

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(C)（特設分野研究）

研究期間：2018～2020

課題番号：18KT0064

研究課題名（和文）除染廃棄物仮置場の適正管理に向けたシート状高分子資材の劣化メカニズムの解明

研究課題名（英文）Study for degradation mechanism of sheet-like polymer materials for proper management of temporary storage sites of removed soil

研究代表者

高橋 勇介（Takahashi, Yusuke）

国立研究開発法人国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センター・特別研究員

研究者番号：70792547

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：福島県内の除染廃棄物仮置場で使用されている高分子資材、特に除染廃棄物の保管容器（耐候性大型土のう）の長期耐久性および劣化メカニズムを調査した。耐候性大型土のう吊ベルトの引張試験の結果、6年遮光保管された容器が実使用に十分な強度を保持していた一方で、仮置場で日光曝露された保管容器は紫外線促進曝露試験の結果に基づく想定よりも強度低下が早く進行しており、3年以内にマニュアル基準値を下回るケースが見受けられた。その劣化要因は紫外線だけではなく温度履歴といった別要因の影響が強い可能性があり、官能基や分子量といった分子レベルの変化だけではなく高次の結晶構造変化も引張強さの低下に関係していると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島県内の除染廃棄物仮置場で使用される資材の劣化状況を具体的に明らかにし、その劣化指標および劣化メカニズムについて基礎的な知見が得られた。論文投稿・学会発表に加えて研究成果の一部は福島県が発行する仮置場等技術指針（第6版）に掲載されており、除染廃棄物の適正管理に資する知見を広く発信することが出来たと考える。

研究開始当初に比べ、現在は除染廃棄物保管容器の中間貯蔵施設への集約運搬が着々と進み、福島県内では帰還困難区域を除いて完了しつつある。しかし県内一部地域や県外の仮置場では未だ保管容器は残されており、耐久性への懸念は払拭されていない。仮置場資材耐久性の継続的な調査・知見収集が重要であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The long-term durability and degradation mechanism of polymeric materials used in the temporary storage sites of decontaminated wastes in Fukushima prefecture, especially the storage containers for decontaminated wastes (large weather-resistant sandbags), were investigated. As a result of tensile tests of sling belts of the sandbags, it was found that containers stored in the light-shielded state for six years retained sufficient strength for actual use, while those exposed to sunlight in the temporary storage sites deteriorated faster than expected based on the results of accelerated UV exposure tests, and in some cases fell below the manual standard value within three years. Our experimental results indicated that the degradation was not only due to UV light, but also to other factors such as temperature history, and that the decrease in tensile strength is related to crystalline structure changes, rather than molecular-scale changes such as functional groups and molecular weight.

研究分野：化学工学

キーワード：除染廃棄物仮置場 高分子資材 劣化メカニズム 耐候性大型土のう ジオシンセティックス ベルト 引張試験 結晶構造解析 熱分析

## 0 様 式 C - 1 9、F - 1 9 - 1、Z - 1 9 ( 共通 )

### 1 . 研究開始当初の背景

福島第一原発事故に伴った除染により発生する膨大量の除染廃棄物は、「除染廃棄物仮置場」において、環境省除染関係ガイドラインおよび福島県仮置場等技術指針等に基づき保管されてきた<sup>1,2)</sup>。また、これら除染廃棄物については、中間貯蔵施設へ搬出することとなっており、搬出までの間の安全な仮置場管理が求められていた。しかし、2017 年の時点で、中間貯蔵施設への搬出が完了したのはごく一部にすぎず<sup>3)</sup>、除染が開始された時点では 3 年間とされていた除染廃棄物仮置場での保管期間は、本研究の開始当初の段階で、既に長期化していた。さらに、保管期間の長期化に伴い、除染廃棄物が封入された保管容器(フレキシブルコンテナ、耐候性大型土のう等)をはじめとする、シート状高分子資材の耐久性に対する懸念が顕在化していた。具体的には、仮置場で使われている資材は、多くの場合 3 年以上の供用が想定されておらず、実際に、一部の現場では、資材の破損事例が報告されていた。よって、円滑な除染廃棄物管理の為に、長期的な視点でシート状高分子資材の耐久性を調査することが強く求められていた。

