島根大、名古屋大	笹井亮、松本千 誉	2011	Δ	層状複合酸化物で既に 研究が実施されている。
63	繊維状イオン交換体(第4級アンモニウム基、イミノ二酢酸基)	CI-,SO42-	?	?	?	熊本大学	松浦博孝	2015	×	基材が有機繊維または 有機系の官能基を付与 したもの
64	ピリジン樹脂	高レベル濃縮廃液からのPGMおよびMAの除去が対象であり、陰イオンに関する記述なし(Ru,Rh,Pt及びU,Pu、Np, Am,Cm)	塩酸酸性	各核種についてにプロセス 上のKdについての記述あり	なし?	長岡技術科学大学	鈴木達也	2016	× ?	基材がピリジン樹脂、ク ラウンエーテル等の有機 物
65	トリフェニルフォスフィン	レアメタル(Pd(III), Pt(IV)) 陰イオンに関する記述無し	塩酸酸性	交換率についての記述あり	あり	芝浦工大	松本祐美	2017	×	基材が有機物、対象が レアメタル
66	MnO2(Li)	Li同位体を対象としている	Li対象のため記述無し	なし		上智大学	Takao OI	2004	×	電池用リチウムの捕集 等が対象
	水酸アパタイト(Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> )	パタイト(Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ) Pb, Cd,Hg 陰イオンの記述無し アパタイトは弱酸性		なし	溶解-沈殿でも 説明できる					7,777
	ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H) (ジャイロライト、トバモライト)	Ni,Co,Zn,Pb,Cd 陰イオンに関する記述無し	中性領域	なし	記述無し	岡山大学	三宅通博	2005	×	陰イオンに対する記述 無し
	フッ素雲母	Cs 陰イオンに関する記述無し	中性領域	層間Naの置換	記述無し			1		1
	ゴミ焼却灰から生成したC-A-S-H	Cs,NH4 陰イオンに関する記述無	中性領域	なし	記述無し					
	セメント系材料に付随して生成する二次鉱物 C032-、I-、CI- ヨウ素固定化 I- 当B		当時のTRU廃棄物の処象	分での検討内容等の総括的な			佐藤努	2006	×	当時のTRU廃棄物の処 分での検討内容等の総
69	CaO−Fe₂O₃−SiO₂系材料	重金属、PO4 <sup>3-</sup> 、NH4 <sup>+</sup> を同時に吸着	中性から弱酸性	なし	なし?	東工大	小林篤司	2007	×	PO4 <sup>3-</sup> の吸着もCaとの反応による析出であり、他の陰イオンへの展開が 見込みにくい

# 表 2.2-14 陰イオン吸着材製品の性能・適用範囲 MAP

						I			CI			F			Se			Se(VI)			Тс			As			C (有機)			NH <sup>4</sup> -N			重金属	
	-カー に機関	吸着材名称	基材	吸着媒	酸性	中性	アルカリ性	酸性	中性	アルカリ性	酸性	中性	アルカリ性	酸性	中性	アルカリ性	酸性	中性	アルカリ性	酸性	中性	アルカリ性	酸性	中性	アルカリ性	酸性	中性	アルカリ性	b 酸性	中性	アルカリ性	酸性	中性	アルカリ性
		CAMZ CAMZ-S	フライアッシュ ゼオライト	ゼオライト 非晶質鉄系複合酸化物										弱酸		弱アルカリ																	Cr(VI)	
	-	CAMS-W		シリカ複合体																													Mn,Cd,Cu,I	
101 A	MEC	CAPA-CT	層状複:	水酸化物										弱酸		弱アルカリ							弱酸		弱アルカリ								Pb,Cd,F,B	
		AC-1	アルカリ金属	系化合物複合体	弱酸		弱アルカリ	弱酸		弱アルカリ																						弱酸	Pb,Cd,F,B	
		TKS105	鉄系・アルカリ金													弱アルカリ			弱アルカリ						弱アルカリ									弱アルカリ
		"ッシュクローS		なし			pH ≒ 12.5			pH ≒ 12.5			pH≒12.5			pH ≒ 12.5									pH ≒ 12.5									F,B,Cr(VI)
102 AZN	/IEC カ	カテナチオABL	CI型ハイド	ロタルサイト 塩・粘土			弱アルカリ			弱アルカリ																							B,Cr(VI)	
107 スカ	機械	水夢		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )																														
109 テレ	アクラビ	ニーキャッチ	SiO <sub>2</sub> ,AI <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,F	e <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 多孔質																														
	A:	s-CATCH 2	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> (SO <sub>4</sub> )	4(OH) <sub>16</sub> ·36H <sub>2</sub> O																			3≦pH		p H ≦ 9									
111 協和	I化学 Al	)HT- 4 A, .HT-4A- ,DHT-4C	合成ハイド	ロタルサイト			弱アルカリ			弱アルカリ			弱アルカリ																					
113 日本	国土開	機能性吸着材 (NLDH)	† /	LDH			弱アルカリ			弱アルカリ			弱アルカリ												弱アルカリ								Cr(VI),B	弱アルカリ
114 佐賀	大学	NLDH		ノサイズハイド サイト)																														
		XE-500,IXE - 30,IXE-550	В	i系																													Br.NO <sub>3</sub> -,SO	<sub>4</sub> 2-,PO <sub>4</sub> 3-
		XE600,IXE633	Sb-	·Bi系																												l I カチオン(Na	+)について	データ有り
117 東3		XE-700F	Mg-AI系(																														Br.NO <sub>3</sub> -,SO	
	_	XE700D	Mg-AI系(	多分LDH系)																													Br.NO <sub>3</sub> -,SO	
	_	XE-800		r系																												トー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		
	IX	KE-6107,6136	Zr-	Bi系																												カチオン(Na	+)について	データ有り
		EAD-F/READ-F(HG	樹脂	水酸化セリウム																														
118 日2	<u> </u>		樹脂	水酸化ジルコニウム																														
	RI	READ-As	樹脂	水酸化セリウム																														
								吸着能あり			不明		吸着能かし	耐久性無し																				
						凡例		WH 1000 )			1 77 J		△一 はできし	四ノハエボ し																				
						, 501	強	データ無し	弱	推定無	判断不能	推定有																						

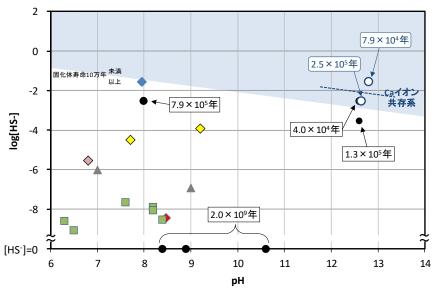
#### 2.2.5 おわりに

本項では、陰イオン核種に対する閉じこめ技術の開発として実施した、HIP 固化体のヨウ素放出挙動、BPI ガラス固化体のヨウ素放出挙動、及び陰イオン吸着材に関する調査の各々について、令和2年度の各実施内容に関してまとめる。

#### (1) HIP 固化体のヨウ素放出挙動のまとめ

#### 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 2.2-31 に適用性マップとして示す。



●: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)

○: 実験ポイント (Ca イオン共存系のデータ), ◆: 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 地下水設定値 (原子力発電環境整備機構,2021)
 ※図中点線は Ca 共存系での寿命 10 万年のライン

図 2.2-31 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

これまでの成果から、アルミナ HIP 固化体からのョウ素の放出は、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  $Ag_2S$  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、地下水の浸透とョ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 を通じたョ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ョ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ョ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、長期的にはョ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。

しかしながら、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粒界が選択的に腐食(溶解)されやすいこと示唆しており、これまでの SEM-EDX および EPMA による固相分析で傍証を得ている。この様な考え方から、金属の粒界腐食の考え方を参考に、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、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ることを確認した。今後、粒界のアルミナ溶解速度の考え方など精緻化していく必要があるとともに、より長期間の浸漬試験の結果から、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。

#### 3) マトリクスの改良

多様な環境条件に対する HIP 固化体のマトリクス改良として、耐食性の高いジルコニウムの利用について検討した。HIP 固化処理温度  $1,050^{\circ}$ Cの条件で、Zr 金属粉末と未粉砕の模擬廃銀吸着材を混合した HIP 固化体を作製することができた。充填率の影響を考慮して作製した固化体は、想定通り、金属マトリクス中に模擬廃銀吸着材が孤立して点在するような内部構造を持つ固化体を作製することができた。また、ヨウ素は Zr マトリクスに囲まれていることが確認できた。今後は HIP 温度の影響を含め、Zr マトリクスのインゴット化や耐食性について評価することで、マトリクスの頑健性を示すとともに、長期的な溶出試験や加速的な腐食試験により、ヨウ素溶出挙動を評価することが重要である。

#### 4) 中間評価におけるコメントとその対応

2020年度は、5 カ年計画の中間に当たることから、本事業の進捗及び課題に対しての助言を頂く目的で設置している TRU 廃棄物処理・処分高度化開発検討委員会(以下、委員会という)の各委員に加え、経済産業省のアドバイザーとして出席する原子力発電環境整備機構(以下、NUMOという)の評価を受けることとした。評価は、2020年度の第2回委員会までの進捗及び2020年度の成果見込みを基に質疑及びコメントを頂く形で実施した。

評価を頂く中で質問のあった、HIP 固化体を採用した場合に想定される廃棄物量について表 2.2-15 にまとめる。

中間評価において各委員およびアドバイザーから頂いたコメントとその対応について表 2.2-16 に、また、コメントとして頂いた各技術への要求項目への現時点での充足度について表 2.2-17 に、それぞれ示す。

表 2.2-15 HIP 固化体採用時に想定される廃棄物量

	H19年報告書	包括的技術報告書
I-129総放射能量(Bq)	5.10 × 10 <sup>13</sup> 1)	5.90 × 10 <sup>13</sup> <sup>2)</sup>
HIP固化体重量(kg/個)	5.6	5 * <sup>1</sup>
廃銀吸着材総量(ton)	143 * <sup>2</sup>	151 * <sup>2</sup>
HIP固化体総数(個)	22,535	26,964
ドラム缶への収納数(個/本)	9	*4
ドラム缶本数(本)	2838	2996

- 1) 第2次TRUレポート 2) 表6.1-4

- \*1 アルミナ原料を90体積%添加した固化体で、26cmφ×h26cm (約14L) として作成したときの重量を廃銀吸着材の真密度およびαアルミナの密度から算出
  \*2 廃銀吸着材の総重量は関連情報に基づいて設算。
- \*3 26cm φ × h26cmをドラム缶内部に収納で きる最大数

#### 表 2.2-16 中間評価における主なコメントとその対応方針

衣 2.2-16 中间評価にわける主なコメントとその対応方針					
主なコメナ※	回答				
①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か。					
» HIP固化体については、硫化水素以外の条件では良好であり、研究として硫化水素の特化したものとなっている。粒界を経路としたモデルは妥当と考える。評価モデルと実測の乖離について検討が必要。	▶ 中間評価後に取得された今年度の浸漬試験の結果でも、州に対してヨウ素の浸出量がリニアに変化していることから、粒界を含めた空隙内の物質移行がヨウ素の放出を支配しているものと考えられます。一方で、HSとの反応によってAgiが分解することにともなう移行経路の拡大(空隙の増大・連通率の上昇)をどのように数値化するかが課題と考え、まずは簡単な試行計算を実施しました。				
> ヨウ素の閉じ込め性を高め得る固定化技術2種の成立性について、溶出 試験を通じた評価を進めており、特に浸漬条件が溶出に及ぼす影響や溶 出の現象理解、長期放出モデルの構築に向けて、研究開発が着実に進 められている。浸漬試験は長期に及ぶがデータ取得・解析が律速となら ないよう、課題解決に多面的なアプローチが取られている。	▶ 拝承				
②事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か。					
<ul> <li>固化技術は現時点の長期浸出データに基づき、溶解反応の推定、挙動 モデルの検討が進んでいる。</li> <li>HP固化体では固相中の経路形成を含むより精緻なモデル導入が検討され、粒界での溶解事象の再現等に課題が残るものの、着実な成果が得られている。</li> <li>海水においても同様の性能が期待できると言うことは可能なのでしょうか。</li> </ul>	<ul> <li>拝承</li> <li> 拝承</li> <li> HIP団化に関しては、高pH、HSが加速要因、Ca<sup>2</sup>が減速要因となってい</li> </ul>				
→ カバロのが、Cの可求の注他が表別付くるると言うととは可能なのでしまうが。	ますが海水系、降水系の差は観察されていません。				
③残された課題と今後の見通しに問題はないか。					
2種の固化体に絞っているが、国外ではヨウ素固化の研究で、わが国で 棄却した固化体の研究が継続されているので、これらの棄却の根拠を明確にしておくことと、新たな知見が得られた場合に再検討が必要かも、考え方を決めておく必要がある。	▶ 時間的にR2年度内に実施することは困難ですが、今後の取りまとめ時にはその取り扱いを示すこととします。				
<ul> <li>HIP固化体について、モデルの構築とともに、データの拡充が必要(再現性も含む)。</li> <li>より具体的な処分概念構築を目標とし、合理的な優先順位をもって試験を進めることが望まれる。</li> </ul>	<ul> <li>データの拡充は必要と認識しています。まずはモデル化およびその検証のための試験を実施しますが、その後、予算、開発期間が許せば、データのさらなる拡充、再現性の確認を実施したいと考えます。</li> <li>固化体の処分環境に対する得手、不得手が見えてきましたので、より具体的な処分概念構築を見据えて今後の計画を立案したく思います。</li> </ul>				
▶ ヨウ素固定化技術に関して、現状で想定される廃銀吸着材を廃棄体とした時の物量を見積もるために必要な情報(ヨウ素の含有率など)をご教示いただきたいです。	▶ 物量について、過去に一旦まとめて御座いますが、その後製造工程の変 更やHIP固化のマトリクス材の添加などもありましたので、再度取りまとめ ます。				

表 2.2-17 HIP 固化体への要求項目とそれに対する充足度

要求項目	充足度	説明	残された課題	
地質環境が好ましくない場合でもヨウ素129の影響が高まらない				
・放出フラックスが十分小さい(放出期間)	0	極端な高pHおよび高HS・環境を除け ば目標とした10万年を達成できる見 込み	<ul><li>実地下水での確認は必要</li><li>pHへの依存性に関するデータが不足</li></ul>	
・放出挙動の説明が可能(モデル化)	Δ	物質移動律速であることは示せていると考えるが、ヨウ素の放出に関する 現象解明及びそのモデル化は十分ではない	現象の解明と、その定式化 (現状では既存の類似事象で の現象モデルおよびパラメー タを用いている)	
・処分環境への適用性	0~Δ	極端な高pHおよび高HS・環境を除けば目標とした10万年を達成できる見込み	・シンブルな液相での浸漬試験結果から環境的要請を推定しているので、想定される地下水環境や人工バリア由来の間隙水組成でのデータが必要	
二次廃棄物の発生等による新たな廃棄物を生み出さない				
固化工程でのヨウ素放出がない/十分少ない	©	廃銀吸着材をカプセルに封入し、HIP 固化するため、2次廃棄物および固化 工程でのヨウ素の揮散の可能性がない	<ul><li>・再処理工程に於ける廃棄物 処理への適用性 (スケールアップにおける課 題/高圧ガス対策)</li></ul>	
その他の課題				
再処理工程に於ける廃棄物処理への適用 性	<ul><li>・固化体のスケールアップにおける課題</li><li>・高圧ガス対策</li></ul>			

#### (2) BPI ガラス固化体のヨウ素放出挙動のまとめ

2020 年度は、BPI ガラスからのヨウ素放出過程のモデル化を目的として、ヨウ素の放出現象に関する仮説を検討するとともに、各素過程を検証するためのモデル化計画を策定した。

モデル化には、MCSで仮定した鉛の挙動及びョウ素の放出に係る現象を解明するための浸漬 試験による検討と、ホウ素の溶出に係る理論モデルの構築に係る検討とが必要であり、それぞれ についての本年度の検討の成果を以下に示す。

#### 1) 浸漬試験結果に基づくヨウ素放出現象モデルの検討

継続中の鉛丹 ( $Pb_3O_4$ ) を原料とした BPI ガラスの炭酸塩影響試験の結果、これまでの知見通り、炭酸イオン濃度の増大とともに、ホウ素及びョウ素の規格化浸出量が増大した。この際、表面変質層としてハイドロセルサイトが生成すると考えられるが、ガラス表面近傍での溶解挙動のモデル化を検討するため、表面にハイドロセルサイトなどが生成しないと予想される浸漬サンプルの表面分析を実施した。その結果、NaCl 水溶液中に浸漬した試料では、ハイドロセルサイトの生成は認められなかった。

今年度開始した新たな浸漬試験は、ハイドロセルサイトが生成しない NaCl 水溶液を浸漬液として使用し、NaCl 濃度を段階的に変化させることで、ホウ素とヨウ素が非調和的に溶解する希薄溶液中から調和的に溶解するイオン強度が高い溶液中での浸漬試験を実施し、析出相及び変質層の構造を明らかにすることで、調和溶解する場合と非調和溶解する場合のヨウ素放出挙動の差を検討することにした。

#### 2) ガラス構造モデルに基づいた BPI ガラスの溶解挙動のモデル化

RMC ガラス構造モデルを利用して BPI ガラスの溶解挙動のモデル化を想定し、結晶構造との 比較に基づいてガラス構造モデル内の酸素サイトの多様性を調査した。また、ガラス構造モデル 内の多様な局所構造のエネルギー評価について検討した。その結果、二成分ガラスの RMC 構造 モデル内の酸素サイトの多様性は、酸素 BVS の構成に基づいて  $Pb_6B_{10}O_{21}$  及び  $Pb_2B_2O_5$  結晶と比較しうることを示すとともに、DFT 計算によるエネルギー評価方法についても一定の方向性を見出した。結晶中の局所構造のエネルギー評価については結果を示していないが、 $PbO-B_2O_3$  系あるいは  $PbO-B_2O_3$ -ZnO 系に存在する安定構造として、関連ガラスだけでなく BPI ガラス固化体中の局所構造をエネルギー評価する際に有用な知見を与えるものと考えられる。いずれにしても、RMC ガラス構造モデルには構造的な乱れが残存し、局所構造のエネルギー評価を困難にしている。これを抑制する目的で、経験的情報としての拘束条件の適用 (BVS 拘束や結合角拘束など) や非経験的情報としてのエネルギー評価(局所構造クラスターに対する DFT エネルギー計算)により、構造修正が有効である。

BPI ガラスからのヨウ素の放出挙動に関し、ホウケイ酸ガラスの溶解モデルとの対比し、BPI ガラスの網目構造を構成するホウ素と鉛のうち、ホウ素が BPI ガラス溶解の指標とするが妥当であること、鉛による網目構造が破壊される際にヨウ素もガラス構造から外れることを考察した。

#### 3) BPI ガラス固化体からのヨウ素放出挙動のモデル化計画の検討

これまでの検討から、ヨウ素を放出する際の変質層の形成は、鉛周辺のガラス構造が破壊・変化する過程で外部より拡散浸透した炭酸基、水酸基との反応による固体内で反応していることが示唆された。そのモデル化のために、炭酸基や水酸基との相互作用を明らかにするための試験を行うこととした。また、10万年の性能目標を満足するためは、反応が長期的に継続することを確認する必要があり、長期間浸漬を継続している試料について分析を行う。

BPI ガラス固化体およびその関連ガラスの RMC 構造モデルは、これらのガラスの局所構造に多様性と乱れが存在することを示した。次年度は、PbOx 多面体を含めて局所構造に対するエネルギー評価を主に進める計画である。エネルギー評価に基づいて極端に不利な局所構造や過度の乱れを排除することで、ガラス構造モデルの更なる精緻化が達成される。一方で、局所構造の違いによる溶解性の差異に着目し、エネルギー評価に立脚した溶解現象の理解は必須である。次年度以降、ガラス中および結晶中に見られる幾つかの典型的な局所構造、溶出後のガラス構成成分の形態に対するエネルギー評価を行い、既存の溶解モデルとの整合性、エネルギー評価の妥当性、モデル改善の余地等について検討する。BPI ガラス固化体の溶解過程においてョウ素は調和溶解を仮定しているが、ヨウ素を含む少量元素を中心としたガラス構造モデル内の局所構造を検証し、調和溶解の妥当性を評価する。

#### 4) 中間評価におけるコメントとその対応

HIP 固化体と同様、2020 年度は、5 カ年計画の中間に当たることから、本事業の進捗及び課題に対しての助言を頂く目的で設置している TRU 廃棄物処理・処分高度化開発検討委員会(以下、委員会という)の各委員に加え、経済産業省のアドバイザーとして出席する原子力発電環境整備機構(以下、NUMO という)の評価を受けることとした。

中間評価において各委員およびアドバイザーから頂いたコメントとその対応について表 2.2-18 及び表 2.2-19 に、また、評価を頂く中で質問のあった、B 固化体への要求項目と現在までの各要求への充足度と PI ガラス固化体を採用した場合に想定される廃棄物量について表 2.2-20 及び表 2.2-21 にそれぞれまとめる。

#### 表 2.2-18 BPI ガラス固化技術への中間評価でのコメントとその対応(1)

#### **主なコメント※** 回答

#### ①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か。

- ▶ 炭酸以外の条件では、概ね良好な特性を示している。モデルパ ラメータで浸出挙動をよく表せているが、モデルの根拠と数値の 妥当性を説明できないとただのパラメータフィッティングに見られ かねない。妥当性あるいは、結果への汎用性を示す必要がある。
- > ヨウ素の浸出挙動解析で用いた結合パラメータの妥当性と、解 析で仮定した浸出過程の妥当性を示す必要があります。そのた め、ガラスからのヨウ素の浸出に至る素過程を洗い出してモデ ル化し、その検証のために必要な試験の計画を策定することと しています。また、結合パラメータについては、理論的に絶対値 までをもとめることは困難ですが、反応の起きやすさに係る結合 パラメータの大小関係を示すことで解析モデルの説明性を補強 したく考えています。
- ▶ ヨウ素の閉じ込め性を高め得る固定化技術2種の成立性につい て、溶出試験を通じた評価を進めており、特に浸漬条件が溶出 に及ぼす影響や溶出の現象理解、長期放出モデルの構築に向 けて、研究開発が着実に進められている。浸漬試験は長期に及 ぶがデータ取得・解析が律速とならないよう、課題解決に多面的 なアプローチが採られている。
- > 拝承

#### ②事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か。

- ▶ 固化技術は現時点の長期浸出データに基づき、溶解反応の推 定、挙動モデルの検討が進んでいる。
- > BPI固化体ではガラス成分を含む長期溶解析出挙動の液性条 件依存性が評価され、多くの知見が蓄積されている。計算シミュ -ションは任意条件での現象解釈に重要な示唆を与える可能 性が認められる。今後、析出反応など幅広い化学現象の解釈に も適用されることに期待したい。海水においても同様の性能が 期待できると言うことは可能なのでしょうか。

#### ▶ 拝承

▶ 現状、ホウ素の放出と表面での変質層の生成(鉛の消費)が同 時に起こることを想定したモデルを中心に検討しています。これ は実地下水では炭酸フリーの環境は考えにくいため、変質層が 速やかに形成されるケースが中心となると考えているためです。 ヨウ素の放出過程についてこれまでの浸漬結果を再度精査して、 モデル化を進めていく中で、変質層の生成の扱いが明確になれ ば、任意条件での評価の可能性も開けるという希望を持ってい

※: 原文を短くするために改変を一部実施。

#### 表 2.2-19 BPI ガラス固化技術への中間評価でのコメントとその対応 (2)

### 主なコメント※ ③残された課題と今後の見通しに問題はないか。

- ▶ 2種の固化体に絞っているが、国外ではヨウ素固化の研究で、
- わが国で棄却した固化体の研究が継続されているので、これら の棄却の根拠を明確にしておくことと、新たな知見が得られた場 合に再検討が必要かも、考え方を決めておく必要がある。
- ▶ BPI固化体について、モデルの構築とともに、データの拡充が必 要(再現性も含む)。
- > より具体的な処分概念構築を目標とし、合理的な優先順位を もって試験を進めることが望まれる。
- > ヨウ素固定化技術に関して、現状で想定される廃銀吸着材を廃 棄体とした時の物量を見積もるために必要な情報(ヨウ素の含 有率など)をご教示いただきたいです。
- ▶ BPIガラス固化体について、いつまでのどのようなレベルの核種 放出挙動モデルを作成するのか、また、核種移行解析(線量評 価)に対して、どのような核種放出モデルを提案する予定かにつ いて示してください。
- ▶ BPIガラス固化体についても、HIP固化体と同様に地下水水質 に対する適用範囲を整備していただきければと思います。
- ▶ BPIガラス固化体については、これを採用する場合、比較される と考えられる高レベルガラス固化体との関係整理が重要です。 このため両社の研究開発の違いを取りまとめておいていただけ ればと思います
- ▶ 海水においても同様の性能が期待できると言うことは可能なの でしょうか。

- ▶ 時間的にR2年度内に実施することは困難ですが、今後の取りま とめ時にはその取り扱いを示すこととします。
- データの拡充は必要と認識しています。まずはモデル化および その検証のための試験を実施しますが、その後、予算、開発期 間が許せば、データのさらなる拡充、再現性の確認を実施した いと考えます。
- ▶ 固化体の処分環境に対する得手、不得手が見えてきましたので、 より具体的な処分概念構築を見据えて今後の計画を立案したく 思います。
- 表2.2-16でお示しいたします。
- ▶ 第2回委員会(中間評価)の資料p51に概略を記載しております。 ヨウ素の放出量を規格化浸出量で表示していますので、核種移 行解析に対しては、含まれるヨウ素表/環境ごとの固化体寿命 で固化体からのフラックスを計算して頂くことを考えています。
- ▶ 第2回委員会(中間評価)の資料p52に、HIP固化体と同様に現 在までの浸出のトレンドが継続すると仮定した場合の固化体寿 命(浸出期間)と環境とをお示ししました
- ▶ 第2回委員会(中間評価)では、時間の関係でお示しできません でした。第3回委員会でお示しします。
- ▶ 海水成分も考慮して地球化学解析を行い、影響のある化学種を 特定しましたので、基本的には可能です。

<sup>※:</sup> 原文を短くするために改変を一部実施。

### 表 2.2-20 BPI ガラス固化体の要求項目に対する現時点での充足度

要求項目	充足度	説明	残された課題	
地質環境が好ましくない場合でもヨウ素129の影響が高まらない				
・放出フラックスが十分小さい(放出期間)	Ο~Δ	pH≥11および高炭酸・環境を除けば目標とした10万年を達成できる見込み	・実地下水での確認は必要	
・放出挙動の説明が可能(モデル化)	Δ	BPIガラスの溶解過程およびヨウ素の放出過程に関して、ガラス構造に基づいて結合パラメータを仮定(フィッティング)することで放出挙動を再現出来ている。	・MC解析で用いた結合パラメータの妥当性(意味づけ)を示すことが必要。 ・溶解過程に関する現象(仮定)の検証が必要	
- 処分環境への適用性	Ο~Δ	pH≥11および高炭酸環境を除けば目標とした10万年を達成できる見込み pH11は低アルカリ性セメントの平衡pHに近く、処分坑道でのpHが高くならないよう対策が必要	・実地下水での確認は必要 ・pH ≥11とならない工学的対策 (処分概念)の検討が必要	
二次廃棄物の発生等による新たな廃棄物を生み出さない				
固化工程でのヨウ素放出がない/十分少ない	0	・小規模な試験ではヨウ素脱離工程を含めた効率を確認している ・ガラス化工程でのヨウ素の揮発量に対する検討が必要(ヨウ素の捕集率の目標は小規模ではクリアしている)	・スケールアップにおける ①脱離工程の効率の確認 ②ガラス固化工程でのヨウ素 揮発に関するデータ整備 ・ヨウ素脱離後の吸着材の処理 /処分	
その他の課題				
再処理工程に於ける廃棄物処理への適用性	固化体のスケールアップにおける課題  ・各工程に於けるヨウ素の揮発量の把握(低融点ガラスのため、大規模な揮発は 起きないと考えているが、offガス系で捕集するため、新たな廃銀吸着材が発生す る) ・スケールアップしたガラスの均一性/小規模ガラスとの物性の違いの有無			

### 表 2.2-21 BPI ガラス固化体の物量に関する試算結果

	H24年度報告書	包括的技術報告書	
I-129総放射能(Bq)	5.10E+13 <sup>1)</sup>	5.90E+13 <sup>2)</sup>	
I-129総重量(kg)	7803	9027	
BPIガラス固化体容量(L)	150		
BPIガラス発生本数(本)	390*1	451*1	

<sup>1)</sup> 第2次TRUレポート 表2.3-6

### 2) 表6.1-4

固化体中のヨウ素量:2wt% = 固化体1本(キャニスタ/150L)あたり20kg \*1 ガラス発生本数の試算に於いて廃銀吸着材に含まれるI-127の物量は 考慮していない

#### (3) 陰イオン吸着材に関する調査のまとめ

主に材料の調達製の観点から、国内で研究開発されている吸着材及びイオン交換材料のうち、 基材が無機物であり、陰イオンの吸着/イオン交換を対象としているものについての調査を実施 するとともに、すでに製品化されている吸着材等についてカタログデータに基づいてマッピング した。

このマップを基に、専門家のご意見・議論を踏まえ、吸着試験等によって性能を確認するとともに適用可能な処分概念の検討を行う材料の選定を試みた。

その結果、対象とする材料を特定するには至らなかったが、対象核種を絞り込めば吸着を見込める可能性のある材料も見受けられたことから、今後 NUMO を交えて材料および対象を絞り込むこととした。

一方で、「他の地下水成分や、バリア材等からの溶出成分との反応、pH や Eh の変化によって 沈殿させて移行を抑制させるという考え方もできるので、検討してはどうか?」とのご意見も頂 いたことから、陰イオン核種の影響低減という本来の目的の達成に向けて、今後の対策の在り方 について NUMO のニーズ、研究開発の達成が必要となる時期(時間スケール)等も考慮して、 検討していく必要性が明らかになった。

#### 参考文献

- Idemitsu, K. and Sakuragi, T. Current Status of Immobilization Techniques for Geological Disposal of Radioactive Iodine in Japan, Mater. Res. Soc. Symp.Proc. Vol.1744,2015
- 核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会, TRU 廃棄物処分概念検討書,JNC TY1400 2000-001,TRU TR2000-01,2000.
- 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, JNC-TY1400 2005-013, FEPC TRU TR2-2005-2, 2005.
- 原子力発電環境整備機構, 地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性, NUMO-TR-10-03, 2011
- 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-,2021年2月発行,2021.
- 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.
- 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 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), 2013.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター:平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書(第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 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.
- 核燃料サイクル開発機構,福本雅弘,神崎学,放射性ヨウ素含有廃棄物の固化方法,特許第 2954881 号(特願平 8-218379),1996.
- Kodama, H., Dyer, A., Hudson, M. J., Williams, P. A., Progress in Ion Exchange, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 39, 1997.
- Kodama, H. and Kabay, N., Reactivity of Inorganic Anion Exchanger BiPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> with Ions in Solution, Solid State Ionics 141-142, 603-607, 2001.
- Matyas, J, et, al., Silica-based waste form for immobilization of iodine from reprocessing plant off-gas streams, Journal of Nuclear Materials 476, 255-261, 2016.
- Mukunoki, A. and Chiba, T., Development of an Iodine Immobilization Technique by Low Temperature Vitrification with BiPbO<sub>2</sub>I, ICEM07-7142,2007.
- Riley, B. et, al., Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review, Journal of Nuclear Materials 470,30-326,2016.

#### 3.閉鎖前安全性の評価技術の整備

### 3.1 アスファルト固化体の発熱特性の評価

#### 3.1.1 背景

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

アスファルトはセメントに比べて優れた減容効果を持ち、脱水により廃棄物を数十%の高濃度まで含有可能であることに加え、耐浸出性も優れていることから、特に海洋投棄処分を念頭に低レベル放射性廃棄物の固化材として広く用いられてきた(例えば、International Atomic Energy Agency, 2009)。わが国でも、動力炉・核燃料開発事業団(現日本原子力研究開発機構)(以下、「動燃」という)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。

#### 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)

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

※: 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」という)のように、熱による反応暴走(以下、「熱反応暴走」という)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」という)、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 年度から平成 31 年度までに実施した 2 年間の前半と、3 年目(令和 2 年度)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 年度及び平成 31 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及び、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。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。

令和2年度は、有機物と硝酸塩の反応機構を理解し、発熱モデルの見直しなどに資するため、 平成30年度及び平成31年度に引き続き、熱特性データなどを取得するとともに、有機物と硝酸 塩との反応機構の調査を行った。また、新たに、放射線が模擬アスファルト固化体の発熱特性に 及ぼす影響を調査するための試験方法を検討した。さらに、発熱速度モデルの見直し及び妥当性 の確認として、モデルにおける酸素の取り扱いについて検討を行った。

令和3年度以降は、引き続き有機物と硝酸塩との反応機構の調査を行うとともに、放射線照射 した模擬アスファルト固化体について、熱特性データを取得する予定である。これらのデータを 活用して、発熱速度モデルの改良や妥当性検討を進める予定である。

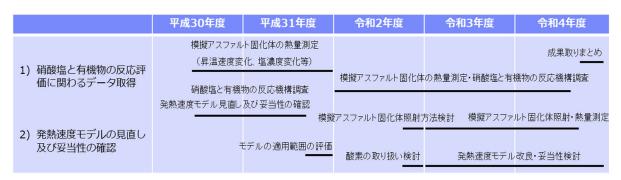


図 3.1-1 5か年の計画

## 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。

令和2年度は、平成31年度に実施した空気中の酸素と接触した条件における熱量測定のデータから塩含有率が発熱特性に与える影響が見られなかったため、低酸素条件においても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、発熱特性に与える塩含有率の影響を調査した。また、アスファルトと硝酸塩の反応機構を調査するために、平成31年度は、昇温速度を変化させて加熱した模擬アスファルト固化体のアスファルト成分の分析を試みた。令和2年度は、不活性ガス雰囲気で加熱した模擬アスファルト固化体のアスファルト成分の分析を行う。さらに、放射線の影響については、放射線の照射量や照射方法などを検討するとともに、模擬アスファルト固化体を対象に予備的に放射線照射を実施し、試験手法を検討した。

## (1) 示差走査熱量測定

平成31年度に取得した塩の含有率の異なる模擬アスファルト固化体の熱流量(Heat Flow)のデータから、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する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(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,2020)。令和2年度は、窒素雰囲気下にて、塩含有率の異なる模擬アスファルト固化体を測定容器に封入し、DSCを実施し、発熱特性に与える塩含有率の影響を調査した。

# 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 年度及び平成 31 年度と同様にカルベ式熱量計 C80(メーカー: SETARAM)(以下、「C80」という)及び示差走査熱量計 Q2000(メーカー: TA Instruments)(以下、「Q2000」という)を使用した。C80 は、測定可能温度が 300  $\mathbb C$ 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  $\mathbb C$ 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 年度及び平成 31 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、表 3.1-4 に示す、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」という)と種々の塩により調製された溶液(以下、「模擬廃液」という)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。模擬アスファルト固化体製造に用いられた模擬廃液の調製フロー図を図 3.1-2 に示す。硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムなどにより塩成分を調整した溶液に、実際の放射性核種を不溶化処理するための薬品も添加され、模擬廃液が調整された。

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」という)。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」という)。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」とい う)。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。

C80 による測定においては、模擬アスファルト固化体 1,000mg 程度を窒素雰囲気にて耐圧容器に封入し、容器を密封した。測定条件は、表 3.1-2 に示す設定とした。Q2000 による測定では、模擬アスファルト固化体 1mg 程度を窒素雰囲気にて耐圧容器に封入し、容器を密封した。測定条件は、表 3.1-2 に示す設定とした。上記の測定においては、再現性を確認するため、2 回測定を行った(但し、測定時間を要する昇温速度 0.01  $^{\circ}$ C/min については、1 回)。

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

装置名	カルベ式熱量計 C80 (メーカー:SETARAM)	示差走査熱量計 Q2000 (メーカー:TA Instruments)
試料	模擬アスファルト固化体① - ③ (表 3.1-3)	模擬アスファルト固化体① · ③ (表 3.1-3)
試料量	1,000 mg 程度	1 mg 程度
雰囲気	耐圧容器に封入(容量 10 cm <sup>3</sup> 程度) 窒素	耐圧容器(サンプルパン)に封入 窒素
昇温速度	0.01, 0.1 °C/min	0.1, 0.3, 1, 5, 10 °C/min
温度範囲	100 · 300 ℃	室温 - 550 ℃

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
	・原料アスファルト		
模擬アスファルト固	・模擬廃液 (硝酸ナト	・リウム、亜硝酸ナトリウ	カム、炭酸ナトリウム、
快嬢/ ヘノテルト回   化体製造時の成分	リン酸ナトリウム、	水酸化ナトリウム、水酸や	化バリウム、硝酸、ヘキ
11件表垣時の成力	サシアニド鉄(II)酸ス	リウム、硫酸ニッケル、	亜硫酸ナトリウム、硝
	酸銀)		
製造時の塩含有率	45 wt%程度	47 wt%程度	60 wt%程度
	・平成 30、31 年度及	・実アスファルト固化	・実アスファルト固化
	び処分システム受	体の中で最大に近い	体以上の塩含有率
	託事業にて用いた	塩含有率を持つ	を持つ
	もの	・模擬アスファルト固	
	・アスファルト固化処	化体①よりも通常の	
備考	理施設火災事故原	運転条件により製造	
	因の 1 つと考えら	された実アスファル	
	れた処理廃液のリ	ト固化体に近い性状	
	ン酸濃度上昇を模	を有すると考えられ	
	擬した模擬廃液に	る	
	より製造		

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 ((藤根ほか, 1999) を加筆・修正)

項目	規格値	その他の情報
軟化点 (℃)	$85 \pm 5$	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
(1/10 mm (25 ℃) )	$40 \pm 5$	終了)
針入度指数	3以上	分類:ブローンアスファルト
引火点	260 以上	(200 - 300 ℃に加熱し空気を吹き込むこと
伸度 (cm (25 ℃) )	3以下	で、酸化・縮重合などを行ったもの。これに
<b>以重(05 ℃)</b>	1.005   0.005	より、例えば、感温性(温度による物性の変
比重(25 ℃)	$1.025 \pm 0.025$	化)を小さくすることができる。)

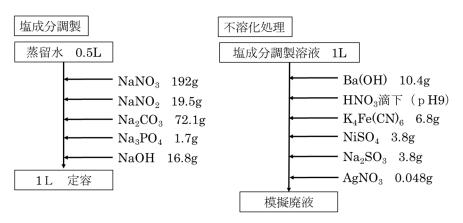


図 3.1-2 模擬廃液の調製フロー

## 2) 結果

C80 を使用した昇温速度 0.01  $^{\circ}$ C/min による模擬アスファルト固化体の発熱開始温度 ( $^{\circ}$ C) 及び発熱量 ( $^{\circ}$ J/g) を表 3.1-5、示差走査熱量測定による熱流量 ( $^{\circ}$ W/g) (以下、「 $^{\circ}$ DSC 曲線」という)を図 3.1-2 に示す。なお、昇温速度 0.1  $^{\circ}$ C/min の条件下での  $^{\circ}$ DSC 曲線は、測定温度範囲である 300  $^{\circ}$ Cまでに発熱ピーク全体が確認できなかったことから、試料の発熱量 ( $^{\circ}$ J/g) を定量的に確認することができないため記載していない。

昇温速度 0.01°C/min の条件下による模擬アスファルト固化体① - ③の DSC 曲線の全体的な特徴としては、いずれにおいても 190°C付近から発熱が確認された。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%程度であり、発熱ピークは、塩の含有量が多くなるにともない、大きくなることが示された。

表 3.1-5 において、塩含有率の異なる模擬アスファルト固化体①、②、③は、塩含有率が大きいほど発熱量が大きくなる傾向が確認された。

表 3.1-5 模擬アスファルト固化体の発熱開始温度及び発熱量(C80:昇温速度 0.01°C/min)

試料	発熱開始温度 (℃)	発熱量(J/g)
模擬アスファルト固化体①	192	1.533
模擬アスファルト固化体②	189	1,735
模擬アスファルト固化体③	184	2,171

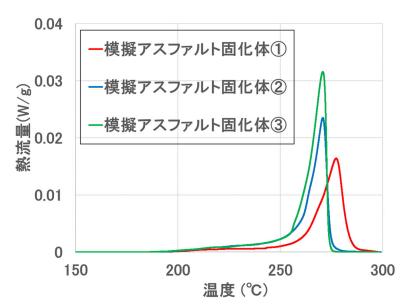


図 3.1-3 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 0.01 °C/min) (模擬アスファルト固化体(1) - ③)

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 0.1、0.3、1、5、10  $^{\circ}$ C /min におけるアスファルト固化体の発熱開始温度を表 3.1-6、発熱量 (J/g) を表 3.1-7、及び DSC 曲線を図 3.1-3・図 3.1-7 に示す。図 3.1-3・図 3.1-7 の凡例において、ハイフンの後の数字は、測定回数を示す。また、図 3.1-4・図 3.1-7 は平成 30 年度に測定したアスファルト固化体①の結果と合わせて示す。図 3.1-4 の平成 30 年度に測定したアスファルト固化体①は、350 から発熱しているようにみえるが、ブランク測定に設定した係数の差によるベースラインの変動であると考えられる。

DSC 曲線の全体的な特徴としては、模擬アスファルト固化体② - ③のいずれにおいても 250-350 ℃から発熱(例えば、0.1 ℃/min では 270 ℃付近、0.3℃/min では 280 ℃付近、1℃/min では 300 ℃付近、5℃/min では 330 ℃付近、10℃/min では 340 ℃付近から発熱開始)が確認された。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。また、0.3℃/min の DSC 曲線(図 3.1-4)の 270℃付近の発熱ピークには、ピーク形状が 2 つに割れていることが確認された。2 つに割れたのピークは、亜硝酸塩又は硝酸塩のアスファルトの反応によるものと考えられ、亜硝酸塩又は硝酸塩とアスファルトの反応物の単位重量あたりの反応熱が同程度と仮定すると、含有量の少ない亜硝酸は低温側のピーク、反対に含有量の多い硝酸塩は高温側のピークであると推測される。

なお、昇温速度 0.3、1、5、10  $^{\circ}$ C/min では、270  $^{\circ}$ C付近に含有塩の融解に由来すると考えられる吸熱のような形状が確認された。模擬アスファルト固化体には、亜硝酸ナトリウム及び硝酸ナトリウムが含まれており、亜硝酸ナトリウム及び硝酸ナトリウムの融点は、それぞれ  $271^{\circ}$ C(化学大辞典編集委員会,1987a)及び  $308^{\circ}$ C(化学大辞典編集委員会,1987b)であることから、当該吸熱ピークは亜硝酸ナトリウムの融解に伴うものあると考えられる。しかし、硝酸ナトリウムの融点である  $310^{\circ}$ C付近に吸熱のような形状が見られないことについては不明である。

塩含有率の異なる模擬アスファルト固化体①、②、③は、C80 と同様に塩含有率が大きいほど 発熱量が大きくなる傾向が確認された。

表 3.1-6 模擬アスファルト固化体の発熱開始温度 (°C) (Q2000: 昇温速度 0.1 – 10°C/min)

試料	昇温速度									
正八个十	0.1℃	/min	0.3℃	/min	1℃/	min	5°C/	min	10℃	/min
模擬アスファルト 固化体①	279	278	308	305	317	319	326	343	338	342
模擬アスファルト 固化体②	271	273	279	282	300	299	324	326	337	339
模擬アスファルト 固化体③	286	274	283	282	314	319	328	334	332	330

網掛けの結果: 平成30年度測定値 同じ条件で2回測定を実施した。

表 3.1-7 模擬アスファルト固化体の発熱量(J/g)(Q2000: 昇温速度 0.1 – 10°C/min)

5										
試料	昇温速度									
正八个十	0.1℃	/min	0.3℃	/min	1℃/	min	5°C/	min	10℃	/min
模擬アスファルト 固化体①	1529	1481	1439	1401	1513	1501	1720	1965	1704	1963
模擬アスファルト 固化体②	1515	1535	1759	1629	1613	1463	1816	1769	1838	1856
模擬アスファルト 固化体③	1525	1577	2322	2373	1625	1681	2006	1952	2426	2388

網掛けの結果:平成30年度測定値 同じ条件で2回測定を実施した。

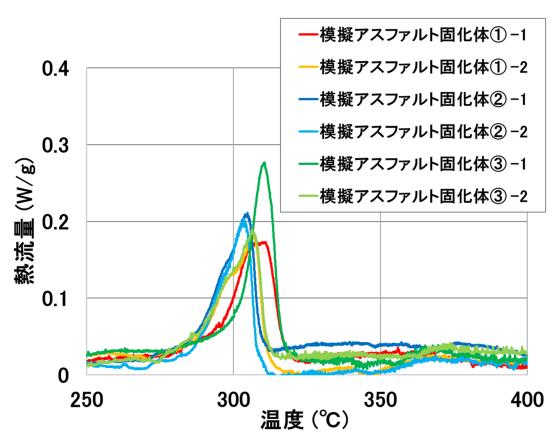


図 3.1-4 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 0.1 °C/min)

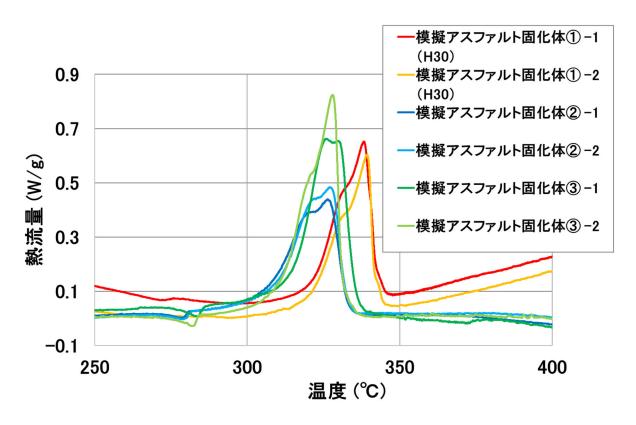


図 3.1-5 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 0.3 °C/min)

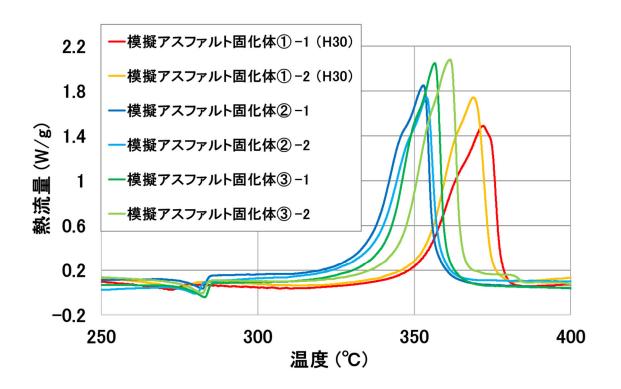


図 3.1-6 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果 (昇温速度 1 °C/min)

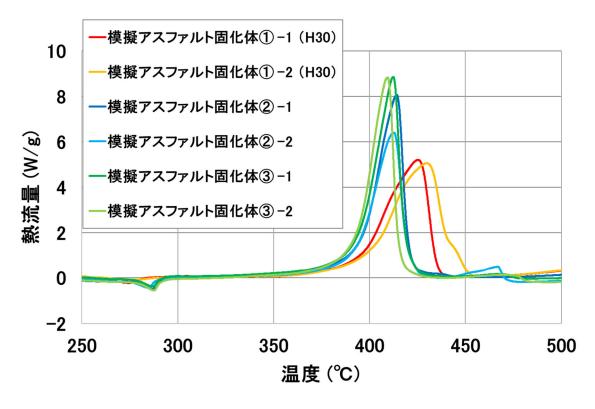


図 3.1-7 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 5 °C/min)

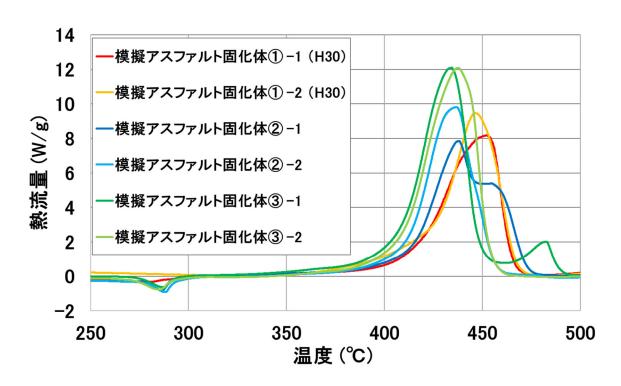


図 3.1-8 模擬アスファルト固化体の示差走査熱量測定の結果(昇温速度 10 °C/min)

### (2) 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、DSCによる熱特性データに加え、加熱処理した模擬アスファルト固化体のアスファルト成分の変化を調べることが有益である。

平成 31 年度と同様に、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。

#### 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 3.1-8 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」という))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」という)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。

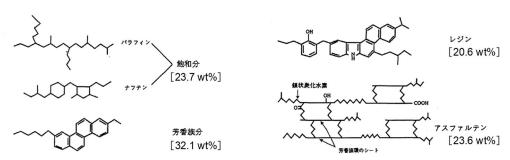


図 3.1-9 アスファルトを構成する 4 大成分の構造 ([]内は原料アスファルトの分析値) (福本ほか, 2002)

TLC / FID 法の分析フローを図 3.1-9 に示す。試料の調製として、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製し、これを長さ 15 cm のシリカ薄層カラム (Thin-Layer Chromatograpy) (以下、「TLC」という) 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 3.1-10 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」という)(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

なお、石油学会規格の TLC/FID 法では、1 試料あたり 10 本の TLC を調製・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。

化水素が測定され、図 3.1-11 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

一クが得られる。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。

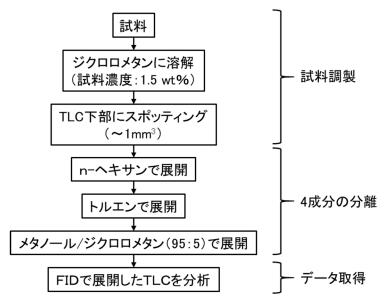


図 3.1-10 TLC / FID 法の分析フロー

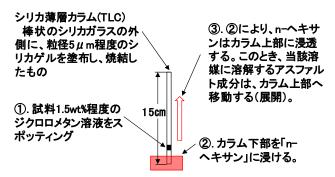
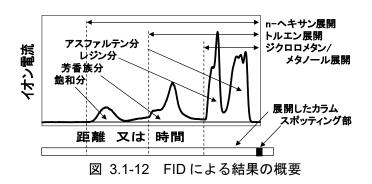


図 3.1-11 TLC / FID 法における展開の概要 (展開溶媒: n-ヘキサン)



試料は平成 31 年度と同様の模擬アスファルト固化体① (表 3.1-3 参照)を用いた。令和 2 年度は、平成 31 年度の試験結果を踏まえ、加熱による炭化(コーク化)があまり進展しないと考えられる温度条件で試験を行った。平成 31 年度の試験では、 $10^{\circ}$ C/min の昇温速度では  $370^{\circ}$ Cまでの加熱、 $0.3^{\circ}$ C/min の昇温速度では  $280^{\circ}$ Cまでの加熱でいずれもジクロロメタンに完全に溶解せず一部が炭化したものと考えられる。

令和2年度は不活性ガスである窒素雰囲気において、昇温速度を変化させて模擬アスファルト 固化体の加熱処理を行い成分分析に供した。平成31年度試料の加熱を実施した電気炉(図 3.1-12 参照)では温度の均一性が十分ではなく、試料の温度を正確に測定しているかが十分確認できな いため、令和 2 年度は C-80 を用いて加熱処理を行った。また、試料の均一性を考慮して凍結粉砕して均一化した試料を用いて加熱を行った(図 3.1-13 参照)。ただし、C-80 の装置上最大昇温速度が  $2^{\circ}$ C/min、最大加熱温度が  $300^{\circ}$ Cのため  $10^{\circ}$ C/min で  $300^{\circ}$ Cを超える加熱はできないことから昇温速度は  $0.3^{\circ}$ C/min と  $2^{\circ}$ C/min とした。加熱装置(C-80)の概念図を図 3.1-14、加熱処理条件と加熱処理結果を表 3.1-8 に示す。

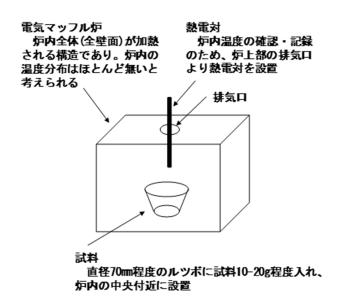


図 3.1-13 平成 31 年度の電気炉による加熱の概要

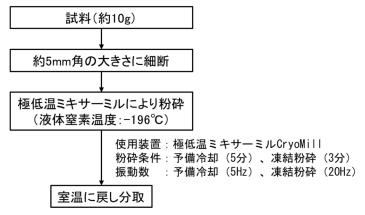


図 3.1-14 模擬アスファルト固化体①の粉砕処理フロー

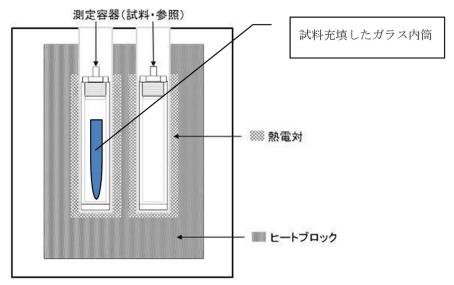


図 3.1-15 加熱装置 (C-80) の概要図

識別 加熱条件 加熱結果

条件 1 ・温度範囲:室温・240℃
・等速昇温速度:0.3℃/min \* 試験終了時の試料温度は234.6℃

・等速昇温速度:0.3℃/min \* 試験終了時の試料温度は254.5℃
・等速昇温速度:0.3℃/min \* 試験終了時の試料温度は273.5℃
・等速昇温速度:2℃/min \* 試験終了時の試料温度は273.5℃

表 3.1-8 組成分析用試料の加熱条件

注) 試料温度は試料容器温度を測定しており、容器内の試料そのものの温度を直接測定したものではない。

条件 3 について当初は最高温度 300 で条件に設定したが、試料容器の熱容量が大きいことに加え昇温速度が速いことにより 300 で達しなかった。

## 2) 結果

加熱後の試料外観及びジクロロメタン溶解後の写真を図 3.1-15 - 図 3.1-16 に示す。加熱後試料の外観では、条件 1 は試料の一部に粘着性が見られた。一方条件 2 及び条件 3 では粒子が粉末状でさらさらした状態であった。平成 31 年度の加熱後の試料は、アスファルトが軟化した後に固まった状態で表面が光沢または炭状の状態であったが、令和 2 年度は、凍結粉砕した状態が維持されており、完全に軟化したり、固着した状態にはならなかった。

組成分析のための試料のジクロロメタンへの溶解処理では、3 試料はいずれもジクロロメタンへの不溶解分があり、完全には溶解しなかった。外観上炭化が著しく進んでいることはなく、粉末状の形状であった。平成31年度の結果では、加熱していない原料アスファルト及び模擬アスフ

<sup>\*</sup>昇温は、室温から 150 $^{\circ}$ とまでを昇温速度 2  $^{\circ}$ C/min で実施

ァルト固化体①はジクロロメタンへ全量溶解したが、加熱試料は同様に一部不溶解だった。令和 2 年度の測定では、試料の前処理段階で粉砕して粉末状にしてから加熱しており、加熱方法も異 なることから単純な比較はできないが、一部の不溶解は温度の影響と見ることができると考える。 加熱後のアスファルト組成分析の結果を平成 31 年度に測定した加熱なし試料の結果と合わせ て表 3.1-9 並びに、図 3.1-17 に示す。表 3.1-9 において不溶率とは、試料調製として行うジクロロメタンへの溶解の際(図 3.1-11 参照)、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。ジクロロメタン溶解後の試料を  $0.8\,\mu$  m のろ紙でろ過し不溶解率を算定したが、条件 1 及び 2 の試料はろ紙に目詰まりし、溶液と不溶解分の分離ができず不溶解率を算定できなかった。先述の方法で示したように本分析は、試料調製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 3.1-9 の網掛けで示す値)。

昇温速度の異なる場合も含めて最高温度の違いで組成割合を比較すると、温度が高くなるほど 飽和分、芳香族分及びレジン分の比率が増加し、アスファルテン分の比率は減少している結果が 得られた。

一般的にアスファルトの加熱に伴う分解は、アスファルト成分の熱分解と酸化反応が考えられている。アスファルトの分解について考察した文献では(Zanoni ほか,2020)、アスファルトの分解について 3 ステップの分解を提起し、アスファルトの熱分解による炭化、アスファルトの酸化による炭化、炭化物の酸化によるガス化の過程を挙げている。熱分解は、分子量の小さい飽和分の方が分解しやすい傾向にあるが、温度が高くなるほど飽和分の比率が高まっているのは、低温側では飽和分が分解するのに比べアスファルテン分は十分に分解せず、相対的に飽和分の比率が低下するが、高温側では飽和分の分解と同等にアスファルテン分も分解し、相対的にアスファルテン分の比率が低くなっていることが考えられる。しかし、ジクロロメタンへの不溶率が定量的に取得できないので、炭化の傾向が明確でないため、断定はできない。

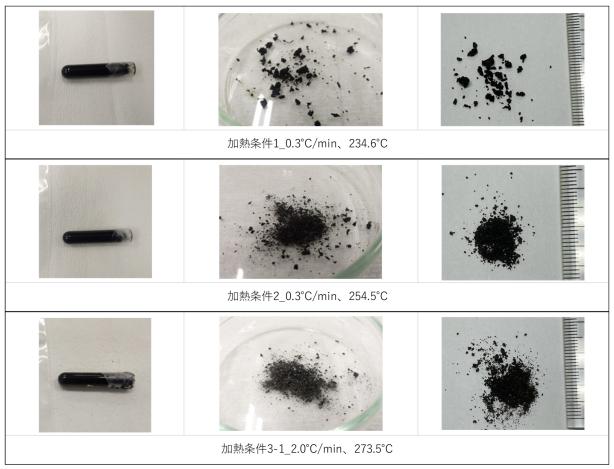


図 3.1-16 加熱後模擬アスファルト固化体①の外観



図 3.1-17 加熱した模擬アスファルト固化体①のジクロロメタンへの溶解 (左:加熱条件 1、中央:加熱条件 2、右:加熱条件 3-1)

表 3.1-9 アスファルトの組成分析結果

	加熱処理		アスファバ	アスファルト組成分析の結果				
試料	昇温速度 (℃/min)	加熱終了 温度(℃)	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%)	
模擬アス	加熱なし(H3	加熱なし (H31 年度)		13.3	31.5	43.4	-	
	0.0	234.6	6.6	7.5	17.4	68.5	不可*	
ファルト 固化体①	0.3	254.5	11.5	11.6	19.1	57.8	不可*	
回化净①	2	273.5	20.1	17.3	28.3	34.2	66.5	

<sup>\*:</sup>フィルターに目詰まりし分離できないため不溶率の算出ができなかった

網掛けの結果:参考値

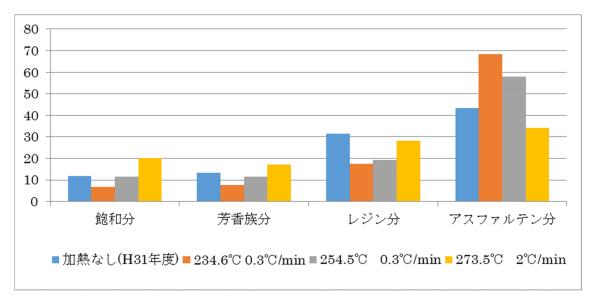


図 3.1-18 模擬アスファルト固化体①組成割合の分析結果

### (3) 放射線のアスファルト固化体の熱特性に及ぼす影響

# 1) 放射線の照射量と照射方法の検討

放射線の照射量については、1970年代にアスファルト固化体の物性と安全性について評価することを目的として、固化体の自己吸収線量が評価されている(星野ほか,1973)。アスファルト固化の対象となっている廃液のうち、比放射能の高い蒸発缶廃液について、発生後直ちにアスファルト固化した場合を想定し、自己吸収線量が 1、2、5、10、100年間で試算された。結果を表 3.1-10に示す。放射能の減衰により、時間が経過するにともない、吸収線量の増加は小さくなっているが、固化 100年後では、655kGy と評価されている。本事業において、この値を参考に十の位で値を切り上げ、目標とする吸収線量を 700kGy と設定する。

表 3.1-10 アスファルト固化体の自己吸収線量試算結果

	1年後	2 年後	5 年後	10 年後	100 年後
自己吸収線量(kGy)	152	232	304	353	655

放射線の照射方法については、線源対して試料を固定して照射する方法や線源の周りを試料が移動して照射する方法がある。放射線による滅菌や高分子材料の改質を目的とした医療・工業分野の照射では、コバルト 60 によるガンマ線照射が、後者の移動式において実施されている。試料の片側からのみではなく、試料の両側から照射が行われるため、試料が均一に照射されることから、移動式の照射を行うものとした。

# 2) 予備的な放射線の照射

放射線照射する試料及び照射条件を表 3.1-11 に示す。照射装置は High Performance Tote Irradiator(型式: JS-10000HD、番号: IR-199)を使用した。照射対象の試料として、表 3.1-3 に示した模擬アスファルト固化体①の以外に、固化の原料として用いられたアスファルトも選定した。前述したように、目標とする吸収線量は、700kGyであり、試料をアルミ袋にて封入して照射させた。照射設備の制約上、照射における線量率は、1-10kGy/時間の範囲であり、試料が均一に $\gamma$ 線照射されるように、試料を入れた照射容器がコバルト 60 線源(型式: C-188 型)の周りを複数回移動させる方法とした。

封入した試料を箱に収納(図 3.1-18)後に照射容器(寸法: $80\text{cm} \times 50\text{cm} \times 150\text{cm}$ )へ積載して $\gamma$ 線照射させた。照射容器への載荷形態を、図 3.1-19 に示す。また、吸収線量評価をするため照射容器内のA、C、E 面の 3 点にそれぞれ線量計(PMMA 線量計 Radix W Batch F)を貼付して照射線量を測定し、測定点毎の試料の吸収線量比を決定させた。決定後は、A 面の 1 点に線量計を貼付して決定した測定点毎の試料の吸収線量比から 2 試料の吸収線量を評価して目標とする吸収線量に達しているかを確認した。

模擬アスファルト固化体①及び原料アスファルトの $\gamma$ 線照射結果を表 3.1-12 に示す。 吸収線量は最大値:721.7kGy、最小値:707.2kGy となり、目標とした吸収線量である 700kGy を満たした。また、合計照射時間及び最大照射線量から算出した平均照射線量率は、8.29kGy/hr だった。

令和2年度は、模擬アスファルト固化体及び原料アスファルトを放射線照射することで、熱量 測定にどのような影響を与えるかを調べるため、今回の照射方法で実施した。放射線照射中において模擬アスファルト固化体の分解・重合反応による副産物や揮発性ガスの生成が生じることから、今後は、これらの影響についても併せて検討できるように試料容器(アンプル等の密閉容器など)の見直しが必要である。また、目標とした吸収線量は、1970年代に評価されていることから、この値の妥当性を確認しおく必要もある。

試料	平均照射線量率	目標とする吸収線量	試料量					
模擬アスファルト固化体①	1。101-0-/中門	700 kGy	約 10g					
原料アスファルト	1∼10kGy/時間	700 kGy	約 10g					

表 3.1-11 照射する試料と照射条件一覧





図 3.1-19 封入した試料及び箱に試料をセットの外観

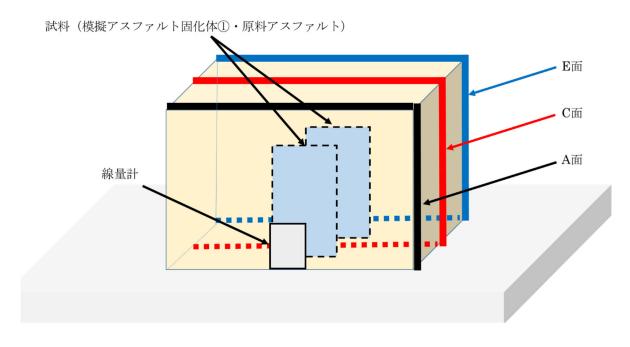


図 3.1-20 載荷形態

表 3.1-12 γ線照射による線量測定結果

照射回数	照射時間(sec)	最大吸収線量 (kGy)	最小吸収線量 (kGy)	照射線量率 (kGy/hr)	
1	9064	20.7	20.2	8.22	
2	15840	35.2	34.5	8	
3	21560	50.7	49.7	8.47	
4	20328	48	47.1	8.51	
5	17952	41.3	40.4	8.28	
6	15444	35.5	34.8	8.29	
7	22616	54	53	8.6	
8	13552	31.3	30.7	8.33	
9	18128	41.9	41.1	8.33	
10	15840	36.5	35.8	8.3	
11	15840	36.4	35.7	8.28	
12	19184	43.8	42.9	8.22	
13	21560	49.6	48.6	8.28	
14	18128	39.8	39	7.9	
15	13728	31.3	30.6	8.2	
16	13552	31.2	30.6	8.3	
17	18128	41.8	41	8.31	
18	13552	30.5	29.9	8.11	
19	9240	21.9	21.5	8.53	
	合計照射時間	合計吸収線	量(kGy)	平均照射線量率	
	(sec)	最大値	最小値	(kGy/hr)	
	313236	721.7	707.2	8.29	

## 3.1.3 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

平成 31 年度の模擬アスファルト固化体の熱量測定の結果において、模擬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は、その発熱特性が大きく変化することが確認された。このため、発熱速度モデルにおける酸素の取り扱いについて検討を行っておく必要がある。ここでは、処分施設操業時を想定した場合、アスファルト固化体と接触する酸素量を概略検討するとともに、酸素の影響に関わるモデル開発のアプローチについて示す。

## 1) 処分施設操業時においてアスファルト固化体と接触する酸素量

処分施設の操業を想定すると、アスファルト固化体は、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、処分することが検討されている。平成 31 年度にも概略検討したが、 $200 \, \mathrm{L}$  ドラム缶( $0.2 \, \mathrm{m}^3$ )のアスファルト固化体  $4 \, \mathrm{a}$  ( $0.8 \, \mathrm{m}^3$ )が、廃棄体パッケージ  $\mathrm{B}$  (外寸:幅  $1.5 \, \mathrm{m} \times$ 奥行き  $1.5 \, \mathrm{m} \times$ 高さ  $1.15 \, \mathrm{m}$ 、外寸での体積は  $2.59 \, \mathrm{m}^3$ )に封入されると仮定すると、体積比は 1:3.24 となり、固化体の体積に対して、3.24 倍の空気が接触するという計算となる。廃棄体パッケージは、セメント系材料などで充填され、固化体がパッケージ内で固定されることから、さらに接触可能な空気量は制限される。

一方、平成 31 年度では、1mg の模擬アスファルト固化体試料に対して、1L の空気が接触する条件で熱量測定を実施した。アスファルト固化体の密度は、約  $1,300 kg/m^3$  であることから、1mg の模擬アスファルト固化体の体積と 1L の空気の体積比は、1: 約 1,300,000 となり、上述した値に比べて極めて大きな体積比となる。

## 2) 酸素の影響に関わるモデル開発のアプローチ

酸素の影響を発熱モデルにて考慮するかを検討するにあたっては、反応に寄与する酸素の量と 発熱量の関係の定量的評価を行う必要がある。それを行った上で、現状の発熱モデルにおいて酸素の影響を考慮する必要があるのか否かを見極めることが重要である。

例えば、火災発生においても廃棄体パッケージの気密性が確保されていると仮定するとアスファルト固化体と空気の体積比は 1:3.24 であるので、固化体質量と空気の体積比は、1g:2.49 cm³となる(模擬アスファルト固化体の密度を 1.3 g/cm³と仮定)。表 3.1-2 に示すようにカルベ式熱量計 C80 では、試料 1,000 mg、示差走査熱量計 Q2000 では、試料 1 mg を対象に熱量測定を行っていることから、各々2.5 cm³、2.5 mm³の体積の空気が接触するような密閉条件を調整して、熱量測定を実施し、不活性ガス雰囲気で測定した結果と異なるかを調べることから、実施していく必要がある。この空気量の設定は、前述したようにパッケージの気密性を仮定した条件である。パッケージが破損した場合も想定すると、アスファルト固化体に対して、どの程度の空気量が存在すれば、発熱量に影響するかを調べることが重要である。

#### 3.1.4 まとめと今後の課題

令和2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。また、令和2年度では、外部有識者による中間評価を実施したことから、頂いたコメントとその対応についても記述する。

## (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31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。 令和2年度は、塩の含有率が異なる模擬アスファルト固化体を用い、低酸素条件(窒素)での熱量測定を実施し、塩の含有率の影響が見られるか調査した。熱量測定の結果、塩の含有率が大きいほど、発熱のピークは大きくなり、熱量も大きくなる傾向が確認された。また、低酸条件で、昇温速度を変化させて加熱した模擬アスファルト固化体のアスファルト成分の分析を行い、反応機構に関するデータを取得した。温度が高くなるほど飽和分、芳香族分及びレジン分の比率が増加し、アスファルテン分の比率は減少している結果が得られた。低温側では飽和分が分解するのに比べアスファルテン分は十分に分解せず、相対的に飽和分の比率が低下するが、高温側では飽和分の分解と同等にアスファルテン分も分解し、相対的にアスファルテン分の比率が低くなっていることが考えられた。しかし、試料の不溶率(炭化率)が定量化できていないことに課題が残った。さらに、放射線が模擬アスファルト固化体の発熱特性に及ぼす影響を調査するため、模擬アスファルト固化体(原料アスファルトも含む)の照射方法を検討し、予備的にγ線による照射を実施し、試験方法を検討した

今後2ヵ年で、放射線が照射された模擬アスファルト固化体についても熱量測定を行い、照射の発熱量に及ぼす影響についても調査を行う。また、発熱速度モデルの精度や信頼性向上のため、熱量測定のバラツキの範囲についても把握するとともに、アスファルトと硝酸塩との反応機構を理解するための分析を引き続き実施する。あわせて、放射線の照射により発生する副産物や揮発性ガスの評価についても行い、アスファルト固化体に発熱速度への影響を検討する必要がある。

## (2) 発熱速度モデルの見直し及び妥当性の確認

発熱モデルにおける酸素の取り扱いについては、処分施設操業時を想定した場合、アスファルト固化体は、廃棄体パッケージに封入されるため、固化体と接触する空気量は制限される。また、廃棄体パッケージの気密性が失われた場合も想定し、発熱量に及ぼす空気量を把握しておくことも重要である。

今後2ヵ年で、まずは廃棄体パッケージに封入された際のアスファルト固化体と空気との体積 比を想定して熱量測定を実施し、その結果から空気の影響を発熱速度モデルに考慮すべきか否か を検討していく必要がある。

#### (3) 中間評価におけるコメントとその対応

令和2年度は、本事業の5カ年計画の中間に当たることから、事業の進捗及び課題に対しての助言を頂く目的で設置している TRU 廃棄物処理・処分高度化開発検討委員会の各委員の評価を受けた。評価は、令和2年度の第2回委員会までの進捗及び令和2年度の成果見込みを基にコメントを頂いた。

主なコメントとその対応について表 3.1-13 に示す。5 カ年の実施計画や事業目的を踏まえたこれまでの成果について概ね妥当、概ね適切とのコメントを頂いた。残された課題と今後の見通しについては、酸素のアスファルト固化体の発熱特性への影響や放射線のアスファルトへの照射による副産物の検討についてご指摘を頂いている。ご指摘頂いたコメントについては、今後 2 ヵ年での対応を進めていく予定である。

# 表 3.1-13 中間評価における主なコメントとその対応方針

主なコメント※	回答
①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か。	
<ul> <li>検討の進め方、データ取得、モデル化について妥当。昇温速度補正係数の妥当性と実験再現性については更に精度を上げる必要有。昇温速度とサンプルの温度の関係が不明確。</li> <li>硝酸塩と有機物の反応に関する評価技術の高度化を目指す研究であり、発熱反応およびそのモデル化を目指すための実験ならびに評価が進められており、5カ年計画全体として妥当。</li> </ul>	<ul><li>今後2ヵ年において、測定のバラツキの範囲を把握するとともに、モデルの精度を上げる取り組みを実施する。</li><li>拝承。</li></ul>
②事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か。	
<ul><li>全体について概ね適切。</li><li>硝酸塩と有機物の単純な反応を仮定した発熱速度モデルは、試験値と計算値の乖離を補正する経験的パラメータを導入したに留まっているものの、概ねデータの試験条件依存性を再現。</li></ul>	<ul><li> 拝承。</li><li> 拝承。</li></ul>
③残された課題と今後の見通しに問題はないか。	
<ul> <li>全体について、データ取得を引き続き継続することに意義有。酸素の影響を調査するデータ取得について、密封したパンの体積を変えるか酸素濃度/サンプル重量比を変えた試験を行ってみてはどうか。モデル化について、アスファルトの組成はパラメータに入れなくて良いか?酸素との反応を考えるのであれば、反応表面積もパラメータとして考慮必要。</li> <li>反応に寄与する酸素の量と発熱量の関係の定量的評価が望まれる。それを行ったうえで、「既存発熱モデルに酸素ーアスファルト間の化学反応の寄与」を考慮する必要があるのか否かを見極めるべき。閉鎖前の火災を想定している以上はこの反応を無視することは難しいのではないか。</li> <li>硝酸塩および有機物の放射線分解が発熱特性に及ぼす影響の調査は、より信頼性の高い予測モデルの構築に不可欠であり、適切な課題設定。分解・重合反応により副産物や揮発性ガスが生成することから、これらの影響度の評価およびその熱流量に及ぼす影響を出来るだけ詳細に検討することが望ましい。</li> </ul>	<ul> <li>酸素の影響については、今後2ヵ年ご指摘頂いた内容を調べる測定を検討する。</li> <li>どの程度の酸素量であれば、発熱量に影響するのかを調べ、そのような条件が、処分施設操業時に想定されるのか(あるいは、そのような条件にならないように酸素量を制限する)を今後2ヵ年で検討していきたい。</li> <li>拝承。</li> </ul>

※:原文を短くするために改変を一部実施。

#### 参考文献

- 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.
- 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—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.
- 星野忠也,山本正男,宮尾英彦,水野隆吉,都築清次,武藤英世,佐々木実,岩崎泰三:放射性廃棄物のアスファルト固化処理 アスファルト固化体の安全性評価試験,N841-73-17,1973.
- International Atomic Energy Agency, Disposal Approaches for Long Lived Low and Intermediate Level Radioactive Waste, IAEA Nuclear Energy Series No.NW-T-1.20, International Atomic Energy Agency, 10p, 2009.
- 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 1 縮刷版, 共立出版株式会社, 80p, 1987a. 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 4 縮刷版, 共立出版株式会社, pp.784-785, 1987b.
- 核燃料サイクル開発機構,アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明結果について(技術報告), JNC TN8410 99-027, 1999.
- 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.
- 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
- 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,2020
- 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, 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 $\sim$ 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.
- Zanoni, M.A. B., G. Rein, L. Yermán, J.I. Gerhard (2020): Thermal and oxidative decomposition of bitumen at the Microscale: kinetic inverse modelling, Fuel, 264, 116704.

