



JAEA-Review  
2012-031

# JAEA-Review

## 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告

Brief Report of the JAEA Cooperative Research (A) on the Nuclear Fuel Cycle for 2011

(編) 研究協力課

(Ed.) Research Cooperation Section

産学連携推進部

Industrial Collaboration Promotion Department

August 2012

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政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。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2012

## 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告

日本原子力研究開発機構 産学連携推進部

(編) 研究協力課

(2012 年 6 月 12 日 受理)

機構では、大学及び関連研究機関（以下「大学等」という。）との研究協力の推進を図るため、平成 7 年度から先行基礎工学研究協力制度を発足させ、平成 23 年度で 17 年目を迎えた。

同制度は、機構の施設及び設備を主に利用し、核燃料サイクル技術の確立に係わる研究開発プロジェクトに先行した基礎・基盤的研究を大学等との研究協力により推進することを目的とする。

同制度では、機構が設定した研究協力テーマに対して、大学等から研究目的を達成する上で必要な手法、アイデア等を研究協力課題として提案して頂き、外部の専門家を中心とする選考委員会で研究協力課題を選考している。

研究協力形態としては、大学等との共同研究の実施または客員研究員として受け入れる形態を採用している。なお、共同研究または客員研究員に大学院博士課程（修士課程も含む。）の学生を研究生として加えることも可能としている。

本報告書は、平成 23 年度に実施した高速増殖炉関係、核燃料サイクル関係、放射線安全関係及び地層処分・地層科学関係の先行基礎工学研究に関する 27 件の研究協力課題の実施結果についてその概要をまとめたものである。なお、27 件の研究協力課題のうち、高速増殖炉関係の 7 件、核燃料サイクル関係の 2 件、放射線安全関係の 1 件及び地層処分・地層科学関係の 3 件の合計 13 件については平成 23 年度で終了した。

**Brief Report of the JAEA Cooperative Research (A) on the Nuclear Fuel Cycle  
for 2011**

(Ed.) Research Cooperation Section

Industrial Collaboration Promotion Department  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 12, 2012)

The Japan Atomic Energy Agency (JAEA) started the JAEA Cooperative Research Scheme (A) on the Nuclear Fuel Cycle in 1995 in order to promote research collaboration with universities and other research institutes (referred to as “universities, etc.” below), which means that the fiscal year 2011 was the seventeenth year of the scheme.

The purpose of this scheme is to promote the basic and fundamental research that precedes the research and development projects in relation to the establishment of nuclear fuel cycle technology through collaboration with universities, etc. by using mainly JAEA’s facilities and equipment.

Under the scheme, universities, etc. propose methods and ideas, etc. to lead to the achievement of the goals of research collaboration themes which are set by JAEA as research collaboration subjects. Then a screening committee consisting mainly of experts independent of JAEA screens the research collaboration subjects.

Research collaboration is performed by carrying out cooperative research with universities, etc. or by accepting researchers from universities, etc. as Visiting Research Fellows at JAEA. The scheme allows students studying for doctorates at postgraduate schools either to participate in the cooperative research or to be accepted as trainee researchers.

This report includes a summary of the results of the research carried out in fiscal year 2011 on 27 research collaboration subjects for preceding basic engineering research related to fast breeder reactors, the nuclear fuel cycle, radiation safety and geological disposal/geoscience; thirteen of which ended in 2011. Of these, seven were related to fast breeder reactors, two to the nuclear fuel cycle, one to radiation safety, and three to geological disposal/geoscience.

Keywords : Fast Breeder Reactor, Nuclear Fuel Cycle, Radiation Safety,  
Geological Disposal / Geoscience

目次

1. 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究協力課題一覧	1
2. 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告	
2.1 高速増殖炉関係	
2.1.1 中性子照射鉄鋼材料における析出物／マトリックス界面近傍の原子レベル偏析機構の研究	11
2.1.2 電子線・イオン照射による炉心材料の組織と強度のマイクロ・マクロ相関の研究	14
2.1.3 超臨界水を用いた金属イオンの酸化物ナノ粒子化プロセスの検討	18
2.1.4 超高純度オーステナイト系合金を用いた微量添加元素が長時間強度に及ぼす影響に関する研究	23
2.1.5 組織エネルギー論に基づく材料組織の経時変化の定量化と材料強度予測手法の開発	29
2.1.6 高速型プログラマブル FADC による炉雑音解析	33
2.1.7 マイクロ波の伝播挙動及び反射波の TOF に基づく配管内壁面の広域一括検査技術の開発	40
2.1.8 高ガンマ線バックグラウンド下での高速中性子精密測定技術の開発	42
2.1.9 半導体レーザーを用いた分光技術に基づく Na 漏洩検出法に関する研究	46
2.1.10 変位制御負荷を受ける複数欠陥を想定したナトリウム炉配管の最大荷重評価	50
2.1.11 高い核拡散抵抗性を有する Pu を生成する高速炉ブランケット燃料の基礎研究	54
2.1.12 イメージベース FIT を援用した電磁超音波法による配管の損傷同定	58
2.2 核燃料サイクル関係	
2.2.1 塩化物溶融塩中でのアクチノイドオキシオンの還元反応に関する基礎研究	65
2.2.2 電磁波加熱による過渡沸騰挙動に関する研究	70
2.2.3 偏波面制御ならびに経時的物性値に即応した高効率マイクロ波加熱方式の開発	83
2.2.4 各種光学的計測法を用いた異相系攪拌型溶媒抽出装置における流動・分散特性に関する研究	87
2.2.5 アクチノイドイオン適合型キャピラリー電気泳動用蛍光プローブおよびプローブ錯体の精密分離検出技術の開発	90
2.2.6 ウラン含有スラッジ類の無機酸への溶解機構及びウラン高選択性吸着材(PVPP)等へのウラン吸着特性の解明	98
2.2.7 メカノケミカル法による酸化物微粒子の塩化処理に関する基礎研究	103
2.3 放射線安全関係	
2.3.1 GPS 高エネルギー分解能シンチレータによる高信頼性 $\alpha$ 線波高弁別検出器の開発	109
2.3.2 超伝導転移端センサを用いた核物質元素分析の実証	112
2.4 地層処分・地層科学関係	
2.4.1 天然鉱物中のナノ空孔解析と物質移行	117
2.4.2 熱年代学による温度履歴解析を用いた断層運動と熱水変質現象の活動性評価に関する研究	120
2.4.3 地層中でのヨウ素やセレンのスペシエーションに基づく移行挙動解析	123
2.4.4 考古学的鉄遺物の地質環境における腐食に対する微生物影響研究	132
2.4.5 坑道内水質モニタリング装置を用いた原位置固液分配係数の測定	135
2.4.6 鉄存在下におけるセレンの微生物還元機構の解明	138

## Contents

1.	Research theme list by the JAEA Cooperative Research (A) on the Nuclear Fuel Cycle for 2011 .....	1
2.	Brief report of the JAEA Cooperative Research (A) on the Nuclear Fuel Cycle for 2011	
2.1	Fast Breeder Reactor	
2.1.1	Neutron irradiation-induced segregation at steel matrix/precipitate interface .....	11
2.1.2	Micro-macro correlation between structure and strength of core component materials by means of electron and ion irradiation .....	14
2.1.3	Investigation of process for producing nanoparticles of metal oxides using supercritical water .....	18
2.1.4	A study on influence of trace elements on long-term strength using ultra-high-purity austenitic alloys .....	23
2.1.5	Quantitative evaluation of microstructural evolution in metallic materials with the aid of system free energy concept and the development of a method for prediction of the materials strength .....	29
2.1.6	Reactor noise analysis using fast programmable FADC board .....	33
2.1.7	Development of an efficient inspection technique for FR pipes based on microwave transmission and reflected wave TOF .....	40
2.1.8	Development of fast neutron measurement in high gamma background .....	42
2.1.9	Study on sodium leak detection based on laser spectroscopy using a laser diode .....	46
2.1.10	Maximum load evaluation of a multiple flawed piping for the sodium reactor under displacement control loading .....	50
2.1.11	Blanket Fuel with High Proliferation Resistance in Fast Breeder Reactor .....	54
2.1.12	A study on damage characterization using electromagnetic acoustic wave technique with image-base FIT .....	58
2.2	Nuclear Fuel Cycle	
2.2.1	Fundamental study on reductive reaction of actinide oxo ion in molten chloride .....	65
2.2.2	Study on transient boiling behavior by microwave heating .....	70
2.2.3	Efficient and effective microwave heating system with controlled polarized-waves and readiness for changes in material characteristics .....	83
2.2.4	Study on flow pattern and dispersion state of liquid droplets in a liquid-liquid extraction vessel .....	87
2.2.5	Separation and Detection System for Actinide Ions by Capillary Electrophoresis Using Novel fluorescent Probes .....	90
2.2.6	Dissolution mechanism of uranium-containing sludge kinds in inorganic acid and characteristic elucidation of adsorption of uranium into uranium highly selective adsorbent .....	98
2.2.7	Investigation of chlorination of oxide particle by Mechanochemical method .....	103

2.3 Radiation Safety

2.3.1 Development of a highly-reliable energy separation type alpha monitor based on a GPS high-energy resolution scintillator ..... 109

2.3.2 Nuclear material analysis using the superconducting transition edge sensor ..... 112

2.4 Geological Disposal / Geoscience

2.4.1 Nanopore analysis for elemental migration in natural minerals ..... 117

2.4.2 Thermochronologic research for activity evaluation of fault motion and hydrothermal alteration ..... 120

2.4.3 A study on the migration of iodine and selenium in sedimentary rocks based on the speciation analyses of the elements ..... 123

2.4.4 Microbe influence on corrosion study in the geological feature environment of archeological iron objects ..... 132

2.4.5 Determination of the partition coefficient (Kd) under in-situ groundwater conditions using a hydrochemical monitoring system ..... 135

2.4.6 Study on Microbial Reduction of Selenium under Iron-containing Media ..... 138

This is a blank page.



1. 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究協力課題一覧

This is a blank page.

平成 23 年度先行基礎工学研究協力課題一覧

□・・・平成 23 年度で終了した研究協力課題

No.	研究協力テーマ 研究協力課題	機構側 受入箇所	機構側 研究者名	協力 形態	提案者 所属機関・氏名	研究 期間
【高速増殖炉関係】						
1	原子炉照射した高速炉炉心材料の組織変化機構に関する研究 中性子照射鉄鋼材料における析出物／マトリックス界面近傍の原子レベル偏析機構の研究	大洗 燃材部 材料試験課	山県 一郎	共同 研究	東北大学 金属材料研究所附属 量子エネルギー材料科学 国際研究センター 助教 畠山 賢彦	H21 年度 ～ H23 年度
2	高速炉炉心材料の照射下強度特性と微細構造変化の相関関係モデリングに関する研究 電子線・イオン照射による炉心材料の組織と強度のミクロ・マクロ相関の研究	大洗 燃材部 材料試験課	山下真一郎 関尾 佳弘	共同 研究 研究生	北海道大学 大学院工学研究院 材料科学専攻 教授 大貫 惣明	H21 年度 ～ H23 年度
3	超臨界流体による水熱合成プロセスを用いた高性能核燃料粉末調製技術の開発 超臨界水を用いた金属イオンの酸化物ナノ粒子化プロセスの検討	大洗 燃材部 燃料試験課	田中 康介	共同 研究 研究生	東京工業大学 原子炉工学研究所 教授 池田 泰久	H21 年度 ～ H23 年度
4	高速炉構造用ステンレス鋼における微量元素添加量の最適化に関する研究 超高純度オーステナイト系合金を用いた微量添加元素が長時間強度に及ぼす影響に関する研究	次世代部門 規格基準 U 材料評価 Gr	若井 隆純	客員 研究員	東北大学 金属材料研究所 ナノ金属高温材料科学 寄付研究部門 客員教授 安彦 兼次	H21 年度 ～ H23 年度
5	溶接部を含む構造材料の金属組織-材料強度長時間経時変化予測に関する研究 組織エネルギー論に基づく材料組織の経時変化の定量化と材料強度予測手法の開発	次世代部門 規格基準 U 材料評価 Gr	高屋 茂	共同 研究	名古屋大学 工学研究科 教授 村田 純教	H21 年度 ～ H23 年度
6	高速炉における炉雑音測定法の高度化に関する研究 高速型プログラマブル FADC による炉雑音解析	プラント工学 センター 炉心燃料 特性評価 Gr	羽様 平 北野 彰洋	共同 研究	福井大学 大学院工学研究科 原子力・エネルギー安全 工学専攻 准教授 小川 泉	H21 年度 ～ H23 年度
7	電磁波を用いた非接触探傷技術のナトリウム炉配管への適用に関する研究 マイクロ波の伝播挙動及び反射波の TOF に基づく配管内壁面の広域一括検査技術の開発	次世代部門 規格基準 U 信頼性評価 Gr	若井 隆純	共同 研究	東北大学大学院 工学研究科 量子エネルギー工学専攻 教授 橋爪 秀利	H23 年度 ～ H23 年度
8	高速炉燃料の取扱設備における中性子プロファイル測定技術の開発 高ガンマ線バックグラウンド下での高速中性子精密測定技術の開発	大洗 高速実験炉部 高速炉技術課	前田 茂貴	共同 研究	名古屋大学大学院 工学研究科 量子工学専攻 准教授 河原林 順	H22 年度 ～ H24 年度
9	高速炉の微小 Na 漏えい検出器の信頼性向上に関する研究 半導体レーザーを用いた分光技術に基づく Na 漏洩検出法に関する研究	大洗 高速実験炉部 高速炉技術課	伊藤 主税	共同 研究	名古屋大学大学院 工学研究科 マテリアル理工学専攻 准教授 渡辺 賢一	H22 年度 ～ H24 年度
10	ナトリウム炉配管の不安定破壊評価に関する研究 変位制御負荷を受ける複数欠陥を想定したナトリウム炉配管の最大荷重評価	次世代部門 規格基準 U 信頼性 評価 Gr	若井 隆純	共同 研究	群馬大学大学院 工学研究科 機械システム工学専攻 教授 松原 雅昭	H22 年度 ～ H24 年度
11	核拡散抵抗性を有する Pu を生成する燃料システムの研究 高い核拡散抵抗性を有する Pu を生成する高速炉ブランケット燃料の基礎研究	大洗 燃材部 燃料試験課	大西 貴士	共同 研究 研究生	東京工業大学 原子炉工学研究所 教授 齊藤 正樹	H23 年度 ～ H25 年度

No.	研究協力テーマ 研究協力課題	機構側 受入箇所	機構側 研究者名	協力 形態	提案者 所属機関・氏名	研究 期間
12	電磁波を用いた非接触探傷技術のナトリウム炉配管への適用に関する研究 イメージベース FIT を援用した電磁超音波法による配管の損傷同定	次世代部門 規格基準 U 信頼性評価 Gr	若井 隆純	共同 研究	愛媛大学 大学院理工学研究科 准教授 中畑 和之	H23 年度 ～ H25 年度
【核燃料サイクル関係】						
13	塩化物熔融塩を用いた乾式再処理プロセスの改良に関する研究 塩化物熔融塩中でのアクチノイドオキシオンの還元反応に関する基礎研究	東海 サイクル研 工学試験部 試験第 3 課	永井 崇之	共同 研究	京都大学 原子炉実験所 量子サイクル工学 研究分野 教授 山名 元	H21 年度 ～ H23 年度
14	電磁波加熱下の気液混相過渡現象に関する基礎研究 電磁波加熱による過渡沸騰挙動に関する研究	次世代部門 燃料製造 U 燃料製造 技術評価 Gr	鈴木 政浩	共同 研究	筑波大学 システム情報工学研究科 教授 阿部 豊	H21 年度 ～ H23 年度
15	革新型マイクロ波加熱方式に関する基礎研究 偏波面制御ならびに経時的物性値に即応した高効率マイクロ波加熱方式の開発	次世代部門 燃料製造 U 製造技術 評価 Gr	鈴木 政浩	共同 研究	立命館大学 理工学部 教授 北澤 敏秀	H22 年度 ～ H24 年度
16	溶媒抽出装置内の異相攪拌系での流動・分散特性に関する研究 各種光学的計測法を用いた異相攪拌型溶媒抽出装置における流動・分散特性に関する研究	東海 サイクル研 工学試験部 試験第 2 課	佐野 雄一	共同 研究	横浜国立大学大学院 工学研究院 教授 上ノ山 周	H22 年度 ～ H24 年度
17	キャピラリー電気泳動法による長寿命核種に対する高感度迅速分析法の開発 アクチノイドイオン適合型キャピラリー電気泳動用蛍光プローブおよびプローブ錯体の精密分離検出技術の開発	バックエンド部門 技術開発 U 廃棄物確認 技術開発 Gr	原賀 智子	共同 研究 研究生	埼玉大学大学院 理工学研究科 准教授 齋藤 伸吾	H22 年度 ～ H24 年度
18	高選択性吸着剤を用いたウラン廃棄物からのウラン回収プロセスの開発 ウラン含有スラッジ類の無機酸への溶解機構及びウラン高選択性吸着材(PVPP)等へのウラン吸着特性の解明	人形峠センター 環境保全 技術開発部 環境技術課	大橋 裕介	共同 研究	東京工業大学 原子炉工学研究所 助教 原田 雅幸	H22 年度 ～ H24 年度
19	熔融塩電解法乾式プロセスで発生するトリスのリワーク技術に関する研究 メカケミカル法による酸化物微粒子の塩化処理に関する基礎研究	次世代部門 再処理ユニット 乾式再処理 Gr	北脇 慎一	共同 研究	東北大学 多元物質科学研究所 エネルギーシステム研究分野 准教授 佐藤 修彰	H23 年度 ～ H25 年度
【放射線安全関係】						
20	高信頼性 α 線波高弁別検出器の開発 GPS 高エネルギー分解能シンチレータによる高信頼性 α 線波高弁別検出器の開発	東海サイクル研 放管部 放管 1 課	井崎 賢二	共同 研究	北海道大学 大学院工学研究科 准教授 金子 純一	H21 年度 ～ H23 年度
21	MA 含有 MOX 燃料の放射線管理測定等に係る基礎的研究 超伝導転移端センサを用いた核物質元素分析の実証	大洗 安全管理部 環境監視 線量計測課	高崎 浩司	共同 研究	東京大学 大学院工学系研究科 原子力国際専攻 教授 高橋 浩之	H23 年度 ～ H25 年度

No.	研究協力テーマ 研究協力課題	機構側 受入箇所	機構側 研究者名	協力 形態	提案者 所属機関・氏名	研究 期間
<b>【地層処分・地層科学関係】</b>						
22	核種移行に関連する鉱物中の微細空隙の 基礎研究 天然鉱物中のナノ空隙解析と物質移行	地層処分部門 基盤研究 U 核種移行 Gr	吉川 英樹	共同 研究	東京学芸大学 広域自然科学講座 環境科学分野 准教授 佐藤 公法	H21 年度 ～ H23 年度
23	精密調査段階における自然現象の活動性 評価に関する研究 熱年代学による温度履歴解析を用いた断層 運動と熱水変質現象の活動性評価に関する 研究	地層処分部門 東濃 U 自然事象 Gr	花室 孝広	共同 研究	京都大学 大学院理学研究科 地球惑星科学専攻 教授 田上 高広	H21 年度 ～ H23 年度
24	地層中での化学種解析及び移行挙動解析 手法の構築 地層中でのヨウ素やセレンのスペシエー ションに基づく移行挙動解析	地層処分部門 幌延 U 堆積岩 地質環境 Gr	天野 由記	共同 研究	広島大学 大学院理学研究科 教授 高橋 嘉夫	H21 年度 ～ H23 年度
25	鉄遺物に関する微生物腐食評価研究 考古学的鉄遺物の地質環境における腐食に 対する微生物影響研究	地層処分部門 基盤研究 U 核種移行 Gr	吉川 英樹	共同 研究	筑波大学大学院 人間総合科学研究科 准教授 松井 敏也	H22 年度 ～ H24 年度
26	原位置試験による元素の固液分配係数( $K_d$ ) の決定及び評価手法の構築 坑道内水質モニタリング装置を用いた原位置 固液分配係数の測定	地層処分部門 東濃 U 結晶質岩 地質環境 Gr	水野 崇	共同 研究	金沢大学 環日本海域 環境研究センター 助教 福士 圭介	H22 年度 ～ H24 年度
27	微生物、鉄化合物共存下での核種移行 研究 鉄存在下におけるセレンの微生物還元機構の 解明	地層処分部門 基盤研究 U 核種移行 Gr	北村 暁	共同 研究	東京工科大学 応用生物学部 環境バイオ研究室 助教 鈴木 義規	H23 年度 ～ H25 年度

This is a blank page.

## 2. 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告

This is a blank page.



## 2.1 高速増殖炉関係

This is a blank page.

## 2.1.1 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	原子炉照射した高速炉炉心材料の組織変化機構に関する研究		
研究協力課題	中性子照射鉄鋼材料における析出物/マトリックス界面近傍の原子レベル偏析機構の研究 (Neutron irradiation-induced segregation at steel matrix/precipitate interface)		
研究者所属、氏名			
大学側	東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター 島山 賢彦		
機構側	大洗研究開発センター 燃料材料試験部 材料試験課 山県 一郎		
研究実施場所	東北大学金属材料研究所 大洗センター研究棟第二化学実験室 大洗研究開発センター 燃料材料試験部 照射材料試験施設		
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 7 月 ~ 平成 24 年 2 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 7 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>実機で重照射された炉心材料の組織変化には、様々な析出物形成とその点欠陥シンクとしての効果が大きな影響を及ぼすことが明らかになっているが、これまでの研究の多くは現象論的な理解に留まり、どのような微視的過程が関与しているか等の機構論的な解釈を得るまでには至っていない。そこで、本研究では、高速炉炉心材料として用いられているオーステナイト系鋼を中心に、サブナノからナノスケールの析出物と照射欠陥との相互作用について、析出物界面近傍における原子レベルでの偏析状況に着目して調査し、析出物の生成・消滅機構を検討することで、実機照射下における微細組織変化機構の解明に供することを目的としている。</p>			
【研究内容（概要）】			
<p>析出核（ナノクラスター）形成や原子の空間分布の測定に有効な 3 次元アトムプローブ等を利用し、実機照射材及びその非照射材のナノ析出相の界面近傍偏析挙動等を調査する。一方で、それらナノ析出相と母相との高分解能電子顕微鏡観察を実施し、界面の整合性等から照射欠陥に対するシンク強度等を評価する。これらを総合し、照射下における析出物形成機構を検討する。</p>			
【使用主要施設】			
[大学側]			
3次元アトムプローブ、CAMECA社製 LEAP3000（視野～約80×80nm、印加電圧～12kV） 収束イオンビーム装置、SII社製 SMI-2050（加速電圧30kV、W、Cデポジション、マイクロサンプリング機能附属）			
[機構側]			
電界放射形透過型電子顕微鏡、JEOL社製 JEM-2010F（加速電圧200kV）			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 21 年度は、オーステナイトステンレス鋼モデル合金非照射材の 3 次元アトムプローブ (3DAP) による化学組成定量評価を実施し、化学組成の測定精度を確認した。界面構造と偏析の評価を行う予備的実験として、V-4Cr-4Ti 中の Ti(O,N,C)析出物をアトムプローブで測定し、析出物の化学組成や、析出物/マトリックス界面近傍の各原子の偏析を明らかにした。

平成 22 年度は、機構所有のオーステナイトステンレス鋼 Joyo 照射材 (PNC316 溶体化処理材、PNC316 20%CW 材、Fe-15Cr-25Ni-0.05P モデル合金)について析出物の化学組成同定及び、界面偏析の観察を実施した。照射条件は 589°C,  $1.1 \times 10^{27}$  n/m<sup>2</sup> ( $E \geq 0.1$  MeV) の TEM ディスク試料 ( $\phi 3$ mm、厚さ約 0.2mm) を用い、同一照射条件の試料について FE-TEM 観察および 3DAP 測定を行った。FE-TEM による高分解能電子顕微鏡観察では、母相と析出物の結晶方位の確認を行うとともに、高分解能像の撮影を実施した。3DAP 測定については、上記 TEM ディスク試料から FIB リフトアウト法で試料先端部を針状に加工したものをを用い、照射誘起析出物についてマトリックスとの界面近傍の偏析状況を確認した。また、FE-TEM 観察後の TEM 薄膜から 3DAP 測定用試料を採取するための試料調製方法の確認を行った。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1) 中性子照射材の界面近傍偏析挙動の把握

東北大にて FIB リフトアウト法で作成した TEM 試料を原子力機構に輸送して FE-TEM で観察し、その観察結果から 3DAP 測定領域を決定した。観察後の試料は東北大に返送し、FIB により 3DAP 試料への加工及び 3DAP 測定を実施した。その結果、本試験に供した 3 つの試料のうち 1 つより 3DAP 像を取得することに成功した。

## 2) 界面近傍偏析機構の検討

これまでに取得した 3 次元原子マップを詳細に解析し、オーステナイトステンレス鋼 (PNC316 20%CW) について 2 種類の複合析出物が観察され、その化学組成同定及び、界面偏析の観察を実施した。一種は、炭化物とシリサイドが複合析出したものであり、前年度に PNC316 鋼の照射材で観察された大略  $\text{Cr}_4\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Fe}_2\text{MoC}_3\text{SiS}$  の炭化物と  $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Si}_2$  シリサイドと同様の化学組成であった。もう一種は <100> 方向に伸びた針状リン化物 ( $\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{10}\text{Ni}_{17}\text{Mo}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2\text{P}$ ) の端部に化学組成  $\text{Fe}_7\text{Cr}_4\text{Ni}_6\text{Ti}_2\text{MoSiC}$  の炭化物が複合析出していた。炭化物・シリサイド複合析出物は、一般的にオーステナイト系の照射促進析出では、炭化物の方が核生成、成長が照射初期に起こるため、炭化物/マトリックス界面に対して Si が偏析し、照射誘起偏析領域を核生成サイトとしてシリサイドが析出したと予測される。この現象はこれまでの観察において 20%冷間加工材のみで認められており、加工に伴う内部組織変化が Si の偏析やシリサイドの核生成に何らかの影響を与えていると考えられる。

また、前年度観察された転位組織を含む 3 次元原子マップについて解析したところ、数個の拡張転位 (厚さ数 nm の面状のシリコン濃化領域) と 1 つの転位線に対応するシリコンの照射誘起偏析が確認された。拡張転位は 2 種類のすべり面 (111) に乗っていたことから、精密に 3 次元原子マップのアスペクト比を決定し、方位関係を解析したところ、転位線は <110> 方向に伸びたらせん転位であることが同定された。このらせん転位には、転位芯より 3 nm 程度までの領域で照射誘起偏析による各合金元素の濃化や欠乏が認められ、Ni の 17 at% の濃化や Si の 3 at% の濃化、Cr の 5 at% の欠乏などが確認された。転位は格子間原子のバイアスシンクとして知られていることから、これらの濃度変化はアンダーサイズ原子の照射誘起偏析に起因すると推測された。一方、拡張転位については、偏析量の上では積層欠陥面に対するものが主であり、部分転位への偏析量は少ない傾向が見られ、積層欠陥面では厚さ 2 nm ほどの領域に Si、Cr、Ni の濃化が観察された。これらの転位組織では、いずれも Si、Ni などアンダーサイズ原子の著しい濃化が認められており、らせん転位や拡張転位における原子の

パイプ拡散のような長距離拡散が偏析や析出物形成に影響を及ぼしていると考えられる。

本研究の結果から、析出物とマトリックスの界面シンクの性質については、炭化物、シリサイドは格子間原子バイアスを有し、針状リン化物の端部以外の界面は中性シンクであることが定性的に明らかとなった。また、冷間加工の影響については、単純な析出物/マトリックス界面のシンク効果の他、従来あまり考慮されていなかった転位組織（格子間原子バイアス）へのパイプ拡散による照射誘起偏析及び複合析出物の形成が予測され、これらが炭化物やシリサイドの成長を抑制する方向に作用すると示唆された。

#### 【成果の反映状況】

本研究により、これまで困難とされた実機材のような複雑な組成の照射材について3DAP測定が可能であることを示したこと、及び透過型電子顕微鏡と集束イオンビーム加工装置を組み合わせ試料採取位置を絞り込んで3DAPを行うことを可能としたことの意義は大きい。今後、原子レベルの分析手法として種々の実用材に適用することで、新たな照射挙動の解明、材料の設計・改良に貢献できると期待される。

また、本研究で示唆された転位による拡散が照射欠陥の挙動に影響を及ぼしている可能性については、今後のデータ拡充および定量的な評価が必要であるものの、中性子照射挙動モデルの高度化や微細組織変化機構の検討に資することにより、実機材の寿命評価や材料の改良に反映することが期待される。

#### 【研究成果の公表】

##### <論文>

- 1) **Nanostructural evolution of Ti (O, N, C) Precipitates in V-4Cr-4Ti Alloys Studied by 3 Dimensional Atom Probe**  
M. Hatakeyama, T. Muroga, S. Tamura and I. Yamagata  
Journal of Nuclear Materials, 412 (2011) 303-305. (査読有)

##### <国内会議>

- 1) 日本金属学会秋季大会（平成23年11月、沖縄コンベンションセンター）  
リン添加オーステナイトステンレス鋼における照射誘起析出物の3次元アトムプローブ解析  
島山賢彦、山県一郎

##### <国際会議>

- 1) 15th International Conference on Fusion Reactor Materials  
**Irradiation-Induced Precipitation in a SUS316 Stainless Steel Studied with Three-Dimensional Atom Probe**  
M. Hatakeyama and I. Yamagata
- 2) 15th International Conference on Fusion Reactor Materials  
**Irradiation-Induced Precipitation of Ti(O,N,C) in V-4Cr-4Ti Alloys Studied with Three-Dimensional Atom Probe**  
M. Hatakeyama, T. Toyama and I. Yamagata
- 3) 14th International Conference on Fusion Reactor Materials  
**Nanostructural evolution of Ti (O, N, C) Precipitates in V-4Cr-4Ti Alloys Studied by 3 Dimensional Atom Probe**  
M. Hatakeyama, T. Muroga, S. Tamura and I. Yamagata

2.1.2 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	高速炉炉心材料の照射下強度特性と微細構造変化の相関関係モデリングに関する研究										
研究協力課題	電子線・イオン照射による炉心材料の組織と強度のマイクロ・マクロ相関の研究 (Micro-macro correlation between structure and strength of core component materials by means of electron and ion irradiation)										
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大学側</td> <td colspan="3">北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 大貫 惣明, 橋本 直幸, 劉 傳欽, 岡 弘**, 亀井 肇, 佐久間 秀祐, 谷本 順矢, 窪田 知宜**, 林 寛人 (**研究生)</td> </tr> <tr> <td>機構側</td> <td colspan="3">大洗研究開発センター 燃料材料試験部 材料試験課 山下 真一郎, 関尾 佳弘</td> </tr> </table>			大学側	北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 大貫 惣明, 橋本 直幸, 劉 傳欽, 岡 弘**, 亀井 肇, 佐久間 秀祐, 谷本 順矢, 窪田 知宜**, 林 寛人 (**研究生)			機構側	大洗研究開発センター 燃料材料試験部 材料試験課 山下 真一郎, 関尾 佳弘		
大学側	北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 大貫 惣明, 橋本 直幸, 劉 傳欽, 岡 弘**, 亀井 肇, 佐久間 秀祐, 谷本 順矢, 窪田 知宜**, 林 寛人 (**研究生)										
機構側	大洗研究開発センター 燃料材料試験部 材料試験課 山下 真一郎, 関尾 佳弘										
研究実施場所	北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門 大洗研究開発センター 燃料材料試験部 材料試験課										
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 7 月 ~ 平成 24 年 2 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月								
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input checked="" type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究										
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>本研究では、高速炉炉心材料の照射下強度特性変化と微細組織変化の相関関係を中性子照射データベースと電子・イオン照射による実験からモデル化することを目的にする。研究対象材料は、中性子照射データが豊富なオーステナイト系ステンレス鋼 (PNC316 など) とする。この組織・強度相関は低温照射モデルと高温照射モデルに分けて妥当性を検討し、特に高温モデルの中では析出物の界面構造、応力付加時の析出物粒子の安定性、転位・析出物の相互作用などに着目する。</p>											
<p><b>【研究内容 (概要)】</b></p> <p>①中性子照射後試験データの整理・拡張、データベース化： 既得の中性子照射データの照射条件マトリックスの整理および関連性の高い個々のデータの分別を行い、データベース化を図る。強度試験済み残材からの試験片採取 (硬度や組織) の可否を検討し、可の場合は硬度や組織観察の試験データを取得する。</p> <p>②イオン照射試験、硬度測定、組織変化挙動評価： 北海道大学のイオン加速器や原子力機構のイオン照射施設 (TIARA) を用いて、系統的なテストマトリックスでのイオン照射試験を行い、照射による硬度変化を評価する。主要な照射条件および硬度に有意な変化が認められた照射条件の試料に対しては、透過型電子顕微鏡で微細組織観察を行い、硬度変化と組織変化の関係付けを図る。</p> <p>③電子照射試験、組織発達挙動評価・解析： 高速炉用オーステナイト系ステンレス鋼 (主として PNC316) およびその歪み除去熱処理材等を用いて、電子照射試験とその場組織発達挙動の観察を行う。この動的な観察では、照射欠陥形成・発達挙動評価に供する組織データを取得し、試験後の詳細な解析から欠陥の移動エネルギー等の物性値を導出する。</p> <p>④組織と強度/硬度の関係に関する検討： データベースから組織と強度/硬度に関する中性子照射後試験データを抽出することに加えて、新たに中性子照射材のダイナミック硬度測定試験を行いデータ取得し、組織と強度/硬度の関係に関する経験式構築に向けた総合的な検討を行う。</p> <p>⑤総合考察および強度・組織相関モデルの提示： 高速炉用オーステナイト系ステンレス鋼の電子照射試験と組織発達挙動評価・解析結果、イオン照射試験と照射後の硬度測定/組織変化挙動評価結果、および中性子照射後試験データを中心とする組織と強度/硬度の関係に関する検討結果などを総合的に踏まえ、照射下における高速炉用オーステナイト系ステンレス鋼の強度変化と組織変化の相関モデルの妥当性を繰り返し検討し、最終的に本共同研究成果物としてモデルを提示する。</p>											

【使用主要施設】

北海道大学：超高分解能超高压電子顕微鏡（JEM-ARM1300）、分析電子顕微鏡（JEM-2010）

原子力機構：照射材料試験施設研磨セル、および第2照射材料試験施設化学室グローブボックス

【進捗状況（当該年度までの概要）】

- ① 中性子照射後試験データの整理・拡張、データベース化を実施した。（H21-23年）
- ② イオン照射試験、硬度測定、組織変化挙動評価を実施した。（H21-22年）
- ③ 電子照射試験、組織発達挙動評価・解析を実施した。（H21-22年）
- ④ 組織と強度／硬度の関係に関する検討を実施した。（H22-23年）
- ⑤ 総合考察および強度・組織相関モデルの提示を実施した。（H23年）

【研究成果（当該年度）】

中性子照射データの豊富な改良 SUS316 鋼（PNC316 鋼）を対象として、照射挙動のモデル化の指針を得るために、微細組織と機械強度のミクロ-マクロ相関評価を実施した。

① 中性子照射データの整理・拡張、データベース化

中性子照射材の機械的性質と微細組織をデータベース化した結果、燃料被覆管の照射挙動の特徴は照射軟化であった。また、図1に示す如く、単軸引張試験の降伏強度の照射前後の差分（ $\Delta\sigma_y$ ）と被覆管横断面肉厚中心における硬さの照射前後の差分（ $\Delta Hv$ ）は、 $\Delta\sigma_y = 3.6 \Delta Hv$ （500～650℃の温度範囲）として近似されることがわかった。なお、700℃以上については、相対的に熱的影響が増大し、前述の強度と硬さの相関関係が変化することも示された（2011年11月日本金属学会149回沖縄大会発表）

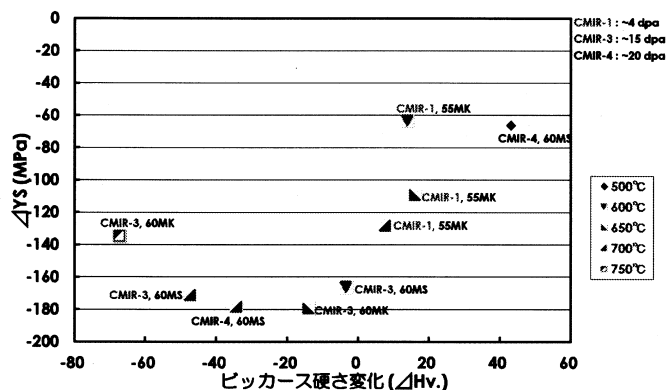


図1. CMIR 照射 PNC316 被覆管のビッカース硬さ変化と降伏応力変化との関係

④ 組織と硬度／強度の関係

Orowan モデルの要素積算法と Mean Root Square 法に基づき降伏応力と照射損傷組織の相関を検討し、各組織要素の影響範囲（短範囲要素 or 長範囲要素）を考慮し、Orowan モデルの要素積算法と Mean Root Square 法を組み合わせた下記の統合モデルが妥当であると判断した。（2012年3月日本金属学会150回横浜大会発表）

$$\Delta\sigma_y = \sqrt{(\Delta\sigma_p)^2 + (\Delta\sigma_{needle})^2 + (\Delta\sigma_v)^2} + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_D$$

塊状析出(今回は無視)	$\Delta\sigma_n = M\alpha\mu b(\sqrt{Nd})$
針状析出(今回は短径を採用)	$\Delta\sigma_{needle} = M\alpha\mu b(\sqrt{Nd})$
ポイド(存在に依存)	$\Delta\sigma_v = M\alpha\mu b(\sqrt{Nd})$
転位線	$\Delta\sigma_d = M\alpha\mu b(\sqrt{\rho_2} - \sqrt{\rho_1})$
結晶粒径(Hall-petchの関係)	$\Delta\sigma_D = k(d_2^{-1/2} - d_1^{-1/2})$

⑤ 総合考察および強度・組織相関モデル

図2に示す如く、Orowanモデルを統合すれば照射軟化を再現できることが分かった。主たる要因は転位密度の変化と結論され、絶対値の相違を説明するためのモデル高精度化には、転位固着の程度、微小欠陥クラスターの寄与、結晶粒界の寄与、などに関して対象データ範囲を広げて更に検討を深める必要がある。 (2012年3月日本金属学会150回横浜大会発表)

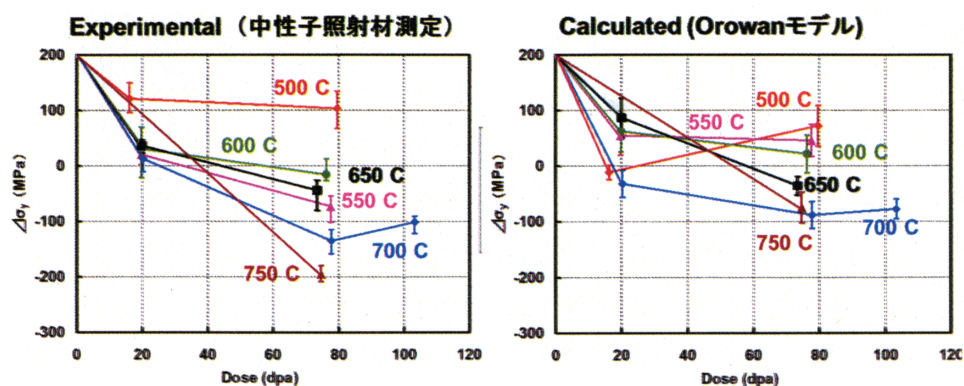


図2.中性子照射材の $\sigma_y$ の硬度相関とモデルの比較 (照射量依存)

【成果の反映状況】

本研究により、これまでは複雑でかつモデル化困難であると捉えられてきた高速炉炉心材料の照射下挙動 (低温での照射硬化、高温での照射軟化) を、Orowanモデルを適切に統合することで部分的にでも挙動再現の見通しが得られたことの意義は大きい。主たる要因は転位密度の変化だが、このモデルの精度を上げるためには、転位固着の程度、微小欠陥クラスターの寄与、結晶粒界の寄与、などに関して、対象データ範囲を広げて更に検討を深める必要があることも同時に示された。これらの結果は、照射による材料劣化の予測および解決策提言に資する具体的指針を与えたものであり、安全性向上や材料開発に大いに寄与する。

【研究成果の公表】

<論文>

- 1) In Situ Observation of Damage Structure in ODS Austenitic Steel during Electron Irradiation, H. Oka, M. Watanabe, H. Kinoshita, T. Shibayama, N. Hashimoto, S. Ohnuki, S. Yamashita, S. Ohtsuka, J. Nucl. Mater. 417 279-282 (2011). <査読有>

<国内会議>

- 1) 岡 弘, 劉伝歆, 橋本直幸, 大貫惣明, N. Su, S. Jiang, 山下真一郎, オーステナイトステンレス鋼における微細組織と機械的特性の相関, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同サマーセッション, 室蘭工業大学, 2011, 7/22
- 2) 大貫惣明, 岡 弘, 橋本直幸, ナノ組織から照射硬化まで, 東北大学金属材料研究所ワークショップ・「鉄鋼材料照射影響機構研究の最近の進展 ~ナノ組織から機械的特性へいかにつなげるか」, 仙台, 2011, 9/29-9/30
- 3) 岡 弘, 劉伝歆, 橋本直幸, 大貫惣明, N. Su, S. Jiang, 山下真一郎, オーステナイトステンレス鋼における微細組織と機械的特性の相関, 東北大学金属材料研究所ワークショップ・「鉄鋼材料照射影響機構研究の最近の進展 ~ナノ組織から機械的特性へいかにつなげるか」, 仙台, 2011, 9/29-9/30
- 4) 山下真一郎, 窪田知宜, 岡 弘, 橋本直幸, 大貫惣明, 中性子照射した改良 SUS316 鋼における組織と機械強度のミクロマクロ相関, 日本金属学会・2011年秋期 (第149回) 講演大会, 沖縄コンベンションセンター, 2011, 11/7-11/9
- 5) 窪田知宜, 瀬戸仁史, 橋本直幸, 大貫惣明, 木下博嗣, 超高压電子顕微鏡による電子線・イオン同時照射のその場観察, 平成 23 年日本顕微鏡学会北海道支部学術講演, 北海道大学, 2011, 12/10



6) 岡 弘, 窪田知宜, 橋本直幸, 大貫惣明, 山下真一郎, 中性子照射した改良 SUS316 鋼における組織と機械強度のミクロ-マクロ相関(2), 日本金属学会・2012 年春期 (第 150 回) 講演大会, 横浜国立大, 2012, 3/29

7) 山下真一郎, 岡 弘, 窪田知宜, 橋本直幸, 大貫惣明, 中性子照射した改良 SUS316 鋼における組織と機械強度のミクロ-マクロ相関(3), 日本金属学会・2012 年春期 (第 150 回) 講演大会, 横浜国立大, 2012, 3/29

<国際会議>

1) H. Oka, M. Watanabe, N. Hashimoto, S. Ohnuki, S. Yamashita, S. Ohtsuka, Interface structure of oxide particle and its influence for helium in an ODS austenitic stainless steel, ICFRM-15, Charleston, USA, 2011, 10/16-10/22

2) H. Oka, C. Liu, N. Hashimoto, S. Ohnuki, N. Hashimoto, S. Yamashita, Relationship between microstructure and mechanical properties in austenitic stainless steel, ICFRM-15, Charleston, USA, 2011, 10/16-10/22

2.1.3 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	超臨界流体による水熱合成プロセスを用いた高性能核燃料粉末調製技術の開発		
研究協力課題	超臨界水を用いた金属イオンの酸化物ナノ粒子化プロセスの検討 (Investigation of process for producing nanoparticles of metal oxides using supercritical water)		
研究者所属、氏名			
大学側	東京工業大学 原子炉工学研究所 教授 池田 泰久, 助教 塚原 剛彦		
機構側	大洗研究開発センター 燃料材料試験部 燃料試験課 田中 康介		
研究実施場所	東京工業大学 原子炉工学研究所 大洗研究開発センター 燃料材料試験部 照射燃料試験施設		
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input checked="" type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>高速炉燃料サイクルシステムにおいて、簡便にかつ廃棄物発生量を抑えて低除染酸化物燃料を製造しうる技術の確立が重要な課題となっている。特に、燃料の性能は原料粉末の状態に大きく影響されるため、性状・組成が均質で焼結性の良い粉末の作製が欠かせない。</p> <p>本研究では、このような条件を満たすポテンシャルを有する方法として、グリーンソルベントである超臨界水を用いた水熱合成法に着目し、U, Pu 含有硝酸水溶液 (U/Pu 群, U/Pu/Np 群, マイナーアクチノイド(MA)/FP 群) へ適用することにより、組成、性状が制御された酸化物燃料粉末をワンスルーで作製しうる技術を創成することを目的とする。</p>			
【研究内容 (概要)】			
<p>東京工業大学において、バッチ式の水熱合成システムを用いて、単酸化物および複合酸化物ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーションを行う。U を含む硝酸水溶液, Pu および Np の模擬としての Ce を含む硝酸水溶液, マイナーアクチノイドの模擬としての Nd を含む硝酸水溶液を試料として用いる。得られた粒子の SEM, TEM および XRD 等によるキャラクタリゼーションにより、粒子の性状、粒径、組成を解析し、温度、圧力、反応時間、濃度依存性について検討し、均質な <math>UO_2</math>, <math>CeO_2</math> 蛍石型立方晶構造および <math>Nd_2O_3</math> 六方晶構造などの単酸化物ナノ粒子合成条件の最適化を図る。これら単酸化物合成条件に基づき、U/Ce/Nd を含有する模擬燃料硝酸水溶液から単一 (<math>UO_{2+x}</math>, <math>CeO_{2-x}</math>, <math>Nd_2O_3</math>) あるいは複合酸化物 (<math>(U, Ce)O_{2+x}</math>, <math>(U, Ce, Nd)O_{2+x}</math>, <math>(Ce, Nd)O_{2+x}</math>) への転換水熱合成試験を行い、その生成条件等を検討する。</p> <p>機構においては、水熱合成により得られた種々の粉末の焼結試験を行い、合成条件・キャラクタリゼーション結果と合わせて、粉末性状の評価を行う。</p>			
【使用主要施設】			
<p>東京工業大学：原子炉工学研究所 (放射性同位元素実験室)          原子力機構：大洗研究開発センター 燃料材料試験部 照射燃料試験施設          (コールド実験室、ホット工作室、増設セル)</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

本研究は、亜臨界・超臨界水場での反応を U,Pu 含有硝酸溶液 (U/Pu 群, U/Pu/Np 群, マイナーアクチノイド(MA)/FP 群) に適用し、組成、性状、形状が制御された酸化物燃料粉末をワンスルーで作製しうる技術を創成することを目的としている。

平成 21 年度は、以下の試験を実施した。

## ①単酸化物ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーション

亜・超臨界場を利用した単酸化物ナノ粒子の合成法の予備試験として、既存のバッチ式の水熱合成システムを利用し、硝酸ウラニルを水及びエタノールに溶解した試料によるウラン酸化物合成について検討した。また、迅速な温度制御を可能にする新型セルを試作し、Ce(III)、Nd(III)含有硝酸水溶液についても試験を行い、粉体の性状について検討した。

## ②複合酸化物ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーション

バッチ式セルを用い、Ce(III)/Nd(III)を含有硝酸水溶液について、水熱合成試験を行い、得られる粒子の形状、粒径、組成に及ぼす温度、圧力、反応時間、濃度の影響について予備的な検討を行った。

平成 22 年度は、以下の試験を実施した。

## ①単酸化物ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーション

高速で温度制御が可能な新型セルを用いて、酸化物粒子合成を実施した。具体的には、様々な 3 価ランタノイド (Ce, Nd, Pr, Tb, Sm 等) 含有硝酸水溶液の超臨界処理を行った後、得られた沈殿物を SEM, XRD 等で計測し、粒子の形状、粒径、組成を解析して、単酸化物ナノ粒子の生成条件およびイオン間の違いについて評価した。

## ②複合酸化物ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーション

単酸化物合成条件に基づき、複数の金属イオンが混在した模擬燃料硝酸水溶液について水熱合成試験を行い、単一 ( $\text{UO}_{2+x}$ ,  $\text{CeO}_{2-x}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) あるいは複合酸化物 ( $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_{2+x}$ ,  $(\text{U}, \text{Ce}, \text{Nd})\text{O}_{2+x}$ ,  $(\text{Ce}, \text{Nd})\text{O}_{2+x}$ ) へ転換しうる条件等について検討した。

## ③焼結性試験

東工大で合成した単酸化物および複合酸化物粉末を用い、機構にてペレット作製試験を実施した。焼結ペレットのキャラクタリゼーション (寸法測定, 焼結密度測定, SEM 観察等) を行い、粉末合成条件と焼結性の関係性を評価した。また、原料粉末性状とそれに必要な造粒条件について調査・検討し、焼結性評価の結果と合わせて、本手法における原料粉末合成における推奨条件を評価した。これらの基礎試験結果に基づき、実燃料試験に向けた工学的課題の抽出とフロー型水熱合成システムを用いた試験に向けた準備を行った。

平成 23 年度は、以下の試験を実施した。

## ① 複合酸化物ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーション

平成 21~22 年度の結果から、単酸化物および複合酸化物ナノ粒子製造においては、同じ希土類元素群に属する元素であっても挙動が異なることが明らかとなってきた。そこで今年度には、高速で温度制御が可能なバッチ・フロー兼用セルを用いて、ウランを含む複合酸化物のナノ粒子合成を試みた。具体的には、Pu 富化度 30% の MOX 燃料あるいは低除染 MA 含有 MOX 燃料を想定した模擬燃料硝酸水溶液 (U/Ce/Pr/Tb を含む) に対して、様々な温度・圧力・反応時間にて水熱合成試験を実施した。得られた合成粉末の X 線回折測定および形態観察を行って、合成条件と組成および形態との関係性を評価した。

## ②焼結性試験

合成した単酸化物(Ce)および複合酸化物(Ce/Pr, Ce/Pr/Tb)粉末を機構へ持ち込み、昨年度の予備試験において得た焼結条件を基に焼結試験を実施したところ、バインダレスでペレットを成型・焼結することに成功した。作製したペレットの焼結密度は約 80%TD であることが分かった。

以上より、本法は、溶液組成調整・脱硝・転換・造粒を 1 プロセスでできる可能性を示したものと言え、当初の計画の十分に達成することができた。

【研究成果（当該年度）】

① 複合酸化物ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーション

昨年度までの単一酸化物合成条件において、同じ希土類元素群に属する元素であっても、超臨界水熱合成により粒子化する元素としない元素が存在することが分かってきた。そこで本年度は、粒子化可能な希土類元素（Ce, Pr, Tb）およびウランを含む単一・複合酸化物の超臨界水熱合成試験を、様々な条件下（温度、圧力、反応時間等）で実施し、得られた粉末粒子の形状、粒径、組成を X 線回折装置(XRD)、電子顕微鏡(SEM)を用いて解析した。これらの結果を図 1(a),(b)に示す。

0.1M の硝酸 Ce(III)と硝酸 Pr(III)を混合した二成分試料では、500°C,40MPa,5 分の条件において、Ce(III),Pr(III)から、Ce(IV),Pr(IV)への価数変化が引き起こされ、立方晶 CeO<sub>2</sub>と板状結晶 PrO<sub>2</sub>が複合した(Ce,Pr)O<sub>2+x</sub> 酸化物粒子へ転換されることが分かった。また、硝酸濃度が増加するにつれて、得られる粒子が球状へ変化していくことが分かった。この球状結晶は 5μm 程であった。同様の現象は、Ce/Pr/Tb 三成分試料でも見られており、立方晶 CeO<sub>2</sub>,板状結晶 PrO<sub>2</sub>に針状結晶 TbO<sub>2</sub>が加わった(Ce,Pr,Tb)O<sub>2+x</sub> 酸化物粒子が、硝酸濃度の増加に伴って筒状へ変化した。しかし、硝酸濃度が高くなり過ぎると、反応セルから Ni が溶出してしまうため、反応セルの材質改善など、Ni 溶出を抑制する対策が必須であることが分かった。

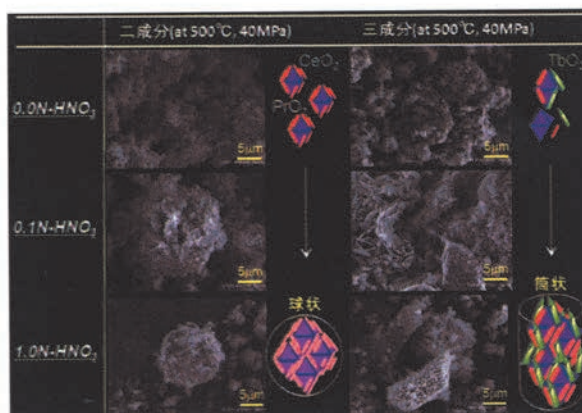
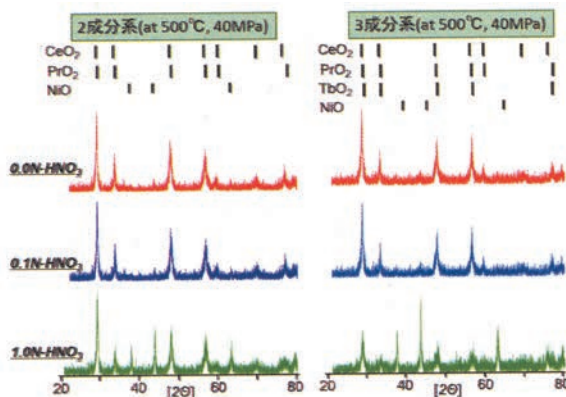


図 1(a) 上図：二成分および三成分試料の超臨界水熱処理後の XRD スペクトル, (b) 下図：超臨界水熱処理後の複合酸化物粒子の SEM 画像と生成過程概念図

一方、0.1M 硝酸ウラン溶液の超臨界水熱合成を行ったところ、希土類元素類と比べて、硝酸濃度および反応時間の変化に大きく影響を受けることを見出した（図 2）。硝酸濃度が低く、反応時間が短い場合は有意な結晶生成は観測できないが、硝酸濃度を 0.1 規定(0.1N)から 1.0N へ、反応時間を 5 分から 60 分へ増加させると、プレート状・棒状あるいはフィルム状の均一な結晶が生成することが分かった。反応条件の変化に伴って、これら結晶の量・形状も変化した。得られた粉末の XRD 計測を行ったところ、主な組成は U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> であるが、少量の UO<sub>2</sub> および U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> にも UO<sub>2</sub> にも帰属できない U<sub>1-y</sub>O<sub>2+x</sub> が生成していることが分かった。

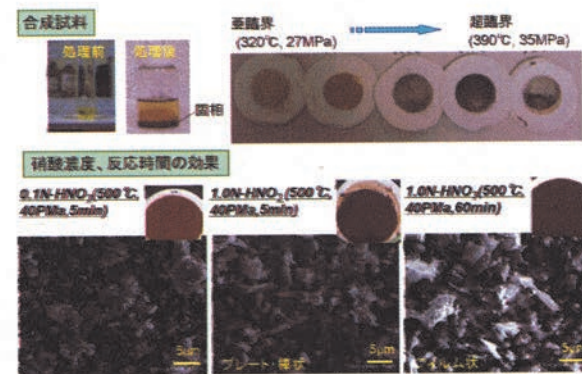


図 2 超臨界水熱合成により生成したウラン粉末の画像および SEM 画像

また、これら超臨界反応後の硝酸溶液から 10<sup>-3</sup>M オーダーの亜硝酸(HNO<sub>2</sub>)が生成していること、塩化物系では粒子化しなかったこと等の結果が得られた。以上のことから、アクチノイド・ランタノイド酸化物粒子化のメカニズムは、(1)亜臨界条件(300°C,20MPa 近傍)での加水分解、(2)超臨界条件(500°C,40MPa 近傍)での脱水、(3)酸化剤として働く硝酸による酸化反応（価数変化を伴う）、(4)酸化反応による HNO<sub>2</sub> および NO<sub>x</sub> の生成、というステップで説明できると考えられる。ここで生成した HNO<sub>2</sub> は、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> を UO<sub>2</sub> へ転換する還元剤として働いている可能性もあり、引き続き検討が必要である。

② 焼結性試験

合成した単一酸化物(Ce)および複合酸化物(Ce/Pr, Ce/Pr/Tb)粉末のペレット成型・焼結試験を実施するために、Ce においては 400℃, 30MPa, 5 分、Ce/Pr と Ce/Pr/Tb においては 500℃, 40MPa, 5 分の超臨界処理をそれぞれ 10 回行い、約 50mg の粉末を合成した。合成した粉末を機構へ郵送し(ゆうパックにて)、焼結試験を実施した。合成粉末の前処理は一切無く、バインダレスにて 200MPa×2 分で成型した後、空気雰囲気下 1500℃にて 3 時間焼結した。昇温速度は 300℃/時とした。その結果、図3に示すような約φ3mmのペレットの作製に成功した。作製したペレットを破断し、破断面の SEM 画像から焼結密度を調べたところ、Ce の場合 30 秒の超臨界処理で 80.6%TD, 5 分の超臨界処理で 76.4%TD のペレットであることが分かった。前処理無し焼結であるため、市販の CeO<sub>2</sub> 粉末 (87.0%TD) と比べて気効率が高くなってしまったが、超臨界水熱合成により転換した粉末を“ワンスルー”でペレット化することに世界に先駆けて成功した。

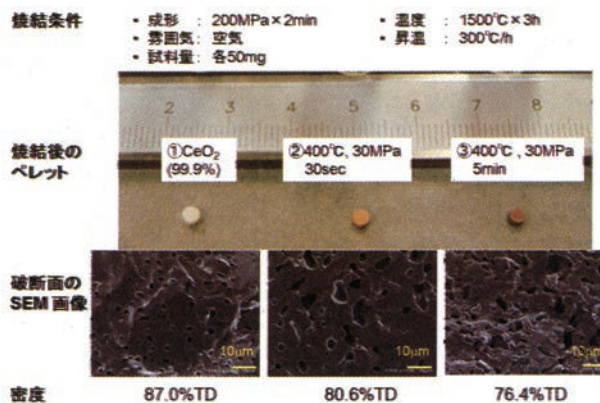


図3 Ce 酸化物粒子の焼結性試験結果

本研究成果は、超臨界水熱合成によるアクチノイド・ランタノイドの酸化物粒子化条件の解明だけでなく、これらイオンの酸化物への転換およびペレット化をシンプルかつワンスルーで実現したものであり、学術的にも工学的にも極めて有用であると言える。本手法を実燃料へ展開していくには、超臨界処理後の酸化物粒子の凝集を抑制して粒子径を均一化することや大量な試料の処理など、いくつかの課題を解決する必要がある。本研究で開発したバッチ・フロー兼用セルをフロー型に特化したタイプに改造することで、上記の課題は解決できると考えられ、引き続き検討を進める予定である。

【成果の反映状況】

本研究では、超臨界水熱合成によるアクチノイド・ランタノイドの酸化物粒子化条件を明らかにした。主な成果は次の通りである。

- (1) III-IV 価の変化ができる Ce, Pr, Tb は酸化物粒子へ転換するが、III 価の Nd, II-III 価の Sm, および 塩化物系はほとんど転換されない。
- (2) 酸濃度, 反応時間の制御により、粒子のサイズ, 形状が変化する。
- (3) HNO<sub>3</sub> を酸化剤とした水熱合成反応のメカニズムがリーズナブルである。
- (4) 合成粒子の前処理無し、バインダレスによるペレット化が可能である。

本研究による成果は、温度・圧力変化のみで U/Pu/Am 等の酸化物粒子の組成調整ができる可能性を提示したものであり、「溶液組成調整・脱硝・転換・造粒を一プロセスで行うシステムの基盤技術」、「高速炉サイクルへの適合性を有する燃料製造技術(高速, 少廃棄物)」、「放射性廃棄物からの金属イオンの除去・回収技術」等に反映させることを目指し、引き続き研究を推進する。

## 【研究成果の公表】

## &lt;論文&gt;

- 1) N. Miyamoto, T. Tsukahara, M. Harada, Y. Kayaki, T. Ikariya, and Y. Ikeda, Investigation of Solubility and Interactions of Uranyl Complexes in scCO<sub>2</sub> using UV-Visible and <sup>17</sup>O- and <sup>19</sup>F-NMR Spectroscopy, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **49**, 37 (2012). 査読有り
- 2) Mutual Separation of Strontium, Cerium, and Uranium Using Pressure-Driven Flow in 100 nm-sized Nanofluidic Channels, T. Tsukahara and Y. Ikeda, *Prog. Nucl. Energ.*, **53**, 935 (2011). 査読有

## &lt;国内会議&gt;

- 1) Dong ki Hwang・塚原剛彦・宮本尚美・池田泰久・田中康介・逢坂正彦, “超臨界水熱法によるアクチノイド・ランタノイド酸化物ナノ粒子の合成とその反応機構解析”, 日本原子力学会 2011 年秋の年会, 北九州国際会議場, 2011/9/19-22.
- 2) 宮本尚美・塚原剛彦・加知良浩・原田雅幸・池田泰久, “超臨界 CO<sub>2</sub> とウラニル β-ジケトナト錯体間のルイス酸-ルイス塩基相互作用と溶解性との関係”, 日本原子力学会 2011 年秋の年会, 北九州国際会議場, 2011/9/19-22
- 3) 宮本尚美・塚原剛彦・加知良浩・原田雅幸・池田泰久, “超臨界二酸化炭素 - ウラニル錯体間相互作用に及ぼすルイス酸性ホウ素化合物の添加効果”, 日本原子力学会 2011 年春の年会, 福井大学, 2011/3/28-30.
- 4) 塚原剛彦、ファン・ドンキ、宮本尚美、田中康介、逢坂正彦、池田泰久, “超臨界水を用いた金属イオンの酸化物ナノ粒子化プロセスの検討”, 日本原子力学会 2011 年春の年会, 福井大学, 2011/3/28-30.