### 2 . 研究の目的

紫外線・雨・気温差といった複合的な刺激を受ける各種の高分子材料(自動車、建築物、土木構造物等)の劣化に関する知見は、メーカー等を中心に蓄積されている。しかし「仮置場資材という過去に例のない用途で」「当初予定を大幅に超過して供用されている」という状況下でシート状高分子資材が劣化するという事象は、今回の除染によって初めて生じたものであり、その劣化メカニズムについて具体的且つ学術的に検討された事例は見当たらない。そこで本研究では、仮置場管理に使用されるシート状高分子資材の劣化指標および劣化メカニズムを明らかにし、その寿命を予測するための知見を収集することを目的とした。

### 3 . 研究の方法

#### ( 1 ) 試料の準備

##### 仮置場供用品

福島県内の市町村によって管理された仮置場等で約 2~6 年供用されたフレキシブルコンテナおよび耐候性大型土のうを回収し、その容器生地および吊ベルトから試験片を作製した。保管容器の使用状況は仮置場によって異なるが、本研究では、遮光保管された耐候性大型土のうおよびフレキシブルコンテナと、日光曝露された状態で保管された耐候性大型土のうを回収した(図 1)。ただし、仮置場でとりわけ破損や強度低下が見られた耐候性大型土のうの吊ベルト(ポリプロピレン製)に着目して調査を行った。以下では、試験対象の耐候性大型土のう 5 種類を、それぞれ、A、B、C、D、E と呼称する。



図 1 福島県内除染廃棄物仮置場と保管容器(耐候性大型土のう)

#### 紫外線促進曝露品(耐候性試験)

( 1 ) で回収した容器と同規格・同メーカーの未使用品に対して、カーボンアーク灯式耐候性試験機<sup>4)</sup>を使用した紫外線促進曝露を行った。曝露条件は JIS Z 1651 の耐候性試験 B 法に準じた<sup>5)</sup>。なお、促進曝露 300 時間は屋外使用 1 年に相当するとされており<sup>6)</sup>、本研究では 3 種類の曝露時間(900、1500、3000 時間)で処理した。また、試験対象は耐候性大型土のう 2 種類(A、B)とした。

なお、後述の 4 ( 3 ) では、未使用品の A の吊ベルトにメタルハライドランプ耐候性試験機による紫外線照射を 500 時間行ったものを紫外線促進曝露品とした。

#### ( 2 ) 力学的強度の評価

( 1 ) で準備した保管容器吊ベルトに対して、100 kN 材料試験機(Instron、5582 型)による引張試験を実施し、引張強さを求めた(図 2)。試験片の作製条件および試験条件は耐候性大型土のう<sup>6)</sup>の規格に準じ、繰り返し数は 3 とした。



図2 耐候性大型土のう吊ベルトの引張試験の手順

### (3) 化学分析・構造解析

仮置場資材の劣化要因および劣化メカニズムを検証するため、各種分析を実施した。本報告では、走査型電子顕微鏡 (SEM)、示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA)、広角 X 線散乱 (2D-WAXS)、示差走査熱量測定 (DSC)、小角 X 線散乱 (SAXS) の分析結果について記述する。

## 4. 研究成果

### (1) 力学的強度の評価

吊ベルトの引張試験の結果を図3にまとめる。カーボンアーク紫外線促進曝露処理を最大3000時間 (屋外使用10年相当) 施した場合であっても、全試料で耐候性大型土のう基準値 (30 kN<sup>6)</sup>) と同程度の強度が保持されていることが確認された。

