

福島原子力発電所事故由来の難固定核種の  
新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な  
処分概念の構築・安全評価  
(委託研究)

—令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Challenge of Novel Hybrid-waste-solidification of Mobile Nuclei Generated  
in Fukushima Nuclear Power Station and Establishment of Rational Disposal  
Concept and Its Safety Assessment  
(Contract Research)

-FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource  
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター  
東京工業大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,  
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development  
Tokyo Institute of Technology

March 2023

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課  
〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.  
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).  
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.  
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.  
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と  
合理的な処分概念の構築・安全評価

(委託研究)

—令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点  
廃炉環境国際共同研究センター

東京工業大学

(2022年11月24日受理)

日本原子力研究開発機構（JAEA）廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）では、令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（以下、「本事業」という）を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（1F）の廃炉等を始めた原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和3年度に採択された「福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価」の令和3年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、1F 事故で発生した多様な廃棄物を対象とし、固定化が難しく長期被ばく線量を支配するヨウ素（I）、 $\alpha$ 核種のマイナーアクチノイド（MA）に注目し、これらのセラミクス1次固化体を、更に特性評価モデルに実績を有する SUS やジルカロイといったマトリクス材料中に熱間等方圧加圧法（HIP）等で固定化した“ハイブリッド固化体”とすることを提案する。核種閉じ込めの多重化、長期評価モデルの信頼性の向上により実効性・実用性のある廃棄体とし、処分概念を具体化する。潜在的有害度及び核種移行の観点から処分後の被ばく線量評価を行い、安全かつ合理的な廃棄体化法、処分方法の構築を目的としている。

初年度の令和3年度は、1次固化体の合成と物性評価、核種浸出性の評価、放射線影響の解明、1次固化体の構造解析、放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析、計算科学を用いた1次固化体ならびにハイブリッド固化体物性の解明、溶出モデルの検討、ハイブリッド固化体の検討、処分概念・安全評価の検討について準備が完了し、リファレンスの1次固化体とHIP試料の作製、その物性評価、放射線照射実験、放射光実験、第一原理計算の成果が得られている。

---

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東京工業大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Challenge of Novel Hybrid-waste-solidification of Mobile Nuclei Generated in Fukushima Nuclear Power Station and Establishment of Rational Disposal Concept and Its Safety Assessment  
(Contract Research)

— FY2021 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,  
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development  
Japan Atomic Energy Agency  
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Tokyo Institute of Technology

(Received November 24, 2022)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2021.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F), Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2021, this report summarizes the research results of the “Challenge of novel hybrid-waste-solidification of mobile nuclei generated in Fukushima Nuclear Power Station and establishment of rational disposal concept and its safety assessment” conducted in FY2021.

The present study aims to establish the rational waste disposal concept of a variety of wastes generated in 1F by the novel hybrid-waste-solidification. The phosphate form of ALPS sediment wastes containing  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cs}^{+}$  were synthesized as well as radioactive  $^{95}\text{Sr}$ ,  $^{136}\text{Cs}$  and  $^{126}\text{I}$  which are both  $\gamma$  emitters, AREVA sludge and Iodine Calcium apatite were synthesized, and they were processed to the stabilization treatment such as sintering and Spark Plasma Sintering (SPS) with some of the candidate matrix material (ceramics or metals). This year, AgI was processed to Hot Isostatic Pressing (HIP) with well-studied materials such as SUS and Zircalloy, which make the long-term stability evaluation and safety assessment possible. Furthermore, elution tests with literature survey were done. To study the long-term radiation effects,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  irradiation tests were started. The first principle and molecular dynamics calculations were also implemented to elucidate the mechanism of HIP treatment of the AgI-Zr system. To study the disposal scenario based on the hybrid-waste-form, an inventory study was also carried out. All the preparation of the combined study from waste synthesis to disposal scenario was successfully accomplished.

Keywords: Hybrid-waste-solidification, Iodine, Minor Actinides, Long-term Stability, Hot Isostatic Press, Waste Disposal, Safety Assessment

---

This work was performed by Tokyo Institute of Technology under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要 .....	1
2. 平成 30 年度 採択課題 .....	2
3. 令和元年度 採択課題 .....	5
4. 令和 2 年度 採択課題 .....	8
5. 令和 3 年度 採択課題 .....	10
付録 成果報告書 .....	13

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project .....	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
Appendix Result Report .....	13

This is a blank page.

## 1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現:廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学



## 共通基盤型原子力研究プログラム

## 【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

## 課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

## 国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
- 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	産業技術総合研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペダスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (~R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1~)

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とティアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (~R2. 3. 31) 竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

#### 4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。  
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）  
令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）  
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

#### 令和2年度 採択課題一覧

##### 課題解決型廃炉研究プログラム

##### 【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
$\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
$\beta$ 、 $\gamma$ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

5. 令和3年度 採択課題

令和3年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。  
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）  
                  令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）  
                  令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム                   8 課題  
国際協力型廃炉研究プログラム               2 課題（日英）、2 課題（日露）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英・日露共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学



課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和3年度の研究成果を取りまとめたものである。

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録  
成果報告書

This is a blank page.

令和 3 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新  
規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分

概念の構築・安全評価

(契約番号 R03I143)

成果報告書

令和 4 年 3 月

国立大学法人東京工業大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東京工業大学が実施した「福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価」の令和3年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略	viii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-3
2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-4
2.3.1 1次固化体合成と核種浸出性に関する研究	2-4
2.3.2 固化体の構造、物性評価	2-4
2.3.3 固化体計算と溶出モデルの検討	2-5
2.3.4 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討	2-5
2.3.5 研究推進	2-5
3. 令和3年度実施内容及び成果	3-1
3.1 1次固化体合成と核種浸出性に関する研究	3-1
3.1.1 1次固化体の合成と物性評価（東京工業大学）	3-1
3.1.2 核種浸出性の調査（東京工業大学）	3-12
3.1.3 放射線影響の解明（再委託先：東北大学）	3-16
3.1.4 まとめ	3-23
3.2 固化体の構造、物性評価	3-25
3.2.1 1次固化体の構造解析（再委託先：岡山理科大学）	3-25
3.2.2 放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析 （東京工業大学、連携先：原子力機構）	3-32
3.2.3 まとめ	3-43
3.3 固化体計算と溶出モデルの検討	3-44
3.3.1 計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明	3-44
3.3.2 溶出モデルの検討	3-52
3.3.3 まとめ	3-56
3.4 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討 （再委託先：原環センター）	3-57
3.4.1 ハイブリッド化の検討	3-57
3.4.2 処分概念・安全評価の検討	3-69
3.4.3 まとめ	3-77
3.5 研究推進	3-77
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

事業代表者

国立大学法人東京工業大学	助教	中瀬 正彦
	研究員	針貝 美樹
	研究員	渡邊 真太

再委託先

公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター		
	部長	朝野 英一
	課長	桜木 智史
	課員	浜田 涼
	派遣社員	原 さおり

学校法人加計学園岡山理科大学	助教	牧 涼介
----------------	----	------

国立大学法人東北大学	准教授	菊永 英寿
------------	-----	-------

連携先

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	研究副主幹	小林 徹
---------------------	-------	------



表一覧

表 3.1-1	合成時の pH 変化の記録.....	3-2
表 3.1-2	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩乾燥試料中に含まれる元素の存在比 (モル比) .....	3-4
表 3.1-3	模擬海水の調製.....	3-5
表 3.1-4	BET 吸着法による表面積分析の条件 .....	3-9
表 3.1-5	BET 吸着法による表面積と真密度 .....	3-10
表 3.1-6	多様なマトリクスでの SPS 法によるハイブリッド固化の検討.....	3-12
表 3.2-1	焼結条件と密度の関係.....	3-30
表 3.3-1	各固化体のヨウ素固定化方法と性能評価モデル.....	3-54
表 3.3-2	固化体の化学組成とヨウ素固化構造.....	3-54
表 3.4-1	固化体作製条件.....	3-61
表 3.4-2	廃棄体のグルーピング.....	3-70
表 3.4-3	各廃棄体グループに対する人工バリア構成.....	3-70
表 3.4-4	核種移行に寄与するパラメータの代表例 (グループ 1) .....	3-72
表 3.4-5	1F 事故時の燃料情報 .....	3-75
表 3.4-6	1F 事故時の燃料の照射計算条件 .....	3-75

図一覧

図 1-1	既往の固化体の概念と多様な焼成方法 .....	1-1
図 1-2	本研究の全体概要 .....	1-3
図 2. 1-1	本業務の全体計画図 .....	2-2
図 2. 2-1	実施体制図 .....	2-3
図 3. 1-1	I-CaHAP 合成時の様子 .....	3-2
図 3. 1-2	合成物の粉末 XRD 結果 .....	3-2
図 3. 1-3	照合された既報の I-CaHAP 構造 .....	3-3
図 3. 1-4	I-CaHAP の SEM 画像 .....	3-3
図 3. 1-5	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の合成時の様子 .....	3-4
図 3. 1-6	合成した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩 .....	3-4
図 3. 1-7	模擬 AREVA 沈殿系廃棄物合成時の様子 .....	3-5
図 3. 1-8	合成した模擬 AREVA 沈殿系廃棄物 .....	3-6
図 3. 1-9	RI 製造用に BaCl <sub>2</sub> を成型体化して枝付き石英管に封入する様子 .....	3-7
図 3. 1-10	<sup>85</sup> Sr をドーブした ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩廃棄物 .....	3-7
図 3. 1-11	<sup>136</sup> Cs をドーブした ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩廃棄物 .....	3-8
図 3. 1-12	<sup>126</sup> I をドーブしたヨウ素アパタイト ( <sup>126</sup> I-CaHAP) .....	3-8
図 3. 1-13	Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 5 の組成のリン酸塩沈殿乾燥物の 吸着等温線と BET プロット .....	3-9
図 3. 1-14	Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 5 の組成のリン酸塩沈殿乾燥物の 700 °C 焼成試料の吸着等温線と BET プロット .....	3-10
図 3. 1-15	浸出試験を行った成型体試料 .....	3-14
図 3. 1-16	浸出試験の様子 .....	3-14
図 3. 1-17	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体成型体からの元素浸出 .....	3-15
図 3. 1-18	浸出試験後の各成型体試料 .....	3-16
図 3. 1-19	今回製作した電子照射チェンバー .....	3-16
図 3. 1-20	照射チェンバーをビームラインに取り付けた様子 .....	3-17
図 3. 1-21	電子ビーム照射セットアップの概略図 .....	3-18
図 3. 1-22	今回の計算に使用したジオメトリ .....	3-18
図 3. 1-23	電子ビーム照射時の電子フラックスの分布 .....	3-19
図 3. 1-24	電子ビーム照射時のペレット中の電子エネルギー分布 .....	3-19
図 3. 1-25	<sup>129</sup> I の β 線による電子フラックスの分布 .....	3-20
図 3. 1-26	<sup>129</sup> I の β 線によるペレット中の電子エネルギー分布 .....	3-20
図 3. 1-27	今回製作した α 粒子照射チェンバー .....	3-21
図 3. 1-28	α 粒子ビーム照射セットアップの概略図 .....	3-22
図 3. 1-29	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体、その 700 °C 焼成体、模擬 AREVA 沈殿系廃棄物の、γ 線未照射、γ 線 200 kGy 照射試料の粉末 XRD パターン ...	3-23
図 3. 2-1	高温 XRD の試料ホルダーの概略図 .....	3-25
図 3. 2-2	高温 XRD の測定プログラム .....	3-25
図 3. 2-3	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の TG-DTA 結果 .....	3-26

図 3.2-4	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の高温 XRD 測定結果.....	3-26
図 3.2-5	SPS 装置の外観.....	3-27
図 3.2-6	SPS 装置内観及び加圧焼結用の黒鉛容器.....	3-28
図 3.2-7	箱型電気炉の外観及び内観.....	3-28
図 3.2-8	SPS による加熱に伴う変位量と温度の関係.....	3-29
図 3.2-9	焼結後のかさ密度及び試料写真.....	3-29
図 3.2-10	焼結した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体の XRD 測定結果.....	3-31
図 3.2-11	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の元素分析結果.....	3-31
図 3.2-12	原子力機構専用ビームライン BL22XU の概観.....	3-32
図 3.2-13	XAFS 測定系の概要.....	3-33
図 3.2-14	RI 実験棟の実験ハッチ 3 に設置した XAFS 測定システム.....	3-33
図 3.2-15	CeO <sub>2</sub> の Ce-K edge の XAFS スペクトル (左) とその拡大 (右).....	3-34
図 3.2-16	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /エタノール溶液の XAFS スペクトル (左)、 規格化した XAFS スペクトル (中央)、及び EXAFS 振動 (右).....	3-35
図 3.2-17	[Ce]=5 mM 溶液の規格化した XAFS スペクトル (左) と EXAFS 振動 (右)....	3-36
図 3.2-18	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /エタノール溶液の XAFS スペクトル (左)、 規格化した XAFS スペクトル (中央)、及び EXAFS 振動 (右).....	3-37
図 3.2-19	[Lu]=20 mM 溶液の規格化した XAFS スペクトル (左) と EXAFS 振動 (右) ...	3-37
図 3.2-20	YCl <sub>3</sub> 水溶液の透過法 (左)、SDD を用いた蛍光法 (中央)、 19SSD を用いた蛍光法で測定した場合の XAFS スペクトル (右).....	3-38
図 3.2-21	[Y]=0.5 mM 溶液の規格化した XAFS スペクトル (左) と EXAFS 振動 (右) ...	3-39
図 3.2-22	I 標準試料の XANES スペクトル (左)、EXAFS 振動 (中央)、 及び EXAFS 動径構造関数 (右).....	3-41
図 3.2-23	Ce 標準試料の XANES スペクトル (左)、EXAFS 振動 (中央)、 及び EXAFS 動径構造関数 (右).....	3-42
図 3.2-24	I-CaHAP の I-K edge の XAFS スペクトル.....	3-42
図 3.3-1	γ-AgI の結晶構造.....	3-45
図 3.3-2	γ-AgI のバンド構造 (左)、PDOS (中央)、及び COHP (右).....	3-45
図 3.3-3	AgI 中の Ag 欠陥 V <sub>Ag</sub> 及び I 欠陥 V <sub>I</sub> の欠陥生成エンタルピーΔ <i>H</i> の E <sub>F</sub> 依存性.....	3-47
図 3.3-4	γ-AgI 中の Ag 及び I の平均 2 乗変位 (MSD).....	3-48
図 3.3-5	Ag (灰色) と α-Zr (緑色) との相互拡散評価のための MD 計算モデル.....	3-49
図 3.3-6	Ag と α-Zr の接触界面モデルにおける MSD 及び 10 ps 後のスナップショット..	3-50
図 3.3-7	Ag-Zr 2 元系の組成比に対する生成エンタルピー.....	3-51
図 3.3-8	α-Zr 中への Ag 及び I の固溶割合の温度依存性.....	3-52
図 3.4-1	Zr 合金の腐食速度の経時変化.....	3-58
図 3.4-2	SUS の腐食速度の経時変化 (pH 12.5 NaOH、30 °C).....	3-58
図 3.4-3	カプセルの作製図面.....	3-59
図 3.4-4	HIP 固化体の作製工程フロー図.....	3-62
図 3.4-5	充填手順の例.....	3-62
図 3.4-6	使用した HIP 装置 (Dr-HIP) の外観.....	3-62
図 3.4-7	カプセルへの試薬の充填工程.....	3-59

図 3.4-8	Nb カプセルを用いた固化体作製工程の例	3-64
図 3.4-9	SUS カプセルを用いた固化体作製工程の例	3-65
図 3.4-10	Zr 固化体の HIP 処理後写真 (Run-1)	3-66
図 3.4-11	切断後およそ 2 週間経過した Zr 固化体の HIP 処理後写真 (Run-1)	3-67
図 3.4-12	SUS 固化体の HIP 処理後写真 (Run-2)	3-68
図 3.4-13	ALPS 沈殿系模擬廃棄物固化体の HIP 処理後写真 (Run-3)	3-69
図 3.4-14	TRU 廃棄物の地層処分の概念	3-71
図 3.4-15	TRU 第 2 次取りまとめで考慮されている概念モデル	3-72
図 3.4-16	TRU 廃棄物処分の核種移行における被ばく線量評価結果	3-72
図 3.4-17	中深度処分施設と廃棄体 (容器) の例	3-73
図 3.4-18	中深度処分における公衆の被ばく経路の考え方	3-74
図 3.4-19	1F 1~3 号機の核種インベントリの時間変化	3-76

略語一覧

1F	: 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所
ALPS	: Advanced Liquid Processing System (多核種除去設備)
An	: Actinoid (アクチノイド)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
COHP	: Crystal Overlap Hamilton Population
CYRIC	: Cyclotron and Radioisotope Center (シンクロトロンラジオアイソトープセンター)
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (エネルギー分散型 X 線分析)
ELPH	: Research Center for Electron Photon Science (東北大学電子光物理学研究センター)
EPMA	: Electron Probe Micro Analyzer (電子プローブマイクロアナライザー)
EXAFS	: Extended X-ray Absorption Fine Structure
HIP	: Hot Isostatic Pressing (熱間等方圧加圧法)
ICP	: Inductively Coupled Plasma
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析法)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (誘導結合プラズマ発光分光分析法)
MA	: Minor Actinoid (マイナーアクチノイド)
RE	: Rare Earth (希土類元素)
SPS	: Spark Plasma Sintering (放電プラズマ焼結)
STEM	: Scanning Transmission Electron Microscope (走査透過電子顕微鏡)
TG-DTA	: Thermogravimetry Differential Thermal Analysis (熱重量示差熱分析)
WAKO	: 富士フイルム和光純薬株式会社
XAFS	: X-ray Absorption Fine Structure
XANES	: X-ray Absorption Near Edge Structure
XRD	: X-ray Diffraction (X 線回折)
岡山理科大学	: 学校法人加計学園岡山理科大学
原環センター	: 公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター
原子力機構	: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
高純度研	: 株式会社高純度化学研究所
東京工業大学	: 国立大学法人東京工業大学
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社
東北大学	: 国立大学法人東北大学 (東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター)

## 概略

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」と略記。）における汚染水処理で発生した 2 次廃棄物の安定固化や廃棄体化研究が進められてきたが、最終処分とその安全評価等、社会実装に関する検討が必要な時期に来ている。本研究では、汚染水処理やデブリ処理で発生する、固化が難しく長半減期で低収着性のため長期の被ばく線量を支配するヨウ素 (I) と、潜在的有害度が高く、長期的な発熱源かつ  $\alpha$  核種であるマイナーアクチノイド (MA) を含めたアクチノイド (An) に特に注目し、前者は AgI、I-アパタイト、An を模擬した希土類元素（以下、「RE」と略記。）はアパタイトやモナザイトといったリン酸塩鉱物に固化する。これらを 1 次固化体とし、詳細な合成手法と固化体の構造、物性、浸出性、耐放射線性、表面物性変化等を最新の材料科学の観点・手法を用いた実験、計算アプローチにより徹底理解する。この 1 次固化体を、稠密かつ耐食性に優れ、特性評価モデルに実績を有するステンレス鋼（以下、「SUS」と略記。）やジルカロイといったマトリクス材料中に熱間等方圧加圧法（Hot Isostatic Pressing: 以下、「HIP」と略記。）等で固定化し、廃棄体をハイブリッド固化体とすることを提案する。これにより核種の閉じ込めの多重化に加え、安全評価に必要な長期評価モデルの信頼性も向上させた実効性・実用性のある廃棄体とする。1 次固化体とマトリクスとの相互作用の理解も考慮した上で、マトリクスの耐食性、環境、他の人工バリア構成等を考慮した処分概念を具体化する。潜在的有害度及び核種移行の観点から処分後の被ばく線量評価を行い、安全な廃棄体化手法及び処分方法を構築することを目的とする。以上により、これから現実的な課題として廃棄体の合理的な処分の社会実装に向けた検討を行う。

## 前年度までの成果報告書

- ・アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発（委託研究）；令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 JAEA-Review 2020-060, 2021, 116p. <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-060>
- ・アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発（委託研究）；令和 2 年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 JAEA-Review 2021-077, 2022, 217p. <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-077>



1. はじめに

精力的な研究によって、デブリの性状や2次廃棄物の組成・物性が明らかとなりつつあり、デブリの取り出し計画も進捗している。現在、2次汚染廃棄物の固化安定化、減容化に関する研究も行われているが、実際に廃棄・処分するための検討は不足しており、科学的知見に則った合理的な処分方法を見据えた廃棄体化を検討しなければならない。例えば廃棄体の密度、硬さ、水分量といった機械的物性のみならず、様々な環境やインベントリを設定した上で、処分後の長期安定性として地下水との接触時の表面反応（溶解、核種の溶出）や放射線影響を詳細に理解し、廃棄後の核種移行、毒性（被ばく線量）等々を評価する必要がある。これまでに高レベル廃液のガラス固化等の埋設事業で培われてきた技術検討を最大限有効利用して、福島県を対象とした合理的な廃棄方法の選定が重要である。例えば地層処分、中深度処分、浅地中処分のどれに該当するかによって社会実装の難易度、実現性が大きく変化する。本研究では、これまで多数研究がなされてきた固化が難しいヨウ素 (I) やアクチノイド (An) 固化体を1次固化体とし、更に詳細に検討を加えることでマテリアルサイエンスを深め、実用性を高めるためよく知られた安定な母材で稠密に固化したハイブリッド固化体とすることで、安全に処分する方法を提案する (図1-1)。

本研究では、I や (模擬) An を含む1次固化体の簡便かつ高含有率となる合成方法を検討する。固化体の構造や物性、表面状態や固化元素の電子状態について顕微鏡的分析手法や表面分析手法、放射光をはじめとした各拠点の施設利用制度を用いた多様な分析、第一原理計算などを用いて理解する。また、多様な処分環境を想定した核種溶出試験や $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線による放射線影響についても併せて検討する。実験と計算、構造物性評価の専門家が連携したマテリアルサイエンスによる現象理解やモデル化を土台とし、工学検討から更に処分の知見と結節させることで福島県の廃棄物の廃棄事業を進展させることを狙う。



図 1-1 既往の固化体の概念と多様な焼成方法

一方、長期評価やモデル化に有望な材料がある。例えば、ホウケイ酸ガラスは高レベル放射性廃棄物の固化マトリクスとしてその溶解モデルが研究され、地層処分の安全評価に利用されている。また、SUS やジルカロイ等の金属は一般産業や原子力材料として腐食モデルが研究・評価され、利用・応用されている。このような安定性に優れ、かつ実用的な評価モデルを有する材料を固化体のマトリクスとして利用することで、処分後の長期評価の信頼性の向上が可能性となる。そこで本研究では、I や An を吸着・閉じ込める1次固化体（粉末や小型の成型体）を稠密な金属

マトリクスに閉じ込めることでハイブリッド固化体とし、核種溶出に対する二重の防護と、マトリクス溶解（腐食）モデルによる長期評価の信頼性の構築を提案する。金属のマトリクス化には、粉末冶金で用いられる HIP を応用する。HIP 法では、金属粉末を 1 次固化体と混合してカプセルに封入し、金属の融点以下で焼結させるため、I の揮発・散逸が防がれる。ラボスケールで得られたハイブリッド固化体を分析することで、1 次固化体と金属マトリクスの相互作用、金属マトリクスの空隙や欠陥等の有無を確認し、一般の腐食モデルが適用可能な金属マトリクスのインゴット化と閉じ込め性を評価する。利用する金属として、廃炉によって生じる放射化金属やクリアランス金属を有効利用することが可能である。また、圧力を加えながら昇温することで、通常はより高い温度が必要な反応が低温で進行する特徴もあり、ハイブリッド化した際の 1 次固化体とマトリクスとの相互作用による更なる安定化も考えられる。

#### < 処分概念と安全評価 >

廃棄物の最終処分の概念検討においては、核種のインベントリや有害度、更に固化体の特性に応じて処分環境や人工バリア構成など総合的に検討する必要がある。特に、核種の漏洩を抑制するためには、環境条件や人工バリア構成に留意が必要である。例えば、低レベル廃棄物のピット処分のようにセメント系材料を多く使用する場合、廃棄体と接する地下水が高アルカリ性となり、低融点ガラス等の溶解を速める要因となる。また、海水系地下水には一般に硫化物が多く含まれるが、地下深部の還元性の環境では硫化物の一部が還元され、硫化水素イオン ( $\text{HS}^-$ ) として存在する可能性がある。 $\text{HS}^-$  は AgI（最も単純な I 固化の形態で広く使われる Ag 系吸着剤への I 吸着形態）の分解や、Cu などの金属腐食の要因となる。そのため本研究では、提案される 1 次固化体やハイブリッド化のマトリクス材料に適した処分概念及び人工バリア構成について検討・具体化し、処分環境に応じたマトリクス溶解（腐食）モデルと組み合わせることで、処分後の長期安全性を評価する。評価においては潜在的有害度とともに GoldSim コードによる核種移行解析モデルを用いた被ばく線量を評価し、処分概念の妥当性及び安全性に見込みを得る。

以上を踏まえ、本研究の全体概要を図 1-2 に示した。本研究を推進するために大きく分けて以下の 4 つの研究課題を実施し、ハイブリッド固化体の成立性について明らかにする。

- (1) 1 次固化体合成と核種浸出性に関する研究
- (2) 固化体の構造、物性評価
- (3) 固化体計算と溶出モデルの検討
- (4) 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討

本研究の目的は、難固定化核種を対象としてその 1 次固化体のハイブリッド固化体の検討と、これによる処分場概念構築と安全評価までを結節させることとする。



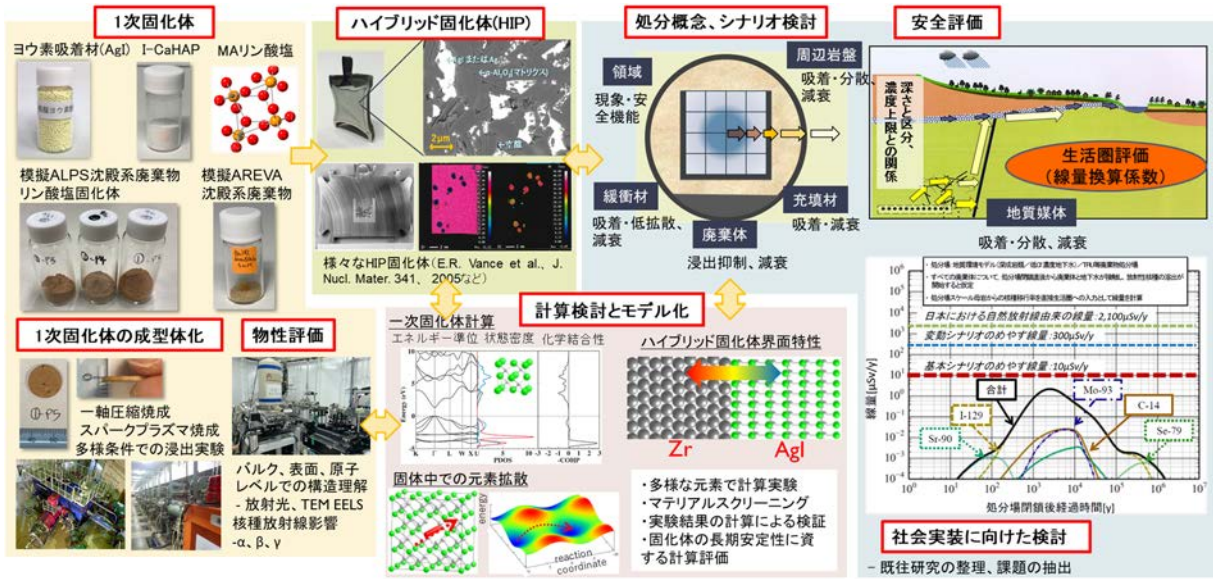


図 1-2 本研究の全体概要

## 2. 業務計画

### 2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。本業務は3ヵ年計画であり、以下の4項目の開発研究を実施し、ハイブリッド固化体の概念の成立性、廃棄体から処分までを結節した検討を実施する。

「(1) 1次固化体合成と核種浸出性に関する研究」では、①1次固化体の合成と物性評価、②核種浸出性の調査、③放射線影響の解明として、初年度の令和3年度は準備を行う。①1次固化体はこれまでのプロジェクトとの結節も考慮して、ALPS 沈殿系廃棄物のリン酸塩固化体（英知事業令和元年度～令和3年度課題「アパタイトセラミクスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発」）、模擬 AREVA 沈殿系廃棄物、難固定核種の I を対象として I アパタイト等を合成する。

「(2) 固化体の構造、物性評価」では、①1次固化体の構造解析、②放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析として、初年度の令和3年度は準備を行う。

「(3) 固化体計算と溶出モデルの検討」では、①計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明、②溶出モデルの検討として計算準備と文献調査を行う。

「(4) 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討」では、①ハイブリッド化の検討、②処分概念・安全評価の検討として、ハイブリッド固化体のリファレンス固化体を作製し、また既往の処分概念評価の準備を行う。

以上の研究を推進するに当たり、東京工業大学は(1)1次固化体合成と核種浸出性に関する研究における「①1次固化体の合成と物性評価」、「②核種浸出性の評価」を担当する。また、「(3) 固化体計算と溶出モデルの検討」における「①計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明」と「②溶出モデルの検討」を担当する。東北大学は「(1)1次固化体合成と核種浸出性に関する研究」における「③放射線影響の解明」を担当する。岡山理科大学は「(2) 固化体の構造、物性評価」における「①1次固化体の構造解析」を担当する。日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」と略記。）では「(2) 固化体の構造、物性評価」における「②放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析」を担当する。原子力環境整備促進・資金管理センター（以下、「原環センター」と略記。）では「固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討」における「①ハイブリッド固化体の検討」、「②処分概念及び安全評価の検討」を担当する。

以上の各担当機関との研究調整や情報共有を円滑に進めるために、月に1度の定例会を実施するほか、適宜研究進捗に合わせて議論を密に行う。

実施項目	令和3年度	令和4年度	令和5年度
(1) 1次固化体合成と核種浸出性に関する研究			
①1次固化体の合成と物性評価 (東京工業大学)【若手】	1次固化体合成と物性評価準備	1次固化体合成と物性評価	1次固化体合成と物性評価
②核種浸出性の評価 (東京工業大学)【若手】	核種浸出試験準備	核種浸出試験	核種浸出試験
③放射線影響の解明 (東北大学)	照射実験準備	照射実験	照射実験
(2) 固化体の構造、物性評価 (岡山理科大学)【若手】			
①1次固化体の構造解析	1次固化体構造解析の準備	1次固化体の構造解析	1次固化体の構造解析
②放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析 (東京工業大学(若手)、原子力機構)	放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析の準備	放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析	放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析
(3) 固化体計算と溶出モデルの検討			
①計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明 (東京工業大学)	計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明の準備	計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明	計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明
②溶出モデルの検討 (東京工業大学)【若手】	溶出モデルの文献調査	溶出モデルの作成	溶出モデルの検証
(4) 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討 (原環センター)			
①ハイブリッド化の検討	リファレンス固化体作製	マトリクス固化条件の検討	ハイブリッド固化体作製
②処分概念・安全評価の検討	既往の概念・評価の調査	処分概念の具体化	安全評価

図 2.1-1 本業務の全体計画図

2.2 実施体制

実施体制を図 2.2-1 に示す。本研究に必要な幅広い分野の研究者、各拠点で若手が参画しており、過不足なく本事業が推進できるように組織化されている。

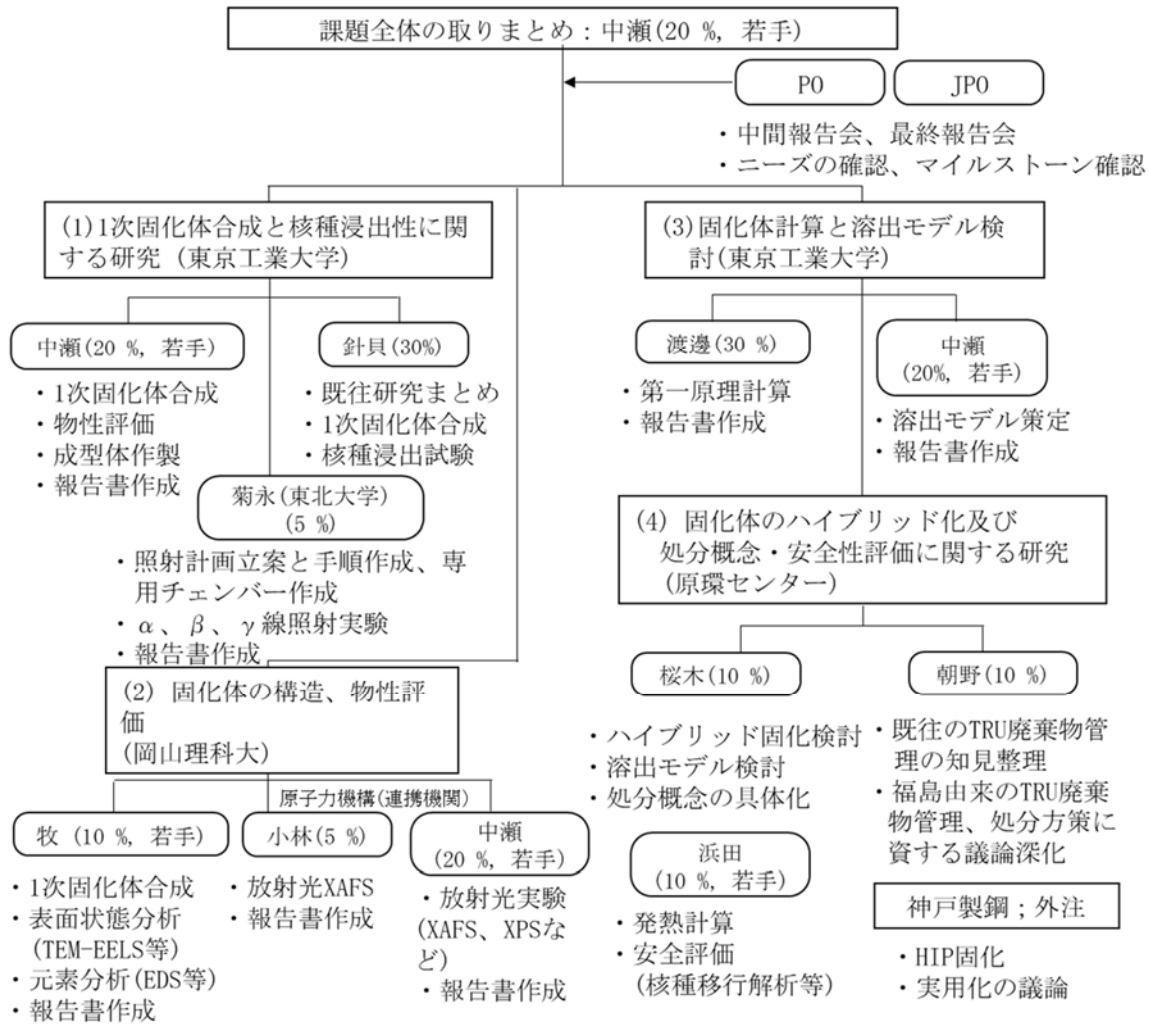


図 2.2-1 実施体制図

## 2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法

図 1-2 に示した本研究の全体概要に従い、本研究を推進するために大きく分けて以下の 4 つの研究課題を実施し、ハイブリッド固化体の成立性について明らかにする。

- (1) 1次固化体合成と核種浸出性に関する研究
- (2) 固化体の構造、物性評価
- (3) 固化体計算と溶出モデルの検討
- (4) 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討