## &lt;国際会議&gt;

- 1) T. Tsukahara and Y. Ikeda, “A Nanofluidic Device for Selective Separation of Radionuclides,” The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems, Titech, Japan, 2010/10/31-11/3.
- 2) N. Miyamoto, T. Tsukahara, Y. Kachi, M. Harada, K. Yoshino, and Y. Ikeda, “Interactions between Oxo Groups of Bis(decafluoroheptanedionate)(dimethyl sulfoxide)dioxouranium(VI) and B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Supercritical Carbon Dioxide,” The Third International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems, Titech, Japan, 2010/10/31-11/3.
- 3) T. Tsukahara and Y. Ikeda, “Nanofluidic-based Separation System of Radionuclide Ions by Controlling Electrostatic Forces”, 11th Information Exchange Meeting on actinide and fission product partitioning and transmutation (OECD/NEA), 2010/11/1-4, San Francisco, USA.
- 4) N. Miyamoto, T. Tsukahara, Y. Kachi, M. Harada, and Y. Ikeda, “High-Pressure Multinuclear NMR Analyses of Lewis Acid-Lewis Base Interactions between Boron Compounds and Uranyl β-diketonato Complexes in Supercritical CO<sub>2</sub>,” The International Symposium on Nuclear Magnetic Resonance 2011, Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan, Yokohama, Japan, 2011/11/15-18.

2.1.4 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	高速炉構造用ステンレス鋼における微量元素添加量の最適化に関する研究		
研究協力課題	超高純度オーステナイト系合金を用いた微量添加元素が長時間強度に及ぼす影響に関する研究 (A study on influence of trace elements on long-term strength using ultra-high-purity austenitic alloys)		
研究者所属、氏名			
大学側	東北大学 金属材料研究所 国際標準開発事業室 ナノ金属学 エグゼクティブ スペシャリスト 安彦 兼次*, 菱沼 章道 * [*客員研究員 **研究生]		
機構側	次世代原子力システム研究開発部門 FBR 規格・基準ユニット 構造材料評価グループ 副主任研究員 若井 隆純		
研究実施場所	東北大学 金属材料研究所 大洗研究開発センター ナトリウム技術開発第一・第三試験室		
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 4 月 ~ 平成 24 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 4 月 ~ 平成 24 年 3 月
研究協力形態	<input checked="" type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>高速炉用構造材料に特化して開発された高速炉構造用 316 鋼 (316FR) では、炭素を低減し、代わりに窒素を適量添加することによって、優れたクリープ強度を達成している。しかし、この優れた特性は、これらの元素の添加量に対して非常に厳しい制限を課すことにより達成されており、逆に言うところらの要求化学成分仕様がわずかでも変化すると、意図した強度が得られないことが懸念される。微量元素添加量の高水準で制御するには、厳しい工程管理が求められ、場合によっては高額な設備投資を伴うことがあることから、要求に対して必要十分な性能を付与された合金を設計することが合理的である。そこで、本研究では、東北大学が長年にわたり開発してきた世界最高水準の純度 (99.999mass.%以上) の超高純度鉄溶製技術を用いて、超高純度ステンレス合金を製作し、これに対する大気中あるいはナトリウム中における材料特性確認試験を実施し、損傷材に対する観察や分析等を行って、窒素や炭素添加量の異なる複数のステンレス合金に対する試験、観察・分析結果と比較することにより、材料特性等に及ぼす微量元素添加量の影響を明らかにする。以って、高速炉構造用ステンレス合金における微量元素添加量制御水準の方向性を示す。</p>			
【研究内容 (概要)】			
<p>上記目的のため、以下の試験・観察・分析を実施して、材料特性等に及ぼす微量元素添加量の影響を明らかにし、高速炉構造用ステンレス合金において目指すべき微量元素添加量制御水準について検討を行う。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) 超高純度ステンレス合金の製作</li> <li>(2) 材料特性試験の実施</li> <li>(3) 金属組織観察および定量分析</li> <li>(4) 微量元素量の強度および組織安定性への影響評価</li> </ol>			

## 【使用主要施設】

東北大学：超高真空コールドクルーシブル炉、超高真空浮遊帯熔融炉、走査型電子顕微鏡、光学顕微鏡  
 原子力機構：引張試験装置、大気中単軸クリープ試験装置、不活性雰囲気熱時効炉、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、光学顕微鏡

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 21 年度は、以下を実施した。

- (1) 超高純度ステンレス合金の製作
- (2) 材料特性試験の実施
- (3) 金属組織観察および定量分析

平成 22 年度は、以下を実施した。

- (1) 超高純度ステンレス合金の製作
- (2) 材料特性試験の実施
- (3) 金属組織観察および定量分析

平成 23 年度は、以下を実施した。

- (1) 金属組織観察および定量分析
- (2) 微量元素量の強度および組織安定性への影響評価

## 【研究成果（当該年度）】

## (1) 金属組織観察および定量分析

平成 21 年度に溶製した第 1 次試作合金（化学成分＝表 1・熱処理条件＝表 2）の受入れ材および 600℃×11,000 時間熱時効材に対する、透過型電子顕微鏡を用いた組織観察および定量分析を実施した。組織観察写真および代表的な析出物の定量分析結果を図 1 に示す。熱時効後の析出状況を表 3 にまとめる。高純度化により、結晶粒界への析出物は抑制される傾向が認められた。また、S などの脆化元素もほとんどないことから粒界や析出物界面が変形し易く、ボイド発生も抑制される可能性があることがわかった。しかし、高純度化により、析出の核となる不純物が無いため、粒内の析出物は少なくなっていることも確認できた。

## (2) 微量元素量の強度および組織安定性への影響評価

予定していた物量の試作合金が入手できなかったため、当初、予定していた機械的試験（クリープ破断試験等）の実施が困難となった。そこで、試験により取得する予定であった長時間強度データを文献調査に求め、それらの強度試験データに対応する高温長時間経過後の組織観察・定量分析結果と、本研究で得られる熱時効後の組織観察・定量分析結果を対応付けることにより、微量添加元素量がステンレス合金の長時間強度に及ぼす影響を間接的に推定することとした。

文献調査の結果、以下のことが分かった；

- ① 316 ステンレス鋼における M23C6 炭化物や  $\sigma$  相などの析出量とクリープ破断強度の間には、負の相関がある。【1】
- ② 316 ステンレス鋼における M23C6 炭化物や  $\sigma$  相などの析出量とクリープ破断強度の間には、負の相関がある。【2】
- ③ 高温長時間になるほど、粒界・粒内の析出物（M23C6 や  $\sigma$  相等）は粗大化し、同時にクリープ破断延性は低下する。【3】



- ④ 粒内への微細析出物は分散強化、粒界への炭化物 (M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> など) や G 相、σ 相の析出は粒界脆化を招く。また、Laves 相の多量析出は、Mo の固溶強化作用の減少を招くが、粒内の Laves 相は安定な析出物である。【4、5】

これらの知見と、(1)に示した透過型電子顕微鏡を用いた組織観察および定量分析の結果を合わせて、以下の結論を得た；

- a) 高純度合金では、粒界・粒内とも析出物の量が極めて少なく、粒界脆化しにくいことが期待できる半面、分散強化は期待しにくいことがわかった。
- b) 炭素を減らせば、粗大な粒界析出物の抑制が期待できるが、粒内の析出物も減少するため強度は低下すると考えられる。
- c) 高速炉構造用 316 鋼 (316FR) の炭素量の上限に対する要求は厳しいが、本検討の範囲では、所用の機械的性質を達成するための妥当な要求と考えられる。

表 1 供試材化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	
1 高純度SUS316L	0.003	<0.01	<0.01	<0.001	0.0011	14.80	
2 市販SUS316L	0.012	<0.01	<0.01	0.039	0.0030	14.80	
3 市販SUS316	0.060	0.58	0.86	0.025	0.0020	12.40	
4 高速炉構造用316鋼	0.010	0.59	0.84	0.026	0.0030	11.19	

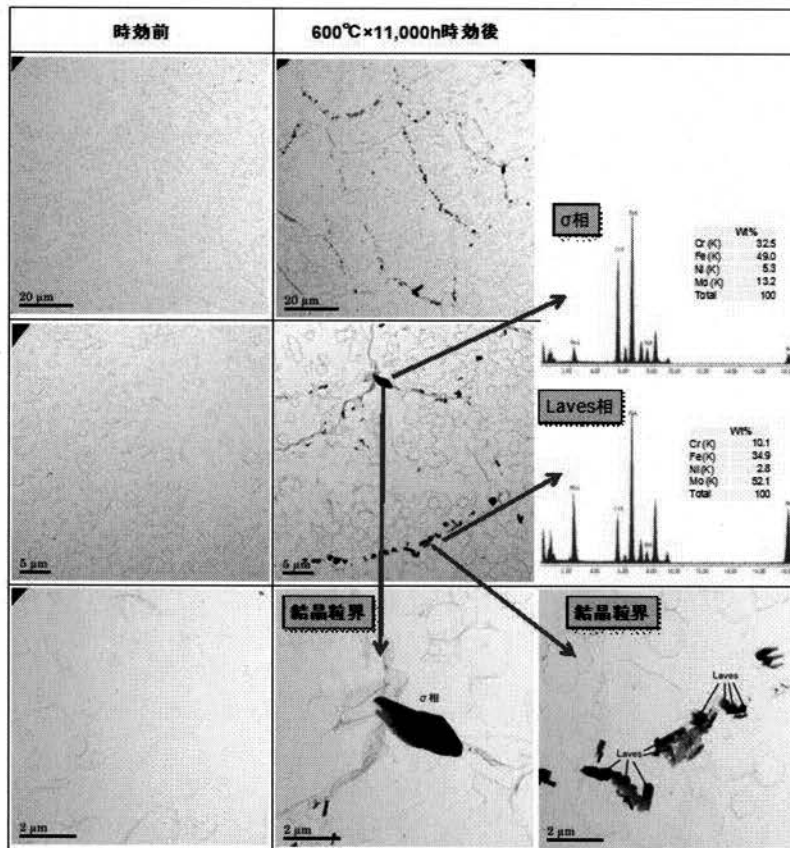
	Cr	Sol.Al	Insol.Al	O	N	Mo
	16.23	0.017	0.002	0.0033	0.0017	2.01
	16.34	0.014	0.002	0.0040	0.0124	2.02
	16.60	—	—	—	—	2.22
	16.87	0.007	—	0.0037	0.0800	2.23

表 2 供試材熱処理条件

1 高純度SUS316L	950°C × 10min.水冷
2 市販SUS316L	1000°C × 10min.水冷
3 市販SUS316	1100°C × 30min.水冷
4 高速炉構造用316鋼	1050°C × 30min.水冷

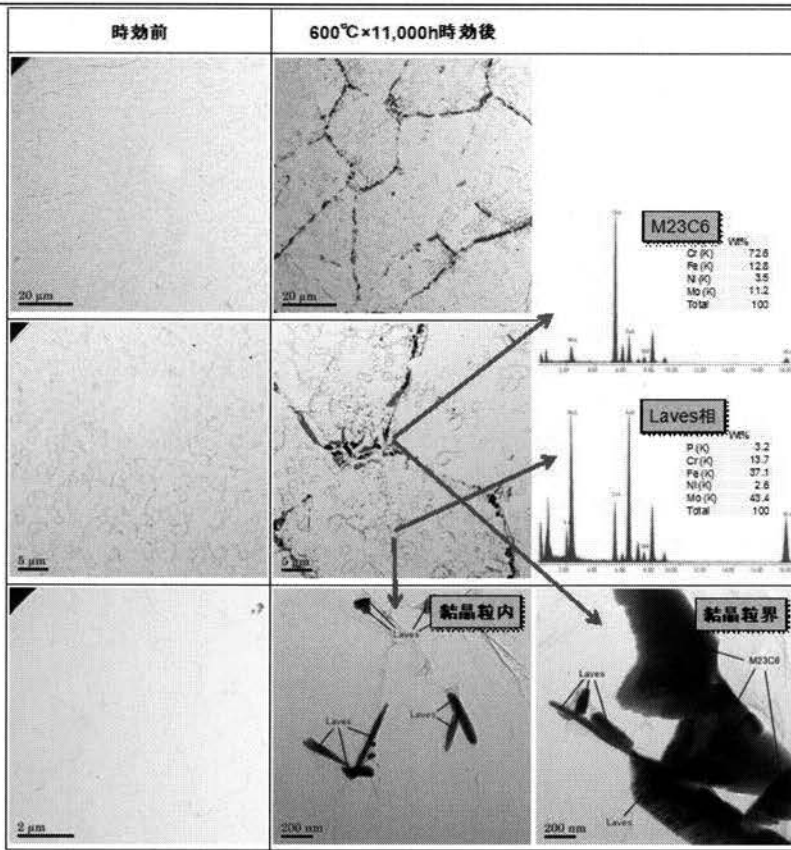
表3 透過型電子顕微鏡を用いた組織観察および定量分析結果のまとめ

組織変化	① 高純度 SUS316L	② 市販純度 SUS316L	③ 市販 SUS316	④ 316FR	機械的性質への寄与
微細な析出物 <sup>*1</sup> の粒内への析出	無	有	多	有	(分散強化)
粗大な析出物 <sup>*2</sup> の粒界への析出	少	有	多	有	(粒界脆化)
粒内へのLaves相の析出	無	有	多	多	(分散強化, Moの固溶強化作用減少)
粒界へのLaves相の析出	有	多	有	有	(粒界脆化, Moの固溶強化作用減少)
G相の析出	無	無	少	有	(粒界脆化)
σ相の析出	有	無	無	無	(粒界脆化)

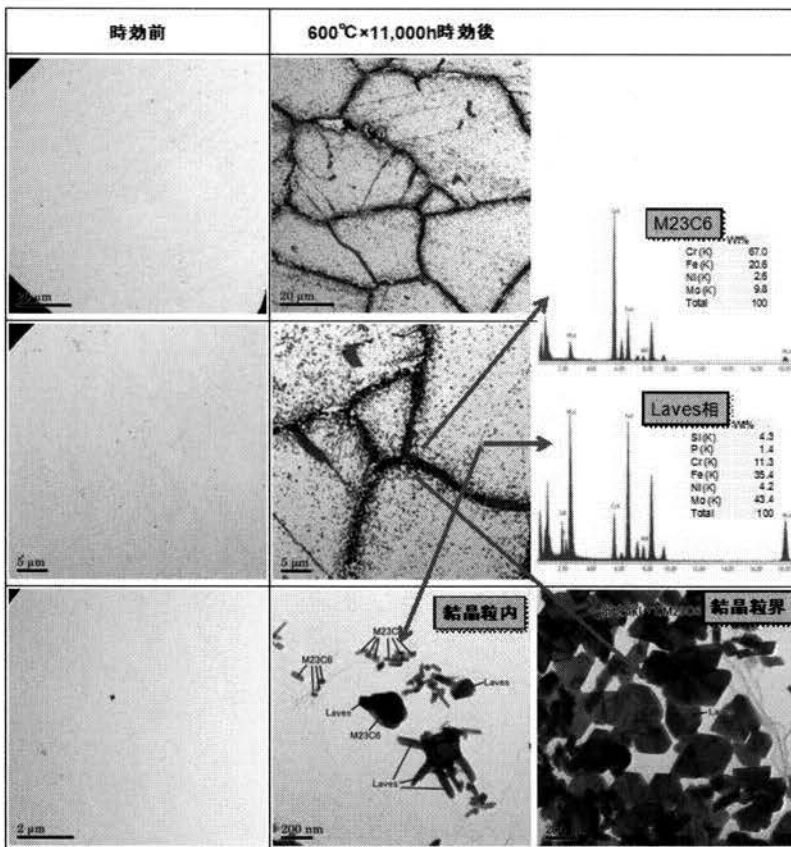


(a) 高純度 SUS316L

図1 透過型電子顕微鏡による組織観察および定量分析結果

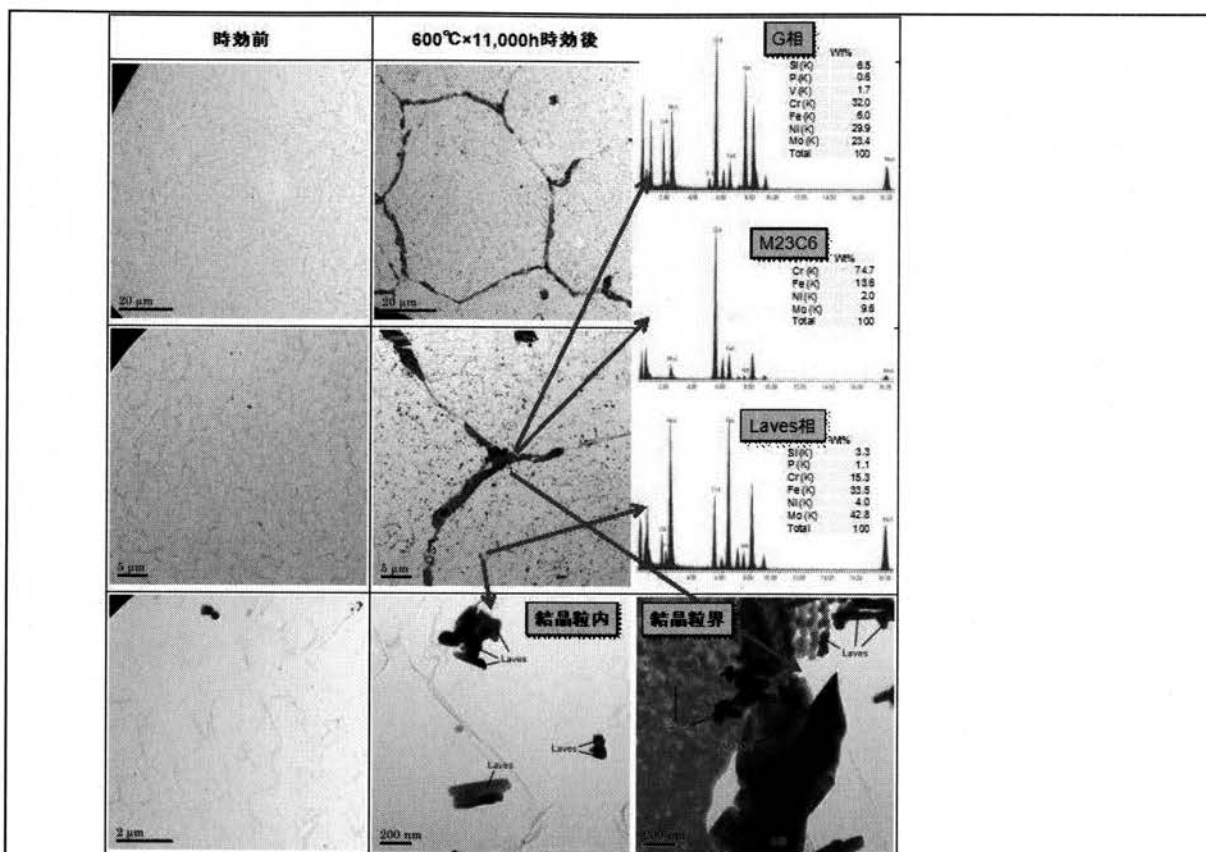


(b)市販純度 SUS316L



(c)市販 SUS316

図1 透過型電子顕微鏡による組織観察および定量分析結果 (つづき)



(d) 高速炉構造用 316 鋼 (316FR)

図 1 透過型電子顕微鏡による組織観察および定量分析結果 (つづき)

【成果の反映状況】

本研究による成果は、高速炉構造用ステンレス鋼製鋼技術の最適化において、微量元素制御の目標レベルの設定に有用な知見をもたらした。また、将来の高速炉での使用に最も適したステンレス鋼の開発に向けて、微量元素添加量制御による特性改善の可能性、さらに微量添加元素の影響解明に基づく材料改良の方向性を示した。

【研究成果の公表】

<国内会議>

- 1) 若井隆純, 菱沼章道, 安彦兼次, 「高純度高 Cr 合金を用いたナトリウム冷却高速炉構造材料開発のための研究」, 日本金属学会 2011 年春の講演大会. →震災のため中止.
- 2) 菱沼章道, 高木清一, 安彦兼次, 「ナノメタル合金の実用化研究」, 日本金属学会 2011 年春の講演大会. →震災のため中止.
- 3) 菱沼章道, 高木清一, 安彦兼次, 「Fe-Cr 合金の特性とその大型インゴットの溶製加工」, 日本金属学会 2011 年春の講演大会. →震災のため中止.

<国際会議>

- 1) Wakai, T., Hishinuma, A. and Abiko, K., “Development of high-Cr steel for FBR structure having both high temperature strength and long-term stability -Possibility of alloys with ultra high purity-”, The 15th International Conference on Ultra High-Purity Metals (UHPM-2009), Dec/13-15/2009, Sendai Japan.
- 2) Hishinuma, A, Takaki, S. and Abiko, K., “Development Study of High-Purity Stainless Alloys”, The 15th International Conference on Ultra High-Purity Metals (UHPM-2009), Dec/13-15/2009, Sendai Japan.

2.1.5 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	溶接部を含む構造材料の金属組織－材料強度長時間経時変化予測に関する研究		
研究協力課題	組織エネルギー論に基づく材料組織の経時変化の定量化と材料強度予測手法の開発 (Quantitative evaluation of microstructural evolution in metallic materials with the aid of system free energy concept and the development of a method for prediction of the materials strength)		
研究者所属、氏名			
大 学 側	名古屋大学 工学系研究科 教授 村田 純教 塚田 祐貴 (学振特別研究員 (名古屋大学) : 現, 名古屋工業大学工学研究科) 大学院博士前期課程 岩田 満直, 大曾根 文人		
機 構 側	次世代原子力システム研究開発部門 FBR 規格・基準ユニット 構造材料評価グループ 高屋 茂		
研究実施場所	名古屋大学工学研究科 マテリアル理工学専攻 工学部 5 号館 大洗研究開発センター Na 技術開発第 1 試験室		
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 7 月 ~ 平成 24 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 5 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>高速増殖炉用構造材料では、信頼性の高い寿命評価により、溶接部を含めてその健全性を保証することが大変重要な課題となっている。特に、9Cr 系の高 Cr フェライト系耐熱鋼では、溶接熱影響部 (以下、「HAZ」) の長時間クリープ強度の予測や、現在行われている温度加速試験の妥当性の検討が必要である。これらの解決・検討を行うためには、多くの組織変化要因がある中で、特定の偏った要因にとらわれることなく、材料組織の変化と材料特性を定量的に関連付けることが重要である。そこで本研究では、9Cr 系フェライト系耐熱鋼の HAZ を対象に、まず、熱力学に裏付けられた「組織自由エネルギー」に基づき、クリープ損傷の進行に伴うミクロ組織変化を定量的に評価する。次に、組織自由エネルギーとき裂発生しきい応力の関係を明らかにする。以上で得られた結果を基に、組織変化予測シミュレーション技術の開発を実施し、HAZ 部に対する材料強度予測手法へ展開することを目指す。</p>			
【研究内容 (概要)】			
<p>9Cr 系フェライト系耐熱鋼 HAZ を対象にして、以下の研究を実施する。</p> <p>(i) 実験による HAZ 組織の定量的評価と HAZ 組織の変化に及ぼす負荷応力の影響評価 組織自由エネルギーを用いて HAZ 組織の定量的評価を行い、さらに組織自由エネルギーの変化に及ぼす負荷応力の影響を明らかにする。</p> <p>(ii) 局所的に不均一な組織自由エネルギー状態におけるき裂発生しきい応力の実験による評価 応力の多軸度を試験片内で変化させられる形状の試験片を用いてクリープ試験を実施し、局所的に不均一な組織自由エネルギー状態におけるき裂発生しきい応力を示す。</p> <p>(iii) HAZ における長時間後の材料組織予測シミュレーションと強度予測手法の開発 (i)、(ii)で得られた結果に基づき、フェーズフィールド法を用いて、クリープ損傷に伴う組織自由エネルギー変化及びき裂発生をシミュレートする手法を開発し、その妥当性を検証する。</p>			

【使用主要施設】

名古屋大学：走査型電子顕微鏡（EDX, EBSD 付）、X 線回折装置、透過型電子顕微鏡、示差熱分析装置、ワークステーション、状態図計算ソフト「Thermo-Calc」、有限要素解析ソフト「ABAQUS」

原子力機構：クリープ試験機

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 21 年度は、上述の【研究内容】に記した全体計画の 3 項目のうち、(i) および (ii) の 2 項目に関連して、以下のことを実施した。

- (1) ひずみエネルギー変化に及ぼす負荷応力の影響評価
- (2) 析出物の生成による化学自由エネルギーの変化に及ぼす負荷応力の影響評価
- (3) 界面エネルギーの評価
- (4) 溶接模擬熱処理材を用いたクリープ試験

平成 22 年度は、上述の【研究内容】に記した全体計画の 3 項目のうち、主に (i) および (ii) の 2 項目に関連して、以下のことを実施した。

- (1) 溶接模擬熱処理材を用いたクリープ試験
- (2) 溶接模擬熱処理材のクリープ中断および破断試験片の組織自由エネルギー評価
- (3) クリープ破断時の組織自由エネルギーと負荷応力の関係の整理
- (4) 多軸応力クリープ試験

平成 23 年度は、上述の【研究内容】に記した全体計画の 3 項目に関し、以下のことを実施した。

- (1) 多軸応力クリープ試験材における組織自由エネルギー評価
- (2) 組織自由エネルギー変化に基づいたき裂発生しきい応力の実験による評価
- (3) HAZ における長時間後の材料組織予測シミュレーションと破断寿命予測

【研究成果（当該年度）】

今年度は、前項で述べた以下の 3 項目に関する研究を実施した。

- (1) 多軸応力クリープ試験材における組織自由エネルギー評価
- (2) 組織自由エネルギー変化に基づいたき裂発生しきい応力の実験による評価
- (3) HAZ における長時間後の材料組織予測シミュレーションと破断寿命予測

得られた結果を以下に要約する。

- (1) 多軸応力クリープ試験材における組織自由エネルギー評価

単軸応力クリープ試験機を用いて簡易的に多軸応力クリープ試験を行うために、平成 22 年度に試験片平行部への環状切欠きの導入を提案し、試験片形状を決定した。今年度は同環状切欠き試験片を用いて多軸応力場におけるクリープ試験を行い、その試験材について組織自由エネルギー解析を行った。試験条件は、Mises の相当応力が、実施済みの単軸応力クリープ試験と同じとなるように設定した。組織自由エネルギーを構成する化学的自由エネルギー、界面エネルギー、弾性ひずみエネルギーの評価方法は前年度までに行ったものと同様である。

応力 105MPa および 95MPa のクリープ試験材における化学的自由エネルギーを評価した結果、多軸度 (TF) = 1 (単軸応力クリープ試験材) と TF=2.3 を比較すると、TF=2.3 のほうがわずかに時間に対するエネルギーの減少が速くなっていることがわかった。

こうした化学的自由エネルギー変化を単軸試験と同様に、以下の式を用いて回帰した。

$$G_0 = \frac{C_0}{k_0 (TF)^{t+1}} + G_0^e \quad (1)$$

ここで、 $t$  は時間、 $C_0$  は定数、 $G_0^e$  は平衡時におけるエネルギー値である。 $k_0$  は速度定数であり、化学的自由エネルギー変化の速さを示す値である。 $k_0$  が大きいほどエネルギー変化が速いことを意味する。速度定数  $k_0$  は、TF=1 の時より TF=2.3 の方がわずかに大きかったため、化学的自由エネルギー変化には多軸度の影響があることが分かった。

一方、界面エネルギーおよび弾性ひずみエネルギーには応力多軸度の影響は認められなかった。その結果、組織自由エネルギーの時間変化は、上述の各エネルギーの回帰式を用いて、以下の式で表わされた。

$$G_{sys} = \frac{C_0}{k_0 t + 1} + \frac{C_{str}}{k_{str} t + 1} + \frac{C_{surf}}{k_{surf} t + 1} + G_{sys}^e \quad (2)$$

ここで、 $C_{str}$ 、および  $C_{surf}$  は定数、 $G_{sys}^e$  は組織自由エネルギーの平衡値であり、 $k_{str}$  および  $k_{surf}$  はそれぞれ弾性ひずみエネルギーおよび界面エネルギーの速度定数である。この式により、任意の時間に組織が持つエネルギー値を予測することが可能であり、組織自由エネルギーに対する多軸度の効果は、各エネルギー値の  $k$  値により反映されている。

### (2) 組織自由エネルギー変化に基づいたき裂発生しきい応力の実験による評価

クリープの進行に伴い鋼の組織回復が進行し、それに伴い材料の変形に対する抵抗が低下し、その組織が耐え得る応力を超えたところで破断するものと考えられることができる。本研究では、材料の組織回復を組織自由エネルギーにより評価してきた。そこで破断時のエネルギー状態と負荷応力の関係を調べることで、変形に対する抵抗の低下について検討した。その結果、以下に示すパラメータ  $P$  値により組織状態と破断応力が対応することがわかった。

$$P = \frac{G_{sys}^r - G_{sys}^e}{G_{sys}^{as} - G_{sys}^e} \quad (3)$$

ここで、 $G_{sys}^{as}$  は溶接後熱処理 (PWHT) まま材の組織自由エネルギーである。 $P$  値は調質時から平衡状態までの組織自由エネルギーの減少の割合を示したものであり、PWHT まま材で破断する場合は  $P=1$ 、最終平衡状態で破断する場合は  $P=0$  となる。本研究では、 $P=0$  における応力値は、高純度鉄単結晶の降伏強さである 10MPa を表している。 $P=1$  における限界応力値は 848K における引張強度とした。 $P$  値は、ある組織エネルギー状態にある時に、組織がどの応力まで耐えられるかを示している。クリープの進行に伴い組織自由エネルギーは減少し、その減少過程は応力と温度によって加速される。クリープ条件が分かれば (3) 式によって任意の時間における組織自由エネルギーを予測することができる。組織自由エネルギーの減少によりその組織が耐え得る限界応力が減少し、負荷応力がその応力値を超えたときに破断に至ると考えることができる。この  $P$  値は、局所的に組織が変動する場合でも、各部の  $P$  値を評価することで、その部分の限界応力を示すことができる。したがって、この限界応力がその部分のき裂発生しきい応力と考えることができる。この  $P$  値を用いて、細粒 HAZ 部の長時間側のクリープ破断曲線が予測できることがわかった。

### (3) HAZ における長時間後の材料組織予測シミュレーションと破断寿命予測

クラック存在確率  $\phi(\mathbf{r}, t)$  をフィールド変数として、クラック生成シミュレーションを行った。ここで、クラックにおいて  $\phi(\mathbf{r}, t) = 1$ 、固相マトリクスにおいて  $\phi(\mathbf{r}, t) = 0$  である。これにより、系の自由エネルギーは次式であらわされる。

$$G = \int_r \left[ f_0 \phi^2 (1 - \phi)^2 + \frac{1}{2} \kappa (\nabla \phi)^2 + E_{str} \right] d\mathbf{r} \quad (4)$$

ここで、かっこ内の第 1 項はバルク自由エネルギー密度、第 2 項は勾配エネルギー密度、第 3 項はひずみエネルギー密度である。この系の時間発展は以下の(5)式で求められる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -LH(E_{sr} - E_c) \frac{\delta G}{\delta \phi} \quad (5)$$

ここで、 $L$ は緩和係数であり、 $(E_{sr} - E_c)$ は Griffith の破壊条件と関連し、 $(E_{sr} - E_c) < 0$  のとき  $H = 0$ 、 $(E_{sr} - E_c) \geq 0$  のとき  $H = 1$  である。

一方、クラックの生成条件  $J$  は次式で求めた。

$$J = J_0 P^{-m} \left( \frac{\sigma}{E} \right)^n (1 - \omega)^{-n} \exp \left( \frac{-\Delta G}{k_b T} \right) \quad (6)$$

ここで、 $P$  は(3)式で示される組織自由エネルギー状態を示すパラメータであり、 $m$  および  $n$  は材料定数、 $\omega$  はクラックの体積率 (損傷度) である。

以上のように、組織変化を示す  $P$  パラメータを考慮し、(4)~(6)式に基づいたクラック発生・進展のフェーズフィールドシミュレーションにより、9Cr 鋼における溶接 HAZ 部を模擬した試料におけるひずみ量とクラック進展の関係を示すことができた。

### 【成果の反映状況】

高速増殖炉実証炉 (JSFR) の 60 年設計を実現させるためには、構造材料の寿命外挿法の開発が必須である。本研究による成果は、組織自由エネルギーに着目することで金属組織変化と機械強度の変化を結び付けることが可能であること、さらに組織自由エネルギーに基づく寿命評価法が有望であることを示したものであり、原子力機構における金属組織学的検討に基づく合理的な寿命外挿法の開発に反映している。

### 【研究成果の公表】

#### <論文>

- 1) K.Iwashita, Y.Murata, Y.Tsukada and T.koyama: "Formation mechanism of the hierarchic structure in the lath martensite phase in steels", Phil. Mag., vol.91, (2011), pp.4495-4513. (査読有)
- 2) M.Iwata, Y.Sugiyama, Y.Murata and S.Takaya: "Evaluation of the system free energy in FG-HAZ of Mod.9Cr-1Mo steel for nuclear power plants", Defect and Diffusion Forum, vols.326-328, (2012), pp.578-582. (査読有)

#### <国内会議>

- 1) 塚田祐貴, 伊藤和樹, Cong Zhenhua, 村田純教, 小山敏幸: "ラスマルテンサイト鋼におけるサブブロック構造形成のフェーズフィールドシミュレーション", 日本鉄鋼協会第 162 回秋季大会討論会, 2011 年 9 月 (大阪)
- 2) 岩田満直, 杉山雄一, 村田純教, 高屋茂: "高速炉用 9Cr フェライト系耐熱鋼における HAZ 部の組織解析", 日本保全学会学術講演要旨集, 2011 年 10 月 (東京), (学生セッション「優秀賞」)
- 3) 岩田満直, 杉山雄一, 村田純教, 高屋茂: "原子力プラント用高 Cr フェライト系耐熱鋼における外部応力要因とマイクロ組織変化", 日本金属学会第 149 回秋期大会, 2011 年 11 月 (沖縄)
- 4) 岩田満直, 杉山雄一, 村田純教, 高屋茂: "高 Cr フェライト系耐熱鋼における外部応力要因とマイクロ組織変化", 金属学会・鉄鋼協会東海支部「学生のための材料フォーラム」, 2011 年 12 月 (名古屋)
- 5) 村田純教, 岩下和尋, 塚田祐貴, 小山敏幸: "ラスマルテンサイト相における階層構造の形成機構", 日本鉄鋼協会第 163 回春季大会, 2012 年 3 月 (横浜)
- 6) 大曾根文人, Zhenhua Cong, 村田純教, 塚田祐貴, 小山敏幸: "ラスマルテンサイト組織のフェーズフィールドシミュレーション", 日本鉄鋼協会第 163 回春季大会, 2012 年 3 月 (横浜)



2.1.6 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	高速炉における炉雑音測定法の高度化に関する研究											
研究協力課題	高速型プログラマブル FADC による炉雑音解析 (Reactor noise analysis using fast programmable FADC board)											
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大 学 側</td> <td colspan="2">福井大学 大学院工学研究科 原子力・エネルギー安全工学専攻 准教授 小川 泉</td> </tr> <tr> <td></td> <td colspan="2">大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻 教授 能町 正治</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="2">FBR プラント工学研究センター 炉心・燃料特性評価 Gr. 羽様 平, 北野 彰洋</td> </tr> </table>			大 学 側	福井大学 大学院工学研究科 原子力・エネルギー安全工学専攻 准教授 小川 泉			大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻 教授 能町 正治		機 構 側	FBR プラント工学研究センター 炉心・燃料特性評価 Gr. 羽様 平, 北野 彰洋	
大 学 側	福井大学 大学院工学研究科 原子力・エネルギー安全工学専攻 准教授 小川 泉											
	大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻 教授 能町 正治											
機 構 側	FBR プラント工学研究センター 炉心・燃料特性評価 Gr. 羽様 平, 北野 彰洋											
研究実施場所	福井大学大学院工学研究科 総合研究棟 大阪大学大学院理学研究科 附属原子核実験施設 京都大学原子炉実験所											
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 7 月 ~ 平成 24 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 8 月 ~ 平成 24 年 2 月									
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究											
<p>【研究目的】</p> <p>未臨界領域での反応度測定法の一つにパルス型中性子検出器信号を用いた中性子相関炉雑音測定法がある。本研究においては、近年革新的な技術開発が進む放射線パルス解析機器の一つであるプログラマブル FADC を改良し、高速に時間情報を取得できる炉雑音解析専用の中性子信号時間解析ボードを新規に作製することで 5ns 以下の高時間分解に対応した測定技術開発を行い、高速炉の未臨界炉雑音解析を可能とすることを旨とする。</p>												
<p>【研究内容 (概要)】</p> <p>炉雑音解析においてはパルスとパルスの時間間隔を正確に測定することが至上命題であり、パルスの記録に抜け落ちがある場合にはこの時間間隔を誤って算出してしまうことになるため、測定に際してはパルスの数え落としを極力なくすることが求められる。このために、測定器の不感時間を発生させないための画期的な技術として複数バッファ（波形記憶メモリー領域）を駆使した高速なデータ取得方法を採用し、パルス到着時間を 5ns 以下の精度で抜け落ちなく測定することを目標とする。</p> <p>炉雑音解析向けに新たに開発を行うプログラマブル FADC では、中性子検出器からのパルス到着時刻を正確に記述する機能と波形をモニターできる機能を同時に持たせる。また、高時間分解能での定期的な波形データサンプリングも併せて行い、リアルタイムで採られたデータの事後検証も行えるシステムを開発する。</p> <p>さらに、炉雑音解析の測定精度・統計精度向上のために、連続動作により 10 万イベント以上の時間情報を一度に取得可能とすることで、炉雑音解析に必要な中性子検出器信号の時間情報を取得し解析を行う。</p> <p>これらの目標性能を実現するためには、現在の放射線パルス解析機器技術では不十分であり、これをさらに発展させた、パルス処理に関する新規の技術を開発する必要がある。そのため、現在の最も進んだ機器である 500MHzFADC を用いての様々な実験・問題点の洗い出し・解決策の検討を繰り返した上で、必要な技術要素を特定し、高速炉における炉雑音解析を可能にするための専用機器 (FADC ボード) および動作プログラムの開発を行い、高速炉における炉雑音解析への適用研究を進める。平成 23 年度はデータ処理プログラム概念を検討、プログラマブル FADC の仕様検討、性能確認予備試験を行った。</p>												

## 【使用主要施設】

福井大学：500MHzFADC 装置、ファンクションジェネレーター（テクトロニクス社製）240MHz 2Gs/s 1ch、ATCA シャーシ（シュロフ）19"5U 5slot、SpaceCube（シマフジ電機社製）SEMC5701BL、4連CFディスクリネーター（富士データシステム社製）RIS-0330、デジタルオシロスコープ（Reclog社製）WaveRunner 204MXi 2GHz 10GS/s

大阪大学：500MHzFADC 装置

京都大学原子炉実験所：臨界集合体実験装置 A 架台

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 21 年度は、高速炉炉雑音解析の高度化に際して必要な高精度中性子飛来時間記録のための FADC の動作プログラムの開発及び中性子測定用 BF<sub>3</sub> 比例計数管の出力信号観測実験（FADC 試作に向けた検討）を実施した。

平成 22 年度は、タイムスタンプ機能の強化を行い、もんじゅ確認試験に併せて、実際の炉雑音データを取得し解析を実施した。さらに、もんじゅに設置されているものと同種の B10 コーティング比例計数管を購入し、計数管からの中性子信号の特徴を把握した。

平成 23 年度は、炉雑音解析用 FADC 動作試験・動作確認試験（B-10 比例計数管の出力と時間特性の詳細な検討）・実機適用試験（原子炉での実信号測定）を実施し、3年間の総括を行った。

## 【研究成果（当該年度）】

平成 23 年度は下記の 3 項目について研究を進め、3 年間の総括を行った。

1. 炉雑音解析用 FADC 動作試験
2. 動作確認試験（B・10 比例計数管の出力と時間特性の詳細な検討）
3. 実機適用試験（原子炉での実信号測定）

それぞれの成果について述べる。研究スケジュールを図 1（別添資料）に示す。

## 1. 炉雑音解析用 FADC 動作試験

## ① タイムスタンプの高精度化

これまでの研究で、記録時間（TS:タイムスタンプ）精度については、4ns の範囲で動作することを確認しているが、本研究で使用している FADC 自体の時間記録ゆらぎは 160ns 程度（H21 年度報告済み）であるため、さらに高精度の時間記録を目指すため、タイムスタンプとして記録される設定しきい値横断時間のみの記録だけでなく、補正を行うために必要なパルス立ち上がり部分を含む波形情報（256 点分）も併せて取得するモードでの動作を可能とし、実験により動作確認を行った。

## ② FADC のマルチチャンネル独立動作について

これまで FADC は、自信の信号や他の信仰を併せて様々なトリガー条件を作るために、外部トリガーで全チャンネル一括動作させることを前提として開発をしてきたが、本研究においては、使用する検出器を記録する時間情報（今の場合は、時間情報+波形情報）は 1 対 1 であるため基本的に外部トリガーは必要なく、FADC ボード 1 枚は 8ch の独立入力を備えているため、出来る事なら 8ch の独立動作で、原子炉にセットされた複数の検出器の信号から、それぞれのタイムスタンプを独立に記録できることが望ましい。

このため、VHDL で書かれている FADC 内 FPGA のロジックを変更し、ローカルトリガー出力（LTG）を直接トリガーコントローラー（TGC）に入力する改良を行った。また、この際、ローカルトリガー（LTG）出力は外部にも供給し、必要な場合はオシロスコープやスケーラーを用いた外部での確認が可能となるように工夫した。

この①②の改良により、

- ・外部トリガーが不要
- ・マルチチャンネル独立動作が可能
- ・外部でのトリガー信号の確認が可能

となり、実験室でファンクションジェネレータを用いた試験を行い、波形取得モードおよびタイムスタンプモードにおいて、20 kHz の入力信号レートに対応して動作していることを確認した。

## 2. 動作確認試験 (B-10 比例計数管の出力と時間特性の詳細な検討)

中性子検出用比例計数管の出力信号の立ち上がり時間は遅く、一般的には 1 $\mu$  秒以上かかる例が多い。また、出力信号の波形は、入射中性子との相互作用により生成されるイオン対の生成場所や射出角度等に依存するため、炉雑音解析のための中性子信号の時間精度を議論するには事前に比例計数管の出力信号について詳しく知る必要がある。

BF3 比例計数管の出力に関する上記の特徴については、H21 年度報告書において述べたが、今回使用する比較的立ち上がり時間の短い ( $Tr < 500\text{ns}$ ) の B-10 コーティング比例計数管についてその出力信号について調べた。

### ① B-10 比例計数管の出力波形について

この研究のために準備した B-10 コーティング型比例計数管は、CENTRONICS 社製 PN10EB20/25 で、直径 1 インチ長さ 53cm の円筒形のものである。<sup>10</sup>B は外筒内壁に塗布されている。中心電極 (センスワイヤー) には、プリアンプ (ORTEC : 142PC) を介して +700V を印加した。

この比例計数管の出力波形を図 2 (別添資料) に示す。代表的な 3 つの信号波形を左に示した。波形の異なる信号 3 つは、50mV の位置で重なるが、パルスの立ち上がり部分はそれぞれ大きく異なり、約 200ns 程度の時間差を持つことが確認された

これまでの炉雑音測定では、比例計数管-プリアンプ-比例増幅器-ディスクリミネーターの順でパルス処理を行なっているため、図に示したしきい値を横切る時間をパルス時間として計測してきたが、この時間 (時刻) は正確な中性子到着時間を記録している事にはならないため、高速増殖炉のような中性子の速い事象を正確に捉える必要がある場合には丸で囲んだ実際のパルスの立ち上がり時間 (時刻) を記録する必要がある。そのため今回は、FADC を使用して、比例計数管のパルス波形を直接記録し、その波形情報からパルス立ち上がり時間を正確に導出する試みを行った。

### ② FADC 波形情報によるパルスの立ち上がり点の同定方法の検討

上で示したような比例計数管の出力パルスの立ち上がり時間を正確に記録するためには、波形そのものを記録してできるだけ正確な波形解析を行う必要がある。また、そのためには、本研究で使用しているような論理判断が可能な FADC 等のモジュールを用いて記録し解析を行うことが求められる。波形情報からパルス立ち上がり時間を見積もる方法として 2 つの方法を試みた。

#### ・低しきい値法

これは、ディスクリミネーターのしきい値電圧を可能な限り低く設定して、ごく僅かな信号の立ち上がり部分を捉えて時間情報とする方法であるが、原子炉での中性子計測においては、バックグラウンド $\gamma$ 線から中性子信号を分離するためとノイズでの誤動作を防ぐために、しきい値は一定の値以上に保つ必要がある。FADC による波形記録を行うことで、しきい値をできるだけ低く設定し、すべての信号を取得し、後処理で $\gamma$ 線バックグラウンドを取り除くことが可能である。

実験の結果、ノイズピークにガウスフィットを施し、計算された $\sigma$ の 4 倍位値にしきい値電圧 ( $V_{th}$ ) を設定することにより、99.997%の確率でノイズを分離することが可能となった。

- ・近似補正法

今回試行したもう一つの立ち上がり点算出方法は、パルスの立ち上がり部分を1次関数で近似する方法である。FADCが記録した波形情報より直線部分を割り出し、その複数の点の分布から、直線の傾きを計算して立ち上がり点を算出する。

より正確なパルス立ち上がり時間を算出するために、上記の2つの方法の妥当性を検証するために、ファンクションジェネレーターからsin波を入力して実験を行ったところ、基準時間に対して、これまでのディスクリで決定される時間(Td)は約350nsのずれがあるのに対して、上記の2つの補正方法によって算出されたパルス立ち上がり時間は約50nsの差に収まっていることが確認され、より精度の高い時間情報を獲得するためには、FADCによるパルスの波形情報による補正が必要であることがわかった。

### 3. 実機適用試験（原子炉での実信号測定）

以上の準備を終えて、開発した本装置が実際の原子炉において的確に動作し運転できるかどうかを試験するため、実機適用試験を行った。高速増殖炉での試験は、スケジュールの都合上できなかったため、京都大学原子炉実験所臨界集合体実験装置 A 架台を用いて実機信号による適用性確認試験を行った。期間は2011年12月19日～22日（4日間）および2012年1月23日～27日（5日間）である。

原子炉 A 架台の炉心外部に<sup>3</sup>He 比例計数管3本と<sup>10</sup>B 比例計数管1本を左右対称に配置した。炉内のプリアンプから制御室まではBNCケーブルで信号を伝送した。

測定された炉雑音データを解析し、ファインマン- $\alpha$ 法を適応した結果を図3（別添資料）および表1（別添資料）に示す。それぞれ、設定された未臨界度は-103.4、-38.65、-13.4 $\phi$ である。設定された炉の状態に比べて実データから算出された値は、-13.4 $\phi$ に対する値が多少低く見積もられているものの、他はすべて15%以内に収まっており、FADCを使用した測定システムによる炉雑音測定への適用性を確認した。

### 4. 平成23年度研究のまとめ

- ・従来の波形モードからより時間分解能の高いタイムスタンプ動作を可能とする新しいFADC動作モードを開発した。
- ・タイムスタンプに一部の波形情報を付加することで、補正により2nsの時間分解能のタイムスタンプを取得することが可能となった。
- ・B-10 比例計数管の出力信号を解析し、より正しい中性子到着時間を算出する手法について検討を行い、波形データを用いた補正が有効であることを確認した。
- ・京都大学原子炉実験所臨界集合体 A 架台を用いた実機適用試験を行い、FPGA 搭載型 500MHzFADC による未臨界炉雑音データ取得を行い、正しく動作していることを確認した。

### 5. 平成21年度～平成23年度研究の総括

- ・原子核実験用FPGA搭載500MHzFADCを用いて、炉雑音解析のための中性子比例計数管パルスの飛来時間記録装置を開発した。（時間分解能4ns、対応レート20kCPS、連続動作、複数チャンネル独立動作）
- ・動作モードとして動作モードとして、①波形モード ②時間記録モード ③波形時間記録モード ④波高スペクトルモード等を開発し、それぞれのモードでFADCの動作確認を行った。（1台のFADCですべての動作が可能：プログラミング可能なFADCの特徴）
- ・高速増殖炉での炉雑音解析にとって、高時間分解能が必要であるが、検出器の時間応答を調べたところ、比例計数管出力パルスの形状がイベント毎に異なるため、従来のディスクリミネータ出力での時間記録には100ns以上の時間不確実性があることが判明した。
- ・上記の時間不確実性を小さくするために、FADCの①波形モードや③波形時間記録モードを用いた波形情報からの時間補正が有効であることを確認した。
- ・実機動作試験を行い、「高速型プログラマブルFADC」を用いたデータ収集を行い、①～④のモードでの動作を確認し、データを収集し、炉雑音解析に使用可能であることを確かめた。

【成果の反映状況】

本研究による成果は、下記の3点に反映している。

1. 原子炉の炉雑音測定 (今後も継続的に研究開発を進行する予定)
2. 放射線計測分野 (コンプトンガンマカメラのデータ収集の一部として)  
高速同時応答型エネルギー測定に、本研究で開発した手法を利用する。
3. 原子核実験分野 (ダブルベータ崩壊観測実験)  
パルス時間差反応型バックグラウンド識別装置の開発

【研究成果の公表】

<国内会議等>

- 1) 平成 21 年度日本物理学会北陸支部会 (平成 21 年 12 月 5 日 金沢大学) E-p2.  
「シンチレーション検出器信号処理用 FADC の時間分解能と処理速度の向上」  
福井大工, 大阪大理 A, 藤原直生, 水谷大希, 玉川洋一, 能町正治 A, 味村周平 A
- 2) 日本原子力学会 2010 年秋の大会 (平成 22 年 9 月 北海道大学)  
「高速増殖炉原型炉「もんじゅ」性能試験 (零出力炉物理試験)  
— (5) 未臨界度測定法適応性評価」  
JAEA, 京都大学, 福井大学 北野彰洋, 毛利哲也, 永田章人, 斎藤浩介, 三澤 毅, 玉川洋一
- 3) 平成 22 年度日本物理学会北陸支部会 (平成 22 年 11 月 27 日 富山大学) E-p6.  
「中性子検出器信号処理用 FADC を用いた高速炉未臨界炉雑音の測定」  
福井大工, 大阪大理, JAEA 藤原直生, 水谷大希, 玉川洋一, 能町正治, 味村周平, 北野彰洋
- 4) 平成 23 年度日本物理学会北陸支部会 (平成 23 年 11 月 26 日 福井大学) B-p9.  
「中性子検出器信号処理用 FADC を用いた炉雑音の解析」  
福井大工, 大阪大理, JAEA 藤原直生, 水谷大希, 玉川洋一, 味村周平, 能町正治
- 5) 日本原子力学会 2012 年春の年会 (平成 24 年 3 月 20 日 福井大学) O29  
「中性子検出器信号処理用 FADC を用いた炉雑音の解析」  
福井大学 藤原直生 他
- 6) A. Kitano et al., “Reactor Noise Experiments with Time Series Data by High Time Resolution (2)”,  
KURRI Progress Report 2011 (2012) (to be published).

