JAEA-Review
2013-024

先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告

Brief Report of the JAEA Cooperative Research (A) on the Nuclear Fuel Cycle for 2012

（編）研究協力課

(Ed.) Research Cooperation Section

産学連携推進部

Industrial Collaboration Promotion Department

November 2013

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

先行基礎工学研究に関する平成 24 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

（2013 年 6 月 11 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 24 年度で 18 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、アイディ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 24 年度に実施した高速増殖炉関係、核燃料サイクル関係、放射線の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 20 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、20 件の研究協力課題のうち、高速増殖炉関係の 3 件、核燃料サイクル関係の 5 件及び地層処分・地層科学関係の 2 件の合計 10 件については平成 24 年度で終了した。

原子力科学研究所(駐在)：〒319-1195　茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

Brief Report of the JAEA Cooperative Research (A) on the Nuclear Fuel Cycle for 2012

(Ed.) Research Cooperation Section

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

(Received June 11,2013)

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 2012 was the eighteenth 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 2012 on 20 research collaboration subjects for preceding basic engineering research related to fast breeder reactors, the nuclear fuel cycle, radiation safety and geological disposal/geoscience; ten of which ended in 2012. Of these, three were related to fast breeder reactors, five to the nuclear fuel cycle, and two to geological disposal/geoscience.

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

目 次

Contents

1. 先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究協力課題一覧

平成 24 年度先行基礎工学研究協力課題一覧

（網掛け）・・・平成 24 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	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
2	高速炉の微小Na漏洩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
3	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
4	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 福島燃材部 燃料試験課	大西　貴士	共同 研究	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
5	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
6	高速炉燃料挙動評価のための物性データ評価手法の高度化 計算科学的手法を用いた新型燃料における拡散係数の評価	大洗 福島燃材部 燃料試験課	佐藤　勇	共同 研究	九州大学大学院 工学研究院 ｴﾈﾙｷﾞｰ量子工学部門 助教　有馬　立身	H24 年度 ～ H26 年度
7	高燃焼度燃料の融点評価の高度化 レーザー融解を用いた燃料融点評価法の開発	大洗 福島燃材部 燃料試験課	廣沢　孝志	共同 研究	九州大学大学院 工学研究院 ｴﾈﾙｷﾞｰ量子工学部門 准教授　稲垣　八穂広	H24 年度 ～ H26 年度
8	高 Ni 化したオーステナイト鋼の耐照射性向上に関する機構論的解釈の研究 イオン/電子線照射による高 Ni 化したオーステナイト鋼のスエリング特性評価とモデル化による機構解明	大洗 福島燃材部 材料試験課	関尾　佳弘	共同 研究	北海道大学大学院 工学研究院 ｴﾈﾙｷﾞｰ・ﾏﾃﾘｱﾙ融合 領域研究ｾﾝﾀｰ 准教授　坂口　紀史	H24 年度 ～ H26 年度
【核燃料サイクル関係】						
9	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
10	溶媒抽出装置内の異相撹拌系での流動・分散特性に関する研究 各種光学的計測法を用いた異相系撹拌型溶媒抽出装置における流動・分散特性に関する研究	ｻｲｸﾙ研 福島技術 開発試験部 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
11	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	ﾊﾞｯｸｴﾝﾄﾞ部門 技術開発 U 廃棄物確認 技術開発 Gr	原賀　智子	共同 研究	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

12	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
13	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 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	次世代部門 再処理技術 U 再処理技術 開発 Gr	小藤　博英	共同 研究	東北大学 多元物質科学研究所 ｴﾈﾙｷﾞｰｼｽﾃﾑ研究分野 准教授　佐藤　修彰	H23 年度 ～ H24 年度 **1 年繰上げ終了**
【放射線安全関係】						
14	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
15	軽水炉のシビアアクシデント防止に関する研究 軽水炉のシビアアクシデント防止のためのアクシデントマネージメント評価手法に関する研究	安全研究ｾﾝﾀ 原子炉安全 U 熱水力安全 Gr	中村　秀夫	共同 研究	福井大学 附属国際原子力工学研究所 客員教授　安濃田 良成	H24 年度 ～ H26 年度
【地層処分･地層科学関係】						
16	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
17	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	岩月　輝希	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
18	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 環境ﾊﾞｲｵ研究室 助教　鈴木　義規	H23 年度 ～ H25 年度
19	地下深部における酸化還元環境の長期的な変化に関する研究 天然環境中の微量元素を指標とした地下深部の酸化還元環境の変遷	地層処分部門 東濃 U 結 晶 質 岩 地 質環境 Gr	岩月　輝希	共同 研究	東京大学 理学系研究科 地球惑星科学専攻 准教授　鈴木　庸平	H24 年度 ～ H26 年度
20	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 熱水変質鉱物を用いた熱水変質帯の年代測定と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	金沢大学 環日本海域環境 研究ｾﾝﾀｰ 准教授　長谷部　徳子	H24 年度 ～ H26 年度

2. 先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告

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 24 年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="3">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</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="3">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)</td></tr>
<tr><td colspan="4">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大学側</td><td colspan="3">名古屋大学大学院 工学研究科 准教授 河原林 順,
理学研究科 助教 中野 敏行, 核燃料管理室 准教授 富田 英生,
理学研究科 PD 森島 邦博,
工学研究科 博士課程前期課程 2 年 石原 康平,
博士課程前期課程 1 年 坂井 陽介</td></tr>
<tr><td>機構側</td><td colspan="3">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</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="3">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」</td></tr>
<tr><td>通算研究期間</td><td>平成 22 年 6 月 ～
平成 25 年 2 月</td><td>当該年度
研究期間</td><td>平成 24 年 4 月 ～
平成 25 年 2 月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="3">□客員研究員 □研究生の受入れ ■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

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カ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。

【研究内容（概要）】

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。

【使用主要施設】

名古屋大学大学院：工学研究科 ^{60}Co 照射施設 3.8×10^3Gy/h@中心位置，5 号館 暗室
理学研究科 エマルジョン作製装置
原子力機構：大洗研究開発センター 高速実験炉「常陽」 新燃料貯蔵室

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 22～23 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
・中性子及びガンマ線に対する感度比を実験的に評価（H22）
・現像液 pH 及び現像時間の検討（H22）
・中性子及びガンマ線に対する検出効率を実験的に評価（H23）
・使用済核燃料場に適用した場合の応答を評価（H23）
2 自動飛跡読み出し装置の構築（H22）
3 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（H23）
4 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
・計算コードによる乾板応答の評価（H22）
・アルゴリズムの予備的検討（H22）
・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（H23）
5 校正照射実験
・産総研における標準中性子場による乾板応答特性取得実験（H22）
・名古屋大学 ^{60}Co 照射施設によるガンマ線応答取得実験（H22）
6 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（H22, H23）
を実施した。

平成 24 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
・現像温度及び現像液剤の検討
・常陽新燃料貯蔵室を用いた使用済み燃料模擬場照射実験による乾板特性評価
2 自動飛跡認識プログラムの構築
・新規カメラの導入による自動飛跡読み出し装置の画像認識アルゴリズムの改良
3 中性子エネルギー推定アルゴリズムの開発
・中性子エネルギー推定アルゴリズムの実データによる性能評価
を実施した。

【研究成果（当該年度）】

1AgBr 粒子径を制御した新型原子核乾板の評価

前年度までに開発してきた臭化銀粒子径を小径化した新型乾板に対し、ガンマ線に対する感度を低下させるための現像条件を検討した。これまでは、最小電離粒子に対して感度を有する OPERA 乾板用の現像液及び現像条件をそのまま適用してきたが、現像温度の低下（20℃→10℃）及び現像液の変更（XAA→MAA：亜硫酸ナトリウムを含まない現像液の使用）を適用することにより、ガンマ線に対する感度が 1/4 に低下することが確認された。しかしながら、同現像条件を適用すると、現像時間の長時間化（20 分→90 分）、中性子起因飛跡の粒径が小さくなること、さらに飛跡に沿った銀粒子数線密度の低下が観察された。ただし、密度が薄いながらも、飛跡自体の乾板中の飛跡数密度の変化は観察されず、中性子検出効率に変化は見られなかった。また、^{252}Cf 中性子源に対する照射実験を実施し、中性子検出効率と、これまで計算で評価された検出効率を比較し、ほぼ誤差の範囲で一致していることを確認した。これにより、これまで評価されてきた計算による推定はほぼ妥当であったと結論付けられた。

日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター高速実験炉「常陽」新燃料貯蔵室において、新燃料から漏えいする中性子の照射と、名古屋大学 ^{60}Co 照射施設にて追加ガンマ線照射実験を実施した。これにより使用済燃料を模擬する場で照射した乾板を得た。この追加ガンマ線照射実験の際に、追加線量を変化させ、どの程度の γ 線線量にまで乾板が耐えられるかの試験を

実施した。その結果、目視で中性子起因飛跡の確認ができる限度は、ガンマ線入射フルエンスで約 1.3×10^{11}γ／cm^2 と評価された。この限度は、代表的な使用済燃料集合体へ直付けすることを仮定すると、約 100 秒の照射時間に対応する。これにより、2 分弱の露光時間となるが、使用済燃料集合体へ原子核乾板を適用することが可能であることが確認された。

2 自動飛跡認識プログラムの構築

前年度までに、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構築は終了していたが、現像方法の変更により取得画像が変化することとなったため、このアルゴリズムの本現像方式へのチューニングと共に、より高速なデータ取得を目指して新規カメラを導入した。新規カメラの導入によりデータの転送速度が改善された結果、これまでの 3.8mm^2/s の取得速度が、6.3mm^2/s と 2 倍の速さに改善した。また新規カメラによる画像に対し、認識処理となる、二値化、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、始点終点算出の各段階において、チューニングを実施した。その結果、飛跡本数の認識率は 98%となったものの、飛跡長の認識においては、若干短い値として評価してしまうケースが多数発生することとなった。これは、現像条件の変更により飛跡中の銀粒子数密度が減少したため、飛跡の端部の認識に多くの不確かさがのってしまっていると考えられる。しかしながら飛跡自体の認識は確保されていると考えられるため、使用済燃料模擬場におけるγ線追加線量に対しこの自動認識を適用した結果、ガンマ線追加線量が約 5×10^{10}γ／cm^2 まで中性子起因飛跡数の自動認識が可能であることが確認された。この線量は使用済み燃料集合体直付け条件に対して約 20 秒の露光時間に対応する。

3 中性子エネルギー推定アルゴリズムの開発

上記で自動認識されたガンマ線飛跡長データに対し、去年度開発した、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の適用を試みたところ、不自然なピークがスペクトル形状となり、現状では予測されたスペクトルを得ることはできなかった。これは、自動認識の際の飛跡長分が短飛跡長側に認識されてしまうという、認識のゆがみの影響と考えられる。この歪みを定量的に評価するためには、単色中性子の照射による実験的な応答関数の取得が必要である。残念ながら震災の影響により単色中性子場での取得実験が実施できず、本共同研究では最終的な確認ができなかった。共同研究期間は終了してしまうが、単色中性子場の回復と共に今後実施したい。

【成果の反映状況】

平成 24 年度までにおいて、新規合成乾板を開発し、高速読み出し装置・中性子飛跡の自動抽出アルゴリズム・中性子エネルギー推定アルゴリズムの開発を実施した。これにより「常陽」新燃料及び名古屋大学 ^{60}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を実施したが、残念ながら震災の影響により、エネルギースペクトルの完全な取得までは評価できなかった。しかしながら本方式は高速中性子一般に適用可能であるため、高速炉や核融合実験炉等における中性子情報取得等への応用を目指して研究を継続する予定である。

【研究成果の公表】

＜論文＞

1) Kohei Ishihara, et.al, "Investigation of development condition with new nuclear emulsion for neutron measurement under high gamma-ray background", Progress in Nuclear Science and Technology (to be published)査読有
2) Shigetaka Maeda, et.al, "Development of neutron spectrum unfolding method for advanced nuclear emulsion ", Progress in Nuclear Science and Technology (to be published)査読有

＜国内会議＞

1) 石原康平, 他, 「AgBr 結晶粒径微細化原子核乾板におけるγ線・中性子に対する感度の温度依存性評価」, 日本原子力学会「2012 年秋の大会」(広島大学東広島キャンパス、2012 年 9 月 19 日～21 日)
2) 石原康平, 他, 「高γ線下での中性子計測のための新型原子核乾板現像条件の最適化検討」, 2012 年度日本写真学会 秋季研究発表会 (京都工芸繊維大学 60 周年記念館, 2012 年 11 月 30 日)
3) 坂井陽介, 他, 「高速中性子測定のための原子核乾板飛跡自動解析手法の高度化」, 日本原子力学会第 44 回中部支部研究発表会 (名古屋大学ベンチャーラボラトリ 3 階ベンチャーホール, 2012 年 12 月 13 日～14 日)
4) 坂井陽介, 他, 「原子核乾板を用いた高速中性子測定のための反跳陽子飛跡自動解析法の開発」, 25(Oral Short), 第 27 回「放射線検出器とその応用」研究会 (高エネルギー加速器研究機構 (KEK), 2013 年 2 月 5 日～7 日)
5) 森島邦博, 他, 「原子核乾板を用いた原子炉の宇宙線ミューオンラジオグラフィ」、第 27 回「放射線検出器とその応用」研究会 (高エネルギー加速器研究機構 (KEK), 2013 年 2 月 5 日～7 日
6) 坂井陽介, 他, 「高速中性子測定のための原子核乾板自動解析法の開発」, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (神奈川工科大学, 2013 年 3 月 27 日～30 日)

＜国際会議＞

1) Kohei ISHIHARA, Keisuke TAKAGI, Jun KAWARABAYASHI, Hideki TOMITA, Tatsuhiro NAKA, Takashi ASADA, Kunihiro MORISHIMA, Mitsuhiro NAKAMURA, Shigetaka MAEDA, and Tetsuo IGUCHI, "Sensitivity Control of Nuclear Emulsion using AgBr Nano-grains", pp.2-21、12th International Conference on Radiation Shielding (ICRS-12) and 17th Topical Meeting of the Radiation Protection and Shielding Division of the American Nuclear Society (RPSD-2012) (Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan、September 2nd – 7th, 2012)
2) Shigetaka Maeda, Chikara Ito, Kohei Ishihara, Keisuke Takagi, Haruna Minato, Yousuke Sakai, Jun Kawarabayashi, Hideki Tomita, and Tetsuo Iguchi, "Development of neutron spectrum unfolding method for advanced nuclear emulsion", pp.2-22, 12th International Conference on Radiation Shielding (ICRS-12) and 17th Topical Meeting of the Radiation Protection and Shielding Division of the American Nuclear Society (RPSD-2012) (Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan、September 2nd – 7th, 2012)

2.1.2 先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="3">高速炉の微小漏洩検出器の信頼性向上に関する研究</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="3">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 technique based on spectroscopy using laser diode)</td></tr>
<tr><td colspan="4">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大　学　側</td><td colspan="3">名古屋大学大学院　工学研究科
准教授　渡辺　賢一，助教　山﨑　淳，助教　富田　英生</td></tr>
<tr><td>機　構　側</td><td colspan="3">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</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="3">名古屋大学工学研究科 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</td></tr>
<tr><td>通算研究期間</td><td>平成 22 年 10 月　～
平成 25 年 2 月</td><td>当該年度
研究期間</td><td>平成 24 年 4 月　～
平成 25 年 2 月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="3">□客員研究員　　□研究生の受入れ　　■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

高速炉における Na 微小漏洩の検出技術として、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。

【研究内容（概要）】

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、レーザーブレー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。

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。

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。

【使用主要施設】

名古屋大学：
- 分光器（オーシャンオプティクス社製 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 半導体レーザー（nanoplus 社製 DFB 半導体レーザー：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）
- MHz 高周波電源（アリオス製、RP-501）

【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 $^2P^o_{3/2}$－3d $^2D^o_{5/2}$（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 半導体レーザーを特注し、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。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。

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。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。また、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。これは、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を示唆している。

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。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。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。

原子力機構に設置されているナトリウムエアロゾル発生装置の動作確認を行い、基本動作パラメータの確認を行った。

【研究成果（当該年度)】

平成 24 年度は以下に挙げる項目を実施した。
(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
(2) システムの校正および検出限界評価
①システムの校正
②検出限界濃度の評価

以下、各々について詳細に述べる。

(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

これまで、プラズマ点灯用ガスとして He ガスを用いて行ってきた。He はイオン化ポテンシャルは高いものの、準安定な励起準位とイオン化ポテンシャル間のエネルギー差が小さく、点灯しづらいが一度点灯すれば安定にプラズマを維持できる。最終的にナトリウムエアロゾル検知に用いる際には、エアロゾルを含む環境のガスとプラズマ点灯用ガスを混合する必要がある。こういった観点からは、実環境下に存在する雰囲気ガスである窒素または乾燥空気でプラズマを点灯できることが望ましい。DFB 半導体レーザー分光による微小ナトリウム測定試験に先駆け、N_2 ガスによる大気圧プラズマの生成に関して検討を行った。N_2 ガスでプラズマを点灯するために、これまで大きな役割を果たしてきた補助電極に着目し、補助電極と高周波電極間の距離等に関して再検討した結果、N_2 においても大気圧プラズマを生成することに成功した。また、より効率よく N_2 プラズマを生成することを目指し、CW モードおよびパルスモードの高周波電源を用いたプラズマ発生法の比較を行った結果、時間平均した際の発光強度つまり励起原子密度が CW モードの方が高いことが確認され、少なくとも現状では、CW モードの方が有利であることが確認された。また、実際に N_2 大気圧プラズマ内に NaCl エアロゾルを導入し、プラズマ発光スペクトルを取得したところ、590nm の Na の D 線発光を確認した。これにより、N_2 大気プラズマでナトリウムを 3p 準位まで励起できていることが確認された。以上により、N_2 大気圧プラズマによる Na 励起法が確立できたと言える。

N_2 大気圧プラズマで励起した Na に対して、DFB 半導体レーザー光を入射し、その吸収について観測を行った。この実験を行った際、プラズマ発生用高周波電源の影響により、DFB 半導体レーザーが損傷を受け、マルチモード発振するになった。今回使用した DFB 半導体レーザーは特注品であり、これらは、量産タイプの DFB 半導体レーザーに比べ、高周波等に対する耐性が低いと考えられ、これらの取扱いには十分な注意が必要であることが分かった。損傷を受けたものの、波長を変調できることが確認されたので、実際に励起 Na の吸収分光を行った。DFB 半導体レーザーの駆動電流を変調することで波長および出力が変調される。プラズマ入射前後のレーザー強度を比較することで、吸光スペクトルを得ることが出来る。実際に N_2 大気圧プラズマで励起した Na の吸光スペクトルより、励起 Na の吸収に対応するディップを確認し、Na を検出できていることを確認した。

(2) システムの校正および検出限界評価
①システムの校正

システムを校正するために、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。そこで、ナトリウムエアロゾル供給装置から発生されるエアロゾル濃度の動作パラメータ依存性を測定した。今回、動作パラメータとして Na を蒸発させるためのヒーター温度およびキャリアガス流量に着目した。ヒーター温度 280℃、キャリアガス流量 2 L/min にした場合、検出器設置位置における Na エアロゾル濃度として 2 ppm が得られることが分かった。エアロゾル希釈器を挿入することで Na エアロゾル濃度を調節でき、希釈段数を 1 段とすることで 100 ppb のナトリウムエアロゾルを得ることが出来ることを確認した。キャリアガスおよび希釈ガスは N_2 ガスである。

②検出限界濃度の評価

名古屋大で整備した大気圧支援プラズマ分光装置を、ナトリウムエアロゾル発生装置の設置される原子力機構大洗研究開発センターのナトリウム分析棟へ移動し、検出限界濃度の評価試験を実施した。上記項目で確認した動作条件を元にナトリウムエアロゾルを 2 ppm および 100 ppb の濃度で発生させ、吸収分光実験を実施した。上述したように、DFB 半導体レーザーの駆動電流を変調することで吸収スペクトルを得た。100 ppb のエアロゾル濃度での試験において、N_2 大気圧プラズマの点灯時と非点灯時の吸収スペクトルを比較した結果、励起ナトリウムの吸収に対応する波長、つまり半導体レーザー駆動電流において、吸収信号を確認し、100 ppb のナトリウムエアロゾルを検出できたと言える。

また、エアロゾル濃度を 2 ppm にして同様の試験を行った結果、同様に吸収信号を確認したが、エアロゾル濃度との相関は不明瞭であった。この原因としては、エアロゾルの配管内への付着の可能性が考えられる。今回、エアロゾル試料導入系には、実験装置配置の関係上、シリコン製のフレキシブルチューブを用いた。このチューブ部分で、エアロゾル経路が大きく曲がっているため、この区間でエアロゾルがチューブ内面に付着した可能性が否定できない。この結果から、エアロゾルの回収・輸送のための配管配置には、エアロゾル付着の影響を考慮する必要があることが分かった。

以上の試験の結果、目標として掲げた 100 ppb のナトリウムエアロゾルの検出が確認された。しかしながら、プラズマ発生用高周波電源のノイズ、DFB 半導体レーザーの高周波対策、エアロゾルの輸送等が、実際の利用の際には問題になると予想される。これらの、実用上の課題を抽出できたことも、本研究の大きな成果と言える。

【成果の反映状況】

本研究では、高信頼性を有するナトリウムエアロゾル検出器の実現に向けた多くの知見を得ると共に、その実現可能性を示すことが出来たと言える。加えて、高周波電源のノイズ対策や、DFB 半導体レーザーの取扱い等、現場に適用する際に発生し得る問題点を抽出することが出来た。総合的には、大気圧プラズマ支援レーザー分光法（APALS）に基づくナトリウム漏洩検出装置の実現に向け道筋をつけることに成功したと言える。

また、本研究で開発を進めた APALS は、ナトリウム漏洩検出のみならず、半導体レーザーをベースとした比較的簡易かつ小型の装置構成で、高信頼性・高感度な元素分析を行える手法であることが示された。これは、従来、半導体レーザーでは励起が困難であった多くの元素も分析対象となることを示しており、レーザー分光による元素分析法の汎用性を大きく広げた成果と言える。加えて、大気圧プラズマ発光分光法自体についても、補助電極の利用等により、その汎用性が大きく広がったと言える。今後、これらの手法は、多くの分野に応用されることが期待される。

【研究成果の公表】

＜研究会紀要＞

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, pp.149-154 (2010)、査読有

＜国内会議＞

1) 小倉智志、渡辺賢一、山﨑淳、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、山﨑淳、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)

2.1.3　先行基礎工学研究に関する平成 24 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			
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 生産システム工学専攻　渡利久規，群馬大学 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，博士前期課程　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	平成 22 年 8 月　～　平成 25 年 2 月	当該年度研究期間	平成 24 年 6 月　～　平成 25 年 2 月
研究協力形態	□客員研究員　□研究生の受入れ　■共同研究		

【研究目的】

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さっ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ので、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。

【研究内容（概要）】

本研究で実施するのは以下の６項目である。

a)　複数欠陥を想定した配管の理論塑性崩壊強度評価
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
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
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
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
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

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。

【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

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）複数欠陥取扱い手順の検討
e）最大荷重評価法の開発

【研究成果（当該年度）】

a）不静定破壊力学試験

図 1 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

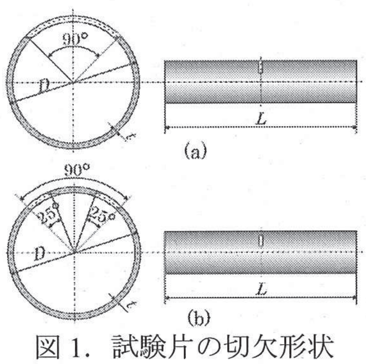


図 1．試験片の切欠形状

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。

b） 配管系の破壊強度の解析的検討

本研究の評価対象のひとつである単一欠陥を有する配管構造の有限要素解析を行い、実験結果と比較検討した。

c） 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 σ_{zm} および最大曲げ応力 σ_{zb} 評価式（各記号の説明は省略）

$$\sigma_{zm}=\sigma_y+(0.13\sigma_m/\sigma_y+0.25\sigma_b/\sigma_y)\times\sigma_u \tag{1}$$

$$\sigma_{Zb}=\sigma_y+(1.7\sigma_m/\sigma_y+0.15\sigma_b/\sigma_y)\times\sigma_u \tag{2}$$

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対する評価精度を検討した。

d） 複数欠陥取扱い手順の検討

複数欠陥取扱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 2 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。

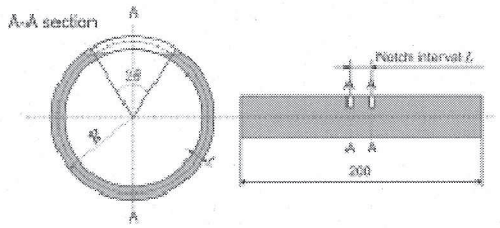


図 2. 並列複数欠陥を有する配管

e） 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。実寸法の軽水炉ステンレス鋼および炭素鋼配管に対する 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 3 に本研究全体のフロー図を示す。3 年間で下記検討 6 項目 a）～f)は全てを完了した。

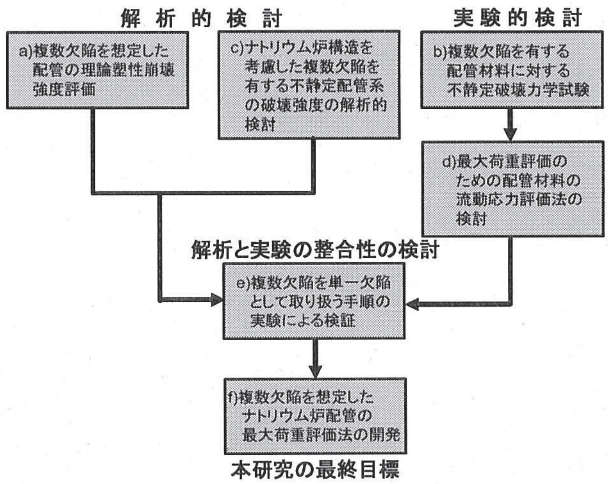


図 3. 本研究全体のフロー図

【成果の反映状況】

本研究による成果は、日本機械学会の民間規格として発行が計画されているナトリウム炉配管に対する LBB 評価指針（仮称）の、き裂の成長による配管系の荷重バランス変化を考慮した不安定破壊評価法への反映が予定されている．また、同じく日本機械学会の民間規格として発行が計画されているナトリウム炉の維持規格（仮称）の複数欠陥の取扱い手順において参照される予定である。

【研究成果の公表】

＜論文＞

1) R. Suzuki, M. Matsubara, M. Suzuki, T. Shiraishi, S. Yanagihara, K. Sakamoto, and S. Izawa and T. Wakai, Observation and Evaluation of Plastic Collapse for Two Notched Pipe, Experimental Techniques 投稿中(査読有)

＜国内会議＞

1) 柳原星児, 松原雅昭, 鈴木良祐, 鈴木将人, 白石太祐, 坂本賢治, 若井隆純, 軸力と曲げを受ける切欠付ステンレス鋼配管の塑性崩壊強度および最大荷重評価, M&M2012 材料力学カンファレンス，OS0820(2012).
2) 白石太祐, 松原雅昭, 鈴木良祐, 鈴木将人, 柳原星児, 坂本賢治, 若井隆純, 軸力と曲げを受ける周方向複数切欠を有する SUS304 鋼配管の塑性崩壊強度，M&M2012 材料力学カンファレンス，OS0821(2012).

＜国際会議＞

1) R. Suzuki, M. Matsubara, M. Suzuki, T. Shiraishi, S. Yanagihara, K. Sakamoto and S. Izawa, Load History Dependency of Plastic Collapse Behavior of Cracked Piping, 2012 SEM International Congress & Exposition on Experimental & Applied Mechanics, Costa Mesa, U.S.A.
2) T. Shiraishi, M. Matsubara, R. Suzuki, M. Suzuki, T. WAKAI and K. SAKAMOTO, collapse strength of multiple notched pipes under combined load, New Methods of Damage and Failure Analysis of Structural Parts, Ostrava, Czeck.