#### 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 (ハル)、燃料集合体末端片 (エンドピース)等については、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 は半減期が 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 の形態は有機物であると仮定され、各バリア材への収着性が低いと評価されていることにも起因している。



図 4.1-1 ハル・エンドピース(ハル等廃棄体)の処分概念

これまで、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、各試験計画の立案及び各基礎試験を開始し、平成 19 年度から平成 24 年度までに、インベントリの評価、10 年を目

途とした長期試験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, 2019)。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(BWR 燃料被覆管)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。平成31年度までに、対象とするエンドピース(BWR下部タイプレート)を選定し、核種分布の概略を把握するとともに放射化計算を行うための照射条件等の情報を整理し、さら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核種分布の評価方法について検討した(原環センター、2020)。

令和2年度は、エンドピースの核種濃度とその分布を把握するための詳細な分析及び解析を実施する。また、エンドピースの溶出試験を開始し、溶出する C-14 の化学形態を分析するための高感度測定法について調査する。ハルの長期溶出試験については引き続き継続するとともに、金属中の炭素等の物質移行特性の評価については、炭素拡散に与える溶存酸素の影響等について検討する。

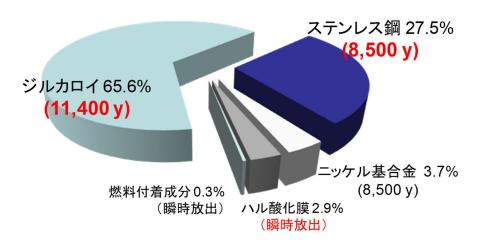


図 4.1-2 ハル等廃棄体に含まれる廃棄物中の C-14 インベントリ割合 (Sakuragi et al., 2013、括弧内は第 2 次 TRU レポート(電気事業連合会・核燃料サイクル開発 機構, 2005)における各廃棄物からの核種の溶出期間)

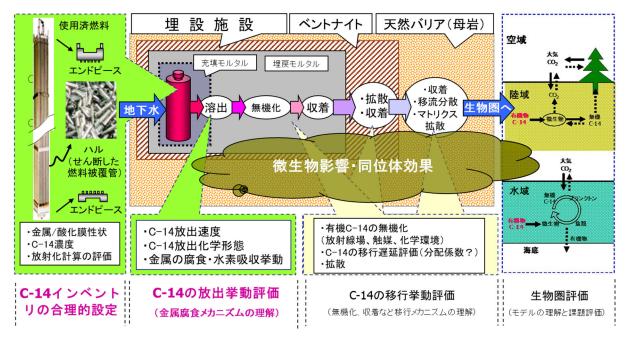


図 4.1-3 放射化金属廃棄物中の C-14 等の核種に関する体系的な安全評価の考え方

#### 4.1.2 照射済み構造材の核種分布及びインベントリ分析

照射済みハル・エンドピースからの核種溶出挙動評価では照射済み試料中の核種インベントリが重要となる。平成 31 年度 (原環センター, 2020) は照射済みエンドピース (下部タイプレート) を切断、酸溶解し、液中の放射性物質を測定した結果、C-14、Co-60、Ni-63 及び Nb-94 が検出された。一方、インベントリ計算評価(放射化計算)では親元素の含有量が重要となる。照射済みエンドピース溶解液の元素分析を行い Co-60 の親元素 Co、Ni-63 の親元素 Ci の濃度を測定した。C-14 の親元素である C0、C14 の親元素である C0、C16 の親元素である C16 については金属材料中の窒素分析手法を文献調査しリストアップした。

令和2年度は、リストアップした窒素分析手法について照射済みステンレス鋼試料分析への適用性を検討した。リストアップした分析手法のうち、グロー放電発光分光分析法(JISK 0114:2018。以下、GD·OES)、並びに、鉄及び鋼窒素定量法(JISG 1228:1997)に規定されている不活性ガス融解ー熱伝導度法を用いて、未照射試料(以下、コールド材)の分析を行い、測定精度を比較した。前者は予定するホット施設内において、利用できる設備の制約がある中で実施見込みのある分析手法であり、その測定精度を評価するために、一般的でより精度の高い後者を併せて実施することとした。

#### (1) 窒素分析手法の検討

窒素分析手法の検討フローを図 4.1・4 に示す。ホット施設内での GD・OES による金属試料中の窒素濃度測定精度評価のため、GD・OES より定量精度が高いとされる不活性ガス融解ー熱伝導度法 (JIS G 1228:1997) により金属試料の窒素濃度を定量し、GD・OES 用標準金属として用いた。ここでは予備検討として、設備利用の制約の少ないコールド施設にて測定条件について事前検討した上で、ホット施設にて同一試料を同一条件で測定することによりホット施設での GD・OES 測定精度を評価した。また、これまでに実施した放射化計算結果及びインベントリ実測結果を比較することで実サンプル中の窒素濃度を推定し、窒素分析手法の実サンプル適用性を検討した。

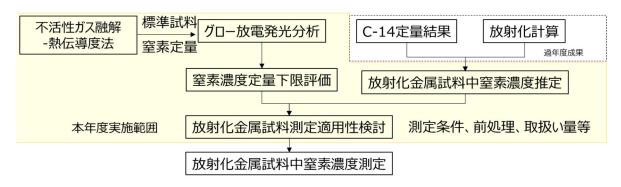


図 4.1-4 放射化金属試料中の窒素分析手法検討フロー

## 1) 放射化金属試料中の窒素濃度の推定

表 4.1-1 に照射済みステンレス鋼試料(下部タイプレート)の C-14 及び Co-60 のインベントリ実測結果に対する MCNP-BURN 解析結果(C/M)を示す。親元素濃度 Co-59 実測値をインプットとした Co-60 の放射化計算結果(C)と実測値(M)の比 C/M が  $1.1 \sim 3.7$  である。Co-59 の放射化断面積データが正しいとすればこの放射化計算では中性子束等を精度よく計算できていることとなる。一方で、C-14 についても  $C/M=0.88\sim2.0$  の範囲で一致した。この計算での窒素インプット濃度は数百 ppm オーダーで放射化インベントリは親元素の含有量に比例するため、放射化下部タイプレート中の窒素濃度は放射化計算インプットの数百 ppm オーダーであると予想される。

	C-14 (—)	Co-60 (—)				
採取位置①	0.88	1.8				
採取位置③	2.0	3.7				
採取位置⑤	1.0	1.1				

表 4.1-1 インベントリ実測結果に対する MCNP-BURN 解析結果 (C/M)

#### 2) 標準試料の準備

GD-OES による窒素定量性を評価するためには窒素濃度が既知の板状試料を用意する必要がある。表 4.1-2 に本研究で使用した金属試料の仕様一覧を示す。市販されている窒素濃度が既知の金属試料(標準金属試料)のほとんどが粒状もしくは粉末状であり、GD-OES での測定が不可である。そこで窒素濃度が不明の板状金属試料を用意し、窒素濃度が既知の標準金属試料を用いて不活性ガス融解ー熱伝導度法(JIS G 1228:1997)により板状金属試料中の窒素濃度を定量した。

不活性ガス融解 – 熱伝導度法では、ヘリウム気流中で試料を白金とともにインパルス方式によって加熱融解し、試料に含まれる窒素を窒素ガスとして抽出する。その際に発生した他のガス成分を除去した後に熱伝導度検出器に導入し、窒素による熱伝導度の変化を測定する。

不活性ガス融解ー熱伝導度測定装置として LECO 社製 ON836 を用いて、金属試料中窒素濃度を測定した。標準試料には融解挙動及び発生窒素ガス量(窒素含有量)の近い標準金属試料を使用した。Fe 系試料については 2 種類の標準金属試料(LECO502-016(N 0.17  $\pm$ 0.003 wt%),LECO001-123(N 0.014 wt%))を用いて検量線を作成して窒素濃度を定量し、Zr 系試料に関しては 1 種類(窒素濃度  $0.0040\pm0.001$  wt%、SRM360a)の標準金属試料を用いて検量線を求め、

窒素濃度を定量した。分析精度検証のため、表 4.1-2 中の試料 ID SUS-1、St-1~3、Zr-1~2 の標準金属試料も併せて測定した。なお、Zr-4 は加工時の GD-OES 測定可否を検討するため用意した試料であり、不活性ガス融解ー熱伝導度法による測定を行っていない。

不活性ガス融解-熱伝導度法による窒素分析結果を表 4.1-3 に示す。なお、表 4.1-3 中の検定 差とは次式で表されるもので、kの絶対値が小さい程測定精度が高いことを意味する。

$$k = \frac{C_{TC} - C_{N2.cert}}{C_{N2.cert}} \times 100$$

$$k: 検定差[%]$$
(4.1-1)

 $C_{TC}$ : 不活性ガス融解 — 熱伝導度法により実測した金属試料中窒素濃度[wt%]  $C_{N2,cert}$ : 標準金属試料の窒素認証濃度[wt%]

表 4.1-2 窒素分析用金属試料の仕様

		Z =	73 171 713 222 7123 112-0-1 1 42					
試料 ID	材質	型番	認証窒素濃度*1 [wt%]	形状	寸法	分析 <b>*2</b> ① ② ③		
SUS-1	SUS304 粒	JSS651-16	$0.0604 \pm 0.0011$	粒	1~3 mm 程度	•		
SUS-2	18Cr-10Ni ステンレス	BCS/SS-CRM463/1	$0.063 \pm 0.002$	板	φ 38x20 mm	•	•	•
SUS-3	17Cr-9Ni ステンレス	NIST C1152a	0.055(参考値扱い)	板	φ 31x19 mm	•	_	•
SUS-4	18Cr-11Ni ステンレス	NIST C1153a	0.11(参考値扱い)	板	φ 31x19 mm	•	•	•
SUS-5	SUS304 板①	PAFNN-100-100-5	不明	板	5x100x100 mm	•		•
SUS-6	SUS304 板②	ニラコ 753463	不明	板	0.50x200x300mm	•	•	•
St-1	鋼 粒	JSS366-9	$0.00065 \pm 0.00004$	粒	1~3 mm 程度	•		
St-2	鋼 粒	JSS367-9	$0.0044 \pm 0.0003$	粒	1~3 mm 程度	•		
St-3	鋼 粒	JSS371-2	$0.199 \pm 0.002$	粒	1~3 mm 程度	•		
Zr-1	ジルコニウム	LECO 502-890	$0.0020 \pm 0.0003$	粒	φ2×4 mm	•		
Zr-2	ジルコニウム合金	NIST SRM360b	$0.0045 \pm 0.0011$	粒	1~3 mm	•		
Zr-3	ジルコニウム合金	ニラコ 963460	不明*3	板	0.584x96x100mm	•	•	•
Zr-4	ジルカロイ-4	CEZUS 社製	0.003 (Sakuragi, 2019)	管	φ 9.5 mm *3			•

- \*1 納品物成績証の記載濃度
- \*2 分析①不活性ガス融解-熱伝導度法、②コールド施設 GD-OES、③ホット施設 GD-OES
- \*3 主成分はジルカロイ-4と同等。不純物元素濃度は指定無しの材料

表 4.1-3 不活性ガス融解ー熱伝導度法による窒素定量結果

試料 ID	材質	型番	形状	認証窒素濃度[wt%]	分析窒素濃度[wt%]	検 定 差 [%]
標準1	鉄系材料	LECO 502-016	_	0.17±0.003	_	_
標準 2	鉄鋼	LECO 001-123	ピン	0.014	_	
SUS-1	SUS304 粒	JSS651-16	粒	0.0604±0.0011	$0.0627 \pm 0.0006$	+3.8
SUS-2	18Cr-10Ni ステンレス	BCS/SS- CRM463/1	板	0.063±0.002	0.0660±0.0000	+4.8
SUS-3		NIST C1152a	板	0.055(参考値扱い)	0.0580±0.0010	+5.5
SUS-4		NIST C1153a	板	0.11(参考値扱い)	0.1190±0.0000	+8.2
SUS-5	SUS304 板①	PAFNN-100- 100-5	板	不明	0.0737±0.0006	_
SUS-6	SUS304 板②	ニラコ 753463	板	不明	0.0510±0.0000	_
St-1	鋼 粒	JSS366-9	粒	0.00065±0.00004	< 0.0009	_
St-2	鋼 粒	JSS367-9	粒	0.0044±0.0003	0.0046±0.0001	+5.3
St-3	鋼 粒	JSS371-2	粒	0.199±0.002	0.2123±0.0012	+6.7
標準3	ジルカロイ-2	NIST SRM360a	粒	0.0040±0.001	_	_
Zr-1	ジルコニウム	LECO 502-890	粒	0.0020±0.0003	0.0027±0.0002	+36.7
Zr-2		SRM360b	粒	0.0045±0.00011	0.0043±0.0001	-4.4
Zr-3	ジルコニウム 合金	ニラコ 963460	板	不明	0.0067±0.0001	_
Zr-4		CEZUS 社製	管	0.003	未測定	_

### 3) グロー放電発光分光分析法 (GD-OES) の適用性検討

# ① GD-OES 分析手順

GD-OES を用いて、各試料の深さ方向の窒素の発光プロファイル(時間[s]-単位時間の N 発光 強度 I[V/s]))を取得し、GD-OES 測定後のクレーター深さを触針式段差計で測定した。GD-OES 及び触針式段差計測定結果を用いて各試料のスパッタレート  $\Delta d[nm/s]$ を算出した。

スパッタレートを用いて、深さ $[\mu m]$ -単位深さ当たりの N 発光強度(規格化強度) $I/\Delta d[V/nm]$ に変換し、規格化強度  $I/\Delta d$  の平均値と、不活性ガス融解ー熱伝導度法で求めた窒素重量濃度 [wt%]から検量線を作成した。

次に、濃度と規格化強度のノイズの相関関数を求め、その切片を BG ノイズの分散  $\sigma$  とし、求めた検量線の切片より BG 信号強度を求め、BG 信号強度に BG ノイズの分散の 3 倍の値を足した信号強度を定量下限信号強度とした。定量下限信号強度と検量線の交点から定量下限濃度を求めた。

### ② GD-OES 測定条件

金属試料の測定に使用した GD-OES は HORIBA 社製 GD-Profiler2(13.56 MHz)であり、ポリクロメータの構成に差異があるもののコールド施設及びホット施設ともに同型のものである。測定面積は $\phi$ 4 mm、エッチングは Ar を使用し、圧力は 650 Pa、パワーを 35 W と設定した。 Fe 系試料は N、Fe、Co、Cr、Ni、Zn、Sn を測定し、Zr 系試料は N、Fe、Co、Cr、Ni、Zn、Sn、Zr を測定した。その他の GD-OES 測定条件を表 4.1-4 に示す。

公 05 050 // 2米川					
項目	Si 基盤スパッタ**	本測定			
測定周波数	100 Hz	1 Hz			
デューティー比	12.5%	50%			
パルスシンクロ	未使用	使用			
HDD	使用	使用			
測定間隔	0.25 s	0.25 s			
測定時間	180 s	3,000~5,000 s			

表 4.1-4 GD-OES 測定条件

# ③ GD-OES 測定結果

### (a) 元素プロファイル

図 4.1-5 にコールド施設における GD-OES 測定結果の一例を、図 4.1-6 に GD-OES 測定後のスパッタ深さ測定結果の一例を示す。

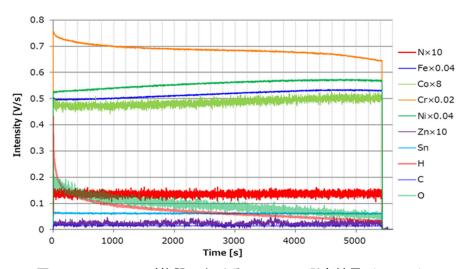


図 4.1-5 コールド施設における GD-OES 測定結果 (SUS-2)

<sup>※</sup>試料室内のバックグラウンド低減のため本測定前に実施

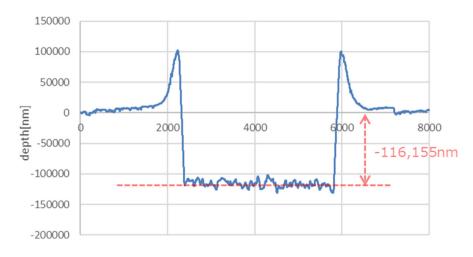


図 4.1-6 コールド施設における触針式段差計測定結果 (SUS-2)

## (b) 窒素検量線作成

GD-OES 測定結果を用いて深さ方向の窒素規格化強度を求めると図 4.1-7 となった。試料深さにより窒素プロファイルが異なる結果となった。適切な試料深さを求めるために試料表面付近にあたる(a)0-40  $\mu$ m、比較的窒素信号強度が安定している(b)40-80  $\mu$ m、(a)と(b)を合わせた(c)0-80  $\mu$ m の 3 つの深さ領域において全試料で検量線を作成し、定量性を評価した。図 4.1-7 中の B.G. は各深さ領域での信号強度から求めた B.G.強度である。

深さ領域(b)40-80  $\mu$ m を例に図 4.1-9 の評価手順及び結果について以下に示す。図 4.1-7 のように得られた窒素プロファイル(縦軸を y、横軸を x とする)に対し、評価領域を線形近似式 y=ax+b(a,b は定数)を各試料で求める。図 4.1-7 中のプロファイルに対し y'=y+ax-b を求めると図 4.1-8 のように評価深さでの傾きをゼロに補正した窒素規格化プロファイルを求めることができる。このときの深さ方向の分散値としてノイズ分散  $\sigma$  [ $V \cdot m^2/g$ ]を求め、不活性ガス融解ー熱伝導度法により実測した窒素濃度に対してプロットすると図 4.1-9 のようになる。図 4.1-9 中の切片を B.G.ノイズ強度とし、B.G.ノイズ強度の 3 倍の信号強度を図 4.1-7 で求めた B.G.強度に加えたものを定量下限信号強度とした。

検量線作成結果を図 4.1-10 に示す。材質を問わず全ての分析点を用いて非常に直線性の高い 検量線を得ることができた。また、このときの窒素定量下限濃度は 140 ppm であった。

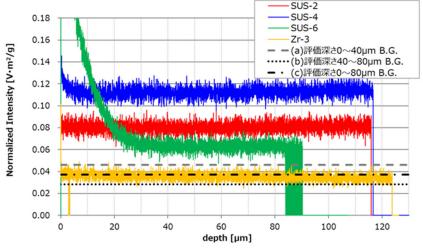


図 4.1-7 深さ方向の窒素規格化強度比較

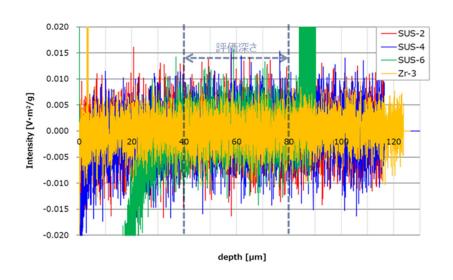


図 4.1-8 評価深さでの傾きをゼロに補正した窒素規格化プロファイル比較

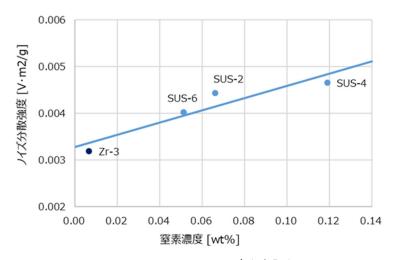


図 4.1-9 B.G.ノイズ強度評価

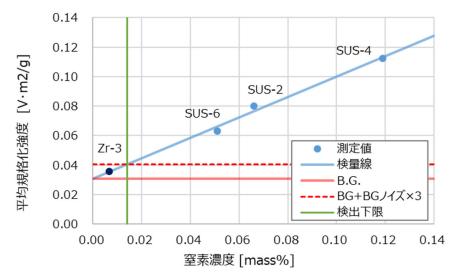


図 4.1-10 コールド施設 GD-OES による窒素検量線作成結果

## 4 ホットサンプルの適用性検討

ホットサンプル適用のためには次のような課題がある。

## 試料室の放射能汚染

本検討での測定条件は窒素信号が安定しているバルク部分を測定するため通常の GD-OES 測定に比べ、スパッタ量が多い。そのため、測定後の試料室内の汚染も多くなってしまう。コールドサンプルでは測定後に試料室を清掃し蓄積した汚染を除去したがホットサンプルの場合、放射能汚染も考慮した除染作業を適切に実施しなくてはならない。

## ・ 測定条件の調整

コールド施設ではバルク部分の窒素信号強度が平坦となるように試料室の除染やデューティー比を調整することで窒素測定に適した測定条件を見出した。ホット施設ではコールド施設と同型の GD-OES を使用し、同一の測定条件にて測定しているが測定試料によってバルク部分で深さに対して窒素信号強度がわずかに傾く傾向が確認された。検量線の直線性を高めるためにはホット施設の GD-OES で測定条件の微調整が必要となる。

## ・スパッタ深さの測定方法検討

ホット施設で用いた深さ測定計ではスパッタ形状を正確に評価できないことが分かっている。 そのため、スパッタレート補正ができず、材料毎に検量線を引かざるを得ない。Zr系については 標準物質の種類、点数が少ないことから定量精度が低下する可能性がある。窒素濃度測定とは別 に窒素濃度測定と同じ測定条件でスパッタを行い、実サンプル測定の前にスパッタレートを推定 しておくことで、材料に拠らない検量線を取得できる可能性がある。

### ・標準物質の手配

スパッタレート補正を行わない場合、それぞれの材料で検量線を作成する必要がある。SUS系の標準物質は窒素濃度が広範囲に渡り存在するが、Zr系材料については種類・窒素濃度範囲が乏しく、実サンプルの想定窒素濃度 24 ppm を挟みこむような検量線を引くための標準物質の手配が困難である可能性があり、定量性を評価する上で課題となる。

### (2) イメージングプレート法による核種分布評価の検討

エンドピース内の C-14 などの核種分布評価するため、イメージングプレート (以降 IP) を用いた測定方法を検討している。本手法は、C-14 以外の Co-60 などの核種から発生する  $\beta$  線、 $\gamma$  線

にも感度を有するが、放射化計算・解析評価を考慮することで核種分布の評価を行うこと想定している。平成 31 年度までの測定及び評価で、IP 法を用いて放射化試料の放射能分布を推定できる見込みが得られている。しかし、高い放射能を持つエンドピースに適用するためには、IP の飽和を防ぐため、数秒以下の露光時間に管理する必要があること、エンドピースの形状による補正が必要なこともわかってきた。また、これまでの評価は、長手方向約 15 mm の部分的な試験片のデータしかなく、エンドピースの高さ方向の分布評価の精度についても検討が不十分であり、他の測定結果との比較、大型試料測定時の分布評価の精度などの検討が必要と考えられる。

令和2年度は、高い放射能を持つ大型の実試料の測定に向け、短時間露光を可能にする露光方 法及び露光装置を検討、試作し、具体的な測定手法について検討した。

## 1) 大型試料における露光時間の推定

これまでに小型試料に対して IP 法を適用してきており、露光時間は数 10 秒から数分を設定した。本測定の結果より、比放射能が同等のサンプルを測定した場合であっても、試料サイズが大きくなるほど、短い露光時間を設定する必要があることがわかってきている。これは、IP と接していない範囲で発生した $\gamma$  線などの影響を受けるためと考えられる。

大型の試料を測定する場合、より短時間の露光時間に設定する必要があるが、従来の人による操作では数秒単位で露光時間を管理するのは困難である。そこで、機械的に露光時間を制御して露光することが必要となる。

本機構の仕様を検討するにあたり、過去の測定結果より必要な露光時間を評価した。表 4.1-5 に過去の測定実績を示す。IP 法で放射能分布を評価するためには、IP が飽和しないことが必須であり、IP 読み取り後の輝度が最大値 255 以下であることが必要である。そこで、本評価では、各測定の輝度の最大値と、放射能と露光時間の積の相関を評価し、最大輝度が飽和しない値 (255 以下)となる条件を評価した。図 4.1-11 に放射能と露光時間の積と、最大輝度の相関を示す。放射能と露光時間の積が同等であっても、最大輝度が多少ばらつくが性能相関を得ることができた。

本相関を用いて、大型サンプルを想定した露光時間を評価した。まず、図 4.1-11 中赤点線の相関を用いて最大輝度が 255 以下となる条件として、放射能[MBq]×露光時間[分]が 60 以下であることを確認した。次に、SEM 用試料の 20 倍の体積(例  $2.4\,\mathrm{cm}^3$ = $30\,\mathrm{mm} \times 20\,\mathrm{mm} \times 4\,\mathrm{mmt}$ )を持つサンプルが、同一エンドピースで採取した Ge 用試料の比放射能を有していることを想定し、露光時間を見積もった。

上記条件の試料が持つ放射能約 340 MBq (Ge 用試料の比放射能 17.9 [MBq/g]× $2.4 \,\mathrm{cm^3}$ ×密度 約 7.9 g/cm³)と露光時間[分]の積が 60 以下となるためには、露光時間は 0.17 分(約 10 秒)と なる。確実に露光時間を制御できるよう上限露光時間の半分程度の時間で制御できる必要がある と考えられる。以上から、0.1 分(5 秒)の精度で露光時間を制御することで、IP を飽和させることなく測定できると考えられる。

No.     サイズ     露光時間     備考						
SEM 用試料	$2 \times 4 \times 15 \text{ mm}$	1,2,5 分	20回読み取り後のデータを評価			
Ge 用試料	$1 \times 2 \times 4$ mm	20,30,40 分	20 回読み取り後のデータを評価			
RI 線源		20 分	20回読み取り後のデータを評価			

表 4.1-5 過去の測定実績

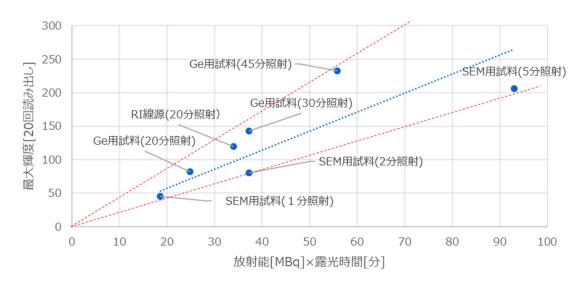


図 4.1-11 過去の測定データにおける放射能×露光時間と最大輝度の相関

## 2) 短時間露光方法の検討

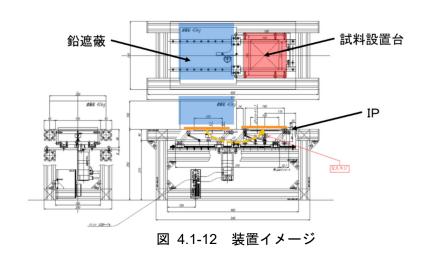
## ① 装置概要

高い放射能を持つ大型の試料を測定するため、露光時間を5秒以下で評価できる装置を検討した。露光時間以外は試料からの放射線の影響を受けないようにするため、以下の仕様を想定し装置設計を行った。

仕様に基づき検討した装置を図 4.1-12 に示す。露光時以外は、鉛遮蔽体の下に IP を配置しておき、露光時に水平移動と垂直移動を組み合わせた動作を行うことで、試料設置台に設置した試料に下側から軽く押し付ける構造とした。

## <装置仕様>

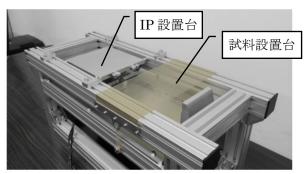
- ・想定露光時間5秒より短い、1秒程度で露光時間を設定可能
- ・試料は 100 mm×100 mm 以上を測定可能
- ・試料のセットアップ中など露光時以外は、IP が遮蔽可能
- ・露光中は IP と試料が接した状態で固定可能



# ② 動作確認

図 4.1-13 に試作した露光装置を示す。試料は写真中黄色膜上に設置しておき、IP を移動させ る。なお、本写真は IP、遮蔽体、試料は含んでいない。

本装置は、IP 設置台を動作させるモータを制御することで、露光時間等を制御する。モータの 制御は専用のソフトを用いて PC から行うことが可能であり、設定露光時間を変えて実際の露光 時間を評価した。図 4.1-14 に設定露光時間と実際の露光時間の相関を、表 4.1-6 に設定時間と 実測時間の残差の平均を示す。設定時間と実際の露光時間は、2 msec 程度の差で制御可能であっ た。一方、収納状態と露光場所との移動にかかる時間は約1.2秒であり、5秒以上露光する場合 であれば移動中の影響は小さいと考えられる。



項目

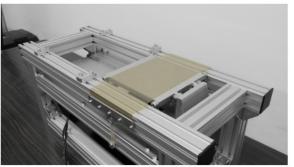


図 4.1-13 鉛遮蔽体、試料無し時の装置外観(左図:常時、右図:露光時)

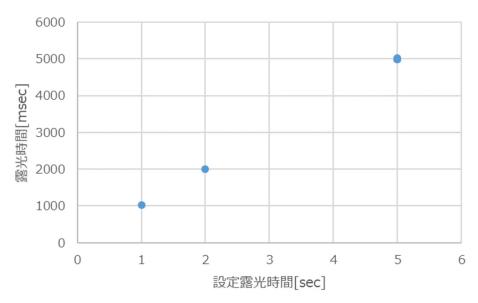


図 4.1-14 露光時間の設定値と実測値の相関

移動時間平均(往復)[msec] 1,222 残差(設定值-実測值)[msec] 2

表 4.1-6 露光装置の性能

#### ③ 線源の測定結果

露光装置を使った測定の検証として、露光時間と得られる輝度データに相関が得られること、露光前後の作業中に目的外の露光を受けないことを確認するため、RI 密封線源を用いた測定を実施した。表 4.1-7 に試験条件を、図 4.1-15 に露光試験中の写真を、表 4.1-8 に露光時間と測定結果の相関を、図 4.1-16 に露光時間と輝度の相関を、それぞれ示す。なお、エンドピースに含まれる主な核種は Co-60 であるが、高放射能サンプルを想定した試験を行うため、利用できる線源の中で最も放射能が高い Cs-137 線源を試験に使用した。Co-60、Cs-137 ともに $\beta$ 線、 $\gamma$ 線を放出する核種であるが、試験に使用した Cs-137 線源は、線源部が金属ケースに覆われているため、透過力が低い $\beta$ 線はケース外部には放出されず、 $\gamma$ 線のみが放出される。IP は基本的に $\beta$ 線に対する感度が高く、 $\gamma$ 線に対する感度は相対的に低いが、 $\gamma$ 線によっても露光することは可能であり、また試料の設置などの露光前後作業での目的外の露光は $\gamma$ 線によるものが大きいことから、本 Cs-137 線源を用いて露光装置の動作確認を行うことは可能であると判断した。

本測定では、露光時間 5 秒では露光時間が不足してデータが取得できなかったが、1 分以上の露光時間では、露光時間と輝度の間に線形の関係が得られており、露光時間を正しく設定できていたと考えられる。大型サンプルで想定している露光時間 5 秒でデータが取得できない結果となったのは、1Bq 当たりの $\gamma$  線の放出数(放出率)が Cs-137 で約 0.85 に対して、Co-60 線源で約 2 と約 2.4 倍異なることや、 $\gamma$  線のエネルギーの違いによる影響と考えられる。

本測定では、RI 線源を試料設置台に乗せる、露光装置を駆動させるソフトの操作を行う、測定完了後の RI 線源を外すといった作業約 1 分程度の間、IP は線源の近傍に設置している。しかし、5 秒の露光時間を与えた場合においても照射無しの IP と同等に有意なデータは観測されなかったことから、放射能が今回のサンプルと同等の数 100 MBq のサンプルであれば、サンプルの設置に 1 分程度かかっても測定に与える影響は有意ではないと考えられる。

以上より、露光時間と輝度の間に線形性が確認できており、IPの移動や、試料の設置などの影響を受けずに、露光時間に応じた測定ができることを確認した。本装置を使用することで、大型のサンプルの設置作業などの時間を確保しつつ、短時間の露光を行うことが可能になる。また、露光時間を管理することで、放射能が異なる複数のサンプルを別々に測定した場合であっても、同一基準で輝度情報を比較することが可能であり、全体の放射能分布の推定も可能となると考えられる。

A CONTRACTOR OF THE CONTRACTOR					
項目	条件	備考			
測定対象	φ20 m×2 mm の Cs-137 線	185 MBq。 穴をあけたポリウレタ			
	源	ンの治具で固定			
IP	MS シリーズ	平成 31 年度条件と同等			
読出し分解能	50 μm	平成 31 年度条件と同等			

表 4.1-7 試験条件

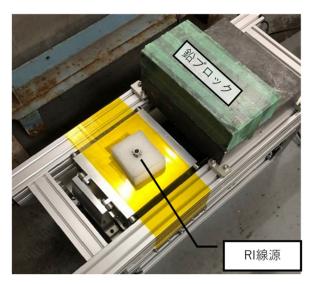


図 4.1-15 露光試験中の写真(露光中)

表 4.1-8 露光時間と測定結果

#	露光時間	輝度	備考		
1	5分	176.8	線源位置 100 画素の平均輝度		
2	3分	82.8	線源位置 100 画素の平均輝度		
3	1分	2.7	線源位置 100 画素の平均輝度		
4	5秒	0.3	線源位置 100 画素の平均輝度		
5	0秒	0.2	露光無、ノイズ評価用		

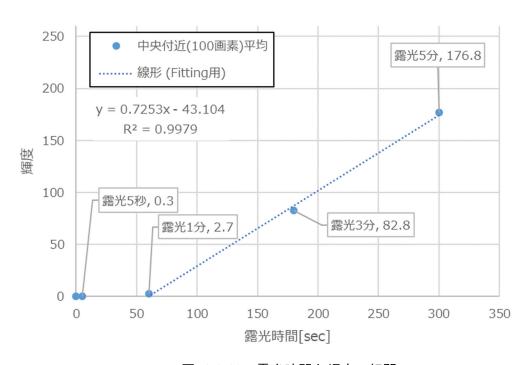


図 4.1-16 露光時間と輝度の相関

## (3) ジルカロイハル中の炭素濃度分布

# 1) ジルコニウム中の炭素濃度分布と炭素放出挙動の検討

使用済みの燃料集合体は長期間にわたって高温高圧水腐食環境下及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及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。こでは、被覆管中の放射性核種の拡散係数及び熱輸送係数を実測し、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した検討を行う。

図 4.1-17 は地下水に接するジルコニウム表面から  $0.5 \, \mu m$  以内の距離における放射性炭素濃度  $^{14}$ C の分布を示しており、炭素が①均一に分布、または直線的に②内部に高濃度化(表面減損)、③表面近傍に高濃度化(表面偏在)して分布する状況を示している。なお、ジルコニウム中の  $^{14}$  C  $^{15}$  C  $^{14}$  C  $^{15}$  C  $^$ 

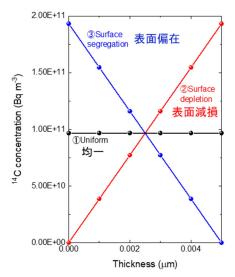


図 4.1-17 ジルコニウム中の C-14 分布

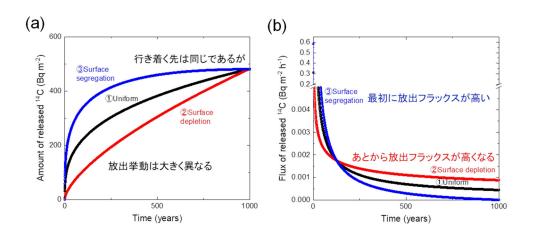


図 4.1-18 ジルコニウムの全面腐食に伴う C-14 の放出挙動

# 2) ジルコニウム合金中の炭素拡散挙動に及ぼす共存溶解酸素の影響

所定のジルコニウム中酸素濃度(5, 10, 14.3, 20, 25, 28.2 at%)となるようにジルコニウム金属粉末と酸化ジルコニウム粉末を混合し、等方静水圧プレス(HIP)法を用いて、アルゴンガス中にて 175 MPa、1.700 °C で 2 時間加熱することにより、酸素溶解 Zr 試料を作製した。

試料を石英反応管内に設置し、真空引きしたあと、メタンガスを導入して圧力を 300 Torr とした。この状態で、 $700^{\circ}$  に加熱した電気炉によって 10 分間加熱し、試料表面に炭素膜を堆積させた。試料表面炭素膜内の炭素を試料内に拡散するため、試料を  $1,023^{\circ}$  1,173 K(50 K ごと)の一定温度で真空加熱( $4.3\times10^{\circ}$  Pa)した。

所定の期間の後、GD-OES によって得られた各試料中の炭素濃度の結果から、表面から数十 $\mu m$  深さまで炭素が拡散侵入したことがわかった。表面濃度一定の境界条件におけるフィックの第 2 法則の解は式(4.1-2)で与えられる。

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

ここで、 $C_0$ は拡散性炭素の表面濃度に相当するものであり、Dは炭素拡散係数である。 $C_0$ と Dを変数として実験データにフィッティングし、得られた Dをアレーニウスプロットしたものが図 4.1-19 である。HIP 法で作製した純  $Z_r$  試料中の炭素拡散係数は、Agarwala ら(Agarwala et al., 1975)の純  $Z_r$  バルク試料と比べて 1 桁程度低く、不純物としての酸素や、炭素が含まれていたためと考えられる。 $Z_r$  中の溶解酸素濃度が  $S_r$  at%,  $S_r$  10 at%及び  $S_r$  15 at%と増加するにつれて、炭素拡散係数は小さくなる傾向があり、 $S_r$  15 at%の溶解酸素  $S_r$  3 就料( $S_r$  16 at%  $S_r$  2 就料( $S_r$  17 以下 18 数であることがわかった。また、炭素の拡散の活性化エネルギーも変化しており、酸素溶解により  $S_r$  2 格子が膨張することにより、溶解酸素原子や炭素原子の存在位置や、拡散経路が変化したことを示唆している。なお、温度勾配下における炭素濃度分布の変化を評価するためには、今後、熱拡散に関する知見と合わせて評価していく必要がある。

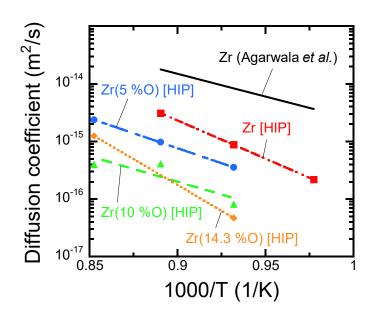


図 4.1-19 HIP 法で作製した純 Zr 及び酸素溶解 Zr 中の炭素拡散係数

### 4.1.3 放射化計算・解析による核種分布評価の検討

核種の生成及び溶出挙動の評価を行うために、燃料集合体の構造材のモデル化、複数の手法による照射条件の再現、並びに、核種生成量の解析を実施して来た。平成31年度までに下部タイプレートの三次元モデル化を実施し、モンテカルロシミュレーションにより中性子照射量の位置依存性の解析を行った。令和2年度は、平成31年度に作成した下部タイプレートに加えて上部タイプレートの三次元モデル化を行った。また、下部タイプレートについては解析精度を向上させるために、運転履歴を反映したモンテカルロ燃焼解析を実施した。さらに、今後の溶出挙動評価の基礎検討として、三次元核種分布から溶出挙動評価を行うための基礎的な検討を行った。

# (1) 上部タイプレートのモデル作成

# 1) モデル化の方法

平成 31 年度までに作成した下部タイプレート構造の三次元モデル化に加えて、令和 2 年度は新たに上部タイプレート構造の三次元モデル化を行った。

上部タイプレートのモデルは設計図面を基に、主要な構造を簡略化して作成した。図 4.1-20 にモデル化する上部タイプレートの構造の概略を示す。上部タイプレートの構造は、主に燃料棒を固定する部分と、燃料集合体を吊り上げるために使うハンドル部からなる。この主要な構造から、図 4.1-21 に示す三次元モデルを作成した。三次元モデルは 1 辺が 5 mm の立方体(ボクセル)の集合体として構成される。設計図面上 5 mm 以下の構造については、ボクセル単位に近似してモデル化を行った。

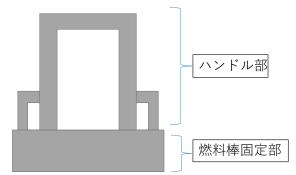


図 4.1-20 上部タイプレート構造概要

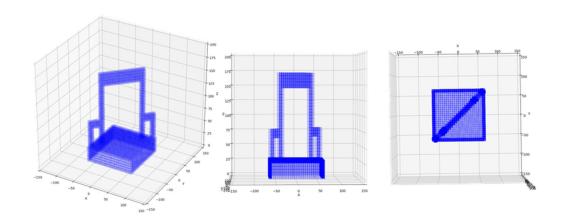
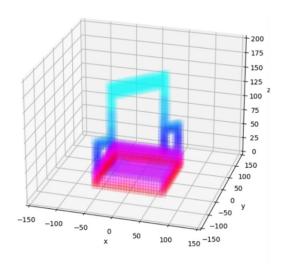


図 4.1-21 上部タイプレートモデル

## 2) 上部タイプレートの評価上の課題

下部タイプレートの評価と同様に、想定される中性子束から上部タイプレートの核種生成量を評価することが可能である。図 4.1-22 に本モデルを使用して解析した下部タイプレート構造内の中性子束分布の一例を示す。下部タイプレートの評価と比較すると上部タイプレートの解析では評価条件が異なるため、上部に固有な解析上の課題についての検討が必要である。BWR 炉心の運転時には、上部にボイドが発生しており、運転条件によってボイド率が変動する。ボイド率の違いにより冷却材密度が変動するため、結果として放射化に関連する中性子のエネルギースペクトルが変動する。したがって、上部タイプレートの放射化解析を適切に行うためには、ボイド率の履歴などの情報が必要となり、下部タイプレートと比較してさらに詳細な運転履歴が必要となる。



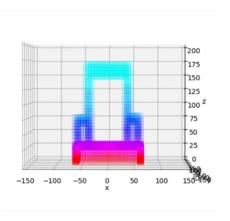


図 4.1-22 上部タイプレート構造内の中性子東分布

# (2) 燃焼解析による下部タイプレートの核種分布評価

### 1) 解析手法

構造材中の核種生成量を評価するためには、構造材の初期組成と照射された中性子東及びエネルギースペクトルが必要となる。

本研究においては下部タイプレート中の放射化計算方法を段階的に高度化しており、実際の照射条件をより詳細に再現するほど解析精度が向上すると予測している。核種生成量の評価方法としては主に表 4.1-9 に示す 3 通りの手法が考えられる。

燃焼計算コード ORIGEN2.2 (以下、ORIGEN) を用いた燃焼解析は構造材に照射される中性 子束及び運転履歴を設定することで、構造材中の核種の生成及び、壊変を計算する。計算結果は 構造材全体の平均値として計算されるため、対象の形状による位置依存性は考慮されない。

中性子・格子輸送モンテカルロコード MCNP6.1 (以下、MCNP) を用いたモンテカルロ解析は中性子源と構造材の形状モデルを設定することで、構造材に照射される中性子の位置依存性を評価する。一方で、核種の生成や崩壊の計算は行わない。本研究では中性子東と断面積の積から、簡易的に核種の生成数を評価している。

モンテカルロ燃焼計算コード MCNP-BURN2(以下、MCNP-BURN)を用いたモンテカルロ燃焼解析では、燃料部分での核分裂反応を計算し、運転履歴を反映した中性子源を作成する。またモンテカルロ解析と同様に構造材に照射される中性子東分布を計算し、構造材の位置ごとの中性子東の違いを考慮して燃焼計算を行う。

図 4.1-23 に核種生成及び溶出評価手順の概要を示す。核種生成の解析においては、解析対象の構造を再現した三次元モデルを使用した。三次元モデルは均一の寸法を持つ立方体(ボクセル)から構成される。まず、モンテカルロ解析により、各ボクセルに照射される中性子東及びエネルギースペクトルを解析した。さらに、各ボクセルに対して照射された中性子に対応した放射化及び燃焼解析を行った。本評価では中性子束の計算と燃焼計算を組み合わせて実行するモンテカルロ燃焼解析コードを使用した。

平成 31 年度の評価では、下部タイプレートの三次元モデルを作成し、構造中に照射される中性子東の位置依存性の違いに注目した評価を行った。中性子源の中性子東及びエネルギースペクトルは一定として、核種生成の部分については燃焼計算を実施せずに、中性子東から核種生成量を推定する簡易的な評価を実施した。

令和2年度は中性子束の位置依存性に加えて、中性子源の中性子束及びエネルギースペクトル

に運転履歴を反映し、照射時間に応じて変動する値とした。核種生成については、中性子が照射されるボクセルごとに燃焼計算を行い、核種生成量を評価した。ボクセルのサイズは一辺 5~mmとして設定した。ここで、構造材の厚さ方向の中性子束分布の影響が予想されるため、事前評価として厚さ方向の核種生成量の評価を行った。図 4.1-24に厚さ方向の核種生成量の分布を示す。評価結果から C-14、Co-60 ともに平均値に対する位置による違いは 2%以内に収まることが確認できた。したがって、以降の三次元解析では厚さ方向の変化については考慮しないものとして扱う。

図 4.1-25 に平成 31 年度までに実施した簡易解析用モデルと詳細解析用モデルの概要を示す。簡易解析モデルでは、シミュレーション上に燃料は配置せずに、代表的な中性子スペクトルを下部タイプレートの上部に発生させている。一方で、詳細解析モデルでは燃料位置に燃料棒を配置し、運転履歴から求められる燃料の組成変化及び中性子発生量、エネルギースペクトルの変化を再現しており、簡易解析モデルに比べて実際の運転条件に近い中性子の挙動が再現されている。下部タイプレートの三次元解析モデルを図 4.1-26 に示す。燃料位置で発生した中性子は減速材中を通過して下部タイプレートに照射されるが、この過程でそれぞれのボクセルまでの距離の違いにより減速量が異なるため、エネルギー及び中性子束が変化し、核種生成量の位置依存性に影響を与える。

<b>公</b> → 1 → 日日   山 月 / 公 / 内   以						
項目	燃焼解析	モンテカルロ解析	モンテカルロ燃焼解析			
解析コード	ORIGEN2.2	MCNP6.1	MCNP-BURN2			
発生する中性子	一定値	一定値	核分裂計算により評価			
照射される中性子東分布	一定値	減速による分布を再現	減速による分布を再現			
エネルギースペクトル	一定値	一定値	核分裂計算により評価			
運転履歴	運転、冷却日数を反映	反映しない	運転、冷却日数を反映			
燃焼計算	全体の平均値を計算	計算しない	中性子束の位置依存			
於於可 <del>异</del>	土件ツナめ他を司昇	可 昇 レ/よ / ・	性を考慮して計算			

表 4.1-9 各評価手法の特徴





図 4.1-23 核種生成及び溶出量評価手順

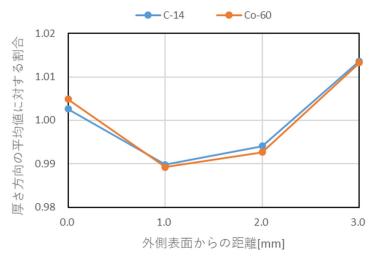


図 4.1-24 厚さ方向の核種濃度分布(平均値を1として規格化した相対値)

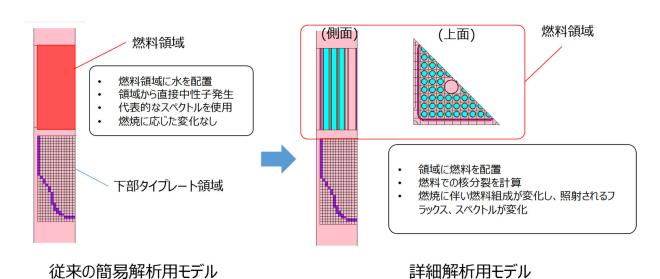


図 4.1-25 簡易解析モデルと詳細解析用モデルの概要

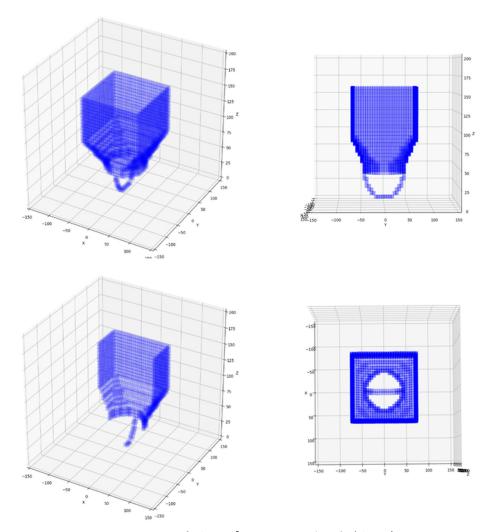


図 4.1-26 下部タイプレートの三次元解析モデル

# 2) 解析結果

モンテカルロ燃焼解析により求められた核種の密度分布を図 4.1-27 に示す。核種生成量は基本的に燃料に近いほど多く生成され、離れるほど低下する傾向がみられる。核種の分布傾向について評価するために、図 4.1-28 に示す断面についての一次元の分布評価を行った。各断面における核種分布を図 4.1-29 に示す。この結果から、 $\mathbf{Z}$  軸方向では燃料からの距離が離れるほど核種生成量が低下する傾向がみられるが、 $\mathbf{X}$  軸方向では大きな差がみられないことが確認できた。

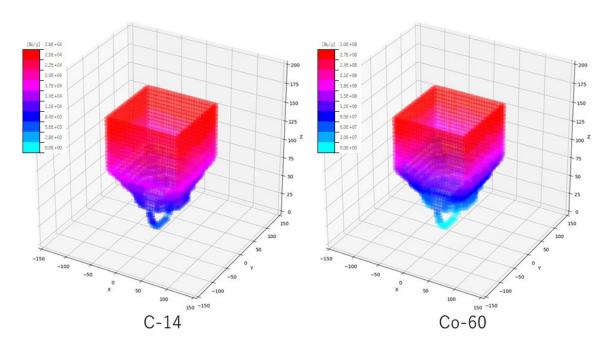


図 4.1-27 下部タイプレートの核種濃度分布解析結果

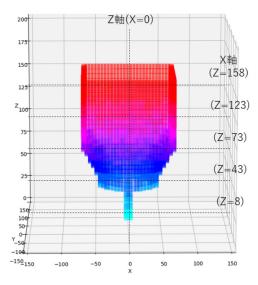


図 4.1-28 下部タイプレート解析範囲

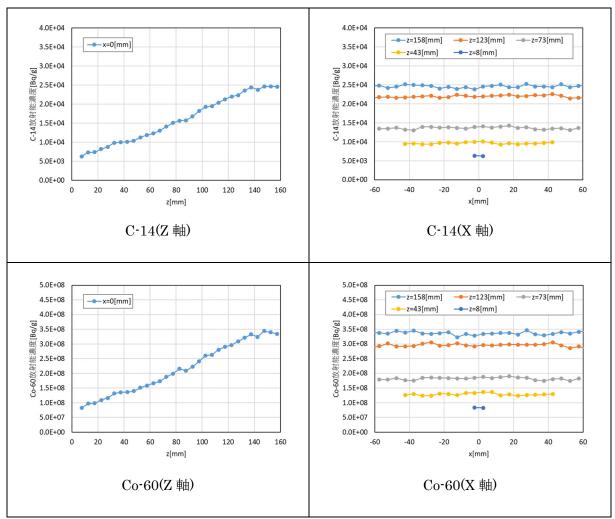


図 4.1-29 下部タイプレートの核種濃度分布解析結果 (一次元)

## 3) 分析値と解析値の比較

シミュレーション結果から求められた核種分布と照射済みサンプルから求められた 3 か所の分析値の比較を行った。表 4.1-10、図 4.1-30 に解析結果と分析値の比較結果を示す。解析結果は ORIGEN による燃焼解析、MCNP によるモンテカルロ解析、MCNP-BURN によるモンテカルロ燃焼解析の 3 通りの値を示した。また、分析値は照射終了から約 20 年後に取得された値であるため、解析結果の放射能濃度も同様に 20 年間冷却した値に換算した結果を比較した。

解析結果と分析値を比較すると、C-14、C-60 の両者ともに分析値より大きな値となる傾向が みられるが、値は評価手法により大きく異なることがわかった。

ORIGEN による評価結果は、中性子東の位置依存性を考慮せずにエンドピース構造の全体の平均値を計算するため、3点の全ての結果が同じ値となった。解析値と分析値の比較では、エンドピース上端での値は分析値と近い値を示すが、下部になるほど分析値との差が大きくなった。この結果の原因は設定した中性子東がエンドピース上端での値に近く、下端での値と離れていることが原因であると考えられる。

MCNP による評価結果は、他の手法と比較すると大きな値を示す傾向がみられた。MCNP では燃料位置で発生した中性子がエンドピースの各部に照射されるまでの減速を評価するため、位置により異なる評価結果を示す。一方で、MCNP は ORIGEN のように核種の生成を評価することができないため、本評価では MCNP で計算された中性子東及び反応断面積から核種の生成量を間接的に評価した。ま

た、MCNP では運転期間中の減衰等は考慮されないため、分析値より解析値の方が大きな値となる傾向がみられる。

MCNP-BURN では中性子東分布と核種の生成、壊変の両方が同時に評価される。ORIGEN と同様にエンドピース中での核種生成及び壊変が評価されるため、運転中の減衰等も考慮される。また、MCNPと同様に位置による中性子東分布の差が評価されるため、位置により評価結果が異なり、分析値と同様に下部になるほど核種生成量が低下する。

以上の結果から、MCNP-BURN による解析が最も分析値を再現する結果となった。平成 31 年度に 実施した MCNP による解析値は、分析値から 1 桁から 2 桁のオーダーで大きな値となったのに対して、 令和 2 年度の解析結果は約 1 桁の範囲となり、モンテカルロ解析による簡易的な評価と比較して、モン テカルロ燃焼解析による評価により核種生成量の予測精度が改善する結果が得られた。

		I					
核種	分析位置	放射能濃度[Bq/g]					
	刀彻亚直	ORIGEN2.2	MCNP6.1	MCNP-BURN2	分析値		
	1	2.50E+04	2.89E+05	2.45E+04	2.80E+04		
C-14	3	2.50E+04	5.96E+04	1.40E+04	7.10E+03		
	5	2.50E+04	2.62E+05	6.26E+03	6.27E+03		
	1	3.12E+07	3.33E+08	2.41E+07	1.38E+07		
Co-60	3	3.12E+07	6.64E+07	1.35E+07	3.63E+06		
	5	3.12E+07	2.97E+07	5.98E+06	5.45E+06		

表 4.1-10 下部タイプレートの解析結果と分析値の比較

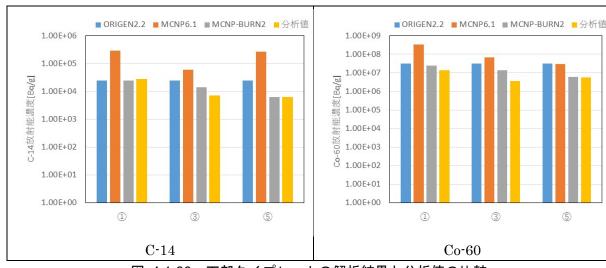


図 4.1-30 下部タイプレートの解析結果と分析値の比較

# 4) 燃料保持部の有無による影響評価

下部タイプレートには燃料棒を挿入して固定する燃料保持部が存在する。分析に用いるサンプルは燃料保持部分を切断しているため、これまでに実施した解析では本来燃料保持部分が存在する領域を水として評価を実施してきた。実際の下部タイプレートの燃料保持部分は水が通過できるような網目構造の中に燃料ピンを固定する円形の構造が配置されている。この燃料保持部の解析への影響を評価するために、図 4.1-31 に示す 2 通りのシミュレーションモデルを用意し解析

を行った。①の燃料保持部なしの条件ではエンドピースと燃料の間に水のみを配置し、②の燃料保持部ありの条件ではエンドピースの組成と同じステンレス鋼を配置している。実際の炉心ではステンレス鋼の網目構造となっているために、両者の中間に近い構造となっていると考えられる。

燃料保持部による核種生成量の解析値と分析値を比較した結果を図 4.1-32 に示す。燃料保持部がある場合は、減速が少なくなるため C-14 及び Co-60 の生成量が少なくなる傾向がみられる。解析値と分析値を比較すると、分析値は C-14 の 1 点を除いて燃料保持部なしと燃料保持部ありの解析結果の間に収まっている。実際の照射条件では燃料保持部は水とステンレス鋼が両方存在するため、ふたつの解析結果の中間がより現実に近いと考えられるため、解析結果と分析値の関係は整合している。今後、解析精度を高めるためには、燃料保持部のより詳細なモデル作成が必要となると考えられる。

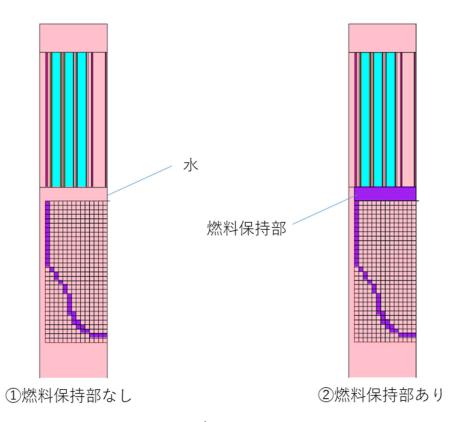


図 4.1-31 下部タイプレートの燃料保持部の配置

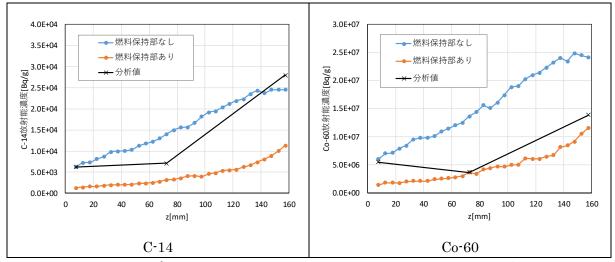


図 4.1-32 下部タイプレートの燃料保持部の有無による核種濃度解析結果及び分析値の比較 (冷却期間 20 年)

### 4.1.4 エンドピースの溶出試験

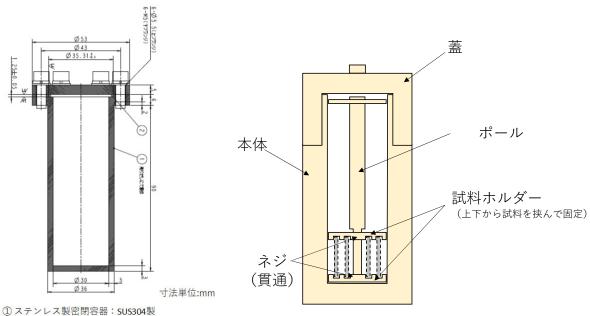
平成 31 年度までの検討から試験対象となるエンドピースを照射履歴などから選定し、比放射能や材料特性等の基礎的な情報の取得、また、ステンレス鋼の腐食速度等の情報から核種の溶出量を想定し、試料の加工方法や容器について具体的に検討を行う等、溶出試験の計画が立案された。令和 2 年度は、計画に基づいて溶出試験を開始した。3 年以上の長期試験を想定し、溶出試験体は 4 検体とし、以下の項目を実施した。

- (1) 溶出試験用容器の作製
- (2) 溶出試験試料の調製
- (3) 溶出試験の仕込み

## (1) 溶出試験用容器の作製

エンドピース(下部タイプレート)の溶出試験に用いる容器及び治具を 4 個分作製した。溶出試験容器はステンレス製密閉容器と PEEK 容器の二重構造とし、ステンレス製密閉容器を外容器、PEEK 容器を内容器とした。製作した各容器に対してガスのリークテスト等の検査を実施し、溶出試験に用いた。容器の管理番号はそれぞれ「LTP1」「LTP2」「LTP3」「LTP4」とした。ここで、「LTP」は Lower Tie Plate(下部タイプレート)の頭文字からとった。

溶出試験の外側容器としてステレンス製密閉容器を、溶出試験の内側容器として PEEK 容器を それぞれ 4 個製作した。概要を図 4.1-33 に示す。容器の形状は円筒であり、浸漬作業場所から 溶出試験場所への移動の際に浸漬液がこぼれないよう蓋つき構造とした。また浸漬する試料が複数であることから、試料同士が浸漬中に重ならないよう試料ホルダー(PEEK 製)を設けた。試料ホルダーは浸漬時の試料の浮き上がり防止や容器への挿入時の作業性を考慮して、ポール (PEEK 製)を介して上下から試料を挟むタイプとした。PEEK 容器及び試料ホルダーはステンレス製密閉容器(内寸  $\phi$ 30 mm×93 mm)に入るよう、外寸は  $\phi$ 28 mm×92 mm(蓋の突起部含む)とした。また内容積は約 20 mL(内寸  $\phi$ 18 mm×81 mm から評価)である。



ステンレス製密閉容器: SUS304製
 のリング: SUS321製、銀メッキ

図 4.1-33 溶出試験に用いるステンレス製の外容器(左)及び PEEK 製の内側容器

# (2) 溶出試験試料の調製

エンドピース(下部タイプレート)から溶出試験用の試料の加工・調製を行った。溶出試験用の試料調製は4検体分とした。試料調製では以下を実施した。

- 1) 切断採取
- 2)研磨
- 3) 検査

なお、上記試料調製のうち1)、2) はセル内で実施し、3) はセル外で実施した。

エンドピース(下部タイプレート)の上部残材から所定の試料形状及び枚数の溶出試験試料を切断採取した。切断採取する際の試料形状は高さ  $19.0~\rm mm$  以上、幅  $10.0~\rm mm$  以上とし、採取枚数は  $17~\rm tw$  とした。高さ  $19.0~\rm tw$  以上、幅  $10.0~\rm tw$  以上を満足し、かつ各試料の試料形状を揃えるため、切断時の加工精度として、高さ  $19.5~\rm tw$  生  $0.5~\rm tw$  、幅  $10.5~\rm tw$  生  $0.5~\rm tw$  と設定した。切断終了後は、試料に付着した切粉等を除去するためアセトンを用いた超音波洗浄を行った。

溶出試験場所での取扱い線量の上限を超えないよう、切断採取した試料(切断採取時の厚さは 約 1 mm~約 2 mm)を研磨により薄くした。研磨後の厚さは 0.5 mm±0.1 mm を目標に研磨した。研磨は研磨用試料台に試料を樹脂で固定し、研磨紙により研磨した。最終研磨(仕上げ)は #800 で行った。研磨終了後、研磨用試料台に固定するために使用した樹脂を試料から除去するためアセトンによる超音波洗浄を行った。一部の試料については表面の凹凸をなくすためより研磨を行い、厚さは 0.4 mm 未満となった。

溶出試験前の試料表面の状態を確認するため、金属顕微鏡による断面観察を実施した。試料表面に有意な酸化膜は確認されなかった。

### (3) 溶出試験の仕込み

# 1) 容器の煮沸処理

検査後の溶出試験用容器(ステンレス製密閉容器及び PEEK 容器)について微生物の影響を極力受けない状態で溶出試験に供するため煮沸処理を実施した。煮沸処理時の水は純水とし、煮沸処理時間は30分間とした。煮沸処理は、浸漬液を調製する際に用いた、容器 (PFA 製)、撹拌子、アルゴン・水素ガス吹き込み用 (ORP 調整用) のシリンジ等についても実施した。

## 2) 溶出試験試料の浸漬

水酸化ナトリウム(富士フィルム和光純薬(株)製、試薬特級)を超純水(関東化学(株)製、Ultrapur)に溶解し、pH 12.5 の水酸化ナトリウム水溶液を調製した。pH を調製した水酸化ナトリウム水溶液に撹拌子を入れスターラーで撹拌しながらアルゴン-水素混合ガス(水素濃度 4%)を吹き込み、 $Eh \leq 0$ (ORP=-250 mV)に調整した。

フード内(大気雰囲気)で、溶出試験試料 4 枚を PEEK 製の試料ホルダーにセットし(ピンセットで試料を取扱い)、PEEK 容器に装荷した。その後、浸漬作業は窒素ガス雰囲気にしたグローブボックス内で実施した(純窒素、グレード 2、純度 99.9998 vol.%以上)。窒素への置換状況はグローブボックス内に設置した酸素濃度計(イチネンジコー製 OXY-1S-M)により確認し、酸素濃度計の値が 0%を示したことを確認して置換操作を終了とした。

窒素ガスで雰囲気置換後、PEEK 容器に溶出試験試料を入れ、浸漬液 15 mL をマイクロピペットにより投入した。PEEK 容器に浸漬液を添加後、試料に付着した気泡を取り除くため PEEK 容器を軽く振とうし、PEEK 容器の蓋を閉めた。なお浸漬の添加量を評価・把握するため、作業前後に浸漬液が入った容器の質量測定を行った。PEEK 容器の蓋を閉め、ステンレス製密閉容器に挿入した。ステンレス製密閉容器内を  $N_2$  ガスでパージした後、ステンレス製密閉容器に O リングを取付け、蓋をした。図 4.1-34 にステンレス製密閉容器への封入後の様子を示す。また表 4.1-11 に浸漬条件(試験開始日、浸漬試料 No.、浸漬試料の質量、浸漬液の質量)を示す。









図 4.1-34 ステンレス製密閉容器への封入後の様子

表 4.1-11 溶出試験条件

公品本口	≡÷€₽₽₽₩↓□	浸漬	試料	湿洼游艇昙 (╭)	
容器番号	試験開始日	試料No.	試料質量(g)	浸漬液質量(g)	
		LT01	0.3650		
LTP1	2021/2/19	LT02	0.3598	14.9389	
LIFI	2021/2/19	LT03	0.6184	14.9309	
		LT04	0.7125		
		LT05	0.6904		
LTP2	2021/2/19	LT06	0.5669	14.1818	
LIIZ		LT07	0.6378	14.1010	
		LT08	0.4888		
	2021/2/19	LT10	0.4100		
LTP3		LT11	0.4389	14.9207	
LIFS		LT12	0.4153	14.9207	
		LT13	0.4067		
LTP4	2021/2/19	LT14	0.6115		
		LT15	0.9663	15.1119	
		LT16	0.5358	15.1119	
		LT17	0.7167		

注) 浸漬液:水酸化ナトリウム溶液 (pH12.5、ORP=-250mVに調整)

## 4.1.5 炭素化学形態分析に関する調査

# (1) 目的

ハル等廃棄体からの核種溶出挙動や溶出した核種の安全評価モデルの信頼性を向上させるためには、溶出する C-14 の化学形態を明らかにすることが重要である。ここでの化学形態とは、ガス成分及び溶存種それぞれの有機、無機化合物が想定される。これまでハルの溶出試験では、溶出する C-14 の濃度が極めて低く、液体シンチレーションカウンターのような通常の手法では詳細な化学形態の分析は困難であった。そこで、本調査では C-14 の極低濃度分析が可能である加速器質量分析法 (AMS) の適用性を検討し、AMS を用いて上記の目的を達成するための調査を実施し、分析計画について検討した。

## (2) ハル等廃棄体の炭素溶出液中の C-14 分析に対する AMS の適用性検討

本調査で対象としているハル等廃棄体の炭素溶出液中の C-14 のインベントリ分析に対する AMS の適用性を調査した。AMS の基本的な性能の中でも、特に AMS 分析における C-14 のバックグランドレベルとして  $3\times10^{-16}$  を確認し、また、分析に必要な実験操作を整理した。図 4.1-35 に実験操作手順の概要を示す。

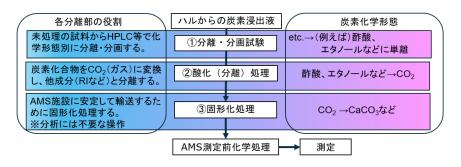


図 4.1-35 ハル等廃棄体中からの炭素溶出液中 C-14 分析実験フロー

図 4.1-35 中の①分離・分画試験は、試料中の炭素をエタノールや酢酸等の化学形態ごとに分離する操作である。AMS による C-14 分析では通常は試料をグラファイトに変換して測定する必要があるが、廃棄物中の C-14 をグラファイトに変換すると、化学形態ごとの放射能濃度を定量できないため、図 4.1-35 中の①分離・分画試験では AMS 測定実施前に化学形態ごとに分離する操作を行うこととした。次に、図 4.1-35 中の②酸化処理は C-14 とそれ以外の RI との分離を目的に実施する操作であり、図 4.1-35 中の③固形化処理は分離後のガス化した試料の取り扱いを容易にするために必要な操作である。固形化処理後に、AMS 測定のために試料をグラファイト化する操作全般を「AMS 測定化学前処理」として図 4.1-36 に詳細フローを示す。

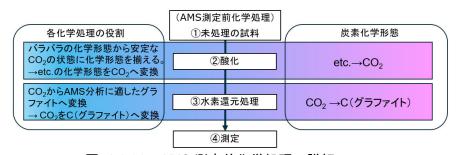


図 4.1-36 AMS 測定前化学処理の詳細フロー

図 4.1-35 及び図 4.1-36 の実験操作を行った場合に混入する炭素については、想定される前処理操作時の試料の液性と溶媒量から、ヘンリーの法則に基づいた溶存二酸化炭素量を算出することで、AMS 測定結果に影響を及ぼさないことを確認した。また、化学形態別分離操作後の試料をAMS 測定する上で必要となる同位体希釈操作の条件についても整理し、放射線測定に対するAMS 測定の優位性について検討した結果、液体シンチレーションカウンターに対する AMS の優位性を確認した。

加えて、上記検討全体で明らかとなった課題を表 4.1-12 のように検討の段階と AMS の使用の有無の別で整理することで、検討手順を明らかにした。本検討結果を基に以降の実験・検討を進めることで、ハル・エンドピースから溶出する極低濃度の C-14 を分析することが可能となる見通しを得た。

なお、AMS について放射性廃棄物の処理・処分に関する分野における適用事例の調査を実施し、その中でも、特に原子力分野における適用例の代表として Cl-36 及び Ca-41 について測定可能な AMS の規模や検出限界の実績等を調査、確認した。

表 4.1-12 時間的優先度及び AMS の使用の有無にて整理した課題

	AMS	それ以外	
直ちに必要	・固体試料による輸送及び測定再現性の確認 ・バルクのC-14/12比	・バルクの全炭素量	
実験までに必要	・各炭素化学形態標準及びDead CarbonのC-14/12比 ・全操作BGにおけるC-14/12比	・分離・分画条件の検討 ・全操作BGにおける炭素量の確認	
事業の終了までに必要	・C-14以外のAMS測定が必要な核種の定量値	・代表的なα・β・γ線放出核種の定量値	

### 4.1.6 まとめと今後の課題

## (1) 照射済み構造材の核種分布及びインベントリ分析

ハル・エンドピースからの核種溶出モデルを構築することを目的とし、これまでに選定した燃料集合体の構造材を対象に組成分析や核種分布に関する分析検討を行った。

照射済み構造材の窒素濃度を定量し放射化計算のインプット情報とするため、ホット施設で利用可能なグロー放電発光分析(GD-OES)での分析について検討した。標準的な手法である不活性ガス融解ー熱伝導度法と GD-OES の結果に高い相関性を得ることができ、GD-OES の定量下限値は 150 ppm 程度と推定できたことから、照射済みエンドピースへの適用の見込みを得た。ただし、試料室の放射能汚染対策、スパッタ深さ測定方法検討、測定条件の調整が必要であることから、今後は照射済み燃料集合体構造材を用いた試験への適用を検討する必要がある。また、照射済み試料に含まれる微量元素濃度の測定結果を放射化計算のインプットに用いて放射化計算を行い、同一試料の核種インベントリ測定結果と比較することで放射化計算の精度を確認し精度向上に向けた検討に繋げる予定である。

イメージングプレート (IP) 法による核種分布評価の検討では、大型試料における露光時間を推定した。その推定に基づいて、短時間で露光できる遠隔の装置や露光治具を製作し、露光時間 1 秒での動作確認を行った。また、密封 RI 線源で露光時間と IP で得られる輝度の相関を確認し、露光時間に応じた輝度情報が得られることを確認した。今後は、IP 法により照射済み試料中の核種分布を実測し、解析で求めた核種分布と比較検討を行う予定である。

ジルカロイハル中の炭素濃度分布に関する検討では、温度勾配下のジルコニウム中の炭素の熱拡散によって、炭素濃度分布が不均一になる可能性が想定されるため、基礎検討としてジルコニウム中の炭素拡散係数を取得し、溶存酸素の影響について検討した。今後、ジルコニウム中の炭素の熱輸送データを取得するなどして、検討を進める必要があるが、その際、ジルコニウム中の炭素の拡散係数はジルコニウム中の溶解酸素の影響により 1~2 桁程度低下することを考慮する必要があると考えられる。

## (2) 放射化計算・解析による核種分布評価の検討

ハル・エンドピースからの核種溶出モデルを構築することを目的とし、これまでに選定した燃料集合体の構造材を対象に放射化計算による核種分布の評価を行った。上部タイプレートの三次元モデルが完成し、中性子東の三次元分布が評価可能となった。下部タイプレートについて運転履歴を反映した詳細なモンテカルロ燃焼解析を実施し、放射能濃度の三次元分布を評価した結果、一定の範囲内で分析値を再現できることを確認した。また、簡易な解析との計算精度の差異について比較した。今後は、燃料集合体全体について核種分布評価を高度化し、金属腐食速度に応じた核種溶出挙動や残留放射能量の経時変化を表した溶出モデルへ反映する予定である。

## (3) エンドピースの溶出試験

エンドピースの溶出試験の開始作業として、溶出試験用容器の作製、溶出試験試料の調製及び

溶出試験の仕込みを実施した。溶出試験用容器の作製では、ステンレス製密閉容器(外容器)とPEEK 容器(内容器)から成る二重構造の溶出試験容器を4検体分作製した。溶出試験試料の調製では、エンドピース(下部タイプレート)から溶出試験4検体分の試料を切断・研磨等により調製するとともに各試料について寸法検査、質量測定を実施した。試料は溶出試験容器に溶出試験試料を浸漬液(水酸化ナトリウム溶液:pH12.5、ORP-250 mV に調整)とともに窒素雰囲気下で封入後、溶出試験を開始した。今後、長期溶出データの取得を定期的に行っていく予定であるが、放射化計算による核種分布評価を反映しながら金属腐食速度に応じた核種溶出挙動の経時変化を表す溶出モデルを構築し、比較検討することが重要である。

# (4) 炭素化学形態分析に関する調査

放射化金属中のアニオン核種や溶出する C-14 の化学形態を分析評価するため、高感度分析手法である加速器質量分析(AMS)の基本的な性能の調査を実施するとともに、AMS 分析における C-14 のバックグランドレベルを確認することで、AMS 測定において実試料を分析する際の前処理操作時に混入する C-14 の影響について問題ないことを確認した。また、放射性廃棄物の処理・処分に関する分野における適用事例を中心に、AMS の適用事例の調査を実施するとともに、対象としているハル等廃棄体に含まれる C-14 や Cl-36 等のインベントリ分析、並びに、ハル等廃棄体の溶出試験の溶出液分析に対する AMS の適用性を調査し、溶出液中の C-14 を目的の化学形態に分離・分画する手法について検討項目を整理した。さらに、化学成分の分離操作後の試料を AMS 測定する上で必要となる同位体希釈操作の条件について整理するとともに、放射線測定に対する AMS 測定の優位性を定量化し、効率的な実験に向けた具体的な実験の進め方について検討した。 これらにより、ハル等廃棄体に関して、エンドピースを含めた廃棄体中の核種分布について分析するための課題と進め方について整理し、今後、ハル・エンドピースからの溶出核種等の高感度分析を実施できる見込みを得た。

#### (5) 中間評価のコメントとその対応策及び今後の課題について

以下に、本事業内容の評価項目に関して、資源エネルギー庁、委員会の各委員及び NUMO からいただいたコメントを抜粋し、今後の課題への対応策を含めてそれらに対する回答の概要を示す。なお、各コメントは原文を短くするために改変を一部実施している。

- ・ 5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か、に関して:
  - 課題設定や計画など基本的に妥当
  - 優先度の高い課題
  - 化学種分析はインベントリの大きいハルに注力しても良いのでは
    - → 上記については拝承し、留意して今後の研究開発を進める予定とする。
- 事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か、に関して:
  - 全体について概ね適切
  - AMS 分析の利用・応用に期待
    - → 上記については拝承し、留意して今後の研究開発を進める予定とする。
- 残された課題と今後の見通しに問題はないか、に関して:
  - 概ね適切
  - 難しい課題・ミッションが残っているが、着実な進展に期待する。

- 前フェーズで実施したハル研究の知見との統合、従来の ORIGEN 簡易インベントリ 評価の保守性を把握・評価すべき
- 処分事業へ反映するためのスケーリングアップの考え方を整理すべき
- AMS 分析に期待
  - → 上記については拝承し、留意して今後の研究開発を進める予定とする。

#### その他の観点に関して:

- 選定した試料 (エンドピース) の適切性や代表性に留意すること
  - → 使用するエンドピースの型式や燃焼条件等を整理し、BWR では最も多く使用されている燃料型式であることを確認している。なお、様々なケースに対する普遍的な評価手法として、今後は解析評価にも重点を置きたいと考えている。
- 溶出モデルの適用限界(地下水環境など)について検討すること
  - → 現在の研究評価対象ではないステンレス鋼の腐食挙動の評価や腐食と核種の調和 溶出の観点がモデルの適用性において重要であり、それらが今後の課題である旨 を本事業の取りまとめにおいて記載しておく予定である。
- 核種インベントリ (分布) の不確実性の要因について検討すること
  - → はじめに不確実性を極力排除した評価を志向し、得られた知見をベースに個別要 因について検討する予定である。

## 参考文献

- Agarwala, R.P. and Paul, A.R., Diffusion of Carbon in Zirconium and Some of Its Alloys, Journal of Nuclear Materials, Volume 58, Issue 1, 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, 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 3 月, 2019.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 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, 令和 2 年 3 月, 2020.
- Mibus, J., Diomidis, N., Wieland, E., and Swanton, S., Final synthesis report on results from WP2 (D2.18), CArbon-14 Source Term (CAST) Project Report, 2018.
- Necib, S., Ambard, A., Bucur, C., Caes, S., Cochin, F., Fulger, M., Gras, J.M., Herm, M., Kasprzak, L., Legand S., Metz, V., Perrin, S., Sakuragi, T., and Suzuki Muresan, T., Final report on <sup>14</sup>C behaviour in Zr fuel clad wastes under disposal conditions (D3.20), CArbon-14 Source Term (CAST) Project Report, 2018.
- Neeft, E.A.C., Final overview of CAST (D7.23), CArbon-14 Source Term (CAST) Project Report, 2018.
- Sakuragi, T., Tanabe, H., Hirose, E., Sakashita and A., Nishimura, T.: Estimation of Carbon 14 Inventory in Hull and End-piece Wastes from Japanese Commercial Reprocessing Operation, Proceedings of the ASME 2013, 15th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, ICEM2013, September 8-13, 2013, Brussels, Belgium, 2013.
- Sakuragi, T., Y. Yamashita, M. Akagi, R. Takahashi, Carbon 14 Distribution in Irradiated BWR Fuel Cladding and Released Carbon 14 after Aqueous Immersion of 6.5 Years, Procedia Chemistry, 21 pp.341-348, 2016.
- Sakuragi, "Autoclave Corrosion Experiment of Zircaloy-4 at Temperatures Between 180°C and 270°C", WM2019 Conference, 2019.
- 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(Berner, 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、ナチュラルアナログからアルカリ環境下での二次鉱物生成反応での鉄成分や C-S-H 生成による影響を明らかにするために、TEM 等によるフィリピンのナチュラルアナログ試料の鉱物組成・組織の分析を行う。

### 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。

表 4.2-1 OPC や HFSC に関する既往の IEW 及び SW との反応試験

セメントの	 液相	液固比	温度	 反応系	反応時間	参考
種類	TIX1F	(kg/kg) *	(oC)	<i>汉/</i> 心/N	†	文献
OPC	IEW	$(0.45 +) 0.5 \rightarrow 622$	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	$(0.45 +) 10 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	48 d	[4]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	7 m	[5]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 1 \rightarrow 10$	室温	Single batch	4 m	[6]
OPC	IEW & SW	$(0.5 +) 100 \rightarrow 3000$	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	$1 \mathrm{~y~6~m}$	[9]
	sw	(0.5, 1.2)	室温	Single batch	1 y	[9]
	IEW & SW					
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 100 \rightarrow 3000$	室温	Single batch	$1  ext{ y } 6  ext{ m}$	[10]
HFSC424	IEW	(0.4 +) 5	室温	Single batch	$5 \mathrm{~y~1~m}$	[11]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	$10~\mathrm{m}~3~\mathrm{w}$	[12]
HFSC424	IEW &	$(0.5 +) 2 \rightarrow 1000$	室温	Single batch	7 m	[5]
	SW	<i>,</i> ,				r 3
HFSC424	IEW	(0.5)	室温	Single batch	1 y	[13]
HFSC424	IEW	$(0.5 +) 1 \rightarrow 10$	室温	Single batch	4 m	[6]

\*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。

令和 2 年度は、平成 31 年度に引き続き、HFSC の地下水との反応試験における試験方法の見直しのため、複数の方法で浸漬用試料を準備し、浸漬試験を実施した。また、HFSC の変質に影響を及ぼす可能性の高い  $MgCl_2$ 溶液系での浸漬試験も実施した。C-S-H の熱力学モデルの信頼性向上の観点では、CSH 鉱物の熱力学データ取得にあたり必要となる合成試料を準備するため、C-S-H を出発物質とした加熱試験による CSH 鉱物の合成試験を行った。また、熱力学データを導出するための熱容量測定に関わる予察的試行も行った。加えて、C-A-S-H の合成・浸漬試験も行い、平成 31 年度に取得した C-A-S-H の溶解度データを併せて、C-A-S-H モデルの妥当性に関わる検討を行った。さらに、C-A-S-H の溶解度データを併せて、C-A-S-H モデルの妥当性に関わる検討を行った。さらに、C-A-S-H の容解度データを併せて、C-A-S-H モデルの妥当性に関わる検討を行った。さらに、C-A-S-H の容解度データを併せて、C-A-S-H モデルの妥当性に関わる検討を行った。さらに、C-A-S-H の容解度データを併せて、C-A-S-H モデルの妥当性に関わる検討を行った。さらに、C-A-S-H の容解度データを併せて、C-A-S-H モデルの妥当性に関わる検討を行った。さらに、C-A-S-H の容解度データを併せて、C-A-S-H モデルの妥当性に関わる検討を行った。

## (1) HFSC と地下水との反応試験

#### 1) 目的

平成31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。令和2年度は、4種類の方法で準備した試料を用い、イオン交換水(IEW)中での浸漬試験結果の比較により、水和物への影響等について確認する。また、溶液系の違いによるHFSCの溶脱挙動への影響を把握するため、MgCl2溶液系での浸漬試験を行う。

### 2) 試験方法の見直しに係る検討

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。このため、平成 31 年度では、試料の前処理方法を変えて、いくつかの浸漬試験方法を検討した(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, 2020)。その結果を図 4.2-1 に示す(平成 31 年度に検討したものに加筆)。令和 2 年度は、図 4.2-1 に示した 4 つの方法について、浸漬試験を行い結果がどの程度異なるのかを調べた。

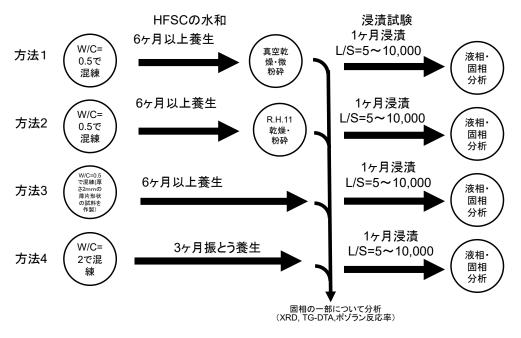


図 4.2-1 検討した HFSC の浸漬試験方法 (平成 31 年度に検討したものに加筆)

## ① 浸漬試験

方法 1 及び方法 2 については、HFSC(普通ポルトランセメント(OPC): シリカフューム(SF): フライアッシュ(FA)の重量比は、4:2:4)の円柱試料を用いた。水セメント比 0.5 で混練したセメントペースト(練り混ぜ水として比抵抗  $18M\Omega m$  のイオン交換水を使用、以下、IEW)を直径 5cm、高さ 10cm の型枠に打設した後、乾燥を防ぐため上部をポリエチレンのラップで覆い、室温( $20\sim25$   $\mathbb{C}$  程度)で 9 ヶ月間養生させた。円柱試料の上面、底面の両端部を約 1cm 除去した後、 $5\sim10mm$ に粉砕した後、真空乾燥(約 100 Pa で 1 週間)、あるいは相対湿度 11 %の乾燥(塩化リチウム飽和溶液を設置したデシケータで 1 週間、デシケータ内を窒素ガス循環)させ、試料を  $90\mu m$ 以下に微粉砕し、浸漬試料とした(以下、「真空微粉砕試料」及び「R.H.11 微粉砕試料」と称す)。方法 3 については、水セメント比 0.5 で混練した HFSC を厚さ 2mm、 $15mm \times 15mm$ 程度の薄片形状となるように型枠に打設した後、IEW を含ませたウェスとともに密閉パックし、室温( $20\sim25$   $\mathbb{C}$  程度)で 9 ヶ月間養生させ、浸漬試料とした(以下、「薄片試料」と称す)。方法 4 については、HFSC と IEW を 1:2 (水セメント比 2) で、ポリプロピレン容器に封入し、91 日間、室温(約 20  $\mathbb{C}$ )で振とうさせ養生させ後、浸漬試料とした(以下、「スラリー試料」と称す)。

準備した真空微粉砕試料、R.H.11 微粉砕試料、薄片試料及びスラリー試料について、粉末 X 線回折分析(XRD 分析)により、水和物の同定を行った。スラリー試料については、水分量が多いため、上述した 2 種類の乾燥(真空乾燥と R.H.11 乾燥)を実施し、XRD 分析を行った。また、各浸漬試料の付着水量及び結合水量を把握するために、示差熱-重量分析(TG-DTA、30 C  $\sim$  1000 C = T

酸溶解量からポゾラン反応率、 $Al_2O_3$ の酸溶解量から FA 反応率を算出した。SF 反応率については、ポゾラン反応率と FA 反応率から算出した。加えて、薄片試料については、浸漬試験後において、試料構成成分の溶出状態を調べるため、2mm 厚さの断面について、電子線マイクロアナライザー(EPMA)により Ca や Si 等の分布状態を調べた。

