

研 究 期 報

No. 115

令和 3 年 12 月

四 国 電 力 株 式 会 社
四 国 電 力 送 配 電 株 式 会 社
株 式 会 社 四 国 總 合 研 究 所

研究期報 1 1 5 号 目次

PWR 1 次冷却水環境下でのマグネタイト生成メカニズム等に関する検討..... 1

Investigation on magnetite formation mechanism in PWR primary coolant system environment

地中及び大気中における水素拡散挙動の可視化（第一報）

ーガラスビーズを用いた理想的条件下における基礎検討ー..... 10

Visualization of hydrogen diffusion behavior in the ground and in the atmosphere (the first report)

- A fundamental study under idealized conditions using glass-beads as a soil -

SEM-EDS による火山ガラス化学組成分析：

ボーリングコア試料中の火砕流堆積物を例に..... 24

Chemical composition analysis of volcanic glass using SEM-EDS:
Examples of pyroclastic flow deposits in a borehole core sample

PWR 1 次冷却水環境下でのマグネタイト生成メカニズム等 に関する検討

目 的

PWR 型原子力発電所 1 次冷却水中の腐食生成物には Fe_3O_4 や NiFe_2O_4 、 FeCr_2O_4 等が存在することが知られている。一方、伊方発電所 3 号機の制御棒クラスタ引き上がり事象の原因となった腐食生成物（堆積物）の主成分は Fe_3O_4 であった。また、 Fe_3O_4 の発生源と推定された制御棒駆動軸材料である SUS410 については、1 次冷却水環境下での腐食挙動や腐食生成物に関する知見が国内外ともにほとんど報告されていない。

本検討は、1 次冷却水環境下での SUS410 の腐食挙動等について知見拡充を図るものであり、本報ではプラント起動時の 1 次冷却水環境下を模擬して SUS410 等の腐食試験を行い、生成された腐食生成物の化学形態とその遷移等に関して報告する。

主な成果

1. 駆動軸材料における腐食生成物の化学形態の確認

駆動軸材料である SUS410 試験片を対象に、伊方発電所 3 号機におけるプラント起動時の 1 次冷却水環境下を模擬した高温水腐食試験を実施した結果、SUS410 に由来する腐食生成物は還元性雰囲気下で Fe_3O_4 に変態しており、制御棒クラスタのスパイダ頭部内から回収された堆積物の化学形態と一致した。また、比較対象として用いた SUS316 試験片から試験液側へ溶出した腐食生成物には Fe_3O_4 以外に NiFe_2O_4 等も含まれていたことから、制御棒クラスタのスパイダ頭部内から回収された Fe_3O_4 は主に SUS410 製の駆動軸内表面で生成された可能性が高いことを確認した。

2. 駆動軸材料の腐食メカニズムの推定

SUS410 試験片を対象とした高温水腐食試験の結果および既報のステンレス鋼における腐食生成物の発生メカニズムや酸化還元環境下での鉄酸化物の化学形態の遷移から、プラント起動時の 1 次冷却水環境下における駆動軸表面での腐食生成物の生成過程を推定した。

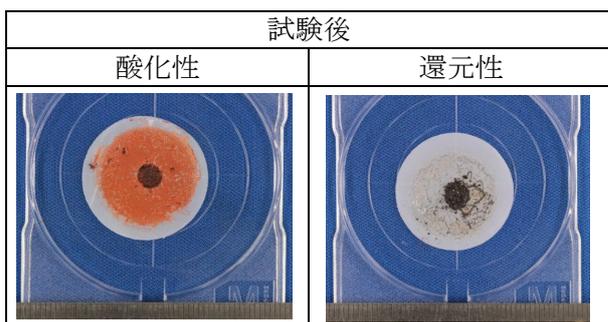


図-1 SUS410 試験片由来の懸濁物の外観（一例）

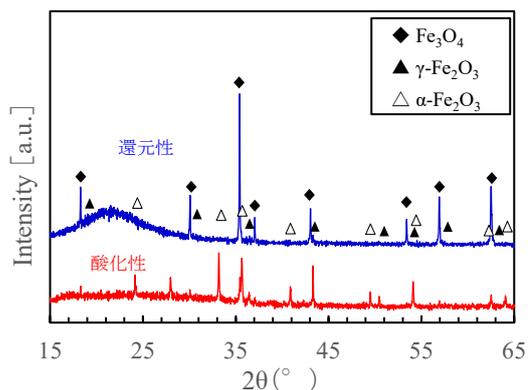


図-2 SUS410 試験片由来懸濁物の XRD 分析結果

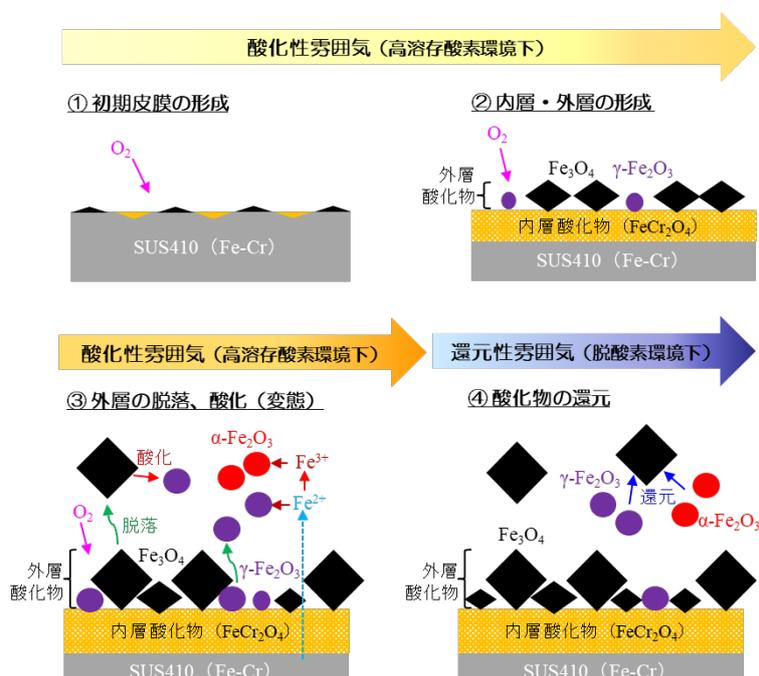


図-3 推定したプラント起動時における制御棒駆動軸表面での腐食生成物の生成過程

研究担当者	山本松平, 大鹿浩功, 奥田昌三, 濱口俊明, 石川裕史 (株式会社四国総合研究所 化学バイオ技術部) 中川和重, 井門賢一 (四国電力株式会社 原子力部)
キーワード	伊方発電所 3 号機, 制御棒駆動軸, 1 次冷却水系, SUS410, 腐食, マグネタイト
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 経営企画部 TEL 087-843-8111 (代表) E-mail jigyo_kanri@ssken.co.jp https://www.ssken.co.jp/

[無断転載を禁ず]

地中及び大気中における水素拡散挙動の可視化(第一報)
—ガラスビーズを用いた理想的条件下における基礎検討—

目 的

近年、新たなエネルギー源としての水素に対する注目度が高まり、水素を輸送・供給するための水素パイプラインの構築が進みつつある。しかしながら、水素についてはいまだ未知の部分も多く、経年劣化や事故・災害等によって地中に埋設されたパイプラインが破損した場合の漏洩水素の拡散挙動に関しては、いまだ十分な知見の蓄積がなされていない。

本研究では、以上のような背景を踏まえ、地中に埋設された水素導管が破損した際の水素の拡散挙動について、実験及びシミュレーションによる可視化を行い、水素パイプライン普及に向けた知見を獲得することを目指す。

第一報では、粒径の揃ったガラスビーズを土壌模擬試料とした理想的条件下における水素拡散挙動について検証を行った。

主な成果

図1, 2に示す実験容器を製作し、実験及びシミュレーションによって、地中模擬層及び大気中模擬層における水素拡散挙動の可視化を行った。土壌模擬試料としては、粒径512 μm 及び1200 μm のガラスビーズ2種を選定し使用した。

CFD解析によるシミュレーションは、実験結果を高い精度で再現可能であることを確認するとともに、理想的条件下における水素拡散挙動に関する本質的な特徴を明らかにした。

地中模擬層における水素拡散挙動は、概ね水素放出口を中心とする同心円状の広がりとなるが、土壌模擬試料のガス透過性によって拡散挙動に違いが見られた。すなわち、試料の粒径が大きく透気係数が高い場合には鉛直上方への拡散が先行する結果となった。

大気中模擬層における水素拡散挙動に関しては、地中模擬層との境界付近の大気中拡散挙動について計測・可視化を行った。その結果、大気中模擬層への拡散は、水素放出口直上から始まるが、地中模擬層内部の水素濃度が高くなると、大気中模擬層へ漏出する範囲が拡大するとともに、複数の漏出点が生じることが分かった。

また、大気中水素濃度は地中模擬層に比較して低いまま推移するため、大気中

濃度が低い場合でも、地中水素濃度は高くなっている場合がありうることが示唆された。

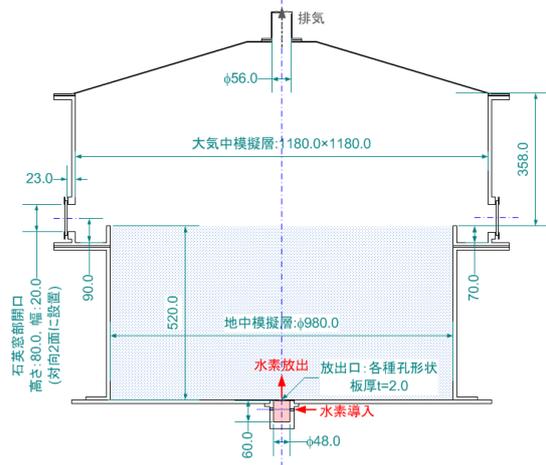


図1 実験容器断面図



図2 実験容器外観

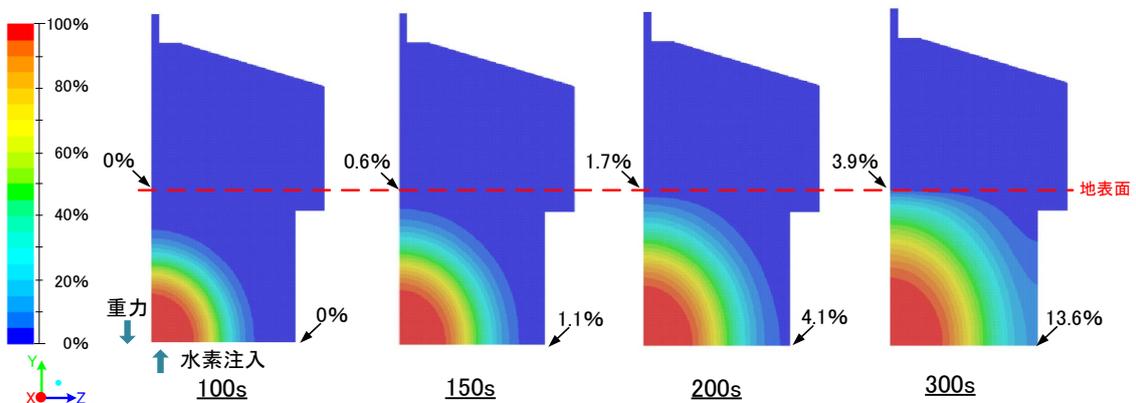


図3 シミュレーション解析結果 (放出口 ϕ 1mm, 試料粒径 512 μ m, 供給圧力 2.5kPa)

研究担当者	市川祐嗣, 萩田将一, 杉本幸代, 星野礼香, 朝日一平 (株式会社四国総合研究所 電子アグリ技術部) 寺田敦彦, 上地優, 日野竜太郎 (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)
キーワード	水素, 拡散挙動, 地中, 大気中, 導管, パイプライン, 可視化, レーザ, ラマン分光法, シミュレーション, CFD, 流体解析
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 経営企画部 TEL 087-843-8111 (代表) E-mail jigyo_kanri@ssken.co.jp https://www.ssken.co.jp/

[無断転載を禁ず]

SEM-EDS による火山ガラス化学組成分析：
ボーリングコア試料中の火砕流堆積物を例に

目 的

火山ガラスの化学組成分析はマグマの化学進化の議論に使われるだけでなく、様々な火砕流堆積物やテフラ試料の対比に有効である。新規導入した SEM-EDS で精度・確度良く火山岩の主要元素組成分析が行えることを確認し、大分県中津市中津平野で採取されたボーリングコア試料中に含まれる 2 枚の火砕流堆積物の対比検討結果についてまとめる。

主な成果

1. 電子線による試料ダメージの軽減を図った SEM-EDS による火山ガラス分析

火山ガラス中に含まれるアルカリ元素（特にナトリウム）は、電子線によるマイグレーション現象により特性 X 線のカウント低下を引き起こしやすい。照射電流を低く抑えることなどにより、標準ガラス試料分析結果からナトリウム元素を含む全ての主要元素で精度・確度良く分析が行えることを確認した。

2. 中津コア（NKT-4）に含まれる 2 枚の火砕流堆積物

中津平野の中位段丘上で採取された全長 24 m のボーリングコア試料 (NKT-4) 中には、上部（深度 5.57-8.87m）と下部（深度 20.77-24.00m）に白色軽石を含む火砕流堆積物が見られる。上部・下部火砕流堆積物の間は河川堆積物が占める。軽石中の火山ガラス組成を測定したところ、上部は SiO_2 が 70-72wt.%、下部は 76-79wt.%であった (Fig. 1)。上部火砕流堆積物については、 SiO_2 が 70-72wt.% となる火山ガラスの化学組成が日本の火砕流・テフラ試料において特徴的であり、中津平野まで到達した可能性のある試料としては Aso-4 火砕流、今市火砕流が挙げられる。両者ともに化学組成が類似するが、含まれる鉱物種の検討により、角閃石結晶に富む Aso-4 火砕流に対比される。下部火砕流堆積物は、Aso-4 よりも古い火砕流堆積物で中津地域まで到達した可能性のあるものとしては、耶馬溪火砕流や湯布院周辺起源の火砕流が挙げられる。火山ガラスの主要元素化学組成でこれらを区別することは難しいが、下部火砕流堆積物には角閃石が含まれる特徴が耶馬溪火砕流も同様である一方、湯布院周辺起源の火砕流堆積物は黒雲母を含むことから、下部火砕流堆積物は耶馬溪火砕流に対比される可

能性がある。

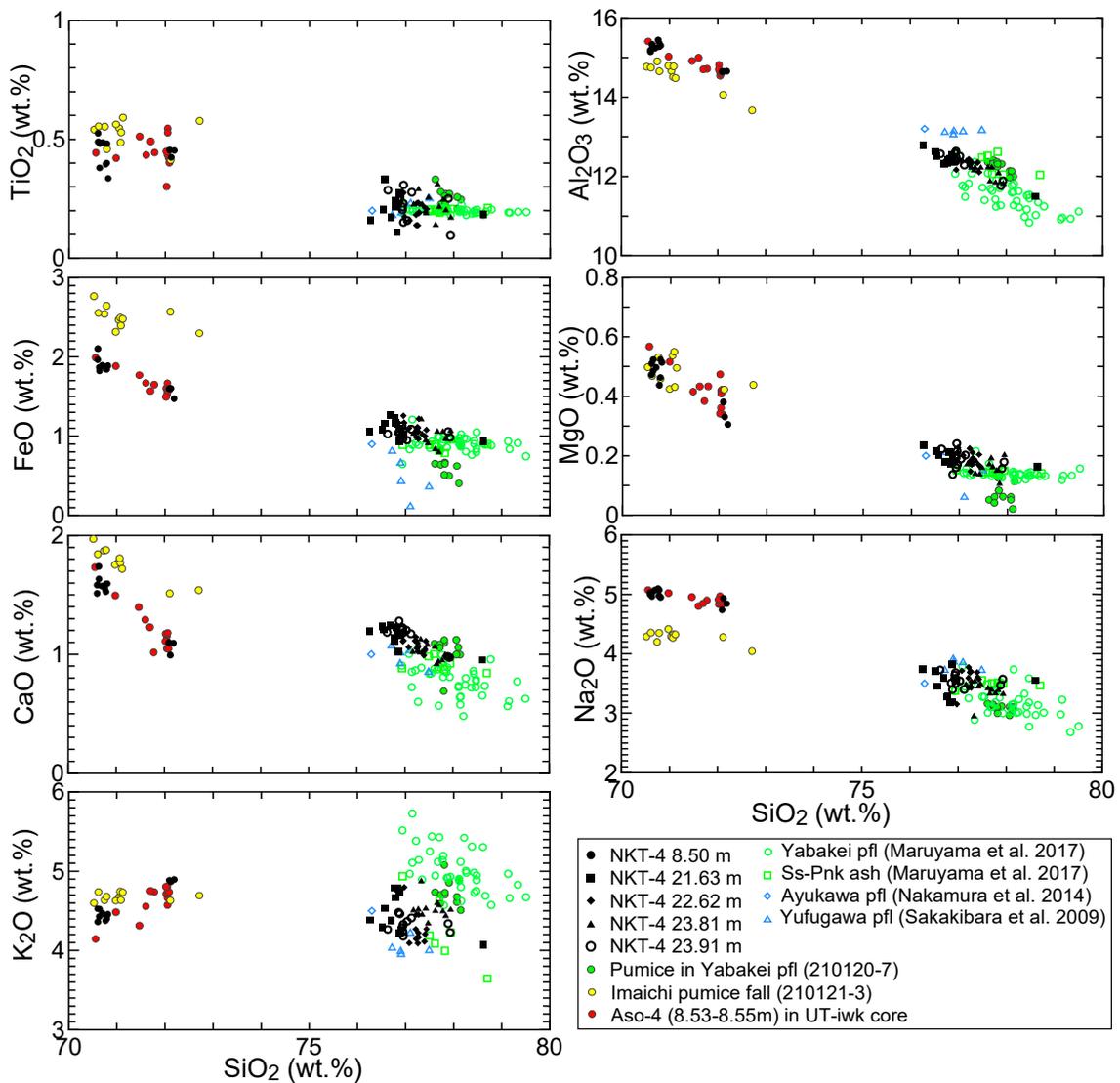


Fig. 1 Volcanic glass compositions in borehole core and outcrop samples.

