

JAEA-Review 2022-062 DOI:10.11484/jaea-review-2022-062

ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修 及び安定化に関する研究 (委託研究)

- 令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-

Study on Water Stopping, Repair and Stabilization of Lower PCV by Geopolymer, etc. (Contract Research) -FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター 東京大学

> Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science, Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development The University of Tokyo

March 2023

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人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。 本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。 本レポートの成果(データを含む)に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の 条件で利用してください。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課 〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en</u>).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2023

ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究 (委託研究)

- 令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター

東京大学

(2022年11月4日受理)

日本原子力研究開発機構(JAEA)廃炉環境国際共同研究センター(CLADS)では、令和3年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業(以下、「本事業」という)を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等を始めとした原 子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前 の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進する ことを目的としている。

平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とア カデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続 的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和3年度に採択された「ジオポリマー等による PCV 下部の止水・ 補修及び安定化に関する研究」の令和3年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究では、PCV 底部の止水及び補修を目的として、改良したジオポリマーや超重泥水によりジェットデフレクター等を止水し、併せてドライウェル下部を補修する施工法を提案する。

また、堆積状況など未解明な状況にある現場施工の選択肢を増やすため、止水・補修材の対象 部位周辺への局所的施工のみならず、ペデスタル外の広範囲にわたる施工についても検討し、最 新の熱流動シミュレーション法により、工法実現性を評価する。

広範囲に施工する場合には、ペデスタル外に流出した燃料デブリや堆積物は止水・補修材で被 覆されて廃棄体となる。このため、燃料デブリの成層化状態等性状を実験及び解析により把握し た上で、廃棄体を安定化する方策を検討するとともに、核種浸出性を含めた廃棄体の長期寿命を 評価する。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東京大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター:〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

i

JAEA-Review 2022-062

Study on Water Stopping, Repair and Stabilization of Lower PCV by Geopolymer, etc. (Contract Research)

- FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project -

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science, Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development Japan Atomic Energy Agency Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

The University of Tokyo

(Received November 4, 2022)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to "the Project") in FY2021.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2021, this report summarizes the research results of the "Study on water stopping, repair and stabilization of lower PCV by geopolymer, etc." conducted in FY2021.

The present study aims to propose a construction method to stop jet deflectors by improved geopolymer and ultra-heavy muddy water, and to repair the lower part of the dry well.

In addition, in order to increase the options for on-site construction in unknown situations such as deposition conditions, we will examine a wide range of construction outside the pedestal, and evaluate the feasibility of the construction method by the latest thermal flow simulation method.

When widely constructed, fuel debris and deposits discharged out of the pedestal are coated with water stop and repair materials and become waste materials. For this reason, after grasping the characteristics of fuel debris by experiments and analysis, measures to stabilize the waste materials will be examined, and the long life span of the radioactive waste including nuclide leachability will be evaluated.

Keywords: Geopolymer, PCV, Jet Deflector, Fuel Debris, Water Stop, Repair, Stabilization, Nuclear Waste

This work was performed by the University of Tokyo under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1.	英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要1
2.	平成 30 年度 採択課題 2
3.	令和元年度 採択課題 5
4.	令和2年度 採択課題
5.	令和3年度 採択課題 10
付	録 成果報告書

Contents

1.	Outline c	of Nuclear	Energy	Science	& Tecł	nnology	and	Human	Resource	Development	Proje	ct
	•••••	•••••			• • • • •		• • • •		••••		••••	. 1
2.	Accepted	Proposal	in FY20	18	• • • • •				••••••		••••	. 2
3.	Accepted	Proposal	in FY20	919	• • • • •				••••••		••••	. 5
4.	Accepted	Proposal	in FY20	20	• • • • •		• • • •				••••	. 8
5.	Accepted	Proposal	in FY20	21					••••••			10

Appendix Result Rep	port	3
---------------------	------	---

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平 成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材 育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃 炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、 機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課 題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究 センター(以下、「CLADS」という。現:廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホ ールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏 まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。) に係る研究開発を進めている。

また、平成 29 年 4 月に CLADS の中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏 まえ、今後は CLADS を中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎 的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指す ことが期待されている。

このため、本事業では平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行 することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成 をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤 型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、 ④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

- 1 -

2. 平成 30 年度 採択課題

平成30年度採択課題については以下のとおりである。

課題数:19課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題	(若手研究6課題、	一般研究5課題)
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題		
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題	(日英共同研究)	

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための 半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマ ップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性 微粒子回収法の高度化	山﨑 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部 被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変 異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低い ストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオ ライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の 開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種 同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基 盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場 環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止 技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能 イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デ ブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク 低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数:19課題

共通基盤型原子力研究プログラム7 課題(若手研究2課題、一般研究5課題)課題解決型廃炉研究プログラム4 課題国際協力型廃炉研究プログラム4 課題(日英共同研究2課題、日露共同研究2課題)研究人材育成型廃炉研究プログラム4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海 水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボッ トの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ー次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建 屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ス トレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オ ンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新た な評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (~R2.3.31) 大曲 新矢 (R2.4.1~)	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペデ スタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化 技術を用いた分別方法の研究開発	渡邉 大輔	日立GE ニュークリ ア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物 の安定固化技術の開発	竹下 健二 (~R3.6.30) 塚原 剛彦 (R3.7.1~)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームに よる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するア ルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安 全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (~R3.3.31) 岡山大学 (R3.4.1~)

国際協力型廃炉研究プログラム(日露共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に 関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のた めの遠隔技術に関する研究人材育成	淺間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティックスを融合した デブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育 成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デ ブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (~R2.3.31) 竹下 健二 (~R3.6.30) 塚原 剛彦 (R3.7.1~)	東京工業 大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

JAEA-Review 2022-062

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。 公募の概要は以下のとおりである。

公募期間: 令和2年3月17日~令和2年5月14日(課題解決型) 令和2年5月13日~令和2年7月15日(国際協力型)

課題数:10課題

課題解決型廃炉研究プログラム	8 課題	(若手研究2課題、	一般研究6課題)
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題	(日英共同研究)	

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD(プログラムディレクター)・PO(プログラムオフィサー)会議での審議を経て、採 択課題を決定した。

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れ の調査	楊 会龍 (~R4.7.31) 村上 健太 (R4.8.1~)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の 分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド 中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー 加速器研究 機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納 容器系統内広域防食の実現:ナノバブルを用いた 新規防食技術の開発	渡邉 豊	東北大学
β、γ、X線同時解析による迅速・高感度放射性核 種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析 センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄 筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄 物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高 度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技 術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン 技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・ 航空技術 研究所

5. 令和3年度 採択課題

令和3年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。 公募の概要は以下のとおりである。

公募期間: 令和3年3月16日~令和3年5月17日(課題解決型) 令和3年4月13日~令和3年7月1日(国際協力型日英共同研究) 令和3年7月12日~令和3年8月18日(国際協力型日露共同研究)

課題数:12課題

課題解決型廃炉研究プログラム	8 課題			
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題	(日英)、	2 課題	(日露)

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面 接審査、日英・日露共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定し た。

その後、PD(プログラムディレクター)・PO(プログラムオフィサー)会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を 活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性 評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブ リの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明 と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性デー ターベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び 安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの 性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分 析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発 研究	人見 啓太朗	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニ タリング手法の開発	安原 亮	自然科学 研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハ イブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構 築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業 大学

国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性 エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4.1.31) 三輪 修一郎 (R4.2.1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレー タのナビゲーションおよび制御	淺間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム(日露共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所2、3号機の事故進展シナリオに基づくFP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業 大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の 高度化	小原 徹	東京工業 大学

本報告書は、以下の課題の令和3年度の研究成果を取りまとめたものである。

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修 及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録

成果報告書

This is a blank page.

令和3年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修 及び安定化に関する研究 (契約番号 R03I138)

成果報告書

令和4年3月 国立大学法人東京大学

JAEA-Review 2022-062

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の 「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」によ る委託業務として、国立大学法人東京大学が実施した「ジ オポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関 する研究」の令和3年度の研究成果を取りまとめたもので す。

目次

概略	vii
1. はじめに	1
 2. 業務計画 2.1 全体計画 2.1.1 PCV 底部デブリ性状評価(東京大学) 2.1.2 PCV 底部最適止水・補修材評価(東京大学、再委託先:東京都市大学、 アトックス、連携先:原子力機構) 	1 1 2 2
2.1.3 PCV 底部止水・袖修材施工シミュレーション(再委託先:産総研) 2.1.4 廃棄体閉じ込め性能評価(東京大学) 2.1.5 研究推進(東京大学) 2.2 実施体制 2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法	4 4 5 6
 2.3.1 PCV 底部デブリ性状評価(東京大学) 2.3.2 PCV 底部最適止水・補修材評価(東京大学、再委託先:東京都市大学、 アトックス、連携先:原子力機構) 2.3.3 PCV 底部止水・補修材施工シミュレーション(再委託先:産総研) 2.3.4 廃棄体閉じ込め性能評価(東京大学) 2.3.5 研究推進(東京大学) 	6 6 6 7
 3. 令和3年度の実施内容及び成果. 3.1 PCV 底部デブリ性状評価(東京大学) 3.1.1 PCV デブリ性状評価. 3.1.2 臨界評価. 3.1.3 まとめ. 3.2 PCV 底部最適止水・補修材評価. 3.2.1 止水・補修試験及び評価(東京大学) 3.2.2 水素発生対策添加材評価(再委託先:東京都市大学) 3.2.3 照射試験(再委託先:アトックス) 3.2.4 ジオポリマーの最適化(連携先:原子力機構) 3.2.5 まとめ. 3. PCV 底部止水・補修材施工シミュレーション(産総研) 3.4 廃棄体閉じ込め性能試験. 3.4.1 廃棄体閉じ込め性能試験. 3.5 研究推進. 	
4. 結言	91
参考文献	93

執筆者リスト

事業代表者 国立大学法人東京大学 特任教授 鈴木 俊一 准教授 斉藤 拓巳 特任准教授 Marco Pellegrini 戸田 賀奈子 助教 博士課程学生 横山 諒 修士課程学生 横山 開 修士課程学生 Yildirim Anil Can 学校法人五島育英会東京都市大学 再委託先 教授 佐藤 勇 修士課程学生 新田 旭 修士課程学生 増子 元海 学部学生 樽見 直樹 国立研究開発法人産業技術総合研究所 主任研究員 近藤 雅裕

> 中塩 信行 株式会社アトックス 副主事

連携先 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

> グループリーダー 山岸 功 研究員 Cantarel Vincent

ii - 18 -

表	<u> </u>	覧
~		20

表 2.1	全体スケジュール	2
表 3.1.1-1	実験パラメータ	9
表 3.1.1-2	水位に関するパラメータ	21
表 3.1.1-3	計算パラメータ	21
表 3.1.1-4	PLA の実験パラメータ	25
表 3.1.1-5	PLA の計算パラメータ	25
表 3.1.2-1	OECD/NEA BSAF II project における燃料デブリ成分	31
表 3.1.2-2	k_eff の計算結果	31
表 3.2.1-1	ジオポリマー作製に用いた原料	33
表 3.2.1-2	ジオポリマーを構成する物質とその構成比	34
表 3.2.1-3	添加材の種類と粒径	34
表 3.2.1-4	反応熱量測定の条件一覧	35
表 3.2.1-5	示差熱天秤・質量分析装置の設定条件	38
表 3.2.1-6	各条件における TG-MS の結果	40
表 3.2.1-7	γ線照射を実施した試料条件一覧	45
表 3.2.1-8	試験条件一覧(ケイ砂9号の添加割合ごとの流動性の変化)	46
表 3.2.1-9	圧縮強度試験の試験条件一覧	49
表 3.2.1-10	圧縮強度試験の結果一覧	51
表 3.2.1-11	水素発生評価の結果一覧	55
表 3.2.1-12	超重泥水の配合組成	57
表 3.2.1-13	フロー試験の結果	59
表 3.2.1-14	粘度測定の結果	59
表 3.2.1-15	遊離水の体積割合	59
表 3.2.1-16	試料高さごとの含水率(重量基準)	59
表 3.2.1-17	高さごとの Fe 含有率	59
表 3.2.1-18	メッシュ試験の条件	60
表 3.2.1-19	注入を実施したジオポリマーの条件	62
表 3.2.2-1	試料作製の試料番号及び組成	66
表 3.2.3-1	照射試験の実施時期とタームごとの照射時間	70
表 3.2.4-1	ジオポリマー試料の名称と配合比	70
表 3.2.4-2	マイクロラマン測定試料の名称と用いたジオポリマー配合比	74
表 3.2.4-3	マイクロラマン分析装置の測定条件	75
表 3.3-1	スランプ試験シミュレーションの計算条件	79
表 3.4-1	浸漬試験条件一覧	81
表 3.4-2	浸漬試験における液相試料の分析結果	83

义	一覧
---	----

図 2.2-1	体制図	5
図 3.1.1-1	実験装置概略	8
⊠ 3.1.1-2	凝固物 (a)ノズル9 mm 及び落下高さ12 cm、(b)ノズル9 mm、落下高さ4.3 cr	n
		10
図 3.1.1-3	凝固物 (a)ノズル3 mm 及び落下高さ12 cm 時の凝固物上面、(b)側面	10
図 3.1.1-4	凝固物(ノズル 3 mm、落下高さ 4.3 cm)	10
図 3.1.1-5	凝固物 (a)ノズル3 mm 及び落下高さ36 cm 時の凝固物上面、(b)側面	11
図 3.1.1-6	凝固物高さと体積の関係 (a)ノズル9 mm、落下高さ12 cm、(b)ノズル9 mm、	
図 3.1.1-7	落下高さ4.3 cm 凝固物高さと体積の関係 (a) ノズル 3 mm、落下高さ4.3 cm、(b) ノズル 3 mm、	12
_	落下高さ12 cm、(c)ノズル3 mm、落下高さ36 cm	12
図 3.1.1-8	朓水領域に関する実験と計算の比較	14
⊠ 3.1.1-9	不安定性波長と相対速度の関係	15
⊠ 3. 1. 1-10	熱伝導モデル及び熱伝達モデル・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	19
図 3.1.1-11	計算体系	20
図 3.1.1-12	dry 条件下での spreading	22
図 3.1.1-13	shallow 条件下での spreading	23
図 3.1.1-14	deep 条件下での spreading	24
図 3.1.1-15	高粘性流体の spreading	26
図 3.1.1-16	Slip 境界モデルの概略図	27
図 3.1.2-1	1F 1~3 号機のペデスタル下部の状況	28
図 3.1.2-2	燃料デブリをジオポリマーで被覆した場合のペデスタルの 3D 形状	30
図 3.1.2-3	中性子束評価	31
図 3.2.1-1	SETARAM 社の熱量計 C80	35
図 3.2.1-2	全条件の総反応熱量の一覧	36
図 3.2.1-3	反応熱量の経時的変化(30 ℃保持条件での添加材条件ごとの比較)	37
図 3.2.1-4	反応熱量の経時的変化(30 ℃保持条件での氷浴処理の有無による比較)	37
図 3.2.1-5	反応熱量の経時的変化(ブランク条件における保持温度の違いによる比較)	37
図 3.2.1-6	熱重量質量分析同時測定装置	39
図 3.2.1-7	TG-DTA チャート(混錬直後)	41
図 3.2.1-8	マスクロマトグラム(混錬直後)	41
図 3.2.1-9	TG-DTA チャート(混錬後 18 時間経過)	42
図 3.2.1-10	マスクロマトグラム(混錬後 18 時間経過)	42
図 3.2.1-11	TG-DTA チャート(混錬後 24 時間経過)	43
⊠ 3.2.1-12	マスクロマトグラム(混錬後 24 時間経過)	43
⊠ 3.2.1-13	TG-DTA チャート(混錬後 7 日間経過)	43
⊠ 3.2.1-14	マスクロマトグラム1(混錬後7日間経過)	44
⊠ 3.2.1-15	マスクロマトグラム2(混錬後7日間経過)	44
⊠ 3.2.1-16	添加材条件ごとの流動性の経時的変化の結果	47
⊠ 3.2.1-17	添加材条件ごとの投入の様子(試験開始直後)	47

🗵 3. 2. 1-18	水中養生の様子	48
⊠ 3.2.1-19	圧縮強度試験の様子	49
⊠ 3.2.1-20	圧縮強度試験の結果一覧	51
⊠ 3.2.1-21	Mg を添加した供試体	52
⊠ 3.2.1-22	圧縮強度における気中養生と水中養生の比較	52
⊠ 3.2.1-23	水素発生評価の結果一覧	56
⊠ 3.2.1-24	超重泥水の試料一覧	57
⊠ 3.2.1-25	本試験で使用したヘマタイトの粒度分布	58
⊠ 3.2.1-26	超重泥水のフロー試験の様子	58
⊠ 3.2.1-27	メッシュ試験の様子(加熱あり)	60
⊠ 3.2.1-28	メッシュからジオポリマーが浸出している様子(M-1)	61
⊠ 3.2.1-29	ジオポリマーがメッシュ内に留まっている様子(M-2)	61
⊠ 3.2.1-30	止水試験の実施イメージ	62
⊠ 3.2.1-31	試験実施の様子	62
図 3.2.2-1	BWR における各元素の燃焼度ごとの析出量割合	66
図 3.2.2-2	アーク溶解後の白金族合金外観	67
⊠ 3.2.2-3	試料1~試料5の測定結果と参考文献[28]	67
⊠ 3.2.2-4	試料 6~試料 9の測定結果と参考文献[28]	67
⊠ 3.2.2-5	試料1における3000倍での元素マッピング結果	68
⊠ 3.2.3-1	照射室内と ⁶⁰ Co 線源の外観	69
⊠ 3.2.3-2	線量率測定状況	69
⊠ 3.2.3-3	照射試料を配置した様子	69
⊠ 3.2.4−1	水の配合比が粘度の経時変化に及ぼす影響	71
⊠ 3.2.4-2	Si0 ₂ /Na ₂ 0 配合比が粘度の経時変化に及ぼす影響 1	72
⊠ 3.2.4-3	Si0 ₂ /Na ₂ 0 配合比が粘度の経時変化に及ぼす影響 2	72
⊠ 3.2.4-4	砂添加時の粘度の経時変化	73
⊠ 3.2.4-5	熱処理前後のセメント試料の画像	75
⊠ 3.2.4-6	セメント試料のジオポリマー化と切断面の画像	76
⊠ 3.2.4-7	熱処理セメントとジオポリマーとの界面のマイクロラマン分析結果例	76
図 3.3-1	スランプ試験シミュレーションの計算体系	78
⊠ 3.3-2	スランプ試験シミュレーションの計算効率向上	79
図 3.3-3	スランプ試験シミュレーションの大規模化	80
図 3.4-1	PFA 製のチューブ内でのジオポリマー試験体の養生の様子	82
図 3.4-2	浸出試験試料の XRD 分析の結果	84
図 3.4-3	浸出試験試料のレーザーラマン散乱測定の結果	85
図 3.4-4	浸出試験試料の FTIR スペクトル測定の結果	86
図 3.4-5	洗浄済みジオポリマーへの Cs ⁺ の吸着割合の pH、イオン強度依存性	88
図 3.4-6	洗浄済みジオポリマーへの Eu ³⁺ の吸着割合の pH、イオン強度依存性	88
図 3.4-7	洗浄済み GP への Sr ²⁺ の吸着割合の pH、イオン強度依存性	89

略語一覧

1F	: 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所		
BWR	:Boiling Water Reactor(沸騰水型軽水炉)		
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)		
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (誘導結合プラズマ発光分光分析)		
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析)		
DTA	:Differential Thermal Analysis(示差熱分析)		
EDX	:Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(エネルギー分散型 X 線分析)		
MPH	: Moving Particle Hydrodynamics		
MS	:Mass Spectrometry(質量分析)		
OECD/NEA BSAF	: The OECD-NEA Benchmark Study of the Accident at the Fukushima		
	Daiichi Nuclear Power Station (経済協力開発機構原子力機関 事故ベンチマーク解析)		
PCV	:Primary Containment Vessel(原子炉格納容器)		
RPV	:Reactor Pressure Vessel(原子炉圧力容器)		
SEM	:Scanning Electron Microscope(走査型電子顕微鏡)		
SEM-EDX	: Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析)		
SEM-XRD	: Scanning Electron Microscope-X-Ray Diffraction (走査型電子顕微鏡-X線回折)		
TG	:Thermo Gravimetry(熱重量測定)		
アトックス	:株式会社アトックス		
産総研	: 国立研究開発法人産業技術総合研究所		
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社		
富士フイルム和	1光:富士フイルム和光純薬株式会社		
富士電機	: 富士電機株式会社		
原子力機構	: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構		
竹折砿業所	:有限会社竹折砿業所		

概略

燃料デブリ取り出しを行うためには、原子炉格納容器(Primary Containment Vessel:以下、PCVと略記。)水位制御のためドライウェル(以下、D/Wと略記。)下部の止水や補修を行う必要がある。

そこで本業務では、改良したジオポリマー等によりジェットデフレクター等を止水し、併せて D/W 下部を補修する施工法を実験及びシミュレーションにより評価する。

また、ジオポリマーにより被覆される燃料デブリ性状を把握した上で、廃棄体としての長 期寿命を評価することにより、施工から廃棄物管理までを考慮した PCV 下部の止水及び補修 工法を確立することを目的としている。

以下に、3カ年計画の1年目である令和3年度の業務実績を述べる。

PCV 底部デブリ性状評価

燃料デブリを模擬した酸化物や金属溶融物の溶融物落下試験並びに粒子法によるシミュレ ーションを開始するとともに、溶融金属の水表面への落下実験やコンクリートに落下した場 合の燃料デブリ拡散・ガス発生モデルについて検討を開始した。

また、止水材で被覆した場合における臨界評価を開始した。

具体的には、水位ごとの溶融物の凝固挙動を整理し、水位等に依存して凝固挙動が堆積する傾向と拡散する傾向に大別されることを確認し、無次元数を用いた諸現象整理を開始した。 一方、水中での溶融物の凝固挙動解析のため、粒子法に乱流モデルを導入した。計算結果は、 実験で観察された深い水位及び浅い水位での溶融物の凝固挙動を再現することができた。

また、SARPENTコードによりPCV底部にある燃料デブリの臨界評価に関して予備解析を行った。

- (2) PCV底部最適止水·補修材評価
 - 止水・補修試験及び評価

止水・補修材として臨界防止材や水素発生抑制材を添加したジオポリマーを作製して、 スランプフロー試験、粘度測定、圧縮強度試験、熱量測定等を実施した。また、超重泥水 について添加剤の効果を確認した。

さらに、メッシュや温度制御を活用した貫通部からの漏洩防止手法を検討し、止水試験 を開始した。

具体的には、スランプフロー試験及び粘度測定の結果から、添加剤の割合を調整するこ とでジオポリマーの流動性を制御可能であることを確認した。また、添加剤の種類や割合 に応じて強度や熱伝導性を改善できることを確認した。超重泥水については、高比重粒子 を添加した場合でも、材料の均一性を保つことが可能であることを確認した。

② 水素発生対策添加材評価(再委託先:東京都市大学)

白金族合金の模擬試料の組成を文献調査により範囲を検討し、それに従い、Ru、Pd、Mo 及びRh等のバルク状合金を作製した。得られた合金試料に対して冶金学的観察(走査型電 子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope:以下、SEMと略記。)、エネルギー分散型X線 分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:以下、EDXと略記。)、X線回折 (X-Ray Diffraction:以下、XRDと略記。))等を行い、結晶学的な模擬性を評価した。

具体的には、アーク溶解法にて作製したRu、Pd、Mo及びRhの模擬合金試料に対す る冶金学的観察(SEM、EDX、XRD等)では、概ね実機で観察される最密六方構造と同 様の結晶構造であることが観察された。しかしながら、模擬合金試料には急加熱・ 急冷に伴う残留応力があることが判明し、模擬性向上のための熱処理の必要性が 示唆された。

③ 照射試験(再委託先:アトックス)

照射試験に必要な恒温槽等を準備して試験体系を構成し、最適な照射条件を確立した。 また、一部改良材料について室温照射試験を実施した。

具体的には、照射試験では水素ガス発生評価、圧縮強度評価、引張強度評価及び熱伝導 率評価に供するジオポリマーに対して積算線量 0.555~1.88 MGy の範囲となる⁶⁰Coγ線照 射試験を実施した。

④ ジオポリマーの最適化(連携先:原子力機構)

メタカオリンと水ガラスの混合によって得られるジオポリマーについて、流動と凝固を 制御するため、配合比を変化させて粘度の経時的な変化を測定した。混合と粘度測定条件 は、空気中、室温で行った。令和4年度以降の準備として、クラック補修試験に用いるセメ ントペーストの作製(養生90日以上)、マイクロラマン分光分析装置の調整等を行った。

具体的には、水分の配合比は粘度に大きな影響を及ぼし、凝固と流動性を制御 する基本的かつ重要な因子であることを確認した。水分を減らすと粘度は増加し、 砂を添加するとさらに粘度を増加させることができた。一方、SiO₂/Al₂O₃配合比 の影響は少なかった。セメントペーストを熱処理してジオポリマーに埋め込み、 その界面をマイクロラマン分光分析装置で観察できることを確認した。

(3) PCV底部止水・補修材施工シミュレーション(再委託先:産総研)

3次元大規模計算に向けた計算手法を開発した。これまでに開発した粒子法(Moving Particle Hydrodynamics法:以下、MPH法と略記。)をもとにして、並列化などを利用して陰的な計算を効率化することで計算速度の向上を図った。また、閉じ込め材料の施工時の流動を模擬するため、MPH法の効率化を図った。

具体的には、MPH法のGPU化及び陰的計算アルゴリズムの改良を行い、補修材のスランプ試験を模擬した計算により計算速度の向上を確認した。

(4) 廃棄体閉じ込め性能評価

模擬核種を添加した種類の異なるジオポリマーを作製した。降水系地下水、及び、海水系 地下水を対象に、長期の浸出試験を開始した。定期的に、サンプリングを行い、固液分離後、 液相中の模擬核種、ジオポリマーの構成元素の濃度をInductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析、以下、ICP-MSと略記。)、Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (誘導結合プラズマ発光分光分析、以下、ICP-AESと 略記。)、イオンクロマトグラフィーで測定した。また、固相の結晶相、及び、シリカネット ワークをXRD、レーザーラマン分光光度計で評価した。バッチ法にて、模擬核種の収着試験を 開始した。異なるpH、イオン強度条件で、核種を添加したジオポリマー懸濁液を振とう後、 固液分離を行い、液相中の模擬核種濃度をICP-MS、ICP-AES、イオンクロマトグラフィーで測 定することで、収着量、及び、収着の分配比を評価した。

具体的には、模擬核種としてCs、Sr、Euを用い、それらの元素の収着を異なるpH、塩濃度 条件で取得した。Csの収着は、主に、イオン交換により、そして、Euは表面錯体形成に、ま た、Srはそれら両方の収着機構によることが分かった。

前年度までの成果報告書:

- ・ 燃料デブリ取出し時における放射性核種飛 散防止技術の開発(委託研究); 平成30年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 JAEA Review 2019-037, https://doi.org/10.11484/jaea-review-2019-037.
- ・ 燃料デブリ取出し時における放射性核種飛 散防止技術の開発(委託研究); 令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 JAEA Review 2020-043, https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-043.
- ・ 燃料デブリ取出し時における放射性核種飛 散防止技術の開発(委託研究); 令和2年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 JAEA Review 2022-010, https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-010.