<国際会議>

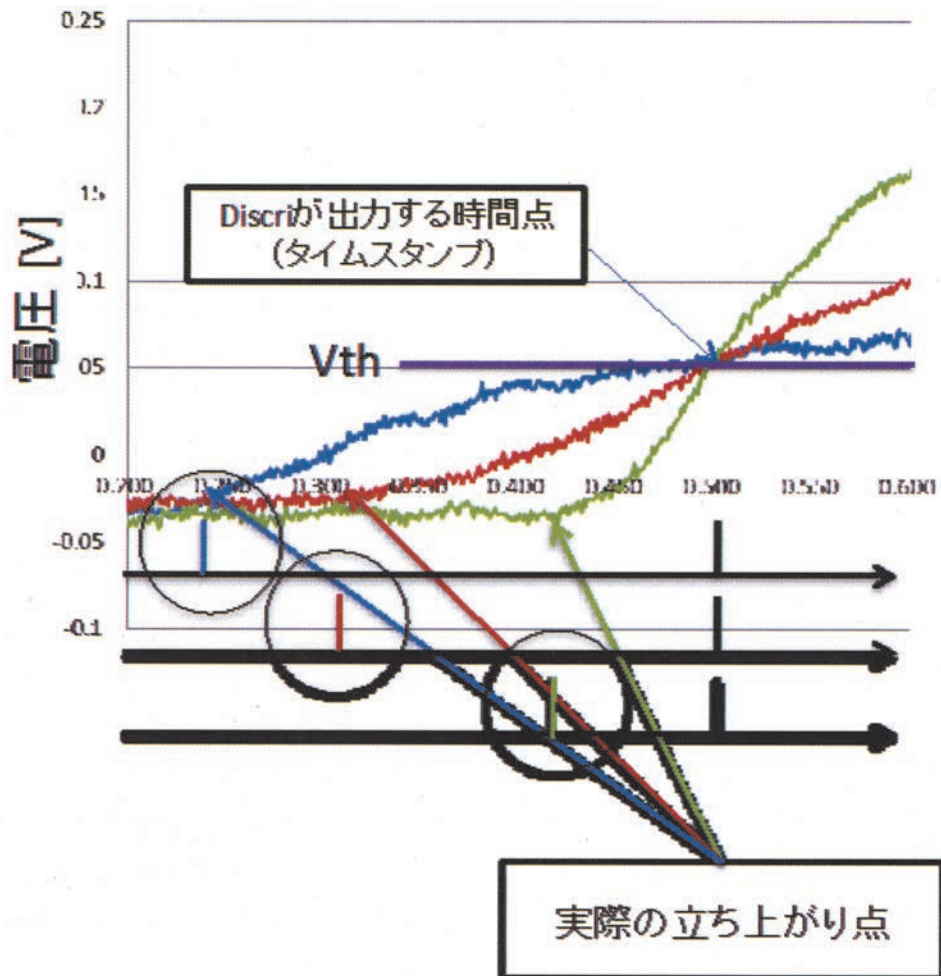
- 1) NEMO and SuperNEMO collaboration meeting paris, 26-29 October 2009  
“Status of Fukui University – Time resolution of 500MHzFADC –”  
Yoichi Tamagawa  
<http://nemo.web.lal.in2p3.fr/meetings/paris2009/index.html>

### 研究スケジュール

年度 No 項目		(平成21年度)*		平成22年度		平成23年度	
		上半期	下半期	上半期	下半期	上半期	下半期
1	FADC動作プログラムの開発	プログラム概念の検討		タイムスタンプ高精度化 & 新プログラムの開発			
2	炉雑音解析用FADCの開発		専用FADC製作の検討	専用FADCの製作			
3	炉雑音解析用FADC動作試験		現有ボード改良試験、トリガー試験	動作試験・改良			
4	動作確認試験(実験室)		B10比例計数管信号確認				
5	実機適用試験(原子炉利用)			炉雑音測定・評価			
6	まとめ・総括					まとめ・総括	

図1 研究スケジュール

(出典：「行基礎工学研究に関する平成22年度研究概要報告」, JAEA-Review 2011-030)



(出典：日本原子力学会 2012年春の年会, O29)

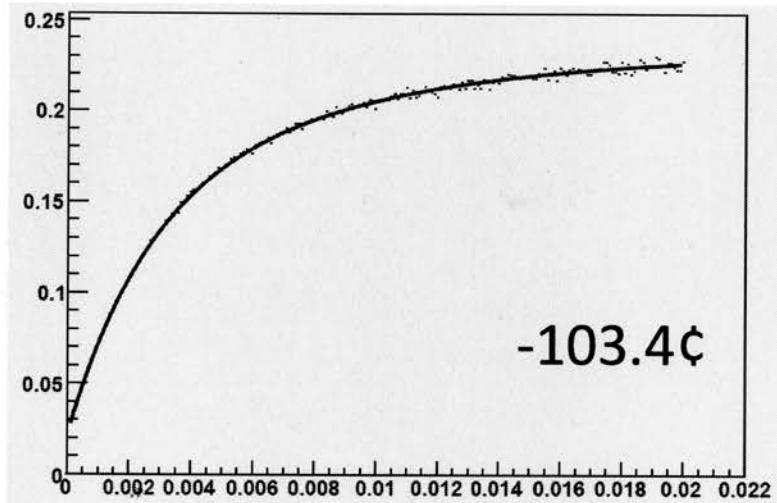


図3 設定未臨界度 $-103.4\text{¢}$ 時のファインマン $\alpha$ 法の図  
 (出典：日本原子力学会 2012年春の年会，O29)

表1 炉雑音測定による未臨界度導出値

使用検出器	参照未臨界度 ( $\text{¢}$ )	測定未臨界度 ( $\text{¢}$ )
B-10	-103.4	-90.3
B-10	-38.65	-34.3
B-10	-13.4	-7.4
He-3	-38.65	-41.2

(出典：日本原子力学会 2012年春の年会，O29)

2.1.7 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	電磁波を用いた非接触探傷技術のナトリウム炉配管への適用に関する研究		
研究協力課題	マイクロ波の伝播挙動及び反射波の TOF に基づく配管内壁面の広域一括検査技術の開発 (Development of an efficient inspection technique for FR pipes based on microwave transmission and reflected wave TOF)		
研究者所属、氏名			
大学側	東北大学大学院 工学研究科 量子エネルギー工学専攻 教授 橋爪 秀利, 助教 遊佐 訓孝		
機構側	次世代原子力システム研究開発部門 FBR 規格・基準ユニット 構造信頼性評価グループ 若井 隆純		
研究実施場所	東北大学 青葉山キャンパス 量子本館 大洗研究開発センター FBR サイクル国際研究開発センター		
通算研究期間 (予定)	平成 23 年 4 月 ~ 平成 26 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 4 月 ~ 平成 24 年 3 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
<b>【研究目的】</b>			
<p>ナトリウム炉において検査の効率化が望まれている高クロム鋼製ナトリウム炉配管を具体的な対象として、配管端部等の開口部より数百 MHz~数十 GHz の電磁波を配管内部に入射させ、反射波の飛行時間 (Time of Flight、以下 TOF という。) より管内壁面に発生した傷の検出および位置特定を行うとともに、反射および透過エネルギーの周波数依存性から、傷の大まかな性状について評価する技術を開発する。</p>			
<b>【研究内容 (概要)】</b>			
<p>本研究は、電磁波を利用した高クロム鋼製ナトリウム炉配管内壁面の広域一括探傷検査技術の開発に関するものである。当技術は、配管端部等の開口部より数百 MHz~数十 GHz の電磁波を配管内部に入射させ、反射波の飛行時間 (Time of Flight, TOF) より管内壁面に発生したきずの検出及び位置特定を行うとともに、反射および透過エネルギーの周波数依存性から、大まかなきず性状について評価するというものであり、既存技術とは異なり、管外壁面の保温材の除去が必要なく、また広域の一括探傷が可能であることから、配管系の保全活動の効率化に資するところが大であると期待される。</p> <p>東北大学におけるこれまでの研究により、当技術の妥当性は実験室レベルでの探傷試験によりその妥当性が確認されてきている。しかしながら、実機程度の長尺配管に対する検討は未実施であり、また管内を伝播するマイクロ波の挙動及び適切な探傷条件は被検査体である配管の形状に大きく依存することが明らかとなっている。よって、実機適用に当たっては、実機条件を踏まえての詳細検討が不可欠である。</p> <p>以上の背景に基づき、本研究においては、実際にナトリウム炉において検査の効率化が望まれている高クロム鋼製ナトリウム炉配管を具体的な対象として、当技術の各種最適化を行うとともに、適用性評価を実施する。当技術を適用する際の最適条件を数値解析及び短管試験により詳細に検討した後、検査対象部位を合理的に模擬した試験体による検証試験を実施する。本研究は特にきずの検出及び TOF からの位置特定を主たる目標とし、本技術により実機体系において検出及び評価が可能であるきずの性状と評価精度について定量的に評価する。</p>			
<b>【使用主要施設】</b>			
<p>東北大学大学院：電磁場解析装置、ネットワークアナライザ 原子力機構：汎用非線形構造解析システム FINAS (非線形有限要素解析コード) 計算機 (上記コードをインストール済み)</p>			



## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 23 年度は、下記 4 項目を実施した。

- (1) 検査対象部位の選定
- (2) 基礎伝播試験
- (3) 反射マイクロ波評価解析
- (4) 電磁波入射法の検討

## 【研究成果（平成 23 年度）】

## (1) 検査対象部の選定

当該技術の特徴を踏まえ、本研究における具体的適用想定部位について検討を行った。現状実績があるのがφ19mmの細管であり大口径配管への適用性は不明であること、またナトリウム配管内部に探触子を挿入することも困難であることから、主たる対象を蒸気発生器伝熱管とした。検証用の試験体としては今後、①素管（内管相当）：φ15.4mm×t1.4mm、②素管（外管相当）：φ20.1mm×t1.7mm、③2重管（成型済）：φ19.0mm×t3.1mm（材質はいずれも改良9Cr-1Mo鋼（ASME T91相当））を準備することとした。また、対象とする欠陥の性状は、減肉を第一に考え、クラック等の表面欠陥の検出性についても検討すること、目標としては、欠陥の有無と欠陥位置の同定とし、欠陥サイジングについては副次的な位置づけとすることとした。

## (2) 基礎伝播解析

選定した部位における管内電磁波挙動を評価するための数値解析を実施した。選定部位を踏まえ、内径15.4、20.1、19.0mmの直管を対象とし、片方の端部で軸対称モードの電磁場が発生した場合の、管内の電磁場の伝播の様子を2次元軸対称有限要素法解析により評価した。解析においては、管壁の物性値、及び管内壁に発生した全周減肉により管内電磁場が乱される様子进行评估し、併せて透過及び反射エネルギーを伝播モードごとに評価した。考慮したマイクロ波は、各径の最低次のモードの遮断周波数から、最大40GHzまでとした。解析の結果、管壁の物性値がマイクロ波の伝播に及ぼす影響は軽微であること、また、管壁に存在する減肉により、管内を伝播するマイクロ波の様子自体は有意に変化することが明らかとなった。

## (3) 反射マイクロ波評価解析

反射マイクロ波解析のための3次元有限要素法解析環境の整備を行った。

## (4) 電磁波入射法の検討

マイクロ波を用いた配管内一括探傷技術の適用において特に大きな問題となるマイクロ波入射部の最適化のため、数値解析による検討を開始した。現在2次元及び3次元解析モデルの構築がほぼ完了しており、主としてマイクロ波発生装置からTEMモードにて搬送されてきたマイクロ波を管内に入射させる同軸プローブの、心線の径及び長さの最適化のための解析を実施中である。得られた知見に基づいて、さらなる詳細検討のための3次元解析を実施予定である。

## 【今後の予定（翌年度以降の概要）】

応募時に計画していた実機体系のナトリウム配管まで本検査技術を適用することは、研究期間3年間では困難であることがわかり、再度、研究計画を練り直すこととし、本研究は、平成23年度を以て中止する。

## 【研究成果の公表】

なし

2.1.8 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	高速炉燃料の取扱設備における中性子プロファイル測定技術の開発		
研究協力課題	高ガンマ線バックグラウンド下での高速中性子精密測定技術の開発 (Development of fast neutron measurement in high gamma background)		
研究者所属、氏名			
大学側	名古屋大学大学院 工学研究科 准教授 河原林 順, 助教 富田 英生 理学研究科 助教 中野 敏行, PD 森島 邦博 工学研究科 博士課程前期課程 2 年 野村 祐介, 博士課程前期課程 1 年 石原 康平		
機構側	大洗研究開発センター 高速実験炉部 高速炉技術課 前田 茂貴		
研究実施場所	名古屋大学大学院 工学研究科 工学部 5 号館 理学研究科 理学部 D 館 大洗研究開発センター 高速実験炉「常陽」		
通算研究期間	平成 22 年 6 月 ~ 平成 25 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 7 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>原子炉燃料の取扱・貯蔵設備では、使用済燃料から放出される中性子に対する遮へいが重要であるが、現状の技術では、高強度のγ線の影響により、中性子放出プロファイルの高精度な測定が困難である。本研究では、ナノイメージングトラック等を用いた新型原子核乾板により、高γ線場における中性子の空間分布及びエネルギー分布を精密測定する技術を開発し、高速炉の燃料取扱設備の中性子遮へい設計の高度化に資することを目的とする。</p>			
【研究内容（概要）】			
<p>高速炉で用いられる高燃焼度化燃料や MOX 燃料では、使用済み燃料から放出される中性子の詳細評価が、輸送・貯蔵の安全対策上非常に重要であり、運転履歴による理論計算のみならず実測データに基づく評価を行う必要がある。しかしながら、高燃焼度の燃料は核分裂生成核種に起因する大量のガンマ線を放出しており、高ガンマ線バックグラウンド下における中性子のエネルギーおよび放出位置分布情報を測定する、既存の検出器では対応が困難な測定が求められる。そこで、ガンマ線に対する感度を低く制御した新型原子核乾板を使用済み燃料棒に沿って設置・感光させ、乾板中に生成される高速中性子起因反跳陽子飛跡の三次元分布情報を高速読み出し処理することにより、入射高速中性子のエネルギー及び燃料棒に沿った位置分布を測定する計測システムの開発を提案する。新型原子核乾板に適した高速読み出しシステムの開発を通じて、機構常陽の使用履歴の明らかな使用済燃料を用いて実証試験を行うことにより、本提案システムの開発・実証を行うのが本研究の大きな目標である。</p>			
【使用主要施設】			
<p>名古屋大学：大学院工学研究科 <math>^{60}\text{Co}</math> 照射施設 <math>3.8 \times 10^3 \text{Gy/h at}</math> 中心位置          名古屋大学：大学院理学研究科 エマルジョン作製装置          産業総合研究所：中性子標準場 144keV, 565keV, 14MeV, 2.5MeV          原子力機構：大洗研究開発センター 高速実験炉「常陽」 冷却池室、新燃料貯蔵室</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 22 年度は、主として、

1. AgBr 粒子径を制御した新規原子核乾板の合成
  2. 自動飛跡読み出し装置の構築
  3. 中性子エネルギーおよび入射方向推定アルゴリズムの開発
  4. 校正照射実験
- を実施した。

平成 23 年度は、前年度の結果を受けて、

1. AgBr 粒子径を制御した新規原子核乾板の評価
    - ・中性子及びガンマ線に対する検出効率を実験的に評価
    - ・使用済核燃料場に適用した場合の応答を評価
  2. 自動飛跡認識プログラムの構築
    - ・自動飛跡読み出し装置からの画像に対し飛跡認識アルゴリズムを構築し、3 次元飛跡認識プログラムを作成
  3. 中性子エネルギーおよび入射方向推定アルゴリズムの開発
    - ・中性子エネルギー推定新規アルゴリズムの模擬データによる有効性確認
  4. 応用展開
    - ・原子核乾板によるミュオントモグラフィーの可能性検討
- を実施した。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1. AgBr 粒子径を制御した新型原子核乾板の評価

前年度に合成した、臭化銀粒子径を小径化した新型乾板に対し、名古屋大学  $^{60}\text{Co}$  照射施設にてガンマ線照射実験を実施した。これにより、前年度取得した新型乾板の感度曲線の妥当性を評価したところ、電子によるエネルギー付与が主となる付与率の低阻止能領域において臭化銀の感度がなくなる領域、すなわち閾値以下では応答が 0 となる領域が存在するという結論が得られた。予備的な検討ではあるが、閾値を算出したところ、粒子径によらず 950eV / 臭化銀粒子が得られた。すなわち、臭化銀粒子に電子によるエネルギー付与が 950eV 以下になるように粒子径を制御すると、陽子に対する感度を保持したままガンマ線に対する感度を抑制する最適条件が得られると推定される。さらに、前年度合成した新型乾板のガンマ線に対する応答飛跡画像を評価したところ、ガンマ線起因電子は、止まる直前に臭化銀を感光させるだけのエネルギー付与をすることが判明した。その結果、ガンマ線起因飛跡は点として記録されることが判明した。一方、反跳陽子は点の連なりとして飛跡を生成するため、点が直線状に並んでいるか否かが中性子飛跡の画像認識のカギとなることが判明した。また、ガンマ線に対する応答が得られたため、実際の使用済み核燃料場における乾板応答の予備的な検討を行い、取得されるであろう反跳陽子飛跡イメージを算出した。

## 2. 自動飛跡認識プログラムの構築

新型原子核乾板の中性子飛跡認識に対する基本的アルゴリズムの方針は、前項の実施により決定されたため、実際に取得された画像に対し自動認識プログラムをコーディングした。取得画像は、2 値化、銀粒子の重心点演算、重心点連結、直線抽出、奥行き方向直線連結、始点終点算出を、各視野ごとに繰り返すことにした。今回は、認識基本アルゴリズムの有効性を確認するために、前年度 2.5MeV 単色中性子を照射した粒子径 90nm の新型乾板に対し自動処理を試みた。ある程度の長い飛跡 (1.25 $\mu\text{m}$  以上) に対し自動認識したところ、目視に比較して約 82.3% の認識率が得られた。さらに、得られた始点終点から飛跡長を算出しその度数分布を取得したところ、理論計算とほぼ等しい分布が得られた。しかしながら詳しく比較すると、長飛跡長側及び短飛跡長側が若干理論値よりも多い形状となっており、飛跡の端部の詳細な解析が必要であることが判明した。

### 3. 中性子エネルギーおよび入射方向推定アルゴリズムの開発

モンテカルロコードを用いて、中性子のエネルギーによる陽子飛跡長生成の応答関数を評価した。乾板中の反跳陽子飛跡長分布から入射中性子エネルギー分布を算出する、最尤法と最大エントロピー法を組み合わせた数学的推論アルゴリズムを機構にて構築した。「常陽」の燃料集合体からの中性子スペクトルを使用した模擬飛跡長データに対して再構成を試みたところ、理想的な条件ではあるが、エネルギースペクトルの再構成が可能であることを確認し、アルゴリズムの有効性が確認された。しかしながら、取得データに対し様々な不確かさを仮定すると、不自然なピークがスペクトル形状に現れるため、乾板の読み出し精度に合わせたエネルギー区切り幅や区切り数の設定が重要になることが判明した。

### 4. 応用展開

原子核乾板の原子力プラントセンシングに対する応用展開として、ミュー粒子に感度を有する臭化銀粒径の大きい原子核乾板を利用し、炉心の非破壊透過検査の検討を「常陽」にて実施した。3週間の露光により炉心とおぼしき領域を確認することができたが、発電炉などに適用するためにはさらなる詳細な検討が必要であることが判明した。

### 【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成24年度は、最終年度であることを鑑み、

- ①新規合成乾板の合成（最終バージョン）
- ②高速読み出し装置の高速化（高速度カメラの導入）
- ③中性子飛跡の自動抽出アルゴリズムの高度化
- ④校正照射実験として単色エネルギー照射実験実施
- ⑤「常陽」新燃料及び名古屋大学<sup>60</sup>Co照射施設による追加ガンマ線照射により使用済み燃料模擬場での乾板応答評価及び中性子エネルギースペクトル推定
- ⑥熱中性子応答評価を実施する予定である。

最終的な本検出器システムの性能評価を実施する予定である。

### 【研究成果の公表】

#### <論文>

- 1) Jun Kawarabayashi, Kouhei Ishihara, Keisuke Takagi, Hideki Tomita, Tetsuo Iguchi, Tatsuhiko Naka, Kunihiro Morishima, Shigetaka Maeda, "Development of Neutron Measurement in Intense Gamma Field Using New Type of Nuclear Emulsion," Journal of ASTM International Vol.9 No.3 (2012) (DOI: 10.1520/JAI104007).査読有

#### <国内会議>

- 1) 石原康平,他,「高 $\gamma$ 線下での中性子測定に向けた原子核乾板の感度評価」日本写真学会年次大会 BO15 (千葉大学、2011年5月)
- 2) 河原林順,「原子核乾板を用いた高速中性子計測」、第9回放射線物理研究会(名古屋大学、2011年6月)
- 3) 石原康平,他,「低LET放射線に対する原子核乾板感度のAgBr結晶粒径による制御」日本原子力学会「2011年秋の大会」J03(北九州国際会議場・西日本総合展示場、2011年9月)
- 4) 石原康平,他,「AgBr結晶粒径微細化による原子核乾板のガンマ線・中性子に対する感度制御」日本写真学会秋期研究発表会 S-16(京都教育文化センター、2011年12月)

【研究成果の公表】

<国内会議>

- 5) 湊春奈, 他, 「積層型原子核乾板による高エネルギー中性子イメージング法の開発」日本原子力学会中部支部第43回研究発表会 R23 (名古屋大学、2011年12月)
- 6) 石原康平, 他 「ナノ臭化銀粒子を用いた原子核乾板の高 $\gamma$ 線下中性子測定に対する適用性評価」研究会「放射線検出器とその応用」(第26回) 33 (高エネルギー研究機構、2012年1月)
- 7) 湊春奈, 他 「積層型原子核乾板を用いた核融合中性子イメージング手法の開発」研究会「放射線検出器とその応用」(第26回) 34 (高エネルギー研究機構、2012年1月)
- 8) 森島邦弘, 他 「超高速原子核乾板読み取り技術を用いた宇宙線ミュオンによる構造物の遠隔透視技術の開発と福島第一原子力発電所炉内状況推定への適用検討」研究会「放射線検出器とその応用」(第26回) 34 (高エネルギー研究機構、2012年1月)
- 9) 河原林順, 他 「新型原子核乾板を用いた高ガンマ線バックグラウンド下での中性子スペクトル測定手法の開発 (1) 全体概要」日本原子力学会「2012年春の年会」O24 (福井大学・文京キャンパス、2012年3月)
- 10) 高木恵輔, 他 「新型原子核乾板を用いた高ガンマ線バックグラウンド下での中性子スペクトル測定手法の開発 (2) 反跳陽子飛跡認識アルゴリズムの開発」日本原子力学会「2012年春の年会」O25 (福井大学・文京キャンパス、2012年3月)
- 11) 前田茂貴, 他, 「新型原子核乾板を用いた高ガンマ線バックグラウンド下での中性子スペクトル測定手法の開発 (3) アンフォールディングによる中性子スペクトル評価」日本原子力学会「2012年春の年会」O26 (福井大学・文京キャンパス、2012年3月)

<国際会議>

- 1) Kawarabayashi, J., Ishihara, K., Takagi, K., Tomita, H., Iguchi, T., Naka, T., Morishima, K., Maeda, S., "Development of Neutron Measurement in High Gamma Field Using New Nuclear Emulsion" ISR14, P2-14Y (2011年5月、BrettonWoods, NH, USA)

2.1.9 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	高速炉の微小 Na 漏えい検出器の信頼性向上に関する研究		
研究協力課題	半導体レーザーを用いた分光技術に基づく Na 漏洩検出法に関する研究 (Study on sodium leak detection based on laser spectroscopy using a laser diode)		
研究者所属、氏名			
大学側	名古屋大学大学院 工学研究科 准教授 渡辺 賢一 助教 山崎 淳, 助教 富田 英生 工学研究科 博士前期課程 2 年 小倉 智志		
機構側	大洗研究開発センター 高速実験炉部 高速炉技術課 伊藤 主税, 石川 高史 保全・照射技術開発課 内藤 裕之		
研究実施場所	名古屋大学大学院 工学研究科 東山キャンパス工学部 5 号館 大洗研究開発センター ナトリウム分析棟		
通算研究期間 (予定)	平成 22 年 10 月 ~ 平成 25 年 2 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>高速炉における Na 微小漏えいの検出技術として、半導体レーザーを光源とするレーザー変調分光と大気圧プラズマによる原子励起を組み合わせナトリウムを直接検出する手法を採用することで、検出下限濃度は従来技術の 100ppb という水準を保ちつつ、高信頼性かつ安価な検出器の開発を目指す。</p>			
【研究内容（概要）】			
<p>ナトリウム冷却高速増殖炉のプラント健全性を担保する上で、信頼性の高いナトリウム漏洩検出技術の確立は必要不可欠である。微小漏洩ナトリウムがエアロゾル状態で存在するため、現在採用されている漏洩検出器は、エアロゾルを検出する方式のものでナトリウムそのものを検出していない。これが、漏洩検出器の信頼性を低下させている一つの要因となっている。こういった背景から、レーザーブレイクダウン分光や共鳴イオン化質量分析法といったレーザー分光法により、ナトリウムそのものの存在を確認する手法の検討も進められているが、いずれも研究用途用の高額・高性能のレーザー装置を要するため、多点設置は非現実的であり、現状では切り替え式のモニタリング方式を採用せざるを得ない。また、これらのレーザー装置はプラントの安全管理を目的に使用する際には、運転コスト、安定性、メンテナンス性の問題で実用的とは言えない。</p> <p>そこで本研究では、高い信頼性を持ちメンテナンスフリーで安価な半導体レーザーを光源とし、レーザー分光によりナトリウムそのものを検出する方式を採用することを提案する。半導体レーザーによりナトリウム分光を行うポイントは、第一励起準位を共鳴遷移の下準位とすることで、本研究では、半導体プロセス分野で高い成熟度を持つ大気圧プラズマ技術を用いて励起する手法を採用する。</p> <p>従来の放射線イオン化検出器等と同等の 100ppb という検出下限濃度を保ちつつ、信頼性が高く、安価な検出器の開発を目指す。</p>			

## 【使用主要施設】

名古屋大学：

- ・分光器（オーシャン옵ティクス社製 USB200+）
- ・半導体レーザーチップ（三洋製 DL50320-001：発振中心波長 830nm）
- ・半導体レーザー電流コントローラ（ソーラボ社製 LDC205C）
- ・温度コントローラ（ソーラボ社製 TED200C）
- ・波長計（Burleigh 社製 WA-1000）
- ・DFB レーザー（nanoplus 社製 DFB レーザー：発振中心波長 820nm）
- ・温度調節システム付レーザーコントローラ（DATA SYSTEM 社製 ALP-7033CC）
- ・高周波電源（玉置電子工業製、TE-HFV1520K-400）
- ・パルス高周波電源（玉置電子工業製、TE-HVP1010K300-NP）

原子力機構：

- ・ナトリウムエアロゾル供給装置（文部科学省からの貸与物品）

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 22 年度は、半導体レーザーベースシステムによるプラズマ励起ナトリウム分光法の開発の一環として、プラズマ励起ナトリウムの共鳴励起スキームの検討を行った。 $3p\ ^2P_{3/2} - 3d\ ^2D_{5/2}$  (819.708 nm) の共鳴励起強度が最も高く、本方式ではこの遷移を採用することを決定した。また、DFB レーザーを特注し、その性能評価を行なった結果、本方式で必要な 819.7nm をモードホップすることなく安定に発振可能であることが確認された。さらに、大気圧プラズマによるエアロゾル原子化・励起法の開発の一環として、大気圧プラズマの基本パラメータの評価を行った。

平成 23 年度は、大気圧プラズマによるエアロゾル原子化・励起法の開発の一環として、大気圧プラズマの基本パラメータの評価を行った。プラズマガスを He とし、電子温度の指標となるプラズマ発光強度のプラズマガス流量、高周波電圧に対する依存性を調べた。これに加え補助電極を追加することで、プラズマモードが遷移し発光強度が大幅に増加することを見出した。また、大気圧プラズマによる原子化・励起効率の評価として、大気圧プラズマに NaCl エアロゾルを導入し、Na からの発光強度のガス流量、高周波電圧に対する依存性を調べた。補助電極を追加することで、Na の  $3p-3d$  遷移に伴う 589 nm の発光を確認した。また、高周波電圧、ガス流量とプラズマモードの関係性を明らかにした。さらに、実際に大気圧プラズマで励起した Na に DBF 半導体レーザー光を導入し、励起 Na によるレーザー吸光実験を試みた。また、原子力機構に設置されているナトリウムエアロゾル供給装置の整備・動作確認を行い、ナトリウムエアロゾル発生量を評価した。

## 【研究成果（当該年度）】

当該年度に実施した各項目について、以下に詳細に述べる。

## (1) 半導体レーザーベースシステムによるプラズマ励起ナトリウム分光法の開発

## ①DFB 半導体レーザー分光による微小ナトリウム測定試験

大気圧プラズマジェットで励起したナトリウムに DBF 半導体レーザー光を導入し励起ナトリウムの分光試験を行う装置を構築した。当該装置では透過光をフォトダイオードで計測し、その出力をデジタルオシロスコープで観測する。構築した装置を用いて励起ナトリウムによるレーザー吸光実験を試みた。高周波を印加することで、フォトダイオード信号にノイズがのることが観測され、ノイズ対策の重要性が明らかとなった。半導体レーザーの駆動電流を変化させることで波長変調を行ったところ、システム中の透過率に波長依存性があることがわかった。これは、レーザー入射窓表面等に存在する薄膜層による干渉効果が原因である。プラズマ点灯時と非点灯時の透過光強度の波長依存性を比較したところ、非常にノイズは大きいものの、プラズマ点灯時に特定の波長で透過光強度の減少が見られた。

## (2) 大気圧プラズマによるエアロゾル原子化・励起法の開発

## ①大気圧プラズマの基本パラメータの評価

大気圧プラズマによるエアロゾル原子化・励起法の開発の一環として、大気圧プラズマの基本パラメータに関する評価を行った。プラズマガスを He とし、電子温度の指標となるプラズマ発光強度のプラズマガス流量、高周波電圧に対する依存性を調べた。高周波電圧 10 kV から 18 kV、ガス流量が 1 L/min から 3 L/min の範囲では大きな変化は確認できなかったが、わずかではあるが高周波電圧を上げ、ガス流量を下げることでプラズマ発光強度が増加することが確認された。また、プラズマ発光強度を増加させるためには、大気圧プラズマジェット吹き出し孔付近に針状補助電極を追加することで、プラズマのモードが遷移し発光強度が大幅に増加することを見出した。これは、プラズマが電極と相互作用することにより、電極表面から電子が放出され、これらの電子が高周波によりプラズマ励起を促進し、プラズマ発光強度が増加したと考えられる。なお、プラズマモードの遷移と高周波電圧、ガス流量の関係についても調べた。高周波電圧をある値以上に増加させたときプラズマモードの遷移が起こり、ガス流量が大きいときのほうが、低い高周波電圧でプラズマモードの遷移が起こることがわかった。

## ②大気圧プラズマによる原子化・励起効率の評価

大気圧プラズマによる原子化・励起効率の評価として、大気圧プラズマジェット中に超音波噴霧器により発生させた NaCl 溶液エアロゾルを導入し、ナトリウムからの発光強度のガス流量、高周波電圧に対する依存性を調べた。補助電極を使用しないときにナトリウムからの発光が確認できなかったのに対し、補助電極を使用することで、ナトリウムの 3p-3d 遷移に伴う 589 nm の発光を確認することができた。なお、高周波電圧を増加していった際、ガスジェットプラズマ中の電子により励起された窒素分子からの発光強度が、プラズマモードが遷移した後、緩やかに増加していくのに対し、ナトリウムからの発光強度は指数関数的に増加していくことがわかった。各分子の励起効率は電子温度に依存する。窒素分子については、ガス中に常に存在し電子により励起されれば発光できる。ナトリウム原子についてはエアロゾル中に存在し、電子温度のみでなくプラズマのイオン温度も上昇し、エアロゾル中ナトリウムが原子化されない限り、発光に寄与することはできない。このことから、プラズマモード遷移後、電子温度はさほど変化しないが、イオン温度については急激な上昇を示し、エアロゾル中ナトリウムの原子化効率が増加していることが推測できる。このように、単にプラズマモードを遷移させるだけでなく、必要な感度に応じて印加する高周波電圧を増加させる必要があることがわかった。

## (3) システムの校正および検出限界評価

## ①システムの校正

開発するナトリウム漏えい検出器からのナトリウム濃度出力信号強度（ナトリウム吸光度）に対して、実際のガス中ナトリウム濃度を値付けするために用いるナトリウムエアロゾル発生装置を整備・起動して動作確認試験を行い、ヒーターの温度制御を含むナトリウムミストの発生、酸素・窒素交合ガスとの混合によるナトリウムエアロゾル生成、希釈装置の動作、流量計・温度計・放射線イオン化式ナトリウム検出器 (RID) の各計装の動作、装置の気密性等が正常であることを確認した。

一方、開発するナトリウム漏えい検出器の校正時にレファレンスとしてナトリウムエアロゾル濃度を測定するエアロゾル質量分析計 (AMS) については、レーザーアブレーションイオン化方式での動作を試みたが、イオン化効率が小さく、濃度に応じた有意な信号が得られなかった。したがって、次年度、開発するナトリウム漏えい検出器の校正試験時のレファレンス測定にはレーザー共鳴イオン化方式を試みることにし、今年度は、予備的に、発生させたナトリウムエアロゾルの濃度に対して、希釈による濃度調整前のエアロゾルを監視している RID の信号値との関係を測定して予備的な校正を行った。その結果、発生させたナトリウムエアロゾルを 1 段希釈（濃度はノミナルで 1/10 に希釈）した場合、40ppb ~ 100ppb RID 出力と線形性を有し、この濃度範囲は、ナトリウムベーパー発生部温度を制御可能な 250~290°C で発生できることが確認できた。また、100ppb 付近において、希釈



段数を0段（希釈なし）及び2段（ノミナルで1/100に希釈）に変えた場合も希釈段数に応じた濃度のナトリウムエアゾルが発生できることを確認した。

これらより、本装置で発生可能なエアロゾル濃度の範囲が本研究で必要とする濃度範囲をカバーしていることを確認した。

#### 【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成24年度に実施予定の研究項目は以下の通りである。

#### (1) 半導体レーザーベースシステムによるプラズマ励起ナトリウム分光法の開発

##### ①DFB半導体レーザー分光による微小ナトリウム測定試験

昨年度に整備したDFB半導体レーザー光源と低周波プラズマガスジェット励起源を組み合わせたナトリウム吸収分光システムにより、実際にナトリウムを測定できることを実証する。

また、中間評価のコメントに従い、窒素プラズマによりナトリウムエアゾルを励起できるか否かを検証する。具体的には、電極構造の再検討、プラズマ電源をパルス高周波電源に変更することなどで、窒素をプラズマガスとしたシステムの実現性を検証する。

#### (3) システムの校正および検出限界評価

##### ①システムの校正

ナトリウムエアロゾル供給装置により濃度の異なるナトリウムエアロゾルを発生させ、フィルター捕集バッチ処理方式を採用し化学分析を行うことで、このときのナトリウム濃度を決定し、検出器出力信号強度に対して値付けを行う。本項目に関しては、原子力機構の現有設備を用いて実施する予定である。

##### ②検出限界濃度の評価

①により、数種類のナトリウムエアロゾル濃度において得られた検出器出力を値付けすることで、本検出器の検量線を作成する。得られた検量線と検出器ノイズレベルより、漏洩ナトリウム検出器としての検出下限濃度を予備的ながら評価する。

#### 【研究成果の公表】

##### <論文>

- 1) S. Ogura, A. Uritani, K. Watanabe, H. Tomita, C. Ito, "A Study on Sodium Leak Detector Based on A Laser Spectroscopy", KEK Proc., 2010-10, 149-154 (2010), 査読有

##### <国内会議>

- 1) 小倉智志, 渡辺賢一, 山崎淳, 瓜谷章, 伊藤主税, 「半導体レーザーを用いた原子分光によるナトリウム漏洩検出法の開発」, 日本保全学会 第7回学術講演会 要旨集C-2-8 (2010)
- 2) 小倉智志, 瓜谷章, 渡辺賢一, 山崎淳, 富田英生, 伊藤主税, 「レーザー吸収分光に基づくナトリウム漏洩検出器の開発 その2」, 日本原子力学会 2011年秋の大会 要旨集M29 (2011)

2.1.10 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	ナトリウム炉配管の不安定破壊評価に関する研究										
研究協力課題	変位制御負荷を受ける複数欠陥を想定したナトリウム炉配管の最大荷重評価 (Maximum load evaluation of a multiple flawed piping for the sodium reactor under displacement control loading.)										
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大 学 側</td> <td colspan="3">群馬大学大学院 工学研究科 機械システム工学専攻 松原 雅昭, 岩崎 篤 工学研究科 生産システム工学専攻 渡利 久規, 工学部 技術部 坂本 賢治 小山工業高等専門学校 機械工学科 伊澤 悟 群馬大学大学院 工学研究科 機械システム工学専攻 博士前期課程 鈴木 将人, 白石 大祐 工学部 機械システム工学科 学部生 柳原 星児</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="3">次世代原子力システム研究開発部門 FBR 規格・基準ユニット 構造信頼性評価グループ 若井 隆純</td> </tr> </table>			大 学 側	群馬大学大学院 工学研究科 機械システム工学専攻 松原 雅昭, 岩崎 篤 工学研究科 生産システム工学専攻 渡利 久規, 工学部 技術部 坂本 賢治 小山工業高等専門学校 機械工学科 伊澤 悟 群馬大学大学院 工学研究科 機械システム工学専攻 博士前期課程 鈴木 将人, 白石 大祐 工学部 機械システム工学科 学部生 柳原 星児			機 構 側	次世代原子力システム研究開発部門 FBR 規格・基準ユニット 構造信頼性評価グループ 若井 隆純		
大 学 側	群馬大学大学院 工学研究科 機械システム工学専攻 松原 雅昭, 岩崎 篤 工学研究科 生産システム工学専攻 渡利 久規, 工学部 技術部 坂本 賢治 小山工業高等専門学校 機械工学科 伊澤 悟 群馬大学大学院 工学研究科 機械システム工学専攻 博士前期課程 鈴木 将人, 白石 大祐 工学部 機械システム工学科 学部生 柳原 星児										
機 構 側	次世代原子力システム研究開発部門 FBR 規格・基準ユニット 構造信頼性評価グループ 若井 隆純										
研究実施場所	群馬大学 工学部 3号館 大洗研究開発センター FBR サイクル国際研究開発センター										
通算研究期間 (予定)	平成 22 年 8 月 ~ 平成 25 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月								
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究										
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>ナトリウム炉配管は、熱過渡応力の繰返しに伴う変位制御型の軸力・曲げ組合せ負荷を受ける。このような変位制御型負荷の下では、一定変位を保つための荷重が小さくなるためき裂進展に伴い荷重が低下する不静定配管系となる。不静定配管系は急激に不安定化することは少なく、配管の構造健全性を確保する上では有利であるといえる。ナトリウム炉配管は、内圧による応力が支配的な軽水炉や火力発電設備の配管とは異なり、熱膨張による軸力や曲げの組み合わせた負荷を受けるため、破壊荷重に及ぼす負荷履歴の影響を的確に把握した上で、それを破壊評価法に反映することが求められる。さらに、ナトリウム炉配管の破断前漏えい (LBB) 評価では、供用中に発生する複数のき裂にも着目した評価を求められる可能性があるため、複数欠陥を有する配管に対する破壊評価法の整備も必要である。本研究は、上記のようなナトリウム炉配管構造の特徴を的確に反映した合理的な構造健全性評価を可能とするため、任意の変位制御型の軸力と曲げ組合せ負荷を受ける配管の負荷履歴依存性を考慮した最大荷重評価法を整備する。</p>											
<p><b>【研究内容 (概要)】</b></p> <p>本研究で実施するのは以下の 6 項目である。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>a) 複数欠陥を想定した配管の理論塑性崩壊強度評価</li> <li>b) 複数欠陥を有する配管材料に対する不静定破壊力学試験</li> <li>c) ナトリウム炉構造を考慮した複数欠陥を有する不静定配管系の破壊強度の解析的検討</li> <li>d) 最大荷重評価のための配管材料の流動応力評価法の検討</li> <li>e) 複数欠陥を単一欠陥として取り扱う手順の実験による検証</li> <li>f) 複数欠陥を想定したナトリウム炉配管の最大荷重評価法の開発</li> </ul> <p>解析的検討 a)、c)、実験的検討 b)、d)およびそれぞれの整合性を e)で検討し、最終目標である f)の 最大荷重評価法の開発を目指す。</p>											

【使用主要施設】

群馬大学：不静定破壊力学実験装置（群馬大学所有，軸荷重 10ton，曲げ荷重 30ton，負荷履歴制御可能）  
 原子力機構：汎用非線形構造解析システム FINAS（非線形有限要素解析コード）  
 計算機（Windows Vista，上記コードインストール済み）

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 22 年度は、下記 5 項目を実施した。

- a) 理論塑性崩壊強度評価
- b) 不静定破壊力学試験
- c) 配管系の破壊強度の解析的検討
- d) 流動応力評価法の検討
- e) 複数欠陥取扱い手順の検討

平成 23 年度は、下記 6 項目を実施した。

- a) 理論塑性崩壊強度評価
- b) 不静定破壊力学試験
- c) 配管系の破壊強度の解析的検討
- d) 流動応力評価法の検討
- e) 複数欠陥取扱い手順の検討
- f) 最大荷重評価法の開発

【研究成果（平成 23 年度）】

a) 理論塑性崩壊強度評価

図 1 に示すように、同一断面上円周方向に任意の  $n$  個 ( $n$  が偶数の場合) の複数貫通欠陥と減肉を想定した場合の配管の最大荷重評価の目安となる塑性崩壊強度を欠陥断面の軸力と曲げのつり合いを考慮して陽な数式の形で求めた。図には、配管部材に軸力と曲げモーメントが同時に作用する場合の全断面降伏状態にある応力分布を示す。各欠陥の切欠角度および隣接する切欠の角度間隔は等しいとする。得られた軸力および曲げに対する塑性崩壊限度式は下記の通りである（各記号の説明は省略）。

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_y} = \frac{(\pi' - 2\beta')}{\pi'} \tag{1}$$

$$\frac{\sigma_b}{\sigma_y} = \frac{2R'_m t' \{R'_m (2\sin \beta' - \sin^m \theta) + |Y_z| (\pi' - 2\beta')\}}{Z_e} \tag{2}$$

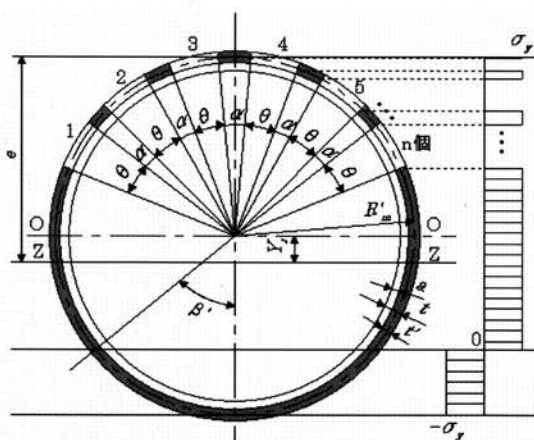


図 1. 周方向複数貫通切欠(切欠数が偶数)と減肉を有する配管部材の応力分布

b) 不静定破壊力学試験

図 2 に示す単一切欠角度 25°の複数欠陥を有する 304 鋼配管材料（外径 32mm、肉厚 1.5mm）に対する不静定破壊力学試験を実施した。試験実施に際して考慮した負荷履歴は下記の 3 通りである。

- 軸力・曲げ同時負荷
- 軸力負荷後これを一定に保ったままでの曲げ負荷
- 曲げ負荷後これを一定に保ったままでの軸力負荷

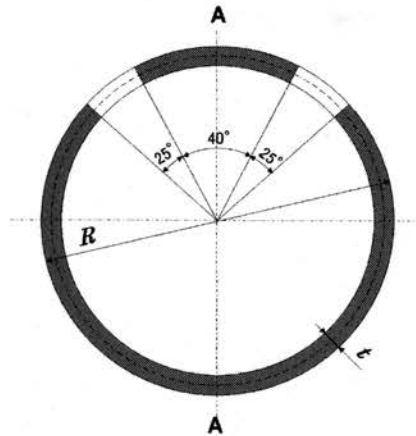


図 2. 試験片の切欠形状

純曲げから純引張に到る 5 通りの軸力と曲げの組合せで不静定破壊力学試験を行った。そして、本研究の最終目標である最大荷重評価法の開発に資する実験データを得た。

c) 配管系の破壊強度の解析的検討

有限要素解析による配管モデルの破壊解析に着手した。

d) 流動応力評価法の検討

負荷履歴の影響を考慮した下記最大膜応力  $\sigma_{zm}$  および最大曲げ応力  $\sigma_{zb}$  評価式（各記号の説明は省略）

$$\sigma_{zm} = 1.1\sigma_u + (0.5 - X)\sigma_u \quad (3)$$

$$\sigma_{zb} = Y\sigma_u - (0.5 - X)Y\sigma_u \quad (4)$$

について複数欠陥付配管の不静定破壊力学試験によって得られた最大荷重点データに対する評価精度を検討した。

e) 複数欠陥取扱い手順の検討

複数欠陥取扱い法および既往の破壊評価法の調査、整理結果に基づき、既存の複数欠陥取扱い法を念頭に置いて、最大荷重評価においても同様の取扱いが可能かどうかを確認する必要がある。このため、大きさの等しい並列切欠を有する配管（図 3 参照）を対象とした不静定破壊力学試験データの充実を図った。

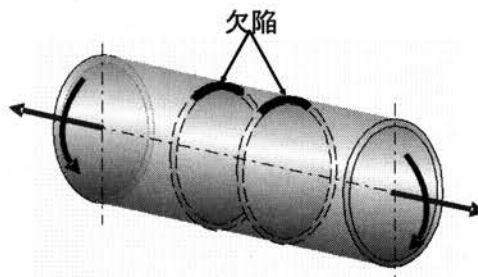


図 3. 並列複数欠陥を有する配管

f) 最大荷重評価法の開発

実構造の不静定配管系に対する最大荷重評価法の検討に着手した。実寸法の軽水炉配管に対する4点曲げ破壊試験結果について、本研究で提案している最大荷重評価法を適用した。

図4に本研究全体のフロー図を示す。下記検討6項目のうち、a)は本年度で完了した。また、昨年度から継続している他の4項目に加えて新たにf)に着手した。

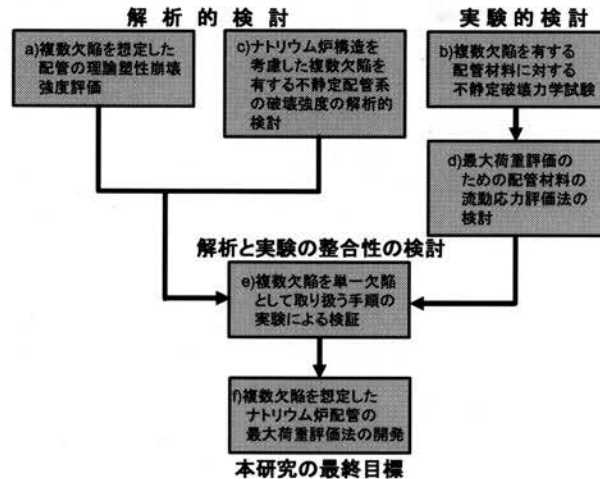


図4. 本研究全体のフロー図

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成24年度は、下記5項目を実施する予定である。

- a) 不静定破壊力学試験
- b) 配管系の破壊強度の解析的検討
- c) 流動応力評価法の検討
- d) 複数欠陥取り扱い手順の検討
- e) 最大荷重評価法の開発

【研究成果の公表】

<国内会議>

- 1) 林 達也, 鈴木将人, 白石太祐, 坂本賢治, 若井隆純, 松原雅昭: 軸力と曲げを受けるステンレス配管の塑性崩壊強度に関する研究, 日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス, OS2508(2011-7). (査読無)

2.1.11 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	核拡散抵抗性を有する Pu を生成する燃料システムの研究		
研究協力課題	高い核拡散抵抗性を有する Pu を生成する高速炉ブランケット燃料の基礎研究 (Blanket Fuel with High Proliferation Resistance in Fast Breeder Reactor)		
研究者所属、氏名			
大学側	東京工業大学 教授 齊藤 正樹, 教授 小澤 正基, 准教授 韓 治暎 大学院生 松本 航治, 吉岡 斗志雄, 遠山 勇樹, 澤入 剛		
機構側	大洗研究開発センター 燃料材料試験部 燃料試験課 大西 貴士, 大林 弘 燃料材料試験部 小山 真一		
研究実施場所	東京工業大学 原子炉工学研究所 大洗研究開発センター 照射燃料試験施設 (AGF)		
通算研究期間	平成 23 年 4 月 ~ 平成 26 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 4 月 ~ 平成 24 年 3 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>高速増殖炉ブランケット燃料から生成されるプルトニウム(Pu)はPu-239同位体割合が非常に高く、核不拡散上の強い懸念を諸外国から招く恐れがある。Pu 増殖を狙わないブランケット無し高速炉概念が検討されているものの、ウラン資源(U-235)の枯渇と同時に原子力ネットワークを迎える今世紀、Pu 需要に柔軟に対応できる高速「増殖」炉は重要な選択肢であることに他ならない。本研究では、利用する核物質そのものが、核拡散に対して高い固有の物理的な防護特性を有する高速増殖炉ブランケット燃料概念構築に資するため、U-MA 燃料ペレットの照射試験の詳細検討に貢献するための基礎研究を行う。</p>			
【研究内容 (概要)】			
<p>Pu-238 は、半減期 87.74 年の <math>\alpha</math> 崩壊核種で、高い崩壊熱(567W/kg)を発生し、また多くの自発核分裂中性子を放出するため、熱工学の観点のみならず核反応工学の観点からも強い固有の核拡散抵抗性を有する物質であり、軍事転用は非常に困難な物質である。一方、現在高レベル廃棄物として地層処分の対象とされているマイナーアクチニド(MA)の Np-237 や Am-241 は熱中性子領域で大きな中性子捕獲断面積を持ち、中性子捕獲によりその多くが Pu-238 に核変換する特性を有している。これまでに、Np および Am の微小試料の PIE により Pu-238 生成を確認し、また、実機への適応性を検討し、U-Am 燃料ブランケットへの非均質減速材の導入が Pu-238 等の偶数番号 Pu 同位体比の向上に適していることが予測された。</p> <p>本提案研究では、前回の PIE 結果や、過去に実施された照射ブランケット U 燃料・試料、MA 含有燃料・試料を再評価し、Pu 同位体や重金属元素の生成挙動、Pu 同位体比に基づいた核拡散抵抗性を総合的に整理する。また、減速材を導入した U-MA ブランケット燃料の照射予測を行い、燃料内においてミクロスケールで元素・核種生成消滅予測を行う手法を検討し、高速炉ブランケットにおける Pu の核拡散抵抗性評価を行うことを目的とする。また、本研究を通じて、原子力機構大洗研究開発センターと東工大との人材交流を積極的に行い、原子力機構の保有する照射済燃料の PIE データ等の貴重な資源の活用を促進する。</p>			

## 【使用主要施設】

- (1) 原子力機構 大洗研究開発センター 照射燃料試験施設
- (1-1) 情報収集および解析用 PC① DELL, LATITUDE E6500
- (1-2) 情報収集および解析用 PC② Panasonic, CF-W7WHAXS
- (2) 東京工業大学
- (2-1) クラウド型グリーンスーパーコンピュータ TSUBAME2.0
- (2-2) 解析用ワークステーション① Visual Technology, VT64-HPC WS 2100 Opteron
- (2-3) 解析用ワークステーション② RC Viento 200WD
- (2-4) 原子炉解析コード MCNP4C03, SLAROM, JOINT, CITATION, MVP
- (2-5) 断面積データ FSXLIB-J33, FSXJ32, JFS-3-J-3.2R
- (2-6) 燃焼計算コード ORIGEN2.2
- (2-7) 断面積共分散処理コード ERRORJ

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 23 年度は、次の内容を実施した。照射燃料・試料の調査においては、常陽および JMTR にて照射した燃料・試料の照射後試験結果を調査した。燃料内核種生成・消滅挙動予測においては、MVP コードを新規に導入し、非均質減速材の影響について、詳細に検討した。Pu の核拡散抵抗性評価においては、前述の計算により生成が予想される Pu の核拡散抵抗性評価を行った。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1) 照射燃料・試料の調査

公開文献（論文、JNC レポート等）を調査し、JAEA 大洗 AGS にてこれまでに実施した、高速実験炉「常陽」Mk-II 炉心、および、JMTR にて照射した燃料・試料の照射後試験（アクチニド元素分析）結果について、整理した。その結果、燃焼度 15.2～23 GWd/t の初期 Am3 % 含有 MOX 燃料、燃焼度 66.9 ～ 119 GWd/t の MOX 燃料、照射期間が 117～395 日 (EFPD: Effective Full Power Day) の U-238 サンプル、照射期間が 207～275 日 (EFPD) の Am-241,243 サンプル、および、照射期間が 161～528 日 (EFPD) の Np-237 サンプルについて、化学分析により得られた照射後試料中の Pu 同位体組成を得た。