2.1.4　先行基礎工学研究に関する平成 24 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　山内一平，谷　宜憲，橋本　拓，守隨　吉将		
機構側	大洗研究開発センター　福島燃料材料試験部燃料試験課　大西貴士，大林弘　福島燃料材料試験部　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（予定）	平成 23 年　4 月　～　平成 26 年 3 月	当該年度研究期間	平成 24 年　4 月　～　平成 25 年 3 月
研究協力形態	□客員研究員　　□研究生の受入れ　　■共同研究		

【研究目的】

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ルネッサンスを迎える今世紀、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。

【研究内容（概要）】

Pu-238 は、半減期 87.74 年の α 崩壊核種で、高い崩壊熱(567W/kg)を発し、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。

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。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。

【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
平成 23 年度は、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）結果を整理した。平成 24 年度は、これらの燃料・試料の基本的な照射条件の整理、ならびに、照射後燃料・試料中に生成した Pu の核拡散抵抗性評価を開始した。

高速実験炉「常陽」において、照射用炉心（Mk-II 炉心）では炉心管理コードシステム「MAGI」が使用された。MAGI を用いて算出された炉心特性データベース[1]を利用し、各燃料・試料が照射された位置における中性子照射量（Total）を整理した。さらに、Am-241 が大きな中性子捕獲断面を有する 101 eV 以下のエネルギー領域における中性子フラックスの割合も併せて整理した。照射燃料（初期 Am 3 %含有 MOX 燃料、および、MOX 燃料）の中性子照射量は 2.1×10^{22} ～ 2.4×10^{23} n/cm^2 であり、照射試料（U-238 サンプル、Am-241, 243 サンプル、および、Np-237 サンプル）の中性子照射量は、4.1×10^{21} ～ 1.2×10^{23} n/cm^2 であった。また、炉中心から反射体領域へと軸方向に沿って装荷位置を変化させることで、101 eV 以下のエネルギー領域における中性子フラックスの割合が増加していることを確認した。2）燃料内核種生成・消滅挙動予測においても、減速材の導入により、101 eV 以下のエネルギー領域における中性子フラックスの割合が増加することが明らかにされている。よって、装荷位置の変化に伴う中性子スペクトルの変化により、減速材導入の影響を表現できる可能性があることを確認した。今後、照射条件に相違による核変換特性の変化を評価する。

H23 年度に整理した照射後試験データを用いて、照射後燃料・試料中に生成した Pu の核拡散抵抗性の評価を開始した。核拡散抵抗性評価関数（Attractiveness）にもとづき、Np-237 サンプルおよび Am-241 サンプルの照射により生成する Pu は核拡散抵抗性が高く、U-238 サンプルの照射により生成する Pu は核拡散抵抗性が低いことを、定量的に評価した。

2）燃料内核種生成・消滅挙動予測

本年度は軸方向ブランケット内において非均質減速材が有効に働き、核拡散抵抗性の高いPuを生成するかを確認し、最適な減速材配置を検討した。

まず増殖性能については原子炉における Fissionable Pu Inventory Ratio(FPIR)[2]を用い評価した。

$$FPIR \equiv \frac{\text{任意の照射期間における}\ ^{238}Pu,\ ^{239}Pu,\ ^{241}Pu\ \text{重量}}{\text{初期装荷}\ ^{238}Pu,\ ^{239}Pu,\ ^{241}Pu\ \text{重量}} \qquad \ldots(\text{式}\ 1)$$

非均質減速材は厚さを1cmにし,炉心燃料からの距離をパラメーターとて、ブランケットに装荷した（図1参照）。スペクトルと上記の評価方法に注目しながら、減速材の装荷位置、量を検討した。

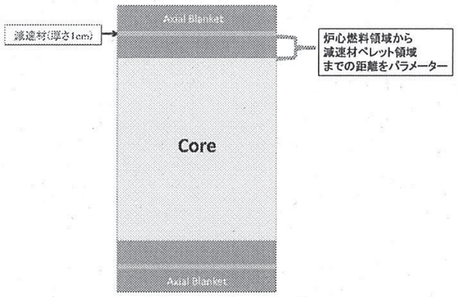


図１　解析モデル

ｉ)核拡散抵抗性のための非均質減速材の優位性の確認

最初に図１のように非均質減速材を厚さ1cmの減速材として装荷したモデルにMAを2.5%加える。減速材の装荷位置は炉心からの距離0cm、5cm、10cm、15cm、20cmとし、それぞれの体系を"Hete0cm"、"Hete5cm"、"Hete10cm"、"Hete15cm"、"Hete20cm"とした。また燃料、減速材、MAの量を保存したまま軸方向ブランケットへ均質に減速材を混ぜ込んだモデルを"Homo10%"とした。またMAと^{238}Uの捕獲反応がブランケット領域全体としてどの程度起きているかを確認するための指標を示す。まずMAが実際に中性子を捕獲し、核変換を起こし^{238}Puを生成しているかを確認するために^{237}Np及び^{241}Amから^{238}Puへの核変換率を以下の式によって定義した。

$$\frac{EOC\ \text{における}\ ^{238}Pu\ \text{の生成量}}{\text{初期に装荷した}\ ^{237}Np\ \text{及び}\ ^{241}Am\ \text{の量}} \qquad \cdots\ (\text{式}\ 2)$$

さらに^{238}Uの捕獲反応がどの程度起きているかを確認するため、^{238}Uから^{239}Puへの核変換率を以下の式によって定義した。

$$\frac{EOC\ \text{における}\ ^{239}Pu\ \text{の生成量}}{\text{初期に装荷した}\ ^{238}U\ \text{の量}} \qquad \cdots\ (\text{式}\ 3)$$

各体系におけるこれら二つの指標とFPIRを表1に示した。

表 1 各体系における FPIR, ^{238}Pu の生成率、^{239}Pu の生成率比較

	Without Mod	Homo10%	Hete0cm	Hete5cm	Hete10cm	Hete15cm	Hete20cm
FPIR	1.09	1.11	1.08	1.10	1.11	1.11	1.10
^{238}Puの生成率	0.139	0.166	0.170	0.210	0.238	0.189	0.154
^{239}Puの生成率	0.033	0.025	0.022	0.021	0.028	0.024	0.023

その結果 FPIR に関しては今後 FPIR の下限値となる"Without　Mod"モデルの値を下回っている体系は"Hete0cm"のみであった。それ以外は若干の上昇が見られたものの大きな変化は見られなかった。また ^{238}Pu の生成率は"Hete10cm"が一番高く"Homo10%"の約 1.5 倍の値を示すことがわかった。

次に実際に MA の捕獲反応がどの領域でどの程度起きているかを確認するためブランケット内の 1cm の領域ごとの ^{237}Np、^{241}Am の捕獲反応率を各体系と比較した結果を図 2、図 3 に示す。

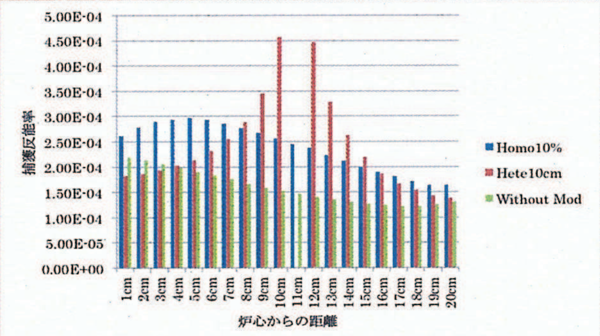


図 2 各領域での ^{237}Np の捕獲反応率

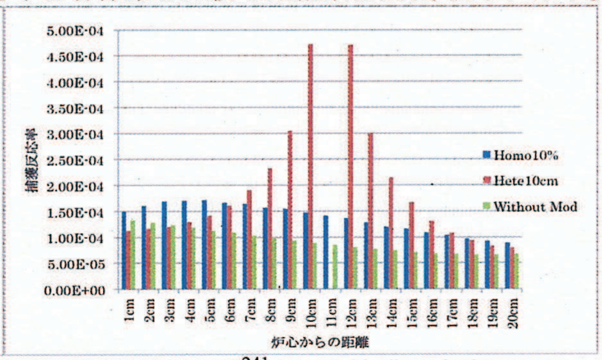


図 3 各領域での ^{241}Am の捕獲反応率

その結果 ^{237}Np の捕獲反応率においては 8cm~10cm、12cm~15cm の領域において"Hete10cm"の捕獲反応率が他の体系よりも高くなり、^{241}Am に関しては 7cm~10cm と 12cm~17cm の領域において他の体系よりも高くなった。このことから非均質に減速材を装荷することにより減速材周辺の MA の核変換率を上げることができ、その効果は減速材の炉心側領域においてはおよそ減速材からの距離 3cm~4cm、反対側のブランケット末端側に減速材からの距離 5cm~6cm ほどまでであることがわかった。

ii)非均質減速材の装荷位置

挿入位置はモデル "Hete10cm" の各領域での捕獲反応率を参考に考え、捕獲反応率が他の体系を下回る領域にあたりに減速材を再度装荷した。炉心からの距離 4cm と 10cm に挿入した "Hete2_10cm" モデル、4cm と 12cm "Hete2_12cm" モデル、4cm と 14cm "Hete2_14cm" モデルの３つの体系を解析した。また比較検討のため燃料、減速材、MA、の量を保存し均質に減速材を混ぜ込んだ体系を "Homo20%" として用い、解析を行った。各体系における FPIR と MA からの ^{238}Pu の生成率、^{238}U からの ^{239}Pu の生成率を"Without　Mod"体系も比較のため追加し表 5-1 として示した。

表 5-1 各体系における FPIR, ^{238}Pu の生成率、^{239}Pu の生成率比

	Without Mod (減速材なし)	Homo20% (均質減速材)	Hete2_10cm	Hete2_12cm	Hete2_14cm
FPIR	1.09	1.09	1.09	1.09	1.10
^{238}Puの生成率	0.139	0.241	0.256	0.255	0.253
^{239}Puの生成率	0.033	0.028	0.021	0.021	0.022

その結果、減速材を用いた体系がより高い^{238}Puの捕獲反応率を示す事がわかった。またFPIRに関してはそれほど大きな差は見られなかった。

3）Puの核拡散抵抗性評価

最も^{238}Puの生成率の高かった炉心からの距離4cmと10cmに挿入した“Hete2_10cm”モデルにおいて十分な核拡散抵抗性を有するための MA の必要最低量を調べた。その結果、ブランケットへ 1.6%添加した場合、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提案基準(^{238}Pu>15%相当)[3]を満たすことを確認した。一方、均質減速材を用いた場合においては、MAを2.1%以上添加しなければKimura提案を満たさないことが分かった。また、1）の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、1）に記載のとおり、今年度より評価を開始している。

[1] 大川内靖、ほか, JNC TN9400 2003-029 (2003)
[2] 浜瀬枝里菜, “大型高速増殖炉ブランケット及び炉心へのマイナーアクチニド添加の影響,” 修士論文(2009)
[3] Y.Kimura, et al., J. Nucl. Sci. Technol, 48, pp.715-723 (2011)

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成25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核拡散抵抗性評価を、継続して実施する。また、必要に応じ、照射後試験データの整理を追加にて実施する。

2）燃料内核種生成・消滅挙動

平成23年度、24年度に検討した結果を基に高速炉TRU多重サイクルシナリオによる物質収支と魅力度への影響について、比較研究を行う。

3）Puの核拡散抵抗性評価

1）において整理された照射後試験データ、ならびに、2）において導出されるPu組成に対し、その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), pp.952–957 (2011)(査読有)
2) Takashi OHNISHI, Shin-ichi KOYAMA, Tomooki SHIBA, Hiroshi SAGARA, and Maski 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, pp.125–129 (2012)(査読有)
3) Koji Matsumoto, Hiroshi Sagara, Chi Young Ha, Takashi Ohnishi, Masaki Saito, Ippei Yamauchi, "Effect of Neutron Moderator on Protected Plutonium Production in Fast Breeder Reactor Blanket", Transactions of the American Nuclear Society, 107 (1), 1018-1019, San Diego, California, November 11-15, 2012(査読有)
4) Tomooki Shiba, Hiroshi Sagara, Takashi Ohnishi, Shin-ichi Koyama, Shigetaka Maeda, Chi Young Han, Masaki Saito, "Effect of radial zoning of 241Am content on homogenization of denatured Pu with broad range of neutron energy based on U irradiation test in the experimental fast reactor Joyo", Annals of Nuclear Energy, 51, pp.74– 80(2013)(査読有)

＜国際会議＞

1) Takashi OHNISHI, Shin-ichi KOYAMA, Tomooki SHIBA, Hiroshi SAGARA, and Maski 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
2) Koji Matsumoto, Hiroshi Sagara, Chi Young Ha, Takashi Ohnishi, Masaki Saito, Ippei Yamauchi, "Effect of Neutron Moderator on Protected Plutonium Production in Fast Breeder Reactor Blanket,", 2012 ANS Winter Meeting and Nuclear Technology Expo, SAN Diego, CA, USA, November 11-15, 2012

＜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) 山内一平, 相楽洋, 韓治暎, 齊藤正樹, 大西貴士, "高い核拡散抵抗性を有するPu生成のための高速炉ブランケット燃料への減速材導入方法と効果," 日本原子力学会 2013 年春の年会, 近畿大学, 2012 年 3 月 26 日–28 日

2.1.5 先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="3">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</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="3">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)</td></tr>
<tr><td colspan="4">研究者所属、氏名</td></tr>
<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
群馬大学大学院理工学研究院　環境創生部門　准教授　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>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="3">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，
群馬大学大学院　工学研究科
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</td></tr>
<tr><td>通算研究期間
（予定）</td><td>平成 23 年 6 月　～
平成 26 年 3 月</td><td>当該年度
研究期間</td><td>平成 24 年 4 月　～
平成 25 年 3 月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="3">□客員研究員　□研究生の受入れ　■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

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。

【研究内容（概要）】

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に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、ガイド波として伝搬する。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。

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。

【使用主要施設】

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）
群馬大学大学院：CUDA Fortran プログラム開発環境(PGI アクセラレータコンパイラ)
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（前記コードをインストール済み）

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 23 年度は、電磁超音波用のイメージベース FIT の構築として、イメージベース FIT のコーディングおよび GPGPU の FIT への実装を行った。

平成 24 年度は、配管用アレイセンサの設計・試作を行うとともに、Time Reversal による損傷位置同定に係る検討に着手した。

【研究成果（当該年度）】

配管用アレイセンサの設計と構成部材である素子の試作を行った。すなわち、配管円周方向に沿って一定の間隔で、配管に非接触でセンサを配列する（アレイセンサ）。配管の薄肉部を強い指向性をもって伝搬するように数値解析を行って設計した。また、図 1 に示すように構成部材である素子の試作を行った。

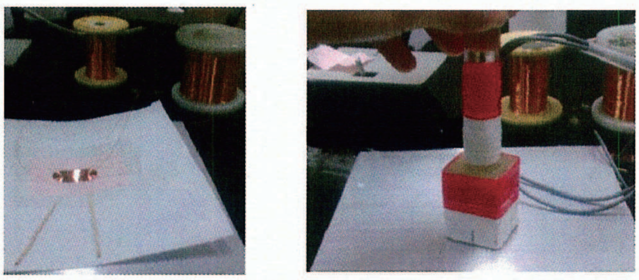


図 1：コイルの複数巻きによるローレンツ力の調整(左)、EMAT センサのパッキング(右)

イメージベース FIT を配管中の波動伝搬に適用した場合の解の精度について検討を行った。配管のような薄肉長尺材料中では、超音波は分散性と重畳性を有するガイド波となることが知られている。EMAT によって超音波が円管の表層部に励起されたとして、FIT による配管中を伝搬する超音波の大規模伝搬解析を行った。解析結果の一例を図 2 に示す。その結果、数値解析結果は、波動理論による波動モードおよび音速とよく一致した。ガイド波のシミュレーションをイメージベース FIT によって高精度に実行できることがわかった。

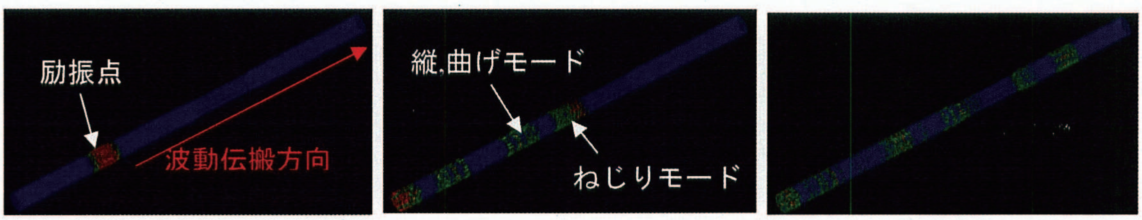


図 2：配管の周上で EMAT から超音波を発振した場合のガイド波の伝搬挙動

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成 25 年度は、下記を実施する予定である；

[2] 配管用アレイセンサの設計と構成部材である素子の試作（愛媛大・原子力機構）
試作した素子を用いて、音場の実験的検証を行う。

[3] Time Reversal による損傷位置同定（岡山大）
アレイの各センサで受信されたシグナルを時間反転し、イメージベース FIT に入力する。超音波伝播の時間に対する可逆性を仮定すれば、これらのシグナルはある時刻後には散乱部位（減肉部やき裂など）に集束する。この原理を用いて、シミュレーションを援用した損傷位置同定手法を構築する。

[4] モックアップを用いた本技術の検証（愛媛大・岡山大・群馬大・原子力機構）
上記[2]で研究予算の範囲において試作可能な個数の素子による実験解と FIT による数値解の整合性確認をまず行う。実験で直接検証できない場合、チューニングした数値解析手法を用いて補う予定であるが、当該数値解析も、利用可能な計算機の性能で実施できる規模で行う。その場合に残される不確定要素については、今後の課題として摘出し、外部資金が獲得できた場合に実施することとする。
代表的な配管形状を模擬した縮小配管モデルを用いて、本システムの検証を行う。配管の数値モデルを CAD あるいは CT 画像から再構成し、この数値モデルに対して数値解析によって人工的に超音波を送信することで、損傷位置同定のシミュレーションを行う。

【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, 2012. 査読有
2) K. Nakahata and K. Kimoto, Reconstruction of flaws in heterogeneous media using image-based FIT and time reversal approach, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.6, No.6, pp.771-781, 2012 査読有
3) 中畑和之，田中貴之，GPU 計算を用いたイメージベース EFIT の高速化と超音波計測による解析妥当性の検証，土木学会論文集 A2(応用力学), Vol.68, No.2, pp.I227-I236, 2012 査読有

＜国内会議＞

1)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
2)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
3) 大月誠，中畑和之，斎藤隆泰，木本和志，EFIT・BEM ハイブリッド解法による電磁超音波法のモデル化，M&M2012 カンファレンス CD-ROM，OS0714, 2012

＜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, pp.769-776, 2012
2) K. Nakahata, K. Kimoto, Real-time image-based FIT simulation using GPU computing and its application to nondestructive testing, CD-ROM Proceedings of the 6th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2012), ISBN: 978-3-9502481-9-7, 2012
3) B. Wang, S. Hirose, T. Saitoh, K. Nakahata, Inverse scattering of guided waves for shape reconstruction of plate thinning, CD-ROM Proceedings of the 6th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2012), ISBN: 978-3-9502481-9-7, 2012

2.1.6　先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="3">高速炉燃料挙動評価のための物性データ評価手法の高度化</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="3">計算科学的手法を用いた新型燃料における拡散係数の評価
(Diffusion coefficient evaluation for advanced fuels using a computational method)</td></tr>
<tr><td colspan="4">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大　学　側</td><td colspan="3">九州大学大学院 工学研究院 ｴﾈﾙｷﾞｰ量子工学部門
有馬　立身　助教</td></tr>
<tr><td>機　構　側</td><td colspan="3">大洗研究開発センター　福島燃料材料試験部　燃料試験課
佐藤　勇</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="3">九州大学　伊都キャンパス　ウエスト 2 号館 915-1
大洗研究開発センター　照射燃料試験施設</td></tr>
<tr><td>通算研究期間
(予定)</td><td>平成 24 年 4 月　～
平成 27 年 3 月</td><td>当　該　年　度
研　究　期　間</td><td>平成 24 年 4 月　～
平成 25 年 3 月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="3">□客員研究員　　□研究生の受入れ　　■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

安全で効率的な燃料サイクルの実現には、幅広い条件（温度、組成、燃焼度など）での燃料物性の評価が必要である。しかしながら、照射挙動評価に必要な酸化物燃料内の拡散係数に関しては、炉内での燃料が高温であり、マルチサイクルで想定されている燃料では Am のようなアクチニド元素を含むため、実験的な取得が困難である。本研究では、燃料挙動評価及び燃料挙動解析コード開発に資することを目的として、酸化物燃料内の拡散係数に関して分子動力学法を用いて評価手法を確立し、系統的に整備していくことを目指す。

【研究内容（概要）】

酸化物燃料中のアクチニド元素の拡散係数を分子動力学法で評価する基本的な手法は、パラメータ(対象元素、体系等)は十分でないものの、機構と九州大学の間の共同研究(H20～22 年度)にて得ている。本研究では、この基礎的知見をもとに、対象元素等を拡張することでより系統的な拡散係数データベースの構築を目指す。

研究内容としては、分子動力学計算で必要なポテンシャル関数の検討、粒内拡散係数の評価及び粒界拡散係数の評価であり、それぞれの項目に関して対象となる体系は、①アクチニド酸化物中のアクチニド元素の拡散挙動及び②アクチニド酸化物中の核分裂生成物(以下、FP)の拡散挙動である。なお、①に関してはまず、これまでのポテンシャル関数の見直しを図ったうえでの前回の共同研究での評価内容に対して再評価を行い、系統的なデータベース構築を目指し、②に関しては基本的な評価手法の検討を行い、燃料挙動評価に必要な照射燃料中の FP 移行挙動解析への適用性を確認する。

【使用主要施設】

原子力機構：

○パーソナルコンピュータ：ドスパラ製　Galleria HX-SLI ガレリア　　　1 式

OS:Windows 7 Professional 64bit、CPU:Core i7-3770、マザーボード:ASRock Z77 Extream6(Z77 Express ATX マザーボード)、メモリ:DDR3-SDRAM（PC-3-12800）8GB、グラフィック機能:【SLI 接続】GeForce GTX660、SSD:インテル 120GB(520 シリーズ)、HDD:1TB HDD (SATA3)

○MD 法シミュレーションコード MXDORTO

（平尾一之ほか、「パソコンによる材料設計」裳華房　1994 より）

【進捗状況（当該年度までの概要)】

アクチニド酸化物中のアクチニド元素の拡散挙動及びアクチニド酸化物中の核分裂生成物の拡散挙動に関して分子動力学計算を用いて評価する。

平成 24 年度は、これに必要なポテンシャル関数の検討、粒内拡散係数の評価及び粒界拡散係数の評価を行うための準備を行った。具体的には以下のとおり。

(1)計算環境の準備(JAEA)

これまで九州大学で計算を行われていた計算評価を JAEA でも行うことができるように環境の整備(PC の購入、必要なソフトの購入等)を行った。

(2)計算手順の確認・習熟(JAEA)

計算手順に関しても、九州大学で行ってきた手法を適用できるようにマニュアルの確認、試行計算を行った。

(3)ポテンシャル関数の検討(九州大学、JAEA)

これまでの研究で用いたポテンシャル関数のうち、文献データ等を用いて高温領域での実験データに関して再現性の良い U-O ペアのポテンシャル関数の見直しに着手した。

【研究成果（当該年度)】

機構と九州大学の間の共同研究(平成 20～22 年度)において行われた分子動力学による拡散係数の評価では、計算評価を九州大学で行ったが、本共同研究ではソフト及びハードのインフラを整え、機構においても計算評価が可能な状態とした。

本分子動力学評価では､原子間ポテンシャル関数のパラメータを格子定数等の測定データと計算結果が合致するように選択する手法を用いる。これまでの研究で用いていたポテンシャル関数のうち、U-O ペアのものについては、2000K 以上の高温における格子定数の測定データと開きが大きく、拡散挙動の興味のある温度領域(2000K～2500K)で結晶が「硬い」という特長を有しているため、平成 24 年度はこのポテンシャルパラメータの見直しを行うことを着手した。

機構と九州大学で並行してこのポテンシャルパラメータの見直しを行った結果､両者において高温領域で格子定数の測定データをよく再現するポテンシャルパラメータを得ることができた。今のところ、機構と九州大学のポテンシャルパラメータに差異が存在しているため、他の物性データと比較することで両者の妥当性を検討し、ポテンシャルパラメータを決定する。

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成 25 年度は、平成 24 年度着手した U-O ペアのポテンシャルパラメータを決定し、Pu-O ペアのポテシャルパラメータの見直しに着手する。これらの新たなポテンシャルパラメータを用いて、前回の共同研究で評価した MOX 燃料について拡散係数の一部を再評価し、実験データとの比較を行い、その妥当性を検討する。妥当性が確認されたポテンシャル関数を用いて、アクチニド組成等をパラメータにした計算評価を行い、拡散係数のアクチニド組成依存性を検討する。

また、燃料に固溶する FP を燃料結晶内に導入した場合の FP の拡散挙動評価に関しても着手し、照射燃料中の FP 移行挙動解析への適用性を検討する。

【研究成果の公表】

なし

2.1.7 先行基礎工学研究に関する平成24年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="3">高燃焼度燃料の融点評価の高度化</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="3">レーザー融解を用いた燃料融点評価法の開発
(Development of fuel melting point evaluation method using laser melting)</td></tr>
<tr><td colspan="4">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大　学　側</td><td colspan="3">九州大学大学院　エネルギー量子工学部門　准教授　稲垣　八穂広</td></tr>
<tr><td>機　構　側</td><td colspan="3">大洗研究開発センター　福島燃料材料試験部　燃料試験課　廣沢　孝志</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="3">九州大学　伊都キャンパス　ウエスト2号館 915-1
大洗研究開発センター　照射燃料試験施設</td></tr>
<tr><td>通算研究期間
(予定)</td><td>平成24年4月　～
平成27年3月</td><td>当該年度
研究期間</td><td>平成24年4月　～
平成25年3月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="3">□客員研究員　□研究生の受入れ　■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

照射後燃料の融点は、燃料仕様における出力制限等を決定する重要な物性である。レーザー融解を用いた融点測定では、カプセル封入法等の従来の融点測定方法における課題（例えば、加熱中の相変化、試料調製の複雑化、測定期間の長期化、廃棄物発生量）を克服した効率的な評価が期待できる。本研究は、レーザー融解を用いた融点測定の基本技術開発（レーザ加熱、放射温度測定、放射率測定等）及びその技術を実燃料（高燃焼度燃料等）に適用する技術開発の基点とする。

【研究内容（概要)】

これまでの燃料融点評価の知見を用いて、高出力パルスレーザー、高速応答放射温度計、放射率測定装置等により構成する、レーザーを熱源とした融点測定手法の技術的成立性を評価するとともに、照射燃料の融点評価に適用できる技術となるような検討を行う。

特に本研究では、温度測定技術として、融点と放射率を同時に測定する技術の検討を行い、短時間で高精度の融点測定が可能となるシステムの構築を目指すとともに、高速度カメラにより、温度測定で得られた融点と溶融現象の相関を可視化により観察する方法の適用性を確認する。

【使用主要施設】

九州大学:
パルスレーザー加熱式融点測定システム
- Nd-YAG レーザー　:　出力 10J/pulse、スポット径 ϕ 1mm～
- 単色型赤外線放射温度計　:　測定径 ϕ 0.3mm、応答時間 6 μ s
- 二色型赤外線放射温度計　:　測定径 ϕ 0.4mm、応答時間 2ms

【進捗状況（当該年度までの概要)】

本研究では、主な研究項目として①熱停留点を評価できる測定システムの構築、②測定試料の放射率評価手法の開発、及び③熱停留点と放射率の多重測定システムの開発と実燃料への適用性検討がある。

平成24年度は、①の熱停留点測定システムとして、パルスレーザー加熱による短時間測定の基本システムを構築し、金属試料及びセラミック試料を供試材として明瞭な熱停留点（融点）を得るための各機器の選定、調整、最適化作業等を実施した。

【研究成果（当該年度)】

1．融点測定システムの検討、評価

融点測定装置として、パルス YAG レーザー、放射温度計（単色および二色)、高速度カメラおよびガス置換型試料セルからなる基本システムを構築し、金属試料及び黒色セラミック試料を使って熱停留点（融点）が短時間のうちに測定できるか等の評価を行った。

金属試料では、比較的低融点であるニッケルを用い、試料を十分に溶融させた状態での主に温度計の動作確認、調整作業等を実施した。燃料融点に比較的近い高融点材料であるモリブデンでは、試料を高温まで加熱し溶融させるためのレーザー出力のコントロール方法の最適化を図った。また、セラミック試料では、燃料に近い黒色試料を作製し、高放射率下での温度計の指示温度の動作確認等を実施した。詳細を以下に示す。

（1）ニッケルを用いた測定

① 厚さ 100μm の Ni 板では、レーザー加熱終了時点から、約 20ms 以内に明瞭に熱停留点を観測することができた。一方、厚さ 1mm のものに対しては、熱停留点が一定値を示さず、熱伝導率の高い金属材料では融解部から未溶解部への熱の散逸を抑えることが重要であることが判明した。

② 単色と二色温度計両方で同時測定することにより、二色温度計の低放射率材料に対する有効性を評価した。放射率（放射率比）補正無し（1.000 設定）で単色は熱停留点 1047℃、二色は 1547℃が得られた。Ni の融点 1455℃（参考値）と比較しても差が大きく、低放射率でかつ放射率に波長依存性があると思われる材料に対しては二色においても放射率比補正を行う必要があることが分かった。

③ 高速度カメラで融解状態の撮影を試みたが、遮光フィルターを変えることにより、1ms 間隔での撮影は可能になったものの、明瞭さ（明るさ、分解能）の点で検討課題がある。

（2）高融点材料（モリブデン）を用いた測定

① レーザーについて、1パルス内の出力を一定ではなく、パルス長 10ms の内に、階段状に出力を上昇させる方法が高温加熱には有効であることが確認できた。

② Mo の融点（2623℃：参考値）が Ni より高いため、それに比例し単色および二色温度計の融点時の指示温度は、参考値との差がより大きなものとなった。

（3）黒色セラミック試料を用いた測定

酸化物燃料模擬材として良く用いられる CeO_2 に試料を黒色にするため Nb_2O_5 を 4mol%添加した固溶体に対して融点測定を試みた。

① 焼結体に対しては、レーザー加熱の熱衝撃により試料が破砕したため測定ができなかったが、焼結体を一度粉砕し、圧粉体とすれば測定可能であることが分かった。

② 単色および二色温度計で測定された熱停留点の値は、それぞれ放射率補正無しで、2077℃および 2327℃となった。CeO_2 の融点は～2400℃（参考値）と報告されており、Nb_2O_5 添加による融点の低下を考慮しても、二色温度計では十分に文献値と近い値が得られることが分かった。

2．放射率測定装置の検討

測定試料の放射率評価方法として、積分球を用いたシステム構成の検討を開始した。

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成 25 年度は、放射温度計を用いた測定では、正確な温度を決定するのに測定対象となる材料の放射率が必要となるため、積分球等を用いることによる放射率評価手法を検討する。また、光学的に核燃料の性質に近いセラミックスを用いた融点測定を行う。その他、H24 年度にニオブ添加セリアの測定で見られた熱衝撃による試料の破砕を抑えることを目的とし、加熱方法についても検討する。

