

燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発 (委託研究)

—令和 2 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Development of Extremely Small Amount Analysis Technology for Fuel Debris Analysis
(Contract Research)

-FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター
東北大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Tohoku University

February 2022

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。
本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の
条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）
より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課
〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under
the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section,
JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発

(委託研究)

—令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

東北大学

(2021年11月1日受理)

日本原子力研究開発機構(JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター(CLADS)では、令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業(以下、「本事業」という)を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所(以下、「1F」という)の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和元年度に採択された「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」の令和2年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、燃料デブリの取り扱い、臨界管理、保管管理等に必要な性状把握において、キーとなるアクチノイド核種の化学分析を中心に、最適な試料前処理・分離・分析プロセスを開発し、将来計画されている燃料デブリ分析の効率化・合理化を図るとともに、一連の研究業務における人材育成を通し、1F廃炉推進に資することを目的とする。

特に、近年分析化学分野、放射化学分野で成果を上げつつある極微量分析(ICP-MS/MS)を原子力分野に応用することにより測定核種を単離するための前処理をせずに高精度で分析できる手法を開発し、分離前処理を省力化し、迅速な分析工程を確立する。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東北大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Development of Extremely Small Amount Analysis Technology for Fuel Debris Analysis

(Contract Research)

— FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

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

Tohoku University

(Received November 1, 2021)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2020.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2019, this report summarizes the research results of the “Development of extremely small amount analysis technology for fuel debris analysis” conducted in FY2020.

The fuel debris retrieved from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F) is analyzed in the second building of the Okuma Analysis and Research Center. The characteristics of fuel debris, such as the mixture of nuclear fuel, reactor components, and concrete, are not clear, and its analysis will be the first attempt in the world.

Understanding the properties of fuel debris is necessary for handling, criticality control, storage control, etc. A key technique is the chemical analysis of actinide nuclides. We develop sample pretreatment technology and separation/analysis process required for chemical analysis. The purpose of this study is to streamline future planned fuel debris analysis. To promote 1F decommissioning, we will train human resources through on-the-job training.

In particular, we will apply the extremely small amount analysis (ICP-MS/MS), which has recently been successful in the fields of analytical chemistry and radiochemistry, to the nuclear field. This method allows high-accuracy analysis without pretreatment to isolate the nuclide to be measured. The separation pretreatment can be skipped and a rapid analysis process can be established.

Keywords: Fuel, Debris, Analysis, ICP-MS/MS, Actinide

This work was performed by Tohoku University under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
付録 成果報告書	11

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
Appendix Result Report	11

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン（平成 26 年 6 月文部科学省）」等を踏まえ、平成 27 年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」（以下、「本事業」という。）を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構（以下、「JAEA」という。）では、平成 27 年に廃炉国際共同研究センター（以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター）を組織し、「東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉（以下、「1F 廃炉」という。）に係る研究開発を進めている。

また、平成 29 年 4 月に CLADS の中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後は CLADS を中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム（令和元年度より新設）に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (令和元年度まで) 大曲 新矢	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペデスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立 GE ニュークリ ア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (令和2年度 まで) 岡山大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (平成30年度まで) 竹下 健二	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和 2 年度 採択課題

令和 2 年度は、2 つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和 2 年 3 月 17 日～令和 2 年 5 月 14 日（課題解決型）
令和 2 年 5 月 13 日～令和 2 年 7 月 15 日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和 2 年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X 線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

本報告書は、以下の課題の令和 2 年度の研究成果を取りまとめたものである。

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録

成果報告書

This is a blank page.

令和 2 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

燃料デブリ分析のための

超微量分析技術の開発

(契約番号 R02I043)

成果報告書

令和 3 年 3 月

国立大学法人東北大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東北大学が実施した「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」の令和2年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略	viii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2. 1-1
2.1 全体計画	2. 1-1
2.2 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法	2. 2-1
2.2.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価	2. 2-1
2.2.2 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立	2. 2-1
2.2.3 模擬燃料デブリの作製	2. 2-1
2.2.4 ICP-MS/MSによるアクチノイド元素分析に係わる基礎データの取得	2. 2-1
2.2.5 廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究	2. 2-1
2.2.6 研究推進	2. 2-2
3. 令和2年度の実施内容及び成果	3. 1-1
3.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価	3. 1-1
3.1.1 設備整備（連携先：JAEA）	3. 1-1
3.1.2 溶解試験（連携先：JAEA）	3. 1-3
参考文献	3. 1-8
3.1.3 熱化学転換法の研究（再委託先：長岡技術科学大学）	3. 1-9
3.2 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立	3. 2-1
3.2.1 ICP-MS/MS測定（連携先：JAEA）	3. 2-1
参考文献	3. 2-5
3.2.2 前処理分離技術に関する研究（再委託先：長岡技術科学大学）	3. 2-6
3.3 模擬燃料デブリの作製	3. 3-1
3.3.1 模擬燃料デブリの作製に関する研究（再委託先：NFD）	3. 3-1
3.3.2 共沈法による模擬燃料デブリの作製に関する研究	3. 3-21
3.4 ICP-MS/MSによるアクチノイド元素分析に係わる基礎データの取得	3. 4-1
3.4.1 ICP-MS/MS装置整備	3. 4-1
3.4.2 干渉イオン除去に関するデータ収集（再委託先：長岡技術科学大学）	3. 4-4
3.5 廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究（再委託先：九州大学）	3. 5-1
3.5.1 マイクロチャンネル流水浸出試験装置の整備	3. 5-1
3.5.2 模擬デブリ試料の浸出試験	3. 5-4
3.6 研究推進	3. 6-1
3.7 人材育成	3. 7-1
4. 結言	4-1

執筆者リスト

事業代表者	国立大学法人東北大学	教授	永井 康介
		特任准教授	小無 健司
連携先	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構		関尾 佳弘
再委託先	国立大学法人長岡技術科学大学	教授	鈴木 達也
再委託先	日本核燃料開発株式会社	グループリーダー	樋口 徹
再委託先	国立大学法人九州大学	教授	出光 一哉

表一覧

表 3.1-1	アルカリ融解試験の試験条件 (600 °C試験)	3.1-3
表 3.1-2	アルカリ融解試験の試験条件 (300 °C試験)	3.1-4
表 3.1-3	アルカリ融解試験の試験結果 (600 °C試験)	3.1-5
表 3.1-4	アルカリ融解試験の試験結果 (300 °C試験)	3.1-6
表 3.1-5	CCl ₄ と試料の混合比	3.1-10
表 3.1-6	混合試料の割合	3.1-14
表 3.1-7	残渣の EDS 分析結果	3.1-15
表 3.3-1	試料作製条件	3.3-2
表 3.3-2	U-Zr-Fe-O 系共沈粉末の作製に使用した試薬量	3.3-21
表 3.3-3	模擬燃料デブリの点分析結果 (at%)	3.3-24
表 3.4-1	セルガス一覧	3.4-1
表 3.4-2	イオン交換樹脂を用いた前処理に由来する汚染の定量結果	3.4-2

