

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4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)

-FY2022 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

September 2024

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

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 研究開発推進部 科学技術情報課  
〒 319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49  
E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto: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 Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan  
E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto: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4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

(2024年3月19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4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 (以下、「1F」という) の廃炉等をはじめとし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、令和3年度に採択された研究課題のうち、「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4年度分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。

2 年目の令和4年度は、1F 模擬廃棄物の合成実験、各種放射線照射実験、浸出試験、ハイブリッド固化体の構造解析、固化元素の電子状態変化の放射光分析を行った。種々の計算で I 固化体の固溶エネルギー、マトリクスと 1 次固化体との相互作用を解明した。実験と計算検討により、ヨウ素廃棄物にはマトリクスとして SUS が適すると結論付けた。ハイブリッド固化体からの核種移行、被ばく線量に対する人工バリア、天然バリア機能の感度解析により、廃棄体寿命を長くすることが長半減期かつ難固定性の I-129 には効果的であることが明らかとなった。以上により、廃棄物合成から廃棄物処分時の安全評価までの結節が達成された。

---

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)

— FY2022 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 March 19, 2024)

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 FY2022.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (hereafter referred to “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 FY2022.

The present study aims to establish the rational waste disposal concept of a variety of wastes generated in 1F based on the hybrid-waste-solidification by the Hot Isostatic Press (HIP) method. The ceramics form with target elements, mainly iodine, which is difficult to immobilize, and Minor actinides such as Am, an alpha-emitter and heat source, are HIPed with well-studied materials such as SUS and zircaloy, which make the long-term stability evaluation and safety assessment possible. In 2022, the second year of the project, we conducted synthesis of 1F simulated wastes, irradiation experiments with  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ , leaching tests, structural analysis of hybrid solidified products, and synchrotron radiation analysis of electronic state changes of solidified elements. Various calculations were performed to elucidate the solid solution energy of the Iodine-solidified product and the interaction between the matrix and the primary solidified product. From the experimental and computational investigations, it was concluded that SUS is suitable as a matrix for iodine waste. Sensitivity analysis of the barrier functions to radionuclide migration from the hybrid-solidified wastes and radiation dose revealed that increasing the waste lifetime is effective for I-129. The connected discussion from waste synthesis to safety assessment during waste disposal.

Keywords: Hybrid-waste-solidification, Iodine, Minor Actinides, Long-term stability, Spark Plasma Sintering, 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
6. 令和 4 年度 採択課題 .....	12
付録 成果報告書 .....	15

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
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
Appendix Result Report .....	15

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

6. 令和4年度 採択課題

令和4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4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 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）

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4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
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と $\gamma$ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
$\alpha$ 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学

課題名	研究代表者	所属機関
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

## 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
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和4年度分の研究成果について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 4 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 R04I033)

成果報告書

令和 5 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4年度分の研究成果を取りまとめたものである。



目次

概略	ix
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4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. 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（令和3年度～令和4年度）	3-1
3.1.2 核種浸出性の評価（令和3年度～令和4年度）	3-5
3.1.3 放射線影響の解明（再委託先：東北大学）（令和3年度～令和4年度）	3-13
3.1.4 まとめ	3-19
3.2 固化体の構造、物性評価	3-20
3.2.1 1次固化体の構造解析（再委託先：岡山理科大学）（令和3年度～令和4年度）	3-20
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）（令和3年度～令和4年度）	3-32
3.2.3 まとめ	3-45
3.3 固化体計算と溶出モデルの検討	3-46
3.3.1 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 （令和3年度～令和4年度）	3-46
3.3.2 溶出モデルの検討（令和3年度～令和4年度）	3-53
3.3.3 まとめ	3-54
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）	3-55
3.4.1 ハイブリッド固化体の検討（令和3年度～令和4年度）	3-55
3.4.2 処分概念・安全評価の検討（令和3年度～令和4年度）	3-60
3.4.3 まとめ	3-80
3.5 研究推進	3-82
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

研究代表者

国立大学法人東京工業大学

准教授

中瀬 正彦

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

研究員

針貝 美樹

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 3.1.2-1	粉末の I-CaHAP の I の浸出挙動	...	3-6
表 3.1.2-2	MCC-1 に準拠した浸出実験の結果	...	3-7
表 3.1.2-3	ANSI に準拠した浸出実験の結果	...	3-10
表 3.1.2-4	電子線ならびに $\gamma$ 線照射による I の脱離	...	3-10
表 3.1.2-5	$\gamma$ 線照射後の試料による浸出実験の様子 (500 kGy)	...	3-11
表 3.1.2-6	$\gamma$ 線照射による I の浸出指数	...	3-12
表 3.1.3-1	計算に使用した An	...	3-17
表 3.4.1-1	1 次固化体と固化体組成条件	...	3-57
表 3.4.2-1	セルの状態変数	...	3-61
表 3.4.2-2	計算パラメータ	...	3-63
表 3.4.2-3	計算ケース一覧	...	3-63
表 3.4.2-4	1F 事故時の燃料情報	...	3-71
表 3.4.2-5	1F 事故時の燃料の照射計算条件	...	3-71
表 3.4.2-6	TRU 廃棄物におけるグルーピング	...	3-73
表 3.4.2-7	グループ 1 の人工バリア構成	...	3-73
表 3.4.2-8	TRU レポートにおける処分概念 (リファレンスケース)	...	3-74

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	...	1-2
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. 1-1	La、Nd モナザイトの合成：(1) 試薬の硝酸塩、(2) モナザイト沈殿	...	3-3
図 3. 1. 1-2	沈殿法で合成した La モナザイトの XRD パターン	...	3-3
図 3. 1. 2-1	粉末の I-CaHAP の I の浸出挙動	...	3-6
図 3. 1. 2-2	MCC-1 に準拠した浸出実験時の I-CaHAP 成型体の様子	...	3-7
図 3. 1. 2-3	MCC-1 に準拠した浸出実験の様子（インキュベーター内に静置）	...	3-7
図 3. 1. 2-4	MCC-1 に準拠した浸出実験の結果	...	3-7
図 3. 1. 2-5	I-CaHAP の浸出試験の様子：（上）pH 8、（下）蒸留水	...	3-9
図 3. 1. 2-6	超純水、pH 8 からの I 浸出実験結果	...	3-9
図 3. 1. 2-7	L 値を導出するための規格化浸出率のグラフ	...	3-10
図 3. 1. 2-8	規格化浸出率に及ぼす $\gamma$ 線吸収線量の影響	...	3-11
図 3. 1. 3-1	電子線照射チェンバー：(a) 令和 3 年度作製、(b) 令和 4 年度作製	...	3-14
図 3. 1. 3-2	令和 4 年度に作製した電子線照射チェンバーの概略図	...	3-14
図 3. 1. 3-3	$\alpha$ 粒子ビーム照射セットアップの概略図	...	3-16
図 3. 1. 3-4	ガラス固化体 1 本相当に含まれる $\alpha$ 放射能	...	3-17
図 3. 1. 3-5	ガラス固化体 1 本相当あたりの $\alpha$ 壊変の積算	...	3-18
図 3. 1. 3-6	1 mm <sup>3</sup> あたりの $\alpha$ 壊変の積算	...	3-18
図 3. 2. 1-1	SPS 装置を用いたハイブリッド固化体合成の模式図	...	3-20
図 3. 2. 1-2	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩を 1 次固化体としたハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真	...	3-21
図 3. 2. 1-3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-21
図 3. 2. 1-4	TiO <sub>2</sub> マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像及び元素分析結果	...	3-21
図 3. 2. 1-5	YSZ マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-22
図 3. 2. 1-6	SUS マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-22
図 3. 2. 1-7	Cu (30 wt%) マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-22
図 3. 2. 1-8	Cu (10 wt%) マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-22
図 3. 2. 1-9	Zr マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-22
図 3. 2. 1-10	Al マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像及び元素分析結果	...	3-22
図 3. 2. 1-11	AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩を 1 次固化体としたハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真	...	3-23
図 3. 2. 1-12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> マトリックス中の AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-23
図 3. 2. 1-13	TiO <sub>2</sub> マトリックス中の AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-23
図 3. 2. 1-14	YSZ マトリックス中の AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-24

図 3.2.1-15	SUS マトリックス中の AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像	...	3-24
図 3.2.1-16	AgI を 1 次固化体としたハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真	...	3-24
図 3.2.1-17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> マトリックス中の AgI の SEM 像	...	3-25
図 3.2.1-18	TiO <sub>2</sub> マトリックス中の AgI の SEM 像	...	3-25
図 3.2.1-19	YSZ マトリックス中の AgI の SEM 像	...	3-25
図 3.2.1-20	ZrO <sub>2</sub> マトリックス中の AgI の SEM 像	...	3-25
図 3.2.1-21	Cu マトリックス中の AgI の SEM 像	...	3-25
図 3.2.1-22	Fe マトリックス中の AgI の SEM 像	...	3-25
図 3.2.1-23	Al マトリックス中の AgI の SEM 像及び元素分析結果	...	3-25
図 3.2.1-24	I-CaHAP を 1 次固化体としたハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真	...	3-26
図 3.2.1-25	SUS マトリックス中の I-CaHAP の SEM 像	...	3-26
図 3.2.1-26	SUS マトリックス中の I-CaHAP の SEM 像及び元素分析結果	...	3-27
図 3.2.1-27	Zr マトリックス中の I-CaHAP の SEM 像	...	3-27
図 3.2.1-28	電子線照射した I-CaHAP の表面と裏面の外観写真	...	3-28
図 3.2.1-29	I-CaHAP の電子線未照射試料及び電子線照射した試料の表面と裏面の XRD パターン	...	3-28
図 3.2.1-30	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩成型体の α 線照射した試料の表面と裏面の外観写真	...	3-29
図 3.2.1-31	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩成型体の α 線未照射試料及び α 線照射した試料の表面と裏面の XRD パターン	...	3-29
図 3.2.1-32	浸出試験を行った I-CaHAP 成型体表面の XRD パターン	...	3-30
図 3.2.1-33	I-CaHAP の電子顕微鏡像及び元素分析結果	...	3-31
図 3.2.1-34	I-CaHAP の STEM 像及び EELS スペクトル	...	3-31
図 3.2.2-1	XAFS 測定系の概要	...	3-33
図 3.2.2-2	BL22XU の実験ハッチ 3 に設置した XAFS 測定システム	...	3-33
図 3.2.2-3	AgI を Zr と混合して SPS 法にて固化処理した試料の Zr (上段)、Ag (中段) 及び I (下段) の K 吸収端の XAFS スペクトル	...	3-34
図 3.2.2-4	ALPS 廃棄体を Zr と混合して SPS 法にて固化処理した試料の Sr (上段) 及び Cs (下段) の K 吸収端の XAFS スペクトル	...	3-35
図 3.2.2-5	AgI と母材の候補となる種々の物質を混合して SPS 法で固化処理した試料 (左) 及び標準試料 (右) の Ag の K 吸収端の XAFS スペクトル	...	3-37
図 3.2.2-6	AgI と Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> または SUS を混合して SPS 法で固化処理した試料の Ag の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-37
図 3.2.2-7	標準試料の Ag の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-38
図 3.2.2-8	AgI と母材の候補となる種々の物質を混合して SPS 法で固化処理した試料 (左) 及び標準試料 (右) の I の K 吸収端の XAFS スペクトル	...	3-38
図 3.2.2-9	AgI と Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> または SUS を混合して SPS 法で固化処理した試料の I の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-38

図 3.2.2-10	標準試料の I の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-39
図 3.2.2-11	AgI と SUS を混合して固化処理した試料の Ag (左) または I (右) の K 吸収端の XAFS スペクトル	...	3-39
図 3.2.2-12	AgI と SUS を混合して固化処理した試料の Ag の K 吸収端の XAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-39
図 3.2.2-13	AgI と SUS を混合して固化処理した試料の I の K 吸収端の XAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-40
図 3.2.2-14	位置分解 XAFS の測定系の概要と試料の模式図	...	3-42
図 3.2.2-15	Zr の K 吸収端にて垂直方向 (左) 及び水平方向 (右) の試料位置を確認した結果	...	3-42
図 3.2.2-16	固化試料 (左) 及び標準試料の Zr の K 吸収端の XAFS スペクトル	...	3-42
図 3.2.2-17	固化試料の Zr の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-43
図 3.2.2-18	標準試料の Zr の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-43
図 3.2.2-19	Ag (左) 及び I (右) の K 吸収端にて水平方向の試料位置を確認した結果	...	3-43
図 3.2.2-20	固化試料の Ag (左) 及び I (右) の K 吸収端の XAFS スペクトル	...	3-44
図 3.2.2-21	固化試料の Ag の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-44
図 3.2.2-22	固化試料の I の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)	...	3-44
図 3.3.1-1	進化論的アルゴリズムにより理論探索した Zr-I 2 元系化合物と安定構造	...	3-47
図 3.3.1-2	I の $\alpha$ -Zr への固溶エネルギーの I 濃度依存性	...	3-48
図 3.3.1-3	バルクモデルのカスケード計算における構造の経時変化	...	3-49
図 3.3.1-4	表面モデルのカスケード計算における構造の経時変化	...	3-49
図 3.3.1-5	MD 計算により得られた各元素の平均 2 乗変位 (MSD)	...	3-50
図 3.3.1-6	理論計算により得られた酸化物系マトリクスへの Ag 及び I の固溶エネルギー	...	3-51
図 3.3.1-7	生成エンタルピーが 0.5 eV/atom 以下のものをプロットして作成した疑似 3 元系相図	...	3-52
図 3.3.1-8	(a) 安定 AgI <sub>3</sub> の構造、(b) I-O 結合面の電荷密度分布、(c) 状態密度と結合性	...	3-52
図 3.4.1-1	固化処理に用いた ALPS 吸着材	...	3-56
図 3.4.1-2	固化処理に用いた 1 次固化体の造粒体	...	3-56
図 3.4.1-3	カプセルの作製図面 (図中の数字の単位は mm)	...	3-57
図 3.4.1-4	HIP 固化処理フロー	...	3-58
図 3.4.1-5	SUS カプセルへの試料充填状況	...	3-58
図 3.4.1-6	固化処理に用いた HIP 装置と仕様	...	3-59
図 3.4.1-7	各固化体の HIP 処理前後の外観	...	3-59
図 3.4.2-1	モデル例	...	3-61

図 3.4.2-2	セルの状態の例	...	3-62
図 3.4.2-3	初期構造の比較	...	3-65
図 3.4.2-4	Run-1 (SUS = 100 %) 計算結果 (腐食領域の時間変化)	...	3-66
図 3.4.2-5	Run-2 (AgI 含有率 5 %) 計算結果 (腐食領域の時間変化)	...	3-67
図 3.4.2-6	AgI 含有率の影響比較 ( $t = 1.0 \times 10^6$ y)	...	3-68
図 3.4.2-7	AgI 含有率の影響比較 ( $t = 2.0 \times 10^6$ y)	...	3-69
図 3.4.2-8	計算結果例：腐食深さの時間推移と AgI 混合率の関係	...	3-70
図 3.4.2-9	計算結果例：固化体成分放出率の時間推移と AgI 混合率の関係	...	3-70
図 3.4.2-10	1F 1号機～3号機の(a)インベントリの時間変化及び(b)発熱量の時間変化	...	3-72
図 3.4.2-11	TRU 廃棄物の地層処分概念	...	3-74
図 3.4.2-12	第2次 TRU レポートで考慮されている地下水シナリオ (核種移行) の概念モデル	...	3-75
図 3.4.2-13	GoldSim を使った核種移行評価モデルの概略図	...	3-75
図 3.4.2-14	固化体のマトリックスによるバリア効果の比較	...	3-76
図 3.4.2-15	充填材によるバリア効果の比較	...	3-77
図 3.4.2-16	緩衝材によるバリア効果の比較	...	3-78
図 3.4.2-17	岩盤によるバリア効果の比較	...	3-79
図 3.4.2-18	断層によるバリア効果の比較 (生活圏での移行率の比較)	...	3-80
図 3.4.2-19	バリア効果の比較のまとめ	...	3-81

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	: Actinide	(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)
CYRIC	: Cyclotron and Radioisotope Center	(サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター)
DFT	: Density Functional Theory	(密度汎関数法)
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)
EELS	: Electron Energy Loss Spectroscopy	(電子エネルギー損失分光法)
EXAFS	: Extended X-ray Absorption Fine Structure	(広域 X 線吸収微細構造)
HIP	: Hot Isostatic Pressing	(熱間等方圧成形)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	(誘導結合プラズマ質量分析法)
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy	(誘導結合プラズマ発光分光分析法)
MA	: Minor Actinide	(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)
XAFS	: X-ray Absorption Fine Structure	(X 線吸収微細構造)
XANES	: X-ray Absorption Near Edge Structure	(X 線吸収端近傍構造)
XRD	: X-ray Diffraction	(X 線回折)
原子力機構	: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	
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	



## 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 (Minor Actinide : 以下、MA と略記。) を含めたアクチノイド (Actinide : 以下、An と略記。) 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 (Rare Earth : 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 (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 (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。

令和 3 年度までの成果報告書 :

JAEA-Review 2022-072

<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-072>

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Iや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。

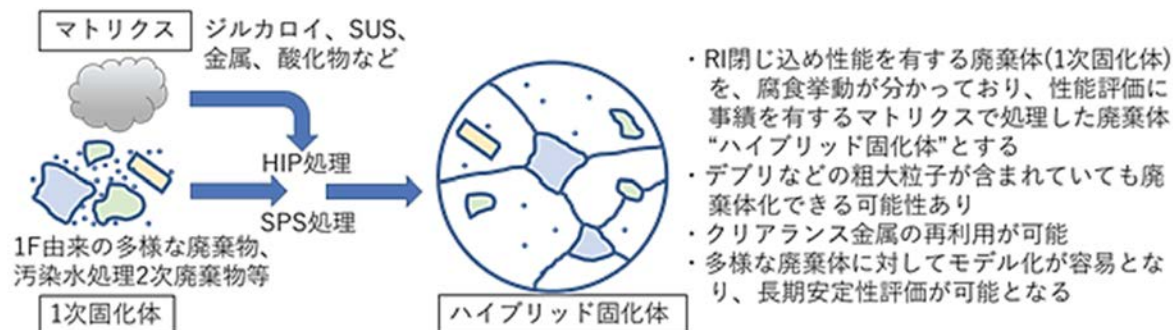


図 1-1 既往の固化体の概念と多様な焼成方法

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次固化体と混合シカプセルに封入し、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 (HS<sup>-</sup>) として存在する可能性がある。HS<sup>-</sup>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。

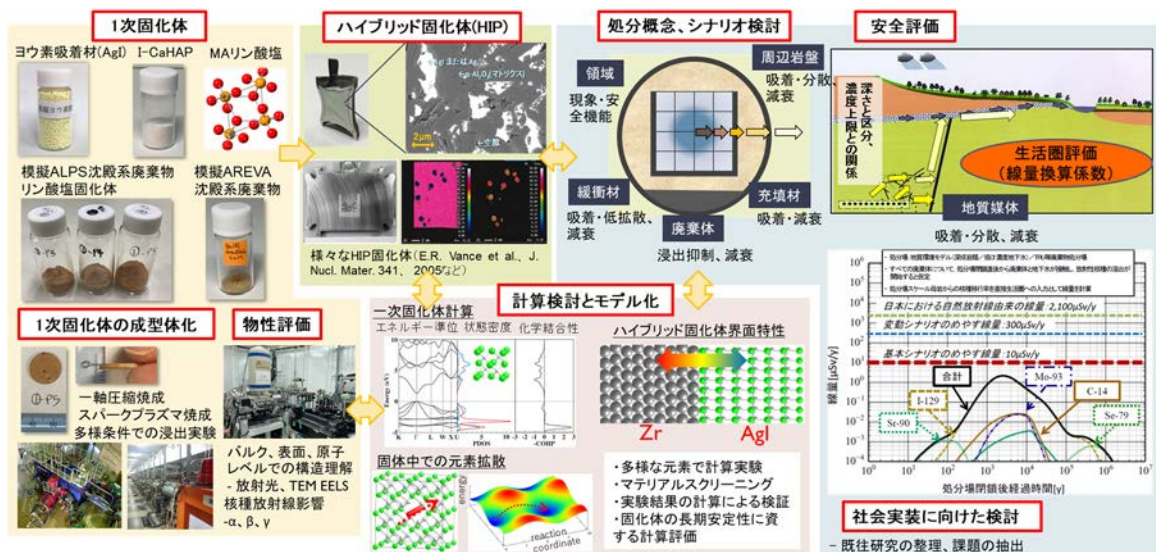


図 1-2 本研究の全体概要

## 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 ヶ年計画であり、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核種浸出性の評価、③放射線影響の解明に取り組む。

「(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、局所構造解析に取り組む。

「(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 次固化体なら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ハイブリッド固化体の検討、②処分概念・安全評価の検討に取り組む。

以上の研究を推進するに当たり、国立大学法人東京工業大学（以下、東京工業大学と略記。）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 次固化体なら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。国立大学法人東北大学（以下、東北大学と略記。）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。学校法人加計学園岡山理科大学（以下、岡山理科大学と略記。）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「(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」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他、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			
①1次固化体の構造解析 (岡山理科大学)【若手】	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次固化体なら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次固化体なら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次固化体なら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次固化体なら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ハイブリッド固化体の検討	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、各拠点の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。また、東京工業大学研究員の原環センターへの人事異動があり、また、終盤にかけて東京工業大学でポスドク雇用を行い、必要な研究を実施した。

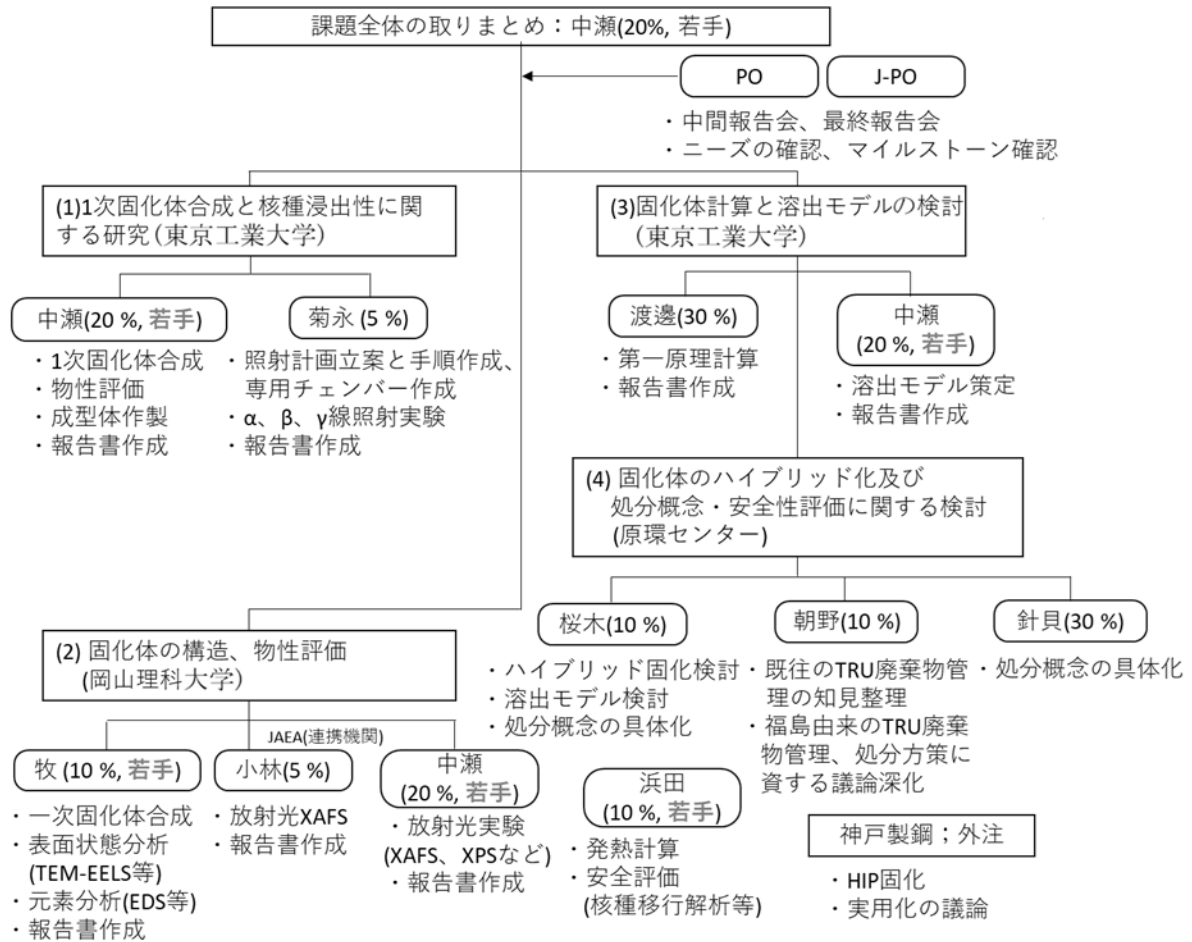


図 2.2-1 実施体制図

## 2.3 令和4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ることである。そのため、2 年目の令和 4 年度はサブテーマを進展させながら、各成果を結節させ、具体的なシナリオ検討につなげた。

### 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

令和 3 年度の 1 次固化体の合成と物性評価を継続しながら、予備検討結果を反映させて技術的妥当性の高い合成方法にて、①試薬からの合成、②既往の廃棄物を想定した合成へと検討を深化させた。②は、例えば I 固化体として AgI や I-アパタイト、An (模擬としての RE) 固化体としてはモナザイトやアパタイトを用いて 1 次固化体への転化条件を明らかにした。これまでに多様な福島由来の 2 次廃棄物の合成実績があり、この知見を反映させて各種 1 次固化体を作製した。令和 3 年度に整備した SPS (Spark Plasma Sintering: 放電プラズマ焼結) 装置やホットプレスを用いて温度、圧力、組成等が 1 次固化体の成型体作製に及ぼす影響を調査し、構造解析ならびに核種溶出性評価に渡した。

#### (2) 核種浸出性の評価

令和 3 年度に引き続き、上記①で合成した 1 次固化体について、最も極端な場合の粉末状態、ならびに成型体状態で固化元素の浸出試験を行った。浸出試験後の粉体は表面分析を行うとともに、成型体については切断面を作成して構造解析パートに融通した。

#### (3) 放射線影響の解明 (再委託先: 東北大学)

各拠点と進捗状況を共有して照射試料や照射条件の選定を行い、照射実験を行った。例えば数万年の間の放射線影響を想定した各放射線照射を行い、試料を用いて物性評価等を行うグループに融通した。また幅広い条件での  $\alpha$ 、 $\beta$  照射を行った。これらの条件で照射した試料の分析結果から照射計画や実験プロトコルへのフィードバックを行い、放射線影響の知見を深めた。照射実験ごとに照射系へのフィードバックも行い、装置の改良も行った。各拠点で実施される浸出試験等で利用するための短寿命 RI の製造も行った。

### 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)

東京工業大学もしくは岡山理科大学で合成した 1 次固化体ならびに東京工業大学で浸出処理した試料、ないしは東北大学で照射を行った試料について、SEM-EDS (Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectrometer: エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡)、TEM-EDS (Transmission Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectrometer: エネルギー分散型 X 線分析装置付き透過型電子顕微鏡) 等による顕微・微細構造観察を行い、合成条件及び手法が廃棄体の浸出性等に及ぼす影響について検討した。

- (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）  
各拠点で合成した 1 次固化体ならびに原環センターより供されたハイブリッド固化体を切り出したものについて、I、ランタノイド（Lanthanoid：以下、Ln と略記。）といった固定化対象元素ならびに骨格を形成する主要構成元素の放射光 XAFS（X-ray Absorption Fine Structure：X 線吸収微細構造）実験を行い、標準物質と XANES（X-ray Absorption Near Edge Structure：X 線吸収端近傍構造）の比較により電子状態、結合性を、EXAFS（Extended X-ray Absorption Fine Structure：広域 X 線吸収微細構造）により局所構造の評価を行った。

### 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 次固化体ならびにハイブリッド固化体物性の解明  
令和 3 年度の I や An の廃棄体の結合エネルギー等のエネルギーパラメータ、マトリクスと 1 次固化体との相互作用理解に関する計算検討を継続した。令和 3 年度ならびに令和 4 年度に得られた固化体の情報を計算に反映させ、エネルギーパラメータの計算を実施し、知見をまとめた。1 次固化体とハイブリッド固化体の状態に関する分析結果を反映させて相互作用に関して検証した。
- (2) 溶出モデルの検討  
文献調査、浸出試験結果を反映させて浸出モデルを設定、計算結果も踏まえたメカニズム解釈を行った。

### 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) ハイブリッド固化体の検討  
HIP 処理条件（温度、圧力等）及び 1 次固化体とマトリクス金属材料との組み合わせから、適切なハイブリッド固化処理条件を検討した。試料は詳細な物性評価のために各拠点に送付した。
- (2) 処分概念・安全評価の検討（再委託先：原環センター）  
廃棄体のインベントリや発熱等を考慮することで処分概念を具体化し、人工バリア構成や処分環境条件を検討した。また、安全評価シナリオを検討し、リファレンスケースを設定して予備的な安全評価を実施した。

### 2.3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science：以下、CLADS と略記。）等との連携を密にして、研究を進めた。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した。



### 3. 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（令和3年度～令和4年度）

###### 【令和3年度までの概要】

初年度の令和3年度は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。研究の連続性も踏まえ、研究代表者が分担者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」（以下、英知アパタイト事業と略記。）での知見を反映させてリン酸塩固化体を本研究用に大量合成した<sup>[1]-[3]</sup>。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の固化体としてヨウ素カルシウムアパタイト（I-CaHAP）を合成した。併せて放射性同位元素の製造と分離精製、トレーサーRIを用いた移行率評価実験、また、ハイブリッド固化体のマトリクス材料の予備検討も行った。

###### 【令和4年度実施内容及び成果】

令和3年度に引き続き、汚染水処理廃棄物としてALPS沈殿系廃棄物とAgI、I-CaHAPを中心に合成検討を進めた。令和3年度の予備検討の結果を反映させて、技術的妥当性の高い方法として、いずれも令和3年度と同様に沈殿法を用いた。2年目の令和4年度もハイブリッド固化体作製、照射実験や浸出試験、放射光実験のために大量の試料が必要である。そこで、まず実験に必要なALPS沈殿系廃棄物リン酸塩固化体、AREVA廃棄物、その他のI固化体を合成し、各拠点に供した。また、令和4年度は更にハイブリッド固化体の適用範囲を拡張するため、工学適用性の高い低温かつ沈殿法を用いたモナザイトへのMAを模擬したREの固化についても検討した。本プロジェクトで想定する廃棄物の1つに、ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩固化体がある。これは、令和3年度は原料の試薬を調合して作製しているが、実際はALPSプロセスでは鉄共沈スラッジ（主成分はFeOOH）と、炭酸塩沈殿（主成分はCaCO<sub>3</sub>とMg(OH)<sub>2</sub>）の状態脱水圧縮して保管されている。ここから工学適用性の高い沈殿法にてリン酸塩固化体に転化する場合には、基本的にはいったん溶解させる必要がある。同様の検討は研究代表者が分担者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英知アパタイト事業でも実施しており、この知見を反映させてリン酸塩固化体を本研究用に大量合成した<sup>[1]-[3]</sup>。以下に、模擬廃棄物合成時の条件の1例を示す<sup>[3]</sup>。令和3年度のALPS沈殿系廃棄物リン酸塩固化体の大量合成では、原料をHNO<sub>3</sub>に溶解させ、沈殿法を適用しているが、ALPS沈殿系廃棄物のうち鉄共沈についてはconc. HClのみでの溶解が難しい。英知アパタイト事業では、鉄共沈スラリーを溶解させるために、HClならびにアスコルビン酸を用いて溶解させている。アスコルビン酸は還元剤として知られ、Fe<sup>3+</sup>をFe<sup>2+</sup>に還元する能力を有する。いったん溶解させれば、後はリン酸原料を加えてpHを上昇させるとリン酸塩の沈殿が形成される。なお、英知アパタイト事業ではこれらの工程の物量を用い、日立GEが工学施設の概念設計までを行っている。

まず、模擬ALPS炭酸塩スラリーの合成を行った。2 M HCl 200 mLに、SrCO<sub>3</sub>を0.0591 g、CaCO<sub>3</sub>を5.2047 g、Mg(OH)<sub>2</sub>を3.0326 g、CsClを0.03367 g、NaClを1.9286 g、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを0.0892 g、Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>を0.1096 g添加し、溶解させた。これにより、各元素のモル比はSr : Ca : Mg : Cs : Na : Eu : Cs = 0.004 : 0.052 : 0.052 : 0.0002 : 0.033 : 0.0002 : 0.0002となる。鉄共沈については、FeOOHが沈殿により形成されることが分かっているため、FeOOHが鉄共沈代表組成と仮定した。これを溶解するに

は先に述べたようにアスコルビン酸を HCl に加えて援用する。アスコルビン酸添加により、その後のリン酸塩を加えたのちの中和に、より大量の NaOH が必要になる。鉄共沈系廃棄物については、 $\text{FeOOH}$  1.7770 g (0.02 mol) とアスコルビン酸 3.5226 g (0.02 mol) に 2 M HCl を 100 mL 加え、80 °C で 3.5 時間湯煎して還元、溶解し、中和剤は 1 M NaOH 600 mL (炭酸塩のみの場合の 2 倍量) を用いて沈殿を作成した。これに別途合成した炭酸塩組成と混合して、炭酸塩+鉄共沈の模擬スラリー系廃棄物とした。ここに、リン酸原料として  $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)$  15.597 g を取り分けて純水 100 mL に溶解させたものを準備した。リン酸塩を滴下しながら、1 M NaOH 溶液 300 mL を加えて pH を上昇させ、廃棄物からのリン酸塩合成を完成させた。必要試薬量の最適化は未実施だが、アスコルビン酸の利用により、中和剤として NaOH の必要量が大幅に増えるため、レシピの改善は余地がある。最終的には沈殿を 100 °C で 24 時間乾燥した後、300 °C、20 MPa (1.57 kN/ペレット) で 3 時間、CSP (Cold Sintering Press : 冷間焼結プレス) 圧縮焼成して、固化体とした。令和 5 年度はこのような改良したレシピでハイブリッド固化体合成を実施し、全体の物量評価を可能とする計画である。

I 固化体としては令和 3 年度に合成した I-CaHAP に加えて、典型的な AgI について検討した。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、1F では Ag-ゼオライトなどで I 成分がトラップされている。令和 4 年度は特に後段の安全評価とも結節させるために、I 固化体を中心に検討を進めた。AgI の他に、I-CaHAP を合成した。令和 3 年度に整備した SPS 装置やホットプレスを用いて温度、圧力、組成等が 1 次固化体の成型体作製に及ぼす影響を調査した上で、合成した試料は、放射線照射用に東北大学、構造解析用に岡山理科大学、HIP によるハイブリッド固化体合成のために原環センターに提供した。また、各種溶出性試験に用いた。

令和 4 年度は MA 固化体として、モナザイトの検討を行った。一般に、天然に産する U はリン酸塩、特にモナザイトなどの形態で産出されることが多い。モナザイトはいくつかの合成方法が報告されているが、ここでは工学適用性を鑑み、沈殿法を用いることとした。150 °C に加熱した  $\text{H}_3\text{PO}_4$  10 mL に  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、あるいは  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 0.5 g 加え、30 分後に、沈殿した粉末をデカンテーションにより回収した後に、蒸留水で複数回洗浄した。図 3.1.1-1 に、得られたモナザイト沈殿を示す。乾燥させたのちに XRD (X-ray Diffraction : X 線回折) 測定を行ったところ、いずれも単相の La モナザイト、Nd モナザイトが得られた (図 3.1.1-2)。成型体作成の条件や圧密挙動を調査したところ、これまでの ALPS 沈殿系廃棄物のリン酸塩固化体や、I-CaHAP などと同様に、常温、20 MPa、5 分のプレスで良好な固化体に成型できることが明らかとなった。令和 5 年度以降、これらの成型体についても放射線影響や浸出挙動について調査し、ハイブリッド固化体への展開を検討する。温度をかけると構造が変化する可能性があることが指摘されている。今回、照射や浸出試験用試料の成型体化に際しては熱を加えなくてもプレスのみで良好な固化体を得られたため、断定的にこのスキームが工学適用性が高いと判断した。



図 3.1.1-1 La、Nd モナザイトの合成：(1) 試薬の硝酸塩、(2) モナザイト沈殿

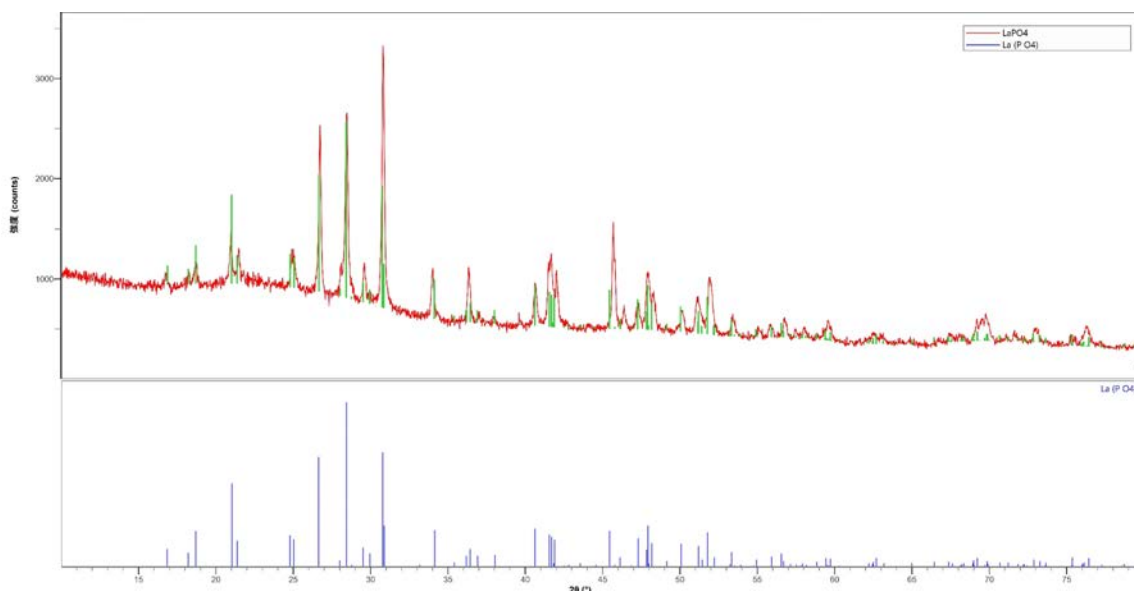


図 3.1.1-2 沈殿法で合成した La モナザイトの XRD パターン

更に、短寿命 RI を用いて各種固化体を合成した。実際の廃棄体を想定した場合、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。トレーサー I を用いた移行率評価は研究申請書の段階では明示していないが、可能な限り実際の系に近い状況でのデータの蓄積が必要との考えから実施している。令和 3 年度は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している。令和 4 年度は、RI は令和 3 年度に引き続き、文部科学省の平成 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で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」を利用した。令和