1. はじめに

PCV底部では、サプレッションチェンバーやサンドクッションドレンラインからの漏洩があり、 また原子炉圧力容器(Reactor Pressure Vessel:以下、RPVと略記。)ペデスタル内外には燃料デ ブリ(推定)及び堆積物があることから、燃料デブリ取り出しには PCV 内水位制御のために D/W 下部の止水や補修を行う必要がある[1]。

そこで本研究では、PCV 底部の止水及び補修と目的として、改良したジオポリマーや超重泥水によりジェットデフレクター等を止水し、併せて D/W 下部を補修する施工法を提案する。

また、堆積状況など未解明な状況にある現場施工の選択肢を増やすため、止水・補修材の対象 部位周辺への局所的施工のみならず、ペデスタル外の広範囲にわたる施工についても検討し、最 新の熱流動シミュレーション法により、工法実現性を評価する。

広範囲に施工する場合には、ペデスタル外に流出した燃料デブリや堆積物は止水・補修材で被 覆されて廃棄体となる。このため、燃料デブリの成層化状態等性状を実験及び解析により把握し た上で、廃棄体を安定化する方策を検討するとともに、核種浸出性を含めた廃棄体の長期寿命を 評価する。

以上、本研究では、改良止水・補修材を利用した工法による D/W 下部の止水・補修、燃料デブ リ安定化、及び廃棄物管理に与える影響を評価し、廃炉工程全体の合理化に資する。

2. 業務計画

2.1 全体計画

燃料デブリ取り出しを行うためには、PCV 水位制御のため D/W 下部の止水や補修を行う必要 がある。そこで本研究では、改良したジオポリマー等によりジェットデフレクター等を止水し、 併せて D/W 下部を補修する施工法を実験及びシミュレーションにより評価する。

また、ジオポリマーにより被覆される燃料デブリ性状を把握した上で、廃棄体としての長期 寿命を評価することにより、施工から廃棄物管理までを考慮した PCV 下部の止水及び補修工法 を確立することを目的とする。

本業務の内容を以下に示すとともに、全体スケジュールを表 2.1 に示す。

年度項目	令和3年度	令和4年度	令和5年度
(1) PCV底部デブリ性状評価 (東大)	デブリ溶融落下試験 臨界評価準備 ◆───	デブリ溶融落下試験 臨界評価	デブリ溶融落下試験 臨界評価及び評価まとめ
 (2) PCV底部最適止水・補修材評価 ①止水・補修試験及び評価 (東大) 	試験準備・止水試験	・ 止水・補修試験	止水・補修試験及び評価まとめ
②水素発生対策添加材評価 (東京都市大)	模擬合金作製・評価 ◀━━━━━━━	模擬合金の粉末調整及び照射試験	模擬合金の粉末改良及び照射試験
③照射試験(アトックス)	試験体系整備・ 予備試験(室温) ◆	照射試験	照射試験
④ジオポリマーの最適化 (原子力機構)	流動と凝固試験 ◀───	水中注入試験	接着界面の分析
(3)PCV底部止水・補修材施工 シミュレーション(産総研)	計算コード開発	妥当性確認	実機体系シミュレーション
(4)廃棄体閉じ込め性能評価 (東大)	溶出試験	溶出試験	溶出試験及び評価まとめ
	u 着試験 ◀	収着試験及び評価まと ◆	↓ 拡散試験及び証価まとめ
			予察的安全評価
(5)研究推進(東大)	技術評価委員会の開催	技術評価委員会の開催	技術評価委員会の開催
	▲ △ △ まとめ・評価	△ △ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆	は ない かい

表 2.1 全体スケジュール

2.1.1 PCV 底部デブリ性状評価(東京大学)

令和3年度には、酸化物-金属溶融物実験・計算や溶融金属水表面実験等を開始する。また、止水材で被覆した場合の臨界評価を開始する。

令和4年度には、酸化物-金属溶融物実験・計算や溶融金属水表面実験等を継続する。また、止水材で被覆した場合の臨界評価を継続する。

令和5年度には、得られた結果から、実機燃料デブリ分布を推定するとともに、被覆した廃 棄体の安全評価を行う。

2.1.2 PCV底部最適止水・補修材評価(東京大学、再委託先:東京都市大学、アトックス、連携先:原子力機構)

① 止水·補修試験及び評価(東京大学)

令和3年度には、止水・補修材として臨界防止材や水素発生抑制材を添加したジオポリマーを製作して、スランプフロー試験、粘度測定、圧縮強度試験等を実施する。また、超重泥水

についても添加剤の効果を確認する。さらに、メッシュや温度制御を活用した貫通部からの漏 洩防止手法を検討し、止水試験を開始する。

令和4年度には、上記材料の組成を改善して、止水・補修材の流動試験や強度試験を継続す るとともに、貫通部の止水試験を継続する。

令和5年度には、止水・補修材の各種試験及び止水試験を行い、最適な止水・補修条件を選定 する

② 水素発生対策添加材評価(再委託先:東京都市大学)

令和3年度には、照射済み燃料中に発生する核分裂生成物合金(以下、白金族合金と略記。) に関して、文献調査より既存の実機分析データをもとに組成幅を設定し、温度などの燃料内環 境を模してバルク状の模擬白金族合金を加熱炉で作製する。また、作製した模擬白金族合金に 対して冶金学的観察を行い、結晶学的な模擬性を評価する。

令和4年度には、令和3年度に作製したバルク状試料をいくつかの方法(機械的粉砕及び 蒸発凝縮法)で微粒子状に加工し、形状における実機との模擬性向上を図る。また、バルク状 の試料と同様の冶金学的観察を行い、総合的な模擬性を評価する。さらに、当該微粒子試料を 充填材へ添加し、照射試験等を行い、水素再結合性能等を評価する。さらなる性能向上のため の酸化加熱処理装置を構築する。

令和 5 年度には、酸化加熱処理装置を用いて、雰囲気の種類をパラメータとして粉末試料 に酸化処理を施し、冶金学的性状変化を観察評価する。粉末特性の性能を評価し、照射試験等 を行い、水素再結合性能等を評価する。これらの結果をもとに、照射済み燃料から回収される 白金族合金の添加剤としての適用性を評価する。

③ 照射試験(再委託先:アトックス)

令和3年度には、照射試験に必要な恒温槽等を準備して試験体系を構成し、最適な照射条件を確立する。また、一部改良材料について室温照射試験を実施する。

令和 4 年度には、恒温に保持された改良ジオポリマー及び超重泥水にγ線を照射する照射 試験を実施する。

令和5年度には、長期間、照射を受けた材料を用意するため、令和4年度に引き続き、照射 試験を実施する。

④ ジオポリマーの最適化(連携先:原子力機構)

令和3年度には、ジオポリマーの流動と凝固を制御するため、配合比を変化させて粘性を 調べる。また、令和4年度以降に使用するセメントペースト試料の作製、分析などの準備を行 う。

令和 4 年度には、流動と凝固をある程度制御可能なジオポリマーについて、水中注入試験 を実施し、間隙への充填と硬化の状態を確認する。

令和 5 年度には、ジオポリマーと異種材料の接着界面を観察し、高温に保持した時の剥離 の有無を調べる。また、令和 3 年度に作製・養生したセメントペースト試料に模擬クラックを 作り、ジオポリマーを流してクラックを充填し、界面における化学的な相互作用を調べるとと もに、補修性を考察する。 2.1.3 PCV底部止水・補修材施工シミュレーション(再委託先:産総研)

令和3年度には、3次元大規模計算に向けた計算手法を開発する。また、並列化などを利用 して陰的な計算を効率化することで計算速度の向上を図る。

令和4年度には、閉じ込め材料の(ジオポリマーなど)の特性を用いた粒子法シミュレーションの妥当性を確認する。

令和 5 年度には、実機形状を用いた開口部閉塞シミュレーションによる開口部の閉塞に必要な材料特性を把握する。閉塞性能及びスケール効果についての妥当性が確認された計算手法を用いて、実機開口部の閉塞シミュレーションを行う。

2.1.4 廃棄体閉じ込め性能評価(東京大学)

令和3年度には、ジオポリマーの浸出試験及び収着実験を開始する。

令和4年度には、ジオポリマーの浸出試験及び収着実験を継続する。また、拡散試験を開始 する。

令和5年度には、ジオポリマーの浸出試験及び拡散試験を継続し、得られたパラメータに 基づいて、予察的な安全評価を実施する.

2.1.5 研究推進(東京大学)

各年度において、研究代表者の下で各研究項目間並びに廃炉環境国際共同研究センター (Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science:以下、CLADSと略 記。)等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや 会議等を開催する。

2.2 実施体制

図 2.2-1 に実施体制を示す。




2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法

2.3.1 PCV 底部デブリ性状評価(東京大学)

燃料デブリを模擬した酸化物や金属溶融物の溶融物落下試験並びに粒子法によるシミュレ ーションを開始するとともに、溶融金属の水表面への落下実験やコンクリートに落下した場 合の燃料デブリ拡散・ガス発生モデルについて検討を開始する。

また、止水材で被覆した場合における臨界評価を開始する。

- 2.3.2 PCV 底部最適止水・補修材評価(東京大学、再委託先:東京都市大学、アトックス、 連携先:原子力機構)
- 止水・補修試験及び評価(東京大学)

止水・補修材として臨界防止材や水素発生抑制材を添加したジオポリマーを作製して、ス ランプフロー試験、粘度測定、圧縮強度試験、熱量測定等を実施する。また、超重泥水につ いて添加剤の効果を確認する。

さらに、メッシュや温度制御を活用した貫通部からの漏洩防止手法を検討し、止水試験を 開始する。

② 水素発生対策添加材評価(再委託先:東京都市大学)

白金族合金の模擬試料の組成を文献調査により範囲を検討し、それに従い、Ru、Pd、Mo 及びRh等のバルク状合金を作製する。得られた合金試料に対して冶金学的観察(SEM、EDX、 XRD等)を行い、結晶学的な模擬性を評価する。

③ 照射試験(再委託先:アトックス)

照射試験に必要な恒温槽等を準備して試験体系を構成し、最適な照射条件を確立する。また、一部改良材料について室温照射試験を実施する。

④ ジオポリマーの最適化(連携先:原子力機構)

メタカオリンと水ガラスの混合によって得られるジオポリマーについて、流動と凝固を制 御するため、配合比を変化させて粘度の経時的な変化を測定する。混合と粘度測定条件は、 空気中、室温で行う。令和4年度以降の準備として、クラック補修試験に用いるセメントペー ストの作製(養生90日以上)、マイクロラマン分光分析装置の調整などを行う。

2.3.3 PCV底部止水・補修材施工シミュレーション(再委託先:産総研)

3次元大規模計算に向けた計算手法を開発する。これまでに開発したMPH法をもとにして、 並列化などを利用して陰的な計算を効率化することで計算速度の向上を図る。また、閉じ込 め材料の施工時の流動を模擬するため、MPH法の効率化を図る。

2.3.4 廃棄体閉じ込め性能評価(東京大学)

模擬核種を添加した種類の異なるジオポリマーを作製する。降水系地下水、及び、海水系 地下水を対象に、長期の浸出試験を開始する。定期的に、サンプリングを行い、固液分離後、 液相中の模擬核種、ジオポリマーの構成元素の濃度をICP-MS、ICP-AES、イオンクロマトグラ フィーで測定する。また、固相の結晶相、及び、シリカネットワークをXRD、レーザーラマン 分光光度計で評価する。バッチ法にて、模擬核種の収着試験を開始する。異なるpH、イオン 強度条件で、核種を添加したジオポリマー懸濁液を振とう後、固液分離を行い、液相中の模 擬核種濃度をICP-MS、ICP-AES、イオンクロマトグラフィーで測定することで、収着量、及び、 収着の分配比を評価する。

2.3.5 研究推進(東京大学)

研究代表者の下で各研究項目間並びにCLADS等との連携を密にして、研究を進める。また、 研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

- 3. 令和3年度の実施内容及び成果
- 3.1 PCV 底部デブリ性状評価(東京大学)
 - 3.1.1 PCV デブリ性状評価
 - PCV デブリ性状背景

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所(以下、1Fと略記。)事故時、PCV 内の水位が異なっている可能性が示唆されているため、溶融物の水位に依存した凝固メカニ ズムを整理することは極めて重要である。以上から、令和3年度は水位ごとの溶融物の凝固 挙動を実験的に整理し、無次元数を用いた現象整理を行うとともに、水位ごとの溶融凝固挙 動を解析する粒子法の開発を行った。

- (2) デブリ水中凝固実験
- 1) 実験方法

図 3.1.1-1 に開発した実験装置の概略図を示す。実験装置は溶融物を加熱するベッセルパートと溶融物を拡散させるプールパートに分類される。本研究では、酸化物及び溶融物の模擬材として密度が実機物質と似ている U-alloy70 (70 は融点を示す。)を用いた。U-alloy70 をベッセル内部に挿入し、150 ℃まで加熱する。昇温終了後、ノズルを開口し、プールへ拡散させた。溶融プールは、透明なアクリル容器でできており、拡散の様子は2台のビデオカメラ(60 fps)で撮影した。一方は上部から撮影し、もう一方は真横から撮影した。溶融物が凝固したのち、ノギスを用いて堆積物の厚さを5箇所測定し、最大高さ及び平均高さを測定した。

表 3.1.1-1 に実験条件を示す。ノズルは 3 mm、9 mm の 2 種類を用意した。さらに、水量の 関係性を示すため、250 ml、500 ml、1000 ml、1500 ml 及び 2000 ml の水量で実験を行った。 また、流速の依存性も調査するため、落下高さも 3 種類変化させて実験を行った。



図 3.1.1-1 実験装置概略

Outlet diameters (mm)	3, 9
Melt amounts (g)	100, 200, 300
Water volume (ml)	250, 500, 1000, 1500, 2000
Watan laval (mm)	8 (250 ml), 16 (500 ml), 32 (1000 ml),
water rever (IIII)	48 (1500 ml), 64 (2000 ml)
Melting temperature (°C)	150
Water temperature ($^\circ\!\!\mathrm{C}$)	25±2
Falling height (cm)	3, 12, 36

表 3.1.1-1 実験パラメータ

2) 実験結果

図 3.1.1-2 に、(a) ノズル 9 mm 及び落下高さ 12 cm 時の凝固物形状、(b) ノズル 9 mm、落 下高さ 4.3 cm 時の堆積物を示す。溶融物は高く堆積することなく、薄く広がった。溶融物重 量に依存せず、水位が高くなるにつれ、凝固物の細分化が顕著に見られるようになった。ま た、一貫して花火形状に拡散する跳水現象が確認された。ノズルが大きい条件の場合、堆積 物の高さは水位に依存しない可能性が示唆された。図 3.1.1-2(a) と比較すると図 3.1.1-2(b) では、堆積物の細分化が限定的となった。一方、跳水現象は同様に観察され、落下高さを低 くした場合の方が、明瞭に観察された。

図 3.1.1-3 にノズル 3 mm、落下高さ 12 cm の時の凝固物形状を示す。ノズルが 9 mm の時 とは異なり、顕著な跳水現象は確認されず、厚く凝固した。水位が高くなるにつれ、堆積物 の高さが高くなる傾向が観察された。水位が低い 250 ml、500 ml の時には溶融物は薄く凝固 した一方、1000 ml、1500 ml では山のように堆積した。この傾向は、溶融物重量が変化して も観察された。

図3.1.1-4にノズル3 mm、落下高さ4.3 cm 時の凝固物を示す。図3.1.1-3 と比べて凝固物の堆積高さが限定的となった。図3.1.1-5 にノズル3 mm、落下高さ36 cm の時の凝固物を示す。図3.1.1-3 及び図3.1.1-4 では観察されなかった溶融物の部分的な細分化が観察された。さらに、落下高さを高くしたことにより、凝固物の堆積高さも増加した。以上から、ノズルが小さい条件においては、落下高さが大きくなるほど(即ち流速が上昇するほど)、水位が上昇するほど、堆積物高さが上昇することが示唆された。



図 3.1.1-2 凝固物 (a)ノズル9 mm 及び落下高さ12 cm、(b)ノズル9 mm、落下高さ4.3 cm



図 3.1.1-3 凝固物 (a)ノズル 3 mm 及び落下高さ 12 cm 時の凝固物上面、(b)側面



図 3.1.1-4 凝固物 (ノズル 3 mm、落下高さ 4.3 cm)



図 3.1.1-5 凝固物 (a) ノズル 3 mm 及び落下高さ 36 cm 時の凝固物上面、(b) 側面

以上の堆積物高さと水位の関係性を定量的に評価するために、無次元数を用いた評価を行った。溶融物と水量を用いた無次元体積比を以下のように定義する。

図3.1.1-6、図3.1.1-7に9mmノズル時の無次元化した水量と溶融物堆積の関係及び3mm ノズル時の無次元化した水量と溶融物堆積の関係をそれぞれ示す。ノズル9mmの条件の場合 (図3.1.1-6)、無次元体積が小さくなる(即ち、水位が高くなる)につれ、堆積物高さが上 昇する一定の傾向があるものの、増加率は顕著ではなかった。また、落下高さが増加しても、 堆積物の高さが増加する傾向は観察されなかった。

ノズル3 mm の条件の場合(図 3.1.1-7)、無次元体積が小さくなる(即ち、水位が高くな る)につれて、堆積物高さが顕著に増加する傾向が観察された。特に、無次元体積が0.05 付近で変曲点が存在し、0.05 未満では堆積高さが指数関数的に急激に増加する一方、0.05 以上では値に依存せず、堆積物の高さはおおよそ一定となった。ある水位以下では溶融物重 量変化とは無関係に堆積物厚さが決定する一方、ある水位以上では溶融物重量変化に依存し て堆積高さが変化する可能性が示唆された。さらにこの変曲点は、ノズル及び流速に依存せ ず、水位に依存して決定される可能性が示唆された。



(c) / ズル3 mm、落下高さ36 cm

実験結果は、ノズルの大きさに依存して跳水現象が発生することを示した。本項目では、 跳水現象を支配する主要な物理パラメータに関する考察を行った。液体 jet の跳水現象に関 するメカニズムは Watson によって、その機構が明らかにされており、主として4つの領域に 大別されることが分かっている[2]。

- ① Stagnation zone
- ② Boundary layer zone
- ③ Viscous similarity zone
- ④ Turbulence region

9 mm ノズル時の溶融物の拡散現象では、上記②、③の領域で流速が顕著に増加し、④の領 域で溶融物が乱流の影響を大きく受け、急激に凝固されるため、花火型に拡散したと考えら れる。この跳水領域を推定するための実験式はいくつか提案されている。

Gabour モデル[3]
$$\frac{R_j}{d} = 1200 Re^{-0.422}$$
, 式(3.1.2)

Bohr モデル[4]
$$\frac{R_j}{d} = \frac{1}{8} Re^{5/8} \left(\frac{\mu^2}{gd^3}\right)^{1/8}$$
, 式(3.1.3)

Watanabe モデル[5]
$$\frac{R_j}{d} = \frac{1}{8} R e^{3/4} \left(\frac{\mu^2}{g d^3}\right)^{1/4}$$
, 式(3.1.4)

Liu モデル[6]
$$\frac{R_j}{d} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} R e^{17/18} \left(\frac{\mu^2}{g d^3}\right)^{1/3},$$
式(3.1.5)

ここで、 R_j 、d、Re、 μ は、それぞれ眺水領域の半径、流出口径、レイノルズ数、及び jet の粘性係数である。以上の式を用いた理論的な R_j/d と実験により得られた値の比較を図 3.1.1-8 に示す。計算の結果、Bohr モデル及び Gabour モデルは比較的良好に一致した。比較的小さな Pr 数の物質を用いて得られた実験式であるからだと考えられる。以上のことから、跳水現象の支配因子としてレイノルズ数及び流出口径が重要であることが示唆された。3 mm ノズル時では、レイノルズ数と流出口径が小さいため跳水が発生しなかったと考えられる。



図 3.1.1-8 跳水領域に関する実験と計算の比較

本実験では、跳水現象のほかに溶融物の細分化、微粒化も観測され、特に落下高さが高い条件及び流出口径が大きい条件で顕著に確認された。本項目では、溶融物と水の間での不安定波長に着目し、考察を行った。主要な不安定性としては、ケルビンーヘルムホルツ不安定性(K-H不安定性)、レイリーテイラー不安定性(R-T不安定性)及びCritical ウェーバー数が挙げられ、以下のように定義される。

$$\lambda = \frac{2\pi\sigma(\rho_{jet} + \rho_{water})}{U^2\rho_{jet}\rho_{water}}$$
 $\ensuremath{\vec{\mathfrak{X}}}(3.1.6)$

ここで、 σ 、 ρ_{jet} 、 ρ_{water} 、Uは、それぞれ溶融金属の表面張力、溶融金属の密度、水の密度及びノズル付近での jet の流速である。

図 3.1.1-9 に不安定性波長と流速の関係を示す。流速が小さくなるほど、不安定性波長が 増加する傾向があった。流速が大きくなるほど、不安定波長が小さくなる傾向が観察された。 則、流速が大きいほど、jet 界面の不安定性波長が短くなるため、微粒化しやすくなったと考 えられる。



図 3.1.1-9 不安定性波長と相対速度の関係

(3) 粒子法による溶融物の水中凝固解析

上記まででは、系統実験による水中での溶融物の凝固挙動を整理した。しかしながら、実 験単体では水中での詳細な凝固メカニズム及び水位に依存した溶融挙動を明らかにすること は難しい。以上から本研究では、水中での溶融物凝固メカニズムを解明する手法の開発を行 った。ベースとしては、液相と固相を統合的に取り扱うことのできる MPH 法[7]とし、Large Eddy Simulation (LES) [8]を MPH 法に導入し、水-溶融物界面での熱輸送の向上を目的とし たモデリングを行った。

① 計算手法

MPH 法の支配方程式は、ナビエーストークス方程式、圧力に関する式、及びエネルギーの式から成り、以下のように記述される。

ここで、 ρ 、**u**、**P**、 μ 、**g**、**F**_{tub}、 λ 、 κ 、K、K、**Q**_{tub}及び *T* は密度、速度ベクトル、圧力、粘 性係数、重力加速度、乱流応力、体積粘性、体積弾性率、単位体積あたりのエンタルピー、熱 伝導率、乱流渦熱伝導率、乱流熱流束及び温度である。乱流応力及び乱流熱流束の詳細な計 算は次頁で紹介する。体積粘性 λ と体積弾性率 κ に十分大きな値を採用することで、非圧縮 条件を達成する。MPH 法では、支配方程式(式(3.1.9)~式(3.1.11))を影響半径と重み関数 を用いて離散化する。規格化した重み関数は以下のように記述される。

$$w_{ij} = \frac{W_{ij}}{N_0}$$
 式 (3. 1. 12)

$$W_{ij} = \begin{cases} (r_e - d_{ij})^2 & (d_{ij} < r_e) \\ 0 & (d_{ij} > r_e) \end{cases} \qquad \vec{\mathfrak{R}} (3. 1. 13)$$

ここで、 r_e と d_{ij} は影響半径と粒子 i と jの距離を表す。規格化パラメータ N_0 は格子分 布を利用して最初に計算された定数である。重み関数を用いて、粒子間相互作用モデル(勾配、発散、ラプラシアン) は以下のように記述される。

$$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = \sum_{j} (\boldsymbol{A}^{j} - \boldsymbol{A}^{i}) \boldsymbol{r}^{ij} \frac{\boldsymbol{w}^{\prime ij}}{d^{ij}} \qquad \qquad \boldsymbol{\mathfrak{K}} (3. 1. 16)$$