図一覧

図 2.1-1	全体計画図.....	2.1-1
図 2.1-2	実施体制図.....	2.1-2
図 3.1-1	整備した放射性物質取扱用グローブボックスの写真.....	3.1-2
図 3.1-2	整備したマイクロ波加熱装置の写真.....	3.1-2
図 3.1-3	混合物試料のアルカリ融解試験結果（表 3.1-3 の No. 1 試料）.....	3.1-6
図 3.1-4	CeO ₂ +Zircaloy-4 のアルカリ融解試験結果（表 3.1-4 の No. 2 試料）.....	3.1-7
図 3.1-5	CeO ₂ +Zircaloy-4 の不溶解残渣の SEM/EDS 分析結果（図 3.1-4(c) のろ過物）.....	3.1-7
図 3.1-6	反応容器に用いるスウェジロックキャプセル.....	3.1-9
図 3.1-7	400 °C 4 時間での二酸化ウランの反応生成物の写真.....	3.1-9
図 3.1-8	400 °C 4 時間での二酸化ウランの反応生成物の XRD 測定結果.....	3.1-9
図 3.1-9	温度を変化させて行った実験結果.....	3.1-10
図 3.1-10	酸化ジルコニウムと酸化鉄の塩素化実験の写真.....	3.1-11
図 3.1-11	酸化ジルコニウムの塩素化試験生成物の XRD 分析結果.....	3.1-11
図 3.1-12(1)	酸化第一鉄の塩素化試験生成物の XRD 分析結果.....	3.1-12
図 3.1-12(2)	酸化第二鉄の塩素化試験生成物の XRD 分析結果.....	3.1-12
図 3.1-13	酸化ジルコニウムの溶解残渣の写真とその EDS 分析結果.....	3.1-13
図 3.1-14	酸化鉄塩素化後の溶解残渣の写真とその EDS 分析結果.....	3.1-13
図 3.1-15	混合試料の塩素化試験後生成物.....	3.1-14
図 3.1-16	UO ₂ -ZrO ₂ -Fe ₃ O ₄ 混合物試料塩素化試験後生成物の XRD 分析結果.....	3.1-14
図 3.1-17	UO ₂ -ZrO ₂ -Fe ₃ O ₄ 混合物試料塩素化生成物の溶解試験後の溶液及び不溶解残渣.....	3.1-15
図 3.2-1	ICP-MS/MS 測定結果.....	3.2-2
図 3.2-2	同位体比評価結果.....	3.2-2
図 3.2-3	Cr 及び Fe 同位体比のリアクションガス流量依存性.....	3.2-2
図 3.2-4	燃料デブリへの混入が想定される各元素の分離フロー.....	3.2-5
図 3.2-5	ピロリドン.....	3.2-6
図 3.2-6	ポリビニルピロリドン.....	3.2-6
図 3.2-7	ウランイオンの PVPP への吸着特性.....	3.2-6
図 3.2-8	Fe と Ag の塩酸溶液中での分配係数.....	3.2-7
図 3.2-9	Th の塩酸溶液中での分配係数.....	3.2-7
図 3.2-10	ピロリドン樹脂.....	3.2-8
図 3.2-11	ジビニルベンゼン（DVB, 左）とビニルピロリドン（VP, 右）.....	3.2-8
図 3.2-12	ピロリドン樹脂の合成状況の写真.....	3.2-8
図 3.2-13	合成したピロリドン樹脂の粒径分布.....	3.2-8
図 3.2-14	ピロリドン樹脂の IR 分析結果及び市販の PVPP と DVB 樹脂との比較.....	3.2-9
図 3.2-15	合成したピロリドン樹脂と市販品の PVPP とのウランの分配係数の比較.....	3.2-10
図 3.2-16	CMPD の化学構造.....	3.2-10
図 3.2-17	TODGA の化学構造.....	3.2-10
図 3.2-18	TRU 樹脂の塩酸での希土類分配係数の濃度依存性と Eichrom Technologies 社提供のアクチノイドの分配係数.....	3.2-11
図 3.2-19	TRU 樹脂の希土類分配係数.....	3.2-11

図 3.2-20	DGA 樹脂の希土類分配係数 濃度依存性	3.2-12
図 3.2-21	DGA 樹脂の希土類分配係数 原子番号依存性	3.2-12
図 3.2-22	Ce、Nd、Eu、Am の DGA 樹脂を用いた分離試験結果	3.2-12
図 3.2-23	Am と Cm の分離試験結果(5 mL カラム)	3.2-12
図 3.3-1	模擬燃料デブリ作製手順	3.3-3
図 3.3-2(1)	U:Zr=1:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの X 線回折測定結果	3.3-4
図 3.3-2(2)	U:Zr=3:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの X 線回折測定結果	3.3-5
図 3.3-2(3)	U:Zr=9:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの X 線回折測定結果	3.3-6
図 3.3-3(1)	U:Zr=1:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの光学顕微鏡による金相観察結果	3.3-7
図 3.3-3(2)	U:Zr=3:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの光学顕微鏡による金相観察結果	3.3-8
図 3.3-3(3)	U:Zr=9:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの光学顕微鏡による金相観察結果	3.3-9
図 3.3-4(1)	U:Zr=1:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの SEM 観察結果	3.3-10
図 3.3-4(2)	U:Zr=3:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの SEM 観察結果	3.3-11
図 3.3-4(3)	U:Zr=9:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの SEM 観察結果	3.3-12
図 3.3-5(1)	U:Zr=1:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの EDS 面分析結果	3.3-13
図 3.3-5(2)	U:Zr=3:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの EDS 面分析結果	3.3-14
図 3.3-5(3)	U:Zr=9:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの EDS 面分析結果	3.3-15
図 3.3-6	CeO ₂ 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリの X 線回折測定結果	3.3-17
図 3.3-7	CeO ₂ 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリの光学顕微鏡による金相観察結果	3.3-17
図 3.3-8	CeO ₂ 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリの SEM 観察結果	3.3-18
図 3.3-9	CeO ₂ 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリの EDS 面分析結果	3.3-19
図 3.3-10	CeO ₂ 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリにおける EDS 点分析結果	3.3-20
図 3.3-11	模擬燃料デブリの作製手順	3.3-22
図 3.3-12	(U, Zr)O ₂ -Fe の光学顕微鏡観察	3.3-22
図 3.3-13	試料断面外周部の SEM 写真	3.3-23
図 3.3-14	試料断面外周部の SEM/EDS 分析	3.3-24
図 3.4-1	セルガス系統図	3.4-1
図 3.4-2	バッチ法	3.4-2
図 3.4-3	カラム法	3.4-2
図 3.4-4	検量線の例(Ni)	3.4-3
図 3.4-5	カラム法溶出液の濃度変化の例(Ni)	3.4-3
図 3.4-6	コリジョン/リアクションセルに He を導入した時のイオン種	3.4-5
図 3.4-7	コリジョン/リアクションセルに H ₂ を導入した時のイオン種	3.4-5
図 3.4-8	コリジョン/リアクションセルに酸素を導入した時に観測されるイオン種	3.4-6
図 3.4-9	Cs、Ba、Nd、Gd の観測される分子イオンの酸素流量依存性	3.4-7
図 3.4-10	Sr、Y の観測される分子イオンの酸素流量依存性	3.4-7
図 3.5-1	マイクロチャンネル流水試験装置	3.5-1
図 3.5-2	マイクロチャンネル流水試験 (CeO ₂ 試料 0.1 N 硝酸)	3.5-2

図 3.5-3	静的浸出試験結果 (CeO ₂ 試料)	3.5-3
図 3.5-4	静的浸出試験結果 (CeO ₂ 試料 1 M NaCl 溶液)	3.5-3
図 3.5-5	マイクロチャンネル流水試験用試料.....	3.5-4
図 3.5-6	試料の電子顕微鏡像及びエネルギー分散蛍光 X 線スペクトル分析結果.....	3.5-4
図 3.5-7	試料のエネルギー分散蛍光 X 線スペクトル分析結果.....	3.5-4
図 3.5-8	マイクロチャンネル流水試験 (NFD 試料 CeFeO ₂ 1 M NaCl 溶液)	3.5-5
図 3.5-9	マイクロチャンネル流水試験前後の試料観察結果.....	3.5-6
図 3.7-1	アルカリ熔融試験実習.....	3.7-3
図 3.7-2	研究打合せ・講義.....	3.7-3

