

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5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)

— FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

福島廃炉安全工学研究所 廃炉環境国際共同研究センター
東京科学大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research and Engineering Institute
Institute of Science Tokyo

October 2025

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

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

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)

ー令和5年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業ー

日本原子力研究開発機構 福島廃炉安全工学研究所
廃炉環境国際共同研究センター

東京科学大学

(2025年3月25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5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3年度から令和5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)、 α 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、さら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。

最終年度の令和5年度は、廃棄物合成から処分検討までの全サブテーマを結節させ、ハイブリッド固化体概念の有効性を提示した。多様な廃棄物としてALPS、AREVA沈殿系廃棄物、AgI、廃銀吸着剤、セリア吸着剤、ヨウ素アパタイト等と多様な金属や酸化物マトリクスとの適合性を、本研究で提案した迅速焼結可能なSPS法で探査後にHIP法での廃棄体化挙動を調べる方法により調査し、多くの廃棄物にとりステンレス鋼(SUS)をマトリクスとしたハイブリッド固化体が優位であることを明らかにした。さらに、核種移行計算をベースとした廃棄物処分概念検討を実施し、1F廃炉研究において、初めて廃棄物合成から安全評価までを結節させることに成功した。

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、東京科学大学(東京工業大学と東京医科歯科大学の統合により、令和6年10月に設立された。)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)

— FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

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

Institute of Science Tokyo

(Received March 25, 2025)

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 FY2023.

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 from FY2021 to FY2023.

This study aims to establish the rational waste disposal concept of various 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 challenging 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 2024, the project's final year, we demonstrated the effectiveness of the hybrid solidification concept by linking all the sub-themes, from waste synthesis to disposal considerations. The compatibility of various wastes, such as ALPS, AREVA sediment wastes, AgI, waste silver adsorbent, ceria adsorbent, and iodine apatite, with metals and oxide matrices was investigated. which involves investigating the HIPed hybrid wastes after exploring the compatibility of various metals and oxide matrices using the rapid sintering method, spark plasma sintering (SPS), proposed in this project. It revealed that hybrid waste solidification with SUS matrix was superior for many wastes. Furthermore, we studied waste disposal concepts based on nuclide migration calculations. Finally, we could connect the waste fabrication to safety assessment for the first time, leading to finding an appropriate waste disposal scenario for 1F decommissioning.

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 Institute of Science Tokyo (It was established in October 2024 through the merger of Tokyo Institute of Technology and Tokyo Medical and Dental University.) 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
7. 令和 5 年度 採択課題	14
付録 成果報告書	17

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
7. Accepted Proposal in FY2023.....	14
Appendix Result Report	17

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）

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 2 課題、日露 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 康一郎	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DESTAL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・ エネルギー
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	慶應義塾大学

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ッ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）

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
β 、 γ 、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
マイクロ波重量 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）

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
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

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

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）

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 γ 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
α 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 (～R5.3.31) 理化学研究所 (R5.4.1～)
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
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

7. 令和 5 年度 採択課題

令和 5 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 5 年 3 月 1 日～令和 5 年 4 月 14 日（課題解決型）

令和 5 年 4 月 12 日～令和 5 年 6 月 15 日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：9 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 7 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 5 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
遮蔽不要な耐放射線性ダイヤモンド中性子計測システムのプロトタイプ開発	金子 純一	北海道大学
簡易非破壊測定に向けた革新的な $n \cdot \gamma$ シンチレーション検出システムの開発	鎌田 圭	東北大学
ペデスタル部鉄筋コンクリート損傷挙動の把握に向けた構成材料の物理・化学的変質に関する研究	五十嵐 豪	名古屋大学
動画像からの特徴量抽出結果に基づいた高速 3 次元炉内環境モデリング	中村 啓太	札幌大学
放射性コンクリート廃棄物の減容を考慮した合理的処理・処分方法の検討	小崎 完	北海道大学

課題名	研究代表者	所属機関
高バックグラウンド放射線環境における配管内探査技術の開発	鳥居 建男	福井大学
PCV 気相漏洩位置及び漏洩量推定のための遠隔光計測技術の研究開発	椎名 達雄	千葉大学

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
革新的分光画像解析による燃料デブリの可視化への挑戦と LIBS による検証	牟田 浩明	大阪大学
燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつメタカオリンベースのジオポリマーの設計と特性評価	Yogarajah Elakneswaran	北海道大学

本報告書は、以下の課題の令和 3 年度から令和 5 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 5 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 R05I049)

成果報告書

令和 6 年 3 月

国立大学法人東京工業大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東京工業大学が実施した「福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価」の令和3年度から令和5年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	xi
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5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【令和3年度～令和5年度】	3-1
3.1.1 1次固化体の合成と物性評価（東京工業大学）【令和3年度～令和5年度】	3-1
3.1.2 核種浸出性の評価（東京工業大学）【令和3年度～令和5年度】	3-6
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5年度】	3-16
3.2 固化体の構造、物性評価【令和3年度～令和5年度】	3-25
3.2.1 1次固化体の構造解析 （再委託先：岡山理科大学）【令和3年度～令和5年度】	3-25
3.2.2 放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析 （東京工業大学、連携先：原子力機構）【令和3年度～令和5年度】	3-33
3.3 固化体計算と溶出モデルの検討（東京工業大学）【令和3年度～令和5年度】	3-54
3.3.1 計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明 【令和3年度～令和5年度】	3-54
3.3.2 溶出モデルの検討【令和3年度～令和5年度】	3-59
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）【令和3年度～令和5年度】	3-62
3.4.1 ハイブリッド固化体の検討【令和3年度～令和5年度】	3-62
3.4.2 処分概念・安全評価の検討【令和3年度～令和5年度】	3-75
3.5 研究推進	3-97
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
	次長	桜木 智史
	課長代理	田中 真悟
	主任	針貝 美樹

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	ANSI に準拠した浸出実験の結果		3-10
表 3.1.2-2	電子線並びに γ 線照射による I の脱離		3-10
表 3.1.2-3	γ 線照射後の試料による浸出実験の様子 (500 kGy)		3-11
表 3.1.2-4	γ 線照射による I の浸出指数		3-11
表 3.1.3-1	電子線照射に用いた各ハイブリッド固化体の重量組成比		3-17
表 3.1.3-2	廃棄物を模擬したハイブリッド固化体 (SUS/Ag ¹²⁹ I) の重量組成比		3-19
表 3.1.3-3	α 粒子照射に用いた各ハイブリッド固化体の重量組成比		3-21
表 3.1.3-4	廃棄物を模擬したハイブリッド固化体 (SUS/An) の重量組成比		3-22
表 3.2.1-1	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		3-26
表 3.2.1-2	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		3-26
表 3.2.1-3	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		3-26
表 3.2.1-4	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
表 3.2.1-5	種々のハイブリッド固化体の断面写真及び HIP 固化処理条件①		3-28
表 3.2.1-6	種々のハイブリッド固化体の断面写真及び HIP 固化処理条件②		3-29
表 3.2.1-7	種々のハイブリッド固化体の外観写真及び HIP による体積収縮率		3-29
表 3.2.1-8	種々のマトリクスで SPS 固化処理したハイブリッド固化体の 断面写真		3-30
表 3.2.1-9	異なる固化プロセスにより作製したハイブリッド固化体断面の 残応力測定結果		3-31
表 3.3.2-1	各固化体の I 固定化方法と性能評価モデル		3-59
表 3.3.2-2	固化体の化学組成と I 固化構造		3-59
表 3.3.2-3	I-CaHAP からの I 浸出データ		3-61
表 3.4.1-1	固化体作製条件		3-64
表 3.4.1-2	準備したマトリクス材料		3-65
表 3.4.1-3	各処理条件の充填結果		3-68
表 3.4.1-4	セルの状態変数		3-70
表 3.4.1-5	基本的な計算パラメータ (リファレンス条件)		3-71
表 3.4.1-6	廃棄体の寿命 (溶出期間) への影響因子と評価条件		3-72
表 3.4.2-1	ボーリングコア観察シナリオによる被ばく線量算出のための データセット		3-78
表 3.4.2-2	ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量算出のための パラメータとその設定		3-79
表 3.4.2-3	インベントリ中の I の存在量 (再処理後の冷却期間 40 年時)		3-80
表 3.4.2-4	設定した固化体の密度、発生本数の算出結果		3-80
表 3.4.2-5	ボーリングコアに含まれる固化体と土壌		3-80

表 3.4.2-6	ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量算出のための パラメータとその設定		3-81
表 3.4.2-7	1 次固化体の組成（モル比、重量比）		3-82
表 3.4.2-8	1 次固化体の組成（Am 及び Cm）		3-82
表 3.4.2-9	計算に使用した線量換算係数		3-83
表 3.4.2-10	Am と Cm のインベントリ（ORIGEN による計算結果）		3-83
表 3.4.2-11	設定したハイブリッド固化体に関する情報		3-83
表 3.4.2-12	ボーリングコア内に含まれる固化体と土壌		3-83
表 3.4.2-13	1F 事故時の燃料情報		3-86
表 3.4.2-14	TRU レポートにおける処分概念（リファレンスケース）		3-87
表 3.4.2-15	グループ 1 の人工バリア構成		3-87
表 3.4.2-16	充填材領域の溶解度及び廃棄体、緩衝材、岩盤、断層に対する 分配係数		3-90

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	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の合成時の様子		3-1
図 3. 1. 1-2	合成した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩		3-2
図 3. 1. 1-3	模擬 AREVA 沈殿系廃棄物合成時の様子		3-2
図 3. 1. 1-4	合成した模擬 AREVA 沈殿系廃棄物		3-2
図 3. 1. 1-5	I-CaHAP 合成時の様子		3-3
図 3. 1. 1-6	La、Nd モナザイトの合成		3-4
図 3. 1. 1-7	鉄共沈や ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩、ヨウ素アパタイト合成の様子		3-5
図 3. 1. 2-1	浸出試験を行ったペレット試料		3-6
図 3. 1. 2-2	浸出試験の様子		3-7
図 3. 1. 2-3	模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体成型体からの元素浸出		3-7
図 3. 1. 2-4	I-CaHAP の浸出試験の様子：（上）pH8、（下）蒸留水		3-9
図 3. 1. 2-5	超純水、pH8 からの I 浸出実験結果		3-9
図 3. 1. 2-6	L 値を導出するための規格化浸出率のグラフ		3-9
図 3. 1. 2-7	規格化浸出率に及ぼす γ 線吸収線量の影響		3-11
図 3. 1. 2-8	粉末並びにペレット状での浸出試験の様子（50 °C）		3-12
図 3. 1. 2-9	粉末並びにペレット状での浸出試験の様子（25 °C）		3-13
図 3. 1. 2-10	粉末の I-CaHAP の浸出に及ぼす浸漬時間の影響		3-14
図 3. 1. 2-11	ペレットの I-CaHAP の浸出に及ぼす浸漬時間の影響		3-14
図 3. 1. 2-12	浸出試験後のペレットの表面の SEM 画像		3-15
図 3. 1. 3-1	SUS/AgI 計算体系及び電子フラックスの分布		3-18
図 3. 1. 3-2	SUS/AgI 中の電子/光子エネルギー分布		3-18
図 3. 1. 3-3	SUS/Ag ¹²⁹ I 計算体系及び電子フラックスの分布		3-19
図 3. 1. 3-4	SUS/Ag ¹²⁹ I 中の電子/光子エネルギー分布		3-20
図 3. 1. 3-5	α 粒子照射におけるターゲットスタック		3-21
図 3. 1. 3-6	SUS/An 中における放射能の経時変化		3-22
図 3. 1. 3-7	SUS/An 中で生成する α 粒子の積算値の経時変化		3-23
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		3-25
図 3. 2. 1-2	異なるマトリクスで HIP 固化処理した AgI のハイブリッド固化体の断面写真		3-28
図 3. 2. 1-3	異なる固化プロセスにより作製したハイブリッド固化体の微細組織（Zr マトリクス）		3-30
図 3. 2. 1-4	SPS 固化処理におけるハイブリッド固化体の緻密化挙動		3-32
図 3. 2. 1-5	種々のマトリクスで SPS 固化処理したハイブリッド固化体の相対密度		3-32

図 3.2.1-6	Al マトリクスで SPS 固化処理した AgI のハイブリッド固化体の SEM 写真及び元素分析結果		3-32
図 3.2.2-1	顕微 XAFS 測定系の概要		3-34
図 3.2.2-2	BL22XU の実験ハッチ 3 に設置した顕微 XAFS 測定システムの 外観（左）と試料周りの様子（右）		3-34
図 3.2.2-3	測定した試料の実体顕微鏡写真		3-35
図 3.2.2-4	造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の I（左）、Ag（中）、 Zr（右）の元素マッピングの結果		3-36
図 3.2.2-5	造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の I の元素マッピングの 結果（上）と特徴的な位置での I-K 吸収端の XAFS スペクトル （下左）及び標準試料の I-K 吸収端の XAFS スペクトル（下右）		3-37
図 3.2.2-6	造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の I-K 吸収端の EXAFS 振動 （左上）と EXAFS 動径構造関数（左下）及び標準試料の I-K 吸収端の EXAFS 振動（右上）と EXAFS 動径構造関数（右下）		3-38
図 3.2.2-7	造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の Ag の元素マッピングの 結果（上）と特徴的な位置での Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル （下左）及び標準試料の Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル（下右）		3-40
図 3.2.2-8	造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の Ag-K 吸収端の EXAFS 振動 （左上）と EXAFS 動径構造関数（左下）及び標準試料の Ag-K 吸収端の EXAFS 振動（右上）と EXAFS 動径構造関数（右下）		3-41
図 3.2.2-9	造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の Zr の元素マッピングの 結果（上）と特徴的な位置での Zr-K 吸収端の XAFS スペクトル （下左）及び標準試料の Zr-K 吸収端の XAFS スペクトル（下右）		3-43
図 3.2.2-10	造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の Zr-K 吸収端の EXAFS 振動（左上）と EXAFS 動径構造関数（左下）及び標準試料の Zr-K 吸収端の EXAFS 振動（右上）と EXAFS 動径構造関数（右下）		3-44
図 3.2.2-11	造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の I（左）、Ag（中）、 Fe（右）の元素マッピングの結果		3-45
図 3.2.2-12	造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の I の元素マッピングの 結果（左）と特徴的な位置での I-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）		3-46
図 3.2.2-13	造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の I-K 吸収端の EXAFS 振動（左）と EXAFS 動径構造関数（右）		3-47
図 3.2.2-14	造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の Ag の元素マッピングの 結果（左）と特徴的な位置での Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）		3-47
図 3.2.2-15	造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の Ag-K 吸収端の EXAFS 振動（左）と EXAFS 動径構造関数（右）		3-48
図 3.2.2-16	粉末状の AgI と SUS を HIP 固化した試料の I（左）、Ag（中）、 Fe（右）の元素マッピングの結果		3-48
図 3.2.2-17	粉末状の AgI と SUS を HIP 固化した試料の I の元素マッピングの 結果（左）と特徴的な位置での I-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）		3-49
図 3.2.2-18	粉末状の AgI と SUS を HIP 固化した試料の Ag の元素マッピングの 結果（左）と特徴的な位置での Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）		3-50

図 3.2.2-19	図 3.2.2-18 に示した No.5 のスペクトルと、標準試料として測定した AgI と Ag 箔の Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル		3-50
図 3.2.2-20	粉末状の AgI と SUS を SPS 固化した試料の I (左)、Ag (中)、Fe (右) の元素マッピングの結果		3-51
図 3.2.2-21	粉末状の AgI と SUS を SPS 固化した試料の I の元素マッピングの結果 (左) と特徴的な位置での I-K 吸収端の XAFS スペクトル (右)		3-52
図 3.2.2-22	粉末状の AgI と SUS を SPS 固化した試料の Ag の元素マッピングの結果 (左) と特徴的な位置での Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル (右)		3-52
図 3.3.1-1	ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) 及びヒドロキシアパタイト (CaHAP) の状態密度 (DOS) とそれらの構造最適化した単位格子構造		3-55
図 3.3.1-2	ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) 及びヒドロキシアパタイト (CaHAP) 中の I、OI 及び OH 基の局所部分状態密度 (LPDOS)		3-56
図 3.3.1-3	ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) の Crystal Overlap Hamiltonian Population (COHP)		3-56
図 3.3.1-4	ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) 及びヒドロキシアパタイト (CaHAP) 中の各原子の有効電荷		3-57
図 3.3.1-5	ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) 及びヒドロキシアパタイト (CaHAP) の理論計算による格子定数		3-57
図 3.3.1-6	I-CaHAP 及び IO-CaHAP 中の I の欠陥生成エンタルピーの E_f 依存性		3-58
図 3.4.1-1	AgIZr 固化体の HIP 処理後写真		3-62
図 3.4.1-2	切断後およそ 2 週間経過した AgI-Zr 固化体の HIP 処理後写真		3-63
図 3.4.1-3	AgI-SUS 固化体の HIP 処理後写真		3-63
図 3.4.1-4	固化処理に用いた ALPS 吸着材		3-63
図 3.4.1-5	固化処理に用いた 1 次固化体の造粒体-1		3-63
図 3.4.1-6	SUS カプセルへの試料充填状況		3-64
図 3.4.1-7	固化処理に用いた 1 次固化体の造粒体-2		3-65
図 3.4.1-8	作製した 500 cm ³ 及び 50 cm ³ カプセルの外形図		3-65
図 3.4.1-9	固化処理フロー		3-66
図 3.4.1-10	500 cm ³ カプセルへの充填状況の例		3-67
図 3.4.1-11	カプセル充填後の状態		3-67
図 3.4.1-12	固化処理に用いた HIP 装置と仕様		3-68
図 3.4.1-13	各固化体の HIP 処理前後の外観		3-69
図 3.4.1-14	HIP 固化体 (造粒ヨウ素アパタイト) の切断断面		3-69
図 3.4.1-15	モデル例		3-71
図 3.4.1-16	核種溶出率に与える 1 次固化体の充填率 (上段は初期配置)		3-73
図 3.4.1-17	核種放出率に与える 1 次固化体の分布の影響 (上段は初期配置)		3-73
図 3.4.1-18	核種放出率に与える 1 次固化体の溶解速度の影響 (上段は $t=1.75 \times 10^6$ y における腐食進展の状況)		3-74
図 3.4.2-1	人間侵入シナリオ/ボーリング作業従事者被ばくの評価モデル		3-76
図 3.4.2-2	人間侵入被ばく線量の評価結果 (難固定化核種を含む固化体)		3-80

図 3.4.2-3	ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量の評価結果 (An を含む固化体)		3-84
図 3.4.2-4	ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量 ($D_{ac}(T_b)$) の 評価結果 (An を含む固化体)		3-85
図 3.4.2-5	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		3-87
図 3.4.2-6	GoldSim を使った核種移行評価モデルの概略図		3-88
図 3.4.2-7	生活圏における被ばく線量 (相対値)		3-88
図 3.4.2-8	固化体の溶出期間と最大被ばく線量の関係 (An)		3-89
図 3.4.2-9	固化体の溶出期間と最大被ばく線量の関係 (An 以外の核種)		3-90
図 3.4.2-10	固化体寿命と移行遅延効果 (分配係数の違いによる遅延効果への 影響)		3-91
図 3.4.2-11	ハイブリッド固化体処分後の安全評価に与える 1 次固化体 ($Ag^{129}I$) の充填率の影響		3-92
図 3.4.2-12	ハイブリッド固化体処分後の安全評価に与える 1 次固化体 ($Ag^{129}I$) の充填率分布の影響		3-93
図 3.4.2-13	ハイブリッド固化体処分後の安全評価に与える 1 次固化体 ($Ag^{129}I$) の溶解速度の影響		3-93
図 3.4.2-14	1 次固化体 (ヨウ素アパタイト) からの I 溶出率の 実験データを用いた溶出率 (左) と安全評価の結果 (右)		3-94
図 3.4.2-15	1F 事故 (1 号機～3 号機) で想定される総 ^{129}I インベントリに 基づいた安全評価		3-95
図 3.5.1	ANDRA との技術交流と地下処分場見学の様子		3-97
図 4-1	難固定化核種 (I) や MA の閉じ込め及び実装が期待できると考え られるハイブリッド固化体の検討フローと最終的な廃棄体条件		4-4
図 4-2	放射性廃棄物の処分概念の選択		4-5

略語一覧

19SSD	:	19-element Ge Solid State Detector	(19 素子 Ge 半導体検出器)
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)
ANDRA	:	Agence Nationale Pour La Gestion Des Déchets Radioactifs	(フランス放射性廃棄物管理庁)
AVF	:	Azimuthally Varying Field	(周回変動磁場)
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)
DOS	:	Density Of States	(状態密度)
EDS	:	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	(エネルギー分散型 X 線分析)
EF	:	Engineering Factor	(工学的因子)
ELPH	:	Research Center for Electron Photon Science	(電子光物理学研究センター)
EXAFS	:	Extended X-ray Absorption Fine Structure	(広域 X 線吸収微細構造)
FP	:	Fission Products	(核分裂生成物)
GGA	:	Generalized Gradient Approximation	(一般化勾配近似)
HIP	:	Hot Isostatic Pressing	(熱間等方圧加圧法)
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)
LPDOS	:	Local Partial Density Of States	(局所部分状態密度)
MA	:	Minor Actinide	(マイナーアクチノイド)
MD	:	Molecular dynamics	(分子動力学)
NUMO	:	Nuclear Waste Management Organization of Japan	(原子力発電環境整備機構)
OPC	:	Ordinary Portland Cement	(ポルトランドセメント)
PAW	:	Projector Augmented Wave	(全電子計算)
RE	:	Rare Earth	(希土類元素)
SEM	:	Scanning Electron Microscope	(走査型電子顕微鏡)

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)
TIG	:	Tungsten Inert Gas	(不活性ガス)
TRU	:	Transuranic Elements	(超ウラン元素)
VASP	:	Vienna Ab-initio Simulation Package	(ウィーン大学で開発された、擬ポテンシャルと平面波基底を用いた非経験的量子 MD 計算プログラム)
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)
XRF	:	X-ray Fluorescence	(蛍光 X 線)
東京工業大学	:	国立大学法人東京工業大学	
東北大学	:	国立大学法人東北大学	
岡山理科大学	:	学校法人加計学園岡山理科大学	
原環センター	:	公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター	
原子力機構	:	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	
TEPCO	:	東京電力ホールディングス株式会社	

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 α 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、ヨウ素アパタイト、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。

前年度までの成果報告書：

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

令和 3 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

JAEA-Review 2022-072

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

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

JAEA-Review 2024-012

<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2024-012>

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 α 、 β 、 γ 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 1F 廃棄物の廃棄事業を進展させることを狙う。



図 1-1 既往の固化体の概念と多様な焼成方法

一方、長期評価やモデル化に有望な材料がある。例えば、ホウケイ酸ガラスは高レベル放射性廃棄物の固化マトリクスとしてその溶解モデルが研究され、地層処分の安全評価に利用されている。また、SUS やジルカロイ等の金属は一般産業や原子力材料として腐食モデルが研究・評価され、利用・応用されている。このような安定性に優れ、かつ実用的な評価モデルを有する材料を固化体のマトリクスとして利用することで、処分後の長期評価の信頼性の向上が可能性となる。そこで本研究では、I や An を吸着・閉じ込める 1 次固化体（粉末や小型の成型体）を稠密な金属マトリクスに閉じ込めることでハイブリッド固化体とし、核種溶出に対する二重の防護と、マトリクス溶解（腐食）モデルによる長期評価の信頼性の構築を提案する。金属のマトリクス化には、粉末冶金で用いられる HIP を応用する。HIP 法では、金属粉末を 1 次固化体と混合しカプセルに封入し、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

属マトリッ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ッ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次固化体とマトリッ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的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^-) として存在する可能性がある。 HS^- は、AgI (最も単純なI固化の形態で広く使われるAg系吸着剤へのI吸着形態)の分解や、Cuなどの金属腐食の要因となる。そのため本研究では、提案される1次固化体やハイブリッド化のマトリッ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ックス溶解(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。

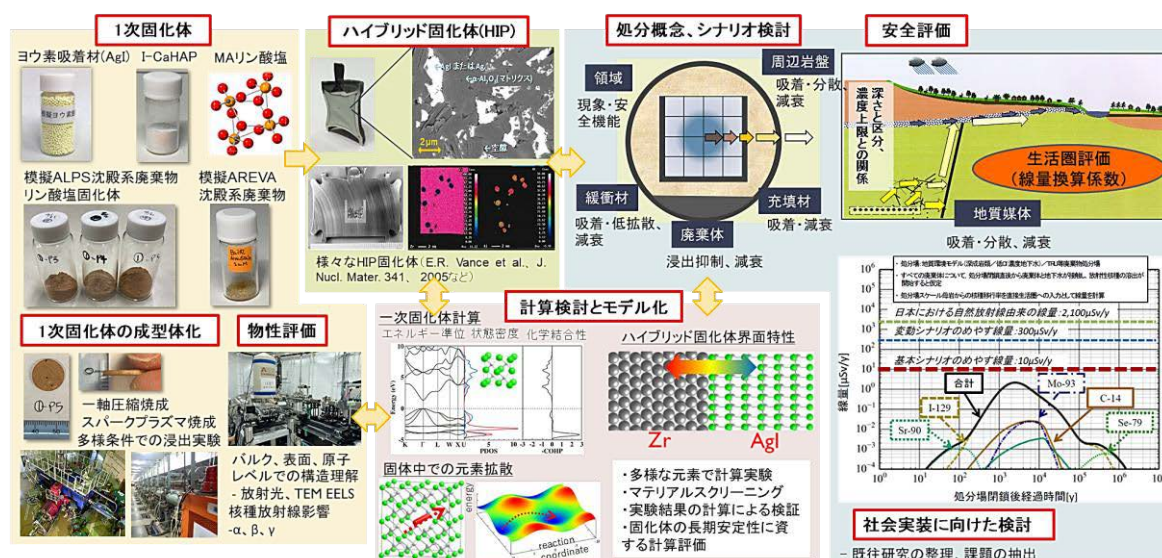


図 1-2 本研究の全体概要

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 次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明、②溶出モデルの検討として計算準備と文献調査を行う。

「(4)固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討」では、①ハイブリッド固化体の検討、②処分概念・安全評価の検討に取り組む。

「(5)研究推進」

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 次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明」と「②溶出モデルの検討」を担当する。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。国立研究開発法人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、「(5)研究推進」として、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の準備	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】	核種浸出試験の準備	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)	照射実験の準備	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 次固化体の構造解析の準備	1 次固化体の構造解析	1 次固化体の構造解析
②放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析 (東京工業大学【若手】、原子力機構)	放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析の準備	放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析	放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析
(3) 固化体計算と溶出モデルの検討			
①計算科学を用いた 1 次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明 (東京工業大学)	計算科学を用いた 1 次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明の準備	計算科学を用いた 1 次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明	計算科学を用いた 1 次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明
②溶出モデルの検討 (東京工業大学)【若手】	溶出モデルの文献調査	溶出モデルの作成	溶出モデルの検証
(4) 固化体のハイブリッド化及び処分概念・安全評価に関する検討 (原環センター)			
①ハイブリッド固化体の検討	リファレンス固化体の作製	マトリクス固化条件の検討	ハイブリッド固化体作製
②処分概念・安全評価の検討	既往の概念・評価の調査	処分概念の具体化	安全評価

図 2.1-1 本業務の全体計画図

2.2 実施体制

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

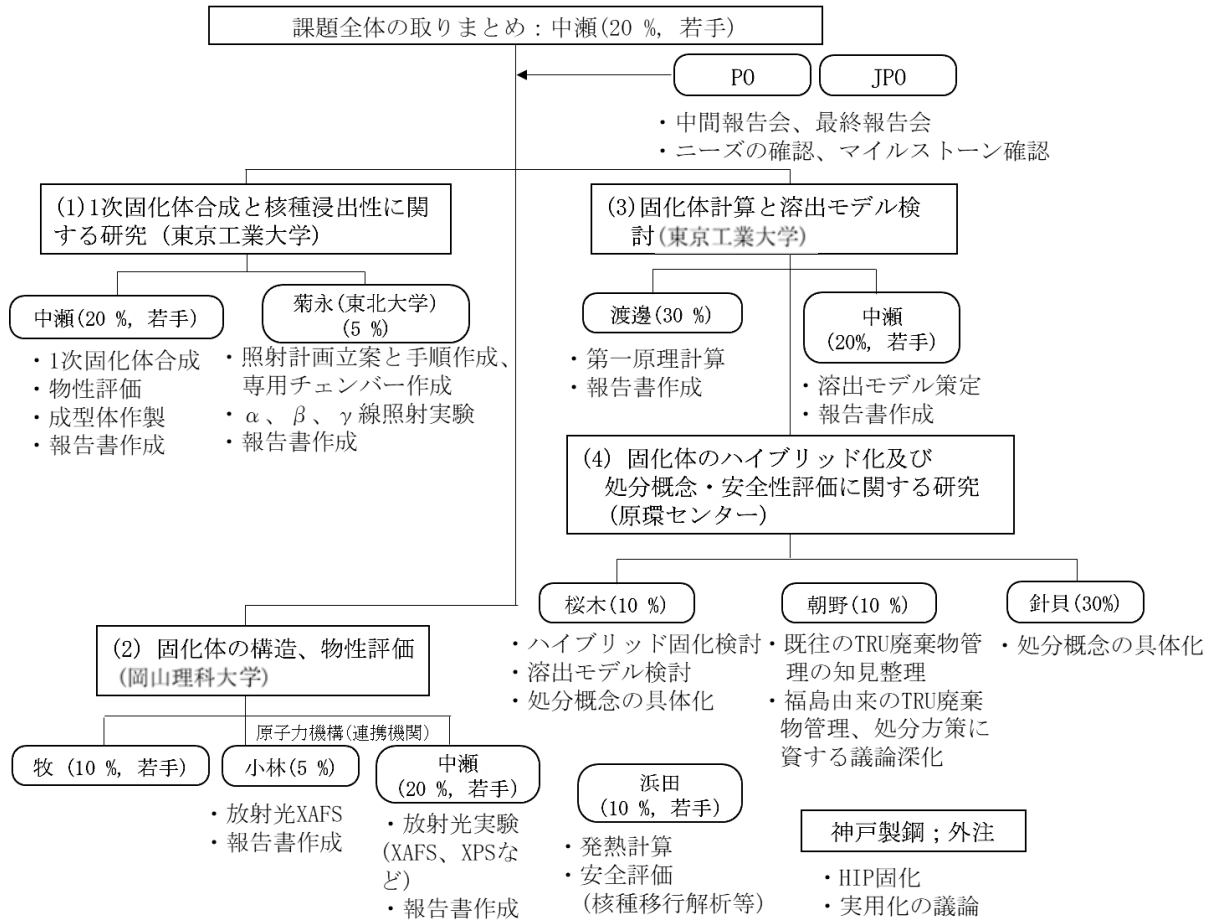


図 2.2-1 実施体制図

2.3 令和5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、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。そのため最終年度の令和5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4年度の1次固化体の合成と物性評価を継続しながら、スケールアップのために合成条件を調整した。1次固化体としてI固化体、模擬元素を用いたAn固化体を合成し、構造解析、核種溶出性評価、ハイブリッド固化体合成に供し、知見をまとめた。

- (2) 核種浸出性の評価

令和4年度に引き続き、上記(1)で合成した1次固化体について、粉末状態、成型体状態で模擬地下水での固化元素の浸出試験、昇温等による加速劣化（浸出）試験を行う。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、知見をまとめた。

- (3) 放射線影響の解明（再委託先：東北大学）

令和4年度に引き続き、 α 粒子及び電子照射実験を行った。各拠点からの要請に応じて照射を行い、分析試料の提供を行った。問題があれば必要に応じて照射系の改良を行い、知見をまとめた。粒子輸送コード等も利用して照射に関する情報を検討し、分析パートに提供することで放射線影響の知見を深めた。

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）

令和4年度に引き続き、合成した1次固化体及びハイブリッド固化体について、SEM-EDS（Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析）、TEM-EDS（Transmission Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析）等による顕微・微細構造観察、各種構成元素の分散・分布状態評価を行い、合成条件や合成手法が及ぼす影響を明らかにするとともに、得られた知見を整理した。

- (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次固化体並びに原環センターより供されるハイブリッド固化体を切り出したものについて、主要構成元素の放射光分析を行い、標準物質との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や結合性を、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。また、第一原理計算結果との比較検討による1次固化体及びハイブリッド固化体の物性評価を行い、固化体の合成手法やマトリックス材料が異なる場合の化学状態の比較、核種浸出性と化学状態との相関について検討した。

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 次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明

令和 4 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。固化体については、令和 4 年度までに得た情報並びに令和 5 年度に得られる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、界面での化学反応に関する知見を拡充した。更に、長期安定性や安全評価に資する物性等の計算機科学による知見の取得を試みた。

(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し、反応（速度論）解析を行った。解析結果からメカニズム解釈を行い、安全性評価パートに反映させた。

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

(1) ハイブリッド固化体の検討（再委託先：原環センター）

ハイブリッド固化体を作製し、最終的な廃棄体と核種溶出モデルを提示した。溶出モデルの検討においては廃棄体の寿命への影響因子を整理・評価した。

(2) 処分概念・安全評価の検討（再委託先：原環センター）

固化体の溶出率等を用いて処分後の安全評価（被ばく線量評価）を実施した。潜在的有害度の観点から人間侵入シナリオを、長期の被ばく線量への影響の観点から地下水移行シナリオを想定して、処分の安全性を評価した。

2.3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間並びに廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）等との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画の推進、2.3.1 項～2.3.4 項の各研究成果を統括した成果取りまと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

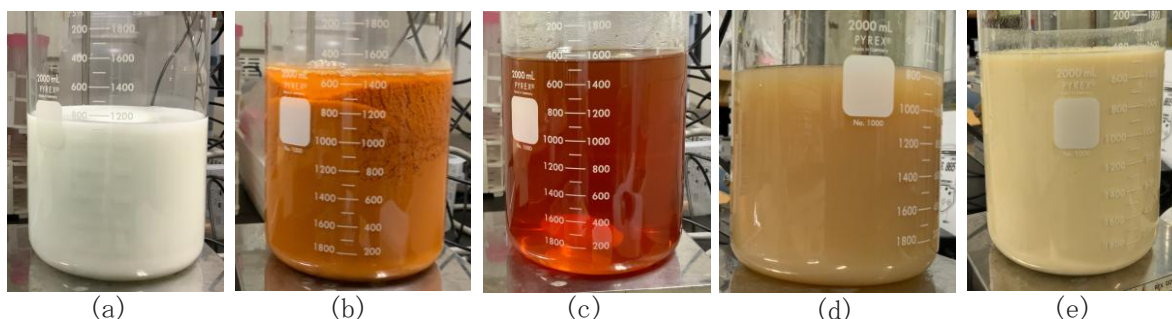
3.1 1次固化体合成と核種浸出性に関する研究【令和3年度～令和5年度】

3.1.1 1次固化体の合成と物性評価（東京工業大学）【令和3年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和3年度には汚染水処理廃棄物としてALPS（Advanced Liquid Processing System：多核種除去設備）沈殿系廃棄物とAREVA（AREVA社製除染装置）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なり、混合して廃棄体化することを想定した。事業の連続性も踏まえ、研究代表者が分担として参画した令和元年度～令和3年度の英知事業採択課題「アパタイトセラミクスによるALPS沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発」（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事業用に大量合成した^{[1][2][3]}。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アパタイト（I-CaHAP）を合成した。合わ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3年度の実施内容を抜粋して以下に示すが、詳細は当該報告書を参照されたい^[4]。

炭酸カルシウム（ CaCO_3 ：富士フィルム和光純薬）0.3 mol と水酸化マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ：富士フィルム和光純薬）0.45 mol を量り採り、1 L の蒸留水を加えた。そこへ、Cs、Sr 濃度をそれぞれ 25 g/L に調製した塩化セシウム（ CsCl ：富士フィルム和光純薬）と塩化ストロンチウム（ SrCl_2 ：富士フィルム和光純薬）水溶液を 15 mL ずつ、15 g/L に調製した硝酸アンモニウムセリウム（ $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ ：東京化成）水溶液を 25 mL、15 g/L に調製した硝酸ユウロピウム（ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ：関東化学）水溶液を 15 mL、攪拌しながら添加した。更に、予め 335 mL の蒸留水に溶解させた 0.15 mol の塩化鉄（ FeCl_3 ：純正化学）を攪拌しながら添加した。ここへ濃硝酸（ conc. HNO_3 ：富士フィルム和光純薬）を溶液が透明になるまで加え、完全溶解させた（140 mL 程度）。ここで、0.15 mol のリン酸二水素アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ：富士フィルム和光純薬）を 680～700 mL の蒸留水に溶かしたものを全量添加し、その後、28%アンモニア水（ $\text{NH}_3(\text{aq})$ ：富士フィルム和光純薬）で pH10 に調整した。pH は堀場の pH メーター（LAQUA）を使用した。そのまま室温で 2 時間攪拌し、遠心分離によって固液分離し、取り分けた固体を 90 °C の乾燥機で一晩乾燥させ、乾燥試料 154 g を得た。同様の合成を何度か行った。図 3.1.1-1 に、模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の合成時の様子、図 3.1.1-2 に、合成した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩を示した。



(a) 炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムを蒸留水に溶解、(b) 塩化鉄水溶液を添加、(c) 濃硝酸添加、(d) リン酸二水素アンモニウム水溶液を添加（2 つに分画）、(e) pH10 に調整

図 3.1.1-1 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩の合成時の様子



図 3.1.1-2 合成した模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩

模擬 AREVA 廃棄物は、研究開発の連続性を勘案し、東京工業大学で令和 2～3 年度にかけて実施された TEPCO 廃炉フロンティア技術創成協働研究拠点、1F の廃炉関連技術に関する研究開発の中のテーマ「放射性固形廃棄物の分析・減容・固定化」での検討を参考に作製した（報告書は非公開）。模擬 AREVA 沈殿系廃棄物合成時の様子を図 3.1.1-3 に示した。秤量した試薬を蒸留水に溶解させたのち、水酸化ナトリウムで pH8 に調整したものを模擬海水として使用した。海水 1980 mL に 50 mmol/L 塩化鉄水溶液 8 mL を攪拌しながら添加した。次に、東京工業大学で以前に別事業で合成したフェロシアン化ニッケル ($\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) を約 133 mg 添加した。そこに、攪拌しながら、40 g/L に調製した塩化バリウム (BaCl_2 : 富士フイルム和光純薬) 水溶液を 12.48 mL 及び 6.72 mL のダンパワー® (ポリ硫酸第二鉄 : $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ 、多木化学) を添加したのち、水酸化ナトリウム (NaOH) で pH9 付近に調整した。そのまま 22～24 時間静置したのち、遠心分離によって固液分離し、固体を 40 °C の乾燥機内で乾燥させた。完成した模擬 AREVA 沈殿系廃棄物乾燥体を図 3.1.1-4 に示した。得られた試料は照射実験や構造解析のために各拠点に供給した。

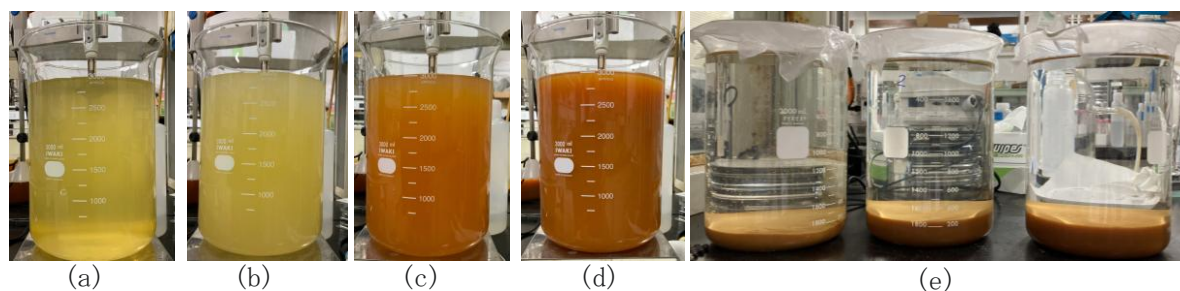


図 3.1.1-3 模擬 AREVA 沈殿系廃棄物合成時の様子



図 3.1.1-4 合成した模擬 AREVA 沈殿系廃棄物

I-CaHAP は、文献を参考にして湿式沈殿法により合成した^{[5][6]}。硝酸カルシウム四水和物 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 関東化学、min. 99.9%) を蒸留水に溶解して pH10 としたカチオン溶液を 100 mL と、リン酸水素二アンモニウム (min. 99.0%) と、ヨウ素酸ナトリウム (NaIO_3 関東化学、min. 99.5%) を蒸留水に溶解して pH10 に調整したアニオン溶液を 100 mL ずつ準備した。溶液の濃度は文献^[5]を参考にして、元素のモル比が $\text{Ca/P/I}=1/6/2$ かつアニオン溶液中のヨウ素酸濃度が $[\text{IO}_3^-]=0.04 \text{ mol/L}$ となるように調製した。合成は、図 3.1.1-5(1) に示すように窒素置換したグローブバッグ内で行った。予め 70 °C にあたためておいたカチオン溶液に、ホットスターラーで攪拌しながらアニオン溶液を 1 時間以上かけて滴下した。この滴下の際、pH が下がるため、25%アンモニア水を適宜添加することで、pH をアニオン溶液滴下前に近い状態に保った。具体的には、pH が 8.5 程度まで下がったところでアンモニア水を加えて pH9 以上に戻す操作を加えた。滴下時の溶液温度は 70~85 °C の範囲で保った。アニオン溶液を滴下したのち、約 70 °C で更に 2 時間攪拌し、その後、グローブバッグから出して、室温で一晩 (12 時間程度) 静置した (エージング、図 3.1.1-5(2))。得られた沈殿は、減圧下、110 °C で一晩乾燥させ、目的物を得た。しかし、沈殿への I の移行率は、コールドでも、RI の I (短寿命核種 ^{126}I での実験) でも、概ね 10% 強程度であった。したがって、仮に工学的にヨウ素アパタイトを用いる際にはバッチ式で繰り返し沈殿するようなプロセスで、条件の最適化が必要である可能性はある。



(1) 窒素環境下での合成



(2) 熟成、静置

図 3.1.1-5 I-CaHAP 合成時の様子

令和 4 年度には、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、ヨウ素アパタイト、MA 固化体としてモナザイトの合成検討を進め、ハイブリッド固化体作製、照射実験や浸出試験、放射光実験に供した。令和 4 年度の実施内容の例として、モナザイトの検討例を抜粋するが、詳細は当該報告書を参照されたい^[7]。一般的に、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、沈殿法を用いた。150 °C に加熱した H_3PO_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 3.1.1-6 に、得られた単相のモナザイト沈殿を示す。



(1) 試薬の硝酸塩

(2) モナザイト沈殿

図 3.1.1-6 La、Nd モナザイトの合成

【令和 5 年度実施内容及び成果】

令和 4 年度の 1 次固化体の合成と物性評価を継続しながら、スケールアップのために合成条件を調整した。令和 5 年度も汚染水処理廃棄物として前鋼に示した ALPS 沈殿系廃棄物 I-CaHAP も再度合成し、各拠点に送付した。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_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）の状態で脱水圧縮して保管されている。これらから工学適用性の高い沈殿法でリン酸塩固化体に転化するには、基本的にはいったん溶解させる必要がある。なお、An 固化体においては MA を模擬した RE と、発熱性 FP（Fission Products：核分裂生成物）として Cs、Sr を添加している。このリン酸塩には U も安定に取り込まれるが、4 価よりも 6 価のウラニルイオンが安定にリン酸塩に取り込まれることが分かっている。鉄共沈と炭酸塩スラリーの脱水したケーキを酸に溶かしてリン酸塩とともに沈殿させる方法である。ALPS 沈殿系廃棄物のうち鉄共沈については濃硝酸のみでの溶解が難しい。そこで過去の英知アパタイト事業に従い、塩酸並びにアスコルビン酸を用いた^[3]。アスコルビン酸は還元剤として知られ、 Fe^{3+} を Fe^{2+} 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 を上昇させるリン酸塩の沈殿が形成される。その際、Fe は pH1 程度から沈殿し、Ca は pH が 5 程度くらいから定量的に沈殿しだす。したがって、本質的に沈殿状態では単相化合物ではなく、いくつかの化合物の混合物として得られる。これを焼成や 1 軸圧縮焼成することで強固なリン酸塩が形成されるが、本業務では、SPS（Spark Plasma Sintering：放電プラズマ焼結）を用いることによってより迅速かつ稠密な固化体得られ、耐浸出性能も向上することを明らかにしている。合成時の添加試薬量論比などは令和 4 年度までと同様であるが、再掲する。2M HCl 200 mL に、 SrCO_3 を 0.0591 g、 CaCO_3 を 5.2047 g、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を 3.0326 g、CsCl を 0.03367 g、NaCl を 1.9286 g、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.0892 g、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 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ため、 FeOOH を鉄共沈代表組成と仮定した。鉄共沈系廃棄物については、 FeOOH 1.7770 g (0.02 mol) とアスコルビン酸 3.5226 g (0.02 mol) に 2M HCl を 100 mL を加え、80 °C で 3.5 時間湯煎して還元、溶解し、中和剤は 1M NaOH 600 mL（炭酸塩のみの場合の 2 倍量）を用いて沈殿を作製した。これに、別途合成した炭酸塩組成を混合して、炭酸塩＋鉄共沈の模擬スラリー系廃棄物とした。これを再度酸に溶解させ、カチオン溶液

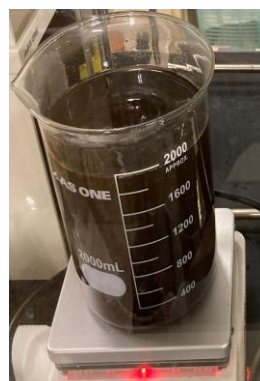
とした。別のビーカーにリン酸原料として $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)$ 15.597 g を取り分けて純水 100 mL に溶解させたものを準備した。このリン酸源の溶液をカチオン溶液に滴下しながら、1M H_2O 、溶液 300 mL を加えて pH を上昇させ、廃棄物からのリン酸塩合成を完成させた（図 3.1.1-7）。



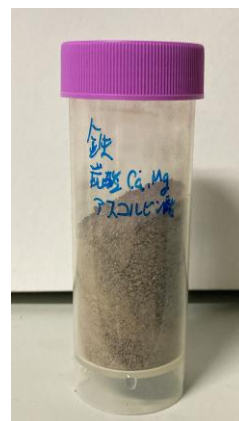
(1) 用いた試薬例



(2) カチオン溶液



(3) スラリー溶解液



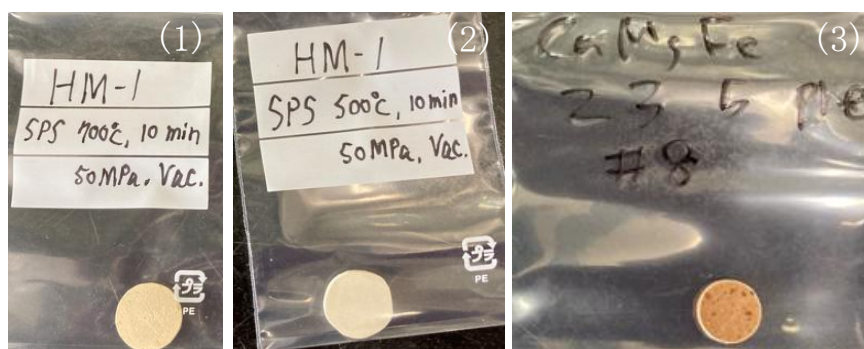
(4) ALPS リン酸塩

図 3.1.1-7 鉄共沈や ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩、ヨウ素アパタイト合成の様子