一方で、仮置場で日光曝露された一部の吊ベルトについて、同基準値を下回る場合があった。例えば、2.7年日光曝露されたBの吊ベルトの引張強度は15.6 kNであり、基準値の約半分であった。これは、耐候性試験の結果から推測される劣化速度の約9倍である。一方で、遮光保管されたDの吊ベルトは、約6年経過した後も十分な強度を保持していた。またCの吊ベルトのように、長期間の日光曝露の後でも強度を保持しているケースも見られた。

以上の結果から、仮置場で日光曝露された耐候性大型土のう吊ベルトは、紫外線促進曝露品に基づく推定よりも速く強度が低下していることが明らかになった。即ち、耐候性試験で想定されている劣化要因 (主に紫外線) とは異なる要因が寄与している可能性が示唆された。よって、これらの保管容器を仮置場で回収する際は、吊上げ時にベルトが破断する可能性を考慮し十分注意して取り扱う必要があることがわかった。

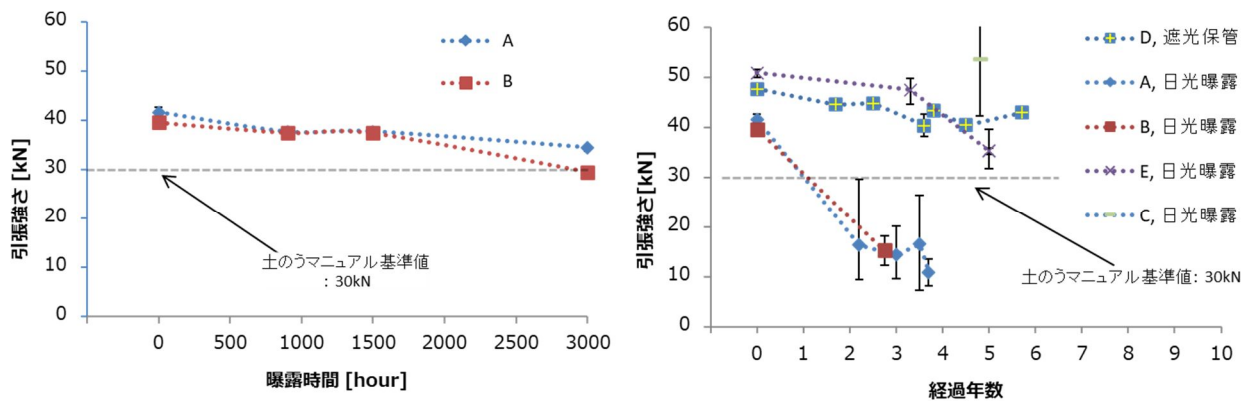


図3 耐候性大型土のう吊ベルトの引張強さ (左: カーボンアーク紫外線促進曝露品、右: 仮置場現地供用品)

### (2) 劣化指標の探索

(1)の結果から、仮置場資材が大きく強度低下し得ることが明らかになったが、吊ベルトの引張試験は大きい試験片を要する破壊試験であり、除染廃棄物保管に用いる資材の劣化状況を判定する上で、都度、引張試験を実施することは実質的に不可能である。そこで、資材の劣化状況を判定する手法として、より微小領域に着目した分析方法について調査した。ただし、本研究の過程で、高分子の劣化評価にしばしば用いられるフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) およびゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による分子量測定では、未使用品と劣化した仮置場供用品の間に明確な差異が検出されなかったことから、以下ではその他の分析方法について記述する。

耐候性大型土のう(A)の吊ベルトの走査電子顕微鏡 (日本電子、JSM-6010LA) による試料表面および断面の観察結果を図4に示す。断面 SEM 観察においては試験片をエポキシ樹脂の内部に埋め込み、自動研磨装置 (Buehler、Automet 300) によって削り出した試料断面を観察した。また、前処理として白金蒸着を行った。Aの紫外線促進曝露3000時間の試料は、表面が比較的