研究担当者	潮田雅司 (株式会社四国総合研究所 土木技術部) 長田朋大, 中村千怜 (株式会社ナイバ 技術部) 大西耕造 (四国電力株式会社 土木建築部)
キーワード	火山ガラス, Aso-4 火砕流, 耶馬溪火砕流, SEM-EDS
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 経営企画部 TEL 087-843-8111 (代表) E-mail jigyo_kanri@ssken.co.jp https://www.ssken.co.jp/

[無断転載を禁ず]

PWR 1 次冷却水環境下でのマグネタイト生成メカニズム等に関する検討

株四国総合研究所 化学バイオ技術部	山本 松平
株四国総合研究所 化学バイオ技術部	大鹿 浩功
株四国総合研究所 化学バイオ技術部	奥田 昌三
株四国総合研究所 化学バイオ技術部	濱口 俊明
株四国総合研究所 化学バイオ技術部	石川 裕史
四国電力(株) 原子力部 設備保全グループ	中川 和重
四国電力(株) 原子力部 安全グループ	井門 賢一

キーワード : 伊方発電所 3 号機
制御棒駆動軸
1 次冷却水系
SUS410
腐食
マグネタイト

Key Words : Ikata Unit3
drive shaft
primary coolant system
SUS410
corrosion
magnetite

Investigation on magnetite formation mechanism in PWR primary coolant system environment

Shikoku Research Institute, Inc., Chemical Technology and Biotechnology Department
Shohei Yamamoto, Hironori Oshika, Shozo Okuda, Toshiaki Hamaguchi, Hirofumi Ishikawa
Shikoku Electric Power Co.,Inc., Nuclear Power Department
Kazushige Nakagawa, Kenichi Ido

Abstract

Inadvertent withdrawal of a control rod cluster was observed during lifting of the upper core structure on the 15th outage of Ikata Unit3. The source of magnetite sludge, which is one of the causes of this event, was presumed to be the drive shaft, but there is little knowledge about the corrosion characteristics of the drive shaft material SUS410 in the PWR primary water.

Therefore, we investigated the corrosion characteristics of SUS410 in simulated PWR primary water circumstance at the plant start-up stage. As a result, magnetite was mainly observed in the corrosion product of SUS410; It strongly suggests that the causal magnetite sludge originates in the SUS410 corrosion products.

1. はじめに

伊方発電所 3 号機 第 15 回定期検査 (2019 年 12 月 26 日解列) の燃料取出作業において発生した制御棒クラスタ引き上がり事象は、制御棒クラスタのスパイダ頭部内に堆積した腐食生成物 (堆積物) により、制御棒クラスタと駆動軸が不完全結合したことが原因と考えられた¹⁾。

堆積物の主成分はマグネタイト (Fe_3O_4) であり、プラント起動初期段階の高温・高溶存酸素環境下で SUS410 製の制御棒駆動軸内表面に生成した鉄酸化物が、起動工程の進行に伴い Fe_3O_4 に変態して脱落・堆積したものと推定された。しかしながら、PWR 型原子力発電所 1 次冷却水 (以下、「1 次冷却水」と称する。) 環境下での SUS410 の腐食挙動や腐食生成物に関する知見は国内外ともにほとんど報告されていない^{2,3)}。

本検討は、1 次冷却水環境下での SUS410 の腐食挙動等について知見拡充を図るものであり、本報ではプラント起動時の 1 次冷却水を模擬した水質環境下での SUS410 試験片等の腐食試験結果と、生成する腐食生成物の化学形態およびその遷移等に関する検討結果について報告する。

2. 駆動軸材料の高温水腐食試験

2.1 供試材料

表-1 に、試験片の化学組成を示した。SUS410 試験片の品質基準値および熱処理条件は 3 号機駆動軸と同等である。また、比較対象として 1 次冷却水システムの構成材料である SUS316 試験片 (JIS G4305 規格：市販品) を試験に供した。

表-1 試験片の化学組成 (Weight %)

	SUS410	SUS316
	(45mm×25mm×4mm)	
C	0.13	0.06
Si	0.42	0.66
Mn	0.60	1.00
P	0.02	0.03
S	0.01	0.01
Cr	12.21	16.82
Ni	0.38	10.12
Mo	No.Data.	2.05
Fe	Bal.	Bal.

2.2 腐食試験装置

図-1 に、高温水腐食試験に用いた「円筒るつぼ型オートクレーブ装置」(以下、「腐食試験装置」と称する。) の外観および概要図を示した。試験装置の接液部は耐食性の高いチタン (Ti) 製で、試験片を試験液に浸漬した状態で高温・高圧 (飽和蒸気圧) 環境を維持することができる。

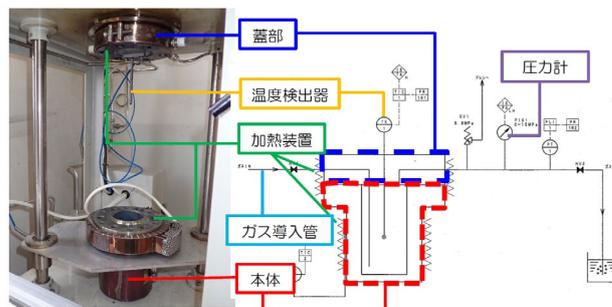


図-1 腐食試験装置の外観および概要図

2.3 高温水腐食試験

高温水腐食試験では、伊方発電所 3 号機の駆動軸内の平均水温 (駆動軸上端から下端の平均) を 200°C と想定し、プラント起動時において 1 次冷却水が昇温・昇圧された直後の駆動軸内の環境を模擬した高温・高溶存酸素環境 (以下、「酸化性雰囲気」と称する。) での試験と、水質調整後の水質を模擬した高温・脱酸素環境 (以下、「還元性雰囲気」と称する。) での試験を実施した。なお、これらの試験は、対象とする試験片の材質毎に実施した。

(1) 酸化性雰囲気試験

酸化性雰囲気における高温水腐食試験での水質等の条件を表-2 に示した。試験装置の容器にプラント起動時の 1 次冷却水を模擬した「ほう酸 (4,500ppm as B) / 水酸化リチウム (1.0ppm as Li) 水溶液」(以下、「B/Li 水溶液」と称する。) と試験片を入れ、気相部は大気ガスの状態で容器を密閉し、水温 200°C 、飽和蒸気圧 (1.56MPa) で 10 日間保持した後放冷し、試験片および B/Li 水溶液を回収した。

表-2 酸化性雰囲気試験の試験条件

試験条件	雰囲気	酸化性雰囲気
	気相	大気ガス (酸素濃度 21%, 窒素濃度 79%)
液相	B/Li 水溶液 (4500ppm as B, 1.0ppm as Li)	
水温	200°C	
試験日数	10 日	

(2) 還元性雰囲気試験

還元性雰囲気における高温水腐食試験の概要を図-2に、水質等の条件を表-3に示した。酸化性雰囲気試験を10日間実施した後、液相中の溶存酸素(DO)を除去するため当量のヒドラジン(N₂H₄)を添加した。また、気相部は大気から窒素ガスに置換して装置内を還元性雰囲気とし、再度200℃まで昇温・昇圧して10日間保持した後放冷し、試験片およびB/Li水溶液を回収した。

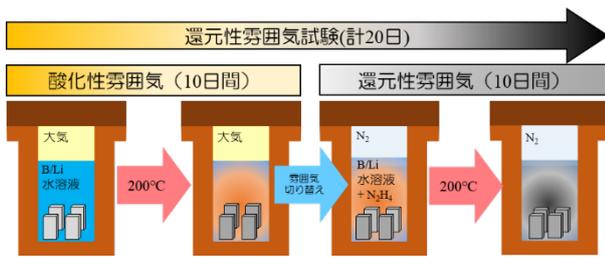


図-2 還元性雰囲気試験の概要

表-3 還元性雰囲気試験の試験条件

試験条件	雰囲気	酸化性雰囲気(10日) → 還元性雰囲気(10日)
	気相	大気 → 窒素ガス(酸素濃度0%、窒素濃度100%)
	液相	B/Li水溶液(4500ppm as B, 1.0ppm as Li) → B/Li水溶液 + N ₂ H ₄ 添加
	水温	200℃
	試験日数	20日

2.4 分析方法

(1) 分析試料の調整

(a) 試験片

回収した試験片は、表面状態の変化(酸化の進行)防止や、試験片表面にルーズに付着した腐食生成物を除去するため、アセトン浸漬下で超音波処理を行った後、分析に供した。

(b) B/Li水溶液

回収したB/Li水溶液中の腐食生成物(以下、「懸濁物」と称する。)は、Nuclepore フィルター(孔径0.1μm、φ25mm)を用いてろ過・回収した後、分析に供した。

(2) 腐食生成物の分析

(a) 外観および電子顕微鏡像観察

高温水腐食試験前後の試験片表面および懸濁物について、外観観察および電子線マイクロアナライザ(EPMA: JXA-8200、日本電子製)を用いた電

子顕微鏡(SEM)による形態観察を行った。

(b) 元素組成分析

高温水腐食試験前後の試験片表面および懸濁物について、EPMAを用いてエネルギー分散型X線分光法(EDX)により元素組成の半定量分析を行った。

(c) 結晶構造分析

試験片表面についてはX線回折(XRD)分析装置(D8 ADVANCE、ブルカー・エイエックスエス製)を用いた薄膜XRD分析法(Cu-Kα線、入射角2°)で、懸濁物については集中XRD法(Cu-Kα線)で結晶性化合物の化学形態を同定した。

3 試験結果

3.1 試験片表面の分析結果

(1) SUS410

高温水腐食試験前後のSUS410試験片の外観を図-3に、表面のSEM観察像を図-4にそれぞれ示した。

試験後の試験片の外観は、酸化性・還元性雰囲気に係わらず黒色化が認められた。また、SEM観察の結果、酸化性雰囲気では粒径0.1μm程度の微粒子に加え、少数ではあるが最大10μm程度の八面体粒子等の腐食生成物の付着が観察された。一方、還元性雰囲気では酸化性と比べて微粒子の粒径は同程度であったが、付着密度が増加するとともに、大粒径の粒子についても粒子数の増加が認められた。

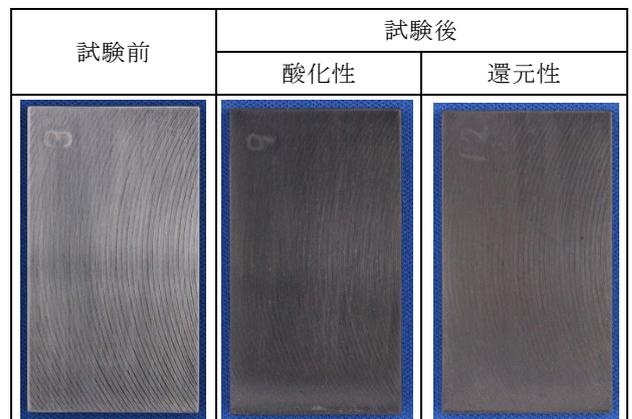


図-3 SUS410試験片の外観(一例)

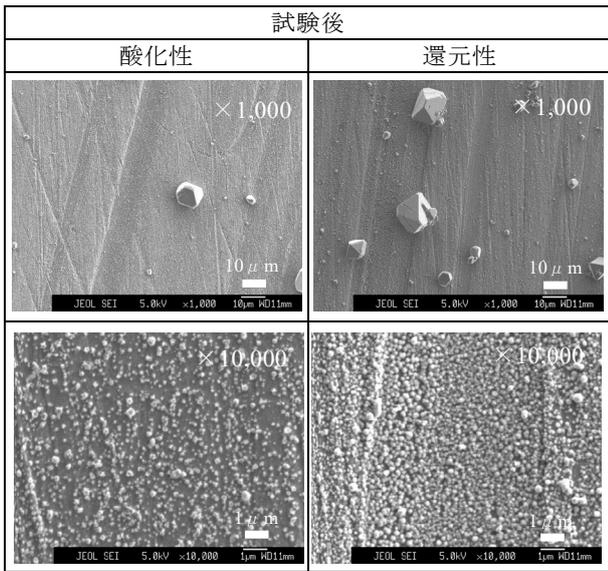


図-4 SUS410 試験片表面のSEM 観察像 (一例)

EDX による SUS410 試験片表面の元素組成分析結果を表-4 に、薄膜 XRD 法による結晶構造分析の結果を図-5 にそれぞれ示した。

試験片表面の元素組成分析の結果、酸化性・還元性雰囲気いずれの試験においても酸素 (O) が顕著に増加していることから、試験片表面には母材金属の腐食生成物 (酸化皮膜) が生成していることが示されており、結晶構造分析の回折ピークから、いずれも酸化皮膜の主成分は Fe_3O_4 、副成分はマグヘマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) と推定された。

なお、元素組成からはいずれの試験においてもクロマイト (FeCr_2O_4) の存在も推定されるが、結晶構造の似た Fe_3O_4 と回折ピークが近く、確定的な判断は出来なかった。

表-4 SUS410 試験片表面の元素組成分析結果

		元素組成 (atom%)				
		Fe	Cr	Ni	Mo	O
試験前		84.3	15.2	0.5	ND	ND
試験後	酸化性	40.4	17.0	0.5	ND	42.1
	還元性	35.3	18.7	0.5	ND	45.4

ND:未検出

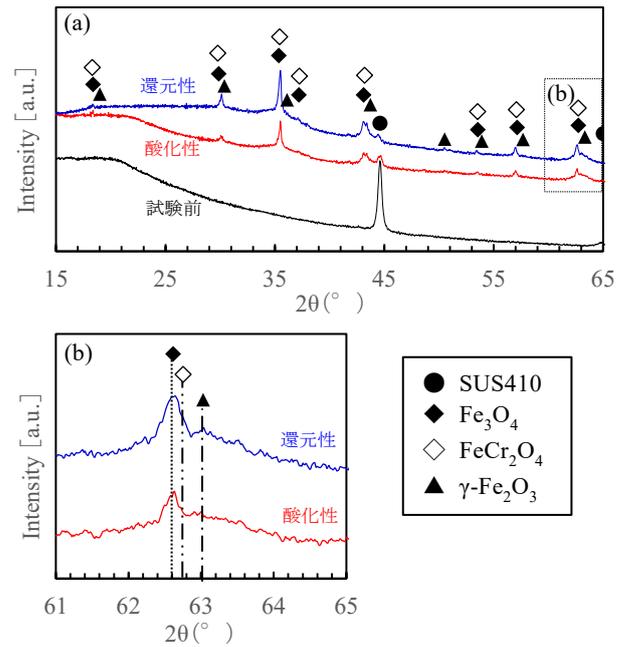


図-5 SUS410 試験片表面の薄膜 XRD 分析結果 ((a)は広範囲、(b)は狭範囲)

(2) SUS316

高温水腐食試験前後の SUS316 試験片の外観を図-6 に、表面のSEM 観察像を図-7 にそれぞれ示した。

試験片の外観は、SUS410 よりも色調変化が軽微であり、酸化性雰囲気試験では金属光沢の消失、還元性雰囲気試験では僅かな変色が認められる程度であった。また、SEM 観察の結果、酸化性・還元性雰囲気いずれの試験においても $1\mu\text{m}$ 程度の小粒径の八面体粒子の付着が観察されたが、同じ試験条件での SUS410 と比較して、粒子の付着密度は顕著に低かった。

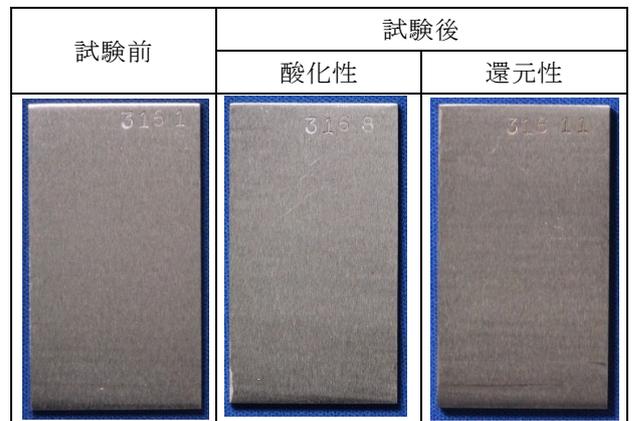


図-6 SUS316 試験片の外観 (一例)

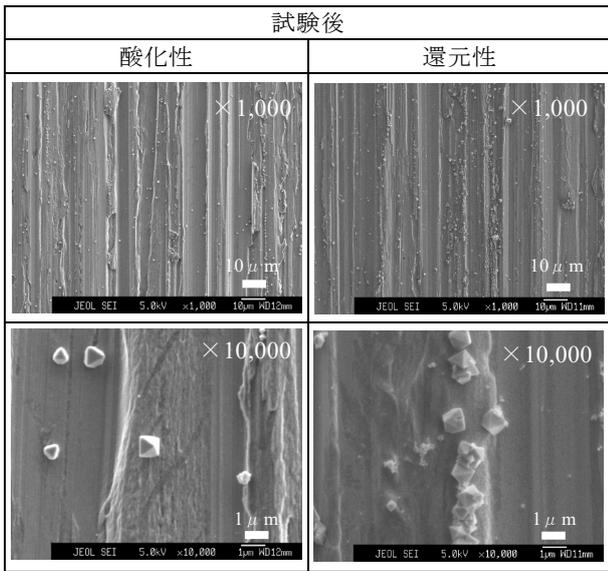


図-7 SUS316 試験片表面のSEM 観察像 (一例)

EDX による SUS316 試験片表面の元素組成分析結果を表-5 に、薄膜 XRD 法による結晶構造分析の結果を図-8 にそれぞれ示した。

試験片表面の元素組成分析の結果、酸化性・還元性雰囲気いずれの試験においても O が増加しているものの SUS410 の場合よりもその割合は少なく、SUS316 の酸化 (腐食) 速度が遅いことによるものと考えられる。

試験片表面の結晶構造分析の結果から、酸化性・還元性雰囲気いずれの試験においても酸化皮膜の主成分は Fe_3O_4 と推定され、還元性では副成分としてニッケルフェライト ($NiFe_2O_4$) と推定されるピークも検出された。

