

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02668

研究課題名（和文）Si同位体を用いた試験による高レベルガラス固化体超長期溶解挙動の基礎科学的評価

研究課題名（英文）Scientific understanding of long-term corrosion of HLW glass by corrosion tests with Si-isotope

研究代表者

稲垣 八穂広（Inagaki, Yaohiro）

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80203199

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 8,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の地層処分における超長期にわたる放射性核種閉込め性能について、より現実的で信頼性の高い評価を行うための「科学的基礎」の確立を目的とし、新しく開発した「マイクロチャネル流水試験法」および「Si-29同位体」を用いたガラス固化体の溶解/変質試験により、これまで精密な測定が困難であった様々な環境条件下でのガラス溶解速度を精密に測定評価した。これらの結果を基にガラス溶解の速度論的評価を行い、ガラス固化体の溶解速度を律速するメカニズムがこれまでのシリカの一次溶解則の様な単一の素反応ではなく、複数の素反応が複雑に相関する過程であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子力発電で発生する高レベル放射性廃棄物は、化学的に安定な形態であるガラス固化体とし、最終的には安定な深地層中に埋設処分（地層処分）される計画である。地層処分の十分な安全性を確認する上で、ガラス固化体の放射性廃棄物保持性能、すなわちガラスの地下水への溶解速度を正確に評価することが重要になる。ガラスの溶解速度は温度、地下水組成、pH等の環境条件により複雑に変化するため、様々な環境条件下でのガラス溶解速度を正確に測定し体系的に評価することが必要となる。本研究では、これまで測定されていなかった様々な環境条件下での溶解速度を新たな試験手法を用いて正確に測定評価し、安全性確認のための基礎データを拡充した。

研究成果の概要（英文）：The purpose of the present study is to establish the scientific basis for evaluation of the long-term performance of nuclear waste glass under geological disposal. The corrosion tests were performed for a simulated waste glass to evaluate the dissolution rate under various environmental conditions by using a newly developed Micro-channel flow-through test method and Si-29 isotope, and several new data were obtained on the glass dissolution rate as a function of environmental parameters. These data suggested that several kinds of elementary reactions proceed simultaneously with relations by each other to control the glass dissolution rate, which means that environmental parameters can affect the mechanism controlling the glass dissolution complicatedly.

研究分野：原子力工学

キーワード：高レベルガラス固化体 地層処分 性能評価 ガラス溶解・変質 速度論的評価 マイクロチャネル流水試験 Si-29同位体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃棄物の地層処分では数万年以上の超長期にわたる安全性能を評価する必要があり、処分場を構成する各種バリア材（人工バリア：ガラス固化体・オーバーパック（炭素鋼）・緩衝材（粘土）、天然バリア：地層・鉱物）の超長期にわたる性能を評価することが求められるが、このような超長期の性能は直接的には評価できないため、工学的な評価に加えて現象の「基礎科学的な理解」に基づく評価とモデリングが必要不可欠となる。

各種バリア材の中で「ガラス固化体」は放射性核種（以後、「核種」と表記）をホウケイ酸ガラス中に固定化した廃棄体であり、核種の生物圏への移行を抑制する第一障壁として数万年以上の超長期にわたり核種を固化体中に閉込める役割を担う。ここで、ガラス固化体は他のバリア材とは異なり、核種を「固溶」という形でガラスネットワーク中に分子／原子レベルで閉込めるという特徴を持つ。即ち、仮にガラス固化体が機械的に破壊されたとしても核種は散逸することなくガラスネットワーク中に保持されることから、ガラス固化体は核種放出抑制の最終的な掘り所ともなるバリアであり、その核種閉込め性能の十分な評価は地層処分の信頼性を向上させる上で大きな役割を持つ。