3年度はSr-85、I-126、Cs-136、Tc-95mを入手して実験に用いたが、令和4年度はI-126、Tc-95mは東北大学のCYRIC（Cyclotron and Radioisotope Center：サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター：以下、CYRICと略記。）で、Sr-85、Cs-136は東北大学電子光物理学研究センター（Research Center for Electron Photon Science：以下、ELPHと略記。）で製造した。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。Cs-136を用いた実験はELPHで、Cs-136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。IについてはI-126を用いたリン酸塩への沈殿実験を行った。詳細な結果は最終年度に取りまとめて報告する予定である。

### 3.1.2 核種浸出性の評価（令和3年度～令和4年度）

#### 【令和3年度までの概要】

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。模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩固化体、また、岡山理科大学担当の1次固化体の構造解析パートで作製した、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-16.1-1986<sup>[4]</sup>を参考にして浸出試験を試行した。その結果、SPS処理によって固化元素が大幅に浸出しにくくなること、廃棄体合成へのSPSの有効性を明らかにした。

#### 【令和4年度実施内容及び成果】

本研究では、特に難固定核種のI、また、少量でも放射毒性が高いMAに注目して、ハイブリッド固化体の提案と、処分までを結節させた検討を行うことを目的としている。令和4年度は、令和3年度の試験に引き続き、特に難固定核種のI固化体としてI-CaHAPの浸出挙動を特に重点的に調査した。浸出実験はその目的に応じて多様な方法が提案されている。今回は最も浸出しやすいと考えられる粉末状態での浸出、低レベル廃棄物への適合性判断としても用いられる成型体を用いて溶液を取り換えて動的な浸出挙動を調べる方法（ANSI/ANS-16.1-2019）、高レベル廃液のガラス固化体の性能評価にも用いられる成型体の静的な浸出方法（Materials Characterization Center-1法：以下、MCC-1と略記。）に相当する方法にて浸出性を調査した。また、成型体については切断面を作製して、構造解析用に岡山理科大学へ提供した。

#### (1) 粉末状態での浸出実験

3.1.1項で令和4年度に合成したI-CaHAPから粉末状態で10mgを秤量し、浸出容器は13.5mLのバイアルに取り分け、ここに10mLの蒸留水に加えた。これを室温で静置し、規定の時間ごとに1mLずつ回収して適切に希釈の後にICP-MS（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry：誘導結合プラズマ質量分析法）により濃度を定量した。振とう後1、3、6時間、1、3、5、7日ごとに溶液を少量ずつサンプリングした。なお、ICP-MSによるIの定量は、溶液を酸性にしないこと、定期的に試薬を通液してメモリー効果を抑えることに留意した。検量線もKIを乾燥させて精密天秤で秤量し、検量液を毎回調製して精度を確認した上で定量分析した。まず、図3.1.2-1及び表3.1.2-1に、粉末状態でのIの溶出率に及ぼす振とう時間依存性を示した。その結果、浸出開始直後に80%近い脱離が起これ、その後はほぼ一定値を取った。これは、I-CaHAPを沈殿法により合成する際にアパタイトのアニオンサイトにうまくトラップされていない遊離した状態のIイオンが存在し、これが初期に流れ出るためであると考えられる。また、浸出液は取り換えなため、浸出が進んでpHなども安定した水相において吸着平衡となっているものと考えられる。



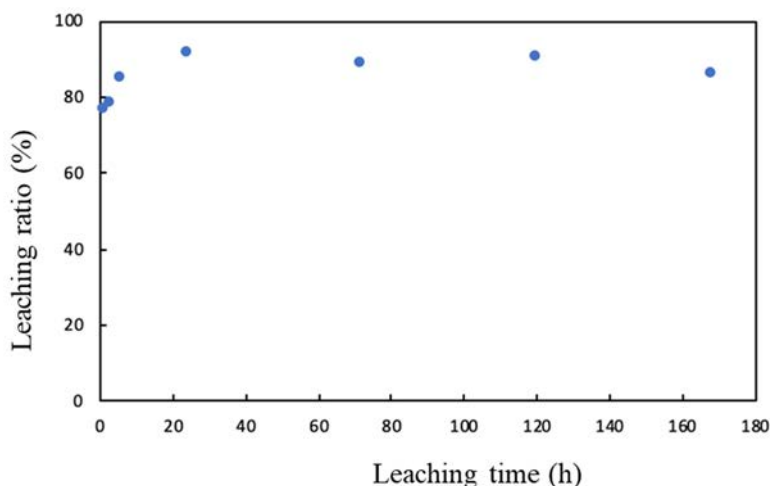


図 3.1.2-1 粉末の I-CaHAP の I の浸出挙動

表 3.1.2-1 粉末の I-CaHAP の I の浸出挙動

採液時間	原液濃度 (ppm)	I 濃度 (mg/10 mL)	I-CaHAP 重量 (mg)	粉末中 I 含有量 (1 mg = 0.1326 mgI)	浸出率 (%)
1 時間	102.3	1.023	10.1	1.339	76.4
3 時間	107.8	1.078	10.4	1.379	78.2
6 時間	112.3	1.123	10	1.326	84.7
1 日	125.8	1.258	10.4	1.379	91.2
3 日	123.8	1.238	10.5	1.392	88.9
5 日	119.8	1.198	10	1.326	90.3
7 日	112.8	1.128	9.9	1.313	85.9

次に、成型体での MCC-1 に準拠した静的な浸出実験を行った。図 3.1.2-2 に、浸出実験の様子を示した。ここでも 3.1.1 項で令和 3 年度に合成した I-CaHAP を用い、20 MPa、常温で 5 分間のプレスで成型体を作製した。成型体試料をテフロンメッシュの上に乗せ、静置した。まずはその後の MCC-1 試験とも合わせて、容器の洗浄を行った。6 M HNO<sub>3</sub> を加えて 1 時間浸漬し、その後超純水で 3 回繰り返し洗浄した。次に 50 °C で 6 M HNO<sub>3</sub> 中で 4 時間洗浄し、その後 80 °C の超純水中に 30 分浸漬させた。次に 80 °C 超純水中に 20 時間浸漬し、最後に超純水で 3 回繰り返し洗浄を行い、試験に用いた。固化体は直径 10 mm、厚さ 1~2 mm に、所定の計算値式を用いて概算した 41 mL の超純水に浸漬した。容器ごとインキュベーター内で試料温度を 25 °C に保ち、1、3、6 時間、1、3、7、14、28 日間ごとに採液し、金属イオン濃度を定量した。実際の浸出試験時の様子を図 3.1.2-3 に示した。図 3.1.2-4、表 3.1.2-2 に、MCC-1 に準拠した浸出実験の結果を示した。その結果、MCC-1 では成型体化しているため粉体状態よりはるかに表面積が小さい。これに伴い、I は溶出しても、粉体時よりは脱離量は少ない結果を得た。ここでも時間が経つと溶出率は一定

の値となり、液性が一定に定まると浸出速度が低下するものと考えられる。全体的には60%程度の溶出率となった。

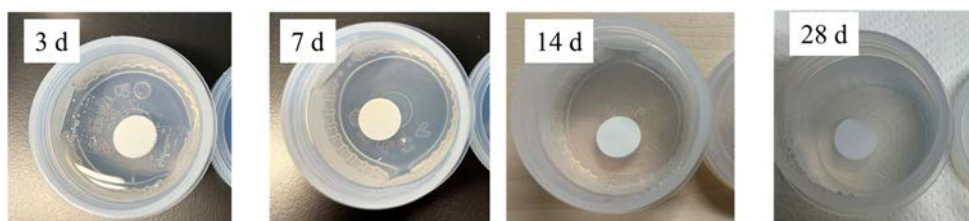


図 3. 1. 2-2 MCC-1 に準拠した浸出実験時の I-CaHAP 成型体の様子



図 3. 1. 2-3 MCC-1 に準拠した浸出実験の様子（インキュベーター内に静置）

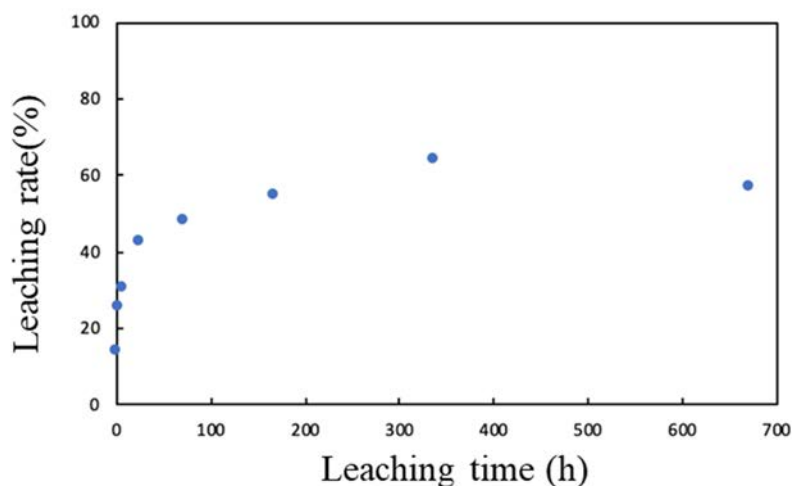


図 3. 1. 2-4 MCC-1 に準拠した浸出実験の結果

表 3. 1. 2-2 MCC-1 に準拠した浸出実験の結果

試料名	1 時間	3 時間	6 時間	1 日	3 日	7 日	14 日	28 日
I 濃度 (mg / 41 mL)	9.92	1.774	21.40	29.52	31.87	36.40	42.30	38.80
I 含有量 (1 mg = 0.1326 mgI)	70.22	69.38	69.85	69.63	68.43	66.43	66.15	68.41
浸出率 (%)	14.1	25.6	30.6	42.4	48.0	54.8	64.9	56.7

次に、動的な浸出実験 (ANSI/ANS-16.1-2019) を行った。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。次に L 値の導出方法について述べる。今回、試験温度は 20 °C で行った。浸出液としては、超純水 (Direct-Q UV 超純水製造装置)、製造装置の読み取り値で 18.2 MΩ・cm のものを使用した。浸出液交換頻度は、30 秒 (リンス)、1、3、7 時間、1、2、3、4、5 日とした。用いる浸出溶液の体積は、固化体のサイズで決まる。おおよそ浸出液体積 (V) を試験体表面積 (SA) で除した値 (V/SA) が 10 ± 0.2 cm で実験を行っている。なお、試験体表面積はノギス法で測って算出し、試験体の重量は電子天秤によって秤量した。

$$\text{規格化浸出率} ; y_{i,k} = \left\{ \frac{A_{rinse,j}}{A_{0,j}} + \frac{\sum_{j=1}^k (a_{0,j})}{A_{0,j}} \right\} \left( \frac{V_{specimen}}{SA} \right)$$

$$\text{試験期間 } k \text{ までに経過した試験時間の総和} : x_{i,k} = \sqrt{\sum_{j=1}^k t_i}$$

ただし、 $A_{rinse,j}$  : リンス (30 秒漬けた) により浸出した元素  $i$  の量 (g)

$A_{0,j}$  : 試験前の試料中に含まれる元素  $i$  の量 (g)

$SA$  : 試験体の表面積 (cm<sup>2</sup>)、 $V$  : 試験体の体積 (cm<sup>3</sup>) である。

$x$  と  $y$  のプロットを以下の線形回帰を行った際の傾きを用いると、以下のように有効拡散係数が得られる。

$$\text{回帰直線} : y_{i,k} = m_i x_{i,k} + b_i$$

$m_i$  : 線形回帰により導出した傾き

$$b_i : y \text{ - 線形回帰により導出された一切片 } D_{e,i} = \frac{\pi}{4} m_i^2$$

ここで、 $D_{e,i}$  : 元素  $i$  の有効拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)

$$L_i = \log \left( \frac{\beta}{D_{e,i}} \right)$$

$L_i$  : 元素  $i$  の浸出指数 L 値

$\beta$  : 任意定数 (1.0 cm<sup>2</sup>/s)

超純水と、pH を 8 に調整した水溶液の 2 種類についてマトリクスを設定し、吸着実験を行った。I-CaHAP ペレット (直径 1.5 cm、厚さ 0.1 cm)、超純水 40 mL (21.8 °C)、pH 調整なしとあり (NaOH で pH 8 に調整)、浸出液交換時間 : 30 秒、1、3、6 時間、1、2、3、4、5 日で浸出実験を行った。図 3.1.2-5 に、浸出試験時の様子を示した。浸出試験の過程において、ペレットの割れや欠けは発生しなかった。次に、図 3.1.2-6、図 3.1.2-7 に、超純水、pH 8 の水を用いた際の I-CaHAP からの I の浸出試験の結果を示した。その結果、浸出率の時間依存性、また、規格化浸出率においても、蒸留水よりも pH 8 の溶液の方が I の溶出が大きかった。これは CaHAP は pH 7 付近が最も安定であり、これより pH が低くても、高くても、浸出しやすくなることが知られており、整合性のある結果である。この結果を踏まえて L 値を導出した結果を表 3.1.2-3 に示す。L 値は、値が 6 以上であると低レベル放射性廃棄物の固定化体として有効であるとされている<sup>[4]</sup>。既往研究によると、ポルトランドセメント (Ordinary Portland Cement) を同様のメソッドで 90 日間動的浸出試験を行った場合、Sr の L 値は 10.5、Cs の L 値は 7.6 と報告されている<sup>[5]</sup>。本研究と同じく、天然リン酸塩鉱物に類似した結晶性マグネシウムリン酸塩固化体の Sr の L 値は



10.9~13.2、Cs の L 値は 11.4~13.0 と報告されている<sup>[6]</sup>。今回得られた L 値は 10 前後であり、誤差を考慮しても十分に低レベル放射性廃棄物の仕様を満たすと考えられる。ただし、I は難固定性核種であるため低レベル廃棄物として廃棄するのが適切であるということとは意味しない。

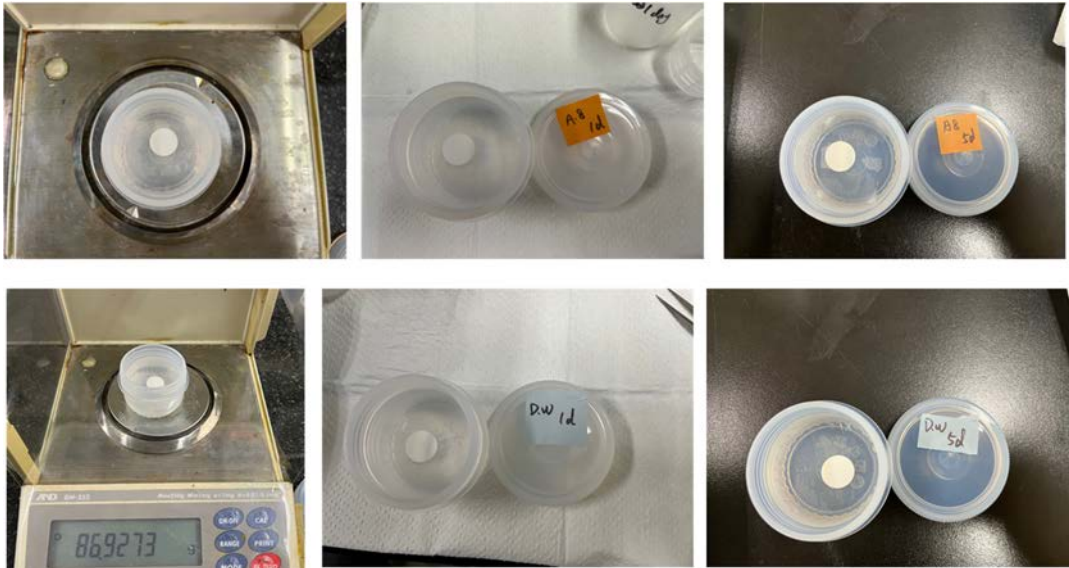


図 3.1.2-5 I-CaHAP の浸出試験の様子：(上) pH 8、(下) 蒸留水

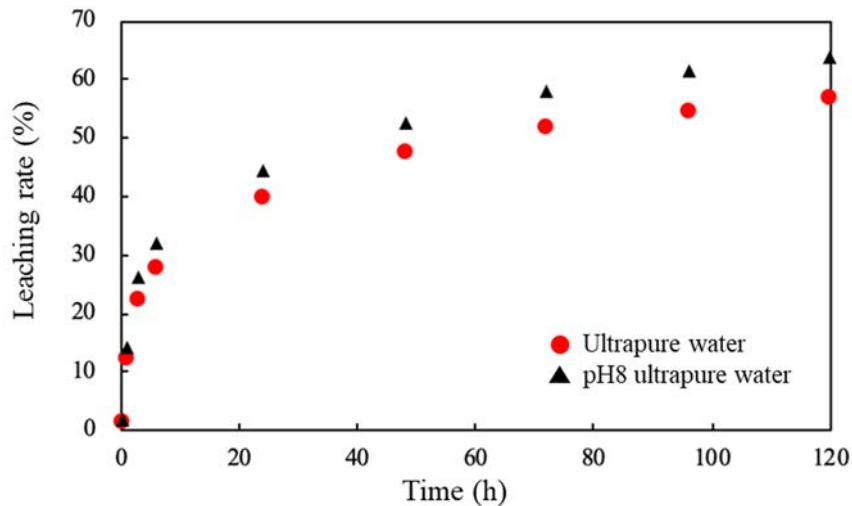


図 3.1.2-6 超純水、pH 8 からの I 浸出実験結果

表面分析として、XRF (X-ray Fluorescence : 蛍光 X 線) により浸出実験後の表面の元素分析を行った。その結果、表面の I が減少しており、表面から脱離していることが確かめられた。これは浸出試験結果と整合する。なお、溶出する I の化学形態については分析できなかった。

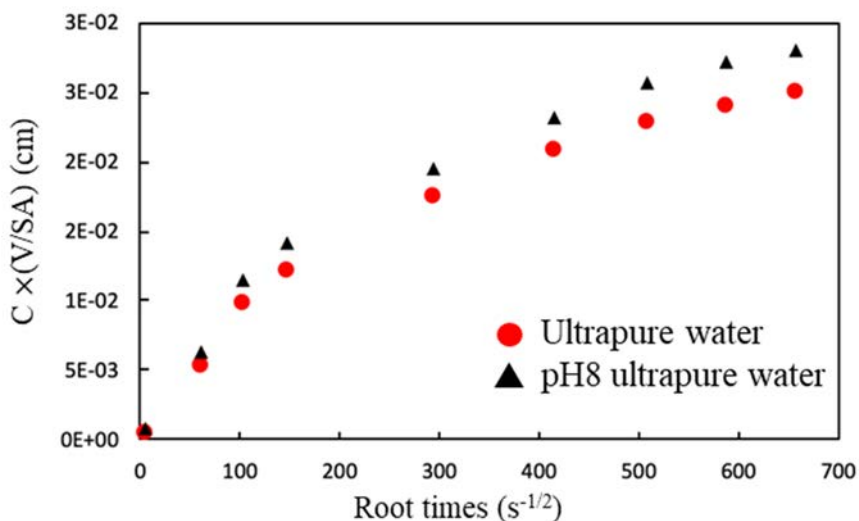


図 3.1.2-7 L 値を導出するための規格化浸出率のグラフ

表 3.1.2-3 ANSI に準拠した浸出実験の結果

	Ultrapure water	pH 8 ultrapure water
回帰式	$y = 1 \times 10^{-5} x + 0.00838$	$y = 2 \times 10^{-5} x + 0.00914$
傾き (m)	0.00001	0.00002
有効拡散係数 (D、cm <sup>2</sup> /s)	$7.85 \times 10^{-10}$	$3.14 \times 10^{-10}$
浸出指数 (L)	10.11	9.50

次に、同様の評価法を用いて、 $\gamma$ 線ならびに電子線照射後の I-CaHAP からの浸出試験結果について報告する。電子線照射試料はサブテーマ、3.1.3 項にて作製したものである。まず、 $\gamma$ 線、電子線照射により肉眼で I の化合物と思われる高粘性の液体が発生することから、固化体内の I は電子線照射により減少すると思われたため、XRF を用いて定量を行うこととした。なお、XRF 用の検量線試料も自分で調製した。表 3.1.2-4 に示すように、 $\gamma$ 線ならびに電子線照射により徐々に固化体内の I の濃度が低下することが確かめられた。

表 3.1.2-4 電子線ならびに  $\gamma$ 線照射による I の脱離

I-CaHAP		電子線照射後			吸収線量 (kGy)	$\gamma$ 線照射後				
照射時間 (時間)		0.5	1	1.5		50	100	200	300	500
I 含有率 (wt%)	18.87	12.32	7.11	9.20	I 含有率 (wt%)	18.77	16.29	15.30	16.61	14.06

表 3.1.2-5 に浸出試験の様子を示した。評価試料は吊り下げの方法も一般的であるが、今回もテフロン容器、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。

写真の具合によって色味に違いが見えるが、照射直後は、若干青みかかっていたものの、溶液を順次取り換える動的浸出操作によって、青みは消失した。最終的には浸出試験によって割れや欠けは発生せず、肉眼では大きな違いは見られなかった。各吸収線量まで照射した I-CaHAP 試料の規格化浸出率の浸出時間依存性を図 3. 1. 2-8 に、これを用いて導出した I の浸出指数を表 3. 1. 2-6 に示した。γ線照射によって初期の I の濃度が低下していることは表 3. 1. 2-4 で示しているが、γ線照射により L 値が若干低下し、I が若干溶出しやすくなることが分かった。同様の浸出実験を電子線照射試料についても行っているが、電子線を I-CaHAP に照射するとγ線照射時よりはるかに脆くなり、ペレットに欠けが生じた。そこで、矩形を切り出して浸出試験に供することとした。しかし、浸出実験過程で欠けが発生するなど実験は難しかった。そこで、そういった試料の場合には敢えて粉末化して浸出挙動を調査するのが合理的である可能性が示唆された。

表 3. 1. 2-5 γ線照射後の試料による浸出実験の様子 (500 kGy)

浸出 [500K]	3h	6h	1d
2d	3d	4d	5d

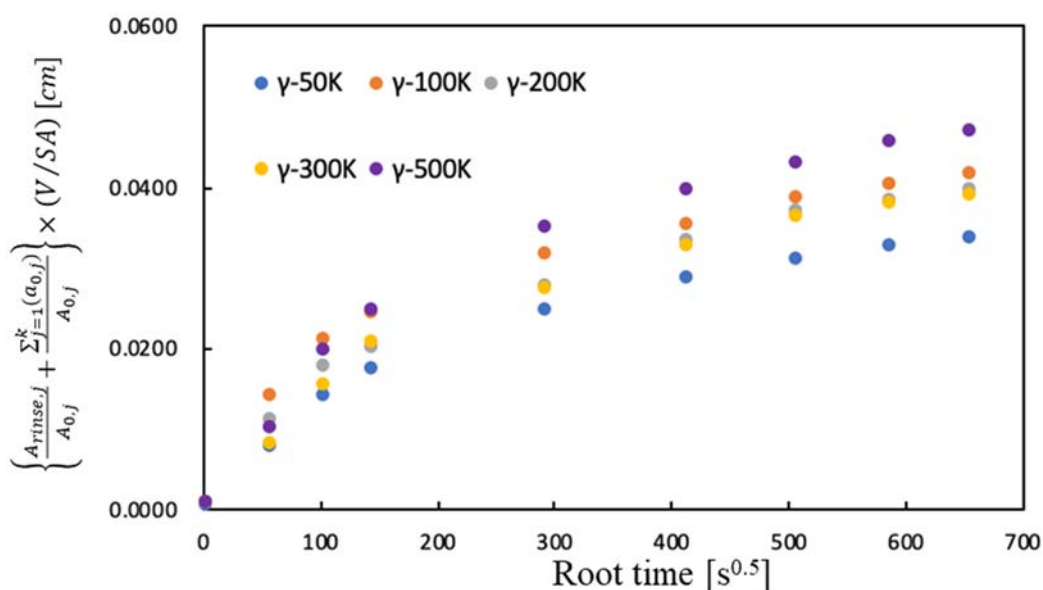


図 3. 1. 2-8 規格化浸出率に及ぼすγ線吸収線量の影響

表 3.1.2-6  $\gamma$  線照射による I の浸出指数

吸収線量 (kGy)	50	100	200	300	500
傾き (m)	$2.00 \times 10^{-5}$	$3.00 \times 10^{-5}$	$3.00 \times 10^{-5}$	$3.00 \times 10^{-5}$	$3.00 \times 10^{-5}$
有効拡散係数 (D) ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$3.14 \times 10^{-10}$	$7.07 \times 10^{-10}$	$7.07 \times 10^{-10}$	$7.07 \times 10^{-10}$	$7.07 \times 10^{-10}$
浸出指数 (L)	9.50	9.15	9.15	9.15	9.15

## 3.1.3 放射線影響の解明（再委託先：東北大学）（令和3年度～令和4年度）

## 【令和3年度までの概要】

## (1) 電子線照射実験

令和3年度には電子線形加速器のビームライン末端に取り付ける電子線照射用のチェンバーを作製して照射条件を決定するため、I含有アパタイト化合物を用いた予備照射を行った。その結果、照射エネルギー10 MeV、平均電流10  $\mu$ A程度なら試料の温度上昇を40～66  $^{\circ}$ C程度に抑えて照射できることが分かった。照射後の試料を化学実験室に輸送して、高純度Ge半導体検出器で $\gamma$ 線測定を行ったところ、I含有アパタイト化合物からはI-126（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、I-126が十分に減衰した後に様々な測定を行うことができる。

また、電子ビームによる吸収線量を見積もるためにPHITSコード<sup>[7]</sup>による計算を行った。その結果、今回の照射条件によるペレット中での吸収線量は $2.4 \times 10^{-12}$  Gy/electronであることが分かった。これを $\beta$ 線による吸収線量と比較することで放射線影響を見積もることができる。例えば、I-129による吸収線量を同様にPHITSコードで計算すると $1.2 \times 10^{-14}$  Gy/electronとなり、I-129が重量で50%含まれているペレットが1半減期（ $1.57 \times 10^7$ 年）経過する時の吸収線量は5.1時間の照射で再現できることが分かった。

(2)  $\alpha$ 粒子照射実験

令和3年度にはAVF（Azimuthally Varying Field：円周方向で磁場が変化する磁場）サイクロトロン末端のビームライン末端に取り付ける $\alpha$ 粒子照射用のチェンバーを作製して、照射条件を決定するための予備照射を行った。まず、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をモニター反応（ $^{nat}\text{Cu}(\alpha, X)^{66}\text{Ga}$ 反応）で測定した。そのエネルギーとSRIMコード<sup>[8]</sup>を用いて、ターゲット位置でのビームエネルギーが約10 MeVになるようにCu減速材の厚さを決定した。ターゲット位置にZn箔を置いて、ビーム量を0.5  $\mu$ A、1.0  $\mu$ A、1.5  $\mu$ A、2.0  $\mu$ Aと変化させたところ、2.0  $\mu$ Aの照射で溶解したため、電流量と熱負荷を考慮して、放射線影響を評価するための照射は1.0  $\mu$ Aとした。放射線影響を評価するための実試料として、I含有アパタイト化合物を照射した。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（ $1\sigma$ ）であり、SRIMコードによる計算では $\alpha$ 粒子は表面から107  $\mu$ m程度打ち込まれることが分かった。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Co-58（半減期70.86日）やZn-65（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。照射後に行う実験を考慮しつつ、照射条件は引き続き検討する必要がある。

## 【令和4年度実施内容及び成果】

## (1) 電子線照射実験

## (1)-1 電子線照射ビームライン及びチェンバーの改良

令和4年度は、本研究のような電子線照射実験のマシントimeを確保できるようにビームライン末端の制動放射線発生装置の改良を行い、それに伴って電子線照射用のチェンバーについても再作製した。東北大学電子光理学研究センターの大強度線形加速器のビームライン末端は、通常、制動放射線発生用のコンバーター（数mm厚のTa板）が設



置されている。電子線照射を行う場合はこのコンバーターを取り外す必要があるが、従来のビームラインではこの交換には手間がかかり、被ばくも多い。そのため、電子線照射は1年のうち限られた期間しか実験できなかった。令和4年度は電子線照射及び制動放射線照射の切り換えを簡単にするために、制動放射線発生装置の改良を行った。そのため、令和3年度に作製した電子線照射チェンバーが使用できなくなったことから、電子線照射チェンバーについても再設計を行った。制動放射線発生装置の改良自体は別事業で行ったため、ここでは詳細は省き、電子線照射チェンバーについて記述する。電子線照射による影響については、3.1.2項及び3.2.1項に示す。

図3.1.3-1(a)に、令和3年度に作製した電子線照射チェンバーの写真、図3.1.3-1(b)に、令和4年度に製作した電子線照射チェンバーの写真、図3.1.3-2に、令和4年度に製作した電子線照射チェンバーの概略図を示す。基本的な構造はどちらも同じであり、30 μmのTi真空窓、He冷却ガス、20 μmのTi箔を通り大気中に取り出された電子ビームがターゲットに照射される。20 μmのTi箔と照射ターゲットの距離は、43 mmからターゲットの厚みを引いた値である。照射ターゲットは、水冷されたAl製ブロックに固定されている。令和4年度に製作した電子線照射チェンバーは、電子ビームの軸方向（Ti箔側）から空気がターゲットに吹き付けられるようになっている。一連の改良により、電子ビーム照射実験のビームタイムを確保できるようになった。

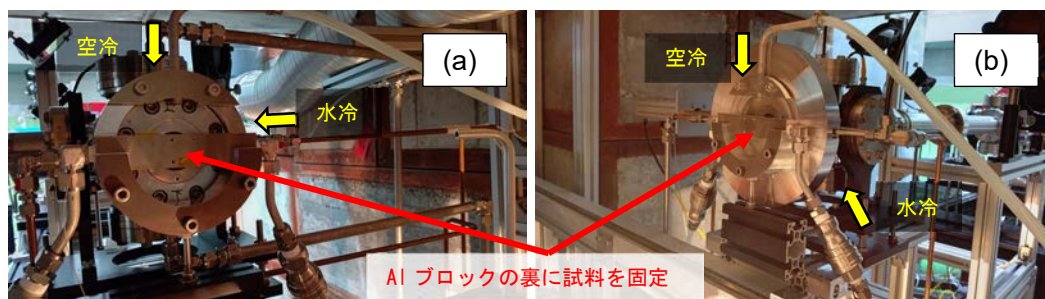


図3.1.3-1 電子線照射チェンバー：(a)令和3年度作製、(b)令和4年度作製

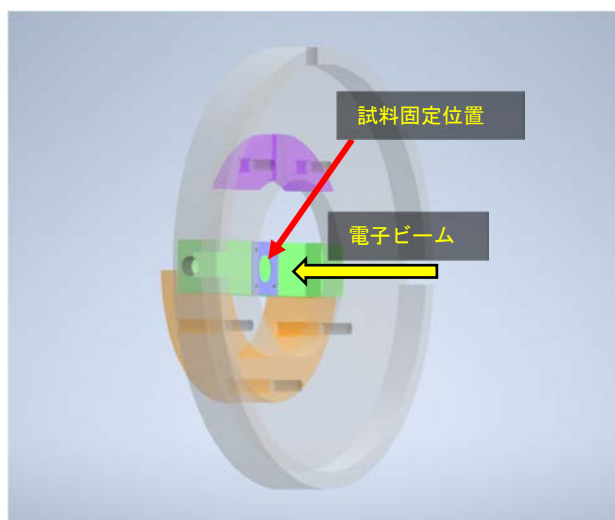


図3.1.3-2 令和4年度に作製した電子線照射チェンバーの概略図

## (1)-2 電子ビーム照射実験

各拠点と進捗状況を共有して照射試料や照射条件を選定し、令和4年度は合成グループから供与された試料の照射を行った。照射はELPHの大強度線形加速器を用いて行った。電子ビームは令和3年度に求めた照射条件の通り、エネルギー10 MeV、マクロパルス幅3  $\mu$ s、パルス繰り返しは50 Hzとした。ビームラインに設置した校正済みの高速電流トランス (FCT) で測定した平均電流は10~16  $\mu$ Aであり、ビーム径は3.6~4.0 mm (標準偏差)であった。照射試料は、3.1.1項で合成したI-CaHAPといった各粉末試料を直径10 mmないしは15 mmの試料に成型し、10  $\mu$ m厚のAl箔に包んだものを用いた。照射は各試料0.5~1.5時間ずつ行い、計16試料を照射した。

電子ビーム照射による吸収線量が放射性廃棄物(ここではI-129が50%含まれているものを仮定)何年分の吸収線量に相当するかを見積もる。令和3年度にPHITSで見積もった電子ビームの吸収線量は $1.25 \times 10^{-10}$  Gy/electronであり、10  $\mu$ A ( $6.25 \times 10^{13}$  electron/s)で1時間照射した時の吸収線量は28.1 MGyになる。一方、同じ試料にI-129が含まれているとして、それが1壊変する時の $\beta$ 線による平均吸収線量は $5.31 \times 10^{-12}$  Gy/electronである。試料(0.2 g)にI-129が50%含まれている時に放射エネルギーは0.65 MBqであり、この $\beta$ 線による累計の吸収線量が28.1 MGyになる時間は、壊変も考慮すると約26万年となる。よって、今回の0.5~1.5時間の電子ビーム照射は、仮定した放射性廃棄物を13~39万年放置した時の吸収線量と同等と見積もることができる。

これらの照射後の試料は岡山理科大学担当の3.2.1項の試験に供与して、XRD及び表面観察などの分析を行い、照射計画や実験プロトコルにフィードバックした。詳細な構造解析と物性評価は最終年度(令和5年度)に実施される。

(2)  $\alpha$ 粒子照射実験(2)-1  $\alpha$ 粒子照射実験

令和4年度は合成グループから供与された試料の照射を行った。照射セットアップは令和3年度に構築したもので、その概略を図3.1.3-3に示す。サイクロトロンで約40 MeVに調整された $\alpha$ 粒子は、10  $\mu$ mのHavar箔(Co系合金の箔)とHe冷却ガスを通り、ターゲットスタックに入射する。ターゲットスタックは減速用のCu箔と試験ペレットを10  $\mu$ m厚のAl箔で包んだものである。 $\alpha$ 粒子は、Cu箔でエネルギーを落とし、約10 MeVでペレットに入射する。ペレット中で $\alpha$ 粒子はエネルギーを落とし、一定の深さで停止する。ペレットに入射する $\alpha$ 粒子数は、Cuを標的としたモニター反応( $^{nat}\text{Cu}(\alpha, X)^{66}\text{Ga}$ 反応)で見積もることができる。

放射線影響を調べるためのターゲットスタックの詳細を以下に記す。試験ペレットは、ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩固化体やAREVAスラッジを想定した模擬廃棄体などを直径10 mmの試料に成型し、10  $\mu$ m厚のAl箔に包んだものを用いた。これらのペレットのビーム上流側にペレットと同じ直径10 mmのCu箔(10  $\mu$ m箔3枚、50  $\mu$ m箔1枚、100  $\mu$ m箔1枚)を重ねて、10  $\mu$ mのAl箔で包んだものをターゲットスタックとした。

照射は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。加速器から供給されるビームエネル

ギーは、10 μm の Cu 箔 23 枚を重ねて 10 μm の Al 箔で包んだものを照射して、反応断面積が既知のモニター反応 ( $^{nat}\text{Cu}(\alpha, X)^{66}\text{Ga}$  反応) を用いて見積もった。ビーム電流量は令和 3 年度に求めた試験条件の通り、1.0 μA とした。照射時間はすべて 1.5 時間とした。これらの照射後の試料は放射能の減衰を待って各拠点に供与し、放射能が残っているものについては東北大学金属材料研究所 α 放射体実験室に移送し、詳細な分析を開始している。試料の分析結果は、照射計画や実験プロトコルにフィードバックした。

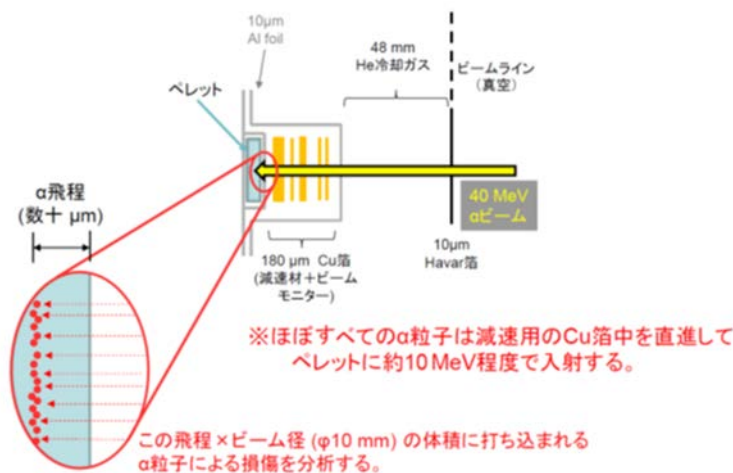


図 3. 1. 3-3 α 粒子ビーム照射セットアップの概略図

(2)-2 照射実験と α 廃棄物による放射線損傷の比較に関する検討

α 粒子照射はペレット中を直進しながらエネルギーロスし、飛程付近で静止する。そのため、α 放射性廃棄物による放射線損傷のようにあらゆる方向から α 線が飛来する状況とは異なる。しかしながら、ビームを使う場合は表面から飛跡に沿って深さ方向に分析していくことで、様々な α 粒子エネルギーでの放射線損傷を調べられる可能性がある。このように放射線損傷の性質は異なるかもしれないが、ここでは α 粒子照射が、α 放射性廃棄物による放射線損傷の何年分に相当するかを、打ち込まれる α 粒子数から検討した。

まずは α 粒子ビームについて考える。ビームの照射面積は直径 10 mm (78.5 mm<sup>2</sup>) である。1 μA の α 粒子数 (He<sup>2+</sup>) は 3.1 × 10<sup>12</sup> 個/s であるため、1.5 時間の照射でペレットに打ち込まれる α 粒子数は 1.7 × 10<sup>16</sup> 個となる。SRIM コードで計算したところ、10 MeV の α 粒子が水酸化アパタイト中に入射すると、表面から 27.6 μm の深さで約 6 MeV までエネルギーを落とし、そこから 23 μm 進んだところで停止することが分かった。今回は、α 粒子が約 6 MeV から静止するまでの範囲 (78.5 mm<sup>2</sup> × 23 μm = 1.8 mm<sup>3</sup>) を考慮して、9.3 × 10<sup>15</sup> 個/mm<sup>3</sup> の α 粒子密度と同等の α 放射性廃棄物による放射線損傷について考える。

α 放射性廃棄物の 1 例として、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体での α 粒子密度を仮定する。使用済燃料に含まれる An は表 3. 1. 3-1 のように仮定した<sup>[9]</sup>。また、燃料起源核種のガラス固化体への移行率は、U : 0.442 %、Pu : 0.548 %、その他の核種は 100 % とする<sup>[10]</sup>。ガラス固化体の発生量は 1.25 本/1000kg-U<sup>[10]</sup>として、体積は 150 L とした。



この条件で求めたガラス固化体 1 本あたりの  $\alpha$  放射エネルギーを図 3. 1. 3-4 に示す。また、その時間積分した  $\alpha$  線数の積算を図 3. 1. 3-5 に示す。横軸は経過時間である。これを体積で割って、1 mm<sup>3</sup> あたりの  $\alpha$  粒子密度にした図が図 3. 1. 3-6 である。この図から  $\alpha$  粒子照射の  $9.3 \times 10^{12}$  個/mm<sup>3</sup> となる経過時間を読み取ると、約 1600 年となる。これは、初期に強い放射能を持つ Am-241、Pu-241、Cm-244 が大部分壊変した時の年数となる。