本研究の目的は、難固定化核種を対象としてその 1 次固化体のハイブリッド固化体の検討と、これによる処分場概念構築と安全評価までを結節させて検討することである。そのため、初年度である令和 3 年度は各実験の準備を中心に進展させた。

### 2.3.1 1次固化体合成と核種浸出性に関する研究

#### (1) 1次固化体の合成と物性評価

1 次固化体として I 並びに An を構造に有するセラミクス、既往検討材料の合成方法を整備し、そのうちのいくつかについて合成検討を開始する。An の模擬としては Nd、Eu、4 価の Ce 等をドーピングする。①試薬からの合成、②既往の廃棄物を想定した合成の 2 つに分け、初年度である令和 3 年度は①について実施する。固相反応法、水熱法、ゾルゲル法、沈殿法、コールドシンタリング法など多様な合成方法が 1 次固化体合成に及ぼす影響を網羅的に検討し、得られる固化体の物性ととの相関を明らかにする。圧縮成型体作製時は、一軸圧縮、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : 以下、「SPS」と略記。) 法により温度や圧力といった条件が合成物に及ぼす影響の調査を開始する。SPS 装置などの合成に必要な装置の仕様を策定、調達してマトリクス剤での圧縮成形の予備試験を行う。核種浸出性と併せて浸漬法による成型体密度、理論密度に対する圧密状態の評価、BET 吸着法による表面積評価を行う。

#### (2) 核種浸出性の評価

予備合成した固化体について、最も極端な場合の粉末状態、並びに成型体状態で固化元素の浸出試験を開始する。この時得られた粉体並びに成型体の表面物性は別項目の構造解析パートにおいて詳細に分析を行う。

#### (3) 放射線影響の解明 (再委託先：東北大学)

各拠点で作製する固化体に対して  $\alpha$  粒子、電子線 (または  $\gamma$  線) の照射を行い、固化体に生じる様々な照射ダメージの影響を評価するための準備を行う。作製する固化体を安全に照射するための専用チェンバーを設計し、放射線損傷の影響を調べるための照射系を構築する。PHITS 等の計算コードを用いて飛程やエネルギー付与、照射線量率等の情報を得つつ、合成グループと密に調整して照射系を設計していく。構築した照射系で予備照射を行い、照射計画の調整や照射試料の選定を行う。照射後の試料を観察することにより照射時の発熱や生成放射線量等を見積もり、照射時のビーム量やビームサイズ等の調整を行う。



### 2.3.2 固化体の構造、物性評価

#### (1) 1次固化体の構造解析（再委託先：岡山理科大学）

1次固化体合成と表面物性や微視的な組成などを調査するための準備として、東京工業大学と連携してリファレンス固化体を試作する。得られたリファレンス固化体の構造、物性評価を行い、構造評価・分析条件の目途付け及び最適化を行う。

#### (2) 放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析（連携先：原子力機構）

放射光実験 XAFS 実験に向けて準備、並びに予備計測を行う。ヨウ素、ランタノイドといった固定化対象元素並びに骨格を形成する主要構成元素について、硬 X 線及び軟 X 線による XAFS の実験条件を明らかにする。試料濃度に応じて透過法、蛍光法等を使い分ける。初年度である令和3年度はいくつかの標準物質の XAFS スペクトルを取得する。

### 2.3.3 固化体計算と溶出モデルの検討

#### (1) 計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明

I や An の廃棄体の第一原理計算論文をレビューし整理する。これを参考にしながらいくつかの廃棄体の結合エネルギー等のエネルギーパラメータの計算を開始する。マトリクスと1次固化体との相互作用理解に関する検討に必要な計算パラメータ設定を決定し、予備計算を開始する。

#### (2) 溶出モデルの検討

令和3年度は既往のガラス固化体やその他廃棄体の溶出モデルに関する報告を整理する。

### 2.3.4 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討

（再委託先：原環センター）

#### (1) ハイブリッド化の検討

ハイブリッド化に適した金属マトリクス材料の調査を行い、予備検討としてリファレンスとなるハイブリッド固化体を試作する。試料は詳細な物性評価のために各拠点に送付する。

#### (2) 処分概念・安全評価の検討（再委託先：原環センター）

TRU 廃棄物や中深度処分等の既往の処分技術について調査する。

### 2.3.5 研究推進

研究代表者の下で、各研究項目間並びに廃炉環境国際共同研究センター（以下、「CLADS」と略記。）等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議等を開催する。

### 3. 令和3年度実施内容及び成果

#### 3.1 1次固化体合成と核種浸出性に関する研究

##### 3.1.1 1次固化体の合成と物性評価（東京工業大学）

汚染水処理廃棄物としてALPS沈殿系廃棄物とAREVA廃棄物について検討した。ALPS沈殿系廃棄物は炭酸塩スラリーと鉄共沈スラリーから成り、混合して廃棄体化することを想定した。事業の連続性も踏まえ、研究代表者が分担として参画した、令和元年度～令和3年度の英知事業採択課題「アパタイトセラミクスによるALPS沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発」での知見を反映させてリン酸塩固化体を本事業用に大量合成した[1]。また、核燃料サイクルにおいて難固定核種として知られるIの固化体としては、六ヶ所再処理工場ではオフガスのIはAgIで処理されており、福島県ではAg-ゼオライトなどでI成分がトラップされている。また、アニオンを固定化できる化合物として知られるアパタイトは、アニオンサイトの水酸基の部分でIイオンやヨウ素酸イオンをトラップできることが知られており、令和3年度は1次固化体としてはこの両者について試薬からの合成を実施した。合成方法が1次固化体合成に及ぼす影響を検討し、物性との相関を評価して、大量合成に適した条件を見出した。AgIは市販品を用い、ヨウ素アパタイト（以下、「I-CaHAP」と略記。）を合成した。

##### ① I-CaHAPの合成

I-CaHAPは、文献を参考にして湿式沈殿法により合成した[2][3]。硝酸カルシウム四水和物( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学株式会社、min. 99.9%)を蒸留水に溶解してpH 10としたカチオン溶液を100 mLと、リン酸水素二アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、富士フイルム和光純薬株式会社（以下、「WAKO」と略記、min. 99.0%）と、ヨウ素酸ナトリウム( $\text{NaIO}_3$ 、関東化学株式会社、min. 99.5%)を蒸留水に溶解してpH 10に調整したアニオン溶液を100 mLずつ準備した。溶液の濃度は文献[2]を参考にして、元素のモル比が、 $\text{Ca}/\text{P}/\text{I}=1/6/2$ かつアニオン溶液中のヨウ素酸濃度が $[\text{IO}_3^-]=0.04 \text{ mol/L}$ となるように調製した。合成は、図3.1-1に示すように窒素置換したグローブバッグ内で行った。予め70℃に温めておいたカチオン溶液に、ホットスターラーで攪拌しながらアニオン溶液を1時間以上かけて滴下した。この滴下の際、pHが下がるため、25%アンモニア水を適宜添加することで、pHをアニオン溶液滴下前に近い状態に保った。具体的には、pHが8.5程度まで下がったところでアンモニア水を加えてpH 9以上に戻す操作を加えた。滴下時の溶液温度は70～85℃の範囲で保った。アニオン溶液を滴下したのち、約70℃でさらに2時間攪拌し、その後、グローブバッグから出して、室温で1晩（12時間程度）静置した（エージング、図3.1-1(2)）。合成時のpH変化を表3.1-1にまとめた。合成物の沈殿は吸引ろ過によりろ別した。ろ過の際、超純水で洗浄を行った。洗浄の程度は導電率で確認した（洗浄終了時のろ液の導電率は、約20  $\mu\text{s}$ ）。得られた沈殿は、減圧下、110℃で一晩乾燥させた。乾燥させた固体をメノウ乳鉢で粉碎し、これを測定試料とした。合成した試料の同定は、XRD法（D2 PHASER、Bruker）とデータベースとの照合によって行った。図3.1-2に合成物のI-CaHAPの粉末XRD結果を示した。同定結果によりI-CaHAPが合成できていることが確認された。図3.1-3に同定に用いたアパタイトの結晶構造を示す。構造精密化のためのリートベルト解析ではI-CaHAPのアニオンサイトの化学状態を知ることが重要だが、現状ではアニオンサイトのIの化学形態は不明であり、今後計算や化学分析等を実施して解明していく予定である。合成したI-CaHAPのSEM画像を図3.1-4に示した。nmオーダーのナノ粒子が形成されていることが分かった。



図 3.1-1 I-CaHAP 合成時の様子  
 (1) 窒素環境下での合成、(2) 熟成、静置

表 3.1-1 合成時の pH 変化の記録

時間	pH	温度 (°C)	
14:14	8.423	76.9	滴下前
14:17	8.879	82.6	-
14:23	8.546	81.1	アンモニアを添加
14:37	8.432	72.7	アンモニアを添加
14:39	8.973	72.5	アンモニアを添加
15:35	9.719	55.4	滴下終了時
17:52	7.901	70.8	静置開始時

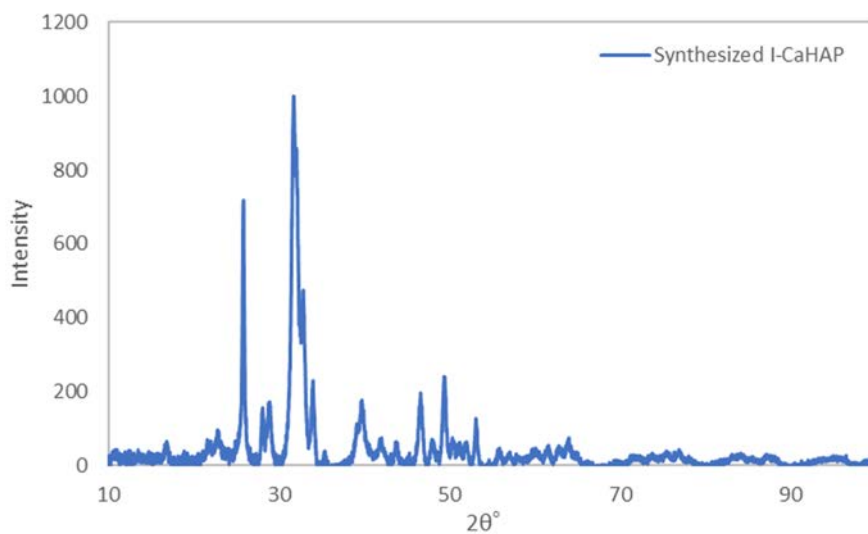


図 3.1-2 合成物の粉末 XRD 結果



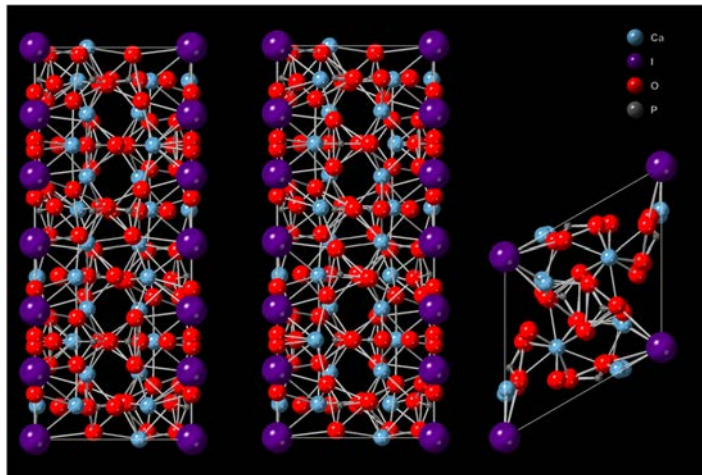


図 3.1-3 照合された既報の I-CaHAP 構造  
(左から a、b、c 軸方向)

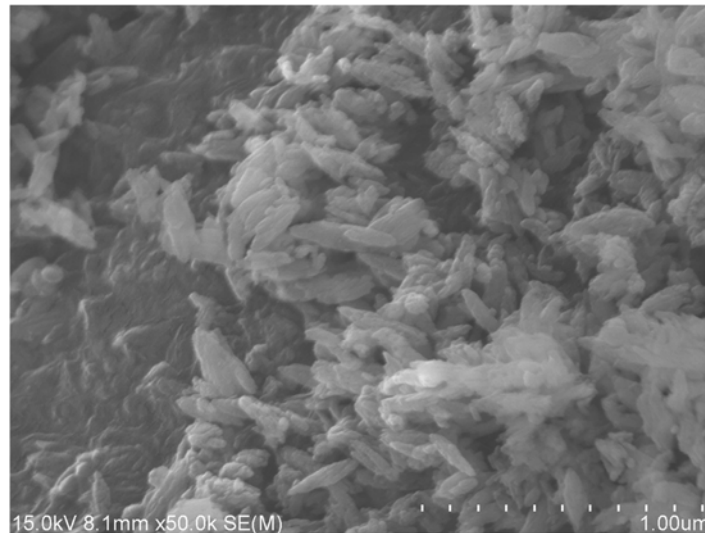


図 3.1-4 I-CaHAP の SEM 画像

## ② 模擬 ALPS 沈殿の合成

炭酸カルシウム (WAKO) 0.3 mol と水酸化マグネシウム (WAKO) 0.45 mol を量り採り、1 L の蒸留水を加えた。そこへ、Cs、Sr 濃度をそれぞれ 25 g/L に調製した塩化セシウム (CsCl、WAKO) と塩化ストロンチウム (SrCl<sub>2</sub>、WAKO) 水溶液を 15 mL ずつ、15 g/L に調製した硝酸アンモニウムセリウム (東京化成工業株式会社) 水溶液を 25 mL、15 g/L に調製した硝酸ユーロピウム (関東化学株式会社) 水溶液を 15 mL、攪拌しながら添加した。更に、予め 335 mL の蒸留水に溶解させた 0.15 mol の塩化鉄 (純正化学株式会社) を攪拌しながら添加した。ここへ濃硝酸 (WAKO) を溶液が透明になるまで加え完全溶解させた (140 mL 程度)。ここで、0.15 mol のリン酸二水素アンモニウム (WAKO) を 680~700 mL の蒸留水に溶かしたものを全量添加し、その後、28%アンモニア水 (WAKO) で pH 10 に調整した (図 3.1-5)。

pHは堀場製作所のpHメーター（LAQUA）を使用した。そのまま室温で2時間攪拌し、遠心分離によって固液分離をし、取り分けた固体を90℃の乾燥機で1晩乾燥させ、乾燥試料154gを得た（図3.1-6）。同様の合成を何度か行い、照射実験や構造解析のために各拠点に供給した。得られた乾燥試料について、濃硝酸に溶解させたものをICP-OES法（装置：ICPE-9000、株式会社島津製作所）で定量分析し、鉄を1とした場合の試料中の元素の存在比（Feを1.00として規格化したモル比）を算出し、表3.1-2に示した。

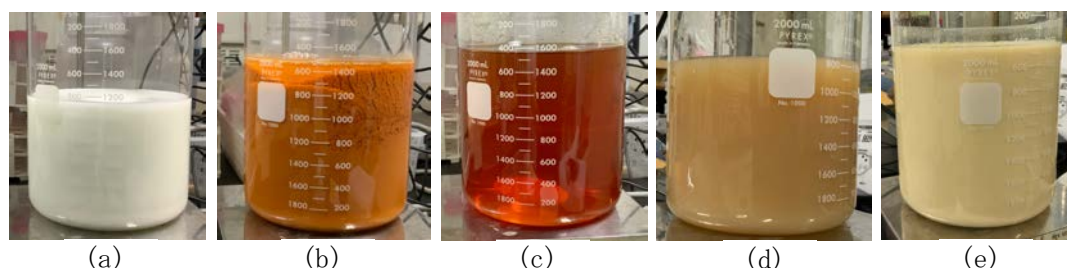


図 3.1-5 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の合成時の様子

(a) 炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムを蒸留水に溶解、(b) 塩化鉄水溶液を添加、(c) 濃硝酸添加、(d) リン酸二水素アンモニウム水溶液を添加（2つに分画）、(e) pH 10 に調整



図 3.1-6 合成した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩

表 3.1-2 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩乾燥試料中に含まれる元素の存在比（モル比）

試料名	Ca	Ce	Eu	Fe	Mg	P	Sr
No. 1	2.18	0.02	0.02	1.00	2.83	4.75	0.03
No. 2	2.18	0.02	0.02	1.00	2.83	4.71	0.03
No. 3	2.18	0.02	0.02	1.00	2.98	4.95	0.03

### ③ 模擬 AREVA 廃棄物の合成

模擬 AREVA 廃棄物は、研究開発の連続性を勘案し、東京工業大学で令和2～3年度にかけて実施された TEPCO 廃炉フロンティア技術創成協働研究拠点、1F の廃炉関連技術に関する

研究開発の中のテーマ「放射性固形廃棄物の分析・減容・固定化」での検討を参考に作製した。公開されている海水成分を参考に、収率を上げるためその2倍の濃度に調整した海水を2 L×3回と3 L×1回分調製した。海水の調製については表 3.1-3 に示した。合成の様子を図 3.1-7 に示す。秤量した試薬を蒸留水に溶解させたのち、水酸化ナトリウムで pH 8 に調整したものを模擬海水として使用した。海水 1980 mL に 50 mmol/L 塩化鉄水溶液 8 mL を攪拌しながら添加した。次に、東京工業大学で以前に別事業で合成したフェロシアン化ニッケルを約 133 mg 添加した。そこに、攪拌しながら、40 g/L に調製した塩化バリウム (BaCl<sub>2</sub> : WAKO) 水溶液を 12.48 mL、及び 6.72 mL のダンパワー® (ポリ硫酸第二鉄、多木化学株式会社) を添加したのち、水酸化ナトリウムで pH 9 付近に調整した。そのまま 22~24 時間静置したのち、遠心分離によって固液分離し、固体を 40 °C の乾燥機内で乾燥させた。完成した模擬 AREVA 沈殿系廃棄物乾燥体を図 3.1-8 に示した。得られた試料は照射実験や構造解析のために各拠点に供給した。

表 3.1-3 模擬海水の調製

試薬	量り採る予定の重さ (g)		実際に量り採った重さ (g)			
	2 L 分	3 L 分	No. 1 (2 L)	No. 2 (2 L)	No. 3 (2 L)	No. 4 (3 L)
NaCl	33.032	49.547	33.036	33.042	33.042	49.539
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	8.948	13.423	8.945	8.947	8.951	13.434
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	5.351	8.026	5.355	5.356	5.353	8.029
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2.232	3.347	2.234	2.224	2.229	3.340
KCl	0.918	1.378	0.919	0.921	0.915	1.376
CsCl	0.507	0.760	0.506	0.506	0.506	0.760
SrCl <sub>2</sub>	1.214	1.821	1.219	1.219	1.212	1.825

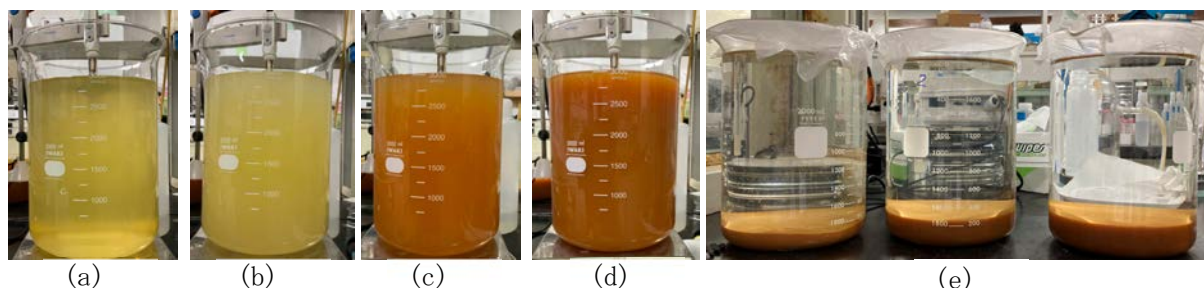


図 3.1-7 模擬 AREVA 沈殿系廃棄物合成時の様子

- (a) フェロシアン化ニッケル添加、(b) 塩化バリウム水溶液添加、  
(c) 凝集沈殿剤添加時、(d) pH 9 に調整時、(e) 固液分離前



図 3.1-8 合成した模擬 AREVA 沈殿系廃棄物  
(左) 粉碎前、(右) 粉碎後

#### ④ 放射性同位元素を用いた微量元素ドーピングした 1 次固化体の合成

実際の廃棄物を想定した場合、放射性物質はトレーサー濃度しか含まれていないため、核種移行率や浸出率はマクロ量での模擬実験とトレーサー濃度での実験は結果が大きく異なる可能性がある。特に結晶質なマテリアルの場合は固定化対象元素の固溶限界の制限、対象元素がトラップされる安定サイトの数の制限によりドーパント濃度が重要となると想定される。そのため、トレーサー濃度での固化体中のドーパントの挙動を理解することは、極めて重要である。そこで、初年度の令和 3 年度は当初の業務計画に加えて、低濃度での移行率や沈殿率が評価可能なように、加速器で合成した RI を用いた実験の手順や実験環境を構築することとした。RI は平成 28 年度新学術領域 (研究領域提案型)「学術研究支援基盤形成」リソース支援プログラムとして文部科学省から大阪大学を代表機関として採択されている、「短寿命 RI 供給プラットフォーム」の制度を利用した。申請書を作成し、ヒアリングを受けたのちに課題採択され、RI 供給を受けた (RIPF-192、福島原子力発電所汚染水処理由来のリン酸塩 2 次固化体や TRU 廃棄物の長期安定性評価のための電子線照射試験)。図 3.1-9 は RI 製造の 1 例として  $^{136}\text{Cs}$  合成のための  $\text{BaCl}_2$  の成型体作成の様子と、これを枝付きの石英管に不活性ガスとともに封入した様子を示している。同様にして各 RI を合成するために必要な原料を封入して、所定の加速器照射によって RI を製造した。精製は担当者の東北大学シンクロトロンラジオアイソトープセンター (以下、「CYRIC」と略記。) 池田隼人助教によって湿式や乾式によって実施され、RI の供給を受けた。

令和 3 年度は  $^{85}\text{Sr}$ 、 $^{126}\text{I}$ 、 $^{136}\text{Cs}$ 、 $^{95\text{m}}\text{Tc}$  を入手して実験に用いた。 $^{126}\text{I}$ 、 $^{95\text{m}}\text{Tc}$  は CYRIC で、 $^{85}\text{Sr}$ 、Cs-136、は東北大学電子光理学研究センター (以下、「ELPH」と略記。) で製造された。これらの短寿命 RI はいずれも  $\gamma$  線放出核種を選定している。このことにより、放射能測定がすべて Ge 半導体検出器で実施可能となる。 $^{136}\text{Cs}$  を用いた実験は ELPH で、 $^{136}\text{Cs}$  以外の同位体を用いた実験は東北大学金属材料研究所  $\alpha$  放射体実験室で行った。なお、令和 4 年度も同様に実験を推進する計画である。

令和 3 年度は RI を用いた各模擬廃棄物合成の手順作成と固化体の試作を行った。ここでも同様に  $\text{Ca} : \text{Mg} : \text{Fe} : \text{P} = 2 : 3 : 1 : 5$  の組成として模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩に  $^{136}\text{Cs}$  や  $^{85}\text{Sr}$  をドーピングした。図 3.1-10 に  $^{85}\text{Sr}$  をドーピングした際の様子、図 3.1-11 に  $^{136}\text{Cs}$  をドーピングした時の様子を示した。放射能に限りがあるため、合成は 2 L や 3 L スケールでの実験から 6 mL バイアル内で実施できるようにスケールダウンした。得られた RI をドーピングしたリン酸塩スラリーは、乾燥させたのちにプレスで成型体化した。次に、 $^{126}\text{I}$  をドーピングした I-



CaHAP の合成を行った（図 3.1-12）。I については先のコールド試験での合成を同様に 6 mL バイアル内で作製可能なようにスケールダウンして作製した。これも成型体化して、放射能を測定することで元素移行量の評価を行った。令和 3 年度は合成の手順等を整備したが、令和 4 年度以降、令和 3 年度に整備した方法を反映させて系統的な実験を行い、その詳細を報告する。



図 3.1-9 RI 製造用に  $\text{BaCl}_2$  を成型体化して枝付き石英管に封入する様子



図 3.1-10  $^{85}\text{Sr}$  をドープした ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩廃棄物  
 (①、②、③が炭酸塩沈殿、  
 ④、⑤は炭酸塩沈殿と鉄共沈の混合を想定したリン酸塩、  
 上図は粉体、下図は圧縮成型体)

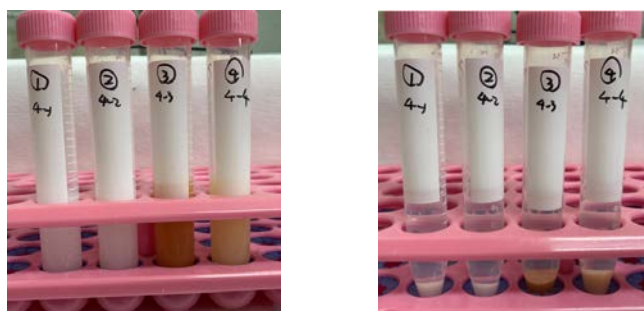


図 3.1-11  $^{136}\text{Cs}$  をドーブした ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩廃棄物  
 左：pH 上昇によるリン酸塩沈殿の形成 右：遠心分離後の様子  
 (①、②が炭酸塩沈殿、③、④は炭酸塩沈殿と鉄共沈の混合を想定したリン酸塩)



図 3.1-12  $^{126}\text{I}$  をドーブしたヨウ素アパタイト ( $^{126}\text{I}$ -CaHAP)  
 (左から、ストック溶液、カチオン原料を溶かした溶液、アニオン原料を溶かした溶液、  
 カチオン溶液にアニオン溶液を加え pH を上昇させ 80 °C で熟成、遠心分離、  
 完成した  $^{126}\text{I}$ -CaHAP)

超硬材料で作製された型を用いて、浸出試験のために各コールド試料の圧縮成型体化を行った。令和 3 年度は、I-CaHAP 並びに模擬 ALPS 沈殿系廃棄物の成型体についてその物性を理解するため、BET 吸着による表面積分析、成型体については真密度を導出した。Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 5 の組成で作製した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩と、これを 700 °C で焼成した結晶質のウィットロック化した試料について、BET 法による表面積の評価を行った。分析装置は BELSORP 28SA (マイクロトラック・ベル株式会社) を使い、分析条件は表 3.1-4 に示した。真密度は、乾式自動密度計 AccuPyc1340 (株式会社島津製作所) を用いて、同じ Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 5 の組成のリン酸塩沈殿乾燥物と、これを 700 °C で焼成したウィットロックの成型体について取得した。まず、図 3.1-13、図 3.1-14 に Ca : Mg : Fe : P = 2 : 3 : 1 : 5 の組成のリン酸塩沈殿乾燥物並びに、これを 700 °C で焼成した試料の  $\text{N}_2$  の吸着等温線と BET プロットを示す。焼成していない乾燥させただけのリン酸塩には構造水が含まれることが分かっているが、この試料では  $\text{N}_2$  吸着にヒステリシスは見られず、また細孔も見られなかった。したがって BET プロットでよいフィッティングカーブが得られた。一方で、リン酸塩沈殿乾燥物を 700 °C 焼成した場合には、吸着等温線は吸着側と脱着側の曲線に開きが大きく、BET プロットも初期の数点はよくフィットされたが BET 理論からのずれが大きくなった。しかしながらはじめの数点でのフィットで通常十分であるため、これらのフィッティングを用いて表面積を導出した。表 3.1-5 に BET 吸着表による表面積と

併せて真密度も示した（下 2 桁までが有効数字）。Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : 5 の組成のリン酸塩沈殿乾燥物は 700 °C で焼成すると結晶質のウィットロッカイトなどに転移するが、これに伴い表面積は減少し、真密度も低下することが明らかとなった。こういった情報は核種浸出性との相関があると考えられ、令和 4 年度以降更に詳細な検討を行う。

表 3.1-4 BET 吸着法による表面積分析の条件

	Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : 5	Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : 5 700 °C 焼成
前処理	200 °C で 2 時間	
サンプル質量 (g)	0.421	0.537
装置本体基準容積 (cm <sup>3</sup> )	43.21	43.21
サンプル部死容積 (cm <sup>3</sup> )	34.74	36.506
平衡時間 (sec)	300	
吸着質	N <sub>2</sub>	
空気恒温槽温度 (°C)	40	
吸着温度 (K)	77.000	

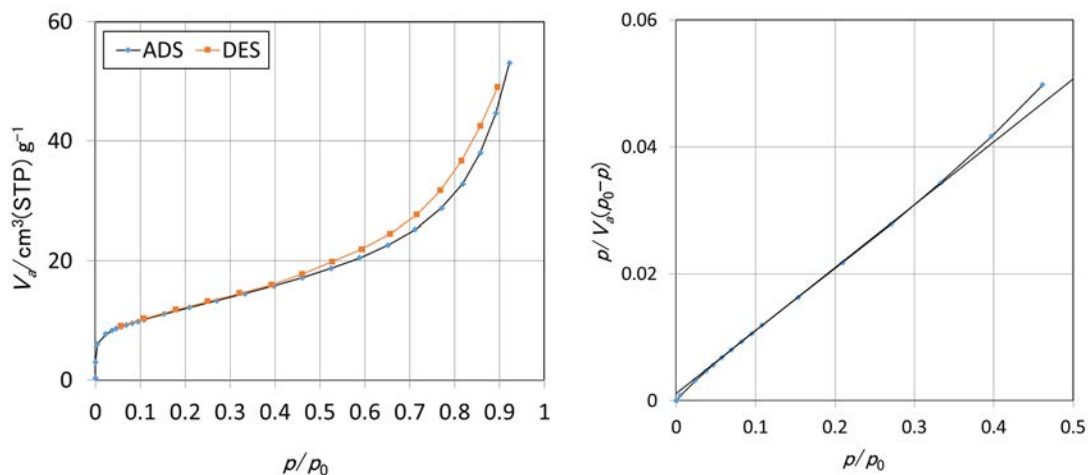


図 3.1-13 Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : 5 の組成のリン酸塩沈殿乾燥物の吸着等温線と BET プロット

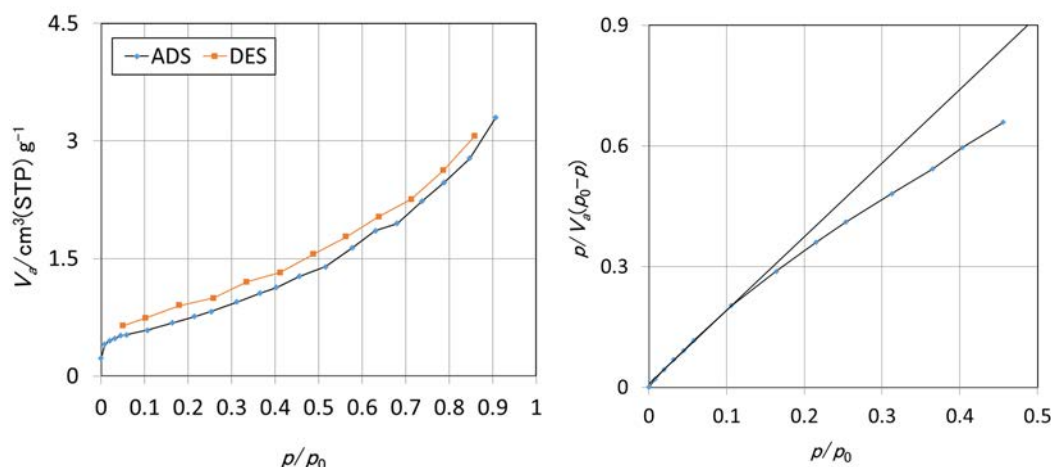


図 3.1-14 Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : 5 の組成のリン酸塩沈殿乾燥物の 700 °C 焼成試料の吸着等温線と BET プロット

表 3.1-5 BET 吸着表による表面積と真密度

	Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : 5	Ca : Mg : Fe : P=2 : 3 : 1 : 5 700 °C 焼成
$V_m$ (cm <sup>3</sup> (STP) g <sup>-1</sup> )	9.9632	0.5441
$a_{s,BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	43.365	2.3684
C	90.759	193.75
Real density (g/cm <sup>3</sup> )	3.0346	2.0638

$V_m$  : 単分子層吸着量、 $a_{s,BET}$  : BET 法で算出したサンプル 1 g 当たりの表面積、 $a_{s,BET} : V_m$  の値と下記の式を用いて計算する。

$$a_{s,BET} = V_m \times L \times \sigma / 22414$$

( $L$  はアボガドロ数、 $\sigma$  は吸着断面積 (窒素の場合、 $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$ ) )

C : エネルギー一定数 (1 層目) を示す (吸着熱を反映する。)

⑤ ハイブリッド固化体のマトリクス材料の予備検討

1 次固化体の合成に加えて、ハイブリッド固化体のマトリクス材料の予備検討を実施した。HIP 処理は極めて堅牢な廃棄体化方法であり前処理では溶接も行うため、I 等の揮発し得る成分が含まれていても飛散させることなく処理が可能である。しかしながら、マトリクスサーベイを行う上では多様な試料を 1 つ 1 つ試すには多大なるコストが必要である。そこで HIP とは異なり一軸方向の圧縮ではあるが、HIP と近い処理環境を容易に実現可能と考え、SPS 法を用いて、温度や圧力といった条件が多様なマトリクスに及ぼす影響の検討を行った。多様なマトリクスでの SPS 法によるハイブリッド固化の検討結果を表 3.1-6 に示した。マトリクスとしては、Zr、ZrO<sub>2</sub>、Y 安定化 ZrO<sub>2</sub> (YSZ)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al、TiO<sub>2</sub>、Cu、Fe、SUS316L を試した。模擬廃棄物としては、AgI、I-CaHAP、模擬 AREVA 沈殿系廃棄物、を用いて予備検討した。まず、マトリクスが緻密化できる条件に当たりを付けてから SPS 処理を行った。令和 3



年度は実験環境の整備が主目的であるため、SPS 処理条件や模擬廃棄物の重量%の最適化は行っていない。なお、写真から分かるように成型体表面は黒色となっているが、これはグラファイト型のカーボンであり、浸出試験や物性評価には表面を削ることが必要となる。マテリアルによって緻密化できる条件が大きく異なることが分かる。作製した試料に関する詳細な構造解析やその結果を基にした材料選定については、令和4年度から実施する。また、本節冒頭で述べたように、SPS 試料と HIP 試料との関係性について理解し、ハイブリッド固化体作製法の最適化についても検討を進める。以上、令和3年度は検討の準備が完了し、基礎的な知見が得られた。