3.1.2 核種浸出性の評価（東京工業大学）【令和3年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和3年度には多様な試料について浸出試験を行う手順と環境を整備した。模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩固化体、また、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^[8]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り、廃棄体合成へのSPSの有効性を明らかにした。主要な結果をいくつか提示するが、詳細は令和4年度の報告書を参照されたい^[7]。図3.1.2-1に、浸出試験を行ったペレット試料、図3.1.2-2に浸出実験の様子、図3.1.2-3に浸出実験結果を示した。SPS処理を施していない模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩の成型体からの構造を形成するCa、Mg、Fe、Pは、量論比順に並べると $P > Mg > Ca > Fe$ であるが、蒸留水への浸出しやすさの順番も同様に $P > Mg > Ca > Fe$ となった。Feの浸出は大変少なく、これは、模擬ALPS沈殿系廃棄物リン酸塩はいくつかの結晶、アモルファス状のリン酸塩化合物の混合物であることが分かっているが、Feは沈殿乾燥体の状態ではリン酸鉄として存在していると考えられる。一方、ドーパントとして添加している元素の溶出率は、 $Cs^+ > Sr^{2+} > Ce^{4+}$ 、 $Eu^{3+} = 0$ となった。 Cs^+ はイオン半径が大きく1価であるため表面電化密度も小さく、比較的固定化が難しい元素である。その他のイオンはリン酸塩との相性が良く、浸出が少ないことが確かめられた。これに対してSPS処理を行ったところ、骨格を形成しているCa、Mg、Feの浸出は未処理の沈殿乾燥体に対して数分の1まで抑えられることが分かった。一方で、骨格を形成するこれらの元素は、SPSでの500℃の処理の方がより温度が高い700℃での処理よりも浸出が抑えられたことから、必ずしも高い温度であれば良いわけではないということが分かった。一方、SPS試料からのドーパント元素の浸出については、 Cs^+ の浸出についても数分の1に抑えられ、更に重要点として、SPS法では通電により元素拡散が促進される効果や、成型体そのものが発熱する効果により、温度保持時間10分、昇温と降温を考慮しても極めて短い処理時間で処理できることが挙げられる。500℃の処理であれば典型的なCs塩の昇華温度より低く、処理に伴う気相へのCsの移行も抑えた効果的な処理が可能となる可能性が示唆された。



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

図3.1.2-1 浸出試験を行ったペレット試料



図 3.1.2-2 浸出試験の様子

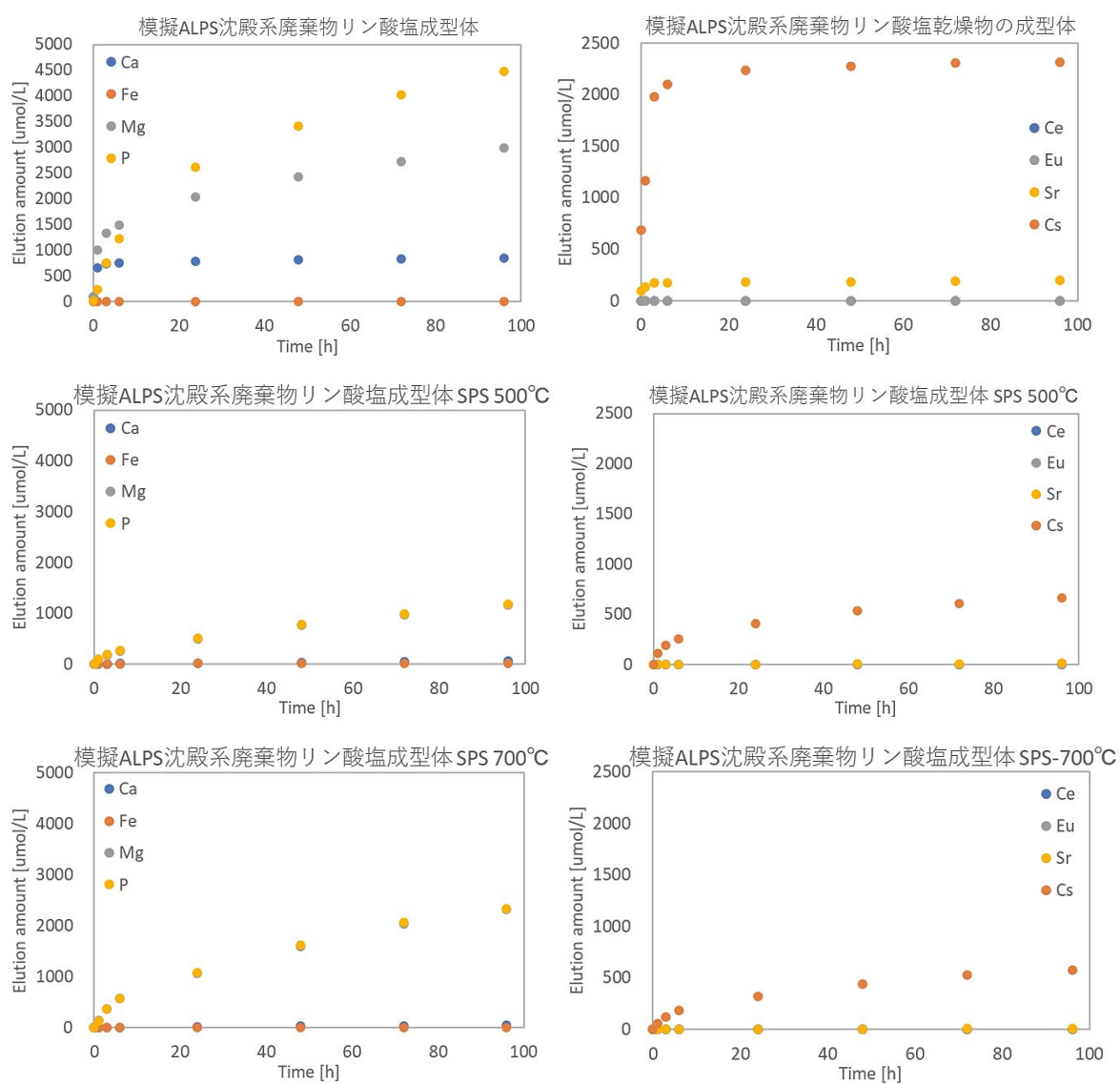


図 3.1.2-3 模擬 ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体成型体からの元素浸出

令和 4 年度には、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。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替えて動的な浸出挙動を調べる方法 (ANSI/ANS-16.1-2019) を行った。これ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) を見積もる手法である。試験温度は 20 ℃、浸出液は、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、1、3、6 時間、1、2、3、4、5 日とした。浸出溶液の体積は、固化体のサイズで決まる。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。

$$\text{規格化浸出率} : y_{i,k} = \left\{ \frac{A_{rinse,j}}{A_{0,j}} + \frac{\sum_{j=1}^k (a_{0,j})}{A_{0,j}} \right\} \left(\frac{V_{specimen}}{SA} \right) \quad \text{式 (3.1.2-1)}$$

$$\text{試験期間 } k \text{ までに経過した試験時間の総和} : x_{i,k} = \sqrt{\sum_{j=1}^k t_i} \quad \text{式 (3.1.2-2)}$$

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 (cm²)、 $V_{specimen}$: 試験体の体積 (cm³) 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。

$$\text{回帰直線} : y_{i,k} = m_i x_{i,k} + b_i \quad \text{式 (3.1.2-3)}$$

m_i : 線形回帰により導出した傾き

$$b_i : y \text{ 一線形回帰により導出された一切片 } D_{e,i} = \frac{\pi}{4} m_i^2$$

ここで、 $D_{e,i}$: 元素 i の有効拡散係数 (cm²/s)

$$L_i = \log \left(\frac{\beta}{D_{e,i}} \right) \quad \text{式 (3.1.2-4)}$$

L_i : 元素 i の浸出指数 L 値、 β : 任意定数 (1.0 cm²/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、超純水 40 mL (21.8 ℃)、pH 調整なしとあり (NaOH で pH8 に調整)、で浸出実験を行った。図 3.1.2-4 に浸出試験時の様子、図 3.1.2-5、図 3.1.2-6 に、超純水、pH8 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 pH8 の溶液の方が I の溶出が大きかった。これは CaHAP は pH7 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、整合性がある。この結果を踏まえて L 値を導出した結果を表 3.1.2-1 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^[8]。既往研究によると、ポルトランドセメント (Ordinary Portland Cement : 以下、OPC と略記。) 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^[9]。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^[10]。本試験で得られた 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。

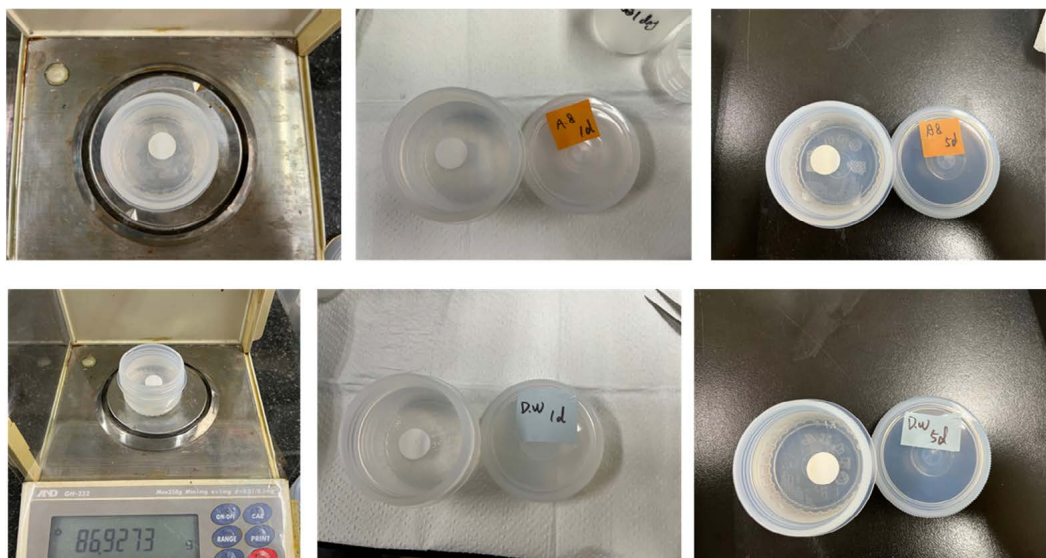


図 3.1.2-4 I-CaHAP の浸出試験の様子：(上) pH8、(下) 蒸留水

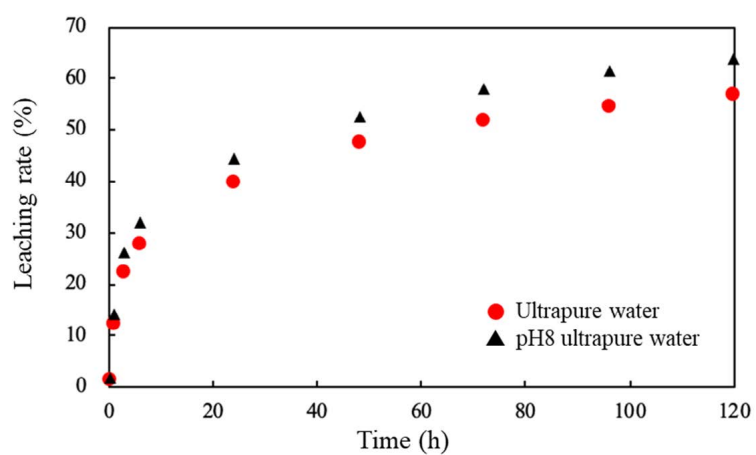


図 3.1.2-5 超純水、pH8 からの I 浸出実験結果

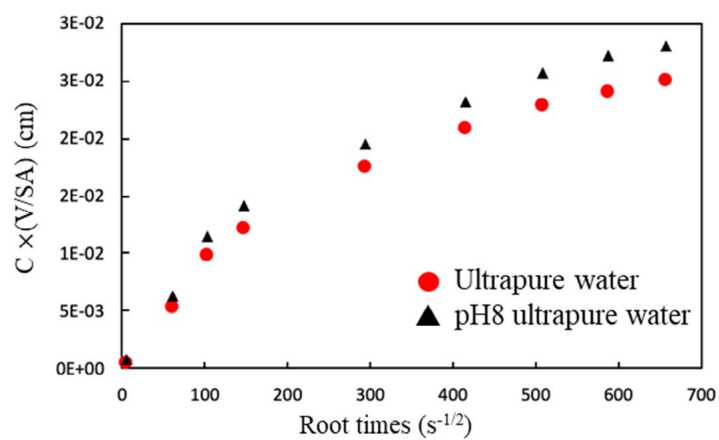


図 3.1.2-6 L 値を導出するための規格化浸出率のグラフ

表 3.1.2-1 ANSI に準拠した浸出実験の結果

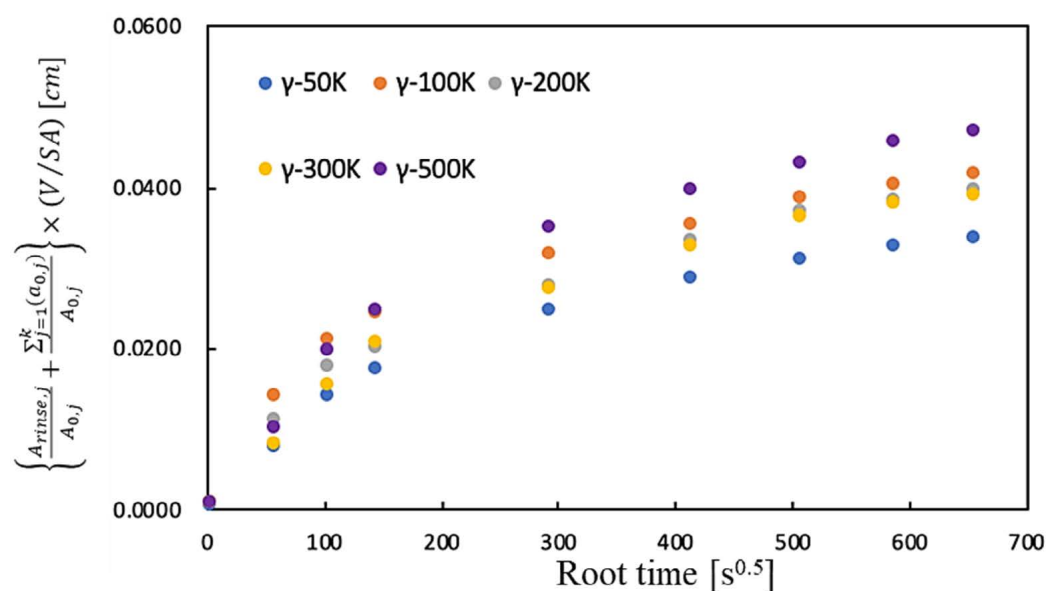
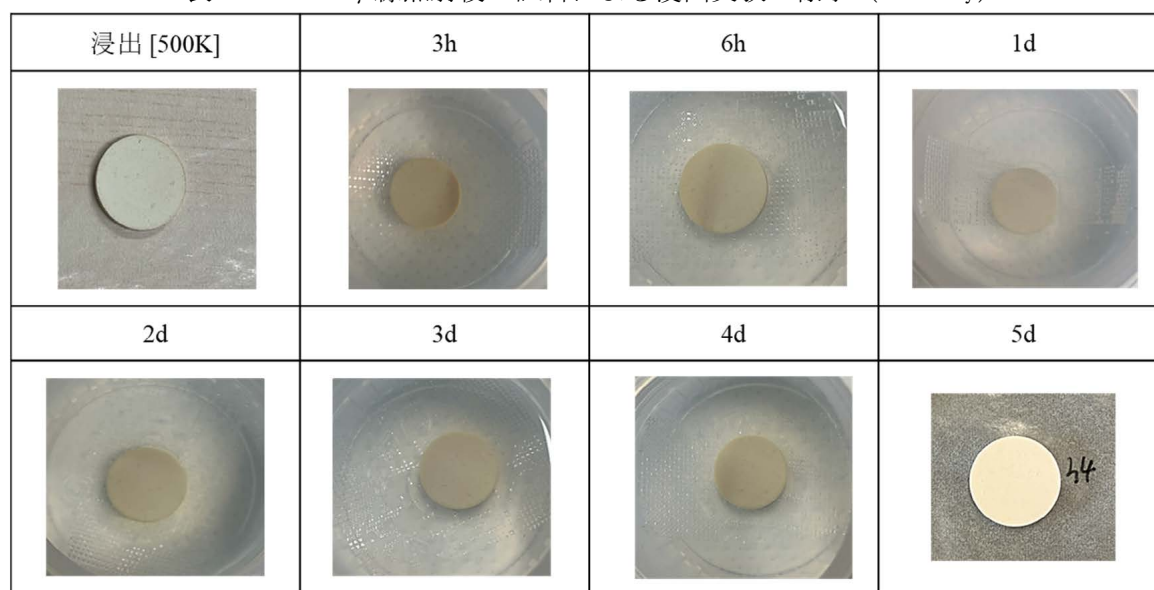
	Ultrapure water	pH8 Ultrapure water
回帰式	$y = 1 \times 10^{-5} x + 0.00838$	$y = 2 \times 10^{-5} x + 0.00914$
傾き (m)	0.00001	0.00002
有効拡散係数 (D、 cm^2/s)	7.85×10^{-10}	3.14×10^{-10}
浸出指数 (L)	10.11	9.50

γ 線並びに電子線照射後の I-CaHAP からの浸出試験も実施している。 γ 線照射は東京工業大学 ^{60}Co 照射室で、電子線は東北大学 ELPH (Research Center for Electron Photon Science: 電子光理学研究センター) にて照射した。 γ 線照射では、肉眼ではペレットに変化は見られなかったが、浸出実験までの間に若干青みを帯びた。電子線照射では肉眼で I の化合物と思われる高粘性の液体が発生することを観察できることから、電子線照射における I-CaHAP 固化体内の I は減少していると思われたため、XRF (X-ray Fluorescence: 蛍光 X 線) を用いて定量を行うこととした。なお、全溶解させる場合には I の XRF 用の検量線試料も自分で調製した。表 3.1.2-2 に示すように、 γ 線並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 3.1.2-2 電子線並びに γ 線照射による I の脱離

	I-CaHAP	電子線照射後				γ 線照射後				
	照射時間 (時間)	0.5	1	1.5	吸収線量 (kGy)	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 3.1.2-3 に浸出試験の様子を示した。ここでもテフロン容器、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 3.1.2-7 に示した。 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たが、電子線を I-CaHAP に照射すると γ 線照射時よりはるかにペレットが脆くなり、欠け、割れが生じることがあった。そこで、試料から矩形の試料を剃刀で切り出して浸出試験に供することとした。しかし、浸出実験過程であるタイミングで欠けが発生するなど実験は難しかった。欠けが生じると表面積が大きく変わるため、それ以降の値を用いることはできない。そのような脆くなった試料の場合には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。ペレットが崩れなかった γ 線照射時の浸出指数を表 3.1.2-4 に示したが、照射後も浸出性能は高く保持されていた。つまり、構造内の I は安定だが、放射線によりはじき出されるようなもの、化学形態が変化したものは安定性が低い可能性がある。化学形態変化までは追うことができなかった。

表 3. 1. 2-3 γ 線照射後の試料による浸出実験の様子 (500 kGy)図 3. 1. 2-7 規格化浸出率に及ぼす γ 線吸収線量の影響表 3. 1. 2-4 γ 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)	2.00×10^{-5}	3.00×10^{-5}	3.00×10^{-5}	3.00×10^{-5}	3.00×10^{-5}
有効拡散係数 (D) (cm^2/s)	3.14×10^{-10}	7.07×10^{-10}	7.07×10^{-10}	7.07×10^{-10}	7.07×10^{-10}
浸出指数 (L)	9.50	9.15	9.15	9.15	9.15

【令和 5 年度実施内容及び成果】

令和 4 年度に引き続き、作製した固化体について、粉末状態、成型体状態で模擬地下水での固化元素の浸出試験、昇温等による加速劣化（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、知見をまとめた。

粉末試料と成型体試料について浸出試験を行った。粉末を用いた浸出試験では、10 mg の I-CaHAP を 13.5 mL のバイアルに取り分け、そこに 10 mL のアンモニア水を用いて pH を 8、9、10 に調整した超純水（Direct-Q UV 超純水製造装置）を用いた。超純水は製造装置の読み取り値で $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、最終年度である令和 5 年度はアンモニアで pH 調整をした。超純水は装置から取り出した後に 1 日以上静置し、pH が安定したところで pH 調整を行っている。温度条件は 25°C を基準とし、加速劣化（浸出）試験では昇温して 50°C に設定した。これを 25°C ないしは 50°C で静置し、1、3、5、7 日ごとに 1 mL 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。成型体試料での浸出試験では、厚さ 1 mm、直径 10 mm のペレットを作製し、洗浄したテフロン容器に敷いたテフロンメッシュの上に乗せ、粉末での浸出試験時と同じ pH8、9、10 の水 41 mL を用いて浸出試験を行った。これを 25°C ないしは 50°C で静置し、1、3、5、7 日ごとに 1 mL ずつ回収して適切に希釈の後に、ICP-MS により濃度を定量した。なお、ICP-MS による I の定量は、令和 4 年度同様に、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。検量線もヨウ化カリウム（KI）を十分にオープンで乾燥させた上で精密天秤で秤量し、検量液を調製した。検量液は毎回調整して精度を確認した上で定量分析したが、冷暗所の保管で数ヵ月は精度が低下しないことは確認している。実験前の容器の洗浄は、最終年度である令和 5 年度は最終的に次のように設定した。6M HNO_3 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 6M HNO_3 中に入れて 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った。令和 4 年度は予め用意した水に成型体を順次移し替えながら浸出を行ったが、令和 5 年度は溶液を交換せずに浸出をさせる実験を行った。浸出実験の様子を図 3.1.2-8、図 3.1.2-9 に示した。



図 3.1.2-8 粉末並びにペレット状での浸出試験の様子（ 50°C ）

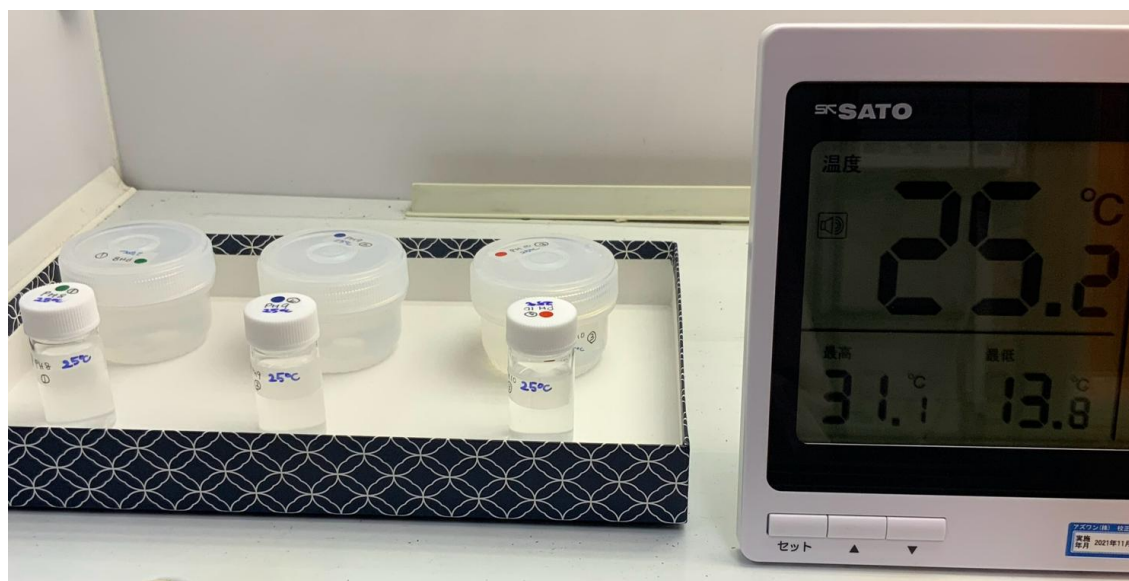


図 3.1.2-9 粉末並びにペレット状での浸出試験の様子 (25 °C)

次に浸出実験の結果を示す。図 3.1.2-10 に、粉末の I-CaHAP の浸出に及ぼす浸漬時間の影響、図 3.1.2-11 に、ペレットの I-CaHAP の浸出に及ぼす浸漬時間の影響を示している。基本的には溶液を取り替えないため、本条件においては粉体では 25 °C、50 °C に関わらず 1 日後程度で溶液中の I 濃度は平衡となり、ペレットについては予想通り 50 °C の方は 25 °C より浸出しやすいが、概ね 3 日後には平衡に至り、25 °C の場合は 5 日程度で平衡に至った。したがって、処分時の評価に当たって温度は重要なパラメータであることが確かめられた。令和 5 年度までに得られた浸出試験結果を反映し、令和 5 年度の安全評価におけるセルオートマトンによる検討が実施された。浸出試験は完全に処分環境と同一の条件に設定するのは難しく、今回の pH 以外にも酸化還元電位なども重要なパラメータとなる。したがって、多条件での検討から少しでも安全検討が確度の高いものとなるように検討を重ねることが重要である。例えば機械学習アプローチを用いて、多条件から予想したい条件での浸出性を予測し、ないしはこれらの回帰データから次にどの条件での浸出試験を行うと良いかを、ガウスプロセスなどを用いて検討する試みも、1F の処分事業の加速には重要であると考えられる。本研究のハイブリッド固化体の概念は、多条件の廃棄物を同一コンセプトで処分可能とするスキームを作ることである。したがって、廃棄体の寿命はよく研究されたマトリックスの腐食速度で与えることで、1 次固化体そのものが有する頑強性は、コンセプト上は考慮せず、瞬時放出の仮定を置いている。したがって、1 次固化体自身の浸出性からハイブリッド固化体に展開した時の溶出性については、その評価が必要かどうかという議論が持たれた。コンセプト上は必要ないが、ハイブリッド化に際して金属間化合物が形成されたり、また、ハイブリッド化に用いるマトリックスによって、ヨウ素の脱離量が大きく変化する挙動が観察されているため、ハイブリッド固化体による評価が過度に保守的にならないように、引き続き基礎データの蓄積は重要であると結論付けた。

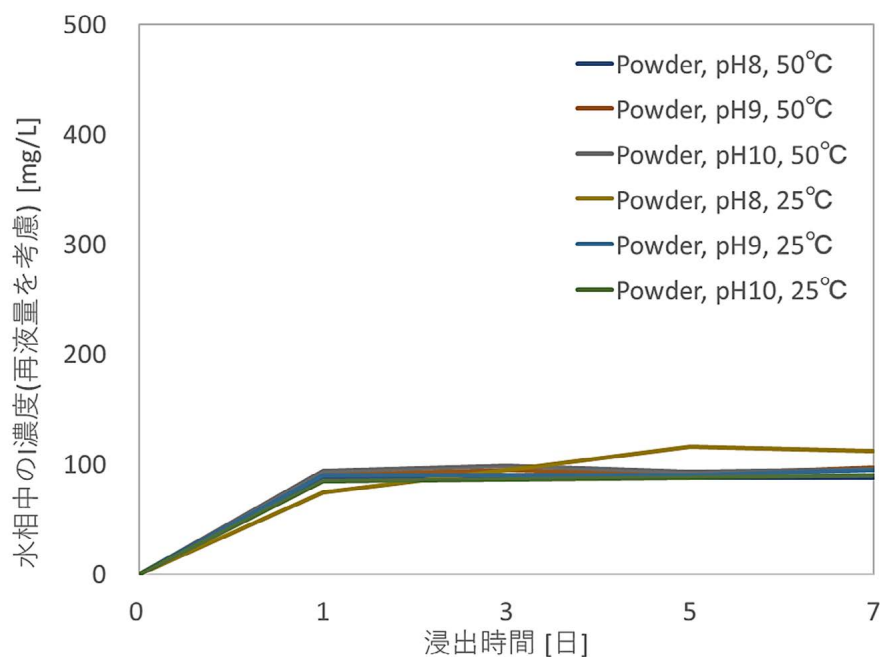


図 3.1.2-10 粉末の I-CaHAP の浸出に及ぼす浸漬時間の影響

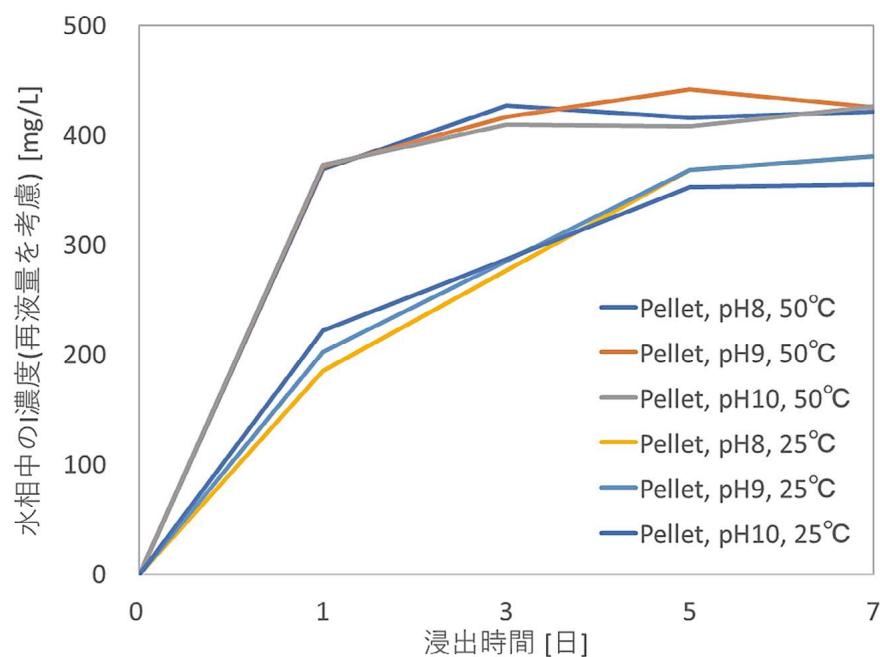
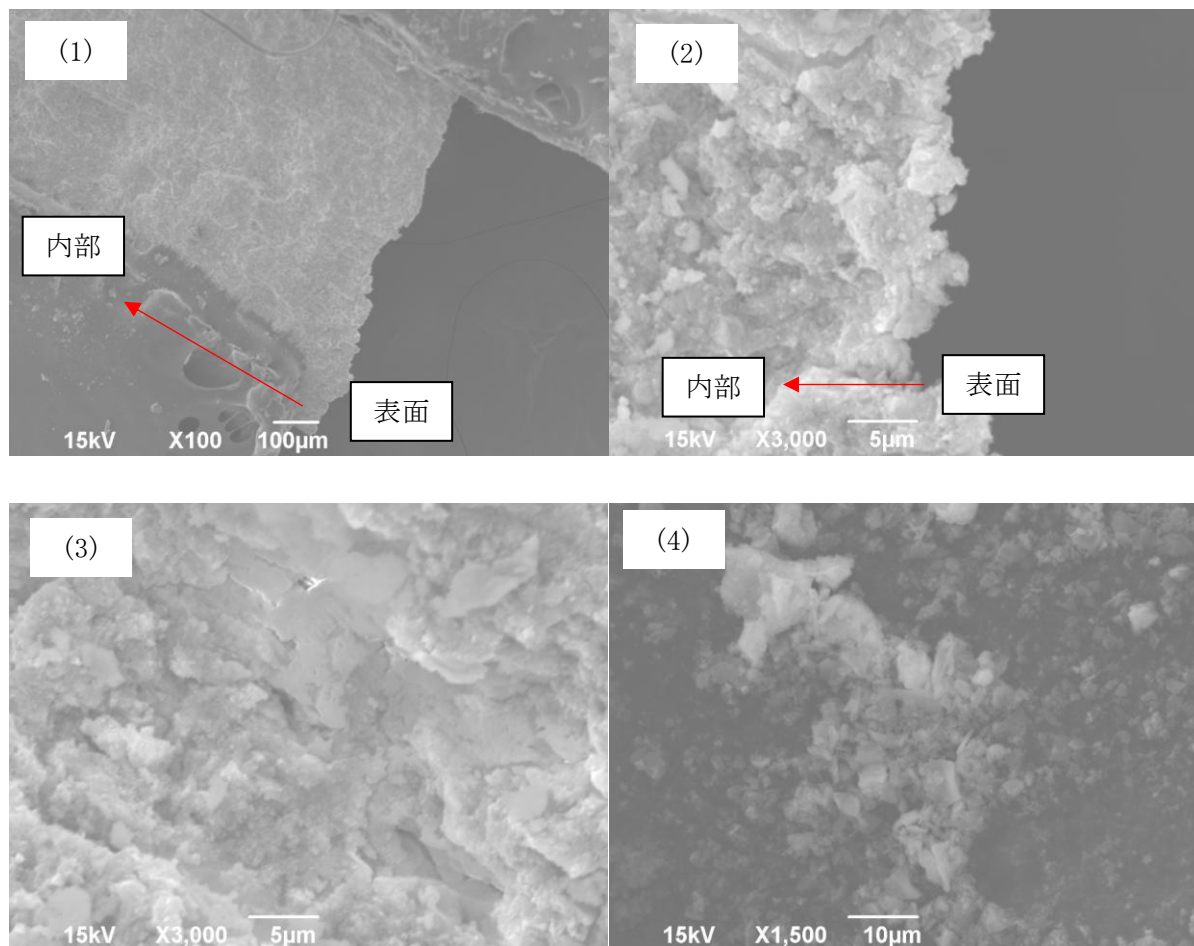


図 3.1.2-11 ペレットの I-CaHAP の浸出に及ぼす浸漬時間の影響

浸出試験後のペレットの表面の SEM 画像を図 3.1.2-12 に示した。ペレットは剃刀を用いて丁寧に割り、可能な限り薄くした後に、試料に導電性テープを張り付け、Au での導電処理を行った。本来、ペレットは超固材の型で作製して真円となっているが、手で薄く加工する際に弧はいびつとなった。SEM の分解能では特に表面の変質は確認できなかった。中心部と比べても大きな差は見られない。したがって、水と接触する表面の変質相の有無や構造については、TEM の分解能が必要である。I-CaHAP はペレットとしては健全である

が、TEM のように絞った電子線を当てると、変質したり観察中に資料に穴が開く場合があるため、加速電圧を低くして測定するなどの工夫が必要である。しかし、浸出試験では優位な表面の変化は見られなかった。



- (1)ペレットの断面（100 倍）
- (2)ペレットの断面（3000 倍）
- (3)ペレットの中心付近（3000 倍）
- (4)粉末での浸出試料（27 日浸漬後、1500 倍）

図 3. 1. 2-12 浸出試験後のペレットの表面の SEM 画像

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5年度】

【令和4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 μ 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搬送して、高純度Ge半導体検出器で γ 線測定を行ったところ、I含有アパタイト化合物からは ^{126}I （半減期13.11日）がわずかに検出され、それ以外の有意なピークは観測されなかった。長寿命RIは見られなかったことから、 ^{126}I が十分に減衰した後に様々な測定を行うことができることが分かった。令和4年度には電子ビームライン末端の変更があったため、それに対応した電子線照射用のチェンバーについても再作製することになったが、照射条件の変更はなく、電子線照射実験の試験手順について決定することができた。実際にいくつかの試料片の照射も行っており、問題なく実施することができている。

また、電子線による放射線影響を評価するために吸収線量を用いる方法を検討した。電子ビームによる照射条件からPHITSコード^[11]により吸収線量を計算し、これを放射性廃棄物からの β 線による吸収線量と比較する。そうすることで、照射試料片への照射量を、放射性廃棄物中での経過年数に関連付けることができる。実際に加速器で照射した試料に対する吸収線量を本手法で評価したところ ^{129}I が50%含まれている廃棄物が数十万年間に受ける吸収線量と同等であることが確認できた。

令和4年度には、策定した照射環境と条件で順次照射実験を進めた。

(2) α 粒子照射実験

AVF (Azimuthally Varying Field：周回変動磁場)サイクロトロン末端のビームライン末端に取り付ける α 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 α 粒子ビームエネルギーをモニター反応($^{\text{nat}}\text{Cu}(\alpha, X)^{66}\text{Ga}$ 反応)で測定した。そのエネルギーとSRIMコード^[12]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 μ A、1.0 μ A、1.5 μ A、2.0 μ Aと変化させたところ、2.0 μ 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 μ 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 ± 0.5 MeV (1σ)であり、SRIMコードによる計算では α 粒子は表面から107 μm 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 γ 線測定を行ったところ、I含有アパタイト化合物からは ^{58}Co (半減期70.86日)や ^{65}Zn (半減期244日)等の長半減期RIが強く観測された。そのため照射後の試料の取り扱いや分析については非密封放射性同位元素の使用施設に限られる。

α 粒子による放射線影響の評価は試料に打ち込まれた α 粒子数で行うことにした。 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 粒子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添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、ここでは加速器による 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。その結果、1.0 μ A の α 粒子を1.5時間照射した試料の α 粒子密度は高レベル放射性廃棄物のガラス固化体での α 粒子密度を仮定した場合の1600年相当であり、3時間照射した場合は140万年相当であることが確認できた。

【令和5年度実施内容及び成果】

(1) 電子線照射実験

① 電子ビーム照射実験

令和5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。照射は東北大学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4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 μ s、パルス繰り返しは50 Hzの条件で照射したものと、繰り返しを300 Hzで照射した実験を行った。平均電流は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、50 Hz照射では10～20 μ A、300 Hz照射では60～75 μ Aであった。ビーム径は、ビームライン中に設置したアルミナ蛍光板 (デマルゲスト社製) で測定し、2～3 mm (標準偏差) 程度であった。電子ビームは30 μ mのTi真空窓、He冷却ガス (14 mmまたは10 mm)、20 μ m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 μ mのTi箔と照射ターゲットの距離は39または43 mmからターゲットの厚みを引いた値であり、照射ターゲットは水冷Alブロックに固定されている。ジオメトリに2つの値があるのは、旧照射装置及び新照射装置の違いのためである。照射試料は、合成グループから供与された各粉末試料を直径10 mmないしは15 mmの試料に成形し、10 μ m厚のAl箔に包んだものを用いた。照射は各試料40分から1時間ずつ行い、計17試料を照射した。照射後の試料は分析グループに渡して各種分析に用いた。

② 電子ビーム照射実験と ^{129}I 廃棄物による放射線損傷の比較検討

電子ビーム照射による吸収線量を求める。ここでは例として、ハイブリッド固化体Zr/AgI (AgIの配合率10%、密度6.30 g/cm³) 及びSUS/AgI (AgIの配合率30%、密度7.35 g/cm³) について解析を行う。各ハイブリッド固化体の重量組成比を表3.1.3-1に示す。Zr/AgIについては平均電流16.7 μ Aで1時間、SUS/AgIについては平均電流16.2 μ Aで1時間の照射を行った。ビーム径は2.1×2.3 mm (標準偏差) であった。エネルギー広がり電子線形加速器の分散部蛍光板での測定結果より2%とした。

表 3.1.3-1 電子線照射に用いた各ハイブリッド固化体の重量組成比

試料名	ハイブリッド固化体の化学成分 (wt%)					
	C	Si	Mn	P	S	Ni
Zr/AgI						
SUS/AgI	0.010	0.616	0.161	0.133	0.014	7.875
	Cr	Fe	Zr	Ag	I	
Zr/AgI			90.000	4.595	5.405	
SUS/AgI	13.160	61.191		13.784	16.216	

これらの照射条件と PHITS コードを用いて照射試料の吸収線量を計算した。ハイブリッド固化体 SUS/AgI を照射試料とした時の計算体系及び電子ビーム照射時の電子フラックスの分布を図 3.1.3-1 に、SUS/AgI 中での電子/光子エネルギー分布を図 3.1.3-2 に示す。SUS/AgI 中では照射エネルギーである 10 MeV 付近の電子が最も多い成分であり、低エネルギー側に散乱成分及び制動放射線が現れている。この傾向は Zr/AgI でも変わらない。1 電子当たりの吸収線量を求めたところ、Zr/AgI では 1.395×10^{-10} Gy/electron、SUS/AgI では 1.312×10^{-10} Gy/electron の結果が得られた。ビーム量を考慮すると Zr/AgI は 5.24×10^7 Gy、SUS/AgI は 4.78×10^7 Gy の吸収線量を受けていることが分かった。

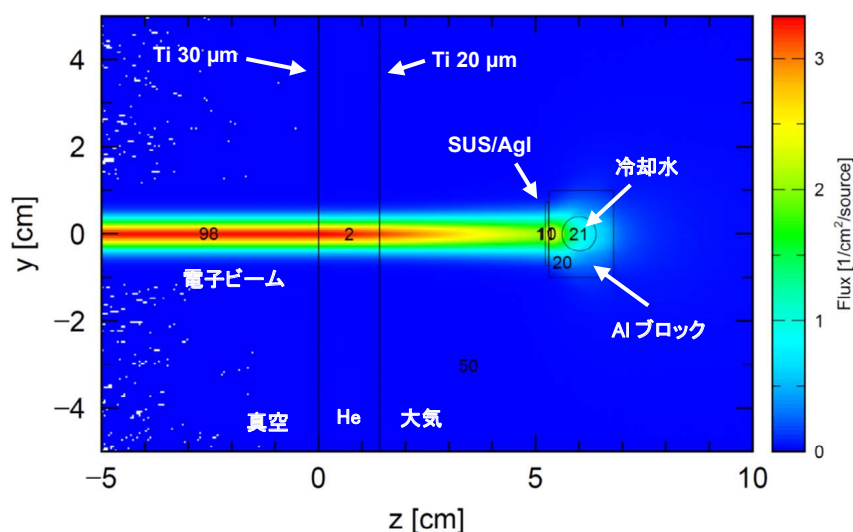


図 3.1.3-1 SUS/AgI 計算体系及び電子フラックスの分布

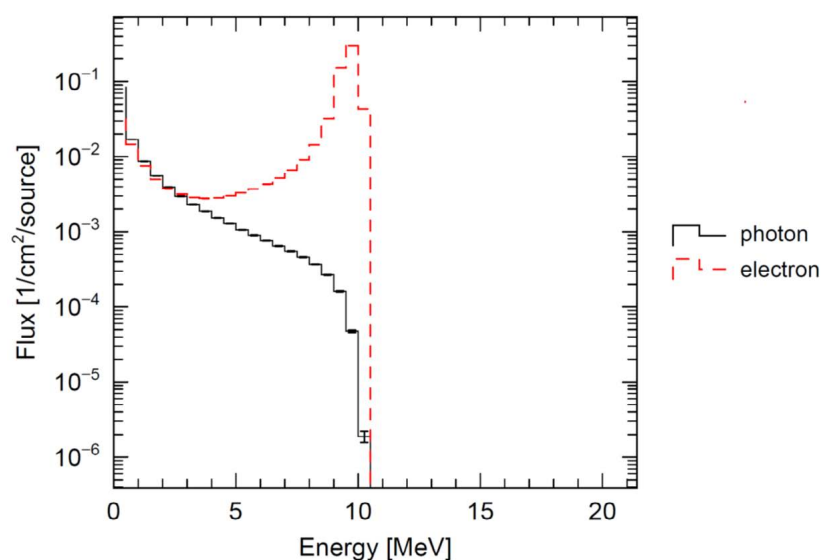


図 3.1.3-2 SUS/AgI 中の電子/光子エネルギー分布

参考までに吸収線量と廃棄物固化体の経過年数の関係を検討する。ここでは、本業務で廃棄物固化体の候補の 1 つとして提案する ^{129}I が含まれるハイブリッド固化体 (SUS/Ag ^{129}I) が受ける吸収線量を PHITS コードを用いて求める。固化体の大きさは本

業務で寿命の評価に使った大きさである直径及び高さが 260 mm の円柱を想定した。SUS/Ag¹²⁹I の重量組成比を表 3.1.3-2 に示す。本固化体の密度は 7.70 g/cm³ であり、¹²⁹I は 21.6 GBq (3.31 kg) 含まれているとする。

表 3.1.3-2 廃棄物を模擬したハイブリッド固化体 (SUS/Ag¹²⁹I) の重量組成比

試料名	ハイブリッド固化体の化学成分 (wt%)					
	C	Si	Mn	P	S	Ni
SUS/AgI	0.013	0.815	0.213	0.176	0.002	10.416
	Cr	Fe	Ag	I-127	I-129	
SUS/AgI	17.407	63.548	3.383	0.919	3.109	

ハイブリッド固化体 SUS/Ag¹²⁹I の ¹²⁹I による吸収線量を求めた計算体系及び電子フラックスの分布を図 3.1.3-3 に、SUS/AgI 中での電子/光子エネルギー分布を図 3.1.3-4 に示す。計算は SUS/Ag¹²⁹I を体系の中央に置き、周りに空気を設置した。¹²⁹I の放射線は最大エネルギー 150 keV の β 線と 40keV の γ 線、その他 X 線と比較的低エネルギーであるため、放射線は SUS/Ag¹²⁹I 中ではほぼ止まる。よって、SUS/Ag¹²⁹I が大きくなっても体積当たりの吸収線量は変わらないと考えられる。1 壊変当たりの吸収線量を求めたところ、SUS/Ag¹²⁹I では 1.120×10^{-17} Gy/electron の結果が得られた。