【研究成果の公表】

＜国内会議＞

1) 「レーザー局所加熱を用いた無容器法による融点測定」, 川内善晴, 有馬立身, 稲垣八穂広、出光一哉、佐藤勇、廣沢孝志, 日本原子力学会九州支部第 31 回研究発表講演会, 平成 24 年 12 月 1 日, 九州大学伊都キャンパス稲盛財団記念館

2) 「レーザー加熱を用いた無容器法による融点測定：背景及び開発計画」, 有馬立身、稲垣八穂広、出光一哉、廣沢孝志、佐藤勇, 日本原子力学会　2013 年春の年会 C20

＜国際会議＞

1) "Measurement of surface melting temperature with high-speed pyrometers by containerless method", T. Arima, Y. Kawauchi, T. Matsumoto, Y. Inagaki, K. Idemitsu, T. Hirosawa, I. Sato, Proceedings of SICE2012 Annual Coference 2012, Aug. 20-23, Akita University, Akita, Japan

2.1.8 先行基礎工学研究に関する平成24年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="4">高Ni化したオーステナイト鋼の耐照射性向上に関する機構論的解釈の研究</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="4">イオン/電子線照射による高Ni化したオーステナイト鋼のスエリング特性評価とモデル化による機構解明
(Modeling of void swelling behavior depending on initial nickel contents in high-nickel austenitic stainless steels irradiated by ions and electrons)</td></tr>
<tr><td colspan="5">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大　学　側</td><td colspan="4">北海道大学大学院工学研究院　エネルギー・マテリアル融合領域研究センター
准教授　坂口　紀史, 大学院生 M2　小井戸　智</td></tr>
<tr><td>機　構　側</td><td colspan="4">大洗研究開発センター　福島燃料材料試験部　材料試験課
関尾　佳弘</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="4">北海道大学　超高圧電子顕微鏡研究室
大洗研究開発センター　照射材料試験施設</td></tr>
<tr><td>通算研究期間
（予定）</td><td>平成24年4月　～
平成27年3月</td><td>当　該　年　度
研　究　期　間</td><td colspan="2">平成24年4月　～
平成25年3月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="4">□客員研究員　　□研究生の受入れ　　■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

耐スエリング性の向上が期待される高Ni化したオーステナイト鋼において、ヘリウムイオン照射及び電子線照射下での微細組織観察ならびに中性子照射後微細組織観察から、高Ni化に伴う照射下微細組織の安定性変化を系統的に捉えるとともに、照射下組織発達・組成変化過程を反応速度論に基づく数値シミュレーションにより予測することで、高Ni化による耐スエリング特性向上のメカニズムを解明することを目的とする。

【研究内容（概要）】

オーステナイト鋼であるPNC316やPNC1520は、「常陽」「もんじゅ」の燃料被覆管材料として使用されている耐スエリング性に優れた先進材料である。更なる耐スエリング性の向上には、オーステナイト鋼の高Ni化が効果的であるとの報告があるが、そのメカニズムについては十分な解釈がされていない。

本申請課題では、Ni成分を系統的に変化させたFe-Cr-Niモデル合金を作製し、マルチビーム型超高圧電子顕微鏡システムを用いてヘリウムイオン照射及び電子線照射した試料の微細組織観察を実施し、ボイドスエリングや照射誘起偏析挙動を詳細に解析するとともに、点欠陥移動エネルギーを実験的に導出する。また、中性子照射された同様の組成を持つ合金のTEM観察による評価を合わせて実施し、これらの結果を相互に比較することで高Ni化に伴う照射下微細組織の安定性変化を系統的に捉え、高Ni化による耐スエリング特性向上に及ぼす因子（点欠陥エネルギーや転位シンクなど）の抽出を目指す。

さらに、これら実験データを定量的に評価する目的で、反応速度論に基づく照射下組織発達・組成変化過程をモデル化し、数値シミュレーションによりこれを予測する。さらに、実験的に求めた点欠陥移動エネルギー等のパラメータをモデルに代入し、高Ni化による耐スエリング特性向上の要因を理論的に検討する。

以上、実験・モデリングの両面から高Ni化に伴う照射下微細組織の安定性を評価し、さらに高Ni化による耐スエリング特性向上の機構論的解釈を行うことが本申請課題の最終的な目的である。

【使用主要施設】

北海道大学：マルチビーム超高圧電子顕微鏡（JEM-ARM-1300）、分析用透過型電子顕微鏡、ツインジェット電解研磨装置、計算解析用コンピュータ
原子力機構：電界放射型分析電子顕微鏡（JEM-2010F）、400kV透過型電子顕微鏡（JEM-4000FX）

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 24 年度は、初期 Ni 濃度を 15～30wt%まで変化させたオーステナイト系ステンレス鋼 Fe-Cr-Ni 三元系モデル合金（Fe-15Cr-15Ni, Fe-15Cr-20Ni, Fe-15Cr-25Ni, Fe-15Cr-30Ni）、SUS316L の商用型オーステナイト鋼、PNC316 鋼及び PNC1520 を準備し、Fe-Cr-Ni 三元系モデル合金及び PNC316 鋼に対して、ボイドスエリングや粒界での照射誘起偏析挙動に着目した電子線照射試験に加え、スエリングの初期 Ni 量依存性ならびに溶質元素の粒界偏析現象に係るモデル化に必要なパラメータである点欠陥エネルギーの測定のためのその場観察試験を開始した。

中性子照射材（高速実験炉「常陽」にて照射された Fe-15Cr-20Ni, Fe-15Cr-25Ni, Fe-15Cr-30Ni の 3 鋼種）の微細組織観察については、スエリング及び溶質元素の粒界偏析現象の初期 Ni 量依存性に係る数値シミュレーション解析に活用する物理量（転位密度、ボイド数密度、サイズ分布、スエリング、溶質元素濃度分析）の測定及びデータベース化を開始している。

更に、スエリング及び溶質元素の粒界偏析現象の初期 Ni 量依存性に係る数値シミュレーション解析に適用可能な速度論モデルの文献調査等を進めており、溶質元素の粒界偏析現象の初期 Ni 量依存性に係る数値シミュレーション解析の解析コードの作成を行っている。

【研究成果（当該年度）】

平成 24 年度は、初期 Ni 濃度を 15～30wt%まで変化させたオーステナイト系ステンレス鋼 Fe-Cr-Ni 三元系モデル合金（Fe-15Cr-15Ni, Fe-15Cr-20Ni, Fe-15Cr-25Ni, Fe-15Cr-30Ni）、SUS316L の商用型オーステナイト鋼、PNC316 鋼及び PNC1520 を準備した。

Fe-Cr-Ni 三元系モデル合金（Fe-15Cr-15Ni, Fe-15Cr-20Ni, Fe-15Cr-25Ni, Fe-15Cr-30Ni）及び PNC316 鋼に対しては、主にボイドスエリング、粒界での照射誘起偏析挙動に関する溶質元素濃度分析及び点欠陥パラメータに関するデータを取得し、データベース化を行った。しかしながら、再現確認のための追加データの取得が必要であるため、次年度以降も継続してこれらのデータ取得を行い、これらの挙動の初期 Ni 濃度依存性の評価を行う。

中性子照射材（高速実験炉「常陽」にて照射された Fe-15Cr-20Ni, Fe-15Cr-25Ni, Fe-15Cr-30Ni の 3 鋼種）の微細組織観察については、転位密度、ボイド数密度、サイズ分布、スエリング、溶質元素濃度分析に関するデータを蓄積し、鋼種によってこれらの値や挙動が変化していることを確認した。これらの中性子照射材以外に、異なる種類の中性子照射材や異なる照射条件で照射された試料を所持しているため、次年度以降は、これらのデータの蓄積を進めていく。

更に、スエリング及び溶質元素の粒界偏析現象の初期 Ni 量依存性に係る数値シミュレーション解析に適用可能な速度論モデルの文献調査等を進め、主に溶質元素の粒界偏析現象の初期 Ni 量依存性に係る数値シミュレーション解析の解析コードの作成を開始した。次年度以降、上記の実験データや解析パラメータの取得を進めつつ、速度論モデルの決定及び解析コードの作成を進めていく。

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

次年度以降は、平成 24 年度に準備した Fe-Cr-Ni 三元合金、SUS316L 鋼、PNC316 鋼、PNC1520 鋼に対してマルチビーム型超高圧電子顕微鏡システムを用いたイオン照射試験ならびに電子線照射試験を実施し、特徴的な粒界組織周囲での照射損傷・ボイド発達過程や照射下での粒界近傍におけるボイド形成・成長挙動、スエリング及び粒界近傍の溶質濃度分布等の評価を行い、照射損傷組織発達に及ぼす Ni 濃度の影響を抽出する。これと並行して、照射下その場観察により照射欠陥組織の時間変化を捉え、点欠陥移動エネルギーを実験的に求める。

また、Fe-Cr-Ni 三元合金の中性子照射材の微細組織観察及び溶質元素濃度分析のデータ拡充を継続して実施し、中性子/イオン/電子線の間の照射相関を明らかにする。

更に、スエリング及び溶質元素の粒界偏析現象の初期 Ni 量依存性に係る数値シミュレーション解析に適用可能な速度論モデルを文献調査等により決定し、実験的に示された照射下組織発達及び組成変化過程を数値シミュレーションにより予測する。

【研究成果の公表】

特になし

2.2　核燃料サイクル関係

2.2.1 先行基礎工学研究に関する平成24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 木下 元宏,博士前期課程2年 浦野 裕介 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 青山 良輔
機構側	次世代原子力システム研究開発部門 燃料製造技術開発ユニット 燃料製造技術評価グループ: 鈴木 政浩,川口 浩一,瀬川 智臣,藤井 寛一 再処理技術開発センター処理部 転換技術課: 加藤 良幸,谷川 聖史
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 核燃料サイクル工学研究所 プルトニウム燃料第三開発室
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24年6月 ～ 平成25年2月
研究協力形態	□客員研究員 □研究生の受入れ ■共同研究

【研究目的】

核燃料サイクルの混合転換工程では、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：硝酸塩混合水溶液と呼ぶ）から混合酸化物（MOX）原料粉末を製造している。硝酸塩混合水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プロセス廃棄物の発生を極力抑え、短時間で加熱脱硝処理を完了し、導波管によりマイクロ波発信機本体等を G.BOX 外に設置できる等のメリットがある。また、マイクロ波加熱法で得られる MOX 原料粉末は粉末結晶が細かく、比表面積が高いなどの特徴を有する粉末が得られるため、高密度ペレット製造に有利である。

将来の実用化を目指した簡素化ペレット法燃料製造の研究開発として、処理量を高めた量産規模（5kgHM/バッチ）における均一加熱の実現とエネルギー利用効率向上に関する試験を行う。MOX 原料粉末の生成に用いて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、マイクロ波発信機のマグネトロン本体から導波管、加熱オーブンまでの形状や装置構造に関する最適化を行い、均一加熱を可能とする新たなマイクロ波加熱方式を検討する。

硝酸塩水溶液から原料粉末を生成する脱硝転換工程において、マイクロ波加熱による溶液中の水および硝酸の除去後、液固混相状態で硝酸塩の熱分解が進行する発泡段階および脱硝完了時の焼きむらを防ぐために、均一加熱による均質な脱硝粉末を得ることを目指す。その際、マイクロ波加熱エネルギーを最大限に利用するため、伝送路およびオーブン内のマイクロ波モード解析を行い、電磁界分布の制御の観点から均一加熱が期待される偏波面制御（円偏波方式）の装置構造の考案、設計および試験を実施すると共に、装置内の最適化によるエネルギー利用効率の向上を図ることを目的とする。

【研究内容（概要）】

転換施設のマイクロ波脱硝設備には、市販の工業用電子レンジを基に製作された加熱装置が使用されている。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、大きさ等に対する汎用性を考慮し、加熱オーブン内で電磁波のランダムな多重反射のマルチモード（定在波）共振を利用しており、被加熱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（焼きむら防止）のため、被加熱試料を納めた容器を載せた台（ターンテーブル）や金属羽根（スターラファン）を回転させる方法が採用されている。

硝酸塩混合水溶液のマイクロ波加熱脱硝では、水分および硝酸分の離脱によって、液相からの硝酸塩混合水溶液から溶融塩および液固混相を経て固相の酸化物へと組成が変化し、試料重量および複素誘電率が大きく変化する。それに伴って、オーブン内電磁界分布が変化するため、給電導波管とオーブンとの間のインピーダンス整合条件が時間経過と共に変化する。インピーダンス整合がとれていない場合、オーブンから電源に向かう大きな反射波を生じる。マイクロ波電源を保護するために、給電導波管の経路途中にサーキュレーターを設置し、反射波を分離し、ダミーロード（水負荷）へ導き、反射電力を吸収させている。この電力は全て無駄なものとなり、オーブン内の被加熱試料を加熱するために要するマグネトロン出力は過大なものになる。そのため、被加熱試料の状態変化に即応するインピーダンス整合が出来れば余分な電力を消費しなくて済むことになる。

本研究では、硝酸塩水溶液からの脱硝転換における均一加熱とエネルギー利用効率の向上を目指したマイクロ波加熱装置に関する新たなアイディアを提案し、電磁界解析および設計に基づく装置試作や確認試験でその実現性を評価する。特に、量産規模における均一加熱が期待できる偏波面制御では入力偏波に新たな円偏波方式の導入を行い、以下の項目に関する具体的な検討を実施する。

Ⅰ 偏波面制御ならびにオーブン形状最適化による硝酸塩水溶液の均一加熱の実現
Ⅱ 硝酸塩水溶液の経時変化に応じたインピーダンス可変整合の実現
Ⅲ 硝酸塩水溶液の複素誘電率の高精度評価
Ⅳ 再処理施設の混合転換工程における小規模試験装置への適用

【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ッカードＦＦ825 AV-AIJC
有限要素法シミュレータ：ムラタソフトウェア㈱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 SR16000 モデル M1

原子力機構：
再処理技術開発センター：転換施設内小規模試験設備（マイクロ波脱硝試験装置）

【進捗状況（当該年度までの概要）】

本共同研究に関する進捗状況を年度毎に示す。

平成 22 年度

マイクロ波加熱オーブン装置内に被加熱試料溶液を設置した解析モデルについて、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。解析結果から硝酸塩水溶液のような導電性の強い液体のマイクロ波加熱特性は、水などの導電性の弱い液体と比べ大きく異なることが明らかになった。

時間領域高精度電磁界解析に基づき、オーブンへの導波管取付け位置および入力偏波の種類（直線および円偏波の比較）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、硝酸塩水溶液の均一加熱に関する検討を行い、円偏波入力モードが均一加熱に有用であることが確認された。

周波数領域電磁界解析法(ESDA)に基づき、矩形-円形導波管変換部および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 帯の円偏波発生部の試作を行った。

また、マイクロ波吸収特性（誘電率等）を簡易的に計測可能な共振器法を用いた硝酸塩水溶液の複素誘電率測定について検討した。一般的に、共振器法は高精度な測定が可能ではあるが、硝酸塩水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となる。そこで対象試料が部分装荷された空洞共振器に対し、新たな評価手法であるハイブリッド電磁界解析法を適用することで、従来より高精度かつ効率的に複素誘電率の測定が行えるようになった。

平成 23 年度

高精度電磁界解析法に基づき、オーブン形状の最適化および偏波制御による均一加熱の改善を検討した。円筒型オーブンで上部から円形導波管を導入し、円偏波を入力することで均一加熱の可能性があることが明らかになった。円形導波管の円偏波発生部において、高精度の電磁界解析を行い、導体フィン形状の最適設計で反射が少なく（-25dB 以下）、軸比 0.46dB となる真円度の優れた円偏波発生部の試作を行い、円偏波発生装置の原理が実証された。

マイクロ波加熱による硝酸塩水溶液の相変化では、マイクロ波吸収に重要な特性である複素誘電率が大きく変動するため、相変化に応じたマイクロ波の均一加熱を行うには、高精度電磁界解析による各相状態におけるマイクロ波電力吸収率 SAR 分布を算出する必要がある。SAR 分布の算出結果から液相状態において、マイクロ波エネルギーは溶液表面のみで吸収されることが示された。また、液固混相、固相への相変化に伴い、被加熱物の内部へ均一にマイクロ波が浸透することも分かった。

マイクロ波加熱の電磁界シミュレーションを行う際に、硝酸塩水溶液の複素誘電率の値が必要であり、硝酸塩水溶液のような損失性試料の複素誘電率測定のためには、導波管法の他、狭帯域ではあるが安価で高精度な共振器法の開発も進めた。高精度なハイブリッド電磁界解析法に基づき材料評価プログラムを作成し、測定装置が小型になる X 帯（10GHz 帯）において測定装置の設計、試作および対象となる損失性試料の材料特性評価を行った。

また、マイクロ波加熱時の硝酸塩水溶液の相変化で反射電力が大きく変動するため、被加熱物の状態に即応したインピーダンス可変整合（チューニング）を導入するシステムを提案した。給電矩形導波管部に可変長スタブ（側路）を設けた構造で電磁界解析により反射電力を大幅に低減できることから、スタブチューナ設計および試作の検討を実施した。

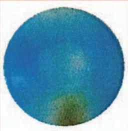
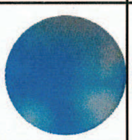
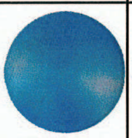
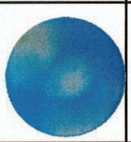
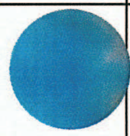
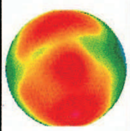
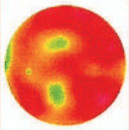
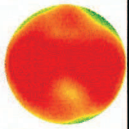
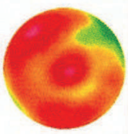
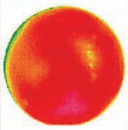
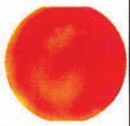
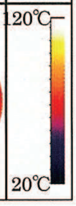
【研究成果（当該年度)】

平成 24 年度は「先行基礎工学研究」3 カ年計画の最終年度であり、当初の計画に従い、以下の項目について実施した。

Ⅰ 偏波面制御ならびにオーブン形状最適化による硝酸塩水溶液の均一加熱の実現
①マイクロ波加熱脱硝装置の対称性向上
②加熱オーブン内の脱硝皿の設置高さの影響評価
③試料重量計測システム
④新たなマイクロ波加熱装置（八角錐型屋根構造）の脱硝特性
Ⅱ 硝酸塩水溶液の経時変化に応じたインピーダンス可変整合の実現
Ⅲ 硝酸塩水溶液の複素誘電率の高精度評価
Ⅳ 再処理施設の混合転換工程における小規模試験装置への適用

Ⅰ 偏波面制御ならびにオーブン形状最適化による再処理溶液の均一加熱の実現
①マイクロ波加熱脱硝装置の対称性向上
平成 23 年度に開発した円偏波発生装置をマイクロ波加熱脱硝装置に組入れ、マイクロ波の照射状況を簡易的に評価するため、水飴を被加熱物とし、サーモグラフィを用いて加熱部位の分布（表 1）を可視化した＜国内会議 1）＞。

表 1 入力偏波によるマイクロ波照射時の可視化および熱イメージ像

偏波タイプ	直線偏波			円偏波			
オーブン蓋形状	円筒型	屋根型(平行)	屋根型(直交)	円筒型	屋根型(平行)	屋根型(直交)	
可視画像							
熱画像							

その結果、円偏波においてはオーブンの形状により分布の対称性が減少することが確認された。この知見に基づき、円偏波の回転対称性を生かせる円錐型の近似形状として、八角錐型屋根を試作した。

上記の円偏波発生部は、稜のある金属導体フィンが円筒導波管内に突出した構造であるため、大電力で使用した場合、稜部での電界集中によるマイクロ波放電が懸念される。これに対し、高精度の電磁界解析に基づく最適設計により、導体端部を一切含まずマイクロ波放電の起きにくい円偏波発生部構造を設計、試作した（図 1）。軸周りの電界振幅の分布を測定し、軸比 0.43dB 以下の良好な円偏波が作られていることを確認した（図 2）。

八角錐型屋根構造のマイクロ波加熱装置の設計には、屋根形状について電磁界シミュレーションを行い、具体的な構造や寸法の設計に反映した。解析シミュレーション結果および模擬試料を用いた加熱部の可視化試験により、周方向の加熱むらが低減できることが明らかになった。半径方向の加熱むらについては八角錐屋根の形状を最適化することで解消できることが分かった。

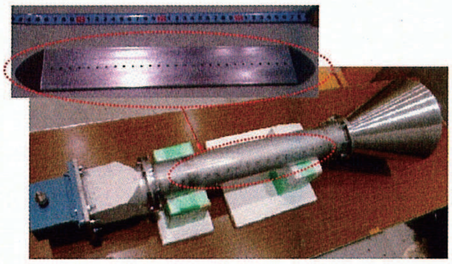


図 1 試作円偏波発生部

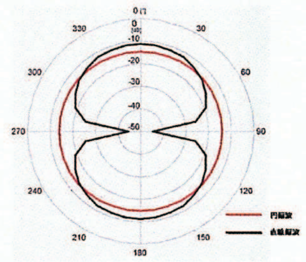


図 2 電界振幅分布

≪＜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≫

②加熱オーブン内の脱硝皿の設置高さの影響評価

オーブン装置内の脱硝皿の設置位置の最適化検討を行った。再処理転換施設の小規模試験設備では、硝酸塩混合水溶液を入れる脱硝皿とオーブン底面との間にテフロン製スペーサーが設置されている。スペーサー高さは電磁界分布を通じてオーブンの加熱特性に影響することが考えられる。高精度電磁界解析法を用いてこの影響を調べた。具体的には、被加熱試料の上面および底面における平均吸収電力の比である TBR(top-to-bottom ratio)値を指標として、スペーサー高さによる加熱特性の変化を解析評価した。本解析に用いたマイクロ波オーブンモデル（図 3）を示す。図 4 に大型（$d_c=h_c=650$mm：量産規模近似）および小型（$d_c=h_c=350$mm：実験用装置近似）キャビティにおける各スペーサー高さに対する被加熱試料の TBR 値を示す。その結果、適切なスペーサー高さとすることで TBR＜1.0 となり、試料上面より底面の加熱が優位となる結果、対流が発生して撹拌効果（均質加熱）が期待できる。＜国内会議 2）、論文 2）＞。

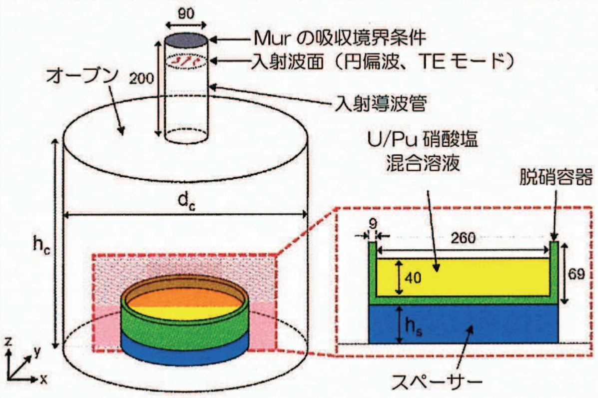


図 3 マイクロ波オーブンモデル

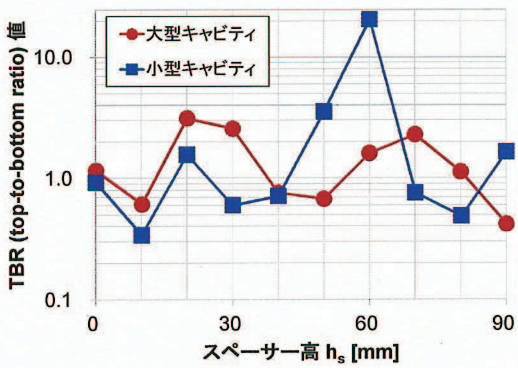


図 4 被加熱試料の TBR 値

③試料重量計測システム

マイクロ波加熱中の被加熱物の状態変化をリアルタイムに把握するため、試料の重量を計測するシステム（図 5 および図 6）を考案し、試験実証した。試料重量を計測することにより、水溶液から溶融塩、さらには酸化物への変化を追うことが可能となり、脱硝完了の判断に用いることが期待できる。当初はオーブン本体の温度上昇に伴う熱膨張によるオーブン底面の変形が起こり、正確な重量が計測されなかったが、支柱寸法の最適化により、精度良い重量計測が可能となった。

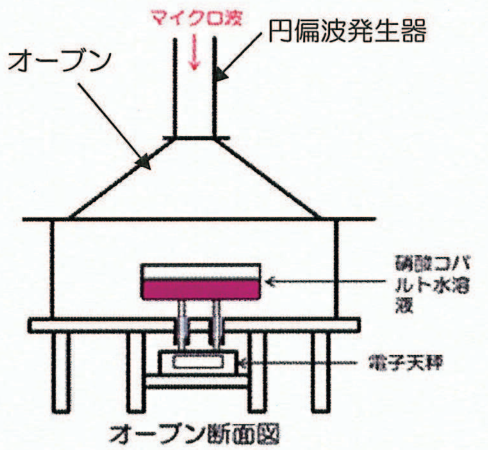


図 5 装置断面図（重量変化計測機構）

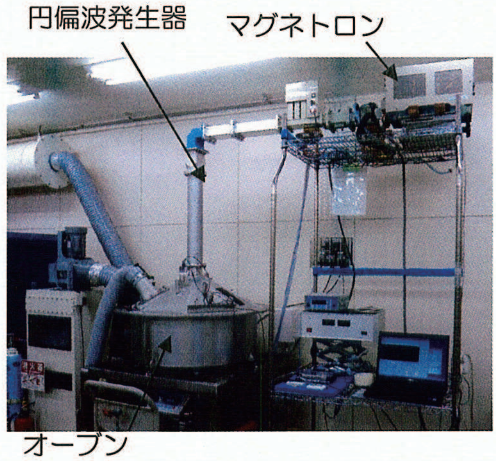


図 6 装置外観図（八角錐屋根構造）

上記装置を用いた予備試験では、入力偏波（円偏波と直線偏波）による水の加熱試験を行い、容器内温度（光ファイバー温度計）および試料重量の測定を実施した。その結果、水の温度変化においては円偏波と直線偏波で若干の違いは見られたが、ほぼ同じ傾向を示し、最終的な温度も一致した。若干の違いは、温度計測部位におけるマイクロ波加熱の変化による影響と考えられる。重量変化についてはほぼ完全に一致し、水を加熱した際の重量減少は偏波面の違いによる影響は全く見られないことが確認された。（図 7、図 8）このことは、円偏波が直交する２つの直線偏波の重ね合わせと見なせること、そして８回対称性を有する装置に対する両成分それぞれの位置関係は同等と見なせることから説明できる。

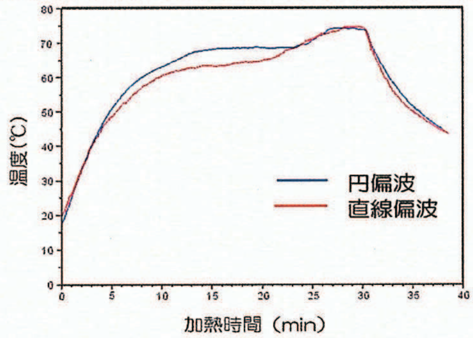


図 7 マイクロ波加熱時の水の温度変化

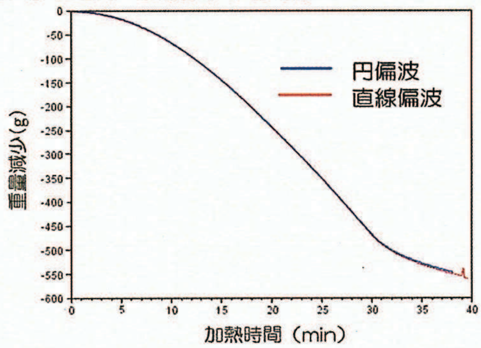


図 8 マイクロ波加熱時の水の重量変化

④新たなマイクロ波加熱装置（八角錐型屋根構造）の脱硝特性

八角錐型屋根構造の装置を用いた脱硝試験では、模擬試料に適度な発泡性と良好な剥離性を併せ持つ硝酸コバルト水溶液を用いた。マイクロ波出力 1.5 kW の円偏波を 2.5 時間照射し、反応途中における加熱むらを観察した（図９および図１０）。この試料に水を加えて塩を溶離し、残った酸化物からこの時点での酸化コバルトの収率を評価した。円偏波では約 51%、直線偏波では約 48%となり水の加熱と同様、大きな差はなかったが、円偏波の特徴が確認することが出来た。次に、マイクロ波出力 3.0 kW の円偏波を 2.0 時間照射し、完全脱硝試験を実施した。リアルタイム重量計測による試料重量の変化と取出し後の酸化物重量値から全て酸化物に変化したと判断出来た。また、金属羽根による散乱を行わないため、空間内でのマイクロ波強度分布が安定しており、部分的な放電等の防止も期待できる。今後、各加熱部位での粉末組成分析等、詳細な評価を行う予定である。

