

論文提出者氏名 松尾 俊明

本論文は、原子力発電所で発生する雑固体廃棄物の固化技術に関して、保温材カバー等のアルミニウムを含む廃棄物がアルカリ腐食することを抑制するためのセメント固化技術を開発するとともに、添加剤がどのような機構によってアルカリ腐食を抑制するのかについての研究についてまとめたものである。論文は5章から構成されている。

第1章では、腐食に伴う水素発生とその影響に関する既存の知見をまとめるとともに、現在開発中の各種の防食技術を比較検討して、本論文で研究対象とした陽イオン系無機腐食抑制剤の位置付けを明らかにしている。

第2章では、腐食抑制剤の選定と腐食抑制剤の作用機構の解明が行われている。そこではまず、ガルバニック電流と水素発生量の測定により、 LiNO_3 がアルカリ金属塩の中で最もアルミニウム腐食量が小さいことを見出し、そのセメント添加時の有効性と必要添加量(3%)を水素発生量測定により検証している。次に、試験片表面のX線回折、SEM観察等から $\text{LiH}_2\text{AlO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Li-Al) 被膜の生成を確認し、これがアルカリ溶液中で難溶性のバリア(防食被膜)となることを被膜の溶解度と交流インピーダンスの測定により検証している。また、実規模固化における LiNO_3 の有効性の検証についても、セメント水和発熱に伴う温度上昇の LiNO_3 作用への影響に着目し、被膜溶解度、水素発生量は温度 323K 以上で著しく増大することを見出し、温度上昇を低減するための固化材の組成調整を簡易伝熱解析により行っている。その結果、アルミニウム実規模固化時の温度は調整前の 363K から 323K に、水素発生量は未添加時の 10%以下に抑制できることを示している。

第3章では、難溶性被膜の生成原因を考察し、被膜構成物質であるリチウムのアルミン酸塩が他のアルカリ金属と異なり難溶性となる理由を、イオン半径の違いに伴いイオン結合構造、結合エネルギーが最適化、極大化するためと結論付けている。これを密度汎関数法計算で検証するとともに、結合エネルギーと溶解度の相関についてはエントロピー、溶媒和等に対する古典物理学のマクロ理論を適用して概算している。その結果、アルカリ金属水和イオンの中で、リチウムの場合に結合構造が安定となり、結合エネルギーが極大化すること、他の因子はイオン半径依存性が少なく溶解度が結合エネルギーの差を反映すること、アルミニウム腐食抑制剤として作用するのは可溶性リチウム塩だけであることを示している。

第4章では、埋設処分後における LiNO_3 の有効性を検証するため、処分後に被膜が喪失する事象とその際の腐食量低減シナリオを抽出し検討を加えている。ここで取り上げた第1の事象は、処分場への地下水流入で固化体中の Li^+ 濃度が被膜溶解度以下になるケースである。これを被膜溶解度の pH 依存性、加速実験による固化体中 pH・ Li^+ 濃度変化、被膜喪失時 pH での腐食量の測定により検証したところ、セメント高 pH 因子の Na_2O や K_2O も溶出して、固化体の pH が 12.9~13.0 から被膜溶解時には 12.2~12.3 に低下し、 LiNO_3 未添

加ケースに起こる高 pH の場合と比べて、 LiNO_3 添加ケースは pH が低くなり、このため腐食量が一桁小さくなることを見い出している。また、模擬地下水を様々な流速で連続流通することで Li^+ 濃度低下と被膜溶解を徐々に行う実験を実施し、水素発生量測定と被膜溶解挙動の観察・分析を行っている。その結果、流速の低下に伴い被膜表層に水酸化アルミニウムが生成・堆積して被膜溶解が抑制され、温度 293K で地下水流速が一桁低下すると水素発生速度は $1/3$ に低下することを示している。このため、実際の小さな流速では急激な水素発生はないと結論付けている。第2の事象は、非定常事象により高 pH 時に被膜が溶解するケースで、処分直後と被膜溶解時に想定される pH ならびに LiNO_3 残存量を模擬したモルタル平衡水に被膜を水洗いで除去した試験片を浸漬して、水素発生量を測定し、測定後における試験片表面の X 線回折を行うことで、残存 LiNO_3 によって被膜が再生されることを実証している。第3の事象は、固化時に被膜が生成しないと仮定した場合である。処分直後の高 pH、 LiNO_3 量を想定したモルタル平衡水に試験片を浸漬した時の水素発生の抑制と、固化体中に残存する LiNO_3 による被膜生成確認を確認している。これらの結果、被膜の再生、及びその際の水素発生量が高 pH、 LiNO_3 未添加の場合の $1/10$ 以下になることを明らかにしている。また、固化時と処分後における LiNO_3 必要添加量が等しいこと、腐食低減効果が地下水接触時 pH と LiNO_3 濃度の変動に依存しないこと、水素発生量が表面積の $1/3$ 乗に比例することも確認し、表面積に比例しないのは LiNO_3 の被膜生成反応が原因としている。

第5章では、本論文の総括と結論、ならびに今後の課題が述べられている。

以上要するに、本論文では、地下水と接触することでガスが発生しそのガス圧やガス移行によって処分場性能の劣化が懸念されるアルミニウム廃棄体について、腐食抑制に適したセメント固化方法の提案と、腐食抑制機構の解明が行われている。これらはシステム量子工学、特に放射性廃棄物処分の安全工学に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。