ガラス固化体は30種以上の元素を含む複雑な組成持ち、様々な素反応（イオン交換、水和溶解、凝集、析出、拡散、等）が関する複雑な溶解挙動を示すことから、その超長期溶解挙動評価については、評価手法を含めた科学的基盤がまだ十分に確立されておらず、現時点での世界共通の研究課題となっている。超長期溶解挙動の「基礎科学的な理解」には、ガラス溶解機構の十分な理解とそれに基づく速度論的評価が基礎となる。また、我が国においては処分サイトが未定で処分環境が特定できず、さらに超長期の時間経過により環境が変化する可能性もあることから、様々な環境条件（溶液組成、pH、温度、反応時間、等）での挙動を体系的に整理して評価することも必要である。これらのことから、近年、仏国、米国、英国を中心に、ガラス溶解の基礎科学的現象理解から実際の処分時の超長期にわたる性能を導き出すための多角的な研究が活発に進められている。しかしながら、我が国では短期の溶解試験で得られたガラス溶解速度データを超長期に外挿するという単純な工学的評価に留まっており（約20年前の研究成果）、他国と連携・協力して性能評価を進展させるための独自の基礎科学研究を進展させることが望まれる。

### 2. 研究の目的

ガラス固化体の溶解挙動はガラス組成に加えて接触する地下水の組成、pH、温度等の環境条件によっても複雑に変化する。従って、ガラス固化体の溶解速度評価およびその基礎となる溶解速度式の構築には、様々な環境条件におけるガラス溶解速度に関する精密な測定データの体系的な整備が必要である。しかしながら、これまでの溶解試験法ではガラス溶解の進行に伴って溶液特性（pH、組成）や反応表面積が有為に変化し、任意の一定環境条件における溶解速度を正確に測定できないことから、十分なデータが整備されていない状況であった。このことから、申請者らは任意の一定環境条件においてガラス溶解速度を正確かつ精密に測定するための試験法（マイクロチャンネル流水試験法）を開発し、ガラス固化体の溶解速度の環境条件依存性について精密かつ体系的な測定評価を進めている。

このようなガラス溶解速度の環境条件依存性評価を更に進展させるには、ガラスの主成分であり、また、地下水中の主要溶存成分でもあるシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）が溶存した溶液条件でのガラス溶解速度を詳細に測定評価し、また同時にガラス表面に生成・成長する表面変質層（主にケイ酸塩鉱物）の挙動とガラス溶解速度に及ぼす影響を詳細に評価することが必要となる。しかし、シリカ溶存溶液条件ではガラスから溶解したSiと溶液中に元々存在するSiを区別できないため、ガラスマトリクスの主成分であるSiの溶解速度からガラスの溶解速度を直接評価することが出来なかった。本研究では、Si-29同位体を溶解させたシリカ溶存溶液を用いてマイクロチャンネル流水試験法によるガラス溶解／変質試験を行う事で、ガラスからのSi（Si-28）溶解量を溶液中に元々存在するSi（Si-29）と区別して測定・定量し、ガラス溶解速度の溶存シリカ濃度依存性を精密かつ体系的に評価することを目的とする。また、得られた結果を基にガラス溶解速度の環境条件依存性を体系的に評価すること（速度論的評価）を目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) ガラス固化体試料

ガラス固化体性能評価のための国際ワークショップ（International Workshop on Long-Term Glass Corrosion Issues, 2009-Present）において開発された国際標準6成分模擬ガラス固化体（ISG: International Simple Glass）を試料とした（Y.Inagaki, et.al, International Journal of Applied Glass Science, Vol.4, No.4, pp.317-327, 2013.）。

#### (2) マイクロチャンネル流水試験法によるガラス溶解／変質試験

上記のガラス固化体試料についてシリカ溶存溶液条件でのガラス溶解／変質試験をマイクロチャンネル流水試験法により実施した。マイクロチャンネル流水試験法の概略を図1に示す。ガラス試料と反応させる溶液（反応溶液）は、Si-29濃縮シリカ試薬（Si-29(99.21%), Si-28(0.14%)）を