4種類の浸漬試料について、IEW と液固比、5、10, 100、1,000、10,000 となるように浸漬試験を温度  $20\pm2$  で、28 日間、振とうして実施した。液固比の設定における固相の重量は、未水和セメント(浸漬試料から、TG-DTA の室温から 1000 でまでの重量減少量を除いたもの。浸漬試料の付着水・結合水を考慮して IEW の量を決定する)とした。試料の浸漬容器への封入については、空気中の炭酸ガスの影響を受けないように、アルゴンガスフローのグローブボックス内で実施した。

28日間の浸漬試験終了後、液相については、pH及び浸漬の主要構成元素濃度の測定、固相についてはXRD分析、薄片試料についてはEPMA分析により構成元素の浸出状態を調べた。

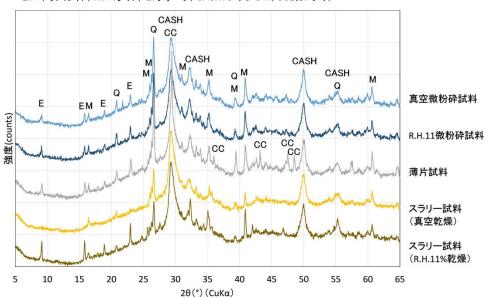
#### 2 結果

浸漬試料のXRD分析の結果を図 4.2-2 に示す。XRD分析結果より、真空微粉砕試料 R.H.11% 微粉砕試料、R.H.11%乾燥後のスラリー試料について、エトリンガイト、C-(A)-S-H、ムライト、クォーツと同じ水和物及び固相のピークが確認された。薄片試料については、これに加えて、カルサイトのピークが確認された。混練して型枠に打設後、密閉パック(シーラーでシール済)に入れて養生したが、空気中の炭酸ガスの影響が生じたものと想定される。真空乾燥後のスラリー試料では、エトリンガイトのピークが消失していた。微粉砕試料については、乾燥方法の違いによる影響は確認できなかったが、スラリー試料についてはその影響が見られた。微粉末試料では、5~10mmの大きさの粉砕物で乾燥しており、その後、微粉砕を行っている。これに対して、スラリー試料では、固相は細かくスラリー内に分散しており、表面積が大きな状態であり、乾燥の影響を受けやすいものと考えられる。微粉砕試料についても、微粉砕した後に真空乾燥すると、エトリンガイトのピークが消失するなどの影響を受ける可能性は十分ある。

浸漬試料の TG-DTA 分析によって得られた質量減少量とポゾラン反応率を表 4.2-2 に示す。 薄片試料については、試料の乾燥を行っていないため、 $30\sim105$  の質量減少量(主に付着水)の量が多くなっている。微粉末試料、スラリー試料については、ほぼ、 $30\sim105$  の質量減少量、 $105\sim1000$  の質量減少量(主に結合水)ともに、同程度の値である。また、ポゾラン反応率については、微粉砕試料とは薄片試料は、ほとんど差がないが(水セメント比 0.5)、スラリー試料については、養生期間が 3 分の 1 以下にも関わらず、未水和物に対して 2 倍の水を接触させ、振とうさせていることから、より大きなポゾラン反応率となった。

表 4.2-2 TG-DTA により求めた質量減少量と酸溶解により求めたポゾラン反応率

		質量減少量(%)		反応率 (%)		
		30~105℃	105∼1000℃	ポゾラン	FA	$\operatorname{SF}$
真空微粉砕試料		5.7	10.2	23	10	49
R.H.11 微粉砕試料		5.7	10.2	40		
薄片試料		16.7	9.3	24	9	55
スラリー	真空乾燥	4.5	11.6	45	26	84
試料 R.H.11 乾燥		5.4	11.4	45	26	04



E:エトリンガイト, M:ムライト, Q:クォーツ, CASH:C-(A)-S-H, CC:カルサイト

図 4.2-2 浸漬試料の XRD 分析結果

浸漬試験後の浸漬液の pH 及び各元素濃度(Ca, Si, Al, S, Na, K)を図 4.2-3 に示す。方法 1 及 び方法 2 については、液組成の変化はほとんどなかった。方法 3 については、他の方法に比べ、全体的に測定値が小さくなる傾向であった。方法 4 については、浸漬試料のポゾラン反応率が異 なるため、直接比較して議論することは困難であるものの、低液固比の Ca 濃度のみを除いては、 方法 1 と方法 2 の結果とほぼ同じ値であった。

浸漬試験後の固相の XRD 分析結果を図 4.2-4 に示す。方法 1、方法 2 及び方法 4 については、液固比が 10,000 になるとエトリンガイトのピークが消失しているが、方法 3 については液固比 10,000 においてもエトリンガイトのピークが確認された。また、方法 3 について、初期試料において検出されていたカルサイトのピークは、浸漬試験後において確認されなかった。

薄片試料(方法3)の浸漬前後の試料の EPMA 分析結果を図 4.2-5 に示す。浸漬後の試料については、液固比の最も小さな設定である液固比 5 と大きな設定である液固比 10,000 の試料について、EPMA 分析を行った。試料の主な構成元素である Ca と Si の分布を示し、酸化物換算の含有率として示した。横軸は、2mm 試料の厚さを示している。浸漬試験後の試料は、構成元素である Ca が試料から溶出し、含有率が低くなるものと考えられたが、浸漬前の試料とほぼ変わらない値となった。液固比が大きくなると試料の厚さが薄くなっており、浸漬試験の振とうにより薄片試料の表面が削れたものと推定される。浸漬試験後の試料の XRD 分析では、カルサイトのピークが確認されていないことから、振とうによって削れた部分において、カルサイトが主に存在していたものと考えられる。

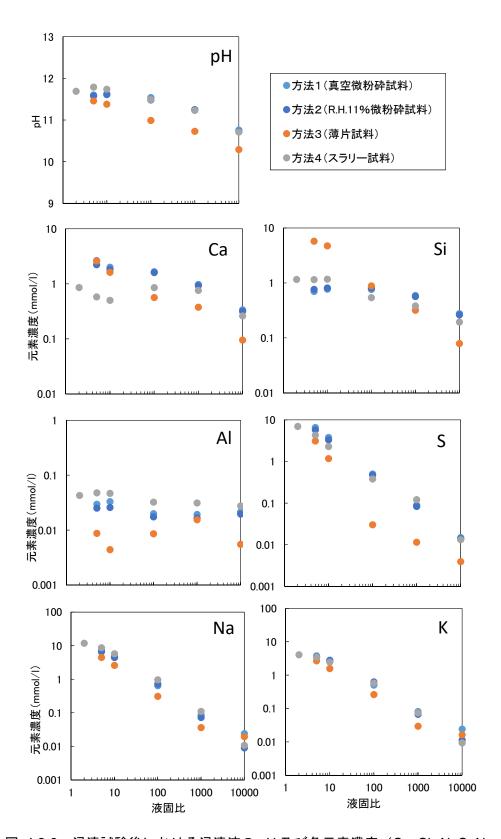


図 4.2-3 浸漬試験後における浸漬液の pH 及び各元素濃度 (Ca, Si, Al, S, Na, K)

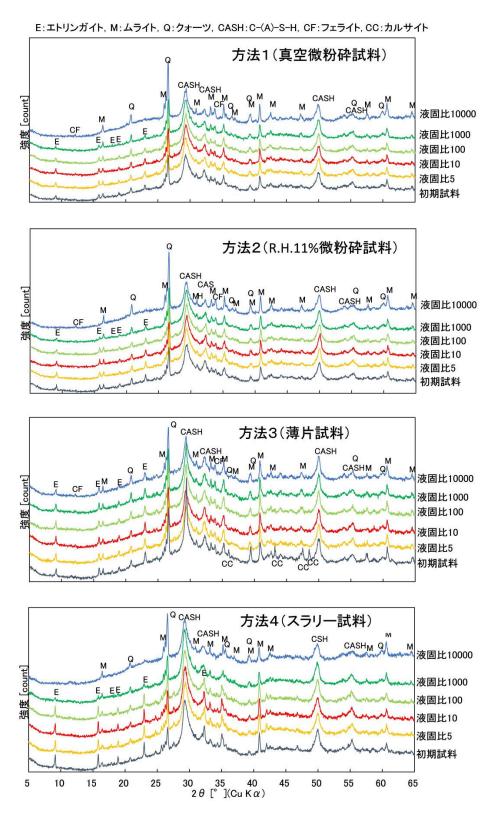


図 4.2-4 浸漬後における固相試料の XRD 分析結果

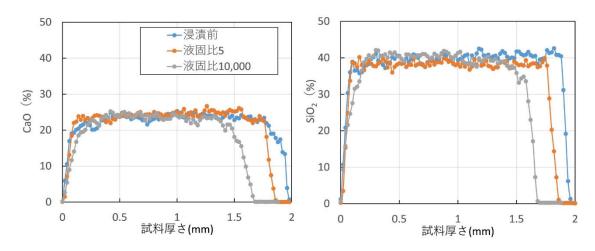


図 4.2-5 薄片試料(方法3)の浸漬液前後の試料の EPMA 分析結果 (左図: CaO 含有率、右図: SiO₂含有率)

今回、試料の前処理方法を変化させるなどして、方法 1 から方法 4 での浸漬試験結果の比較を行った。方法 1 と方法 2 との比較による乾燥方法の違いの影響は確認されなかった。また、方法 3 については、養生期間において薄片試料の炭酸化が生じるといった問題が生じた。密閉パックにて試料を養生したが、より厳密に炭酸化を防ぐには、不活性ガス雰囲気での養生が必要である。方法 4 については、方法 1 及び方法 2 の試料とポゾラン反応率が異なるため、直接的な比較ができないものの、Ca 濃度の低液固比領域を除けば、方法 1 及び方法 2 の結果とほぼ同程度であった。スラリー試料は、実際に処分施設に使用する HFSC の水セメント比に比べ、4~7 倍の水の量で反応させたものであり、実際の使用を想定した場合の水セメント比とは異なるものの、試料の乾燥・粉砕といったプロセスは生じず、PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013)等の化学反応モデルにて、モデル化が容易であることから、HFSC の化学反応モデル開発のための浸漬試験として考えれば、適切な方法であると考えられる。

## 3) HFSC と MgCl<sub>2</sub>溶液との反応試験

平成 31 年度では、海水系の地下水の主要成分である NaCl の影響を調べるために HFSC 水和物と NaCl 溶液との反応試験を実施した。令和 2 年度は、海水系の地下水のうち、セメント水和物に影響を及ぼすと考えられる MgCl<sub>2</sub>に着目し、HFSC の浸漬試験を実施した。浸漬試験の方法は、方法 4 とした。2)で記載したように IEW と HFSC を液固比 2 で 91 日間、振とうして反応させた後、人工海水の Mg 濃度である 0.054 M の MgCl<sub>2</sub>溶液を所定の液固比となるように添加し、浸漬試験を実施した。液固比として、5、10、30、100、300、1,000、3,000、10,000 を選定した。 $20\pm2$ ℃の条件で、28 日間振とう浸漬した後、固液分離し、固相の XRD 分析及び液相の pH及び主要元素濃度の測定を行った。固相については、R.H.11%の乾燥を実施した後に、XRD 分析に供した。試験結果については、後述する、(4)、2) MgCl<sub>2</sub>溶液系での浸漬試験を対象としたモデル化において示した。

## (2) C-S-H の熱力学モデルの信頼性の向上

#### 1) 目的

ニアフィールド構成要素の現象解析モデルの構築・高度化の一環として、先進的セメント系材料と地下水との反応挙動評価モデルの開発を進めている。モデル開発にあたっては、セメントの

主要水和物である C-S-H や CSH 鉱物の熱力学データが必要になる。C-S-H については、平成 31 年度までに合成試験や合成した C-S-H を用いた浸漬試験を実施した。令和 2 年度は、C-S-H を用いた加熱試験により、CSH 鉱物を合成するための試験条件等を把握するため、Ca/Si=0.883 の C-S-H を例に、合成試験を行う。また、今後、合成した CSH 鉱物等の熱力学データ整備を行うことを念頭に、ポルトランダイト(Ca(OH)<sub>2</sub>)を例に熱容量測定の試測定も行う。

## 2) C-S-H 鉱物の合成試験

C-S-H ゲルは準安定な水和物であるため、条件(Ca/Si 比、温度、時間等)の違いに伴い、より安定な結晶性の鉱物(CSH 鉱物)であるトバモライト-14Åやジェナイト等に変化すると予想される。一方、C-S-H ゲルがこれらの鉱物に変化する条件については、これまでに各々の鉱物に対して、温度や Ca/Si 比を変えた実験により確認されているものの、ある温度で、どの位の期間で合成(生成)されるかは、不明な点が多い。そこで、令和 2 年度の試験では、既往の報告例も参考にしつつ、Ca/Si=0.833 の C-S-H を例に、60 Cの条件でトバモライト-14Åの合成を試みた。

表 4.2-3 に試験で使用した C-S-H ゲルの作製条件を示す。これらの試料は、平成 31 年度に液 / 固比=20、室温の条件で、不活性雰囲気下(低  $CO_2$  濃度)の環境下で混合したものである(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構, 2020)。

X II.2 BAS CRITOR COLL TO THE SKIT						
	固相 (g)			液相 (g)		
試料番号	CaO	$egin{array}{l} { m SiO_2} \ { m (Aerosil} \ 200) \end{array}$	合計	超純水	L/S(液/ 固比)	Ca/Si 比
CSH0833	0.8748	1.1252	2.0000	40.00	20	0.833

表 4.2-3 試験で使用した C-S-H ゲルの作製条件

合成試験のための手順を以下にまとめる。

- ・60℃に設定した恒温槽内に、表 4.2-3 に示す CSH0833 の試料 (PP 製 50mL ボトル:恒温槽 に入れる前に重量測定)をセットし、振とう器を用いて振とうさせた。また、恒温槽での加熱 期間中は、実験容器の密閉性確認のため、週に1回の頻度で、実験容器の重量測定(重量の減少が 0.1g 未満であること)及び目視確認(実験容器にひび割れ等がないこと)を行った。
- ・恒温槽での加熱開始から 7 日経過後、CSH0833 を恒温槽から取出し、グローブボックス内で開封し、固液混合状態の試料を約  $0.5\,\mathrm{g}$  (固相として  $20\,\mathrm{mg}$  程度) 密封された容器へ回収した (図 4.2-6 参照: 空気中の  $\mathrm{CO}_2$  のコンタミを避けるため)。回収した試料は、グローブボックス外へ搬出し、局所排気装置内で速やかにろ過し、 $10\,\mathrm{mL}$  程度のイソプロパノールで洗浄し (試料中に含まれる溶液をイソプロパノールで置換することで、溶液と固相との反応の進行を妨げるため)、乾燥させた。洗浄・乾燥後、固相を運搬用の容器に入れ、再度グローブボックス内に搬入し、保管した。試料を取り出した後の  $\mathrm{CSH0833}$  については、グローブボックス内で密封した後、外に搬出し、重量測定を行った。
- ・CSH0833 を恒温槽  $(60^{\circ}$ C) 内に戻し、さらに 7 日間振とうさせた。7 日経過後、上述した手順と同様に、グローブボックス内で固液混合状態の試料を約  $0.5 \,\mathrm{g}$  (固相として  $20 \,\mathrm{mg}$  程度) 密封された容器へ回収し、局所排気装置内でろ過及び  $10 \,\mathrm{mL}$  程度イソプロパノールによる洗浄・乾燥後、固相を運搬用の容器に入れ、再度グローブボックス内に搬入し、保管した。この作業を 7 日間刻みで行った(7 日、14 日、21 日、28 日、35 日、42 日、49 日、56 日、63 日、70日、84 日及び 91 日後まで固相の回収を行った)。



図 4.2-6 グローブボック中での固相試料回収の様子

試験後の試料については、X線回折装置(XRD)を用いて、トバモライト-14Åの合成状況を確認した。XRD 分析では、加速電圧 40kV、加速電流 20mA、スキャン速度 1.2056 度/分、特性波長 Cu- $K\alpha$ 線の条件で行った。なお、今回の分析に供した 1 回あたりの試料量は、20mg 程度と非常に少ないため、微量試料での測定に対応したフォルダーの利用が可能な SmartLab を用いた。図 4.2-7 に Ca/Si 比=0.883 の C-S-H ゲルを出発物質とした CSH 鉱物の合成試験における試験後試料の XRD 分析結果を示す。

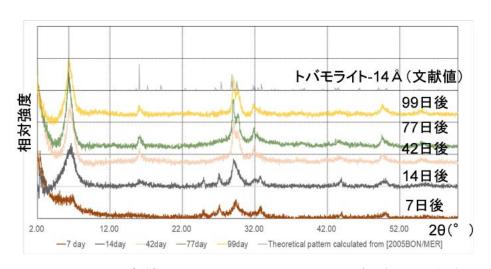


図 4.2-7 XRD 分析結果 (Ca/Si 比=0.883 の C-S-H ゲルを用いた場合)

図 4.2-7 には、試験開始後 7日、14日、42日、77日および 99日の固相試料に対する XRD 測定結果に加え、合成対象としているトバモライト-14Åの理想的な X線回折のパターン (Bonaccorsi et al., 2005) も示した。試験開始後 7日の試料では、トバモライト-14Åで特徴的に認められる 20 で 6~7°付近の底面反射に相当するピークは不明瞭であるが、14日以降の試料では、次第にピークが明瞭になるのが判る。また、14日以降の試料では、20 で 30°、32°および50°付近におけるピークも、時間の経過と共に明瞭になり、結晶性が高くなっていると推定される。非晶質物質である C-S-H ゲルを初期物質としているため、バックグランドのノイズが比較的高く見られるものの、トバモライト-14Åで特徴的に認められる主要なピークについては、今回の試験に基づけば 77日前後でほぼトバモライト-14Åが合成されていると推定された。

試験後の固相試料については、XRD 分析に加え、走査型電子顕微鏡(SEM)による試料表面

の観察も行った。図 4.2-8 に Ca/Si 比=0.883 の C-S-H ゲルを出発物質とした CSH 鉱物の合成 試験における試験後試料の SEM 観察結果を示す。

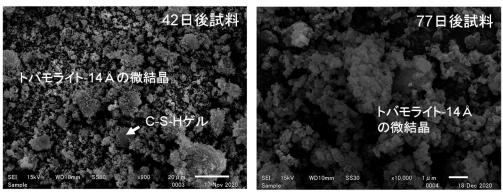


図 4.2-8 SEM 観察結果 (Ca/Si 比=0.883 の C-S-H ゲルを用いた場合)

図 4.2-8 には、42 日後および 77 日後の試料に対する SEM 観察結果を示した。両試料とも、 SEM の観察視野内において、多数の微細な結晶( $0.2\sim0.3\mu m$  程度)が生成している様子が認められた。その中で、42 日後試料では、所々に表面の凹凸が少なくのっぺりとした部分(C-S-H ゲルと推定される)が散在している様子も認められた。いずれの試料でも、トバモライト-14 Aと推定される微結晶のサイズは、非常に小さく、SEM による観察では、正確な形状を把握するのは困難であった。

令和 2 年度に実施した合成試験の結果、液/固比=20 で調整した Ca/Si=0.883 の C-S-H を  $60^{\circ}$ Cの条件で 77 日程度の期間、振とう・加熱することにより、トバモライト-14Åを合成可能で あることを確認できた。

#### 3) 熱容量測定に関わる予察的試行

本項の 2)では、CSH 鉱物の一例として、トバモライト-14Åの合成例について述べたが、セメント系材料と地下水との反応挙動にあたっては、様々なセメント系鉱物等の熱力学データが必要になる。これらの鉱物の熱力学データについては、既往の文献値や半経験的な計算手法に基づく推定値に基づき、熱力学データベースの更新を進めている(例えば、JAEA TDB(2019):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, 2020)。JAEA TDB に含まれる熱力学諸量としては、標準状態(温度 T=298.15K、圧力 P=1 bars)における  $\Delta_f G^0$  [cal/mol]、 $\Delta_f H^0$  [cal/mol]、 $S^0$  [cal/mol/K]および  $V^0$  [cm³/mol]が含まれる。また、熱容量( $C_P$ (cal/mol/K))に関わる Maier-Kelly 係数として a [cal/mol/K],b [cal/mol/K2] および c [calK/mol]の値も含む。これらの諸量を基に、ある鉱物の  $\Delta_f G$ を求める場合、以下の式(4.2-1)が用いられる(Helgeson et al., 1978)。

$$\Delta_f G = \Delta_f G^0 - S^0 \cdot (T - T^0) + a \cdot \left(T - T^0 - T \cdot ln \left[\frac{T}{T^0}\right]\right) - \frac{(c + b \cdot T \cdot [T^0]^2) \cdot (T - T^0)^2}{2 \cdot (T^0)^2 \cdot T} + \frac{V^0}{41.84} \cdot (P - P^0)$$
(4.2-1)

式 (4.2-1) を基に、 $\Delta_f G$ の値に算出する際、どの項(例えば、上式の第 1 項は  $\Delta_f G$ )、第 2 項は S<sup>9</sup>、第 3 項および第 4 項は  $C_P$ 、第 5 項は V<sup>9</sup>)の影響が大きいかをポルトランダイト( $Ca(OH)_2$ )を例に検討した。検討結果を図 4.2-9 に示す。

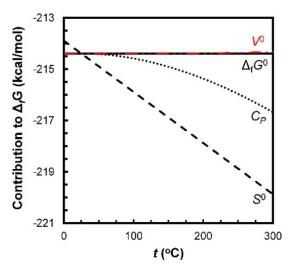


図 4.2-9 ポルトランダイトの  $\Delta_f G$  の算出における  $\Delta_f G^0$ 、 $S^0$ 、 $C_P$  および  $V^0$  の寄与(影響)の例(図で  $V^0$  は  $\Delta_f G^0$  と重なるため赤字で示した)

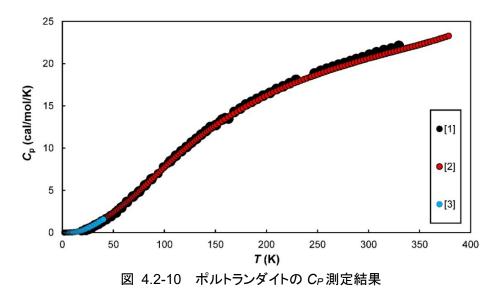
図 4.2-9 に示されるように、例えば、温度<100<sup>°</sup>Cの条件では、 $\Delta_f G$ の値を算出する際に最も影響の大きい熱力学諸量としては、S<sup>9</sup>であることがわかる。一方、JAEA TDB における S<sup>9</sup>の値は、ほとんどが推定値であり、現状では値の信頼性について評価するのが難しい。このようなことから、熱力学データベースの信頼性を向上するためには、このような推定値が採用されている熱力学諸量について、実際の測定や試験等により求めた実測値との比較を行い、信頼性を確認することが重要である。

そこで、令和 2 年度は、熱力学諸量として、 $C_P$ の測定が可能な試験設備を有する大阪大学 熱エントロピー科学研究センターとの共同研究に着手し、既往のデータが豊富なポルトランダイトを対象に、 $C_P$ の実測値を予察的に測定した。測定にあたっては、極低温領域(1.9K $\sim$ 40.3K)での測定に緩和型熱容量測定装置である PPMS(Physical Properties Measurement System、Quantum Design 社製)を用い、極低温 $\sim$ 低温領域( $18.9\sim298.15$ K)での測定に示差走査熱量計である DSC(Differential Scanning Calorimetry、Netzsch 社製 DSC3100)を用いた。なお、 $C_P$ の実測値が得られれば、式( $4.2\cdot2$ )をもとに  $S^0$ を算出することができる。

$$S^{0} = \int_{0K}^{298.15K} (C_{P}/T) \cdot dT \tag{4.2-2}$$

今回の測定で用いた試料は、関東化学工業製の標準的な試薬であるポルトランダイトであり、 XRF による測定での純度は 97.5 wt%、TG-DTA での測定で見積もられた純度は 94.6 wt%であった。この試料には、不純物としては、方解石が 0.9 wt%程度含まれおり、また、Ca 以外の元素としては、微量の Mg、Al、Fe および Si も含有していた。

上述した試料を用いた PPMS および DSC による  $C_P$ の測定結果を図 4.2-10 に示す。



([1] Hatton et al. (1959)による測定値、[2] DSC による測定値、[3]PPMS による測定値)

図 4.2-10 に示される通り、今回の測定値は、既往の報告値である Hatton et al. (1959) の結果とほぼ同一であった。また、この測定値を基に、式 (4.2-2) により、 $S^0$  を算出すると 19.95 cal/mol/K (298.15K) となった。この値は、Hatton et al. (1959) が報じた値である 19.93±0.10 cal/mol/K (298.15K) と誤差範囲内で一致した。このことから、今回、 $C_P$ の予察的測定として得られた値は、妥当なものであると考えられた。ちなみに、今回の測定における測定誤差が既往の報告例と同程度と仮定した場合、誤差を含めた値としては、 $S^0$  (portlandite, 298.15K) = (19.94±0.07)となる。

令和2年度は、大阪大学の協力を得て、鉱物の熱容量に関わる予察的測定としてポルトランダイトを一例に行った。今回の試行により、大阪大学の装置を利用することで、鉱物の熱容量測定に関わる測定方法や測定値の妥当性を確認することができた。

#### (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、令和 2 年度は、平成 31 年度の検討結果を踏まえ、 $C_3S$ 、 $SiO_2$  及び  $C_3A$  を出発物質とし、Al/Si モル比(以下、A/S 比」)=0.05 の条件で C-A-S-H を合成し、合成した C-A-S-H の特性評価を行う。また、合成した C-A-S-H を用いて、0.64 mol/L の C-M 中で浸漬試験を実施する。さらに、C-A-S-H モデルの開発に関わる国際的な動向を把握するため、C-M 連合等が主催する革新的セメント材料に関わる国際会議に参加し、最新の知見を収集する。

#### 2) C-A-S-H の合成方法

令和 2 年度に作製した合成 C-A-S-H の配合を表 4.2-4 に示す。固相の  $CaO/SiO_2$  モル比(以下、「C/S 比」)は、平成 31 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、A/S 比については、0.05 とした。合成における L/S を 25 とし、約 4 g 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、 $20\pm1$ ℃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。

表 4.2-4 合成 C-A-S-H の配合

試料番号	液固比	<b>法田比</b> 0/0	A /C	固相(g)				液相
<b>八科田</b> 方	次回比	C/S	A/S	$C_3S$	$C_3A$	$\mathrm{SiO}_2$	合計	(g)
0.40CASH	25	0.40	0.05	1.16	0.32	2.52	4.0	100
0.67CASH	25	0.67	0.05	1.81	0.27	1.92	4.0	100
0.83CASH	25	0.83	0.05	2.11	0.25	1.65	4.0	100
1.50CASH	25	1.50	0.05	2.96	0.18	0.86	4.0	100
2.00CASH	25	2.00	0.05	3.35	0.15	0.49	4.0	100

## 3) 合成 C-A-S-H の分析

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 分析 (パナリティカル X'PertPRO、特性波長 Cu-Ka 線)、 TG-DTG 分析 (リガク社製の示差熱-重量分析装置 Thermo plus EVO2) 及び NMR 分析 (27Al: JEOL 社製 核磁気共鳴装置 ECZ800、29Si: JEOL 社製 核磁気共鳴装置 ECA500)を行った。 液相については、孔径  $0.45\mu m$  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 測定を行い、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 及び Al 濃度を各々定量した。

## ① XRD 分析

令和2年度に合成した C-A-S-H 試料に対する XRD 分析結果を図 4.2-11 に示す。

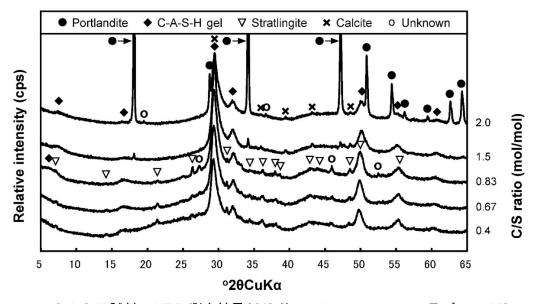


図 4.2-11 C-A-S-H 試料の XRD 測定結果(C/S 比=0.4, 0.67, 0.83, 1.5 及び 2.0、A/S=0.05)

図 4.2-11 に示すように、C-A-S-H は、いずれの C/S の試料においても存在が確認され、主要なピークは、 $2\theta=16.9$ 、29.4、32.0、49.7、55.3 及び 60.4°に認められた。また、C-A-S-H に相とする弱いピークとして、C/S=0.83 の試料では  $2\theta=6.3$ °、C/S=1.5 及び 2.0 の試料では  $2\theta=7.9$ °に認められた。これらのピークは、トバモライト様の C-S-H ゲルで認められるピーク位置と類似していた。また、C/S=0.4 及び 0.67 の試料において、 $2\theta=20\sim40$ °の範囲にわたり幅広く認めら

れる不明瞭なピークは、(アルミノ) 珪酸塩の水和物ゲル ((A)-S-H ゲル)に相当する非晶質物質の存在を示唆している可能性がある。さらに、C/S 比=0.40、0.67 及び 0.83 の試料では、stratlingite (ストラトリンガイト) の存在が確認され、C/S 比=1.5 及び 2.0 の試料では、ポルトランダイトと方解石の存在も確認された。一方、C/S 比=0.83 の試料で  $2\theta=52.8$ °のピーク、C/S 比=2.0 の試料で  $2\theta=19.6$  及び 36.6°のピークについては、ピークの帰属は不明であった。令和 2 年度の合成した C-A-S-H は、A/S 比=0.05 であったが、その XRD 分析結果は、平成 31 年度に合成した A/S 比=0.1 の C-A-S-H の分析結果とほぼ同様であった。

## ② TG-DTG 分析

C-A-S-H 試料に対する TG-DTG 分析結果を図 4.2-12 に示す。

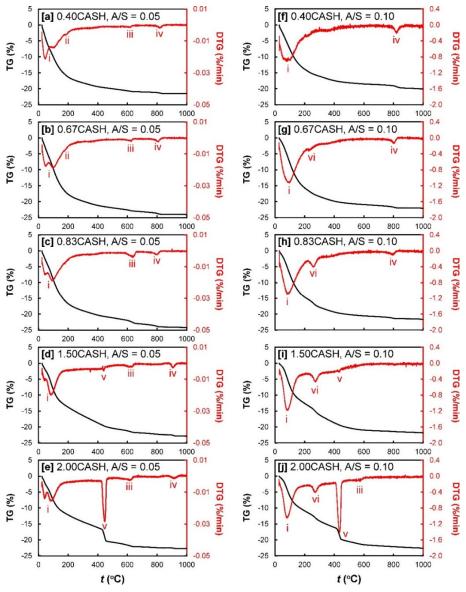


図 4.2-12 C-A-S-H 試料の TG-DTG 測定結果 (C/S 比=0.4, 0.67, 0.83, 1.5 及び 2.0、A/S=0.05 及び 0.1)

図 4.2-12 には、令和 2 年度に合成した A/S 比=0.05 の C-A-S-H 試料に加え、平成 31 年度の合成した A/S 比=0.1 の試料の分析結果も併せて示した。A/S 比=0.05 の試料では、<150  $^{\circ}$  の

A/S 比=0.1 の C-A-S-H 試料についても、A/S 比=0.05 の場合と結果は類似しているが、幾つか異なる点が認められた。1 点目は、<150℃の領域における示差熱減少のピークは 1 つであり、A/S 比=0.05 の場合の 2 つのピークは認められなかった。この要因は不明である。2 点目は、260~270℃付近において、C/S 比=0.67~2.0 の試料で示差熱減少が認められ、これはカトアイト-(Al, Si)からの脱水による影響の可能性が推定される(図 4.2-12 の右図中の vi に相当)。その他は、A/S 比=0.05 の場合と程度は異なるものの類似した傾向が認められた。

## ③ NMR 分析

C-A-S-H 試料 (A/S 比=0.05) の <sup>27</sup>Al 及び <sup>29</sup>Si NMR 分析結果を図 4.2-13 に示す。

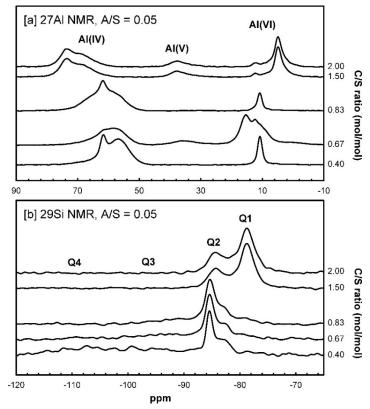


図 4.2-13 C-A-S-H 試料の <sup>27</sup>AI 及び <sup>29</sup>Si NMR 測定結果(A/S 比=0.05)

図 4.2-13 において、図中の Al(Al(IV)、Al(V)及び Al(VI))は、C-A-S-H 中での Al の配位数を示し、Q4、Q3、Q2 及び Q1 は SiO4 四面体における Si の結合状態の違いに対応するピーク位置を示す。また、図 4.2-14 には、 $^{27}$ Al 及び  $^{29}$ Si NMR スペクトルをもとに、ピーク分離を行った例を C/S 比 =  $^{2.0}$  ・A/S 比=  $^{0.05}$  の試料を一例に示す。

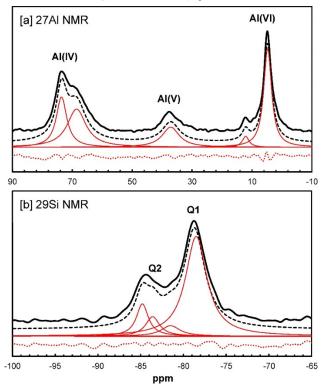


図 4.2-14 C-A-S-H 試料(C/S = 2.0、A/S = 0.05)の  $^{27}$ Al 及び  $^{29}$ Si NMR スペクトルに基づくピーク 分離の結果

([a]<sup>27</sup>Al、[b]<sup>29</sup>Si NMR。黒実線は実際のスペクトル、黒破線はフィッティングされたスペクトル、赤実線は 分離された各ピーク成分、赤破線は実測値とフィッティング値の残差を示す。)

 $^{29}$ Si NMR スペクトル (図 4.2-13 [b]) では(A-)S-H ゲル/SiO $_{2(am)}$ の Q4 及び Q3 位の Si に対応する非常にブロードなピークと、C-A-S-H ゲルの Q2 及び Q1 位の Si に対応するシャープなピークが認められた。Q2 位の Si は、ストラトリンガイトでは $_{-87.1}$ 、 $_{-85.6}$  及び $_{-82.2}$  ppm の位置

にみられる(Kwan et al., 1995)が、C-A-S-H の Q2 位の Si の大きなピークによって不鮮明になっている。 $-(85.4\leftrightarrow 84.5)$  ppm と $-(82.9\leftrightarrow 82.7)$  ppm の Q2 位の Si はそれぞれ、トバモライト様 C-A-S-H の pairing 位置の SiO4四面体(Q2p)と bridging 位置の SiO4四面体(Q2b)に各々対応する。C/S 比= 2.0 試料及び C/S 比= 1.5 試料でも、別の小さなピークが-81.5 ppm の位置にあり、これは bridging 位置の Si を置換した Al に隣接する paring 位置の Si (Q2p(1Al))と同推定された。Q2 位の Si が優占する C/S 比=  $0.4\leftrightarrow 0.83$  試料から、Q1 位の Si が優占する C/S =  $1.5\leftrightarrow 2.0$  試料への変化は、トバモライト様 C-A-S-H 構造体からの bridging 位置の四面体の消失によると考えられる(Haas and Nonat, 2015; Myers et al., 2014; Richardson, 2014)。Q2 優占から Q1 優占への変化は、C/S 比= 1.0 の C-S-H で特異的に見られている(Cong and Kirkpatrick, 1996; Walker et al., 2007)。

以上述べたような NMR 分析の結果をもとに、C-A-S-H (A/S 比=0.05) に含まれる Al 及び Si の存在状態、Al 及び Si を含む固相の推定、各固相に含まれると推定した割合を表 4.2-5 にまとめた。また、同様な検討により、C-A-S-H (A/S 比=0.1) に対する推定結果を表 4.2-6 にまとめた。

表 4.2-5 C-A-S-H (A/S 比=0.05) に含まれる AI 及び Si の存在状態、固相種、各固相に含まれる割合の推定結果

10.00		四本				
存在状態及び固相	C/S					
行任仏感及い回伯	0.40	0.67	0.83	1.50	2.00	
Al(IV) + (V), C-A-S-H	58.8	42.4	47.5	66.1	65.4	
Al(IV) + (VI), Stratlingite	41.2	49.1	52.5			
Al(VI), (A-)S-H/TAH/AH	-	8.5		33.9	34.6	
Q4, SiO <sub>2(am)</sub>	29.5	-	-	-	-	
Q3, (A-)S-H/SiO <sub>2(am)</sub>	32.4	34.5	19.5	-	-	
Q2p, C-A-S-H	22.4	46.0	53.6	21.1	15.6	
Q2b, C-A-S-H	15.6	15.7	19.8	9.6	9.7	
Q2p(1Al), C-A-S-H	-	-	-	-	5.5	
Q1, C-A-S-H	-	3.8	7.1	69.3	69.3	

表 4.2-6 C-A-S-H (A/S 比=0.1) に含まれる AI 及び Si の存在状態、固相種、各固相に含まれる割合の推定結果

	C/S					
行住仏態及い回伯	0.40	0.67	0.83	1.50	2.00	
Al(IV) + (V), C-A-S-H	63.6	47.9	54.9	31.7	29.4	
Al(VI), Katoite-(Al,Si)	-	14.0	39.9	67.2	68.9	
Al(VI), A-S-H/TAH/AH	36.4	38.0	5.2	1.1	1.7	
Q4, A-S-H	40.0	-	-	-	-	
Q3, A-S-H	32.1	40.5	16.7	-	-	
Q2p, C-A-S-H	18.7	38.2	51.0	24.2	9.1	
Q2b, C-A-S-H	9.1	21.3	27.4	11.5	11.4	
Q2(1Al), C-A-S-H	-	-	-	-	7.3	
Q1, C-A-S-H	-	-	4.9	64.3	72.2	

## 4) 合成 C-A-S-H の溶解度

合成した C-A-S-H は、NaCl 溶液の浸漬に先立ち、IEW 中で 28 日間、水和させた。図 4.2-15 には、令和 2 年度に取得した A/S 比=0.05 の C-A-S-H に対する 28 日間反応後の液相の分析結果を示す。

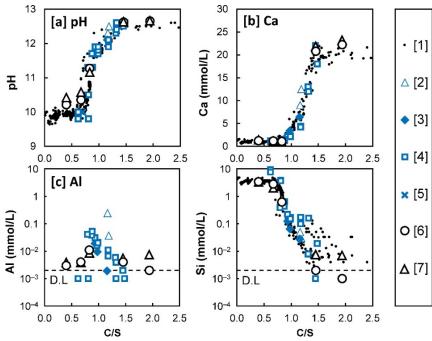


図 4.2-15 C-A-S-H 試料の IEW 浸漬後の pH 測定及び Ca・AI・Si 濃度分析結果 (文献値[1] C-S-H データ(Walker et al., 2016)、[2] Faucon et al.(1999)、[3] Haas (2012)、[4] L'Hôpital (2014)、[5] Roosz (2015)、[6] C-A-S-H (A/S=0.05)、[7] C-A-S-H (A/S=0.1))

なお、図 4.2-15 には、比較用として、IEW における C-S-H のデータ(Walker et al., 2016)や C-A-S-H に関わる既往のデータ(Faucon et al., 1999; Haas, 2012; L'Hôpital, 2014; Roosz, 2015)に加え、平成 31 年度に取得した A/S 比=0.1 の C-A-S-H のデータも含めた。

上述したように、C-A-S-H の溶解度評価にあたっての課題はあるものの、平成 31 年度及び令和 2 年度に作製したC-A-S-H (C/S 比=0.05 及び 0.1)を対象に、XRD 分析・TG-DTG 分析・NMR 分析及び溶液分析結果を元にC-A-S-H の組成を導出した。C-A-S-H の組成は、固相全体の組成から、ポルトランダイト、ストラトリンガイト、カトアイト及び(A-)-S-H の含有量を差し引くことで導出した。導出された組成を表 4.2-7 にまとめる。

System C-A-S-H gel **Target** Target Final Final Composition \* C/S A/S C/S A/S 0.40 0.05 1.02 0.08  $(CaO)_{1.02}(Al_2O_3)_{0.04}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.96}$  $(CaO)_{1.01}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.42}$ 0.670.051.01 0.03 0.83 0.051.01 0.03 $(CaO)_{1.01}(Al_2O_3)_{0.01}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.17}$ 1.50 0.051.43  $(CaO)_{1.43}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.24}$ 0.032.00 0.051.54 0.03 $(CaO)_{1.54}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.26}$ 0.10  $(CaO)_{1.43}(Al_2O_3)_{0.11}(SiO_2)_1(H_2O)_{4.23}$ 0.401.43 0.22 $(CaO)_{1,1}(Al_2O_3)_{0.04}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.53}$ 0.670.10 1.10 0.08 $(CaO)_{0.93}(Al_2O_3)_{0.03}(SiO_2)_1(H_2O)_{1.75}$ 0.83 0.10 0.93 0.06 1.50 0.101.36  $0.03 \mid (CaO)_{1.36}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_1(H_2O)_{1.87}$  $0.03 \mid (CaO)_{1.38}(Al_2O_3)_{0.01}(SiO_2)_1(H_2O)_{1.91}$ 2.00 0.101.38

表 4.2-7 C-A-S-H(A/S 比=0.05 及び 0.1)の組成

表 4.2-7 にまとめた C-A-S-H の組成のうち、C/S 比=0.4 及び 0.67 の試料に関わる Ca, Al 及 び水の含有量は、これらの C/S 比の固相に含まれる(A-)-S-H の組成が不明確なため、導出された 組成には不確定な要素が含まれる。なお、C-A-S-H 合成の際に目標とした A/S 比に対し、合成された C-A-S-H の A/S 比は、10 試料中 6 試料が 0.03 であった。このことは、前述したように、28 日では水和に要する期間としては短かったことと関係していると考えられる。

上述した C-A-S-H の組成を基に、溶解反応式を記すと以下のようになる。

$$C_dA_eS_fH_g = d Ca^{2+} + 2e Al(OH)_4^- + f SiO(OH)_3^- + 2(d-e)-f OH^- + (g-d-3e-f) H_2O$$
 (4.2-3)

式(4.2-3)に基づく溶解度積は、以下のようにして求められる。

$$K_{\rm sp} = [{\rm Ca^{2+}}]^d [{\rm Al}({\rm OH})_4^{-}]^{2e} [{\rm SiO}({\rm OH})_3^{-}]^f [{\rm OH^{-}}]^{2(d-e)-f} [{\rm H_2O}]^{g-d-3e^{-f}}$$
(4.2-4)

各元素の溶液中での活量は、地球化学コード PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) 及び JAEA TDB (日本原子力研究開発機構、2018) を用いて、溶液分析の結果をもとに算出した。表 4.2-7 の組成式に対する溶解反応式に基づき、式 (4.2-4) により算出された C-A-S-H の溶解度積 (logKsp) を表 4.2-8 にまとめた。また、算出された C-A-S-H の溶解度積について、既往の文献値を比較した結果を図 4.2-16 に示す。本事業で得られた C-A-S-H の溶解度積は、既往の文献値と比較しても顕著な違いは無く、概ね妥当な値が導出されたと考えられる。

<sup>\*1</sup> モルの Si を含む形に規格化した組成

表 4.2-8 C-A-S-H(A/S 比=0.05 及び 0.1)の溶解反応式及び溶解度積

溶解反応式	log K <sub>sp</sub> (20°C)
$(CaO)_{1.02}(Al_2O_3)_{0.04}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.96} = 1.02 Ca^{2+} + 0.08 Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 0.08 Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 0.08 Al(OH)_{4-} + 0.08 Al($	-10.00
$0.96 \; \mathrm{OH^-} + 0.82 \; \mathrm{H_2O}$	-10.00
$(CaO)_{1.01}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.42} = 1.01 Ca^{2+} + 0.04 Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.04 Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.04 Al(OH)_{4^-} + 0.04$	-9.75
$0.98 \; \mathrm{OH^-} + 0.35 \; \mathrm{H_2O}$	-9.75
$(CaO)_{1.01}(Al_2O_3)_{0.01}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.17} = 1.01 Ca^{2+} + 0.02 Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.02 Al(OH)_{4^-} + O(OH)_{4^-} + O($	-9.39
$OH^- + 0.13 H_2O$	-9.59
$(CaO)_{1.43}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.24} = 1.43 Ca^{2+} + 0.04 Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 0.04 Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 0.04 Al(OH)_{4-} + 0.04 Al($	-12.72
$_{1.82}~\mathrm{OH^-} - 0.25~\mathrm{H_2O}$	-12.72
$(CaO)_{1.54}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.26} = 1.54 Ca^{2+} + 0.04 Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.04 Al(OH)_{4^-} + O(OH)_{3^-} + 0.04 Al(OH)_{4^-} + O(OH)_{4^-} + O(OH)_{4^-$	-13.56
$2.04 \text{ OH}^ 0.34 \text{ H}_2\text{O}$	-13.50
$(CaO)_{1.43}(Al_2O_3)_{0.11}(SiO_2)_1(H_2O)_{4.23} = 1.43 Ca^{2+} + 0.22 Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 0.22 Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 0.22 Al(OH)_{4-} + 0.22 Al($	-14.23
1.64 OH- + 1.47 H <sub>2</sub> O	-14.20
$(CaO)_{1.1}(Al_2O_3)_{0.04}(SiO_2)_1(H_2O)_{2.53} = 1.1 Ca^{2+} + 0.08 Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 0.08 Al(OH)_{4-} + SiO(OH)_{3-} + 0.08 Al(OH)_{4-} + 0.08 Al(OH$	-10.64
$1.12 \text{ OH}$ - + $0.31 \text{ H}_2\text{O}$	-10.04
$(CaO)_{0.93}(Al_2O_3)_{0.03}(SiO_2)_1(H_2O)_{1.75} = 0.93 Ca^{2+} + 0.06 Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.06 Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.00 Al(OH)_{4^-} + 0.00$	-8.78
$0.8~{ m OH^-} - 0.27~{ m H_2O}$	-0.10
$(CaO)_{1.36}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_1(H_2O)_{1.87} = 1.36 Ca^{2+} + 0.04 Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.04 Al(OH)_{4^-} + SiO(OH)_{3^-} + 0.04 Al(OH)_{4^-} + 0.04$	-11.76
$1.68~\mathrm{OH^-}{0.55}~\mathrm{H_2O}$	-11.70
$(CaO)_{1.38}(Al_2O_3)_{0.01}(SiO_2)_1(H_2O)_{1.91} = {}_{1.38} Ca^{2+} + 0.02 Al(OH)_4- + SiO(OH)_3- +$	-11.78
$1.74~\mathrm{OH^-} - 0.50~\mathrm{H_2O}$	-11.70

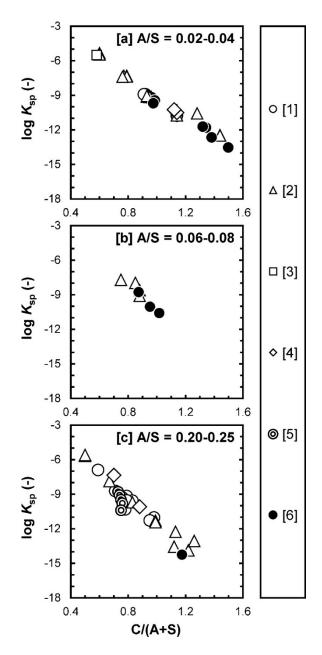


図 4.2-16 C-A-S-H の溶解度積の比較

([a]A/S 比=0.02-0.04、[b]A/S 比=0.06-0.08、[c]A/S 比=0.20-0.25。但し、A/S 比=0.20-0.25 は、 通常考えられている C-A-S-H 中の A/S 比(0.1-0.2)に比べて高い値のデータである。文献値等[1] Haas (2012)、[2] L'Hôpital (2014)、[3] Roosz (2015)、[4] Faucon et al. (1999a)、[5] Faucon et al. (1999b)、[6] 本事業で作製した C-A-S-H)

## 5) 合成 C-A-S-H の NaCl 溶液への浸漬試験

合成した C-A-S-H は、IEW での浸漬・水和後、 $0.64\,\mathrm{M}$  の NaCl 溶液中で浸漬された。浸漬試験後の溶液の  $\mathrm{pH}$ 、 $\mathrm{Ca}$ 、 $\mathrm{Al}$  及び  $\mathrm{Si}$  の分析結果を図 4.2-17 に示す。

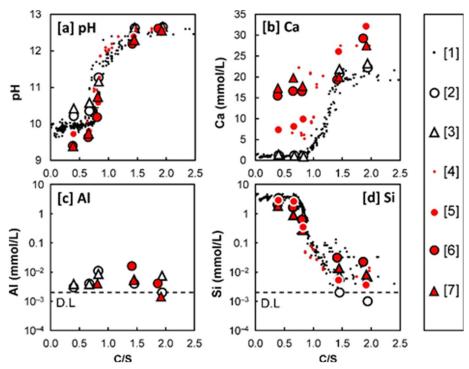


図 4.2-17 IEW 及び 0.64 NaCl 溶液における C-S-H 及び C-A-S-H の浸漬試験後の[a] pH, [b] Ca (mmol/L), [c] Al (mmol/L) 及び [d] Si (mmol/L)の分析結果

(文献値等[1] IEW 中での C-S-H (A/S = 0) (Walker et al., 2016). [2] IEW 中での C-A-S-H(A/S = 0.05).[3] IEW 中での C-A-S-H(A/S = 0.1).[4] 0.6↔0.7 M NaCl 中での C-S-H データ(Chambers et al., 2005; Sugiyama, 2008). [5] 0.64 NaCl 溶液中での C-S-H gel (A/S = 0). [6] 0.64 NaCl 溶液中での C-S-H gel (A/S = 0.1).)

NaCl 溶液の場合、IEW の場合と比べて C/S 比の違いによる C-A-S-H の溶解挙動が異なる。例えば、C/S 比<0.83 では、IEW の場合と比べると NaCl 溶液の場合の方が pH や Si 濃度が低くなった。一方、Ca については、C/S 比=0.4 $\leftrightarrow$ 0.83 及び 2.0 の領域において IEW の場合よりも濃度が高くなった(C/S 比=1.5 の領域では、それほど差は生じなかった)。これら以外の条件では、IEW と NaCl 溶液で、浸出液の pH や元素組成に顕著な違いは認められなかった。なお、Si 濃度の結果で、IEW における C/S 比=1.5 及び 2.0 での C-A-S-H に関わるデータについては、検出限界に近い値でもあり、別途、信頼性について確認する必要もある。C-A-S-H については、モデル開発の段階でもあり、上述したような IEW と NaCl 溶液系での挙動の違いに関わる解釈にあたっては、現状では不明瞭な部分が残されている。一方、NaCl 溶液における Ca 濃度の増加の結果を鑑みると、IEW に比べて、C-A-S-H の溶解が促進され、HFSC の溶脱も促進される可能性もあり、溶液系の違いによる溶解挙動の違いに関わるメカニズムについては、今後も引き続き検討していく必要がある。

### 6) C-A-S-H モデル開発に関わる国際的な最新動向

2021 年 1 月 25 日に EU 連合等が主催する革新的セメント材料に関わる国際会議である

ERICA-CASHII conference が開催された。本会議では、平成31年度までに本事業を通じて得ら れた成果である C-A-S-H モデルの開発と低アルカリ性セメントへの適用に関わる現状 (Walker et al., 2021) を紹介すると共に、C-A-S-H ゲルの合成、分析、溶解特性に関する最新の知見を収 集した。C-A-S-H ゲルの合成や浸漬試験の際の養生期間は、多くの報告で3カ月以上としていた。 また、Barzgar et al. (2021) は、A/S 比が 0.01 以上の場合には、1 年以上の養生を推奨してい た。C-S-H と反応して C-A-S-H を生成する Al 含有鉱物(Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>等)は、水和と溶 解に長期の養生を必要とする。本事業は、A/S=0.05 及び 0.10 の C-A-S-H ゲルの養生期間を 28 日としているが、今後は養生期間としては、3カ月程度を想定した方が良いと考えられる。C-A-S·H の構造と組成の変化は、トバモライト構造の結晶欠陥で説明できることは研究者間で一致し ていた。Bridging 位置四面体(B)及び層間(IL)のCa、Al、Si、水分子への置換及び欠落によ り、C-A-S-H は C/S 比=0.6-1.7、A/S 比=0-0.2、H/S 比=1-2 の多様な組成になる。トバモライ ト様の結晶構造で表現可能な C-A-S-H 溶解度モデルは、多面体モデル、副格子混合モデル、吸着 モデルのいずれかである。今回の発表の中では、結晶欠陥トバモライト構造(ML+P: Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>、B: (HSiO<sub>3</sub>, OH, HCaO<sub>2</sub>)-、IL: (H, HCa(OH)<sub>2</sub>, HAl(OH)<sub>3</sub>, NaOH<sub>2</sub>)+) を用いた 副格子混合モデルにより、C/S 比=0.6-1.6、A/S 比=0.2 の C-A-S-H の 0.5 M NaOH 溶液におけ る溶解度をよく再現できたとする例があった (Miron et al., 2021)。

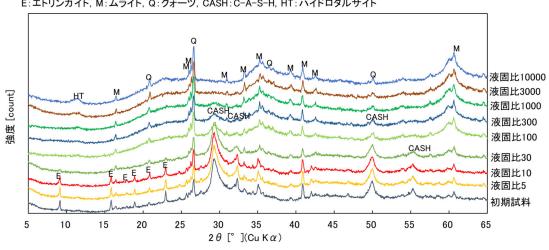
## (4) HFSC 浸漬試験における現状のモデルの適用性

### 1) 目的

(1)の HFSC と地下水の反応試験として実施した MgCl2溶液系での試験結果に対し、M-S-H ゲ ルモデルを用いたモデル化を行い、モデルの適用性について検討する。さらに、平成31年度まで に実施した NaCl 溶液系での HFSC スラリーとの反応試験に対するモデルの改良を図るため、試 験結果とモデル計算値の差異についても検討する。

#### 2) MgCl<sub>2</sub>溶液系での浸漬試験を対象としたモデル化

(1)で実施した HFSC を用い IEW での水和後に 0.054M の  $MgCl_2$  溶液に浸漬させた試料に対 する XRD 分析結果を図 4.2-18 に示す。



E:エトリンガイト, M:ムライト, Q:クォーツ, CASH:C-A-S-H, HT:ハイドロタルサイト

図 4.2-18 0.054 MgCl2溶液で浸漬後の試験試料の XRD 分析結果

図 4.2-18 に示される通り、全ての L/S の条件で、フライアッシュ (FA) に由来する石英及び

ムライトが検出される。一方、 $L/S=30\sim300$  の範囲において、エトリンガイドや C-A-S-H は比 較的速やかに消失し、ハイドロタルサイトが生成する。なお、 $ext{M-S-H}$  は、 $ext{20}$  で  $ext{20} \sim 27^{\circ}$ 、 $ext{35}^{\circ}$ お よび 60°付近に認められるブロードなピークに相当すると考えられる。このような変化は、海水 中での HFSC 浸漬試験で観測された Mg 置換による影響の兆候(Anraku et al., 2019)と考えら れる。図 4.2-19 には、MgCl<sub>2</sub>溶液系での HFSC の溶脱モデルの適用性確認として、試験結果と モデルによる計算結果の比較を示した。浸漬後の分析結果では、pH、Al 及び Si は値が低下し、 Ca は濃度が増加後減少し、Mg は濃度が増加する傾向を示した。また、このような実験値の変化 に対し、pH、Ca 及び Mg については、計算結果による再現性が高かった。Ca 及び Mg の変化 は、HFSCにおけるMg置換の影響と考えられ、C-A-S-HからのCaの溶出に対し、難溶性のMg 固相(モデルでは M-S-H を想定)を考慮することで実験値を近似することができた。Al につい ては、実験値に対する再現性は低く、これは、Al を含有するハイドロタルサイトの沈殿を考慮で きていないためと推定される。Si に関しては、L/S<100 の範囲において、モデルによる計算値 は比較的良く実験値を再現しているが、L/S>100の範囲では、モデル計算値は過少評価になった。 モデル計算において Si 濃度に影響を与えるのは M·S·H になるが、Si 濃度に影響を与える固相と して、XRD 分析で検出されたハイドロタルサイトの影響も示唆され、今後のモデル改良では、こ のような影響も考慮する必要がある。また、モデル計算で推定された固相側の構成鉱物の変化は、 図 4.2-18 の XRD 分析による L/S の変化に伴う固相変化と類似した(例えば、C-A-S-H の溶解・ 消失とハイドロタルサイト及び M-S-H の生成の傾向)。一方、細かくみると、モデル計算ではハ イドロタルサイトは L/S=32 $\sim$ 550 の範囲での生成が推定されたが、XRD 分析は L/S=10000 まで 生成が確認されており、生成する L/S の領域が異なった。このような相違の要因は、XRD 分析で 同定されたハイドロタルサイトや M-S-H の組成を確認することで考察可能であり、それを基に モデル計算におけるこれら固相の取扱いを再考し、モデルの改良を図れる可能性がある。

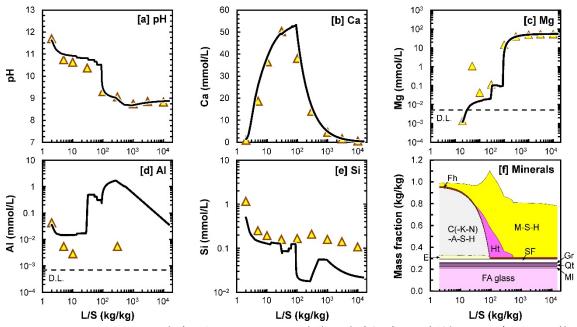


図 4.2-19 0.054M MgCl₂溶液における HFSC 浸漬後の溶液組成の分析結果とモデルによる推定 結果の比較

([a] pH、[b] Ca、[c] Mg、[d] Al、[e] Si)。[f]は構成鉱物の変化に関わるモデルによる推定結果。[f]中の鉱物名の略称(Fh:Ferrihydrite、Ht:Hydrotalcite、SF:Silica Fume、Gr: Grossular、Qt: Quartz、MI: Mullite、FA: Fly Ash)

## 3) NaCl 溶液系での試験結果とモデル計算値の差異に係る検討

図 4.2-20 に平成 31 年度までに実施した 0.64 M NaCl 溶液での試験結果とモデルによる計算結果の比較を示す。

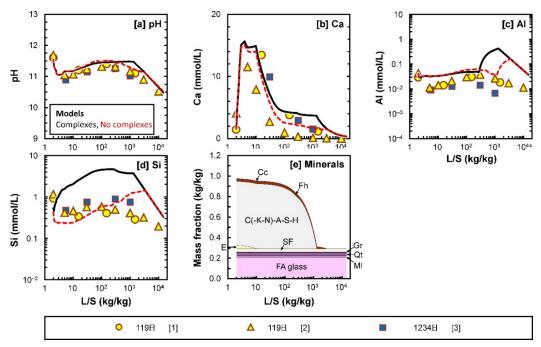


図 4.2-20 0.64M NaCl 溶液における HFSC 浸漬後の溶液組成の分析結果とモデルによる推定結果の比較

([a] pH、[b] Ca、[c] AI、[d] Si)。[e]は構成鉱物の変化に関わるモデルによる推定結果。図中で黒の実線は Ca-Cl 及び Na-Si 錯体を考慮しないケース、赤の破線はこれら錯体を考慮したケース。[e]中の鉱物名の略称(Fh:Ferrihydrite、Ht:Hydrotalcite、SF:Silica Fume、Gr: Grossular、Qt: Quartz、MI: Mullite、FA: Fly Ash、Cc:Calcite)。文献値等[1] 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、2020、[2]本事業で得られた値、[3]AIST et al.(2019).

0.64M の NaCl 溶液中では、比較的速やかな pH の低下や Ca 濃度の増加が認められるが、Al 及び Si 濃度については、顕著な変化は認められない。平成 31 年度までのモデル計算では、錯体を形成する化学種を全て考慮した計算を行っており、その場合、Ca 及び Si 濃度については、実験値とモデル計算値での差異がやや大きかった。このため、令和 2 年度のモデル計算では、Ca 及び Si に関わる錯体種を対象に、錯体を考慮しない場合の計算も行い、実験値と比較した。対象とした錯体種は、Ca の場合、Ca-Cl+及び CaCl₂(aq)であり、Si の場合、NaSiO(OH)₃で 及び NaSiO₂(OH)₂である。その結果、Ca 濃度に関しては、これらの錯体を考慮しない場合でも、実験値との差はそれほど変わらなかった。これらの化学種の熱力学データは、Allakhverdov(1985)や Gillespie et al.(1992)等、既存の報告の中でも考慮されている場合が多く、データの信頼性も高いと考えられる。一方、Si 濃度に関しては、これらの錯体を考慮しないと、考慮した場合に比べて、1 桁程度、濃度が低下し、実験値との差が小さくなった。特に、NaSiO(OH)₃の考慮の有無の影響が大きかった。なお、NaSiO(OH)₃の熱力学データについては、Seward(1974)のみが報じており、データの信頼性については Busey and Meser (1977)等により疑問視する意見もある。このため、NaSiO(OH)₃の熱力学データについては、今後も文献調査を進め、より最新のデータについても確認していく必要がある。

#### 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)。平成 31 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(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、2020)。令和 2 年度は、セメントーベントナイト接触試験体を用いた試験を継続するとともに、試験期間 1 年 3 ヶ月の試料について各種の分析を実施した。

## (1) 化学反応-物質輸送連成モデルによる解析

#### 1) 目的

原子力機構ではこれまで、HFSCを含めたセメントと緩衝材の相互作用を評価するための化学 反応 - 物質輸送連成モデルの開発を行ってきた(日本原子力研究開発機構, 2018)。このモデルで セメントーベントナイト接触試験(後述)の再現解析を行い、その結果を試験結果と比較することでモデルの高度化を図る。平成 31 年度は、再現解析のための体系を構築し、試験的な解析を行った。HFSC - ベントナイト接触試験と同時に、比較用として普通ポルトランドセメント (OPC) - ベントナイト接触試験の再現解析も行った。その結果、HFSC - ベントナイト接触体系でも OPC - ベントナイト接触体系でも、接触界面付近の変質幅が観察結果よりも大きく計算され、HFSC より情報の多い OPC を対象とした場合においてもモデルの改善余地があることが示された。必要と考えられる改善としては、モデルの一部を構成するセメント地球化学モデルの更新が挙げられる他、解析体系、物質輸送特性、二次鉱物などの設定変更が考えられる。そのため令和2年度は、OPC - ベントナイト体系のモデルにおけるセメント地球化学モデルを更新したうえで、更新版モデルの感度解析を行い、今後の検討項目の優先順位をつけることを目的とした。

#### 2) セメント地球化学モデルの更新

セメント地球化学モデルは熱力学的平衡計算によってセメントの水和・変質を予測するモデルであり、C-S-H ゲルによるアルカリ取り込みを扱っている。平成 31 年度のモデルではこの取り込みを表面錯体反応として表現していたが、平成 30 年度の本事業の成果として、分配係数を用いて表現した方が間隙水化学組成の再現性が高いことが示されている(日本原子力研究開発機構,2019)。そのため、令和 2 年度は後者を導入することとした。

## 3) 感度解析

変質幅が実際よりも大きくなってしまう要因として以下の可能性を検討することとした。

- ・グリッド幅が大きすぎて微小な領域の変質を表現できない
- 拡散が早すぎる
- ・二次鉱物の沈殿設定が適切でない

これらの項目を検討するため、表 4.2-9 のようにまず 5 つのケースを設定し、感度解析を行った。 さらに、後述するようにこの中で緩衝材の変質幅に最も影響を与えていたのは最小グリッド幅で あったため、ケース 6 と 7 を追加的に解析した。

ケース No.	最小グリッド幅	実効拡散係数	ゼオライト沈殿
1	1mm		
2	100µm	塩化物イオンの実効拡散係数	全 off
3	10μm		
4	1	塩化物イオンの実効拡散係数×0.1	
5	1mm		全 on
6 (追加)	20μm	塩化物イオンの実効拡散係数	^ ec
7 (追加)	30µm		全 off

表 4.2-9 解析ケース

# 4) 解析方法

#### ① 解析体系

セメントーベントナイト接触試験の条件を踏まえ、図 4.2-21 に示した一次元の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 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、OPC の厚さは 30mm とした。外部接触液は、緩衝材側が蒸留水、セメント側が模擬 OPC 平衡液(0.2 M KOH+0.2 M NaOH 溶液)とした。温度は試験に合わせて最初の 110 日間は  $20^{\circ}$ とし、その後  $50^{\circ}$  に昇温させた。クニゲル V1 領域及び OPC 領域は、最小グリッド幅が 1mm のケース(1、4 及び 5)ではそれぞれ 30 等分割した。最小グリッド幅が 1mm よりも小さいケース(2、3、6 及び 7)では、リザーバー/クニゲル V1 界面、クニゲル V1/OPC 界面及び OPC/リザーバー界面に接するグリッドの幅を最小グリッド幅とし、各領域のグリッド数が 30 になるように内部に向かって等比級数的にグリッド幅が大きくなる設定とした。リザーバーセルは 1 グリッドとした。



#### 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 CABARET 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、平成 31 年度版 JAEA 熱力学データベース (CABARET では GWB19v101、PHREEQC では PHREEQC19v101) を用いた。物質輸送特性については平成 31 年度までは HTO 用のパラメータを使用してきたが、Archie の式に使用する係数が HFSC では 塩化物イオンについてのみ知られているため、今後の比較のために OPC でも塩化物イオン用のパラメータを使用することとした。二次鉱物の種類、鉱物の溶解速度、鉱物の比表面積は基本的に平成 31 年度と同じ設定とした。

## 5) 解析結果

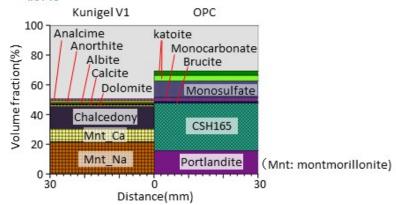
表 4.2-9 に示した解析ケースのうち、ケース 1、ケース 3 の固相変化を図 4.2-22 及びを図 4.2-23 に示す。図 4.2-22 は初期と昇温 1 年後の鉱物組成を示したものである。

ケース 1 の場合、昇温 1 年後、クニゲル V1 側ではカルシウム型モンモリロナイトが全体的にカリウム型化した。界面付近ではカルセドニが 8 mm までの領域で溶出するとともに、C-S-H090 (C/S 比 0.9 の C-S-H ゲル) が 1 mm までの領域で沈殿した。OPC 側ではポルトランダイトが 2mm までの領域でほぼ消失し、C-S-H125、C-S-H165、エトリンガイトが沈殿することによって間隙率が 20%まで減少していた。

最小グリッド幅を  $10\,\mu m$  に設定したケース 3 では、クニゲル V1 側の変化はほとんど起こらなかった。OPC 側では界面に接するグリッドで C-S-H135 及び C-S-H145 の沈殿が多く、間隙率が1%まで減少した。

図 4.2-23 は昇温 1 年後の界面付近 1 mm の領域におけるカルシウム量、ケイ素量及び間隙率の分布に着目したものである。クニゲル V1 側についてはケース 1 及び 3 の間に明確な違いはないが、OPC 側ではケース 1 の方が、間隙率が低く、ケイ素量が多く計算されている。

## 初期



## 昇温1年後

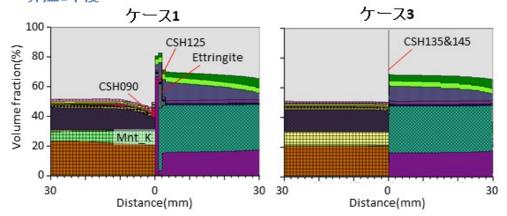


図 4.2-22 ケース 1 及び 3 における鉱物組成の変化 (初期状態は各ケース共通。灰色部分は間隙率を示す。)

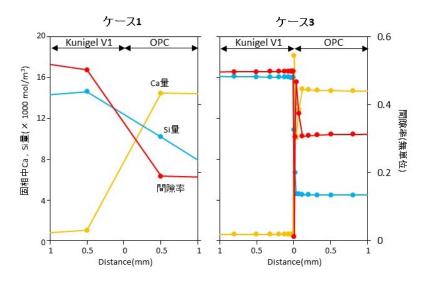


図 4.2-23 昇温 1 年後の接触界面付近における固相中 Ca 量、Si 量及び間隙率の分布 (点の横軸の位置はグリッドの中間点を表す。)

図 4.2-24 にはケース 1 及び 3 におけるクニゲル V1 側リザーバーセル液相の経時変化の解析値と実測値の比較を示す。ケース 1 では pH は 10 から 11 の間で推移し、実測値と近い値であった。 Na 及び K の濃度は実測値の変化とおおむね一致していたが、ケイ素、カルシウム、マグネシウム及びアルミニウム濃度については実測値よりも高く計算される傾向にあった。ケース 3 では、pH が 10 付近で変化しない解析結果となり、時間が進むほど実測値と乖離した。元素濃度についてはケイ素、カリウム及びアルミニウムの濃度がケース 1 より低く計算され、カリウムについては実測値の再現性が低くなった。

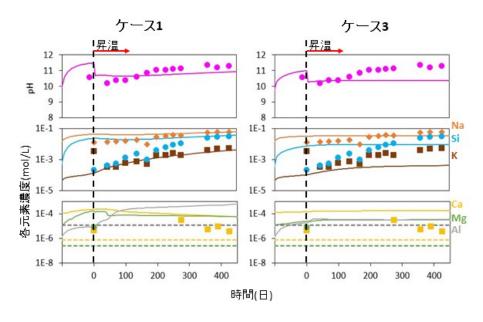


図 4.2-24 ケース 1 及び 3 におけるクニゲル V1 側リザーバーセル液相の経時変化 (pH 及び各元素濃度の変化を示す。点は実測値、破線は分析の際の検出限界、実線は解析値を表す。点と線の色は図の右に示した元素の文字色に対応する。)

今回感度解析を行った項目の中で、最も緩衝材の変質へ影響を与えていたのはグリッド幅であった。これはグリッド幅が小さくなることにより、OPC 側のごく微小な領域で C-S-H ゲルの沈殿が卓越して間隙を閉塞し、物質輸送がほぼ起こらなくなるためである。接触界面付近の観察(後述)ではクニゲル V1 側ではカルシウム量の増加と間隙率の減少が起こっており、クニゲル V1 側リザーバーセルの液相組成の実測値も変化し続けている(図 4.2-24)ことから、ケース 3 における沈殿による物質輸送制限は実際よりも過大であると考えられる。

最小グリッド幅の設定が接触界面における沈殿と物質輸送に大きな影響を与えることが分かったため、追加的にこれを  $20\mu$ m にしたケース 6 と  $30\mu$ m にしたケース 7 の解析を実施した。この 5 ち、ケース 6 の昇温 1 年後界面付近の固相カルシウム量、ケイ素量及び間隙率分布を図 4.2-25 に示す。このケースではベントナイト側のカルシウム量の増加と間隙率の減少、OPC 側のカルシウム量減少と間隙率の増加が、試験結果(図 4.2-35)に近かった。このような解析と、顕微鏡観察で得られる不均質性の情報等を考慮して、適切なグリッド幅を今後検討する必要がある。

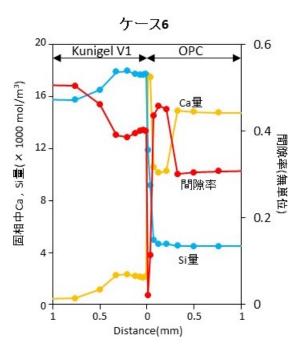


図 4.2-25 昇温 1 年後の接触界面付近 1mm の領域における固相中 Ca 量、Si 量及び間隙率の分布 (ケース 6)

## (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、平成 31 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(以下、「HFSC 接触試験体」という)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(以下、「OPC 接触試験体」という)を用いた接触試験も開始した。令和 2 年度は、試験期間 1 年 3 5 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 接触試験体、OPC 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 年度には、HFSC 接触試験体 6 体、OPC 接触試験体 2 体を、それぞれ製作した。いずれもベントナイト側接触水はイオン交換水であり、HFSC 接触試験体のセメント側接触水はHFSC 平衡液、OPC 接触試験体は模擬セメント平衡水である。平成 31 年度には、HFSC 接触試験体 2 体、OPC 接触試験体 3 体を、それぞれ製作した。HFSC 接触試験体 2 体及び OPC 接触試験体 1 体のベントナイト側接触液は NaCl 溶液である。OPC 接触試験体 2 体のベントナイト側接触水はイオン交換水である。セメント側接触水の条件はいずれの接触試験体も平成 30 年度と同様である。接触試験体の構成図を図 4.2-26、接触試験体の材料の仕様をそれぞれ表 4.2-10、表 4.2-11 に示す。

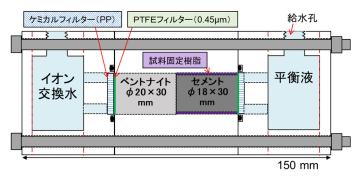


図 4.2-26 セメントーベントナイト接触試験体構成図

試料	仕様
4111	HFSC424 ペースト硬化体[W/C=0.5、材齢約 2.3 年(作製日:2016 年
セメント	9月27日)]
ベントナイト	クニゲル V1、乾燥密度 1.37Mg/m³
	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 (保水槽の液)	ベントナイト側:イオン交換水 (比抵抗 18MΩ・cm 以上:IEW) また
	は 0.64M NaCl 溶液
試験体個数	8体(試料長さ 1cm×3 体、試料長さ 3cm×5 体)

表 4.2-10 HFSC-ベントナイト接触試験体の仕様

表 4.2-11 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/m³
	セメント側 : 模擬セメント平衡液(NaOH 0.2mol/L、 KOH 0.2mol/L)
接触液 (保水槽の液)	ベントナイト側:イオン交換水(比抵抗 18MΩ・cm 以上:IEW)また
	は 0.64M NaCl 溶液
試験体個数	5 体(試料長さ 1cm×1 体、試料長さ 3cm×4 体)

## ③ 試験条件

接触試験条件の一覧を表 4.2-12 に示す。

試験体記号	セメント 種	大きさ	ベントナイト側 試験溶液	加熱温度	加熱期間	備考							
HFSC-1cm-1				80℃	0.25 年	H31 年度分析							
HFSC-1cm-2		φ2×1cm		<u>50℃</u>	<u>1.25 年</u>	R2 年度分析							
HFSC-1cm-3			ノナン交換シ	<u>80℃</u>	<u>1.25 年</u>	R2 年度分析							
HFSC-3cm-1	HEGG	イオン交換水 φ2×3cm 0.64M NaCl 溶液	17ノ文揆小	50°C	2 年	R3 年度分析予定							
HFSC-3cm-2	HFSC					50°C	3年	R4 年度分析予定					
HFSC-3cm-3				80℃	3 年	R4 年度分析予定							
HFSC-3cm-4											$50^{\circ}\!\mathrm{C}$	1年	R3 年度分析予定
HFSC-3cm-5			$50^{\circ}\!\mathrm{C}$	2 年	R4 年度分析予定								
OPC-1cm-1		φ2×1cm		80℃	0.25 年	H31 年度分析							
OPC-3cm-1		φ2×3cm	ノナン・充格・セ	<u>50℃</u>	<u>1.25 年</u>	R2 年度分析							
OPC-3cm-2	OPC		00	<u>イオン交換水</u>	50°C	2 年	R4 年度分析予定						
OPC-3cm-3				80℃	1年	R3 年度分析予定							
OPC-3cm-4			0.64M NaCl 溶液	50°C	2 年	R4 年度分析予定							

表 4.2-12 接触試験条件一覧

※令和2年度分析試料に下線を付した。

試料の固相分析表 4.2-12 に示した条件のうち、下線を付けた試験期間 1.25 年(1 年 3 ヶ月)の 3 つの試験体(HFSC-1cm-2,HFSC-1cm-3,OPC-3cm-1)を今年度取り出し、厚片試料(試料部  $20mm \times 20mm \times 30mm$ )、半円柱状試料(試料部  $20mm \times 20mm \times 30mm$ )、半円柱状試料(試料部  $20mm \times 20mm \times 20mm$ )。を作製したのち、各種の観察・分析を行った。厚片試料及び薄片試料の分析・観察面は乾式研磨により処理した。薄片試料の作製方法は大和田ほか(2013)に従った。

以降、それぞれ HFSC-1cm-2 を HFSC50 $^{\circ}$ C-1Y、HFSC-1cm-3 を HFSC80 $^{\circ}$ C-1Y、OPC-3cm-1 を OPC50 $^{\circ}$ C-1Y と記載する。各分析の条件と結果を示す。



図 4.2-27 厚片試料の外観

## (a) 偏光顕微鏡観察

薄片試料の界面部分の偏光顕微鏡写真を図 4.2-28 に示す。

HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y 及び HFSC 80 $\mathbb{C}$ -1Y については、鏡下で明瞭な変質は認められない。一方、OPC50 $\mathbb{C}$ -1Y については、クニゲル V1 側で界面から 100 $\mu$ m 程度の幅で高い干渉色を示す領域、OPC 側で界面から 600 $\mu$ m 程度の幅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領域が認められる。

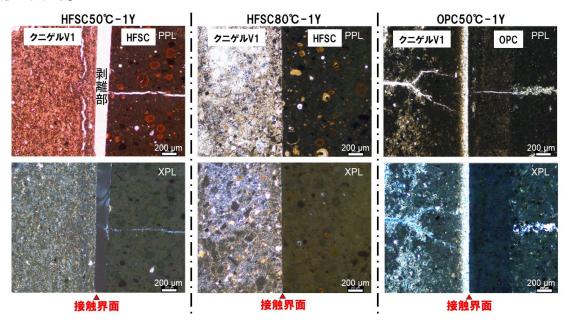


図 4.2-28 偏光顕微鏡写真 (PPL:オープンニコル、XPL:クロスニコル)

## (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

厚片試料を用いて界面部分の微小部蛍光 X 線分析(Micro X-ray Fluorescence:  $\mu$ -XRF)及び透過 X 線分析を行った。分析条件を表 4.2-13 に示す。

	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
測定試料	厚片試料		
装置	堀場製作所製	₹ XGT-9000	
測定原理	エネルギー分散型	!蛍光 X 線分析法	
分析対象領域	試料部全体(20×20 mm²)	界面部(2.5×2.5 mm²)	
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 10um 径	
真空状態	全体真空		
備考	透過 X 線像を同	同時に取得した。	

表 4.2-13 μ-XRF の測定条件

## (ii) 試料部全体の分析結果

図 4.2-29 に試料部全体の Ca 強度と透過 X 線強度を示す。透過 X 線強度が高い領域は密度が減少していることを意味することから透過 X 線強度の変化は密度の変化に置き換えて記述する。

HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y 及び HFSC 80 $\mathbb{C}$ -1Y について、クニゲル V1 側では Ca 強度、密度とも明瞭な変化は認められないが、HFSC 側では界面から 1mm 程度の範囲で Ca 強度、密度の減少が認められる。HFSC 側の界面付近で Ca 含有鉱物の溶解に伴う Ca の溶脱と密度減少が生じている可能性がある。

OPC50 C-1Y について、クニゲル V1 側の界面から 3mm 程度の範囲では、Ca 強度、密度とも増加している。一方、OPC 側では界面から 1mm 程度の範囲で Ca 強度、密度とも低下している。クニゲル V1 側で Ca 含有鉱物の沈殿に伴う密度増加、OPC 側で Ca 含有鉱物の溶解に伴う Ca の溶脱と密度減少が生じている可能性がある。

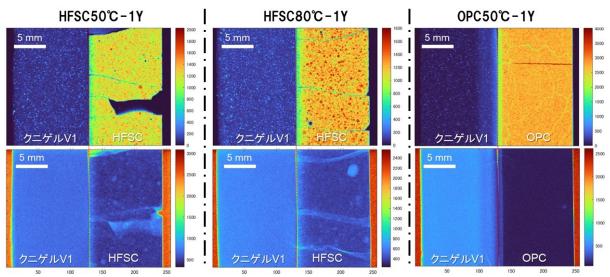


図 4.2-29 XGT-9000 による試料部全体の分析結果

(上段: Ca 強度、下段:透過 X 線強度)

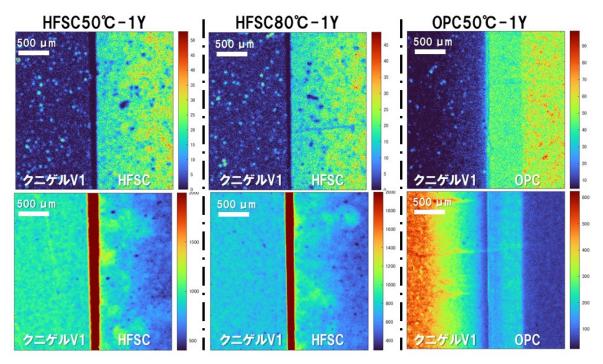


図 4.2-30 XGT-9000 による界面部の分析結果 (上段: Ca 強度、下段: 透過 X 線強度)