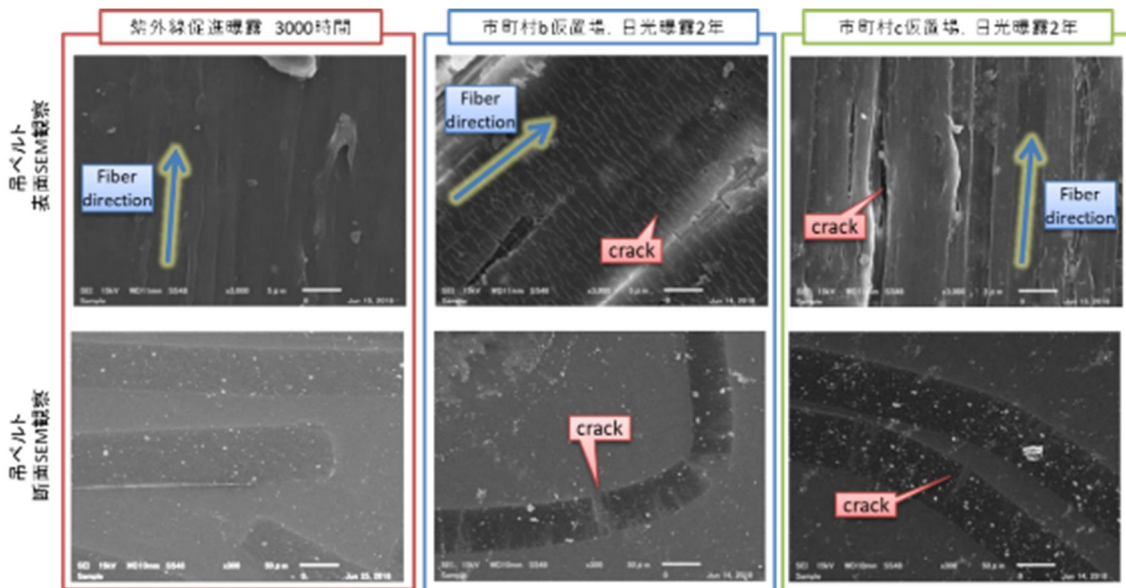


図4 耐候性大型土のう(A)吊ベルトのSEM写真

平滑であるのに対して、仮置場で日光曝露された A は、幅 0.1~1 μm 程度のクラックが無数に発生していることが確認された。土のう製品はポリプロピレンのフラットヤーンで構成されており、新品の土のう生地や吊ベルトであっても繊維方向に平行なクラックは若干量存在する。しかし、日光曝露された保管容器ではクラックのサイズと量が大きく増大しており、繊維方向に垂直なクラックの発生も確認されている。また、紫外線促進曝露 3000 時間の試料が 30 kN 以上の強度を保持している一方で、クラックの発達した A の仮置場供用品は明確な強度低下を示している。以上の観察結果から、耐候性大型土のうのクラック発達状態とその力学的強度には一定の相関関係があると推測される。

2D-WAXS 測定においては、X 線回折装置 (Rigaku, SmartLab) を用いて A の吊ベルトの結晶構造を評価した。その結果、各試験片の  $2\theta$  プロファイルから、ポリプロピレンの  $\alpha$  晶由来のピークが確認された。さらに、波形分離により結晶成分由来のピーク面積 ( $S_c$ ) および非晶成分由来のピーク面積 ( $S_a$ ) を求め、結晶化度  $X_c = S_c / (S_c + S_a)$  を算出した。その結果、生地に関しては、結晶化度と引張強さに一定の負の相関が見受けられ、結晶化度は保管容器生地の劣化状態を評価する指標となり得ることが示唆された<sup>7)</sup>が、一方でベルトでは同様の相関は認められなかった。なお、このような生地とベルトとの差異は、表面粗さと引張強さとの関係<sup>8)</sup>においても確認された。