ここで、 ϕ と A は任意のスカラー量及び任意のベクトルを表す。 関数 w'^{ij} は重み関数の 微分表記であり、以下のように表す。

支配方程式(式(3.1.9)~式(3.1.11))を、粒子間相互作用モデル(式(3.1.15)~式(3.1.17)) を用いて離散化すると、以下のような離散化方程式が得られる。

$$\frac{d\mathbf{u}_i}{dt} = -\frac{1}{\rho} \sum_j (\mathbf{P}^j + \mathbf{P}^i) r^{ij} \frac{w^{ij}}{d^{ij}} + \frac{\mu}{\rho} \sum_j (\mathbf{u}^j - \mathbf{u}^i) \frac{w'^{ij}}{d^{ij}} + \mathbf{g} + \mathbf{F}_{\mathbf{tub}} \qquad \vec{\mathbf{x}} (3.1.19)$$

また、高粘性流体及び剛体の回転挙動を適切に再現するために、式(3.1.19)右辺第2項から角速度を差し引く。再定式化された方程式は以下のように表される。

$$\frac{d\mathbf{u}_i}{dt} = -\frac{1}{\rho} \sum_j \left(\mathbf{P}^j + \mathbf{P}^i \right) r^{ij} \frac{w^{ij}}{d^{ij}} + \frac{\mu}{\rho} \sum_j \left(\mathbf{u}^j - \mathbf{u}^i - \frac{\omega_j + \omega_i}{2} r^{ij} \varepsilon_{ij} \right) \frac{w'^{ij}}{d^{ij}} + \mathbf{g} + \mathbf{F}_{\mathbf{tub}} \quad \vec{\mathbf{x}} (3. 1. 22)$$

式(3.1.22)は以下の角運動量保存則を満たす。

本研究では、Smagorinsky モデル[8]に基づき乱流応力及び乱流熱流束を計算する。乱流応 力及び乱流熱流束は以下の式で定義される。

ここで、 τ 、 ν_t 、 $\overline{\epsilon_{ij}}$ 、 E_{sps} 、 δ_{ij} 、 Θ 、及び k_t は、Sub-Particle Scale (以下、SPS と略記。) 乱流応力、乱流渦動粘性係数、ひずみ速度テンソル、乱流運動エネルギー、クロネッカーの デルタ関数、SPS 乱流熱流束、乱流渦熱伝導率を表す。ひずみ速度テンソル $\overline{\epsilon_{ij}}$ 、乱流渦動粘 性係数 ν_t 、乱流渦熱伝導率 k_t 、そして乱流運動エネルギー E_{sps} は、以下に示す式より計算 する。

ここで、 C_s 、 C_v 、 Δ 、 C_{pl} 、Pr は定数、粒子径、メルトの比熱、メルトのプラントル数を表す。定数に関しては、既往研究[40]に基づき C_s =0.15、 C_v =0.08と設定した。式(3.1.24)及び式(3.1.25)も同様に、MPH 法の粒子間相互作用モデル(式(3.1.15)~式(3.1.17))を用いて離散化される。離散化した乱流応力及び乱流熱流束項は以下のように記述される。

熱伝達は相及び流れの状態に依存する。図 3.1.1-10 に 2 相間での支配的な熱伝達メカニズムを表した模式図を示す。固体 - 液体面に関しては、対流熱伝達が支配的と仮定し、熱伝導率 k 及び乱流渦熱伝導率 k を再定式化した。

本研究では、乱流効果はレイノルズ数が極めて高いメルトの相に対してのみ適用し、その他の相に関しては乱流計算をオフにした。具体的には、乱流パラメータ $\overline{\epsilon_{ij}}$ 、 E_{sps} はメルトの相以外では 0 と仮定した。さらに、乱流渦熱伝導率 k_t はメルトに関係ない相互作用に対して同様に 0 と設定した。

ここで、2相間の相互作用は括弧< >を用いて表す(例:メルトとクラストの相互作用では <Melt-Crust>)。調和平均を表す係数 k_{ij} 、 k_{tij} を用いて熱伝導率 k と乱流渦熱伝導率 k_t を 以下のように切り替える。

I.for <Melt-Crust> and <Melt-Plate> $k = k_{ij} Nu$ $k_t = k_{t ij} Nu$ $Nu = 1.08Re^{1/2} Pr^{1/2}$ 式(3.1.36) 式(3.1.37) 式(3.1.38)

 $\rm I\!I.$ for <Melt-Melt> and <Melt-Water>

Ⅲ.for <Water-Crust> and <Water-Plate>

$$k = k_{ij} Nu \qquad \qquad \vec{\mathfrak{T}}(3. 1. 41)$$

 $\ensuremath{\operatorname{IV}}\xspace$ for other phases

$$k_t = 0 \qquad \qquad \vec{\mathfrak{T}}(3.1.45)$$

固体と液体間の相互作用に対しては (cases IとIII)、Lienhard 相関式 (式(3.1.38)) [9] と Ranz-Marshall 相関式 (式(3.1.43)) [10]をそれぞれ採用した。また、相関式内の Nu と Re はヌセルト数とレイノルズ数を示す。また、ヌセルト数、レイノルズ数、プラントル数に含 まれる代表長さ及び代表速度はそれぞれ流出口径及びノズル出口での流速とした。



図 3.1.1-10 熱伝導モデル及び熱伝達モデル

上記までで、エンタルピーを更新したのち、粒子の温度を更新する。温度は以下のように エンタルピーの関数で記述される。

$$T = \begin{cases} T_m + \frac{H - H_0}{\rho C_{ps}} & (H < H_0) \\ T_m + \frac{H - H_0}{\rho C_{pm}} & (H_0 < H < H_1), \\ T_m + \frac{H_1 - H_0}{\rho C_{pm}} + \frac{H - H_1}{\rho C_{pl}} & (H_1 < H) \end{cases}$$

ここで、 C_{ps} 、 C_{pm} 、 H_0 、 H_1 、 T_m は固体の比熱、融点での比熱、凝固エンタルピー、融解エ ンタルピー、融点を示す。 $H_1 - H_0$ は潜熱を表す。液相から固相への相変化は、粘性を急激に 増加させることでモデル化する。粒子の相を表すために、以下に示す固相率 γ を計算する。

$$\gamma = \begin{cases} 1 & (H < H_0) \\ \frac{H_1 - H}{H_1 - H_0} & (H_0 < H < H_1). \\ 0 & (H_1 < H) \end{cases} \quad \vec{\mathfrak{K}} (3. 1. 47)$$

 $\gamma=0$ の時、粒子は完全な液相状態、 $\gamma=1$ の時、粒子は完全な固相状態であり、 $0 < \gamma < 1$ の時、粒子は固-液混合状態を表す。

最後に、固相率の関数である粘性係数を計算する。既往研究[41]では、流動が停止する固 相率(限界流動固相率)は、低融点合金に対して 0.5 であると示されている。よって、流動 を停止させるために、固相率が 0.5 を超えた段階で、粘性を急激に上昇させる。粘性モデル としては、以下に示す Ramacciotti's viscosity モデル[11]を採用する。

$$\begin{cases} \mu = \mu_0 \exp(2.5C\gamma) & (0 < \gamma \le 0.50) \\ \mu = 100\mu_0 \exp(2.5C\gamma) & (0.50 < \gamma \le 1)' \end{cases}$$
 $\vec{\mathfrak{K}}(3. 1. 48)$

 μ_0 は 150 °Cでのメルトの粘性係数である。*C* は定数である。*C* の適用範囲に関しては、4 ~8 の値が推奨されており、本研究では既往研究[41]に基づき *C* は 6.4 と設定した。

② 計算体系

計算体系を図 3.1.1-11 に示す。計算体系は図 3.1.1-1 に対応している。本解析は、水位の 違いによる凝固挙動の違いを比較するために、3 種類の計算(i)dry、(ii)shallow、そして(iii) deep を行った。表 3.1.1-2 に水位に関する条件、表 3.1.1-3 に計算条件をまとめた。



図 3.1.1-11 計算体系

20 - 45 -

2001012			
Experimental conditions	(i)dry	(ii)shallow	(iii)deep
Melt mass <i>m</i>	200 (g)	200 (g)	200 (g)
Outlet diameter d	3 (mm)	3 (mm)	3 (mm)
Water amount V	0 (m1)	500 (ml)	1500 (m1)
Water depth I_{0}	0 (mm)	13 (mm)	39 (mm)
Melting temperature T_m	150 (°C)	150 (°C)	150 (°C)
Water temperature T_{w}	25 (°C)	25 (°C)	25 (°C)
Environment temperature T_e	30 (°C)	30 (°C)	30 (°C)

表 3.1.1-2 水位に関するパラメータ

表 3.1.1-3 計算パラメータ

Parameters	Values of melt	Values of water	Values of wall
Particle size <i>1</i>	0.007, 0.005 (m)	0.007, 0.005 (m)	0.007, 0.005 (m)
Effective radius r_e	0.014, 0.010 (m)	0.014, 0.010 (m)	0.014, 0.010 (m)
Time step width Δt	2.0×10 ⁻³ (s)	2.0×10 ⁻³ (s)	2.0×10 ⁻³ (s)
Bulk viscosity λ	1.0×10^8 (Pa · s)	1.0×10^8 (Pa · s)	1.0×10 ⁸ (Pa⋅s)
Bulk modules κ	1.0×10 ⁹ (Pa)	1.0×10 9 (Pa)	1.0×10 ⁹ (Pa)
Density $ ho$	9580 (kg/m^3)	$1000 \ (kg/m^3)$	$6000 \ (kg/m^3)$
Mass m	200 (g)	0, 500, 1500 (g)	_
Initial temperature T	150 (°C)	25 (°C)	25 (°C)
Initial viscosity μ	2.0×10⁻³ (Pa ⋅ s)	1.0×10 ⁻⁴ (Pa · s)	1.0×10^8 (Pa · s)
Thermal conductivity k	36 (W/m K)	0.6 (W/m K)	10 (W/m K)
Specific heat for solid $c_{\scriptscriptstyle PS}$	200 (J/kg K)	4200 (J/kg K)	400 (J/kg K)
Specific heat for mixing $c_{\rm pm}$	250 (J/kg K)	4200 (J/kg K)	500 (J/kg K)
Specific heat for liquid c_{pI}	200 (J/kg K)	4200 (J/kg K)	400 (J/kg K)
Melting temperature T_m	70 (°C)	-	_
Latent heat $h_1 - h_0$	30000 (J/kg)	335000 (J/kg)	_
Critical solid fraction γ	0.5	-	_

③ 計算結果

図 3.1.1-12(a)に、(i) dry 条件での溶融物の拡散挙動を示す。比較のために、乱流を考慮し ない計算結果も同様に行った。カラーラベルは固相率を表している。計算の結果、両方の計算 結果において、顕著な違いは見られなかった。dry 条件においては、乱流の効果は拡散・凝固 挙動に大きな影響を与えないことを示唆している。図 3.1.1-12(b)に dry 条件での実験と計算 のスナップショットをまとめた。黒い粒子と白い粒子はそれぞれ液相と固相を表している。両 方のケースにおいて、溶融金属は滑らかに広がり、薄く凝固した。また、凝固は拡散したメル トの端部から中心部にかけて発生した。図 3.1.1-12(c)に拡散面積に関する実験と計算の比較 を示す。計算結果は実験結果を良好に再現した。



(a) 乱流モデルの影響、(b) 比較、(c) 拡散面積の推移

(ii) shallow 条件下で乱流を考慮した場合・しなかった場合の spreading の結果を図3.1.1-13(a) に示す。(i) dry 条件同様、浅い水の条件では乱流の効果は顕著に見られなかった。図 3.1.1-13(b) に、(ii) shallow 条件での実験と計算の拡散挙動に関するスナップショットをま とめた。浅い水条件での拡散挙動に関して、約1.9 s付近でメルトの拡散が一時停止され、 中心領域の溶融プールからメルトが溢れ出ることにより、再度拡散が進行する挙動が観察さ れた。最終的に実験、計算ともに凝固物は滑らかかつ複雑な形状に凝固した。図3.1.1-13(c) に拡散面積に関する実験と計算の比較をまとめた。1 sから2 sにかけて、計算の拡散速度 が実験を過大評価しているが、最終的な凝固面積は実験と計算で良好に一致した。





(iii) deep 条件下で乱流を考慮した場合・しない場合の計算結果の比較を図 3.1.1-14(a) に 示す。拡散挙動は、乱流を考慮した場合と考慮しない場合で、顕著に異なる結果となった。 この結果は、メルトと水間での乱流熱流束が凝固を促進させたことを示唆している。乱流モ デルを考慮した場合、メルトは水中で山のように堆積した。対照的に、乱流モデルを考慮し なかった場合においては、堆積挙動は限定的となった。実験と計算のスナップショットを図 3.1.1-14(b) に示す。実験でも同様に溶融金属が水中で堆積する傾向が観察された。水に接触 しているメルトはすぐさまクラストに相変化している一方、凝固した物質の内部は液相を保 持し、溶融プールを形成していることを計算結果は示唆した。4.0 s 後、貫通口が凝固した物 質の上部に観察された。

凝固物の堆積高さに関する実験と計算の比較を図 3.1.1-14(c)に示す。計算結果は実験結果を良好に再現していた。



図 3.1.1-14 deep 条件下での spreading (a) 乱流モデルの影響、(b) 比較、(c) 堆積高さの推移

実際の corium spreading では、溶融コリウムは溶岩流のような高粘性流体の流れであると 考えられている。溶融金属の拡散に加えて、比重が約1.1の Poly Lactic Acid (以下、PLA と略記。)を用いた高粘性流体の水中拡散を実験と解析の両面で行った。実験装置と手順は、 それぞれ図 3.1.1-1 と実験方法で共通である。実験パラメータを表 3.1.1-4 にまとめた。低融点合金を用いた実験とは異なり、模擬物質の温度と水量を変更した。70gの PLA を 250 ℃まで加熱し、1500 mlの水量を保持するプールに拡散させた。PLA を用いた実験は、同様にMPH 法を用いて計算した。計算パラメータを表 3.1.1-5 にまとめた。計算体系も図 3.1.1-11 と同様である。

Experimental conditions	Values
Melt mass <i>m</i>	70 (g)
Outlet diameter d	3 (mm)
Water amount V	1500 (m1)
Water depth I_o	39 (mm)
Melting temperature T_m	250 (°C)
Water temperature T_w	25 (°C)
Environment temperature T_e	30 (°C)

表 3.1.1-4 PLA の実験パラメータ

Parameters	Values of melt
Particle size 1	0.007, 0.005 (m)
Effective radius r_e	0.014, 0.010 (m)
Time step width Δt	2. 0×10^{-3} (s)
Bulk viscosity λ	1.0×10 ⁸ (Pa · s)
Bulk modules κ	1. 0×10^9 (Pa)
Thermal conductivity k	1.0 (W/m K)
Specific heat for solid c_{ps}	1300 (J/kg K)
Specific heat for mixing c_{pm}	1700 (J/kg K)
Specific heat for liquid c_{pl}	1300 (J/kg K)
Melting temperature T_m	170 (°C)
Latent heat $h_I - h_0$	100000 (J/kg)
Critical solid fraction γ	0.5

表 3.1.1-5 PLA の計算パラメータ

高粘性流体の拡散挙動に関するスナップショットを図 3.1.1-15 に示す。上面((a)と(b))の結果から、高粘性流体は円状に拡散した。側面図((c)と(d))から、高粘性流体は、1.0 s前で水中へ侵入し、急速に水中で凝固した。1.0 sののち、徐々に水面の上を拡散した。最終的に、溶融物はドーム型に拡散・凝固した。拡散面積に関する実験と計算の比較を図 3.1.1-15(b)に示す。実験と計算は良好に一致した。



(a)比較、(b)拡散面積の推移

(4) PCV デブリ性状まとめ

まとめとして、令和3年度のPCV デブリ性状推定に関する研究では、系統実験による水位 ごとの溶融物の凝固挙動の整理及び水中で拡散する溶融金属の凝固挙動の解析モデル開発及 び比較を行った。

実験に関しては、溶融物の水位と凝固物の関係を整理した。これは 1F の PCV デブリ幾何形 状を推定するためには重要である。溶融コリウムの模擬物質として密度が似ている低融点合 金 (U-alloy70)を用いた。U-alloy を 150 ℃まで加熱し、異なる水位のプールへ拡散させた。 拡散の様相をビデオカメラで撮影し、実験終了後、凝固物の堆積厚さをノズルで測定した。 流出口径及び落下高さも同様に変化させ、堆積挙動の変化を観察した。

実験の結果、ノズルが大きな条件では、水位に関係なく、溶融物が堆積せず、薄く広く拡 散した。さらに跳水現象が発生し、花火のような形状に凝固した。跳水現象の支配因子は Re 数及び流出口径であることが、実験式によって示唆された。さらに、落下高さが増加するに つれ、溶融物の細分化が顕著となる現象が確認された。この主たる原因として、K-H 不安定性 及び臨界 We 数に起因する不安定性波長の減少であると分かった。ノズルが小さな条件では、 水位が増加するに伴い、堆積物の高さが増加する傾向が観察された。また、同様に落下高さ が増加するにつれて、溶融物の堆積高さが増加する傾向が観察された。体積比による溶融物 高さの無次元数を用いた解析を開始した。その結果、水位が上昇するにつれ、体積高さが飛 躍的に上昇する傾向が確認された。一方、ある水位以下では堆積高さは水位に依存せず一定 となることが分かった。この水位に関する変曲点によって、堆積するモードと拡散するモー ドに大別できる可能性が示唆された。

数値解析では、粒子法の1種である MPH 法に LES に基づく乱流モデルを導入し、熱伝達の 向上を考慮した。溶融凝固は、固相率を用いて、粘度を大きく変化させることによってモデ リングした。溶融物の拡散は実験と数値計算の両方に関して行った。溶融拡散挙動に対する 水位の影響を調査するため、(i)dry、(ii)shallow及び(iii)deep の3水位を試験した。

(i) dry 条件では、乱流モデルは計算結果に大きな影響を与えなかった。溶融金属は滑らか に広がり、薄く固化した。(ii) shallow 条件では、計算結果に対して乱流効果は顕著ではな かった。溶融金属は滑らかな自由表面で不規則な形状に固化した。(iii) deep 条件では、乱 流モデルは計算結果に著しく影響を与えた。溶融金属は、乱流モデルを導入することによっ て、山のように堆積した。計算結果は、凝固面積と堆積高さの両面において、水位に依存せ ず一致した。また、高粘性流体の水中での拡散挙動を、PLAを用いて調査した。計算結果は実 験結果を良好に再現することができた。全体として、水中に広がる溶融物解析手法の妥当性 が示され、今後、1F PCV 上の燃料デブリ性状推定に応用できる見通しを得た。

(5) コンクリート上での拡散・ガスモデル挙動

これまでの研究では、MPH 法を用いて低融点合金の拡散挙動に関する解析モデルを構築し、 妥当性の評価を行ってきた。一方、1F でのコリウムはマグマのような高温・高粘性流体であ ると想定されているため、コンクリート上での拡散・ガスモデルとして、異なる床面での拡 散挙動を評価する Slip/Non-slip 境界モデルの開発に着手した。

図 3.1.1-16 に粒子法における Slip 境界モデルの概略図を示す。本研究では、2 種類の Slip 境界モデルを想定することとした。

Slip境界モデル1では、床面に接するコリウムの粘性を下げ、Slip境界モデル2では、コ リウムに接する床面の粘性を下げることを考慮する。この境界面における粒子の粘性は、以 下に示すコリウムと溶融コンクリートの調和平均値とし、

$$\mu_{interface,i} = \frac{2\mu_{AC,i} \cdot \mu_{corium,j}}{\mu_{AC,i} + \mu_{corium,i}}$$

と表す。

ここで、 $\mu_{interface}$ 、 μ_{AC} 、及び μ_{corium} はそれぞれ、コリウムーコンクリート境界での粘性 値、溶融コンクリートの粘性及びコリウムの粘性を表す。

MPH 法では、高温実験を解析するために、熱伝導・熱伝達モデル及び相変化モデルを導入 するとともに、相変化モデルは、粘性を急激に増加させることにより、モデリングすること とした。

Slip boundary model 1: Viscosity of Corium particles at the interface is decreased



Slip boundary model 2: Viscosity of Concrete particles at the interface is decreased



燃料デブリ分布を、MPH 法を用いて推定するために、実機物質を用いたプロトタイプ spreading 実験を通じた検証が必要不可欠である。

今後はフランス原子力・代替エネルギー庁(CEA)と三菱重工業株式会社(MHI)が行った、 VULCANO VE-U9 実験[42][43]の解析を通じ、本手法の実機適用可能性を考察する予定である。

3.1.2 臨界評価

(1) 背景

1F 1 号機、2 号機、3 号機のペデスタル下部では、かなりの量の燃料デブリがペデスタル 外側に広がっていると推測されている。一般に、1 号機と3 号機ではより多量の燃料デブリ が予想されるが、図 3.1.2-1 に示すように、2 号機では主に金属の形成が推測される。



図 3.1.2-1 1F 1~3 号機のペデスタル下部の状況

同図に示されているように、水はすべてのユニットの D/W に蓄積している。1 号機では、 D/W ライナーの漏水により、D/W をウェットウェル(以下、W/W と略記。)に連通するベント 管の高さまで水が溜まっている。2 号機では、W/W が底部で漏れていると推測されるため、 水の溜まりは比較的低い。3 号機では、W/W と D/W 下部に漏れがないため、D/W に約6 m の水 位がある。3 号機の漏れは、主蒸気ライン(MSL)貫通の高さで検出されている。サプレッシ ョンチェンバーでの水の存在は廃炉活動を妨げ、複雑にする可能性があるため、D/W と W/W を連通するベントパイプ入口部のジェットデフレクターをジオポリマーで塞ぐことを提案 した。しかしながら、ジオポリマーはペデスタル外側に堆積した燃料デブリの一部を覆うた め、デブリの反応性に及ぼす影響を知る必要がある。このため、本項3.1.2 は燃料デブリを ジオポリマーで覆うことによって生じる臨界の可能性を評価することを目的としている。

本研究では、燃料デブリの形態(例えば、粒子状のデブリまたは固体)、デブリの組成、デ ブリの広がり、デブリの堆積高さ、ジオポリマー組成、ジオポリマー高さなど不確実なパラ メータの感度分析を行う。計算は、連続エネルギーモンテカルロ燃焼計算コードである SERPENT コードで行う。同コードは、フィンランドの VTT 技術研究センターで開発された多 目的 3 次元連続エネルギーモンテカルロ粒子輸送コードであり、アプリケーションは、大き く分けて以下の 3 つのカテゴリに分けることができる。

- a. 空間均質化、臨界計算、燃料サイクル研究、研究原子炉モデリング、決定論的輸送コー ドの検証など、従来の炉物理アプリケーション
- b. 熱流動、数値流体力学 (Computational Fluid Dynamics:以下、CFD と略記。)、燃料性 能コードを結合したマルチフィジックスシミュレーション
- c. 放射線量率計算、遮蔽、核融合研究、医学物理学のための中性子・光子輸送シミュレー ション

本研究ではこのうち臨界計算に本コードを用いる。

(2) 形状と初期条件

SERPENT は 3D コードであり、比較的複雑なジオメトリを生成できる。探索的計算の幾何学 的形状を図 3.1.2-2 に示す。寸法は 1F のペデスタル寸法とコンクリートの代表値である。 コンクリートとジオポリマーの上部空間は、完全に水で満たされていると考えられる。

図に示す2つの形状の違いは、燃料デブリ(粒子状または固体状)の形態によって生じる。 デブリの初期質量組成を表3.1.2-1に提示する。本結果は、OECD/NEA BSAF II project[12] でサンディア国立研究所が評価した1号機の燃料デブリ組成の最適推定値を示している。





(a) 粒子状デブリをジオポリマーで被覆したペデスタルの 3D 形状、

(b) 固体状デブリをジオポリマーで被覆したペデスタルの 3D 形状

Component	Mass	Unit
mSS	5380.6	kg
mSSOX	458.6341	kg
mZR	2106.669	kg
mZRO2	2356.243	kg
mU02	9222.175	kg
mTOT	19524.32	kg

表 3.1.2-1 OECD/NEA BSAF II project[12]における燃料デブリ成分

(3) 暫定評価結果

以下、暫定シミュレーションによる予備的結果を示す。この予備計算では、燃料デブリは 1.5%の²³⁵Uと残りは²³⁸Uと酸素で設定されている。図3.1.2-3は、微粒子状の燃料デブリケ ースと固体状の燃料デブリケースに対する中性子束を示す。表3.1.2-2にk_eff 評価を示す。 中性子束の結果は、2つのケースの間に顕著な違いを示さないが、k_eff の計算では、燃料 デブリの形態と水の存在が再臨界の可能性を考慮する上で重要であることを示している。同 じ組成であっても、粒子状の燃料デブリのケースは、固体状の燃料デブリよりもわずかに高 いk_eff を示した。