なお、元素組成からは酸化性雰囲気試験では $NiFe_2O_4$ や $FeCr_2O_4$ の存在が、還元性雰囲気試験では $FeCr_2O_4$ の存在も推定されるが、これらについては有意なピークは検出できなかった。

表-5 SUS316 試験片表面の元素組成分析結果

		元素組成 (atom%)				
		Fe	Cr	Ni	Mo	O
試験前		69.4	20.4	9.4	0.9	ND
試験後	酸化性	66.0	19.9	9.4	0.9	3.8
	還元性	64.0	19.5	9.1	0.9	6.6

ND:未検出

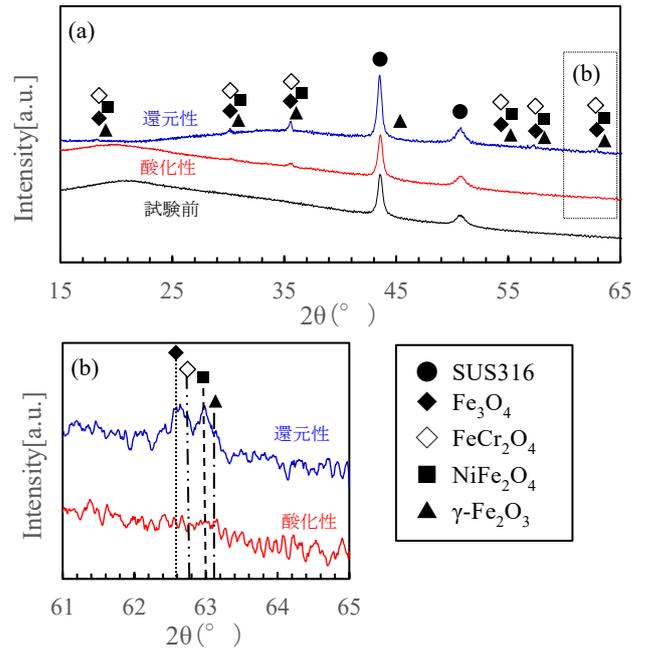


図-8 SUS410 試験片表面の薄膜 XRD 分析結果 ((a)は広範囲、(b)は狭範囲)

3.2 懸濁物の分析結果

(1) SUS410

SUS410 試験片由来の懸濁物 (フィルター回収物) の外観を図-9 に、SEM 観察像を図-10 にそれぞれ示した。

懸濁物の外観は、酸化性雰囲気試験では赤褐色であったが、還元性雰囲気試験後には黒色で粗粒子状の懸濁物へと変化した。また、SEM 観察の結果、酸化性雰囲気試験では大半が粒径 $0.1 \mu m$ 以下の不定形な微粒子であったが、還元性雰囲気試験では大きいもので粒径 $10 \mu m$ を超える八面体等の多面体粒子が主体となり、微細な粒子は減少するとともに、針状結晶の存在も認められた。

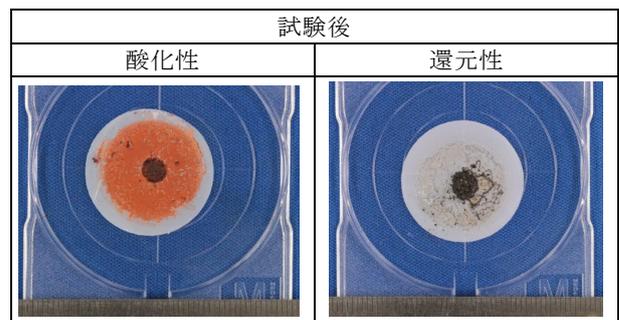


図-9 SUS410 試験片由来の懸濁物の外観 (一例)

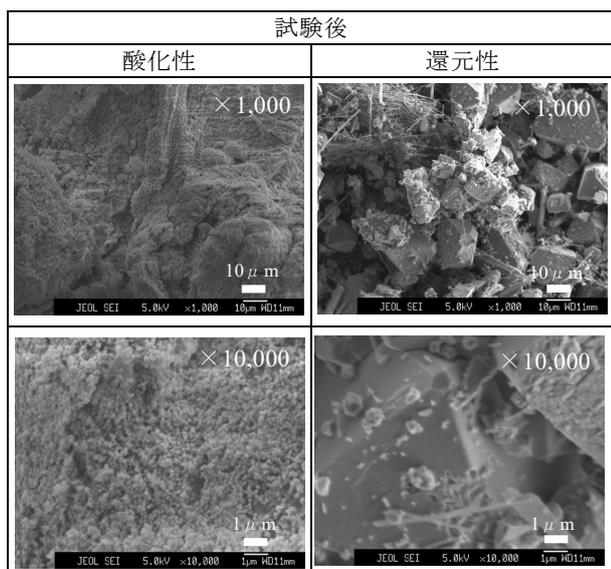


図-10 SUS410 試験片由来懸濁物の SEM 観察像 (一例)

SUS410 試験片由来の懸濁物について、元素組成分析結果を表-6 に、結晶構造分析の結果を図-11 にそれぞれ示した。

元素組成分析の結果、酸化性・還元性雰囲気試験とも懸濁物の主要元素は O と Fe であり、他の金属元素はごく微量もしくは検出されなかった。また、還元性雰囲気への移行に伴い Fe の割合の増加が認められた。

結晶構造分析の結果から、酸化性雰囲気試験で生成した懸濁物の主成分はヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) と推定され、副成分として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び Fe_3O_4 と推定されるピークも検出された。また、還元性雰囲気試験では主成分として Fe_3O_4 、副成分として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と推定されるピークも検出された。

表-6 SUS410 試験片由来懸濁物の元素組成分析結果

		元素組成 (atom%)				
		Fe	Cr	Ni	Mo	O
試験後	酸化性	39.4	<0.1	<0.1	ND	60.4
	還元性	49.2	<0.1	<0.1	ND	50.7

ND:未検出

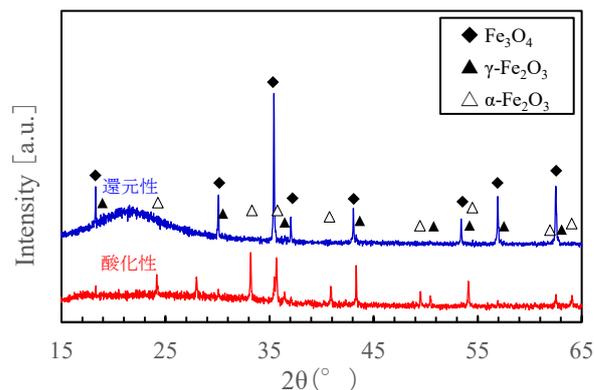


図-11 SUS410 試験片由来の懸濁物の XRD 分析結果

(2) SUS316

SUS316 試験片由来の懸濁物 (フィルター回収物) の外観を図-12 に、SEM 観察像を図-13 にそれぞれ示した。

懸濁物の外観は、酸化性雰囲気試験では赤褐色であったが、還元性雰囲気試験では一部黒色の粗粒子状懸濁物も観察された。なお、SUS410 と比較して、回収できた懸濁物量は顕著に少なかった。また、SEM 観察の結果、酸化性雰囲気試験では粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の不定形な微粒子に加え、少数ではあるが粒径 $1\ \mu\text{m}$ 程度の八面体等の多面体粒子も観察された。一方、還元性雰囲気試験では、微細な粒子に加え $10\ \mu\text{m}$ を超える八面体等の多面体粒子も多く観察された。

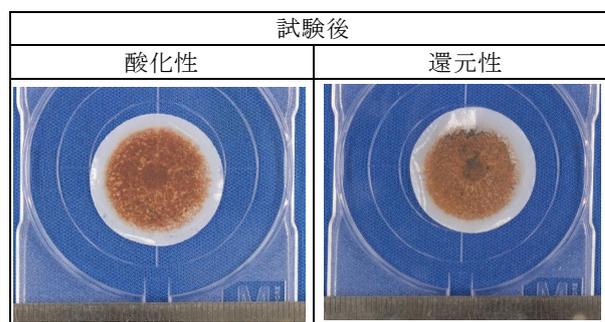


図-12 SUS316 試験片由来の懸濁物の外観

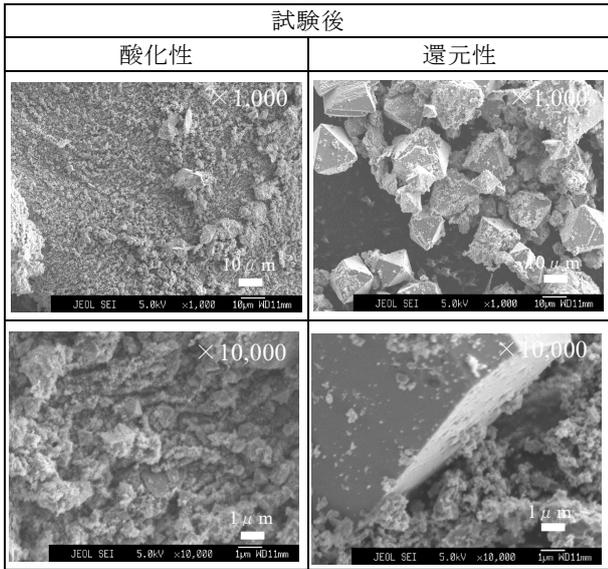


図-13 SUS316 試験片由来懸濁物の SEM 観察像 (一例)

SUS316 試験片由来の懸濁物について、元素組成分析結果を表-7 に、結晶構造分析の結果を図-14 にそれぞれ示した。

元素組成分析の結果、酸化性・還元性雰囲気試験とも懸濁物の主要元素は O と Fe であり、Cr や Ni もそれぞれ 1~3%程度検出された。また、還元性雰囲気への移行に伴い金属元素 (Fe + Cr + Ni) に対する O の比率の減少 (酸化物の還元) が認められた。

結晶構造分析の結果から、酸化性雰囲気試験で生成した懸濁物の主成分は α -Fe₂O₃ および Fe₃O₄ と推定され、副成分として NiFe₂O₄ と推定されるピークも検出された。また、元素組成分析の結果からは、FeCr₂O₄ の存在も推定される。

還元性雰囲気試験で生成した懸濁物の主成分も Fe₃O₄ と推定され、副成分として α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、NiFe₂O₄ と推定されるピークも検出された。また、酸化性試験と同様に、FeCr₂O₄ の存在も推定される。

表-7 SUS316 試験片由来懸濁物の元素組成分析結果

		元素組成 (atom%)				
		Fe	Cr	Ni	Mo	O
試験後	酸化性	38.8	3.0	2.2	0.4	55.6
	還元性	46.9	1.3	2.4	0.2	49.2

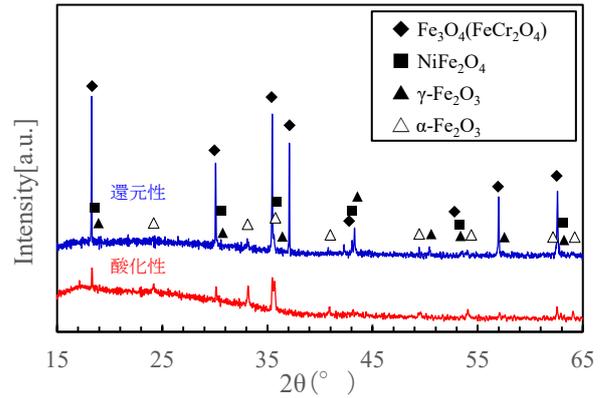


図-14 SUS316 試験片由来の懸濁物の XRD 分析結果

4. 制御棒駆動軸からの Fe₃O₄ 生成過程の推定

表-8に、伊方発電所3号機のプラント起動初期段階の水質を模擬した高温水腐食試験によって確認されたSUS410およびSUS316試験片表面の酸化皮膜および懸濁物の化学形態をまとめた。

表-8 SUS410 および SUS316 試験片で確認された腐食生成物の化学形態

		主成分		副成分	
SUS410 試験片	酸化性	酸化皮膜	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄ (推定)	
		懸濁物	α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	
	還元性	酸化皮膜	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄ (推定)	
		懸濁物	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃	
SUS316 試験片	酸化性	酸化皮膜	Fe ₃ O ₄	有意なピーク検出なし	
		懸濁物	Fe ₃ O ₄ , α -Fe ₂ O ₃	NiFe ₂ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ (推定)	
	還元性	酸化皮膜	Fe ₃ O ₄	NiFe ₂ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ (推定)	
		懸濁物	Fe ₃ O ₄	α , γ -Fe ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ (推定)	

SUS410 試験片の試験結果および既報のステンレス鋼における腐食生成物の発生メカニズム^{4,5)}や酸化還元雰囲気下における鉄酸化物の化学形態の遷移⁶⁾を基に、プラント起動初期段階における制御棒駆動軸内表面での腐食生成物の生成過程を推定し、以下に示した (図-15)。

① 初期皮膜の形成

材料表面の微細な加工痕等を起点として金属が腐食（酸化）し、極薄い酸化物の皮膜を形成。

② 内層・外層の形成

Fe, Cr の酸化物中の拡散速度の差 (Fe>Cr) から、内層には空孔や粒界を拡散してきた O₂ や H₂O が Fe や Cr と反応して Cr リッチな酸化物層 (FeCr₂O₄ 等) が形成。外層には、母材から内層を拡散した Fe が酸化・析出して Fe リッチな酸化物層 (Fe₃O₄、γ-Fe₂O₃ 等) を形成。

③ 外層の脱落、酸化（変態）

成長した外層酸化物（八面体粒子）の一部は水流や温度変化を受けて表面から脱落。また、Fe₃O₄ の一部は酸化して γ-Fe₂O₃ に変態する可能性がある。液相中に溶出した Fe²⁺ は、酸化され不定形な微粒子（α、γ-Fe₂O₃）として懸濁。

④ 酸化物の還元

還元性雰囲気（脱酸素環境）への移行に伴い、外層の γ-Fe₂O₃ が還元されるとともに Fe₃O₄ が結晶成長。また、液相中の α、γ-Fe₂O₃ も還元され、Fe₃O₄ に変態。

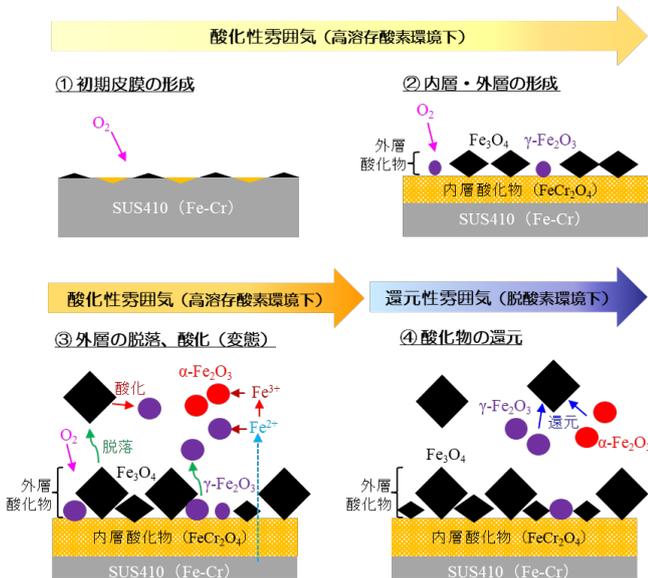


図-15 推定したプラント起動時における制御棒駆動軸表面での腐食生成物の生成過程

5. まとめ

1 次冷却水系統構成材料には、ステンレス鋼やニッケル基合金であるインコネルが使用されているため、1 次冷却水中にはその腐食生成物として

Fe₃O₄ の他に Ni や Cr を含む NiFe₂O₄、FeCr₂O₄ も存在することが知られている⁷⁾。一方、伊方発電所 3 号機の制御棒クラスタ引き上がり事象の原因となった堆積物の主成分は Fe₃O₄ であった。そこで、Fe₃O₄ の発生源と推定される SUS410 製の駆動軸材料を対象に、プラント起動初期段階の水質を模擬した高温水腐食試験を実施し、以下の結果が得られた。

- ① SUS410 試験片表面の酸化皮膜および懸濁物を構成する主な金属元素は Fe であり、既報の酸化皮膜形成・放出メカニズムと整合していた。
- ② これらの Fe は還元性雰囲気下で Fe₃O₄ に変態しており、制御棒クラスタのスパイダ頭部内から回収された堆積物の化学形態と合致した。
- ③ SUS410 試験片由来の懸濁物の元素組成は、1 次冷却水中の腐食生成物と比較して Ni と Cr 成分が少なく、回収された堆積物の元素組成に近いものであった。
- ④ SUS316 試験片由来の懸濁物は、1 次冷却水中の腐食生成物と同様に Ni と Cr を含み、Fe₃O₄ 以外に NiFe₂O₄ 等の存在を認められた。

これらの結果は、制御棒クラスタのスパイダ頭部内から回収された Fe₃O₄ は主に駆動軸内表面で生成し、スパイダ頭部に堆積した可能性を強く示唆するものであった。

【謝辞】

本検討は、四国電力(株) 原子力本部殿より委託を受け実施したもので、ご協力いただいた関係各位に深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 四国電力(株)：「伊方発電所 3 号機 原子炉容器上部炉心構造物吊り上げ時の制御棒クラスタ引き上がりについて」, 令和 2 年 3 月 17 日提出 (令和 2 年 4 月 3 日補正)
- 2) C.R.Breden：「BEHAVIOR OF REACTOR STRUCTURAL MATERIALS FROM THE STANDPOINT OF CORROSION AND CRUD FORMATION」, TID-7587 (1961)

- 3) M.WARZEE : 「CORROSION OF STAINLESS STEELS IN HIGH TEMPERATURE WATER AND STEAM」, EURAEC-1665 (1966)
- 4) 石樽顕吉 : 「原子炉におけるクラッド挙動と水化学」, 防食技術, 32, 276-285 (1983)
- 5) 西岡弘雅ら : 「PWR 一次系模擬水中で形成した照射ステンレス鋼の酸化皮膜分析」, INSS JOURNAL Vol.19, 131-143 (2012)
- 6) 野村貴美ら : 「鉄鋼の酸化生成物と防食皮膜のメスバウワー分析」, RADIOISOTOPES Vol.63, No.11 (2014)
- 7) 山本大輔 : 「原子炉 1 次冷却水中の放射性腐食生成物」, 日本金属学会会報 第 23 巻 第 9 号 (1984)

地中及び大気中における水素拡散挙動の可視化(第一報) - ガラスビーズを用いた理想的条件下における基礎検討 -

株式会社四国総合研究所	電子アグリ技術部	市川 祐嗣
株式会社四国総合研究所	電子アグリ技術部	荻田 将一
株式会社四国総合研究所	電子アグリ技術部	杉本 幸代
株式会社四国総合研究所	電子アグリ技術部	星野 礼香
株式会社四国総合研究所	電子アグリ技術部	朝日 一平
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構		寺田 敦彦
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構		上地 優
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構		日野竜太郎

キーワード： 水素
拡散挙動
レーザー
ラマン分光
シミュレーション
CFD

Key Words : Hydrogen
Diffusion behavior
Laser
Raman spectroscopy
Simulation
CFD

Visualization of hydrogen diffusion behavior in the ground and in the atmosphere (the first report) - A fundamental study under idealized conditions using glass-beads as a soil -

Shikoku Research Institute, Inc., Electronics and Agricultural Technology Department
Yuji Ichikawa, Masakazu Ogita, Sachiyo Sugimoto, Ayako Hoshino, Ippei Asahi
Japan Atomic Energy Agency
Atsuhiko Terada, Yu Kamiji, Ryutaro Hino

Abstract

In this study, the diffusion behavior of hydrogen when a hydrogen pipeline buried underground is damaged was visualized by experiments and simulations. In this first report, experiments and simulations were conducted under idealized conditions using glass beads as a soil. A cylindrical experimental container with a diameter of 1 m was manufactured and packed with glass beads. Hydrogen was introduced into the container through a pinhole located at the bottom of the container, simulating a damage of a pipeline. Diffusion behavior in the simulated soil was measured using gas heat conduction sensors and laser Raman spectroscopy was used to measure behavior in the atmosphere near the soil surface. The results of the experiments and CFD simulations agreed well with each other. Fundamental characteristics of hydrogen diffusion behavior under idealized conditions were clarified.