### 3.1.2 核種浸出性の調査（東京工業大学）

初年度の令和3年度は、多様な試料について浸出試験を行う手順と環境を整備した。核種浸出は表面だけで決定される事象と考えられるので、粉末状態でも成型体状態でも同等の挙動を示すため、浸出試験は成型体を用いて行った。図3.1-15に成型体試料を示した。3.1.1①で合成したCa:Mg:Fe:P=2:3:1:5の組成の模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩乾燥体を成型体化したもの、同じ模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩を用いて岡山理科大学の1次固化体の構造解析パートで作製した10分、50MPaで固定し500℃と700℃でSPS処理した模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩について、米国原子力学会のANSI/ANS-16.1-2019[4]を参考にして浸出試験を試行した。米国原子力学会のANSI/ANS-16.1-2019は低レベル放射性廃棄物固化体の放射性核種に対する保持性を評価する試験法であり、単一浸出液、単一温度条件、規定された頻度で浸出液を交換することで、動的な環境において実効的な拡散係数(L値)を見積もることができる手法である。図3.1-16に浸出試験の様子を示した。評価試料は吊り下げる方法も一般的であるが、今回は、テフロン容器、テフロンメッシュを用いてこの上に成型体を静置して実験を行った。浸出には圧密具合や表面積など成型体の状態も影響があり、したがって、固化体そのものの物性をそのまま反映した手法ではないことには留意が必要であるが、各処理条件の影響を評価するには有効であると考えた。令和3年度は浸出試験条件を策定し、更に浸出試験と溶液分析までとした。他にも高レベル廃液を対象としたガラス固化体の評価のためのMCC-1(MCC; Material Characterization Center)といった静的な評価手法も有効と考えられ、令和4年度更に検討を深める。なお、表面物性については、3.2.1項の構造解析パートで詳細に分析を行った。

蒸留水による浸出試験を行った結果を図3.1-17に示した。SPS処理を施していない模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩の成型体からの構造を形成するCa、Mg、Fe、Pは、量論比順に並べると $P > Mg > Ca > Fe$ であるが、蒸留水への浸出しやすさの順番も同様に $P > Mg > Ca > Fe$ となった。Feの浸出は大変少なく、これは、模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩はいくつかの結晶、アモルファス状のリン酸塩化合物の混合物であることが分かっているが、Feは沈殿乾燥帯の状態ではリン酸鉄として存在していると考えられ、この水に進出しにくいという特性が反映されていると考えられる。一方、ドーパントとして添加している元素は、 $Cs^+ > Sr^{2+} > Ce^{4+}$ 、 $Eu^{3+} = 0$ となった。 $Cs^+$ はイオン半径が大きく1価であるため表面電化密度も小さく、比較的固定化が難しい元素である。その他のイオンはリン酸塩との相性が良く、浸出が少ないことが確かめられた。これに対してSPS処理を行ったところ、骨格を形成しているCa、Mg、Feの浸出は未処理の沈殿乾燥体に対して数分の1まで抑えられることが分かった。一方で骨格を形成するこれら元素は、SPSでの500℃の処理の方がより温度が高い700℃での処理よりも浸出が抑えられることから、必ずしも高い温度であれば良いわけではないということが見て取れる。一方、SPS処理をした試料からのドーパント元素の浸出については、 $Cs^+$ の浸出についても数分の1に抑えられることが明らかとなった。更に重要な点として、SPS法の特長として通電により元素拡散が促進される効果や、成型体そのものが発熱するため、温度保持時間10分、昇温と降温を考慮しても極めて短い処理時間で処理できることが明らかとなった。500℃での処理であれば典型的なCs塩の昇華温度より低いいため、処理に伴う気相へのCsの移行も抑えた効果的な処理が可能となる可能性が示唆される。なお、本項3.1.2で実施した浸出試験と成型体は1次固化体を想定しているため、模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩単体

での処理を試行したが、本研究での長期安定性推察のために腐食挙動が理解されているマトリクスに混ぜ込んだ場合のハイブリッド固化体については、マトリクスの緻密化可能な条件により処理条件が決定されることに留意が必要である。更に、図 3.1-18 に浸出後の成型体を示した。表面観察を行ったところ SPS 処理していない試料については浸出処理実験の間にペレット表面に微結晶が析出することが確かめられた。一方で、同じ材料から作製・処理した成型体であるが、表面への微結晶の析出が見られなかった。こういった違いが何に由来するのか、また析出した結晶は何か等についても令和 3 年度に分析方法について検討を実施しているが、詳細については更に検討を深めて令和 4 年度に報告を行う。

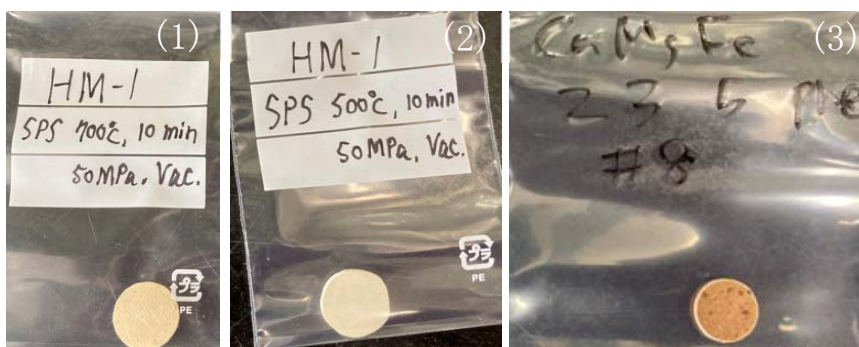


図 3.1-15 浸出試験を行った成型体試料

- (1) 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SPS 処理試料 (700 °C、10 分、50 MPa)、
- (2) 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SPS 処理試料 (500 °C、10 分、50 MPa)、
- (3) 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩



図 3.1-16 浸出試験の様子



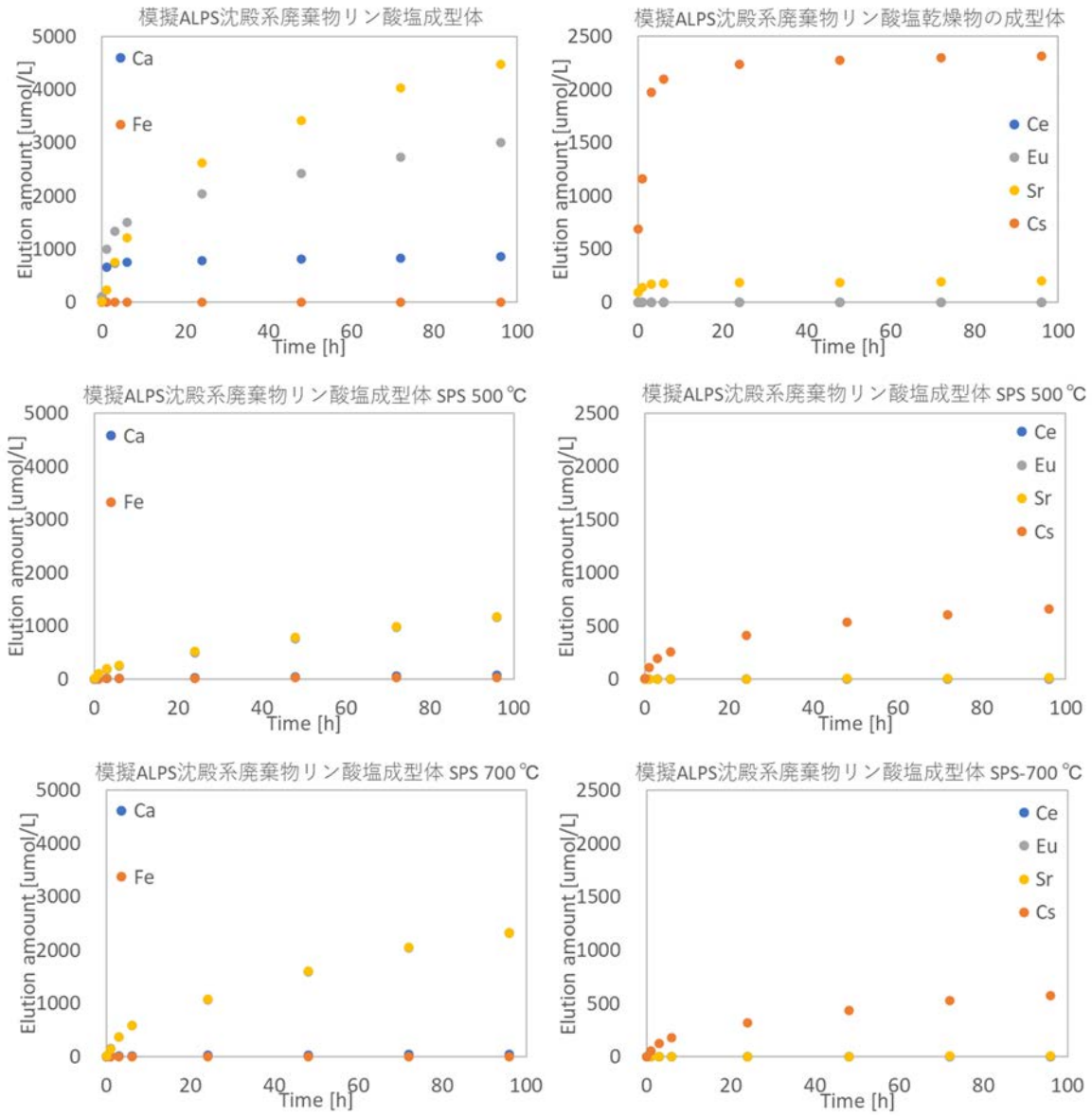


図 3. 1-17 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体成型体からの元素浸出

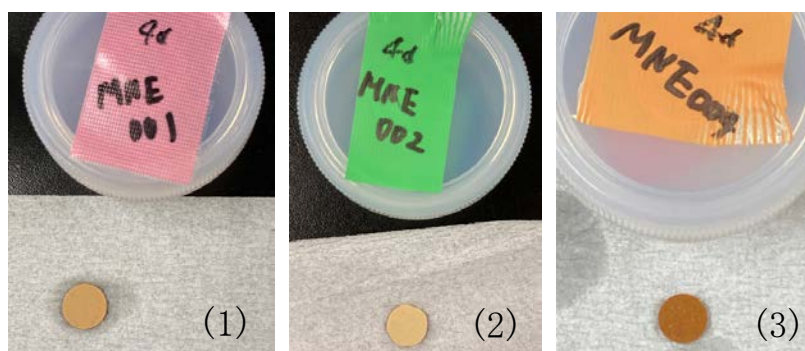


図 3.1-18 浸出試験後の各成型体試料

- (1) 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SPS 処理試料 (700 °C、10 分、50 MPa)、
- (2) 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SPS 処理試料 (500 °C、10 分、50 MPa)、
- (3) 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸

### 3.1.3 放射線影響の解明 (再委託先：東北大学)

各拠点で作製する固化体に対して $\alpha$ 粒子、電子線 (または $\gamma$ 線) の照射を行い、固化体に生じる様々な照射ダメージの影響を評価するための準備を行った。

#### ① 電子線照射実験

##### ①-1 電子線照射チェンバーの作製

固化体に対して安全に照射実験を実施できるように、冷却機構付きの照射チェンバーを作製した。今回作製した照射チェンバーの概略図を図 3.1-19 に、実際にビームラインに取り付けた様子を図 3.1-20 に示す。チェンバーは直径約 150 mm の Al 製であり、5 つのパーツでできている。照射試料は図 3.1-19 の試料固定部 (薄緑色と青色の部分) に Al 箔に封入された状態で固定される。照射中の試料は水冷の試料固定部で下流側から冷却されており、更に、上方から吹き付けられる空気により上流側も冷却されている。本チェンバーは電子照射のためのビームライン末端に設置され、周辺に熱電対等を自由に配置できるようになっている。

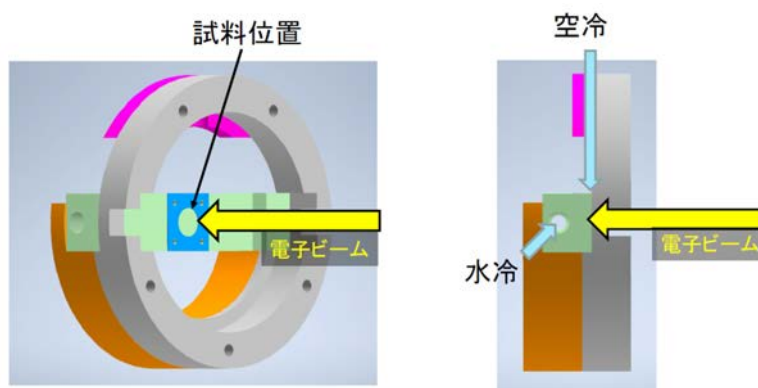


図 3.1-19 今回製作した電子照射チェンバー

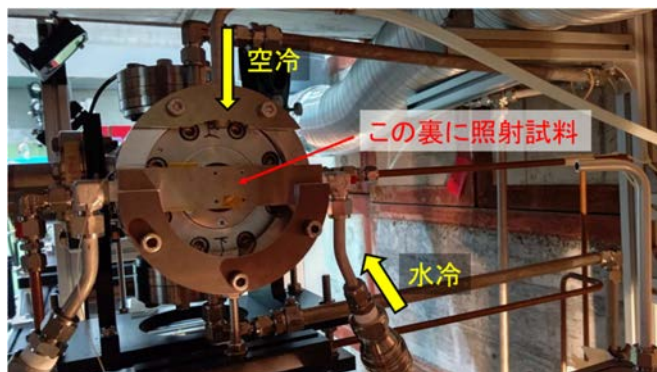


図 3.1-20 照射チェンバーをビームラインに取り付けた様子

### ①-2 電子ビーム照射実験

照射中の熱負荷を調べるため、合成グループから供与された試料を用いて予備照射を行い、照射系を設計した。照射セットアップの概略を図 3.1-21 に示す。電子ビームは、30  $\mu\text{m}$  の Ti 真空窓、He 冷却ガス、30  $\mu\text{m}$  の Ti 窓、約 39 mm の大気を通して、ターゲットに照射される。ターゲットは約 0.2 g の I を含有するアパタイト化合物を直径 10 mm に圧力成型したものを 10  $\mu\text{m}$  の Al 箔で包み、直径 10 mm、厚さ 5  $\mu\text{m}$  の Ni 箔を上流に重ねて 11  $\mu\text{m}$  の Al 箔で包んだものである。Ni 箔は電子ビーム照射量を確かめるビームモニターに使えるかどうか確かめるために設置した。これらを照射チェンバーの試料固定部に固定し、その上流に表面温度測定用の K 熱電対を設置して照射系を構築した。

照射は ELPH の第一実験室で行った。大電流電子加速器から供給される電子ビームはエネルギー 10 MeV、マクロパルス幅約 3  $\mu\text{s}$ 、最大パルス繰り返しは 300 Hz である。ビームラインに設置した校正済の高速電流トランス (FCT) で測定した平均電流は 65  $\mu\text{A}$  であった。これをビーム径 4.6 mm (標準偏差) に調整して、パルス繰り返しを変えながら熱電対の指示値を読み取った。照射していない時は 19  $^{\circ}\text{C}$  であったが、パルス繰り返しを高くするにつれて温度が高くなっていき、300 Hz では最大 270  $^{\circ}\text{C}$  を示した。電流量と熱負荷を考慮して、放射線ダメージを評価するための照射試料は、50 Hz (平均電流:  $\sim 10 \mu\text{A}$ 、指示値 40 $\sim$ 66  $^{\circ}\text{C}$ ) で作製することにした。

照射後の試料は化学実験室に輸送して、高純度 Ge 半導体検出器で  $\gamma$  線測定を行った。その結果、Ni 箔からは有意な放射能は検出されなかった。これは 10 MeV 電子のビームモニターには Ni は不適當で、Au などのより重元素の金属箔が必要なことを示している。ビームモニターについては引き続き検討を行っていく。I 含有アパタイト化合物からは  $^{126}\text{I}$  (半減期 13.11 日) がわずかに検出され、それ以外の有意なピークは観測されなかった。長寿命 RI は見られなかったことから、 $^{126}\text{I}$  が十分に減衰したのちに様々な測定を行う予定である。

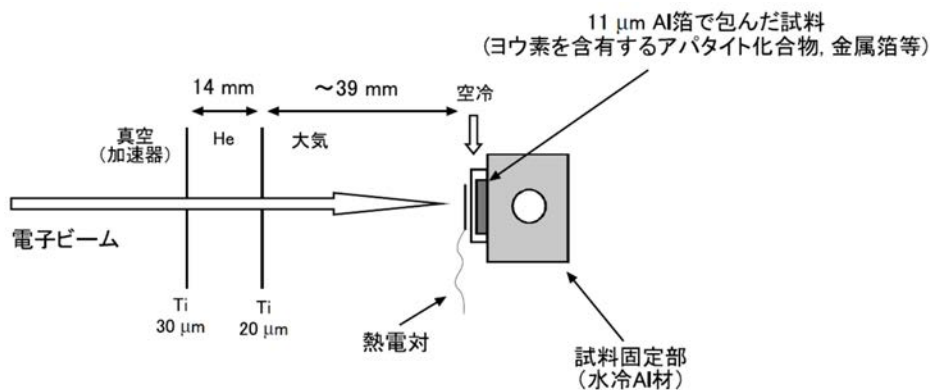


図 3.1-21 電子ビーム照射セットアップの概略図

①-3 PHITS コードによる吸収線量の見積もり

電子ビームによる吸収線量を見積もるために PHITS 3.02 コード[6]による計算を行った。計算に用いたジオメトリを図 3.1-22 に示す。図 3.1-21 のセットアップを再現するように作製したが、計算の簡略化のため熱電対と Al 箔は省略した。電子ビームのエネルギーは 10 MeV に設定し、そのエネルギー広がりには  $\pm 2\%$  とした。また電子ビームの広がりにはガウス分布を仮定し、その標準偏差は 4.6 mm とした。

得られた電子フラックスの分布を図 3.1-23 に、照射試料 (Pellet) 中での電子エネルギー分布を図 3.1-24 に示す。電子は Ti 真空窓や He、大気等でほとんど散乱されずにペレットまで到達していることが分かる。吸収線量における光子の寄与は電子の  $10^{-7}$  倍程度であった (ペレット位置での光子による照射線量率は  $3.3 \times 10^{-5}$  C/kg/s 程度)。その電子のエネルギー分布を見ると、電子ビーム由来の 10 MeV 付近の電子が最も多く、ペレット中での 2 次電子由来の成分が低エネルギー側に現れている。ペレット中での吸収線量 (エネルギー付与) を求めたところ、 $1.25 \times 10^{-10}$  Gy/electron であった。

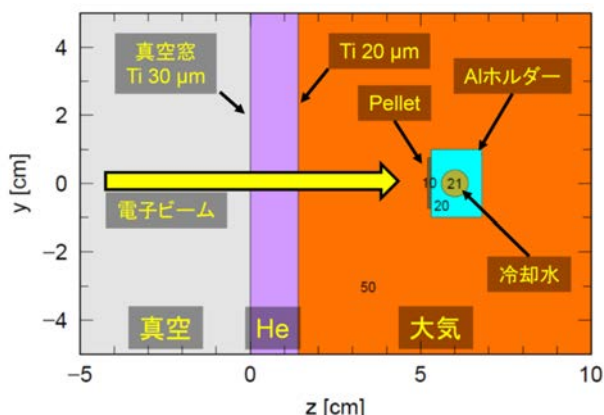


図 3.1-22 今回の計算に使用したジオメトリ



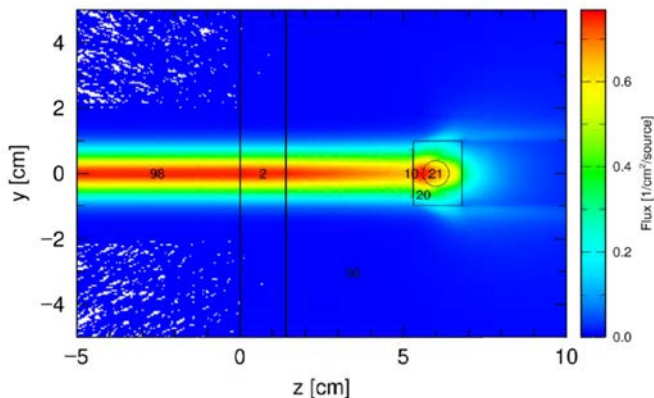


図 3.1-23 電子ビーム照射時の電子フラックスの分布

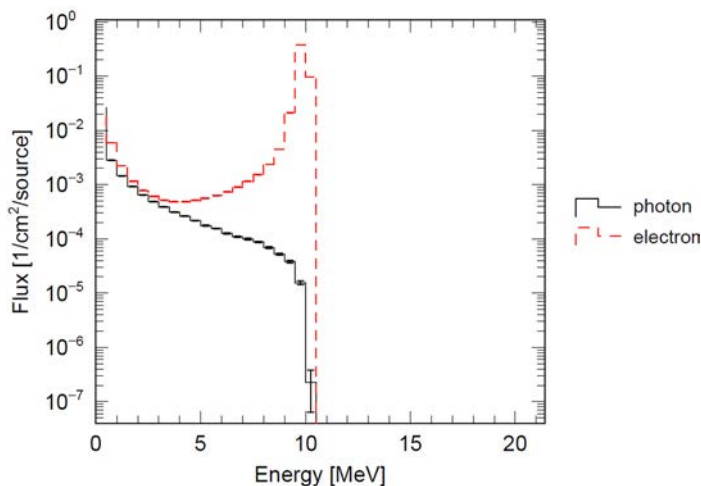


図 3.1-24 電子ビーム照射時のペレット中の電子エネルギー分布

①-4 β線による吸収線量との比較

RI から放出される β 線による吸収線量を見積もった。今回はペレットに  $^{129}\text{I}$  (半減期  $1.57 \times 10^7$  年) が重量で 50%含まれていると仮定して計算する。電子ビーム照射と同じジオメトリを利用して、電子ビームの代わりにペレットに  $^{129}\text{I}$  が均一に含まれているとした線源を設定して計算を行った。得られた電子フラックスの分布を図 3.1-25 に、ペレット中の電子エネルギー分布を図 3.1-26 に示す。放出される β 線のエネルギーは最大でも 150 keV と比較的低く、大部分のエネルギーをペレット中で落としていることが分かる。このジオメトリで見積もった  $^{129}\text{I}$  の β 線による吸収線量は  $5.31 \times 10^{-12}$  Gy/electron であった。

ペレットに  $^{129}\text{I}$  が重量で 50%含まれている場合の β 線による吸収線量と電子ビームによる吸収線量が等しくなる関係を求める。ペレットの重量が 0.2 g なので  $^{129}\text{I}$  の放射エネルギーは 0.65 MBq となる。0.65 MBq の  $^{129}\text{I}$  は 1 半減期 ( $1.57 \times 10^7$  年) 経過する間に、 $2.3 \times 10^{20}$  個が壊変する。この間の吸収線量は  $1.2 \times 10^9$  Gy となる。一方、電子照射の場合の電子数

は  $10 \mu\text{A} = 6.25 \times 10^{13}$  electron/s であるため、1 秒間当たりの吸収線量は  $7.8 \times 10^3$  Gy/s となる。これを比較すると、0.65 MBq の  $^{129}\text{I}$  が含まれたペレットが 1 半減期経過する時の吸収線量は、43 時間の照射で再現することができる（ペレットの温度上昇を許容すれば、この 6 倍のビーム量で照射できるため、7 時間程度の照射で再現できる）。このような照射条件で、合成グループで作製した ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体等の試料を照射する計画とした。今後は核種を変えたシミュレーションも行っていく予定である。

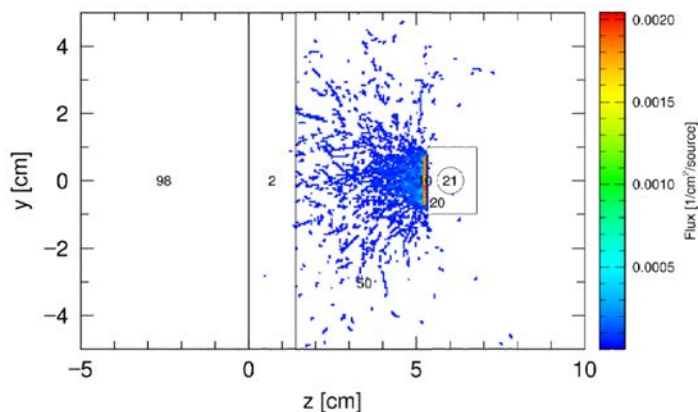


図 3.1-25  $^{129}\text{I}$  の  $\beta$  線による電子フラックスの分布

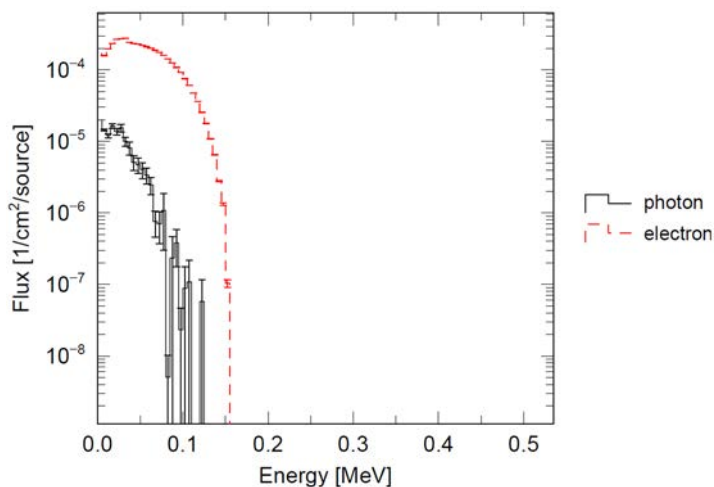


図 3.1-26  $^{129}\text{I}$  の  $\beta$  線によるペレット中の電子エネルギー分布

②  $\alpha$  粒子照射実験

②-1  $\alpha$  粒子照射チェンバーの作製

固化体に対して安全に  $\alpha$  粒子照射実験を実施できるように、照射チェンバーを作製した。今回作製した照射チェンバーの概略図及び  $\alpha$  粒子照射のジオメトリを図 3.1-27 に示す。このチェンバーは Al 製であり、東北大学 CYRIC の 1 コース末端に設置している RI 製造装

置に接続して使用する。ターゲットは試料をAl箔に包んだ状態でチェンバーに固定する。照射時はチェンバー下流面が水冷され、ターゲット表面はHeガスによって空冷される。

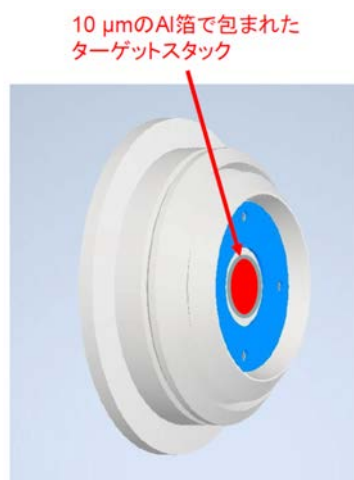


図 3.1-27 今回製作した $\alpha$ 粒子照射チェンバー

#### ②-2 $\alpha$ 粒子照射実験

照射中の熱負荷を調べるために、合成グループから供与された試料を用いて予備照射を行い、照射系を設計した。照射セットアップの概略を図 3.1-28 に示す。 $\alpha$ 粒子ビームはビームラインから 10  $\mu\text{m}$  の Havar 箔を通して照射装置に入射し、約 48 mm の He ガスを通してターゲットに到達する。ターゲットは直径 10 mm であり、上流から 100  $\mu\text{m}$  の Cu 箔、50  $\mu\text{m}$  の Cu 箔、50  $\mu\text{m}$  の Cu 箔と重ねており、最も下流には約 0.2 g の I を含有するアパタイト化合物を直径 10 mm に圧力成型したものを 10  $\mu\text{m}$  の Al 箔で包んだものを置いた。ターゲットは 10  $\mu\text{m}$  の Al 箔で包まれており、照射チェンバーに固定されている。これによって、照射系を構築した。

照射は東北大学 CYRIC の 930 型 AVF サイクロトロンビームラインで行った。サイクロトロンから供給される  $\alpha$  粒子ビームエネルギーは 40 MeV であり、ビームライン中に設置されているスリットにより直径 10 mm に成形されている。ターゲットに入射するビームエネルギーは事前に 10  $\mu\text{m}$  の Cu 箔 23 枚を重ねて 10  $\mu\text{m}$  の Al 箔で包んだものをターゲットにして、モニター反応 ( $^{\text{nat}}\text{Cu}(\alpha, X)^{66}\text{Ga}$  反応) を用いて見積もった。その結果、1 番上流の Cu には 37.7 MeV で入射することが分かった。この入射エネルギーと SRIM コード[7]を用いてリン酸塩化合物に入射するエネルギーを見積もったところ、 $10.4 \pm 0.6$  MeV ( $1\sigma$ ) であった。ビーム量を 0.5  $\mu\text{A}$ 、1.0  $\mu\text{A}$ 、1.5  $\mu\text{A}$ 、2.0  $\mu\text{A}$  と変化させ、 $\alpha$  照射用試料の場合は温度計の設置が難しいため、10 分ずつ照射して Zn 箔 (融点 419.53°C) の様子を観察したところ 2.0  $\mu\text{A}$  の照射後には照射による発熱で溶解していた。電流量と熱負荷を考慮して、放射線ダメージを評価するための照射試料は 1.0  $\mu\text{A}$  で作製することとした。このような照射条件で、合成グループで作製した ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体等の試料を照射する計画とした。

実際に放射線ダメージを評価するための試料を用いた照射を行った。ターゲットは図 3.1-28 の Cu 箔及び Zn 箔の代わりに 180  $\mu\text{m}$  の Cu 箔 (10  $\mu\text{m}$  箔 3 枚、50  $\mu\text{m}$  箔 1 枚、100  $\mu\text{m}$  箔 1 枚) を設置したものを利用した。この時のアパタイト化合物に入射するエネルギーは  $12.7 \pm 0.5$  MeV ( $1\sigma$ ) であった。このエネルギーの場合、SRIM コード[7]で求めた  $\alpha$  粒子  $\alpha$  粒子の飛程は 107  $\mu\text{m}$  程度となった。照射後の試料を高純度 Ge 半導体検出器で  $\gamma$  線測定を行ったところ、I 含有アパタイト化合物からは  $^{58}\text{Co}$  (半減期 70.86 日) や  $^{65}\text{Zn}$  (半減期 244 日) 等の長半減期 RI が強く観測された。これを減らすには 5 MeV 程度までビームエネルギーを落とす必要がある。照射後にどのような実験を行うか考慮しつつ、照射条件は引き続き検討する予定である。

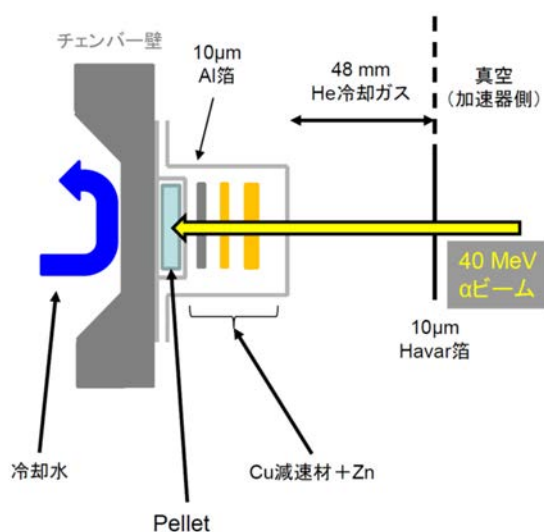


図 3.1-28  $\alpha$  粒子ビーム照射セットアップの概略図

### ③ $\gamma$ 線照射実験

$\gamma$  線は東京工業大学ゼロカーボンエネルギー研究所 (以下、「ZC 研」と略記。) の  $^{60}\text{Co}$  照射室で模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩、その 700  $^{\circ}\text{C}$  焼成体、模擬 AREVA 廃棄物乾燥体、これらについて  $\gamma$  線未照射試料と 200 kGy の  $\gamma$  線照射を行った試料の粉末 XRD データを取得した結果を図 3.1-29 に示した。 $\gamma$  線についてはほとんど変化しておらず、いずれも安定であることが確認された。照射後試料の浸出試験も令和 4 年度に実施予定である。

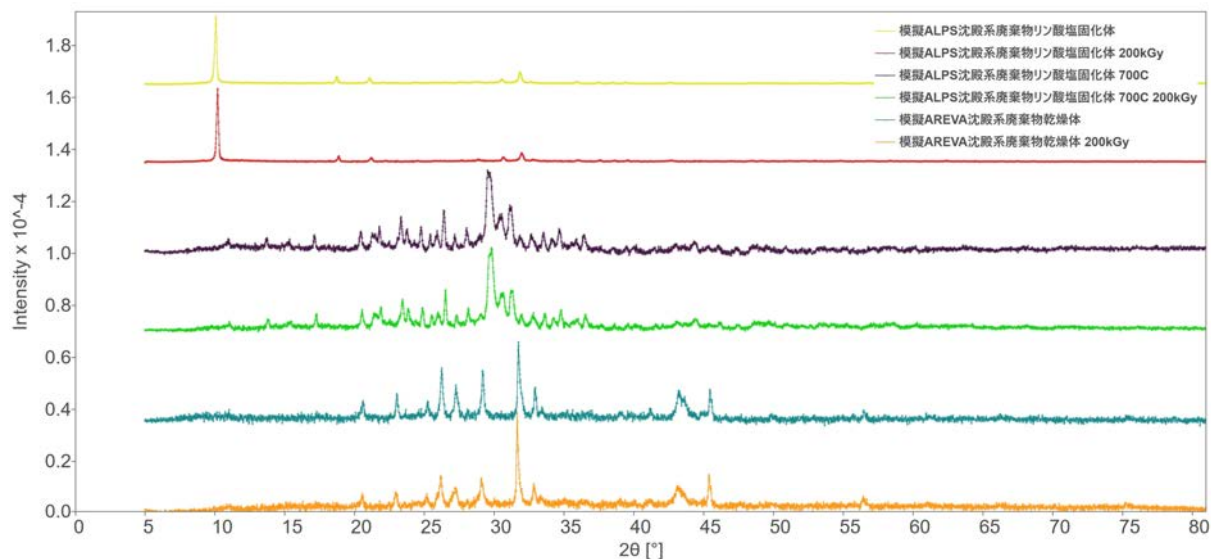


図 3.1-29 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体、その 700 °C 焼成体、  
 模擬 AREVA 沈殿系廃棄物の、 $\gamma$  線未照射、 $\gamma$  線 200 kGy 照射試料の  
 粉末 XRD パターン

#### 3.1.4 まとめ

- 1F 由来の廃棄物を想定し、模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体を合成した。その際、先行の令和元年度～令和 3 年度の英知事業採択課題「アパタイトセラミクスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発」を参考に、組成を固定して作製してリファレンスとした。また、模擬 AREVA 沈殿系廃棄物も合成した。その際、東京工業大学で令和 2～3 年度にかけて実施された TEPCO 廃炉フロンティア技術創成協働研究拠点研究の中のテーマ「放射性固形廃棄物の分析・減容・固定化」での検討を参考にした。また、難固定核種である I の固化体として I-CaHAP を合成した。いくつかについて BET 法による表面積分析、成型体化した試料について真密度測定を行った。
- ハイブリッド固化体のマトリクス候補選定として SPS 処理を多様なマトリクス材料で網羅的に実施した。詳細な分析は構造解析パートにおいて、令和 4 年度以降から実施を加速させる。
- 核種浸出性について、リファレンスとして作製した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体を成型体化し、米国原子力学会 ANSI/ANS-16.1-2019 を参考に浸出試験を試行した。SPS 処理によって核種浸出が抑えられることが明らかとなった。一方で成型体化すると成型体作製条件の影響を受け、マテリアルそのものの性質のみを反映した物性値が得られるわけではないため、併せて粉体での浸出など必要な評価方法を令和 4 年度も検討し、モデル作成に資する。
- 成型体に対して  $\alpha$  粒子、電子線を照射し、固化体に生じる様々な照射影響を評価するための準備を行った。安全に照射するための専用チェンバーを設計・作製し、放射線損傷の影響を調べるための照射系を構築した。PHITS 等の計算コードを用いて飛程やエネルギー付与、照射線量率等の情報を得た。構築した照射系で予備照射を行い、照射計画の調整や照射試料の選定を行った。照射後の試料を観察することにより照射時の発熱や生成放射エネルギー等を見積もり、照射時のビーム量やビームサイズ等の調整を行った。 $\gamma$  線照射は東京工業大学にて実施