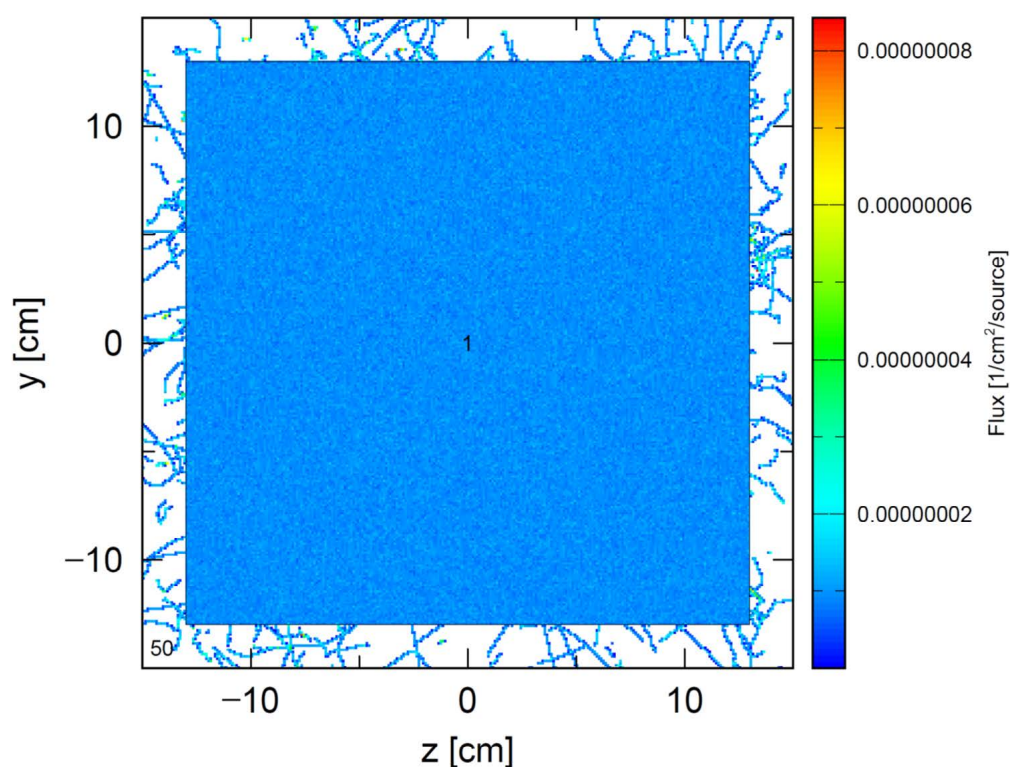


図 3.1.3-3 SUS/Ag¹²⁹I 計算体系及び電子フラックスの分布

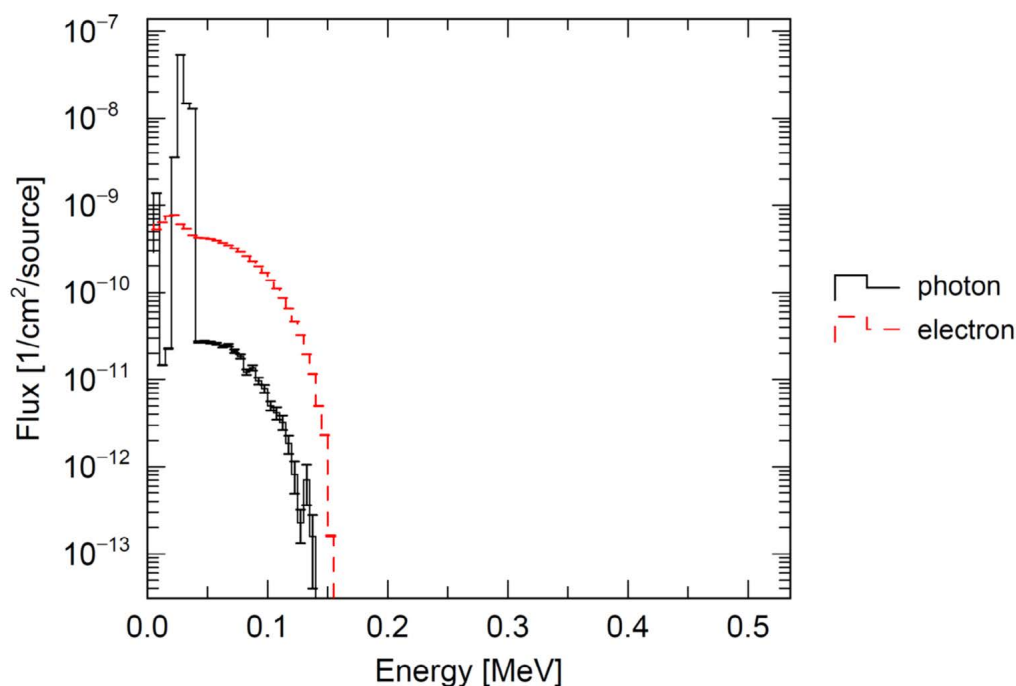


図 3.1.3-4 SUS/Ag¹²⁹I 中の電子/光子エネルギー分布

SUS/Ag¹²⁹I と電子ビームで照射した Zr/AgI 及び SUS/AgI の吸収線量を比較する。SUS/Ag¹²⁹I 中の ¹²⁹I 分布が一様として、照射に用いた Zr/AgI (0.255 cm³) 及び SUS/AgI (0.145 cm³) と同体積に含まれる ¹²⁹I は、それぞれ 400 kBq 及び 227 kBq である。これらがすべて崩壊したとしても、それぞれ 3.2×10^3 Gy 及び 1.8×10^3 Gy である。よって、今回照射した Zr/AgI 及び SUS/AgI の吸収線量は SUS/Ag¹²⁹I 中の ¹²⁹I がすべて崩壊した時の吸収線量よりも高いことが分かった。

(2) α 粒子照射実験

① α 粒子照射実験

令和 5 年度は東北大学 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) の AVF サイクロトロンが重故障したため、照射実験を行うことができなかった。そのため、令和 4 年度までに照射したものの解析を行った。ここには例として、合成グループから供与されたリン酸塩系の 1 次固化体 (HM-1) を照射した時の条件を記す。照射に用いた HM-1 の組成を表 3.1.3-3 に示す。照射は東北大学 CYRIC の AVF サイクロトロンを用いて行った。サイクロトロンで約 40 MeV に調整された α 粒子は 10 μm の Havar 箔と He 冷却ガスを通り、ターゲットスタックに入射する。ビームライン中にスリットがあり、ターゲットスタックでは直径 10 mm 程度のビームとなる。ターゲットスタックを固定する部分はファラデーカップとなっており、照射された電荷量を測定できる。10 μm 厚の Cu 箔を 23 枚重ねたものを照射し、入射するビームエネルギーを反応断面積が既知のモニター反応 (^{nat}Cu(α, X)⁶⁶Ga 反応) を用いて測定したところ 38.1 MeV であった。HM-1 を照射した時のターゲットスタックを図 3.1.3-5 に示す。ターゲットスタックは 10 μm の Al 箔で包んだ HM-1 (図中の Pellet) のビーム上流側に HM-1 と同じ直径 10 mm の Cu 箔 (上流から 10 μm 箔 2

枚、50 μm 箔 1 枚、10 μm 箔 1 枚、100 μm 箔 1 枚) を重ねて全体を 10 μm の Al 箔で包んだ構成となっている。最後の HM-1 に入射する α 粒子のエネルギーを SRIM コードを用いて計算したところ 13.4 MeV であった。このエネルギーにおける HM-1 中での α 粒子の飛程を SRIM コードで求めたところ、116 μm であった。この条件で 1.5 時間の照射を行った。照射された平均ビーム量を上流から 2 枚目の Cu 箔のモニター反応 ($^{\text{nat}}\text{Cu}(\alpha, X)^{66}\text{Ga}$ 反応) で求めたところ 0.463 μA (particle- μA の略で、ビーム電流値を粒子電荷で割ったもの。 $\mu\text{A} = 1/(1.6 \times 10^{-13})$ 粒子/s ゆえに、 2.9×10^{12} α/s) であった。

表 3.1.3-3 α 粒子照射に用いた各ハイブリッド固化体の重量組成比

試料名	ハイブリッド固化体の化学成分 (wt%)					
	Ca	Eu	Fe	Mg	P	O
HM-1	13.023	0.389	8.312	10.427	22.126	45.724

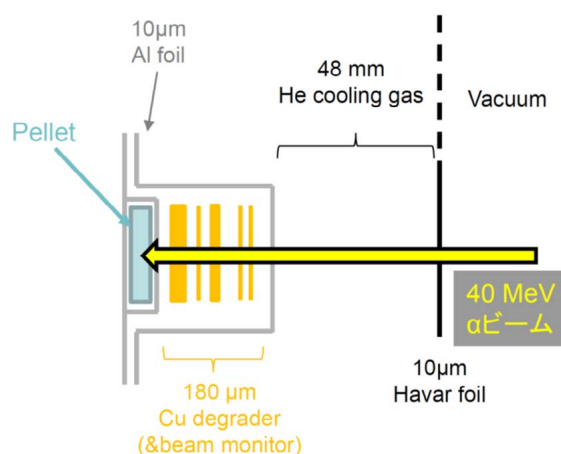


図 3.1.3-5 α 粒子照射におけるターゲットスタック

② α 粒子照射実験とアクチニド廃棄物による放射線損傷の比較検討

α 粒子による放射線損傷は固化体に打ち込まれた α 粒子数が指標になるため、照射により HM-1 に打ち込まれた α 粒子密度について考える。13.4 MeV で入射した α 粒子は固化体中で徐々にエネルギーを失う。HM-1 中でのエネルギー損失を SRIM コードを用いて解析したところ、79 μm 進んだところで 6.5 MeV 程度となり、更に 37 μm 進んだところで止まることが分かった。10 年以上の半減期を持つ長寿命の α 核種が放出する α 線は 6.5 MeV 以下であることが多いため、直径 10 mm、深さ 37 μm の領域を考慮する。ここに打ち込まれた α 粒子数は 1.56×10^{16} 個であり、 α 粒子密度を計算すると 5.38×10^{18} α 粒子/ cm^3 となる。

比較のため、An が含まれたハイブリッド固化体中での α 壊変について考える。An が含まれたハイブリッド固化体 (SUS/An) の重量組成比を表 3.1.3-4 に示す。固化体の大きさは電子線損傷と同様に直径及び高さが 260 mm の円柱を想定すると、 9.66×10^{12} Bq の α 核種が含まれる。表 3.1.3-4 に記載されている α 核種から放出される α 線は 6.2 MeV 以下である。SUS/An 中での 6.2 MeV の α 線の飛程を SRIM コ

ードで求めたところ 17.2 μm 程度であった。これよりも十分に大きい長さで囲まれた領域を考えれば、その中で発生する α 粒子はすべて領域内で停止すると考えられる。そのため、以下では簡単のため 1 cm^3 領域で発生する α 線について考えることにした。

表 3.1.3-4 廃棄物を模擬したハイブリッド固化体 (SUS/An) の重量組成比

試料名	ハイブリッド固化体の化学成分 (wt%)							
	Ca	Fe	Mg	P	O			
SUS/An(1次固化体)	1.952	1.246	1.563	3.317	6.854			
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS/An(SUS304L)	0.012	0.748	0.195	0.161	0.002	9.559	15.974	58.318
	^{241}Am	^{243}Am	^{242}Cm	^{243}Cm	^{244}Cm			
SUS/An(アクチニド)	9.30E-02	4.36E-03	1.62E-07	4.78E-06	2.16E-04			

SUS/An の経過年数と壊変により発生する α 粒子数について考える SUS/An 1 cm^3 中に含まれるアクチニドは ^{241}Am : 6.6×10^8 Bq である。これらの放射能及び 1 cm^3 中に生成する α 粒子数の経時変化について、それぞれ図 3.1.3-6 及び図 3.1.3-7 に示す。これより、 α 粒子の寄与はほぼ ^{241}Am 由来であり、 α 粒子照射で得られた 5.38×10^{18} α 粒子/ cm^3 となるのは 329 年後であることが分かった。

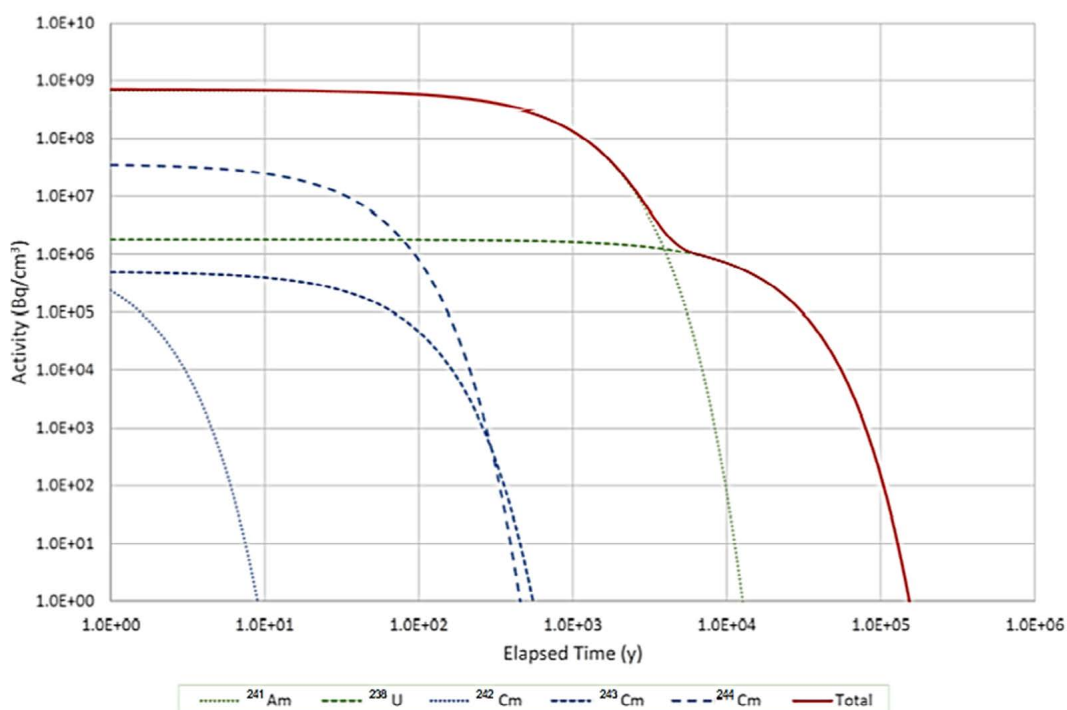


図 3.1.3-6 SUS/An 中における放射能の経時変化

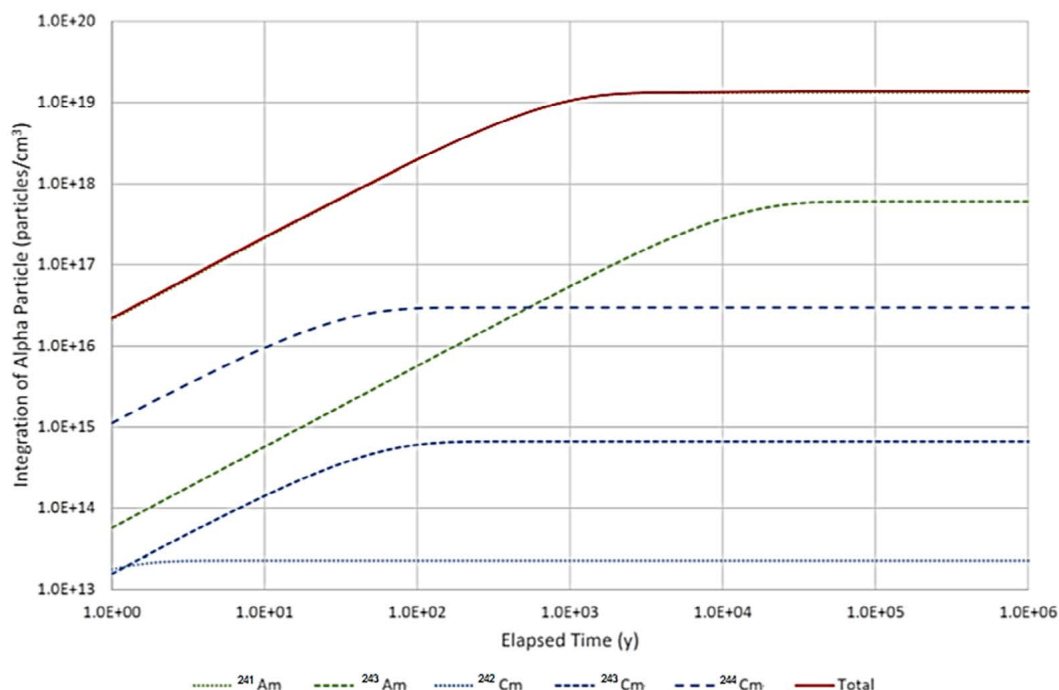


図 3.1.3-7 SUS/An 中で生成する α 粒子の積算値の経時変化

※ まとめ

- ・1次固化体の合成と物性評価では、これまでに展開されてきたプロジェクトの成果や文献を踏まえながら、多様な廃棄物を合成した。1次固化体の物性評価も行いながら、スケールアップのための合成条件を調整した。1次固化体として模擬ALPS沈殿系廃棄物（鉄共沈、炭酸塩沈殿、それらのリン酸塩固化体）、模擬AREVAスラッジ、I固化体、模擬元素を用いたAn固化体を合成し、構造解析、核種溶出性評価、ハイブリッド固化体合成に供した。
- ・核種浸出性の評価では、粉末状態、成型体状態でpHや温度を変えて試験を行った。溶液を順次取り換える動的な浸出試験により実効的な拡散係数を導出したり、溶液を取り換えない静的な浸出試験を行った。ここで得られたデータは安全評価にも供された。I-CaHAPでは γ 線や電子線を照射することでIの浸出が促進する挙動が見られたが、電子線についてはIの電子状態が変化している可能性も示唆されている。
- ・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。しかし、多様な廃棄物すべてについて安全評価のための基礎試験データを取得することは大変な作業であり、あらゆる固化体の処分を同一のコンセプトで対応可能なハイブリッド固化体コンセプトの優位性が確認された。
- ・放射線影響の解明では、 α 粒子及び電子照射実験を行った。各拠点からの要請に応じて照射を行い、分析試料の提供を行った。粒子輸送コード等も利用して照射に関する情報を検討し、分析パートに提供することで放射線影響の知見を深めた。

- 1F 模擬廃棄物への電子線照射実験を継続した。令和 5 年度は、令和 4 年度の電子線について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 5 年度は α 廃棄物について計算検討を行った。電子線、 α 線両者について、実験条件との結節を図りながら、実際のハイブリッド固化体が受けると想定される吸収線量の評価を実施した。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、照射済みの試料を分析パートに供した。

3.2 固化体の構造、物性評価【令和3年度～令和5年度】

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5年度】

【令和4年度までの概要】

令和3年度には、リファレンス固化体を設定し、その構造や物性評価を行い、構造評価・分析条件の目途付け及び最適化を行った。1次固化体の合成に加えて、ハイブリッド固化体のマトリクス材料の予備検討を実施した。HIP処理は極めて堅牢な廃棄体化方法であり、前処理では溶接も行うためI等の揮発し得る成分が含まれていても飛散させることなく処理が可能である。しかしながら、マトリクスサーベイを行う上では多様な試料を1つ1つ試すには多大なるコストが必要である。そこでHIPとは異なり一軸方向の圧縮ではあるが、HIPと近い処理環境を容易に実現可能と考え、SPS法を用いて、温度や圧力といった条件が多様なマトリクスに及ぼす影響の検討を行った。マトリクスとしてはZr、ZrO₂、Y安定化ZrO₂ (YSZ)、Al₂O₃、Al、TiO₂、Cu、Fe、SUS316Lを試した。模擬廃棄物としては、AgI、I-CaHAP、模擬AREVA沈殿系廃棄物を用いて令和4年度以降の実験のために予備検討をした。

令和4年度には、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粉末からSPS法により緻密な固化体を作製し、得られた試料の微構造評価を行うとともに、SPSが浸出率等の固化体性能に与える影響について検討した。また、SPS及びHIPにより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1次固化体に対する保持性能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クス材料及び合成条件を明らかにした。図3.2.1-1に、SPS装置を用いたハイブリッド固化体合成の模式図を示した。多様なマトリクスと1次固化体との組み合わせで処理を行い、マトリクスと1次廃棄体の界面や、マトリクスそのものをSEMやTEMなどで分析し、単分散性が保たれているが、反応が起こっていても界面付近に限定的か、また、マトリクス自体が変質せずに安定か、といった観点で結果の整理を行った。これにより、ZrよりもSUSの方が多様な1次固化体で健全性が保たれる見通しが得られ、HIP条件に供した。Iは揮発性化合物を形成するため、ハイブリッド固化体作製に際して完全密閉系のHIPが必要となるが、迅速固化が可能なSPSによって予め材料選定が可能である見通しが得られた。表3.2.1-1～表3.2.1-4に、SPSを用いたマテリアルサーベイ時に合成した試料の外観を示した^[7]。

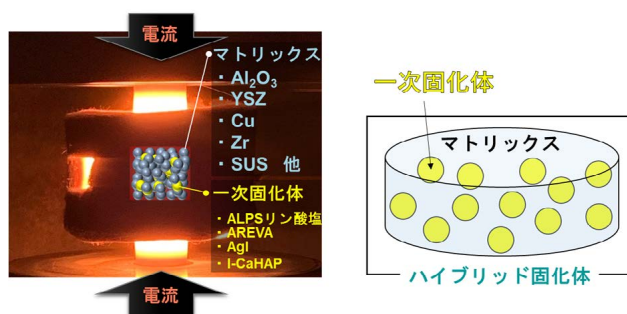


図 3.2.1-1 SPS 装置を用いたハイブリッド固化体合成の模式図

表 3.2.1-1 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

マトリックス 添加量 (wt%)	Al ₂ O ₃ 30	YSZ 30	TiO ₂ 30	Cu 30	Cu 10	SUS 30	Zr 10	Al 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								

表 3.2.1-2 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

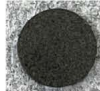
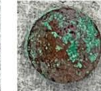
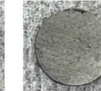
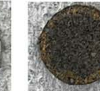
マトリックス 添加量 (wt%)	Al ₂ O ₃ 30	YSZ 30	TiO ₂ 30	Cu 30	SUS 30	Zr 30	Fe 30	Al 30
温度 (°C)	1000	975	1000	750	1000	950	700	500
時間 (min)				5	50			
圧力 (MPa)								
適応性	◎	◎	◎	×	◎	×	×	×
外観								

表 3.2.1-3 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

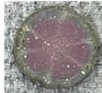
マトリックス 添加量 (wt%)	Al ₂ O ₃ 10	YSZ 10	ZrO ₂ 10	TiO ₂ 10	Cu 10	Zr 10	Fe 10	Al 10
温度 (°C)	1200	1150	1100	1000	700	800	700	500
時間 (min)				5	50			
圧力 (MPa)								
適応性	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×
外観								

表 3.2.1-4 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

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

【令和 5 年度実施内容及び成果】

令和 4 年度に引き続き、合成した 1 次固化体及びハイブリッド固化体について、SEM-EDS、TEM-EDS 等による顕微・微細構造観察、各種構成元素の分散・分布状態評価を行い、合成条件や合成手法が及ぼす影響を明らかにするとともに、得られた知見を整理した。

(1) ハイブリッド固化体の顕微・微細構造観察

令和 4 年度から令和 5 年度にかけて、HIP 固化処理により作製したハイブリッド固化体の微細構造評価及び物性評価を実施した。固化体内部を観察することで 1 次固化体の分布状態を評価し、HIP 処理したハイブリッド固化体の閉じ込め性能について検討した。

1 次固化体のチャネリングを抑制するため、いくつかの 1 次固化体は事前に造粒処理を行うことで粒径 2～3 mm ほどの顆粒状にし、HIP によりハイブリッド固化体にした。HIP 固化処理条件は、令和 4 年度までの成果を基にマトリクス材料には SUS304 粉末を選定し、温度 1000 °C、圧力 175 MPa で 3 時間とした。HIP 固化体内部の断面写真及び固化体組成等の作製条件を表 3. 2. 1-5 に示す。1 次固化体の種類に関わらず、いずれの固化体においても頑強な固化体を得られた。マトリクス部は緻密に固化しており、断面からの 1 次固化体の脱粒は見られず、安定に固定されている様子が確認された。また、令和 4 年度までのハイブリッド固化体では、チャネリングが起こることで 1 次固化体が予想よりも早く系外に放出されてしまう可能性が危惧されたが、令和 5 年度は造粒処理により 1 次固化体の単分散に成功し、これにより、最終処分した際の拡散・放出速度の予測が容易になると考えられる。更には、1 次固化体の充填率を増加しても単分散させることが可能であるため、廃棄物の減容化及び安全性の向上にも効果が期待できる。

マトリクス材料に SUS 及び Zr 粉末を用いて、AgI を HIP 固化したハイブリッド固化体の断面写真を図 3. 2. 1-2 に示す。Zr マトリクスを選んだ場合では、マトリクス全体は黒く変色し、膨張が見られた。一方で、SUS マトリクスでは SUS に金属光沢が見られ、AgI も固定されている様子がうかがえた。AgI-Zr では界面で化学反応が起こっていると考えられ、SUS マトリクスとの組み合わせの方が健全性は高い。

均質性については、1 次固化体がカプセルの縁に沿って分散している様子が確認された。1 次固化体の分布に偏りがあると拡散・放出挙動が予測と異なってくるため、安全評価上の障害になる可能性がある。HIP 固化処理は等方的な加圧成型であるため、このような内部試料の偏りは主に充填時に起こっている可能性が高い。そこで、カプセルへの充填作業において偏りが生じないように、慎重に充填し、振とうも、軽く加えるのみとした。

その結果、得られた HIP 固化体内部の断面写真及び固化体組成等の作製条件を表 3. 2. 1-6 に示す。HIP 固化体の断面観察を行った結果、1 次固化体及びマトリクスの種類に関わらず、いずれの固化体も緻密に固化しており、断面からの 1 次固化体の脱粒は見られず、頑強に固定されている様子が確認された。また、上述の HIP 固化体では 1 次固化体がカプセルの縁に沿うように存在する偏りが確認されたが、今回はカプセルへの充填を慎重に行うことで、均質な分散に成功した。これは、カプセル容量を 50 cm³ とした時だけでなく、500 cm³ であっても同様であった。

HIP 固化処理における体積収縮率(密度変化の測定)をアルキメデス法により求めた。作製した固化体を水中に沈めた際の重量変化を電子天秤により求め、水の密度から HIP 固化体の体積を計算した。その結果を基に算出した HIP 固化による体積収縮率を、表 3. 2. 1-7 に示す。体積収縮率は-23～-28%であり、マトリクス及び 1 次固化体による違いは見られなかった。また、カプセル容量による影響も小さいものと考えられる。

表 3.2.1-5 種々のハイブリッド固化体の断面写真及びHIP 固化処理条件①

HIP固化体	HIP前	カプセル容量 (cm ³)	1次固化体		マトリクス	カプセル材質
			種類	充填率 (vol%)		
		50	ALPS酸化セリウム	10	SUS304粉末	SUS304
			ALPS銀ゼオライト			
			I-CaHAP (造粒体)			
			AgI (造粒体)			
			酸化セリウム (造粒体)			
			AREVA スラッジ (造粒体)			

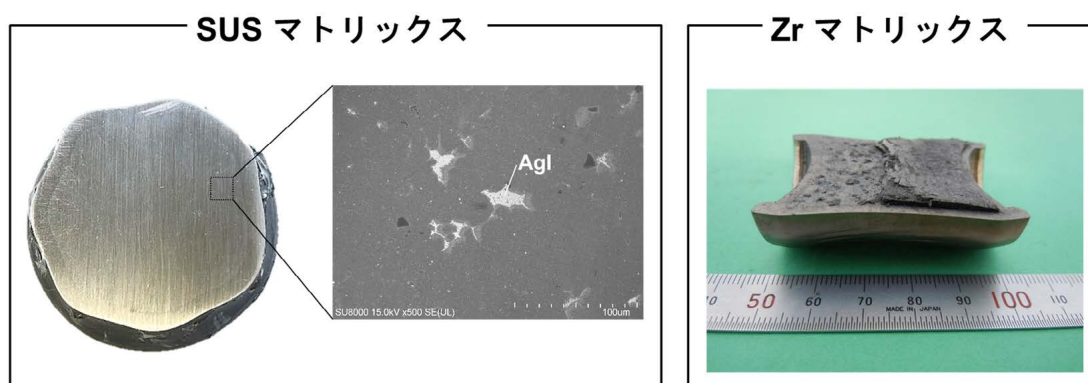


図 3.2.1-2 異なるマトリクスでHIP 固化処理したAgIのハイブリッド固化体の断面写真

表 3.2.1-6 種々のハイブリッド固化体の断面写真及びHIP 固化処理条件②

HIP固化体	HIP前	カプセル容量 (cm ³)	1次固化体		マトリクス	カプセル材質
			種類	充填率 (vol%)		
		500	AgI (造粒体)	10	SUS304L粉末	SUS304
			I-CaHAP (造粒体)			
			ALPS炭酸塩 + 鉄共沈 スラリー (造粒体)		還元鉄粉	
		50	ALPS炭酸塩 スラリー (造粒体)			

表 3.2.1-7 種々のハイブリッド固化体の外観写真及びHIP による体積収縮率

HIP固化体	カプセル容量 (cm ³)	1次固化体		マトリクス	HIPによる 体積収縮率
		種類	充填率 (vol%)		
	500	AgI (造粒体)	10	SUS304L粉末	-25 %
		I-CaHAP (造粒体)			-23 %
		ALPS炭酸塩 + 鉄共沈 スラリー (造粒体)		還元鉄粉	-28 %
	50	ALPS炭酸塩 スラリー (造粒体)			-33 % *

(*フタ部分の配管体積による誤差を含む。)

令和4年度までにSPSにより作製したハイブリッド固化体との違いを比較するため、SPSで固化処理したハイブリッド固化体の断面写真を表3.2.1-8にまとめて示す目視では、HIPあるいはSPS固化処理による違いは見られない。一方で、図3.2.1-3に示すように電子顕微鏡を用いて詳細に観察したところ、SPS固化体では1次固化体の脱粒が確認されるのに対し、HIP固化体では堅固に保持されている様子が観察された。これは、HIP固化することで固化体内部に高い残留圧縮応力が生じていると考えられる。

そこで、粉末X線回折（X-ray Diffraction：以下、XRDと略記。）装置を用いて、並傾法（ ϕ 一定法）により固化体断面の回折線から残留応力測定を実施した。Zrマトリクスでは(203)面からの回折線、SUSマトリクスでは(311)面からの回折線を計算に用いた。その結果を表3.2.1-9に示す。いずれの固化体においても内部に残留圧縮応力が働いていることが分かった。SUSマトリクスでは残留応力に大きな差はなかった。一方で、ZrマトリクスではHIP固化体において高い残留圧縮応力が発生していることが明らかになり、これがHIP固化体が優れた保持性能を示す理由であると考えられる。

表3.2.1-8 種々のマトリクスでSPS固化処理したハイブリッド固化体の断面写真

マトリクス 1次廃棄物	Zr	SUS	Fe	Al	Cu	Al ₂ O ₃	YSZ	ZrO ₂	TiO ₂
Agl									
I-CaHAP									
ALPS沈殿系 廃棄物リン酸塩									
AREVA沈殿系 廃棄物リン酸塩									

：1次固化体とマトリクス間で化学反応、あるいは1次固化体の熱分析が発生

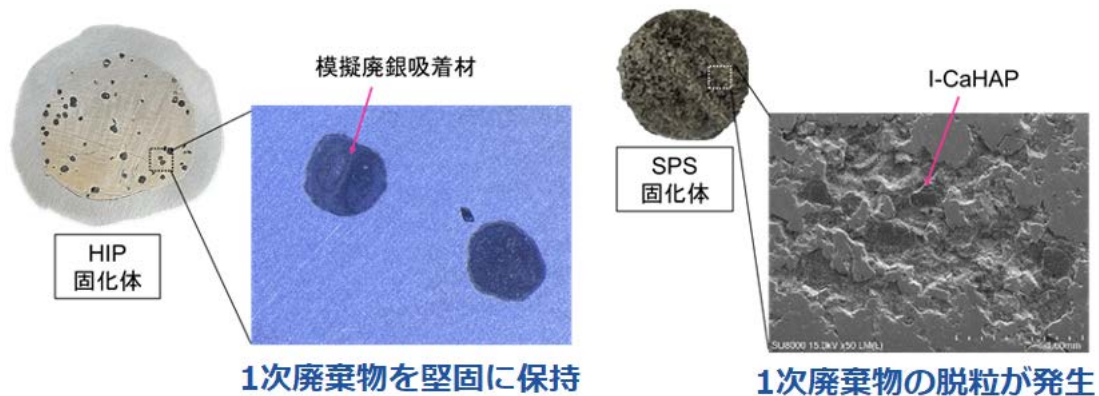


図3.2.1-3 異なる固化プロセスにより作製したハイブリッド固化体の微細組織
(Zrマトリクス)

表 3.2. 1-9 異なる固化プロセスにより作製したハイブリッド固化体断面の残応力測定結果

マトリクス 固化方法	Zr	SUS
熱間等方圧加圧法 (HIP)	模擬廃銀吸着材  −417±9 MPa	I-CaHAP  −248±91 MPa
放電プラズマ焼結法 (SPS)	I-CaHAP  −118±37 MPa	I-CaHAP  −241±48 MPa

(2) SPS によるハイブリッド固化条件の検討

令和5年度までに SPS により作製したハイブリッド固化体に対し、顕微観察及び密度測定の結果を基に、SPS による緻密化挙動について詳細に検討し、種々のマトリクス材料における最適な固化条件を整理した。特に、SPS の低温かつ迅速固化が可能という特徴を勘案し、SUS や Zr 以外の適切なマトリクスがないか、検討を行った。

1 次固化体とマトリクス材料の組み合わせに応じて、頑強な固化体を作製するために必要な熱処理温度を明らかにするため、種々の固化体の緻密化挙動を図 3.2.1-4 にまとめた。セラミックマトリクスと比べ、金属マトリクスは低温で緻密化が進行することが分かる。特に、Al マトリクスでは 400 °C でも固化が可能であり、揮発性核種の固化に適していることが分かる。一方で、セラミックマトリクスでは、化学的・熱的安定性に優れるものの、800 °C 以上の加熱温度が必要であることが分かった。種々のハイブリッド固化体の密度は、図 3.2.1-5 に示すように、ほとんどが 95% 以上の高い相対密度を示した。特に、金属マトリクスでは Al、セラミックマトリクスでは TiO_2 及び Al_2O_3 が 100% に近い緻密な固化体となることが分かった。

揮発性の高い AgI に対して Al マトリクスで SPS 固化処理したハイブリッド固化体について、SEM 及びエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: 以下、EDS と略記。) を用いて微構造観察及び元素分析を行った結果を図 3.2.1-6 に示す。固化体中に I の存在が確認され、適したマトリクス材料を選定することで、SPS を用いても I の拡散・揮発を抑えつつ固化体合成が見込めることが分かった。

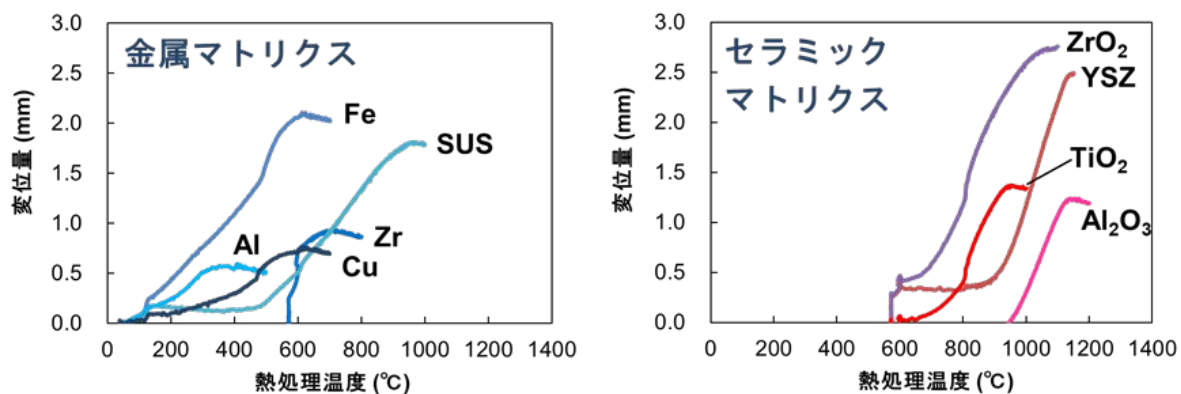


図 3.2.1-4 SPS 固化処理におけるハイブリッド固化体の緻密化挙動

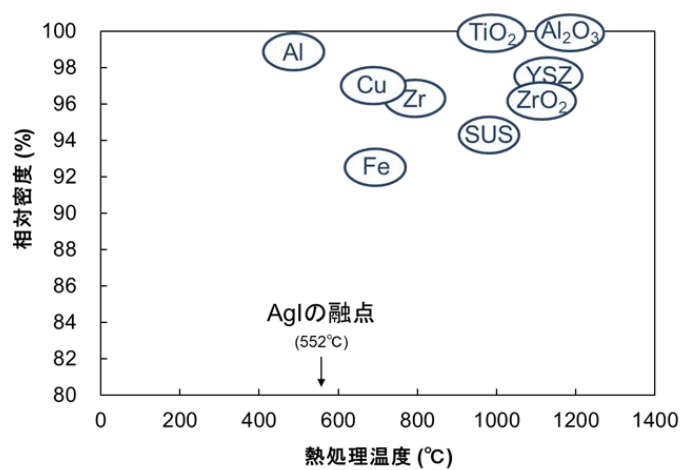


図 3.2.1-5 種々のマトリクスで SPS 固化処理したハイブリッド固化体の相対密度

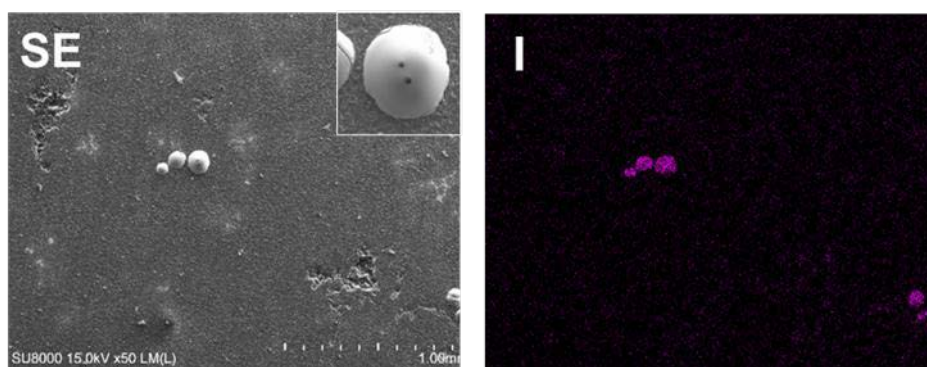


図 3.2.1-6 Al マトリクスで SPS 固化処理した AgI のハイブリッド固化体の SEM 写真及び元素分析結果

3.2.2 放射光を用いた固化元素の電子状態、結合性、局所構造解析 (東京工業大学、連携先：原子力機構)【令和3年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和3年度は、固化元素の原子状態や結合性、局所構造解析等を目的に、放射光を用いた XAFS (X-ray Absorption Fine Structure: X線吸収微細構造) 法による検討を進めている。令和3年度の検討では、XAFS 測定のための条件検討を実施し、19SSD (19-element Ge Solid State Detector: 19 素子 Ge 半導体検出器) を用いた蛍光法での測定により低濃度の試料を高感度で測定できることなど、最適な測定条件を確認した。また、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^[4]。なお、XAFS スペクトルとは X 線が物質に吸収される際の振る舞いから、物質の局所的な電子状態や原子配置情報を得る手法であり、EXAFS 振動とは XAFS スペクトルに現れる振動パターンで、この振動は X 線吸収が原子間での散乱によって変化することによって生じる。したがって、EXAFS 振動には原子の周囲の局所的な配列の情報が含まれる。そして、その EXAFS 振動を逆フーリエ変換して得られる関数は動径構造関数と呼ばれ、原子の周囲の相対的な原子距離や配列の情報が得られる。これらを得ることで、固化体内の元素の状態を把握した。詳細は、以下のリンクなどに詳しい (<https://mmnakayama.jimdofree.com/>)。

令和4年度は、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 の一部が還元され金属 Ag に似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、その化学状態や局所構造の違いを明らかにした。4 象限スリットを用いて整形した X 線を用いて、試料を動かしながら測定する位置分解 XAFS による検討も実施し、試料中に含まれる各元素の分布と化学状態の関連を明らかにするなど、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有益な情報を得た^[7]。

【令和5年度実施内容及び成果】

令和4年度の検討では、固化試料中における廃棄体の空間分布と化学状態の関連の傾向を明らかにできた。より高い空間分解能でその分布と化学状態、局所構造との関連と明らかにし、元素の溶出挙動などとの関連を議論することで、廃棄体の溶出メカニズムを明らかにすることができると期待されたため、令和5年度の検討ではマイクロビームを用いた顕微 XAFS による検討を実施し、各元素の空間分布や化学状態、局所構造に関する詳細な検討を実施した。

顕微 XAFS の計測は、SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL22XU にて行った。測定系の概要と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 に示した。実験定盤上に 4 象限スリットと Kirkpatrick-Baez ミラー (KB ミラー) を設置し、試料設置位置にてビームサイズが 10 μm × 10 μm 程度になるよう、ミラー位置と角度を調整した。ビームサイズは、精密 X-Z ステージ上に設置した金のワイヤーを試料位置に置き、これを X 及び Z 方向に走査しながらワイヤー後ろでの X 線強度を計測することで確認した。実験定盤上の KB ミラー後方には 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。入射 X 線のエネルギーは 35 keV に固定し、試料を設置した精密 X-Z ステージを操作しながら目的元素の蛍光 X 線強度を測定することで、元素マッピング像を得た。ま

た、測定対象位置にビームを照射するよう試料を移動した後、XAFS 測定対象元素の吸収端前後のエネルギーに分光器を走査しながら各種 X 線強度を測定することで 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了。

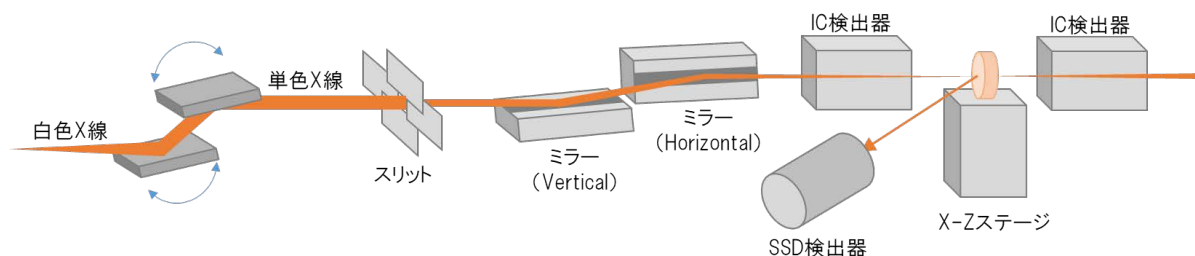


図 3. 2. 2-1 顕微 XAFS 測定系の概要

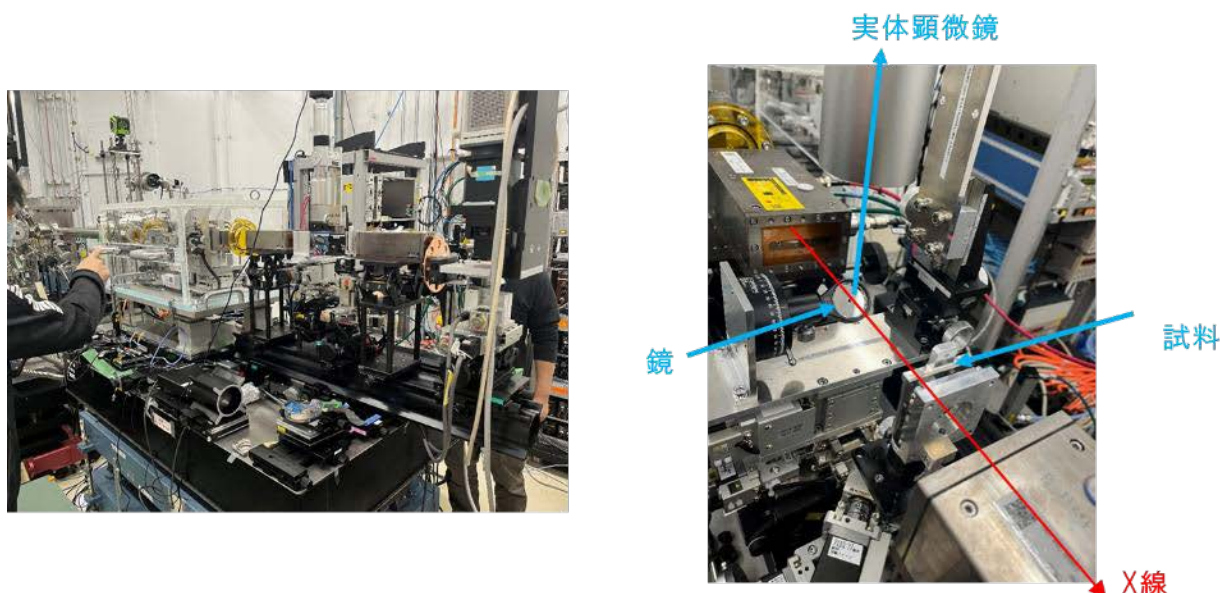
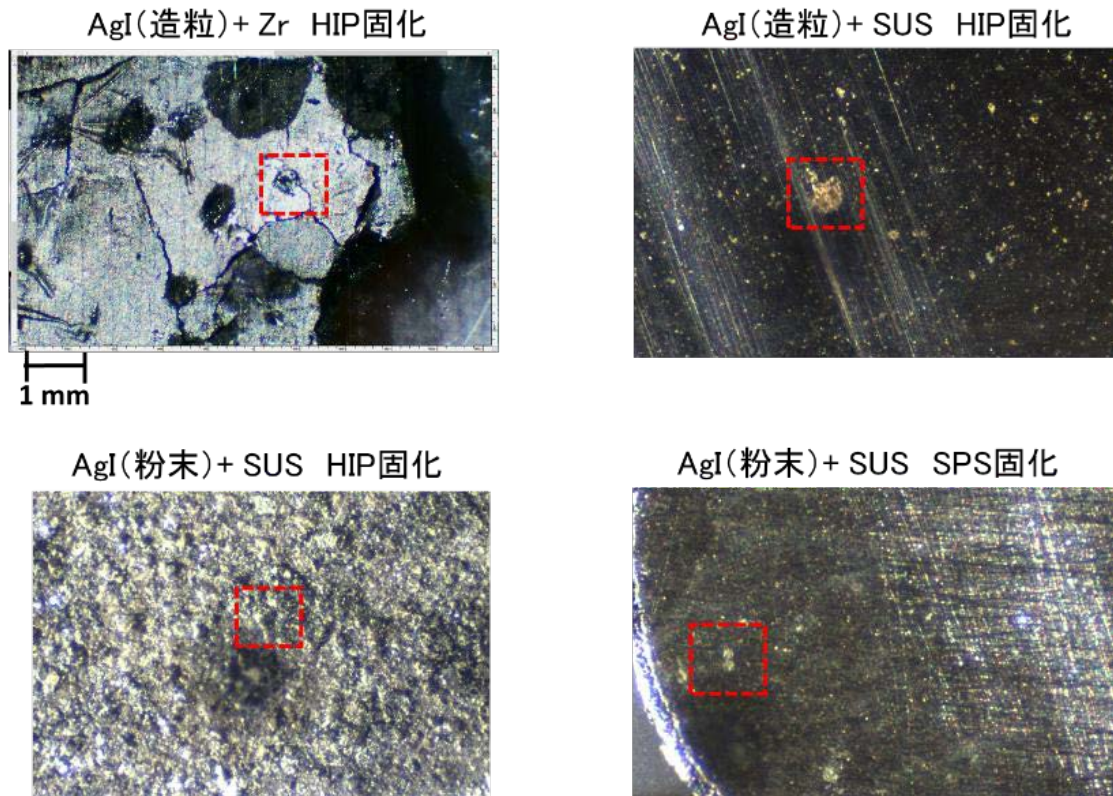


