



JAEA-Review

2007-027

## 産学連携協力研究員による平成18年度研究概要報告

Brief Report on the Research by JAEA Postdoctoral Fellows for 2006

(編)研究協力課

(Eds.) Research Cooperation Section

産学連携推進部

Industrial Collaboration Promotion Department

August 2007

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

# JAEA-Review

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)  
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター\*では実費による複写頒布を行っ  
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

\* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

© Japan Atomic Energy Agency, 2007

## 産学連携協力研究員による平成 18 年度研究概要報告

日本原子力研究開発機構 産学連携推進部  
(編) 研究協力課

(2007 年 6 月 11 日 受理)

機構（旧核燃料サイクル開発機構）では、博士号の学位をもった若手研究者に研究環境を提供し、人材育成を図るため、平成 9 年度から博士研究員（現産学連携協力研究員）制度を導入し、平成 18 年度で 10 年目を迎えた。

同制度は、機構の先導的、基礎・基盤的な研究業務に関連して、独創性に富んだ若手研究者が、2～3 年間の期間に機構の承認する自ら応募した研究テーマを自主的に遂行し、研究者としての業務を得るとともに、機構の研究業務を効率的に推進することを目的としている。

本報告書は、平成 18 年度に実施した産学連携協力研究員による 14 件の研究テーマの実施結果についてその概要をまとめたものである。なお、14 件の研究テーマのうち、9 件の研究テーマが平成 18 年度で終了した。

**Brief Report on the Research by JAEA Postdoctoral Fellows for 2006**

(Eds.) Research Cooperation Section,  
Industrial Collaboration Promotion Department  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 11, 2007)

The Japan Atomic Energy Agency (JAEA) (Old Japan Nuclear Cycle Development Institute) commenced a JAEA Postdoctoral Fellowship Program in 1997 in order to raise capable researchers by providing an appropriate research environment to young postdoctoral researchers, which means that fiscal year 2006 was the 10th year of the program.

The purpose of this program is to provide young researchers full of originality with opportunities to perform research independently on themes related to leading research, and basic and fundamental research of JAEA, selected by the researchers themselves and approved by JAEA, for a period of two or three years and also to promote the efficiency of JAEA's research.

This report includes a summary of the results of the research on fourteen themes performed by JAEA Postdoctoral Fellows in the fiscal year 2006. Of these, research into nine themes ended in 2006.

Keywords : Post-Doctoral Fellow

## 目次

1. 産学連携協力研究員による平成 18 年度研究テーマ一覧	1
2. 産学連携協力研究員による平成 18 年度研究概要報告	
2.1 酸化物分散強化型フェライト鋼の応力負荷環境下における照射効果の解明とそれに基づく照射下形状不安定性の改善	7
2.2 選択チャンネル核分裂モデルによる核分裂収率計算法の研究	15
2.3 地下深部の酸化還元システムにおける岩石の鉱物学的・地球化学的役割	21
2.4 均質化法に基づくミクロ-マクロモデルによる核種移行解析の高度化	25
2.5 画像可視化計測手法による地下深部単一岩盤亀裂内水理・物質移動メカニズムの解明及び高精度モデルの構築	32
2.6 島弧会合点における火山活動の研究	49
2.7 長寿命核に対する核変換基礎データの光核反応による評価	55
2.8 ガス冷却高速炉炉心構造材の設計用物性値高度化に関する研究	58
2.9 ヘリカルコイル管内二相流の 3 次元解析と 1 次元二流体モデルコードの構築	67
2.10 高性能三酸化イオウ電気分解セルの開発	80
2.11 地下深部岩盤の時間依存性挙動の解明と長期安定性評価手法の開発	88
2.12 活断層帯の地質構造発達史と断層ガスに関する研究	93
2.13 岩盤亀裂へ侵入したベントナイトの核種遅延性能の評価	99
2.14 地層環境の長期安定性の評価を目指したウラン・トリウム・ヘリウム年代測定システムの構築	104

Contents

1. Research theme list by JAEA Postdoctoral Fellows for 2006 .....	1
2. Brief report on the research by JAEA Postdoctoral Fellows for 2006	
2.1 Radiation effect on oxide dispersion strengthened ferritic/martensitic steel under influence of applied stress and improvement of dimensional stability under irradiation .....	7
2.2 Study on Calculating Method for Fission Product Yields by Selective Channel Scission Model .....	15
2.3 Geochemical role of rock mass on redox system in deep underground .....	21
2.4 Development of advanced method for radionuclide migration by macro-micro model based on homogenization analysis .....	25
2.5 Analysis and classification of hydraulic and mass transport mechanism in a single fracture under the deep underground environment by using Visualization and quantitative evaluation method .....	32
2.6 Study of volcanism at the Japan-Ryukyu arc-arc junction .....	49
2.7 Evaluation of Neutron Capture Cross Section for LLFP by using the Inverse Photonuclear Reaction .....	55
2.8 Study on improvement of material property correlations for Gas cooled Fast Reactor fuel structural material .....	58
2.9 Three dimensional analysis and one dimensional two fluid model development of two phase flow in helically coiled tube .....	67
2.10 Development of the high-performance electrolysis cell for sulfur trioxide decomposition .....	80
2.11 Research on Time-dependent Behavior of Deep Rock-mass and Development of Evaluation Methods for Long-term Stability .....	88
2.12 Fault gas and architectural evolution of active fault zones .....	93
2.13 Assessment of nuclide migration based on intrusion of buffer material into fracture .....	99
2.14 Development of the (U-Th)/He dating system for trying to estimate the long-term stability of the geological environment .....	104

1. 産学連携協力研究員による平成 18 年度研究テーマ一覧

This is a blank page.

産学連携協力研究員による平成 18 年度研究テーマ一覧 (1/2)

■ ・平成 18 年度で終了した研究テーマ

採用年度	No.	産学連携協力研究員氏名	研究テーマ	機構側 受入箇所	研究協力者	研究期間
平成 16 年 度	1	カサガリ ヒデオ 酒瀬川 英雄	酸化物分散強化型フェライト鋼の応力負荷環境下における照射効果の解明とそれに基づく照射下形状不安定性の改善	次世代原子力システム研究開発部門 FBR 要素技術ユニット 炉心・構造材料 Gr.	大塚 智史	平成 16 年 4 月 ～ 平成 19 年 3 月
	2	オホ マサキ 太田 雅之	選択チャンネル核分裂モデルによる核分裂収率計算法の研究	原子力基礎工学研究部門 核工学・炉工学ユニット 核変換用核データ測定研究 Gr.	中村 詔司	平成 16 年 4 月 ～ 平成 19 年 3 月
	3	イカ セイイチロウ 井岡 聖一郎	地下深部の酸化還元システムにおける岩石の鉱物学的・地球化学的役割	地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 結晶質岩地質環境研究 Gr.	岩月 輝希	平成 16 年 4 月 ～ 平成 19 年 3 月
	4	フジイ ナツキ 藤井 直樹	均質化法に基づくマイクロマクロモデルによる核種移行解析の高度化	地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット 核種移行研究 Gr.	笹本 広	平成 16 年 4 月 ～ 平成 18 年 10 月
	5	シウ シン 肖 俊 (中国)	画像可視化計測手法による地下深部単一岩盤亀裂内水理・物質移動メカニズムの解明及び高精度モデルの構築	地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット システム性能研究 Gr.	宮原 要淳 澤田	平成 16 年 4 月 ～ 平成 19 年 3 月
	6	マシマ ヒデヒサ 真島 英壽	島弧会合点における火山活動の研究	地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 自然事象研究 Gr.	梅田 浩司	平成 16 年 8 月 ～ 平成 19 年 3 月
	7	ハジ 原 かつおる	長寿命核に対する核変換基礎データの光核反応による評価	原子力基礎工学研究部門 核工学・炉工学ユニット 核変換用核データ測定研究 Gr.	北谷 文秀 原田 郎	平成 16 年 8 月 ～ 平成 19 年 3 月

産学連携協力研究員による平成 18 年度研究テーマ一覧(2/2)

■・・・平成 18 年度で終了した研究テーマ

採用年度	No.	産学連携協力研究員氏名	研究テーマ	機構側受入箇所	研究協力者	研究期間
平成 17 年度	8	イ・ジギョン 李 在光 (韓国)	ガス冷却高速炉炉心構造材の設計用物性値高度化に関する研究	次世代原子力システム研究開発部門 設計統括ユニット 炉心・燃料設計 Gr.	永沼 正行	平成 17 年 4 月 ～ 平成 20 年 3 月
	9	材竹 ヒロシ 大岩 浩司	ヘリカルコイル管内二相流の 3 次元解析と 1 次元二流体モデルコードの構築	次世代原子力システム研究開発部門 FBR プラント技術ユニット 多様化利用 Gr.	吉川 信治	平成 17 年 4 月 ～ 平成 18 年 12 月
	10	スズキ 知史 鈴木 知史	高性能三酸化イオウ電気分解セルの開発	次世代原子力システム研究開発部門 FBR 要素技術ユニット 炉心・構造材料 Gr.	中桐 俊男	平成 17 年 4 月 ～ 平成 20 年 3 月
	11	ハシバ キミロ 羽柴 公博	地下深部岩盤の時間依存性挙動の解明と長期安定性評価手法の開発	地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 結晶質岩地質環境研究 Gr.	瀬野 康弘	平成 17 年 4 月 ～ 平成 19 年 3 月
	12	シマダ 耕史 島田 耕史	活断層帯の地質構造発達史と断層ガスに関する研究	地層処分研究開発部門東濃地科学研究ユニット 自然事象研究 Gr.	野原 壯	平成 17 年 4 月 ～ 平成 20 年 3 月
平成 18 年度	13	材木 大窪 大窪 貴洋	岩盤亀裂へ侵入したベントナイトの核種遅延性能の評価	地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット コアフィールド研究 Gr.	棚井 憲治	平成 17 年 4 月 ～ 平成 20 年 3 月
	14	ヤマダ 国見 山田 国見	地層環境の長期安定性の評価を目指したウラン・トリウム・ヘリウム年代測定システムの構築	地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 自然事象研究 Gr.	花室 隆広	平成 18 年 9 月 ～ 平成 21 年 3 月

2. 産学連携協力研究員による平成 18 年度研究概要報告

This is a blank page.

2.1 産学連携協力研究員（H16）平成18年度研究概要報告書

研究テーマ	酸化物分散強化型フェライト鋼の応力負荷環境下における照射効果の解明とそれに基づく照射下形状不安定性の改善		
研究者氏名	酒瀬川 英雄		
研究協力者 所属・氏名	次世代原子力システム研究開発部門 炉心・構造材料グループ 大塚 智史	所属長 役職・氏名	グループリーダー 浅山 泰
研究実施場所	大洗研究開発センター		
通算研究期間 (予定)	平成16年4月 ~ 平成19年3月	当該年度 研究期間	平成18年4月 ~ 平成19年3月
<p>【研究目的】</p> <p>酸化物分散強化型(ODS: Oxide Dispersion Strengthen)フェライト鋼は優れた高温強度特性と耐照射特性を有する事が明らかとされ、現在、その研究は高速炉の燃料被覆管としての特性実証段階にある。さらに合わせて ODS フェライト鋼の材料プロセスは成熟した鉄鋼材料の工学基盤を利用しつつも粉末冶金法を利用した先進材料としての性格も有するために、さらなる材料性能の向上を目指した基礎素材開発研究活動も鋭意尽力されている。</p> <p>本研究は、非照射下、および照射下における ODS フェライト鋼の信頼性高い寿命予測法の提案(クリープ構成方程式の構築)、そして材料性能の向上・改善のための材料プロセス過程の最適化を目的とする。</p> <p>その特徴は、「高温」、「応力負荷」、そして「照射」の3種要素の複合環境下におけるマクロ材料挙動とミクロ材料挙動を系統的に注目することによってその相関を機構論的に解明する点である。</p>			
<p>【研究内容 (概要)】</p> <p>高速増殖炉の燃料被覆管は、「高温」、「負荷応力」、そして「照射」の要素が複雑に重畳・相互作用する苛酷環境下で使用されるためにそのマクロ材料挙動をミクロ材料挙動からの説明することは極めて困難である。そのために本研究はこれらの環境要素を「高温+負荷応力」、「高温+照射」、「高温+負荷応力+照射」に分離・再構築した比較的単純な系における材料挙動に注目して、マクロ材料挙動とミクロ材料挙動の詳細な把握を行う。そして個々の単純系において機構論的に明らかとされた材料挙動を総合して実用環境下における材料挙動の把握と予測を行う。具体的には「高温+負荷応力」として炉外クリープ破断・中止め・内圧管試験、「高温+照射」として中性子照射試験やイオンビーム照射試験、そして「高温+負荷応力+照射」として中性子照射下(炉内)内圧管クリープ破断試験を実施する。これらの試験後、供試材を SEM(Scanning Electron Microscopy)、EBSP(Electron Backscatter Diffraction Pattern)解析、そして、TEM(Transmission Electron Microscopy)等を利用してミクロ組織観察する。</p> <p>これらの環境要素下における ODS フェライト鋼のミクロ組織因子の詳細な観察・把握と系統的な整理を行って、マクロ挙動とミクロ挙動を機構論的に相関付ける。この相関に基づいて、非照射下、および照射下におけるクリープ構成方程式の構築、そして材料性能の向上・改善のための材料プロセス過程の最適化を目的とする。</p>			
<p>【使用主要施設】</p> <p>大洗研究開発センター： 組織観察用試料調製装置、XRD、SEM、EDS          原子力科学研究所： マイクロサンプリング装置付きFIB、FE-SEM、EDS、EBSP解析装置          京都大学エネルギー理工学研究所： 量子光・加速粒子総合工学実験棟 MUSTER、DuET          防衛大学校： 組織観察用試料調製装置、XRD、SEM、EDS</p>			

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 16,17 年度は、

『クリープ変形・破壊機構とマイクロ組織因子の相関の調査』  
を実施した。

平成 18 年度は、

『新たな照射下クリープ構成方程式の提案』

『MA によって強制固溶された酸化物粒子の再析出過程の調査』  
を実施した。

【研究成果（当該年度）】

Phase I 『新たな照射下クリープ構成方程式の提案』

「高温＋負荷応力」の環境下における材料挙動すなわちクリープ挙動について指数則を複合則によって拡張することによって以下のように構成方程式を構築した。

$$\text{クリープ構成方程式(指数則):} \quad \dot{\epsilon}_i = \dot{\epsilon}_{0,i} \exp\left(-\frac{Q_i - \sigma_i V_i}{RT}\right) \quad (i = \alpha', \delta) \quad (1)$$

$$\text{複合効果を表す式(連続並列型の複合則):} \quad \begin{cases} \sigma_{\alpha'} = \frac{1 - f_{\delta} \mathcal{B}}{1 - f_{\delta}} \sigma \\ \sigma_{\delta} = \mathcal{B} \sigma \end{cases} \quad (2)$$

$$\text{障害物間隔を算出する式:} \quad \begin{cases} Q_i = Q_{d,i} + Q_{int,i} \left(1 - \frac{d \ln \mu_i}{d \ln T}\right) \\ \frac{d_i}{p_i} = \frac{\mu_i b}{\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{d_i}{2r_{0,i}}\right) \frac{V_i}{Q_{int,i}} \end{cases} \quad (i = \alpha', \delta) \quad (3)$$

これにより優れたクリープ強度を持つ Dual Phase 9Cr-ODS 鋼のクリープメカニズムを定量的に説明できる、この式を「高温＋負荷応力＋照射」の環境である JOYO MARICO-2 の炉内クリープ破断試験結果に基づいて拡張することで照射下クリープ挙動を定量的に説明できる。現在までのところオーステナイト系の結果から当初懸念されたような照射によるクリープ特性の低下は全く認められていない。今までのところ 9Cr-ODS 鋼は照射下においても極めて優れたクリープ特性を維持できることがわかる。

もしも図 1 のようにオーステナイト系と同じようなクリープ破断直線の傾きが出た場合、これを今回の構成方程式で解釈すれば、照射下における活性化体積  $V$  と転位間の相互作用エネルギー  $Q_{int}$  の 2 つのパラメーターの変化で照射効果を議論できる可能性がある。

$$V = \frac{1}{2} \rho b g v_m = \frac{1}{2} \frac{n}{dh} b g v_m \quad (4)$$

$$Q_{int} = \frac{p}{d} \cdot \frac{\mu b}{\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{d}{2r_0}\right) V \quad (5)$$

指数則でクリープ破断試験結果を整理して直線で整理した場合、その直線の式は以下のように表わす。

$$\sigma = -\frac{2.3RT}{V} \log t_r + \left(\frac{2.3RT}{V} \log t_{r,0} + \frac{Q}{V}\right) \quad (6)$$

クリープ破断試験結果で照射効果が発現してオーステナイト系と同様にクリープ直線の傾きが大きくなり、クリープ破断時間が短くなることは  $V$  が小さくなることを意味する。このことを(4)式から解釈すれば  $d$  が大きくなることを意味する。これは照射下において障害物間隔が大きくなることを意味する。障害物間隔が大きくなる意味は分散粒子の消失、粗大化に原因することになる。 $d$  が小さくなったことを(5)式から解釈すれば  $Q_{int}$  が小さくなり運動転位に対する障害物からの作用が低減し、障害物による転位運動の妨害効果が低減されクリープ変形が助長されることになる。

973K における 9Cr ODS 鋼に対する炉内クリープ破断試験は FFTF/MOTA の 9Cr 系耐熱鋼の結果

を基にして考えた場合、熱クリープメカニズムが主体となる条件である。このためもしオーステナイト系のようにクリープ直線が傾き照射効果が認められた場合は、それは照射下において酸化物粒子が不安定化したため、つまり酸化物が照射効果によって消失や粗大化のためと考えられる。今回の構成方程式は今後の JOYO MARICO-2 の照射下クリープ破断試験結果にそのまま適用した場合、 $d$ を通じて酸化物分散粒子の照射下の安定性についての情報を与えられる。照射下クリープの解釈において今回の構成方程式の利用はその理解のための一助と充分になり得る。

#### (補足) 粒サイズの影響に対して

今回の指数則では具体的に粒サイズのパラメーターが取り入れられていない段階である。しかしながら粒サイズの影響を全く無視しているわけではない。ここでは今回のクリープ構成方程式においてどのように粒サイズの影響が反映されるかを議論する。

粒界すべりが大きくなれば  $V$  が小さくなる傾向がこれまでの実験結果よりわかっている。このメカニズムを指数則で解釈してみる。粒サイズが細かくなれば粒界すべりが起こる場所が増える。粒サイズが細かくなれば粒界すべりのひずみに対する緩和機構が転位クリープによるもののみでなく、(クリープ破断にいたることなく)粒の回転や平行移動によるものも機能できるようになることが考えられる。つまり究極を言えば超微細結晶となり材料中の粒界の占める割合が大きくなり、今回の構成方程式のためのモデルとした粒内の転位クリープと協調を考える必要がなく、粒界すべりのみの単一機構で変形できるようになることを意味する。このように粒界すべりによって発生するひずみの緩和において転位クリープ、つまり転位の運動の役割が小さくなることは、活性化状態で発生する運動転位が減少することを意味する。これを(4)式に示した定義から定量的に解釈する。転位運動が必要とされなくなることは、すべり面間隔  $h$  が大きくなることを意味し、そして運動転位の数  $n$  が小さくなることを意味する。これは活性化体積  $V$  が粒サイズが細かくなるほど小さくなることに一致する。このことについて、(7)式を変形させた(14)式で確認すれば、指数則で近似のクリープ破断直線の傾きが大きくなり長時間側のクリープ破断強度は低下することを意味する。つまり粒サイズが細かくなるとクリープ強度特性が低下するとことを説明できる。また粒サイズが細かくなって  $V$  が小さくなることは(6)式の右辺の括弧内の数値が大きくなることとなり、極めて高温引張強度に近い性格を持つ短時間側のクリープ破断強度が Hall-Petch の式で説明されるように粒サイズの小さなものほど大きくなることも説明できる。

もし粒サイズが大きくなれば粒界すべりによるひずみの緩和機構として転位クリープの役割が必要となり転位が運動して  $h$  が小さくなり活性化体積は大きくなる。もちろん運動転位の数  $n$  も増加して活性化体積が大きくなる。これより(6)式からわかるようにクリープ破断直線の傾きは小さくなり長時間側のクリープ破断強度は大きくなる。

以上の考察は今後の研究によってさらに検証すべきことを多く含んでいる段階であり、より深い考察が不可欠な段階ではあるが、指数則による整理には粒サイズの効果が活性化体積に反映されていることがわかる。

#### List of symbols

$\alpha'$ :	Martensite
$\delta$ :	Delta ferrite
$\sigma$ :	Applied stress
$\sigma_y$ :	Yield stress
$\sigma_{0.2}$ :	0.2% proof stress
$\sigma_{y,i}$ :	Yield stress in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$\sigma_{0.2,i}$ :	0.2% proof stress in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$f_\delta$ :	Volume fraction of delta ferrite
$HV_i$ :	Vickers hardness in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$R$ :	Gas constant
$T$ :	Temperature in K
$\dot{\epsilon}$ :	Macroscopic creep strain rate
$\dot{\epsilon}_i$ :	Creep strain rate in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$\dot{\epsilon}_{disl.,\alpha'}$ :	Dislocation gliding creep strain rate in $\alpha'$

$\dot{\epsilon}_{g.b.s.,\alpha'}$ :	Grain boundary sliding creep strain rate in $\alpha'$
$\dot{\epsilon}_0$ :	Constant
$\dot{\epsilon}_{0,i}$ :	Constant in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$t_{r0}$ :	Constant
$t_{r0,i}$ :	Constant in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$Q$ :	Activation energy in the absence of applied stress
$Q_i$ :	Activation energy in the absence of applied stress in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$Q_d$ :	Activation energy for self diffusion
$Q_{d,i}$ :	Activation energy for self diffusion in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$Q_{int}$ :	Elastic interaction energy between movable dislocations and obstacle dislocations
$Q_{int,i}$ :	Elastic interaction energy between movable dislocations and obstacle dislocations in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$V$ :	Activation volume
$V_i$ :	Activation volume in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$\mu$ :	Shear modulus
$\mu_i$ :	Shear modulus in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$p$ :	Characteristic parameter for obstacle dislocation
$p_i$ :	Characteristic parameter for obstacle dislocation in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$d$ :	Spacing of obstacle dislocations
$d_i$ :	Spacing of obstacle dislocations in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$b$ :	Length of Burger's vector
$\nu$ :	Poisson's ratio
$r_0$ :	Length between the nearest neighbor atoms
$d/p$ :	EOS: <u>E</u> quivalent <u>O</u> bstacle <u>S</u> pacing
$d_i/p_i$ :	EOS: <u>E</u> quivalent <u>O</u> bstacle <u>S</u> pacing in $i$ phase ( $i=\alpha', \delta$ )
$v_m$ :	Molar volume
$\epsilon_R$ :	Rupture strain
$n$ :	Moving dislocation density
$l$ :	Spacing of slip plane

## Phase II 『MA によって強制固溶された酸化物粒子の再析出過程の調査』

JOYO MARICO-2 の結果より「照射下形状不安定性の改善」に対して非照射下をも含めて酸化物粒子のさらなる微細分散が極めて効果的であることが確認された。旧 JNC から続く JAEA のこれまでの成果では、この微細分散ためには酸素量の制御が極めて重要であることを明らかとしている。この結果を図 2 に示した。通常の材料プロセスでは 0.15wt% の酸素量まで低減できる。この酸素濃度以下は Fe<sub>2</sub>Y を添加して初めて達成できる領域であり、基礎的な理解のために酸素量を強制的に制御したものであり通常のプロセスでは達成できない領域である。また通常のプロセスで達成できる最小限の酸素量で最もクリープ破断強度が高い。しかしながら酸素量を制御したとしてもその強度にはばらつきがある。最大と最小で 50MPa も異なる。このために酸化物粒子の分散状況に(潜在的に)影響を及ぼしているパラメーターを抽出するとともに、それを制御するための材料プロセスを確立しなければならぬ。

また合わせて実用化のための大量製造のためにもこのようなばらつきは抑えられるべきであり、安定した品質を再現、継続して生み出すための材料プロセスにもなる。

これに対して本研究は新たに前年度の「MA 粉末サイズの制御」に合わせて「熱間押出条件の最適化」の適用を提案した。その高温保持時間の影響の効果を定量的に明らかとして、現行のプロセスでは酸化物粒子の粗大化を十分に招く条件で行われているために、その時間管理とに短時間化の必要性を指摘した。これらによってさらなる微細分散と品質安定性の向上が期待される。

このときには M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> を選択溶解する抽出残渣法を利用したがこの条件下の粒子サイズの評価は、どうしても数ナノメートルオーダーのものが計測できず相対評価にならざるを得なかった(材料プロセスの最適化の指標としては十分に役割を果たした)。

そこで電解抽出された析出物、酸化物粒子に対して動的光散乱法を用いることで数ナノメートルオーダーの酸化物粒子の計測を試みた。これは以下の特長がある。

- TEM と比べて約 50 億倍以上の観察体積である。非常に信頼性が高い。写真解析の時間も必要ない。
- TEM、SANS(Small Angle Neutron Scattering)、そして SAXS(Small Angle X-ray Scattering) に比べて非常に簡単な実験方法と装置である。マシンタイムの制約がほとんどない。
- 抽出残渣に要する時間は 12h 程度であるがこれはあくまでも抽出時間のことであり、TEM、SAXS と比較して実際の試料調製の手間と時間がかからない。
- TEM、SANS、そして SAXS に比べて非常に短い計測時間(数分)である。
- SAXS のようにサイズに合わせて線源を変える必要がない。数 nm から数  $\mu\text{m}$  まで一度に計測できる。

ここで問題となるのは計測時にノイズとなる抽出された  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  の除去と酸化物粒子の溶媒中での分散である。前者に対しては 100nm ポアサイズのフィルターでろ過することで対処して、後者に対してはアセチルアセトンを用いた。その結果が図 3 となる。10nm 以下の酸化物粒子の計測ができています。分散剤の最適化などを合わせて今度の実験を重ねて新たな計測法として確率できる可能性が充分にある。

他の装置と比べて動的光散乱法の装置は装置と比べて卓上に載せられるなど非常に小さく簡単のために照射後の析出粒子、酸化物粒子の評価に利用することが期待される。

#### まとめ

平成 16~18 年度に『クリープ変形・破壊機構とミクロ組織因子の相関の調査』、『新たな照射下クリープ構成方程式の提案』、『MA によって強制固溶された酸化物粒子の再析出過程の調査』を実施した。

最初に、ODS 鋼の照射下クリープメカニズム、本研究のテーマに表現される応力負荷環境下における照射効果を明らかにすることを目的として、非照射下におけるクリープ変形・破壊メカニズムを SEM、TEM、EPMA などによる微細組織観察によって明らかとした。そしてそのメカニズムを定量的に指数則と複合則を用いて表わした(=構成方程式の記述)。

現在までの JOYO MRICO-2 の結果では ODS 鋼は照射下においても極めて優れたクリープ特性を維持している。これを提案した構成方程式を基に解釈すれば酸化物粒子が中性子照射下においても極めて安定に存在していることになる。このようにこのクリープ構成方程式を照射下クリープ破断試験結果に適用すれば、照射効果の理解のための一助となることが期待できる。

次に、この結果に基づいて耐照射下クリープの改善、テーマに表現される照射下形状不安定性の改善を目指した。明らかとしたクリープ変形・破壊メカニズムに基づいてさらなる材料特性の改善を可能とする新たな材料プロセス(実用化に際する今後の大量製造も視野に入れた)を提案した。

本研究の成果を最後にもう一度まとめると次のようになる。

- Dual phase 9Cr-ODS 鋼のクリープメカニズムを明らかとした。
- Dual phase 9Cr-ODS 鋼のクリープ構成方程式について、指数則に複合則を適用した拡張によって構築した。
- 照射下においても分散強化によるクリープ強度特性の向上が維持されることを確認した。照射下形状不安定性に対しても分散強化による改善が十分に期待できることがわかった。
- 固化条件の最適化によってクリープ強度特性のさらなる向上が達成できる見通しを立てた。
- 固化条件の管理によって大量製造時の再現性を向上させ、品質安定性を向上できる見通しを立てた。
- MA 粉末の種類とサイズの制御によってクリープ強度特性のさらなる向上が達成できる見通しを立てた。
- MA 粉末の種類とサイズの制御の管理によって大量製造時の再現性を向上させ、品質安定性を向上できる見通しを立てた。

【研究成果の公表】

<口頭発表 (国内)>

- 1) 酒瀬川英雄、大塚智史、鵜飼重治、谷川博康、荻原寛之、香山晃、藤原優行、“9Cr-ODS 鋼のクリープ変形破壊挙動の解明 ～新しいクリープ変形の構成方程式の拡張とその可能性～”、日本原子力学会 北関東支部 若手研究者発表会、2006/4、東海村
- 2) 酒瀬川英雄、大塚智史、鵜飼重治、谷川博康、荻原寛之、香山晃、藤原優行、“9Cr 系 ODS 鋼のクリープメカニズム”、日本金属学会 先進材料の高温強度と組織研究会 「平成 18 年度夏の学校」、2006/8、札幌

<口頭発表 (国際)>

- 1) H. Sakasegawa, M. Tamura, S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Tanigawa, A. Kohyama, and M. Fujiwara, “Precipitation Behavior of Oxide Particles in Mechanical Alloyed Powder of ODS steel”, HTMC-XII, 2006/9, Vienna

<誌上発表 (査読付き)>

- 1) H. Sakasegawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Tanigawa, M. Fujiwara, H. Ogiwara, and A. Kohyama, “MA powder particle size effects on 9Cr ODS steel”, Journal of Nuclear Materials to be published.
- 2) H. Sakasegawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Tanigawa, H. Ogiwara, A. Kohyama, and M. Fujiwara, “Creep constitutive equation of dual Phase 9Cr ODS steel”, Journal of Nuclear Materials to be published.
- 3) H. Sakasegawa, M. Tamura, S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Tanigawa, A. Kohyama, and M. Fujiwara, “Precipitation Behavior of Oxide Particles in Mechanical Alloyed Powder of ODS steel”, Journal of Alloys and Compounds to be published.

<JAEA Research>

- 1) 酒瀬川英雄、“酸化物分散強化型フェライト鋼の応力負荷環境下における照射効果の解明とそれに基づく照射下形状不安定性の改善”、2007 (予定)

<受賞 (国内)>

- 1) 酒瀬川英雄、大塚智史、鵜飼重治、谷川博康、荻原寛之、香山晃、藤原優行、“9Cr-ODS 鋼のクリープ変形破壊挙動の解明 ～新しいクリープ変形の構成方程式の拡張とその可能性～”、日本原子力学会 北関東支部 若手研究者発表会 最優秀賞、2006/4、東海村

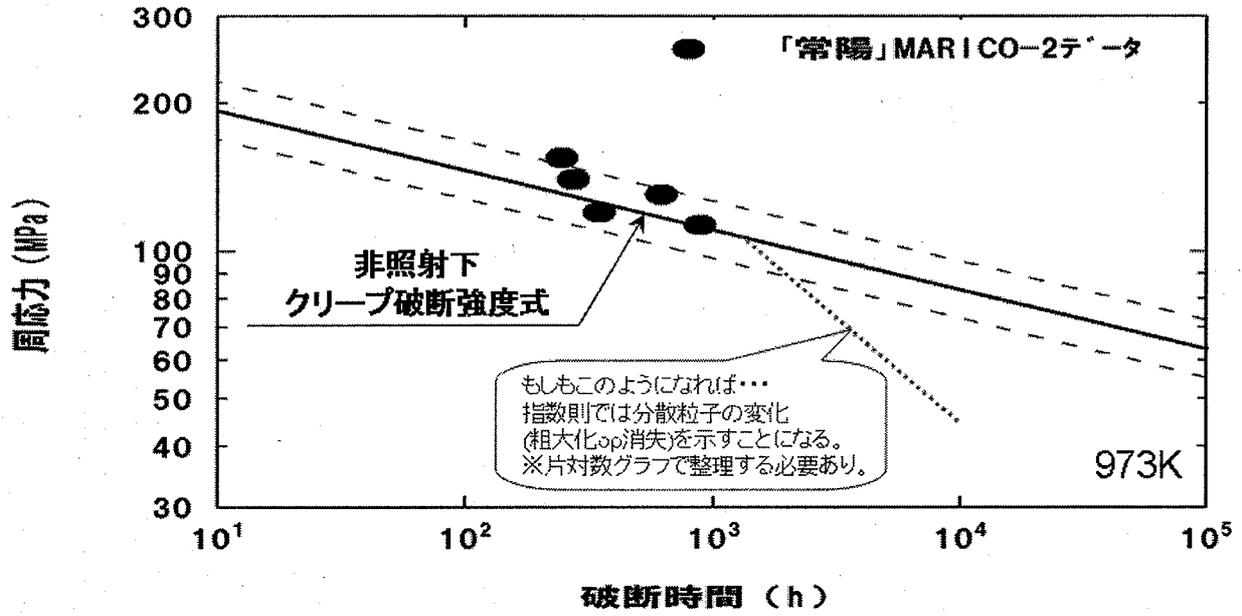


図1 クリープ特性に照射効果が生じた場合の解釈

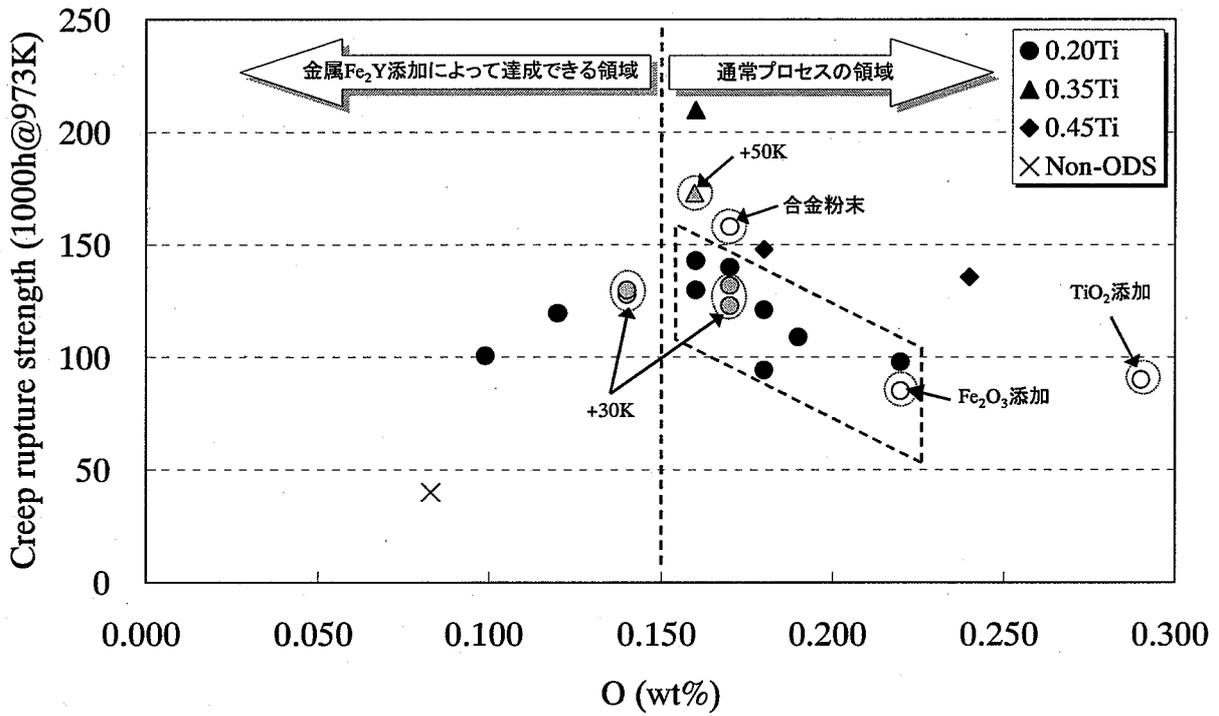


図2 クリープ破断強度の酸素量依存性

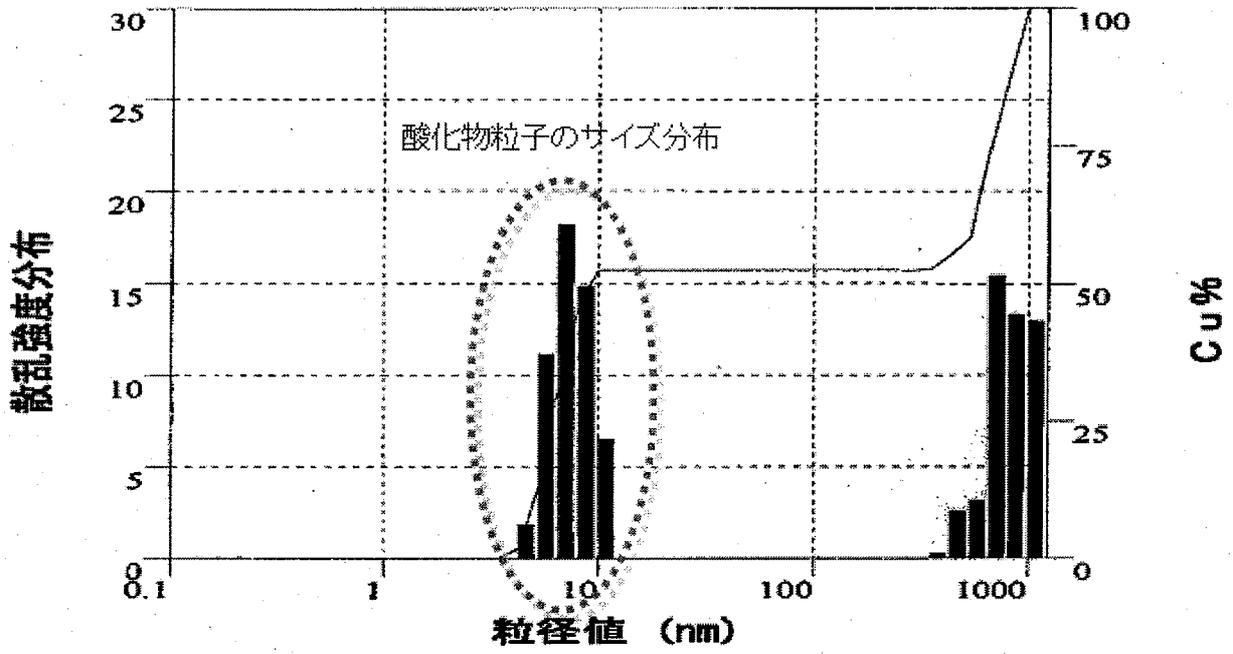


図3 電解抽出ナノ粒子計測結果

2.2 産学連携協力研究員（H16）平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	選択チャンネル核分裂モデルによる核分裂収率計算法の研究		
研究者氏名	太田 雅之		
研究協力者 所属・氏名	原子力基礎工学研究部門 核変換用核データ測定研究グループ 中村 詔司	所属長 役職・氏名	グループリーダー 大島 真澄
研究実施場所	東海研究開発センター 原子力科学研究所 研究 2 棟		
通算研究期間 (予定)	平成 18 年 4 月 ~ 平成 21 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
<p>【研究目的】</p> <p>核分裂収率を任意の元素及び任意の入射中性子エネルギーに対して予測可能なモデルおよび計算手法の確立を目的とする。</p> <p>現在問題となっている使用済み燃料の再処理に伴って発生する高レベル放射性廃棄物のうち、放射性毒性が強く寿命の長いマイナーアクチニド（Np、Am、Cm 等）を、核分裂反応により、非放射性の核種あるいはより寿命の短い核種に変換できれば、地層処分する高レベル廃棄物の量を減らすことができる。これらの核種の核分裂収率が理論的に予測できれば、核変換処理の解析において有効な手段となりうる。</p> <p>核分裂はその発見から随分時を経ており、数々のモデル・計算があるが、その物理過程は完全には理解されておらず、理論的に核分裂の説明ができる段階には至っていない。最近提案された「選択チャンネル核分裂モデル」は、すべての核分裂チャンネルに対して、それぞれの核分裂障壁の値を求めることで、決定論的に核分裂収率を求めることができる理論である。これまでの研究で、有効分裂距離という分裂時の分裂片間距離に関係した調整パラメータを用いて収率の計算を行い、この調整パラメータと、マルチモード・ランダム破断モデルの核分裂モードに相関があることが見出されている。ただし現段階では、チャンネル依存の核分裂障壁を理論的に求めることはできていないため、現象論的に核分裂収率の予測ができるにとどまっている。チャンネル依存の核分裂障壁を正確に求める方法を確認することで、調整パラメータに依存することなしに、任意の元素の核分裂収率の予測が可能となると考えられる。また、核分裂収率の予測の応用として、核変換処理への適用を検討する。</p>			
<p>【研究内容（概要）】</p> <p>—3 年間の研究計画—</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. U-235 の熱中性子による核分裂収率の核データから、選択チャンネル核分裂モデルにおけるチャンネルが開く確率を求める。この確率はチャンネル依存の核分裂障壁の透過確率である。さらに、この核分裂障壁の値を推定する。</li> <li>2. 核分裂収率の入射中性子エネルギー依存性について、1.において決定された核分裂障壁の値から説明できるかどうか解析を行う。この解析により、チャンネル依存という考え方の妥当性・有効性がより明確に示されることになる。</li> <li>3. 任意の核種に対する核分裂収率の予測のためには、理論的にチャンネル依存の核分裂障壁を求める必要がある。このチャンネル依存の核分裂障壁の計算であるが、他のモデルも参考にしながら、チャンネル依存という形で核分裂障壁を決定できる方法を構築していく。</li> </ol>			

4. 3.において確立したチャンネル依存の核分裂障壁の計算方法を用いると、任意の元素に対して、核分裂収率を求めることができる。JENDL 等の核データライブラリーに掲載されている核種の核分裂収率の解析を行う。また、核変換処理という観点から、マイナーアクチニドなどを核分裂させた場合の核分裂収率の計算を行う。

#### 【使用主要施設】

日本原子力研究開発機構システム計算科学センター（大洗）：科学技術計算機 HPC2500  
 日本原子力研究開発機構：研究炉 JRR-3M  
 京都大学原子炉実験所：研究炉 KUR

#### 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 16 年度の研究では、3 年間の研究計画の項目 2「チャンネル依存の核分裂障壁と核分裂収率の入射中性子エネルギー依存性の研究」までを、前倒しで実施した。核データの熱中性子誘起による核分裂収率を再現するようにチャンネル依存の核分裂障壁とポテンシャル形状を設定し、その設定条件から、平均 20%程度の誤差で、収率の入射中性子エネルギー依存性を再現することができた。このことから「選択チャンネル核分裂モデル」の方法は、核分裂収率の入射中性子エネルギー依存性予測に有効であることを確認した。また、3 年間の研究計画の項目 3「チャンネル依存の核分裂障壁の計算法の研究」として、チャンネル毎のポテンシャルを理論的に導出することとし、その一部は前倒しで実施した。

平成 17 年度は、17 年度計画書項目①「巨視的項のみを考慮したチャンネル依存の核分裂障壁の計算」を行った。当初、項目①の結果に基づき、項目②「対称・非対称分裂の傾向の研究」および項目③「収率の計算および入射中性子エネルギー依存性の解析」を予定していたが、これらは項目①の結果から、最終的に微視的項も含めた計算を行った後に遂行するのが適当と判断し、次年度の予定とした（項目③に関しては収率の概算のみを行った）。

これまで得られた知見から、チャンネル依存の核分裂障壁の計算に対する仮定を新たに導入し、項目②として、「収率の簡便な評価法」を開発した。

平成 18 年度は、「チャンネル依存の核分裂障壁の計算法の研究」および「核分裂収率の予測精度の確認とマイナーアクチニドに対する核分裂収率の解析」を、①「微視的項も含めたチャンネル依存の核分裂障壁の計算」、②「対称・非対称分裂の傾向の研究」、③「収率の計算および入射中性子エネルギー依存性の解析」、④「核分裂収率の予測精度の確認とマイナーアクチニドに対する核分裂収率の解析」の 4 項目に分け研究を実施した。

## 【研究成果（当該年度）】

平成 18 年度では、「チャンネル依存の核分裂障壁の計算法の研究」および「核分裂収率の予測精度の確認とマイナーアクチニドに対する核分裂収率の解析」を以下の 4 項目に分け研究を実施した。

## ① 微視的項も含めたチャンネル依存の核分裂障壁の計算

U-235 の中性子誘起核分裂を対象として、微視的項も含めたチャンネル依存の核分裂障壁の計算を行った。平成 17 年度では、巨視的項のみによって計算されたチャンネル依存の核分裂障壁の結果に、あとから基底状態での殻効果の補正を行った。しかし、平成 18 年度における研究では、これまでの巨視的な変形液滴の表面エネルギーとクーロンエネルギーに加えて、微視的な殻効果を同時に考慮した計算を行った。

本モデルにおいて、分断へと向かう鞍点附近では、そのチャンネルでの 2 つの分裂片への内部的な分裂が十分に進んでいると考えられる。そこで、 $\alpha_n$ -parameterization によって記述された変形核に、そのチャンネルの 2 つの核分裂片を形状的に当てはめ、それぞれの分裂片の形状での殻効果の和が、その変形核全体の殻効果を与えると仮定した。

$$E_{sh} = E_{sh1} + E_{sh2} \quad (1)$$

この仮定は元の核からの変形が小さい場合には適切ではないが、十分に変形が進んだ状態においては適当であると考えられる。形状的に当てはめられた分裂片における殻効果 ( $E_{sh1}$  および  $E_{sh2}$ ) の計算に関しては、公開されている計算コードである Barrier Code[1]を用いた。

巨視的項において、分裂前の核種に基づき表面エネルギーを求める方法（方法 I）と、分裂後の分裂片に基づき表面エネルギーを求める方法（方法 II）の 2 種類を試みた。上記微視的項と組み合わせた方法 I および II の両方に対して、計算対象としたほとんどのチャンネルに対して、2 つの鞍点をもった核分裂ポテンシャルの計算結果が得られた。1 つ目の鞍点（鞍点 A）は原子核変形がまだ大きくない段階に相当し、2 つ目の鞍点（鞍点 B）は変形が大きく進んだ状態に相当する。よって、鞍点 A の評価には分裂前の核種に基づき表面エネルギーを求める方法 I が適している、と考えられ、鞍点 B の評価には方法 II が適していると考えられる。鞍点 A をより正確に評価するためには、式(1)は変形が大きく進んだ場合を仮定しているため、鞍点 A 附近での微視的項の計算の改良の必要があると考えられる。また、U-236 の核分裂障壁は約 5.6 MeV であることと比較して、障壁値の計算結果としては、妥当な評価ができていたことがわかった。

## ② 対称・非対称分裂の傾向の研究

項目①の計算から、鞍点での変形形状を求めることができる。そこで、各チャンネルでの形状を比較し、対称分裂と非対称分裂の傾向を調べた。そのために、球形での分裂片の半径の和 ( $R_1 + R_2$ ) に対する鞍点 A および B での変形形状の伸び率  $\eta$  を、以下の式から求めた。

$$R_{sad} = \eta(R_1 + R_2) \quad (2)$$

$R_{sad}$  は鞍点での分裂片間の核間距離である。

方法 I および II について、それぞれ鞍点 A および B について求められた伸び率  $\eta$  の結果から、両者とも、鞍点 A において、A=128-135 あたりにおいて、伸び率の傾向が小さくなっていることがわかる。また、鞍点 B においては、分裂片質量数に対して、一様な増加の傾向が見られ、鞍点 A のような傾向の変化は見られない。

本モデルにおいて JENDL-3.3 の収率データを利用して求められた  $\eta$  [2] では、分裂片質量が A=130-135 あたりにおいて伸び率の傾向に変化が見られている。この参考文献[2]の研究では、1 山のポテンシャルが仮定されているために、今回の 2 山のポテンシャル構造の伸び率の結果を、ひとつの係数で表したものになっていると考えられる。参考文献[2]の研究では、Zhao らの研究 [3] などと

比較して、この核形状の伸び率の傾向の変化と、対称分裂と非対称分裂の傾向が議論されている。今回のポテンシャル計算においても、その分裂過程において同様の伸び率の傾向の変化が見られることから、対称分裂と非対称分裂が、チャンネルごとに核分裂を扱って計算する場合にも現れることが分かった。

### ③ 収率の計算および入射中性子エネルギー依存性の解析

項目①からチャンネル毎のポテンシャルが求められるため、そのポテンシャルに対する透過確率から収率を求めることができる。今回、項目①で求められた2つの鞍点をもつポテンシャルに対する透過確率  $P$  は、おのおのの山の透過確率を  $P_A$  および  $P_B$  から求めることができる[4]。おのおのの山の透過確率は参考文献[2]の方法を用いた。ただし、参考文献[2]と異なり、鞍点が2つになるため、鞍点附近の2次関数的な曲率の係数は変更して使用した。

励起エネルギーに対する各チャンネルに対する透過確率から、核分裂収率を求めた。収率は、明らかな2山の構造が見られ、対称分裂よりも、質量数 100 および 140 附近のペアに分裂する非対称分裂が起こりやすいことがわかった。熱中性子誘起による核分裂収率と、1 MeV 中性子誘起による核分裂収率の計算を行い、入射中性子に対する核分裂収率の変化に対して、定性的（半定量的）な一致を得ることができた。

### ④ 核分裂収率の予測精度の確認とマイナーアクチニドに対する核分裂収率の解析

上記において構築されたチャンネル依存の核分裂障壁の計算法を、 $^{232}\text{Th}$  の 1 MeV 中性子誘起核分裂、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}$  の熱および 1 MeV 中性子誘起核分裂、 $^{243}\text{Am}$  の自発核分裂に適用し、収率の計算を行った。これらに関しても、定性的な収率の2山構造が得られた。ただし、定量的な一致のためには、殻エネルギー補正の精密化や、変形核形状の記述などを改良する必要がある。

#### 参考文献:

- [1] F. Garcia *et al.*: Computer Physics Communications, 120 (1999) 57.
- [2] M. Ohta and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006) 6431.
- [3] Y.L. Zhao *et al.*: Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 3408.
- [4] C. Wagemans Ed., The Nuclear Fission Process, CRC Press (1991).

