

原環センター トピックス

RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT FUNDING AND RESEARCH CENTER TOPICS

2021.12.NO.140

目次

- センターの活動状況 ①
ハル等廃棄体に含まれる炭素 14 等の放射性核種のインベントリと溶出挙動に関する研究開発 ③

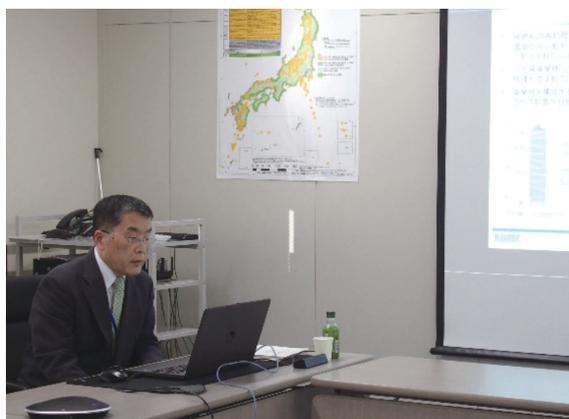
センターの活動状況

成果等普及活動の実施状況

2021 年度 第 2 回原環センター講演会の開催

2021 年度第 2 回原環センター講演会をオンラインで開催し、70 名の方に参加いただきました。

核燃料の再処理で発生する TRU 廃棄物のうち、地層処分対象のハル等廃棄体には安全評価において重要な炭素 14 等の放射性核種が含まれています。当センターでは、それらの放射性核種に関する評価の信頼性向上を目的として、廃棄物中の核種のインベントリ（種類や濃度）、廃棄物からの核種の溶出挙動、あるいは、溶出率を評価するための金属母材の腐食速度の評価といった観点から、実際に炉内で照射されたハルやエンドピースを対象とした分析や溶出試験を行いながら研究開発を実施してきました。講演では、これまでの研究開発の経緯の概略を示すとともに、近年の取り組みを対象に、その進め方や主な成果について紹介しました。



開催日時：2021 年 11 月 10 日（水）14：30～16：00

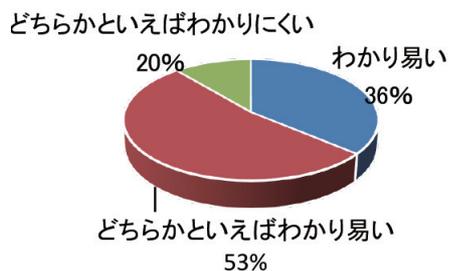
開催形式：オンライン開催

演 題：ハル等廃棄体に含まれる炭素 14 等の放射性核種のインベントリと溶出挙動に関する研究開発

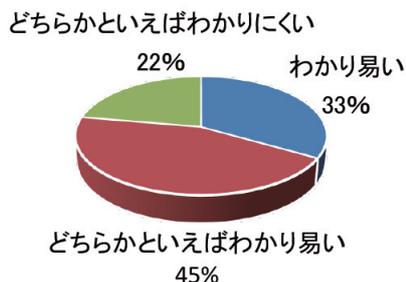
講 演 者：地層処分バリアシステム研究開発部 植田 浩義

講演会后、資料や講演のわかり易さ、講演のレベル、講演のボリューム、講演時間についてアンケートを行い、約半数の方から回答を頂きました。結果は次ページのとおりで、講演のレベルがやや高いものの、講演や資料は分かりやすいとの評価となりました。

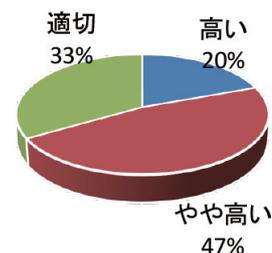
資料のわかり易さ



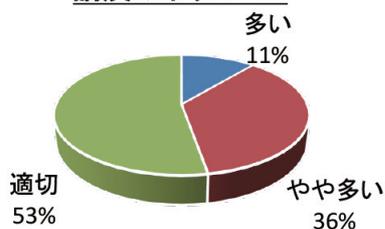
講演のわかり易さ



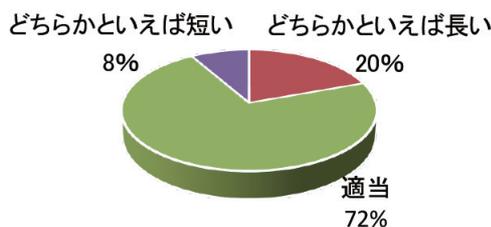
講演のレベル



講演のボリューム



講演時間



2021年度 第2回原環センター講演会アンケート結果

2021年度 第3回原環センターセミナーの開催

第3回原環センターセミナー「放射性廃棄物処分の安全評価の基礎Ⅲ」を以下のとおり開催しました。このセミナーでは、安全評価の基礎的知識を持ち、さらに実践的な安全評価の知識を学びたい技術者・研究者を対象に、最新の実践的な安全評価の体系を講義と演習で理解していただくことを目標としています。演習では、GoldSim Playerを用いた解析を行い、処分システムの各種のパラメータが被曝線量に与える程度を比較しました。

開催日時：2021年12月14日（火）10：00～17：30

開催会場：京都アカデミアフォーラム

講師：東海大学 工学部 原子力工学科 教授 若杉 圭一郎 氏

プログラム：

講義1：安全評価の概要と評価事例

講義2：核種移行解析で考慮するプロセスと基本式

講義3：総合安全評価による処分システム性能の理解

質疑応答



ハル等廃棄体に含まれる炭素 14 等の放射性核種の インベントリと溶出挙動に関する研究開発

地層処分バリアシステム研究開発部
植田 浩義

1. はじめに

原環センターでは、ハル等廃棄体に含まれる炭素 14 等の放射性核種に関する評価の信頼性向上を目的として、廃棄物中の核種のインベントリ、廃棄物からの核種の溶出挙動、あるいは、溶出率を評価するための金属母材の腐食速度の評価といった観点から、実際に炉内で照射されたハルやエンドピースを対象とした分析や溶出試験を行いながら研究開発を実施してきた。ここでは、これまでの研究開発の経緯の概略を示すとともに、近年の取り組みを対象に、その進め方や主な成果について紹介する。

2. 研究開発の背景や目的

核燃料の再処理で発生する TRU 廃棄物のうち、ハル・エンドピースと呼ばれる燃料被覆管のせん断片（ハル）、燃料集合体末端片（エンドピース）等については、キャニスタに封入されてハル等廃棄体として地層処分される計画となっている（図-1）。ハル等廃棄体は、地層処分の安全評価において重要な炭素 14 (C-14) 等の放射性核種を含んでおり、地層処分対象の TRU 廃棄物のグループ分類としてはグループ 2 に分類される。また、廃棄物を構成する金属材料の腐食速度によって、放射性核種の放出率や処分施設へのガス影響が評価されている。