図 3. 2. 2-2 BL22XU の実験ハッチ 3 に設置した顕微 XAFS 測定システムの外観（左）と試料周りの様子（右）

(1) 固化試料の顕微 XAFS 測定結果と考察

廃棄体を固化処理した試料中における各構成元素の空間分布とその化学状態、局所構造を検討することを目的に、固化処理した試料の顕微 XAFS 測定を実施した。試料には粉末状もしくは造粒した AgI を Zr または SUS と混合し、HIP 法または SPS 法にて固化処理したものを用了。測定試料を実体顕微鏡にて観察した様子を図 3. 2. 2-3 に示した。



- ・図左上は造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料
- ・右上は造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料
- ・左下は粉末状の AgI と SUS を HIP 固化した試料
- ・右下は粉末状の AgI と SUS を SPS 固化した試料の写真

図 3.2.2-3 測定した試料の実体顕微鏡写真

次に、造粒した AgI を Zr と混合して HIP 法にて固化処理した試料の元素マッピングの結果を図 3.2.2-4 に示した。蛍光 X 線は I-K α 、Ag-K α 、Zr-K α を計測している。実体顕微鏡での観察において造粒した AgI の粒子が存在すると思われる部分の周辺について元素マッピングを行った結果、Ag のマッピングでは造粒した粒子が存在すると思われた部分に Ag が多く存在することが確認できた。その他にも Ag が部分的に凝集して存在している様子が確認できる。一方、I のマッピングにおいては、粒子が存在すると思われた部分をはじめ、Ag が凝集している部分で I が多く存在している様子は確認できず、広範囲に分散して存在していた。特に、固化体形成の際に生じたと思われるひび割れや傷の部分に沿って存在する様子や、Ag が部分的に小さく凝集している位置を中心に円形に広がって存在する様子が確認できる。この結果は、固化体を形成する過程において、I を主成分とする物質が溶融して流動、分散したことを示唆している。I が集まっている様子は確認できなかった。なお、Zr は母材として用いたものであり、観察した領域全体にわたって分布している様子が確認できる。

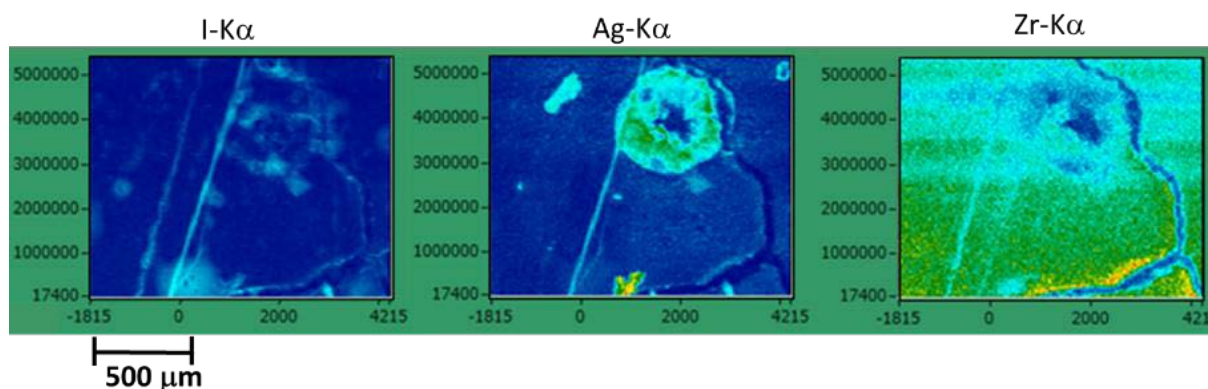
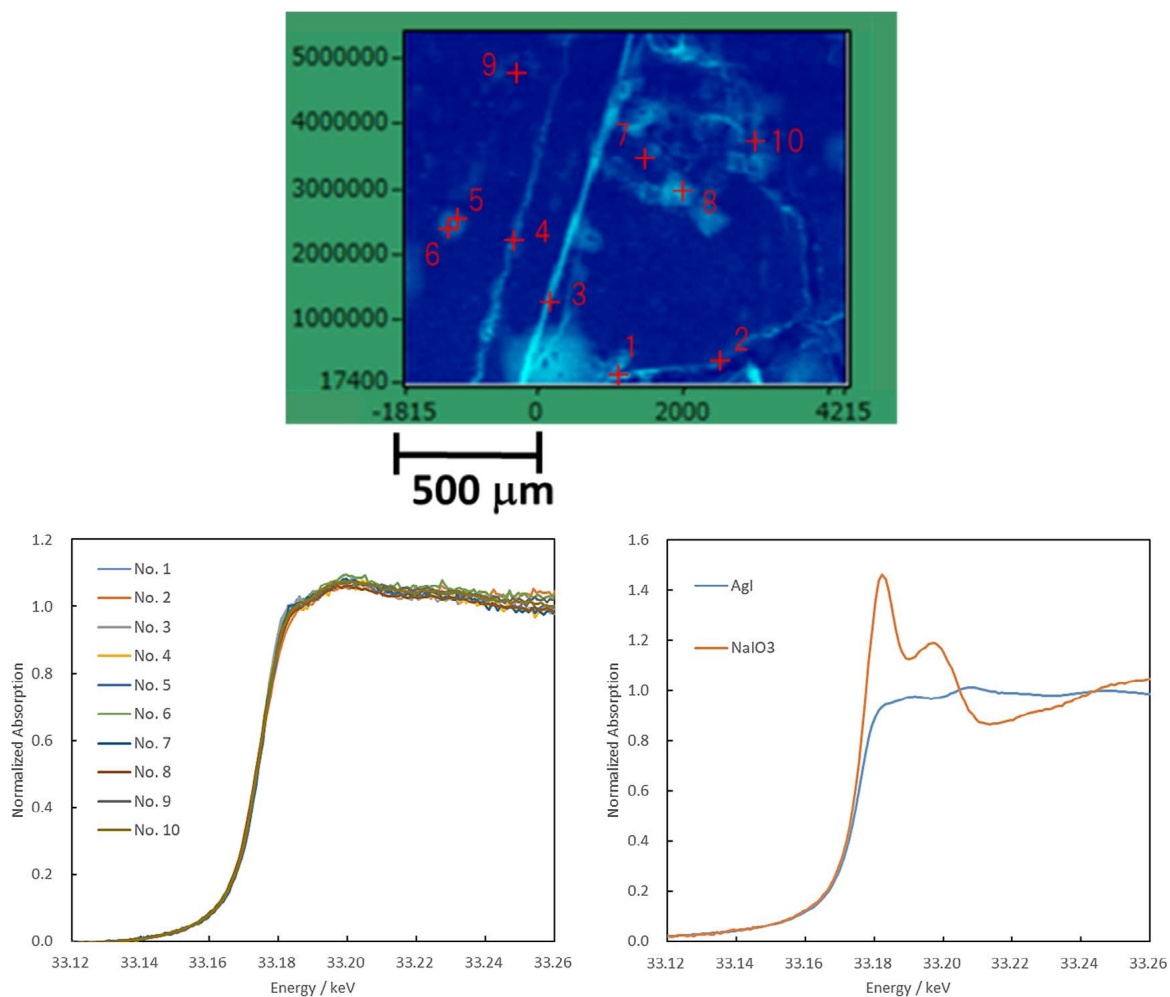


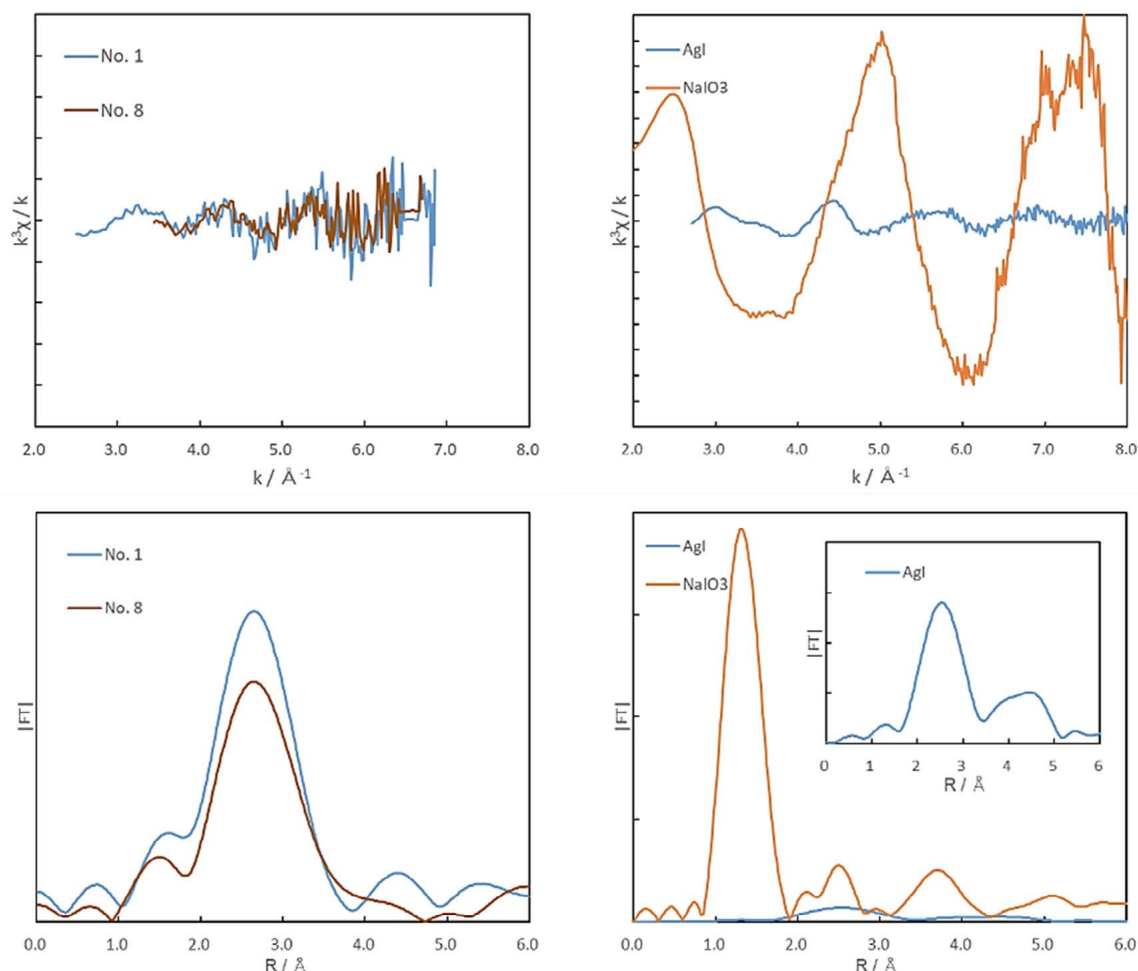
図 3.2.2-4 造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の I (左)、Ag (中)、Zr (右) の元素マッピングの結果

そこで、特徴的な分布が見られた位置に X 線を照射し、各元素の K 吸収端の XAFS 測定を行った。図 3.2.2-5 に、I-K 吸収端の XAFS 測定結果を XANES 領域を拡大して示した。図 3.2.2-5 には I のマッピング結果も同時に示している。マッピング図中において赤でマーキングした箇所が XAFS 測定を実施した試料位置で、マッピング図中の番号と XAFS スペクトルの凡例に記した番号が対応している。また、図 3.2.2-5 には別途測定した標準試料の XAFS スペクトルも同時に示している。図に示すように、試料位置を変えて測定した XAFS スペクトルはすべて非常によく似た形状であった。このことは、どのサンプル位置においても I の化学状態は非常によく似ていることを示している。また、標準試料の測定結果と比較すると、そのスペクトル形状は AgI と非常によく似ており、 NaIO_3 のスペクトルとは全く異なる。このことは、固化体を形成する過程で I は酸化などを受けることなく、そのままの化学状態で分散したことを示唆している。次に I の局所構造に関して考察することを目的に、XAFS 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 EXAFS 動径構造関数を得た。解析には解析ソフトウェア WinXAS4.0 を用いた^[13]。特徴的な試料位置での EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数を図 3.2.2-6 に示した。また、図 3.2.2-6 には別途測定、解析した標準試料の EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数も示している。解析を行った試料位置は図 3.2.2-5 の上図に記した No. 1 と No. 8 の位置であり、No. 1 はマッピング領域下部の Ag が強く凝集し I も分散している箇所、No. 8 は造粒した AgI の粒子が存在すると思われる部分のうち Ag が比較的少なく I が分布している箇所である。EXAFS 振動では $k=6\sim7$ 程度の領域まで振動構造を確認できる。EXAFS 動径構造関数では 2.5 付近に Å 付近にブロードなピークが見られる。一方で標準試料の EXAFS 動径構造関数では、AgI では 2.5 Å 付近にブロードなピークが見られ、 NaIO_3 では 1.5 Å 付近に非常に強いピークが観測される。AgI で観測されるピークは I-Ag の結合に由来し、 NaIO_3 で観測されるピークは I-O の結合に由来するものと考えられる。 NaIO_3 では酸素の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は非常に短く熱振動も非常に小さいことから、短距離に非常に強いピークが観測される。固化処理した試料の EXAFS 振動及び動径構造関数は両方の試料位置で標準試料の AgI と非常によく似ており、構造化学的特徴も AgI と非常に近いことを示している。このことは吸収端近傍のスペクトル形状より考察した I が固化体形成時に分散する過程で酸化状態がほとんど変化しない結果とも一致する。



中央上方のマッピング結果のグラフの番号は、左下部の XAFAS 測定結果の No. 1～No. 10 の番号と対応している。

図 3.2.2-5 造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の I の元素マッピングの結果（上）と特徴的な位置での I-K 吸収端の XAFS スペクトル（下左）及び標準試料の I-K 吸収端の XAFS スペクトル（下右）



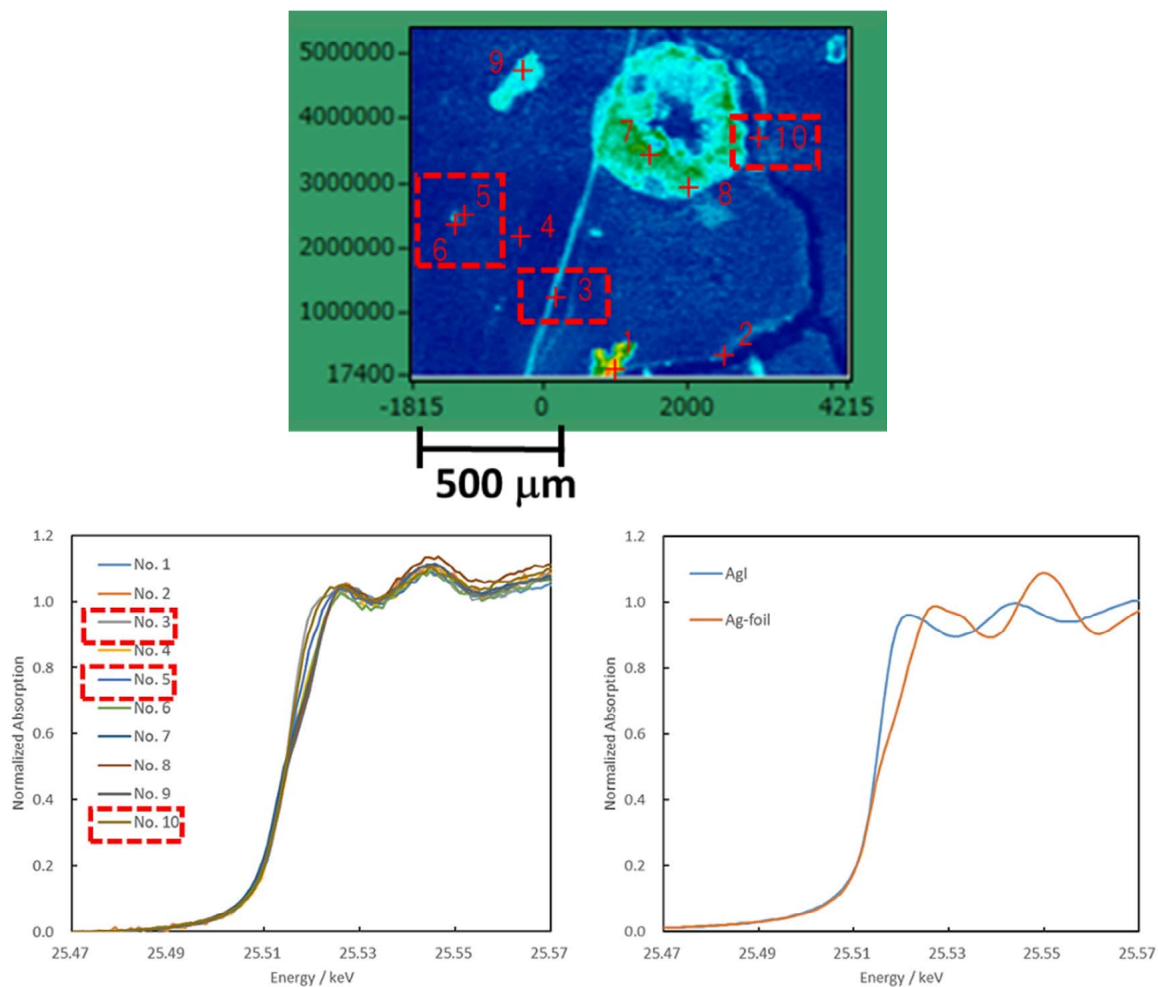
固化試料のグラフに記した凡例の番号は、図 3.2.2-5 のマッピング結果に記した XAFS 測定位置と対応している。

図 3.2.2-6 造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の I-K 吸収端の EXAFS 振動（左上）と EXAFS 動径構造関数（左下）及び標準試料の I-K 吸収端の EXAFS 振動（右上）と EXAFS 動径構造関数（右下）

次に、Ag-K 吸収端の XAFS 測定結果を図 3.2.2-7 に示した。図 3.2.2-7 には XANES 領域を拡大したスペクトルに加え、Ag のマッピング結果も同時に示している。マッピング図中において赤でマーキングした箇所が XAFS 測定を実施した試料位置で、マッピング図中の番号と XAFS スペクトルの凡例に記した番号が対応している。また、別途測定した標準試料の XAFS スペクトルも同時に示している。図に示すように、試料位置を変えて測定した XAFS スペクトルでは、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は試料位置による違いが見られた。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、Ag 箔では吸収端

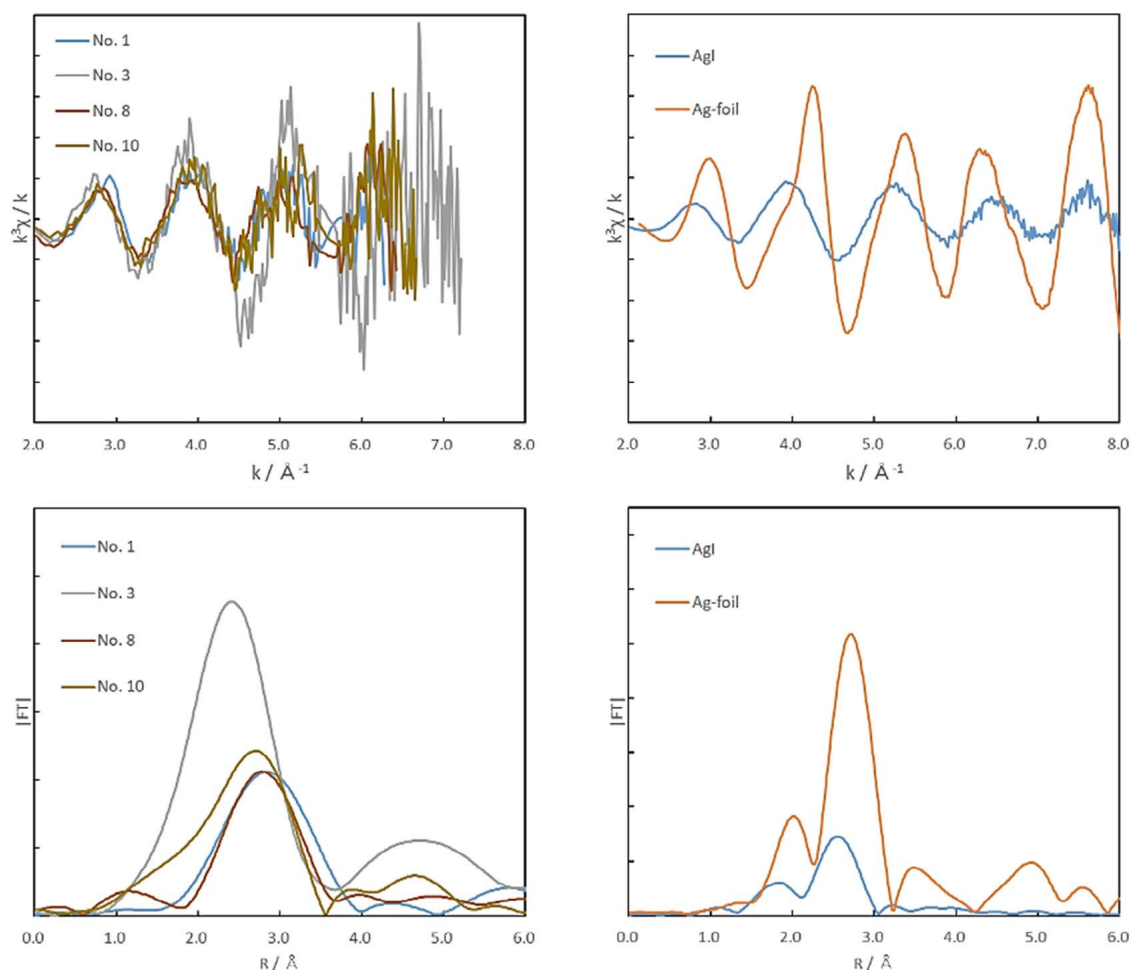
の立ち上がりにおいて肩を持つようなスペクトル形状も特徴的である。固化処理した試料の多くの位置では吸収の立ち上がりにおいて肩を持つようなスペクトル形状が確認され、吸収端のピークエネルギーも Ag 箔と近い。このことは、多くの場所において AgI は還元され、単体金属と似た化学状態をとっていることを示唆する。一方、図中で赤色の破線で囲んだ部分 (No. 3、No. 5、No. 10) においては吸収端のピーク位置がより低エネルギー側に観測され、スペクトル形状は AgI と似ている。これらの位置では Ag は化学状態は AgI と似た化学状態で存在していると考えられる。また、Ag が AgI と似た化学状態をとる場所は造粒した粒子が存在すると思われた部分や、他にも Ag が部分的に凝集している部分の中心からはやや離れた位置にあり、I が比較的多く分布しているという特徴がある。この結果は、Ag が強く凝集している部分では Ag が還元反応を受けることで空間的に固定されたような状態を取り、一方で I が分散している部分では AgI の状態で Ag が I と伴に分散していることを示唆している。

次に Ag の局所構造に関して考察することを目的に、XAFS 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 EXAFS 動径構造関数を得た。特徴的な試料位置での EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数を図 3.2.2-8 に示した。図 3.2.2-8 には別途測定、解析した標準試料の EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数も示している。解析を行った試料位置は図 3.2.2-7 の上図に記した No. 1、No. 3、No. 8、No. 10 の位置である。No. 1 はマッピング領域下部の Ag が強く凝集している場所の中心付近で、No. 8 は粒子が存在すると思われる部分のうち Ag が比較的少ない場所である。これらの位置では XANES 領域のスペクトル形状からは還元した単体金属に似た化学状態をとっていると予想される。また、No. 3 と No. 10 は造粒した粒子が存在すると思われた部分や Ag が部分的に凝集している部分からは離れた場所であり、XANES 領域のスペクトル形状からは AgI と似た状態で存在していると予想される場所である。いずれの場所でも EXAFS 振動では $k=6 \sim 8$ 程度の領域まで振動構造を確認できる。EXAFS 動径構造関数では $2 \sim 3 \text{ \AA}$ 付近にブロードなピークが見られるが場所によりピーク位置は異なっている。標準試料の EXAFS 動径構造関数では、AgI では $2.5 \text{ \AA}$ 付近にブロードなピークが見られ、これは I-Ag の結合に由来するものである。一方で、Ag 箔では AgI よりやや遠距離側にピークが見られ、これは Ag-Ag の結合に由来するものである。固化処理した試料の No. 1 と No. 8 では $2.5 \text{ \AA}$ よりやや遠距離側にピークが確認され、ピーク位置は Ag 箔でのピーク位置に非常に近い。No. 1 は特に強く Ag が凝集している場所であるが、ここでは EXAFS 動径構造関数のピーク位置が最も遠距離側に見られ、単体金属に非常によく似た局所構造をとっていることが示唆される。No. 8 は造粒した粒子が存在すると思われる場所であるが、粒子の中心からはやや離れており、No. 1 と比べると Ag の凝集は少なく I も分布している。この場所では No. 1 より若干近距離側に動径構造関数のピークが見られることから、AgI と似た成分が多少含まれていると予想される。これらの結果は、造粒した粒子が存在すると思われた部分や Ag が部分的に凝集している部分の特に中心付近では Ag が単体金属に近い状態で存在することを示しており、XANES 領域のスペクトル形状から予想された結果ともよく一致する。一方で、No. 3 や No. 10 では EXAFS 動径構造関数のピークはより近距離側に観測され、ピーク位置は標準試料の AgI に近い。これらの位置は Ag の存在が少なく I は比較的多く分散している場所であり、構造化学的な特徴からも Ag はやはり、XAFS 振動及び動径構造関数は両方の試料位置で標準試料の AgI と非常によく似ており、構造化学的特徴からも I の分散とともに Ag も AgI に近い状態で分散したことが示された。このことは I が固化体形成時に分散する過程で酸化状態がほとんど変化しない結果とも一致する。



中央上方のマッピング結果のグラフの番号は、左下部の XAFAS 測定結果の No. 1～No. 10 の番号と対応している。

図 3.2.2-7 造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の Ag の元素マッピングの結果（上）と特徴的な位置での Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル（下左）及び標準試料の Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル（下右）



固化試料のグラフに記した凡例の番号は、図 3.2.2-7 のマッピング結果に記した XAFS 測定位置と対応している。

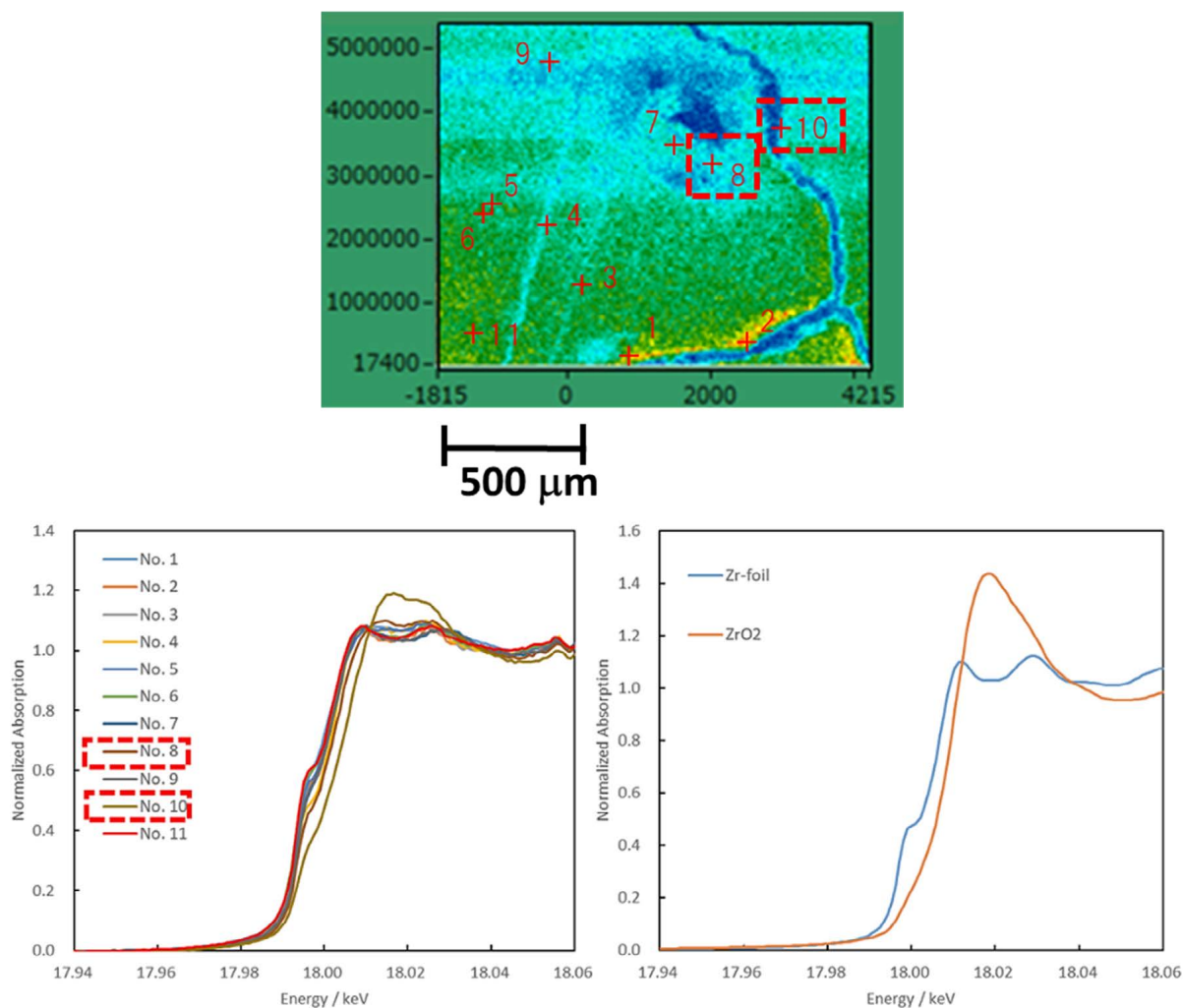
図 3.2.2-8 造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の Ag-K 吸収端の EXAFS 振動（左上）と EXAFS 動径構造関数（左下）及び標準試料の Ag-K 吸収端の EXAFS 振動（右上）と EXAFS 動径構造関数（右下）

次に、Zr-K 吸収端の XAFS 測定結果を図 3.2.2-9 に示した。図 3.2.2-9 には XANES 領域を拡大したスペクトルに加え、Zr のマッピング結果も同時に示している。マッピング図中において赤でマーキングした箇所が XAFS 測定を実施した試料位置で、マッピング図中の番号と XAFS スペクトルの凡例に記した番号が対応している。また、別途測定した標準試料の XAFS スペクトルも同時に示している。図に示すように、試料位置を変えて測定した XAFS スペクトルでは、多くの位置でスペクトル形状がよく似ていた。これらは、標準試料として測定した Zr 箔のスペクトル形状とよく似ており、多くの場所で Zr は単体金属として存在していることを示唆する。Zr は固化処理の母材として用いたもので、AgI の添加量は 10 wt% と少なく、一部が AgI と反応したとしても、固化試料中の Zr の大部分は単体金属として残る。また、硬 X 線による蛍光分析では X 線の透過性が高く、スペクトルは試料表面から深さ方向に数百 μm までの化学状態が反映される。したがって、Zr が AgI と反応することで異なる化学状態に変化したとしても、観測されるスペクトルは単体 Zr とよく似た形状となることは十分に予想し得ることで

ある。一方で、試料位置の No. 8 と No. 10 では他のものとははっきりと異なるスペクトル形状が観測された。ここでは吸収端の立ち上がり位置とピーク位置が高エネルギー側に明確にシフトしており、その特徴は標準試料として測定した ZrO_2 と似る。したがって、これらの位置では Zr の一部が酸化されていると予想される。No. 8 は Ag の XAFS 測定の結果から、Ag の還元が示唆された場所であり、造粒した粒子が存在すると思われる部分と母材の境界に近い場所でもある。また、No. 10 は Ag の XAFS 測定の結果からは Ag が比較的還元されていない部分ではあるが、XANES と EXAFS とともに No. 3 と比較すると明らかに Ag 箔に近い方向に変化しており、還元された Ag も含まれていると考えられる。また、No. 10 は固化処理時に形成したと思われるひび割れの淵の部分であり、そのスペクトルは他の場所より母材の表面近傍の情報を多く含むと考えられる。また、Zr の XAFS 測定については、I も Ag も分布していない場所 (No. 11) についても測定を実施した。その結果、吸収端の立ち上がり位置、ピーク位置ともに他の場所よりもわずかに低エネルギー側に観測され、より単体金属に近い状態であることが示された。この結果は、No. 1～No. 10 で Zr 箔と似たスペクトル形状が観測された場所においても、わずかに酸化された成分を含むことを示唆する。また、I はすべての場所で AgI と近い化学状態である一方、Ag は多くの場所で還元されていることが示されている。これらの結果から、Zr の酸化反応は Ag との反応により起こっていると考えられる。

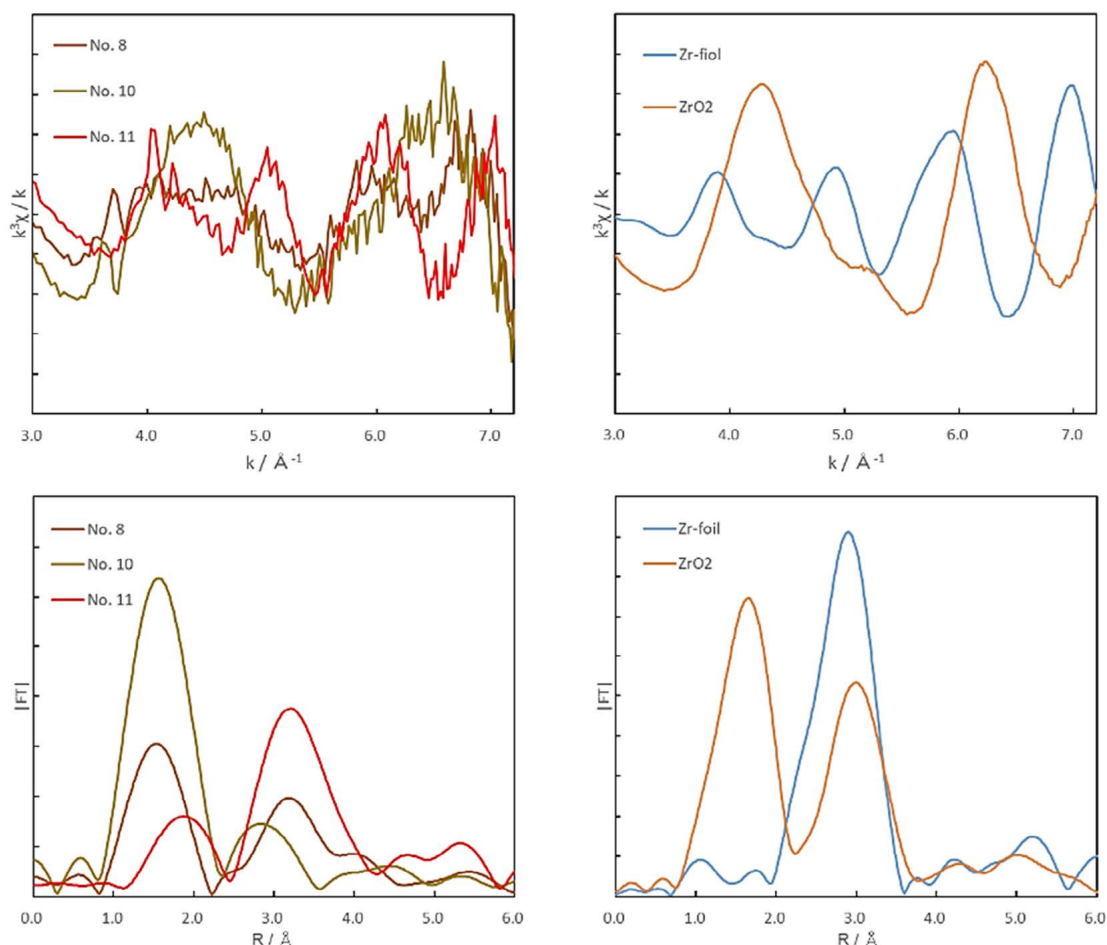
次に、Zr についても局所構造に関して考察することを目的に、XAFS スペクトルから EXAFS 振動成分のみを抽出し、それをフーリエ変換することで EXAFS 動径構造関数を得た。特徴的な試料位置での EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数を図 3.2.2-10 に示した。図 3.2.2-10 には別途測定、解析した標準試料の EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数も示している。解析を行った試料位置は図 3.2.2-9 の上図に記した No. 8、No. 10、No. 11 の位置である。いずれの場所でも EXAFS 振動では $k=7$ 程度の領域まで振動構造を確認でき、振動構造は試料位置によって大きく異なる。EXAFS 動径構造関数では $1\sim 2 \text{ \AA}$ 付近と $3 \text{ \AA}$ 付近に 2 種類のピークが観測され、動径構造関数も試料位置によって大きく異なる。動径構造関数では No. 8 で $1\sim 2 \text{ \AA}$ 付近のピークが特に大きく、No. 11 では $3 \text{ \AA}$ 付近のピークが大きい。標準試料の EXAFS 動径構造関数では、Zr 箔では $3 \text{ \AA}$ 付近にのみピークが見られ、これは Zr-Zr の結合に由来するものである。一方で、 ZrO_2 では $1\sim 2 \text{ \AA}$ 付近と $3 \text{ \AA}$ 付近に 2 種類のピークが明確に観測され、 $1\sim 2 \text{ \AA}$ 付近のピークは Zr-O の結合に由来するもので、 $3 \text{ \AA}$ 付近のピークは酸素で架橋された Zr-Zr の相関に由来するものである。No. 11 が Zr 箔と最もよく似た構造をとっている。この場所は I も Ag も分布せず、母材の Zr が単体金属としてそのまま存在すると考えられる場所であり、EXAFS で検討した局所構造の情報もこのことと整合する。一方で、No. 8 と No. 10 は XANES の結果から Zr の明確な酸化が示された場所であり、酸化することで ZrO_2 とよく似た化合物に変化していると考えられる。

以上の結果から、造粒した AgI と金属 Zr を混合して HIP 法で固化処理した試料では、I は化学状態が変化せず、AgI として試料中に広範囲に拡散することが明らかとなった。一方、Ag は 1 箇所に凝集して存在する傾向があり、凝集している部分の多くで Ag は還元され単体金属に近い状態となっていることが分かった。また、AgI が存在する部分では Zr が酸化されていることも明らかとなり、Ag の還元反応は Zr との反応により起こっていることが示唆された。これらの結果は、Ag は母材と反応することで拡散性が低い化合物に変化する、または母材に固定化されるため、凝集して存在するものと推測される。



中央上方のマッピング結果のグラフの番号は、左下部の XAFAS 測定結果の No. 1～No. 10 の番号と対応している。

図 3.2.2-9 造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の Zr の元素マッピングの結果（上）と特徴的な位置での Zr-K 吸収端の XAFS スペクトル（下左）及び標準試料の Zr-K 吸収端の XAFS スペクトル（下右）



固化試料のグラフに記した凡例の番号は、図 3.2.2-9 のマッピング結果に記した XAFS 測定位置と対応している。

図 3.2.2-10 造粒した AgI と Zr を HIP 固化した試料の Zr-K 吸収端の EXAFS 振動（左上）と EXAFS 動径構造関数（左下）及び標準試料の Zr-K 吸収端の EXAFS 振動（右上）と EXAFS 動径構造関数（右下）

次に、造粒した AgI を SUS と混合して HIP 法にて固化処理した試料についての検討を行った。元素マッピングの結果を図 3.2.2-11 に示した。蛍光 X 線は I-K α 、Ag-K α 、Fe-K α を計測している。実体顕微鏡での観察において造粒した AgI の粒子が存在すると思われる部分の周辺について元素マッピングを行った結果、I ではマッピングした領域全体に広く I が分布しているものの、Zr を母材として固化した場合とは異なり、その多くは粒子が存在していたと思われる場所に集まっている様子が確認できる。一方で Ag では、粒子が存在していたと思われ、I が多く存在している場所には少なく、その周囲の狭い領域に局所的に凝集している。すなわち、Zr を母材とした場合と同様に I は分散し Ag が凝集する傾向はあるものの、SUS を母材とした方が造粒した粒子が存在した部分にその多くが留まるという違いがある。

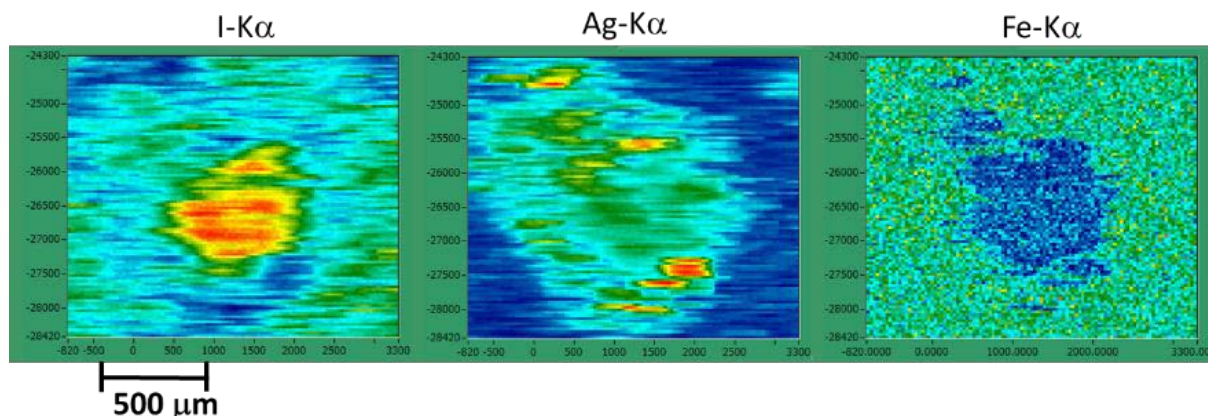


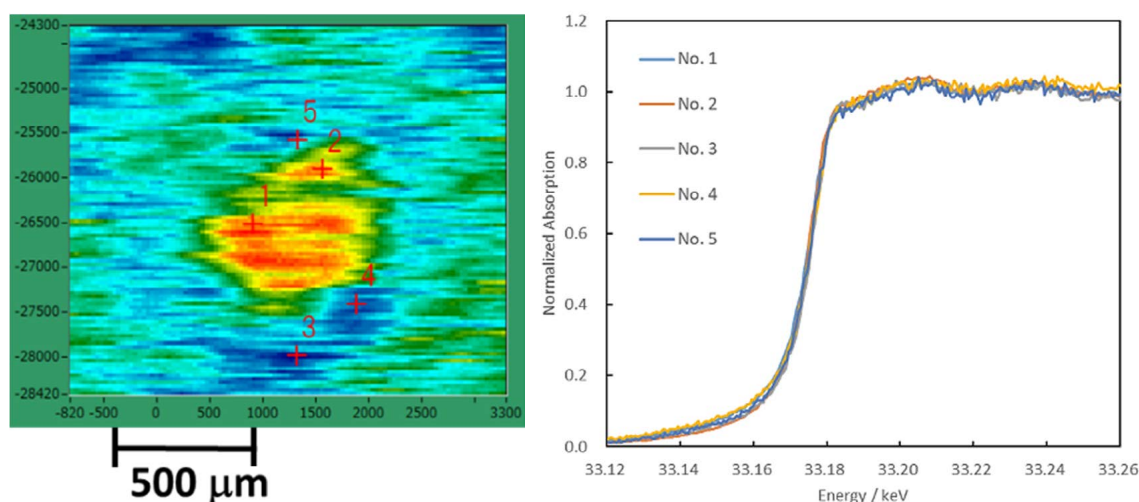
図 3.2.2-11 造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の I (左)、Ag (中)、Fe (右) の元素マッピングの結果

そこで、この試料についても特徴的な分布が見られた位置に X 線を照射し、I 及び Ag の K 吸収端の XAFS 測定を行った。図 3.2.2-12 に、I-K 吸収端の XAFS 測定結果を XANES 領域を拡大して示した。図 3.2.2-12 には I のマッピング結果も同時に示している。マッピング図中において赤でマーキングした箇所が XAFS 測定を実施した試料位置で、マッピング図中の番号と XAFS スペクトルの凡例に記した番号が対応している。測定した試料位置は No. 1 と No. 2 は I が多く存在する場所であり、この位置には Ag は凝集していない。No. 3、No. 4、No. 5 は Ag が強く凝集している部分で、I の存在量は少ない。図に示すように、これらの位置で I-K 吸収端の XAFS スペクトルを測定しても、そのスペクトル形状はすべて非常によく似ていた。このことは、どのサンプル位置においても I の化学状態は非常によく似ていることを示している。また、図 3.2.2-5 に示した標準試料の測定結果と比較すると、そのスペクトル形状は AgI と非常によく似ている。このことは、Zr を母材とした時と同様、固化体を形成する過程で I は酸化などを受けずそのままの化学状態で存在することを示している。また、図 3.2.2-13 には特徴的な試料位置での EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数を示した。解析を行った試料位置は図 3.2.2-12 の上図に記した No. 1 と No. 5 の位置である。EXAFS 振動では $k=6\sim7$ 程度の領域まで振動構造を確認できる。EXAFS 動径構造関数では $2.5 \text{ \AA}$ 付近にブロードなピークが見られる。この特徴は図 3.2.2-6 に示した標準試料の AgI の特徴とよく似ており、構造化学的な特徴からもやはり、I は AgI と似た状態で存在していると考えられる。

図 3.2.2-14 には Ag-K 吸収端の XAFS 測定結果を同様に示した。この図に示すように、Ag の XAFS スペクトルは測定した試料位置によってその形状に違いが見られた。その変化の仕方は Zr を母材とした場合とよく似ていて、図 3.2.2-7 に示した標準試料の測定結果との比較から、No. 1、と No. 2 では AgI と似た化学状態をとり、No. 3、No. 4、No. 5 では Ag が還元され単体金属と似た化学状態をとっていると考えられる。すなわち、母材に Zr を用いた時と同様、Ag が凝集している部分では Ag は還元され、I と共存している部分では、AgI のまま分散していると考えられる。図 3.2.2-15 には特徴的な試料位置での EXAFS 振動と EXAFS 動径構造関数を示した。解析を行った試料位置は図 3.2.2-14 の上図に記した No. 1 と No. 5 の位置であり、それぞれ Ag が凝集せず I が多く存在する部位置と Ag が強く凝集し I は少ない位置である。EXAFS 振動では $k=7\sim8$ 程度の領域まで振動構造を確認できる。EXAFS 動径構造関数では No. 1 では 2.5 付近に $\text{\AA}$ 付近に 1 つのピークが見られ、ピーク位置は図 3.2.2-8 に示した標準試料の AgI のピーク位置に非常に近い。一方