### ⑤ 当初予定していた以外の研究成果

当初予定していた以外の研究として、マイナーアクチニドである Am-243 の中性子捕獲断面積測定を実施した。長半減期核種 Am-243 (7370 yr) の中性子捕獲断面積は、核変換研究において重要な核データである。しかし、実験データは少なく、最近 Marie 等[1]により報告された熱中性子捕獲断面積は、Mughabghab の評価値[2]より約 9% も大きい値が示された。そこで、 $^{243}\text{Am}(n,\gamma)^{244\text{m}+g}\text{Am}$  反応の実効熱中性子捕獲断面積の測定を行うこととした。Am-243 試料とフラックスモニタを、京都大学原子炉実験所 5MW 原子炉の水圧輸送管で 10 時間照射した。照射終了後、冷却期間をおき、生成された Am-243m,g を Cm-244 に崩壊させた。Am-243 と Cm-244 の activity を、表面障壁型 Si 半導体検出器を用いて  $\alpha$  線計測し、Am-243 と Cm-244 の activity ratio から、実効熱中性子捕獲断面積として、 $174.5 \pm 5.3$  b を得た。本実験における照射位置での熱外中性子指数を用いて JENDL-3.3 の評価値[3]から実効断面積を求めると、今回の値と比べて 14% 程度小さい値となった。本研究から、JENDL-3.3 の評価値は Am-243 の断面積を過小評価しており、この過小評価の原因を調べるためには共鳴積分を正確に測定する必要があることが分かった。

これらの成果は、Journal of Nuclear Science and Technology に発表された[4]。

参考文献:

- [1] F. Marie *et al.*, Nucl. Instrum. Methods, A556 (2006) 547.
- [2] S.F. Mughabghab, Neutron Cross Sections, Vol. 1, Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections, Part B: Z=61-100, Academic Press, New York (1984).
- [3] K. Shibata *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., 39[11] (2002)1125.
- [4] M. Ohta *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., 43[12] (2006) 1441.

【成果の反映状況】

本研究で得られた研究成果は、核データ研究および核変換研究等の分野への反映が期待される。

【研究成果の公表】

(平成 18 年度)

<論文>

- 1) M. Ohta and S. Nakamura, "Channel-dependent Fission Barriers of  $n+^{235}\text{U}$  Analyzed Using Selective Channel Scission Model", Japanese Journal of Applied Physics, 45, 6431 (2006). (査読有)
- 2) H. Harada, S. Nakamura, M. Ohta, T. Fujii and H. Yamana, "Emission Probabilities of Gamma Rays from the Decay of  $^{233}\text{Pa}$  and  $^{238}\text{Np}$  and the Thermal Neutron Capture Cross Section of  $^{237}\text{Np}$ ", Journal of Nuclear Science and Technology, 43, No. 11, 1289 (2006). (査読有)
- 3) M. Ohta, S. Nakamura, H. Harada, T. Fujii and H. Yamana, "Measurement of Effective Capture Cross Section of Americium-243 for Thermal Neutrons", Journal of Nuclear Science and Technology, 43, No. 12, 1441 (2006). (査読有)

<国内・国際会議報文集等>

- 1) S. Nakamura, A. Laptsev, M. Ohta, H. Harada, T. Fujii and H. Yamana, "Measurement of Neutron Capture Cross Sections", Proceedings of the 2005 Symposium on Nuclear Data (JAEA-Conf 2006-009), 65 (2006).
- 2) M. Ohta and S. Nakamura, "Analysis of Fission with Selective Channel Scission Model", Proceedings of the 2005 Symposium on Nuclear Data (JAEA-Conf 2006-009), 145 (2006).
- 3) M. Ohta, "Calculation of fission product yield with selective channel scission model", Proceedings of the enlargement workshop on Neutron Measurements, Evaluations and Applications NEMEA-3 (to be published).
- 4) M. Ohta and S. Nakamura, "Calculation of Fission Yield by Macroscopic-Microscopic Method Based on Selective Channel Scission Model", Proceedings of the 2006 Symposium on Nuclear Data (to be published).
- 5) S. Nakamura, M. Ohta, H. Harada, T. Fujii and H. Yamana "Recent Activities for MA Cross-Section Measurement", Proceedings of the 2006 Symposium on Nuclear Data, (to be published).

<国際会議等発表>

- 1) H. Harada, S. Nakamura, M. Ohta, T. Fujii and H. Yamana, "Measurements of the thermal neutron capture cross section of Np-237 for the study of nuclear transmutation", Workshop on Nuclear Data Evaluation for Reactor Applications 2006, Cadarache, France, 9-11 October 2006.
- 2) M. Ohta, "Calculation of fission product yield with selective channel scission model", 3rd Workshop on Neutron Measurements, Evaluations and Applications (NEMEA-3), Borovets, Bulgaria, 25-28 October 2006.

<国内会議等発表>

- 1) "Np-237 の熱中性子捕獲断面積と Pa-233 及び Np-238 のガンマ線放出率の測定", 原田秀郎, 中村詔司, 太田雅之, 白井理, 山名元, 日本原子力学会「2006 年秋の大会」E15, (2006 年 9 月 27~29 日, 北海道大学) .
- 2) " $^{243}\text{Am}(n,\gamma)^{244\text{g}}\text{Am}$  反応の実効断面積、及び  $^{243\text{g}}\text{Am}$  のガンマ線放出率の測定", 中村詔司, 太田雅之, 原田秀郎, 白井理, 山名元, 日本原子力学会「2006 年秋の大会」E16, (2006 年 9 月 27~29 日, 北海道大学) .
- 3) "選択チャンネル核分裂モデルによる簡便な核分裂収率評価法", 太田雅之, 日本原子力学会「2006 年秋の大会」E24, (2006 年 9 月 27~29 日, 北海道大学) .
- 4) "Calculation of Fission Yield by Macroscopic-Microscopic Method Based on Selective Channel Scission Model", 太田雅之, 中村詔司, 2006 年度核データ研究会, (2007 年 1 月 25~26 日, 日本原子力研究開発機構) .
- 5) "Recent Activities for MA Cross-Section Measurement", 中村詔司, 太田雅之, 原田秀郎, 藤井俊行, 山名元, 2006 年度核データ研究会, (2007 年 1 月 25~26 日, 日本原子力研究開発機構) .
- 6) "JRR-3 を用いた熱中性子捕獲断面積測定技術開発", 中村詔司, 太田雅之, 初川雄一, 原田秀郎, 日本原子力学会「2007 年春の年会」, (2007 年 3 月 27~29 日, 名古屋大学) (発表予定) .
- 7) "クーロン励起による  $^{132}\text{Xe}$  の低励起状態の研究", 小泉光生, 藤暢輔, 大島真澄, 長明彦, 木村敦, 初川雄一, 原田秀郎, 北谷文人, 中村詔司, 古高和禎, 原かおる, 太田雅之, 菅原昌彦, 森川恒安, 草刈英榮, 小島康明, T. Czosnyka, 日本物理学会「2007 年春季大会」, (首都大学東京) (発表予定) .

<報告書・その他>

- 1) 太田雅之、原かおる, "3rd Workshop on Neutron Measurements, Evaluations and Applications (NEMEA-3)に参加して", 核データニュース, No.86 (2007).
- 2) 太田雅之, "選択チャンネル核分裂モデルによる核分裂収率計算法の研究(大型計算機システム利用報告書)", JAEA-Review (to be published).

2.3 産学連携協力研究員（H16）平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	地下深部の酸化還元システムにおける岩石の鉱物学的・地球化学的役割		
研究者氏名	井岡 聖一郎		
研究協力者 所属・氏名	地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 結晶質岩地質環境研究グループ 濱 克宏	所属長 役職・氏名	グループリーダー 内田 雅大
研究実施場所	瑞浪超深地層研究所・東濃地科学センター・瑞浪地科学研究館		
通算研究期間 (予定)	平成 16 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
<p>【研究目的】</p> <p>放射性核種、例えばアクチノイドなどの溶解度や収着特性は、地下水の酸化還元状態に影響を受けることから、地層処分の安全評価を実施するに際し、地下深部における NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、MnO<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の酸化還元状態に関わる化学種の分布状態を評価する技術が必要である。さらに、そのような酸化還元システムの長期安定性を評価するためには、岩石の酸化還元緩衝能力を明らかにすることが重要である。</p> <p>また、一般的に地下深部の岩盤は低透水性であり、地下水の採取が困難な場合が考えられるため、岩石のコア試料から地下水の還元状態の評価を行う必要性も考えられる。しかしながら、従来の研究では、地下水汚染に対する自然浄化能力の解明という観点から比較的浅部におけるコア試料を利用して地下水の酸化還元状態の評価を実施した研究が報告されているが、地層処分の安全評価の観点で地下深部において実施した研究例は、あまり存在しない。</p> <p>したがって、本研究では日本原子力研究開発機構、超深地層研究所用地内にある観測孔から得られる地下水および掘削時に採取した岩石コアを利用して、地下深部の酸化還元システムにおける岩石の鉱物学的・地球化学的役割を明らかにすることを目的とする。</p>			
<p>【研究内容（概要）】</p> <p>地下深部における酸化還元システムを評価するために、超深地層研究所用地内にある観測孔の各深度から地下水を採取して、酸化還元電位 (Eh)、溶存酸素濃度 (DO)、pH などの物理化学特性の測定、および一般水質項目や微量元素等の分析を実施する。さらに、掘削時に採取した岩石コアを利用して、鉱物分析や地球化学的分析を行う。</p> <p>水文地球化学的、岩石の鉱物学・地球化学的特性の情報、さらに水文地質学的情報を使用して各化学種の酸化還元境界の形成機構に関する解析を行い、地下深部の酸化還元システムにおける岩石の鉱物学的・地球化学的役割を明らかにする。</p>			
<p>【使用主要施設】</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・東濃地科学センター</li> <li>(溶液試料分析装置)：イオンクロマトグラフ [陰イオン]：ICP-AES [陽イオン]：分光光度計 [Fe<sup>2+</sup>等] ：原子吸光光度計 [陽イオン]：TOC 分析装置</li> <li>(固体試料分析装置)：X 線回折装置：蛍光 X 線分析装置：SEM：EPMA：蛍光顕微鏡：岩石粉碎装置</li> <li>(固・液試料関連装置)：質量分析計：インキュベータ：オートクレーブ：蒸留水製造装置</li> <li>・瑞浪超深地層研究所→観測孔 MSB-2 号孔・MSB-4 号孔等</li> <li>・瑞浪地科学研究館→作業室</li> <li>・ソフトウェア→PHREEQC・GWB ver.6.0</li> </ul>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 16 年度は、研究地域（瑞浪超深地層研究所）における地下水の測定・採取・分析および水文地質条件を取得した。そして、表層から深度約 200m 付近に存在している堆積岩中の水文地質特性および地球化学特性との関係から、地下環境における酸化還元環境の維持機構について明らかにした。また、深度約 1000m 中の花崗岩中の地下水の水質形成機構について熱力学的観点から酸化還元電位および pH の形成機構を考察した。以上、平成 16 年度は、“研究地域における水文地球化学概念モデルの構築”を実施した。

平成 17 年度は、平成 16 年度に構築した水文地球化学概念モデルを考慮しながら、地下深部の“原位置における酸化還元緩衝能力（硫酸還元速度）の評価”を実施した。また、地下深部の原位置における酸化還元緩衝能力の定量的及び長期的な評価を実施するためには、原位置にアクセスするための方法論の確立も必要であり、その一つとして深層ボーリング孔を用いた方法論が考えられる。そこで“地下水の酸化還元状態を把握するための深層ボーリング孔を用いた岩盤中の地下水の採取方法”を提示した。さらに、迅速に真の地下水の酸化還元電位を取得するために、“白金電極を用いた新しい酸化還元電位測定手法の技術開発”も実施した。

平成 18 年度では、①平成 18 年度までの研究成果の取りまとめ、②原位置の酸化還元緩衝能力を評価した土岐夾炭累層の礫岩層における地球化学特性についての考察、そして③電極表面連続研磨器具付き白金電極を用いて地下水の酸化還元電位を測定するためのフローセルの設計及び現地での適用試験を行った。

## 【研究成果（当該年度）】

## ①平成 18 年度までの研究成果の取りまとめ

以下の 3 論文を出版した。

井岡聖一郎・岩月輝希・加藤修・今北毅（2006）：電極表面連続研磨器具付き白金電極を用いる水溶液酸化還元電位の安定測定。分析化学，55，793-797。

井岡聖一郎・古江良治・岩月輝希（2006）：深層ボーリング孔を用いた岩盤中の地下水の採取方法-地下水の酸化還元状態の把握のために-。日本水文科学会誌，36，181-190。

井岡聖一郎・岩月輝希・天野由記・古江良治：地下水の流動経路における原位置の酸化還元緩衝能力の評価-特に硫酸還元緩衝能力について-。日本水文科学会誌，37，印刷中

## ②原位置の酸化還元緩衝能力を評価した土岐夾炭累層の礫岩層における地球化学特性

地層処分システムは、地球化学的挙動が類似した地質学的事象（ウラン鉱床など）を扱ったナチュラルアナログ研究により、長期的なシステムの信頼性が評価されてきた。しかしながら、処分場の建設において天然バリアが水理化学的擾乱を受けた場合、擾乱が処分場閉鎖後どの位の期間で回復し得るのか否かについて考察したアナログ研究はない。そのため長期的な地層処分システムの信頼性を高める上で水理化学的擾乱に対するアナログ研究を実施して知見を蓄積する必要がある。酸化還元化学種として  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  が卓越している表層（明世界層の戸狩層中の砂岩）地下水が瑞浪超深地層研究所用地内に掘削された MSB-2 号孔を流路として、 $\text{HS}^-$  が優勢な地下水が存在する土岐夾炭累層の礫岩層に流入するという水理化学的擾乱を利用して“水理化学的擾乱を受けた深部岩盤における環境復元能力（硫酸還元緩衝能力）”のアナログ研究を実施した（井岡ほか，印刷中<sup>1)</sup>）。本研究では、土岐夾炭累層の礫岩層におけるウランに対する擾乱の影響について検討を行った。

土岐夾炭累層の礫岩層における地下水中の U 濃度は、擾乱前の地下水や地下深部に流入した表層地下水中の U 濃度と比較すると高濃度であった。そのため、水理化学的擾乱（主に酸化と考えられる）により礫岩層中において固定されていたウランが溶出した可能性が考えられた。ウランの溶出の要因を明らかにするために、擾乱前と擾乱後の地下水中のウランの主要化学種を比較した。化学種は、Geochemists Workbench 6.0（熱力学データベースは Grenthe et al.(1992)<sup>2)</sup>，Shock et al.(1997)<sup>3)</sup>，Langmuir, D.(1997)<sup>4)</sup> から一部を利用）を用いて評価した。

擾乱前は土岐夾炭累層の礫岩層における地下水中の U 濃度は  $\text{UO}_2(\text{am})$  の溶解度に依存し、ウランの主要化学種は水酸化イオンとして存在していたが、擾乱後は地下水中の IC（無機炭素）濃度の上昇（表層地下水の IC 濃度より高い）により、ウランは炭酸錯体を形成して地下水に溶出したものと推察される。地下水中の IC 濃度の上昇は、地下水中の IC の  $\delta^{13}\text{C}$  の擾乱前（-12.4‰）と擾乱後（-21.0‰）における測定結果および有機物の  $\delta^{13}\text{C}$  値（-25.0‰±2）から、有機物の酸化が主要

な要因であると推察された。したがって、土岐夾炭累層の礫岩層における地球化学特性の一つとして水理化学的擾乱を受けた場合、IC濃度を上昇させる能力を有していること、そして地下水中の主要な化学種を変化させることが示された。また、岩盤中の水理化学的擾乱の影響を評価するためには、地下水の酸化還元状態などとともに、核種の錯体形成に関与し得る陰イオンに関する情報も必要であると考えられた。

#### 参考文献

- 1) 井岡聖一郎・岩月輝希・天野由記・古江良治：地下水の流動経路における原位置の酸化還元緩衝能力の評価-特に硫酸還元緩衝能力について-。日本水文科学会誌，37，印刷中
- 2) Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C. and H. Wanner (1992): *Chemical thermodynamics of uranium*. (Wanner, H. and I. Forest eds.) Elsevier, Amsterdam, 715p.
- 3) Shock, E.L., Sassani, D.C. and H. Betz (1997): Uranium in geologic fluids: estimates of standard partial molal properties, oxidation potentials, and hydrolysis constants at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61.4255~4266.
- 4) Langmuir, D. (1997): *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 600p.

### ③電極表面連続研磨器具付き白金電極を用いて地下水の酸化還元電位を測定するためのフローセルの設計及び現地での適用試験

現地において不活性条件かつできるだけ少量の地下水で酸化還元電位 (Eh) が測定できるフローセルを作成した。そのフローセルには Eh を測定するための棒状電極が 2 本挿入でき、1 本は電極表面連続研磨器具を付け、もう一本には何も無い状態で Eh を測定した。電極表面連続研磨器具は、フローセル中に回転子を入れてマグネチックスタラーで回転子を回転させ、その力で電極表面連続研磨器具を回転させた。現地試験に用いた地下水は、不活性条件下で地下水を採取できる MP システムの MOSDAX 採水プローブを用いて MSB-4 号孔から採取し、酸化還元化学種として Fe<sup>2+</sup> と HS<sup>-</sup> が存在している 2 種類の還元性の地下水である。

地下水の Eh の測定結果は、井岡ほか (2006)<sup>5)</sup> で述べた結果とは異なり、2 種類の地下水とも電極表面連続研磨を実施した棒状電極の Eh が高い値を示す結果になった。これは、Eh の測定時に必要な地下水の採取量をできるだけ少なくしようとフローセルの体積をできるだけ小さくしたために、使用できた回転子の大きさや回転速度が十分ではなく、電極表面連続研磨器具と電極近傍の気泡が除去し切れなかった可能性が考えられた。今回使用したフローセル作成には時間を要したために、改良版のフローセルは製作できなかった。今後の課題にしたい。

#### 参考文献

- 5) 井岡聖一郎・岩月輝希・加藤修・今北毅 (2006)：電極表面連続研磨器具付き白金電極を用いる水溶液酸化還元電位の安定測定。分析化学，55，793-797。

#### 【成果の反映状況】

本研究で得られた研究成果は、処分場建設時に起こりうる地下環境擾乱の影響評価に有用な情報を提供し、さらに処分場建設時の地下水調査方法論に適用可能である。

#### 【研究成果の公表】

##### [論文投稿 (査読有)]

##### <第一著者>

- 1) 井岡聖一郎・岩月輝希・加藤修・今北毅 (2006)：電極表面連続研磨器具付き白金電極を用いる水溶液酸化還元電位の安定測定。分析化学，55，793-797。
- 2) 井岡聖一郎・古江良治・岩月輝希 (2006)：深層ボーリング孔を用いた岩盤中の地下水の採取方法-地下水の酸化還元状態の把握のために-。日本水文科学会誌，36，181-190。
- 3) 井岡聖一郎・岩月輝希・天野由記・古江良治：地下水の流動経路における原位置の酸化還元緩衝能力の評価-特に硫酸還元緩衝能力について-。日本水文科学会誌，37，印刷中

##### <第二著者以降>

- 4) Iwatsuki, T., Furue, R., Mie, H., Ioka, S. and Mizuno, T. Hydrochemical baseline condition of groundwater at the Mizunami underground research laboratory (MIU). *Applied Geochemistry*, 20, 2283-2302.
- 5) 岩月輝希・天野由記・井岡聖一郎・三枝博光・竹内竜二 (2006)：大規模地下施設の建設に伴う周辺地下水環境の変化。日本原子力学会誌，受理

[特許]

- 1) 岩月輝希・井岡聖一郎 「電極洗浄装置」 平成 17 年 特許出願中 2005-163935

[学会発表]

<第一著者>

- 1) 井岡聖一郎・岩月輝希・水野崇・加藤修・今北毅 (2006): 白金電極を用いた地下水の酸化還元電位測定手法の問題点-白金電極表面の存在物質-. 2006 年度日本水文科学学会学術大会発表要旨集, 7-8. (口頭)
- 2) 井岡聖一郎・岩月輝希・天野由記 (2006): 表層地下水の流入に対する地下深部における地下水化学の応答. 日本地下水学会 2006 年秋季講演会講演要旨, 300-301. (口頭)
- 3) 井岡聖一郎・岩月輝希・加藤修・今北毅 (2006): 水溶液の酸化還元電位測定手法の検討. 2006 年度日本地球化学会第 53 回年会講演要旨集. p7. (口頭)
- 4) 井岡聖一郎・岩月輝希・天野由記 (2005): 地下深部環境における酸化還元緩衝能の評価(その 2). 日本地下水学会 2005 年秋季講演会講演要旨, 30-33. (口頭) \*若手優秀講演賞受賞
- 5) 井岡聖一郎・岩月輝希・古江良治 (2005): 堆積岩中における酸化還元境界の形成機構. 地球惑星科学関連学会 2005 年合同大会. (ポスター)
- 6) 井岡聖一郎・岩月輝希・古江良治・彌榮英樹・水野崇 (2004): 瑞浪超深地層研究所周辺における地下水の物理化学特性について. 2004 年度日本地球化学会第 51 回年会講演要旨集, p38. (口頭)

<第二著者以降>

- 7) 岩月輝希・彌榮英樹・水野崇・天野由紀・井岡聖一郎 (2006): 瑞浪超深地層研究所における地球化学調査研究. 日本原子力学会 2006 年春の年会.
- 8) 岩月輝希・渡辺雅人・井岡聖一郎 (2005): 塩素同位体を用いた地下水の流動状態の推測. 2005 年度日本地球化学会第 52 回年会講演要旨集. p342.
- 9) 岩月輝希・彌榮英樹・古江良治・井岡聖一郎・水野崇 (2005): 瑞浪超深地層研究所における地球化学的初期条件の評価. 地球惑星科学関連学会 2005 年合同大会.

[旧 JNC レポート]

- 1) 彌榮英樹・岩月輝希・古江良治・水野崇・井岡聖一郎 (2004): 広域地下水流動研究における地下水の地球化学特性の調査結果 (DH-15 号孔). サイクル機構技術資料, JNC TN74—2004-006, 55p.

[その他]

- 1) 井岡聖一郎 (2006): 地下深部の酸化還元システムにおける鉱物学的・地球化学的役割の解明及び地下水の酸化還元状態の評価手法の開発. 平成 18 年度 東濃地科学センター 地層科学研究 情報・意見交換会. (ポスター)
- 2) Ioka, S. (2004): Determination of redox potential” JNC/KAERI Technical Meeting MIGCP. (Oral)
- 3) Mizuno, T., Iwatsuki, T., Mie, H., Furue, R., and Ioka, S (2004): Hydrogeochemical baseline groundwater conditions in and around the Mizunami Underground Research Laboratory, the MIU Construction Site. International Conference on JNC Underground Research Laboratory Projects in Mizunami and Horonobe, Japan.

2.4 産学連携協力研究員（H16）平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	均質化法に基づくマイクロ-マクロモデルによる核種移行解析の高度化		
研究者氏名	藤 井 直 樹		
研究協力者 所属・氏名	地層処分研究開発部門 核種移行研究 Gr.笹本広 東京工業大学大学院理工学研究科教授 河村雄行 名古屋大学大学院環境学研究科助教授 市川康明	所属長 役職・氏名	GL 宮原要
研究実施場所	核燃料サイクル工学研究所 地層処分基盤研究施設（エントリー）		
通算研究期間 （予定）	平成 16 年 4 月 ～ 平成 19 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ～ 平成 18 年 10 月
<p>【研究目的】</p> <p>膨潤性、低透水性、核種移行遅延性等をもつベントナイトが地層処分における人工バリアの緩衝材として用いられるが、その緩衝材としての優れた機能はそのマイクロレベルの構造と化学特性に起因する。ベントナイトのマイクロ構造や化学特性は室内実験や粘土鉱物分析により明らかにされつつあるが、工学レベルの安全評価においては、実験結果をパラメータのひとつとして用いることで間接的に反映させることはできても、直接このようなマイクロの特性を反映させることはほとんど行われていない。しかしながら、長期の安全評価における信頼性という点から、このようなマイクロレベルの知見もとり入れたアプローチが必要であると考えます。</p> <p>マイクロ特性と構造物全体のマクロ挙動とを結合させて求める数学理論の一つが均質化法である。均質化法を適用することによりマイクロレベルの物理現象をマクロレベルの核種移行解析まで反映させることができ、マイクロ構造特性を反映したマクロレベルの物性やその挙動を得ることが可能である。本研究では、人工バリアの緩衝材となるベントナイト等の多孔質媒体中の物質移行現象に焦点を当て、それを均質化法によるマイクロ-マクロ解析で明らかにすることが目的である。</p>			
<p>【研究内容（概要）】</p> <p>多孔質媒体中のイオンの移行について、均質化法（Homogenization Analysis; HA）によるマイクロ-マクロ解析によりマイクロレベルの構造や物性を反映したマクロの核種移行現象を明らかにする。マイクロ物性の評価には分子動力学法（Molecular Dynamics; MD）による計算を用いる。これらの一連の解析手法は MD-HA 結合解析と呼ばれる。MD-HA 結合解析手法は非吸着性核種の拡散現象に適用されその有効性が示されているが、イオンの拡散・収着現象までは解明されていない。しかしながら、イオンと粘土鉱物との相互作用はその物質移行に大きく影響するため、このようなマイクロレベルの現象をマクロレベルの拡散・吸着といった現象まで MD-HA 結合解析により統一的に数値シミュレーションすることは、緩衝材中の放射性核種の移行をより詳細に解明できるという点で大きく貢献できる。本研究では MD-HA 結合解析を実施し、核種のイオン形態の違いによる拡散・収着現象の特性を示し室内実験の結果と対比して明らかにする。多孔質媒体としてはベントナイトを考えているが、マイクロ-マクロのスケール差の大きい物質にも適用可能な多段階均質化法により、ケイ砂混合のベントナイトも考える。さらにこの理論を多成分系の物質移行に適用することを試みる。</p>			
<p>【使用主要施設】</p> <p>並列計算機（地層処分基盤施設第 2 試験棟） MD 解析プログラム（MXDORTO）</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

ベントナイト緩衝材中の放射性核種の移行においては、流速が制限され拡散による物質移行が支配的であることから、ベントナイトの拡散による物質移行を評価することが重要である。一方、長期間の安全評価においては数値解析の手法を用いることは必要不可欠であるが、その際、現象を支配する各種パラメータは一般的には実験結果等から設定される。MD-HA 解析の最も大きな特徴は、ベントナイトの微細構造やミクロレベルの物理化学特性をモデルに反映させてマクロ物性である拡散係数や核種の挙動を評価することが可能な点である。

本研究では、この MD-HA 解析により、①拡散問題の多段階均質化解析—ケイ砂混合ベントナイトへの適用、②ベントナイト中のイオンの拡散・収着の MD-HA 解析、③多成分系の物質移行への MD-HA 結合解析手法の適用、を実施する予定であった。このうち②については拡散および表面拡散については MD-HA 解析を実施したが、収着に関しては MD 解析のみであり、HA による核種移行解析に反映させるところにまでは至らなかった。③については Na 型スメクタイトが他のカチオンとイオン交換する現象に焦点を当て、交換性陽イオンが Na と別のカチオンの 2 種類のカチオンが混合した系の MD 計算を実施した。

平成 18 年度は、研究計画において②および③に該当する課題のうち、(i)スメクタイト中の K, Cs, Sr の物質移行特性の MD 解析、(ii)ベントナイト中の陽イオンの MD-HA 移行解析、を実施した。

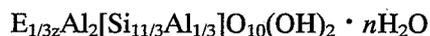
## 【研究成果（当該年度）】

## (i)スメクタイト中の陽イオンの物質移行特性の MD 解析

これまでの研究では、地層処分安全評価上問題となる核種も含まれるベントナイト中の陽イオンの核種移行のメカニズムの解明を目的として、ベントナイトの主要粘土鉱物であるスメクタイト水和物の MD 計算を実施して、スメクタイト層間の陽イオンの自己拡散係数および層間内での局所分布を解析してきた。

今年度は、さらに動径分布関数、積算配位数、混合過剰エンタルピーの解析を実施し、スメクタイト中の陽イオンの物質移行特性（拡散、収着、局所分布）について考察した。

地層処分における緩衝材として使用されるベントナイトは、スメクタイトを主要鉱物としその物理特性はスメクタイトの特性に支配される。計算ではスメクタイト系粘土鉱物の 1 つであるパイデライトの理想構造をモデル化しており、その化学組成式は、



で表される。ここで、E は交換性陽イオン、z はその価数、n は層間の水和数である。地層処分では交換性陽イオンが Na である Na 型スメクタイトを使用することが想定されている。一方、これらの陽イオンとなる Cs 等の放射性核種は、浸透し飽和したスメクタイト間隙水中を移行し、その一部は交換性陽イオンの Na と置換して層間中を移行する。

ここでは、このようなスメクタイト中の陽イオンの移行特性を調べるために、スメクタイト水和物の MD 計算を実施した。MD 解析用のユニットセルは、粘土鉱物層とそれに挟まれた層間水 2 層で表される構造とし（図 1）、上記化学式で示されるスメクタイトを 240 分子含むモデルとした。対象となる陽イオンは放射性核種である Cs, Sr と比較のためにアルカリ金属元素の K を選んだ（E=K, z=1；E=Cs, z=1；E=Sr, z=2）。層間の水分子数はスメクタイトの膨潤状態を表し、層間の陽イオンの種類や外部から与えられる密度や飽和度の条件により変化する。計算では  $n=0.25\sim 20.0$  とした。計算条件は粒子数 N、温度 293K、圧力 0.1MPa 一定下で実施し（NTP アンサンブル）、計算時間はステップ間隔 0.4fs ( $10^{-15}$  s) で総計算時間 400ps ( $10^{-12}$  s；1,000,000 ステップ) である。

混合エンタルピー ( $\Delta H^{mix}$ ) は MD 計算結果から次式で求められる；

$$\Delta H^{mix} = \frac{1}{n+1} H(E\text{-smectite} - nH_2O) - \left[ \frac{1}{n+1} H(E\text{-smectite}) + \frac{n}{n+1} H(H_2O) \right] \quad (1).$$

ここで、 $H(E\text{-smectite} - nH_2O)$ 、 $H(E\text{-smectite})$ 、 $H(nH_2O)$  はそれぞれスメクタイト水和物のエンタルピー、無水スメクタイトのエンタルピー、自由水のエンタルピーである。混合物の安定性は混合のギブズエネルギーで表されるのだが、MD ではギブズエネルギーのもう一方の成分である混合エントロピーを計算することが出来ないため、ここでは混合エンタルピーが系の安定性を表す指標となる。MD 計算から得られた各スメクタイトの混合エンタルピーとスメクタイト中の陽イオンおよび層間水の自己拡散係数の解析結果から、各スメクタイトとも層間水の水和数の増加とともに拡散係数が概ね大きくなるが、拡散係数は単調に増加せず、折線で表されるように n の増加とともに増減を繰り返

す傾向を示す。このとき、各スメクタイトとも自己拡散係数の極小値を  $n=2.5, 5.0, 7.0-8.0$ , 付近の3箇所を持つ。これらの水和数では混合エンタルピーも極小値をもつことから、 $n=2.5, 5.0, 7.0-8.0$  でスメクタイト水和物が比較的安定に存在すると考えられる。このような安定な系で各スメクタイトの自己拡散係数を比較すると、層間水の自己拡散係数はCs型スメクタイト>K型スメクタイト>Sr型スメクタイトとなる。一方、層間陽イオンの自己拡散係数はCsとKは明確な差はないが、SrはCs, Kよりも明らかに小さいことがわかる。

$n=2.5, 5.0, 7.5$ での各スメクタイトおよびNa型スメクタイトの層間の陽イオンと水分子の存在分布から、層間の水分子分布は、陽イオンの違いによる差はなく  $n=2.5, 5.0, 7.5$  でそれぞれ1, 2, 3つのピークを示す。このことは、どのスメクタイトにおいてもこれらの水和数でそれぞれ1層, 2層, 3層膨潤状態であることを示している。これに対して、陽イオンの分布傾向は大きく異なる。 $n=2.5$ では明確な傾向は見られないが5.0, 7.5では、SrやNaが層間の中央に存在し粘土鉱物表面にはほとんど存在しないのに対して、Csは粘土表面付近に多く分布する。また、Kは層間の中央に分布のピークを持つが表面付近にも分布が見られ、SrとCsの間の分布傾向を示す。さらに陽イオンとその近傍の原子を詳しく解析するために、動径分布関数 (Radial Distribution Functions; RDF) と積算配位数 (Running Coordination Numbers; RCN) を求めた。特に陽イオンと水分子および粘土層との構造を見るために、陽イオンと層間水の酸素原子 ( $E-O_{H_2O}$ ) および陽イオンと粘土骨格の酸素原子 ( $E-O_{clay}$ ) について調べた。各スメクタイトの  $E-O_{H_2O}$  の RDF を比較すると、水和数によらず Sr の第一配位圏のピークはCs, Kよりも高い。またRCNから配位数もSrがCs, Kよりも大きい。すなわちSrの水和がCs, Kよりも大きいことを示している。一方、 $E-O_{clay}$  の RDF から、 $n=2.5$ ではすべてのスメクタイトが弱い膨潤を持つが、Kは  $n=7.5$  で、Srは  $n=5.0$  以上でこの弱いピークを示さない。これらの解析から第一配位圏の原子間距離 ( $r$ ) および配位数 (CN) を求めると、第一水和圏の原子間距離は  $K-O_{H_2O}$  が  $2.58-2.62 \text{ \AA}$ ,  $Cs-O_{H_2O}$  が  $3.00-3.03 \text{ \AA}$ ,  $Sr-O_{H_2O}$  が  $2.58-2.62 \text{ \AA}$  であり、水和数の増加とともに原子間距離がやや増す傾向が見られた。また配位数は明らかに水和数の増加とともに大きくなった。MDにおける  $n=2.5$ での  $Sr-O_{H_2O}$  の原子間距離  $r=2.58 \text{ \AA}$ , 配位数  $CN=5.89$  は粘土ペーストにおける EXAFS<sup>1)</sup>による測定結果とよく一致している。 $n=5.0, 7.5$ での配位数  $CN=8.13$  は EXAFS<sup>2)</sup>や XRD<sup>3)</sup>による水溶液中の  $Sr-O_{H_2O}$  の配位数と一致しており、この水和数を持つスメクタイトの層間中の Sr は水溶液中の Sr と同じ状態であると考えられる。 $Cs-O_{H_2O}$  の原子間距離  $r=3.00-3.03 \text{ \AA}$  は EXAFS<sup>4)</sup> ( $r=3.15-3.16 \text{ \AA}$ ; 粘土ペースト) や XRD<sup>5)</sup> ( $r=2.58 \text{ \AA}$ ; 水溶液) の結果と異なり小さかった。 $Cs-O_{clay}$  の配位数は  $Cs-O_{H_2O}$  とは逆に水和数の増加とともに減少する傾向が見られた。

陽イオンの水和はベントナイト中の核種移行に大きく影響すると思われる。イオンの水和状態は、イオンに接している水分子の平衡位置における滞留時間を  $\tau_i$ , 純水中の水分子の平衡位置における滞留時間を  $\tau_0$  として、 $\tau_i/\tau_0$  で表される。イオンに接している水分子がイオンに隣接しない他の平衡位置へ飛躍するときの活性化エネルギーと純水中の水分子の活性化エネルギーとの差を  $\Delta E_i$  とすると、 $\tau_i/\tau_0$  は

$$\tau_i/\tau_0 = \exp(\Delta E_i/RT) \quad (2)$$

で表され、Samoilov<sup>7)</sup>はこれを実験的に求めた。一方、同様にイオンの水和状態を表すイオンの動的水和数  $n_{DHN}$  は

$$n_{DHN} = \nu \left( \frac{\tau_c}{\tau_c^0} - 1 \right) \quad (3)$$

で定義される。ここで、 $\nu$ は1molの電解質が解離して生ずるイオンの数、 $n$ はイオンの周りの水分子の配位数、 $\tau_c$ は水和圏内のイオンの回転の相関時間、 $\tau_c^0$ は水和圏内の水分子の回転の相関時間である。イオンの動的水和数は Endom<sup>8)</sup>によって求められている。 $\Delta E_i > 0$  ( $\tau_i/\tau_0 > 1$ ,  $n_{DHN} > 0$ ) のイオンは正の水和をするイオンといわれる<sup>9)</sup>。正の水和をするイオン近傍の水分子は、水分子同士の水素結合よりその静電的相互作用によるイオンへの配向のほうが大きいため、その熱運動が拘束される。正の水和をするイオンは構造形成イオンとも言われる。それに対して、 $\Delta E_i < 0$  ( $\tau_i/\tau_0 < 1$ ,  $n_{DHN} < 0$ ) のイオンは負の水和をするイオンといわれる。負の水和をするイオンは周りの水分子間の水素結合は切ることが出来るが、自由になった水分子をその熱運動に逆らって十分長い時間の間配向させるほどその静電的相互作用は強くない。この結果、水分子はイオンの周りでより乱雑に運動する。このような理由で負の水和をするイオンは構造破壊イオンと言われる。そして、よりイオン半径が小さくより価数が大きいイオンほどより正の水和の性質を示し、逆にイオン半径が大きく価数が小さいイ

オンは負の水和の性質を示す。実験からすでに得られている陽イオンの水和特性からは、Sr, Na, K, Csの順で $\tau_i/\tau_0$ ,  $n_{\text{DHN}}$ とも大きくなり、Sr, Naは正の水和、K, Csは負の水和をする。これはスメクタイト中での陽イオンの分布傾向と関連があることが分かる。すなわち、正の水和をするSrやNaは層間の中央に分布し、負の水和をするCsやKは粘土表面に分布する。また、NaとSrの比較では、2価のイオンでNaより水和特性が大きいSrの分布のピークがNaよりさらに中心に偏っている。KとCsの比較でも水和特性がKよりも小さいCsは表面に分布のピークがあるのに対して、Kは表面には分布するがそのピークは中心にある。

MD計算から、スメクタイト水和物の相関水の拡散係数はCs型>K型>Sr型、陽イオンの拡散係数はCs<K<Srという結果が得られた。この結果も水和のメカニズムに合致している。すなわち構造破壊型のCsは乱雑な熱運動のためその拡散係数が大きく、一方、構造形成型のSrは配向による熱運動の拘束によりその拡散係数は小さくなる。Muuriene<sup>10)</sup>やEriksen<sup>11)</sup>はベントナイト拡散実験から間隙水中の拡散係数 $D_p$ を見積もっているが、その結果もCs>Srを示し、MDの結果と一致する。しかしながら、拡散実験による見かけの拡散係数 $D_a$ はSr>Csとなることが報告されている<sup>12)13)14)</sup>。これは次式のように収着の大きさで説明が可能である。

$$D_a = \frac{\varepsilon D_p}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) \rho_t K_d}$$

ここで、 $\varepsilon$ は間隙率、 $\rho_t$ はスメクタイトの真密度[Mg m<sup>-3</sup>]、 $K_d$ は分配係数[m<sup>-3</sup> Mg]である。

CsとSrの移行特性の違いは拡散係数より収着のほうが顕著である。同じ条件での分配係数はCs>Srであることは実験で確かめられている<sup>14)15)</sup>。さらに、Cs, Srとも収着は層間のイオン交換によると考えられているのだが、Csは非可逆収着あるいは脱離しにくい性質があることについて議論されている。Ohnuki<sup>16)</sup>はこの理由としてCsがスメクタイトの六員環のくぼみにはまる可能性を指摘している。E-O<sub>clay</sub>のRDFの結果から、Csが水和数のよらず第一配位圏のピークを持つことから、Csはスメクタイトと内圏型錯体構造を形成して収着していると考えられる。一方Srは2層以上で第一配位圏のピークを持たないことから、Srは外圏型錯体構造を形成して収着していると考えられる。また、分布傾向からもCsは明らかに粘土表面に多く集まる。MDの結果から吸着量を定量的に評価することは難しいが、これらのMDによる結果から少なくともCsが粘土表面の六員環のくぼみにはまる可能性はSrに比べるとはるかに可能性が高く、このような水和、分布特性がCsの得意な収着挙動に影響していると考えられる。

#### (ii) スメクタイトの積層体モデルによる陽イオンのMD-HA物質移行解析

ベントナイト中の拡散では、スメクタイト粒子間の外部間隙水とスメクタイト積層体の層間水が核種移行における媒体となる。1価の陽イオンであるCsは、その一部が層間の交換性陽イオンであるNa, Ca, Mg等と交換して層間に入り移行すると考えられている。また、負に帯電しているスメクタイト表面付近に引き付けられた陽イオンは、その濃集による局所的な濃度勾配が駆動力となって生じる表面拡散によってより早く拡散すると考えられる。前年度までの研究において平行平板モデルによる表面拡散のMD-HA解析を実施し、表面拡散メカニズムによる拡散の増加を再現した。ただし、平行平板モデルでは、スメクタイトの積層構造が再現できず、移行経路となる間隙についても外部間隙と層間とが区別されていない。また、このモデルではユニットセルの周期性から表面層が連続する構造となってしまうのだが、実際のベントナイトでは断続的に存在する表面層で表面拡散が起きていると考えられる。そこで、HAのユニットセルとしてスメクタイト層、スメクタイト層間、外部間隙で構成される積層体モデルを用いて、表面拡散メカニズムによる陽イオンの物質移行解析を実施した。

スメクタイト層間でのイオンや水分子の拡散は層間の水和数、すなわち膨潤状態によって異なる。また、陽イオンは外部間隙では他の陰イオンとの共存が考えられるが、層間では、スメクタイトの層間の静電状態から陰イオンが層間に入る可能性は極めて小さいため、陰イオンと共存せずスメクタイトの層間陽イオンとして移行すると考えられる。これらのことから、層間と外部間隙とはその特性が異なると思われる。MDによる層間陽イオンの特性はこれまでの研究で得られているため、ここではスメクタイトの外部間隙水のMD計算を実施して、外部間隙中の陽イオンの拡散係数を評価した。スメクタイト外部間隙水のMDモデルは、スメクタイトを96分子、水分子を3960分子含んでいる。したがって水和数に換算すると $n=41.25$ である。計算時間やアンサンブルに関する他の条件は層間水の計算と同じである。スメクタイトとして、その初期状態の交換性陽イオンがNaである

Na 型スメクタイトの外部間隙中に Na, K, Cs, Sr が移行することを想定して、外部間隙水中に Cl を対イオンとして各陽イオンがランダムに存在している系を考え、MD モデルには、交換性陽イオンである Na が 16 分子、陽イオンが海水の NaCl 濃度に相当する 40 分子 (Sr は 20 分子) 存在している。

MD 計算から得られた各スメクタイトの外部間隙中の自己拡散係数では、K, Cs, Sr は図 2 に示す層間中の拡散係数よりは大きく、特に Sr は層間の  $n=20$  のときの拡散係数より倍以上の値を示す。また、層間と同様に外部間隙水における拡散係数は、Cs>K>Sr の順で大きい。NaCl の系の結果から、表面の影響を受ける交換性陽イオンで Na と表面の影響が少ない溶解した Na イオンとは、溶解した Na イオンの拡散係数のほうがやや大きいもののそれほど差はみられない。交換性陽イオンと溶解した陽イオンとの違いは、K と Cs についてはスメクタイト表面と平行方向の拡散係数  $D_x$ ,  $D_y$  と鉛直方向  $D_z$  との差に見られ、交換性陽イオンの  $D_z$  は  $D_x$ ,  $D_y$  に比べると小さく鉛直方向の移動が制限されるのに対し、溶解したイオンはその制限が少なく 3 次的にランダムに動く傾向が見られる。各スメクタイトの外部間隙中における陽イオンの分布を観察すると、各スメクタイトとも交換性陽イオンの Na が表面付近に多く集まっていることが確認できる。一方、溶解した陽イオンは、層間での分布のように明確な傾向は見られずランダムに分布しており、その一部は表面付近に移動していることが確認できる。この表面付近の陽イオンは対イオンの Cl との分布が異なることから交換性陽イオンの Na と置換したものと考えられる。Cs はその一部が粘土の最近接に分布しており、外部間隙中でも表面に分布することが予想される。ただし、計算時間がもう少し長ければイオンの分布は変わる可能性があり、イオン交換を明らかにするためにはさらに長い計算で確認する必要がある。

次に Cs をトレーサーとして積層体のユニットセルを用いて HA 計算を実施した。ベントナイト中の間隙はスメクタイト粒子内の層間と粒子間の外部間隙に分けられ、Cs はこれらの間隙中を移行する。それぞれの Cs の局所拡散係数は MD の結果から、層間で  $1.20 \times 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{s}]$ 、外部間隙で  $8.70 \times 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{s}]$  に設定している。スメクタイト層から 0.5 nm の層は局所的な濃集が生じる表面層としている。したがって、ユニットセルにおいてはスメクタイト層間、スメクタイト表面、スメクタイト端面では表面拡散が生じることになる。マクロモデルは 1 次元の長さ 100 cm のベントナイトとし、その左端の Cs 濃度を  $c^0_{x=0} = 1 [\text{M}]$  として濃度境界条件を課している。また、局所的な濃集の割合を示す分配比  $k$  を 1, 1/2, 1/3, 1/20 の 4 ケースとした。左端から 10 cm での Cs 濃度の計算結果は、積層体モデルにおいても拡散が大きくなっていることを示し、部分的に表面層がある場合でも表面拡散によって全体の拡散が進むことが確かめられた。また、分配比が小さくなるほど、すなわち表面付近への濃集が大きいほど表面拡散によって全体の拡散が大きくなることがわかる。濃度プロファイルと移行特性との関連は、拡散係数が大きくなるほど定常に達する濃度が高く、また分配係数が大きくなるほど定常に達するまでの時間が長くなる。表面拡散が生じた場合、拡散が大きくなるだけでなく吸着による遅延効果も小さくなることを計算結果は示している。また、Cs と Sr の同条件での実効拡散係数を比較した場合、分配係数が高い Cs ほうが実効拡散係数は大きく、定常に達する濃度も高くなると予想される。

#### 参考文献

- 1) Chen, C.C., Papelis, C., Hayes, K.F., 1998. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis of aqueous Sr II ion sorption at clay-water interfaces. Adsorption of Metals by Geomedia. Academic Press, New York, pp. 333-348.
- 2) Seward, T.M., Henderson, C.M.B., Charnock, J.M., Driesner, T., 1999. An EXAFS study of salvation and ion pairing in aqueous strontium solutions to 300°C. Geochim. Cosmochim. Acta. 63 (16), 2409-2418.
- 3) Albright, J.N., 1972. X-ray diffraction studies of aqueous alkaline earth chloride solutions. J. Chem. Phys. 56, 3783-3786.
- 4) Nakano, M., Kawamura, K., Ichikawa, Y., 2003. Local structural information of Cs in smectite hydrates by means of an EXAFS study and molecular dynamics simulations. Appl. Clay Sci. 23, 15-23.
- 5) Sutton, R., Sposito, G., 2001. Molecular simulation of interlayer structure and dynamics in 12.4 Å Cs-smectite hydrates. J. Colloid Interface Sci. 237, 174-184.
- 6) Bertagnolli, H., Weidner, J.H., Zimmermann, H.W., 1974. Röntgenstrukturuntersuchungen wäßriger Caesiumfluorid-Lösungen. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 2-19.
- 7) Samoilov, O.Y., 1957. A new approach to the study of hydration of ions in aqueous solutions. Disc. Faraday Soc, 24, 141-146.