今回の実験では、多くの試料を照射するために 1.5 時間照射としたが、3 時間照射にすれば 140 万年相当の経過時間となる。また、照射時に減速材の Cu 箔を増やして、 $\alpha$  粒子ビームのエネルギーを低くすると、試験ペレットの表面に放射線損傷を作ることができる。この辺りの照射条件については、合成グループや分析グループの分析手法や結果を基に再検討していく予定である。

表 3. 1. 3-1 計算に使用した An

核種	U-235	U-238	Pu-238	Pu-239	Pu-240
半減期 (y)	7.04E+08	4.47E+09	8.77E+01	1.41E+04	6.56E+03
含有量(g / 1000 kg U)	1.00E+04	9.30E+05	3.00E+02	6.00E+03	3.00E+03
	Pu-241	Np-237	Am-241	Am-243	Cm-244
	1.43E+01	2.14E+06	4.33E+02	7.36E+03	1.81E+01
	1.00E+03	6.00E+02	4.00E+02	2.00E+02	6.00E+01

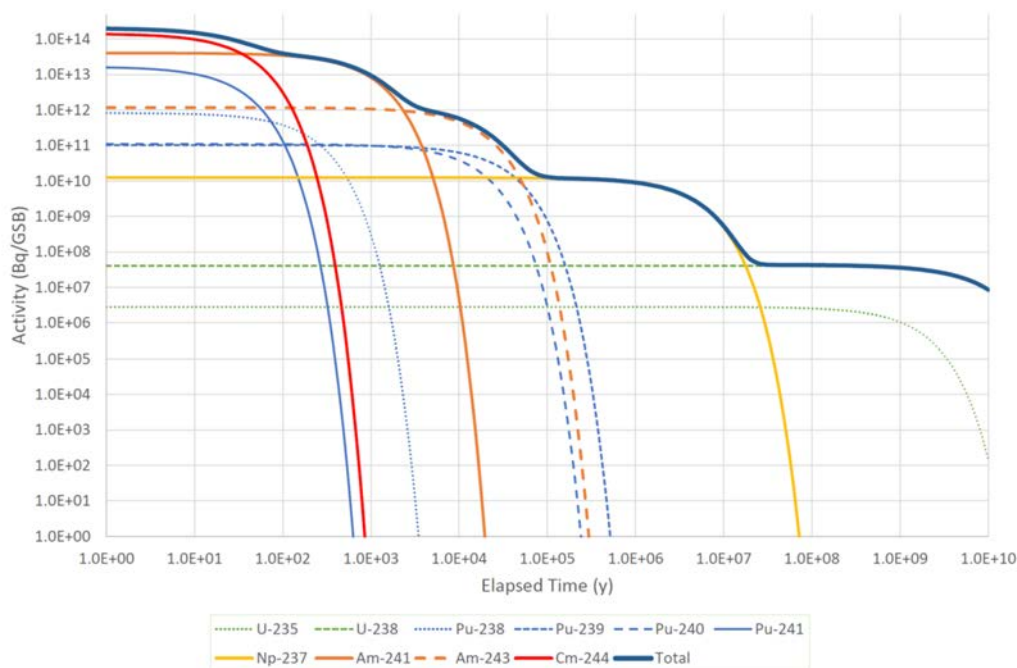


図 3. 1. 3-4 ガラス固化体 1 本相当に含まれる  $\alpha$  放射能

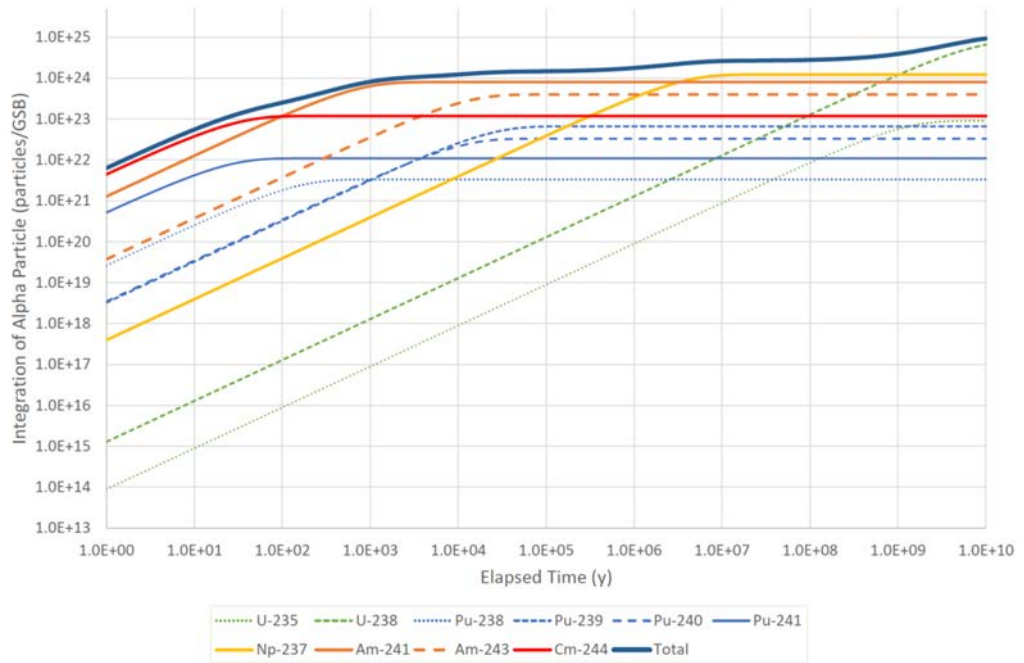


図 3. 1. 3-5 ガラス固化体 1 本相当あたりの  $\alpha$  壊変の積算

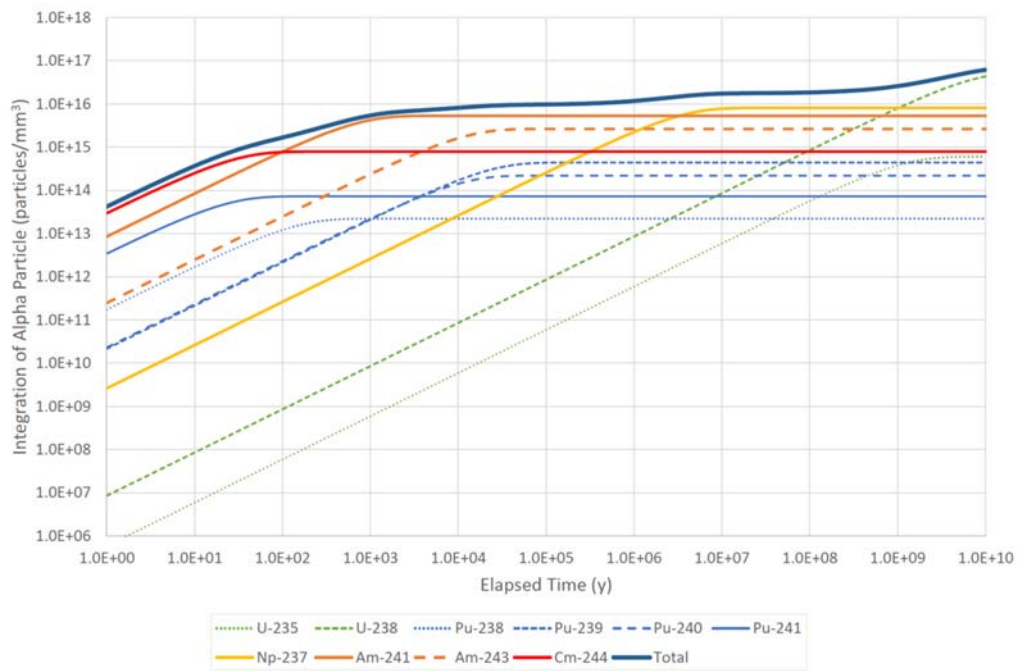


図 3. 1. 3-6 1 mm<sup>3</sup>あたりの  $\alpha$  壊変の積算

各拠点で実施される浸出試験等で利用するための短寿命 RI として、I-126、Tc-95m、Sr-85、Cs-136 の製造も行った。

#### 3.1.4 まとめ

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。これらは照射試験や構造解析に供した。また An 固化体としてモナザイトといった材料も合成した。大量合成した試料は、浸出試験、放射線影響の解明、ハイブリッド固化体合成に供された。

特に難固定核種の I 固化体として I-CaHAP の浸出挙動を重点的に調査した。最も浸出しやすいと考えられる粉末状態での浸出、成型体を用いて溶液を取り換えて動的な浸出挙動を調べる方法 (ANSI/ANS-16.1-2019)、高レベル廃液のガラス固化体の性能評価に用いられる成型体を用いた静的な浸出方法 (MCC-1) による浸出試験を行った。γ線吸収線量が高まるとともに、I の浸出率が高まる傾向などが得られた。

1F 模擬廃棄物への電子線ならびに α 線の照射実験を継続した。令和 4 年度は令和 3 年度の電子線についての照射実験と電子線照射の相関を計算コードを用いて検証したが、令和 4 年度は α 廃棄物について計算検討を行った。照射条件と実際の廃棄物が受けると想定される放射線影響との相関を計算した。構造解析や浸出メカニズムのパートと連携を密にして照射条件の最適化を行い、令和 5 年度も照射実験を実施して知見を深める。

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）（令和3年度～令和4年度）

【令和3年度までの概要】

令和3年度はリファレンス固化体として、東京工業大学から提供されたALPS沈殿系廃棄物リン酸塩固化体からSPS法により緻密な固化体を作製した。得られた試料の構造解析を行い、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、SPSを用いることで従来よりも低温かつ迅速に緻密化（減容化）可能であることが分かった。また、電子顕微鏡を用いたリン酸塩固化体の微構造観察を行う上で最適な観察・分析条件についても新たな知見が得られた。

【令和4年度実施内容及び成果】

東京工業大学ないしは岡山理科大学で合成した1次固化体ならびに東京工業大学で浸出処理、東北大学で照射を行った試料について、SEM-EDS、TEM-EDS等による顕微・微細構造観察を行い、合成条件及び手法が廃棄体の浸出性等に及ぼす影響について検討した。

(1) 1次固化体の顕微・微細構造観察

種々の1次固化体に対して最適なマトリックス材料を選定するため、予備検討として図3.2.1-1に示すSPS法により多様なマトリックスを用いてハイブリッド固化体を作製し、SPS法や一軸圧縮法といった製造手法、温度や圧力といった製造条件が多様なマトリックスに及ぼす影響について検討した。HIPとは異なり一軸方向の加圧成型ではあるが、HIPと近い処理環境を実現可能と考え、これにより多様な試料に対してマトリックスサーベイを行う上でかかる多大なコストを削減し、HIPを用いたハイブリッド固化技術の確立に向けて研究を加速させることを目的とした。1次固化体として東京工業大学より提供された模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩、AREVA沈殿系廃棄物リン酸塩、AgI及びI-CaHAPなどの模擬廃棄物を用い、マトリックス材料としては市販の $Al_2O_3$ 、YSZ安定化 $ZrO_2$  (YSZ)、 $TiO_2$ 、Cu、Zr、Fe、SUS304及びAlについて検討した。SPS条件は、マトリックス材料ごとに緻密化させるのに必要な処理条件とした。作製したハイブリッド固化体の顕微・微細構造観察を通して1次固化体の健全性を評価し、廃棄体の長期安定性及び固化技術としての信頼性の観点から各種マトリックス材料の適応性を決定した。

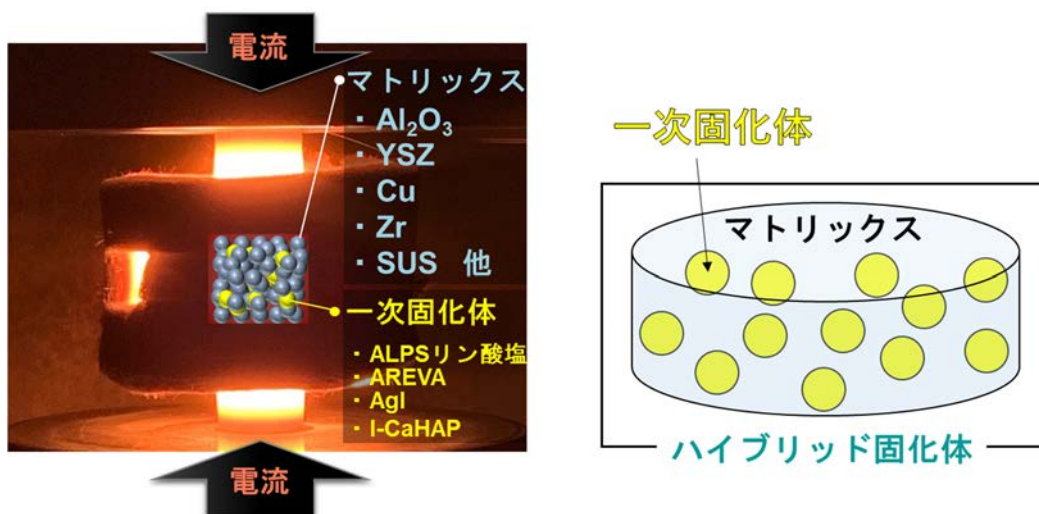


図 3.2.1-1 SPS 装置を用いたハイブリッド固化体合成の模式図



模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩を 1 次固化体とした種々のハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真を図 3. 2. 1-2 に示す。模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩を 1 次固化体とした場合には、 $Al_2O_3$ 、YSZ 及び  $TiO_2$  などの酸化物系セラミックスをマトリックス材料とすることで安定な固化体が得られた。また、金属マトリックスでは Cu (1 次固化体の添加量 10 wt% の場合)、SUS304 及び Al が安定であった。SEM-EDS を用いた微構造観察及び元素分析の結果を図 3. 2. 1-3～図 3. 2. 1-10 に示す。1 次固化体である模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩は、 $Al_2O_3$  及び  $TiO_2$  中ではマトリックス全体に拡散しており、YSZ、SUS304、Cu、Zr 及び Al 中ではある程度凝集した状態で閉じ込められていた。この時、SUS304 及び Zr マトリックスでは、1 次固化体とマトリックス界面でわずかに反応が起きており、界面相が観察された。SUS304 では、界面相は生成したものの、1 次固化体は安定に固化されており、マトリックス中に堅固に保持されていた。一方、Zr マトリックスでは、反応生成物が固化体断面から系外に析出し始めており、1 次固化体の閉じ込め性の観点からはあまり適切ではないと考えられる。また、Cu マトリックスでは、1 次固化体の添加量を 30 wt% とするとマトリックス材料であるはずの Cu が凝集してしまい、閉じ込め性能が失われてしまうことが分かった。

以上のことから、模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩は、添加量さえ調整すれば多くのマトリックス材料が適用可能であり、多様な選択肢により比較的安全にハイブリッド固化が可能であると考えられる。

マトリックス	$Al_2O_3$	YSZ	$TiO_2$	Cu	Cu	SUS	Zr	Al
添加量 (wt%)	30	30	30	30	10	30	10	30
温度 (°C)	1100	975	1025	750	750	800	1100	500
時間 (min)				5	50			
圧力 (MPa)								
適応性	○	◎	○	×	◎	◎	△	◎
外観								

図 3. 2. 1-2 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩を 1 次固化体としたハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真

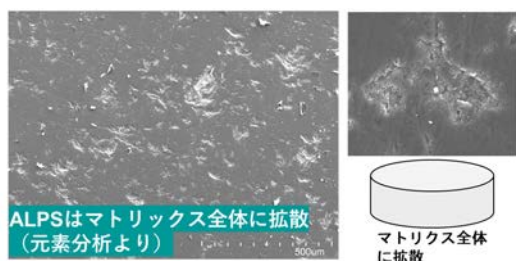


図 3. 2. 1-3  $Al_2O_3$  マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像

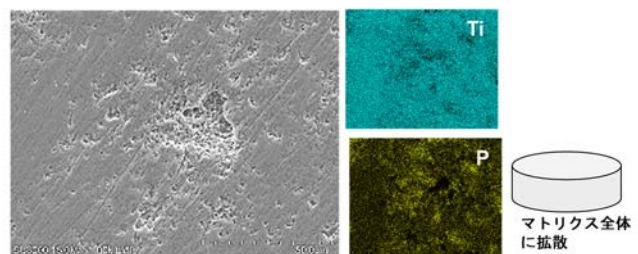


図 3. 2. 1-4  $TiO_2$  マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像及び元素分析結果

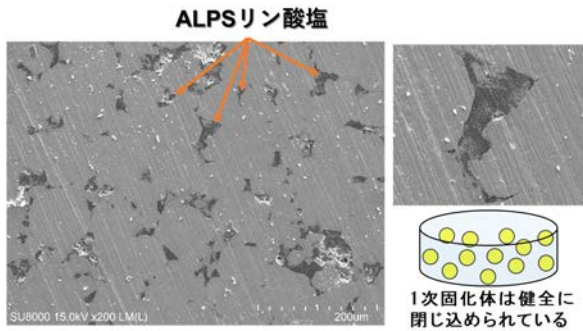


図 3.2.1-5 YSZ マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像

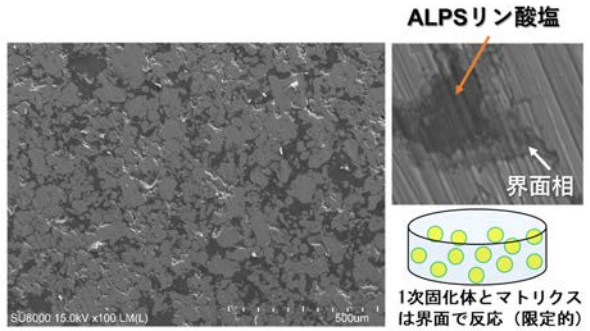


図 3.2.1-6 SUS マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像

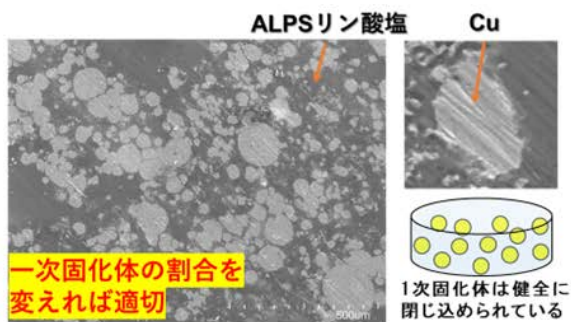


図 3.2.1-7 Cu (30 wt%) マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像

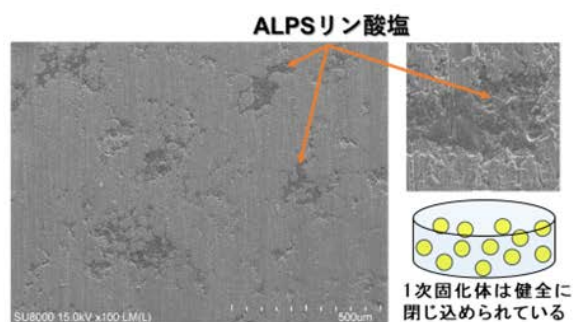


図 3.2.1-8 Cu (10 wt%) マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像

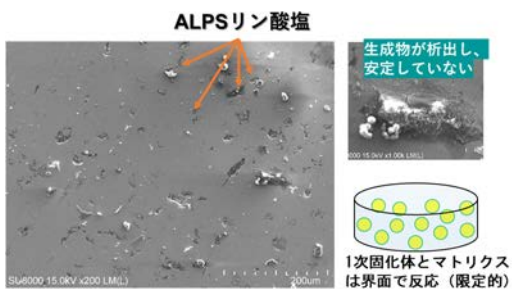


図 3.2.1-9 Zr マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像

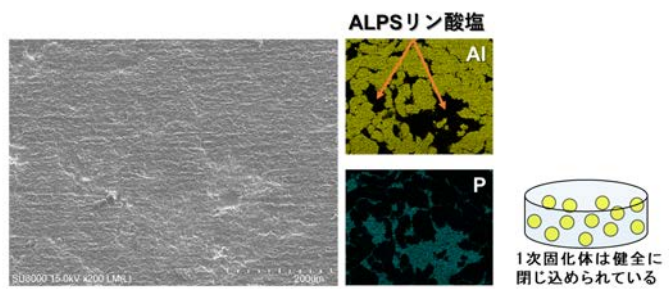


図 3.2.1-10 Al マトリックス中の模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像及び元素分析結果

AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩を1次固化体とした種々のハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真を図 3.2.1-11 に示す。AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩を1次固化体とした場合には、 $Al_2O_3$ 、YSZ 及び  $TiO_2$  などの酸化物系セラミックスをマトリックス材料とすることで安定な固化体を得られた。また、金属マトリックスでは SUS304 のみが安定であり、他の金属材料では1次固化体との反応による生成物の析出や劣化が確認された。安定な固化体を得られた試料について SEM-EDS を用いた微構造観察及び元素分析の結果を図 3.2.1-12～図 3.2.1-15 に示す。1次固化体である AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩は、 $Al_2O_3$ 、YSZ、 $TiO_2$  及び SUS304 中で凝集した状態で、マトリックスとの反応もなく安定に閉じ込められていた。

以上のことから、AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩のハイブリッド固化では選択可能なマトリックス材料にある程度の制限があり、酸化物系セラミックス材料か SUS304 のような耐食性に優れた金属材料を選ぶ必要があることが分かった。




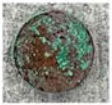




マトリックス	$Al_2O_3$	YSZ	$TiO_2$	Cu	SUS	Zr	Fe	Al
添加量 (wt%)	30	30	30	30	30	30	30	30
温度 (°C)	1000	975	1000	750	1000	950	700	500
時間 (min)					5			
圧力 (MPa)					50			
適応性	◎	◎	◎	×	◎	×	×	×
外観								

図 3.2.1-11 AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩を1次固化体としたハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真

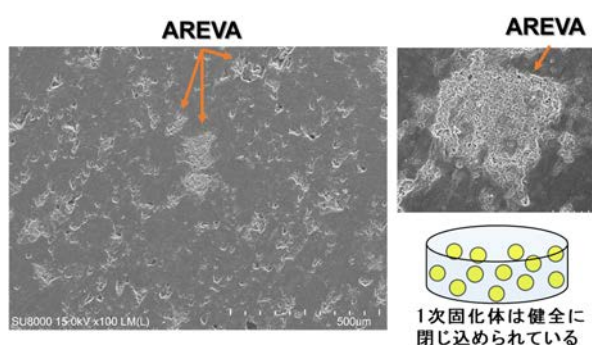


図 3.2.1-12  $Al_2O_3$  マトリックス中の AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像

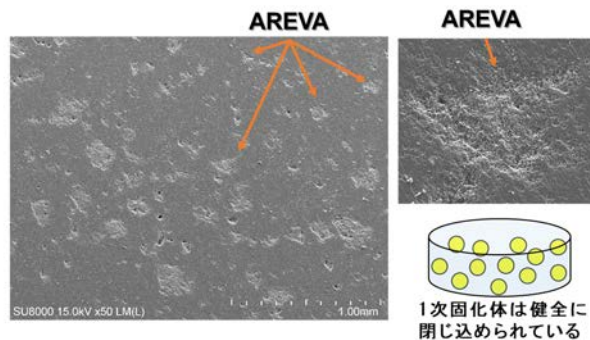


図 3.2.1-13  $TiO_2$  マトリックス中の AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像



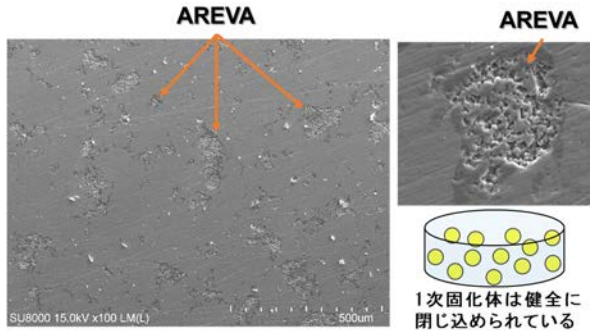


図 3.2.1-14 YSZ マトリックス中の AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像

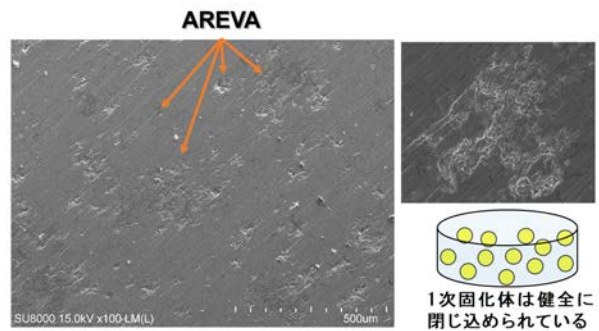


図 3.2.1-15 SUS マトリックス中の AREVA 沈殿系廃棄物リン酸塩の SEM 像

図 3.2.1-16 に、AgI を 1 次固化体とした種々のハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真を示す。AgI を 1 次固化体とした場合には、 $Al_2O_3$ 、YSZ、 $ZrO_2$  及び  $TiO_2$  などの酸化物系セラミックスをマトリックス材料とすることで安定な固化体を得られた。また、金属マトリックスでは Cu のみが安定であった。SEM-EDS を用いた微構造観察及び元素分析の結果を図 3.2.1-17～図 3.2.1-23 に示す。1 次固化体である AgI は、 $Al_2O_3$ 、YSZ、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$  及び Cu 中で凝集した状態で、マトリックスとの反応もなく安定に閉じ込められていた。一方、Zr では 1 次固化体との反応により試料の形状変化や劣化が観察された。Fe の場合では試料表面の腐食・劣化挙動が確認され、Al マトリックス中では AgI の他に Ag 及び  $I_2$  の分布も観察された。

以上のことから、AgI のハイブリッド固化では選択可能なマトリックス材料にある程度の制限があり、酸化物系セラミックス材料か Cu を選ぶ必要があることが分かった。また、令和 3 年度の HIP 固化体の検討により、AgI は SUS304 を選択することでも安定にハイブリッド固化が可能であることが分かっている。

マトリックス	$Al_2O_3$	YSZ	$ZrO_2$	$TiO_2$	Cu	Zr	Fe	Al
添加量 (wt%)	10	10	10	10	10	10	10	10
温度 (°C)	1200	1150	1100	1000	700	800	700	500
時間 (min)				5				
圧力 (MPa)				50				
適応性	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×
外観								

図 3.2.1-16 AgI を 1 次固化体としたハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真



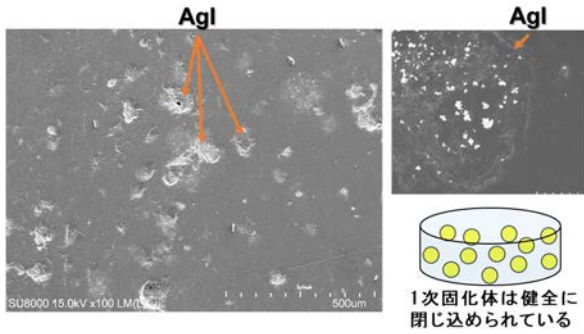


図 3.2.1-17  $\text{Al}_2\text{O}_3$  マトリックス中の AgI の SEM 像

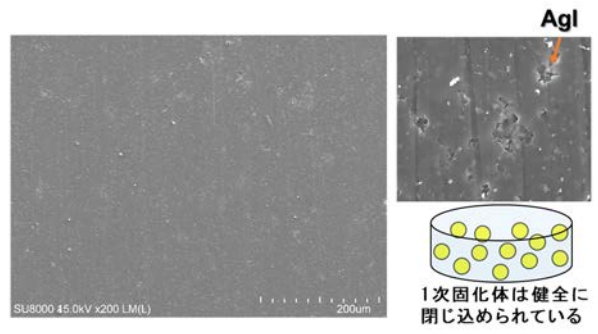


図 3.2.1-18  $\text{TiO}_2$  マトリックス中の AgI の SEM 像

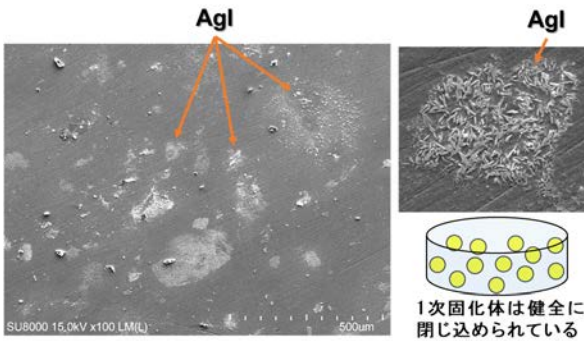


図 3.2.1-19 YSZ マトリックス中の AgI の SEM 像

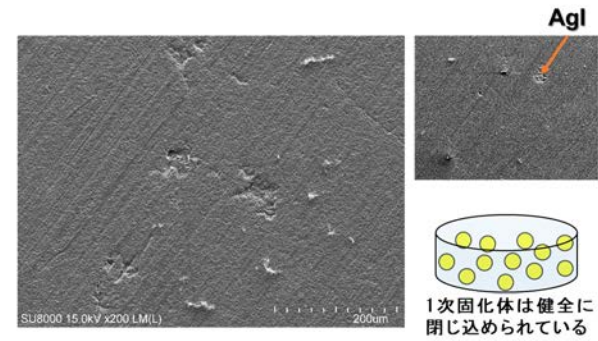


図 3.2.1-20  $\text{ZrO}_2$  マトリックス中の AgI の SEM 像

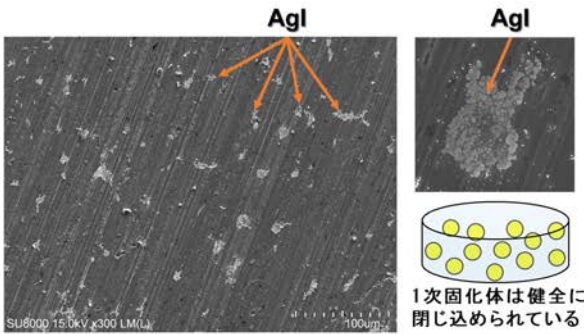


図 3.2.1-21 Cu マトリックス中の AgI の SEM 像

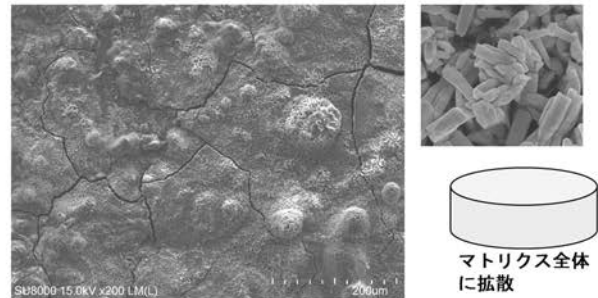


図 3.2.1-22 Fe マトリックス中の AgI の SEM 像

分解してマトリクス全体に拡散

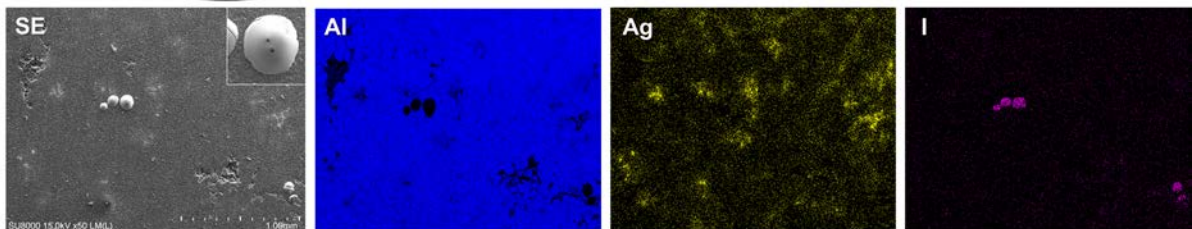


図 3.2.1-23 Al マトリックス中の AgI の SEM 像及び元素分析結果

I-CaHAP を1次固化体とした種々のハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真を図 3.2.1-24 に示す。I-CaHAP を1次固化体とした場合には、SUS304 及び Zr 金属をマトリックス材料とすることで安定な固化体が得られた。SEM-EDS を用いた微構造観察及び元素分析の結果を図 3.2.1-25～図 3.2.1-27 に示す。1次固化体である I-CaHAP は、SUS304 マトリックスでは1次固化体とマトリックス界面でわずかに反応が起きており、Ca-Cr-O 系の界面相が観察されたものの、1次固化体は安定に固化されており、マトリックス中に堅固に保持されていた。一方、Zr マトリックスでは界面の反応はないものの、1次固化体の保持性は低く、脱粒している様子が観察された。

以上のことから、I-CaHAP のハイブリッド固化では SUS304 及び Zr 金属がマトリックス材料として選択可能ではあるが、1次固化体を堅固に保持可能であり耐食性に優れる SUS304 が最適であると考えられる。



マトリックス	SUS	Zr
添加量 (wt%)	30	10
温度 (°C)	1000	1000
時間 (min)		5
圧力 (MPa)		50
適応性	◎	○
外観		

図 3.2.1-24 I-CaHAP を1次固化体としたハイブリッド固化体の合成条件及び作製したハイブリッド固化体の外観写真

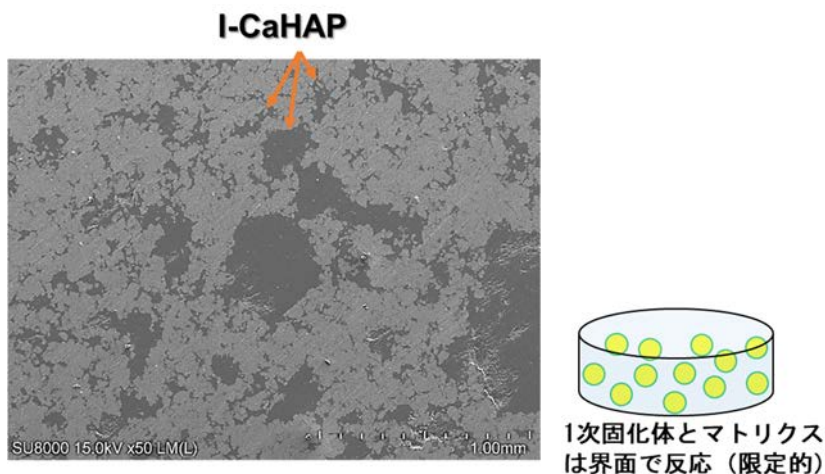


図 3.2.1-25 SUS マトリックス中の I-CaHAP の SEM 像

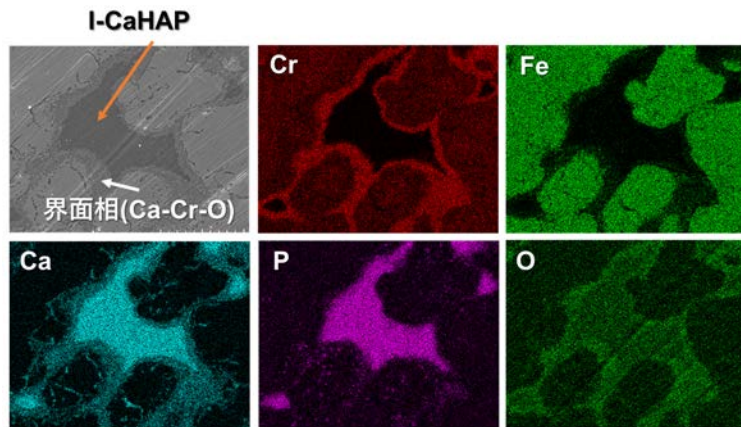


図 3.2.1-26 SUS マトリックス中の I-CaHAP の SEM 像及び元素分析結果

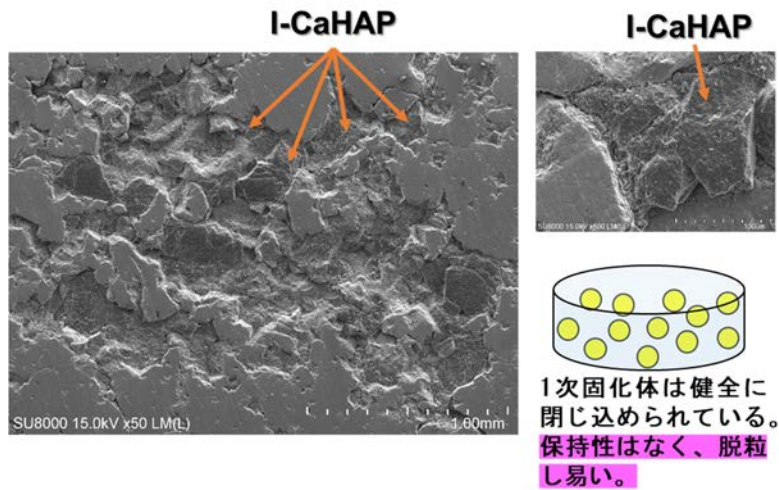


図 3.2.1-27 Zr マトリックス中の I-CaHAP の SEM 像



(2) I-CaHAP の照射損傷

1 次固化体の耐放射線性について評価するため、ELPH にて 10 MeV で電子線を 30 分照射した I-CaHAP 成型体の微構造評価を行った。電子線照射した I-CaHAP の表面と裏面の外観写真を図 3. 2. 1-28 に、I-CaHAP の電子線未照射試料及び電子線照射した試料の表面と裏面の XRD パターンを図 3. 2. 1-29 に示す。未照射試料はアパタイト結晶相により構成されていたが、電子線照射により X 線回折ピークが大きく広がっており、アパタイト結晶の結晶性が大きく低下している様子が確認された。試料の表面と裏面で XRD パターンに差はなく、照射した電子線が試料全体に等しく影響を及ぼしていることが分かった。

