

[課題番号] 2024105106

中性子利用によるジオポリマー生成過程における水拡散挙動の評価

Evaluation of Water Diffusion Behavior

During Geopolymer Formation Process using Neutrons

イリデリム アニル チャン^{A)}, 鈴木俊一^{B)}

Anil Can Yildirim^{A)}, Shunichi Suzuki^{B)}

^{A)} Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo

^{B)} Institute of Engineering Innovation, School of Engineering The University of Tokyo

Abstract

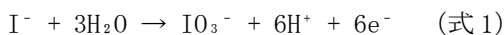
Geopolymers (GP) are amorphous inorganic materials composed of a Si-Al framework structure, and their application in the management of radioactive waste is anticipated. However, to apply GP in the field of nuclear engineering, it is necessary to understand the interactions with various types of radiation and the associated changes in physicochemical behavior. Therefore, this study aims to examine the hydrogen (H₂) generation in a metakaolin-based geopolymer (MKGP) matrix in more detail, using sodium iodide (NaI) as a tracer. To evaluate the effects of NaI concentration, metakaolin content, and temperature, neutron tomography techniques were employed to visualize the structural changes of MKGP under different temperature conditions.

Keyword: Geopolymer, Neutron radiography, Radiation Shielding, Dehydration

1. はじめに

ジオポリマーを用いた燃料デブリ大規模取り出し工法は、福島第一原子力発電所の廃炉に向けたアプローチとして提案されている^[1]。この工法は、まずセメント系材料であるジオポリマーを原子炉圧力容器（以下 Reactor Pressure Vessel: RPV）内に注入し、デブリおよび炉内構造物を一体固化する。その後ワイヤーソー等で炉心シュラウドを含むジオポリマー固化体を切断し、RPV 上部から取り出す工法である。上記工法において、ジオポリマーには可使時間・開口部閉塞、固化体強度、未臨界維持等の性能が要求される。これらすべてに水が関係しているため、ジオポリマーの脱水固化現象の理解は重要となる。

ジオポリマー (GP) は、ケイ素-アルミニウム (Si-Al) 鎖ネットワークによって構成される非晶質の無機構造であり、水酸基を介した縮合反応を通じて形成され、メタカオリン GP (MKGP) は、放射性廃棄物管理分野において最も有望な候補材料とされている。しかしながら、MKGP を原子力工学分野において実用化するためには、放射線に対する遮蔽性能および様々な放射線下での物理化学的挙動を明らかにする必要がある。MKGP は γ 線に対しても優れた遮蔽性能を示す一方で、その構造中に存在する水酸基が水素ガス (H₂) の生成を引き起こす可能性があり、発生する H₂ 量の定量評価が必要である。この点に関して、ヨウ素イオン (I⁻) からヨウ素酸イオン (IO₃⁻) への酸化反応を利用し、熱力学的計算に基づいて H₂ 生成の予測が可能であると考えられる (式 1)。



本研究では、MKGP マトリックス内での H₂ 生成挙動をより詳細に評価するために、ヨウ化ナトリウム (NaI) をトレーサーとして選定し、NaI 濃度、メタカオリン含有量および温度の影響を調査した。さらに、MKGP の中性子線に対する遮蔽性能も含めて評価するため、日本原子力研究開発機構 (JAEA) 研究用原子炉 3 号機 (JRR-3) の熱中性子ラジオグラフィ施設 (TNRF) において、中性子トモグラフィ実験を実施した。

2. 実験方法

本研究では、Si:Al 比が 2:1 の MKGP を合成し、当該試料に中性子照射を行った。最初に、二種類のジオポリマー試料を準備した。ひとつはトレーサーを含まない対照試料、もうひとつは 0.5 M および 2 M の NaI、溶液を含有する試料である。NaI はまず適量の脱イオン水に溶解され、その後、苛性ソーダ (NaOH) およびケイ酸ナトリウム (Kishida 製) と混合した。次に、必要量のメタカオリン (Argrical M1000、Imerys) を加えて、総重量 100 g のジオポリマーとなるよう調整し、全体を 5 分間手で攪拌した後、MKGP 試料ホルダーに注入した。

MKGP 試料ホルダーは中性子トモグラフィ実験用に設計されており、直径 3 cm、高さ 10 cm、肉厚 1 mm のステンレス鋼製でした。各ホルダーの上部には、MKGP を注入可能なバルブ付きのガス収集用パイプが設置されており、反対側のパイプ端は 1 L 容量のポリフッ化ビニリデン (PVDF) 製ガスサンプル容器に接続した。MKGP マトリックス内でのガス生成を促進するため、金属製ホルダーは熱ジャケットで包み、照射中は 40~60°C に加熱した。