- 8) Endom, L., Hertz, H.G., Thül, B., Zeidler, M.D., 1967. A microdynamic model of electrolyte solutions as derived from nuclear magnetic relaxation and self-diffusion data. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 71, 1008-1031.
- 9) Samoilov, O. Y., 1976. イオンの水和－電解質水溶液の構造－（上平恒 訳），地人書館.
- 10) Muurinen, A., 1994. Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite. Doctoral Thesis, Technical Centre of Finland, VTT Publication 168.
- 11) Eriksen, T.E., Jansson, M., Molera, M., 1999. Sorption effects on cation diffusion in compacted bentonite. *Eng. Geol.* 54, 231-236.
- 12) 佐藤治夫：放射性廃棄物地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究，動力炉・核燃料開発事業団技術資料，PNC TN8410 97-202, 1998.
- 13) Idemitsu, K., Tachi, Y., Furuya, H., Inagaki, Y., Arima, T., 1998. Diffusion of Cs and Sr in compacted bentonites under reducing conditions and in the presence of corrosion products of iron. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 506, pp. 351-358.
- 14) Molera, M., Eriksen, T., 2002. Diffusion of  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$  and  $^{57}\text{Co}^{2+}$  in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modeling. *Radiochim. Acta* 90, 753-760.
- 15) Tsai, S.C., Ouyang, S., Hsu, C.N., 2001. Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite. *Appl. Radiat. Isot.* 54, 209-215.
- 16) Ohnuki, T., Kozai, N., 1994. Sorption characteristics of radioactive cesium and strontium on smectite. *Radiochim. Acta* 66/67, 1994.
- 17) 藤井直樹，河村雄行，2006. MD 計算によるスメクタイト中の Cs, Sr の移行特性の評価，日本原子力学会 2006 年秋の年会，B49，2006 年 9 月 27～30 日，北海道大学，116.

~~【今後の予定（翌年度以降の概要）】又は【成果の反映状況】~~

本研究で得られた研究成果は，化学実験等によって理由付けされた物理化学現象等の説明，また安全評価解析の際の緩衝材の重要なパラメータとなる拡散係数の信頼性の向上という点に反映されている。

【研究成果の公表】

<論文>

- 1) 藤井直樹，市川康明，2006. 圧縮ベントナイト中の表面拡散現象に関する均質化解析，土木学会応用力学論文集，9, 323-332. 査読有
- 2) Fujii, N., Kawamura, K., Suzuki, S., Sato, H., Migration behavior of K, Cs and Sr in smectite hydrates by molecular dynamics study. *Applied Clay Science* 投稿予定. 査読有

<国内会議>

- 1) 藤井直樹，柴田雅博，市川康明，河村雄行，鈴木覚，2005. MD-HA 結合解析によるベントナイト系緩衝材中の拡散の評価－ケイ砂混合ベントナイトへの適用－，日本原子力学会 2005 年春の年会，M46，2005 年 3 月 29～31 日，東海大学，要旨集（第Ⅲ分冊）675.
- 2) 藤井直樹，河村雄行，2006. MD 計算によるスメクタイト中の Cs, Sr の移行特性の評価，日本原子力学会 2006 年秋の年会，B49，2006 年 9 月 27～30 日，北海道大学，116.

<国際会議>

- 1) Fujii, N., Ichikawa, Y., Shibata, M. and Kawamura, K., 2005. Diffusion properties in bentonite buffer material by molecular dynamics and homogenization analysis – modeling of 3 dimensional microscopic structure, *Radioactive Waste Disposal 2005: Interaction between NBS and EBS 2<sup>nd</sup> Japan – Korea Joint Workshop*, Tokyo, 121-135.
- 2) Kawamura, K., Suzuki, S. and Fujii, N., 2005. Physical properties of interlayer aqueous solution in smectite – two dimensional nano-thin aqueous solution investigated by means of molecular dynamics simulation, *Radioactive Waste Disposal 2005: Interaction between NBS and EBS 2<sup>nd</sup> Japan – Korea Joint Workshop*, Tokyo, 100-108.

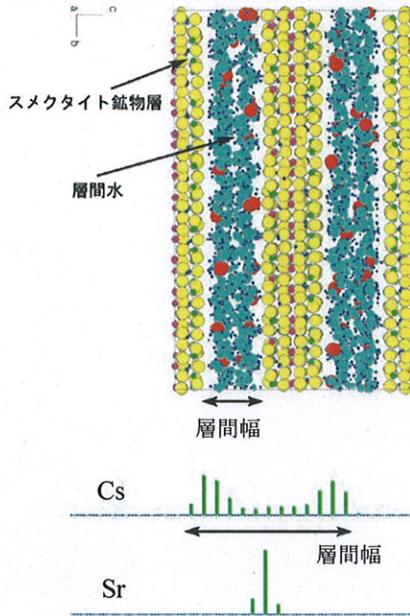


図1 スメクタイト水和物の計算モデルと陽イオンの存在分布 17)藤井, 2006

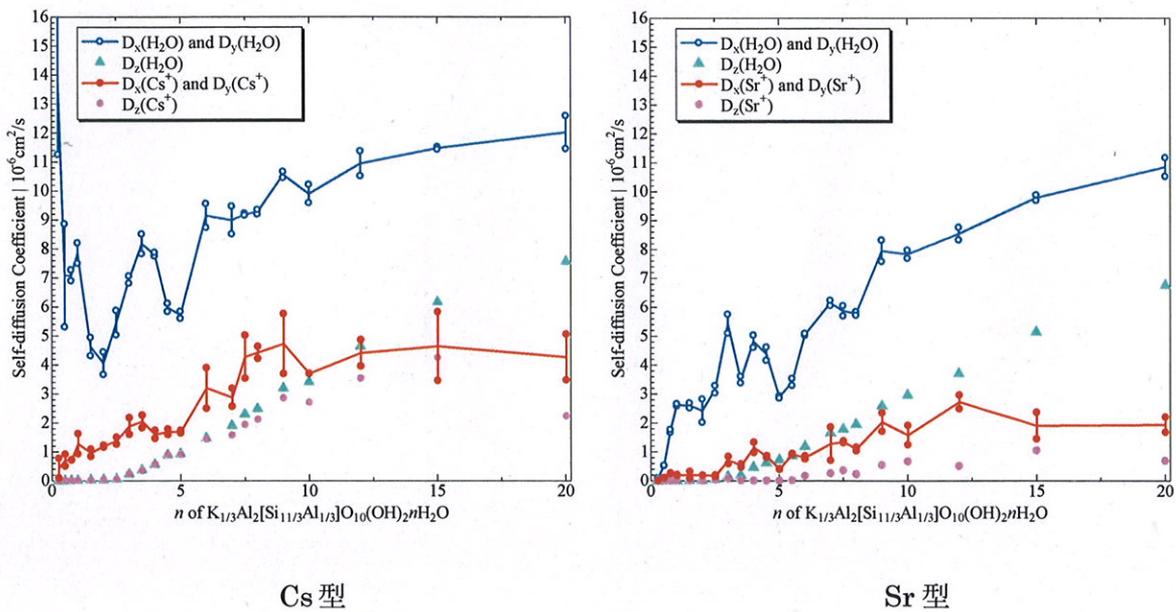


図2 スメクタイト層間の自己拡散係数 17)藤井, 2006

出展：藤井直樹, 河村雄行, 2006. MD 計算によるスメクタイト中の Cs, Sr の移行特性の評価, 日本原子力学会 2006 年秋の年会, B49, 2006 年 9 月 27~30 日, 北海道大学, 116.

2.5 産学連携協力研究員 (H16) 平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	画像可視化計測手法による地下深部単一岩盤亀裂内水理・物質移動メカニズムの解明及び高精度モデルの構築		
研究者氏名	肖 俊 (しょう しゅん)		
研究協力者 所属・氏名	地層処分研究開発部門 システム性能研究 Gr : 宮原 要・澤田 淳・佐藤 久	所属長 役職・氏名	グループリーダー 宮原 要
研究実施場所	地層処分基盤研究施設		
通算研究期間 (予定)	平成 16 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 1 月
<p><b>【研究目的】</b>  放射線廃棄物の地層処分の安全評価においては、地下深部の岩盤における水理および物質移行特性を把握することが重要である。地下深部の岩盤では、亀裂などの不連続面が支配的な移行経路になる可能性があることから、岩盤内亀裂の幾何学的特性や水理・物質移行特性をより詳細に把握した上で評価する必要がある。第2次取りまとめにおける天然バリアを対象とした安全評価では、岩盤内の亀裂を概略的かつ保守的に平行平板を仮定したモデルが用いられている。本研究では、画像可視化計測技術を用いた単一亀裂岩体の透水・トレーサー試験を実施し、その亀裂内の水理・物質移動の過程を直接観察することにより、亀裂内不均質性による水理・物質移行現象の理解を深め、単一亀裂モデルの信頼性向上に資することを目的とする。</p>			
<p><b>【研究内容 (概要)】</b>  本研究は、試験・解析の両面から単一亀裂の水理・物質移動特性を把握することを目的とし、画像可視化計測技術を用いた透水・トレーサー試験を行う。さらに、亀裂内部のチャンネル構造を考慮した3次元水理・物質移動解析を行い、室内試験結果との比較・検討により、解析の妥当性を確認し、流動現象・溶質移行現象モデルの検証や実用化へ向けての予測・評価を試みる。具体的な研究の内容を以下に示す。</p> <p>①画像可視化計測技術を用いた透水・トレーサー試験  単一亀裂岩体の亀裂を岩体の亀裂表面を模擬した透明試験体に置き換え、染色したトレーサー液またはトレーサー粒子を亀裂内部に注入し、CCD カメラにより亀裂内の水理・物質移行挙動を微小な時間間隔において連続撮影する。微小時間差で記録された2つの画像から、亀裂内濃度分布変化や流れ速度ベクトル分布等の情報を収集し、それを画像分析することで、水理・物質移行挙動の詳細な検討を行う技術を開発する。</p> <p>②亀裂の不均質性を考慮した単一亀裂の水理・物質移動解析  単一亀裂内の微視的スケールにおける単一亀裂水理・物質移行を予測するために、微視的かつ複雑な形状を容易に扱うことが可能な FEM 解析手法を用いて、亀裂の不均質性を考慮した単一亀裂の水理・物質移動解析を実施する。この解析結果と上述の室内試験で得た計測結果を比較・検討することにより、数値解析による単一亀裂水理・物質移動の定量的な評価の妥当性を確認する。  最後に、以上の研究成果に基づく詳細かつ現実的なモデルにより第2次取りまとめの天然バリア性能評価で用いた等価なパラメータを計算し、第2次取りまとめにおけるパラメータ設定方法の妥当性を検討する。</p>			
<p><b>【使用主要施設】</b>  亀裂性媒体水理試験設備(LABROCK)</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 16、17 年度は主に染料トレーサーを用いた画像可視化計測システムの開発及び環境整備を行い、平行平板や透明レプリカ試験体を作製し、画像可視化透水・トレーサー試験による亀裂開口幅測定及び亀裂内濃度分布測定を行い、測定精度についての検証を行った。また、亀裂内濃度分布の時間変化に粒子画像流速測定法 PIV (Particle Image Velocimetry) を適用することにより、亀裂内流速分布の推定を行った。

## 【研究成果（当該年度）】

全体研究計画で述べている主要な二つの研究項目のうち、本年度は、画像可視化試験技術の確立を目指し、特に、蛍光粒子トレーサーを用いた可視化試験技術の開発と開発した技術を用いた水理・物質移行試験に集中することとした。

一般的には、LIF 法(Laser Induced Fluorescence method; レーザ誘起蛍光法)が広く用いられている。LIF 法は流体の流れ場に適切な波長のレーザを照射し、これによって励起された流体中の特定成分の発光から流れ場の情報を得る方法である。近年、高階調、超短パルス、波長を選択可能で、経済性において優れた LED 光源が開発され、本研究においては、この LED 光源を使用した LED 誘起蛍光法 (LEDIF: LED Induced Fluorescence method) を用いた定量可視化計測手法の開発も行ってきた。LED 誘起蛍光法は蛍光トレーサー液に適切な波長の LED 光を照射し、これによって励起された流体中の特定成分の発光から亀裂の開口幅や亀裂中の流れ場の情報を得ることができる。平成 16、17 年度は、蛍光トレーサーとしてローダミン B を用いてきた。今年度は新たに蛍光粒子トレーサーを開発した LED 誘起蛍光法へ適用する。本蛍光粒子の粒径は  $0.1\mu\text{m}$  粒度であり、これを用いることで亀裂中のコロイド移行の様子を可視化できる可能性がある。

H18 年度は、LED 誘起蛍光法の蛍光粒子トレーサーへの適用性の確認を行うとともに、亀裂開口幅やトレーサーの濃度情報を得るための蛍光コロイド粒子を用いたキャリブレーション試験を行った。また、亀裂内のコロイド移行を可視化をして、蛍光コロイド粒子と染料トレーサーを併用した平行平板及び透明亀裂レプリカのトレーサー移行画像可視化試験を実施した。詳細な内容を以下に述べる。

## 1. 蛍光コロイド粒子と楔状試験体を用いた開口幅可視化計測キャリブレーション試験

## 1.1 画像可視化計測システム

H16、17 年度は、染料と蛍光トレーサーを用いて、画像可視化透水トレーサー試験を実施した。蛍光染料ローダミン B のトレーサー溶液と LED 光源を使用した‘LED 誘起蛍光法’ (LEDIF: LED Induced Fluorescence Method) を使った画像可視化計測システム’ (図 1) を開発した。撮影には CCD カメラ (DVC, 1312M, 2/3 インチ, 4,096 階調 (12bit),  $1300\times 1030\text{pixel}$  12fps) を使用し、画像処理領域は  $100\times 100\text{mm}^2$ 、最大解像度  $0.1\text{mm}/\text{pixel}$  である。蛍光を光源と分離するために波長カットフィルタを使用した。光源には発光ダイオード (LED) を面実装した均一高階調フラット照明を使用した。

本試験では、蛍光コロイド粒子トレーサーは Duke Scientific Corporation 社製、粒径  $0.1\mu\text{m}$  のポリスチレン製蛍光コロイド粒子を使用した。

蛍光コロイド粒子トレーサー及び波長カットフィルタの波長特性を図 2 (b)に示す。蛍光コロイド粒子トレーサーに特定波長域の励起光を照射すると、一定波長の蛍光を生じる。蛍光コロイド粒子の蛍光特性は波長約 542 [nm] (緑色) に励起帯のピークを持ち、波長約 612 [nm] (赤色) をピークとする蛍光を発する。

図 2 (b)に示すように、まず、一定の波長の幅をもった緑色 LED 光が長波長カットフィルタ A を通過した後、残った照明光が図 2 (b)グラフ内の緑部分で表す。蛍光コロイド粒子トレーサーにより、生じた蛍光が、レンズ側のシャップカットフィルタ B より短波長の蛍光をカットして、図 2 (b)グラフ内の赤部分で表す光だけを蛍光トレーサーの情報として、CCD カメラで撮影する。緑部分で表す照射光と赤部分で表す蛍光は波長の重ね部分がないことがわかる。

図 3 に透水トレーサー試験の概念図を示す。精度の高いトレーサー試験データを取得するため

に、マイクロフローポンプを採用した。マイクロフローポンプの流量試験結果を図4に示す。試験条件は0.1ml/minと設定した。試験結果から流量誤差は1%以下になることを確認した。

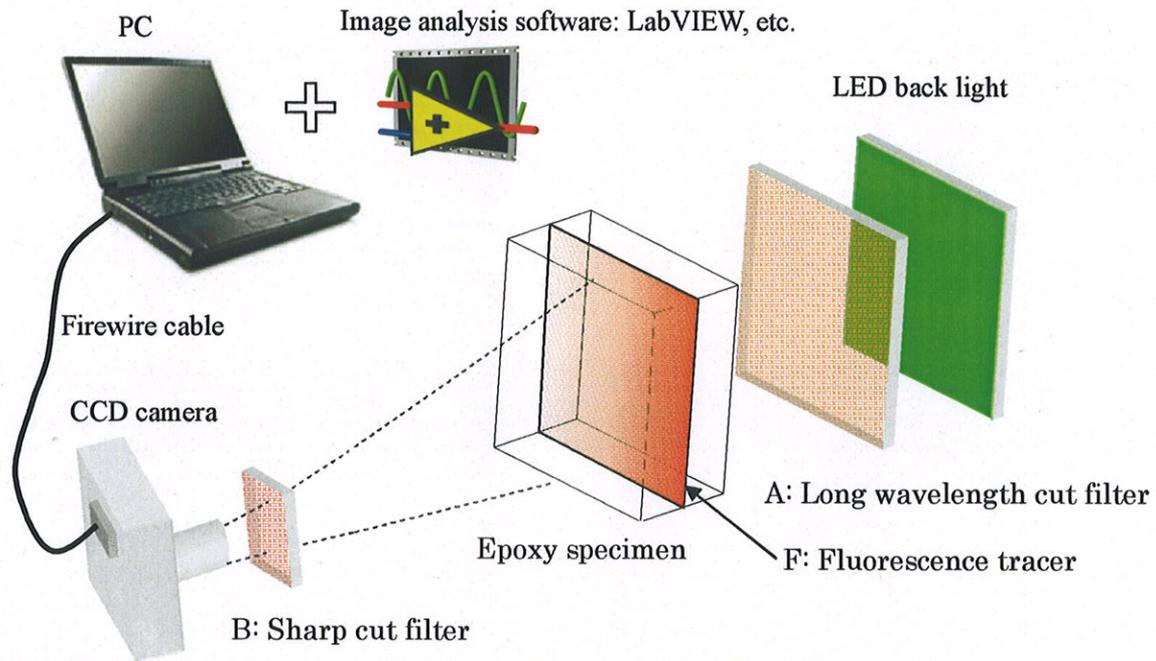


図1 LED誘起蛍光法 (LEDIF : LED Induced Fluorescence method) による画像可視化定量計測システム

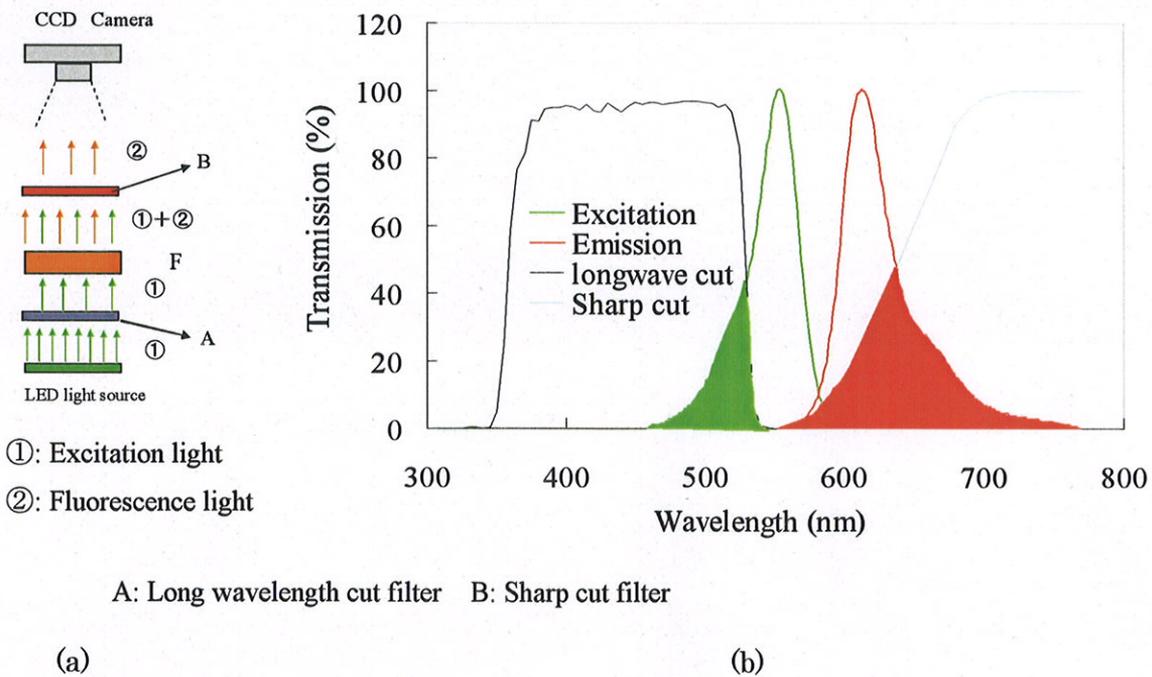


図2 蛍光コロイド粒子及び波長フィルタの波長特性

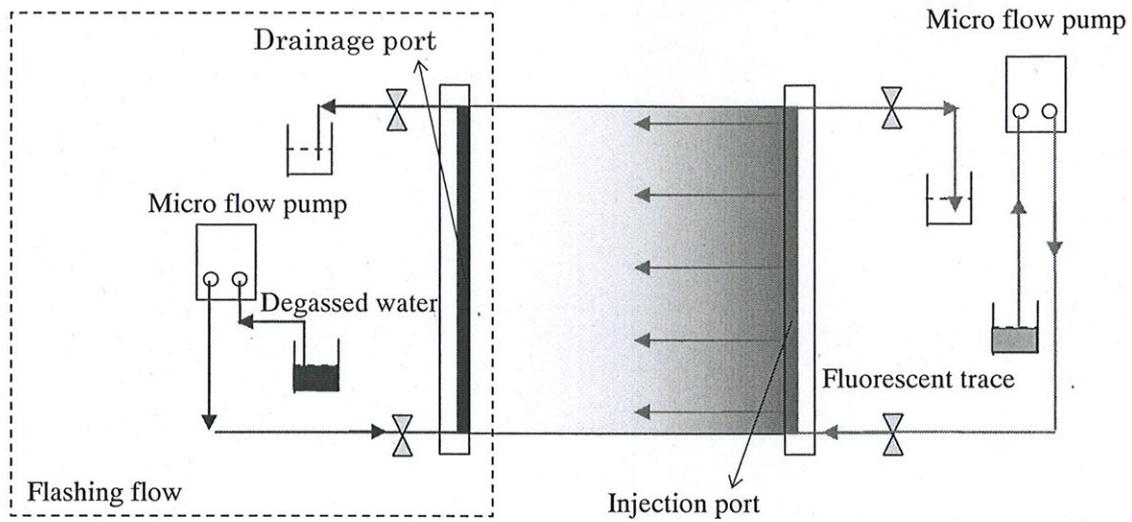


図3 透水・トレーサー試験概念図

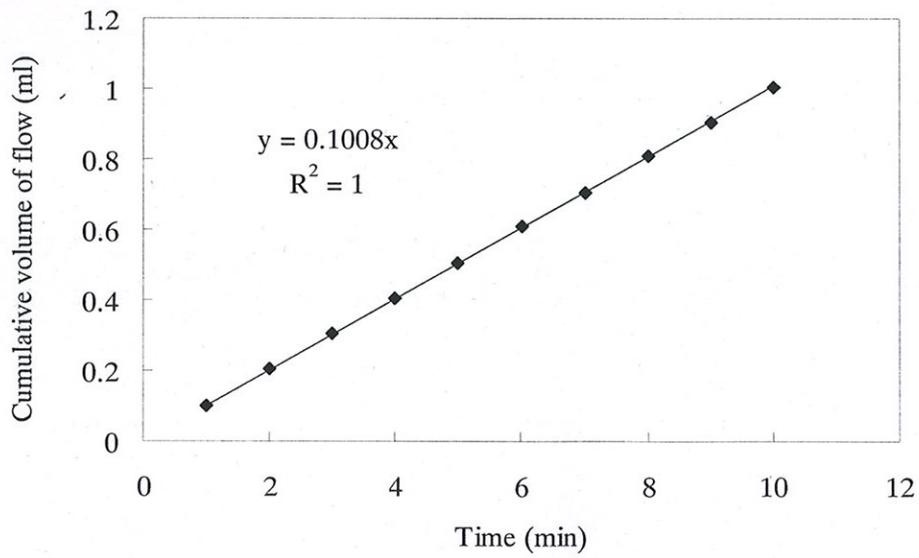


図4 マイクロフローポンプの流量試験結果

### 1.2 蛍光コロイド粒子トレーサーの付着特性

蛍光コロイド粒子トレーサーのガラス平行平板、エポキシ樹脂平行平板およびエポキシ樹脂レプリカ亀裂の三種類の試料への付着性を調べた。試験手順として、試料表面に蛍光コロイド粒子トレーサーをたらして、蒸留水で流れ洗った後、LED 誘起蛍光法を用いた観察よりガラス平板とエポキシ樹脂板の場合では蛍光コロイド粒子が試料へ付着しないことを確認した。しかし、エポキシ樹脂レプリカ亀裂の場合では、微量な付着量を開発した画像可視化システムで検出した。エポキシ樹脂レプリカ亀裂への付着原因及びその対処方法については今後検討すべき課題の1つである。

### 1.3 開口幅可視化計測キャリブレーション試験

蛍光コロイド粒子トレーサーの開口幅や濃度情報を正確に得るため、楔状の開口幅を有する試験体による開口幅可視化計測キャリブレーション試験を行い、CCD カメラから得られる受光した蛍光の輝度の階調値 (12bit, 4096 階調) と開口幅との相関関係を求める。同時に、同じ照明条件で平行平板試験体の可視化試験により、照明のムラの影響を補正する。

図5に楔状試験体を示す。透明なガラス板を使用し、開口幅が連続的に変化するよう、楔状試験体はガラス板の一端に、ステンレス製のスペーサーを挟み専用の治具でガラス板を押さえつけている。図に示すように、楔状試験体は2枚のガラス板 (光学基盤用) の一方に厚さ 3.39mm のスペーサーを挟んだものであり、亀裂の最小値 0mm、最大値 3.39mm、亀裂の長さ 95mm である。

試験手順として、まず、蒸留水で一定濃度に調整した蛍光コロイド粒子トレーサー液を試験体に注入し、CCD カメラにより画像を撮影する。蛍光強度分布を撮影することにより、蛍光強度と開口幅の関係及びその適用範囲を求める。蛍光物質の溶液が十分に希薄であるとき、測定条件を一定にすれば蛍光強度は励起光の強度と蛍光物質の濃度及び開口幅に比例するため、ある一定濃度の蛍光トレーサー液を用いたキャリブレーション試験より、蛍光強度と開口幅との相関性を定量的評価した上、亀裂の開口幅分布がその定量的相関関係より計測できる。本試験では、蛍光コロイド粒子トレーサー溶液濃度が標準液の 10 倍希釈、20 倍希釈、40 倍希釈の三ケースとした。

試験結果として、楔状試験体の開口幅可視化画像を図6に示した。

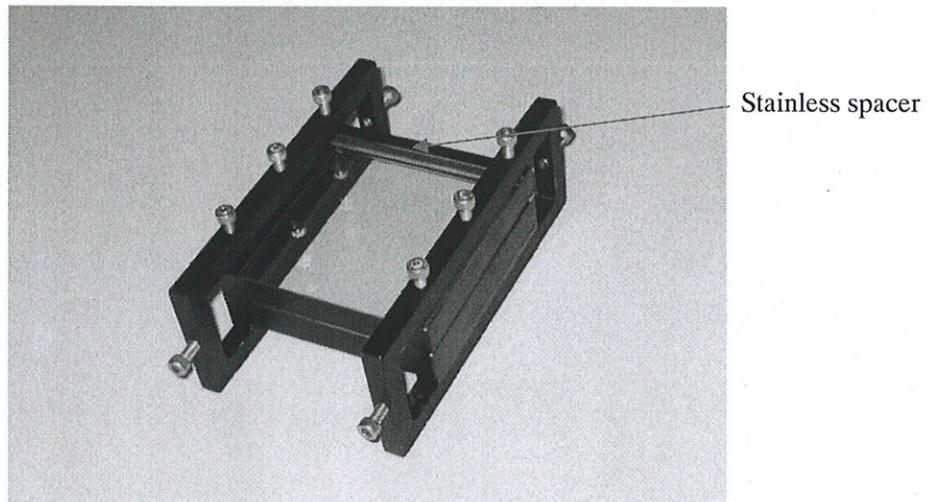
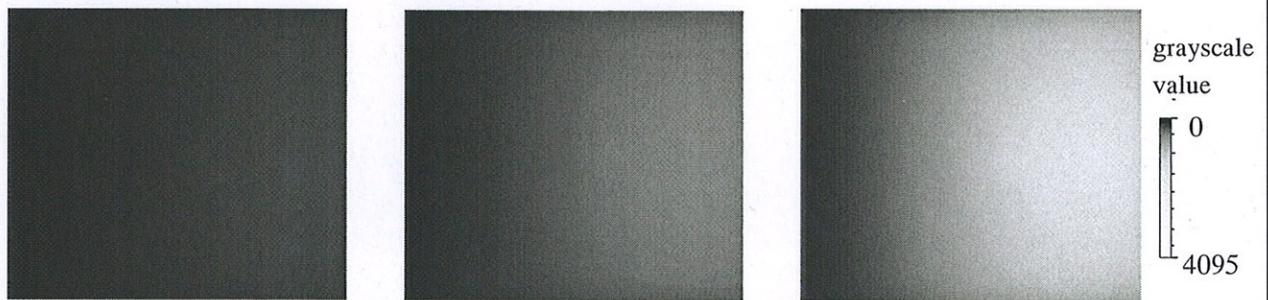


図5 楔状試験体



ケース 1: 標準液の 40 倍希釈    ケース 3: 標準液の 20 倍希釈    ケース 3: 標準液の 10 倍希釈

図6 楔状試験体の可視化画像（蛍光コロイド粒子トレーサー液を充填した場合）

蛍光物質の溶液が十分に希薄であるとき、トレーサー溶液濃度と測定条件を一定にすれば、蛍光強度は励起光の強度と蛍光溶液の層長に比例する。CCD カメラで撮られる画像内点 A (x, y) の蛍光強度階調値  $I(x, y)$  は、次式に示すような相関関係が考えられる。

$$I_{F(x,y)} = K \cdot I_{e(x,y)} \cdot C_{(x,y)} \cdot B_{(x,y)} \quad (1)$$

ここで、 $I_{F(x,y)}$ : 蛍光強度、 $K$ : 比例係数、 $I_e$ : 励起光強度、 $C$ : トレーサー濃度、 $B$ : トレーサー液層長（亀裂内をトレーサー液が飽和した状態時、亀裂開口幅に相当する）である。

照明のムラの影響を補正するために、楔状試験体を用いたキャリブレーション試験と同じトレーサー濃度と同じ撮影条件で、平行平板試験体を用いた可視化試験を行った。平行平板試験体は楔状試験体と同じ透明なガラス板を使用した。開口幅は 0.2mm とした。

図 7 に撮影した蛍光可視化画像を示す。計測領域の二次元階調値分布を図 8 に示す。画像中央より側面付近は試験体の中央部に比べ、階調値が低いことが分かった。



図 7 平行平板試験体(0.2mm)の可視化画像（蛍光コロイド粒子トレーサー（標準液の 10 倍希釈）を充填した場合）

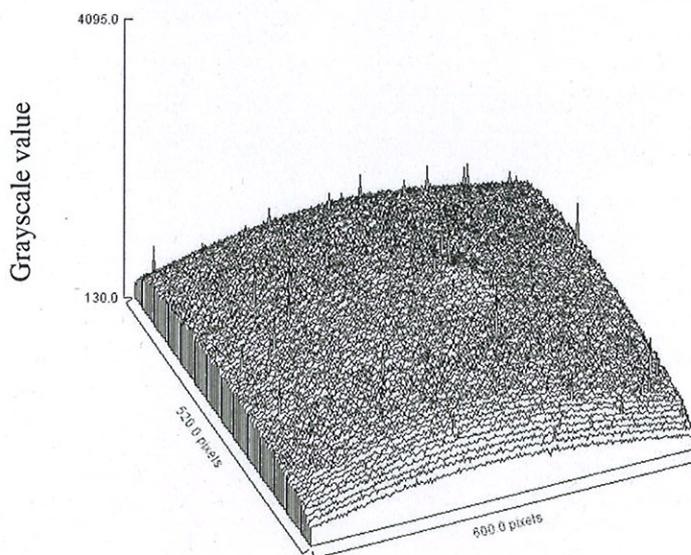


図 8 平行平板試験体(0.2mm)の可視化画像の階調分布（蛍光コロイド粒子トレーサー（標準液の 10 倍希釈）を充填した場合）

平行平板可視化画像の階調分布を均一的な階調値とするために、階調値の低い側面付近を補正する。まず、領域内すべての画素ごとの必要な階調補正量を求める。次に、基本画像のそれぞれの画素階調値にそれぞれの補正係数を乗じる。

計測領域  $G$  のサイズが  $i \times j$  ピクセルとする。計測領域の各画素の補正は階調値補正因子  $S_{(i,j)}$  で表すことにする。各画素の階調値補正因子  $S_{PA(i,j)}$  が、以下のように定義される。

$$S_{PA(i,j)} = \frac{\max_{i,j \in G} I_{PA(i,j)}}{I_{PA(i,j)}} \quad (2)$$

ここで、 $I_{PA(i,j)}$  は平行平板試験体可視化蛍光画像の階調値二次元分布配列である。

平行平板試験体と同様な計測領域  $G'$  として、サイズも  $i \times j$  ピクセルとした。次の式が成立すると仮定する。

$$S_{PA(i,j)} = S_{WE(i,j)} \quad (3)$$

$S_{WE(i,j)}$  は楔状試験体可視化画像の階調値補正因子である。したがって、平行平板試験体の可視化試験結果から求めた階調補正因子  $S_{PA(i,j)}$  を使った下式に基づき、2次元画像階調値分布の補正ができる。

$$I'_{WE(i,j)} = S_{WE(i,j)} \cdot I_{WE(i,j)} = S_{PA(i,j)} \cdot I_{WE(i,j)} \quad (4)$$

ここで、 $I_{WE(i,j)}$ 、 $I'_{WE(i,j)}$  はそれぞれ補正前後の楔形試験体可視化蛍光画像のそれぞれの階調値二次元分布配列である。

以上の階調補正アルゴリズムを応用して、まず、図7の平行平板試験体可視化画像用いてピクセルごとの階調補正因子を求めた。楔状ガラス試験体を使用したキャリブレーション試験結果（図7の三ケースの可視化画像）へ用いる。可視化画像の中央断面に沿った階調値分布の補正結果を図9（ケース1）、図10（ケース2）、図11（ケース3）に示す。

式(1)を次のように変換して、比例係数  $A$  と濃度との関係を検討する。

$$B = A \cdot \frac{I_{FL}}{C} \quad (5)$$

ここに  $B$  : 開口幅、 $I_{FL}$  : 蛍光強度、 $C$  : トレーサー溶液濃度。

蛍光コロイド粒子トレーサー液濃度倍に濃くすれば、比例係数  $A$  は倍増する。最小二乗法によって、図9（ケース1）、図10（ケース2）、図11（ケース3）三ケースの比例係数  $A$  はそれぞれ 3209.1, 1440.7, 634.63 と推定される。階調値と亀裂開口幅の線形関係は試験結果から定量的に求めたと考える。

以上のように、照明やトレーサー等試験条件を制御することで、蛍光コロイド粒子トレーサー溶液を用いた場合、蛍光階調値と亀裂開口幅との線形的な相関関係が定量的評価ができる。

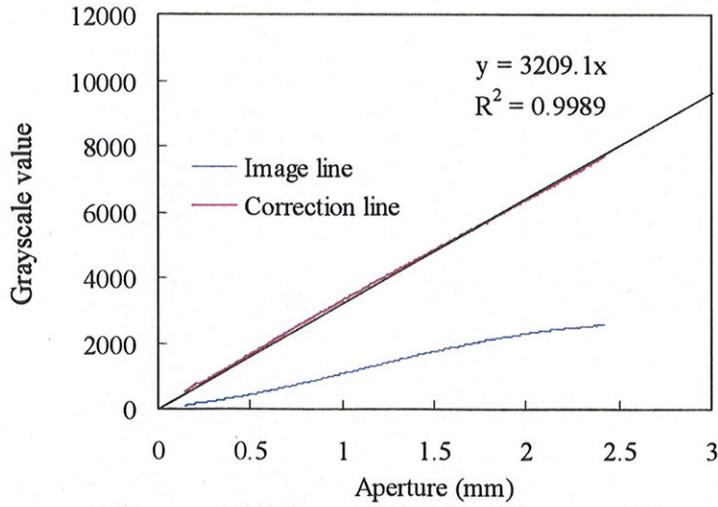


図 9 補正した階調値と開口幅との関係 (標準液の 10 倍希釈)

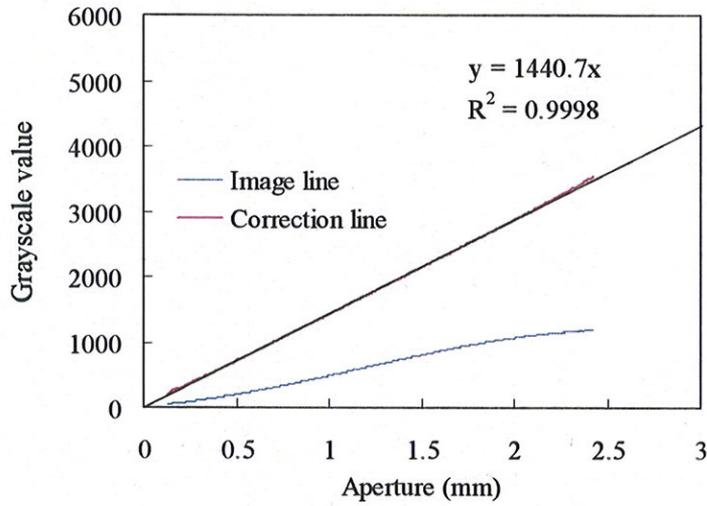


図 10 補正した階調値と開口幅との関係 (標準液の 20 倍希釈)

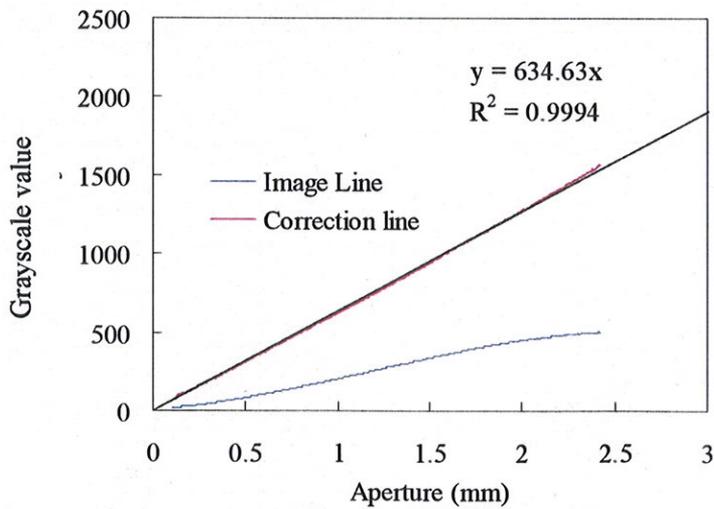


図 11 補正した階調値と開口幅との関係 (標準液の 40 倍希釈)

2. 平行平板を用いた蛍光コロイド粒子/染料トレーサー移行画像可視化試験

平行平板を用いた蛍光コロイド粒子/染料トレーサー移行画像可視化試験においては、ガラス板2枚の間に一定厚さのステンレス板を挟むことで作成した平行平板試験体を対象に、蛍光コロイド粒子トレーサー溶液と染料トレーサー溶液を用いたトレーサー試験をそれぞれ行い、微小な時間間隔において上部から連続画像を撮影して、流れの全体的な挙動を観察する。試験条件と撮影設定条件を表1、表2に示す。

表1 試験条件 (平行平板)

	数量
開口幅	0.2mm
幅	90mm
長さ	100mm
流量設定	0.1ml/min

表2 撮影設定条件 (平行平板)

	数量
撮影間隔	10sec
露出時間	1sec

次に、平行平板を用いた透水・蛍光トレーサー可視化試験の結果について報告する。

2.1 染料トレーサーを用いた平行平板試験体の画像可視化透水トレーサー試験

CCD カメラから時系列の二次元的な蛍光連続画像を取り込む。図12は染料トレーサーの平行平板内流れの時系列画像の一部を示す。A部分は図3のInjection portでフラッシング時に平行平板内へ侵入したトレーサーを示すと考えられる。

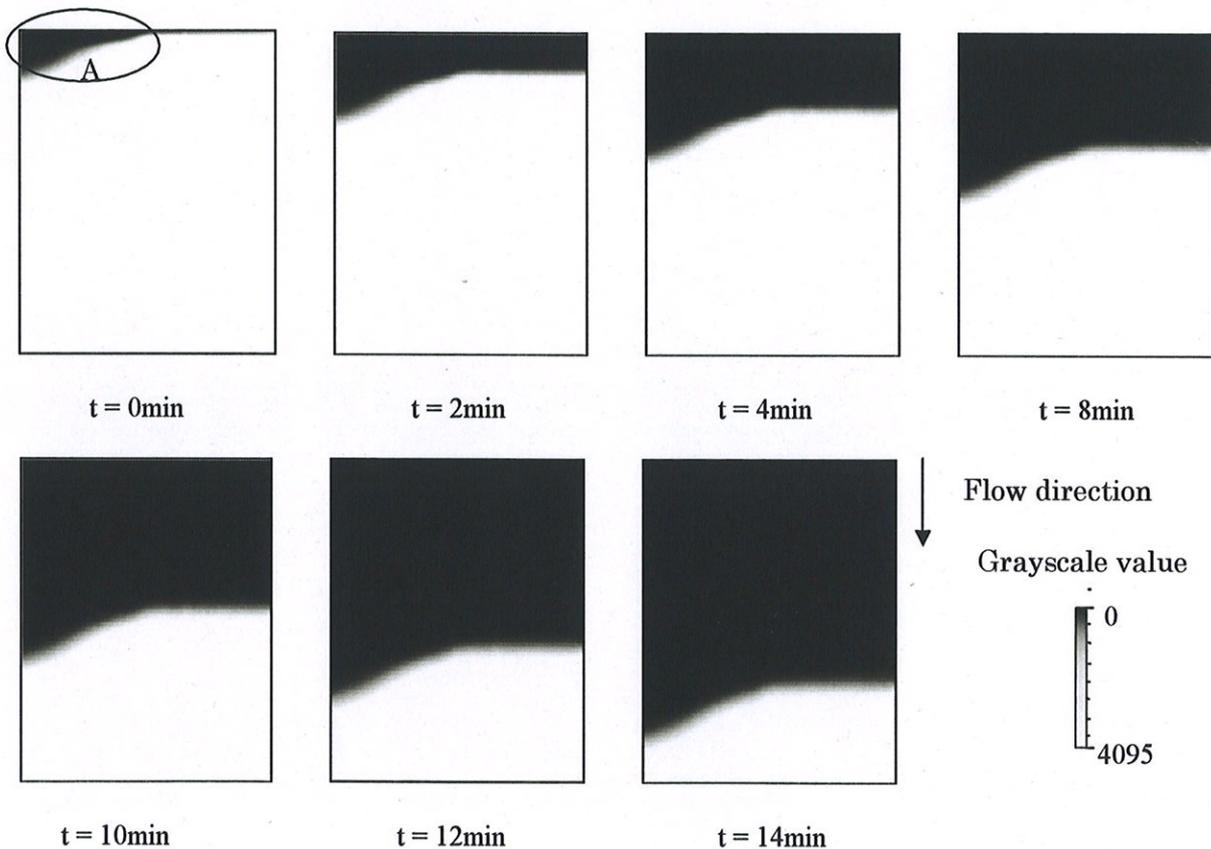


図12 時系列の流れ画像 (染料トレーサーの場合)

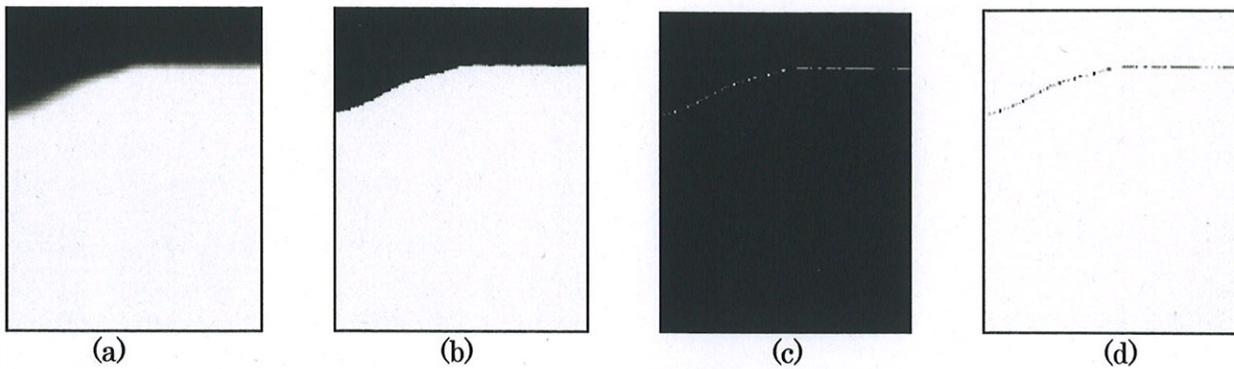


図 1 3 画像処理による等時間経過線 (タイムライン) の検出

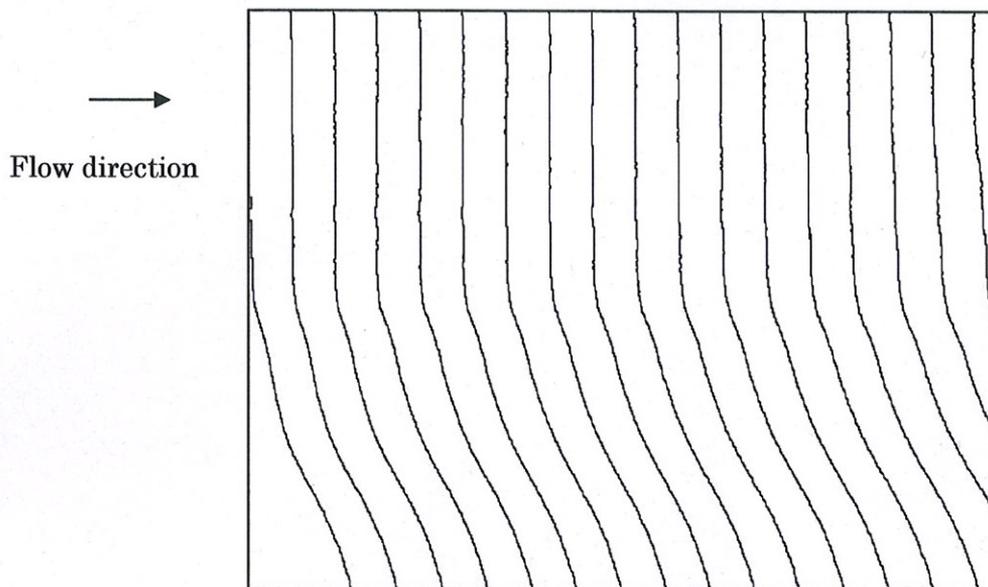


図 1 4 等時間経過線位置分布 ( $\Delta t = 1\text{min}$ ) (染料トレーサーの場合)