Neutron flux in particulate debris

Neutron flux in solid debris



図 3.1.2-3 中性子束評価

	k_eff
Particulate debris	1.05 ± 0.0018
Solid debris	0.568 ± 0.0029

表 3.1.2-2 k_eff の計算結果

3.1.3 まとめ

燃料デブリを模擬した酸化物や金属溶融物の溶融物落下試験並びに粒子法によるシミュレ ーションを開始するとともに、溶融金属の水表面への落下実験やコンクリートに落下した場 合の燃料デブリ拡散・ガス発生モデルについて検討を開始した。また、止水材で被覆した場 合における臨界評価を開始した。

具体的には、水位ごとの溶融物の凝固挙動を整理し、水位等に依存して凝固挙動が堆積する傾向と拡散する傾向に大別されることを確認し、無次元数を用いた諸現象整理を開始した。 一方、水中での溶融物の凝固挙動解析のため、粒子法に乱流モデルを導入した。計算結果は、 実験で観察された深い水位及び浅い水位での溶融物の凝固挙動を再現することができた。

また、SARPENTコードにより、PCV底部にある燃料デブリの臨界評価に関する予備的な解析 を行った。

- 3.2 PCV 底部最適止水·補修材評価
- 3.2.1 止水・補修試験及び評価(東京大学)
 - (1) ジオポリマーの概要

ジオポリマーはアルミナシリカ粉末とアルカリシリカ溶液の脱水縮合反応によって形成 される非晶質ポリマーの総称である[13]。ジオポリマーは 1950 年代にウクライナではじめ て発見されたと言われており[14]、当時は「ソイルセメント」という名称で呼ばれていたが、 1988 年にフランスの Dr. Davidovits によって「ジオポリマー」として提唱された[13]。アル カリシリカ溶液には水ガラスと呼ばれるケイ酸アルカリ溶液が多く用いられており、カリウ ム系やナトリウム系などいくつかの種類が存在する。一方アルミナシリカ粉末にはフライア ッシュやメタカオリンなどが主に用いられているが、これらの粉体はカルシウム系のバイン ダーを用いているセメントの代替材料としてこれまで検討がなされてきたものであり、ジオ ポリマーにもセメントコンクリートに代わる次世代コンクリートとしての注目が集まって いる。さらに、セメントと比較してケイ酸塩は製造過程での CO₂発生量が少ないため、環境 負荷の少ない構造材であるという利点も挙げられている[15]。

ジオポリマーの特徴として耐放射線性及び耐熱性が高いこと、脱水縮合反応によって固化 するためコンクリートのように構造内に水分子を含まないこと、セシウムやストロンチウム などの核種浸出を防ぐ能力が高いこと等が挙げられる。特に、臨界防止を目的として 0.5~ 10 wt%のホウ素を添加し、外部への漏洩がなく環境に影響を与えずに使用できるジオポリマ ーも開発された[16]。

ジオポリマーは上記の特徴ゆえに原子力分野への適用が進んでおり、特に東欧諸国での適 用例が多く[17]、チェルノブイリ原子力発電所の事故炉からの高レベル放射性廃棄物を閉じ 込めるために適用された実績もある[18]。さらに、1Fの廃止措置においても固化対象の幅が 広いことから、廃棄物固化などの分野への適用が検討されている[19]。

- (2) 使用したジオポリマー
- ① ジオポリマーの配合組成

本研究では原子力機構仕様のジオポリマーを作製し、実験に供した。

ジオポリマーに用いた原料を表 3.2.1-1 に示す。本研究に用いたジオポリマーの配合組成 は、3.8 SiO₂:1 Al₂O₃:1 Na₂O:13 H₂O としている。このため、必要なそれぞれの原料質量比 は、水酸化ナトリウム:水ガラス:メタカオリン:純水=1.00:14.6:13.3:5.73 である。 本研究ではこれを基本調合とした。以上の原料質量比から求めたジオポリマー内の物質質量 比は表 3.2.1-2 に示す通りである。

原料	組成	製造元
水酸化ナトリウム	Na0H	富士フイルム和光
ケイ酸ナトリウム溶液 (水ガラス)	SiO ₂ , Na ₂ O, H ₂ O	キシダ化学株式会社
メタカオリン	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Imeris Argical M1000
イオン交換水	H_2O	Merck Millipore

表 3.2.1-1 ジオポリマー作製に用いた原料

物質	質量パーセント(%)
SiO ₂	36.4
AL_2O_3	16.3
Na ₂ O	9. 9
H ₂ O	37.4

表 3.2.1-2 ジオポリマーを構成する物質とその構成比

② ジオポリマーの添加材

本研究ではさらに、ジオポリマーの各種性能向上を狙って、試験ごとにケイ砂など他の材料も添加した。添加物質や添加量についての試験条件については後述するが、基本的に完成したジオポリマーの質量に対しての添加割合で表記する。例えば、基本調合で完成した 100gのジオポリマーに対してケイ砂を 20g添加する場合では、添加量は「20wt%添加」と表記する。

表 3.2.1-3 に、本研究で主に使用した添加材の種類と粒径を示す。本研究において使用した、その他の添加材については後述する。なお、酸化ガドリニウムの粒度分布を分析した結果、使用した酸化ガドリニウムには、0.1~0.2 µm の粒子が約 15 %、4 µm の粒子が約 75 %含まれている。

添加剤	メーカー	粒径
ケイ砂6号	竹折砿業所	$0.2 \text{ mm} \sim 0.4 \text{ mm}$
ケイ砂9号	竹折砿業所	0.01 mm~0.04 mm
Gd_2O_3	富士フイルム和光	4 μm

表 3.2.1-3 添加材の種類と粒径

(3) 反応熱量測定

① 目的

ジオポリマーの固化過程は、その強度発現や流動性といった、施工を考える上で重要な性 能に影響しているため、ジオポリマー反応熱測定を通じて熱流束の経時的変化を明らかにす ることを目的とした。

② 実験方法·条件

表 3.2.1-4 に反応熱量測定の条件一覧を示す。測定装置内の温度は試験条件ごとに保持し、 混錬直後のジオポリマーをガラス容器に入れた上で、12 mL の鉄製容器へ装填し、装置内で 72 時間の測定を行った。

No.1~No.4 については、ジオポリマーに対する添加割合による発熱量の影響を確認するため、ケイ砂を 30 wt%添加した条件とブランク条件との比較を行った。また、臨界防止のための酸化ガドリニウムと水素発生抑制のためのパラジウムをそれぞれ添加した条件を作製し、 発熱量への影響を評価した。

No. 5~No. 7 については、ジオポリマーの材料及び添加材を氷浴処理した条件に対して、発 熱量の経時的変化を確認した。これは、化学反応の鈍化による可使時間の延長可能性を確認 することを目的として、ジオポリマー材料を氷浴処理した。 No. 8~No. 10 については装置内を 40 ℃、No. 11 では 60 ℃、No. 12 では 80 ℃に設定し、これらの発熱量の経時的変化を、No. 1~No. 4 の 30 ℃条件と比較することで、養生温度が固化 過程に与える影響を確認した。

なお、本試験は株式会社住化分析センターの SETARAM 社製熱量計 C80 を使用して実施された。測定回数は1回である。図 3.2.1-1 に熱量計 C80 を示す。

No.	添加剤条件	装置の保持温度[℃]	氷浴処理の有無	試料量[mg]
1	ブランク	30	無	2,070
2	ケイ砂9号 30 wt%	30	無	2,020
3	Gd_2O_3 2 wt%	30	無	2,060
4	Pd 3 wt%	30	無	2,024
5	ブランク	30	有	2,024
6	ケイ砂9号 30 wt%	30	有	2,034
7	Gd_2O_3 2 wt%	30	有	2,015
8	ブランク	40	無	2,020
9	ケイ砂9号 30 wt%	40	無	2,037
10	Gd_2O_3 2 wt%	40	無	2,020
11	ブランク	60	無	2,017
12	ブランク	80	無	2,046

表 3.2.1-4 反応熱量測定の条件一覧



図 3.2.1-1 SETARAM 社の熱量計 C80

3 結果・考察

図 3.2.1-2 に全条件の総反応熱量の一覧を示す。この結果から、保持温度が高いほど、総 発熱量が少なくなることが確認された。また、全温度条件において、ケイ砂を 30 wt%添加し たジオポリマーの総反応熱量が、ブランクと比較して低下する傾向であることが確認された。

また、ブランク条件と酸化ガドリニウムを 2 wt%添加した条件の間に有意な差は見られな かった。これらのことから、ジオポリマーの量によって総反応熱量が決定していることが推 測される。一方で、パラジウムを添加した条件については、添加量が微量であるにも拘わら ず総発熱量が低下する傾向にあることが確認された。

図 3.2.1-3 に No.1~No.4 に関する反応熱量の経時的変化を示す。結果から、本研究で使用 したジオポリマーは、全条件とも開始約 36 時間で総発熱量の 95 %に到達し、約 48 時間で発 熱反応が収束することが確認された。また、測定開始直後から反応が始まり、約 12 時間で総 発熱量の 50 %に到達することが確認された。この結果は、養生開始後約 12 時間における温度 等の条件が固化に大きな影響を与えることを示している。測定開始直後の発熱量のピークに ついては、活性フィラーであるメタカオリンから溶出した金属イオンと、水ガラス等の材料 で構成されるアルカリ溶液が反応することによりケイ酸錯体を架橋し、ポリマー化が開始し た点だと考えられる。その後の継続した発熱については、メタカオリン粉体中から徐々に金 属イオンが溶出し、ポリマー化が進んでいる様子が示されていると考えられる。

また、ケイ砂9号を30wt%添加した条件において、他の条件に比べて総発熱量及び測定開 始直後の発熱量のピークが小さいことが確認された。これは、ジオポリマーの絶対量が少な いことが原因であると考えられる。この結果から、ケイ砂等の添加材の添加割合を調整する ことにより、発熱量の調整を通じて流動性の制御が可能であることを示している。

図 3.2.1-4 に反応熱量の経時的変化(30 ℃保持条件での氷浴処理の有無による比較)を示 す。添加材有無に関わらず、氷浴で処理した場合、総発熱量の減少は抑えられるが、反応発熱 量の経時変化が緩やかになる。これは、材料を事前に冷やしておくことで、発熱量を低減す ることができ、結果的に可使時間を伸ばすことが可能であることを示している。

次に、図 3.2.1-5 に反応熱量の経時的変化(ブランク条件における保持温度の違いによる 比較)を示す。結果から、保持温度が高いほど総反応熱量が減少し、反応の収束が早まること が確認された。これは、養生温度をパラメータとして、可使時間を制御可能であることを示 している。一方で、高温では、脱水縮合反応に使用する水が蒸発し、反応が抑制される可能性 がある。





図 3.2.1-3 反応熱量の経時的変化(30 ℃保持条件での添加材条件ごとの比較)



図 3.2.1-4 反応熱量の経時的変化(30 ℃保持条件での氷浴処理の有無による比較)



図 3.2.1-5 反応熱量の経時的変化(ブランク条件における保持温度の違いによる比較)

- (4) 示差熱天秤・質量分析
- ① 目的

ジオポリマーの固化過程は、施工を考える上で重要な性能に影響しているため、ジオポリ マーの固化過程に関する理解を深めることは重要である。

示差熱天秤・質量分析では、ジオポリマーの状態ごとに測定を実施することで、混錬直後 のスラリー状態や固化後といった各段階における重量変化や反応熱が生じる温度帯を明らか にすることを目的にした。また、重量変化や反応熱が生じた際の発生するイオンを検出し、 ジオポリマーの状態ごとに比較することで、固化に伴う水分量の変化や反応度合を明らかに する。

② 実験方法·条件

表 3.2.1-5 に装置の設定条件を示す。本分析では、混錬直後の試料、混錬後 18 時間経過した試料、混錬後 24 時間経過した試料、及び混錬後 7 日間経過した試料の合計 4 条件に対して 測定を実施した。試料は添加材を添加していないブランク条件である。

分析に供した試料は、水ガラスの混合溶液約 30.84 g、メタカオリン約 19.2 g を秤量した 上で、少量ずつ混ぜ合わせて撹拌した。作製した試料は、ポリ容器に移したのち、水を含んだ キムワイプとともにチャック付きビニール袋に入れて室温で保管した。

なお、本試験は、株式会社住化分析センターの熱重量質量分析同時測定装置 TG-DTA2020SA/MS9610 (Bruker AXS 製)を使用して実施された。測定回数は1回である。図 3.2.1-6 に使用した熱重量質量分析同時測定装置を示す。

熱重量測定(Thermo Gravimetry:以下、TGと略記。)は、加熱によって生じる重量の変化 を天秤の傾きによって検知し、基準物質との重量差の変化を連続的に記録する。この重量の 増減と示差熱分析(Differential Thermal Analysis:以下、DTAと略記。)による熱的変化か ら熱分解や蒸発などの状況を測定することができる。また、DTAは、基準物質と試料を同時に 加熱し、両者の温度差を連続的に記録することで温度差の変化から熱的変化の有無や反応の 種類を測定することができる。質量分析(Mass Spectrometry:以下、MSと略記。)では発生 するガス・分子種などの知見を得ることができ、前段にTG-DTA、後段にMSを繋げることで、 巨視的データと構造情報に繋がるような微視的な知見を連続的に得ることができる。

示差熱天秤(TG-DTA)		
パン	アルミナ(開放式)	
試料量	$3\sim 4$ mg	
測定範囲	RT→40 ℃(5 分保持)→200 ℃→1000 ℃	
昇温速度	40 ℃~200 ℃ 5 ℃/分 200 ℃~1000 ℃ 10 ℃/分	
雰囲気	N_2 200 mL/min	
質量分析(MS)		
イオン化	EI	
走查範囲	$m/z = 2 \sim 200$	

表 3.2.1-5 示差熱天秤・質量分析装置の設定条件



図 3.2.1-6 熱重量質量分析同時測定装置

3 結果・考察

表 3.2.1-6 に各条件における TG-MS の結果を示す。養生日数が進むにつれて、質量の減少 幅が小さくなっているのは、固化が進んでいるためであると考えられる。また、すべての条 件において水が検出された。

図 3.2.1-7 に TG-DTA チャート(混錬直後)、図 3.2.1-8 にマスクロマトグラム(混錬直後) を示す。図中の赤線の系列は装置内の温度を示しており、表 3.2.1-5 中の昇温速度に基づき 昇温している。緑色の系列は TG、青色の系列は DTA を示している。DTA は正方向を発熱とす る。マススペクトルは測定データを用いて表示し、大気成分影響などでバックグラウンド強 度が高いものは場合によって省略した。

結果から、試料は測定開始後から減量し、600 ℃付近までに多段階での減量が確認された。 この減量分は、TG-MS 分析の結果から水であることが確認された。また、200 ℃付近で発熱反 応及び水の発生が確認されたことから、固化が生じていると推測される。なお、測定開始前 の 30 分程度の装置内ガス置換中に約 8 mass%の質量減量が認められた。これは揮発成分の脱 離によるものと推測されるため、減量後の質量を基準に解析を行った。

図 3.2.1-9 に TG-DTA チャート(混錬後 18 時間経過)、図 3.2.1-10 にマスクロマトグラム (混錬後 18 時間経過)を示す。試料は測定開始後から減量し、600 ℃付近までに多段階での 減量が確認され、TG-MS 分析の結果、水が発生していることが確認された。この減量温度や発 生ガスは、混錬直後の条件とほぼ同様の傾向であった。また、混錬直後に比べて検出された 発熱が小さいことから、試料作製して時間が経過し、固化が進行したことが考えられる。な お、測定開始前の 30 分程度の装置内ガス置換中に約 13 mass%の質量減量が認められた。

図 3.2.1-11 に TG-DTA チャート(混錬後 24 時間経過)、図 3.2.1-12 にマスクロマトグラム (混錬後 24 時間経過)を示す。試料は測定開始後から減量し、600 ℃付近までに多段階での 減量が確認され、TG-MS 分析の結果、水が発生していることが確認された。この減量温度や発 生ガスは、混錬直後及び混錬後 18 時間経過した条件とほぼ同様の傾向であった。また、混錬 直後に比べて検出された発熱が小さいことから、試料作製して時間が経過し、固化が進行し たことが考えられる。なお、測定開始前の 30 分程度の装置内ガス置換中に約 13 mass%の質量 減量が認められた。揮発成分の脱離によるものと推測されるため、減量後の質量を基準に解 析を行った。

図 3.2.1-13 に TG-DTA チャート(混錬後7日間経過)、図 3.2.1-14 にマスクロマトグラム 1(混錬後7日間経過)、図 3.2.1-15 にマスクロマトグラム2(混錬後7日間経過)を示す。 試料は測定開始後から減量し、600 ℃付近までに多段階での減量が確認された。また、他の3 条件と比べると 200 ℃付近での減量挙動が異なることが確認された。これは、DTA において 発熱反応を示さない点と m/z 18 のイオン強度が小さくなった点から、他の3条件と比べて水 の発生量が少ないことを示している。この要因としては、固化が進み養生日数が長くなった ことによって固化反応が収束し、自由水が 100 ℃付近で蒸発したことが挙げられる。なお、 測定開始前の 30 分程度の装置内ガス置換中に約 36 mass%の質量減量が認められた。これは 揮発成分の脱離によるものと推測されるため、減量後の質量を基準に解析を行った。

加えて、500 ℃付近で m/z 44、即ち二酸化炭素の発生が確認された。この点については、 二酸化炭素イオンの検出量は水のイオンと比べて 2 桁ほど少ないこと、TG で変化が確認され ないこと、500~600 ℃付近での脱炭素挙動であると考えられることから、7 日間養生してい たことによる大気中の二酸化炭素の吸収によるものだと推測される。

これらの結果から、ジオポリマーの固化が進むことで脱水が進む一方で、自由水としてジ オポリマーの構造中に存在することが明らかになった。これは、固化体として水素発生を抑 制するためには、乾燥処理等の工程が必要になることを示唆している。

また、全条件において、約 600 ℃以降から重量変化がないものの吸熱側に DTA 曲線が下が り始める傾向を示した。これは重量変化を伴わない溶融等の反応が起きているものと考えら れる。即ち、ジオポリマーの溶融ガラス化が 600 ℃から 1000 ℃にかけて起こっていると考 えられる。

今後は SEM による表面観察を通じて、詳細に溶融状態の変化を確認するとともに、空隙の 形態を確認することで強度との関係を明らかにすることができると考えられる。

	混錬直後	18時間経過	24 時間経過	7日間経過
温度 [℃]	RT-597	RT-607	RT-607	RT-611
TG [mass%]	-19	-18	-18	-17
質量変化 [mass%]	-19	-18	-18	-17
推定発生ガス	水	水	水	水、二酸化炭素

表 3.2.1-6 各条件における TG-MS の結果



図 3.2.1-7 TG-DTA チャート (混錬直後)



図 3.2.1-8 マスクロマトグラム(混錬直後)


図 3.2.1-9 TG-DTA チャート (混錬後 18 時間経過)



図 3.2.1-10 マスクロマトグラム(混錬後 18 時間経過)



図 3.2.1-11 TG-DTA チャート(混錬後 24 時間経過)



図 3.2.1-12 マスクロマトグラム(混錬後 24 時間経過)





図 3.2.1-14 マスクロマトグラム1(混錬後7日間経過)



図 3.2.1-15 マスクロマトグラム 2(混錬後7日間経過)

(5) 照射試験用材料

① 目的

燃料デブリの被覆材としての適用可能性を評価する上で、原子炉内が高放射線環境にある ことを前提にした評価を行う必要がある。本研究では作製した試料の一部について、3.2.3 に 後述する再委託先であるアトックス・技術開発センター⁶⁰Coy線照射施設において y線照射 を行い、水素発生挙動等を評価した。表 3.2.1-7 にy線照射を実施した試料条件一覧を示す。 なお、y線照射が各性能に与える影響については、それぞれの項目にて議論する。

No.	試料 No.	評価目的	試料種類	照射開始 時の材齢 [日]	積算線量 [MGy]	照射時期
1	C-2		室温、ブランク	42	0.58	2021年10月
2	C-4		室温、ケイ砂9 30 wt%添加	42	0.69	2021年10月
3	C-6	圧縮強度 証価	室温、Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	40	0.64	2021年10月
4	C-8		室温、Ti 粉末 10 wt%添加	42	0.66	2021年10月
5	C-10	1	室温、Mg 粉末 10 wt%添加	42	0.56	2021年10月
6	T-2		室温、ブランク	40	1.54	2021年10月
7	T-4	1	室温、ケイ砂9号 10 wt%添加	40	1.68	2021年10月
8	T-6		室温、ケイ砂9号 20 wt%添加	40	1.59	2021年10月
9	T-8	引張強度 評価	室温、ケイ砂9号 30 wt%添加	42	1.61	2021年10月
10	T-10		室温、Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	42	1.80	2021年10月
11	T-12		室温、Ti 粉末 10 wt%添加	42	1.65	2021年10月
12	T-14		室温、Mg 粉末 10 wt%添加	42	1.22	2021年10月
13	H-1		室温、ブランク A	48	1.17	2020年10月
14	H-2		室温、Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	41	0.86	2020年10月
15	H-3		室温、ブランク B	25	1.72	2021年10月
16	H-4		80 ℃(1 週間)、ブランク	25	1.52	2021年10月
17	H-5		室温、ケイ砂9号 30 wt%添加	25	1.48	2021年10月
18	H-6	水素ガス	室温、Pd 粉末 0.1 wt%添加	25	1.57	2021年10月
19	H-7	光生重 評価	室温、Pd 粉末 0.5 wt%添加	25	1.77	2021年10月
20	H-8		室温、Pd 粉末 1 wt%添加	25	1.58	2021年10月
21	H-9		室温、アドバンエンジサンプルA	38	1.88	2021年10月
22	H-10		室温、アドバンエンジサンプル B	38	1.13	2021年10月
23	H-11		室温、富士電機サンプル A	28	1.58	2021年10月
24	H-12		室温、富士電機サンプル B	28	1.55	2021年10月
25	TC-2		室温、ブランク A	48	1.05	2020年10月
26	TC-3		室温、ブランク B	42	0.81	2021年10月
27	TC-5	熱伝導率 評価	室温、Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	41	0.93	2020年10月
28	TC-6		室温、ケイ砂9号 10 wt%添加	42	0.82	2021年10月
29	TC-7		室温、ケイ砂9号 30 wt%添加	40	0.84	2021 年 10 月

表 3.2.1-7 γ線照射を実施した試料条件一覧

(6) 流動性評価

① 目的

ジオポリマーを用いた燃料デブリ取り出し工法を実現するにあたって、ジオポリマースラ リーが RPV 内の底部まで空隙なく充填される必要がある。加えて、RPV 底部に達するまでの 時間では十分な流動性を保ちつつ、開口部や穿孔部に達した際にはそれらの開口部を埋める ことができる程度の粘性を有している必要がある。

こうした実施工程における要求機能を満たすため、養生時間や養生環境、添加材の条件に よって変わるジオポリマーの流動性の傾向を把握することは重要である。そのため、添加材 条件ごとの流動性の経時的変化を確認し、施工限界となる時間を確認することを目的として スランプフロー試験(テーブルフロー試験)と粘度測定を実施した。

また、臨界管理や乾燥収縮の低減といった実際の施工観点から、様々な添加条件下のジオ ポリマーの流動性評価を行い、条件ごとの傾向を確認した。

実験方法・条件

本研究では、室温気中環境での養生を実施したジオポリマーに対して、テーブルフロー試 験及び粘度測定試験を実施した。ジオポリマースラリーの作製手順については、前述した通 りである。メタカオリン及び必要に応じて添加材を投入し均質になるまで攪拌を行い、この 混錬完了直後のスラリーを養生0時間とした。

表 3.2.1-8 に試験条件一覧(ケイ砂9号の添加割合ごとの流動性の変化)を示す。実施工 程において、低粘度と高粘度のジオポリマーを、養生温度や養生環境を変えずに同一の添加 材の添加割合のみで作製することは、作業性の良さや性能の安定性の観点からメリットが大 きい。そのため、本研究では添加材の添加割合を調整することで流動性が制御可能かどうか を確認した。ジオポリマーは混錬直後のものを使用し、試験回数は1回とした。

テーブルフロー試験に使用した機器は、株式会社トリスミ製のテーブルフロー試験キット であり、用いたフローコーンの材質は硬質塩化ビニール、サイズは直径 50 mm、高さ 51 mm で ある。試験は高さ 400 mm、横 400 mm、厚み 5 mm の平行ガラス版の上で実施した。粘度測定 には株式会社エー・アンド・デイ製の音叉型振動式粘度計 SV-100 を使用し、試験回数は 1 回 とした。

試料 No.	ケイ砂材の種類	ケイ砂添加量[wt%]	測定のタイミング
A-1	Ι	Ι	混錬直後
A-2	ケイ砂9号	10	混錬直後
A-3	ケイ砂9号	20	混錬直後
A-4	ケイ砂9号	30	混錬直後
A-5	ケイ砂9号	40	混錬直後
A-6	ケイ砂9号	50	混錬直後
A-7	ケイ砂9号	60	混錬直後
A-8	ケイ砂9号	70	混錬直後

表 3.2.1-8 試験条件一覧(ケイ砂 9 号の添加割合ごとの流動性の変化)

3 結果・考察

図 3.2.1-16 に添加材条件ごとの流動性の経時的変化の結果を示す。結果から、ケイ砂の添加割合を上げるほど粘性は向上し、フロー値は低下することが確認された。また、図 3.2.1-17 に添加材条件ごとの投入の様子(試験開始直後)を示す。ブランクの場合だと投入直後に ガラス板上に拡散していく一方で、添加割合を増やしていくことで流動性が低下することが 確認された。このことから、添加材の添加割合を調整することで流動性が制御可能であるこ とが確認された。 JAEA-Review 2022-062