用いたシリカ溶存溶液とした。Si の天然同位体比は、Si-28(92.18%), Si-29(4.71%), Si-30(3.12%)であり、Si-29 シリカ溶存溶液を用いる事で、ガラスから反応溶液に溶解した Si (Si-28) と元々の溶液中の Si (Si-29) を区別して測定できる。反応後溶液を一定期間毎にサンプリングし、溶液中の各元素濃度 (Si-29, Si-28 を区別) を ICP-MS により測定する事で、ガラスからの各元素の溶解速度・溶解量を時間の関数として得た。マイクロチャネル流水試験では溶液条件を任意の一定値に制御可能であるため、環境条件 (溶液 pH、溶存シリカ濃度、温度、時間、等) をパラメタとしてガラス溶解速度に関する体系的なデータを取得した。また、試験後のガラス試料に形成された表面変質層 (拡散層、ゲル層、析出層) について、レーザー顕微鏡、SEM/EDX、XRD、等を用いて固相分析を実施し、その性状・特性を観察・分析した。

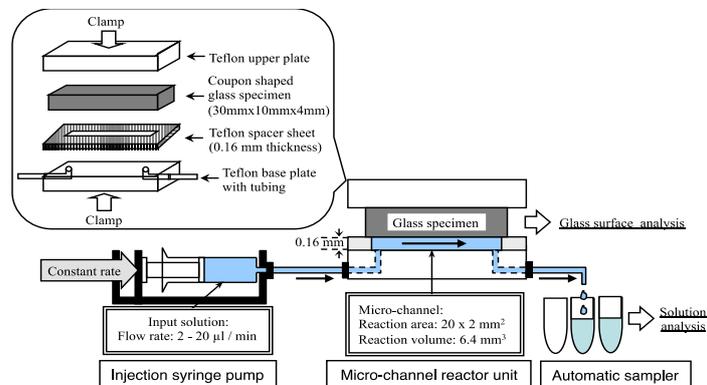


図1 マイクロチャネル流水試験法の概略

(Y.Inagaki, et.al, Int.J.Applied Glass Science, Vol.4, No.4, pp.317-327, 2013.)

#### 4. 研究成果

##### (1) 試験手法の確立

Si-29 シリカ溶存溶液を用いたガラス固化体溶解試験において、マイクロチャネル流水試験に用いるテフロン基盤、テフロンチューブ、PP(ポリプロピレン)シリンジ、PP 容器等の樹脂材料から有意な量の Si-28 が反応溶液中に溶出し、ガラスからの Si 溶解量の測定精度に大きく影響するバックグラウンド (BG) になることが判明した。即ち、この BG (Si-28) を低く抑え、かつ、BG (Si-28) を予め正確に評価することがガラス溶解速度の測定精度を支配する要因となる。従って、これらの樹脂材料を試験前に十分に洗浄するとともに、ガラス試料を装着しない状態のマイクロチャネル流水試験装置に通水する予備的溶解試験を実施し、通水後溶液中の Si-28 濃度分析から BG (Si-28) を装置毎、試験条件毎に正確に評価した。その後、ガラス試料を装着した本試験を実施することで、ガラスからの Si 溶解量および溶解速度を精度良く測定する手法を確立した。ここで、ガラスからの Si 溶解量は反応後溶液中の Si-28 濃度から BG (Si-28) 濃度を差し引くことで求められる。BG (Si-28) の正確な評価は、特に溶存シリカ濃度が高い条件およびガラス溶解速度が遅い条件で重要となる。実際に測定した反応後溶液中の Si-28 濃度と BG (Si-28) 濃度の一例を図 2 に示す。pH9, 70°C の試験条件で溶存シリカ濃度を [Si-29]=10ppm と 40ppm とした場合の結果であり、ガラスから溶解した Si-28 の濃度は反応後溶液中の Si-28 濃度  $C_{Si-28}$  から BG (Si-28) 濃度  $C_{BG(Si-28)}$  を差し引いた値 ( $\Delta C_{Si-28} = C_{Si-28} - C_{BG(Si-28)}$ ) となる。溶存シリカ濃度が [Si-29]=10ppm の場合は反応後溶液中の Si-28 濃度  $C_{Si-28}$  は BG (Si-28) 濃度  $C_{BG(Si-28)}$  に比べて充分に大きいため BG (Si-28) の影響は無視できるが、[Si-29]=40ppm の場合はガラス溶解速度が遅いため  $C_{Si-28}$  は  $C_{BG(Si-28)}$  と同程度の値になり、BG (Si-28) の正確な評価が重要になることが分かる。