## (iii) 界面部の分析結果

図 4.2-30 に界面部の Ca 強度と透過 X 線強度を示す。HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y 及び HFSC 80 $\mathbb{C}$ -1Y の 界面部には厚片試料作製時に生じた隙間がある。

HFSC50 $^{\circ}$ C-1Y 及び HFSC 80 $^{\circ}$ C-1Y について、試料部全体(図 4.2-29)と同様にクニゲル V1 側では Ca 強度、密度とも明瞭な変化は認められないが、HFSC 側では界面近傍で Ca 強度、密度の減少が認められる。Ca 強度、密度の変化の境界は不明瞭である。OPC50 $^{\circ}$ C-1 についても試料部全体(図 4.2-29)と同様な傾向が認められる。HFSC50 $^{\circ}$ C-1Y 及び HFSC 80 $^{\circ}$ C-1Y と較べて、Ca 強度、密度の変化の境界は明瞭である。

### (iv) 透過 X 線データを利用した密度及び間隙率変化の推定

X線の物質に対する吸収量は Lambert-Beer の法則 (式 4.2-5) に従うことが明らかになっていることから、この式に基づき透過 X線強度 (I) から物質の密度 ( $\rho$ ) を求めることができる。ここで、 $I_0$ は入射線強度、 $\mu_M$ は質量吸収係数、t は物質の厚さである。

$$I = I_0 \exp(-\mu_M \rho t) \qquad 4.2-5$$

接触試験体の断面試料は強度維持のためアクリル板を用いていることから、アクリル板を透過する際の X 線の吸収を考慮する必要があり、例えばベントナイト試料部を透過する X 線の吸収は図 4.2-31、式 4.2-6 のように表すことができる。

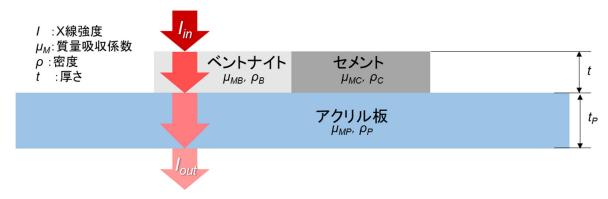


図 4.2-31 ベントナイト試料部を透過する X 線の吸収

$$I_{out} = I_{in} \exp(-\mu_{MB}\rho_B t) \exp(-\mu_{MP}\rho_P t_P)$$
 4.2-6

この式の両辺の自然対数をとって整理すると式 4.2-7 が得られる。

$$\ln I_{out} = -\mu_{MB}\rho_{B}t + \ln I_{in} - \mu_{MP}\rho_{P}t_{P}$$
 4.2-7

図 4.2-32 はこれまでに取得した接触試験体の試料厚さと健全部の透過 X 線強度の対数の関係をプロットしたものである。平成 31 年度は X 線分析顕微鏡分析に供する試料の厚さの最適化を目的として、試料の厚さを 3, 2, 1mm と変化させて同一条件で測定を行っている。0mm は試料部の外側のアクリル板のみの部分の透過 X 線強度である。平成 31 年度のデータを見ると試料厚さと透過 X 線強度の対数は直線的な関係を示す。プロットにより得られる直線の傾きは式 4.2-5の右辺第 1 項の t の係数、切片は右辺第 2 項及び第 3 項に対応する。物質の密度 (p) が既知の場合、直線の傾きから質量吸収係数  $(\mu_M)$  を求めることができる。健全部のベントナイト及びセメント各領域の既知の密度から質量吸収係数を求めた後、この値と切片の値、透過 X 線強度を用いることで界面近傍の変質領域の密度が得られる。

図 4.2-32 に示したように令和 2 年度に得られた透過 X 線強度の対数値は平成 31 年度と比べて低い。平成 31 年度と令和 2 年度で分析装置及び分析条件の変更はなく、分析装置のソフトウエアのバージョンのみが異なる。装置メーカーの見解ではソフトウエアの違いが透過 X 線強度に影響するとは考えにくく、現時点で低下の原因は不明であるとのことであった。試料厚さ 0mm における透過 X 線強度の対数値は令和 2 年度に分析した全ての試料で一致していることから、ここでは密度換算を行う上で支障はないものとして取り扱う。また、平成 31 年度の分析結果で試料厚さと透過 X 線強度の対数値は直線的な関係を示すことが確認されていることから、試料厚さ0mm 2 公職の傾きにより質量吸収係数を求め、密度の評価に用いることとする。

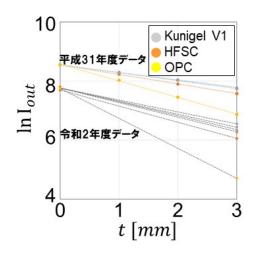


図 4.2-32 各接触試験体の試料厚さと健全部の透過 X 線強度の対数の関係

透過 X 線分析結果から推定した各接触試験体のかさ密度と間隙率の分布を図 4.2-33 に示す。かさ密度  $(\rho_{bulk})$  から間隙率  $(\phi)$  への換算には式 4.2-8 を用いた。

$$\emptyset = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{particle}}$$
 4.2-8

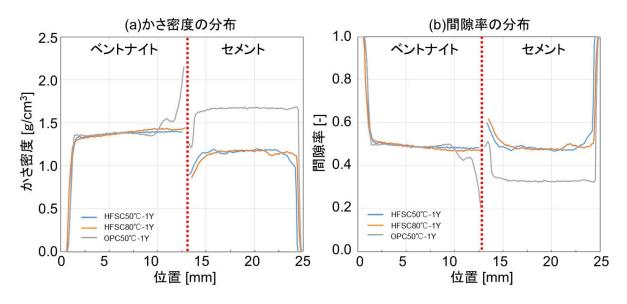


図 4.2-33 透過 X 線分析結果から推定した各接触試験体のかさ密度と間隙率の分布 ((a)かさ密度、(b)間隙率、赤破線は接触界面)

HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y及びHFSC 80 $\mathbb{C}$ -1Yについては、ベントナイト側ではかき密度及び間隙率の変化は認められず、セメント側では界面近傍で密度の減少 (間隙率の増加)が認められる。OPC50 $\mathbb{C}$ -1Yについては、ベントナイト側で密度の増加 (間隙率の減少)、セメント側で密度の低下 (間隙率の増加)が認められる。セメント側については、界面極近傍で密度が増加(間隙率が減少)している。

## (c) マイクロフォーカスエックス線コンピュータ断層撮影(µ-XCT)による分析

## (i) 分析条件

半円柱状試料を対象に、マイクロフォーカスエックス線コンピュータ断層撮影 (Micro-focus X-ray Computed Tomography: μ-XCT) による分析を行った。分析条件を表 4.2-14 に示す。

	L a - a a a latalati
測定試料	半円柱状試料 (湿潤状態)
測定装置	島津製作所製 inspeXio SMX- 225CTS
測定方法	マルチローテート方式
管電圧 [kV]	200
管電流 [μA]	70
SRD% [mm]	200
Voxel size [mm/voxel]	0.049
Line size [mm/line]	0.034
走査ビュー数 [-]	600
画像サイズ [px×px]	2048×2048

表 4.2-14 μ-XCT の分析条件

### (ii) 分析結果

図 4.2-34 に各試料の  $\mu$ -XCT 画像を示す。上述の透過 X 線分析結果と同様に HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y 及び HFSC 80 $\mathbb{C}$ -1Y について、クニゲル V1 側では明瞭な密度の変化は認められないが、HFSC 側では界面から 1mm 程度の範囲で密度の減少が認められる。

OPC50  $\mathbb{C}$ -1Y について、クニゲル V1 側の界面から 3mm 程度の範囲では、密度が増加している。一方、OPC 側では界面から 1mm 程度の範囲で密度が低下し、界面極近傍で密度が増加している。

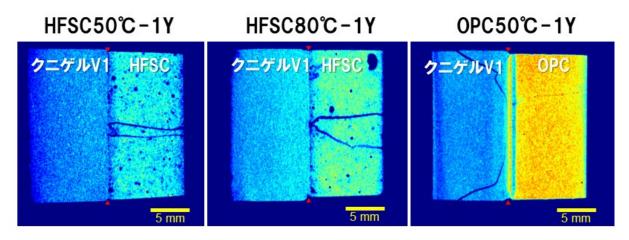


図 4.2-34 半円柱状試料の u-XCT 画像

(寒色:低 CT 値、暖色:高 CT 値、赤三角の箇所が接触界面)

<sup>※</sup>X線照射部分と検出部の距離(取得する断層画像の解像度に影響)

### (d) 電子線マイクロアナライザ(EPMA)分析

## (i) 観察·分析条件

厚片試料を対象に、電子線マイクロアナライザ(Electron Probe Microanalyzer: EPMA)を用いた観察・分析を行った。観察・分析条件を表 4.2-16 に示す。

18 4.2 10	EI MA ON MAIT
分析試料	厚片試料 (カーボン蒸着)
分析装置	日本電子製 JXA-8100
観察時加速電圧	15 kV
分析時加速電圧	15 kV
分析領域 (最大)	$3$ mm $\times 3$ mm
分析間隔	5 μm/Step

表 4.2-15 EPMA の分析条件

## (ii) 観察·分析結果

図 4.2-35 には EPMA 分析による各試料の反射電子像と Si 及び Ca の強度プロファイル、 $\mu$ -XRF で取得した透過 X 線強度をプロットした。透過 X 線強度が高い領域は密度が減少していることを意味することから透過 X 線強度の変化は密度の変化に置き換えて記述する。

HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y及びHFSC80 $\mathbb{C}$ -1Yについて、ベントナイト側界面部では組成像及び強度プロファイルで界面部に変化は認められず、セメント側界面部では組成像の輝度、Ca強度及び密度減少が認められる。OPC50 $\mathbb{C}$ -1Yについて、ベントナイト側界面部では組成像の輝度、Si、Ca強度及び密度の増加が認められ、セメント側界面部では組成像の輝度、Ca強度及び密度の減少が認められる。セメント側の界面極近傍では輝度、Ca強度及び密度は増加している。

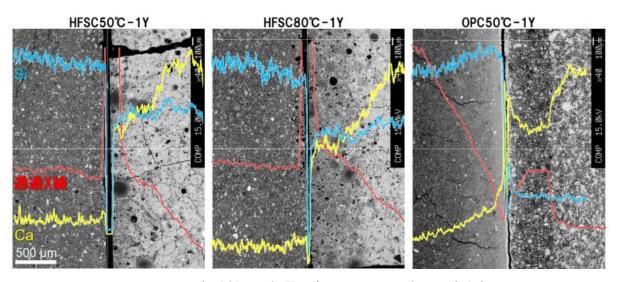


図 4.2-35 各試料の反射電子像と Si、Ca、透過 X 線強度 (透過 X 線強度は μ-XRF により取得したデータをプロットした。)

#### (e) 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

厚片試料を対象に、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(Field Emission-Scanning Electron Microscope and Energy-Dispersive Dpectrometer: FE-SEM/EDS)

を用いた観察・分析を行った。観察・分析条件を表 4.2-16 に示す。

測定試料	厚片試料(カーボン蒸着)
測定装置	日立ハイテクテクノロジーズ社製 SU5000
観察時加速電圧	15 kV
観察時検出信号	反射電子
EDS	オックスフォードインスツルメンツ社製 N-Max <sup>N</sup> 50
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(※)
備考	※蒸着膜(20nm)での減衰を補正

表 4.2-16 FE-SEM/EDS の測定条件

## (ii) 観察·分析結果

HFSC50 $^{\circ}$ C-1Y、HFSC 80 $^{\circ}$ C-1Y 及び OPC50 $^{\circ}$ C-1Y の反射電子像を図 4.2-36 に示す。各試料 とも左からベントナイト側健全部(界面からの距離  $7\sim10$  mm)、ベントナイト側界面部、セメント側界面部、セメント側健全部(界面からの距離  $7\sim10$  mm)である。

HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y及びHFSC80 $\mathbb{C}$ -1Yのベントナイト側については、健全部と界面部いずれも輝度の低い間隙が観察され、組織、組成の顕著な変化は認められない。セメント側については、健全部と較べて輝度が低い粒子、領域が増えており、組成的な変化が生じている。

OPC50 $^{\circ}$ C-1Y のベントナイト側については、HFSC50 $^{\circ}$ C-1Y、HFSC 80 $^{\circ}$ C-1Y のベントナイト側に観察された間隙が認められる。界面部ではこの間隙は認められず、全体的に輝度が増加し、組成的に変化している。セメント側については極界面部を除き、健全部と較べて界面部では間隙の増加が認められる。健全部ではこの間隙に相当する箇所(中程度の輝度の領域)にポルトランダイトが分布しており、界面部の間隙の増加はこれらのポルトランダイトの溶解によるものと考えられる。

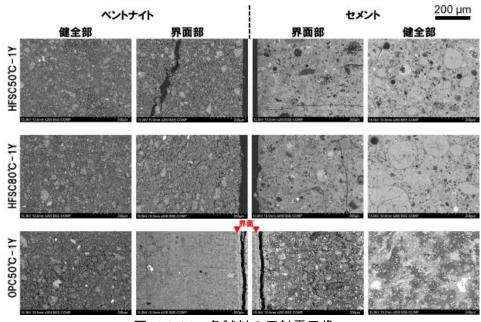


図 4.2-36 各試料の反射電子像

図 4.2-37 には、各試料ベントナイト側の EDS 点分析結果を示す。元素はモンモリロナイトの 層間陽イオンになりうる Na, K, Mg 及び Ca の割合、グラフ下の数値は界面からの距離の範囲 である。同じ距離範囲の棒グラフの位置と界面からの距離は無関係である (つまり、左側が界面 から遠く、右側が界面に近いという順序ではない。)。また、EDS 分析結果のうち、石英、カルサイト、黄鉄鉱などモンモリロナイト以外の鉱物粒子と思われる分析点のデータは除外している。

HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y及びHFSC 80 $\mathbb{C}$ -1Yについては、界面部 (0-1mm)の一部の分析点で Ca の割合が増加しているが、その他の分析点では健全部 (7-10mm)と界面部の組成に大きな違いは認められない。一方、OPC50 $\mathbb{C}$ -1Yでは、界面部に近づくほど Ca の割合が増加している。

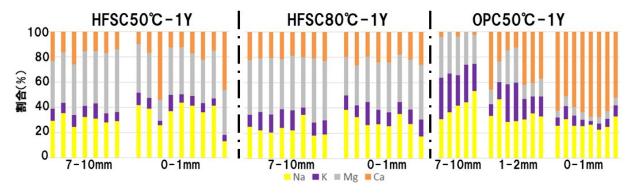


図 4.2-37 各試料ベントナイト側の Na, K, Mg 及び Ca の割合

図 4.2-38 は各試料セメント側の EDS 点分析結果を Si, Al 及び Ca の三角ダイアグラムとして示す。シリカフューム、フライアッシュ、ポルトランダイトなどの粒子と思われる分析点のデータは除外している。

いずれの試料も健全部と較べて界面部の Ca の割合が減少している。OPC50 $\mathbb{C}$ -1Y は Ca の割合の減少の程度が小さい。

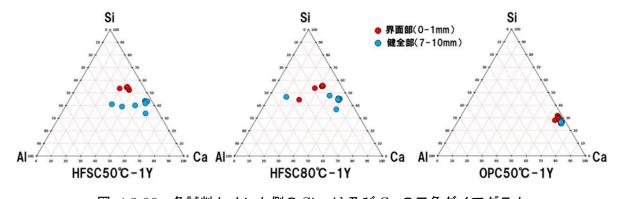


図 4.2-38 各試料セメント側の Si, Al 及び Ca の三角ダイアグラム

### (f)集東イオンビーム走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)分析

# (i) 分析条件

集束イオンビーム走査型電子顕微鏡 (Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope: FIB) を用いて、薄片試料の界面部及び健全部について、FIB 断面加工・SEM 観察・EDS 分析を行った。表 4.2-17 に分析条件を示す。HFSC50℃-1Y 及び OPC50℃-1Y を観察・分析の対象とした。

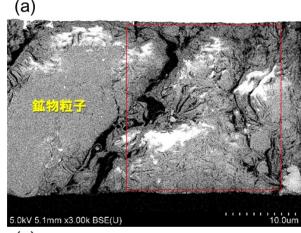
表 4.2-17 FIB-SEM 分析条件

試料	薄片試料 (カーボン蒸着)
装置	日立ハイテク製 NB5000
EDS 装置	Bruker AXS 製 QUANTAX
加速電圧	SEM 観察:5 kV,15 kV,EDS 分析:15 kV
備考	一部試料の間隙観察時はチャージアップ防止のためタングステンを蒸着

## (ii) 分析結果

HFSC50 $^{\circ}$ C-1Y 及び OPC50 $^{\circ}$ C-1Y のベントナイト側界面部、及び OPC50 $^{\circ}$ C-1Y のベントナイト側健全部の反射電子像を図 4.2-39 に示す。反射電子像中の黒色の領域は間隙である。また、径  $10^{\circ}$ 20 $^{\circ}$ μm 程度の鉱物粒子も認められる。

OPC50 $^{\circ}$ C-1Yについて、ベントナイト側健全部と較べてベントナイト側界面部の間隙の面積は小さく、大きな間隙が認められない。HFSC50 $^{\circ}$ C-1Yのベントナイト側界面部について、画像左側の鉱物粒子を除く領域には大きな間隙が認められ、間隙の分布はOPC50 $^{\circ}$ C-1Yのベントナイト側健全部に類似している。図 4.2-39の赤枠範囲の二値化処理により間隙(黒色の領域)の面積を求めると HFSC50 $^{\circ}$ C-1Yのベントナイト側界面部及びOPC50 $^{\circ}$ C-1Yのベントナイト側健全部の間隙の面積比はそれぞれ 11%と 9%であり概ね一致する。OPC50 $^{\circ}$ C-1Yのベントナイト側界面部の間隙の面積比は 3%であり、健全部と較べて面積が減少している。



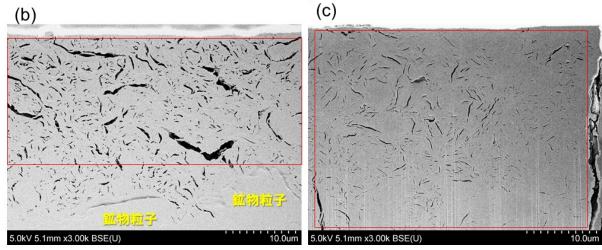


図 4.2-39 FIB-SEM による反射電子像

((a) HFSC50℃-1Y ベントナイト側界面部, (b)OPC50℃-1Y ベントナイト側健全部, (c)OPC50℃-1Y ベントナイト側界面部)

図 4.2-40 は OPC50C-1Y のベントナイト側界面部の EDS 分析結果である。輝度の高さは元素の濃度に対応する。Al と Mg が検出されている領域はモンモリロナイトの分布に対応すると考えられる。Si の強度が高い領域が認められるが、Al が含有されていないことから石英等のシリカ鉱物の分布に対応すると考えられる。Ca は、モンモリロナイトとシリカ鉱物が分布していない領域で強度が高く、同じ領域で Si も検出されていることから C-S-H の分布に対応すると考えられる。

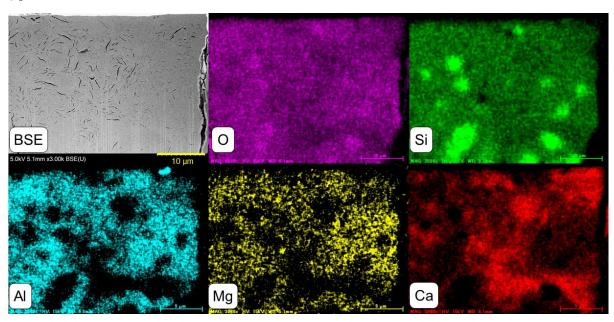


図 4.2-40 OPC50℃-1Y のベントナイト側界面部の EDS 分析結果

図 4.2-41 は AI、Ca 及び Si の EDS 分析結果を合成したものである。モンモリロナイト、石英(シリカ鉱物)、C-S-H の分布域は明瞭に分かれている。表 4.2-18 に示したように分布域の組成は各鉱物の組成に概ね一致している。モンモリロナイトと石英はベントナイトに含有されている鉱物であり、C-S-H は OPC との反応により生成した二次鉱物である。OPC50 $^{\circ}$ C-1Y では、ベントナイトの間隙を、新たに生成した C-S-H が充填したため、界面部における間隙が減少したことがこの図から示唆される。

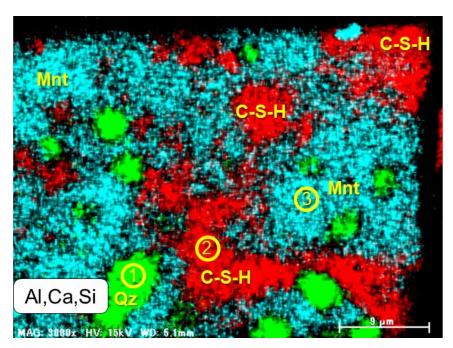


図 4.2-41 OPC50℃-1Y **のベントナイト側界面部の** EDS 分析結果(Al,Ca,Si 合成) (Mnt:モンモリロナイト, Qz:石英)

表 4.2-18 EDS 分析結果 (分析箇所は図 4.2-41 参照)

分析箇所	С	О	Mg	Al	Si	K	Ca
1	9.3	54.5		1.5	31.9		2.8
2	6.6	57.6		1.0	20.2		14.7
3	6.6	55.5	1.5	6.5	21.8	0.7	7.4

## (g) 透過電子顕微鏡(TEM)分析

## (i) 試料作製

集東イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)法を用いて、薄片試料から分析用の薄膜切片試料を作製した。表 4.2-19 に作製条件を示す。

表 4.2-19 薄膜切片試料作製条件

試料	薄片試料 (カーボン蒸着)
FIB 装置	FEI 製 Versa 3D DualBeam
冷却装置	Quorum Technologies 製 PP3000T
加速電圧	30 kV(仕上げ加工 5kV)
ステージ設定温度	約-100℃

## (ii) 分析条件

電界放射型透過電子顕微鏡(Field-Emission Transmission Electron Microscope: FE-TEM)及び走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope: STEM)を用いた分析を行った。エネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive Spectroscopy: EDS)を用いた元素分析、電子回折法(Eelectron Diffraction: ED)を用いた結晶構造分析を併せて行った。分

析条件を表 4.2-20 及び表 4.2-21 に示す。

表 4.2-20 FE-TEM 分析条件

試料	薄膜切片試料
試料支持台材質	Cu
装置	日立ハイテク製 HF2000
加速電圧	200 kV
EDS 装置	Thermo Fisher Scientific 製 Noran System 6型
取得データ	明視野(BF)像,EDS 点分析,電子回折図形

表 4.2-21 STEM 分析条件

試料	薄膜切片試料
試料支持台材質	Cu
装置	FEI 製 Talos F200X (Schottky-FEG)
加速電圧	200 kV
EDS 装置	FEI 製 Super-X
取得データ	明視野像,HAADF像,EDSマッピング分析

# (iii) 分析結果

HFSC50 $^{\circ}$ C-1Y、HFSC 80 $^{\circ}$ C-1Y 及び OPC50 $^{\circ}$ C-1Y のベントナイト側界面部、及び OPC50 $^{\circ}$ C-1Y のベントナイト側健全部の HAADF 像及び EDS マップ(O, Si, Al, Mg, Ca)をそれぞれ 図 4.2-42、図 4.2-43、図 4.2-44 及び図 4.2-45 に示す。図中には EDS 点分析及び電子回折図形 から推定した鉱物も記載した。

HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Yについては、右側にHFSCが存在するがこの視野には含まれていない。鉱物としてモンモリロナイト、方解石、石英、間隙が認められる。C-S-Hによる間隙の充填は認められない。また、その他の二次鉱物の生成は確認できない。

HFSC80 $\mathbb{C}$ -1Yについては、視野右側にHFSCがある。HFSCの領域にはムライトが認められ、ベントナイト側に Ca 強度の高い領域が認められる。C-S-H による間隙の充填は認められない。また、その他の二次鉱物の生成は確認できない。

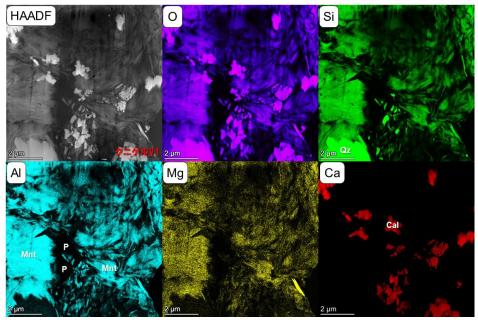


図 4.2-42 HFSC50℃-1Y **のベントナイト側界面部の** TEM 分析結果 (Cal: 方解石, Mnt: モンモリロナイト, P: 間隙, Qz: 石英)

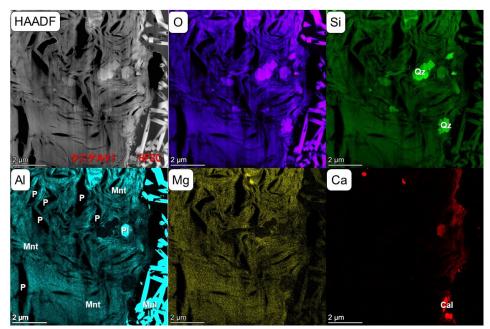


図 4.2-43 HFSC80℃-1Y **のベントナイト側界面部の** TEM 分析結果 (Cal: 方解石, Mnt: モンモリロナイト, Mul: ムライト, P: 間隙, Pl: 長石, Qz: 石英)

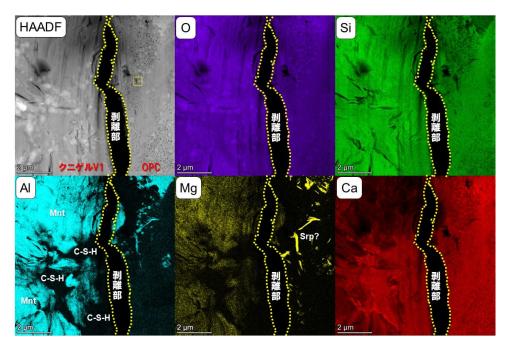


図 4.2-44 OPC50℃-1Y のベントナイト側界面部の TEM 分析結果 (Srp: 蛇紋石, Mnt: モンモリロナイト)

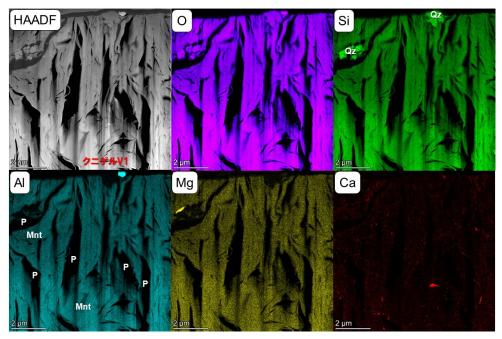


図 4.2-45 OPC50℃-1Y **のベントナイト側健全部の** TEM 分析結果 (Mnt:モンモリロナイト, P:間隙, Qz:石英)

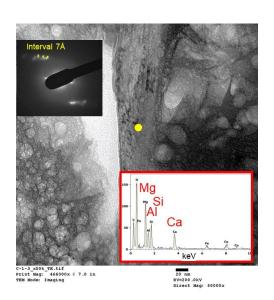


図 4.2-46 OPC50℃-1Y のセメント側界面部の TEM/EDS 分析結果と電子回折像 (分析箇所は図 4.2-44 の HAADF 像の黄色枠部)

OPC50℃-1Yのベントナイト側界面部は試料調製時に生じた剥離部を除き大きな間隙は認められない。剥離部の右にはOPC が認められる。また、この視野には石英は認められない。ベントナイト側のモンモリロナイト以外の部分は Ca と Si が分布しており、OPC との反応によって生成した C-S-H が間隙を充填しているものと考えられる。ベントナイト側には C-S-H 以外の二次鉱物の生成は確認できない。セメント側には Mg, Al, Si 及び Ca を含有する層状ケイ酸塩鉱物が認められる(図 4.2-46)。電子回折図形において回折スポットの間隔は約 7 A であり、蛇紋石鉱物の可能性がある。

OPC50℃-1Yのベントナイト側健全部はモンモリロナイトと間隙が認められ、C-S-Hによる間

隙の充填は認められない。

## (h) 粉末 X 線回折(XRD)分析

## (i) 分析条件

半円柱状試料のベントナイト側及びセメント側それぞれの界面部及び健全部からスクレイパーを用いて厚さ 1mm 程度の試料を 0.2g 程度採取し、粉末 X 線回折(X-ray Diffraction:XRD)分析をそれぞれ 1 回行い、鉱物組成を同定した。分析条件を表 4.2-22 に示す。

### (ii) 分析結果

HFSC50℃-1Y、HFSC 80℃-1Y 及び OPC50℃-1Y の粉末 XRD 分析結果をそれぞれ図 4.2-47 ~図 4.2-52 に示す。

HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y(図 4.2-47)については、ベントナイト側及びセメント側とも、健全部と界面部で鉱物組成等の違いは認められない。図 4.2-48 に示すように、ベントナイト側の界面部において  $\mathbb{C}$ -S-H 及びその他の二次鉱物の生成は確認できない。

HFSC80 $^{\circ}$ C-1Y (図 4.2-49) についても、ベントナイト側及びセメント側とも、健全部と界面部で鉱物組成等の違いは認められない。図 4.2-50 に示すように、ベントナイト側の界面部において C-S-H 及びその他の二次鉱物の生成は確認できないが、モンモリロナイトの(001)反射のピークはブロードになっており、複数のピークの混合を示唆する。

OPC50 $\mathbb{C}$ -1Y(図 4.2-51)については、ベントナイト側では健全部と界面部で鉱物組成等の違いは認められないが、セメント側では健全部でモノサルフェート、界面部でエトリンガイトがそれぞれの試料のみで検出されていること、ポルトランダイトの強度が界面部で低下しているといった違いが認められる。図 4.2-52 に示すように、ベントナイト側の界面部において  $\mathbb{C}$ - $\mathbb{S}$ - $\mathbb{H}$  の生成が認められる。その他の二次鉱物の生成は確認できない。また、 $\mathbb{C}$ - $\mathbb{S}$ - $\mathbb{H}$  には  $\mathbb{S}$ i が必要となるがその供給源となる鉱物(石英などのシリカ鉱物など)の溶解の有無は不明である。

我 4.2 22 初水 AID 00万			
測定試料	粉末試料		
測定装置	スペクトリス株式会社(Malvern Panalytical) X'Pert PRO MPD		
測定方法	集中法(θ-2θ 測定)		
測定条件	X線源	$\text{Cu-K}_{\alpha}(\lambda=1.54\text{Å})$	
	管電圧/管電流(出力)	45kV/40mA	
	可変式スリット	照射幅 15 mm	
	ステップ	0.017°	
	スキャン速度	1°/min	
	スキャン範囲(2θ)	$2\theta = 4^{\circ} \sim 70^{\circ}$	
	検出器	高速半導体検出器 X'Celerator	
使用解析ソフト	スペクトリス株式会社	(Malvern Panalytical) HighScore(Plus)	

表 4.2-22 粉末 XRD の分析条件

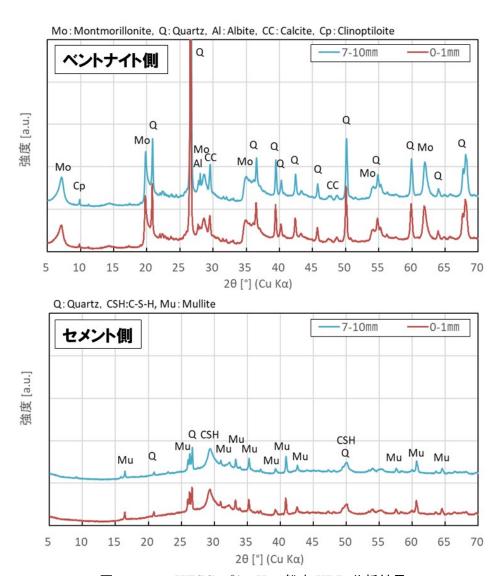


図 4.2-47 HFSC50°C-1Y の粉末 XRD 分析結果

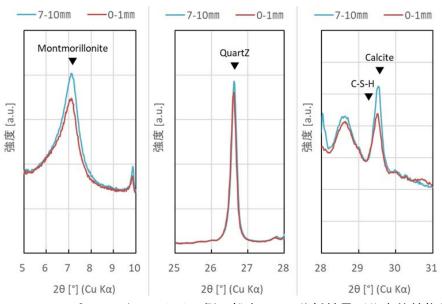
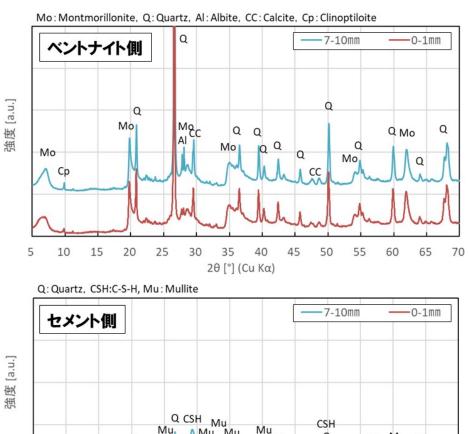
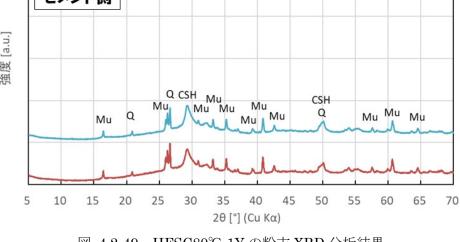


図 4.2-48 HFSC50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果(代表的鉱物部拡大)





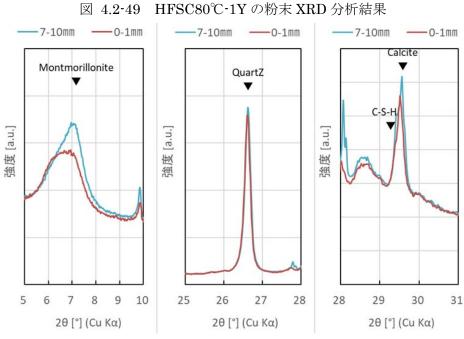


図 4.2-50 HFSC80℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果 (代表的鉱物部拡大)

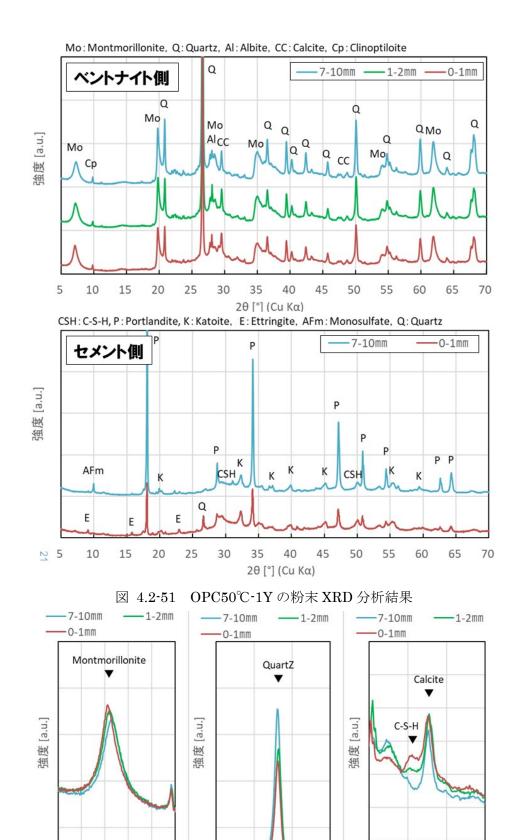


図 4.2-52 OP50℃-1Y ベントナイト側の粉末 XRD 分析結果 (代表的鉱物部拡大)

2θ [°] (Cu Kα)

26

25

27

28

29

30

2θ [°] (Cu Kα)

31

6 7 8

2θ [°] (Cu Kα)

9 10

### (i)浸出陽イオン量(LC)分析

## (i) 分析条件

粉末 X 線回折分析に供した試料を全量回収し、その一部を対象に、SFSA (Steel founder's society of America) 改良法 (佐治ほか、2005) により、浸出陽イオン量を分析した。分析は各箇所について 1 回実施した。分析条件を表 4.2-23 に示す。

表 4.2-23 浸出陽イオン量の分析条件

測定試料	粉末試料
測定装置	Agilent Technologies 社製 ICP 発光分光分析装置(720)
測定方法	内部標準法
溶液の調製方法	SFSA 改良法 (佐治ほか, 2005)

## (ii) 分析結果

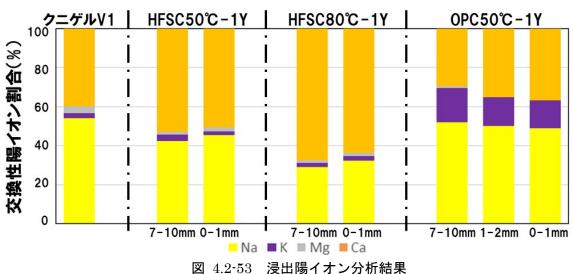
浸出陽イオン量の分析結果を表 4.2-24 及び図 4.2-53 に示す。図 4.2-53 には、参考としてクニゲル V1 の浸出陽イオン分析結果(小峯、2009)を示した。

HFSC50℃-1Y 及び HFSC80℃-1Y は、健全部と界面部で浸出陽イオン組成の違いは認められない。HFSC50℃-1Y 及び HFSC80℃-1Y はクニゲル V1 と較べて Ca の割合が増加している。HFSC50℃-1Y と HFSC80℃-1Y を比較すると HFSC80℃-1Y のほうが Ca の割合が大きい(図 4.2-53)。

OPC50 $\mathbb{C}$ -1Y は、健全部と較べて界面部の Na, K 及び Ca の浸出陽イオン量が増加し、浸出陽イオン量の合計値も 50meq/100g 程度大きくなっている(表 4.2-24)。 0 二ゲル V1、HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y 及び HFSC80 $\mathbb{C}$ -1Y と較べて Ca の割合は小さく、Na 及び K の割合が大きい(図 4.2-53)。

表 4.2-24 浸出陽イオン分析結果

試料名		浸出陽イオン量(meq/100 g)				
		Na+	K+	$\mathrm{Mg}^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	Total
HFSC	7-10mm	45.5	3.6	1.5	56.9	107.5
50°C-1Y	0-1mm	53.9	2.4	2.5	60.0	118.8
HFSC 80°C-1Y	7-10mm	33.4	2.4	1.6	77.7	115.1
	0-1mm	40.8	2.8	2.2	80.1	125.9
	7-10mm	64.7	21.8	1.4	36.7	124.6
OPC 50°C-1Y	1-2mm	87.2	25.5	0.2	61.1	174.0
	0-1mm	87.5	25.2	0.1	65.6	178.4



#### (j)相対湿度制御下の X 線回折分析 (XRD)

### (i) 分析条件

粉末 X 線回折分析に供した試料を全量回収し、その一部を対象に相対湿度制御下での X 線回 折分析(XRD)(渡辺・佐藤, 1988)を行い、底面間隔の変化を評価した。表 4.2-25 に分析条件 を示す。

測定試料	粉末試料	
測定装置	リガク製 RINT2000	
測定方法	集中法(θ-2θ 測定)	
測定条件	X線源	Cu-K <sub>α</sub> (λ=1.54Å)
	管電圧/管電流(出力)	30kV/20mA
	スリット	発散スリット:1/2°,散乱スリット:1/2°
		受光スリット:0.15mm
	ステップ	0.02°
	スキャン速度	1°/min
	スキャン範囲 (2θ)	$2\theta = 2^{\circ} \sim 40^{\circ}$
	相対湿度発生装置	精密湿度供給装置 (神栄)

表 4.2-25 相対湿度制御下での XRD 分析条件

# (ii) 分析結果

相対湿度制御下での XRD 分析結果を表 4.2-26、図 4.2-54 及び図 4.2-55 に示す。図 4.2-55 には、参考として Ca 型、Na 型及び K 型のクニゲル V1 の分析結果(Sato et al., 1992)を示し た。

各相対湿度において、HFSC50℃-1Y と HFSC80℃-1Y の doon 値はそれぞれ健全部と界面部で 大きな違いはなく、健全部と界面部で層間陽イオン組成が類似していることを示唆する。 OPC50°C-1Yの doo1値は、RH0%及び10%の(001)面のピークが2重ピークとなっているため、 **2** つの値となっている。この点を除くと、OPC50 $\mathbb{C}$ -1Y の  $d_{001}$ 値も健全部と界面部で大きな違い はない。また各相対湿度における  $d_{001}$  値は HFSC80 $\mathbb{C}$ -1Y が最も大きく、HFSC50 $\mathbb{C}$ -1Y、 OPC50℃-1Yの順に小さくなる。この傾向は、浸出陽イオン分析結果(図 4.2-53)と整合的であ る。

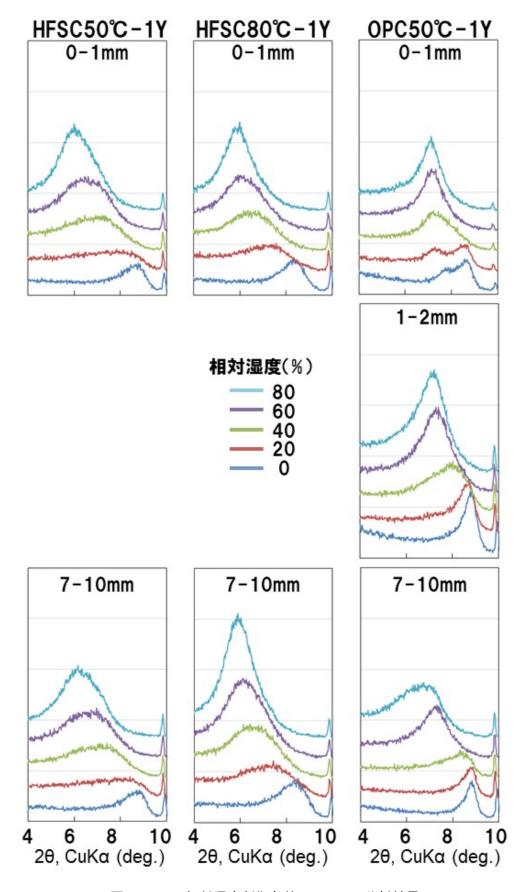


図 4.2-54 相対湿度制御条件下の XRD 分析結果

各RH(%)におけるd<sub>001</sub>(Å) 試料名 0 20 40 60 80 7-10mm 10.4 12.913.6 14.3 HFSC 11.6 50°C-1Y 0-1mm 10.3 11.212.714.013.37-10mm 10.712.213.3 14.415.0HFSC 80°C-1Y 0-1mm 10.6 12.313.3 14.214.8 10.210.3 11.9 12.312.57-10mm 1-2mm 11.4 12.412.312.5OPC 11.9 50°C-1Y 0-1mm 10.1 10.4 11.3 12.212.57-10mm 10.1 10.2 10.8 12.2 13.5

表 4.2-26 相対湿度制御下での XRD 分析結果から求めた doon値

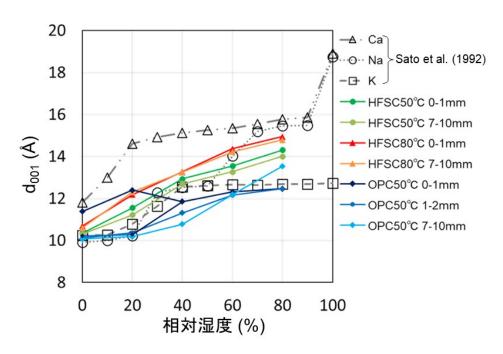


図 4.2-55 相対湿度に対する doo1 値の変化

### 3) 固分析結果のまとめ

固相分析結果を以下に整理する。

### ① HFSC50℃-1Y 及び HFSC80℃-1Y

#### · クニゲル V1

鉱物組成の変化、密度の増加(間隙率の減少)は認められない。浸出陽イオン分析結果を踏まえると、健全部、界面部とも層間陽イオンの Ca の割合が増加している可能性がある。

### · HFSC

鉱物組成の変化は認められないが、界面部における密度の低下(間隙率の増加)と Ca 濃度の低下が認められる。セメントマトリクスにおいて、健全部と較べて界面部の Ca 濃度は低下している。

#### ② OPC50°C-1Y

#### · クニゲル V1

界面部において、C-S-H が生成し、密度を増加(間隙率の低下)させている。これに伴い、界面部では Ca 濃度が増加している。浸出陽イオン分析では、Na 及び K の割合が大きく、Ca の割合は低下している。相対湿度制御下での底面間隔の変化と層間陽イオン組成は整合的である。C-S-H 以外の二次鉱物の生成は認められない。

#### · OPC

界面部において、ポルトランダイトが溶解し、これに伴い密度が低下(間隙率の増加)している。セメントマトリクスにおいて、健全部に較べて界面部で Ca 濃度が低下しているが HFSC と比べるとその程度は小さい。界面部では Mg 等を含有する層状ケイ酸塩鉱物が観察された。その他の二次鉱物の生成は認められない。

#### ③ 分析手法の適用性

#### · u-XRF

Lambert-Beer の法則を用いて透過 X 線強度を評価することで、界面部における密度(間隙率)の変化を推定できる可能性があることが確認できた。令和 3 年度は、ビーム径 10 $\mu m$  の条件で評価できるデータを取得し、界面近傍の詳細な密度(間隙率)変化の推定を試みる。

### · µ-XCT

令和 2 年度は浸潤状態の半円柱状試料を分析し、CT 値の分布を把握した。浸潤状態で分析できることは利点の一つである。しかしながら、分解能は試料の大きさに依存し、今回の条件における分解能は約 50 μm であった。分解能をさらに向上させるには試料形状の工夫が必要である。

#### · FIB-SEM

FIB を用いて表面を加工することにより、研磨で生じるダメージがない状態の表面の観察・分析が可能となる。しかしながら加工可能な面積は小さく、局所的な情報となる。より広い範囲の表面加工が可能な BIB (Broad Ion Beam) 加工法の適用性について今後検討する。

#### ④ 解析結果との比較

令和 2 年度は OPC 接触試験体を対象に、最小グリッド幅、実効拡散係数、ゼオライト沈殿の有無を変化させた条件で感度解析を実施している。このうち、最小グリッド幅を 20μm、実効拡散係数を塩化物イオンの値、ゼオライトを沈殿させない、とした条件の解析結果が最も OPC 接触試験体の分析結果に近い結果となっている。今後、これらの設定の理論的な意味づけが必要である。

## 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流体とベントナイト(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)との相互作用によるスメクタイトなどの変質反応(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、ベントナイトの膨潤性の低下や間隙水中の塩濃縮によるセメンテーションや亀裂の発生が生じ、その結果、低透水性の喪失など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)。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低アルカリ性セメント(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。

このような処分環境での高アルカリ性流体が天然でみられるナチュラルアナログサイトとして、大規模なオフィオライトが分布し、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フィリピンのルソン島北西部ととパラワン島中部が挙げられる。

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など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後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、現在も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は、Al に富むスメクタイト(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)である一方、Mg, Fe に富むスメクタイト(3 八面体型のサポナイトや 2 八面体型のノントロナイト)を生成する環境でもある。このような高アルカリ環境下における二次鉱物としての Fe, Mg に富むスメクタイトの生成が、先の 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していることから、ベントナイトでも同様の変質反応が生じる可能性が高いことが示唆された。

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の現象理解を図るとともに、人工バリアシステムでの長期のアルカリースメクタイト相互作用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。

本年度はフィリピン国パラワン島 Narra 地区のアルカリ環境下において、Mg, Fe を含むアル

カリ溶液から M-S-H 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一連の変質プロセスが生じていたことを確認するために、XRD 及び XRF によるバルク分析と EPMA 及び TEM よる鉱物の産状観察、鉱物組成分析及び元素分布の分析を実施し、結晶化の進んだスメクタイトとの比較などにより産状や組成の違いを明らかにして、変質プロセスに係る鉱物学的・化学的特性を評価した。

### (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))、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一破砕一運搬一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。

トレンチ 7 の底面近傍(現地表面から約 2m)のみに、降下火山灰堆積物が連続性のある水平で北東系走行をもつ層厚約 20cm で挟在している。この起源は、パラワン島近傍にある火山の火山活動により風に運ばれて堆積し、局所的に残存しているものと推察される。

調査サイトのトレンチ  $1\sim7$  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(Appendix VI参照)、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

Narra 地区のナチュラルアナログサイト (図 4.2-56 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。

平成 31 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,2020)の分析では、トレンチ 2(堆積年代:  $2413\pm82$ 年)にお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 を初めて同定した。この分析結果から、アルカリ変質プロセスとしてアルカリ溶液から MSH(結晶性が低い Fe を含む FMSH 組成)が C-S-H を伴って共沈し、これが時間とともに結晶化しスメクタイト化が進むこと、またスメクタイト化が進むと Fe に富む傾向があ

4-96

<sup>1</sup>プレート境界の沈み込み帯で海洋地殻やマントルが衝上して地上に露出すること。

#### ることを確認した。

このトレンチ 2 みられた変質プロセスがこのサイトでみられる一般的な変質プロセスであることを確認するためには、C-S-H の見られないトレンチ 7 でも同様のアルカリ変質プロセスで説明できるか確認することが重要である。トレンチ 7 のみで確認できた降下火山灰堆積物層にみられる Al に富むスメクタイトのアルカリ環境下での反応や安定性を調べることは、モンモリロナイト組成に近いスメクタイトという意味で有用なデータとなりうる。そこで、今年度はアルカリ変質プロセスに関する上記の特性に関する分析データ取得を目的として、トレンチ 7 の底部から 2 試料、それに比べて反応時間が短い浅部の試料を 1 試料(PWT07-17-Rh-009)、底部の 2 試料に挟まれた降下火山灰堆積物層から 1 試料を選定して、SEM および EPMA による観察・化学組成分析を行った。さらに、FIB-SEM によって加工した薄膜試料を TEM および STEM で観察した。

底部の2試料は、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、PWT07-17-Rh-C04の堆積年代:  $3445\pm73$ 年、PWT07-17-Rh-C05の堆積年代:  $4516\pm74$ 年と評価されており、それらに挟在されている降下火山灰堆積物層のPWT07-17-Rh-C03は、その間の期間で起きた大規模火山噴火により堆積したものと考えられる。これら分析試料の採取位置を図  $4.2\cdot56$ に示す。



※黄矢印に挟まれた層が降下火山灰堆積物層 図 4.2-56 トレンチ7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 分析についてはこれまでと同様の手順で分析を実施した(分析結果の詳細は Appendix IV 参照)。同定した鉱物と X 線回折チャートは図 4.2-57~図 4.2-59 にまとめる。4 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 1.65~1.77Å シフトしていることからも確認できる。

降下火山灰堆積物層の PWT07-17-Rh-C03 は他の試料とは明らかにプロファイルが異なり、他の試料と比べるとスメクタイトのピークが強くない一方で、曹長石や石英、角閃石のピークが強く、その鉱物組成の違いが顕著である。

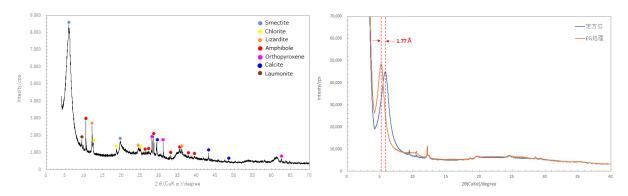


図 4.2-57 PWT07-17-Rh-009 の不定方位(左図)及び定方位(右図緑線)XRD プロファイル

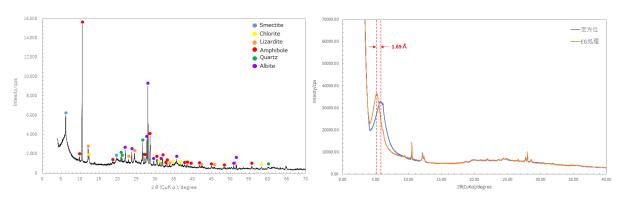


図 4.2-58 PWT07-17-Rh-C03 の不定方位(左図)及び定方位(右図青線) XRD プロファイル

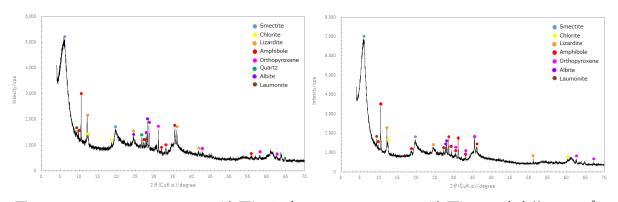
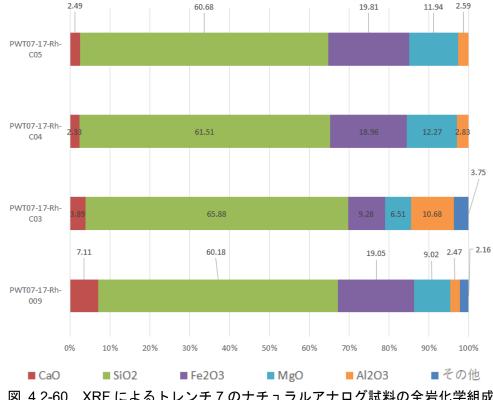


図 4.2-59 PWT07-17-Rh-C04(左図)及び PWT07-17-Rh-C05(右図)の不定方位 XRD プロファイル

## 2) XRF 分析

XRF (分析条件は平成 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) の AppendixIV参照) 分析の結果を図 4.2-60 に示す。

PWT07-17-Rh-C03 は、他の 3 試料と全岩化学組成違いが顕著で、特に  $Al_2O_3$  の割合が高く  $SiO_2$  もやや高い。これは、長石類や火山ガラスによるものと考えられる。超塩基性岩を母岩とす



る他の3試料の比較では、表層のPWT07-17-Rh-009はCaOの割合が高い特徴がみられる。

図 4.2-60 XRF によるトレンチ 7 の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

研磨片および研磨薄片を、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。さらに、FIB-SEM によって加工した薄膜試料を TEM 及び STEM で観察した。各装置の測定条件を表 4.2-27 から表 4.2-31 示す。

衣 4.2-27 SLIM 観察および七子組成力が未円			
	項目	詳細	
		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 2-27 SFM 観察お上び 化学組成分析条件

#### 表 4.2-28 EPMA 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	動作距離(WD)	10.3 mm		
条件	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 4.2-29 FIB-SEM 観察·加工条件

項目		詳細	
装置名		JEOL、JIB-4600F/HKD	
知矣 加丁	FIB 加速電圧	30 kV (加工用 Ga イオンビーム)	
観察・加工 条件	動作距離(WD)	8.5 mm	
	SEM 加速電圧	15 kV (観察用電子ビーム)	

# 表 4.2-30 TEM 観察条件

項目		詳細
装置名		JEOL、JEM-2010
	加速電圧	200 kV
観察・分析 条件	カメラ	中間マウントカメラ DV300V(Gatan) ボトムマウントカメラ MultiScan Camera Model 794 (Gatan)
	検出器	エネルギー分散型検出器

表 4.2-31 STEM 観察·EELS 測定条件

項目		詳細	
装置名		FEI、Titan <sup>3</sup> G2	
EELS 分析 条件	加速電圧	60 kV	
	エネルギーフィルタ	ポストカラム型(Gatan)	
	エネルギー分解能	0.20 eV	
	測定時間、積算回数	10 秒、20 回	
	照射範囲	50 × 50 nm	

## 2) 分析結果

#### ① PWT07-17-Rh-009

主な構成鉱物は直方輝石 (opx)、単斜輝石 (cpx)、蛇紋石 (spt)、スピネル(Spn)、緑泥石 (Chl) であり、加えて褐色の微細粒子で占められた基質部分をもつ。トレンチ底部の 3 試料と比較して、変質が進みきってなく、褐色ではなく緑色を呈する蛇紋石の部分も多くみられる。褐色の基質部分はかなり色濃く、不透明な箇所が多い (図 4.2-61)。

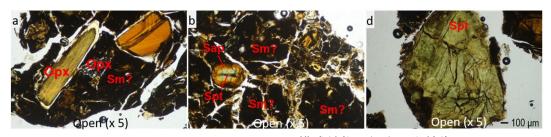


図 4.2-61 PWT07-17-Rh-009 構成鉱物の偏光顕微鏡像

濃い褐色部分は SEM-EDS の分析による(Al+Mg+Fe)/Si 比の値から判断して、2:1 型層状ケイ酸塩鉱物だと考えられるが、Ca 濃度が高くスメクタイトというよりもバーミキュライトに相当する。ただし、XRD の膨潤挙動からするとスメクタイトだと推測されていることから、過剰な Ca

は二次鉱物への Ca の吸着や微細な含 Ca 鉱物 (C-S-H など) の混合が考えられる。これらの可能性については TEM による微細組織観察から確認を行うこととした。

濃褐色を示す二次鉱物の化学組成を SEM-EDS で分析した結果(図 4.2-62)、ノントロナイトだと思われる部分の構造式は平均(n=5)で  $Ca_{0.34}(Mg_{0.60}Fe_{1.19}Al_{0.22})_{2.01}[Al_{0.12}Si_{3.88}]_4O_{10}(OH)_2$ となった。一方、蛇紋石を取り囲んでいるサポナイトだと思われる部分の構造式は  $Ca_{0.39}(Mg_{1.44}Fe_{0.93})_{2.37}[Fe_{0.33}Al_{0.13}Si_{3.54}]_4O_{10}(OH)_2$ でありノントロナイトだと思われる部分と同程度の Caを含みつつ、やや Fe よりも Mg に富んでいる。中心の蛇紋石が Mg に富んでおり(Mg/(Fe+Mg)~0.81)、これがサポナイトへの Mg と Fe の供給源になっていることを反映していると考えられる。

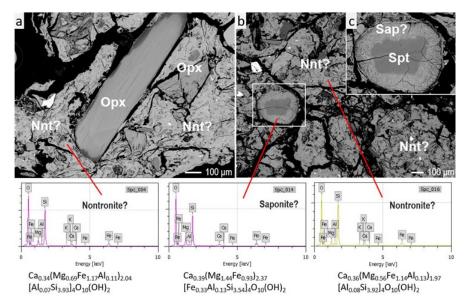


図 4.2-62 PWT07-17-Rh-009 の SEM 観察結果

FIB によるマイクロサンプリングを opx 岩片の周囲に分布しているノントロナイトらしき二次 鉱物に対して行った。FIB で切り出した薄膜を TEM によって観察を行うと、薄膜全体に層状鉱物が網目状に分布している(図 4.2-63 PWT07-17-Rh-009の TEM による微細構造の観察結果)。 さらに拡大して観察すると、層状鉱物が束になった部分とその間に存在するコントラストがやや明るい部分の 2 つの領域が観察される(図 4.2-63b, c)。制限視野電子回折からは、前者が 1.09 nm の底面間隔をもつ層状粘土鉱物で、後者が非晶質物質だと判断されるが、一方 EDS 分析では両者に大きな組成差は見られなかった。また、薄膜中に C-S-H の粒子が混合している様子はなく、非晶質および層状粘土鉱物の両方において SEM-EDS や EPMA での分析と同じくノントロナイトに類似するが Ca 過多の組成が得られた。

STEM による分析では層状部分と非晶質部分の化学組成の差がより明確に分かる(図 4.2-64)。 高角環状暗視野 (HAADF) 像では非晶質部分のコントラストがより暗い(図 4.2-64a および b)。 元素マップ(図 4.2-64c)とそれぞれの場所の特性 X 線スペクトルの比較(図 4.2-64d)から、非晶質部分は層状部分と比較して相対的に Fe と Si が少なく、Mg と Ca、C に富んだ組成をしている。したがって、C については包埋用の樹脂由来である可能性があるものの、主要陽イオン組成については層状部分と非晶質部分で若干異なっている。また、層状部分の化学組成をスメクタイトの構造式に当てはめて計算すると  $Ca_{0.44}(Mg_{0.38}Fe_{1.39}Al_{0.10})_{1.86}[Al_{0.15}Si_{3.85}]_4O_{10}(OH)_2$  となり、SEM や TEM での分析と同じく Ca 過多の組成となる。

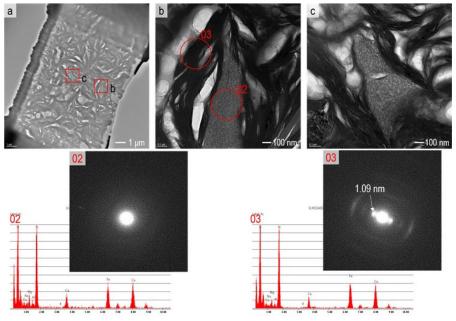


図 4.2-63 PWT07-17-Rh-009 の TEM による微細構造の観察結果

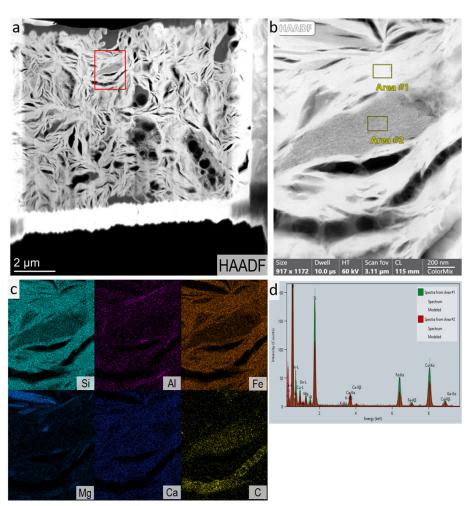


図 4.2-64 PWT07-17-Rh-009 の STEM による微細構造の観察結果

#### ② PWT07-17-Rh-C03

目立つ特徴として、白色砂質の分と褐色味の強い蛇紋岩砕屑物のブロックに大きくに分けられる。火山灰由来と考えられる白色砂質部分は主に石英、斜長石(組成上は Na と Ca 成分がほぼ同じか、若干 Na が多い程度、 $\sim$ Ab50-56)、火山ガラス(Gl)、普通角閃石(Hrb)の粒子が含まれる(図 4.2-65)。基質としては PWT07-17-Rh-009 などでも見られている濃褐色のものや、淡褐色 $\sim$ 灰色の基質の 2 種類が確認される。

蛇紋岩由来の岩片に含まれている角閃石が緑泥石を伴う傾向を示すのに対し、白色砂質部分に含まれる角閃石は単体の粒子が多く見られる。粒子間の組成の幅が大きいものの、Leake et al. (2004)の分類に従い、magnesio-hornblende の組成範囲に入る。蛇紋岩由来の岩片に含まれる角閃石と比較して、Fe に富み、四面体サイトの Al の量が増えている(つまり、フェロツェルマック閃石寄りの組成を示す)。

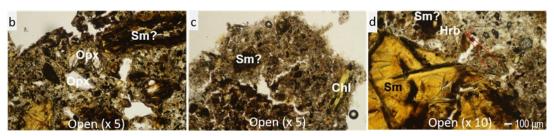


図 4.2-65 PWT07-17-Rh-C03 の偏光顕微鏡像(火山灰由来の堆積物)

含まれている火山ガラスは繊維状あるいはスポンジ状の形状で、非常に微細なため光学顕微鏡では識別が難しい場合が、SEM 観察(図 4.2-66)ではその特徴的な形状から簡単に識別が可能である。火山ガラスの化学組成はアルカリの少ない長石質で、粒子間での比較的均質だった(表 4.2-32)。また、火山ガラス周囲にはモンモリロナイト(Mt)組成の二次鉱物が分布している。このモンモリロナイト組成の二次鉱物は白色砂質のブロックでよく観察される一方で、蛇紋岩由来の岩片周囲ではあまり見られないことから、火山灰堆積物からの Si や Al の供給がその形成に関与していると考えられる。

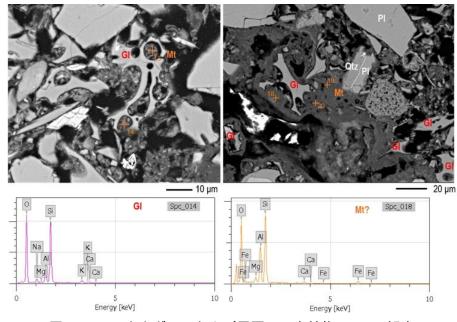


図 4.2-66 火山ガラスおよび周囲の二次鉱物の SEM 観察

表 4.2-32 火山ガラスの化学組成

						- 15		
	火山ガラスの化学組成							
	201031				201106			Ave.
wt%	011	012	013	014	012	800	002	
$Na_2O$	2.59	2.7	2.8	2.69	2.43	2.53	2.57	2.62
MgO	0.18	0	0.13	0.21	0.35	0.27	0.19	0.19
$AI_2O_3$	13.79	13.91	13.79	13.91	13.88	13.64	14.13	13.86
$SiO_2$	77.9	78.75	78.74	78.73	77.34	77.89	78.7	78.29
$K_2O$	3.07	3.4	3.34	3.16	2.7	3.03	3.25	3.14
CaO	1.31	1.24	1.2	1.3	1.79	1.28	1.16	1.33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.17	0	0	0	1.5	1.37	0	0.58

火山ガラス周辺について EPMA による元素マッピング結果を図 4.2-67 に示す。マッピング範囲内に含まれる複数の火山ガラスの粒子間・粒子内で組成はほとんど均一だと思われる。ただし、Na については若干粒子内で濃度のバラつきが見られる。火山ガラスから火山ガラス周囲の粘土鉱物に向かって特定の元素が移行している様子は見られない。また、C の分布からはガラス周囲の粘土鉱物の部分には樹脂が浸透していると考えられ、SEM-EDS で C のピークが他の粒子と比べて高く出ていることからも支持される。

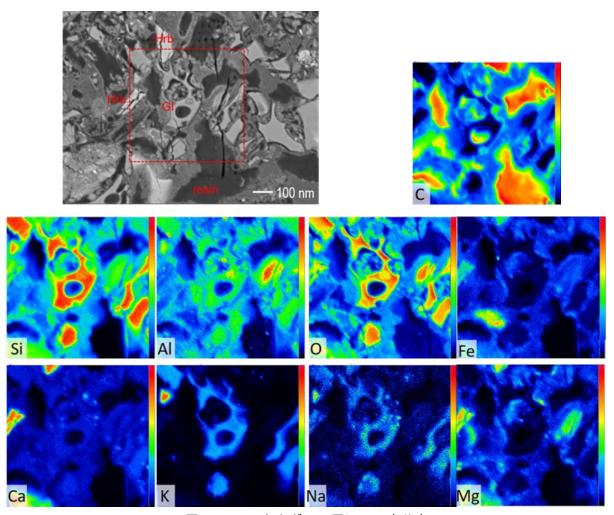


図 4.2-67 火山ガラス周辺の元素分布

火山ガラスの形態を観察するために、PWT07-17-Rh-C03 のバルク試料の一部をエタノールで分散した後、TEM 用マイクログリッド (直径 3 mm, Cu メッシュ+カーボン支持膜)の上に分散し、加速電圧  $5\,\mathrm{kV}$  において SEM の二次電子像を撮影した(図 4.2-68 火山ガラスの形状観察)。火山ガラスの表面は平滑ではなく、数百 nm の細かな孔が無数に存在している様子が見られる。

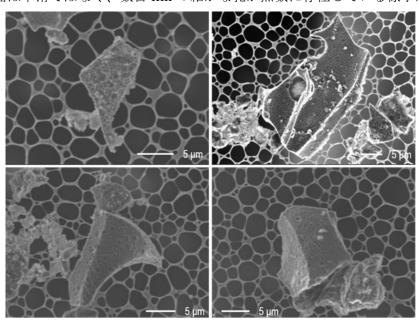


図 4.2-68 火山ガラスの形状観察

火山ガラスと周囲の二次鉱物との界面の微細構造を観察するために、火山ガラスを跨るように FIB-SEM による TEM 試料作製を行った。SEM 観察と同様に火山ガラス粒子の周囲は平滑では なく蜂の巣状に小さな孔が分布しているのが分かる(図 4.2-69b 中の矢印付近)。ガラス内部に

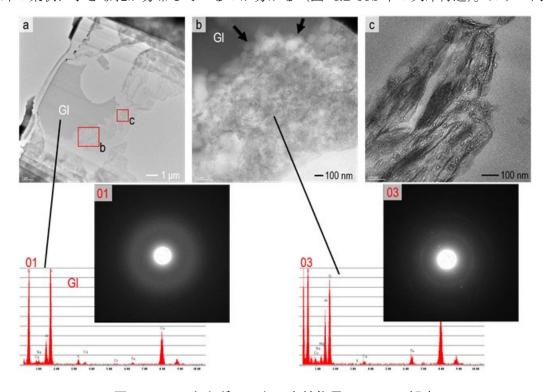


図 4.2-69 火山ガラスと二次鉱物界面の TEM 観察

は孔が存在しないことから、元々火山ガラスが持っていた孔ではなく、その後の変質過程で形成されたものだと考えられる。火山ガラス周辺を観察すると、層状の粘土鉱物も散見されるが、ガラスと直接接する部分には直径 20 nm 程度の粒子が多数分布している様子が見られる。このナノ粒子は中心のコントラストが弱く中空になっていると思われる。化学組成からは Al と Si が主体で、Fe や Mg、Ca なども含まれるが、周囲の層状鉱物とナノ粒子の化学組成を別々に評価するのが難しいため、次項の STEM による分析結果を基に判断することとした。

TEM 観察した試料を STEM で観察・分析した結果を図 4.2-70 と図 4.2-71 に示す。図 4.2-70 から火山ガラスの界面が蜂の巣状を呈することが明瞭に分かる。ガラス中心から周囲に向かって主要元素のプロファイルを確認すると、中心の A 端における各陽イオンの質量濃度%は SEMEDS での点分析の定量値と概ね一致するが、周囲に向かって K と Ca、Al の減少と Si の増加が確認される。堆積した際の火山ガラスの組成が均一であったと仮定すると、長期間にわたって周囲溶液と反応した結果、アルカリと Al の溶出が起こり、相対的に Si が界面付近で増加したと考えられる。

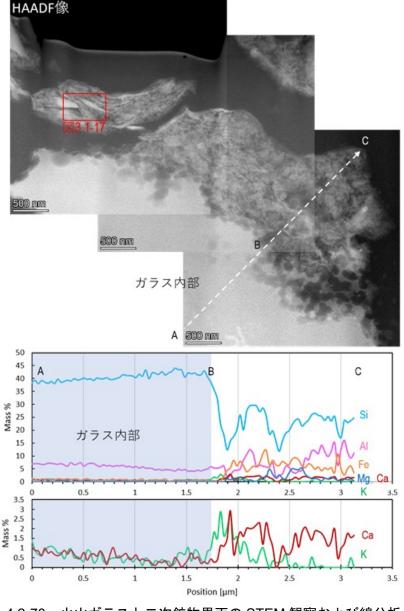


図 4.2-70 火山ガラスと二次鉱物界面の STEM 観察および線分析

周囲の二次鉱物の方に注目すると、層状鉱物の部分は Si と Al に加えて Fe あるいは Mg に富んだ組成をもち、ノントロナイトやサポナイトであると考えられる。図 4.2-71 の高角環状暗視野 (HAADF) 像中の 2 か所 (Area #1 および#2) の化学組成からスメクタイト構造式に当てはめて計算すると、それぞれ Cao.10(Mgo.49Feo.90Alo.77)2.15[Alo.16Si3.84]4O10(OH)2と Cao.11(Mg1.53Feo.14 Alo.86)2.73[Alo.86Si3.14]4O10(OH)2となる。回折コントラストの情報を含む TEM の明視野像と比較して、HAADF 像上では非晶質部分の輪郭が明瞭ではないが、元素マップの結果から判断すると Al と Si が主体の物質であろうと考えられる。TEM による観察結果と併せて、Al と Si 主体で中心が中空のナノ粒子という点からアロフェンの可能性が考えられる。ただし、一般的に報告されているアロフェンのサイズ(数 nm 程度)と比較すると、直径が 20 nm 程度と非常に大きい。

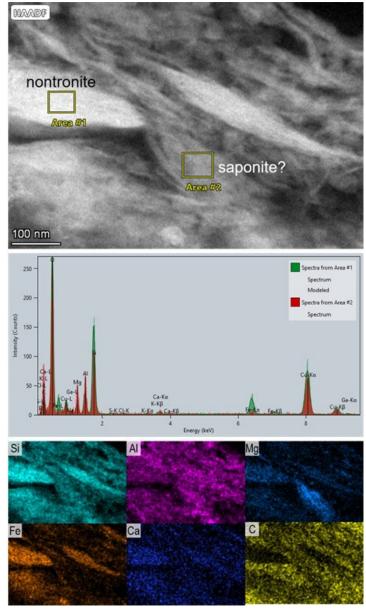


図 4.2-71 火山ガラス周囲の二次鉱物の STEM 観察

一方、蛇紋岩由来の岩片には角閃石、蛇紋石、斜方輝石、単斜輝石、かんらん石由来であろう 粒子が見られるが、変質をあまり受けていない粒子は斜方輝石のみで、一部が緑泥石化している 普通角閃石や一部がスメクタイト化している蛇紋石が観察される。粒子内部の二次鉱物に加え、これらの粒子の周囲には褐色の基質が分布しており、PWT07-17-Rh-009 や PWT07-17-Rh-C04 でも観察されている細かな鉱物片を含むノントロナイト組成のスメクタイトだと考えられる。直径  $100~\mu m$  程度の塊としてよく観察される。

蛇紋岩岩片周囲の二次鉱物を SEM で観察・分析した結果を図 4.2-72 に示す。中心の岩片にはかんらん石または輝石が蛇紋石化反応の際に形成したと考えられる鉄鉱物が網目状に分布しており、元々は蛇紋石だったと思われるが、既にスメクタイト化が進行しており Mg に富んだスメクタイト組成を示す。この岩片のリムの一部には細かな斜方輝石などの鉱物片を多く含む、やや Fe に富むスメクタイトが分布している(図 4.2-72b)。岩片内部の網目状組織の中心には蛇紋石化を免れた 1 次鉱物がスメクタイト化したと考えられる部分が存在している(図 4.2-72c)。こちらはノントロナイト寄り、サポナイト寄りの組成を示す 2 つの領域が隣り合っている。

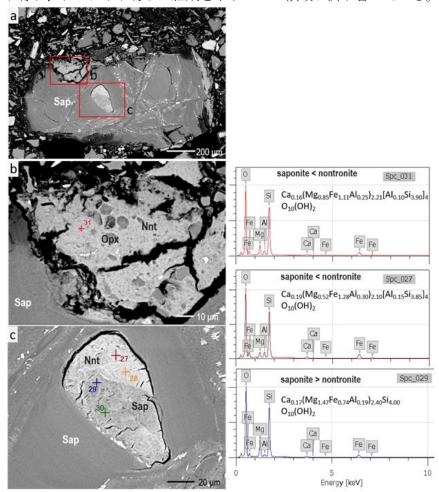


図 4.2-72 PWT07-17-Rh-C03 蛇紋岩由来の岩片の SEM 観察

岩片の周囲に存在する二次鉱物の部分を FIB で切り出し、TEM による微細構造の観察を行った(図 4.2-73)。薄膜全体に層状の粘土鉱物が東なった様子が見られ、東の部分から得られた制限視野電子回折は約 1 nm の底面間隔を持つ粒子が層に沿って配向していることが分かる。組成と併せて、ノントロナイトが集合したものに相当していると考えられる。似た産状の PWT07-17-Rhr-009 の二次鉱物(図 4.2-63)と比べると、非晶質部分が少なく、層状の粘土鉱物が大部分を占めている。また、過剰な Ca も確認されない。一方で数百 nm 程度のサイズの蛇紋石も観察される(図 4.2-73c)

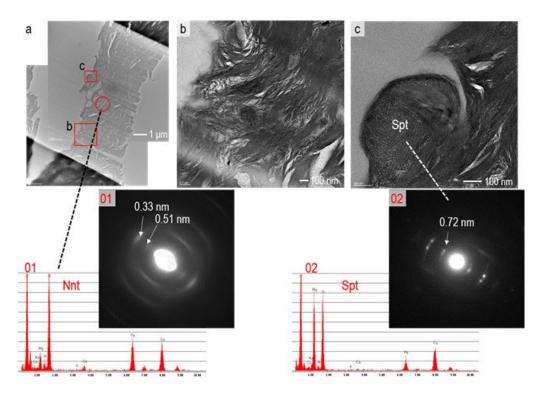


図 4.2-73 PWT07-17-Rh-C03 蛇紋岩岩片周囲の二次鉱物の TEM 観察

STEM による分析でも浅部の基質と比べて層状部分がより密で非晶質部分が少なく、Ca が過剰な部分が認められない。図 4.2-74 中の Area#01 と 02 の範囲内の化学組成をスメクタイトの構造式に当てはめると、それぞれ  $Ca_{0.14}(Mg_{0.82}Fe_{1.03}Al_{0.29})_{2.13}Si_{4.03}O_{10}(OH)_2$  と  $Ca_{0.12}(Mg_{0.74}Fe_{1.24}Al_{0.21})_{2.19}[Al_{0.07}Si_{3.93}]_4O_{10}(OH)_2$  となる。また、HAADF コントラストが明るい数十 nm 程度の大きさの領域が点在しており Fe に富んだ斜方輝石と思われる組成を持つ。

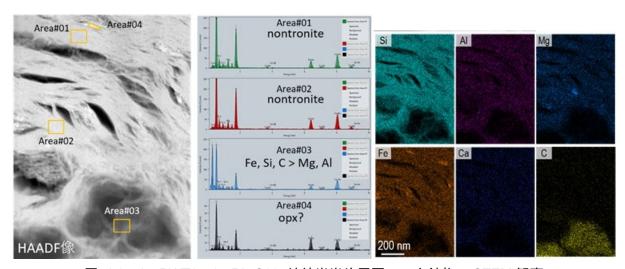
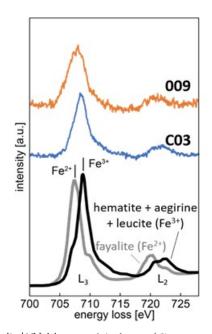


図 4.2-74 PWT07-17-Rh-C03 蛇紋岩岩片周囲の二次鉱物の STEM 観察

基質として存在している Fe に富んだスメクタイト中の Fe の価数を判別するために電子エネルギー損失分光 (EELS) による分析を行った。PWT07-17-Rh-009 および C03 の FIB 薄膜試料の試料厚の薄い箇所を選び、 $50\times50\,\mathrm{nm}$  の範囲をスキャンしながら、各  $10\,\mathrm{秒間}$ 、計  $20\,\mathrm{回積算}$  し

て測定した。得られた EELS スペクトル(図 4.2-75)は、高エネルギー損失側に寄った左右非対称の形状をした Fe L $_3$ 端のピークを示した。Fe L $_3$ のピーク位置および Fe L $_3$ のピークが低エネルギー側に膨らむ形状、Fe L $_2$ のピークの形状から 2 試料とも 2 価よりも 3 価が主体であろうと推定される。CO3 および 009 から得られたスペクトルを比較すると、若干 009 が低エネルギー損失側すなわち Fe $^2$ +寄りの傾向を示しているが、より正確な 2 価/3 価の定量的な議論には S/N 比の向上が必要と考えられる。今回の測定ではバックグラウンドのカウント(積算 2.2×10 $^5$ )に対して Fe L $_3$ の最大ピークのカウント(3.0×10 $^5$ )が低かったため、今後の分析ではより厚さの薄い試料を作成してバックグラウンドを下げることが求められる。



Fe<sup>2+</sup>のみ、Fe<sup>3+</sup>のみの参考試料のスペクトル(Garvie et al. 2006)を併せて表示した。 図 4.2-75 Fe L 端付近の電子エネルギー損失分光パターン

#### ③ PWT07-17-Rh-C04

浅部の PWT07-17-Rh-009 と比べると、岩片の種類は変わらないが明るい褐色を帯びた粒子が増えている。基質部分の色も褐色味の濃い 009 に比べてやや明るい褐色もしくは灰色味を帯びている。斜方輝石の岩片はあまり変質していない無色透明の粒子が残存している。蛇紋石由来のメッシュ組織がよく観察されるが、こちらも明るい褐色および干渉色を示すことから 3 価の鉄を含むスメクタイトに変質していることが考えられる。同様に、角閃石、単斜輝石、かんらん石由来と考えられる岩片も元々の粒子形状を残しつつも粒子全体が褐色に変化しており、SEM-EDSでの分析と併せて考えると、スメクタイトに変質していると判断される。

メッシュ組織を呈する岩片周囲の二次鉱物を SEM-EDS によって分析を行うと (図 4.2-76a)、岩片の周囲に分布する基質は角閃石や石英などの細かな鉱物片を伴うノントロナイト組成の物質だと分かった。産状は PWT07-17-Rh-009 の岩片周囲に分布する基質と同じだが、こちらでは過剰な Ca は検出されない。同様の基質は岩片間を充填する基質として C04 の試料中で広く観察される(図 4.2-76b)。