し、廃棄体は耐 $\gamma$ 線が高いことを確認した。なお、ELPH 及び CYRIC での照射実験は、東北大学の施設利用制度を利用した。ELPH での電子線照射実験は課題番号 2989、「福島原子力発電所汚染水処理由来のリン酸塩二次固化体や TRU 廃棄物の長期安定性評価のための電子照射試験」、CYRIC での課題は「福島原子力発電所汚染水処理由来のリン酸塩二次固化体や TRU 廃棄物の長期安定性評価のための $\alpha$ 線照射試験」として採択されて実施した。令和 4 年度も課題申請し、系統的な照射と構造物性評価を行い、詳細な結果を令和 4 年度に報告する。



### 3.2 固化体の構造、物性評価

#### 3.2.1 1次固化体の構造解析（再委託先：岡山理科大学）

##### ① 目的

1次固化体合成と表面物性や微視的な組成などを調査するための準備として、東京工業大学と連携してリファレンス固化体を試作した。得られたリファレンス固化体の構造、物性評価を行い、構造評価・分析条件の目途付け及び最適化を行った。

##### ② リファレンス固化体の合成条件の検討

構造解析のためのリファレンス固化体として、1F 汚染水処理で発生したスラッジ廃棄物を想定し、東京工業大学で調製した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩について固化体の作製条件を検討した。SPS を用いて1次固化体を合成する上で、事前に対象物質の加熱に伴う化学状態変化及び構造変化について知っておくことは目的となる材料設計のためにも非常に重要である。そこでリファレンス固化体の合成に向けた予備的検討として、熱重量示差熱分析装置（Thermogravimetry Differential Thermal Analysis：以下、「TG-DTA」と略記。）を用いてALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の水分量及び灰分量を測定し、更には加熱による熱分解及び結晶化挙動について検討した。また、高温 XRD を用いてALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の高温時における反応、相変態及び結晶構造の動的解析を行った。

Pt 容器に約 11 mg のALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩を充填し、大気雰囲気下で室温（25 °C）から 800 °C まで 10 °C/min で昇温して加熱することでTG-DTAを実施した。高温 XRD 測定に用いた試料ホルダーの概略図及び測定プログラムを図 3.2-1 及び図 3.2-2 に示す。試料をアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）製の試料ホルダーに充填し、大気雰囲気下で室温から 800 °C まで 50～100 °C 刻みで加熱し、各温度で1時間保持したのち XRD を測定した。

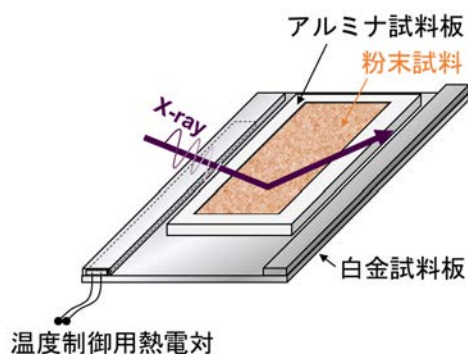


図 3.2-1 高温 XRD の試料ホルダーの概略図

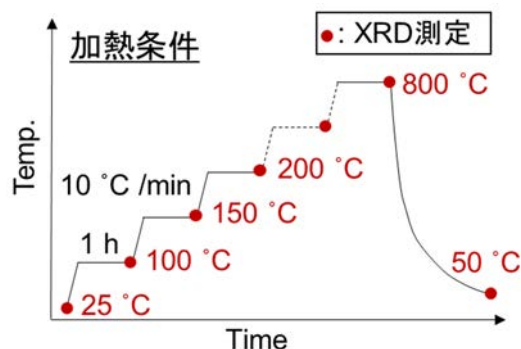


図 3.2-2 高温 XRD の測定プログラム

ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の TG-DTA 結果及び高温 XRD 測定結果を図 3.2-3 及び図 3.2-4 に示す。TG-DTA により、ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩は 300 °C 付近まで脱水等による重量減少を示し、加熱後の灰分量は約 63%であることが分かった。また、高温 XRD の結果と組み合わせることで 200～700 °C の温度域では非晶質（アモルファス）状態であり、720 °C において結晶化することが明らかになった。次の項目に記述する SPS による固化体の合成を行う上で、加熱に伴い発生するリン酸塩中の水分の影響を避けるためにも事前に加熱による

脱水処理を行うことが望ましい。そこで、ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩は 300 °C で予備加熱を行い、次の項目のリファレンス固化体の合成に供することとした。また、800 °C 以下でも結晶化に伴う緻密な圧密体が作製できると考えられ、得られた知見を SPS による合成条件の検討に資した。

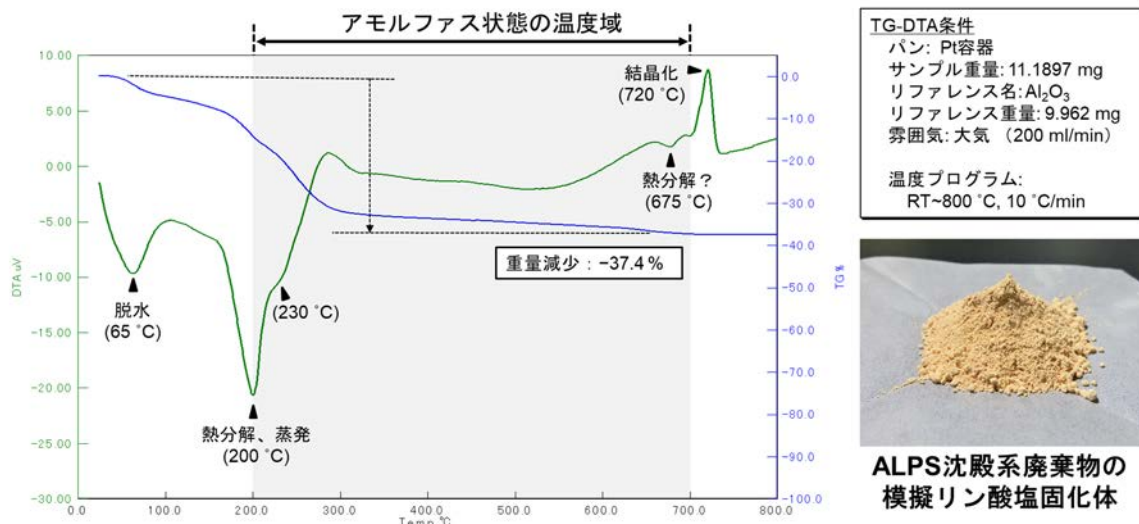


図 3. 2-3 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の TG-DTA 結果

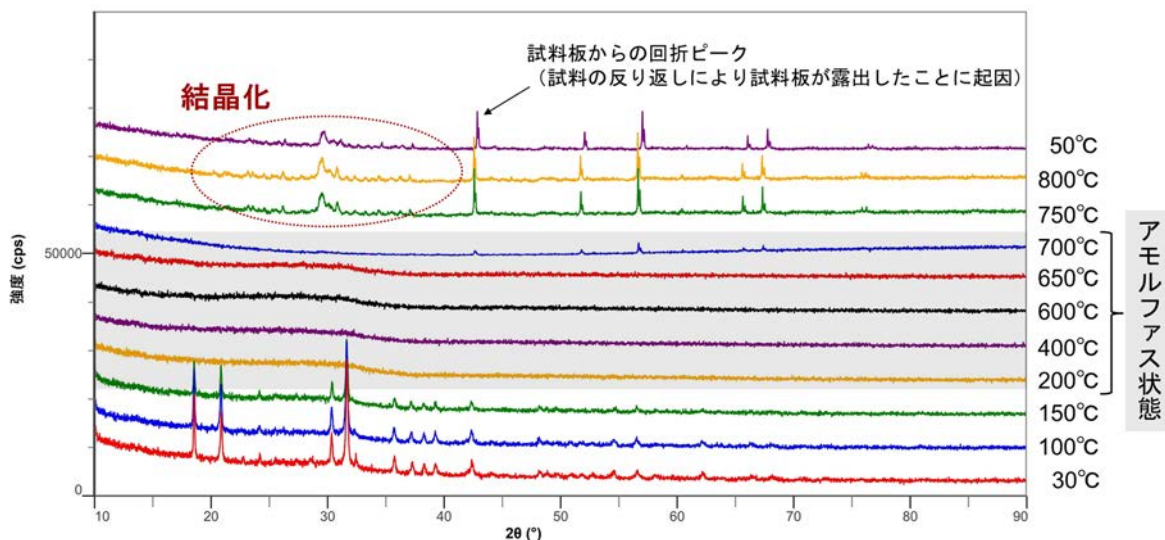


図 3. 2-4 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の高温 XRD 測定結果

### ③ SPS によるリファレンス固化体の合成

前項目で得られた知見を基に、ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩について SPS によるリファレンス固化体の合成を実施した。実験に用いた SPS 装置の外観を図 3. 2-5 に、装置内観及び試料を加圧焼結するための黒鉛容器を図 3. 2-6 に示す。雰囲気制御として真空及び Ar ガス

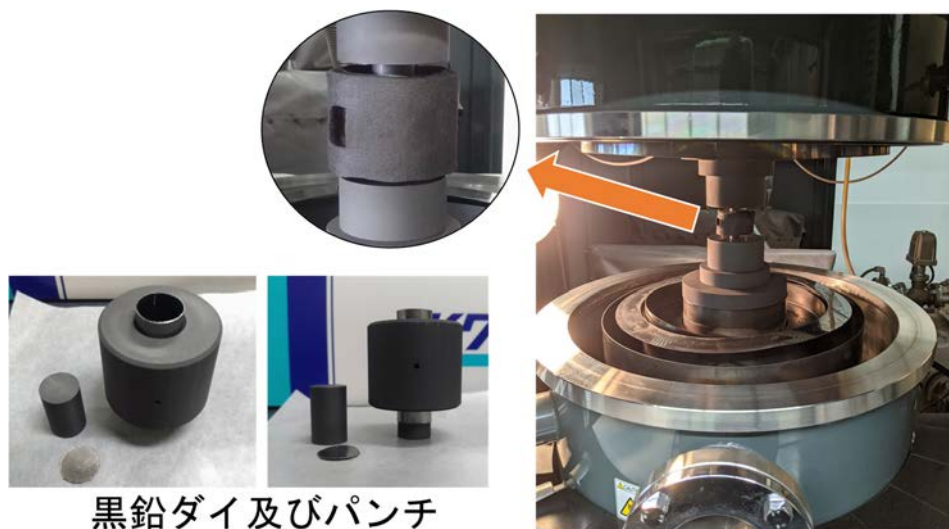


雰囲気を選択可能で、昇温速度及び圧力についても幅広い条件が検討できる。また、焼結中に加圧軸上の変位量を測定することで試料の収縮挙動についても計測可能となっている。本実験では、事前に 300 °C で加熱した ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩を黒鉛容器に充填し、黒鉛パンチで上下から加圧しながら真空下で 300~700 °C (昇温速度 100 °C/min)、10 min 加熱した。また、加熱中の圧力は 50 MPa に固定した。SPS により作製したリファレンス固化体との比較試料として、令和 3 年度に新たに整備した箱型電気炉 (BF-1800-II、株式会社クリスタルシステム) を用いて通常の常圧焼結による固化体の合成を実施した。箱型電気炉の外観及び内観を図 3.2-7 に示す。事前に加圧成型したペレット状の ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩を図 3.2-7 のように電気炉中に設置し、大気雰囲気下、700 °C (昇温速度 10 °C/min) で 2 時間加熱した。得られた固化体を比較試料とし、新たに導入した箱型電気炉の実用性について検証した。

作製したリファレンス固化体について XRD 測定による構造解析及びアルキメデス法による密度評価を行い、通常の常圧焼結と比較した際の生成相及び緻密化挙動の相違点を調査した。また、焼結温度と密度の関係性について整理した。



図 3.2-5 SPS 装置の外観



黒鉛ダイ及びパンチ

図 3.2-6 SPS 装置内観及び加圧焼結用の黒鉛容器



図 3.2-7 箱型電気炉の外観及び内観

模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩を SPS により 700 °C まで加熱した際の変位量と温度の関係を図 3.2-8 に示す。560 °C から急激な変位量が増加し、610 °C で変位は止まり、それ以降は大きな変化は見られなかった。この急激な変位量の増加は、前項で示したリン酸塩の結晶化に伴う緻密化に起因するものと考えられる。SPS 及び常圧焼結により得られた ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体の密度と焼結温度の関係を図 3.2-9 及び表 3.2-1 に示す。SPS を用いた場合では、600~700 °C で焼結することで、500 °C 以下で合成した固化体より約 2 倍の高い密度を示した。また、常圧焼結により合成した固化体と比較すると約 3 倍の密度増加が確認された。これは、SPS により物質粒子間の表面拡散現象が促進されたことに起因すると考えられ、その結果、SPS を用いることでリン酸塩固化体を低温で緻密化（減容化）でき

ることが分かった。例えば、同じ密度の固化体を得るのに、模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の場合では SPS を用いることで従来よりも約 400 °C 低い焼結温度で済むことになる。つまりは、加熱により揮発が懸念される廃棄物の固化処理における SPS の有効性が示唆された結果と言える。また、焼結時間は 1 試料当たりわずか十数分で済むことから、短時間で多くの固化体合成並びに構造評価を進めることが可能となり、合成条件が固化体の微構造に与える影響について迅速なデータの拡充が期待できる。

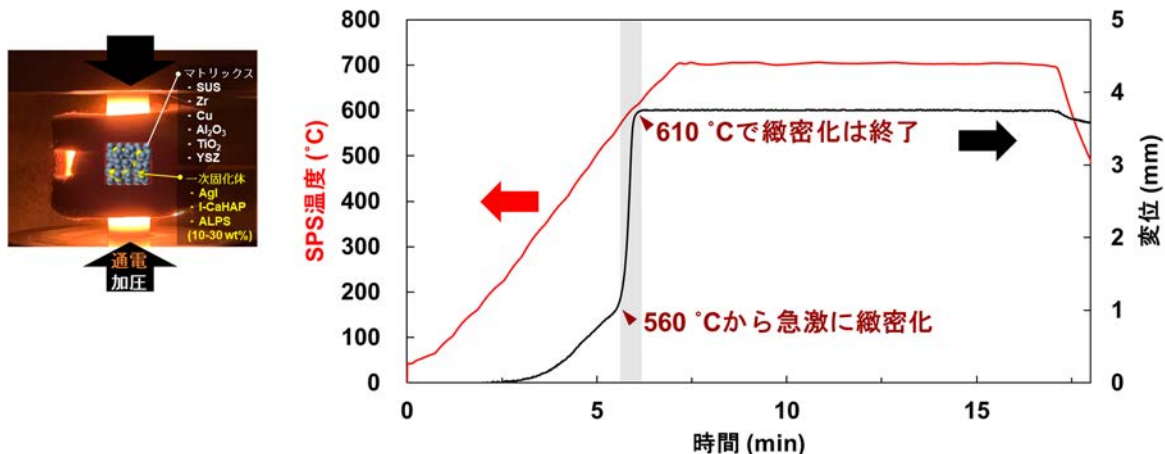


図 3.2-8 SPS による加熱に伴う変位量と温度の関係

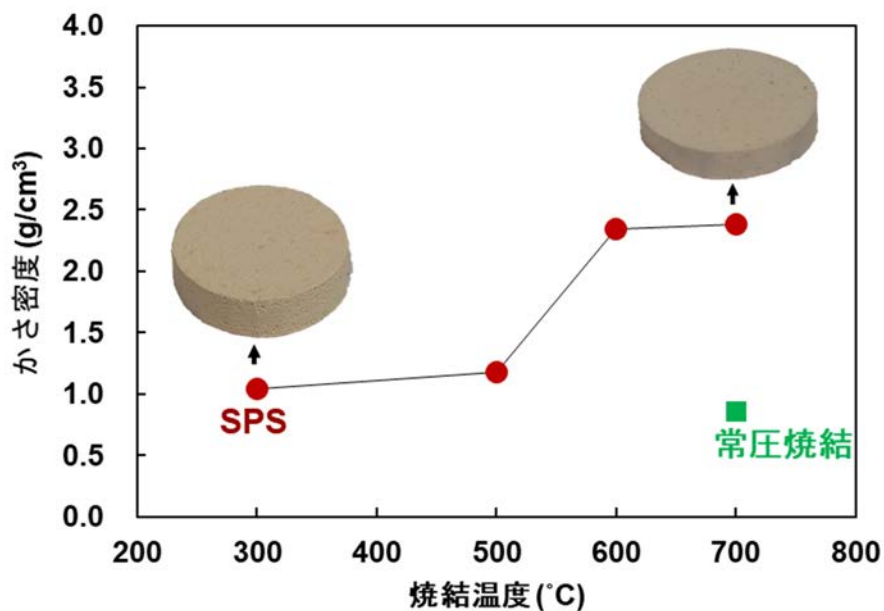


図 3.2-9 焼結後のかさ密度及び試料写真

表 3. 2-1 焼結条件と密度の関係

焼結条件	焼結温度 (°C)	雰囲気	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	開気孔率 (%)
SPS	300	真空	1.04	57
	500		1.18	52
	600		2.34	20
	700		2.38	18
常圧焼結	700	大気	0.86	63

#### ④ リファレンス固化体の構造、物性評価

前項で合成したリファレンス固化体について、構造及び物性評価を実施した。SPS 及び常圧焼結により得られた模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体について XRD 測定を行い、生成相の相違点を調査した。また、エネルギー分散型 X 線分析（以下、「EDS」と略記。）装置が付属した走査透過電子顕微鏡（STEM）を用いた元素分析により固化体中の金属イオン分布の直接観察を試みた。観察試料は粉碎法により準備した。ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩をエタノール中に分散し、マイクログリッド上に滴下したのち、1 時間乾燥してからモノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡（JEM-ARM200F、日本電子株式会社）を用いて観察した。観察する際の加速電圧は 200 kV とした。また、コンタミが見られる観察試料については事前にイオンクリーナー及びビームシャワーを用いて試料に付着した炭化水素系汚染物を除去することで、さらに詳細な構造評価が可能となるように分析条件の最適化を図った。微構造評価には、高角散乱環状暗視野（HAADF）- STEM 法による観察及び EDS による元素マッピングを実施した。ここでは、非晶質領域も含めた広視野での元素マッピングを行い、対象の金属イオン（Eu、Ce、Cs、Sr 等）がどのように偏在しているかを明らかにすることを目的とした。

ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体の XRD 測定結果を図 3. 2-10 に示す。SPS を用いた場合では 600 °C 以上で、通常の常圧焼結では 700 °C で加熱することにより、得られる固化体は主にリン酸塩化合物や三方晶系の結晶構造を有する Fe 置換ウィットロカイトにより構成されることが分かった。

STEM-EDS による元素分析結果を図 3. 2-11 に示す。Mg-P-O 系及び Ca-Fe-(Cl)-P-O 系の 2 種のリン酸塩化合物と、Cl-P-O から成る非晶質の微小粒子が観察された。Eu、Ce、Cs、Sr は Ca-Fe-(Cl)-P-O 系リン酸塩化合物及び Cl-P-O から成る微小粒子に偏在することが明らかとなった。以上のことから、ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体中の Eu などの RE は主に非晶質領域に分布することが明らかとなった。一方、長時間の観察では試料が分解を起こし、200 kV の加速電圧では電子線によりダメージを受けてしまうため詳細な構造評価は難しいことが判明した。これは低加速電圧にすることで解決できると考えられ、詳細な構造解析に向けて観察・分析条件の目処付けができた。



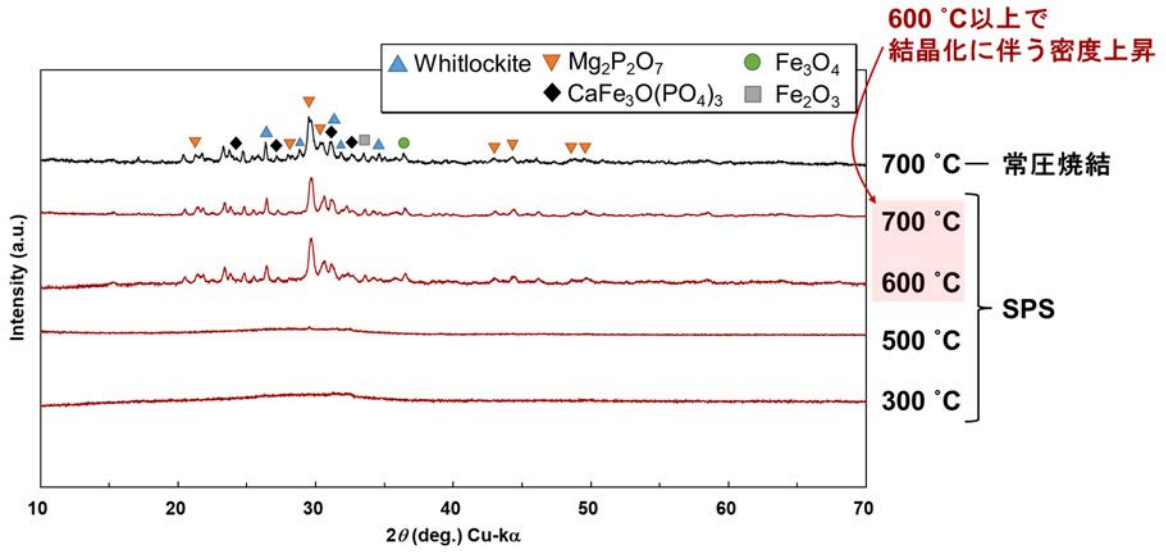


図 3.2-10 焼結した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体の XRD 測定結果

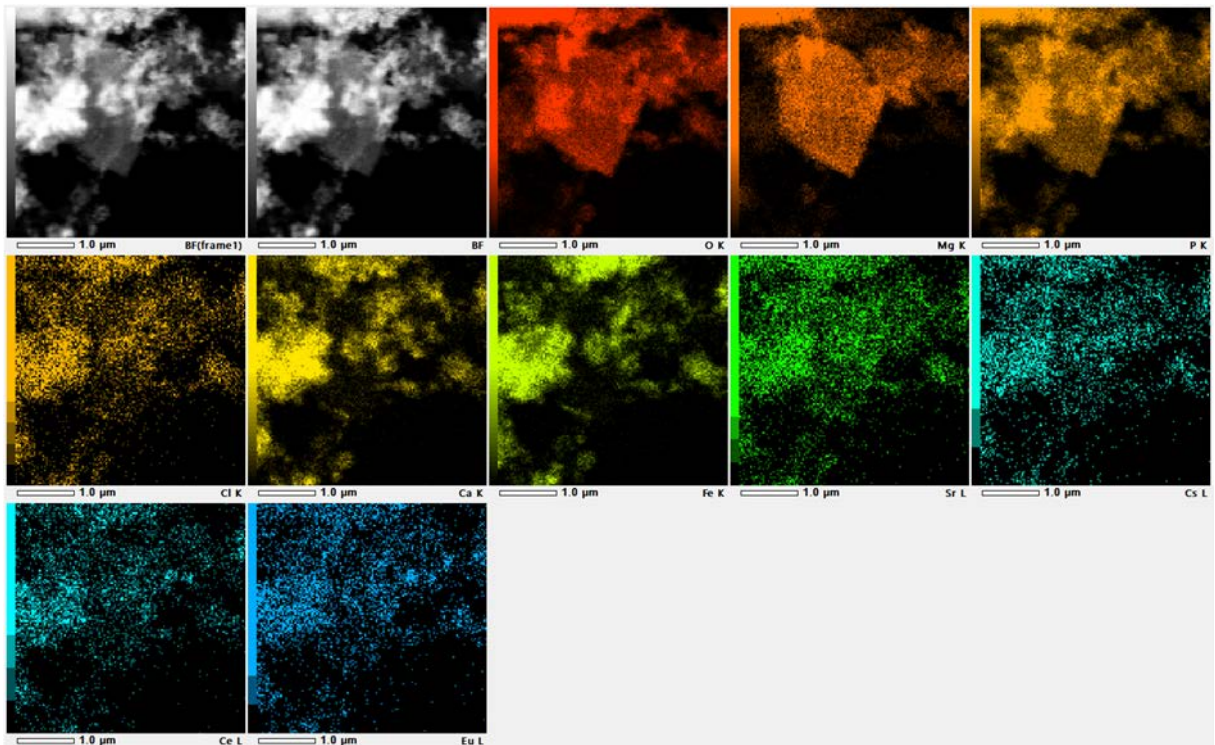


図 3.2-11 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の元素分析結果

### 3.2.2 放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析

(東京工業大学、連携先：原子力機構)

固化元素の原子状態や結合性、局所構造解析等を実施することを目的に、放射光を用いた XAFS 測定の準備、並びに予備計測を行った。実験は大型放射光施設 SPring-8 内に設置された原子力機構専用ビームライン BL22XU にて行った。

#### ① はじめに (原子力機構ビームライン BL22XU の概要)

BL22XU は蓄積リング棟及び RI 実験棟を貫いて設置されており、それぞれの建屋内に放射光利用実験を行うための実験ハッチが設けられている。RI 実験棟では超ウラン元素 (TRU) を含む密封放射性物質の利用が可能である。光源には周期長が 38 mm の真空封止型アンジュレータを使用しており、約 4~70 keV の広いエネルギー範囲で大強度の X 線を利用することができる。光学ハッチには 2 台の 2 結晶分光器が設置されている。1 台はエネルギー固定にて使用する高エネルギー X 線用の計算結合型分光器であり、35~70 keV のエネルギー範囲で用いられる。Si (111) 結晶で分光するため、大強度で X 線を利用できる。もう 1 台はカム式分光器であり、Si (111) と Si (311) 結晶を液体窒素冷却温度にて切り換えるため、4~70 keV のエネルギー範囲を 1 台の分光器でカバーし、高速スキャンが可能である。ビームラインの概観を図 3.2-12 に示した。なお、XAFS 測定にはカム式分光器を用いる。4~70 keV のエネルギー範囲で測定できる元素は、K 吸収端を用いる場合は Ca (原子番号 20) ~W (原子番号 74)、 $L_3$  吸収端を用いる場合は Sb (原子番号 51) 以降のすべての元素をカバーする。

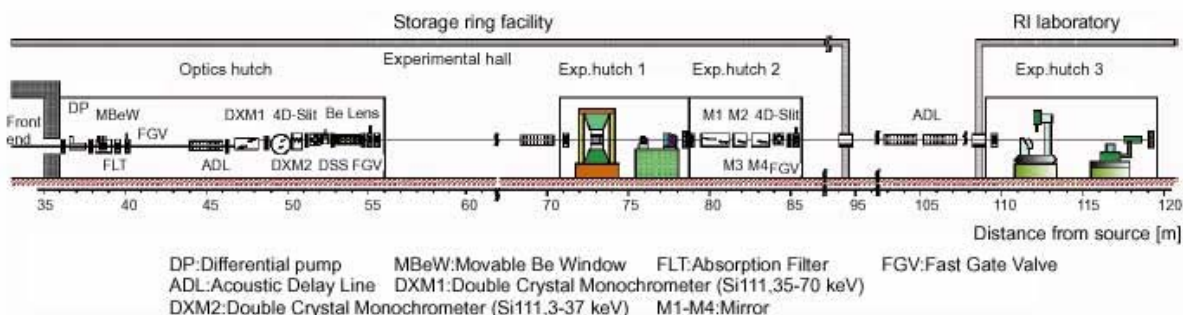


図 3.2-12 原子力機構専用ビームライン BL22XU の概観

#### ② 実験方法

X 線を物質に照射すると、その物質を構成する元素毎に異なる特有のエネルギーの X 線を吸収する。このエネルギーを X 線吸収端と呼び、X 線吸収端近傍のエネルギーで吸収スペクトルを測定することで観測される振動構造を X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: 以下、「XAFS」と略記。) と呼ぶ。XAFS は、吸収端近傍の XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 領域と、吸収端から後方に離れた EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 領域に分けて解析が行われる。XANES からは、元素の価数や電子状態に関する情報が得られる。一方、EXAFS からは、測定元素の周りの配位数や結合距離などの局所構造に関する情報が得られる。測定は一般的に、透過法または蛍光法にて行われる。透過法では、X 線光軸上で試料前後にタンデムに配置された 2 台の検出器を用い、試料前後の X 線強度を測定することによって、試料による X 線の吸収量を測定する。蛍光法では、X 線光軸

上で試料の前に設置した検出器と、X線光軸からは外れた位置に設置した蛍光検出器により、試料前でのX線強度と試料から発せられた蛍光X線強度を測定することで、発光量を測定する。これらの計測を、分光器を走査することでX線のエネルギーを変化させながら行うことによって、吸収スペクトルまたは蛍光スペクトルを得ることができる。試料はX線を透過する、もしくは蛍光X線を蛍光検出器方向に発する状態であれば良く、固体や液体、結晶質や非晶質など、試料の形態を問わずに計測することが可能である。

本実験でのXAFS計測は、RI実験棟内に設置されている実験ハッチ3にて実施した。測定系の概要とXAFS測定システムの写真を、それぞれ図3.2-13と図3.2-14に示した。実験ハッチ3内の実験定盤上に2台の電離箱型の検出器を光軸上にタンデムに配置し、この2台の検出器の間に試料を設置した。また、試料の横方向、光軸に対して90度の位置には19素子のGe半導体検出器(19SSD)を設置した。これらの検出器を用い、光学ハッチ内に設置された分光器を走査しながら各種X線強度を測定することで、透過法及び蛍光法によるXAFSスペクトルを得た。なお、電離箱型の検出器は応用光研工業株式会社製の内寸170mmの電離箱を、19SSDはミリオンテクノロジーズ・キャンベラ株式会社製のものを用いた。

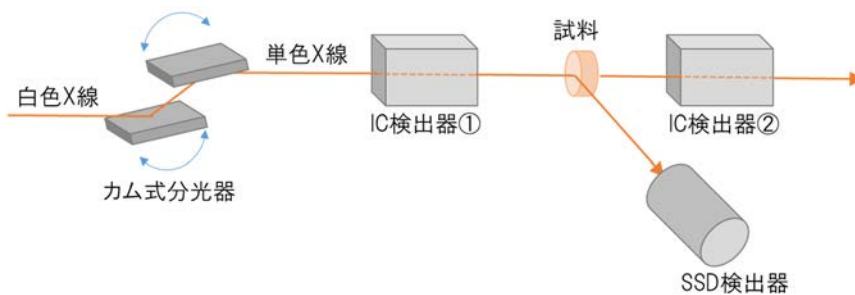


図 3.2-13 XAFS 測定系の概要

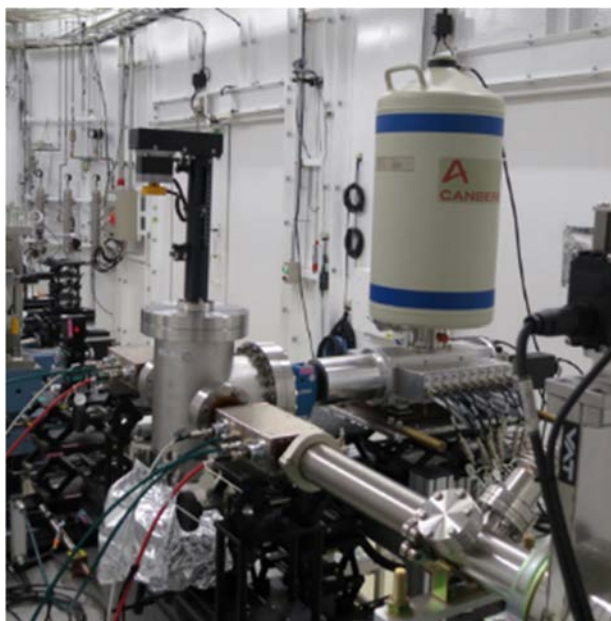


図 3.2-14 RI 実験棟の実験ハッチ 3 に設置した XAFS 測定システム



### ③ 測定条件の検討

良好な XAFS スペクトルを得るためには、測定に適した試料の調整が肝要である。例えば、透過法による測定では、試料による X 線の吸光度がおおよそ 3 程度で、吸収端前後での吸光度差 ( $\Delta \cdot t$ ) は 1 程度が良いとよく言われ、濃度が濃すぎる場合には適度に希釈し、濃度が薄い場合には厚みを大きくして吸収量を稼ぐなどの対策を講じる。また、試料の後ろに X 線が十分透過する必要があるので、測定元素以外に X 線を大きく吸収するような重元素を含むべきではない。また、蛍光法による測定においても、検出器に入る信号強度が大きすぎると正確な計測ができない惧れがあるので、適度に希釈を行う必要が生じる。一方で、本事業で用いるような多様な核種を固化処理した試料においては、目的元素の含有量はその処理方法に依存し、また、XAFS 測定を行う元素以外にも多様な元素を含むため、必ずしも理想的な試料を準備できるとは限らない。したがって、試料毎に測定条件の調整が必要になる可能性がある。そこで本実験では、ランタノイド元素を中心に、最適な測定条件の検討を行った。

透過法については、Ce 及び Lu の K 吸収端（それぞれ、40.5 keV 及び 63.3 keV 付近）にて条件検討を実施した。分光結晶は Si (311) 面を用い、測定範囲は吸収端前 400 eV～吸収端後 1200 eV 程度とした。図 3.2-15 に CeO<sub>2</sub> を Ce 重量濃度が 10% となるよう窒化ホウ素で希釈し、ペレット化した試料の測定結果と、EXAFS 振動部分を拡大したスペクトルを示した。ここでは、測定時間を 120、300、600 秒と変化させており、それ以外の測定条件は同一としている。この図から分かるように、測定時間が長い方が明らかにノイズは低減している。特に 120 秒と 300 秒の差が顕著であり、測定に適した条件の試料であれば 300 秒程度の測定で十分な質のデータを得ることができる。

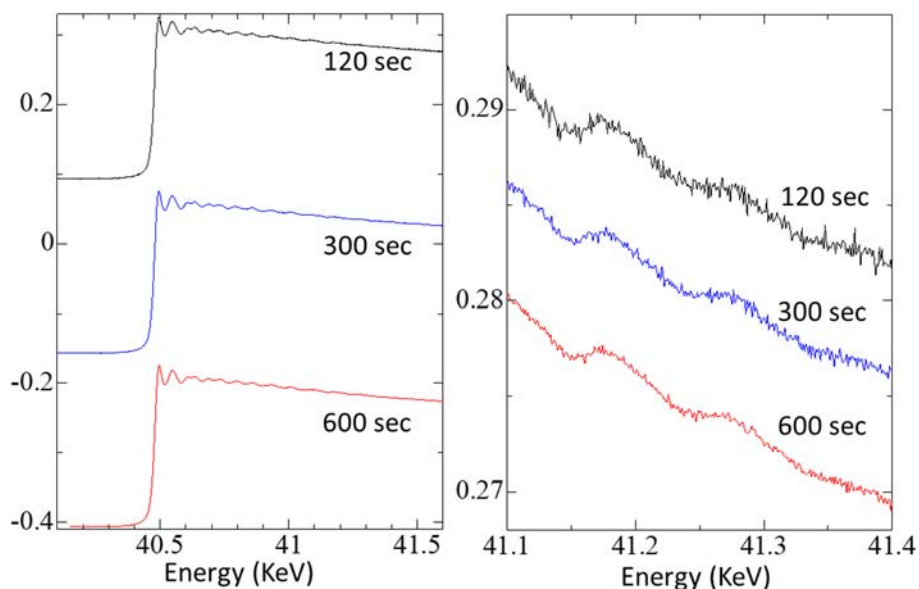


図 3.2-15 CeO<sub>2</sub> の Ce-K edge の XAFS スペクトル (左) とその拡大 (右)