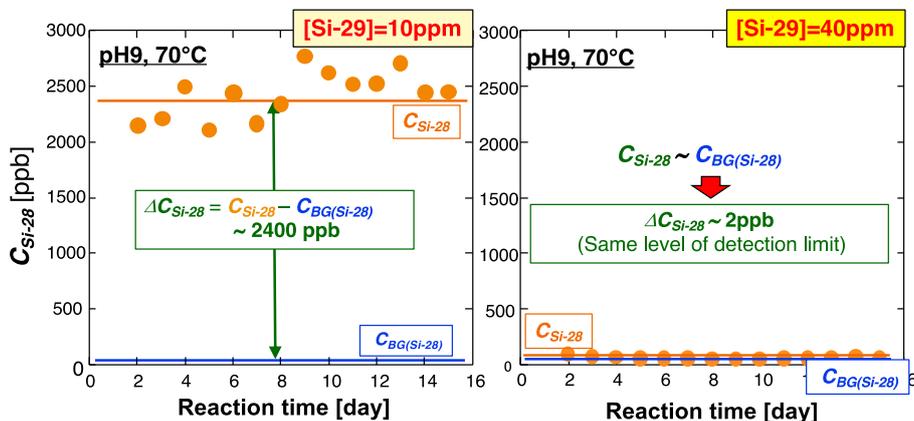


図2 反応後溶液中の Si-28 濃度と BG (Si-28) 濃度の測定結果一例 (ISG ガラス, 溶液 pH9, [Si-29]=10ppm, 40ppm, 70°C)

(2) ガラス溶解速度の溶存シリカ濃度依存性

本研究では ISG ガラスの溶解速度の溶存シリカ濃度依存性について、いくつかの pH、温度条件において測定評価した。その結果の一例を図 3 に示す。図 3 では温度 70°C、pH4, 7, 9 でのガラス溶解速度  $r$  をガラスマトリクスの主要構成元素である Si の規格化溶解速度  $NR_{Si}$  [g/m<sup>2</sup>/d] として、溶存シリカ濃度  $C_{Si}$  に対してプロットしている。ここで規格化溶解速度  $NR$  [g/m<sup>2</sup>/d] は以下の式で定義され、ガラス中の  $i$  元素の重量分率で規格化した溶解速度である。

$$NR_i \text{ [g/m}^2\text{/d]} = (C_i/f_i) (1/\Delta t) (S/V)$$

$C_i$  : 反応後溶液中の  $i$  元素濃度,  $f_i$  : 未反応ガラス中の  $i$  元素重量分率,

$\Delta t$  : 溶液サンプリング時間,  $S$  : 溶液に接触するガラス表面積,  $V$  : 溶液サンプリング体積

図 3(a) から (c) には各 pH における結果を示す。縦軸・横軸のスケールがそれぞれ異なるため溶解速度の絶対値の比較は難しいが、ガラス溶解速度の溶存シリカ濃度依存性は pH により異なる挙動を示すことが分かる。pH7, pH9 においてはガラス溶解速度は溶存シリカ濃度の増加により急激に減少するが、その減少の仕方は溶存シリカ濃度に対して直線的ではなく、一方、pH4 においてはガラス溶解速度は元々小さいが、明確な溶存シリカ濃度依存性を示さないことが分かる。図 3(d) は各 pH における結果を同じスケールにまとめて比較した結果を示す。溶存シリカ濃度がゼロの条件ではガラス溶解速度は pH9 で最も大きく pH4 で最も小さいが、溶存シリカ濃度が 20ppm 以上の条件では pH7, 9 でガラス溶解速度が大きく減少するのに対し、pH4 では大きな変化がないため、pH4 でのガラス溶解速度が最も大きくなることが分かる。