メッシュ組織を呈する岩片内を分析すると、(Mg+Fe)/Si の比が 0.8-0.9 程度であり、Al や Ca も含むことから蛇紋石がスメクタイト化していると考えられる。岩片外の基質と異なり、Fe より も Mg を主体とするサポナイト寄りの組成を示す。また、SEM-EDS で検出可能な微量の Ni や

Cr も含まれていることも特徴である。スメクタイト化する前の蛇紋石あるいは一次鉱物の組成の影響を引き継いでいると解釈される。ただし、 $O_{10}(OH)_2$ ベースの構造式に合わせて計算した場合、Al+Si が 4 に満たず四面体サイトに  $Fe^{3+}$ を配置させることになる。これは恐らく蛇紋石の構造が一部残存していることを反映した結果だと考えられる。同様の傾向は CO4 中のメッシュ組織に広く観察される(図  $4.2\cdot76c$ , d)。

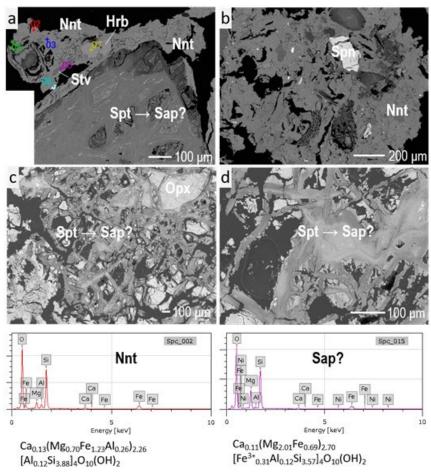


図 4.2-76 PWT07-17-Rh-C04構成鉱物のSEM観察

#### 4 PWT07-17-Rh-C05

岩片および基質について、C03 を挟んで上位にある C04 とほぼ同様の鉱物組成を示す。ただし、C04 や 009 に含まれている岩片と比べてややサイズが小さい傾向で、代わりに基質が占める面積が増える傾向が見られる。基質については 009 で多く見られた濃褐色の基質の割合が減って、より明るい褐色〜灰色の割合が増えていると思われる。

SEM-EDSで岩片および基質部分を調べた結果を図 4.2-77に示す。トレンチ底部試料の C03、C04 と同様の傾向が見られ、岩片周囲に分布するノントロナイト組成の基質と岩片内を置き換えているサポナイト組成のものの 2 種類が観察される。

残存している斜方輝石周囲の元素マッピングを行うと(図 4.2-78、図 4.2-77f 中の赤枠範囲に相当)、Mg が支配的な斜方輝石に対してサポナイト部分は Fe に富んでいる様子が分かる。サポナイト部分で Al が少ないのはもともとの斜方輝石に含まれている量が少ないからだと考えられる。

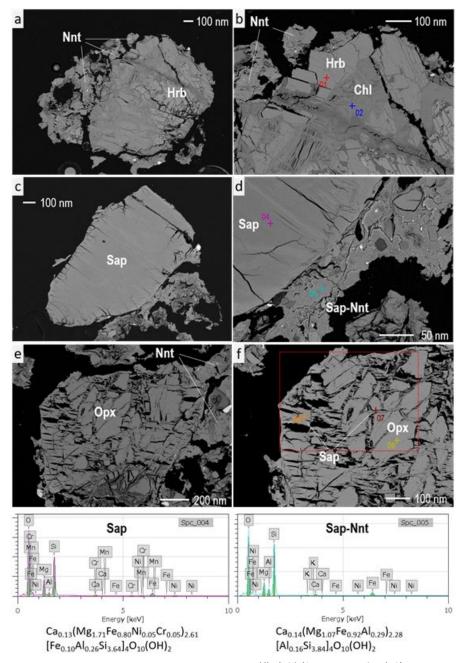


図 4.2-77 PWT07-17-Rh-C05 構成鉱物の SEM 観察像

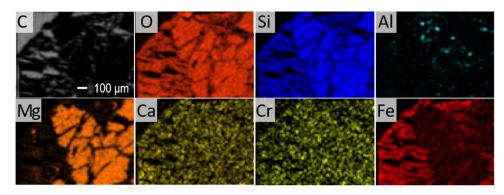


図 4.2-78 PWT07-17-Rh-C05 構成鉱物の SEM-EDS 元素マッピング

## (5) 比較 考察

### 1) 鉱物組み合わせ

4 試料で観察された岩片・粒子および基質として存在する二次鉱物の組み合わせを表 4.2-33 にまとめた。

	PWT07-17-Rh-009	PWT07-17-Rh-C04	PWT07-17-Rh-C03	PWT07-17-Rh-C05
岩片· 鉱物片	· serpentine ◎ · OPX ◎ · CPX ○ · Cr spinel ◎ · chlorite ○	serpentine ◎     OPX ◎     CPX ○     chlorite ○     Cr spinel ◎     amphibole △     quartz △	· amphibole ◎ · plagioclase ◎ · quartz ○ · volcanic glass ◎  · OPX ◎ · CPX ○ · serpentine ○ · amphibole ○ · chlorite △ · Cr spinel △	・serpentine ◎ ・OPX ◎ ・CPX ○ ・chlorite ○ ・Cr spinel ◎ ・amphibole △ ・quartz △
基質	· nontronite ? (Ca過剰) ◎ · saponite ? ○ (Ca過剰) · talc △	<ul> <li>nontronite ◎</li> <li>saponite ○</li> <li>stevensite △</li> </ul>	· montmorillonite? ◎ · nontronite ◎ · saponite ○ · stevensite △	· nontronite ◎ · saponite ○

表 4.2-33 各試料の鉱物組み合わせ

 $\bigcirc$  common,  $\bigcirc$  minor,  $\triangle$  trace

斜方輝石はあまり変質を受けていない粒子も多数確認されたが、多くの岩片は褐色の物質に置き換わっている様子が確認された。変質を受けた粒子内部の組成は Fe よりも Mg に富んだ 2:1 型粘土鉱物(サポナイト)の組成を示す傾向がある。岩片外の基質と同じく、層間陽イオンとしては Ca が主体で K や Na はほとんど検出されない。また、Al の量が Si に対して低い傾向があり、スメクタイトの構造式(O=11 として計算)に当てはめた際に四面体サイト中の Al+Si が 4 に達さず、 $Fe^{3+}$ を四面体サイトに配置する形になるものが多かった。さらに、微量の Ni や Cr が SEM-EDS において検出される傾向がある。スメクタイト化する前の蛇紋石あるいは蛇紋石化を免れた 1 次鉱物の組成を反映していると考えられる。

一方で、岩片の外側に分布する基質は Mg よりも Fe に富む 2:1 型粘土鉱物(ノントロナイト)の組成を示す傾向が見られた。この基質については TEM による観察結果から、深度の浅い PWT07-17-Rh-009 では結晶化度が低く Ca 過多な組成を示すのに対して、より深度の深い PWT07-17-Rh-C03 で結晶化度が高い傾向が見られた。トレンチ 2 の試料 (PWT02B-C2-2-001) に観察された(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、2020)、C-S-H を伴う低結晶なスメクタイト様の層状鉱物においても Ca 過多な組成が見られていることから、低結晶物質に共通する特性であると思われる。Ca の存在形態として、(1) Ca-Mg-Fe-Al シリケート水和物を構成している、あるいは(2) Mg-Fe-Al シリケート水和物に Ca が吸着している、などの可能性が考えられる。前者については、Lothenbach et al. (2015) による Mg と Ca の混在させた合成実験で両者が分離する結果が示されていることと矛盾するが、高い飽和度から短期間で沈殿する合成実験系と本研究のような天然環境の系の違いや、Fe や Al などの他元素の混合による影響も検討する必要がある。後者については、PWT07-17-Rh-C03 中のノントロナイト組成の層状鉱物と比べて、PWT07-17-Rh-009 中の層状鉱物・非晶質物質は炭素を多く含むことから有機物との錯体として Ca が吸着している可能性が考えられる。いずれにせよ、その鉱物学的特徴を明らかにするためには TEM による微細観察と併せて、今後は STXM 等の分光分析手法とも併せ

て総合的に検証する必要があると思われる。

また、TEM や STEM による観察からは、岩片の間を充填している基質中のスメクタイトは数百 nm の幅で緩く凝集・積層しているものの、全体としてはランダムな方向に広がってネットワーク状の構造を持っている。一方で、岩片を置換しているタイプのスメクタイトは偏光顕微鏡やSEM の観察像を見る限りでは、オリジナルの岩片由来の劈開や粒子の輪郭をかなり残しており、置換前の結晶学的方位の影響を強く受けたトポタキシャルな成長をしていることが想定される。

#### 2) 二次鉱物の化学組成

トレンチ 7 の 4 試料で観察されたスメクタイト及びスメクタイトに近い組成を持つ二次鉱物の化学組成を Fe-Al-Mg および Si-(Al+Mg+Fe)-(Ca+Na)の 2 種類の三角ダイアグラムとして表した(図 4.2-79)。ダイアグラム上では、蛇紋岩由来の岩片を置換している二次鉱物("Lithic")、岩片周囲に分布する二次鉱物("Matrix")、火山ガラス周囲の二次鉱物("Ash"、C03 のみ)に分類してプロットしている。なお、C03 の"Lithic"のみ、SEM-EDS による測定値(n=8)を使用し、その他は全て FE-EPMA による定量分析の測定値(n=70)を使用した。

蛇紋岩由来の岩片を置換している二次鉱物は、Fe/Mg 比にバラつきが認められるものの、全体として Fe よりも Mg に富んだサポナイト寄りの組成を示す。また、一部の分析点では Si に対する Al+Mg+Fe の値が高く、Si-(Al+Mg+Fe)-(Ca+Na)ダイアグラム上でスメクタイトの範囲から蛇紋石の範囲にはみ出しているものが見られる。これは前項で述べた通り、完全にスメクタイト化するに至っておらず、スメクタイト化前の蛇紋石あるいは蛇紋石化を免れた一次鉱物の組成が一部残っていることが考えられる。

岩片周囲に分布する二次鉱物は、特に CO3 で Al/Fe 比が高い点が数点見られるものの、全体として Fe に富んだ組成をしている。岩片を置換している二次鉱物と比べると組成のバラつきが小さいが、これは岩片を置換している二次鉱物と比べて、変質前の岩片の化学組成による影響が小さいことが要因として考えられる。

C03 に含まれる火山ガラス周囲の二次鉱物については、Al と Si に富んだ組成を示す。Si-(Al+Mg+Fe)-(Ca+Na)ダイアグラム上でスメクタイトの範囲よりも Si 側にはみ出している点が認められる。TEM や STEM 観察では火山ガラス周囲にスメクタイトとは別に Al, Si に富んだ非晶質物質が観察されているので、EPMA による分析ではこの非晶質物質の混在による影響を見ていると解釈される。

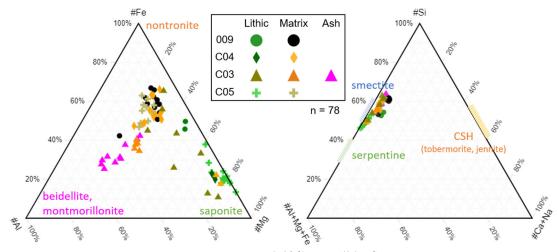


図 4.2-79 二次鉱物の化学組成

## (6) 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

### 1) Fe と Mg に富む二次鉱物の形成環境について

トレンチ 7 の 4 試料全てにおいて、蛇紋岩砕屑物の岩片間を充填している二次鉱物は Mg より も Fe に富む 2:1 型粘土鉱物(ノントロナイト)の組成を示す傾向が見られた。深度の浅い PWT07-17-Rh-009 とより深度の深い PWT07-17-Rh-C03 で比較すると、後者の方がスメクタイトとして の結晶性が高い。前者は Ca 過多な組成を示すため、スメクタイトというよりは Ca, Mg, Fe, Al, Si を全て含む非晶質物質である可能性も考えられる。そこで問題となるのが、深度の浅い部分で 観察された低結晶な物質が時間発展した結果として深度の深い場所で観察されるスメクタイトと なっているのか、あるいはそれぞれが形成した環境の違いを反映した結果なのか、という点であ る。Shimbashi et al. (2020) では炭素同位体 <sup>13</sup>C の分析から、Narra 地区の堆積物の深度の深い 部分における海水の影響を指摘している。アルカリ湧水と比べて酸化的な海水と堆積物との反応 した場合は、3 価の Fe を主体とするノントロナイトが形成されやすいことが想定される。009 と CO3 の基質中の Fe 価数を EELS で評価した結果、どちらも Fe<sup>3+</sup>が主体であると推定されたが、 相対的には深度の浅い 009 の試料の方がやや Fe2+成分が多いのではないかと思われる。一方で、 表層で形成された際に2価だった鉄が埋没に伴って3価に変化するとは考えにくい。したがって、 より正確な分析が必要であるが、C03のノントロナイトの形成には現在のアルカリ湧水だけでな く、過去に反応した海水の影響を大きく受けている可能性がある。ただし、形成に関与した水の 組成変化はあったとしても 009 と C03 を含め 4 試料における産状が非常に類似していることか ら、その沈殿過程は似たものであったと推察される。

また、岩片周囲を充填しているノントロナイトと岩片そのものを置換しているサポナイトには、 産状と化学組成に大きな違いが見られるため、これらが同時並行で形成されているのかについて は検証が必要である。アルカリ地下水中での Fe の化学形態の評価からは、Fe の安定相としてサ ポナイトが形成されることが示唆されているが、現地で測定された地下水組成に Fe の 2 価/3 価 の情報がないため、ノントロナイトの沈殿/溶解が進むのかについては判断が出来ない。ただし、 深度の深い試料に見られるノントロナイトの形成に海水が寄与していたと仮定した場合でも、数 千年オーダーにわたるアルカリ地下水との反応においてノントロナイトは恐らく溶解せずに安定 して存在し得ると考えられる。

今後研究が進められるべき点として、①MSHに加えて FSHが時間経過や温度によりどのように変質・結晶化が進むのか、②それらがスメクタイト化する条件は何か、③FSHや MSH、さらには Ca, Mg, Fe が混ざったシリケート水和物の熱力学的データベースの拡充などが挙げられる。

#### 2) C-S-H について

平成31年度成果(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、2020)から、トレンチ2および3の試料で C-S-H の存在が観察されたが、今年度成果(以下、「本業務」)におけるトレンチ7の4試料では C-S-H の混在は観察されなかった。C-S-H の形成には Ca および Si の供給が大きく影響する。トレンチ2の試料では C-S-H の近傍にカルサイトが認められたが、粉末 X 線回折や顕微鏡観察の結果からトレンチ7においてカルサイトの存在量は非常に少ないと判断される。Shimbashi et al. (2020)で示されている扇状地の扇頂部から扇端部にかけて表層にカルサイトに富んだ層が広がる様子や、表層から3m 前後にかけてカルサイトが減少する一方でその3m 前後でトバモライトの存在量が最大になる様子から判断すると、表層で形成されるカルサイトが埋没し、溶解する過程で放出される Ca が C-S-H の形成に大きく影響していると解釈される。したがって、本業務におけるトレンチ7の4試料で C-S-H の存在が確認されないのは、トレンチ7が位置する扇頂部で地表水とアルカリ湧水の混合によるカルサイトの形成が十分

に起こらなかったためと考えられる。

### 3) PWT07-17-Rh-C03 に含まれる火山灰や火山ガラスについて

降下火山灰堆積物層の PWT07-17-Rh-C03 の堆積年代は、C03 を挟む 2 つの層(C04 および C05)中の有機物に含まれる <sup>14</sup>C 年代測定から、3445±73 年前から 4516±74 年前の間と推定される。この時期に Narra 地区周辺の主要な火山で活発に噴火していた火山としてピナツボ火山が考えられる。 Newhall et al. (1996)による噴火史の分類に沿うと、火山活動が活発であった Maraunot 期(約 3900 - 2300 年前)の初期に相当する。噴火史を通じてピナツボ火山の噴出物の鉱物組成は斜長石、角閃石及び石英を主体とし、これは C03 に含まれる火山灰由来の鉱物組成と矛盾しない。1991 年の噴火による火山灰の分布(Wiesner et al. 2004)を見る限り、同規模の噴火で 670km 離れた Narra 地区に十分な厚さが降り積もるかどうかは噴火の規模や風向き等の条件が揃う必要があるが、トレンチ 7 以外のトレンチでも同時期に堆積した火山灰層あるいは火山灰の影響受けた砕屑物層が存在することが期待される。一般的に火山灰土壌や海底堆積物などの研究例の多さに対して、今回の Narra 地区のようにアルカリ水と長期的に反応した火山ガラスについての研究は乏しい。HLW の地層処分におけるガラス固化体の変質の検討として、当地区の火山ガラスの性質およびその変質過程を明らかにすることは非常に有益だと考えられる。

PWT07-17-Rh-C03 中の火山ガラスの特徴として、ガラス表面の蜂の巣状の構造が挙げられる。 火山灰土壌における火山ガラスの風化ではガラス表面にディンプル状の細かな孔が形成されるこ とが報告されており(喜夛ら,1999)、ガラス表面に元々存在していたキズや小さな凹みが徐々に 溶解することで拡大していくと解釈されている。また、中心から界面にかけての K や Ca、Al の 減少と Si の増加が認められた。ガラスと水の反応によってアルカリが溶出することはよく知ら れているが、Al と Si を比較した際も Si-O に比べて Al-O の結合エネルギーが低いことが結合の 切れやすさに繋がり、火山ガラス界面での相対的な濃度の差に反映されていると解釈できる。反 応に関わる周囲のアルカリ湧水の組成は K に比べて Ca が高く、形成されているスメクタイトの 層間陽イオンも Ca が支配的である傾向を示すが、ガラス界面で K に対して Ca 濃度が高くなる 傾向は見られない。したがって、KとCaの間でのイオン交換反応などはほとんど起こらずに、 ガラスからの溶脱が一様に起こっていると考えられる。加えて、ガラス周囲にスメクタイトとア ロフェン様の非晶質物質が混在していることも特徴である。アロフェン様の非晶質物質の存在は C03 以外の層準では見つかっていないことから、その形成に火山ガラスが大きく影響していると 判断される。 それと混在しているスメクタイトは Al と比べて Fe あるいは Mg に富む組成からノ ントロナイトやサポナイトに分類されるものの、蛇紋岩由来の砕屑物周囲に存在するノントロナ イトや岩片を置換しているサポナイトと比べると Al をより多く構造内に取り込んでいる。した がって、これらのスメクタイトは他の層準において蛇紋岩砕屑物とアルカリ地下水が反応して形 成した後で火山ガラスの周囲に移動してきたものではなく、火山ガラスの周囲での反応によって 形成したと考える方が妥当である。一方で、現在のアルカリ湧水と火山ガラスの反応によって新 たにスメクタイトが形成され続けているのか、あるいは表層でガラスの周囲に形成されたスメク タイトが埋没後も溶けきらずに残存しているのかは今後検証する必要性がある。いずれにせよ、 地層処分において想定されている地下水の流速と比較して、湧水の流量から判断すると、Narra 地区は流速が非常に大きいアルカリ水とスメクタイトなどが反応する環境であると言える。純粋 なモンモリロナイトと比べて、CO3 の火山ガラスの周囲に存在するスメクタイトは Fe や Mg に 富む組成を持つものの、Fe や Mg だけでなく Al の影響が大きい空隙においても、スメクタイト が新たに形成して隙間を充填もしくは溶解せずに残存しうることを示唆している。

#### 4.2.5 まとめと今後の課題

令和2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) 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価

# 1) HFSC と地下水の反応試験

令和 2 年度は、試料の前処理方法を変化させるなどして、4 種類の方法で浸漬試験を行い、浸漬液組成や水和物の存在状態などへの影響について確認を行った。試料の乾燥方法(真空乾燥、相対湿度 11%の乾燥)による違いは確認されなかった。また、スラリー状態で準備した試料の試験結果は、従来のセメント硬化体を乾燥・粉砕する方法とで、低液固比の Ca 濃度について違いが見られたが、他の結果については、ほぼ同じ結果であることが確認された。さらに、多様な地下水組成での HFSC モデルの適用性検討に資するため、 $MgCl_2$ 溶液系での浸漬試験を行った。

# 2) C-S-H の熱力学モデルの信頼性の向上

先進的セメント系材料と地下水との反応挙動評価モデル開発にあたり必要となる、セメントの主要水和物である C-S-H や CSH 鉱物の熱力学データの信頼性向上に関わる取り組みとして、令和 2 年度は、平成 31 年度に合成した C-S-H を用いた加熱試験により、CSH 鉱物を合成するための試験条件等を把握するため、Ca/Si 比=0.833 の C-S-H を対象に、トバモライト-14Åの合成試験を行った。その結果、液/固比=20、60℃の条件で 77 日程度の期間、振とう・加熱することにより、トバモライト-14Åを合成可能であることを確認できた。また、今後、合成した CSH 鉱物等の熱力学データ整備を行うことを念頭に、ポルトランダイト(Ca(OH)2)を例に熱容量測定の試測定を大阪大学との共同研究として実施した。令和 2 年度の試測定により、大阪大学の装置を利用することで、既往の報告値の誤差範囲に収まるような信頼性のある測定値を得ることができ、鉱物の熱容量測定に関わる測定方法や測定値の妥当性を確認することができた。

今後の2カ年では、Ca/Si 比の異なる C-S-H を対象にした加熱試験を行い、先進的セメント系材料と地下水との反応挙動評価モデル開発で重要となる他の CSH 鉱物(例えば、ジェナイト等)の合成試験も行う予定である。また、C-S-H、C-A-S-H 及び CSH 鉱物を対象とした熱容量測定や浸漬試験により、熱力学諸量に関わる実測値を取得すると共に、既往の報告値と比較し、信頼性の高い熱力学データを取得していく予定である。

#### 3) C-A-S-H の合成・浸漬試験

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、令和 2 年度は、平成 31 年度の検討結果を踏まえ、 $C_3S$ 、 $SiO_2$  及び  $C_3A$  を出発物質とし、A/S 比=0.05 の条件で C-A-S-H を合成し、合成した C-A-S-H を対象に XRD、TG-DTG、NMR を用いた特性評価を行った。これらの特性評価結果と、28 日間の C-A-S-H と IEW の浸漬結果をもとに、平成 31 年度及び令和 2 年度に合成した A/S 比=0.1 及び 0.05 の C-A-S-H の組成とそれに基づく溶解度積を導出した。また、令和 2 年度に合成した A/S 比=0.05 の C-A-S-H を用いて、0.64 M0 NaCl 中で浸漬試験を実施し、平成 31 年度の浸漬試験結果 M1 に関わる国際会議に参加し、最新の知見を収集した。

今後の2 カ年では、令和2 年度までに実施した IEW や NaCl 溶液系における C-A-S-H の溶解度モデルの適用性確認を踏まえ、 $MgCl_2$ 溶液系でのデータ取得やモデルの適用性確認を進める予定である。

## 4) HFSC 浸漬試験における現状のモデルの適用性

 $MgCl_2$ 溶液系での浸漬試験で得られたデータを基に、M-S-H ゲルモデルを用いたモデル化を行い、M-S-H モデルの適用性について検討した。さらに、NaCl 溶液系での HFSC スラリーとの反応モデルの改良を図るため、試験結果とモデル計算値の差異について検討し、差異の要因としてNa-Si 錯体による影響を推定した。

今後の2カ年では、令和2年度までに実施した試験方法に関わる検討結果も踏まえつつ、さらに検討を継続し、HFSCの水和反応に係る適切な試験方法を提示する。また、多様な地下水組成条件における HFSC モデルの適用性確認のため、NaSO $_4$ や NaCO $_3$ 溶液系でのデータ拡充も図る。さらに、Na-Si 錯体による影響については、これらの錯体に関わる熱力学データの信頼性を確認するための文献調査を継続し、再度、考察を進める予定である。

#### (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

#### 1) 化学反応 - 物質輸送連成モデルによる解析

セメントー緩衝材相互材用評価モデルにおいて、最小グリッドの設定による物質輸送特性の変化が重要であることが示唆された。今後も引き続き本事業の観察結果を反映させてモデルを改良する。また、接触試験よりも単純な体系であるベントナイト単体もしくはセメント単体の通水試験(例えば、OPC については武井ら、2003; HFSC については亀井ら、2011; ベントナイトについては日本原子力研究開発機構、2014)の結果を用いたモデルの検証も必要であると考えられる。さらに、平成30年度に整理したとおり、国外では Fernandez et al. (2006)、Cuevas et al. (2006)及び Read et al. (2001)が高温条件での接触体系試験を行っているほか、Bildstein et al.によるモデル解析に関するレビュー(2019)では、高温条件での接触界面モデル解析例も少ないながら紹介されている( $40^{\circ}$ C、Trotignon et al., 2011;  $50^{\circ}$ C、Burnol et al., 2006)。今後はこれらの試験やモデル解析結果との整合性を確認していくことも必要である。

# 2) セメントーベントナイト接触試験

平成31年度より継続して実施し、1年3ヶ月経過したセメントーベントナイト接触試験についいて、各種機器分析を適用して、試料の評価を行った。

HFSC-ベントナイトの接触試験体(50°C、80°C)については、ベントナイト領域において、鉱物組成の変化、密度の増加(間隙率の減少)は認められなかった。浸出陽イオン分析結果を踏まえると、健全部、界面部とも層間陽イオンのCaの割合が増加している可能性があった。また、

HFSC領域については、鉱物組成の変化は認められないが、界面部における密度の低下(間隙率の増加)とCa濃度の低下が認められた。セメントマトリクスにおいて、健全部と較べて界面部のCa濃度は低下していた。

OPC-ベントナイトの接触試験体(50℃)については、ベントナイト領域の界面部において、C-S-Hが生成し、密度を増加(間隙率の低下)させていることが確認された。これに伴い、界面部ではCa濃度が増加していた。浸出陽イオン分析では、Na及びKの割合が大きく、Caの割合は低下していた。相対湿度制御下での底面間隔の変化と層間陽イオン組成は整合的である。C-S-H以外の二次鉱物の生成は認められなかった。

これらの分析評価にあたっては、 $\mu$ -XRF、 $\mu$ -XCT、FIB-SEMなどの機器分析も適用した。本年度の分析結果を踏まえて、今後、試料の前処理方法等を工夫し、分解能を上げて分析を行うことにより、接触界面近傍の詳細評価が可能となる。

## 3) 中間評価におけるコメントとその対応

令和2年度は、本事業の5カ年計画の中間に当たることから、事業の進捗及び課題に対しての助言を頂く目的で設置している TRU 廃棄物処理・処分高度化開発検討委員会(以下、委員会という)の各委員の評価を受けた。評価は、令和2年度の第2回委員会までの進捗及び令和2年度の成果見込みを基に質疑及びコメントを頂く形で実施した。

中間評価において、先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価及び先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化に対して、各委員から頂いた主なコメントとその対応について表 4.2-27 に示す。5 カ年の実施計画や事業目的を踏まえたこれまでの成果について、先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価では、進め方は最適とはいえないまでも妥当、熱力学データはホームページで公開されており、外部からの検証を受けることも可能であり適切と評価されている。先進的セメント・緩衝材相互作用評価モデルの高度化について、予言力のある現象解析モデルの構築を「5 か年の実施計画」の目的とするならば、現在のやり方で実現されるとは思えない、溶液側(間隙水)の水質の理解が問題解決の糸口であり、セメント・緩衝材接触の拡散試験装置を改良や、先端的な分析手法の適用が必要との指摘を頂いている。さらに、残された課題と今後の見通しについては、先進セメント系材料の地下水との反応挙動評価においてはフライアッシュの反応率の評価方法の検討、先進的セメント・緩衝材相互作用評価モデルの高度化については、先行研究を踏まえた包括的な検討が望まれるとされている。これらご指摘頂いたコメントについては、今後2ヵ年で、計画を見直しながら対応を進めていく予定である。

# 表 4.2-34 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価及び先進的セメントー緩衝材相互作用評価モデルの高度化において各委員から頂いた主なコメントとその対応

作用評価モデルの高度化において各委員から頂いた主なコメントとその対応					
主なコメント※	回答				
①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か。					
▶ 詳細モデル構築に向けて熱力学的解析を実施することについては妥当。	▶ 拝承。まずは、先進的セメント(HFSC)と緩衝材との長期的な相互作用を				

- Fact Findingなのか、目標をもう少し明確にして欲しい(処分の安全評価に対するどのような影響を考えようとしているのか等)。 \*\* 先進的セメントの水和物に関する熱力学データの整備に関して、データ
- の信頼性を多角的に分析しながら研究開発を進めており適切と評価。先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価に関しては、5か年の実施計画とこれまでの進め方は最適とはいえないまでも妥当。先進的セメント・緩衝材相互作用評価モデルの高度化について、予言力のある現象解析モデルの構築を「5か年の実施計画」の目的とするならば、現在のやり方で実現されるとは思えない。
- 拝承。まずは、先進的セメント(HFSC)と緩衝材との長期的な相互作用を 評価するため現象解析モデルの構築(評価に必要となる二次鉱物の熱 カ学データ整備を含む)を目標として実施することとしたい。
- 拝承。
- 先進的セメント系材料と緩衝材との相互作用評価モデルに関しては、諸 外国で先行的に実施されている事例の活用、新たな固相分析及び液相 組成の分析等も組み合わせ、今後、2ヵ年の計画を見直していくこととした い。

#### ②事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か。

- 先進的セメントの水和物に関する熱力学データの整備に関して、精度の高いデータを取得するための努力を積み重ねている。熱力学データはJAEAのホームページで公開されており、外部からの検証を受けることも可能な状況であり適切。
- ▶ 先進的セメント系材料の地下水との反応挙動評価に関して、C-A-S-Hを想定していますが、多成分の場合は特定の元素の溶解度制限固相が単一相であることは自然界では稀。反応実験後の固相分析にナノスケールの物質分析を適用することにより、溶解度制限固相となりうる二次鉱物群(鉱物組み合わせ)の理解が必要。先進的セメント-緩衝材相互作用評価モデルの高度化に関して、溶液側(間隙水)の水質の理解が問題解決の糸口。セメント-緩衝材接触の拡散試験装置を改良や、先端的な分析手法の適用が必要。
- 拝承。熱力学データ整備については、今後は、温度依存に関わるデータの信頼性向上も念頭に、引き続き、データ整備を進める予定です。
- ➤ ご指摘のとおり、多成分系では、単一固相による溶解度支配の例は少ないかと思います。C-A-S-Hは単一固相では無く、C-S-H(SiO<sub>2(am)</sub>および CSH0.83、CSH0.83およびCa(OH)₂を端成分とする固溶体)に加え、C/(A+S)=0.6~1.6)およびA/S=0.05,0.1,0.15を端成分とする固溶体としてモデル化しております。また、C-A-S-Hのモデル化にあたり、AIの存在比(A//Sモルi比の見積)を把握することが必要なため、固体NMRを用いた測定に着手しました。セメント系材料と緩衝材との相互作用評価では、溶液セルの元素分析を実施していますので、モデルの評価結果との比較を本委員会で説明致します。

#### ③残された課題と今後の見通しに問題はないか。

- ▶ 実験とモデルの不一致について、モデルや熱力データの問題なのか、実験の平衡到達や反応速度の問題なのか。それによってはアプローチが変わってくる。
- ▶ 成果の示し方を工夫して欲しい。例えば、HFSCと地下水の反応モデルの開発・整備に含まれる、C-A-S-Hの熱力学モデルの開発が行われているが、どのような概念に基づくモデルで、どのような特徴(長所や短所)があるモデルなのか概要を示すべき。
- 先進セメント系材料の反応挙動評価においてはフライアッシュの反応率 および反応成分が大きく影響し、変動要因となることから、その評価方法 についてもあわせて検討を進めることが必要。緩衝材との相互作用評価 モデルの構築に関しても先行研究を踏まえた包括的な検討が望まれる。
- ▶ 先進的セメント・緩衝材相互作用評価モデルの高度化について、基礎的本質的な部分の理解を十分でないまま、現在に至っているように感じる。原点に立ち返って、長年の研究の知見を整理する検討から始めたほうがよいかと思われる。当該分野ではかつてフランスBRGMが先端的な研究をしており、現在BRGMの知見がどこまでに至っているのか興味が有る。
- ➤ NaCl溶液を用いたHFSCとの反応試験における実験値とモデルの不一 致については、モデルで考慮している溶存化学種の熱力学データに問題 があると考えています。本報告で説明致します。
- ➤ C-A-S-Hモデルの説明不足でした。本委員会で説明致します。
- フライアッシュの反応率については、酸で溶解させる方法にて評価を行っている。評価の妥当性についても今後確認していきます。緩衝材との相互作用評価については、先行研究での実験結果も考慮して、今後2ヵ年で検討していきます。
- ご指摘を踏まえ、先行事業での評価技術や諸外国(BRGMの研究成果も含む)での類似評価技術の現状等の再整理も踏まえつつ、残り2カ年での目標とその達成に向けた計画の見直しを図ります。

※:原文を短くするために改変を一部実施。

#### (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

#### 1) 今年度の成果のまとめ

ナチュラルアナログサイト試料の SEM、EPMA 及び TEM、STEM 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係る二次鉱物の Fe・Mgrich なスメクタイトについて、浅部の反応時間の短い試料ではスメクタイト化が十分でなく、また Ca 過剰の化学組成を示す傾向があるのに対して、底部の反応時間の長い試料では層状部分が密で Ca 過剰も見られないという違いがあることを確認した。また、二次鉱物のスメクタイトには浅部・底部ともに、岩片間の充填物はノントロナイト組成、(岩片を交代して生成する) 岩片内部は原岩の組成を反映してサポナイト組成になる傾向が明確にみられる。さらに、アルカリ変質反応に係る Fe の価数について、EELS による判別が可能で、この分析によりノントロナイト組成のスメクタイトが Fe³+であることを確認した。

ベントナイトの組成に近い Al-rich な降下火山灰堆積物のアルカリ変質では、火山ガラス周囲に Al, Si に富む二次鉱物がみられたが、これはモンモリロナイト単体ではなく、Fe・Mg-rich スメクタイトと Al, Si に富む非晶質物質が混在していると考えられる。そのため、残念ながらアル

カリ環境下でのモンモリロナイトの安定性は現状では観察できなかったが、火山ガラスの周囲に存在するスメクタイトは Fe や Mg に富む組成を持つものの、Fe や Mg だけでなく Al の影響が大きい空隙においても、スメクタイトが新たに形成して隙間を充填もしくは溶解せずに残存していることに加え、ルソン島のナチュラルアナログでベントナイトのアルカリ変質によって二次鉱物の Fe・Mg-rich なスメクタイトが同定されており、ベントナイトにおいても Fe・Mg に富むアルカリ環境は Fe・Mg-rich なスメクタイトが生成されやすい環境であると思われる。

また、降下火山灰堆積物では内部から界面にかけて、Si が増加し、Al、Ca、K は減少するようなガラス変質層が確認できる。また虫食い状のガラス界面の構造が確認できる。流動しているアルカリ水と 3,500 年以上反応した火山ガラスについての研究例は少ないため、TRU 廃棄物のアナログではないがガラス固化体のナチュラルアナログとして、火山ガラスの溶解が制限されている要因やガラス周辺のスメクタイトのガラス溶解への影響について、今後も検証が必要である。

# 2) 中間評価のコメントとその対応策及び今後の課題について

中間評価においては、①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法、②事業目的を踏まえたこれまでの成果、③残された課題と今後の見通し、という観点で評価いただいた。中間評価における委員からのコメントとそのコメントへの対応策を表 4.2-34 にまとめた。

実施計画や今後の課題で指摘されているナチュラルアナログの成果と現象解析モデルへの反映については、解析モデルの検証の必要性は理解しているが、本事業ではそこまで踏み込まず、変質解析において必要となる二次鉱物の情報を現在観察できる反応が生じる環境条件と合わせて整理することを最終的なまとめとしたいと考えている。

このナチュラルアナログでのアルカリ変質反応において、Fe の影響がかなりあることが理解されつつある中で、Fe(II)と Fe(III)を分析で確認することや二次鉱物としてサポナイトとノントロナイトの生成過程や生成要因についてのコメントがあった。鉄イオンの価数については、今年度の分析により EELS の適用性が確認できたので、今後他の試料においても分析を実施して Fe の価数に関するデータを蓄積して、アルカリ変質反応における Fe 影響についてさらに理解を深化させたい。また Fe, Mg に富むスメクタイト系の二次鉱物については、今年度の分析から、岩片内部は原岩の組成を反映してサポナイト組成、岩片間の充填物はノントロナイト組成であることを確認した。また、還元環境でもあると想定される中でなぜノントロナイトが生成するかについては、アルカリ湧水と比べて酸化的な海水の影響受けた可能性が考えられる。

# 表 4.2-35 ナチュラルアナログによる緩衝材の長期安定性の検証への中間評価のコメントとその対応策

#### 中間評価における委員からのコメント

# 対応策

#### ①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か。

- 1. ナチュラルアナログ(以後、NA)研究には二つの位置づけがあるかと 思っています。一つは自然界が行う超長期にわたる反応の現象理解。も う一つは自然界が行った長期にわたる現象を我々が有する知識で定量 的に復元できるか(解析モデル)の検証です。本事業では両方を目的と しているように思えますが、どちらに力点を置くかで進め方は変わってくるべきかと感じます。
  - 1. ご指摘の通りと考えており、2 つの目的は理解しております。このフェーズでは、前者の現象理解の観点で、変質プロセスやその反応に係る環境についての鉱物的・化学的分析データに基づき、NA サイトの現象を整理することを第一の目的としています。そのうえで、TRUの緩衝材のNAとして解釈し、このような反応が生じる環境や化学解析で必要となる二次鉱物のデータを取りまとめたいと考えております。そのため、前者に力点を置いて進めることとなり、解析モデルの検証の必要性は理解しておりますが、本フェーズではそこまで踏み込めないので、この点は今後の課題となります。

#### ②事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か。

- 1. 途中で酸化還元の環境が変わっているということはないのか。その基 1. 礎的な情報を得るために、粘土鉱物中の鉄に関する価数情報は必須だと思います。放射光分析の発達により、局所分析による Fe(II)と Fe(III) の理解は現在では比較的容易です。ご検討ください。
- 2. サポナイトが酸化されてノントロナイトに変わることはあるのか。
- 1. 可能性は否定できないが、基本的には蛇紋岩化作用生成されたアルカリ地下水は 還元性であり、還元的な環境での反応だと考えているが、酸化還元環境がどう変 化したかは明確にはわからない。鉄の Fe(II)と Fe(III)の分析については、電子エ ネルギー損失分光法(EELS)で実施しました。
- 2. その可能性は少ないと思われる。当 NA サイトは古海水の影響で Na, Cl 濃度が高いが、ノントロナイトについては海水の影響受けた可能性も推測される。

# ③残された課題と今後の見通しに問題はないか。

- 1. 現象理解に力点を置くのであれば、自然界における様々な条件でのベントナイト変質挙動を評価するべきだと思います。今回の場合は、フィリピンにおける変質しない NA に注目されておりますので、文献調査からベントナイトが変質する条件をレビューしそれらと比較することが必要だと思います。
- 2. 解析モデルの検証に力点を置くのであれば、解析モデルのパラメータと対応する自然界の情報を主に抽出することが必要だと思います。また解析モデルとの対応を、調査・分析が終わってから行うのではなく、並行して検討しフィードバックさせることが重要だと思います。
- 3. 到達目標として、「処分場の現象解析モデルの開発へ反映」を掲げているが、NA研究の成果をどのように反映させるか、挑戦的な課題であるので段階的に進めて行って欲しい。

- 1. アルカリと Fe, Mg が変質反応キーとなる条件だとみているので、類似の他の環境での変質プロセスについては今後文献等で確認したいと思います。また、ベントナイトが変質する条件についても文献等で確認したいと思います。
- 2. 解析モデルの重要性は理解しているのですが、アルカリ溶液との相互作用によって沈殿生成する非晶質の FMSH 組成の沈殿物等の熱力学データがないため、この現象を再現することが難しい現状です。この NA については、前のフェーズから課題を絞り込んで実施しておりますので、課題としての重要性は理解できるのですが、現実的にはここまで手を広げることができないことをご理解ください。
- 3. モデルへの反映はかなり難しい課題だと認識しています。ご指摘の通り段階的にすすめるということで、この条件での変質解析において必要となる二次鉱物の情報を整理したいと思います。ただし、解析にはその熱力学データも必要となりますが、その点は今後の課題となります。

#### 謝辞

本研究の一部である NMR を用いた分析(4.2.2(3)3)③) については、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォーム(NMCP)の支援(課題番号 JPMXP09A20NM0093) を受けて実施されました。NMCP の大木忍氏、出口健三氏、端健二郎氏の NMR 分析支援には深く感謝いたします。

#### 参考文献

- AIST, JAEA, RWMC, and CRIEPI., Technology development project for geological disposal of high-level radioactive waste. Advanced development of coastal disposal system. Ministry of Economy, Trade and Industry, Tokyo, Japan, 2019.
- 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.
- Allakhverdov, G.R., Calculation of the formation constants of singly charged complex ions of bivalent metals in solutions. Russian Journal of Physical Chemistry, 59, 39-41, 1985.
- Anraku, S., Walker, C.S., Oda, C., Mihara, M., and Honda, A., Hydration and degradation of High content Fly ash Silica fume Cement. 15<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Czech Republic, 2019.
- 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.
- Barzgar, S., Lothenbach, B., Tarik, M. and Ludwig, C., The effect of pH, Ca/Si ratio and equilibration time on al uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H). Proceedings of the ERICA-CASH II Final Conference, 25-27th January 2021, Heidelberg, Germany, 2021.
- Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I., Dauzères, A., Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H), Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C 99 142–157. 2017.
- Berner, U., Status of cement modelling: Future investigations in the view of cement/bentonite interactions. In R. Metcalfe, and C.S. Walker, Eds. International workshop on bentonite-cement interaction in repository environments, p. 182-186, Tokyo, Japan, 2004.
- Bildstein, O., Claret, F., and Frugier, P., RTM for waste repositories, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 85, 419-457, 2019.
- Bodén, A., and Sievänen, U., Low-pH injection grout for deep repositories. Summary report from a co-operation project between NUMO (Japan), Posiva (Finland) and SKB (Sweden), p. 82. Svensk Kärnbränslehantering AB, 2005.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S. and Kampf, A.R., The crystal structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H phase, J.Am.Ceram.Soc, 88, 505-512, 2005.
- Burnol, A., Blanc, P., Xu, T., Spycher, N., and Gaucher, E. C., Uncertainty in the reactive

- transport model response to an alkaline perturbation in a clay formation, TOUGH Symposium 2006, Berkeley, California
- Busey, R.H., and Mesmer, R.E., Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C. Inorganic Chemistry, 16(10), 2444-2450, 1977.
- Byfors, K., Influence of silica fume and flyash on chloride diffusion and pH values in cement paste. Cement and Concrete Research, 17, 115-130, 1987.
- Chambers, A.V., Heath, T.G., Hunter, F.M.I., Manning, M.C., and Williams, S.J. The effect of sodium chloride on the dissolution of calcium silicate hydrate gels, Serco Assurance, Didcot, UK., p. 38, 2005
- Cong, X., and Kirkpatrick, R.J. 29Si MAS NMR of the structure of calcium silicate hydrate. Advanced Cement Based Materials, 3, 144-156, 1996
- 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.
- Diamond, S., Effects of microsilica (silica fume) on pore-solution chemistry of cement pastes. Journal of the American Ceramic Society, 66(5), C82-C84, 1983.
- 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 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), 1307-1312,1999a.
- Faucon, P., Delagrave, A., Claude Petit, J., Richet, C., Marchand, J.M., and Zanni, H., Aluminum incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio. Journal of Physical Chemistry B, 103, 7796-7802., 1999b.
- 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.
- 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.
- Garvie, L. A. J., Zega, T. J., Rez, P., & Buseck, P. R.: Nanometer-scale measurements of Fe3+/Sigma Fe by electron energy-loss spectroscopy: A cautionary note. American Mineralogist, 89(11–12), 1610–1616, 2004.
- 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)ーナチュラルアナログ調査ー,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ー, 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 2 5 年度~平成 2 9 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.
  - (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,2020.
- 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.
- Gillespie, S.E., Oscarson, J.L., Chen, X., Izatt, R.M., and Pando, C., Thermodynamic quantities for the interaction of Cl- with Mg2+, Ca2+ and H+ in aqueous solution from 250 to 325oC. Journal of Solution Chemistry, 21(8), 761-788, 1992.
- 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., Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO2-(Al2O3)-H2O, Ph.D., p. 183. Universite de Bourgogne, Dijon, France., 2012.
- 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.
- Hatton, W.E., Hildenbrand, D.L., Sinke, G.C., and Stull, D.R., The chemical thermodynamic properties of calcium hydroxide. Journal of the American Chemical Society, 81, 5028-5030, 1959.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., and Bird, D.K., Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. American Journal of Science, 278a, 1-229, 1978.

- Iriya, K., Matsui, A., and Mihara, M., Study on applicability of HFSC for radioactive waste repositories. 7th International Conference Proceedings on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Nagoya, Japan, 1999.
- 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).
- 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.
- 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).
- 亀井玄人,本田明,三原守弘,小田治恵,市毛悟,栗本宜孝,星野清一,赤木洋介,佐藤信之,村上裕,増田賢太,山口耕平,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21 年度報告・,JAEA-Research 2011-002, 2011.
- 喜夛佐由里, 山本博文, 古澤明: 姶良 Tn 火山灰の風化. 地質学雑誌, 105(6), 410-420, 1999.
- Kwan, S., LaRosa, J., and Grutzeck, M.W. 29Si and 27Al MASNMR study of stratlingite. Journal of the American Ceramic Society, 78(7), 1921-1926, 1995.
- Leake, B. E., Woolley, A. R., Birch, W. D., Burke, E. A. J., Ferraris, G., Grice, J. D., ... Whittaker, E. J. W.: Nomenclature of amphiboles: Additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. American Mineralogist, 89, 883–887, 2004.
- 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.
- L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D., and Scrivener, K. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. Cement and Concrete Research, 75, 91-103, 2015.
- Lothenbach, B., Nied, D., L'Hôpital, E., Achiedo, G., & Dauzères, A.: Magnesium and calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research, 77, 60–68, 2015. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.007
- Lothenbach, B., and Winnefeld, F., Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, 36(2), 209-226, 2006.
- 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.
- 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.
- Mihara, M., Iriya, K., and Torii, K., Development of low-alkaline cement using pozzolans for geological disposal of long-lived radioactive waste. Journal of Japan Civil Engineering Society, 64(1), 92-103, 2008.
- Miron, G.D., Kulik, D.A. and Lothenbach, B., Incremental parameterisation of CASH+ sublattice solid solution model against data for Na, K and Al uptake in C-S-H. Proceedings of the ERICA-CASH II Final Conference, 25-27th January 2021, Heidelberg, Germany, 2021.
- 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 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.
- 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 セメント材料影響評価技術高度化開発報告書 平成 26 年 3 月, 2014.
- 日本原子力研究開発機構, 平成 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 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.
- 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.
- 大久保進, 洲崎照夫: 石油探鉱の視点からみた砕屑岩の続成作用, 鉱物温度計および孔隙の変化, 地球科学, 59, 237-246, 2005.
- 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 calcium-silicate-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.
- Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Cau-dit-Coumes, C., and Frizon, F. Structural characterizataion of C-S-H and C-A-S-H samples Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. Journal of Solid State Chemistry, 182, 3320-3329, 2009.
- Richardson, I.G. Model structures for C-(A)-S-H(I). Acta Crystallographica B, 70, 903-923, 2014
- 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.
- Roosz, C., Vieillard, P., Blanc, P., Gaboreau, S., Gaillhanou, H., Braithwaite, D., Montouillout, V., Denoyel, R., Henocq, P., and Madé, B. Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modeling. Applied Geochemistry, 92, 140-156, 2018.
- 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)
- 佐治慎, 伊藤雅和, 柴田雅博, 神徳敬, 磯貝武司, 河川水と接触したベントナイト鉱床の化学特性変化- 試料採取と分析結果 -, JNC TN8400 2005-017, 2005.
- 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.
- Sato, T., Watanabe, T. and Otsuka, R., Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites". Clays Clay Mineral., 40, 103-113, 1992.
- 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.
- Seward, T.M., Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38(11), 1651-1664, 1974.
- Shimbashi, M., Yokoyama, S., Watanabe, Y., Sato, T., Otake, T., Kikuchi, R., ... Fujii, N.: Formation of natural silicate hydrates by the interaction of alkaline seepage and sediments derived from serpentinized ultramafic rocks at narra, Palawan, The Philippines. Minerals, 10(8), 1–24, 2020.
- 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.
- Sugiyama, D. Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride solution. Cement and Concrete Research, 38(12), 1270-1275, 2008.
- 武井明彦, 大和田仁, 藤田英樹, 根岸久美, 日比谷啓介, 横関康祐, 渡邉賢三, 安田和弘, セメント系材料の水理・力学特性の変遷に関する研究Ⅱ, 核燃料サイクル開発機構業務委託報告書, JNC TJ8400 2003-046, 2003.
- 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.
- Trotignon, L., Thouvenot, P., Munier, I., Cochepin, B., Piault, E., Treille, E., and Mimid, S., Numerical simulation of atmospheric carbonation of concrete components in a deep geological radwaste disposal site during operating period, Nuclear Technology, vol.174, pp.424-437, 2011.
- Walker, C., Anraku, S., Sasamoto, H, and Mihara, H., C(-A)-S-H gel solubility model development and its application to High content Fly ash Silica fume Cement (HFSC), ERICA CASH II Final Conference, 25-27th January 2021, Heidelberg, Germany, 2021.
- Walker, C.S., Savage, D., Tyrer, M., and Ragnarsdottir, K.V. Non-ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research, 37(4), 502-511, 2007.
- 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、令和2年度末に改訂された地層処分研究開発に関する全体計画(平成30年度~令和4年度)(地層処分研究開発調整会議,2020)においても、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, 2021)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。

本事業における平成 31 年度までの実施内容を踏まえ、今年度からの新たな 3 カ年の事業としての全体検討工程案を各検討項目の連関とともに表 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ガス移行試験 (ガス注入フェーズ)、再破過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。

令和3年度 令和4年度 調査研究項目 令和2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 成果取りまとめ 1) 処分坑道の力学連成 ガス移行評価モデル モックアップガス移行試験、再破過試験、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) の高度化(モック アップ試験、他) 価 移行場の状態変化を考慮した 手法 TRU処分施設のガス移行解析 要素試験特性値の評価 力学連成ガス移行挙動評価 ■より現実的なガス移行場の環境等の設定に関する検討 押出し水量 衝 2) 長期変遷を考慮した 材性 ガス移行場の状態設 試験データに基づく現象のモデル化および解析手法の適用性確認 定評価 能 化学変質力学挙動相互連成解析コード の適用性確認 人工バリアの状態変遷の ガス移行場への ケーススタディ 影響評価 ガス 発生 ガス移行との連携等による 3) 核種移行を考慮した ガス発生量評価のケーススタディ 量 ガス発生量評価 ガス移行影響評価モ デルの構築(ガス発 生挙動評価、他) ガス発生/ガス移行/核種移行評価の 核種移行へのガス影響評価 相互関連の整理

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

本項目では、処分坑道を模擬した三次元の小規模モックアップにより、ベントナイト混合土の 緩衝材を対象とした再冠水試験及びガス移行試験を実施してデータを取得する。さらに、これま でに要素試験で取得したデータを用いた気液二相流モデルによる試験の予察解析及び再現解析を 実施し、試験で取得したデータとの比較・検証により、実スケールのガス移行挙動評価への適用 性の評価を行うとともに、力学連成評価モデルによる、ガス移行挙動評価手法及び緩衝材への力 学影響の評価手法についての検討を進めている。

昨年度は再冠水試験、要素試験及び処分坑道におけるガス移行挙動評価のための二次元断面モデルの構築に関する検討を実施した。

今年度は「処分坑道のガス移行解析モデルの検討」として、再冠水試験体を用いたガス移行試験(ガス注入フェーズ)とその解析評価を実施するとともに、再冠水試験及びガス注入試験結果を用いた解析モデルの実スケールへの拡張と高度化についての検討を実施した。

## (2) 実施内容

## 1) 小規模モックアップによるガス移行試験(ガス注入フェーズ)の実施

ガス移行試験を実施し、取得データを経時変化グラフとして整理するとともに、グラフ上の変化を物理的な挙動として解釈することで、供試体のガス移行挙動を考察した。

さらに、ガス注入と同時に観測される供試体からの累積排水量については、予測されるような 非線形な増大傾向(破過直前の急増)を捉えることで、破過に至るまでの詳細な供試体挙動を評 価した。

#### 2) 小規模モックアップガス移行試験の解析評価

ガス移行試験(以下、「モックアップ試験」)の計測データ等を用いて、当該試験の再現解析評価を実施するとともに、再現性を向上させるための課題を整理した。さらに、課題を解決するための改善策を提案し、再現解析によりその妥当性を確認することとした。

図 4.3-1 に、本項の検討フローを示す。

検討フローの各項目における具体的な実施内容について、次目以降に示す。

#### ① モックアップ試験系のモデル化検討

再現解析の対象となるモックアップ供試体内のガス移行挙動は、試験装置の構成通り、供試体 内側各面(底面を除く)から外側に向けたガス注入に伴って三次元的な挙動(前・後・左・右各 面に向けたガス移行に伴う間隙水の排水挙動等)を示すと思われることから、その再現解析にお いては供試体を三次元(立体)でモデル化し、検討していく必要がある。

しかしながら、三次元モデルにおける気液二相流解析等は、一般的な知見として計算負荷が非常に高くなる(計算効率が著しく低下する可能性が高い)傾向にあり、さらに各パラメータの評価には繰り返し解析が必要なこと、また、再現解析は各面で観測される試験データを詳細に解釈した後(各面でのガス移行挙動を詳細に把握した後)に実施するのが望ましいことから、まずはモックアップ供試体の立体構造を各面ごとに分割した解析モデルを構築し、各面ごとの再現解析について検討を進めていくものとした。

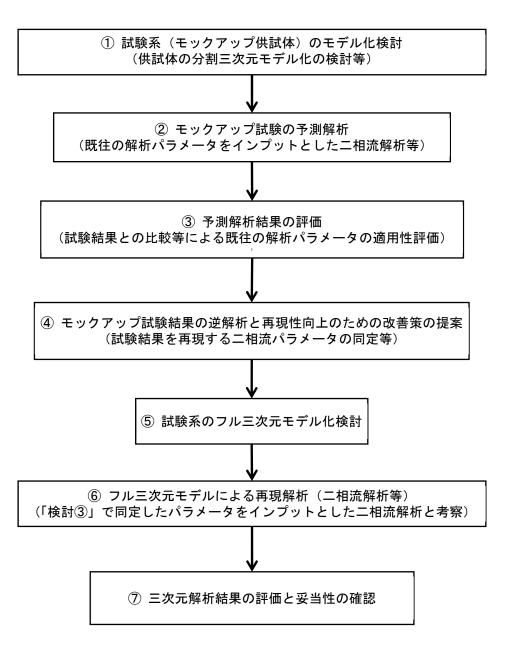


図 4.3-1 再現解析等の検討フロー

# ② モックアップ試験の予測解析と評価

これまで実施してきた要素レベルでのガス移行試験(供試体寸法 $\phi$ 60mm 程度、H10~200mm 程度までを対象とした複数ケースの一次元方向でのガス移行試験)結果(供試体からの排水挙動)の逆解析等により、二相流パラメータ(以下、「既往の解析パラメータ」)が同定・蓄積されてきており、解析パラメータの幅(上限値と下限値の範囲)が凡そ把握できつつある。

ただし、既往の解析パラメータは、上記の通り緻密に製作された小型試験体に関する一次元方向でのガス移行試験結果の逆解析から同定されたものであるため、実際の処分坑道内で想定されるような三次元系でのガス移行挙動評価に対する適用性について課題があった。

上記課題解決のため、ここでは既往の解析パラメータをインプットとして、前項 ①で構築した解析モデル (部分的三次元解析モデル) によるモックアップ試験の予測解析 (二相流解析等) を実施し、その結果を解釈することで既往の解析パラメータの三次元系への適用性について評価す

ることとした。

## ③ モックアップ試験結果の逆解析と再現性向上のための改善策の提案

本項では、前項 ①で構築した解析モデルを用い、ガス移行試験結果として得られる供試体各面からの排水挙動を逆解析することで、試験結果を再現可能な新たな二相流パラメータを同定する。 なお、逆解析に際しては前項 ②の評価結果を考慮するものとし、逆解析の精度(試験結果との一致性)をより高めるための要素を抽出・整理することで、改善策を予め提案しておくものとする。

# ④ モックアップ試験のフル三次元モデル化検討

本項では、前項までの成果を考慮して、図 4.3-2 に示すモックアップ試験系のフル三次元モデル化検討を実施する。

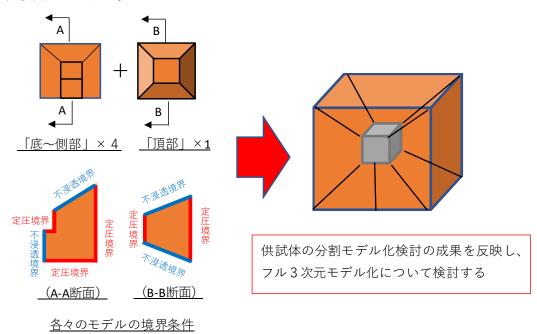


図 4.3-2 フル三次元モデル化検討の概要

# ⑤ フル三次元モデルでの再現解析(二相流解析等)検討

前項④で構築したフル三次元モデルによる再現解析を実施する。

再現解析では前項 ③で同定・評価した解析パラメータをインプットとし、供試体からの累積排水量の経時変化、および破過後のガス透気流量の経時変化をアウトプットとする。

# ⑥ フル三次元解析結果の評価と妥当性の確認

前項 ⑤で実施したフル三次元モデルによる再現解析結果を、インプットパラメータの妥当性の観点から評価する。累積排水量の経時変化の再現性および透気流量の経時変化の再現性を評価項目とする。

#### 3) アップスケーリングに関する検討

NUMO 包括的技術報告書(2021)に示された廃棄体グループ 2 の処分坑道を対象とした二次元断面モデル等、実処分場スケールにアップスケーリングしたモデルでの気液二相流解析お

よび力学連成気液二相流解析を将来的に試行することを念頭に、小規模モックアップガス移行試験の再現解析評価により得られた知見を考慮しつつ、アップスケーリングに関する課題を整理する。

具体的には、処分坑道におけるガス移行挙動は「ガス移行場の状態」によって影響を受けることが懸念されるが、その影響の程度を把握するために処分坑道の二次元断面モデルおよび一次元モデルによる感度解析を行うとともに、解析モデルをアップスケーリングした際の評価で留意すべき課題を整理する。

図 4.3-3 に検討フローを示す。

また、検討フローの項目における具体的な実施内容について、次項以降に示す。

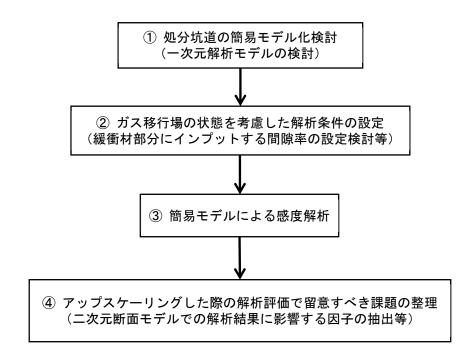


図 4.3-3 アップスケーリングに関する検討フロー

#### ① 処分坑道のモデル化検討

処分坑道におけるガス移行挙動が「ガス移行場の状態」によってどの程度の影響を受けるかを 把握するため、処分坑道の構成部材のうち主に「底部緩衝材〜埋め戻し材」の状態依存性把握に 着目したモデル化を検討することとする。

## ② ガス移行場の状態を考慮した解析条件の設定

ガス発生量及びガス移行場の状態を考慮した解析条件の設定として、前項 ①で着目した構成部材(人工バリア材料、及び廃棄体パッケージ)で想定される状態ごとに設定すべき複数のパラメータや境界条件および解析ケースの検討等を行う。

# ③ 感度解析の実施

前項 ②で設定した解析ケースに基づき、感度解析(二相流解析)を実施することとした。 感度解析結果については、処分坑道内のガス圧や水圧の経時変化および水飽和度の経時変化に 関するパラメータ依存性について評価することとした。

## ④ アップスケーリングした際の解析評価で留意すべき課題の整理

前項 ③における感度解析結果の評価項目について、解析モデルをアップスケーリングした際に受け得る影響の程度を予測するとともに、アップスケーリングしたモデルでの解析において留意すべき課題(影響の程度を考慮した解析モデルでのパラメータ設定や解析手法等に関する課題)を抽出し、整理するものとした。

## (3) 実施成果

- 1) 小規模モックアップによるガス移行試験(ガス注入フェーズ)の実施
- ① ガス注入過程

ガス移行試験を実施し、試験データを取得した。

図 4.3-4 に全取得データ(累積排出ガス量を除く)の経時変化を示す。

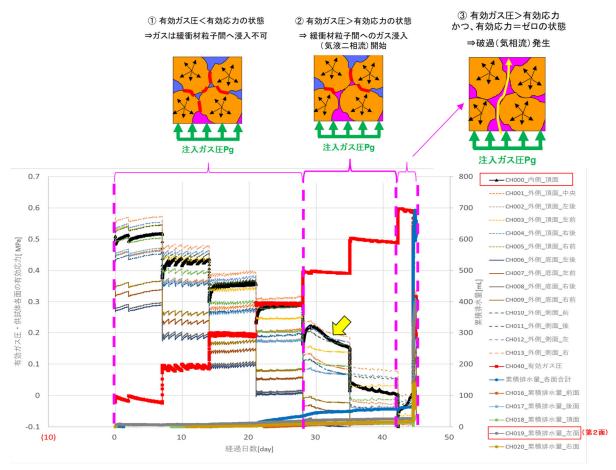


図 4.3-4 ガス移行試験で取得した全データ(累積排出ガス量を除く)の経時変化

供試体内側(頂面)の有効応力の経時変化については、有効ガス圧(注入ガス圧-背圧)が 0.4MPa に到達した 27 日経過以降に緩やかな漸減傾向が確認できている。

この挙動は、「有効ガス圧(注入ガス圧-背圧) > 有効応力(全応力-背圧-有効ガス圧)」 の条件となったことに伴い、有効ガス圧が有効応力に打ち勝って間隙が押し広げられたことに起 因するものであると解釈できる。したがって、この時点より緩衝材中へガスが浸入を開始したも のと推定できる。

その後、有効ガス圧が 0.6MPa に到達した 42 日経過以降、供試体内側\_頂面の有効応力(全応

カー間隙水圧-有効ガス圧)の経時変化が再び増加傾向に転じ、更にその2日後(44日経過後)に供試体左面(第2面)からの排水が卓越(急増)して破過が生じている。

なお、このような排水の卓越(急増)が観測されたのは、有効応力が「ゼロ」となる条件時に 特定の間隙が連結することで、間隙水がガス圧によって一気に押し出されたことが要因の一つで あると考える。

取得データのうち、供試体の第2面(左側)付近に着目したものを図 4.3-5 に示した。

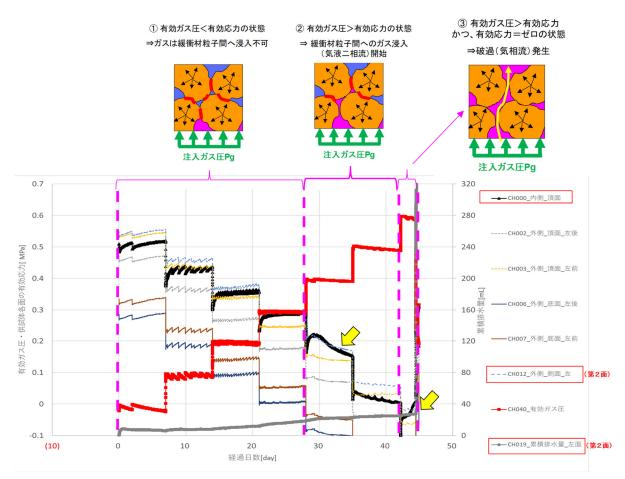


図 4.3-5 ガス移行試験で取得したデータのうち供試体の第2面(左側)に着目した経時変化

図より、有効ガス圧が 0.4MPa に到達した 27 日経過以降、供試体左側各面の有効応力(全応力-有効ガス圧)の経時変化のうち、「側面\_左」の低下傾向が他と比較して大きい(内側\_頂面の挙動に近い)ことが確認できる。

この挙動は、供試体内側(頂面)の有効応力の経時変化に伴って確認できた際と同様に、当該部分においても「有効ガス圧(注入ガス圧-背圧) > 有効応力(全応力-背圧-有効ガス圧)」の条件となったことでガス浸入が始まり、有効ガス圧が有効応力に打ち勝って間隙が押し広げられたことに起因するものである。

その後、供試体左面方向へのガス移行(気液二相流)が進展することで、当該面からの排水(気液二相流に伴う間隙水の押し出し)が卓越して破過が生じた可能性が高い。

取得データのうち、供試体の第2面(左側)付近の有効応力の経時変化に、各側面からの累積 排水量の経時変化を併記したものを図 4.3-6 に、排出ガス流量を併記したものを図 4.3-7 に示し た。 両図より、有効ガス圧が 0.6MPa に到達した 42 日経過以降、供試体内側\_頂面の有効応力(全応力-背圧-有効ガス圧)の経時変化が再び増加傾向に転じた後、その 2 日後(44 日経過後)に供試体左面からの排水が卓越して破過(ガス排出)が生じたことが確認できる。

この挙動も、当該部分においても「有効ガス圧(注入ガス圧-背圧) > 有効応力(全応力-背圧-有効ガス圧)」の条件となったことでガス浸入が始まり、有効ガス圧が有効応力に打ち勝っ て間隙が押し広げられたことに起因するものであり、供試体内側(頂面)の有効応力の経時変化 に伴って確認できた際の挙動と同様である。

さらに図 4.3-7 より、有効応力が「ゼロ」となる条件時に特定の間隙が連結することで、第2面(供試体左側)からのガス排出が卓越して破過が発生していることが分かり、その後、右面・前面からもガス排出(気相流)を観測するに至っている。

図 4.3-8 には、全取得データ(累積排出ガス量を除く)の経時変化のうち、変化量△(初期値ゼロ基準)に着目したものを示した。

図より、供試体内側(頂面)の有効応力経時変化に伴って確認できた際と同様に、供試体第2面(左側)部分において「有効ガス圧(注入ガス圧-背圧) > 有効応力(全応力-背圧-有効ガス圧)」の条件となったことで有効ガス圧が有効応力に打ち勝って間隙が押し広げられたことで始まったガス浸入に起因した挙動が確認できるが、各側面有効応力変化量の経時変化も同傾向で追随している。

すなわち、供試体へのガス浸入は、第2面(左側)から先行した後、各側面(右・前側)から も生じた可能性を示唆している。

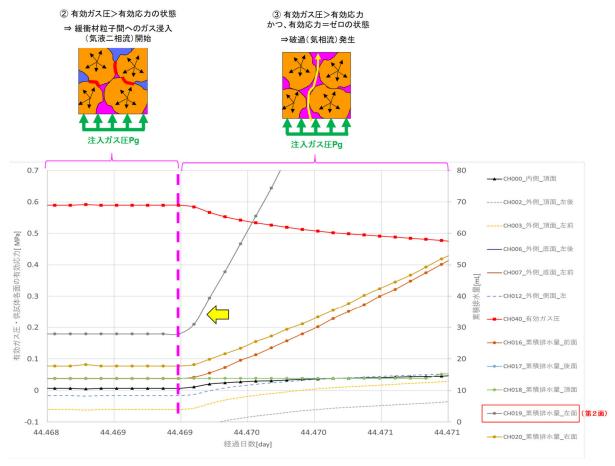


図 4.3-6 ガス移行試験で取得したデータの内供試体の第2面(左面)付近の有効応力および各 側面からの累積排水量の経時変化

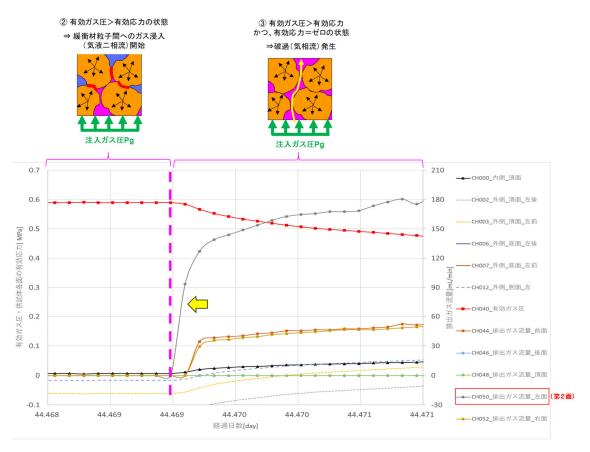


図 4.3-7 ガス移行試験で取得したデータの内供試体の第2面(左側)付近の有効応力および各側面からのガス排出量の経時変化

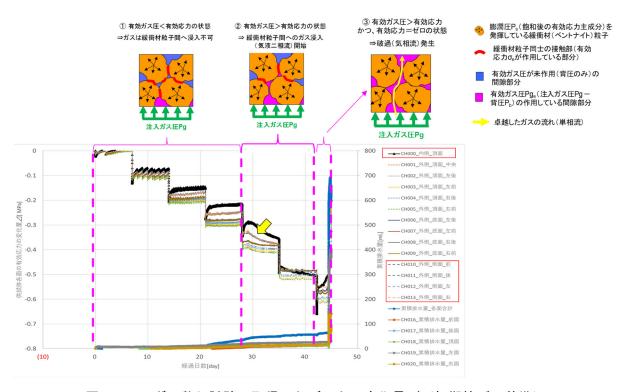


図 4.3-8 ガス移行試験で取得したデータの変化量△(初期値ゼロ基準)

## ② 再注水過程(ガス移行試験後の再注水による緩衝材の自己修復性確認)

図 4.3-9 に、再注水中の供試体より取得した注・排水量、および各面の応力の経時変化を示す。 図より、区間① (注水開始より約 10 日間) においては、不安定な応力の経時変化が見られたが、これは供試体とポーラスメタル間に残存するガス溜りに起因するものであると考える。区間②以降においては、排水とともにガス溜りが排出されて以降に一時的な応力解放が認められるものの、応力は漸増傾向に転じていることから、この挙動は緩衝材の再膨潤に起因するものと推察する。

また、供試体からの排水が確認された区間③以降は、応力・注水・排水の経時変化は各々に定常化している。

以上により、順調に再飽和が進展していると判断できる。

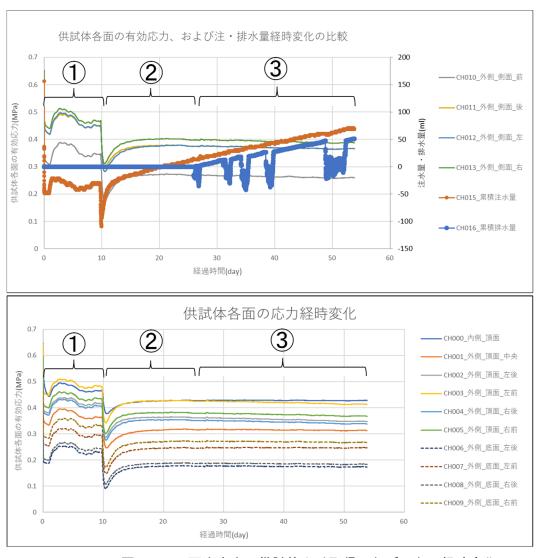


図 4.3-9 再注水中の供試体より取得したデータの経時変化

## 2) 小規模モックアップによるガス移行試験の解析評価

モックアップ試験系におけるガス移行試験を対象とした再現解析についての考え方を以降に示す。

ガス移行試験では、五つの面からの排水量や排出ガス量が観測されており、面ごとにばらつきが大きい結果が得られている。そこで、ベントナイトのパラメータを逆解析により同定していくに当たり、頂部と側部(前部、後部、左部、右部)の格子モデルを構築し、各エリアは均質と仮定し、面ごとのデータを個別に用いた再現(パラメータ同定)を試みた。逆解析用モデルは計算負荷を考慮し、試験系の 1/4 エリアを対象とした。パラメータ同定後、モックアップ試験系のフル三次元モデルを作成し、同定されたパラメータを各エリアに与え、再現解析を試みた。ここで、側部を四つに分けて解析すると、フル三次元モデルに適用する際に底部も4つに分割されることになり、試験系の作成状況(下から積み重ねて試験体を作成している)から鑑みても、底部に大きく不均質性が生じることは想定しにくい。そこで、底部に対しては、試験体全体が均質と仮定し、総排水量を再現したパラメータを適用することとした。なお、逆解析によるパラメータ同定に先立ち、平成31年度検討において実施された、モックアップ試験と同一材料を用いた要素試験の再現解析によって同定されたパラメータを適用し、モックアップ試験の再現可能性を検討した。

本再現解析の実施フローを図 4.3-10 に示す。

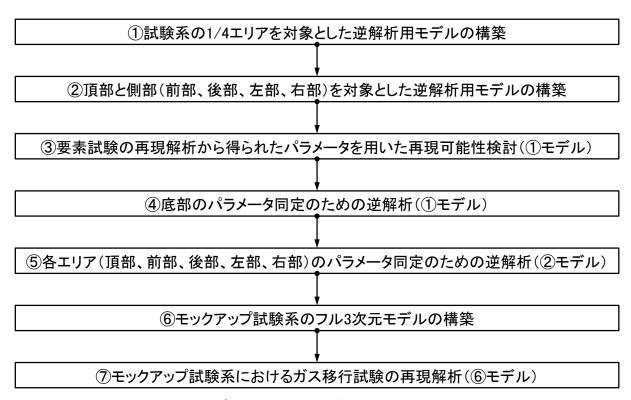


図 4.3-10 モックアップ試験系におけるガス移行試験の再現解析の実施フロー

# ① モックアップ試験系のモデル化検討結果

上述した再現解析の考え方に基づき、逆解析用モデルとして、試験系の 1/4 エリアを対象とした格子モデル、及び、頂部と側部(前部、後部、左部、右部)を対象とした格子モデルを構築した。格子の解像度は 5mm とした。構築した格子モデルを図 4.3-11 に示す。

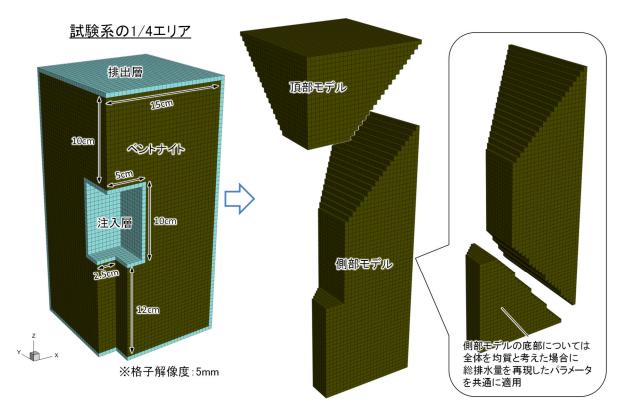


図 4.3-11 逆解析によるパラメータ同定に用いる格子モデル

# ② モックアップ試験の予測解析と評価結果

# (a) 要素試験より同定されたパラメータおよび予測解析条件

平成 31 年度検討において実施した、モックアップ試験と同一材料を用いた要素試験の再現解析によって同定された二つのパラメータ A、B を表  $4.3\cdot2$  に示す。相対浸透率、毛細管圧力を表現する構成モデルを表  $4.3\cdot3$  に、同定された曲線を図  $4.3\cdot12$  に示した。また、流路拡幅を表現する構成モデルを表  $4.3\cdot4$  に、流路拡幅による絶対浸透率と間隙率の変化のイメージを図  $4.3\cdot13$  に示す。なお、表  $4.3\cdot2$ ~表  $4.3\cdot4$  の記号は対応しており、表  $4.3\cdot3$  の $P_0$ はモデルパラメータ、表  $4.3\cdot4$  の $P_a$ 、 $P_w$ 、 $P_0$ はそれぞれ、ガス相圧力、水相飽和度、標準大気圧を示している。

表 4.3-2 要素試験の再現解析によって同定されたパラメータ

パラメータ	記号	供試体A	供試体 B
絶対浸透率	$K_0(m^2)$	$5.375 \times 10^{-20}$	$7.121 \times 10^{-20}$
間隙率	$\phi_0\left(- ight)$	0.41185	0.41185
固相圧縮率	$C_r(1/Pa)$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$
相対浸透率・毛細管圧力	$S_{wr}\left(-\right)$	0.396	0.202
	$S_{gr}\left( - ight)$	0.0	0.0
	$n_w(-)$	1.639	2.012
	$n_g(-)$	7.211	8.226
	$P_0$ (MPa)	0.609	0.551
	$n_c(-)$	2.176	2.225
流路拡幅	C (-)	$8.00\!\times\!10^4$	$8.00 \times 10^4$
	n (-)	1.0	1.0
	F (-)	1.0	1.0
	$P_s(MPa)$	0.619	0.579

表 4.3-3 相対浸透率、毛細管圧力を表現する構成モデル

及 4.00 伯列及22年、七個百年月と表現する情况とアル					
相対浸透率	毛細管圧力				
$k_{rw} = \sqrt{S_{we}} \left( 1 - (1 - S_{we}^{1/m_w})^{m_c} \right)^2$ $k_{rg} = \sqrt{S_{ge}} \left( 1 - (1 - S_{ge}^{1/m_g})^{m_g} \right)^2$ $S_{we} = (S_w - S_{wr})/(1 - S_{wr} - S_{gr})$ $S_{ge} = (S_g - S_{gr})/(1 - S_{wr} - S_{gr})$ $m_w = 1 - 1/n_w$ $m_g = 1 - 1/n_g$	$P_{c} = P_{0}(S_{we}^{-1/m_{c}} - 1)^{1-m_{c}}$ $S_{we} = (S_{w} - S_{wr})/(1 - S_{wr} - S_{gr})$ $m_{c} = 1 - 1/n_{c}$				

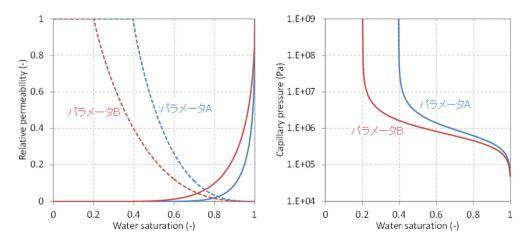


図 4.3-12 要素試験の再現解析によって同定された相対浸透率と毛細管圧力

$$(P_g \le P_w + P_s) \qquad \phi = \phi_0 (1 + C_r (P - P_0)) 
K = K_0 
(P_g > P_w + P_s) \qquad \phi = \phi_0 (1 + C_r (P_s - P_0) + FC_r (P_s - P_0)) 
K = CK_0 (\phi/\phi_0)^n$$

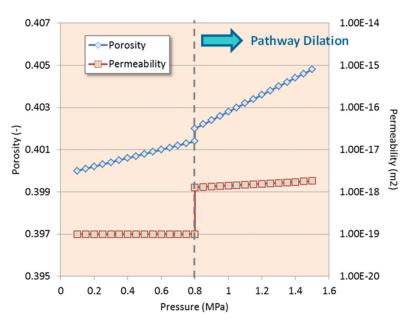


図 4.3-13 流路拡幅による絶対浸透率と間隙率の変化イメージ

本検討で取扱う流体(水、空気)の物性を示す。本検討では等温状態(25°C)とし、流体物性 を圧力によってのみ変化させる。

標準大気圧101,325(Pa)での水の密度 $\rho_0$ を997.04( $kg/m^3$ )、粘性係数 $\mu_0$ を0.890 × 10<sup>-3</sup>(Pas)とし、以下の式により水圧の関数として取り扱う。

$$\rho = \rho_0 \left( 1 + C_f (P_w - P_0) \right) \tag{4.3-1}$$

$$\mu = \mu_0 (1 + C_\mu (P_w - P_0)) \tag{4.3-2}$$

ここに、 $\rho$ 、 $\mu$ 、 $C_f$ 、 $C_\mu$ 、 $P_w$ はそれぞれ、水の密度 $(kg/m^3)$ 、粘性係数(Pas)、圧縮率(1/Pa)、粘性係数の増加率(1/Pa)、水圧(Pa)であり、圧縮率には $0.45\times 10^{-9}(1/Pa)$ 、粘性係数の増加率には $1.0\times 10^{-10}(1/Pa)$ を設定した。

標準大気圧の空気の密度を $1.184(kg/m^3)$ 、粘性係数を $18.2 \times 10^{-6}(Pas)$ 、密度はガス圧に比例 するものとし、粘性係数は変化しないものとした。