略語一覧

JAEA	: Japan Atomic Energy Agency (日本原子力研究開発機構)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
1F	: 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectrometer (エネルギー分散型 X 線分光器)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析法)
ICP-MS/MS	: ICP-MS 装置に MS (四重極質量分析器) を一段追加したもの
NFD	: Nippon nuclear Fuel Development Co., LTD. (日本核燃料開発株式会社)
MCCI	: Molten Core Concrete Interaction (溶融炉心・コンクリート相互作用)
SEM	: Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)
XRD	: X-ray diffraction (X 線回折)
FMF	: Fuel Monitoring Facility (日本原子力研究開発機構 大洗研究所 照射燃料集合体試験施設)
TMI-2	: Three Mile Island Nuclear Station, Unit 2 (スリーマイル島原子力発電所 2 号機)
PVP	: Polyvinylpyrrolidone (ポリビニルピロリドン)
PVPP	: Polyvinylpolypyrrolidone (ポリビニルポリピロリドン)
DVB	: Divinylbenzene (ジビニルベンゼン)
AIBN	: [azobis(isobutyronitrile)] (アゾビスイソブチロニトリル)
VP	: Vinylpyrrolidone (ビニルピロリドン)
IR	: Infrared spectroscopy (赤外吸収分光)
BSE	: Backscattered electron (反射電子)

概略

中長期ロードマップにおいて予定されている東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」と略す。）廃炉に係る燃料デブリ取り出し後、JAEA 大熊分析・研究センター第2棟及び茨城地区のホットラボにおいて、燃料デブリ分析が予定されている。燃料デブリは、核燃料と原子炉構成部材、コンクリートが混ざり合うなど、その特性は明らかでなく、その分析は世界で初めての試みとなる。

本研究では、燃料デブリの取り扱い、臨界管理、保管管理等に必要な性状把握において、キーとなるアクチノイド核種の化学分析を中心に、最適な試料前処理・分離・分析プロセスを開発し、将来計画されている燃料デブリ分析の効率化・合理化を図るとともに、一連の研究業務における人材育成を通し、1F 廃炉推進に資することを目的とする。

特に、近年分析化学分野、放射化学分野で成果を上げつつある誘導結合プラズマ質量分析法（以下、「ICP-MS/MS」と略す。）を原子力分野に応用することにより、測定核種を単離するための前処理をせずに高精度で分析できる手法を開発し、分離前処理を省力化し、迅速な分析工程を確立する。

1. はじめに

1F では、原子炉内・格納容器内に分布する燃料デブリの取り出しに向けて、格納容器内部調査などが進められている。内部調査、サンプリング、燃料デブリ取り出しへと段階が進むにしたいが、取得されるサンプルはウランやプルトニウム等のアクチノイド元素を多く含む可能性が高くなると考えられる。格納容器内で取得した堆積物等のサンプルについても、取得したタイミングで速やかに分析を行い、その結果を活用することで、廃炉を着実に進める必要がある。

分析・研究施設としては、1F の廃止措置等に向けた中長期ロードマップを踏まえ、1F に隣接した研究開発拠点として放射性物質分析・研究施設（施設管理棟、第 1 棟、第 2 棟）の整備が JAEA 大熊分析・研究センターにおいて進められている。燃料デブリの分析はその第 2 棟（建設中）での実施が予定されている。これまでの核種分析は、元素を単離した後に放射能測定により実施してきた。しかし、近年は ICP-MS を用いた分析が着目されている。ICP-MS は、試料をプラズマ化し四重極分析装置で質量によって分離、検出する装置である。この方法では測定核種を単離するための前処理をせずに分析できるため分離前処理の省力化ができ、迅速に分析することができる。本研究の実施により実際の燃料デブリサンプルの分析工程に直結する基礎データを取得し、分析手法の確立を図る。

また、1F 廃炉に係る燃料デブリ取り出し時期が近づいており、分析方法の確立とともに分析人材の確保は喫緊の課題である。本研究は一連の研究業務における人材育成を通し、1F 廃炉推進に資することを目的とする。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本研究では、燃料デブリの取り扱い、臨界管理、保管管理等に必要な性状把握において、キーとなるアクチノイド核種の化学分析を中心に、最適な試料前処理・分離・分析プロセスを開発し、将来計画されている燃料デブリ分析の効率化・合理化を図るとともに、一連の研究業務における人材育成を通し、1F 廃炉推進に資することを目的とする。

特に、近年分析化学分野、放射化学分野で成果を上げつつある ICP-MS/MS を原子力分野に応用することにより、測定核種を単離するための前処理をせずに高精度で分析できる手法を開発し、分離前処理を省力化し、迅速な分析工程を確立する。

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に、実施体制図を図 2.1-2 に示す。

年度別全体計画					
項目	令和元年度	令和2年度	令和3年度	令和4年度	令和5年度
(1) 模擬燃料デブリの溶解特性評価 ①設備整備 (原子力機構) ②溶解試験 (原子力機構) ③熱化学転換法の研究 (長岡技大)	準備と確認フェーズ	準備と確認フェーズ	試験フェーズ	試験フェーズ	評価とまとめフェーズ
	装置整備 予備試験	ホットイン対応(許認可含む) 模擬燃料デブリを用いた コールド試験及び評価まとめ	模擬燃料デブリを用いた ホット試験及び評価まとめ	模擬燃料デブリを用いた ホット試験及び評価まとめ	模擬燃料デブリを用いた ホット試験及び評価まとめ
		溶解条件の検討	溶解条件の検討	溶解条件の最適化	溶解条件の最適化、決定
	試験準備	模擬元素試験	模擬燃料デブリ試験	最適化試験	試験及び評価まとめ
(2) 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立 ①装置整備、ICP-MS/MS測定 (原子力機構) ②前処理分離技術に関する研究 (長岡技大)	装置整備 動作確認試験	模擬燃料デブリを用いた コールド試験及び評価まとめ	模擬燃料デブリを用いた ホット試験及び評価まとめ	模擬燃料デブリを用いた ホット試験及び評価まとめ	模擬燃料デブリを用いた ホット試験及び評価まとめ
	分離プロセスの検討	分離プロセスの検討	分離プロセスの検討	分離プロセスの検討	分離プロセスの最適化、決定
	アクチノイド吸着予備試験	含浸樹脂等による 核種分離基礎試験	含浸樹脂等による 核種分離最適化試験	吸着体及び分離条件の 改良試験	模擬デブリからの 分離スキーム評価とまとめ
(3) 模擬燃料デブリの作製 ①模擬燃料デブリの作製に関する研究 (NFD) ②共沈法による模擬燃料デブリの作製に関する研究	模擬燃料デブリ作製	模擬燃料デブリ作製	コンクリート成分を含む 模擬燃料デブリの作製	模擬燃料デブリ作製方法の 最適化	成果まとめ
	U-Zr-O系試料作製	U-Zr-Fe-O系試料作製	U-Zr-FP-O系試料作製	U-Zr-コンクリート成分-O系 試料作製	成果まとめ
(4) ICP-MS/MSによるアクチノイド元素分析に係わる基礎データの取得 ①ICP-MS/MS装置整備 ②干渉イオン除去に関するデータ収集 (長岡技大)	装置整備とメンテナンス調整 希土類分子イオン生成データ収集	装置整備とメンテナンス調整 希土類元素マシフトデータ収集	装置整備とメンテナンス調整 アクチノイド分子イオン生成データ収集	装置整備とメンテナンス調整 混合元素試料を用いた干渉排除に関するデータ収集	成果まとめ 模擬デブリの溶解・分離試料を用いた分析による 総合評価とまとめ
(5) 廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究 (九州大学) ①マイクロチャンネル流水浸出試験装置の整備 ②模擬デブリ試料の浸出試験 (4) 研究推進	マイクロチャンネル流水試験装置整備 マイクロチャンネル流水試験(コールド試験)	マイクロチャンネル流水試験装置整備 マイクロチャンネル流水試験(コールド試験)	模擬燃料デブリ試料調整 マイクロチャンネル流水試験(模擬燃料デブリ)	模擬燃料デブリ試料調整 マイクロチャンネル流水試験(MCCI試料)	マイクロチャンネル流水試験(各種模擬デブリ)成果まとめ
	運営委員会の開催	運営委員会の開催	運営委員会の開催	運営委員会の開催	運営委員会の開催
	まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価