TRU 廃棄物処理・処分の技術面に関わる国内における主要な経緯を表-1 に示す。安全評価等について

の技術的基盤の多くは、TRU 廃棄物地層処分の事業化にあたって 2005 年に発行された第 2 次 TRU レポート¹⁾（以下、TRU-2）に取りまとめられた。

表-1 TRU 廃棄物に関わる主要な経緯

2000年 3月	第1次TRUレポート • TRU 廃棄物処分概念検討書
2005年 9月	第2次TRUレポート 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 • TRU 廃棄物処分の事業化の技術的基盤
2007年 6月	最終処分法（特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律）の改正 • 地層処分対象のTRU 廃棄物を第2種特定放射性廃棄物として規定
2008年 4月	改正最終処分法の下での認可 • NUMO を地層処分対象のTRU 廃棄物の処分実施主体として認可
2011年 1月	NUMO-TR-10-03 地層処分低レベル放射性廃棄物に関わる処分の技術と安全性 • 地層処分対象のTRU 廃棄物の処分に関して処分実施主体として取りまとめた説明資料
2021年 2月	NUMO-TR-20-03 包括的技術報告：わが国における安全な地層処分の実現 - 適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築 - • 安全な地層処分の実現に向けた技術や、それを支える科学的知見を包括的に示した報告書をセーフティケース [*] として作成 • 高レベル放射性廃棄物および地層処分対象のTRU 廃棄物について取りまとめ ※「なぜ安全な処分場を構築できるか」といえるかを事業者が社会に対して説明する文書

TRU-2 においては、一律に燃焼度 45GWd/t の PWR 燃料を対象とした再処理を前提としてハル等廃棄体に含まれる C-14 のインベントリが計算されており、その 13% がハル（ジルカロイ製）の酸化膜に存在するものとし、安全評価にあたっては酸化膜には閉じ込め性を期待しない（いわゆる瞬時放出）。一方、ハルの母材からの C-14 の放出は金属腐食に伴った調和的な溶出と仮定し、ジルカロイの腐食速度を 0.02 μ m/y と設定して、その放出期間を 11,400 年間としている。放出される C-14 の化学形態については、有機物が可溶性（地下水中で溶解度制限なし）であり、かつ人工バリアや母岩に対する収着性が極めて低いことから（収着分配係数が 0 または微小）、保守的にすべて有機物であると仮定する。

C-14 は安全評価における重要核種として位置づけられているが、これらの設定により、過度に保守的な評価となっている可能性があり、より現実的・合理的な評価条件を設定することで、被ばく線量評価値の低減が期待される。

また、NUMO によりセーフティケースとして近年取りまとめられた包括的技術報告書²⁾（以下、

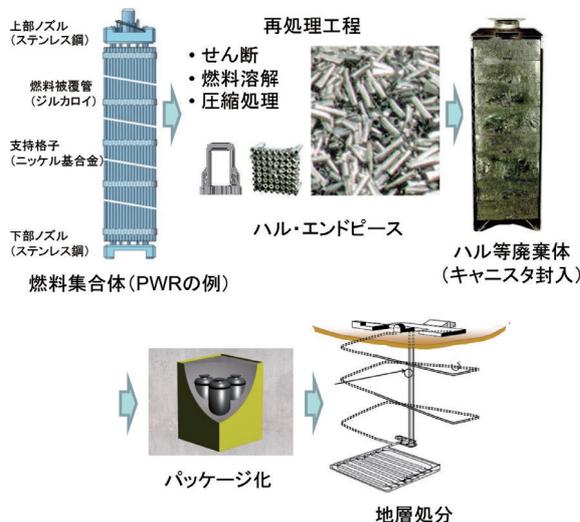


図-1 ハル等廃棄体の概要

NUMO-SC) と TRU-2 の比較において、安全評価におけるハル等廃棄体に関する C-14 の評価条件は、以下のとおりほぼ同等である：

- C-14 インベントリ → ほぼ同等 (NUMO-SC で微増)
- ジルカロイ酸化膜中に 13% → 同等
- 核種溶出率 (放出期間) → ジルカロイ酸化膜からの瞬時放出を含めて同等
- 金属腐食に伴った調和的な溶出 → 同等
- 放出 C-14 化学形態はすべて有機物 → 同等
- 可溶性 → 同等
- 収着分配係数 → ほぼ同等

従って、本研究開発は 2005 年に発行された TRU-2 を検討のベースとしているが、TRU-2 における上記のような評価条件が NUMO-SC においても同様に採用されていることから、本研究開発の成果は現行の安全評価に対しても有効であると言える。

本研究開発の目的は、大きく以下の 3 点に集約される。

- ① ハル等廃棄体の核種インベントリ、核種溶出率等について、実廃棄物のデータに基づく評価を提示する。
- ② ハル等廃棄体について、地層処分安全評価 (被ばく線量評価) の信頼性向上のために、既存の核種溶出モデルの妥当性を検討する。
- ③ ハル等廃棄体について、地層処分安全評価 (被ばく線量評価) における過度な保守性を低減するために、より現実的な核種溶出モデルを構築する。

ここで、核種インベントリとは、集合的には廃棄体に含まれる放射性核種の種類と各核種の放射能のインベントリ (総量) または濃度に関するデータセットを、あるいは、個別の核種についてはその核種の廃棄体中の放射能のインベントリ (総量) を意味し、また、核種溶出モデルとは、核種インベントリ、核種溶出率、溶出化学形態等を統合化した安全評価のためのモデル (概して安全評価における「ソースターム」に相当) を意味する。

本研究開発は 2004 年度に開始され、継続的に 4 段階のフェーズ (5 年程度の研究期間の括り) を経て実施されてきた。同様なテーマの下で実施した項目は多岐にわたるが、以下では、2020 年度までの実施項目のうち的主要なものに絞って紹介する。

3. ハル中の C-14 インベントリの評価

ハル等廃棄体に含まれる C-14 (半減期約 5730 年) の主な生成起源は、金属中の不純物である窒素に対する炉内での中性子照射による $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反応である。核種インベントリが安全評価の起点として設定されることから、TRU-2 等においても C-14 の核種インベントリが設定されているが、本研究開発では、

より合理的な C-14 インベントリの設定方法について検討し、**図-2** のように整理して示した。

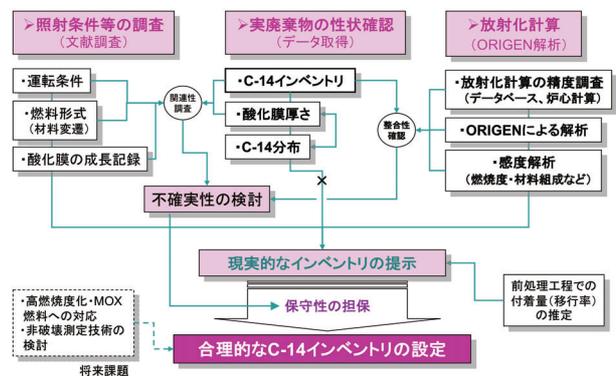


図-2 C-14 インベントリの合理的設定方法

ハル中の C-14 の存在部位としては、主としてジルカロイ金属母材と酸化膜が挙げられる。ハルの内側には、燃料由来 (付着、反跳など) の核種が存在するが、現状の知見は非常に限定的であるため、ここでは対象外とした。また、いわゆる CRUD (配管や機器などの材料からわずかに炉水中に溶出してくる金属イオン成分と鉄酸化物を主体とする微粒子) の付着や再処理プロセスにおける挙動 (溶解、はく離など) についても利用できる情報はなかった。

ジルカロイ中の不純物である窒素の濃度は、JIS 規格では 80ppm 以下に定められている。C-14 インベントリを評価するためには、窒素濃度を把握することは重要である。ミルシート情報を一部取得するとともに、入手材料を直接分析することによって、窒素濃度に関する情報を得た。各被覆管から約 0.5m 間隔で試料採取し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法により分析した結果を**図-3**に示す。