図 3.2.1-16 添加材条件ごとの流動性の経時的変化の結果



図 3.2.1-17 添加材条件ごとの投入の様子(試験開始直後)

(7) 圧縮強度評価

① 目的

ジオポリマーを充填材として使用するためには、一般に考えられているセメント系材料及 びベントナイト系材料と同等以上の強度を持つことを示す必要がある。ここでの物理的強度 とは、燃料デブリ取り出しの際にデブリ及び周囲の構造物を一体化させ、支える機能を指し ており、RPV にすべてのジオポリマーを充填した際に、自重及び先に充填した下層部のジオ ポリマーが後から充填した上層部ジオポリマーにより破壊されないことが重要である。

また、廃棄物として地層処分を行うことを想定した場合に、廃棄体及び周囲の構造の隙間 を埋め一体化させ、支える機能も指している。廃棄物として処分されることを考えると、そ の構造が維持されるに足る強度を有していることが重要である。 上記 2 つの条件を比較すると、より保守的な要求強度は廃棄物保管における設計基準強度 [44]である 1.47 MPa であることが確認された。そのため、本研究における圧縮強度評価の目 的は、ジオポリマーの圧縮強度が要求性能である 1.47 MPa 以上であることを確認することで ある。加えて、臨界管理や乾燥収縮の低減、注水環境下での充填といった実際の施工観点か ら、様々な養生条件や添加条件下のジオポリマーの圧縮強度評価を行い、条件ごとの傾向を 確認した。

実験方法・条件

表 3.2.1-9 に圧縮強度試験の試験条件一覧を示す。

C-1~C-10 は、気中養生で作製したジオポリマーに関する試験条件である。添加材条件と しては、基本となるブランクに加えて、乾燥収縮やひび割れを防止のためのケイ砂を添加し た条件と、臨界防止のための酸化ガドリニウムを 2 wt%添加した条件を比較対象として用意 した。また、熱伝導率の向上に有効であるチタンとマグネシウムを 10 wt%添加した条件を用 意した。加えて、 y線が圧縮強度に与える影響を評価するために、それぞれの添加材条件に ついて照射サンプル (C-2、C-4、C-6、C-8、C-10)と非照射サンプルを用意した。それぞれの 積算線量については、前述の通りである。

C-11~C-22 は、実際に注水環境下でジオポリマーが施工されることを想定し、養生環境は 水中とした。これらのサンプルは、材齢 20 日で水中から取り出し、その後は強度試験まで 100 %RH かつ常温状況下で気中養生した。水中養生の添加材条件は、ブランクとケイ砂9号、 酸化ガドリニウムである。また、燃料デブリの発熱による水温の上昇を想定し、40 ℃ (C-15 ~C-18) 及び 60 ℃条件 (C-19~C-22) での養生を行った。さらに、添加量の圧縮強度への影 響を調べるために、水中養生の条件の試験体において 10 wt%と 20 wt%の条件を用意した。図 3.2.1-18 に水中養生の様子を示す。

圧縮強度試験に用いたジオポリマーの試験体の大きさは直径 50 mm、高さ 100 mm である。 基本的な作製方法は前述の通りである。気中養生のサンプルについては、いずれも養生湿度 100 %で作製し、試験回数は 1 回である。試験は一般財団法人建材試験センター中央試験所 (以下、建材試験センターと略記。)にて実施した。試験前に試料の両底面を研磨により面出 しした。試験方法は、日本工業規格の JIS A 1108 に準じて行った。試験中の様子を図 3.2.1-19 に示す。なお、圧縮強度は試料の平均直径と最大荷重から求めた。



図 3.2.1-18 水中養生の様子



図 3.2.1-19 圧縮強度試験の様子

No.	添加剤条件	養生環境	養生温度 [℃]	照射の有無	照射開始時 の材齢[日]	強度試験時 の材齢[日]		
C-1	ブランク	気中	22.5 \pm 5	-	-	29		
C-2	ブランク	気中	22.5 \pm 5	有	42	62		
С-3	ケイ砂9号 30 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	-	-	62		
C-4	ケイ砂9号 30 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	有	42	62		
C-5	Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	-	-	34		
С-6	Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	有	40	62		
C-7	Ti 粉末 10 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	-	-	62		
С-8	Ti 粉末 10 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	有	42	62		
С-9	Mg 粉末 10 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	-	-	62		
C-10	Mg 粉末 10 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	有	42	62		
C-11	ブランク	水中	22.5 \pm 5	-	-	24		
C-12	ケイ砂9号 10 wt%添加	水中	22.5 \pm 5	-	-	24		
C-13	ケイ砂9号 20 wt%添加	水中	22.5 \pm 5	-	-	24		
C-14	Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	水中	22.5 \pm 5	-	-	24		
C-15	ブランク	水中	40	-	-	24		
C-16	ケイ砂9号 10 wt%添加	水中	40	-	-	24		
C-17	ケイ砂9号 20 wt%添加	水中	40	-	-	24		
C-18	Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	水中	40	-	-	24		
C-19	ブランク	水中	60	-	-	24		
C-20	ケイ砂9号 10 wt%添加	水中	60	-	-	24		
C-21	ケイ砂9号 20 wt%添加	水中	60	-	-	24		
C-22	Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	水中	60	-	-	24		

表 3.2.1-9 上縮强度試験の試験条件一	表 3.2	. 1-9	圧縮強度試験の試験条件-	·覧
------------------------	-------	-------	--------------	----

3 結果・考察

表 3.2.1-10 及び図 3.2.1-20 に圧縮強度試験の結果一覧を示す。

全条件においてジオポリマーの要求性能である 1.47 MPa 以上であることが確認された。 添加材に関しては、室温気中環境で養生した試料は、添加材を 10 wt%以上添加することで 圧縮強度が向上する傾向にあることが確認された。Mg を添加した条件については、図 3.2.1-21 に示すように顕著な体積変化が確認された。これは、強アルカリ性であるジオポリマース ラリーと反応したことが原因であると考えられ、固化体中に微細な空隙か多数生じたことで 強度低下を招いたと考えられる。これらのことから、臨界防止や熱伝導率の改善のために酸 化ガドリニウムやチタンを一定量添加したとしても、ブランクと同等かそれ以上の強度を確 保することが可能であることが確認された。

次にγ線照射による影響について述べる。γ線照射により、ケイ砂9号30%添加のケース を除き、全体的に強度が低下する傾向にあることが確認された。この原因としては、照射時 に試料を大気中にさらしていたことによる含水率の低下が挙げられる。照射をしていない試 料については、強度試験直前まで湿度100%RH環境下で保管していたため含水率の低下が生 じなかった一方で、照射済み試料については約2週間の照射期間中に大気中で照射を行って いたため、その間に脱水が進んだと考えられる。なお、ケイ砂9号30%添加の照射済み試料 のみ強度が大きくなった要因は不明であるが、値のばらつきであることが考えられる。

次に、水中養生における条件について述べる。試験の結果から、40 ℃で養生した試験群(C-15~C-18)の強度が最も高くなる傾向にあることと、ケイ砂を10 wt%以上添加することで強 度が向上する傾向にあることが確認された。これらの傾向は、施工時に乾燥収縮を防ぐ目的 でケイ砂を一定量添加したとしても、圧縮強度に大きな影響を与えないことを示している。

図 3.2.1-22 に圧縮強度における気中養生と水中養生の比較を示す。このデータの一部は、 同様の手順、組成で作製されたジオポリマーに関する研究成果を使用している[34]。この結 果から、水中養生の場合、気中養生に比べて強度が低下傾向にあることが確認された。この 原因としては、混錬直後に水中養生を開始したため、水との界面ではジオポリマーと水槽の 水が混ざり、結果として上層部に含水率が高い層ができていることが挙げられる。なお、気 中 60 ℃養生のデータは、材齢が 29 日で強度評価を実施しており、他の気中条件に比べて養 生日数が短くなったことが、低強度に繋がったものと考えられる。

No.	条件	照射開始時の 材齢[日]	強度試験時の 材齢[日]	圧縮強度 [N/mm ²]
C-1	室温 ブランク 気中	-	29	44.1
C-2	室温 ブランク 気中 照射	40	62	44.1
C-3	室温 ケイ砂9号 30 wt%添加 気中	-	62	47.3
C-4	室温 ケイ砂9号 30 wt%添加 気中 照射	40	62	53.9
С-5	室温 Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加 気中	-	34	50.3
С-6	室温 Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加 気中 照射	40	62	36.9
C-7	室温 Ti 粉末 10 wt%添加 気中	-	62	69.5
С-8	室温 Ti 粉末 10 wt%添加 気中 照射	40	62	25.1
С-9	室温 Mg 粉末 10 wt%添加 気中	-	62	32.4
C-10	室温 Mg 粉末 10 wt%添加 気中 照射	40	62	21.5
C-11	室温 ブランク 水中	-	24	34.5
C-12	室温 ケイ砂9号 10 wt%添加 水中	-	24	77.4
C-13	室温 ケイ砂9号 20 wt%添加 水中	-	24	48.8
C-14	室温 Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加 水中	-	24	41.7
C-15	40 ℃ ブランク 水中	-	24	59.6
C-16	40 ℃ ケイ砂9号 10 wt%添加 水中	-	24	65.2
C-17	40 ℃ ケイ砂 9 号 20 wt%添加 水中	-	24	52.8
C-18	40 ℃ Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加 水中	_	24	60.9
C-19	60 ℃ ブランク 水中	_	24	53.3
C-20	60 ℃ ケイ砂9号 10 wt%添加 水中	-	24	54.1
C-21	60 ℃ ケイ砂9号 20 wt%添加 水中	_	24	46.2
C-22	60 ℃ Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加 水中	-	24	47.4

表 3.2.1-10 圧縮強度試験の結果一覧



51 - 76 -

JAEA-Review 2022-062



図 3.2.1-21 Mg を添加した供試体



図 3.2.1-22 圧縮強度における気中養生と水中養生の比較

- (8) 流動性評価
- ① 目的

ジオポリマーを充填材、さらには廃棄物の緩衝材として用いるためには、水素発生の低減 を図る必要がある。これは、ジオポリマーが自由水を固化体内に保持しているため、放射線 環境下での放射線分解による水素ガスの発生、及びガスによる移送容器や保管容器の破損も しくは爆発等に繋がる可能性があるためである。したがって、放射線照射による水素ガス発 生特性の調査及び保管時における水素ガス発生量低減対策が重要である。パラジウムは水素 発生低減のための添加材として有力な候補材料であるが、高価であるために、実機での大規 模施工には検討の余地がある。 本研究における水素発生評価の目的は、パラジウムに代わる新たな水素発生低減候補材料 を見つけることである。本測定ではガスクロマトグラフィーによって照射後のガラスアンプ ル内の水素ガス体積分率を測定し、G値という指標を用いて水素ガス発生特性を評価した。

2 試験方法・条件

H-1 及び H-3 は基本条件であるブランクであるが、照射時における材齢が異なる。材齢が 進むにつれて脱水が進むことが予想されて、含水量の違いが水素発生に及ぼす影響を明らか にするために、両試料を用意した。また、H-4 は試料作製から1週間、80 ℃、湿度100 %RH の気中環境下で養生した試料である。高温環境下での養生により固化を促進させた材料を使 用することで、含水量の低下による水素発生の低減を確認することを目的とした。

また、H-2 及び H-5 は、収縮低減や臨界防止の観点からケイ砂や酸化ガドリニウムを添加 した試料である。これらの添加材を添加した場合であっても、水素発生に影響がないことを 確認することを目的とした。

H-6 から H-8 はパラジウム粉末の添加割合を変えた条件である。パラジウム粉末は添加す ることで水素発生を抑制する効果があるものの、とても高価であり燃料デブリ大規模取り出 し工法に適用する場合には高コストとなってしまう。先行研究[45]では、3 wt%の添加での効 果測定を実施したが、今回はコスト低減の観点から1 wt%、0.5 wt%、0.1 wt%添加条件の試料 を用意した。また、当該3条件の試料は、アドバンエンジ株式会社、富士電機から提供され たサンプルの水素発生抑制効果を評価するための指標とした。

H-9とH-10はアドバンエンジ株式会社から提供を受けた試料である。同社のジオポリマー は、アルカリ活性剤にはメタカオリン系の材料を使用しており、アルカリはカリウム系のも のを使用している。原料の含水率は28%である。添加材としてケイ砂6号を使用しており、 H-11は添加率20wt%(添加後の含水率は22wt%)、H-12は50wt%(添加後の含水率は14wt%) となっている。また、養生条件としては、気中80℃環境下で4日間養生している。添加材の 量を増やし高温養生を実施することで、ジオポリマーの含水率を低下させ、水素発生抑制を 期待した試料となっている。なお、ここで示したアドバンエンジ株式会社での重量比の表記 は、全重量に占める添加材や水分量を表しており、本研究で表記している重量比とは異なる ことに留意が必要である。

H-11 と H-12 は、富士電機から提供を受けた試料である。H-13 は Pd-Al₂O₃ 触媒を1 wt%添加、H-14 は Pd-Al₂O₃ 触媒を5 wt%添加している。なお、同社の質量比は本研究の表記方法に沿った表記となっている。これらの Pd-Al₂O₃ は、富士フイルム和光製の「パラジウムーアルミナ」であり、4.5~5.5 wt%のパラジウムを含有している。パラジウムーアルミナは、微細なパラジウム粒子を担持できるという点で優れた特性がある。

本研究では、2回に分けて γ 線照射試験を実施した。そのため、1回目(2020年10月実施 分)と2回目(2021年10月実施分)でガラスアンプルの寸法が異なる。なお、水素ガス発生 量測定に用いたジオポリマーの試験体の大きさは直径 50 mm、高さは 20 mm である。

照射試験終了後、ガラスアンプル内のガスを採取し、ガスクロマトグラフ-熱伝導度検出器 GC-TCD(株式会社島津製作所製)により水素ガス発生量を測定した。測定結果は採取したガ スの体積分率として得られるが、その値は試料の大きさや積算線量に依存しており単純に比 較ができないため、吸収エネルギー(J)あたりに発生した水素濃度(mol)として表される G(H₂)値(mol/J)を計算することで、各条件における水素ガス発生特性を評価した。式(3.2.1) ~式(3.2.3)にその計算式を示す。

$$G(H_2) = \frac{n(H_2)}{E}$$
 式 (3. 2. 1)

ここで、 $n(H_2)$ 、E はそれぞれ発生した水素ガスの物質量(mol)、試料の吸収エネルギー(J) を表し、

$$n(H_2) = \frac{r_{H_2} \times V_{Ample}}{22400}$$
 $\begin{tabular}{ll} \end{tabular} \end{tabular} \end{tabular} \end{tabular} \end{tabular} \end{tabular} \end{tabular} \end{tabular} \end{tabular} \end{tabular}$

で算出される。 r_{H_2} は測定された水素ガスの体積分率、 V_{Ample} はガラスアンプルの体積 (cm³)、 mは試料の質量 (kg)、Rは試料の積算線量 (Gy (= J/kg)) である。

③ 試験結果·考察

表 3.2.1-11 及び図 3.2.1-23 に水素発生評価の結果一覧を示す。

H-1 と H-3 のブランク条件を比較すると、ブランク A の G 値が低くなった。この理由としては、照射開始時の材齢が影響していると考えられる。材齢が経過するにつれ試料中の自由水の脱水が進み、結果として G 値が低下したと考えられる。また、H-3 の 80 ℃気中養生条件のブランク試料の G 値が H-1 や H-3 に比べて高かった理由として、養生方法に原因があると考えられる。当該試料は、混錬直後から 80 ℃環境下で 1 週間養生し、その後、常温、湿度100 %RH 環境にて密閉保管していたため、湿度が高い状況に長時間保管していたことで、固化後の構造体中に自由水として水が残り、水素発生の抑制に至らなかったと考えられる。

H-2の酸化ガドリニウムを2wt%添加した条件については、ブランクと同様のG値となった ことから、臨界防止のために酸化ガドリニウムを添加した場合であっても、水素発生に悪影 響を与えないことが確認された。また、H-5のケイ砂9号を30wt%添加した条件では、ブラ ンクと比較してG値が低下する傾向にあることが確認された。この理由としては、ケイ砂添 加により試料中の含水率が低下したことが原因であると考えられる。これらのことから、乾 燥収縮やひび割れの低減のためにケイ砂を添加した場合、ブランクに比べて水素発生抑制に 効果的であることが示された。

H-5 から H-7 までのパラジウム粉末を添加した条件については、ブランクや酸化ガドリニ ウム、ケイ砂 9 号を添加した条件に比べて大幅に水素発生を抑制する効果があることが確認 された。また、添加量の増加に応じて水素発生量が顕著に減少することが確認された。0.1 wt% の添加でも大幅な抑制効果を有していることは、コスト削減の観点から非常に有益な結果で あると考えられる。

H-10 及びH-11 については、ケイ砂を 50 wt%添加することで、一定の水素発生抑制効果が 確認された。これはケイ砂を添加することによって試料中の含水率が低下したことと、高温 での養生により脱水が促進されたことが原因であると考えられる。このことは、ジオポリマ ーを用いて燃料デブリを被覆し、取り出す際に固化体表面を高温乾燥処理することで、構造 中の水分を低下させ、より水素発生を抑制する効果が期待できることを示している。

H-12 及び H-13 については、大幅な G 値の低下が確認された。この要因としては、アルミナ にパラジウムが担持されることにより触媒としての表面積が増えた点と、パラジウムがアル ミナに付いて体積が増え、全体に分散することで反応点が増えた点が考えられる。ここでの パラジウムは水素吸着ではなく再結合触媒として働いていると考えられる。この結果から、 パラジウムをアルミナに担持することで触媒としての体積を大きくする効果があり、パラジ ウム粉末を単体で添加する場合よりも細かい粒径のパラジウムを試料中に分散して添加する ことができる可能性があることを示している。なお、パラジウムの粒径に応じて使用量は変 化するため、パラジウム粉末単体で使用する場合と比較した、実質的なコスト面での評価を 実施する必要がある。

以上の結果から、パラジウムに代わる新たな水素発生低減候補材料として Pd-Al₂O₃ が有効 であること、実施工程において取り出し前後に乾燥処理工程を挟むことで水素発生に効果的 であることが示された。

No.	条件	養生環境	養生温 度[℃]	照開時材 月 始の齢 [1]	水ガ測時材[日素ス定の齢]	積算線量 [Gy]	G(H ₂)値 10 ⁻⁸ [mol/J]
H-1	ブランク A	気中	22.5 \pm 5	48	70	1, 170, 000	1.033
H-2	Gd ₂ O ₃ 2 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	41	63	860,000	1.394
H-3	ブランク B	気中	22.5 \pm 5	25	67	1, 720, 000	1.422
H-4	ブランク	気中	80	25	67	1, 520, 000	1.514
H-5	ケイ砂9号 30 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	25	67	1, 480, 000	1.169
H-6	Pd 粉末 0.1 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	25	67	1, 570, 000	0.203
H-7	Pd 粉末 0.5 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	25	67	1, 770, 000	0.110
H-8	Pd 粉末 1 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	25	67	1, 580, 000	0.056
H-9	アドバンエンジA ケイ砂6号20 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	38	80	1, 880, 000	1.607
H-10	アドバンエンジB ケイ砂6号50 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	38	80	1, 130, 000	0.859
H-11	富士電機 A Pd-Al ₂ O ₃ 触媒 A 1 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	28	70	1, 580, 000	0.043
H-12	富士電機 A Pd-Al ₂ O3 触媒 B 5 wt%添加	気中	22.5 \pm 5	28	70	1, 550, 000	0.002

表 3.2.1-11 水素発生評価の結果一覧



図 3.2.1-23 水素発生評価の結果一覧

(9) 超重泥水における高比重粒子の均質性評価試験

① 目的

超重泥水を放射線環境下で適用するにあたり、臨界防止や水素発生抑制等を目的とした酸 化ガドリニウムやパラジウム等の添加材の添加を検討している。一方で、酸化ガドリニウム やパラジウムの比重は超重泥水の比重よりも2倍以上高いため、流体中での沈降が懸念され る。

そこで本試験では、酸化ガドリニウムやパラジウムを模擬したヘマタイト(比重:約5.3) を使用し、重泥水に混合した時の均質性について評価することを目的とした。

実験方法・条件

表 3.2.1-12 に、本試験に使用した超重泥水の配合組成を示す。本試験では、NB クレイの配合量によって流動性の変化を確認し、それぞれの条件における遊離水の有無、ヘマタイトの沈降の有無を確認した。

試料の作製方法は、水道水を高速攪拌装置で攪拌しながら、NBクレイ、NBフローを所定量 添加して攪拌を行ったのち、72時間静置する。次に、NBウェイトを所定量添加し、攪拌する。 超重泥水を作製したのち速やかにヘマタイトを混合し、攪拌する。手順に沿って作製した試 料一覧を図 3.2.1-24に示す。

図 3.2.1-25 に、本試験で使用したヘマタイトの粒度分布を示す。本試験では、Schlumberger Limited 製の FER-OX を使用した。比重は 5.0 である。なお、超重泥水とヘマタイトの混合比 率は重量比で 10:1 とした。

図 3.2.1-26 に、超重泥水のフロー試験の様子を示す。本フロー試験は、JHS313-1192 に準拠して実施した。なお、流動性に影響を与え得る、各試験体の温度と比重を測定した。また、 粘度測定には、B型粘度計を使用した。 遊離水の評価では、まずヘマタイトを混合した超重泥水をメスシリンダーに 300 ml (試料 高さ 234 mm) 投入し、乾燥防止のため注ぎロにフィルムを張り付けた。その後、25 ℃に設 定した室内で静置し、24 時間経過後、試料全体に占める遊離水の体積割合を測定した。

高さごとの含水率の測定では、遊離水評価後、メスシリンダー内の試料を100 ml ずつ3回 に分けて採取し、測定試料とした。異なる高さの試料を採取する際には、混入を防ぐため壁 面に付着している試料を除去してから採取した。その後、110 ℃設定の乾燥炉で質量が一定 になるまで乾燥し、その際の質量変化により含水率を求めた。

高さごとの Fe 含有率の測定では、含水率測定後の超重泥水乾燥試料について同分析法で高 さごとに Fe 含有率を評価した。なお、超重泥水を構成する材料単体の Fe 含有率について ICP-AES 法で評価した結果、NB クレイが 2.5 wt%、NB ウェイトが 0.4 wt%、ヘマタイトが 72.4 wt% であることが確認された。この結果をもとに算出した各配合の均質な状態における Fe 含有率 理論値も算出した。

	試料1	試料 2	試料 3	試料 4
水道水 [g]	100	100	100	100
NBクレイ [g]	5	6	7	8
NB フロー [g]	0.2	0.2	0.2	0.2
NB ウェイト [g]	400	400	400	400

表 3.2.1-12 超重泥水の配合組成



図 3.2.1-24 超重泥水の試料一覧



図 3.2.1-25 本試験で使用したヘマタイトの粒度分布



図 3.2.1-26 超重泥水のフロー試験の様子

3 結果・考察

表 3.2.1-13 にフロー試験の結果、表 3.2.1-14 に粘度測定の結果を示す。結果から増粘剤 である NB クレイの量を増やすごとにフロー値は低下、粘度は上昇する傾向にあることが確認 された。表 3.2.1-15 に遊離水の体積割合を示す。結果から、全試料において遊離水が発生し ていないことが確認された。この結果は、高比重の添加材が遊離水の発生に与える影響はな いことを示している。

次に、表 3.2.1-16 に試料高さごとの含水率(重量基準)を示す。結果から、全試料とも高 さ位置による含水率のばらつきは確認されなかった。また、表 3.2.1-17 に高さごとの Fe 含 有率を示す。測定誤差や攪拌状況に起因すると思われるバラツキはあるものの、沈降を示す 有意な傾向は確認されなかった

これらの結果から、重泥水中に比重が大きく異なる高比重粒子を混合しても、均一性を保つことは十分可能であることが示された。これは、重泥水に対して臨界防止や水素発生低減

のための添加材を添加した場合であっても、均一性が担保され、その機能を維持可能である ことを示している。

	試料1	試料2	試料3	試料4
流体温度 [℃]	23	25	29	31
比重	2.70	2.70	2.69	2.69
フロー値 [cm]	33.75	28.70	20.45	14.30

表 3.2.1-13 フロー試験の結果

表 3.2.1-14 粘度測定の結果

		試料1	試料 2	試料3	試料	4
ローターNo.		6	6	6	6	7
	2 rpm	15, 500	40,000	143, 500	242, 500	242,000
粘度 [mPa・s]	4 rpm	11, 750	28,000	89,250	157, 500	129,000
	10 rpm	7,500	17,000	49,000	93, 100	63, 600
	20 rpm	5,600	12, 500	31,750	測定不能	46, 400

表 3.2.1-15 遊離水の体積割合

	試料1	試料 2	試料 3	試料4
遊離水の体積割合 [%]	0	0	0	0

表 3.2.1-16 試料高さごとの含水率(重量基準)

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4
目盛り 200~300 ml (高さ:156~234 mm)	18.1 %	18.1 %	18.1 %	18.0 %
目盛り 100~200 ml(高さ:78~156 mm)	18.1 %	18.1 %	18.1 %	17.9 %
目盛り 0~100 ml(高さ:0~78 mm)	18.1 %	18.1 %	18.1 %	17.9 %