図 2.1-1 全体計画図

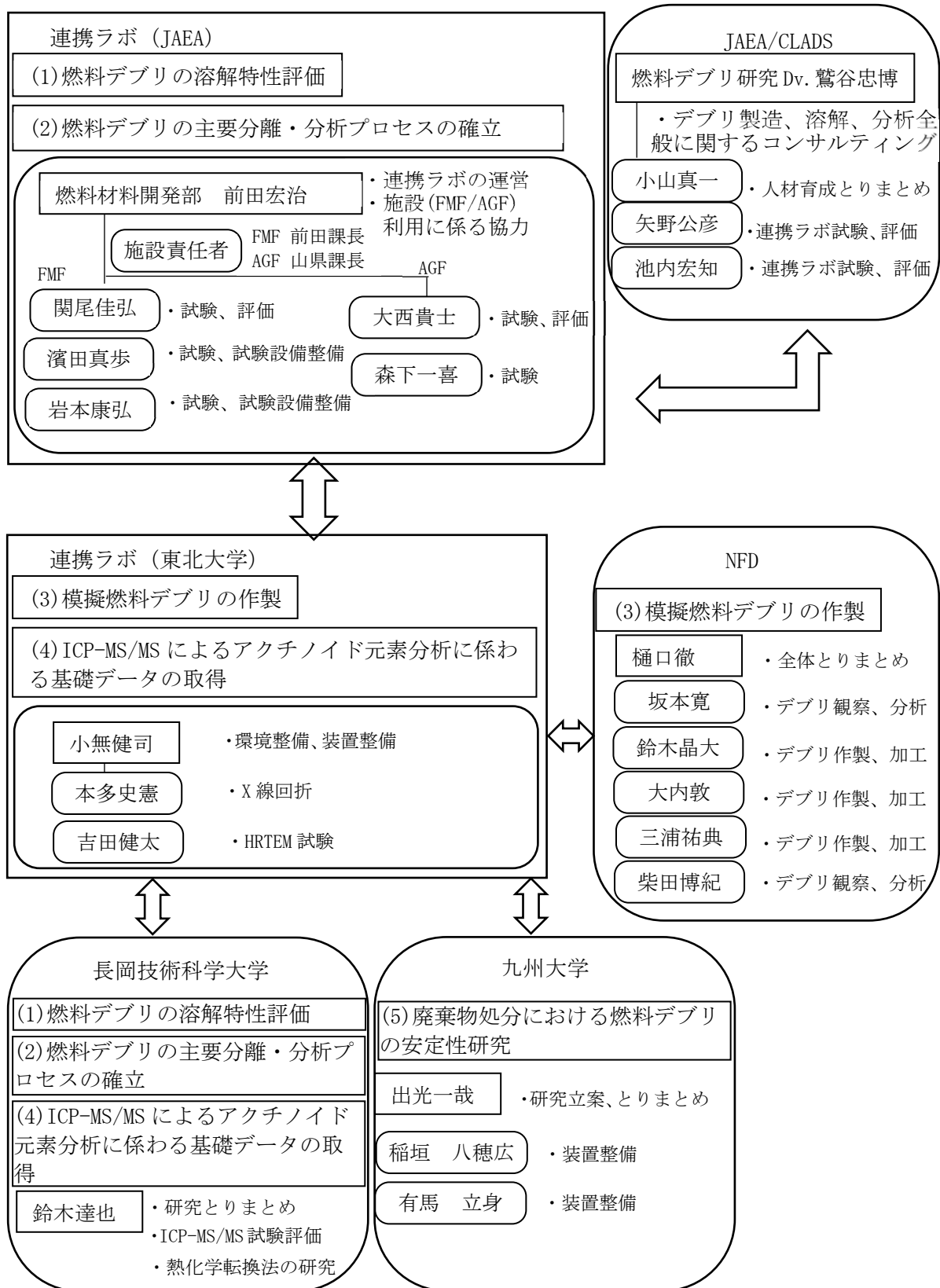


図 2.1-2 実施体制図

2.2 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法

2.2.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価

2.2.1.1 設備整備（連携先：JAEA）

模擬燃料デブリのアルカリ融解をベースとするための環境整備の一環として、試料調製用グローブボックス等の整備及びホット試料取扱いのための許認可対応準備を行う。

2.2.1.2 溶解試験（連携先：JAEA）

模擬物質を用いて、アルカリ塩含有量、温度をパラメータとした溶解試験及び不溶解残渣分析を行う。

2.2.1.3 熱化学転換法の研究（再委託先：長岡技術科学大学）

デブリ熱化学転換試験として、種々元素の塩素化による塩化物転換に関する条件収集を行う。元素としては、デブリを構成する主要元素であるジルコニウム、鉄、アクチノイドの模擬元素及びウランとし、それらの酸化物を用いた試験を行う。

2.2.2 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立

2.2.2.1 ICP-MS/MS測定（連携先：JAEA）

模擬物質（上記「2.2.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価 2.2.1.1 設備整備及び2.2.1.2 溶解試験」に用いた模擬物質等）を使用して、元素単体の分離条件の設定（コリジョン/リアクションガ種類及び流量等）を行う。

2.2.2.2 前処理分離技術に関する研究（再委託先：長岡技術科学大学）

ICP-MS/MS測定の前処理分離試験として、含浸樹脂及びキレート樹脂等を用い、デブリに含まれる元素を考慮して、希土類元素やアクチノイド元素を対象とした核種分離の試行試験を行う。

2.2.3 模擬燃料デブリの作製

2.2.3.1 模擬燃料デブリの作製に関する研究（再委託先：NFD）

混合した未照射 UO_2 、 ZrO_2 、Zr、Fe等を圧縮成型し、加熱することにより模擬燃料デブリを作製する。組成及び加熱温度は、SEM-EDSによる詳細観察結果をフィードバックし、適宜調整を行う。また、令和元年度導入したメカニカルアロイング装置を管理区域に移設し、メカニカルアロイングによって混合した模擬燃料デブリを作製する。

作製した模擬燃料デブリは、金属顕微鏡及びSEM-EDSにより、クラック等の有無や析出物・介在物等の分布について調査し、各種試験に適した形状に加工する。

2.2.3.2 共沈法による模擬燃料デブリの作製に関する研究

精度の高い物性試験を実施するには、均一性の高い試料を作製する必要があるため、均一性の高い粉体の作製方法のひとつである共沈法を用いてU-Zr-Fe-O系模擬燃料デブリ試料を作製する。

2.2.4 ICP-MS/MSによるアクチノイド元素分析に係わる基礎データの取得

2.2.4.1 ICP-MS/MS装置整備

連携ラボ（東北大学）に設置されているICP-MS/MSの整備、運転を行う。特に、令和元年度整備したガス系を含めたICP-MS/MSの操作を見直し、取り扱いマニュアルを更新する。

2.2.4.2 干渉イオン除去に関するデータ収集（再委託先：長岡技術科学大学）

連携ラボ（東北大学）に設置されているICP-MS/MSを用い、デブリ中に含まれ測定が望まれている希土類元素を対象として、リアクションセルによるマスシフトに関する基礎データを収集する。

2.2.5 廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究（再委託先：九州大学）

2.2.5.1 マイクロチャンネル流水浸出試験装置の整備

連携ラボ（東北大学）において試験を行うために装置の整備を引き続き行う。令

和2年度は室温での試験を行うための装置群（シリンジポンプ、マイクロチャンネル部、フラクシオンコレクタ等）を追加設置し、既存材料を用いたテストを行い装置の動作確認を行う。「2.2.3模擬燃料デブリの作製」により作製された試料をマイクロチャンネル装置に設置するための試料調製を行い、予備的な試験を実施し、試料調整法の有効性を確認する。