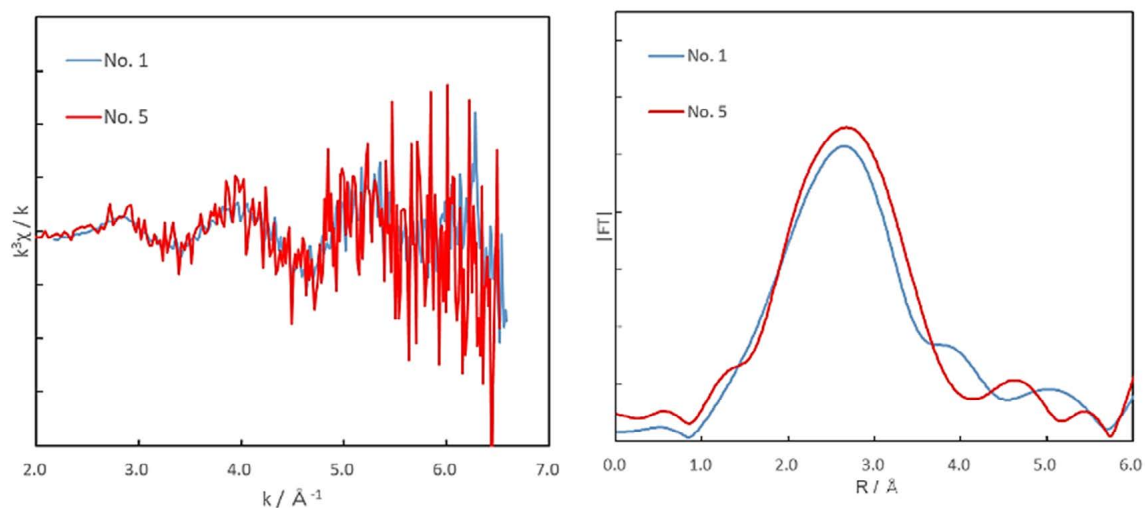
で、No. 5 では EXAFS 振動の形状は No. 1 と明確に異なり、EXAFS 動径構造関数では No. 1 よりやや遠距離側にピークが現れる。この特徴は図 3. 2. 2-8 に示した標準試料の Ag 箔の特徴とよく似ている。したがって、構造化化学的な特徴からも、Ag が凝集している部分では Ag は還元され単体金属に近い状態をとり、I と共存している部分では、AgI のまま分散していると考えられる。

以上のように、SUS を母材として固化した場合においても、I は化学状態が変化せず、AgI として存在することが明らかとなった。一方、Ag は局所的に凝集して存在する傾向があり、凝集している部分の多くで Ag は還元され単体金属に近い状態となり、I と共存する部分においては AgI のまま存在することが分かった。これらの特徴は Zr を母材とした場合と同様であるが、I が分散する様子については明確な違いが見られた。Zr を母材とした場合には、造粒した粒子が存在していたと思われる部分に I は少なく試料全体に広く分散するが、SUS を母材とした場合には、造粒した粒子が存在していたと思われる部分に多くの I が留まっている。両者とも I の化学状態に変化は生じず AgI の状態のまま存在することを考慮すると、試料中で I が拡散する化学的なメカニズムは同様であると考えられる。一方で、実体顕微鏡での観察や元素マッピングの結果では、Zr を母材とした場合には固化体形成の際に生じたと思われるひび割れや傷が明確に確認され、一部ではこれに沿うように AgI が拡散している様子が確認されている。これらのことから、今回測定した SUS を母材とした試料ではひび割れ等が生じなかったことが多くの I が特定の場所に留まる要因であると考えられ、これが核種の溶出挙動にも大きな影響を与えらるる。



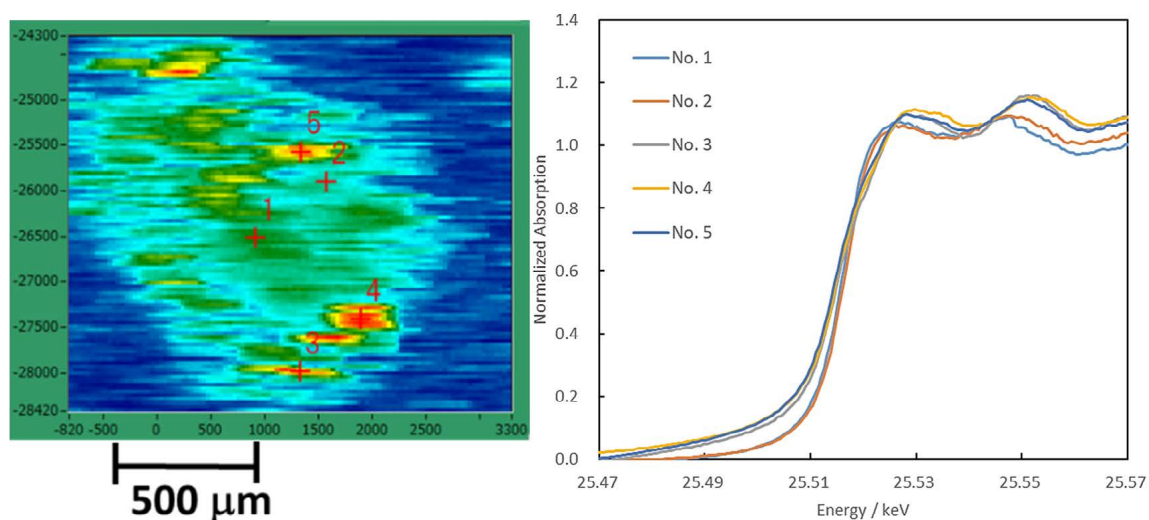
左側のマッピング結果のグラフの番号は、右側の XAFS 測定結果の No. 1～No. 5 の番号と対応している。

図 3. 2. 2-12 造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の I の元素マッピングの結果（左）と特徴的な位置での I-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）



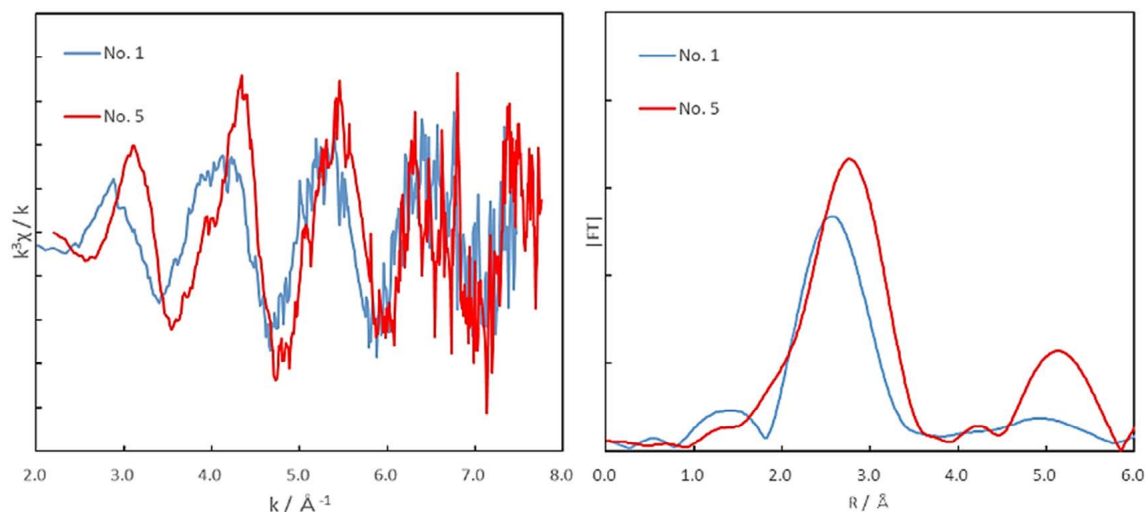
固化試料のグラフに記した凡例の番号は、図 3.2.2-12 のマッピング結果に記した XAFS 測定位置と対応している。

図 3.2.2-13 造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の I-K 吸収端の EXAFS 振動（左）と EXAFS 動径構造関数（右）



左側のマッピング結果のグラフの番号は、右側の XAFAS 測定結果の No. 1～No. 5 の番号と対応している。

図 3.2.2-14 造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の Ag の元素マッピングの結果（左）と特徴的な位置での Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）



固化試料のグラフに記した凡例の番号は、図 3.2.2-14 のマッピング結果に記した XAFS 測定位置と対応している。

図 3.2.2-15 造粒した AgI と SUS を HIP 固化した試料の Ag-K 吸収端の EXAFS 振動（左）と EXAFS 動径構造関数（右）

次に、粉末状の AgI を SUS と混合して HIP 法にて固化処理した試料についての検討を行った。元素マッピングの結果を図 3.2.2-16 に示した。蛍光 X 線は I-K α 、Ag-K α 、Fe-K α を計測している。実体顕微鏡での観察において特徴だった形状は確認できなかったため、試料の中心付近についてマッピングを行っている。その結果、I ではマッピングした領域全体に広く I が分布していることが分かった。また、Ag も測定範囲全域に広く分布している。これらは、装填した AgI が粉末状であり、固化前の状態で既に広く分散していたことが一因として考えられる。また、後述するように、粉末状の AgI を SPS 法で固化した試料ではこれよりも明らかに I、Ag とともに偏在しており、母材と AgI が固化処理の過程でよく混合した可能性もある。また、I の分布と比較すると Ag の方が局在する傾向が見られる。このことから、粉末状で装填した場合での Ag の一部が母材と反応することで固定化されている可能性がある。

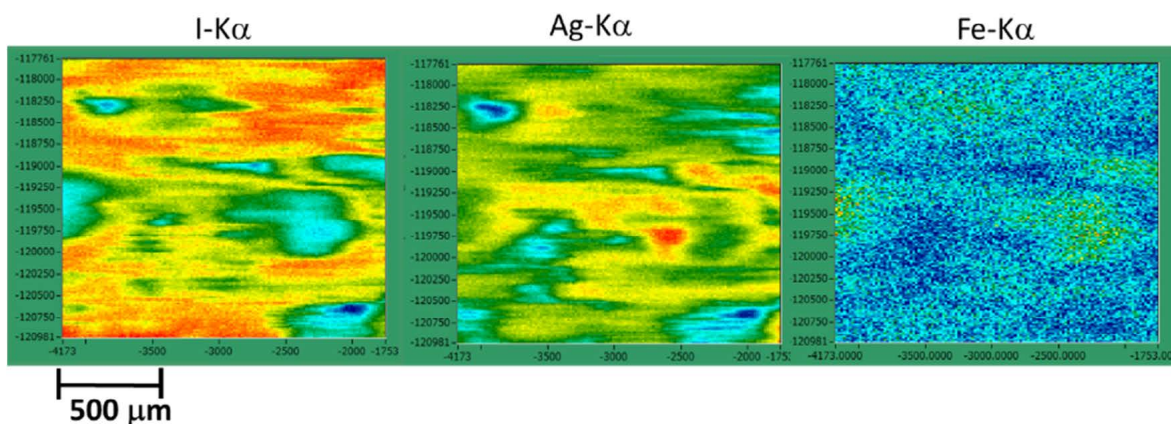
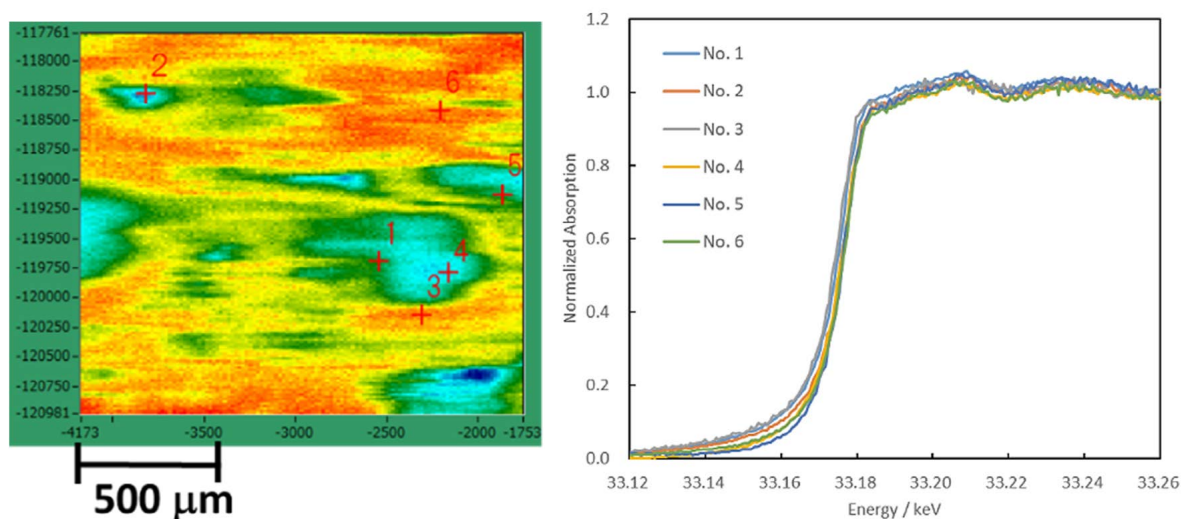


図 3.2.2-16 粉末状の AgI と SUS を HIP 固化した試料の I（左）、Ag（中）、Fe（右）の元素マッピングの結果

そこで、この試料についても、特徴的な分布が見られた試料位置にて I 及び Ag の K 吸収端の XAFS 測定を行った。図 3.2.2-17 に、I-K 吸収端の XAFS 測定結果の XANES 領域を拡大して示した。図 3.2.2-17 には I のマッピング結果も同時に示している。マッピング図中において赤でマーキングした箇所が XAFS 測定を実施した試料位置で、マッピング図中の番号と XAFS スペクトルの凡例に記した番号が対応している。測定した試料位置は、No. 1 と No. 5 は Ag が比較的局在しており、No. 3 と No. 6 は I が比較的多い部分、No. 4 は Ag が存在するが I の分布は少ない部分で、No. 2 は I、Ag とともに少ない部分である。図に示すように、I-K 吸収端の XAFS スペクトル形状は試料位置による違いは見られない。また、標準試料の結果と比較すると、スペクトル形状は AgI と非常によく似ている。この結果から、AgI を粉末状で装填した場合の I は化学状態が変化せず AgI とよく似た状態で分散していることが分かる。一方で、図 3.2.2-18 に示した Ag-K 吸収端の XAFS では、試料位置 No. 4 でのみスペクトル形状に明確な違いが見られた。標準試料の結果との比較から、No. 4 では Ag は還元され単体金属に近い状態で存在し、その他の場所では AgI と似た状態で存在していることが分かる。なお、No. 4 は I の分布が非常に少ない場所である。また、No. 4 以外での試料位置での Ag の化学状態を確認するため、図 3.2.2-19 に測定した中で最も酸化的であり AgI と近いスペクトル形状であった No. 5 のスペクトルを標準試料のスペクトルと重ねて示した。その結果、測定した中で最も AgI に近い形状を示す No. 5 においても、標準試料の AgI のスペクトルと比べると吸収端のピーク位置が高エネルギー側にシフトしていることが分かる。この結果から、試料全域にわたって Ag の一部は還元されているものの、I を伴って分散している部分においては AgI に近い成分が多く観測されたものと考えられる。



左側のマッピング結果のグラフの番号は、右側の XAFS 測定結果の No. 1～No. 5 の番号と対応している。

図 3.2.2-17 粉末状の AgI と SUS を HIP 固化した試料の I の元素マッピングの結果（左）と特徴的な位置での I-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）

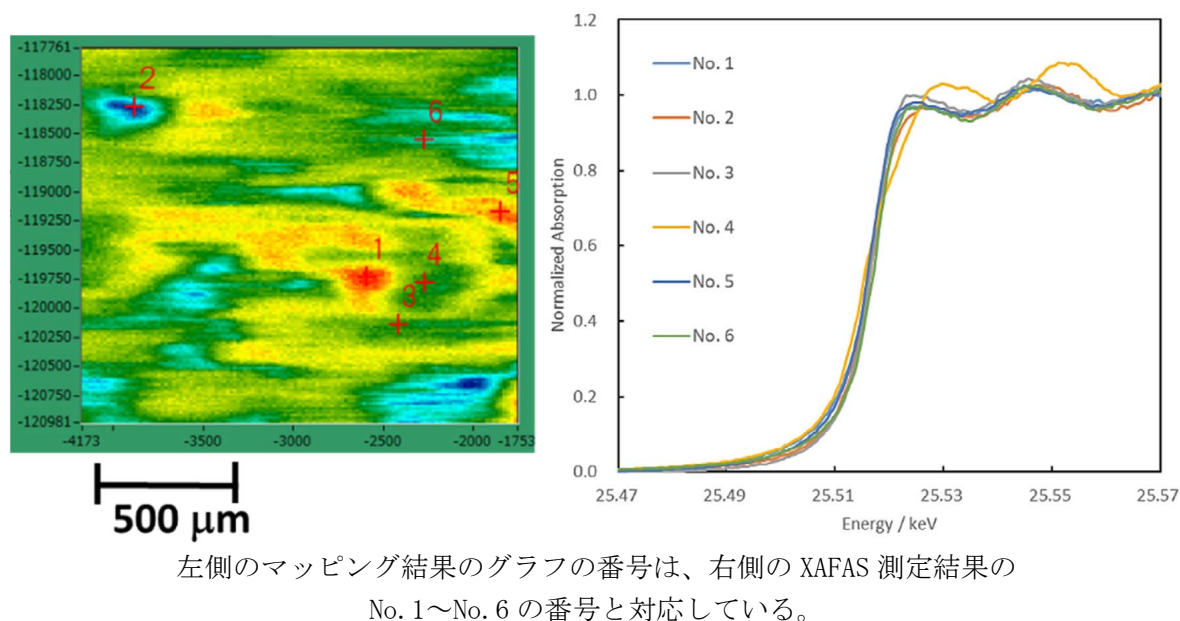


図 3.2.2-18 粉末状の AgI と SUS を HIP 固化した試料の Ag の元素マッピングの結果（左）と特徴的な位置での Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）

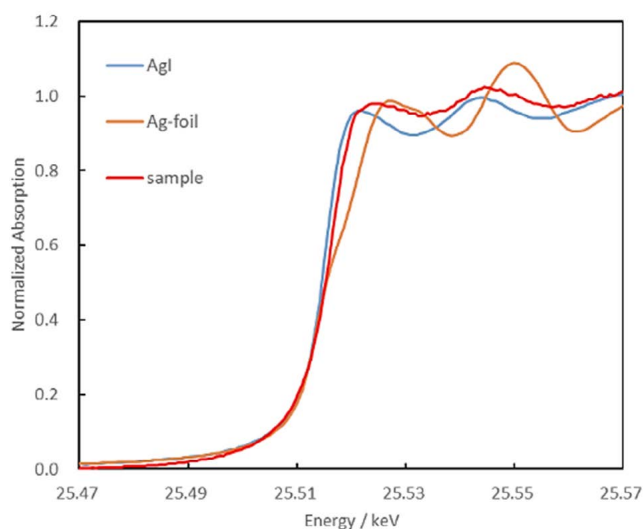


図 3.2.2-19 図 3.2.2-18 に示した No. 5 のスペクトルと、標準試料として測定した AgI と Ag 箔の Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル

次に、粉末状の AgI を SUS と混合して SPS 法にて固化処理した試料についての検討を行った。元素マッピングの結果を図 3.2.2-20 に示した。蛍光 X 線は I-K α 、Ag-K α 、Fe-K α を計測している。この試料については、実体顕微鏡での観察において AgI の塊と思われるものが観測されたため、その付近を中心にマッピングを行った。I についてはやはりマッピングした領域全体に広く I が分布している。しかし、HIP 法で固化した場合は特徴的な形状や分布は確認できず、測定範囲全体に滲むように分布していたが、この試料では HIP 法の場合よりは明らかに I が局在している。I が局在している塊の大きさは、造粒した粒子を装填した場合は明らかに小さい。これらのことから、SPS 法では装

填した粉末試料がそのままの形状に近い状態で存在しているのに対し、HIP 法で粉末 AgI を固化した試料では、固化処理の過程で熔融する、または流動することによってよく混ざり合った可能性がある。このように、固化方法や条件などが、核種の閉じ込め特性や溶出挙動に大きく影響する可能性がある。また、この試料でも、I が多く存在する場所に Ag は少なく、Ag は I よりも強く局在している。

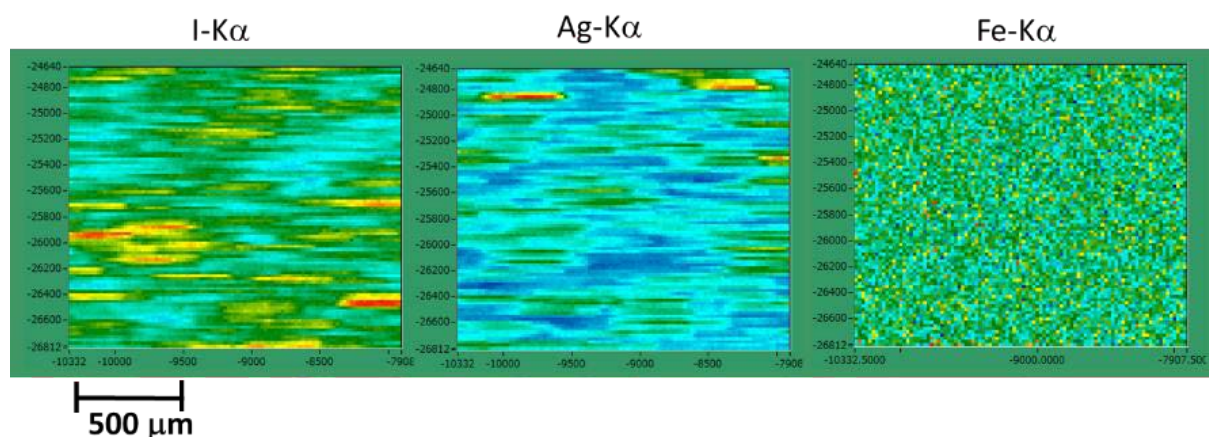
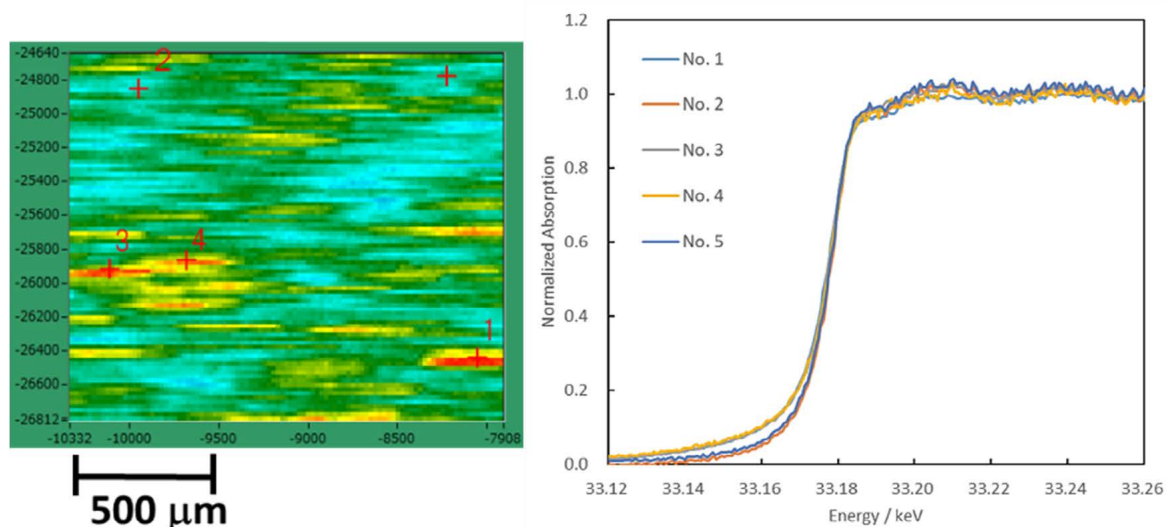


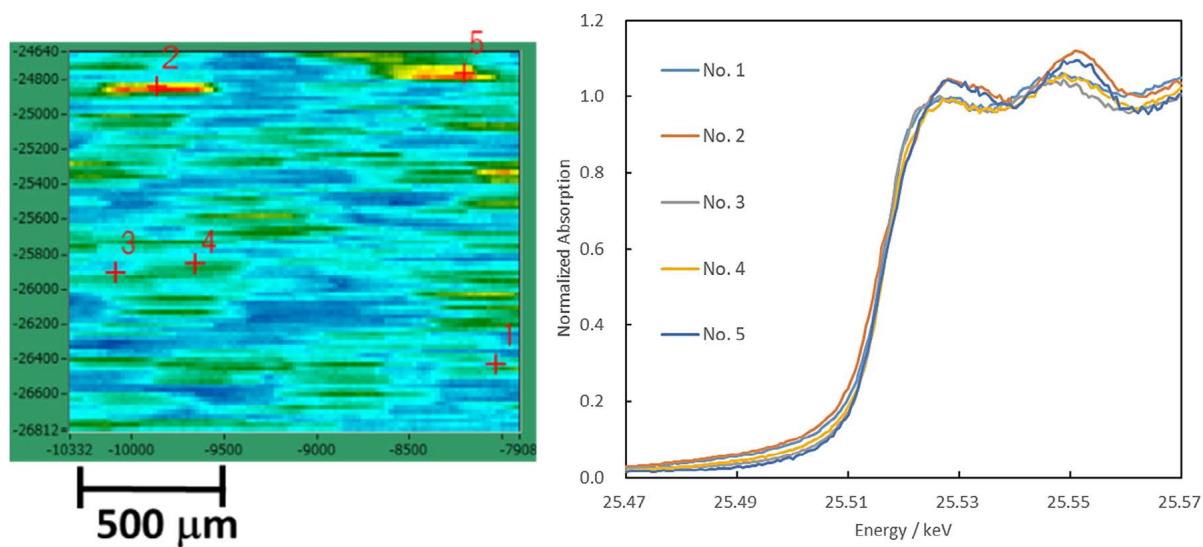
図 3.2.2-20 粉末状の AgI と SUS を SPS 固化した試料の I (左)、Ag (中)、Fe (右) の元素マッピングの結果

そこで、この試料についても、特徴的な分布が見られた試料位置にて I 及び Ag の K 吸収端の XAFS 測定を行った。図 3.2.2-21 に、I-K 吸収端の XAFS 測定結果を XANES 領域を拡大して示した。図 3.2.2-21 には I のマッピング結果も同時に示している。マッピング図中において赤でマーキングした箇所が XAFS 測定を実施した試料位置で、マッピング図中の番号と XAFS スペクトルの凡例に記した番号が対応している。測定した試料位置は、No. 1、No. 3、No. 4 は I が偏在している場所で Ag も同時に存在している。No. 2 と No. 5 では Ag が局在し、I は少ない。図に示すように、I-K 吸収端の XAFS スペクトル形状は試料位置による違いは見られない。また、標準試料の結果と比較すると、スペクトル形状は AgI と非常によく似ている。この結果から、AgI を粉末状で装填し SPS 法で固化した場合も I は化学状態が変化せず AgI とよく似た状態で存在していることが分かる。一方で、図 3.2.2-22 に示した Ag-K 吸収端の XAFS では、試料位置によりスペクトル形状が異なる。標準試料の結果との比較から、No. 1、No. 3、No. 4 では AgI に似た化学状態をとっており、No. 2、No. 5 では Ag は還元され単体金属に近い状態で存在している。No. 1、No. 3、No. 4 は I 多く存在する場所であり、これまで考察してきた I を伴って分散している Ag は AgI に似た化学状態をとるということと一致する。一方で Ag が還元された状態をとっている No. 2、No. 5 は Ag が強く凝集している部分であり、母材と反応することで単体金属に近い状態になり固定化されているという、これまでの考察と一致する。



左側のマッピング結果のグラフの番号は、右側の XAFAS 測定結果の
No. 1～No. 5 の番号と対応している。

図 3. 2. 2-21 粉末状の AgI と SUS を SPS 固化した試料の I の元素マッピングの結果（左）と特徴的な位置での I-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）



左側のマッピング結果のグラフの番号は、右側の XAFAS 測定結果の
No. 1～No. 5 の番号と対応している。

図 3. 2. 2-22 粉末状の AgI と SUS を SPS 固化した試料の Ag の元素マッピングの結果（左）と特徴的な位置での Ag-K 吸収端の XAFS スペクトル（右）

※ まとめ

- ・令和 3 年度から令和 5 年度にかけて得られた成果を基に、SPS 及び HIP により作製したハイブリッド固化体を比較し、工業的施行性及び固化体性能の観点から知見をまとめた。
- ・HIP 固化処理では、金属カプセル中でハイブリッド固化することで、揮発性核種の放出を抑制しつつ、固化体の緻密化（減容化）が可能である。高い残留圧縮応力が生じることで、1 次固化体の保持性能を高めるために有効で、非常に頑強な閉じ込め性能を示した。
- ・SPS 固化処理では、迅速かつ低温での固化体合成が可能である。マトリクス材料を選定することで固化における揮発性核種の放出を抑制することができ、マトリクスに Al を用いれば 500 °C でも頑強なハイブリッド固化体の合成が可能であることが分かった。また、固化体の作製が簡便で、短時間で多くの試料を作製できる特徴を活かし、SPS でマテリアルを探索したのちに、選定したものについて HIP 固化を実施してその健全性を確かめるといふ材料探索が有効であることが示された。
- ・SPring-8 内の原子力機構専用ビームライン BL22XU において、KB ミラーで集光したマイクロビームを利用することで、高い空間分解能で固化処理した試料中の各元素の分布と化学状態、局所構造との関連を検討した。その結果、AgI を廃棄体として装填した場合に、I はその化学状態や構造に変化が生じず、広く分散することや、Ag は I を伴って分散する場合には AgI と似た状態をとるが、一部は母材と反応することで還元し、単体金属に近い状態をとることなどを明らかにした。また、Ag が母材と反応して固定化されることが Ag が強く凝集する要因となっていることが示された。
- ・化学的挙動は母材の種類や固化方法が異なっても同じであるが、固化時に生じるひび割れや、装填する物質の形状、固化処理過程における混合状態など物理的な要因によって、核種の分布状態は大きく異なる。また、このような現象は元素の溶出挙動に大きく影響し、固化試料の安全性評価や固化処理方法の開発、条件最適化などにおける非常に有益な情報であることが示された。
- ・後段の第一原理計算では、ヨウ素酸アパタイトの方がヨウ素アパタイトより安定であることが示唆されている。両者のアパタイトを作り分け、固化体内の I の EXAFS 領域までの解析による化学状態の把握、I 溶出性、溶出時の I の化学形態などを詳細に検討することで、困難なアニオン性の I の固化技術の開発につながる。
- ・顕微 XAFS は極めて強力なツールであるのみならず、設置されている原子力機構占有ビームライン SPring-8 BL22XU では核燃料を用いることができる。今後、ハイブリッド固化体の概念を高度化し、U 入り模擬燃料デブリ等をハイブリッド固化する際には、1 次固化体としての燃料デブリの分布と、そこに含まれる U の電子状態との相関が分かれば、更にデブリの廃棄化した試料の健全性の評価に資する情報が得られると期待される。

3.3 固化体計算と溶出モデルの検討（東京工業大学）【令和3年度～令和5年度】

3.3.1 計算科学を用いた1次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明

【令和3年度～令和5年度】

【令和4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を金属で固めこむことを想定して、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。これらは令和4年度に放射光XAFS実験やXRDにより確かめられた。

令和4年度は、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年度並びに令和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。

【令和5年度実施内容及び成果】

令和5年度は、令和4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、特にヨウ素アパタイトマトリクスと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。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I系アパタイト1次固化体の基礎的電子状態を理解するとともに、固化体からのIの脱離のしやすさをI欠陥生成エンタルピーとして評価した。I系アパタイト中におけるIは、酸化雰囲気中で抜けやすく、ヨウ素アパタイト（I-CaHAP）よりもヨウ素酸アパタイト（IO-CaHAP）の方が、Iが脱離しやすいことが分かった。相互作用、界面での化学反応に関する知見を拡充しながら、長期安定性や安全評価に資する物性等の計算機科学による知見の取得を試みた。

本項における理論計算は、第一原理DFT計算によって実施した。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、擬ポテンシャルと平面波基底を用いた非経験的量子MD計算プログラム）を用いたProjector Augmented wave（PAW：全電子計算）法^[14]により実施し、交換相関汎関数には、Perdew、Burke、Ernzerhof（PBE）により提案された一般化勾配近似（Generalized Gradient Approximation：以下、GGAと略記。）を用いた^[15]。その際の平面波展開のカットオフエネルギーは550 eVとし、積分におけるk点数は、逆格子空間で、概ね $0.25/2\pi \text{ \AA}^{-1}$ 以下となるようにMonkhorst-Packグリッドで設定した。各計算におけるモデルについては、令和4年度までの報告書を参照されたい^{[4][7]}。なお、本稿における局所部分状態密度、COHP、欠陥生成エンタルピーはエネルギーパラメータである。

次に、結果と考察について述べる。令和3、4年度に、既往のI化合物に関する第一原理DFT計算に関する論文を基に、計算条件等を検討し、一般的なDFTにより十分な精度で物

性値を評価できることを確認している。したがって、令和5年度においても、同様の計算手法により、1次固化体の電子状態及び構造特性に関する計算検討を継続した。

1次固化体として検討しているI系アパタイトの電子状態及び構造特性をDFT計算により評価・解析した。計算した系は、アパタイトに含有するOH基2つがともにIになったヨウ素アパタイト (I-CaHAP) 及びOI基になったヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) を検討した。それらの構造最適化した単位格子構造を図3.3.1-1に示す。

まず、基礎的電子状態の評価として、それぞれの系の状態密度 (Density Of States : 以下、DOS と略記。) を計算した。その結果を図3.3.1-1に示す。比較対象として、一般的なヒドロキシアパタイト (CaHAP) の計算も実施した。IO-CaHAP 及び I-CaHAP のDOSには、フェルミレベル (E_F) 近傍にI由来の状態が現れ、不純物準位のような状態を形成している。 E_F 近傍の準位は、反応に関与することから、これらの電子状態を構成するI、OI及びOH基の局所部分状態密度 (Local Partial Density Of States : 以下、LPDOS と略記。) を評価し、解析した。その結果を図3.3.1-2に示す。図より、CaHAP中のOH基は、H-1sとO-2pzが相互作用 (σ)、IO-CaHAPのI-Oは、 E_F 近傍でO-2pzとI-5pzが相互作用 (σ)、I-CaHAPは、 E_F 近傍で2つのIのI-5pzが相互作用 (σ) していることが分かる。 E_F 近傍に準位を形成するこれらの相互作用の結合性は、Iの系からの脱離のしやすさに影響を及ぼすと考えられるため、Crystal Overlap Hamiltonian Population (COHP) を計算し、結合性評価を行った。その結果を図3.3.1-3に示す。その結果、Ca-x間にはイオン結合性、x1-x2間には共有結合性を帯びることが分かった。更に、IO-CaHAPは、 E_F 近傍に反結合性成分 (pz軌道 σ^*) の準位が形成されるため電子は抜けやすいと考えられる。したがって、Iは、系から脱離しやすいと言える。I-CaHAPは、 E_F 近傍に反結合性成分 (pz軌道 σ^*) を形成し、電子は抜けやすいが、IOほどではない結果となっている。したがって、Iは比較的系から脱離しやすいが、その定性的な脱離度は、IO-CaHAPよりは小さいと考えられる。

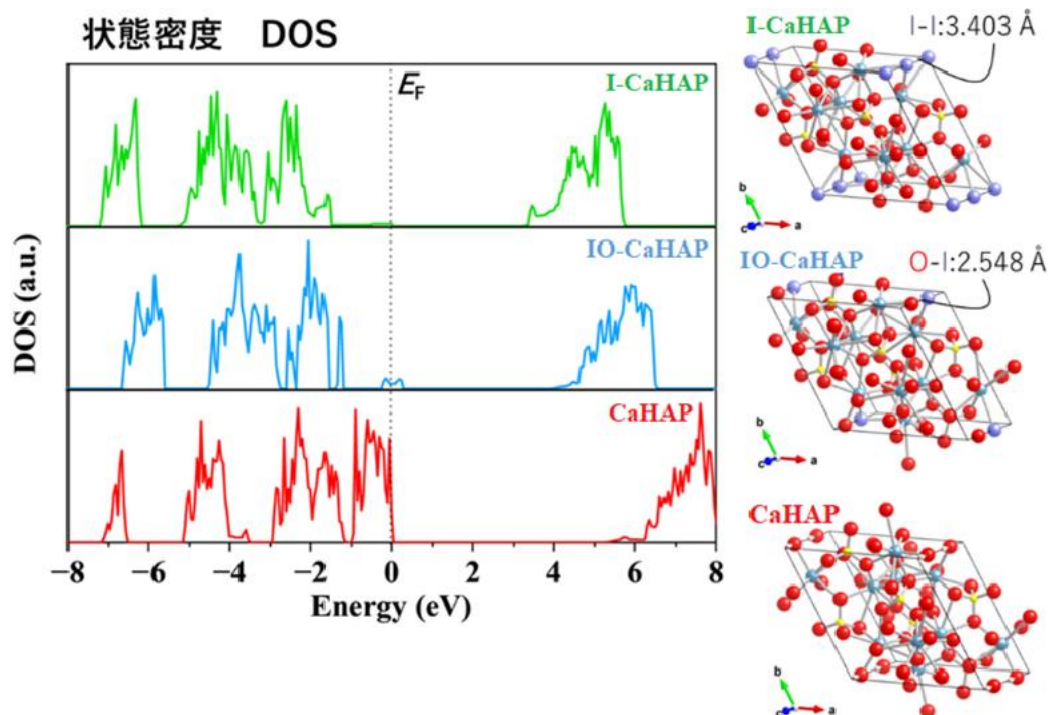


図 3.3.1-1 ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) 及びヒドロキシアパタイト (CaHAP) の状態密度 (DOS) とそれらの構造最適化した単位格子構造

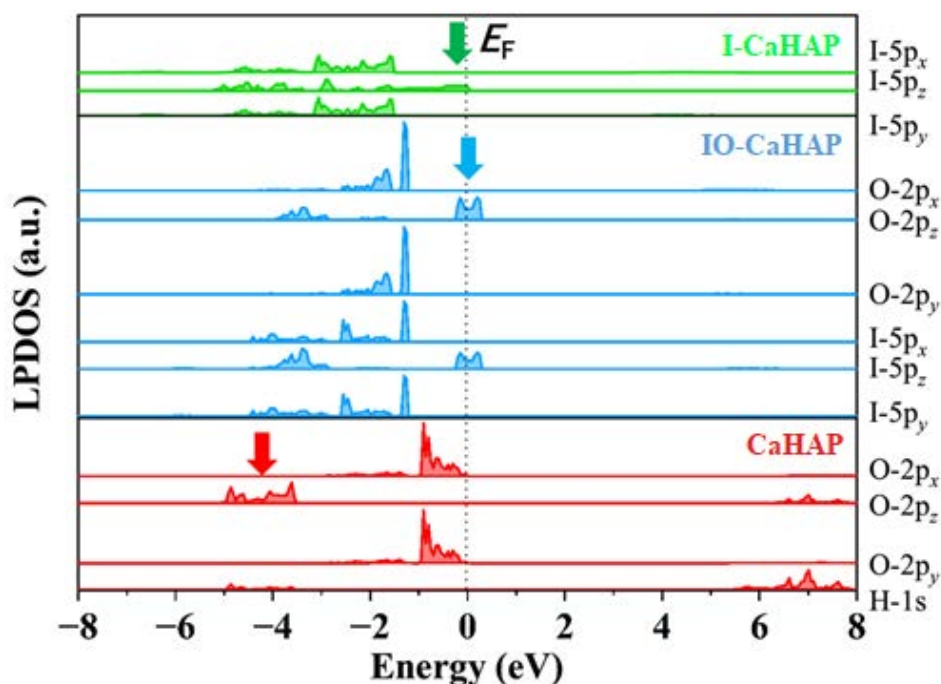


図 3.3.1-2 ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) 及びヒドロキシアパタイト (CaHAP) 中の I、OI 及び OH 基の局所部分状態密度 (LPDOS)

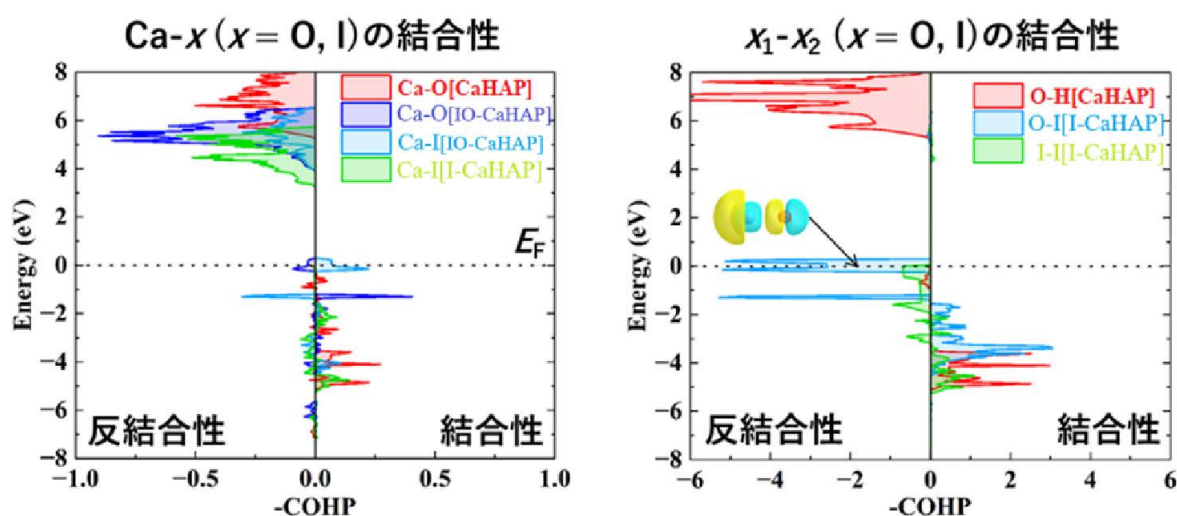


図 3.3.1-3 ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) の Crystal Overlap Hamiltonian Population (COHP)

これらの系において、各原子の有効電荷を評価した。その結果を図 3.3.1-4 に示す。I を含む AP 系において、Ca、P、I と結合していない 0 の有効電荷は、CaHAP の有効電荷と大きく変わらない。I-CaHAP、IO-CaHAP 中の I は、陰イオンとして存在しているが、IO-CaHAP 中の I は、有効電荷が小さく、アニオン性が低いと言える。また、いずれの I も形式電荷よりは絶対値が小さく、共有結合性を帯びていることが分かった。更に、IO-CaHAP 中の I に結合した 0 は、していない 0 よりも共有結合性を帯びて、有効電荷が小さくなる

結果となった。この共有結合性が、反結合性的結合となるため、I の系からの抜けやすさに影響していると考えられる。

次に、構造特性を評価した。図 3.3.1-5 に、DFT 計算により算出した格子定数をプロットした。アパタイト構造に I が入ると、*a*、*b* 軸方向は伸長し、*c* 軸方向は収縮する。今回の計算モデルでは、*c* 軸方向に沿って、I-I、I-O、O-H 基が配置しているため、*c* 軸方向への影響が大きく出ていると考えられる。*c* 軸方向の収縮率は、CaHap 中の O-O 間クーロン反発より I-O 間クーロン反発が小さいためと考えられる。

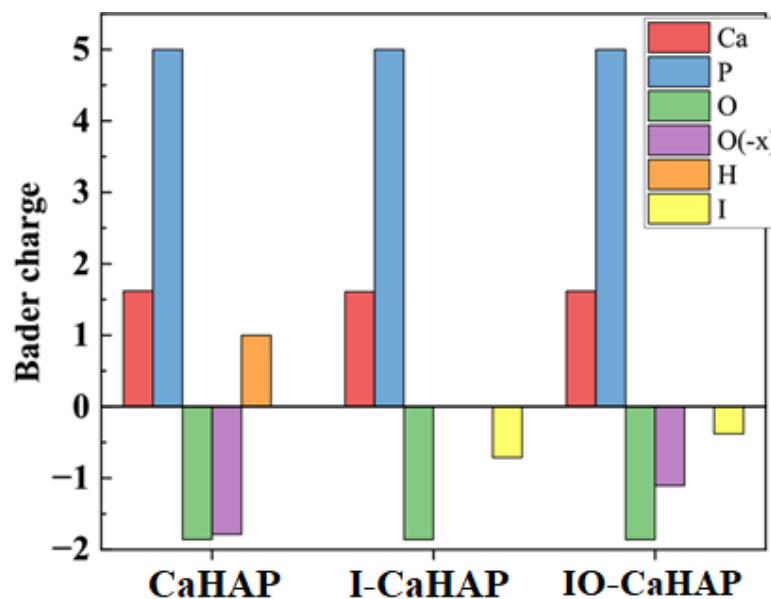


図 3.3.1-4 ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) 及びヒドロキシアパタイト (CaHAP) 中の各原子の有効電荷

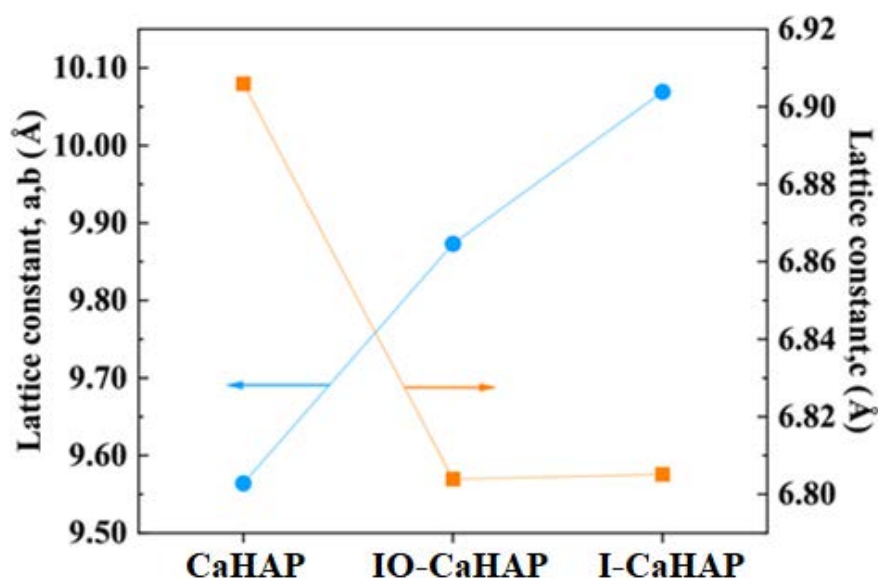


図 3.3.1-5 ヨウ素アパタイト (I-CaHAP)、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) 及びヒドロキシアパタイト (CaHAP) の理論計算による格子定数

本項の最後に、I-CaHAP 及び IO-CaHAP からの I の脱離のしやすさを、I の欠陥生成エンタルピーとして評価した。図 3.3.1-6 に、I 欠陥生成エンタルピーの E_F 依存性を示す。欠陥生成エンタルピーは、酸化極限と還元極限で評価した。その際の I 化学ポテンシャル μ は、

$$\mu [\text{I}] = 1/2 \mu [\text{Ca}(\text{IO}_3)_2] - 1/2 \mu [\text{CaO}] - 5/2 \mu [\text{O}] \quad (\text{酸化極限})$$

$$\mu [\text{I}] = 1/2 \mu [\text{I}_2] \quad (\text{還元極限})$$

とした。I 系アパタイト中における I は、I-CaHAP 及び IO-CaHAP いずれにおいても酸化雰囲気で抜けやすいことが分かった。また、I の抜けやすさは、IO-CaHAP > CaIAP と言える。これは、上述した通り、I が形成する電子状態に起因すると考えられる。I-I 及び I-O は、 E_F 近傍で、反結合性の準位を形成するため、電子が抜けやすい状態になっていると考えられる。