表 3.2.1-17 高さごとの Fe 含有率

	試料1	試料 2	試料 3	試料4
構成材料の Fe 含有率から求めた理論値	8.4 wt%	8.4 wt%	8.4 wt%	8.4 wt%
目盛り 200~300 ml(高さ:156~234 mm)	8.2 wt%	8.6 wt%	8.2 wt%	7.9 wt%
目盛り 100~200 ml (高さ:78~156 mm)	7.9 wt%	9.2 wt%	8.2 wt%	8.0 wt%
目盛り 0~100 ml (高さ:0~78 mm)	7.5 wt%	9.0 wt%	9.1 wt%	8.2 wt%

(10) メッシュ工法の実現可能性確認試験

① 目的

燃料デブリ取り出しを行うためには、PCV 水位制御のため D/W 下部の止水や補修を行う必要がある。

そこで、金属メッシュを用いて事前にジェットデフレクターの開口部を覆っておき、ジオ ポリマー施工時に流出を防ぐ方法が有効であると考えられる。本研究では、実際に金属メッ シュを用いてジオポリマーの流出を防ぐ工法に着目し、その実現可能性を検討した。

実験方法・条件

表 3.2.1-18 にメッシュ試験の条件を示す。本試験では、メッシュの加温の有無やジオポリ マーの養生時間、養生温度ごとのジオポリマーの流出の有無を確認した。

M-1 及び M-2 では、室温養生かつ養生時間 0 時間での実験を行い、銅メッシュの加温の有無による流出量の違いを M-3 では、養生温度を 60 ℃とした場合の流出量の変化を確認した。

図 3.2.1-27 にメッシュ試験の様子を示す。本試験では、実際の施工を想定して、25 cm×25 cmのステンレス板の上に添加材を含まないジオポリマーを1層目として100 mL 充填し、銅メッシュを固定した。その状態で1週間室温養生し、1層目のジオポリマーが固化していることを確認した上で、テーブルフロー試験のコーンを利用して100 mL 分のジオポリマーを充填した。なお、ジオポリマーの養生湿度は100 %とした。

メッシュの加熱には、アズワン株式会社製のデジタル卓上型温度調節器 TJA-450K を使用 した。この装置では、K 熱電対による温度センシングに基づく 0N/0FF 制御を利用し、メッシ ュ自体が 60 ℃になるように調整した。なお、設定温度に到達し安定するまでに多少の時間 を要するため、試験を実施する 10 分前に装置を運転しておく必要がある。

本試験で使用した銅メッシュは、糸径 110 µm、目開き 140 µm、厚み 220 µm、開口率 32.1 % のものを使用した。この銅メッシュから直径 9.0±0.3 cm、高さ 9.5 cm の円筒を作製し、試験に供した。

試料 No.	銅メッシュの温度 [℃]	養生温度 [℃]	養生時間 [h]
M-1	22.5±2.5(室温)	22.5±2.5(室温)	0
M-2	60	22.5±2.5(室温)	0
М-3	22.5±2.5(室温)	60	1

表 3.2.1-18 メッシュ試験の条件



図 3.2.1-27 メッシュ試験の様子(加熱あり)

3 結果・考察

図 3.2.1-28 に、メッシュからジオポリマーが浸み出している様子 (M-1)、図 3.2.1-29 に、 ジオポリマーがメッシュ内に留まっている様子 (M-2) を示す。

試験結果から、ブランク条件の場合、微小な浸み出しが生じるものの、ジオポリマーの養 生温度が 60 ℃以上であれば、流出しないことが確認された。また、養生温度が室温であっ たとしても、今回使用した仕様の銅メッシュを 60 ℃以上に加温することで、流出を防ぐこ とができることが確認された。

以上、ジオポリマーと金属メッシュの組み合わせ、及び養生温度や時間、メッシュ温度の 調整により、シュラウドサポートレグの隙間を埋めるために必要な基礎データを取得した。



図 3.2.1-28 メッシュからジオポリマーが浸出している様子(M-1)



図 3.2.1-29 ジオポリマーがメッシュ内に留まっている様子(M-2)

- (11) ジオポリマーを用いた PCV 止水試験
- ① 目的

現在の PCV 底部では、トーラス室方向へ放射性物質を含む冷却水が流れ出ている。ジオポ リマーを用いて PCV 開口部からの水の流れを止水し、最終的に周辺構造から切り離された状 態を達成するため、まず PCV 底部の環境を模擬した 200 L 規模の体系でジオポリマーによる 止水可能性の確認を目的とする試験を実施した。 ② 試験条件·方法

PCVの底部環境は、図 3.2.1-30 に示すような体系で、水を張った1辺 60 cm の立方体型水 槽を用いて再現した。水槽の一側面には開口部があり、ポンプと繋ぎ、水槽内の水が循環す る状態とすることで、PCV 内の流水環境を模擬している。ジオポリマーは原子力機構製組成 を利用し、表 3.2.1-19 に示すようにブランク条件とケイ砂充填比 30 %の2条件で実施した。 ケイ砂はペーストの粘性を高め、積み上がりやすくするために添加している。

ジオポリマーの材料はポットミキサー内で混錬作製し、ミキサーを傾けて自重で落下投入 することで、水槽内の水流が止まるかを確認した。図 3.2.1-31 は試験を実施した際の様子で ある。



図 3.2.1-30 止水試験の実施イメージ



図 3.2.1-31 試験実施の様子

注入 No.	ジオポリマー条件
1	ブランク
2	ケイ砂充填比 30 %

表 3.2.1-19 注入を実施したジオポリマーの条件

③ 結果及び考察

以上の体系においてジオポリマーペーストを水槽へ流し込んだ結果、2条件ともペースト は水中底部から積み上がった。一方、開口部付近では、水流の圧力によってジオポリマーが ポンプ側へと吸い込まれる結果となり、流水環境の止水は確認されなかった。

上記の結果より、水流環境下で開口部を塞ぐためには、ジオポリマーが外部へ流出しない よう一層粘度を高める必要があることが明らかになった。ワーカビリティ等も関連した材料 性能面のさらなる検討に加えて、注入方法や開口部を効率的に塞ぐ体系構築など、幅広い工 学的アプローチによって止水方法を探る必要がある。本試験結果をトライアルの位置づけと し、今後も基礎データに基づいた条件検討を重ねることで、同様の試験環境において止水を 達成することが課題である。 3.2.2 水素発生対策添加材評価(再委託先:東京都市大学)

燃料デブリを安全に保管するにあたり、燃料デブリ中に内在する水分の放射線分解に起因す る水素の発生に留意する必要がある。特に 1F 事故では海水による冷却により淡水条件よりも 多くの水素が発生することが報告されている[20]。また、本研究で使用するジオポリマーにも 水分が含まれているため放射線場での水素低減機能材料を利用する必要がある。一般に水素低 減機能材料としてパラジウムが使用されるが、パラジウムの需要増加による価格の高騰から使 用が現実的ではない。そこでパラジウムに代わる水素低減機能材料の開発が必要となる。本研 究では、水素低減機能が見込まれる既存材料の調査及び新材料の開発として使用済み燃料中に 存在する白金族合金(Mo-Tc-Ru-Rh-Pd)の利用について検討を行った。

(1)水素低減機能が見込まれる既存材料の調査

触媒機能に関する基本事項

触媒は反応系に比較的微量存在していて、それ自身は反応前後で変化せず、その化学反応 の量論に無関係(反応式に現れない。)であり、反応の平衡には実質上影響を与えないが、化 学反応の速度を増大させるもの、即ち、新しい反応経路を生み出し反応分子を生成分子に転 換する化学機能物質である。触媒が存在しない場合、律速段階は開始反応の結合解離となり、 水素及び酸素の結合解離エネルギーはそれぞれ ΔH=436 kJ/mol、ΔH=463 kJ/mol である ので、少なくとも最初にこれらより十分なエネルギーを加えれば反応が開始され、爆発的に 進行する。このエネルギーを熱的に加えるには 1000 ℃以上の高温が必要となる。一方で、 触媒が存在する場合、律速段階は表面反応となる。触媒に用いる元素やその性状によって異 なるが、例えばニッケルの場合、100 kJ/mol 以下となる。触媒を用いたことで反応の機構が 変わっており、触媒を用いることで全体の反応の活性化エネルギーが低くなる。したがって、 触媒が存在すれば、反応は触媒表面で容易にかつ静かに進行する[21]。遷移金属触媒は水素 の関与する反応として工業的に用いられている例がいくつかある。また、スリーマイルアイ ランド原子力発電所2号機での燃料デブリ収納容器では、耐放射線性に優れた BASF 社製の Engelhard DeOxo D (アルミナにパラジウムコーティングした物) 80 %と耐水性に優れた AECL シリコンコーティング (アルミナにプラチナコーティングした物) 20 %からできている再結 合触媒が使用されている[22]。

② 水素吸蔵合金

水素との反応性が高く、温和な条件下でも可逆的に水素の吸蔵・放出ができる合金のこと を一般に水素吸蔵合金と呼ぶ。水素吸蔵の過程として、粉末状の金属や合金は水素と接触す ると、水素分子はファンデルワールス力によって表面に物理吸着する。金属や合金表面では、 物理吸着した水素分子の結合が切れて原子状に解離したのち、吸着した原子状の水素は表面 から内部に拡散し、金属原子間の隙間に侵入して固溶体を形成する。その後、水素が固溶体 中で飽和すると、過剰な水素原子は固溶体と化学反応を起こして金属水素化物を生成する。 水素の放出に関しては水素の吸蔵過程の逆反応を経ている[23]。代表的なものに LaNi、Mg2Ni、 TiFe などがある。特徴として、合金表面での水素分子活性化能が低温においても極めて高い ことが挙げられる。 (2)使用済み燃料中に存在する白金族合金(Mo-Tc-Ru-Rh-Pd)の利用の調査

使用済み燃料中に存在する白金族合金には触媒性能が見込まれるパラジウムが含まれてお り、硝酸に溶けにくいといった特性から核燃料サイクルの再処理工程にて容易に抽出できる 可能性がある。白金族合金は放射性物質であるため、様々な物性を評価するため模擬体の作 製を行った。その後、水素吸蔵・触媒能力評価に大きく関わると考えられる結晶構造等の冶 金学的観察を行った。

値擬白金族合金の作製

実際に析出する組成範囲で模擬体を作製するために、文献調査[24][25]及び燃焼計算を行った。

これらの文献から、大きく幅があるものの、Mo 及び Ru の存在割合が大きいことが分かった。また、燃焼度の増加により Mo、Ru、Pd の存在割合大きくなる傾向が見られ、MOX 燃料に関しても、ウラン燃料と比較してこれらの元素の存在割合が大きくなる傾向が見られた。

次に、燃焼計算では、ORIGEN2(version 2.2)を用いて、FPとして析出する白金族元素の 燃焼度依存性に着目した計算を行った。文献値[26][27]を参考に運転サイクルモデル及び計 算条件を設定した。沸騰水型軽水炉(Boiling Water Reactor:以下、BWRと略記。)のボイド 率は 0~80 %で分布しているが、本評価では平均的な 40 %で代表できると仮定した。軽水炉 用 ORIGEN2 に存在するライブラリより ²³⁵U 濃縮度は 4.7 wt%と設定し、1 t を装荷したと仮定 した。なお、10 年冷却時以降に存在していない短寿命核種は結果から除いている。BWR にお いて、Mo、Ru、Pd に関しては 40 GWD/t 程度まで析出量は上昇するという結果となった(図 3.2.2-1)。これは、燃焼度が上昇するにつれて、プルトニウムの燃焼割合が増加するため妥 当であると考えられる。一方で、Rh 及び Tc に関しては微量な上昇はあるものの、析出量に 大きな変化はないことが分かった。また、Mo 及び Ru の存在割合が大きいことが分かった。

以上を踏まえて、Mo-Ru の量に変化をつけることに着目して Mo-Ru-Rh-Pd で構成される 4 元系の模擬白金族合金の作製を行った(Tc は放射性であるため Re で模擬されることもある が、Tc の析出割合が低く、Tc の寄与が小さいことが予想されるため、本試験では考慮し ない[28]。)。

作製手順としては、Mo、Ru、Rh 及びパラジウムの粉体(株式会社高純度化学研究所)を特定の組成割合と重量(表 3.2.2-1)になるようにそれぞれ秤量し、防湿容器に入れて攪拌し、均一混合した。次に、ダイスφ10.0 mmを用いて 500 MPa でプレス成型し、圧粉体を得た。 アーク溶解法による試料作製では、アーク溶解装置(東京工業大学・セロカーボンエネルギ ー研究所・小林研究室の装置を借用。)を用いて、圧粉体を試料台に置き、アルゴン雰囲気に て溶融、及び水冷銅ハースにて急冷をすることでボタン状の模擬白金族合金を得た(図 3.2.2-2)。ボタン状の白金族合金を形成した際に試料台が黒色に変色しているが、これは銅 の酸化ではなく、アーク溶解時に試料にガスを吹き付けているため白金族元素が飛び散った ものである。

② 冶金学的観察

冶金学的観察において試料の表面処理が分析結果に影響するため、分析前に試料調製を施 した。はじめに、試料表面が露出するようにアクリル樹脂に埋め込み、その後、樹脂に対し て試料表面が床と平行になるよう、また、樹脂のサイズが各分析装置の試料台に乗るように 低速カッターにて切断した。次に、試料表面に対して、耐水研磨紙(#600、#1000、#1500及 び#2000)及び水性のダイヤモンドペースト(#1800、#3000及び#8000)を用いて鏡面研磨を 施した。このように試料調製した合金試料に対する冶金学的観察ではXRD、SEM及び走査型電 子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:以下、SEM-EDXと略記。)を使用した。

XRD を用いた模擬白金族合金に対し結晶構造解析では、合金の結晶構造の同定や格子定数 の算出を行った。東京都市大学・原子力研究所に設置されている XRD 装置(ブルカージャパ ン株式会社:MXP3TAHF22)にて白金族合金模擬体の試料表面に対して XRD を行った。白金族 合金模擬体は試料ホルダ窓から表面が出るよう設置し、樹脂部分を固定して計測した。X 線タ ーゲットは Cu、走査角度は 20°~100°、走査速度は 1°/min、加速電圧 40 kV、放電電流 30 mA で測定した。粉末試料で取得された参考文献[29]と比較し、各回折角度における強度順位 に大きな差が見られることがある。これは測定を粉末ではなくボタン状(バルク状態)で行 っているため、結晶表面に析出している結晶面に偏りがあることより生じていると考えられ る。そのため本試験では、原則的にピーク位置にのみ着目して議論する。いずれの 4 元系合 金も Ru を主成分とする六方最密構造を持つことが、参考文献とのピーク位置の比較と格子定 数の算出から確認された(図 3.2.2-3 及び図 3.2.2-4)。また、Moの割合が多いものは他の 4 元系合金と比較してピークが全体的に低角側にシフトし、格子定数の値が大きくなっている ことが確認された。これは、Ru を主成分とする六方最密構造に対して体心立方格子を持つ Mo が置換型固溶体として合金を形成し結晶格子を大きくする方向へ歪ませていると考えた。

SEM-EDX を用いた、表面性状の確認と元素マッピングでは合金の固溶状態の確認を目的と して分析を行った。東京都市大学・ナノ科学技術学際研究センター所有の SEM (株式会社日立 ハイテク:28TM3000)を使用し、白金族合金模擬体の試料表面に対して観察を行った。白金 族合金模擬体を試料ステージにカーボンテープを用いて固定し、印加電圧 15 kV の 2 次電子 モードにて観察した。いずれの 4 元系合金も基本的に構成元素が均一に混ざっていることが 確認できた(図 3.2.2-5)。しかし、Ru と Pd は混ざりにくいといった性質があり、また、特 にアーク溶解での合金作製では溶融時に合金を動かすことが容易ではないため、事前準備の 段階で構成元素の偏在などに十分注意を払う必要がある。

模擬性向上の施策として、電気加熱炉を用いたアニーリングを行った。模擬白金族合金は 実燃料中の白金族合金とは異なる経緯で作製されている。実機での燃料は運転停止後に緩慢 に冷却される一方で、アーク溶解法では急加熱及び急冷却を経る。急加熱及び急冷却での合 金の形成は合金表面と内部に温度差が生じ、内外に熱収縮の差が生まれることで内部応力が 形成されると考えられる。アニーリングを行うことで、結晶内部のひずみを除去した。この 状況を X 線応力解析で評価した。加熱手順は、電気加熱炉内をロータリーポンプで真空引き (相対値:-100 kPa) したのちに 1000 ℃まで昇温させ、1 時間等温保持後、徐冷した。試料 加熱終了後、真空度が十分でない場合を考慮し、表面の酸化膜除去のため試料表面に対して ダイヤモンドペースト(#8000)を用いて研磨を行った。X 線応力解析では、東京都市大学・ ナノ科学技術学際研究センター所有の XRD(ブルカージャパン株式会社:D8 DISCOVER with GADDS)を使用し、白金族合金模擬体の試料表面に対して観察を行った。解析前後で真空加熱 炉を用いた 1000 ℃、1 時間保持、徐冷でのアニーリングを行い、応力値の比較を行った。線 源は Cu K α、管電圧は 40 kV、管電流は 40 mA、測定時間 180 秒、コリメーター径は 0.8 mm、 sin² φ で測定した。アニーリング前後の 2 θ − sin² φ 線図を比較したところ、圧縮応力が除去 され、引っ張り応力に変化していることが確認された。これは、アニーリングによって内部 応力が除去され、また、合金表面の結晶成長によって引っ張り応力が加わったためであると 考えられる。これにより模擬性向上のために真空加熱炉を用いたアニーリングは有用である ことが確認できるが、表面酸化の性状変化を防ぐ対策を講じる必要があることが示唆された。

試料番号 組成	Mo[wt%]	Ru[wt%]	Rh[wt%]	Pd[wt%]	重量
1 Mo-Ru-Rh-Pd	15	65	10	10	1 g
2 Mo-Ru-Rh-Pd	20	60	10	10	1 g
3 Mo-Ru-Rh-Pd	25	55	10	10	1 g
4 Mo-Ru-Rh-Pd	30	50	10	10	1 g
5 Mo-Ru-Rh-Pd	40	40	10	10	1 g
6 Mo-Ru-Rh-Pd	30	60	5	5	1 g
7 Mo-Ru-Rh-Pd	35	55	5	5	1 g
8 Mo-Ru-Rh-Pd	40	50	5	5	1 g
9 Mo-Ru-Rh-Pd	45	45	5	5	1 g

表 3.2.2-1 試料作製の試料番号及び組成



図 3.2.2-1 BWR における各元素の燃焼度ごとの析出量割合

JAEA-Review 2022-062



図 3.2.2-2 アーク溶解後の白金族合金外観





図 3.2.2-5 試料1における 3000 倍での元素マッピング結果

- 3.2.3 照射試験(再委託先:アトックス)
- (1) 目的

燃料デブリの被覆材としての適用可能性を評価する上で、原子炉内が高放射線環境にある ことを前提にした評価を行う必要がある。そのため、本研究では複数回のγ線照射試験をア トックス・技術開発センター⁶⁰Coγ線照射施設にて実施した。

照射試験に必要な恒温槽等を準備して試験体系を構成し、最適な照射条件を確立した。また一部改良材料について室温照射試験を実施した。

具体的には、3.2.1 で示したように、水素ガス発生評価、圧縮強度評価、引張強度評価及び 熱伝導率評価に供するジオポリマーに対して積算線量 0.555~1.88 MGy の範囲となる ⁶⁰Coγ 線照射試験を実施した。

(2) 実験方法・条件

アトックスのγ線照射施設の照射室内と⁶⁰Co線源の外観を図 3.2.3-1 に示す。⁶⁰Co線源(放 射能:約0.53 PBq(2020年4月時点))は円筒形のカバーに囲まれ、上下に駆動することで 線源の出し入れを行っている。線量率はあらかじめ電離箱式線量率計にて試料配置場所の線 量率を測定し、線量率に照射時間を乗じることで試料のγ線積算線量を算出している。線量 率測定の様子を図 3.2.3-2 に、γ線照射試験の様子を図 3.2.3-3 に示す。

より多くの試料を高い線量率で照射するために3段構造にして照射を実施した。さらに転 倒防止のために各種対策を講じている。さらに、1つの照射試料内においても部分による照 射量の偏りを出さないようにするために、およそ総照射時間の4分の1が経過するごとに90 度ずつ照射試料を回転させた。照射試験の実施時期とタームごとの照射時間について表 3.2.3-1に示す。 JAEA-Review 2022-062



図 3.2.3-1 照射室内と⁶⁰Co線源の外観



図 3.2.3-2 線量率測定状況



図 3.2.3-3 照射試料を配置した様子

照射試験の時期	ターム	照射時間 [h]
	1	77
1回日の昭射試験	2	88
1回日の照射武破 2020 年 10 日	3	49
2020 - 10)]	4	48
	合計	262
	1	100
2回日の昭射試験	2	137
2回日の照別武俠	3	126
2021 平 10 万	4	137
	合計	500

表 3.2.3-1 照射試験の実施時期とタームごとの照射時間

3.2.4 ジオポリマーの最適化(連携先:原子力機構)

- (1) 粘度測定
- 実験方法

ジオポリマーを水の中に注入して底部で硬化させるには、水との混合を抑えて層流で注入 する必要があり、この観点では粘度はできるだけ高いことが望ましい。本実験では、メタカ オリンと水ガラスの混合によって得られるジオポリマーについて、流動と凝固を制御するこ とを目的として、ジオポリマー成分(SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、H₂O)の配合比や砂の添加割合を変 化させて、粘度の経時的な変化を測定した。配合比の設定範囲を以下の手順で検討した。ま ず、作製するジオポリマーが十分な機械的強度を保つように、過去の作製実績[30]などから 検討した結果、H₂O/Na₂Oのモル比を11~15、SiO₂/Na₂Oのモル比を3.6~4.0の範囲とした。 また、Na₂O/Al₂O₃のモル比な11~15、SiO₂/Na₂Oのモル比を3.6~4.0の範囲とした。 また、Na₂O/Al₂O₃のモル比な11~15、SiO₂/Na₂Oのモル比を3.6~4.0の範囲とした。 る影響を及ぼすことから、本実験では1に固定することとし、他の成分の配合比を調整する こととした。本実験のジオポリマー試料の名称とそれらの配合比を表3.2.4-1に示す。名称 の表記と配合比の関係を、試料 Geo-3.8-15-1.5 を例として説明すると、3.8 は SiO₂/Na₂O の モル比を、15 は H₂O/Na₂O のモル比を、1.5 は砂/メタカオリンの質量比を表す。

試料名	配合比
Geo-3.8-11-0	1Na ₂ 0 1Al ₂ O ₃ 3. 8SiO ₂ 11H ₂ O - no sand
Geo-3.6-13-0	1Na ₂ 0 1A1 ₂ 0 ₃ 3.6Si0 ₂ 13H ₂ 0 - no sand
Geo-3.8-13-0	1Na ₂ 0 1Al ₂ O ₃ 3. 8SiO ₂ 13H ₂ O - no sand
Geo-4.0-13-0	1Na ₂ 0 1Al ₂ O ₃ 4. 0SiO ₂ 13H ₂ O - no sand
Geo-3.6-15-0	1Na ₂ 0 1Al ₂ O ₃ 3. 6SiO ₂ 15H ₂ O - no sand
Geo-3.8-15-0	1Na ₂ 0 1Al ₂ O ₃ 3. 8SiO ₂ 15H ₂ O - no sand
Geo-4.0-15-0	1Na ₂ 0 1Al ₂ O ₃ 4. 0SiO ₂ 15H ₂ O - no sand
Geo-3.8-15-0.5	1Na ₂ 0 1Al ₂ O ₃ 3.8SiO ₂ 15H ₂ O - sand/metakaolin=0.5
Geo-3.8-15-1	1Na ₂ O 1Al ₂ O ₃ 3.8SiO ₂ 15H ₂ O - sand/metakaolin=1
Geo-3.8-15-1.5	1Na ₂ O 1Al ₂ O ₃ 3.8SiO ₂ 15H ₂ O - sand/metakaolin=1.5
	(Na ₂ 0/Al ₂ 0 ₃ =1 に固定)

表 3.2.4-1 ジオポリマー試料の名称と配合比

試料作製に使用した原料を以下に示す。メタカオリンは、仏国 Imerys 社の Argical[™]-M 1000 を用いた。その元素組成は参考文献[1]に記載されている。シリカ源として、キシダ化学株式 会社のケイ酸ナトリウム溶液(1号)(水ガラス)を用いた。また、水酸化ナトリウムは富士 フイルム和光の NaOH(>97%)を用いた。水は脱イオン水を用いた。砂は東京大学から提供 された川砂を使用した。約 300 g のジオポリマー試料を下記の手順で作製した。アルカリ刺 激剤は、水ガラスと水酸化ナトリウム溶液を規定の割合で混合し、室温(22±1 ℃)で1晩 攪拌して調製した。なお、攪拌はマグネチックスターラーで行い、水分の蒸発を防ぐために 蓋付き容器を用いた。翌日、メタカオリン、砂等の固体成分をアルカリ刺激剤に投入して混 合した。なお、砂を加えた試料の場合、オーバーヘッドの撹拌機にアンカー型プロペラを付 けて低速(100~200 rpm)で混合した。すべての固体成分をアルカリ刺激剤に投入した時刻 を粘度測定の開始時刻とし、高速(400 rpm)で10分間混合したのち、測定操作を開始した。