図 9 脱硝途中の状態（円偏波）

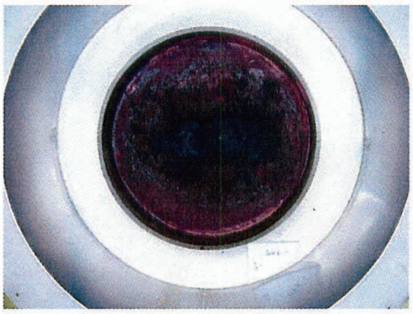


図 10 脱硝途中の状態（直線偏波）

Ⅱ 硝酸塩水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マグネトロン電源からのマイクロ波出力が伝送部、円偏波発生部を通して円筒型オーブン内に供給される（図 11 上)。各接続部で反射が生じ、また加熱時の硝酸塩水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の最適設計により反射の大幅な低減を実現したが、システム全体の更なる効率化のため、被加熱試料の経時変化に即応したインピーダンス可変整合（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）を設けることで反射の大幅な低減（インピーダンス整合）を図った。スタブ装荷の導波管部の高精度電磁界解析により、反射電力の変化に即応した最適なスタブ長を与えることが出来た。仮想実験により、反射電力を入力電力の 0.28%以下（-25.6dB）に低減できることを確認（図 11 右下、赤線）した上で、スタブ自体の試作評価も行った。（図 11 左下）

また、反射電力を測定した後、制御用フィードバックに用いることも可能である。さらに、被加熱物重量測定から対象物の組成をリアルタイムに推定できれば、反応の段階とシステム系のマイクロ波応答特性の変化に対応した整合が図れることも可能になる。

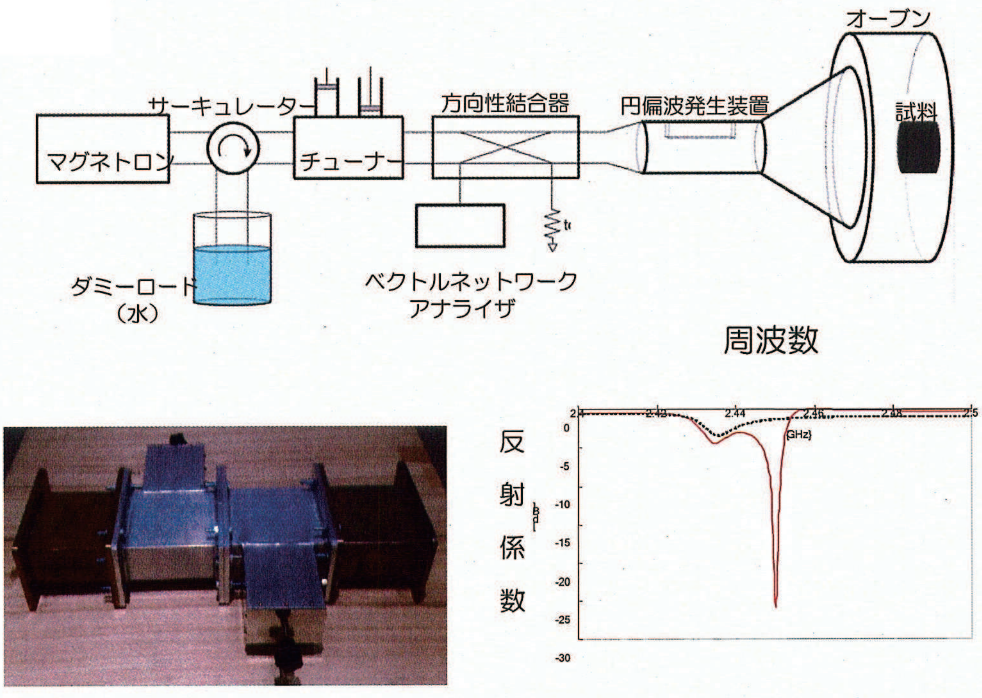


図 11 可変整合システム
（上：マイクロ波加熱装置概念、左下：試作装置、右下：仮想実験結果）

Ⅲ 硝酸塩水溶液の複素誘電率の高精度評価

均一加熱および経時変化に応じた可変整合の実現のため、液相、液固混相並びに固相（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。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た上でX帯（10GHz）の実験により複素誘電率評価の妥当性を検証した。実際にマイクロ波加熱に使用されるISM帯（2.45GHz）において、硝酸塩水溶液のような高誘電率、高損失性試料に関する複素誘電率の測定装置（図12）の設計、試作並びに被加熱物試料の測定評価を行い、その実現性を確認した。以上の成果については論文誌に報告した。また、液体、粉体試料を測定するため、被測定試料を細いガラス管あるいはテフロンホルダーに封入して、複素誘電率を測定する方法を考案した。（図13）

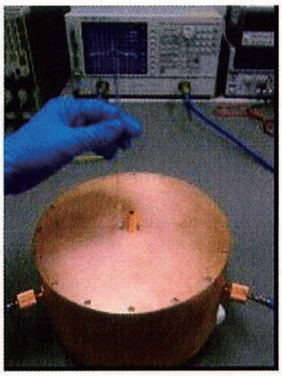


図12 共振器法の計測装置

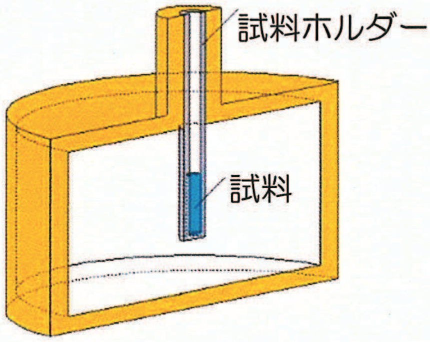


図13 装置断面図

≪論文：M. Kinoshita, H. Kinouchi, M. S. B. A. Karim, K. Wakino and T. Kitazawa, "A Method of Evaluating High-Permittivity and Lossy Materials Using a Cylindrical Cavity Based on Hybrid Electromagnetic Theory," Jpn. J. Appl. Phys., 51, p.09LF03-1, Sept. 2012≫

Ⅳ 再処理施設の混合転換工程における小規模試験設備への適用

再処理施設の混合転換工程における小規模試験設備への適用において設備上の制約があり、現実的に対応可能となるのは、前記Ⅰのオーブン内脱硝皿の設置位置に係わるスペーサー高さの最適化である。その際に電磁界シミュレーション解析を行い、スペーサー高さを従来よりも高くすることで脱硝皿底部からのマイクロ波加熱がより効果的に行えるという評価結果を得た。これに基づいて行った、硝酸溶液を用いた試験では加熱効率で10%の向上が達成された。また、本小規模試験設備には2本の矩形導波管内の電界方向が直交する向きに配置されており、適切な位相差を生じるように給電用導波管の長さを調整することで、当該設備でも円偏波を生成することが予備的な解析から分かった。

【成果の反映状況】

本研究の成果は、再処理転換施設の小規模 MOX 試験設備に反映することができ、加熱効率の向上が予備的に確認出来た。今回の円偏波方式は簡易な改造で試験設備への反映が可能である。また、簡素化ペレット法の燃料製造に関するマイクロ波脱硝の量産規模装置への適用も可能と考えている。特に、円偏波方式によるマイクロ波加熱では均一加熱を実現すると共に、加熱中の被加熱物の重量から推定した状態の変化に応じた可変制御や反射波の測定によりインピーダンス整合を図ることでマイクロ波利用効率をさらに高めることが期待できる。

また、マイクロ波加熱に係わる基礎特性である複素誘電率の値が硝酸塩水溶液のような高損失性材料に対しても高精度に測定可能となったことで、適切なマイクロ波照射条件の設定が行えることになる。

本研究成果の他分野への反映としては、加熱分野（福島サイト汚染水の減容、セラミック焼結、ペレット焼結等）、医療応用（温熱療法、凝固療法等：生体は硝酸塩水溶液と同様に高損失特性）、計測分野（水分計測、ガス環境下のセンシング、測距等）が想定される。

【研究成果の公表】

＜論文＞

1) M. Kinoshita, H. Kinouchi, M. S. B. A. Karim, K. Wakino and T. Kitazawa, "A Method of Evaluating High-Permittivity and Lossy Materials Using a Cylindrical Cavity Based on Hybrid Electromagnetic Theory," Jpn. J. Appl. Phys., 51, p.09LF03-1, Sept. 2012 査読有
2) 今井卓, 田口健治, 柏達也, 北澤敏秀, 加藤良幸, 瀬川智臣, 鈴木政浩, "マイクロ波加熱を用いた MOX 燃料製造時の核燃料再処理溶液設置用スペーサーの溶液均一加熱に対する影響," 電気学会論文誌 A, vol. 133, No. 5, pp.271-272, May 2013. 査読有

＜国内会議＞

1) 川口, 瀬川, 石井, 鈴木, 藤井, "マイクロ波加熱における被加熱物の相対的温度分布の可視化", 第 6 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 2B04, Oct. 2012
2) 青山, 今井, 田口, 柏, 北澤, 加藤, 瀬川, 鈴木, 藤井, "MOX 燃料製造のための核燃料再処理溶液のマイクロ波加熱における溶液設置用スペーサーの均一加熱に対する影響," 電子情報通信学会ソサイエティ大会, C-1-17, Sept. 2012

＜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 2012, Kuala Lumpur, Malaysia, Mar. 2012
2)木下, 木ノ内, 脇野, 北澤, "ハイブリッド電磁界解析理論に基づく円筒空洞共振器を用いた材料評価法," 強誘電体応用会議 FMA, 26-W-03, May 2012
3) Y. Konishi, T. Kobata, K. Momoeda, K. Wakino, Y. -D. Lin, and T. Kitazawa, "Waveguide Measurement Technique for Complex Permittivity of Materials with High or Low Losses," APMC2012, 4D3-10, Kaohsiung Taiwan, Dec. 2012
4) K. Momoeda, T. Kobata, Y. Konishi and T. Kitazawa, "Determination of Complex Permittivity of Materials with High or Low Losses in Rectangular Waveguide Using Hybrid Numerical Method," ACES 2013, 1202, Monterey, USA, Mar. 2013

＜特許＞

1) 特願 2011-149056・使用済み核燃料の再処理溶液のマイクロ波加熱方法
（JAEA・立命館大学・北見工大）

2.2.2 先行基礎工学研究に関する平成 24 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撹拌系での流動・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撹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			
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 轟 慧		
機構側	核燃料サイクル工学研究所 福島技術開発試験部 試験運転第 2 課 平野 弘康，荻野 英樹，佐野 雄一，岡村信生，坂本 淳志		
研究実施場所	大学：大学院工学研究院 化工・安工棟 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 応用試験棟		
通算研究期間	平成 22 年 6 月 ～ 平成 25 年 1 月	当該年度研究期間	平成 24 年 5 月 ～ 平成 25 年 1 月
研究協力形態	□客員研究員 □研究生の受入れ ■共同研究		

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。

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。

【研究内容（概要）】

(1) PIV による撹拌槽内における流動計測

撹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。

(2) HSV による液滴径及び気泡径の測定

撹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。蛍光物質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、撹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。

【使用主要施設】

・横浜国立大学：

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）

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）

YAG レーザー（カトウ光研製，G2000 型、波長 532nm、出力 2W）

【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)により蛍光するポリマー粒子を用いた。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：国内会議 3,4)。

平成 23 年度は、ロータ回転数と供給流量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(成果発表：国内会議 1,国際会議 3)。

平成 24 年度は、23 年度に引き続き、異なる装置サイズにおいて混合部の流動状態に対するロータ回転数と供給流量の影響を把握するためのビデオカメラを用いた混合部内の観察を進めるとともに、同条件での PIV 計測を実施した。また、混合部における、液滴(水滴または油滴)径の計測を行った(成果発表：国内会議 2,国際会議 1,2)。

【研究成果（当該年度）】

平成 24 年度は、混合部内の流動状態に対するロータ回転数、供給流量、ならびに装置サイズの影響を把握するため、ビデオカメラを用いた混合部内の流動状態の観察、ならびに PIV による流速分布計測を行った。

表 1, 2 にロータ径(d_{ro})59mm 装置ならびに 28mm 装置における混合部内の流動状態を操作条件ごとに分類した結果を、それぞれ示す。前年度検討した 59mm 装置と同様に、28mm 装置においても状態Ａ、状態Ｂ、遷移状態が観察された。すなわち、低回転数、高流量の条件では、混合部底面からロータの下部までが液で満たされた状態(状態Ａ)となり、高回転数、低流量の条件では、液の存在領域がロータ下部近傍の領域と槽底近傍の固定羽根が液に浸かるまでの領域に大きく２つに分断される状態(状態Ｂ)となる。状態 A と状態 B のいずれにも該当しない中間的な操作条件においては、液面形状がおおきく波打ち、多くの気泡を含有する不安定な状態となり、これを状態 A から状態 B、もしくは状態 B から状態 A へ変化する過程であるとして遷移状態と分類した。

表１　混合部内の流動状態の分類
(d_{ro} = 59 mm)
(出典：Proc. of WCCE9 (2013))

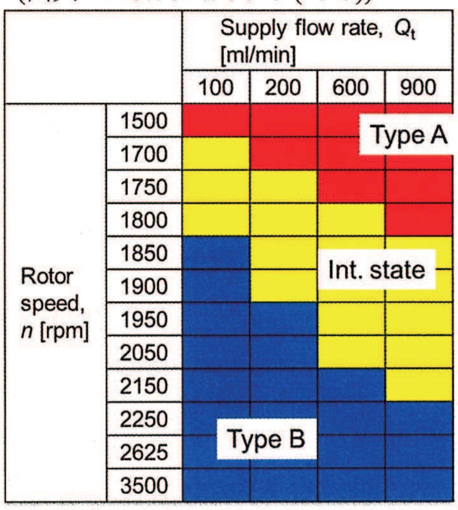
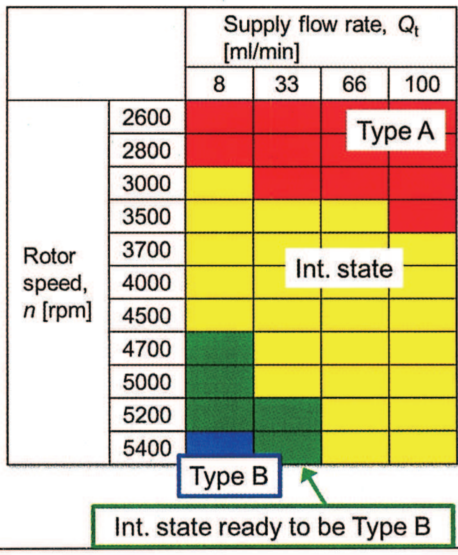


表２　混合部内の流動状態の分類
(d_{ro} = 28 mm)



これらの 3 分類に加えて、ロータ径 28mm 装置においては、遷移状態と状態 B の中間状態に相当する状態が観察された。すなわち遷移状態と、状態 B が間欠的に交互に発生する状態である。この現象が観察される操作条件(ロータ回転数、供給流量)は、本来状態 B になり得る条件であるものの、混合部のベーンとロータ下部までの距離が小さいために、その間が液で満たされてしまい、安定して状態 B とはならない状態であると推察でき、ロータ径 28mm 装置(小さい装置)で特徴的に発生するものであると予想される。

抽出溶液内に微小な固体粒子が懸濁する場合に、装置を安定運転するうえでトラブルとなりうる、ロータ内での粒子の閉塞現象の定量化を試みた。PIV 計測で使用するアクリル樹脂製粒子(直径 12 ミクロン)をモデル粒子として使用して、粒子の閉塞状況の指標として、貯液タンク内の粒子濃度の経時変化を計測した。その結果、運転開始後、数分内にロータ内での粒子の蓄積に伴うと予想される溶液中の粒子濃度の減少が始まり、あわせて混合部内での液流速が減少する現象が発生することを確認した(図は未公開のため省略)。

ロータ径 59 mm 装置、ならびにロータ径 28 mm 装置において、混合部内での流動状態の PIV 計測を行い、ロータ回転数、供給流量、装置サイズが流動状態に及ぼす影響について検討した。混合部の側面から YAG レーザーシート光(波長 532 nm)を水平状に照射し、可視化トレーサー(蛍光物質としてローダミンBを含有したアクリル樹脂粒子, 蛍光波長 580 nm)を蛍光させた。槽底から高さ z [mm]における水平断面内での蛍光粒子の挙動を、ロングパスフィルターを取り付けた高速度ビデオカメラを用いて槽底側から撮影した。各段面を 5 秒間撮影して得られた画像を高速流体解析ソフトウェアで解析し、時間平均流速 V [m/s]を求めた。

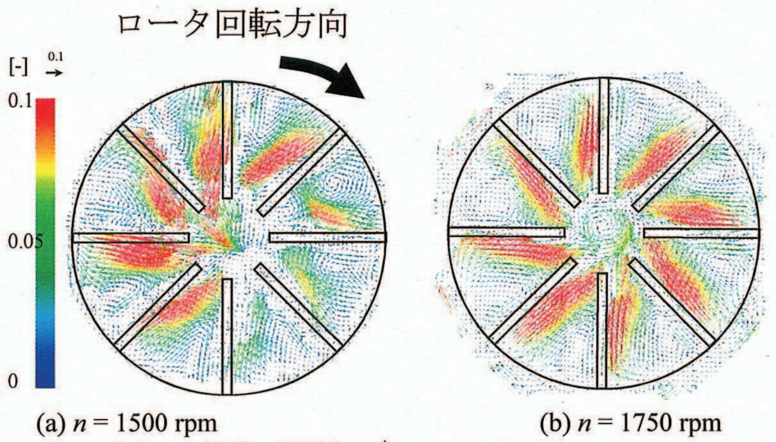


図 1　無次元流速 V_n^* (d_{ro} = 59 mm, z = 1 mm)
(出典：化学工学会第 44 回秋季大会講演要旨集, U117 (2012))

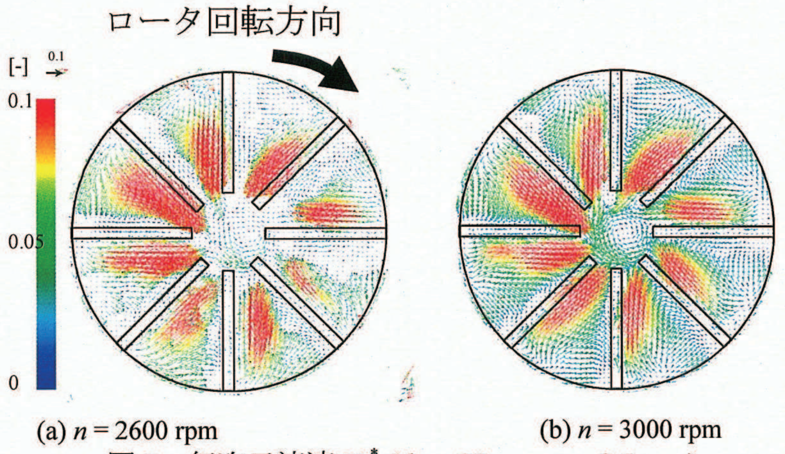


図 2　無次元流速 V_n^* (d_{ro} = 28 mm, z = 0.5 mm)
(出典：化学工学会第 44 回秋季大会講演要旨集, U117 (2012))

図 1，2 に各装置スケールにおける状態 A での流速 V をロータ外縁での回転速度で無次元化した流速 V_n^* [-]のベクトル図を示す。同図より V_n^* は各スケールでロータ回転数にかかわらず同程度の値を示すことから、装置スケールにかかわらず流速 V が回転数 n と比例関係にあることがわかった。

水相として純水、油相として 30 vol%TBP-ドデカン混合溶液を用いて、混合部内での液滴径分布の計測を実施した。混合部の側面から YAG レーザーシート光(波長 532 nm)を水平面状に照射し、純水に溶かした蛍光物質のローダミン B(蛍光波長 580 nm)を蛍光させた。槽底側に設置したカメラにロングパスフィルターを取り付けレーザー光源の反射光を除去することにより、水相中から発する蛍光のみを識別し、撮影した。撮影された画像に基づき、液滴径分布を算出した。

図 3 に状態 A である供給流量 Q_t = 200 ml/min、ロータ回転数 n = 1500 rpm、水相：油相＝3：7 の場合(条件 1)と、遷移状態である供給流量 Q_t = 200 ml/min、ロータ回転数 n = 1750 rpm、水相：油相＝3：7 の場合(条件 2)の液滴径分布の測定結果を示す。同図より、条件 1，2 では、いずれも液滴径は約 80 ミクロンにピークを持つ分布であることがわかる。なお、200～400 ミクロンに分布する粒子は、画像上での光り方の違いから気泡であると判断される。

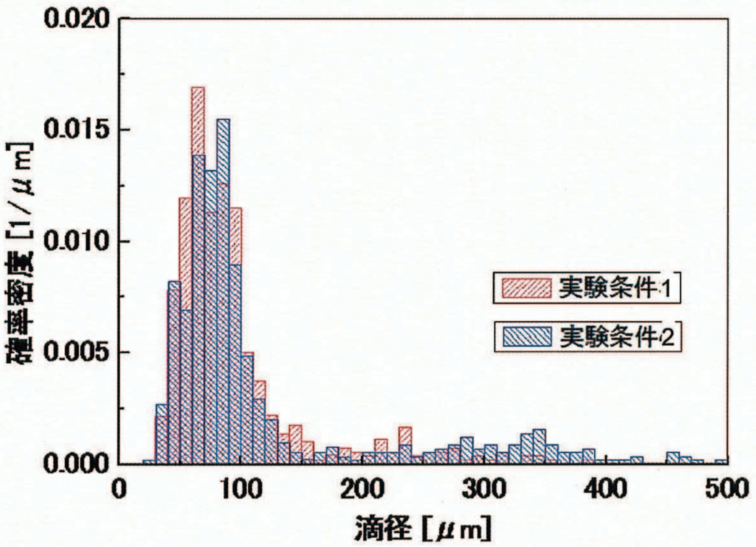


図 3　混合部内の液滴径分布(d_{ro} = 59 mm)
(出典：化学工学会第 14 回学生発表会東京大会, F06 (2012))

【成果の反映状況】

本研究により取得された液液抽出機の混合部の流動状態の実測データは、同装置の流動状態を再現するためのシミュレーション技術の開発を目的としたプロジェクト研究において検証データとして活用された(研究成果 6)。具体的には、ロータ径 59m 装置、ならびに 28mm 装置を対象として、低回転数、高流量の条件では、混合部底面からロータの下部までにわたる領域において水相の体積分率が大きくなる様子(状態 A に相当)と、高回転数、低流量の条件では、水相の体積分率が高い領域が槽底近傍の固定羽根が液に浸かるまでの領域に偏った状態(状態 B に相当)となる様子を、それぞれシミュレーションにより再現することができた。あわせて、2 枚の固定羽根と槽壁で囲われる領域における流動状態についても、実験結果と同様のフローパターンをシミュレーションにより再現することができた。

【研究成果の公表】

＜国内会議＞

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, 坂本淳志
"回転円筒型液液抽出装置における流動状態に及ぼす装置スケールの影響の検討,"
U117, 化学工学会第 44 回秋季大会 (2012 年 9 月)

2) 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)

3) 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)

4) 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)

＜国際会議＞

1) R. Misumi, K. Todoroki, K. Kunii, K. Nishi, M. Kaminoyama, H. Hirano, H. Ogino, Y. Sano, A. Sakamoto,
"Scale Effects on the Flow Pattern in an Annular Centrifugal Extractor," Proc. of 9th World Congress of Chemical Engineering (WCCE9), Seoul (2013 年 8 月) 発表予定 (講演要旨提出済み)

2) Y. Sano, A. Sakamoto, H. Ogino, H. Hirano, K. Todoroki, R. Misumi, K. Nishi, M. Kaminoyama,
"Fluidic Analysis in an Annular Centrifugal Contactor for Fuel Reprocessing," No. 251, Proc. of International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13), Paris (2013 年 3 月)

3) 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)

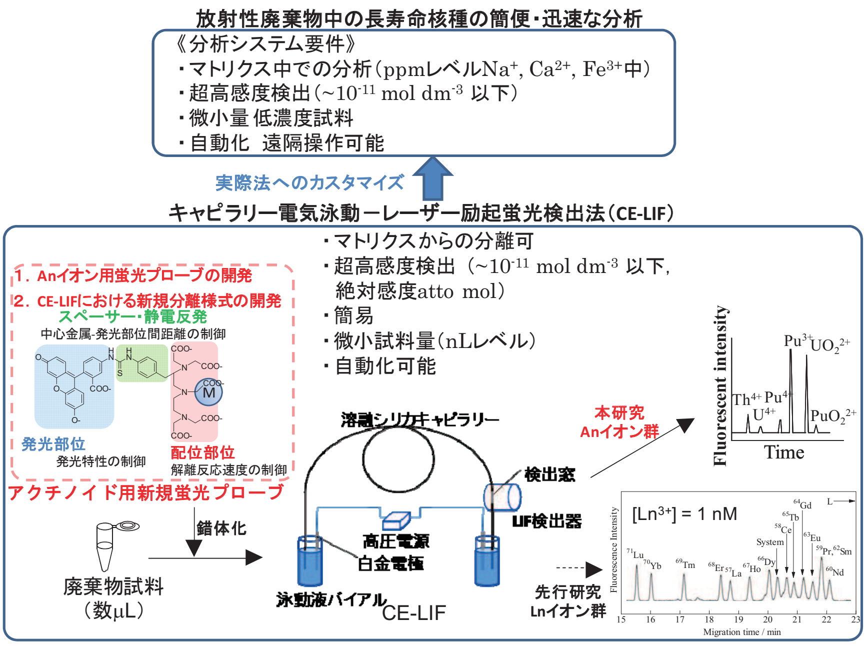
2.2.3　先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告書

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			
大学側	埼玉大学大学院理工学研究科　准教授　齋藤伸吾, 修士二年　佐藤義行		
機構側	バックエンド推進部門　バックエンド技術開発ユニット 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 24 年 4 月　～　平成 25 年 2 月
研究協力形態	□客員研究員　□研究生の受入れ　■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 μm 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μM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** の合成法を確立した。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)。

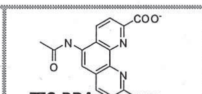
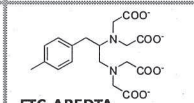
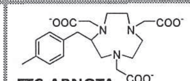
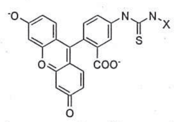
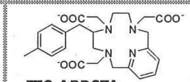
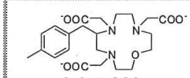
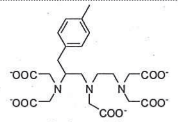
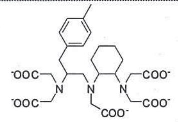
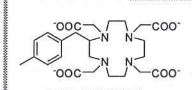
本年度の成果内容を以下にまとめる。

1．本研究において整備した 8 種の蛍光プローブを用い、Pu および Cm 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。
2．実試料への適用として、平成 22 年度に構築した Nd の定量法にしたがって、プローブ **L3** を用いて、使用済燃料試料中の Nd イオンの定量に成功した。

【研究成果（当該年度）】
平成 24 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 CE-LIF への適用
《Pu および Cm に対する蛍光プローブの探索》

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 LogK_{ML}
L1		4座 非環状	 FTC-PDA	UO_2^{2+}:13
L2		6座 非環状	 FTC-ABEDTA	Am^{3+}: 18.16 Pu^{3+}: 16.4 Th^{4+}: 23.2 U^{4+}: 25.8 UO_2^{2+}:10.4
L3		6座 大環状	 FTC-ABNOTA	—
L4	 発光部位　スペーサー （X = 金属結合部位）	7座 大環状	 FTC-ABPCTA	—
L5			 FTC-ABDO3A	—
L6		8座 非環状	 FTC-ABDTPA	Am^{3+}: 22.92 Cm^{3+}: 22.99 Th^{4+}: 28.78 U^{4+}: 30.9 UO_2^{2+}:8.8
L7			 FTC-CHX-ABDTPA	—
L8		8座 大環状	 FTC-ABDOTA	—

CE-LIFに適用可能なAnイオン用蛍光プローブとして、表1に示す**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。

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座、6～8座、大環状および非環状型）を選択している。これらのうちEDTA骨格（**L2**）およびDTPA骨格（**L6**）に関してはアクチノイドイオンとの安定度定数log K_{ML} が10～30程度と非常に大きい値が報告されており（表1)、解離不活性な錯体を形成する可能性が高い。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。

これまで、Th、U、Np、Am イオンに対してはそれぞれ適したプローブを見出している（表 3）が、本年度は、Pu および Cm イオンに対するプローブを探索した。Cm は水溶液中では一般にCm^{3+}で存在し、Am^{3+}と似た錯形成挙動を示すことが知られており、Am^{3+}を検出できたプローブ群での検出が期待できる。一方、Pu は溶液中でPu^{3+}、Pu^{4+}、PuO_2^{+}、PuO_2^{2+}の化学種をとり、これらは溶液中でそれぞれ酸化還元電位や錯形成状態に応じて平衡状態にあるといわれている。また、**L2** の骨格である EDTA とはPu^{3+}、Pu^{4+}、PuO_2^{+}、PuO_2^{2+}との安定度定数はそれぞれ $10^{18.15}$、$10^{17.66}$（生成化学種は[Pu^{4+}-$edta^{4-}$-OH^-]）、$10^{12.9}$、$10^{16.39}$ M^{-1} と報告されており、どの化学種が生成しているかを判別するのは非常に困難である。CE 法はイオンの電荷-サイズ比に基づいて電気泳動分離する手段であるため、本研究で用いる CE-LIF で高感度検出するだけでなく、その検出時間から Pu - プローブ錯体の電荷を推測できる。従って、現在でも情報の少ない Pu - アミノカルボン酸錯体の化学種同定、また、解離速度に関する知見が得られる可能性がある。

《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 μm、全長 69 cm、有効長 50 cm）を用いた。