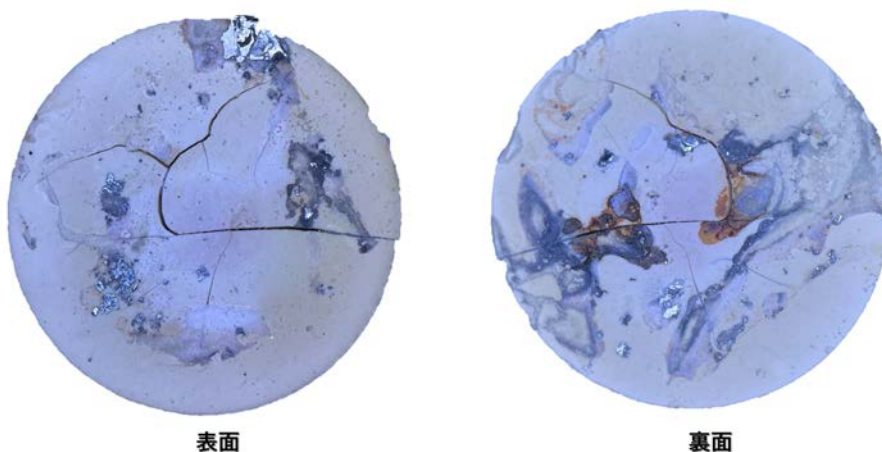


図 3. 2. 1-28 電子線照射した I-CaHAP の表面と裏面の外観写真

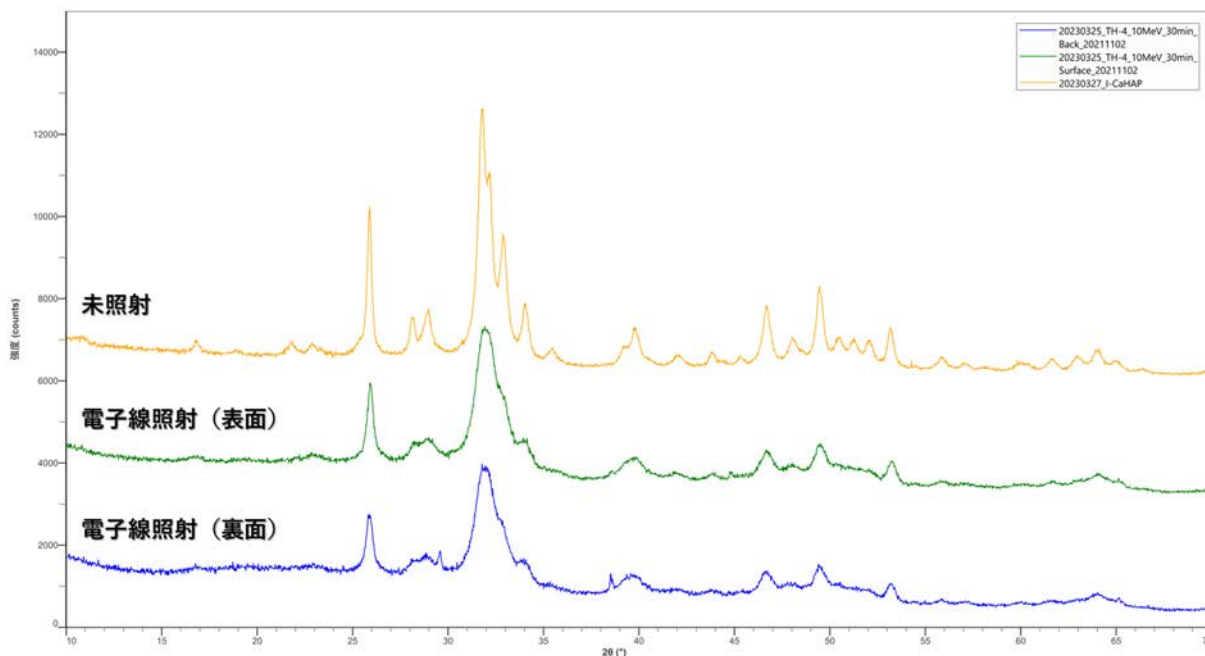


図 3. 2. 1-29 I-CaHAP の電子線未照射試料及び電子線照射した試料の表面と裏面の XRD パターン

(3) 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の照射損傷

1次固化体の耐放射線性について評価するため、CYRICにて $\alpha$ 線を30分照射した模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩成型体の微構造評価を行った。電子線照射した模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩の表面と裏面の外観写真を図3.2.1-30に、電子線照射した試料の表面と裏面のXRDパターンを図3.2.1-31に示す。 $\alpha$ 線の飛程は短く、本来であれば照射面の近傍しか照射による影響は及ばないはずである。しかし、本実験では両面で構成相及び結晶性の変化が確認され、特に表面では新たに生成相も確認された。これは、 $\alpha$ 線照射により試料が加熱されたことに加え、冷却水による湿潤環境下がALPS沈殿系廃棄物リン酸塩の化学反応を促したものと考えられる。今後は、模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩の化学的安定性と照射損傷について詳細に検討し、1次固化体の劣化機構と照らし合わせて最適な耐放射線性の評価手法についても進展させる必要がある。

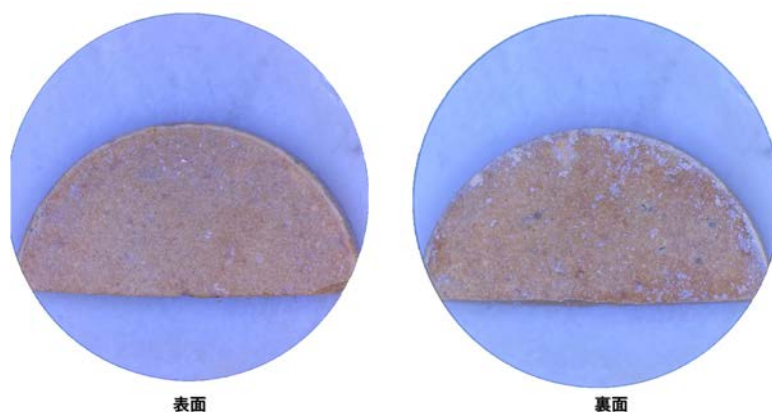


図 3. 2. 1-30 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩成型体の  $\alpha$  線照射した試料の表面と裏面の外観写真

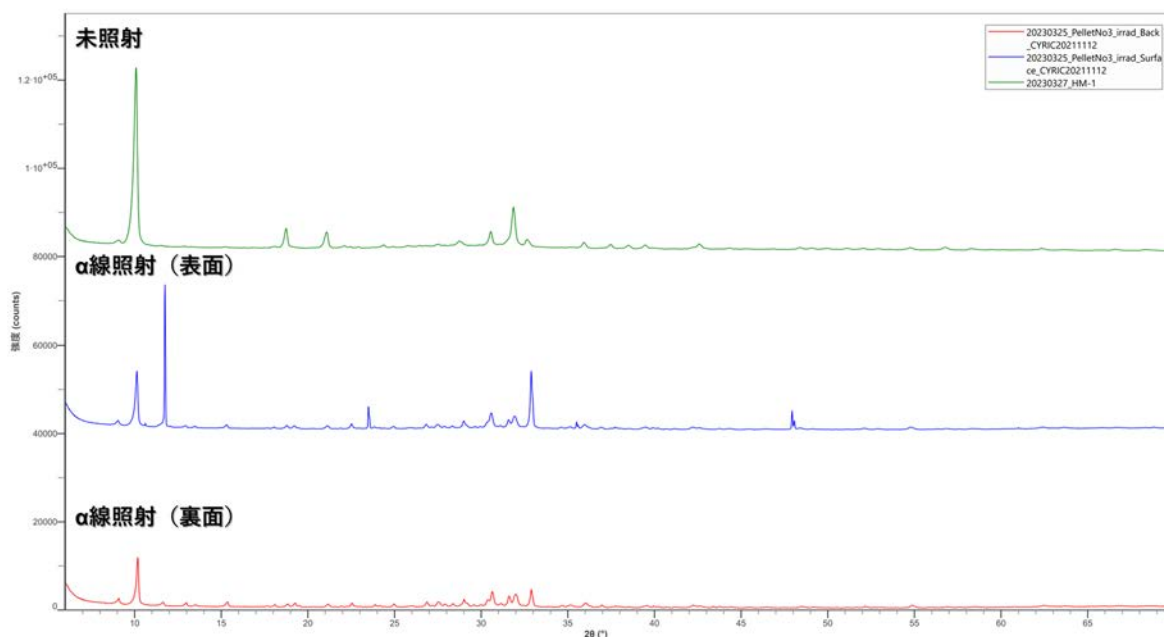


図 3. 2. 1-31 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩成型体の  $\alpha$  線未照射試料及び  $\alpha$  線照射した試料の表面と裏面の XRD パターン

## (4) 浸出試験後の I-CaHAP の微構造評価

高レベル廃液を対象としたガラス固化体の評価に用いられる MCC-1 という静的な核種浸出性評価を I-CaHAP に対して行い、浸出試験後に微構造評価を行った。令和 4 年度では、まずは照射試験を行っていない I-CaHAP 成型体について微構造評価を行い、浸出処理の影響について検討した。浸出試験を 1 時間、1 日及び 28 日間行った後の I-CaHAP 表面の XRD パターンを図 3.2.1-32 に示す。いずれの試料も同様の XRD パターンを示し、時間経過による構成相の変化は見られなかった。しかし、浸出試験前の試料と比較するとわずかに X 線回折ピークは広がっており、I-CaHAP の結晶性の低下が見られた。そのため I-CaHAP からの核種浸出は非常に短時間で急激に進行し、それに伴い結晶性が低下しているものと考えられる。今後は照射損傷が核種浸出性に与える影響を評価するため、照射後に浸出試験を行った固化体についても同様に微構造評価を行う予定である。

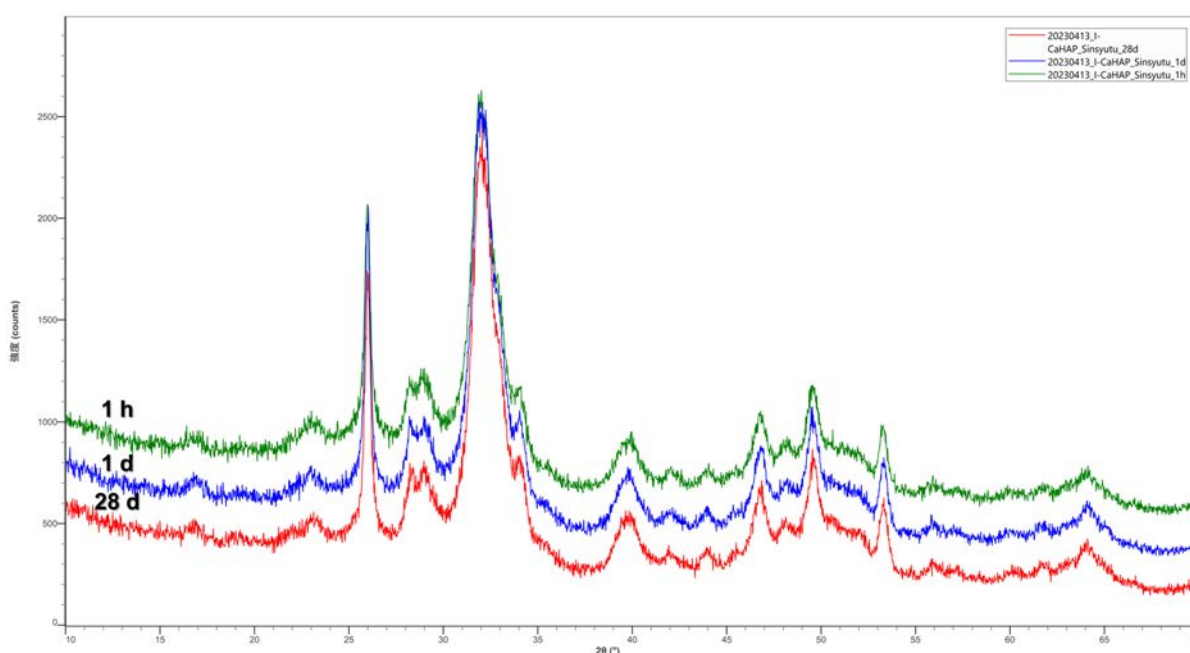


図 3.2.1-32 浸出試験を行った I-CaHAP 成型体表面の XRD パターン

## (5) I-CaHAP の微細構造観察

I-CaHAP 結晶構造について詳細に検討するため、TEM を用いて微細構造観察を行った。電子線により構造が壊れるのを防ぐために、観察する際の加速電圧は 60 kV とし、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : エネルギー分散型 X 線分析) による元素分析に加え、走査透過型電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope : 以下、STEM と略記。) に電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy : 以下、EELS と略記。) を組み合わせた STEM-EELS による化学状態評価を試みた。I-CaHAP の電子顕微鏡像及び EDS による元素分析の結果を図 3.2.1-33 に示す。低加速電圧にすることで I-CaHAP 結晶が壊れるのを抑制し、安定して観察することができた。EDS スペクトルにおいて I のピークが見られ、アパタイト結晶中に I が存在することを確認した。EELS による分析では分析点の間隔を密にすると低加速電圧であっても EELS スペクトルの取得

中に結晶が壊れることが明らかとなったので、分析点の間隔を開けて分析を行うことにした。得られた EELS スペクトル及び分析箇所 の STEM 像を図 3.2.1-34 に示す。その結果、610 keV 付近に現れるはずの I のピークは見られず、EELS を用いた化学状態・結合状態評価は困難であった。I-CaHAP 結晶中の I 量は非常に微量であるため、今後は詳細な評価に向けて分析手法についても改善していく予定である。

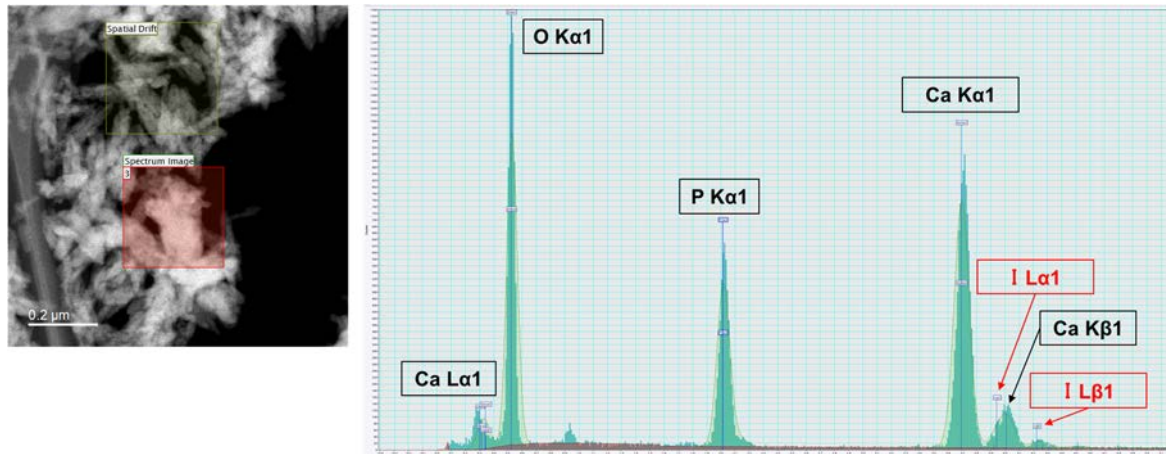


図 3.2.1-33 I-CaHAP の電子顕微鏡像及び元素分析結果

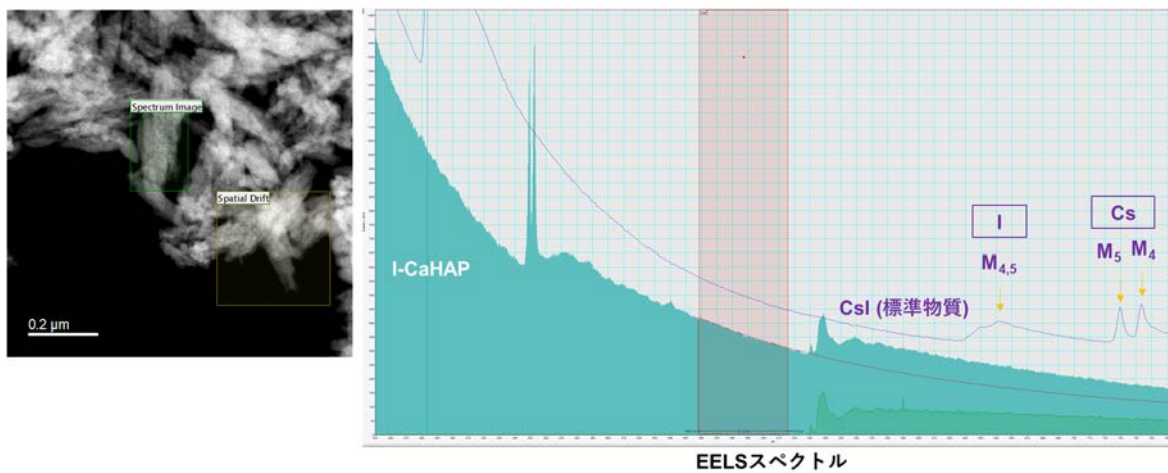


図 3.2.1-34 I-CaHAP の STEM 像及び EELS スペクトル  
(CsI (標準物質) の EELS スペクトルも示す。)



### 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) (令和3年度～令和4年度)

#### 【令和3年度までの概要】

固化元素の原子状態や結合性、局所構造の解析等を目的に、放射光を用いた XAFS 測定を行うための機器調整及び条件検討を行った。XAFS 測定においては、一般的には透過法を用いることで良好なスペクトルを得ることができるが、本研究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、必ずしも透過法での測定に理想的な試料を準備できるとは限らない。したがって、透過法及び蛍光法の双方で条件検討を行った。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、19SSD (19-element Ge Solid State Detector : 19 素子 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した。

#### 【令和4年度実施内容及び成果】

X 線を物質に照射すると、その物質を構成する元素ごと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 XAFS と呼ぶ。XAFS は、吸収端近傍の XANES 領域と、吸収端から後方に離れた EXAFS 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。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。また、吸収する X 線のエネルギーは元素ごとに異なるため、本研究で取り扱うような多様な元素を含む固化試料の化学状態分析において強力なツールとなる。本研究での XAFS 測定は大型放射光施設 SPring-8 内に設置された原子力機構専用ビームライン BL22XU にて実施する。BL22XU には光源として真空封止型アンジュレータ、分光器は Si (111) と Si (311) 結晶の両方を利用できるカム式分光器を備えており、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。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。令和3年度の検討では、I や Ce などいくつかの代表的な元素で放射光 XAFS の測定条件の検討を行い、試料条件ごとに適切な測定条件を確認するとともに、いくつかの標準資料で良好なスペクトルが得られることを確認している。令和4年度の検討では、SPS 法や HIP 法などにより、各拠点で合成及び原環センターでハイブリッド化した種々の廃棄体を固化処理した試料の XAFS 測定を実施し、その電子状態等の化学状態や結合性といった局所構造を考察した。

はじめに、実際に固化処理した試料においても XAFS スペクトルを取得できることを確認することを目的に、代表的な試料を用いて測定を実施した。試料には AgI もしくは ALPS 廃棄体を Zr と混合して SPS 法にて固化処理したのを用い、前者については Zr、Ag 及び I の K 吸収端 (それぞれ、18.0 keV、25.5 keV 及び 33.2 keV 付近) の、後者については



Sr 及び Cs の K 吸収端（それぞれ、16.1 keV 及び 36.0 keV 付近）の測定を行った。Sr 及び Cs については、令和 3 年度に行った測定を中心に、ハイブリッド固化によって価数は変化せず、安定に固化体内に閉じ込められていることが主要構成元素の化学状態と併せて理解された。このため令和 4 年度は特に Ag 及び I について放射光 XAFS 実験を行った。BL22XU の実感ハッチ 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° の位置には 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 170 mm の電離箱を、19SSD はキャンベラ社製のものを用いた。測定系の概要と XAFS 測定システムの写真をそれぞれ図 3.2.2-1 と図 3.2.2-2 に、測定結果を図 3.2.2-3 及び図 3.2.2-4 に示した。測定したすべての吸収端において、透過法または蛍光法で良好なスペクトルを取得できることを確認した。

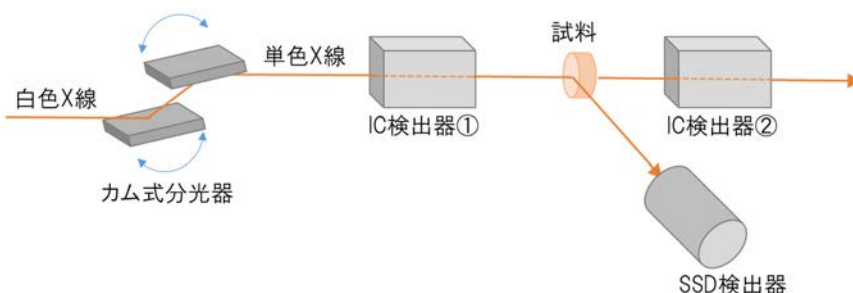


図 3.2.2-1 XAFS 測定系の概要

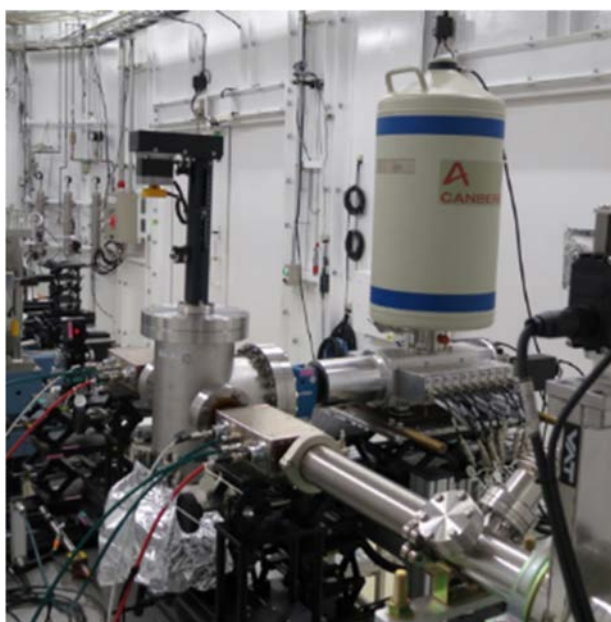


図 3.2.2-2 BL22XU の実験ハッチ 3 に設置した XAFS 測定システム

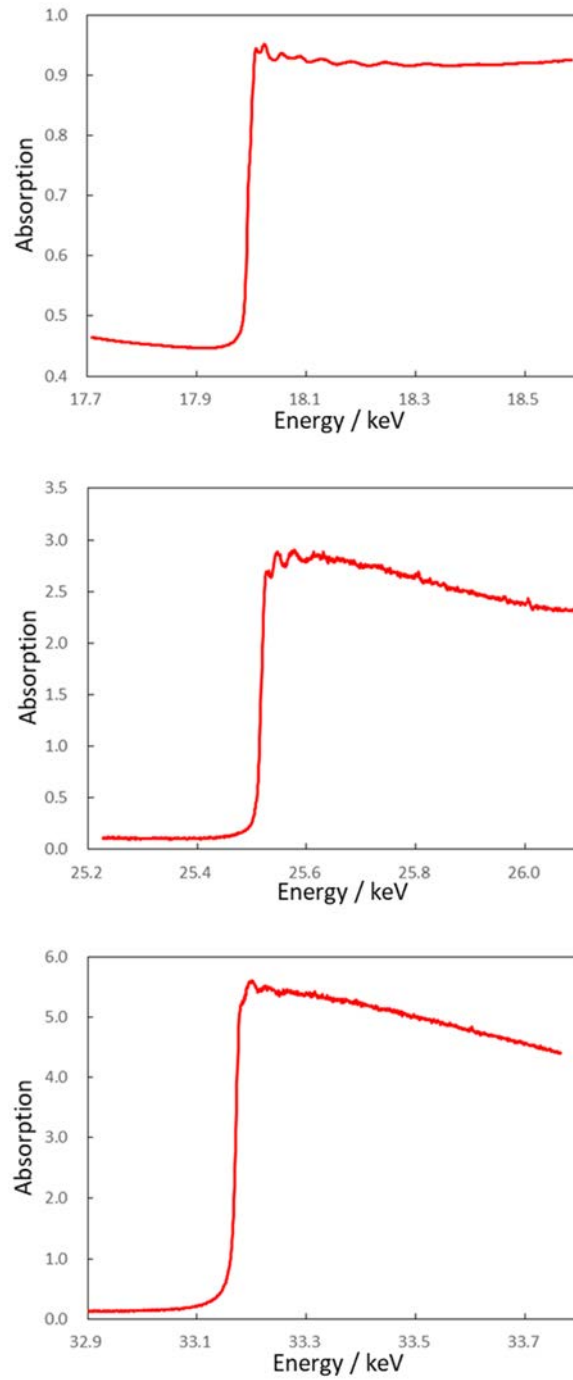


図 3. 2. 2-3 AgI を Zr と混合して SPS 法にて固化処理した試料の Zr (上段)、Ag (中段) 及び I (下段) の K 吸収端の XAFS スペクトル (Zr は透過法で測定し、Ag と I は蛍光法で測定した。)

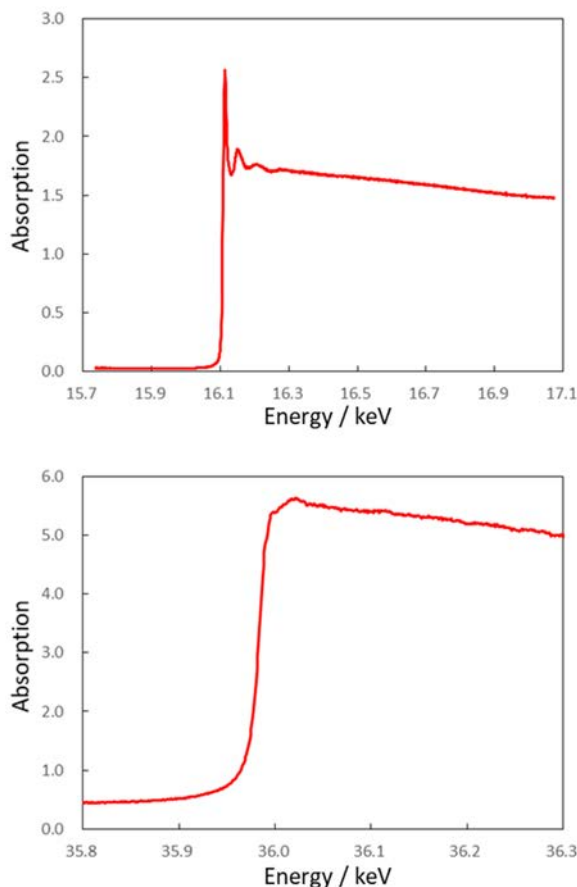


図 3.2.2-4 ALPS 廃棄体を Zr と混合して SPS 法にて固化処理した試料の Sr（上段）及び Cs（下段）の K 吸収端の XAFS スペクトル（いずれも蛍光法で測定した。）

次に、固化処理時に用いる母材が廃棄体中に含まれる元素の化学状態に及ぼす影響を検討することを目的に、AgI と母材の候補となる種々の物質を混合して SPS 法で固化処理した試料の Ag 及び I の K 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。母材の候補となる物質としては、金属アルミニウム (Al)、金属鉄 (Fe)、ステンレス鋼 (SUS)、金属ジルコニウム (Zr)、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )、酸化チタン ( $TiO_2$ )、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) を用いている。

固化処理した試料及び標準試料として用いた AgI と金属 Ag 箔の Ag の K 吸収端の規格化した XAFS スペクトルを図 3.2.2-5 に示した。母材として用いた物質が異なると、吸収端が立ち上がる付近のエネルギーには大きな変化はないが、吸収端のピーク位置に違いが見られ、ピーク位置が高エネルギー側に大きくシフトしているものでは吸収端後の EXAFS 振動の形状も異なることが分かる。XAFS スペクトルの吸収端のエネルギーは主に内殻電子の核からの束縛に依存するため、元素が酸化されると (+ の価数が大きくなると) 吸収端は高エネルギー側にシフトし、元素が還元されると (+ の価数が小さくなると) 低エネルギー側にシフトするのが一般的である。しかし、標準試料のスペクトルを見ると AgI と Ag 箔で吸収端の立ち上がり位置はほとんど同じで、吸収端のピークは AgI より Ag 箔の方が高エネルギー側に現れる。また、この標準試料のスペクトル形状の特徴は、固化処理した試料の母材として用いた物質が異なる場合のスペクトル変化の特徴と似ている。これら

のことは、固化処理した際に、母材の種類によっては Ag の一部が還元され、AgI から金属 Ag に近い状態になっていることを示す。なお、吸収端のピーク位置は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{YSZ} < \text{Fe} < \text{Zr} < \text{SUS} < \text{Al}$  の順で高エネルギー側にシフトしており、母材として金属化合物を用いた場合に Ag は還元され、酸化物を用いた場合には還元され難い傾向がある。この時の構造化学的特徴の変化を検討することを目的に、解析ソフトウェア WinXAS4.0 を用いてスペクトルから EXAFS 振動成分のみを抽出し、それをフーリエ変換することで動径構造関数を得た<sup>[11]</sup>。その結果を図 3.2.2-6 に示した。解析は、吸収端付近のスペクトル形状が標準試料の AgI と近かった  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を母材に用いたものと、これと比べ顕著な変化が観測された SUS を母材に用いたものについて行った。また、標準試料の AgI 及び Ag 箔についても同様の解析を行った。標準試料の解析結果は図 3.2.2-7 に示した。いずれの試料も、EXAFS 振動では  $k = 8\sim 9$  程度の領域まで振動構造をはっきりと確認できる。標準試料の EXAFS 動径構造関数では  $2.5\sim 3.0 \text{ \AA}$  付近に最も大きなピークが見られる。これは、Ag-I もしくは Ag-Ag の結合に由来するものであり、Ag 箔の方がピークは遠距離側に現れ、ピーク強度は強い。一方で、固化処理した 2 種類の試料の EXAFS 動径構造関数では、標準試料と同様の位置にピークが観測された。母材として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた場合のピーク位置やピーク強度は標準試料の AgI とほぼ同様であり、母材として SUS を用いた場合にはこれよりピークは遠距離側に現れ、ピーク強度は強い。この結果は、母材として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた場合に Ag は AgI の状態で存在すること、母材として SUS を用いた場合にはその一部が金属 Ag に近い状態に変化していることを示している。また、構造化学的特徴は、吸収端近傍のスペクトル形状より考察した Ag の酸化状態とも一致する。

次に、固化処理した試料及び標準試料として用いた AgI と  $\text{NaIO}_3$  の I の K 吸収端の規格化した XAFS スペクトルを図 3.2.2-8 に示した。標準試料では I は酸化されると吸収端のピークや EXAFS 振動に大きな変化が見られる。しかし、固化処理した試料では、母材として用いた物質が異なっても吸収端位置や形状、その後の EXAFS 振動の形状にも大きな変化は見られず、スペクトル形状は標準試料の AgI のスペクトルとよく似ている。これらの結果は、固化処理しても I の化学状態には大きな影響を与えないことや、Ag の還元に伴い酸化されるのは母材である可能性を示す。また、I についてもその構造化学的特徴を検討するために、Ag の場合と同様  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または SUS を母材に用いたものについて、EXAFS 振動の抽出とフーリエ変換を行った。その結果を図 3.2.2-9 に示した。また、標準試料の AgI 及び  $\text{NaIO}_3$  の解析結果を図 3.2.2-10 に示した。いずれの試料も、EXAFS 振動では  $k = 8\sim 9$  程度の領域まで振動構造をはっきりと確認できる。標準試料の EXAFS 動径構造関数では、AgI では  $2.5 \text{ \AA}$  付近にピークが見られ、これは I-Ag の結合に由来すると考えられる。一方で、 $\text{NaIO}_3$  では  $1.5 \text{ \AA}$  付近に非常に強いピークが観測される。これは I-O の結合に由来するもので、O はイオン半径が小さく、かつ共有結合を形成しているため、結合距離が非常に短く熱振動が小さいことに起因すると考えられる。一方で、固化処理した 2 種類の試料の EXAFS 動径構造関数では、 $2.5 \text{ \AA}$  付近にピークが観測された。ピーク位置やピーク強度は標準試料の AgI と近い。この結果は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や SUS を母材として固化処理した場合の I の構造化学的特徴は AgI と非常に近いことを示しており、吸収端近傍のスペクトル形状より考察した I の酸化状態がほとんど変化しないという結果とも一致する。

また、固化処理の方法が元素の化学状態変化に与える影響に関する知見を得ることを目的に、SPS 法または HIP 法で固化処理した試料について、Ag 及び I の K 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。固化処理の母材には上記の検討で Ag の化学状態に比較的大きい変化が見られた SUS を用いている。Ag 及び I の K 吸収端の XAFS スペクトルを図 3.2.2-11

に示した。また、Ag の K 吸収端の EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数を図 3.2.2-12 に、I の K 吸収端の EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数を図 3.2.2-13 に示した。Ag の K 吸収端のスペクトルについては、同じ母材を用いても固化方法の違いによってそのスペクトル形状に違いが見られた。すなわち、処理方法によっても Ag の化学状態に違いが生じ、SPS 法で固化処理した試料の方が Ag が大きく還元されていることが分かる。また、EXAFS 動径構造関数でも、SPS 法で固化処理した試料の方がピークは遠距離側に現れ、ピーク強度も強いなど、構造化学的特徴においても SPS 法で固化処理した試料の方がより金属 Ag に近い特徴を示す。I の K 吸収端については、吸収端近傍のスペクトル形状や EXAFS 動径構造関数は互いに似ており、また、これらは標準試料の AgI の結果とよく似ていることから、固化処理の方法が異なってもやはり I の化学状態には大きな影響を与えないと考えられる。これら、母材や処理方法の違いによる固化元素の化学状態の変化は、有効な固化方法や母材の選定、固化元素の溶出メカニズムを考察する上で有益な情報である。

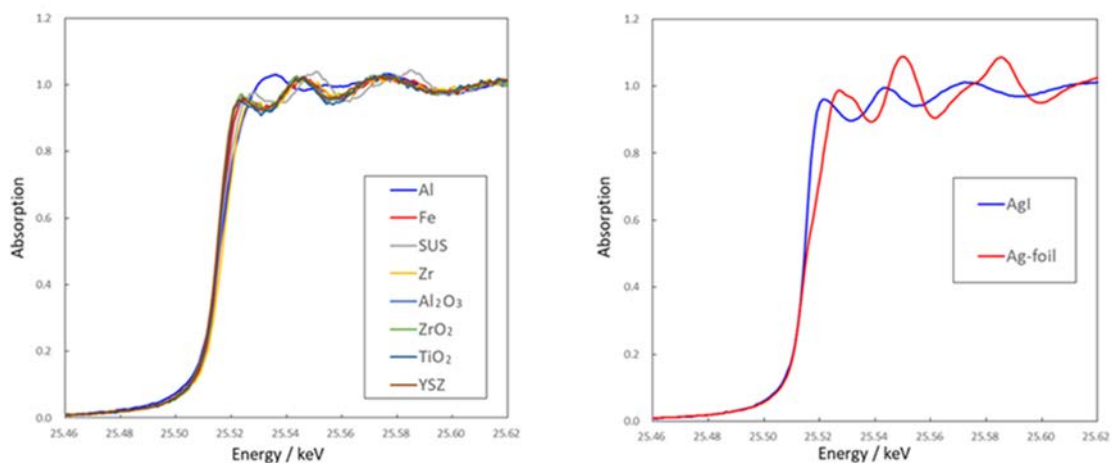


図 3.2.2-5 AgI と母材の候補となる種々の物質を混合して SPS 法で固化処理した試料（左）及び標準試料（右）の Ag の K 吸収端の XAFS スペクトル  
(用いた母材または標準試料の種類はグラフの凡例に示している。)

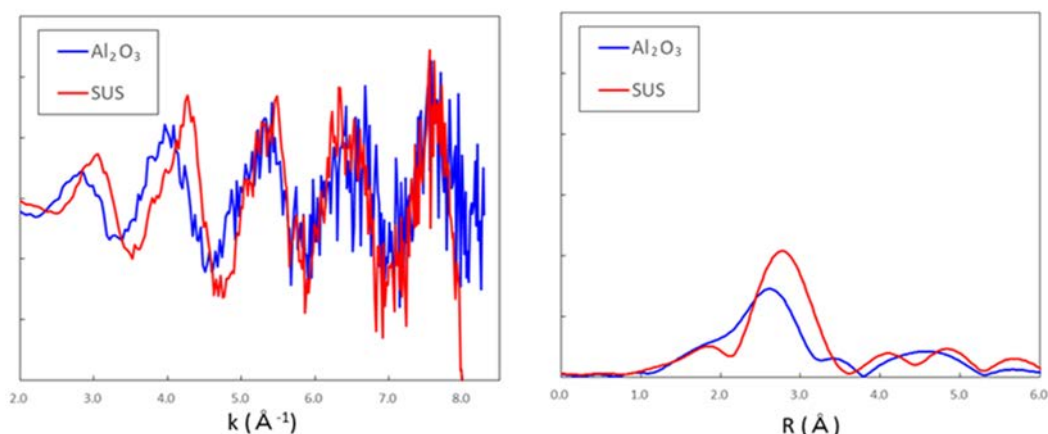


図 3.2.2-6 AgI と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または SUS を混合して SPS 法で固化処理した試料の Ag の K 吸収端の EXAFS 振動（左）と EXAFS 動径構造関数（右）  
(用いた母材の種類はグラフの凡例に示している。)



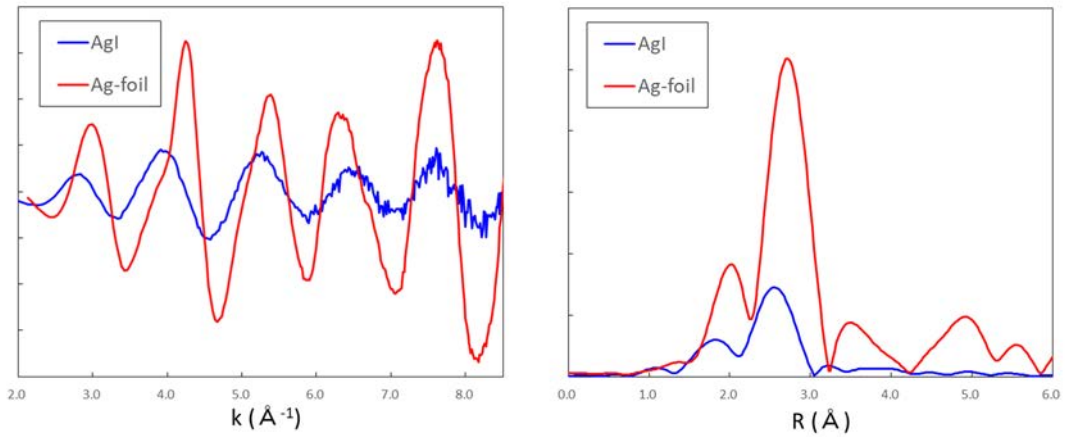


図 3.2.2-7 標準試料の Ag の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右) (用いた母材の種類はグラフの凡例に示している。)

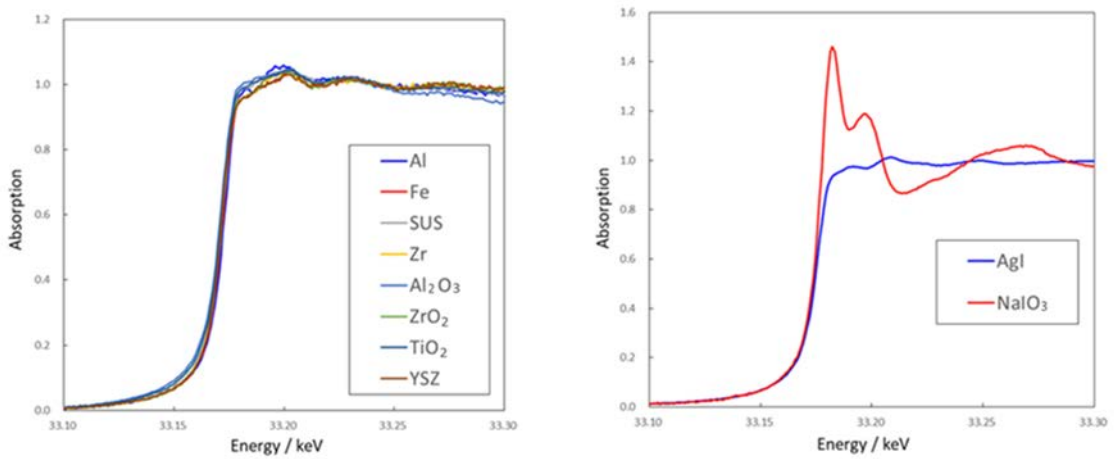


図 3.2.2-8 AgI と母材の候補となる種々の物質を混合して SPS 法で固化処理した試料 (左) 及び標準試料 (右) の I の K 吸収端の XAFS スペクトル (用いた母材または標準試料の種類はグラフの凡例に示している。)