次に TG-DTA 測定においては、示差熱-熱重量同時測定装置 (Rigaku, TG-DTA8122) にて空気雰囲気下、昇温速度 10 °C/min で室温から 500 °C までの熱重量変化を測定することで、熱安定性を評価した。吊ベルトの熱分析によって得られた重量変化率曲線を用いて、未使用品と日光曝露品で比較したところ、引張強さと分解開始温度に一定の相関が見られた(図5)。このことから、本分析法が仮置場の土のう吊ベルトの劣化状態を評価する指標となり得ることが示唆された。ただし、図5において、紫外線促進曝露品は、日光曝露品と同等の分解開始温度を示したにもかかわらず、引張強さは日光曝露品よりも大きな値を示しており、紫外線促進曝露品に同じ劣化指標は適用できないと考えられる。

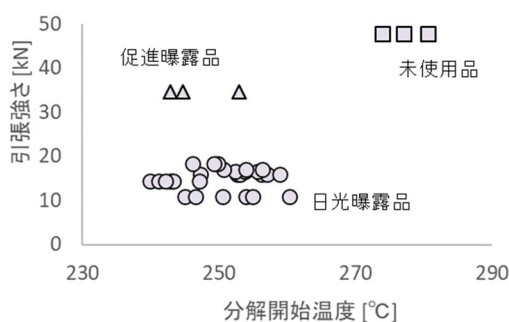


図5 耐候性大型土のう(A)吊ベルトのTG-DTA分解開始温度と引張強さの関係

### (3) 仮置場資材の劣化要因・劣化メカニズムの考察

劣化メカニズムを考察するためには、(1)で述べた通り、耐候性試験条件では想定されていない劣化要因についても検討する必要がある。分析対象である耐候性大型土のうの吊ベルトにおいては、「吊上げによるひずみ」や「温度履歴」による影響が考えられる。

まず、ひずみによる影響を検討するため、10kNの予荷重を30秒間×5回付与した吊りベルトにメタルハイドランプ耐候性試験機による紫外線照射を500時間行い、予荷重をかけずに同様の紫外線照射を行った試料と引張強さを比較した。その結果、両者の強度低下率はどちらも18%程度であり、吊上げひずみによる劣化への影響は軽微であると推測された。

次に、メタルハイドランプ紫外線照射を 500 時間行った吊ベルトと仮置場において日光曝露された吊りベルトをフラットヤーン (FY) に分解し (図 6)、引張試験を行った。その結果、



図 6 耐候性大型土のう吊ベルトをフラットヤーンに分解する手順

紫外線促進曝露品は曝露面の FY に劣化が集中したのに対し、仮置場供用品は全ての FY が同程度の劣化を示した。即ち、両者で引張強さの厚さ方向の分布傾向が異なることが明らかになった。

以上の試験結果から、仮置場資材の劣化には、紫外線のような“異方的”外部刺激よりも、温度履歴といった別の“等方的”外部刺激が大きく寄与していると考えられる。

さらに、A の吊ベルトの示差走査熱量測定 (DSC) (NETZSCH, DSC 200 F3 Maia を使用) によって、紫外線促進曝露品と仮置場供用品の DSC プロファイル、すなわち PP 結晶構造の差異が示され (図 7) また小角 X 線散乱測定 (SAXS, Rigaku Nano-Viewer を使用) から、仮置場供用品にラメラ長周期の変化、即ち結晶構造の乱れが示唆された。これらの分析結果から、官能基や分子量といった分子レベルの変化というよりもむしろ、高次の結晶構造の変化が、引張強さの低下に関係していると考えられる。