《試薬》

・ホウ酸緩衝溶液

ホウ酸（MERCK製、純度99.9999 %）を所定量秤量し、超純水で溶解して、水酸化ナトリウム（関東化学製、高純度製品）を添加して所定のpHに調整した。

・PuおよびCm標準溶液

Pu（調製時：PuO_2^{2+}）およびCm（Cm^{3+}）の保存溶液は、α線スペクトロメトリで定量した^{242}Puおよび^{248}Cmの放射能標準溶液から必要量分取し、0.1 M 硝酸溶液で^{242}Puおよび^{248}Cmの濃度をそれぞれ 4.5×10^2 Bq/ml（1.3×10^{-5} M）、1.5×10^3 Bq/ml（3.9×10^{-5} M）とした。

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

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、超純水で定容し試料溶液を調製した。

(2) 泳動液の調製

ホウ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、超純水で定容し泳動液を調製した。

(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、陽極側の泳動液バイアルに 50 mbar の圧力を印加し、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。

(4) キャピラリーの調整

i) キャピラリーの前処理

新品のキャピラリーを使用する前には、1 M NaOH を用いて、20 分間減圧吸引し、キャピラリー内部のシラノール基を活性化させた後、超純水を用いて 20 分間洗浄した。

ii) コンディショニング

日々の測定前には、i)に示したキャピラリーの前処理を行った後、泳動液で 5 分間洗浄し、試料溶液を注入して測定を行った。また、繰り返し測定を行う場合には、泳動液で 5 分間かけてキャピラリー内部を置換した後、試料溶液を注入して、繰り返し測定を行った。

iii) キャピラリーの保守

測定終了時には、1 M NaOH を減圧吸引して 20 分間洗浄し、超純水を用いて 20 分間洗浄した。

《キュ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 Cm^{3+} の検出を試みた。その結果、プローブ **1** を除くプローブ **2-8** で CE-LIF 検出可能であった。Cm^{3+} を検出可能なプローブの配位骨格は Am^{3+} と同様であった。これは、一般に Am^{3+} と Cm^{3+} の錯体化学的性質が非常に似通っているという知見と一致する。プローブ **2** を用いた場合の定量性を調査した。検量線は 1 nM～600 nM の範囲で良い直線性を示し、検出限界（S/N = 3）は 4.2×10^{-10} M（^{248}Cm として 104 ppt）と高感度検出が可能であることが示された。また、Am^{3+} と Cm^{3+} との分離を試みたが両金属イオンは同じ泳動時間に検出され、最も基本的な分離モードであるキャピラリーゾーン電気泳動（CZE）分離は不可能であった。本研究ではこれ以上の相互分離は試みなかったが、Am^{3+}、Cm^{3+}がランタノイドイオン（Ln^{3+}）の一つである Eu^{3+} と溶液化学的な性

質が類似しており、研究代表者らの先行研究で三元錯体形成平衡を泳動場に導入することによって Eu^{3+}を含む Ln^{3+}-蛍光プローブ錯体群の相互分離（動的三元錯体平衡分離モード、DTC）を達成していることから、今後、この DTC モードを用いて Am と Cm の分離ができる可能性がある。

《プルトニウムに対する性能確認試験》

Pu に対しても、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。その結果を表 3 に示す。Pu は **L2**、**5**、**6** および **7** で検出可能であり、その他の蛍光プローブでは Pu のピークは検出されなかった。検出されなかった Pu - 蛍光プローブ錯体は泳動中に解離反応が進行したと考察した。プローブの配位構造（配位座数や大環状・非環状型）と検出特異性（速度論的選択性）との関係性は現在のところ不明であるが、Pu イオンに対して配位構造選択性が発現することは興味深い。

L2（EDTA 配位骨格）と **6**（DTPA 配位骨格）に関しては、Pu、Am、Cm、Np および Th の混合試料に適用し、Ac イオン群の相互分離を試みた。**L2**（EDTA 骨格）に関しては、Pu は Np と分離されずに泳動された。このことから錯体分子内で Pu と Np は同じ形態のイオンとして存在していると考えられる。さらに、検出時間が Am^{3+}および Cm^{3+}よりも遅いことから Pu 錯体は Am および Cm 錯体（電荷：-3）より負電荷を帯びており、遊離のプローブ（電荷：-5～-6）のピークよりも早く検出されていることから遊離のプローブよりも正電荷を帯びていることになる。すなわち、Pu と Np は一価あるいは二価のカチオンとして存在している可能性が高い。さらに一価のカチオンは一般に解離不活性錯体を形成しにくいことから、検出された化学種は $[AnO_2^{2+}\text{-L2}]^{4-}$あるいは空き配位座に二分子の水酸化物イオンが配位した $[An^{4+}\text{-L2-}(OH^-)_2]^{4-}$であると考察した。実際に比較的低い pH 領域においても $[Pu^{4+}\text{-edta}^{4-}\text{-}OH^-]^-$錯体が形成されるという報告があり、本研究の実験条件のような比較的高い pH 条件下では $[Ac^{4+}\text{-L2-}(OH^-)_2]^{4-}$錯体が形成される可能性も現時点では否定できない。また、ここで興味深いことは Pu の検出化学種が一種類となっていることである。Pu は水溶液で種々の酸化状態を取ることが知られているが、プローブとの錯形成により平衡が偏り、最も安定な酸化状態の化学種が一種類だけ存在することになる。

また、**L6**（DTPA 骨格）に関しては Pu および Th^{4+}を他の An イオン（U、Np、Am、Cm）と分離することができた。ここで **L2** のときと大きく異なり、Np イオンは検出されない。これは **L6** が Np イオンとは解離活性な錯体を形成する一方、Pu イオンとは解離不活性な錯体を形成することを意味している。An イオンによって、このような解離選択性が発現する理由は不明であり、今後、酸化還元電位による支配的な化学種を調査する必要があるが、計測化学および錯体化学として非常に興味深い現象である。ここで DTPA 配位骨格を有する **L6** は 8 座配位、最大で-7 の電荷を有する化学構造であり、**L6** の遊離化学種の電荷は pK_a から pH 10 で-6（HL^{6-}）と推定できる。一方、Am^{3+}および Cm^{3+}- **L6** 錯体の電荷は-4（$[An^{3+}\text{-}L^{7-}]^{4-}$）と推定できる。Pu 錯体は、遊離の **L6**（HL^{6-}）と An^{3+}錯体（$[An^{3+}\text{-}L^{7-}]^{4-}$）の間で検出されていることから、Pu 錯体の電荷は-5 である可能性が非常に高い。その場合、**L6** は二価のカチオンと錯形成していることになる（$[An^{n+}\text{-}L^{7-}]^{(7+n)-}$）。実際に Pu は PuO_2^{2+}として調製されていること、また、NpO_2^{2+}は PuO_2^{2+}に比べ EDTA 錯体としての安定度定数が低い（$K_{NpO2(2+)} = 10^{9.70}$ M^{-1}、$K_{PuO2(2+)} = 10^{16.04}$ M^{-1}）が、Np 錯体は検出されずに Pu 錯体だけ検出されていることから、PuO_2^{2+}-**L6** 錯体として検出された可能性がある。一方、**L6** の配位骨格である DTPA に対しては Np および Pu 共に四価のカチオンとして錯形成するという報告があるため、$[Pu^{4+}\text{-}L^{7-}\text{-}(OH^-)_2]^{5-}$として検出した可能性も現段階では否めない。

Pu イオンを単独で検出（単離）できた **L6** に関しては検出限界を調査した。検量線は 1 nM から 50 nM の濃度範囲で直線性を示し、検出限界（S/N = 3）は 6.1×10^{-10} M（^{242}Pu として 147 ppt）であり、高感度検出が可能であることが示された。

②使用済燃料試料中のネオジムイオンの CE-LIF による定量法の開発

《Ln および Nd に対する CE-LIF 用蛍光プローブ》

原子力施設から発生する高レベル放射性廃棄物の処分においては、放射性廃棄物の核種組成を評価することが必要である。高レベル放射性廃棄物の主な発生源の一つである使用済燃料の核種組成を推定する方法として、核燃料の燃焼度が指標として利用されている。燃焼度を求め

る方法としては、使用済燃料中の Nd-148 を定量する方法（ASTM E321-96, Neodymium-148 Method）が標準法として知られている。この方法では、イオン交換操作で試料中の Nd を U、Pu やその他の様々な金属元素から化学分離した後に誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）による Nd-148 の検出・定量を行っている。この方法の問題点は、(1) ICP-MS を用いるために、ランニングコストが非常に高い（数百万円/年）分析法であるということ、(2) 同重体である Ce-148、Sm-148 等からの Nd の単離を含む全工程に長くて数週間かかること、(3) 計測に使用する高線量の試料量は数 mL と非常に多く（二次廃液量は数百 mL)、化学分離と試料の分析操作は全て手作業で行っているため被ばくリスクが高くなること、の 3 点である。一方、近年、使用済燃料中の Nd-148 と総 Nd 量（Total Nd）の収率が 3%以内で一致することが報告されている。従って、簡易、迅速、高感度かつ被ばくリスクの少ない総 Nd の分析法が開発できれば、容易に核燃料の燃焼度を求めることが可能となる。

平成 22 年度の研究では、使用済燃料溶解液の模擬試料において、**L3** を用いてランタノイドイオン群（Ln^{3+}）を ppt レベルで CE-LIF 検出可能であり、性質が類似しているため迅速な相互分離が困難な Ln^{3+}群を、水酸化物イオンを三元錯体形成試薬とした DTC モードを適用し 12 分以内で分離検出できることが分かった（Nd イオンの検出までは 10 分以内)。この CE-LIF 法で必要な試料量は数十μL であり、二次廃液も含めて数 mL 程度で済み、さらに CE 装置はグローブボックス内に収めることができるため、被ばくリスクの点からも安全である。そこで、本年度は **L3** を用いた CE-LIF を使用済燃料溶解液の実試料に適用し、総 Nd を定量するとともに、迅速・安全に計測できるかを試験した。

《装置および試薬》

装置および試薬は上記①と同様のものを用いた。実試料として、燃焼度 45 GWd/t、冷却期間 20 年の使用済燃料を硝酸等で溶解して調製した溶液から分析を行う実験施設の取り扱い許可の範囲内に分取・希釈した溶液（ストック溶液：主要な核種である ^{137}Cs や ^{90}Sr を合わせた放射能は 15 kBq、総量 5 ml）を使用した。①で示した 実験操作に従って、このストック溶液から一部分取し、蛍光プローブ **L3** を添加して測定用試料溶液を調製した。なお、ストック溶液から測定用試料溶液を調製する過程で、各金属元素は 4 倍希釈されている。測定用試料溶液の組成を表 2 に示す。なお、Nd、U および Pu 濃度は ICP-MS による実測値であるが、他の元素に関しては ORIGEN2 による計算値を示した。実験操作は①と同様に行った。

《使用済燃料中の Nd イオンの定量》

測定用試料溶液の組成を表 2 に示す。Nd への妨害が考えられる Pr および Sm イオンに対しては、それぞれ分離度 $R_s = 1.3$（Pr-Nd）および 1.9（Nd-Sm）と高分離能を得た。従って、Pr および Sm からの妨害はないといえる。実試料は Pr および Sm に加え、Nd に対し 200 倍以上の U を含み、さらに、その他 20 種類以上の金属イオンが共存するが（表 2)、これらの妨害なく Nd イオンを分離検出することに成功した。定量値は内標準法（内標準として 5.0×10^{-8} M の FITC-I を使用し、そのピーク面積を基準として Nd ピークの面積を補正した）を用いて 0.83 ± 0.11 ppb、または標準添加法を用いて 0.88 ± 0.07 ppb と決定された。この値は ICP-MS による定量値 0.9 ppb とよく一致した。本 CE-LIF 法では、15 分以内に Nd を検出することが可能であり、ストック溶液から測定用試料溶液の調製に要する時間も数十分程度であることから、従来法では数週間程度を要していたイオン交換法による Nd の単離の工程を大幅に短縮することが可能となる。以上のように、使用済燃料試料中の Nd に対する簡易、迅速かつ低被ばくリスクな分析法の構築に成功した。

表 2　使用済燃料試料の組成

元素名	濃度 / ppb	元素名	濃度 / ppb
HNO_3	1.58 wt%	Sm	0.25
U	214	Am	0.24
Pu	2.06	Sr	0.14
Nd	0.90	Te	0.11
Zr	0.82	Np	0.09
Mo	0.73	Rh	0.09
Ce	0.54	Y	0.08
Ru	0.53	Rb	0.05
Cs	0.49	Gd	0.03
Ba	0.46	Cd	0.03
Pd	0.39	Eu	0.02
La	0.27	Ag	0.02
Pr	0.25	Sn	0.02

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 3 にまとめた。

これら一連の研究において、アクチノイドイオン群から Th、U および Pu を CE-LIF で単離できた。これらの検出感度は ppt レベルであり、ICP-MS の感度には劣るものの ICP-AES 等の機器分析法よりも高感度である。また、高い分離能も兼ね備えており、使用試料量はどの機器分析法よりも少ないため、被ばくリスクが課題である放射性廃棄物試料などへの利用が今後十分に期待できる。また、Th^{4+}は非環状 8 座配位子でのみ検出され、UO_2^{2+}は平面 4 座配位子で特異的に検出されることが昨年度までの研究で明らかとなっていたが、本年度は Pu イオン（推定化学種は Pu^{4+}あるいは PuO_2^{2+}）が 8 座非環状配位子で単離できることが示された。一方、Pu と似た化学的性質を有する Np では 8 座非環状配位子を用いた CE-LIF 検出が不可能であり、これは An イオンの速度論的特性と関連があると推測した。このように An イオンに関する新しい錯体化学的知見が得られた。また、本年度は、前年度までに開発した模擬使用済燃料溶解液中の Nd イオンの定量法を実試料の分析に適用し、非常に多くの共存イオンの存在下で Nd の定量に成功した。

このように Ln イオンや An イオンに適した蛍光プローブを開発することにより、CE-LIF 法が高感度、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とを実証した。今後は、さらなる高感度化のためのオンライン濃縮法に関する適用性試験を実施するとともに、実試料へ展開していく予定である。

表 3　アクチノイドイオンの CE-LIF 検出選択性

プローブ		Th	U	Np	Pu	Am	Cm
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

【成果の反映状況】

原子力機構では、原子力施設から発生する廃棄物試料に対する合理的な放射能評価方法を確立することを目指して、簡易・迅速分析法の開発を進めており、簡易な分析法として、キャピラリー電気泳動（CE）に着目し、その適用性を検討している。本研究では、アクチノイドのうち、Th、U、Np、Pu、Am および Cm を分析対象として、CE の手法の一つであり、高感度分析が可能なレーザー励起蛍光検出法に適用可能な分離用試薬を 8 種類整備し、それらの適用性を確認した。その結果、分析対象の元素それぞれについて、検出可能な分離用試薬を見出すことに成功し、このうち、Th、U および Pu については単独での分離検出にも成功している。本法は、廃棄物試料への適用が期待できることから、今後、実廃棄物試料を用いた試験を実施する予定である。

【研究成果の公表】

＜論文＞（全て査読有）

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**, pp.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**, pp.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**, pp.2697-2705 (2011). (IF = 3.913) Selected as a Hot Article and Front Cover.

＜特許＞

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グ及びウランの測定方法", 特願 2012-34711 号 (2012.2.21).
2) 出願人：日本原子力研究開発機構, 埼玉大学, 発明者： 齋藤伸吾, 辻村大翔, 原賀智子, "キャピラリー等速電気泳動法を用いる複数回大容量注入－濃縮－分離－分取精製法", 特願 2012-193742 号 (2012.9.4).
3) 出願人：Japan Atomic Energy Agency, 発明者：Tomoko Haraga, Shingo Saito, Toshiyuki Sato, 名称：COMPOUND FOR FORMING FLUORESCENT URANIUM COMPLEX, METHOD FOR SYNTHESIZING THEREOF, FLUORESCENT PROBE FOR DETECTING URANIUM AND METHOD FOR ANALYZING URANIUM", 米国出願：13/748953 (2013.1.24).

＜国際会議＞

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

3) Hiroto Tsujimura, Tomoko Haraga, Masami Shibukawa, Shingo Saito, "Multiple Stacking Preparative Capillary Electrophoresis Using Transient Isotachophoresis," 38th International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2013), Amsterdam (Hungary), Jun. 2013

＜国内会議＞

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」
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

5) 2012 年 9 月 18 日　日本分析化学会第 61 年会
「ウラニルイオンに選択的なキャピラリー電気泳動-レーザー励起検出法用新規蛍光プローブの開発」
佐藤義行, 齋藤伸吾, 原賀智子, 伊東祐有希, 亀尾裕, 高橋邦明, 渋川雅美

6) 2012 年 9 月 18 日　日本分析化学会第 61 年会
「キャピラリー等速電気泳動法を利用した新規濃縮-分離-分取システムの開発」
辻村大翔, 齋藤伸吾, 渋川雅美

7) 2012 年 9 月 19－21 日　日本原子力学会 2012 年秋の大会
「放射性廃棄物中のウランの分析のための高感度蛍光プローブを用いたキャピラリー電気泳動-レーザー励起蛍光検出法」
原賀智子, 佐藤義行, 渋川雅美, 亀尾裕, 高橋邦明, 齋藤伸吾

2.2.4　先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="4">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</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="4">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)</td></tr>
<tr><td colspan="5">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大　学　側</td><td colspan="4">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="4">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>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="4">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</td></tr>
<tr><td>通算研究期間</td><td>平成 22 年 8 月　～
平成 25 年 2 月</td><td>当該年度
研究期間</td><td colspan="2">平成 24 年 7 月　～
平成 25 年 2 月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="4">□客員研究員　□研究生の受入れ　■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

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。

【研究内容（概要）】

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 UO_2^{2+} 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ソルベント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。

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。

【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 中のウラニルイオンの構造解析)、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

ウランを含有した転換中和沈澱物、珪藻土、アルミナ吸着材、フッ化マグネシウム吸着材、流動媒体、NaF 吸着材について、化学形態を XRD で確認した。その結果、フッ化マグネシウム吸着材及び流動媒体については、含有ウランの大部分はフッ化ウラニル化合物であることが判明した。また、塩酸による溶解試験を実施した結果、珪藻土及び流動媒体については、スラッジ中のウラン濃度の溶解前後の比がウラン溶解率とほぼ同じ値であったことから、ウランのみが選択的に溶解していると推察された。さらに、塩酸 1 M 溶液について、2 時間～24 時間、固液比を 1:10 から 1:75 まで変化させ、溶解試験を実施した。その結果、固液比 1:10 においてフッ化マグネシウム吸着材に関して 99.9%以上、また NaF 吸着材、アルミナ吸着剤、転換中和沈澱物、流動媒体に関しては固液比 1:50 において 99.9%のウラン溶解率が得られた。

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

PVPP （ポリビニルポリピロリドン）に関し、2 種類の製品のウラン吸着特性を検討した。塩酸 1M を用いた PVPP 吸着試験における平衡吸着容量とその平衡濃度との関係から、2 製品に差はほとんどないことが分かった。それゆえ、製法上の違いと製品の性状の違いが、ウランの吸着に影響を及ぼさないことが確認できた。また、1M の塩酸及び硝酸水溶液系において吸着容量と平衡濃度の関係を求めた結果、ウランの吸着特性に大きな差がないことが分かった。

塩酸を用いて溶解したアルミナ吸着材の溶解液を用い、PVPP の溶解したウランに対する吸着特性を検討した。すなわち、溶存するアルミニウム、フッ素、塩化物各イオンと溶解に使用した過酸化水素が共存した場合の吸着に及ぼす影響を検討した。その結果、溶存するウランの濃度の 260 倍のアルミニウムイオン、740 倍のフッ化物イオン及び約 9000 倍の塩化物イオンが存在しても PVPP へのウランの吸着は阻害されないことが分かった。

○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

UF_4 の塩酸への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_4 粉末の粒度分布を基に、溶解フラックス：$\Phi(\mathrm{mol \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}})$を評価した結果、$3.1\times10^{-6}\ \mathrm{mol \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}}$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_4 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。

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

・塩酸系（実廃棄物溶液）からの吸着

各スラッジを 1M 塩酸及び硝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、ウラニルだけの場合と比較して、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。

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。吸着された U(VI)は炭酸イオンの存在で溶離できることが分かった。

・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$[UO_2(NO_3)_3]$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}H、^{19}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、$[UO_2(NDP)_3]^{2+}$として、陰イオン交換反応機構の場合は、$[UO_2(NDP)(NO_3)_3]$として抽出されると予想された。

○平成 24 年度

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

・PVPP へのウラン吸着挙動

塩化ウラニルを溶解した 1 M 塩酸溶液について、PVPP を用いてカラムによる吸着試験を実施した。その結果、室温、SV=0.8 において PVPP はおよそ 90mgU/g の吸着量を示した。

また、Ca、Al、Mg、Na とウラン溶液を混合した溶液について、塩酸濃度を変化させて、各元素の吸着挙動を検討した結果、いずれの塩酸濃度においても U が選択的に吸着していることを確認した。

さらに、PVPP に吸着されたウランについては、純水を流すことにより、U を選択的に溶離可能であることがわかった。スラッジ溶解液から PVPP に U を吸着・溶離させ、過酸化 U として回収したウラン中の不純物含有量及びウラン含有率を確認した結果、転換原料として受け入れられる基準を満足することを確認した。

2.PVPP 等のウラン吸着形態及び熱分解挙動の解明

・PVPP へのウラン吸着形態

硝酸溶液中及び塩酸溶液中のウランを吸着した PVPP について、ラマン分光測定及び赤外吸収測定を実施した。ラマン分光測定の結果、いずれの溶液についても、カルボニル基のバンドより低波数側に新たなバンドが現れ、ウラニル濃度に比例して大きくなった。このことから、吸着したウランは PVPP のアミド基のカルボニル酸素が配位していることが示唆された。

また、U=O の対称伸縮振動に対応するバンドが塩酸系では 847 cm^{-1}、硝酸系では 854cm^{-1}に観測された。ウラニルの非対称伸縮振動ν_3については、エカトリアル面に強く配位子が結合すると U=O の赤外吸収が低波数シフトすることがわかっていることから、塩酸系では塩化物イオンが配位していると推察された。

・PVPP 等の熱分解挙動

PVPP については、昇温速度 5℃/min で TG-DTA 測定を行った結果、324℃に大きな発熱ピークと、490℃付近に小さな発熱ピークを持ち、700℃付近でほぼ完全に分解し、減重率は 98%となった。また、イオン液体[Hbet][Tf_2N]については、同様の条件で測定を実施した結果、428℃で発熱ピークを持ち、約 500℃で完全に分解した。

3.溶媒分解技術の検討

転換澱物を硝酸に溶解し、U を回収後にアルカリ性にした溶液について、硝酸分解試験を実施した。コールド廃液と比較すると分解時間を 3 倍程度要するが、99%以上の硝酸を分解可能であった。また、生成した亜硝酸については、スルファミン酸により排出基準濃度以下に分解できることを確認した。

4.総合評価

塩酸 1 N 及び硝酸 1N、及び PVPP をウラン吸着剤として用いた場合の、ウラン含有スラッジ類の処理システムについて、廃棄物発生量、試薬コスト等を評価した。その結果、塩酸処理システムについては、酸に溶解しなかった不溶解残渣が処分対象の大部分を占めた。一方、元のスラッジ重量の 92%が 1Bq/g 以下となり、98.5%のウランが転換原料として回収可能であることを確認した。硝酸処理については、塩酸と同程度のウラン回収率が得られ、元のスラッジ重量の 85%が 1Bq/g 以下となった。一方、硝酸分解に使用する銅触媒については、二次廃棄物となる可能性が高く、処分に与える影響が大きいことが分かった。また、触媒、硝酸分解試薬使用コストが全体コストの 9 割を占め、硝酸回収等のプロセスが必要であることが示された。

【研究成果（当該年度）】

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

・PVPP へのウラン吸着挙動

UF_4を Ar 雰囲気中で塩酸に溶解し、PVPP を投入して 1 時間攪拌し、ウラナスイオンの吸着を確認した。PVPP を投入前と投入後で紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、スペクトルの変化は見られず、ウラナスイオンは吸着されないことを確認した。

また、塩化ウラニルを溶解した 1 M 塩酸溶液について、PVPP を用いてカラムによる吸着試験を実施した。その結果、室温、SV=0.8 において PVPP はおよそ 90mgU/g の吸着量を示した。

さらに、Ca、Al、Mg、Na とウラン溶液を混合した溶液について、塩酸濃度を変化させて、各元素の吸着挙動を検討した結果、いずれの塩酸濃度においても U が選択的に吸着していること、PVPP に吸着されたウランについては、純水を流すことにより、U を選択的に溶離可能であることを明らかにした。

溶離液中の U については、pH 調整をすることなく、そのまま過酸化水素を添加することにより、過酸化ウランとして回収可能であり、再生廃液に強酸を使用しなくてよいことから、二次廃棄物の発生量の低減が期待される。実廃棄物の転換中和沈澱物、アルミナ吸着剤、NaF、流動媒体について塩酸に溶解し、PVPP に U を吸着・溶離させ、過酸化 U として回収した。回収したウラン中の不純物含有量及びウラン含有率を確認した結果、転換原料として受け入れられる基準を満足することを確認した。

・イオン液体へのウラン吸着挙動の把握

疎水性イオン液体(IL)として 4 級アンモニウムイオンと Tf_2N イオンの組み合わせについて、カチオンの疎水性を変化させ、抽出剤として NDP を用いて、U の抽出挙動を確認した。その結果、疎水性が最も大きい$[R_2NR'R''][Tf_2N]$ ($R=CH_3$, $R'=CH_2(CH_2)_{14}CH_3$, $R''=CH_2C_6H_5$)については硝酸濃度が大きくなるにつれ、ウラン抽出率が大きくなり、疎水性の低い IL と逆の傾向を示した。カチオンをイミダゾリウム、アニオンを NfO などに変えて U 抽出試験を実施したところ、U 抽出挙動は疎水性の低い系と同じ挙動を示した。これらの結果から、IL の疎水性が主に抽出挙動に影響を与えていると考えられる。また、ウラン抽出機能を付加した$[Hbet][Tf_2N]$: (1-carboxy-*N,N,N*-trimethylmethanaminium hydroxide bis(trifluoro- methylsulfonyl)imide)等を用いて U 抽出試験を行った結果、硝酸濃度が低い領域において最も U 抽出率が高くなった。さらに、Al や Na が共存していても、U を選択的に抽出可能であることを確認した。

2.PVPP 等のウラン吸着形態及び熱分解挙動の解明

・PVPP へのウラン吸着形態

硝酸溶液中及び塩酸溶液中のウランを吸着した PVPP について、ラマン分光測定及び赤外吸収測定を実施した。ラマン分光測定の結果、いずれの溶液についても、カルボニル基のバンドより低波数側に新たなバンドが現れ、ウラニル濃度に比例して大きくなった。このことから、吸着したウランは PVPP のアミド基のカルボニル酸素が配位していることが示唆された。

U=O の対称伸縮振動に対応するバンドが塩酸系では 847 cm^{-1}、硝酸系では 854cm^{-1}に観測された。ウラニルの非対称伸縮振動ν_3については、エカトリアル面に強く配位子が結合すると U=O の赤外吸収が低波数シフトすることが知られている。このことから、塩酸系では塩化物イオンが配位していると推察される。また硝酸系では、硝酸の全対称伸縮振動に起因するバンド

が 1038cm^{-1}に観測され、フリーの硝酸の値と異なることから、ウラニルに硝酸根が配位していると考えられる。さらに、溶媒が配位した場合の非対称伸縮振動についてまとめ、それぞれの酸水溶液中の値と比較した結果、モノアミドを持つ溶媒と同じであった。よって、非対称伸縮運動数の値からはウラニル周りの配位子の配位能力は比較的強いと判断される。

・PVPP 等の熱分解挙動

PVPP については、昇温速度 5℃/min で TG-DTA 測定を行った結果、324℃に大きな発熱ピークと、490℃付近に小さな発熱ピークを持ち、700℃付近でほぼ完全に分解し、減重率は 98%となった。また、イオン液体[Hbet][Tf_2N]については、同様の条件で測定を実施した結果、428℃で発熱ピークを持ち、約 500℃で完全に分解した。以上の結果から、PVPP 及び TSIL は完全に分解気化し、残渣が発生しないことを確認した。U を吸着した PVPP については、800℃で熱分解後、残ったウランの化学形態を XRD で分析した結果、U_3O_8であることを確認した。

3.溶媒分解技術の検討

転換澱物を硝酸に溶解し、U を回収後にアルカリ性にした溶液について、硝酸分解試験を実施した。コールド廃液と比較すると分解時間を 3 倍程度要するが、99%以上の硝酸を分解可能であった。また、生成した亜硝酸については、スルファミン酸により排出基準濃度以下に分解できることを確認した。

4.総合評価

工学的課題としては、アルミナ吸着剤、転換中和澱物のろ過性の悪さがあったが、0.1μm のメンブランフィルタを用いることにより、ろ過速度が改善した。

塩酸 1 N 及び硝酸 1N、及び PVPP をウラン吸着剤として用いた場合の、ウラン含有スラッジ類の処理システムについて、廃棄物発生量、試薬コスト等を評価した。PVPP は純水で 50 回繰り返し再利用可能と仮定し、評価を実施した。

その結果、塩酸処理システムについては、酸に溶解しなかった不溶解残渣はウラン濃度が高くなり、処分対象の大部分を占めた。一方、元のスラッジ重量の 92%が 1Bq/g 以下となり、98.5%のウランが転換原料として回収可能であることを確認した。試薬使用コストについては、PVPP の使用コストの影響が最も大きくなった。