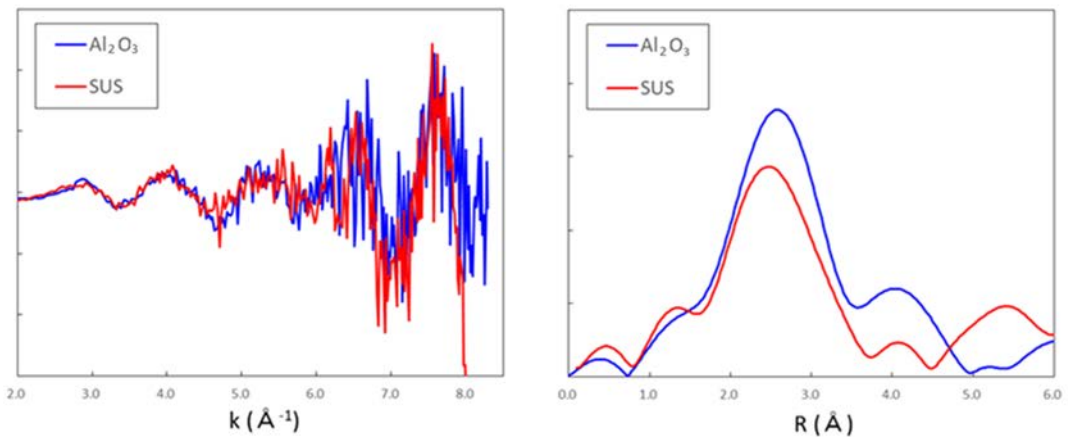


図 3.2.2-9 AgI と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または SUS を混合して SPS 法で固化処理した試料の I の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右) (用いた母材の種類はグラフの凡例に示している。)

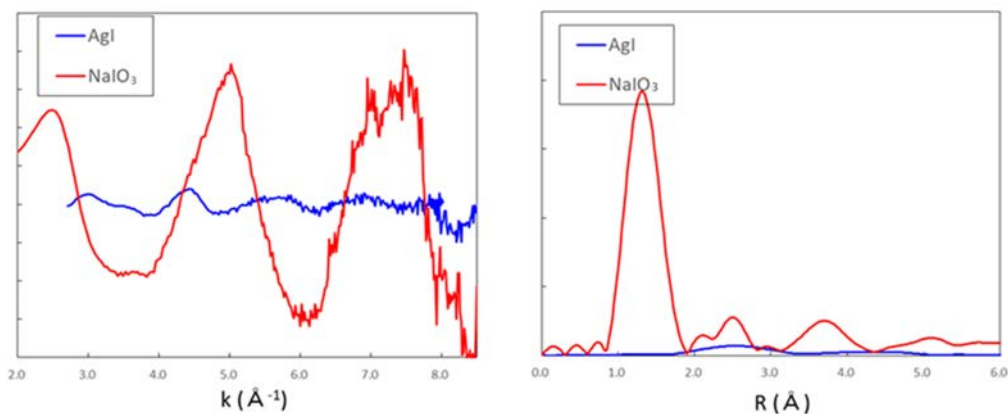


図 3.2.2-10 標準試料の I の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)  
(用いた母材の種類はグラフの凡例に示している。)

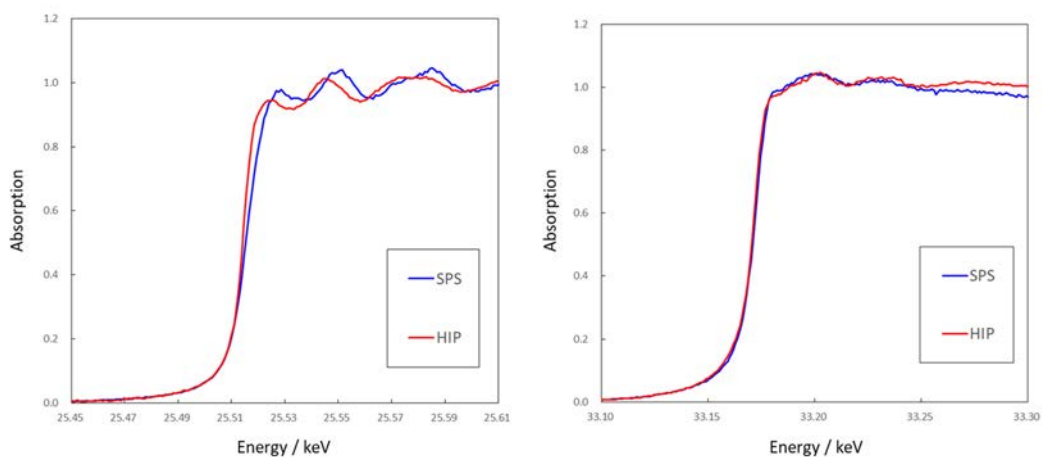


図 3.2.2-11 AgI と SUS を混合して固化処理した試料の Ag (左) または I (右) の  
K 吸収端の XAFS スペクトル  
(固化処理の方法をグラフの凡例に示している。)

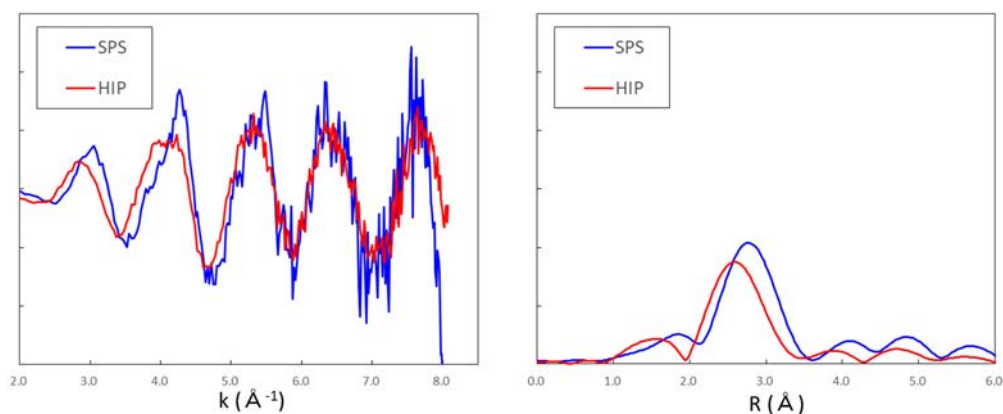


図 3.2.2-12 AgI と SUS を混合して固化処理した試料の Ag の K 吸収端の  
EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)  
(固化処理の方法をグラフの凡例に示している。)



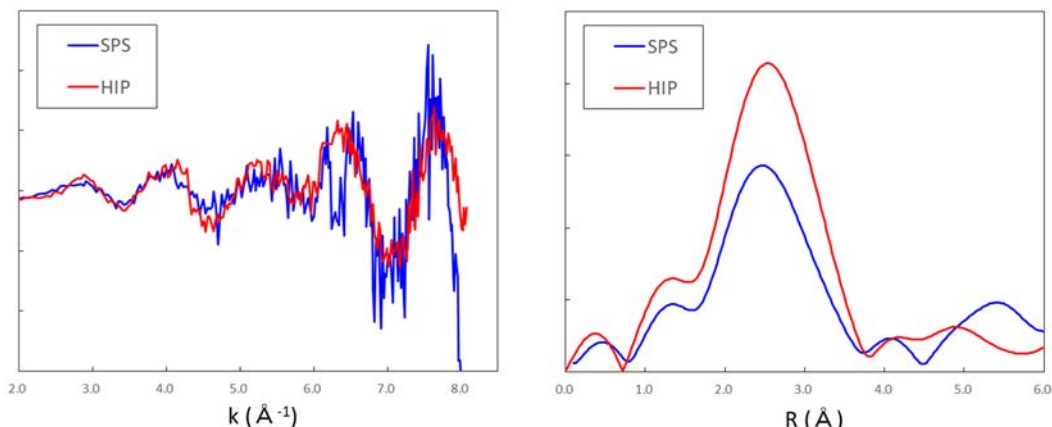


図 3.2.2-13 AgI と SUS を混合して固化処理した試料の I の K 吸収端の XAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右) (固化処理の方法をグラフの凡例に示している。)

次に、固化処理に伴う AgI と母材の反応についてより詳しい知見を得ることを目的に、AgI と Zr を混合して HIP 法により固化処理した試料について、位置分解 XAFS の測定を実施した。試料は、固化処理後に試料をスライスして断面が見える状態にしたもので、金属の中に AgI とと思われる黒い粒状の物質が存在することが目視で確認できる。試料は、X 線の光軸方向から見て水平または垂直方向に駆動する試料ステージ上に設置し、このステージを実験ハッチ外から遠隔で操作することで試料位置を調整した。また、入射光強度を測定する電離箱の前には 4 象限スリットを設置し、入射する X 線サイズを 1 mm×1 mm とした。はじめに、測定対象元素の蛍光 X 線強度を測定しながら試料ステージを動かし、試料位置と元素の存在度の関係を確認した。その後、目的の位置に試料を動かし、XAFS スペクトルを測定した。測定系と試料の概要を図 3.2.2-14 に示した。

はじめに、Zr の K 吸収端にて試料位置を確認した結果と Zr の K 吸収端の XAFS スペクトルの測定結果をそれぞれ図 3.2.2-15 と図 3.2.2-16 に示した。また、標準試料として測定した金属 Zr 箔及び ZrO<sub>2</sub> の Zr の K 吸収端の XAFS スペクトルを図 3.2.2-16 に併せて示した。試料は AgI とと思われる黒い粒塊に X 線が当たるよう目視で位置を調整した後、その上下の範囲で試料ステージを動かしながら蛍光 X 線強度を測定した。その結果、図 3.2.2-15 左に示すように、走査範囲の中心付近で蛍光 X 線強度が大きく減少している様子が確認できる。この部分は Zr の存在量が相対的に少ないことを示しており、この部分に AgI が偏在していると思われる。次に、図 3.2.2-15 左中の黒い点線位置に垂直方向を固定し、水平方向の確認を行った。図 3.2.2-15 右のグラフの左右両端で蛍光 X 線がほとんどカウントされていない領域は、試料の外側を X 線が通過している状態で、図 3.2.2-15 右中の赤い点線部分が AgI が偏在している部分、青い点線部分は AgI がほとんど存在しない部分であると考えられる。そこで、図 3.2.2-15 右中の赤及び青の点線位置に試料を固定して蛍光 XAFS スペクトルを取得したところ、図 3.2.2-16 に示すように両方でスペクトル形状が大きく異なっていることが明らかとなった。AgI が偏在していると思われる部分では、AgI が存在しないと思われる部分と比べて吸収端は高エネルギー側にシフトしている。この結果は、AgI が偏在していると思われる部分で Zr が酸化されている可能性を示す。標準試料の測定結果では、ZrO<sub>2</sub> は Zr 箔と比べて吸収端位置が高エネルギー側にシフトし、

吸収端のピーク強度が強いなどの特徴を持つ。これらの特徴は固化処理した試料の AgI が偏在している部分と存在しない部分での特徴と非常によく似ており、AgI が存在しない部分では Zr は単体金属として、また、AgI が偏在している部分では Zr 酸化物に似た化合物として存在していることを示唆する。そこで、構造化学的特徴について考察するために、これらのスペクトルについて EXAFS 振動の抽出とフーリエ変換を行った。その結果を図 3.2.2-17 に示した。また、標準試料の解析結果を図 3.2.2-18 に示した。いずれの試料も、EXAFS 振動では  $k = 8\sim 9$  程度の領域まで振動構造をはっきりと確認できる。標準試料として測定した金属 Zr 箔の EXAFS 動径構造関数では  $3.0 \text{ \AA}$  付近に大きなピークが見られる。これは、Zr-Zr の結合に由来するものである。一方で、 $\text{ZrO}_2$  では  $1.5 \text{ \AA}$  付近と  $3.0 \text{ \AA}$  付近に 2 つのピークをはっきりと確認できる。 $1.5 \text{ \AA}$  付近のピークは Zr-O の結合に由来するもので、 $3.0 \text{ \AA}$  付近のピークは酸素を介して架橋した Zr-Zr の相関に由来する。一方で、固化処理した試料については、AgI が偏在していると思われる部分では  $\text{ZrO}_2$  と、AgI が存在しないと思われる部分では金属 Zr 箔と、それぞれ動径構造関数の特徴が一致する。これらの結果も、AgI が存在しない部分では Zr は単体金属として、また、AgI が偏在している部分では Zr 酸化物に似た化合物として存在するという結果を支持する。さらに、AgI が偏在している部分で Zr 酸化物に似た化合物が生成していることは、Zr の酸化が AgI との反応によって起こっていることを示唆する。

次に、Ag 及び I の K 吸収端にて試料位置を確認した結果とそれぞれの K 吸収端の XAFS スペクトルの測定結果を図 3.2.2-19 と図 3.2.2-20 に示した。また、AgI が偏在していると思われた部分で取得したスペクトルについて、EXAFS 振動を抽出してフーリエ変換した結果を図 3.2.2-21 と図 3.2.2-22 に示した。ここでは、試料高さは図 3.2.2-15 左中の黒い点線位置に固定している。また、図 3.2.2-19 には、Zr の  $K\alpha$  線を同時に測定した結果も示している。Zr の蛍光 X 線強度のプロファイルが図 3.2.2-15 と図 3.2.2-19 で異なるのは、X 線のエネルギーの変更に伴い入射 X 線の位置に若干の変動が生じるためである。確認の結果、Zr の蛍光 X 線強度が低い部分、すなわち AgI が偏在していると思われた部分で、Ag、I ともに蛍光 X 線が大きくなっていることから、やはりこの部分に AgI が偏在していることが分かる。また、Zr が相対的に多い部分において、Ag の蛍光 X 線強度はノイズレベルにまで低下するが、I についてはそこまでの減少は見られず、試料の全域において少ないながらも I が存在している。図 3.2.2-19 中の赤及び青の点線位置に試料を固定して蛍光 XAFS スペクトルを測定したところ、Ag では、その存在が少ない部分では蛍光 X 線強度が低く、良質なスペクトルは得られていないものの、吸収端のピーク位置はともに図 3.2.2-5 右に示した 2 種の標準試料の中間に位置することが確認できる。また、AgI が偏在していると思われた部分における XAFS 動径構造関数は、標準試料の AgI と比べピークが遠距離側にシフトしている。これらの結果は、やはり固化処理後の Ag は一部が還元されて金属 Ag のような化合物が生成していることを示す。また、上述のように Ag が多い部分で Zr は酸化されており、Ag の還元反応は母材との反応によって起こると考えられる。一方で、I の K 吸収端の XAFS スペクトルに着目すると、スペクトル形状は標準試料の AgI のスペクトルとよく似ており、試料位置による違いもほとんど見られない。また、EXAFS 動径構造関数のピーク位置も標準試料の AgI と一致する。これらの結果は、固化処理してもやはり I の化学状態には大きな影響を与えないことを示唆する。また、母材との反応性を示す Ag はより強く一部に偏在しているのに対し、母材との反応性が乏しいと思われる I が広く分布するという結果は、固化元素の溶出挙動やそのメカニズムを評価する上で有益な情報である。

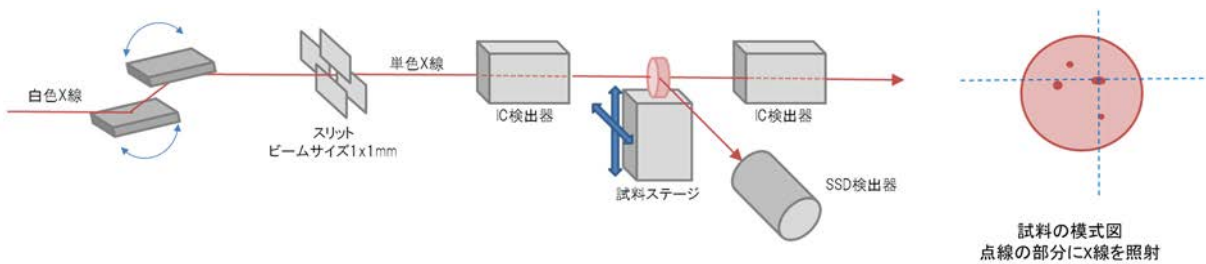


図 3. 2. 2-14 位置分解 XAFS の測定系の概要と試料の模式図

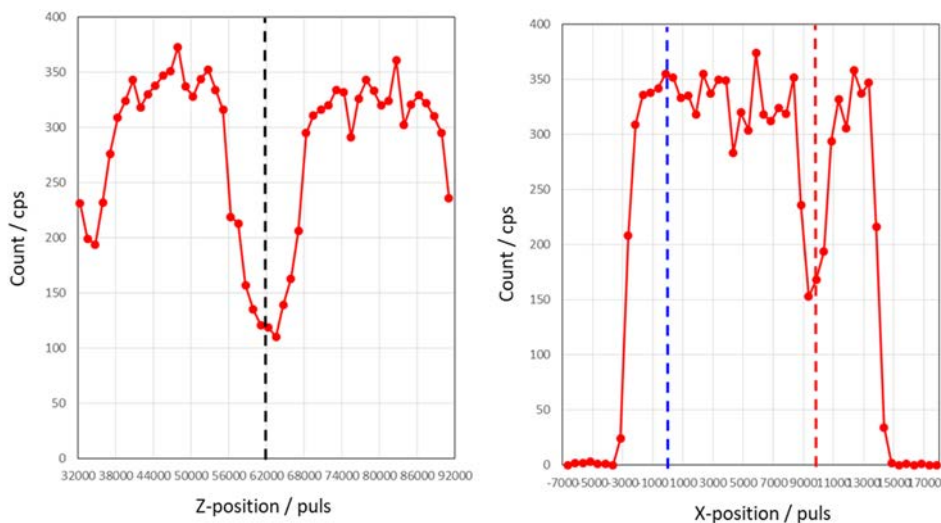


図 3. 2. 2-15 Zr の K 吸収端にて垂直方向（左）及び水平方向（右）の試料位置を確認した結果

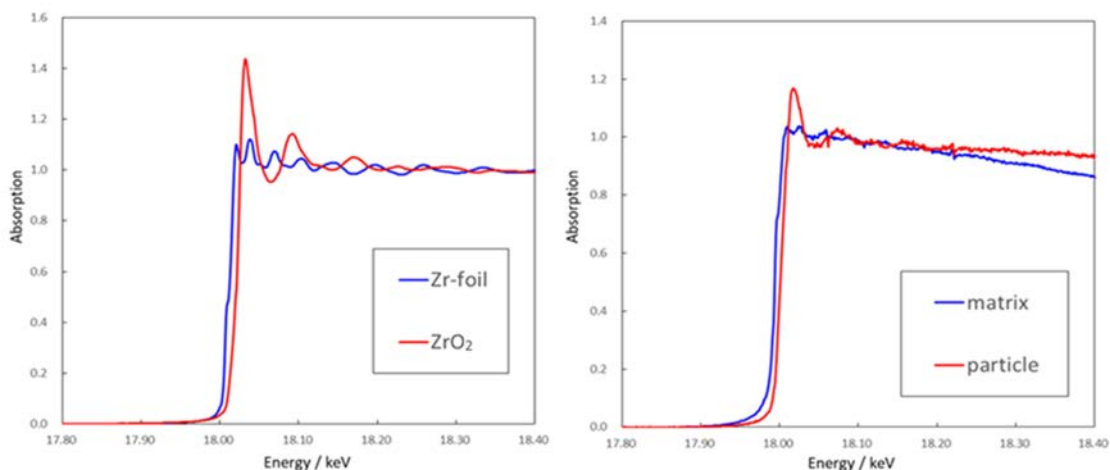


図 3. 2. 2-16 固化試料（左）及び標準試料の Zr の K 吸収端の XAFS スペクトル  
（左グラフの青色のスペクトルは図 3. 2. 2-15 中の青色点線位置で、  
赤色のスペクトルは図 3. 2. 2-15 中の青色点線位置で取得したものである。）

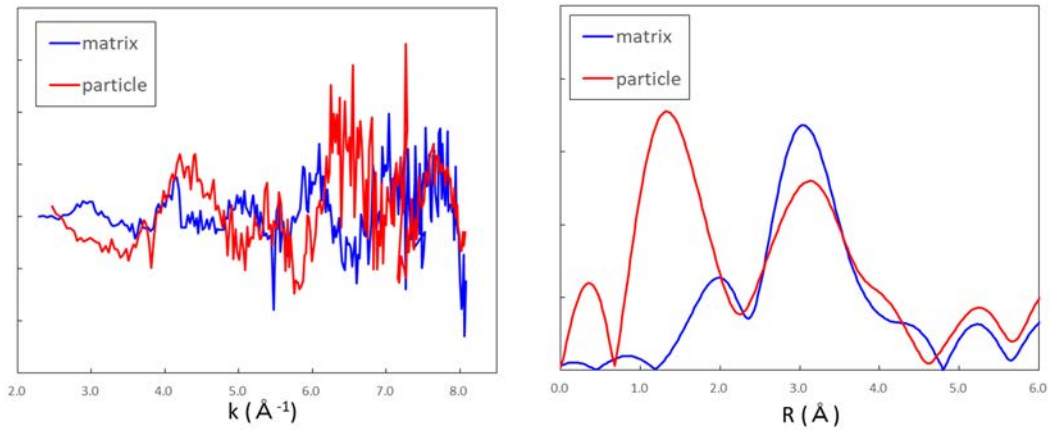


図 3.2.2-17 固化試料の Zr の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)  
 (青色のスペクトルは図 3.2.2-15 中の青色点線位置で、  
 赤色のスペクトルは図 3.2.2-15 中の青色点線位置で取得したものである。)

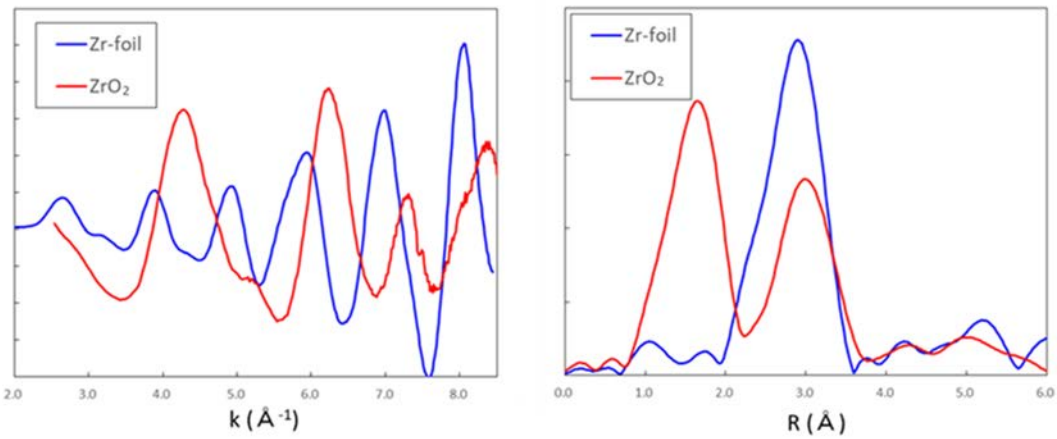


図 3.2.2-18 標準試料の Zr の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)

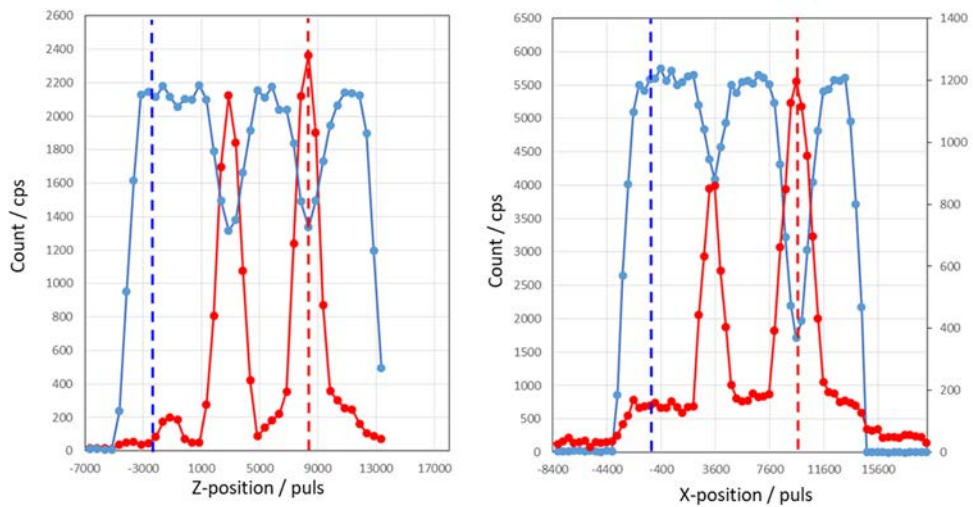


図 3.2.2-19 Ag (左) 及び I (右) の K 吸収端にて水平方向の試料位置を確認した結果



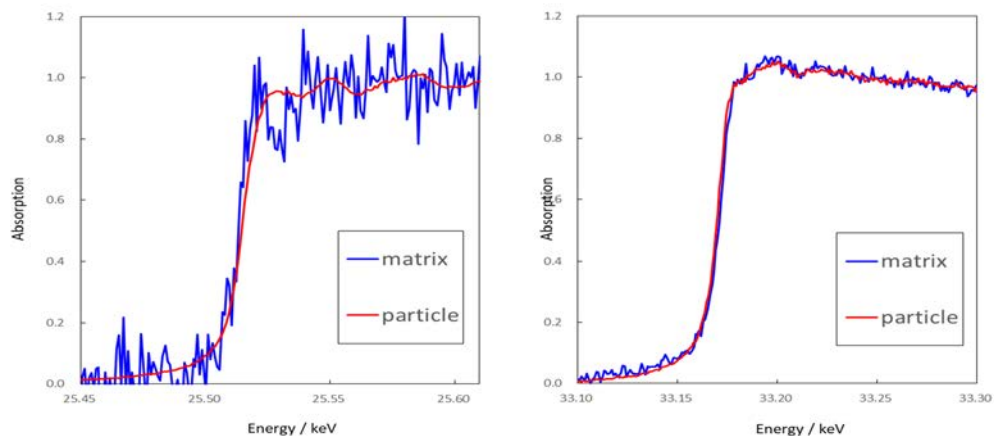


図 3.2.2-20 固化試料の Ag (左) 及び I (右) の K 吸収端の XAFS スペクトル  
(左グラフの青色のスペクトルは図 3.2.2-19 中の青色点線位置で、  
赤色のスペクトルは図 3.2.2-19 中の青色点線位置で取得したものである。)

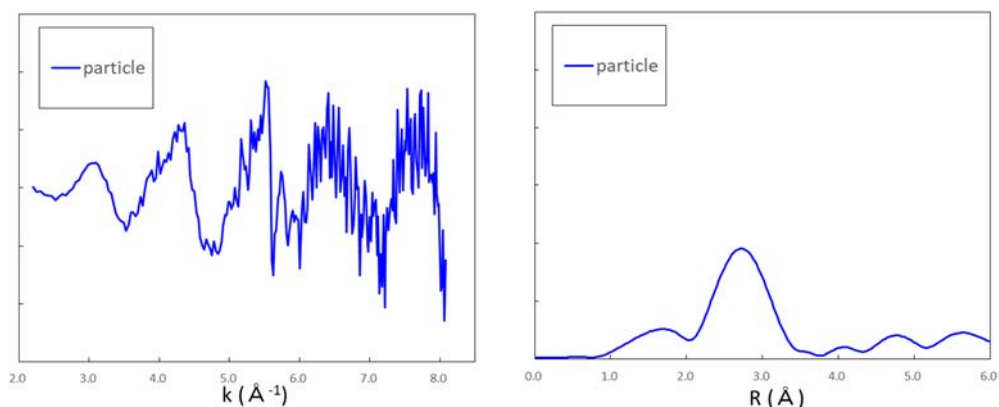


図 3.2.2-21 固化試料の Ag の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)  
(スペクトルは図 3.2.2-19 中の青色点線位置で取得したものである。)

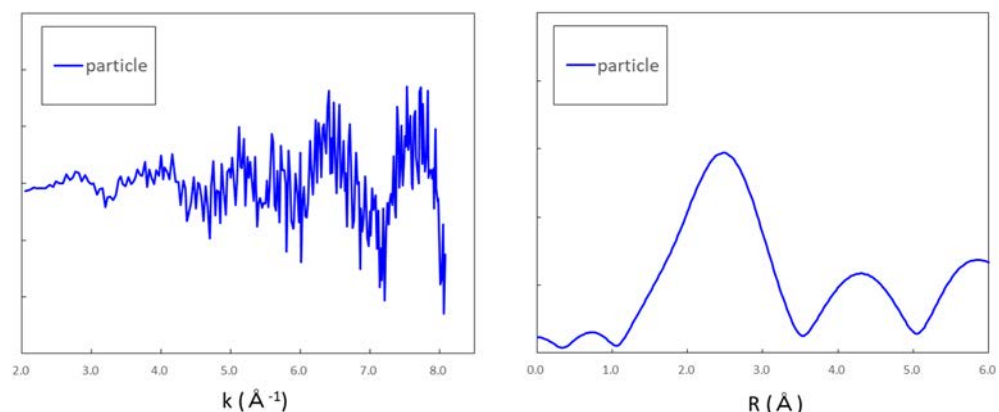


図 3.2.2-22 固化試料の I の K 吸収端の EXAFS 振動 (左) と EXAFS 動径構造関数 (右)  
(スペクトルは図 3.2.2-19 中の青色点線位置で取得したものである。)

### 3.2.3 まとめ

SPS を用いて種々の 1 次固化体と多様なマトリックス材料からハイブリッド固化体を作製し、各 1 次固化体ごとの化学的安定性・耐久性及び微細組織を明らかにし、様々な 1 次固化体に対して最適なマトリックス材料及び合成条件を選定した。酸化物系セラミックスは多くの 1 次固化体に対してマトリックス材料として安定であり、金属材料では SUS304 の汎用性が高く耐食性にも優れることから適していることを明らかにした。また、 $\alpha$  線及び電子線を照射した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩及び I-CaHAP の微構造評価を行った結果、すべての試料において結晶性の低下（非晶質化）等の劣化挙動を確認した。令和 5 年度は、種々の 1 次固化体について化学的安定性及び耐放射線性について詳細に検討し、固化体の構造、物性評価を更に進展させる。

令和 4 年度の検討では、SPring-8 内の原子力機構専用ビームライン BL22XU において、AgI などの廃棄体を母材の候補となる種々の化合物と混合して SPS 法や HIP 法により固化処理した試料の XAFS 測定を実施し、その化学状態や局所構造を考察した。その結果、SPS 法で固化処理した場合に、母材として用いる化合物の種類によっては Ag の一部が還元されて金属 Ag になった化合物を生成することや、I の化学状態や構造には大きな変化は見られないことなどを明らかにした。Ag の還元反応は、母材として単体金属を用いた場合に顕著で、酸化物を用いた場合には還元反応はほとんど起こらない。また、Ag の還元反応の程度は固化処理の方法によっても異なり、SPS 法の方がより多くの Ag が還元されていることが示された。また、位置分解 XAFS による検討では、AgI が偏在する部分で母材の Zr が酸化されており、Ag の還元反応が母材との反応によって起こることが示された。また、Ag は一部に強く偏在するが、I はその化学状態には大きな変化は見られないものの試料中で拡散する傾向があることも明らかとなった。これらの知見は、固化処理における母材や処理方法の選定の指針になると同時に、廃棄体中に含まれる元素の溶出挙動やそのメカニズムの評価においても有益な情報である。

### 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次固化体ならびにハイブリッド固化体物性の解明 (令和3年度～令和4年度)

##### 【令和3年度までの概要】

令和3年度は、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た。その結果、一般的な密度汎関数法 (Density Functional Theory : 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、AgIからのAg及びIの脱離挙動を解析した。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 (Molecular Dynamics : 分子動力学) 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。

##### 【令和4年度実施内容及び成果】

令和3年度のIやAnの廃棄体の結合エネルギー等のエネルギーパラメータ、マトリクスと1次固化体との相互作用理解に関する計算検討を継続した。令和3年度ならびに令和4年度に得られた固化体の情報を計算に反映させ、エネルギーパラメータの計算を実施し、知見をまとめた。1次固化体とハイブリッド固化体の状態に関する分析結果を反映させて、実験より結果の得られているマトリクス (Zr、SUS、酸化物系) と1次固化体 (AgI) との相互作用に関して検証した。

##### (1) 計算方法

本項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 (Vienna Ab-initio Simulation Package : ウィーン大学で開発された非経験的量子分子動力学計算プログラム) を用いたProjector Augmented-Wave (全電子計算法) 法<sup>[12]</sup>により実施し、交換相関汎関数には、Perdew、Burke、Ernzerhof (PBE) <sup>[13]</sup>により提案された一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation) 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Monkhost-Packグリッドで設定した。古典MD計算は、Lammps (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator : 米エネルギー省サンディア国立研究所で開発されたMD計算プログラム) を用いて、粒子数・圧力・温度一定 (NPT) 及び粒子数・体積・温度一定 (NVT) 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、(2) 結果と考察項において詳細を述べる。

##### (2) 結果と考察

令和3年度に、既往のI化合物及びAn廃棄体に関する第一原理DFT計算及び古典MD計算に関する論文を基に、計算条件等を検討し、一般的な古典MDや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ている。したがって、令和4年度においても、同様の計算手法により、マトリクスと1次固化体との相互作用理解に関する計算検討を継続した。



令和3年度に、Zrマトリクスの検討を実施し、AgやIとの相互作用を解析した。令和4年度は、これらの計算を更に進め、第一原理DFT計算によるZrとIとの相互作用を評価・解析した。まず、進化論的アルゴリズムと第一原理DFT計算を用いて、ZrとIからなる2元系化合物についての理論的探索を実施した。進化論的アルゴリズムにより生成した2元系化合物をVASP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<sup>[14]</sup>を使用し、6113構造を生成した。図3.3.1-1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Zr及びIである。黒線が凸包を表す。ZrI<sub>2</sub>、ZrI<sub>3</sub>及びZrI<sub>4</sub>化合物は、凸包の線に乗っており、安定構造であることが分かる。これらのZrI<sub>2</sub>、ZrI<sub>3</sub>及びZrI<sub>4</sub>化合物は、いずれも層状化合物で、層間は、ファンデルワールス力で結びついている化合物であった。ファンデルワールス結晶の格子エネルギーは弱いため、Iの固定化の観点からは、これらの化合物ができることは望ましくない。しかしながら、生成する安定な2元系化合物は、いずれもI過剰の化合物であり、マトリクスであるZrが過剰的环境下では、生成しないと考えられる。そこで、Zr過剰环境下を想定し、 $\alpha$ -ZrへのIの固溶限界を理論計算により評価した。これは、図3.3.1-1において、横軸  $x = 0 \sim 10$  程度の領域に相当する。

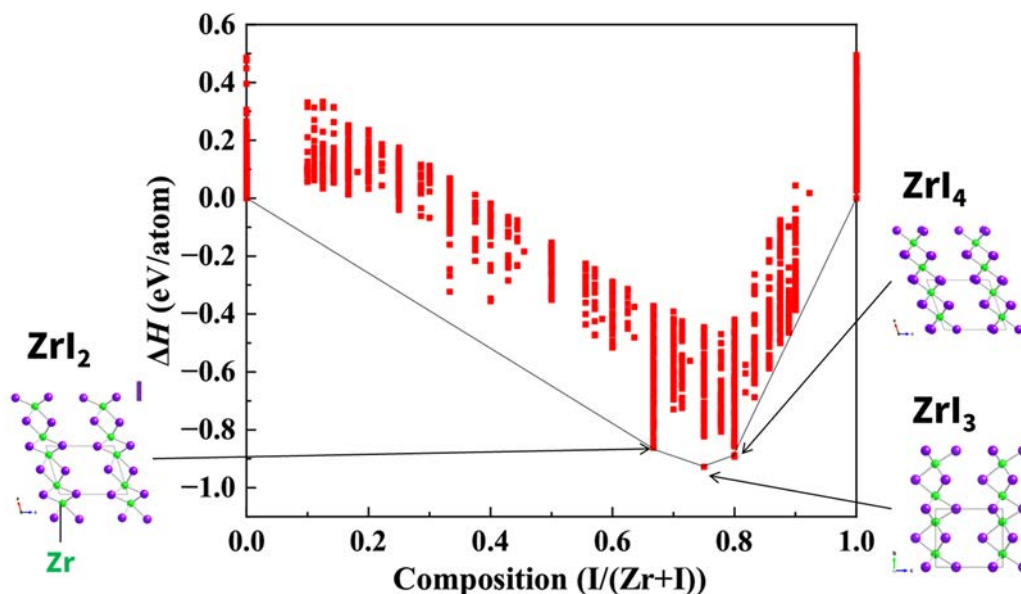


図 3.3.1-1 進化論的アルゴリズムにより理論探索した Zr-I 2元系化合物と安定構造

図 3.3.1-2 に、I の  $\alpha$ -Zr への固溶エネルギーの I 濃度依存性を示す。(a) は、I 原子として中性状態で固溶した場合、(b) は、I イオンとして固溶した場合である。また、図中の赤い四角と青い丸は、それぞれ、固溶する I の化学ポテンシャルが、I 分子であるか AgI であるかの違いである。I が AgI から分離して、I 分子 I<sub>2</sub> になっている方が、 $\alpha$ -Zr への固溶度は高い結果となった。I 原子の場合 (a) は、ほとんど固溶しない。一方で、I イオンの場合 (b) は、外挿により、固溶エネルギーが 0 eV となる濃度を算出すると約 1.7 at% となった。この値が固溶限界であると考えられるが、現状の計算では、3 点しか計算でき

ていない点、また、直線近似性がさほど高くない点から、粗い近似値として取り扱う必要がある。これらの結果から、AgI として I が遊離しない状態では、1 次固化体の状態で安定化が可能であり、一方、I として遊離した場合は、約 1.7 at%程度までは、Zr マトリクス中に固溶化して安定化させることができることを示している。

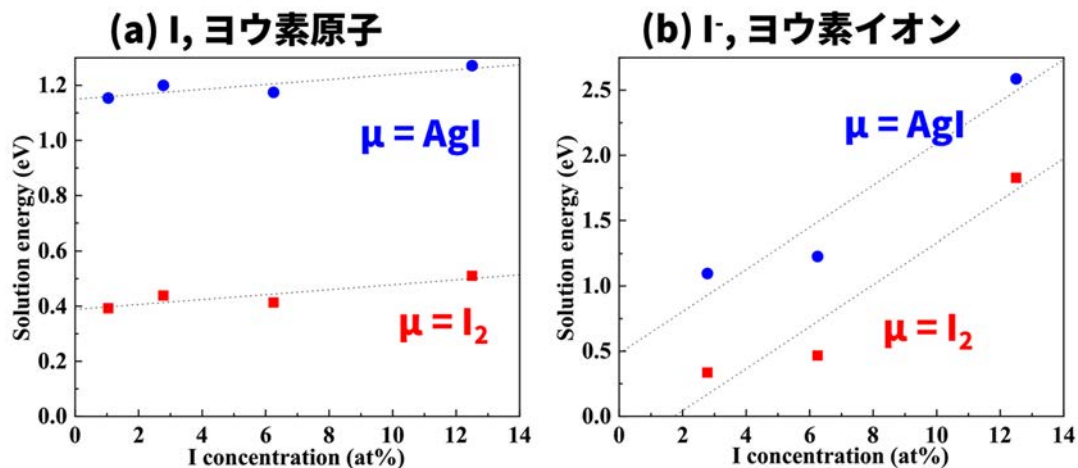


図 3.3.1-2 I の  $\alpha$ -Zr への固溶エネルギーの I 濃度依存性

(a) I 原子として、中性状態で固溶した場合、  
 (b) は I イオンとして固溶した場合)