これらの結果より、Np-237 サンプルより生成する Pu は Pu-238 同位体組成が 94 % 以上、Am-241 サンプルより生成する Pu は Pu-238 同位体組成が 80 % 以上であり、多様な照射条件においても、Np-237 および Am-241 が Pu-238 を生成することを実験的に確認した。一方、U-238 サンプルより生成する Pu は Pu-239 同位体組成が 95 % 以上あり、Pu-238 同位体組成は 0.1 % 以下であった。MOX 燃料においては、照射により Pu-239 同位体組成が減少し、Pu-240 同位体組成が増加することが実験的に確認され、他の Pu 同位体組成については照射による明確な増減は確認されなかった。今後、これらのデータを用いて、実際に照射により生成した Pu の核拡散抵抗性評価を行う。

## 2) 燃料内核種生成・消滅挙動予測

ミクロスケールでの元素・生成消滅挙動予測手法の検討に先立ち、本解析に使用予定の MVP コードを用いた解析を行い、これまで使用してきた CITATION コードによる解析結果と、減速材導入時の効果を比較し、MVP コードを用いることによる精度の向上について検討を行った。

## (i) PPP における非均質減速材の影響の拡散計算コード CITATION を用いた評価

高速増殖炉の径方向ブランケットにおいて、マイナーアクチニド(MA)を添加した UO<sub>2</sub> ブランケット燃料を装荷し、さらに MA の捕獲反応を促進させるために減速材を利用する場合に、減速材の装荷手法の違いによってどのような影響があるかを調べるために、2次元 R-Z モデルを用いた CITATION コードにより、大まかな傾向をつかむための解析を行った。炉心モデルには、公開されている資料を元に、FaCT プロジェクトにおいて検討されている大型 MOX 燃料高内部転換型炉心(JSFR)の仕様を用いた。減速材としては、ZrH<sub>1.65</sub>を用いた。減速材の装荷手

法は、ブランケット燃料ペレットに減速材を均質に添加した場合(均質減速材)、ブランケット燃料ピンと減速材ピンを別々に装荷する場合(非均質減速材)、の2つの手法を用いた。解析の結果、非均質減速材を導入する場合、ブランケット内での装荷位置が核変換効率(燃焼末期の $^{238}\text{Pu}$ の総原子数/初期装荷 $^{237}\text{Np}+^{241}\text{Am}$ )と定義)に大きな感度を持つことが分かった。まず径方向ブランケット内の炉心燃料に隣接する領域に装荷した場合、均質減速材を用いた場合より核変換効率が劣る結果となった。しかし、炉心燃料から5cm離れた領域に非均質減速材を装荷した場合、炉心から径方向ブランケットに向かった中性子は非均質減速材に衝突し、減速した中性子の方向ベクトルに係らずブランケット燃料内の $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ に捕獲が行われるため、均質減速材を用いた場合と比較して、核変換効率は約1.15倍に上昇する結果となった。

(ii)モンテカルロ計算コードMVPの3次元モデルの作成及び計算環境準備

非均質減速材の装荷配置による形状効果(自己遮蔽等)を正確に模擬し、低エネルギー中性子においても精度の高い解析を行うために、連続エネルギーモンテカルロコードMVPを用いるための計算環境の整備を行った。まず、JSFRの3次元全炉心モデルのインプットデータを作成した。このモデルでは、径方向ブランケット内は、燃料ピンレベルまでモデル化した。これにより、様々な非均質減速材配置をピンレベルで再現することが可能となった。その他の要素は集合体内は均質モデルとした。また、ヒストリー数を大きくしても燃焼計算を短時間で終えるために、東京工業大学のスーパーコンピューターTSUBAME2.0にMVPコードをインストールし、大規模並列計算を行えるように整備した。図1に、径方向ブランケット内の計算モデルを示した。まず、径方向ブランケット内ピン配列の第5列目に減速材ピンを装荷した場合の解析を行った。この時、径方向ブランケット内全体での平均値で均質減速材を用いた場合と比較して、多数の中性子が $^{238}\text{U}$ の共鳴領域を逃れ、低エネルギー中性子が増加して、 $^{237}\text{Np}$ 及び $^{241}\text{Am}$ の捕獲反応率が增大することを確認した。その結果、非均質減速材を用いた場合、均質減速材を用いた場合と比較して、MAの核変換効率は約1.19倍となった。一方、 $^{238}\text{U}$ の共鳴捕獲は抑制されるため、転換率(燃焼末期の $^{239}\text{Pu}$ の総原子数/初期装荷 $^{238}\text{U}$ )は約0.882倍と小さくなった。 $^{238}\text{Pu}$ 同位体割合も、非均質減速材を用いた場合、約1.24倍に増加した。次に、減速材ピン本数を固定して、装荷する列を変化させて解析した結果、第3列目~6列目に装荷する場合は、MAの核変換効率に大きな影響はなかった。しかし、第1及び2列目に装荷した時は、炉心側に反射する低エネルギー中性子が増加し、径方向ブランケット内の低エネルギー中性子が減少するため、核変換効率は小さくなることが分かった。第9列目以降に減速材ピンを装荷する時も、減速材ピンに入射する中性子が減少し、径方向ブランケット内の低エネルギー中性子が減少するため、核変換効率は小さくなった。表1に以上の解析結果をまとめ、減速材ピンの装荷列と核変換効率及び $^{238}\text{Pu}$ の同位体組成割合の関係を示した。

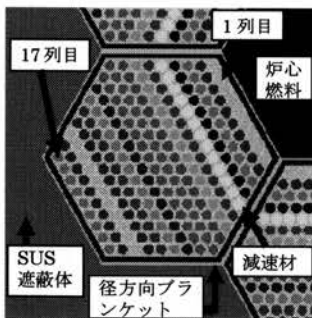


図1 ブランケット内ピン配列

表1 減速材ピン装荷列と核変換率及び $^{238}\text{Pu}$ 同位体組成割合の関係

減速材ピン装荷列	1	2	5	9	均質減速材
核変換効率	0.179	0.192	0.211	0.196	0.178
$^{238}\text{Pu}$ 同位体組成割合[%]	16.6	17.1	17.8	16.7	14.4



3) Pu の核拡散抵抗性評価

径方向ブランケット内ピン配列第 5 列目に非均質減速材を装荷した時に径方向ブランケット内で生成する Pu の核拡散抵抗性を、核物質固有特性に基づく *Attractiveness* 関数<sup>1</sup>を用いて評価した。この時、崩壊熱の観点から Pu の軍事転用が事実上不可能となる Kimura 提案 ( $^{238}\text{Pu} > 15\%$ 相当)<sup>2</sup>を満たしていることを確認した。一方、均質減速材を用いた場合は、Kimura 提案を満たさないことが分かった。1)で行った文献調査で得られた Pu 同位体組成での核拡散抵抗性評価は、今後実施予定である。

<sup>1</sup>M.Saito, "Development of Methodology for Plutonium Categorization-The Challenge of *Attractiveness*", *TRANSACTIONS*, 96, (2007)

<sup>2</sup>Y.Kimura, et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 48, (2011)

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

H24 年度以降の実施計画を以下に示す。

1) 照射燃料・試料の調査

平成 23 年度に調査した照射後試験データの基本的照射条件を調査する。また、必要に応じ、追加での照射後試験データの調査も実施する。

2) 燃料内核種生成・消滅挙動

平成 23 年度に検討した解析コードを使用して、U-MA 照射予測を実施する。具体的には、ブランケットへの減速材の導入方式をパラメータに取り、減速材をブランケット燃料内に均質分布させた場合、減速材ピン(水素化ジルコニウム、重水素化ジルコニウム等)を導入した場合、及び減速材ピンの配置位置、また、U の共鳴吸収を逃れ、より多くの中性子を MA に吸収させるためのターゲットの検討等を行う。

3) Pu の核拡散抵抗性評価

過去の PIE 解析結果に基づき、生成された Pu の核拡散抵抗性評価を実施する。そのほか、2) 燃料内核種生成・消滅挙動にて得られる U-MA 照射予測結果により予想される Pu についても、核拡散抵抗性評価を実施する。

【研究成果の公表】

<論文>

- 1) Hiroshi SAGARA, Shin-ichi KOYAMA, and Masaki SAITO, "Irradiation Analysis of U, Am Samples Irradiated in Experimental Fast Reactor "Joyo" for Protected Plutonium Production in Fast Breeder Reactor Blanket," *Progress in Nuclear Energy*, 53 (7), 952-957 (2011). (査読有)
- 2) Takashi OHNISHI, Shin-ichi KOYAMA, Tomooki SHIBA, Hiroshi SAGARA, and Masaki SAITO, "Protected Plutonium Production at Fast Breeder Reactor Blanket - Destructive Experiment of Uranium-238 Samples Irradiated in Experimental Fast Reactor JOYO -," *Progress in Nuclear Energy*, 57, 125-129 (2012). (査読有)

<国際会議>

- 1) Takashi OHNISHI, Shin-ichi KOYAMA, Tomooki SHIBA, Hiroshi SAGARA, and Masaki SAITO, "Protected Plutonium Production at Fast Breeder Reactor Blanket - Destructive Experiment of Uranium-238 Samples Irradiated in Experimental Fast Reactor JOYO -," *E-MRS ICAM IUMRS 2011 Spring Meeting, Symposium V*, Nice, France, May 9-13, 2011.

<国内会議>

- 1) 松本航治, 相楽洋, 韓治暎, 齊藤正樹, 大西貴士, "高速増殖炉ブランケットにおける高い核拡散抵抗性を有する Pu の生成に及ぼす減速材装荷手法の影響," 日本原子力学会 2012 年春の年会, 福井大学, 2012 年 3 月 19 日-21 日.

2.1.12 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	電磁波を用いた非接触探傷技術のナトリウム炉配管への適用に関する研究										
研究協力課題	イメージベース FIT を援用した電磁超音波法による配管の損傷同定 (A study on damage characterization using electromagnetic acoustic wave technique with image-base FIT)										
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大 学 側</td> <td colspan="3">愛媛大学大学院 理工学研究科 准教授 中畑 和之 岡山大学大学院 環境学研究科 准教授 木本 和志 東京工業大学大学院 情報理工学研究科 助教 斎藤 隆泰</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="3">次世代原子力システム研究開発部門 FBR 規格・基準ユニット 構造信頼性評価グループ 若井 隆純</td> </tr> </table>			大 学 側	愛媛大学大学院 理工学研究科 准教授 中畑 和之 岡山大学大学院 環境学研究科 准教授 木本 和志 東京工業大学大学院 情報理工学研究科 助教 斎藤 隆泰			機 構 側	次世代原子力システム研究開発部門 FBR 規格・基準ユニット 構造信頼性評価グループ 若井 隆純		
大 学 側	愛媛大学大学院 理工学研究科 准教授 中畑 和之 岡山大学大学院 環境学研究科 准教授 木本 和志 東京工業大学大学院 情報理工学研究科 助教 斎藤 隆泰										
機 構 側	次世代原子力システム研究開発部門 FBR 規格・基準ユニット 構造信頼性評価グループ 若井 隆純										
研究実施場所	愛媛大学大学院理工学研究科, 岡山大学大学院環境学研究科 大洗研究開発センター FBR サイクル国際研究開発センター										
通算研究期間 (予定)	平成 23 年 6 月 ~ 平成 26 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 3 月								
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究										
【研究目的】											
<p>波動伝搬の解析ツールである有限積分法 (Finite Integration Technique, 以下, FIT という。)を用いて, シミュレーションを援用した欠陥の位置・形状を同定する手法を提案する。ここでは, 非接触デバイスである電磁超音波センサを用いて配管内部に超音波を発生させる。この電磁超音波センサを用いて, 配管の特定の部位に超音波を集束させるように伝搬モードを選択し送信する。欠陥からのシグナルを時間反転して FIT に入力すること (Time Reversal) で, 損傷の検出および定量的評価をイメージベースに行うことを目的とする。</p>											
【研究内容 (概要)】											
<p>電磁超音波を用いて細長い配管の検査を行う場合に問題となるのは, 超音波が伝搬するとき配管がウエーブガイドとなることである。このため波動分散が生じ, 超音波はモード毎に異なる分散性をもって伝搬する。従って, 超音波の到達時間や振幅値から単純に損傷同定・評価することは困難となり, しかもレイトレース (波線追跡) も適用できないことが問題となる。</p> <p>大学側研究者らは, デジタル写真, CAD, X 線 CT 画像, 光計測による 3 次元表面形状データ等から被検体モデルを簡単に作成し, 超音波・電磁波などの波動伝搬シミュレーションを行うイメージベースツールを開発している。このツールの要素技術は有限積分法 (Finite Integration Technique: FIT) であり, 対象とする波動場を高速に計算することができる。本課題では, このイメージベース FIT を援用した損傷の位置・形状を同定する手法を提案する。配管内部へ非接触で超音波を送信させるために, 電磁超音波センサを用いる。この電磁超音波センサで得られたシグナルを用いて, 時間反転法 (Time Reversal) や開口合成法等で逆解析することによって, 損傷部の欠陥性状を評価する。</p>											
【使用主要施設】											
<p>愛媛大学大学院: 超音波電子スキャン装置, イメージベース FIT (大規模波動伝搬解析コード) 岡山大学大学院: 並列化 Fortran プログラム開発環境 (Intel および PGI コンパイラ) 原子力機構: 汎用非線形構造解析システム FINAS (非線形有限要素解析コード) 計算機 (上記コードをインストール済み)</p>											

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 23 年度は、下記について検討を行った。

(1) イメージベース FIT の構築

[a] イメージベース FIT のコーディング

[b] GPGPU の FIT への実装

【研究成果（当該年度）】

[a] イメージベース FIT のコーディング

ここでは、電磁現象によってローレンツ力を発生させ、このローレンツ力によって超音波が伝搬する物理連成問題を考える。電磁現象の解析には境界要素法を採用した。このローレンツ力を FIT の入力パラメータとして用い、超音波伝搬解析を行うことを考えた。また、CAD 図面や X 線 CT 像から配管の数値モデルを容易に作成できるように、FIT にはイメージベース処理を組み込んだ。常磁性体に対して EMAT を用いて超音波を発生させた場合の金属中の超音波の伝搬挙動(断面)を図 1 に示す。最初に縦波が発生し、続いて横波が発生しているのがわかる。EMAT によって超音波が伝搬する様子が定性的にモデル化できた。

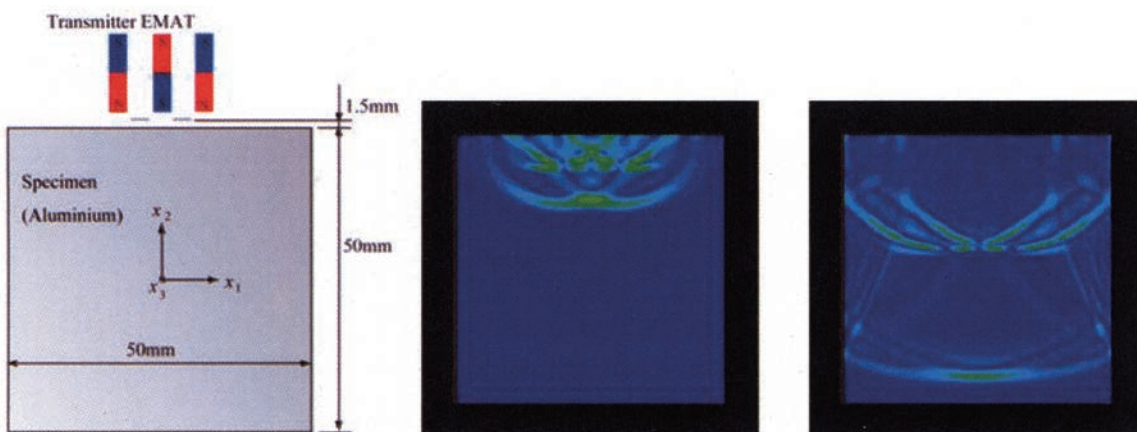


図 1: EMAT(3つの永久磁石とコイルから構成)から発生した超音波の可視化結果

次に、3次元 FIT による配管中の超音波伝搬解析の結果を図 2 に示す。実配管とはモデルの大きさが異なるが、配管内部を超音波が伝搬の様子が可視化できた。

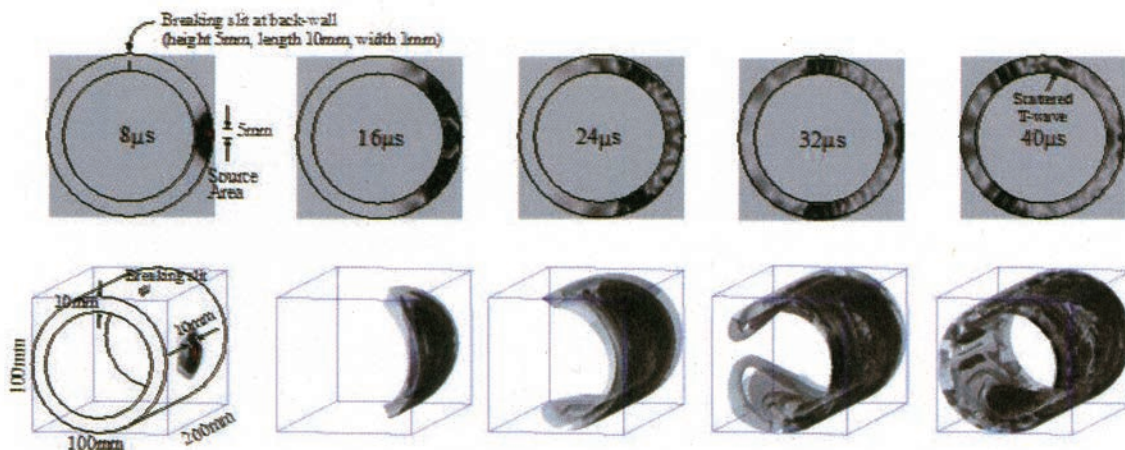


図 2: 配管中を伝搬する超音波の 3 次元可視化結果

[b] GPGPU の FIT への実装

シミュレーションを現場で積極的に使用するためには、スパコン等に頼らず PC レベルで実行できることが肝要である。本年度は、GPU による汎目的計算(GPGPU:General-purpose computing on graphics processing units)を用いて、FIT を高速化することを試みた。この結果、1CPU を用いる場合に比べて、GPU を 1 ユニット用いる方が単精度計算で約 42 倍の高速化が実現できた(図 3 参照)。今後は、GPU ユニットの多数連結し、マルチ GPU を用いて実配管サイズの問題に応用したいと考える。

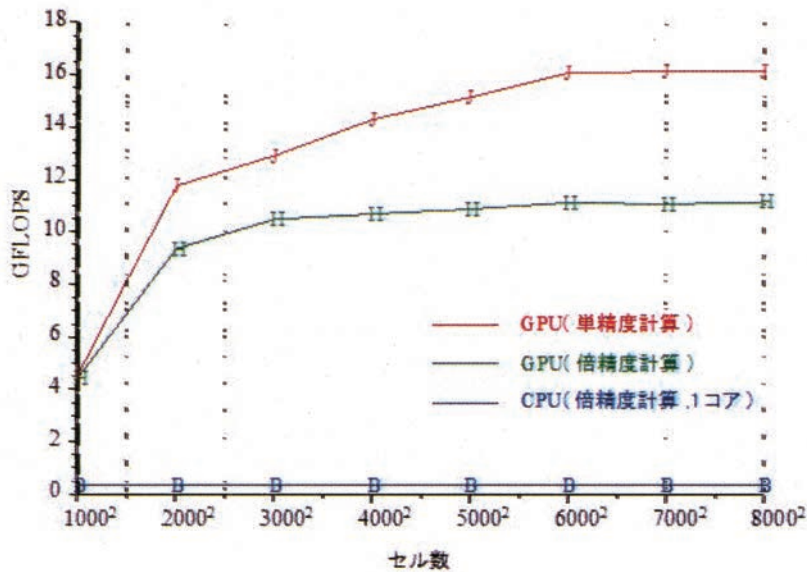


図 3: FIT セル数を増やした場合の浮動小数点演算(FLOPS)の変化。単精度および倍精度 GPU 計算と CPU 計算を比較したもの。GPU は NVIDIA 社 Tesla2075 を使用。

【今後の予定 (翌年度以降の概要)】

平成 24 年度は、下記(2)と(3)について検討を行う予定である。

(2)配管用アレイセンサの設計

- [a] 配管用アレイセンサの設計と試作
- [b] センサ波形の検証

(3)Time Reversal による損傷位置同定

- [a] イメージベース FIT の実配管への適用性の検討
- [b] Time Reversal によるきずの映像化シミュレーション

【研究成果の公表】

<論文>

- 1) M. Nurmalia, N. Nakamura, H. Ogi, M. Hirao and K. Nakahata, Mode conversion behavior of SH guided in a tapered plate, NDT & International, 45 (1), pp. 156-161. 査読有

<国際会議>

- 1) K.Nakahata, S. Ichikawa, T. Saitoh and S. Hirose, Acceleration of the 3D image-based FIT with an explicit parallelization approach, Review of Quantitative Nondestructive Evaluation, Vol.31, 2012, in press.
- 2) K. Nakahata and K. Kimoto, A flaw reconstruction method in heterogeneous media with image-based FIT and time reversal approach, Proceedings of International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011, OS02F026, 2011.

<国内会議>

- 1) 中畑和之, 木本和志, 'イメージベースシミュレーションを援用した時間反転法による固体内欠陥の映像化の試み, 平成 23 年度第 1 回アコースティックイメージング研究会, WEB ライブラリ公開 <http://www.ai-asj.org>
- 2) 中畑和之, 高田恭兵, 高田 一, 投影光パターンから再構成した 3 次元数値モデルを用いた超音波伝搬解析, 計算工学講演会論文集, 第 16 巻, C-9-3, 2011.
- 3) 仁科直也, 木本和志, ガイド波を使った表面き裂の画像化に関する数値解析的研究, 第 63 回土木学会中国支部 研究発表会, 講演概要集(CD-ROM)I-13, 2011.
- 4) 斎藤隆泰, 中畑和之, 大月誠, 木本和志, 廣瀬壮一, EFIT・BEM ハイブリッド解法による電磁超音波のシミュレーション, 第 19 回超音波による非破壊評価シンポジウム講演論文集, pp.115-118, 2012.
- 5) 田中貴之, 中畑和之, GPU 計算によるリアルタイム波動伝搬シミュレーション, 第 19 回超音波による非破壊評価シンポジウム講演論文集, pp.119-120,2012.

This is a blank page.

## 2.2 核燃料サイクル関係

This is a blank page.



2.2.1 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	塩化物溶融塩を用いた乾式再処理プロセスの改良に関する研究										
研究協力課題	塩化物溶融塩中でのアクチニドオキシオンの還元反応に関する基礎研究 (Fundamental study on reductive reaction of actinide oxo ion in molten chloride)										
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大 学 側</td> <td colspan="3">京都大学 原子炉実験所 量子リサイクル工学研究分野 教授 山名 元, 准教授 藤井 俊行, 助教 上原 章寛 京都大学大学院 工学研究科 原子核工学専攻 博士課程 3 年 深澤 一仁, 修士課程 2 年 宇多 健詞</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="3">東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 サイクル工学試験部 試験運転第 3 課 (現: 再処理技術開発センター ガラス固化技術開発部) 研究主幹 永井 崇之</td> </tr> </table>			大 学 側	京都大学 原子炉実験所 量子リサイクル工学研究分野 教授 山名 元, 准教授 藤井 俊行, 助教 上原 章寛 京都大学大学院 工学研究科 原子核工学専攻 博士課程 3 年 深澤 一仁, 修士課程 2 年 宇多 健詞			機 構 側	東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 サイクル工学試験部 試験運転第 3 課 (現: 再処理技術開発センター ガラス固化技術開発部) 研究主幹 永井 崇之		
大 学 側	京都大学 原子炉実験所 量子リサイクル工学研究分野 教授 山名 元, 准教授 藤井 俊行, 助教 上原 章寛 京都大学大学院 工学研究科 原子核工学専攻 博士課程 3 年 深澤 一仁, 修士課程 2 年 宇多 健詞										
機 構 側	東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 サイクル工学試験部 試験運転第 3 課 (現: 再処理技術開発センター ガラス固化技術開発部) 研究主幹 永井 崇之										
研究実施場所	京都大学 原子炉実験所 ホットラボラトリ 東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 第二応用試験棟, 電気化学試験室										
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 5 月 ~ 平成 24 年 2 月								
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究										
【研究目的】											
<p>軽水炉から高速炉へ展開するには、高速炉燃料に酸化物を用いることが現実的であるが、酸化物燃料を現行の金属電解法プロセスで処理した場合、溶媒塩である LiCl-KCl 共晶塩は、塩化ウラニル (UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) の溶解度は低く、アクチニドオキシオンの処理に適さないことが分かっている。</p> <p>そこで、酸化物燃料を対象とした簡素化された乾式再処理プロセスの構築を目指し、UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の溶解度が高く、ウラニルイオン (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) が安定して溶存する簡素化プロセスの候補溶融塩を選定すること、また溶融塩中において UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>が低原子価イオン (U<sup>3+</sup>等) に還元する反応過程を評価することを目的に実施する。さらに、湿式プロセスでは極めて難しい Am/Cm 分離法の確立を目指し、溶融塩プロセスにおける Am/Cm 分離法の可能性を明らかにすることを目的に実施する。</p>											
【研究内容 (概要)】											
<p>本研究では、酸化物燃料を対象とした簡素化された乾式再処理プロセスの構築を目指し、酸化物を直接還元せずに溶存するオキシオンを還元し、溶融塩組成を変えずに連続して金属精製へ繋げる簡素化プロセスの可能性を検討する。</p> <p>実施内容として、①簡素化プロセスの候補溶融塩を選定するため、UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の溶解度が高く、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>が安定して溶存する溶融塩の組成を調査する。②アクチニドオキシオン (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) が低原子価イオン (U<sup>3+</sup>, Pu<sup>3+</sup>) に還元する反応過程を評価するため、①で選定した数種の溶融塩中に UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>を溶存させ、還元剤の利用等により U<sup>4+</sup>, U<sup>3+</sup>に還元する反応過程の条件や反応機構を分光学的・電気化学的に比較評価する。③UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>から U<sup>4+</sup>, U<sup>3+</sup>への還元が効率的な溶融塩中に PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>を溶存させ、②と同じ条件で Pu<sup>4+</sup>, Pu<sup>3+</sup>に還元する反応過程を分光学的・電気化学的に調査する。④アクチニドオキシオンから低原子価イオンへの適切な還元方法及び条件を選定し、想定できる簡素化プロセスを検討する。さらに、⑤上記の結果を参考に、溶融塩中に Am 酸化物を溶解させた後、還元操作等を経て Am イオンを 2 価に還元し、2 価の不均化反応を利用して、Am イオンを Cm 及び他のランタニドから分離する方法の開発を検討する。</p>											

## 【使用主要施設】

京都大学：原子炉実験所 ホットラボラトリ

電気炉付アルゴン雰囲気グローブボックス (Cold 試料用、U 試料用、 $\alpha$  核種試料用)、  
紫外可視近赤外吸光分光光度計、塩素/酸素ガス供給システム、電気化学測定装置、  
顕微レーザーラマン分光光度計、粉末 X 線回折装置、ICP-AES 分析装置、等

原子力機構：核燃料サイクル工学研究所 第二応用試験棟、電気化学試験室

電気炉付アルゴン雰囲気グローブボックス (Cold 試料用)、  
電気化学測定装置、紫外可視吸光分光光度計、等

## 【進捗状況 (当該年度までの概要)】

本研究は、実施内容を「①簡素化プロセスの候補溶融塩の選定」、「②溶融塩中における  $\text{UO}_2^{2+}$  から  $\text{U}^{3+}$  への還元反応の調査」、「③溶融塩中における  $\text{PuO}_2^{2+}$  から  $\text{Pu}^{3+}$  への還元反応の調査」、「④適切な還元方法の選定及び簡素化プロセスの検討」、「⑤溶融塩中に溶存する Am イオンの分離手法の検討」の 5 項目に分けて平成 21 年度に開始し、平成 23 年度に終了した。

<平成 21 年度の実施概要> 平成 21 年度は①の実験、②の準備及び⑤の予備検討を実施した。

## ①簡素化プロセスの候補溶融塩の選定

塩組成を変えて  $\text{UO}_2$  を塩素化溶解し、 $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  飽和溶解度を調査した。また、吸光分光特性や酸化還元特性から、塩組成による  $\text{UO}_2^{2+}$  の熱力学的特性を比較し、候補塩を数種選定した。

②溶融塩中における  $\text{UO}_2^{2+}$  から  $\text{U}^{3+}$  への還元反応の調査

①で選定した塩や  $\text{LiCl-KCl}$  共晶塩を用いて  $\text{UO}_2^{2+}$  を  $\text{U}^{4+}$ 、 $\text{U}^{3+}$  へ還元する予備実験を行った。

## ⑤溶融塩中に溶存する Am イオンの分離手法の検討

$\text{Nd}^{3+}$  は  $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$  反応で還元した  $\text{Nd}^{2+}$  が不均化し、 $\text{Am}^{3+}$  も  $\text{Am}^{3+}/\text{Am}^{2+}$  反応で還元した  $\text{Am}^{2+}$  も不均化が予想でき、予備検討として塩組成を変えて  $\text{NdCl}_3$  の電気化学測定を行った。

<平成 22 年度の実施概要> 平成 22 年度は①の確認、②と③の実験、⑤の準備を実施した。

## ①簡素化プロセスの候補溶融塩の選定 (追加確認)

外部専門家の意見を参考に  $\text{U}^{3+}$  の熱力学的特性を評価し、候補塩組成の選定に反映した。

②溶融塩中における  $\text{UO}_2^{2+}$  から  $\text{U}^{3+}$  への還元反応の調査

①で選定した塩中に  $\text{UO}_2^{2+}$  を溶存させ、還元剤等の供給により  $\text{U}^{4+}$  へ還元する反応を吸光分光測定等により評価し、有効な還元剤として  $\text{W}$  及び  $\text{Cl}_2$  を選択した。①の結果も踏まえて、候補塩として  $\text{LiCl-RbCl}$  共晶塩を選定した。

③溶融塩中における  $\text{PuO}_2^{2+}$  から  $\text{Pu}^{3+}$  への還元反応の調査

$\text{Pu}$  測定の準備として、GB内の器材整理、過去の  $\text{Pu}$  含有塩からの  $\text{Pu}$  回収を行った。回収した  $\text{Pu}$  や  $\text{PuO}_2$  を②で選定した  $\text{LiCl-RbCl}$  共晶塩へ溶存させ、吸光分光測定に着手した。

## ⑤溶融塩中に溶存する Am イオンの分離手法の検討

平成 23 年度の Am 測定の準備として、Am 測定で用いる Am 量が少ないことから、少量の溶融塩でも電気化学測定が可能な小型測定セルの構造を検討し、試作した。

<平成 23 年度の実施概要> 平成 23 年度は③の実験、④の検討、⑤の Am 実験を実施した。

③溶融塩中における  $\text{PuO}_2^{2+}$  から  $\text{Pu}^{3+}$  への還元反応の調査

平成 22 年度に測定した  $\text{Pu}$  含有  $\text{LiCl-RbCl}$  共晶塩の吸収スペクトルを解析するとともに、②で選択した  $\text{W}$  及び  $\text{Cl}_2$  を還元剤に用いた  $\text{Pu}$  イオンの還元反応を評価した。

## ④適切な還元方法の選定及び簡素化プロセスの検討

現行の溶融塩電解法プロセスをベースに、文献情報及び①～③の成果を踏まえて、実現可能な簡素化プロセスを検討した。

## ⑤溶融塩中に溶存する Am イオンの分離手法の検討

平成 22 年度で試作した小型測定セルを用いて  $\text{Nd}$  実験による測定性を確認した上で、Am 含有  $\text{LiCl-RbCl}$  共晶塩を調製し、Am の電気化学測定を行った。

## 【研究成果（当該年度）】

平成 23 年度は、「③熔融塩中における  $\text{PuO}_2^{2+}$  から  $\text{Pu}^{3+}$  への還元反応の調査」を継続し、①～③の成果を踏まえて「④適切な還元方法の選定及び簡素化プロセスの検討」を実施するとともに、「⑤熔融塩中に溶存する Am イオンの分離手法の検討」として Am 実験を実施し、以下に示す研究成果が得られた。

③熔融塩中における  $\text{PuO}_2^{2+}$  から  $\text{Pu}^{3+}$  への還元反応の調査

②で選定した  $\text{LiCl}\cdot\text{RbCl}$  共晶塩へ  $\text{Pu}$  を溶存させて測定した吸収スペクトルを解析すると、回収した試料中の  $\text{Pu}$  イオンは  $\text{Pu}^{4+}$  と  $\text{PuO}_2^{2+}$  が共存し、 $\text{Cl}_2$  ガスを供給すると  $\text{Pu}$  イオンが全て  $\text{Pu}^{4+}$  に還元され、また  $\text{Cl}_2$  ガス流量と  $\text{O}_2$  ガス流量を制御することで  $\text{Pu}^{4+}$  が  $\text{PuO}_2^{2+}$  に酸化できることが分かった。この結果は、 $\text{PuO}_2$  を  $\text{LiCl}\cdot\text{RbCl}$  共晶塩中へ塩素化溶解すると  $\text{Pu}^{4+}$  として溶存し、 $\text{NaCl}\cdot\text{CsCl}$  共晶塩を用いる酸化物電解法プロセスと同様に、 $\text{LiCl}\cdot\text{RbCl}$  共晶塩中に溶存する  $\text{Pu}$  イオンを  $\text{PuO}_2$  の形態で回収できることを示す。

本年度の追加実験では、②で選択した W 網を還元剤として塩中に浸漬し、塩素化溶解後に溶存する  $\text{Pu}^{4+}$  の原子価状態を吸光分光測定で観察した。その結果、W 網を塩中に浸漬すると、 $\text{Pu}^{4+}$  の吸収ピークが低下し、 $\text{Pu}^{3+}$  の吸収ピークが出現し、W により  $\text{Pu}^{4+}$  から  $\text{Pu}^{3+}$  へ還元されることが分かった。還元剤である W は、酸化して塩中に  $\text{WCl}_x$  ( $X=2-6$ ) の化学形態で溶存すると想定されるが、 $\text{WCl}_x$  を溶存させた塩へ Ar 等のガスを掃気すると、塩中の  $\text{WCl}_x$  が揮発する事象を確認しており、溶存した  $\text{WCl}_x$  の分離は可能である。

## ④適切な還元方法の選定及び簡素化プロセスの検討

酸化物燃料を処理する場合、金属電解法プロセスでは酸化物燃料を金属形態へ還元する必要がある、この還元には長時間を要することから酸化物電解法プロセスを参考にすることが現実的である。このことから、文献情報及び①～③の成果を踏まえて、実現可能な簡素化プロセスを検討した結果、以下のプロセスが想定できる。

プロセス塩組成として融点が高い  $\text{LiCl}\cdot\text{RbCl}$  共晶塩を採用し、プロセス操業温度を  $400^\circ\text{C}$  とする。簡素化プロセスの最初の工程は、酸化物電解法と同様、 $\text{LiCl}\cdot\text{RbCl}$  共晶塩中へ使用済酸化物燃料を塩素化溶解して、 $\text{UO}_2^{2+}$  と  $\text{Pu}^{4+}$  の化学形態で溶存させる。次に、W 材料を塩中に浸漬して、 $\text{Cl}_2$  ガスを供給することで  $\text{UO}_2^{2+}$  は  $\text{U}^{4+}$  まで還元する。ここで、塩中の U,  $\text{Pu}$  イオンはオキソイオンでなく低原子価イオンであり、金属電解法の電解精製と同様に  $\text{U}^{4+}$  は U 金属、 $\text{Pu}^{4+}$  は  $\text{U}^{4+}$  とともに U-Pu 合金として電解回収できる。

なお、実プロセスで想定される核物質濃度で、②で選定した W と  $\text{Cl}_2$  による還元手法が成立することを確認するため、塩中の  $\text{UO}_2^{2+}$  濃度が 10wt% の条件で  $\text{UO}_2^{2+}$  から  $\text{U}^{4+}$  への還元実験を行い、還元反応が順調に進行することを確認した。

## ⑤熔融塩中に溶存する Am イオンの分離手法の検討

熔融塩プロセスによる Am 分離手法の検討は、Am を用いた実験が Am 使用量の制限により熔融塩の液量を 0.5cc 程度で行う必要があった。このため、平成 22 年度に検討及び試作した小型測定セルを用いて、Nd 実験による測定性を確認した。小型測定セルは、内径 3mm の Pyrex 管に試料塩を入れ、Pyrex 管内に絶縁管を通したタングステン作用極と対極を挿入し、この Pyrex 管を  $\text{AgCl}$  参照塩が入った内径 13mm の石英管に浸漬し、試料塩を入れた Pyrex 管の外側に参照極がセットされる構造となる。Nd 実験では、想定 Am 濃度と熔融塩量の条件で Nd イオンの酸化還元反応を測定できることが確認できた。

次に、Am 試料の調製として、 $\text{Am}_2\text{O}_3$  粉末を SUS 容器のまま硝酸溶液に浸漬して  $\text{Am}_2\text{O}_3$  を溶解し、Am 含有溶液を石英管に入れて乾固化した後、 $\text{LiCl}\cdot\text{RbCl}$  共晶塩をこの石英管に装荷して塩素化溶解により Am を塩中に溶存させ、ペレット状の Am 含有試料に加工した。

ペレット状の Am 試料を小型測定セルに入れ、電極類を差し込んで電気化学測定を行った結果、Am 以外の溶存イオンの析出挙動が観察されたため、電解操作により不純物を析出除去し、DPV より Am イオンの還元反応を測定した。DPV の結果、 $-2.9\text{V}$  付近に  $\text{Am}^{2+}/\text{Am}$  対の還元ピーク電流を観察することができたものの、 $\text{Am}^{2+}$  の不均化反応は確認できなかった。

## 【成果の反映状況】

本研究による成果を簡潔にまとめると、

- $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  溶解度が高く融点が高い  $\text{LiCl-RbCl}$  共晶塩を採用し、 $\text{W}$  浸漬により  $\text{UO}_2^{2+}$  が  $\text{UO}_2^+$  へ、 $\text{Pu}^{4+}$  が  $\text{Pu}^{3+}$  へ還元すること、さらに  $\text{Cl}_2$  供給により、 $\text{UO}_2^+$  を  $\text{U}^{4+}$  へ還元することを確認した。
- 還元剤  $\text{W}$  からの生成物は  $\text{WOCl}_4$  であり、塩中から揮発することを確認した。
- 微量な溶融塩量 ( $<1\text{ml}$ ) での電気化学測定を実現した。
- $\text{Am}^{2+}$  不均化反応の確認に至らなかったが、予備検討の  $\text{Nd}$  実験で多くの知見を得た。となる。

本研究の成果の具体的な反映先や今後の展開は厳しい状況にあるが、金属電解法プロセスで発生する酸化物デブリのリワーク技術への反映が検討されており、原発事故の破損燃料処理技術への適用が期待されている。また、塩化物溶融塩中の  $\text{Nd}$  の熱力学的特性に関する知見は、学術的に興味深い結果であり、溶融塩を用いた元素分離プロセス研究の貴重なデータとして評価されている。

## 【研究成果の公表】

## &lt;論文&gt;

- 1) H. Yamana, A. Uehara, T. Nagai, K. Fukasawa, G. Okude, T. Fujii, "Am/Cm separation in molten chloride melt utilizing the divalency of Am," *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **9** (2010) 012069. (査読有)
- 2) T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, N. Sato, H. Yamana, "Electronic absorption spectra of  $\text{U}^{3+}$  and  $\text{U}^{4+}$  in molten  $\text{LiCl-RbCl}$  eutectic," *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **9** (2010) 012050. (査読有)
- 3) K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, "Electrochemical and spectrophotometric study on neodymium ions in molten alkali chloride mixtures," *J. Alloys and Compds.*, **509** (2011) 5112-5118. (査読有)
- 4) A. Uehara, K. Fukasawa, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, "Separation of  $\text{Nd}$  metal by using disproportionation reaction of  $\text{Nd(II)}$  in molten chlorides," *J. Nucl. Mater.*, **414** (2011) 336-339. (査読有)
- 5) T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, N. Sato, H. Yamana "Electrochemical behavior and electronic absorption spectra of uranium trivalent ions in molten  $\text{LiCl-CsCl}$  mixtures," *J. Nucl. Mater.*, **414** (2011) 226-231. (査読有)
- 6) K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, "Electrochemical and spectrophotometric study on trivalent neodymium ion in molten binary mixtures of  $\text{LiCl}$  and alkali earth chlorides," *J. Nucl. Mater.*, **414** (2011) 265-269. (査読有)
- 7) K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, N. Sato, T. Fujii, H. Yamana, "Thermodynamic Properties of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Molten Mixtures of  $\text{LiCl}$  and  $\text{KCl}$ ," *J. Nucl. Mater.*, **424**, (2012) 17-22. (査読有)

## &lt;国内会議&gt;

- 1) 深澤一仁, 永井崇之, 他, 日本原子力学会「2009年秋の大会」, K43 (2009).
- 2) 深澤一仁, 上原章寛, 他, 第41回溶融塩化学討論会, 2B05 (2009).
- 3) 上原章寛, 藤井俊行, 他, 日本原子力学会「2010年春の年会」, J10 (2010).
- 4) 深澤一仁, 永井崇之, 他, 日本原子力学会「2010年春の年会」, J11 (2010).
- 5) 深澤一仁, 上原章寛, 他, 第42回溶融塩化学討論会, 1B04 (2010).
- 6) 永井崇之, 上原章寛, 他, 日本原子力学会「2010年秋の大会」, A44 (2010).
- 7) 深澤一仁, 永井崇之, 他, 日本原子力学会「2010年秋の大会」, A45 (2010).
- 8) 深澤一仁, 上原章寛, 他, 日本原子力学会「2011年春の年会」, D50 (2011).
- 9) 上原章寛, 藤井俊行, 他, 日本原子力学会「2011年春の年会」, D51 (2011).
- 10) 深澤一仁, 永井崇之, 他, 日本原子力学会「2011年秋の大会」, C50 (2011).
- 11) 上原章寛, 藤井俊行, 他, 日本原子力学会「2012年春の年会」, H54 (2012).
- 12) 深澤一仁, 上原章寛, 他, 日本原子力学会「2012年春の年会」, H55 (2012).
- 13) 宇多健詞, 深澤一仁, 他, 日本原子力学会「2012年春の年会」, J07 (2012).

(次頁に続く)

## 【研究成果の公表】（前頁の続き）

## &lt;国際会議&gt;

- 1) K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, "Thermochemical Properties of Lanthanide Ions in Molten Chlorides," *Proceedings of Zero-Carbon Energy Kyoto 2010*.
- 2) T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, N. Sato, H. Yamana, "Electrochemical Behavior and Electronic Absorption Spectra of Uranium Ions in Molten LiCl-CsCl Mixtures," *Proceedings of NuMat 2010*.
- 3) K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, "Electrochemical and Spectrophotometrical Study of Neodymium Trivalent Ion in Molten Binary Mixtures of LiCl and Alkali Earth Chlorides," *Proceedings of NuMat 2010*.
- 4) A. Uehara, K. Fukasawa, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, "Nd Separation by Using NdCl<sub>2</sub> Reduced from NdCl<sub>3</sub> in Molten Chlorides," *Proceedings of NuMat 2010*.
- 5) A. Uehara, O. Shirai, T. Fujii, T. Nagai, N. Sato, H. Yamana, "Formation of Uranium Fluoride Complex by Addition of Fluoride Ion to Molten NaCl-CsCl Eutectic," *MS 9*, 2011, Norway.
- 6) T. Fujii, A. Uehara, K. Fukasawa, T. Uda, T. Nagai, N. Sato, H. Yamana, "Thermodynamic Properties of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Alkali Chloride and Alkaline Earth Chloride Mixtures," *Inter. Symp. on molten salts and ionic liquids*, 2011, Mexico.
- 7) H. Yamana, K. Fukasawa, T. Fujii, T. Nagai, A. Uehara, "On the Utilization of the Divalency of Actinides and Lanthanides for their Effective Separation," *Global 2011*.

## &lt;特許&gt;

- 1) 永井崇之, 山名元, 藤井俊行, 上原章寛, 「熔融塩中の酸塩化物及び酸化物並びにこれら化合物イオンの塩化処理方法」, 特願 2011-35573 (2011/02/22 出願).

2.2.2 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	電磁波加熱下の気液混相過渡現象に関する基礎研究		
研究協力課題	電磁波加熱による過渡沸騰挙動に関する研究 (Study on transient boiling behavior by microwave heating)		
研究者所属、氏名			
大学側	筑波大学大学院システム情報工学研究科 教授 阿部 豊, 講師 金子 暁子, 博士前期課程 2 年 鈴木 翔太		
機構側	次世代原子力システム研究開発部門 次世代燃料製造技術開発ユニット 燃料製造技術評価グループ グループリーダー 鈴木 政浩 サブグループリーダー 石井 克典, 藤井 寛一 (客員研究員), 瀬川 智臣 再処理技術開発センター 処理部 転換技術課 課長代理 栗田 勉, 主査 加藤 良幸		
研究実施場所	筑波大学 第三エリア H 棟 3H106 東海事業所 核燃料サイクル工学研究所 プルトニウムセンター第三開発室		
通算研究期間	平成 21 年 9 月 ~ 平成 24 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>核燃料サイクルの脱硝転換工程では、使用済燃料の再処理溶液（硝酸プルトニウム溶液および硝酸ウラニル溶液の混合溶液）から MOX(UO<sub>2</sub>+PuO<sub>2</sub>)原料粉末を製造している。混合溶液の脱硝には、マイクロ波加熱法（電磁波）を利用することで二次廃棄物の発生を極力抑え、短時間で脱硝処理が完了し、導波管による遠隔操作が可能（マイクロ波発信源を G.BOX 外に設置可能）などのメリットがある。また、マイクロ波加熱の原理上、粉末結晶が細かく、比表面積が高いなどの特徴を有する粉末が得られることから、高密度のペレット製造に有利である。</p> <p>マイクロ波加熱の脱硝には沸騰挙動（水や硝酸分の蒸発）が伴い、脱硝容器の形状（円筒、浅皿）や照射条件ならびに硝酸溶液の濃度などによりその沸騰挙動が異なることから、安全側に装置設計や照射条件が設定されている。</p> <p>特に円筒容器の場合にはマイクロ波照射による突沸および噴き零れ事象が激しく生じることが確認されており、脱硝装置（容器形状、オープン内構造など）の設計においては、それらの問題について留意する必要がある。浅皿容器においても単位バッチあたりの処理量向上や処理時間の短縮を行うには、沸騰挙動を安全にかつ適切に抑えつつ、条件の設定を実施することが必要となる。</p> <p>今後、将来に向けた量産規模設備を設計検討する際に、脱硝設備構造の最適化やマイクロ波照射の効率化を行う必要がある。そのため、マイクロ波（電磁波）加熱に伴う沸騰挙動を十分に把握するための研究を実施する。</p>			
【研究内容（概要）】			
<p>将来の実用化を目指した簡素化ペレット法燃料製造に関する研究開発において、マイクロ波加熱脱硝時の沸騰挙動ならびに気液混相状態での過渡現象を解明し、効率的な脱硝条件を把握することは、大容量バッチ処理によるスケールアップを実現する上で必要不可欠である。再処理溶液から MOX 粉末を生成する脱硝転換工程ではマイクロ波加熱によって溶液中の水分および硝酸分を除去し、脱硝粉末を生成する。このマイクロ波加熱による硝酸溶液の蒸発法は、JAEA 独自の脱硝技術として長らく研究開発を続けて来た経緯があるが、大規模量産化に際して早急に解決すべき課題がなお残されている。従来の浅皿容器では穏やかな蒸発が安定に維持出来る事が経験的に確認出来ている。</p>			

## 【研究内容（概要）】

一方、近年提案された円筒容器では、直径と高さを大きくすれば大容量処理に向くものと考えられていたが、高さが増すほど、液面から激しい噴き上げ現象が生じる事が実験的に繰り返し認められており、容器先端から吹き零れる欠点を有することが示されている。穏やかな蒸発が安定に維持出来ることが、経験的に確認出来ている従来の浅皿容器の長所を持続しながら、スケールアップによって大容量化が果たせるかについては、マイクロ波加熱時に伴う沸騰挙動並びにその後の気液混相状態での過渡現象を解明した上で、その機構に学理的証明を与えることによって大容量バッチ処理実現の根拠を明確に示す事が望まれている。

本研究では、円筒容器であっても突沸や吹き零れが生じず、効率の観点から脱硝条件を最適化するための諸要件を明らかにすることを目的とする。そのために、本研究では水を対象として、マイクロ波加熱時に生じる沸騰挙動を詳細に観察し、加熱・沸騰・吹き上げの際の流動状況を独自のPIV可視化手法で映像化し詳細可視化観測並びに定量評価を行うことによって、その物理的メカニズムを解明する。研究の実施に当たっては、脱硝容器の形状や寸法並びに材質が沸騰現象に及ぼす影響を定量的に評価することによって、容器形状の違いによる影響評価や最適化を実施する。その上で、浅皿容器と円筒容器の特質を学理的に示すことによって、将来の大規模・量産脱硝作業実現に不可欠の先行的知見を提供する。

## 【使用主要施設】

筑波大学：

- 高速カメラ（㈱フォトロン製 FASTCAM-MAX）  
フルフレーム：1024×1024 pixel、撮影速度：2000 fps、最大撮影速度：120000 fps
- 高速カメラ（Vision Research 製 PhantomV12）  
フルフレーム：1,280×800 pixel、撮影速度：6,200 fps、最大撮影速度 1,000,000 fps
- レーザー照明（㈱Laser Quantum 製 mpc6000）  
波長（ $\lambda=532\mu\text{m}$ ）、YAG レーザー、出力：1.5W
- 照明装置（㈱フォトロン製 HVC-SL）、（㈱住田光学ガラス製 LS-M210）
- 放射温度計（ジャパンセンサー(株)製 TM H91-L500N15S10A）
- サーモグラフィ（FLIR 製 FLIR E60）

原子力機構：

- マイクロ波発生装置（㈱アミル製 AMIL-HTMW700-SFSP-ST）  
高周波出力：700 W、外形寸法：幅 456×奥行 300×高さ 276（mm）、ノズル内径： $\phi 16.1$  mm
- 沸騰挙動評価用マイクロ波モード制御方式加熱実験装置（㈱アミル製 AMIL-ISDL1500C1）  
高周波出力：0-1500 W
- 光ファイバー温度計（安立計器(株)製 FL-2000）

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

電磁波加熱器による加熱で液体を沸騰させ、その際の流動挙動の可視化観測を行った。従来の市販用電子レンジを改良した装置に加え、供給電力の調整や更なる計測を可能にするための専用の高周波誘導加熱装置を設計・製作するとともに、マイクロ波加熱試験および沸騰挙動の計測実験を実施した。2つの実験装置を用い、容器特性、溶液特性、加熱方法について検討を行い、突沸に至るメカニズムの想定を行った。以下にその内容を示す。

## ■容器特性

容器特性としては、ガラス製の容器を用いて実験を開始し、容器形状並びに容器寸法をパラメータとし、沸騰挙動に対する影響を評価した。容器直径や液位による突沸の有無や液面温度の違いを比較した。

## ■溶液特性

溶液特性としては、食塩水、エタノールを用いて、表面張力や誘電特性が沸騰挙動に及ぼす影響を検討した。また、不純物として微粒子混入時の沸騰挙動に対する影響を評価した。

## ■加熱方法

加熱方法としては、供給電力をパラメータとして沸騰挙動に対する影響を評価した。また、専用の装置に円偏波導波管を組み込み、入力偏波の比較を行った。

【研究成果（当該年度）】

平成 23 年度においては、以下の項目について研究を実施した。

- (1) マイクロ波加熱試験実施及び沸騰挙動の計測
- (2) 容器形状ならびに容器寸法の影響評価
- (3) 溶液特性の比較実験
- (4) 評価・解析
- (5) 量産規模への適用検討

以降上記の実施項目に従って得られた成果を報告する。

(1) マイクロ波加熱試験実施及び沸騰挙動の計測

(1.1) 沸騰挙動可視化観測及び沸騰挙動の把握

実機は、密閉容器内に置かれた薄皿あるいは円筒容器に入っている混合溶液がマイクロ波発生器からのマイクロ波によって加熱される。本研究においては、その状態を模擬した上で、高さのある容器の実験にも適するように、マイクロ波オーブンを縦長の特殊型に改良し、可視化を可能にするための多数のノズルの取り付けと導波管の位置の整合を測ることとした。試験装置の設計製作に当っては、市販の電子レンジによる予備実験の知見をベースに設計を実施し、図 1.1 に示すような実験装置を製作した。以降これを市販装置とする。図 1.1 に示す市販装置の概要図では、容器下部から電磁波が照射され、容器内の液体を加熱できる構造になっている。電磁波の出力は 700 W、周波数は 2450 MHz である。実験装置内に液体を満たした容器を設置する。試験流体は蒸留水を用いた。容器形状や寸法が沸騰や流動挙動に及ぼす影響を比較評価するために、直径が 60、80、100 mm の異なる容器を用いた実験を行った。容器内の沸騰や流動挙動は、実験装置前面の金属メッシュ入りガラスを通して、高速ビデオカメラを用いた可視化観測を行う。ガラス窓の背面には、メタルハライドライトからの照明光を実験装置内部に入射させるための直径 18 mm の窓を取り付け、窓にはトレーシングペーパー設置し、光を拡散させ正面から可視化しやすいようにしている。

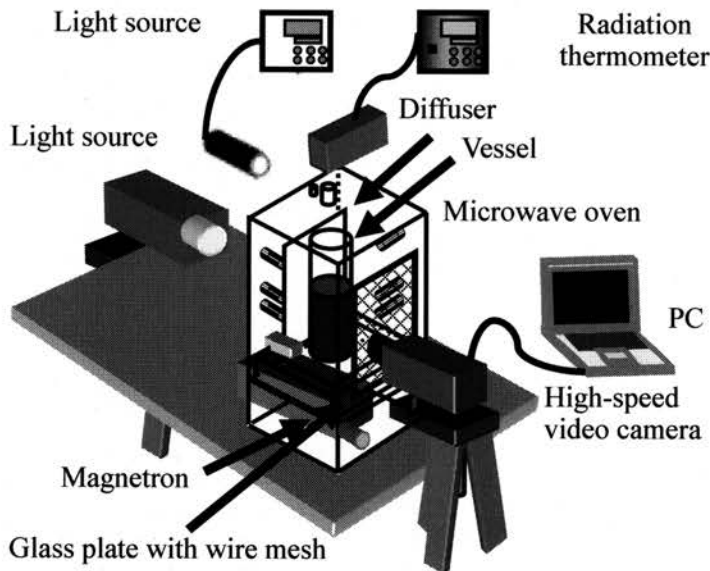


図 1.1 市販装置概要図



図 1.2 に、市販装置を用いて直径 60 mm の容器で液位 60 mm の蒸留水を加熱した際の沸騰挙動の一例を示す。図 1.2 において、時刻 0.0 s で電磁波加熱開始後、始め静的に安定していた容器内の液体中のほぼ中央付近から、単一気泡が突然発生した。発生した気泡は 50 ms から 150 ms にかけて、気泡幅が容器直径に達する程の大気泡に成長し、200 ms 近傍では液面を押し上げ上昇していく。250 ms 近傍では直径 60 mm の容器内側の水面を気泡上部が覆うような様子となり、300 ms 近傍で気泡が崩壊する。その後、容器内の水が激しく噴き上がり、容器外に零れ出る。この現象は直径 100 mm の容器を用いた場合の沸騰とは明らかに異なっており、突沸が発生している。