これらの結果から、ジルカロイ中の窒素濃度は概ね 20 ~ 45ppm の範囲であると推定され、TRU-2 の放射化計算に用いられている値 (40ppm) の妥当性が確認されるとともに、C-14 インベントリ評価のための基礎情報のひとつが得られた。窒素以外にもコバルトや塩素についても分析した結果、分析位置に

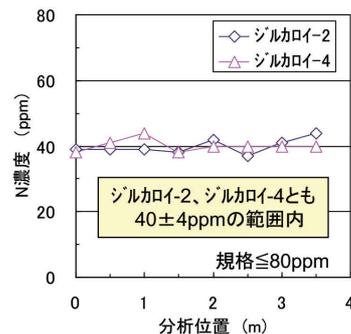


図-3 ハル中の窒素濃度の分析結果

よる微量元素濃度の変化は小さく、ハルの放射化計算や核種インベントリ設定において、部位によるばらつきを考慮する必要は小さいと考えられる。

$^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反応については、熱中性子によるものが支配的である。複数のデータベース間で吸収断面積の差違も小さいことから、核データによる放射化計算の不確実性は小さい。C-14の生成量は、感度解析の結果からも親元素の窒素濃度にほぼ比例することが確認され、窒素濃度および中性子照射量から精度よく評価できるものと考えられる。

また、オートクレーブ内での水蒸気酸化処理によって生成させた酸化膜について窒素濃度を分析したところ、金属母材中とほぼ同等となる結果が得られたことから(図-4)、金属中の微量元素やC-14は酸化膜中に残存することが示唆された。酸化膜中のC-14の分析結果は、金属母材中の濃度に比べて2.0~2.7倍と高い結果が得られたが、金属中の窒素が酸化膜に残存すると仮定し放射化計算を行うと、窒素起源の生成に $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ 反応による酸素起源の生成を加えて酸化膜中のC-14濃度をおおむね説明でき、C-14の生成起源が推定可能となった。

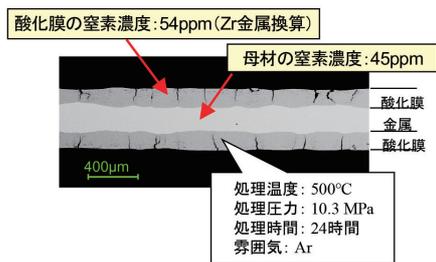


図-4 オートクレーブ内での水蒸気酸化処理によって生成させた酸化膜の窒素濃度の分析結果

ハル等廃棄体中のC-14の総インベントリを再評価したところ、総インベントリの配分は図-5に示すとおりとなり、TRU-2における設定との大きな違いとして、瞬時放出が仮定される酸化膜中のインベントリが13% (TRU-2) から2.9%に低減できる可能性が示された。これは、酸化膜厚さに関して、炉型、燃料形式や燃焼度について幅広く調査・整理を行った結果、TRU-2の設定値80μm (PWR) に対して、BWRで平均9μm、PWRで平均49μmと合理的に設定できたことによるものである。

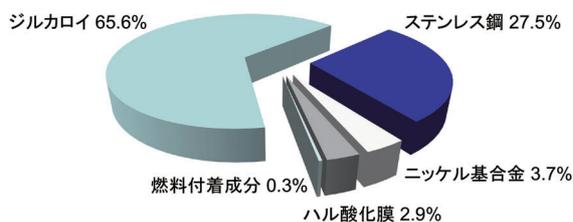


図-5 ハル等廃棄体中のC-14の総インベントリ

4. 照射済み被覆管の溶出試験

ハル等廃棄体からのC-14の溶出挙動については、金属の腐食に伴った調和溶出の仮定のもとに評価条件が設定されているが、溶出速度の現実的な評価のためには、照射済み金属試料を用いた長期の溶出試験によるデータ取得が有効であり、BWR照射済み被覆管を対象に10年程度の長期溶出試験を実施した。また、溶出速度のデータを取得するためには、極低濃度のC-14を分析する必要があり、極低濃度のC-14の分析手法を確立することとした。

溶出試験に供されたBWR照射済み被覆管は、高燃焼度燃料試験において照射されたSTEP I燃料およびSTEP III燃料から採取した³⁾。図-6に溶出試験の試料調製と浸漬状況について示す。使用済燃料を20mm長さに切断後、燃料ペレットを被覆管から分離し、硝酸洗浄で付着燃料を除去したものを酸化膜付き試料とする。さらに、内外面を研磨したものを酸化膜なし試料とする。

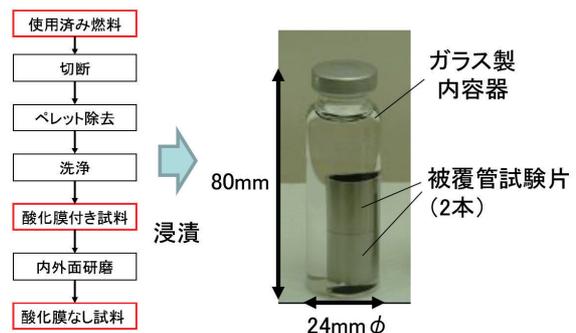


図-6 溶出試験の試料調製と浸漬状況

図-7に照射済み燃料被覆管浸漬試料の分析フローを示す。液相のC-14分析については、炭素化合物のC-14を二酸化炭素形態のC-14にまで酸化分解し、アルカリトラップの捕集液に回収して、液体シンチレーションカウンターで測定することを基本とした。液相の分析装置の基本構成を図-8に示す。

照射済み燃料被覆管浸漬試料のC-14に関しては、気相(浸漬容器中の気相)、液相(浸漬液全量)および

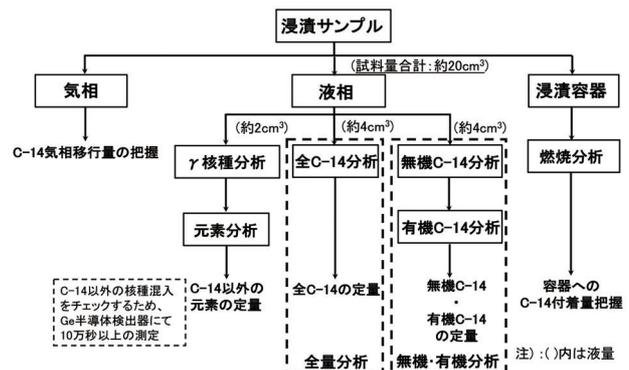


図-7 照射済み被覆管浸漬試料の分析フロー

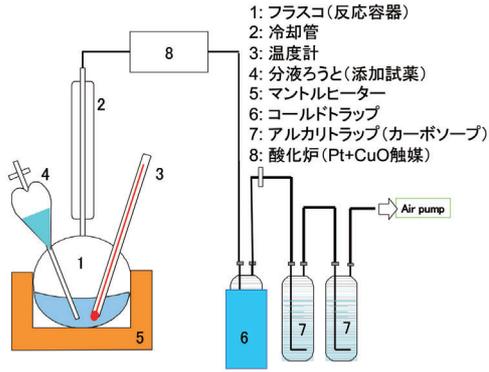


図-8 照射済み被覆管浸漬液中のC-14分析装置の基本構成

びガラス製内容器（器壁への附着分）について分析を行った。外容器および内容器の中の気相を回収後、浸漬液の全量を回収し、気相および液相についてそれぞれ回収率を評価して、有機無機比率の把握とともに、C-14を定量した。図-9にC-14存在部位の浸漬期間5.5年までの整理を示す。すべての試料で液相中に無機形態と有機形態が確認され、液相中の形態は、浸漬1年のデータを除いて有機形態が優勢である。浸漬1年未満および3年以降で気相中にC-14が検出されている。