1. 序論

持続可能な社会の構築に向け、化石燃料に代わる新たなエネルギーキャリアとして、水素に対する注目が高まりつつある^{1) 2)}。水素は水の電気分解によって得られる非常にクリーンなエネルギー源であるが、燃焼濃度範囲が4%~75%と広く、また分子量の小さい極めて軽い気体であるため、漏洩や拡散が起りやすいという性質があり、実運用上での危険性が指摘されることも多い。大量の水素を製造・輸送して利用するいわゆる水素社会の実現のためには、水素運用に関する安全性並びに、社会的受容性を高めていくことが必須であると言える。

水素の輸送方法として、都市ガス等の供給と同様に地下に埋設した導管(パイプライン)を使う方法が検討されているが、経年劣化による腐食や微小材料損傷、或いは、事故や災害等でパイプラインが破断した場合の水素の地中や大気中への拡散挙動については、いまだ十分な知見の蓄積がなされているとは言えない。

本研究は、特に地中に埋設された水素導管に微小な破損が生じ、水素が漏洩した場合の地中及び大気中への拡散挙動を可視化し、水素パイプラインの実運用における安全性の向上に資する知見を得ることを目的とする。現実の水素拡散挙動は、導管が埋設された土壌の状態(含水率や締固めの程度、構造物の有無等)によって大きく異なると考えられるが、本報では、粒径の揃ったガラスビーズを土壌模擬試料として使用した理想的条件下における本質的な水素の拡散挙動について、実験とシミュレーションにより検証したので報告する³⁾。

2. 実験系の構築

2.1 実験容器の製作

地中及び大気中の空間を模擬するための実験容器を製作した。実験容器の断面図を図1に、外観を図2に示す。

内径980mm、高さ520mmの円筒形地中模擬槽の上部に、内寸1180mm×1180mmの角筒型大気中模擬槽を設置した。土台となる鉄板の中心部分に水素ガス放出のためのピンホールを設け、漏洩した水素が地中模擬層を拡散して大気中模擬層に到達し、天板上部に設けた排気口から排出される構造となっている。大気中模擬層内の拡散挙動について

はレーザ計測による可視化を行う⁴⁾ため、容器全体を透明なアクリルにて製作し、大気中模擬槽の側面には、レーザ光を導入するための石英ガラス窓を設置した。地中模擬層における拡散挙動に関しては、土壌模擬試料を充填する際に複数の水素センサを埋設することにより計測を行った。容器全体はパッキンで気密されており、安全性を確保するため、実験前に都度窒素でパージを行い、容器内部の酸素濃度がほぼ0%となったのを確認した後、水素を放出した。

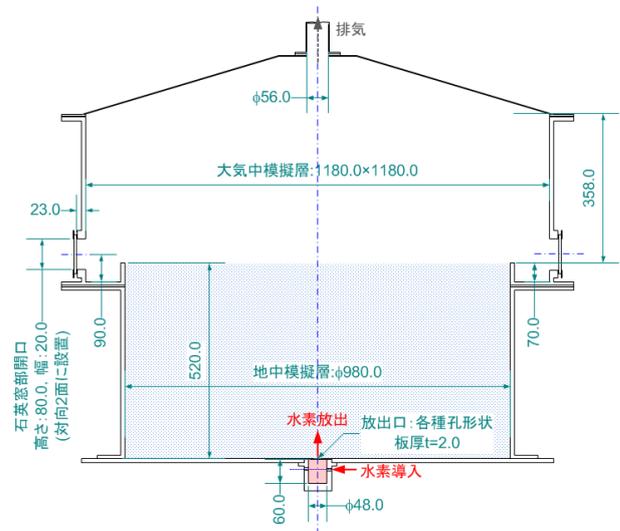


図1 実験容器断面図

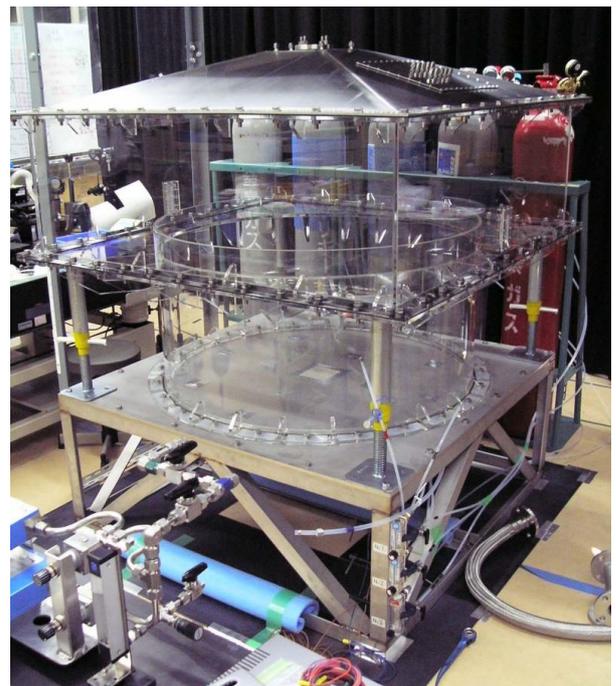


図2 実験容器外観

2.2 水素放出口の製作

実験容器の下部に取り付ける水素放出機構の断面図を図3に、外観を図4に示す。

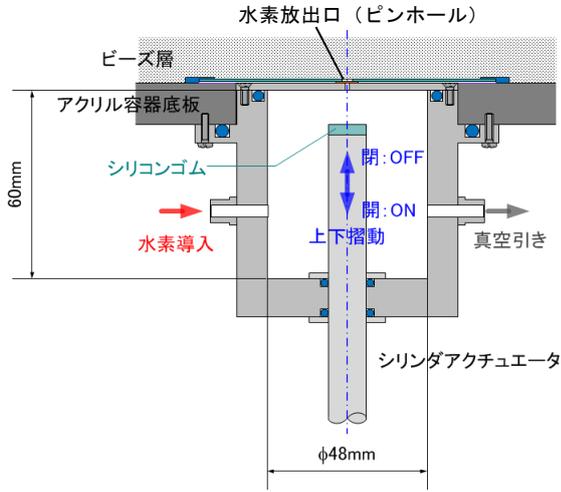


図3 水素放出機構断面図

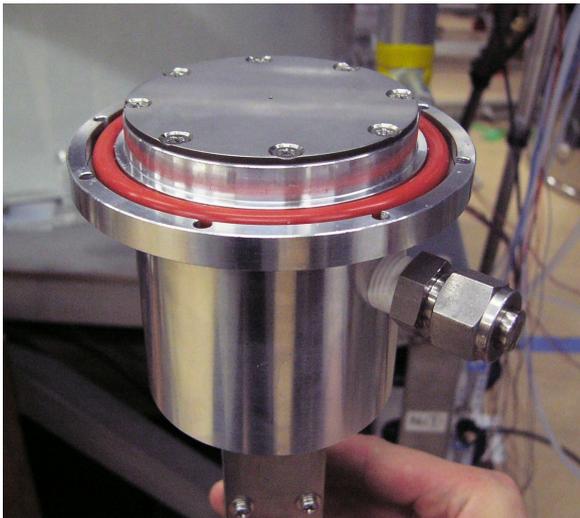


図4 水素放出機構外観

水素放出口は、鉛直方向の漏洩状態を正確に再現し、放出のタイミングを計測装置と同期させるために、シリンダアクチュエータによって開閉が可能な構造とした。水素は、上部の金属製プレート中央部のピンホールから実験容器内部に放出される。プレートを付け替えることで、複数の形状の放出口を使った実験が可能であり、導管の各種微小損傷を模擬することができる構成になっている。

2.3 土壌試料の選定

本報では、土壌模擬試料として構成粒子の粒径が比較的均一であるガラスビーズを用いることで、地中における水素拡散挙動の本質的な特徴を明らかにすることを目的とした。使用するガラスビーズの粒径については、一般的な土系舗装に最も多く用いられる真砂土の粒子構成を基に決定した。図5に実測した一般的な真砂土の粒径分布計測結果を示す。

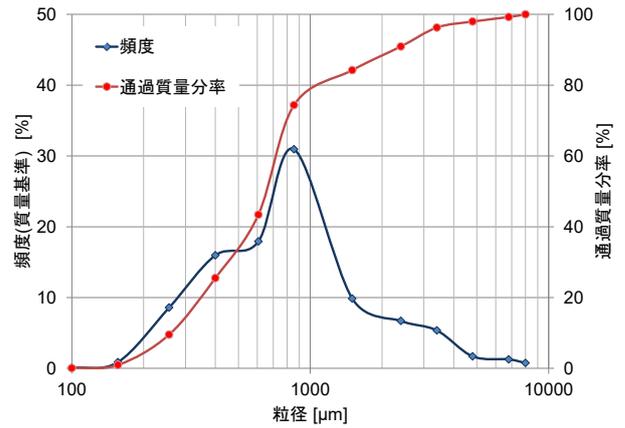


図5 真砂土の粒径分布実測結果

図5に示す真砂土の粒径分布実測結果を参考に、粒径512 μm と1200 μm の2種類のガラスビーズを選定し、土壌模擬試料として実験に使用した。選定したガラスビーズの顕微鏡拡大画像を図6に示す。

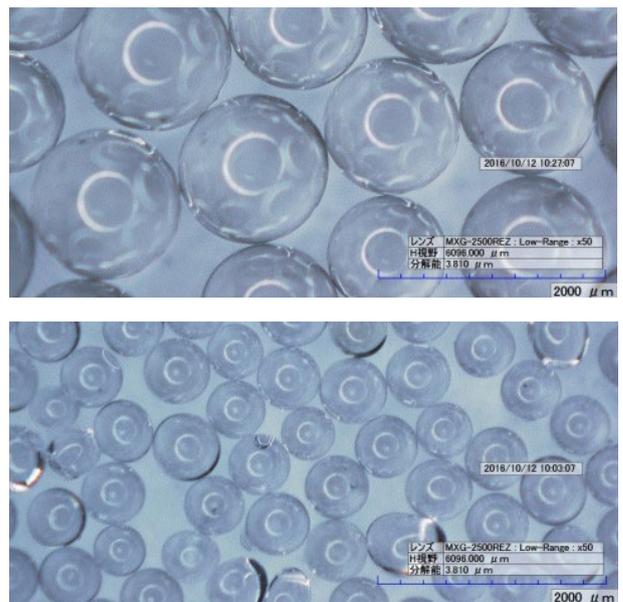


図6 ガラスビーズの顕微鏡拡大画像
(上: 粒径1200 μm , 下: 粒径512 μm)

2.4 水素拡散挙動の計測方法

(1) 地中拡散挙動の計測方法

地中模擬層（ガラスビーズ層）における水素拡散挙動の計測は，無酸素環境下において水素濃度の計測が可能な気体熱伝導式センサ（株式会社ネモトセンサエンジニアリング社製 NAP-21A）を使用した。センサの外観と寸法を図7に示す。

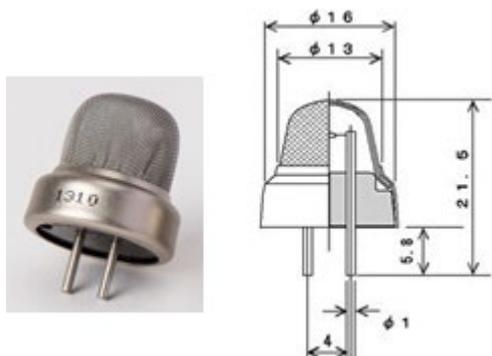


図7 気体熱伝導式センサの外観と寸法

容器のスケールに対しセンサの体積が比較的大きく，センサの配置による地中水素拡散挙動への干渉が考えられるため，埋設するセンサの数を最小限に抑え，代表点における水素濃度の経時変化を計測することとした。地中水素濃度計測におけるセンサの配置を図8に示す。図8上図はセンサ埋設位置の上面図であり，下図は各センサの水素放出点からの半径方向及び鉛直方向への離隔距離を示した図である。水素拡散挙動は円筒形である地中模擬層の中心軸に対称であると仮定し，①から⑦まで合計7個のセンサを，互いに十分な空間的距離をとって配置することにより，水素拡散挙動への影響を抑制した。①～⑤までのセンサについては同時計測を行ったが，⑥及び⑦のセンサについては，水素放出口の直上に位置し，水素拡散挙動への影響が避けられないと判断したため，それぞれ個別に埋設し直し，単独で実験を行った。なお，⑦のセンサについては，地中模擬層表面から10mmの深さに設定したが，これは次節に述べる大気計測における観測範囲の中心点と，地中模擬層表面に対して対称な位置となっている。

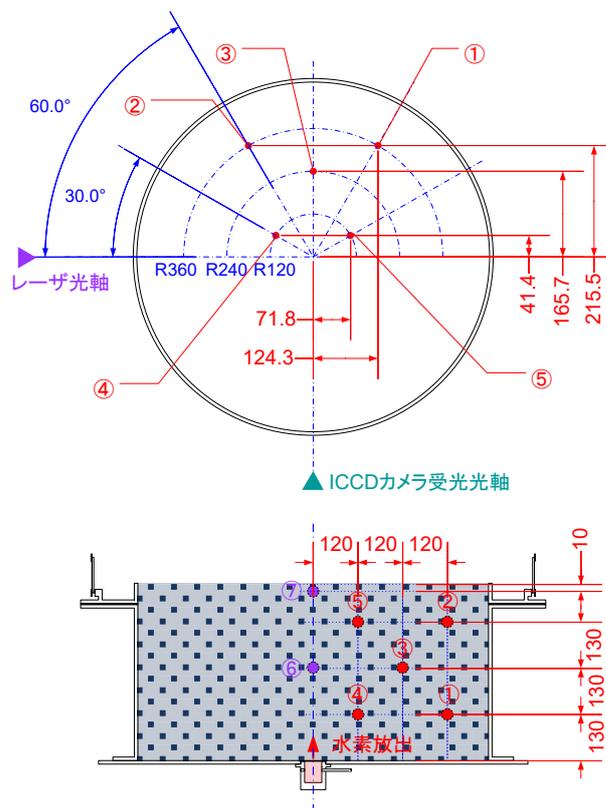


図8 地中水素センサ配置図
(上：上面図，下：水素放出点からの離隔距離)

(2) 大気中拡散挙動の計測方法

大気中模擬層内の水素拡散挙動については，レーザラマン分光法による可視化を行った。可視化に使用したレーザ光源はNd:YAGレーザの第3高調波（Quantel社製CFR400，波長355nm，30Hz，80mJ）である。ラマン分光法は，分子の内部エネルギーを散乱光の波長シフト量として捉える分光計測法であり，複数のガスが混在する条件下でも，特定のガスのみに着目して濃度計測を行うことができる。本実験では，実験容器の内部は窒素と水素の混合状態にあるため，これら2種のガスを分離して濃度計測を行う必要がある。

表1に，励起波長355nmの場合の水素と窒素のラマンシフト，ラマン散乱波長，ラマン散乱断面積比を示す⁵⁾。ラマンシフトとは，励起光からの散乱光のエネルギーシフト量を表す値であり，分子種に固有の値である。これによりラマン散乱の波長が決まる。ラマン散乱断面積とは，ラマン散乱の発生確率を示す値であり，水素は窒素の3倍程度の値であるため，水素は比較的ラマン分光による計測に適したガスであると言える。

表 1 水素及び窒素のラマン散乱波長

分子種	ラマンシフト [cm ⁻¹]	ラマン散乱波長 [nm]	ラマン散乱断面積比 (窒素:1)
水素(H ₂)	4160	416.5	3.1
窒素(N ₂)	2331	387.0	1