硝酸処理については、塩酸と同程度のウラン回収率が得られ、不溶解残渣も塩酸と同程度発生し、処分対象となり、元のスラッジ重量の 85%が 1Bq/g 以下となった。一方、硝酸分解に使用する銅触媒については、二次廃棄物となる可能性が高く、その場合、処分対象物が約 1600t となり、処分に与える影響が大きいことがわかった。また、触媒、硝酸分解試薬使用コストが全体コストの 9 割を占め、硝酸回収等のプロセスが必要であることが示された。

【成果の反映状況】

本試験で得られた技術は、塩酸を用いてウランを含有するスラッジ類、吸着剤からウランをおよそ 98%回収可能であり、かつ、転換原料となりうる純度の高いウランが得られ、二次廃棄物の発生も少なくできる可能性がある。人形峠センター以外にも燃料加工事業者、研究施設等がウラン廃棄物を大量に保有しており、その中でもスラッジ類の割合が高い。これらについては、性状も似ており、本技術が適用できると考えられる。また、PVPP は食品および医療分野にも応用されており、吸着機構の解明は原子力分野以外にも波及効果がある。さらに、硝酸系からの PVPP や疎水性 IL によるウラン回収プロセス及び硝酸等の分解技術は、再処理等の核燃料サイクルおける他の分野の技術にも応用でき、また、燃料加工事業者の所有する硝酸系廃棄物の処理にも適用可能である。

【研究成果の公表】

＜著書＞

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

＜論文＞

1) Adsorptivity of polyvinylpolypyrrolidone for selective separation of U(VI) from nitric acid media, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 283, 541 (2010). 査読有
2)Spectroelectrochemical Identification of a pentavalent uranyl teterachloro complex in room-temperature ionic liquid, *Inorg. Chem.*, 50, 10525 (2011). 査読有
3) Actinide Chemistry in Ionic Liquids. *Inorg. Chem.*, Forum (2012). 査読有

＜国際会議＞

1)Electrochemical and spectroelectrochemical studies on uranyl(VI) species in 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, 62nd 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 $[UO_2Cl_4]^{2-}$ in 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids – Identification of uranyl(V) species -, The 1st 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 4th 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), 6th 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.
6) Development of decontamination method using ionic liquid as a medium for treating waste contaminated with uranium, NRC-8, EuCheMS International Conference on N uclear and Radiochemistry, Italy Sep.16-21, 2012
7) Separation technology of uranium using inorganic acid for sludge, 5th Decommissioning Challenges Conference Avignon, April.7-11, 2013

＜国内会議＞

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
3) ウラン高選択性吸着剤を用いたウラン廃棄物処理法に関する研究－ウラン高選択性吸着材（PVPP）へのウラン吸着特性とその化学形態－2012年　第56回放射化学討論会
4) 原田雅幸，池田泰久，大橋裕介，浅沼徳子；ウラン高選択性吸着剤を用いたウラン廃棄物処理プロセスの開発(3)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 2013年　春の大会

2.2.5　先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="3">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</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="3">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
(A basic study on the chlorination of oxide powder using mechanochemical method)</td></tr>
<tr><td colspan="4">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大学側</td><td colspan="3">東北大学 多元物質科学研究所　ｴﾈﾙｷﾞｰｼｽﾃﾑ研究分野
准教授　佐藤　修彰</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　再処理技術開発ユニット
再処理技術開発グループ　研究副主幹　北脇慎一*、小藤　博英
(*：現、福島技術開発試験部)</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="3">東北大学　多元物質科学研究所　素材工学研究棟 3 号館
核燃料サイクル工学研究所　高レベル放射性物質研究施設</td></tr>
<tr><td>通算研究期間</td><td>平成 23 年 6 月　～
平成 25 年 3 月</td><td>当該年度研究期間</td><td>平成 24 年 4 月　～
平成 25 年 3 月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="3">□客員研究員　　□研究生の受入れ　　■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

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り、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。

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。

【研究内容（概要）】

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 $ZrCl_4$ 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 ZrO_2 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。

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。

【使用主要施設】

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

原子力機構：核燃料サイクル工学研究所　高レベル放射性物質研究施設
使用設備　熱力学データベース　HSC Chemistry 4.0（市販品）

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 23 年度は、以下の研究を実施した。

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転換に関する有望な塩化剤を文献で調査した。

CCl_4：ウラン酸化物から塩化物を合成する方法の一つとして CCl_4 を用いた高温での塩化方法が報告[1]されており、反応生成物は主に UCl_4 と CO_2 であることが示されている。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。

$MoCl_5$：高レベル廃液から TRU を回収する開発の一環として希土類酸化物を $MoCl_5$ によって塩化する方法が報告[2]されている。この時のモリブデン酸塩化物が副反応物として生成する。

WCl_6：Si の蒸着に関する研究において、WCl_6 と SiO_2 の反応によって $SiCl_4$ が形成するとの報告[3]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 CCl_4 を有望な塩化剤として選定した。

(2)　類似研究の調査

ロシアにて U_3O_8 と種々の CCl_4 等の有機溶媒等を用いた実験が行われており[4]、遊星ボールミルを用いた粉砕処理により粒径が小さくなること、一部が還元されて UO_2 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。

2.適切な塩化剤の選定

上記 1 で選定した塩化剤である CCl_4 と希土類酸化物（Nd_2O_3）を用いて、メカノケミカル反応による塩化処理実験により、選定した塩化剤の有効性と塩化反応に寄与する運転パラメータの検討を行った。

(1)　希土類酸化物の CCl_4 による塩化処理条件の検討

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、ミルの回転数、ミル運転時間、粉砕ボール数、塩化剤／酸化物比をパラメータとして実験を行い、生成物を XRD により調べた。

実験の結果、NdOCl が生成することが分かった。反応を進めるためには、塩化剤である CCl_4 の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、ミル運転時間や粉砕ボール数の増加等の粉砕効果を高めることが Nd_2O_3 と CCl_4 との反応の促進に大きく影響することがわかった。

(2)　$MoCl_5$, WCl_6 の適用性

上記 1 の調査結果から、$MoCl_5$, WCl_6 による塩化処理を試みたが、これら塩化物は極めて吸湿性が高く、Ar 雰囲気中での取り扱いでも徐々に吸湿して変質した。ハンドリングの困難性からこれらの塩化剤は、検討対象から除外した。

以上の結果から、選定した塩化剤である CCl_4 はメカノケミカル法による塩化反応に利用できること、また塩化反応を促進するためには、粉砕効果を高める条件を選定する必要があることがわかった。

【研究成果（当該年度）】

平成 24 年度は、以下の研究を実施した。

1.ウラン酸化物の塩化処理確認
(1)　ウラン酸化物の塩化処理確認
　前述の 2 で実施した Nd_2O_3 と CCl_4 の実験結果を基に、ウラン酸化物に UO_2, U_3O_8 を用いて、塩化剤／酸化物比とミル運転時間をパラメータとした実験を行った。

＜実験方法＞
　U_3O_8 粉末は金属ウランを空気中において 750 ℃で 5 h 加熱して調製した。この U_3O_8 を Ar-H_2 気流中で 1000 ℃に加熱することにより還元して UO_2 粉末試料を調製した。塩化剤には、前述と同様に CCl_4 を使用した。
　空気雰囲気中で約 0.2g の酸化物を ZrO_2 製の粉砕容器に同材質の粉砕ボール 16 個と共に装荷した後、Ar ガス雰囲気中で所定量（0.2~1.4 ml）の CCl_4 を添加した。生成が期待される U 塩化物は吸湿性が極めて高いため、シリコンゴム製のパッキンを挟んで密封し、遊星ボールミルを用いて 700rpm で所定時間運転した。実験後の試料は、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 CCl_4 を揮発除去した後に Ar 雰囲気中で回収した。

＜実験結果＞
　UO_2 と CCl_4 を用いた実験で得られた生成物は、外観上には変化がみられなかった。U_3O_8 を用いた場合は、生成物は濃緑色となり、空気中で吸湿して緑色の溶液となった。塩化剤／酸化物比（CCl_4／$UO_{2.67}$）が 10 及び 20 のいずれの実験においても、$UOCl_2$ や UCl_4 が生成していることが確認された。
　U_3O_8 を用いた実験における生成物は吸湿性を有し容易に潮解したことから、生成物をエタノールで洗浄し、残留する酸化物量を測定することによって反応率を評価した。塩化剤／酸化物比（CCl_4／$UO_{2.67}$）を 10 とした場合は、ミル運転時間の増加に伴い反応率は上昇したが、塩化剤／酸化物比が 20 の場合は反応率が低下する傾向が観察された。液体で供給した塩化剤が潤滑剤となって、メカノケミカル効果を低減させたと推察される。このことから、効率的に酸化物を塩化物に転換するためには、塩化剤である CCl_4 の添加量を適切に設定する必要があることがわかった。

(2)反応の熱力学的検討
　UO_2 及び U_3O_8 と CCl_4 の反応について生成自由エネルギーの温度依存性や U-O-Cl 系ポテンシャル図を HSC Chemistry によって計算し、熱力学的な検討を行った。
　いずれのウラン酸化物も CCl_4 との反応で塩化物を生成する自由エネルギー変化は負となり、UO_2 から UCl_4 を生成する反応が最も生成自由エネルギーが小さく、熱力学的に塩化反応が進行すると推察される。U_3O_8 の場合は UO_2 への還元反応が進行しやすいと予想された。
　しかし、実験では UO_2 の塩化反応は確認されなかった。前述した[4]の報告においては、U_3O_8 と CCl_4 のメカノケミカル反応で UO_2 への還元反応が進行することが示されており、原料である斜方晶の U_3O_8 から UO_2 への還元反応に伴う結晶構造の変化を伴うことで、同じ 4 価状態の化合物の生成反応として塩化反応が進行したと推定される。一方、安定な結晶構造にある UO_2 は、大気中での緩やかな酸化還元反応によって O/U 比が 1.75 ~ 2.3 まで変わっても、結晶構造に変化が見られない[1]ことから、塩化反応の進行には、酸素の脱離に伴う結晶構造の変化が大きく影響すると推察される。

前述の通り、当該年度はウラン酸化物を用いたメカノケミカル実験を行い、ウラン酸化物の塩化反応が進行することを確認し、本方法で酸化物微粒子が塩化できる可能性を確認した。

① U_3O_8は、CCl_4を塩化剤としたメカノケミカル反応によって$UOCl_2$, UCl_4を生成し、塩化反応が進行することがわかった。
② UO_2を用いた場合には、塩化反応が確認されなかった。
③ 既往研究及び熱力学的な検討の結果、U_3O_8はUO_2への還元反応を経由して$UOCl_2$やUCl_4への塩化反応が進行すると考えられる。
④ ウラン酸化物の塩化反応が進行することから、溶融塩中で発生する残渣やドロス等の処理にメカノケミカル法が適用できる可能性が示された。

参考文献

[1] J.J. Katz and E. Rabinowitch, "The Element, its Binary and Related Compounds, The Chemistry of Uranium", Dover, New York (1951), pp. 451-507

[2] 土方孝敏、倉田正輝、" $MoCl_5$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 WCl_6 as tungsten source", *Thin Solid Films*, 176, (2), (1989) , pp.263-276

[4] P. Kovacheva, D. Todorovsky, and D. Radev, "Mechanochemistry of the 5f-elements compounds. 5. Influence of the reaction medium on the mechanochemically induced reduction of U_3O_8," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 287 (2011), pp.193-197

【成果の反映状況】

本研究成果は、機構が進めている"金属電解法乾式再処理法の開発"において必要な、プロセス中で生成する残渣を塩化処理する方法を提案するためのものである。本研究によって、メカノケミカル法が酸化ウラン等の残渣の塩化処理方法として適用出来る可能性を見いだすことが出来た。また、既存の塩化処理方法に比べて廃棄物発生量の低減の観点で利点があることがわかった。

ZrO_2容器内で、粒子を粉砕しながらウラン酸化物を塩化できる見通しが得られたことから、福島原発内の破損燃料（ウランと Zr の酸化物固溶体と推察される）の分析前処理等への応用が期待される。

【研究成果の公表】

＜論文＞

1) T. Nagai, S. Kitawaki, N. Sato, "Low Temperature Chlorination of Nd_2O_3 by Mechanochemical method with CCl_4", Materials Science and Applications, *Materials Sciences and Applications*, 2013, 4, pp.419-431
2) S. Kitawaki, T. Nagai, N. Sato, Chlorination of uranium oxides with CCl_4 using a mechanochemical method, *J. Nucl. Mat.*, Vol. 439, 1, pp.212-216 (2013)

＜報告書（査読無）＞

1) 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）、大阪大学産業科学研究所、2012 年 3 月

＜国内会議＞

1) "塩化物溶融塩を用いる酸化物核燃料の乾式処理に関する基礎研究"， 第 2 回アクチノイドマネージメント研究会（東工大，平成 24 年 10 月 23 日）
2) "メカノケミカル法による酸化物の塩化処理に関する基礎研究"， 第 12 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会（東北大学片平さくらホール，平成 24 年 12 月 10 日）
3) "メカノケミカル法による酸化物微粒子の塩化処理."， 日本原子力学会 2013 年秋の大会（八戸工業大学、平成 25 年 9 月 3～5 日）

2.3　放射線の安全関係

2.3.1 先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="4">MA 含有 MOX 燃料の放射線管理測定等に係る基礎的研究</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="4">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)</td></tr>
<tr><td colspan="5">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大　学　側</td><td colspan="4">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　トゥシャラ
東京大学大学院工学系研究科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</td></tr>
<tr><td>機　構　側</td><td colspan="4">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</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="4">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</td></tr>
<tr><td>通算研究期間
（予定）</td><td>平成 23 年 6 月　～
平成 26 年 3 月</td><td>当該年度
研究期間</td><td colspan="2">平成 24 年 4 月　～
平成 25 年 3 月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="4">□客員研究員　　□研究生の受入れ　　■共同研究</td></tr>
<tr><td colspan="5">【研究目的】

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。</td></tr>
<tr><td colspan="5">【研究内容（概要）】

(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γ線検出用 TES アレイ素子を実現する。
(2) 蛍光 X 線、γ線高エネルギー分解能スペクトロスコ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 ^{3}He^{4}He 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ピーを目指す。</td></tr>
</table>

【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。

平成 24 年度は、TES 検出素子構造の改良を進め、重金属放射線吸収体と超伝導薄膜温度センサの間を、熱のロスが無く、高い熱伝導で結合させることに成功した。また、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独自の振動抑制システムを新たに開発した。このTES検出システムを日本原子力研究開発機構大洗開発センターに移送し、核物質サンプルを用いて核物質検出実証実験を行った。

【研究成果（当該年度）】

物質から発生する核硬X線やγ線を高い効率にて検出するために、スズや鉛の重金属バルクと超伝導薄膜温度センサを組み合せた超伝導転移端センサ（TES：Transition Edge Sensor）を開発している。平成 23 年度に、イリジウム/金超伝導薄膜を用いた温度センサ上に、エポキシ製極小ポストを作り込み、このポスト上にフリップチップボンダを駆使して、正確に位置合わせを行いながら重金属放射線吸収体を搭載、固定する硬X線、γ線検出用 TES 作成プロセスを確立した。平成 24 年度は、さらにこの TES 検出素子構造の改良を進め、あらかじめ製膜されたイリジウム/金超伝導薄膜上に高い熱伝導度を有する極小金バンプポストを作成し、この金バンプポスト上に極少量のエポキシを塗布して、スズ放射線吸収体（0.5mm 角、0.3mm 厚）を搭載・固定する（特許申請済み）ことにより、重金属放射線吸収体と超伝導薄膜温度センサの間を、熱のロスが無く、高い熱伝導で結合させることに成功した（Fig.1 参照）。これにより、放射線入射検出信号において、エポキシポストを用いる従来手法に比べて、2.5 倍以上の高い波高値が得られると同時に信号立下り（減衰）時定数を 3 分の 1 にする応答高速化も達成している。

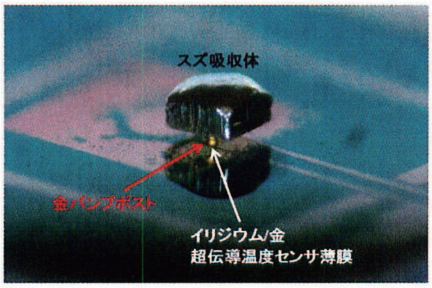


Fig. 1 The photograph of the Ir/Au-TES connected with a tin absorber using a gold bump post

次に、検出素子冷却に用いる寒剤フリーパルス管搭載型希釈冷凍機のパルス管駆動による機械振動除去が、検出器の低ノイズ化に不可欠であることから、振動源であるパルス管を冷凍機本体から浮かせる改造に加えて、平成 24 年度には冷凍機コールドステージ上に侵入した微弱な振動が、SQUID を用いた 2ch 素子信号読出し回路と検出素子を載せた基盤に伝搬しないようにする独自の極低温ステージ振動抑制システムを新たに開発した。そしてこの極低温振動抑制システム上に金バンプポストで接続したスズ吸収体検出素子 2ch を搭載し同時に動作させ、^{241}Am 線源を用いたγ線計測によりエネルギー分解能 280eV@60keV が得ると同時に ^{137}Cs

線源を用いた高エネルギーγ線検出も実証し、既存 Ge 半導体検出器より 3 倍以上優れた世界最高のエネルギー分解能 526eV@662keV を達成した（Fig.2 参照）。しかしながら、それでもなお、これらのエネルギー分解能は冷凍機の機械振動に起因したノイズにより制限されており、今後より一層の振動除去対策、低ノイズ TES 動作環境構築を行うことによりさらなるエネルギー分解能の向上が可能と考えられる。

平成 24 年 9 月末より、この TES 検出システムを日本原子力研究開発機構大洗開発センターに移送し、核物質検出実証実験を行った。プルトニウム試料から発生するγ線、硬X線を TES により検出して得られたエネルギースペクトルについて、現在、解析中である。今後は、まず冷凍機駆動に起因した機械振動のさらなる抑制を図ることにより、低ノイズ環境を達成し、より優れたエネルギー分解能を有する検出システムの構築を目指す。さらに、より高い放射線吸収効率を有する鉛やタンタル等のバルクを放射線吸収体に適用した検出器を開発して高いエネルギー領域においても充分な検出効率を実現すると共に、検出素子のアレイ化及びその信号読出し回路の開発を進め、有感面積の拡大を図る予定である。

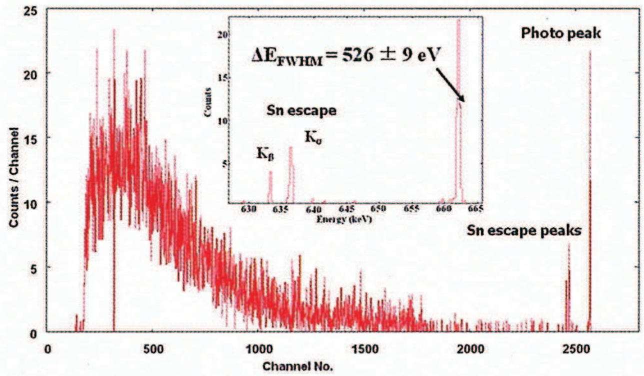


Fig. 2 Energy spectrum recorded for 662 keV γ-rays from a ^{137}Cs source and two Sn escape peaks

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成 25 年度は、アレイ素子の信号読出し回路を冷凍機内に構築し、2mm×2mm 程度以上の有感面積を実現すると共に、エネルギー分解能 30eV@100keV を目指した検出システムの構築を図る予定である。また試作した検出システムを大洗に持ち込み、プルトニウム試料等の核物質検出実験を行って、優れた検出性能を実証する予定である。

【研究成果の公表】

＜論文＞

1) "Development of hard X-ray and γ-ray spectrometer using superconducting transition edge sensor", S. Hatakeyama, M. Ohno, et al.
IEEE TRANS. ON APPL. SUPERCONDUCTIBITY, Vol.23, no.3 2100804, 2013 査読有
2) "Development of Bulk Superconducting-Absorber Coupled Transition Edge Sensor Detectors for Positron Annihilation Spectroscopy", R. M. T. Damayanthia, M. Ohno, et al.
IEEE TRANS. ON APPL. SUPERCONDUCTIBITY, Vol.23, no.3 2100304, 2013 査読有
3) "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, 採録決定済 印刷待ち 査読有
4) "Observation of very fast response signals from Pb absorber coupled transition edge sensor gamma-ray microcalorimeter", R.M.Thushara Damayanthi, Masashi Ohno, Hiroyuki. Takahashi, Yasuhiro Minamikawa, Kentaro Nishimura, and Naoko Iyomoto
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Volume 691, pp.30-33 査読有
5) "Characterization of Signal Response of Lead Absorber Coupled Transition Edge Sensor Gamma-Ray Microcalorimeters",R.M. T.Damayanthi, M.Ohno, N.Iyomoto, H.Takahashi, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Volume 21, Issue 3, pp.211-214, 2011
査読有

＜国内会議＞

1) 「タンタル吸収体を搭載した 超伝導転移端センサの開発」畠山 修一 ダマヤンティ トゥシャラ 大野 雅史 高橋 浩之 久野 祐輔 大谷 知行 高崎 浩司 2013 年春季応用物理学関係連合講演会、2013 年 3 月、神奈川工科大学
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開発」畠山修一, トゥシャラ ダマヤンティ, 大野雅史, 高橋浩之, 久野祐輔, 大谷知行, 第 73 応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月、愛媛大
3) 「硬Ｘ線及びγ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 トゥシャラ 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
4) “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
5) 「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, トゥシャラ ダマヤンティ, 大野雅史, 高橋浩之, 久野祐輔, 大谷知行 第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月、山形大
6) 「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 トゥシャラ 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」2011 年 9 月、早稲田大学西早稲田キャンパス

＜国際会議＞

1) Development of Hard X-ray and Gamma-ray Spectrometer Using Superconducting Transition Edge Sensor, S. Hatakeyama, R.M.T. Damayanthi, M. Ohno, H. Takahashi, APPLIED SUPERCONDUCTIVITY CONFERENCE (ASC 2012), 2012 年 10 月, Portland, Oregon, USA 口頭発表
2) Development of bulk superconducting absorber coupled transition edge sensor detectors for gamma ray spectroscopy, T.D. Rathnayaka Mudiyanselage, M. Ohno, S. Hatakeyama, H. Takahashi, APPLIED SUPERCONDUCTIVITY CONFERENCE (ASC 2012), 2012 年 10 月, Portland, Oregon, USA ポスター発表
3) 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

＜特許＞

1) 発明の名称 ： 超伝導放射線検出器、放射線分析装置
   出願番号 ： 特願 2012-160594
   出願人 ： 東京大学
   発明者 ： 大野 雅史、 畠山 修一、 高橋 浩之

2.3.2　先行基礎工学研究に関する平成24年度研究概要報告書

<table>
<tr><td colspan="2">研究協力テーマ</td><td colspan="3">軽水炉のシビアアクシデント防止に関する研究</td></tr>
<tr><td colspan="2">研究協力課題</td><td colspan="3">軽水炉のシビアアクシデント防止のためのアクシデントマネージメント評価手法に関する研究
（Study on the analysis methods of the preventive accident management measures for LWRs）</td></tr>
<tr><td colspan="5">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td></td><td>大　学　側</td><td colspan="3">福井大学　附属国際原子力工学研究所
客員教授　安濃田　良成，特命教授　渡辺　正</td></tr>
<tr><td></td><td>機　構　側</td><td colspan="3">安全研究センター　原子炉安全研究ユニット　熱水力安全研究グループ
中村　秀夫</td></tr>
<tr><td colspan="2">研究実施場所</td><td colspan="3">福井大学　附属国際原子力工学研究所
東海研究開発センター　原子力科学研究所　安全研究センター</td></tr>
<tr><td colspan="2">通算研究期間
（予定）</td><td>平成24年7月　～
平成27年3月</td><td>当　該　年　度
研　究　期　間</td><td>平成24年7月　～
平成25年3月</td></tr>
<tr><td colspan="2">研究協力形態</td><td colspan="3">□客員研究員　□研究生の受入れ　■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

福島第一原子力発電所の事故を踏まえ原子力規制委員会が策定している新規制基準において、事業者は、従来の安全評価では考慮されていない長期間の全電源喪失や最終ヒートシンク喪失を仮定した事故対応（アクシデントマネージメント：AM）の有効性評価（事故後の長期冷却を含む決定論的安全評価）を行うとしているが、評価に用いる解析の妥当性検証は未だ不十分である。本研究は、ROSA計画大型非定常実験装置(LSTF)による模擬実験結果等を改めて詳細に分析し、AMの有効性に関する最適評価（Best Estimate：BE）手法のモデル開発及び妥当性評価を行うことを目的とする。

【研究内容（概要）】

PWRの全交流電源喪失（SBO）時には、タービン動補助給水系を用いて２次系に給水し、１次系の自然循環により炉心冷却が維持できるとされている。しかしながら、福島事故のように、タービン動補助給水系の停止や消防車による代替給水の事態を想定して、２次系への給水が不十分な場合も含め、1次系の自然循環や減圧挙動に影響する現象を摘出することが重要である。これまでの予備調査によれば、蒸気発生器（SG）伝熱管群での非一様流動、並びにSG入口プレナムにおける高温水と逆流伝熱管からの低温水との非均一混合や、ホットレグ及び加圧器内における温度成層・混合モデルの相違により、１次系の冷却・減圧に要する時間の評価値に1～10日のバラツキが生じる可能性がある。

本研究では、①これまで原子力機構がLSTF（大規模・高圧）で実施したSBO、全給水喪失、２次系強制減圧・冷却、自然循環等に関する関連模擬実験を対象に、実験データ等を詳細に分析することにより重要な現象を把握、②特に3次元熱流動現象について基礎実験（小規模・大気圧・可視化・詳細計測）を実施してLSTF実験から得られた知見を補完すると共に、③数値流体力学（CFD）解析及び、④BEコードの解析モデルを開発して、LSTF実験結果を基にモデルを検証する。

【使用主要施設】

福井大学：PWR自然循環基礎実験装置、RELAP5/MOD3、ANSYS CFX

原子力機構：ROSA/LSTF実験データ、RELAP5/MOD3

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成24年度は、PWR全交流電源喪失(SBO)時の1次系自然循環冷却に影響を及ぼす蒸気発生器(SG)内の多次元流動について、ROSA/LSTF実験結果を基にRELAP5/ MOD3.3コード解析モデルの感度解析を行った。さらに、基本的な現象を把握するための基礎実験装置を製作し、RELAP5/MOD3.3コード及びCFD解析コードを用いて基礎実験の予備解析を実施した。

【研究成果（当該年度）】

1. PWRのSBO時SG内自然循環流動に関するRELAP5/MOD3.3解析

(1) 目的

PWRのSBO時には、タービン動補助給水系を用いた2次系給水により、1次系の自然循環により炉心冷却が維持できるとされている。しかしながら、福島事故のように、タービン動補助給水系の停止や消防車による代替給水の事態の想定など、2次系への給水が不十分な場合も含め、1次系の自然循環や減圧挙動に影響する現象を摘出することが重要である。LSTFによるSBO模擬実験の結果から、SG伝熱管内の不均一流動(流れの停滞や逆流)やSG出入口プレナム内の多次元流動が1次系自然循環冷却に影響することを見出しており、こうした現象に対する解析手法の確立を目的としている。

(2) RELAP5/MOD3.3解析

LSTF実験結果を基に、RELAP5/MOD3.3コードを用いてSG単体の自然循環特性の解析を行った。LSTFのSGは、実炉の伝熱管群を代表する9種類の異なる長さの伝熱管141本で構成されているが、このうち最短、最長、中間長伝熱管のそれぞれ2本(計6本)について管内流体温度分布、壁温度分布、入口側･出口側差圧が計測されている。不均一流動の全体像を把握するために限定的ではあるが、これらの計測値から概ね、長尺管又はホットレグノズルから遠くに位置する伝熱管において流れの停滞や逆流が生じ易いことが解っており、こうした特性を評価できるモデルを構築するための感度解析を実施した。伝熱管内流体ボリュームを17ノード、同熱構造物を流れ方向に33ノード、SG2次側流体ボリュームを18ノード、SG入口･出口プレナムをそれぞれ単一の分岐管とし、伝熱管数を①2本、②3本、③9本でモデル化したケースと、④SG入口･出口プレナムにおいて伝熱管3本にそれぞれ個別の分岐管を接続したケースについて、1、2次系圧力がそれぞれ17MPa、7MPa、全伝熱管が2次系の水位下に冠水し、1次系ループ循環流量が緩やかに減少する条件の解析を行った。図1に1次系ループ自然循環流量に対する逆流割合(逆流流量／正流流量)を示す。LSTFによるSBO模擬実験において1次系ループ自然循環流量は8～5kg/sで推移しており、その範囲における4ケースの解析結果のバラツキは10～20%程度あることが解った。

(3) 考察

SBOのような長時間のアクシデントマネージメントの検討において、1次系から2次系への伝熱量評価が20%異なると、加圧器逃し弁開閉による1次系冷却材の減少速度に影響を及ぼし、数時間～数十時間の事象推移の相違になる可能性がある。SG出入口プレナム内の多次元流動はプレナムの形状や伝熱管の配置への依存性が大きいと考えられ、LSTFは実機と異なるところがあるため、今後、実機形状を模擬した基礎実験とCFD解析を活用して、更に解析モデルの最適化を検討する。

2. SG内多次元自然循環流動に関する基礎実験及び予備解析

(1) 目的

LSTFによるSBO模擬実験の結果から、概ね長尺管又はホットレグノズルから遠くに位置する伝熱管において流れの停滞や逆流が生じ易いことが判っているが、LSTFのSGプレナムは実機の高さを模擬しつつ直径が小さいため、形状の模擬性は良くない。従って、実機のSG入口プレナム形状とホットレグノズルの位置関係を模擬した基礎実験を行い、RELAP5/MOD3.3コード解析モデルの最適化に必要なSG伝熱管内及びSG出入口プレナム内の流速分布や流体温度分布を取得する。