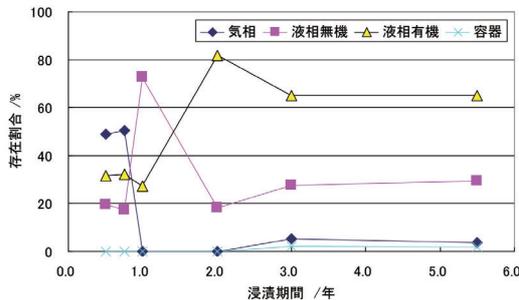


図-9 C-14存在部位の整理

浸漬試料からの浸出について、C-14やその他の放射性核種（Sb-125、Co-60およびCs-137）を比較したところ、浸出量の経時変化は概して増加傾向ではあったが、ばらつきが大きく、調和溶出の様相は呈していなかった。また、C-14とジルカロイの元素成分（Zr、Sn、CrおよびNi）の比較については、図-10に示すようにZrおよびSnは微増傾向であるのに対し、Cr

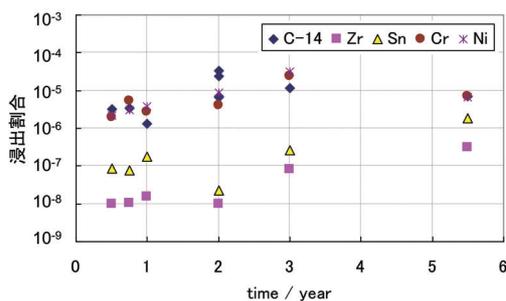


図-10 C-14とジルカロイ元素成分の浸出割合の比較

およびNiはほぼ横ばいの傾向であり、C-14はCrおよびNiの傾向に近い。これらに関連して、さらに長期のデータを整理した結果（図-18）に関する考察について後述する。

5. ジルカロイの腐食挙動

前述のように、従来あるいは現行の安全評価において、ハル等廃棄体からのC-14の放出については、瞬時放出の例外を除いて、金属の腐食に伴った調和溶出が仮定されている。その妥当性は課題ではあるが、本研究開発の出発点としては、その考え方を踏襲することとし、金属の長期腐食挙動を予測するための評価検討を行うことで、C-14溶出プロセスに関する知見の信頼性向上を目指すこととした。

一方、軽水炉の高温水あるいは水蒸気中におけるジルカロイの腐食は、従来から研究されており（文献4）等）、以下のように、初期は1/3乗則に従い増加するが、一定以上の厚さになると腐食量は時間に対し直線的に増加するとされている（腐食の遷移）。

$$\text{遷移前} : \Delta W^3 = K_{CO} \times \exp(-Q_{CO}/RT)t$$

$$\text{遷移後} : \Delta W = K_{LO} \times \exp(-Q_{LO}/RT)t$$

ΔW : 腐食増量 [mg/dm²]
 K_{CO} : 遷移前速度定数 [mg³/dm⁶・d]
 K_{LO} : 遷移後速度定数 [mg/dm²・d]
 Q_{CO} : 遷移前活性化エネルギー [cal/mol]
 Q_{LO} : 遷移後活性化エネルギー [cal/mol]
 R : ガス定数 (= 1.987) [cal/mol・K]
 T : 温度 [K]
 t : 時間 [d]

軽水炉内と地層処分環境における腐食挙動を比較した場合、環境（特に温度）は異なるものの、想定される腐食反応は共通であることから、高温での腐食環境が加速的な条件であり、地層処分における長期の腐食状態に類似していることが考えられる。高温条件で得られた腐食式や腐食挙動を適用することで、低温における長期の腐食予測への信頼性を高めることが期待できることから、本研究開発においては、そのことを当初の基本方針とし、図-11に示すような検討フローを設定して、地層処分環境（以下、処分環境）におけるジルカロイの長期腐食挙動や各影響因子についての検討を行った。

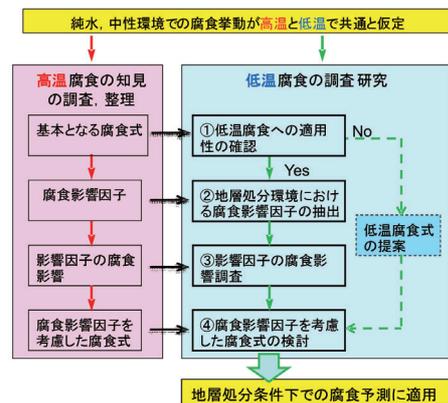


図-11 高温腐食の知見を活用した低温腐食の検討

ジルカロイの腐食モデルについて検討するため、長期の腐食速度のデータを取得するとともに、酸化膜などの特性評価を行い、高温腐食の知見の適用性についても検討を行った。

地層処分において想定されている環境は、再冠水（処分場が地下水で満たされる）までの初期は酸化性雰囲気中で、それ以降は還元性雰囲気と想定されているため、低酸素環境下での腐食試験を実施し、腐食に伴って発生する水素を測定することにより、腐食速度を評価した。

本研究開発で採用した水素測定法による2つの腐食試験方法を、図-12 および図-13 に示す。

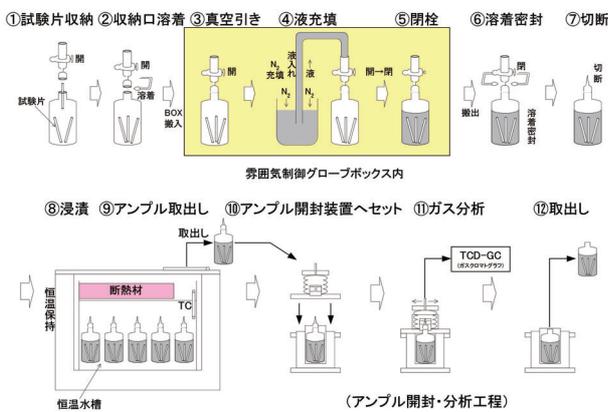


図-12 腐食試験方法1：ガス蓄積型試験

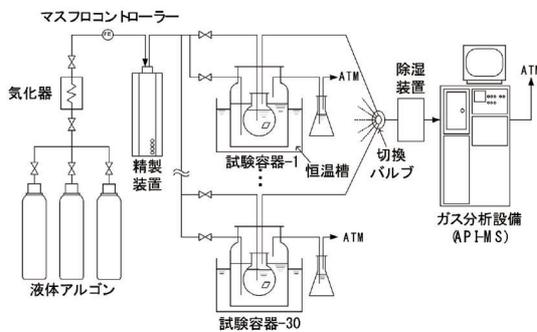


図-13 腐食試験方法2：ガスフロー型試験

ガス蓄積型試験（図-12）は、ガラス製密封容器（ガラスアンプル）を用いて低酸素環境下で試料を浸漬し、開封して蓄積された水素ガスを測定することにより腐食量を評価する。アンプル内の雰囲気気を低酸素に保持するために雰囲気制御グローブボックスを用いた。

ガスフロー型腐食試験（図-13）は、試験片を試験溶液とともに試験容器内に封入し、外部よりアルゴンガスをキャリアガスとして供給し、試験容器内部を低酸素状態に維持しながら、発生した水素ガスを測定する方法であり、本手法により連続的な腐食量評価が可能である。