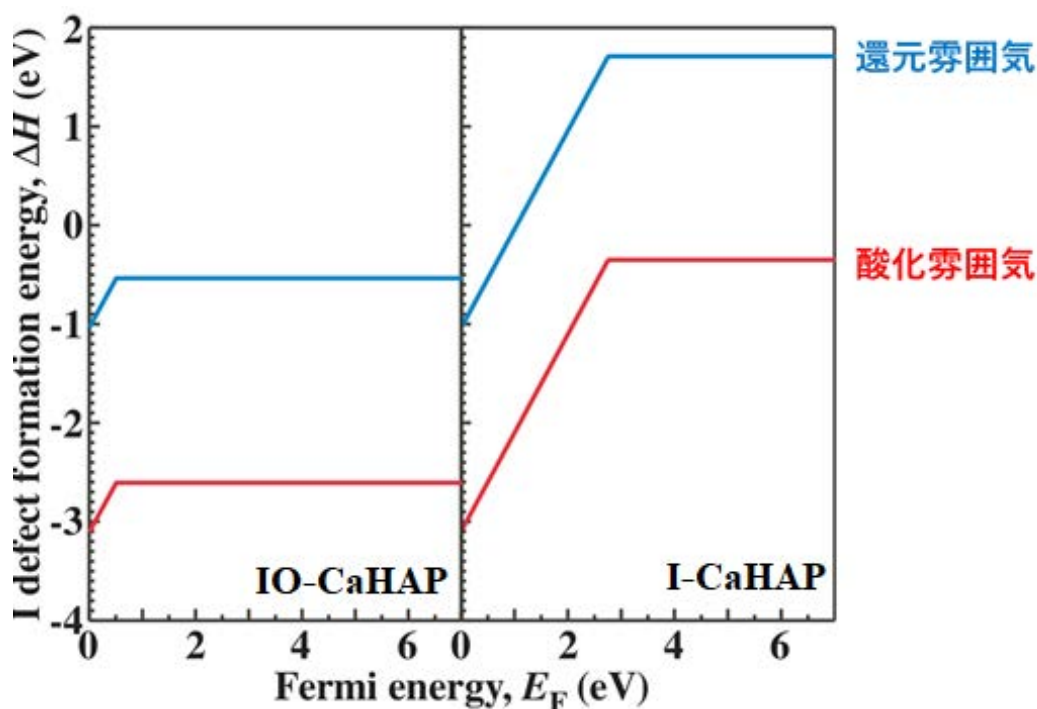


図 3.3.1-6 CaIAP 及び CaIOAP 中の I の欠陥生成エンタルピーの E_F 依存性

3.3.2 溶出モデルの検討【令和3年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和3年度は、溶出モデルの検討として、表3.3.2-1、表3.3.2-2に示すように、知見がよくまとめられている「TRU (Transuranic Elements: 超ウラン元素) 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」を調査した^[16]。I 固化体を例にとり、多様な固化体の物性や特性に応じて浸出率のみならず、拡散係数、浸出率、分配係数が重要である。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。

表 3.3.2-1 各固化体の I 固定化方法と性能評価モデル^[16]

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

表 3.3.2-2 固化体の化学組成と I 固化構造^[16]

固化技術		化学組成		ヨウ素固定化概略図	ヨウ素放出抑制能
		原料	固化体		
結晶質マトリクス	岩石固化体	廃銀吸着材 (=シリカゲル, AgI)	SiO ₂ (石英), AgI (I 含有率: 14wt%)	 石英 AgI	拡散係数: 1.0×10 ⁻²⁰ (m ² /s)
	アパタイト 固化体	フッ素アパタイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂): ゼオライト (I 吸着) =85: 15(重量比)	フッ素アパタイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂): ゼオライト (I 吸着) (I 含有率: 2wt%)	 フッ素アパタイト ゼオライト(ヨウ素吸着)	取得中
	銅マトリクス 固化体	Cu 粉末: 廃銀吸着材 =50: 50(vol%)	Cu 粉末: 廃銀吸着材 (I 含有率: 0. 7wt%)	 銅マトリクス 廃銀吸着材	浸出率: 9. 0×10 ⁸ (Bq/y)
ガラス	AgI ガラス	AgI: 4Ag ₂ P ₂ O ₇ =3: 1(モル比)	3AgI-2Ag ₂ O-P ₂ O ₅ ガラス (I 含有率: 30wt%)	 ● Ag ⁺ ● I ⁻ PO ₄	浸出率: 1. 0×10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁷ (g/cm ² /d)
	BPI ガラス	・ガラスフリット: BPI =91: 9(wt%) ・ガラスフリット PbO: B ₂ O ₃ : ZnO =65: 30: 5(mol%) ・BPI: BiPbO ₂ I	6. 5PbO-3B ₂ O ₃ -0. 5ZnO ガラス, BiPbO ₂ I (I 含有率: 2wt%)	 均質なガラスマトリクス	取得中
セメント成分	セメント 固化体	・アルミナセメント/ CaSO ₄ ・2H ₂ O =100/15. 5 ・NaIO ₃ 濃度 0. 4mol/dm ³ ・NaIO ₃ 溶液/セメント =0. 56	AFm: 10wt% AFt: 46wt% Al(OH) ₃ : 44wt% (I 含有率: 1. 85wt%)	 AFm or IO ₃ -AFm AFt or IO ₃ -AFt	分配係数: >100ml/g
合成鉱物	合成 ソーダライト	NaAlO ₂ : SiO ₂ : NaI =3: 3: 1(モル比)	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ I ₂ (I 含有率: 11wt%) (実測値)	 ● Na ● Si ● Al ● I	取得中
	合成鉛 アパタイト	PbO: V ₂ O ₅ : PbI ₂ =9: 3: 1(モル比)	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ I ₂ (I 含有率: 7. 2wt%) (実測値)	 ● Pb ● V ● O ● I	取得中

令和4年度は、難固定性核種であるIの固化体として、ヨウ素アパタイト（I-CaHAP）についてその浸出性や健全性について検討し、安全評価への結節を検討した。浸出実験、計算検討結果を踏まえ、浸出メカニズムについて検討することとした。本研究の“ハイブリッド固化体”のコンセプトでは、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で多様な廃棄物の廃体化を可能とし、処分場検討や安全性評価にまで結節できることに特徴がある。したがって、安全性評価はマトリクス材料の特性で決定され、固化元素を舜次放出として取り扱うこととなるため、基本的には1次固化体の核種保持性能によらず、保守的な評価となる。実際の廃棄物処分においては、経済性も鑑みて、過度に保守的な仕様としないことも重要である。1次固化体のマトリクス中における単分散性の担保と、マトリクスと1次固化体との間の化学反応については、十分に理解をしておく必要がある。本研究では、Zrマトリクス中の1次固化体としてのAgIの挙動について、進化論的アルゴリズムによるZr-Ag、Zr-Iの金属間化合物の形成について検討した。とは言うものの、界面付近で反応が起こってもそれが界面付近で限定的であれば、マトリクスと1次固化体の比率を保守側に設定することでハイブリッド固化体の健全性は担保される。1次固化体としてI-CaHAPの場合は、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ており、また、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ている。令和4年度に合成したI-CaHAPを用いた浸出試験後のXRD測定結果から、浸出処理により構成相の変化は見られないものの、浸出試験前の試料と比較するとわずかにXRDピークの半値幅が広がり、表面における結晶性の低下が示唆された。 γ 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。多様な固化材料の溶出モデル検討を加速させる必要があるが、個別の多様な素性の廃棄物、固化体に対して浸出挙動を緻密に取り扱うのは当初の想定通り、簡単な作業ではないことが確かめられた。したがって、ハイブリッド固化体の考え方は、処分事業を進めるに際しては一定の優位性を有すると言える。

【令和5年度実施内容及び成果】

令和5年度は、文献調査、浸出試験結果を反映させて浸出モデルを設定し、長期安定性や安全評価の尺度となる反応（速度論）解析を行った。「3.1.2 核種浸出性の評価」における浸出試験で得られたデータから、規格化浸出率を計算した。表3.3.2-3にI-CaHAPからのI浸出データを示した。規格化浸出率（ $NL_I = (C/f)(V/S)/t$ 、Cは浸出液中のI濃度（mg/L）、fはアパタイト中のI含有率（17%）、Vは溶出液の量（41 mL）、Sはアパタイト試料の表面積（1.88 cm²）であり、浸漬試料のペレット形状（直径1 cm、厚さ1 mmのペレット）から求めた。3.4.1項で検討するように、セルオートマトン法によるハイブリッド固化体からの核種溶出率をマトリクスであるSUSの腐食速度（ R_c 、 $\mu\text{m/y}$ ）の比から求め、核種移行評価に反映するため規格化浸出率を以下の式から腐食速度に換算し、SUSの腐食速度との相対値として $R_c = NL_I / \rho$ を得た。ここで、 ρ はリン酸塩の密度でありアパタイトの理論密度（3.076 g/mL）を仮定した。リン酸塩（アパタイト）のI溶出から換算した腐食速度は、SUSの腐食速度（0.02 $\mu\text{m/y}$ ）より大きく、523～3040倍の範囲にあることが分かる。実際は浸出しながら表面に変質相が形成され浸出速度が変化する（浸出しにくくなる）ことも想定されるが、早々に平衡に至ることから保守的な評価と言えるため、この定

義の規格化浸出率を安全評価に用いることとした。実験結果から計算した値を表 3.3.2-3 に示した。pH 変化により浸出速度が変化するのは一般的な Ca-HAP と同様である。一般的には表面反応、プロトンとのイオン交換、イオンの溶出、平衡の移動、これらが pH の影響を受ける。Ca-HAP は単純な拡散律速では説明できないことが分かっており、現象を多面的に捉えることが重要である。pH が低く、すなわち H^+ イオンが溶液中で多く存在すると溶解が促進され、溶出イオンが過飽和となると再沈殿する。沈殿が表面に形成される場合には、核種溶出生の観点からは新たな平衡状態となり浸出速度が変化する。また、再沈殿意外にも組成が変化した変質層も形成される。なお、本研究における実験では再沈殿や変質層は見られなかった。pH が高いと OH^- が多くなるためカチオンの加水分解による再沈殿が促進される。これらの複合的作用と、カチオン (Ca^{2+} 等)、アニオン (I^- 、 IO_3^- 、 PO_4^{3-} 等) の溶解が、酸化還元電位や速度論的な影響を受けて浸出挙動が決定付けられる。本実験では既報報告を越える得意な挙動は見られなかった。したがって、単純にマトリクスの減肉速度に対して、規格化浸出率により元素浸出を捉える単純なモデルでハイブリッド固化体の溶解を表現し、安全評価に資することとした。

表 3.3.2-3 I-CaHAP からの I 浸出データ

pH	試験期間 (days)	溶出液中 の I 濃度 (mg/L)	規格化 浸出率 (g/m ² /y)	腐食速度 (μm/y)	R _{capatite} / R _{sus}
8	1	407	190.1	61.8	3090
	3	459	71.5	23.2	1162
	5	464.5	43.4	14.1	705
	7	470.5	31.4	10.2	510
9	1	411.5	192.2	62.5	3124
	3	480	74.7	24.3	1215
	5	499	46.6	15.2	758
	7	486.5	32.5	10.6	528
10	1	400.5	187.0	60.8	3040
	3	461.5	71.8	23.4	1168
	5	473.5	44.2	14.4	719
	7	482	32.2	10.5	523

※ まとめ

3年間の計算検討により、遺伝的アルゴリズムによる形成され得る1次固化体とマトリクスとの金属間化合物の理論的探索、Iの浸出性、ヨウ素アパタイトとヨウ素酸アパタイトとの安定性、欠陥生成エンタルピー、結合エネルギー等のエネルギーパラメータにより議論した。マトリクスと1次固化体との相互作用理解が深まり、SPS法によるマテリアル探索の理論的裏付けを与えるために、第一原理計算が有効であることを示した。固化体からのIの脱離のしやすさをI欠陥生成エンタルピーとして評価することにより、ヨウ素酸アパタイト (IO-CaHAP) 中におけるIは、酸化雰囲気では抜けやすく、ヨウ素アパタイト (I-CaHAP) よりも、Iが脱離しやすいことが分かった。こういった知見はIの浸出挙動の理解につながる。また、アパタイトの浸出モデルを念頭に、浸出後の試料の分析結果を踏まえて規格化浸出率を導出し、後段での安全評価パートにつなげた。

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)【令和3年度～令和5年度】

3.4.1 ハイブリッド固化体の検討【令和3年度～令和5年度】

【令和4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、長期的な発熱源であり、かつ α 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^[16]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。

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銅については、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酸素である処分環境での耐食性の観点から、Zr及びSUSとした。HIPにより試作したハイブリッド固化体は、Zr+AgI、SUS+AgI、更に、SUS+リン酸塩鉱物の3種類であり、ZrはAgI含有率に課題があったが、SUSは稠密なマトリクスのインゴット化により目的の固化体を得られた。得られた固化体は、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。図3.4.1-1～3.4.1-3に、リファレンス用に作製したAgI-HIP固化体を示した。

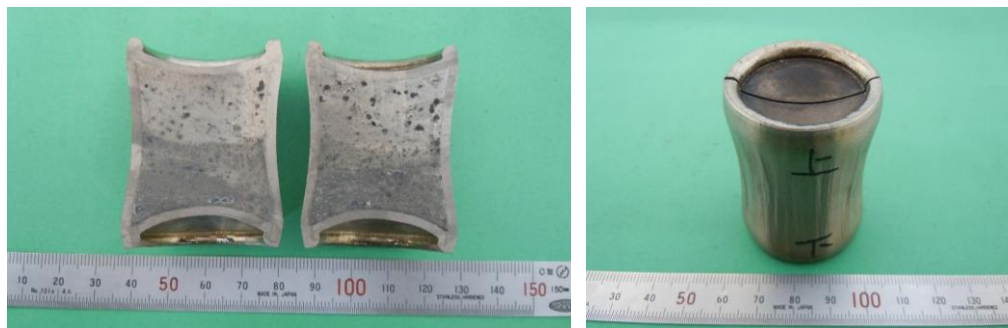


図 3.4.1-1 AgI-Zr 固化体の HIP 処理後写真

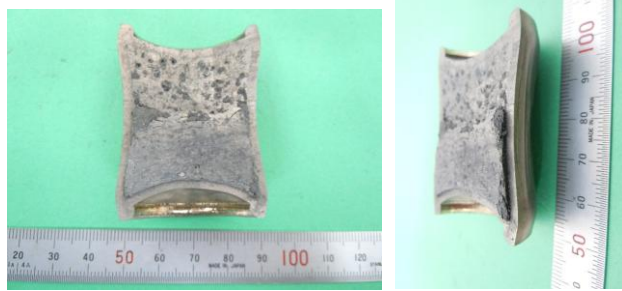


図 3. 4. 1-2 切断後およそ 2 週間経過した AgI-Zr 固化体の HIP 処理後写真

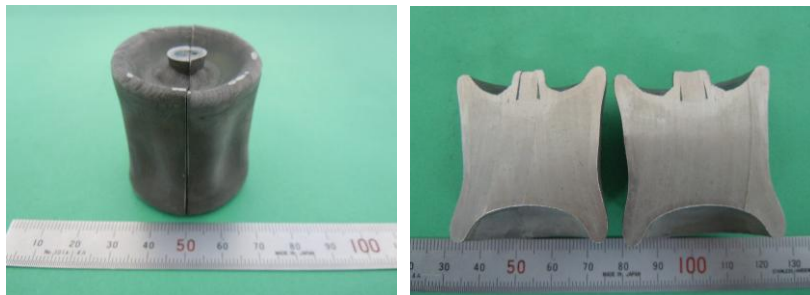


図 3. 4. 1-3 AgI-SUS 固化体の HIP 処理後写真

令和 4 年度は、実効性・実用性のある廃棄体とする観点から、1 次固化体として実際に ALPS で使用されている I 吸着材である ALPS 酸化セリウム及び ALPS 銀ゼオライト等を選定した。また、AgI 等の粉末については造粒することで安定的に閉じ込め可能な固化体を作製した。更に、固化体の寿命評価としてセルオートマトンによる溶出率モデルを試作し、1 次固化体の充填率の影響を検討した。図 3. 4. 1-4 に固化処理に用いた ALPS 吸着材、図 3. 4. 1-5 に固化処理に用いた 1 次固化体の造粒体、図 3. 4. 1-6 に SUS カプセルへの試料充填状況を示した。



(左：ALPS 銀ゼオライト、右：ALPS 酸化セリウム)

図 3. 4. 1-4 固化処理に用いた ALPS 吸着材

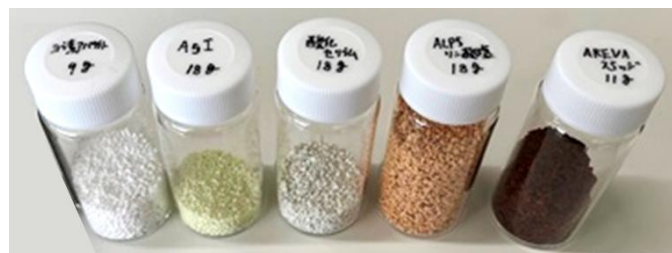
(左から I-CaHAP、AgI、Ce₂、ALPS リン酸塩、AREVA スラッジ)

図 3. 4. 1-5 固化処理に用いた 1 次固化体の造粒体-1

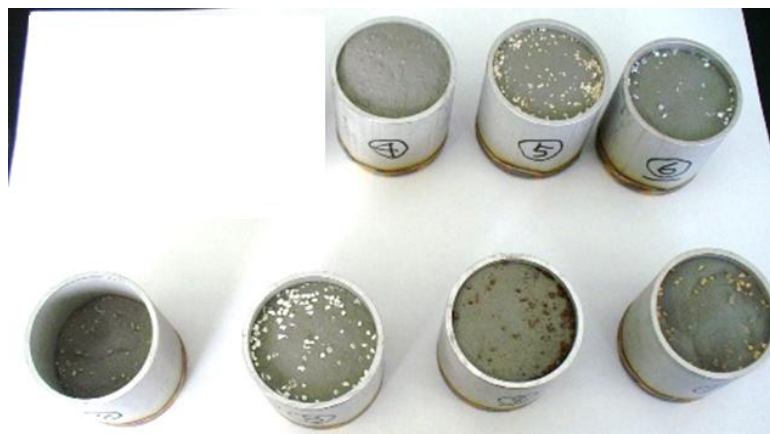


図 3.4.1-6 SUS カプセルへの試料充填状況

【令和 5 年度実施内容及び結果】

(1) ハイブリッド固化体の作製

ハイブリッド化に用いる金属マトリクス材料には、稠密かつ耐食性に優れた材料で 1 次固化体を固化することによる核種の閉じ込め機能の多重化が求められる。更に、耐食性だけではなく、処分の安全評価に必要な長期評価モデルの信頼性も向上させることで、実効性・実用性のある廃棄体とすることが期待される。それらの観点から 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 5 年度は下記条件をベースに HIP 処理を行い、複数のハイブリッド固化体を作製した。

- ・ 1 次固化体 : 造粒体
- ・ マトリクス材料 : ステンレス (SUS304L) 粉末、還元鉄粉
- ・ カプセルの材質 : ステンレス (SUS304)
- ・ カプセルのサイズ : 約 500 cm³、約 50 cm³
- ・ HIP 処理条件 : 約 1000 °C×175 MPa×3 時間

固化体組成等の作製条件を、表 3.4.1-1 に示す。

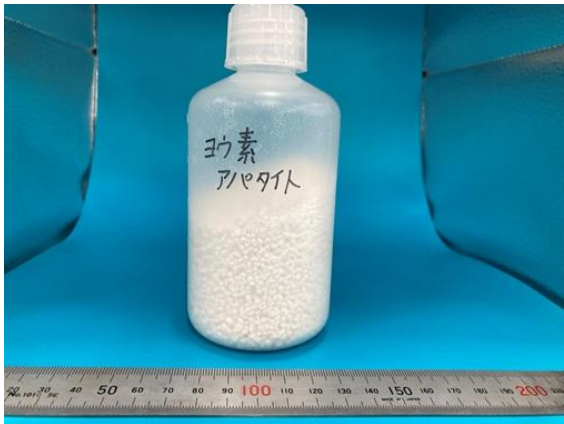
表 3.4.1-1 固化体作製条件

Run No.	カプセル容量 [cm ³]	処理材料 (1 次固化体)		マトリクス	カプセル材質
		種類	充填率 [vol%]		
1	500	造粒 AgI	10	SUS304L 粉末	SUS304
2	500	造粒ヨウ素アパタイト	10	SUS304L 粉末	SUS304
3	500	造粒 ALPS 炭酸塩スラリー ＋ 造粒鉄共沈スラリー	10	還元鉄粉	SUS304
7	50	造粒 ALPS 炭酸塩スラリー	10	還元鉄粉	SUS304

1 次固化体として使用した各種造粒体の外観を図 3.4.1-7 に示す。また、マトリクス材料として、表 3.4.1-2 に示す物品を準備した。カプセルは 500 cm³ カプセルと、50 cm³ カプセルを作製した。各カプセルの外形図を図 3.4.1-8 に示す。



造粒 AgI (Run1)



造粒ヨウ素アパタイト (Run2)



造粒 ALPS 炭酸塩スラリー+造粒鉄共沈スラリー (Run3)



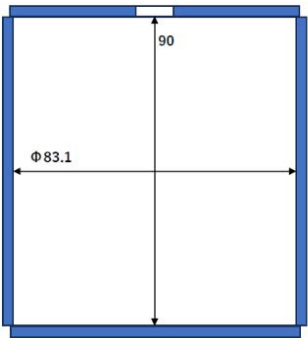
造粒 ALPS 炭酸塩スラリー (Run7)

図 3. 4. 1-7 固化処理に用いた 1 次固化体の造粒体-2

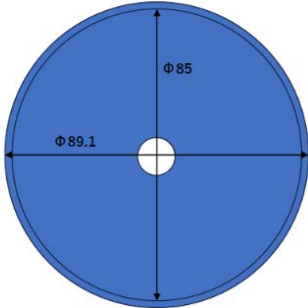
表 3. 4. 1-2 準備したマトリクス材料

材料	メーカー及び仕様	数量
SUS304L 粉末	ニラコ取扱（原材料：大同特殊鋼製） 100 mesh	100 g×45 本
還元鉄粉	富士フイルム和光純薬製 アトマイズ鉄粉 180 μm	100 g× 6 本

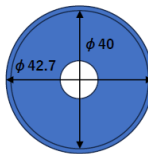
■ 500 cm³



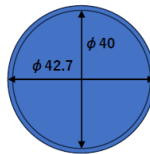
体積: 487.9 cm³



■ 50 cm³



体積: 47.0 cm³



体積: 47.0 cm³

図 3. 4. 1-8 作製した 500 cm³ 及び 50 cm³ カプセルの外形図

HIP 固化体作製の全体フローを図 3.4.1-9 に示す。表 3.4.1-1 で示した各種 1 次固化体をカプセルに充填し、真空加熱脱気処理を施した後、HIP 固化処理を行った。各種 1 次固化体の充填率が 10 vol% になるようにマトリクス材と混合してカプセルに充填した。充填手順は、各 1 次固化体 50 cm³ 及びマトリクス材 450 cm³ (50 cm³ のカプセルについては各 1 次固化体 5 cm³ 及びマトリクス材 45 cm³) を量り取って重量を測定した後、それぞれ 1/10 程度の量をビーカーで混合し、10 回に分けてカプセルに充填した。小分けして充填した後にカプセル内を観察し、マトリクス材料と 1 次固化体が均質に分散するよう葉さじで調整した。充填状況の一例を図 3.4.1-10 に示す。カプセル充填後の状態を図 3.4.1-11 に、各処理条件での充填物量を表 3.4.1-3 に示す。

HIP 処理装置を図 3.4.1-12 に示す。各固化体 (SUS304L 及び還元鉄マトリクス条件) の作製手順の詳細を以下に示す。

- i) 充填済みカプセルに脱気管付きの SUS 製の蓋を TIG (Tungsten Inert Gas : 不活性ガス) 溶接した。
- ii) 温度 450 °C、2 時間の条件にて真空加熱脱気処理を行った。
- iii) 真空加熱脱気終了後、脱気管を溶封した。
- iv) 温度 1000 °C、圧力 175 MPa で 3 時間の条件にて HIP 処理を行った。

充填したカプセルを HIP 固化処理に供した。HIP 処理前後の各固化体の外観を図 3.4.1-13 に示す。固化体の外観は、想定通り、加圧による体積収縮が見られる。詳細は切断後の断面観察等が必要であるが、カプセルの損傷等は確認されないことから、健全な固化体が作製できたと考えられる。

作製した HIP 固化体の断面観察の一例として造粒ヨウ素アパタイトの断面写真を図 3.4.1-14 に示す。SUS マトリクスに造粒ヨウ素アパタイトがほぼ均一に分散しており、マトリクスにも欠陥等が見当たらない。以上より、令和 4 年度までの小規模 (約 50 ml サイズ) の固化体に比べ、500 ml サイズとすることでより均質で健全な固化体が作製できたことから、スケールアップによる実規模固化体の実現性が得られと考えられる。

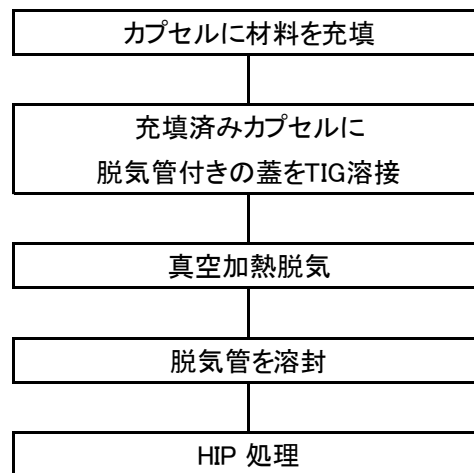


図 3.4.1-9 固化処理フロー

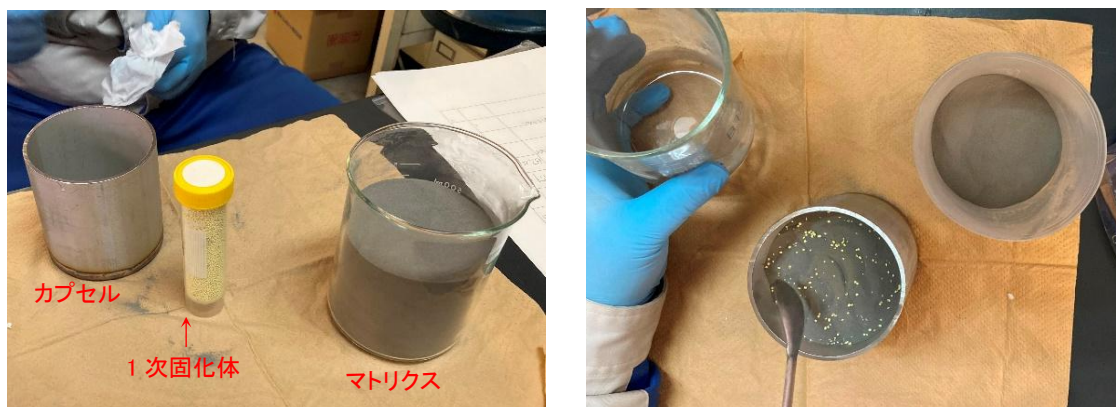


図 3.4.1-10 500 cm³ カプセルへの充填状況の例



造粒 AgI/SUS304L 粉末
(Run1、500 cm³ カプセル)



造粒 ヨウ素アパタイト/SUS304L 粉末
(Run2、500 cm³ カプセル)



造粒 ALPS 炭酸塩スラリー+造粒鉄共沈スラリー
/還元鉄粉 (Run3、500 cm³ カプセル)



造粒 ALPS 炭酸塩スラリー/還元鉄粉
(Run7、50 cm³ カプセル)

図 3.4.1-11 カプセル充填後の状態

表 3. 4. 1-3 各処理条件の充填結果

Run No.	カプセル容量 [cm ³]	処理材料（1次固化体）		マトリクス	カプセル材質	充填結果		
		種類	充填率 [vol%]			処理材料 [g]	マトリクス [g]	充填率 [wt%]
1	500	造粒 AgI	10	SUS304L 粉末	SUS304	110.42	1347.80	8
2	500	造粒ヨウ素アパタイト	10	SUS304L 粉末	SUS304	30.57	1384.29	2
3	500	造粒 ALPS 炭酸塩スラリー ＋ 造粒鉄共沈スラリー	10	還元鉄粉	SUS304	35.29	1584.02	2
7	50	造粒 ALPS 炭酸塩スラリー	10	還元鉄粉	SUS304	3.52	155.50	2



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 ₂
処理条件	昇温先行 昇圧先行 同時昇温昇圧 冷却制御可能

図 3. 4. 1-12 固化処理に用いた HIP 装置と仕様

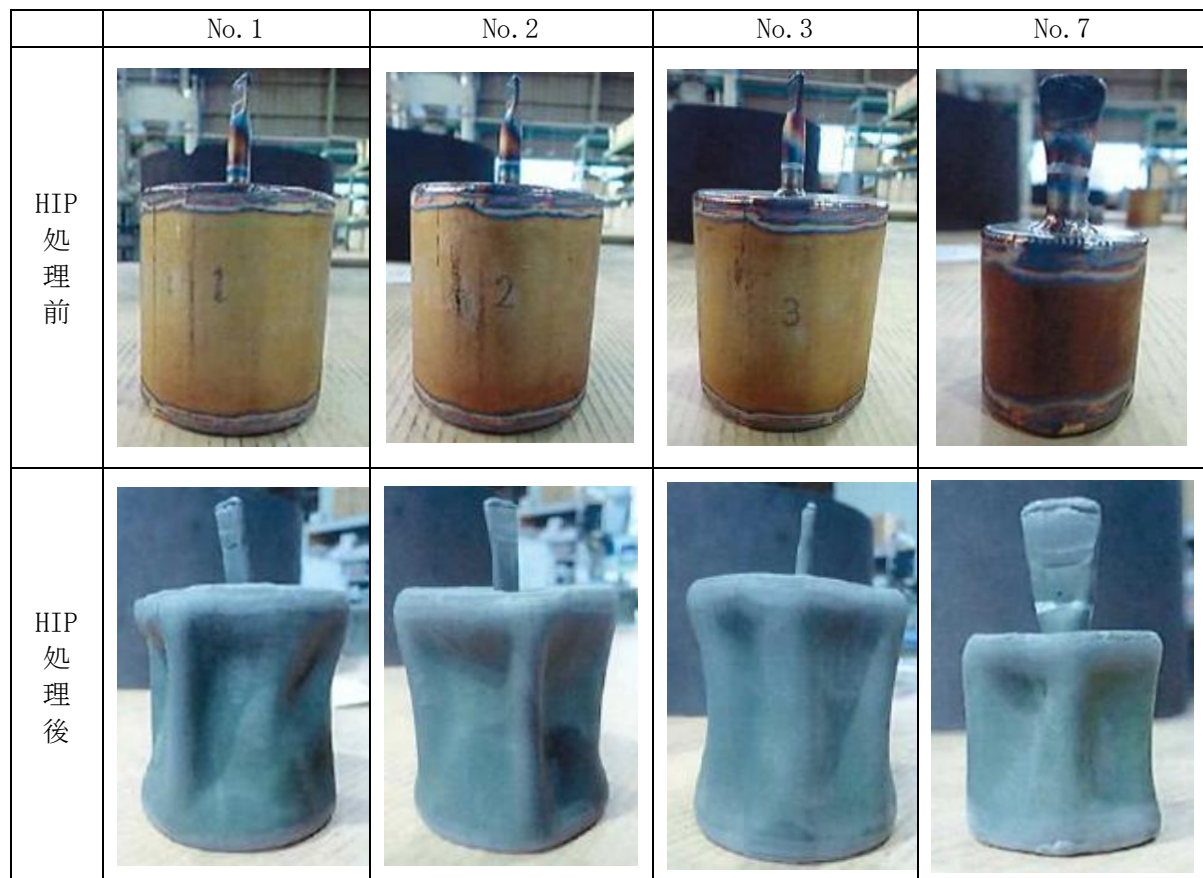


図 3. 4. 1-13 各固化体の HIP 処理前後の外観



図 3. 4. 1-14 HIP 固化体（造粒ヨウ素アパタイト）の切断断面

(2) 核種溶出モデルの検討

耐食性金属であるステンレス鋼 (SUS) 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^[16]ではステンレス鋼の腐食速度は $0.02 \mu\text{m/y}$ 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^{[17][18][19]}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用いて核種溶出モデルを検討する。溶出モデルの検討においては、計算手法として計算領域を 2 次元のセルの集合体に分割したセルオートマトンの手法を適用し、廃棄体への寿命への影響因子を整理・評価した。具体的には、令和 4 年度に 1 次固化体の充填率について検討したことから、令和 5 年度は 1 次固化体のサイズ、分布、溶解速度を影響因子として検討した。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^[16]。

解析方法及び計算対象モデルは令和 4 年度と同様に、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の 2 次元平面とし、その 1/4 を対象にした (図 3.4.1-15)。
- (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) 上記の設定にしたがって、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 3.4.1-4 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 3.4.1-4 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 3.4.1-15 の白い部分)
	1	固化体内の AgI (図 3.4.1-15 の黒い部分)

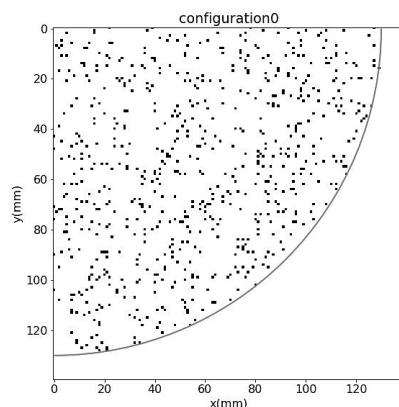


図 3.4.1-15 モデル例

令和5年度は、更に1次固化体の溶解量を各ステップで求め、初期量で除することで溶出率を求めることとした。なお、溶出期間（積算の溶出率が1となるまでの時間）が廃棄体の寿命として評価される。今回の計算で設定したリファレンス条件を表3.4.1-5に示す。パラメータは、実用固化体として半径130 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。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3.4.1-5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 μm の腐食が進む速度となる。SUSの腐食速度を0.02 $\mu\text{m}/\text{y}$ ^[16]と仮定すると、0.02 $\mu\text{m}/\text{y}$ =10 μm /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。AgIの充填率は10%とする。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。なお、令和5年度は、溶出モデルの検討として、廃棄体の寿命（溶出期間）への影響因子を検討して解析評価した。主な因子として、1次固化体の充填率、分布、溶解速度が挙げられる。表3.4.1-6に評価内容を整理した。

表 3.4.1-5 基本的な計算パラメータ（リファレンス条件）

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×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：10%
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
ステップ当たりの時間間隔	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×ステップ当たりの時間間隔	10000 ステップ×500 年

表 3. 4. 1-6 廃棄体の寿命（溶出期間）への影響因子と評価条件

パラメータ	説明	パラメータ範囲
1 次固化体の充填率	充填率を調整	0～30%
1 次固化体の分布	廃棄体を内側と外側の半分に分け、 充填率を変える (全体の充填率 10%は変化させない)	内側-外側の充填率 (%) 1-19 5-5 19-1
1 次固化体の溶解速度	1 次固化体の溶解速度をマトリクス 溶解速度に対する相対比で設定	1/200～1000

* その他の条件は、表 3. 4. 1-5 に示した共通条件を設定した。

充填率を変化させた評価は令和 4 年度も実施しているが、評価方法を腐食深さから令和 5 年度は 1 次固化体の溶出率として評価することから、再計算を行った結果を図 3. 4. 1-16 に示す。充填率の増加とともに溶出率も増加する。これは、マトリクスの腐食速度に比べ、1 次固化体の溶解速度が速いと仮定しているためである。しかしながら、充填率を 30%まで増加させても、固化体寿命（溶出期間）は 185 万年という結果であり、高レベル廃棄物であるガラス固化体の 7 万年や TRU 廃棄物の技術開発で目標としている 10 万年の固化体寿命に比べても十分な固化体性能として見込める可能性がある。

次に、図 3. 4. 1-17 に 1 次固化体の分布に偏りができるケースを想定し、固化体内部を内側と外側に断面積換算で等分し、充填率を極端に変化させたケースのシミュレーション結果を示す。この時の全体での充填率はリファレンス条件である 10%である。最終的な固化体寿命（溶出期間）は、充填率の分布によって大きな変化はない。しかし、外側の充填率が高いケース（19%、15%）では、比較的早期において、と言っても 100 万年程度の長期ではあるが、相対的に溶出量が高くなっている。このことは、固化体の処分後の安全性に影響を与える可能性はあるが、後述の安全評価のパートで確認を行うこととする。

1 次固化体の溶解速度の影響について結果を図 3. 4. 1-18 に示す。ここでは、1 次固化体の溶解速度をマトリクスの腐食速度に対する相対値として変化させた。図の上段に進展中の固化体の腐食過程で示されるように、1 次固化体の溶解速度がマトリクスに比べて遅い場合には溶け残りが確認できる。溶出率については、1 次固化体の溶解速度が遅くなることにより溶出期間が長くなる傾向にあり、特にマトリクスの 1/200 の場合には溶出期間が 1000 年以上という計算結果が得られた。このことから、ハイブリッド固化体はマトリクスによる耐食性で十分な安全性を確保できるが、1 次固化体の性能を高めることで、よりロバストな廃棄体にできる可能性がある。

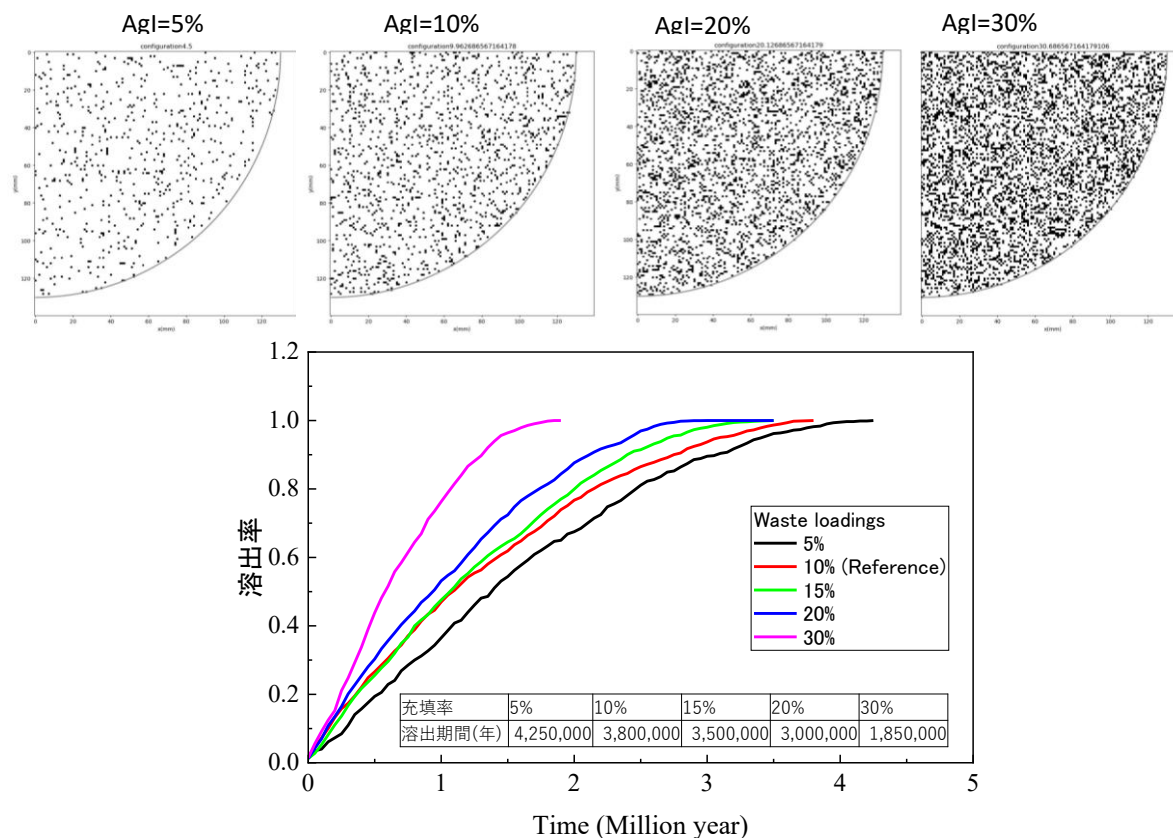


図 3.4.1-16 核種溶出率に与える 1 次固化体の充填率（上段は初期配置）

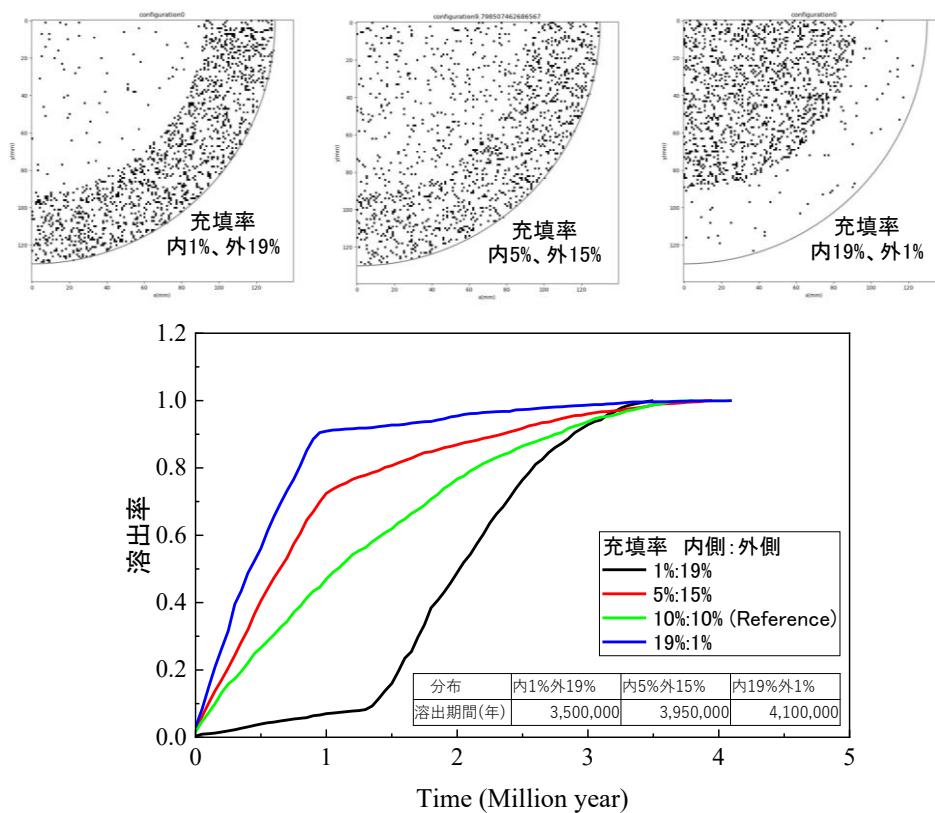


図 3.4.1-17 核種放出率に与える 1 次固化体の分布の影響（上段は初期配置）

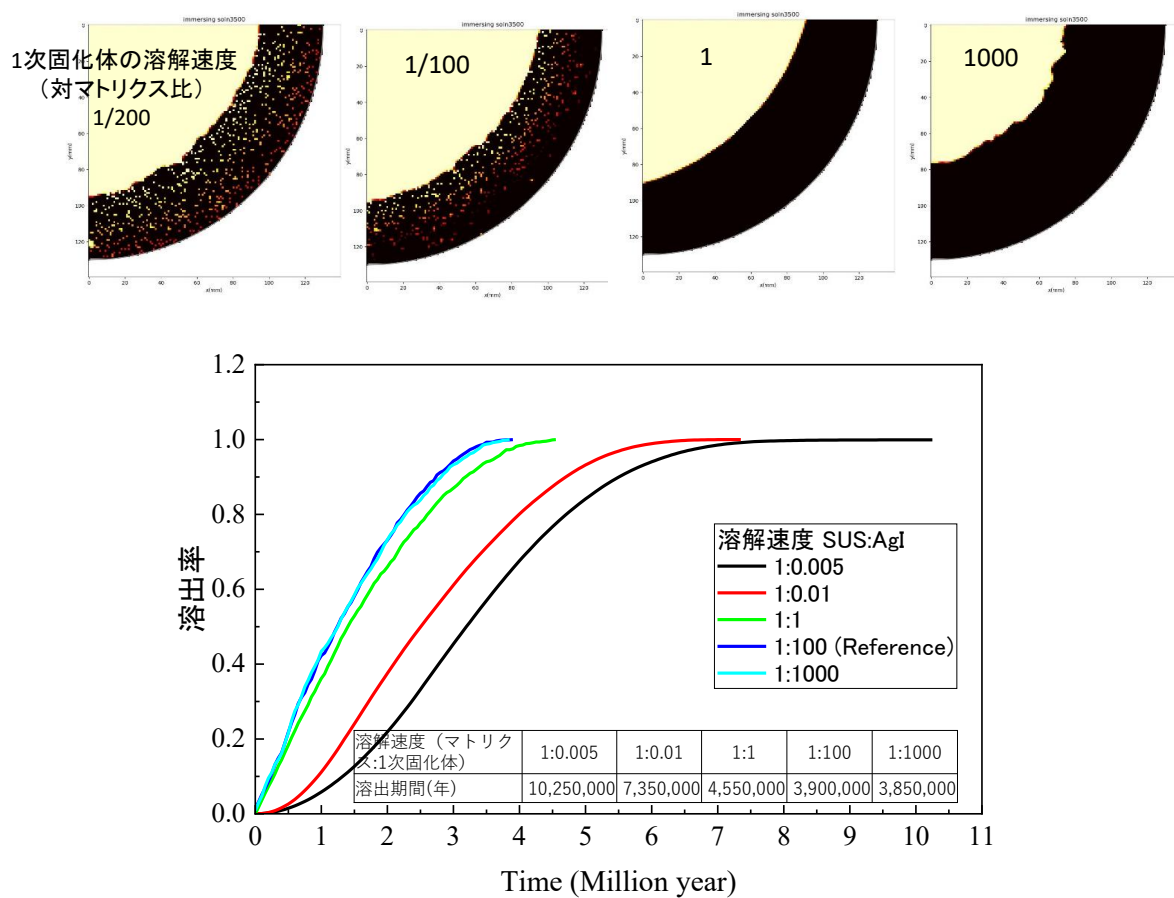


図 3.4.1-18 核種放出率に与える 1 次固化体の溶解速度の影響
(上段は $t = 1.75 \times 10^6$ y における腐食進展の状況)

3.4.2 処分概念・安全評価の検討【令和3年度～令和5年度】

【令和4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年度は、1Fの事故で発生する放射性核種のインベントリについて発熱量も含めて改めて試算した。この中で特にIについて、人工バリアや天然バリアによる遅延効果を評価した。瞬時放出と溶出期間を50万年とした場合との比較から、バリアへの収着性が低いIであっても、固化体の溶出期間を長くして溶出をコントロールリリースすることで、初期の大量の移行や最大被ばく線量を抑えることができることが分かった。