初期条件は、全域に対して 0.3MPa の圧力を与え、完全に飽和した状態とした。

注入層の内側に試験と同じ 0.1MPa/7 日の段階昇圧条件の固定ガス圧を与え、排出層は初期圧力による定圧条件として境界条件を設定した。

上述したパラメータ A、B を用いて、構築した頂部モデルと側部モデルに適用した計 4 ケースの計算を実施し、累積排水量の実測データとの比較を行った。

なお、解析コードには多相多成分流体を対象とした汎用地圏流体シミュレータ GETFLOWS (General- purpose Terrestrial fluid-FLOW Simulator)を用いた。

## (b) 予測解析結果

累積排水量の予測解析値と実測値とを比較したものを図 4.3-14 に示す。実測された累積排水量が負の値となっている後面を除き、いずれの面においても計算された累積排水量は過小評価する結果となった。これらの結果の違いについては、数 cm 程度の要素試験と数 10cm スケールのモックアップ試験で、供試体の締固め度合いや不均質性の違いなどが要因の1つとして考えられる。

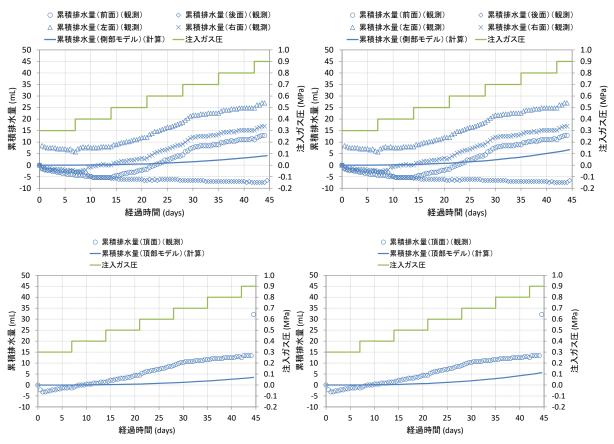


図 4.3-14 要素試験によって同定されたパラメータによる累積排水量の再現状況

# ③ モックアップ試験結果の逆解析と再現性向上のための改善策の提案結果

前項「②モックアップ試験の予測解析と評価結果」を受けた解析評価における再現性向上のため、本項ではベントナイト中のガス移行挙動に影響度が高いパラメータを抽出するとともに、再現性向上に必要な要因を明らかとしたうえで、これらを未知変数とした逆解析手法を提案、実施することとした。

# (a) 逆解析条件

目的関数は、累積排水量と排出ガス量に対して観測と計算の残差二乗和とした。流体物性については予測解析と同一条件を用いた。水理物性に関して、間隙率と固相圧縮率については以下の値を設定し与条件として扱う。

- ・ 間隙率: 0.41185(-)
- 固相圧縮率: 1.0×10<sup>-9</sup>(1/Pa)(仮定値)

なお、逆解析によって同定する未知パラメータは、根拠と共に以下の通り抽出した。

- ・ 絶対浸透率(水相と気相は同じとし、要素試験で同定されたパラメータの値 $7.121 \times 10^{-20} (m^2)$ を初期値として使用)
  - ⇒抽出根拠:ガス移行場(緩衝材)中の基本的な気液相の通り易さを示すものであり、移行場(緩衝材)の密度不均質性等に影響を受けて変動し得る(低密度な場がある場合は増大する等、未知パラメータとなり得る)物性値であるため。
- 毛細管圧力曲線を表現する構成モデルパラメータ
   ⇒抽出根拠:当該構成モデルパラメータのうち「P0」を対象とする。毛細管圧力曲線の形状(保水力)を決定するためのパラメータであり、ガス移行場(緩衝材)の密度不均質性等に影響を受けて変動し得る(低密度な場がある場合は保水性が減少する等、未知パラメータとなり得る)物性値であるため。
- 相対浸透率曲線を表現する構成モデルパラメータ
   ⇒抽出根拠:当該構成モデルパラメータのうち「残留飽和度」を対象とする。気液相の相対的な通り易さを決定する相対浸透率曲線の形状、および有効飽和度を介して上記の「P0」とともに毛細管圧力を規定するパラメータであり、ガス移行場(緩衝材)の密度不均質性等に影響を受けて変動し得る(未知パラメータとなり得る)物性値であるため。
- 流路拡幅を表現する構成モデルパラメータ
   ⇒抽出根拠:上記3つのパラメータ検討だけでは表現できない、ガス移行場(緩衝材)に
   おける破過挙動を規定するものであり、破過時に観測される急激な排水挙動の表現に必要なパラメータであるため。

# (b) 逆解析手法

本検討における逆解析には、米地質調査所により公開されている汎用逆解析プログラム UCODE\_2014 を用いた。UCODE\_2014 は JUPITER API と呼ばれる逆解析、感度解析及び不確実性評価のための標準インターフェースを搭載し、解析コードのソースプログラムを一切変更 することなく、入出力ファイルのみの操作により多数の試行計算を容易に自動化することが可能 である。逆解析に必要な未知パラメータ、制約条件および目的関数の設定は任意に行うことができる。図 4.3-15 に GETFLOWS を例に UCODE\_2014 を用いた自動逆解析の流れを示す。

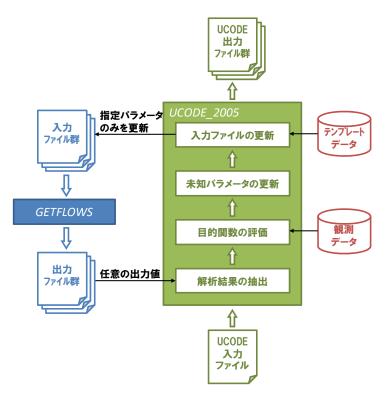
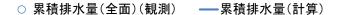


図 4.3-15 GETFLOWS+UCODE 2014 による逆解析の流れ

# (c) 逆解析結果

まず、底部のパラメータを同定するために、試験系の 1/4 エリアを対象とした格子モデルを用いて、試験体全体が均質と仮定した再現解析を実施した。逆解析による累積排水量の再現結果を図 4.3-16 に示す。



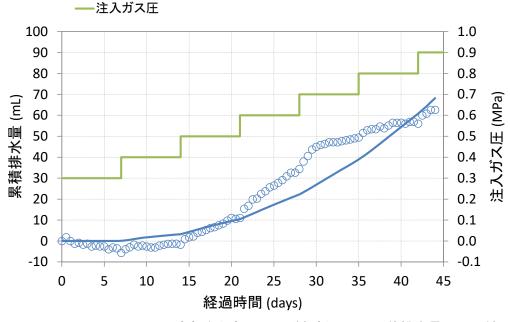


図 4.3-16 底部を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果

次に、頂部と側部の格子モデルを用いて、各エリアのパラメータ同定を行った。なお、この際 に、底部のパラメータは同定されたもので固定して逆解析を実施している。

頂部、前部(第1面)、後部(第3面)、左部(第2面)、右部(第4面)からの累積排水量の再現結果を図 4.3-17~図 4.3-21 に、図 4.3-22 には排気流量の再現解析結果を示す。なお、後部(第3面)については実測されている累積排水量が試験期間を通してマイナスとなっているため、逆解析を行わず、既往検討においてこれまでに同定されてきたパラメータのうち、最も排水しにくいパラメータ(絶対浸透率や水の相対浸透率が小さい・ガス相の相対浸透率が大きい・毛細管圧力が大きい)を用いるものとした。

一連の検討を通じて同定されたパラメータを表 4.3-5 に、相対浸透率と毛細管圧力曲線を図 4.3-21 に示した。比較のために、平成 31 年度検討において実施された、モックアップ試験と同一材料を用いた要素試験の再現解析によって同定された 2 つのパラメータ A、B についても示している。これらを見ると、逆解析を実施していない後部(第 3 面)の相対浸透率と毛細管圧力を除いて、ほぼ同程度のパラメータが得られる結果となった。左部(第 2 面)については、排水量が他よりも多かったことから、やや高飽和度域で毛細管圧力が小さい曲線を得た。また、排気流量の再現解析により、ガス排出挙動の急増を表現する「流路拡幅を表現する構成モデル」のパラメータ C、D, C D, D0 を得た。

同定されたこれらのパラメータを用いて、フル三次元モデルでの再現解析を行った結果を以降 に示す。

# ○ 累積排水量(頂面)(観測) ——累積排水量(計算)

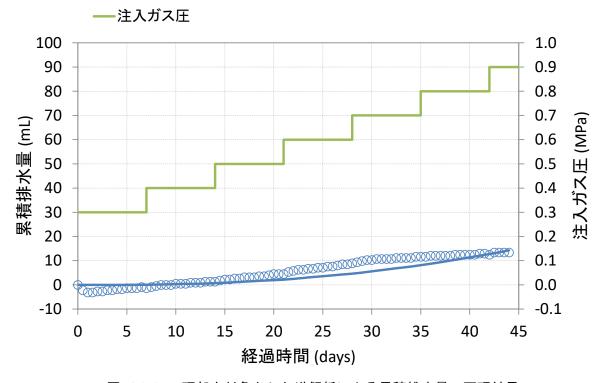


図 4.3-17 頂部を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果

# ○ 累積排水量(前面)(観測) ——累積排水量(計算)

# ― 注入ガス圧

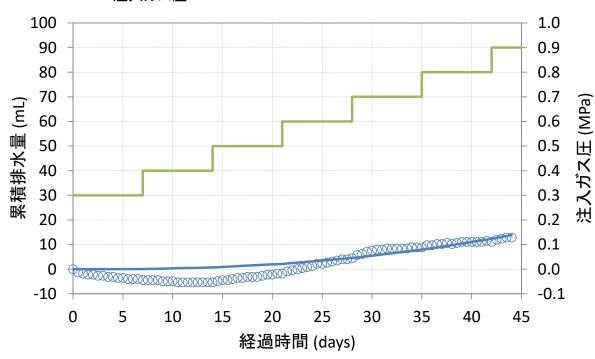


図 4.3-18 前部 (第1面) を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果

○ 累積排水量(後面)(観測) ――累積排水量(計算)

# ――注入ガス圧

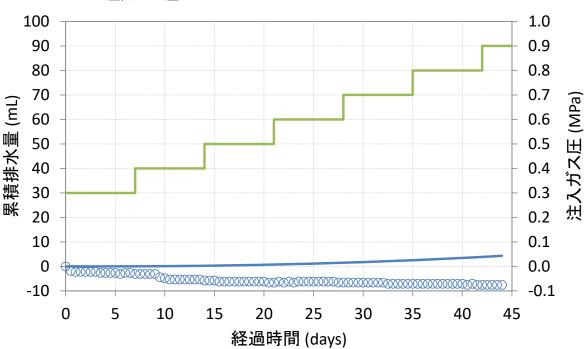


図 4.3-19 後部 (第3面)を対象とした累積排水量の再現結果

# ○ 累積排水量(左面)(観測) ——累積排水量(計算)

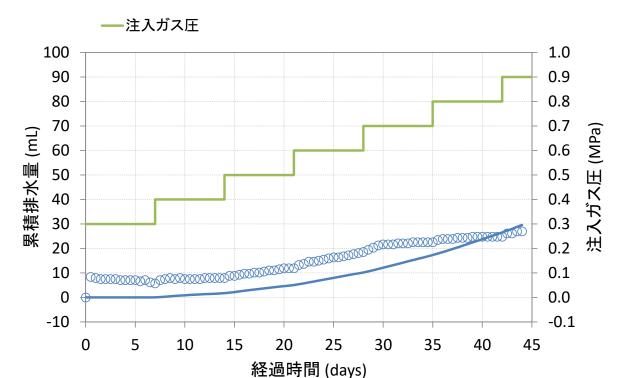


図 4.3-20 左部 (第2面) を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果

# ○ 累積排水量(右面)(観測) ――累積排水量(計算)

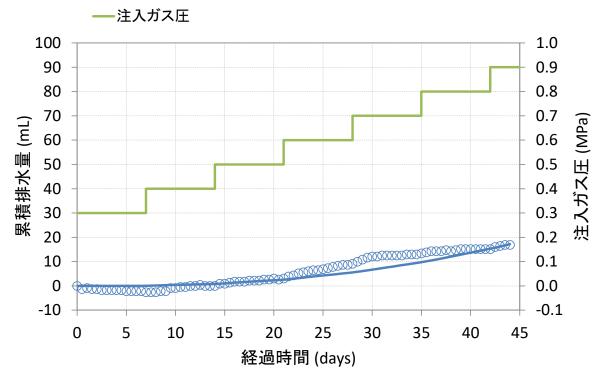


図 4.3-21 右部 (第4面) を対象とした逆解析による累積排水量の再現結果

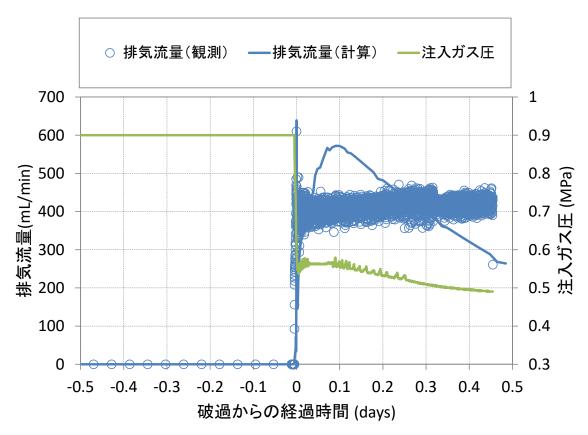


図 4.3-22 左部 (第2面)を対象とした排気流量の再現結果

表 4.3-5 モックアップ試験の逆解析によって同定されたパラメータ

供試体	底部	頂部	前部(第1面)	後部(第3面)	左部(第2面)	右部(第4面)
$K_0$ $(m^2)$	9.018 × 10 <sup>-20</sup>	1.144 × 10 <sup>-19</sup>	9.043 × 10 <sup>-20</sup>	2.679 × 10 <sup>-20</sup>	1.954 × 10 <sup>-19</sup>	1.212 × 10 <sup>-19</sup>
φ <sub>0</sub> (–)	0.41185	0.41185	0.41185	0.41185	0.41185	0.41185
$C_r(1/Pa)$	1.0 × 10 <sup>-9</sup>					
$S_{wr}(-)$	0.02589	0.008081	0.006647	0.3867	0.01025	0.01632
$S_{gr}(-)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$n_w(-)$	1.906	1.843	1.883	1.449	1.838	1.842
$n_g$ (-)	7.438	6.883	7.321	13.70	6.536	7.110
$P_0$ (MPa)	0.2478	0.2398	0.2439	0.6610	0.139	0.2379
$n_{c}\left( -\right)$	2.388	2.412	2.467	1.821	1.634	2.554
C (-)	_	_	_	_	1.0 × 10 <sup>6</sup>	_
n (-)	_		_	_	1.0	
F (-)	_	_	_	_	1.0	_
$P_s$ (MPa)	_		_	_	0.194	_

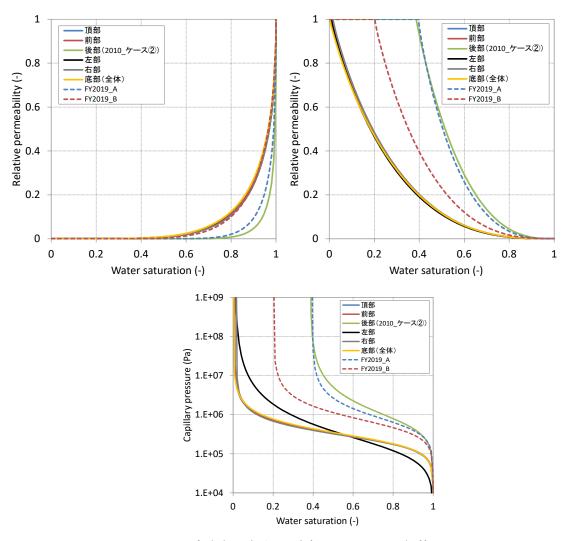


図 4.3-23 同定された相対浸透率(上段)と毛細管圧力(下段)

# ④ モックアップ試験系のフル三次元モデル化検討結果

モックアップ試験系を表現する三次元モデルを構築した。構築したモデルを図 4.3-24 に示す。 逆解析用モデルと同様に、格子解像度は 5 mm とし、外周部には排出層を、内部にはガス注入の ための注入層を設けた。各エリアで同定されたパラメータを適用するために、図 4.3-25 に示すようにベントナイトに対して領域を区分した。

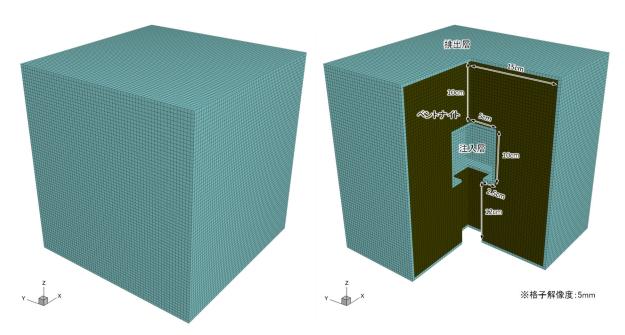


図 4.3-24 モックアップ試験系のフル三次元モデル



図 4.3-25 ベントナイトの領域区分

# ⑤ フル三次元モデルでの再現解析 (二相流解析等) 検討結果

構築した三次元モデルに対して、逆解析で同定されたパラメータを区分した領域にそれぞれ適用し、フル三次元モデルによる再現解析を試みた。累積排水量の再現結果を図 4.3·26 に示す。また、各エリアからの累積排水量の再現結果についても図 4.3·27 に示した。これらの結果を見ると、個別の解析とほぼ同程度の再現結果を得ることができていることが分かる。しかしながら、後部(第3面)については、実測されている累積排水量がマイナスであるため、解析では表現す

ることが困難であり、その分だけ全体の累積排水量を過大評価する結果となっている。

そこで、試験開始直後から 10mL 程度の排水が観測され、最も排水量が多い左部 (第2面)と、後部 (第3面) の累積排水量を合算し、逆解析によるパラメータ同定の再実施を行った。

なお、累積排水量を過大評価する再現解析結果ではあるが、参考のために、各面からの累積排水量分布の時間変化を図 4.3-28 に示す。実測においても累積排水量が多かった左部(第 2 面)における排水量が多い傾向が見られる。

# ○ 累積排水量(全面)(観測) ——累積排水量(計算)

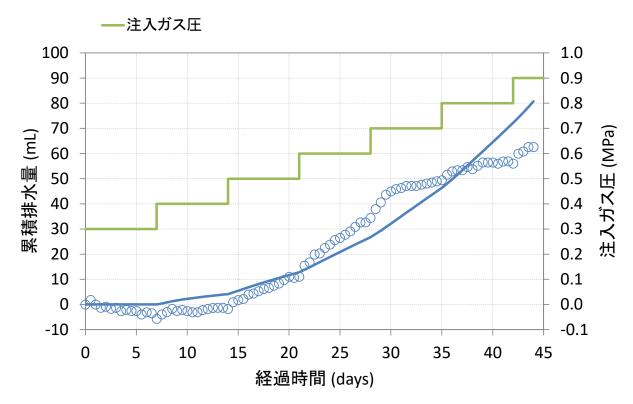


図 4.3-26 フル三次元モデルによる累積排水量の再現解析結果

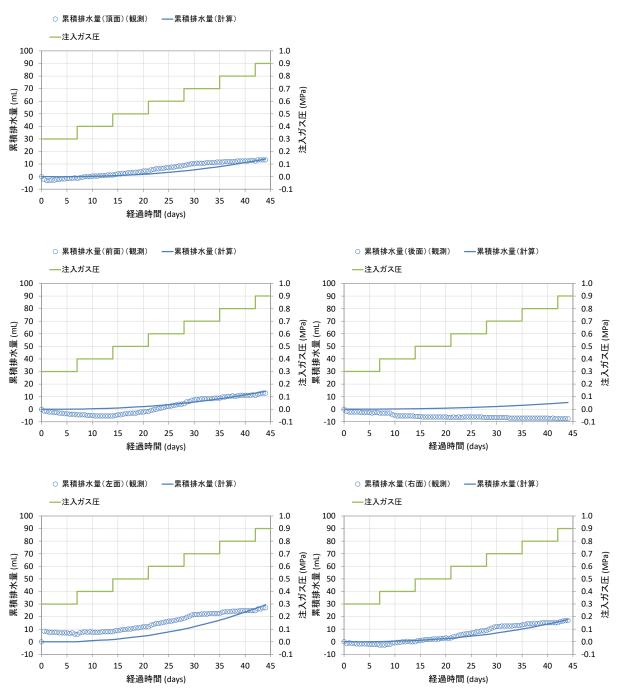


図 4.3-27 各エリアからの累積排水量の再現解析結果

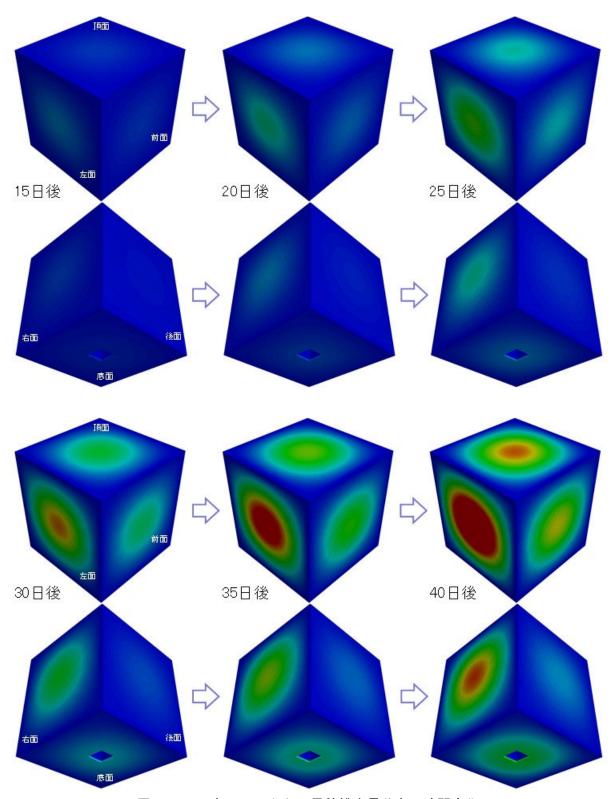


図 4.3-28 各エリアからの累積排水量分布の時間変化

左部(第 2 面)と後部(第 3 面)の累積排水量を合算し、これらのエリアを均質と仮定した場合に、逆解析によって累積排水量の再現を試みた。累積排水量の再現結果を図 4.3-29 に示す。同定されたパラメータを表 4.3-6 に、相対浸透率と毛細管圧力曲線を図 4.3-30 にそれぞれ示す。比較のために、平成 31 年度検討において実施された、モックアップ試験と同一材料を用いた要素試験の再現解析によって同定された 2 つのパラメータ A、B についても示している。これらを見ると、左部(第 2 面)と後部(第 3 面)からの累積排水量を合算して捉えた場合、ほとんど同程度の二相流曲線が得られる結果となっていることが分かる。絶対浸透率についても同定された値は、 $6.364 \times 10^{-20} \sim 1.212 \times 10^{-19}$  ( $m^2$ )と倍程度の幅に収まる結果となった。

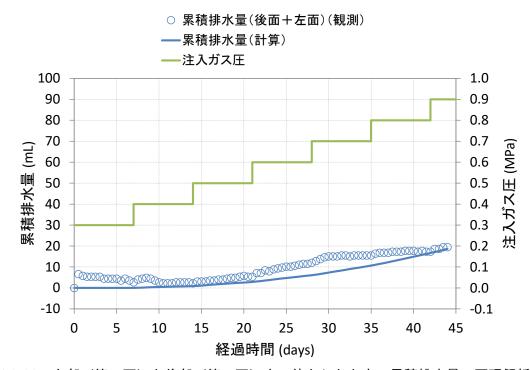


図 4.3-29 左部 (第2面) と後部 (第3面) を一体としたときの累積排水量の再現解析結果

表 4.3-6 左部(第2面)と後部(第3面)を一体とした場合に同定されたパラメータ

供試体	底部	頂部	前部(第1面)	後部(第3面)	左部(第2面)	右部(第4面)
$K_0 (m^2)$	$9.018 \times 10^{-20}$	$1.144 \times 10^{-19}$	$9.043 \times 10^{-20}$	6.364	× 10 <sup>-20</sup>	1.212 × 10 <sup>-19</sup>
$\phi_0 (-)$	0.41185	0.41185	0.41185	0.41	185	0.41185
$C_r(1/Pa)$	1.0 × 10 <sup>-9</sup>	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	1.0 ×	: 10 <sup>-9</sup>	1.0 × 10 <sup>-9</sup>
$S_{wr}(-)$	0.02589	0.008081	0.006647	0.00	251	0.01632
$S_{gr}(-)$	0.0	0.0	0.0	0	0.0	
$n_w(-)$	1.906	1.843	1.883	1.832		1.842
$n_g$ (-)	7.438	6.883	7.321	6.705		7.110
$P_0$ (MPa)	0.2478	0.2398	0.2439	0.334		0.2379
$n_c(-)$	2.388	2.412	2.467	2.528		2.554
C (-)	_	_	_	— 5.0 × 10 <sup>7</sup>		_
n (-)	_	_	_	<b>—</b> 1.0		_
F (-)		_			1.0	_
$P_{s}$ (MPa)	_	_	_	_	0.275	_

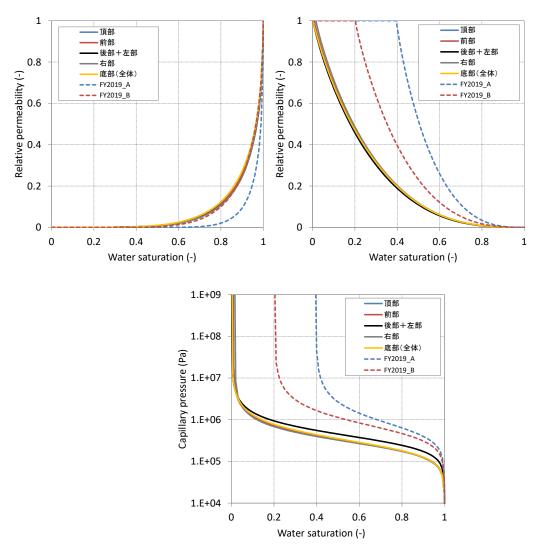


図 4.3-30 左部(第2面)と後部(第3面)を一体とした場合に同定された相対浸透率、毛細管圧力曲線

ここで得られたパラメータを適用して、再度、フル三次元モデルによる再現解析を試みた。累積排水量の再現結果を図 4.3·31 に示す。また、各エリアからの累積排水量と排気流量の再現結果を、それぞれ、図 4.3·32、図 4.3·33 に示した。これらの結果を見ると、各エリア個別に同定したパラメータを適用することによって、全体の累積排水量は実測データと良く整合する結果を得ることができており、個別の解析ともほぼ同程度の再現結果が得られていることが分かる。排気流量についても観測データと比較して計算はやや少ないものの、破過後の注入ガス圧低下に伴い、排気流量が急激に低下し、その後、概ね排気流量を維持する傾向を再現できている。

この結果を用いて、各面からの累積排水量分布の時間変化を図 4.3·34 に示した。頂部と右部 (第4面) からの累積排水量がやや多い分布となっている。

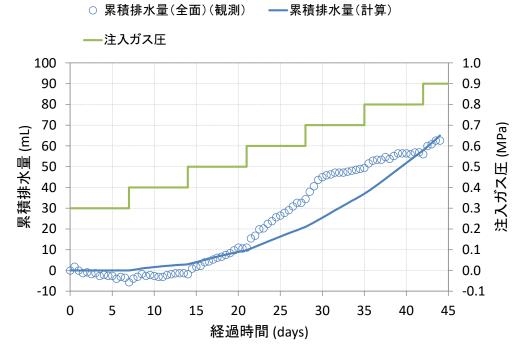


図 4.3-31 左部 (第2面) と後部 (第3面) を一体とした場合に同定されたパラメータを適用 した場合のフル三次元モデルによる累積排水量の再現解析結果

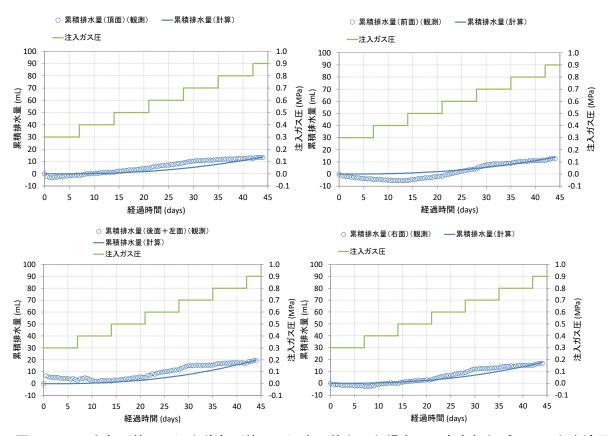


図 4.3-32 左部(第2面)と後部(第3面)を一体とした場合に同定されたパラメータを適用 した場合の各エリアからの累積排水量の再現解析結果

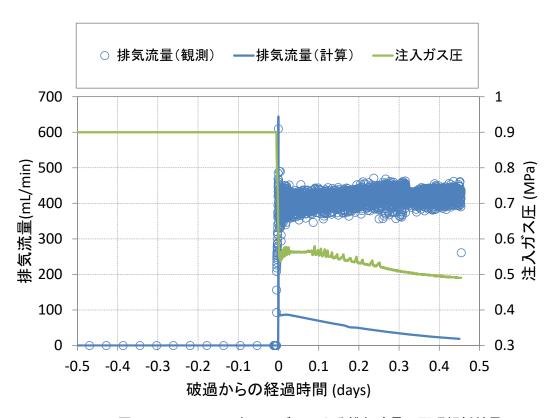


図 4.3-33 フル三次元モデルによる排気流量の再現解析結果

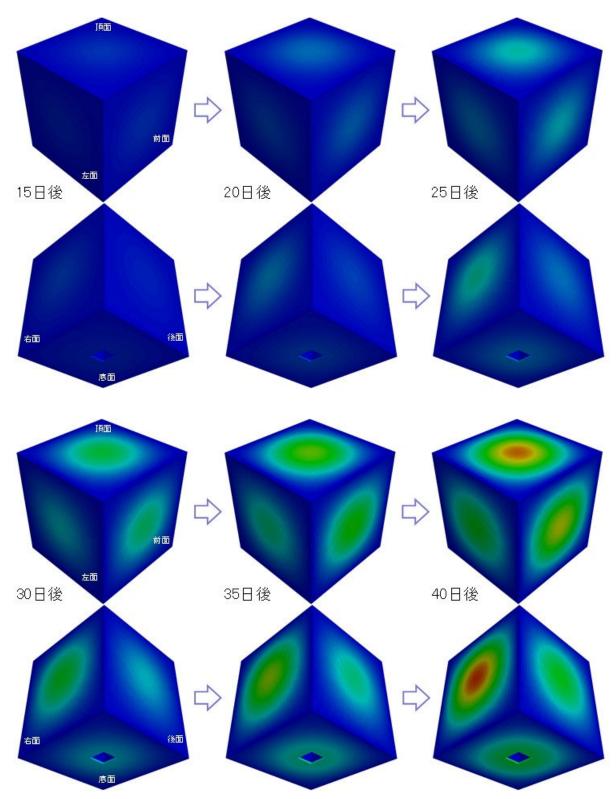


図 4.3-34 左部 (第2面) と後部 (第3面) を一体とした場合に同定されたパラメータを適用 した場合の各エリアからの累積排水量分布の時間変化

#### ⑥ フル三次元解析結果の評価と妥当性の確認結果

モックアップ試験系におけるガス移行試験の再現とパラメータ同定を目的とした検討を実施した。ガス移行試験では、5 つの面からの排水量や排気量が観測されており、面ごとにややばらつきのある結果が得られていたため、試験体を頂部と側部(前部、後部、左部、右部)、底部の6 エリアに区分し、それぞれのエリアに対して排水量に着目した逆解析によってパラメータ同定を試みた。なお、後部については試験を通じて累積排水量がマイナスとなっていたため、試験開始直後から10mL程度の排水が観測され、最も排水量が多い左部と累積排水量を合算し、これらの2 つのエリアは連続しているとしてパラメータ同定を行った。逆解析の結果、累積排水量や排気流量を良く再現するパラメータを同定することができた。同定された相対浸透率、毛細管圧力を比較すると、ほとんど同程度の曲線が得られる結果となり、絶対浸透率についても同定された値は、 $6.364 \times 10^{20} \sim 1.212 \times 10^{-19}$  ( $m^2$ )と倍程度の幅に収まる結果となった。

次に各エリアで同定されたパラメータをモックアップ試験系のフル三次元モデルに適用することによってガス移行試験の再現を試みた。排水量に関する再現解析の結果、全体の累積排水量は実測データと良く整合する結果を得ることができ、さらに、前記6分割での解析ともほぼ同程度の再現結果を得ることができた。排気量についても観測データと比較して計算結果はやや少ないものの、破過後の注入ガス圧低下に伴い、排気流量が急激に低下し、その後、概ね排気流量を維持する傾向を再現できており、概ね観測と整合する結果を得ることができた。

後部と左部を一体として考えれば、モックアップ試験系のガス移行試験は、どのエリアについても概ね同様の挙動を示していたことになり、ほぼ同程度のパラメータによって試験データを再現可能であり、不均質性はそれほど大きくなかったことが示唆された。

#### 3) アップスケーリングに関する検討

#### ① 処分坑道のモデル化と解析評価の試行に係る検討結果

処分坑道におけるガス移行挙動が「ガス移行場の状態」によってどの程度の影響を受けるかを 把握するため、処分坑道の構成部材のうち主に「底部緩衝材〜埋め戻し材」の状態依存性把握に 着目したモデル化と解析評価の試行に係る検討を実施することとした。

対象とする処分システムは、NUMO 包括的技術報告書(2021)に示された TRU 廃棄体グループ 2 の処分坑道とし、地質環境条件は深成岩類、処分深度は地表面より 1,000m とした。

当該処分坑道概念の横断面を図 4.3-35 に示す。

# (a) 二相流解析 (解析コード: GETFLOWS) のためのモデル化検討

ここでは、気液二相流解析コードである GETFLOWS (General- purpose Terrestrial fluid-FLOW Simulator、多相多成分流体を対象とした汎用地圏流体シミュレータ)を用いた解析評価を前提とした解析モデルの構築を検討した。

解析対象範囲は、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 までをモデル化とした。

構築した解析モデルをに図 4.3-36 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、EDZ (掘削影響域)、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 となった。

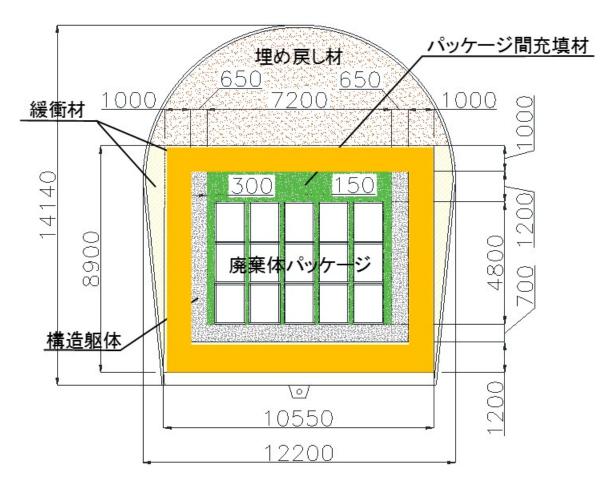


図 4.3-35 対象とする処分坑道概念 (出典: NUMO 包括的技術報告書(2021))

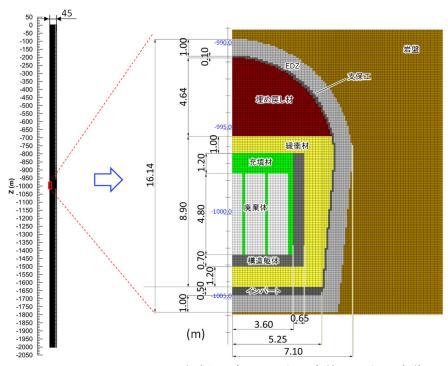


図 4.3-36 解析モデル図 (左:全体図、右:坑道周辺拡大図)

### (b) 力学連成二相解析のためのモデル化検討

力学連成二相流解析コードである Code\_Bright を用いた解析評価を前提とした解析モデルの構築を検討した。

モデル化の対象範囲は、処分坑道(人工バリア)のガス移行に伴う詳細な力学連成挙動を評価するため、人工バリアの全断面を対象領域とした。

### (c) 二次元断面モデルによる解析評価の試行に係る検討

本項目とは別途実施中である「ガス発生評価」の検討において、ガス発生量に対する周辺人工バリアの飽和状態と廃棄体パッケージの開口時期の影響検討の必要性が提示されており、ガス発生量と発生時期・緩衝材の飽和状態等が二次元解析結果に対して大きな影響を与え得ることが示唆されている。

そこで今年度は、その影響の程度を効率的に解析評価するために、先に構築した二次元解析モデルをベースとして、処分坑道を鉛直方向に輪切りにした断面における中央部のみを抽出した一次元系として取扱うモデル化を検討した。構築した格子モデルを図 4.3-37 に示す。

なお、本検討では、水・ガス二相流解析(力学連成は非考慮)を行うこととし、用いる解析コードはGETFLOWSとした。

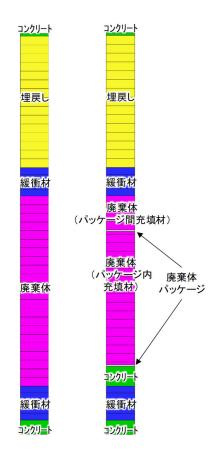


図 4.3-37 感度解析に用いる解析モデル

(左:廃棄体パッケージを含まない簡易モデル、右:廃棄体パッケージを含む詳細モデル)

### ② ガス移行場の状態を考慮した解析条件の設定結果

ガス発生量に対する周辺人工バリアの飽和状態と廃棄体パッケージの開口時期の影響検討の必要性が提示されており、ガス発生量と発生時期・緩衝材等の飽和状態等が解析結果に対して大きな影響を与え得ることが示唆されているが、これらの因子を処分場のガス移行挙動に与える「場の状態」に反映する場合、「廃棄体領域の状態(ガス発生の有無・発生速度の変遷・初期飽和度)」および「それ以外の人工バリア材料の初期飽和度」に置き換えることが出来る。「廃棄体領域の状態」は処分坑道内で生じ得るガス圧の最大値を左右し、「それ以外の人工バリア材料の初期飽和度」については「ガス発生速度(主に材料中の間隙水の放射線分解ガス生成速度)を左右する「廃棄体領域の飽和度変遷(飽和完了までの時間)」を左右する可能性があるためである。

そこで本項では、上記に対応する解析条件として「解析ケース」・「材料条件(流体・水理物性・物質移行パラメータ)」および「初期境界条件」について検討した。

### (a) 解析ケース

感度解析のケース設定を行う。ここでは、解析コードや初期状態、ガス溶解の有無、緩衝材パラメータに着目したに示すケースを設定した。なお、ケース3は廃棄体パッケージの開口時期に関する解析ケースである。

			五 4.0 7	心汉加加	· Æ	
_	ケース	初期状態	ガス発生	ガス溶解	解析モデル	_
_	1	飽和	考慮する	考慮しない	簡易モデル(図 4.3-37)	_
	2	飽和	考慮する	考慮する	$\uparrow$	
	3	不飽和	考慮しない	考慮しない	詳細モデル (図 4.3-37)	

表 4.3-7 感度解析のケース一覧

## (b) 解析条件

流体物性、水理物性、物質移行パラメータ、廃棄体領域からのガス発生に関する条件設定の詳細は Appendix VII に示す。

#### (c) 初期・境界条件

初期状態として、ガス相圧力は全ケースで0.1 MPaとし、水相飽和率は解析ケースに応じて水で飽和した状態ケース(解析ケース1および2に対応)と不飽和状態ケース(解析ケース3に対応)を設定した。なお、水素ガスの初期溶解濃度については、初期飽和ケースでは濃度ゼロを、初期不飽和ケースでは大気圧における飽和溶解濃度を設定した。

水理的な境界条件として、表 4.3-8 に示した圧力を与えるものとし、側面は閉境界とした。 なお、初期不飽和状態を想定したケース 3 においては、50 年までは坑道内は大気圧開放条件に 設定するとともに、廃棄体パッケージに関する水理条件は表 4.3-9 の通りとした。

	文 110 0 937 X 11 (工圖 「圖					
	0~50年	50~60年	60~150年	150~10,000年		
水理条件 (上面・下面)	0.1 MPa	0.1~1.0 MPa まで線形に変化	1.0~10 MPa まで線形に変化	10 MPa		
水理条件(側面)		閉	境界			

表 4.3-8 境界条件(上面・下面・側面)

表 4.3-9 境界条件(廃棄体パッケージ、解析ケース3に対応)

	0~325年	325~10,000年
水理条件	閉境界	0.1~1.0 MPa
<b>小</b>	7月-5月-71	まで線形に変化

## (d) 出力諸量

出力諸量を以下に示す。なお、評価点は図 4.3-38 に示す位置とした。

- 評価点におけるガス相圧力、水相圧力、水相飽和度の時間変化
- ガス相圧力、水相飽和度分布

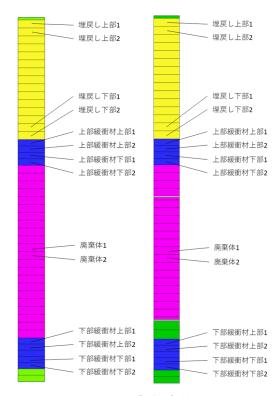


図 4.3-38 評価点位置図

(左:簡易モデル[解析ケース1、2に対応]、右:詳細モデル[解析ケース3に対応])

#### ③ 感度解析の実施結果

#### (a) 解析ケース1、2 (ガス溶解の有無)

初期状態として水で完全に飽和した設定を与え、ガス発生を考慮したケース 1、2(ガス溶解の有無)の結果を下記に示す。

ガス溶解を考慮したケース 2 では、ガス発生量が多い期間を除いて、ガス相がほとんど形成することなく、ガス溶解と水中での拡散によって移行する挙動が見られた。一方、ガス溶解を考慮しないケース 1 では、ガス相が形成され、ガス状態によってガスが移行していく挙動が示された。 結果の詳細図は Appendix に示す。

# (b) 解析ケース3

初期不飽和状態としたケース3の結果を下記に記す。

ケース 3 では、廃棄体からのガス発生がないため、周辺岩盤からの再冠水が 50 年以降進行していく。325 年まではパッケージが健全であるという前提によって不透水条件を設定していることから、廃棄体内部への再冠水は進行しない。325 年以降には、再冠水が急激に進行し(スパイク状の圧力低下とその後の上昇、急激な水飽和率上昇が見られる)、数年程度で概ね飽和状態に至る結果となった。

結果の詳細図はAppendixVIIに示す。

# ④ アップスケーリングした際の解析評価で留意すべき課題の整理結果

感度解析結果の評価項目について、解析モデルをアップスケーリング(処分坑道の鉛直一次元モデル→二次元断面モデル)した際に受け得る影響の程度を予測するとともに、二次元断面モデルでの解析において留意すべき課題(影響の程度を考慮した二次元断面モデルでのパラメータ設定や解析手法等に関する課題)を抽出し、整理した。

処分坑道の一次元モデルによる感度解析結果より、主に以下のことが分かった。

- ・ 所定のガス発生速度を設定したガス移行解析では、処分坑道内で生じ得るガス圧の最大値 は廃棄体領域で約 10MPa 程度と見積もられたが、発生したガスの間隙水への溶解を考慮 すると、ガス相が形成されずに水中での拡散が支配的となり、人工バリア材の飽和度が低 下せずに(処分坑道からの排水が生じずに)廃棄体領域が常に飽和状態に保たれる(不飽 和状態にはならない)可能性が示唆された
- ・ ただし、水とガスの流れが1方向(鉛直方向)のみであり、実際に想定される流れ(鉛直方向に加えて水平方向)が考慮されないため、処分坑道内で生じ得るガス圧の最大値を過大評価している可能性がある
- ・ 廃棄体領域の飽和度変遷に着目するため、ガス発生は考慮せず廃棄体パッケージの寿命を 考慮した(325年までは地下水の浸潤を防ぐものとして不透水条件とした)二相流解析で は、パッケージの寿命が尽きた後、速やかに廃棄体領域内に地下水が浸潤し、飽和状態に 至る可能性が示唆された

一方で、前項「4.3.2(3) 2) ⑥フル三次元解析結果の評価と妥当性の確認結果」で述べたように、要素試験系(一次元のガス移行場)結果より同定した物性値(ガス移行解析のモデルパラメータ等)をモックアップ試験系のような三次元のガス移行場の挙動評価に適用するためには、移行場のスケールに応じた物性値(絶対浸透率等)の補正が必要である。

以上を整理すると、アップスケーリングによる解析評価に際しての課題等は表 4.3-10 のように抽出・整理できる。

表 4.3-10 アップスケーリングによる解析評価に際しての課題等

検討内容	影響の程度と抽出された課題
A:再現解析 (要素試験:一次元系⇒モックアップ	・ 一次元系から同定されたパラメータでは、緩
試験:三次元系)	衝材(三次元のガス移行場)からの排水量を
	過少評価する可能性がある
	・ ガス移行場のスケールに応じたパラメータ
	の補正(不均質性を考慮した絶対浸透率の設
	定等) が必要である
B:感度解析(処分坑道:一次元系⇒処分坑道:二	・ 一次元の解析モデルでは、処分坑道内(二次
次元系)	元) で発生し得る最大ガス圧を過大評価する
	可能性がある
	・ ガスの蓄圧箇所を予め想定する等した(異方
	性の考慮等) パラメータの設定が必要である
C:上記「A」と「B」の検討結果を踏まえたアッ	・ 解析モデルに設定するパラメータによって
プスケーリングによる解析評価(処分坑道の	は、処分坑道内で発生し得る最大ガス圧の過
二次元ガス移行解析評価)	大評価や排水量を過少評価する可能性があ
	る
	・ ガス移行場の不均質性を考慮したパラメー
	タの設定方法(異方性を考慮したガス移行解
	析モデルへのパラメータ適用方法や大きさ)
	を確立したうえでの解析評価が必要である

二次元解析モデルに対する異方性を考慮したパラメータの設定法については、例えばモデル内の各領域にランダム設定する手法等が考えられるが、パラメータの大きさについては二次元解析モデルに適用すべきパラメータの或る幅を以って設定・適用し、解析評価することで生じ得る現象の幅(処分坑道内で生じ得るガス圧の変動幅、および処分坑道からの排水量の変動幅等)を把握することが、課題解決策の一つとして挙げられる。

その一例として、試験結果の高い再現性が得られた(緩衝材のガス移行解析パラメータ)を下表に示す。

表 4.3-11 モックアップ試験の逆解析によって同定されたパラメータ

パラメータ	記号	排水量大を想定するケース ⇒ モックアップ試験のうち 排水量が大きな供試体左 面(第2面)の挙動を再現 するパラメータ	排水量小を想定するケース ⇒ モックアップ試験のうち 排水量が比較的小さな供 試体左(第2面)+後面 (第3面)の挙動を再現 するパラメータ
—————————————————————————————————————	$K_0$ $(m^2)$	$1.954 \times 10^{-20}$	$6.364 \times 10^{-20}$
間隙率	$\phi_0\left(-\right)$	0.41185	0.41185
固相圧縮率	$C_r(1/Pa)$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$
相対浸透率・ 毛細管圧力	$S_{wr}(-)$	0.01025	0.00251
	$S_{gr}\left( -\right)$	0.0	0.0
	$n_w(-)$	1.838	1.832
	$n_g(-)$	6.536	6.705
	$P_0$ (MPa)	0.139	0.334
	$n_c(-)$	1.634	2.528
流路拡幅	C (-)	$1.0\!\times\!10^6$	$5.00 \times 10^{7}$
	n (-)	1.0	1.0
	F(-)	1.0	1.0
	$P_s$ (MPa)	0.194	0.275

#### 4.3.3 長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定評価

# (1) 状態設定に係る緩衝材の化学変質モデルの検討

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 化学解析における構成則の妥当性について検討する。

昨年度は粘土層中の透水性について調べることを目的として、球一円板混合系の平衡構造において、空隙構造の幾何学的な情報から Kozeny-Carman 式(以下, KC式)に基づいた透水係数を算出することを試みた。具体的には Kozeny-Carman 型の透水係数の算出に必要な、粘土層中の空隙率・比表面積・屈曲度といった幾何学量を数値解析により求めた。その結果、球の添加は系のマクロな構造を多様に変化させ、透水性を不連続に変化させることが解析結果および解析と同条件で行った実験結果の両方において確認された。

しかしながら、そもそも粘土層に KC 式を適用するには、粘土中の微細な間隙の存在や固体表面の電気的状態をどのように扱うかなど検討すべき点が多く存在する.そこで本年度は粘土層の透水性・物質移動性に関連した空隙特性の評価方法の確立を目指し Kozeny-Carman 型透水係数の各種パラメータに関する基礎的検討を行った。その中でも透水係数に大きな影響を与える屈曲度に着目し、従来考えられてきた粘土の乾燥密度以外の影響因子、例えば2次粒子の形状や配向角度といったマクロな積層構造によって決まる幾何学量の影響について検討を行った。

### 1) 透水性に寄与する間隙の定義

これまで、粘土層中の透水性を評価する 1 つの手法として Kozeny-Carman 型の透水係数が 広く用いられてきた。定数の扱い方など表記方法はいくつか存在するが、例えば次式のように表すことができる。

$$k_{w} = \frac{\rho_{w}g}{\mu_{w}} \frac{\phi}{2\tau^{2}} r_{h}^{2}$$
 (4.3-3)

ここで、 $k_w$ は透水係数、 $\rho_w$ は水の密度、gは重力加速度、 $\mu_w$ は水の密度、 $\tau$ は屈曲度、 $r_h$ は動水半径 (比表面積に関わるパラメータ) である。KC 式 はこれまでに多くの多孔質媒体への適用がなされているが、粘土層へ適用する場合には注意が必要である。KC 式は本来、球状粒子充填層のような、間隙が比較的大きく等方的な系を対象としているのに対し、一般に粘土層は密度条件によっては微小な間隙の存在や流路の異方性、行き止まりの空隙 (袋小路状の空隙) などが多数存在する可能性があるためである。さらに、粘土鉱物の表面は負または正の電荷を帯びているため、空隙中に不動水層のような流れに寄与しない領域が生じる可能性がある。

本研究では粒子クラスタ内の間隙では水は流れないと仮定し、外間隙(マクロポア)のみを考慮した解析を行った。

外間隙のみを考える場合、掴み切れてないところもあるが、クラスタの大きさや形状、配向角度によって水の流れは変化すると考えることができる。そこで本研究では、粒子のマクロな構造が透水性にどのような影響をもたらすのかについて評価を行った。

### 2) 解析の概要

Monte Carlo 法は、ある統計集団の微視的状態を出現確率に応じて乱数により生成させて平衡構造を求める手法であり、分子や粒子集団の熱力学的平衡構造の解析などに用いられる。本手法はこれまで、球状粒子のような等方的な粒子間ポテンシャルを有するような系や、円板状粒子

(platelet)のような非等方的な粒子間ポテンシャルを有するような系の構造解析に用いられてきた。本研究では剛体ポテンシャルを仮定した円板系に本手法を適用し、平衡構造の解析を行った。

### 3) 準安定構造

本研究では、同じ密度条件の粘土粒子層であっても透水性が異なる一つの要因として、粒子が作り出すマクロな構造の違いを考えた。そこで密度条件が同じで構造の異なる粘土粒子層をMonte Carlo 解析により作製し、粒子層のマクロな構造の変化が透水性に及ぼす影響について検討を行った。

マクロな構造の異なる粒子層を得るために、Monte Carlo 解析の初期状態を変化させて準安定構造の計算を行った。準安定構造の例として、図 4.3-39 に乾燥密度  $0.66\,\mathrm{Mg/m^3}$ 、初期角度 $\theta_f$ =  $60.0\,\mathrm{deg}$ . の条件における各計算ステップ (Monte Carlo step) 毎の粒子構造を示す。初期角度 $\theta_f$ とは初期配置の粒子配向角の制限を表し、例えば $\theta_f$ =  $60.0\,\mathrm{deg}$ .では初期状態で垂直方向に対して  $0\,\mathrm{mb}$   $60\,\mathrm{deg}$ .までの配向角度の範囲で粒子を配置する。

図 4.3-39 より、状態(I)から状態(IV)程度までは比較的構造の変化が大きいのに対して、状態(V)から状態(VII)までは構造の変化が小さいことがわかる。本解析では十分な Monte Carlo step を経て、構造の変化が微小になっている構造を平衡構造とは別の準安定構造と判定した。

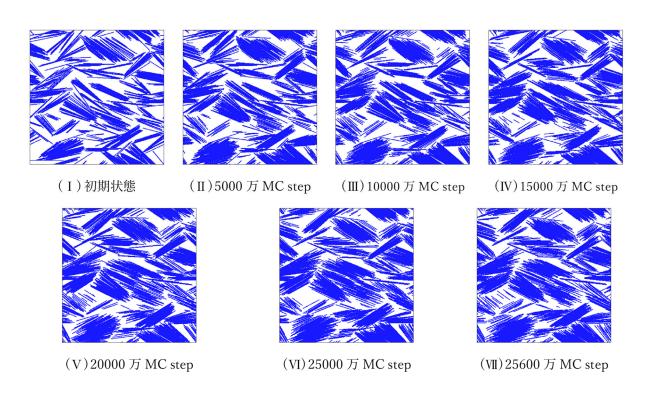


図 4.3-39 MC step と構造の変化 (乾燥密度  $0.66 \,\mathrm{Mg/m^3}$  初期角度  $q_f = 60.0 \,\mathrm{deg.}$ )

### 4) 空隙特性量の評価

### ① 有効空隙率の算出

先に述べたように、本研究では流体の連続体性の観点から、ナノメートルサイズの微小間隙は透水性に寄与しないと仮定している。しかしながら、従来の研究のように粒子クラスタ内に存在する内間隙とクラスタ外に存在する外間隙を明確に区別するのは難しい。そこで本解析では、内間隙と外間隙を明確に区別せず、間隙のサイズのみで透水性に寄与する流路を抽出する。具体的

には、得られた粒子構造に対して粒子表面から数 nm の空間を「塗り潰す」ことで、流れに寄与する空隙を抽出し有効空隙率を算出した。

表 4.3-12 で示した有効空隙率に対して考察を行う。粘土中の有効空隙率を算出することは非常に難しく、先行研究も少ないのが現状であるが、例えば Li らは、スメクタイト系粘土では有効空隙率は $\phi=0.3$  程度であると述べており、本解析結果は Li らの結果と同程度の値となっている。しかしながら Li らの空隙率の具体的な算出方法が不明確であること、また流れに寄与する空隙の定義そのものに任意性があることを鑑みると、有効空隙率に関してはさらなる検討が必要であると考えられる。

乾燥密度 初期角度	0.20 Mg/m <sup>3</sup>	0.33 Mg/m³	$0.46~{ m Mg/m^3}$	0.66 Mg/m <sup>3</sup>
84.3 deg.	$\phi = 0.37$	$\phi = 0.30$	$\phi = 0.27$	$\phi = 0.24$
60.0 deg.	$\phi = 0.36$	$\phi = 0.28$	$\phi = 0.26$	$\phi = 0.22$
25.8 deg.	$\phi = 0.38$	$\phi = 0.26$	$\phi = 0.21$	$\phi = 0.16$

表 4.3-12 各粒子構造に対する有効空隙率の算出結果

## ② 粒子配向角の算出

粒子構造の違いを定量的に捉えるために、粒子の配向角度を算出した。具体的には円板粒子の平均的な配向方向に対する粒子の配向角度 $\theta$ を算出し、全ての粒子の配向角度の算術平均を計算することにより各粒子構造の平均配向角度 $\theta_a$ を求めた。この値は次項で述べる Daigle らの屈曲度モデルの配向角度  $(\theta_1+\theta_2)/2$  に対応する。

表 4.3-13 に、本解析で対象としている 12 条件の粒子構造に対する平均配向角度を示す。これらの値は各密度条件における実際の粘土粒子の配向角度を示しているわけではなく、本解析で得られた粒子構造に対して求めた値であることに注意が必要である。実際の粘土粒子の配向を知ることは有効空隙率と同様に非常に難しいが、例えば Li らはスメクタイト系粘土岩の粒子クラスタの配向角度が 30 から 60 deg. であると報告している。これらの値が正確であるとすれば表 4.3-13 に示した粒子構造の中で配向角度が  $30\sim60$  deg. 程度のものが、スメクタイト系粘土岩のマクロな構造を再現している可能性がある。

乾燥密度 初期角度	0.20 Mg/m³	0.33 Mg/m³	$0.46~{ m Mg/m^3}$	0.66 Mg/m <sup>3</sup>
84.3 deg.	$\theta_a$ =57.4 deg.	$\theta_a$ =54.6 deg.	$\theta_a$ =53.2 deg.	$\theta_a$ =55.4 deg.
60.0 deg.	$\theta_a$ =30.1 deg.	$\theta_a$ =35.4 deg.	$\theta_a = 40.8 \text{ deg.}$	$\theta_a = 40.8 \text{ deg.}$
25.8 deg.	$\theta_a$ = 6.9 deg.	$\theta_a$ =10.0 deg.	$\theta_a$ =11.5 deg.	$\theta_a$ =12.5 deg.

表 4.3-13 各粒子構造と平均配向角度の算出結果

#### ③ クラスタ判定とアスペクト比の算出

Monte Carlo 法で得られた粒子構造に対して、粒子クラスタの形状やサイズに関して定量的に評価するために、円板のクラスタ判定を行った。

図 4.3-40 に、本解析の対象である 12 条件の粒子構造に対してクラスタ判定を行った結果およびそれぞれの構造に対する代表的なアスペクト比の算出結果を示す。同一クラスタと判定された粒子は同じ色で着色されており、クラスタ化された円板が可視化されている。表 4.3-13 と図 4.3-40 を比較すると、円板の配向角度が小さいほどアスペクト比が大きくなることがわかる。円板の配向角度と同様に、実際の粘土粒子層における粒子クラスタのアスペクト比の大きさを知ることは非常に難しい。本研究と同様の検討を実験的に行っている Li らによると、スメクタイト系粘土岩のアスペクト比はおおよそ  $m=2\sim3$  程度であると報告されている。本研究の結果と照らし合わせると、各密度条件で配向角度が比較的大きい粒子構造が対応する。

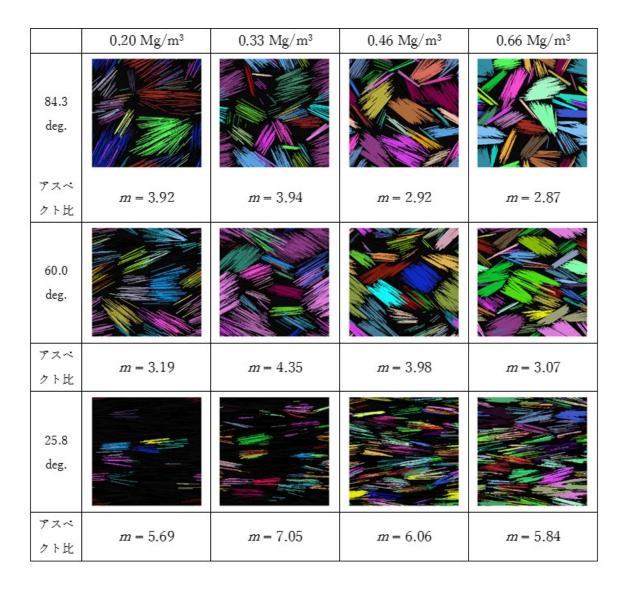


図 4.3-40 各粒子構造のクラスタ判定結果とアスペクト比の算出結果

# 5) 屈曲度の算出とモデル化

### ① 屈曲度の定義

Kozeny-Carman の式は多孔質媒体中の空隙を複数の屈曲した流路と見なし、その中の流体の流れをモデル化したものである。実際の媒体の流れ方向の長さを L、媒体中の屈曲した流路の実際の長さを Lとすると、それらの比 L2 / L2 が屈曲度  $\tau$  に相当する。屈曲度が 1 に近いと流路が

直線的であり、屈曲度の値が大きくなるほど流路がねじれていることを示す。

実際の多孔質媒体中において、直接的に屈曲度を定量化することは難しい。実際に多くの研究で、屈曲度を間接的に求めるアプローチがなされている。Ghanbarian らのレビューによると、屈曲度は「水理学的」屈曲度、「幾何学的」屈曲度、「電気的」屈曲度、「拡散的」屈曲度に大別できる。流体の流れにおける流路の屈曲の程度を表す水理学的屈曲度に対して、幾何学的屈曲度は流路の形状から、電気的屈曲度は電気抵抗などから、拡散的屈曲度は拡散実験から算出することができる。しかしながら Ghanbarian らによってこれら 4 つの屈曲度の互換性については未確認であると説明されている。したがって、例えば拡散実験で求めた屈曲度を Kozeny-Carman 式のような水理学的モデルに適用可能か否かについても厳密には明らかにされていない。

#### ② 拡散的屈曲度の解析

本項では拡散的屈曲度の解析方法について述べる。物質拡散(分子拡散)の基本式は Fick によって与えられており、拡散流束が濃度勾配に比例することが知られている。

表 4.3-14 に、本研究で対象としている 12 条件の粒子構造に対してランダムウォーク解析から 算出した z 方向 (図の下から上の方向) の屈曲度 $\tau$ を示す。表 4.3-14 より、粒子が比較的大きなサイズの (アスペクト比の小さい) 粒子クラスタを形成している構造では屈曲度は小さくなり、粒子クラスタのサイズが小さい (アスペクト比が大きい) 構造では屈曲度は大きくなることがわかる。

以上の結果から、円板粒子の屈曲度は密度条件だけでは決まらず、粒子のマクロな構造の影響を大きく受けることが示された。しかしながら、本解析で算出した屈曲度は Ghanbarian らの分類における拡散的屈曲度であり、Kozeny-Carman式のような水理学的モデルにおける屈曲度(水理学的屈曲度)と互換性があるのかについて検討する必要がある。

乾燥密度 初期角度	0.20 Mg/m <sup>3</sup>	0.33 Mg/m³	0.46 Mg/m <sup>3</sup>	0.66 Mg/m <sup>3</sup>
84.3 deg.	$\tau = 1.65$	$\tau = 1.80$	$\tau = 1.93$	$\tau = 1.97$
60.0 deg.	$\tau = 2.52$	$\tau = 2.35$	$\tau = 2.27$	$\tau = 2.56$
25.8 deg.	$\tau = 6.49$	$\tau = 6.01$	$\tau = 6.23$	$\tau = 6.80$

表 4.3-14 各粒子構造と屈曲度の解析結果

#### ③ 幾何学的屈曲度との比較

さまざまな屈曲度について述べたが、ここではその中の一つである幾何学的屈曲度に関する既 往の研究と、本解析により得られた拡散的屈曲度との比較を通して、それぞれの屈曲度の互換性 について検討する。

Daigle and Dugan は、粘土粒子中の幾何学的屈曲度のモデル化を行った。彼らは粘土粒子のクラスタを円板状の塊と仮定し、複数の円板塊を空間に配置してマクロポアの長さを幾何学的に算出しモデル式を構築した。さらに、円板粒子層中で Lattice-Boltzmann シミュレーションを行い、屈曲度モデルとシミュレーション結果から求めた透水係数に整合性があることを示した。これは幾何学的屈曲度と水理学的屈曲度の互換性を示唆している。式(4.3-4)に Daigle and Duganが提案した円板の配向と垂直な方向の屈曲度モデルを示す。

$$\tau = 1 + \frac{\frac{8m}{9}\cos\left(\frac{\theta_2 + \theta_1}{2}\right) + \frac{2}{\pi}\sin\left(\frac{\theta_2 + \theta_1}{2}\right)}{\frac{3\pi}{8(1-\phi)} - \frac{1}{2}}$$
(4.3-4)

ここで、mは粒子クラスタのアスペクト比、 $\theta$ 1は最小配向角度、 $\theta$ 2は最大配向角度、 $\phi$ 4は空隙率である。上式より、円板粒子層中の幾何学的屈曲度は密度条件(空隙率)だけでは決まらず、粒子クラスタのアスペクト比や配向角度の関数になっていることがわかる。

前項において、本研究が対象としている粒子構造の有効空隙率、平均配向角度および粒子クラスタのアスペクト比などの幾何学量の算出結果を示した。ここではそれらの値を式(4.3-4)の屈曲度モデルに代入して比較を行う。図 4.3-41 に、各粒子構造において本解析で算出した平均配向角度および粒子クラスタのアスペクト比を式(4.3-4)のモデルに代入した結果の一部、およびランダムウォーク解析により得られた屈曲度の結果の一部を併せて示す。

図 4.3-41 より、屈曲度が小さくなるような条件では数 10% 程度のずれがみられるものの、全体としてモデルと解析値は概ね一致していることがわかる。モデルと解析値の差異が見られる理由は、クラスタ判定により算出した粒子クラスタのアスペクト比の過大評価などが考えられるが、特に屈曲度の影響が大きくなるような条件では、Daigle and Dugan のモデルとの良い一致が見られる。先に述べたように、Daigle and Dugan の幾何学的屈曲度モデルは、限られた条件ではあるが水理学的屈曲度との整合性が確認されている。本研究で得られた拡散的屈曲度が幾何学的屈曲度モデルと一致したことは、これらの種類の異なる屈曲度の互換性を間接的に示唆している。また、式(4.3-4)に示したように、Daigle and Dugan のモデルは空隙率以外にも粒子クラスタのアスペクト比や配向角度の関数になっていることから、同じ乾燥密度条件でも粒子のマクロな構造の違いによって屈曲度は大きく異なることが明らかとなった。今回比較を行った Daigle and Dugan モデルを水理学的屈曲度モデルとして直接用いることにはさらなる検討が必要であるが、Ca型とNa型の粘土層の透水性の違いを表現し得るような透水モデルのベースとなり得る可能性は大きいと考えられる。

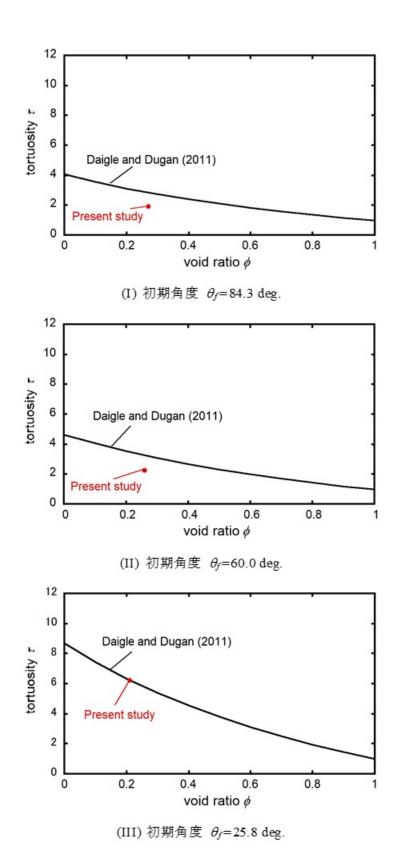


図 4.3-41 拡散的屈曲度と幾何学的屈曲度モデルの比較(乾燥密度 0.46 Mg/m³)

### (2) 状態設定に係る緩衝材の力学挙動試験

本項目では、HMC 連成解析に基づく人工バリアの長期挙動評価に基づき人工バリア長期変遷を考慮したガス移行場の状態設定手法を検討する一環として、ベントナイト系材料の化学変質に伴う物質移行・力学特性の変化を HMC 連成解析の力学解析に反映する際に有用な知見を得ることを目的に、ベントナイトのせん断挙動を試験により確認し、その結果に基づきベントナイトの乾燥密度やモンモリロナイト含有量等と限界状態線の関係としてモデル化する。

昨年度は、平成 30 年度までの検討により得られた三軸CU試験方法を用いて、モンモリロナイト含有率を変化させた試料(6 体程度)を飽和させ、飽和が完了したモンモリロナイト含有率 20%のケースについてせん断試験によりデータを取得し、モンモリロナイト含有率が飽和状態のベントナイト系材料のせん断挙動に及ぼす影響について考察した。

今年度はモンモリロナイト含有率 80%のケースについてせん断試験によりデータを取得し、昨年度までの試験結果および限界状態線等によるモデル化手法の知見に基づき、モンモリロナイト含有率の影響について考察してモデル化を行った。

## 1) 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

今年度は、平成 30 年度の結果を踏まえて設定した試験手順・条件でモンモリロナイト含有率 80%のケースについて三軸 $\overline{\text{CU}}$ 試験を実施した。

試験結果の詳細は Appendix VII に示す。

# 2) せん断挙動のモデル化

本検討では、今年度の結果を含む三か年の、モンモリロナイト含有率をパラメータとした三軸  $\overline{\text{CU}}$ 試験の結果を用いて、限界状態線とモンモリロナイト含有量との関係をモデル化する検討を行う。

図 4.3-42 に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を示す。図には、平成 30 年度の結果はピーク強度と残留強度の 2 通り、平成 31 年度、令和 2 年度は残留強度の限界状態線の勾配(限界応力比)を示す。図から、モンモリロナイト含有率が増加すると限界応力比は低下する傾向があることが分かった。この低下割合は、線形のように見えるが、比可逆比と限界状態線の関係から、図 4.3-43 のような関数での近似について検討した。

ここで、比可逆比と限界状態線の関係としては、式 (4.3-5) に示した軽部 (1975) の式が用いられる場合が多い。そこで、図 4.3-43 の比可逆比  $\Lambda$  の経験式を援用して取得した限界状態応力比とモンモリロナイト含有率の関係を取得すると図 4.3-44 のようになる。なお、軽部 (1975) による比可逆比  $\Lambda$  は、間隙比 e と  $\log P$  の平面で直線を仮定した e  $\log P$  関係の正規圧密線と膨潤線の勾配の比(圧縮指数 Ce と膨潤指数 Cs)を用いて定義されており、本検討で使用している乾燥密度  $\rho_d$  と  $\log P$  の平面で直線を仮定した  $\rho_d$   $-\log P$  関係の勾配の比としての比可逆比  $\Lambda$  とは異なる。そのため、軽部 (1975) による経験式の係数を式 (4.3-6) に示すように変更して図 4.3-44 のモンモリロナイト含有率毎の有効内部摩擦角  $\phi$ ' と乾燥密度の関係にフィッティングさせた。

図に示すように、比可逆比 $\Lambda$ と限界状態応力比Mの関係式として式(4.3-6)を用いると、ベントナイト系人工バリアのモンモリロナイト含有率と限界状態応力比の関係をうまく説明できることが分かる。

$$M = 1.75\Lambda \tag{4.3-5}$$

$$M = 0.75\Lambda + 0.66 \tag{4.3-6}$$

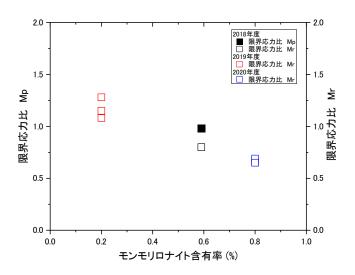


図 4.3-42 モンモリロナイト含有率とベントナイトの限界応力比の関係

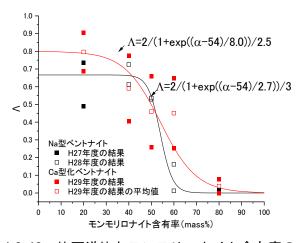


図 4.3-43 比可逆比とモンモリロナイト含有率の関係

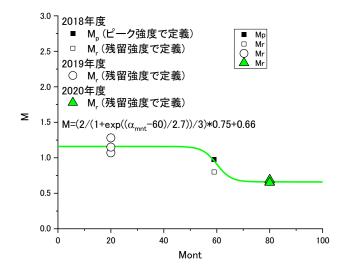


図 4.3-44 モンモリロナイト含有率とベントナイトの限界応力比の関係

### (3) ガス移行場の状態設定の検討

本項目では、人工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、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。

昨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の見通しを得るとともに課題を抽出した。

今年度は昨年度に課題として抽出された人工バリアのベントナイトとモルタルの境界面近傍における、解析の安定化を図ったとともに、この検討で得られた結果を踏まえ、ベントナイトの変質に関する長期の時間変遷を予測することを目的として、HMC解析を実施した。

### 1) 化学解析の安定性向上のための検討

昨年度の検討から、主にモルタルからなる廃棄体部と主にベントナイトからなる緩衝材部の接 点のように液種の濃度勾配が急峻な領域では解が不安定になりやすいことがわかった。そこで、 濃度勾配の大きな領域において、初期値、解析手法を適切に設定することで、長期解析において 解を安定化することを検討した。

解析の安定化の手法として初期鉱物のステップ状分布の回避、液種濃度の下限・上限値の設定が挙げられる。初期鉱物をステップ状に分布させると、境界の隣り合うメッシュ間で条件が大きく異なり、初期における解析の不安定性を引き起こす。初期における不安定性を回避するため、境界において初期鉱物が徐々に変化するように分布を持たせた。次に、他の液種に比べて極端に小さな液種濃度は収束性が悪く、タイムステップを大きくとる必要がある長期解析を困難とする可能性がある。タイムステップを大きくとった際の系全体の収束性を向上させるため、液種濃度に下限値を設定した。また、初期やタイムステップの変更時における解の一時的不安定による発散を防ぐため、液種濃度の上限値を設定する。検討した解析体系及び安定化手法の模式図を図4.3-45に示した。

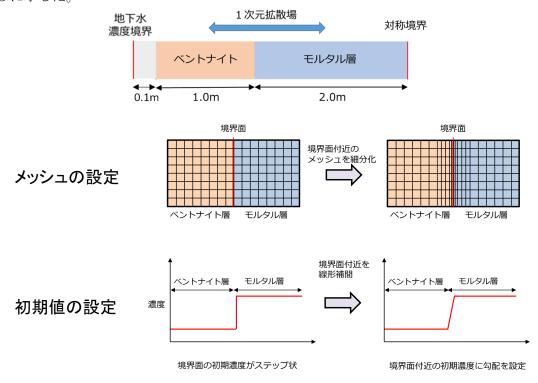


図 4.3-45 解析体系図及び安定化手法の模式図

#### ① 初期値、解析手法の検討

解析の安定化の手法を踏まえ解析の基準条件を表 4.3-15 のように決定し、解析を実施した。 続いて、人工バリア中の各鉱物濃度の挙動に対して与える影響が大きいと考えられる、空隙率 の変化や二次鉱物の析出についての影響を確認するための解析、拡散係数を空隙率に伴って変化 させた条件での解析を行い、段階的に解析手法の検討を行った。 拡散係数を空隙率に伴って変化させた条件での解析の結果の一部を示す。

図 4.3-46 では、境界面近傍に析出する C-S-H がより尖った分布となった。これは、境界面付近で二次鉱物が析出したことで、拡散係数が低下し、析出範囲が狭くなったものと考えられる。また、図 4.3-47、図 4.3-48 に、空隙率を拡散係数に反映させた場合と反映させない場合の pH、 Ca 型化率の分布を比較した結果をそれぞれ示す。二次鉱物の析出により、空隙率が低下し、境界面付近の拡散係数が低下しているため、pH の分布は反映させない結果よりも、反映させた結果がステップ状になっている。空隙率を反映させた場合の Ca 型化率が境界面付近で高くなっているのも同様の理由である。

これらの手法を導入することで、長期の時間変遷を考慮した化学解析が可能となった。本検討では 10 万年程度の化学解析を実施し、境界面付近の溶解や析出などの物質変遷等の詳細を確認した。

初期値の設定	境界付近で 4cm の幅に鉱物濃度の勾配を設定
液種濃度の下限値・上限値	下限値 10 <sup>-20</sup> [mol/L]、上限値 100[mol/L]
オンジェの部ウ	境界最寄 0.4[mm]、境界付近 0.8[mm]
メッシュの設定	準境界付近 2.5[mm]、通常部 20[mm]

表 4.3-15 解析の基準条件

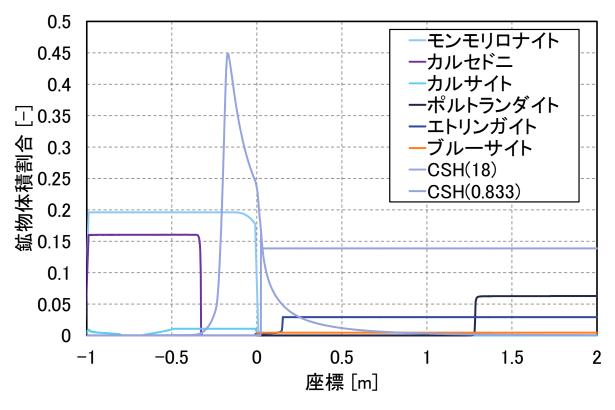


図 4.3-46 各鉱物の体積割合

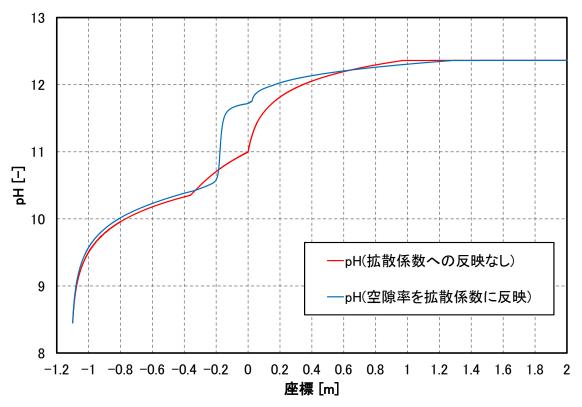


図 4.3-47 10 万年時点の pH 分布の比較

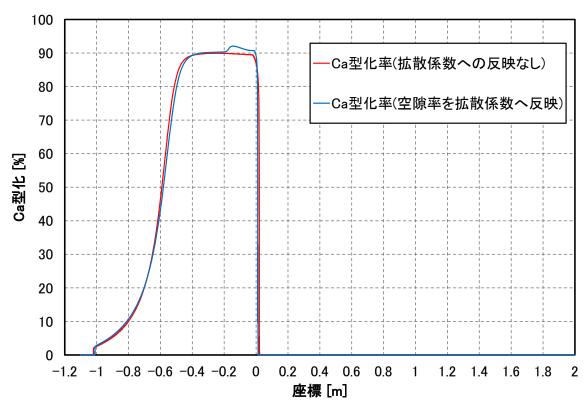


図 4.3-48 10 万年時点の Ca 型化率の比較

# ② パラメータの影響確認

基準条件に基づき設定した下限値と初期値勾配が解析結果に与える影響を調べるため、それぞれの値を変更した条件による解析を実施し、基準条件と比較した。結果の一部を図 4.3-49 に示す。これらの結果より、下限値の設定値や初期値の濃度勾配が解析結果に与える影響は小さいことが示された。

X 110 10 XX 0 70 KM					
初期値の設定	境界付近で 8cm の幅に鉱物濃度の勾配を設定				
液種濃度の下限値・上限値	下限値 10 <sup>-22</sup> [mol/L]、上限値 100[mol/L]				
オルシェの部ウ	境界最寄 0.1[mm]、境界付近 0.2[mm]				
メッシュの設定	準境界付近 0.8[mm]、通常部 2[mm]				

表 4.3-16 変更した条件

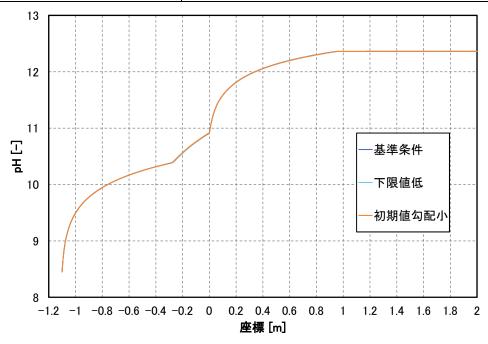


図 4.3-49 pH 分布 (パラメータの影響確認)

### 2) 化学解析の安定性向上のための検討を踏まえた HMC 連成解析

1)の検討で得られた結果を踏まえ、ベントナイトの変質に関する長期の時間変遷を予測することを目的として、HMC解析を実施した。

#### ① 解析条件

化学解析、力学解析、水理解析を連成させた HMC 解析を実施する解析モデルを図 4.3-50 に示す。本解析モデルは軸対称モデルとし、高さ 3.1 m、半径 0.01 m の円柱状である。

# ② 化学解析

まず、化学解析のみの解析として、図 4.3-50 の解析モデルに対して、 1)で検討した化学解析モデルを適用した解析を行った。本ケースでは、2800 年時点まで解析を実施した。ここでは、2000 年時点の解析結果として、各鉱物の体積割合を図 4.3-51 に示す。比較のために図 4.3-52 に1)の条件における 2000 年時点の解析結果を示す。両グラフを比較すると鉱物の析出と溶解についての挙動は同じ傾向を示している。