次に濃度が異なる  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  を含むエタノール溶液の XAFS スペクトル、規格化した XAFS スペクトル、及びスペクトルから抽出した EXAFS 振動を図 3.2-16 に示した。ここでは Ce 濃度のみを変化させ、それ以外の測定条件は同一としている。なお、試料の厚みは 4 mm とし、測定時間は 300 秒とした。EXAFS による局所構造解析を実施するには、スペクトルから抽出した EXAFS 振動において、 $k=10$  程度の領域まで振動構造が確認できる必要がある。この実験の結果では、 $[\text{Ce}] = 20 \text{ mM}$  程度までは EXAFS の解析が可能であるが、 $10 \text{ mM}$  以下となると解析が困難となることが分かる。

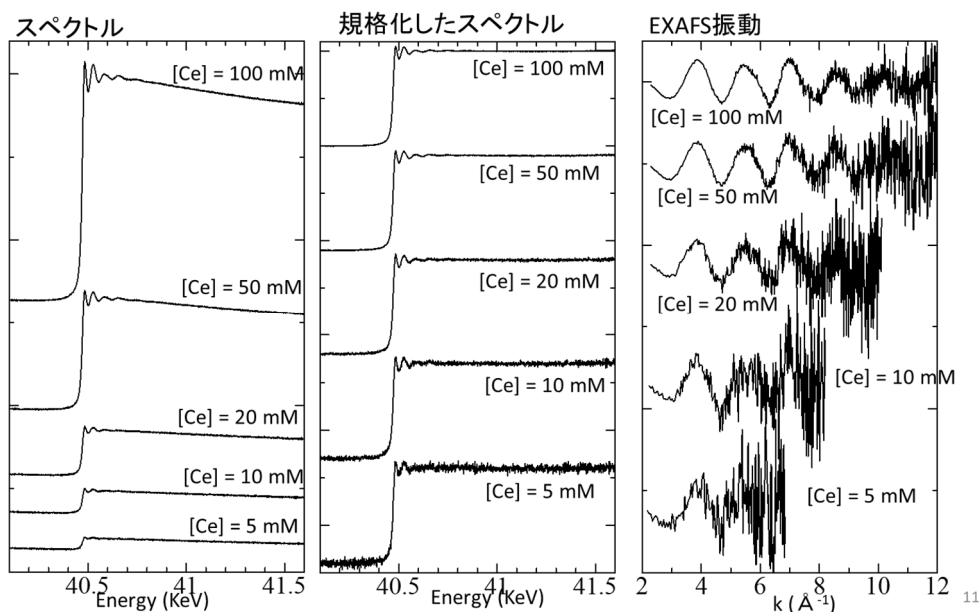


図 3.2-16  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ /エタノール溶液の XAFS スペクトル (左)、規格化した XAFS スペクトル (中央)、及び EXAFS 振動 (右)

EXAFS 解析に十分なデータが得られない場合の改善策としては、データの積算回数を増やすのが最も簡単な方法である。図 3.2-17 に  $[\text{Ce}] = 5 \text{ mM}$  の試料について何回か繰り返し測定を実施し、平均化したデータを示した。 $[\text{Ce}] = 5 \text{ mM}$  の試料は、300 秒×1 回の測定では EXAFS 解析が可能なデータを得ることはできないが、繰り返し測定を行い平均化することでデータの質が明らかに向上する。50 回程度積算することで  $k=10$  程度の領域まで振動構造がはっきりと確認できるデータを取得することができ、更に積算することでより良好なデータを取得することも可能である。

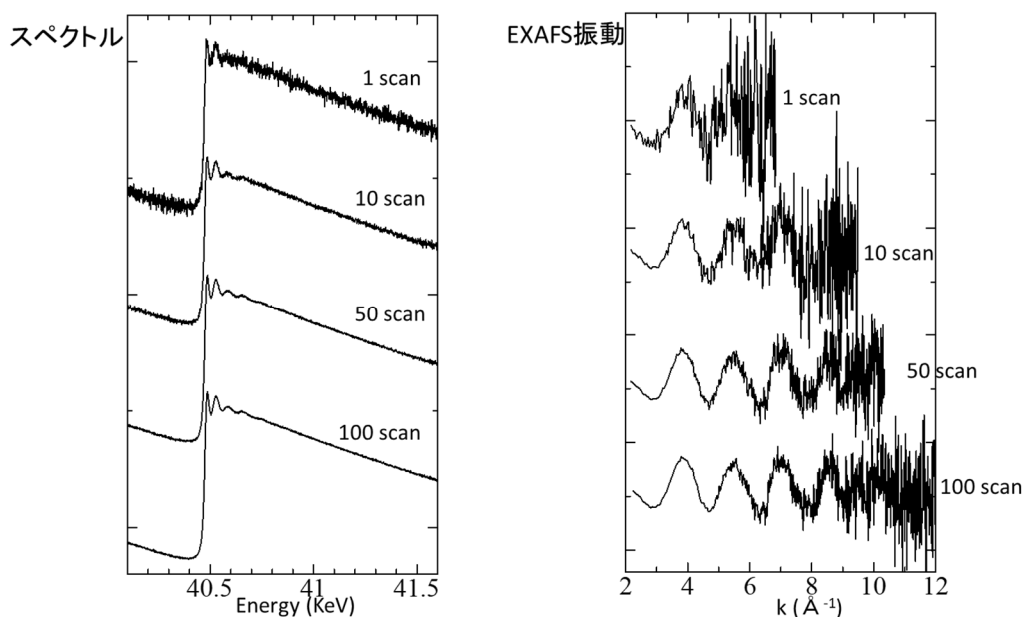


図 3.2-17 [Ce]=5 mM 溶液の規格化した XAFS スペクトル (左) と EXAFS 振動 (右)

透過法での測定において、試料濃度を十分に濃くすることができない、または積算回数を増やしても十分なスペクトルの取得が見込めないなどの場合は、試料の厚みを増やすことで  $\Delta \cdot t$  を大きくするという方策がある。ただし、測定元素以外の含有元素（溶液試料であれば溶媒、吸着試料であれば吸着剤など）でも X 線は吸収されるため、試料を厚くする場合には試料後の検出器にも十分な強度の X 線が入るよう注意を払う必要がある。X 線はエネルギーが高いほど物質を良く透過するため、試料を厚くするという方策は、特に高エネルギーの X 線を用いた測定に有効である。図 3.2-18 に  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  を含むエタノール溶液について、試料濃度または厚さを変化させた場合の XAFS スペクトル、規格化した XAFS スペクトル、及びスペクトルから抽出した EXAFS 振動を示した。なお、この実験では 900 秒×1 回の測定とした。Lu は EXAFS 振動が小さく解析が難しい元素であるが、光路長を 4 mm から 10 mm に伸ばすことでスペクトルの質が向上し、Ce の場合（図 3.2-16）と同程度の EXAFS 振動が得られることが分かる。次に、 $[\text{Lu}]=20 \text{ mM}$  の試料について光路長が 10 mm と 100 mm の場合の比較を図 3.2-19 に示した。なお、光路長 100 mm の測定では試料後の X 線強度が大きく減少してしまうため、検出器に用いる電流アンプのゲインを  $10^8$  から  $10^9$  に変更した。この実験も 900 秒×1 回の測定としている。この結果から、高エネルギーでの測定であれば、試料の厚みを極端に大きくしても十分な計測が可能で、スペクトルの質が大きく向上することが分かった。なお、検出器に用いる電流アンプのゲインは  $10^5 \sim 10^9$  程度で利用可能である。この実験では検出器に  $\text{N}_2$  ガスを充填して計測を行っているが、Ar ガスなどより重たいガスを使用すると X 線の検出感度が 2 桁程度向上するため、電流アンプゲインを小さくして計測することができる。したがって、これよりも試料の厚さを大きくしての測定も可能である。

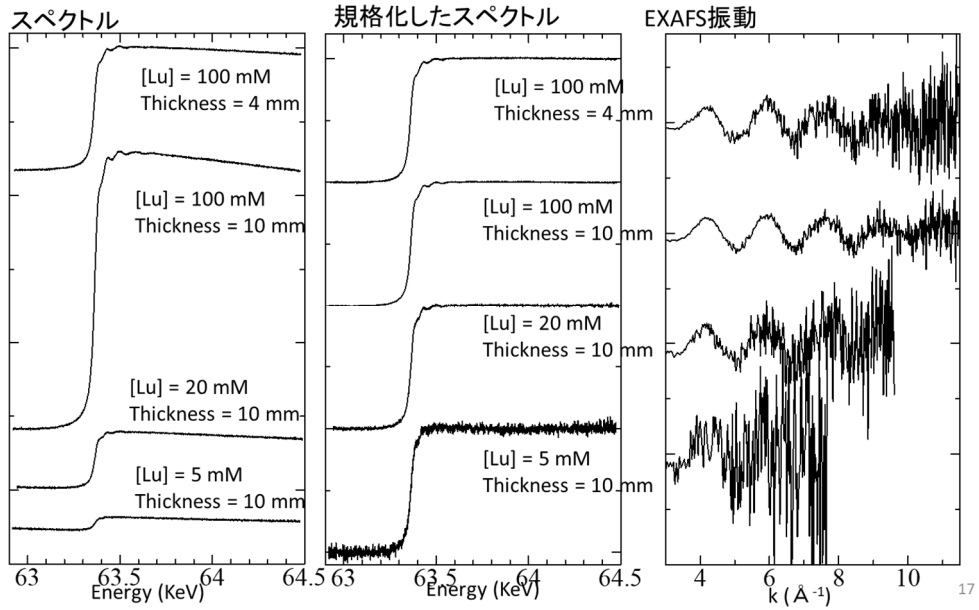


図 3.2-18  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ /エタノール溶液の XAFS スペクトル (左)、規格化した XAFS スペクトル (中央)、及び EXAFS 振動 (右)

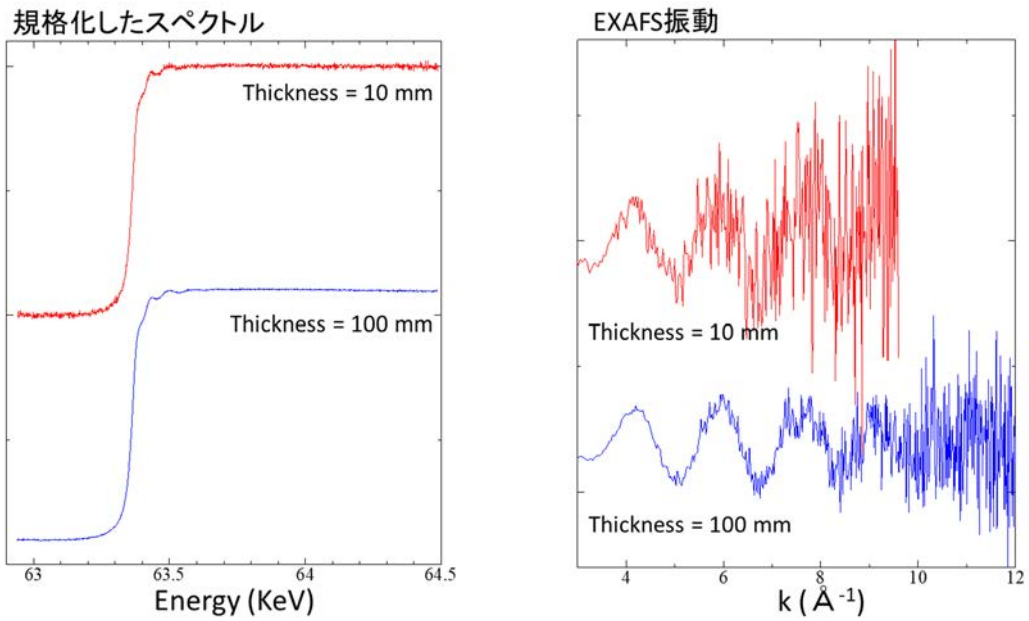


図 3.2-19  $[\text{Lu}] = 20 \text{ mM}$  溶液の規格化した XAFS スペクトル (左) と EXAFS 振動 (右)

Ge 半導体検出器などの蛍光 X 線を観測するための検出器は、電離箱型の検出器よりも X 線の検出感度が高い。したがって、蛍光法による XAFS 測定は一般的に透過法では測定が難しい低濃度試料の測定に適している。本実験では、蛍光法、シリコンドリフト検出 (SDD) を用いた蛍光法、19 素子 Ge 半導体検出器 (19SSD) を用いた蛍光法の 3 種類の測定方法を比較するため、いずれの検出器も利用可能な Y の K 吸収端 (17.0 keV 付近) で条件検討を行った。分光結晶は Si (111) 面を用い、測定範囲は吸収端前 400 eV~吸収端後 1200 eV 程度とした。濃度が異なる  $YCl_3$  水溶液について、それぞれの方法で測定した場合の XAFS スペクトルを図 3.2-20 に示した。ここでは試料の厚みは 4 mm とし、測定時間は 300 秒とした。透過法で測定した場合、 $[Y]=0.1$  mM では Y の吸収端を確認できず、 $[Y]=0.5$  mM でわずかに吸収端を確認できる。 $[Y]=1$  mM では更に吸収端が大きく確認できるが、EXAFS の解析が行えるようなデータとは言えない。SDD を用いた蛍光法で測定した場合、 $[Y]=0.1$  mM でもごくわずかに吸収端を確認できるため透過法よりは感度が高いと言えるかもしれないが、その差はわずかであり、やはり EXAFS の解析が可能なデータは取得できない。一方で 19SSD を用いた蛍光法で測定した場合、 $[Y]=0.1$  mM でも Y の吸収端がはっきりと確認できる。 $[Y]=0.5$  mM や 1 mM では EXAFS 振動の様子まではっきりと確認でき、何回かの積算を重ねることで EXAFS の解析が十分に可能なデータが取得できると思われる。次に、 $[Y]=0.5$  mM の試料について何回か繰り返し測定を実施し、平均化したデータを図 3.2-21 に示した。この実験でも、1 回当たりの測定時間は 300 秒としている。この試料では、300 秒×1 回の測定では  $k=8$  程度の領域までしか EXAFS 振動を確認することができず、EXAFS 解析により局所構造を精確に議論するには不十分である。一方で、繰り返し測定を行い、データを平均化することでデータの質は向上し、20 回程度積算することで  $k=10$  程度の領域まではっきりと EXAFS 振動が確認できるデータを取得できた。

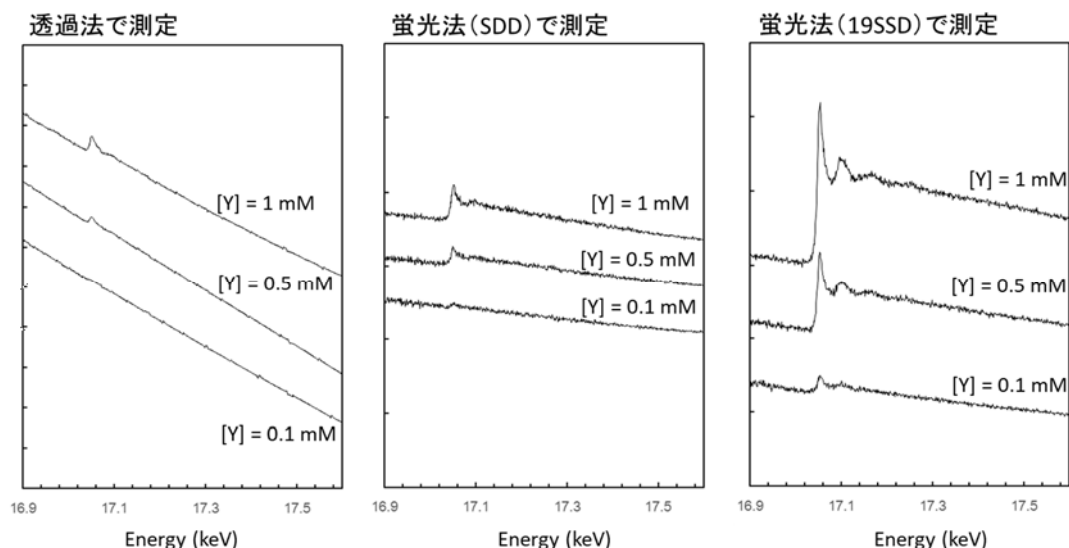


図 3.2-20  $YCl_3$  水溶液の透過法 (左)、SDD を用いた蛍光法 (中央)、19SSD を用いた蛍光法で測定した場合の XAFS スペクトル (右)

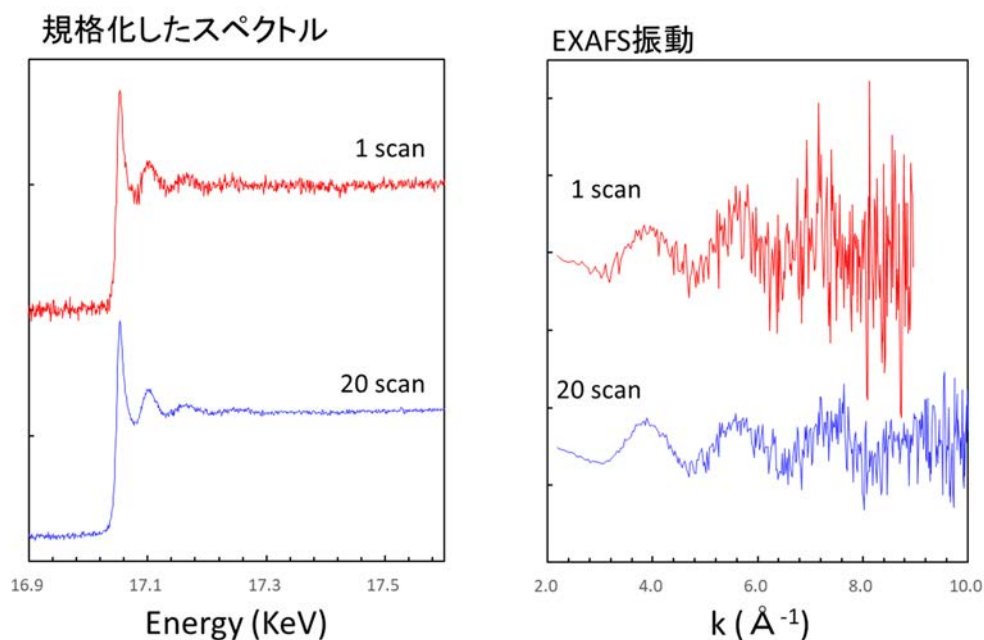


図 3.2-21 [Y]=0.5 mM 溶液の規格化した XAFS スペクトル (左) と EXAFS 振動 (右)

蛍光法による XAFS 測定は、低濃度の試料だけでなく、目的元素の濃度が高すぎる、または目的元素以外の重元素を多量に含むなどの理由で X 線を透過しない（試料後の電離箱型検出器に十分な強度の X 線が到達しない）類の試料の測定にも有効である。そのような測定の場合には、低濃度の試料の場合とは異なり高感度な測定が可能であるが、蛍光検出器に入る蛍光 X 線の量が多すぎるとデッドタイム（不感時間）が大きくなり、数え落としや窒息などの現象で X 線強度を正しく計測できなくなる。このような場合の対策は簡単で、試料から検出器までの距離を遠ざける、試料と検出器の間に蛍光 X 線を減衰させるためのフィルターを導入するなどが有効である。それでも蛍光 X 線の量が多すぎる場合には、試料に入射する X 線を減らす必要がある。そこで、試料前の電離箱の更に上流に X 線を絞るためのスリットを設置し、スリットサイズを遠隔で操作することにより、入射 X 線強度を任意に調整することを可能にしている。軟 X 線での XAFS 測定については、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL27A を用いた（課題番号 2020G062）。軟 X 線での測定可能な元素は、例えば ALPS 沈殿系廃棄物や I-CaHAP の構成元素である P、Ca、AREVA 沈殿系廃棄物である。これを放射光照射により試料に流れる電流を測定する全電子収量法、並びに放射光により発生する蛍光を用いた蛍光法による XAFS を同時に測定することとした。ユーザーが変更できる実験条件としては照射する試料の形態や寸法等があげられる。最終的にはおよそ 8 mm×30 mm の矩形の銅板に導電性カーボンテープを貼り、この上に粉末状にした試料をスパチュラで薄く塗布し、真空チェンバー内に設置することとした。このような条件で測定することとした。



#### ④ 標準試料の測定

上述の XAFS 測定システムを用いて、ヨウ素やランタノイドなどの標準試料の測定及びデータ解析を実施した。

まず、ヨウ素の標準試料として、NaI 及び NaIO<sub>4</sub> の測定を行った。試料は、粉末状の NaI または NaIO<sub>4</sub> を I 重量濃度が 10% となるように窒化ホウ素と混合し、この混合物 50 mg を直径 7 mm のペレット状に成型したものをを用いた。測定する吸収端は I の K 吸収端 (33.2 keV 付近) で、分光結晶は Si (311) 面を用い、測定範囲は吸収端前 400 eV ~ 吸収端後 1200 eV 程度とした。測定は透過法にて実施した。電離箱型検出器には N<sub>2</sub> と Ar をそれぞれ 50% ずつ混合した混合ガスをフローし、1 秒間当たりの X 線のカウント数が数万 ~ 数十万カウントとなるよう電流アンプのゲインを調整した。測定時間は 300 秒、積算回数は 1 回として測定を実施した。NaI 及び NaIO<sub>4</sub> の規格化した XANES スペクトル (XAFS スペクトルの吸収端近傍のみを拡大したもの)、EXAFS 振動、及び EXAFS 振動をフーリエ変換した EXAFS 動径構造関数を図 3.2-22 に示した。なお、NaI は EXAFS 振動が小さいため、図中の EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数は縦軸方向を拡大して示している。XANES スペクトルを比較すると、NaI と NaIO<sub>4</sub> で吸収端の立ち上がり位置がわずかに異なり、吸収端の極大近傍のスペクトルの形が大きく異なる。このことから、実際の固化処理した試料においても、そのスペクトル形状を比較することで I の化学状態を議論できることが分かる。次に、EXAFS 振動については、300 秒 × 1 回の測定のみで k=10 以上の領域まで振動構造をはっきりと確認できるスペクトルを得ることができた。そこで、これをフーリエ変換することで、EXAFS 動径構造関数を得た。EXAFS 動径構造関数では、横軸が測定元素からの距離を、縦軸 (ピーク高さ、面積) がその距離における元素の存在量に関する情報を含む。すなわち、動径構造関数のピーク位置からは I とその周りの存在する元素間の距離を、ピーク強度からはそこに存在する元素の種類や数、熱振動などの情報を得ることができる。NaI では 2.5 Å 付近に大きなピークと、3.5 Å、4.3 Å 付近にこれとは独立したピークを確認できる。NaI は I イオンと Na イオンが 3 次的に交互に配列した構造をとっており、第 1 ピークは最近接の Na、第 2 ピークは第 2 近接の I、第 3 ピークは第 3 近接の Na の存在を示している。一方で、NaIO<sub>4</sub> では主に 1.3 Å 付近の大きな 1 つのピークのみが観測された。NaIO<sub>4</sub> では I 周りに酸素が直接共有結合した構造をとっており、このピークは酸素との結合に由来する。このように、EXAFS 動径構造関数を比較することで、I 周辺の化学構造を議論することができる。



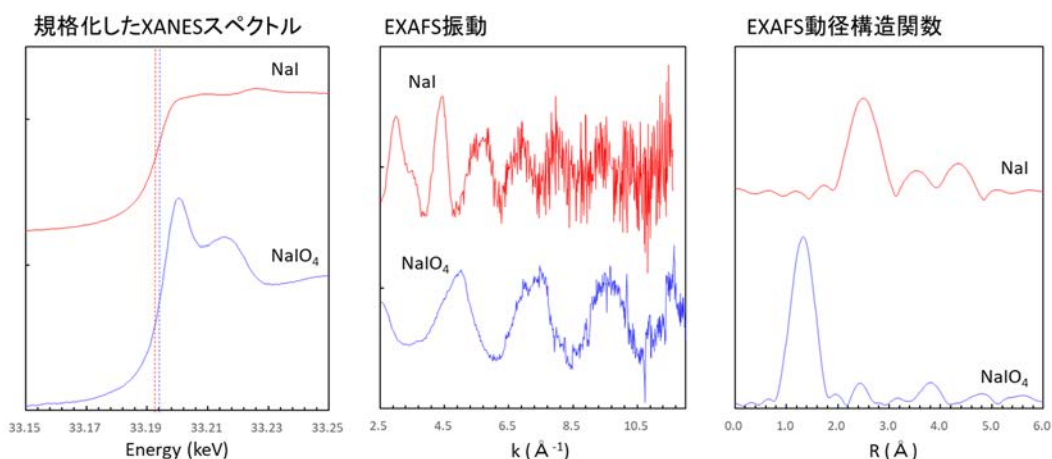


図 3. 2-22 I 標準試料の XANES スペクトル (左)、EXAFS 振動 (中央) 及び EXAFS 動径構造関数 (右)

次に、Ce の標準試料として、 $\text{CeO}_2$  及び  $\text{CeCl}_3$  の測定を行った。試料は、粉末状の  $\text{CeO}_2$  または  $\text{CeCl}_3$  を Ce 重量濃度が 10% となるように窒化ホウ素と混合し、この混合物 50 mg を直径 7 mm のペレット状に成型したものをを用いた。測定する吸収端は Ce の K 吸収端 (40.5 keV 付近) で、分光結晶は Si (311) 面を用い、測定範囲は吸収端前 400 eV ~ 吸収端後 1200 eV 程度とした。測定は透過法にて実施した。電離箱型検出器には  $\text{N}_2$  と  $\text{Ar}$  をそれぞれ 50% ずつ混合した混合ガスをフローし、1 秒間当たりの X 線のカウント数が数万 ~ 数十万カウントとなるよう電流アンプのゲインを調整した。測定時間は 300 秒、積算回数は 1 回として測定を実施した。 $\text{CeO}_2$  及び  $\text{CeCl}_3$  の規格化した XANES スペクトル、EXAFS 振動、及び EXAFS 動径構造関数を図 3. 2-23 に示した。なお、 $\text{CeCl}_3$  は EXAFS 振動が小さく、図中の EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数は縦軸方向を拡大して示している。XANES スペクトルを比較すると、吸収端の近傍のスペクトル形状に明確な差は見られないが、吸収端の位置には大きな変化が見られる。これは、 $\text{CeO}_2$  では Ce が +4 価であるのに対し  $\text{CeCl}_3$  では +3 価であるためであり、このように Ce-K 吸収端の XANES では吸収端位置から Ce の価数に関する議論ができる。EXAFS 振動については、300 秒 × 1 回の測定のみで  $k=10$  以上の領域まで振動構造をはっきりと確認できる非常に良好なスペクトルを得ることができた。EXAFS 動径構造関数については、 $\text{CeO}_2$  では 2.0 Å 付近と 3.5 Å 付近に独立した 2 つのピークを確認できる。 $\text{CeO}_2$  は Ce 原子と O 原子が 3 次的に交互に配列した構造をとっており、第 1 ピークは最近接の O、第 2 ピークは第 2 近接の Ce の存在を示している。一方で、 $\text{CeCl}_3$  では主に 2.0 Å 付近に大きな 1 つのピークのみが観測される。 $\text{CeCl}_3$  は 7 水和物の試薬を用いており、Ce の最近接に結合しているのは水分子の O であると考えられる。そのため、 $\text{CeCl}_3$  では、 $\text{CeO}_2$  における Ce-O のピークと近い位置にピークが観測されたものと考えられる。このように、EXAFS 動径構造関数を比較することで、Ce 周辺の化学構造を議論することができる。

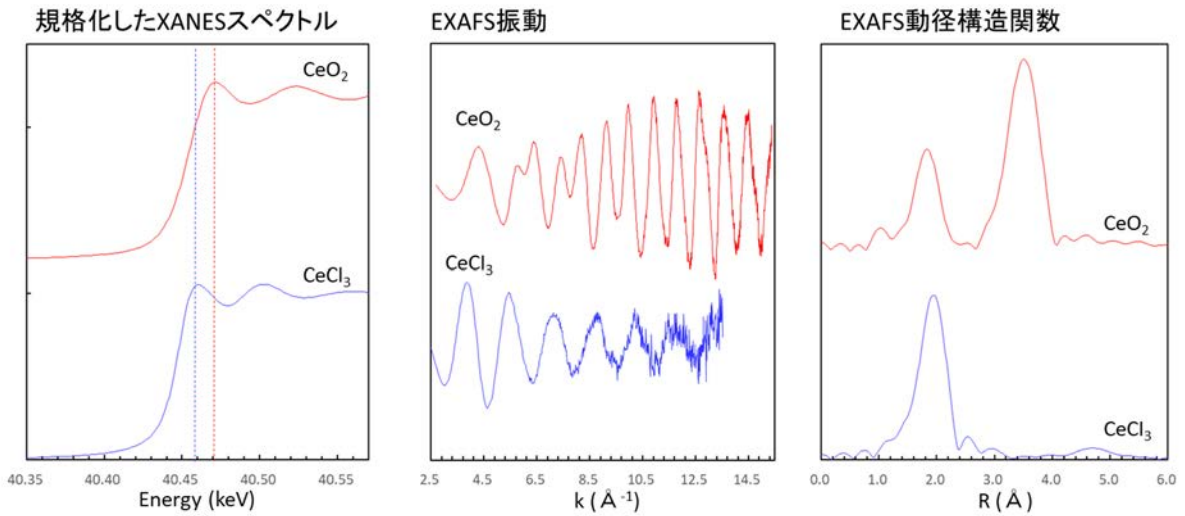


図 3. 2-23 Ce 標準試料の XANES スペクトル (左)、EXAFS 振動 (中央)、及び EXAFS 動径構造関数 (右)

⑤ 骨格を形成する主要構成元素の測定

I-CaHAP の主要構成元素である I について、調整した測定条件で I の K 吸収端を用いた XAFS 測定を SPring-8 BL22XU で実施した。結果の 1 例として  $\gamma$  線を照射した I-CaHAP の I-K edge の XAFS スペクトルを図 3. 2-24 に示す。明瞭な吸収端の立ち上がり、ホワイトラインや XANES 領域のみならず、XAFS 領域の振動までも観察可能であることが確かめられた。また、200 kGy まで照射しても変化していない様子が観察される。より詳細な解析と考察は系統的な測定を開始する令和 4 年度から報告する。

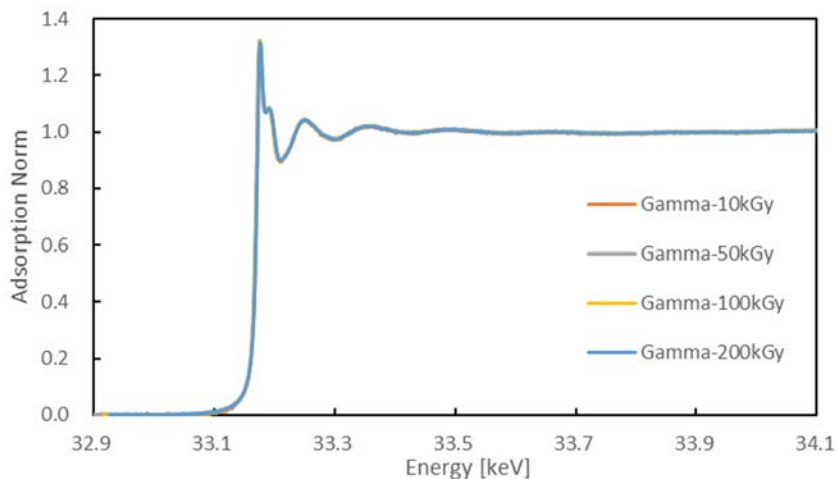


図 3. 2-24 I-CaHAP の I-K edge の XAFS スペクトル

### 3.2.3 まとめ

- ・構造解析のためのリファレンス固化体として、1F 汚染水処理で発生したスラッジ廃棄物を想定し、東京工業大学で調製した ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体を SPS により加圧焼結した。作製したリファレンス固化体について構造解析を行い、通常の常圧焼結と比較した際の生成相及び緻密化挙動の相違点を調査し、更には焼結温度と密度の関係性について整理した。その結果、SPS を用いることで従来よりも低温でリン酸塩固化体を緻密化（減容化）できることが分かった。また、STEM 及び EDS を用いた微構造評価により、リン酸塩固化体中の Eu などの RE は主に非晶質領域に分布することが判明し、最適な観察・分析条件についても新たな知見が得られた。なお、STEM 分析は文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として京都大学微細構造解析プラットフォームの支援（課題番号 JPMXP09A21KT0046）を受けて実施された。
- ・SPring-8 内の原子力機構専用ビームライン BL22XU において、透過法及び蛍光法による XAFS 測定を行うための機器調整及び条件検討と行った。透過法における条件検討では、検出器の電流アンプゲインの設定や測定時間の最適化、試料濃度に応じた光路長の変更、繰り返し測定などの検討を行い、最適な測定条件とデータの質を向上させる方策などを確認できた。また、蛍光法の検討では、19 素子の Ge 半導体検出器を用いることで、低濃度の試料を透過法より高感度で測定できることを確認した。また、I 及び Ce について、いくつかの標準的な化合物の XAFS データを取得し、XANES スペクトルや EXAFS 動径構造関数の比較により、その化学状態や局所構造を議論できることを確認できた。また、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーにおいても軟エックス線を用いた XAFS 測定のために、試料周りを中心に実験条件の調整を行った。SPring-8 における XAFS 測定は文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題（ナノプラ課題番号 JPMXP09A21AE0033、原子力機構課題番号 2021B-E11、JASRI 課題番号 2021B3739）、として実施された。

### 3.3 固化体計算と溶出モデルの検討

#### 3.3.1 計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明（東京工業大学）

本項では、I や An の廃棄体の第一原理計算論文をレビューし、整理した。これを参考にしながらいくつかの廃棄体の結合エネルギー等のエネルギーパラメータの計算を開始した。マトリクスと1次固化体との相互作用理解に関する検討に必要な計算パラメータ設定を決定し、予備計算を開始した。

まず、既往の I 化合物及び An 廃棄体に関する第一原理計算論文を基に、計算条件等を検討し、一般的な密度汎関数法（以下、DFT と略記。）により十分な精度で物性値を評価できることを確認した。また、既往の1次固化体である AgI について、Ag 及び I の欠陥生成エンタルピーを評価した。アクセプターが共存する環境下において、I 欠陥はできやすく、AgI 中への I の固定化は、還元雰囲気下の方が有利であることが示唆された。更に、Ag を金属で固め込むことを想定して、Zr 金属、Zr-Ag 2 元系合金について、分子動力学 (MD) 計算を実施し、自己拡散及び相互拡散挙動を評価した。