腐食試験から得られた腐食速度の経時変化を図-14 に示す。また、ジルカロイは水素を吸蔵する金属で

あり、ガス蓄積型試験においては、水素吸収量測定用試験片の水素濃度を不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ法により測定し、試験前の水素濃度との差から水素吸収量を求めることにより、水素吸収率を評価した。水素吸収率の経時変化を図-15 に示す。

図-14 において、腐食速度は経時的に減少し、長期の腐食速度として10年後では概ね数 nm/y 程度であり、TRU-2の腐食速度の設定値0.02μm/y に対して、腐食速度の設定値を低減できる可能性が示された。温度依存性が認められ、材料の違いに依らず、温度が高くなると腐食速度が増加する。共存イオンの影響として、Ca(OH)₂ 水溶液や模擬地下水（図中 Cement Water）における腐食速度は、NaOHを用いたときに比べて顕著な差は見られない。

TRU-2では水素吸収率を75%と仮定し、腐食速度を算出している。本研究開発においても同様に、水素吸収を考慮し腐食速度を算出しているが、図-15 に示すように取得された水素吸収率は90%前後と高い。炉内に比較して処分環境での水素吸収率はかなり高いものと考えられ、水素化物による腐食速度への影響（酸化物に加えて水素化物も腐食生成物とするべきか）や吸収水素の再放出が課題となる可能性がある。

また、ジルカロイの腐食に伴って形成される酸化膜の特性評価を行ったが、処分環境（室温付近・還元性）での腐食速度が極めて小さいことから、極薄い酸化膜の特性を評価することになる。そこで、放射光施

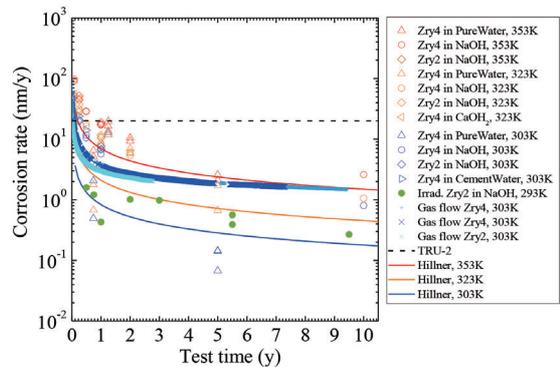


図-14 ジルカロイの腐食速度の経時変化

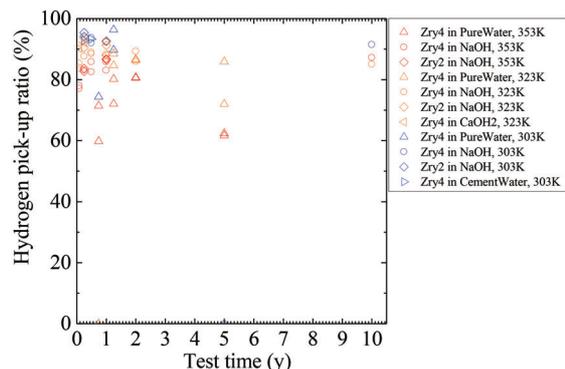


図-15 ジルカロイの腐食に伴う水素吸収率の経時変化

設の高強度 X 線および球面収差補正 TEM を利用することにより、数 nm ～数十 nm 厚さの酸化膜についてその結晶構造を調べた。酸化膜は、低温かつ非常に薄いにもかかわらず結晶化しており、単斜晶と正方晶が確認され、高温腐食との類似性が示唆される。

ガスフロー試験で得られた水素ガス発生量から、ジルカロイ腐食機構に関する速度論的な考察を行った。図-16 に示すように、水素ガス発生量 A_{gas} ($=a \times t^n$) について温度 30℃ から 80℃ の範囲で n はほぼ 0.5 となることから、ジルカロイ腐食は放物線則に従うと推察できる。水素ガス発生量から腐食増量 ($\Delta W/m^2$) を算出し、放物線則を仮定した式 $\Delta W^2 = k_p t$ (k_p は放物線則腐食速度定数) から k_p を求め、アレニウスプロットした結果を図-17 に示す。

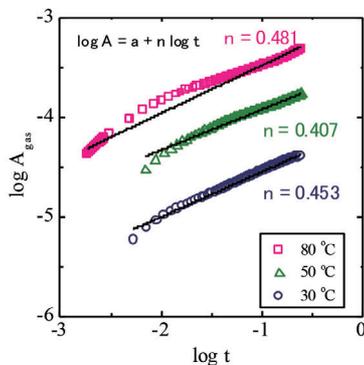


図-16 n乗則の評価

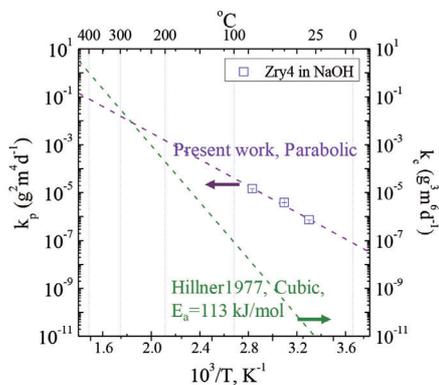


図-17 腐食速度定数のアレニウスプロット

表-2 に高温から低温までのジルカロイ腐食挙動に関する検討結果のまとめを示す。一般的に速度式は、1,000℃ 以上の高温では放物線則、原子炉運転時の温度範囲では 3 乗則になると説明されている⁵⁾。一方、処分環境の温度領域では、前述のとおり放物線則となるデータが得られた。しかし、データが限られていることや、やや 3 乗則に近い結果でもあったことから、現状では「3 乗則から放物線則」という理解とした。放物線則が拡散支配と説明されているのに対して、3 乗則では、拡散に加えて複合的な反応の寄与があると説明されており⁵⁾、処分環境の方が単純

な拡散支配により近い腐食機構であると見なされるものの、両者に大きな違いはないと理解できる。炉内環境と処分環境で生成する酸化膜の結晶状態がおおむね類似的であることから、そのような理解が支持される。ただし、律速に寄与する酸化膜中の拡散種については、従来から議論が行われているが⁵⁾、本研究開発においても特定するには至っておらず、ジルカロイ腐食全般の課題である。また、前述した腐食の遷移が、処分環境のジルカロイ腐食で生じるかどうかは今後の重要な課題である。

表-2 ジルカロイ腐食機構に関する整理

環境	事故 (LOCA) ⁶⁾	炉内環境 ^{4) 5)}	処分環境
温度℃	1500-1000	400-260	80-30
速度式	放物線則 $\Delta w^2 = kt$	3 乗則 $\Delta w^3 = kt$	3 乗則から放物線則
活性化エネルギー (kJ/mol)	およそ 160 (114-201)	113-135	50 以下
酸化膜 (安定相)	正方晶が想定されている (正方晶)	正方晶/単斜晶 (単斜晶)	正方晶/単斜晶 (単斜晶)
腐食機構	拡散	拡散に加えて複合的な反応の寄与	酸化膜中の単純な拡散機構に近いと推定
遷移	(あり)	あり	不明