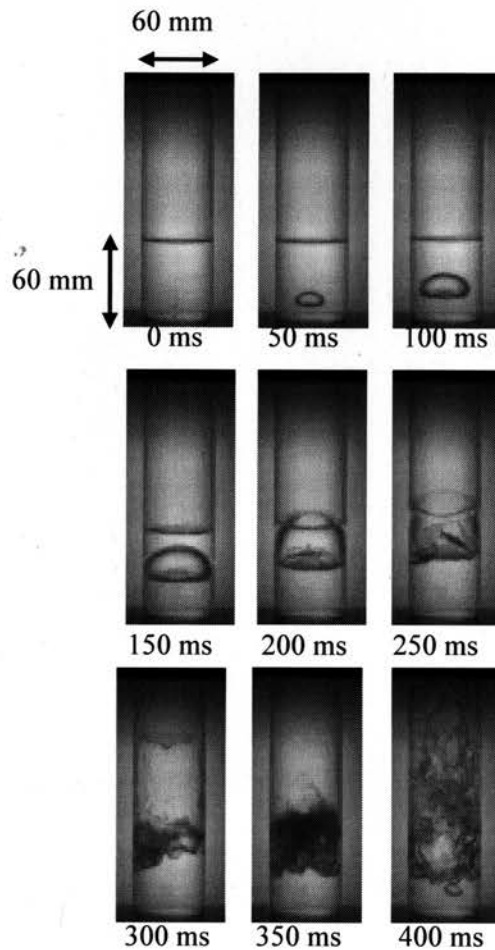


図 1.2 市販装置の突沸挙動(容器直径 60 mm, 液位 60 mm)

23 年度新たに製作した専用装置の概要図を図 1.3 に示す。新たに製作された専用装置は、高効率化や動作の安定化により、温度計測や流動計測において定量的な評価が期待できる。また、マグネロン出力を 1500 W まで調節可能となっており、オープン拡大や家庭用電子レンジにある覗き窓のガラスをなくすことにより、より詳細な沸騰挙動の把握が可能となっている。

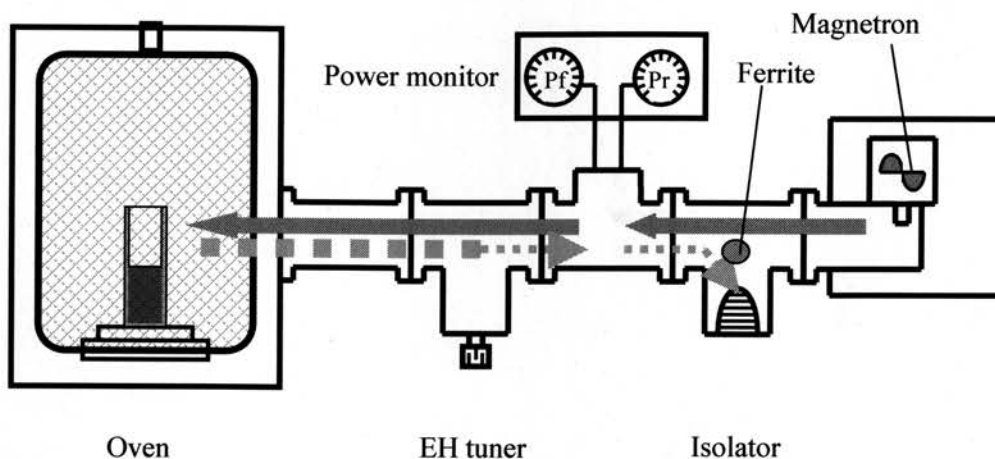


図 1.3 専用装置概要図

図 1.4 に専用装置を用いて観測した直径 60 mm の容器での沸騰挙動の一例を示す。液位 60 mm の結果は、気泡が発生し続け、液面が静的でない状態において、液体中の中央付近で単一気泡が突然発生している。発生した気泡は、0 ms から 100 ms にかけて大気泡に成長、液中を上昇する。150 ms 近傍で気泡が崩壊する。その後、容器内の水が 4 度にわたり激しく噴き上がり突沸が発生している。4 度の噴き上げにより容器内の液位は、およそ 10 mm 程度まで減少し、噴き上げた蒸留水が落下した後、激しく乱れた状態が収束へ向かった。このように専用装置では市販装置よりも、噴き上げの回数が多く激しい突沸になっている。

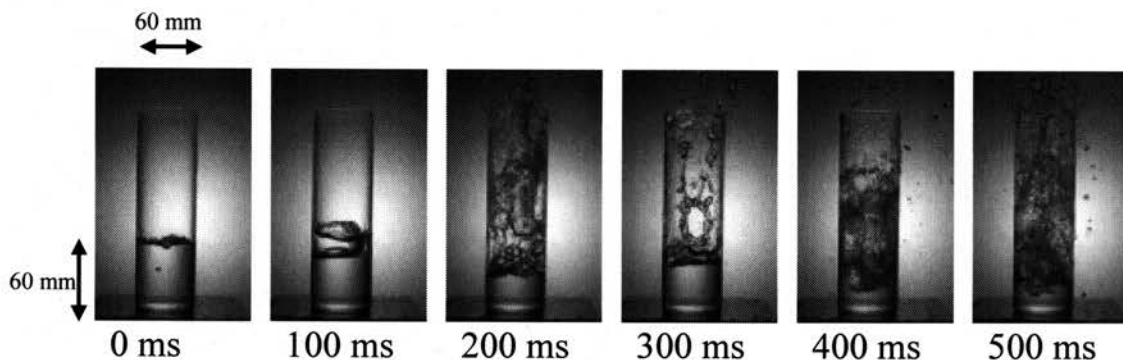


図 1.4 専用装置の突沸挙動（容器直径 60 mm, 液位 60 mm）

図 1.5 に市販装置の可視化観測画像から得た気泡重心位置すなわち気泡重心高さの時間変化を示す。気泡発生時を基準に横軸を時間軸、縦軸を気泡重心高さとし、容器直径 60 mm、80 mm、100 mm、液位 60 mm の条件について示している。気泡上部が液面に到達するまでの気泡重心高さを算出した。図より突沸が発生した直径 60 mm の容器の場合には 2 次曲線的に気泡が上昇している様子が認められるが、対して突沸が発生しなかった直径 80 mm、100 mm の容器の場合は線形的に気泡が上昇している。

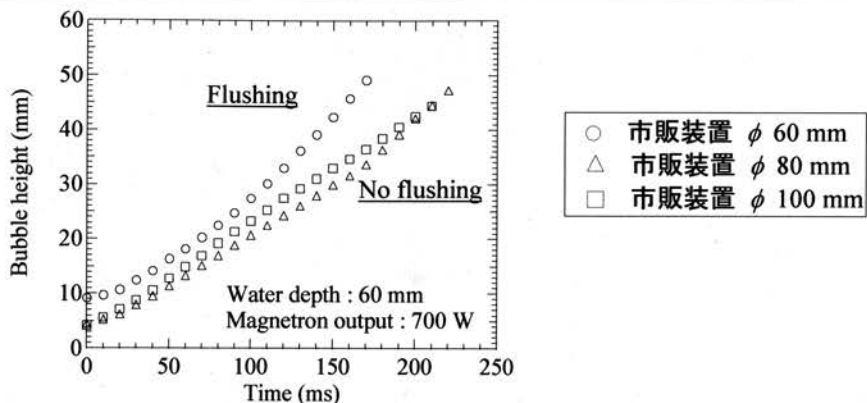


図 1.5 気泡位置の変化

(1.2)液面温度、液中温度、容器表面温度の計測

図 1.6 に示すように、市販装置と専用装置において放射温度計を用いた非接触温度計測を実施している。図 1.7 に示すように、容器直径によって水温が異なり、直径が小さい容器において水温が 105 °C 近傍と飽和温度以上になり、液体が過熱されていることが確認された。過渡沸騰がこのような過熱度の発生と何らかの関係があることを示唆する結果を得ている。また、市販装置よりも専用装置の方が、温度上昇が早く加熱の効率が良くなっている。このような効率の違いが直径 100 mm の容器の突沸の有無に関係することが示唆される。

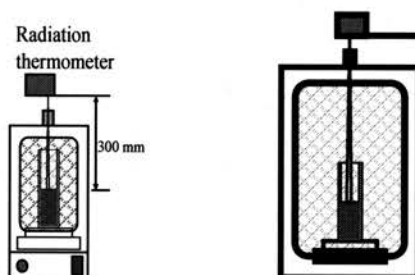


図 1.6 放射温度計による温度計測の概要

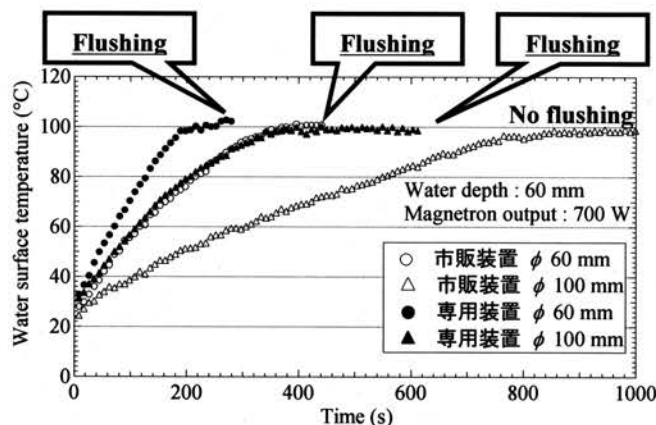


図 1.7 放射温度計による液面温度計測結果

図 1.8 に示すように、専用装置においてサーモグラフィを用いて非接触により容器表面温度計測を実施している。図 1.9 に示す容器表面の温度分布計測結果から、容器内の液体は液面から加熱され、均一の温度となり加熱が進むことがわかる。これは放射温度計により計測された液面温度と光ファイバー温度計により計測された液中温度の推移を裏付けるものとなっている。

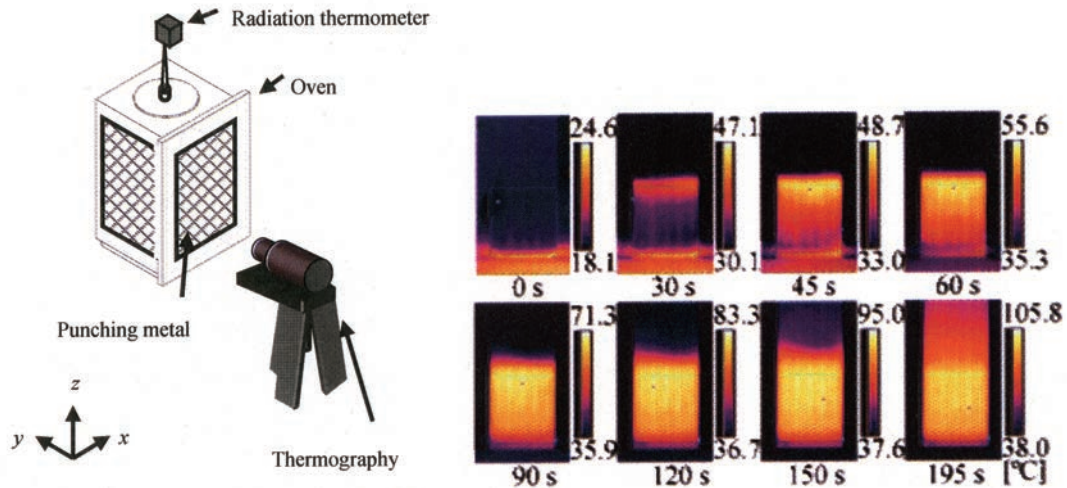


図 1.9 容器表面の温度分布  
(容器直径 60 mm, 液位 60 mm)

図 1.8 サーモグラフィによる容器表面温度計測

(2) 容器形状ならびに容器寸法の影響評価

図 2.1、図 2.2 に市販装置を用いて直径 80 mm の容器で蒸留水を加熱した結果を示す。それぞれ液位が 60 mm、100 mm の結果となっている。図 2.1 の液位が 60 mm の条件では単一気泡が発生し成長、上昇の後気泡崩壊が起こるが、その後突沸には至っていない。図 2.2 の液位が 100 mm の条件では単一気泡が発生し大気泡へ成長、上昇の後気泡崩壊し、突沸に至っている。このように同じ容器直径において液位が高いほうが突沸が発生しやすい。

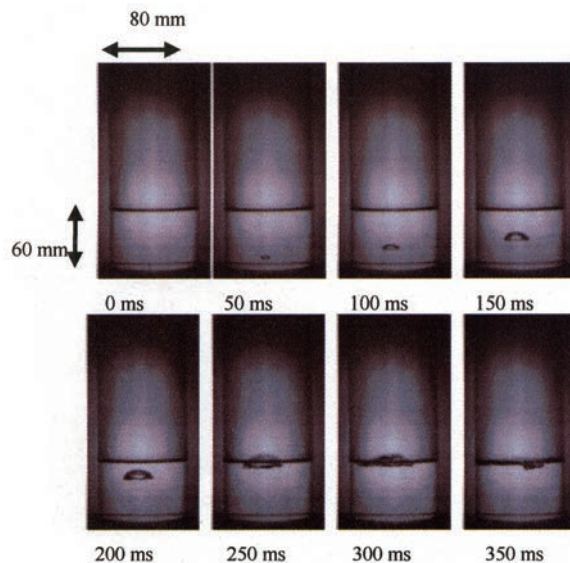


図 2.1 市販装置の沸騰挙動(容器直径 80 mm, 液位 60 mm)

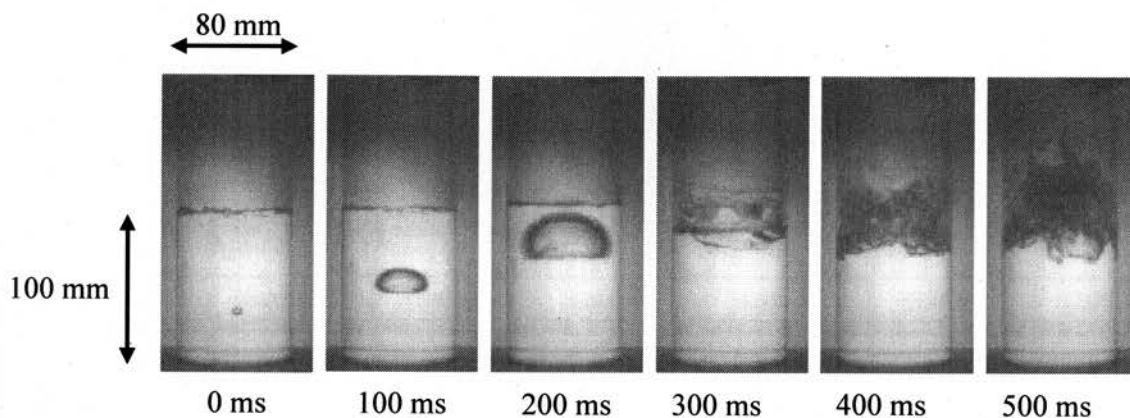


図 2.2 市販装置の突沸挙動(容器直径 80 mm, 液位 100 mm)

突沸現象に及ぼす容器直径と水位の影響を検討するため、突沸の有無をグラフにまとめることとした。容器直径の大きさを $D$ 、初期液位を $H$ で表し、○の印で突沸の発生した場合、×の印で突沸の発生しなかった場合を示した。図 2.3 に市販装置で蒸留水を加熱した際の突沸現象に及ぼす容器直径と水位の影響を示す。横軸を $D$ 、縦軸を、初期液位を容器直径で除した値  $H/D$  とした。図より直径 100 mm の容器ではすべての条件で、直径 80 mm の容器では  $H/D = 1$  以下において突沸の発生が確認されなかった。一方直径 60 mm の容器では、全ての条件で突沸が発生している。このように突沸が発生には容器直径、液位が大きな影響を及ぼす可能性が示唆される。

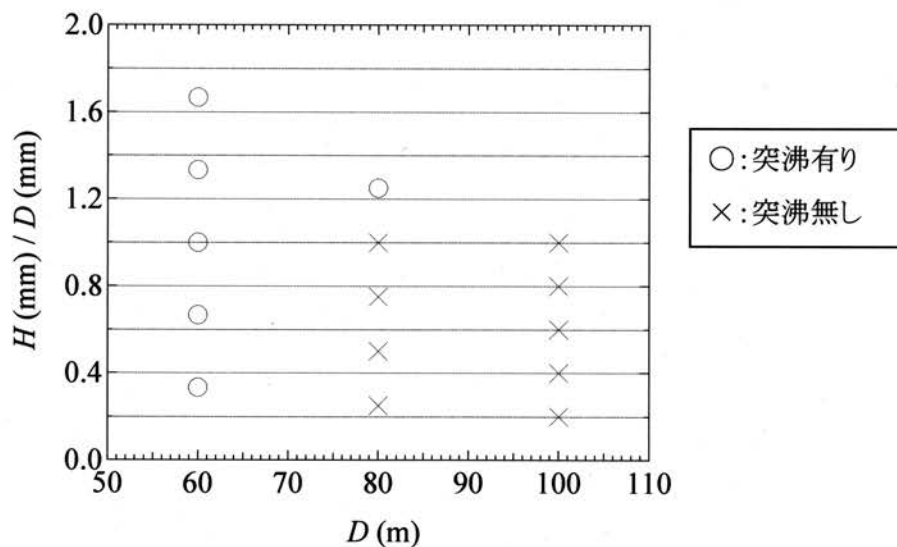


図 2.3 市販装置における突沸現象に及ぼす容器直径と水位の影響

### (3) 溶液特性の比較実験

#### (3.1) 食塩水の加熱実験

食塩水をマイクロ波により加熱すると、初め容器壁面の液面近傍から沸騰が開始する。液面が沸騰し揺れることにより、液面よりやや上部に水溶液が付着し、その部分の水分が蒸発することにより食塩の結晶が容器壁面に付着する。結晶は液面の揺れによって、再び液中に落下し徐々に溶解していく。初めは液面からのみ沸騰しているが、ある程度時間が経過すると、液中や落下した結晶から気泡が多数発生するようになる。その後結晶の壁面付着、落下、溶解を繰り返し液位が低下していく。実験終了後の容器の様子を図 3.1 に、壁面に付着した結晶の様子を図 3.2 に示す。



図 3.1 食塩水沸騰実験後の容器

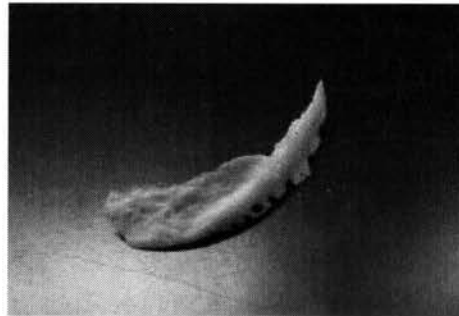


図 3.2 食塩の結晶

### (4) 評価・解析

#### (4.1) 熱量の算出

図 1.7 に放射温度計による液面温度計測結果と図 4.1 に気泡体積の挙動を示す。図 1.7 に示した放射温度計により計測した液面温度の変化より、液体が吸収しているマイクロ波電力は、以下に示す式で求めることが出来る。

$$Q_2 = \rho_l \cdot C_l \cdot \frac{dT}{dt} \cdot V \quad (1)$$

$C_l$  は比熱[kJ/kg・K]、 $\rho_l$  は密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $V$  は体積 [m<sup>3</sup>]である。(1)を用いて算出した水が吸収しているマイクロ波電力は表 4.1 のようになり、市販装置は直径 60 mm の容器で 158 W、直径 100 mm の容器で 183 W、専用装置は直径 60 mm の容器で 258 W、直径 100 mm の容器で 416 W となった。このように市販装置の仕様となっている出力や、専用装置で設定したマグネロン出力よりも、容器内の水を温めるのに使用されている電力は小さい。効率を求めると市販装置が約 25 %、専用装置が 35 - 60 %となる。専用装置は EH チューナを用いて効率を高め、アイソレータによりマグネロン作動の安定化を図っているため効率が良くなっている。

水が吸収しているマイクロ波電力に対して、図 4.1 に示した気泡体積の変化を用いて気泡を膨張させるのに必要な熱量は、以下に示す式で求めることが出来る。

$$Q_1 = \rho_g \cdot \frac{dV}{dt} \cdot h_{tg} \quad (2)$$

$h_{tg}$  は蒸発潜熱[J/kg]、 $\rho_g$  は密度[kg/m<sup>3</sup>]である。

(2)を用いて算出した気泡を膨張させるのに必要な熱量は図 4.2 のようになる。市販装置の直径 100 mm の容器を用いた突沸が発生しない場合、気泡を膨張させるのに必要な熱量は 200 W 以下であるのに対し、突沸が発生した条件では 1500 W から 2500 W と算出された。

上記の計算より気泡を膨張させるには 1500 W から 2500 W の熱量が必要であり、これは市販装置のマグネトロン出力や専用装置で設定した出力である 700 W を上回っている。容器内の水が吸収しているマイクロ波電力と気泡を膨張させるのに必要な熱量を比較すると、気泡を膨張させるのに必要な熱量は水が吸収しているマイクロ波電力の 5 倍近く大きい値となっている。これは突沸開始の単一気泡発生前にエネルギーを蓄積していることを示している。発生した単一気泡に蓄積されたエネルギー集中することにより、大気泡に成長すると考えられる。

表 4.1 水が吸収しているマイクロ波電力

	φ 60 mm	φ 100 mm
市販装置	158 W	183 W
専用装置	258 W	416 W

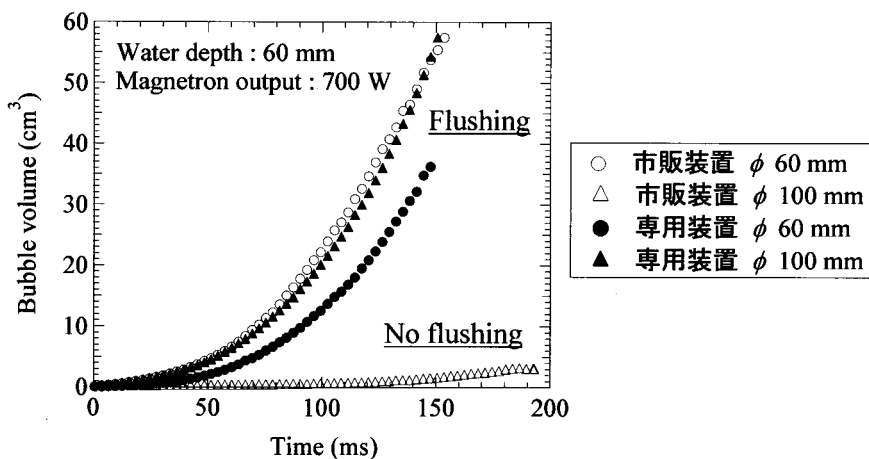


図 4.1 気泡体積の挙動

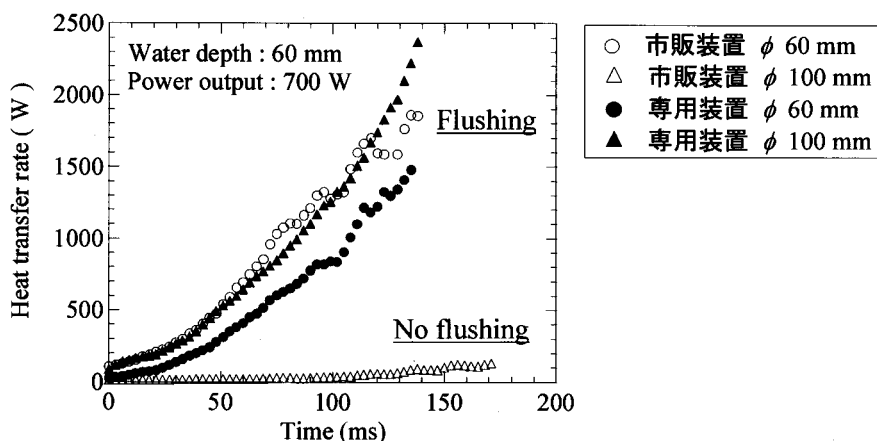


図 4.2 気泡を膨張させるのに必要な熱量

#### (4.2)突沸に至るメカニズムの想定

これまでの実験結果を総括し突沸に至るメカニズムを考察する。突沸は液体の中心付近からの単一気泡の発生から始まる。発生した単一気泡は大気泡へ成長していき、液面へ到達した後気泡崩壊が起こる。気泡崩壊が起こると気泡の底部であった場所から多数の微小気泡が発生し、激しく上部へ噴き上げる。これがマイクロ波加熱による突沸に見られる挙動である。

突沸の始めには液中からの単一気泡が発生する。その原因に関わる知見として、PIV による流動観測では液体の中心よりやや上部の流速が大きくなっている。また、サーモグラフィによる計測では液体の上部から加熱が進み、最終的に液体の中心付近が最も温度が高くなる。これらの結果は、電磁場解析の液中の電力吸収分布と一致する部分もあり、液体の中心付近にエネルギーが集中している可能性が示唆される。発生した単一気泡は蓄積されていたエネルギーが投入され大気泡に成長する。大気泡は液面を押し上げて上昇した後、崩壊する。気泡が崩壊すると蓄積されていたエネルギーの集中先が失われることになる。気泡を成長させるのに利用された 1500 W から 2500 W は蓄積されていたエネルギーの一部と考えられ、気泡崩壊後は乱れた液面に取り込まれた気泡核に残っていたエネルギーが集中し、激しい噴き上げに至ると推測される。1 度目の噴き上げの後、液体中に蓄積された過熱度のエネルギー一分を放出し切るまで、数発にわたり噴き上げが発生すると考えられる。

#### (5) 量産規模への適用検討

専用装置における突沸の有無を電力密度と液位で整理した結果、電力密度が小さいと、初期液位が高くても突沸が発生せず、電力密度が高いと、初期液位が低くても突沸に至ることがわかる。量産規模での装置設計においては投入液量による容器内の液高さ、溶液特性、容器材質、マイクロ波照射条件(照射出力、電力密度)等の適正化を検討する必要がある。

#### 【結言】

- ・ 電磁波加熱器により液体を加熱・沸騰させ、その際の流動挙動の高速可視化観測ならびに温度計測を行うための専用の高周波誘導加熱装置を設計・製作し、製作した専用の加熱装置を用いた実験を実施した。
- ・ 専用の高周波誘導加熱装置により、市販の加熱装置では発生しなかった直径の大きな容器でも突沸が発生することを確認した。
- ・ 高速詳細可視化観測により、突沸に致る過程においては、液体中からの単一気泡の発生から大気泡への成長と崩壊を経て、突沸に至る過渡沸騰挙動を辿ることを、世界で初めて確認した。
- ・ 放射温度計による温度測定結果より、電磁波加熱により突沸に至るプロセスにおいては、単一大気泡が成長する過程において液体が過熱されていることを確認した。
- ・ 微粒子混入などの溶液の性状が、突沸の発生に影響を及ぼすことを明らかにした。
- ・ 容器の形状・寸法ならびに電磁波加熱方式を変化させた実験を行って、それらが、過渡沸騰事象発生に及ぼす影響を評価した。
- ・ これらの実験結果より、電磁波加熱による過渡沸騰時の突沸に至る物理プロセスの推定を行った。
- ・ これらの基礎的な観点からの現象解明の成果により、安全性・経済性・処理規模の限界把握などを行って、マイクロ波脱硝プロセスのスケールアップを行うための技術開発のベースを得ることができた。
- ・ 本研究で得られた電磁波加熱による過渡沸騰現象に関する実験結果は、従来に無い世界に先駆けた研究成果であり、学協会等から表彰を受けるなど高く評価されている。

(※: 上記図 1~4 及び表 4.1 は文末の研究成果の公表に記載された論文からの抜粋である。)



<参考文献>

- [1] 北澤敏秀, 私信, 2011.
- [2] Shigefumi, N., "A Review of Elementary Processes of Evaporation and Boiling Phenomena in Uniform Temperature Field", Thermal Science & Engineering, Vol.8, No.4, pp.1-11 (2000)
- [3] Mikic, B.B., Rohsenow, W.M., and Griffith, P., "On Bubble Growth Rates", Int. J. Heat & Mass Transfer, 13(1970), 657-666.
- [4] 越塚誠一, 数値流体力学, 培風館, 1997.
- [5] 中山茂, 私信, 2010.

【成果の反映状況】

FaCTプロジェクトにおいて、脱硝・造粒・転換一元化技術開発を進めており、革新技術の採否判断における脱硝容器の選定に際して、本研究の成果が反映された。脱硝容器の形状として直径の大きな浅皿容器では、安定的な沸騰を得て来た。一方、液位を高くし、小設置面積で大容量の脱硝を行うことが期待された円筒型容器では、検証の結果、液位の増加と共に突沸及び噴き零れの事象が発生することが判明した。突沸の発生は容器直径と水位、電力密度が影響している可能性があることが明らかとなった。

これら沸騰挙動のメカニズムを把握することにより、突沸や噴き零れを防止し、より安定的な沸騰挙動を得ることが可能となる。本研究により、マイクロ波加熱脱硝時の安全性向上につながる知見を得ることができた。

【研究成果の公表】

<学術雑誌掲載論文>

- 1) 堀井翔一, 阿部豊, 金子暁子, 鈴木政浩, 木原 義之, 藤井 寛一, “電磁場加熱による突沸時の噴き零れ挙動の可視化観測”, 第14回 動力・エネルギー技術シンポジウム小特集号, No. 09-6088, (2010. 03). 査読有.

<国際会議発表論文>

- 1) S. Horii, Y. Abe, A. Kaneko, M. Suzuki, Y. Kihara, K. Fujii, "STUDY ON BOILING BEHAVIOR OF SOLUTION BY MICROWAVE HEATING", Proceedings of 17th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-17), ICONE17-75653, (CD-ROM), (2009. 07). 日本機械学会 動力エネルギーシステム部門優秀講演賞受賞. 査読有.
- 2) Shota Suzuki, Akiko Kaneko, Yutaka Abe, Masahiro Suzuki, Tomoomi Segawa, Kan-ichi Fujii, "Further Study on Transient Boiling Phenomena Generated by Microwave Heating", Proceedings of the 19th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-19), ICONE19-43523, (CD-ROM), 2011, 5. 査読有.

<国内会議>

- 1) 堀井翔一, 阿部豊, 金子暁子, 鈴木政浩, 木原 義之, 藤井 寛一, “マイクロ波加熱による沸騰挙動の可視化観測”, 日本機械学会関東支部第15期総会講演会講演論文集, 10510, pp.113-114, (2009. 03). 査読無.
- 2) 堀井翔一, 阿部豊, 金子暁子, 鈴木政浩, 木原 義之, 藤井 寛一, 伊藤和宏, “電磁場加熱による突沸時の気泡生成挙動”, 日本原子力学会 2009 年春の年会予稿集, J08 (CD-ROM), (2009. 03). 査読無.
- 3) 堀井翔一, 阿部豊, 金子暁子, 鈴木政浩, 木原 義之, 藤井 寛一, “電磁場加熱による突沸時の噴き零れ挙動の可視化観測”, 第14回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集, E209, pp. 445-446, (2009. 06). 査読の無.

- 4) 堀井翔一, 阿部豊, 金子暁子, 鈴木政浩, 木原 義之, 藤井 寛一, “電磁場加熱による過渡沸騰時の熱流体挙動”, 日本原子力学会 2009 年秋の大会予稿集, C31 (CD-ROM), (2009.09). 日本原子力学会熱流動部会優秀講演賞受賞. 査読無.
- 5) 堀井翔一, 阿部豊, 金子暁子, 鈴木政浩, 木原 義之, 藤井 寛一, “電磁場加熱による過渡沸騰時の熱流体挙動に関する研究”, 日本原子力学会 2010 年春の年会予稿集, E 34 (CD-ROM), (2010.03). 査読無.
- 6) 堀井翔一, 阿部豊, 金子暁子, 鈴木政浩, 木原 義之, 藤井 寛一, “マイクロ波加熱による過渡沸騰時の熱流体挙動に関する研究”, 日本混相流学会年会講演会講演論文集, 338-339, (2010). 査読無.
- 7) 鈴木翔太, 金子暁子, 阿部豊, 鈴木政治, 瀬川智臣, 藤井寛一, “マイクロ波加熱による過渡沸騰現象の支配要因に関する研究”, 日本機械学会関東支部第 17 期総会講演会講演論文集, 216402, (2011.3), pp.413-414. 査読無.
- 8) 鈴木翔太, 金子暁子, 阿部豊, 鈴木政浩, 瀬川智臣, 藤井寛一, "電磁波加熱による過渡沸騰現象に及ぼす溶液特性の影響", 日本原子力学会 2011 年 春の大会予稿集, J51 (CD-ROM), (2011.3). 査読無.
- 9) 鈴木翔太, 金子暁子, 阿部豊, 鈴木政浩, 瀬川智臣, 藤井寛一, "電磁波加熱による過渡沸騰挙動に及ぼす物理因子の影響評価", 日本原子力学会 2011 年 秋の大会予稿集, P33 (CD-ROM), (2011.9). 査読無.
- 10) 鈴木翔太, 金子暁子, 阿部豊, 鈴木政浩, 瀬川智臣, 藤井寛一, "電磁波加熱による過渡沸騰挙動のメカニズム解明", 日本原子力学会 2012 年 春の大会予稿集(掲載予定).
- 11) 鈴木翔太, 金子暁子, 阿部豊, 鈴木政浩, 瀬川智臣, 藤井寛一, "電磁波加熱による過渡沸騰遷移に関する研究", 第 49 回日本伝熱シンポジウム講演論文集(掲載予定).

2.2.3 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	革新型マイクロ波加熱方式に関する基礎研究		
研究協力課題	偏波面制御ならびに経時的物性値に即応した高効率マイクロ波加熱方式の開発 (Efficient and effective microwave heating system with controlled polarized waves and readiness for changes in material characteristics.)		
研究者所属、氏名			
大学側	立命館大学 理工学部 電気電子工学科 教授 北澤 敏秀, 博士前期課程 2 年 谷川 聖史, 博士前期課程 2 年 木ノ内 宏樹 北見工業大学 工学部 電気電子工学科 教授 柏 達也, 准教授 田口 健治, 助教 今井 卓, 博士前期課程 2 年 中島 裕貴		
機構側	次世代原子力システム研究開発部門 次世代燃料製造システムユニット 燃料製造技術評価グループリーダー 鈴木 政浩, 瀬川 智臣, 客員研究員 藤井 寛一		
研究実施場所	立命館大学 理工学部 電気電子工学科 北澤研究室 北見工業大学 工学部 電気電子工学科 柏研究室 東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 プルトニウム燃料第 3 開発室		
通算研究期間 (予定)	平成 22 年 9 月 ~ 平成 25 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 5 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>核燃料サイクルの脱硝転換工程では、使用済燃料の再処理溶液（硝酸プルトニウム溶液および硝酸ウラニル溶液の混合溶液）から MOX (UO<sub>2</sub>+PuO<sub>2</sub>)原料粉末を製造している。混合溶液の脱硝に、マイクロ波（電磁波）加熱法を利用することで二次廃棄物の発生を極力抑え、短時間で脱硝処理が完了し、導波管による遠隔操作が可能（マイクロ波発信源を G. BOX 外に設置可能）などのメリットがある。また、マイクロ波加熱の原理上、粉末結晶が細かく、比表面積が高いなどの特徴を有する粉末が得られ、高密度のペレット製造に有利である。</p> <p>将来の実用化を目指した簡素化ペレット法燃料製造に関する研究開発を進めており、MOX 粉末生成に用いる日本独自のマイクロ波加熱方式の飛躍的な効率向上を図るために、マイクロ波発信源のマグネトロンから導波管、オープンに至る構造の最適化を行い、革新的なマイクロ波加熱装置を検討する。</p> <p>再処理溶液から MOX 粉末を生成する脱硝転換工程においては、マイクロ波加熱で溶液中の水分および硝酸分を除去し、脱硝粉末を生成する。その際、マイクロ波エネルギー利用効率を最大限にするため、伝送路およびオープン内マイクロ波モード解析および制御の観点から装置構造の最適化を図ることを目的とする。</p>			
【研究内容（概要）】			
<p>再処理溶液のマイクロ波加熱については、市販の工業用電子レンジを基に作成された加熱装置を使用した報告が多く見られる。市販の工業用電子レンジは被加熱材料の電気的特性（複素誘電率）、形状、大きさに対する汎用性を考慮し、共振器内で電磁波のランダムな多重反射により生ずるマルチモード（定在波）共振を利用しており、個別試料内での電磁界強度の均一性に対する考慮はなされておらず、加熱の均一化のため（焼けむらを防ぐため）、試料を納めた容器を載せた台（ターンテーブル）や金属スターラファン（回転翼）を機械的に回転させる方法がとられている。</p> <p>従来のマルチモード共振器（オープン）内に置かれた再処理溶液をマイクロ波加熱すると、「沸騰核」が溶液中において発生し、短時間で溶液の沸騰、吹き上げ（spouting）現象につな</p>			

がる事が最近の原子力研究開発機構の実験で明らかになった。「沸騰核」発生箇所と電磁界強度分布の不均一性との関連を明確にする必要がある。

さらに、局所加熱による沸騰、吹き上げを抑圧するため、試料溶液中に一樣な電磁界強度分布を作る必要がある。また、再処理溶液をマイクロ波加熱する際には、液相から、液固混相、固相（粉体）へと相変化するが、水分及び硝酸分の除去による質量の変化とともに複素誘電率が大きく変化する。溶液の質量、ならびに複素誘電率の変化により、試料溶液ならびにオープン内の電磁界分布も変化するため、給電導波管とオープンとの間のインピーダンス整合条件も変化する。不整合により生ずる反射電力はマイクロ波源（マグネトロン）に達する前に、サーキュレータによりダミーロード（水負荷）に導き、吸収させる必要がある。この電力は全て無駄なものであり、オープン内の溶液を加熱するためのマグネトロン出力は必要以上に過大なものとなる。

本研究においては、以下について検討を行い、再処理溶液脱硝処理のための効率的なマイクロ波加熱装置の実現を目指す。

- ① 偏波面制御ならびにオープン形状最適化による再処理模擬溶液の一樣加熱の実現
- ② 再処理模擬溶液の経時変化に応じた可変整合の実現
- ③ 再処理模擬溶液の複素誘電率の高精度評価

#### 【使用主要施設】

《立命館大学》

ベクトルネットワークアナライザ：Hewlett Packard 8720ES

平板型空洞共振器：株式会社 関東電子応用開発型式 CR603

ワークステーション：日本ヒューレットパカード F F 825 AV-AIJC

有限要素法シミュレータ：ムラタソフトウェア(株) Femtet ver9.2

TLMシミュレータ：株式会社エーイーティー MICROSTRIPES

電磁界シミュレータ：株式会社エーイーティー CST STUDIO SEAT

《北見工業大学》

大型計算機：北海道大学情報基盤センター HITACHI SR11000

#### 【進捗状況（当該年度までの概要）】

核燃料サイクルの脱硝転換工程において、マイクロ波加熱法を利用することで粉末結晶が細かく、比表面積が高いなどの特徴を有する粉末が得られ、二次廃棄物の発生を極力抑え、導波管、オープン（共振器）からなる閉空間内で、短時間で脱硝処理を完了することができるなどのメリットがある。MOX 粉末生成に用いる日本独自のマイクロ波加熱方式の飛躍的な効率向上を図るため、伝送路及びオープン内マイクロ波モード解析・制御の観点から装置構造の最適化を行い、革新的なマイクロ波加熱装置を検討する。

加熱効率向上のためには、大きな電力損失を生ずるターンテーブル等の機械的回転を用いずに、再処理溶液全体を均一にマイクロ波加熱する必要がある。また、再処理溶液は通常の水溶液に比べ非常に大きな導電性を有する。更に、加熱による液相から液固混相、固相（粉体）への相変化において、水分及び硝酸分の除去による質量の変化と共に複素誘電率が大きく変化する。そのため、再処理溶液のマイクロ波特性を明らかにする必要がある。

当該年度までの本研究の進捗状況を以下に説明する。

平成 22 年度

オープン（共振器）内の再処理溶液について、時間領域並びに周波数領域における高精度電磁界シミュレーションを行い、マイクロ波電力吸収率 SAR (Specific Absorption Rate) 分布を算出した。この結果、再処理溶液のような導電性の強い液体におけるマイクロ波加熱特性は、水などの導電性の弱い液体の特性と大きく異なる事を明らかにした。

時間領域高精度電磁界解析に基づき、オープンへの導波管取付位置及び入力偏波の違いによる高導電性溶液のマイクロ波電力吸収率 SAR 分布を算出し、再処理溶液の均一加熱に関する検討を行った。その結果、円偏波入力が均一加熱に有用である事が確認できた。

周波数領域電磁界解析法 (ESDA) に基づき矩形-円形導波管変換部、ならびに円形導波管を用いた円偏波発生部の反射を低減する最適設計を行い、2.45GHz 帯の円偏波発生部試作を行った。

共振器法による再処理溶液の複素誘電率測定について検討を行った。共振器法は高精度な測定が可能であるが、再処理溶液のような高誘電率、高損失材料に対しては不正確な測定になってしまう。そこで、試料が部分装荷された空洞共振器に対して、ハイブリッド電磁界解析法の適用により高精度且つ効率的な材料評価が出来る事を明らかにした。

#### 【研究成果 (当該年度)】

本研究参加者により開発された高精度電磁界解析法に基づき、オープン形状最適化および偏波制御による均一加熱性の改善を検討した。その結果、円筒型オープン上部から円形導波管を用いて円偏波を入力する事で均一加熱性が改善する事が明らかとなった。マイクロ波加熱のため、円形導波管を用いた円偏波発生部の高精度の電磁界解析を行い、導体フィン形状の最適設計により、反射が少なく (-25dB 以下)、軸比 0.46dB と真円度の優れた円偏波発生部を作成した。この成果を電子情報通信学会ソサイエティ大会、および電磁界解析関係の国際会議において報告した[1]、[4]。

再処理溶液の相変化並びに質量変化により複素誘電率が大きく変動する。材料特性の経時変化に応じた均一加熱の実現に向けて、高精度電磁界解析により各相状態における再処理溶液のマイクロ波電力吸収率 SAR 分布を算出した。これにより、液相状態においてマイクロ波は溶液表面のみで吸収される事が示された。また、液固混相、固相への相変化に伴い溶液内部へマイクロ波が浸透する事が明らかとなった。これらの成果は電子情報通信学会総合大会及び研究会、電磁界解析関係の国際会議において報告した[2]、[3]、[5]。

マイクロ波加熱の電磁界シミュレーションのためには、再処理溶液の電気定数 (複素誘電率) の値が必要となる。再処理溶液のような損失性試料の複素誘電率測定のため、導波管法[6]の他、狭帯域ではあるが安価な測定器で、精度良く材料評価ができる共振器法の開発も進めている。高精度のハイブリッド電磁界解析法に基づく材料評価プログラムを作成し、X 帯 (10GHz 帯) において、測定装置の設計、試作、ならびに損失性材料の評価を行なった。

マイクロ波加熱時の再処理模擬溶液の相変化、ならびに質量変化により反射電力は大きく変動する。このため、材料特性経時変化に即応した可変整合 (チューニング) が必要となる。これまでに、給電矩形導波管部に可変長スタブ (側路) を設けた構造の電磁界解析により、反射電力を大幅に低減できることを明らかにした。スタブチューナの設計・試作を検討中である。

#### 【今後の予定 (翌年度以降の概要)】

平成 24 年度は、「先行基礎工学研究」3 カ年計画に従い、以下の項目について検討を行い、再処理溶液脱硝処理のための効率的なマイクロ波加熱装置の実現を目指す。

##### ① 偏波面制御ならびにオープン形状最適化による再処理溶液の均一加熱の実現

前年度までの共同研究において、円筒型オープン上部に円形導波管を取り付け、円偏波を入力する事が再処理模擬溶液の均一加熱に有効である事を電磁界解析により明らかにしてきた。今年度は電磁界解析に加え、脱硝処理における再処理溶液内部の不均質な加熱状態を明らかにするため熱解析を行う。更に、高精度電磁界解析と熱解析を組み合わせたマルチフィジクス解析 (連成解析) の適用について検討する。これらマイクロ波加熱シミュレーションと並行して、量産型のマイクロ波脱硝装置を用い水、硝酸溶液の加熱実験を行う。真円度の優れた試作円偏波発生部と円筒型オープンを組み合わせマイクロ波加熱装置を構成し、ターンテーブル等の機械的な方法を一切用いずに、均一加熱が実現できることを実証する。

##### ② 再処理溶液の経時変化に応じた可変整合の実現

マイクロ波加熱装置では、電源のマイクロ波出力を伝送部、円偏波発生部を通して円筒型オープンに供給する。各接続部で反射が生じ、また加熱時の再処理溶液の相変化並びに質量変化により反射電力が大きく変動する。不連続構造を有する円偏波発生部については最適設計によ

り反射の大幅な低減が実現できたが、システム全体の更なる効率化のため、材料特性経時変化に即応した可変整合（チューニング）が必要となる。給電導波管（伝送）部分に長さ可変の複数のスタブ（側路）を設けることにより整合をとる。反射電力を電氣的に測定し、整合回路制御用にフィードバックするほか、マイクロ波計測手法により被加熱溶液の水分量の変化をリアルタイムで計測して、整合の即応性を高める。

### ③ 再処理溶液の複素誘電率の高精度評価

均一加熱、ならびに経時変化に応じた可変整合実現のため、液相、液固混相ならびに固相（粉体）の各相状態において再処理溶液の複素誘電率を高精度に評価する必要がある。これまでの研究協力において、従来の摂動近似を用いず、高精度のハイブリッド電磁界解析法に基づく共振器法を開発し、損失材料評価の可能性を明らかにし、測定装置が小型ですむ X 帯 (10GHz) で実験によりこの材料評価法の妥当性を検証した。今後は、マイクロ波加熱に使用される IMS 帯 (2.45GHz) において、測定装置の設計、試作、ならびに材料評価を行う。

### 【研究成果の公表】

#### <国内会議>

- 1) 谷川, 友藤, 北澤, 今井, 田口, 柏, “任意断面形状導波管の解析と円偏波変換部設計,” 電子情報通信学会, 信学ソ大, C-1-14, Sept. 2011.
- 2) 中島, 今井, 田口, 柏, 北澤, 鈴木, 藤井, “入力偏波の影響を考慮した高導電率溶液のマイクロ波加熱特性解析,” 電子情報通信学会総合大会, C-1-22, Mar. 2011.
- 3) 中島, 今井, 田口, 柏, 北澤, 鈴木, 瀬川, 藤井, “使用済み核燃料再処理溶液のマイクロ波均一加熱を目的とした各相状態における電力吸収特性解析,” 電子情報通信学会, エレクトロニクスシミュレーション研究会, EST2011-39, pp. 91-94, July 2011.

#### <国際会議>

- 1) M. Tanigawa, Y. Urano, K. Wakino, T. Kitazawa, S. Imai, K. Taguchi, T. Kashiwa, M. Suzuki, and K. Fujii, “Analysis of Waveguide with Arbitrarily Shaped Cross-section and Its Application to Circular Polarizer,” PIERS, Kuala Lumpur, Malaysia, Mar. 2012. (発表予定)
- 2) S. Imai, Y. Nakajima, K. Taguchi, T. Kashiwa, T. Kitazawa, M. Suzuki, T. Segawa, and K. Fujii, “Microwave Heating of Solid Pu/U Mixed Nitrate Medium in Cylindrical Cavity for Nuclear Fuel Cycle,” ISAP, Paper ID: C02-1003, Jeju, Korea, Oct. 2011.
- 3) R. Yokoyama, Y. Konishi, K. Wakino, and T. Kitazawa, “Determination of Complex Permittivity of Materials with High or Low Losses,” PIERS, Kuala Lumpur, Malaysia, Mar. 2012. (発表予定).