【令和5年度実施内容及び成果】

1F由来の廃棄物のインベントリ等に基づいた最終的な廃棄体の組成等を仮定し、固化体の溶出率等を用いて処分後の安全評価（被ばく線量評価）を実施した。その際、従来の核燃料サイクルの廃棄物処分との整合性の観点から、既存の処分概念・モデルに基づき、(1)潜在的有害度の観点から人間侵入シナリオを、(2)長期の被ばく線量への影響の観点から地下水移行シナリオを想定して、処分の安全性を評価した。

(1) 人間侵入シナリオに基づく安全評価

放射性廃棄物による放射線影響の評価には、地層処分における処分場閉鎖後の長期安全評価手法である核種移行による被ばく線量評価と、放射性廃棄物が有する潜在的有害度（潜在的放射性毒性）評価の2つがある。ここでは、地層処分における放射性廃棄物への直接的な関与が生じる事象（人が廃棄物に接近する人間侵入シナリオ）によって、潜在的有害度の観点から安全性を評価した。

人間侵入シナリオは、その評価対象の範囲は必ずしも共通していないものの、処分サイトでの偶発的なボーリング掘削に関するシナリオは、多くの国において人間侵入の影響評価の対象として位置付けられている^{[20][21]}。ボーリング掘削を想定した人間侵入のシナリオは、ボーリング掘削によりバリアシステムが損傷するシナリオ^[20]と廃棄体へ人間が直接接近するシナリオ^[21]に大別される。ボーリングシナリオのうちボーリング掘削によりバリアシステムが損傷するシナリオは、サイトの地質環境条件や処分システムに固有の評価となるため対象外とし、廃棄体へ人間が直接接近するシナリオを対象に、線量評価を行うこととした。

潜在的有害度の評価方法としては、ボーリングによるコア観察シナリオを選択した。これは、埋設したガラス固化体からのボーリングコア採集とその観察を前提にした人間侵入シナリオに基づく環境負荷の評価である。図3.4.2-1に人間侵入シナリオ／ボーリング作業従事者被ばくの評価モデルを示す。地上からのボーリングがハイブリッド固化体を貫通し、採取されたコアサンプルを観察した作業従事者が外部被ばく及び吸入、経口摂取による内部被ばくを受けるものとした。貫通する固化体には、本業務で検討を行ってきたハイブリッド固化体を想定し、1次固化体に①難固定化核種（I）、②MA（AmとCm）を含む場合について評価した。

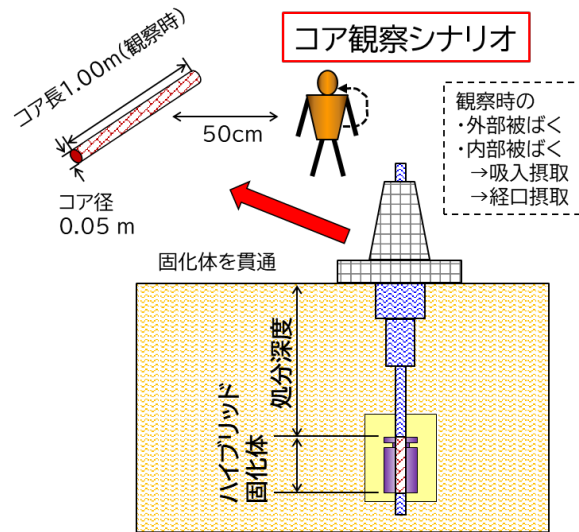


図 3. 4. 2-1 人間侵入シナリオ/ボーリング作業従事者被ばくの評価モデル^{[20][21]}

ここで、ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量評価式は、既往研究^{[20][21]}及び原子力発電環境整備機構 (Nuclear Waste Management Organization of Japan: 以下、NUMO と略記。) 包括的技術報告書^[22]を参照して以下とした。ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量評価では、ボーリング掘削が発生する時間 T_b において、各作業者に対する被ばく線量を計算する。

$$D_i(T_b) = D_{ext, i}(T_b) + D_{ing, i}(T_b) + D_{inh, i}(T_b) \quad \text{式(3. 4. 2-1)}$$

$D_{ext, i}(T_b)$: ボーリングコア観察時の核種 i による外部被ばく線量 (Sv/y)

$D_{ing, i}(T_b)$: ボーリングコア観察時の汚染した土の直接摂取に伴う核種 i による内部被ばく線量 (Sv/y)

$D_{inh, i}(T_b)$: ボーリングコア観察時の汚染した土の吸入に伴う核種 i による内部被ばく線量 (Sv/y)

T_b : ボーリング掘削発生時間 (y)

・ 外部被ばく^[20]

$$D_{ext, i}(T_b) = C_{wb, i}(T_b) \cdot F_{sb} \cdot t_{b, ext} \cdot DF_{w, ext, i} \quad \text{式(3. 4. 2-2)}$$

$C_{wb, i}(T_b)$: ボーリング掘削発生時間 T_b におけるボーリングコア中の核種 i 濃度 (Bq/g)

$t_{b, ext}$: ボーリングコア観察時の外部被ばく時間 (h/y)

F_{sb} : ボーリングコア観察時における外部被ばくに関する遮へい係数 (-)

$DF_{ext, i}$: ボーリングコア観察時における核種 i の外部被ばく線量換算係数 (Sv/h) / (Bq/g)

- ・直接摂取による内部被ばく^[21]

$$D_{ing, i}(T_b) = C_{wb, i}(T_b) \cdot t_{b, ing} \cdot Qs_b \cdot DF_{ing, i} \quad \text{式(3.4.2-3)}$$

$t_{b, ing}$: 汚染したボーリングコアの観察時間 (h/y)

Qs_b : 作業者の土の摂取率 (g/h)

$DF_{ing, i}$: 核種 i の経口摂取による内部被ばく線量係数 (Sv/Bq)

- ・土の吸入による内部被ばく^[22]

$$D_{inh, i}(T_b) = C_{wb, i}(T_b) \cdot Cd_b \cdot Br_b \cdot t_{b, inh} \cdot DF_{inh, i} \quad \text{式(3.4.2-4)}$$

$t_{b, inh}$: 観察時の吸入被ばく時間 (h/y)

Cd_b : 観察時の空气中ダスト濃度 (g/m³)

Br_b : 作業者の呼吸量 (m³/h)

$DF_{inh, i}$: 核種 i の吸入による内部被ばく線量係数 (Sv/Bq)

廃棄体の設定を表 3.4.2-1 にまとめた。ボーリング掘削開始後 1 年以内に作業が終了する、または異変に気付くことを想定して、シナリオ発生後 1 年間の線量結果に対する目安線量として 20~100 mSv を適用する^[22]。

表 3.4.2-1 ボーリングコア観察シナリオによる被ばく線量算出のためのデータセット

項目	設定内容、説明等
廃棄体	ハイブリッド固化体 ・インベントリは 1F1 号機～3 号機で発生したと予想される核種を ORIGEN で計算した。⇒計算条件等の詳細は 3.4.2(2) 参照 - その中から、難固定化核種 (I) を含む固化体、MA (Am、Cm) を含む固化体の 2 パターンで評価した。廃止措置時期を考慮して、再処理後の冷却期間が 40 年の値を使用した。 ・サイズ：φ 430 mm×高さ 430 mm (円柱) - 設備等の合理性を考慮したサイズ。ガラス固化体や TRU 廃棄物用のキャニスターの直径と同じ大きさであり、国内の HIP 製造装置で製造可能なサイズとした。溶出の観点から表面積は小さい方が良いため、直径＝高さのサイズとした。本プロジェクトにおいては放射線照射影響の項目において φ 26 cm×高さ 26 cm の固化体でシミュレーションを行っているが、ここでは保守的により大きなサイズで検討した。 ・マトリクス：SUS304L
地層処分システム	堅置き
ボーリング条件	保守的に頻度が高い温泉開発でのボーリング仕様
コア形状	コア径：0.05 m、コア長：1.00 m
コア観察	観察者のコア摂取量 (g/h) ⇒ 0.00114 g/h
コア採取時間	処分後 300 年後～10 億年後
その他	・処分後の経過時間に関わらず核種移行状態は考慮せず、核種は元の固化体中に保持されたままとする。 ・「ボーリングコア長＞ハイブリッド固化体高さ」であるため、ボーリングコア内はハイブリッド固化体と土壌（硬岩を仮定）とが混在すると仮定した。⇒コア長 1 m のうち、43 cm はハイブリッド固化体が占め、残りの 57 cm は硬岩が占めるという設定とした。

ここで、廃棄物処分場に廃棄物を埋設した後、閉鎖後のある一定期間は制度的な管理の下に置かれる。この制度的管理の期間は、それを実施する各国の考え方に従うものであるが、多くの場合、制度的管理としての有効期間は 100～300 年程度であり、日本では 300 年が候補として挙げられている。したがって、コア採取時間の設定については、制度的管理期間後（300 年後）とし、10 億年まで評価した。

① 難固定化核種を含む固化体を貫通した場合

難固定化核種としてヨウ素を含む固化体を仮定した。評価に用いる「 $C_{wb, i}(T_b)$ ：ボーリング掘削発生時間 T_b におけるボーリングコア中の核種 i 濃度 (Bq/g)」を算出するために使用した情報を表 3.4.2-2～表 3.4.2-5 に示した。被ばく線量の評価結果は図 3.4.2-2 に示した。

表 3.4.2-2 ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量算出のためのパラメータとその設定^[22] (付属書 6-33 表 3 を参照)

パラメータ	内容、設定
1 次固化体の形態	AgI
マトリクス	SUS304L
廃棄物充填率	10% (v/v) 本業務で作製した HIP 固化体の廃棄物充填率 (3.4.1 参照)
評価核種	^{129}I (インベントリの組成は ^{127}I と ^{129}I)
密度	- AgI (I は ^{127}I のみ) : 5.675 g/cm³ - SUS304L : 7.93 g/cm³ - 硬岩 : 2.64 g/cm³ ^[10] (分冊 3 表 5.3.2-3)
線量換算係数 ^[22] (付属書 6-33 付表 B-1)	- 内部被ばく (吸入) : 3.6E-8 Sv/Bq - 内部被ばく (直接摂取) : 1.1E-07 Sv/Bq - 外部被ばく : 1.8E-15 (Sv/h)/(Bq/kg) コア径 50 mm の円柱の側面中央から 0.5 m、高さ 1 m の評価点における単位濃度当たりの線量換算係数を算出した値。
土壌摂取量	1×10 ⁻² g/h (参考文献[23]で用いられている身体に付着したダストの経口摂取率 ^[22])、既往研究 ^[20] では 0.00114 g/h としているが、より保守的に 1×10 ⁻² g/h の値を用いた。
観察時間	0.02 h/y 日本における温泉開発のボーリングコアまたは掘削土の観察時間の対数平均値 0.02 h/m ^[21] にコア長さ 1 m をかけた値 ^{[20][22]} 。
外部被ばく遮へい係数	1⇒遮へいは保守的に考慮しない ^[22] (付属書 6-33 表 3)
空気中ダスト濃度	5E-7 kg/m ³ ^[22] (付属書 6-33 表 3)
呼吸率	1.2 m ³ /h (参考文献[24]の軽作業の就業 8 時間の呼吸率 9.6 m ³ /h を基に設定 ^[22]) (付属書 6-33 表 3)

* ボーリング掘削発生時間におけるボーリングコア中の核種濃度 (Bq/g) の導出

ORIGEN によって算出したインベントリのうち、I の情報 (再処理後の冷却期間 40 年時の値) のみを抽出して評価に使用した I の組成を表 3.4.2-3 に示した。設定した固化体サイズから求めた固化体の体積と廃棄物充填率、AgI の密度によって固化体 1 体中に含まれる AgI (I は ^{127}I のみ) 重量を算出した。これについて I の組成を考慮して固化体 1 体中に含まれる 1 次固化体の重量を算出した (表 3.4.2-4)。固化体のマトリクスである SUS についても、固化体の体積と充填率、SUS の密度から固化体 1 体中に含まれる SUS 重量を求め、1 次固化体である AgI の重量を合わせて固化体 1 体の重量とし、固化体の密度を算出した (表 3.4.2-4)。次に、ボーリングコアについて、設定したサイズから体積を算出し、コア長のうち 43 cm がハイブリッド固化体、残り

の 57 cm が硬岩であるとしてボーリングコア内の混合物（ハイブリッド固化体＋硬岩）重さを算出した（表 3. 4. 2-5）。各ボーリング掘削発生時間における放射能と固化体発生本数から算出したハイブリッド固化体 1 体当たりの放射能とボーリングコア内の混合物重量によって $C_{wb, i}(T_b)$ を算出した。

＊ ボーリング掘削発生時間における被ばく線量（Sv/y）の導出

$C_{wb, i}(T_b)$ 及び既往研究や報告書等から引用したパラメータを用いて、 $D_i(T_b)$ を算出し、これを図 3. 4. 2-2 に示した。

表 3. 4. 2-3 インベントリ中の I の存在量（再処理後の冷却期間 40 年時）

^{127}I [g]	^{129}I [g]	I 合計 (^{127}I , ^{129}I) [g]	I (^{127}I , ^{129}I) [mol]
8396	28393	36789	286.4

表 3. 4. 2-4 設定した固化体の密度、発生本数の算出結果

固化体体積 [cm ³]	廃棄物含有率 (v/v)	固化体1本中のAgI量 (I: ^{127}I のみ) [g]	固化体1本中のAgI量 (I: ^{127}I + ^{129}I) [g]	固化体1本中の SUS量 [g]	固化体1体の 重量 [g]	固化体 発生本数 [本]	固化体の密度 [g/cm ³]
62,445	0.10	35,437	35,669	445,667	481,337	1.90	7.71

表 3. 4. 2-5 ボーリングコアに含まれる固化体と土壌

ボーリングコア 体積 [cm ³]	I固化体 の体積 [cm ³]	硬岩で置き換える 体積 [cm ³]	硬岩で置き換える 重量 [g]	ボーリングコア内の I固化体の重量 [g]	ボーリングコア内の I固化体＋硬岩 [g]
3,484	1,427	2,057	5,431	10,999	16,430

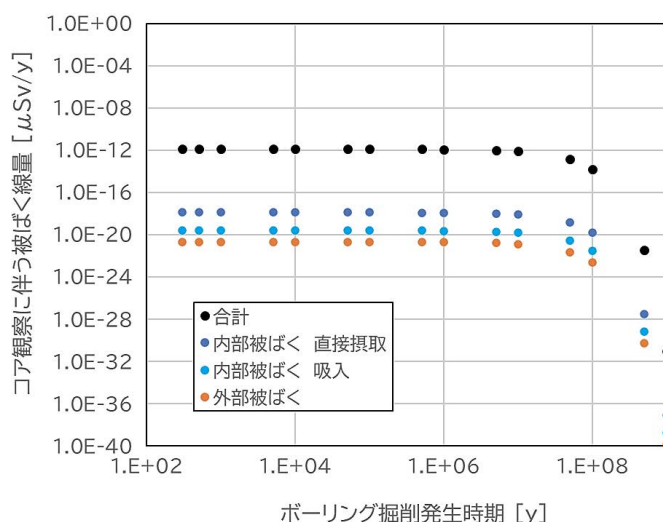


図 3. 4. 2-2 人間侵入被ばく線量の評価結果（難固定化核種を含む固化体）

ORIGEN を用いた燃焼計算によって見積もられた 1F の 1 号機～3 号機から発生する I は少量（再処理前で約 38 kg、 1.8×10^{11} Bq）であり、図 3.4.2-2 に示した通り、処分直後においても被ばく線量は規制基準を大きく下回る結果となった。本検討においては、実際に HIP 処理をして作製したハイブリッド固化体の条件を採用したが、この場合、表 3.4.2-4 に示したように固化体の発生本数は 1.9 本である。被ばく線量は規制基準を大きく下回っているため、固化体の発生本数を 1 本にし、更にサイズもよりコンパクトにすることも、この評価においては可能であると言える。

② An を含む固化体を貫通した場合

An を含む固化体として Am と Cm を含むハイブリッド固化体を仮定した。評価に用いる「 $C_{wb, ac}(T_b)$ ：ボーリング掘削発生時間 T_b におけるボーリングコア中の核種 ac (An：ここでは表 3.4.2-6 に記載した Am と Cm) の濃度 (Bq/g)」を算出するために使用した情報及びボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量算出に必要なパラメータについて表 3.4.2-6～表 3.4.2-12 に示した。被ばく線量の評価結果は図 3.4.2-3、図 3.4.2-4 に示した。

表 3.4.2-6 ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量算出のためのパラメータとその設定^[22]（付属書 6-33 表 3 を参照）

パラメータ	内容、設定
1 次固化体の形態	リン酸塩固化体（組成⇒表 3.4.2-7、表 3.4.2-8 参照）
マトリクス	SUS304L
廃棄物充填率	10% (v/v) 本業務で作製した HIP 固化体の廃棄物充填率（3.4.1 参照）
評価核種	Am と Cm の同位体 (^{241}Am 、 ^{243}Am 、 ^{242}Cm 、 ^{243}Cm 、 ^{244}Cm)
密度	・ 1 次固化体：2.11 g/cm ³ （本業務における研究成果より） ・ SUS304L：7.93 g/cm ³ ・ ボーリングコア内に含まれる土壌（硬岩を仮定）：硬岩の密度 2.64 g/cm ³ を使用 ^[10] （分冊 3 表 5.3.2-3）
線量換算係数 ^[22] （付属書 6-33 付表 B-1）	表 3.4.2-9 参照
土壌摂取量	1×10^{-2} g/h（参考文献[23]で用いられている身体に付着したダストの経口摂取率） ^[22] 、既往研究 ^[20] では 0.00114 g/h としているが、より保守的に 1×10^{-2} g/h の値を用いた。
観察時間	0.02 h/y 日本における温泉開発のボーリングコアまたは掘削土の観察時間の対数平均値 0.02 h/m ^[21] にコア長さ 1 m をかけた値 ^{[20][22]} 。
外部被ばく遮へい係数	1⇒遮へいは保守的に考慮しない ^[22] 。（付属書 6-33 表 3）
空気中ダスト濃度	5E-7 kg/m ³ ^[22] （付属書 6-33 表 3）
呼吸率	1.2 m ³ /h（参考文献[24]の軽作業の就業 8 時間の呼吸率 9.6 m ³ /day を基に設定 ^[22] ）（付属書 6-33 表 3）

＊ ボーリング掘削発生時間におけるボーリングコア中の核種濃度 (Bq/g) の導出

1 次固化体の組成を表 3. 4. 2-7 に示した。リン酸塩固化体の組成は、東京工業大学における合成時の情報を基にしており、0 は PO_4 としてのみ存在していると仮定し、ランタノイドの存在割合を MA に置き換えた。表 3. 4. 2-7 に示した Am+Cm の内訳については、ORIGEN によって算出したインベントリのうち、Am と Cm の同位体 (^{241}Am 、 ^{243}Am 、 ^{242}Cm 、 ^{243}Cm 、 ^{244}Cm) の情報 (再処理後の冷却期間 40 年時の値) のみを抽出して決定した組成とした (表 3. 4. 2-8)。次に、設定した固化体のサイズ、廃棄物充填率、密度から、1 次固化体、金属マトリクス、ハイブリッド固化体の重量を算出し、ハイブリッド固化体の密度、発生本数を算出した結果を表 3. 4. 2-11 に示した。更に、ボーリングコアについて、設定したサイズから体積を算出し、コア長のうち 43 cm がハイブリッド固化体、残りの 57 cm が硬岩であるとしてボーリングコア内の混合物 (ハイブリッド固化体+硬岩) 重さを算出した (表 3. 4. 2-12)。各ボーリング掘削発生時間における放射能と固化体発生本数から算出したハイブリッド固化体 1 体当たりの放射能を、固化体 1 体当たりの重量に対するボーリングコア内の混合物重量の割合を使って $C_{wb, ac}(T_b)$ を算出した。

＊ ボーリングコア観察時の核種 ac (An) による被ばく線量 (Sv/y)

$C_{wb, ac}(T_b)$ 及び表 3. 4. 2-6 に示した既往研究や報告書等から引用したパラメータを用いて、式 3. 4. 2-1～式 3. 4. 2-4 で $D_{ac}(T_b)$ を算出し、これを図 3. 4. 2-3、図 3. 4. 2-4 に示した。

表 3. 4. 2-7 1 次固化体の組成 (モル比、重量比)

元素	[mol]	[g]
Ca	8.43	337.8
Fe	3.86	215.6
Mg	11.13	270.5
P	18.53	574.0
O	74.14	1186.2
Am+Cm	0.07	16.9
合計		2601.1

表 3. 4. 2-8 1 次固化体の組成 (Am 及び Cm)

核種	ORIGENによるインベントリ計算結果			0.07mol(表3.4.2-7)の内訳	
	[g]	[g/mol]	[mol]	[mol]	[g]
^{241}Am	229336.5	241.06	951.4	6.67E-02	1.61E+01
^{243}Am	10747	243.06	44.22	3.10E-03	7.54E-01
^{242}Cm	0.4	242.06	0.0017	1.16E-07	2.81E-05
^{243}Cm	11.8	243.06	0.0485	3.41E-06	8.28E-04
^{244}Cm	532.9	244.06	2.183	1.53E-04	3.74E-02
合計	240628.6				16.88

表 3. 4. 2-9 計算に使用した線量換算係数^[22]

核種	外部被ばくに関する 線量換算係数 [(Sv/h)/(Bq/kg)]	内部被ばくに関する 線量換算係数 [Sv/Bq]	
		吸入	経口摂取
²⁴¹ Am	3.0×10^{-14}	4.1×10^{-5}	2.0×10^{-7}
²⁴³ Am	4.5×10^{-13}	4.1×10^{-5}	2.0×10^{-7}
²⁴² Cm*	2.8×10^{-13}	5.2×10^{-6}	1.2×10^{-8}
²⁴³ Cm	2.8×10^{-13}	3.1×10^{-5}	1.5×10^{-7}
²⁴⁴ Cm	4.4×10^{-17}	2.7×10^{-5}	1.2×10^{-7}

* ²⁴²Cm は参考文献に数値の記載がないため、内部被ばくに関する線量換算係数は参考文献[22]（付属書 6-33 付表 8）を参照して表 3. 4. 2-9 に記載した。外部被ばくに関する線量換算係数は今回の検討条件に合うものがなかったため、保守的に ²⁴³Cm の値を使用した。

表 3. 4. 2-10 Am と Cm のインベントリ（ORIGEN による計算結果）

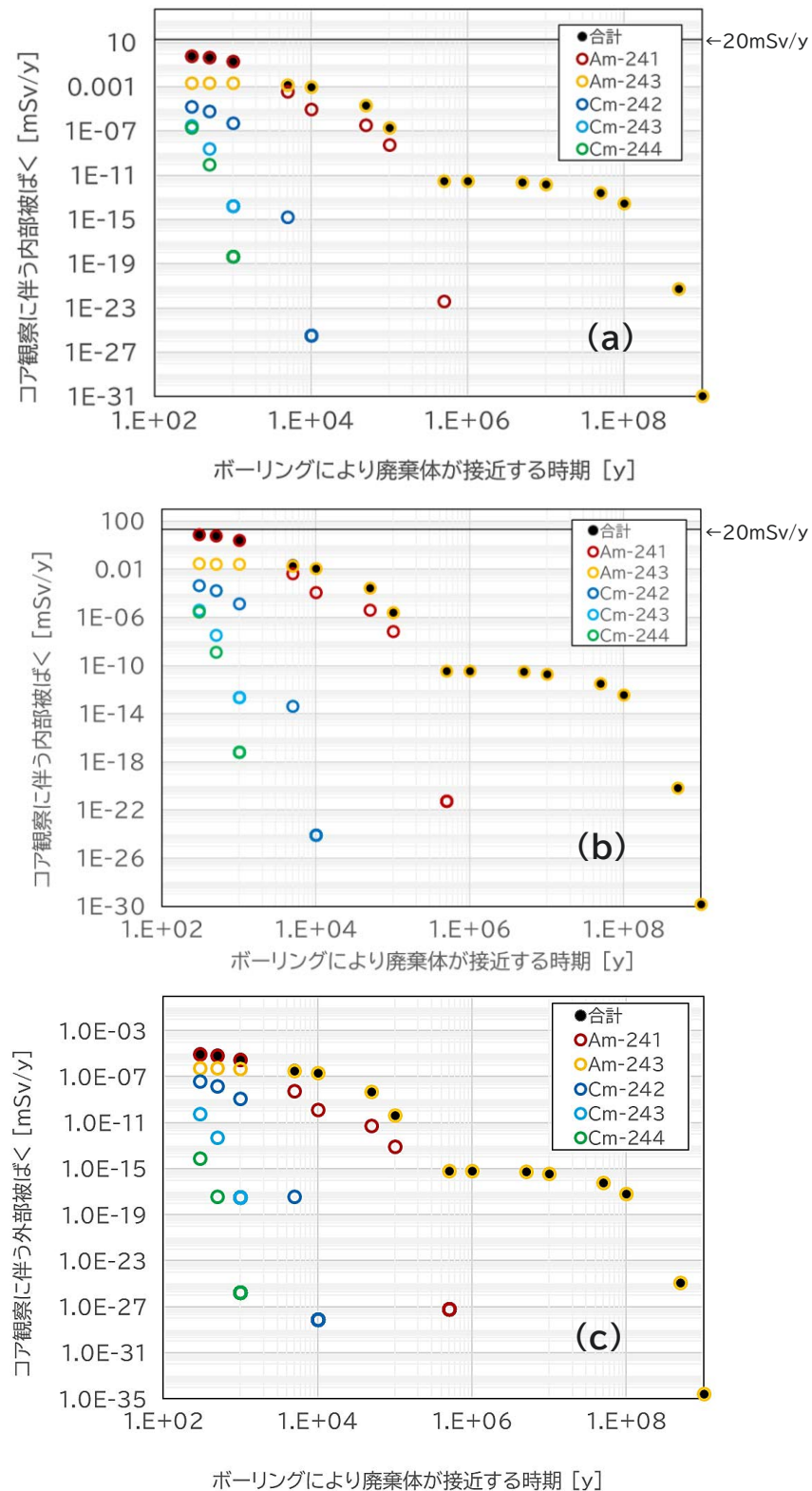
AmとCmの放射能濃度 [Bq] (冷却期間:40年)	AmとCmの重量 [g] (冷却期間:40年)
3.09E+16	240628.6

表 3. 4. 2-11 設定したハイブリッド固化体に関する情報

固化体体積 [cm ³]	1次固化体 充填率 [%](v/v)	固化体1体に 含まれる 1次固化体の重量 [g]	固化体1体に 含まれる Am+Cmの重量 [g]	固化体1体に 含まれる SUSの重量 [g]	固化体1体の重量 [g]	固化体1体当たりの 放射能 [Bq/本]	固化体の密度 [g/cm ³]	固化体 発生本数 [本]
62,445	10	13,176	85.5	445,667	458,843	1.10E+13	7.35	2,817

表 3. 4. 2-12 ボーリングコア内に含まれる固化体と土壌

ボーリングコア 体積 [cm ³]	固化体の体積 [cm ³]	硬岩で置き換える 体積 [cm ³]	硬岩で置き換える 重量 [g]	ボーリングコア内の 固化体の重さ [g]	ボーリングコア内の 固化体+硬岩 [g]
1,963	844	1,119	2,955	6,204	9,159



(a) 内部被ばく（直接摂取）、(b) 内部被ばく（吸入）、(c) 外部被ばく

図 3.4.2-3 ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量の評価結果 (An を含む固化体)

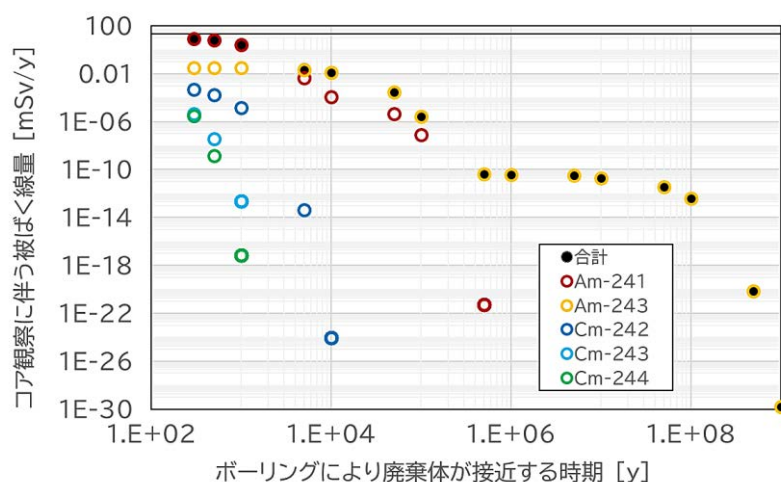


図 3.4.2-4 ボーリングコア観察シナリオにおける被ばく線量 ($D_{ac}(T_b)$) の評価結果 (An を含む固化体)

1 次固化体の充填率を 10% (v/v) とした場合、ハイブリッド固化体 1 体当たりの α 放射能は 1.1×10^{13} Bq であり、これは品質マネジメント報告書^[25]にあるガラス固化体 1 体当たりの α 放射能濃度の 4 分の 1 程度である。

図 3.4.2-3 に外部被ばく ($D_{ext, ac}(T_b)$)、(ac : An。ここでは Am と Cm)、内部被ばく (直接摂取) ($D_{ing, ac}(T_b)$)、内部被ばく (吸入) ($D_{inh, ac}(T_b)$) それぞれについての評価結果を示し、それらの合計 ($D_{ac}(T_b)$) を図 3.4.2-3 に示した。制度的管理期間の候補として考えられている処分後 (閉鎖後) 300 年時点の被ばく線量は、内部被ばく、外部被ばくいずれにおいても規制基準値である 20 mSv/y を下回り、それらの合計は $D_{ac}(300) = 8.6$ mSv/y であった。なお、包括的技術報告書^[22]においては、被ばく線量の評価は 300 年後ではなく 1000 年後で行っている。1000 年後の $D_{ac}(T_b)$ は 2.8 mSv/y であり、規制基準値を更に下回る結果となった。

(2) 地下水移行シナリオによる安全評価

1F から発生する廃棄物に含まれる核種のうち、MA や ^{129}I が特に問題とされるが、これは、次の理由による。

- ・ MA : 潜在的有害度が高い。
長期的な発熱源となる。
- ・ ^{129}I : 水に可溶
陰イオンであるために人工バリアや岩盤への収着性が低く固定化が難しい
長半減期 (約 1570 万年)

令和 4 年度までに、本業務においてセルオートマトンによる固化体の溶出シミュレーションによってハイブリッド固化体の寿命 (固化体の溶出期間) が十分に長い可能性が示されている。核種移行解析においては、固化体の溶出期間を長くすることで核種の溶出速度が緩やかになるため、難固定化核種の ^{129}I においても最大被ばく線量の低減と移行の遅延が示された。令和 5 年度は、3.4.1 項の固化体の溶出シミュレーションの結果を考慮し、既存の処分概念を用いて固化体寿命をパラメータとしてその核種移行への効果について比較し、合理的な処分概念について検討した。

① インベントリの評価方法

1F 1号機から3号機までの燃料装荷量及び燃料情報を用いてインベントリの評価を行った。評価に用いた情報を表 3.4.2-13 に示した。この中で3号機のUO₂量は、MOX燃料の装荷量を32体^[26]と仮定し、総体数(566体)との比率から、総UO₂量(107 t)のうち101 tをUO₂燃料、6 tをMOX燃料とした。²³⁵U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^{[25][26][27]}を参照して算出した。燃焼計算にはORIGEN2.2-UPJ^[27]を用い、実効断面積ライブラリはORLIBJ40^[28]を用いた。各クラスターでの使用ライブラリは、²³⁵U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 3.4.2-13 1F 事故時の燃料情報^[29]

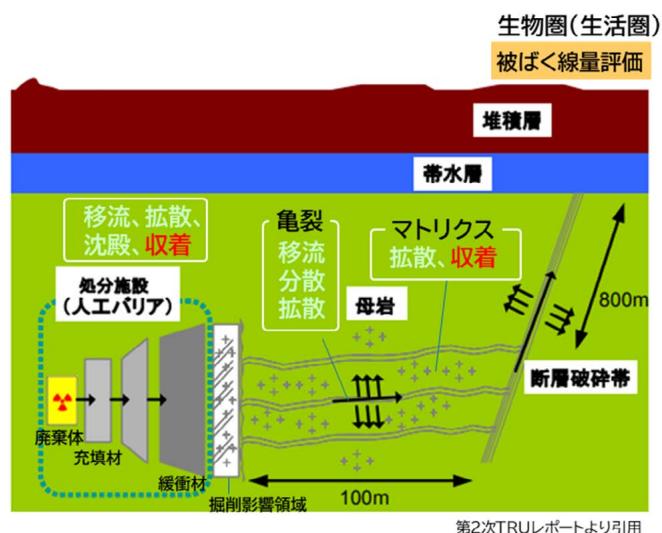
	1F			
	1号機	2号機	3号機	
燃料	UO ₂	UO ₂	UO ₂	MOX
平均燃焼度 (GWd/tHM)	26	23	22	22
²³⁵ U 濃縮度 (wt%)	3.6	3.6	3.6	1.1
核分裂性Pu 富化度 (wt%)	—	—	—	3.7
ライブラリ	BS340J40	BS340J40	BS340J40	BS2M044SJ40
UO ₂ 量 (t)	77	107	101	6

② 安全評価方法

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^[16]をモデルとして使用し、汎用シミュレーションソフト GoldSim によって核種移行解析を行った。インベントリは、(2)①の計算結果から安全評価上重要な核種を抜粋して評価に用いた。安全評価上重要な核種については、NUMO 包括的技術報告書^[22]において安全評価に用いる核種として掲載されているものとした。表 3.4.2-14 は、第 2 次 TRU レポートにおける処分概念をまとめたものであり、図 3.4.2-5 には核種移行解析のための概念モデルを示した。また、人工バリア構成を表 3.4.2-15 に、GoldSim を使った核種移行評価モデルの概略図を図 3.4.2-6 に示した。令和 5 年度は、廃棄体の溶出期間(寿命)をパラメータとして核種移行解析を行った。検討した溶出期間は、3.4.1 項で見積もられた固化体の寿命よりも少し長めの 500 万年までとした。

表 3.4.2-14 TRU レポートにおける処分概念（リファレンスケース）^[16]

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。



第2次TRUレポートより引用

図 3.4.2-5 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^[16]表 3.4.2-15 グループ1の人工バリア構成^[16]

廃棄体種類	廃棄体定置 領域長さ (m)	廃棄体表面積 (m ²)	充填材体積 (m ³)	緩衝材厚さ (m)
200 L ドラム缶	24	624	672	1.0

核種移行評価モデル(GoldSim)

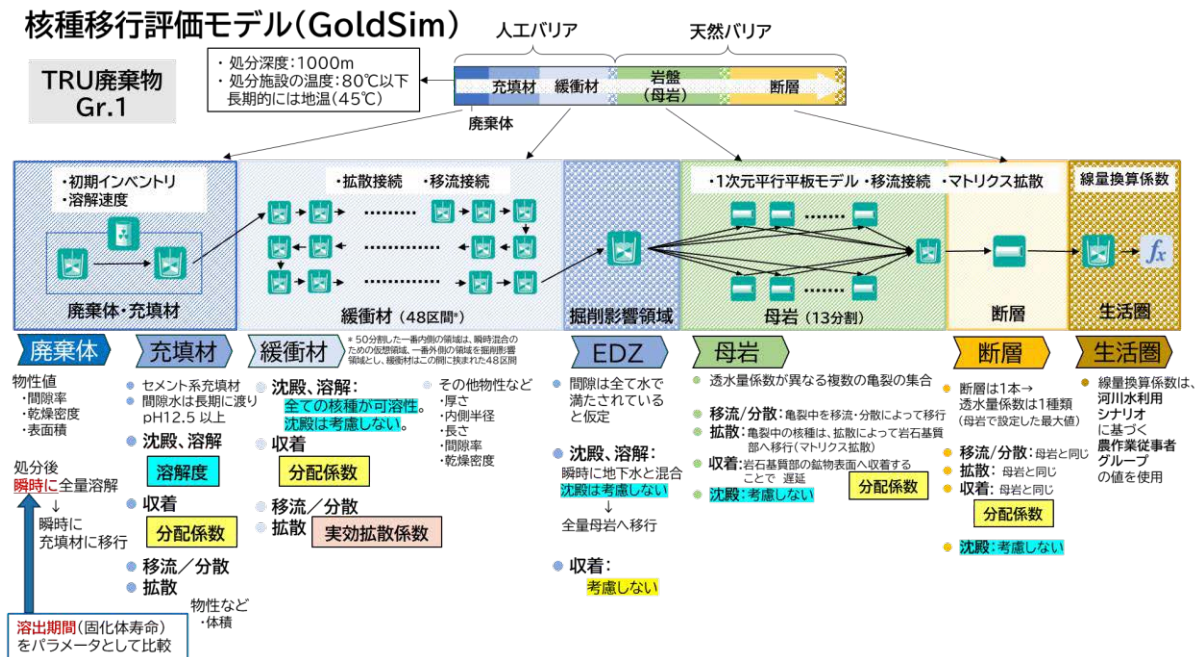


図 3.4.2-6 GoldSim を使った核種移行評価モデルの概略図

③ 評価結果

(i) 生活圏における被ばく線量の比較

図 3.4.2-7 は、固化体の溶出期間を 0 年（瞬時放出）とした場合の処分後 1 億年までの生活圏における被ばく線量（相対値）を比較した結果である。長期間にわたって ^{129}I が支配的であることが示されている。

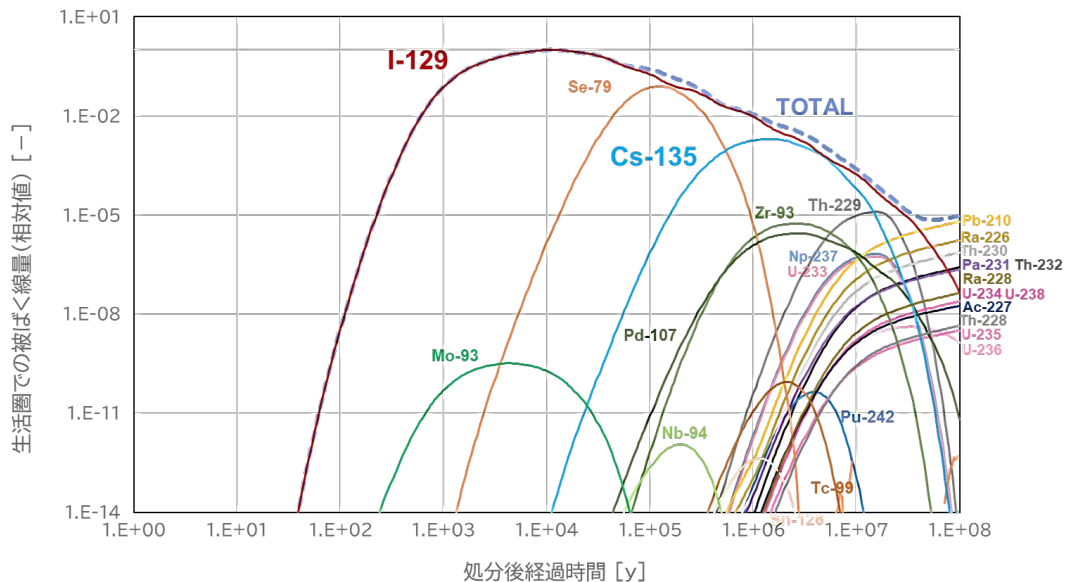


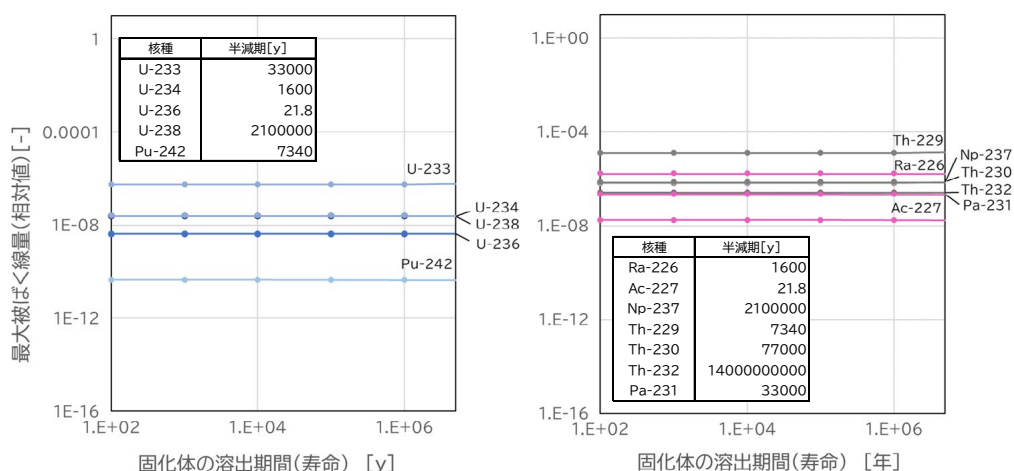
図 3.4.2-7 生活圏における被ばく線量（相対値）

（各核種の被ばく線量を総被ばく線量の最大値で割ることにより規格化した。）

TOTAL：総被ばく線量（Sv/y）

(ii) 固化体寿命が被ばく線量に与える影響

固化体の溶出期間（寿命）と最大被ばく線量との関係を図 3.4.2-8、図 3.4.2-9 に示した。いずれの図も、各固化体溶出期間における各核種の最大被ばく線量を、固化体溶出期間が 0 年（瞬時放出）の場合の総被ばく線量の最大値で規格化した値でプロットしている。



左：U、Pu、右：U、Pu 以外の核種、半減期が 10 年以上の核種のみ掲載

図 3.4.2-8 固化体の溶出期間と最大被ばく線量の関係 (An)

図 3.4.2-8 は、An について固化体の溶出期間と最大被ばく線量の関係をまとめたグラフである。インベントリに含まれている量がわずかであったこともあり、半減期によらず、また、固化体の溶出期間にもよらず、最大被ばく線量はほぼ一定値となった。したがって、本研究で対象としたインベントリに含まれる An の核種には、固化体の溶出期間の影響はほぼないと言える。次に、図 3.4.2-9 は、An 以外の核種についてまとめたグラフである。 ^{210}Pb を除き、固化体の溶出期間が長くなるのに伴って最大被ばく線量が低減している。ここで、それぞれの核種の半減期に着目すると、その最大被ばく線量の低減が半減期によるものであると考えられる核種がほとんどであった。図 3.4.2-9 において、半減期によらずに固化体の溶出期間の影響を受けて最大被ばく線量が低減している核種は ^{129}I のみであった。 ^{129}I は、固化体の溶出期間が 1 万年を超えると最大被ばく線量が低減し始め、溶出期間が 100 万年の場合には溶出期間が 1 万年までの最大被ばく線量の 10 分の 1 以下まで低減した。

最大被ばく線量が固化体の溶出期間に依存するのが ^{129}I のみであった理由を表 3.4.2-16 に示した。 ^{129}I は水に可溶であることに加え、人工バリアや天然バリアへの分配係数が 0 または非常に小さいため、移行しやすい核種と言える。このように移行しやすい核種は、固化体の溶出が長期間になることで核種の溶出速度が抑えられることが、生活圏までの移行に直結する。一方で、水への溶解性が低い元素は沈殿によって移行が抑えられ、また、人工バリアや天然バリアへの分配係数が大きい元素、あるいは大きくなくても収着する元素については、収着によって移行が抑えられている。したがって、An や Se の場合には固化体の溶出速度を抑えても、その効果は生活圏への移行に対しては現れにくいと考えられる。

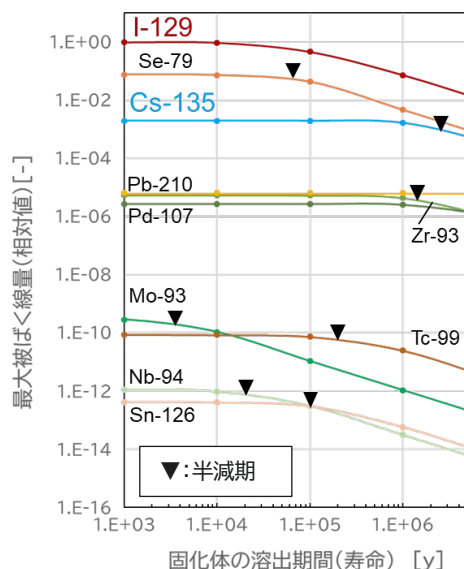


図 3.4.2-9 固化体の溶出期間と最大被ばく線量の関係 (An 以外の核種)

表 3.4.2-16 充填材領域の溶解度及び
廃棄体、緩衝材、岩盤、断層に対する分配係数

	溶解度*1 [mol/dm ³]	収着分配係数 [m ³ /kg]		
		廃棄体*2	緩衝材*3	岩盤(母岩)および断層*4
I	可溶性	0.000125	0	0.0001
C(有機)	可溶性	0.00025	0	0.0001
Cs	可溶性	0.0025	0.05	0.05
Sr	0.005	0.00125	0.001	0.5
Se	5.E-06	0.0025	0	0.01
Th	1E-09	0.25	5	1
Pa	5E-08	0.25	5	1
U	5E-09	0.25	5	1
Pu	1E-10	0.25	5	1
Np	5E-09	0.25	5	1
Cm	5E-10	0.25	1	5
Am	5E-10	0.25	1	5
Ac	5E-10	0.25	1	5

*1：第2次 TRU レポート^[16] (表 4.5.2-5 グループ 1、充填材領域における溶解度 (pH13.2 と pH12.5 の溶解度の設定で大きい方))

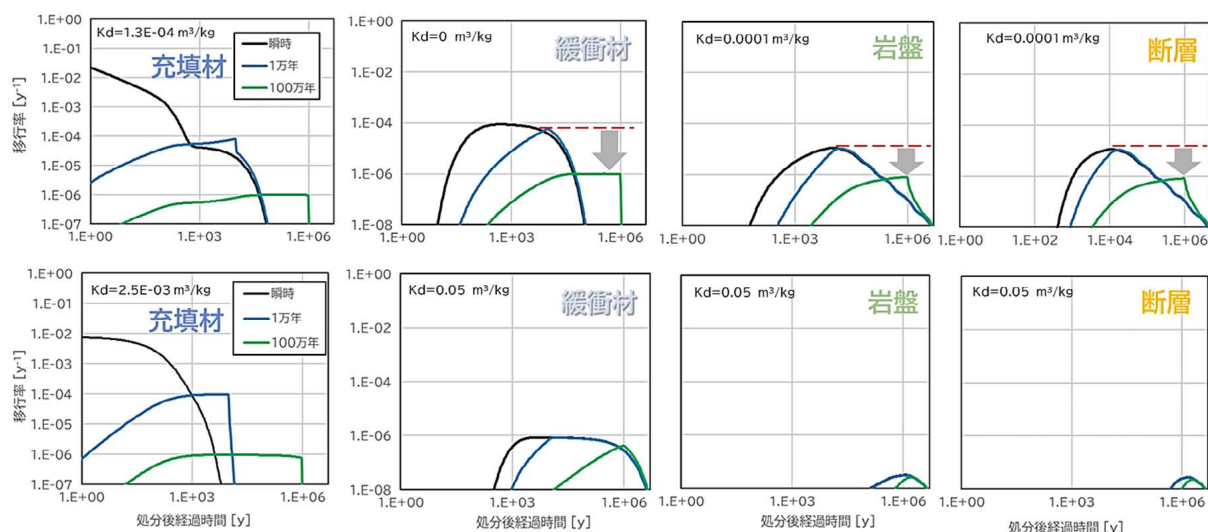
*2：第2次 TRU レポート (表 4.5.2-7 セメントモルタルに対する元素の収着分配係数 グループ 1)