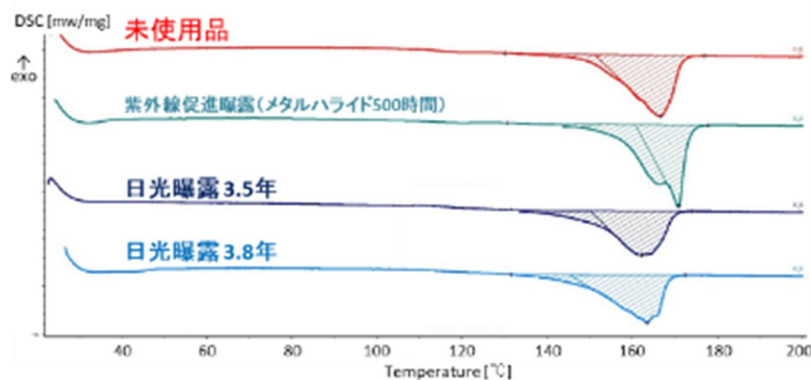


図 7 耐候性大型土のう (A) 吊ベルトの DSC プロファイル

#### 引用文献

- 1) 環境省：除染関係ガイドライン (平成 25 年 5 月 第 2 版 (平成 30 年 3 月追補))、2018、[http://josen.env.go.jp/material/pdf/josen-gl-full\\_ver2\\_supplement\\_1803.pdf](http://josen.env.go.jp/material/pdf/josen-gl-full_ver2_supplement_1803.pdf) (2021 年 6 月 17 日に最終閲覧)
- 2) 福島県：仮置場等技術指針 (第 6 版)、2019、<https://www.pref.fukushima.lg.jp/uploaded/attachment/362034.pdf> (2021 年 6 月 16 日に最終閲覧)
- 3) 環境省：中間貯蔵施設情報サイト、除去土壌等の輸送について、<http://josen.env.go.jp/chukanchozou/transportation/> (2021 年 6 月 17 日に最終閲覧)
- 4) 日本工業標準調査会: JIS B 7753 「サンシャインカーボンアーク灯式の耐光性試験機及び耐候性試験機」、2007.
- 5) JIS Z 1651:2008 「非危険物用フレキシブルコンテナ」ほか
- 6) 財団法人土木研究センター「耐候性大型土のう積層工法」設計・施工マニュアル、2012.
- 7) 高橋勇介, 西村正樹: マテリアルライフ学会第 25 回春季研究発表会予稿集, 10-11, 2021.
- 8) 高橋勇介, 西村正樹: 化学工学会第 84 回年会講演要旨集, D216, 2020.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Takahashi, H. Sawai, M. Nishimura	4. 巻 1
2. 論文標題 Study on Long-term Durability of the Polymeric Materials Used at Temporary Storage Site in Fukushima Prefecture	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 18th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering 2019	6. 最初と最後の頁 82
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高橋勇介
2. 発表標題 除去土壌等保管容器の長期保管に伴う特性変化に関する調査研究(第2報)
3. 学会等名 第8回環境放射能除染研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋勇介
2. 発表標題 福島県内除去土壌保管に用いる高分子シート材の耐候性に係る調査研究（第2報）
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第24回春期研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋勇介
2. 発表標題 福島県内仮置場における除去土壌等長期保管時の資材耐久性に関する調査研究（第3報）
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Takahashi
2. 発表標題 Study on Long-term Durability of the Polymeric Materials Used at Temporary Storage Site in Fukushima Prefecture
3. 学会等名 18th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋勇介
2. 発表標題 福島県内除去土壌等の長期保管に伴う高分子資材の耐候性に関する調査研究
3. 学会等名 プラスチック成型加工学会秋季大会 (成形加工シンポジア '18)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋勇介
2. 発表標題 福島県内除去土壌保管に用いる高分子シート材の耐候性に係る調査研究
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第23回春期研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋勇介
2. 発表標題 福島県内仮置場における除去土壌等長期保管時の資材耐久性に関する調査研究 (第2報)
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

福島県仮置場等技術指針（第6版）  
<https://www.pref.fukushima.lg.jp/site/portal/kariokiba-gi-jutsushishin.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	西村 正樹  (Nishimura Masaki)  (00416249)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任 研究員   (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------