水素拡散挙動計測時のレーザ光軸の位置を図 9 に示す。本実験では、レーザ光軸を地中模擬層上面から高さ 10mm の水平面内かつ水素放出口の直上を通るようにアライメントし、地中模擬層近傍の大気領域での水素拡散挙動を計測した。レーザの光軸上では、窒素分子もしくは水素分子が励起され、表 1 に示した波長のラマン散乱光が発生する。ラマン散乱の強度はガス濃度に比例するため、発生するラマン散乱光をレーザ光軸と 90° をなす方向からカメラによってイメージングすることにより、ガス濃度分布の可視化が可能である。レーザビームの直径を φ6mm として計測を行ったので、水素拡散挙動の鉛直方向の観測領域は、地中模擬層上面から 10mm の位置を中心とする高さ 6mm の領域となる。水平方向の計測範囲はカメラの画角によって制限されるが、地中模擬層表面がすべて収まるようにカメラの位置を調整し、計測を行った。カメラの高さは、地中模擬層表面での光の反射が外乱となるのを防ぐため、レーザ光軸と同じ高さに設定した。

イメージングには ICCD カメラ (Princeton Instruments 社製 PI-MAX4:1024f) を使用した。ICCD カメラはナノ秒オーダーでのシャッタタイミング (ゲート時間) の設定が可能であり、レーザのパルスが容器内部の地中模擬層上面を通過するタイミングに同期させてシャッタを開くことにより、高い S/N 比で画像データを取得できる。本実験では、ゲート時間をレーザのパルス発光時間に合わせて 7ns に設定した。計測時には、水素によるラマン散乱光のみを選択的に観測するため、カメラレンズの内部に中心波長 415nm、透過帯域半値全幅 10nm の光学バンドパスフィルタを取り付けて観測を行った。

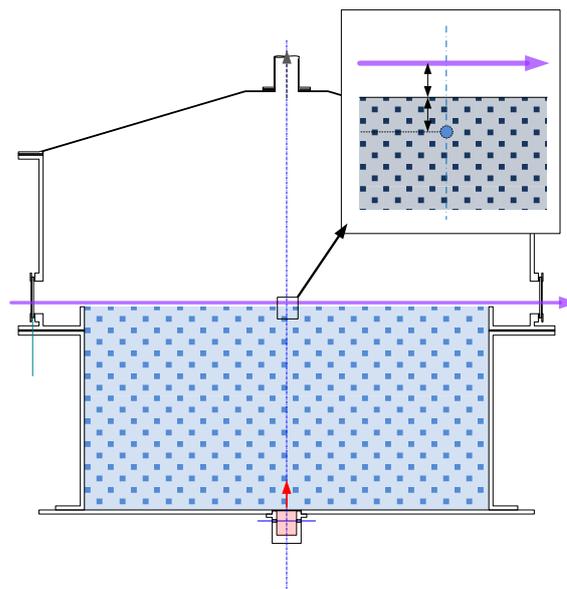


図 9 レーザ光軸の位置

3. 水素拡散挙動計測実験

3.1 実験条件の設定

水素放出口の形状は φ1mm または φ2mm の円形ピンポールとし、ガス供給圧力については、中低圧での水素配管供給を想定した 2.5kPa 及び 5.0kPa の 2 パターンに設定した。これらの条件下で、中心粒径 512μm 及び 1200μm のガラスビーズを土壤模擬試料として地中模擬槽に充填し、それぞれ実験を行った。以上合計で全 8 パターンの条件において水素拡散挙動の計測実験を行ったが、本稿では、そのうち φ1mm のピンポールを放出口とした 4 パターンの実験結果について報告する。実験は水素の放出を開始した時刻を基準として地中と大気中の計測を同時に開始し、300 秒経過するまでの拡散挙動を計測した。

3.2 地中模擬層内水素拡散挙動計測結果

全 4 条件での地中水素ガス拡散挙動の計測結果を、濃度ごとに色分けして可視化した図を、図 10 ~13 に示す。

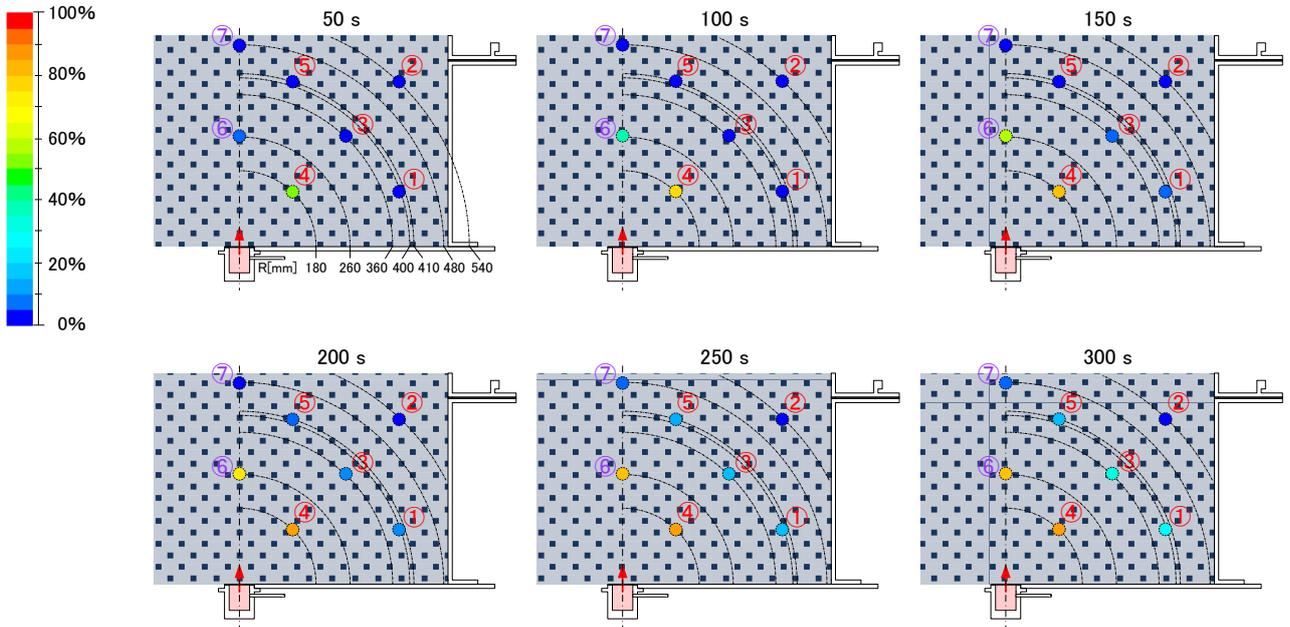


図 10 地中水素拡散挙動計測結果 (試料中心粒径 512 μ m, 供給圧力 2.5kPa)

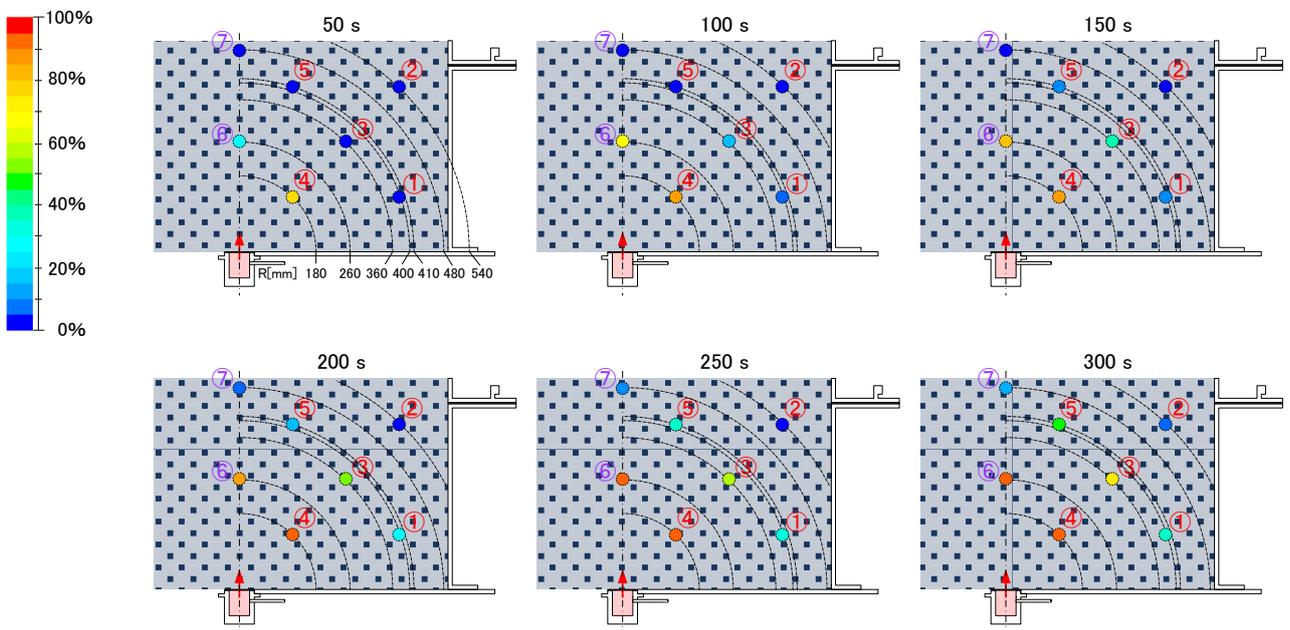


図 11 地中水素拡散挙動計測結果 (試料中心粒径 512 μ m, 供給圧力 5.0kPa)

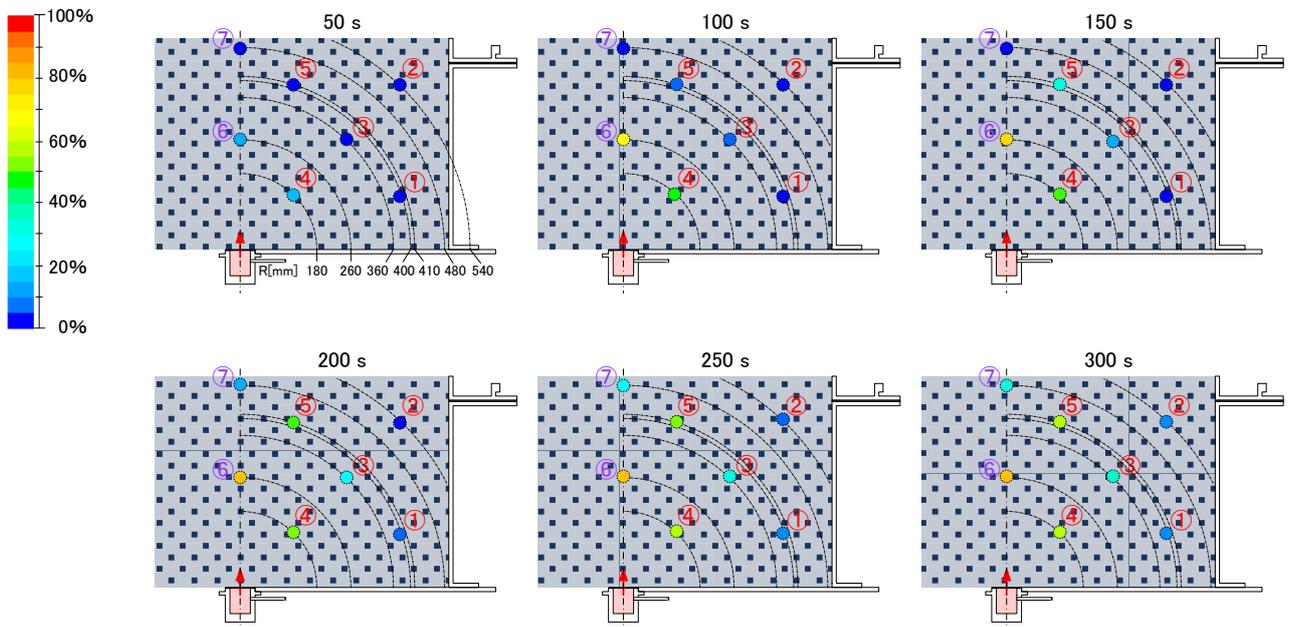


図 12 地中水素拡散挙動計測結果 (試料中心粒径 1200 μ m, 供給圧力 2.5kPa)

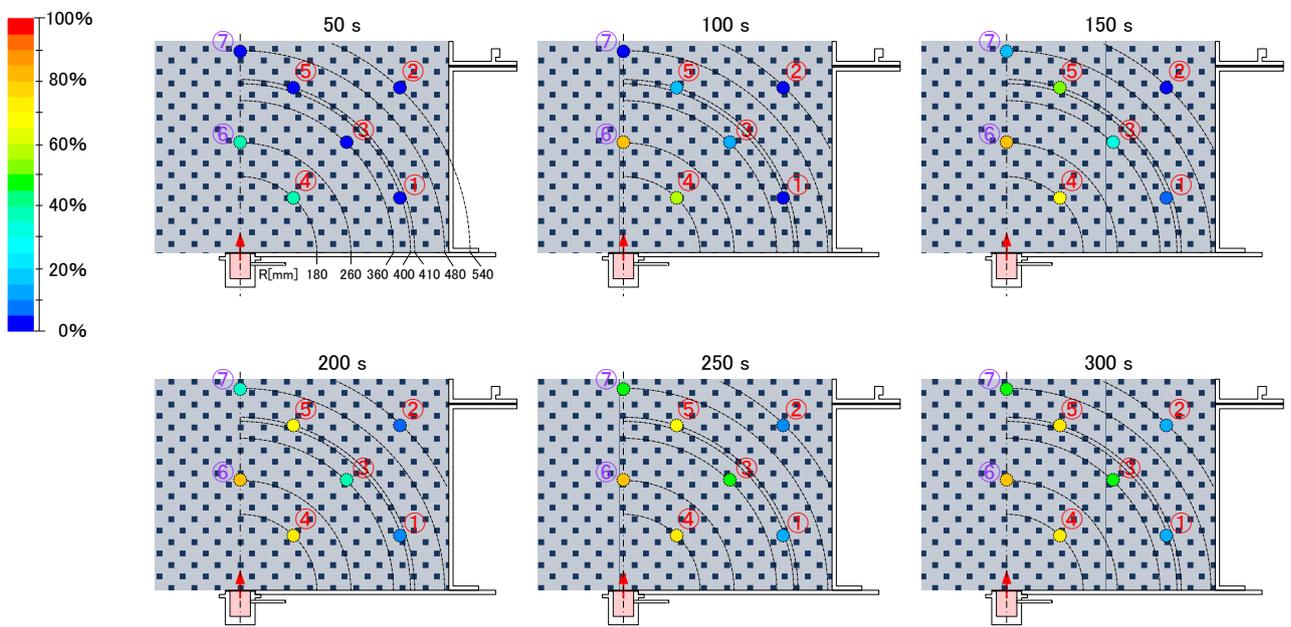


図 13 地中水素拡散挙動計測結果 (試料中心粒径 1200 μ m, 供給圧力 5.0kPa)

地中における水素拡散挙動は、おおまかには、放出口を中心とする同心円状の広がりとなるが、細かく見ると試料の粒径や供給圧力によって違いが見られた。

中心粒径 512 μm の土壤模擬試料中の拡散(図 10, 11) では、鉛直上方への拡散よりも水平方向への拡散が早いものに対して、粒径 1200 μm の場合(図 12, 13) には、水平方向よりも鉛直方向への拡散が先行する結果となった。これは、より粒径の小さな 512 μm のガラスビーズの方が透気係数が低いため、上方への拡散が抑制されるためであると考えられる。同じ試料粒径で供給圧力が高くなると、ガスの放出量が増加するため、各計測点の濃度上昇は早くなるが、全体的な拡散挙動の傾向は変わらないことが分かった。

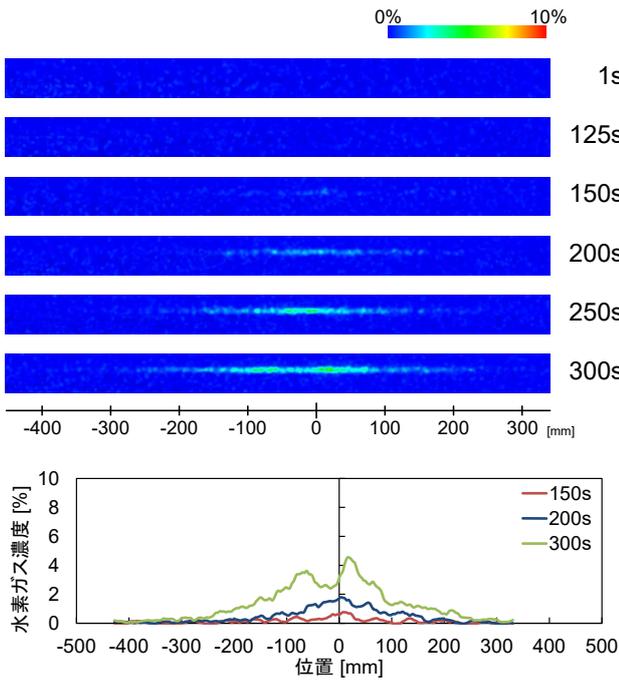
3.3 大気中模擬層内水素拡散挙動計測結果

大気中模擬層における水素拡散挙動計測結果を図 14~17 に示す。水素濃度 0%を青色, 10%を赤色として、色相でガス濃度分布を可視化した。水平方向の位置は水素放出点の直上を基準点とした。また、水素放出開始後 150 秒, 200 秒, 300 秒経過後の水素濃度の水平分布を縦軸を濃度としてグラフ化した結果についても示した。

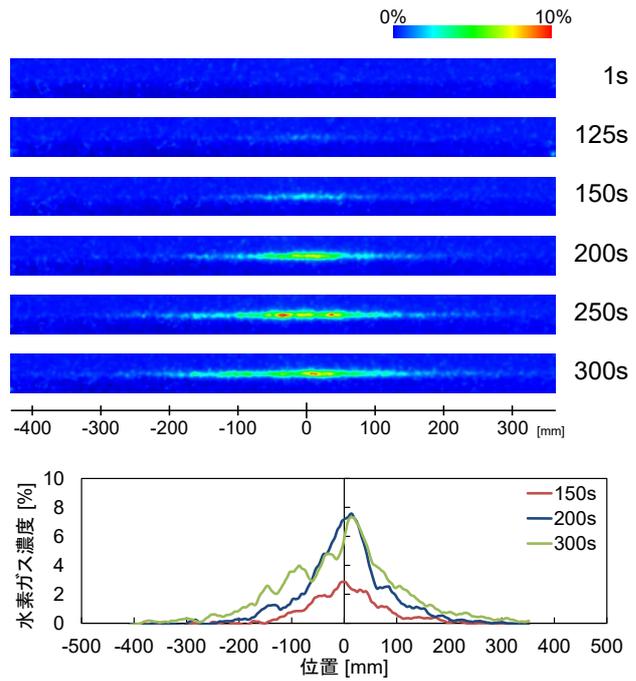
いずれの条件においても、まず最初に水素放出口直上付近に水素が観測され、時間の経過とともにガスの存在範囲が周囲に拡大していく傾向がみられた。これは、地中模擬層における水素拡散挙動が水素放出口を中心とするほぼ同心円状の広がりであり、水素放出口直上において最初に水素が大気中模擬層に到達するためであると考えられる。したがって、少なくとも粒径の揃ったガラスビーズを土壤模擬試料とした理想的な条件下では、大気中模擬層へ拡散する水素をその初期段階で検出することができれば、最初に水素が検出された地点のほぼ直下から水素が漏洩していると考えられる。その後、時間の経過とともに水素の存在範囲は水平方向に拡大し、複数のピークが確認できるようになる。以下このことの原因について考察する。