2.2.6 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

3. 令和2年度の実施内容及び成果

3.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価

3.1.1 設備整備（連携先：JAEA）

模擬燃料デブリのアルカリ融解を実施するための環境整備の一環として、試料調製用グローブボックス等の整備及びホット試料取扱いのための許認可対応を行った。以下に令和2年度の実施内容を示す。

本研究では、最新の極微量分析手法である ICP-MS/MS を活用することにより 1F の燃料デブリサンプルの分析工程の分離前処理を省力化し、迅速な分析工程の確立を目指しており、ICP-MS/MS 装置を用いた測定に供するための燃料デブリの溶液化が必要不可欠である。既往研究において、燃料デブリの完全溶解を目指した溶解手法としてアルカリ融解法が挙げられ、過酸化ナトリウムを融剤としてスリーマイル島原子力発電所 2 号機（TMI-2）デブリの完全溶解を達成しているものの[1]、1F 燃料デブリの成分として想定される熔融炉心・コンクリート相互作用（MCCI）化合物や有機物等を考慮したアルカリ融解は実施されていない。本研究では、ファーストステップとして模擬デブリ等を用いて文献[2]に示された主要アルカリ融解条件での溶解が達成できることを確認し、その後 MCCI 化合物や有機物等を考慮した溶解手法の検討・確立を行うことを目的としており、令和2年度～令和5年度にかけて試験実施及び手法検討を行う予定である。核燃料物質を含む模擬デブリに加え、将来的に福島第一原子力発電所（1F）において試験的に取り出される燃料デブリのアルカリ融解等の溶解処理や ICP-MS/MS 装置を用いた測定を行うためには、U や Pu 等の核燃料物質の使用が可能な施設において、これらの核燃料物質を含む試料の試験環境を整備することが不可欠である。以上の背景のもと、令和元年度から核燃料物質を含む模擬デブリのアルカリ融解及び ICP-MS/MS 測定を行うための溶解関連設備の整備を進めてきており、令和2年度は日本原子力研究開発機構 大洗研究所 照射燃料集合体試験施設（Fuel Monitoring Facility ; FMF）において、模擬デブリ等のアルカリ融解等の試料調製作業を行うためのグローブボックス設備の整備を実施した。

具体的には、ICP-MS/MS 測定の前処理作業を行うための重要な設備であるグローブボックスを他施設から FMF に運搬し、グローブボックスの運転操作に不可欠な電気系統及び排気系統の位置・仕様等を考慮して FMF 管理区域実験室内に移設した。なお、当該グローブボックスは、他施設にて放射性物質の取扱いに係る技術基準を満足した設計・製作が行われたものの（気密構造であり、給排気設備、バグイン・バグアウトポート等を備えている）、コールド試料のみの取扱いが行われていたことから、今後 FMF に設置された最新の ICP-MS/MS 装置を用いて分析を行うために、FMF に当該グローブボックスを他施設から移設することとした。約 1.5 トンの重量を有し、幅 2.7 m×奥行き 1 m×高さ 2.2 m の大きさを持つ当該グローブボックスの移設に際しては、搬出元において天井クレーンを用いた施設内移送、グローブボックス解体や梱包作業を行い、搬入先への運搬後、搬入先において天井クレーンを用いた施設内移送、グローブボックス組立て作業、耐震対策及び組立完了後の漏れ確認試験等を実施し、安全に作業を完了した。整備したグローブボックスの写真を図 3.1-1 に示す。グローブボックスに加え、難溶解性物質と想定される燃料デブリに対する溶解手法の多岐化の観点で、マイクロ波加熱装置（図 3.1-2 参照）についても将来的なグローブボックス内での使用を踏まえて整備した。以上により、令和元年度に整備した走査型電子顕微鏡（SEM）等を含め、アルカリ融解に必要な装置の調達・設置に係るハード面の環境整備については完了した。

また、本研究において、ソフト面での取り組みとして、令和5年度までに、令和2年度に整備したグローブボックスを用いてホット試料取扱い（核燃料物質を使用した試料調製作業）を行う予定であり、グローブボックスでの調製作業の実施に係る FMF の核燃料物質使用変更許可申請を計画している。FMF においては、将来的に 1F 実燃料デブリの FMF での受入れが可能となる許認可（核燃料物質使用変更許可）を令和2年度に取得したことから、この調製作業実施に係る核燃料物質使用変更許可申請を実施して、調製作業の許認可を取得することで、当該事業で取り扱う核燃料物質を含む模擬デブリに加えて、1F 実燃料デブリそのものの分析が可能な試験環境を構築することが可能となる。令和2年度は、グローブボックス内での調製作業実施に

係る核燃料物質使用変更許可申請の前段階として、核燃料物質使用変更許可申請書の作成・検討及び「使用施設等の技術基準に関する規則」の技術基準（閉じ込め対策、火災対策、耐震対策等）に対する当該グローブボックスの適合性評価を行い、令和3年度以降の核燃料物質使用変更許可申請書の提出に向けた準備を実施した。令和3年度は、核燃料物質使用変更許可申請書等の作成・検討を進め、必要な手続きの実施を計画している。



図 3.1-1 整備した放射性物質取扱用グローブボックスの写真



図 3.1-2 整備したマイクロ波加熱装置の写真

3.1.2 溶解試験（連携先：JAEA）

模擬物質を用いて、アルカリ塩含有量、温度をパラメータとした溶解試験及び不溶解残渣分析を行った。以下に令和2年度の実施内容を示す。

(1) 実験手法

3.1.1 で上述したとおり、燃料デブリのバルク試料に対する質量分析（ICP-MS/MS 装置を用いた測定）を行うためには燃料デブリの溶液化が必要不可欠であり、アルカリ融解は燃料デブリの完全溶解が期待される手法である。令和2年度は、文献[3]等で示されている Na_2O_2 融剤（融点:460℃）を用いた場合の主要なアルカリ融解温度である 600℃の条件において、アルカリ融解試験を実施し、完全融解の有無を調査した。供試材は、1F 実燃料デブリの模擬物質として CeO_2 (UO_2 を模擬)、Zircaloy-2（被覆管材）、 B_4C （制御棒材）、CsI（核分裂生成物）、SUS304（原子炉構造材）、 Gd_2O_3 （中性子毒物）、 Nd_2O_3 （燃焼度評価核種）の混合物を用いた。いずれの試料もコールド材を用いた。詳細な試験条件を表 3.1-1 に示す。本試験では、表 3.1-1 に示すとおり、No.2 試料は No.1 試料に比べて、融解対象物とアルカリ融剤の量が多く、且つ融解対象物とアルカリ融剤の量の比（1:5 の比）が大きい条件で試験を行った。融解対象物は、粉末状の試料の重量を重量計で秤量した後、Ni るつぼ内に投入し、電気炉により加熱した。加熱後（アルカリ融解後）は、放冷した後、るつぼ内の融成物へ純水及び濃硝酸を加え、吸引ろ過により不溶解残渣と溶液を分離し、完全溶解の有無を評価した。

また、令和2年度は、将来的にセルやグローブボックス内での安全な溶解作業実施を可能とするためのアルカリ融解温度の低温化に資するため、300℃でのアルカリ融解試験を実施し、完全融解の有無を調査した。供試材は CeO_2 、Zircaloy-4（チャンネルボックス材）、Zircaloy-2、 B_4C 、CsI、 ZrO_2 （被覆管材の酸化物）を用い、本試験は低温試験であるため不溶解残渣の発生が予想されることから、 CeO_2 と他の Zircaloy-4 等の物質との2つの混合物質の組み合わせを融解対象物とし、組み合わせ毎の溶解性評価を実施することとした。アルカリ融剤は過酸化ナトリウム Na_2O_2 を用い、融解対象物とアルカリ融剤の量の比が 1:10 とした。詳細な試験条件を表 3.1-2 に示す。上記同様、電気炉により加熱した後、るつぼ内の融成物へ純水及び濃硝酸を加え、吸引ろ過による不溶解残渣と溶液の分離を実施し、完全溶解の有無を評価した。不溶解残渣については、走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光器（SEM/EDS、日本電子株式会社製 JCM-7000）により組成評価を実施した。