##### ① 試験方法

本項目における理論計算は、第一原理 DFT 計算と古典 MD 計算により実施した。第一原理 DFT 計算には VASP コードを用いた Projector Augmented-Wave (PAW) 法[8]により実施し、交換相関汎関数には、Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [9]により提案された一般化勾配近似 (GGA) を用いた。その際の平面波展開のカットオフエネルギーは 550 eV とし、積分における k 点数は、逆格子空間で、概ね  $0.25/2\pi \text{ \AA}^{-1}$  以下となるように Monkhorst-Pack グリッドで設定した。古典 MD 計算は、LAMMPS を用いて、NPT アンサンブルで実施した。各計算におけるモデルについては、3.3.1 項の②において詳細を述べる。

##### ② 試験結果と考察

I 化合物や An 系廃棄体に関する第一原理計算による理論計算は、周期的境界条件を課した一般的な DFT により実施されているが、報告例はそれほど多くない[10][11][12][13]。それら既往の報告における計算手法としては、WIEN2k[14]や Elk コード[15]に代表される全電子法と VASP[16]、CASTEP[17]及び QUANTUM ESPRESSO[18]コードに代表される擬ポテンシャル法に大別される。前者は、内殻電子を頭に取り扱うため、高精度計算が実施可能である一方で、系のエネルギーに対する核位置の変分で評価されるような物理量については、計算コストが非常に高くなる。後者は、内殻電子をポテンシャルとして取り扱うことで、計算コストを大幅に低減することが可能であり、内殻電子がほとんど関与しない物性については、全電子法と同等の計算精度で評価することができる。本項目における第一原理計算は、計算コストと精度のバランスを考慮し、VASP コードを用いた擬ポテンシャル法の一つである PAW 法により実施した。

まず、既往の1次固化体として最も一般的な  $\gamma$ -AgI の構造特性、基礎的電子状態及び欠陥生成エンタルピーを評価した。計算モデルとして、 $\gamma$ -AgI のプリミティブセルを用いた。 $\gamma$ -AgI は、格子定数  $a=6.4991 \text{ \AA}$  の面心立方格子で、構造閃亜鉛鉱型構造を有している（空間群 F-43m、図 3.3-1）[19]。計算精度を評価するために、構造最適化計算を実施し、理論計算による格子定数を算出したところ、 $a=6.6229 \text{ \AA}$  となり、実験値との誤差は、約 1.9% であった。一般的に、DFT 計算により算出した格子定数は、実験値に対して 2%以内の誤差であり、本計算に用いた手法十分な精度であると言える。

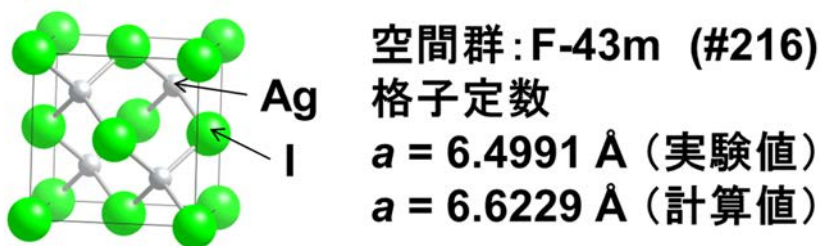


図 3.3-1  $\gamma$ -AgI の結晶構造

上記計算により得られた構造を用いて、エネルギーパラメータ等の基礎的電子状態を計算した。図 3.3-2 に、 $\gamma$ -AgI のバンド構造、部分状態密度 (以下、「PDOS」と略記。) 及び Crystal Overlap Hamilton Population (以下、「COHP」と略記。) 図を示す。COHP は、電子軌道間の化学結合性を評価する指標であり、負側が結合性、正側が反結合性を表すため、分かりやすさを考慮して、慣例的に -COHP として表現する。したがって、-COHP における正側が結合性、負側が反結合性となることに注意する。

バンド構造及び PDOS から、 $\gamma$ -AgI は、直接遷移型の半導体であり、空間に広く非局在化した I の 5p 軌道と Ag の 5s 軌道が、それぞれ、価電子帯と伝導帯を形成していることが分かる。また、バンド図から見積もられるバンドギャップ ( $E_g$ ) は、1.34 eV であり、実験値 (2.2 eV) [20] と比較すると過小評価している。これは、DFT 計算特有の問題であり、Janak の定理[21]に基づき  $\Delta$ SCF 法で評価すれば、1.65 eV、更には、多電子系の自己エネルギーを 1 粒子グリーン関数  $G$  と遮蔽クーロン相互作用  $W$  で近似する GW 法により評価すれば、1.86 eV と、実験値に近くなるが、相対値としての評価としては問題ないと言える。Ag の 4d 軌道は、局在化しているものの、価電子帯域で I の 5p 軌道と反結合性的相互作用をしている。また、4c サイトを占有する Ag の局所構造 ( $T_d$  対称性) を反映して、Ag の 4d 軌道は、 $e$  と  $t_2$  に分裂するが、そのうち、 $4d_e$  軌道と I の 5p 軌道は結合性的相互作用をしていることが分かる。したがって、反結合性の価電子帯域の電子は比較的抜けやすく、欠陥生成が起こりやすいことが示唆される。

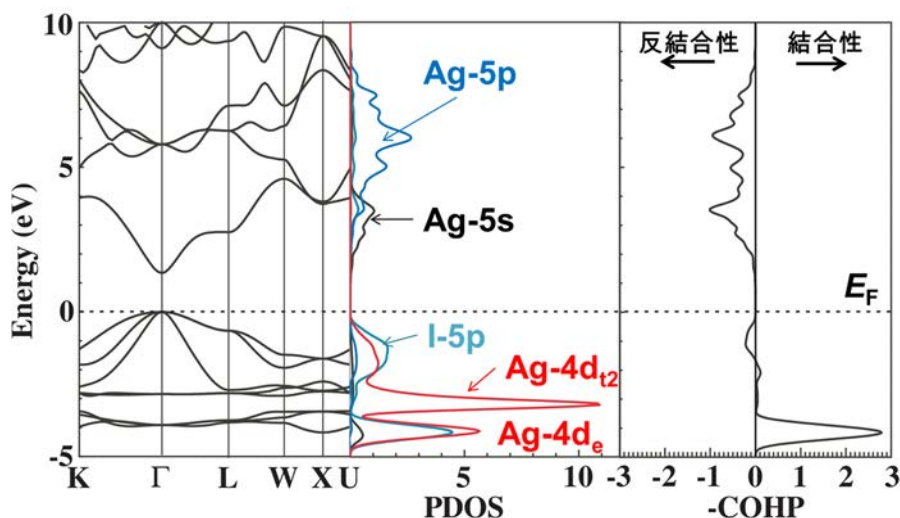


図 3.3-2  $\gamma$ -AgI のバンド構造 (左)、PDOS (中央)、及び COHP (右)



次に、固定化された I の溶出挙動に関わる物理量として、 $\gamma$ -AgI 中における Ag 及び I 欠陥の欠陥生成エンタルピー ( $\Delta H$ ) を評価した。 $\Delta H$ は、以下の式(3.3.1-1)で評価することができ、負値が大きいほど欠陥が生成しやすいことを示す。

$$\Delta H = E(\text{defect}, q) - E(\text{perfect}) + \sum_i n_i \mu_i + q(E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}) \quad \text{式(3.3.1-1)}$$

ここで、 $E(\text{defect}, q)$ は欠陥を有する電荷  $q$  状態の系における全エネルギー、 $E(\text{perfect})$ は純結晶系の全エネルギー、 $\mu$ は脱離原子の化学ポテンシャル、 $n$ は欠陥原子数である。したがって、Ag 及び I 欠陥の場合、それぞれ、 $n_{\text{Ag}}=-1$ 、 $n_{\text{I}}=-1$ となる。脱離原子の化学ポテンシャルは、周囲の環境に依存するが、ここでは、酸化極限 (AgI リッチ環境) 及び還元極限 (I リッチ環境) を考慮した。帯電した欠陥生成エンタルピーを求めるためには、価電子帯上端のエネルギー  $E_{\text{VBM}}$  を評価する必要がある。DFT の枠組みでは、中性状態の全エネルギーと電子が 1 つ抜けた状態 (電荷  $q=+1$ ) の全エネルギーとの差分で表される。また、欠陥のある状態と純結晶とでは  $E_{\text{VBM}}$  の位置が異なる。これは、計算系のセルサイズが有限であることと、帯電した欠陥を持つセルを中和するためのバックグラウンド電荷の影響によるものである [22]。したがって、これらの差分を評価する必要がある。欠陥を有する系の  $E_{\text{VBM}}$  は、欠陥を有する系における欠陥から遠く離れたバルクの環境下の平均ポテンシャルと純結晶系の平均ポテンシャルの差分として求めた。また、式(3.3.1-1)から分かる通り、 $\Delta H$ は、フェルミエネルギー ( $E_{\text{F}}$ ) に依存する。図 3.3-3 に、Ag 及び I について、 $\Delta H$ の  $E_{\text{F}}$  依存性を示す。横軸の  $E_{\text{F}}$  は、 $E_{\text{g}}$  中のどこかの値をとることになる。例えば、真性半導体の場合、電子と正孔の有効質量差が小さいため、 $E_{\text{F}}$  は  $E_{\text{g}}$  の中央 ( $E_{\text{g}}/2$ ) に位置することになる。計算は  $2 \times 2 \times 2$  スーパーセルで実施した。

価電子帯上端から浅いエネルギー位置に  $E_{\text{F}}$  がある場合、I 欠陥  $V_{\text{I}}$  は生成しやすいと言える。したがって、カチオン空孔欠陥などのアクセプターが共存する状態においては、 $V_{\text{I}}$  欠陥生成が促進されると考えられる。また、酸化雰囲気である AgI リッチな環境の方が、 $I_2$  リッチな還元雰囲気よりも  $V_{\text{I}}$  欠陥は生成しやすい。一方で、Ag 欠陥  $V_{\text{Ag}}$  は、 $E_{\text{F}}$  全領域で生成しやすいが、ドナー存在環境下でより生成しやすいことが分かる。したがって、 $V_{\text{I}}$ 、 $V_{\text{Ag}}$  が存在すると互いの欠陥生成を促進すると考えられる。また、酸化雰囲気下 (AgI リッチ環境下) の方が、いずれの欠陥種も生成しやすい。したがって、I の固定化を考えた場合、欠陥生成を抑え、固体内拡散を抑制するためには、還元雰囲気下での AgI 作製の方が有利であると言える。

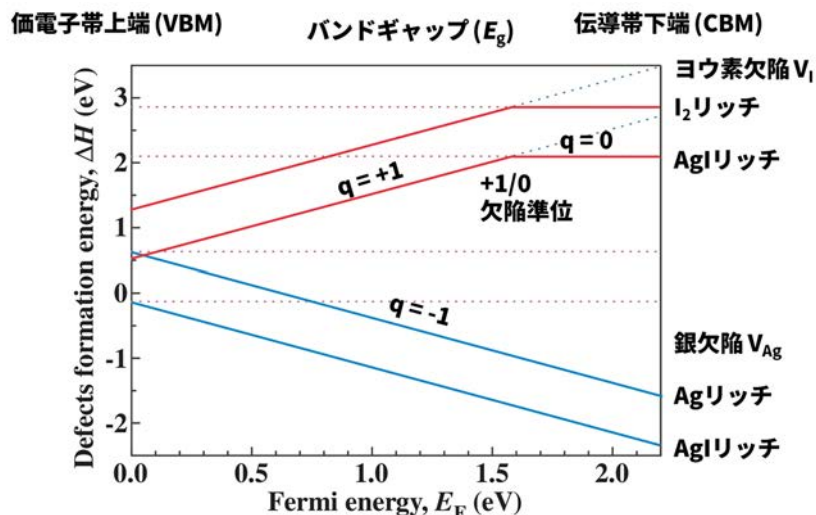


図 3.3-3 AgI 中の Ag 欠陥  $V_{Ag}$  及び I 欠陥  $V_I$  の欠陥生成エンタルピー  $\Delta H$  の  $E_F$  依存性

次に、 $\gamma$ -AgI 中の Ag 及び I の自己拡散を MD 計算により評価、解析した。MD 計算には LAMMPS を使い、原子間ポテンシャルとして、Coulomb-Buckingham ポテンシャル[23]を採用した。Coulomb-Buckingham ポテンシャルは、以下の式(3.3.1-2)で表され、 $A$ 、 $\rho$ 、 $C$ は定数である。

$$E(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{式(3.3.1-2)}$$

ここでは、これらの定数について、既往の報告値を用いた[24]。MD シミュレーションは、NPT アンサンブル（粒子数、圧力、温度一定）を採用し、常温常圧下（300 K、0.1 MPa）と HIP 固化を想定した環境下（1273 K、175 MPa）の 2 種を実施した。計算モデルとして、8 原子を含む  $\gamma$ -AgI 単位格子の  $5 \times 5 \times 5$  スーパーセル（1000 原子）を構築し、シミュレーション時間は 10 ps とした。

図 3.3-4 に、 $\gamma$ -AgI 中の Ag 及び I の平均 2 乗変位 (MSD) を示す。常温常圧下において、 $\gamma$ -AgI 中の Ag 及び I は、格子振動による各原子の振動が観測されているだけで、固体内拡散は起こっていない。一方で、HIP 環境下においては、Ag、I ともに MSD が大きな値を示しており、拡散が起こっていることが分かる。AgI の融点（約 825 K）を超えていることから、熔融塩状態となり、液相での原子拡散が起こっていると考えられる。約 3 ps を経過した時点で、MSD の傾きが大きくなっていることから、熔融が進んでいると考えられる。また、熔融塩状態となった AgI 中では、Ag の方が I よりもより拡散係数が大きい。一旦、熔融塩状態となると、I の MSD は概ね一定となり、それほど拡散は進まないが、Ag は熔融塩状態となったあとも拡散が進んでいることが分かる。このことは、1 次固化体である AgI が、一旦熔融塩化すると、Ag は拡散係数が大きいため、ハイブリッド固化体の金属側へ拡散する可能性があることを示唆している。したがって、1 次固化体を AgI とする場合、ハイブリッド固化体に使用する金属種の選定基準として、Ag の固溶化等が起こらない金属種の選定が望まれる。



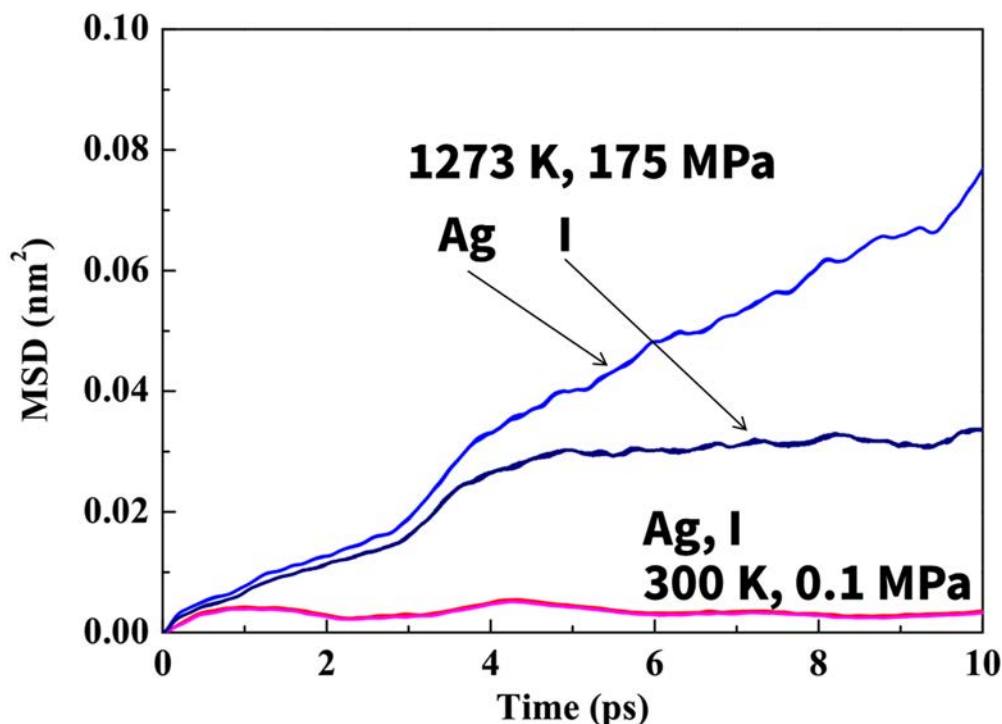


図 3.3-4  $\gamma$ -AgI 中の Ag 及び I の平均 2 乗変位 (MSD)  
 常温常圧下 (300 K, 0.1 MPa) Ag, I : 桃色、  
 HIP 環境下 (1273 K, 175 MPa) Ag : 青色、I : 紺色

$\gamma$ -AgI 中の Ag は、HIP 環境下において拡散性が高いことが、上記 MD 計算より明らかになった。そこで、ハイブリッド固化体として想定している Zr と Ag との相互拡散を MD 計算により評価した。計算モデルは、面心立方格子 (FCC) Ag の [111] 面方向と六方最密充填構造 (hcp) Zr の [0001] 面方向を接触界面として接合したモデルを構築した。格子のミスフィットを最小限にするために、接合面と垂直方向には、Ag では  $[\bar{1}\bar{1}2]$ 、 $[\bar{1}10]$  面方向を、Zr では、 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 、 $[10\bar{1}0]$  面方向をとった。この結果、構築したモデルの接触界面の格子ミスフィットは、0.68% である。このモデルの組成は、 $Zr_{1943}Ag_{1200}$  であり、全原子数は 3144 原子である。このモデルを図 3.3-5 に示す。MD シミュレーションは、NPT アンサンブル (粒子数、圧力、温度一定) を採用し、常温常圧下 (300 K, 0.1 MPa) と HIP 固化を想定した環境下 (1273 K, 175 MPa) の 2 種を実施した。シミュレーション時間は 10 ps とした。原子間ポテンシャルは、Modified Embedded-Atom-Method (MEAM) 原子間ポテンシャルを用いた [25]。MEAM 原子間ポテンシャルは、以下の式 (3.3.1-3) で表される。

$$E = \sum_i \left[ F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(R_{ij}) \right] \quad \text{式(3.3.1-3)}$$

$F_i$  は、バックグラウンド電荷密度  $\rho_i$  中に埋め込まれた原子  $i$  の埋め込み関数、 $\phi_{ij}(R_{ij})$  は、距離  $R_{ij}$  にある原子  $i$  と  $j$  間のペア関数である。各種パラメータについては、既往の文献値を使用した [26]。

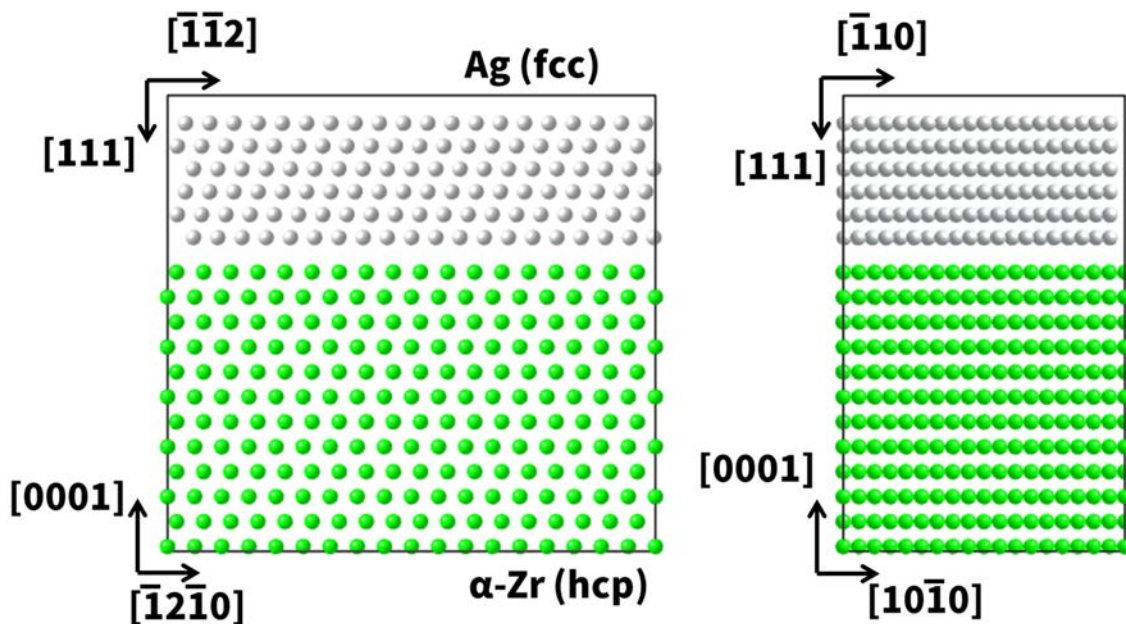


図 3.3-5 Ag (灰色) と  $\alpha$ -Zr (緑色) との相互拡散評価のための MD 計算モデル

図 3.3-6 に、Ag と Zr の MSD 及び 10 ps 後のスナップショット図を示す。常温常圧下と比較して、HIP 環境下では、Zr、Ag ともに拡散は大きく、界面において相互拡散している。また、Zr の拡散は、Ag と比較すると大きく、接触界面において、主に Zr が Ag 側へ拡散する傾向があることが分かった。Zr と Ag は、安定な合金組成が存在することから、相互拡散により、界面近傍では、合金化していくことが推察される。AgI から Ag が抜け、Zr 側へと拡散することで、多量の Ag 欠陥を含む  $\gamma$ -AgI へと変化すると、上述の通り、I 欠陥の生成も促進されてしまうことが予想される。したがって、ハイブリッド固化体として Zr を使用する場合、合金化を極力最小限に留めるような、HIP 条件の探索等が必要になると考えられる。

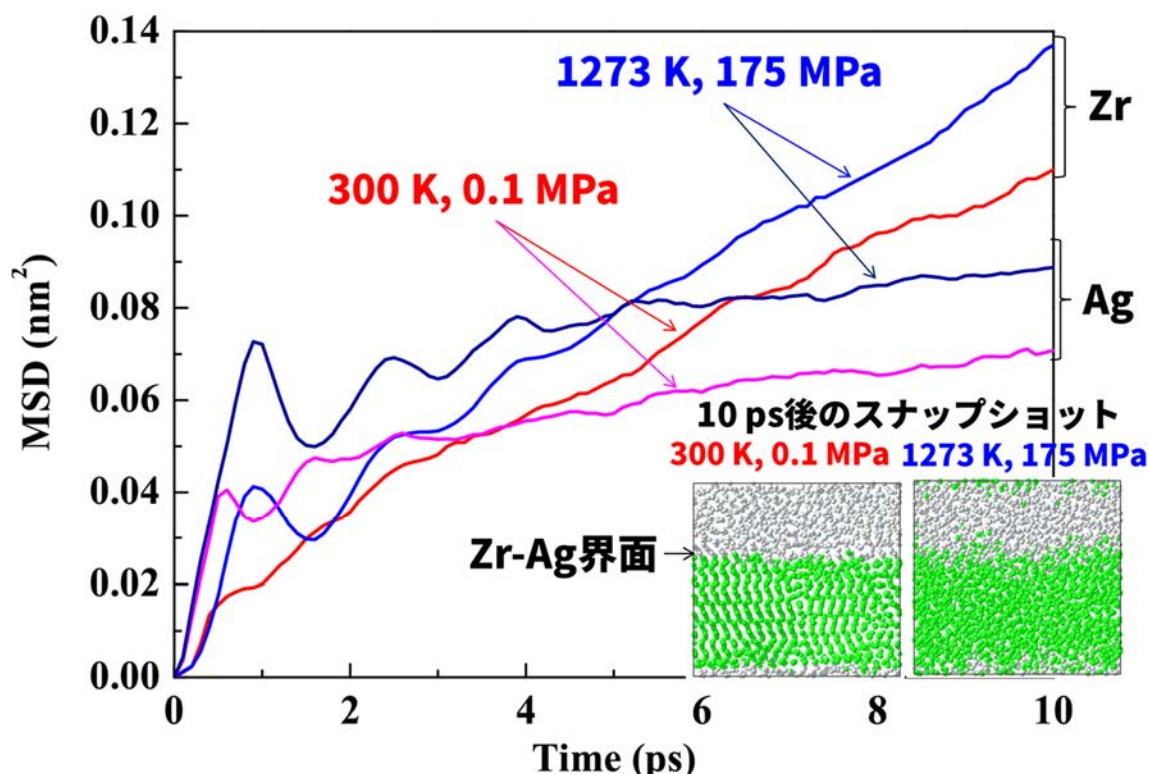


図 3.3-6 Ag と  $\alpha$ -Zr の接触界面モデルにおける MSD 及び 10 ps 後のスナップショット  
 常温常圧下 (300 K、0.1 MPa) Zr : 赤色、Ag : 桃色、  
 HIP 環境下 (1273 K、175 MPa) Zr : 青色、Ag : 紺色

Ag と  $\alpha$ -Zr が HIP 環境下において相互拡散し、合金を形成する可能性が示唆されたことから、Ag-Zr 2 元系について安定合金の理論的探索を行った。進化論的アルゴリズムにより生成した 2 元系合金を、VAPS を用いた第一原理計算により構造最適化し、生成エンタルピーを指標として凸包を求めることで安定構造探索を実施した。計算には USPEX[27] を使用し、5797 構造を生成した。図 3.3-7 に、計算した構造のうち、生成エンタルピーが 0.5 eV/atom 以下のものをプロットした。横軸組成における 0 及び 1 位置が、それぞれ、純 Ag 及び Zr である。黒線が凸包を表す。AgZr<sub>2</sub> 及び AgZr 合金は、凸包の線に乗っており、安定構造であることが分かる。これら AgZr<sub>2</sub> 及び AgZr は、それぞれ、空間群 I4/mmm (#139)、P4/mmm (#129) の正方晶系の結晶構造を有する結晶が最も安定であった。これらのことから、Ag-Zr 界面で HIP により相互拡散が促進された場合、Ag-Zr 2 元系合金の生成が起これると考えられる。

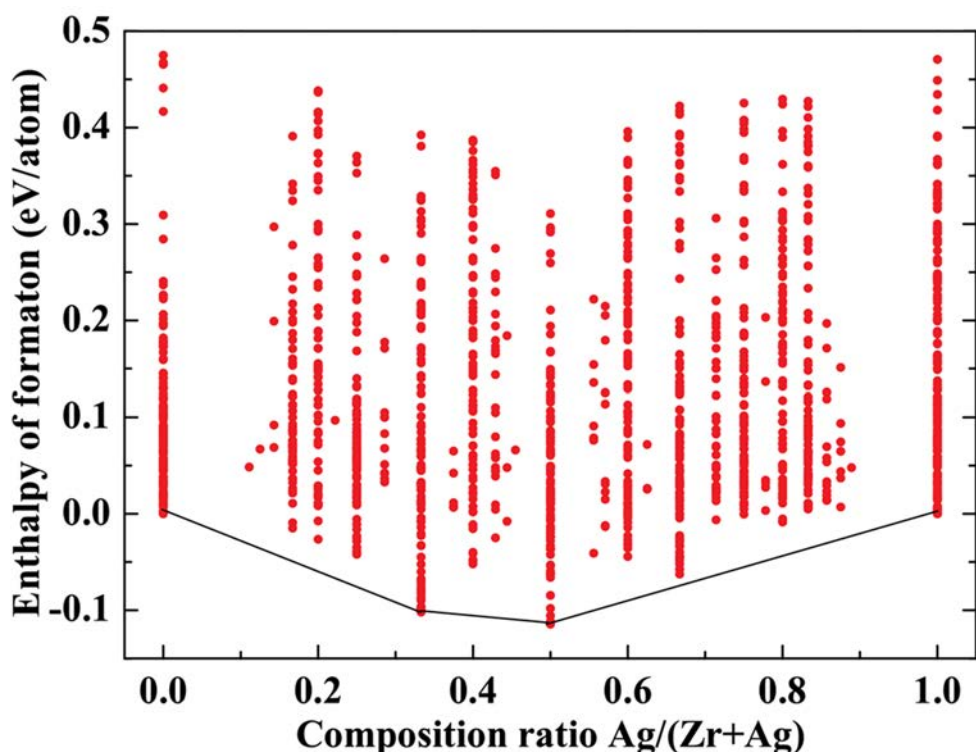


図 3.3-7 Ag-Zr 2 元系の組成比に対する生成エンタルピー  
(0.5 eV/atom 以下のものをプロット)

最後に、 $\alpha$ -Zr 中への Ag 及び I の固溶化について、第一原理計算により固溶エネルギーを算出し、評価した。この計算は、 $\alpha$ -Zr の  $4 \times 4 \times 3$  スーパーセル中の 1 個の Zr 原子が Ag もしくは I に置換したモデルで実施した。純結晶中への不純物原子の固溶エネルギーは、基本的には、式(3.3.1-1)で示した欠陥生成エンタルピーの表式と同じであるが、出入りの原子が存在するため、化学ポテンシャル項のみ両者を考慮する必要がある。ここでは、金属系への固溶化を想定して、還元雰囲気を選定した。計算した固溶エネルギーは、Ag、I について、それぞれ、0.04 eV、0.39 eV であった。この結果とボルツマン分布 (式(3.3.1-4)) を仮定して、固溶割合の温度依存性を評価した (図 3.3-8)。

$$\frac{n_V}{N_{Zr}} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{式(3.3.1-4)}$$

ここで、 $n_V/N_{Zr}$  は、Zr-hcp 格子位置数 ( $N_{Zr}$ ) に対する Ag/I 置換の割合 ( $n_V$ ) であり、 $\Delta E$ 、 $k_B$ 、 $T$  は、それぞれ、固溶エネルギー、ボルツマン定数、温度である。 $\alpha$ -Zr に対して、Ag は、室温を超えた辺りから固溶度が大きく、安定的に Ag を固溶化することが分かる。一方で、I の Zr への固溶度は、それほど大きくなく、固溶限界値は低いと言える。したがって、Zr をハイブリッド固化体として使用する場合、Ag との合金化により、間接的に I が遊離し、AgI とは異なる化学形態として残存する可能性がある。この I の固化体中で拡散が小さければ、浸出性能に問題はないが、拡散が比較的起こりやすい化学形態で残存している場合は、



浸出性能に影響を及ぼすものと考えられる。したがって、今後、これらの状態を精緻に解析する必要があると考えられる。

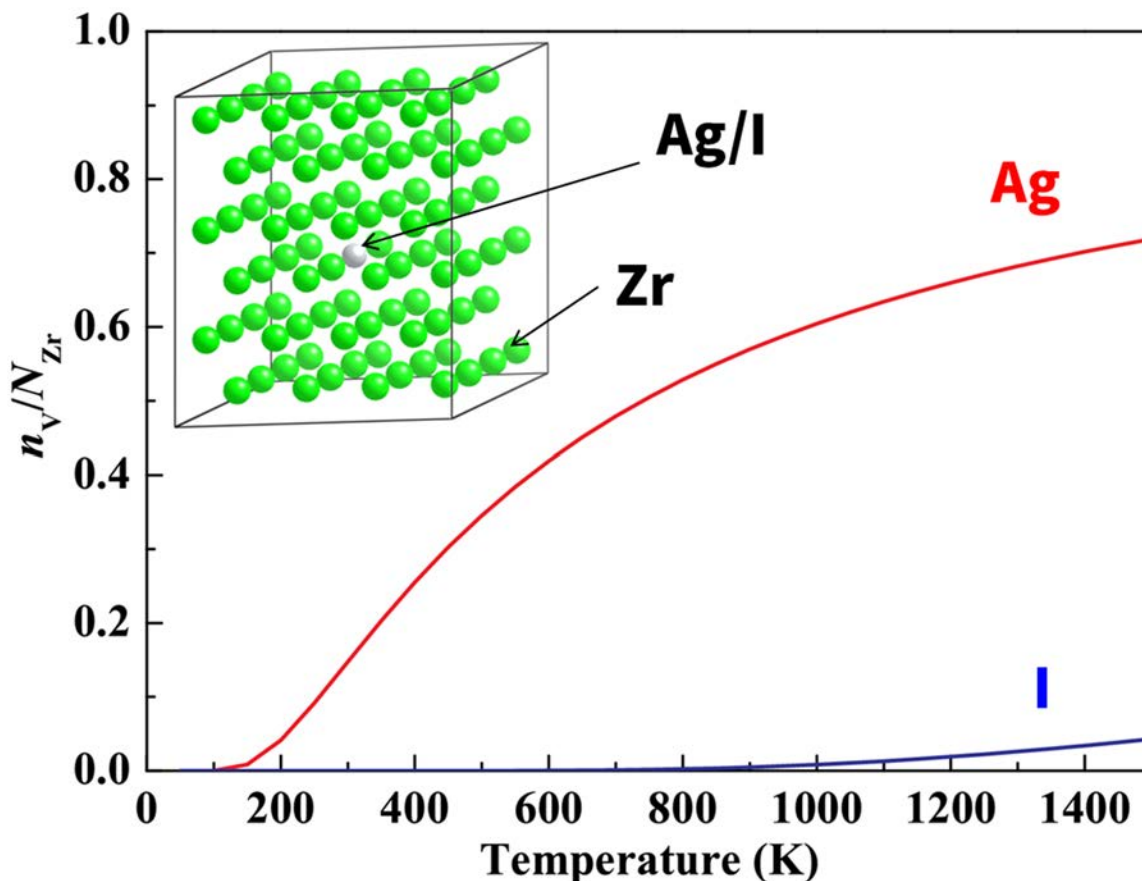
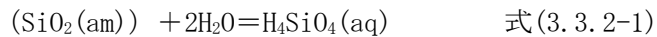


図 3.3-8  $\alpha$ -Zr 中への Ag 及び I の固溶割合の温度依存性

### 3.3.2 溶出モデルの検討（東京工業大学）

本研究では浸出挙動や腐食挙動が理解されているマトリクスで 1 次固化体を処理することによって、多様な廃棄物の廃体化を可能とし、処分場検討や安全性評価にまでつなげた検討を行う。したがって、安全性評価は基本的にはマトリクス材料の特性によって決定されるが、1 次固化体自身の物性の理解、長期安定性に関する理解も重要である。そこで、本項目では 1 次固化体の溶出モデルについて検討を行う。特に参考になる論文、報告書としては九州大学稲垣らによってまとめられた高レベルガラス固化体の性能評価に関する総説論文[5]や、原環センターによって取りまとめられた「第 2 次 TRU レポート」[29]が挙げられる。前者は地層処分における高レベルガラス固化体の性能評価の現状について、国際的に報告されているモデルや研究について総括している。まず、ガラスにおける浸出モデルとしては、Grambow の溶解析出モデルが有名である[30]。ガラスは非晶質であり、また複雑な組成を持つため、その評価の基礎としては基本骨格の非晶質シリカ ( $\text{SiO}_2(\text{am})$ ) の溶解挙動としている。非晶質シリカでは表面反応が律速となり、以下の溶解反応式(3.3.2-1)で表される。



溶解速度を R とすると、その速度は溶存計算の活量  $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  [mol/L] に等しいとみなして、その 1 次溶解反応式として平衡定数 K、反応速度定数を  $k_+$  として以下の式(3.3.2-2)で表される。

$$R = k + \{1 - (a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) / K\} \quad \text{式(3.3.2-2)}$$