大気中模擬層内での拡散は地中での拡散に比べて圧倒的に早く、水素分子は窒素分子に比べてはるかに軽いいため、地中模擬層から大気中模擬層に漏出した水素は、浮力によって急速に浮上し水素の流れが生じている可能性がある。また、大気中模擬層は、

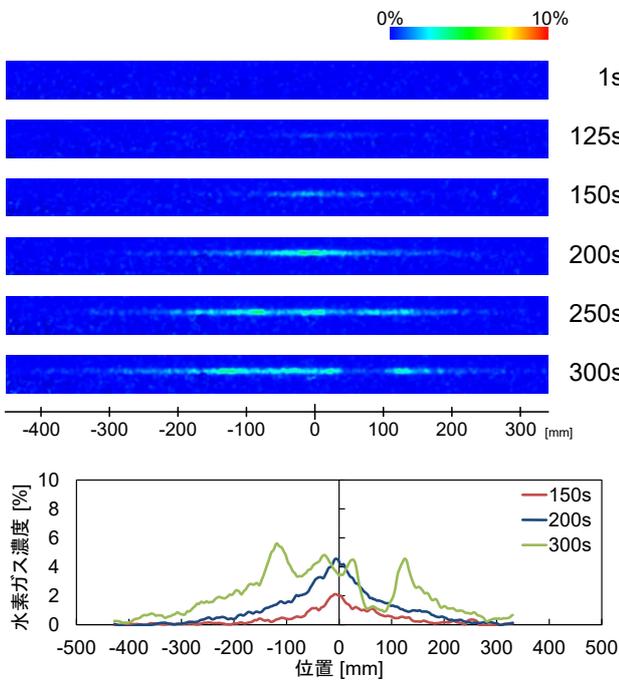
今回の実験においては、高さ 40cm 程度の限られた空間であるため、浮上した水素は容器の天井に衝突しガスの流れができることによって、大気中模擬層の内部に複雑な水素濃度分布が生じることが考えられる。これは、後述するシミュレーション解析の結果とも符合している。実現場においては、このように限定された空間内に水素が拡散する場合は限定的であると思われるため、特に屋外環境における大気中への水素拡散挙動をより正確に把握するためには、屋外計測試験或いはより規模を拡大した実験装置による検証を行う必要があると考えられる。



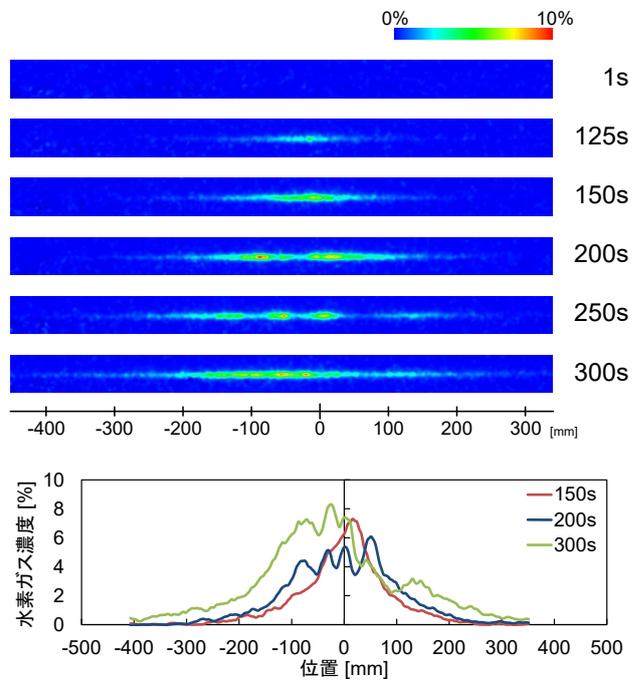
14 大気中水素濃度分布の経時変化計測結果
(試料中心粒径 512 μ m, 供給圧力 2.5kPa)



16 大気中水素濃度分布の経時変化計測結果
(試料中心粒径 1200 μ m, 供給圧力 2.5kPa)



15 大気中水素濃度分布の経時変化計測結果
(試料中心粒径 512 μ m, 供給圧力 5.0kPa)



17 大気中水素濃度分布の経時変化計測結果
(試料中心粒径 1200 μ m, 供給圧力 5.0kPa)

4. シミュレーションによる解析と再現性評価

本章では、地中及び大気中における水素拡散挙動について、前章に示した土壌を模擬したガラスビーズ充填容器内における実験条件にて CFD (Computational Fluid Dynamics: 流体解析) シミュレーションを実施し、地中模擬層内及び大気中模擬層内の空間の水素濃度変化を明らかにする。また、実験結果とシミュレーション結果を比較し再現性を評価することで、地中及び大気中における水素拡散挙動のシミュレーション解析が可能であるかどうかを明らかにする。

4.1 解析条件の設定

本解析には ANSYS 社の汎用流体解析コード FLUENT を用いた。シミュレーションの基礎方程式は、

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla(\rho_g u_g) = Q_g \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_g u_g}{\partial t} + \nabla \left(\frac{\rho_g}{\varepsilon} u_g u_g \right) \\ = -\varepsilon \nabla p_g + \nabla(\mu_g \nabla u_g) \\ - \left(\frac{\varepsilon \mu_g}{K} u_g \right) + \varepsilon \rho_g g \end{aligned} \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g Y_i) + \nabla(\rho_g u_g Y_i) = \nabla(\varepsilon \rho_g D_{i,m} \nabla Y_i) + Q_i \quad (3)$$

で表される。(1)式は質量保存則、(2)式は運動方程式、(3)式はガス種 i の輸送方程式であり、ここで、 ε は空隙率、 ρ_g は密度 [kg/m³]、 u_g は流速 (空塔速度) [m/s]、 p_g は圧力 [Pa]、 μ_g は粘性係数 [Pa·s]、 Q_g 及び Q_i は漏洩量 [kg/m³·s]、 K は透気係数 [m²]、 d_p は粒径 [m]、 g は重力加速度 [m/s²]、 Y_i はガス種 i の質量分率、 $D_{i,m}$ は有効拡散係数⁶⁾ [m²/s] である。

土壌模擬試料の影響は、主に運動方程式中に抵抗力として導入され、充填層内を流れる混合ガスの浸透性を表す透気係数 K は、Blake-Kozeny の式⁷⁾ を用いた。

透気係数及び有効拡散係数には、実験において得られた空隙率を反映し、シミュレーションを行う。パラメータは、流量、圧力、放出口径、土壌模擬試料粒径であり、それぞれ実験データを反映

した。

解析条件を表 2 に示す。解析コードは FLUENT Version16 を使用し、物性は水素、窒素の密度を圧縮性としている。窒素雰囲気中への水素噴出であり、浮力の影響が大きいことから重力を考慮した計算としている。また、十分に遅い流れ場であることから、流動モデルは層流とした。空隙率は、実測した値である 0.3767 を使用した。解析における解析パラメータは、粒径 (①1200 μ m, ②512.5 μ m) と透気係数 (①1.32088e-9m², ②2.40459e-10m²) の 2 種類である。また、水素-窒素の 2 成分系の分子拡散係数については、0.736cm²/s (@16°C) を用いた⁸⁾。

境界条件は、下流側を大気開放とし、壁面は断熱+No slip 条件である。流量、水素供給圧力、放出口径、充填層の粒子径をパラメータとし、実験時の計測値及び寸法を用い、合計 8 ケースについて解析を実施した。各パラメータを表 3 に示す。

表 2 解析条件

モデル	
コード	FLUENT Ver16
物性	密度：圧縮性 (窒素, 水素)
重力	有り
流動モデル	層流
充填層	粒径 ①1200 μ m ②512.5 μ m 空隙率 0.3767 透気係数 ①1.32088e-9 m ² ②2.40459e-10 m ²
境界条件	
下流側	大気開放
側面	断熱/No slip

表 3 解析パラメータ (実測値)

No.	流量 [L/min]	圧力 [kPa]	放出口径	充填層
①	8.99	2.54		ϕ 512.5 μ m (深さ 520 mm)
②	13.02	5.16	ピンホール ϕ 1.017 mm	
③	8.58	2.90		ϕ 1200 μ m (深さ 520 mm)
④	12.34	6.09		
⑤	30.36	2.72		ϕ 512.5 μ m (深さ 520 mm)
⑥	44.15	5.39	ピンホール ϕ 2.009 mm	
⑦	27.94	4.02		ϕ 1200 μ m (深さ 520 mm)
⑧	41.93	7.87		

4.2 解析結果

表3の各条件のうち、No. ①, ③, ⑤, ⑦のシミュレーション解析結果を図18に示す。

地中における水素の拡散挙動は、全体的には、水素放出口を中心とする同心円状の広がりとなっており、これは3章において述べた実験結果の特徴と一致している。水素放出開始から100秒程度までは、鉛直及び水平方向の距離と濃度の相関がほぼ同じであり、球状に近い拡散となっている。時間の経過と共に、鉛直方向の発達はやや先行するようになり、側壁近傍では壁面の影響により放射状の拡散から歪んだ形状へと変化している。土壌模擬試料の透気係数(粒径)による比較(条件①と③, ⑤と⑦)では、粒径が大きく透気係数が高い場合には、地中における水素拡散挙動は鉛直方向が水平方向よりも先行することが分かる。このことについても、実験結果の特徴とよく一致している。

大気中における水素の拡散挙動は、いずれも水素放出口直上である地表面中央から開始し、放出流量が高いほど、また、透気係数が高いほど地表面への染み出しが早く、大気中における水素の分布幅も早く拡大する。これらの定性的な挙動は、実験結果と良好に一致している。

相対的に流量が高く、水素漏洩量が増加すると、地中における鉛直方向の水素拡散がいずれの条件でも先行し、その分水平方向への拡散の速度は緩和される傾向にある。したがって、大気中への水素の染み出しが早期に始まり、地表面中央で顕著であった水素の拡散が、やがて周辺の複数個所で生じる状態へと推移することがわかる。この結果は、前述した大気中模擬層における水素濃度分布の計測実験において、複数のピークが観測されたことと一致する。

また、地中模擬層と大気中模擬層の境界付近での水素濃度勾配が大きく、地表付近での大気中水素濃度があまり高くない場合でも、地中模擬層内部では高い水素濃度となっている可能性があることが分かった。

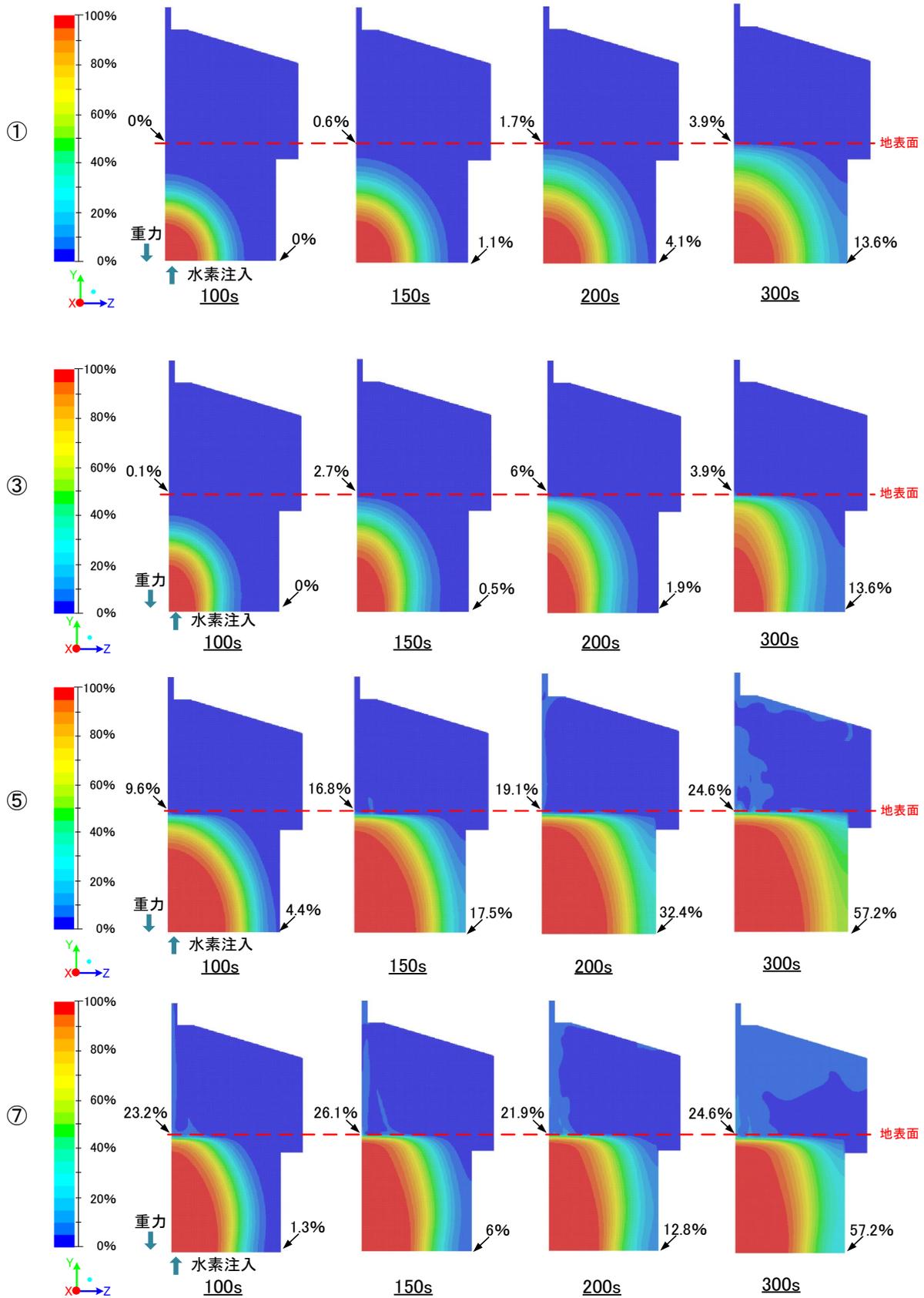


図 18 シミュレーション解析結果 (左端の番号は表 3 の No. に対応)

4.3 実験結果との比較による再現性評価

地中及び大気中における水素拡散挙動について、実験結果とシミュレーション解析結果を比較し、再現性の評価を行った。

地中模擬層内の計測点③(図8参照)における水素濃度の経時変化について、実験結果とシミュレーション結果を比較したグラフを図19に示す。

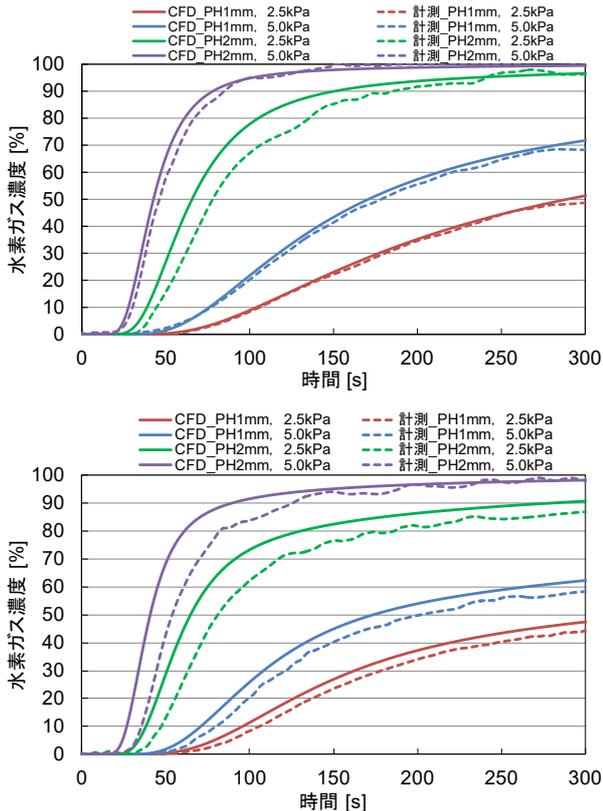


図19 地中模擬層内の水素濃度比較(計測点③)
(上:粒径512µm, 下:粒径1200µm)

図19から分かるとおり、計測点③における実験とシミュレーションの結果はよく一致した。定性的な挙動については特によく一致しており、初めは比較的早く濃度が上昇するが、次第に上昇の勾配が緩やかになっていく挙動が再現できている。定量的には、各条件における水素ガスの濃度が、実験値の方がやや低くなる結果となった。この理由については、シミュレーション解析において、水素供給の条件設定が影響している可能性がある。