表 3.1-1 アルカリ融解試験の試験条件（600℃試験）

No.	融解対象物		融剤	使用する るつぼ	試験温度	温度保持 時間
	UO_2 模擬物質	その他物質				
1	CeO_2 0.04 g	Zircaloy-2+ B_4C +CsI+SUS304+ Gd_2O_3 + Nd_2O_3 (計 0.06 g)	Na_2O_2 1 g	Ni	600℃	60 min
2	CeO_2 0.6 g	Zircaloy-2+ B_4C +CsI+SUS304+ Gd_2O_3 + Nd_2O_3 (計 0.4 g)	Na_2O_2 5 g	Ni	600℃	60 min

表 3.1-2 アルカリ融解試験の試験条件 (300 °C試験)

No.	融解対象物		融剤	使用するつぼ	試験温度	温度保持時間
	UO ₂ 模擬物質	その他物質				
1	CeO ₂ 0.1 g	–	Na ₂ O ₂ 1 g	Ni	300 °C	60 min
2	CeO ₂ 0.05 g	Zircaloy-4 0.05 g	Na ₂ O ₂ 1 g	Ni	300 °C	60 min
3	CeO ₂ 0.05 g	Zircaloy-2 0.05 g	Na ₂ O ₂ 1 g	Ni	300 °C	60 min
4	CeO ₂ 0.05 g	ZrO ₂ 0.05 g	Na ₂ O ₂ 1 g	Ni	300 °C	60 min
5	CeO ₂ 0.05 g	B ₄ C 0.05 g	Na ₂ O ₂ 1 g	Ni	300 °C	60 min
6	CeO ₂ 0.05 g	CsI 0.05 g	Na ₂ O ₂ 1 g	Ni	300 °C	60 min

(2) 実験結果

表 3.1-1 の複数材料の混合物である融解対象物に対して 600 °C 試験条件でアルカリ融解試験を実施した結果を表 3.1-3 に示す。また、一例として、表 3.1-3 の No.1 条件である CeO₂+Zircaloy-2+B₄C+CsI+SUS304+Gd₂O₃+Nd₂O₃ の計約 0.1 g の混合物の試験結果について、融解前後のるつぼ内写真及び溶液試料の写真を図 3.1-3 に示す。図 3.1-3(a)において、球状粉末が Na₂O₂ であり、その他 Zircaloy-4 の切断粉試料などが確認されるが、図 3.1-3(b)の加熱後は、球状の Na₂O₂ 試料の溶け残り等はなく、アルカリ融解が行われていることを示唆する結果となった。純水及び濃硝酸添加及び吸引ろ過後は、ろ紙上には不溶解残渣は存在せず、溶液試料のみを回収でき、完全溶解することが確認された (図 3.1-3(c)参照)。また、表 3.1-3 に示すその他の No.2 試料 (CeO₂+Zircaloy-2+B₄C+CsI+SUS304+Gd₂O₃+Nd₂O₃ の計約 1 g の混合物) についても、No.1 試料の条件と比較して融解対象物の量が 10 倍で、且つ Na₂O₂ 融剤の量が 5 倍の条件であり、その他の試験条件よりも融解対象物や Na₂O₂ 融剤の量が多いが、完全溶解することが示された。以上のことから、アルカリ融解の試験温度 600 °C は既往研究においても単一物質のアルカリ融解試験に頻繁に使用されている温度条件であるが、本試験で用いた複数の物質の混合物においても完全溶解を達成できることが確認された。また、融解対象物の種類が多い場合でも、また融解対象物量:Na₂O₂ 融剤量=1:5 程度 (その他試験は 1:10 の比) の場合であっても、完全溶解は可能であることが示された。しかしながら、今回は市販の粉末試料等を使用して、Na₂O₂ 融剤に対して粒径が小さく、融剤との反応が起こりやすい状態であったが、実際の燃料デブリ等のアルカリ融解を行う場合は、対象試料の粒径に注意が必要である。

次に、表 3.1-2 の 300 °C 試験条件で実施したアルカリ融解試験の結果を表 3.1-4 に示す。また、一例として、表 3.1-4 の No.2 条件である CeO₂+Zircaloy-4 を融解対象物とした場合の結果について、融解前後のるつぼ内写真、吸引ろ過後のろ紙上の不溶解残渣及び溶液試料の写真を図 3.1-4 に示す。図 3.1-4(a)において、黄色の球状粉末が Na₂O₂、光沢を持つ銀色の切断粉試料が Zircaloy-4、この Zircaloy-4 の近傍に存在する微粉末試料が CeO₂ であるが、図 3.1-4(b)の加熱後は、粒状の Na₂O₂ 試料は大きな変化を起こすことなく、溶けない状態で残存 (不溶解) していた。この (b) の試料への純水及び濃硝酸添加後に吸引ろ過した際のろ過物が図 3.1-4(c) であり、吸引ろ過により分離した溶液試料が図 3.1-4(d) であるが、(c) で示されるとおり、Zircaloy-4 と思われる残渣が回収された。この残渣の特定に資するために実施した SEM/EDS 分析結果を図 3.1-5 に示す。図 3.1-5 の SEM 画像に着目すると、数 100 μm 程度を超える粗大な長い形状を有する物質と、100 μm 未満の粉末状の物質が確認された。そして、元素マッピングとの合成画像や検出された元素のマッピング像において、粗大な長い形状を有する物質では Zr

が多く検出され、粉末状の物質ではCeが多く検出された。図 3.1-4(b)において、融剤である Na_2O_2 が十分に溶けず、Zircaloy-4 との反応が生じていなかった可能性が高いことを踏まえると、図 3.1-4(c)で確認された残渣は、Zircaloy-4 であり、 CeO_2 もまた残渣として回収されたものと考えられる。表 3.1-4 に示すその他の融解対象物の試験結果においても、これらの CeO_2 + Zircaloy-4 の試験結果と同様であり、300 °Cでのアルカリ融解試験では融解対象物の溶解が困難であることが示唆される結果が得られた。特に、いずれの試験においても Na_2O_2 融剤が溶けていないことから、300 °Cの試験温度はアルカリ融解試験の保持時間の長時間化を行ったとしても完全融解を達成する可能性が低いことがわかり、より高温での融解試験が必要であることが実験的に示された。

(3) 結果まとめ

令和2年度は、 UO_2 を模擬した CeO_2 をベースとして、ジルカロイ材等を加えた模擬物質を用いて、 Na_2O_2 を融剤としたアルカリ融解試験を実施した。600 °C試験においては、 CeO_2 をベースに複数の材料を加えた混合試料に対してアルカリ融解試験を実施し、融解対象物の種類が多い場合や融解対象物量と Na_2O_2 融剤量の比を変えた場合でも、完全溶解が確認された。300 °C試験においては、 CeO_2 と他のジルカロイ等の物質との2つの混合物質を融解対象物とし、いずれの融解対象物においても完全溶解することではなく、不溶解残渣が確認された。