実験装置の設置完了後、加熱した試料に対して 1～3 時間の中性子照射を実施した。取得された可視化データは「ImageJ」ソフトウェアを用いて背景ノイズや照射由来のアーティファクトを除去する処理が施され、解析精度の向上を図った。一方、実験中に生成されたガスは収集され、ガスクロマトグラフィー（GC）分析のために認定研究機関へ送付した。

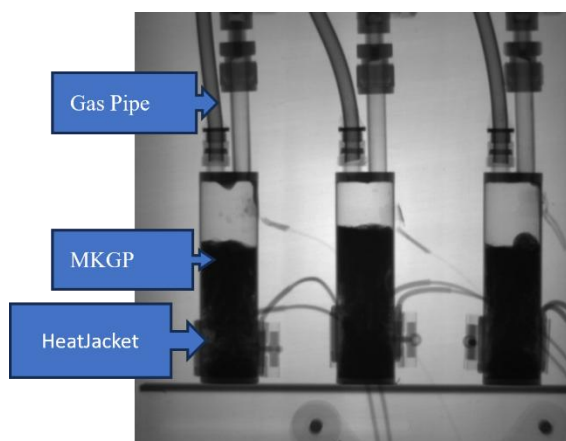


Figure 1. Neutron tomography of the experimental set

3. 結果

ジオポリマー化反応を加速するため、MKGP を充填した試料ホルダーは 60°C に加熱した。図 2 に示すように、加熱開始から約 2 分以内に MKGP の体積増加が確認された。この膨張は、加熱領域において白色の部分形成される現象を伴っており、これらの領域に空隙が生成されたことを示唆している。熱処理による変化は、全体でおよそ 10 分間の間に発生した。

熱膨張が生じた後、その後 1 時間の間に顕著な物理的変化は観察されなかった。重要な観察結果として、熱分布は MKGP の下部に集中しており、上部に向かって変化が減少する傾向が認められた。同様に、1 時間から 6 時間の間でも顕著な変化は観察されず、この期間中、温度に起因する MKGP 内部の変化は主に下部領域において安定化していたことが示された。

一方、均一に分布した細孔水の存在とともに、固化は主に MKGP の上部領域で顕著に現れた。また、空隙は熱ジャケットに近接する領域に限定的に形成されていたが、これはジオポリマー化および固化の進行に伴って、ジオポリマースラリー内の熱伝導率が低下していることを示唆している。

熱ジャケットを停止し、MKGP 試料を冷却すると、上部に蓄積されていた細孔水は下方へと移動した。

ジオポリマー化反応における主要なプロセスの一つであるポリ縮合段階では、 Na^+ や SiO_4 構造単位の移動を促進する細孔水が、温度勾配の影響により MKGP 内部で局所的に循環していると考えられる。この現象は、細孔水が初期に上部で循環していたことから、上部領域が下部よりも硬化している可能性を示唆している。