(2) 基礎実験

SG の 1 次側、2 次側を模擬した実験装置の概要を図 2 に示す。伝熱管は、内径 8 mm、入口から頂部までの高さが 1.7m、1.45m、1.2m の 3 種類であり、それぞれ 2, 3、4 本を、入口及び出口プレナムに接続した。伝熱管外側には、冷却水を循環させることにより、2 次側を模擬した。出口プレナムから入口プレナムまでの 1 次側ループには加熱部を設置し、入口プレナムに温水を供給することにより自然循環を模擬した。プレナム、伝熱管、ループ部、2 次側の各所で、温度、流量等の測定を行った。流動条件は、RELAP5/MOD3.3 による予備解析により検討し、入口プレナムには約 70℃の温水を供給し、出口プレナムで約 20℃となるように設定した。

(3) 基礎実験の予備解析

実験に先立ち CFD 解析（ANSYS CFX コード）により 3 次元流動状況を調べた。図 3 に、入口プレナムから出口プレナムまでを前後のループ部も含めて解析した際の結果として、入口プレナム内の垂直断面における温度及び速度分布の一例を示す。図右側の長尺伝熱管では逆流が起こっており、ループ部から供給された温水が、逆流伝熱管から下降する低温水と混合し、複雑な 3 次元挙動を示すことがわかる。

(4) まとめ

SG 内自然循環挙動について、RELAP5/MOD3.3 コード及び CFX コードを用いた解析と基礎実験を行い、逆流伝熱管の影響、入口プレナム内での多次元的な混合挙動等について検討した。

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成 25 年度は、PWR の SBO 時の 1 次系自然循環冷却に影響を及ぼす SG 内の多次元流動について、基本的な現象を把握するための基礎実験を実施すると共に、CFD 解析コードを用いて基礎実験の 3 次元熱流動解析を行う。基礎実験と CFD 解析結果から、RELAP5/MOD3.3 コード解析モデルの最適化を行う。さらに、伝熱管を RELAP5（1 次元）、プレナム部を CFD（3 次元）による結合解析について検討する予定である。

【研究成果の公表】

＜国内会議＞

1) 安濃田良成、渡辺正、高野雅仁, PWR 全交流電源喪失時の蒸気発生器内多次元流動に関する解析, 日本原子力学会 2012 秋の大会, M33, 東広島, 2012.9

2) 渡辺正、安濃田良成、高野雅仁, PWR 全交流電源喪失時の蒸気発生器内自然循環挙動, 日本原子力学会 2013 春の年会, N52, 東大阪, 2013.3

別紙

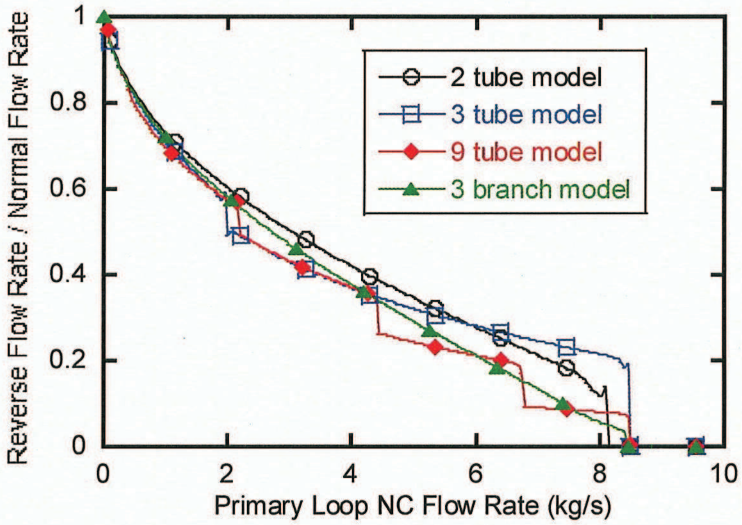


図 1　SG 伝熱管逆流特性に関する感度解析［文献 1)］

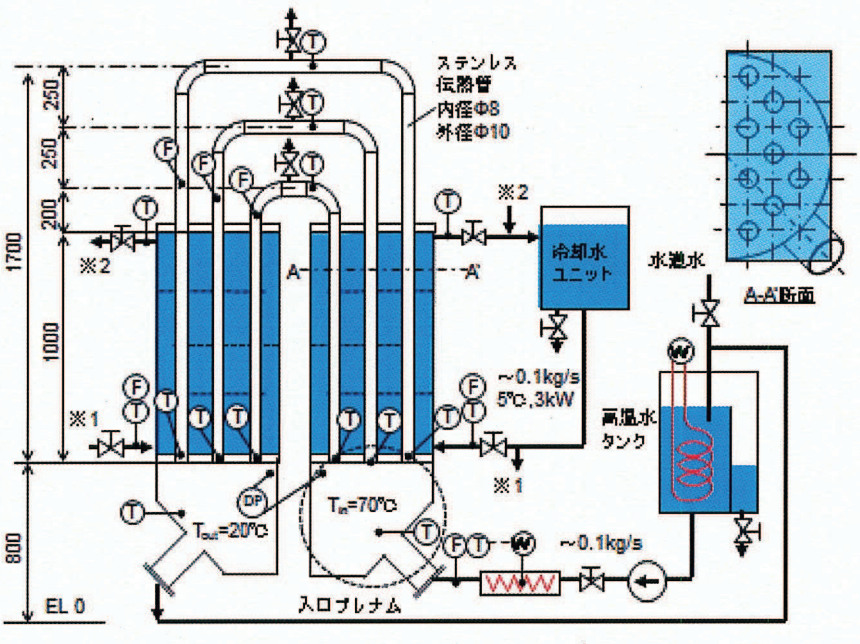


図 2 基礎実験装置概念図［文献 2)］

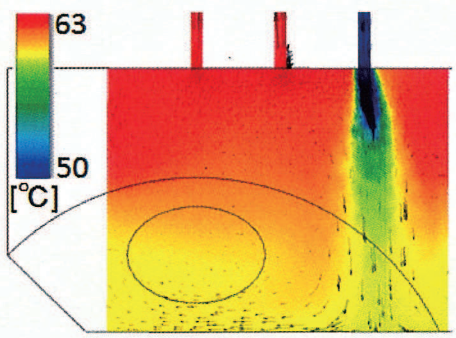


図 3　入口プレナム内温度分布の CFD 予備解析例［文献 2)］

2.4　地層処分・地層科学関係

2.4.1 先行基礎工学研究に関する平成 24 年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="3">鉄遺物に関する微生物腐食評価研究</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="3">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)</td></tr>
<tr><td colspan="4">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大学側</td><td colspan="3">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　笹谷　衣代</td></tr>
<tr><td>機構側</td><td colspan="3">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　吉川　英樹</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="3">筑波大学 芸術系棟 B 棟 B406(保存科学実験室 2), B407(保存科学実験室 3),
B408(世界遺産実験室)
核燃料サイクル工学研究所　地層処分基盤研究施設</td></tr>
<tr><td>通算研究期間</td><td>平成 22 年 8 月　～
平成 25 年 2 月</td><td>当該年度
研究期間</td><td>平成 24 年 4 月　～
平成 25 年 2 月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="3">□客員研究員　　□研究生の受入れ　　■共同研究</td></tr>
</table>

【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。特に土中における鉄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得る。

【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＞
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、鉄鏃 2 点、鉄釘 1 点、鋤先 1 点、紡錘車 1 点、刀子 1 点）の観察および X 線 CT 撮影を行い腐食状態を調べた。また、遺跡において含水率、空隙率を調べ、遺跡の埋蔵環境のデータを取得した。この他に、他の地域で出土した鉄遺物の腐食状態の調査と腐食評価を行った。訪問機関は奈良県立橿原考古学研究所、奈良市埋蔵文化財センター、神戸市埋蔵文化財センターの 3 か所である。試験環境を整えるために必要機材の購入や模擬土壌試験の準備、MPN 法の習得などを行った。

＜平成 23 年度＞
平成 22 年度に試験対象に選定した鉄遺物のさびを採取し X 線回折分析を行った。宮内遺跡、日向遺跡、下平塚蕪木台遺跡、島名熊の山遺跡において埋蔵環境調査を行った。調査項目は pH、含水率、湿潤密度、MPN 法による鉄還元菌数調査である。X 線回折分析を行った結果、鉄遺物のさびから Goethite、Magnetite、Lepidocrocite が検出された。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。含水率は日向遺跡が 60%、宮内遺跡が 49%、下平塚蕪木台遺跡 72%、島名熊の山遺跡が 49% であった。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、鉄鏃（1 点）、鋤先のみの各出土地点の土壌について実施した。鉄還元菌の数は宮内遺跡の刀子で 790MPN/100ml、日向遺跡の刀子で 9200MPN/100ml、下平塚蕪木台遺跡の紡錘車で 330 MPN/100ml、鉄釘で 1700 MPN/100ml、鉄鏃で 13000 MPN/100ml、鋤先で 17000 MPN/100ml であった。出土鉄製品なしの島名熊の山遺跡で確認された同菌の数は 790 MPN/100ml である。
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った。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。

【研究成果（当該年度）】

＜平成 24 年度＞
中間評価を受け、研究内容を概要で述べた 5 点の研究項目から、**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微生物腐食により生成される物質の調査および陰イオンの存在下での炭素鋼の微生物腐食　③模擬土壌における微生物試験**、の 3 点に絞って実施した。

①の研究に関しては、遺跡から発掘された鉄遺物のさびの X 線回折強度比率を求めたところ、Goethite/Magnetite が約 0.85、Lepidocrocite/Magnetite の強度比率は約 0.76 と鉄遺物の腐食状態に影響されることなくほぼ一定の値だった。土中の長期埋設における鉄遺物の腐食では準平衡状態を保ちながら腐食が進行し、さびの構成比が変わらないと考えられる。さび構成比と腐食度合の相関は弱いことが判明し、土中と大気中では腐食生成物の強度比率が異なることが明らかとなった。

②の研究に関しては、オーバーパックに使用されるベントナイトがアルカリ性を示すことから、アルカリ雰囲気下での炭素鋼腐食の調査を行った。pH8 および 9 に調整した液体の鉄還元培地に炭素鋼と鉄還元菌を入れて培養し、炭素鋼の腐食調査を行った。調査方法は pH 計、実体顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X 線回折分析である。炭素鋼上の腐食生成物を調べたところ、Vivianite や Baricite といったリン酸鉄であった。中性の液体培地でも鉄還元菌が存在すると Vivianite や Baricite といったリン酸鉄が生成されることは既に明らかになっていたが、アルカリ雰囲気の液体培地でも鉄還元細菌が存在すると、Vivianite や Baricite といったリン酸鉄が生成されることが分かった。上記のことから、鉄還元細菌は中性やアルカリ雰囲気によら

ず活動できることが判明した。また、液体の鉄還元培地に炭素鋼と塩化ナトリウム、および硫酸ナトリウムを添加した条件で鉄還元菌を培養し、炭素鋼の腐食調査を行った。調査方法は pH 計、実体顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X線回折分析である。炭素鋼表面に腐食生成物の発生を確認したが、この腐食生成物はオキシ水酸化鉄ではなく Vivianite、Baricite といったリン酸鉄であった。鉄還元細菌の活動下では、オキシ水酸化鉄系の腐食生成物は形成しにくいと考えられ、一般の埋蔵環境で見られるオキシ水酸化鉄の反応系と鉄還元細菌の反応系は互いに独立して動く可能性があることが分かった。

③の研究に関しては、②の研究成果からオーバーパックに使用されるベントナイトがアルカリ性を示しても、ベントナイト中での鉄還元菌が活動できることから、鉄還元培地、砂、ベントナイトを 7:3:7 の重量比で混合して作成した模擬土壌に鉄還元菌を接種し培養を行った。培養後に模擬土壌を鉄還元培地に接種して再度培養を行ったところ、ベントナイト中で鉄還元細菌が自己増殖能を維持していることが分かった。②の研究において鉄還元菌が存在するとオキシ水酸化鉄が発生しないことから、オーバーパックの防食因子として鉄還元細菌を活用することができると考えられる。課題として、ベントナイト中で鉄還元細菌の活動条件を更に詳細に調べることが必要であることが分かった。

【成果の反映状況】

○文化財の保存科学分野へは、
・鉄遺物が埋蔵されている土中に鉄還元細菌の生息有無を明らかにし、従来検討されて来なかった埋蔵文化財と細菌の関係について今後研究する必要性が判明した。また、土中の長期埋蔵における鉄遺物の腐食は、大気腐食のメカニズムを適用することは難しく、準平衡状態で長期間推移していると考えられ、出土資料の解析に重要な知見が得られた。
・鉄還元細菌の作用は一般の埋蔵環境でみられる FeOOH 系の反応系と互いに独立して作用する可能性が認められたため、埋蔵環境の pH や陰イオンの影響を主体とした従来の保存処理の他に、微生物腐食を考慮した包括的な文化財保存処理、保管管理の研究を発展させる必要がある。

○地層処分研究開発へは、
土中の長期埋蔵における鉄遺物の腐食は、腐食データの取得は緩衝材中における腐食挙動評価が必要であり、鉄還元菌については緩衝材中での棲息が可能であることが分かったことから、微生物による腐食生成物の安定性評価の重要性が認識された。地層処分の安全評価にどのように取り込むか今後検討を実施する。

【研究成果の公表】

＜論文＞
1) 松井敏也、李素妍、吉川英樹、「長期埋蔵環境が鉄遺物の腐食に与える影響」、マテリアルライフ学会に論文を投稿中。校正中、査読有り

＜国内会議＞
1) 李素妍、松井敏也、吉川英樹　(2011)「出土鉄製遺物の埋蔵環境における腐食要因－鉄還元細菌の生息や鉄還元細菌による腐食進行の可能性－」『日本文化財科学会 28 回大会要旨集』、266-267、口頭発表、査読無
2) 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 大会要旨集』、144-145、口頭発表、査読無

＜国際会議＞
1) 李素妍、松井敏也、吉川英樹 (2012)「陰イオンが存在する培地に浸漬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」、『韓国文化財保存科学会 36 回大会要旨集』、63-66、口頭発表、査読無、優秀論文賞受賞

2.4.2 先行基礎工学研究に関する平成 24 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（K_d）の決定及び評価手法の構築		
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 (In-situ K_d measurement by using hydrochemical monitoring system)		
研究者所属、氏名			
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　岩月輝希		
研究実施場所	金沢大学　環日本海域環境研究センター 東濃地科学センター　瑞浪超深地層研究所		
通算研究期間	平成 22 年 8 月 ～ 平成 25 年 2 月	当該年度研究期間	平成 24 年 4 月 ～ 平成 25 年 2 月
研究協力形態	□客員研究員　□研究生の受入れ　■共同研究		

【研究目的】

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_d)を正確に見積もることは重要である。これまでには室内試験により得られた K_d を地下環境での K_d 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_d 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_d 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_d の妥当性を評価する手法の確立を目的とする。

【研究内容（概要）】

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_d)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_d は対象となる鉱物や岩石の粉砕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。これまでに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_d 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_d 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_d 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_d 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_d と実際の地下環境における K_d は、様々な水質条件において比較されることが望ましい。

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_d 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_d 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_d と原位置試験から得られた K_d 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_d 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。

【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。

平成 24 年度は、黒雲母単体を用いた室内バッチ収着実験、バッチ式収着実験結果のモデリングと吸着挙動のパラメータ化、岩片を用いた模擬原位置 Eu 収着実験、坑道内水質モニタリング装置を用いた原位置 Eu 収着実験を実施した。

【研究成果（当該年度)】

1. 室内収着試験とモデリング

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。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、イオン強度条件における取り込み実験を行った。その結果、黒雲母による Eu 収着挙動は花崗岩と一致することを明らかにした。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た。モデリングから、花崗岩で得られた選択係数により黒雲母の Eu 収着実験データが再現できた。

2 原位置 K_d 測定試験

Eu は中性からアルカリ性条件（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（pH<3)では花崗岩から溶出する成分との競合により Eu の取り込みが起こ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った。

また、本実験に先だって、岩片試料を用いた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った。岩片実験で得られた結果は、上記室内実験から得られた花崗岩による Eu 収着パラメータを用いて再現可能であった。一方、原位置試験においては、当初予想していなかった坑道内への過剰な地下水の流入および、pH 条件の変化が生じ、解釈に足る実験データを得ることができなかった。そのため、試験場所の環境条件に応じた試験システムの改良点などを検討し整理した。

【成果の反映状況】

本研究は、原位置での分配係数を求めるための原位置試験を日本で始めて実施したものであり、試験環境の地下水圧条件や湧水条件に依存する試験時の課題や改良すべき点など、様々な経験知を得ることができた。

また、試験で得られた微量元素の水－岩石間での分配係数や反応プロセスに関わる知見は、既往の調査結果を解釈するための基盤データとなるものである。

以上の調査研究に関わる経験知は、瑞浪超深地層研究計画における物質移動研究に関わる調査研究手法として、原位置での機器・手法開発に反映している。

【研究成果の公表】

＜国内会議＞

1) 福士圭介・長谷川優介・前田耕志・青井裕介・田村明弘・森下知晃・荒井章司・安楽総太朗・山本祐平・青才大介・萩原大樹・水野崇・岩月輝希 "微小領域分析で探る花崗岩への Eu(III)取り込み機構"日本地球化学会第５９回年会に参加（九州大学・9 月 11-13 日）
2) 前田耕志・長谷川優介・青井優介・福士圭介・山本祐平・萩原大樹・青才大介・水野崇・岩月輝希 "花崗岩による Eu(III)収着のメカニスティックモデル"日本地球化学会第５９回年会に参加（九州大学・9 月 11-13 日）
3) 長谷川優介・福士圭介・前田耕志・山本祐平・青才大介・水野崇 "微小領域分析で探る花崗岩による Eu(III)取り込み挙動" 地球惑星科学連合 2012 年大会（千葉幕張メッセ・5 月 20-25 日）
4) 前田耕志・長谷川優介・山本祐平・青才大介・水野崇・福士圭介 "収着実験および収着モデリングによる花崗岩への Eu(III)収着挙動の把握" 地球惑星科学連合 2012 年大会（千葉幕張メッセ・5 月 20-25 日）

＜国際会議＞

1) **Hasegawa Y. Fukushi K. Maeda K.** Yamamoto Y. Aosai D. and Mizuno T. "Identification and Characterization of phase governing Eu(III) uptake in granite by microscopic observations" The 22nd V.M. Goldschmidt Conference (Montreal, Canada・6 月 24-29 日)
2) **Maeda K. Fukushi K. Hasegawa Y.** Yamamoto Y. Aosai D. and Mizuno T. "Modeling Eu(III) sorption on granite" The 22nd V.M. Goldschmidt Conference (Montreal, Canada・6 月 24-29 日)

2.4.3　先行基礎工学研究に関する平成 24 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 核燃料サイクル工学研究所　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 24 年 4 月　～ 平成 25 年 3 月
研究協力形態	□客員研究員　□研究生の受入れ　■共同研究		

【研究目的】

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）における溶解度や収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。

【研究内容（概要）】

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ル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。

【使用主要施設】

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

【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。

平成 24 年度は、平成 23 年度と同じ鉄還元菌によるバイオフィルムによる亜セレン酸の酸化還元反応を鉄共存下において調べるとともに、幌延深地層研究所で採取したバイオフィルムを用いて同様の試験および X 線吸収分光測定を実施し、いずれのバイオフィルムにおいても亜セレン酸が還元すること、鉄共存下ではセレン化鉄が生成することを確認した。

【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 mol dm^{-3}）で一晩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℃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、バイオフィルムが形成した後のウェルに、pH を 7.3 に調整した、乳酸、亜セレン酸ナトリウムおよびクエン酸鉄の混合溶液を加え、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℃で静置した。3 日後にバイオフィルムを観察したところ、鉄共存下ではバイオフィルム上に褐色（非鉄共存下では赤色）沈殿の形成が確認されるとともに、溶液中の鉄およびセレン濃度が減少していることを確認した。バイオフィルム上に形成された沈殿の Se-K 吸収端、X 線吸収端近傍構造（XANES）スペクトルを測定した結果、セレンは 0 価と-2 価の混合状態で存在していることが確認された。したがって、褐色沈殿は金属セレンとセレン化鉄を含んでいることが示唆された。

また、幌延深地層研究所において採取したバイオフィルムを用いて同様の実験を行った結果、鉄共存下では褐色沈殿の形成と鉄濃度の減少が確認された。褐色沈殿の XANES 測定を実施した結果、得られた XANES スペクトルが鉄還元菌によるバイオフィルムを用いたものと異なっており、セレン化鉄がより多く生成していることが示唆された。

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成 25 年度は、平成 24 年度に得られた XANES の詳細な解析を行うとともに、褐色沈殿の粉末 X 線回折を行い、セレン（セレン化鉄）固相の同定を試みるとともに、バイオフィルムの走査型電子顕微鏡による観察や菌相解析を実施する予定である。

【研究成果の公表】

＜国内会議＞

1） 鈴木義規，北村暁，吉川英樹，斎木博：鉄還元菌のバイオフィルムにおける亜セレン酸の還元，日本原子力学会 2012 年秋の大会，D27（2012）.
2） 鈴木義規，北村暁，吉川英樹，斎木博：鉄還元菌バイオフィルムによるセレンの化学状態変化，第 47 回水環境学会年会，1-I-16-3（2013）.

2.4.4 先行基礎工学研究に関する平成24年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="4">地下深部における酸化還元環境の長期的な変化に関する研究</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="4">天然環境中の微量元素を指標とした地下深部の酸化還元環境の変遷
(Reconstruction of subsurface paleo-redox conditions based on naturally occurring trace elements)</td></tr>
<tr><td colspan="5">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大　学　側</td><td colspan="4">東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻　准教授　鈴木庸平，
大学院生　川崎弘道，大学院生　米田友祐</td></tr>
<tr><td>機　構　側</td><td colspan="4">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
グループリーダー　杉原弘造，研究主幹　岩月輝希，研究員　萩原大樹，
研究員　大森一秋</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="4">東京大学理学部1号館
東濃地科学センター　瑞浪超深地層研究所</td></tr>
<tr><td>通算研究期間
(予定)</td><td>平成24年　4月　～
平成27年3月</td><td>当　該　年　度
研　究　期　間</td><td colspan="2">平成24年　4月　～
平成25年3月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td>□客員研究員</td><td colspan="2">□研究生の受入れ</td><td>■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

高レベル放射性廃棄物の地層処分における安全評価において、酸化還元電位は重要なパラメータである。ただし、その長期的な変化を支配する要因については十分な知見が得られていない。本研究では、地下深部の酸化還元環境の長期的な変遷について岐阜県東濃地域を事例とした調査研究を行い、酸化還元環境の長期的な変化およびそれらを支配する要因を把握するための調査技術を開発することを目的とする。

【研究内容（概要）】

岐阜県東濃地域に分布する瑞浪層群および基盤岩である土岐花崗岩に関する既存のデータを利用し、瑞浪層群が堆積した約 27Ma 以降について、酸化還元状態の変遷を地球化学モデリング等により明らかにする。また、酸化還元環境の指標となる物質を抽出し、整合性を確認する。

1) 現在の酸化還元状態の明示
地下水の主要成分と微量成分について、地表と坑道からの既存データの比較を行い、現在の地下水環境の酸化還元状態の空間分布を明示する。
2) 酸化還元とウランの長期変遷の解析
瑞浪層群が堆積した約27Ma以降の隆起・沈降、海進・海退、断層活動が、現在の地下環境の酸化還元状態に与える影響について概念モデルを作成し、数値シミュレーションを行い、特にウランの移行・濃集に関わる支配因子を抽出する。
3) コア分析による妥当性の検証
抽出した支配因子に関して、コアに残る痕跡を探索し検証する。具体的には酸化還元状態の指標になる炭素・鉄・硫黄・ウラン含有鉱物の分析による復元を行う。
4) 研究のとりまとめ・報告
1~3)の結果をとりまとめ、本研究で開発した調査技術手法の妥当性を評価し、報告を行う。

【使用主要施設】

原子力機構：瑞浪超深地層研究所

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 24 年度は、研究内容の 1）現在の酸化還元状態の明示と、2）酸化還元とウランの長期変遷の解析を実施した。

【研究成果（当該年度）】

1)現在の酸化還元状態の明示

瑞浪超深地層研究所施設内における土岐花崗岩中の地下水水質の経時変化が、水野他(2012)により報告されている。pH, Eh（酸化還元電位）および塩化物イオン濃度について、地表と坑道からの掘削孔や集水リング等のデータを対象としており、深度 200 m・300 m・400 m において、坑道建設の影響により浅層と深層の地下水混合が塩化物イオン濃度の変化により明らかとなっている。しかし、混合過程に関らず pH と Eh は比較的安定していることから(表 1)、岩石—水—微生物反応により pH と Eh が緩衝されていると考察された。Eh の緩衝力の要因としては、活性試験、硫酸の硫黄同位体組成および電子顕微鏡による鉱物解析から、地下水中に棲息する微生物の硫酸還元に依ると推察されている（深部地質環境研究コア, 2012)。

表 1. 瑞浪超深地層研究所地下坑道からの掘削孔を用いた地化学特性調査結果

	07MI07-1	07MI07-2	07MI07-3	07MI07-4	07MI07-5	09MI20-1	09MI20-2	09MI20-3	09MI20-4	09MI20-5	10MI26-1	10MI26-3	10MI26-4	10MI26-5
Temperature (°C)	8.8	9.5	10	9.6	8.5	20	20.3	20	16.9	20.2	22.6	21	24.2	23.3
pH														
2007. Oct	9.0	8.9	9.0	9.0	9.0									
2009. Feb	8.7	8.6	8.7	8.6	8.7	8.5	8.6	8.4	8.3	8.2	8.6	8.4	8.4	8.3
2011. Oct	8.7	8.6	8.7	8.7	8.7	8.6	8.6	8.6	8.4	8.5	8.4	8.4	8.5	8.5
Eh (mV)														
2007. Oct	-180	-181	-183	-185	-186									
2009. Feb	-189	-188	-187	-189	-185	-112	-137	-115	-91	-91	-176	-245	-200	—
2011. Oct	-217	-208	-195	-193	-194	-118	-112	-121	-109	-105	-215	-205	-173	-174
Cl^- (mg/l)														
2007. Dec	63	90	97	141	164									
2008. Sep	131	221	233	261	252									
2009 .Dec	60	75	89	118	120	56	54	122	206	249				
2010. Dec	46	60	102	128	135	92	111	77	130	116	164	148	99	155
2011. Dec	47	79	103	145	145	62	56	73	107	84	157	157	105	144
U (ng/l)														
2011	4.1	3.4	2.5	1.2	2.4	2.8	2.8	4.6	7.4	2.8	2.4	2.2	3.8	2

2)酸化還元とウランの長期変遷の解析

天然におけるウランの長期的挙動に関して、ウラン鉱床を対象としたナチュラルアナログ研究が国内外で多数行われてきた。一方、深層地下水中でのウランの挙動が、近年スウェーデンの地層処分場最終候補地に選定された Forsmark において調査されている（Noseck et al., 2012)。最終氷期以降に海水が深部帯水層まで浸入し、その後の淡水化により花崗岩の地下水系は、浅層から深層にかけて淡水から塩水への濃度勾配により特徴付けられる(Laaksoharju et al., 2008)。浅海から浸入した海水が分布する塩化物イオン濃度が約 5500 ppm 付近の深度で、溶存ウラン濃度が最大で 143μg/L に達すると報告されている(Kärnbränslehantering 2007)。また充填鉱物中にも pitchblende としてウランが最大 2200 ppm 含まれ、充填鉱物中と同所の地下水のウラン濃度に正の相関があることが知られる。同様に地表から調査された Simpevarp/Laxemar およびスウェーデン南部では溶存ウラン濃度の著しい上昇は認められていない。東濃ウラン鉱床の研究では、現在は淡水の地下水が主要な土岐花崗岩中では、Forsmark に見られた溶存ウラン濃度の異常はなく、非晶質なウラン酸化物である UO_2(a)と地下水が平衡状態であることが、熱力学計算により示されている(Iwatsuki et al., 2004)。

本研究課題である海進・海退時の還元・酸化状態と微量元素の挙動を理解するために、淡水系として瑞浪超深地層研究所の花崗岩中の地下水を、海水系として Forsmark の花崗岩中の地下水を対象として、ウランの化学種およびウラン鉱物への飽和指数の計算を行った。用いる熱力学データとして、OECD NEA の TDB Project PhaseII で改訂された熱力学データを用いた(Guillaumont and Mompean, 2003)。また近年、天然中での存在が認識されてきたカルシウムとウラニル炭酸から成る三成分系錯体の $Ca_2UO_2(CO3)_3$ と $CaUO_2(CO_3)^{2-}$は、地

下水で特に海水系では重要な可能性がある。 OECD NEA の TDB Project PhaseII では Bernhard et al. (2001)の $Ca_2UO_2(CO3)_3$ に関する錯生成定数 logβ = 30.55 について言及しているが認定はしていない。 その後、 Dong and Brooks (2006)とKelly et al. (2007)が、 アルカリ土類金属全般の錯生成定数決定と検証を行い、 $MUO_2(CO_3)_3^{2-}$ は Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} と、 それぞれ 26.1, 27.2, 26.7 および 26.7 であると報告している。 また、 $M_2UO_2(CO_3)_3^0$ では Ca^{2+}と Ba^{2+}の値がそれぞれ 30.70 と 29.75 であると報告している。 今回の熱力計算では $Ca_2UO_2(CO3)_3$, $CaUO_2(CO_3)^{2-}$および $MgUO_2(CO_3)^{2-}$を加味した。