速度分布を調べるために、画像処理ではタイムライン法を用いた。図 1 3 は画像処理による等時間経過線 (タイムライン) の検出する手順を示す。平行平板流れの可視化画像 (図 1 3 (a)) を用いて、まず、二値化及び平滑化の画像処理により画像 1 3 (b) を作成した。次に、画像 1 4 (b) からトレーサー界面のエッジを検出する (図 1 3 (c))。最後に、細線化を行い、辺縁—等時間経過線 (タイムライン) (図 1 3 (d)) を得る。時系列等時間間隔 ( $\Delta t = 1\text{min}$ ) の等時間経過線 (タイムライン) で表した流れ画像可視化結果を図 1 4 に示す。図 1 4 から染料トレーサーの平均速度が  $0.095\text{mm/s}$  と算出した。平行平板試験体への注入流量は  $0.1\text{ml/min}$  の一定値を設定している。亀裂の断面積は  $0.2\text{mm} \times 90\text{mm}$  であり、理論流速が  $0.0925\text{mm/s}$  となる。両者の流速はほぼ一致している。

## 2.2 蛍光コロイド粒子トレーサーを用いた平行平板試験体の画像可視化透水トレーサー試験

図 1 5 は蛍光コロイド粒子トレーサーを用いた平行平板試験体の透水トレーサーの時系列画像の一部を示す。得た時系列等時間間隔 ( $\Delta t = 1\text{min}$ ) の等時間経過線 (タイムライン) を図 1 6 に示す。図 1 6 から蛍光コロイド粒子トレーサーの平均速度を算出した ( $0.094\text{mm/s}$ )。しかし、タイムラインの振れがあり、染料トレーサーより蛍光コロイド粒子トレーサーを用いた場合、精度が低いと考えられる。

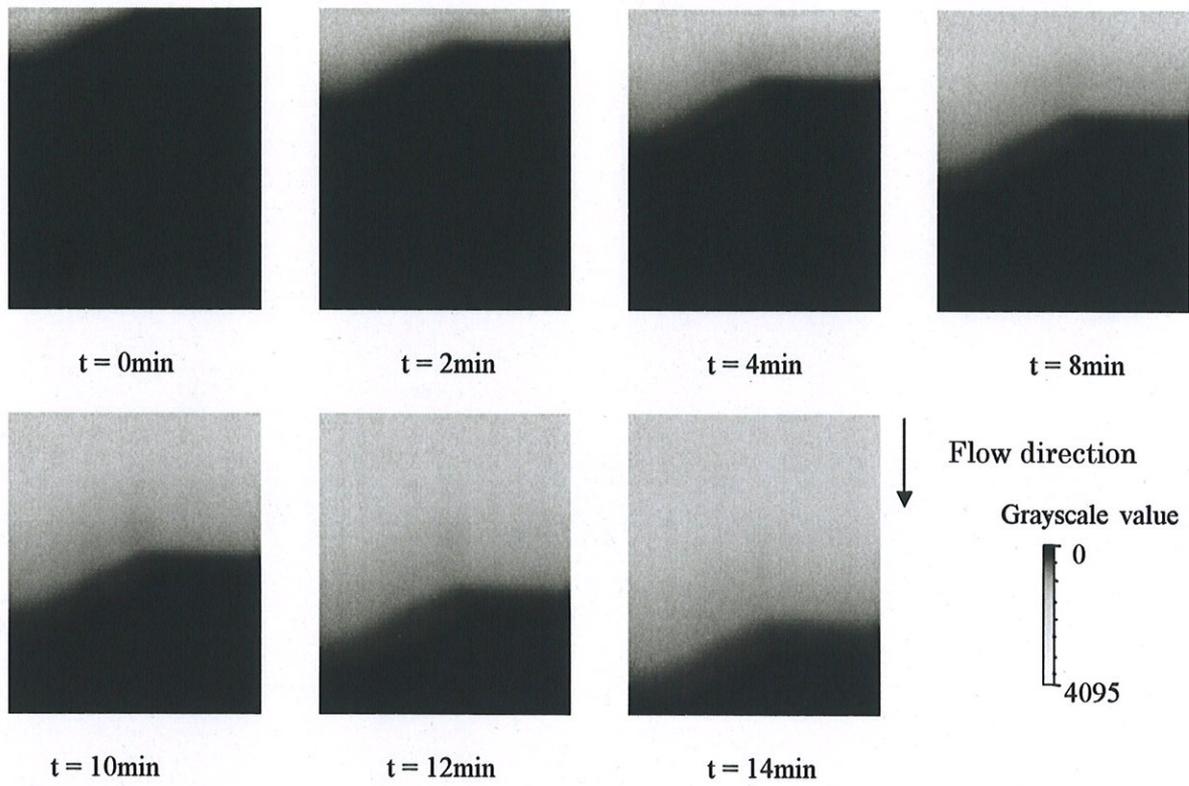


図 1 5 時系列の流れ画像（蛍光コロイド粒子トレーサーの場合）

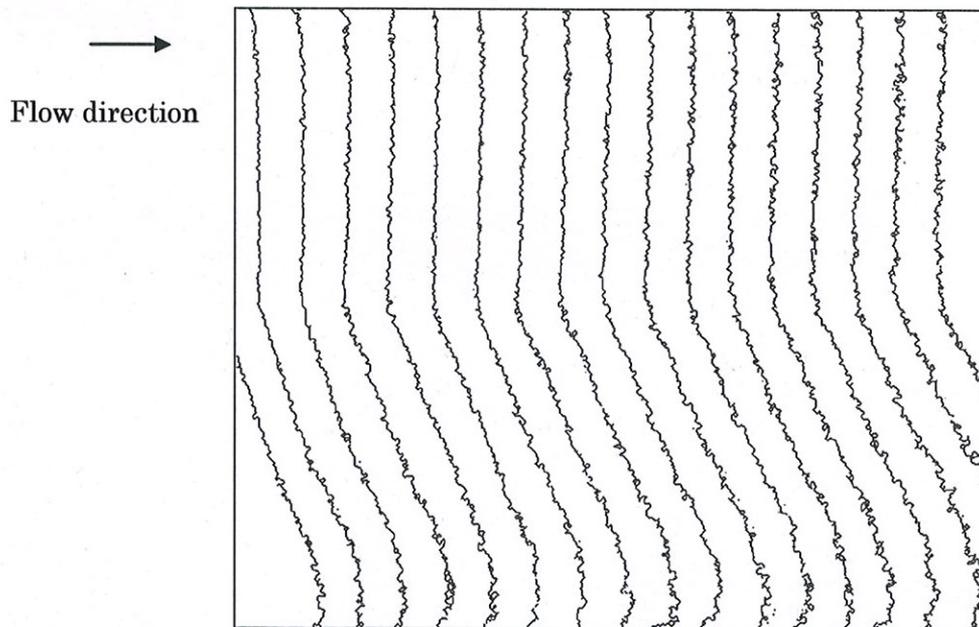


図 1 6 等時間経過線位置分布（ $\Delta t = 1\text{min}$ ）（蛍光コロイド粒子トレーサーの場合）

### 3. 透明亀裂レプリカを用いたコロイド蛍光粒子の透水・トレーサー試験

#### 3.1 透明レプリカ試験体の作製

光学的な手法を用いるためには、透明な試験体が必要となるため、人工割裂亀裂から型を取ることにより透明試験体を作製した。作成方法は H17 年度で確立した方法を用いた。できた透明亀裂レプリカ試験体を図 1 7 に示す。

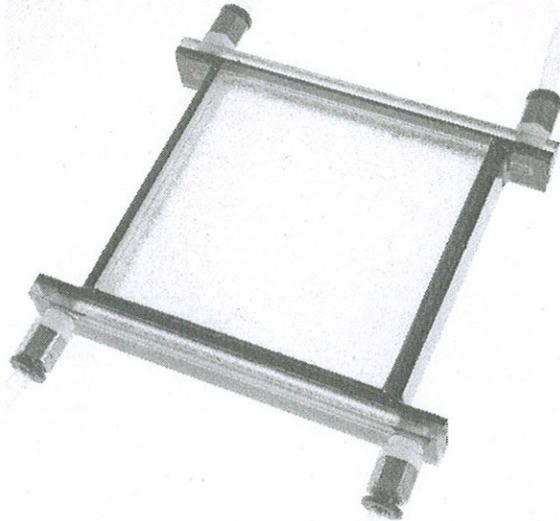


図 1 7 組立完了した透明レプリカ試験体

#### 3.2 試験条件

亀裂レプリカを用いた蛍光コロイド粒子トレーサー移行・透水可視化試験を行った。図 1 に示す蛍光コロイド粒子トレーサーを撮影する画像可視化システム (LED 誘起蛍光法) を使用する。本試験では、蛍光コロイド粒子トレーサー溶液濃度が蒸留水で標準液の 20 倍希釈と調整した。試験条件と撮影設定条件を表 3、表 4 に示す。

表 3 試験条件 (レプリカ)

	数 量
幅	90mm
長さ	100mm
流量設定	0.1ml/min

表 4 撮影設定条件 (レプリカ)

	数 量
撮影間隔	10sec
露出時間	1sec
撮影時間	1500sec

#### 3.3 蛍光コロイド粒子移行の画像可視化試験結果

図 1 8 は蛍光コロイド粒子トレーサーを用いた透明亀裂レプリカ試験体のトレーサー移行の時系列画像の一部を示す。

図 1 9 は濃度が蒸留水で標準液の 20 倍希釈と調整した蛍光コロイド粒子トレーサー液を亀裂レプリカに充満した時の写真を示す。

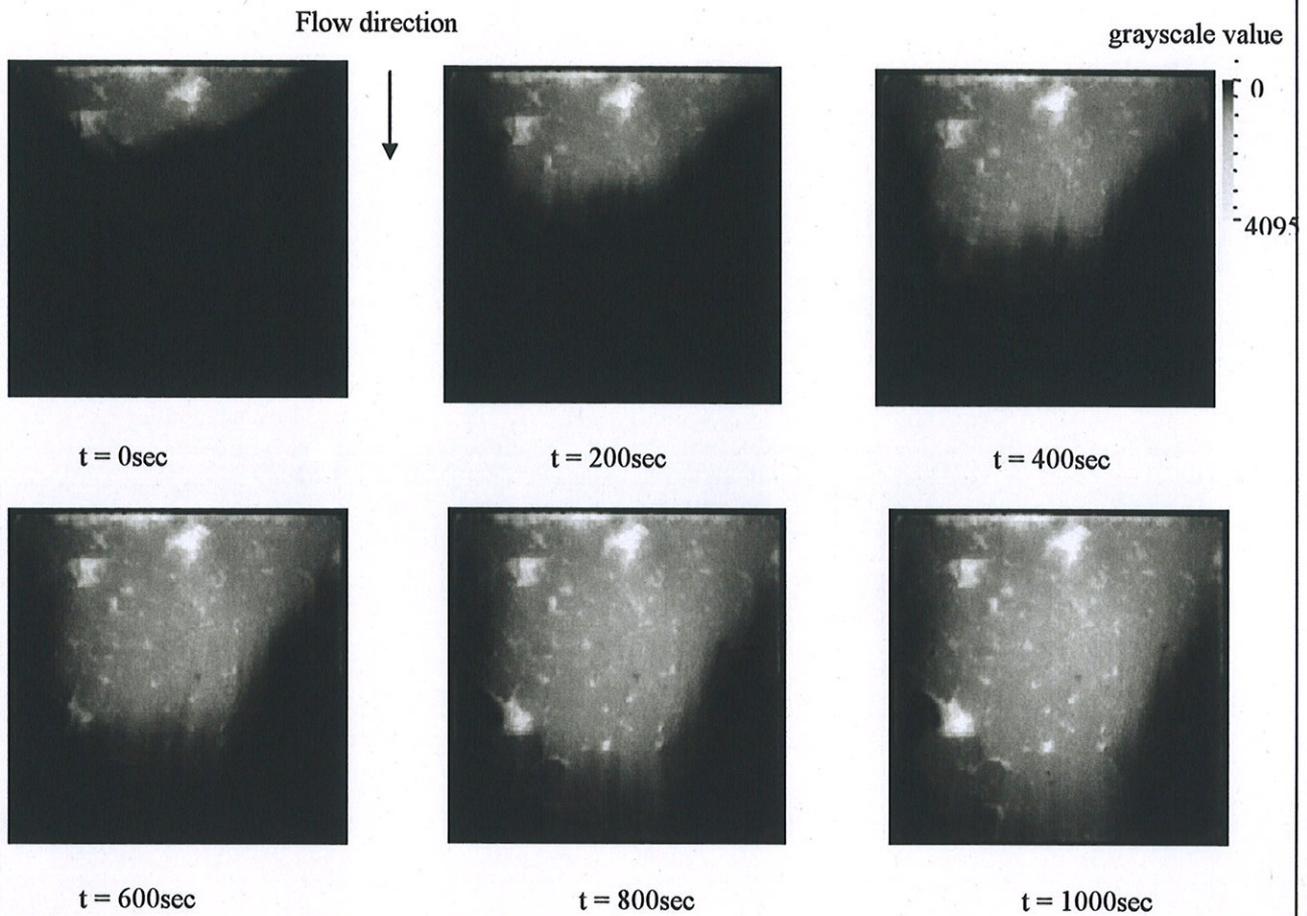


図 18 時系列の亀裂レプリカ内の流れ画像（蛍光コロイド粒子トレーサーの場合）

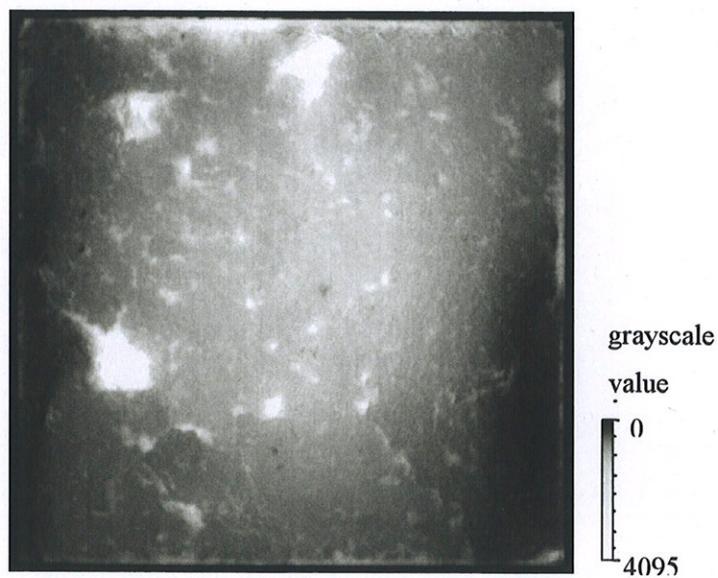


図 19 蛍光コロイド粒子トレーサーを亀裂レプリカに充満した時の可視化画像 ( $C=C_0$ )

3.4 蛍光コロイド粒子トレーサーの経時濃度分布の抽出

亀裂内蛍光コロイド粒子トレーサーの移行過程を図18に示した。撮影した画像の輝度値は開口幅と蛍光コロイド粒子トレーサー濃度両方の影響を受けているため、開口幅分布の影響を受けていない、濃度情報のみを抽出する画像処理が必要である。

式(1)から蛍光物質の溶液が十分に希薄であるとき、撮影条件を一定にすれば、蛍光強度は溶液濃度と開口幅に比例する。CCDカメラで撮られる画像内点A(x, y)の蛍光強度輝度値がI(x, y)として、蛍光コロイド粒子の初期濃度を1とした時間tにおける濃度C/C<sub>0</sub>を示す式(6)が得られる。

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{\frac{I_{flu-t}}{K \cdot I_{e(x,y)} \cdot B_{(x,y)}}}{\frac{I_{flu}}{K \cdot I_{e(x,y)} \cdot B_{(x,y)}}} = \frac{I_{flu-t}}{I_{flu}} \quad (6)$$

ここで、I<sub>flu-t</sub>: 時間tにおける画像内点A(x, y)の蛍光強度、I<sub>flu</sub>: 濃度C=C<sub>0</sub>時の画像内点A(x, y)の蛍光強度、K: 比例係数、I<sub>e</sub>: 照射光強度、C<sub>0</sub>: 蛍光コロイド粒子の初期濃度、C<sub>t</sub>: 時間tにおける画像内点A(x, y)の蛍光コロイドトレーサー濃度、B: トレーサー液層長(亀裂内をトレーサー液が飽和した状態時、亀裂開口幅に相当する)である。

そこで、式(6)を図18の時系列画像(濃度C=C<sub>t</sub>)と図19(濃度C=C<sub>0</sub>)亀裂レプリカの可視化画像のデータに当てはめて、濃度データの抽出を行った。その抽出した時系列の濃度分布の一部画像を図20に示す。図20から上記の画像処理による濃度抽出方法が有効である。

しかし、蛍光コロイド粒子トレーサーがない所で光を検出した(図20の丸で囲んだB部分)。その原因はトレーサー蛍光が光源となって、レプリカ試料を発光させている。その影響は丸で囲んだB部分だけでなく、全体に影響を及ぼす可能性があると考えられる。

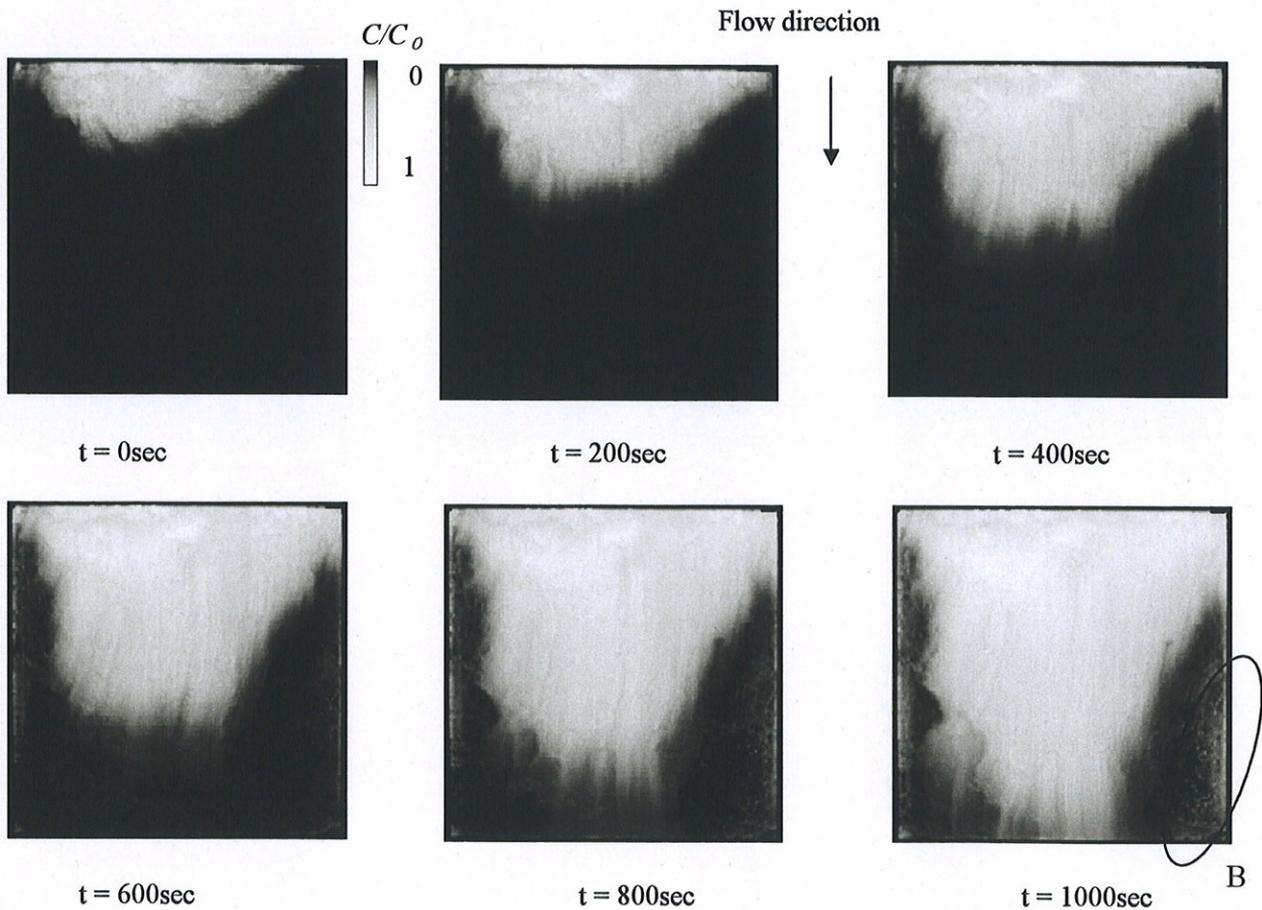


図20 抽出した時系列の濃度分布画像

### 3.5 蛍光コロイド粒子トレーサーの付着状況

蛍光コロイド粒子トレーサー移行試験終了後、蒸留水で流れ洗った後、CCD カメラで蛍光コロイド粒子の付着状況を撮影した。結果が図 2 1 に示す。この画像による観察結果から、蛍光コロイド粒子のレプリカ亀裂表面への不均一な付着を確認した。コロイド粒子が主な通過経路とした開口幅の大きなエリア（例えば図 2 1 内のまるで囲んだ部分）が密集して付着している事が分かる。



図 2 1 蛍光コロイド粒子トレーサーの最終付着状況

## 4. 今年度研究のまとめ

H18年度では、蛍光コロイド粒子トレーサーを用いた亀裂内のトレーサー移行可視化試験を実施した。次の知見が得られた。

- ① LED 誘起蛍光法 (LEDIF : LED Induced Fluorescence method) による画像可視化定量計測システムを用いた単一亀裂の蛍光コロイド粒子トレーサー移行画像可視化試験へ適用できることを確認した。
- ② キャリブレーション試験により亀裂の開口幅と蛍光コロイド粒子トレーサー濃度、可視化画像の階調値との相関関係を求めた。
- ③ 平行平板を用いた蛍光コロイド粒子/染料トレーサー移行画像可視化試験を実施し、可視化試験結果の比較結果から、トレーサー移行挙動がほぼ一致していることが分かった。
- ④ 透明亀裂レプリカを用いた蛍光コロイド粒子トレーサー移行画像可視化試験を実施し、トレーサー濃度を抽出して、蛍光コロイド粒子トレーサーの経時濃度分布を求めた。
- ⑤ 蛍光コロイド粒子がレプリカ亀裂表面への不均一な付着を確認した。

これらの知見から、亀裂内のコロイド移行挙動が亀裂開口幅の不均質性による影響が大きく、今回用いた画像可視化方法が亀裂内コロイド移行試験にも有効である。

しかし、蛍光によるレプリカ試験体の発光と蛍光コロイド粒子の付着の影響により、亀裂レプリカ内コロイド移行の高精度な評価は困難であり、今後、さらに試験の改良・検討を実施していくことが重要である。

### 参考文献

- 1、久野義夫、鎮守浩史、亀井玄人、長崎晋也、田中 知：亀裂岩石中でのコロイドおよび溶質の移行研究, JNC TY8400 2001-007 (2001)。

【成果の反映状況】

亀裂内の透水・物質移行は平行平板モデルなどのより簡便なモデルによる評価が行われているが、亀裂内の不均質性を考慮したより現実的なモデルの構築やパラメータ設定などが求められている。本研究で得られた研究成果により、亀裂内の開口幅分布及び亀裂内濃度分布の定量評価が可能となったことから、亀裂開口幅分布と透水・物質移行特性を評価することが可能となった。これにより、亀裂内の不均質性を考慮した亀裂モデルの検証に反映することができる。

【研究成果の公表】

<国際会議>

- 1)Y. Jiang, J. Xiao, Y. Tanabashi, K.Nagaie & B. Li: Relationship between surface fractal characteristic and hydro-mechanical behaviour of rock joints, 3rd Asian Rock Mechanics Symposium, Millpress, 2004. (査読有)
- 2)J. Xiao, H. Satou, A. Sawada, A. Takebe & K. Miyahara: Visualization and Quantitative Evaluation of Aperture distribution, Fluid Flow and tracer transport in a variable aperture Fracture, 4rd Asian Rock Mechanics Symposium, Rock Mechanics in Underground Construction, World Scientific, 2006. (査読有)

## 2.6 博士研究員 (H16) 平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	島弧会合点における火山活動の研究		
研究者氏名	眞島 英壽		
研究協力者 所属・氏名	東濃地科学センター 自然事象研究グループ 梅田 浩司	所属長 役職・氏名	グループリーダー 中司 昇
研究実施場所	東濃地科学センター 自然事象研グループ		
通算研究期間 (予定)	平成 16 年 8 月～ 平成 19 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ～ 平成 19 年 3 月
<p>【研究目的】</p> <p>火山活動の将来予測とそれらに伴う地質環境の長期安定性の評価のためには、火山活動の発生の規則性やメカニズムを把握することが重要となる。日本における火山活動のうち、特に西南日本弧と琉球弧の会合点である北部九州における日本海側の火山活動は、マグマの発生メカニズムが解明されておらず、原子力安全委員会の概要調査地区選定の「環境要件」によっても重要な検討課題として位置づけられている。本研究では北部九州の多くの火山について物理化学的アプローチにより、北部九州のマグマ発生メカニズムをモデル化することにより、当該地域における将来の火山活動の発生の可能性の検討に資することを目的とする。</p>			
<p>【研究内容 (概要)】</p> <p>北部九州におけるマグマ発生メカニズムのモデルを構築することを目的として、太平洋側から日本海および東シナ海側の北部九州の多くの火山を対象として、野外調査を行い岩石学的特徴を明らかにするとともに、分析試料を採取する。当該分析においては精度の高い全岩化学組成データが必要不可欠となるため、蛍光 X 線分析および ICP 質量分析の分析手法の高度化を図る。まず、広域的野外調査から、北部九州における火山活動のタイプと時空変遷を把握する。火山ごとにマグマの温度圧力に依存する主成分元素組成を用いて、マグマの温度、圧力などの物理化学的条件を把握する。島弧火山岩起源マンツルの微量成分および同位体組成は沈み込むスラブ由来の流体による汚染によって変化する。また火山岩のこれらの組成は起源マンツルの組成に由来する。そこで北部九州火山岩の微量成分組成を解析することによって、北部九州の火山活動を引き起こしたマンツルの性質を明らかにし、マグマ活動に対する沈み込むスラブ由来の流体によるマンツルの融点降下の影響を見積もる。スラブ由来の流体に多く含まれると考えられる元素の放射性同位体を測定することによって、北部九州における流体の移動割合と火山発生頻度の関係を明らかにする。最後に得られたデータを統合して、北部九州におけるマグマ発生の条件、噴火までのプロセスを検討し、マグマ発生メカニズムのモデルを構築するとともに、日本海側にける将来の火山活動の発生の可能性を検討する。</p>			
<p>【使用主要施設】</p> <p>装置名： ICP 質量分析装置 SII SPQ9200; X 線回折分析装置 RIGAKU RINT1100 (東濃地科学センター設置)</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 18 年度は、ICP-MS を用いた岩石試料中の微量元素分析法の開発を進めると共に、本研究によって得られた岩石学のおよび地球化学的情報と既存の地質学のおよび地球物理学的情報を統合することによって、北西九州玄武岩マグマの発生モデルを考察した。

得られた地質学的知見を基にした論文が *Tectonophysics* 誌に掲載された。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1. 分析手法の開発（ICP-MS分析法）

「島弧会合点における火山活動の研究」に必要な岩石試料の高精度な微量成分元素組成を得るため、東濃地科学センター設置のICP-MS分析装置SII SPQ9200について高周波出力等の分析条件の最適化を行うと共に、フッ酸+硝酸+過塩素酸を用いた岩石試料の分解法について改良を行った。

その結果、世界的に広く用いられるフッ酸+過塩素酸分解法では、 $\text{TiO}_2$ や $\text{P}_2\text{O}_5$ にとむ試料において、 $\text{TiPO}_3$ などの酸化物の沈殿が生じやすく不適切であることが明らかになった。この方法にかわって、フッ酸：硝酸：過塩素酸を 1:2:1 の割合で含む混酸を用いて、過塩素酸の酸化力を制御しながら分解することによって、 $\text{TiO}_2$ や $\text{P}_2\text{O}_5$ にとむ試料でも透明試料溶液を作れることが明らかとなった。本分解法によって、従来困難とされていた $\text{TiO}_2$ や $\text{P}_2\text{O}_5$ にとむ試料中のZr, Nb, HfおよびTaの高精度の分析が可能となった。また、昨年度開発したXRFによるNbやZrの定量と組み合わせることによって、湿式による岩石試料分解の完全性の確認が可能となり、東濃地科学センター内でのクロスチェックによる分析結果の評価が可能となった（別添資料1）。

## 2. 北部九州火山活動の造構火成活動モデル

これまで日本列島における火山活動は（1）沈み込むスラブからの流体の付加によるマンツルの融点降下、（2）深部マンツルから上昇する高温のマンツルプルームの2説によって説明されてきた。しかし、北部九州の火山岩はNbに乏しく $\text{K}_2\text{O}$ にとむという（1）に由来する火山岩が持つ地球化学的特徴を示さない（別添資料図1）。また、無水条件を仮定して、岩石学的手法で見積もったマグマの発生温度圧力条件は1230-1300°Cであり、有意な温度異常は認められずマンツルプルーム説によってもその成因を説明することは出来ない（別添資料図2）。見積もられたマグマの温度条件はその成因がプレートテクトニクスなどのマンツル浅所の運動に由来することを示している。

これまでに得られた岩石学的、地球化学的、地質学のおよび地球物理学的情報を統合した結果、北部九州火山活動について以下のような造構火成活動モデルが得られた。北部九州火山岩は第三系唐津佐世保炭田に集中して分布する（別添資料図3）北部九州玄武岩には1-2wt.%程度の $\text{H}_2\text{O}$ が含まれており、その起源マンツルは角閃石カンラン岩であったと考えられる。角閃石カンラン岩は無水カンラン岩に比べ融点が低く、造構活動による地温勾配の上昇によって容易に部分融解する。伸張応力場で炭田が沈降する過程において、リフティングにより徐々に地温勾配が上昇し、角閃石カンラン岩が部分融解を開始したと考えられる。伸張応力場の継続により地温勾配は上昇を続け、部分融解は継続し未分化マグマが形成されたと考えられる。岩石学的に見積もった未分化マグマの発生条件から考えて地下30kmから150kmの範囲でマンツルの部分融解が起こっていたと考えられる（別添資料図4）。従って、マグマの発生は長い地質学的時間をかけた北部九州の造構活動に伴うものであったと考えられる。

マグマの地表への噴出は（1）北松浦半島で佐々川断層が逆断層として玄武岩溶岩を変位させていること、（2）溶岩の主要噴出期である八-四百万年前に九州北方の日本海に北東-南西褶曲群が形成されている等の理由から、北西-南東圧縮応力場でおこったと考えられる（別添資料図5）。圧縮応力場の方向は、唐津佐世保炭田中に発達する北西-南東断層群の方向と一致する。圧縮応力と力学的弱線の方向の一致により、同炭田のリソスフェアは破断しマグマの噴出をもたらしたと考えられる（別添資料図6）。また、当該地域は日本海と東シナ海の構造境界である対馬海峡剪断帯に近接している。同剪断帯は二千万から千五百万年前の日本海拡大時に主変動帯として右横ずれ運動を行った。その影響により同炭田の力学的強度は低下し、火山岩噴出の集中をもたらしたと考えられる。

対馬海峡剪断帯に最も近接し堆積活動が最後期まで継続したため、同炭田で一番力学的強度が低いと考えられる北松浦半島で、北部九州の火山活動は一千万年前に開始した(別添資料図3)。火山活動の後、北松浦半島の力学的強度は貫入したマグマが冷却固化することによって回復したと考えられる。その結果、北松浦半島と東松浦半島の強度が逆転することにより、四百万年前に噴出中心は東松浦半島へ移動したと考えられる。そして、百万年前頃に同炭田全体の強度が回復し、同炭田の火山活動は終息したと考えられる。北部九州では第四紀に、福岡北方の黒瀬、および五島列島小値賀島で火山活動が起こっているが、これらは二日市構造線ならびに対馬-五島断層の横ずれ運動に伴うものであったと考えられる。雲仙においては、現在も火山活動が継続している。同火山西方の天草灘は現在も沈降しており、本造構火成活動モデルでその成因を説明することができる。マグマの発生をもたらした伸張応力場はスラブ内応力と背弧海盆応力の関係から、太平洋プレートおよびフィリピン海プレートの後退が原因と考えられる。一方、マグマの噴出をもたらした圧縮応力場は、四国海盆の沈み込みが原因と考えられる。

#### 【成果の反映状況】

本研究を通じて得られた全岩化学分析方法は、東濃地科学センターにおける地質環境の長期安定性の評価に関わる分析作業に反映されている。また、得られた造構火山活動モデルは今後の東濃地科学センターにおける地質環境の長期安定性の評価に関する研究に反映される予定である。

#### 【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

##### 学術論文

- Mashima, H. (2005) Partial melting controls on the northwest Kyushu basalts from Saga-Futagoyama. *The Island Arc* 14, 165-177
- Mashima, H. (2006) Mashima, H., 2006. Comment on "Stratigraphic architecture of sedimentary basin induced by mantle diapiric upwelling and eustatic event" by Yamada and Nakada [*Tectonophysics* 415 (2006) 103-121]. *Tectonophysics* 428, 105-106
- Mashima, H. (2007) Melting Anomaly in Northwest Kyushu, Southwest Japan as a consequence of tectonic evolution of Northwest Kyushu: Origin of a Pseudo Hot Spot in a Plate Convergent Zone. *Tectonophysics* (投稿準備中)

##### レポート

AGUチャップマン会議「The Great Plume Debate」参加報告. 日本地質学会ニュース

##### 学会講演

- 眞島英壽・田島俊彦, 長崎高マグネシウム安山岩の起源. 合同大会, 2005年5月
- Mashima, H. Thermal state of NW Kyushu Mantle Suggested by Petrochemistry of Primitive Basalts. AGU Chapman Conference The "The Great Plume Debate", Fort William, Scotland, August, 2005.
- 眞島英壽・田島俊彦, 北西九州長崎地域に分布する高マグネシウム安山岩の成因, 合同大会, 2006年5月.
- 眞島英壽, 北西九州佐賀両子山に分布する高 Nb/La 高マグネシウム安山岩の成因, 合同大会, 2006年5月.

表1 日本標準岩石試料 JB-1a の分析結果 (推奨値は Imai et al., 1994 による)

	Rb(ppm)	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Pb
ICP-MS	42.1	455	21.4	149	27.8	515	6.71
XRF	41.1	445	20.9	138	27.4	550.7	6.1
推奨値	39.2	442	24	144	26.9	504	6.76
	Cs	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
ICP-MS	1.29	39.0	69.0	7.15	27.1	5.14	1.56
推奨値	1.31	37.6	65.9	7.3	26	5.07	1.46
	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
ICP-MS	4.85	0.74	4.32	0.85	2.33	0.34	2.15
推奨値	4.67	0.69	3.99	0.71	2.18	0.33	2.1
	Lu	Hf	Ta	U	Th		
ICP-MS	0.35	3.69	2.11	1.75	9.56		
推奨値	0.33	3.41	1.93	1.57	9.03		

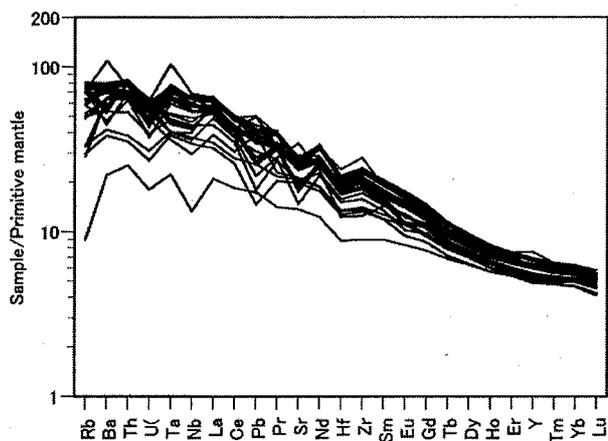


図1. 北部九州玄武岩類の微量元素組成

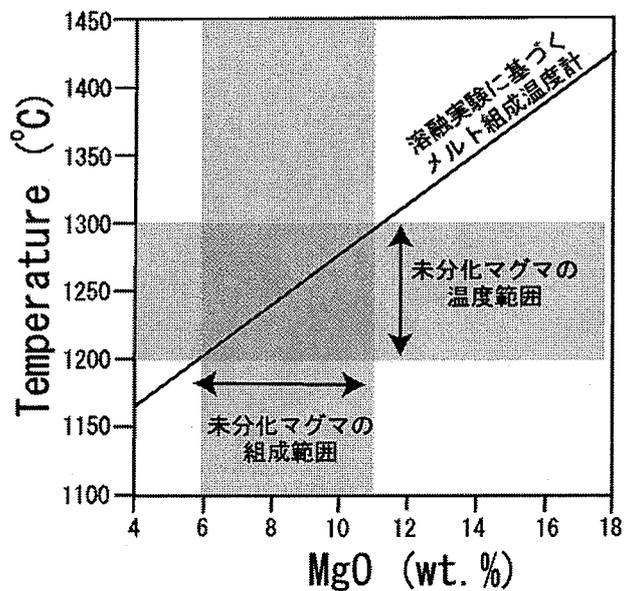


図2. 北部九州玄武岩類の温度の見積もり

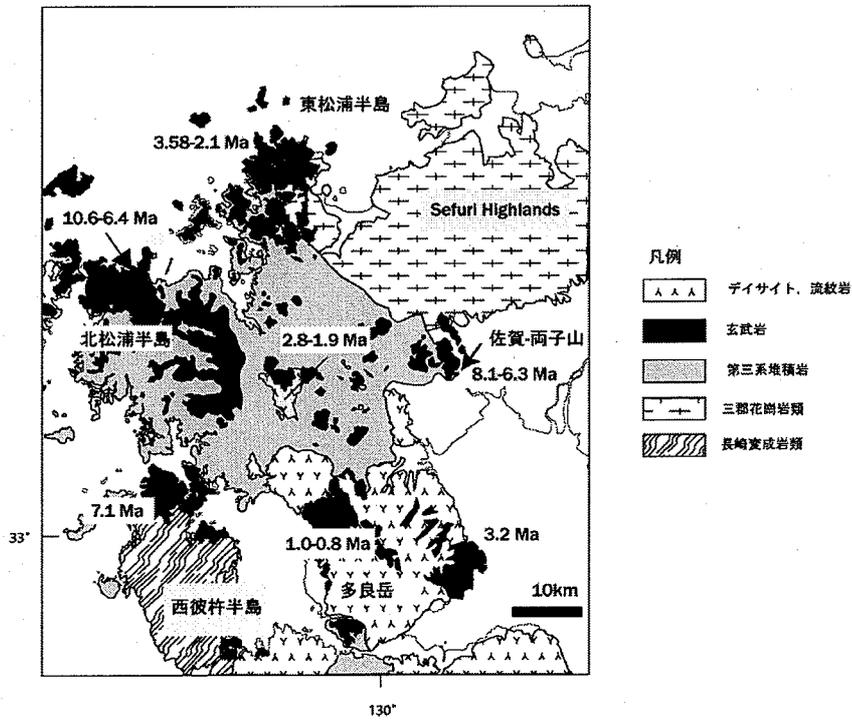


図3. 北部九州玄武岩類の唐津佐世保炭田における分布（九州地方土木地質図等より）

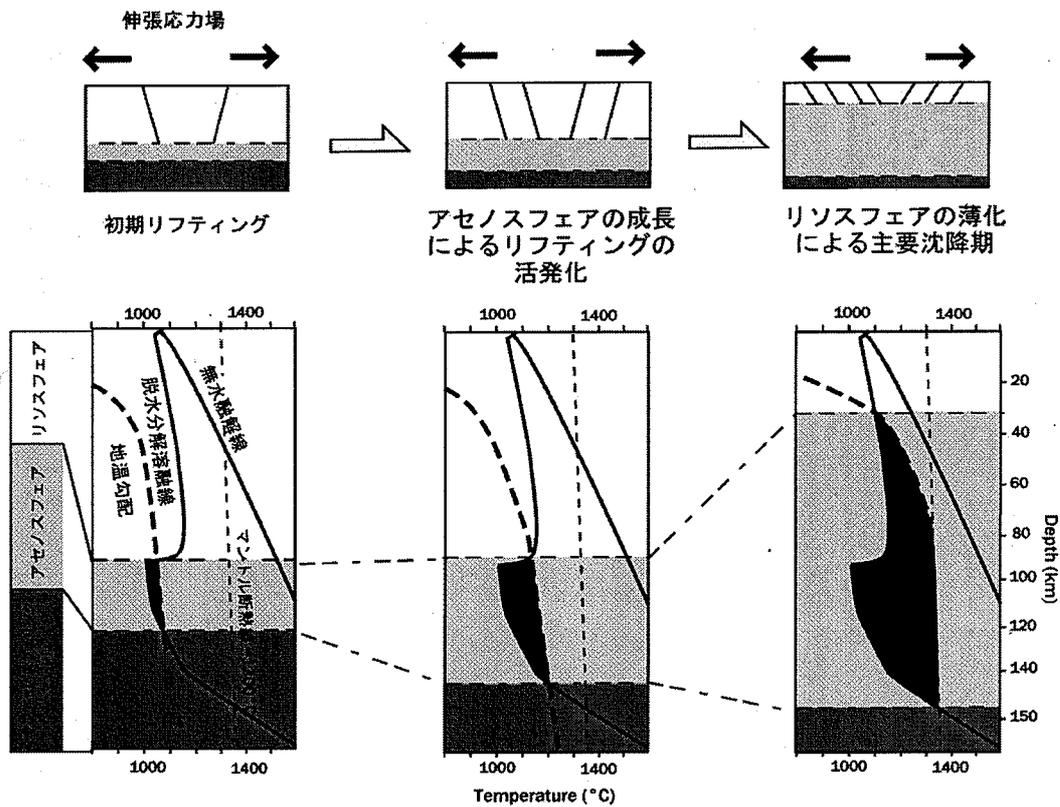


図4. 北部九州玄武岩類の造構火成活動における角閃石カンラン岩の部分融解過程

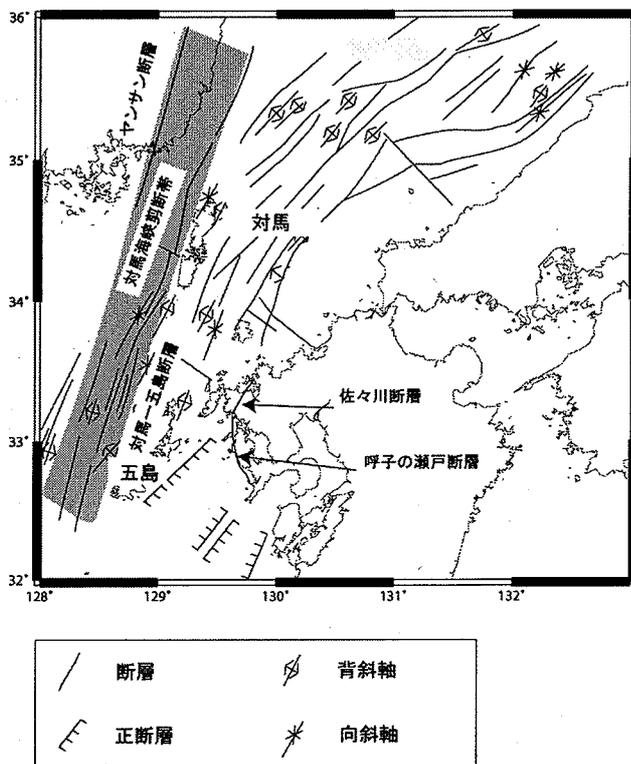


図5 日本海拡大後に発達した北東-南西褶曲群  
井上(1982)より。

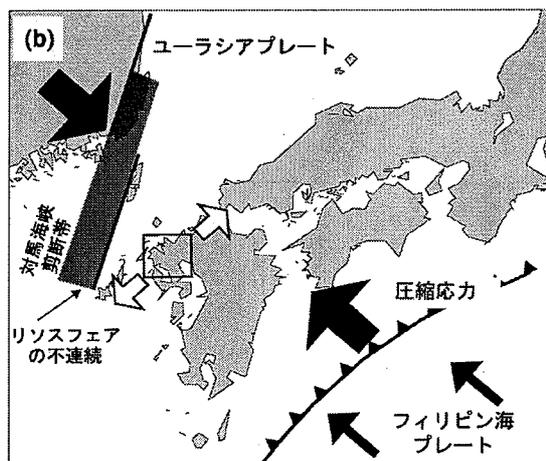
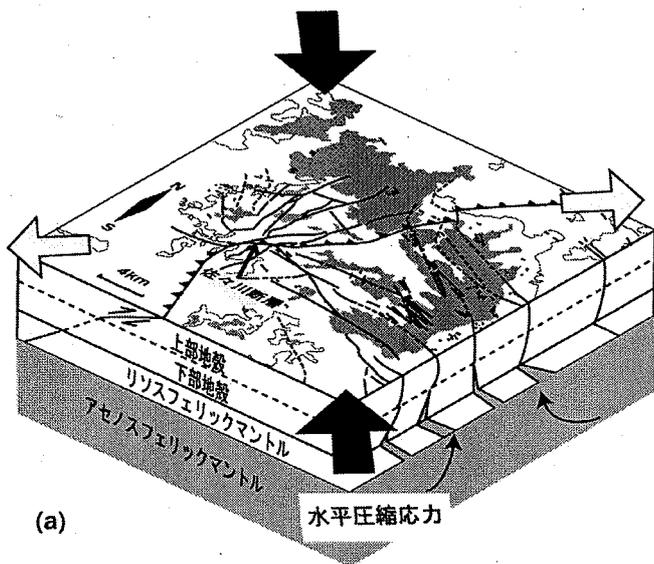


図6 北西-南東方向圧縮応力場におけるリソフェアの破断による火山活動モデル図

(a)北松浦半島では北西-南東圧縮応力により先在断層が再活動しマグマの噴出をもたらした。

(b)この圧縮応力はフィリピン海プレートとユーラシアプレートの力学的結合によると考えられる。

2.7 産学連携協力研究員 (H16) 平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	長寿命核に対する核変換基礎データの光核反応による評価		
研究者氏名	原 かおる		
研究協力者 所属・氏名	原子力基礎工学研究部門 核変換用核データ測定研究グループ・原田 秀郎 原子力基礎工学研究部門 核変換用核データ測定研究グループ・北谷 文人	所属長 役職・氏名	グループリーダー・ 大島 真澄
研究実施場所	原子力科学研究所 研究 2 棟		
通算研究期間 (予定)	平成 16 年 8 月 ~ 平成 19 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
<p>【研究目的】</p> <p>長寿命放射性核種の中性子捕獲反応による核変換基礎データを得るために、安定核種 <math>^{37}\text{Cl}</math> (塩素)、<math>^{152}\text{Sm}</math> (サマリウム) の光中性子断面積の励起関数を測定する。当該データを核モデル計算に対する制約として用い、keV から MeV エネルギー領域において中性子捕獲反応断面積を評価し、放射性核種 <math>^{36}\text{Cl}</math>、<math>^{151}\text{Sm}</math> の核変換の可能性について評価する。</p>			
<p>【研究内容 (概要)】</p> <p>原子力発電の使用済み燃料から発生する高レベル放射性廃棄物を、どのように処理処分するかは、原子力開発を進める上で最も重要な課題の一つとなっている。現在、核廃棄物量低減の観点から、高速炉(FR)、加速器駆動核変換システム (ADS) や他の中性子源を利用して長寿命放射性核種を核変換 (核反応によって安定核種あるいは短寿命核種に変換) させる技術の研究開発が進められている。</p> <p>高レベル放射性廃棄物中に含まれる長寿命放射性核種 <math>^{36}\text{Cl}</math>、<math>^{151}\text{Sm}</math> の中性子捕獲断面積は、核変換のための基礎データである。安定核に対する中性子捕獲反応断面積は核データベースとして良く整備されているが、<math>^{36}\text{Cl}</math>、<math>^{151}\text{Sm}</math> のような放射性核種に対する測定データは不足している。逆反応である、安定核種 <math>^{37}\text{Cl}</math>、<math>^{152}\text{Sm}</math> の光中性子反応断面積のデータも同様である。</p> <p>これらの長寿命放射性核種の中性子捕獲反応による核変換基礎データを得るために、安定核種 <math>^{37}\text{Cl}</math>、<math>^{152}\text{Sm}</math> の光中性子反応断面積の励起関数を測定する。このデータを核モデル計算に対する制約条件として利用し、keV から MeV エネルギー領域において中性子捕獲反応断面積を評価する。中性子捕獲断面積の核モデル (Hauser-Feshbach 統計モデル) 計算による評価では、中性子光学ポテンシャル、核準位密度、ガンマ線遷移強度が重要な要素であるが、このうち中性子光学ポテンシャル、核準位密度の断面積に対する依存性は比較的少ない。そこで不確定要素が大きいガンマ線遷移強度、特に電気双極子遷移に対して実験的な制約を与える。</p> <p>実験には、産業技術総合研究所のレーザー逆コンプトンガンマ線を用いる。レーザー逆コンプトンガンマ線は、準単色、エネルギー可変、低バックグラウンドという優れた特徴を持ち、反応しきい値からすぐ上のエネルギー領域の光中性子反応測定に有効である。光中性子測定には、ポリエチレン減速材中に <math>^3\text{He}</math> 比例計数管を 3 重リング状に配置した中性子検出器を用いる。様々な核変換断面積の中性子捕獲反応による直接測定は国内外で提案されているが、光核反応を用いた評価方法を用いての、当該核種に対する初めての核変換基礎データ評価が期待される。</p>			