次に、 $\alpha$ -Zr マトリクスの耐放射線性を、Primary Knockout Atom (PKA) 法により評価した。PKA 法は、モデル内の 1 つの原子に初期速度を与え、放射線照射効果を模擬する手法である。ここでは、バルクモデルと表面モデルの 2 種について検討した。バルク及び表面モデルは、六方最密充填構造を有する  $\alpha$ -Zr の  $20 \times 20 \times 15$  スーパーセル (12000 原子) 及び  $10 \times 18 \times 5$  スーパーセル (3960 原子) + 100 Å 真空層モデルを、それぞれ構築した。MD 計算は、まず、NPT アンサンブルを用いて、300 K、1 atom 下で 1 ps の計算を実施することで、常温常圧下での安定構造に収束させた後、1 つの Zr 原子に PKA 速度 200 Å/ps を付与し、NVT アンサンブルで、1 ps のカスケード計算を実施した。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<sup>[15]</sup>。MEAM 原子間ポテンシャルは、

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

で表される。 $F_i$ 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<sup>[16]</sup>。

図 3.3.1-3 及び図 3.3.1-4 に、バルク及び表面モデルのカスケード計算における構造の経時変化を示す。バルクモデルでは、時間発展とともに、ノックアウト原子近傍の構造が乱れるものの、1 ps 後には、概ね六方最密充填構造へと戻り、高い復元力を有する結果となった。一方で、表面モデルでは、ノックアウト原子近傍で弾かれた Zr 原子が真空層中へと放出され、最終的には点欠陥が生成する結果となった。ただし、点欠陥生成は、最表

面層で起こり、内部への影響は非常に小さい。したがって、表層部以外への放射線影響は限定的であると考えられる。

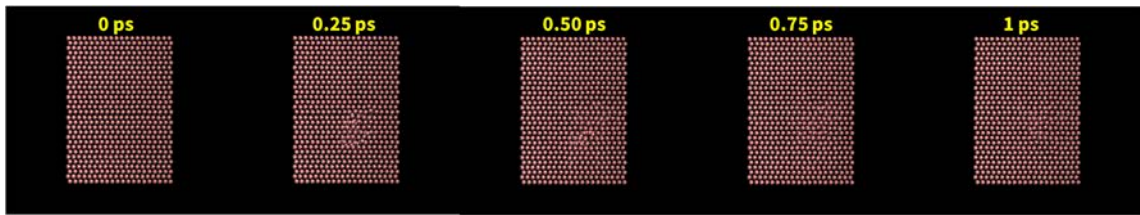


図 3.3.1-3 バルクモデルのカスケード計算における構造の経時変化

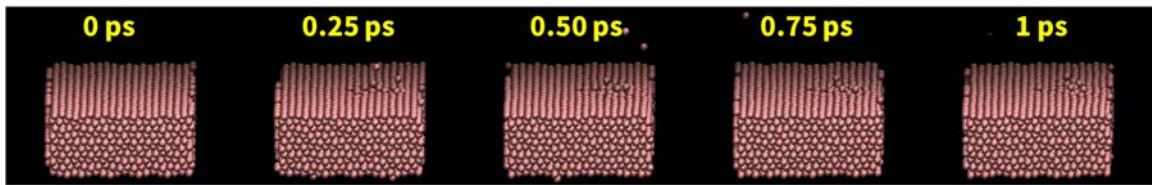


図 3.3.1-4 表面モデルのカスケード計算における構造の経時変化

次に、マトリクス有力な候補であるオーステナイト系 SUS についての理論計算評価を実施した。オーステナイト系 SUS のモデルは、Fe 面心立方格子 (Face Centered Cubic : 以下、FCC と略記。) の  $10 \times 10 \times 10$  スーパーセル (4000 原子) を構築した後、乱数法により、Fe、Cr、Ni が 70、20、10 % 程度になるように生成して、ランダムに Ni、Cr を配置した。これにより構築したモデル組成は、 $\text{Fe}_{2832}\text{Cr}_{779}\text{Ni}_{389}$  (Fe : 70.8 %、Cr : 19.5 %、Ni : 9.7 %) となった。MD 計算は、NPT アンサンブルを用いて、100 ps、常温常圧下及び HIP 環境下で実施した。また、原子間ポテンシャルには、Embedded-Atom Method (EAM) 原子間ポテンシャルを用いた<sup>[17]</sup>。この計算により得られた各元素の平均 2 乗変位 (Mean Square Displacement : 以下、MSD と略記。) を図 3.3.1-5 に示す。常温常圧下及び HIP 環境下のいずれにおいても、金属固体中の格子振動しか見られず、HIP 環境下でも固相を維持した。また、HIP 環境下においては、圧力効果により格子振動が抑制される結果となった。HIP 環境下においても、FCC 構造を維持し、各元素の拡散性も低いことから、マトリクスと 1 次固化体との相互作用は小さいと考えられる。したがって、オーステナイト系 SUS をマトリクスとして用いた場合、I の固溶化による安定化ではなく、マトリクスへの 1 次固化体の閉じ込めとして安定化することが可能であると考えられる。

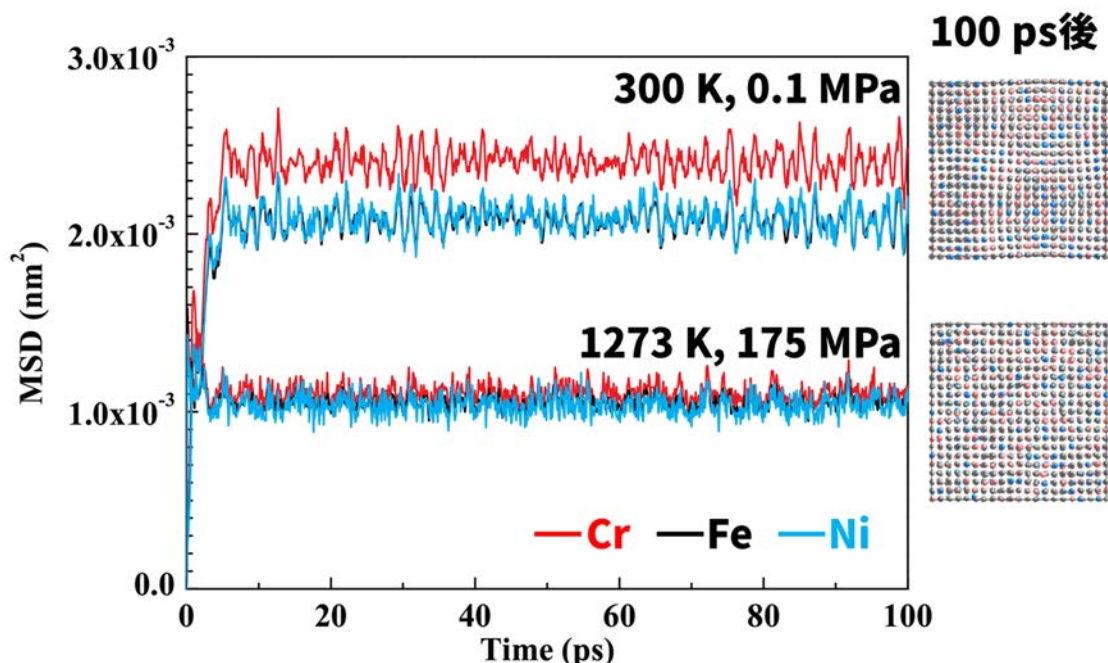


図 3.3.1-5 MD 計算により得られた各元素の平均 2 乗変位 (MSD)  
(300 K、0.1 MPa : 常温常圧、1273 K、175 MPa : HIP 環境下)

次に、これまでに、実験されている酸化物系マトリクスについて、1 次固化体として AgI を想定し、マトリクスと Ag 及び I との相互作用を第一原理計算により評価した。固溶エネルギー  $E_s$  は、

$$E_s = E(\text{sol}, q) - E(\text{perfect}) + \sum_i n_i \mu_i + q(E_{\text{VBM}} - E_F) \quad \text{式(3.3.1-2)}$$

で評価することができ、負値が大きいほど固溶しやすいことを示す。ここで、 $E(\text{sol}, q)$  は電荷  $q$  状態の固溶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、 $\mu$  は固溶及び脱離原子の化学ポテンシャル、 $n$  は固溶・脱離する原子数である。したがって、固溶原子の  $n$  は負、脱離原子の  $n$  は正の値を取る。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 (赤線) 及び還元極限 (青線) を考慮した。帯電した固溶エネルギ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、固溶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。したがって、これらの差分を評価する必要がある。固溶系の  $E_{\text{VBM}}$  は、固溶原子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、(3.3.1-2) 式から分かる通り、 $E_s$  は、フェルミエネルギー ( $E_F$ ) に依存する。横軸の  $E_F$  は、 $E_g$  中のどこかの値を取ることになる。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、 $E_F$  は  $E_g$  の中央 ( $E_g/2$ ) に位置することになる。理論計算により得られた各マトリクスへの Ag 及び I の固溶エネルギーを図 3.3.1-6 に示す。I は、いずれの酸化物においても固溶しづらいが、YSZ は高フェルミエネルギー ( $E_F$ ) 側 (ドナー共存



下) で固溶する。これは、0 固有欠陥を有するため、その 0 空孔を I が埋めるためであると考えられる。また、Ag も固溶しづらいが、I よりは固溶し、特にドナー共存下で固溶する。I の固溶度は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{YSZ}$  の順で、Ag の固溶度は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{YSZ}$  の順である。これらの結果からは、いずれの酸化物に対しても I は固溶せず、マトリクスとして非常に安定であると言える。I の固定化を考えた場合、①マトリクスとの相互作用を極力小さくし、マトリクスへの 1 次固化体の閉じ込めとして安定化する方法と、②マトリクスとの相互作用を許容し、マトリクス材料への固溶化で固定化する方法の 2 種類が考えられるが、酸化物系マトリクスの場合、前者になると考えられる。

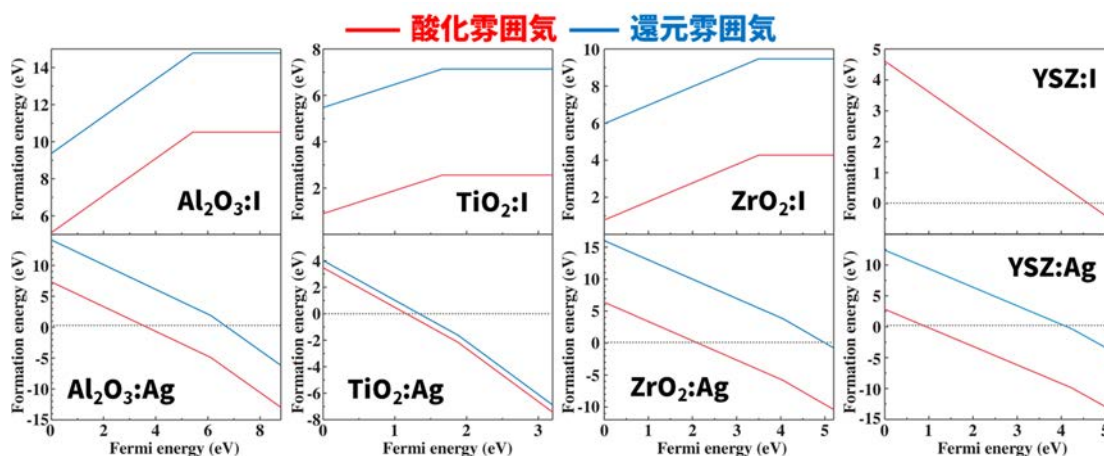


図 3.3.1-6 理論計算により得られた酸化物系マトリクスへの Ag 及び I の固溶エネルギー

最後に、1 次固化体 AgI を想定し、環境下に多数存在する酸素の影響を計算により評価した。進化論的アルゴリズムと第一原理 DFT 計算を用いて、Ag、I、O から成る 3 元系化合物についての理論的探索を実施した。進化論的アルゴリズムにより生成した 3 元系化合物を、VASP 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、疑似相図を作成した。この計算では、進化論的アルゴリズムにより、6292 構造を生成した。図 3.3.1-7 に、生成エンタルピーが 0.5 eV/atom 以下のものをプロットして作成した疑似 3 元系相図を示す。生成エンタルピーが低いものほど安定的に存在する。3 元系で最も安定な相は、 $\text{AgI}_3$  であった。この化合物については AgI に対して、0 過剰領域で生成することから、HIP 固化体においては、AgI がマトリクス内部に適切に閉じ込められていれば、生成しないと考えられる。この化合物の電子状態を詳細に解析するために、I-O 結合面の電荷密度分布及び状態密度と結合性を評価した。その結果を図 3.3.1-8 に示す。電荷密度分布から、I-O 間結合はイオン性で、強く結合していることが分かった。I の有効電荷は、+4.5 程度で、陽イオンとして固体内で安定化している。しかしながら、結合性を見ると、 $\text{AgI}_3$  は、反結合性軌道から成っており、これらの軌道からは、比較的電子は抜けやすく、電子供与性の化合物であると言える。言い換えれば、還元性を有しており、金属材料との接触により、1 次固化体やマトリクスに影響を与える恐れがあると考えられる。したがって、1 次固化体 AgI については、極力 0 が触れない状態にすることが、I の固定化の観点からは重要であると考えられる。

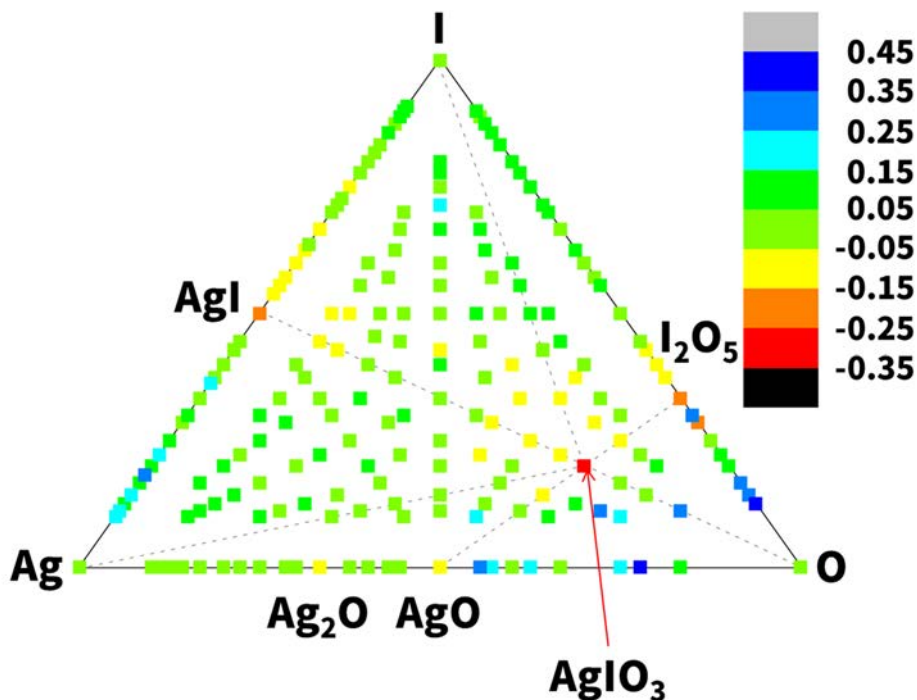


図 3.3.1-7 生成エンタルピーが 0.5 eV/atom 以下のものをプロットして作成した  
疑似 3 元系相図  
(カラーマップは生成エンタルピー)

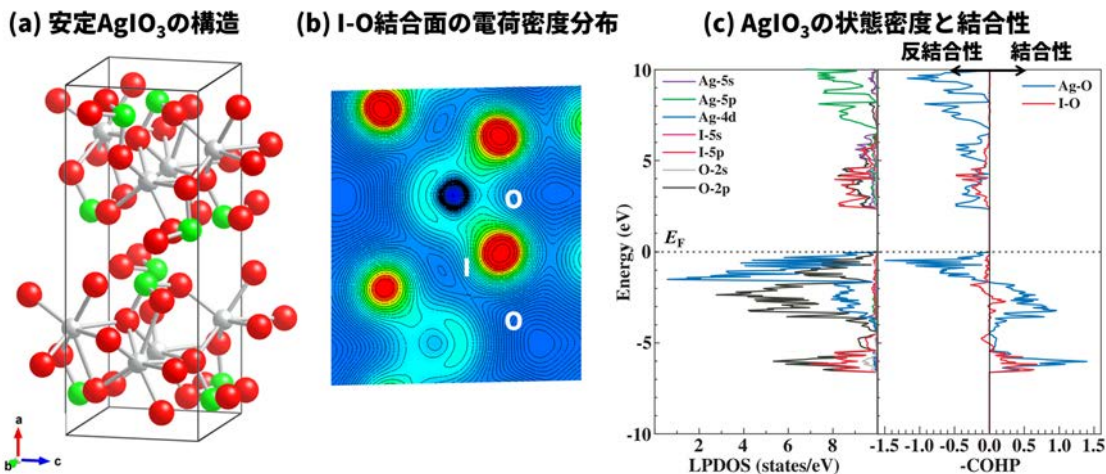


図 3.3.1-8 (a) 安定  $\text{AgIO}_3$  の構造、(b) I-O 結合面の電荷密度分布、(c) 状態密度と結合性

### 3.3.2 溶出モデルの検討（令和3年度～令和4年度）

#### 【令和3年度までの概要】

令和3年度は、溶出モデルの検討として、知見が良くまとめられている「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」<sup>[10]</sup>を調査した。I 固化体を例に取り、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、素性のよく分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られた。

#### 【令和4年度実施内容及び成果】

令和4年度は、難固定性核種であるIの固化体として、I-CaHAPの浸出性や健全性を検討した。また、第一原理計算を駆使して、同様にAgIの挙動について理解を深めた。令和4年度は3.1.2項の浸出実験検討や、3.3.1項の計算検討を踏まえて、浸出メカニズムについて検討することとした。

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棄体化を可能とし、処分場検討や安全性評価にまでつなげた検討を行うことに特徴がある。したがって、ハイブリッド固化体のコンセプトでは安全性評価はマトリクス材料の特性によって決定され、固化元素を瞬時放出として取り扱うこととなり、基本的には保守的な評価となると考えられる。1次固化体からの固化元素の溶出は全体の評価に影響は与えないが、1次固化体の核種保持性能が固化体寿命や処分シナリオに及ぼす影響は興味を持たれる。また、1次固化体のマトリクスへの装荷量が高くなると、マトリクスの状態が1次固化体により変化することも考えられる。3.3.1項において進化論的アルゴリズムにより理論探索したZrとIの金属間化合物の形成も示唆されており、実験的にも検証を進めている。1次固化体のみならず、マトリクスと相互作用した1次固化体、ハイブリッド固化体そのものの浸出挙動の理解が重要である。工学適用性の観点からも、どの程度までの廃棄物割合であればハイブリッド固化体の健全性が保たれるかといった観点も重要である。マトリクスと1次固化体との相互作用、1次固化体から溶出した元素とマトリクスとの相互作用に加えて、変質相形成の有無が、浸出挙動を複雑にする。論文レビューでは、リン酸塩系の1次固化体はガラス固化体の溶出モデルと類似性が高い可能性が示唆された。3.1.2項における核種浸出性の調査では、I-CaHAPについて、①粉末での浸出、②成型体を用いた動的な浸出試験（ANSI/ANS-16.1-2019）、③成型体を用いた静的な浸出（MCC-1）について検討している。まず、粉末状態では、短時間でのIの浸出が見られ、溶出率は時間経過とともに高まり、300時間程度で頭打ちとなった。更に、アパタイトを構成するCaやPの定量も行い、知見を整理しているところである。既往研究ではアパタイトは非調和溶解することが知られており、変質相の影響、浸出性との相関も示唆される。また、3.2.1項における浸出処理後のI-CaHAPのXRD測定結果から、浸出処理により構成相の変化は見られず、浸出試験前の試料と比較するとわずかにX線回折ピークが広がり、I-CaHAPの結晶性の低下が見られた。また、I-CaHAPからのI溶出は短時間で進行し、それに伴い結晶性が低下しているものと推察される。令和3年度、4年度の理論計算検討では、1次固化体とマトリクスとの相互作用と形成され得る金属間化合物等について検討した。Zrマトリクスでは、水への溶解性から形成が望まれない層



状の I 化合物は、本条件のような Zr 過剰条件では形成されないことが計算的に明らかになった。したがって、基本的には元素浸出メカニズムは 1 次固化体の浸出性により決定付けられると考えられる。SUS マトリクスは実験的に Zr より良好な核種固化性能が見られているが、HIP 環境においても FCC 構造を維持しながら、各元素の拡散性も低いことが第一原理計算でも示され、良好な固化性能の理論的裏付けが得られている。更に、マトリクスが酸化物の方が、1 次固化体との相互作用が少ないことが示唆されている。したがって、いずれのマトリクスの場合でも単分散かつ 1 次固化体が良好に保たれる固化条件では、基本的には 1 次固化体の浸出挙動と、マトリクスの腐食（減肉）挙動によって浸出挙動を記述することが妥当であると判断される。金属間化合物が界面に形成されるとすると、その部分の浸出挙動は不明である。ただし、反応が界面のみで限定的な処理条件を選べば、同様に 1 次固化体とマトリクスの腐食に支配されると考えられる。また、令和 4 年度は、 $\gamma$  線照射後の I-CaHAP の浸出試験では、吸収線量の増大に伴い I の溶出が促進され、結晶性の低下が確認された。既往研究（文献調査）ではアパタイト固化体は浸出モデルが適用できるとされているが、その一方で拡散係数や、評価に必要な基礎データは拡張が必要である。これら実験、計算、文献調査で得られた知見を踏まえ、1 次固化体の浸出モデルに、既報のマトリクス腐食挙動を併せたモデル設定で現象を記述できると判断した。一方で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る。現状では不確実性に関するアプローチは限られている中、令和 4 年度は放射線影響の計算機科学による解明にも取り組み始めた。これらの知見も踏まえて I-CaHAP の浸出性について理解を目指す。

### 3.3.3 まとめ

令和3年度のIやAnの廃棄体の結合エネルギー等のエネルギーパラメータ、マトリクスと1次固化体との相互作用理解に関する計算検討を継続した。実験より結果の得られているマトリクス（Zr、SUS、酸化物系）と1次固化体（AgI）との相互作用に関して検証した。Iの固定化を考えた場合、①マトリクスとの相互作用を極力小さくしマトリクスへの1次固化体の閉じ込めとして安定化する方法と、②マトリクスとの相互作用を許容しマトリクス材料への固溶化で固定化する方法の2種類が考えられる。令和3、4年度の計算結果の知見をまとめると、1次固化体としてAgIを想定した場合、Zr系マトリクスは、後者が優勢となり、オーステナイト系SUS及び酸化物系マトリクスは、前者になると考えられる。どちらの方法でもIの固定化は可能であると考えられるが、より良い方法を選択するためには、理論計算検討においては、PKA（Primary Knock on Atom：一次衝突原子）法による耐放射線性評価や、固液界面で原子・分子レベルでの耐水性評価を、今後検討していく必要がある。

本研究では、1F廃棄物の廃棄体化から処分、安全評価までを結節させ、廃棄物処分シナリオを検討できるようにすることである。本研究で提案するハイブリッド固化体は、マトリクスの腐食速度で固化体の寿命を設定し、多様な廃棄物の廃棄体化を可能とするコンセプトである。一方で1次固化体は瞬時放出と仮定しているため、1次固化体の浸出挙動、マトリクスとの相互作用の理解により、より精緻なシナリオ、工学適用性の検討が可能となる。令和4年度に取得したI-CaHAPの浸出挙動と浸出後の試料の分析結果を踏まえて溶出モデルについて考察を行った。工学適用上も浸出モデルに関する知見は重要であり、最終年度の令和5年度に、取得している知見を総合してモデル化を試みる。

### 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 ハイブリッド固化体の検討(令和3年度～令和4年度)

##### 【令和3年度までの概要】

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等に固化し、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<sup>[18]</sup>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にできる可能性がある。ここでは、HIP処理条件(温度、圧力等)及び1次固化体とマトリクス金属材料との組み合わせから、適切なハイブリッド固化処理条件を検討することで、作製したハイブリッド固化体を詳細な物性評価に供することを目的とする。

このような背景の下、令和3年度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った。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は研究例が多く、高い耐食性が示されている。他に、処分環境で使用される金属バリア材料の候補として挙げられている炭素鋼やCuについては、それぞれ腐食速度が大きいことや経済性の観点から、検討の対象外とした。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た。リファレンスとなる固化体は、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 $O_2$ 濃度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が得られた。得られた固化体は、詳細な物性評価のために各拠点(分析担当の機関)に提供した。

##### 【令和4年度実施内容及び成果】

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HIP処理条件(温度、圧力等)及び1次固化体とマトリクス金属材料との組み合わせから、適切なハイブリッド固化処理条件について検討した。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。

#### (1) 1次固化体及びマトリクスの選定

令和4年度は1次固化体として、I吸着材であるALPS酸化セリウム及びALPS銀ゼオライトを選定した。更に、1次固化体とマトリクスの組み合わせとハイブリッド固化体の組成条件を表3.4.1-1に示す。ALPS酸化セリウム及びALPS銀ゼオライトを用いた。これらは粒状であるので、そのままハイブリッド固化することとした。その他、ヨウ素アパタイト、ヨウ化銀(AgI)、酸化セリウム(関東化学製特級)、AREVAスラッジ模擬材、ALPS沈

殿系模擬廃棄物（リン酸塩）を1次固化体として選定したが、これらは粉末状であったため、造粒してハイブリッド固化体とすることとした。各1次固化体の外観を図3.4.1-1、図3.4.1-2に示す。マトリクス材料としては、令和3年度のマトリクス材料と1次固化体の相互作用の結果を考慮して、耐食性に優れたSUS（ニラコ製SUS304粉末-100 mesh）を用いることとした。また、SUSの融点を考慮して、HIPの条件は約1000℃、175MPa、3時間とした。



図3.4.1-1 固化処理に用いたALPS吸着材  
 (左：ALPS銀ゼオライト、右：ALPS酸化セリウム)



図3.4.1-2 固化処理に用いた1次固化体の造粒体

表 3. 4. 1-1 1 次固化体と固化体組成条件

1 次固化体		マトリクス	カプセル材質
種類	充填率 (vol%)		
ALPS 酸化セリウム	10	SUS304 粉末	SUS304
ALPS 銀ゼオライト	10	SUS304 粉末	SUS304
ヨウ素アパタイト (造粒)	10	SUS304 粉末	SUS304
上部：なし (マトリクスのみ) 下部：AgI (造粒) *	上部：0 下部：10	SUS304 粉末	SUS304
酸化セリウム試薬 (造粒)	10	SUS304 粉末	SUS304
AREVA スラッジ模擬材 (造粒)	10	SUS304 粉末	SUS304
ALPS 沈殿系模擬廃棄物 (造粒)	10	SUS304 粉末	SUS304

\* 上下で充填物組成を変えた 2 層構造とした。

(2) ハイブリッド固化体の作製

作製するハイブリッド固化体のサイズは約 40 cm<sup>3</sup> とした。HIP 固化のカプセルは SUS カプセルとし、内容積を約 50 cm<sup>3</sup> とした。カプセルの作製図面を図 3. 4. 1-3 に示す。

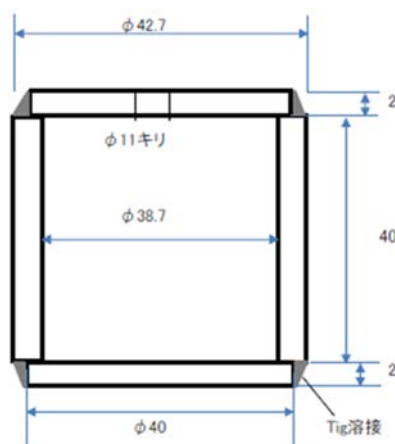


図 3. 4. 1-3 カプセルの作製図面 (図中の数字の単位は mm)

HIP 固化体の作製の全体フローを図 3. 4. 1-4 に示す。カプセルへの各種材料を充填は以下のように行った。

- 各種材料 5 cm<sup>3</sup> を量り取って重量を測定した後、SUS304 粉末 45 cm<sup>3</sup> 分を加えて薬さじを使って混合し、SUS カプセルに充填した。
- 一般的には振とう充填で充填率を高めるが、この SUS 粉末をマトリクスとする系では振とうを加えると比重差により材料が分離したため、軽く振とうするのみとした。また、強い力を加えると造粒体が崩れるため、突き固めも行わなかった。造粒体以外の材料条件でも充填条件を揃えるため、振とう充填、突き固めは行わなかった。
- 充填後、カプセル内の充填物を蓋で押し込んで、充填物との隙間がなくなるよう SUS 粉末を追加した。

- ・ 充填前後のカプセル重量と充填材料の重量から、充填した SUS 粉末量を算出した。カプセル内への充填状況を図 3. 4. 1-5 に示す。

充填した後の SUS カプセルは、脱気管付きの SUS 製の蓋を TIG 溶接した後、真空加熱脱気を行った。真空加熱脱気処理は 5 個ずつ 2 バッチに分けて実施した。到達真空度は目標とした  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa に対し、1 バッチ目は  $2.9 \times 10^{-3}$  Pa、2 バッチ目は  $3.8 \times 10^{-3}$  Pa であった。HIP 固化処理は、温度 1000 °C、圧力 175 MPa で 3 時間の条件とした。HIP 処理装置を図 3. 4. 1-6 に示す。HIP 処理前後の固化体の外観を図 3. 4. 1-7 に示す。

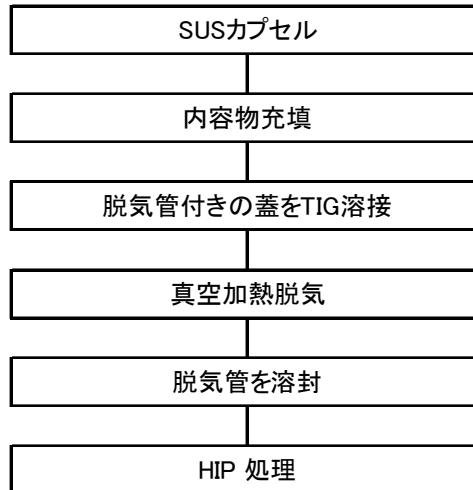


図 3. 4. 1-4 HIP 固化処理フロー



図 3. 4. 1-5 SUS カプセルへの試料充填状況





最高温度	2000 °C
最高圧力	196 MPa
処理室寸法	φ 350×600 mm
ヒーター	グラファイト
雰囲気ガス	Ar、N <sub>2</sub>
処理条件	昇圧先行 昇温先行 同時昇温昇圧 冷却制御可能

図 3. 4. 1-6 固化処理に用いた HIP 装置と仕様

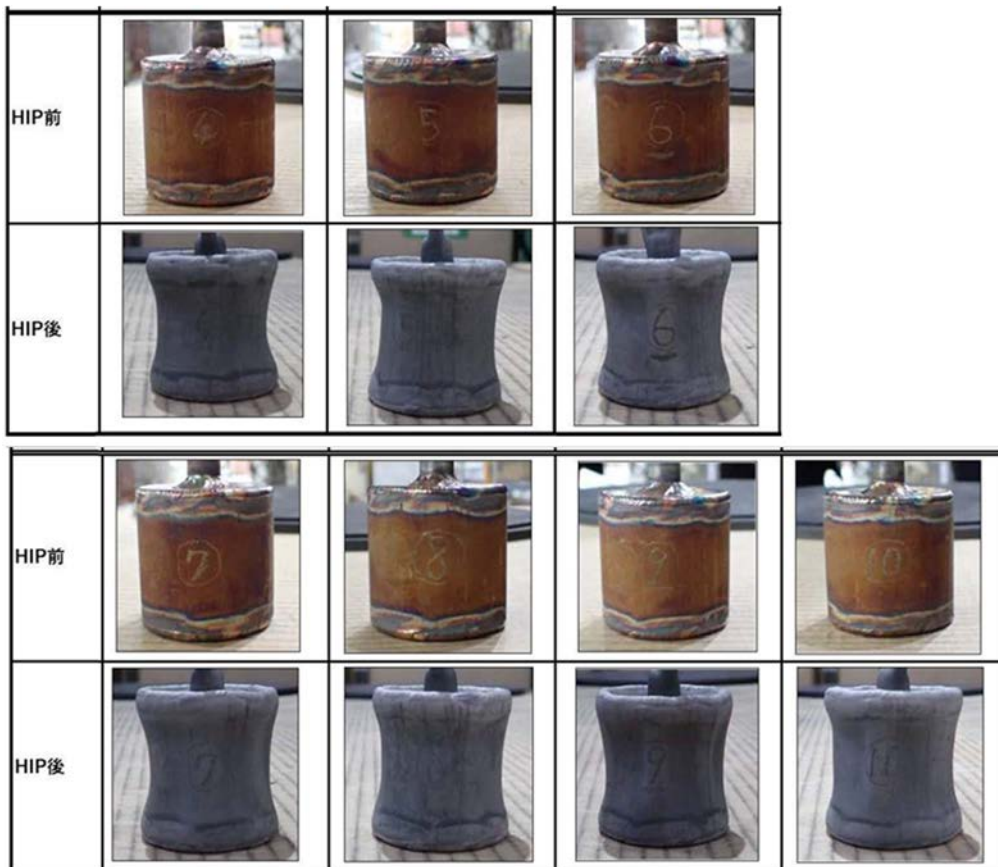


図 3. 4. 1-7 各固化体の HIP 処理前後の外観



### 3.4.2 処分概念・安全評価の検討（令和3年度～令和4年度）

#### 【令和3年度までの概要】

令和3年度は、放射性I等を含む廃棄物処分の参考事例として、TRU（transuranium elements：超ウラン元素）廃棄物や中深度処分等の既往の処分技術について調査し、地質環境条件、人工バリア構成、核種移行パラメータ等を整理した。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。また、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を行い、固化体発生量が非常に少ないことが分かった。

#### 【令和4年度実施内容及び成果】

1F由来の廃棄物のインベントリや発熱等を評価し、これにハイブリッド固化体の寿命評価結果も考慮して、既存の処分概念に基づいたモデルを用いて核種移行解析を行い、安全評価を行った。安全評価シナリオを検討するため、処分概念の具体化のための予備的安全評価として、人工バリア構成や処分環境条件について各バリアの効果を比較することをを行った。

#### (1) HIP 固化体の寿命評価シミュレーション

##### ① 目的

耐食性金属であるSUSやZr（及びその合金）などの金属をマトリクスとしたハイブリッド固化体では、対象元素を含む廃棄物（例えば、AgI）が、金属マトリクスに閉じ込められた理想的な固化体の作製を目指している。一般的に、還元性雰囲気と考えられる処分環境では、金属マトリクスの溶解速度は非常に遅く、第2次TRUレポート<sup>[18]</sup>ではSUSの腐食速度は0.02 μm/yと評価されており、マトリクス溶解律速によって固化体から対象元素が放出される。現実的な腐食速度は更に小さいという評価結果もあるため<sup>[19]~[21]</sup>、溶出率（速度）は更に小さくなり、固化体の寿命としては長くなる可能性がある。

ここでは固化体の寿命予測に資するためのシミュレーションを行う。計算手法としては、計算領域を2次元のセルの集合体に分割して、セルオートマトンの手法を適用した。なお、参考として、Iを含むTRU廃棄物の技術開発では、固化体寿命の目標は10万年以上とされている<sup>[18]</sup>。

##### ② 解析方法

###### 1) 計算対象モデル

HIP固化体を円筒形と仮定し、その水平断面の2次元領域を計算対象モデルとする。また、ここでは、金属マトリクスをSUS、閉じ込め対象物をAgIと仮定して説明する。

- (a) 円筒形容器の横断面を2次元平面とし、その1/4を対象にした。図3.4.2-1に例を示す。
- (b) 2次元平面上の左上を原点として円の中心を置き、1/4円を設定する。そこに1 mm角のセルを配置する。
- (c) 中心からの距離を計算し、距離が半径の範囲にあるものを固化体内部と考え、セルの容量値を設定する。例えばセル容量 = 100等の値を与える。腐食によってこの容量が減っていき、0になると、そのセルは溶液化する。

- (d) 固化体の外側（中心からの距離>半径）のセルは、初期溶液の部分と考え、容量 = 0 と設定される。
- (e) 固化体内に散りばめられた黒い点は AgI を表し、白地はマトリクスを示す。
- (f) AgI を示す黒点は、指定した含有率（面積比率）となるように乱数によって固化体内に初期配置される。
- (g) 上記の設定に従って、各セルは、容量が 0 なら溶液、容量>0 なら、属性値 0 または 1 で 0 : SUS、1 : AgI と設定される（表 3.4.2-1 参照）。
- (h) これらのセルの容量と属性が、腐食計算によって変化していく。

表 3.4.2-1 セルの状態変数

セルの状態変数		意味
容量	属性	
0	—	原点からの距離が半径より大きいセル（固化体の外）
>0	0	固化体内の SUS（図中の白い部分）
	1	固化体内の AgI（図中の黒い部分）

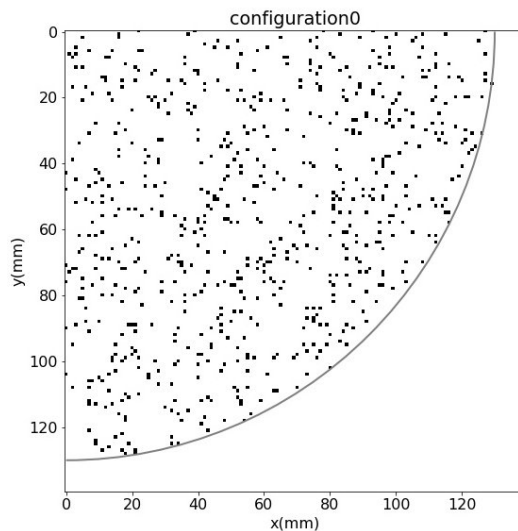


図 3.4.2-1 モデル例

2) 計算ルール

セルオートマトン法に用いる計算ルールを以下のように設定した。

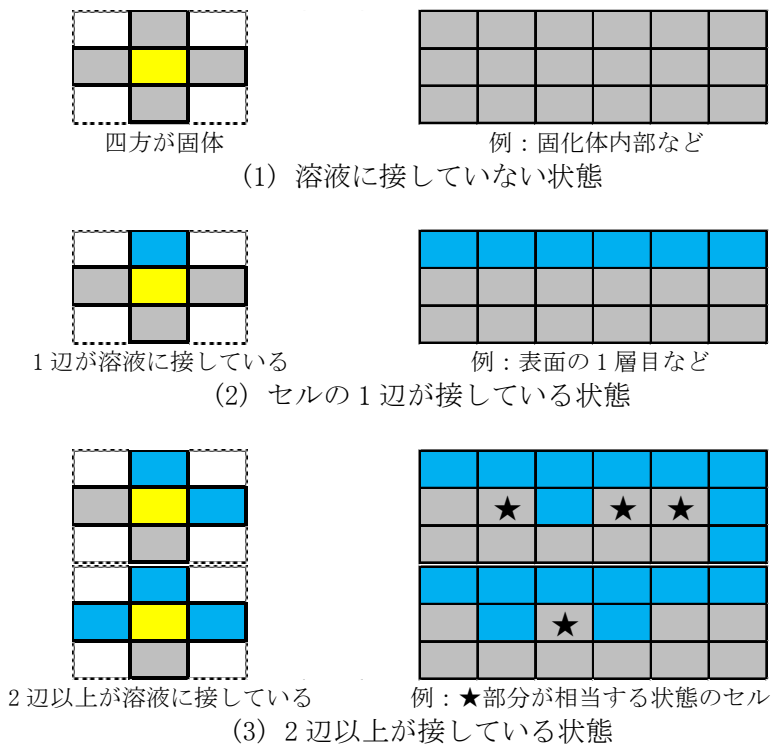
- (a) 各セルは、ある計算ステップにおける隣り合うセルの状態によって次のステップの状態が変化する。具体的には、以下の要領で腐食により容量が変化する。
- (b) ある瞬間におけるセル周辺の状態の例を図 3.4.2-2 に示す。対象セル（図中黄色のセル）について、上下左右 4 箇所に隣り合ったセルの状態を確認し、溶液の数を数える（設定上、セルの容量 = 0 ならば溶液となるため、隣り合うセルの容量を調べて、容量 = 0 なら溶液としてカウントする。）。溶液の数は、言い換えると、溶液に接している対象セルの辺の数になる（立体であれば面の数に相当する。）