*3：第2次 TRU レポート (表 4.5.2-7 緩衝材に対する元素の収着分配係数)

*4：第2次 TRU レポート (表 4.5.2-11 母岩に対する元素の収着分配係数 グループ 1)

ここで、人工バリア、天然バリアへの分配係数が異なる 2 核種 ¹²⁹I と ¹³⁵Cs に着目し、固化体の溶出期間による被ばく線量への影響を、廃棄体出口、緩衝材出口、岩盤出口、断層出口 (生活圏) の各段階で評価し、比較した (図 3.4.2-10)。まず、溶解度及び緩衝材や岩盤に対する分配係数について比較すると、I と Cs はともに可溶性であるが分配係数には差がある。これが図 3.4.2-10 でどのように反映されているか

を見る。「充填材」のグラフは分配係数の差は 20 倍程度あるが、廃棄体の溶出期間（寿命）が効いているために 2 つの核種間でそれほど違いが現れていない。「緩衝材」のグラフは緩衝材出口における移行率を比較しているが、 ^{129}I では、固化体の溶出期間が長くなるにしたがって移行の遅延が起こり、固化体の溶出期間が 100 万年になると最大被ばく線量が 2 桁程度低減する一方で ^{135}Cs は、移行の遅延は見られるものの、最大被ばく線量に対する（低減）効果は見られないという差が見られる。 ^{129}I と ^{135}Cs とのこの相違は、天然バリア「岩盤」のグラフにおいても同様であり、「岩盤」出口までに受けた影響がそのまま「断層」出口に反映されていた。



（上段： ^{129}I 、下段： ^{135}Cs ）、縦軸：生活圏での放射能（Bq/y）／それぞれの核種のインベントリ（Bq）それぞれのインベントリを 1 とした割合で表示している。

図 3.4.2-10 固化体寿命と移行遅延効果（分配係数の違いによる遅延効果への影響）

(3) ハイブリッド固化体の溶出率を用いた安全評価

ハイブリッド固化体の溶出率と処分後の安全評価の結節を図るため、3.4.1 項で検討したセルオートマトンによる溶出シミュレーション結果をソースターム（インプット）とし、地下水移行シナリオによる核種移行解析を行うことで処分の安全性について評価した。ここでは溶出率の経時変化をパラメータとして利用するため、第 2 次 TRU レポートのグループ 2 のモデルを適用させ、1 次廃棄物は Ag^{129}I を想定して I の核種移行及び生活圏での被ばく線量を評価した。なお、被ばく線量はインベントリに大きく影響を受けることから絶対値ではなく、ここでは溶出率の影響を検討するためにリファレンスとするハイブリッド固化体（充填率 10%）の最大被ばく線量を基準とした相対値として示す。

図 3.4.2-11 に、 AgI の充填率を変化させた場合の核種移行評価結果を示す。3.4.1 項で示したように、充填率によって溶出率が影響を受け、被ばく線量の結果も充填率に影響を受ける。例えば、充填率 30% の溶出率はリファレンス（10%）の約 1/2 であるが、この時の最大被ばく線量はおおよそ 2 倍であるように、溶出率と最大被ばく線量には概ね相関性が見られた。しかしながら、本検討の範囲において被ばく線量への影響は最大でも 2 倍程度であることから、高充填化による影響は軽微であると考えられる。また、図 3.4.2-12 に示すように、1 次固化体の分布による被ばく線量に与える影響については、

固化体の外側に 1 次固化体の分布が偏ると、比較的早い段階で被ばく線量が高くなる傾向にあるが、内側に偏った場合に比べて最大被ばく線量については大きな差異がないことが分かる。ただし、最大被ばく線量は均一分布で最も低くなることから、いわゆるコントロールリリース（一定の溶出率）に近い溶出挙動であることが望ましいという結果が得られた。図 3.4.2-13 に、1 次固化体の溶解速度の影響（マトリクスである SUS との相対速度）を示す。1 次固化体の溶解速度によって極端に被ばく線量が変わることはないが、1 次固化体の溶解速度が遅い方がピーク線量は遅れて出現し、最大被ばく線量も小さくなる傾向であることが確認できた。このことは、1 次固化体の性能（溶出率）も高い方が望ましいことを示唆している。

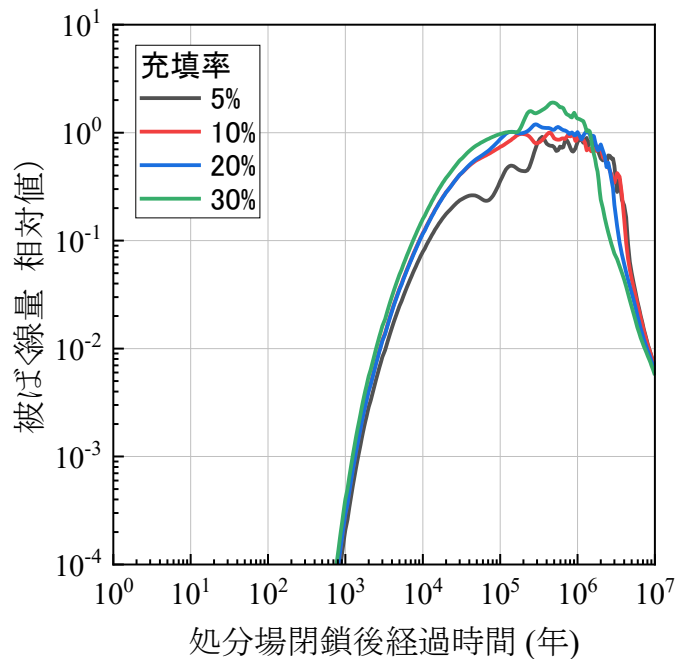


図 3.4.2-11 ハイブリッド固化体処分後の安全評価に与える 1 次固化体 (Ag^{129}I) の充填率の影響

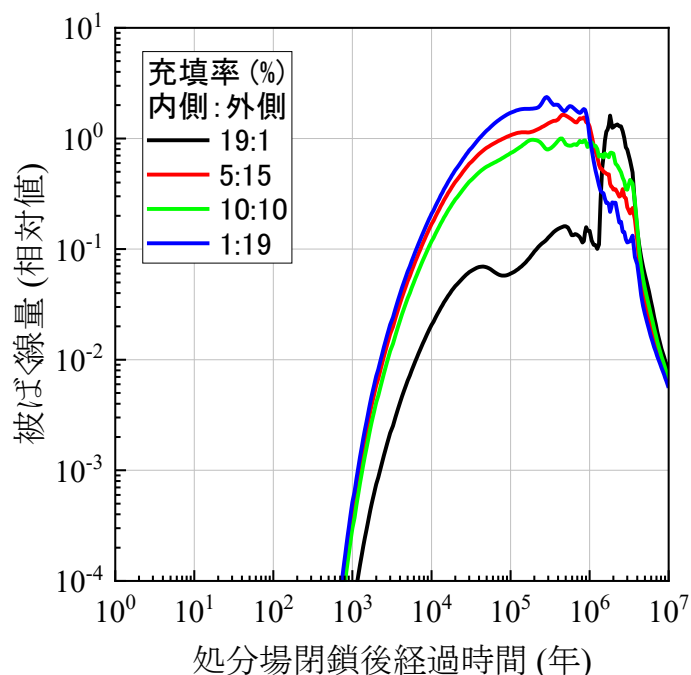


図 3. 4. 2-12 ハイブリッド固化体処分後の安全評価に与える 1 次固化体 (Ag^{129}I) の充填率分布の影響

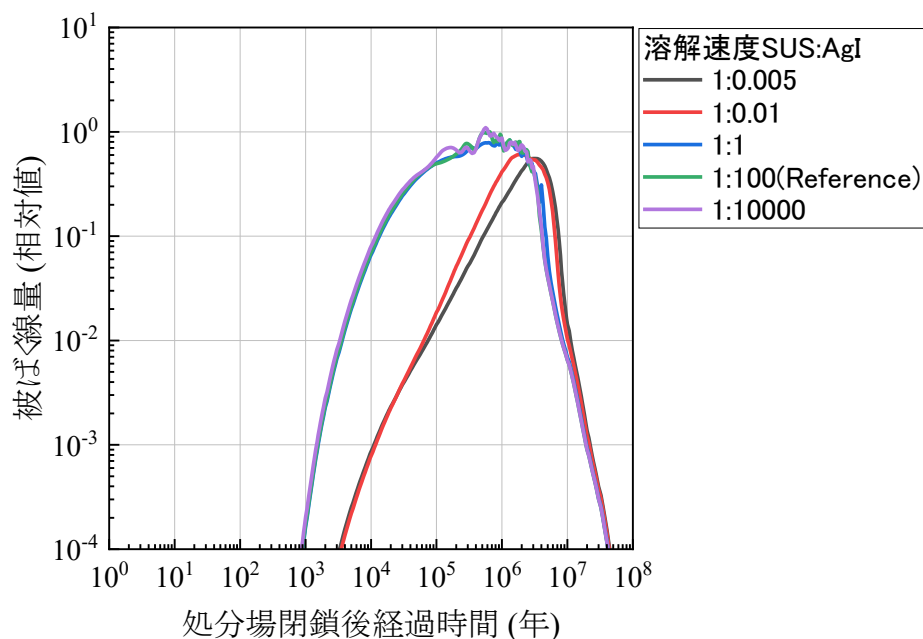


図 3. 4. 2-13 ハイブリッド固化体処分後の安全評価に与える 1 次固化体 (Ag^{129}I) の溶解速度の影響

次に、「3.3.2 溶出モデルの検討」の溶出試験で得られた 1 次固化体の核種溶出率を反映させた安全評価を実施した。ここでの 1 次固化体は ^{129}I を含むリン酸塩（アパタイト）であり（10 vol%）、マトリクスは SUS、固化体は直径 26 cm サイズの円柱を想定した。表 3.3.2-3 で得られた規格化浸出率 (NL_I)、 $\text{Rc} = \text{NL}_\text{I} / \rho$ を用いる。ここで、 ρ はリン酸塩の密度であり、アパタイトの理論密度 (3.076 g/mL) を仮定した。リン酸塩（アパタイト）の I 溶出から換算した腐食速度は、SUS の腐食速度より大きく、510～3124 倍の範囲にあることが分かる。得られた結果の最大値及び最小値を用いてセルオートマトンによる溶出率を解析評価し、核種移行の安全評価を行った結果を図 3.4.2-14 に示す。既に図 3.4.2-13 で議論したように、1 次固化体の腐食速度が SUS の腐食速度 (0.02 $\mu\text{m}/\text{y}$)

と同等かそれ以下 (1/100～1/1000) ではハイブリッド固化体からの核種溶出率及び被ばく線量に与える影響は極めて小さく、今回のアパタイトの溶出データを反映した場合でも同様の結果となった。SUS マトリクスの耐食性だけでも十分な固化体性能を発揮するため、アパタイト等の 1 次固化体からの核種溶出率については必ずしも重要ではないが、固化体のロバスト性をより高めるためには課題となる。

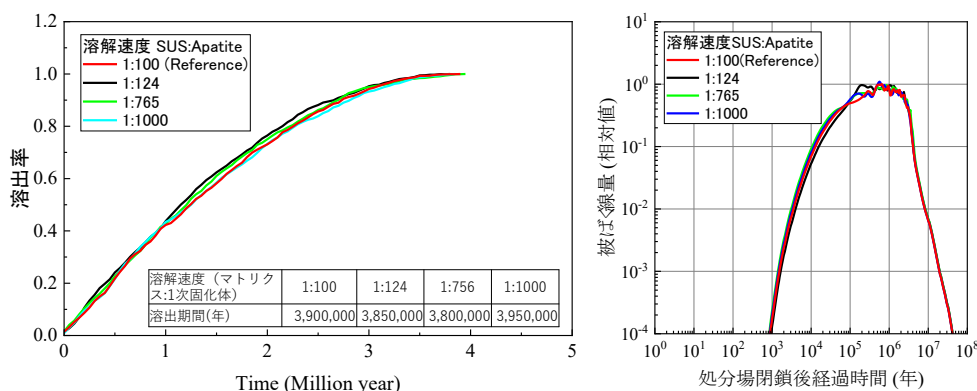


図 3.4.2-14 1 次固化体 (ヨウ素アパタイト) からの I 溶出率の実験データを用いた溶出率 (左) と安全評価の結果 (右)

最後に、1F 事故 (1 号機～3 号機) で想定されるすべての ^{129}I (1.8×10^{11} Bq, 28 kg) をハイブリッド固化したと仮定した場合の、安全評価の結果を示す。ハイブリッド固化体として、1 次固化体は Ag^{129}I を 10 vol% 含むとし、マトリクスは SUS、固化体は直径 26 cm サイズの円柱とした (固化体寿命は 380 万年)。結果を図 3.4.2-15 に示す。図中の赤の破線は、安全評価における基本シナリオの目安線量 ($10 \mu\text{Sv/y}$) である。比較対象として、第 2 次 TRU レポートで想定されている ^{129}I を含む廃棄物 (廃銀吸着材、 ^{129}I インベントリ: 5.1×10^{13} Bq, 7800 kg) の安全評価の結果を記載する (TRU-2)。なお、この廃銀吸着材からの I 溶出率については核種閉じ込め性を期待しない、いわゆる瞬時放出である。また、上記ハイブリッド固化体で溶出率を瞬時放出としたケースも参考として提示する (1F waste (Instant release))。TRU-2 (使用済み燃料 32000t に相当) に比べて 1F 廃棄物のインベントリは原子炉 3 機分と少ないため、被ばく線量が小さくなるが、最大被ばく線量は $10^{-2} \mu\text{Sv/y}$ に近い値となっており、これは地層処分第 2 次取りまとめ^[30] の安全評価で示されている高レベル放射性廃棄物ガラス固化体 (4 万本相当) のすべての核種の被ばく線量総和と同程度である。しかしながら、ハイブリッド固化体とすることで溶出率が小さくなるため、被ばく線量は目安線量を大きく下回り、最大線量も約 $2 \times 10^{-4} \mu\text{Sv/y}$ と、ガラス固化体と比べてもかなり小さな値となった。繰り返すが、これはインベントリが原子炉 3 機分しかないこと、更に、ハイブリッド固化体の核種閉じ込め機能が強く溶出率が極めて小さいことが理由である。

以上のように、 ^{129}I は半減期が長く地質媒体等の吸着による遅延効果が見込めないことから、処分後の安全評価で重要となる核種であるが、保守的に 1F 事故で発生したすべての ^{129}I を固化・処分することを想定しても、本研究で提案しているハイブリッド固化体とすることで安全に処分できる可能性を示すことができた。

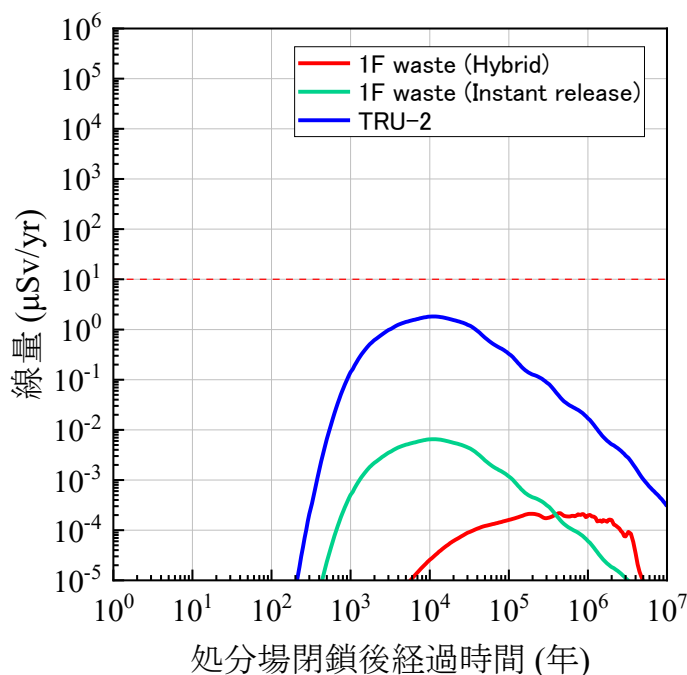


図 3.4.2-15 1F 事故（1 号機～3 号機）で想定される総 ^{129}I インベントリに基づいた安全評価

※ まとめ

最終的な廃棄体候補となる組成でハイブリッド固化体を複数作製した。固化体サイズを 50 ml から 500 ml にスケールアップしたところ、均一性が向上し、1 次固化体をより単分散できる可能性が示され、SUS マトリクスも健全な状態であったことから、実規模の固化体製造に見込みを得ることができた。また、固化体の溶出モデルの検討として、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。その際、固化体の寿命（核種溶出期間）への影響因子として、1 次固化体の充填率、分布、溶解速度を抽出・整理し、その影響を評価した。その結果、SUS の非常に低い腐食速度 ($0.02 \mu\text{m/y}$) 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 100 万年スケールのものになることが確認され、それぞれの因子は一定程度の影響はあるものの、極端に固化体の寿命に影響する因子は確認されなかった。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、従来の核燃料サイクルで発生する高レベルガラス固化体の寿命 7 万年や 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 年以上を十分に満たす可能性を示す結果であった。

ハイブリッド固化体の溶出シミュレーション条件及び実際に HIP 処理をして作製したハイブリッド固化体の条件を用いて、潜在的有害度の観点から人間侵入シナリオによる安全評価を行った。インベントリには 1F 1、2、3 号機を対象とした評価結果を用い、難固定化核種として ^{129}I を含む固化体、MA として Am と Cm を含む固化体の 2 つのケースを仮定し、ボーリングコア観察シナリオによって評価を行った。 ^{129}I を含む固化体は、I の廃棄物量が非常に少ないこと、そして I の線量換算係数が非常に小さいことから、本検討で仮定した固化体では規制基準の 20 mSv/y を大きく下回る被ばく線量となった。固化体の発生本数も 2 本未満であったため、更に合理的な充填率及びサイズを検討できると考えられる。また、MA として Am

と Cm を含む固化体の場合も、本業務において検討した 1 次固化体の充填率が 10% (v/v) の条件においては、被ばく線量は規制基準よりも下回る結果となった。

次に、長期の被ばく線量への影響の観点から地下水移行シナリオを想定して安全評価を行った。令和 5 年度は特に固化体の寿命（溶出期間）をパラメータとして、被ばく線量に対するその影響を核種間で比較した。¹²⁹I のように人工バリアや天然バリアへの分配係数が小さく、収着による移行遅延が見込めない核種の場合には、固化体を長寿命化することで溶出速度を遅くすることにより、移行を遅延させ、最大被ばく線量を低減させることができる。他方、An の核種をはじめ、人工バリアや天然バリアへの収着が見込める核種、沈殿する核種においては、固化体の長寿命化による最大被ばく線量への影響はほとんどないことが示された。また、セルオートマトンによるハイブリッド固化体からの I 溶出率をソースタームとして用いた被ばく線量を解析評価した。1 次固化体の充填率、分布、溶解速度による最大被ばく線量への影響を相対的に評価した結果、これらの影響は限定的であることが分かった。保守的に 1F 1、2、3 号機の総インベントリを仮定した場合でも、従来の核燃料サイクル廃棄物（TRU 廃棄物）よりインベントリは少なく、したがって、被ばく線量も十分小さくなることが示唆された。

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) 主催の会議にも参加し、現在の最新の廃炉情報を収集した。日本原子力学会でのシリーズ発表、環境放射能除染学会 (うち1件は優秀講演賞)、ELPH 学術講演会での招待講演、RI 供給プラットフォームでの招待講演なども実施した。令和5年度には OECD/NEA 主催の国際会議への招へい、業務完了後とはなるが、令和6年度には OECD/NEA での招待講演も依頼されており、多数の学会発表や交流によって広く研究成果を周知することができた。
- 研究代表の中瀬が第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。また、これまでの1F廃棄物関係の研究成果により、東京工業大学オープンイノベーター賞も受賞した。
- 実際の廃棄物処分場について理解を深めることは極めて重要である。そこで、フランス放射性廃棄物管理庁 (ANDRA) の地下施設 (Cigéo) 見学と、処分、ナショナルインベントリー、社会科学の専門家との技術交流を行った (図3.5-1)。専門家との3時間に及ぶ議論の後に、地下研究所を見学しながら詳細な技術説明を受けた。ここで得た知見は、次のプロジェクトでの取り組みに積極的に反映させていくとともに、海外の機関との連携、核燃料サイクル事業と結節させた1F廃炉事業進展に役立てたい。本技術交流会の取次ぎをしてくださった、原環センターの朝野英一氏に深く感謝する。
- OECD/NEA の Information, Data and Knowledge Management (WP-IDKM) に参加し、東京工業大学メンバーの岡村知宏が、基調講演を行った。技術的に処分を可能とするだけでなく、地域住民のエンゲージメントが重要である。技術の社会実装と課題解決のためには、地域住民との対話、信頼感の情勢に加えて、技術論的にも廃棄物に関する情報をどのように管理し、長期的に渡していくかも考えながら技術開発を進めていくことが重要性である。

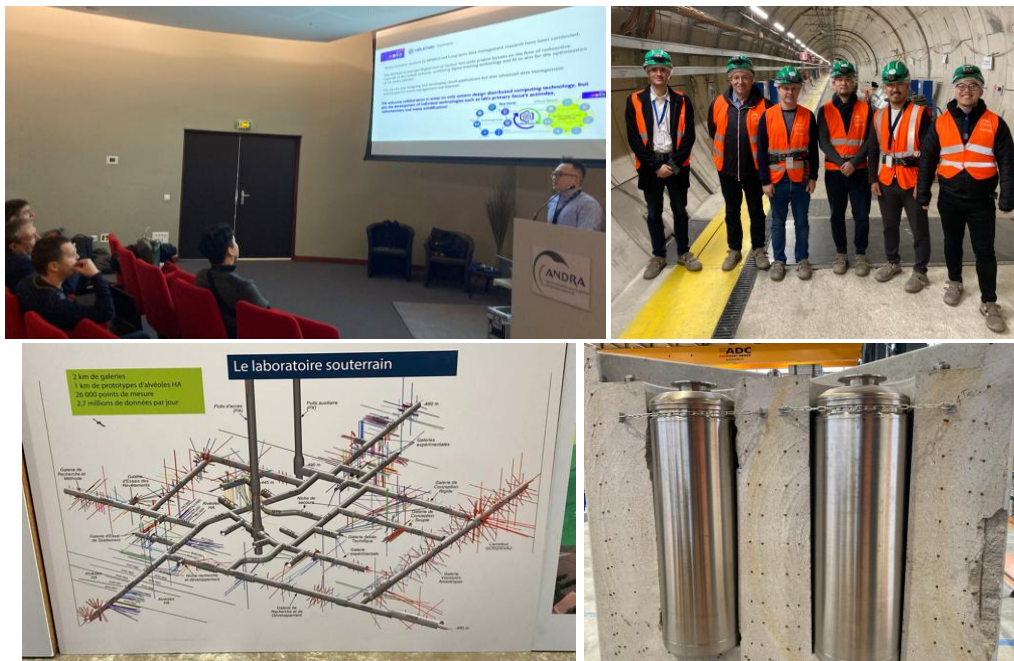


図 3.5-1 ANDRA との技術交流と地下処分場見学の様子

4. 結言

最終年度である令和 5 年度は、令和 4 年度までの実験や計算結果をまとめながら、縁サブテーマを結節させて、廃棄物処分に関する検討を重点的に実施した。これにより、これまでの研究では廃棄体の合成や物性などマテリアルごとの検討に留まっていた廃棄物研究について、処分、安全評価までを結節させることができた。このような観点の研究プロジェクトはこれまで見当たらず、新たな研究アプローチとして重要な成果をあげることができた。マテリアル探索においても、特に固定化が難しいアニオン性の I、放射毒性が高い MA を想定した RE での固化を検討したが、難固定核種の I を頑強に固化するための HIP 法は、実験コストが高く、手間がかかるために、今回提案したハイブリッド固化体研究に必要なマテリアルサーベイは効率化する必要があった。そこで、国産技術である SPS 法の迅速に固化体を合成できる特性を活かし、ALPS 沈殿系廃棄物、AREVA 沈殿系廃棄物、AgI、廃銀吸着剤、セリア吸着剤、ヨウ素アパタイトなどについて、金属、酸化物多様な試料を焼成し、最終的に多くの試料にとり、ステンレス鋼（SUS）が優位であることが明らかとなった。メカニズム研究としても、第一原理計算による物性値の評価とメカニズム検証、特に遺伝的アルゴリズムを用いた 1 次固化体とマトリクス元素との金属間化合物推定に効力が発揮され、実験、計算ともにマテリアル探索にとり強力な検討スキームが整備されたと言える。溶出モデルの検討も行ったが、やはり最終的には多様な廃棄物に対して、詳細な溶出モデルの探索と安全評価への結節は、工程数も多く、効率化する必要性が確認された。その点においても、あらゆる廃棄物を同一コンセプトで処理可能なハイブリッド固化体の考え方の優位性が際立った。SUS はクリアランス金属の使い道としても重要である可能性がある。既往の原子力関連施設で発生するクリアランス金属の物量情報や、将来的な廃炉計画を鑑みて物量を評価し、最終的な廃棄物処分場側からの要請にしたがって合理的に廃棄物合成、処分戦略が立案できるように、廃棄物研究を“原子力システム研究”として推進していくことが重要であると思われる。

本研究プロジェクトで得た知見を以下にまとめ、報告書の結びとする。

(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 固化体としてヨウ素アパタイトを合成した。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。その上で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した。大量合成時の留意点を明らかにでき、今後スケールアップした試験時には効率的に試料を供給することができるようになった。

② 核種浸出性の評価

特に難固定核種の I 固化体としてヨウ素アパタイト（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替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で静的な浸出方法（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。

③ 放射線影響の解明

1 次固化体やハイブリッド固化体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。設定したリファレンス固化体、1 次固化体への照射条件の選定、照射環境の構築を基に、合成グループから供与された試料を照射し

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 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、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。また、1 次固化体並びにそのハイブリッド固化体条件から、ハイブリッド固化体への照射実験による吸収線量を見積もることができた。また、照射によりハイブリッド固化体のマトリクスとして、ジルカロイよりも SUS の方が適している可能性が示唆された。 α 線照射を行った試料については放射化により TEM 測定用に仕出すことができなかったが、管理区域内での粉末 XRD 測定などにより、例えば 1 次固化体の ALPS 沈殿系廃棄物リン酸塩固化体は吸収線量（照射時間）の増加により非晶質化していく挙動が観察された。長らく、廃棄物研究においてはガンマ線照射に対しては知見が多いものの、 α 線損傷に関する知見が日本からは報告数が減っているが、1F 廃棄物の処分に際しては α 放射体が廃棄物に含まれてくるため、今後加速器を用いた検討がより重要になるものと思われる。

(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。このように、1 次固化体並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た。また、SPS 法を用いた各 1 次固化体に適したマトリクス材料の選定は極めて有効であり、想定外に、揮発性の I を含有する試料についても密閉系ではない SPS でもその固化挙動が検討できることが分かった。HIP 法と SPS 法との大きな違いは、HIP の方が全方向から圧縮されるため残留応力分布が比較的均一であるが、SPS は一軸圧縮であるため、応力分布にムラがきき得ることが分かった。一方で、SPS の方が交流電流印加の影響で、より低温で固化できる挙動が確認されたため、この特性を活かすことで、固化元素の沸点以下で均一かつ頑強な固化体を作製する技術開発につながる可能性がある。

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体を固化処理した試料のコンベンショナルな XAFS 並びにマイクロビームを用いた XAFS 測定を実施した。その結果、AgI を固化処理した試料では、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。特に難固化性の I を含む廃棄物として AgI-SUS、AgI-Zr について重点的に分析を行った。その結果、遺伝的アルゴリズムで予想されたような金属間化合物の形成や、1 次固化体の分布と元素分布、固化元素の電子状態の相関といったことが明らかになった。また、最終年度である令和 5 年度は放射光を KB ミラーで集光し、空間分解能 10 μm 程度での XRF マッピングを行い、特徴的な部位を狙い撃

ちで高精細な XAFS スペクトルを取得した。その結果、更に 1 次固化体とマトリクスでの界面反応を追跡することが可能となり、第一原理計算結果などより精緻な照合、メカニズム検討が可能となった。最終的には多様な廃棄物について、マトリクスとしては SUS が適するという他のサブテーマと同じ結論が導かれた。

(3) 固化体計算と溶出モデルの検討

① 計算科学を用いた 1 次固化体並びにハイブリッド固化体物性の解明

I や An の廃棄体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、ステンレス、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、オーステナイト系ステンレス鋼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: 1 次ノックオン原子) 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と考えられる。また、遺伝的アルゴリズムにより生成した 1 次固化体構成元素とマトリクス元素との金属間化合物の形成については定性的に一致した。HIP 環境の MD 計算も、メカニズム解明にとり有用であることが分かった。更に、これまで解析が難しかった、ヨウ素アパタイトとヨウ素酸アパタイトのどちらの方が安定かという問いについて、計算化学的、I 欠陥生成エンタルピーの観点からは、ヨウ素酸アパタイトの方が、I が脱離しやすいことが分かった。相互作用、界面での化学反応に関する知見を拡充しながら、長期安定性や安全評価に資する物性等の計算機科学による知見の獲得につなげたい。

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。浸出モデルとしてはいくつか候補は挙げられるものの、やはり多様な 1F 廃棄物の浸出モデルともなると、多条件かつ多数の実験検討が必要となる。ここでも、1 次固化体の浸出挙動が分からなくてもよいハイブリッド固化体の考え方には優位性があると結論付けた。ただし、1 次固化体自身が極めて安定であれば、最終的には被ばく線量低減には効果があることが、以下の (4) ②の検討で明らかになっている。最終的には令和 5 年度に取得した、I-CaHAP からの I 浸出データを安全評価に結節させた。今後このような廃棄物と処分までを結節させた検討においては、処分側から考えた廃棄体条件の設定が結節上は重要であると考えられる。

(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

ハイブリッド固化体を複数作製し、最終的な廃棄体について検討した。固化体サイズを 50 ml 固化体サイズを 50 ml から 500 ml にスケールアップしたところ、均一性が向上し、1 次固化体をより単分散できる可能性が示され、SUS マトリクスも健全な状態であったことから、実規模の固化体製造に見込みを得ることができた。また、固化体の溶出モデルをセルオートマ

トン法で検討した。SUS+AgI を想定して計算を実施した結果、SUS の非常に低い腐食速度 ($0.02 \mu\text{m/y}$) 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 100 万年スケールになることが確認され、1 次固化体の充填率、分布、溶解速度は一定程度の影響に留まり、極端な固化体寿命への影響は確認されなかった。したがって、ハイブリッド固化体の寿命は高レベルガラス固化体の寿命 7 万年や 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ものと言える。本業務で得られた知見を基に、難固定化核種 ^{129}I や MA を閉じ込め対象としたハイブリッド固化体の最終的な廃棄体について図 4-1 に提示する。

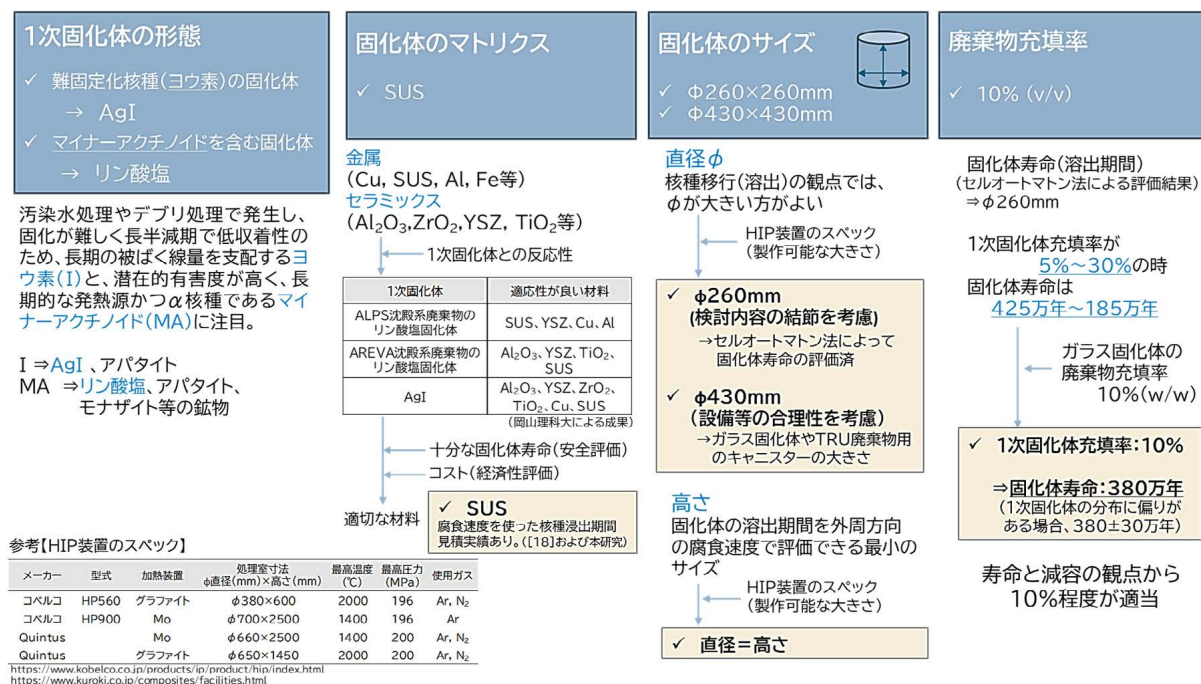


図 4-1 難固定化核種 (I) や MA の閉じ込め及び実装が期待できると考えられる
ハイブリッド固化体の検討フローと最終的な廃棄体条件

② 処分概念・安全評価の検討

1F 1 号機～3 号機の事故時の燃料に含まれる廃棄物量の試算に基づき、地下水移行シナリオによる安全評価及び人間侵入シナリオによる被ばく線量評価を行った。

長半減期かつ緩衝材や岩盤への収着による移行遅延が見込めない ^{129}I の場合、被ばく線量を抑えるためには、核種の溶出を十分に抑えられる廃棄体とすることが必要となる。 ^{129}I は、核種移行解析の結果から、固化体の溶出期間が 10 年以上で最大被ばく線量が低減する効果が現れることが分かっている (令和 4 年度及び令和 5 年度成果)。本業務で提案した SUS をマトリクスとしたハイブリッド固化体は、廃棄物の充填率が 10% の場合、固化体の溶出期間は 380 万年と試算されており、地層処分をモデルとして安全評価をした場合、最大被ばく線量の低減に効果的である。人間侵入シナリオ (ボーリングコア観察を想定) では、固化体のサイズを $\phi 43 \text{ cm} \times$ 高さ 43 cm 、1 次固化体充填率 10% (v/v) として評価した結果、規制基準を大きく下回った。これは本検討における I のインベントリが少ないことに加え、An のような α 核種と比較すると線量換算係数が非常に小さいことによる。したがって、サイズや充填率については、コストやハンドリング等を考慮した、より合理的な方法を検討できる。

潜在的有害度及び長期の発熱が問題とされる MA は、I と比較すると緩衝材や岩盤に対する収着分配係数が大きいと、核種移行解析において固化体の溶出期間を長く設定した場合でも、最大被ばく線量への影響はないという結果となった。また、人間侵入シナリオによる被ばく線量評価では、 $\phi 43 \text{ cm} \times \text{高さ } 43 \text{ cm}$ のサイズで 1 次固化体の充填率が 10% (v/v) の固化体を想定した場合、日本において制度的管理の候補とされている閉鎖後 300 年における被ばく線量は、基準値を下回る結果となった。

以上のように、1F 事故由来の廃棄物、特に汚染水処理廃棄物を研究対象とし、難固定化核種 ^{129}I と MA に着目して、ハイブリッド固化体として処分した場合の安全評価を行った。得られた知見を図 4-2 にまとめた。処分概念を決める時、まず、廃棄物に含まれる核種の種類と量によって、廃棄体からの核種の溶出を抑制するのか、人工バリア（充填材、緩衝材）や天然バリアへの収着機能によって核種の移行を遅延させるのかを考慮する必要がある。MA のように緩衝材や天然バリアへの収着によって移行が遅延する場合には、廃棄体自体の長寿命化（低い溶出率）に期待する必要性は低い。一方、 ^{129}I のような易動性核種を含む廃棄物の処分には、溶出期間を長くできる金属を固化体のマトリクスとして使用することで、廃棄体からの溶出を抑制させることは非常に効果的である。そして、廃棄体からの溶出が十分に遅い場合には、充填材や緩衝材をより合理的な形で選択することが可能となる。

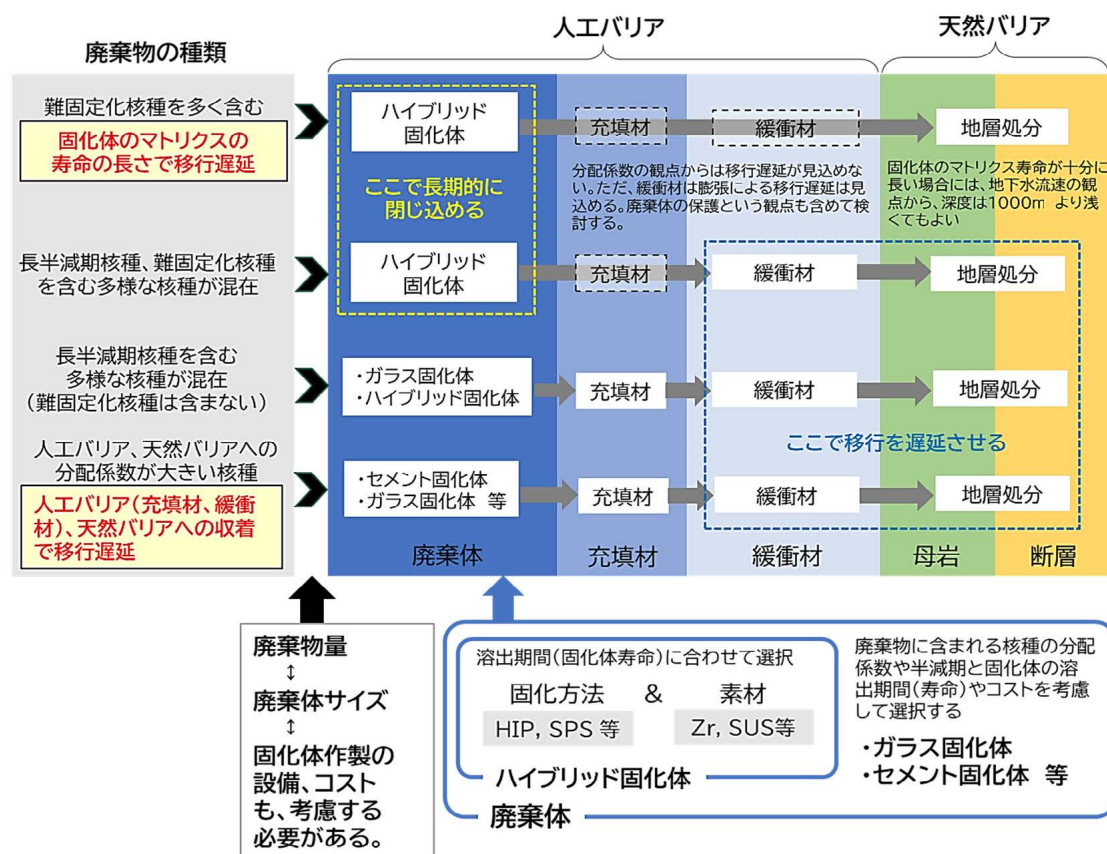


図 4-2 放射性廃棄物の処分概念の選択

金属をマトリクスとして使用したハイブリッド固化体は、固定化が難しい核種を長い時間をかけて少しずつ制御しながら溶出（コントロールリリース）することが非常に有用であり、簡易的な評価ではあるが、極めて低い溶出率や十分な固化体寿命があると見積もられている。

ハイブリッド固化体の製造においても、スケールアップをしたことでより均質で健全な固化体が作製できたことから、実規模固化体の実現性が得られると考えられる。

金属マトリックスの放射線損傷や1次固化体との反応など基礎的な研究を継続することは重要ではあるが、SUSの処分環境での現実的な腐食速度は極めて遅く、更に固化体の性能や処分後の長期的な安全性が向上する可能性がある^[18]。

以上により、ハイブリッド固化体の安全性や社会実装の可能性を提示することができた。

(5) 研究推進

研究進捗に必要な研究打ち合わせ、定例会を継続的かつ積極的に行った。多拠点の研究者が極めて効果的に連携し、動くことで、最終的には他分野にわたる研究をまとめあげることができた。また、海外の研究機関との議論や連携、1F廃炉事業、特に処分において重要と考えられるサイクルとの結節を図る道筋が明確に立てられた。

以上、3ヵ年計画のすべての業務項目を実施し、所期の目標を達成した。ハイブリッド固化体の考え方は、あらゆる廃棄物を同一コンセプトで取り扱うことができ、安全評価まで結節させられるため、極めて有効な概念であることが示された。今後の課題と取り組みについて以下に示す。

- ・大型のハイブリッド固化体を合成し、その工学適用性を確認すること。
- ・その後にコスト評価を実施し、安全性能とのバランスから、合理的な廃棄体化、処分に関する戦略を立てられるようにすること。
- ・クリアランス金属のハイブリッド固化体への適用性について、物量の評価も加えること。
- ・マトリックスの情報で安全評価は可能ではあるが、過度に保守的にならないように、1次固化体からの核種浸出挙動についてのメカニズム研究を進めること。更に、メカニズムとしては、本業務で整備したような、遺伝的アルゴリズムで想定される金属間化合物の推算と、安定性への影響を、合理的に判断できるスキームを整備、援用することが重要と考える。
- ・安全評価までつなげたからと言って、そのまま処分できるわけではないと考える。廃棄物の素性や構成元素、また、核燃料物質などの情報をはじめとした廃棄物に関する情報の管理、長期的なノレッジマネジメントまで検討しておく必要がある。
- ・社会受容性や、住民のエンゲージメントによって政策を決定するアプローチも重要と考える。その際に、研究者はコンセプトや化学的背景を分かりやすく説明できるように準備することが重要と考える。
- ・廃棄物研究をマテリアル研究としてではなく、上流から下流まで結節させた“システム研究”として実施することが重要である。社会科学的なアプローチも重要である。
- ・既往の核燃料サイクル事業での枠組みと結節させ、既に作られた法体系でどこまで1F廃棄物処分に対応できるのか十分に検討しながら、既往の法体系を合理化する必要があるならば、その議論を行う必要もあるものと思われる。

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, 2022, 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, 227p.
DOI:10.11484/jaea-review-2022-076
- [4] 日本原子力研究開発機構, 東京工業大学, 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, JAEA-Review 2022-072, 2023, 116p. DOI:10.11484/jaea-review-2022-072
- [5] Muhmood ul Hassan and Ho Jin Ryu, Cold sintering and durability of iodate-substituted calcium hydroxyapatite (IO-HAp) for the immobilization of radioiodine, Journal of nuclear materials, 514, 2019, pp.84-89, 2018. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.11.024
- [6] Coulon, A., et al., Key parameters for spark plasma sintering of wet-precipitated iodate-substituted hydroxyapatite, Journal of the European Ceramic Society, 36, 2016, pp.2009-2016. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.041
- [7] 日本原子力研究開発機構, 東京工業大学, 英知事業令和4年度報告書、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, JAEA-Review 2024-012, 2024, 122p. DOI:10.11484/jaea-review-2024-012
- [8] 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.
- [9] Goo, J.Y. et al. Leaching Behavior of Cesium, Strontium, Cobalt, and Europium from Immobilized Cement Matrix. Applied Sciences, 11, 8418, 2021.
- [10] Vinokurov, S. E. et al., 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.
- [11] Sato, T. et al., Features of Particle and Heavy Ion Transport code System (PHITS) version 3.02, J. Nucl. Sci. Technol., 55(6), pp.684-690, 2018.
DOI:10.1080/00223131.2017.1419890
- [12] Ziegler, J.F. et al., SRIM - The stopping and range of ions in matter, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 268, pp.1818-1823, 2010. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091
- [13] Ressler, T.; WinXAS: A Program for X-Ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows. J. Synch. Rad. 1998, 5, pp.118-122. DOI:10.1107/S0909049597019298
- [14] Blochl, P. E., Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, 50, 17954, 1994. DOI:10.1103/PhysRevB.50.17953
- [15] Perdew, J. P. et al., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., 77, pp.3865-3868, 1996. DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [16] 核燃料サイクル開発機構, 電気事業連合会, TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ-, JNC TY1450 2005-001, 2005, 2011p.

- [17] Shoesmith, D. et al., The corrosion of zirconium under geologic repository conditions, J. Nucl. Mater. 418, pp.292-306, 2011.
- [18] Sakuragi, T. et al., 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.
- [19] Senior, N.A. et al., The measurement of ultra low uniform corrosion rates, Corrosion Science 176, 108913, 2020.
- [20] 長澤寛和, 他, 人間侵入に関する安全評価手法の開発 その 1ーボーリングシナリオを対象としたデータベースの整備ー (受託研究), JAEA-Data/Code 2010-018, 2010, 85p.
- [21] 武田聖司, 他, 人間侵入に関する安全評価手法の開発 その 2ー放射性廃棄物処分における人間侵入シナリオ評価コードの開発ー (受託研究), JAEA-Data/Code 2010-019, 2010, 61p.
- [22] 原子力発電環境整備機構, 包括的技術報告: 我が国における安全な地層処分の実現, NUMO-TR-20-03, 第6章 2021.
- [23] 原子力安全委員会「原子炉施設および核燃料使用施設の解体などに伴って発生するもののうち放射性物質として取り扱う必要のないものの放射能濃度について」(2004.12), (2005.03 一部修正、改正) .
- [24] ICRP, Pub.89 Basic Anatomical and Physiological Data for Use in Radiological Protection Reference Values, vol.32, no.3-4, 2002.
- [25] 日本原子力学会 「地層処分対象放射性廃棄物の品質マネジメント」特別専門委員会, 地層処分対象放射性廃棄物の品質マネジメント報告書, 7p, (平成 22 年 1 月) .
- [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 (2010 年 9 月 23 日), <https://www.tepco.co.jp/cc/press/10092301-j.html> (参照: 2024 年 3 月 21 日) .
- [27] Ludwig, S. B. and A. G. Croff, 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] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構, 東京電力ホールディングス(株) 福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2017, (2017 年 8 月 31 日), https://dd-ndf.s2.kuroco-edge.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20170831_SP2017FT.pdf (参照: 2024 年 3 月 21 日) .
- [30] 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ー地層処分研究開発第 2 次取りまとめー分冊 3 地層処分システムの安全評価, JNC-TN1400 99-023, p. V-29, 1999.

This is a blank page.