2.2.4 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	溶媒抽出装置内の異相攪拌系での流動・分散特性に関する研究								
研究協力課題	各種光学的計測法を用いた異相系攪拌型溶媒抽出装置における流動・分散特性に関する研究 (Study on flow pattern and dispersion state of liquid droplets in a liquid-liquid extraction vessel)								
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大 学 側</td> <td colspan="2">横浜国立大学 大学院工学研究院 上ノ山 周, 仁志 和彦, 三角 隆太 大学院工学府 國井 佳奈子, 工学部 轟 慧</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="2">東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 サイクル工学試験部 試験運転第 2 課 平野 弘, 荻野 英樹, 佐野 雄一, 坂本 淳志</td> </tr> </table>			大 学 側	横浜国立大学 大学院工学研究院 上ノ山 周, 仁志 和彦, 三角 隆太 大学院工学府 國井 佳奈子, 工学部 轟 慧		機 構 側	東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 サイクル工学試験部 試験運転第 2 課 平野 弘, 荻野 英樹, 佐野 雄一, 坂本 淳志	
大 学 側	横浜国立大学 大学院工学研究院 上ノ山 周, 仁志 和彦, 三角 隆太 大学院工学府 國井 佳奈子, 工学部 轟 慧								
機 構 側	東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 サイクル工学試験部 試験運転第 2 課 平野 弘, 荻野 英樹, 佐野 雄一, 坂本 淳志								
研究実施場所	横浜国立大学 大学院工学研究院 化工・安工棟 東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 応用試験棟								
通算研究期間 (予定)	平成 22 年 6 月 ~ 平成 25 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 5 月 ~ 平成 24 年 1 月						
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究								
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>使用済燃料再処理技術では、燃料溶解液からウランやプルトニウムを分離回収するために溶媒抽出装置が使用される。この溶媒抽出操作では、抽出装置内部での溶液（水相、有機相）の流動性や分散性が分離性能や処理性能と密接に関係するため、装置の性能向上を目指す上で流動・分散特性を把握することが極めて重要となる。</p> <p>本研究は、高回転条件下で運転する抽出装置内において高濃度に懸濁する液滴のサイズや挙動、溶液の流動特性等を計測する手法を確立するとともに、抽出装置の構造や運転条件の違いがこれらに及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。</p>									
<p><b>【研究内容（概要）】</b></p> <p>(1) PIV による攪拌槽内における流動計測 攪拌槽内の混合部における溶液の流動状態に関するデータを正確に取得するため、主に PIV (Particle Image Velocimeter) 計測を利用して同部における流動特性の定量化を行った。水相のみを 2 つの供給口から供給する条件を対象とした計測を行い、供給流量やロータ回転数などの運転条件や装置の形状(サイズ)の違いが流動状態に及ぼす影響について検討した。</p> <p>(2) HSV による液滴径及び気泡径の測定 攪拌槽内の混合部における液滴径のデータを取得するため、高速度ビデオカメラ (HSV) による計測手法を利用した検討を行った。蛍光粒子およびレーザーシートを用いた水滴あるいは油滴の選択的撮影により、攪拌装置の運転条件や水相・有機相の供給比率の違いが液滴径に及ぼす影響について検討した。</p>									
<p><b>【使用主要施設】</b></p> <p>横浜国立大学</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・高速度ビデオカメラ(フォトロン製、FASTCAM-1024PCI 型、画素数 1024x1024、撮影速度 1,000fps)</li> <li>・ドラフトチャンバー(ダルトン製、DFV-19AA-15EAT 型、幅 1500mm、風速 0.5m/s)</li> </ul>									

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 22 年度は、Particle Image Velocimeter (PIV)を用いて、回転円筒型液液抽出装置の混合部における流動状態を計測する手法について検討した。混合部の側面から YAG レーザーを光源としたシート光を水平に照射し、2枚の固定羽根と槽壁で囲われる扇形の空間の水平断面の流れの様相を、槽底側から高速度ビデオカメラを用いて PIV 計測した。可視化トレーサーとしては、レーザー光(波長 532nm)により蛍光(波長 612nm)するポリマー粒子(約 30 $\mu\text{m}$ )を用いた。蛍光波長を透過してレーザー光波長を遮る光学ロングパスフィルターをカメラに取り付けることで、個々の蛍光粒子を識別した撮影を行い、PIV 解析を行った。その結果、2枚の固定羽根と槽壁で囲われる扇形の領域では、槽壁近傍ではロータの回転方向に沿った流れが形成され、この流れが下流側の固定羽根に衝突し槽底中心方向へ向きを変え、固定羽根に沿ってロータ内に流入するフローパターンを形成することがわかった(成果発表 2,3)。

平成 23 年度は、ロータ回転数と供給流量、ならびに装置サイズの影響を把握するために、ビデオカメラを用いて、混合部内の観察を実施した。また、混合部における、液滴(水滴または油滴)径の計測を行うために、両相の識別手法についても検討した。

## 【研究成果（当該年度）】

平成 23 年度は、ロータ回転数と供給流量、ならびに装置サイズの影響を把握するために、ビデオカメラを用いて混合部内の観察を行った。その結果、低回転数、高流量の条件では、混合部の槽底からロータ周辺までの深さが液で満たされた状態(以下、状態 A と呼ぶ)であり、ここから回転数の増加に伴い液深は徐々に低下し、気液界面の形状が複雑となる(遷移状態)ことがわかった。さらに回転数を増加させる、もしくは供給流量を低下させると、液の存在領域が槽底近傍の固定羽根の高さまでとロータ周辺の 2カ所に縦方向に分断される状態(状態 B)となることがわかった(成果発表 2)。状態 A、遷移状態、状態 B は、ロータ径 59mm 装置、およびロータ径 28mm 装置いずれにおいても発生が確認された。さらに、状態 A から遷移状態に移行する操作条件は、供給流量とロータの回転による液の排出能力を表す指標を用いることで、装置サイズが異なる場合でも相関できることを明らかにした(成果発表 4)。

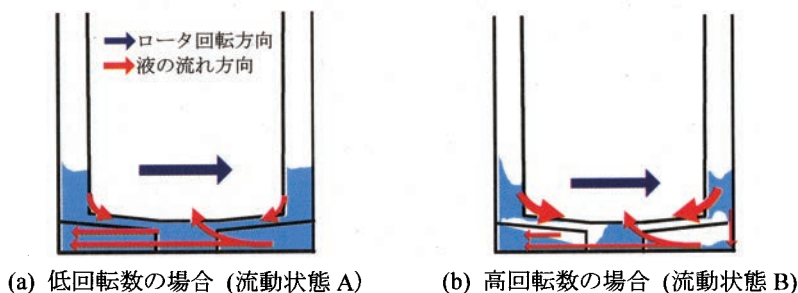


図 1 混合部内の流動状態の模式図  
(化学工学会第 43 回秋季大会講演要旨集, R201 (2011))

混合部における、液滴(水滴または油滴)径の計測を行うために、両相の識別手法について検討した。水相として純水、有機溶液相として 30vol%TBP・ドデカン混合液を対象とする場合、水相に蛍光物質ローダミン B(赤色)を溶解させることで、両相を光学的に識別できることを確認した。同法と高速度ビデオカメラ撮影を併用することにより混合部内での水滴の粒径分布を計測した。その結果、水滴径はおおよそ 50~200 $\mu\text{m}$  の範囲に分布し、ロータの回転数が大きくなるほど、または水相の体積分率が小さくなるほど、水滴の平均径は緩やかに小さくなることがわかった(成果発表 1)。



## 【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 24 年度は、下記の 3 項目について実験的検討を実施する予定である。

1. 平成 23 年度までに実施した 58mm 装置に関する検討に加えて、ロータ径 29mm 装置について水相を対象とした PIV 計測を実施し、装置サイズが流動状態に及ぼす影響について引き続き検討する。水相を対象とした混合部内の流動状態の計測結果をふまえ、水相・有機溶液相の混合系での PIV 計測ならびにビデオカメラ観察を進める。なお、前述の PIV 用トレーサー粒子は、有機溶液中でも使用できることを予備実験により確認している。
  2. 混合部内での液滴径計測を、さらに広い操作条件下(ロータ回転数、供給流量、水相と有機溶液相の供給比率、装置サイズ)でも実施し、操作条件や流動状態と液滴径分布の関連性について定量的に整理する。
- 上記第 1, 2 項の検討が速やかに完了した場合は、次の第 3 項について実験的検討を実施する。
3. 装置運転上のトラブルに関する検討、とくに(i)ロータ内の溶液排出口での粒子の閉塞現象ならびに(ii)エロージョン・コロージョン現象について試験的な検討を実施する。まず両者のうち発生頻度が高いものと予想されるロータ内での粒子の閉塞現象について優先的に検討する。具体的には、平均粒径がサブミクロンから数百ミクロンの範囲の多様な粒径のプラスチック粒子をモデル粒子として、平均粒子径、粒子懸濁濃度、ロータ回転数、供給流量などを操作因子として、粒子閉塞の発生条件について検討する。閉塞現象の検討が早期に完了した場合は、閉塞現象が発生しない条件範囲に限定して、回転羽根、固定羽根のエロージョン・コロージョン損傷の可能性について、(a) 懸濁粒子の材質・比重、(b) 懸濁濃度、(c) ロータ回転数、(d) 溶液温度、(e) 溶液の pH、(f) 装置材質などを操作因子として検討を進める。

## 【研究成果の公表】

## &lt;国内会議&gt;

- 1) 轟慧, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, 平野弘康, 荻野英樹, 佐野雄一  
“回転円筒型液液抽出装置における液滴分散状態の計測法の検討,”  
F06, 化学工学会第 14 回学生発表会東京大会 (2012 年 3 月)
- 2) 國井佳奈子, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, 平野弘康, 荻野英樹, 佐野雄一  
“回転円筒型液液抽出装置における流動状態に及ぼす操作条件の影響,”  
R201, 化学工学会第 43 回秋季大会 (2011 年 9 月)
- 3) 國井佳奈子, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, 加瀬健, 竹内正行, 佐野雄一  
“LDV および PIV を用いた回転円筒型液液抽出装置における流動状態の計測,”  
S218, 化学工学会第 42 回秋季大会 (2010 年 9 月)

## &lt;国際会議&gt;

- 1) K. Kunii, R. Misumi, K. Nishi, M. kaminoyama, H. Hirano, H. Ogino, Y. Sano  
“The effects of rotor speeds and flow rates on the flow pattern in an annular centrifugal extractor,” No. 83, *Proc. of 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE-2012)*, Singapore (2012 年 2 月)

2.2.5 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	キャピラリー電気泳動法による長寿命核種に対する高感度迅速分析法の開発										
研究協力課題	アクチノイドイオン適合型キャピラリー電気泳動用蛍光プローブおよびプローブ錯体の精密分離検出技術の開発 (Separation and Detection System for Actinide Ions by Capillary Electrophoresis Using Novel fluorescent Probes)										
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大学側</td> <td>埼玉大学大学院理工学研究科 准教授 齋藤 伸吾 修士一年 佐藤 義行**</td> <td colspan="2">[** 研究生]</td> </tr> <tr> <td>機構側</td> <td colspan="3">バックエンド推進部門 廃棄物確認技術開発グループ 原賀 智子</td> </tr> </table>			大学側	埼玉大学大学院理工学研究科 准教授 齋藤 伸吾 修士一年 佐藤 義行**	[** 研究生]		機構側	バックエンド推進部門 廃棄物確認技術開発グループ 原賀 智子		
大学側	埼玉大学大学院理工学研究科 准教授 齋藤 伸吾 修士一年 佐藤 義行**	[** 研究生]									
機構側	バックエンド推進部門 廃棄物確認技術開発グループ 原賀 智子										
研究実施場所	埼玉大学工学部 応用化学科 2号棟 原子力科学研究所 第4研究棟										
通算研究期間	平成 22 年 7 月 ~ 平成 25 年 2 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月								
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input checked="" type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究										

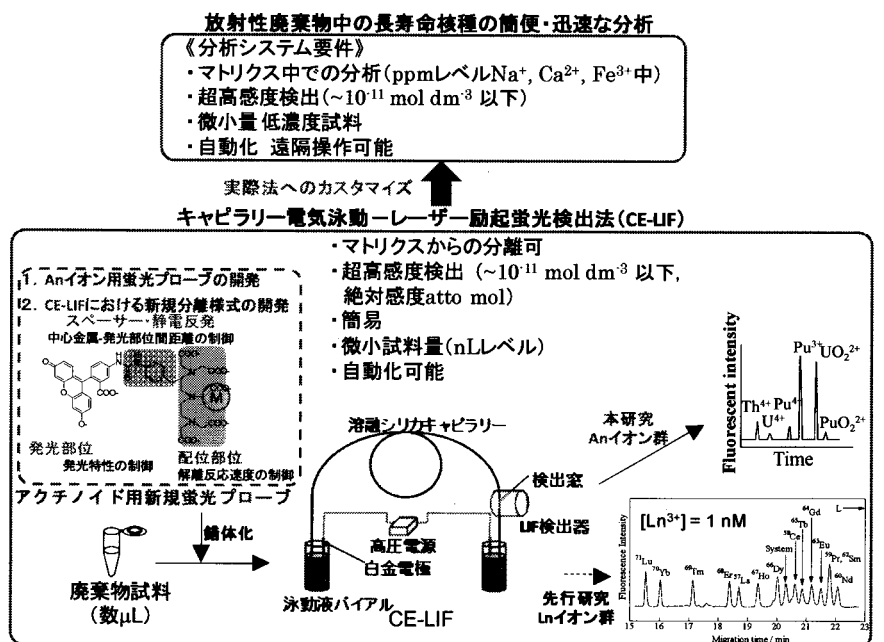
【研究目的】

本研究では、キャピラリー電気泳動-レーザー励起蛍光検出法 (CE-LIF) によるアクチノイド (An) イオンの分離検出技術を廃棄物中の放射性核種の新規分析法として開発することを提案する(下図)。

放射性廃棄物を処分するためには、廃棄体に含まれている放射性核種の種類と量を確定することが定められており、多数の廃棄物試料を分析する必要がある。なかでも An イオン群は、非破壊分析が難しい長寿命核種である。従来は、イオン交換法や抽出クロマトグラフィー等による化学種分離後に、放射線測定または質量分析がなされてきた。しかし、煩雑な操作が不可欠であり、多量の二次廃棄物が発生する。そのため、廃棄物の発生量が少なく、簡易・迅速な分析技術が求められている。汚

染源の条件が同じであれば、必ずしもすべての廃棄体に対して核種分析(同位体毎の濃度を求める)を行う必要はなく、元素分析(元素毎の濃度を求める)を行うことで、廃棄体の放射能を評価する方法が検討されており、そのためには廃棄物試料中の微量の An 元素を簡便に分析する手法の開発が必須である。

キャピラリー電気泳動法(CE)は、キャピラリー中で電気泳動的にイ



オン分離を簡易に行える方法で、極微量(nL)の試料を非常に高い効率(～ $10^6$  段)で分離可能であり、An イオン群に対しても高度な分離が期待できる。しかし、従来の CE-紫外吸光検出(UV)法は一般に低感度な方法であることが知られ、その点がボトルネックであった。そこで An イオン群の CE に、高感度な蛍光検出法を組み込むことを着想した。本課題では、「An 系列に適合した CE 用の蛍光プローブを世界でも初めて開発し、簡便・微小試料量かつ検出感度 ppt 以下 ( $10^{-11}$  M 以下) の An イオンの分離検出法を開発すること」を提案し、将来的には、化学種同定や遠隔操作も可能な、低コスト・低リスクな分析法の開発を目指す。

#### 【研究内容 (概要)】

キャピラリー電気泳動法(CE)は、内径 50  $\mu\text{m}$  ほどの溶融シリカキャピラリーチューブに泳動液を充填し、数 nL の試料をチューブの一端に導入した後、20 kV 程度の高電圧を印加してキャピラリーチューブ内で電気泳動分離をする方法である。CE では、試料が微小であり、拡散の影響が少なく、ポンプの役割を果たす電気浸透流が栓流であることから、既存の分離法の中で最も理論段数が高い方法として知られる。この CE をアクチノイド(An)イオンに適用した例はあるものの、一般的な吸光検出法を用いてもキャピラリーの光路長が短いため、感度が  $\mu\text{M}$  と非常に低い。そのため、An イオンを微量に含む実試料の分析には適用できなかった。一方、感度が高い検出法としてレーザー励起蛍光検出法(LIF)があるが、An をはじめとする重金属には消光作用があるため、蛍光性錯体としての検出が不可能であった。そこで本研究では、CE-LIF に適合したアクチノイドイオン用蛍光プローブの開発にはじめて着手する。

最終的には、廃棄物試料に蛍光プローブを添加し、An イオンを CE-LIF 分離検出するだけの簡便・迅速な方法を目指す。CE-LIF 装置は、分取操作が必要なく、検出器部分が汚染されることもないため、コンパクトな測定システムを構築することができ、グローブボックス内にも設置できる。また、遠隔操作も可能であり、被ばく低減も期待できる。

上記のような方法を確立するために、以下の化学システムの構築を行う。このとき、An イオン用蛍光プローブ錯体の発光特性、速度論的安定性、電気泳動分離特性などを全体論的に考慮した分析システムのグランドデザインを行いブレークスルーを狙う。研究期間内に以下の 3 項目を実現する。

- ①. CE-LIF に特化したアクチノイド適合型蛍光プローブの分子デザインと合成
- ②. CE 分離場における新規金属間の精密分離モードの開発
- ③. オンキャピラリー濃縮法による ppq レベル超高感度検出法への挑戦

#### 【使用主要施設】

キャピラリー電気泳動-レーザー励起蛍光検出システム(CE-LIF) (埼玉大、機構各一台)  
 蛍光分光光度計(埼玉大)  
 キャピラリー電気泳動-紫外可視吸光検出システム(CE) (埼玉大、機構各一台)

#### 【進捗状況 (当該年度までの概要)】

これまでに、以下の研究成果を得ている。

平成 22 年度

1. アクチノイドイオンに対するプローブの設計および合成を行った。これまでに、ランタノイドおよび遷移金属イオンに適用例のある 3 種の蛍光プローブに加えて、新規に 4 種の蛍光プローブを合成し、7 種の蛍光プローブ (表 1, L2~L7) を整備した。
2. 本研究において整備した 7 種の蛍光プローブをアクチノイドイオンの分離検出試験に適用し、キャピラリー電気泳動-レーザー励起蛍光検出法(CE-LIF)での検出能および分離能を調査することにより、Am、Np に関して分離検出可能なプローブを見出した。
3. 本研究における波及効果として、本研究で整備した蛍光プローブを用いて、Nd の定量法を構築し、模擬試料を用いて本定量法の適用性を確認した。この結果は英語論文誌に掲載された(業績論文 1)。

平成 23 年度

1. ウラニルイオンに対して特異的なプローブの設計および合成を行い、**L1** の合成を確立した。この段階で、当初の計画通りに表 1 に示す計 8 種の蛍光プローブを整備したことになる。
2. 整備した 8 種の蛍光プローブを用いて、キャピラリー電気泳動-レーザー励起蛍光検出法 (CE-LIF) でのアクチノイドイオンの検出能および分離能を試験した。その結果、Th、U に関して分離検出可能なプローブを見出すことに成功した。U に関しては、**L1** が高い性能を示したため、特許申請した (業績 特許 1)。

【研究成果 (当該年度)】

平成 23 年度に行った研究結果を以下に示す。

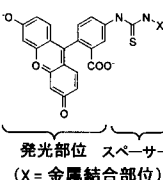
①アクチノイドイオンに対する蛍光プローブの設計および合成

《蛍光プローブの設計》

CE-LIFに適用可能なアクチノイド用蛍光プローブとして、表1に示すプローブ**L1**~**L8**を設計・合成している。これらの蛍光プローブは、発光収率の高い発光部位、速度論的に安定な錯体を形成する金属結合部位およびそれらを繋ぐスペーサーから構成される。CE-LIFに適用可能な蛍光プローブの要件としては、i) 高感度な発光部位を有すること、ii) 分離する際に錯体がプローブと金属イオンとに分解しないように解離不活性な錯体を形成すること、iii) 重金属や常磁性金属イオンの消光効果を防ぐ分子設計をすること、の3点が挙げられる<sup>1</sup>。

そこで、i)~iii)の要件を満たすため、発光部位には高量子収率のフルオレセイン骨格の導入により、アクチノイドイオンに対して $10^{-11}$ ~ $10^{-12}$  Mレベルでの超高感度検出が可能となることを期待した。また、金属結合部位として様々なポリアミノカルボン酸骨格 (4~8座、大環状および非環状型) を選択した。さらに、スペーサーを導入し、発光部位と金属結合部位を負に帯電させることによって、両部位の静電反発のため、両部位の距離が離れ、中心金属の影響を受けることなく、重金属による消光効果を防止することを期待した。平成 23 年度は**L2**~**L8**に加え、**L1**を新規合成した。

表 1 アクチノイドイオン用新規蛍光プローブ

	発光部位+スペーサー	金属結合部位 (X)	安定度定数 Log <sub>K<sub>ML</sub></sub>
L1	 <p>発光部位 スペーサー (X = 金属結合部位)</p>	4座 非環状 <b>FTC-PDA</b>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> :13
L2		6座 非環状 <b>FTC-ABEDTA</b>	Am <sup>3+</sup> : 18.16 Pu <sup>3+</sup> : 16.4 Th <sup>4+</sup> : 23.2 U <sup>4+</sup> : 25.8 UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> :10.4
L3		6座 大環状 <b>FTC-ABNOTA</b>	—
L4		7座 大環状 <b>FTC-ABPCTA</b>	—
L5		7座 大環状 <b>FTC-ABDO3A</b>	—
L6		8座 非環状 <b>FTC-ABDTPA</b>	Am <sup>3+</sup> : 22.92 Cm <sup>3+</sup> : 22.99 Th <sup>4+</sup> : 28.78 U <sup>4+</sup> : 30.9 UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> :8.8
L7		8座 非環状 <b>FTC-CHX-ABDTPA</b>	—
L8		8座 大環状 <b>FTC-ABDOTA</b>	—

《新規蛍光プローブL1の合成》

新規蛍光プローブ**L1**は、これまでの**L2**~**L8**とスペーサー形状が異なり、従来とは異なる合成スキームで得た。合成スキームを図 1 に示す。粗生成物は、逆相HPLCで精製した。プローブの同定は元素分析、NMR、ESI-MSによって行い、目的の化合物であることを確認した。

## ②合成したプローブの性能確認試験

### 《装置および器具》

本研究において、以下の装置および器具を使用した。

- ・キャピラリー電気泳動装置：Agilent製G7100を用いた。
- ・レーザー励起蛍光検出器：Picometrics製ZETALIF Discovery（励起波長488 nm）を上記キャピラリー電気泳動装置に接続して使用した。
- ・キャピラリー：Picometrics製溶融シリカキャピラリー（内径50 $\mu$ m、全長69 cm、有効長50 cm）を用いた。

### 《試薬》

- ・Th、U標準溶液

ThおよびUの保存溶液は、ICP-MSで定量した<sup>232</sup>Thおよび<sup>238</sup>U標準溶液から必要量を分取し、0.1 M 硝酸溶液でTh、Uの濃度をそれぞれ  $6.8 \times 10^{-5}$  M および  $2.0 \times 10^{-5}$  M に調製した。

その他の試薬はすべて、特級あるいは分析試薬級のものを用いた。

### 《実験操作》

#### (1) 試料溶液の調製

試料溶液の調製は、アクチノイドイオンと大過剰のプローブ溶液を混合し、その後、高純度ホウ酸緩衝溶液および水酸化ナトリウム溶液を用いて pH 9.0 ~ 10.0 とした後、超純水で定容した。

#### (2) 泳動液の調製

泳動液の調製は、ホウ酸緩衝溶液またはリン酸緩衝溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加して pH 9.0 ~ 11.0 とした後、超純水で定容した。

#### (3) 試料溶液の注入および電気泳動

試料溶液のキャピラリーへの注入は、キャピラリーに 50 mbar の圧力で 5 秒間注入した（注入量 5 nL）。その後、キャピラリーの両端に 20 kV の電圧を印加して泳動を行った。

### 《トリウムに対する性能確認試験》

本研究で整備した 8 種の配位骨格の異なる蛍光プローブ（表 1）を用いて、CE-LIF により Th の検出を試みた。その結果、非環状型 8 座の蛍光プローブである FTC-ABDTPA（プローブ L6）および FTC-CHX-ABDTPA（プローブ L7）を用いた場合にだけ、Th を検出することに成功した。典型的電気泳動図を図 2 に示す。このように、Th イオンを CE-LIF 検出できたことは、これらのプローブと Th が解離不活性な錯体を形成したことを示している。一方、その他の配位骨格のプローブに関してはピークを示さず、Th は検出できなかった。これは、泳動中にプローブ錯体が解離したためと考えられる。

図 2 において、プローブ L6 および L7 どちらのときも、Th-プローブ錯体のピークは、遊離のプローブより前に、また Eu-プローブ錯体のピークよりも後に検出された。この泳動条件では、電荷が正に大きいほど検出時間が早く、電荷が負に大きいほど検出時間は遅くなる。図 2 の条件では、遊離のプローブは負電荷（プローブ L6 および L7 の電荷は共に -7）を帯

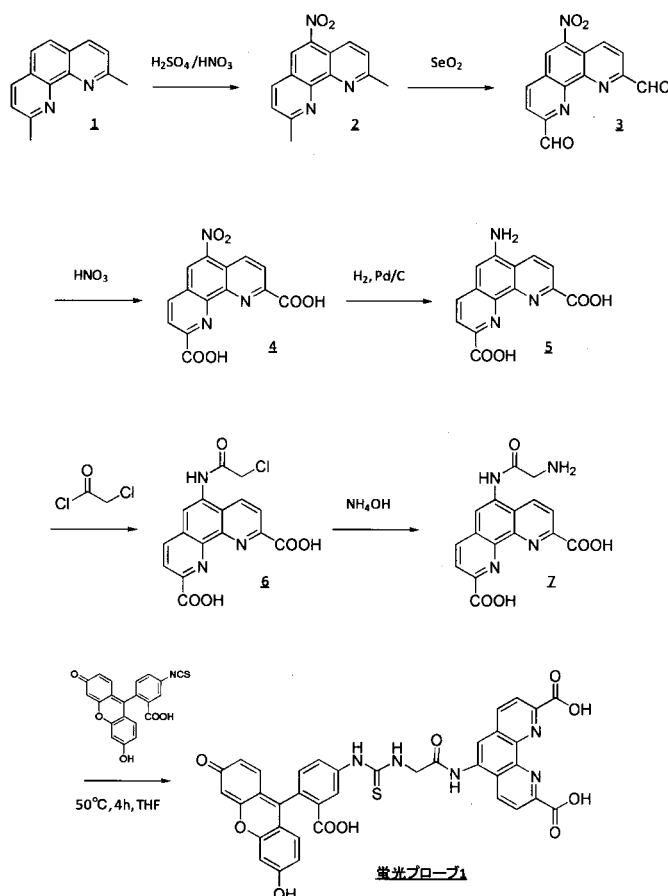


図 1. プローブ L1 の合成スキーム

びており、Thは溶液中で通常4価(Th<sup>4+</sup>)で安定に存在することが知られているため、Th-プローブ錯体の電荷は-3となると予測される。そのため、遊離のプローブより前に検出されたと考えられる。

一方、Euは3価イオンの状態で存在することから、Eu<sup>3+</sup>-プローブ錯体の電荷は-4となる。したがって、予測される泳動時間の序列は、Th<sup>4+</sup>-プローブ錯体(電荷-3) < Eu<sup>3+</sup>-プローブ錯体(電荷-4) < 遊離のプローブ錯体(電荷-7)となると予想される。しかし、検出された泳動序列は予測と異なる(Eu<sup>3+</sup>-プローブ錯体 < Th<sup>4+</sup>-プローブ錯体 < 遊離のプローブ錯体)。このことは、プローブ錯体がヒドロキシイオン(OH<sup>-</sup>)と三元錯体を形成することが理由の一つと考えられる。Th<sup>4+</sup>は一般に8~12座配位を取ることが知られているが<sup>2)</sup>、プローブL6およびL7の配位部位はそれぞれ8座であることから、Th<sup>4+</sup>には最大4座までの残余配位座が存在すると予測できる。水溶液中では、その残余配位座には水分子が配位するが、本研究のように弱アルカリ性の泳動条件ではより配位能の強いヒドロキシイオン(OH<sup>-</sup>)が複数配位し、三元錯体([Th(OH)<sub>n</sub>-プローブ]<sup>(3+n)+</sup>)を形成していると考えるのが妥当である。したがって、プローブL6およびL7の錯体の電荷は、ヒドロキシイオンとの三元錯体を形成すれば、より負に大きくなり、検出時間が遅くなるため、Eu-プローブ錯体(電荷-4)よりも後に検出されることが説明できる。以上の結果から、プローブL6およびL7を用い、オンキピラリ三元錯体平衡が存在することにより、Thはアメリシウム(Am<sup>3+</sup>)やランタノイド(Ln<sup>3+</sup>)などの3価の金属イオンと分離検出できる可能性が示唆された。

検量線を作成し、このシステムの感度を求めた。検量線は高い相関係数(L6およびL7に対し、それぞれR<sup>2</sup>=0.9974、0.9944)で直線となり、定量的にThをプローブ錯体として回収できることがわかった。検出限界をブランクの3σから決定したところ、得られた検出限界は、L6およびL7に対して、それぞれ2.2×10<sup>-10</sup> M (51 ppt) および2.1×10<sup>-10</sup> M (49 ppt) となり、超高感度検出が可能であることを示した。

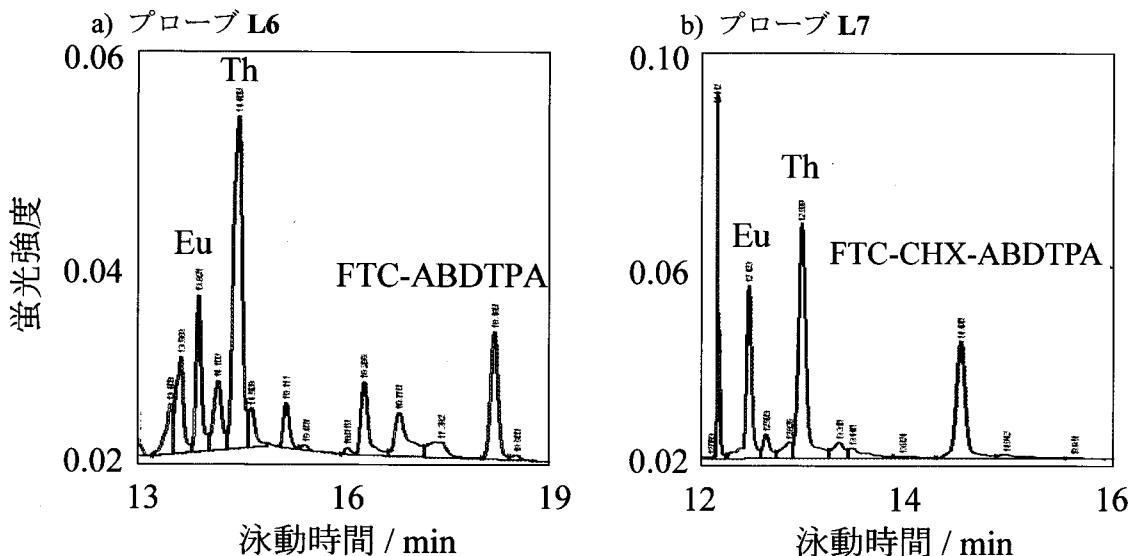


図2 Th-蛍光プローブ錯体(プローブL6およびL7)を適用した際の典型的電気泳動図  
 試料溶液 : a) [FTC-ABDTPA] = 1.0 × 10<sup>-6</sup> M, [Th] = 5.0 × 10<sup>-7</sup> M, [Eu] = 2.5 × 10<sup>-7</sup> M, [ホウ酸] = 1.0 × 10<sup>-2</sup> M, pH 9.4, b) [FTC-CHX-ABDTPA] = 1.0 × 10<sup>-6</sup> M, [Th] = 5.0 × 10<sup>-7</sup> M, [Eu] = 2.5 × 10<sup>-7</sup> M, [ホウ酸] = 1.0 × 10<sup>-2</sup> M, pH 9.5. 泳動液 : a) [リン酸] = 3.0 × 10<sup>-2</sup> M, pH 11.09, b) [リン酸] = 3.0 × 10<sup>-2</sup> M, pH 10.95.

《ウランに対する性能確認試験》

Uに対して、本研究で整備した8種の蛍光プローブ(表1)を用いてCE-LIFによる検出を試みた。昨年度実施したプローブL2~L8を用いた試験では、Uを検出することはできなかった。これは、Uは水溶液中ではUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>が安定化学種であるが、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>のZ軸方向にオキソ酸素が存在するため、L2~L8のような包摂型のポリアミノカルボン酸骨格では、負に帯電するオキソ酸素原子とプローブのカルボン酸酸素原子の静電反発や立体反発が生じるため解離

活性な化学種となり、形成した錯体が泳動中に解離したためと推測した。

そこで、包摂型ポリアミノカルボン酸骨格以外の配位骨格として、非環状型4座のフェナントロリンジカルボン酸 (PDA) を配位部位として組み込んだ新規蛍光プローブFTC-PDA (プローブL1) を合成し、Uの検出を試みた。近年、PDAは $\text{UO}_2^{2+}$ と安定な錯体を形成し<sup>3</sup>、その安定度定数は $10^{13} \text{ M}^{-1}$ 以上と報告されている<sup>4</sup>。これは非環状6座配位子であるEDTAとの安定度定数 $10^{21} \text{ M}^{-1}$ よりも非常に大きい値であり<sup>5</sup>、知る限り $\text{UO}_2^{2+}$ 錯体の中で最も高い安定度定数である。Deanらは、この安定性はオキソ酸素原子と静電反発や立体反発を起こさないだけでなく、電子リッチなU原子に対し、比較的ソフトな配位原子である芳香族窒素原子で配位するため共有結合性の高い配位結合を有すること、また、剛性が高く、組織化された (pre-organized) 平面構造を有することなどに由来するものとしている<sup>4</sup>。これらの情報だけではこの錯体が解離不活性 (速度論的に安定) となることはわからないが、PDA骨格を有するプローブL1がキャピラリー内で解離しない錯体を形成することを期待した。

プローブL1の $\text{UO}_2^{2+}$ 錯体をCE-LIFに導入し、得られた電気泳動図を図3に示す。その結果、プローブL1を用いることにより、遊離のプローブと $\text{UO}_2^{2+}$ 錯体を分離しつつ、蛍光検出することに成功した。このように実際に $\text{UO}_2^{2+}$ 錯体を解離不活性錯体として検出したのは、世界でも初めての例である。さらに、CE-LIFで検出可能であったことは、 $\text{UO}_2^{2+}$ -L1錯体が、設計指針通りに消光することなく配位子中心の強い発蛍光性を有していることを示している。

プローブL1と錯体の泳動序列は、 $\text{UO}_2^{2+}$ 錯体 < L1となった (図3参照)。プローブL1の電荷は-4であるので、錯体の電荷は-2であると予測できるため、この泳動序列は妥当であると考えられる。Deanらは $\text{UO}_2^{2+}$ -PDA錯体は残余配位座を有し、配位水分子を一つ有することを確かめている。その配位水分子は酸解離し、その酸解離定数は $10^{-7.06} \text{ M}$ である<sup>4</sup>。したがって、泳動実験条件のpH 10.0では酸解離し、プローブ錯体の電荷は-3である可能性が高い。実際に、泳動液のpHを変化させると錯体の検出時間が変化することを見出している。詳細な調査は今後の課題であるが、この酸解離によりプローブ錯体の検出時間を自在に制御し、不純物ピークとの分離をし、高感度検出が可能であることが分かった。

検量線を作成し、感度を求めた。得られた検量線は高い相関係数 ( $R^2 = 0.9926$ ) で直線となり、定量的にUをプローブ錯体として回収できることがわかった。検出限界をブランクの $3\sigma$ から決定したところ、得られた検出限界は、 $3.5 \times 10^{-10} \text{ M}$  (84 ppt) となり、Uの超高感度検出が可能であることを示した。また、他の金属イオンの妨害を検討したところ、5 ppbの $\text{UO}_2^{2+}$ に対しそれぞれ500 ppbの $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{BO}_3^-$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ を同時に添加したが、 $\text{UO}_2^{2+}$ のピーク面積は変化しなかった (RSD 2.9%,  $N=4$ )。このように共存イオンの影響を受けないロバストなUの分離分析法を得ることに成功した。

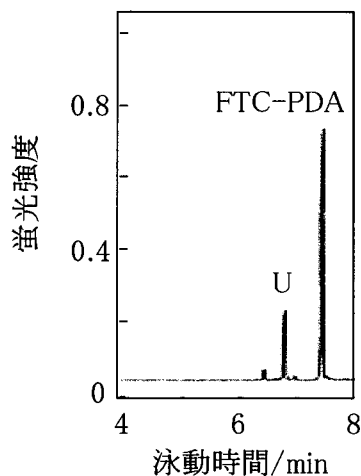


図3 Uに蛍光プローブ (プローブ1) を適用した際の典型的電気泳動図

試料溶液: [FTC-PDA] =  $5.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ , [U] =  $5.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , [ホウ酸] =  $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ , pH 9.6, 泳動液: [ホウ酸] =  $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ , [CyDTA] =  $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ , pH 10.0.

③ まとめ

以上、本年度の研究成果をまとめる。本研究では、多座ポリアミノカルボン酸配位骨格およびフルオレセイン発光団を有する8種の蛍光プローブがアクチノイドに対しCE-LIFで有効に機能するかを調査した。その結果を表2にまとめる。

昨年度、CE-LIFで直接蛍光検出可能なプローブを見出すことができたAm (Am<sup>3+</sup>) およびNp (推定化学種 NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) に加えて、本年度は、Th (Th<sup>4+</sup>) およびU (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) を検出可能なプローブを見出すことができた。特に、Uの検出においては、これまで有効に機能するプローブを全く見出せなかったが、新たな分子設計によりUを検出可能なプローブを見出すことができた。感度は二桁 ppt、絶対感度に換算するとサブアトモルと超高感度検出を達成することができた。したがって、高感度、簡易、迅速、自動化の可能な被ばくリスクを最小限に抑えた分析法となり得る。このようなアクチノイドイオンに対する分離場で機能する蛍光プローブの系統的な探索はこれまでに報告がなく、学術的にも価値のある結果が得られた。

表2 アクチノイドイオンのCE-LIF検出選択性

プローブ		Am	Np	Th	U
L1	FTC-PDA	-	-	×	◎
L2	FTC-ABEDTA	◎	◎	×	×
L3	FTC-ABNOTA	○	○	×	×
L4	FTC-ABPCTA	○	○	×	×
L5	FTC-ABDO3A	○	×	×	×
L6	FTC-ABDTPA	○	×	◎	×
L7	FTC-CHX-ABDTPA	○	×	◎	×
L8	FTC-ABDOTA	○	×	×	×

◎：分離・検出可能、○：検出可能、×：検出不可、-：検討予定

参考文献

- 1) a) S. Saito, Y. Nakano, A. Hikichi, R. Suzuki, K. Yoshimoto, M. Maeda, M. Aoyama, M. Shibukawa, *Analyst*, **136**, 2697-2705 (2011). b) S. Saito, J. Shimidzu, S. Hoshi, K. Yoshimoto, M. Maeda, M. Aoyama, *J. Chromatogr. A*, **1140**, 230-235 (2007).
- 2) a) E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**(2), 305-306 (1966). b) G. Johansson, M. Magini, H. Ohtaki, *J. Sol. Chem.*, **20**(8), 775-792 (1991). c) R.K. Agarwal, S. Prasad, *J. Iran. Chem. Soc.*, **2**(2), 168-175 (2005). d) 足立吟也監修, 希土類とアクチノイドの化学, 丸善 (2008).
- 3) R. C. Blake II, A. R. Pavlov, M. Khosraviani, H. E. Ensley, G. E. Kiefer, H. Yu, X. Li, D. A. Blake, *Bioconjugate Chem.*, **15**, 1125-1136 (2004).
- 4) N. E. Dean, R. D. Hancock, C. L. Cahill, M. Frisch, *Inorg. Chem.*, **47**, 200-2010 (2008).
- 5) J. J. R. Frausto da Silva, M. L. S. Simoes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1313-1322 (1970).

【今後の予定 (翌年度以降の概要)】

平成24年度は、PuおよびCmに対し、プローブ群を適用し、CE-LIF分離検出に関する調査を行うとともに、実試料への展開を行う予定である。さらに、最も単純な分離様式であるゾーン電気泳動で分離が困難な場合、三元錯体平衡分離様式やイオン会合複合体分離様式を適用し、高度分離を目指す。また、開発した分析システムに対し、オンキャピラリー濃縮法を適用し、検出感度が一桁 ppt~ppq を有する超高感度法を構築する予定である。



## 【研究成果の公表】

## &lt;論文&gt; (査読有)

- 1) Shingo Saito, Yoshiyuki Sato, Tomoko Haraga, Yuta Nakano, Shiho Asai, Yutaka Kameo, Kuniaki Takahashi, Masami Shibukawa, "Highly Sensitive Detection of Neodymium Ion in Small Amount of Spent Nuclear Fuel Samples Using Novel Fluorescent Macrocyclic Hexadentate Polyaminocarboxylate Probe in Capillary Electrophoresis-Laser-Induced Fluorescence Detection," *Journal of Chromatography A*, **1232**, 152-157 (2012). (IF=4.194)
- 2) Tomoko Haraga, Yuta Nakano, Masami Shibukawa, Yutaka Kameo, Kuniaki Takahashi, Shingo Saito, "Capillary Electrophoresis with Laser-Induced Fluorescent Detection Method Using Highly Emissive Probes for Analysis of Actinides in Radioactive Wastes," *Proceedings of the ASME 14th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM2011)*.
- 3) 齋藤伸吾, "新規蛍光プローブの開発と速度論的特性を用いる高性能金属イオン分離分析システムの構築", *分析化学*, **60**, 773-784 (2011). (総合論文) (IF = 0.352)
- 4) Shingo Saito, Yuta Nakano, Atsushi Hikichi, Ryouji Suzuki, Keitaro Yoshimoto, Mizuo Maeda, Masakazu Aoyama, Masami Shibukawa, "Ultrasensitive CE for heavy metal ions using the variations in the chemical structures formed from new octadentate fluorescent probes and cationic polymers," *Analyst*, **136**, 2697-2705 (2011). (IF = 3.913) *Selected as a Hot Article and Front Cover.*

## &lt;特許&gt;

- 1) 出願人：日本原子力研究開発機構，埼玉大学，発明者：原賀智子，齋藤伸吾，佐藤義行，"蛍光性ウラン錯体を形成する化合物、その合成方法、ウラン測定用蛍光プローブ及びウランの測定方法"，特願 2012-34711 号 (2012.2.21)

## &lt;国際会議&gt;

- 1) Jun. 2011. 36th International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2011), Budapest (Hungary)  
"Highly Emissive Metal Probes Suitable for Ultratrace Detection of Lanthanide and Actinide Ions by Capillary Electrophoresis-Laser-Induced Fluorescence"  
Shingo Saito, Tomoko Haraga, Yuta Nakano, Yoshiyuki Sato, Yutaka Kameo, Kuniaki Takahashi, Masami Shibukawa. **Best poster award in 800 posters.**
- 2) Sep. 2011. The 14th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM 2011), Reims (France)  
"Capillary Electrophoresis with Laser-Induced Fluorescent Detection Method using Highly Emissive Probes for Analysis of Actinides in Radioactive Wastes"  
Tomoko Haraga, Yuta Nakano, Masami Shibukawa, Yutaka Kameo, Kuniaki Takahashi, Shingo Saito

## &lt;国内会議&gt;

- 1) 2010年7月2-3日，平成22年度日本分析化学会関東支部若手交流会，  
「キャピラリー電気泳動におけるポリカチオンによる金属蛍光プローブ錯体の配位構造認識」  
中野裕太，齋藤伸吾，渋川雅美，要旨集 P-15
- 2) 2011年3月26-29日 日本化学会第91春季年会  
「キャピラリー電気泳動-レーザー励起蛍光検出法によるアクチノイド元素の高感度分析法—様々な配位構造を有する蛍光プローブの基礎的検討—」  
原賀智子，中野裕太，渋川雅美，齋藤伸吾，亀尾裕，高橋邦明
- 3) 2011年3月26-29日 日本化学会第91春季年会  
「放射性廃液中の希土類イオン分析を目的とした新規蛍光プローブおよび動的三元錯体平衡を利用した高感度 CE-LIF」  
佐藤義行，中野裕太，齋藤伸吾，原賀智子，浅井志保，亀尾裕，高橋邦明，渋川雅美
- 4) 2011年10月7-8日 平成23年度日本分析化学会関東支部若手交流会  
「放射性廃液中の希土類イオン分析を目的とした新規蛍光プローブを用いる高感度 CE-LIF 法の開発」  
佐藤義行，齋藤伸吾，原賀智子，浅井志保，亀尾裕，高橋邦明，渋川雅美

2.2.6 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	高選択性吸着剤を用いたウラン廃棄物からのウラン回収プロセスの開発								
研究協力課題	ウラン含有スラッジ類の無機酸への溶解機構及びウラン高選択性吸着材 (PVPP) 等へのウラン吸着特性の解明 (Dissolution mechanism of uranium-containing sludge kinds in inorganic acid and characteristic elucidation of adsorption of uranium into uranium highly selective adsorbent.)								
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大 学 側</td> <td colspan="2">東京工業大学 原子炉工学研究所 助教 原田 雅幸, 教授 池田 泰久 東海大学 工学部 エネルギー工学科 准教授 浅沼 徳子</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="2">人形峠環境技術センター 環境保全技術開発部 環境技術課 大橋 裕介</td> </tr> </table>			大 学 側	東京工業大学 原子炉工学研究所 助教 原田 雅幸, 教授 池田 泰久 東海大学 工学部 エネルギー工学科 准教授 浅沼 徳子		機 構 側	人形峠環境技術センター 環境保全技術開発部 環境技術課 大橋 裕介	
大 学 側	東京工業大学 原子炉工学研究所 助教 原田 雅幸, 教授 池田 泰久 東海大学 工学部 エネルギー工学科 准教授 浅沼 徳子								
機 構 側	人形峠環境技術センター 環境保全技術開発部 環境技術課 大橋 裕介								
研究実施場所	東京工業大学 原子炉工学研究所 北実験棟 5 人形峠環境技術センター 濃縮工学施設								
通算研究期間 (予定)	平成 22 年 8 月 ~ 平成 25 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 8 月 ~ 平成 24 年 2 月						
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究								
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>人形峠環境技術センターでは現在、1000 t 以上のウラン含有スラッジ類を保管している。これらはウラン含有量が高く、そのまま余裕深度処分または地層処分する場合、資源の有効利用、保障措置上等の観点から問題がある。また、ウラン廃棄物の減量・減容は、事業者の経済的負担の軽減、環境負荷低減の観点から非常に重要な要件であり、処理・処分費用の全体バランスを考慮した上で実現可能なウラン除染・回収プロセスを確立する必要がある。</p>									
<p><b>【研究内容 (概要)】</b></p> <p>本提案では、無機酸等によりウラン含有スラッジ類を溶解し、溶解したウランを選択的に回収することによって、スラッジ類をトレンチ処分可能なウラン濃度レベルに低減することを目的としている。溶液からのウラン回収については、硝酸水溶液中の <math>UO_2^{2+}</math> を高選択的に吸着・回収可能であり、C, H, O, N のみから成り既存のイオン交換樹脂等と比較して焼却処分が容易なポリビニルポリピロリドン (PVPP) 等の新規吸着剤及びグリーン溶剤として注目されているイオン液体 (IL) を抽出媒体とし、溶解したウランを吸着、抽出分離により回収するウラン廃棄物処理プロセスについて検討する。</p> <p>PVPP に吸着されたウラン及び IL に抽出されたウランの構造については、FT-IR, NMR 等の手法により検討し、吸着及び抽出形態について考察し、ウランを吸着あるいは抽出に用いた PVPP, IL, TSIL の熱分解試験を実施し、最適な分解条件を把握し、吸着材あるいは IL 分解処理後のウラン特性を把握する。また、ウラン廃棄物からウランを回収した後の廃溶媒については適切に処分する必要があり、不純物を含む硝酸廃溶媒を窒素ガスまで分解する技術について検討する。</p>									

## 【使用主要施設】

東京工業大学：

イオンクロマトグラフ分析装置（陰イオンの分析）、NMR（イオン性液体及びPVPP中のカチオンイオンの構造解析）、FT-IR（ウラン化合物の構造解析）、可視・紫外分光光度計（溶液中の化学種の同定等）、ICP/MS（溶液中の無機元素濃度の測定）

原子力機構：

XPS（固体状態の化合物の同定）、X線回折装置（固体状態の化合物の同定）、レーザー回折式粒度分布計（粒度測定）、TG-DTA（熱的物性の測定）、ICP/MS（溶液中の無機元素濃度の測定）

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

○平成22年度

1. ウラン廃棄物の無機酸への溶解機構の検討

ウランを含有した中和沈澱物、珪藻土、アルミナ吸着材、フッ化マグネシウム吸着材等のウラン廃棄物に含まれるウランの化学形態、含有不純物成分を明らかにするとともに、スラッジ主成分の塩酸、硝酸などの無機酸への溶解性及び含有ウランの溶解性について、無機酸の固液比、酸濃度、含水率をパラメーターとし、検討した。また、ウラン溶解率の時間変化についても検討した。さらに、不溶解残渣のろ過性が工程に及ぼす影響を考慮し、最適な溶解条件を検討した。

2. PVPP等へのウラン吸着及びイオン液体へのウラン抽出挙動の把握

酸化ウランを溶解した模擬硝酸及び溶液と、実際のウラン含有スラッジ類中のウランを溶解した硝酸及び塩酸溶液から、PVPPを用いてウランを選択的に吸着分離・回収するための最適条件を検討した。PVPPの吸着容量の時間依存性を調べることにより、吸着平衡に達する時間を把握した。また、硝酸濃度、ウラン濃度及び共存無機元素濃度をパラメーターとし、ウラン平衡吸着量と吸着平衡濃度の関係を求め、最適吸着条件を検討した。さらに、ウラン抽出能を持つ新規TSILについて、合成法等の検討を実施した。

○平成23年度

1. ウラン廃棄物の無機酸への溶解機構の検討

転換中和沈澱物、アルミナ吸着剤については、粉碎試料と前処理を実施しない試料について、ウランの溶解性を比較することにより、粒子サイズの影響を評価し、最適溶解条件を検討した。

また、スラッジ中の含有ウランのうち、特に難溶性のUF<sub>4</sub>の溶解性について、UF<sub>4</sub>試料を用いて、粒子サイズ等の影響について検討し、溶解モデルを仮定することにより、塩酸あるいは硝酸への溶解メカニズムを解明し、溶解を効率的に実施可能な最適処理条件を確認した。

2. PVPP等へのウラン吸着及びイオン液体へのウラン抽出挙動の把握

各スラッジを塩酸溶解した実廃液について、PVPPを用いてウランを選択的に吸着分離・回収するための最適条件を確認した。また、溶離剤を用いたウラン溶離試験を実施し、PVPPからのウラン溶離特性について検討した。

さらに、疎水性IL及びウラン抽出機能を付加したIL(task specific ionic liquid : TSIL)等による酸水溶液からのウラン抽出についても検討し、最適なILを選定するとともに、抽出試験を行った。

3. PVPP等のウラン吸着形態及び熱分解挙動の解明

塩酸系あるいは硝酸系ウラン溶液からPVPPに吸着されたウラン及びILに抽出されたウランの構造についてFT-IR, NMR等の手法により検討し、吸着及び抽出形態について検討した。

#### 4. 溶媒分解技術の検討

スラッジ類の溶解結果から、硝酸溶液中に残存すると予測される不純物元素と硝酸分解のための銅触媒及び還元剤としてのヒドラジンとの反応性の確認を行う。また、実廃液を用いて硝酸性窒素の亜硝酸性窒素への分解、さらにスルファミン酸を還元剤に用いて亜硝酸性窒素を窒素ガスに還元するバッチ試験を実施し、溶液中の硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度と反応時間の関係を求め、最適分解条件について検討した。

#### 【研究成果（当該年度）】

##### 1. ウラン廃棄物の無機酸への溶解機構の検討

###### ・UF<sub>4</sub> の塩酸への溶解特性

1M 及び 3M HCl 水溶液(25ml)を用いて UF<sub>4</sub> 試料(0.03g)の溶解試験を行った。溶解速度は塩酸濃度に依存せず、室温で 1 時間以内に完全溶解した。UF<sub>4</sub> 粉末の粒度分布を基に、溶解フラックス:  $\phi$  (mol·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>)を評価した結果、 $3.1 \times 10^{-6}$  mol·cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>となった。また、溶解液の紫外・可視吸収スペクトルから、溶存化学種が U(IV)であることが明らかになった。従って、溶解反応は UF<sub>4</sub> の塩としての溶解性に依存することから、処理条件は温度や溶解度に基づき最適化されることが分かった。

###### ・転換中和沈澱物の溶解条件

転換中和沈澱物について、乾燥粉碎した試料及び前処理をしない試料について、塩酸 1N、固液比 1:50 で溶解試験を実施し、ウラン溶解率を比較した。その結果、粉碎試料については 99.7%、前処理しない試料については 99.9%と大きな差は見られず、転換中和沈澱物については、前処理工程は必要ないことが分かった。

##### 2. PVPP 等へのウラン吸着及びイオン液体へのウラン抽出挙動の把握

###### ・硝酸及び塩酸系(塩化ウラニルのみ)の溶液からの吸着

1M 塩酸系における PVPP への U(VI)化学種の吸着時間依存性試験を行った。PVPP への吸着は 10 分程度で平衡に達することが分かった。また、U(VI) 化学種の PVPP への吸着における塩酸濃度依存性の試験から、平衡吸着容量は塩酸濃度が低いほど大きくなることが分かった。

###### ・塩酸系(実廃棄物溶液)からの吸着

各スラッジを 1M 塩酸で溶解した実廃棄物溶液を用いて PVPP への吸着試験を行った。その結果、アルミナ吸着材の溶解液の場合と異なり、吸着量の低下がみられたが、なお十分な吸着特性を有していることが明らかとなった。以上の結果より、PVPP は各種ウラン汚染廃棄物の塩酸及び硝酸によるリーチング処理液からのウラン回収に利用しうることが分かった。

###### ・イオン液体による抽出

4 級アンモニウム型カチオンと bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI)アニオンを組み合わせた疎水性イオン液体を抽出媒体に用いて、*N*-ドデシルピロリドン(NDP)によるウラニルイオンの抽出試験を行った。その結果、イオン液体を構成するカチオンの疎水性により抽出挙動は異なり、低疎水性イオン液体では、硝酸濃度とともにウラン抽出率は低下するが、疎水性が高まることで硝酸濃度とともに抽出率が上昇する傾向を示した。このことから、処理溶液の酸濃度に対して、イオン液体の疎水性を最適化することで、より効率的なウラン抽出回収が可能になるものと予想される。また、新規 TSIL として選定した[Hbet][TFSI] (Hbet: 1-carboxy-*N,N,N*-trimethylmethanaminium hydroxide)と UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>を含む水溶液を 50~60℃に加熱混合すると一相になり、この溶液を室温に戻すと、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>を含む IL 相と水相との二相に分離することがわかった。このことから、ウランで汚染された廃棄物を本 TSIL で処理することで、効果的に除染が可能となることが示唆された。

##### 3. PVPP 等のウラン吸着形態及び熱分解挙動の解明

###### ・PVPP に吸着された U(VI)の形態

1M 塩酸及び硝酸中の U(VI)化学種の PVPP への吸着特性を検討した。その結果、吸着等温線は同様な挙動を示したことから、吸着の様式は塩酸中及び硝酸中でも同じと考えられる。

一方、塩酸系での吸着量の減少は、塩酸中の U(VI)が塩化物錯体([UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>)を形成することにより、PVPP と錯形成し難くなるためと考えられる。すなわち、FT-IR 測定からも示されるように、PVPP への U(VI)の吸着は、イオン交換ではなく、U(VI)への PVPP の C=O 基の配位による錯形成であることが強く示唆された。吸着された U(VI)は炭酸イオンの存在で

溶離され、また吸着特性の結果から予想されるように高塩酸濃度の水溶液により溶離できることがわかった。

#### ・IL 相に抽出された U(VI)の化学形態

NDP を含む 4 級アンモニウム型カチオンと TFSI アニオンからなる疎水性イオン液体を抽出媒体としたウラニルイオンの抽出における抽出化学種の化学形態を調べるため、抽出相の紫外・可視吸収スペクトルを測定した。その結果、抽出 IL 相中の U(VI)化学種は  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  ではなく、NDP が配位した硝酸ウラニル錯体と予想された。また、TBP を含む上記 IL による抽出試験における  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルの測定結果から、NDP 系においても、陽イオン交換反応機構の場合は、 $[\text{UO}_2(\text{NDP})_3]^{2+}$  として、陰イオン交換反応機構の場合は、 $[\text{UO}_2(\text{NDP})(\text{NO}_3)_3]$  として抽出されると予想された。

#### 4. 溶媒分解技術の検討

模擬廃液として試薬の硝酸 1M 溶液と、転換系沈澱物を溶解した硝酸 1M 溶液中の硝酸イオンについて、銅触媒及びヒドラジンを用いて亜硝酸に還元し、その後、スルファミン酸でさらに亜硝酸を窒素に分解する試験を実施した。模擬廃液の場合は 2・3 時間で 97%の硝酸が分解された。一方、実廃棄物を溶解した溶液については、反応が遅く、9 時間で 95%の硝酸が分解し、反応が終了した。実廃液の不純物としては、硫酸イオンが 0.005mol、U が  $5 \times 10^{-4}$ mol、Mg が 0.01mol、Ca が 0.0045mol が含まれ、反応速度に影響を与えたものと考えられる。また、生成した亜硝酸の分解については、模擬廃液、実廃液とも 99.99%以上が分解され、いずれも排出基準 20ppm を下回った。

以上の結果から、分解処理を複数回繰り返すことにより、転換系沈澱物を処理した実廃液についても、硝酸、亜硝酸イオンを排出基準以下に処理できる可能性を確認した。

#### 【今後の予定（翌年度以降の概要）】

##### 1.PVPP 等へのウラン吸着及びイオン液体へのウラン抽出挙動の把握

ウラン含有スラッジ類中のウランを溶解した無機酸溶液について、PVPP へのウラナスイオンの吸着挙動についても把握し、最適条件を検討する。

また、カラムによる吸着及び溶離試験を実施することにより吸着容量を把握し、また、装置化に必要なデータとして、流速、温度、処理量、吸着材使用量、溶離剤使用量などのデータを取得し、最適条件を把握する。さらに、溶離条件などの結果に基づき、実廃棄物から PVPP によって回収されたウランを溶離して得られるイエローケーキの特性を検討する。

また、疎水性イオン液体(IL)として疎水性を高めたイミダゾリウムカチオンと NfO、TFSI アニオンを組み合わせ、ピロリドンまたはモノアミド系の抽出剤を用いた場合のウラン抽出挙動について検討する。また、ウラン抽出機能を付加した IL(task specific ionic liquid : TSIL) 等については、熱応答性 IL として  $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]:(1\text{-carboxy-}N,N,N\text{-trimethylmethanaminium hydroxide bis(trifluoro- methylsulfonyl)imide)$  等を用いてウランの溶解・分離の可能性を検討する。

さらに、PVPP 吸着法と IL 法におけるウラン回収能及び操作性等を比較検討し、ウラン廃棄物からの最適なウラン回収プロセスを選定する。

##### 2.PVPP 等のウラン吸着形態及び熱分解挙動の解明

PVPP に吸着されたウラン及び IL に抽出されたウランの構造について、EXAFS, FT-IR, NMR 等の手法により引き続き検討し、吸着及び抽出形態について考察する。

また、ウランを吸着あるいは抽出に用いた PVPP, IL, TSIL の熱分解試験を温度及び雰囲気のパラメーターとして実施し、最適な分解条件を把握する。また、吸着材あるいは IL 分解処理後のウラン特性を把握する。

##### 3.溶媒分解技術の検討

各実廃棄物を処理した廃液中の硝酸イオンの分解試験について、亜硝酸及び副生成物であるアンモニア等も含め、排出基準を満たす最適分解条件を引き続き検討する。

## 4.総合評価

これまでの試験結果より、提案したウラン廃棄物処理プロセスについて、不溶解残渣、スラッジ溶解液の中和処理、吸着剤・抽出剤の分解、硝酸廃溶媒の分解によって発生する二次廃棄物の発生量を考慮し、技術面、物質収支、経済性等から総合的に検討し、プロセスの成立性を評価する。また、技術課題を抽出するとともに工学規模における試験計画を提案する。

## 【研究成果の公表】

## &lt; 著書 &gt;

## 1) IONIC LIQUID: APPLICATIONS AND PERSPECTIVE

Electrochemical studies on uranyl(VI) species in 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids and their application to pyro-reprocessing and treatment of wastes contaminated with uranium. Published by InTech, 2011.

## &lt; 論文 &gt;

- 1) Adsorptivity of polyvinylpyrrolidone for selective separation of U(VI) from nitric acid media, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 283, 541 (2010).
- 2) Spectroelectrochemical identification of a pentavalent uranyl tetrachloro complex in room-temperature ionic liquid, *Inorg. Chem.*, 50, 10525 (2011).
- 3) Extraction mechanisms of uranyl ions by 1-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutanesulfonate containing *N*-dodecyl-2-pyrrolidone. *Prog. Nucl. Energy*, 53, 944-947 (2011).

## &lt; 国際会議 &gt;

- 1) Electrochemical and spectroelectrochemical studies on uranyl(VI) species in 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, Japan, Sep. 11-16, 2011.
- 2) Extraction mechanisms of uranyl ions by 1-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutanesulfonate containing *N*-dodecyl-2-pyrrolidone, The Third International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-3), Tokyo Institute of Technology, Japan, October 31-November 3, 2010.
- 3) Electrochemical and spectroelectrochemical studies on  $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  in 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids – Identification of uranyl(V) species -, The 1<sup>st</sup> China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle (ASNFC 2011), Shanghai, China, Nov. 30 – Dec. 3, 2011.
- 4) The Application of Novel Ionic Liquids to the Extraction of Uranium(VI) from Nitric Acid Medium and a Study on the Chemical Form of the Uranyl Complexes Extracted, The 4<sup>th</sup> International Congress on Ionic Liquids (COIL-4), Washington, DC, U.S.A., June 15-18, 2011.
- 5) Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on Uranyl(VI) Complexes in non-aqueous and ionic liquids to find stable uranyl(V), 6<sup>th</sup> Workshop on Speciation, Techniques, and Facilities for Radioactive materials at Synchrotron Light Sources and Other Quantum Beam Sources, Harima Science Garden City, Hyogo, Japan, March 2-4, 2011.