- (c) 対象セルの属性とあらかじめ設定した属性に対応した腐食速度及び溶液に接する辺の数から腐食量を計算し、容量から減ずる。その容量を次のステップにおけるそのセルの容量とする。セル容量の更新は、現ステップでは他のセルに影響するため、次のステップに行う。

新たな容量＝現在の容量－属性に対応した腐食速度×溶液に接する辺の数  
 (属性に対応した腐食速度は、入力データであらかじめ与えておく。)

- (d) 上記の腐食によって減じた容量が0以下になった場合は、そのセルから物質がすべて溶けたということになるため、容量 = 0 すなわち溶液状態に変化し、次のステップ以降は溶液と同じように扱われる。
- (e) また、(b)の手順の際にセルの容量がすでに0であった場合（溶液化している場合）は、何もせず次のセルの検査に進む。

以上のような計算を、すべてのセルについて行い、1ステップ終了とする。



黄色：対象セル、青：溶液、灰色：SUS または AgI、★：例となるセル

図 3.4.2-2 セルの状態の例

### 3) 腐食深さ、溶解量の計算

腐食による深さとその時の溶解量を以下のように設定した。

- (a) 腐食深さは、対象セルの調査において対象セルがすでに溶液または新たに溶液になった場合に、深さ（深さ＝半径－セルの原点からの距離）を計算する。その深さの最大値（中心からの距離の最小値）を腐食深さとする（最大深さに相当）。
- (b) 腐食量は、ステップごとの全域の容量変化を計算して求める。溶液は0のため、

容量変化は SUS または AgI が溶けた量に相当する。SUS と AgI の区別はされない。

- (c) グラフ出力として、一定計算ステップごとに各セルの容量がコンター図で表示される。

4) 計算パラメータ

今回の計算で設定したパラメータを表 3.4.2-2 に示す。パラメータは、実用固化体として  $\phi 130 \text{ mm} \times H130 \text{ mm}$  の円筒形容器で、内容物は SUS 金属をマトリクス、AgI を 1 次固化体として想定したものである。計算は、AgI の含有率以外は共通条件とし、AgI 含有率を表 3.4.2-3 に示すように 0、5、10、20 及び 30 %の 5 水準で実施した。

5) 1 ステップあたりの時間間隔

この計算では、セルの容量は 1 ステップあたりに設定した腐食速度で減少する。例えば、表 3.4.2-2 の設定値の例では、SUS の腐食速度を 1、セル容量を 100 としているため、1 つの辺だけで腐食が進むと、100 ステップでセルが貫通し溶液浸入距離は 1 mm (セルの大きさ分) 増えることになる。すなわち 1 ステップで 10  $\mu\text{m}$  の腐食が進む速度となる。SUS の腐食速度を 0.02  $\mu\text{m}/\text{y}$ <sup>[18]</sup>と仮定すると、0.02  $\mu\text{m}/\text{y} = 10 \mu\text{m}/\text{ステップ}$ となるので、1 ステップ = 500 y と考えることができる。

以下、時間については 1 ステップを 500 y として換算して示す。

表 3.4.2-2 計算パラメータ

項目	説明	今回の計算における設定値
セル形状	正方形	正方形
セル容量	腐食速度との兼ね合いで決める	100
計算領域	円筒形固化体の水平断面の 1/4 と外側溶液を含む正方形の 2 次元領域	140 mm $\times$ 140 mm
固化体半径	計算領域の原点に中心を置き、半径 < 計算領域の長さとする	130 mm
固化体構成	マトリクスと 1 次固化体の 2 成分	マトリクス : SUS 1 次固化体 : AgI
1 次固化体含有率	1 次固化体の含有率を指定する	AgI 含有率 : 変化させた (表 3.4.2-3)
腐食速度	溶液に触れた時のセル容量の減少速度として、マトリクスと 1 次固化体について与える	マトリクス : 1 1 次固化体 : 100
ステップあたりの時間間隔	腐食速度とセル容量の関係で決まる	500 年
計算時間	ステップ数 $\times$ ステップあたりの時間間隔	10000 ステップ $\times$ 500 年

表 3.4.2-3 計算ケース一覧

No.	Run-1	Run-2	Run-3	Run-4	Run-5
AgI 含有率 (%) *	0	5	10	20	30

\* その他の条件は、表 3.4.2-2 に示した共通条件を設定した。

### ③ 計算結果

AgI 含有率 0、5、10、20 及び 30 %となるように AgI を配置した初期構造を図 3.4.2-3 に示す。これらの初期構造を用いてセルオートマトン計算を行った。

Run-1 (AgI 添加なし、SUS のみの固化体) の計算結果から、腐食状況の時間変化を図 3.4.2-4 に示す。黄色部分が半径 130 mm の固化体内部、白色部分は初期溶液で、黒く見える部分は腐食部分である。時間経過とともに、腐食領域が増加した。同じく、Run-2 (AgI 含有率 5 %) の結果を図 3.4.2-5 に示す。また、異なる AgI 含有率において一定時間後の腐食状況を比較した図を図 3.4.2-6 及び図 3.4.2-7 に示す。計算の設定条件において AgI の腐食速度を SUS に比べて十分大きく設定したため、AgI 含有率が高くなると腐食進展が速く、寿命が短くなることが分かった。

同様の結果をグラフで表したものを図 3.4.2-8 及び図 3.4.2-9 に示す。前者は腐食深さの時間変化を比較したもの、後者は固化体成分放出率の時間変化を比較したものである。なお、腐食深さは、ある時刻における最大の腐食深さで、固化体成分放出率 (グラフでは単に放出率と記載。) は、図の脚注に示したように腐食深さから計算したものである。腐食の進展を表す腐食深さは、SUS の腐食速度が一定であるため時間に比例したが、AgI 含有率が高いほど速く増加した。

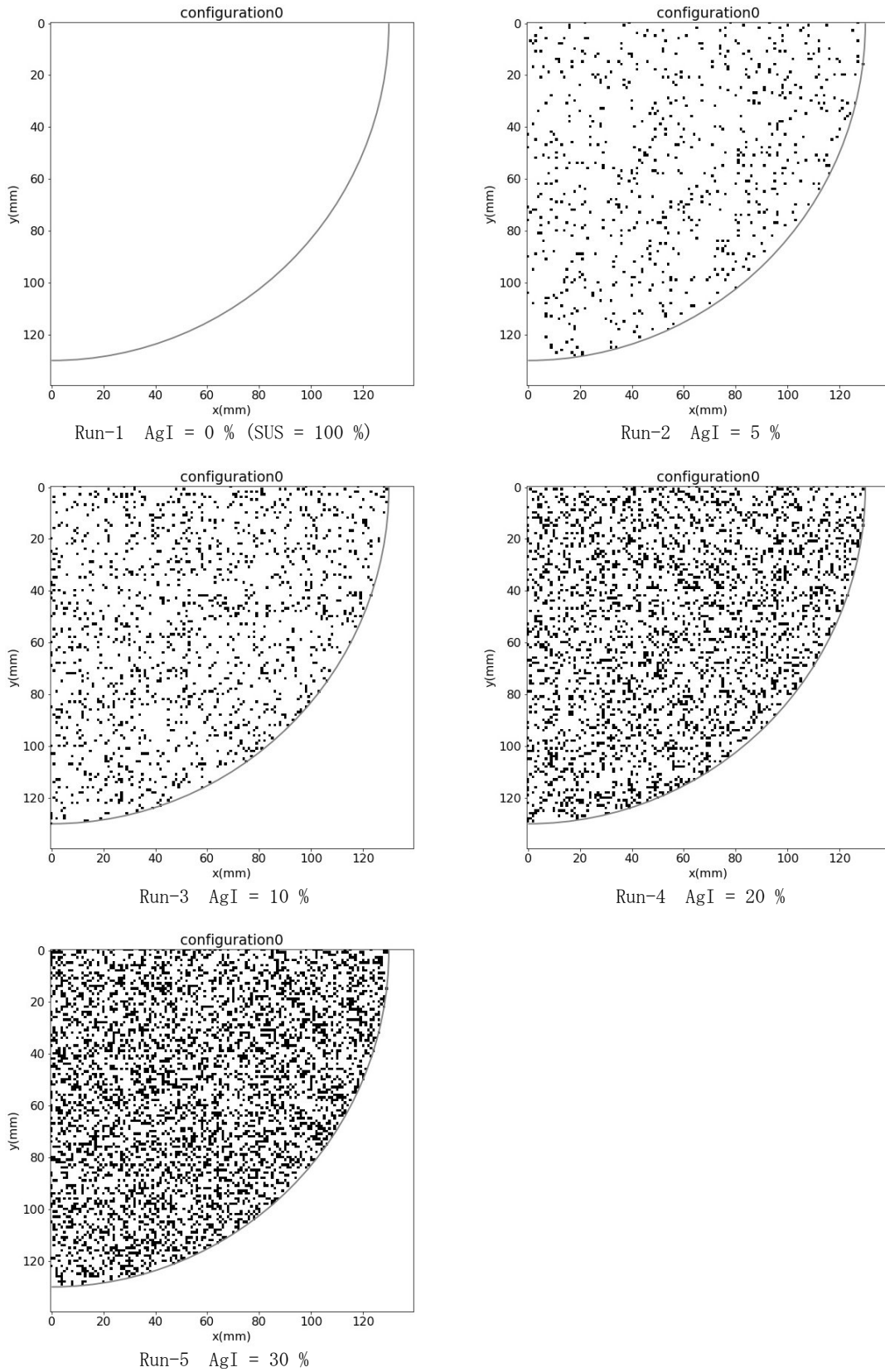


図 3.4.2-3 初期構造の比較



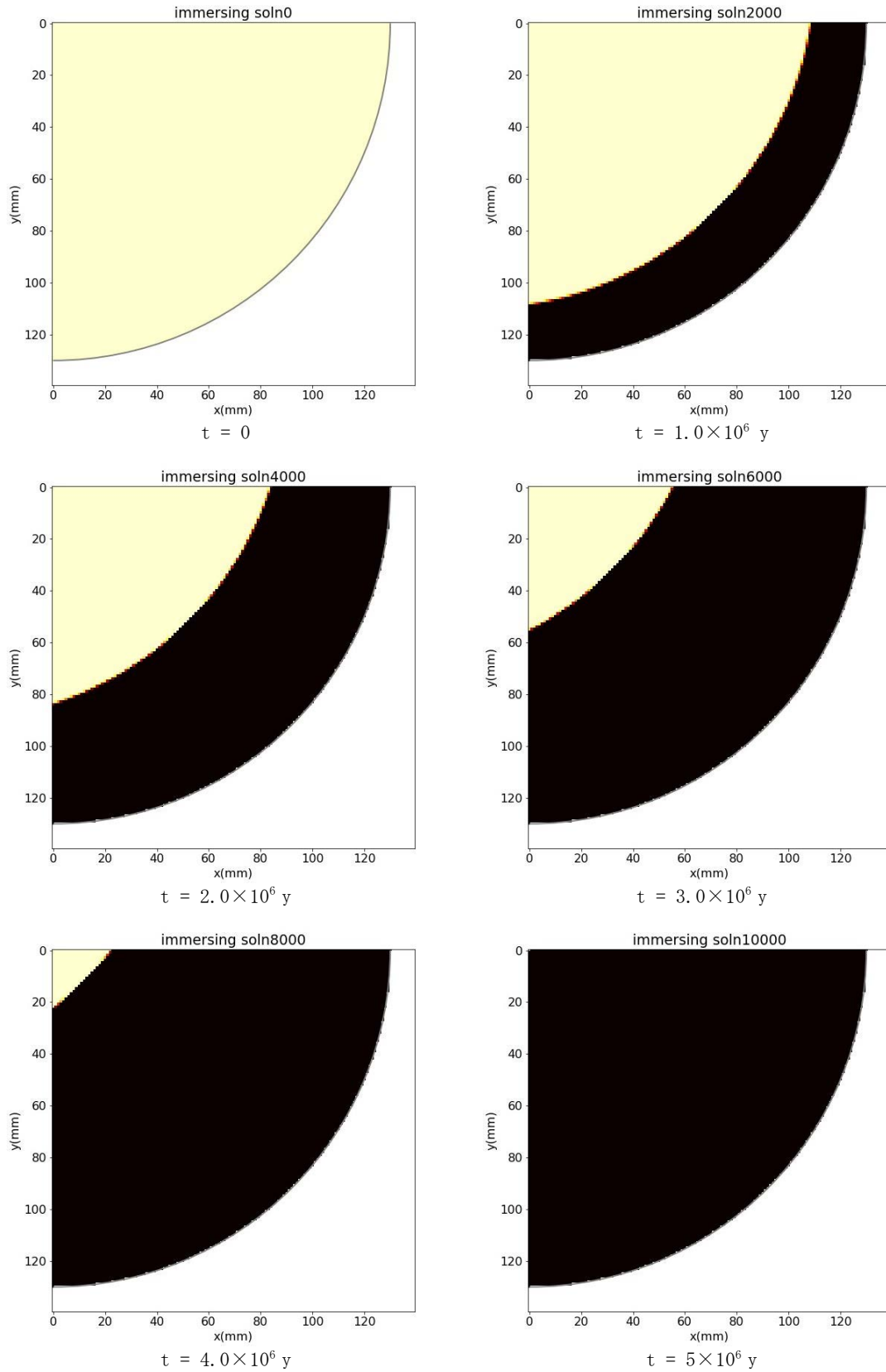


図 3.4.2-4 Run-1 (SUS = 100 %) 計算結果 (腐食領域の時間変化)

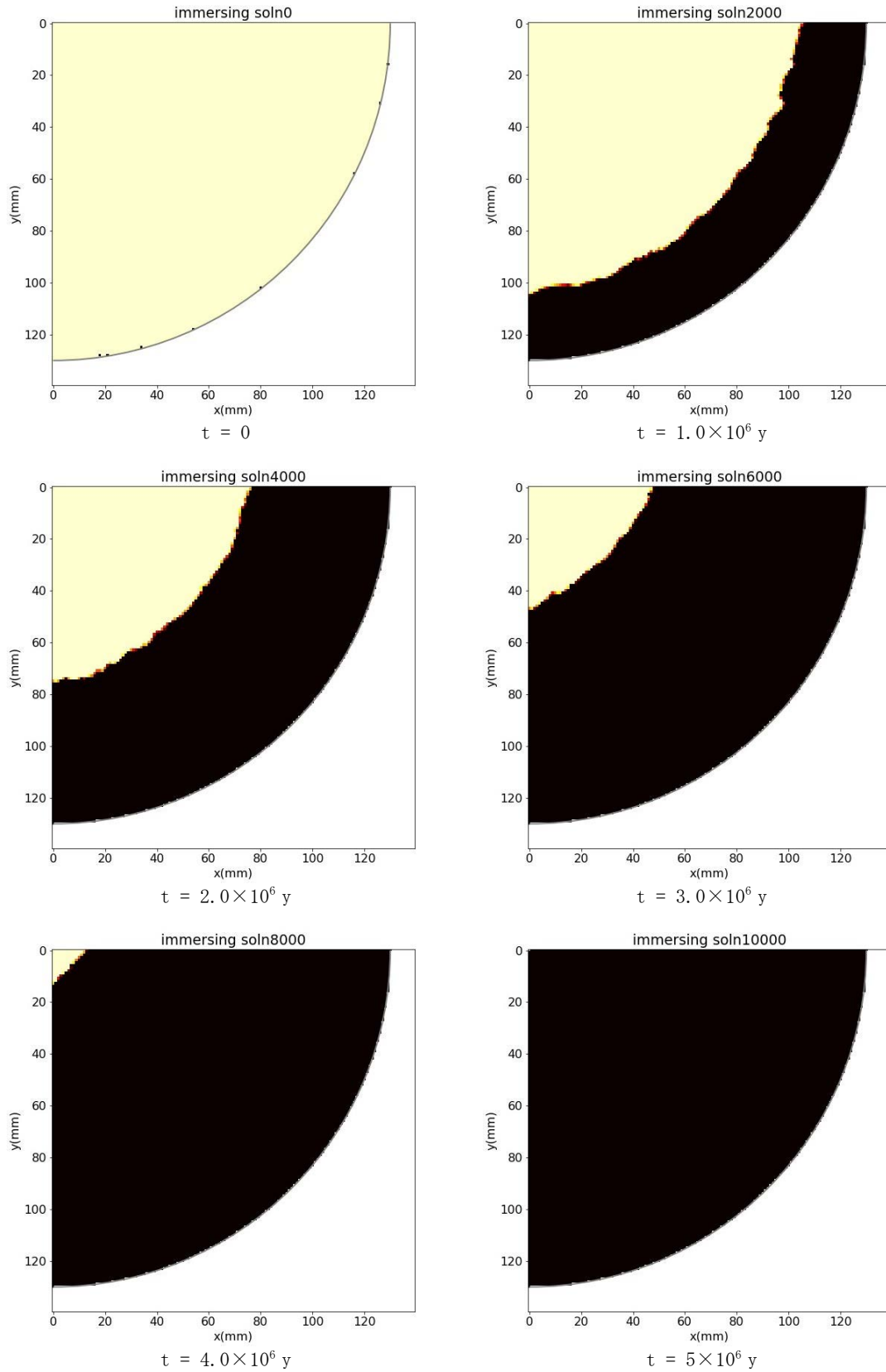


図 3.4.2-5 Run-2 (AgI 含有率 5 %) 計算結果 (腐食領域の時間変化)

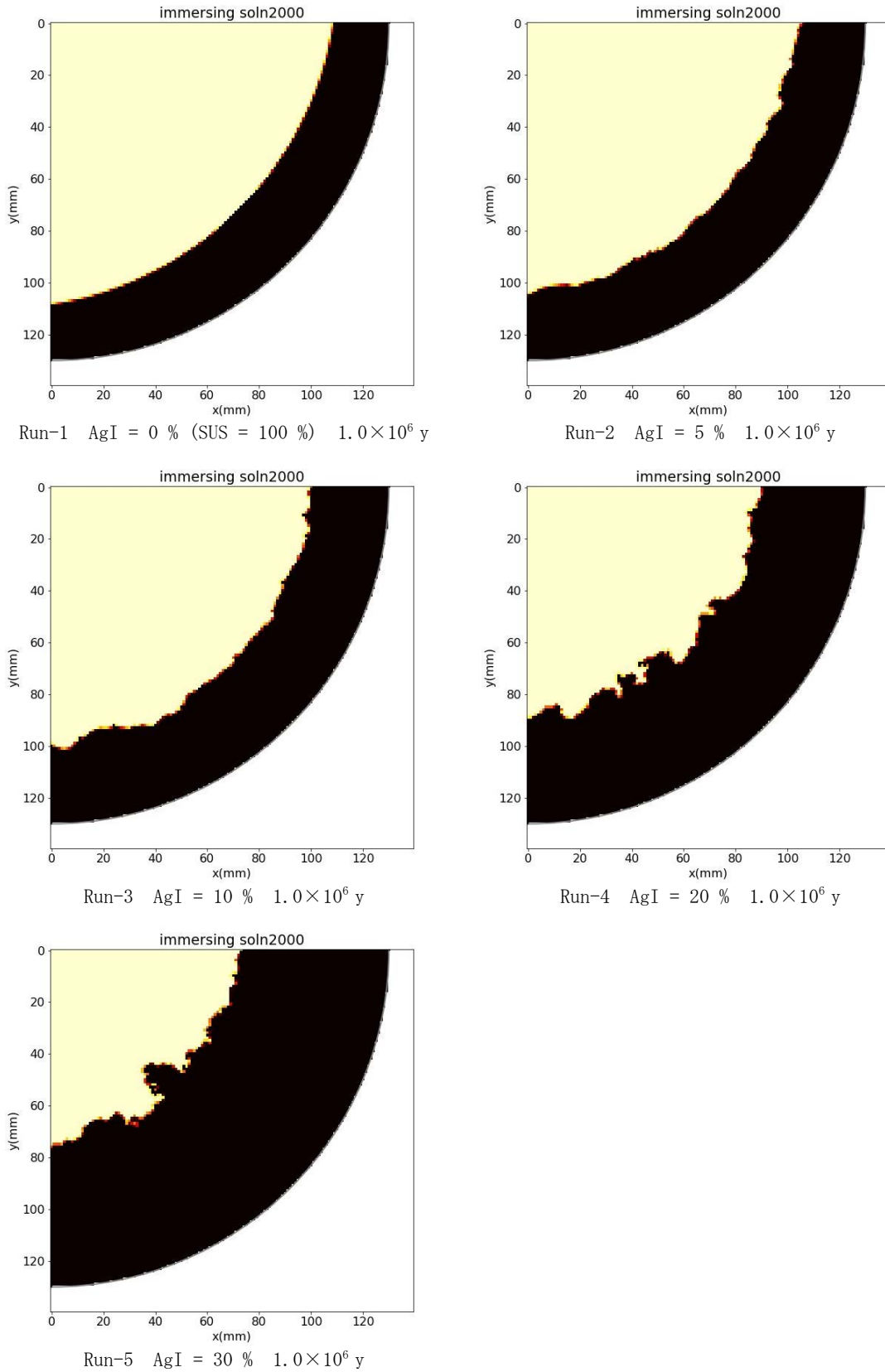


図 3.4.2-6 AgI 含有率の影響比較 ( $t = 1.0 \times 10^6$  y)

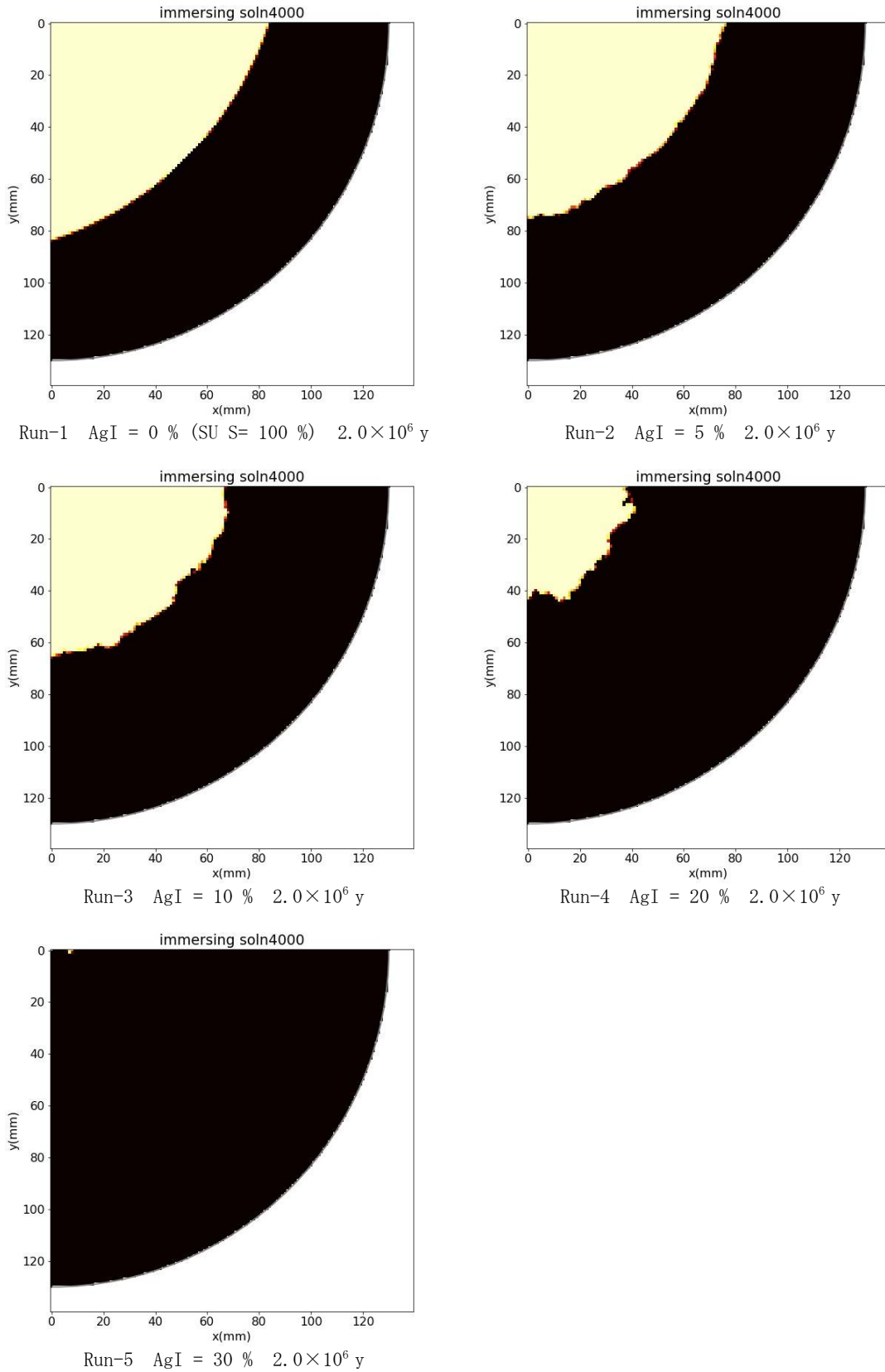


図 3.4.2-7 AgI 含有率の影響比較 ( $t = 2.0 \times 10^6$  y)

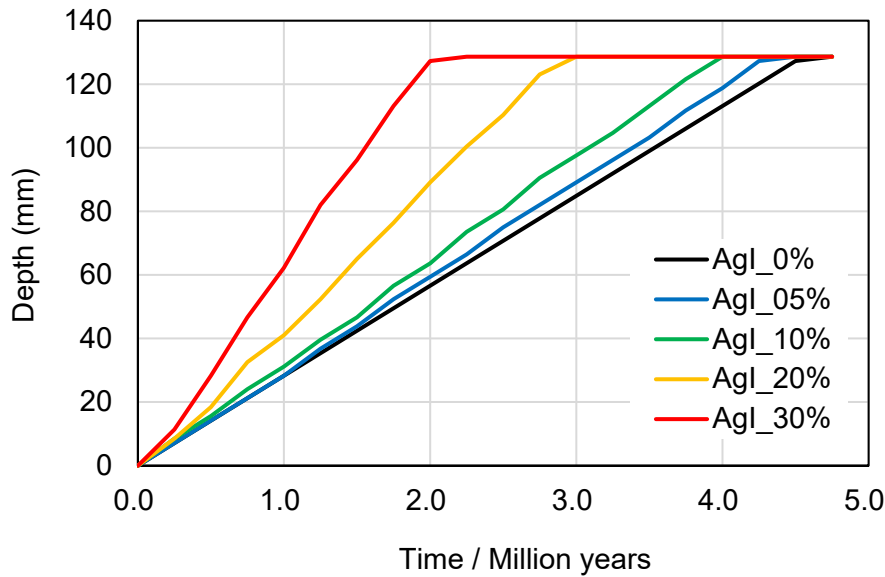
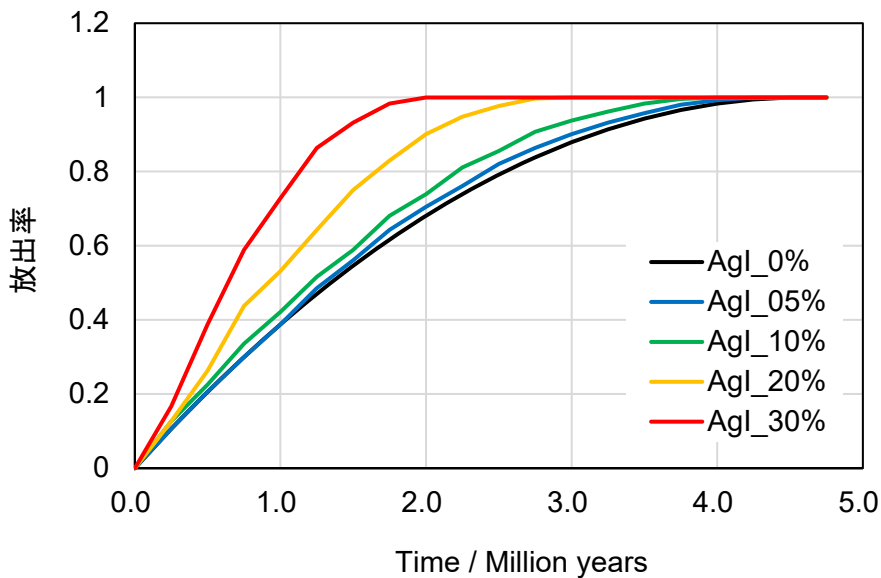


図 3.4.2-8 計算結果例：腐食深さの時間推移と AgI 混合率の関係



注) 放出率 = (ある時刻の非腐食部分の面積) / (固化体初期の断面積)  
 $= 1 - \{ (\text{ある時刻の腐食深さ (円中心からの距離)}) / (\text{固化体の半径}) \}^2$

図 3.4.2-9 計算結果例：固化体成分放出率の時間推移と AgI 混合率の関係

(2) 核種移行解析による安全評価

① 目的

I-129 を含む廃棄物は、I が陰イオンであるために人工バリアへの収着性が低いことや I-129 の寿命が 1570 万年と長いという理由から問題となっている。しかしながら、1F 事故由来の廃棄物の中で、主に I が含まれるものの廃棄物量は、例えば TRU 廃棄物のリファレンスケースと比較すると非常に少ない。また、3.4.2 項の【令和 3 年度までの概要】に示した通り、ハイブリッド固化体の固化体寿命が十分に長い可能性が示唆され

ている。対象となる廃棄物について、このような量と性質を持つ場合に、安全性は既存の処分概念のレベルを担保しつつ、バリア機能が過剰な場合には既存のバリア構成から簡素化できる可能性があるのかどうかを検討するため、既存の核種移行モデルを用いて安全評価を行った。

② 1F 事故由来の I のインベントリと発熱量の推定

1F 事故由来の核種インベントリ評価については、令和 3 年度にすでに行っているが、一部の条件を変更して計算したため、発熱量も併せて改めて示す。

1) 評価条件と方法

1F 事故時の利用情報<sup>[22]</sup>を表 3.4.2-4 に、燃料の組成や照射条件を表 3.4.2-5 に示した。3 号機の UO<sub>2</sub> 量は、MOX (Mixed Oxide : ウラン・プルトニウム混合酸化物) 燃料の装荷量を 32 体<sup>[23]</sup>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。U-235 の濃縮度や Pu 富化度は実績などを勘案して設定した。比出力は参考文献[24]～[26]を参照して算出した。燃焼計算には ORIGEN2.2-UPJ<sup>[27]</sup>を用い、実効断面積ライブラリは ORLIBJ40<sup>[28]</sup>を用いた。各クラスターでの使用ライブラリは、U-235 濃縮度や核分裂性 Pu 富化度に基づいて、最も近い値のライブラリを使用した (表 3.4.2-6)。核種インベントリの評価は令和 3 年度にも行っているが、2 号機と 3 号機の U-235 の濃縮度を 3.8 wt% (令和 3 年度は 3.6 wt%) として改めて計算を行った。

表 3.4.2-4 1F 事故時の燃料情報<sup>[22]</sup>

	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 3.4.2-5 1F 事故時の燃料の照射計算条件

	福島第一発電所			
	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	3.8	3.8	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	6



2) 評価結果

図 3.4.2-10 に、1F1 号機～3 号機の(a)インベントリの時間変化及び(b)発熱量の時間変化を示した。このうち事故時の I 量は元素換算で 38.0 kg であり、そのうち I-129 は 28.0 kg ( $1.8 \times 10^{11}$  Bq) であった。この 38 kg (I-129 は 28 kg) というインベントリの量は、1F の 1 号機～3 号機を対象として評価したものであるため、TRU 廃棄物で主に I が含まれているグループ 1 のリファレンスケースのインベントリ (I-129 だけでもドラム缶 1 本あたり  $7.82 \times 10^6$  g<sup>[29]</sup>) と比較すると非常に少ない。また、発熱量についても、今回の評価結果では事故後経過時間 10 年の I の発熱量は 0.001 W であり、ガラス固化体の処分時の発熱量や、TRU 廃棄物の中のハル・エンドピースのキャニスター 1 体あたりの熱放出率が再処理から 25 年経過後であっても 5 W (燃焼度 45 GWd/tHM) 程度<sup>[30]</sup>であることを考慮すると、非常に低い。

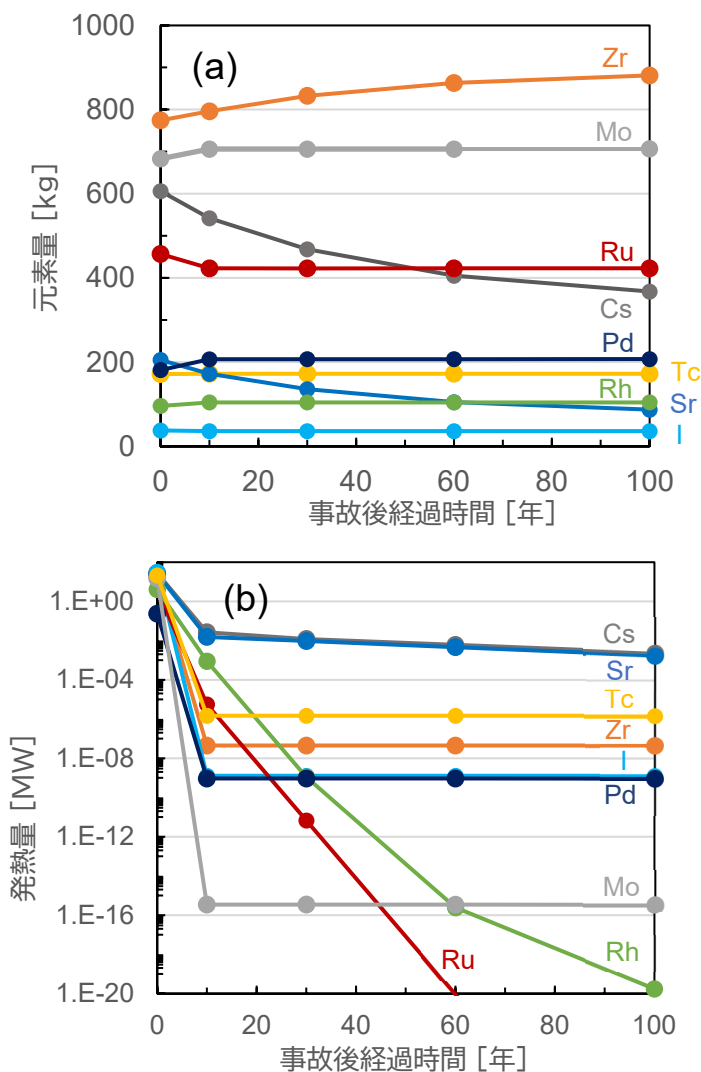


図 3.4.2-10 1F1 号機～3 号機の(a)インベントリの時間変化及び(b)発熱量の時間変化

3) 既存の処分概念に基づいた核種移行モデルによる感度解析

(2)の②に示した 1F 事故時の I のインベントリ評価結果を考慮して、既存の処分概念に基づいた核種移行モデルを用いて、感度解析による安全評価を行った。

(i) 評価方法

核種移行解析モデルとして、I が多く含まれる TRU 廃棄物のグループ 1 のリファレンスケースを使用し、汎用シミュレーションソフト GoldSim を用いて解析した。インベントリの設定は I-129 のみとし、令和 3 年度に評価した値 (28.2 kg =  $1.8 \times 10^{11}$  Bq) を使用した。用いた人工バリア構成を表 3.4.2-7 に示した。

表 3.4.2-6 TRU 廃棄物におけるグルーピング<sup>[18]</sup>

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 I-129 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 C-14 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 3.4.2-7 グループ 1 の人工バリア構成<sup>[18]</sup>

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)
200 L ドラム缶	24	624	672	1.0

表 3.4.2-8 は、第 2 次 TRU レポート<sup>[18]</sup>における処分概念をまとめたものであり、図 3.4.2-11 に処分場の概念図、図 3.4.2-12 に核種移行評価のための概念モデルを示した。また、GoldSim を使った核種移行評価モデルの概略図を図 3.4.2-13 に示した。各バリアの効果を確認するために、図 3.4.2-13 に示した各バリア (廃棄体、緩衝材、岩盤 (母岩)、断層) について、それぞれのバリアがある場合 (リファレンスケース) となくした場合 (そのバリアに関する計算過程を除いた場合。例えば緩衝材をなくした場合には、充填材から母岩へ流れ込むというモデル。) とで比較した。廃棄体については、廃棄体の寿命 (溶出期間) の違いで比較した。

表 3.4.2-8 TRU レポートにおける処分概念 (リファレンスケース) <sup>[18]</sup>

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)	瞬時の核種溶出とする。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)	溶解度制限及び各種収着による移行遅延を期待している。
	緩衝材	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。
	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。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。	
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。	
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。	