図-18 に照射済み被覆管からの C-14 等の溶出量の 9.5 年間にわたるデータを腐食速度に換算し、ジルカロイの腐食速度と比較した結果を示す。いずれの核種・元素についても、溶出量 a は腐食量と調和的に浸出すると仮定し、腐食速度 $= aL/2At$ の式から算出した。ここで、 L は被覆管の厚さ、 A は被覆管に含まれる元素・核種の総量、 t は溶出期間である。破線は TRU-2 における腐食速度、実線は 3 乗則の高温腐食式⁴⁾を 20℃ に外挿した値である。TRU-2 で仮定されているような腐食と調和的な溶出であれば、すべての核種・元素は同じ腐食速度となるはずであるが、核種・元素によって大きな差異があり、調和溶出とはならない結果が示された。

ジルカロイ中において、Sn は主成分である Zr 中に固溶しているが (固溶グループ)、Fe、Cr および Ni は粒界析出元素 (非固溶グループ) である。図-18 に示すように、核種・元素の溶出挙動は大きく固溶グループと非固溶グループに分けられるようであり、合金中の存在状態によって溶出挙動が影響を受ける可能性が示唆される。C-14 は、その溶出挙動が非固溶グループに近いことから、炭化物 (ZrC) として析出している可能性がある。C-14 等の溶出挙動について、腐食との調和性や溶出機構についての詳細は今後の課題である。

安全評価におけるハル等廃棄体による被ばく線量について、本研究開発のジルカロイに関する検討成果を反映して試算したものを TRU-2 と比較して図-19 に示す。酸化膜 (瞬時放出) を起源とする被

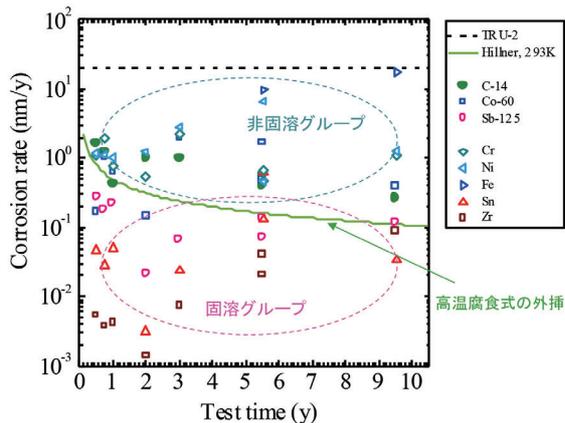


図-18 照射済み被覆管からのC-14等の溶出とジルカロイの腐食

ばく線量については、酸化膜中のインベントリが少なくなったことにより低下し、ハル母材を起源とする被ばく線量については、ジルカロイの腐食速度が小さくなったことにより低下した結果となった。

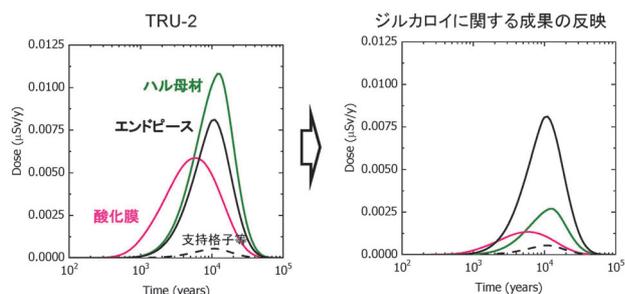


図-19 ハル等廃棄体による被ばく線量の試算結果

6. 炭素化学形態の調査

C-14の移行特性を合理的に評価するためには、放射化金属から放出されるC-14を含む化合物の化学形態をより現実的に評価する必要がある。その予備的検討として、照射済み被覆管の浸漬試験において放出されたC-14化学種グループの分析を行うとともに、安定炭素を用いた化学種の分析を行った。

被覆管から放出されたC-14の化学種グループの分析結果を図-20に示す。ガス成分の割合が全期間を通じて数%程度である一方、溶存形態としては有機成分が優勢であり、全体としては概ね6割程度であった。現行の安全評価ではすべて溶存有機物として評価されているが、一定割合のガス成分や溶存無機成分も存在することが確認できた。なお、C-14放出量が極めて少ないこと、対象とする化学種に分画するために高度な技術が必要であること等により、詳細な化合物の特定までには至らなかった。将来課題として、加速器質量分析などの高感度な分析手法を採り入れての炭素化合物の特定・定量、さらには、それらの生成機構の解明が期待される。

安定炭素を用いた化学種の分析として、非照射材

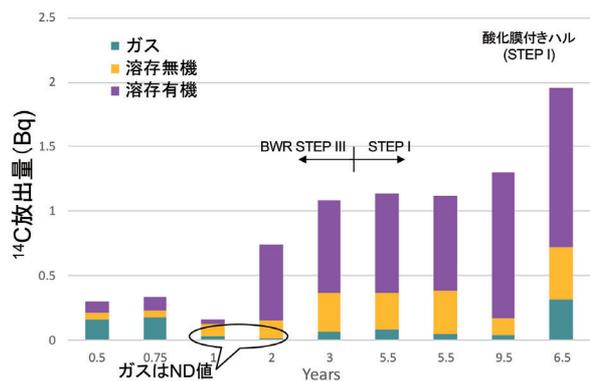


図-20 照射済み被覆管から放出されたC-14の化学種グループの経時変化

の鉄粉およびジルコニウム粉末から発生した炭素化合物を分析した結果（液性は中性）を図-21に示す。気相部については、四重極質量分析計（Q-MS）およびガスクロマトグラフ（検出器としては、熱伝導度検出器（TCD）あるいは水素炎イオン化検出器（FID））を、液相部については、イオンクロマトグラフ、液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計（LC-TOF/MS）およびTOC分析計を適用した。鉄粉において炭化水素（ガス成分）が支配的であり、溶存の有機酸はわずかであるのに対して、ジルコニウム粉末では、酢酸、ギ酸等の溶存有機酸が全体の7割程度を占める。後者の傾向は、照射済み被覆管から放出されたC-14の化学形態と同様であり、非照射材のデータを実廃棄物における化学形態の推定や生成機構の検討に適用できる可能性がある。

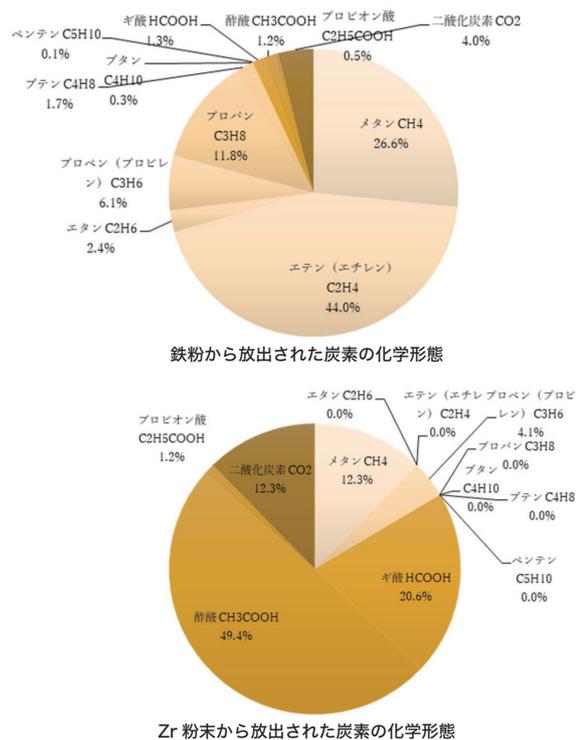


図-21 非照射材から発生した炭素化合物

7. 国際プロジェクトへの参画

近年、欧州を中心にC-14に関する課題が注目されて来ており、EU（欧州連合）のCAST（Carbon 14 Source Term）プロジェクトが、2013年10月から2018年3月まで実施された。このプロジェクトは、放射化金属などの廃棄物を対象に、C-14のソースタームの課題を評価・検討する国際共同研究であり、30以上の機関が参加し、日本からは原環センターが参加した。特にC-14の化学形態の評価への関心が高く、分析手法の開発から照射済みの各種材料を用いた腐食試験等が行われており、プロジェクトへの参加から、最新の様々な国際的知見・情報が得られた。