# ③ HMC 連成解析

続いて、力学解析と水理解析、化学解析を連成させた解析を実施した。本解析条件では、移流を考慮していないため、透水係数を一定値 = 126.144 [m/y]と設定した。また、モルタル層の長さを 1.0m とした。本ケースでは 1000 年まで解析を実施した。図 4.3-53 に 1000 年時点における鉱物の体積割合を示す。

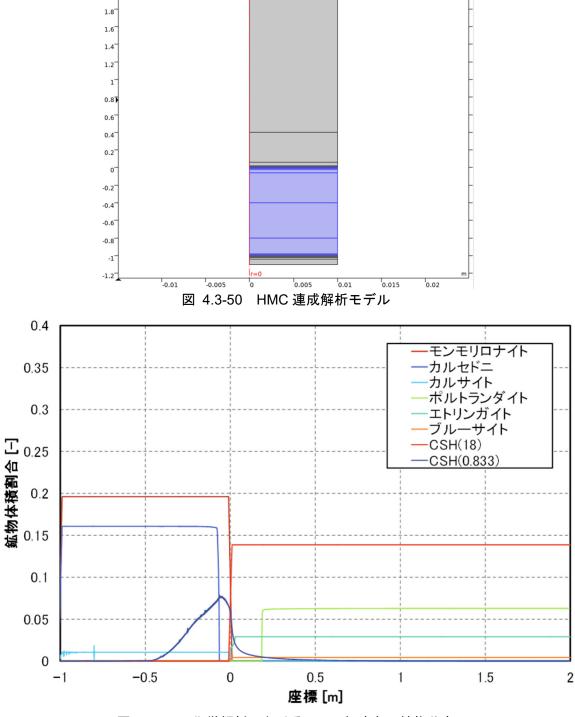


図 4.3-51 化学解析における 2000 年時点の鉱物分布

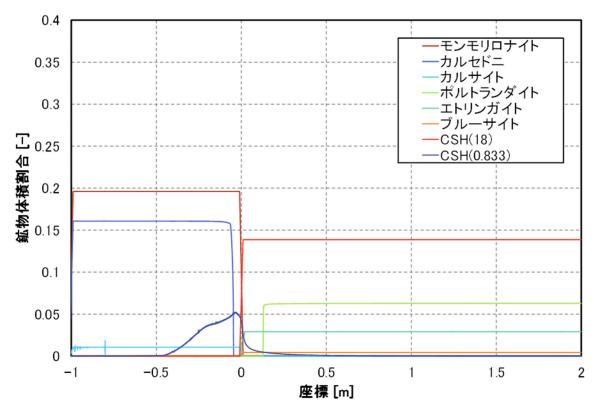


図 4.3-52 安定化手法検討の際に得た 2000 年時点の鉱物分布の計算結果

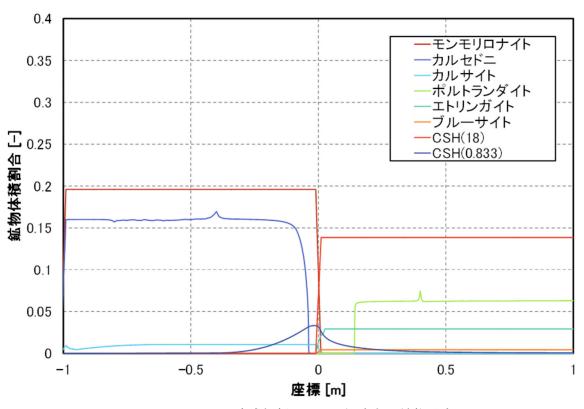


図 4.3-53 HMC 連成解析の 1000 年時点の鉱物分布

### 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

本項目では、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および、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している。

処分坑道のガス移行解析モデルの検討に関する業務と連携するため、平成 31 年度は、平成 30 年度に整理した現実的なガス発生挙動の評価のための考え方や設定条件をもとに、ガス発生挙動(発生時期、発生速度)評価のための諸条件を設定するとともに、設定した条件でのガス発生挙動の定量評価を実施した。

令和2年度は、平成31年度に実施したガス発生量評価の高度化を目的とし、代替的な条件設定下でのガス発生量評価のケーススタディを行う。

### (2) ガス発生量評価のケーススタディ

TRU 廃棄物、廃棄体パッケージ、充填材、緩衝材等の TRU 廃棄物のニアフィールド構成要素と処分場の状態等ガス発生に係るこれまでの知見に基づき、現実的なガス発生量と従来の保守的な設定での発生量との幅をおさえることを目的に、ガス発生量のケーススタディを実施する。

# 1) 解析ケースの抽出・検討

本項ではガス発生量評価のケーススタディにおける定量評価を行う上での前提条件について整理する。

ケーススタディにおける解析ケース設定にあたり、設定した解析ケースの 1 次案を表 4.3-17 に示す。同表では例示した代表的な設定変更に対して、水の放射線分解あるいは金属の嫌気性腐食によるガス発生量が、昨年度実施した評価に比較してどのように変化するか、その影響を概念的に予測したものも併せて付した。

解析ケースの1次案を基に検討を重ねた結果、今年度のガス発生量評価においては、表 4.3-18 に基づいた評価を行うことに決定した。なお、同表では、解析ケースの全体像を示したものとなっており、ケース設定における枝番の発生の有無、個別の具体的・定量的な条件設定は、後述するものとする。

解析ケースの決定までの検討の詳細は Appendix WIに示す。

代替ケース		主な設定	ガス発生への影響予測		
実施計画書	No.	タイトル	説明	放射線分解	金属腐食
廃棄体パッ ケージ内充填 物の不確実性	1	パッケージ仕様の変更	モルタル充填なし	減少	_
地層処分シナ	2-1	キャニスタ/パッケージ寿命設定	より現実的な寿命設定(長期化)	減少	減少
リオに関する	2-2	再冠水時間/飽和度の代替設定	例:再冠水時間長、飽和度低	減少	減少
不確実性	2-3	中間貯蔵期間の長期化	水接触までの待ち時間が長期化	減少	減少
金属腐食に関 する不確実性	3	より現実的な腐食速度	金属腐食速度が経時的に減少	-	減少
水の放射線分 解に関する不 確実性	4	より現実的なG値	セメント中のG値を適用	減少	-

表 4.3-17 解析ケースの一次案

表 4.3-18 解析ケースの全体像

解析ケース		内容		1次案からの	
No.	ケース名	説明	主な条件変更	統廃合	
0	標準ケース	標準となる条件設定。	(2019年度の設定)	-	
1	廃棄体パッケージ仕様の変更	現在、RWMC殿で検討中の代替仕様の廃棄体パッケージの条件で評価を行う。	・充填モルタルの水分含有比	旧ケース 1 旧ケース 4	
2	より現実的な金属腐食速度	現在、RWMC殿で検討中の金属腐食モデルの高度化の 成果を用いる。		旧ケース2-1 旧ケース 3	
3	より現実的な過渡変遷	閉鎖後初期の過渡変遷における再冠水/飽和度のより 現実的な検討結果を、ガス発生評価に反映する	・水分量(経時変化) ・濡れている金属の割合	旧ケース2-2	

### 2) ケーススタディの実施

前項にて設定されたケーススタディの各解析ケースにおける水素ガス発生量について、個別に 記述する。ケース2以降に関してはAppendixに示す。

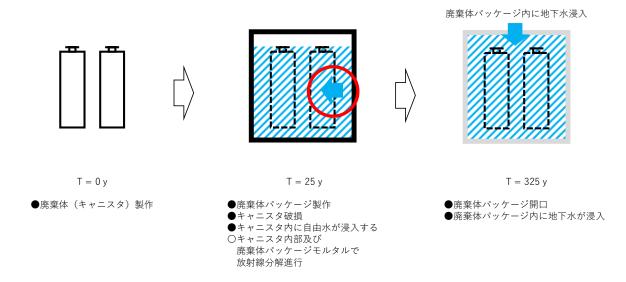
#### ① ケース0:標準ケース

昨年度実施した解析条件を、ケース 0:標準ケースとする。また、設定に関して昨年度より一部見直しを行った。以降の各解析ケースの評価においても、代替設定の内容が標準ケースの設定と抵触しない限りは、原則として標準ケースの設定を踏襲するものとする。

評価における付帯条件として、水素ガス発生量は、①水の放射線分解と、②金属材料の嫌気性腐食の両方を考慮するが、どちらのメカニズムも水を消費する形で進行するため、開口して外部から地下水が浸入するまでは2つのメカニズムの競合的な水分消費を考慮するものとし、水分量の上限値(廃棄体パッケージモルタルの自由水量)を超えた場合には、以降の水素ガス発生が停止するものとする。

また、廃棄体パッケージモルタルの自由水の移動についても配慮が必要である。廃棄体(キャニスタ)が製作された状態(T=0年)では、ハル等圧縮体であるため、内部には水は存在しない。キャニスタが 4 本単位で収納されて廃棄体パッケージされた状態(T=25年)では、廃棄体パッケージモルタルには自由水が存在するともに、評価上、この時点でキャニスタは(特に断りのない限り)開口している設定となっている。「自由水」という表現はセメントモルタル中のセメント水和物中の「結合水」に対応する名称であり、たとえキャニスタが開口していたとしても、キャニスタ内部にまで自由に浸入可能な水であるかどうかは、判断が難しい。

そこで、廃棄体パッケージモルタルの自由水の移動については、①キャニスタが開口していれば、自由に内部に浸入できる(仮説 A)と、②自由水はモルタル中に拘束されており、キャニスタが開口していたとしても内部へは容易には浸入できす、廃棄体パッケージそのものが開口して外部から地下水が浸入して初めてキャニスタ内部にも水が浸入する(仮説 B)の、2つの仮定をおくものとする。このような廃棄体パッケージモルタルの自由水の移動に関する2つの仮定の模式図を、図 4.3-54 に示す。



仮説B:キャニスタ内への廃棄体パッケージモルタル自由水の移動を制限

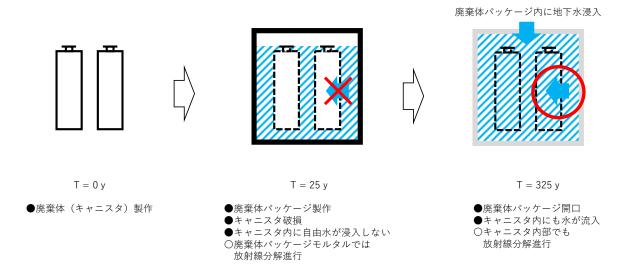


図 4.3-54 廃棄体パッケージモルタルの自由水の移動に関する二つの仮説

# ② ケース1:廃棄体パッケージ仕様の変更

### (a) 条件設定

本事業の別項目において水素ガス発生量の低減を目的として、複数種類のセメント系材料中の自由水量を乾燥によって減少させる試験をおこなっている。当該試験による、種々のセメント材料/試験条件における自由水量及び結合水量の測定結果を参考にして決定した、本ケースの条件設定を標準ケースとの比較を含めて、表 4.3-19 に示す。

廃棄体パッケージ当たりの自由水量 [kg/package]は、外部からの地下水の流入がない状態(廃棄体パッケージ開口前)で、廃棄体パッケージ内で利用可能な水の上限を意味している。換言すれば、これは、廃棄体パッケージ開口前においての、水の放射線分解と金属の嫌気性腐食が競合的に水を消費する際の自由水の枯渇の可能性に関わるデータ設定である。

表 4.3-19 解析ケース1:廃棄体パッケージ仕様の変更における条件設定

477 +r' /	体積割合 [vol %]		重量	/ <del>**</del> +⁄
解析ケース	冠水前	冠水後	[kg/package]	備考
解析ケース 0	21	22	571	標準設定
解析ケース 1-1	15.3	16.3	350	OPC-①
解析ケース 1-2	10	11	228	OPC-②
解析ケース 1-3	3.02	4.02	69.0	OPC-③
解析ケース 1-4	0.1	1.1	2.28	OPC-⑤

# (b) 廃棄体パッケージ内での水の枯渇の可能性

水の放射線分解も金属材料の嫌気性腐食も、いずれも反応が進行する過程で水を消費する。廃棄体パッケージが開口して外部から地下水が浸入するまでは、同エリア内に存在する、これら両メカニズムで利用可能な水は廃棄体パッケージモルタルの自由水であり有限量である。したがって放射線分解/金属腐食が過度に進行して有限の自由水量を超える場合には、そこで両反応は一旦進行をやめ水素発生も一旦停止する。その後、廃棄体パッケージが開口し外部から地下水が供給される状態になると、両反応が進行を再開し水素ガスが発生することとなる。

ケース A (キャニスタ内への廃棄体パッケージモルタル自由水の移動を許容するケース) における、放射線分解と金属腐食によるモルタル自由水の競合的消費を計算し、自由水の枯渇発生の有無を判定した結果を表 4.3-20 に示す。

解析ケース 0A を始めとする比較的自由水量の多いケースでは、自由水の枯渇は生じなかった。解析ケース 1-3A では、パッケージ製作後 291 年(T=316 年)で自由水が枯渇する評価結果となった。同様に解析ケース 1-4A では、パッケージ製作後 3 年(T=28 年)で自由水が枯渇する評価結果となった。いずれの場合も廃棄体パッケージが開口する T=325 年後は、外部から地下水が流入するため、放射線分解/金属腐食共に再開し、再び水素ガスが発生することとなる。

ケース B (キャニスタ内への廃棄体パッケージモルタル自由水の移動を制限するケース) における、放射線分解と金属腐食によるモルタル自由水の競合的消費を計算し、自由水の枯渇発生の有無を判定した結果を表 4.3-21 に示す。

このケースでは、いずれの条件設定においても、廃棄体パッケージ内における自由水の枯渇は 生じなかった。

表 4.3-20 放射線分解と金属腐食による自由水の競合的消費(仮説A)

477+C /7	自由水量	自由水の枯渇		/± +/	
解析ケース	[mass %]	mass %]   判定   時間		備考	
解析ケースOA	21	×	_	_	
解析ケース 1-1A	15.3	×	_	_	
解析ケース 1-2A	10	×	_	_	
解析ケース 1-3A	3.02	C	T=316y	パッケージ製作後、291年で自由水が枯渇する。	
解析ケース 1-4A	0.1		T=28y	パッケージ製作後、3年で自由水が枯渇する。	

仮説 A:キャニスタ内への廃棄体パッケージモルタル自由水の移動を許容

○:枯渇する ×枯渇しない

表 4.3-21 放射線分解と金属腐食による自由水の競合的消費 (仮説 B)

解析ケース	自由水量	自由水の枯渇		/++ +/
	[mass %]	判定	時間	備考
解析ケースOB	21	×	_	_
解析ケース 1-1B	15.3	×	-	_
解析ケース 1-2B	10	×	-	_
解析ケース 1-3B	3.02	×		_
解析ケース 1-4B	0.1	×	ı	_

仮説 B:キャニスタ内への廃棄体パッケージモルタル自由水の移動を制限

○:枯渇する ×枯渇しない

このように、2つの仮説 A/仮説 Bの設定によって極端な相違が現れることは、廃棄体と水の接触の結果として生じる水素ガス発生量の影響が非常に大きいことを示唆している。

# (c) 評価結果

本項では、各解析ケースのガス発生量評価結果の一部を示す。廃棄体パッケージからの水素ガス発生量と、EBSからの水素ガス発生量の原単位をそろえるため、本項で示す水素ガス発生量は、特に断りのない限り、処分坑道1本からの水素ガス発生量として表示するものとする。

発生量原単位をそろえるための基本情報は、以下のとおりである。

- ●廃棄体パッケージあたりのキャニスタ数:4 [canister/package]
- ●ピットあたりの廃棄体パッケージ数:150 [package/pit] ※15×10
- ●処分坑道あたりのピット数:11 [pit/処分坑道]
- ●処分坑道あたりの廃棄体パッケージ数:1,650 [package/処分坑道] ※150×11

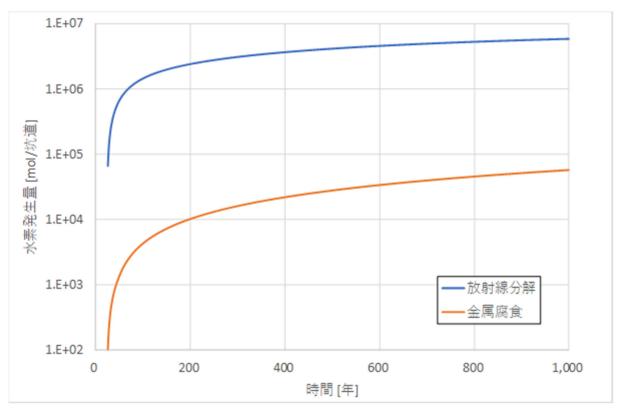


図 4.3-55 ケース 0A における最終評価結果 (1000 年まで)

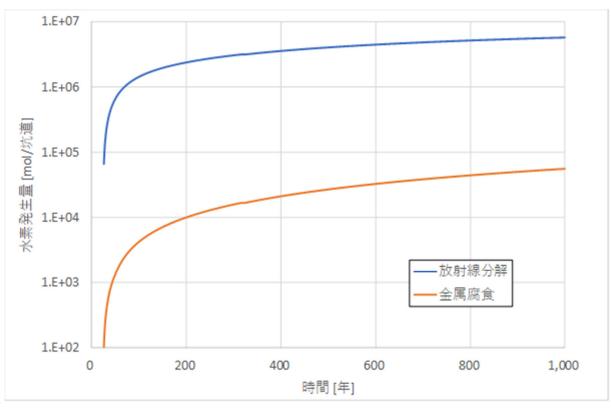


図 4.3-56 ケース 1-3A における最終評価結果 (1000 年まで)

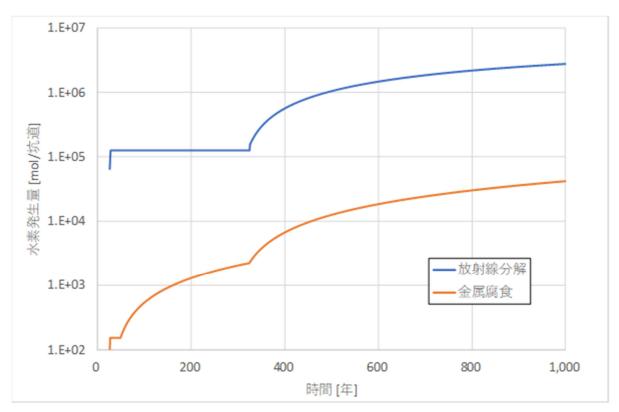


図 4.3-57 ケース 1-4A における最終評価結果 (1000 年まで)

#### (d) 考察

以上より、廃棄体パッケージの充填モルタル中の自由水量を主要なパラメータとした本解析ケース1については、以下のことが言える。

- ●競合反応によって、充填モルタルの自由水が枯渇するのは、ケース 1-3A 及びケース 1-4A となった。
- ●このうちケース 1-3A では、自由水が枯渇するタイミングが T=316 年と、廃棄体パッケージが 開口するタイミング (T=325 年) にほぼ等しいため、自由水の枯渇によって、放射線分解機構/嫌気性腐食機構による水素ガス発生の一次的停止の効果は小さく、自由水が枯渇しない他のケースの挙動と類似している。
- ●一方ケース 1-4A では、自由水が枯渇するタイミングが T=28 年と、廃棄体パッケージ製作後 直ちに枯渇するため、放射線分解機構/嫌気性腐食機構による水素ガス発生の一次的停止の効果 が大きく、自由水が枯渇しない他のケースの挙動と大きく異なっている。

#### 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ガス移行試験(ガス注入フェーズ)の実施

昨年度に飽和を確認した小規模モックアップ供試体を対象としたガス移行試験計画を実施し、 取得した各種データを整理・考察することで飽和供試体中の三次元的なガス移行挙動を評価した。

#### 2) 小規模モックアップによるガス移行試験の解析評価

試験系のモデル化(供試体三次元モデル化の検討等)、および試験データの再現解析等(既往パラメータの適用性検討を目的とした解析、および取得した試験データの逆解析による既往パラメータの補正等)を実施した。逆解析により同定されたパラメータをモックアップ試験系のフル三次元モデルに適用することによる、ガス移行試験の再現解析の結果、全体の累積排水量は実測データと良く整合する結果を得ることができ、さらに、個別の解析ともほぼ同程度の再現結果を得ることができた。

## 3) アップスケーリングに関する検討

室内試験等の小規模なものから実処分場スケールにアップスケーリングしたモデル(実処分坑道の二次元断面モデル等)でのガス移行挙動評価を将来的に試行することを念頭に、ガス移行試験の再現解析評価等で得られた知見を考慮しつつ、アップスケーリングに関する課題を整理した。

# (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モデルの検討

粒子クラスタを含む粘土層 (円板粒子層) の準安定構造を Monte Carlo 解析により求め、得られた構造からマクロポアのみを抽出して空隙特性の評価を行った。特に屈曲度に着目して既往のモデルとの比較を行った。

#### 2) 状態設定に係る緩衝材の力学挙動試験

昨年度に実施したモンモリロナイト含有率 20%と同様に、モンモリロナイト含有率 80%のケースについて試験を実施した。これまでの検討で得られたモンモリロナイト含有率と比可逆比の関係と同じ関数形を用いて、モンモリロナイト含有率と限界状態応力比の関係を取得した。

#### 3) ガス移行場の状態設定の検討

物質濃度が急激に変化するため、境界面近傍を含む解析においては、収束が難しい場合がある。 この境界面を含んだモデルについて、近傍面付近の化学反応や物質変遷等の詳細を把握し、長期 の時間変遷の計算を可能とするため、解析を安定化させる手法を検討した。

#### (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

より現実的なガス移行挙動評価を行ううえではインプット情報としてガス発生挙動(発生時期、発生速度)の経時的な定量評価が必要となることがわかっている。昨年度に実施したガス発生量評価の高度化を目的とし、代替的な条件設定下でのガス発生量評価のケーススタディを実施した。

#### (4) 中間評価のコメントとその対応策及び今後の課題について

平成 30 年度から 5 か年の事業として実施している本事業の 3 年目に当たる今年度、発生ガスに関する現象解析モデルに関する検討の事業目的に対するこれまでの成果や今後の見通しについ

ての中間評価を例年実施している第2回委員会に代わり、12月15日に実施した。

中間評価においては、各委員から①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法、②事業目的を踏まえたこれまでの成果、③残された課題と今後の見通し、という観点で評価いただいた。中間評価における委員からのコメントとそのコメントへの対応策を表 4.3-22、表 4.3-23 にまとめた。また、委員以外からいただいたコメントも④その他のコメントとして表 4.3-24 に示す。

これらのコメントの内、再破過試験実施に関しては(表 4.3-22①-1 参照)試験体は破過による大きなダメージを受けておらず、試験設備も良好な状態が維持されている(4.3.2(3)1)②)ことから、同試験体での再破過試験は可能と考えられ、来年度計画において実施予定である。

また、特性値のフィッティングについてはその補正の意味について分析すべきである(表 4.3-22②-2 参照)という点については、一次元要素解析で取得された特性値をフィッティングにより三次元の試験の評価に適用する際は、その補正の物理的な意味との整合が必要と考えており、本報告書においても補正の物理的な意味を考察する (4.3.2(3) 2) ③(a)) とともに課題 (表 4.3-10) についてまとめた。来年度実施予定の再破過試験の再シミュレーション解析を含め、さらなる説明性の確保に努める。

核種移行を検討する際には、対象とする核種の性質を考慮すべきであるというコメントをいただいた。(表 4.3-23③-1) 核種移行解析の実施に当たっては、廃棄物の特性を考慮のうえ、評価対象とする核種を選定する予定である。

本年度のガス移行験結果の三次元解析では、試験体製作時に生じたと推定される、試験体中の 透過性の不均質性及び微小な欠陥(微小な不連続性)をパラメータフィッティングで表現しよう と試みた。その結果、試験体を 6 分割した各エリア及びそれを統合した試験体全体の解析では、 排水量及び排気量を概ね試験結果と整合させることができた。

しかしながら、今回採用したパラメータフィッティングによる手法は、6 分割エリアの中はすべて均質と仮定するため、試験体の不均質性はこのエリア間の違いのみで考慮されるため、この手法では、試験体製作時の「エリア的な不均質性」(エリア間での不均等な締固め、撒き出し材の不均質な配合・初期含水比など)は考慮されるが、試験体全体を俯瞰した不均質性や微小欠陥の分布を考慮していない。そのため今回の方法は、規模、配合、施工法などの特性が異なる評価対象について共通で適用できるモデル化手法ではない。

したがって、これら条件の異なる対象を評価するためには、考慮すべき不均質性などの事象を 評価対象の特性に左右されずに適用できる現象モデルとして、気液二相流解析に組み込む必要が ある(ただし、適切な適用範囲の設定は許容する)。

現段階で論文などに使用されている二相流解析におけるモデル化の例としては、絶対透過係数を確率分布で解析要素に割り当てるとともに、要素に作用するせん断変形に伴うダイレイタンシーによるひずみを微小亀裂の開口幅にモデル化して、3乗則で流量を評価する方法が採用されている。既存の二相流解析コードを書き換える必要があるとともに、計算時間の大幅な増加は避けられないが、モデル化として説明性のあるひとつの試みと考える。このモデル化と解析コードの整備については今後の課題である。

この手法においては、絶対透過係数の確率分布を決定するための確率モデルとそのためのデータが必要となることから、今後はさまざまな規模、配合、密度などの特性を有する試験体の調査により、データを蓄積することが望まれる。

# 表 4.3-22 中間コメントとその対応策その 1

中間評価における委員からのコメント	対応策
1 5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か。	
1 再破過試験は是非行なって欲しい。同じ左からの破過が起きるかどうかで、自己修復の確認も行うことができると考える。	1 今年度の小規模モックアップガス注入試験及び再飽和試験の状況から、試験体は大きなダメージを受けておらず、ほぼ初期と同じ状態が維持されていることが推定され、さらに試験設備も完全な状態が維持されていることが確認されたことから、同試験体での再破過試験が可能である感触を得ています。 当初の5か年計画では再破過試験は想定していませんでしたが、すでに先の委員会においても再破過試験の有用性に関するコメントをいただいており、さらに NUMO 殿からも緩衝材の長期健全性評価における自己修復の重要性のご指摘もいただいていることから、当初計画を変更して再破過試験の実施を考慮することとし、第二回委員会(中間評価)のご説明資料にもその旨記載いたしました。 今年度のガス注入試験の手順と結果を踏まえて、改良すべきところは改良し、より適切な再破過試験実施方法を設定し、来年度試験を実施したいと考えております。
2 本事業は、NUMO の最新のセーフティーケース(包括的技術報告書)で示されている今後の安全評価に関する技術課題項目の一つであり、安全評価のより一層の信頼性向上のために、本事業の取り組みは必要である。5年間の計画は、ガス発生量の評価、移行場の状態設定、試験によるガス移行特性データの取得、ガス移行解析、等が含まれており、TRU 廃棄物における放射線分解および金属腐食に起因するガス影響を把握するために必要な検討項目が網羅されていると判断できる。	2 いただきましたコメントを踏まえ、NUMO 殿の安全評価に貢献できるように、委員各位を含む各所からのご 意見をうかがいながら評価を進めます。 また、例示していただきました各検討(出力)項目につきましては、本研究だけでなく、今後のガス移行の 影響に関する開発に資するよう、成果のとりまとめをおこなってまいります。
②事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か。	対応策
<ul> <li>1 概ね適切と考える。</li> <li>2 ガス注入試験を通じた緩衝材中のガスの破過現象の観測,これに伴う各種物性データが取得,さらには,再現解析等が進められており,計画通り検討が進められていると考えられる。しかしながら,現時点でガス注入試験から得られた排水量データと再現解析の結果には乖離があり,ガス移行に関わる特性値をフィッティングすることにより補正が行われているが,この補正の意味について要因分析することが重要である。</li> <li>3 また,これら一連の検討の目標はガス移行に関わる人工バリアの状態設定とガス移行評価モデルの構築,とあるが,ガス注入試験と二相流・応力連成解析の比較における目標としている達成レベルをよりクリアにするとともに,安全評価への反映の考え方をあらかじめ整理しておくことが好ましい。</li> </ul>	の試験の評価に適用する際の物理的な意味との整合が必要と考えております。現時点でのシミュレーション解析の状況を踏まえますと、基本の透過係数については注入側→流出側の流動場の広がり(効果大)、水分特性曲線についてはガス圧が緩衝材を押し広げる(効果小)、いずれも3次元効果により、見かけ上の流れやすい場を仮定することが適切ではないかという感触を得ています。今後の解析評価結果を踏まえ、より適切な特性値の設定とそれを適用することの説明性確保を進めます。

③残された課題と今後の見通しに問題はないか。

- 1 核種移行については、対象とする核種を考慮して検討して欲しい。ハル・エンドピースの場合は C-14、ア │ 1 核種移行の対象核種については、ご指摘の点を踏まえ、対象とする核種を選定します。 スファルト等ではヨウ素等と対象の化学的性質が異なる。
- 2 破過した試料の測定に X線 CT が使えると面白い結果が得られそうに思う。
- 相流でのガスの移動)
- 4 より処分環境に近い条件での、セルフヒーリングのメカニズムの理解の拡充。ガス影響のモデル化において は、ガスの移行のみならず、緩衝材が有するセルフヒーリングの安全機能とセットで検討していく事が必 要。再破過試験を通じて、同じ場所で破過が生じる可能性、修復した後の透水性の変化(含、異方性)、移 行特性の変化、などに関するデータは本事業で得られる極めて価値の高い成果であると考えられる。
- 5 再破過試験実施にあたっては何をもって自己修復としたのか事前に決めておき、初期の透気経路とも比較 し本当に自己修復されたのか、再破過試験の時点ではどうなったのか、透水性を比較することで自己修復 を定量的に評価できるように進めていただきたい。
- 6 形状に起因する不均質な変形、ガスによる選択的な破過現象を表現できるモデルの構築が本検討の期待事 │6 来年度以降の解体調査及び TRU 処分施設を対象とした解析で検討し 項であると考える。
- 7 分割モデルでは各境界を不透気と設定しているが、これでは全ての影響要因を不飽和の透水透気パラメー | 7 境界の影響について今後検討したいと考えております。 タに押し込めているように見えるので, 設定の根拠が必要である。

対応策

- 2 X線CT等の非破壊調査手法の試験後試料調査への活用については、緩衝材の内部の乱れを観察するために 必要な能力と寸法、設備の適用範囲と利用可能性などを調査し、活用の有効性と可能性が確認できた場合は、 来年度後半の解体調査時に適切な部位から対象試料を採取し、調査を行えるようにします。
- 3 現実的なガス発生量評価に基づく蓋然性の高いシナリオの導出(破過の有無、バリア機能の劣化の程度、2 3 ガス移行に関連したシナリオについては、(1)現段階で想定できる幅広い評価条件の考慮及びガス移行評価 との連携によるガス発生量評価、(2)モックアップ試験におけるパラメータ再評価を踏まえた特性値を用い た移行解析結果、(3)再破過試験の結果を踏まえた緩衝材の自己修復性の評価、などがより適切なシナリオ の構築に資するよう、成果を取りまとめてまいります。
  - 4 TRU 処分施設においては、地下水の放射化及び金属腐食によるガスの発生は、上記でもご指摘いただいた極 めて蓋然性の高いシナリオを構成すると理解しています。したがいまして、長期的に核種移行を遅延・抑制 する機能を有すべき人工バリア (本研究では主に緩衝材の低透水機能を対象) におけるガス移行及びガス圧 による応力生成事象も極めて蓄然性の高いシナリオとなると考えられます。この観点から、ご指摘のとおり、 緩衝材のガス移行後の自己修復性は必須の機能ではないかと理解しております。したがいまして、そのメカ ニズムの理解は、今回の試験ケース及び解析ケースだけではカバーできない様々な条件下での自己修復性を 評価するためには、必須と考えられます。本研究の成果を取りまとめるにあたっては、破過の発生条件から 推定される破過のメカニズム及び再飽和・再破過試験との対比から、今回の評価条件下という制限はあるも のの、自己修復性のメカニズムの推定がある程度可能ではないかと考えております。
  - 解体調査による破過経路の追跡により自己修復の確認を実施する。解体調査後の供試体の一部を用いて 透水試験を行い、全体の透水性と比較することで人工バリアの透水性の変化を確認できないか検討していま

#### 4)その他

1 (自己)修復に関するデータを取得した場合,どのように評価に反映していくことをお考えでしょうか。 また,ガス移行評価において取り組む課題の中での位置づけ,重要性を評価する必要があるかと思います が、どのようにお考えでしょうか。

2 ガス発生のモデルを連成させて HMC 解析することとしていますが、出てきた結果にはどのような意味があるでしょうか?ガス発生モデルの妥当性確認をされていない中では、連成解析で出てくる評価に意味があるようには思えません。ガス発生のモデルがどのように確証されるのか?今までの評価と何が変わるのか?をお示ししていただく必要があると考えております。

#### 対応策

1 現事業における小規模モックアップ試験において、自己修復の評価に関連して取得できる一連のデータを次のように計画しています。

- ① ガス注入前の透水係数 [取得済み]
- ② 破過発生時の破過の発生方向(データからの推定)、ガス圧、膨潤圧、間隙水圧[取得済み]
- ③ 破過後の一定水圧下での再飽和時の注水量と透水係数「取得中」
- ④ 再破過発生時の発生方向、ガス圧、膨潤圧、間隙水圧 [R3 取得予定]
- ⑤ 再破過後の再飽和時の注水量と透水係数 [R3 取得予定]
- ⑥ 解体調査による緩衝材の破過が推定されるエリアとそれ以外のエリアの観察比較 [R3 取得予定] 緩衝材の自己修復=緩衝材の機能維持と考えた場合、緩衝材が有する多くの機能のうち、「気液の移動」という観点からは「緩衝材が初期に有していた低透水性(及び低拡散性)の、自らの能力による維持(あるいは一時的に失われるのであれば回復)」という課題に絞り込むことが適切と考えます。別の表現をすれば、

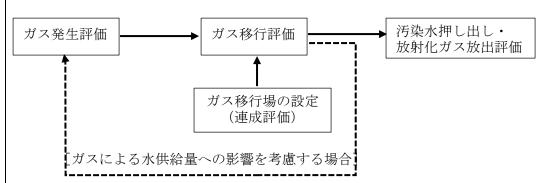
緩衝材の空隙比(寸法)とその連続性が(完全に同じではなくても)元と同じ気液の透過特性を有する状態

に復帰するということになります。 その観点から、上記取得データは、破過前・後の透過特性の変化を考慮したガス移行評価に反映すること が適切かつ可能と考えます。スケール、材料などの条件を限ったものになってしまいますが、今回の試験結 果で自己修復機能が確認できるのであれば、下記で述べるように、ガスの破過による自己修復が機能する条

ガス移行評価を実施する目的は、処分場で発生するガスによる処分の安全性への影響を評価することですが、この安全性への影響要因は、放射化したガスの放出、ガス圧による汚染水の押出し及び力学的影響による処分施設の安全機能低下の3点に集約できると考えます。したがって、自己修復はこれらのすべてに影響することから、明らかとすべき重要要因のひとつと考えます。

2 本事業における各検討分野の関連性は次に示す通りです。

件のひとつを提示できるものと考えております。



上記のとおり、現段階では移行場の設定とガス発生の連成は計画しておりません。

ガス移行問題の原因となるガス発生モデルの妥当性は、ガス移行に伴う諸現象の評価の妥当性を左右する 重要な事項と考えます。ご指摘のように、その妥当性の確認及び評価条件の確定が未達成という理解もあ るため、本事業では、廃棄体・容器、周辺の水環境、処分の時期、G値などの条件の幅を考慮して、発生 量とそのタイミングを評価しております。

本事業におけるガス発生評価の意義は、ガス移行モデルの3次元評価のための、設定条件の妥当性が合意できる範囲での、ガス移行のインプット条件を提示することにあると考えます。

セメント系材料とベントナイト系材料が隣接する場合に、セメントの溶出成分(及び地下水の溶存成分) によりベントナイトが長期に化学的に変質することは、すでに共通の認識となっています。TRU処分施

設のように、セメント系材料とベントナイト系材料が混在する施設では、緩衝材が関係する処分安全の評 価においては、評価の妥当性を広く得るためには、この変質の影響評価を考慮することが適切と考えます。 ガス移行における緩衝材の変質の影響は、主に緩衝材の間隙率、透水性及び膨潤圧の変化で考慮すること を想定しています。それぞれ、気液の透過性に影響する重要要因ではありますが、その影響程度はガス移 行解析で評価する計画です。 3 (1)本試験における自己修復現象の観測 3 設計の観点からは、以下の課題の解決に役立つ情報である必要があります。 課題① 緩衝材を破過した後、形成されたガスの通り道は、ガス圧が低下すると再び閉塞するか? 本事業のモックアップガス注入試験においては、破過現象を観測し、排水量、ガス流量及び有効応力等の計 (緩衝材の自己修復性の有効性の確認) 測データでその過程をある程度追跡できました。 課題② 周辺母岩に亀裂が少なく、母岩へのガスの散逸が制限される場合、逃げ道を失ったガスが、 その中で、試験体6面の流出面のうち、1方向で破過と考えられる水・ガスの流出と応力の緩和がデータと アクセス坑道の埋め戻し材やプラグを破過して、選択的な水みちを形成しないか? して観測されましたが、その瞬間でのガスが抜けることによる有効ガス圧の低下量は小さく、その後もガス 課題①については、緩衝材の自己修復性に関しては、ガスの通り道が修復する過程を評価する数学モデルの 圧はなだらかに低下しました。一方で、その直後に他の2方向でも同様の流出が観測されており、最初の破 過後の残圧によるものと推察されます。このことは最初の破過経路が破過時のガス圧の低下で瞬間的に閉塞 開発が先決であり、そのデータを取得するための要素試験を実施いただく必要があり、それらを用いて、三 次元で処分坑道のある程度の領域を対象とした評価が必要と考えます。そのあたりの研究の戦略と手順を したとも考えられます。 もう少し具体的に示していただく必要があると思います。 破過後、注入試験前と同様の方法で再飽和を行っておりますが、現段階で暫定的に評価されている透水係数 は、ガス注入前とほぼ同様の値となっており、試験系全体としての透過性は回復した可能性を示唆していま す。 (2) 数学モデルの開発に向けた3次元評価 モックアップ試験においては、試験結果と要素試験により取得された透過特性値を用いた評価を各破過方向 毎の3次元モデルで比較しておりますが、現段階では要素試験結果の透過特性を「より透過しやすい値」と することで、試験結果とより整合の取れた評価となる傾向が表れています。 今年度は最終的には、試験系全体を対象とした3次元解析での試験結果のシミュレーションを行います。 使用する解析コードは、これまでと同様の気液二相流応力連成解析(GETLOWS)です。 要素試験の透過特性値を3次元に適用する際には、ガス発生領域とガス・水流出領域との面積比、ガス移行 経路とその周囲の緩衝材の弾性的な変形を考慮して、いずれも割り増しする必要があると考えられます。こ のような3次元効果を透過特性値の設定にどのように定量的に反映するかについては、来年度の再破過試験 のシミュレーション解析も踏まえて、提案したいと考えております。 4 このような処分環境下では、「アクセス坑道に移行したガスが、埋め戻し中での優先流路形成やプラグの機 4 課題②に関しては、人工バリアを詳細に解析いただくよりは、坑道の配置等を考慮した場合に、処分場の 領域全体でどのようにガスが移行するかを解析できる技術が必要となります。 能を毀損する危険性が評価できるようにすべきである」という方針に同意いたします。 例えば3~5MPaという高い水圧が作用した水理環境下において、飽和した緩衝材や埋め戻し材の間隙水圧も 同様の値であると考えた場合、ガスが単独で移行するためにはそれ以上のガス圧が生成していることになり ます。それ以外には、間隙水にガスが溶解し、その間隙水が動水勾配及び熱の影響等で流動するという現象 も考えることができます。 埋め戻し材は緩衝材と比較して間隙は大きく、膨潤圧は小さいことからガスの透過性は高いと考えられま す。したがって、緩衝材を透過したガスは、容易に埋め戻し材及び EDZ 中を移行することが予想されます。 ガスの発生量と埋め戻し・EDZ の空隙量(及び水の圧縮性、ガスの溶解度)との関係で、埋め戻し及びプラ グに作用するガス圧が決定されるような系になると考えられます。 プラグの健全性の評価には、プラグ背面の水圧条件、プラグの透過性など考慮した評価が求められますので、 ご指摘の通り、人工バリアのみならず評価で考慮すべき NF を含む施設全体を対象とした解析評価が必要と なります。このような対象に対するモデリングは、材料毎の透過性のコントラストや狭い範囲で大きな差圧 が生じる場合など、課題も多いと考えられますので、今後の評価対象の拡張を念頭に、来年度以降の処分施 設を対象とした解析に取り組みます。 5 加えて海外でも多くの研究開発が実施されていますので、それらをベンチマークとした研究開発の方向性 | 5 ご指摘の通りと考えます。本試験を実施するにあたっては、いくつかの原位置試験における気液二相流評価

事例(スイス・モンテリ HE-E 試験評価、グリムゼル HotBENT 試験設計、FORGE-Mockup 試験評価)について、

の妥当性の評価結果を示していただきたいと思っています。

評価グループに参加し解析の試行や議論に加わっている外注先を選定するとともに、知見を事業に反映する
ように努めております。他にも多くの研究開発事例があると思われますので、できるだけ多くの知見を収集
して、事業に反映したいと考えます。

#### 参考文献

- Daigle, H., and Dugan, B., Permeability Anisotropy and Fabric Development: A Mechanistic Explanation, *Water Resour. Res.*, 47, w12517, 2011.
- 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―適切なサイト選定に向けたセーフティケースの構築―,第4章,NUMO-TR-20-03,2021.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 平成 19~24 年度 地層処分技術調査等事業 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) 一ガス移行挙動の評価 一, 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 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) -人エバリア材料長期挙動評価・人工バリア評価-、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2分冊) 炭素 14 長期放出挙動評価 、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 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.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター, 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, 2020a.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター,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 Appendix 1、令和 2 年 3 月, 2020b.
- Ghabarian, B., Hunt, A. G., Ewing, R. P. and Sahimi, M., Tortuosity in Porous Media: A Critical Review, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 77, 1461, 2012.
- 神山新一, 佐藤 明, モンテカルロ・シミュレーション, 朝倉書店, 1997.
- 金子昌章, 三浦律彦, 藤原 愛, 山本正史, 還元性環境での金属腐食に起因する ガス発生量評価、 原環センター技術報告書, RWMC-TRJ-03001, 平成 16 年 3 月, 2004.
- 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.
- Li, B., Wong, R. C. K. and Heidari, S., A Modified Kozeny-Carman Model for Estimating Anisotropic Permeability of Soft Mudrocks, *Mar. Pet. Geol.*, 98, 356, 2018.
- 日本原子力研究開発機構:平成27年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 処分システム工学確証技術開発 報告書,平成28年3月,2016.
- 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.
- 上田 顕, 分子シミュレーション, 裳華房, 2003.

#### 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、複数の酸化状態をとる他の元素と比 較しても特に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、わずか な酸化還元電位の違いや炭酸(水素)イオンの共存などにより 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(Pd)およびスズ(Sn)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、Pd について顕著な ISA の影響を確認した。平成 31 年度は、ISA 共存下における Pd の溶解度につ いて、より詳細なデータ取得を行い、特に pH  $8.5 \sim 10$  で顕著な ISA の影響が確認される一方、 結果のばらつきが大きかったことから再現性の確認に課題を残した。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、ISA が溶解度に影 響を及ぼす可能性を確認した。

以上を踏まえ、令和 2 年度は Pd およびテクネチウムの溶解度実験を継続して実測データを拡充するとともに、Pd については溶存化学種推定のための X 線吸収分光分析を実施することとした。また、セメント系材料に対する Pd の収着実験に着手することとした。参考までに、ISA 及び GLU 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 31 年度には Pd を対象として、過飽和法(水溶液中に過剰量を添加して沈殿を生成)による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,2020)。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 および 10)において顕著な ISA の Pd 溶解度への影響を確認した。しかしながら、ISA 濃度が低い(10-4M( $M:mol\ dm-3$ )以下)条件では溶解度に及ぼす ISA の影響が確認されなかったこと、このためこれらの条件の試料にあとから ISA を追加した(沈殿物を溶解させる、事実上の不飽和実験)結果得られた溶解度が過飽和法の結果より低い値となったことが確認された。この結果の再現性を確認することを目的として、ISA 共存下における Pd の溶解度について、過飽和および不飽和両法によるデータ取得を行うこととした。

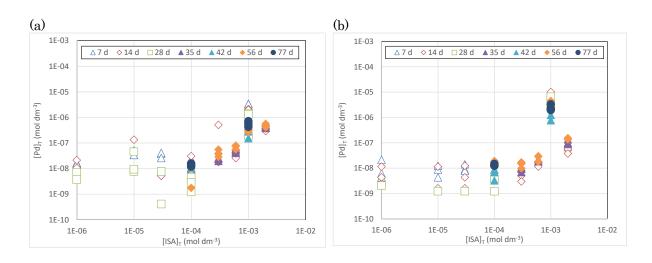


図 4.4-2 パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性((a)pH 8.5 および(b)10)

#### (2) 実験手順

溶解度実験は過飽和および不飽和両方のバッチ法で行った。Na(ISA)母溶液は、 $Ca(ISA)_2$  (Alfa Aesar 社製)を出発物質として、 $Na_2CO_3$ を加え、沈殿した  $CaCO_3$ を除去し、窒素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。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。

溶解度実験における水溶液の pH は 8.5 と 10 の 2 条件、全 ISA 濃度([ISA]<sub>T</sub>)は 5×10<sup>-4</sup>~1×10<sup>-2</sup> M の 4 条件を設定した。イオン強度は、NaCl を用いて 0.5(平成 31 年度は 0.1)に調整した。実験期間は最長で 9 週間とし、実験期間中に適宜水溶液の pH を調整した。実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ー(MB)および分画分子量 10<sup>4</sup>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。実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 2 つずつ用意した。溶解度実験終了後に、各試料中の ISA 濃度について、水溶液を酸性にして通気し無機炭素を除去した後に全炭酸濃度を測定する不揮発性有機炭素(NPOC)法により測定した。表 4.4·1 に実験

条件を示す。

表 4.4-1 パラジウムの溶解度実験条件

項目	内容
実験方法	過飽和および不飽和バッチ法
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)
実験溶液	NaCl 溶液(イオン強度 0.5)
元素濃度	$3 imes10^{-3}\mathrm{M}$
pН	Pd: 8.5、10.0(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)
全 ISA 濃度	5×10 <sup>-4</sup> 、1×10 <sup>-3</sup> 、3×10 <sup>-3</sup> 、1×10 <sup>-2</sup> M(設定値)
実験温度	室温
実験雰囲気	窒素雰囲気
実験期間	最長 9 週間(63 日)
固液分離方法	0.45 μm メンブランろ過(MB)、分画分子量 104 限外ろ過(UF)
元素濃度分析	誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)
几米恢及月刊	(Agilent Technologies Agilent 7900)
繰り返し数	2 回

# (3) 結果と考察

今年度に得られた溶存 Pd 濃度( $[Pd]_T$ )の経時変化を、図 4.4-3 に示す。不飽和実験では、 $[Pd]_T$  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。過飽和実験については、pH=8.5 の試料では、 $[Pd]_T$  が実験開始から 4 週間程度で概ね安定している一方、pH=10 の試料では 1 週間程度で $[Pd]_T$  が大幅に低下した( $[ISA]_T=0.01$  M の試料を除く)のちも $[Pd]_T$  が少しずつ低下しているように見える。また、pH=8.5 の低 $[ISA]_T$  濃度試料では過飽和実験と不飽和実験の結果が概ね一致している一方で、それ以外の試料では両者の不一致が目立つ。この原因としては、過飽和実験で固相の熟成に時間がかかる可能性があるものの、そもそも溶解度を制限する固相が一致していない可能性も考えられる。なお、ろ過に用いたフィルターの孔径(0.45  $\mu$ m(MB)および分画分子量  $10^4$ (10  $\mu$ m 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。

得られた溶存 Pd 濃度( $[Pd]_T$ )の $[ISA]_T$  依存性の結果を、図 4.4-4 に示す。図 4.4-4 の横軸に示した ISA 濃度( $[ISA]_{aq}$ )は、NPOC 法による実測値である。実測値が設定値より高くなっているのは、調製した ISA 母溶液中に含まれていた ISA が計算値より多かったためでと考えられる。比較のため、平成 31 年度に得られた結果(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、2020)も併記しており、過飽和および不飽和実験どうしで比較した場合に両者の結果がよく整合していることがわかる。前述のとおり、過飽和実験と不飽和実験の結果が一致しておらず、その差は $[ISA]_T$  濃度が高くなるほど広がっていることがわかる。

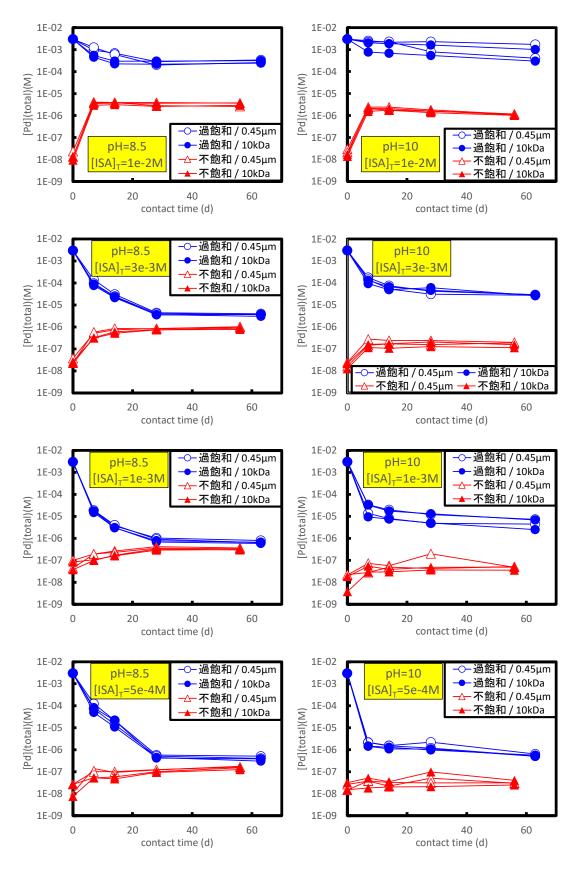


図 4.4-3 パラジウム溶解度の経時変化

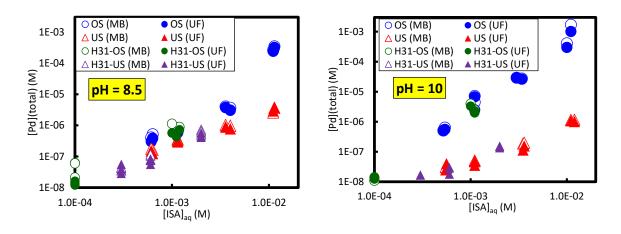


図 4.4-4 パラジウム溶解度の ISA 濃度依存性

#### (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、Pd 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、過飽和実験と不飽和実験で結果が一致していないことから、錯生成定数の算出には比較的固相が明確と思われる不飽和実験結果を用いることとした。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)が報告されているものの、Ca(ISA)+の寄与は  $Ca^2$ +の寄与に比べて無視できる程度でしかないことから、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( $\beta$ - $Ni(OH)_2$ )(González-Siso et al., 2018)と同様に水酸化物(ただし非晶質である  $Pd(OH)_2(am)$ )(Rai et al., 2012)を選定した。また、図 4.4-4 に示した不飽和実験結果が傾き 1 の直線であるように見えることや 10 の方の指集の差違を踏まえ、11 の直線であるように見えることや 11 による結果の差違を踏まえ、12 錯体として 13 の方の行列の存在も仮定した。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(13 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。

$$Pd(OH)_2(am) \rightleftharpoons Pd(OH)_2(aq)$$
 ;  $K_{1,2,0}$  (4.4-1)  
 $Pd(OH)_2(am) + (ISA)^- + H^+ \rightleftharpoons PdOH(ISA)(aq) + H_2O(1)$  ;  $K_{1,1,1}$  (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] $_T = 1 \times 10^{-3}$  M における実測値が  $K_{1,2,0}$  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、 $Pd(OH)_2(aq)$ の寄与が過大にならないよう、(4.4-1) 式の見かけの反応の平衡定数として  $\log K_{1,2,0} = -9$  を仮定した。

イソサッカリン酸錯体種として PdOH(ISA)(aq)を仮定した際に得られた適合結果を、図 4.4-5 に示す。いずれの図においても、pH=10、  $[ISA]_T=1\times10^{-3}\,M$  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、 $\log K_{1,1,1(0.5)} = 5.24 \pm 0.10$  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  $\log K_{1,1,1} = 5.3 \pm 0.3$  であるので、本研究の結果と非常に

よく整合していると言える。また、イオン強度 0.1 で実施した平成 31 年度の結果(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,2020)に対して同じ適合を実施した結果、得られた見かけの反応の平衡定数は、 $\log K_{1,1,1(0.1)} = 5.03 \pm 0.19$  であった。これらの見かけの平衡定数から SIT モデルによるイオン強度補正(Grenthe et al., 2013)を実施した結果、図 4.4-6 に示すとおり、イオン強度ゼロにおける平衡定数が  $\log K_{1,1,1} = 5.16 \pm 0.19$  と算出された。あわせて、ISA とナトリウムイオンとの相互作用係数( $\epsilon((ISA),Na+)$ )が  $0.72 \pm 0.05$  と算出された。これらの結果と、(4.4-3)式に示す Pd 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、(4.4-4)式に示すとおりイオン強度ゼロの錯生成定数( $\beta$ °)が得られた。

$$Pd(OH)_2(am) + 2 H^+ \rightleftarrows Pd^{2+} + 2 H_2O(l)$$
 ;  $log K^o_{sp} = -3.58 \pm 0.36$  (4.4-3)  
 $Pd^{2+} + (ISA)^- + H_2O(l) \rightleftarrows PdOH(ISA)(aq) + H^+$  ;  $log \beta^o_{1,1,1} = 8.74 \pm 0.41$  (4.4-4)

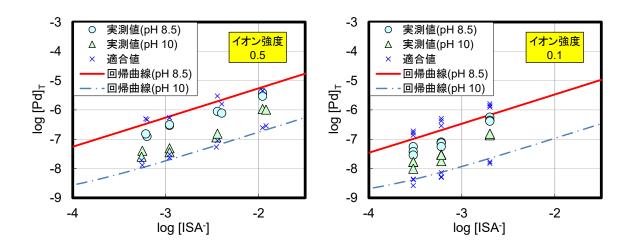


図 4.4-5 ISA 共存下における Pd 溶解度の最小二乗適合結果

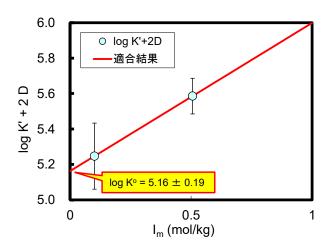


図 4.4-6 SIT モデルによる反応の平衡定数のイオン強度補正

### 4.4.3 イソサッカリン酸共存下におけるパラジウムの錯体構造推定に関する実験的調査

#### (1) 緒言

過年度の溶解度実験 (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) において、ISA 共存系における Pd の溶解度が最大で  $10^{\circ3}$  M 程度と高い濃度になることがわかったことから、Pd と ISA の錯生成を分光学的に測定できる可能性が考えられた。金属イオンの ISA 錯体を分光学的に調べた研究は、これまでの文献調査の限りではウラン (VI) に対しての 1 例 (Brinkmann et al., 2019) のみである。このことから、Pd の ISA 錯体について、X 線吸収分光 (XAS) 測定を試みることとした。

#### (2) 実験手順

Pd K-吸収端に対する XAS 測定は大型放射光施設(SPring-8)の BL14B2 ビームラインを使用し、室温の透過法により行った。また、Pd L3-吸収端に対する XAS 測定は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)の BL06 ビームラインを使用し、室温の蛍光法により行った。測定により得られたエックス線吸収端近傍構造(XANES)および広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)を、Athena を用いて解析した。標準試料は酸化パラジウム(PdO:固体)、パラジウム(II)アセチルアセトナート(Pd(acac)2:固体)、酢酸パラジウム(Pd(CH3COO)2:固体)、テトラクロロパラジウム酸イオン([PdCl4]2:0.025M、液体)を使用した。これら標準試料の特徴を表4.4-2 に示す。また、測定試料は、溶解度実験と同じ条件で調製した溶液試料のうち、Pd 濃度および ISA 濃度が高いもの(0.1 M NaCl、pH = 9.0, [Pd] $_T$  = 3×10-3 M、[ISA] $_T$  = 1×10-2 M)を用いた。

化合物名	形態	第一配位圏	第二配位圏
PdO	固体	0	Pd
Pd(acac) <sub>2</sub>	固体	О	C
Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	固体	О	C
$[\mathrm{PdCl_4}]^{2 ext{-}}$	液体	Cl	-

表 4.4-2 X 線吸収分光測定に使用した Pd の標準試料

## (3) 結果と考察

標準試料および測定試料の Pd K-吸収端の XANES スペクトルを図 4.4-7 に、EXAFS 振動の解析結果を図 4.4-8 に示す。XANES スペクトルの形状は Pd 原子の酸化数や周辺の配位構造に依存することが知られている。また EXAFS 振動は、Pd 原子の配位数や結合間距離に依存することが知られており、フーリエ変換により動径分布関数(原子分布)を示すことが知られている。

各標準試料と測定試料の XANES スペクトルを比較すると、どの標準試料ともスペクトルが完全には一致しなかった。そのため、どのような構造の錯体であるかは不明だが、Pd 原子の第一配位圏が O の化合物である PdO や  $Pd(acac)_2$ 、 $Pd(CH_3COO)_2$ 等とスペクトルの形状が類似していることから、類似の構造である可能性が示唆される。

測定試料の動径構造関数では、 $[PdCl_4]^2$ の Pd-Cl 結合に由来するピークは見られず、PdO や  $Pd(acac)_2$ 、 $Pd(CH_3COO)_2$ 等の Pd-O 結合に由来するピークが観察された(図 4.4-8)。従って、測定試料では第一配位圏に O 原子が存在しており、出発物質である $[PdCl_4]^2$ -はほとんど存在していないことが分かった。また、測定試料の第二配位圏に注目すると、 $Pd(CH_3COO)_2$ の Pd-O-C 結

合に由来するピークがみられる(図 4.4-8)が、わずかな変化であるため、このピークのみで第二配位圏が炭素であると結論付けるのは困難である。そこで次に、第一や第二配位圏の構造に対して特徴的なピークが現れることが予想される  $Pd L_3$ -吸収端の XAS 測定を行った。

Pd K-吸収端および L<sub>3</sub>-吸収端における XAS 測定のメリットとデメリットを表 4.4-3 に示す。また、標準試料の L<sub>3</sub>-吸収端における XANES スペクトルの解析結果を図 4.4-9 に示す。第一配位圏に O 原子を有する各標準試料のスペクトルの形状を比較すると、すべて異なる形状をしていることがわかる。これは Pd 原子周辺の構造(第一、第二配位圏の原子や原子間距離など)のわずかな違いによるものと推測される。このように L<sub>3</sub>-吸収端の XANES スペクトルを詳細に解析することで、目的とする第二近接原子の情報を得ることができ、Pd と ISA の錯体形成が確認できると考えられる。

一方、標準試料の $[PdCl_4]^2$ ではきれいなスペクトルを得ることができなかった(図 4.4-10)。これは、測定試料中の Pd から放出される蛍光 X 線(約 2.8 keV)が試料中の Cl に吸収されていること(Cl K-吸収端:約 2.8 keV)、加えて Pd から放出された蛍光 X 線と励起された Cl から放出される蛍光 X 線のエネルギー(約 2.6 keV)が近いために、検出器において両者の蛍光 X 線を分割できないことが原因と考えられる。従って、測定試料においても、Pd と ISA の構造を変化させず、Cl を取り除く方法を検討する必要があると考えられる。

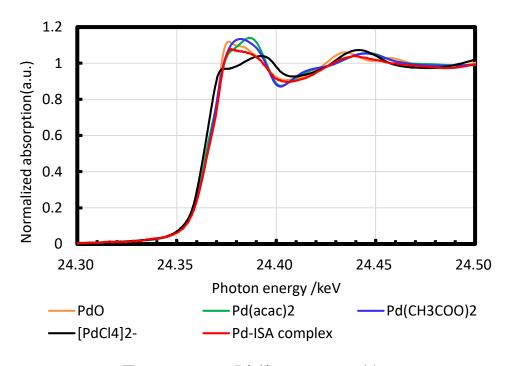


図 4.4-7 Pd K 吸収端の XANES スペクトル

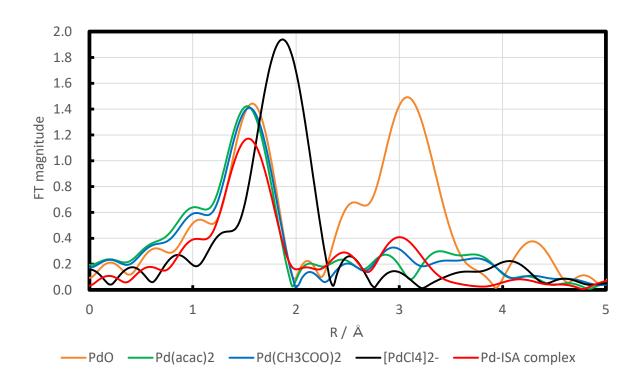


図 4.4-8 Pd K 吸収端の FT-EXAFS スペクトル

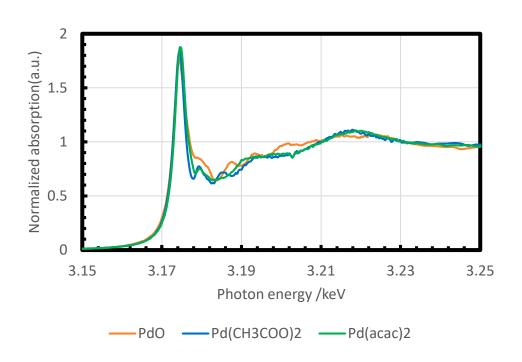


図 4.4-9 Pd L<sub>3</sub> 吸収端の XANES スペクトル(Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Pd(acac)<sub>2</sub>, PdO)

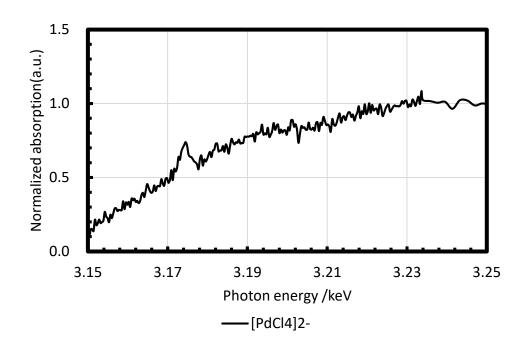


図 4.4-10 Pd L<sub>3</sub> 吸収端の XANES スペクトル([PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>)

表 4.4-3 Pd K-吸収端、L<sub>3</sub>-吸収端における XAFS 測定の長所および短所

	長所	短所
K-吸収端	・ EXAFS 振動を得ることが可能	第二配位圏の情報を得ることが困難
	・ EXAFS 振動の解析から構造の推	
	定が可能	
L <sub>3</sub> -吸収端	XANES スペクトルに第一、第二配	EXAFS 振動を得ることが不可
	位圏の構造に由来するピークがより	
	顕著に出現	

### 4.4.4 イソサッカリン酸共存下におけるセメント系材料に対するパラジウムの収着実験

# (1) 緒言

これまでは金属イオン等の溶解度に及ぼす ISA の影響を重点的に調査してきているが、核種の移行挙動で重要な現象としてはバリア材料に対する収着挙動も挙げられる。これまでの文献調査からは、収着に及ぼす ISA の影響についても、表 4.4-4(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)に示すとおり、アクチニド元素およびランタニド元素を中心に実測データが報告されている。溶解度測定については種々の条件で実測データが取得されているのに対し、収着実験ではバリア材としてもっぱらセメント系材料が使用されており、水溶液のpH が高い( $12\sim13$ )程度となっているのが特徴である。

直近の研究としては、セメント系材料に対する Ni の収着挙動を調べた例 (Bruno et al., 2018) がある。使用されているセメントは CEM-I (普通ポルトランドセメント) であり、表 4.4-5 に示すような条件で、ISA 共存下の 63Ni 収着について実験的に調査を行っている。結果としてセメント水和物に対する 63Ni の収着が見られ、ISA 共存下では 63Ni の収着が阻害されることを報告している。また、添加順の比較により、同じ ISA 濃度においては、63Ni を先に添加したほうが (Exp A)、ISA を先に添加したもの (Exp B) よりも Rd が高いこと、収着低減係数 (SRF) は ISA 添加濃度に応じて変化し、 $1.2\sim40$  であったことが報告されている (図 4.4-11, 表 4.4-6)。筆者らは、ISA 共存状態における 63Ni のセメント水和物に対する収着分配係数が Ca 濃度および Ni と ISA の錯生成に影響を受けると論じており、Pd の収着を論じる上でも、系内の Ca 濃度および Pd-ISA 錯体の錯生成定数を求めることが重要であると考えられる。

この 63Ni の収着実験の報告書を参考に、後述する Pd の収着実験を実施した。

表 4.4-4 金属イオン等の溶解およびバリア材に対する収着挙動に及ぼす ISA の影響に関する報告数\*

(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)

挙動	アクチニド及びランタニド元素					その他の元素		
宇勁	Th	U	Np	Pu	Ln/An(III)	M(II)	M(IV)	他**
溶解	1	0	2	2	3	3	2	0
収着	8	5	0	4	5	4	1	3

<sup>\*1990</sup> 年以降に公開された文献を対象に調査。ひとつの文献で複数の元素を対象としているものがあるため、上記の合計は文献数とは一致しない。

表 4.4-5 ニッケルの収着実験 (Bruno et al., 2018) における諸条件

実験	添加順
Exp A	セメント+水に対し、63Niを添加(2日間反応)後、ISA添加
Ехр В	セメント+水に対し、ISAを添加(2日間反応)後、63Ni添加
Exp C	63Ni と ISA (2 日間反応)後、セメントを添加
その他の条件	pH = 12.5、固液比 25g/L、 <sup>63</sup> Ni 初期濃度=2.83×10 <sup>-10</sup> mol/L

<sup>\*\*</sup>セシウム及びセレン。

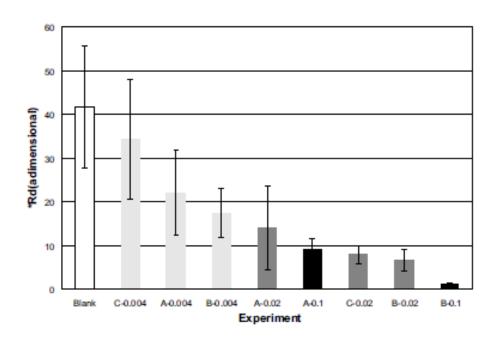


図 4.4-11 各実験条件における <sup>63</sup>Ni の遅延係数 (R<sub>d</sub>) (Bruno et al., 2018)

表 4.4-6 ニッケルの収着実験で得られた遅延係数 (R<sub>d</sub>) および収着低減係数 (SRF) (Bruno et al., 2018)

sample	[ISA]0	*R <sub>d</sub>	*SRF
Blank	0	41.60 ± 14.01	1.00
A-0.004	0.004	22.02 ± 9.78	1.89 ± 1.48
A-0.02	0.02	13.93 ± 9.43	$2.99 \pm 3.03$
A-0.1	0.1	9.02 ± 2.51	4.61 ± 2.84
B-0.004	0.004	17.46 ± 5.68	2.38 ± 1.58
B-0.02	0.02	6.62 ± 2.51	6.28 ± 4.50
B-0.1	0.1	1.06 ± 0.31	39.35 ± 24.71
C-0.004	0.004	34.19 ± 13.61	1.22 ± 0.89
C-0.02	0.02	7.86 ± 2.11	5.30 ± 3.20

# (2) 実験手順

実験手順を表 4.4-7 に示す。Pd 母溶液(目的濃度  $0.01\,M$ )は,市販の塩化パラジウム粉末(富士フイルム和光純薬社製) $0.17\,g$  を分取し、 $0.02\,M\,NaCl$  溶液  $100\,mL$  に加え、濃塩酸 0.3mL を加え全量溶解させて調製した。溶液は赤褐色であり、目視にて全量溶解を確認した。

本実験における実験条件を示す。Pd および ISA の出発物質には、溶解度実験と同じものを使用した。固相にはセメント水和物の粉末を使用した。水溶液の初期 Pd 濃度は、 $Pd(OH)_2$  の沈殿が生じないと予測される( $Rai\ et\ al., 2012)1<math>\times 10^{-7}\ M$  とし、pH は調整せず 1 条件(セメント水和物の溶解により 12.5 程度に固定される)とし、ISA 濃度は( $6\times 10^{-4}$ 、 $6\times 10^{-3}\ M$ )の 2 条件、固液比は液体  $100\ mL$  に対しセメント水和物  $2.5\ g$  とした。

表 4.4-7 セメント系材料に対する Pd の収着実験条件

項目	内容		
実験方法	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)		
固相	セメント水和物(研究用普通ポルトランドセメントを水/セメント比 0.45 で混練し,硬化させたのち粉砕したもの)		
液固比	40 ml/g(水溶液 100 ml に対してセメント 2.5 g)		
初期 Pd 濃度	$1 \times 10^{-7} \mathrm{M}$		
pН	12.5 程度(無調整)		
ISA 母溶液	Na(ISA)(Alfa Aesar 社製 Ca(ISA) <sub>2</sub> を Na 型に置換)		
全 ISA 濃度	6×10·4、6×10·3 M(実測値)		
実験溶液	NaCl 溶液(イオン強度 0.5)		
実験温度	室温		
実験雰囲気	窒素雰囲気		
実験期間	最長 8 週間(56 日)		
固液分離方法	0.45 μm メンブランろ過(MB)、分画分子量 104 限外ろ過(UF)		
元素濃度分析	誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS) (Agilent Technologies Agilent 7900)		
繰り返し数	1 回		

固相・Pd・ISA の添加順序については、以下の 4 種類を実施した。実験のマトリクス表を表 4.4-8 に示す。

- ① ISA のみを固相と反応させる。
- ② 先に Pd と固相を反応させ、そのあとに ISA を添加する (Pd のみを固相と反応させる実験もここに分類する)。
- ③ 先に ISA と固相を反応させ、そのあとに Pd を添加する。
- ④ 先にPdとISAと反応させ、そのあとに固相を添加する。

表 4.4-8 収着実験における Pd および ISA の添加順序

[ISA] <sub>ini</sub> (M)	①Pd 無添加	②添加順 Pd→ISA	③添加順 ISA→Pd	④Pd/ISA 同時添加
0	_	0	_	_
$6 \times 10^{-4}$	0	0	0	0
6×10 <sup>-3</sup>	0	0	0	0

実験条件①~③については、添加前にセメント水和物と水を 2 週間程度反応させたものを使用した。実験開始から、所定の期間経過後に水溶液の一部(約 1 mL)を分取し、孔径 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターおよび分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルターにてろ過した。それぞれ、ろ液 0.4 mL を 0.1 M HNO $_3$ (2.1mL)に加え、沈澱生成反応を停止させたうえで水溶液中の Pd 濃度を誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)で定量した。なお、元素濃度測定以外の作業は全て窒素ガス置換したグローブボックス内で行った。また、水溶液中の ISA 濃度については、NPOC 法による定量を行った。また、上述の実験バッチとは別に、溶液中の ISA 濃度の経時変化データ

を取得するために、実験条件①の溶液を複数調製した。本試料については、所定の期間経過(1、2、4、8 週)後に水溶液の一部(約5 mL)を分取し、孔径0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過したものを測定した。

#### (3) 結果と考察

Pd 濃度の経時変化を図 4.4-12 および図 4.4-13 に示す。すべての条件においては Pd 濃度が 初期濃度より低くなった。これは、Pd がセメント水和物に収着したためと考えられる。Pd 濃度 は、最初の 1 週間で低下したあとは顕著な増加減少傾向を示さず、ほぼ一定の値となった。なお、 本実験では固液分離方法として孔径  $0.45~\mu m$  のメンブランフィルターによるろ過および分画分子量  $10^4~(10~kDa)$  の限外ろ過膜によるろ過の 2 種類を行った。概ねメンブランフィルターに よるろ過を行った溶液のほうが高い濃度を示したが、顕著な差異は確認できなかった。これは、  $10~kDa\sim0.45~\mu m$  のサイズの微小なコロイド粒子が存在していないことを示している。

Pd 濃度の ISA 濃度依存性を図 4.4-14 に示す。今回設定した二つの ISA 濃度条件、 $(6 \times 10^{-4} \times 10^{-3} \text{ M})$  において、溶存した Pd 濃度は ISA 濃度が高い条件で高いことがわかった。これは、Pd のセメント水和物への収着を ISA が阻害していることを反映していると考えられる。

Pd 濃度は実験条件①、②より③、④のほうが高い結果となった。これは後から Pd を加えた③ と、あらかじめ Pd-ISA 錯体を調製してから加えた④でより Pd のセメント水和物への収着を阻害していると考えられる。

NPOC 法による ISA 濃度の測定結果を表 4.4-9 に示す。いずれの試料についても溶存 ISA 濃度が低下しており、その低下率は  $6\sim7$  割程度であった。低下分の ISA はセメント水和物に収着したものと考えられる。

セメント水和物に対する ISA 収着実験の結果、明瞭な経時変化は見られず、収着分配係数  $R_d$ は  $2.5 \times 10^1 \sim 7.2 \times 10^1$  (mL/g) の範囲であった。今回の収着実験条件をポルトランダイト平衡にある Region II と仮定すると、既報の値と調和的な結果であった。また初期 ISA 濃度(2 条件)における結果を比較すると ISA 濃度が低いものについて、平均的に  $R_d$  が高く、既報の実験結果(García et al., 2020)と同様の傾向がみられた。

今回の実験において Pd を添加していない実験バッチ (実験条件①) で Pd が検出された。そこで、ISA 母溶液からのコンタミネーションを疑い、ISA 母溶液( $0.1\,M$ )の Pd 濃度を測定したところ、Pd 濃度は  $6\times10^{-8}\,M$  であった。ISA 濃度の添加量から計算するとこの実験液(ISA 濃度: $5\times10^{-3}\,M$ )の Pd 濃度は  $3\times10^{-9}\,M$  となる。そのため、実験液の測定値はコンタミネーションを一部反映している可能性がある。ISA 母溶液へ汚染のルートとしては、例えば pH 電極等が考えられる。その他には、ISA 母溶液の原料物質である  $Ca(ISA)_2$  中に、不純物として Pd が含まれる可能性もある。

一方で、セメント水和物に含まれる Pd が溶出する反応も考えられるため、セメント水和物中に不純物として含まれる Pd を酸分解、アルカリ溶融後 ICP-MS により定量したところ、Pd 含有量は 0.8 mg/kg であった。セメント水和物中に含まれる Pd の化学形は不明であるが、ISA を添加することにより、不飽和溶解度実験のように Pd が一部溶出した可能性もある。現時点では Pd 不添加実験において Pd が検出された原因として上記のような要因が考えられるが、収着実験を実施するうえでは初期 Pd 濃度を  $1\times10^{-7}$  M 以下にする必要があり、低濃度領域で定量を行うため、実験器具に対する注意や、それぞれの添加物質に対する Pd 含有量の評価が必要であると考えられる。

セメント水和物に対して Pd は強く収着することがわかった。また、ISA が共存すると溶存 Pd 濃度が増加するため、これは ISA による Pd 収着の阻害を反映していると考えられる。また同じ

ISA 濃度で添加順による違いを比較すると Pd を先に添加したほうが、Pd の収着が高い結果であり、既報の Ni における収着実験結果 (Bruno et al., 2018) と同様の傾向を示した。

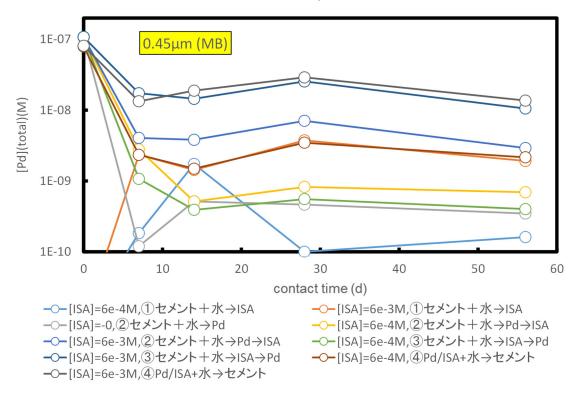


図 4.4-12 収着実験における Pd 濃度の経時変化(0.45 µm 通過成分)

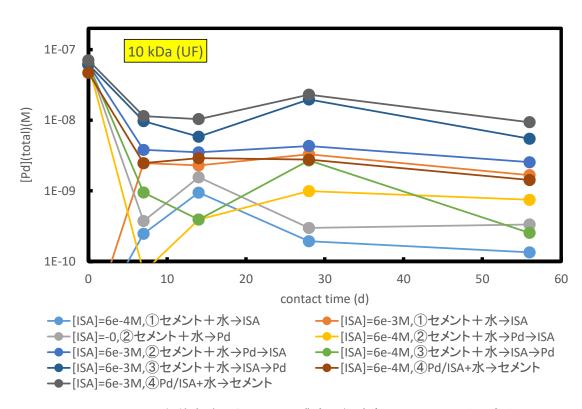


図 4.4-13 収着実験における Pd 濃度の経時変化(10 kDa 通過成分)

表 4.4-9 NPOC 法で得られた水溶液中の ISA 濃度

- NEA & 11.	ISA	試験期間 (d)	TOC (mgC/L)	ISA 換算値(M)
試験条件	初期濃度[M]		0.45µMB ろ過	
①セメント+水	$6 imes10^{-4}$	56	18.8	$2.6 \times 10^{-4}$
→ISA	$6 \times 10^{-3}$		154.2	$2.1 imes10^{-3}$
②セメント+水 →Pd→ISA	-	56	ND*	ND
	6×10 <sup>-4</sup>		18.2	$2.5 imes10^{-4}$
	$6 \times 10^{-3}$		166.4	$2.3 imes10^{-3}$
③セメント+水	$6 \times 10^{-4}$	56	19.1	$2.7 imes10^{-4}$
→ISA→Pd	$6 \times 10^{-3}$		140.7	$2.0 imes10^{-3}$
④Pd/ISA+水 →セメント	$6 \times 10^{-4}$	56	17.4	$2.4 \times 10^{-4}$
	6×10 <sup>-3</sup>		119.8	$1.7 \times 10^{-3}$

<sup>\*:</sup>検出下限値以下

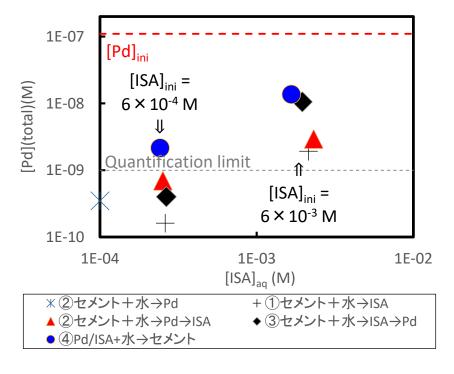


図 4.4-14 収着実験における Pd 濃度の ISA 濃度依存性(56 日経過後)

※ISA なしのデータは Y 軸上 (ISA 濃度  $1 \times 10^{-4}$  M) にプロットした。

### 4.4.5 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

ISA 錯体の情報が不足している元素として、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。前年度、Tc(IV)の溶解度に及ぼす ISA の影響を評価するための予察的なデータを取得したところ、ISA との錯生成によって、Tc 水酸化物コロイドが溶存錯体となり、Tc 溶解度が上昇する可能性が示唆された。今年度は、ISA 濃度・pH を変化させたバッチ試験から、Tc 溶解度に及ぼす ISA の影響を詳細に調査した。

# (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。4 価 Tc の固相は 1987 年に英国の Amersham 社から購入した <sup>99</sup>Tc (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  $N_2$  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 4.1 ml 分取し、0.1 M の亜ジチオン酸ナトリウム溶液と脱気した超純水を添加し、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、上澄みをピペットで吸い上げて廃棄 し、超純水を加え Tc 濃度 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、Tc 母溶液を  $0.5 \, \text{ml}$ 、 $0.1 \, \text{M}$  の亜ジチオン酸ナトリウム溶液を  $0.5 \, \text{ml}$ 、イソサッカリン酸母溶 液を所定の濃度になるように加えたのち、脱気した超純水を加え体積を 10 ml とした。また、サ ンプルの pH は 0.1M 水酸化ナトリウム溶液で、イオン強度は塩化ナトリウム溶液で調整した。 バッチ試験に供した溶解度試験試料を表 4.4-10 に示す。試料を所定の期間(7日、14日、28日) 静置した後、試料溶液の pH および Eh の値を測定した。その後、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 1 ml 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  $1\sim2000 \text{ keV}$  として、1 試料につき 10 分間測定を 3 回ずつ行った。