したがって、燃料デブリに対するアルカリ融解は、既往研究等で報告されている600 °Cの温度条件で60分程度の融解を行えば、完全溶解が可能であることが期待される。しかしながら、本試験ではコンクリート材料(CaO 、 SiO_2 等)や有機物成分等の燃料デブリへの含有が予想される物質を考慮していないため、今後はこれらの影響を考慮した600 °C試験を実施し、燃料デブリを完全溶解させるためのアルカリ融解試験条件の設定に資するデータ拡充を行う予定である。また、600 °C試験では燃料デブリのアルカリ融解による完全溶解が達成される見込みがあるものの、セル内やグローブボックス内での加熱は安全管理上極力低温化することが望ましいことから、本試験で得られた300 °Cでは完全融解が困難であるという知見を踏まえて、今後は、400 °Cや500 °Cでの試験を行い、アルカリ融解温度低温化の可否評価に資するデータ拡充についても実施する予定である。

表 3.1-3 アルカリ融解試験の試験結果 (600 °C試験)

No.	融解対象物		融剤	完全溶解
	UO_2 模擬物質	その他物質		
1	CeO_2 0.0405 g	Zircaloy-2+B ₄ C +CsI+SUS304+ Gd ₂ O ₃ +Nd ₂ O ₃ (計 0.0611 g)	Na_2O_2 1.0064 g	○
2	CeO_2 0.6050 g	Zircaloy-2+B ₄ C +CsI+SUS304+ Gd ₂ O ₃ +Nd ₂ O ₃ (計 0.4128 g)	Na_2O_2 5.0521 g	○

表 3.1-4 アルカリ融解試験の試験結果 (300 °C試験)

No.	融解対象物		融剤	完全溶解
	UO ₂ 模擬物質	その他物質		
1	CeO ₂ 0.1021 g	—	Na ₂ O ₂ 1.0538 g	× (残渣あり)
2	CeO ₂ 0.0527 g	Zircaloy-4 0.0501 g	Na ₂ O ₂ 1.0013 g	× (残渣あり)
3	CeO ₂ 0.0501 g	Zircaloy-2 0.0519 g	Na ₂ O ₂ 1.0083 g	× (残渣あり)
4	CeO ₂ 0.0559 g	ZrO ₂ 0.0508 g	Na ₂ O ₂ 1.0054 g	× (残渣あり)
5	CeO ₂ 0.0518 g	B ₄ C 0.0507 g	Na ₂ O ₂ 1.0020 g	× (残渣あり)
6	CeO ₂ 0.0517 g	CsI 0.0506 g	Na ₂ O ₂ 1.0070 g	× (残渣あり)

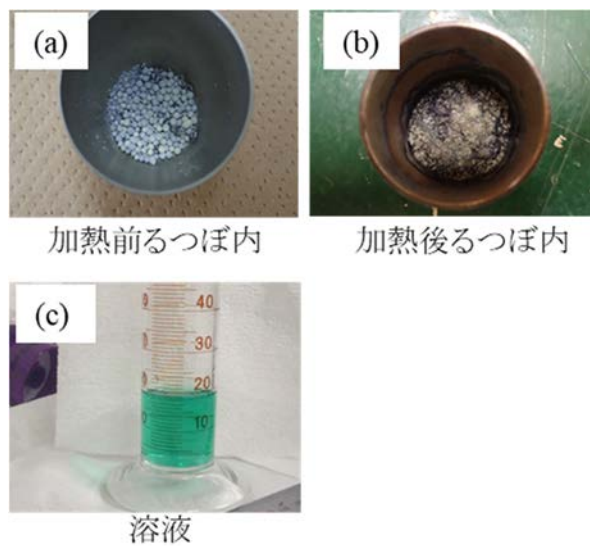


図 3.1-3 混合物試料のアルカリ融解試験結果 (表 3.1-3 の No. 1 試料)