プロジェクトの成果のうち、ジルカロイに関する主なものとしては：

- 溶出試験の結果、放出される溶存C-14は有機（主としてカルボン酸）が主要な形態。合金タイプによる化学形態への影響は確認されない。
- 腐食速度は時間とともに低下する。酸化膜による遅延効果がある他、塩化物イオンの影響の可能性はある。
- 照射材と非照射材では腐食速度に違いがある。腐食速度の測定方法としては、水素発生量測定が最も信頼性が高い。
- 腐食と核種浸出の調和性は確認されない。
- IRF（瞬時放出率）は10%以下
といった報告がなされている。また、プロジェクト全体としての主な課題としては：
- 炭素化学形態については、今後のデータ蓄積とともに、生成プロセスの検討や、特に有機酸類の安定性が課題である。
- 腐食挙動や化学形態に対する処分環境や材料特性の影響を詳細に検討する必要がある。特にジルカロイについては水素吸収や水素化物による影響が懸念される。
- IRFについて安全評価への影響が大きいいため、詳細な検討が必要である。
- 腐食速度や化学形態の評価では長期データが必要であり、試験の継続が望まれるとともに、ジルカロイの腐食挙動については、遷移現象について検討する必要がある。
- 安全評価への反映としては、特にガス状C-14や水素ガスをキャリアとしたガス移行シナリオの検討、また化学形態の情報を反映した移行パラメータの評価等が今後重要となる。

といった点が挙げられている。

なお、これらの課題が本研究開発の課題とほぼ一致することから、国際的に課題を共有できたことも本調査の重要な成果である。

8. エンドピースを対象とした核種インベントリ分布評価と溶出試験

エンドピースについては、これまでに実廃棄物を分析評価した報告例は見当たらず、本研究開発においては、2018年度よりエンドピースの特性評価に注力した検討を行ってきた。特に、現行の安全評価では、金属廃棄物からの核種溶出は、金属中の核種分布を考慮せず、均一な核種濃度による評価に基づいていることから、エンドピース中の核種分布を評価することを目的のひとつとし、核種分布の分析や解析評価を実施している。また、照射済みのエンドピースの試料を浸漬し溶出試験を実施することで、核種溶出データを取得する計画である。

TRU-2においては、ステンレス鋼の腐食速度 $0.02\mu\text{m}/\text{y}$ および浸出期間8,500年が設定されていることから、金属両面から腐食が進行するものとした場合、エンドピースは厚さ $340\mu\text{m}$ の薄膜モデルとして仮定されていることとなり、一様な中性子照射量（燃料有効部に対して上部で1/10、下部で1/4）の下で、均一な濃度で核種が生成されるとの設定から、核種は薄膜モデルから一定の溶出率で溶出することとなる。保守的な評価モデルではあるが、エンドピースの形状や核種の分布を反映させれば、より現実的な評価モデルを設定することができる。

核種分布評価や溶出試験の対象とするエンドピースは、ハルと同様に高燃焼度燃料試験³⁾において照射されたBWR燃料集合体の部材から入手可能であった。対象エンドピースを選定するにあたっては、使用量の多い燃料タイプ、運転履歴が入手可能、使用済燃料による極度の汚染がなく、ホットセル内にて切断・研磨などの一般的な加工が容易に行えるものといった観点を考慮することとし、また、放射能分布が軸方向に広く、炉心下部に位置しボイド影響の小さい下部タイププレートとした（一例を図-22に示す³⁾）。具体的には、STEP III 9×9A型燃料集合体（3サイクル照射（1996.7-2000.5, 1160日）、集合体平均燃焼度35.0 GWd/MTU）の下部タイププレートを選定し、運転履歴、化学組成などの調査を進め、材質がステンレス鋼であることを確認し、構成元素

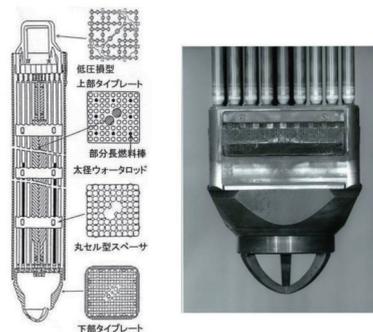


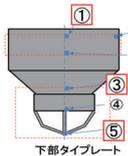
図-22 BWR燃料集合体と下部タイププレート

組成や微量元素に関する情報を入手した。

下部タイププレート中の主要な核種の濃度を分析した結果を表-3に示す。C-14濃度については、親元素である窒素の濃度を反映させた放射化計算との比較が重要であり、また、より高感度な分析手法によりCl-36濃度の定量値を取得する必要がある。Co-60濃度については、燃料から離れた照射量の低い位置で濃度が高く(⑤>③)、親元素であるCoの濃度が鋳造品中において不均一であることが示唆されたことから、同表には非放射性Co(照射前のCo元素濃度とほぼ同等)を分析した結果も示した。ステンレス鋳鋼による鋳造品の製造過程で元素成分の偏在が生じている等については今後の課題である。

表-3 下部タイププレート中の核種濃度の分析結果

採取位置	放射性核種濃度 (Bq/g)					非放射性Co (ppm)
	C-14	Cl-36	Co-60	Ni-63	Nb-94	
①	2.82×10^4	$<4.80 \times 10^0$	1.38×10^7	-	-	302
③	7.10×10^3	-	3.63×10^6	1.03×10^7	-	346
⑤	6.27×10^3	-	5.45×10^6	-	$<1.93 \times 10^2$	617



核種分布評価のための非破壊分析手法としてイメージングプレート(以下、IP)⁷⁾を用いた測定方法を検討してきた。本手法により核種から発生するβ線やγ線の分布を測定し、放射化計算・解析結果を補完することにより核種分布評価の信頼性を高めることを想定している。図-23には試料の短時間露光を可能にするために試作した露光装置を示す。露光の際は、試料を試料設置台(写真中の黄色膜)上に設置しておき、IP設置台を動作させ、IPを試料の下部に移動、固定して、IPを露光させる。今後、照射済み実試料の測定を実施し、解析で求めた核種分布との比較検討を行う予定である。

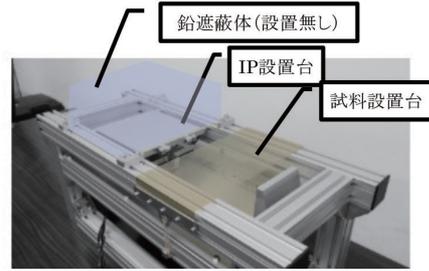


図-23 IP露光装置の外観

核種分布や溶出挙動の解析による評価を行うために、燃料集合体の構造材の三次元モデル化、核種インベントリの解析等を実施してきた。下部タイププレートの三次元モデルに運転履歴を反映したモンテカルロ燃焼解析を適用して得られたC-14放射能濃度分布を図-24に示す。同図では、中央に示した断面におけるZ軸及びX軸に関するC-14の分布を、それぞれ、左および右のグラフに示している。Z軸方向では燃料からの距離が離れるほどC-14生成量が低下する傾向が見られるが、X軸方向では大きな差がみられないことが確認できた。今後は、このようにして得られた核種分布を反映した核種溶出モデルの構築に取り組んで行く予定である。