この反応式は 1~200 °C の範囲では単一の熱活性化過程とみなすことができ、活性化エネルギー  $E_{\text{act}}$  を用いて反応速度定数の温度依存性が評価されている[30]。このようにモデル化を行い、実験的に熱力学データ、速度データの取得が行われている。しかし、各元素の浸出挙動は  $\text{SiO}_2$  マトリクスの溶解挙動とは実際は同一とならず、ガラス表面に変質層が形成されるため、現象としてはより複雑であり、複数の反応が関連しながら進行する。そこでガラスマトリクスの溶解と安定な固相の析出の観点から評価したものが、頻用される Grambow の溶解モデルである[30]。これは水に溶解しやすい（水への溶解度積が大きい）元素については  $\text{SiO}_2$  とともに調和的に溶解し、水への溶解度が小さい難溶性元素は  $\text{SiO}_2$  の溶解とともに析出層としてガラス表面に留まり溶解しない、というモデルである。表面に溶け残った元素により変質層が形成され、これらの溶解度によって反応速度が支配されるようになり、溶存する  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  の濃度が上昇するとともにガラスマトリクスの溶解速度が低下して、ある一定の長期溶解速度に近づくというモデルである。今回合成した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物は、処理温度により非晶質化したり、結晶化することが構造解析パートで調べられている。また、模擬 ALPS 沈殿系廃棄物の浸出試験では、SPS 処理を行っていないものについては微結晶の析出が見られ、これは前述の析出層ととらえることができる。したがって、このような既往のガラス溶解モデルは参考になると考えられる。

次に、本研究でも取り扱う難固定性の I の固化技術に関してまとめる。第 2 次 TRU レポート[29]では処分施設及び人工バリアの基本概念に対して行われた性能評価結果から、TRU 廃棄物については可溶性かつ低収着性の長寿命核種の  $^{129}\text{I}$  や  $^{14}\text{C}$  が地層処分における長期的な放射線学的影響において重要であることが述べられている。TRU 廃棄物の処分に関する制度、処分サイト、具体的な地質環境は特定されていないため、広い条件の地質環境において検討が進められていることが分かった。廃棄物そのもののみならず、人工バリアや処理技術の最適化を含めて検討することが適切と述べられている。地下水移行シナリオの観点から感度の高い重要なパラメータは地質環境における透水率（透水量係数など）、各々の各種における収着分配係数であると述べられている。令和 3 年度は固化体からの浸出挙動について調査を行ったが、収着率の観点からの実験データも重要であることが分かった。既往研究では多様な I 固化体について検討がなされており、また、想定される性能評価モデルも報告されている。表 3.3-1 に各固化体のヨウ素固定化方法と性能評価モデルについて示した[29]。超半減期核種  $^{129}\text{I}$  の処分検討については  $^{129}\text{I}$  の放出機構により、浸出モデル（粒間拡散、調和溶解）、分配モデル、溶解度平衡モデルによって大きく分類される。固化体の化学組成とヨウ素固定化構造を表 3.3-2 に示す。固化技術によって拡散係数、浸出率、分配係数が評価されており、こういった情報が長期安定性の検討には必要となる。また、固化技術によって適切な処分方法、処分環境想定下での基礎的な知見の蓄積が必要である。もう 1 点重要な点として、長期安定性評価の観点からは不確定


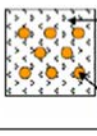
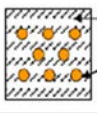
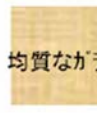
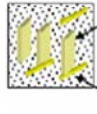
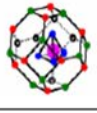
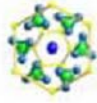
性への対応が大変重要な課題となっているが、現状では不確実性に関するアプローチは限られている。また、特に $\alpha$ 線照射による長期安定性の評価は重要だが、1F 関連の廃棄物についての検討例はほとんど見当たらない。本研究では、腐食挙動のよく分かっているマトリクスを用いて評価を行うアプローチであり、処分場検討や安全性評価はほとんどマトリクスに関する情報で議論されることになる。したがって、マトリクス材料の放射線照射挙動については調査が必要である。令和4年度は処分概念のモデルケースを設定し、それに応じた熱力学データを収集して適切な廃棄方法に関する議論を加速させる。

表 3.3-1 各固化体のヨウ素固定化方法と性能評価モデル  
([29]から引用)

固化技術	固化体中でのヨウ素固定化	性能評価モデル (想定)
岩石固化	SiO <sub>2</sub> (石英) 粒間に AgI を固定	石英粒間拡散モデル
AgI ガラス	ガラス (3AgI-2AgI <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 構成成分として固定	浸出モデル
BPI ガラス	ガラス (6.5PbO-3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.5ZnO) マトリクス中に I を固定	浸出モデル
アパタイト固化体	フッ素アパタイト (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub> ) マトリクス中にヨウ素吸着ゼオライトを固定	浸出モデル
セメント固化体	エトリンガイトとモノサルフェートに IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> を吸着	分配平衡モデル
難溶性鋳物化/ 合成ソーダライト	合成ソーダライト (Na <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> I <sub>2</sub> ) 成分として I を固定	溶解度制限モデル
難溶性鋳物化/ 合成鉛アパタイト	合成アパタイト (Pb <sub>10</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> I <sub>2</sub> ) 成分として I を固定	収着モデル (イオン交換)
銅マトリクス固化体	銅マトリクス中に廃銀吸着材を固定	浸出モデル



表 3.3-2 固化体の化学組成とヨウ素固化構造  
([29]から引用)

固化技術	化学組成		ヨウ素固定化概略図	ヨウ素放出抑制能	
	原料	固化体			
結晶質マトリクス	岩石固化体	廃銀吸着材 (=シリカゲル, AgI)	SiO <sub>2</sub> (石英), AgI (I含有率:14wt%)	 石英 AgI	拡散係数: 1.0×10 <sup>-20</sup> (m <sup>2</sup> /s)
	アパタイト 固化体	フッ素アパタイト (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub> ): ゼオライト (I吸着) =85:15(重量比)	フッ素アパタイト (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub> ): ゼオライト(I吸着) (I含有率:2wt%)	 フッ素アパタイト ゼオライト(ヨウ素吸着)	取得中
	銅マトリクス 固化体	Cu 粉末: 廃銀吸着材 =50:50(vol%)	Cu 粉末: 廃銀吸着材 (I含有率:0.7wt%)	 銅マトリクス 廃銀吸着材	浸出率: 9.0×10 <sup>8</sup> (Bq/y)
ガラス	AgI ガラス	AgI: Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> =3:1(モル比)	3AgI-2Ag <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ガラス (I含有率:30wt%)	 Ag <sup>+</sup> I <sup>-</sup> PO <sub>4</sub>	浸出率: 1.0×10 <sup>-8</sup> ~10 <sup>-7</sup> (g/cm <sup>2</sup> /d)
	BPI ガラス	・ガラスフリット: BPI =91:9(wt%) ・ガラスフリット PbO: B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : ZnO =65:30:5(mol%) ・BPI: BiPbO <sub>2</sub> I	6.5PbO-3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.5ZnO ガラス, BiPbO <sub>2</sub> I (I含率: 2wt%)	 均質なガラスマトリクス	取得中
セメント成分	セメント 固化体	・アルミナセメント/ CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O =100/15.5 ・NaIO <sub>3</sub> 濃度 0.4mol/dm <sup>3</sup> ・NaIO <sub>3</sub> 溶液/セメント =0.56	AFm:10wt% AFt:46wt% Al(OH) <sub>3</sub> :44wt% (I含有率:1.85wt%)	 AFm or IO <sub>3</sub> -AFm AFt or IO <sub>3</sub> -AFt	分配係数: >100ml/g
合成鉱物	合成 ソーダライト	NaAlO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> : NaI =3:3:1(モル比)	Na <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> I <sub>2</sub> (I含有率:11wt%) (実測値)	 Na Si Al I	取得中
	合成鉛 アパタイト	PbO: V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : PbI <sub>2</sub> =9:3:1(モル比)	Pb <sub>10</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> I <sub>2</sub> (I含有率 7.2wt%) (実測値)	 Pb V O I	取得中

### 3.3.3 まとめ

- I や An の廃棄体の第一原理計算論文をレビューし、整理した。これを参考にしながらいくつかの廃棄体の結合エネルギー等のエネルギーパラメータの計算を開始した。マトリクスと 1 次固化体との相互作用理解に関する検討に必要な計算パラメータ設定を決定し、予備計算を開始した。
- 既往の I 化合物及び An 廃棄体に関する第一原理計算論文を基に、計算条件等を検討し、一般的な DFT により十分な精度で物性値を評価できることを確認した。また、既往の 1 次固化体である AgI について、Ag 及び I の欠陥生成エンタルピーを評価した。アクセプターが共存する環境下において、I 欠陥は生成しやすく、AgI 中への I の固定化は、還元雰囲気下の方が有利であることが示唆された。更に、Ag を金属で固め込むことを想定して、Zr 金属、Zr-Ag 2 元系合金について、MD 計算を実施し、自己拡散及び相互拡散挙動を評価した。これらの結果から、Zr-Ag 界面において、相互拡散が起こり、合金化する傾向にあることが分かった。合金組成としては、正方晶系の  $\text{AgZr}_2$  及び  $\text{AgZr}$  が安定的に生成すると理論予測された。Zr への Ag 及び I の固溶化は、Ag について大きく、上記結果と一致した。Zr をハイブリッド固化体として使用する場合、Ag との合金化により、間接的に I が遊離し、AgI とは異なる化学形態として残存する可能性がある。この I の固化体中で拡散が小さければ浸出性能に問題はないが、拡散が比較的起こりやすい化学形態で残存している場合は浸出性能に影響を及ぼすものと考えられる。したがって、今後、これらの状態を精緻に解析する必要があると考えられる。
- 溶出モデルの検討として、よく知見がまとめられている「TRU 廃棄物処分技術検討書－第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－」[29]を調査した。I 固化体を例にとり、多様な固化体の物性や特性に応じて浸出率のみならず、拡散係数、浸出率、分配係数が重要であることが分かった。本研究における長期安定性は、ハイブリッド固化体のコンセプトの導入により、素性のよくわかったマトリクス性能によって検討されるが、より多様な状況、廃棄方法の検討のために 1 次固化体における長期安定性についても重要であると結論付けた。したがって、令和 4 年度以降における処分概念構築検討に併せて、必要なデータを取得していくこととする。

### 3.4 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討(再委託先:原環センター)

#### 3.4.1 ハイブリッド化の検討

##### ① 背景及び目的

1Fにおける汚染水処理で発生した2次廃棄物の安定固化や、廃棄体化研究として最終処分とその安全評価等を行うため、これらに含まれる核種のうち、特にIとAnに着目している。Iは汚染水処理やデブリ処理で発生し、長半減期で低収着性のため長期の被ばく線量を支配しており、Anは潜在的有害度が高く、長期的な発熱源かつ $\alpha$ 核種を含んでいる。

本研究では、IはAgI、I-アパタイト、AnはP、Si、V系アパタイトやモナザイトといったリン酸塩鉱物に固化し、これらを1次固化体とすることを検討する。この1次固化体を稠密かつ耐食性に優れ、安全評価で実績[29]を有するSUSやジルカロイといったマトリクス材料中にHIP等で更に固定化し、ハイブリッド固化体とする。これにより核種の閉じ込めの多重化に加え、安全評価に必要な長期評価モデルの信頼性も向上させた実効性・実用性のある廃棄体ができる可能性がある。

ここでは、ハイブリッド化に適した金属マトリクス材料の調査を行い、予備検討としてリファレンスとなるハイブリッド固化体を試作し、詳細な物性評価に供することを目的とする。

##### ② ハイブリッド化に適した金属マトリクス材料の調査

ハイブリッド化に用いる金属マトリクス材料には、稠密かつ耐食性に優れた材料で1次固化体を固化することによる核種の閉じ込め機能の多重化が求められる。更に、耐食性だけではなく、処分の安全評価に必要な長期評価モデルの信頼性も向上させることで、実効性・実用性のある廃棄体とすることが期待される。それらの観点からハイブリッド化に適した金属材料について調査した。

これまでに、処分環境で使用される金属バリア材料として炭素鋼や銅が候補材料として挙げられている[30]。また、廃棄物そのものとして燃料集合体の構造材であるZr合金やSUS、Ni基合金がある。特に、被覆管材料であるZr合金やエンドピースと呼ばれる構造材に使用されるSUSは、物量が多く安全評価の観点からその腐食挙動が重要であることから研究例が多く、その高い耐食性が示されている。例えば、Zr合金の処分環境での現実的な腐食速度は1 nm/y程度と評価されており[31]、図3.4-1に示すようにそれに近い実験データが得られている[32]。また、Zr合金の腐食モデルは古くから研究されよく知られている[33]。SUSの耐食性も非常に高く、処分環境での腐食速度は図3.4-2に示すように0.4 nm/y程度という研究報告がある[34]。一方、炭素鋼は腐食速度がSUS等に比べてかなり大きいことから、また、Cuは経済性の観点から、ハイブリッド固化の材料として本検討の対象外とした。

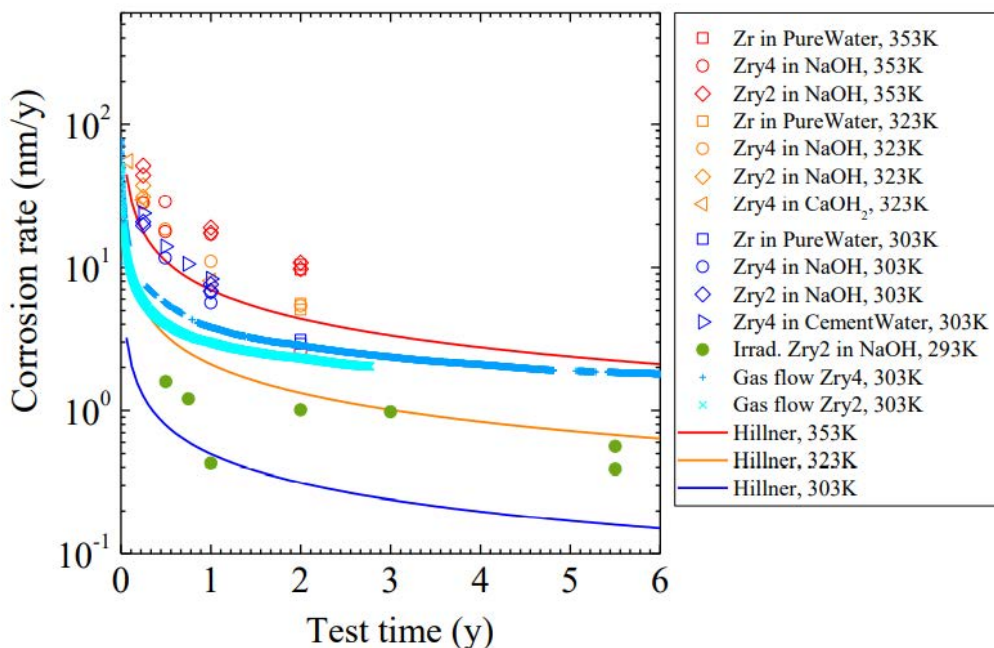


図 3.4-1 Zr 合金の腐食速度の経時変化 ([32]から引用)

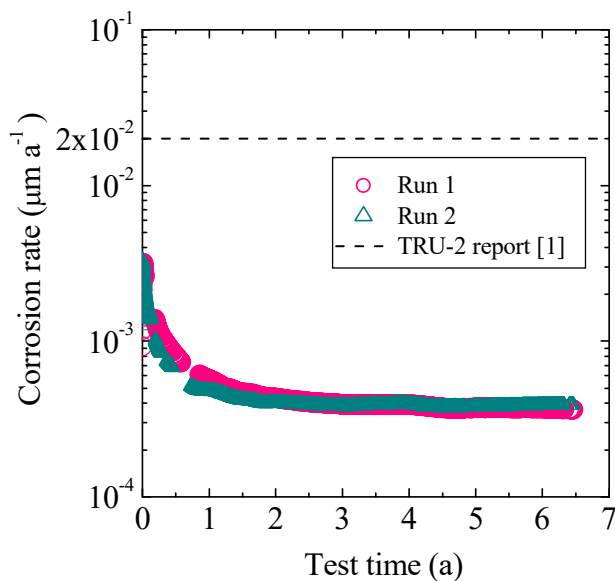


図 3.4-2 SUS の腐食速度の経時変化 (pH 12.5 NaOH、30 °C) ([34]から引用)

③ ハイブリッド固化体の作製

令和3年度はハイブリッド固化体として、リファレンスとなる固化体の作製を行った。単純な I 化合物のうち、一般的な環境において安定性に優れ、また、廃棄物含有率が高い AgI

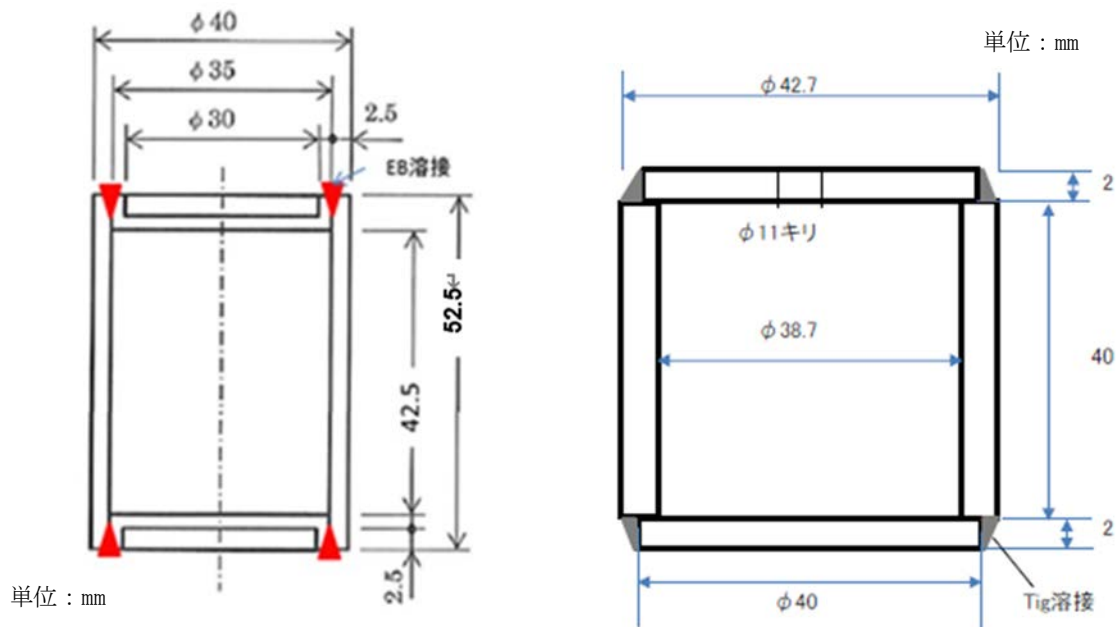
を1次固化体のリファレンスとして用いた。ハイブリッド化するマトリクスとして、既述のように、耐食性に優れた Zr と SUS を選定し、HIP 処理によりハイブリッド固化体を作製した。更に、ALPS 沈殿系模擬廃棄物を1次固化体として、マトリクスに SUS を用いたハイブリッド固化体も作製した。作製した試料は、詳細な物性評価のために各拠点に送付した。

固化体作製に使用した試薬を以下に示す。

- Zr 粉末 : Rockwood Lithium GmbH 製
- SUS304L 粉末 : 大同特殊鋼株式会社製
- AgI 化学用 : WAKO 製
- ALPS 沈殿系模擬廃棄物

Zr 粉末は燃焼剤等に用いられるもので、平均粒径 5.5 μm、純度 97.5% (主な不純物は Hf (2.1%)) の可燃性固体であるため、水に浸漬して保管・販売されている。SUS304L 粉末は、粉末成形等に用いられるもので、100 メッシュ以下で中心粒度は 250~350 メッシュ (およそ 50 μm) のものである。AgI は化学用途 (写真乳剤等) のもので、純度 98.9% (不純物は不明) の粉末状試薬である。ALPS 沈殿系模擬廃棄物は 3.1 「1次固化体合成と核種浸出性に関する研究」で調製したものをを用いた。

HIP 固化処理には対象部を封じ込め、高温処理を行うため金属製の容器 (以下、「カプセル」と略記。) が必要である。通常 SUS カプセルを用いることが多いが、Zr と Fe の共晶反応が起こり、融点降下によって容器が損傷する可能性があるため、Zr 固化体の作製には Nb カプセルを用いた。各カプセルの作製図面を図 3.4-3 に示す。



Nb カプセル (Zr 固化体用 内容積 40 mL)      SUS カプセル (SUS 固化体用内容積 47 mL)

図 3.4-3 カプセルの作製図面



3 種類の固化体の作製条件を表 3.4-1 に示す。HIP 固化体の作製工程の全体フローを図 3.4-4、作製手順の詳細を以下に示す。

Run-1 のリファレンス Zr 固化体では、Zr 粉末と AgI 試薬を混合した HIP 固化体を作製した。Nb カプセルを用い、図 3.4-5 に示すように、充填物は固化体の上下で組成を変えたものとした。水に浸漬された状態で保管されている Zr 粉末を水切りしたのちアルミバット上に広げ、大気中で自然乾燥させた。乾燥した Zr 粉末と AgI 試薬を Zr/AgI=90/10 及び Zr/AgI=70/30 の重量比となるように 3 分程度、手動で攪拌混合し、Nb カプセル上半分に 90/10 を、カプセル下半部に 70/30 をそれぞれ充填した。充填済み Nb カプセルに蓋を仮止めし、真空加熱脱気用 SUS 容器に仕込んだ。その際、SUS 容器と Nb カプセルの隙間には熱伝導性を保つため、Cu ウールを充填した。真空引き用の導管が付いた SUS の蓋を Tungsten Inert Gas (TIG) 溶接したのち、真空加熱脱気を行った。これは HIP 固化体内部に空隙が発生する要因である、充填物中に残留する水分や揮発性成分を HIP 処理前に除去するためである。真空加熱脱気の内容は、450 °C、2 時間、真空度  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa を目標としたが、真空度の実績値は  $1.8 \times 10^{-3}$  Pa であった。また、脱気時間も 1 時間延長して 3 時間とした。真空加熱脱気終了後、脱気用 SUS 容器から Nb カプセルを取り出すため真空を解除するが、この時空気混入による Zr 粉末の発火を防ぐため、Ar ガスを容器内に導入しつつ冷却した。ハンドグラインダーで SUS 上蓋を切断し、Nb カプセルを取り出した。Nb カプセルの蓋を電子ビーム (EB) 溶接した。なお、EB 溶接は真空下 ( $6.7 \times 10^{-2}$  Pa) で行った。温度 1000 °C、圧力 175 MPa で 3 時間の条件にて HIP 処理を行い、3 時間以上かけて 70 °C まで冷却後取り出し、自然冷却した。

Run-2 では、SUS 粉末と AgI 試薬を混合した HIP 固化体を作製した。SUS カプセルを用い、充填物は Run-1 と同様に、固化体の上下で組成を変えたものとした。SUS304L 粉末と AgI 試薬を SUS/AgI=90/10 及び SUS/AgI=0/30 の重量比となるように 3 分程度、手動で攪拌混合し、SUS カプセル上半分に 90/10 を、カプセル下半部に 70/30 をそれぞれに充填した。充填済み SUS カプセルに、脱気管付きの SUS 製の蓋を TIG 溶接したのち、真空加熱脱気を行った。真空加熱脱気の内容は、450 °C、2 時間、真空度  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa を目標としたが、真空度の実績値は、 $3.6 \times 10^{-4}$  Pa であった。真空加熱脱気終了後、脱気管を蓋の近くで溶封して内部を真空状態としたまま封止したカプセルを作製した。温度 1000 °C、圧力 175 MPa で 3 時間の条件にて HIP 処理を行い、3 時間以上かけて 70 °C まで冷却後取り出し、自然冷却した。

Run-3 では、ALPS 沈殿系模擬廃棄物に SUS 粉末を混合した HIP 固化体を作製した。SUS カプセルを用い、充填物組成は上部・下部の区別なく均一とした。SUS304L 粉末と ALPS 沈殿系模擬廃棄物を、SUS/ALPS 沈殿系模擬廃棄物=90/10 の重量比となるように 3 分程度、手動で攪拌混合したのち、SUS カプセルに充填した。充填済み SUS カプセルに、脱気管付きの SUS 製の蓋を TIG 溶接したのち、真空加熱脱気を行った。真空加熱脱気の内容は、450 °C、2 時間、真空度  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa を目標としたが、真空度の実績値は、 $2.9 \times 10^{-3}$  Pa であった。真空加熱脱気終了後、脱気管を蓋の近くで溶封して内部を真空状態としたまま封止したカプセルを作製した。温度 1000 °C、圧力 175 MPa で 3 時間の条件にて HIP 処理を行い、3 時間以上かけて 70 °C まで冷却後取り出し、自然冷却した。

使用した HIP 装置 (Dr-HIP) の外観を図 3.4-6 に示す。また、カプセルへの試薬充填工程を図 3.4-7 に、HIP 固化体の作製工程の例を図 3.4-8 及び図 3.4-9 に示す。



表 3.4-1 固化体作製条件

Run No.		Run-1	Run-2	Run-3 <sup>*1</sup>
固化体		リファレンス Zr 固化体	リファレンス SUS 固化体	ALPS 沈殿系模擬 廃棄物+SUS 固化体
充填物	マトリクス材	Zr 粉末 上部 90 wt% (79.38 g) 下部 70 wt% (61.74 g)	SUS304L 粉末 上部 90 wt% (73.33 g) 下部 70 wt% (57.03 g)	SUS304L 粉末 90 wt% (121.65 g)
	1次固化体	AgI (試薬) 上部 10 wt% (8.82 g) 下部 30 wt% (26.46 g)	AgI (試薬) 上部 10 wt% (8.15 g) 下部 30 wt% (24.44 g)	ALPS 沈殿系模擬廃棄物 10 wt% (13.51 g)
カプセル	材質	Nb	SUS	SUS
	内容積 (Ml)	40	47	47
	容器の 溶接方法	EB 溶接	TIG 溶接	TIG 溶接
真空加熱脱気	真空度 (Pa)	目標	1.5 × 10 <sup>-4</sup>	
		実績	1.8 × 10 <sup>-3</sup>	3.6 × 10 <sup>-4</sup>
	温度 (°C)	450		
	処理時間 (h)	3	2	2
HIP	装置	Dr-HIP		
	温度 (°C)	1000		
	圧力 (MPa)	175		
	保持時間 (h)	3		

<sup>\*1</sup> Run-3 の充填物組成は上部・下部の区別なく均一とした。また、混合後の重量 166.72 g (SUS : 150.05 g、ALPS 沈殿系模擬廃棄物 : 16.67 g) のうち、135.16 g を充填した。

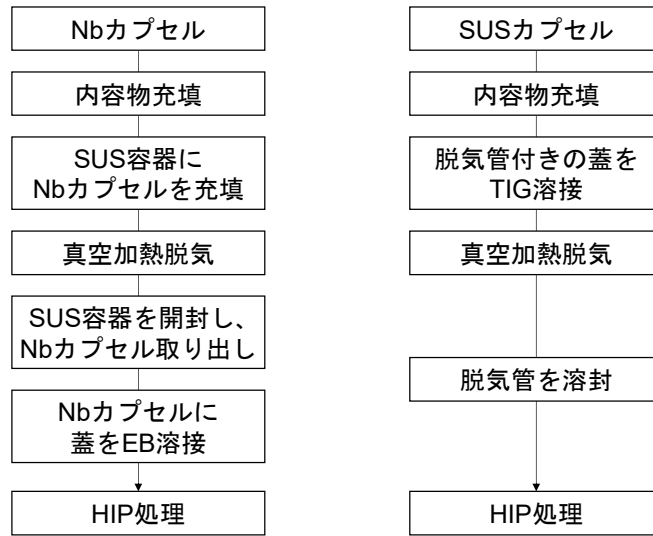


図 3.4-4 HIP 固化体の作製工程フロー図

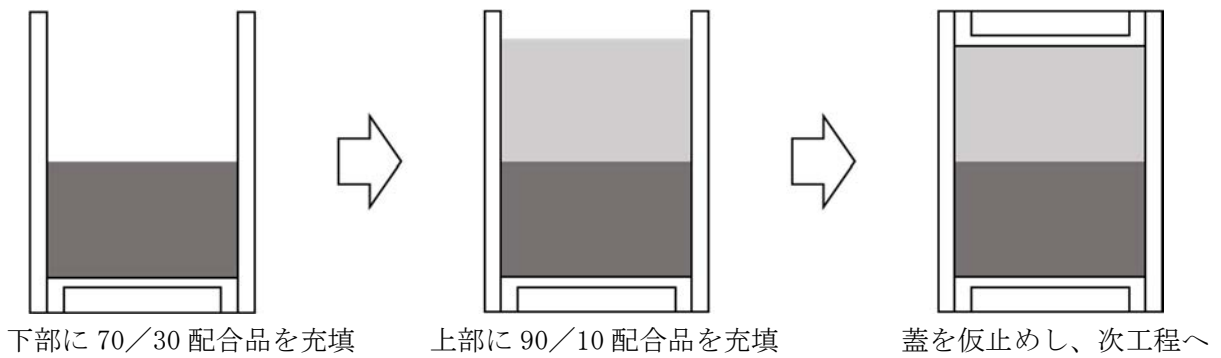


図 3.4-5 充填手順の例



図 3.4-6 使用した HIP 装置 (Dr-HIP) の外観



Nb カプセル (充填前)

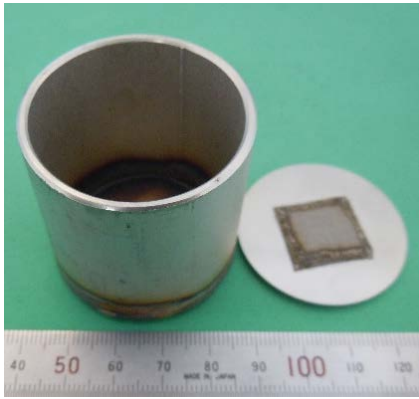


Zr/AgI を充填した状態



前処理工程へ

(1) リファレンス Zr 固化体 (Run-1)



SUS カプセル (充填前)  
(右: 脱気孔付き蓋)

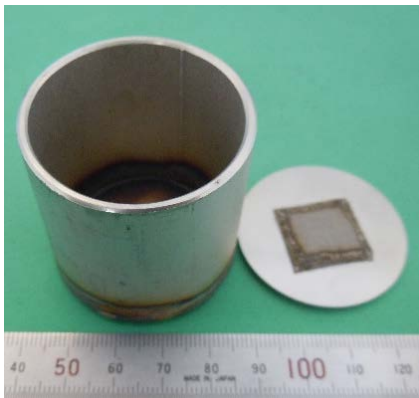


SUS/AgI を充填した状態



前処理工程へ

(2) リファレンス SUS 固化体 (Run-2)



SUS カプセル (充填前)  
(右: 脱気孔付き蓋)



SUS/ALPS 沈殿系模擬廃棄物を  
充填した状態



前処理工程へ

(3) ALPS 沈殿系模擬廃棄物+SUS 固化体 (Run-3)

図 3.4-7 カプセルへの試薬の充填工程



真空加熱脱気容器



真空加熱脱気時の様子



真空加熱脱気後の Nb カプセル



EB 溶接装置の外観



EB 溶接後の Nb カプセル

図 3.4-8 Nb カプセルを用いた固化体作製工程の例





SUS カプセルの外観 (Run-2)  
(真空加熱脱気後)



SUS カプセルの外観 (Run-3)  
(真空加熱脱気前、脱気管付き蓋溶接後)



SUS カプセルの外観 (Run-3)  
(真空加熱脱気後)

図 3. 4-9 SUS カプセルを用いた固化体作製工程の例

作製した各固化体について外観及び切断後の断面写真を図 3. 4-10、図 3. 4-11、図 3. 4-12、図 3. 4-13 に示す。また、図 3. 4-11 に切断後およそ 2 週間経過した Zr 固化体 (Run-1) の断面を示す。カプセル下半分 (Zr/AgI=70/30) において時間経過に伴って膨れが認められた。HIP 焼結時に AgI と Zr が反応し、Zr 金属の変質や I が I<sub>2</sub>等の形で一部遊離するなどが考えられることから、詳細な分析が求められる。なお、このような反応・変質は AgI 含有量の多いカプセル下半分 (30 wt%) で顕著であり、AgI 含有量の少ないカプセル上半分 (10 wt%) ではそれほどでもないことから、Zr マトリクスへの AgI 混合割合を少なくすることで反応・変質を回避し、健全な固化体が作製できる可能性がある。



図 3.4-10 Zr 固化体の HIP 処理後写真 (Run-1)





図 3.4-11 切断後およそ2週間経過したZr固化体のHIP処理後写真 (Run-1)



図 3.4-12 SUS 固化体の HIP 処理後写真 (Run-2)



図 3.4-13 ALPS 沈殿系模擬廃棄物固化体の HIP 処理後写真 (Run-3)

### 3.4.2 処分概念・安全評価の検討

#### ① TRU 廃棄物の調査

TRU 廃棄物の特徴は、金属や硝酸塩、有機物を含む多種多様の廃棄物が存在することであり、核分裂生成物あるいは放射化生成物である非収着性で易動性の  $^{129}\text{I}$  や  $^{14}\text{C}$  が処分後の安全評価において線量を支配することである。第 2 次 TRU レポート[29]においては、廃棄物の特徴を考慮して 4 つのグループに振り分けている。表 3.4-2 に廃棄体のグルーピングを示す。また、表 3.4-2 に示した各廃棄体グループに対する人工バリア構成を表 3.4-3 に示す。

表 3.4-2 廃棄体のグルーピング  
([29]から引用)

グループ	主な廃棄体	廃棄体発生量	グルーピングの根拠
1	廃銀吸着材のセメント混練固化体	318 m <sup>3</sup>	人工バリア、天然バリアへの収着性が低い <sup>129</sup> I を多く含む廃棄体
2	ハル・エンドピースの圧縮体、セメント固化体	6732 m <sup>3</sup>	人工バリア、天然バリアへの収着性が低い <sup>14</sup> C を多く含み、発熱量の比較的大きい廃棄体
3	低レベル濃縮廃液のアスファルト固化体及びモルタル充填固化体など	6175 m <sup>3</sup>	硝酸塩を多く含み核種の収着性・溶解度への影響を及ぼす可能性のある廃棄体
4	可、難、不燃性廃棄体のモルタル充填固化体など	13416 m <sup>3</sup>	その他の廃棄体

表 3.4-3 各廃棄体グループに対する人工バリア構成  
([29]から引用)

グループ	略号	廃棄体種類	廃棄体定置領域長さ (m)	廃棄体表面積 (m <sup>2</sup> )	充填材体積 (m <sup>3</sup> )	緩衝材厚さ (m)
1	Gr1-D	200 L ドラム缶	24	624	672	1.0
2	Gr2-C	キャニスタ	720	13824	11016	1.0
	Gr2-B	BNGS 容器	165.3	3042	2332	1.0
3	Gr3-D	200 L ドラム缶	264	9953	24213	なし
	Gr3-X	角型容器	11.2	422	877	なし
	Gr3-B	BNGS 容器	5.7	215	505	なし
4	Gr4-D	200 L ドラム缶	423	15947	38822	なし
	Gr4-X	角型容器	80	3016	5870	なし
	Gr4-B	BNGS 容器	43.7	1647	3721	なし