次に、地表面近傍の大気中(水平位置は放出口直上)における水素濃度の経時変化を比較した結果を図20に示す。

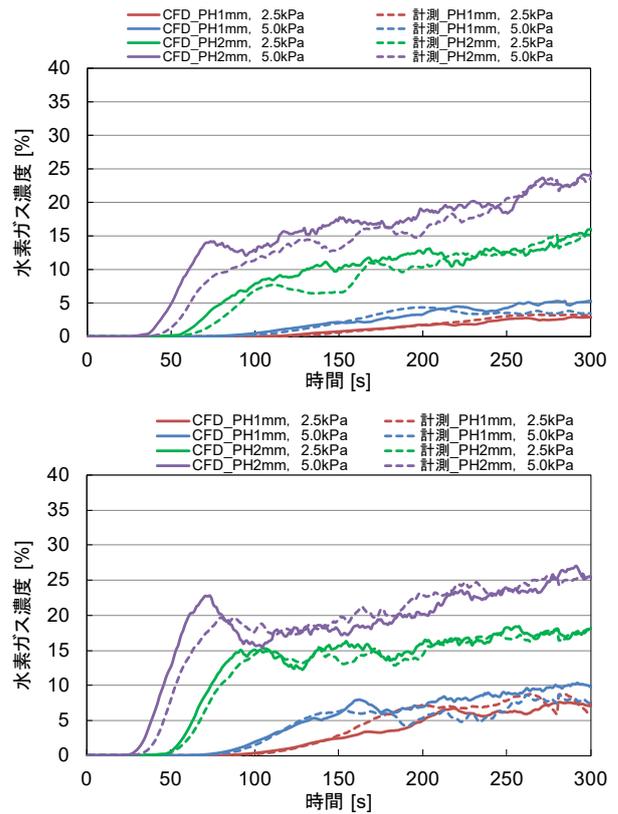


図20 大気中水素濃度比較(地表面近傍中心)
(上:粒径512µm, 下:粒径1200µm)

大気中における水素濃度の推移についても、実験とシミュレーションの結果はよく一致していることが分かる。全体的には、上昇と下降を繰り返しながら次第に濃度が上昇していく挙動をよく再現できている。濃度の絶対値については、地中と同様に実験結果の方がやや低い値となる傾向にあった。

以上の比較結果から、ガラスビーズを土壤模擬試料とした理想条件下において、CFDシミュレーションによって地中及び大気中の水素拡散挙動をおおむね正確に把握できることを確認した。

5. まとめ

粒径の均一なガラスビーズを土壤模擬試料とした理想的条件下における水素拡散挙動について、実験及びシミュレーションによる可視化を行った。CFD解析によるシミュレーションは、今回設定した理想的条件下において、地中・大気中ともに高い精度で水素拡散挙動の実験結果を再現できた。実験及びシミュレーションによって得られた水素拡散挙動の特徴は以下のとおりである。

地中模擬層内においては、水素は水素放出口を中心とするほぼ同心円状の拡散挙動を示し、土壤粒径(透気係数)によって鉛直方向への拡散が先行するか、水平方向への拡散が先行するかが決まる。これは水素に働く浮力と土壤模擬試料による抵抗とのバランスで決定されると考えられる。

大気中模擬層への拡散では、地中模擬層と大気中模擬層の境界付近での濃度勾配が大きく、大気中模擬層における水素濃度が低い場合でも、直下の地中水素濃度は高くなっている可能性があることが示唆された。大気中模擬層への拡散は、水素放出口の直上付近から先行して進むが、地中模擬層内部の水素濃度が高くなってくると、水素放出口直上以外の複数の漏出点が生じ、広い範囲から大気中模擬層への拡散が進行するようになる。

以上、本報では、限られた閉空間内での理想的条件下における水素拡散挙動について明らかにした。より現実に近い条件での検証については、次報以降で報告する予定である。

【謝辞】

本研究は、経済産業省 平成 28 年度水素導管供給システムの安全性評価事業 維持管理工法の水素適用性評価「地中及び大気中の水素拡散挙動調査」により実施したものであり、関係各位に深く感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 経済産業省：「水素・燃料電池戦略ロードマップ」, <https://www.meti.go.jp/press/2018/03/20190312001/20190312001-2.pdf> (2019).
- 2) 経済産業省：「水素社会実現に向けた経済産業省の取組」, https://www.env.go.jp/seisaku/list/ondanka_saisei/lowcarbon-h2-sc/events/PDF/shiryoku06.pdf (2020).
- 3) 株式会社四国総合研究所：「維持管理工法の水素適用性評価地中及び大気中の水素拡散挙動調査調査報告書：平成 28 年度水素導管供給システムの安全性評価事業」, 経済産業省, [info:ndljp/pid/11274337](http://info.ndljp/pid/11274337) (2017).
- 4) 朝日一平, 二宮英樹：「ラマン散乱光強度測定による水素ガス流の濃度分布計測」, 電気学会論文誌 C, Vol.131, No.7, pp.1309-

- 1314, DOI : 10.1541/ieejieiss.131.1309 (2011).
- 5) R. M. Measures: “Laser Remote Sensing”, John Wiley and Sons, New York, p.108 (1984).
- 6) M. Kaviany: “Principles of Heat Transfer in Porous Media”, Springer (1991).
- 7) 日本流体力学会：『流体力学ハンドブック』(初版), (1987).
- 8) 日本機械学会：『伝熱工学資料』(改訂第 4 版) (2009).

SEM-EDS による火山ガラス化学組成分析: ボーリングコア試料中の火砕流堆積物を例に

(株)四国総合研究所 土木技術部 潮田 雅司
(株)ナイバ 技術部 長田 朋大
(株)ナイバ 技術部 中村 千怜
四国電力(株) 土木建築部 大西 耕造

キーワード: 火山ガラス
SEM-EDS
Aso-4 火砕流
耶馬溪火砕流

Key Words: Volcanic glass
SEM-EDS
Aso-4 pyroclastic flow
Yabakei pyroclastic flow

Chemical composition analysis of volcanic glass using SEM-EDS:

Examples of pyroclastic flow deposits in a borehole core sample

Shikoku Research Institute, Inc., Civil Engineering Department

Masashi Ushioda

NAIBA Co.,Ltd., Engineering Department

Tomohiro Nagata, Chisato Nakamura

Sikoku Electric Power Co. Inc., Civil & Architectural Engineering Department

Kozo Oonishi

Abstract

The chemical composition analysis of volcanic glass is useful not only to discuss the chemical evolution of magma, but also to correlate pyroclastic flow deposits and tephra samples. We calibrated SEM-EDS for the analysis of major element compositions of volcanic glass. Analysis of standard glass samples shows that the accuracy and precision of SEM-EDS analysis are good enough to correlate with tephra samples. Two pyroclastic flow deposits in a borehole core sample collected from the middle terrace of the Nakatsu Plain in Nakatsu City, Oita Prefecture, Japan, were also measured. The chemical composition of the volcanic glass and the type of components indicate that the upper pyroclastic flow deposit is an Aso-4 pyroclastic flow. The lower pyroclastic flow deposits below the river sediments may be the Yabakei pyroclastic flow, according to the same analysis.

1. はじめに

火山岩は石基と斑晶の集合体であり、ミクロに見ると石基にはマイクロメートルスケールの結晶や火山ガラスが含まれる一方、斑晶においても累帯構造などが見られる。化学組成の微小領域（局所）分析により、マグマの化学進化やマグマの上昇など物理過程の情報を引き出すことが可能となる。また、火山のテクトニックセッティングの違いや、化学進化の違いなどにより火山、そして噴火ごとに化学組成に個性を生じさせる。つまり、火山ごと、噴火ごとに火山ガラスの化学組成が異なることから、遠方に到達した火山灰中に含まれる火山ガラスの化学組成の違いを用いた給源火山・噴火イベントの特定も広く行われている（愛媛県宇和盆地の UT コアにおける例: Tsuji et al. 2018¹⁾）。

火山岩の局所化学組成分析を行うために、これまで電子線マイクロプローブが幅広く用いられてきた。この装置は、走査電子顕微鏡（SEM）に X 線分光器を組み合わせたもので、試料表面に電子線を照射することで試料表面の化学組成に応じた特性 X 線が生じ、その特性 X 線のピーク強度から化学組成を求める。X 線分光器は以前は分光結晶を用いた WDS（波長分散型 X 線分光器）が主流であったが、近年の半導体検出器の進歩により EDS（エネルギー分散型 X 線分光器）も広く使用されるようになった。WDS は波長分解能（つまりエネルギー分解能）が高く精度の良い分析が行われる一方、EDS はエネルギー分解能に劣るが単位電流あたりの X 線励起効率が良い。したがって試料への電子線によるダメージを回避しなければならない場合において、比較的低電流で分析を行うことの出来る利

点がある。火山岩における分析対象の 1 つである火山ガラスは電子線に弱いことから、EDS による分析が有効である。株式会社四国総合研究所において導入された SEM-EDS を用い、火山ガラス分析を精度良く実施できたことから、分析条件等を紹介すると共に、大分県中津平野や愛媛県宇和盆地で採取されたボーリングコアに含まれる火山噴出物試料の化学組成分析および噴火イベントとの対比を行った。

2. 分析手法と分析試料

2.1 局所化学組成分析

化学組成分析には、インレンズショットキー電界放出電子銃を備えた走査顕微鏡（JEOL JSM-IT700HR）と、EDS として Oxford Ultim Max 100 を用いた。なお、この SEM には EBSD（Oxford Nordlys Max）も備えられている。加速電圧は火山岩の主要元素である Fe まで十分励起可能な 15kV とし、照射電流値は試料へのダメージ（特にアルカリ元素の励起効率の減少）を極力回避するために 0.3nA とした。試料へのダメージ軽減には電子線をデフォーカスさせ電子密度を減少させることが有効な手段の 1 つであるが、使用した電子顕微鏡の仕様上、デフォーカスさせて試料に照射する電子線径を任意の大きさに変更することは操作が煩雑となり容易ではないため、フォーカスさせた電子線を直径およそ 10 μm の円形内で走査させて測定を行った。測定時間は 60 秒とした。

化学組成定量分析のために、各元素のキャリブレーションには、Si に SiO₂、Ti に TiO₂、Al に Al₂O₃、Mn に MnO-Fe₂O₃、Mg に MgO、Ca に CaSiO₃、K と P に KTiPO₅ の合成鉱物を用い、Fe に Hematite、Na に

Table 1 Sample list for SEM-EDS analysis.

Sample			Annotation
NKT-4 core	8.50 m	N33°33'22.07", E131°12'12.56"	pyroclastic flow deposit
	21.63 m		pyroclastic flow deposit
	22.62 m		pyroclastic flow deposit
	23.81 m		pyroclastic flow deposit
	23.90 m		pyroclastic flow deposit
UT-iwk core	8.53-8.55 m	N33°23'28.46", E132°28'21.33"	Aso-4
	2101207		Yabakei pyroclastic flow deposit (non-welded)
	2101213		Imaichi pumice fall

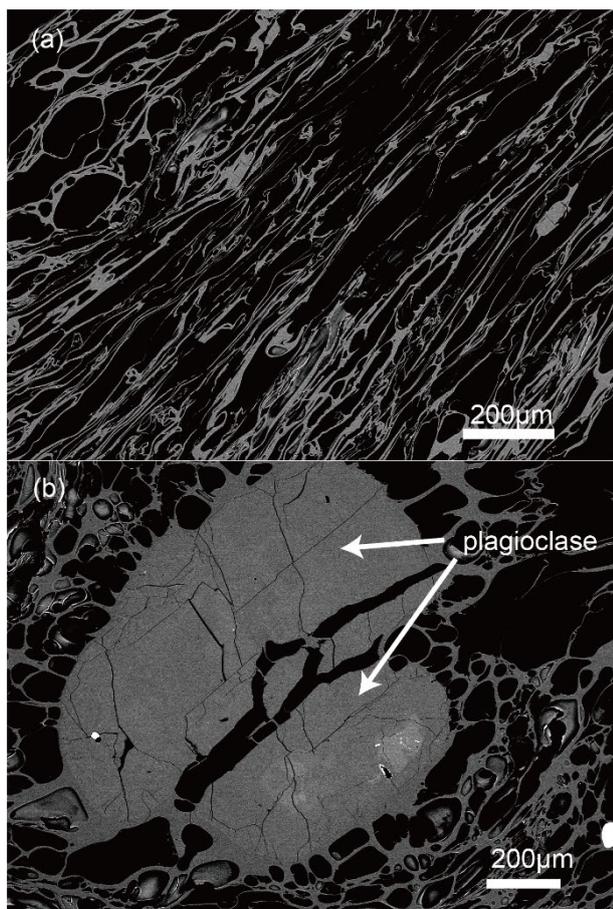


Fig.1 Backscattered electron images of (a) NKT-4 8.51 m and (b) NKT-4 23.81 m pumice.

ボーリングコア試料は、大分県中津市中津平野における中位段丘上で採取された NKT-4 コア（全長 24m）中の火砕流堆積物と見られる層準（上部火砕流堆積物：深度 5.57-8.87m、下部火砕流堆積物：深度 20.77-24.00m）から軽石試料を採取した。上部火砕流堆積物の上位には粘土層、粘土混じり砂層もしくは砂礫層が分布し、地表付近には土壌（ローム層）が見られる、上下の火砕流堆積物の間には、上位から粘土層、玉石混じり砂礫層、砂層、玉石混じり砂礫層の順に旧河川堆積物が挟まる。

また、NKT-4 コア中の火砕流堆積物との対比を目的として、中津周辺地域で 20 万分の 1 地質図幅（石塚・他 2009⁵⁾）を基に、ボーリング掘削地点まで到達した可能性のある猪牟田カルデラ起源の耶馬溪火砕流堆積物（Kamata 1989⁶⁾）、と今市火砕流噴火イベントの一連の噴出物である下位の降下軽石（今市プリニアン：鎌田・他 1994⁷⁾）を採取した。耶馬溪火砕流の噴出年代は、 $1.00 \pm 0.04\text{Ma}$ （檀原・他 1997⁸⁾）、今市火砕流の噴出年代は 0.83

$\pm 0.02\text{Ma}$ （宇都・他 1999⁹⁾）である。さらに、愛媛県西予市宇和盆地で採取された UT-iwk コア中に含まれる Aso-4 火山灰（中村・他 2020¹⁰⁾、Ushioda et al. 2021¹¹⁾）においても火山ガラスの化学組成分析を行い、NKT-4 コア試料と対比検討を行った。Aso-4 噴火の噴出年代は、 $89 \pm 7\text{ka}$ （松本・他 1991¹²⁾）である。火砕流堆積物中の軽石もしくは降下軽石試料は、超音波洗浄後 110°C のオーブンで乾燥させた。内径 2.5cm の型を用いてエポキシ樹脂で真空含浸を行い、樹脂包埋マウントの片面研磨を行い $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げた。火山灰試料は超音波洗浄によりシルト以下細粒分を除去した後、スライドガラス上に粒径 $125\text{-}250\mu\text{m}$ で揃えた粒子をエポキシ樹脂で固定し、軽石試料と同様に鏡面に仕上げた。

3. 分析結果

3.1 標準ガラス・角閃石

標準試料を繰り返し測定した結果を Table 2 に示す。SRM620、Lipari obsidian、Kaersutite については、2021 年 8 月 4 日から 2021 年 11 月 17 日までの期間で各 SEM-EDS 使用日に未知試料分析前に測定したものを平均した。この期間における分析値は、分析誤差を超えた経時変化は確認できない。これらの分析値は推奨値と概ね良い一致を示した。MPI-DING reference glasses の 2021 年 8 月 17 日における測定値を上と同様に平均したところ、これらも概ね推奨値と一致したが、StHs6/80-G は推奨値よりも Na_2O において若干高い値を示した。

3.2 ボーリングコア試料・火山近傍露頭試料

本研究により分析を行ったボーリングコア試料と火山近傍露頭試料の火山ガラス分析結果を Table 3 に示す。NKT-4 コア上部の火砕流堆積物と見られる層準 5.57-8.87m から採取された深度 8.50m の試料は、軽石が混じるものの基質はバブルウォール型火山ガラスに富み、マフィック鉱物として最大数 mm となる角閃石結晶を多く含み、次いで直方輝石・単斜輝石を含む。NKT-4 コア下部の火砕流堆積物である深度 20.77-24.00m の試料においては、軽石は最大 4cm ほどのものが確認でき、基質はバブルウォール型火山ガラスを少量含むものの軽石型火山ガラスに富む。マフィック鉱物と

して角閃石・直方輝石を同程度含むが、NKT-4 コア上部火砕流堆積物で見られるような数 mm を越えるサイズの角閃石は見られない。両者とも黒雲母は確認できなかった。樹脂に包埋した軽石試料の断面を見ると、発泡の良い軽石の組織が確認でき、せん断変形を受けたようなチューブ状組織が見られるものもある (Fig. 1)。軽石に含まれる火山ガラスの化学組成分析を行ったところ、NKT-4 コア上部 8.50m においては SiO₂ で 70 から 72wt. %、NKT-4 コア下部においては SiO₂ で 76 から 78wt. % 前後であった (Fig. 2)。

UT-iwk コア中に含まれる視認テフラである Aso-4 火山灰に対し火山ガラスにおいても同様に

化学組成分析を行ったところ、SiO₂ で 70 から 72wt. % となり、NKT-4 コア上部 8.50m における火山ガラス化学組成と概ね一致した。非溶結耶馬溪火砕流堆積物 (210120-7) 中の軽石と、今市降下軽石 (210121-3) の火山ガラスの化学組成分析を行ったところ、210120-7 は SiO₂ で 78wt. % 前後、210121-3 は SiO₂ で 70 から 72wt. % となった。