表 2 に PHREEQ C によるウランの熱力学計算に用いた反応式と log K の値を示す。 また地下水の水質およびウラン濃度を表 3 に示す。 Eh は直接電極で計った値と比較のため硫酸/硫化物濃度で熱力計算した値も表 3 に示した。 また Forsmark は地下水で最も高い溶存ウラン濃度が観測された KFM02A と、 充填鉱物中に 2200 ppm のウランが pitchblende で観察された KFM03A を計算の対象とした。 瑞浪は溶存ウラン濃度が 1.2-7.4 ng/l でほぼ一定であり(表 1), 水質は塩化物濃度が一番高い 10MI26 号孔区間 1 と一番低い 07MI07 号孔区間 1 で計算した。

表 2. 熱力計算に用いるウラン鉱物および溶存化学種の化学反応式と平衡定数
UO_2(a)と UO_2(c)は非晶質と結晶質の uraninite を示す。

Mineral or species	Chemical fomula and log_k	Mineral or species	Chemical fomula and log_k
UO2(a)	UO2 +2H2O = U+4 + 4OH-	UO2+2	U+4 + 2H2O = UO2+2 + 4H+ + 2e-
	log_k -54.5		log_k -9.038
		UO2OH+	UO2+2 + H2O = UO2OH+ + H+
UO2(c)	UO2 +2H2O = U+4 + 4OH-		log_k -12.15
	log_k -61	UO2(OH)3-	UO2+2 + 3H2O = UO2(OH)3- + 3H+
			log_k -20.25
U3O8	U3O8 + 16H+ + 4e- = 3U+4 + 8H2O	UO2(OH)4-2	UO2+2 + 4H2O = UO2(OH)4-2 + 4H+
	log_k 20.530		log_k -32.4
		(UO2)2OH+3	2UO2+2 + H2O = (UO2)2OH+3 + H+
schoepite	UO3(H2O)2 + 2H+ = UO2+2 + 3H2O		log_k -2.7
	log_k 5.2	(UO2)3(OH)5+	3UO2+2 + 5H2O = (UO2)3(OH)5+ + 5H+
			log_k -15.55
rutherfordin	UO2+2 + CO3-2 = UO2CO3	(UO2)3(OH)7-	3UO2+2 + 7H2O = (UO2)3(OH)7- + 7H+
	log_k 14.49		log_k -31
		(UO2)4(OH)7+	4UO2+2 + 7H2O = (UO2)4(OH)7+ + 7H+
			log_k -21.9
U+4	U+4 = U+4		delta_h 1.2 kJ/mol
	log_k 0	UO2(CO3)2-2	UO2+2 + 2CO3-2 = UO2(CO3)2-2
U(OH)4	U+4 + 4OH- = U(OH)4		log_k 16.61
	log_k 46		delta_h 4.4 kJ/mol
U(OH)+3	U+4 + H2O = U(OH)+3 + H+	UO2(CO3)3-4	UO2+2 + 3CO3-2 = UO2(CO3)3-4
	log_k -0.54		log_k 21.84
U(CO3)5-6	5CO3-2 + U+4 = U(CO3)5-6		delta_h -9.1 kJ/mol
	log_k 34	(UO2)3(CO3)6-6	3UO2+2 + 6CO3-2 = (UO2)3(CO3)6-6
UO2+	UO2+2 + e- = UO2+		log_k 21.84
	log_k 1.48	(Ca)2UO2(CO3)3	2Ca+2 + UO2+2 + 3CO3-2 =(Ca)2UO2(CO3)3
UO2(CO3)3-5	3CO3-2 + UO2+ = UO2(CO3)3-5		log_k 30.7
	log_k 6.95	(Ca)UO2(CO3)3-2	Ca+2 + UO2+2 + 3CO3-2 =(Ca)UO2(CO3)3-2
			log_k 27.18
		(Mg)UO2(CO3)3-2	Mg+2 + UO2+2 + 3CO3-2 =(Mg)UO2(CO3)3-2
			log_k 26.11

表 3. 地下水の熱力計算で用いる Forsmark と瑞浪の地化学特性

Borehole	(m) Depth	Date	pH	Eh (electrode)	Eh (SO42-/S2-)	(mg/l) Na	(mg/l) K	(mg/l) Ca	(mg/l) Mg	(mg/l) HCO3	(mg/l) Cl	(mg/l) SO4	(mg/l) S2-	(μg/l) U
KFM02A	503	2005.11.7	7.2	-143	-180	2,160	36	890	244	126	5540	507	0.07	122
KFM03A	643	2004.2.4	7.6	-196	-209	1,660	14	1440	53	22	5430	197	0.70	46
07MI07-1	200	2011.12.13	8.7	-217	-324	73	0.3	8.3	<0.1	88	47	16.0	0.60	0.0041
10MI26-1	400	2011.12.13	8.4	-215	-304	118	0.8	17.0	0.7	66	157	6.4	0.20	0.0024

熱力計算の結果を表4に示す。 Forsmarkの地下水の溶存ウランは, 6価の$(Ca)_2UO_2(CO_3)_3$として安定しており、 電極で計ったEhではUO_2(c)はKFM02AとKFM03Aの両者で過飽和であるが、 U_3O_8はKFM03Aのみで飽和しており、 充填鉱物の分析結果と整合的であった. EhをSO_4^{2-}/S^{2-}の対で計算した場合は、 UO_2(a)とも飽和に近づきどちらのEhが妥当であるかは判断が難しい。 瑞浪の地下水の溶存ウランは6価の(Ca) $UO_2(CO_3)_3^{-2}$で安定であるが、 UO_2(c)に

飽和しており、UO_2(c)の溶解度により溶存ウラン濃度が支配されている可能性が考えられる。この結果は、 Iwatsuki et al. (2004)によるUO_2(a)が溶解度制限固相であるとした東濃鉱山付近や月吉断層より北部の掘削孔を用いた研究とは異なる結果である。 $MUO_2(CO_3)_3^{2-}$や$M_2UO_2(CO_3)_3^0$を考慮しないで計算した結果もUO_2(a)に不飽和であるため、違いの原因を考察した。

花崗岩中の地下水の水質型が、月吉断層より南側の領域でNa-Ca-Cl、Na-Cl型、北側の領域でNa-Ca-HCO_3、Na-HCO_3型と異なっており、その形成機構も前者で地下水流動過程の水-岩石反応、後者で滞留状態のブラインか海水か正体不明の塩水との混合と異なる(Iwatsuki et al. 2005)。ウラン濃度の違いも水質型、または形成プロセスの違いを反映している可能性がある。Iwatsuki et al. (2004) は、主にNa-Ca-HCO_3、Na-HCO_3型地下水を対象としており、上記の瑞浪の地下水はNa-Ca-Cl、Na-Cl型地下水である。 ウランの溶解度制限固相の違いが、 熱力計算ソフトや用いたデータベースの違いに依るかを確かめた。 Iwatsuki et al. (2004)が計算を行ったDH-6号孔の地化学データを用いてウラン鉱物の飽和度を計算した。 その結果、Iwatsuki et al. (2004)と同様にUO_2(a)が飽和指数0.76 (Iwatsuki et al. (2004)では0.7)で違いの原因ではなかった。 次にウラン濃度の違いが与える影響について、 DH-7号孔で計算に用いたウラン濃度で07MI07号孔の水質データで計算したところ、 UO_2(a)に不飽和になった。ウラン濃度とEhをDH-7と同じにした結果、 UO_2(a)に飽和付近になった。 また、 DH-7号孔で計算に用いたEhで07MI07号孔のウラン濃度で計算をした結果もUO_2(a)に不飽和になった。従って、 ウラン濃度とEhが違いを生じる主要因子であること、 および 現在瑞浪の地下水中のウラン濃度はEhに関らずUO_2(a)には不飽和であることが明らかになった。

UO_2(a)とその溶解度に依存した溶存ウランが、 フラッシュされて地下水流動場の下流に物質移行した可能性があり、 ウラン鉱床にウランを供給したプロセスと密接な関係があると推察される。 ウランのフラッシング効果として、 酸化的流体の浸入が通常考えられるが、$MUO_2(CO_3)_3^{2-}$と$M_2UO_2(CO_3)_3^0$の生成により、 海水の浸入がウランをフラッシングする可能性が考えられる。 Forsmark 地下水の$MUO_2(CO_3)_3^{2-}$と$M_2UO_2(CO_3)_3^0$の影響を把握するため、これらの錯体を考慮した場合(Ca-U-CO3)と排除した場合(U-CO3)で、それぞれEh条件を振ってU(IV)の割合を比較した(図1)。 考慮した場合にU(VI)/U(IV)の酸化還元電位が、 排除した場合と比較して75 mV程度還元側にシフトした。 そのため、 Mg^{2+}やCa^{2+}濃度が高い海水が淡水系の地下水に浸入する場合は、 U(IV)鉱物のU(VI)への酸化を伴う溶解反応が進行すると熱力学的に示された。 従って、 東濃地域の花崗岩中でも海進時に、 海水が浸入した領域ではUO_2(a)がフラッシュされ、 その後の淡水化を経ても、 フラッシュされなかったUO_2(c)の溶解度により地下水中のウラン濃度が支配されていると考えられる。 今後は、 広域地下水流動系の異なる花崗岩中の充填鉱物を調べることにより、 上記の過程を検証することが重要であると共に、 熱力学計算を希釈溶液の活量を計算するDavis式による補正ではなく、 Pitzer式による高塩分濃度の補正式を用いて熱力学計算の精度を向上する必要がある。 またウラン以外の酸化還元に敏感な微量元素についても熱力計算を行い酸化還元状態の復元を試みる。

表4. ウランの化学種およびウラン鉱物への飽和指数の計算

Borehole	(m) Depth	pH	Eh	(μg/l) U	Speciation	Contentration of species (mol/L)	Mineral phase	SI
KFM02A	503	7.2	-143	122	U(OH)4	1.37×10^{-11}	UO2(c)	4.16
					UO2+	2.12×10^{-11}	UO2(a)	-2.34
					(Ca)2UO2(CO3)3	4.47×10^{-7}	U3O8	-3.86
					(Ca)UO2(CO3)3-2	6.61×10^{-8}		
					(Mg)UO2(CO3)3-2	2.68×10^{-9}		
					UO2(CO3)3-4	1.45×10^{-9}		
					UO2(CO3)2-2	2.64×10^{-10}		
KFM02A	503	7.2	-180	122	U(OH)4	2.73×10^{-10}	UO2(c)	5.46
					UO2+	9.47×10^{-11}	UO2(a)	-1.04
					(Ca)2UO2(CO3)3	4.47×10^{-7}	U3O8	-2.56
					(Ca)UO2(CO3)3-2	6.60×10^{-8}		
					(Mg)UO2(CO3)3-2	2.67×10^{-9}		
					UO2(CO3)3-4	1.44×10^{-9}		
					UO2(CO3)2-2	2.64×10^{-10}		
KFM03A	643	7.6	-196	46	U(OH)4	1.43×10^{-9}	UO2(c)	6.17
					UO2+	2.72×10^{-10}	UO2(a)	-0.33
					(Ca)2UO2(CO3)3	1.79×10^{-7}	U3O8	0.18
					(Ca)UO2(CO3)3-2	1.39×10^{-8}		
					UO2(CO3)3-4	1.44×10^{-10}		
					(Mg)UO2(CO3)3-2	7.52×10^{-11}		
					UO2(CO3)2-2	7.34×10^{-11}		
KFM03A	643	7.6	-209	46	U(OH)4	4.25×10^{-9}	UO2(c)	6.65
					UO2+	4.65×10^{-10}	UO2(a)	0.15
					(Ca)2UO2(CO3)3	1.76×10^{-7}	U3O8	0.64
					(Ca)UO2(CO3)3-2	1.37×10^{-8}		
					(Mg)UO2(CO3)3-2	1.41×10^{-10}		
					UO2(CO3)3-4	7.41×10^{-11}		
					UO2(CO3)2-2	7.22×10^{-11}		
07MI07-1	200	8.7	-217	0.0041	U(OH)4	4.32×10^{-15}	UO2(c)	0.64
					UO2+	2.54×10^{-16}	UO2(a)	-5.86
					(Ca)UO2(CO3)3-2	1.18×10^{-11}	U3O8	-13.63
					(Ca)2UO2(CO3)3	4.49×10^{-12}		
					UO2(CO3)3-4	8.00×10^{-13}		
					UO2(CO3)2-2	7.24×10^{-14}		
					(Mg)UO2(CO3)3-2	2.03×10^{-14}		
07MI07-1	200	8.7	-324	0.0041	U(OH)4	8.25×10^{-12}	UO2(c)	3.92
					UO2+	8.16×10^{-15}	UO2(a)	-2.58
					(Ca)UO2(CO3)3-2	6.16×10^{-12}	U3O8	-10.88
					(Ca)2UO2(CO3)3	2.34×10^{-12}		
					UO2(CO3)3-4	4.17×10^{-13}		
					UO2(CO3)2-2	3.81×10^{-14}		
					(Mg)UO2(CO3)3-2	1.06×10^{-14}		
10MI26-1	400	8.4	-215	0.0024	U(OH)4	1.14×10^{-14}	UO2(c)	1.06
					UO2+	8.574×10^{-16}	UO2(a)	-5.44
					(Ca)UO2(CO3)3-2	5.73×10^{-12}	U3O8	-13.17
					(Ca)2UO2(CO3)3	4.02×10^{-12}		
					UO2(CO3)3-4	2.43×10^{-13}		
					UO2(CO3)2-2	4.66×10^{-14}		
					(Mg)UO2(CO3)3-2	3.34×10^{-14}		
10MI26-1	400	8.4	-304	0.0024	U(OH)4	5.27×10^{-12}	UO2(c)	3.76
					UO2+	1.28×10^{-14}	UO2(a)	-2.74
					(Ca)UO2(CO3)3-2	2.47×10^{-12}	U3O8	-11.18
					(Ca)2UO2(CO3)3	1.73×10^{-12}		
					UO2(CO3)3-4	1.05×10^{-13}		
					UO2(CO3)2-2	2.02×10^{-14}		
					(Mg)UO2(CO3)3-2	1.44×10^{-14}		

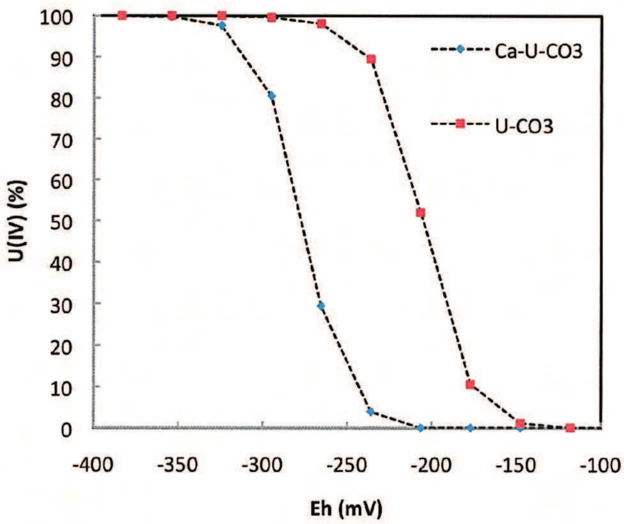


図 1. アルカリ土類金属イオンの 4 価ウランの安定性への影響

＜参考文献＞

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア(2012) 地質処分に係る地質情報データの整備 平成 24 年度事業報告書

水野崇, 青才大介, 新宮 信, 萩原大樹, 山本祐介, 福田朱里 (2013) 瑞浪超深地層研究所の建設に伴う地下水水質の変化 日本原子力学会和文論文誌 12, pp.89-102

Bernhard, G., Geipel, G., Reich, T., Brendler, V., Amayri, S., Nitsche, H. (2001) Uranyl (VI) carbonate complex formation: Validation of the $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ (aq.) species. Radiochimica Acta 89, p.511

Dong, W., Brooks, S.C. (2006) Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, and Ba^{2+}) using anion exchange method. Environmental Science & Technology 40, pp.4689-4695

Guillaumont, R., Mompean, F.J. (2003) Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium

Iwatsuki, T., Arthur, R., Ota, K., Metcalfe, R. (2004) Solubility constraints on uranium concentrations in groundwaters of the Tono uranium deposit, Japan. Radiochimica Acta/International journal for chemical aspects of nuclear science and technology 92, pp.789-796

Kelly, S.D., Kemner, K.M., Brooks, S.C. (2007) X-ray absorption spectroscopy identifies calcium-uranyl-carbonate complexes at environmental concentrations. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, pp.821-834

Laaksoharju, M., Smellie, J., Tullborg, E.-L., Gimeno, M.a., Molinero, J., Gurban, I., Hallbeck, L. (2008) Hydrogeochemical evaluation and modelling performed within the Swedish site investigation programme. Applied Geochemistry 23, pp.1761-1795

Noseck, U., Tullborg, E.L., Suksi, J., Laaksoharju, M., Havlova, V., Denecke, M.A., Buckau, G., (2012) Real system analyses/natural analogues. Applied Geochemistry

【今後の予定(翌年度以降の概要)】

平成 25 年度は、イオン強度の高い水溶液で用いられる Pitzer 式を導入して熱力学計算を実施する予定である。また、3)コア分析による妥当性の検証として、コア中の充填鉱物の微量元素分析を実施する予定である。また、ウラン以外の酸化還元に敏感な微量元素についても熱力計算を行い酸化還元状態の復元を試みる。

【研究成果の公表】

なし

2.4.5　先行基礎工学研究に関する平成24年度研究概要報告書

<table>
<tr><td>研究協力テーマ</td><td colspan="4">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</td></tr>
<tr><td>研究協力課題</td><td colspan="4">熱水変質鉱物を用いた熱水変質帯の年代測定と活動性評価に関する研究
(Research on dating and activity evaluation of hydrothermal alteration zones using hydrothermal altered minerals)</td></tr>
<tr><td colspan="5">研究者所属、氏名</td></tr>
<tr><td>大　学　側</td><td colspan="4">金沢大学環日本海域環境研究センター
准教授　　長谷部　徳子，大学院生　小形　学</td></tr>
<tr><td>機　構　側</td><td colspan="4">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Gｒ
花室　孝広，山田　国見，末岡　茂　（博士研究員）</td></tr>
<tr><td>研究実施場所</td><td colspan="4">金沢大学　自然科学研究科棟２号館
東濃地科学センター</td></tr>
<tr><td>通算研究期間
（予定）</td><td>平成24年4月　～
平成27年3月</td><td>当　該　年　度
研　究　期　間</td><td colspan="2">平成24年4月　～
平成25年3月</td></tr>
<tr><td>研究協力形態</td><td colspan="4">□客員研究員　　□研究生の受入れ　　■共同研究</td></tr>
</table>

【研究目的】

坑道内で遭遇した熱水変質帯の年代測定は、その変質をもたらした熱水の活動履歴を推定するうえで鍵となる技術である。本研究では、熱水変質によって生成したイライトを対象としたK-Ar年代測定および熱水変質帯や周辺の原岩を用いたフィッション・トラック法や(U-Th)/He法により、広域的・長期間の熱履歴解析を行い、熱水変質鉱物の生成条件やその後の加熱の影響を推定し、得られた変質年代の妥当性を評価する手法を構築することを目的とする。

【研究内容（概要）】

坑道内で遭遇した熱水変質帯の年代測定は、その変質をもたらした熱水の活動履歴を推定するうえで鍵となる技術である。いわゆる硬岩中の断層や岩体中の割れ目を水みちとしたと考えられる小規模な熱水変質帯を対象とし、近年、熱水変質により新たに生じた現地性の細粒鉱物を用いた年代測定法の開発が行われている。本研究では、K-Ar年代測定、(U-Th)/He年代測定およびフィッション・トラック法など複数の放射年代測定法を用いた熱年代学分析により、花崗岩中の熱水変質帯を対象に広域的・長期間の熱履歴解析を行う。

【使用主要施設】

原子力機構：東濃地科学センター　質量分析室（K-Arおよび(U-Th)/He年代測定システム）
機器分析室（ICP-MS）、水質分析室（炎光光度計）
岩石分析室（粒度分布測定装置、遠心分離器）
金沢大学：自然科学研究科棟２号館　薄片室（試料調整）
化学分析室（試料調整）
自然解析実験室（FT年代測定システム）
エクスプローラーラボ（ICP-MS）

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 24 年度は、既往研究等を参考に、共同で試料採取の検討および実際の採取を行った。

対象とした振草・粟代鉱山（愛知県）では、同鉱山を所有する三信鉱工株式会社の協力を得て変質帯とその母岩の試料を 6 点採取した。

また、採取した試料は、予察的に比重分離及び SEM 観察を開始している。

【研究成果（当該年度）】

本課題では、熱水変質帯における熱水変質鉱物（イライト）の分布や濃度（純度）とそれらの年代との関係を通じて熱水変質の時期や規模について考察することを目的とする。したがって、試料採取に当たっては、イライトを含む熱水変質鉱物の分布や熱水変質の熱源についての情報が得られている地域を対象とすることが望ましいと考えられる。熱水変質の規模、鉱物組合せ、周辺の地質等についての既往研究状況をふまえて、長崎県有田地域の陶石鉱床や鹿児島県の熱水金鉱床をはじめとする地域について検討を行った結果、本研究の目的に適したフィールドとして、愛知県東部の振草・粟代鉱山を挙げることができた。

同鉱山は純度の高い高温型イライトを産することで知られており、比較的純度の低い漸移帯からの連続的な試料採取も期待される。これは濃度（純度）と年代の関係を考察する上で多様な情報が得られることを意味する。また、坑道型の鉱山であるため、地表付近での風化変質の影響を避けられる点でも本課題に適していると考えられる。

実際に採取を行ったところ、漸移帯は当初の予測よりも小規模であったが、それでも変質帯と母岩の比率の異なる複数の試料採取を行うことができた。

予察的な分離と観察の結果、凍結破砕の必要があること、東濃地科学センターの SEM を利用して細粒のイライトを観察するための設定条件の概要を明らかにすることができた。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 25 年度以降は、以下の研究を実施する予定である。

１）試料の分離

平成 24 年度に採取した試料について、年代測定の対象となるイライトを分離する。乳鉢等による一般的な粉砕法は結晶を破壊することで原岩とは異なる粒度分布となるおそれがあるため、凍結破砕法により試料を粉砕する。その後、高速遠心機による粒度分離を行う。粒径分離の妥当性は粒度分布計により確認し、必要に応じて分離法を改善する。

２）イライト分離の評価

XRD、SEM などによる鉱物同定や総イライト含有量、イライト結晶度等の測定により、熱水変質による自生イライトの含有量を評価する。数 μm 以下の微細試料のイライト結晶度測定は技術的な困難が予想されるため、慎重な検討と基礎実験を行う。

３）分離されたイライトの K-Ar 年代測定

分離した粒度ごとに K-Ar 年代測定を実施する。

【研究成果の公表】

該当なし

国際単位系（SI）

表１．SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表２．基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m^{2}
体積	立法メートル	m^{3}
速さ，速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s^{2}
波数	毎メートル	m^{-1}
密度，質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m^{3}
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m^{2}
比体積	立方メートル毎キログラム	m^{3}/kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m^{2}
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度[a]，濃度	モル毎立方メートル	mol/m^{3}
質量濃度	キログラム毎立法メートル	kg/m^{3}
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^{2}
屈折率[b]	（数字の）　1	1
比透磁率[b]	（数字の）　1	1

(a) 量濃度（amount concentration）は臨床化学の分野では物質濃度（substance concentration）ともよばれる。
(b) これらは無次元量あるいは次元１をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の１は通常は表記しない。

表３．固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン[b]	rad	1 [b]	m/m
立体角	ステラジアン[b]	sr[c]	1 [b]	m^{2}/m^{2}
周波数	ヘルツ[d]	Hz		s^{-1}
力	ニュートン	N		$m\ kg\ s^{-2}$
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^{2}	$m^{-1}\ kg\ s^{-2}$
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N m	$m^{2}\ kg\ s^{-2}$
仕事率，工率，放射束	ワット	W	J/s	$m^{2}\ kg\ s^{-3}$
電荷，電気量	クーロン	C		s A
電位差（電圧），起電力	ボルト	V	W/A	$m^{2}\ kg\ s^{-3}\ A^{-1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^{4}\ A^{2}$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^{2}\ kg\ s^{-3}\ A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^{3}\ A^{2}$
磁束	ウエーバ	Wb	Vs	$m^{2}\ kg\ s^{-2}\ A^{-1}$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^{2}	$kg\ s^{-2}\ A^{-1}$
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	$m^{2}\ kg\ s^{-2}\ A^{-2}$
セルシウス温度	セルシウス度[e]	℃		K
光束	ルーメン	lm	cd sr[c]	cd
照度	ルクス	lx	lm/m^{2}	$m^{-2}\ cd$
放射性核種の放射能[f]	ベクレル[d]	Bq		s^{-1}
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^{2}\ s^{-2}$
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト[g]	Sv	J/kg	$m^{2}\ s^{-2}$
酸素活性	カタール	kat		$s^{-1}\ mol$

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
(b)ラジアンとステラジアンは数字の１に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の１は明示されない。
(c)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
(d)ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
(e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
(f)放射性核種の放射能（activity referred to a radionuclide）は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
(g)単位シーベルト（PV,2002,70,205）についてはCIPM勧告2（CI-2002）を参照。

表４．単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	$m^{-1}\ kg\ s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	$m^{2}\ kg\ s^{-2}$
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	$kg\ s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m\ m^{-1}\ s^{-1}=s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^{2}	$m\ m^{-1}\ s^{-2}=s^{-2}$
熱流密度，放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^{2}	$kg\ s^{-3}$
熱容量，エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^{2}\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}$
比熱容量，比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^{2}\ s^{-2}\ K^{-1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2}\ s^{-2}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	$m\ kg\ s^{-3}\ K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m^{3}	$m^{-1}\ kg\ s^{-2}$
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	$m\ kg\ s^{-3}\ A^{-1}$
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m^{3}	$m^{-3}\ sA$
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m^{2}	$m^{-2}\ sA$
電束密度，電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m^{2}	$m^{-2}\ sA$
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3}\ kg^{-1}\ s^{4}\ A^{2}$
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m\ kg\ s^{-2}\ A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^{2}\ kg\ s^{-2}\ mol^{-1}$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^{2}\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}\ mol^{-1}$
照射線量（Ｘ線及びγ線）	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1}\ sA$
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^{2}\ s^{-3}$
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^{4}\ m^{-2}\ kg\ s^{-3}=m^{2}\ kg\ s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^{2}\ sr)$	$m^{2}\ m^{-2}\ kg\ s^{-3}=kg\ s^{-3}$
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m^{3}	$m^{-3}\ s^{-1}\ mol$

表５．SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	ヨタ	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	c
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	P	10^{-6}	マイクロ	µ
10^{12}	テラ	T	10^{-9}	ナノ	n
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	p
10^{6}	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^{3}	キロ	k	10^{-18}	アト	a
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z
10^{1}	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表６．SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	’	1’=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	”	1”=(1/60)’=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	$1ha=1hm^{2}=10^{4}m^{2}$
リットル	L，l	$1L=1l=1dm^{3}=10^{3}cm^{3}=10^{-3}m^{3}$
トン	t	$1t=10^{3}$ kg

表７．SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.602\ 176\ 53(14)\times10^{-19}J$
ダルトン	Da	$1Da=1.660\ 538\ 86(28)\times10^{-27}kg$
統一原子質量単位	u	1u=1 Da
天文単位	ua	$1ua=1.495\ 978\ 706\ 91(6)\times10^{11}m$

表８．SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	$1\ bar=0.1MPa=100kPa=10^{5}Pa$
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	$1\ Å=0.1nm=100pm=10^{-10}m$
海里	M	1 M=1852m
バーン	b	$1\ b=100fm^{2}=(10^{-12}cm)2=10^{-28}m^{2}$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベル	B	
デジベル	dB	

表９．固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルグ	erg	$1\ erg=10^{-7}\ J$
ダイン	dyn	$1\ dyn=10^{-5}N$
ポアズ	P	$1\ P=1\ dyn\ s\ cm^{-2}=0.1Pa\ s$
ストークス	St	$1\ St\ =1cm^{2}\ s^{-1}=10^{-4}m^{2}\ s^{-1}$
スチルブ	sb	$1\ sb\ =1cd\ cm^{-2}=10^{4}cd\ m^{-2}$
フォト	ph	$1\ ph=1cd\ sr\ cm^{-2}\ 10^{4}lx$
ガル	Gal	$1\ Gal\ =1cm\ s^{-2}=10^{-2}ms^{-2}$
マクスウェル	Mx	$1\ Mx = 1G\ cm^{2}=10^{-8}Wb$
ガウス	G	$1\ G\ =1Mx\ cm^{-2}\ =10^{-4}T$
エルステッド[c]	Oe	$1\ Oe \triangleq (10^{3}/4\pi)A\ m^{-1}$

(c) ３元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ≙ 」は対応関係を示すものである。

表10．SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	$1\ Ci=3.7\times10^{10}Bq$
レントゲン	R	$1\ R = 2.58\times10^{-4}C/kg$
ラド	rad	$1\ rad=1cGy=10^{-2}Gy$
レム	rem	$1\ rem=1\ cSv=10^{-2}Sv$
ガンマ	γ	1 γ =1 nT=10-9T
フェルミ		1フェルミ=1 fm=10-15m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリー	cal	1cal=4.1858J（「15℃」カロリー），4.1868J（「IT」カロリー）4.184J（「熱化学」カロリー）
ミクロン	µ	$1\ \mu\ =1\mu m=10^{-6}m$

（第8版，2006年改訂）