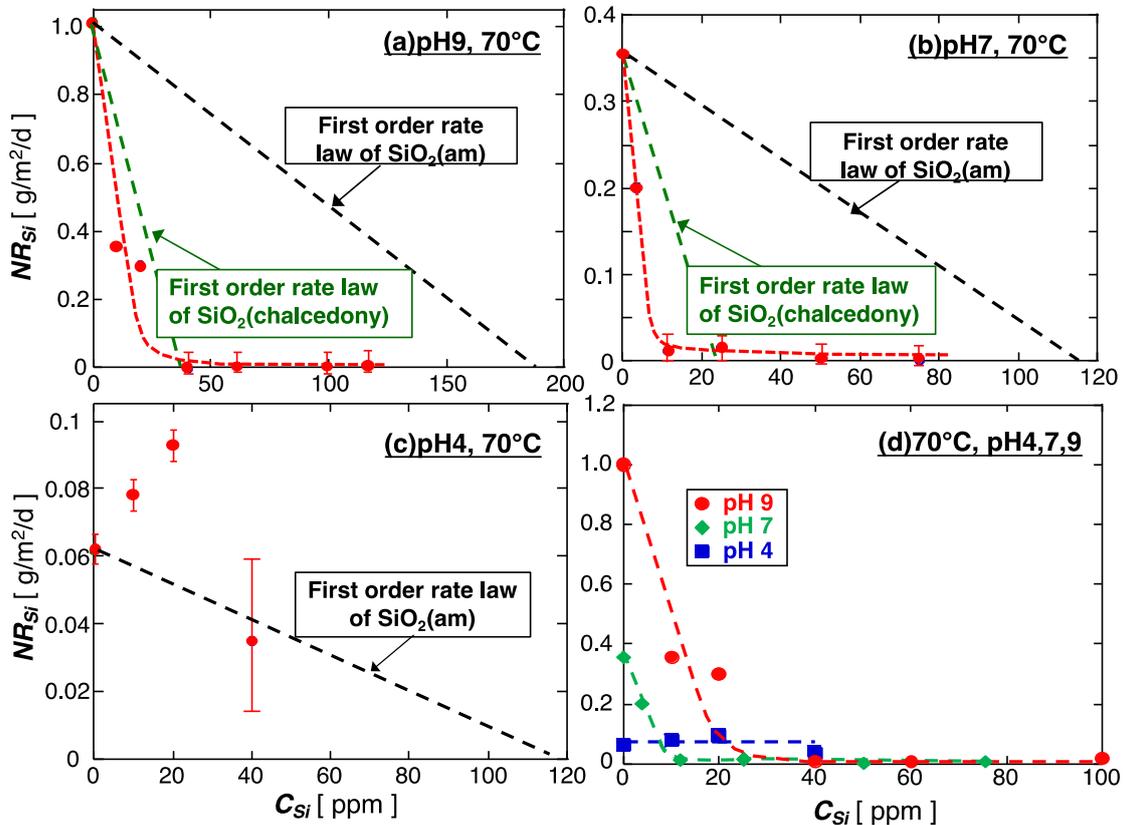


図 3 ISG ガラスの溶解速度の溶存シリカ濃度依存性 (70°C, 溶液 pH4, 7, 9)

(3) ガラス溶解の速度論的評価

ガラス固化体の溶解速度  $r$  [g/m<sup>2</sup>/d] はこれまで、シリカの一次溶解則 ( $SiO_2 + H_2O = H_4SiO_4(aq)$ ) に基づく以下の様な速度式を用いて評価されている。

$$r = r_o(pH, T) [1 - (Q/K)] + r_{residual}$$

$r$  : ガラス固化体の溶解速度 [g/m<sup>2</sup>/d],

$r_o$  : ガラス初期溶解速度 [g/m<sup>2</sup>/d] (pH, Temp 等の関数、ガラス組成に依存)