## 【使用主要施設】

原子力機構 原子力科学研究所 FEL棟  
 産業技術総合研究所 放射光施設（茨城県つくば市）  
 高分解能-高エネルギー光子スペクトロメータ（HHS）  
 科学技術計算機 HPC2500（大洗工学センター情報センター）

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成16年度は、 $^{37}\text{Cl}$ 、 $^{152}\text{Sm}$ の光中性子反応断面積の測定のため、必要な実験準備を行なった。レーザー逆コンプトンガンマ線を用いて、 $^{152}\text{Sm}$ の光中性子反応断面積を測定した。

平成17年度は、 $^{152}\text{Sm}$ に対して光中性子反応断面積の追加データを取得し、 $^{37}\text{Cl}$ に対しては新規の測定データを取得した。 $^{152}\text{Sm}$ の光中性子反応断面積を求めるためのデータ解析を実施した。

平成18年度は、 $^{37}\text{Cl}$ の光中性子反応断面積を求めるためのデータ解析を行なった。また、 $^{36}\text{Cl}$ と $^{151}\text{Sm}$ の中性子捕獲反応断面積の評価を実施した。

## 【研究成果（当該年度）】

研究実施内容を以下の項目で示す。当該研究の標的核種は $^{37}\text{Cl}$ と $^{152}\text{Sm}$ の2核種であるが、 $^{152}\text{Sm}$ の光中性子反応については、すでに目標の実験データを取得している。 $^{37}\text{Cl}$ の光中性子反応のデータは一部取得しているため、残りのデータの測定を行なった。したがって、平成18年度では、 $^{37}\text{Cl}$ 核に対しては(a)、(b)、(c)の項目を、 $^{152}\text{Sm}$ 核に対しては(c)の項目を実施した。

## (a) 光中性子反応の励起関数の測定

実験は産業技術総合研究所の放射光施設で行なった。電子蓄積リングTERASの電子ビームとYVO<sub>4</sub>レーザー（2倍高調波）を正面衝突させ、ほぼ180度逆方向に散乱されてきた光子を鉛ブロックでコリメートし、レーザー逆コンプトン（LCS）ガンマ線ビームとして用いた。標的には塩化ナトリウムNaClの自然同位体試料を用いたので、試料に混在する核種 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{35}\text{Cl}$ の反応しきい値を考慮して、エネルギー領域10.4～12.0MeVのLCSガンマ線ビームで $^{37}\text{Cl}$ の光中性子反応断面積測定を行なった（ $^{23}\text{Na}$ 、 $^{35}\text{Cl}$ 、 $^{37}\text{Cl}$ の反応しきい値はそれぞれ12.6、12.4、10.3MeV）。 $^{37}\text{Cl}(\gamma, n)$ 反応によって生成された中性子の検出には、ポリエチレン減速材中に $^3\text{He}$ 比例計数管を3重リング状に配置した4 $\pi$ 型の中性子検出器を用いた。ここで、LCSガンマ線のビーム強度はNaI(Tl)シンチレーション検出器でモニターし、エネルギースペクトルはGe半導体検出器とBGOシンチレーション検出器で構成された高分解能-高エネルギー光子スペクトロメータ(HHS)で測定した。Ge半導体検出器とBGOシンチレーション検出器との間で反同時計測を行なうことで、高いSN比でスペクトルを得ることができた。

## (b) データ処理と光中性子反応断面積の導出

データ処理の過程では、主に入射光子数と反応生成中性子数の導出を行った。パルス化されたLCSビームのマルチフォトンと、連続LCSビームのシングルフォトンに対するNaI(Tl)シンチレーション検出器の応答関数を用いて入射光子数を決定した。LCSガンマ線ビームのエネルギー分布の決定には、HHSで測定したLCSガンマ線のエネルギースペクトルとEGS4モンテカルロ計算コードを用いた。光中性子反応実験の際、ビーム軸方向長さが30cmのNaCl標的試料を用いたので、反応生成中性子の放出位置依存を考慮に入れた中性子検出効率をMCNP5計算コードを使って計算した。データ処理の後、単色ガンマ線ビーム近似を用いて $^{37}\text{Cl}$ の光中性子反応断面積の導出を行った。得られた光中性子反応断面積は、反応しきい値近傍でピークのような構造を示し、陽電子消滅ガンマ線を用いて測定された過去データと比較すると、かなり大きな値であった。一方で、光中性子反応の標準断面積として $^{197}\text{Au}(\gamma, n)$ 反応も測定したが、これらの結果は過去のデータと一致している。

(c)  $^{37}\text{Cl}$ 、 $^{152}\text{Sm}$ の光中性子反応断面積から決まるガンマ線強度関数を核モデル計算に対する実験的制約条件とし、 $^{36}\text{Cl}$ 、 $^{151}\text{Sm}$ の中性子捕獲断面積の評価を行なった。統計モデル計算には原子核反応計算コードTALYSを用いた。断面積の統計モデル計算では、中性子光学ポテンシャル、核準位密度、ガンマ線強度関数が重要な入力パラメータであるため、本研究データの光核反応断面積をよく再現することの出来るパラメータを評価し、同じ入力パラメータを用いた統計モデル計算によって中性子捕獲反応断面積を得た。

~~【今後の予定（翌年度以降の概要）】~~又は【成果の反映状況】

本研究で得られた研究成果は、核データ研究および核変換研究の分野への反映が期待される。

【研究成果の公表】

<国内会議>

- 1) 原かおる、北谷文人、原田秀郎（原子力機構）、宇都宮弘章、海堀岳志、後神進史、芳原新也、牧永あや乃（甲南大）、豊川弘之（産総研）、渡辺幸信（九大院総理工）、「 $^{152}\text{Sm}(\gamma, n)$ 反応断面積と s 過程」、日本物理学会 2007 年春の年会（八王子、首都大学東京）
- 2) 牧永あや乃、宇都宮弘明、後神進史、海堀岳史（甲南大理工）、原田秀郎、北谷文人、原かおる（JAEA）、豊川弘之、原野秀樹、松本哲郎（産総研）、S.Goriely（ULB）、芳原新也（近大）、「 $^{79}\text{Se}$ における s プロセス分岐」、日本物理学会 2007 年春の年会（八王子、首都大学東京）
- 3) 小泉光生、籾暢輔、大島真澄、長明彦、木村敦、初川雄一、原田秀郎、北谷文人、中村昭司、古高和禎、原かおる、太田雅之（原子力機構）、菅原晶彦（千葉工大情）、森川恒安（九大理）、草刈英榮（千葉大教）、小島康明（広大工）、T. Czosnyka（Warsaw Univ.）、「クーロン励起による  $^{132}\text{Xe}$  の低励起状態の研究」、日本物理学会 2007 年春の年会（八王子、首都大学東京）
- 4) 原田秀郎、北谷文人、原かおる（原子力機構）、宇都宮弘章、後神進史、海堀岳史（甲南大学）、豊川弘之（産総研）、「酸素 16 の巨大共鳴領域の光核吸収断面積の測定」、日本原子力学会 2007 年春の年会（名古屋、名古屋大学）
- 5) 北谷文人、原田秀郎、原かおる（JAEA）、宇都宮弘章、後神進史、海堀岳史（甲南大学）、豊川弘之（産総研）、「LCS  $\gamma$ 線を用いた Al の高エネルギー  $\gamma$ 線の質量減衰係数の測定」、日本原子力学会 2007 年春の年会（名古屋、名古屋大学）
- 6) 北谷文人、原かおる、原田秀郎、大島真澄（原子力機構）、宇都宮弘章（甲南大）、山田家和勝、豊川弘之（産総研）、「アンフォールディング法を用いた HHS 及び Ge 検出器による LCS  $\gamma$ 線のエネルギー分布の算出」、日本原子力学会 2006 年秋の大会（札幌、北海道大学）

<国際会議>

- 1) K. Y. Hara, H. Harada, F. Kitatani (JAEA), S. Goko, S. Hohara, T. Kaihori, A. Makinaga, H. Utsunomiya (Konan Univ.), H. Toyokawa, K. Yamada (AIST), and Y. Watanabe (Kyusyu Univ.), "Photonuclear reaction cross section of  $^{152}\text{Sm}$ ", 3rd Workshop on Neutron Measurements, Evaluations and Applications (NEMEA-3), 25-28 Oct. 2006, Borovets, Bulgaria.
- 2) A. Makinaga, S. Hohara, H. Utsunomiya, S. Goko, T. Kaihori (Konan Univ.), H. Toyokawa, T. Matsumoto (AIST), K. Y. Hara, F. Kitatani, H. Harada (JAEA), Y. W. Lui (Texas A&M), and S. Goriely (ULB). "Photodisintegration cross section of  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{94}\text{Zr}$ , and  $^{108}\text{Pd}$  as a probe of neutron capture for radio active nuclei", International Symposium on Nuclear Astrophysics – Nuclei in the Cosmos – IX, 25-30 June 2006, Geneva, Switzerland.

<JNC レポート等>

- 1) 原かおる、  
「レーザー逆コンプトンガンマ線を用いた光核反応実験のデータ解析」、  
大型計算機システム利用報告書（平成 17 年度）、JAEA-Review 2006

## 2.8 産学連携協力研究員 (H17) 平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	ガス冷却高速炉炉心構造材の設計用物性値高度化に関する研究		
研究者氏名	李 在光 (イー ジェグァン)		
研究協力者 所属・氏名	次世代原子力システム研究開発部門 炉心・燃料設計 Gr. 永沼正行	所属長 役職・氏名	Gr.長・水野朋保
研究実施場所	大洗研究開発センター、Fセルボ		
通算研究期間 (予定)	平成 17 年 4 月 ~ 平成 20 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>原子炉の形式は、用途、燃料、減速材あるいは冷却材の種類など、様々な観点から分類することができる。そのなかで高温ガス冷却高速炉は、プルトニウムをリサイクルできること、高いタービン入口温度で熱効率が低いこと、水素製造をはじめとする核熱利用範囲を拡大できることなどの様々な長所から各国で数多く研究が行われ、実用化が要求されている。しかし、ガス冷却高速炉の炉心構成要素は燃料と材料の使用温度が高いこと、燃料の燃焼度が高いこと、冷却材として高圧のヘリウムガスを使用すること等、軽水炉のものよりも遥かに厳しい環境におかれる。このために現在、優れた熱的・機械的特性を持つ炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素複合材料(以下、SiC/SiC)による炉心構造体システムの開発研究が行われている。その高温ガス冷却高速炉の実用化に向けた研究開発においては、使用環境に耐えうる高性能な燃料・材料の開発と同時に炉心構成要素の設計が不可欠なものとなっている。そこで本研究は各構成要素へ SiC/SiC 複合材料を採用する場合、設計上要求される機械的、熱的特性を考慮して各作製プロセスや接合法の特徴を検討した上、それに関連して高速中性子環境下での特徴的な現象を想定した設計要素関係式を確立する。さらに、得られた設計用物性式、機械特性関係式を、ガス冷却高速炉以外の分野(例：核融合炉設計研究)などにも応用することを目標とする。</p>			
<p><b>【研究内容 (概要)】</b></p> <p>燃料被覆管候補材として SiC/SiC 複合材料を想定し、各構成要素に適したプロセスを調査、評価する。SiC/SiC 複合材料の作製と接合法に関して機械的な特性を検討してそれぞれのプロセスの特徴による適用可能性を検討する。実現可能な熱的・機械的特性に基づき、設計評価に用いる種々の関係式を導出する。また、その関係式を用いた設計評価を行い、高速炉燃料の設計用関係式として機構論的な根拠と設計評価の適用性が両立する関係式への改良を行う。また、高い中性子照射量までの物性と機械特性について、長期の試験期間を要する照射特性研究の課題を整理する。さらに、既往の原子炉用燃料集合体に関する技術进行分析して、ガス冷却高速炉の高性能燃料と構造材設計に追加すべき候補概念を整理する。そこで、高温ガス冷却高速炉独自の構造材や燃料集合体の設計仕様を提示する。これらの作業を通してさらなる研究開発課題を明らかにして、効率的な研究開発の推進に資する。</p>			
<p><b>【使用主要施設】</b></p> <p>パソコン：Dell, 3GHz CPU, 2GB RAM, 有限要素プログラム：FINAS, Ver. 17 プリポストプロセッサ：GiD, Ver. 7</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

18年度の研究は、ガス冷却高速炉(以下、GFR)の熱と中性子照射環境に対するSiC/SiC複合材料の挙動を予測する作業を行った。特に、材料が照射を受ける際に熱伝導度変化がもたらす応力変化を検討した。本研究は図1のようなSiC/SiC複合材料被覆管を用いる燃料ピン型炉を想定した。

被覆管壁の熱応力は $\sim 400\text{W/cm}$ の線出力と $\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度条件で評価した。この温度と中性子環境の条件については、ヘリウムガス冷却高速増殖炉の設計研究[1]を参考にして想定した。(炉心出力温度 $850^\circ\text{C}$ 、最大線出力 $345\sim 371\text{W/cm}$ )。そこで、最新の報告を基に達成可能と見込まれる平均的な物性と実際にチラノーSA繊維を使用して作製して報告した文献の物性などを参考にして検討した。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1. 炭化ケイ素系材料の照射挙動

本研究にあたり炭化ケイ素系材料の照射試験に関する文献調査を行い、材料挙動に対する傾向を把握することで、研究方法の前提として活用すると共に検討範囲を設定する根拠として活用した。

関連した研究報告[2~6]によると、セラミックスの熱伝導度はフォノン輸送(phonon transport)によるものであり、熱伝導度とスウェリングの変化は中性子照射の影響を受ける。炭化ケイ素系材料において、中性子照射による点欠陥と転位ループの蓄積はフォノン散乱(phonon scattering)を起こし、相応する熱伝導度低下をもたらす。 $1000^\circ\text{C}$ 以下での中性子照射による炭化ケイ素系材料の熱伝導度の減少は、基本的に照射温度に依存する。さらに、 $1000^\circ\text{C}$ 以下の温度では中性子照射下の炭化ケイ素のスウェリングが照射線量(irradiation dose)によって増加し、飽和する。しかし、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の温度では炭化ケイ素のスウェリングが中性子フルエンスによって飽和されないと同時に、温度依存性も線形ではない。このように、炭化ケイ素の照射挙動は $1000^\circ\text{C}$ 付近で異なる特性を示すとのことであった。その故に、GFRが目標している出口温度も $1000^\circ\text{C}$ 付近であることに着目して文献調査の結果を18年度に検討した定常時炉心環境で材料が示す照射挙動の前提として活用した。

## 2. 非照射材の熱伝導度

炭化ケイ素系材料を用いてGFRの燃料要素を設計する際には、多くの機械的・熱的物性が要求される。特に、高温照射環境下での材料物性は必要不可欠である。そのうち、SiC/SiC複合材料の熱伝導度の変化は、最も重要な項目の一つである。しかし、高温照射下での挙動については、十分な検討がなされておらず[5]、熱伝導度評価モデルを検討する必要がある。また、高温と照射に対する挙動のみならず、SiC/SiC複合材料の熱伝導度は、製造方法と繊維強度や繊維配列や繊維体積率や界面相(interphase)の存在有無やマトリックスの気孔率などの構成因子によって強く影響を受ける。そこで、全ての構成因子ケースに対する熱伝導度を実験で用意することは非効率であり、望ましくない。その故に下記の二つの方法で非照射材の熱伝導度を暫定的に求めて用いた。

## 2.1 構成要素による計算

SiC/SiC複合材料はTyranno-SA(以下、チラノーSA)繊維を用いたものを想定して検討した。複雑な形に織ることが出来るように十分な強度と柔軟性があるとともに、商品化されているSiC繊維にはNicalon(Nippon carbon), Tyranno(Ube Heavy Industries), Sylramic(Dow Chemical)等がある[10]。その中でチラノーSA繊維は他の繊維と比べて引張強度の点では若干劣るが、弾性係数、熱伝導度、熱抵抗性について優れた耐熱特性を有する[10]ためであった。

SiC/SiC複合材料の構成因子の影響を考慮して熱伝導度を導く方法として、幾つかのモデルが提案されている。それは、(1) the Hasselman-Johnson's '2-Cylinder' model [7]、(2) the Markworth's '3-Cylinder' model [8]、(3) the Youngblood's '3-Square' model [9]等が挙げられる。これらのモデルはSiC/SiC複合材料の定常状態(steady state)の熱輸送を記述するものである。ここで(1)は繊維とマトリックス間の界面相(熱分解炭素やボロンのような繊維表面のコーティング)の寄与を反映していないが、(2)は界面相の因子も含めて熱伝導度を予測する。(3)の場合は他の因子とともに界面相の非等方的な熱伝導の寄与分も入れて考察するので、複雑な計算と実験に基づいた入力値も多く必要とする。式1に示す(2)の方法は、繊維の熱伝導度( $K_f$ )、繊維半径( $a$ )、繊維コーティングの熱伝導度( $K_c$ )、平均繊維体積率( $V_f$ )、繊維コーティング厚さ( $d$ )、マトリックス熱伝導度( $K_m$ )の項目を用いて繊維強化複合材料の熱伝導度を予測する。そこでSiC繊維とSiC/SiC複合材料について文献調査を行い、実現性が見込める範囲の物性値を用いて非照射材の熱伝導度( $K_{unirr}$ )を求めた。

式 1 
$$K_{unirr}/K_m = f(K_m, K_c, K_f, V_f, t, a)/g(K_m, K_c, K_f, V_f, t, a)$$

Where, 
$$f = 2c(r+c)[1+V_f(1+u)^2]+[(c-1)+V_f(1+u)^2(c+1)][(r-c)/(1+u)^2-(r+c)]$$

$$g = 2c(r+c)[1-V_f(1+u)^2]+[(c-1)-V_f(1+u)^2(c+1)][(r-c)/(1+u)^2-(r+c)]$$

$$u = t/a$$

$$c = K_c/K_m$$

$$r = K_f/K_m$$

$K_{unirr}$ : 非照射材の熱伝導度、 $K_m$ : マトリックス熱伝導度  
 $K_c$ : 繊維コーティングの熱伝導度、 $K_f$ : 繊維の熱伝導度  
 $V_f$ : 平均繊維体積率、 $t$ : 繊維コーティング厚さ、 $a$ : 繊維半径

## 2.2 内挿による計算

実際にチラノーSA 繊維を用いた SiC/SiC 複合材料に対する報告の中で、被覆管のような形をしたものの各温度領域に対する熱伝導度の温度依存性は具体的に公開されていない。そこで、表 1 に示した Nano-Infiltration and Transient Eutectic phase process [15] (以下、NITE 材)による二つの値、17-29W/m·K (20°C)、15-20W/m·K (1000°C) から直線近似して計算した。繊維強化複合材料はその特性上、繊維配列や積層方向によって強度だけでなく、方向によってあらゆる物性が異なる可能性が高い。また、平織りの繊維を積層した SiC/SiC 複合材料場合は通常厚さ方向より平面方向の熱伝導度が高い傾向がある。本研究では積層配列による準等方性の材料を想定したが、参考にした上記の熱伝導度は厚さ方向の物性である。それは図 1 に示したように平織り繊維を半径方向に積層した場合の熱伝導度が低い方向の値を用い、安全性の面と内壁から外壁への熱伝達に重点を置いたことになる。

## 3. 熱伝導度変化

### 3.1 温度上昇による変化

SiC/SiC 複合材料や構成要素等の物性を調査した結果を表 1 に纏めた。表 1 に示した物性値をもつモデルを「モデル 1」として、基準モデルとした。また、以下のように基準モデルから少しずつ物性値を変化させたモデルについても、式 1 の Markworth model を用いて各温度領域での熱伝導度の計算を行った。

- モデル 2: モデル 1 の  $K_m$  を 2 倍
- モデル 3: モデル 1 の  $t$  を 10 分の 1
- モデル 4: モデル 1 の  $K_c$  を半分

それぞれの入力値の中で、各温度領域に対するチラノーSA 繊維の熱伝導度( $K_f$ )の温度依存性は公開されていないため、文献[11]の二つの値、60W/m·K (RT)、34W/m·K (600°C)から直線近似して計算した。界面相の熱伝導度( $K_c$ )は、黒鉛の熱伝導度の最低値とした。熱分解炭素(PyC)は、小さい構成要素にも係わらず、SiC/SiC 複合材料の熱伝導度へ影響を及ぼす可能性がある。何故なら、PyC の熱伝導度は最低値と最高値 (c-平面の平行と垂直方向に対し、それぞれ 2000 と 10 W/m·K) の間で極端に広い範囲を示すためである。実際に SiC/SiC 複合材料の炭素界面相の熱伝導度測定値は、非常に低い実験値 (5 W/m·K、20°C) [12]を示しており、それは繊維の表面に対して炭素の a 軸 (黒鉛の熱伝導度が高い方向) は平行になり、熱伝導度の低い c 軸が垂直に整列される[9, 13]からである。マトリックスの熱伝導度( $K_m$ )の温度依存性は、文献から ICVI マトリックスの RT (23.4W/m·K RT)から 1000°C (14.4W/m·K)までの測定値[14]を用いた。

各モデルの計算結果を図 2 に示した。非照射材複合材料の熱伝導度 ( $K_{unirr}$ ) は、各モデルとも昇温に伴い減少している。各モデルの結果から、複合材料を構成する因子の熱伝導度に対する影響が分かる。即ち、 $K_m$  の上昇と  $t$  の減少は  $K_{unirr}$  を改善させ、さらに、モデル 4 の  $K_c$  の減少は  $K_{unirr}$  を低下させる。これらの結果は、NITE 材の熱伝導度測定結果から内挿して計算した結果と近い値を示しており、チラノーSA 繊維を用いて、NITE 材のような作製法で SiC/SiC 複合材料を作る場合、本研究の熱伝導度評価モデルは有効であることを示している。

### 3.2 温度上昇と中性子照射による変化

SiC/SiC 複合材料を燃料要素に適用するためには、照射環境による熱伝導度の変化に関する理解が必要である。そこで、本研究では参考文献に基づいて評価モデルを構築し、高速炉環境下の熱伝導度 ( $K_{irr}$ ) を各温度領域において計算することにした。

照射した SiC/SiC 複合材料の熱伝導度に関する文献をみると、1000°C 以下の温度領域において、中



例えば、線出力と被覆管壁の厚さによる NITE 材被覆管の応力の関係を図 5 に示した。定常状態の条件として、炉心上端、中央、下端の位置で、1000, 750, 500°C の被覆管温度と線出力 200, 400, 200 W/cm の条件で、熱応力分布に関する暫定的評価を行い、0.5~5mm の範囲の NITE 材被覆管肉厚の影響を計算した。ここで、被覆管の内径は 10mm に固定して、外径を増やすことで厚さを変えた。炉心設計の際には被覆管下部の熱応力にも注意する必要がある。温度が低い部位はアニリングによる熱伝導度の回復効果が小さく、線出力が低くても比較的高い熱応力が発生する。その故に冷却材の入口温度や反射材の配置による線出力の変化のような設計条件によっては大きく変化する可能性が考えられる。以上、中性子照射下の応力分析に  $K_{irr}$  を用いた評価では、最大線出力や被覆管肉厚のような燃料仕様等の設計条件の設定に重要と考えられる。

#### 参考文献

- [1] JNC Report, "Feasibility Study on Commercialization of Fast Breeder Reactor Cycle Systems Interim Report of Phase II", JNC TN9400 2004-035, 2004, pp.1189-1190, in Japanese
- [2] Hanchen Huang, Nasr Ghoniem, "A swelling model for stoichiometric SiC at temperatures below 1000°C under neutron irradiation", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.250, 1997, pp.192-199
- [3] G.W. Hollenberg, et al., "The effect of irradiation on the stability and properties of monolithic silicon carbide and SiC<sub>f</sub>/SiC composites up to 25dpa", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.219, 1995, pp.70-86
- [4] Tadashi Maruyama, Masaaki Harayama, "Relationship between dimensional changes and the thermal conductivity of neutron-irradiated SiC", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 329-333, 2004, pp. 1022-1028
- [5] A.R. Raffray, et al., "Design and material issues for high performance SiC<sub>f</sub>/SiC-based fusion power cores", *Fusion Engineering and Design*, Vol.55, 2001, pp.55-95
- [6] L.L. Snead, "Limits on irradiation-induced thermal conductivity and electrical resistivity in silicon carbide materials", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.329-333, 2004, pp.524-529
- [7] D. P. H. Hasselman, Lloyd F. Johnson, "Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance", *Journal of Composite Materials*, Vol.21, 1987, pp.508-515
- [8] Markworth, A.J., "Transverse thermal conductivity of a unidirectional fibre composite with fibre-matrix debonding: a calculation based on effective-medium theory", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.12, Iss.19, 1993, pp.1487-1489
- [9] G.E. Youngblood, D.J. Senior, R.H. Jones, "Optimizing the transverse thermal conductivity of 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC composites. I. Modeling", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.307-311, 2002, pp.1112-1119
- [10] A. Hasegawa, et al., "Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.283-287, 2000, pp.128-137
- [11] R. Yamada, N. Igawa, T. Taguchi and S. Jitsukawa, "Highly thermal conductive, sintered SiC fiber-reinforced 3D-SiC/SiC composites: experiments and finite-element analysis of the thermal diffusivity/conductivity", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.307-311, Part 2, 2002, pp.1215-1220
- [12] Y. Katoh, et al., "Property tailorability for advanced CVI silicon carbide composites for fusion", *Fusion Engineering and Design*, Vol.81, Iss.8-14, 2006, pp.937-944
- [13] C. Labrugere, A. Guette and R. Naslain, "Effect of Ageing Treatments at High Temperatures on the Microstructure and Mechanical Behaviour of 2D Nicalon/C/SiC Composites. 1: Ageing under Vacuum or Argon", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.17, 1997, pp.623-640
- [14] G.E. Youngblood, et al., "Optimizing the transverse thermal conductivity of 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC composites, II. Experimental", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.307-311, 2002, pp.1120-1125
- [15] Y. Katoh, et al., "SiC/SiC composites through transient eutectic-phase route for fusion applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol.329-333, Part 1, 2004, pp.587-591
- [16] B. Riccardi, et al., "Issues and advances in SiC<sub>f</sub>/SiC composites development for fusion

reactors”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.329–333, 2004, pp.56–65

[17] A. Sayano, et al., “Development of a reaction-sintered silicon carbide matrix composite”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.271-272, 1999, pp.467-471

[18] IAEA LMFBR PLANT Parameters, (1991)

[19] 堀 雅夫, “基礎高速炉工学,” 動力炉・核燃料開発事業団, 1993, pp.138

【今後の予定】

平成 19 年度は、SiC/SiC 複合材料を用いる高温ガス冷却高速炉の炉心要素が過渡状態の炉心環境に置かれた場合の物性挙動に対して研究を行う。さらに、SiC/SiC 複合材料を構成する各要素の変化が構造物に及ぼす影響を定量化して評価すると共に各要素の影響を上手に結び、全体の変化を明確に評価する研究を実施する予定である。

【研究成果の公表】

<論文>

- 1) **Jae-Kwang Lee**, Masayuki Naganuma, “Design factor using a SiC/SiC composites for core component of Gas Cooled Fast Reactor. 2: Thermal stress”, Ceramic Engineering and Science Proceedings, The American Ceramics Society、査読中
- 2) **Jae-Kwang Lee**, Masayuki Naganuma, “Design factor using a SiC/SiC composites for core component of Gas Cooled Fast Reactor. I: hoop stress”, Ceramic Engineering and Science Proceedings, The American Ceramics Society, Volume 27 (2007), Issue 5, pp. 55-63、論文査読あり
- 3) **Jae-Kwang Lee**, Masayuki Naganuma, “Preliminary calculation of stress change of fuel pin using SiC/SiC composites for GFR with changing of thermal conductivity degradation by irradiation”, 15<sup>th</sup> Pacific Basin Nuclear Conference 2006 Proceedings CD [ISBN 1877040 58 4] (2006)、論文査読あり

<国内会議>

- 1) 李 在光, “ガス冷却高速炉炉心構造材の設計用物性値高度化に関する研究”, 平成 18 年度第 1 回「大学との研究協力実施委員会」分科会、平成 18 年 10 月 25 日、東京、にて口頭発表

<国際会議>

- 1) **Jae-Kwang Lee**, Masayuki Naganuma, “Design factor using a SiC/SiC composites for core component of Gas Cooled Fast Reactor. 2: Thermal stress”, 31th International Cocoa Beach Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC 2007), Jan. 21-26, 2007, Daytona Beach, America にて口頭発表
- 2) **Jae-Kwang Lee**, Masayuki Naganuma, “Preliminary calculation of stress change of fuel pin using SiC/SiC composites for GFR with changing of thermal conductivity degradation by irradiation”, 15th Pacific Basin Nuclear Conference 2006, 15-20 Oct. 2006, Sydney にて口頭発表

別添図

表 1 SiC/SiC 複合材料の物性値調査結果とモデル 1 の入力値

項目	単位	物性値	モデル 1 の暫定値
温度 ( $T$ )	°C	-	RT~1000
SiC/SiC 複合材料非照射材の熱伝導度 ( $K_{unirr}$ )	W/m-K	17-29 (20°C), 15-20 (1000°C)* <sup>1</sup> [15]	-
SiC/SiC 照射材の熱伝導度 ( $K_{irr}$ )	W/m-K	~ 20 [16]	-
マトリックスの熱伝導度 ( $K_m$ )	W/m-K	23.4(20°C), 14.4 (1000°C)* <sup>2</sup> [14] 22 (RT), 15 (600°C)* <sup>3</sup> [11]	23.4(20°C), 14.4 (1000°C)
繊維とマトリックス間の熱分解炭素界面の熱伝導度 ( $K_c$ )	W/m-K	10~30 [14], 5 [12]	10
繊維の熱伝導度 ( $K_f$ )	W/m-K	60 (RT), 34 (600°C) * <sup>1</sup> [11]	60 (20°C), 34 (600°C)
線膨張率 ( $a_{th}$ )	1/K	$3.3-4.7 \times 10^{-6}$ (20-1000°C)* <sup>1</sup> [15]	$4.0 \times 10^{-6}$
平均繊維体積率 ( $V_f$ )	%	20~40 [10, 16, 17]	40
熱分解炭素層の厚み ( $t$ )	μm	0.1~1 [12, 14]	1
繊維の半径 ( $a$ )	μm	5 * <sup>1</sup> [10]	5
ヤング率 ( $E$ )	GPa	190-220* <sup>1</sup> [15], ~ 200 [16]	200
ポアソン比 ( $\mu$ )		0.18 [16]	0.18
引張強度		300, ~220* <sup>1</sup> [16]	-
トランスラミナせん断強度		200 [16]	-
インターラミナせん断強度		44 [16]	-

\*1: チラノ繊維使用、\*2: CVI-SiC/SiC の値、\*3: PIP-SiC/SiC の値

被覆管仕様

項目	単位	物性値	モデル 1 の暫定値
外径 ( $D_{out}$ )	mm	6~8.5* <sup>4</sup> [18]	12
内径 ( $D_{in}$ )	mm	5.5~7.8* <sup>4</sup> [18]	10
被覆管の厚さ ( $t_c$ )	mm	0.38~0.7* <sup>4</sup> [18]	1
被覆管の平均半径 ( $R_m$ )	mm	2.8~4.1* <sup>4</sup> [18]	5.5
線出力 ( $q$ )	W/cm	371/345 (内/外) [1]	250
非照射被覆管の温度差 ( $\Delta T_{unirr}$ )	°C	-	-
照射された被覆管の温度差 ( $\Delta T_{irr}$ )	°C	-	-
非照射材の温度差に熱応力 ( $s_{unirr}$ )	MPa	-	-
照射材の温度差に熱応力 ( $s_{irr}$ )	MPa	-	-

\*4: steel cladding tube

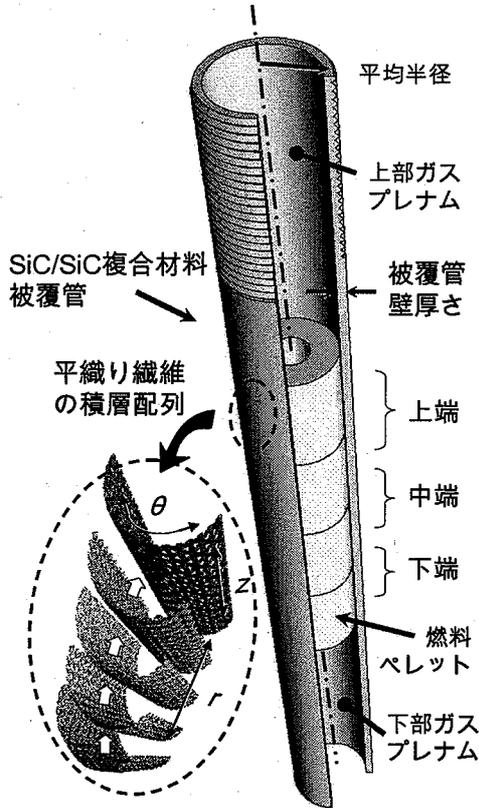


図1 SiC/SiC 複合材料を用いる燃料被覆管

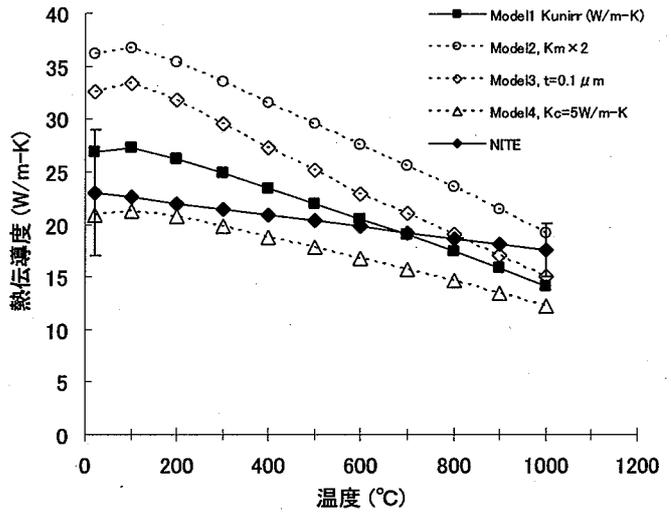


図2 非照射材の熱伝導度 ( $K_{unirr}$ ) 計算結果

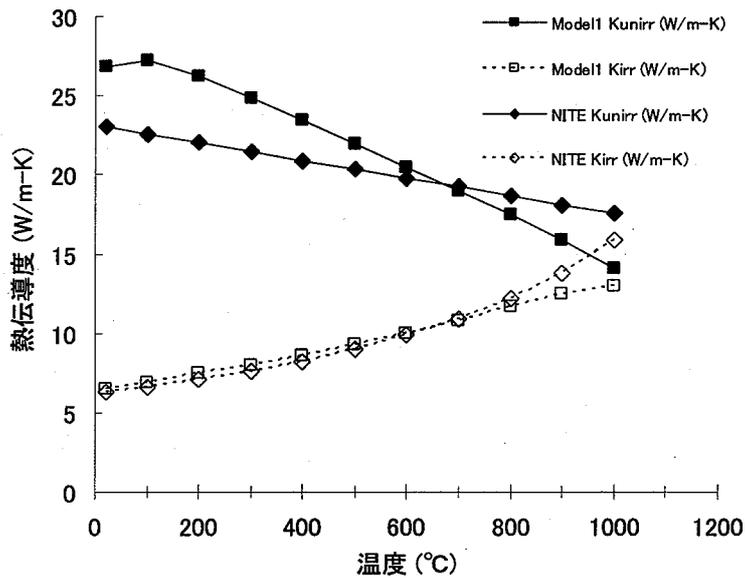


図3 モデル1とNITE材の熱伝導度変化

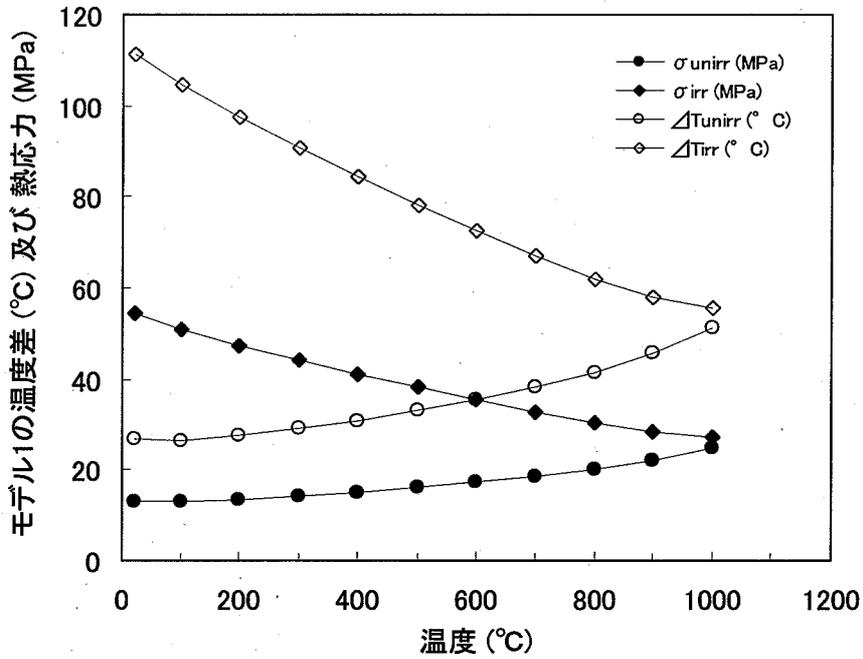


図4 モデル1の被覆管壁の温度差と熱応力

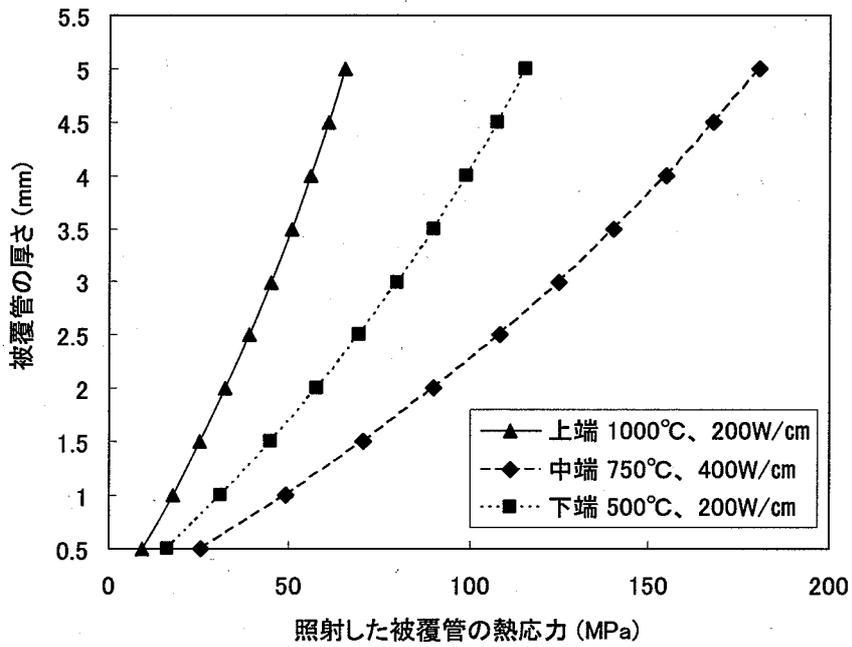


図5 線出力と温度によるNITE材被覆管壁の熱応力

2.9 産学連携協力研究員（H17）平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	ヘリカルコイル管内二相流の 3 次元解析と 1 次元二流体モデルコードの構築		
研究者氏名	大岩 浩司		
研究協力者 所属・氏名	次世代部門 FBR プラント技術ユニット 多様化利用 Gr. 吉川 信治	所属長 役職・氏名	多様化利用 GL 吉川 信治
研究実施場所	高速増殖炉研究開発センター研究棟		
通算研究期間 (予定)	平成 17 年 4 月 ~ 平成 20 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 18 年 12 月
<p><b>【研究目的】</b>  <b>研究背景</b>                  高速増殖炉もんじゅでは蒸発器と過熱器においてヘリカルコイル型伝熱管を用いた熱交換器が用いられている。この型の伝熱管は機器サイズに比して大きな総計伝熱面積を実現でき、ひいては伝熱壁に十分な厚みを持たせることができるが、設計当初は熱流動挙動に関する十分なデータが無く、熱交換量を 1 MW や 50 MW にした実験装置を用いた膨大な試験結果に基づいて設計と運転条件設定が行われた。これらの試験は基本的に伝熱管のマクロ的な圧損特性や伝熱管外部の温度測定に限られていた。近年は気液界面を直接計測する技術が開発され、実機とは異なる条件ではあるがヘリカル管特有の流動構造とこれを支配する無次元数が実験的に解明されつつある。また数値計算に関するハードウェアや手法の発達も「もんじゅ」蒸発器が設計されて以降目覚ましいものがある。従ってヘリカル管特有の流動特性について、実験で得られている知見と最新の数値解析技術を組み合わせて機構論的な理解を深める努力を払うべき時期が到来している。</p> <p><b>目的</b>                  本研究ではヘリカルコイル管内気液二相流の 3 次元解析により管内の流動構造を解析し、遠心力や相変化により生じる流動構造が管の圧力損失に与える影響について解明し、蒸気発生器の動特性解析精度の向上に貢献することを目的としている。</p>			
<p><b>【研究内容（概要）】</b>                  ヘリカルコイル管はその曲率のため内部に遠心力が作用する。蒸発器内部では密度差の大きな気液二相が混在するためこの遠心力による作用と重力の作用は内部流体に対し非線形的であり、直管による実験、あるいは小規模なヘリカルコイル管モデル実験における知見から単純に外挿的に求めることはできない。また実プラントは規模が巨大なため要求される設計ごとに実験を行うことは容易ではない。そこで本研究では 3 次元解析により内部の流動を機構論的に解明し、それによって得られる知見を元に蒸気発生器の動特性解析精度の向上に貢献することを目的としている。                  本研究は遠心力、慣性力の相互作用により生じる内部流動が引き起こすヘリカルコイル管特有の圧力損失に着目する。たとえば蒸発器においてみられる流動様式の一つのスラグ流では重力の作用で流れの非主流方向成分が増加し圧力損失が増加する。ここに遠心力の作用が付加した場合、流れの 3 次元性が増し、更に圧力損失が増加すると思われる。このような遠心力による影響を界面捕獲法による 3 次元詳細解析により明らかにし、各種無次元数（Re 数、De 数、Fr 数）をパラメータとして整理、ヘリカルコイル型伝熱管の圧力損失の発生メカニズムについて明らかにする。加えて、加熱相変化による流束の増加が圧力損失に与える影響についても調査を行う。なお、解析の整合性の確認にはモデル実験で得られた結果を用いる。</p>			
<p><b>【使用主要施設】</b>                  なし</p>			

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 18 年度は、

- 1 界面捕獲法による矩形管内二相流解析コードの作成及び検証
2. 界面捕獲法による円形管内二相流解析の作成

を実施した。

【研究成果（当該年度）】

1 界面捕獲法による矩形管内二相流解析

1.1 Level set 法による再配置手法に関する検討

・ 概要

CIP-Level set 法による解析を試みたところ、界面の曲率が大きい場所など Level set 関数が不連続となるところを起点に再配置の際に計算が破綻した。その回避方法と最適な計算手法について検討を行った。

・ Level set 法について

CIP 法による矩形管内流れの解析にあたり、長時間の解析でも界面の鈍化が少ない Level set 法を導入した。Level set 法について簡単に説明すると、界面捕獲法による解析で用いられる密度関数を Level set 関数と呼ばれる距離関数から算出している点の特徴である。(図 2 参照) 両者の関係は式 (1) であり  $f$  が密度関数、 $g$  が Level set 関数、 $\varepsilon$  が界面厚さであり距離関数の符号が正なら液相、負なら気相中であることを表す。Level set 関数を用いることで勾配が急峻な界面近傍の密度関数の移流解析を回避できる。

$$f = \begin{cases} -0.5 & g < -\varepsilon \\ \frac{g}{2\varepsilon} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{\pi g}{\varepsilon}\right) & -\varepsilon < g < \varepsilon \\ 0.5 & g > \varepsilon \end{cases} \quad (1)$$

Level set 法では再配置と呼ばれる計算により、移流計算で訛った Level set 関数を修正し、距離関数としての性質を保つ。具体的には次式を繰り返し計算することで再初期化を行う。

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = \frac{g' - g}{\Delta \tau} = C(1 - |\nabla g|) \quad (2)$$

ここで  $t$  は再配置解析上の時間であり実時間とは関係がなく式(2)を解く上で発散しない程度に十分小さい値であればよい。係数  $C$  は再配置による修正の重み係数で一般的には式(3)が用いられる。ここで  $g_0$  は再配置前の Level set 関数である。式(3)では界面近傍ほど  $C$  が小さく再配置による修正が小さく比較的界面位置の変動が少ない。

$$C = \frac{g_0}{\sqrt{g_0^2 + \varepsilon^2}} \quad (3)$$

Level set 関数の再配置は上記の手順で行うが、実際の解析は格子点上の離散データを扱うため曲率の大きなところなどで計算が破綻しやすい。また、たとえ平坦でも界面が格子に対して斜めの場合では界面がギザギザになり、これが起点になって破綻するケースもある。そこで重み係数  $C$  をはじめ再配置計算の手順を工夫することでこの問題の解決を試みた。

・ 再配置計算の計算手順

計算が破綻する原因は主に Level set 関数の不連続性に起因した数値振動やオーバーシュートによる符号の変化である。そこで今回の解析では以下の三つの手法について解析を試みた。今回の検討では以下の三つの重み係数  $C$  について検討を行った。

①通常のレベルセット法

初期値の level set 関数から通常通りに計算したもの。(式(3))

②気液情報による修正を付加する手法

①を用いて再配置をした後に符号を再配置前の符号に再変換する。

$$C_2 = \begin{cases} -1 & g_0 < -\varepsilon \\ 1 & g_0 > \varepsilon \end{cases} \quad (4)$$

$$g'' = C_2 |g'| \quad (5)$$

③初期値の最大勾配を1に置き換えてから再配置する手法

再配置前に計算領域全域において

$$g_0 \rightarrow g_0 / \max(\nabla g) \quad (6)$$

②は符号を保存することでオーバーシュートが発生しても強制的に修正する方法である。一方、③ではオーバーシュートは勾配の絶対値が1より大きいときに発生することに着目し、計算領域全体の Level set 関数を最大勾配で割ることでオーバーシュートを防ぐ手法である。

上記三つの方法について図2に示す二液柱、及び図3の五角形のステップ分布からの再配置により検討を行った。両者により Level set 関数が不連続な領域や直角、鈍角コーナー、格子に対して斜めの界面の再配置について検討を行う。