4. 考察

4.1 標準ガラス推奨値と分析結果の違い

本研究による標準ガラス試料の分析値と推奨値を比較するとほとんどが良い一致を示すが、一部 (StHs6/80-GのNa₂Oなど) で若干の分析値の違い

Table 3 Analytical results of volcanic glasses in boring and outcrop samples.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
NKT-4 8.50 m											
	67.77	0.42	14.43	1.73	0.11	0.43	1.39	4.74	4.34	0.04	95.40
1σ(n=12)	0.79	0.05	0.30	0.17	0.04	0.07	0.23	0.11	0.20	0.04	
100% normalized	71.04	0.44	15.12	1.81	0.11	0.45	1.46	4.97	4.55	0.04	100.00
NKT-4 21.63 m											
	72.33	0.20	11.65	1.04	0.09	0.18	1.08	3.28	4.22	0.00	94.07
1σ(n=10)	1.80	0.06	0.23	0.10	0.04	0.02	0.08	0.25	0.20	0.00	
100% normalized	76.89	0.22	12.38	1.11	0.09	0.19	1.15	3.48	4.48	0.00	100.00
NKT-4 22.62 m											
	72.47	0.18	11.56	1.02	0.05	0.18	1.01	3.36	4.00	0.00	93.84
1σ(n=14)	0.70	0.04	0.16	0.08	0.06	0.02	0.04	0.16	0.17	0.00	
100% normalized	77.23	0.19	12.32	1.08	0.05	0.19	1.08	3.59	4.27	0.00	100.00
NKT-4 23.81 m											
	72.74	0.21	11.36	0.93	0.04	0.15	0.95	3.17	4.25	0.00	93.80
1σ(n=12)	0.60	0.04	0.16	0.10	0.05	0.02	0.06	0.15	0.11	0.00	
100% normalized	77.54	0.22	12.11	0.99	0.05	0.16	1.02	3.38	4.53	0.00	100.00
NKT-4 23.90 m											
	72.64	0.21	11.66	0.97	0.06	0.18	1.09	3.35	4.07	0.00	94.24
1σ(n=12)	0.91	0.06	0.22	0.05	0.05	0.03	0.08	0.10	0.10	0.01	
100% normalized	77.09	0.22	12.37	1.03	0.06	0.19	1.16	3.55	4.32	0.00	100.00
210120-7 pumice in Yabakei pyroclastic flow											
	75.12	0.24	11.80	0.64	0.04	0.07	0.99	2.98	4.57	0.00	96.44
1σ(n=11)	0.49	0.04	0.12	0.16	0.04	0.03	0.12	0.06	0.13	0.01	
100% normalized	77.89	0.25	12.23	0.66	0.04	0.07	1.03	3.09	4.74	0.00	100.00
210121-3 Imaichi pumice fall											
	66.88	0.50	13.67	2.35	0.06	0.45	1.66	4.03	4.39	0.03	94.02
1σ(n=11)	0.75	0.05	0.35	0.14	0.04	0.05	0.13	0.10	0.06	0.03	
100% normalized	71.14	0.53	14.54	2.50	0.06	0.48	1.77	4.28	4.67	0.04	100.00
UT-iwk Aso-4 8.53-8.55 m											
	67.71	0.43	14.01	1.67	0.10	0.41	1.19	4.59	4.43	0.08	94.61
1σ(n=14)	0.57	0.07	0.38	0.40	0.06	0.06	0.22	0.18	0.31	0.05	
100% normalized	71.56	0.46	14.81	1.76	0.10	0.43	1.26	4.86	4.68	0.09	100.00

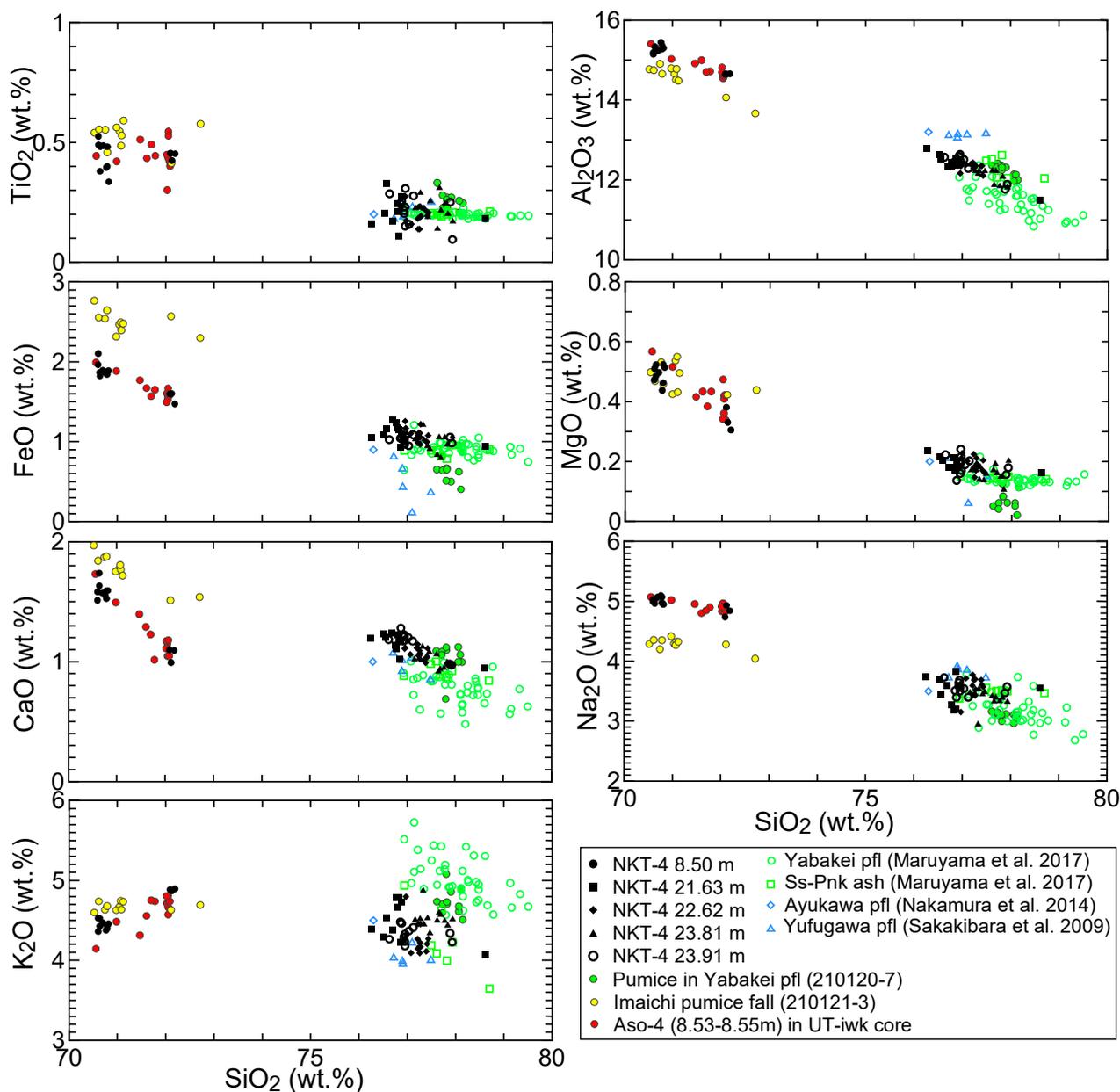


Fig. 2 Volcanic glass compositions in borehole core and outcrop samples. “Pfl” means pyroclastic flow.

が生じた。MPI-DING reference glassesの推奨値を公表したJochum et al. (2006)⁴⁾は、岩石試料を高温下で熔融・急冷して標準ガラスを作成し、世界中の地球化学研究室へ分析依頼したものを平均して推奨値としている。このとき、幅広い化学組成範囲で多くのガラスが作成されたが、Jochum et al. (2006)⁴⁾によるStHs6/80-Gと流紋岩組成のガラスATHO-Gの全岩化学組成分析結果と、電子線マイクロプローブを用いた局所化学組成分析結果を比較すると、有意に全岩化学組成分析結果の方がNa₂O分析値が高い。この傾向はATHO-Gの方が顕著である。この傾向は、比較的SiO₂成分に富む

ガラスにおいて、電子線を照射したことによる試料表面イオンのマイグレーション現象による影響であると解釈することができ、マイグレーションをおこしやすいNaのX線カウントが減少したと考えられる。マイグレーションを経た分析では、逆にガラスの化学組成の大部分を占めるSiとAlが相対的に若干増加した。電子線を照射することによるNaの定量値は基本的にマイグレーションの影響によって真の値よりも減少するセンスである。本研究による分析値はJochum et al. (2006)⁴⁾における各標準ガラスの推奨値のNa₂O量と同等もしくは若干高い結果であることから、本研究におけ

る標準ガラス分析時にマイグレーションの影響をほぼ受けず分析条件で分析を実施することが出来たと解釈することが出来る。以上により、全ての主要元素において精度・確度良く分析が行えることを確認した。

4.2 NKT-4 コア試料中に含まれる火山ガラスの対比

NKT-4 コア上部 (8.50m) の火山ガラス化学組成分析結果は、UT-iwk コア中に含まれる Aso-4 火山灰の化学組成範囲とほぼ一致する。中津平野から比較的近い猪牟田カルデラ起源の今市火砕流堆積物 (本研究で分析に用いたのは一連の噴出物の降下軽石) 中の火山ガラスも化学組成範囲が Aso-4 火山灰と非常に近い。ただし、Aso-4 と今市降下軽石を比較すると、今市降下軽石は FeO や CaO で若干高く、Na₂O で低い傾向があり、かつ、NKT-4 コア 8.50m と UT-iwk コアの Aso-4 火山灰は最大数 mm の角閃石結晶に富むのに対し、今市降下軽石は角閃石結晶を少量含むものの Aso-4 ほど大きくないという記載岩石学的特徴の違いから、NKT-4 コア上部の火砕流堆積物は Aso-4 火砕流に対比出来る。これは、中津平野から山国川を上った中津市三光臼木鮎婦地域で Aso-4 火砕流堆積物が地表付近で見つかっていること (石塚・他 2009⁵⁾) から整合的である。

NKT-4 コア下部の火砕流堆積物は、上部と比べて地質情報に乏しく、対比難度は高い。NKT-4 コアの上部火砕流と下部火砕流堆積物の間は旧河川堆積物が約 12m の層厚で堆積しているため、Aso-4 と対比される上部火砕流との時代間隙は大きいと考えられるが、年代の推定は難しい。また、中津市周辺地域の火山を起源とする火砕流として、猪牟田カルデラ起源の耶馬溪火砕流と今市火砕流 (これは化学組成的に明瞭に除外される)、湯布院周辺起源とされる由布川火砕流や鮎川火砕流 (星住・他 1988¹³⁾) などが対比候補として挙げられ、より複雑である。由布川火砕流の噴出年代はおよそ 0.60Ma (e. g., 星住・鎌田 1991¹⁴⁾、竹村・檀原 1993¹⁵⁾、峯元・他 2000¹⁶⁾) であり、その下位の鮎川火砕流は誓願寺軽石 (広域テフラ Se-Tg) と対比される可能性が指摘されており (吉川・他 1997¹⁷⁾)、その噴出年代は 0.61~0.62Ma (MIS16) (町田・新井 2003¹⁸⁾) である。NKT-4 コア下部火砕流中の火山ガラス組成は本研究で測定した耶馬溪火砕流堆積物の火

山ガラス組成と一部の組成範囲が重なる一方、SEM-EDS ではなく LA-ICP-MS で火山ガラスを測定した Maruyama et al. (2017)¹⁹⁾ は、さらに広い化学組成範囲をとる。これは耶馬溪火砕流の広域火山灰である Ss-Pnk の分析値においても同様である。SEM-EDS を用いて由布川火砕流堆積物中の火山ガラスを測定した榊原・他 (2009)²⁰⁾ や鮎川火砕流堆積物中の火山ガラスを測定した Nakamura et al. (2014)²¹⁾ におけるガラスの化学組成も、NKT-4 コア下部の火砕流中の火山ガラス組成範囲と近い。しかし、由布川火砕流・鮎川火砕流は共に黒雲母を主要なマフィック鉱物として含むため、黒雲母を含まない NKT-4 コア下部火砕流とは対比されない。以上を踏まえると、NKT-4 コア下部の火砕流堆積物は耶馬溪火砕流に対比される可能性がある。今後、ジルコンを用いた年代測定や火山ガラスの微量元素組成分析により、確実に対比されることが期待される。

5. まとめ

新規導入した SEM-EDS の火山ガラス測定手法を確立し、標準試料分析結果から火山ガラスの起源を検討する上で十分な精度・確度があることを確認した。NKT-4 コアにおいて上部・下部の 2 枚の火砕流堆積物が見られ、岩相観察、火山ガラスの化学組成分析から上部は Aso-4 火砕流堆積物に対比され、下部は耶馬溪火砕流堆積物に対比される可能性がある。

[謝辞]

本研究は、四国電力(株)土木建築部殿より委託を受け実施した。愛媛大学社会共創学部の榊原正幸教授には火山ガラスの SEM-EDS 分析について助言を受けた。ここに記し、感謝の意を示す。

[参考文献]

- 1) Tsuji T, Ikeda M, Furusawa A, Nakamura C, Ichikawa K, Yanagida M, Nishizaka N, Ohnishi K, Ohno Y (2018) : 「High resolution record of Quaternary explosive volcanism recorded in fluvio-lacustrine sediments of the Uwa basin, southwest Japan」 *Quat. Int.*, 471, 278-297.

- 2) McGuire AV, Francis CA, Dyar MD (1992): 「Mineral standards for electron microprobe analysis of oxygen」 *Am. Mineral.*, 77 (9-10), 1087-1091.
- 3) Kuehn SC, Froese DG, Shane PA, Participants I. I. (2011): 「The INTAV intercomparison of electron-beam microanalysis of glass by tephrochronology laboratories: results and recommendations」 *Quat. Int.*, 246 (1-2), 19-47.
- 4) Jochum KP, Stoll B, Herwig K, Willbold M, Hofmann AW, Amini M, ..., Woodhead JD. (2006): 「MPI - DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios」 *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7, Q02008.
- 5) 石塚吉浩・尾崎正紀・星住英夫・松浦浩久・宮崎一博・名和一成・実松健造・駒澤正夫 (2009): 「20 万分の 1 地質図幅「中津」, 産業技術総合研究所.
- 6) Kamata H (1989): 「Shishimuta caldera, the buried source of the Yabakei pyroclastic flow in the Hohi volcanic zone, Japan」 *Bull. Volcanol.*, 51 (1), 41-50.
- 7) 鎌田浩毅・檀原徹・山下透・星住英夫・林田明・竹村恵二 (1994): 「大阪層群アズキ火山灰および上総層群 Ku6C 火山灰と中部九州の今市火砕流堆積物との対比: 猪牟田カルデラから噴出した co-ignimbrite ash」 *地質学雑誌*, 100 (11), 848-866.
- 8) 檀原徹・鎌田浩毅・岩野英樹 (1997): 「中部九州の耶馬溪火砕流堆積物と大阪層群ピンク火山灰のジルコンのフィッショントラック年代」 *地質学雑誌*, 103 (10), 994-997.
- 9) 宇都浩三・石塚治・内海茂・鎌田浩毅・檀原徹 (1999): 「大規模火砕流堆積物および広域テフラのレーザー加熱 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定: 北東九州耶馬溪火砕流 (ピンク火山灰) および今市火砕流」 *地球惑星科学関連学会合同大会予稿集*, Vc-015.
- 10) 中村千怜・辻智大・池田倫治・西坂直樹・大西耕造・榊原正幸 (2020): 「四国西部宇和盆地における阿蘇 4 降下テフラ層厚の妥当性」 *JpGU-AGU Joint Meeting 2020*, SVC46-P03.
- 11) Ushioda M, Nakamura C, Tsuji T, Ikeda M, Ohnishi K, Nishizaka N (2021): 「Tephra from large eruption in Kyushu area observed in UT-iwk core from Uwa basin, western Shikoku」 *5th International Workshop on Rock Mechanics and Engineering Geology in Volcanic Fields*, OS1-2.
- 12) 松本哲一・宇都浩三・小野晃司・渡辺一徳 (1991): 「阿蘇火山岩類の K-Ar 年代測定—火山層序との整合性と火砕流試料への適用—」 *日本火山学会 1991 年度秋季大会講演予稿集*, 73.
- 13) 星住英夫・小野晃司・三村弘二・野田徹郎 (1988): 「別府地域の地質」 *地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅)*, 地質調査所, 131p.
- 14) 星住英夫・鎌田浩毅 (1991): 「由布川火砕流の噴出年代」 *火山*, 36 (4), 393-401.
- 15) 竹村恵二・檀原徹 (1993): 「由布川火砕流のフィッショントラック年代」 *火山*, 38 (2), 63-66.
- 16) 峯元愛・竹村恵二・檀原徹 (2000): 「大分県日出地域に露出する敷戸および由布川火砕流堆積物のフィッショントラック年代」 *火山*, 45 (5), 289-293.
- 17) 吉岡敏和・星住英夫・宮崎一博 (1997): 「大分地域の地質」 *地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅)*, 地質調査所, 65p.
- 18) 町田洋・新井房夫 (2003): 「新編火山灰アトラス」, 東京大学出版会.
- 19) Maruyama S, Danhara T, Hirata T (2017): 「Re-identification of Shishimuta-Pink tephra samples from the Japanese Islands based on simultaneous major-and trace-element analyses of volcanic glasses」 *Quat. Int.*, 456, 180-194.
- 20) 榊原正幸・中村千怜・岩崎仁美・池田倫治・佐野栄・檀原徹 (2009): 「愛媛県野村町北部の中期更新世平野火山灰の FT 年代お

よび岩石学的研究」 火山, 54 (6) , 241-251.

- 21) Nakamura C, Sakakibara M, Sano S, Kurniawan IA (2014) : 「Trace element compositions of glass from Middle Pleistocene volcanic ash in Western Shikoku, Japan」 Proceeding of International Conference of Transdisciplinary Research on Environmental Problem in Southeastern Asia 2014, 43-52

学位取得のお知らせ

四国総合研究所では新たに2名が学位を取得されましたのでお知らせいたします。

学位取得者：中村拓弥

論文：「改良 9Cr-1Mo 鋼溶接継手部の余寿命評価法に関する研究」

論文提出先：香川大学

取得学位：博士（工学）

取得日：令和3年9月30日

取得者略歴：

平成22年3月 香川大学大学院工学研究科

知能機械システム工学専攻博士前期課程修了

同年4月 (株)四国総合研究所入社 エネルギー研究部に配属

火力発電プラント用高温部材の余寿命評価研究に従事

令和3年9月 香川大学大学院工学研究科

知能機械システム工学専攻博士後期課程修了

現在、エネルギー技術部 研究主任



学位取得者：杉本幸代

論文：「ラマン効果を用いた局所水素ガス非接触計測手法に関する研究」

論文提出先：千葉大学

取得学位：博士（理学）

取得日：令和3年9月28日

取得者略歴：

平成13年3月 広島大学理学部化学科卒業

平成26年8月 (株)四国総合研究所入社 電子技術部に配属

レーザーラマン分光法、紫外吸収分光法を用いたガス計測など、

光による計測技術に関する研究に従事

現在、電子アグリ技術部 研究主任