$r_{residual}$  : 残存溶解速度 [g/m<sup>2</sup>/d] (pH, Temp 等の関数、ガラス組成に依存)

$K$  : ガラス溶解反応のみかけの平衡定数 or 溶存シリカ飽和濃度

$Q$  : イオン活量積 or 溶液中の溶存シリカ ( $SiO_2$ ) 濃度

$T$  : 温度 [K]

ここで、右辺第一項は温度と pH の依存性を考慮した初期溶解速度  $r_0$  と化学親和力  $[1-(Q/K)]$  による溶解を表し、一方、右辺第二項の残存溶解速度  $r_{residual}$  は、ガラス溶解の進行により化学親和力が減少した（溶存シリカ濃度が飽和に近付いた）後も継続する残存溶解速度（residual reaction rate）として、通常、化学親和力に依存しないガラスマトリクスの水和や保護的なガラス表面変質層の生成などの現象が寄与する項であり、超長期溶解速度に対応するものと考えられている。この速度式に従えば、ガラス溶解速度は溶存シリカ濃度（ $Q$  or  $C_{Si}$ ）に対して直線的に低下するはずであるが、今回の温度 70°C における試験結果では図 3 に示す様に直線的には低下しないことが分かった。これはガラス溶解速度がガラスマトリクスの単純な表面反応による溶解に全て支配されるのではなく、それ以外のメカニズムにも支配されることを示唆する。また、弱酸性条件（pH4）では溶存シリカ濃度依存性が見られないことから、ガラス溶解速度を支配するメカニズムが弱酸性条件（pH4）と中性—弱アルカリ条件（pH7, 9）で異なることが示唆される。

#### (4) まとめ

以上の研究結果から、ガラス固化体の溶解速度を律速するメカニズムはこれまでのシリカの一次溶解則の様な単一の素反応ではなく、複数の素反応が複雑に相関する過程であると判断される。また、そのメカニズムは溶液 pH によって複雑に変化する。さらに、複数の素反応が相関しているのであれば、溶解速度を律速するメカニズムは溶液 pH だけではなくて温度や時間等の条件によっても変化することが推察される。

この研究分野の最終目標は「信頼性の高いガラス溶解速度式の構築」である。その基礎となる知見は様々な環境条件を考慮したガラス溶解の速度論的評価の進展であり、そのためには様々な環境条件での正確なガラス溶解速度データの拡充と正確なデータに基づく反応メカニズムの更なる解明が必要不可欠である。本研究では環境条件として「溶存シリカ濃度」と「溶液 pH」に着目してガラス溶解速度データを取得、整理したが、速度論的評価の進展には更に「温度」「時間」「Si 以外の元素の影響」等の環境条件についてもデータの拡充が必要である。従って、今後は本研究で確立した試験手法を用いて更に多くの環境条件でのガラス溶解速度データの取得を進め、それらデータを体系的に整理して速度論的評価を進展させていくことが望まれる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 来海寿宏、稲垣八穂広、出光一哉、有馬立身
2. 発表標題 Si同位体を用いたガラス固化体溶解速度の溶存シリカ濃度依存性評価：pHの影響
3. 学会等名 日本原子力学会2021年秋の大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Inagaki
2. 発表標題 Dissolution rate of simulated nuclear waste glass ISG as a function of solution concentration of Si and pH
3. 学会等名 GOMD2022, American Ceramic Society (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究代表者は、高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の性能評価に関する国際的な共通理解を醸成することを目的に、米国、フランス、ベルギー、英国の研究者らと共同して「ガラス固化体性能評価のための国際ワークショップ (International Workshop on Long-Term Glass Corrosion Issues, 2009-Present)」を設立し、各国の最新の研究成果を共有、議論するとともに、国際協力研究についても議論する会合を年1 - 2回の頻度で開催している。本科学研究費補助金による研究成果の一部は、この国際ワークショップにおいて日本の研究成果として共有され、ガラス固化体の性能評価研究の進展に寄与している。

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

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			
米国	PNNL			
フランス	CEA			
英国	The University of Sheffield			