・ 検討結果

図4に再配置手法による収束の違いを示す。縦軸は真値との誤差を示し、式(7)で算出される。

$$err = \max[abs(1 - |\nabla g|)] \quad (7)$$

結論から言えば、②がもっとも適切であった。①はほとんど再配置されず、およそ40ステップで破綻した。③ではエラーが最も大きいところにあわせて計算領域全体に補正を加えてから計算するため、再配置開始時点でエラーが1と小さい。しかし実質的にほぼ全領域の修正が必要となるため計算量が必然的に増加する。実際今回の解析でもおよそ12000ステップでようやくエラーが減少し始めている。この方法では例えばスロッシングのように計算領域の大部分で再配置による修正が小さいケースではデメリットが大きい。再配置計算は毎時刻で行うためこの影響は大きくあまり適さない。一方、②では発散しやすい初期条件であるステップ分布の矩形領域でも再配置ができていた。また、ある程度収束した後に引き続き計算を続けても誤差はわずかに増減するのみで再び増大し発散に至ることもないことがわかった。

・ 結言(1.1)

再配置に用いる重み係数は一般的な係数を持ちいて計算した後、別途符号の修正をした手法が適切であることがわかった。

上記に加え、壁面の接触部を含む Level set 関数の境界条件、気液界面の保存性向上について検討を行った。前者は界面領域内では Level set 関数の勾配が壁面に垂直、すなわち接触角90度とし、それ以外の領域では再配置による計算が適していることがわかった。また後者では八近傍に気液界面が存在する場合、再配置の重み係数を0とすることで改善を図った。

1.2 ダムブレイク及びスロッシングによる二次元解析精度の検証

・ 概要

ダムブレイク解析及びスロッシング解析により CIP-Level set 法による解析を行い、Martin、越塚らの実験、及び他の解析手法<sup>[1]</sup>と比較しコードの検証を行った。

・ 計算条件

計算条件は以下の通り。ダムブレイクの液柱サイズは8.8mm x 17.6mm (L=8.8mm:L x 2L)。スロッシングの気液体積比割合は1:1で界面の高低差は図5に示すように8.8mmである。気相、液相の密度、粘性は560K、7.103MPaの飽和状態とした。この場合、密度比 $\gamma$ はおよそ20となるが、気相の密度のみを10倍とした $\gamma=2$ の解析も試みた。

表1 計算条件

	ダムブレイク	スロッシング
計算領域	88mm x 22mm (10L x 2.5L)	22mm x 22mm
格子分割数	400x100	100x100
密度 液相	738.18 kg/m <sup>3</sup> (560K, 7.103MPa の飽和水)	
気相	37.134 kg/m <sup>3</sup> (同 飽和水蒸気) ( $\gamma=2$ では 371.34 kg/m <sup>3</sup> )	
動粘度 液相	0.123x10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s	
気相	0.515x10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s	
表面張力	0.0N/m	

・ 検証結果 (ダムブレイク)

図5に密度比 $\gamma=20$ におけるダムブレイク解析結果を示す。次に底面における液相の先端位置(図5に示すZ)を計測することで実験及び他の解析手法と比較を行った。本解析では計算領域底部の5格子の領域において最も右寄りにある界面の位置を先端位置とした。その際、内挿によりサブグリッドスケールまで計算した。結果を図6に示す。

図6(a),(b)において先端位置Zは液柱の幅L、時間は重力加速度gとLによりそれぞれ無次元化し $Z/L, t^* = t\sqrt{2(1-\gamma)g/L}$ とした。ここで $\gamma$ は密度比 $\rho_G/\rho_L$ を表す。図6(a)はMartinら及び越塚らの実験、MPS法による越塚らの解析、VOF法によるHirtらの解析の結果を比較を示したものである。VOF法、MPS法による解析は非粘性と仮定している。図6(b)は同じく越塚らの解析結果で粘性及び表面張力の影響を示した図である。同図は非粘性、表面張力なし条件に加え、高表面張力、高粘性条件の解析結果を示している。

図6(a)より $\gamma=20$ では特に $t^* < 3.0$ で実験とよく一致している。また $\gamma=2$ では実験に比べ液相の先端の移動速度が遅くなる結果となった。密度比 $\gamma$ が2の条件では気相の密度が無視できない。具体的には液相が進む際に気相から圧力、粘性抗力および付加慣性力が作用する。この作用によって従来の解析結果に比べ液相の進行速度が遅くなったものと思われる。

図6(b)より今回の解析は粘性の影響が大きいにもかかわらず越塚らのMPS法による解析のうち表面張力が大きい条件とよく一致した。粘性流体であれば図6(b)の高粘性条件のMPS法のように液柱の位置エネルギーにより先端の運動は加速し、その後壁面との摩擦により速度が低下する。今回の解析でこのような挙動が見られなかったのは乱流モデルを導入していないことに起因すると思われる。

・ 検証結果 (スロッシング)

スロッシングの解析結果を図7に示す。この解析結果からスロッシングの周期と理論周期との比較を行った。周期Tの理論値は次式で計算した。

$$T = \sqrt{\frac{2\pi L}{(1-\gamma)g}} \quad (8)$$

ここでTは周期、Lは波長(つまり容器幅)、gは重力加速度、 $\gamma$ は気液の密度比を表す。

上記の式は渦なし、非粘性、非圧縮流れ、振幅は非常に小さい、上部壁面の圧力は一定の仮定で導出した。その結果、周期の理論値は $\gamma=20$ で $T=0.122s$ 、 $\gamma=2$ で $T=0.168s$ であった。

図8に計算結果を示す。同図において縦軸の液面の高さは左端から容器幅の $1/4(l=5.5mm)$ の点における液面の高さを表す。液面高さの計算は一次補間によりサブグリッドスケールまで計測した。両条件は共に理論値の倍以上遅い周期となった。この差異は

- 1) 振幅が非常に小さいとは近似できない。
- 2) 閉鎖系であるため上部壁面の圧力は一定ではない。
- 3) 気相側の付加慣性を考慮していない。

の三つに起因すると思われる。

・ 結言(1.2)

密度比20では主に崩壊初期段階においておおそ実験及び他の解析結果と良い一致を示した。ただし、解析後半では他の解析と異なり粘性の影響が現れなかった。これは層流計算のため乱流応力が

考慮されていないためだと考えられる。

解析結果の周期は理論値の倍程度となった。これは理論値の仮定が成り立っていないことが原因と思われる。

スロッシングについては理論値と差が生じたがダムブレイクは実験結果等とよく一致していることからある程度の整合性があると思われる。

参考文献

[1] 計算力学レクチャーシリーズ5 粒子法、日本計算工学会編、越塚誠一著 丸善株式会社(2005)

1.3 矩形ヘリカルコイル管内二相流の解析

・ 概要

CIP-Level set 法による矩形ヘリカルコイルの非圧縮性解析により気液の軸方向平均流速に差がある場合の二次流れと気液分布について解析を行った。

・ 計算条件

計算条件を表2及び図9に示す。解析は20mmx20mmの正方形断面を有するヘリカルコイル管内二相流を対象としており、表面張力は考慮せずまた接触角の拘束条件も設けなかった。同解析は二次元三成分(x-y平面におけるu,v,w成分)の計算を行っており、軸方向速度は各相の平均速度が一定になるよう拘束条件を設けた。初期条件は矩形直管における定常状態とした。計算条件は液相、及び気相の平均流速  $u_l, u_g$  [m/s] (a)1.0/2.0, (b)2.0/1.0, (c)1.5/1.5の4条件で計算を行った。ただし、初期ボイド率は50%であるが、差分近似による体積率の保存を検定していないため必ずしも流量一定ではない可能性がある。密度比  $\gamma$  は20で解析を行った。なお実機の運転条件で水・蒸気の密度比が20・5程度である。

表2 矩形ヘリカルコイル管内流れの計算条件

計算領域	20mm x 20mm			
格子分割数	100x100			
密度	液相	738.18 kg/m <sup>3</sup> (560K, 7.103MPaの飽和水)		
	気相	37.134 kg/m <sup>3</sup> (同 飽和水蒸気)		
動粘度	液相	0.123x10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s		
	気相	0.515x10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s		
表面張力	0.0 N/m			
曲率半径	0.250m			
平均流速		(a)	(b)	(c)
	気相	1.0m/s	1.5m/s	2.0m/s
	液相	2.0m/s	1.5m/s	1.0m/s
ボイド率	50%			
Froude数	0.96			

・ 解析結果

計算の結果得られた相分布及び速度ベクトル分布を図10に、速度ベクトルの主流方向成分を図11に示す。図9と同じく遠心加速度は右向き、重力加速度は下向きである。いずれの条件でも二次流れは主流の10-20%程度であった。このときスワールによる遠心力と重力加速度の比(二次流速と管半径  $r$  より算出)はおおよそ3であり気液の密度比  $\gamma$  が20、 $Fr$  数が1程度でも重力に逆らうのに十分なエネルギーを有していることが確認できた。

次に気液の速度差の影響について比較する。結論から述べると遠心加速度により液相が壁面へ押し付けられる効果に関する流動構造と付随的に発生する二次流れにより液相が壁面全体に広げられる効果に関する流動構造が見られた。

前者は気相が液相に比べて速い条件(a)で見られた。この条件では図11(a)に示すように遠心加速度は主に気相に作用するため気相中で強い二次流れが発生する。この時、液相は遠心加速度に伴う緩やかな圧力勾配により駆動され、外側壁面に押し付けられる。一方、後者は条件(b)のように液相が気相に比べて速い条件で見られた。この条件では図11(b)に見られるように遠心加速度は液相に直接作用し液相中に強い渦を形成する。そのため図10では一見、(a),(b)は同じく液相が壁面に押さえつけられているように見えるが、液相に作用する遠心力の違いは図11の軸方向速度より明らかであり、条

件(b)ではこの後、管内を液相が旋回すると考えられる。

この二種の流動構造は実験でも観測されており、気体スラグ先端から後端まで気相が内側壁面上に分布する条件は前者であり、スラグが旋回するように移動していく後者のような流動構造も見られた。

・ 結言(1.3)

遠心加速度により液相が壁面へ押し付けられる効果に関する流動構造と付随的に発生する二次流れにより液相が壁面全体に広げられる効果に関する流動構造が見られた。液相が押さえつけられるか旋回するかの支配条件は気液の軸方向速度や密度比に関係していると考えられる。両流動様式は実験でも確認できる。

2 界面捕獲法による円形管内二相流解析

2.1 セル中心法による円形ヘリカルコイル管内二相流の解析へ向けた準備

・ 概要

過去のヘリカルコイル管内流れの解析では図 12(a)に示す円柱座標系格子を用いてきた。この場合もっとも速度が大きくなる円管中心部に特異点ができる。加えて壁面近傍の格子が疎になることは避けられず、中心部及び壁面近傍の流れの解析精度が低くなる。また過去の解析ではコイル形状については運動方程式に遠心力項を付加することで模擬した。この場合、コイルの内側、外側の経路差による影響については考慮できない。本研究ではこれらの問題を解決する手段として、境界適合格子による解析を試みる。その準備として任意の格子でのセル中心法による解析、とくに $\nabla \cdot \mathbf{u}$ の解析精度に関する検証を行った。

・ セル中心法とは

一般的な境界適合格子による解析法であるセル接点法では図 13(a)に示すようにメトリクス、ヤコビアン、速度、圧力等の物理量、計算パラメータは格子中心又は格子のコーナーに定義されている。これらの物理量は方程式を解く際に補間を用いられるため格子の連続性が精度に大きく影響する。一方、今回用いるセル中心法では座標変換に関するメトリクス、ヤコビアンを検査体積の幾何形状と関連付けて有限体積的に評価する。すなわち、境界条件を流束によって表現する。そのため図 12(b)のコーナー付近のように直交性を欠いた(つまり三角形に近い)格子でも物理量の保存性は高く、安定した解析が可能である。

・ 速度ベクトルの発散 ( $\nabla \cdot \mathbf{u}$ ) の計算方法と解析精度の検証

$\nabla \cdot \mathbf{u}$  の計算方法は次式による

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = (JU_{i+\frac{1}{2},j} - JU_{i-\frac{1}{2},j}) + (JV_{i,j+\frac{1}{2}} - JV_{i,j-\frac{1}{2}}) / J \quad (9)$$

このように $\nabla \cdot \mathbf{u}$ の計算にはスタッガード位置の反変成分の流束 $JU, JV$ が必要であるがセル中心法では $u, v$ はセル中心で定義されているためセル接点法と異なる補間手法となる。そこで格子境界位置での反変成分の流束 $JU, JV$ の計算方法による違いについて検証をした。検証には図 14 に示す、 $5 \times 5$ 格子の連続性、直交性共に悪い格子を用いてセル中心法の解析精度について検証を行った。検証には次に示す一様流、一様加速度流れ、強制渦流れの三種類を用いた。

表 3 矩形ヘリカルコイル管内流れの計算条件

	x 方向速度[m/s]	y 方向速度[m/s]	z 方向速度[m/s]
一様流	$u=1$	$v=1$	$w=0$
一様加速度流れ	$u=x$	$v=2y$	$w=3$
強制渦流れ	$u=U_r \cos \theta$	$v=-U_r \sin \theta$	$w=0$

ここで  $U_r=0.3*(x^2+y^2)^{0.5}$

$\nabla \cdot \mathbf{u}$  の計算方法は以下の通り。

方法 1 (セル中心法 1)

格子中心のメトリクスを線形補間により計算し、後はセル接点法の計算方法(方法 3)と同様に式(9)により $\nabla \cdot \mathbf{u}$ の計算を行った。

- ① セル中心のメトリクスを線形補間により計算
- ② このメトリクスによりセル中心の反変速度流束ベクトル $JU(i,j), JV(i,j)$ を計算
- ③ スタッガード位置の反変速度流束ベクトル $JU(i+1/2,j), JV(i,j+1/2)$ を線形補間により計算
- ④ 式(9)により $\nabla \cdot \mathbf{u}$ を計算

**方法2 (セル中心法2)**

方法1と逆にスタッガード位置に速度ベクトルを補間して $\nabla \cdot \mathbf{u}$ の計算を行う。

- ① スタッガード位置の速度ベクトル  $u(i+1/2,j)$ 、 $v(i+1/2,j)$ 及び  $u(i,j+1/2)$ 、 $v(i,j+1/2)$ を補間により計算
- ② メトリクスによりスタッガード位置の反変速度流束ベクトル  $JU(i+1/2,j)$ 、 $JV(i,j+1/2)$ を計算
- ③ 式(9)により $\nabla \cdot \mathbf{u}$ を計算

なお①の補間は一次関数、 $u=ax+by+c$ の式で最小二乗近似を行った。

データは6点 $[u(i,j), u(i\pm 1,j), u(i,j\pm 1), u(i\pm 1,j\pm 1)]$ で行っている。

$v$ も同様に6点 $[v(i,j), v(i,j\pm 1), v(i\pm 1,j), v(i\pm 1,j\pm 1)]$ を用いている。

**方法3 (セル接点法)**

従来のセル中心法を用いた方法。ここで $C$ はセル中心の座標。

- ①  $C(i,j)$ の前後(つまり $C(i\pm 1,j)$ 、 $C(i,j\pm 1)$ )からメトリクスを計算
- ② セル中心の反変流束ベクトル  $JU(i,j)$ 、 $JV(i,j)$ を計算
- ③ スタッガード位置の反変流束ベクトル  $JU(i+1/2,j)$ 、 $JV(i,j+1/2)$ を線形補間により計算
- ④ 式(9)により $\nabla \cdot \mathbf{u}$ を計算

**方法4 (メトリクスの検証)**

表3よりスタッガード位置の速度に理論値を用いることでセル中心法で求まるメトリクスの計算精度の確認を行う。

- ① スタッガード位置の速度ベクトル  $u(i+1/2,j)$ 、 $v(i+1/2,j)$ 及び  $u(i,j+1/2)$ 、 $v(i,j+1/2)$ の理論値を代入
- ② メトリクスによりスタッガード位置の反変速度  $JU(i+1/2,j)$ 、 $JV(i,j+1/2)$ を計算
- ③ 式(9)により $\nabla \cdot \mathbf{u}$ を計算

・ 検証結果

以下に検証用グリッド図14の破線の格子における $\nabla \cdot \mathbf{u}$ の計算結果を示す。

表4  $\nabla \cdot \mathbf{u}$ の検証結果

	方法1 セル中心法1	方法2 セル中心法2	方法3 セル接点法3	方法4 メトリクス検証	真値
一様流	-0.3122	0.2826e-13	0.7924e-10	0.0000	0.0
一様加速度流れ	4.0417	3.0000	3.2599	3.0000	3.0
剛体渦流れ	-0.4084	0.3146e-13	-0.2160	-0.1100e-15	0.0

メトリクスの検証(方法4)ではいずれの流動条件でも真値に非常に近い値となっており、メトリクスの計算には問題がないことが確認できた。言い換えれば速度ベクトルの補間さえできれば直交性や連続性の低い格子でも計算できることを表している。

全体として方法2<方法3<方法1の順で誤差が大きくなる。方法1による計算方法で誤差が大きくなったのは二度の補間により格子界面状で定義されていたメトリクスの精度画が平均化によって低下するためである。そのため速度ベクトルの補間の影響のない一様流れでも大きな誤差が生じる。

方法2と方法3を比較するとその違いは明らかである。これはセル接点法では計算空間中でメトリクスやヤコビアン、反変速度などが連続的であることを前提とした計算手法であることに起因する。そのため今回の検証のように不連続な格子では高い精度が望めない。一方、方法2では $\nabla \cdot \mathbf{u}=10^{-13}$ と誤差が非常に小さかった。今後の計算ではこの方法を採用することとする。

・ 結言(2.1)

一様流、一様加速度流れ、剛体渦流れによりセル中心法による $\nabla \cdot \mathbf{u}$ の計算方法について検証した。その結果、スタッガード位置に速度ベクトルを補間して $\nabla \cdot \mathbf{u}$ の計算を行う方法がもっとも高い精度が得られることが明らかになった。三次元でも同様の検証を行ったが結果は二次元と同じであった。

この他に、セル中心法による移流項、粘性項、の計算精度の検証を行った。圧力勾配項、フラクショナルステップによる速度修正計算の検証については今後追って行っている。

**3 まとめ及び今後の予定**

これまでの研究でカーテシアン座標系での CIP-Level set 法による解析についてはある程度の精度が得られることを確認し、流動解析が可能となったため一旦終了する。今後は円管の解析コードの構築を引き続き進める。

~~【今後の予定 (翌年度以降の概要)】~~又は【成果の反映状況】

本研究で得られた研究成果は、ヘリカルコイル管内の水-蒸気二相流動構造の機構論的な議論に反映されている。

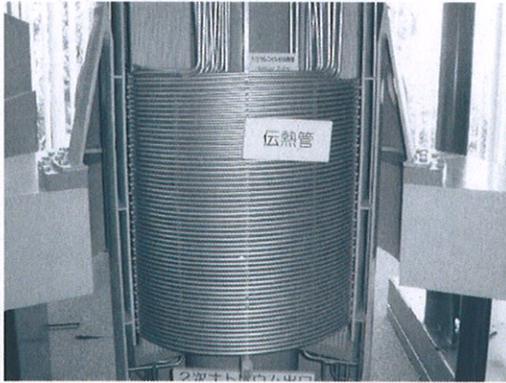
【研究成果の公表】

<国内会議>

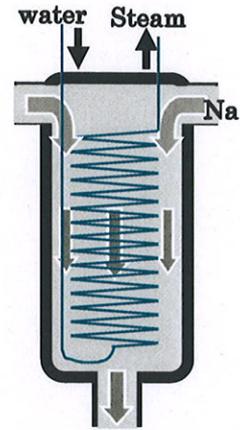
口頭発表

- 1) 日本混相流学会 年会講演会 2006, 2006/8/4-6, ヘリカルコイル管内気液二相流の CT 計測及び数値解析, 金沢工業大学, 大岩浩司, 村井祐一, 吉川信治
- 2) 第 37 回北陸流体工学研究会, 2006/9/2, ヘリカルコイル型蒸気発生器の流動現象に関する研究, 金沢大学, 大岩浩司
- 3) 第 20 回数値流体力学シンポジウム, 2006/12/18-20, CIP-Level set 法によるヘリカルコイル管内気液二相流の三次元解析, 大岩浩司, 吉川信治

別添資料

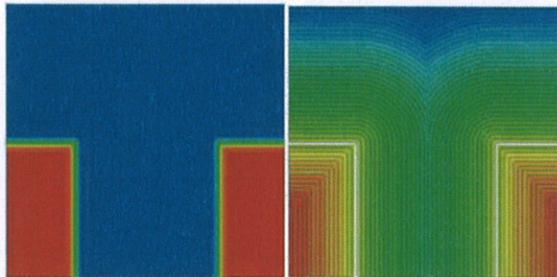


ヘリカルコイル型熱交換器(過熱器) 縮小模型



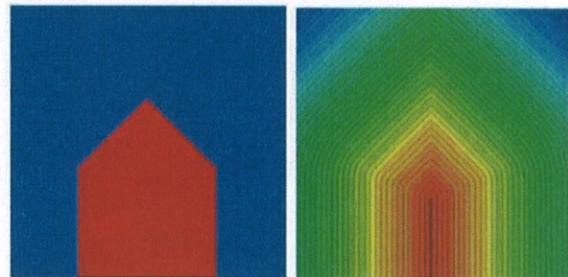
ナトリウム・水の流れ

図1 ヘリカルコイル型伝熱管を用いた熱交換器



(a) 密度関数 (b) Level-set 関数  
(赤：液相，青：気相) (白線：界面，黒線：等高線)

図2 密度関数と Level-set 関数 (二液柱)



初期値(±εのステップ分布) 真値

図3 Level-set 関数再配置計算の検討課題(五角形)

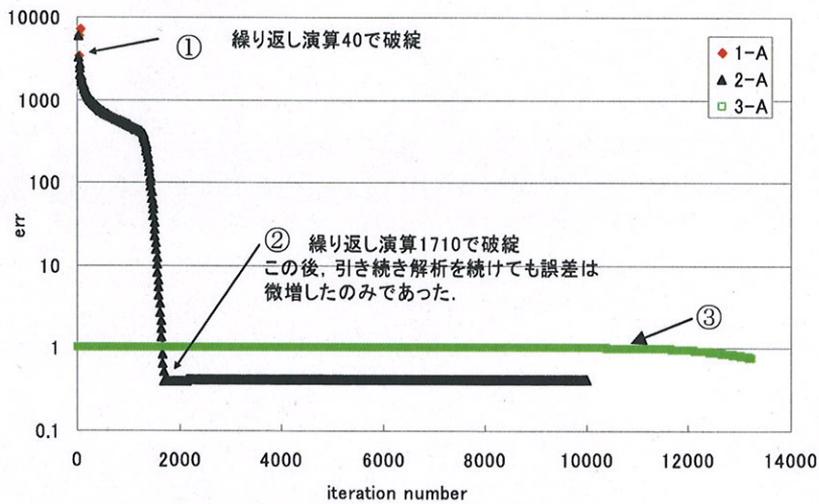


図4 再配置手法による収束の違い(二液柱の計算)

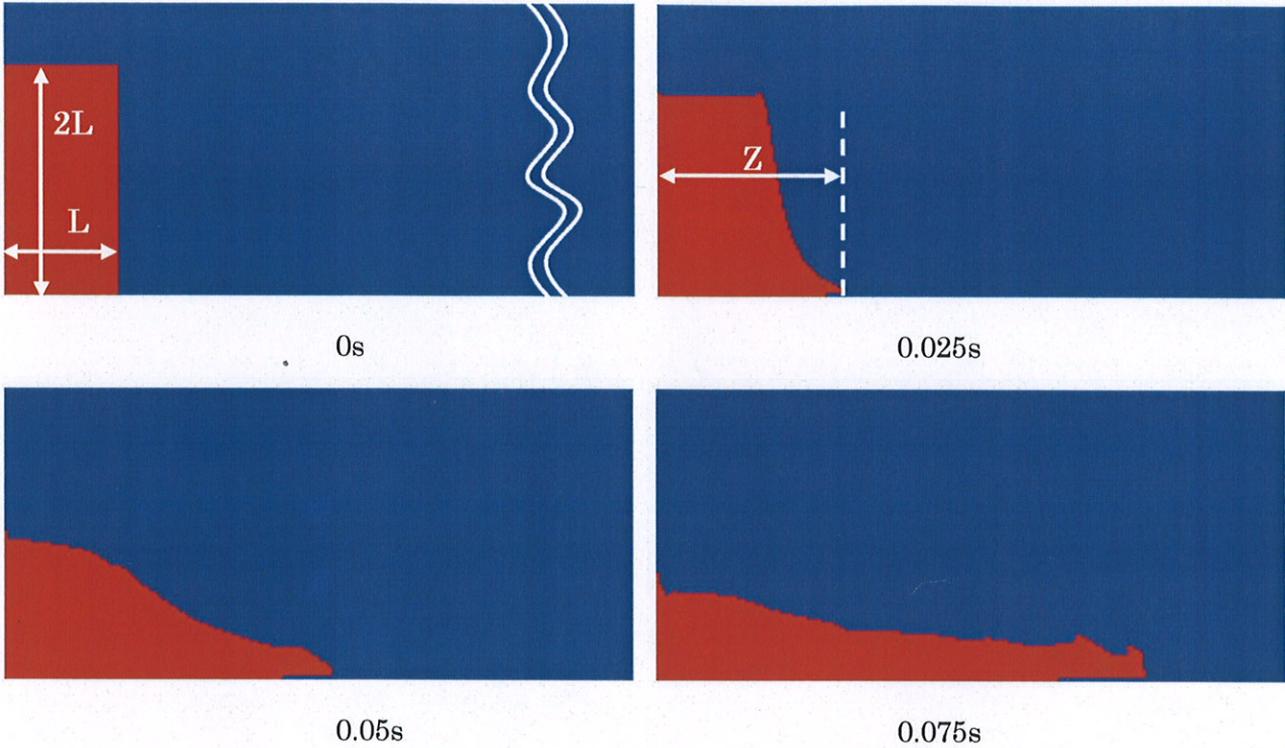
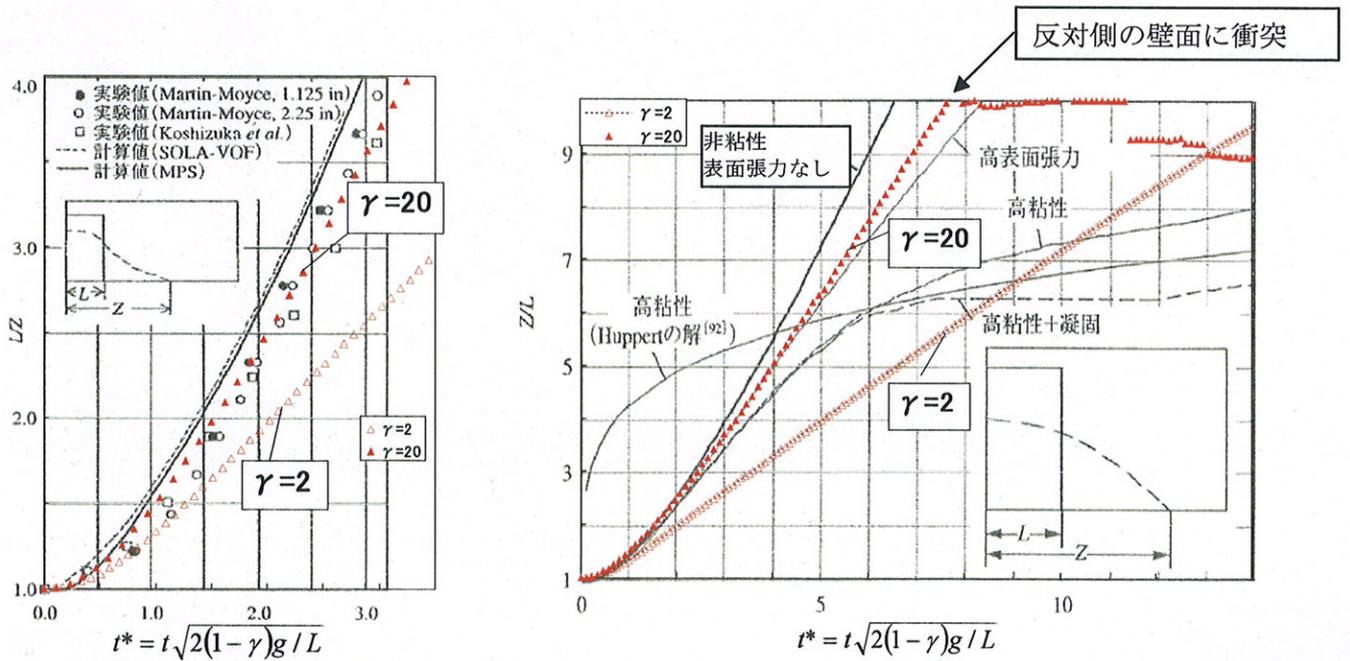


図5 ダムブレイクによる検証 (赤:液相, 青:気相)



(a) 実験及び他の解析との比較

(b) 粘性, 表面張力の影響

図6 液柱先端位置の変化(他の実験結果等は[1]より引用)

出典

[1] 第20回数値流体力学シンポジウム 講演原稿より転載

別添資料

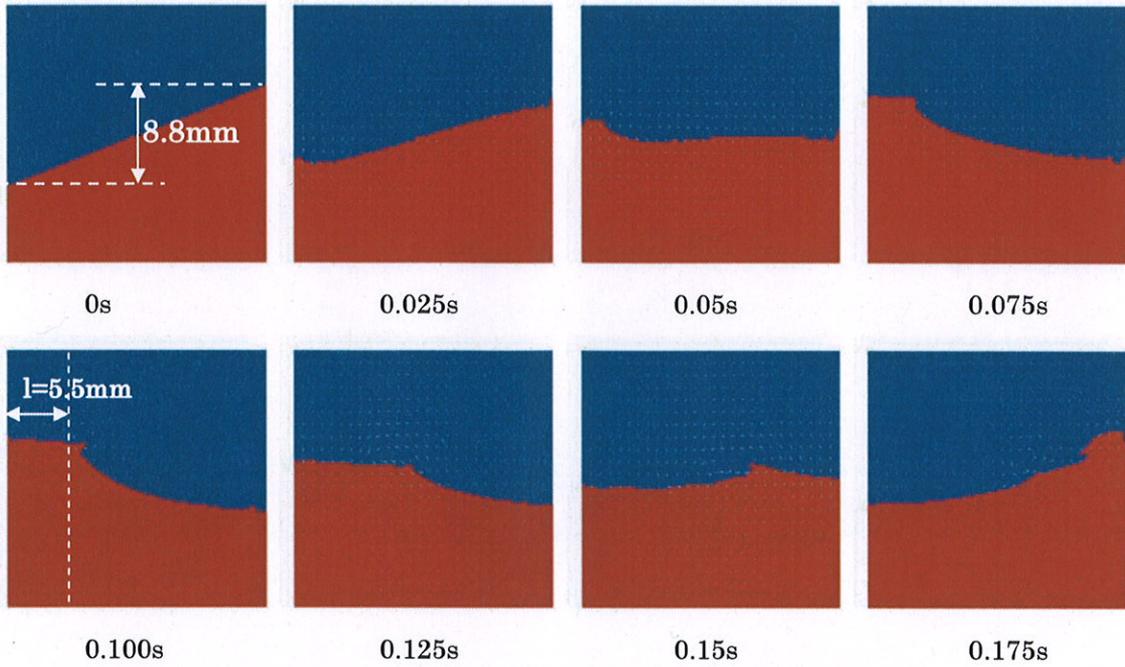


図7 スロッシングの解析結果 (赤:液相, 青:気相)

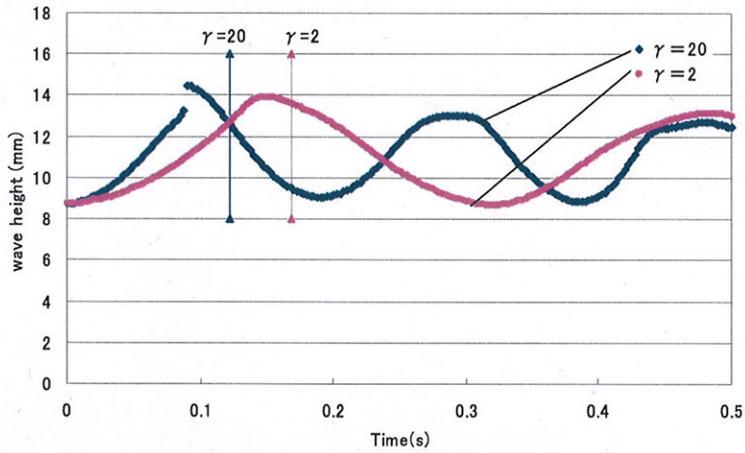


図8 スロッシング周期と理論値 (波の高さは容器側面から容器幅の 1/4 の位置での値)

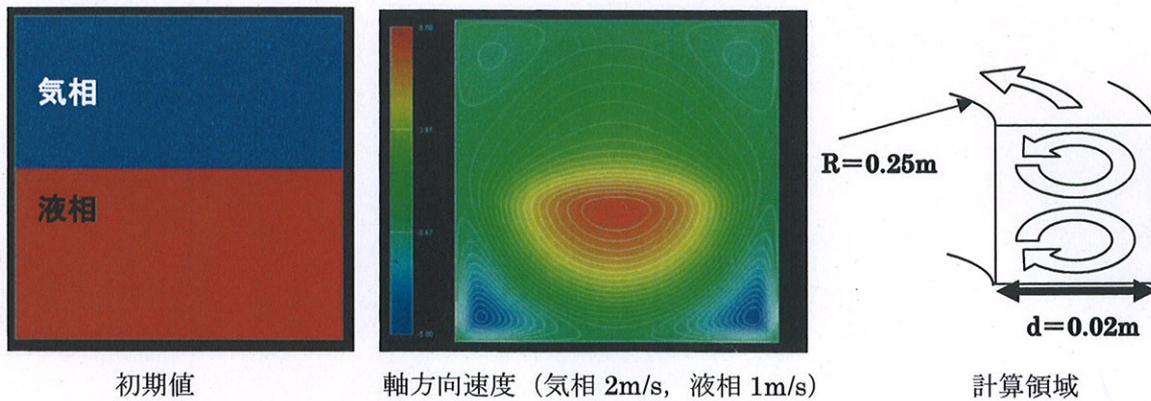
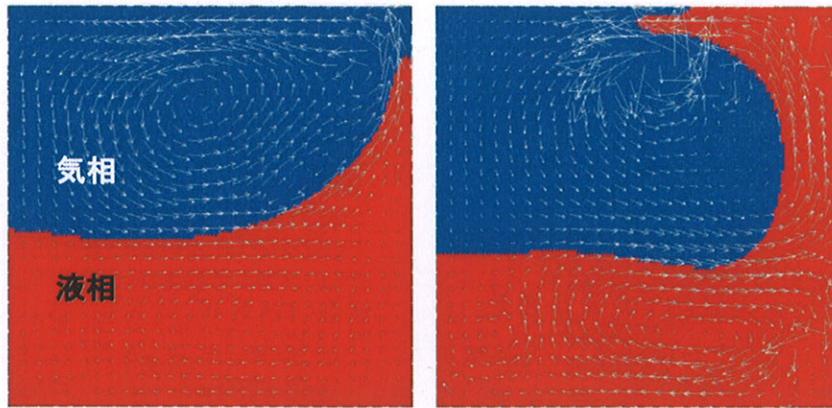


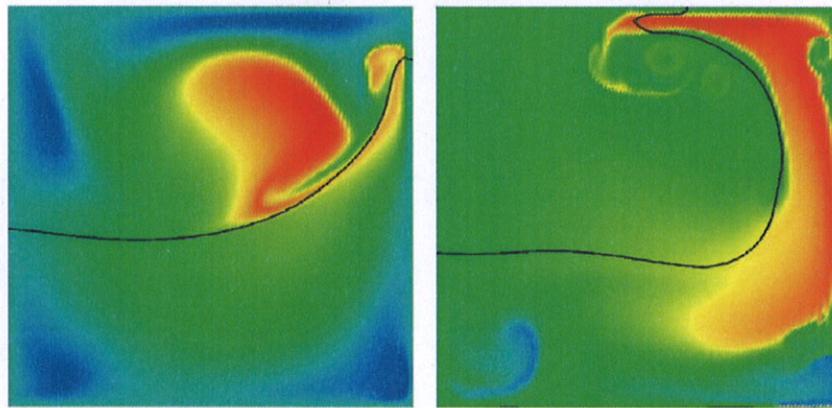
図9 矩形ヘリカルコイル管内二相流の解析条件

別添資料



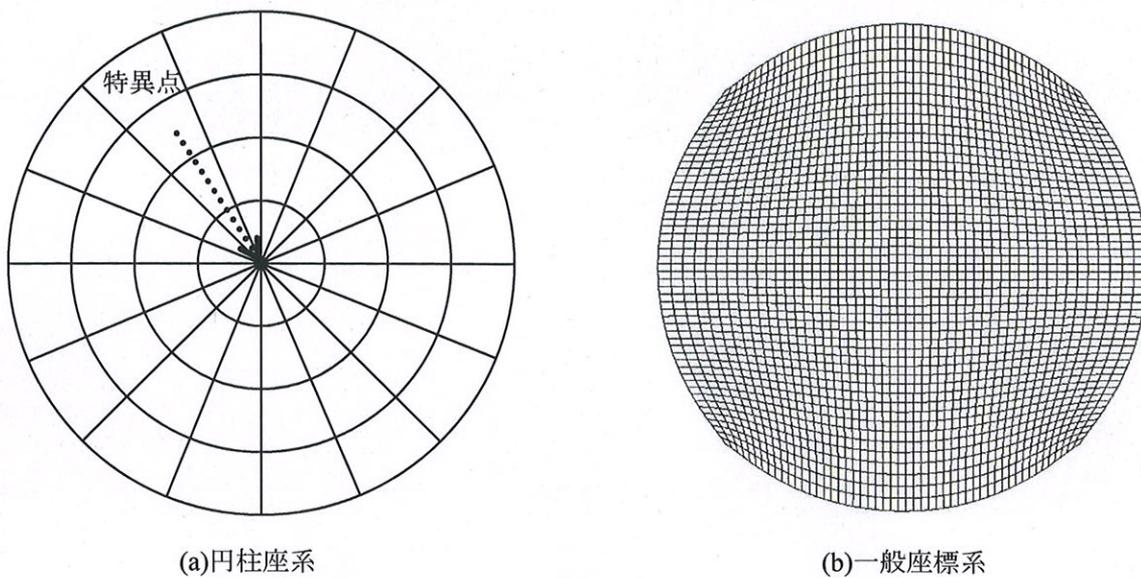
(a)  $u_L=1.0\text{m/s}$ ,  $u_G=2.0$ ,  $\gamma=20$       (b)  $u_L=2.0$ ,  $u_G=1.0$ ,  $\gamma=20$

図 10 矩形ヘリカルコイル管内二相流の気液分布



(a)  $u_L=1.0\text{m/s}$ ,  $u_G=2.0$ ,  $\gamma=20$       (b)  $u_L=2.0$ ,  $u_G=1.0$ ,  $\gamma=20$

図 11 軸方向速度分布



(a)円柱座系

(b)一般座標系

図 12 ヘリカルコイル断面の格子形成法の比較

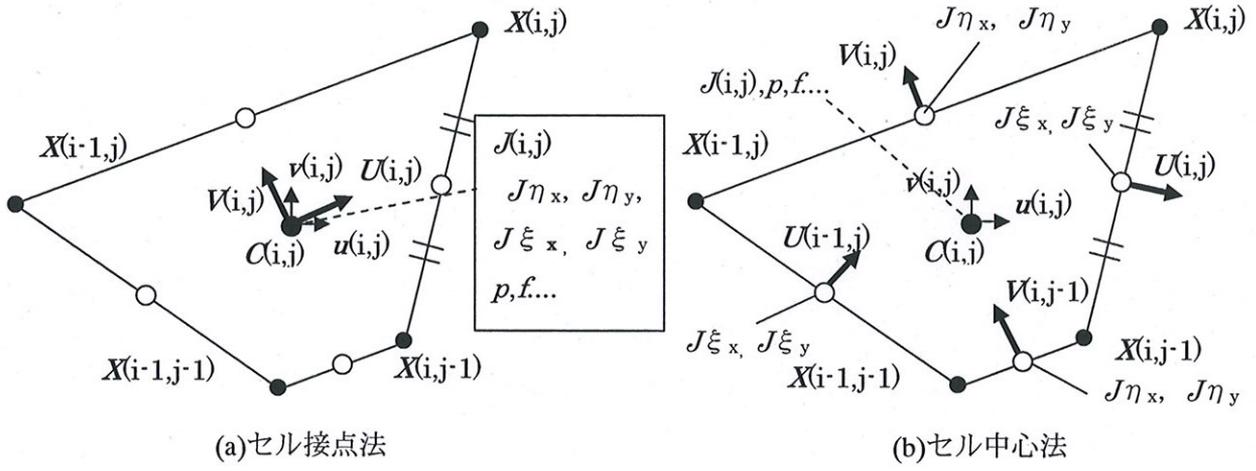


図 13 各格子における定義点(コロケード配置)

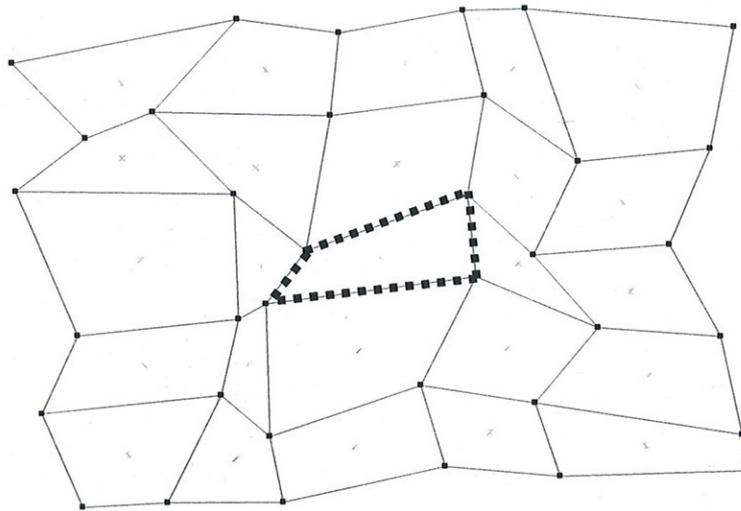


図 14  $\nabla \cdot \mathbf{u}$  検証用グリッド

出典

[1] 第 20 回数值流体力学シンポジウム 講演原稿より転載

## 2.10 博士研究員 (H17) 平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	高性能三酸化イオウ電気分解セルの開発		
研究者氏名	鈴木 知史		
研究協力者 所属・氏名	次世代部門 要素技術 U 炉心 構造材料 Gr 中桐 俊男	所属長 役職・氏名	浅山 泰 Gr リーダー
研究実施場所	大洗研究開発センター ナトリウム技術開発第一実験室		
通算研究期間 (予定)	平成 17 年 4 月 ~ 平成 20 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
<p>【研究目的】</p> <p>高速炉への適用を目的に開発が進められているハイブリッド熱化学法による水素製造サイクルのうち、約 500℃で行われる三酸化イオウ電解プロセスは、水素製造効率を決定する重要なプロセスである。このプロセスで使用される電解セルは、近年国内外で急速に開発が進められている低温作動型の固体酸化物型燃料電池 (SOFC) と同様なセル構造である。このセルは、SOFC と同様な電解質材料や電極材料より構成される。三酸化イオウの電気分解としては、三酸化イオウ分子の気相拡散律速や酸素原子の電極上の表面拡散律速等が考えられているが、十分明らかにされていない。したがって、第一原理計算を用いて原子レベルの視点から、三酸化イオウの律速過程や支配反応の解明を行う。また、解明した律速過程や支配反応に立脚して、固体電解質および電極材料の最適化を行う。さらに、最適化の結果に立脚してセルの設計を行うとともに、簡易セルを作製して SO<sub>3</sub> 電解実験と計算結果との整合性を確認する。</p>			
<p>【研究内容 (概要)】</p> <p>(1) 電極上の原子・分子の挙動の解明 現状で最も有力な電極材料であるプラチナや Pt-Ru 合金の SO<sub>3</sub> 電解時の電極表面上の SO<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 分子と解離・生成した酸素原子の挙動を明らかにする。これまでに行われていた表面反応や界面に関する実験結果を調査・分析するとともに、電極表面上の SO<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 分子と解離・生成した酸素原子の挙動の解明のため、化学結合的な評価のために相対論効果を加味した DV-X<math>\alpha</math> 分子軌道法を用い、また、エネルギーの評価のために PHASE を用いて、計算を実施する。</p> <p>(2) 三相界面近傍における原子・分子の挙動の解明 電解質 (YSZ やセリア)、電極 (プラチナや Pt-Ru 合金)、気相で構成される三相界面近傍について、相対論効果を加味した DV-X<math>\alpha</math> 分子軌道法による化学結合的な評価を行い、また、PHASE を用いてエネルギーの評価を行い、SO<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 分子の挙動を解明する。さらに、解離・生成した酸素原子の挙動を解明して、拡散領域やイオン電導領域に関する知見を得る。</p> <p>(3) SO<sub>3</sub> 電解メカニズムの解明と電極材料の最適化 電極上の SO<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 分子と酸素原子の挙動の計算結果、三相界面近傍の SO<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 分子と酸素原子の挙動の計算結果、および、電気化学的な実験結果と表面分析の結果によって、SO<sub>3</sub> の電気分解の支配反応や律速過程を解明する。さらに、解明した律速過程や支配反応に立脚して、プラチナや Pt-Ru 合金の電極材料、および、YSZ やセリアの電解質材料を最適化する。</p> <p>(4) 電解セルの設計と計算結果の確認 最適化した材料を用いた電解セルの設計を行う。また、簡易セルを作製して SO<sub>3</sub> 電解実験と計算結果との整合性を確認する。</p>			

## 【使用主要施設】

1. 大型計算機（科学技術計算機 HPC2500）
2. DV-X $\alpha$  分子軌道法プログラム
3. 並列計算機（Altix3700）
4. PHASE（Advance Soft 社）

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 18 年度は、電極上の原子・分子の挙動の解明・三相界面近傍における原子・分子の挙動の解明・SO<sub>3</sub> 電解メカニズムの解明と電極材料の最適化に関する計算を行った。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1. 電極上の原子・分子の挙動の解明

## 1.1 目的

これまで、電極表面上に吸着した SO<sub>3</sub> 分子の吸着配置を明らかにした。この吸着配置において、電極上に吸着した SO<sub>3</sub> 分子と Pt 表面原子の間の電子の授受や化学結合性等の相互作用を評価する。また、SO<sub>2</sub> の脱離エネルギーと吸着酸素原子の電極表面挙動を明らかにする。

## 1.2 計算方法

## (1) 吸着配置とエネルギーの計算

相対論を考慮した全エネルギーの計算が可能な第一原理計算として、PHASE を用いた。計算はスラブモデルにより行った。これまで、Pt 表面の緩和と SO<sub>3</sub> の Pt 吸着に関する計算を行ったが、さらに、SO<sub>2</sub> 分子と吸着酸素原子に関する計算を行い、SO<sub>2</sub> 分子の Pt(111)面からの脱離エネルギーと吸着酸素原子の表面移動のエネルギー障壁を計算した。

(2) SO<sub>3</sub> の Pt(111)面上の化学結合状態

PHASE によって得られた 2 種類の安定な吸着配置について、DV-X $\alpha$  法を用いてクラスターモデルにより、吸着した SO<sub>3</sub> 分子と Pt 表面原子の間の電子の授受や化学結合性等の相互作用を評価した。なお、Pt は重元素であり相対論を加味した計算が必要なるため、相対論効果を加味した DV-X $\alpha$  法により計算を実施した。使用したクラスターモデルを図 1 に示す。なお、図 1 の 2 種類の吸着配置をそれぞれ A 配置と B 配置とする。なお、A 配置において、Pt 表面原子と結合している O 原子を O(1)、結合していない原子を O(2)とする。