Tc / M No. Ι ISA / M Hq  $Na_2S_2O_4 / M$ vol. / ml (全溶解濃度) 1 8.5 2 0 10.5 12.5 3 4 8.5  $1 \times 10^{-5}$ 5 10.5 6 12.5  $1.01 \times 10^{-4}$ 0.1 0.005 10 7 8.5  $1 \times 10^{-3}$ 10.5 8 9 12.5 10 8.5  $1 \times 10^{-1}$ 10.5 11 12 12.5

表 4.4-10 Tc 溶解度試験試料の溶液条件

### (3) 結果と考察

得られた溶解度試験の結果を図 4.4-15 に示す。まず試験期間にほとんど依存性は見られなかったため、今回の試験系は溶解平衡に達していたと考えられる。また、ISA 濃度が低い条件下では Tc 濃度にフィルター孔径依存性が確認された。これは、Tc (IV) が加水分解して水酸化物コロイドとして溶液中に分散しているためだと考えられる。ISA 濃度が  $0.1\,M$  の系でフィルター孔径依存性が小さくなるのは、Tc が ISA と溶存錯体を形成することで、水酸化物コロイドの生成が抑制されることによると思われる。pH 12.5 の系で溶存 Tc 濃度が上昇しているのは、溶存性の加水分解種が生成していることを示唆している。本調査では、pH 8.5、10.5 の系では Tc の溶解度に対する ISA の濃度の影響は確認されず、pH 12.5 の系でも ISA 濃度影響は顕著ではない。一方で、Tc の溶解度に及ぼすグルコン酸(CLU)の影響を調査した先行研究では、CLU の溶存濃度が CLU の構造については図 CLU の再現性確認、CLU を用いたバッチ試験を行うことで、データの信頼性を向上させる必要があると思われる。

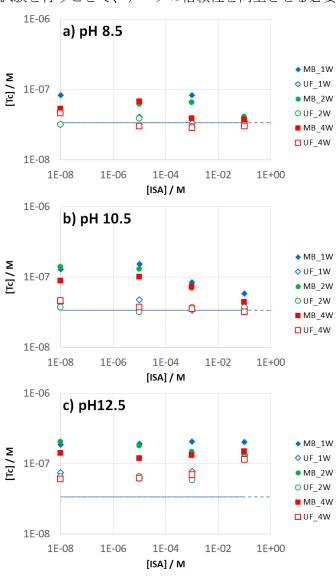


図 4.4-15 Tc 溶解度試験結果 a) pH 8.5、b) pH 10.5、c) pH 12.5、検出下限 3.3×10<sup>-8</sup> M (青線)

### 4.4.6 キャピラリー電気泳動質量分析法によるイソサッカリン酸の錯生成定数の導出

# (1) 緒言

本事業では、これまでバッチ法による溶解度試験を行い ISA と金属イオンの錯生成反応の評価を試みてきた。しかし、これまでの手法では不飽和法と過飽和法で得られるデータに差が生じたり、データのばらつきが大きいといった問題点があった。そこで、地下水中に溶存している天然有機物のフミン物質と Zr (IV) との錯生成反応における見かけの錯生成定数の導出に実績のある、キャピラリー電気泳動 (CE) -誘導結合プラズマ質量分析 (ICPMS) 法を導入し、ISA と Zr の条件付き錯生成定数の導出を試みることで、ISA の錯生成定数評価への CE-ICPMS 法の適用性を検討した。本調査における CE-ICPMS 法では、ISA の競合配位子としてエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を使用し、Zr-EDTA 錯体からの交換反応から、Zr-ISA 錯体の条件付き平衡定数を導出した。

# (2) 実験手順

ISA 母溶液は 4.4.2(2)項と同様の手法で調製した。Zr、Cs は和光純薬株式会社より購入した ICP 分析用標準液を硝酸溶液で希釈して用いた。EDTA は (株) 同仁化学研究所で製造された 0.1 M 滴定液を超純水で希釈して用いた。CE-ICPMS は Agilent 7100 キャピラリー電気泳動システムの外部接続用インターフェースを用いて装置外部に取り出したキャピラリーを、クロスインターフェースを介して Agilent 7900 ICPMS のネブライザーに接続した。このクロスインターフェースには、シリンジポンプとアースを接続し、シリンジポンプには濃度 10 ppb のインジウムを含む 0.1 M の硝酸溶液を充填し、キャピラリーから排出される泳動液を支持するシースフローとして  $3\mu l \min^{-1}$ の流速で流した。また、泳動試料は圧力によってキャピラリーに導入されるため、測定毎の試料導入量は厳密に同じ量とはならない。よって、本項目で測定するすべての試料に Cs を濃度 10 ppb となるように添加し、内標準として導入サンプル量の補正を行った。CE-ICPMS の構成を図 4.4-16 に示す。また、本試験に供した試料と測定条件を表 4.4-11 に示す。

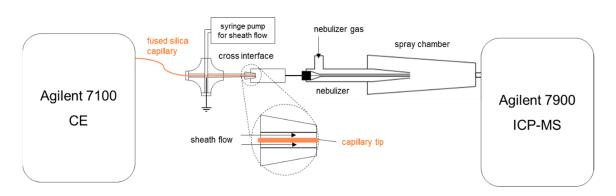


図 4.4-16 CE-ICPMS システム構成図

表 4.4-11	CE-ICPMS の測定に供した試料と測定条件
20, 7.7 11	

No	ISA 濃度 · (μM)	Zr <sup>4+</sup> 濃度 (μM)	рН	EDTA 濃度 (µM)	印加電圧 (kV)	キャピラリー長 (cm)
1	0					
2	10	0.110	5	0.1	15	65
3	50					

 $Zr^{4+}$ とフミン物質の見かけの錯生成定数を導出した先行研究(Stern et al., 2014)にならい、ISA と  $Zr^{4+}$ が 1:1 で錯生成すると仮定した条件付き平衡定数 K を下記の式で定義した。

$$Zr^{4+} + ISA^{-} = ZrISA^{3+}$$
 において  $K_c = \frac{[ZrISA^{3+}]}{[Zr^{4+}][ISA^{-}]}$  (4.4-5)

 $Zr^{4+}$ 、ISA、EDTA の共存する系において、 $Zr^{4+}$ -EDTA 錯体と  $Zr^{4+}$ -HFA 錯体との交換反応の平衡定数 ( $K_{exch}$ ) は以下の式 (4.4-6) で定義される。

$$\operatorname{ZrEDTA^0} + \operatorname{ISA^-} = \operatorname{ZrISA^{3+}} + \operatorname{EDTA^{4-}} \quad \text{it for } K_{exch} = \frac{[\operatorname{ZrISA^{3+}}][\operatorname{EDTA^{4-}}]}{[\operatorname{ZrEDTA^0}][\operatorname{ISA^-}]} \tag{4.4-6}$$

また、 $Zr^{4+}$ と EDTA との錯生成の平衡定数( $\log K_{ZrEDTA}$ = 29.25, Wahlund et al., 1987)は以下の式(4.4-7)で定義される。

$$Zr^{4+} + EDTA^{4-} = ZrEDTA^{0}$$
 において  $K_{ZrEDTA} = \frac{[ZrEDTA^{0}]}{[Zr^{4+}][EDTA^{4-}]}$  (4.4-7)

以上2式より、条件付き平衡定数 K。は下記の式から計算される。

$$\log K_{c} = \log K_{\text{exch}} + \log K_{\text{ZrEDTA}} \tag{4.4-8}$$

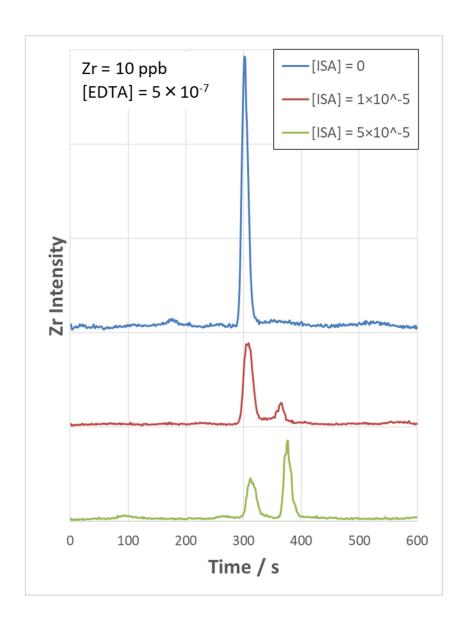


図 4.4-17 CE-ICPMS から取得した Zr<sup>4+</sup>のフラクトグラム

表 4.4-12 Zr と ISA の錯生成における条件付き平衡定数

No.	BA濃度 (µM)	[SA]/[Zr]	bg K <sub>exch</sub>	bg K <sub>c</sub>
1	0	0	-	-
2	10	91	-25.4	3.85
3	50	455	-24.4	4.85

#### 4.4.7 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溶解度データを拡充した。ISA 共存下における過飽和実験では固相の熟成に時間がかかるか、もしくは溶解度を制限する固相が異なっていることが予想され、不飽和実験結果の方が、信頼性が高いものと推察された。このことから、不飽和実験結果を用いてパラジウムの ISA との錯生成定数を算出した。

錯体の構造を解析することを目的として、パラジウムと ISA が共存している水溶液におけるパラジウムの X 線吸収分光測定を試みた。既知のパラジウムの有機物錯体に類似した X 線吸収分光スペクトルが得られたことから、錯体生成の可能性が高まった。

イソサッカリン酸共存下において、セメント系材料に対するパラジウムの収着実験に着手した。 イソサッカリン酸がセメントに収着すること、ISA 濃度が高い試料では Pd の収着量が低下する こと、先にパラジウムが ISA と錯体を形成するとセメント系材料に収着しにくくなる可能性が示唆された。

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 の影響の調査を継続し、顕著な ISA の影響が見られない可能性を指摘した。

また、ISA の錯生成定数の評価手法として CE-ICPMS 法を検討するために、Zr (IV) と ISA の錯生成における条件付き定数を導出した。

今後は、テクネチウムの溶解度データやパラジウムの収着データについては再現性確認のために、またパラジウムの収着データを拡充するとともに、パラジウムと ISA との錯体の構造を解析するための調査を継続する。

また、令和2年度は、本事業の5カ年計画の中間に当たることから、事業の進捗及び課題に対しての助言を頂く目的で設置しているTRU 廃棄物処理・処分高度化開発検討委員会の各委員の評価を受けた。評価は、令和2年度の第2回委員会までの進捗及び令和2年度の成果見込みを基に質疑及びコメントを頂く形で実施した。

中間評価において各委員から頂いた主なコメントとその対応について表 4.4-13 に示す。5 カ年の実施計画や事業目的を踏まえたこれまでの成果について妥当、適切との評価を頂いた。残された課題と今後の見通しについては、コロイド生成の影響の検討、実験結果の平衡状態の確認など、研究を進めるに当たっての留意点がコメントされている。これらのご指摘頂いたコメントについては、今後2ヵ年の計画の中で、対応を進めていく予定である。

# 表 4.4-13 中間評価における主なコメントとその対応方針

主なコメント※	回答
①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か。	
<ul><li>イソサッカリン酸(ISA)の核種溶解度・吸着挙動への影響を調べることは 妥当。</li></ul>	<b>&gt; 拝承</b>
<ul><li>将来の被ばく線量に有意な影響を及ぼしうる対象核種に取りこぼしが無いよう、試験検討が計画され着実に進められている。</li></ul>	▶ 拝承
<ul><li>世界的な研究動向や先行研究を考慮しつつ検討が進められている。実施方法も適切。</li></ul>	<ul><li> 拝承</li></ul>
②事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か。	
熱力学的な机上検討や本試験を踏まえて追試験を実施するなど、適切な 判断のもとで着実な成果が得られている。溶解度データのばらつきを生じ させる要因を補完、検証できるよう、実験条件を可能な限り幅広に設定す るなど、データの信頼性確保にも配慮有。	▶ 拝承
> 有機配位子の溶解度の及ぼす影響について、定量的な知見が得られており、成果は適切。	▶ 拝承
③残された課題と今後の見通しに問題はないか。	
溶解度の低い4価の元素に対し、想定される濃度でのISAの影響が出る かどうかをまず確認することで安全評価上の最低限のデータ取得が可能。 コロイド(セメントコロイド)生成についても検討が必要。	▶ 拝承。コロイドの生成については、データ取得を進める。
<ul><li>実験結果が平衡到達前の状態を示しているのか、みかけの平衡状態を 示しているのか、を良く判断したうえで安全評価に用いるパラメータ化(例 えば収着低減係数)することが肝要。</li></ul>	▶ 拝承。データ取得と解釈を丁寧に行い、パラメータ化を目指す。
より信頼性の高い熱力学データの整備に重きが置かれ、本試験フェーズでさらに多くの核種のTDB,SDBが充実すると期待。収着への影響評価に資するため、例えば収着低減係数の妥当性を担保する上で化学状態の議論を可能な限り取り入れることを検討が必要。また、同係数の適用条件範囲について、我が国の安全評価に最適な設定となるよう確認されることが望ましい。	拝承。文献調査等含め、検討を進める。
<ul> <li>熱力学モデリングに組み込める形で結果が整理されることを期待。また、 実験が行われていない元素に対しても、linear free-energy rela ionshipsなどを通じて、有機配位子の影響を理論的に予測できる手 法の開発に期待。</li> </ul>	拝承。Linear free-energy rela ionshipsの関係が成立するかの検討もかねて、データの取得を進める。

※:原文を短くするために改変を一部実施。

#### 参考文献

- Brinkmann, H., Patzschke, M., Kaden, P., Raiwa, M., Rossberg, A., Kloditz, R., Heim, K., Moll, H. and Stumpf, T., Complex formation between UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> and α-isosaccharinic acid: insights on a molecular level, Dalton Trans., 48, 13440-13457, 2019.
- Bruno, J., González-Siso, M. R., Duro, Gaona, X. and Altmaier, M., Key master variables affecting the mobility of Ni, Pu, Tc and U in the near field of the SFR repository Main experimental findings and PA implications of the PhD thesis, Technical Report TR-18-01, SKB, 2018.
- García, D., Henocq, P., Riba, O., López-García, M., Madé, B. and Robinet, J.-C., Adsorption behavior of isosaccharinic acid onto cementitious materials, Appl. Geochem., 118, 104625 (10 p.), 2020.
- 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.
- 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、2020.
- 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.
- Grenthe, I., Mompean, F., Spahiu, K., Wanner, H., Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength, OECD Nuclear Energy Agency, 78 p., 2013.
- Hess, N. J., Xia, Y. and Felmy, A. R., Solubility of TcO<sub>2</sub> xH<sub>2</sub>O(am) in the presence of gluconate in aqueous solution, in: Nuclear Waste Management, ACS Symposium Series 943, 286-301, 2006.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Rai, D., Yui, M. and Kitamura, A., Thermodynamic model for amorphous Pd(OH)<sub>2</sub> solubility in the aqueous Na<sup>+</sup>–K<sup>+</sup>–H<sup>+</sup>–OH<sup>-</sup>–Cl<sup>-</sup>–ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O system at 25°C: A critical review, J. Solution Chem., 41, 1965-1985, 2012.
- Stern, J. C., Foustoukos, D. I., Sonke, J. E. and Salters, V. J. M., Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments: Metal loading and pH effects, Chem. Geol., 363(10), 241-249, 2014.
- Wahlund, K. G., Giddings, J. C., Properties of an Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channel Having One Permeable Wall, Anal. Chem., 59(9), 1332-1339, 1987.

## 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。また、HLW 廃棄物との併置処分を想定する場合、硝酸塩の影響を検討する際には硝酸イオン  $(NO_3)$  のみならず、その変遷物質であるアンモニア  $(NH_3)$  及びアンモニアイオン  $(NH_4+)$  濃度(以下、 $(NH_3/NH_4+)$  と記す)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 **E**volution due to mineral reaction, microbial activity and metal corrosiON、以下、「NEON」と いう) 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 溶性有機物を利用した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、黄鉄鉱等の還元性鉱物)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と硝酸塩の処分システムへの影響に関わる既存の情報調査を目的とした。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(平成 30 年度は、硝酸イオンと黄鉄鉱との反応に関わる浸漬試験体の恒温保持を実施)。

NEON には前述のとおり、金属との反応、鉱物との反応、微生物の作用の三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。上記の三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。

	平成30年度	平成31年度	令和2年度	令和3年度	令和4年度
<ol> <li>硝酸イオンの化学的変遷 モデル (NEON)を用いた 感度解析</li> </ol>	浸漬試験(恒温保持)	感度解析	・ 浸漬試験の実施・データ取得		処分施設にお ける硝酸_
2) 硝酸イオンの化学的変遷 モデル (NEON)の信頼性 向上			アンモニウム型ベントナ イトの長期安定性等に係 る知見の調査	モデルの妥当 硝酸塩等の核種移行 データ等に及ぼす影 響の知見の調査	イオン等の広 がり評価 硝酸塩影響の 情報の整理
3) 硝酸塩等の人工バリアの 長期特性および核種移行 データに及ぼす影響調査					処分の安全性評価におけ る取り扱いの提示

図 4.5-1 5か年の計画

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、感度の大きなパラメータを抽出した。令和 2 年度以降は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に着目し、解析結果に対して影響が生じる要因等について考察する。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 (pH 2・5) における密封型アンプル試験 (以下、「アンプル試験) とする) により硝酸イオンと鉱物 (黄鉄鉱) との反応に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。平成 31 年度は先行事業にて作製し、温度 25℃で 5 年間、静置してきたアンプル試験体の各種分析を行い、分析結果と解析結果に大きな差異が無いことが確認できた。令和 2 年度はモデルの信頼性向上を図るため、試験期間を 300 日としたアンプル試験体に温度条件、pH 条件、黄鉄鉱の洗浄回数等をパラメータとして、データの拡充を図る。

HLW 廃棄物と TRU 廃棄物との併置処分を想定する場合、TRU 廃棄物に由来する硝酸イオンの地下環境中での移行とその際の地層中の還元性物質による硝酸イオンの還元(アンモニウムイオンやアンモニアへの変化)による影響を考慮することも必要である。例えば、硝酸イオンの変遷物質であるアンモニウムイオン(NH4+)は、HLW 廃棄物の人工バリアの 1 つであるベントナイトに含まれる主成分の Na 型スメクタイトをアンモニウム型 (NH4型) 化させる可能性がある。NH4 型スメクタイトは、Na 型に比べて透水係数が高くなることが知られている(日本原子力研究開発機構,2014)。一方、NH4 型化した場合のベントナイトの長期的な安定性に関しては不明な点が多い。また、TRU 廃棄物由来の硝酸イオンプルームが地層中に拡がった場合、天然バリア中での核種移行挙動に与える影響を考慮し、HLW および TRU 廃棄物の併置処分における安全評価上の取扱いについても考え方を整理しておくことが必要である。令和 2 年度は、先行事業である資源エネルギー庁受託事業(平成 25 年度 ・平成 29 年度処分システム評価確証技術開発:日本原子力研究開発機構、 $2014\sim2018$ )において実施された NH4 型スメクタイトの特性評価や鉱物学的変化に関わる既往の知見を整理すると共に、NH4型化した場合のベントナイトの長期的な安定性に係る知見を蓄積するため、文献調査を行った。

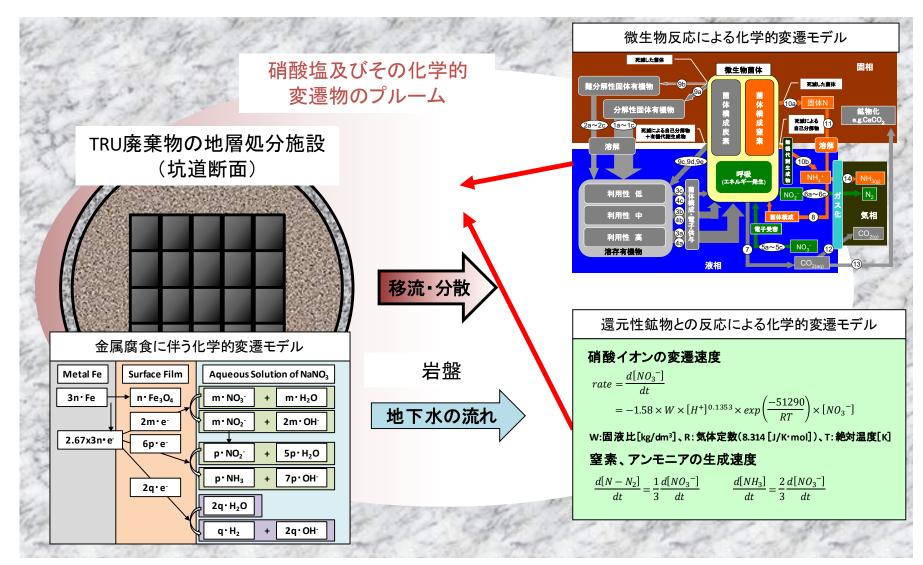


図 4.5-2 NEON の概念

#### 4.5.2 NEON を用いた感度解析

## (1) 既往の検討内容

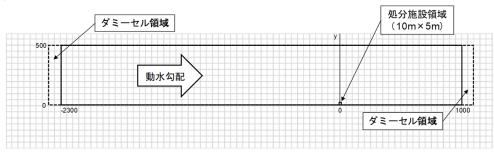
NEON による TRU 廃棄物地層処分施設周辺を対象とした解析は、平成 24 年度の「地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発(日本原子力研究開発機構, 2013a)にて実施されている。本項における感度解析は当該ケースを応用して平成 31 年度に実施した。NEON は図 4.5・2 に示したように硝酸塩と金属との反応、鉱物との反応、微生物との作用について各反応とその速度式がモデル化されたものであり、各反応における速度定数をはじめとした多くのパラメータが存在する。これらのパラメータの多くは実験的検討により得られた知見により設定された。しかし、鉱物反応の一部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、硝酸塩の化学変遷における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あたり重要な反応やプロセスを抽出する。令和2年度は、平成31年度の解析結果を再分析し、TRU 廃棄物地層処分施設に由来する硝酸塩及びその化学的変遷物の地質環境中でのプルームの移行評価にあたっての課題の整理を中心に行った。

感度解析では、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が計算された。

## (2) 平成31年度の検討内容

#### 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体系を引用した。解析体系は、図 4.5-3 のような水平方向 3,300 m×垂直方向 500 m の垂直 2 次元平面とし、処分施設は解析体系下流側から 1,000 m 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 100 mのダミーセルを設定した。鉛直方向の境界(y=0,500 m)は反射境界とした。



境界条件

C: 時刻 t での溶質濃度[mol/dm<sup>3</sup>]

C<sub>0</sub>: 初期溶質濃度[mol/dm<sup>3</sup>]

 $X_{end}$ : 境界位置[m]

 $D_p$ : 間隙水中の拡散係数 $[m^2/s]$ 

 $\alpha_L$ :分散長[m]  $\nu$ :実流速[m/s]

 $C(X_{end}, t) = C_0 + \frac{D_L}{v} \cdot \frac{\partial (X_{end}, t)}{\partial t}$  $D_L = D_v + \alpha_L \cdot v$ 

図 4.5-3 解析体系 (x:-2,300~1,000 m × y:0~500 m)

## 2) 解析結果

NEONの反応速度式における各パラメータを表 4.5-1に示した条件に設定し、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 年度では実施されなかった(日本原子力研究開発機構, 2020)。加えて Case51、Case61、Case86 に関しては計算ステップ 100 年として解析したところ、2.5 m 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された(日本原子力研究開発機構, 2020)。

# 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硝酸イオン( $NO_3$ )濃度分布、反応生成物として共通となる  $NH_3/NH_4$ +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 における各化学種の濃度分布及び pH にて評価することとした。(日本原子力研究開発機構, 2020)

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 NO $_3$ ・の二次元コンター図を図 4.5-4 に示す。NO $_3$ ・濃度分布は、図 4.5-4 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、感度を評価する上で最適と思われる 10,000年経過時の NO $_3$ ・濃度分布をもって、NO $_3$ ・濃度分布への影響を評価した。NH $_3$ /NH $_4$ +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。

# 表 4.5-1 解析ケース一覧

項目	対象パラメータ	モデルの値	×100	×10	$\times 5$	$\times 2$	$\times 0.5$	$\times 0.2$	×0.1	$\times 0.01$
リファ	現行モデル	=	case0							
レンス	金属との反応のみ実装	-				case	e0-1			
ケース	鉱物との反応のみ実装	-				case	e0-2			
9 7	微生物の作用のみ実装	-				case	e0-3			
鉱物と	pH 依存性	0.135	case1	case2	-	case3	case4	i	case5	case6
の反応	温度依存性	-51290	case11	case12	-	case13	case14	i	case15	case16
の反応	反応速度定数	1.58	case21	case22	-	case23	case24	i	case25	case26
	分解性固体有機物の分解速度定数 ※1	$1.26 \times 10^{-10}$	case31	case32	_	case33	000024	-	000025	case36
	難分解性固体有機物の分解速度定数	$1.26 \times 10^{-11}$	cases1	case32	-	casess	case34	-	case35	caseso
	難分解性固体有機物の分解速度定数	$1.26 \times 10^{-11}$	-	-	case41	case42	case43	case44	case45	case46
	高利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数	$4.62 \times 10^{-6}$								
	中利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数 ※2	$2.31 imes10^{-6}$	case51	case52	-	case53	case54	-	case55	case56
微生物	低利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数	$2.31\! imes\!10^{-8}$								
例生物の作用	高利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数	$4.62 \times 10^{-6}$	case61	case62	case63	case64	-	-	-	-
の作用	低利用性有機物利用時の硝酸還元菌増殖定数	$2.31 \times 10^{-8}$	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	$2.37\! imes\!10^{-2}$	case81	case82	-	case83	case84	-	case85	case86
	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	2	-	case91	=	case92	case93	=	case94	-
	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)		case101	-	case102	case103	case104	-	-	-
	Monod 式における硝酸イオンの飽和定数	$3.00 \times 10^{-5}$	case111	case112	-	case113	case114	-	case115	case116
	アノード反応速度定数	$4.05 \times 10^{3}$	-	case121	-	case122	case123	-	case124	-
金属と	カソード反応(NO3 還元)速度定数	3.24×10 <sup>-6</sup>	-	case131	-	case132	case133	=	case134	-
の反応	カソード反応(NO₃還元)pH 依存性	0.293	-	case141	=	case142	case143	=	case144	-
	カソード反応(H <sub>2</sub> O 還元)速度定数	$3.34 \times 10^{-5}$	-	case151	-	case152	case153	=	case154	-

※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

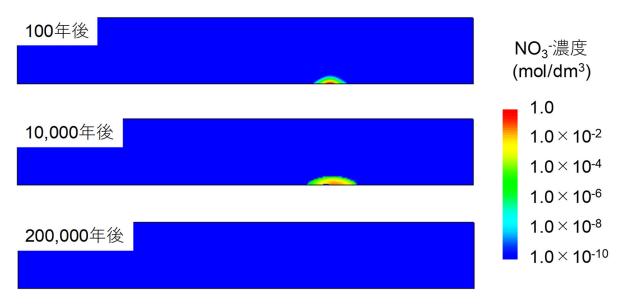


図 4.5-4 Case0 における NO3-濃度の二次元コンター図

#### ② 濃度分布へ及ぼす影響の評価

現行の NEON モデルのデータセットによる解析をリファレンスケース(Case0)として、各種 解析結果との比較対象とした。NEON を用いた解析を、リファレンスケース、鉱物反応をパラメ ータにしたケース、金属反応をパラメータとしたケース、微生物の作用をパラメータにしたケー スでそれぞれ比較し、NO3 濃度分布を図 4.5-5 に、NH3/NH4+濃度を図 4.5-6 及び pH の遷移を 図 4.5-7 に示す。まず、NO3-濃度分布について、リファレンスケースと金属反応をパラメータと したケースを比較すると、NO3・濃度の濃度幅や TRU 廃棄物処分施設からの影響範囲(距離)に は顕著な違いは認められなかった。一方、リファレンスケースと鉱物反応をパラメータとしたケ ースを比較すると、NO3-濃度の濃度幅及び影響範囲は、鉱物反応をパラメータとしたケースの方 が大きくなった。影響範囲は、地下水の流れる方向に対して TRU 廃棄物処分施設の下流側だけで なく、上流側にも影響が生じた。また、リファレンスケースと微生物の作用をパラメータにした ケースを比較すると、鉱物反応をパラメータとしたケースほどの顕著な違いは生じないものの、 微生物の作用をパラメータしたケースの方が NO3・濃度の濃度幅及び影響範囲は大きくなった。次 に、NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>+濃度分布について、NO<sub>3</sub>-濃度分布の場合と同様に、リファレンスケースと各々の 反応におけるパラメータを変えたケースを比較した。その結果、金属反応をパラメータとしたケ ースは、NO3-濃度分布の場合と同様、リファレンスケースとの顕著な違いは認められなかった。 また、鉱物反応をパラメータとしたケースでは、リファレンスケースに比べると、やや NH₃/NH₄+ 濃度の濃度幅に違いが認められた。一方、微生物の作用をパラメータとしたケースでは、リファ レンスケースに比べて、NH3/NH4+濃度の濃度幅及び影響範囲も顕著に異なる結果となった。さら に、pH 分布について同様にリファレンスケースと各々の反応におけるパラメータを変えたケー スを比較した。結果として、いずれの反応または作用を考慮したケースについても、リファレン スケースと比べると TRU 廃棄物処分施設の周辺で、やや pH の変動幅が大きくなるケースがあ るものの、顕著な影響は認められなかった。また、影響の範囲は、TRU 廃棄物処分施設の下流側 で大きく、上流側では小さくなる傾向が認められた。

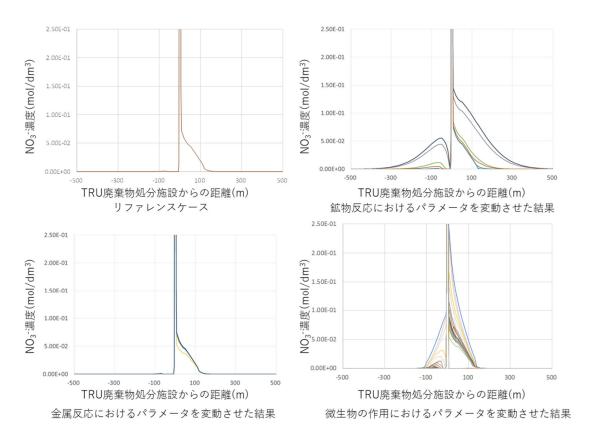


図 4.5-5 NEON を用いた解析結果 (10,000 年経過後の NO3-濃度分布)

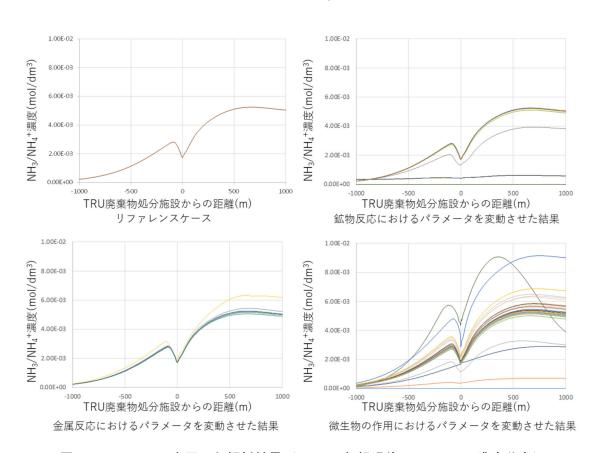


図 4.5-6 NEON を用いた解析結果(10,000 年経過後の NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>+濃度分布)

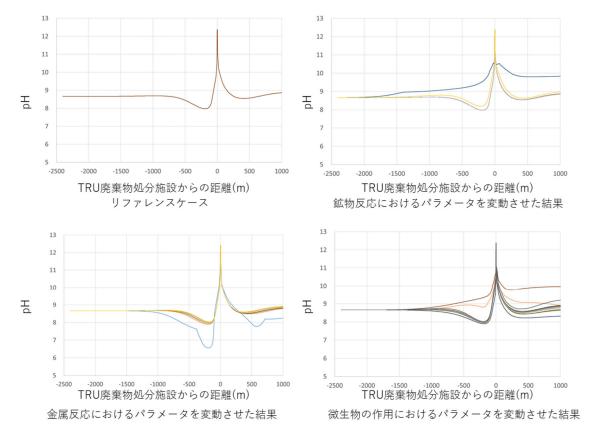


図 4.5-7 NEON を用いた解析結果(10,000 年経過後の pH の遷移)

#### 3) 感度解析結果のまとめ

平成 31 年度に実施した NEON を用いた感度解析について、平成 31 年度に考察した結果と令和 2 年度に分析した結果について整理すると以下のようになる。

#### ① NO<sub>3</sub>-濃度分布への影響

図 4.5-5 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 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>+濃度分布への影響

図 4.5-6 の解析結果から、 $NH_3/NH_4$ +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  $NO_3$ ・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 $NH_3/NH_4$ +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

図 4.5-7 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定

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実験により得られた条件に対して外挿して用いられている。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、微生物影響については、サイトスペシフィックな研究でもあるため、研究アプローチを含め、今後検討が必要である。

## 4) NO3-濃度分布の不均質性に関わる予察的考察

図 4.5-5 に示す通り、感度解析の結果、 $NO_3$  濃度の分布を比較すると、微生物作用のパラメータを変動させたときは縦軸方向( $NO_3$  濃度)にのみ、変化が大きくなるが、鉱物反応のパラメータを変化させた場合は横軸方向(処分施設からの距離)にも変化が大きくなっている。

濃度分布の拡がり方が異なる理由としては、例えば、地質媒体中での物質移行プロセスの違いが考えられる。具体的には、移流と拡散の程度の違いが挙げられる。平成 31 年度の感度解析では、横軸のマイナスからプラス方向に地下水の流れが起きる体系で解析を行っている。それにも関わらず、図 4.5-5 の鉱物反応におけるパラメータを変動させた結果では、横軸のプラス方向だけではなくマイナス方向にも  $NO_3$  濃度分布が拡がっていることが確認された。これは、濃度分布の拡がり方が拡散によっても生じていることを表している。平成 31 年度の解析では、各パラメータを同様の倍率で変動させて、その解析結果を比較した。このため、鉱物反応が横軸方向にも大きな拡がり方をしたのは、金属反応や微生物の作用よりも、鉱物反応と  $NO_3$ :の反応速度が速いことが一つの可能性として推察される。一方、微生物作用を変動させた場合、鉱物、金属および微生物による  $NO_3$ :還元の反応速度において、微生物の反応速度が遅いため縦軸方向への変化が大きく見えてしまった可能性も示唆される。

上述したように、物質移行プロセスと反応速度の関係を考慮しつつ、NO<sub>3</sub>・濃度分布に不均質性が生じた要因について、より具体的な検討を図っていくことも今後の課題として重要である。

#### 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窒素( $N_2$ )と  $NH_4$ +であるとして化学反応式を式(4.5-1)のとおりモデル化した。また、反応生成物である  $N_2$ 及び  $NH_4$ +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(4.5-2)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  $80\sim120$ °C、pH 条件を  $2\sim5$ 、試験期間を  $30\sim90$  日として実施している。

$$6NO_3^- + 3FeS_2 + 6H_2O + 4H^+ \rightarrow N_2 + 4NH_4^+ + 6SO_4^{2-} + 3Fe^{2+}$$
 (4.5-1)

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = -2.69 \times 10^{-2} \times W \times [H^+]^{0.073} \times exp\left(\frac{-39400}{R \cdot T}\right) \times [NO_3^-]$$
 (4.5-2)

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~  $120^{\circ}$  におけるデータであり、式 (4.5-1) 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  $50\sim70^{\circ}$  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  $N_2$  及び  $NH_4$ +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 年度及び平成 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、 $N_2$  及び  $NH_4$ +の生成量が定量可能な量に達しており、温度条件  $50\sim70^\circ$ Cにおける鉱物反応の反応速度を評価できた。その際、式 (4.5-2) 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 年度の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、式 (4.5-3) を得た。

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = -1.58 \times W \times [H^+]^{0.1353} \times exp\left(\frac{-51290}{R \cdot T}\right) \times [NO_3^-] \tag{4.5-3}$$

W: 固液比(kg/dm³)

R: 気体定数(8.314 J/(K·mol))

T: 絶対温度(K)

ここで得た式 (4.5-3)を用い、温度条件を 25<sup> $\circ$ </sup>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<sup> $\circ$ </sup>5年程度の見込みを得た。

# 4) 平成31年度の検討内容(日本原子力研究開発機構,2020)

平成 28 年度及び平成 29 年度の検討の結果を踏まえ、温度条件を 25  $\mathbb{C}$  とし、平成 26 年度から 5 年間の試験期間を経過したアンプル試験体の分析を行った。分析した結果と式 (4.5-3) 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(図 4.5-8)。

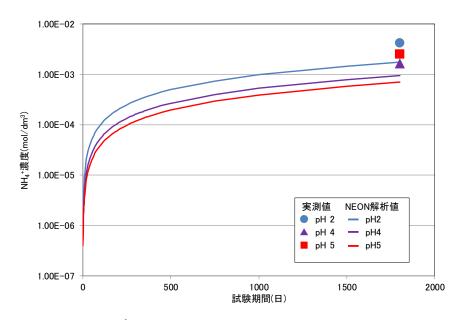


図 4.5-8 アンプル試験結果と NEON を用いた解析の結果との比較

#### (2) 試験期間を300日としたアンプル試験体の分析

「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 年度)」(日本原子力研究開発機構, 2020)において、データの信頼性向上を目的として開始したアンプル試験の分析を行った。令和 2 年度は平成 29 年度の検討にて  $NH_4$ +の生成量に対する温度依存性が明確でなかった試験期間 300 日の分析結果に着目し、データの拡充を行った。

#### 1) 試験概要

アンプル試験のフローを図 4.5-9 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  $0.032\sim0.063$  mm に粉砕・分級した後、表面酸化膜及び不純物除去のため、酸洗浄を行った。酸洗浄は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・除去するまでを 1 単位とし、酸洗浄回数 2 回の黄鉄鉱 2 の 3 種類を用意し、黄鉄鉱の前処理の違いの影響を調べることとした。

また、アンプル試験体に封入する硝酸ナトリウム溶液の pH 調整は次の方法で行った。Britton-Robinson の広域緩衝液に従って、0.04~M 混酸(0.04~M のリン酸、酢酸、ホウ酸の等量混合物)に、0.2~M の水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を 2, 4, 5, 8, 10 の 5 水準に調整した(これまで pH 2 の調整には Clark-Lubs の緩衝液を用いてきたが、平成 31 年度の結果より、pH 緩衝能が低

い事が判明した。Britton-Robinson の広域緩衝液を用いる事で懸念されていた、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、令和 2 年度は全ての初期 pH 調整に Britton-Robinson の広域緩衝液を使用した)。その後、所定量の硝酸ナトリウムを 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。この硝酸ナトリウム溶液の調整及び pH の調整は、高純度アルゴンガスグローブボックス中で脱酸素処理したイオン交換水を用いて行った。

調製した硝酸ナトリウム溶液と 3 種類の黄鉄鉱を、それぞれ組み合わせて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、液相及び固相の分析を実施した。分析項目を表 4.5-2 に示す。

表 4.5-2 アンプル試験における分析項目

分析対象	分析項目
気相	N <sub>2</sub> 濃度、N <sub>2</sub> O 濃度、NH <sub>3</sub> 濃度
液相	pH、NO3 <sup>-</sup> 濃度、NO2 <sup>-</sup> 濃度、NH4 <sup>+</sup> 濃度、SO4 <sup>2-</sup> 濃度、酢酸イオン濃度
固相	比表面積、表面観察、結晶構造解析

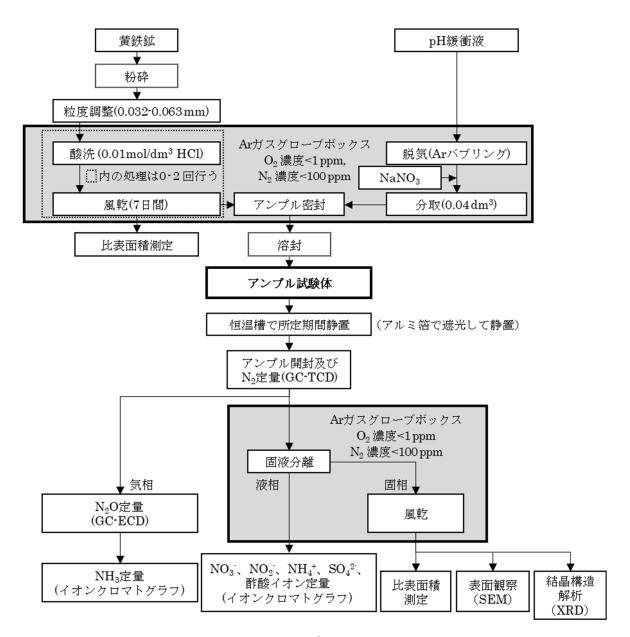


図 4.5-9 アンプル試験フロ一図

## 2) 試験条件

令和2年度に開封したアンプル試験体は、平成31年度に実施した先行事業において図4.5-9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を用いた試験条件を表4.5-3に示す。

女 7.0-0 ノンノル政政不正							
Run No.	NO3 <sup>·</sup> 初期濃度 (mol/dm³)	固液比 (kg/dm³)	初期 pH	温度(℃)	試験期間(日)	黄鉄鉱の種類	
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		_	

表 4.5-3 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 4.5-4 に、液相分析結果を表 4.5-5 に、固相の比表面積の測定結果を表 4.5-6 に、固相の XRD 分析の結果を表 4.5-7 に示す。

表 4.5-4 に示す通り、Run No.1-300-1-1-300-13 の試験体から  $10^5$  mol オーダの  $N_2$  が検出された。硝酸イオンのブランク条件である Run No.1-300-14 及び黄鉄鉱のブランク条件である Run No.1-300-15 では、いずれも  $N_2$  は検出されなかった。このため検出された  $N_2$  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  $NO_3$ -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。また Run No.1-300-1 では定量下限レベルの  $NH_3$  が検出されたが、他の Run No では定量下限値未満であった。

表  $4.5 \cdot 5$  から、黄鉄鉱を加えた Run No.1-300-1 - 1-300-14 の試験体では、初期の pH の値にかかわらず、pH7 付近に収束する傾向になった。一方で黄鉄鉱のブランク条件である Run No.1-300-15 は初期 pH4.0 から pH4.3 へわずかにアルカリシフトが認められたが、他の試験体ほどではなかった。このことから、黄鉄鉱を加えた試験体は式( $4.5 \cdot 1$ )に示される反応が起こっていると考えられる。また平成 31 年度の結果では、Clark-Lubs の緩衝液を用いたため pH8.2 までシフ

トした、初期 pH2 の試験体である Run No.1-300-1 も、令和 2 年度は Britton-Robinson の広域 緩衝液を用いた事により、他の試験体と同様、pH7.2 という結果が得られた。

また Run No.1-300-7, Run No.1-300-8, Run No.1-300-12 の 3 試験体については、Britton-Robinson の広域緩衝液由来の酢酸が減少し、亜硝酸イオンが増加する傾向が認められた。これらの試験体では酢酸が電子供与体となり、硝酸が亜硝酸に還元されたと推察された。一方、この 3 試験体だけで酢酸が減少した理由については、特定できていない。その他の試験体については、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。

硫酸イオンの検出量を比較すると、黄鉄鉱 A を用いた試験体では約  $2\times10^{-4}$  mol、黄鉄鉱 B が約  $6\times10^{-4}$  mol、黄鉄鉱 C が約  $2\times10^{-3}$  mol だった。酸洗浄回数と検出量が比例することから、天然鉱物である黄鉄鉱の不純物由来の硫酸イオンの溶出が多いという過去の知見と一致する。 さらに  $NH_4$ +も黄鉄鉱 C を用いた試験体では、他の試験体より 2 倍程度、高い値が検出されたことから、硫酸イオン同様、黄鉄鉱の不純物由来の  $NH_4$ +が検出されていると考えられ、酸洗浄の効果が確認できた。

表 4.5-6 に固相の比表面積測定結果を、表 4.5-7 に固相の XRD 分析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。また黄鉄鉱 A、黄鉄鉱 B、黄鉄鉱 C の SEM 観察の図を図 4.5-10 - 図 4.5-12 に示す。

表 4.5-4 アンプル試験体中の気相分析結果

12		也也不去去是 (···	-
Run No.	ΙĘ	相中の存在量(m	101)
Tun 110.	$N_2$	$\mathrm{NH}_3$	$N_2O$
1-300-1	$2.2 \times 10^{-5}$	$3.1 \times 10^{-7}$	<5.8×10 <sup>-7</sup>
1-300-2	$1.3 \times 10^{-5}$	$<2.8 \times 10^{-7}$	<5.0×10 <sup>-7</sup>
1-300-3	$3.3 \times 10^{-5}$	<2.8×10 <sup>-7</sup>	<5.1×10 <sup>-7</sup>
1-300-4	$1.6 \times 10^{-5}$	$<2.8 \times 10^{-7}$	<5.2×10 <sup>-7</sup>
1-300-5	$8.9 \times 10^{-6}$	$<2.8 \times 10^{-7}$	<5.4×10 <sup>-7</sup>
1-300-6	$1.7 \times 10^{-5}$	$<2.8 \times 10^{-7}$	<5.5×10 <sup>-7</sup>
1-300-7	$1.7 \times 10^{-5}$	$<2.8 \times 10^{-7}$	<5.3×10 <sup>-7</sup>
1-300-8	$9.4 \times 10^{-6}$	<2.8×10 <sup>-7</sup>	<5.5×10 <sup>-7</sup>
1-300-9	$2.0 \times 10^{-5}$	<2.8×10 <sup>-7</sup>	<4.8×10 <sup>-7</sup>
1-300-10	$8.5 \times 10^{-6}$	<2.8×10 <sup>-7</sup>	<5.5×10 <sup>-7</sup>
1-300-11	$1.6 \times 10^{-5}$	$<2.8 \times 10^{-7}$	<5.5×10 <sup>-7</sup>
1-300-12	$1.6 \times 10^{-5}$	$<2.8 \times 10^{-7}$	<5.4×10 <sup>-7</sup>
1-300-13	$6.7 \times 10^{-5}$	<2.8×10 <sup>-7</sup>	<3.6×10 <sup>-7</sup>
1-300-14	$5.8 \times 10^{-8}$	<2.8×10 <sup>-7</sup>	<5.1×10 <sup>-7</sup>
1-300-15	$5.8 \times 10^{-8}$	<2.8×10 <sup>-7</sup>	<5.4×10 <sup>-7</sup>

表 4.5-5 アンプル試験体中の液相分析結果

D. M	試験後	液相中の存在量(mol/dm³)						
Run No.	рН	NO <sub>3</sub> ·	$\mathrm{NO}_2$	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\mathrm{SO}_4{}^{2 ext{-}}$	酢酸イオン		
1-300-1	7.2	$3.5 \times 10^{-2}$	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$4.0 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$	4.00×10 <sup>-2</sup>		
1-300-2	7.3	$3.8 \times 10^{-2}$	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-2}$		
1-300-3	7.3	$3.6 \times 10^{-2}$	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$3.2 imes10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-2}$		
1-300-4	7.2	$3.6 \times 10^{-2}$	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$3.2 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-2}$		
1-300-5	7.5	$3.0 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3.00 \times 10^{-2}$		
1-300-6	7.4	$3.7 \times 10^{-2}$	1.1×10 <sup>-6</sup>	$2.6 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$		
1-300-7	7.5	$2.0 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$2.5\! imes\!10^{ ext{-}4}$	$1.4 \times 10^{-2}$	<0.00		
1-300-8	7.9	$1.8 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$9.3 imes10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-2}$	<0.00		
1-300-9	4.8	$3.9 \times 10^{-2}$	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$8.2 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-3}$	$4.00 \times 10^{-2}$		
1-300-10	5.7	3.3×10 <sup>-2</sup>	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$6.3 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-2}$		
1-300-11	6.0	$3.2 \times 10^{-2}$	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$7.1 imes10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-2}$		
1-300-12	6.8	$2.4 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-3}$	<0.00		
1-300-13	5.6	4.0×10 <sup>-2</sup>	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$5.8 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$4.00 \times 10^{-2}$		
1-300-14	6.7	$8.9 \times 10^{-6}$	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$4.3 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-2}$		
1-300-15	4.3	$3.8 \times 10^{-2}$	< 8.7×10 <sup>-8</sup>	$2.2 imes10^{-7}$	$2.0 imes10^{-6}$	$4.00 \times 10^{-2}$		

表 4.5-6 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)
1-300-1	0.52
1-300-2	0.54
1-300-3	0.73
1-300-4	0.70
1-300-5	1.10
1-300-6	0.73
1-300-7	0.53
1-300-8	0.66
1-300-9	0.07
1-300-10	0.25
1-300-11	0.65
1-300-12	0.40
1-300-13	0.34
1-300-14	0.88

表 4.5-7 アンプル試験体中の固相の XRD 分析結果

Run No.	主成分	少量成分	微量成分(推定)
1-300-1	$\mathrm{FeS}_2:\mathrm{Pyrite}$	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-2	$\mathrm{FeS}_2:\mathrm{Pyrite}$	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-3	$FeS_2: Pyrite$	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-4	$FeS_2$ : Pyrite	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-5	$FeS_2: Pyrite$	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-6	$FeS_2: Pyrite$	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-7	$\mathrm{FeS}_2:\mathrm{Pyrite}$	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-8	FeS <sub>2</sub> : Pyrite	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-9	FeS <sub>2</sub> : Pyrite	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-10	FeS <sub>2</sub> : Pyrite	FeCO <sub>3</sub> : Siderite KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-11	${ m FeS}_2$ : Pyrite	FeCO <sub>3</sub> : Siderite KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-12	$FeS_2$ : Pyrite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-13	FeS <sub>2</sub> : Pyrite	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline
1-300-14	FeS <sub>2</sub> : Pyrite	$SiO_2$ : Quartz $KAl_3Si_3O10(OH)_2$ : Muscovite	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : Microcline

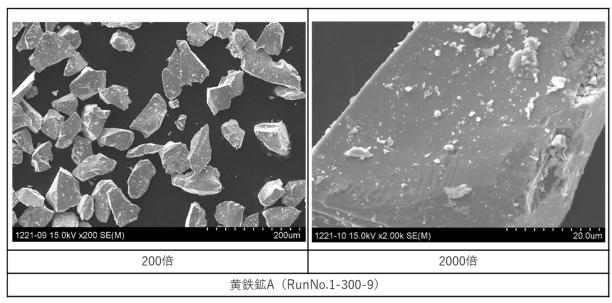


図 4.5-10 黄鉄鉱 A の SEM 二次電子像

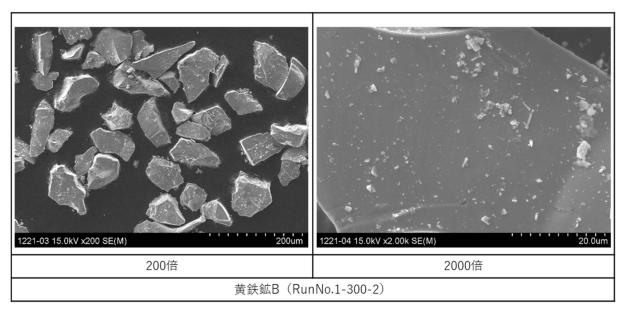


図 4.5-11 黄鉄鉱 B の SEM 二次電子像

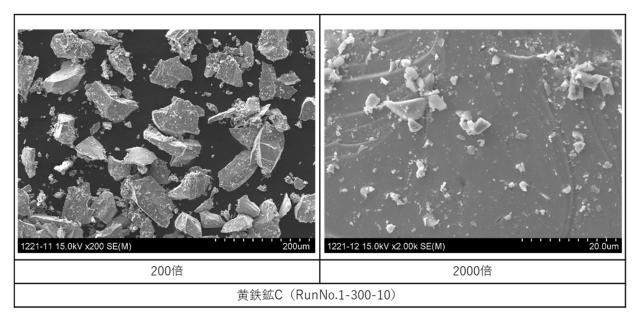


図 4.5-12 黄鉄鉱 C の SEM 二次電子像

#### (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 NO $_3$  初期濃度、固液比、液相初期 pH、及び液相の温度を表 4.5-3 における Run No.1-300-2  $_{-}$  1-300-5 の試験条件と同一とし、1 time step を 1 日として解析時間を 500 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  $NH_4$ +濃度を対象として取り扱うこととした。令和 2 年度のアンプル試験の結果、過年度のアンプル試験の結果及び NEON による解析結果のうち、温度をパラメータとした  $NH_4$ +濃度のグラフを図 4.5-13 に示し、試験期間を 300 日としたときの温度毎の  $NH_4$ +濃度を表 4.5-8 に示す。同様に pH をパラメータとした際の  $NH_4$ +濃度のグラフを図 4.5-13 に示し、pH 毎の  $NH_4$ +濃度を表 4.5-8 に示す。

表 4.5-8 及び図 4.5-13 から、試験温度が高くなるほど、 $NH_4$ +濃度が高くなることが確認され、解析結果よりも高い濃度を示すことが確認された。また、アンプル試験結果と解析結果における各  $NH_4$ +濃度の対数について初期 pH ごとに比較した。令和 2 年度の結果では、試験温度  $50^{\circ}$ Cのときの差が最も小さく、試験温度  $70^{\circ}$ Cのときの差が最も大きいことが確認された。また表 4.5-9 より初期 pH7 未満の低 pH 側の方が、初期 pH7 以上の高 pH 側より  $NH_4$ +濃度が高くなることが確認された。既往のアンプル試験の結果では、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)が、令和 2 年度の結果にて反応生成物を確認することができた。

NH<sub>4</sub>+濃度(mol/dm<sup>3</sup>)  $log[NH_4^+]$ 60°C  $50^{\circ}$ C  $60^{\circ}$ C 70°C  $50^{\circ}$ C 70°C 平成 28 年度結果  $2.33 \times 10^{-3}$  $2.06 \times 10^{-3}$  $3.33 \times 10^{-3}$ -2.63-2.69-2.48令和2年度結果  $1.60 \times 10^{-3}$  $3.20 \times 10^{-3}$  $8.90 \times 10^{-3}$ -2.80-2.05-2.50 $7.84 \times 10^{-4}$  $2.28 \times 10^{-3}$ 解析值  $1.37 \times 10^{-3}$ -3.10 -2.86-2.64

表 4.5-8 試験期間 300 日の NH<sub>4</sub>+濃度(温度別)

		- 555 4555				
表	4 5-9	計略期間	300	$+\omega$	NH/+濃度	(nH 눼)

2 10 0 10 May (61. 11)								
		NH <sub>4</sub> +濃度(mol/dm³)						
	pH2 pH4 pH5 pH8 pl							
平成 28 年度結果	$3.34 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-3}$	$2.28 \times 10^{-3}$	-	-			
令和2年度結果	4.01×10 <sup>-3</sup>	3.20×10 <sup>-3</sup>	2.60×10 <sup>-3</sup>	2.50×10 <sup>-4</sup>	9.30×10 <sup>-4</sup>			
解析値	$2.69 \times 10^{-3}$	1.37×10 <sup>-3</sup>	1.01×10 <sup>-3</sup>	-	-			

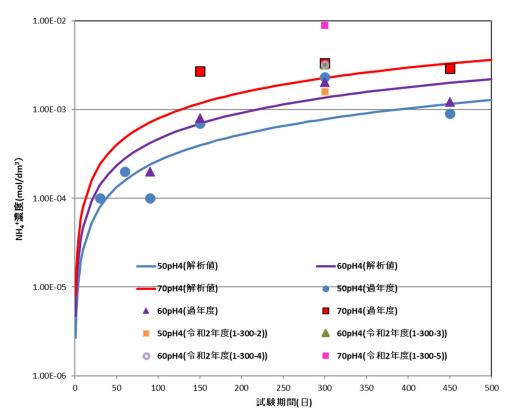


図 4.5-13 pH4 におけるアンプル試験結果と NEON を用いた解析結果との比較

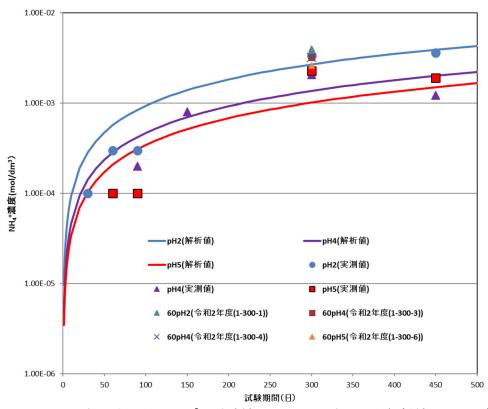


図 4.5-14 60°Cにおけるアンプル試験結果と NEON を用いた解析結果との比較

## (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、令和 2 年度において試験継続中のアンプル試験体の作製条件及び試験条件を表  $4.5\cdot10$  のとおりとした。さらに令和 2 年度に新規に作製して試験を開始するアンプル試験体の作製条件及び試験条件を表  $4.5\cdot11$  のとおりとした。

平成 31 年度より試験継続中のアンプル試験では、令和 2 年度に分析をしたアンプル試験体と同様、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 A を用いた。過年度に実施したアンプル試験の結果及び令和 2 年度の分析結果から、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)。黄鉄鉱 A を用いたアンプル試験の結果と過年度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、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。

また新たに作製したアンプル試験体では、これまでの試験と同様に酸洗浄を 1 回施した黄鉄鉱 B を用いた。この試験体は平成 29 年度に実施したアンプル試験体と同条件での試験を行うことで、データの繰り返し数を増やし信頼性を高める事を目的とする。

表 4.5-10 令和 2 年度試験継続中のアンプル試験体作製条件及び試験条件

		1 <u>2</u> 12032411100 1	l	1	1	
Run No.	NO3·初期濃度 (mol/dm³)	固液比 (kg/dm³)	初期 pH	温度 (℃)	試験期間 (日)	黄鉄鉱の種 類
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		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		-
1-450-1	0.04	0.5	2	60	1年以上 の長期間	黄鉄鉱 A
1-450-2	0.04	0.5	4	50	とする	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		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 令和 2 年度に新規作製したアンプル試験体作製条件及び試験条件

Run No.	NO3 <sup>·</sup> 初期濃度 (mol/dm³)	固液比 (kg/dm³)	初期 pH	温度 (℃)	試験期間 (日)	黄鉄鉱の種類
2-150-1	0.04	0.5	2	60		黄鉄鉱 B
2-150-2	0.04	0.5	4	50		黄鉄鉱 B
2-150-3	0.04	0.5	4	60		黄鉄鉱 B
2-150-4	0.04	0.5	4	70		黄鉄鉱 B
2-150-5	0.04	0.5	5	60	150	黄鉄鉱 B
2-150-6	0.04	0.5	8	60		黄鉄鉱 B
2-150-7	0.04	0.5	10	60		黄鉄鉱 B
2-150-8	0	0.5	4	60		黄鉄鉱 B
2-150-9	0.04	0	4	60		-
2-300-1	0.04	0.5	4	60	1年以上の長	黄鉄鉱 B
2-450-1	0.04	0.5	4	60	期間とする	黄鉄鉱 B

## 4.5.4 硝酸塩等の人工バリアの長期特性および核種移行データに及ぼす影響調査

令和2年度では、硝酸塩(硝酸イオンの変遷物質である含む)の人工バリアへの影響として、 緩衝材の候補材料であるベントナイトのスメクタイトが NH4型になった場合の長期特性につい て、現状の知見をまとめる。

## (1) NH4型スメクタイトの特性評価や鉱物学的変化関わる既往知見の整理

NH4型スメクタイトは、Na型スメクタイトよりも透水係数が高くなる(日本原子力研究開発機構, 2014)。このような透水性の上昇は、スメクタイトの膨潤性と関係している可能性があり、NH4イオンが吸着することで、スメクタイトの非膨潤化が生じる可能性の有無について、実験的な検討や分子レベルでの挙動を評価可能な計算科学的検討が行われた(日本原子力研究開発機構, 2017; 2018)。

実験的検討では、層間イオンを  $NH_4$ イオンに置換させた  $NH_4$ 型スメクタイトを用い、140℃および 185℃の条件で 2 週間および 1 ケ月間、加熱した。その際、 $NH_4$ 型スメクタイトと同様に、層間イオンの置換に伴い透水係数が高くなる K型スメクタイトについても、同様の試験条件で加熱した。その結果、K型スメクタイトの場合、2 週間経過後の試料の XRD 分析結果から、140℃の場合で 45~50%、185℃の場合で 50%以上、イライト化(非膨潤化)していると推定された。一方、 $NH_4$ 型スメクタイトの場合、140℃および 185℃の条件で 1 ケ月経過しても、試験後試料の XRD 分析では変化が認められなかった。

計算科学的検討では、経験的分子動力学(古典 MD 法)により、Na 型・K 型・ $NH_4$  型のスメクタイトの分子モデルを作成し、層間の水分子数を変化させた場合の混合エンタルピーと底面間隔の変化等を調べ、イオン型の違いによる膨潤挙動の違いを評価した。その結果、 $NH_4$  型スメクタイトでは、 $NH_4$  が底面酸素と水素結合することで、K 型の場合よりもスメクタイトの六員環構造に入り込み難く、底面間隔が小さくならなかった。このため、 $NH_4$  型の場合、K 型に比べると層間での固定化が弱く、イオン交換が可能なため、非膨潤化し難い可能性が示唆された。このような考察は、上述した実験的検討において、同様な試験条件下でも  $NH_4$  型スメクタイトに変化が認められなかったことと調和的である。

上記のような検討結果に基づけば、 $NH_4$ 型スメクタイトに変化した場合、透水性や膨潤性に変化が生じる可能性は否めないが、イライト化のような非膨潤化した鉱物に変化する可能性は低いことが示唆される。一方、自然界には、 $NH_4$ を含有するアンモニウム長石(Buddingtonite)やアンモニウム雲母(Tobelite)が存在し、これら非膨潤性の鉱物への変化の可能性も危惧される。しかしながら、既往の実験例等に基づけば、これらの鉱物は主に高温高圧条件で生成が確認(例えば、大原ほか、2003)されており、処分環境で想定される温度・圧力条件での生成可能性は低いと考えられるものの知見が少ないため、引き続き、発生可能性については留意しておく必要がある。

#### (2) NH4型スメクタイトの長期的な安定性に係る知見を収集するための文献調査

NH4型スメクタイトの長期的な安定性に係る知見を収集するため、NH4濃度の高い地下水環境を対象にした文献を対象に調査を行った。調査対象としては、英国での油田・炭田・埋立地等に付随する NH4濃度の高い地下水(間隙水)について報じた論文(Manning and Hucheon, 2004)および国内で比較的 NH4濃度の高い地下水が存在する幌延地域での地下水について報じた論文(Sasamoto et al., 2018)とし、これらについて、NH4型スメクタイトの存在との関係を調査した。両論文での共通的は、地下水中の NH4濃度が比較的高く(Manning and Hucheon の例では、最大で 0.06M 程度、Sasamoto らの例では 0.02M 程度)、地下水中での 0.02M 程度 、 地下水中での 0.02M 程度 、 地下水中での 0.02M 程度 、 名 は で 0.02M 程度 、 名 は 0.02M 程度 、 0.02M 程度 ) 、 0.02M

は、地層中に含まれる粘土鉱物のイオン交換反応で支配されているという考察である。また、これら  $NH_4$ 濃度が比較的高い地下水は、古海水やかん水に由来する Na-Cl 型の地下水であり、陽イオンとしては Na+に富む。したがって、地層中に含まれる粘土鉱物(スメクタイト等)は Na 型が支配的であると推定される。このため、粘土鉱物中に  $NH_4$ イオンは長期にわたり存在すると考えられるが、 $NH_4$  型スメクタイトとしては存在していないと推定される。一方、Manning and Hucheon(2004)の論文には、埋立地の間隙水( $NH_4$  濃度は最大で 0.12M 程度)についての報告もあり、このような浅層水では、古海水やかん水とは成因が異なるため、間隙水の陽イオンが  $NH_4$ +に富む可能性がある。その場合、埋立地の遮水層として利用されている粘土成分には、 $NH_4$  型スメクタイトが存在する可能性もある。これらを勘案すると、 $NH_4$  型スメクタイトの長期的な安定性に係る知見を得るためには、産業廃棄物等からの浸出水に  $NH_4$  イオンを含むような場所で、遮水層に利用されているベントナイト成分の分析がなされているような事例が適切であると考えられる。

#### 4.5.5 まとめと今後の課題

令和2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 31 年度の解析は 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。各ケースの解析結果から  $NO_3$ -濃度分布、 $NH_3/NH_4$ +濃度分布、及び pH に対する影響について、鉱物との反応における各パラメータと微生物の作用におけ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。解析結果の  $NO_3$ -濃度の分布を比較すると、微生物の作用におけるパラメータを変動させたときは縦軸方向( $NO_3$ -濃度)にのみ、変化が大きくなるが、鉱物との反応におけるパラメータを変化させた場合は横軸方向(処分施設からの距離)にも変化が大きくなっている。これは濃度分布に与える影響が移流より拡散の方が支配的であるためと考えられる。

今後の課題として以下の点が挙げられる。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、微生物の作用におけるパラメータに関しては、菌毎に特性が変化すると考えられるので、NEONの微生物反応に関するデータの範囲を把握し、データ設定の見直しを行う。微生物影響については、サイトスペシフィックな研究でもあるため、どのようにアプローチをすればよいかも検討する。また、モデルの信頼性向上のためデータの拡充が必要である。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には、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。令和3年度以降は、NEONのケースタディを蓄積して、実用性に関するデータを積み上げ、モデルやデータの妥当性を示していく必要がある。またナチュラルアナログでの確証事例を増やすために、国内外の事例について、再調査をしていく必要もある。

## (2) NEON の信頼性向上のためのデータの取得

温度条件 50°C - 70°Cとして試験期間 300 日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、分析結果が解析結果に対して  $NH_4$ +濃度が全体的に高く測定された事、過年度に取得した結果よりも  $NH_4$ +濃度が高く測定された事から、4.5.3(5)に示した通り引き続きデータを蓄積し、NEON による解析結果の不確実性の低減を図る必要がある。

# (3) 硝酸塩等の人工バリアの長期特性および核種移行データに及ぼす影響調査

先行事業である資源エネルギー庁受託事業(処分システム評価確証技術開発)において実施された  $NH_4$ 型スメクタイトの特性評価や鉱物学的変化に関わる既往の知見を整理すると共に、 $NH_4$ 型化した場合のベントナイトの長期的な安定性に係る知見を蓄積するため、文献調査を行った。先行事業における既往知見からは、 $NH_4$ 型スメクタイトは、K型に比べて非膨潤化しにくい傾向があり、その傾向は計算科学的検討からも支持されていることを確認した。また、 $NH_4$ 型スメクタイトの長期的な安定性に関わる知見の整理として、文献調査を行い、 $NH_4$ 濃度の比較的高い地下水環境における粘土鉱物中での  $NH_4$ の存在やその長期的な安定性を示唆する情報を得た。今後は、引き続き文献調査を行うと共に、スメクタイトが  $NH_4$ 型化する条件について、温度・ $NH_4/Na$  活量比等のパラメータに着目し、知見や情報を整理する必要がある。

## (4) 中間評価におけるコメントとその対応

令和2年度は、本事業の5カ年計画の中間に当たることから、事業の進捗及び課題に対しての助言を頂く目的で設置している TRU 廃棄物処理・処分高度化開発検討委員会の各委員の評価を受けた。評価は、令和2年度の第2回委員会までの進捗及び令和2年度の成果見込みを基に質疑及びコメントを頂く形で実施した。

中間評価において各委員から頂いた主なコメントとその対応について表 4.5-12 に示す。5 カ年の実施計画や事業目的を踏まえたこれまでの成果について、データの拡充が図られている、概ね適切と評価されつつも、アンモニウムイオンは、硝酸イオンがアンモニウム化することによる懸念事項がうまく認識できないとのコメントを頂いた。これについては、HLW との併置処分において、HLW 処分施設側のベントナイトがアンモニウム型化する可能性について、第 3 回委員会で説明するとともに、本報告書においても記載を行った。残された課題と今後の見通しについては、NEON のケースタディの蓄積によるモデルの妥当性評価や NEON を用いた感度解析の解釈の充実が指摘された。ご指摘頂いたコメントについては、今後2ヵ年での対応を進めていく予定である。

# 表 4.5-12 中間評価における主なコメントとその対応方針

主なコメント※	回答
①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法が適切か。	
<ul> <li>モデルに関連する基本データの拡充が図られている。微生物影響については、菌毎に特性が変化すると考えられるので、更にデータ収集等が必要。</li> <li>本検討の意義がよく分からない。硝酸イオンがアンモニウム化することによる懸念事項がうまく認識できない。スメクタイト層間に入るアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub>*)はpH9以下の条件で安定なので、アルカリ環境では問題とならないような気がする。硝酸還元を検討する意義を明確化する必要有。</li> </ul>	<ul> <li>今後2ヵ年で、NEONの微生物反応に関するデータの範囲を把握し、データ設定の見直しを行う。微生物影響については、サイトスペシフィックな研究でもあるため、どのようにアプローチをすればよいかも検討したい。</li> <li>ご指摘のとおり、セメント環境においては、スメクタイトのアンモニウム化は生じにくいと思われます。共処分概念において、TRU廃棄物処分施設からのNH₄*/NH₃がHLW処分施設に広がることを考慮するとスメクタイトのアンモニウム型化を考慮する必要があります。これまでの説明で、NH₄*/NH₃影響の意義を説明が欠落していました。本員会でご説明したいと思います。</li> </ul>
②事業目的を踏まえたこれまでの成果が適切か。	
<ul><li>&gt; 概ね適切と感じる。</li><li>&gt; 本検討の意義がよく分からないため、判断できない。</li></ul>	<ul><li>▶ 拝承</li><li>▶ 本員会で本検討の意義をご説明したいと思います。</li></ul>
③残された課題と今後の見通しに問題はないか。	
<ul> <li>NEONのケーススタディ(実際のケースの解析)を蓄積して、実用性に関するデータを積み上げてモデルやデータの妥当性を示して欲しい。</li> <li>NEONを用いた感度解析で、得られた結果に対して「なぜそのような感度を示したのか?」を考察するとより追っている現象の実像が見えてくる。例えば硝酸イオン濃度の分布に関する感度解析で、微生物作用を変動させたときは縦軸方向にのみ、変化が大きいように見えるが、鉱物反応パラメータを変化させた際は縦軸および横軸方向にも変化が大きくなっている。報告書作成時はこういった解釈面も充実させる必要有。</li> <li>本検討の意義がよく分からないため、判断できない。</li> </ul>	<ul> <li>今後2ヵ年で、まずはNEONのケーススタディを蓄積することを実施したいと考えています。</li> <li>ご指摘の点については、報告書作成時において、充実させていく。</li> <li>本員会で本検討の意義をご説明いたします。</li> </ul>

※:原文を短くするために改変を一部実施。

#### 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.
- Manning, D.A.C. and Hutcheon, I.E., Distribution and mineralogical controls on ammonium in deep groundwaters, Applied Geochemistry, 19, 1495-1503 004.
- 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, 2020.
- 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.
- 大原祥平、掛川 武、赤石 實、中沢弘基、 トベライト(アンモニウムマイカ)の高温高圧下で

- の安定性, 第46回粘土科学討論会 講演要旨集, 平成14年9月, 92-93, 2002.
- 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 $\sim$ 平成 34 年度), 20p, 2018.
- Sasamoto, H., Satoh, H. and Randolph, C. A., Characterization of mineralogical controls on ammonium concentrations in deep groundwaters of the Horonobe area, Hokkaido, Journal of Gochemical Exploration, 188, 318-325, 2018.

#### 5. おわりに

#### 5.1 令和 2 年度の成果のまとめ

本事業は、令和2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)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~令和4年度)」に基づき、5カ年の研究開発事業の後半の3カ年の初年目に当たる令和2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、廃棄体への熱影響の低減が可能な2重蓋構造の廃棄体パッケージの遠隔操作による製作手順をまとめた。溶接封入技術として、ノンフィラーTIG 溶接の溶接シーケンス確認試験により適用性を確認するとともに、溶接後熱処理(PWHT)により残留応力が材料の降伏点以下に低減したことを確認した。また、伝熱解析により、断熱材の配置や容器高さの変更で PWHT 時でも廃棄体の最高温度がアスファルト固化体の制限温度以下になる条件を示した。セメント系パッケージ内充填材の放射線分解による水素ガスの発生量に関する試験から、自由水量に依存する水素発生量が配合やセメントの種類の違いでは明確な差は見られない傾向を確認するとともに、自由水量と G 値の相関関係を整理した。また、工学的なガス発生量抑制対策として、乾燥時間と水分逸散量の関係を要素試験で確認するとともに、プレキャスト方式での内部充填材の工学規模の製作性を確認した。廃棄体パッケージの長期健全性については、塑性崩壊解析による外圧に対する耐圧性から、より降伏強度の高い鋼材の適用が、内圧に対する耐圧性から、外蓋・内蓋を一体にした一体型2重蓋構造の適用が必要であることが分かった。また、浸漬期間90日の容器溶接部(EBとLAH)の腐食データを取得した。

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、長期溶出試験を継続し、浸出データを取得・蓄積し、HIP 固化体及び BPI ガラス固化体のそれぞれについてこれまでに検討した固化体からのョウ素放出挙動が継続することを確認した。HIP 固化体については、固化体内の粒界を含めた移行経路による拡散移動モデルで、BPI ガラス固化体に関しては、ガラス中のホウ素の溶出と鉛の変質層の形成、および変質層を通した溶出成分の移行を考慮した放出モデルで再現できる見通しを得た。また、HIP 固化体では高 HS・環境でのョウ素の放出加速に対する対策として、化学的耐久性の高いマトリクス材料の検討を、BPI ガラス固化体では高 pH 環境でのガラスの溶解の加速に対する対策として、処分坑道に用いるセメント系材料の種類等の検討をそれぞれ実施した。陰イオン吸着材に関しては、国内で開発または利用されている陰イオン吸着材を対象とした調査結果をもとに、今後の研究開発の方向性について整理した。

「閉鎖前安全性の評価技術の整備」では、アスファルト固化体の発熱速度モデルの信頼性の向上に資するため、低酸素条件(窒素)において、塩の含有率の異なる模擬アスファルト固化体の熱量測定を行い、塩含有率の発熱量に及ぼす影響を把握した。また、昇温速度を変化させて加熱した模擬アスファルト固化体のアスファルト成分の分析を行い、加熱方法による成分の違いを明らかにした。さらに、放射線が模擬アスファルト固化体の発熱特性に及ぼす影響について調査を行うために、試料に対する予備的な放射線照射により試験手法を検討した。

「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、ハル等廃棄体に含まれる照射済み構造材であるエンドピースを対象に、核種分布を評価するための詳細な分析及び解析を実施した。破壊分析法としてグロー放電発光分析法の適用性を検討し、C-14の親元素である窒素の定量分析の見通しを得るとともに、非破壊分

析法としてイメージングプレート法の遠隔の露光装置を製作し、今後の実測への適用性を確認した。また、解析による核種分布評価としては、エンドピースの三次元モデルによる詳細な放射化計算を実施し、簡易解析や実測値との比較により、計算精度を評価した。一方、核種溶出データの取得に向けては、エンドピースの溶出試験を開始し、ハルの長期溶出試験を継続するとともに、C-14の溶出化学形態を分析するための高感度測定法に関する調査を実施した。

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、地下水と HFSC の反応モデルの適用性の評価に向け、浸漬試験手法の確認のため、試料の前処理方法の影響に関わるデータを取得するとともに、新たに  $MgCl_2$  溶液と HFSC との反応に関わるデータを、液固比を変化させて取得した。また、モデル解析に必要となる二次鉱物等(アルミノケイ酸カルシウム水和物等)の熱力学モデルの整備を行った。 さらに、 1 年 3 ヵ月経過した HFSC /緩衝材接触試験体について、接触界面の分析(密度,鉱物組成変化等)を行うとともに、接触界面の変質をより詳細に評価するための分析手法の開発を行った。フィリピンのナチュラルアナログから、アルカリ溶液から沈殿し岩片間の空隙を充填する二次鉱物が Fe3+をもつノントロナイト組成のスメクタイトであること、反応時間の長い試料ではスメクタイトの層状部分が密で Ca 過剰や C-S-H の随伴も見られない傾向を示すことを確認した。

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、昨年度までに飽和状態を確認した小規模モックアップ試験体に対して、ガス圧を段階的に載荷させたガス注入試験を実施し、破過現象を観測した。また、三次元的な試験系のモデル化及び試験データの再現解析を実施し、累積排水量の実測データをよく再現する気液二相流パラメータを同定した。HMC 連成解析モデルの改良として、長期の時間変遷の解析を可能とするため、化学解析の安定化手法を導入するとともに、ベントナイト系材料のせん断試験を実施し、その試験結果を化学的な変質を考慮したベントナイトの構成モデルに反映させた。さらに、TRU 廃棄物の処分場で想定される現実的な設定から厳しい設定条件でのガス発生量解析から、経時的かつ定量的なガス発生量挙動を評価した。

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溶解度実験を過飽和法及び不飽和法で実施し、溶解度データを拡充した。また、還元条件におけるテクネチウムの溶解に及ぼす ISA の影響の調査を継続し、顕著な ISA の影響が見られなかった。錯生成に関する分析作業として、ラジウムと ISA が共存している水溶液におけるパラジウムの X 線吸収分光測定を行うことにより、錯体生成の可能性が高いことが示された。さらに、セメント系材料に対するパラジウムの収着実験に着手した。信頼性が高いと推定されたパラジウムの不飽和法による溶解度実験に基に、パラジウムの ISA との錯生成定数を算出し、熱力学データの信頼性向上を図った。

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プロセスの一環として、 硝酸イオンと黄鉄鉱との反応に着目し、温度条件 50℃ - 70℃として試験期間 300 日での硝酸イ オンの変遷に係るデータを拡充した。得られた結果と黄鉄鉱と硝酸イオンとの反応挙動に関する モデルによる解析結果との比較を行い、モデルの信頼性向上を図った。また、硝酸イオンの変遷 物質であるアンモニウムイオンについて、ベントナイトの長期安定性に及ぼす影響について調査 を行った。

#### 5.2 二機関での事業運営

事業を進めるにあたって設置した TRU 廃棄物処理・処分技術高度化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回行った。

第2回委員会については、例年は単年度事業の成果の中間報告について検討しているが、今年度(令和2年度)事業は、全体計画の見直し後初年度の事業であり、かつ元々の5か年計画の3年目に当たることから、5カ年事業の中間評価として実施した。評価結果を令和2年度の報告書や来年度の実施計画への反映することを目的として、中間評価では、背景、目的、5カ年の実施計画、これまでの成果、令和2年度までの達成度、今後の2年間の計画についてプレゼンを行い、それに関する質疑応答を行い、その後、①5カ年の実施計画とこれまでの研究開発の進め方・実施方法、②事業目的を踏まえたこれまでの成果、③残された課題と今後の見通し、について評価いただいた。さらに、技術的な内容についてより深く議論できるよう時間を十分取ることを考慮して、各委員の専門性や取り組み方等が共通するような課題を3つのグループに分けて実施した。中間評価を含む3回の委員会では、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。各委員会の議事録等はAppendixVII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、これまでの検討を通じて実感されつつあるが、5 カ年計画の 3 カ年目に当たる今年度の個別の項目の進展に伴い、連携が必要な内容の具体化がより明確になった。廃棄体パッケージの仕様と製作工程の違いはガス発生量評価に大きく影響する。一方、発生したガス発生量による廃棄体パッケージの内圧の増加は、数百年の閉じ込め性を期待している廃棄体パッケージ容器の長期健全性や破損時の核種放出への影響することが考えられ、今後検討が必要な課題として中間評価でも指摘されている。このことから、廃棄体パッケージの開発と発生ガスの現象解析モデルの検討においては、課題解決の為に相互に連携を図り検討を進めることが良いと思われる。また、閉鎖前の条件でのアスファルト固化体の発熱特性も廃棄体パッケージの溶接条件、特に残留応力除去のための PWHT 時にアスファルト固化体の温度が制限温度以下に抑える必要があり、アスファルト固化体の発熱特性を考慮した詳細な伝熱解析は連携しながら取り組む今後の課題である。

本事業では、TRU 廃棄物の多様性だけでなく、廃棄物の処理技術や処分時の工学的な技術開発から、操業〜処分場閉鎖前までの安全性に係る技術、そして処分場閉鎖後初期から長期にわたる処分場システムへの状態や安全性への影響を予測する技術開発が含まれ、時間軸の観点からの多様な課題が含まれる。このような課題に対しても、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。