## &lt; 国内会議 &gt;

- 1) 大橋裕介, 原田雅幸, 池田泰久, 浅沼徳子; 高選択性吸着剤を用いたウラン廃棄物からのウラン回収プロセスの開発; (1) ウラン含有スラッジ類の無機酸への溶解特性, 日本原子力学会 2011 年秋の大会
- 2) 原田雅幸, 池田泰久, 大橋裕介, 浅沼徳子; 高選択性吸着剤を用いたウラン廃棄物からのウラン回収プロセスの開発; (2) ウラン高選択性吸着材 (PVPP) へのウラン吸着特性, 日本原子力学会 2011 年 秋の大会

2.2.7 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	溶融塩電解法乾式プロセスで発生するドロスのリワーク技術に関する研究		
研究協力課題	メカノケミカル法による酸化物微粒子の塩化処理に関する基礎研究 (Investigation of chlorination of oxide particle by Mechanochemical method)		
研究者所属、氏名			
大学側	東北大学 多元物質科学研究所 エネルギーシステム研究分野 准教授 佐藤 修彰		
機構側	次世代原子力システム研究開発部門 乾式再処理技術開発 Gr. 研究副主幹 北脇 慎一		
研究実施場所	東北大学 多元物質科学研究所 素材工学研究棟 3 号館 東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 第二応用試験棟		
通算研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 26 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 3 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>金属燃料サイクルの乾式再処理プロセスでは、溶融塩中に混入する酸化物等の影響を受けて微粒子のウラン酸化物等がドロスを形成すると想定されるため、このドロスから核燃料物質を回収する必要がある、安全かつ簡便なドロスのリワーク処理技術の確立が期待される。</p> <p>本研究では、このドロスのリワーク処理技術として、低温での塩化反応が期待できるメカノケミカル法を採用し、メカノケミカル法による酸化物の塩化処理技術への適用性を判断するデータを取得することを目的に、希土類酸化物及びウラン酸化物を対象に塩化処理実験を行う。</p>			
【研究内容（概要）】			
<p>乾式再処理プラントを想定すると、ドロスからの核燃料物質の回収は、プロセス塩に蓄積した希土類 FP を除去する再製工程で対応することが現実的である。つまり、塩再製工程で電解槽内の上澄み塩を移送した後、ドロスが含まれる凝固塩を取り出し、核燃料物質を塩化物の形態で主工程へ戻すリワーク処理を行う。プロセス実験では、溶融塩中のウラン酸化物を <math>ZrCl_4</math> 等の塩化物試薬により塩化処理しているが、処理によって生成する <math>ZrO_2</math> 等微粒子を高温溶融塩から除去する操作が付加されるほか、これら操作に伴う二次廃棄物の発生量も無視できない。</p> <p>本研究では、ドロスのリワーク処理技術へのメカノケミカル法の適用性を確認するため、希土類酸化物及びウラン酸化物等を対象に投入試薬や処理方法をパラメータとした塩化処理実験を行い、二次廃棄物発生量の抑制が期待できる塩化処理法を検討する。また、有望な処理法が選定できた場合、プロセス凝固塩に内包された酸化物微粒子を対象に塩化処理実験を行い、選定手法の可能性を確認する。</p>			
【使用主要施設】			
<p>東北大学：多元物質科学研究所 素材工学研究棟 3 号館 使用設備 遊星ボールミル、X 線回折装置、Ar 雰囲気グローブボックス</p> <p>原子力機構：核燃料サイクル工学研究所 第二応用試験棟、電気化学試験室等 使用設備 電気炉付グローブボックス等</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 23 年度は、初年度として研究計画書に記載した「(1)有望な塩化剤の文献調査」、「(2)適切な塩化剤の選定（希土類酸化物の塩化処理）」を行った。以下に進捗を示す。

## (1) 有望な塩化剤の文献調査

酸化物を塩化処理する研究成果を調査した。ウラン塩化物の合成には、炭素と塩素ガスを用いる方法や四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ )を用いる方法がある。 $\text{CCl}_4$  は常温で液体であることからメカノケミカル法による塩化処理に適していること、反応生成物が塩化ウランと二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )であり二次廃棄物の発生も抑制できることが期待されることから、有望な塩化剤の一つに選定した。また、希土類元素の塩化処理や Si のエッチングの研究において酸化物を塩化処理する塩化剤として  $\text{MoCl}_5$  や  $\text{WCl}_6$  の研究実績があり、有望な塩化剤の一つであることを確認した。

## (2) 適切な塩化剤の選定（希土類酸化物の塩化処理）

二次廃棄物発生量低減の観点から  $\text{CCl}_4$  を塩化剤として選定し、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を用いたメカノケミカル実験を行った。 $\text{ZrO}_2$  製容器及び同材質のボールを用いて、塩化剤の添加量、ボール数、回転速度、ミル運転時間等をパラメータとした実験を行った。生成物の XRD 測定結果から、メカノケミカル反応において効果的な運転条件を確認した。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1 有望な塩化剤の文献調査

## (1) 塩化剤の調査

酸化物から塩化物への合成実験に関する文献調査を行った。ウラン酸化物を用いた塩化物の合成には、 $\text{CCl}_4$  を用いた方法が報告<sup>1)</sup>されており、この時の反応生成物は主に  $\text{UCl}_4$  と  $\text{CO}_2$  であることが示されている。 $\text{CO}_2$  が気体として容易に除去されることから二次廃棄物の抑制が期待できる。また、使用済み核燃料の再処理で発生する高レベル廃液から TRU を回収するため、廃液を脱硝/固化した後に塩化物に転換する研究として、希土類元素と  $\text{MoCl}_5$  を用いた塩化物合成が報告<sup>2)</sup>されている。この時の反応生成物は、希土類塩化物とモリブデン酸塩化物であり、塩化処理後に加熱して揮発分離することによりモリブデン酸塩化物が除去できることが示されている。さらに、Si の蒸着に関する研究において、 $\text{WCl}_6$  と  $\text{SiO}_2$  の反応によって  $\text{SiCl}_4$  が形成するとの報告<sup>3)</sup>がある。

以上の調査結果より、酸化物の塩化処理に伴う二次廃棄物量の低減の観点から  $\text{CCl}_4$  を有望な塩化剤として選定した。また  $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{WCl}_6$  も塩化剤の候補となると考えられる。

## (2) メカノケミカルに関する過去の研究

ロシアにて  $\text{U}_3\text{O}_8$  と種々の  $\text{CCl}_4$  等の有機溶媒等を用いた実験が行われており、処理により結晶粒径が小さくなること、一部が還元されて  $\text{U}_3\text{O}_7$  となることが示されているが、塩化物合成のための詳細な検討は行われていない。

## &lt;参考文献&gt;

- 1) J.J. Katz and E. Rabinowitch, "The Element, its Binary and Related Compounds, The Chemistry of Uranium", Dover, New York (1951), p. 451-507.
- 2) 土方孝敏、倉田正輝、"  $\text{MoCl}_5$  を用いたランタン酸化物とジルコニウム酸化物の塩化物への転換", 電力中央研究所報告書, T98052
- 3) Anders Hårsta, Jan-Otto Carlsson, "Experimental and thermodynamical investigation of selective low pressure chemical vapour deposition of tungsten using  $\text{WCl}_6$  as tungsten source", Thin Solid Films, 176, (2), (1989), p263-276.



## 2 適切な塩化剤の選定（希土類酸化物の塩化処理）

### (1) 実験方法及び試薬

上記 1 で選定した塩化剤である  $\text{CCl}_4$  と希土類酸化物( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )を用いて、メカノケミカル反応による塩化処理実験を行った。メカノケミカル実験は、塩化剤に  $\text{CCl}_4$  (和光純薬(株)製、純度 99%) を用い、処理対象の酸化物として市販の  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (高純度化学研究所(株)製、純度 99%) を用いた。空気雰囲気中において、約 0.2g の酸化物と所定量の塩化剤を  $\text{ZrO}_2$  製の粉砕容器 (容量:45ml) に同材質の粉砕ボールとともに装荷し、小型遊星ボールミル (FRITSCH 製、P-7 型 粉砕容器 2 個設置) を用いて実験を行った。実験条件として、ミルの回転数、時間、ボール数、塩化剤/酸化物比をパラメータとした。実験後に粉砕容器ごとデシケータ内に収納して、真空減圧により残留する  $\text{CCl}_4$  を揮発除去した後に試料を回収し XRD 装置(リガク(株)製 Type RAD-IC)により、合成物を評価した。生成物の XRD 結果から、それぞれの条件による影響を比較・検討した。

### (2) 結果および考察

$\text{Nd}_2\text{O}_3$  と  $\text{CCl}_4$  のメカノケミカル実験の結果、 $\text{NdOCl}$  が生成することが分かった。

塩化剤の添加割合を  $\text{CCl}_4$  と  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  のモル比を 1.73 とした場合には  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が残留したが、3.47、6.93 では全量が  $\text{NdOCl}$  となった。 $\text{NdOCl}$  を形成する反応は、[1]式のように  $\text{CCl}_4$  の必要量は  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  の 0.5 倍モルであるが、実際の反応では揮発によるロス等を考慮して過剰に添加する必要があることが分かった。



塩化剤の添加割合を  $\text{CCl}_4$  と  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  のモル比で 3.47 とし、回転数、ミル運転時間等は同一の条件で、粉砕ボールの数を 8 個、12 個、16 個、24 個に増加させた実験を行った。ボール数が 8 個の場合は、原料である  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が残留し、12 個以上では JCPDS41-1089 の  $\text{NdOCl}$  に相当するピークが確認された。

次にミル運転時間を 0.5, 1, 2, 4h と変化させた。ここでは、塩化剤の添加割合、回転数、粉砕ボールの数等の条件はすべて同一とした。反応時間が 1h 以下では、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が残留したが 2h 以上では、 $\text{NdOCl}$  が生成していることを確認した。

この他、回転数の影響を確認するために、ボール数を 16 個、塩化剤の添加割合を 3.47 とし回転数を 500rpm から 250rpm に低下させた実験を行ったところ、2h 反応させた場合でも  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が残留した。

$\text{NdOCl}$  が容易に合成できることを確認するため、参考として  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粉末を  $\text{CCl}_4$  中に浸漬して 24 時間室温で維持し、XRD 測定を行った。結果として  $\text{NdOCl}$  は確認されず、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  は反応しなかった。ミル運転時間の増加やボール数の増加により  $\text{NdOCl}$  が生成したことから、反応の進行にはメカノケミカル反応による粉砕効果が大きく影響することが明らかとなった。

### 【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成 24 年度は、研究計画書に記載した「(2) 適切な塩化剤の選定（希土類酸化物の塩化処理）」を継続し、 $\text{CCl}_4$  以外の塩化剤についても検討を行う予定である。また、「(3)ウラン酸化物の塩化処理確認」として、ウラン酸化物 ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  等) を対象に、塩化剤として  $\text{CCl}_4$  を用いた塩化処理実験を行い、ウラン酸化物が塩化処理できることを、実験で得られたウラン化合物類の X 線回折測定を実施し、生成した化合物の化学形態を確認する。塩化処理実験装置は上記 2 で用いた遊星ボールミルを用い、実験方法や条件を変えて効率的な塩化処理条件を把握する予定である。

### 【研究成果の公表】

<論文>

- 1) Low Temperature Chlorination of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  by Mechanochemical method with  $\text{CCl}_4$   
(投稿中) [査読有]
- 2) 物質・デバイス領域共同研究拠点 研究成果報告 (平成 23 年度) [査読無]

This is a blank page.

## 2.3 放射線安全関係

This is a blank page.

## 2.3.1 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	高信頼性 $\alpha$ 線波高弁別検出器の開発		
研究協力課題	GPS 高エネルギー分解能シンチレータによる高信頼性 $\alpha$ 線波高弁別検出器の開発 (Development of a highly-reliable energy separation type alpha monitor based on a GPS high-energy resolution scintillator)		
研究者所属、氏名			
大学側	北海道大学 大学院工学研究科 准教授 金子 純一, 准教授 樋口 幹雄 助教 藤田 文行, 助教 西山 修輔, 大学院生 坪田 陽一, 嶋岡 毅紘		
機構側	東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部 放射線管理第1課 井崎 賢二		
研究実施場所	北海道大学 工学研究科 量子理工学専攻 東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 計測機器校正施設, プルトニウム燃料第三開発室		
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 7 月 ~ 平成 24 年 2 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】 プルトニウム取扱施設では $\alpha$ 線計測を主体とした検出下限値レベルでの厳しい汚染管理が行われているため、放射線計測上、天然放射性核種であるラドン子孫核種からの $\alpha$ 線の影響が無視できない状況にある。これまで室内ダストモニタなどラドン子孫核種の影響を低減させる必要がある場合には半導体検出器を用いた波高弁別技術を適用してきたが、半導体検出器は耐久性や耐ノイズ性にやや劣る部分があり、誤警報が発生するなどの問題も生じている。本研究は、半導体検出器に代わりうる検出器の開発を目的とするものであり、これまでに存在しなかった $\alpha$ 線波高弁別用シンチレーション検出器を開発するものである。シンチレーション検出器はすでに $\beta$ 線用室内ダストモニタ等にも使用され、耐ノイズ性や耐久性の面で非常に優れた実績がある。また、シンチレータは加工しやすいことから、様々な形状の検出器が製作可能であり、プルトニウムの汚染管理技術の向上に結びつくと考えられる。			
【研究内容 (概要)】 本研究においては北海道大学において開発中の高エネルギー分解能シンチレータ GPS( $Gd_2Si_2O_7:Ce$ )をもちいて、プルトニウム取扱施設で使用可能な $\alpha$ 線ダストモニタの開発をめざす。MOX 燃料に含まれる $^{238}Pu$ , $^{239}Pu$ , $^{242}Pu$ , $^{241}Am$ , $^{235}U$ , $^{238}U$ は 4.2~5.5MeV の $\alpha$ 線を放出する一方、環境中にはラドン子孫核種である $^{218}Po$ , $^{212}Bi$ , $^{214}Po$ , $^{212}Po$ が存在し、6.0~8.8MeV の $\alpha$ 線を放出する。原子力機構の井崎等は $ZnS$ の質量厚さを変える事で、 $\alpha$ 線に対するエネルギー弁別を可能としラドン起因の $\alpha$ 線を 40%程度除去する事に成功した。一方、 $ZnS$ は半透明な多結晶体でありエネルギー弁別の点で改善余地が残っている。北海道大学では希土類酸化物シンチレータの開発を行ってきており、BGO シンチレータ比 4.4 倍の発光量、エネルギー分解能:5%、減衰時間:50~60ns、自己放射能ならびに潮解性無しという高性能シンチレータ GPS の合成に成功している。潮解性ならびに自己放射能を持たないシンチレータとして GPS は最高レベルのエネルギー分解能を持つ。GPS は Ce 濃度によって結晶構造と発光特性が変わる事が分かっており、 $\alpha$ 線計測に最適化した大面積シンチレータプレートの開発、現場適用試験を行い、プルトニウム取扱施設で使用可能な高性能 $\alpha$ 線ダストモニタの開発を遂行する。			
【使用主要施設】 北海道大学：工学研究科 結晶合成装置(CZ 炉等)、放射線計測装置 原子力機構：照射装置 (使用線源：Am-241、Cs-137 等の $\gamma$ 線源、Cf-252 等の中性子線源)			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 21 年度は、CZ 炉をもちいた TSSG (Top Seeded Solution Growth) 法による低 Ce 濃度 GPS の合成の試みとシンチレータプレートの試作を行った。低 Ce 濃度 GPS の合成条件の最適化を進め、最終的に最大  $3 \times 1 \times 1 \text{ cm}$  の単結晶部分を含む多結晶体を焼結体シードから合成することに成功した。 $\alpha$  線に対して最大で GSO の 3.8 倍、Ce 濃度 10% GPS の 1.7 倍の発光量を得た。また発光の減衰時間が 105 ns と遅くなることも分かった。ただし、エリアモニター用途では高計数率は要求されない事から、減衰時間が長くなったことはあまり問題にならない。エネルギー分解能についてはアニーリングにより改善することが分かり、今回合成した結晶では 5.7% であった。

平成 22 年度は、TSSG 法による合成法を確立した低 Ce 濃度 GPS を使用してシンチレータプレートの製作と特性評価を進めた。また並行して改良した固相反応法による GPS 合成も行った。複数の塗布方法をためし、透過・反射顕微鏡観察、紫外・可視吸光特性、 $\alpha$  線測定などを繰り返しながらシンチレータ粉末の粒径制御、塗布方法、固定方法などの製作技術の向上を図った。ガラス基板上に  $100 \mu \text{ m}$  程度の GPS 粉末をエポキシ樹脂で固定した後、研磨によって厚さを薄くする方法により、光電子増倍管に集光量を増加することでエネルギー分解能の高いシンチレータプレート製作に成功した。厚さ  $100 \mu \text{ m}$  のプレートでは ZnS ではみられない鋭いピークが観測された。単結晶のエネルギー分解能は 5% であったが、 $100 \mu \text{ m}$  のエネルギー分解能は 10% である。また  $\gamma$  線に対する影響評価も行い、ディスクリレベルの設定により容易に除去できることを確認した。また粉末の平均粒径による性能の違いを評価し、粉末が細かすぎると吸収や反射によって集光強度が下がりエネルギー分解能が落ちることを明らかにした。試作したプレートの  $\alpha$  線に対するエネルギー分解能と  $\gamma$  線弁別性能はダストモニタに使用するに十分な性能を有している。本成果に関しては北海道大学ならびに日本原子力研究機構から共同で特許出願を行った。

## 【研究成果（当該年度）】

平成 22 年度までに高いエネルギー分解能もつシンチレータプレートの製作に成功した。改善点として、ピーク以外の低波高値成分がかなりあり、この部分を可能な限り少なくし単結晶に近づけることを目指した。この低波高値成分は GPS シンチレータプレート表面での接着剤による  $\alpha$  線のエネルギー損失や、シンチレーション光の吸収・散乱によって光電子増倍管に届く光子数が減少する事に起因する。

これらを改善するために GPS 粉末のサイズの最適化を行った。これまでは膜厚  $100 \mu \text{ m}$  に対し、粒径が  $100 \mu \text{ m}$  であったが、粒径を  $200 \mu \text{ m}$  以上に大きくし、シンチレータ粒がシンチレータプレート表面を占める割合を増やした。これにより低波高成分の低減が著しく進んだ。顕微鏡光学写真から充填率を導出したところ 60~70% であった。検出効率を単結晶と比較したところ 7 割程度であり充填率と検出効率間の整合性を確認した。

次にシンチレータプレートを  $\phi 51 \text{ mm}$  のサイズまで大型化した。GPS シンチレータプレートは  $\alpha$  線に対して高いエネルギー分解能を持つため、光電子増倍管の位置による感度分布の影響を大きく受ける事が明らかとなった。光電子増倍管中心と中心から  $16 \text{ mm}$  の位置では 20% の感度差があった。厚さ  $5 \text{ mm}$  の高透過ガラス製ライトガイドをシンチレータと光電面の間に挿入することにより感度差を 7% まで低減することに成功した。しかし、 $\alpha$  線に対する分解能が 10% 程度であることから、さらなる改善が必要となる事が分かった。また  $\beta$  線に対する影響評価も行い、ディスクリレベルの設定により容易に除去できることを確認した。

JAEA において GPS シンチレータプレートを実機と同環境で使用する性能評価試験を行った。従来の ZnS (Ag) ダストモニタの Rn 子孫核種除去率が 40% であるのに対し GPS シンチレータプレートでは最高で Rn 子孫核種の除去率 60% を達成し、開発目標をクリアした。

前年度末に申請した特許をベースに実施例の補強を行った上 PCT 出願を北大、JAEA の連名で行った。

【成果の反映状況】

本開発によってシンチレータのエネルギー分解能が劇的に向上したため光電子増倍管側の感度分布の影響が出る事が分かっており、この対策が完了すると実機としての使用が可能となる。また回路系がこれまで使用していた装置をそのまま流用することが出来ないため、順次実施設で使用しているダストモニタのリプレースを進める必要がある。

さらに本技術を用いて可搬型、エネルギー分析型 $\alpha$ 線測定装置の開発を行い、プルトニウム汚染管理技術の向上に反映させる。現在、本技術をベースとして JST 先端計測・機器開発事業に北海道大学ならびに JAEA の共同提案として福島第一原子力発電所事故に対応するための $\alpha$ ・ $\beta$ 線核種分析装置開発の提案を出している。

【研究成果の公表】

<論文>

- 1) Youichi Tsubota, Junichi H. Kaneko, Kaori Kondo, Kenji Izaki, Mikio Higuchi, Fumiyuki Fujita, Shusuke Nishiyama, Submitted to PROGRESS IN NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY, "Response measurement of  $Gd_2Si_2O_7:Ce$  scintillator for alpha particles". (査読有)
- 2)シンチレータプレートの $\alpha$ 線応答に関する論文を現在執筆中。  
(2012年5月中に Nucl. Instrum. Meth. A に投稿予定)

<国内会議>

- 1) 日本原子力学会 2010年秋の大会 口頭発表 H17、  
「GPS : Ce シンチレータをもちいた $\alpha$ 線計測の試み」
- 2) 日本原子力学会 2011年秋の大会 口頭発表 J11、  
「 $\alpha$ 線ダストモニタ用高エネルギー分解能 GPS シンチレータプレートの開発」

<国際会議>

- 1) ISORD-6、2011年7月、マレーシア・ランカウイ、  
"Response measurement of  $Gd_2Si_2O_7:Ce$  scintillator for alpha particles".

<特許>

- 1) 特許出願: 特願 2011-079426  
PCT 出願: 2012年3月末を予定

2.3.2 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	MA 含有 MOX 燃料の放射線管理測定等に係る基礎的研究		
研究協力課題	超伝導転移端センサを用いた核物質元素分析の実証 (Nuclear material analysis using the superconducting transition edge sensor)		
研究者所属、氏名			
大学側	東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻 高橋 浩之, 大野 雅史, ダマヤンティ トウシヤラ バイオエンジニアリング専攻 畠山 修一 九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門 前畑 京介, 伊豫本 直子, 前田 亮		
機構側	大洗研究開発センター 安全管理部 環境監視線量計測課 高崎 浩司		
研究実施場所	東京大学 工学部 8 号館、低温センター 大洗研究開発センター 照射燃料試験施設 恒温室		
通算研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 26 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 3 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>高エネルギー X 線領域での高エネルギー分解能エネルギー分散型分光技術は重元素の分析に有効な可能性を秘めた技術である。本研究開発では、放射線管理、核燃料取扱い技術、核物質計量管理、保障措置への応用を念頭におき、従来の Ge 半導体検出器に比べ 20 倍以上優れたエネルギー分解能を有するフォノン計測を検出原理とする超伝導転移端 (TES) マイクロカロリメータを適用した超高分解能エネルギー分散型 X 線計測技術を開発し、非破壊かつ精密な核燃料物質分析手法を構築する。</p>			
【研究内容 (概要)】			
<p>(1) 高い放射線吸収効率を有する TES センサアレイ検出素子の開発          東京大学において保有する TES 検出素子作成プロセスラインを用い、鉛吸収体 TES 検出技術をベースに、100keV の硬 X 線吸収に最適化した素子として、鉛や錫の重金属吸収体を用いて 70% 以上の高吸収効率を実現しうる検出素子を開発する。さらに、放射線吸収体と温度センサを電気的に直列に接続し、放射線吸収体内を流れる電流により生じるジュール発熱の増減を利用したネガティブな熱的フィードバックを駆動させ、放射線吸収体内にも自己温度安定特性を組み込むことにより高速応答 (高計数率特性) が期待される独自の TES 構造の開発も進める。そして 0.5mm 角の吸収体を有するピクセルを 16 個程度アレイ化し、2mm 角程度の有感領域を有する硬 X 線 <math>\gamma</math> 線検出用 TES アレイ素子を実現する。</p>			
<p>(2) 蛍光 X 線、<math>\gamma</math> 線高エネルギー分解能スペクトロスコーピーの実現と核物質検出への適用          開発した TES 素子と、dc-SQUID アレイを用いた TES 信号読み出し回路をパルスチューブ搭載 <math>^3\text{He}^4\text{He}</math> 希釈冷凍機 (最低到達温度 70mK) に組み込む。これを原子力機構の Pu 等の燃料取扱施設に搬入し、プルトニウムおよびアクチニド元素を含有する核物質試料からの放射線計測を行う。TES のエネルギー分解能、応答速度等を評価し、動作実証を進める。          本研究では初年度においてエネルギー分解能 100eV@100keV のスペクトロスコーピー実現を目指し、次年度以降はエネルギー分解能の向上を図ると共に、TES アレイ信号読み出しに対応した多重信号読み出し回路の開発、冷凍機への組み込みも進め、平成 24 年度には 4 ピクセル (有感領域 1mm×1mm) において 30eV@100keV を目標とし、平成 25 年度には最終的に 16 ピクセルアレイにおいて全ピクセル同時駆動によるスペクトロスコーピーを目指す。</p>			



【使用主要施設】

原子力機構：大洗研究開発センター 照射燃料試験施設 恒温室  
 寒剤フリーパルス管搭載希釈冷凍機 最低到達温度 90mK 以下

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 23 年度は、イリジウム/金超伝導転薄膜上に極小エポキシポストを用いて錫バルク吸収体を取り付けた検出素子を試作し、これをパルス管搭載希釈冷凍機に組み込んだ検出システムを大洗の照射燃料試験施設に持ち込み、核物質サンプルを用いて試作素子の動作実証実験を実施した。

【研究成果（当該年度）】

我々はこれまでに、鉛(Pb)バルクを放射線吸収体に用いた超伝導転移端センサを開発し、世界ではじめて  $^{137}\text{Cs}$  線源からの 662keV の  $\gamma$  線スペクトロスコピーに成功している。この  $\gamma$  線超伝導転移端センサをベースにさらなるエネルギー弁別特性の向上を図るため、新たに錫バルク吸収体を適用した検出素子の開発を進めた。錫は鉛に比べて熱容量が小さく、故に放射線入射に対し波高値の大きい検出信号を得ることが可能となり、優れた S/N 比を達成しうる。本年度は Ir/Au TES に錫バルクの放射線吸収体をエポキシで結合させた素子作成プロセスを確立した。Ir/Au TES はあらかじめ窒化シリコンを積層されたシリコンウエハ上にスパッタリングにて Ir/Au バイレイヤを積膜し、 $\text{BCl}_3$  ガスを用いたリアクティブイオンエッチングによりパターニングを行うことにより作成し、その後ウエハ裏面からヒドラジンをを用いて Si を除去して、窒化シリコンメンブレン構造を完成させる。そしてこの Ir/Au 超伝導薄膜上(250 $\mu\text{m}$  角)の中央にスタイクキャスト極小ポストをあらかじめ形成させ、フリップチップボンダを用いてポスト上に錫バルク吸収体 (0.5mm 角 0.3mm 厚) をエポキシで固定、搭載する手法を考案した。これにより、極薄い窒化シリコンメンブレン構造を破損せずに放射線吸収体と TES を接続することが可能となる。作成した検出素子の構造及び作成素子の例を Fig.1 に示す。

本素子と dc-SQUID を用いた信号増幅回路をパルス管を搭載した寒剤フリー希釈冷凍機のコールドステージ上に搭載し、約 110mK まで冷却して、その検出特性を評価した。これまで、寒剤フリー極低温冷凍機では、パルス管等のプレクーリング装置駆動時に発生する機械的振動がノイズ源となり、とりわけ重金属放射線吸収体を搭載した TES を安定して動作させることは困難であったが、今回、我々は希釈冷凍機冷却機構部からパルス管を分離して浮かせた構造に改良することにより、機械的振動を抑制し放射線検出特性を改善させた。 $^{241}\text{Am}$  から放出される  $\gamma$  線を用いて本素子実証を行い、60keV の  $\gamma$  線入射に対して、大きな波高値を有する信号応答の取得に成功した。しかしながら、振動抑制対策後でも、なお冷凍機のパルス管駆動に起因して、検出器からの出力電流が振動することが明らかとなった。Fig.2 に大洗 AGF において核物質サンプルからの放射線を検出素子に入射させて得たエネルギースペクトルを示

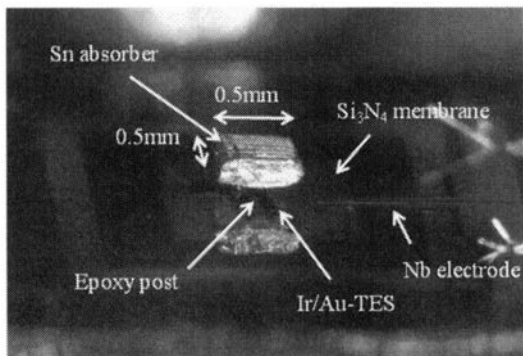


Fig. 1 The photograph of the X-ray TES detector fabricated on a 400 nm thin SiN membrane.

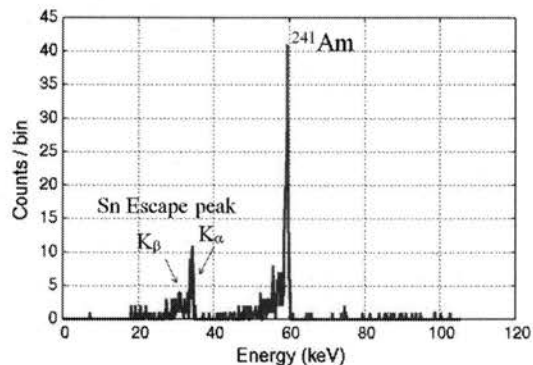


Fig. 2 Energy spectrum recorded for 60 keV  $\gamma$ -rays from a  $^{241}\text{Am}$  source and two Sn escape peaks.

す。本スペクトルは冷凍機のパルス管の振動による影響を抑えるため、短時間の間パルス管を停止させ希釈冷凍機循環ラインの駆動のみで極低温を維持して得たものである。60keV 付近に  $^{241}\text{Am}$  線源からの  $\gamma$  線のエネルギーピークが明瞭に確認できる他、30keV 付近に錫の  $\text{K}_{\alpha}$ 、 $\text{K}_{\beta}$  に相当するエスケープピークも確認された。本スペクトルにおける 60keV ピークの半値幅は 450eV 程度であり、すでに Ge 半導体検出器の理論分解能(600eV 程度)を上回る性能を示し始めているが、パルス管を停止しての短時間での測定のため、検出イベント数が充分ではなく、スペクトルのエネルギー分解能は統計精度にも大きく制限されている。現在、冷凍機の機械振動抑制対策をさらに進め、パルス管を駆動したまま連続的な測定も可能になるような検出システム改善を進めている。

#### 【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成 24 年度は、まず検出システムのエネルギー分解能を大きく制限している寒剤フリー希釈冷凍機の機械的振動をさらに抑制するため、プレクーリング装置と希釈冷凍機本体部を完全に分離する冷凍機構造の抜本的な改造に着手する。また、検出素子においてより一層の高感度かつ高速応答を得るため、放射線吸収体と超伝導薄膜温度センサの熱伝導度を向上させる吸収体接続法の開発を進めると同時にピクセルアレイの試作を進める予定である。

平成 25 年度は 16 個程度のピクセルアレイを同時駆動させる検出システムを構築し、最終的には有感領域 2mm 角程度の実証を目指す。

#### 【研究成果の公表】

##### <論文>

- 1) “Observation of very fast response signals from Pb absorber coupled transition edge sensor gamma-ray microcalorimeter”, R. M. T. Damayanthia, M. Ohno, S. Hatakeyama, H. Takahashi, K. Maehata, T. Yasumune, N. Iyomoto, Nucl. Instr. and Meth. A 査読有 (投稿済)
- 2) “Development of Hard X-ray and Gamma-ray Spectrometer Using Superconducting Transition Edge Sensor” Shuichi Hatakeyama, Masashi Ohno, R. M. Thushara Damayanthi, Hiroyuki Takahashi, Yusuke Kuno, Naoko Iyomoto, Keisuke Maehata, Chiko Otani, Toshihide Usui, Takashi Onishi, Hiroshi Obayashi, Koji Takasaki, Radiation measurements 査読有 (投稿済)

##### <国内会議>

- 1) 「核物質計測のための超伝導転移端センサの開発」大野 雅史,ダマヤンティ トウシャラ 畠山 修一,高橋 浩之 平成 23 年度電気学会東京支部連合研究会「核融合および先進放射線技術の動向」2012 年 9 月,早稲田大学西早稲田キャンパス
- 2) 「硬 X 線検出用錫吸収体を搭載した超伝導転移端センサの作製」畠山 修一,ダマヤンティ トウシャラ,大野雅史,高橋浩之,久野祐輔,大谷知行 第 72 回応用物理学学会学術講演会,2012 年 8 月,山形大
- 3) “Development of superconducting TES microcalorimeters for gamma-ray spectroscopy”, R. M. T. Damayanthi, M. Ohno, S. Hatakeyama, H. Takahashi, K. Takasaki, K. Maehata 日本原子力学会「2012 年春の年会」,2012 年 3 月,福井大学
- 4) 「硬 X 線及び  $\gamma$  線検出用錫吸収体を搭載した超伝導転移端センサの開発」大野 雅史,畠山 修一,ダマヤンティ トウシャ,高橋 浩之,大谷 知行,久野 祐輔,高崎 浩司,前畑 京介,2012 年春季応用物理学関係連合講演会,2012 年 3 月,早稲田大学

##### <国際会議>

- 1) Characterization of fast response, epoxy-post transition edge sensor gamma ray microcalorimeter R. M. T. Damayanthi, M. Ohno, S. Hatakeyama, H. Takahashi, K. Maehata, N. Iyomoto, 14th International Workshop on Low Temperature Detectors, 2011 年 8 月 Heidelberg University

## 2.4 地層処分・地層科学関係

This is a blank page.

## 2.4.1 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	核種移行に関連する鉱物中の微細空孔の基礎研究										
研究協力課題	天然鉱物中のナノ空孔解析と物質移行 (Nanopore analysis for elemental migration in natural minerals)										
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大 学 側</td> <td colspan="3">東京学芸大学 広域自然科学講座 環境科学分野 准教授 佐藤 公法 宇宙地球科学分野 教授 中田 正隆 慶応義塾大学 理工学部 応用化学科 教授 鹿園 直建</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="3">地層処分研究開発部門 GL 吉川 英樹</td> </tr> </table>			大 学 側	東京学芸大学 広域自然科学講座 環境科学分野 准教授 佐藤 公法 宇宙地球科学分野 教授 中田 正隆 慶応義塾大学 理工学部 応用化学科 教授 鹿園 直建			機 構 側	地層処分研究開発部門 GL 吉川 英樹		
大 学 側	東京学芸大学 広域自然科学講座 環境科学分野 准教授 佐藤 公法 宇宙地球科学分野 教授 中田 正隆 慶応義塾大学 理工学部 応用化学科 教授 鹿園 直建										
機 構 側	地層処分研究開発部門 GL 吉川 英樹										
研究実施場所	東京学芸大学自然科学研究棟 1 号館, 放射性同位元素実験施設 慶応義塾大学理工学部応用化学科 地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究施設										
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 9 月 ~ 平成 24 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 9 月 ~ 平成 24 年 2 月								
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究										
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価における重要な課題として、地質環境における物質移行プロセスを的確にモデル化することがあげられる。天然の地質環境では、断層、破碎帯、節理、割れ目に加え、岩盤中の空隙や粒間も物質移行に関与する地下水経路の候補となり得る。後者に関連する物質移行、すなわちマトリックス拡散は、核種の重要な遅延現象である。本研究では、天然の鉱物を対象にし、水銀圧入法など既存の手法では検出が困難なナノスケールの空隙に焦点を当て、マトリックス拡散に関して知見を得ることを目的とする。</p>											
<p><b>【研究内容（概要）】</b></p> <p>本研究では、天然の鉱物、岩石を対象にし、走査型電子顕微鏡、水銀圧入法といった従来の空隙計測手法では検出できなかったサブナノからナノスケールの空隙に焦点を当てる。そのため、陽電子と電子の水素元素様結合状態であるポジトロニウムをプローブとしたポジトロニウム分光を採用する。ポジトロニウム分光実験により、微視的な空隙の検出にはじまり、サイズやその分布など、物質の拡散モデルの高精度化に重要なパラメータを取得する。一連のポジトロニウム分光実験は、東京学芸大学放射性同位元素実験施設で行う。ポジトロニウム分光実験と平行して、原子力機構地層処分研究開発部門の拡散試験装置を用いて物質の拡散係数の評価を行う。空隙と拡散係数の評価を平行して進めることにより、物質拡散のモデル化に不足しているスケールの空隙に関する情報を明確にし、これらの取得と蓄積を行う。走査型電子顕微鏡やガス吸着法といった既存の空隙評価も行い、様々なスケールの空隙の性状把握も試みる。ポジトロニウム分光による空隙計測、拡散試験から得られる拡散係数を比較することによって、ナノ空孔を介した拡散を定量化する。</p>											
<p><b>【使用主要施設】</b></p> <p>東京学芸大学：陽電子消滅実験装置全般 原子力機構：地層処分研究開発部門 拡散試験装置</p>											

### 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 21 年度は、性状の異なる様々な鉱物・岩石試料 20 種類以上について、水銀圧入法、窒素ガス吸着法、X 線小角散乱法、ポジトロニウム分光法により空隙調査を行った。この結果、ポジトロニウム分光のみがナノ空孔に対して高感度であることがわかった。

平成 22 年度は、サポナイト鉱物の層間を介した物質移行研究に照準を合わせた。層間のポジトロニウムと放出ポジトロニウムの挙動が、層間での水和によって大きく影響を受けることを見出した。バッチ試験により水和度の低いセシウムを導入すると、層間に存在するナノ空孔の実効サイズが増加し、放出ポジトロニウム成分が発生することがわかった。この結果、ポジトロニウムの挙動がセシウムの層間を介した移行を評価する指標となり得ることがわかった。上記に加えて、拡散試験を開始した。

平成 23 年度は、サポナイトの層間を介したセシウム移行を定量するため、拡散試験、ポジトロニウム分光によるナノ空孔計測を引き続き継続した。拡散試験後のサポナイト試料に対して、硝酸でセシウムを溶出し、その後原子吸光法により濃度の評価を行った。セシウム濃度の距離依存性データから、ナノ空孔の効果を含んだ全体の拡散係数の見積もりを行った。平行して、切り出した試料についてポジトロニウム分光を推進し、ナノ空孔を介した拡散係数の見積もりを行った。

### 【研究成果（当該年度）】

最終年度に当たる平成 23 年度は、ナノ空孔を介した物質移行を定量するため、拡散試験、ポジトロニウム分光によるナノ空孔計測を引き続き継続し、総合解析を行った。

#### 1. ポジトロニウムデータ-セシウム量校正曲線の作成

平成 22 年度に、2 種類のポジトロニウム（層間に存在するポジトロニウムと放出してくるポジトロニウム）を用いれば、セシウムの層間を介した物質移行を評価できる指標となり得ることが示唆された。しかしながら、ポジトロニウムデータは水和度を反映した間接的な変化である。ここでは、ポジトロニウムデータとセシウム量について校正曲線の作成し、セシウム拡散議論の可能性を詳細に調べた。層間ポジトロニウム寿命とその相対強度、放出ポジトロニウムとその相対強度について、5 ml 硝酸中含有セシウムイオンモル数についてプロットし、4 種類の校正曲線を作成した。層間ポジトロニウム寿命、放出ポジトロニウム寿命ともに、イオンモル数に対して有意な変化を示さなかった。層間ポジトロニウム相対強度は、僅かに変化を示しただけだった。放出ポジトロニウム相対強度は、イオンモル数に対して線形性を示しながら有意に変化した。以上のことから、放出ポジトロニウム相対強度を用いれば、セシウム拡散を議論できることがわかった。

#### 2. セシウム拡散試験

サポナイト試料について、0.01M CsCl 溶液拡散を用いてセシウム拡散試験を推進した。拡散試験後のスメクタイト試料に対して、0.25 から 0.5 mm の厚さに切り出す解体作業を行った。切り出した試料に対して、硝酸でセシウムを溶出し、その後原子吸光法によりセシウム濃度の評価を行った。上流からの距離が長くなるにつれて、セシウム濃度は減少した。

#### 3. ポジトロニウム実験

上記と平行して、切り出した試料についてポジトロニウム分光を推進した。層間ポジトロニウム寿命、放出ポジトロニウム寿命、層間ポジトロニウム相対強度、いずれも、上流からの距離に対して有意な変化を示さなかった。この傾向は、校正曲線作成の際に得られた傾向と一致する。放出ポジトロニウム相対強度は、拡散試験データと類似して、上流からの距離が長くなるにつれて減少した。

#### 4. 総合解析

拡散試験後の試料について原子吸光法によって得られたセシウム濃度の距離依存性データから、フィックの拡散式に基づき拡散係数が  $2.0 \times 10^{-7}$  [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]と見積もられた。ポジトロニウムデータ（放出ポジトロニウム相対強度）の距離依存性から、フィックの拡散式によって、拡散係数が  $2.5 \times 10^{-8}$  [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]と見積もられた。セシウム濃度の距離依存性データから得られた拡散係数はナノ空孔の効果など全てを含んだ全体の拡散係数に相当する。一方、ポジトロニウムデータから得られた拡散係数は、ナノ空孔を介した拡散係数に相当する。ナノ空孔を介した拡散係数が、およそ一桁小さいことがわかる。

#### 【成果の反映状況】

本研究課題では、ナノスケールの制限空間を物質が移行することをはじめて示すことができた。取り分け、セシウム拡散を定量的に示すことができたことは意義がある。これらの成果は現段階では直接的に反映されていないが、将来的に地質環境科学分野では以下に示すようなケースで反映されていくことが期待される。

1. 制限空間中の物質移行の解明、2. 地質環境における物質移行プロセスをモデル化する基礎データベースの蓄積、3. 地質環境中の物質移行プロセスの高精度化、4. ナノスケール制限空間におけるセシウム拡散挙動の解明、5. ナノスケール制限空間におけるセシウム特異吸着素過程の解明。とくに、制限空間中のセシウム拡散・吸着挙動の評価（4と5）は、本研究課題で提案した技術でのみ可能であるため、福島エリアにおけるセシウム調査に大きく貢献することが期待される。

地質環境科学分野に加えて材料科学分野においても、新規ナノコンポジット材料の開発、材料へのナノ分散・拡散技術の開発に貢献することが期待される。

#### 【研究成果の公表】

##### <国内会議>

##### 1) 「ポジトロニウムによるスメクタイト層間の研究」,

佐藤公法, 藤本光一郎, 中田正隆, 鹿園直建, 高橋宏明, 吉川英樹, 日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学, 2011 年 3 月 27 日

2.4.2 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	精密調査段階における自然現象の活動性評価に関する研究		
研究協力課題	熱年代学による温度履歴解析を用いた断層運動と熱水変質現象の活動性評価に関する研究 (Thermochronologic research for activity evaluation of fault motion and hydrothermal alteration)		
研究者所属、氏名			
大学側	田上 高広・堤 昭人・末岡 茂 (京都大学) 山田 隆二 (防災科学技術研究所)		
機構側	花室 孝広・山田 国見・山崎 誠子 (地層処分研究開発部門東濃地科学研究ユニット自然事象研究グループ)		
研究実施場所	東濃地科学センター質量分析室 京都大学理学部地質学鉱物学教室年代学実験室、同鉱物分離室		
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 8 月 ~ 平成 24 年 2 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 4 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
<b>【研究目的】</b>			
<p>(U-Th)/He 年代測定システムを用いたアパタイトの分析手順を確立すると共に、断層岩や熱水変質岩に対して熱年代学を用いた温度履歴解析を行い、長期的な断層運動や熱水活動の活動度を評価する方法論を確立する。</p>			
<b>【研究内容 (概要)】</b>			
<p>機構内において既に開発に成功した(U-Th)/He 年代測定システムを用いて、アパタイトへの適用を目指した年代測定手順を確立すると共に、アパタイトによる年代測定を行うための断層岩や熱水変質岩試料からの適切な試料を選定するための手法を整備する。</p> <p>また、断層岩や熱水変質岩の地表試料に対して、熱年代学を用いた温度履歴解析を行い、長期的な断層運動や熱水活動の活動度を評価すると共に、変動地形学的データなどにより、解析結果の妥当性を検討する。</p> <p>さらに、坑道・ボーリング試料に対して熱年代学を用いた温度履歴解析を行い、地表に認められない断層や熱水変質帯の活動年代などを推定し、長期的な断層運動や熱水活動の活動度を評価する。</p>			
<b>【使用主要施設】</b>			
<p>原子力機構：構東濃地科学センター質量分析室 ((U-Th)/He 年代測定システム) 機器分析室 (ICP-MS)</p> <p>京都大学：理学部地質学鉱物学教室 年代学実験室 (VG3600 質量分析計) 鉱物分離室</p>			



【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成21年度は、機構内において既に開発に成功した(U-Th)/He年代測定システムをアパタイトへ適用するための測定手順の開発を行うとともに、今後の熱年代学的应用研究の対象となる地表試料・ボーリングコア試料の採取と鉱物分離を行った。また、これらの試料についてフィッシュン・トラック (FT) 年代測定、FT長解析を行った。

平成22年度は、断層岩や熱水変質岩の年代測定を目的として断層粘土のK-Ar年代測定について装置の整備を進めるとともに、坑道で採取した試料を用いた年代測定により、予察的な検討を行った。また、断層岩へ熱年代学的应用を適用する際に必要になる、断層摩擦発熱を念頭においた短時間加熱に対するジルコン(U-Th)/He法の閉鎖温度に関する研究を行った。

平成23年度は、引き続き断層粘土試料の分析と新たな試料の採取を行った。坑道試料に加え、地表試料での有効性を確認した。坑道試料については新たにアパタイトFT法により粘土生成以降の熱影響について検討した。また、阿寺断層の横断試料を用いてFT法に基づいた垂直変位量等の推定を行った。

【研究成果（当該年度）】

断層岩に含まれる自生粘土鉱物（細粒イライト）を対象としてK-Ar年代測定を行うためには、試料前処理において粒径に基づく精細な分離と、分離した試料に対する鉱物学的検討が必要である。本年度は、前年度に引き続き瑞浪超深地層研究所の立坑内から採取された試料の分析を行うとともに、新たに活断層である六甲断層・五助橋断層の露頭から断層粘土試料を採取し、分離・検討・K-Ar年代測定を行った。特に六甲断層では複数地点において断層からの距離の異なる複数の断層粘土を採取することができた。分離された細粒フラクシオン試料は最近の熱水活動で生成したとされる針状の粘土鉱物を高純度で含むことを電子顕微鏡により確認した。これらの年代測定の結果、細粒フラクシオンほど若い年代を示し、自生粘土鉱物の生成時期に対応すると考えられること、北から南に年代が若くなる傾向を示し、六甲断層内での活動境界の時間移動と対応すると考えられることが明らかとなった。結果を図1に示す。また、既往研究における六甲花崗岩の広域的な冷却史に照らしても、断層破砕やイライト生成の温度条件と対応する年代であり、熱水活動時期として妥当だと考えられる。

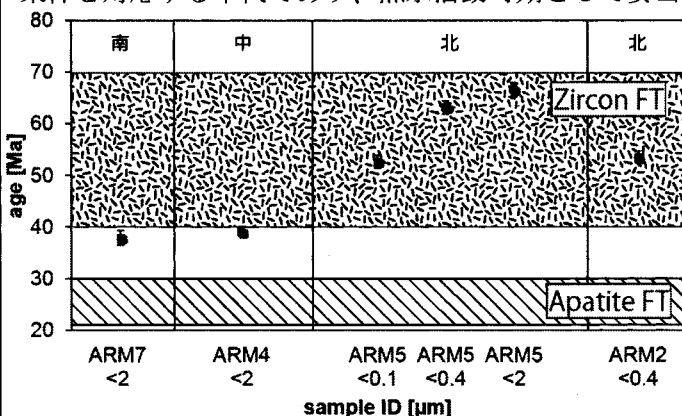


図1. 六甲断層ガウジのK-Ar年代  
北・中・南は試料の断層に対する位置、<0.1, <0.4, <2はそれぞれフラクシオンの細・中・粗を示す。ZirconとApatiteのFT年代は六甲花崗岩の既報値。閉鎖温度・生成温度の関係から年代はApatite FT<イライトK-Ar<Zircon FTとなるのが自然で、本成果でもおおむねそのようになっている。(第10回地質環境の長期安定性研究検討委員会資料に加筆)

瑞浪超深地層研究所の立坑から採取された試料については、既に断層ガウジのK-Ar年代測定および研究所周辺の深層ボーリングコアから得られた花崗岩のFT年代測定を行った。本年度は、イライト生成後の熱水変質の影響について、イライトの生成温度よりも低い閉鎖温度を持つアパタイトFT法に基づいて検討した。前年度試料採取を行った断層周辺の花崗岩のうち、変質部から2点、新鮮部から1点の試料についてアパタイトFT年代・FT長解析を行った。結果は、年代・FT長解析とも変質部・新鮮部について顕著な差異は見られなかった。変質部・新鮮部でアパタイトFT年代が変わらないことは、これらの岩石がアパタイトFT年代の閉鎖温度に冷却して以降は熱水変質を受けなかったことを示す。これにより、イライトを生じるような熱水活動は本地域では過去のある時期に限られ、最近では生じていないことが明らかとなった。

阿寺断層の試料は沈降側地表より3点(U-1,2,3)、隆起側地表より2点(U-4,5)、隆起側断層近傍ボーリングコア(川上コア)より6点採取し、アパタイト・ジルコンのFT年代およびFT長解析を行った。断層から十分離れたU-1,2,3,5のジルコンFT年代に基づく阿寺断層の白

亜紀後期以降の垂直変位量は約 1 km の値が得られ、これは地形的に推測されている既報値と矛盾しなかった。また、新生代初期には断層近傍の 1 点でのみ熱異常が見られ (図 2、U-4 のジルコン FT のみ)、この時期には断層活動に伴う加熱が顕著ではなかったことを示唆する。断層近傍試料である U-4 および川上コアに一樣な加熱が見られるのは中新世以降 (アパタイト FT 年代) であり、これはすでに指摘されている第四紀以前の古阿寺断層の活動に相当するものと考えられる。

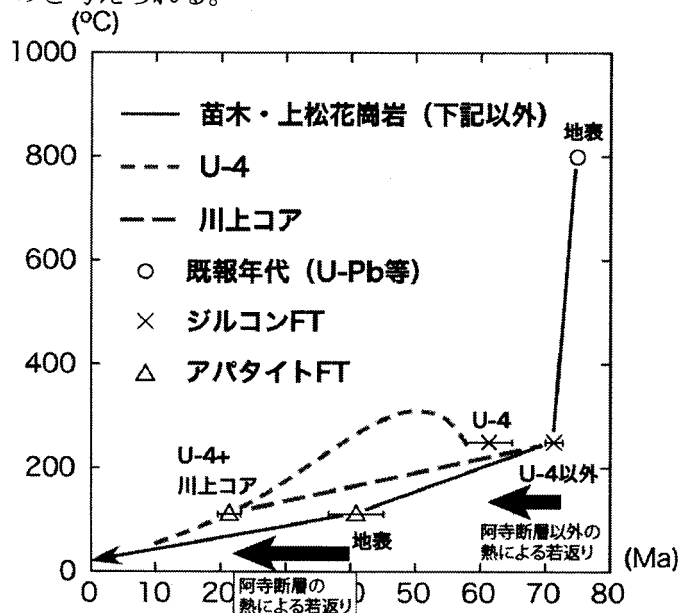


図 2. 阿寺断層周辺の熱履歴

苗木・上松花崗岩は阿寺断層を含む広域的な熱履歴の代表例、U-4 と川上コアはいずれも断層近傍試料だが、その年代分布がジルコン FT とアパタイト FT で異なる (本文参照)。ほかに地表試料もプロットした (熱履歴を示す直線は苗木・上松花崗岩で代表)。アパタイト FT では U-4 と川上コア全てに均一な若返りが見られ、阿寺断層を熱源とするものと考えられる。(山田 (2012) をもとに作図)

【成果の反映状況】

本研究による成果は、自然事象研究グループの第 2 期中期計画における「地下で遭遇した断層の活動性に係る調査技術」における手法として適用性の確認をしている。また、(U-Th)/He 年代測定および K-Ar 年代測定の手法の構築については、「年代測定技術の開発」におけるそれぞれの手法の技術開発に反映している。

【研究成果の公表】

<論文>

- 1) K.Yamada, T.Hanamuro, T.Tagami, K.Shimada, H.Takagi, R.Yamada and K.Umeda (2012); The first (U-Th)/He thermochronology of pseudotachylyte from the Median Tectonic Line, southwest Japan, Journal of Asian Earth Sciences, 45, 17-23. (査読有)
- 2) 山崎誠子, 梅田浩司(2012): 山陽帯東部, 土岐花崗岩体の冷却史. 岩石鉱物科学, Apr. 11. (早期公開済み). (査読有)
- 3) 田上高広, 渡邊裕美子, 板谷徹丸 (2010) : 地震断層の年代学—最近の新展開と今後の展望—. 月刊地球, 32(1), 3-9. (査読無)
- 4) 山田国見 (2010) : 三重県多気地域領家花崗岩中のシュードタキライトの(U-Th)/He 年代測定. 月刊地球, 32(1), 30-39. (査読無)

<国内会議>

- 1) 山崎誠子(2011): 断層ガウジ中の細粒雲母粘土鉱物の K-Ar 年代法への適用. 地球惑星科学連合 2011 年大会.
- 2) 山田国見, 国分陽子 (2011) : ジルコン(U-Th)/He 法におけるジルコン分解法. 第 36 回 フィッション・トラック研究会

<国際会議>

- 1) Yamasaki, S., H. Zwingmann, A. Todd, K. Yamada, K. Umeda, T. Tagami (2011): Constraining Timing of Brittle Deformation – A Case Study from Fault Zones in Toki Granite, Japan. Goldschmidt Conference 2011.
- 2) Yamada, K., Kogiso, T., Uesugi, K. and Hirata, T. (2011): 3D subtraction imaging and measurement of concentrations of U and Th in a single grain of zircon. AGU Fall Meeting 2011.