粘度測定は、Anton Paar 社の粘度計 (ViscoQC 100R) 及びスピンドル (ベーンタイプ、V73) を用いて室温で実施した。ジオポリマーの性質を勘案し、可能な限り同じ回転速度(100 rpm) で測定した。ただし、水分量の低い試料 Geo-3.8-11-0 は粘度が高く、100 rpm のトルクが粘 度計の制限を超えたため 50 rpm で測定した。

粘度の経時変化を2時間以上測定した。

2 結果

水の配合比が粘度の経時変化に及ぼす影響を図 3.2.4-1 に示す。水の配合比 H₂0/Na₂0 を 15 から 11 に減らすと、粘度は 10 倍に高くなった。水の配合比が低い試料では、粘度が 2 時間 で 9.7 から 17.7 Pa・s へ約 80 %増加した。これに対して、H₂0/Na₂0 比が 15 と高い試料では、 3 時間で 0.75 から 0.82 Pa・s へ約 8 %しか増加しなかった。以上、水の配合比は粘度を制御 する重要な因子であることが分かったが、水の配合比が低いと混合直後から粘度が高くなり、 注入ポンプへの負荷が大きくなる懸念がある。



次に、Si0₂/Na₂0 配合比が粘度の経時変化に及ぼす影響について、H₂0/Na₂0 モル比が 13 の 場合及び 15 の場合について、それぞれ図 3.2.4-2 及び図 3.2.4-3 に示す。水ガラスを増やし て Si0₂/Na₂0 比を増加させるとアルカリ刺激剤の粘度は増加するが、メタカオリンがジオポ リマー(懸濁液)に占める体積割合は減少する。全体として Si0₂/Na₂0 比が高い方が、粘度が 少し高くなる程度であった。また、粘度の経時的な増加割合にも影響は見られなかった。以 上、Si0₂/Na₂0 比が粘度に及ぼす影響は小さく、粘度を大きく変化させる制御には適さない。



図 3.2.4-2 SiO₂/Na₂O 配合比が粘度の経時変化に及ぼす影響 1 (H₂O/Na₂O=13 に固定)



図 3.2.4-3 SiO₂/Na₂0 配合比が粘度の経時変化に及ぼす影響 2 (H₂0/Na₂0=15 に固定)

水の割合が最も高い H₂0/Na₂0 比 15 の配合比で、砂を添加して粘度を増加する実験結果に ついて述べる。砂/メタカオリン配合比を変化させたジオポリマーの粘度を経時的に測定した 結果を、図 3.2.4-4 に示す。予想通り砂の添加はジオポリマー(懸濁液)の粘度増加に大き な効果が認められた。しかしながら、粘度の経時変化はこれまでに示した変化の傾向とは一 致しなかった。粘度測定の条件として、試料の形状は共通であり、試料に挿入するスピンド ルの深さも適切に設定していたが、測定中に砂が沈降して試料の低い部分に堆積する様子が 観察されていた。このような不均一性が測定結果の信頼性に影響したと考えられる。測定開 始からの経過時間が短い段階では、粘度は砂/メタカオリン質量比とともに増加している。さ らに時間が経過すると砂の割合が高いジオポリマーの粘度は、砂を含まないジオポリマーの 粘度増加よりも速く増加しており、砂の堆積がスピンドルの位置まで達したためとも考えら れる。砂が均一でないジオポリマーはポンプ操作で閉塞などのトラブルを引き起こす懸念が ある。この対策として、ポンプ操作中もジオポリマーを均一に混合することや、砂が沈降し ないようなジオポリマー配合比を選定することなどが考えられる。



図 3.2.4-4 砂添加時の粘度の経時変化 (砂/メタカオリン配合比を変化)

以上の結果から、水分の配合比は粘度に大きな影響を及ぼし、凝固と流動性を制御する基本的かつ重要な因子であることを確認した。水分を減らすと粘度は増加し、砂を加えるとさらに粘度を増加させることができた。一方、SiO₂/Al₂O₃配合比の影響は少なかった。これらの知見から、令和4年度に実施する水中注入試験に用いるジオポリマーの配合割合としては、最も粘度が低かった配合比(1Na₂O 1Al₂O₃ 3.8SiO₂ 15H₂O)から、砂を加えたり水分を減らしたりすることにより粘度を高めるなどの最適化を進める。

- (2) セメント試料の作製及びラマン分析装置の調整
- 実験方法

令和4年度以降の準備として、クラック補修試験に用いるセメントペーストの作製(養生 90日以上)、マイクロラマン分光分析装置の調整などを行った。実験の詳細を以下に述べる。

普通ポルトランドセメントとして、セメント協会から研究用セメントを入手した。このセ メントの成分は参考文献[1]に記載されている。

水/セメント比 0.4 で混合し、10 分後にその 70 gを直径 20 mm のプラスチック型枠に注 ぎ、水を含んだスポンジとともに袋に入れて密閉し、室温かつ高湿度で 90 日以上養生してセ メント (ペースト) 試料を得た。試料を型枠から外し、6 本の試料を熱処理してから再水和し た。

この試料をオーブンに入れ、10 ℃/分の速度で 500 ℃に昇温し、2 時間保持することで熱処理を行った。冷却後に試料質量を測定し、水分の 89±1.7 %が熱処理により除去されたことを確認した。試料は、湿度 80 %で 24 時間調湿したのち、水に 24 時間浸漬した。熱処理したセメント試料1本と室温養生のみのセメント試料1本を直径 65 mmの円筒容器に置き、ジオポリマー(粘度測定の実験方法に記載)を注いだ。この円筒試料を室温で 28 日間養生したのち、底部から 2 cm の高さで切断し、断面を磨いてから境界面のマイクロラマン分析に供した。マイクロラマン測定試料の名称と用いたジオポリマー配合比を表 3.2.4-2 に示す。

ラマン試料名	ジオポリマーの配合比
Standard Geo	1.0Na ₂ 0 1A1 ₂ 0 ₃ 3.8Si0 ₂ 13H ₂ 0
Low Silicon	$1.0Na_20 1A1_20_3 3.6Si0_2 13H_20$
High Silicon	1. 0Na ₂ 0 1Al ₂ 0 ₃ 4. 0Si0 ₂ 13H ₂ 0
Low Sodium	0.8Na ₂ 0 1Al ₂ 0 ₃ 3.8Si0 ₂ 13H ₂ 0
High Sodium	1. 2Na ₂ 0 1A1 ₂ 0 ₃ 3. 8Si0 ₂ 13H ₂ 0

表 3.2.4-2 マイクロラマン測定試料の名称と用いたジオポリマー配合比

今回の試行的なマイクロラマン分析は、100×100 µmの領域について。表 3.2.4-3 に示す 2 つの測定条件で行った。測定条件 1 は低倍率で広範囲を短時間で測定できる。試料の複数 個所を短時間で測定し、試料全体の化学結合状態を把握することに適している。しかし、セ メントの化学状態を把握するには分解能が低い。測定条件 2 は高倍率で分解能も高いが、測 定時間が長くなる(1 回の測定に 2 時間)。

パラメータ		条件1	条件 2
Microscope lens	:	$\times 10$	$\times 50$
Laser wavelength	:	532 nr	n
Laser power	:	5.0 mV	V
Exposure time	:	0.01 s	3
Number of scans	:	100	
Pixel size	:	10 µm	1 µm

表 3.2.4-3 マイクロラマン分析装置の測定条件

② 結果

熱処理前後のセメント試料の画像を図 3.2.4-5 に示す。熱処理によってセメントの表面に 微細なクラックが生じた。これを熱によるセメントの損傷と考えた。



図 3.2.4-5 熱処理前後のセメント試料の画像 (a)処理前、(b)熱処理後

熱で損傷したセメント試料を補修用ジオポリマーで固化して切断する手順、並びにマイク ロラマン測定前の切断面の画像の1例を図 3.2.4-6 に示す。



図 3.2.4-6 セメント試料のジオポリマー化と切断面の画像 (a)セメント試料をジオポリマーで固化して切断する手順、 (b)マイクロラマン測定前の切断面の画像の1例

熱処理により損傷したセメントと補修用に接触させたジオポリマーとの境界面を光学顕 微・マイクロラマン分光法で測定した結果について述べる。試料 Standard Geo を条件 2 で 分析した結果を図 3.2.4-7 に示す。セメント試料の熱処理によって、セメント表面に 0.2± 0.1 mm 程度の微細なクラックが生じ、赤色で示した炭酸カルシウムが結晶化している様子が 観察された。これまでの知見[1]から、空気中の二酸化炭素とセメントに含まれるカルシウム が界面で反応したためと考えられる。ただし、実際の炉内では循環注水冷却によってコンク リートの表面からカルシウム等が洗い流されていることも想定される。この試料以外のすべ ての試料についても同様な結果が得られ、セメントの微細なクラックに隙間なくジオポリマ ーが入っている様子が観察された。同様な測定結果が得られたことは、本実験で対象とした 配合比のジオポリマーについて、マイクロラマン分析装置で測定・観察できることを示して いる。なお、測定の手順は、昼間に条件1で複数個所を測定し、スクリーニングされた箇所 を夜間に条件 2 で、高分解能で長時間測定した。このように条件1と2を併用することは業 務的にも効率的であった。



図 3.2.4-7 熱処理セメントとジオポリマーとの界面のマイクロラマン分析結果例 (試料名:Standard Geo、測定条件:2、赤色部:炭酸カルシウム)

以上のように、セメントペーストを熱処理してジオポリマーに埋め込み、その界面をマイ クロラマン分光分析装置で観察できることを確認した。今後、熱処理したセメント表面を継 続的に水洗し、それをジオポリマーに埋め込むことも検討に値する。

3.2.5 まとめ

PCV 底部最適止水・補修材評価として、①止水・補修試験及び評価、②水素発生対策添加 材評価、③照射試験、④ジオポリマーの最適化について実施し、下記の成果を得た。

止水・補修試験及び評価

止水・補修材として臨界防止材や水素発生抑制材を添加したジオポリマーを作製して、ス ランプフロー試験、粘度測定、圧縮強度試験、熱量測定等を実施した。また、超重泥水につ いて添加剤の効果を確認した。

さらに、メッシュや温度制御を活用した貫通部からの漏洩防止手法を検討し、止水試験を 開始した。具体的には、スランプフロー試験及び粘度測定の結果から、添加剤の割合を調整 することでジオポリマーの流動性を制御可能であることを確認した。また、添加剤の種類や 割合に応じて強度や熱伝導性を改善できることを確認した。超重泥水については、高比重粒 子を添加した場合でも、材料の均一性を保つことが可能であることを確認した。

② 水素発生対策添加材評価

自金族合金の模擬試料の組成を文献調査により範囲を検討し、それに従い、Ru、Pd、Mo及 びRh等のバルク状合金を作製した。得られた合金試料に対して冶金学的観察(SEM、EDX、XRD 等)を行い、結晶学的な模擬性を評価した。具体的には、アーク溶解法にて作製したRu、 Pd、Mo及びRhの模擬合金試料に対する冶金学的観察(SEM、EDX、XRD等)では、概ね実 機で観察される最密六方構造と同様の結晶構造であることが観察された。しかし ながら、模擬合金試料には急加熱・急冷に伴う残留応力があることが判明し、模擬 性向上のための熱処理の必要性が示唆された。

③ 照射試験

照射試験に必要な恒温槽等を準備して試験体系を構成し、最適な照射条件を確立した。また、一部改良材料について室温照射試験を実施した。具体的には、照射試験では水素ガス発生評価、圧縮強度評価、引張強度評価及び熱伝導率評価に供するジオポリマー に対して積算線量0.555~1.88 MGyの範囲となる⁶⁰Coy線照射試験を実施した。

④ ジオポリマーの最適化(連携先:原子力機構)

メタカオリンと水ガラスの混合によって得られるジオポリマーについて、流動と凝固を制 御するため、配合比を変化させて粘度の経時的な変化を測定した。混合と粘度測定条件は、 空気中、室温で行った。令和4年度以降の準備として、クラック補修試験に用いるセメントペ ーストの作製(養生90日以上)、マイクロラマン分光分析装置の調整等を行った。

具体的には、水分の配合比は粘度に大きな影響を及ぼし、凝固と流動性を制御する基本的 かつ重要な因子であることを確認した。水分を減らすと粘度は増加し、砂を添加するとさら に粘度を増加させることができた。一方、SiO₂/Al₂O₃配合比の影響は少なかった。セメントペ
ーストを熱処理してジオポリマーに埋め込み、その界面をマイクロラマン分光分析装置で観 察できることを確認した。

3.3 PCV 底部止水・補修材施工シミュレーション (産総研)

① シミュレーション実施内容

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業「燃料デブリ取出し時における放射性核 種飛散防止技術の開発(契約番号 R02I026-1)」[39]の中で、本課題で補修材の候補としている ジオポリマーの施工時流動を模擬する数理モデルとしてビンガム流体のモデルを選定し、MPH 法[31]を用いて、スランプ試験を模擬した3次元計算を実施し、ビンガム流体モデルによりジ オポリマーペーストの流動性を大方再現することを確認した。

これまでに開発した MPH 法[32]をもとにして、GPU 化及び陰的計算アルゴリズムの改良を行い、補修材のスランプ試験を模擬した計算により計算速度の向上を確認した。

GPU 化においては、既存の MPH 法計算プログラムをもとにして、OpenACC を用いて GPU 並列 計算プログラムを開発することで、並列化により計算効率の向上を図った。また、これまでの MPH 法と同等な離散式をより効率的に計算するアルゴリズム[33]を開発・適用することによっ ても計算効率の向上を図った。補修材の候補となっているジオポリマーのスランプ試験を模擬 した計算により計算時間を測定することで、従前の計算プログラムよりも短い時間で同様な計 算ができることを確認した。ここで、ジオポリマーペーストの流動特性を表す数理モデルとし て二直線ビンガム流体のモデルを採用した。図 3.3-1にスランプ試験を模擬した計算体系を示 す。また、表 3.3-1に計算条件を示す。実際のスランプ試験と同様に、スランプカップの内側 を模擬した初期形状から流動が生じて、ジオポリマーを模擬した流体が平面上に拡散して停止 する様子が計算された。計算の様子を示すスナップショットを図 3.3-2に示す。また、比較の ため、従前の計算プログラムを用いて計算した結果を併せて示す。効率化を図ったプログラム を用いた場合と、従前の計算プログラムを用いた場合で同様な流動が得られることが確認され た。また、効率化を図ったプログラムを用いた場合と、従前の計算プログラムを用いた場合の 計算時間を比較すると、OpenACC による GPU 化及び効率的なアルゴリズム[33]の採用により、 同等な計算を実行するのにかかる時間が約 1/20 倍になったことが確認された。



図 3.3-1 スランプ試験シミュレーションの計算体系

パラメータ	値		
時間刻み幅	$5 imes 10^{-4} m sec$		
粒子径	4 mm		
影響半径(粘性)	14 mm		
影響半径(圧力)	7 mm		
体積粘性率	5×104 Pa		
体積弾性率	1×10^8 Pa		
降伏応力	50 Pa		
塑性粘度	0 Pa		
重力	9.81 m/s ²		

表 3.3-1 スランプ試験シミュレーションの計算条件



図 3.3-2 スランプ試験シミュレーションの計算効率向上 左:効率化を図ったプログラムの結果、右:従前のプログラムの結果

MPH 法の計算プログラムを効率化したことにより、より多くの粒子数を用いた大規模な計算 が実施できるものと期待できる。ここでは、ジオポリマーのスランプ試験を模擬した体系にお いて、粒子径を小さくして粒子数を増やした計算を実施した。図 3.3-3 に粒子径を小さくした 場合(粒子径が2 mm 及び1 mm の場合)のスナップショット及び計算時間を示す。粒子径が4 mm の場合(図 3.3-2)と同様な結果が得られており、計算結果の粒子径依存性が小さいことが 確認できる。また、粒子径1 mm の場合の流粒子(移動する粒子)の数は、粒子径4 mm の場合 の約 64 倍であり、より多くの粒子(計算点)を用いた大規模な計算が現実的な計算時間で可 能になったと言える。



図 3.3-3 スランプ試験シミュレーションの大規模化

② まとめ

3 次元大規模計算に向けた計算手法を開発した。これまでに開発した MPH 法[31][32]をもと にして、並列化などを利用して陰的な計算を効率化することで計算速度の向上を図った。また、 閉じ込め材料の施工時の流動を模擬するため、MPH 法の効率化を図った。具体的には、MPH 法 の GPU 化及び陰的計算アルゴリズムの改良[33]を行い、補修材のスランプ試験を模擬した計算 により計算速度の向上を確認した。

3.4 廃棄体閉じ込め性能評価(東京大学)

3.4.1 廃棄体閉じ込め性能試験

ジオポリマーによって安定化させた燃料デブリは最終的に燃料デブリを含む放射性廃棄物 として保管及び直接処分される。したがって、燃料デブリの安定化には、取り出し時に求め られる機械的安定性に加えて、処分時の廃棄体として、含有する放射性核種の浸出・収着・拡 散特性を把握することが求められる。

そこで令和3年度は、模擬核種を添加した種類の異なるジオポリマーを作製した。降水系 地下水、及び、海水系地下水を対象に、長期の浸出試験を開始した。浸出試験開始後、定期的 に、サンプリングを行い、固液分離後、液相中の模擬核種、ジオポリマーの構成元素の濃度を 測定した。また、固相の結晶相、及び、シリカネットワークをXRD、及び、レーザーラマン分 光光度計で評価した。また、バッチ法にて、模擬核種の収着試験を開始した。異なるpH、イ オン強度条件で核種を添加したジオポリマー懸濁液を振とう後、固液分離を行い、液相中の 模擬核種濃度を測定し、収着量、及び、収着の分配比を評価した。以下に得られた結果をまと める。

なお、長期試験は令和4年度も継続して実施する。

(1) 浸出試験

水酸化ナトリウムを活性化剤として用いたメタカオリンベースのジオポリマー(Si/Al モル比 2、Al/Na モル比 1)を試験に供した。特に断らない限り、試験には、特級の試薬とイオン交換水(Milli-Q>18.2 MΩ)を用いた。水ガラス(ケイ酸ナトリウム溶液1号、キシダ化学)20.30gに、イオン交換水と水酸化ナトリウム(富士フイルム和光)1.66g、塩化セシウム(富士フイルム和光)を加え、あらかじめ十分撹拌した溶液(アクティベーター溶液)に、メタカオリン(Imerys 社、Argical[™]-M 1000)20.80gを、撹拌機で撹拌しながら、添加した。なお、Csの添加量は、アクティベーター溶液中のCs濃度が1 mM(HMGP)、あるいは、0.1 mM(LMGP)になるように、塩化セシウムを添加した。得られたジオポリマースラリーを PFA 製のチューブ(内径 6 mm、長さ10 mm)に流し込み、相対湿度100%、室温下で、3日間養生させた(図 3.4-1)。仕込み量から計算されるジオポリマー供試体中のCs濃度は、HMGP、LMGPに対して、それぞれ、0.397、0.041 µmol/g であった。

試料名	試料種	溶液試料回収時間	浸漬溶液	Cs 濃度(mM)
HMGP-Cur-DW	固相	_	イオン交換水	1
HMGP-Cur-DW-1	液相	1	イオン交換水	1
HMGP-Cur-DW-3	液相	3	イオン交換水	1
HMGP-Cur-SW	固相	_	模擬海水	1
HMGP-Cur-SW-1	液相	1	模擬海水	1
HMGP-Cur-SW-3	液相	3	模擬海水	1
LMGP-Cur-DW	固相	_	イオン交換水	0.1
LMGP-Cur-DW-1	液相	1	イオン交換水	0.1
LMGP-Cur-DW-3	液相	3	イオン交換水	0.1
LMGP-Cur-SW	固相	_	模擬海水	0.1
LMGP-Cur-SW-1	液相	1	模擬海水	0.1
LMGP-Cur-SW-3	液相	3	模擬海水	0.1

表 3.4-1 浸漬試験条件一覧

浸漬試験の条件を表 3.4-1 にまとめた。得られた試験体(ジオポリマー重量約0.5 g)をイ オン交換水(降水系地下水を模擬)と人工海水20 mL(ダイゴ人工海水SP、海水系地下水を模 擬)に、室温にて、浸漬させた。なお、本浸漬試験では、モールド入のGP 試験体をそのまま 溶液に浸したことから、核種の浸出は、上部の開口部より進行することになる。作製したジオ ポリマーペーストの PFA 製モールド内での養生の様子を図 3.4-1 に示す。浸漬開始から1、3 日後の試験体を溶液から取り出し、液相を高純度硝酸(関東化学株式会社、Ultrapur-100)と Milli-Q 水で希釈ののち、ジオポリマーから溶出した Al、Si 濃度を ICP-AES(株式会社島津製 作所、ICPS-7510)で、Cs 濃度を ICP-MS(Agilent 7500cx、内標元素 In)で測定した。なお、 一部試料については、液相を Milli-Q で希釈後、イオンクロマトグラフィー(Metrohm、930 Compact IC Flex)を用いて、Si 濃度を測定した。回収した試験体(ジオポリマー固相)につ いては、粉砕後、粉末 XRD(株式会社リガク、SmartLab、Cu Ka)、レーザーラマン散乱分光 (日本分光株式会社、NRS-4500)、KBr 錠剤法によるフーリエ変換赤外吸収分光(日本分光株 式会社、FTIR-6600)の各測定に供した。



図 3.4-1 PFA 製のチューブ内でのジオポリマー試験体の養生の様子

表 3.4-2 に、浸漬試験開始から 1、3 日後の液相中の A1、Si、Cs 濃度、及び、Cs 溶出割合 を示す。すべての試料で、A1 濃度は検出下限以下(N.D.) であった。一方、Si 濃度は、イオ ン交換水を用いた浸漬試験よりも、人工海水を用いた浸漬試験における濃度が高く、また、Cs 含有量が高い試料における濃度が高い傾向が見られた。なお、浸漬時間に対する明確な依存性 は、イオン交換水を用いた低 Cs 濃度試験体の場合(LMGP-Cur-DW)を除いて、見られなかっ た。養生後のジオポリマーが未反応のアルカリ成分(NaOH)を多量に含み、浸漬溶液が高 pH になっていると考えられる。上述の結果は、そのような溶液条件において、ジオポリマーから の A1³⁺の溶出が抑制されている、つまり、ジオポリマーが非調和的な溶解を起こしている、あ るいは、A1³⁺が別の固相として沈殿している可能性を示唆する。また、Si の溶解は見られたも の、人工海水中での浸漬試験において Si 濃度が低下していることから、海水条件では Si の 溶解が抑制される、あるいは、A1の場合同様、別の固相が生成した可能性が考えられる。

模擬核種として添加した Cs 濃度、つまり、溶出量は、浸漬期間とともに、増加する傾向が 見られた。また、イオン交換水を用いた場合と比べて、人工海水を用いた浸漬試料で溶出量が 大きくなった。この結果は、後述する収着試験の結果と整合的であり、浸漬溶液中に高濃度で 存在する Na⁺とのイオン交換によって、Cs⁺の溶出(脱離)が促進したものと考えられる。一方、 ジオポリマー供試体中の Cs 量に対する Cs の溶出割合は最大でも 2.36 %と小さく、3 日間の 浸漬では、Cs の溶出は限定的であると言える。また、Cs と Si の溶出量に相関はなく、液相中 の Si 濃度がジオポリマーからの溶出によって制限されているとした場合、Cs はジオポリマー 自体の溶解とは無関係に溶出していることが考えられる。

	浸漬溶液中濃度			溶出割合
試料名	A1	Si	Cs	Cs
	(mM)	(mM)	(nM)	(%)
HMGP-Cur-SW1	N. D.	0.07	95	0.98
HMGP-Cur-SW3	N. D.	0.01	156	1.61
HMGP-Cur-DW1	N. D.	1.52	69	0.72
HMGP-Cur-DW3	N. D.	1.57	81	0.84
LMGP-Cur-SW1	N. D.	0.01	20	1.94
LMGP-Cur-SW3	N. D.	0.01	24	2.36
LMGP-Cur-DW1	N. D.	0.31	3	0.34
LMGP-Cur-DW3	N. D.	0.93	8	0.78

表 3.4-2 浸漬試験における液相試料の分析結果

図 3.4-2 に、浸漬試験開始から 3 日後に回収した固相試料の粉末 XRD プロファイルを示す。 先行研究[34]同様、試験体の XRD プロファイルは、2 θ = 30°付近の非晶質構造に由来するハ ローを含み、他に、結晶相である、石英(Q)、モンモリロナイト(M)、酸化チタン(T、アナ ターゼ)を含む。これらの結晶相は出発物質として使用したメタカオリンに由来するもので、 ジオポリマー化を経ても残存したものと言える。また、試験体中の Cs の含有量、及び、浸漬 溶液の種類(イオン交換水、人工海水)に対する明確な依存性は見られなかった。