エンドピースの溶出試験については、下部タイププレートを対象に試験計画を立案し、5年以上の長期試験を念頭に試験体を4検体として溶出試験を開始した。図-25には試料の採取状況を、図-26には試料ホルダーや試験容器を、それぞれ示す。試験容器に試料を浸漬液とともに窒素雰囲気下で封入後、溶出試験を室温で継続している。今後、長期溶出デー

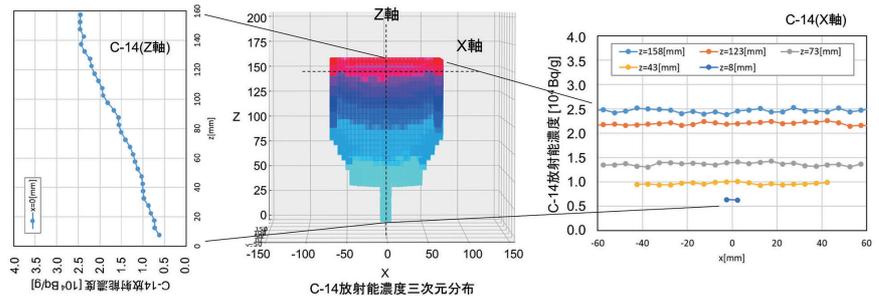


図-24 下部タイププレートのC-14放射能濃度分布の評価

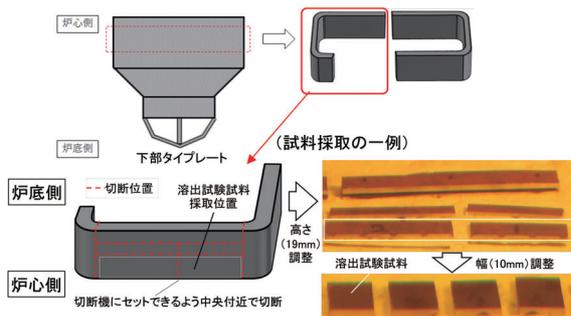


図-25 試料の採取状況



図-26 浸漬試料、試料ホルダーと試験容器

タを取得し、放射化計算による核種分布評価や金属腐食速度の設定に基づく核種溶出モデルによる評価との比較検討を行っていくことが重要である。

9. おわりに

本研究開発は15年以上の長期にわたって実施され、これまで様々な成果を挙げてきたが、前述した研究開発の目的、すなわち、①実廃棄物のデータに基づく評価、②既存の核種溶出モデルの妥当性検討、ならびに、③より現実的な核種溶出モデルの構築、の観点から、それらは以下のように概括される。

目的①の観点からは、ハルの金属母材や酸化膜のC-14等の核種インベントリ、ハルからのC-14等の溶出(約10年間)、非照射材のジルカロイ等の腐食(約10年間)、ハルから溶出したC-14化学種グループ、エンドピースのC-14等の核種インベントリ分布等に関する各データを取得し、ハル等廃棄体に含まれる核種のインベントリや溶出挙動の観点から、ハルやエンドピースの様々な特性を評価した。

目的②の観点からは、ハルやエンドピースの金属母材に含まれる元素成分の設定に関する妥当性確認、ハルから溶出する極低濃度のC-14の分析手法の確立、ジルカロイの長期腐食モデルと影響因子に関する知見の収集や取得、ジルカロイからの核種の調和溶出モデルの是非を検討するための整理等を実施し、関連する成果が得られた。

目的③の観点からは、ハルの酸化膜の諸特性やそのC-14インベントリ設定値の低減に関する知見、ジルカロイ等の腐食速度設定値の低減に関する知見、ハルやエンドピースの核種インベントリの解析評価の信頼性向上に関する知見等の成果を得た。

なお、国際プロジェクトに参画して得られた諸外国の様々な最新知見は、これらの目的の達成のために大変有効であった。

今後の課題として、長期溶出データの取得、溶出データの高感度分析手法の確立、C-14溶出化学形態に関する検討、核種分布等を考慮した核種溶出モデルの構築、金属腐食の長期予測手法のさらなる確立、解析手法の信頼性の向上等は、これまでの検討の延長上にあり継続的に取り組むべき課題である。また、ジルカロイ腐食に伴う水素吸収、金属腐食に伴う核種溶出等に関連しては、現象論を踏まえた科学的知見の更新が期待される。さらには、地層処分事業あるいは再処理事業との関わりの観点からは、より高度な研究開発のために、燃料成分やCRUDの付着、

再処理プロセスにおける圧縮処理等に関する情報が求められる一方で、データや知見の代表性や事業レベルへの展開は、研究開発の成果を事業において活用していくためには大きな課題である。

原環センターとしては、本研究開発の成果が将来のTRU廃棄物の処理・処分に有効に活用されることを期待するとともに、今後も、さらなる課題を解決するための研究開発に積極的に取り組んで参りたいと考えている。

なお、本報告内容は、経済産業省資源エネルギー庁から受託して実施した「平成14年度～平成18年度 地層処分技術調査等 TRU廃棄物関連処分技術調査 放射化金属廃棄物炭素移行評価技術調査」、「平成19年度～平成24年度 地層処分技術調査等事業 TRU廃棄物処分技術 ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発」、「平成25年度～平成29年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業(JPJ007597) TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発」、「平成30年度～平成31年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業(JPJ007597) TRU廃棄物処理・処分に係る技術開発」ならびに「令和2年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に係る技術開発事業(JPJ007597) TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発」の成果に基づいている。

参考文献

- 1) 電気事業連合, 核燃料サイクル開発機構, TRU廃棄物処分技術検討書-第2次TRU廃棄物処分研究開発取りまとめ-, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005).
- 2) 原子力発電環境整備機構, 包括的技術報告: わが国における安全な地層処分の実現-適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築-, NUMO-TR-20-03 (2021).
- 3) 原子力安全基盤機構, 平成18年度 高燃焼度9×9型燃料信頼性実証成果報告書(総合評価編)(2007).
- 4) Hillner, E., Corrosion of Zirconium-Base Alloys - An Overview, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633, pp.211-235 (1977).
- 5) 原子力安全研究協会, 軽水炉燃料のふるまい編集委員会, 実務テキストシリーズ No.3, 軽水炉燃料のふるまい (1998).
- 6) OECD/NEA, Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-coolant Accident (LOCA) Conditions, No. 6846 (2009).
- 7) 細井, IPによる放射線イメージングの特徴と応用例, 日本写真学会誌, 64巻, 2号, pp.133-142 (2001).

(本稿は、2021年11月10日に開催した「2021年度第2回原環センター講演会」の講演「ハル等廃棄体に含まれる炭素14等の放射性核種のインベントリと溶出挙動に関する研究開発」に基づき作成しました。)

編集発行

公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター
〒104-0044 東京都中央区明石町6番4号(ニチレイ明石町ビル12階)
TEL 03-6264-2111(代表) FAX 03-5550-9116
ホームページ <https://www.rwmc.or.jp/>