## 1.3 計算結果

(1) Pt 表面上の SO<sub>3</sub> の化学結合状態

## ①有効電荷

表 1 に、DV-X $\alpha$  法により計算した SO<sub>3</sub> 分子、A 配置の SO<sub>3</sub>、B 配置の SO<sub>3</sub> についての、有効電荷を示す。表 1 より、両方の配置において、SO<sub>3</sub> 吸着時に Pt 表面から SO<sub>3</sub> へ電荷移動が起こっていることが分かる。特に、S 原子に電荷が移動している。一方、O 原子への電荷移動は小さい。

## ②S-O および O-O 間の相互作用

表 2 に、DV-X $\alpha$  法により計算した SO<sub>3</sub> 分子、A 配置の SO<sub>3</sub>、B 配置の SO<sub>3</sub> についての、結合次数を示す。表 2 より、SO<sub>3</sub> 分子において S-O の結合次数は 0.55 である。一方、A 配置において、S-O(1) の結合次数は 0.33 であり、S-O(2) の結合次数は 0.52 である。また、B 配置において、S-O の結合は 0.35 である。したがって、O 原子が Pt 表面原子に結合すると S-O 間の結合が弱まる。

また、SO<sub>3</sub> 分子において O-O の結合次数は -0.18 であり、Pt 表面の吸着状態では -0.15 - -0.14 であり、変化は小さい。したがって、SO<sub>3</sub> の吸着による O-O 間の相互作用への影響は小さい。

### ③S-Pt および O-Pt 間の相互作用

表 2 より、A 配置では S と最近接の Pt との結合次数は 0.44 であり、強い結合が形成されている。一方、第二近接の Pt 原子との結合次数は -0.26 である。O(1) と最近接の結合次数は 0.19 であり、第二近接との結合次数は -0.24 である。さらに、外側の 9 個の Pt 原子との結合次数は -0.11 である。したがって、O(1) 原子は Pt 表面から結合性と反結合性の作用を受け、かつ、反結合性の作用が強い。

#### (2) 状態密度

##### ①Pt 表面と SO<sub>3</sub> の状態密度

SO<sub>3</sub> が Pt 表面に吸着する前後の Pt 表面-SO<sub>3</sub> 系の電子状態を比較するため、DV-X $\alpha$  法で計算した状態密度を図 2-5 に示す。ただし、フェルミ準位を 0 に設定している。また、A 配置では、吸着した SO<sub>3</sub> の酸素原子は 2 種類に分類できる。また、図 2(a), 3(a) は A 配置について、図 2(b), 3(b) は B について示してある。Pt 表面原子に結合している酸素原子と Pt 表面から離れている酸素原子であり、それぞれ O(1) と O(2) とする。図 2(a) と図 3(a) では、A 配置で吸着した SO<sub>3</sub> の O(1) と O(2) との比較のため、SO<sub>3</sub> 分子の酸素原子の成分も 2 個分と 1 個分に分けて示してある。

図 2 に Pt 成分と SO<sub>3</sub> 成分の状態密度を示す。図 2(a) と (b) の両方において、Pt 表面との相互作用のため、フェルミ準位直下 (-6-0 eV) における Pt 表面原子と結合している酸素成分は、SO<sub>3</sub> の吸着により幅広となり、また、SO<sub>3</sub> 分子の LUMO (0.90 eV) は吸着によって消失していることが分かる。

##### ②S と O の部分状態密度

図 3 に S 3s・3p と O 2s・2p の部分状態密度を示す。図 3(a) と (b) の両方において、フェルミ準位直下の SO<sub>3</sub> 成分の広がり、主として O 2p 成分によること、SO<sub>3</sub> 分子の LUMO は、ほぼ S 3p と O 2p 成分からなり、SO<sub>3</sub> の吸着により占有領域へ移動することが分かった。

##### ③S と Pt の部分状態密度

図 4 に A 配置の 3s・3p と Pt 5d-6p の部分状態密度を示す。S 3p 成分と Pt 5d 成分は -5-2 eV 相互作用していることが分かった。ただし、S 3p 成分は少ない。また、この領域を除く占有領域では、S 3s・3p 成分は、SO<sub>3</sub> の吸着に際して、エネルギーのみ変化しているが、非占有領域では、大きく変化している。B 配置も同様である。

##### ④O と Pt の部分状態密度

図 5 に A 配置の O 2s・2p と Pt 5d-6p の部分状態密度を示す。ただし、Pt 表面原子に結合している O のみを考慮する。Pt 表面原子と結合している O 2p 成分は、占有領域においては、大半は Pt と混成して幅広になっていることが分かる。また、O 2s 成分はほとんど占有領域にあり、SO<sub>3</sub> の吸着に際して、エネルギーのみ変化している。さらに、非占有領域では O 成分は大きく変化している。B 配置も同様である。

#### (3) SO<sub>2</sub> の脱離エネルギー

表 3 に、A 配置と B 配置における、SO<sub>3</sub> の吸着エネルギー、および、吸着状態の SO<sub>3</sub> から SO<sub>2</sub> と吸着酸素原子に分離して SO<sub>2</sub> 分子が脱離するエネルギーを示す。なお、文献による調査から、吸着酸素原子は Pt(111) 面上では、fcc ハローサイトが最も安定である。SO<sub>2</sub> 分子と吸着酸素原子のエネルギーを計算することにより、SO<sub>2</sub> の脱離エネルギーを計算した。A 配置からの方が SO<sub>2</sub> の脱離エネルギーが小さかった。

#### (4) SO<sub>3</sub> の解離過程の推定

これまでの結果から、SO<sub>3</sub> の酸素原子が Pt 表面原子と結合すると、S-O 結合が弱まる。これは LUMO が占有領域に移動して、S-O 間の反結合性の軌道へ電荷移動が起こるためと考えられる。また、S-O 結合が弱まることにより、SO<sub>3</sub> の SO<sub>2</sub> と吸着酸素原子への解離が促進される。

SO<sub>2</sub> の脱離に関しては、表 2 より、A 配置と B 配置の両方において、S-O 結合の方が、O-Pt 表面の

結合よりも強い。したがって、Pt 表面に O 酸素が残ったまま、S-O 結合が切れて、SO<sub>2</sub> が Pt 表面から脱離することはないと考えられる。したがって、SO<sub>2</sub> は SO<sub>3</sub> から直接脱離せず、Pt 表面上で SO<sub>2</sub> と吸着酸素原子に分離した後、SO<sub>2</sub> が Pt 表面から脱離すると考えられる。

## 2. 三相界面近傍における原子・分子の挙動の解明

### 2.1 三相界面近傍における分子の挙動の理論計算

三相界面近傍のモデルの PHASE による構造最適化の計算が終了した。現在は、三相界面近傍の SO<sub>3</sub> の吸着配置とエネルギーの計算を進めている。

### 2.2 三相界面近傍の酸素原子の挙動の理論計算

SO<sub>3</sub> の吸着状態の計算を平行して、三相界面近傍の吸着酸素原子の吸着配置とエネルギーの計算を進めている。

## 3. SO<sub>3</sub> 電解メカニズムの解明と電極材料の最適化

### 3.1 SO<sub>3</sub> 電解メカニズムの解明

#### (1) SO<sub>3</sub> 電解メカニズムの推定

SO<sub>3</sub> 電気分解時の面積導電率は、これまで報告したように電極表面拡散律速の場合は、

$$\sigma_E = \frac{4FB\lambda c a_0(g)^* P(O_2)^{1/2}}{(a_0(g)^* + P(O_2)^{1/2} / K)^2 \delta K}$$

吸着・解離反応律速の場合は、

$$\sigma_E = \frac{8F^2 A k_a a_0(g)^* K P(SO_3)}{RT(P(O_2)^{1/2} + K a_0(g)^*)}$$

と表すことができる。ただし、 $F$  はファラデー定数、 $B$  は三相界面の長さ、 $\lambda$  は吸着酸素原子の易動度、 $c$  は吸着サイトの密度、 $a_0(g)^*$  は被覆率 1/2 の場合に気相の酸素分子と平衡状態にある吸着酸素原子の活量、 $P(O_2)$  は酸素分子の圧力、 $\delta$  は電極表面上の拡散距離、 $A$  は電極表面の有効面積、 $k_a$  は酸素の電極表面の吸着反応の速度定数を示している。また、 $k_d$  を酸素の電極表面の吸着の逆反応の速度定数として、 $a_0(g)^* = k_a / k_d$  が成立する。

ここで、 $B$ 、 $c$ 、 $\delta$ 、 $A$  は、電極粒子の大きさや表面の形状で決まる。一方、 $\lambda$  と  $k_a$  と  $k_d$  は、電子状態に起因する。 $\lambda$  は酔歩理論より

$$\lambda = C \frac{z e a^2 f_0}{kT} \exp\left(-\frac{G_m}{kT}\right) = C \frac{z e a^2 f_0}{kT} \exp\left(\frac{S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right)$$

と表すことができる。また、 $k_a$  と  $k_d$  は遷移状態理論より

$$k_a = \frac{kT}{h} \frac{q_{TS(a)}}{q_{SO_3(g)}} \exp\left(-\frac{E_{a(a)}}{kT}\right) \quad k_d = \frac{kT}{h} \frac{q_{TS(d)}}{q_{SO_2(g)} q_{O(ad)}} \exp\left(-\frac{E_{a(d)}}{kT}\right)$$

ただし、 $G_m$ 、 $S_m$ 、 $H_m$  は、移動の自由エネルギー、そのエントロピー、そのエンタルピーであり、また、 $E_{a(a)}$  と  $E_{a(d)}$  は、SO<sub>3</sub> の吸着・解離の正反応と逆反応の活性化エネルギー、 $q_{TS(a)}$ 、 $q_{TS(d)}$ 、 $q_{SO_3(g)}$ 、 $q_{SO_2(g)}$ 、 $q_{O(ad)}$  は、吸着解離の正反応の遷移状態、逆反応の遷移状態、SO<sub>3</sub> 分子、SO<sub>2</sub> 分子、吸着酸素原子の分配関数である。これらの活性化エネルギーと分配関数は、第一原理計算により見積もることが可能である。

#### (2) 活性化エネルギーの計算

SO<sub>3</sub> 電解メカニズムの推定するため、PHASE の面内拘束機能を用いて、活性化エネルギーの計算を進めている。吸着酸素原子の Pt 表面上の表面拡散のエネルギー障壁は 0.47 eV という結果が得られ、STM の測定結果から見積もった 0.43 eV とほぼ一致した。吸着酸素原子の拡散経路を図 6 に、経路上

のエネルギーを図 7 に示す。また、より正確に活性化エネルギーを計算するため、PHASE の追加プログラムとしてナレッジ・エラスティック・バンド法(NEB 法)のプログラムの実用化を進めている。

### 3.2 電極材料と電解質材料の最適化

#### (1) Cu についての検討

Pt の以外に、耐  $\text{SO}_3$  性と優れた触媒特性の期待できる電極材料として、Cu について、(111)面の  $\text{SO}_3$  の吸着状態の計算を行った。その結果、Pt における A 配置と B 配置の類似構造を含めて、少なくとも 7 種類の安定な吸着構造が存在して、 $\text{SO}_3$  の吸着エネルギーは 2.5~3.0 eV であり、Pt よりも吸着エネルギーが大きいことが分かった。また、Cu 表面上では、Pt において比較的安定である A 配置の類似構造は、格子定数が小さいこともあり、 $\text{SO}_3$  の形状が正四面体から大きく歪み、他の吸着構造に較べて不安定(吸着エネルギー 2.5 eV)になることが分かった。さらに、これまで、 $\text{SO}_2$  や  $\text{SO}_3$  の金属表面の吸着について、類似構造の報告が無く比較的安定である(吸着エネルギー 2.8 eV)特異な吸着構造が存在することが分かった。

#### (2) Au についての検討

Au について、(111)面の  $\text{SO}_3$  の吸着状態の計算を行った。その結果、Pt における A 配置と B 配置の類似構造が存在することが分かった。現在、Ir や Ru についても計算を進めている。

#### 【今後の予定 (翌年度以降の概要)】又は【成果の反映状況】

平成 19 年度は、より精密な計算手法を用いて  $\text{SO}_3$  電解メカニズムの解明、電極材料の最適化を継続実施するとともに、電極材料として Au、Ir および Ru を用いて実施済みの  $\text{SO}_3$  電解実験結果との比較により、電極材料最適化に関する計算結果の整合性を評価する予定である。

#### 【研究成果の公表】

##### 1. 論文発表(査読付き)

- [1] C. Suzuki, T. Nakagiri, and K. Aoto, "The refinement of the rate determining process in sulfur trioxide electrolysis using the electrolysis cell", International Journal of Hydrogen Energy, in press.
- [2] C. Suzuki and T. Nakagiri, "Evaluation for the configurational and electronic state of  $\text{SO}_3$  adsorbed on Pt surface", Chemical Physics, 投稿中.
- [3] C. Suzuki *et al.*, "Calculation of X-ray absorption near edge structure of  $\text{CeO}_2$  using a model cluster", Chemical Physics, 投稿中.
- [4] C. Suzuki and T. Nakagiri, "Clarification of the mechanism of sulfur trioxide electrolysis—Evaluation of  $\text{SO}_3$  and O Atom Adsorbed on Pt Surface—", Journal of Nuclear Science and Technology, 投稿中.
- [5] C. Suzuki and T. Nakagiri, "Sulfur trioxide adsorption on Pt surface", Advances in Quantum Chemistry, 掲載予定.

##### 2. 論文発表(査読なし)

- [1] 鈴木知史, 中桐俊男, "三酸化イオウの Pt 表面への吸着", DV-X $\alpha$  研究協会会報 19, 161-168 (2006).

##### 3. 口頭発表

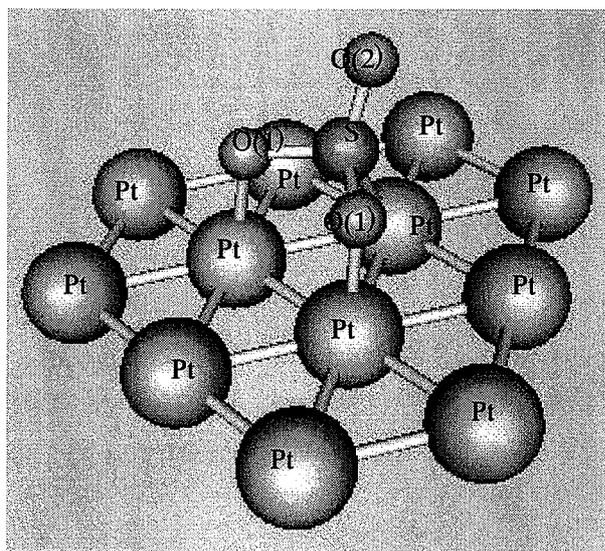
- [1] C. Suzuki and T. Nakagiri, "Sulfur trioxide adsorption on Pt surface", The 4<sup>th</sup> International Conference on DV-X $\alpha$  Method, Jeju, Korea (2006).
- [2] 鈴木知史, 中桐俊男 "高速増殖炉に適用可能な熱電併用水素製造システムの開発(6)ー第一原理計算による  $\text{SO}_3$  分子の Pt 電極表面への吸着挙動の評価ー", 日本原子力学会 2006 年秋の年会, 札幌 (2006).
- [3] C. Suzuki and T. Nakagiri : "Clarification of the mechanism of sulfur trioxide electrolysis", The 10<sup>th</sup> ISSP International Symposium on Nanoscience at Surfaces, Kashiwa (2006).
- [4] 鈴木知史 : "SO<sub>3</sub> 分子の Pt 電極表面への吸着挙動の評価", 日本化学会関東支部茨城地区研究交流会", 日立 (2006).

表1 S と O と SO<sub>3</sub> の有効電荷  
(出典 ; 鈴木知史, 中桐俊男 : DV-X $\alpha$ 研究会会報 19 (2006) p.164)

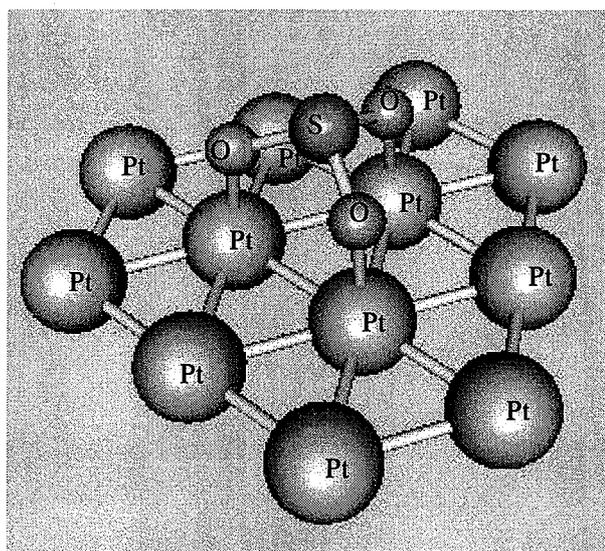
	SO <sub>3</sub> 分子	A 配置	B 配置
S	1.83	1.57	1.42
O	-0.61	O(1): -0.68 O(2): -0.74	-0.74
SO <sub>3</sub>		-0.50	-0.80

表2 S と O と Pt 間の結合次数  
(出典 ; 鈴木知史, 中桐俊男 : DV-X $\alpha$ 研究会会報 19 (2006) p.164)

	SO <sub>3</sub> 分子	A 配置		B 配置
S-O	0.55	S-O(1): 0.33	S-O(2): 0.52	0.35
O-O	-0.18	O(1)-O(1): -0.14	O(1)-O(2): -0.15	-0.15
O-SO <sub>2</sub>	0.19	O(1)-SO <sub>2</sub> : 0.05	O(2)-SO <sub>2</sub> : 0.22	0.05
S-Pt (最近接原子)		0.44		-0.08
S-Pt (第二近接原子)		-0.26		
S-Pt <sub>9</sub> (外側)		-0.05		0.00
S-Pt 表面		0.13		-0.24
O-Pt (最近接原子)		O(1)-Pt: 0.19	O(2)-Pt: -0.13	0.17
O-Pt <sub>2</sub> (第二近接原子)		O(1)-Pt: -0.24	O(2)-Pt: 0.01	-0.08
O-Pt <sub>9</sub> (外側)		O(1)-Pt: -0.11	O(2)-Pt: 0.00	-0.15
O-Pt 表面		O(1)-Pt: -0.16	O(2)-Pt: -0.12	-0.06
SO <sub>3</sub> -Pt 表面		-0.31		-0.42



(a)



(b)

図1 DV-X $\alpha$ 法の計算に用いたクラスターモデル(a)A配置(b)B配置  
(出典 ; 鈴木知史, 中桐俊男 : DV-X $\alpha$ 研究会会報 19 (2006) p.166)

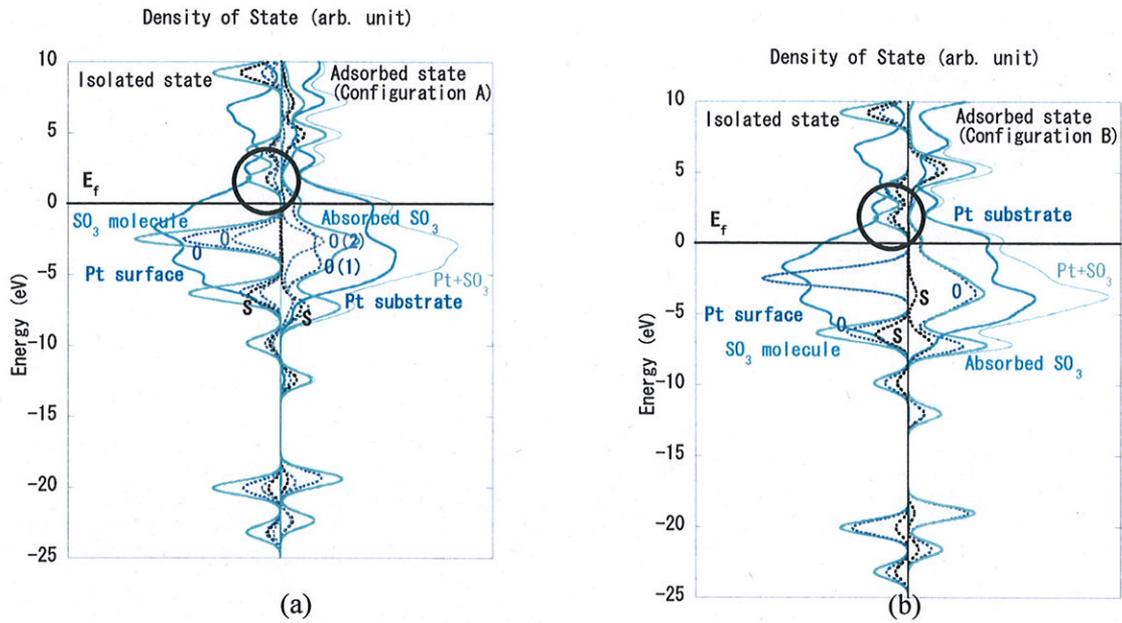


図2 Pt成分とSO<sub>3</sub>成分の状態密度のSO<sub>3</sub>吸着前後の比較(a)A配置(b)B配置  
(出典；鈴木知史, 中桐俊男：DV-X $\alpha$ 研究会会報 19 (2006) p.167)

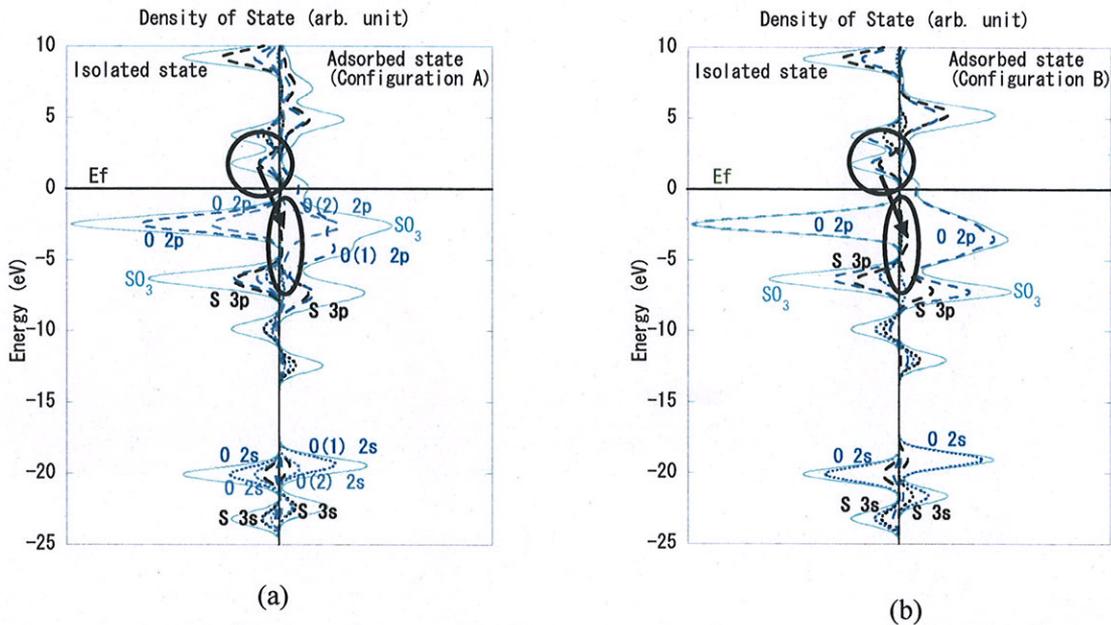


図3 S成分とO成分の状態密度のSO<sub>3</sub>吸着前後の比較(a)A配置(b)B配置  
(出典；鈴木知史, 中桐俊男：DV-X $\alpha$ 研究会会報 19 (2006) p.167)

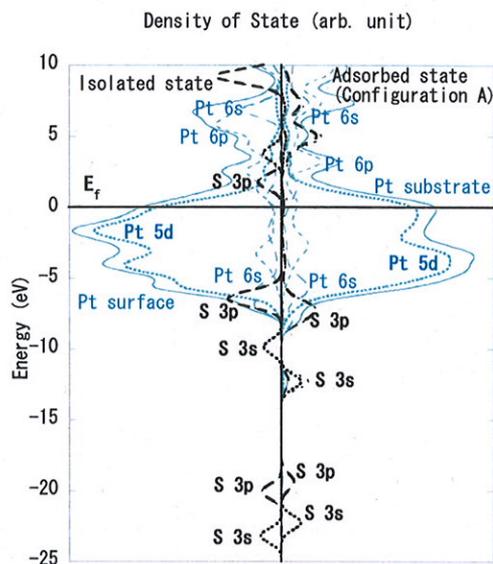


図4 S成分とPt成分の状態密度のSO<sub>3</sub>吸着前後の比較(A配置)

(出典；鈴木知史, 中桐俊男；

DV-X $\alpha$ 研究会会報 19 (2006) p.167)

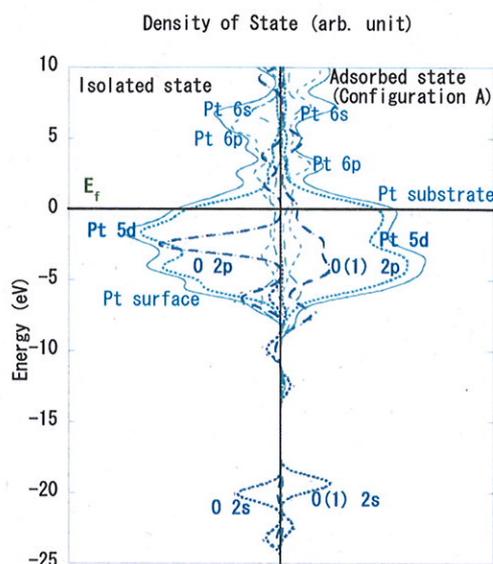


図5 O成分とPt成分の状態密度のSO<sub>3</sub>吸着前後の比較(A配置)

(出典；鈴木知史, 中桐俊男；

DV-X $\alpha$ 研究会会報 19 (2006) p.167)

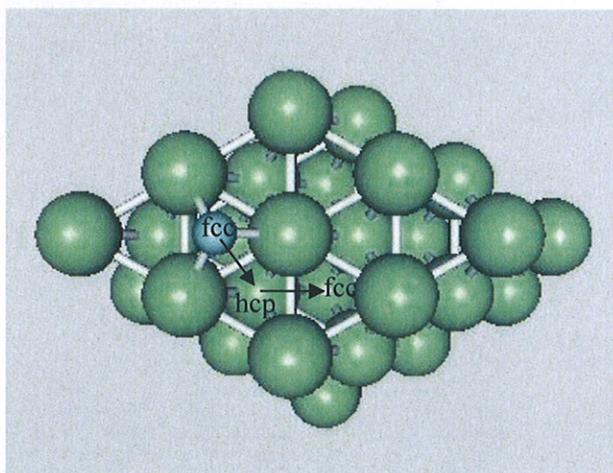


図6 Pt(111)面上の吸着酸素原子の表面拡散経路  
(出典；C. Suzuki and T. Nakagiri : Journal of Nuclear Science and Technology (投稿中))

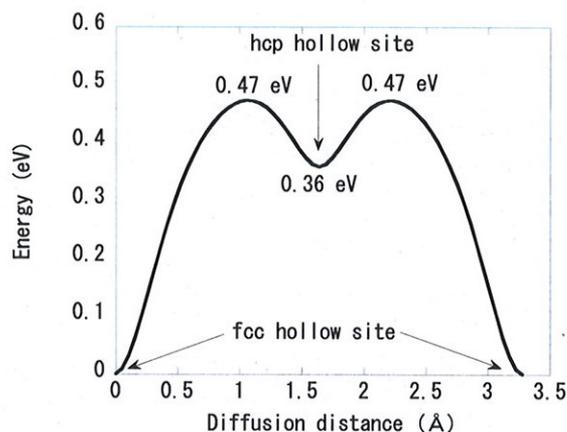


図7 Pt(111)面上の吸着酸素原子の表面拡散におけるエネルギー経路  
(出典；C. Suzuki and T. Nakagiri : Journal of Nuclear Science and Technology (投稿中))

2.11 産学連携協力研究員（H17）平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	地下深部岩盤の時間依存性挙動の解明と長期安定性評価手法の開発		
研究者氏名	羽柴 公博		
研究協力者 所属・氏名	地層処分研究開発部門 結晶質岩地質環境研究グループ 瀬野 康弘	所属長 役職・氏名	Gr リーダー 内田 雅大
研究実施場所	東濃地科学センター 瑞浪超深地層研究所		
通算研究期間 (予定)	平成 17 年 4 月 ~ 平成 20 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>高レベル放射性廃棄物の地層処分施設は、建設・操業時だけではなく、施設閉鎖後も数千年から数万年にわたる安定性評価が必要である。地下構造物の安定性に関しては、主に土木工学や鉱山学の分野で重点的に検討されてきているが、前提とされている使用期間はせいぜい 100 年程度である。すなわち、地下深部に設けられる坑道の時間依存性挙動に関する知見は十分ではなく、長期安定性評価手法については未だ検討の余地が多い。</p> <p>そこで本研究では、坑道の長期安定性評価手法の高精度化を目的とする。本研究の特徴および新規性は、三次元応力下における坑道の時間依存性挙動の解明と、岩盤物性値のばらつきが坑道の時間依存性挙動に及ぼす影響の評価を通して、坑道の長期安定性評価手法を高精度化する点である。</p> <p>大深度立坑は地下へのアクセス坑道や換気施設として重要であるが、長期安定性評価においては、重力の作用や深度方向の変形特性の把握が欠かせない。また、軸方向初期地圧を受ける坑道の長期安定性評価においても、三次元応力下における時間依存性挙動の解明が重要である。そこで、三次元応力下での坑道の時間依存性挙動を解明する。</p> <p>坑道の長期安定性評価において、岩盤物性値のばらつきの影響を評価することは重要と考える。従来から、岩石の物性値のばらつきについては室内試験や理論、数値シミュレーションにより検討が行われてきている。しかし、原位置岩盤の物性値のばらつきに関する研究は少なく、さらに、そのばらつきが地下構造物の長期安定性に及ぼす影響についてはほとんど知られていない。そこで、原位置岩盤の物性値のばらつきを評価し、坑道の長期安定性に及ぼす影響を検討する。</p>			
<p><b>【研究内容（概要）】</b></p> <p>1. 岩石の時間依存性挙動を表す力学モデルの調査と検証</p> <p>過去に提案された岩石の力学モデルを調査し、シミュレーションプログラムに組み込むモデルを選定する。その際、過去に行われた試験結果（強度試験、クリープ試験など）や、独自に実施する複雑な応力条件下での試験結果（多段階クリープ試験）を用いて、力学モデルの検証を行う。</p> <p>2. 原位置計測結果の調査</p> <p>過去に取得された原位置計測結果を調査し、坑道周辺岩盤の時間依存性挙動について検討する。得られた結果を用いて、数値シミュレーションにおいて検討すべき課題を整理する。</p> <p>3. 岩盤物性値のばらつきの評価</p> <p>ボーリング孔を用いた調査結果を整理し、原位置岩盤の物性値のばらつきを評価する。得られた結果を用いて、数値シミュレーションにおいて検討すべき課題を整理する。</p>			

## 4. 数値シミュレーションによる坑道の時間依存性挙動と長期安定性の評価

独自に開発した有限要素法のプログラムに、1. で選定した力学モデルを組み込む。数値シミュレーションにより、三次元応力下における坑道の時間依存性挙動の解明と岩盤物性値のばらつきが坑道の時間依存性挙動に及ぼす影響の評価を行う。

## 【使用主要施設】

瑞浪地科学研究館

空圧式クリープ試験機、片持梁式変位計、アンプ、デジタルマルチメータ、計測用計算機。

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 17 年度は、複雑な応力条件下でのクリープ試験、および、原位置計測結果の調査を実施した。

平成 18 年度は、岩石の時間依存性挙動を表す力学モデルの調査と検証、岩盤物性値のばらつきの評価、および、数値シミュレーションによる坑道の時間依存性挙動と長期安定性の評価を実施した。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1. 岩石の時間依存性挙動を表す力学モデルの調査と検証

岩石の時間依存性挙動を考えるうえで、力学モデルは、i) 強い非線形性を持つ、ii) 種々の载荷条件下に適用できる、iii) 強度破壊点以降の歪軟化特性や破壊を表現できる、という特徴を備える必要がある。ここでは次式のように、歪  $\varepsilon$  を弾性歪  $\varepsilon_e$  と非弾性歪  $\varepsilon_v$  に分けて考える。

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v = \lambda \sigma + \varepsilon_v \quad (1.1)$$

$\sigma$  と  $\lambda$  は、それぞれ応力とコンプライアンスである。本研究での調査結果によると、粘弾性論の立場から  $\varepsilon_v$  に時間の効果を組み込んだ山口他<sup>1)</sup>のモデル、塑性論の立場から  $\varepsilon_v$  に時間の効果を組み込んだ Fakhimi et al.<sup>2)</sup> や足立他<sup>3)</sup>のモデル、さらに、 $\lambda$  に時間の効果を組み込んだ大久保他<sup>4)</sup>のモデルが、上記の重要な 3 つの特徴を有していた。このうち、塑性論の立場から提案された力学モデルは、主に軟岩を対象としている。本研究では、地下構造物の長期挙動をシミュレートする際、岩種の違いによる影響も検討対象としている。すなわち、軟岩から硬岩までを扱える、山口他<sup>1)</sup>や大久保他<sup>4)</sup>が提案した力学モデルが有効と考える。いずれの力学モデルとも、破壊が進行する速度（山口他<sup>1)</sup>では非弾性歪の増加速度、大久保他<sup>4)</sup>ではコンプライアンスの増加速度）が、応力のべき乗に比例している。そこで、これらの力学モデルが、昨年度取得した実験結果や過去の研究結果を再現できるかどうかを検証した。

破壊が進行する速度が応力  $\sigma$  の  $n$  乗に比例する場合、損傷の程度は次式の  $\tau$  で表される。

$$\tau = \int \sigma^n dt \quad (1.2)$$

$\tau$  が一定値  $T$  に達すると破壊が生じるとすると、応力速度  $C$  の強度試験では次式が成り立つ。

$$\sigma_f = \{T(n+1)C\}^{\frac{1}{n+1}} \quad (1.3)$$

強度が载荷速度  $C$  の  $1/(n+1)$  乗に比例することは、軟質な堆積岩から硬質な花崗岩までを対象とした実験により確認されている<sup>4,5)</sup>。一方、クリープ試験では  $\sigma = \sigma_c$  (一定) のため次式となる。

$$t_c = \frac{T}{\sigma_c^n} \quad (1.4)$$

クリープ寿命  $t_c$  がクリープ応力  $\sigma_c$  の  $n$  乗に反比例することも、軟質な堆積岩から硬質な花崗岩までを対象とした実験により確認されている<sup>6,7)</sup>。さらに、強度の载荷速度依存性から求められた  $n$  とクリープ寿命から得られた  $n$  が良く一致することも指摘されている<sup>8)</sup>。すなわち、破壊が進行する速度が  $\sigma^n$  に比例するとした力学モデルは、広範囲にわたる岩種について、強度の载荷速度依存性とクリープ寿命の応力依存性をうまく説明できることが確認された。

次に、より複雑な応力条件下での時間依存性挙動について検討した。クリープ応力を段階的に増加させる多段階クリープ試験では、 $\tau$  は次式となり、 $\tau$  が  $T$  に達すると破壊が生じることになる。

$$\tau = \sum_i (\sigma_{ci}^n t_{ci}) \quad (1.5)$$

ここで、 $i$  番目のクリープ応力を  $\sigma_{ci}$ 、その応力での継続時間を  $t_{ci}$  とした。山口他<sup>9)</sup> は花崗岩の多段階クリープ試験結果を用いて、この考え方の妥当性を示している。さらに、昨年度取得した堆積岩の多段階クリープ試験結果についても、この考え方が適用できることがわかった。

破壊の進行する速度が応力のべき乗に比例する山口他<sup>1)</sup> や大久保他<sup>4)</sup> のモデルは、比較的単純な応力条件下だけでなく、やや複雑な応力条件下での時間依存性挙動もうまく説明できることがわかった。そこで、本研究での数値シミュレーションでは、地層処分施設の長期挙動のシミュレーションに実績のある大久保他<sup>4)</sup> のモデルを用いることにした。

## 2. 原位置岩盤の力学的性質の分布特性

岐阜県東濃地域に分布する花崗岩を対象として、力学的性質の分布特性を調べた。まず、5本のボーリング孔（MIU-1～3号孔：掘削長約1000mの鉛直孔、DH-2号孔：掘削長約500mの鉛直孔、MIZ-1号孔：掘削長約1300mの鉛直～傾斜孔）で得られた音波検層結果と、コアの室内試験結果を用いて、原位置岩盤のヤング率とその分布特性を推定した。さらに、原位置岩盤の力学的性質の分布特性に及ぼす地質構造の影響についても検討した。

まず、音波検層結果とコアの弾性波速度がほぼ一致すること、コアの弾性波速度と静的ヤング率との関係が比較的簡便な式で近似できることなどを明らかにした。これらの結果をもとにして、ボーリング孔での音波検層結果から原位置岩盤のヤング率を推定した。コアのデータは離散的なため、深度方向の細かい変動は捉えられず、また、コアから得られるのは、数cm程度のインタクトな部分の静的ヤング率である。一方、音波検層では数十cm離れた2点間でP波速度が求められるため、割れ目や断層を含んだ原位置岩盤のヤング率を連続的に推定できることが利点である。

5本のボーリング孔の音波検層結果から、広範囲に分布する花崗岩のヤング率を推定し、その結果をワイブル確率紙にプロットしたところ。グラフの直線性は良く、推定したヤング率はワイブル分布に従うことがわかった。なお、グラフの傾きから求めた均一性係数は8であった。さらに、割れ目の頻度にかかわらず、推定したヤング率がワイブル分布にほぼ従うことも確認された。過去の研究では主に強度の分布特性が調べられているが、本研究において、割れ目が少ない位置で推定したヤング率のばらつきは、岩石試験片の強度のばらつき<sup>10)</sup>と同程度であることがわかった。一方、断層近傍で推定したヤング率のばらつきは大きく、複数の岩種からなるトンネルでの岩盤強度のばらつき<sup>11)</sup>と同程度であった。

東濃地域に分布する花崗岩では、割れ目の頻度にかかわらず、推定した原位置岩盤のヤング率の分布特性はワイブル分布でモデル化できることがわかった。さらに、推定したヤング率の分布特性や、それに及ぼす地質構造の影響が、約2km離れたボーリング孔でほぼ一致することが確認された。本研究で得られた知見は、モンテカルロ法などの、岩盤物性値の不均質性を考慮した数値シミュレーションを行う際の基礎データになると考えられる。

### 3. 大深度立坑の時間依存性挙動および破壊挙動の数値シミュレーション

過去の研究を概観すると、大深度立坑の力学挙動に関して、理論や数値シミュレーションによる検討が行われてきたが、時間の影響については不明な点が多く残されている。最近では、トンネルの維持・管理や高レベル放射性廃棄物地層処分施設の安全評価などの観点から、坑道やトンネルの時間依存性挙動や長期安定性に関する研究がさかんに行われている。しかし、初期応力が深度方向に大きく変化し、重力の作用や深度方向の変形特性の把握が重要な大深度立坑には、これらの研究結果の適用は難しい。そこで本研究では、岩石の非線形粘弾性や破壊を表現できる構成方程式を用いて数値シミュレーションを行い、大深度立坑の時間依存性挙動や破壊挙動について検討した。重力の作用や深度方向の変形特性に重点を置いたことが、本研究の特徴の一つである。

有限要素法プログラムに大久保他<sup>4)</sup>のモデルを組み込み、深度 1000 m の大深度立坑のモデルで数値シミュレーションを行った。なお、岩盤物性値と初期応力条件を種々変化させて、それらの影響を検討した。その結果、一般的な応力条件下での立坑の破壊過程として、次の3通り、すなわち、①→②→③、①→②→③'、もしくは①→②→③''のいずれかが生じ、破壊モードは③、③'、③''のいずれかに分類される可能性を指摘した。ただし、半径方向変位は立坑内部への方向を正、鉛直方向変位は上方向を正とした。

- ① 立坑最深部よりやや上部で半径方向変位が増加しはじめる。
- ② 坑壁近傍の岩盤内の周方向応力および鉛直方向応力の低下や、半径方向変位の増加がより浅い位置へと拡大していくが、鉛直方向変位はほとんど変化しない。
- ③ 立坑最深部付近の岩盤が耐荷能力を失って鉛直方向変位が急激に増加し、破壊に至る。
- ③' 立坑最深部よりやや上部の岩盤が耐荷能力を失って鉛直方向変位が急激に減少し、破壊に至る。
- ③'' 半径方向変位が増加していき、かなりの変形が生じるものの、鉛直方向変位の変化は小さい。

岩盤のポアソン比が小さくなると③→③'へと破壊モードが若干変化した。岩盤の時間依存性の程度が小さくなると③''→③→③'へと破壊モードが変化し、破壊が脆性的になると③''→③→③'へと破壊モードが変化した。また、側圧係数（水平方向初期応力／鉛直方向初期応力）が小さくなると、③→③'へと破壊モードが変化した。これらの結果は、時間依存性の程度が大きく破壊が延性的な岩盤で、側圧係数が大きいほど変形や盤膨れが生じやすく、時間依存性の程度が小さく破壊が脆性的な岩盤で、側圧係数が小さいほど立坑一般部での破壊が生じやすいことを示唆している。この傾向は、これまでに経験されている原位置での現象と矛盾しないと考える。

立坑の変形挙動の数値シミュレーションを行う際、ある深度より深い部分をモデル化し、その上側境界に上載荷重を加える場合がある。弾塑性シミュレーションではこの手法でも問題ないかもしれないが、時間依存性挙動の数値シミュレーションでは、かなり深度が浅い位置まで応力の変化が生じることが確認された。すなわち、立坑全体の時間依存性挙動や破壊挙動を扱う際には、かなり深度が浅い位置まで、もしくは地表までをモデル化する必要があることがわかった。

次に、水平方向初期応力と鉛直方向初期応力を受ける円盤状のモデルを用いて、立坑の長期安定性に及ぼす鉛直方向応力や重力の影響を検討した。その結果、鉛直方向応力が破壊挙動に及ぼす影響は比較的大きく、特に破壊が延性的な岩盤では、鉛直方向応力を考慮するかしないかで破壊までの時間が大きく変化することが推定された。すなわち、立坑の長期安定性評価においては、鉛直方向応力の影響を十分考慮する必要があることがわかった。

最後に、数値シミュレーションにより、坑道の長期安定性に及ぼす岩盤物性値のばらつきの影響を考察した。その結果、岩盤物性値がばらつく場合は、均質な場合に比べて、坑道の長期安定性が低下する場合があることが確認された。本研究では、岩盤物性値のばらつきの評価が重要であることを示したのみであったが、今後は、坑道の長期安定性に及ぼす岩盤物性値のばらつきの影響を定量的に検討していく必要があることを指摘した。

参考文献

- 1) 山口勉他 (1984): 資源と素材, 100, 631-635
- 2) A. A. Fakhimi et al. (1994): Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr., 31, 117-126
- 3) 足立紀尚他 (1998): 土木学会論文集, 596, III-43, 1-10
- 4) 大久保誠介他(1987): 日本鉱業会誌, 103, 177-181
- 5) O. Sano et al. (1981): J. Geophys. Res., 86, B10, 9299-9311
- 6) D. M. Cruden(1974): Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr., 11, 67-73
- 7) R. H. Schmidtke et al. (1985): Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr., 22, 461-465
- 8) K. Fukui et al. (2004): Int. J. Rock Mech. Min. Sci., 41, 1215-1219
- 9) 山口勉他 (2000): 資源と素材, 116, 91-96
- 10) 山口梅太郎他(1991): 岩石力学入門 (東京大学出版会), 109-117
- 11) 福井勝則他(2005): 資源・素材 2005(室蘭)A/B, 87-90

【成果の反映状況】

本研究で得られた研究成果は、高レベル放射性廃棄物地層処分施設を構成する立坑や水平坑道の長期安定性評価に反映されると考えられる。また、現在建設中の瑞浪超深地層研究所研究坑道の設計・施工や原位置計測の計画立案にも寄与すると考えられる。

【研究成果の公表】

<解説論文 (査読有) >

- 1) 羽柴公博 (2007): 岩石の時間依存性挙動と周圧の影響に関する最近の研究, Journal of MMIJ, 123, 10-16

<学会発表>

- 1) 羽柴公博, 中間茂雄, 佐藤稔紀 (2005): 堆積岩地山に掘削された立坑周辺の長期岩盤挙動評価, 資源・素材 2005(室蘭)企画発表・一般発表(A)(B)講演資料 岩盤工学, 77-78
- 2) 羽柴公博, 松井裕哉, 佐藤稔紀, 瀬野康弘 (2006): 岩石のクリープ挙動におよぼす応力履歴の影響, 第35回岩盤力学に関するシンポジウム講演論文集, 313-318
- 3) 羽柴公博, 佐藤稔紀, 中間茂雄 (2006): 東濃鉱山および瑞浪超深地層研究所における立坑周辺岩盤の変位計測とその評価, 資源・素材学会 2006 春季大会講演集 (I) 資源偏, 113-114
- 4) 羽柴公博, 中間茂雄, 山田淳夫, 佐藤稔紀 (2006): 土岐花崗岩の力学的性質の分布特性, 資源・素材 2006(福岡)企画発表・一般発表(A)(B)講演資料 岩盤工学, 45-46
- 5) 羽柴公博, 中間茂雄, 佐藤稔紀 (2006): 立坑掘削後約 10 年間の周辺岩盤の変形特性, トンネル工学報告集 第 16 巻, 241-246
- 6) 羽柴公博, 松井裕哉, 瀬野康弘, 佐藤稔紀 (2007): 2 種類の堆積岩の多段階クリープ試験による長期クリープ挙動の予測, 第 36 回岩盤力学に関するシンポジウム講演論文集, 329-334
- 7) 羽柴公博, 佐藤稔紀, 瀬野康弘 (2007): 立坑周辺岩盤の時間依存性挙動に及ぼす軸方向初期地圧の影響, 資源・素材学会 2007 春季大会で発表予定 (2007 年 3 月)

<その他発表>

- 1) 羽柴公博 (2006): 土岐花崗岩の力学的性質の分布特性に関する研究, 平成 18 年度東濃地科学センター地層科学研究情報・意見交換会

## 2.12 産学連携協力研究員（H17）平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	活断層帯の地質構造発達史と断層ガスに関する研究		
研究者氏名	島田 耕史		
研究協力者 所属・氏名	地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 自然事象研究グループ 野原 壯	所属長 役職・氏名	自然事象研究 グループリーダー 中司 昇
研究実施場所	東濃地科学センター		
通算研究期間 (予定)	平成 17 年 4 月 ~ 平成 20 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
<p>【研究目的】</p> <p>近年、室内実験によって、水素ガスが破碎によって生成する鉱物新生表面での熱力学的反応によって発生し、その新生表面積と発生ガス量には比例関係があることが明らかになった (Kameda et al., 2003 など)。つまり、活断層直上の水素ガス濃度の上昇は (たとえば Wakita et al., 1980)、断層活動に伴い、破碎による鉱物新生表面が形成されていることを示すとも考えられる。この作業仮説が正しいければ、活断層帯の水素ガス連続観測によって、断層活動をモニタリングできる可能性が生じる。本研究では、この可能性の検討に必要な情報を得るために、どのような測定方法をどこに展開するか、という手法を確立することを目指す。</p> <p>断層直上の水素ガスの研究によると、活断層では、明らかに高濃度の水素ガスが観測される場合がある (0.5ppm 程度の大気中水素ガス濃度の数 10 倍から数 10 万倍以上)。水素ガス濃度観測値は低濃度から高濃度まで大きくばらつき、たとえば跡津川断層では 1.5 ppm から 2.5 % の範囲である (Sugisaki et al., 1983)。各断層から得られた最高濃度は、地震活動が歴史に記録されている活断層では高く (たとえば跡津川断層; 1857 年飛越地震; M6.9)、地震活動が歴史に記録されていない活断層では低い、という関係が認められている (Sugisaki et al., 1983)。一方、水素ガス濃度が一つの断層帯内部でばらつく原因は、水素ガス形成場や移行経路が偏在する影響が考えられる。したがって、水素ガス濃度の変化の原因を特定するためには、移行経路の偏在やそれらの変化についての検討が必要となる。</p> <p>これらの問題の検討には、従来の断層ガス測定研究や地震学的情報に加えて、移行経路を構成する断層破碎帯、周辺岩盤中の主な割れ目の 3 次元構造などの構造地質学的、岩石学的情報が不可欠となる。断層は平面ではなく、複数の断層によって構成され、断層破碎帯分布の粗密や折れ曲がりなどの不規則な構造が、フラクタル的に、数 10 km 規模までにわたって形成されている (Tchalenko, 1970 など)。横ずれ断層のステップ構造部分では、断層活動に伴う温泉水の上昇が観測された例が知られており (Hill, 1977 など)、地下深部の流体を地表にもたらす重要な移行経路のひとつと考えられる。また、断層破碎帯は、しばしば断層沿いの高透水帯として振る舞うが、それらは、地質学的変遷の中で、過去に形成された構造に規制されて、新しい構造が形成されていることが、野島断層の詳細なコア観察により明らかにされている (Tanaka et al., 投稿中)。したがって、移行経路の偏在に関する情報を得るためには、広域的な活断層帯の構造を、その発達史を踏まえて推定する必要があると考え</p>			