図 3.4-3 に、浸漬試験終了後の固相試料のラマン散乱スペクトルを示す。GP 試験体のラマン散乱スペクトルには、一貫して、392、513、636 cm⁻¹に明確なピークが見られ、また、463 cm⁻¹に弱いピークが見られた。前者は、データベースとの比較[35]、及び、先行研究の報告例 [36]から、TiO₂ (アナターゼ)に由来するものと考えられる。なお、この結果は、上述した XRD の結果(図 3.4-1)とも整合的である。また、先行研究[1]から、本試験と同様のメタカオリンを用いて、同様の作製方法で作製されたジオポリマー中の TiO₂含有量は1 wt%である。一方、アナターゼのラマン散乱の断面積は大きく[36]、このように比較的低い濃度でも、固相試料からのラマン散乱において、アナターゼ由来のピークが大半を占めているものと言える。一方、463 cm⁻¹の弱いピークは石英[37]、あるいは、Si-O-Si の変角振動に由来するものと考えられるが[36]、アナターゼ由来の大きな散乱ピークの影響で、その詳細は明確ではない。なお、ラマン散乱においても、試験体中の Cs の含有量、及び、浸漬溶液の種類(イオン交換水、人工海水)に対する明確な依存性は見られなかった。



図 3.4-3 浸出試験試料のレーザーラマン散乱測定の結果 ref TiO₂、ref SiO₂は、それぞれ、アナターゼ、石英のピーク位置文献値を示す。

図 3.4-4 に、浸漬試験終了後の固相試料のフーリエ変換赤外吸収分光(FTIR)スペクトル を示す。試料のFTIRスペクトルでは、3500 cm⁻¹付近の構造水、あるいは、表面水酸基のOH 伸縮振動と1000 cm⁻¹付近のSi-O-M (M=Si or Al)変角振動が支配的である[38]。特に、後 者は少なくとも 2 つのサブピークから成っており、ジオポリマーの固化の過程で、縮合反応 の進展に伴い、そのピーク位置が低波数域にシフトすることが知られており、非晶質なジオ ポリマーの骨格構造の変化をよく表しているものと言える。図 3.4-4 で示した異なる固相試 料のFTIRスペクトルの形状は同様であり、本浸漬試験の期間では、試験体中のCsの含有量、 及び、浸漬溶液の種類(イオン交換水、人工海水)に関わらず、ジオポリマーの骨格構造に変 化はなかったものと言える。



図 3.4-4 浸出試験試料の FTIR スペクトル測定の結果

(2) 収着試験

(1)で用いた同様のジオポリマーを、残存する活性化剤のNaOHの影響を除去するために、洗 浄したのち、収着試験に供した。なお、模擬核種としては、Cs⁺、Eu³⁺、Sr²⁺を用いた。これら の元素は燃料デブリ中の主要な核分裂生成物であり、廃棄物管理において重要な元素である。 また、Eu³⁺は燃料デブリ中に含まれる3価のアクチニド元素(Am³⁺、Cm³⁺)と類似の化学的挙動 を示し、化学アナログとしての役割を果たす。

ジオポリマーの洗浄は透析法にて行った。50 g/L となるように調製したジオポリマー懸濁 液を透析膜に封入し、Milli-Q 水に浸漬させた。外側溶液の pH が 9 以下になるまで、定期的 に、Milli-Q を交換した。洗浄完了後のジオポリマー懸濁液を 10000 rpm で、10 分間遠心分離 (久保田商事株式会社、7000、A-2506 ロータ)し、固液分離をしたのち、得られた固相を 60 ℃ で乾燥させ、洗浄済みジオポリマー試料を得た。

収着試験は濃度1 g/L、体積8 mLの洗浄済みジオポリマー懸濁液を用いて、バッチ法にて 行った。支持電解質はNaCl04として、0.1、0.01 Mの異なる濃度(イオン強度I.S.) での試 験を行った。また、試料の pH は pH 4~10 で変化させた。模擬核種の濃度は1、0.1 mM とし た。15 mL のポリプロピレン製遠沈管に、洗浄済みジオポリマーを秤量し、所定量の1 M NaCl04 母溶液(Merck)、10 mM 模擬核種母溶液(Cs: CsCl、Eu: Eu(Cl04)3、Sr: Sr(NO3)2)、pH 調整 のための 0.1、あるいは、0.01 M HCl04、NaOH 溶液(ともに、富士フイルム和光)、Milli-Q 水 を添加し、全体積を8 mL とした。なお、pH 調整のための酸塩基の添加量は、あらかじめ、各 イオン強度、模擬元素濃度のジオポリマー懸濁液を滴定し、決定した。得られた懸濁液を 24 時間、25 ℃にて振とう(水平型往復振とう、タイテック株式会社、BR-11FP)後、pH 4、pH 7、 pH 10 の pH 緩衝液で較正した複合 pH 電極(Thermo Fisher、Orion Ross 電極、内部液1 M NaCl) で、懸濁液の pH を測定した。pH 測定後の懸濁液を、10000 rpm で 10 分間遠心分離(久保田商事株式会社、7000、A-6512C ロータ) することで、固液分離をした。得られた液相を硝酸濃度 1 wt%になるように、高純度硝酸(関東化学株式会社、Ultrapur-100) と Milli-Q 水で希釈し、ICP-MS (Agilent 7500cx、内標元素 In)、ICP-AES (株式会社島津製作所、ICPS-7510) を用いて、液相に残存する元素濃度を測定した。また、Cs については、一部試料において、液相を Milli-Q で希釈後、イオンクロマトグラフィー (Metrohm、930 Compact IC Flex) を用いて、濃度を測定した。

洗浄済みジオポリマーに対する3種類の模擬元素の収着量のpH依存性を図3.4-5、図3.4-6、図3.4-7に示す。ここで、収着量は収着割合 *R*。(%)とした。収着割合 *R*。は、元素の初期 濃度を *c*₀(M)、液相の濃度を *c*_a(M)として、

と表される。また、収着割合 R_a は、固相単位質量あたりの収着濃度 Γ (mol/g) や収着の分配 比 K_a (L/g) と以下の関係がある。

Cs⁺のジオポリマーへの収着(図 3.4-5)は、pH>5において、pHに依存せず、イオン強度と ともに、収着割合が減少した。このような収着の pH、イオン強度依存性はモンモリロナイト などの粘土鉱物やイオン交換樹脂等へのイオン交換反応に特有の傾向である。ジオポリマー では、SiO4 四面体の一部を AlO4 四面体が置換する同型置換によって、負の構造電荷(永久電 荷)が生じている。この構造電荷を中和するために、ジオポリマーは陽イオン、本試験で使用 した Na 型ジオポリマーでは、Na⁺イオンを内部に取り込んでいる。図 3.4-5の結果から、Cs は ジオポリマーに対して、主に、構造内のイオン交換サイト(X)の Na⁺との交換反応によって、 収着しているものと考えられる(式(3.4-4))。

なお、pH<5 における、pH 増加に伴う収着割合の若干の増加は、以下の H⁺のイオン交換反応 との競合によるものと考えられる(式(3.4-5))。



図 3.4-5 洗浄済みジオポリマーへの Cs⁺の吸着割合の pH、イオン強度依存性

Eu³⁺のジオポリマーへの収着(図3.4-6)は、Cs⁺の場合と異なり、pH>4で、収着割合がpH とともに大きく増加し、イオン強度には依存しなかった。このような収着は鉱物一般へのイオ ンの収着に見られる表面錯体形成反応によるものと考えられる。ジオポリマー中には、構造末 端に表面サイト≡S-0⁻が存在し、Eu³⁺は、直接酸素サイトに配位結合を形成し、収着している ものと考えられる(式(3.4-6))。

このような表面錯体形成反応は、H⁺の表面錯体形成反応と競合することから、その収着は pH に大きく依存する(式(3.4-7))。



図 3.4-6 洗浄済みジオポリマーへの Eu³⁺の吸着割合の pH、イオン強度依存性

 Sr^{2+} のジオポリマーへの収着(図 3.4-7)は、pH、イオン強度の両方に依存している。pH<6では、 Eu^{3+} の場合と同様(図 3.4-6)、 Sr^{2+} の収着割合は pH とともに大きく増加し、イオン強度にあまり依存していない。一方、pH>6では、 Cs^+ の場合と同様(図 3.4-5)、収着割合は、pH に依存せず、イオン強度の増加とともに、減少している。以上のことから、 Sr^{2+} は、ジオポリマーに対して、イオン交換反応と表面錯体形成反応の両方で収着しているものと考えられる。



図 3.4-7 洗浄済み GP への Sr²⁺の吸着割合の pH、イオン強度依存性

3.4.2 まとめ

模擬核種として Cs を含有させたジオポリマーの浸漬試験を開始するとともに、ジオポリマ ーに対する Cs、Eu、Sr の収着試験を行った。浸漬試験における Cs の溶出量は時間とともに 増加し、また、海水系において、大きいものとなった。後者は、海水中の Na⁺とのイオン交換 反応によって溶出が促進したことによるものと考えられる。また、浸漬溶液中に A1 は検出さ れず、Si のみが測定されたことから、ジオポリマーが非調和的な溶解を起こしている、ある いは、別の固相の沈殿が起きている可能性が示唆された。なお、海水系において、Si の溶出 量が減少したことから、海水成分による溶解、あるいは、固相形成の抑制が起こっている可 能性が示された。なお、浸漬試験に供した固相試料の結晶相や部分構造は試料間、そして、浸 漬溶液の種類によらず、少なくとも、本試験において浸漬期間では、マクロな構造変化は起 こらなかったものと考えられた。洗浄によって未反応のアルカリ成分を除去したジオポリマ 一粉末を用いた収着試験の結果、Cs はジオポリマーにイオン交換で、Eu は表面錯体形成反応 で、そして、Sr はそれら両方で、収着している可能性が明らかになった。 3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間並びにCLADS等との連携を密にして研究を進めた。また、研究 実施計画を推進するための打ち合わせや会議等を開催した。

具体的には、令和3年12月14日及び令和4年3月29日に打ち合わせ会を実施した。また、令和3年11月8日には英知事業ワークショップ、12月17日にはプロジェクトオフィサー (P0)フォロー 会議に参加し、令和4年3月10日実施の成果報告会において研究概要を公開した。

4. 結言

本研究では、改良したジオポリマー等によりジェットデフレクター等を止水し、併せて D/W 下部 を補修する施工法を実験及びシミュレーションにより評価する。また、ジオポリマーにより被覆 される燃料デブリ性状を把握した上で、廃棄体としての長期寿命を評価することにより、施工か ら廃棄物管理までを考慮した PCV 下部の止水及び補修工法を確立することを目的としている。

令和3年度は、上記目的に対して必要な項目を実施し、令和3年度の所定の目的を達成した。 以下には実施した項目を示すとともに、今後実施予定である項目を併記する。

(1) PCV 底部デブリ性状評価として、燃料デブリを模擬した酸化物や金属溶融物の溶融物落下試験並びに粒子法によるシミュレーションを開始するとともに、溶融金属の水表面への落下実験やコンクリートに落下した場合の燃料デブリ拡散・ガス発生モデルについて検討を開始した。 また、止水材で被覆した場合における臨界評価を開始した。

今後は、酸化物-金属溶融物実験・計算や溶融金属水表面実験等を継続するとともに、止水 材で被覆した場合の臨界評価を継続する。最終的には得られた結果から、実機燃料デブリ分布 を推定するとともに、被覆した廃棄体の安全評価を行う。

(2) PCV 底部最適止水·補修材評価

 止水・補修試験及び評価としては、臨界防止材や水素発生抑制材を添加したジオポリマーを 作製して、スランプフロー試験、粘度測定、圧縮強度試験、熱量測定等を実施した。また、超重 泥水について添加剤の効果を確認した。さらに、メッシュや温度制御を活用した貫通部からの 漏洩防止手法を検討し、止水試験を開始した。

今後は、材料組成を改善して、止水・補修材の流動試験や強度試験等を継続し、最適な止水・ 補修条件を選定する。

② 水素発生対策添加材評価としては、白金族合金の模擬試料の組成を文献調査により範囲を検討し、それに従い、Ru、Pd、Mo 及びRh 等のバルク状合金を作製した。得られた合金試料に対して冶金学的観察(SEM、EDX、XRD 等)を行い、結晶学的な模擬性を評価した。

今後は、バルク状試料をいくつかの方法(機械的粉砕及び蒸発凝縮法)で微粒子状に加工し、 形状における実機との模擬性向上を図る。さらに、当該微粒子試料を充填材へ添加し、照射試 験等を行い、水素再結合性能等を評価する。これらの結果をもとに、照射済燃料から回収され る白金族合金の添加剤としての適用性を評価する。

③ 照射試験としては、必要な恒温槽等を準備して試験体系を構成し、最適な照射条件を確立した。また、一部改良材料について室温照射試験を実施した。

今後は、恒温に保持されたジオポリマー及び超重泥水に対して y 線照射試験を実施する。

④ ジオポリマーの最適化としては、メタカオリンと水ガラスの混合によって得られるジオポリ マーについて、流動と凝固を制御するため、配合比を変化させて粘度の経時的な変化を測定し た。混合と粘度測定条件は、空気中、室温で行った。令和4年度以降の準備として、クラック補 修試験に用いるセメントペーストの作製(養生90日以上)、マイクロラマン分光分析装置の調 整等を行った。 今後は、流動と凝固をある程度制御可能なジオポリマーについて、水中注入試験を実施し、間 隙への充填と硬化の状態を確認するとともに、ジオポリマーと異種材料の接着界面を観察し、高 温に保持した時の剥離の有無や補修性を評価する。

(3) PCV底部止水・補修材施工シミュレーションとしては、3次元大規模計算に向けた計算手法を 開発した。これまでに開発したMPH法をもとにして、並列化などを利用して陰的な計算を効率化 することで計算速度の向上を図った。また、閉じ込め材料の施工時の流動を模擬するため、MPH 法の効率化を図った。

今後は、閉じ込め材料の特性を用いた MPH 法シミュレーションの妥当性を確認し、実機形状 を用いた開口部閉塞シミュレーションによる開口部の閉塞に必要な材料特性を把握する。最終 的には、実機開口部の閉塞シミュレーションを行う。

(4) 廃棄体閉じ込め性能評価

模擬核種を添加した種類の異なるジオポリマーを作製した。降水系地下水、及び、海水系地下 水を対象に、長期の浸出試験を開始した。定期的に、サンプリングを行い、固液分離後、液相中の 模擬核種、ジオポリマーの構成元素の濃度をICP-MS、ICP-AES、イオンクロマトグラフィーで測定 した。また、固相の結晶相、及び、シリカネットワークをXRD、レーザーラマン分光光度計で評価 した。バッチ法にて、模擬核種の収着試験を開始した。異なるpH、イオン強度条件で、核種を添加 したジオポリマー懸濁液を振とう後、固液分離を行い、液相中の模擬核種濃度をICP-MS、ICP-AES、 イオンクロマトグラフィーで測定することで、収着量、及び、収着の分配比を評価した。

今後は、ジオポリマーの浸出試験及び収着実験を継続するとともに、拡散試験を開始する。 最終的には、得られたパラメータに基づいて、廃棄体としての予察的な安全評価を実施する。

参考文献

- [1] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構,東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電 所の廃炉のための技術戦略プラン 2019, 2019, https://dd-ndf.s2.kuroco-edge.jp/files /user/pdf/strategic-plan/book/20190909_SP2019FT.pdf(参照日:2022.3.31).
- [2] Watson, E. J., The Radial Spread of a Liquid Jet over a Horizontal Plane, Journal of Fluid Mechanics, vol. 20, no. 3, 1964, pp. 481-499.
- [3] Gabour L. A., Heat Transfer to Turbulent and Splattering Impinging Liquid Jets,
 B. S. Thesis in Mechanical Engineering, MIT, Cambridge, MA. 1991,
 https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/13053/26237930-MIT.pdf?sequence=2&i
 sAllowed=y (参照日: 2022.3.31)
- [4] Bohr, T., Dimon, P. and Putkaradze, V., Shallow-water Approach to the Circular Hydraulic Jump, Journal of Fluid Mechanics, vol. 254, 1993, pp. 635-648.
- [5] Watanabe, S., Putkaradze, V., and Bohr, T., Integral Methods for Shallow Freesurface Flows with Separation, Journal of Fluid Mechanics, vol. 480, 2003, pp. 233-265.
- [6] Liu, X. and Lienhard, J. H. V., The Hydraulic Jump in Circular Jet Impingement and in Other Thin Liquid Films, Experiments in Fluids, vol.15, no.2, 1993, pp. 108-116.
- [7] Kondo M., A Physically Consistent Particle Method for Incompressible Fluid Flow Calculation, Comput. Part. Mech. 8, 2021, pp. 69-86.
- [8] Smagorinsky J., General Circulation Experiments with the Primitive Equations: I. The Basic Experiment, Monthly Weather Rev., vol. 91, no. 3, 1963, pp. 99-164.
- [9] John H., Lienhard V., Heat Transfer by Impingement of Circular Free-surface Liquid Jets, 18th National & 7th ISHMT-ASME Heat and Mass Transfer Conference, IIT Guwahati, India, 2006, 16p.
- [10] Ranz W. E., Evaporation from Drops, Parts I & II, Chem. Eng. Prog., vol. 48, 1952, pp. 141-146.
- [11] Ramacciotti M., Journeau C., Sudreau F., Cognet G., Viscosity Models for Corium Melts, Nucl. Eng. Des., vol.204, no.1-3, 2001, pp. 377-389.
- [12] M. Pellegrini et al, Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, Summary Report, Nuclear Safety, 2021, https://www.oecdnea.org/jcms/pl_60763/benchmark-study-of-the-accident-at-the-fukushima-daiichinuclear-power-plant (参照日:2022.3.31).
- [13] 原田耕司,ジオポリマーの特性と施工事例,西松建設技報,vol. 39, 2015, 6p.
- [14] 富士電機株式会社、ジオポリマーによる廃棄物封じ込め技術、2016.
- [15] 河尻留奈, 国枝稔, 上田尚史, 中村光, ジオポリマーの基礎物性と構造利用に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, vol. 33, no. 1, 2011, pp. 1943-1948.
- [16] 工藤勇,小川徹,末松久幸,寺澤俊春,放射線遮蔽体及びその製造方法,日本特許番号: 特開 2017-151025,公開日(公表日):2017年08月31日.

- [17] Amec Foster Wheeler, 富士電機株式会社, チェコ・スロバキアで実績のある固化材「SIAL」 のご提案 2016年4月, https://www.fujielectric.co.jp/products/nuclear/topics/2016/nuclear_2016_02.pdf (参照日: 2022.3.31).
- [18] B. Majidi, Geopolymer Technology, from Fundamentals to Advanced Applications: A Review, Advanced Performance Materials, vol.24, no.2, 2009, pp. 79-87.
- [19] 東京電力ホールディングス株式会社, 特定原子力施設放射性廃棄物規制検討会(第5回) 資料2 水処理二次廃棄物の処理にむけた検討状況 2017年2月10日, https://www.nsr.go.jp/data/000178233.pdf(参照日: 2022.3.31).
- [20] Y. Kumagai, A. Kimura, M. Taguchi, R. Nagaishi, I. Yamagishi and T. Kimura, Hydrogen Production in Gamma Radiolysis of the Mixture of Mordenite and Seawater, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 50, no. 2, 2013, pp. 130-138, https://doi.org/10.1080/00223131.2013.757453.
- [21] 上松敬禧,中村潤児,内藤周弌,三浦弘,工藤昭彦,応用化学シリーズ6,触媒化学,朝 倉書店,2004,184p.
- [22] 日本原子力研究開発機構,燃料デブリの処理・処分に関する予察的調査報告書 平成 27 年 度, 2016.
- [23] 小島和夫,小林賢一,水素吸蔵合金の基礎と応用,資源処理技術,vol.46, no.2, 1999, pp.75-81, https://doi.org/10.4144/rpsj1986.46.75.
- [24] 日本原子力研究開発機構 湿式分離プロセス化学グループ, 再処理プロセス・化学ハンド ブック第2版, JAEA-Review 2008-037, 2008, https://doi.org/10.11484/jaea-review-2008-037, 702p.
- [25] 電力中央研究所, 軽水炉高熱焼度燃料の不溶解残渣特性の燃焼解析による評価 T91022, 電力中央研究所報告書, 1992, 26p., https://criepi.denken.or.jp/hokokusho/pb/reportDownload?reportNoUkCode=T91022&t enpuTypeCode=30&seqNo=1&reportId=3058(参照日: 2022.3.31).
- [26] 奥村啓介, 岡本力, 軽水炉使用済み燃料の核種インベントリ, JAEA-Data/Code 2011-020,
 2012, 193p., https://doi.org/10.11484/jaea-data-code-2011-020.
- [27] 奥村啓介, 杉野和輝 他, JENDL-4.0 に基づく ORIGEN2 用断面積ライブラリセット: ORLIBJ40, JAEA Data/Code 2012-032, 2013, 148p., https://doi.org/10.11484/jaeadata-code-2012-032.
- [28] 大石佑治, 黒崎健, 菅原徹 他, Mo-Ru-Rh-Pd 合金の酸化挙動の熱力学的評価, 日本原子 力学会和文論文誌, vol.11, no.1, 2012, pp. 30-36, https://doi.org/10.3327/taesj. J11.010.
- [29] 物質・材料研究機構, 無機材料データベース (AtomWork), https://crystdb.nims.go.jp/index.html (参照日:2022.3.31).
- [30] Cantarel, V. et al., Geopolymer and Ordinary Portland Cement Interface Analyzed by Micro-Raman and SEM, Journal of Nuclear Science and Technology, https://doi.org/10.1080/00223131.2021.2016510.

- [31] M. Kondo, A Physically Consistent Particle Method for Incompressible Fluid Flow Calculation, Computational Particle Mechanics, vol. 8, 2021, pp. 69-86, https://doi.org/10.1007/s40571-020-00313-w.
- [32] M. Kondo, T. Fujiwara, I. Masaie, J. Matsumoto, A Physically Consistent Particle Method for High-viscous Free-surface Flow Calculation, Computational Particle Mechanics, 2022, https://doi.org/10.1007/s40571-021-00408-y.
- [33] 近藤雅裕, 松本純一, 高粘性非圧縮 MPH 法を高速化する圧力代入型陰解法, 日本計算工 学会論文集, vol. 2021, p. 20210016, 2021, https://doi.org/10.11421/jsces. 2021. 20210016.
- [34] Yildirim A. C., Characterization of Sodium Activated Metakaolin Based Geopolymers for Long-Term Stability and Sorption Mechanisms [Master thesis], The University of Tokyo, 2021.
- [35] RRUFF Project Website Containing an Integrated Database of Raman Spectra, X-ray Diffraction and Chemistry Data for Minerals, Anatase, https://rruff.info/anatase/display=default/R120013 (参照日:2022.3.31).
- [36] Caggiani M. C., Coccato A., Barone G., Finocchiaro C., Fugazzotto M., Lanzafame G., Occhipinti R., Stroscio A., Mazzoleni P., Raman Spectroscopy Potentiality in the Study of Geopolymers Reaction Degree, J. Raman Spectrosc., vol. 53, no. 3, 2022, pp. 617-29.
- [37] RRUFF Project Website Containing an Integrated Database of Raman Spectra, X-ray Diffraction and Chemistry Data for Minerals, Quartz, https://rruff.info/quartz/display=default/X080015 (参照日:2022.3.31).
- [38] Finocchiaro C., Barone G., Mazzoleni P., Leonelli C., Gharzouni A., Rossignol S., FT-IR Study of Early Stages of Alkali Activated Materials Based on Pyroclastic Deposits (Mt. Etna, Sicily, Italy) Using Two Different Alkaline Solutions, Constr. Build. Mater., vol. 262, 2020, 120095.
- [39] 廃炉環境国際共同研究センター,東京大学,燃料デブリ取出し時における放射性核種飛 散防止技術の開発(委託研究);令和2年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推 進事業 JAEA-Review 2022-010, 155p., 2022, https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-010.
- [40] Li G., Liu M., Duan G., Chong D., Yan J., Numerical Investigation of Erosion and Heat Transfer Characteristics of Molten Jet Impinging Onto Solid Plate with MPS-LES Method, Int. J. Heat Mass Transfer, vol. 99, 2016, pp. 44-52, https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.03.090.
- [41] Yokoyama R., Kondo M., Suzuki S., Okamoto K., Analysis of Molten Metal Spreading and Solidification Behaviors Utilizing Moving Particle Full-implicit Method, Front. Energy, vol.15, 2021, pp.959-973, https://doi.org/10.1007/s11708-021-0753-0.

- [42] M. Johnson, A. Denoix, V. Bouyer, H. Goda, S. Kamohara, J. Takeuchi, L. Brissonneau, C. Journeau, High-temperature Ex-vessel Corium Spreading: Part 1: Experimental Investigations on Ceramics and Sacrificial Concrete Substrates, J. Nucl. Sci. Technol., vol.59, no.4, 2022, pp. 446-458, https://doi.org/10.1080/00223131.2021.1977199.
- [43] M. Johnson, T. Schiano, A. Denoix, V. Bouyer, C. Journeau, High-temperature Exvessel Corium Spreading: Part 2: Scaling Principles for Gravity-viscous Spreading with Slip at the Melt-substrate Interface, J. Nucl. Sci. Technol., vol.59, no.4, 2022, pp.459-471, https://doi.org/10.1080/00223131.2021.1978895.
- [44] 原子力規制庁,廃棄物確認に関する運用要領 平成 26 年 3 月, 2014, 186p, https://www.nra.go.jp/data/000028128.pdf(参照日:2022.3.31).
- [45] 廃炉環境国際共同研究センター,東京大学,燃料デブリ取出し時における放射性核種飛 散防止技術の開発(委託研究);令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推 進事業 JAEA-Review 2020-043, 116p., 2021, https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-043.

This is a blank page.