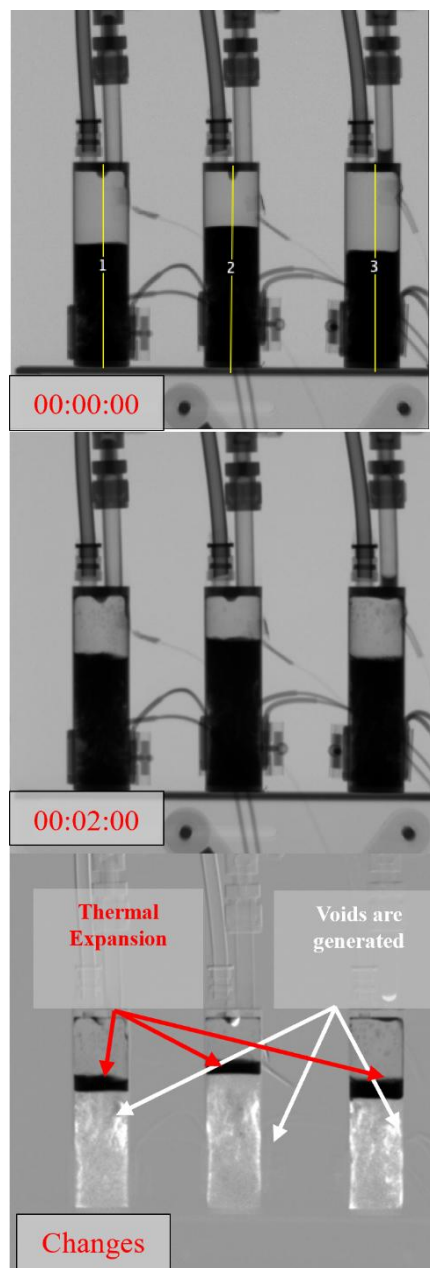


Figure 2. Changes within the first 10 minutes

図 3 に、中性子照射に対する中性子遮蔽性能 (NSP) の時間依存的変化を示すラインプロファイル (黄色線) を示す。

図 3 a) に示されているように、分析されたラインプロファイルにおいて、上部領域の NSP 値はおよそ 10%～15% の範囲にあった。全てのプロファイルにおいて、初期数分間で熱膨張が生じ、その後、プロファイルが右から左へと変位するが、MKGP に対応する領域の NSP 値は約 95% で安定していた。また、膨張量はチューブ 1 からチューブ 3 にかけてそれぞれ 9 mm、6 mm、9 mm と測定された。

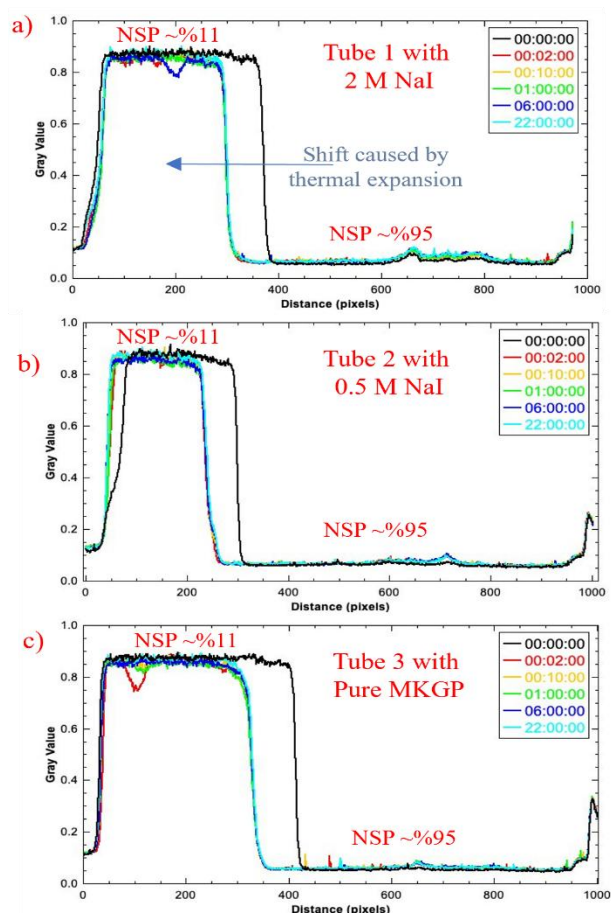


Figure 3. Line profiles for the NSP of at 60°C

また、NaI 濃度や経過時間にかかわらず、いずれの試料でも NSP 値に変化は観察されなかった。一方で、熱ジャケットに対応する位置では、NSP 値が 95%–90%へとわずかに低下しており、この現象は、熱膨張後に形成された空隙や、当該領域における水酸基の消失によるものと考えられる。さらに、**図 3 a) および c) **に示されるように、MKGP の液滴が上部に存在していた部位では NSP 値の上昇も確認された。中性子イメージングの後、得られたガス試料は認定分析機関にてガスクロマトグラフ装置を用いて測定したが、本研究で用いた実験条件下では、 H_2 を検出することはできなかった。

4. 結論

実験は40–60°Cにおいて、さまざまなMK : WG 比で繰り返し実施したが、顕著な差異は観察されなかった。実験結果から、MKGPは特に細孔水の含有量が多い領域において、中性子遮蔽性能を効果的に向上することが示された。一方、熱膨張および構造変化に伴う遮蔽性能の低下が観察されたことから、MKGPマトリックスの構造的健全性を維持することが、遮蔽性能の持続において極めて重要であると考えられる。なお、水素発生については、今後実験手法の見直しを行う必要がある。

謝辞

本研究の実施にあたり、ご協力をいただきました国立研究開発法人日本原子力開発機構の飯倉寛氏、栗田圭輔氏、原山勲氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] Suzuki, S., et al., A NEW CONCEPT FOR LARGE-SCALE FUEL DEBRIS RETRIEVAL, *Proceedings of International Topical Workshop on Fukushima Decommissioning Research (FDR2022)* (2022), Paper No. FDR2022-1074.