## 2.4.3 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	地層中での化学種解析及び移行挙動解析手法の構築		
研究協力課題	地層中でのヨウ素やセレンのスペシエーションに基づく移行挙動解析 (A study on the migration of iodine and selenium in sedimentary rocks based on the speciation analyses of the elements)		
研究者所属、氏名			
大 学 側	広島大学大学院理学研究科 教授 高橋 嘉夫 サステナブル・ディベロップメント実践研究センター テニュアトラック講師 田中 万也 大学院理学研究科 助教 坂口 綾, D2 横山 由佳		
機 構 側	地層処分研究開発部門 天野 由記, 岩月 輝希		
研究実施場所	広島大学理学部A棟 幌延深地層研究センター 地下施設・試験棟		
通算研究期間 (予定)	平成 21 年 7 月 ~ 平成 24 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
<b>【研究目的】</b>			
<p>原子力発電により発生する放射性廃棄物は、金属や硝酸塩・有機物を含む多種多様な廃棄物に加え、核分裂生成物や放射化生成物なども含む。これらの放射性核種のうち、生物圏への放射線量が大きいと予想される核種として、ヨウ素 129 (半減期：1570 万年) やセレン 79 (同 6.5 万年) などが挙げられる。これらの元素は一般には陰イオンの形態をとり易く地層への収着性が弱いと考えられるため、その地層中での挙動解明は安全評価上極めて重要である。一方で、ヨウ素やセレンは、天然において複数の酸化数や有機態を形成する可能性もある。元素の移行挙動は、こうした化学種の違いに大きな影響を受けるので、その地層中での挙動の解明には、化学種の解明 (スペシエーション) が不可欠である。本共同研究では、ヨウ素やセレンの固液両相での化学種分析法の確立を行うとともに、その手法を幌延深地層の岩石や地下水などの天然試料に応用し、化学種を考慮した上で地下深部でのヨウ素やセレンの挙動を明らかにすることをめざす。</p>			
<b>【研究内容 (概要)】</b>			
<p>ヨウ素やセレンの地層中での挙動を理解する上で、これらの元素の化学状態 (価数および局所構造・結合状態) を把握することは重要である。例えばヨウ素では、ヨウ素酸イオンに比べてヨウ化物イオンの易動性が高い。このように様々な化学状態を取り得る元素について、天然系での挙動を解析する場合、その場での各元素の化学状態を知ることが必要不可欠である。本共同研究では、放射光を用いた X 線吸収微細構造法 (XAFS ; X-ray absorption fine structure) により、天然における固体試料中の微量元素 (主にヨウ素とセレン ; 可能であればモリブデンも対象とする) の化学状態を解析 (スペシエーション) する手法を確立する。また水相については、高速液体クロマトグラフィーを接続した ICP 質量分析計により、価数や分子量の違いを区別できる化学種分析法を確立する。これらの固液両相での化学種分析法を様々な天然試料に応用し、ヨウ素やセレンの濃度変動と化学状態の相関を把握することを目指す。そして最終的な目標として、幌延地域の深地層を対象に研究を行うことで、地層処分が行われるような地下環境での地下水中および固相中のこれら元素の化学形態を推定し、そのよりよい挙動解析に貢献することを目指す。</p> <p>またより生物圏に近い水・土壌系でのヨウ素やセレンの挙動に関わる基礎的知見を得る研究も行う。その場合、広島大学内の実験圃場などの適切な水・土壌系のフィールドを用い、土壌中でのこれら元素の化学種解析に基づく挙動の把握を目指す。</p>			

## 【使用主要施設】

**SPring-8 BL01B1 :** 汎用の X 線吸収微細構造スペクトル (XAFS) 測定用ビームライン。  
本研究では、ヨウ素の K 吸収端 XAFS の測定のために使用。

**SPring-8 BL37XU :** X 線マイクロビームを用いた蛍光 X 線顕微鏡用ビームライン。  
本研究では、ヨウ素の局所分布の測定のために使用。

**高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-12C :**

汎用の X 線吸収微細構造スペクトル (XAFS) 測定用ビームライン。  
本研究では、セレンの K 吸収端 XAFS の測定のために使用。

**高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9A :**

汎用の X 線吸収微細構造スペクトル (XAFS) 測定用ビームライン。  
本研究では、ヨウ素の L<sub>III</sub> 吸収端 XAFS の測定のために使用。

**ICP 質量分析計 Agilent 7500 (広島大学大学院理学研究科) :**

微量のヨウ素およびセレンの濃度分析に使用。また高速液体クロマトグラフィーと接続することにより、水試料中のヨウ素やセレンの価数や分子量分布を決定できる。

**加速器質量分析計 (東京大学タンデム加速器研究施設 MALT) :**

ヨウ素同位体比 (<sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I 比) の高感度高精度測定を行うために使用。

## 【進捗状況 (当該年度までの概要)】

平成 21 年度は、主に以下の 3 つの研究を実施した。

**1. XAFS 法による固相中のヨウ素、セレンの化学種の分析手法の検討**

幌延地域のボーリングコア試料など天然試料中でのヨウ素、セレン (可能であればモリブデンも) の化学種を XAFS 法により明らかにする手法を開発した。特にこれらの元素の価数及び化学種について、XAFS 法を駆使した解析方法の確立を行った。

**2. HPLC-ICP-MS 法による液相中のヨウ素、セレンの化学種の分析手法の検討**

液相中での元素の価数等を明らかにするため、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 接続 ICP 質量分析法の適用を行った。HPLC による分画には、価数の決定に有効と予想される陰イオン交換による分離を利用した。また有機態が生成する可能性があるヨウ素やセレンのために、分子量に着目してサイズ排除クロマトグラフィー用のカラムを利用した HPLC-ICP-MS 分析の確立も行った。

**3. 土壌カラム中のヨウ素の移行挙動と酸化還元反応**

地球表層でのヨウ素の移行挙動を調べるために、土壌カラム内でのヨウ素の移行実験を行った。特に地球表層でヨウ素は、無機態ヨウ素としてヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンの 2 つをとる可能性があるため、これらの形態を上記 1 および 2 で確立した手法で決定しながら、ヨウ素の水・土壌系での移行過程に及ぼすヨウ素の価数変化の影響を明らかにした。

平成 22 年度は、主に以下の 2 つの研究を実施した。

**1. 天然水・土壌系でのヨウ素及びセレンの挙動と化学種の分析及び解析**

平成 22 年度では、調査した国内サイト A および B で得られた水・土壌系の試料について研究を進め、ヨウ素及びセレンの挙動に関わる基本的な化学的プロセスを実際の天然試料の分析から解明した。特にヨウ素やセレンの挙動に大きな影響を与える可能性がある酸化還元状態に着目し、どのような化学形の場合に水溶性や易動性が高まるか、どのような化学形の場合に土壌に固定され易いか、などを明らかにした。またヨウ素については、天然高分子有機物 (腐植物質) との親和性が重要であることが分かったため、有機物とヨウ素の化学反応や微生物の関わりなどに着目した研究を進めた。

**2. 幌延地域におけるヨウ素の移行挙動解析**

幌延地域のボーリングコア試料のヨウ素などの元素の濃度及び化学種解析に着手した。堆積岩コア試料は、日本原子力研究開発機構の地層処分研究開発部門幌延深地層研究ユニットの天野博士・岩月博士のご協力で入手した。その試料を用いてヨウ素の空間分布や移動状態を三次元的に把握するため、ヨウ素濃度分析を行った。また、ヨウ素の化学種の違い、特に有機ヨウ

素の生成に着目した解析を行い、ヨウ素の移動度と化学種の間関係を明らかにした。

平成 23 年度は、主に以下 4 つの研究を実施した。

#### 1. 幌延地域におけるヨウ素の移行挙動解析

幌延地域のボーリングコア試料のヨウ素の挙動解析をさらに進めた。放射光を用いた XAFS 分析により、固相中のヨウ素は有機態が主であることを確かめた。同様のことは、マイクロビームを用いた XRF 分析による有機物とヨウ素の相関からも確かめられた。さらに加速器質量分析計で測定したヨウ素同位体比( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比)から、地下水中のヨウ素がより深部の堆積岩由来であることが示唆された。

#### 2. 幌延地域におけるセレンの移行挙動解析

幌延地域のボーリングコア試料のセレンの挙動解析をさらに進めた。固相中のセレンは深度と共に亜セレン酸、元素状セレン、セレン化物に還元していくことが示唆された。これらの堆積物について、グローブボックス内でセレンを添加し、固液分配係数を求めたところ、元素状セレンが主の深度に比べて、セレン化物になった場合にセレンはやや溶存しやすくなることが分かった。これは、セレンは中程度の還元状態の場合に最も溶けやすく、最も還元的なセレン化物になった場合に、やや溶解度が増すことを示唆している。

#### 3. 炭酸カルシウムへのセレン酸・亜セレン酸の取り込みと幌延地域への適用

地下水中には炭酸イオンが高濃度に溶存するため、炭酸塩鉱物へのセレンの収着が、廃棄物からの  $^{79}\text{Se}$  移行に遅延効果をもたらす可能性がある。そのため、放射性廃棄物に含まれる  $^{79}\text{Se}$  の地下水中の移行プロセスを想定する場合、地下水中の炭酸塩の形成とそれに伴う  $^{79}\text{Se}$  の収着メカニズムを明らかにすることは重要である。そこで本研究では、Se の化学形態に基づき、炭酸塩鉱物であるカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) の沈殿にセレンが取り込まれる共沈反応のメカニズム解明を目的とした。

#### 4. 福島原発事故由来のヨウ素の土壌深度プロファイル

福島県中通り地域（矢吹町、郡山市、福島市）の 3 カ所で 4 月 13 日に土壌コア試料を採取し、福島原発由来の  $^{131}\text{I}$  の土壌深度プロファイルを得た。その結果、90%以上のヨウ素は土壌コア試料表面 5 cm 以内に固定されていた。また、様々な pH の水などへの溶出実験を行った結果、少なくとも 10%以上のヨウ素は有機態となっていることが示唆された。

### 【研究成果（当該年度）】

#### 1. 幌延地域におけるヨウ素の移行挙動解析

岩石および地下水試料は日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センターで掘削されたボーリング孔から採取した。主な岩相は珪藻質泥岩（声間層）および珪質泥岩（稚内層）である。岩石試料中のヨウ素の化学形態は、K 吸収端 XANES により決定した（SPring-8, BL01B1）。さらに、岩石を両面研磨した薄片を作成し、micro-XRF を用いた岩石中のヨウ素のマッピングを行った（SPring-8, BL37XU）。地下水中のヨウ素の化学形態分析は高速液体クロマトグラフィー接続 ICP-MS を用い、I、 $\text{IO}_3^-$ 、有機ヨウ素の分離検出を行った。また、地下水および岩石から抽出したヨウ素の同位体比 ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) を東京大学タンデム加速器研究施設（MALT）にて測定した。岩石中のヨウ素は、加熱分離法（全ヨウ素）と水抽出法（主に I）を用いて抽出した。

地下水中のヨウ素濃度は地下深部で高く（最大で海水の 600 倍）、塩化物イオン濃度と非常によく相関していた ( $R^2 = 0.90$ )。また、HPLC-ICP-MS を用いて決定した地下水中のヨウ素の化学形態は I であった。岩石中のヨウ素濃度は、声間層で高く、その下位の稚内層で低くなっていた。岩石中のヨウ素の K 吸収端 XANES から、ヨウ素は岩石中では有機ヨウ素と I の混合であることが分かった。また、岩石薄片のヨウ素のマッピングを行ったところ、声間層および稚内層において数~数 10  $\mu\text{m}$  のヨウ素の濃集域が確認された。ヨウ素濃集域では炭素濃度が高く、有機ヨウ素である可能性が高い。また、地下水のヨウ素同位体比は岩石から加熱分離および水抽出したヨウ素の同位体比よりも低かった。これらのことから、幌延地域のヨウ素の移動変遷は以下のように推測された。

- (1) 堆積過程：有機ヨウ素として珪藻質堆積物に濃集した。堆積時にヨウ素は珪藻質堆積物中の有機物に濃縮した。

(2) 沈降・圧密過程：特に稚内層以深において、ヨウ素は岩石中の有機物から解離し、ヨウ化物として溶解し、高ヨウ素濃度地下水を形成した。高ヨウ素濃度地下水は圧密作用により上方へ移動し、一部のヨウ素は声間層へ吸着した。

(3) 隆起・浸食過程：ヨウ素濃度の低い天水の浸透により表層でヨウ素濃度が低下した。

このプロセスの中で、岩石中に固定された有機ヨウ素は有機物の熟成過程で無機化し、地下水中に放出されたと考えられるが、そのメカニズムは分かっていない。今後、様々な深度において岩石中の炭素の化学形態を調べ、有機物の熟成に伴うヨウ素の無機化メカニズムを明らかにする必要がある。

ヨウ素の固液分配については、声間層および稚内層でのヨウ素の見かけの分配係数はそれぞれ 0.4-2.0 および 0.1-0.3 L/kg であり、現在放射性廃棄物の安全性評価で用いられている花崗岩の収着定数 0-0.1 L/kg より高い値となることが分かった。これは、地層中の有機物によるヨウ素の固定能に依存すると示唆される。その結果、放射性ヨウ素に対する天然バリアの性能は堆積岩の方が優れているといえる。

## 2. 幌延地域におけるセレンの移行挙動解析

幌延地域ボーリングコア試料から得られた堆積岩中のセレンの価数を XAFS 法により調べ、セレンが声間層では 4 価、稚内層では 0 価を取ることが分かった。このことより、酸化還元状態によってセレンの化学形態が変化することが示唆された。堆積岩を用いたインキュベーション実験では、セレンの価数が 0 価からさらに -2 価に変化するという結果が得られた。また分配係数も声間層の値よりも深度 500 m の稚内層の方が小さかった。これは声間層ではセレンが 0 価で沈殿したのに対し、稚内層のサンプル中ではさらに還元されてセレン化物 (-2 価) となった結果、液相側に分配されやすくなったと考えられる。またセレンと有機炭素の深度プロファイルより、堆積岩中のセレン濃度は有機炭素濃度と相関することが分かった。この結果は、コアサンプルを滅菌したインキュベーション実験の結果とも整合的であり、有機物の影響でセレンが還元することが示唆された。コアサンプルを滅菌した場合に、分配係数の上昇が見られ、これは溶解度の低い 0 価から -2 価への還元が阻害されたためと考えられる。

## 3. 炭酸カルシウムへのセレン酸・亜セレン酸の取り込みと幌延地域への適用

地下水中では炭酸イオンが高濃度に溶存するため、炭酸塩鉱物へのセレンの収着が、放射性廃棄物からの  $^{79}\text{Se}$  の移行に遅延効果をもたらす可能性がある。そこで、天然水中の Se の主要な化学形態である Se(IV) と Se(VI) のオキソアニオン (亜セレン酸、セレン酸) とカルサイトの共沈実験を行った。その結果、pH 7 での亜セレン酸とセレン酸の分配係数 ( $K_d$  (L/kg) =  $[\text{Se}]_{\text{solid}}/[\text{Se}]_{\text{water}}$ ) の比は  $1.2 \times 10^2$  であり、亜セレン酸の方がカルサイトに取り込まれやすいことが明らかとなった。カルサイト中のセレンの EXAFS 解析からは、Se(IV) は  $\text{SeO}_3$  四面体、Se(VI) は  $\text{SeO}_4$  四面体としてカルサイト中の炭酸イオンサイトを置換することが分かった。還元的環境である地下水中でセレンは、ほとんどがカルサイトに取り込まれやすい亜セレン酸のオキソアニオンとして存在している。そのため、カルサイトへのセレンの取り込みは、 $^{79}\text{Se}$  の移行過程に遅延をもたらすものと推定された。

また、実験的に得られたセレン酸・亜セレン酸の炭酸カルシウムへの分配係数に基づき、炭酸カルシウム中の(亜セレン酸)/(セレン酸)比から、共存する地下水中の(亜セレン酸)/(セレン酸)比を推定できることが示唆された。この方法を幌延地域の地下環境で生成した炭酸カルシウムに適用するために、マイクロビームを用いた局所 XAFS 分析による地層中の微小炭酸カルシウム中のセレンの価数分析が可能であることを示した。これにより、過去に流動した地下水中のセレン酸の化学種を推定できる可能性がある。

## 4. 福島原発事故由来のヨウ素の土壌深度プロファイル

4月13日に福島県郡山市(Site1)、西白川郡矢吹町(Site2)、福島市(Site3)にてそれぞれ 30 cm の表層土壌コア試料のサンプリングを行った。Site1 では同じ場所でコア試料を 2 本採取した (Site1-1, 1-2)。コア試料は表層 10 cm までは 2.5 cm 間隔で、10 cm から 30 cm までは 5 cm 間隔で  $^{131}\text{I}$  及び  $^{137}\text{Cs}$  の分析を行った。Site3 の表層土壌試料を用いて  $^{131}\text{I}$  及び  $^{137}\text{Cs}$  のリーチング実験を行った。土壌試料 5 g に対して純水を 15 ml 加え、HCl または NaOH を用いて pH を調製した後、一時間振とうした。その他、2 M 塩酸を用いて同様の抽出実験を行った。抽出液は、遠心分離を行った後、上澄みを 0.2  $\mu\text{m}$  フィルターでろ過回収した。アルカリ (pH 10.5) 抽出した抽出液に関しては、再度 pH 2 に調製することによりフミン酸を除去して、フミ

ン酸に吸着している放射性核種の量を求めた。さらにフミン酸を除去した液からフルボ酸をシュウ酸カルシウムとともに共沈させ、フルボ酸に吸着している核種の定量を行った。土壌試料及び抽出液中の  $^{131}\text{I}$  及び  $^{137}\text{Cs}$  の放射能測定は Ge 半導体検出器を用いて行った。

Site1 から 3 における  $^{131}\text{I}$  及び  $^{137}\text{Cs}$  の土壌コア深度プロファイルを得た。図 1 には Site 3 の例を示す。放射能濃度はすべて 4 月 13 日現在（サンプル採取日）の値に補正した。深度プロファイルからほとんどのヨウ素やセシウムが表層に留まっていることがわかる。土壌コア中の放射性核種の割合を計算すると、Site3 を除き  $^{131}\text{I}$  は 94% 以上、 $^{137}\text{Cs}$  は 97% 以上が表層 5 cm 以内に存在していることがわかった。さらに、ヨウ素とセシウムを比較するとヨウ素の方がやや下方へと移行している傾向が認められる。

表層土壌のリーチング実験から pH11 ~ 11 の水溶液では  $^{137}\text{Cs}$  はまったく溶出されなかった（1% 以下；図 2）。さらに、2 M 塩酸を用いて同様のリーチング実験を行ったが、 $^{137}\text{Cs}$  は全く抽出されなかった（1% 以下）。このことは従来から考えられているように、セシウムが粘土鉱物に強く吸着しているためであると考えられる。一方、 $^{131}\text{I}$  は 5 ~ 30% 程度抽出され、特にアルカリ性水溶液により抽出された（図 2）。 $^{131}\text{I}$  の水への溶解性が  $^{137}\text{Cs}$  より高いことは、深度プロファイルで  $^{131}\text{I}$  がより下方へと移行したという結果と整合的である。また、アルカリ性水溶液に抽出された  $^{131}\text{I}$  のうち、およそ 40% 程度がフミン酸であることが示唆された。表層土壌に沈着したヨウ素は土壌中を浸透していく過程で有機化され、この有機化によって  $^{131}\text{I}$  は表層土壌に比較的安定に固定されていると考えることができる。

#### 【成果の反映状況】

本研究による成果は、幌延深地層研究計画の一環として実施されている物質移行研究に反映される予定である。現在、幌延で実施されている物質移行に関わる研究として、元素の移行経路となりうる割れ目などの水理・地質学的調査や pH・酸化還元電位などの化学環境に関する調査に加えて、地下施設を利用した元素の移行経路における収着・遅延に関わる原位置試験を実施している。これらの物質移行研究を進める上で、元素の化学形態に関わる情報が必要となるが、本研究で得られたヨウ素やセレンの化学形態に関わる知見は非常に有用な基礎データとして用いられるとともに、本研究で開発された元素の化学形態に関わる最先端の分析・解析技術は、物質移行研究の中で進められている調査・評価手法の開発にも適用される予定である。

#### 【研究成果の公表】

##### <論文>

- 1) T. Nagata, K. Fukushi, and Y. Takahashi, Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation. *J. Colloid Interface Sci.*, 332 (2009) 309-316. (査読有)
- 2) T. Kashiwabara, Y. Takahashi, and M. Tanimizu, A XAFS study on the mechanisms of isotopic fractionation of molybdenum during its adsorption on ferromanganese oxides. *Geochem. J.*, 43 (2009) e31-e36. (査読有)
- 3) Y. S. Shimamoto, T. Itai, and Y. Takahashi, Soil column experiments for iodate and iodide using K-edge XANES and HPLC-ICP-MS. *J. Geochem. Exploration*, 107 (2010) 117-123. (査読有)
- 4) G. Zheng, B. Fu, Y. Takahashi, A. Kuno, M. Matsuo, and J. Zhang, Chemical speciation of redox sensitive elements during hydrocarbon leaching in the Junggar Basin, Northwest China. *J. Asian Earth Sci.*, 39 (2010) 713-723. (査読有)
- 5) Y. S. Shimamoto, Y. Takahashi, and Y. Terada, Formation of organic iodine supplied as iodide in a soil-water system in Chiba, Japan. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 2086-2091. (査読有)
- 6) K. Tanaka, Y. Takahashi, A. Sakaguchi, M. Umeo, S. Hayakawa, H. Tanida, T. Saito, and Y. Kani, Vertical profiles of Iodine-131 and Cesium-137 in soils in Fukushima Prefecture related to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Accident, *Geochem. J.*, 46 (2012) 73-76. (査読有)

- 7) N. Yoshida and Y. Takahashi, Land surface contamination by radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, Elements, (2012) in press. (査読有)
- 8) 高橋嘉夫・嶋本洋子・柏原輝彦・光延聖、マイクロビーム XRF-XAFS を用いた地下環境でのヨウ素およびモリブデンの移行挙動の解明、SPring-8 2009A 利用報告書、2009A1242. (査読無)
- 9) Y. S. Togo and Y. Takahashi, Speciation of iodine in soil-water system based on XANES and HPLC-ICP-MS, SPring-8 Research Frontiers, 2011, in press. (依頼総説) (査読無)

<国内会議>

- 1) 高橋嘉夫、先端的 XAFS 法を用いた地球化学・環境化学研究、第 13 回 SPring-8 シンポジウム、2009 年 9 月 4 日、東京ステーションコンファレンス。
- 2) 嶋本洋子・高橋嘉夫、固・液両相のスペシエーションに基づくヨウ素の挙動解明、日本地球化学会、2009 年 9 月 16 日、広島大学。(若手発表賞ポスター賞受賞)
- 3) 来島望・高橋嘉夫、静岡県河津鉱山におけるセレンとテルルの水・土壌間の分配挙動、日本地球化学会、2009 年 9 月 16 日、広島大学。
- 4) 高橋嘉夫、分子地球化学：化学種解析による微量元素の性質の精密化がもたらす地球化学の新展開、日本地球化学会第 56 年会、2009 年 9 月 17 日、広島大学。
- 5) 嶋本洋子・高橋嘉夫、XANES と HPLC-ICP-MS を用いた水・土壌系でのヨウ素の化学形態分析、第 12 ヨウ素学会シンポジウム、2009 年 10 月 29 日、千葉大学。
- 6) 高橋嘉夫、XAFS 法による分子地球化学の発展、X 線分析討論会、2009 年 11 月 6 日、大阪市立大学。
- 7) 来島望・高橋嘉夫、静岡県河津鉱山におけるセレン及びテルルの水・土壌分配挙動、第 19 回環境化学討論会、2010 年 6 月 21 日、中部大学。
- 8) 高橋嘉夫、分子地球化学：XAFS による化学種解析に基づく地球化学・環境化学的研究、アイソトープ・放射線研究発表会、2010 年 7 月 8 日、日本科学未来館。
- 9) 嶋本洋子・高橋嘉夫・天野由記・松崎浩之・村松康行・岩月輝希、幌延地域における珪藻質・珪質泥岩中のヨウ素の移行挙動解明、日本地球化学会、2010 年 9 月 7 日、立正大学。(若手発表賞口頭発表賞受賞)
- 10) 高橋嘉夫、分子環境地球化学：化学種解析に基づく環境化学・地球化学、XAFS 討論会、2010 年 9 月 5 日、立命館大学草津キャンパス。
- 11) 嶋本洋子・高橋嘉夫・天野由記・松崎浩之・村松康行・岩月輝希、化学形態および  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  に基づく珪藻質・珪質泥岩中のヨウ素の移行挙動解明、第 13 回ヨウ素学会シンポジウム、2010 年 11 月 9 日、千葉大学。
- 12) 嶋本洋子・高橋嘉夫・天野由記・松崎浩之・村松康行・岩月輝希、北海道幌延地域における堆積岩中のヨウ素の化学形態および  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比分析、日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 23 日、幕張メッセ。
- 13) 高橋嘉夫、環境と放射光 ～レアアースから黄砂まで～、SPring-8 科学講演会、2011 年 4 月 30 日、SPring-8。
- 14) 東郷洋子、XANES と HPLC-ICP-MS を用いた水・土壌系でのヨウ素の挙動解析、2011 年度日本土壌肥料学会、2011 年 8 月 8 日、つくば国際会議場 (招待講演)。
- 15) 高橋嘉夫、地球化学・環境化学・環境微生物学におけるマイクロ XRF-XAFS の必須性、PF 研究会「PF におけるマイクロビームを利用した XAFS, XRF, SAXS 実験の展望」、2011 年 9 月 8 日、高エネルギー加速器研究機構。
- 16) 横山由佳・高橋嘉夫・田中雅人、カルサイトへと分配するヒ素及びセレンの価数選択性に関する考察 ―量子化学計算の適用―、日本地球化学会、2011 年 9 月 16 日、北海道大学 (学生優秀ポスター賞受賞)。



- 17) 東郷洋子・高橋嘉夫・天野由記・松崎浩之・村松康行・岩月輝希、表層土壌圏および地下岩石でのヨウ素挙動解明、日本地球化学会、2011年9月16日、北海道大学。
- 18) 高橋嘉夫、放射性セシウムエアロゾル-土壌-河川系での移行挙動、2011年日本放射化学会年会・第55回放射化学討論会、2011年9月22日、長野市若里市民文化ホール。
- 19) 東郷洋子、マイクロXRF-XAFS法による化学形態決定に基づく地層深部でのヨウ素の移行挙動解析、SPRING-8コンファレンス2011、2011年11月1日、東京ステーションコンファレンス (SPRING-8萌芽的研究アワード受賞講演)。
- 20) 東郷洋子・高橋嘉夫・天野由記・松崎浩之・鈴木庸平・村松康行・岩月輝希、化学形態とヨウ素同位体比に基づく幌延地域でのヨウ素の挙動解明、ヨウ素発見200年記念サテライトシンポジウム「生物と環境におけるヨウ素」2011、2011年11月19日、学習院大学。
- 21) 高橋嘉夫、環境・資源科学を支える放射光、第2回ERLシンポジウム-持続可能な社会に向けて-、2012年3月14日、つくば国際会議場エポカル。

<国際会議>

- 1) Y. S. Shimamoto and Y. Takahashi (2009) Retention of iodine in soil-water systems and its relation to iodine species, AGU Fall Meeting, 14-18 December, Moscone Convention Center, San Francisco, California, USA.
- 2) Y. Takahashi, K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. S. Shimamoto (2011) A preliminary study on the vertical distributions of radioiodine and radiocesium in soils, IUPAC International Congress on Analytical Sciences (ICAS2011), 24 May, Kyoto International Congress Hall, Japan.
- 3) Y. S. Togo and Y. Takahashi (2011) Transformation of iodide to organic iodine in soil-water system, Goldschmidt 2011, 17 August, Prague Congress Centre, Czech.
- 4) Y. Yokoyama and Y. Takahashi (2011) Transformation of iodide to organic iodine in soil-water system, Goldschmidt 2011, 17 August, Prague Congress Centre, Czech.
- 5) Y. Takahashi (2012) Environmental behavior of radiocesium: its heterogeneity in aerosols, soils, and particulate matters, 4th ASRC International Workshop "Transformation of Radionuclides by Microorganisms, Clays, Plants: Implication for Migration and Remediation, 13 March, Ibaraki Quantum Beam Research Center, Japan.

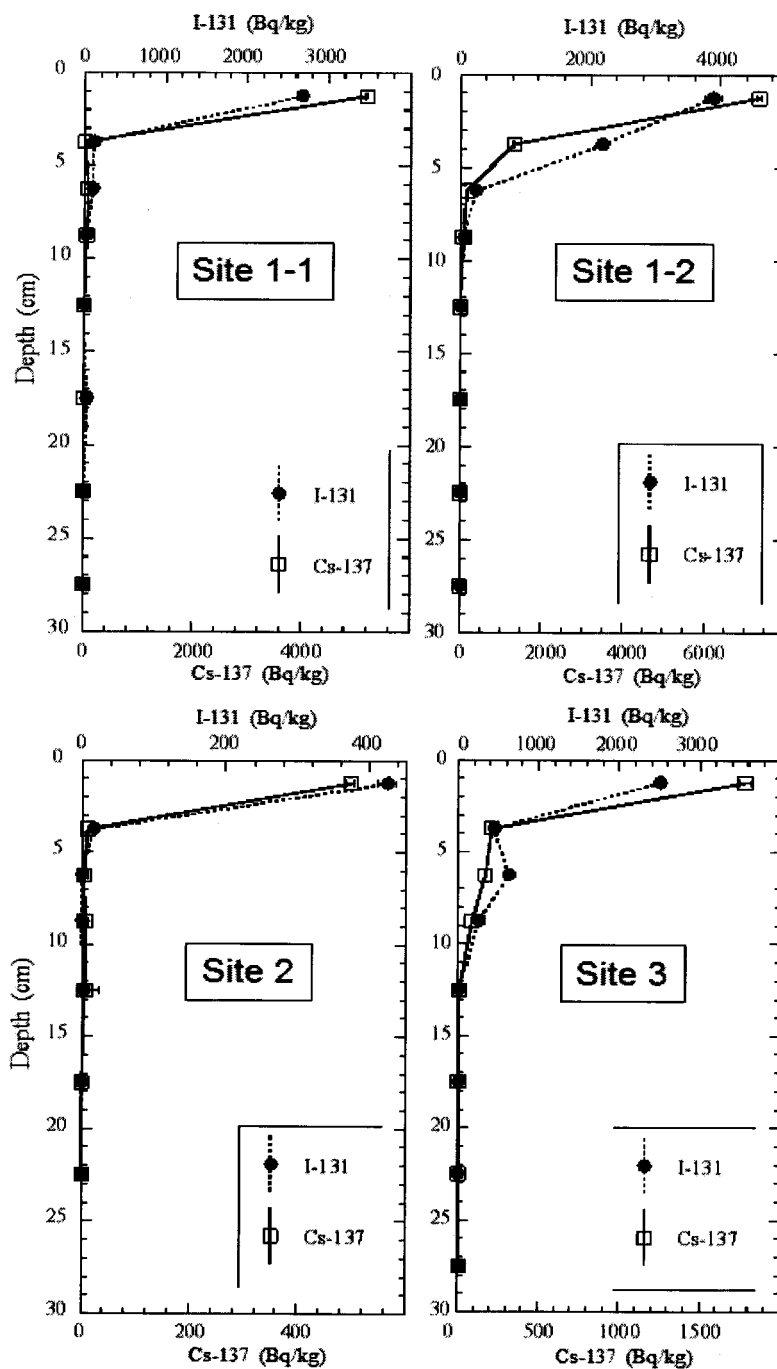


Fig. 1. Vertical profiles of iodine-131 and cesium-137 in the soil layer at Site-1 (two cores: Site-1-1 and Site-1-2), Site-2, and Site-3.

出典 : K. Tanaka, Y. Takahashi, A. Sakaguchi, M. Umeo, S. Hayakawa, H. Tanida, T. Saito, and Y. Kani, Vertical profiles of Iodine-131 and Cesium-137 in soils in Fukushima Prefecture related to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Accident, *Geochem. J.*, 46 (2012) 73-76. (Fig. 1)

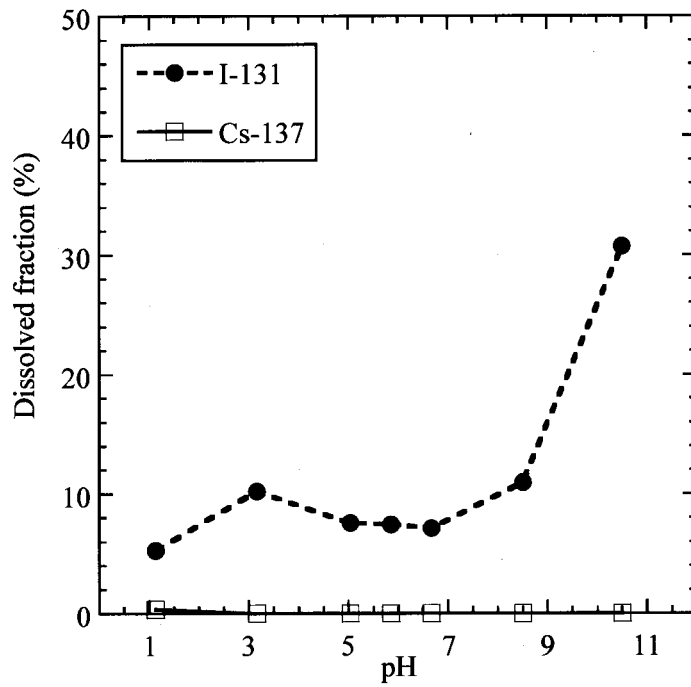


Fig. 2. Dissolved fraction of iodine-131 and cesium-137 from soil into water at various pH.

出典 : K. Tanaka, Y. Takahashi, A. Sakaguchi, M. Umeo, S. Hayakawa, H. Tanida, T. Saito, and Y. Kani, Vertical profiles of Iodine-131 and Cesium-137 in soils in Fukushima Prefecture related to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Accident, *Geochem. J.*, 46 (2012) 73-76. (Fig. 2)

## 2.4.4 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	鉄遺物に関する微生物腐食評価研究		
研究協力課題	考古学的鉄遺物の地質環境における腐食に対する微生物影響研究 (Microbe influence on corrosion study in the geological feature environment of archeological iron objects)		
研究者所属、氏名			
大学側	筑波大学大学院 人間総合科学研究科 准教授 松井 敏也, 研究員 李 素妍		
機構側	地層処分研究開発部門 核種移行研究グループ 吉川 英樹		
研究実施場所	筑波大学 芸術研究棟 B406, B406 地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究施設		
通算研究期間 (予定)	平成 22 年 8 月 ~ 平成 25 年 2 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 7 月 ~ 平成 24 年 2 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
人工バリア材料の炭素鋼の評価に資する目的で、長期間にわたる土中埋蔵環境が鉄系素材に与える影響を、埋蔵期間が数百年以上の考古鉄遺物を対象に調査を行う。特に土中における還元能を有する微生物が及ぼす腐食に着目し、その長期腐食量を調査するとともに、出土した遺跡の埋蔵環境の評価を実施し、長期間にわたる持続的な微生物活動が人工バリア材料に与える影響を明らかにする。			
【研究内容（概要）】			
土壌中での微生物挙動と鉄系素材への影響の評価、鉄系腐食生成物のデータベース構築のための指標を得ることを目的とし、①長期埋蔵環境がさびの形成とその構造に与える影響の調査、②微生物（鉄還元菌）腐食により生成される物質の調査、③埋蔵環境を模した模擬土壌における鉄腐食試験、④鉄系化合物に微生物活動が及ぼす影響、また⑤遺跡における腐食試験などを実施する。これにより微生物腐食の特徴やそのメカニズム解明に役立つ基礎データを取得できる。評価については、他の腐食因子による腐食との比較検討を行い、その相互作用にも着目する。また、微生物による腐食生成物の安定性、耐腐食性の評価のための因子の抽出など基礎的データを取得する。			
【使用主要施設】			
筑波大学： 実体顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、粉末 X 線回折装置(XRD)、pH 計、MPN 法(Most Probable Number)			
【進捗状況（当該年度までの概要）】			
平成 22 年度は、①長期埋蔵環境がさびの形成とその構造に与える影響の調査、②微生物(鉄還元菌)腐食により生成される物質の調査、③埋蔵環境を模した模擬土壌における鉄腐食試験と⑤遺跡における腐食試験を実施した。一方、④鉄系化合物に微生物活動が及ぼす影響に関する活動は平成 23 年度から実施する予定であり、平成 22 年度は実施しなかった。 平成 23 年度は、①、②、③、④の研究を実施した。⑤の研究は長期間にわたり鉄片を埋設できる遺跡が見つからず研究を実施しなかった。			

## 【研究成果（当該年度）】

平成 22 年度に①の研究を行なうために選定した茨城県坂東市の宮内遺跡で出土した鉄製品（刀子 1 点）、茨城県常陸太田市の日向遺跡で出土した鉄製品（刀子 2 点、鉄釘 1 点、鋤先 1 点）、茨城県つくば市下平塚蕪木台遺跡で出土した鉄製品（鉄鑿 1 点、鉄鏟 2 点、鉄釘 1 点、鋤先 1 点、紡錘車 1 点、刀子 1 点）を肉眼観察により腐食状態を調査した。

宮内遺跡、日向遺跡、下平塚蕪木台遺跡、島名熊の山遺跡から土壌を採取し含水率や MPN 法により鉄還元菌数を調査した。鉄還元菌数の調査は遺跡土壌の採取が可能であった宮内遺跡の刀子、日向遺跡の刀子、下平塚蕪木台遺跡の紡錘車、鉄釘、鉄鏟（1 点）、鋤先のみで実施した。調査結果を用いて A.鉄還元菌数と含水率、B.鉄還元菌数と鉄製品の腐食状態、C.鉄還元菌数と鉄製品の腐食生成物の三つに分けて考察を行なった。

### A. 鉄還元菌数と含水率

宮内遺跡の刀子で鉄還元菌数は 790MPN/100ml であり、含水率が 49%であった。日向遺跡の刀子で同菌の数が 9200 MPN/100ml であり、含水率が 60%であった。下平塚蕪木台遺跡の紡錘車で同菌の数が 330MPN/100ml、鉄釘で 1700 MPN/100ml、鉄鏟で 13000 MPN/100ml、鋤先で 17000MPN/100ml であった。下平塚蕪木台遺跡の含水率は 72%であった。出土鉄製品なしの島名熊の山遺跡で同菌の数が 790 MPN/100ml で含水率は 49%であった。下平塚蕪木台遺跡では鉄還元菌数と含水率にバラツキが見られるが、含水率が上がるとともに同菌の数は多くなっている傾向を示す。

### B. 鉄還元菌数と鉄製品の腐食状態

鉄製品の腐食状態が悪くなるにつれて鉄還元菌数が増加し、鉄製品の腐食は鉄還元菌数により影響を受けると考えられた。

### C. 鉄還元菌数と鉄製品の腐食生成物

鉄還元菌数の増加につれて鉄製品の腐食状態が悪くなり、X 線回折分析結果では Lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) が検出されないなど、鉄還元菌の活動が Lepidocrocite などとの関係を X 線回折強度比率から求めた。鉄還元菌が Lepidocrocite の還元反応に必要な鉄(II)イオンを提供しその反応が促進されて、Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の強度比率が上がっていたと考えられる。鉄還元菌は鉄製品の腐食生成物の形成に関与することが分かった。また、Lepidocrocite の還元に必要な水分は遺跡土壌の水分により提供されるために土壌の含水率が腐食生成物の形成および鉄還元菌の生息に関係すると考えられた。

今回の調査結果により鉄製品が埋蔵されている土中の鉄還元菌数のデータが得られ、肉眼観察による鉄製品の腐食状態と鉄還元菌との関係を推定することができた。また、鉄還元菌は腐食生成物の形成に関与し鉄製品の腐食に影響を与えることが示唆され、それは X 線回折分析により裏付けられることとなった。安定的な腐食生成物と知られている Magnetite の強度比率が上がっていても鉄製品の腐食状態は悪くなり、鉄製品の腐食状態を肉眼観察の結果と腐食生成物の生成結果に一致することができなかつた。腐食状態の調査方法によりその観察基準を決める必要がある。また、地下深部の還元雰囲気埋設されるオーバーパック（炭素鋼）の健全性を保つためにはオーバーパックに生成される腐食生成物の調査、土壌環境の調査、鉄還元菌数の調査が必要であると考えられる。

②の研究に関しては、宮内遺跡や日向遺跡で土壌を採取し鉄還元菌の培養およびその確認を行い、微生物腐食が可能な試験環境を整えた。③の研究に関しては、模擬土壌の pH、Eh、水分率を測定して模擬土壌に埋設していた鉄片を取り出した。鉄片の観察や腐食生成物の同定を行なう予定である。④の研究に関しては、ベントナイト、砂、鉄還元培地を混合して模擬土壌を製作し、鉄片を埋設して pH、Eh、水分率を測定した。模擬土壌が還元雰囲気になると、鉄還元菌を接種する予定である。

## 【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 24 年度は 5 つの試験項目を 3 つに絞り込み研究を行う。平成 22 年度から実施していた①長期埋蔵環境がさびの形成とその構造に与える影響、②微生物（鉄還元菌）腐食により生成される物質の調査を継続して行なう。①については遺跡で採取した土壌を用いて鉄還元菌の計数(MPN 法)を調べ、長期埋蔵環境において鉄遺物の腐食と鉄還元菌の関係に関する情報を取得する。②は陰イオンなどの腐食促進因子存在下での鉄素材の微生物腐食試験のデータ採取と評価を行う。

③埋蔵環境を模した模擬土壌における鉄腐食試験と④鉄系化合物に微生物が及ぼす影響の 2 つの試験項目を 1 つにまとめ③鉄還元菌による生成物が炭素鋼の腐食に与える影響調査とする。ここでは人工バリア材料である炭素鋼の微生物腐食に注目し、ベントナイトと砂を混合した模擬土壌に、Fe(III)酸化物、鉄片(SS400)、鉄還元菌を投入した腐食試験を行ない、二次腐食生成物のデータ収集と物性評価を実施する。

以上の成果を総合し、埋蔵環境が人工バリア材料に与える影響を評価する。

## 【研究成果の公表】

## &lt;論文&gt;

- 1) 李素妍、松井敏也、吉川英樹（2012）「ベントナイトに埋設した炭素鋼の微生物腐食を用いた鉄製文化財の微生物腐食研究」『日本文化財科学会 29 回大会要旨集』に掲示される予定である。口頭発表、査読無

2.4.5 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	原位置試験による元素の固液分配係数 (Kd) の決定および評価手法の構築								
研究協力課題	坑道内水質モニタリング装置を用いた原位置固液分配係数の測定 (Determination of the partition coefficient (Kd) under in-situ groundwater conditions using a hydrochemical monitoring system)								
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大 学 側</td> <td colspan="2">金沢大学環日本海域環境研究センター 助教 福士 圭介</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="2">地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 結晶質岩地質環境研究グループ 水野 崇</td> </tr> </table>			大 学 側	金沢大学環日本海域環境研究センター 助教 福士 圭介		機 構 側	地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 結晶質岩地質環境研究グループ 水野 崇	
大 学 側	金沢大学環日本海域環境研究センター 助教 福士 圭介								
機 構 側	地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 結晶質岩地質環境研究グループ 水野 崇								
研究実施場所	金沢大学 環日本海域環境研究センター 瑞浪超深地層研究所／東濃地科学センター								
通算研究期間 (予定)	平成 22 年 8 月 ~ 平成 25 年 2 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 2 月						
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究								
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>地下水-岩石界面での元素の固液分配反応は元素の移行挙動に影響を与えるため、固液分配係数(K<sub>d</sub>)を正確に見積もることは重要である。これまでは室内試験により得られた K<sub>d</sub> を地下環境での K<sub>d</sub> と仮定し、元素の固液分配反応を評価している。ただし、原位置での K<sub>d</sub> 決定の難しさのために仮定の妥当性の検証はなされていない。本共同研究では、原位置における K<sub>d</sub> を決定するための手法を開発するとともに、これまでに取得されてきた K<sub>d</sub> の妥当性を評価する手法の確立を目的とする。</p>									
<p><b>【研究内容 (概要)】</b></p> <p>岩盤による核種の保持機能を定量的に表す指標として固液分配係数(K<sub>d</sub>)があり、この指標は地下環境における核種移行評価に用いられている。通常 K<sub>d</sub> は対象となる鉱物や岩石の粉碎試料を用いたバッチ式室内収着実験より決定される。ただし、室内実験では実際の地下環境を再現するのは難しく、天然の地下環境への適用可能性の評価が望まれている。これまではボーリング孔を使った実環境でのトレーサ試験により、地下岩盤の様々な元素に対する K<sub>d</sub> を測定し、室内試験で得られた値との比較が報告されている。ただし、トレーサ試験により見積もられた K<sub>d</sub> は元素の移行挙動解析から間接的に計算された解析モデルに依存する値であること、一回の大規模な試験によって単一の水質条件における K<sub>d</sub> の検証しか行うことができない等の制約を持つ。元素の K<sub>d</sub> は、溶液の水質、特に pH およびイオン強度に大きく依存することが知られている。室内実験によって得られた K<sub>d</sub> と実際の地下環境における K<sub>d</sub> は、様々な水質条件において比較されることが望ましい。</p> <p>瑞浪超深地層研究所の坑道内に設置された水質モニタリング装置では、花崗岩に掘削された水平坑から複数の採水口を用いて原位置の環境を維持したまま、溶質注入および溶液採取を行うことができる。したがって原位置において様々な水質条件を作り出し、そこで元素の収着実験を行うことができる機能を有する。本研究は 1) 瑞浪超深地層研究所坑道内水質モニタリング装置を利用し、原位置で K<sub>d</sub> を決定するシステムを構築する。2) 様々な水質条件におけるモデル元素 (陽イオンおよび陰イオン) の原位置における K<sub>d</sub> 見積もりを行う。3) 室内実験に基づく既存情報から得られた K<sub>d</sub> と原位置試験から得られた K<sub>d</sub> の比較をする。以上の検討により室内実験によって得られた K<sub>d</sub> の実際の地下環境への適用妥当性を様々な水質条件において検証する。</p>									

## 【使用主要施設】

原子力機構：瑞浪超深地層研究所 深度 400m 予備ステージ、真空グローブボックス

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 22 年度は、試験用ボーリング抗の掘削を完了し、抗内装置を設置した。またボーリング抗より採取した花崗岩コアを用いて、モデル元素である Eu を対象とした室内バッチ収着実験の予備的検討を行った。バッチ式収着実験手法の検討を行い、pH 調整方法、実験に使う容器材質の決定、反応時間の決定、ICP-MS を用いた Eu 濃度測定方法を確立した。

平成 23 年度は、原位置 Kd 測定手法の構築、花崗岩コア試料の詳細な鉱物学的評価、鉱物学的手法による花崗岩中における Eu 取り込み支配相の同定と取り込み挙動の評価、室内バッチ収着試験を行った。得られた成果を後述する。

## 【研究成果（当該年度）】

## 1. 原位置 Kd 測定手法の構築

原位置試験に利用する試験坑道区間は溶質の散逸が少ない原位置試験に適した環境であることを確認できた。また、隣接する水量の多い坑道区間の水により原位置試験に用いる区間を置換（フラッシング）することに成功した。この成功により、原位置試験により水質を変化させた後に、水質を元の状態に戻す方法が確立した。さらに坑道内の水を外部の採水装置を介した水循環試験を行い、一定の水質を維持したまま溶液を循環させることが可能であることを確認した。

## 2. 試料の鉱物学的評価

試料の主要鉱物は石英、カリ長石、斜長石、黒雲母であるが、一部の斜長石はスメクタイトや緑泥石に変質していることを明らかとした。

## 3. 鉱物学的手法による花崗岩中における Eu 取り込み支配相の同定と取りこみ挙動の評価

花崗岩の研磨薄片試料を pH4,5,6、イオン強度 0.01、Eu 濃度 1.5ppm の溶液に 1 昼夜浸すこと Eu を取り込んだ研磨薄片試料を作成した。この薄片に対し、電子線マイクロアナライザー分析、レーザーアブレーション ICP-MS 分析を行った。その結果花崗岩中で Eu を取り込む相は黒雲母およびスメクタイトであることが明らかとなった。黒雲母は最大で 6wt%、スメクタイトは 4wt%まで Eu を濃縮することが認められた。花崗岩中において定量的にスメクタイトの含有量は黒雲母よりもはるかに低いため、Eu 取り込みを支配する相は黒雲母であると特定した。また取り込みメカニズムは黒雲母層間の K と Eu のイオン交換であることを明らかにした。以上の検討結果は、黒雲母は低濃度に溶液中に溶存した Eu を高濃度に濃縮できることを示す。この成果について、特許申請を行った。

## 4. 室内バッチ式収着試験

花崗岩を粉末状にし、さまざまな pH、イオン強度、Eu 濃度条件における Eu 収着実験を行った。その結果低 pH 条件（pH<3）では花崗岩から溶出する Al<sup>3+</sup>や Fe<sup>3+</sup>との競合により、取り込みは認められないこと、pH>3 の条件において収着は pH には大きく依存せず、イオン強度に強く依存することが明らかとなった。この取り込み挙動は上述の Eu 取り込みメカニズム（イオン交換）を支持するものである。



## 【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 24 年度は、後述する室内収着試験および原位置 Kd 測定試験を実施する予定である。

## 1. 室内収着試験

前年度までの研究により、花崗岩による Eu 取り込みを支配する相は黒雲母であり、取り込みメカニズムはイオン交換であることを示した。黒雲母のイオン交換は鉱物表面現象ではなく、鉱物構造内で生じる反応である。したがって、Eu による花崗岩の取り込みは、流体と接触する黒雲母の質量で規格化されるべきであると考えられる。これを検証するために、花崗岩から分取した黒雲母の粉末試料を用いてさまざまな pH、イオン強度、Eu 濃度条件における取り込み実験を行う。得られた取り込み挙動をイオン交換モデルにより解析し、Eu 取り込みの選択係数と質量規格の最大吸着量を得る。もしも上述の過程がなりたつならば、花崗岩による取り込み挙動は、見積もられた黒雲母の選択係数および、花崗岩中における黒雲母の含有質量割合で説明できるはずである。

## 2 原位置 Kd 測定試験

Eu は中性からアルカリ性条件 ( $\text{pH} > 7$ ) において溶解度が低いために自発的に沈殿を起こす。一方強酸性条件 ( $\text{pH} < 3$ ) では花崗岩から溶出する成分との競合により Eu の取り込みが起らないことが分かっている。そのため、試験区間水の pH を 5 程度に調整し、様々なイオン強度下で Eu の取り込み原位置実験を行う。また本実験に先だって、原位置実験を模擬した系を実験室において構築し、模擬原位置実験を行う。模擬原位置実験は、原位置実験で生じることが予想される問題点をあらかじめ抽出し、その対策をたてることを目的とする。

上述のように見積もられた黒雲母の選択係数および、花崗岩中における黒雲母の含有質量割合から、模擬原位置実験および原位置試験で得られた結果が説明できるかを検討する。

## 【研究成果の公表】

## &lt;論文&gt;

- 1) 福士圭介 (2011) 先進的表面錯体モデリングによる酸化物への陰イオン吸着挙動の予測 地球化学, 45, 147-157 (査読有)  
(予察試験で得られた花崗岩粉末による Eu 取り込み実験結果を紹介した)

## &lt;国内会議&gt;

- 1) 前田耕志・長谷川優介・福士圭介・山本祐平・青才大介・水野崇 "花崗岩への Eu 吸着は表面錯体モデリング" 地球惑星科学連合 2011 年大会 (千葉幕張メッセ・5 月 22-24 日)
- 2) 前田耕志・長谷川優介・福士圭介・山本祐平・青才大介・水野崇 "花崗岩への Eu 吸着の表面錯体モデリング" 2011 年度日本地球化学会第 58 回年会 (北海道大学・9 月 14-16 日)
- 3) 長谷川優介・山本祐平・青才大介・水野崇・前田耕志・福士圭介 "原位置固液分配係数測定システムの開発"

## &lt;特許&gt;

- 1) 福士圭介・長谷川優介・前田耕志・水野崇・山本祐平・青才大介 "黒雲母を用いた希土類元素の濃縮方法" 特願 2012-075589 出願日 2012/3/29

2.4.6 先行基礎工学研究に関する平成 23 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	微生物、鉄化合物共存下での核種移行研究		
研究協力課題	鉄存在下におけるセレンの微生物還元機構の解明 (Study on Microbial Reduction of Selenium under Iron-containing Media)		
研究者所属、氏名			
大学側	東京工科大学 応用生物学部 環境バイオ研究室 助教 鈴木 義規		
機構側	地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット 核種移行研究グループ 北村 暁		
研究実施場所	東京工科大学 応用生物学部 環境バイオ研究室 地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究施設		
通算研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 26 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 23 年 6 月 ~ 平成 24 年 3 月
研究協力形態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究		
【研究目的】			
<p>水溶液中のセレンは、それぞれの酸化状態 (-II, 0, IV および VI 価) における溶解度や吸着挙動が異なるため、地下環境における酸化還元反応はセレンの移行に大きく影響すると考えられる。また、環境に豊富に存在する鉄や微生物がセレンに及ぼす影響は明らかにされていない。本研究では、微生物によるセレン(IV/VI)の化学状態の変化について調査するとともに、この化学状態変化における鉄の影響について調査することを目的とする。</p>			
【研究内容 (概要)】			
<p>地層処分環境中では、微生物は鉱物等の表面にバイオフィームを形成して生存していると考えられている。この微生物の中には、電子の授受を行い周囲の酸化還元環境に影響を及ぼすものがあることが知られている。一方、セレンは地層処分環境中では還元状態で存在すると考えられ、さらにオーバーパックの腐食等により多量に存在すると考えられる鉄 (特に Fe(II)) との共存系においてはセレン化鉄を生成する可能性が考えられている。したがって、環境中の微生物が鉄およびセレンの酸化還元に影響を及ぼす可能性が考えられる。本研究では、鉄還元菌等の微生物によるセレン酸および亜セレン酸の還元実験を行い、セレンの酸化数変化と還元後の最終的なセレンの化学状態を調べ、還元機構を明らかにするとともに、鉄共存系における鉄およびセレンの存在形態を調査する。微生物と反応した鉄およびセレンによる生成物は、X線回折では分析できないアモルファス構造をとっている可能性もあることから、本研究では X線吸収微細構造 (XAFS) 分光法を用いて、セレンの酸化状態およびセレン近傍の局所構造を調べることにより、セレンの化学状態を明らかにする。</p>			
【使用主要施設】			
<p>東京工科大学：応用生物学部環境バイオ研究室内各種実験装置および解析ソフト等 高エネルギー加速器研究機構：放射光科学研究施設 X線吸収分光測定用ビームライン等 原子力機構：地層処分基盤研究施設内各種実験装置および解析ソフト等</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 23 年度は、鉄還元菌によるバイオフィルムの調製を実施するとともに、調製したバイオフィルムおよび幌延地下水に含まれる微生物に対する亜セレン酸の酸化還元反応を調べるための X 線吸収分光測定を実施し、亜セレン酸がバイオフィルムおよび幌延地下水含有微生物によって還元されることを示した。

## 【研究成果（当該年度）】

鉄還元菌によるバイオフィルムの調製を行った。地下環境に生息するモデル微生物として *Shewanella putrefaciens* を用いた。希水酸化ナトリウム水溶液 ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) で一晚以上親水化処理した丸型カバーガラスをエタノールで滅菌し、滅菌済みマイクロプレートに入れ、各ウェルにオートクレーブ滅菌した 1 mL の好気性培地と微生物の培養液 0.1 ml を加えた。このマイクロプレートを  $30^\circ\text{C}$  の恒温器に入れ、静置培養し、ウェルの底にバイオフィルムと思われる白い膜が形成されたことを確認した。このバイオフィルムを純水で洗浄し、サフランインで染色を行った後、顕微鏡で観察し、カバーガラス上に菌体が不均質に密集して存在していることを確認した。調製したバイオフィルムが亜セレン酸還元能を示すか確認するために、バイオフィルムが形成した後のウェルに亜セレン酸溶液を加え、酸素吸収剤とともにマイクロプレートを酸素不透過性プラスチックバックに入れ嫌気条件にした。これを  $30^\circ\text{C}$  で静置した。34 時間後にバイオフィルムを観察したところ、バイオフィルム上に赤色沈殿の形成が確認され、溶液中のセレン濃度が減少した。バイオフィルム上に形成された赤色沈殿の Se-K 吸収端、X 線吸収端近傍スペクトル (XANES) を測定した結果、吸収端のエネルギーが元素セレンとほぼ同じエネルギーに現れたことから、赤色沈殿は元素セレンの沈殿であることが明らかになった。以上の結果から、モデル微生物 *S. putrefaciens* によるバイオフィルムの形成手法と、バイオフィルムによる亜セレン酸の還元実験手法を確立することができた。

また、日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センターで採取した地下水に含まれる微生物（複合菌および単離菌 *Pseudomonas*）について、 $25^\circ\text{C}$ 、好気下にて 7 日間培養したものに亜セレン酸水溶液を加えたところ、鉄還元菌と同様に、溶液中のセレン濃度が低下するとともに赤色沈殿が生成し、XANES 測定の結果からセレンが 0 価に還元されたことを確認した。以上の結果から、採取した地下水には亜セレン酸還元能を有する微生物が含まれていること、およびその中の一種が *Pseudomonas* 属の菌であることが示された。

## 【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 24 年度は、平成 23 年度に *S. putrefaciens* を用いて調製したバイオフィルムの SEM 観察を実施するとともに生成量を定量する手法を確立する予定である。また、鉄存在下においてセレン酸もしくは亜セレン酸の微生物還元実験を行い、鉄およびセレンの価数変化を調べ、還元機構を明らかにする。また、鉄濃度を変化させてセレン酸の還元速度を調べ、その影響を評価する予定である。

さらに、*S. putrefaciens* で確立した手法を地下水から単離した微生物に適用し、バイオフィルムの形成およびセレン酸または亜セレン酸の還元実験を行う予定である。

## 【研究成果の公表】

なし。

This is a blank page.