る。

中部地方北部の跡津川断層は、我国で最も活動性の高い活断層の一つである。これまでの活断層研究によって、跡津川断層の活断層トレースが明らかになっている。また、跡津川断層周辺には地震観測網が整備され、高精度で震源位置が決められている。さらに、平成16年度には、断層ガス観測ボーリング孔が掘削された。こうした利点から、本研究では跡津川断層を主要な研究地域に想定している。

以上の背景にもとづき、本研究の目的は次の3点とする。

1. 適切な断層ガス観測地点を設定するために、跡津川断層帯の地質構造発達史を解明し、断層ガスの主要な移行経路の偏在性に関する情報を得る。
2. 水素ガス等の断層ガスの、既存ボーリング孔と地表における個別の測定方法を確立する。
3. 個別の測定方法を、適切な観測地点に展開し、移行経路の偏在性と断層ガス濃度の地域性の関係を検討する。

#### 【研究内容（概要）】

本研究では、中部地方の跡津川断層帯を主な研究対象として、どこに（場所）、どのような（測定方法）断層ガス観測を展開するか、という手法の確立を目指す。場所については、構造地質学的、岩石学的研究により、①-1 地質構造発達史の解明、①-2 断層ガスの主要な移行経路の推定を行う。測定方法については、②既存孔と地表とにおける断層ガス測定方法を確立する。これらを統合し、③断層ガス測定方法を、ガス移行経路を踏まえた観測点に展開し、断層ガス移行経路の偏在性とガス濃度の地域変化を検討する。比較のための情報を、他の断層帯で補足的に得ることも、状況に応じて考慮する。

断層の構造地質学および岩石学的情報は、①-1 地下深部から地表までの断層構造とその形成順序に関する情報、①-2 活断層帯の中で、断層構造に関連した主要な移行経路の形態および偏在性を推定するための情報、として利用する。

一方、東濃地科学センター所有の測定機器を活用して、②断層ガスの採取方法と測定方法を、既存孔の地下水溶存ガス、地表の異なる破碎帯構成岩類からなる試行測定地点で得られるガスのそれぞれについて確立する。

続いて、③これらを統合するかたちで、地震学的情報も踏まえながら、①で推定された適切なガス移行経路に②で確立された測定方法を展開し、①の推定を検証するとともに、微小地震活動、ガス移行経路の偏在性、得られるガス濃度の地域性の関係について検討する。

## 【使用主要施設】

ガスクロマトグラフ（島津製 GC-17、熱伝導検出器仕様）

四重極型質量分析計 2 台

（ULVAC 社製 STANDAM, HORIBA STEC 社製 Micropole および両者に付属の解析ソフト）、  
データロガー（Keyence 製およびデータ表示ソフト）

水素ガス検知器（Finch 製、Crowcon 製および付属の解析ソフト）

水質連続観測装置（In-Situ inc. 製および付属の解析ソフト）

X 線回折装置（理学製）

薄片作成用機器類

偏光顕微鏡装置（Nikon 製）

Microsoft Office 2003

Adobe Illustrator CS

Adobe Photoshop CS

Kaleida Graph

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 17 年度は、地下水溶存ガス・地下水水質自動測定装置の開発のうち、装置の基本的概念設計と無人連続観測試験を実施した。また、断層露頭での水素ガス測定方法の検討・測定テストを実施した。

平成 18 年度は、地下水溶存ガスの連続観測装置の開発のうち、観測試験によって示された水分の影響による水素ガス濃度が測定できない問題点、濃度データの確度が不明である問題点を改善する装置改良が必要となり、これを実施した。改良は 3 月上旬まで行われ、その後連続測定行っている。この期間中、能登半島地震に先行するヘリウム、水素濃度変化を検出した。また、断層露頭での水素ガス測定を跡津川断層西部で広域的に実施し、どのような場所で水素ガスがよく放出されるかという課題に一定の解答を得た。また、非活断層でも測定を行い、非活断層と活断層とを水素ガスを用いて識別する方法についての検討を実施した。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1) 既存孔における地下水溶存断層ガス・地下水水質自動測定装置の改良(研究目的 2、3)

岩石破壊時に形成されることが知られる水素ガス、岩石中の通路の開閉によって地下深部から供給されると考えられるガスの時間変化を捉えることにより、断層活動やそれともなう地下水流動の変化が把握できるか否かを検討するためのデータ取得を目指し、長期無人観測が可能な自動測定装置の開発に取り組んでいる。ガス濃度の定量化に用いられている小型質量分析計とガスクロマトグラフとを長期観測の観点から比較したとき、ガスクロマトグラフは電力の他にキャリアガスの供給（ポンペ交換）にコストがかかる。四重極型質量分析計（QMS）は超小型化が進んでおり、小屋などの観測設備費用の観点からも質量分析計、特に QMS が長期観測に有利と考えられる。

水素ガスの連続測定が本装置開発の主要目的であるが、QMS による地下水から分離したガス中の水素濃度測定では、水蒸気のイオン化時開裂で形成される水素が、もともと水素ガスとして地下水に含まれていた水素の量を上回り、定量化できない問題があった。また、長期観測を続けるうちに、QMS

のイオン化部の熱フィラメントの劣化や、検出器の性能低下などの経時変化（マシンドリフト）が生じる問題があった。当該年度は、これらの問題を克服して、平成 19 年度における長期観測を達成するため、平成 17 年度に製作された試料導入ラインに改良を施し、水素ガス濃度の定量化を可能にした。

試料ガス中の水蒸気量を減らすために、コールドトラップを試料精製ラインに組み込み、小型冷凍庫を使って数 10 分間マイナス 18 度に保持することにした。コールドトラップで、氷としてライン管壁に付着した水を乾燥させるために、大気を循環させることにした。また、マシンドリフトへの対処方法として、ライン乾燥に用いた大気を測定し、大気窒素・酸素に応じて検出されるイオン強度の変動を確認することにした。こうした機能を実現するために、コールドトラップ部を 2 ライン化し、ライン切替バルブによって交互に試料ガス、大気を測定するようにした。さらに、ラインをガス/水分離筒、ガス溜め、コールドトラップ、導入管部にバルブで区切り、試料ガスをライン上流から順次拡散させていく前に下流側の区間を真空ポンプで減圧し、試料ガスへの大気混入を 1 % 以下とした。バルブは、圧縮空気による開閉をプログラマブルリレーによって制御した。1 度のガス精製操作・導入操作は、2 時間である。QMS は常に測定状態にしておき、2 時間に 1 度、自動でガスが導入される。

QMS は 2 台用いた。1 台は大型の高感度型、もう 1 台は分析管長さが 2cm 以下となる低感度だが超小型の QMS を上流側に設置した。大型 QMS は分析管を 85℃ に維持し、室内温度の変動によって生じる管壁内側への水蒸気等の吸着性ガスの吸着量変化とその吸着離脱に起因するガス濃度変動を抑えた。しかし、水素が管壁に吸着せず、ポンプによる水素の排気効率他の気体分子より悪いために分析管内に水素が滞留し、水素濃度が定常的に高く測定されるため、大型 QMS での水素測定は不可能である。そのため、超小型 QMS は室温状態で測定することとし、水素観測に特化させた。ガス濃度定量化のため、各ガスのイオン化開裂の割合（クラッキングパターン）を測定し、濃度既知の混合標準ガスと大気をスタンダードガスとして各ガス種に対して検量線を作成した。各ガス種についての検量線の決定係数は水素が 0.94 以上、二酸化炭素が 0.96 以上、酸素が 0.98 以上、ヘリウム、メタン、アルゴン、窒素が 0.99 以上である。

なお、平成 17 年度後期に、質量数 3 の一時的なピークが認められ、大量の<sup>3</sup>He の放出が疑われた。これについて、エタン（C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）のクラッキングパターン決定の際に、予想以上に強い質量数 3 が発生することがわかった。一時的な質量数 3 のピークは、エタンの放出に帰せられる。

以上のシステムを用い、3 月 9 日より自動測定を行った。測定期間中、3 月 25 日に能登半島地震（モーメントマグニチュード 6.7、観測点の震央距離約 100km）が発生している。この地震に先立って、水素、ヘリウム、メタン、二酸化炭素にトレンド変化が認められた。現在は、地震後の推移に注視している。地下水の pH は 8.5 程度を示し、塩素イオンとナトリウムイオン、炭酸水素イオンは周辺の温泉よりも高く、乾燥残留物も多量に発生する性質を持つ。本システムは、このような水を常時取り扱っても故障しない信頼性を、よく考慮された設計・改良によって達しつつあり、本システムが広範な化学組成を持つ地下水に応用できる汎用性の高さを示していると考えられる。

## 2) 跡津川断層西部における水素ガス放出の破碎帯方位依存性 (研究目的 1、2、3))

当該年度は、跡津川断層西部地域の、跡津川断層に沿った幅約 10km の地域で、土壌で約 40 地点、破碎帯露頭で約 30 地点の測定が行われた。土壌 (鉛直に穿孔してチューブを差し込んで測定) から少数の地点を除いて水素ガスが検出されていない。一方、破碎帯 (未固結断層岩に穿孔してチューブを差し込んで測定) からは 1 時間あたり 100ppm (100ppm/時) 以上の放出率 (高放出率) を示す地点が 3 地点、20-100ppm/時 (中放出率) の地点が 11 地点、20ppm/時 (低放出率) の地点が 9 地点、0ppm/時の地点 (非放出) が 11 地点得られた。

右横ずれの跡津川断層は、一般姿勢  $N75^{\circ} E$ 、 $90^{\circ}$  を持つ。跡津川断層を km スケールの主剪断面と想定した場合の複合面構造と、水素ガスが測定された破碎帯の走向とを対比した。その結果、高～中放出率地点は、 $R_1$  面と X 面に対応する破碎帯に多く認められ、低放出率地点は  $R_2$  面、および P 面と X 面の間に位置する破碎帯に、非放出地点は  $R_1$  面、P 面に多く認められた。 $R_1$  面に対応する破碎帯は、高放出率から非放出まで多様な放出率を呈する。また、主剪断面に対して反時計回りに鋭角な挟角を持つ面構造については、挟角の鋭角化に応じた放出率の低下が認められる。すなわち、主剪断面に対してアンチセティックな X 面で高～中放出率を示し、主剪断面との挟角が小さくシンセティックな P 面では放出率が低下し、非放出となる傾向が認められる。なお、最高放出率は約 900ppm/時で、X 面に相当する破碎帯で確認されている。

以上から、跡津川断層西部における水素ガス放出の多様性は、破碎帯の構造に依存する可能性が高い。X 面の活動時には壁岩のブロックローテーションによって空隙を生じやすいのに対し、主剪断面や P 面の活動時には空隙を生じにくいことが、こうした破碎帯方位に依存したガス放出の多様性を生み出していると考えられる。水素ガスがどのような場所でよく放出されるか、という問題については、現在の応力場において、最も生じやすそうな km スケールの運動像を仮定したときに、破碎帯構造に依存して空隙ができやすい (破碎帯の垂直応力が減少する方向に変化する) 場所、という予想を立てることができる。水素ガスを放出し続ける X 面に相当する破碎帯は、測定地点に対する地下からの水素供給量が多いことを示しており、このことは一定量の水素を溶存した地下水が移流してきている場合には地下水の流量が多い可能性を、また、溶存水素濃度が高い場合には活動的な断層破碎帯の近傍に位置する可能性を示している。このような場合は、地下からのガスや流体を捉える連続観測や、断層帯周辺の透水構造を把握するための調査ボーリングの候補地点として有利であると考えられる。

## 3) 非活断層における水素ガス放出の測定 (研究目的 2、3)

西南日本外帯の秩父帯と四万十帯を境する仏像構造線を、大規模な非活断層の例として取り上げ、2 箇所露頭を探索して水素ガス測定を行った。仏像構造線を選択した理由は、跡津川断層が位置する飛騨帯の構成岩類 (晶質石灰岩、砂泥質片麻岩、塩基性片麻岩) と、秩父帯の構成岩類 (石灰岩、砂岩、泥岩、チャート) とが、化学成分の点で類似しているからである。水素ガス放出は、装置設置直後の初期放出が認められるが、継続的に水素放出は認められなかった。これは、水素ガス放出量による非活断層と活断層との識別ができる可能性を支持する結果である。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】又は【成果の反映状況】

平成 19 年度は、これまでの研究で確立された断層ガス、地下水溶存ガスの測定方法を適用し、観測小屋での地下水溶存ガス連続観測、跡津川断層帯の水素がよく放出される構造を持つ露頭での水素ガス測定を実施し、地震活動と対比しながら断層活動と地下水および断層ガス中の水素量との関係を検討する。また、露頭水素ガス測定については、活断層/非活断層の識別に利用できるかどうかを、各地の活断層・非活断層で測定して検討する。また、跡津川断層帯の破碎帯の構造岩石学的検討を年代測定とともに実施し、地質構造発達史（どのようにして活断層として発達してきたか）と水素ガス放出との関係を検討する。以上から、断層ガスの生成・上昇を規定する地質構造発達と地震発生、その結果として生じている地下水中のガス濃度および地表へのガス放出の関係について、総合的に検討し、断層活動と水素放出とを関連づけるモデルを提示する。

【研究成果の公表】

<論文>

- 1) Rapid measurement of H<sub>2</sub> emission from active faults using compact monitor

*Resource Geology*, submitted, 査読有

<国内会議>

- 1) 活断層露頭で得られた水素ガス濃度の未固結断層岩方位に対応する変化  
日本地球惑星科学連合 2006 年大会（幕張）
- 2) 低活動性の活断層調査技術の確立を目指した跡津川断層西部の水素ガス放出  
平成 18 年度東濃地科学センター地層科学研究 情報・意見交換会(瑞浪)

2.13 産学連携協力研究員（H17）平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	岩盤亀裂へ侵入したベントナイトの核種遅延性能の評価		
研究者氏名	大窪 貴洋		
研究協力者 所属・氏名	地層処分研究開発部門 ニアフィールド研究グループ 棚井 憲治	所属長 役職・氏名	グループリーダー 内藤 守正
研究実施場所	地層処分基盤研究施設		
通算研究期間 (予定)	平成 17 年 4 月 ~ 平成 20 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 4 月 ~ 平成 19 年 3 月
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>高レベル放射性廃棄物の地層処分において、人工バリアを構成する緩衝材は、核種移行の遅延性能、岩盤亀裂や隙間のシール性能、オーバーパックの支持性等が期待されている。緩衝材に用いられる材料としてベントナイトが有力と考えられ、圧縮ベントナイト (1.6 Mg/m<sup>3</sup>) 中での核種の拡散挙動について、多くの実験データが報告され、精力的な議論がなされてきた。しかし、緩衝材と地下水が接触することにより膨潤し、岩盤亀裂を充填すると考えられている過飽和状態 (平均乾燥密度 0.4 Mg/m<sup>3</sup>) のベントナイトゲル中での核種の拡散挙動については、十分な評価がなされていない。</p> <p>また、従来、核種の拡散計測を取得するにあたり、定常または非定常の拡散試験から拡散係数を算出する手法が一般的であるが、これらの試験は、①長い拡散時間を必要とするため実験環境を保持することが困難であること、②試料のスライス、元素分析等の拡散係数を算出するために必要な作業が膨大であること、③拡散試験後に材料を破壊するため、同一サンプルで拡散試験以外の実験ができない等の問題点がある。特に流動性のあるベントナイトゲルを拡散媒体とした拡散試験の場合、高精度な拡散係数を評価できない可能性がある。</p> <p>そこで、本研究では、非破壊で簡便かつ迅速に拡散係数の計測が可能と考えられる X 線 CT 及び核磁気共鳴 (NMR) による手法に着目し、ベントナイトゲルへの適用性を検討する。また、ベントナイトゲルの密度、塩濃度、共存イオンが拡散現象の影響因子として考えられることから、これら因子と拡散係数の関係を整理し、拡散機構の解明及び影響因子の定量的な評価を行う。これらの知見により、従来の亀裂状媒体における移流・分散での移行モデルと、ベントナイトの亀裂充填による拡散モデルを比較し、安全評価上の保守性や妥当性を検討する。</p> <p><b>【研究内容 (概要)】</b></p> <p>水の浸潤により膨潤したベントナイトゲル中での物質移行は、移流ではなく拡散現象により核種移行が起こる。よって、ベントナイトゲル中の物質移行を定量的に論じる場合、拡散係数の計測が必須である。また、拡散係数に影響を及ぼす因子としては、物理的な核種の移行経路の形状、吸着現象、拡散核種の化学形態が挙げられる。拡散現象を理解するためには、これらの因子を個別に議論する必要がある。</p> <p>そこで、ベントナイトゲル中で吸着の影響を考慮する必要がなく単純なイオンで存在する I 及び水分子をモデル核種として拡散係数を計測し、核種が移行する物理的な形状 (構造因子) を検討する。また、ベントナイトゲルは、塩濃度及び密度に強く依存して、粘性、膨潤性などの物理的性質が大きくなることが知られている。これは、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイト粒子の凝集状態が溶液中の共存イオンや濃度に強く依存するため、結果として移行経路の物理的な形状にも影響を及ぼすと考えられる。そこで、これらパラメータと構造因子 (屈曲度、収斂度) の関係を整理し、移行経路の塩濃度及び密度依存性を把握する。</p> <p>次に吸着性核種の Cs<sup>+</sup> 及び他核種を対象とした実験から拡散係数を算出し、吸着現象と合わせて移行経路の形状を議論する。</p> <p>なお、これらの研究においては、新たな拡散係数の計測手法として、非破壊計測法の一つである X 線 CT 及び NMR の適用を試みる。これらの方法は、簡便かつ迅速に拡散係数の計測が可能であることから、拡散係数に影響を与える膨大な因子を評価する際に、非常に有効であると考えられる。また、非破壊法であることから、試料のスライスが必要ないため、流動性のあるベントナイトゲルに対して</p>			

も高精度な拡散係数の計測が可能であると考えられる。

X線CTによる画像化の原理は、対象物質にX線を入射させ、透過したX線強度（CT値）から画像を再構成する方法である。X線の透過強度は、透過する物質の線吸収係数に依存することから、X線CTにより得られる画像は、対象物質中での線吸収係数の分布を反映する。そこで、ベントナイトゲルと比較して、線吸収係数が大きい核種を浸透・拡散させ、CT値の分布から得られる核種の濃度プロファイルを拡散式でフィッティングすることにより拡散係数を算出する。また、この測定原理から理解できるように、ベントナイトゲルと比較して線吸収係数が小さい核種を対象とする場合、明確な濃度プロファイルを観測できない可能性があることから、これら測定上の検出限界・精度を把握するとともに、検出器の補正及びCT値と濃度の相関直線を求める。

一方、線吸収係数の小さい $^1\text{H}$ （水分子）の拡散係数をX線CTにより計測することは不可能であるため、水分子の拡散係数の計測に関しては、 $^1\text{H}$ を対象とした磁場勾配NMRにより計測を行う。 $^1\text{H}$ 以外の核種を対象とした他核種の磁場勾配NMRによる拡散係数の計測は、共鳴周波数や緩和時間等の測定対象核の特有の問題から、非常に制限されることが予想される。しかしながら、拡散係数の測定原理である、核スピンの位相変調を引き起こす手法（パルスシーケンス）を改良することにより、安全評価を行う上で重要となるCs等の測定も十分可能であると考えられる。そこで、NMRプローブの製作及びNMRパルスシーケンスの改良を行い、ベントナイトゲル中での他核種の拡散係数を計測する。

#### 【使用主要施設】

7.05 T 超伝導マグネット（東京工業大学原子炉工学研究所）  
 NTNMR spectrometer（東京工業大学原子炉工学研究所）  
 0.54 T マグネット（産業創造研究所）  
 23 MHz MARAN Ultra spectrometer（産業創造研究所）  
 科学技術計算機 HPC2500（大洗工学センター）

#### 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成17年度は、NMR法による粘土ゲル中の水の自己拡散係数を計測するために局所磁場の影響を受けないパルスシーケンスを構築し、その妥当性を確認した。またX線CTにより粘土ゲル中を拡散するIを可視化し、粘土ゲル中へのIの拡散係数を計測した。平成18年度は、平成17年度に構築したNMR法を用いて粘土ゲル中の水の自己拡散係数の含水率およびイオン強度（NaCl, CaCl<sub>2</sub>）依存性を測定した。さらにこれら結果を理解するために、板状障害物が分散した媒体を対象にモンテカルロ計算を行い粘土粒子の障害物効果を評価した。またCsの自己拡散係数測定用のNMRプローブを作製した。

#### 【研究成果（当該年度）】

平成18年度の研究実施状況として、昨年度に構築したNMRによる自己拡散係数測定システムにより、含水率および塩濃度をパラメータとした粘土ゲル中の水の自己拡散係数を計測し、拡散データの拡充を行った。 $^{133}\text{Cs}$  NMR測定のためのプローブを作製し、NMR信号を確認した。計算機実験として、粘土粒子の配向性を考慮した媒体中での2次元モンテカルロ計算を行い、粘土粒子のアスペクト比と屈曲度および拡散異方性について、NMRによる実験結果と比較した。また、緩和法による空隙構造の解析法を構築し、飽和圧密ベントナイトに適用した。以下に、それぞれの項目の実施内容について述べる。

#### 1. バルク粘土ゲル中の自己拡散係数の塩濃度・含水率依存性

NMR測定に用いた粘土ゲルは、イオン交換水、NaCl水溶液（0.2, 0.4, 0.6 mol/l）およびCaCl<sub>2</sub>水溶液（0.1, 0.2, 0.3 mol/l）とクニピアFを任意の割合で混合して調整した。均一な粘土ゲルを得るために、NMR測定用のガラス製容器（ $d=14\text{mm}$ ,  $h=30\text{mm}$ ）に約10mm程度の高さまで粘土ゲルを詰めた後、混練機にて10分間混合した。NMR測定は、35℃の温度制御下で行った。また、試料の含水率 $W$ は、粘土ゲルの一部を110℃で48時間炉乾燥し、その重量減少から求めた。測定に用いたシーケンスは、昨年度構築した17 Interval Bipolar Pulse Gradient Stimulated Echo（17BPPGSTE）により行った。

水の自己拡散係数は、含水率の低下に従って減少し、系に含まれる粘土粒子の増加に従って、水の拡散が著しく抑制されることがわかった。また、水の自己拡散係数は、NaClおよびCaCl濃度の増加に従って増大する。特に、高含水率領域において、0.6M NaClで調整した粘土ゲル中の水の自己拡

散係数が、イオン交換水で調整した粘土ゲルと比較して増加しており、水分子の拡散する粘土ゲル中の空隙構造が、塩の添加によって変化していると考えられる。よく知られているように、水中に分散した粘土1粒子の単位層の枚数は、塩の添加によって増加する。この結果、系の空隙構造が水分子の拡散しやすい構造に変化すると考えられる。

### 3. 多孔質媒体中を充填した流体の自己拡散係数の拡散時間依存性

ベントナイトゲルが充填した多孔質媒体の核種移行特性を理解するために、多孔質媒体中を満たした水の自己拡散係数の拡散時間依存性の計測を行い、その結果の解析から水が充填した空隙の比表面積比の評価を行った。今回、模擬多孔質媒体としてガラスビーズ充填層を固液比 1:20 で混合した粘土ゲルおよびイオン交換水で充填した模擬多孔質媒体を対象に、水の自己拡散係数の拡散時間依存性を計測し、その解析から比表面積比および屈曲度の評価を行った。ガラスビーズ充填層は、直径 50  $\mu\text{m}$  および 150  $\mu\text{m}$  のガラスビーズ(誤差 10%カタログ値)を用いて作製した。ガラスビーズと水または粘土ゲルを NMR 測定用の  $\phi=14$  mm のガラス製容器で混合した後、試料中の気泡を取り除くために、15 分間の超音波処理を行った。また、ガラスビーズを最密充填させるため、20 分間 4000 rpm の遠心分離処理を施し、水および粘土ゲルで満たされたガラスビーズ充填層の試料とした。自己拡散係数の測定は、6ms 以下の拡散時間に対しては OGSE シーケンス、6ms 以上の拡散時間に対しては 17BPPGSTTE により行った。得られた結果は、短拡散時間(0~9 ms)での Mitra の関係式(1)および長拡散時間(~200ms)での Pade の近似式(2)によりフィッティングし、比表面積  $S/V_p$  および屈曲度  $\tau$  を求めた。

$$D(\Delta_{\text{eff}}) = (1 - c\sqrt{\Delta_{\text{eff}}}) \dots \dots \dots (1)$$

$$D(\Delta_{\text{eff}}) = D_0 - \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) D_0 \frac{c\sqrt{\Delta_{\text{eff}}} + (1 - 1/\tau)\Delta_{\text{eff}}/\theta}{(1 - 1/\tau) + c\sqrt{\Delta_{\text{eff}}} + (1 - 1/\tau)\Delta_{\text{eff}}/\theta} \dots \dots \dots (2)$$

$$c = \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V_p} \sqrt{D_0}$$

ここで  $D_0$  はバルクの自己拡散係数、 $\theta$  は空隙の大きさに比例した変数である。

(1)式のフィッティングから、水で満たされたガラスビーズ充填層の比表面積は、ガラスビーズ 50  $\mu\text{m}$  および 150  $\mu\text{m}$  で、それぞれ 629  $\text{cm}^{-1}$  および 1890  $\text{cm}^{-1}$  であった。この結果は、ガラスビーズが最密充填した場合の理想値 652  $\text{cm}^{-1}$  および 1957  $\text{cm}^{-1}$  と 5%以内で一致し、自己拡散係数の拡散時間依存性の測定から、空隙の比表面積を評価できることが示された。Pade の近似式により、長拡散時間での自己拡散係数を外挿し、ガラスビーズ充填層の屈曲度を求めた。ガラスビーズ 50  $\mu\text{m}$  および 150  $\mu\text{m}$  で、0.67 および 0.54 であり、計算機シミュレーションから得られた文献値 0.616 とほぼ一致した(ガラスビーズのランダム充填を仮定した場合、屈曲度はガラスビーズ径に依存しない)。これら結果から、多孔質媒体を満たした流体の自己拡散係数の拡散時間依存性を解析することにより、流体が充填した空隙の比表面積および屈曲度を評価可能であることがわかった。

### 4. Cs 用プローブの作製

$^{133}\text{Cs}$  核用の NMR プローブの製作は、東京工業大学原子炉工学研究所池田研究室の博士後期課程に在籍している高橋氏と共同で行った。拡散係数測定用の磁場勾配コイルは、既存の磁場勾配発生用コイルを利用することとし、 $^{133}\text{Cs}$  核を励起し NMR 信号を検出するための送受信回路のみを自作した。

### 5. モンテカルロ法による屈曲度の計算

昨年度、作製したモンテカルロ法による屈曲度の計算プログラムは、粒子の配置を直交座標に沿った方向にしか配置できないため、ランダムに粘土粒子が分散した系の計算を行うことができなかった。そこで、自由な方向に粒子が分散できるようにプログラムを改良し、多孔度と屈曲度の二次元モンテカルロ計算を行った。さらに、計算によって得られた多孔度と屈曲度の関係を NMR の自己拡散係数の測定から得られるそれと比較し、計算手法の妥当性を検討した。はじめに、粒子の形状と拡散係数の関係を把握するため、板状粒子のアスペクト比と多孔度をパラメータとした媒体を対象に、屈曲度の計算を行った。多孔度と屈曲度の関係は、多孔度の減少につれて屈曲度が増加し、板状障害物のアスペクト比が大きい程、顕著になった。これら結果と NMR 測定から得られた屈曲度を比較した

ところ、アスペクト比 160 の粒子を分散させた媒体の計算結果が実験値とよく一致した。

次に、粘土粒子のアスペクト比を 160 で固定し、粒子の配向性を考慮した媒体について屈曲度の計算を行った。配向した媒体の構築は、粒子の長辺方向の傾きを 90 度中心の正規乱数とした角度分布により与え、媒体中に分散させることにより構築した。ここで、配向性のパラメータとして、正規乱数の分散値  $\sigma$  として与え、粒子の配向による屈曲度の影響を調べた。正規化乱数の分散値として 6 を与えた媒体の計算結果が、実験値と良く一致しており、磁場によるベントナイト粒子の配向性の程度がわかった。さらに、詳細な配向性の検討を行うために、NMR によって得られた粘土粒子の配向方向に対する鉛直方向  $Dz$  と垂直方向  $Dx$  の拡散係数の比について、計算値と比較した。粘土粒子の配向による拡散異方性の程度は、分散値として 6 を与えた媒体の結果が、実験値とよく一致した。

#### 6. 緩和法による飽和圧密ベントナイト中のポア構造の解析

多孔質媒体を充填する流体分子の NMR 信号は、ポア中を移動する流体分子が基質表面と衝突することにより減衰する。衝突の頻度は、ポアの形状や大きさに依存することから、流体分子の NMR 信号  $M(t)$  の減衰過程（緩和時間）を観測することで、流体が充填するポア構造の情報を引き出すことができる。流体によって満たされた体積  $V$ 、表面積  $S$  のポア中を流体分子が充填している場合、縦緩和時間  $T_1$  は比表面積比  $(S/V)_{\text{pore}}$  と次のように関係づけられる。

$$\frac{1}{T_1} = \rho_i \left( \frac{S}{V} \right)_{\text{pore}}$$

比表面積比は、ポアサイズに半比例することから、緩和時間とポアサイズは、比例関係にある。サイズの異なるポアが存在する場合、緩和時間の重ね合わせで NMR 信号は減衰する。よって飽和回復法により観測される回復時間  $t$  の磁化  $M(t) = p_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$  は、多数の緩和時間に依存して減衰する。

$$M(t) = \sum_i p_{0,i} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{1,i}}\right) \right]$$

ここで  $p_{0,i}$  は、各  $T_{1,i}$  の頻度である。  $T_1$  が連続に分布しているとし、磁化が完全に回復した  $M(\infty)$  を考えれば、緩和時間分布  $p(T_1)$  により

$$M(\infty) - M(t) = \int_0^{\infty} p(T_1) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) dT_1$$

上式は、ラプラス変換そのものであるから、  $M(\infty) - M(t)$  をラプラス逆変換することで、緩和時間分布  $p(T_1)$  を得る。ノイズによる解の安定性から逆ラプラス変換の数値計算法が数多く検討されているが、本研究では、緩和分布の解析に広く応用されている CONTIN 法により解析を行った。CONTIN 法は、Fortran で書かれている逆ラプラス変換の汎用プログラムで、ソースコードが無料で配布されている (URL: <http://s-provencher.com/pages/contin.shtml>)。このプログラムを FreeBSD 上でコンパイルし実行ファイル contin を得た。contin 法の解析を利用するためには、上式に従った入力ファイルを作成する必要がある。そこで、maran で得られた測定データファイルから contin 用入力ファイルを作成し contin 解析を行うプログラム maran2dist を perl で作成し利用した。

緩和時間からポアサイズを推定するためには、ベントナイトの緩和率を求める必要がある。ベントナイト中の水の緩和は、主にモンモリロナイト中に含まれる常磁性イオン ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) の存在によって引き起こされると考えられる。そこで、モンモリロナイト成分 97% 以上のクニピア F を用いて、モンモリロナイト表面の水の緩和率を求めた。緩和率の導出は、モンモリロナイトゲルの緩和測定により行った。モンモリロナイトゲル中で水が占める  $(S/V)_{\text{pore}}$  は、固液比  $C$ 、EGME 法から得られる比表面積  $S_0 = 700 [\text{m}^2/\text{g}]$  および水の密度  $\rho_w$  を使って  $S_0 C \rho_w$  と決定される。よって、  $1/T_1$  と  $C$  の回帰直線から  $\rho_i$  が得られる。  $C$  と  $1/T_1$  の関係から標準誤差 0.47% でモンモリロナイト表面の緩和率 0.212 nm/ms が得られた。

ポア構造の解析に用いた飽和圧密ベントナイトは、クニゲル VI を密度 1.33 および 1.80  $\text{Mg}/\text{m}^3$  で圧密した試料を、容積拘束下で蒸留水に 2 ヶ月間浸漬して作製した。測定は、(財)産業創造研究所に設置されている MARAN Ultra spectrometer にて飽和回復法により測定した。256 ポイント

(0.1-52 ms)の回復時間で NMR 信号を測定した。 $M(\infty)$ は、磁化が完全に回復している 5 s の回復時間で 5 回測定した平均値を採用した。CONTIN 法による解析は、測定した $M(\infty)$ と $M(t)$ および $T_1$ 分布として 0.1 ms から 1 s までの 256 ポイントを制限として与え、緩和時間分布を得た。

クニピア F で観測された 0.53 ms のピークは、モンモリロナイト層間での一層水和に相当する水と考えられる。飽和圧縮ベントナイトで観測された緩和時間分布は、明らかに密度依存性を示し、1.7 ms と 3.7 ms を最大強度としたピークが、密度 1.33 および 1.88 Mg/m<sup>3</sup> の試料で観測された。これらピークの帰属にあたり、XRD で観測されたモンモリロナイトの底面間隔を参考にした。2 層および 3 層水和したモンモリロナイトの底面間隔から、モンモリロナイト層の厚みを差し引くと、層間水の厚み  $t$  は、0.56 および 0.88 nm となる。層間水の厚み  $t$  と比表面積比は、 $(S/V)=1/t$  の関係があるから、モンモリロナイトの緩和率を使って層間水の緩和時間を予測すると、2.6 および 4.2 ms となる。これら値は、緩和分布で観測された結果と比べて、わずかに大きい。1-10 ms の範囲で観測される緩和時間は、飽和圧縮ベントナイト中の層間水に帰属できる。今後、これら結果を基に水の組成やケイ砂混合比の異なる圧縮ベントナイトのポア構造を解析する。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】又は【~~成果の反映状況~~】

平成 19 年度は、含水率をパラメータとした粘土ゲル中を調整し、その中での Cs の自己拡散係数を計測する。これら結果とこれまでに計測した水の自己拡散係数の結果に基づいて、ベントナイトの亀裂充填モデルでの核種移行計算を行う。これら知見により、従来の亀裂状媒体における移流・分散での移行モデルと、ベントナイトの亀裂充填による拡散モデルを比較し、安全評価上の保守性や妥当性を検討する。

【研究成果の公表】

<国際会議>

1. Time-dependent diffusion of water in clay gel saturated porous media., T. Ohkubo and M. Yamaguchi, *Magnetic Resonance in Porous Media 8* (査読有)
2. Evaluation of pore structure in compacted saturated bentonite using NMR relaxometry, T. Ohkubo, H. Kikuchi and M. Yamaguchi, *Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement (Lille 2007)* (査読有)

<国内会議>

3. 第 50 回粘土科学討論会、電解質溶液で調整した粘土ゾル・ゲル中での水の自己拡散係数に関する研究、大窪貴洋 山口真 (査読無)
4. 第 45 回 NMR 討論会、Restricted diffusion of water in clay gel saturated porous media, T. Ohkubo and M. Yamaguchi (査読無)
5. 日本原子力学会 2006 年秋の年会、磁場勾配 NMR 法を用いた粘土ゲル中における水分子の拡散テンソル評価：ランダムウォークシミュレーションを踏まえた粘土粒子の配向にかんする考察、高橋貴文、池田泰久、大窪貴洋 (査読無)

<論文>

1. Montmorillonite alignment induced by magnetic field: Evidence based on the diffusion anisotropy of water molecules, T. Takahashi, T. Ohkubo and Y. Ikeda, *J. Colloid Interface Sci.* **299**, 198 (2006)
2. Diffusivity of fluids in structured plate-like obstacles by Monte Carlo simulation. T. Ohkubo, *Trans. Porous Media.* (in submitted) (査読有)
3. An NMR study of water self-diffusion and relaxation rate in montmorillonite sols and gels with electrolyte solution. (in preparation)

## 2.14 産学連携協力研究員（H18）平成 18 年度研究概要報告書

研究テーマ	地層環境の長期安定性の評価を目指したウラン・トリウム・ヘリウム年代測定システムの構築		
研究者氏名	山田 国見		
研究協力者 所属・氏名	地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 自然事象 Gr. 花室 孝広	所属長 役職・氏名	自然事象研究 GL 中司 昇
研究実施場所	東濃地科学センター 研究棟		
通算研究期間 (予定)	平成 18 年 9 月 ~ 平成 21 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 18 年 9 月 ~ 平成 19 年 3 月
<p>【研究目的】</p> <p>本研究の目的は、地質環境の長期安定性を評価する手法の確立に資するため、東濃地科学センターが所有する希ガス質量分析装置や誘導結合プラズマ質量分析計を活用しつつ、信頼性の高い(U-Th)/He年代測定システムを確立することである。すなわち、ハードウェアの改良だけではなく、測定手順や試料選定に関するノウハウの構築を含む。特に結晶単位でのウラン・トリウムの定量について、東濃地科学センターが所有するハードウェアにおける特性を明らかにすることにより、ノウハウを構築する。</p>			
<p>【研究内容（概要）】</p> <p>1.ウラン、トリウム定量法の開発</p> <p>測定は東濃ユニットの所有する四重極型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いる。極少量（結晶一粒単位）での定量を行うため湿式操作中に試料が何らかの汚染を被る余地が大きいため、標準試料を用いた繰り返し実験を通じて誤差を最小限におさえる操作手順を開発する。</p> <p>2.年代標準試料を用いた年代の較正と年代測定法の確立</p> <p>ウラン、トリウム、ヘリウムの元素定量により見かけの年代を計算することができるが、これを地質学的に意味のあるものとするために、既に何らかの方法で地質学的な意味付けをされた年代を持つ試料を用いて較正する必要がある。これによって年代測定法としての適用範囲や測定精度を明らかにする。また、この際の測定結晶ひとつひとつについての記載から、試料選定に関するノウハウを確立する。</p>			
<p>【使用主要施設】</p> <p>希ガス質量分析装置 VG5400（分解能 600）、レーザ抽出ライン（レーザ出力 25W、波長 1<math>\mu</math>m、合焦径 0.1mm）ICP 四重極質量分析装置 SPQ9000（分解能 M/dM&gt;2M）、X線顕微鏡 XGT5000、XRF ビードサンプラ、電子線プローブ分析装置</p>			
<p>【進捗状況（当該年度までの概要）】</p> <p>平成 18 年度は、四重極型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いたウラン・トリウム定量法に関して、XRF ビードサンプラを用いたガラス熔融法の実験を行った。また、ジルコン結晶についての記載に関して、X線顕微鏡と顕微ラマン分光法による観察を行った。</p>			

【研究成果（当該年度）】

・ XRF ビードサンプラの装置改良

XRF ビードサンプラは本来 10g 以上の試料と融剤を用いて直径 3cm 程度の XRF 分析用ガラスを作成するための装置である。本研究で用いるジルコンは直径 100 $\mu$ m 程度であり、このままでは融剤の量が多すぎて定量に不適である。そこで融剤の使用量を大幅に低減するため、ビードサンプラで用いる市販るつぼの内側にさらに小型のるつぼを追加する形で装置の改良を行った。

・ ジルコン分解法の予察的実験

上記の改良を施した XRF ビードサンプラと四ホウ化リチウム融剤を用いてジルコンをガラス化するための予察的実験を行った。5mg 程度の融剤を用いる場合の分解条件（余熱目盛り 550, 180 秒、溶融目盛り 500, 240 秒で完全にガラス化すること）を確認した。

・ X 線顕微鏡と顕微ラマン分光法によるジルコンの記載に関する実験

(U-Th)/He 年代法は試料となる結晶中にウラン、トリウムが一様な濃度で分布していることを仮定している。偏光顕微鏡下の観察で結晶中にインクルージョンが認められた場合、そこにウランやトリウムが濃集して前述の仮定を満たさないおそれがある。このため、X 線顕微鏡と顕微ラマン分光法を用いてジルコン結晶中のインクルージョンの組成についていくつかの測定を行った。この結果、測定を行った範囲ではウラン、トリウム濃度は X 線顕微鏡の検出限界以下であり顕著な濃集は認められない。また、ジルコン結晶中のインクルージョンは主に石英で構成されていることを確認した。

・ ウラン、トリウム分析用標準溶液の作成

ウラン、トリウムについては標準添加法による定量を行う。そのため標準溶液が必須である。しかしながらウランとトリウムの両者を含有する適当な市販標準溶液は存在しない。そこでこのための標準溶液 (U, Th, Nb, Rh, Y 各 1 ppm  $\pm$  0.5%) を作成した。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】 又は【成果の反映状況】

平成 19 年度は、引き続き、四重極型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いたウラン・トリウム定量法の開発と、標準試料による定量法の評価を実施する予定である。

平成 20 年度は、年代標準試料を用いた各測定手順の最終的な較正、マニュアルの作成を実施する予定である。

【研究成果の公表】

<国内会議>

- 1) 東濃地科学センターにおける VG5400 および固体ガス抽出ラインの現状、山田国見・花室孝広、日本質量分析学会 2006 年度同位体比部会研究会、11 月 8 日。
- 2) 東濃地科学センターにおける (U-Th)/He 年代測定システムの現状、山田国見、日本フィッシュントラック研究会、12 月 8 日。

<国際会議>

- 1) (U-Th)/He thermochronology of the Tanzawa Tonalite complex, Japan., Yamada, K. and T. Tagami, International Workshop on Tectonics of Plate Convergence Zones, Sep. 28.
- 2) (U-Th)/He and fission-track thermochronology of the Tanzawa Tonalite complex, Japan. Yamada, K. and T. Tagami, AGU Fall meeting, Dec. 11.

This is a blank page.

# 国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m <sup>2</sup>
体積	立方メートル	m <sup>3</sup>
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s <sup>2</sup>
波数	毎メートル	m <sup>-1</sup>
密度 (質量密度)	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
質量体積 (比体積)	立法メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
(物質の)濃度	モル毎立方メートル	mol/m <sup>3</sup>
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>
屈折率	(数の) 1	1

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 <sup>24</sup>	ヨタ	Y	10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>21</sup>	ゼタ	Z	10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>18</sup>	エクサ	E	10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>15</sup>	ペタ	P	10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>12</sup>	テラ	T	10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>9</sup>	ギガ	G	10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>6</sup>	メガ	M	10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>3</sup>	キロ	k	10 <sup>-18</sup>	アト	a
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h	10 <sup>-21</sup>	zepto	z
10 <sup>1</sup>	デカ	da	10 <sup>-24</sup>	yocto	y

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(a)</sup>	rad		m <sup>2</sup> ・m <sup>-1</sup> =1 <sup>(b)</sup>
立体角	ステラジアン <sup>(a)</sup>	sr <sup>(c)</sup>		m <sup>2</sup> ・m <sup>-2</sup> =1 <sup>(b)</sup>
周波数	ヘルツ	Hz		s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N		m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	m <sup>-1</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N・m	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup>
工率, 放射束	ワット	W	J/s	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup>
電荷, 電気量	クーロン	C		s <sup>2</sup> ・A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup> ・A <sup>-1</sup>
静電容量	ファラド	F	C/V	m <sup>-2</sup> ・kg <sup>-1</sup> ・s <sup>4</sup> ・A <sup>2</sup>
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup> ・A <sup>-2</sup>
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m <sup>-2</sup> ・kg <sup>-1</sup> ・s <sup>3</sup> ・A <sup>2</sup>
磁束密度	ウェーバ	Wb	V・s	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup> ・A <sup>-1</sup>
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>	kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup> ・A <sup>-1</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup> ・A <sup>-2</sup>
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(d)</sup>	°C		K
光度	ルーメン	lm	cd・sr <sup>(c)</sup>	m <sup>2</sup> ・m <sup>-2</sup> ・cd=cd
照射度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup> ・m <sup>-4</sup> ・cd=m <sup>-2</sup> ・cd
(放射性核種の)放射能	ベクレル	Bq		s <sup>-1</sup>
吸収線量, 質量エネルギー当量, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup>
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量	シーベルト	Sv	J/kg	m <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup>

- (a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作る際のいくつかの用例は表4に示されている。
- (b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。
- (c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
- (d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa・s	m <sup>-1</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-1</sup>
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup>
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m <sup>2</sup> ・m <sup>-1</sup> ・s <sup>-1</sup> =s <sup>-1</sup>
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s <sup>2</sup>	m <sup>2</sup> ・m <sup>-1</sup> ・s <sup>-2</sup> =s <sup>-2</sup>
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m <sup>2</sup>	kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup>
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup> ・K <sup>-1</sup>
質量熱容量 (比熱容量), 質量エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg・K)	m <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup> ・K <sup>-1</sup>
質量エネルギー (比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/kg	m <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup> ・K <sup>-1</sup>
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m・K)	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup> ・K <sup>-1</sup>
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>-1</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup>
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup> ・A <sup>-1</sup>
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> ・s <sup>2</sup> ・A
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> ・s <sup>2</sup> ・A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m <sup>-3</sup> ・kg <sup>-1</sup> ・s <sup>4</sup> ・A <sup>2</sup>
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup> ・A <sup>-2</sup>
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup> ・mol <sup>-1</sup>
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-2</sup> ・K <sup>-1</sup> ・mol <sup>-1</sup>
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg <sup>-1</sup> ・s <sup>2</sup> ・A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup>
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m <sup>4</sup> ・m <sup>-2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup> =m <sup>2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup>
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m <sup>2</sup> ・sr)	m <sup>2</sup> ・m <sup>-2</sup> ・kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup> =kg <sup>2</sup> ・s <sup>-3</sup>

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
リットル	l, L	1 l=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>
トン	t	1 t=10 <sup>3</sup> kg
ネーパ	Np	1 Np=1
ベル	B	1 B=(1/2) ln10(Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.60217733(49)×10 <sup>-19</sup> J
統一原子質量単位	u	1 u=1.6605402(10)×10 <sup>-27</sup> kg
天文単位	ua	1 ua=1.49597870691(30)×10 <sup>11</sup> m

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	海里	1 海里=1852m
ノット	ノット	1 ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	1 a=1 dam <sup>2</sup> =10 <sup>2</sup> m <sup>2</sup>
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>
バル	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 <sup>5</sup> Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=10 <sup>-10</sup> m
バール	b	1 b=100fm <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup>

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N
ポアズ	P	1 P=1 dyn・s/cm <sup>2</sup> =0.1Pa・s
ストークス	St	1 St=1cm <sup>2</sup> /s=10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /s
ガウス	G	1 G=10 <sup>4</sup> T
エルステッド	Oe	1 Oe=10 <sup>4</sup> (1000/4π)A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx=10 <sup>-8</sup> Wb
スチルブ	sb	1 sb=1cd/cm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> cd/m <sup>2</sup>
ホト	ph	1 ph=10 <sup>4</sup> lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm/s <sup>2</sup> =10 <sup>-2</sup> m/s <sup>2</sup>

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 <sup>-4</sup> C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
X線単位	X unit	1 X unit=1.002×10 <sup>-11</sup> nm
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T
ジャンスキー	Jy	1 Jy=10 <sup>-26</sup> W・m <sup>-2</sup> ・Hz <sup>-1</sup>
フェルミ	fem	1 fermi=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メートル系カラット		1 metric carat = 200 mg = 2×10 <sup>-4</sup> kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	
マイクロン	μ	1 μ = 1μm=10 <sup>-6</sup> m