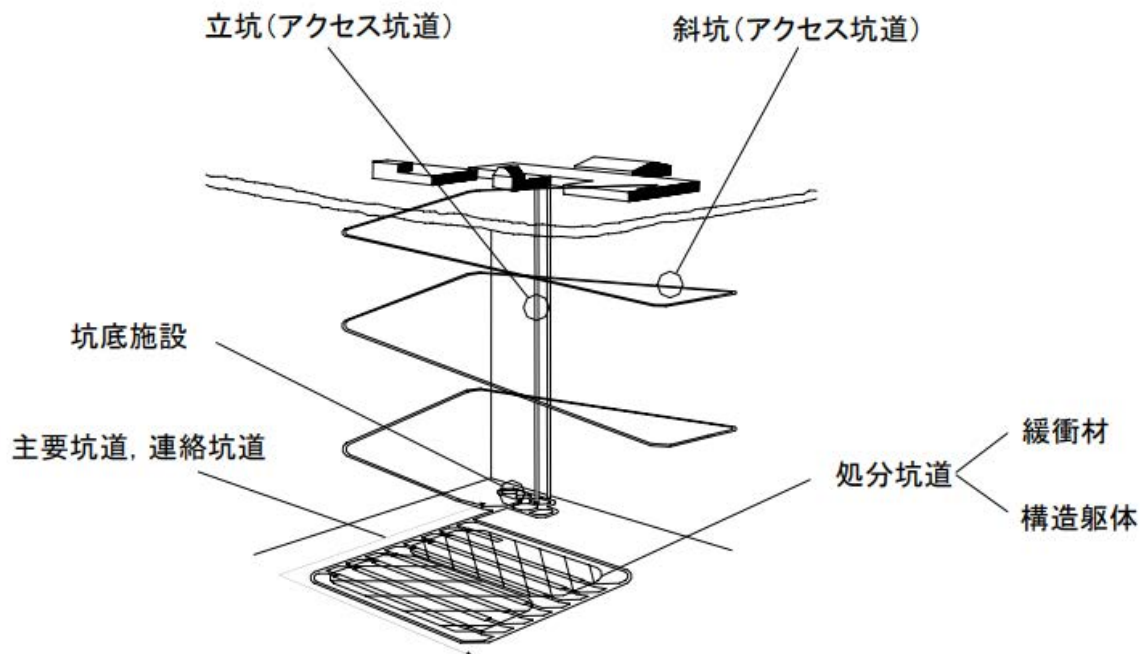


図 3.4.2-11 TRU 廃棄物の地層処分の概念 <sup>[18]</sup>

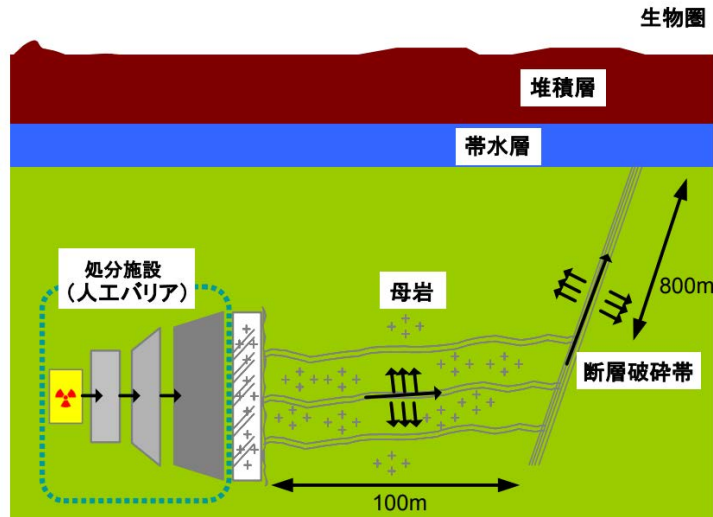


図 3.4.2-12 第2次 TRU レポートで考慮されている地下水シナリオ（核種移行）の概念モデル<sup>[18]</sup>

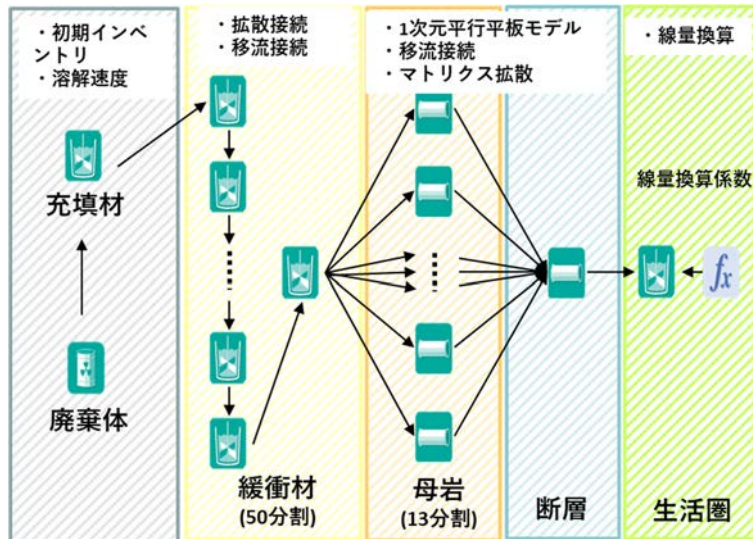


図 3.4.2-13 GoldSim を使った核種移行評価モデルの概略図

(ii) 評価結果

(a) 固化体のマトリクスによるバリア効果

TRU 廃棄物グループ 1 のリファレンスケースの場合、核種の放出は瞬時としている。一方、ハイブリッド固化体の場合、1 次固化体の周りをマトリクス金属が覆っているため、マトリクス金属の溶出とともに核種が溶出する。したがって、核種の溶出はマトリクス金属の腐食速度に依存する。今回は 3.4.2 項の【令和 3 年度までの概要】の固化体寿命の評価結果より、ハイブリッド固化体の溶出期間を 50 万年としてリファレンスケースの瞬時放出の場合と比較した。

図 3.4.2-14 は、溶出期間 0 年のリファレンスケースと溶出期間が 50 万年の場合とで移行率の経時変化を比較したものである。リファレンスケースの生活圏での移行率は 2.06 MBq/y（被ばく線量では  $6.6 \times 10^{-3}$   $\mu$ Sv/y）であり、これを 1 として換算した相対値で示している。

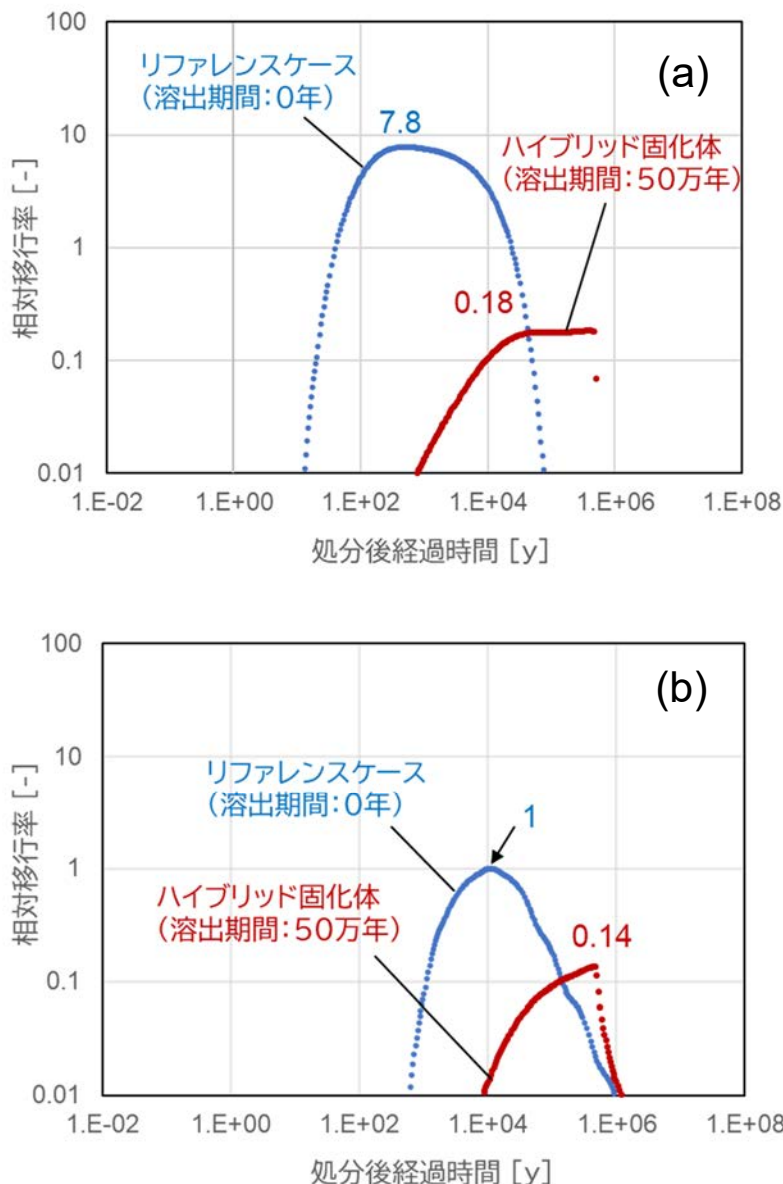


図 3.4.2-14 固化体のマトリックスによるバリア効果の比較  
 (a)人工バリア出口 及び(b)生活圏 (断層出口) における相対移行率  
 (リファレンスケースの生活圏での最大移行率を 1 として相対値に換算した結果。  
 グラフ内に示した数値は、それぞれの条件での最大移行率 (相対値))

溶出期間が 50 万年の場合、人工バリア出口の比較で、最大移行率がリファレンスケースの 1/40 程度になっているが、生活圏においても最大移行率が 1 桁小さくなっている。金属をマトリックスとした固化体にして、その固化体寿命 (溶出期間) を十分に長くすることで、核種の移行を遅延させるだけでなく、被ばく線量も大幅に抑えられる可能性が示された。



(b) 充填材によるバリア効果

TRU 廃棄物のグループ 1 の核種移行モデルの中で、充填材を除いたモデルとリファレンスケースの計算結果とを比較することにより、充填材によるバリア効果について検討した。ここで、充填材を除いたモデルとは、廃棄体から溶出した核種が充填材（に關与するパラメータ）を経由せずに緩衝材（直列に 50 個つながったセルの 1 つ目）に移行する形としたモデルである。核種移行解析の結果を図 3.4.2-15 に示した。

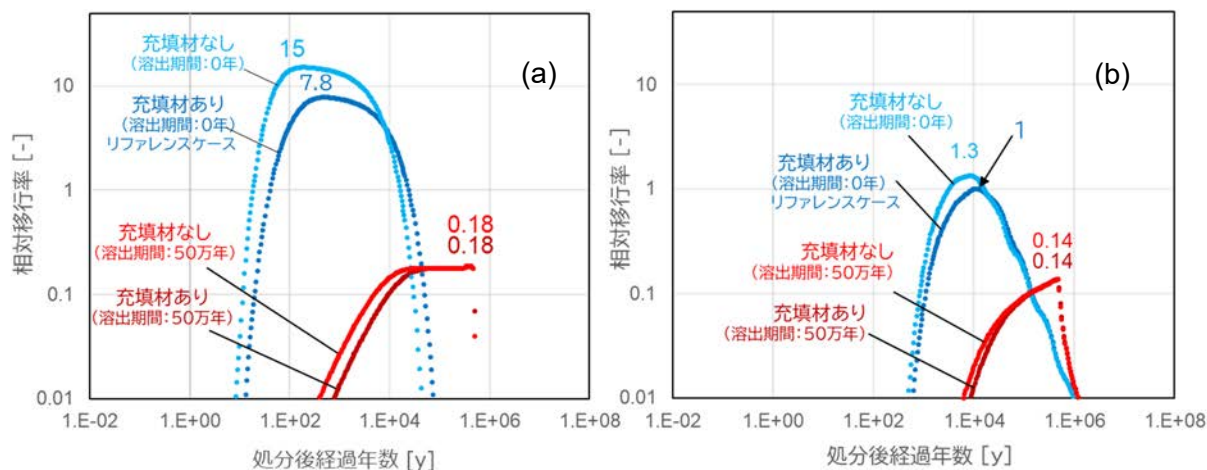


図 3.4.2-15 充填材によるバリア効果の比較

(a)人工バリア出口、(b)生活圏での移行率の比較

(リファレンスケースの生活圏での最大移行率を 1 として相対値に換算した結果。グラフ内に示した数値は、それぞれの条件における最大移行率（相対値）)

溶出期間はリファレンスケースの 0 年（瞬時放出）のまま変えずに、充填材だけなくした場合、その最大移行率はリファレンスケース（充填材あり）と比較して約 30 %増えていただけであった。この充填材なしのモデルで、溶出期間を 50 万年にした場合、最大移行率は 1 桁小さくなった。溶出期間が 50 万年である場合、充填材があるモデルとないモデルとで比較すると、充填材がある方がわずかに遅延効果はあるものの、最大移行率に差はなく、充填材の効果はほとんどないと言える。なお、リファレンスケース（瞬時放出、充填材あり）から充填材を増やすことで移行率（相対値）0.14 まで下げるには、充填材の体積を 45 倍程度（672 m<sup>3</sup>→30000 m<sup>3</sup>）にしなければならない。充填材によるバリアの効果は認められるが、ハイブリッド固化体のマトリックスによるバリア効果の方が高いことが示された。

(c) 緩衝材によるバリア効果

(2)と同様に、TRU 廃棄物のグループ 1 の核種移行モデルの中で、緩衝材を除いたモデルとリファレンスケースの計算結果とを比較することにより、緩衝材によるバリア効果について検討した。緩衝材を除いたモデルとは、廃棄体から充填材のパラメータを経由した後に、緩衝材のセルを通らずに、掘削影響領域 (EDZ:Excavated



Damaged Zone) に入り、その後に母岩の亀裂に移行する形としたモデルである。シミュレーションの結果を図 3. 4. 2-16 に示した。

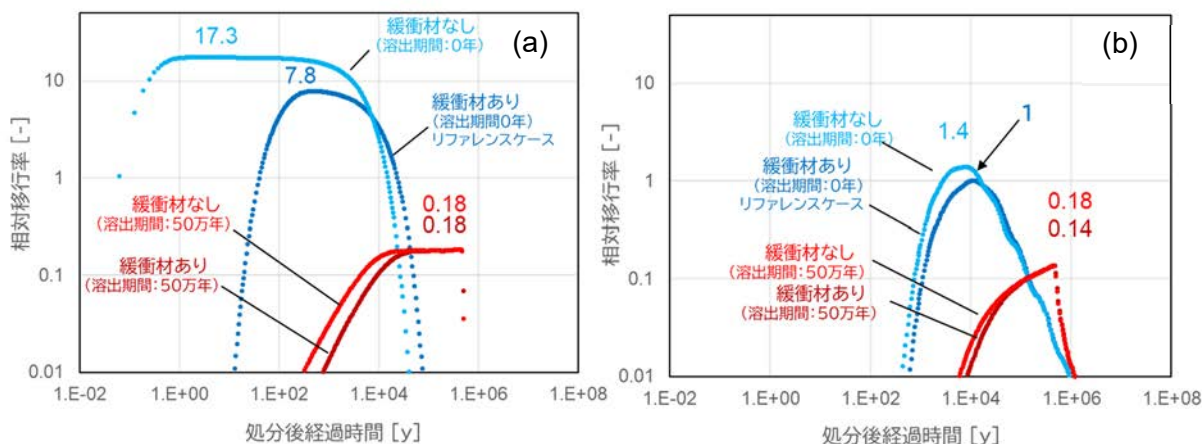


図 3. 4. 2-16 緩衝材によるバリア効果の比較

(a)人工バリア出口、(b)生活圏での移行率の比較

(リファレンスケースの生活圏での最大移行率を1として相対値に換算した結果。グラフ内に示した数値は、それぞれの条件における最大移行率(相対値))

溶出期間はリファレンスケースの0年(瞬時放出)のまま変えずに、緩衝材だけなくした場合、生活圏での最大移行率はリファレンスケース(緩衝材あり)と比較して40%程度高くなっただけであった。緩衝材なしのモデルで、核種溶出期間(固化体の寿命)を50万年にした場合、最大移行率は1桁小さくなった。固化体寿命を50万年としたことによって生じたリファレンスケースとの最大移行率の差について、例えば緩衝材の厚さを増すことで0.18(相対値)という値を再現しようとする、その厚さは約16mとなり、リファレンスケースの1mと比較すると、廃棄体あたりの専有面積は非常に大きなものとなる。溶出期間が50万年である場合には、緩衝材があるモデルとないモデルとで比較すると、緩衝材がある方がわずかに遅延効果はあるものの、最大移行率に差はなく、緩衝材の効果はほとんどないと言える。

緩衝材への収着性が低いIであっても、初期の大量の移行を抑える効果は見受けられた。ただ、生活圏においては、移行率の差は人工バリア出口のように大きくはない上に、ハイブリッド固化体のマトリックスによるバリア効果の方が高いことが示された。

(d) 岩盤(母岩)によるバリア効果

TRU 廃棄物のグループ1の核種移行モデルの中で、岩盤(母岩)を除いたモデルとリファレンスケースの計算結果とを比較することにより、岩盤によるバリア効果について検討した。ここで、岩盤を除いたモデルとは、緩衝材からEDZに移行した後、断層に移行する形にしたモデルである(図3.4.2-13の山吹色の四角で囲ま

れた岩盤（母岩）に関するセルを経由せずに断層に入るイメージ）。核種移行解析の結果を図 3. 4. 2-17 に示した。

溶出期間はリファレンスケースの 0 年（瞬時放出）のまま変えずに、岩盤によるバリアをなし（処分場のすぐ横に断層破碎帯がある想定）にした場合、その生活圏における最大移行率はリファレンスケースよりも 7 倍に高くなっており、これは、緩衝材や充填材によるバリア効果よりも高い。ただ、それよりも廃棄体の溶出期間が長い（寿命が長い）方がバリアの効果は高く、仮にリファレンスケースから岩盤距離を変化させて最大移行率を 0.18 程度になるようにしようとする、岩盤距離は 1500 m 程度必要である。

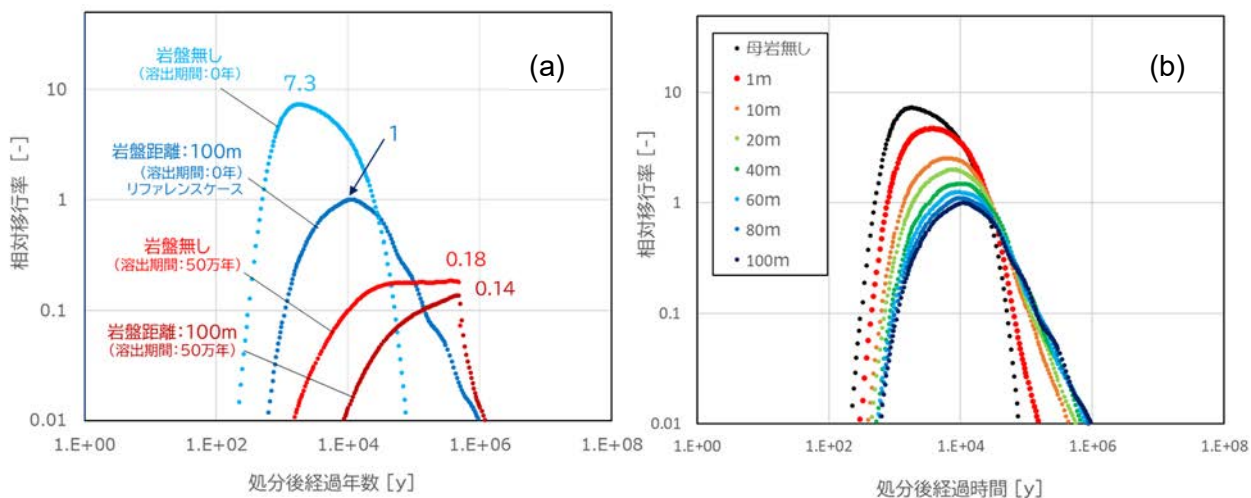


図 3. 4. 2-17 岩盤によるバリア効果の比較

(a)生活圏での移行率の比較、(b)岩盤距離を短くした場合の移行率の比較  
 (リファレンスケースの生活圏での最大移行率を 1 として相対値に換算した結果  
 グラフ内に示した数値は、それぞれの条件における最大移行率（相対値）

(e) 断層によるバリア効果

TRU 廃棄物のグループ 1 の核種移行モデルの中で、断層を除いたモデル、断層深さを変えたモデルとリファレンスケースの計算結果を比較することにより、岩盤によるバリア効果について検討した。ここで、岩盤を除いたモデルとは、帯水層のすぐ下の深さに処分場があるような想定で、岩盤出口の値を使って比較した。シミュレーションの結果を図 3. 4. 2-18 に示した。

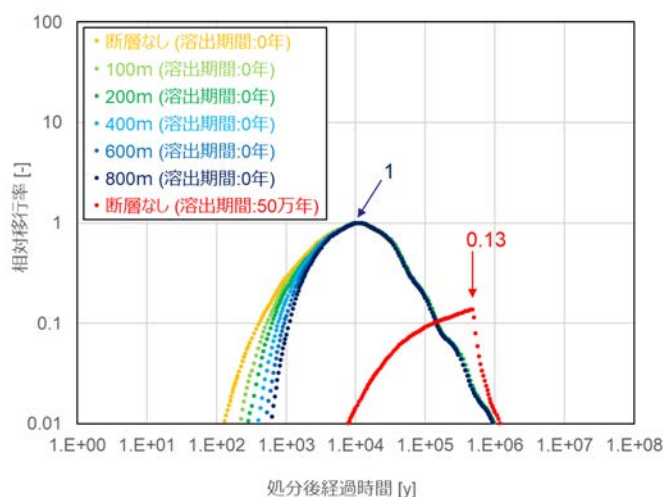


図 3.4.2-18 断層によるバリア効果の比較（生活圏での移行率の比較）  
 （生活圏のリファレンスケースの最大移行率を 1 として相対値に換算した結果。  
 グラフ内に示した数値は、それぞれの条件における最大移行率（相対値））

溶出期間はリファレンスケースの 0 年（瞬時放出）のまま変えずに、処分深度を浅くしていくと、生活圏での移行率は、1 万年までは浅くなればなるほど溶出が早くなる傾向になった。ただし、最大移行率は、溶出期間が同じ条件において変化はなかった。一方、断層なしの条件において溶出期間を 50 万年とした場合、最大移行率はリファレンスケースを含めた瞬時放出の場合の値と比較して 1 桁小さくなっていた。

### 3.4.3 まとめ

ハイブリッド固化体において、金属マトリクスの腐食速度律速のケースに適用できるシミュレーションモデルをセルオートマトン法で検討し、SUS+AgI を想定して計算を実施した。図 3.4.2-19 バリア効果の比較のまとめを示した。その結果、SUS の非常に低い腐食速度 ( $0.02 \mu\text{m}/\text{y}$ ) から予想されるように、半径 130 mm サイズの固化体寿命は数百万年スケールのものであることが確認された。寿命は、AgI 含有率が高いほど低下する傾向が見られた。今後の固化体設計上の参考になるものと思われるが、これは I を含む TRU 廃棄物の技術開発で目標とされている固化体寿命 10 万年以上を十分に満たす可能性を示す結果である。

1F 事故由来の廃棄物に含まれる I のインベントリや発熱量を考慮することで処分概念を具体化し、人工バリア構成や処分環境条件を検討した。更に、バリアシステムの合理化のための予備検討として、構成している各バリアの効果についても調べた。

処分概念を具体化するための予備的な検討として、既存の処分概念の中から主に I を含む TRU 廃棄物のグループ 1 のモデルを用い、これに 1F 事故由来の I のインベントリを考慮したものをリファレンスケースとした。この核種移行モデルに含まれる人工バリア、天然バリアそれぞれについて、I-129 の被ばく線量に対する感度解析を行い、バリアの有無が I の被ばく線量に及ぼす影響を調べた。

使用した核種移行モデルを構成している各バリアについては、I の収着性は低いとされているものの、人工バリア、天然バリアすべてで、それぞれ核種移行に対するバリア効果は認められた。ただし、最も効果的なバリアは廃棄体の寿命（溶出期間）の長さであった。そして、廃棄体の寿命が十分に長い場合には、その他のバリアの有無による最大被ばく線量への影響は小さくなることも示された。

この結果から、放射性 I を含む廃棄物の処分において、その移行を遅延・抑制するためには、I を長期間にわたりコントロールリリースすること、すなわち、廃棄体の寿命を十分に長くすることが最も重要であること、それによって多重バリアシステムの構成を簡略化できる可能性があることが示された。バリアシステムの構成を簡略化した場合には、バリアシステム内の相互作用による不確実性が低減する可能性がある。最終年度である令和 5 年度には、複数のシナリオで安全評価を実施する予定である。

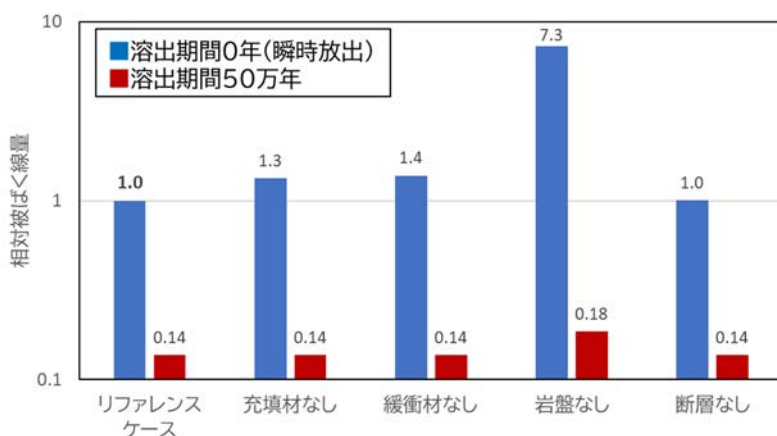


図 3.4.2-19 バリア効果の比較のまとめ

(生活圏のリファレンスケースの最大被ばく線量を 1 として相対値に換算した結果。  
グラフ内に示した数値は、それぞれの条件における最大被ばく線量)

### 3.5 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を中心に実施した。CLADS やNDF (Nuclear Damage Compensation and Decommissioning Facilitation Corporation : 原子力損害賠償・廃炉等支援機構) 主催の会議にも積極的に参加し、現在の1Fサイトの情報を収集したり、関係者と議論を行った。

また、令和4年度は多数の国内会議、国際会議での発表を精力的に行い、また国内の大学や研究所の共用施設を用いて研究を加速させた。研究代表が第11回環境放射能除染研究発表会において、「福島第一原子力発電所由来の難固定化核種のハイブリッド固化と安全性評価に関する研究(1)プロジェクト概要とスコープ」というタイトルの講演で、優秀口頭発表賞を受賞した。最終年度の令和5年度も、研究進捗に応じて積極的に学会報告を行い、研究進捗に役立てる。

#### 4. 結言

2年目である令和4年度は、令和3年度に開始した合成実験、照射実験、放射光実験環境の構築と実験、計算検討を継続しながら、各サブテーマを結節させた。本研究の最も重要なアプローチである、廃棄物合成から廃棄物処分時の安全評価までの結節が達成された。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。これらは照射試験や構造解析に供した。また、An 固化体としてモナザイトといった材料も合成した。令和5年度は更にハイブリッド固化体の概念の適用性を多様な系について調査する。

###### ② 核種浸出性の評価

難固定核種の I 固化体として I-CaHAP の浸出挙動を特に重点的に調査した。最も浸出しやすいと考えられる粉末状態での浸出、成型体を用いて溶液を取り換えて動的な浸出挙動を調べる方法 (ANSI/ANS-16.1-2019)、高レベル廃液のガラス固化体の性能評価に用いられる成型体を用いた静的な浸出方法 (MCC-1) による浸出試験を行った。γ線吸収線量が高まるとともに、I の浸出率が高まる傾向などが得られた。令和5年度は更に系統的な浸出実験とそのメカニズムの理解を進める。

###### ③ 放射線影響の解明 (再委託先：東北大学)

本研究で着目する1次固化体候補物質についての耐放射線性を確かめるため、電子線形加速器及びサイクロトロンで電子線及びα粒子線の照射を行った。令和4年度は、令和3年度に決定した照射条件を基に、合成グループから供与された試料を2つの加速器で照射して、分析グループに提供した。また、電子線形加速器での照射時間を確保するために照射系の改良も行った。更に、α粒子照射実験とα廃棄物による放射線損傷の比較に関する検討をSRIMコードによる飛程を基に行った。その結果、今回行ったサイクロトロンでのα照射が高レベル放射性廃棄物のガラス固化体を仮定した時のα線損傷の1600年相当であると見積もることができた。以上のように、照射実験について当初の目標通り行うことができた。今後は、分析グループからの結果も参考にして、照射実験を継続していく予定である。

##### (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)

1次固化体を内包するハイブリッド固化体を作製し、顕微・微構造観察及び元素分析を通して多様なマトリックス材料に対する1次固化体の保持性及び化学的安定性を評価し、種々の1次固化体に対する最適なマトリックス材料及び合成条件を明らかにした。酸化物系セラミックスは多くの1次固化体に対してマトリックス材料として有効であり、金属材料ではSUS304が化学的安定性に優れることが分かった。α線及び電子線を照射した模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩及びI-CaHAPには結晶性の低下(非晶質化)といった照射損



傷が確認された。また、浸出試験を行った I-CaHAP の微構造評価から、核種浸出は非常に短時間で急激に進行し、それに伴い結晶性が低下する可能性が示唆された。以上により、1 次固化体ならびに浸出処理及び照射試験を行った試料の微構造評価を実施することで、化学的安定性及び廃棄物処理の観点から優れたハイブリッド固化体の合成条件を明らかにし、浸出性等に影響を及ぼす 1 次固化体の結晶状態について検討し、令和 4 年度の目的を達成した。令和 5 年度は、種々の固化体について化学的安定性及び耐放射線性について詳細に検討し、固化体の構造、物性評価を更に進展させる。

## 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）

放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析では、SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL22XU において、SPS 法や HIP 法などにより種々の廃棄物を固化処理した試料の XAFS 測定を実施した。その結果、AgI を固化処理した試料においては、母材として混合する化合物の種類や処理方法によってその化学状態や局所構造に変化が生ずることを明らかにした。Ag はその一部が還元され単体金属に近い状態をとっており、この傾向は母材として単体金属を用いた場合や SPS 法で固化処理した場合でより顕著である。一方で、I の化学状態や構造は、母材の種類や処理方法による変化はほとんど見られない。また、AgI と Zr を HIP 法で固化処理した試料について位置分解 XAFS による検討を実施し、AgI が偏在する部分においては母材の Zr と Ag が化学反応を起こすこと、Ag は上述のように還元反応を受け一方で Zr は酸化されて酸化物に近い化学状態に変化することを明らかにした。また、Ag は一部に強く偏在するが、I はその化学状態には大きな変化は見られないものの試料中で拡散する傾向があることも併せて明らかにした。これらの知見は、固化処理における母材や処理方法の選定の指針になると同時に、廃棄体中に含まれる元素の溶出挙動やそのメカニズムの評価においても有益な情報である。

## (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 次固化体なら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 次固化体ならびにハイブリッド固化体物性の解明の項では、令和 3 年度から引き続き、I や An の廃棄体に関する固溶エネルギー評価や、マトリクスと 1 次固化体との相互作用理解に関する計算検討を実施した。1 次固化体とハイブリッド固化体の状態に関する分析結果を反映させて、実験により結果の得られているマトリクス（Zr、SUS、酸化物系）と 1 次固化体（AgI）との相互作用に関して評価・解析した。I の固定化を考えた場合、①マトリクスとの相互作用を極力小さくしマトリクスへの 1 次固化体の閉じ込めとして安定化する方法と、②マトリクスとの相互作用を許容しマトリクス材料への固溶化で固定化する方法の 2 種類が考えられる。令和 3、4 年度の計算結果の知見をまとめると、1 次固化体として AgI を想定した場合、Zr 系マトリクスは、後者が優勢となり、オーステナイト系 SUS 及び酸化物系マトリクスは、前者になると考えられる。どちらの方法でも I の固定化は可能であると考えられるが、より良い方法を選択するためには、理論計算検討においては、PKA 法による耐放射線性評価や、固液界面で原子・分子レベルでの耐水性評価を、今後検討していくことが必要であると考えられる。

## 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5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 ハイブリッド固化体の検討

HIP 処理条件（温度、圧力等）及び1次固化体とマトリクス金属材料との組み合わせから、適切なハイブリッド固化処理条件について検討した。令和4年度は1次固化体として、I吸着材であるALPS酸化セリウム及びALPS銀ゼオライトを選定した。これらは粒状であるので、そのままハイブリッド固化することとした。他に、ヨウ素アパタイト、ヨウ化銀（AgI）、酸化セリウム（関東化学製特級）、AREVAスラッジ模擬材、ALPS沈殿系模擬廃棄物（リン酸塩）も1次固化体として選定したが、これらは粉末状であったため、造粒してハイブリッド固化体とした。マトリクス材料としては、令和3年度のマトリクス材料と1次固化体の相互作用の結果を考慮して、耐食性に優れたSUS（ニラコ製SUS304粉末-100 mesh）を用いることとした。また、SUSの融点を考慮して、HIPの条件は約1000℃、175 MPa、3時間とした。得られた固化体を各拠点に送付した。令和5年度には候補となる最終的な廃棄体と核種溶出モデルについて、廃棄体の寿命への影響因子の整理・評価を含めて検討する。

### ② 処分概念・安全評価の検討

ハイブリッド固化体において、金属マトリクスの腐食速度律速のケースに適用できるシミュレーションモデルをセルオートマトン法で検討した。その結果、1次固化体含有率（ここでは空隙と仮定）が高いほど寿命は低下し、SUSの非常に低い腐食速度（0.02 μm/y）から予想されるように、半径130 mmサイズの固化体寿命は数百万年スケールとなり、これはIを含むTRU廃棄物の技術開発で目標とされている固化体寿命10万年以上を十分に満たす可能性が示された。

1F事故由来の廃棄物に含まれるIのインベントリや発熱量を考慮することで処分概念を具体化し、人工バリア構成や処分環境条件を検討した。更に、バリアシステムの合理化のための予備検討として、構成している各バリアの効果についても調べた。

Iを含む廃棄物という点で類似するTRU廃棄物の処分概念と核種移行モデルを用い、これに1F事故由来のIのインベントリを考慮したものをリファレンスケースとし、人工バリア、天然バリアの機能について、I-129の被ばく線量に対する感度解析を行った。その結果、Iを長期間にわたりコントロールリリースすること、すなわち、廃棄体の寿命を十分に長くすることが被ばく線量低減に最も効果的であり、それによって多重バリアシステムの構成を簡略化できる可能性があることが示された。最終年度である令和5年度には、複数のシナリオで安全評価を実施する予定である。

(5) 研究推進

研究進捗に必要な研究打ち合わせ、定例会を継続的に行った。令和5年度は得られている成果の成文化、廃棄体から処分検討までを結節させる例を増やすために、研究分担者間での連携を更に強め、研究完了を目指す。以上、3ヵ年計画の2年目である令和4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] 日本原子力研究開発機構, 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, JAEA-Review 2020-060, 2021, 116p.  
DOI:10.11484/jaea-review-2020-060
- [2] 日本原子力研究開発機構, 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, JAEA-Review 2021-077, 2021, 217p.  
DOI:10.11484/jaea-review-2021-077
- [3] 日本原子力研究開発機構, 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, JAEA-Review 2022-076, 2023.  
DOI:10.11484/jaea-review-2022-076
- [4] ANSI 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] Goo, J.-Y. et al. Leaching Behavior of Cesium, Strontium, Cobalt, and Europium from Immobilized Cement Matrix. Applied Sciences 11, 8418, 2021.
- [6] Vinokurov, S. E., Kulyako, Yu. M., Slyuntchev, O. M., Rovny, S. I. & Myasoedov, B. F. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices. Journal of Nuclear Materials 385, pp.189-192, 2009.
- [7] 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., 55(6), 2018, pp.684-690. DOI:10.1080/00223131.2017.1419890
- [8] 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, 268, 2010, pp.1818-1823. DOI:10.1016/j.nimb.2010.02.091
- [9] 辻本和文, 「8-1 分離・変換の意義」, 日本原子力学会 再処理・リサイクル部会・テキスト「核燃料サイクル」, [http://www.aesj.or.jp/~recycle/nfctxt/nfctxt\\_8-1.pdf](http://www.aesj.or.jp/~recycle/nfctxt/nfctxt_8-1.pdf) (参照: 2023年4月10日).
- [10] 核燃料サイクル開発機構, 我が国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性-地層処分研究開発第2次取りまとめ-分冊3 地層処分システムの安全評価, JNC-TN1400 99-023, p.V-29, (1999).
- [11] Ressler, T.:. WinXAS: A Program for X-Ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows. J. Synch. Rad. 1998, 5, 118-122. DOI: 10.1107/S0909049597019298.
- [12] Blochl, P. E., Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, 50, 1994, 17954.
- [13] Perdew, J. P. et al., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., 77, 1996, pp.3865-3868.
- [14] Glass, C. W. et al., USPEX-Evolutionary Crystal Structure Prediction, Comput. Phys. Commun. 175, 2006, pp.713-720.
- [15] 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, 33, 1986, pp.7983-7991.

- [16] Kang, K. H. et al., Atomistic Modeling of The Cu-Zr-Ag Bulk Metallic Glass System, *Scripta Mater.*, 61, 2009, pp.801-804.
- [17] Finnis, M. W. et al., A Simple Empirical N-body Potential for Transition Metals, *Phil. Mag.*, A 50, 1984, pp.45-55.
- [18] 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, 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, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005, pp.4-1-4-233.
- [19] Shoesmith, D., and Zagidulin, D., The corrosion of zirconium under geologic repository conditions, *J. Nucl. Mater.* 418, 2011, pp.292-306.
- [20] Sakuragi, T., Yoshida, S., Kato., O. and Tateishi., T., Study of stainless steel corrosion by hydrogen measurement under deoxygenated, low-temperature and basic repository conditions, *Progress in Nuclear Energy* 87, pp. 26-31, 2016.
- [21] Senior, N.A., Martino, T., Diomidis, N., Gaggiano, R., Binns, J., Keech, P., The measurement of ultra low uniform corrosion rates, *Corrosion Science* 176, 2020, 108913.
- [22] 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://www.dd.ndf.go.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20170831\\_SP2017FT.pdf](https://www.dd.ndf.go.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20170831_SP2017FT.pdf) (参照:2023年4月7日)。
- [23] 東京電力プレスリリース, 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 (2010年9月23日), <https://www.tepco.co.jp/cc/press/10092301-j.html> (参照:2023年4月7日)。
- [24] 東京電力プレスリリース, 定期検査中の福島第一原子力発電所1号機の発電開始について (2001年11月15日), <https://www.tepco.co.jp/cc/press/01111502-j.html> (参照:2023年4月7日)。
- [25] 東京電力プレスリリース, 定期検査中の福島第一原子力発電所2号機の発電開始について (2000年10月10日), <https://www.tepco.co.jp/cc/press/00101001-j.html> (参照:2023年4月7日)。
- [26] 東京電力プレスリリース, 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 (2001年5月25日), <https://www.tepco.co.jp/cc/press/01052501-j.html> (参照:2023年4月7日)。
- [27] Ludwig, S. B. and Croff, A. G., Revision to ORIGEN2: Version 2.2, Transmittal memo of CCC-371/1/17, Oak Ridge National Laboratory, 1998.
- [28] 奥村啓介, 杉野和輝, 小嶋健介, 神智之, 岡本力, 片倉純一:“JENDL-4.0に基づく ORIGEN2 用断面積ライブラリセット:ORLIBJ40”, JAEA-Data/Code 2012-032, 2012, 148p.
- [29] 蛭名貴憲他, GoldSimを用いた TRU 第2次取りまとめ解析モデルの構築, JAEA-Data/Code 2010-029, 2011, p.18.
- [30] Hirano, F. et.al., Thermal Impact on Geological Disposal of Hull and Piece Wastes Resulting from High-Burn-up Operation of LWR and Introduction of MOX Fuels into LWR, *J Nucl Sci Technol*, 46, 5, 2009, pp.443-452.