第2次 TRU レポート[29]における処分概念及び核種移行解析における概念モデル(図 3.4-14、図 3.4-15) を以下にまとめる。

- 地質環境条件：結晶質岩
- 処分施設深度：1000 m
- 定置方法：発熱が比較的小さいため、廃棄体（パッケージ）を集積配置し、隙間をセメント系材料で充填する。

- ソースターム（核種溶出率）：Gr2に属する金属廃棄物に対しては、金属の腐食に伴う核種溶出を想定しているが、その他の廃棄物に対しては瞬時の核種溶出としている。なお、廃棄体容器やパッケージの核種閉じ込め機能は見込んでいない。
- 人工バリア中の移行：
  - 充填材（セメント系材料）：溶解度制限（Gr1及びGr2）及び核種収着による移行遅延を期待している。
  - 緩衝材（Gr1及びGr2）：緩衝材中の核種移行は、拡散が支配的であるものとし、瞬時/可逆を仮定した収着による移行遅延を期待している。また、緩衝材中での溶解度制限は無視することとしている。
  - 掘削影響領域：緩衝材外側へ到達した核種は、掘削影響領域を通過する地下水と瞬時に混合し、その全量が母岩中の亀裂へ流入するものと仮定している。掘削影響領域中での核種移行においては収着などの遅延効果を考慮していない。
- 母岩中の核種移行：人工バリアから移行してきた核種が処分施設周辺の母岩を移行し、断層に至るまでの核種移行について解析している。
- 断層中の核種移行：母岩から移行してきた核種が断層を移行し、最終的に生物圏（帯水層）に至るまでの核種移行を解析している。
- 生活圏での核種移行と被ばく：処分施設から母岩及び断層を経て生活圏（帯水層）に移行してきた核種が最終的に人間の生活環境である地表環境に流入すると想定し、線量換算係数を用いて被ばく線量を評価している。

上記の処分概念で使用する核種移行パラメータの代表例を表 3.4-4 に示す。これらの値を用いて評価された被ばく線量の評価例を図 3.4-16 に示す。このように  $^{129}\text{I}$  が被ばく線量の支配核種となっていることが分かる。

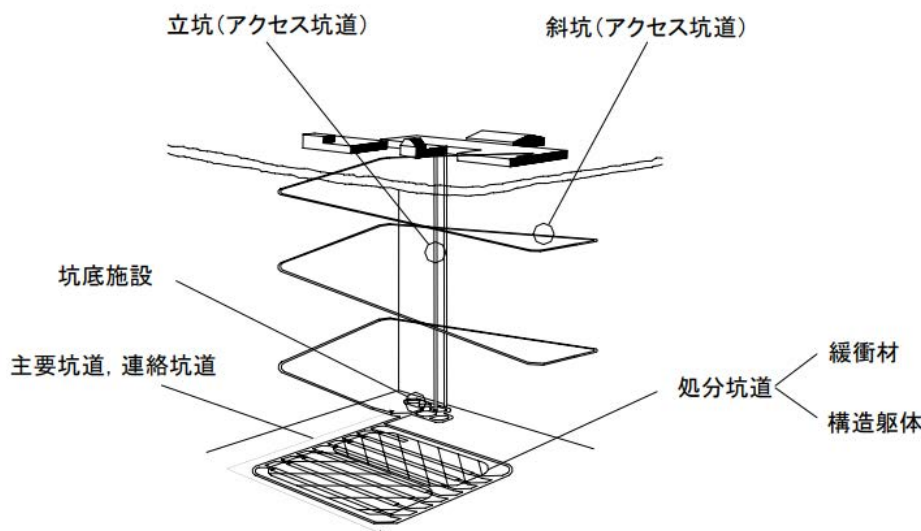


図 3.4-14 TRU 廃棄物の地層処分の概念  
（[29]から引用）



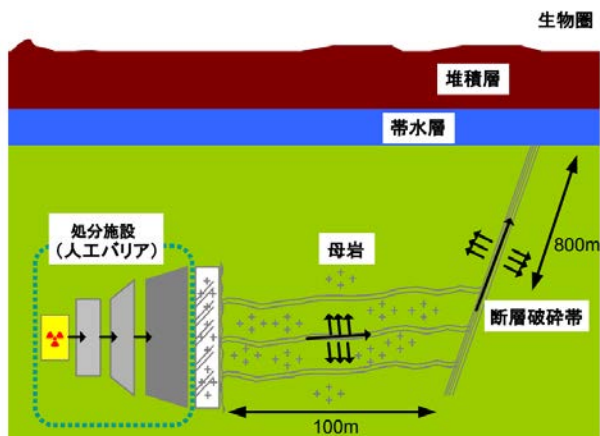


図 3.4-15 TRU 第 2 次取りまとめで考慮されている概念モデル ([29]から引用)

表 3.4-4 核種移行に寄与するパラメータの代表例 (グループ 1) [29]

元素	溶解度 (mol/L)	収着分配係数 $K_d$ ( $m^3/kg$ )		
		セメントへの $K_d$	緩衝材への $K_d$	母岩への $K_d$
C (有機)	可溶性	0.00025	0	0.0001
I	可溶性	0.000125	0	0.0001
Sr	$5 \times 10^{-3}$	0.00125	0.001	0.5
Am	$5 \times 10^{-10}$	0.25	1	5
Tc	$1 \times 10^{-6}$	2.5	1	1

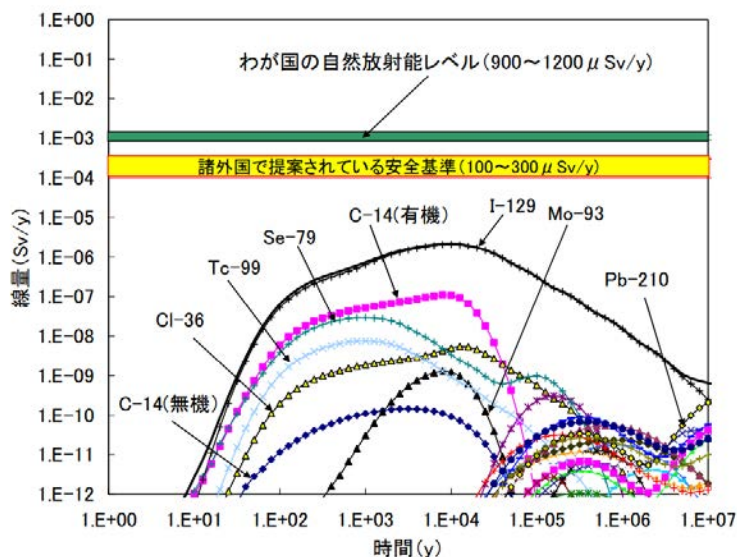


図 3.4-16 TRU 廃棄物処分の核種移行における被ばく線量評価結果 ([29]から引用)



① 中深度処分の調査

中深度処分に関しては、日本原子力学会標準「余裕深度処分の安全評価手法」[35]が2008年に発行されているが、その後、規制機関を中心とした以下の議論や検討が行われてきた。それらの結果を踏まえ、令和3年に原子力規制委員会（NRA）の審査ガイド[36]が発行され、今後、処分の実施に向けた具体的な検討が進むと予測される。

- 原子力規制委員会（NRA）「廃炉等に伴う放射性廃棄物の規制に関する検討チーム 第2回会合」（L1 以外、トレンチやクリアランスなども含む）における説明資料 [37]
- 第2回廃棄物埋設の放射線防護基準に関する検討チーム 配布資料[38]
- 第31回廃炉等に伴う放射性廃棄物の規制に関する検討チーム 配布資料[39]
- 自然放射性核種を含む廃棄物の放射線防護に関する専門研究会シンポジウム「中深度処分に係る規制基準の検討状況について」[40]

中深度処分施設と廃棄体（容器）の例を図 3.4-17 に、公衆の被ばく経路の想定について図 3.4-18 に示す。公衆の被ばく経路は人間侵入及び地下水を介した核種移行シナリオが考慮されているが、その詳細についてはまだ公開されていない。サイトスペシフィックな情報（深度、岩種等）、核種の溶出率、金属容器の閉じ込め機能は加味されるが、地下水シナリオの周辺公衆被ばく経路や評価内容等は低レベル廃棄物の処分（浅地中ピット処分）と類似すると予想される。したがって、TRU 廃棄物や中深度処分など我が国の放射性廃棄物の処分概念や安全評価については類似点があることから、1F 事故由来の廃棄物についても、適切な埋設環境や廃棄体（固化体）を選定することにより、同様の処分概念や安全評価が適用できる可能性がある。

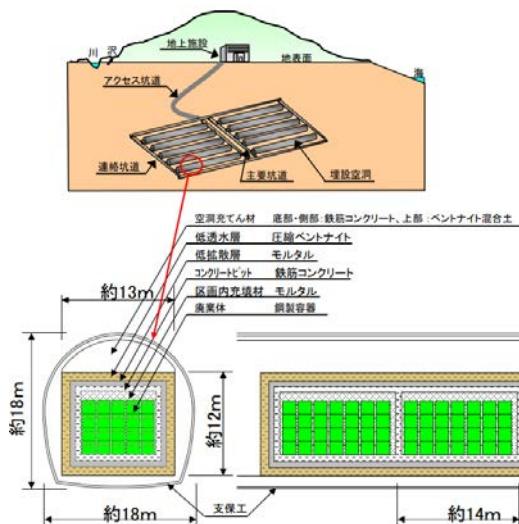


図 3.4-17 中深度処分施設と廃棄体（容器）の例  
（[37]から引用）

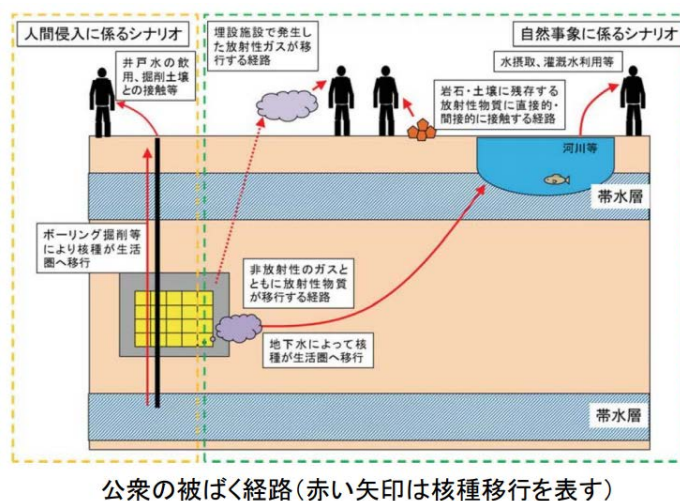


図 3.4-18 中深度処分における公衆の被ばく経路の考え方  
([38]から引用)

③ 1F 事故由来の核種インベントリ及びハイブリッド固化体発生量の推定

1F 事故時の燃料の利用情報を表 3.4-5 に示す[41]。燃料の組成や照射条件を表 3.4-6 に示す。3 号機の UO<sub>2</sub> 量は、MOX 燃料の装荷量を 32 体[42]とここでは仮定し、総体数 (566 体) との比率から、総 UO<sub>2</sub> 量 (107 t) のうち 101 t を UO<sub>2</sub> 燃料、6 t を MOX 燃料とした。<sup>235</sup>U の濃縮度や Pu 富化度は実績などを勘案して設定した。

1F 1~3 号機の核種インベントリの時間変化を図 3.4-19 に示す。事故時の I 量は元素換算で 38.4 kg、そのうち <sup>129</sup>I は 1.84×10<sup>11</sup> Bq であった。この I をすべて AgI として回収し、ハイブリッド固化体を作製した場合の廃棄物発生量を以下の式(3.4-1)と式(3.4-2)により求めた。

$$N_{\text{hybrid}} = \frac{W_{\text{total\_AgI}}}{W_{\text{AgI per hybrid}}} \quad \text{式(3.4-1)}$$

$$W_{\text{AgI per hybrid}} = \frac{\rho_{\text{Zr}} \times \rho_{\text{AgI}} \times V}{\rho_{\text{AgI}} \times \left(\frac{1}{x} - 1\right) + \rho_{\text{Zr}}} \quad \text{式(3.4-2)}$$

$N_{\text{hybrid}}$  : ハイブリッド固化体発生量 (体)

$W_{\text{total\_AgI}}$  : 1F サイトに存在するヨウ化銀の総重量 (g)

$W_{\text{AgI per hybrid}}$  : ハイブリッド固化体 1 本あたりに含まれる AgI の量 (g)

$\rho_{\text{Zr}}$  : Zr の密度 [g/cm<sup>3</sup>]       $\rho_{\text{AgI}}$  : AgI の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$V$  : ハイブリッド固化体の体積 (cm<sup>3</sup>)

$x$  : ハイブリッド固化体中の AgI の含有率 (wt%)

例えば、廃棄体サイズを直径 40 cm、高さ 40 cm の円柱形とし、マトリクスを Zr、AgI の含有率を 10 wt% とすると、ハイブリッド固化体の発生本数は 2.21 体となる。

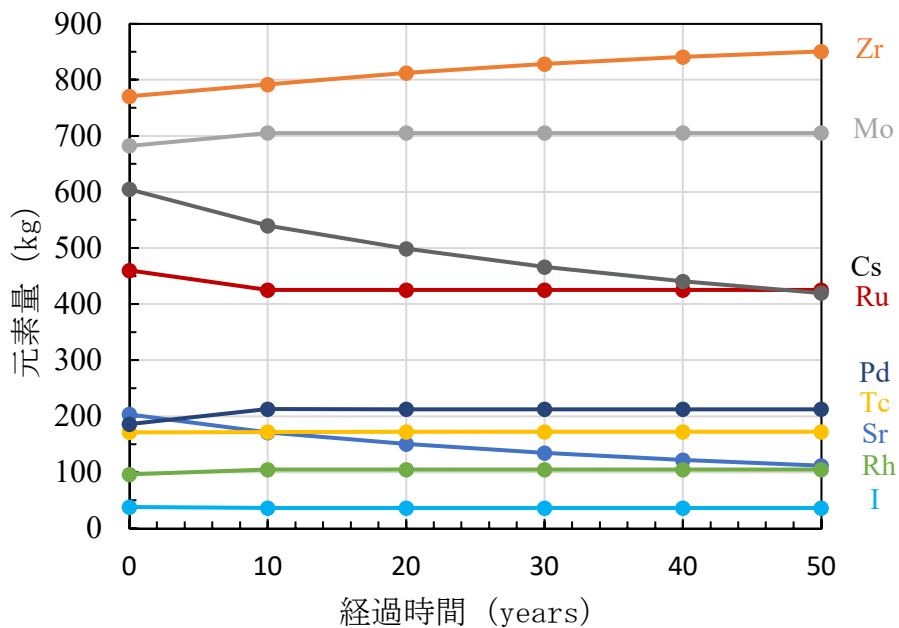
表 3.4-5 1F 事故時の燃料情報[41]

	1F		
	1 号機	2 号機	3 号機
炉型	BWR	BWR	BWR
平均燃焼度 (GWd/tHM)	26	23	22
使用済燃料 (体)	392	615	566
UO <sub>2</sub> 量 (t)	77	107	107

表 3.4-6 1F 事故時の燃料の照射計算条件

	1F			
	1 号機	2 号機	3 号機	
燃料	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	MOX
平均燃焼度 (GWd/tHM)	26	23	22	22
<sup>235</sup> U 濃縮度 (wt%)	3.6	3.6	3.6	1.1
核分裂性 Pu 富化度 (wt%)	-	-	-	3.7
ライブラリ	BS340J40	BS340J40	BS340J40	BS2M044SJ40
UO <sub>2</sub> 量 (t)	77	107	101.0	6.0

(a)



(b)

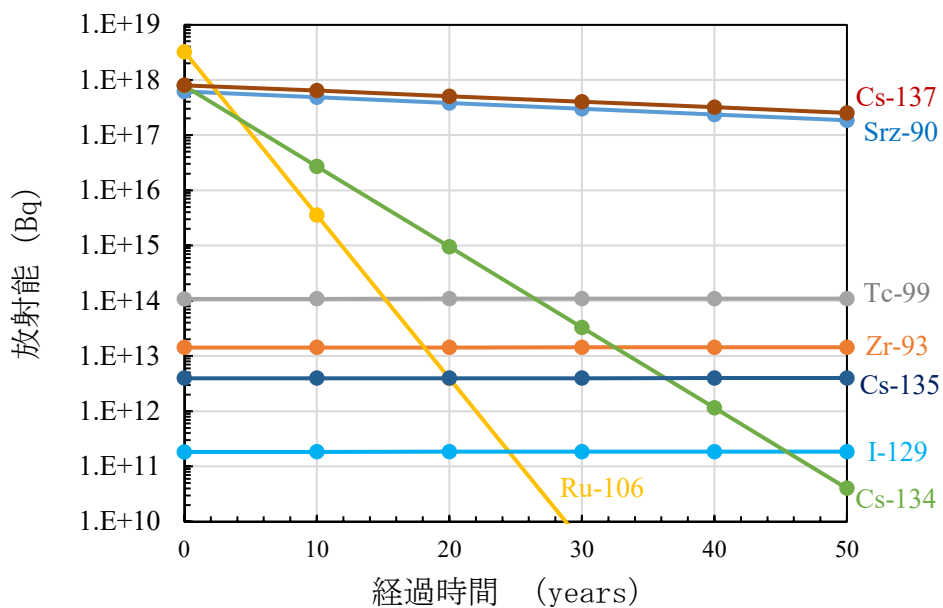


図 3.4-19 1F 1~3号機の核種インベントリの時間変化  
(a) 各元素の重量、(b) 核種の放射能

### 3.4.3 まとめ

- ・ AgI を 1 次固化体とし、Zr 粉末と SUS 粉末をマトリクスとしたリファレンスとなるハイブリッド固化体と、ALPS 沈殿系模擬廃棄物を 1 次固化体とし、SUS 粉末をマトリクスとしたハイブリッド固化体を作製した。切断後およそ 2 週間経過した Zr 固化体では、AgI の割合が多いカプセル下半分に膨れが認められた。加熱時に AgI と Zr が反応したと考えられる。

AgI と Zr の混合割合によって内部の圧力に歪みが生じることから、1 次固化体の AgI との反応性や混合割合といった関係性を踏まえた条件設定が必要である。一方、SUS マトリクスについては健全な固化体を作製できたと推察される。ALPS 沈殿系模擬廃棄物固化体については脱水乾燥後、AgI を 1 次固化体としたものと同じ処理条件の下、HIP 処理した。今後、固化体の断面について EPMA 分析等により元素分布や化学状態を把握し、1 次固化体、マトリクスとカプセルとの相互影響を踏まえて、特に HIP 処理温度や混合割合について調整していくことが必要である。

- ・ 処分概念・安全評価の検討では、放射性 I 等を含む廃棄物処分の参考事例として TRU 廃棄物や中深度処分の既往の処分技術について調査した。具体的には、地質環境条件、人工バリア構成、核種移行パラメータについて整理した結果、1F 由来の廃棄物へ適用できる可能性が示唆された。更に、1F 事故時の燃料に含まれる I 量を評価し、ハイブリッド固化を仮定すると、その発生量は非常に少ないことが分かった。

### 3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間並びに CLADS 等との連携を密にして、研究を進めた。研究推進のために、月に 1 度の定例会をオンラインで実施した。プログラムオフィサー (PO) 中間報告会については対面にて行った。また、富岡町の CLADS の実験装置を利用したデータ取得も実施した。東北大学 CYRIC や ELPH での照射実験では東京工業大学実施者と東北大学実施者で協力して実験を行った。放射光 XAFS については、実施者の原子力機構、東京工業大学、岡山理科大学で協力して XAFS 実験を行った。京都大学化学研究所の TEM 測定は、東京工業大学が現地での実験を行い、オンラインで岡山理科大学が協力して実験を行った。

#### 4. 結言

初年度である令和3年度は、本事業開始に先立ち合成実験、照射実験、放射光実験環境の構築と実験、計算検討を開始した。SPSマトリクス試料の選定、第一原理計算による物性値の評価とメカニズム検証、既往文献をベースとした浸出モデルに関する検討、リファレンスのハイブリッド固化体の作製など、順調に事業が進捗している。以下に再度、主要な成果と今後の検討について総括する。

##### (1) 1次固化体合成と核種浸出性に関する研究

###### ① 1次固化体の合成と物性評価

1F汚染水処理で発生したスラッジ廃棄物を想定し、過去の研究の知見も反映させてリン酸塩固化体や圧密体を作製した。また、難固定核種であるI固化体としてI-CaHAPを合成した。マトリクス材料をいくつか変えてSPS法による固化体合成を行い、材料適合性や圧密状態など基本的な物性に及ぼす影響を調査した。令和4年度も多様な難固定性核種の固化体合成や物性評価を継続する。

###### ② 核種浸出性の評価

多様な試料について浸出試験を行う手順と環境を整備した。(1)①で合成した粉末ないしはペレット化した固化体に対し、蒸留水による浸出試験を行ったところ、例えば1次固化体としてALPS沈殿系廃棄物のリン酸塩固化体について、SPS処理による安定化により、核種浸出が抑えられることが分かった。令和4年度は浸出データと構造との相関や、長期安定性評価に資する評価方法の検討も進める。

###### ③ 放射線影響の解明（再委託先：東北大学）

電子線照射のためにELPHの大強度電子線形加速器ビームライン末端に取り付ける冷却機構付きの電子線照射装置を作製した。約10 MeV電子線による予備照射を行い、試料の温度変化から熱負荷を抑える照射条件を決定した。さらにPHITSコードを用いて電子線が照射系でどのように振る舞うかのシミュレーションも行った。 $\alpha$ 粒子照射のために東北大学CYRICの930型AVFサイクロトロンビームライン末端に取り付ける $\alpha$ 粒子照射チェンバーを作製した。SRIMコードとエネルギー減衰材(Cu)を用いて試料に入射する $\alpha$ 粒子エネルギーを調整しながら、低融点金属をターゲットとした予備照射を行い、熱負荷を抑える照射条件を決定した。実際に合成グループから提供された試料を用いた照射を行い、照射試料中の残留放射能等についての検討を行った。令和4年度も照射実験を継続するとともに、更に照射後の分析についても検討を進展させる。

##### (2) 固化体の構造、物性評価

###### ① 1次固化体の構造解析（再委託先：岡山理科大学）

構造解析のためのリファレンス固化体として、1F汚染水処理で発生したスラッジ廃棄物を想定し、東京工業大学で作製したALPS沈殿系廃棄物リン酸塩固化体をSPSにより加圧焼結した。作製したリファレンス固化体について構造解析を行い、通常の常圧焼結と比較した際の生成相及び緻密化挙動の相違点を調査し、更には焼結温度と密度の関係性について整理した。その結果、SPSを用いることでリン酸塩固化体の結晶化温度は減少し、それに伴い従来よりも低温で



緻密化（減容化）することが分かった。また、STEM 及び EDS を用いた微構造評価により、リン酸塩固化体中の Eu などの RE は主に非晶質領域に分布することが判明し、最適な観察・分析条件についても新たな知見が得られた。令和 4 年度は更に、合成される多様な固化体について、また、浸出後の試料、SPS や HIP 処理した試料について構造解析を進展させる。

#### ② 放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析（連携先：原子力機構）

SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL22XU にて、透過法及び蛍光法による硬 X 線 XAFS を測定するための機器調整及び条件検討を行った。透過法は試料前後にタンデムに配置した電離箱によって、蛍光法は光軸に対し 90 度の位置に配置した多素子検出器によって計測を行った。標準物質にはヨウ素酸塩などいくつかの I 化合物とランタノイド硝酸塩などを用いた。各検出器が最適な感度で計測できるよう、試料濃度に応じて入射光強度や検出器の設定を調整し、透過法、蛍光法ともに良好な XAFS スペクトルを取得できることを確認した。令和 4 年度は各拠点で作製、処理された試料の分析を本格化させ、メカニズム解明に関する検討を進展させる。

### (3) 固化体計算と溶出モデルの検討

#### ① 計算科学を用いた 1 次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明

既往の I 化合物及び An 廃棄体に関する第一原理計算論文を基に、計算条件等を検討し、一般的な DFT により十分な精度で物性値を評価できることを確認した。また、既往の 1 次固化体である AgI について、Ag 及び I の欠陥生成エンタルピーを評価した。アクセプターが共存する環境下において、I 欠陥はできやすく、AgI 中への I の固定化は、還元雰囲気下の方が有利であることが示唆された。更に、Ag を金属で固め込むことを想定して、Zr 金属、Zr-Ag 2 元系合金について、MD 計算を実施し、自己拡散及び相互拡散挙動を評価した。令和 4 年度は更に、多様な廃棄物、マトリクス材料を想定した多様な計算を実施し、ハイブリッド固化体に適した系の選定に資する検討を実施する。

#### ② 溶出モデルの検討

論文や報告書から既往のガラス固化体やその他廃棄体の溶出モデルに関する報告を整理し、実験検討結果を踏まえて考察を行った。令和 4 年度は更に、取得する浸出試験データなども反映させ、廃棄物の長期安定性評価に資する考察を深める。

### (4) 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討（再委託先：原環センター）

#### ① ハイブリッド化の検討

リファレンスとなる 1 次固化体は、化学的安定性や廃棄物含有率等を考慮して AgI とした。金属マトリクスは低酸素である処分環境での耐食性の観点から、Zr 及び SUS とした。HIP により試作したハイブリッド固化体は、Zr+AgI、SUS+AgI、更に、SUS+リン酸塩鉱物の 3 種類であり、Zr は AgI 含有率に課題があったが、SUS は稠密なマトリクスのインゴット化により目的の固化体を得られた。得られた固化体を各拠点に送付した。令和 4 年度は更に、多様な廃棄物やマトリクス材料における HIP 試料を作製し、各拠点に送付して分析を進める。

② 処分概念・安全評価の検討

具体的には、地質環境条件、人工バリア構成、核種移行パラメータ等について整理した。特に、廃棄物（廃棄体）による核種閉じ込め機能の有無及び陰イオン核種に対する収着分配係数が小さく設定されていること（低収着性）が、処分の安全機能の確保において重要であることを確認した。令和4年度は廃棄体のインベントリや発熱等を考慮した処分概念（人工バリア構成や処分環境条件）を仮定し、地下水移行シナリオに基づいた安全評価解析を実施することで、廃棄体（固化体）性能と処分の安全性の関係を予備的に評価する予定である。

(5) 研究推進

研究推進のために、月に1度の定例会や必要な議論をオンライン中心に実施した。また、富岡町のCLADSの実験装置を利用したデータ取得も実施した。令和4年度も、研究進捗に応じて実験設備を利用して研究進捗に役立てる。

以上、3ヵ年計画の1年目である令和3年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

## 参考文献

- [1] 廃炉環境国際共同研究センター, 東京工業大学, アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発 (委託研究); 令和 2 年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, JAEA-Review 2021-077, 2022, 217p, <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-077>.
- [2] Muhmood ul Hassan and Ho Jin Ryu, Cold Sintering and Durability of Iodate-Substituted Calcium Hydroxyapatite (IO-HAp) for the Immobilization of Radioiodine, *Journal of Nuclear Materials*, vol.514, 2019, pp.84-89, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.11.024>.
- [3] Coulon, A. et al., Key Parameters for Spark Plasma Sintering of Wet-precipitated Iodate-substituted Hydroxyapatite, *Journal of the European Ceramic Society*, vol.36, no.8, 2016, pp.2009-2016, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.041>.
- [4] American Nuclear Society, Measurement of the Leachability of Solidified Low Level Radioactive Wastes by a Short - Term Test Procedure, ANSI/ANS-16.1-1986: American Nuclear Society, La Grange Park IL, 1986.
- [5] 稲垣八穂広ら, 高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究—現状と信頼性向上にむけて—, 原子力バックエンド研究, vol.10, no.1-2, 2004, pp.69-84, <https://doi.org/10.3327/jnuce.10.69>.
- [6] Sato, T., Iwamoto, Y., Hashimoto, S., Ogawa, T., Furuta, T., Abe, S., Kai, T., Tsai P.-E., Matsuda, N., Iwase, H., Shigyo, H., Sihver, L. and Niita, K., Features of Particle and Heavy Ion Transport Code System (PHITS) Version 3.02, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol.55, no.6, 2018, pp.684-690, <https://doi.org/10.1080/00223131.2017.1419890>.
- [7] Ziegler, J. F., Ziegler, M. D., Biersack, J. P., SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter (2010), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol.268, no.11-12, 2010, pp.1818-1823, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>.
- [8] Blöchl, P. E., Projector Augmented-wave Method, *Phys. Rev. B*, vol.50, 1994, p.17953, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [9] Perdew, J. P. et al., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, vol.77, 1996, p.3865, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [10] Amrani, B. et al., Structural, Electronic and Optical Properties of AgI under Pressure, *Phys. Lett. A*, vol.372, no.14, 2008, pp.2502-2508, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2007.12.004>.
- [11] Kuo, E. Y. et al., Radioactive Iodine-129 Capture in Mixed Cation Sodalites: *ab initio* Modelling, *MRS Adv.*, vol.3, 2018, pp.1105-1110, <https://doi.org/10.1557/adv.2018.249>.
- [12] Yagoub, R. et al., High Pressure-induced Phase Transitions in AgI Semiconducting Compound up to 1 Mbar, *Comput. Cond. Matter*, vol.23, 2020, p.e00452, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00452>.

- [13] Wang, W. et al., Novel AgI/BiSbO<sub>4</sub> Heterojunction for Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants under Visible Light: Interfacial Electron Transfer Pathway, DFT Calculation and Degradation Mechanism Study, *J. Hazard. Mater.*, vol. 410, 2021, p. 124948, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124948>.
- [14] Blaha, P. et al., WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids, *J. Chem. Phys.*, vol. 152, 2020, p. 074101, <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- [15] The Elk Code, <https://elk.sourceforge.net/> (参照 : 2022 年 4 月 1 日) .
- [16] Kresse, G. et al., Efficient Iterative Schemes for *ab initio* Total-energy Calculations Using a Plane-wave Basis Set, *Phys. Rev. B*, vol. 54, 1996, p. 11169, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [17] Clark, S. J. et al., First Principles Methods Using CASTEP, *Z. Kristallogr.*, vol. 220, 2005, pp. 567-570, <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [18] Giannozzi, P. et al., QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-source Software Project for Quantum Simulations of Materials, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, 2009, p. 395502, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [19] Hull, S. et al., Pressure-induced Phase Transitions in AgCl, AgBr, and AgI, *Phys. Rev. B*, vol. 59, 1999, p. 750, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.750>.
- [20] Haynes, W. M. Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 94th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2013, ISBN: 1466571152, 9781466571150.
- [21] Janak, J. F., Proof that  $\partial E / \partial n_i = \epsilon$  in Density-functional Theory, *Phys. Rev. B*, vol. 18, 1978, p. 7165, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.7165>.
- [22] Laks, D. B. et al., Native Defects and Self-compensation in ZnSe, *Phys. Rev. B*, vol. 45, 1992, p. 10965, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.10965>.
- [23] Buckingham, R. A., The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon, *Proc. Roy. Soc. A*, vol. 168, 1938, p. 264, <https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0173>.
- [24] Niu, H. et al., *Ab initio* Based Interionic Potential for Silver Iodide, *Solid State Ionics*, vol. 325, 2018, pp. 102-111, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.027>.
- [25] Foiles, S. M. et al., Embedded-atom-method Functions for the Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and Their Alloys, *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, 1986, p. 7983, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7983>.
- [26] Kang, K. H. et al., Atomistic Modeling of the Cu-Zr-Ag Bulk Metallic Glass System, *Scripta Mater.*, vol. 61, no. 8, 2009, pp. 801-804, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.07.002>.
- [27] Glass, C. W. et al., USPEX-Evolutionary Crystal Structure Prediction, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, no. 11-12, 2006, pp. 713-720, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.07.020>.

- [28] Rimstidt, J. D., Barnes, H. L., The Kinetics of Silica-water Reactions, *Geochem. Cosmochim. Acta*, vol.44, no.11, 1980, pp.1683-1699, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90220-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90220-3).
- [29] 核燃料サイクル開発機構, 電気事業連合会, TRU 廃棄物処分技術検討書－第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ－, JNC TY1400 2005-013, 2005, 590p.
- [30] Grambow, B., Nuclear Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model and Application, Report to JSS Project Phase IV, 87-02, 1987, 121p.
- [31] Shoesmith, D., and Zagidulin, D., The Corrosion of Zirconium under Deep Geologic Repository Conditions, *J. Nucl. Mater.*, vol.418, no.1-3, 2011, pp.292-306, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.07.028>.
- [32] Necib, S. et al., Overview of  $^{14}\text{C}$  Release from Irradiated Zircalloys in Geological Disposal Conditions, *Radiocarbon*, vol.60, no.6, 2018, pp.1757-1771, <https://doi.org/10.1017/RDC.2018.137>.
- [33] Hillner, E., Corrosion of Zirconium-based Alloys: An Overview, United States, <https://doi.org/10.1520/STP35573S>.
- [34] Sakuragi, T. et al., Study of Stainless Steel Corrosion by Hydrogen Measurement under Deoxygenated, Low-temperature and Basic Repository Conditions, *Prog. Nucl. Energ.*, vol.87, 2016, pp.26-31, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.10.008>.
- [35] 日本原子力学会, 原子力学会標準: 余裕深度処分の安全評価手法: 2008, 2009, 170p.
- [36] 原子力規制庁, 第二種廃棄物埋設及びクリアランスに係る関係規則等の改正及び中深度処分に係る審査ガイドの策定 (令和3年9月29日), <https://www.nsr.go.jp/data/000366079.pdf> (参照: 2022年4月1日).
- [37] 原子力規制委員会, 第2回廃炉等に伴う放射性廃棄物の規制に関する検討チーム会合 (平成27年2月12日), [https://www.nra.go.jp/disclosure/committee/youshikisya/hairo\\_kisei/20150212.html](https://www.nra.go.jp/disclosure/committee/youshikisya/hairo_kisei/20150212.html) (参照: 2022年4月1日).
- [38] 原子力規制庁, 第2回廃棄物埋設の放射線防護基準に関する検討チーム, 資料2-1 廃棄物埋設の規制体系及び中深度処分の規制期間終了後の防護基準について (平成28年6月9日), <https://www.da.nra.go.jp/file/NR000026662/000153081.pdf> (参照: 2022年4月1日).
- [39] 原子力規制庁, 第31回廃炉等に伴う放射性廃棄物の規制に関する検討チーム (平成30年7月17日), [https://www.nra.go.jp/disclosure/committee/youshikisya/hairo\\_kisei/00000032.html](https://www.nra.go.jp/disclosure/committee/youshikisya/hairo_kisei/00000032.html) (参照: 2022年4月1日).
- [40] 山田憲和, 中深度処分に係る規制基準の検討状況について, 自然放射性核種を含む廃棄物の放射線防護に関する専門研究会シンポジウム, 2018年9月20日.
- [41] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構, 東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2017, 2017年8月31日, [https://dd-ndf.s2.kuroco-edge.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20170831\\_SP2017FT.pdf](https://dd-ndf.s2.kuroco-edge.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20170831_SP2017FT.pdf) (参照: 2022年4月1日).

- [42] 東京電力ホールディングス，プレスリリース 2010 年，定期検査中の福島第一原子力発電所 3 号機の発電開始について（平成 22 年 9 月 23 日），  
<https://www.tepco.co.jp/cc/press/10092301-j.html>（参照：2022 年 4 月 1 日）。