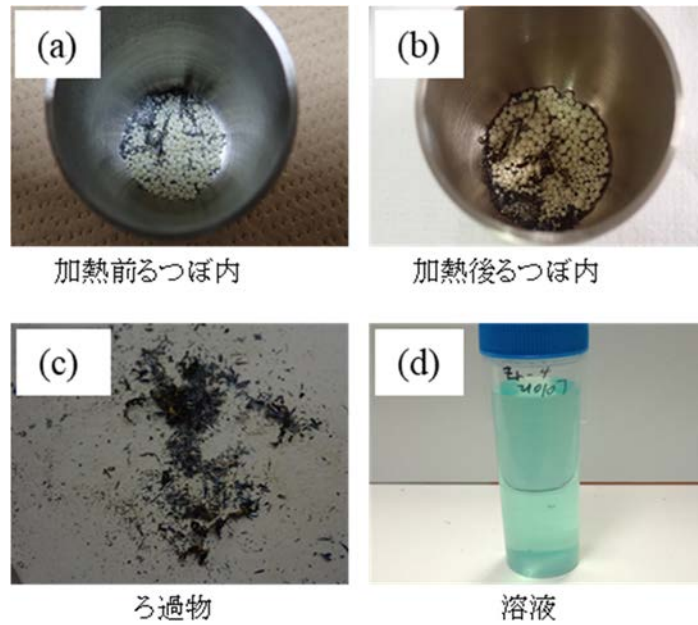


図 3.1-4 CeO_2 +Zircaloy-4 のアルカリ融解試験結果（表 3.1-4 の No.2 試料）

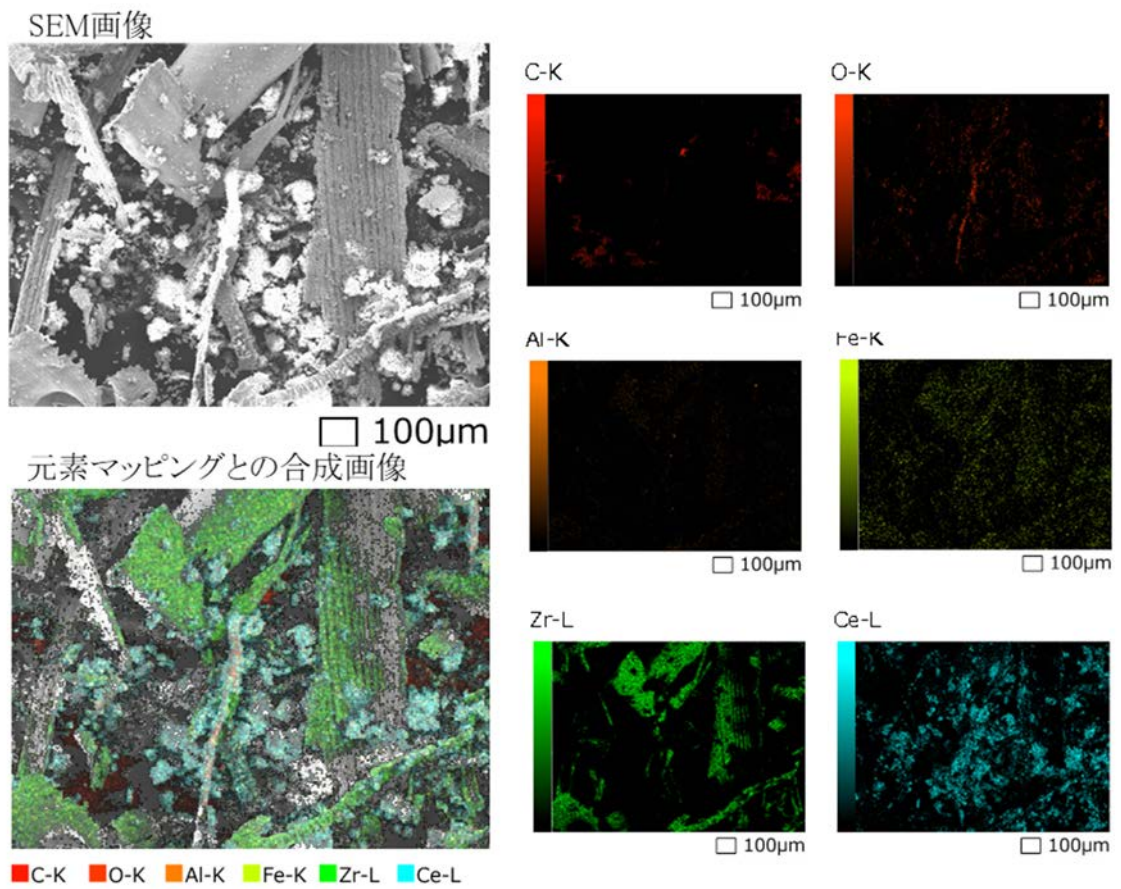


図 3.1-5 CeO_2 +Zircaloy-4 の不溶解残渣の SEM/EDS 分析結果（図 3.1-4(c) のろ過物）

参考文献

- [1] 多田健一, 崎野孝夫, 簡易燃料デブリ臨界性解析ツール HAND の開発, 日本原子力学会 2019 年秋の大会予稿集, 2J04, 2019.
- [2] M. Kurata et al., Thermodynamic Evaluation on Effects of Sea Water to Degraded Nuclear Fuel in Severe Accident of LWR, Trans. Atom. Ene. Soc. Jpn., vol.12, no.4, 2013, pp. 286-294.
- [3] 東京電力ホールディングス株式会社, 日本原子力研究開発機構, 放射性物質分析・研究施設第 2 棟における燃料デブリの分析に係る検討について 2019 年 6 月 17 日, 特定原子力施設監視・評価検討会 (第 72 回) 資料 2,
https://www.nsr.go.jp/disclosure/committee/yuushikisya/tokutei_kanshi/00000070.html
(参照:2021 年 3 月 31 日) .

3.1.3 熱化学転換法の研究（再委託先：長岡技術科学大学）

本研究開発は、難溶性の物質であるデブリを熱化学反応により、易溶性物質に化学転換するためのものであり、令和2年度は、デブリ熱化学転換試験として、種々元素の塩素化による塩化物転換に関する条件収集等を行った。

(1) 実験手法

塩化物転換は、熱化学反応で行った。熱化学反応は、反応させたい物質と四塩化炭素 (CCl_4) をスウェジロック製のキャプセルの中に入れて、電気炉で加熱することにより行った。スウェジロックキャプセルは図 3.1-6 に示す。



(a) プラグ(左)とキャップ(右) (b) 両者を組み立てた図
図 3.1-6 反応容器に用いるスウェジロックキャプセル

試験後のキャプセルは、ネジを緩めた後に、シリカゲルで十分に水分を除きアルゴンガスで置換したグローブボックス内で開封し、試料瓶に入れ替えるとともに一部を XRD 試料とし、XRD (X 線回折：X 線は $\text{CuK}\alpha$ を使用) で測定した。

(2) 実験結果

① ウランを用いた塩素化試験

令和元年は八酸化三ウラン (U_3O_8) を用いた塩素化試験を行った。また、二酸化ウラン (UO_2) を用いた塩素化実験も U_3O_8 と同じ条件で行っている。令和2年度は二酸化ウラン (UO_2) で温度条件を変えて行った。 UO_2 を 0.10 g、 CCl_4 を 0.61 g (モル比では $\text{UO}_2:\text{CCl}_4=1:10.6$) をスウェジロックキャプセルに封入し、400 °C で 4 時間加熱し反応させた後に取り出した生成物の写真を図 3.1-7 に、XRD 測定結果を図 3.1-8 に示す。



図 3.1-7 400 °C 4 時間での二酸化ウランの反応生成物の写真

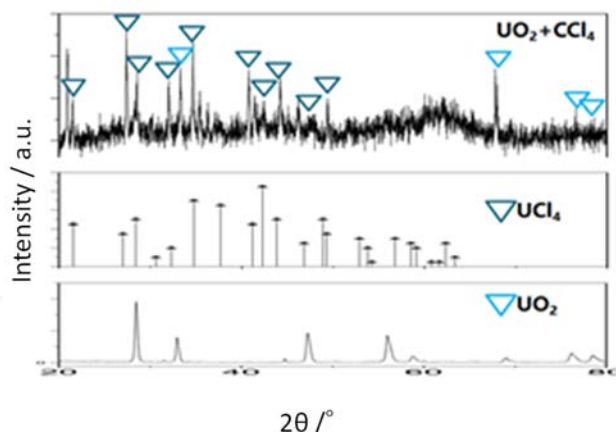


図 3.1-8 400 °C 4 時間での二酸化ウランの反応生成物の XRD 測定結果

図 3.1-7 に示す通り、 UO_2 は緑色の物質に変化していることが確認される。図 3.1-8 に反応生成物の XRD 測定結果を示す。 UCl_4 及び UO_2 と反応生成物の XRD ピークを比較したところ、この反応生成物は UCl_4 と UO_2 の混合物であることが明らかとなった。つまり元の状態から塩化物へと転換されたことを意味している。続いて、 UO_2 と CCl_4 の比率や加熱時間の条件を変えず、温度だけを変えた試験を行った。生成物の XRD の分析結果を図 3.1-9 に示す。加熱温度は 300、400、500 $^{\circ}\text{C}$ で行っており、300 $^{\circ}\text{C}$ から 400 $^{\circ}\text{C}$ に温度を上げると酸化物のピークが相対的に小さくなっていることがわかるが、500 $^{\circ}\text{C}$ の結果のものは 400 $^{\circ}\text{C}$ のものと比べて顕著な違いは見いだせない。したがって、温度条件は、400 $^{\circ}\text{C}$ よりも上げる必要はないということがわかる。

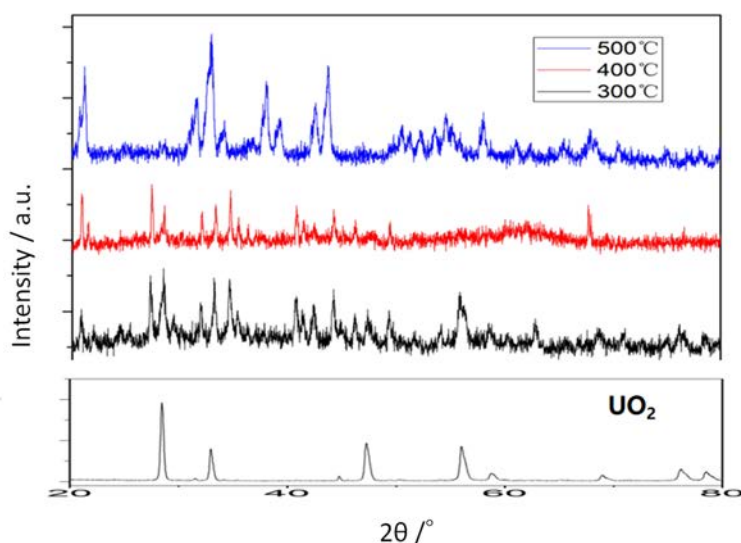


図 3.1-9 温度を変化させて行った実験結果

② 酸化ジルコニウム、酸化鉄の塩素化反応と酸溶解

燃料デブリ中に存在すると考えられる酸化ジルコニウムと酸化鉄の塩素化挙動を確認するための実験を行った。酸化鉄は、酸化鉄(II) (FeO) と酸化鉄(III) (Fe_2O_3) の二種類で実施した。

表 3.1-5 に用いた試料の CCl_4 との混合比を示す。実験では、金属: CCl_4 のモル比を 8 程度になるように設定している。

表 3.1-5 CCl_4 と試料混合比

	Weight/g		Weight/g	ratio(n)
ZrO_2	0.1011		1.0574	8.37
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{FeO})$	0.0554	CCl_4	0.8923	7.51
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	0.1023		0.7787	7.91

実験では、400 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間加熱している。スウェジロックキャプセルに入っている実験前の試料と実験後の試料を図 3.1-10 に示す。全ての試料の色が変わり、何らかの反応が起きてい

ることが確認できる。反応物を酸化鉄とした場合、第一鉄、第二鉄に関わらず、生成物は同じように見える。図 3.1-11 に酸化ジルコニウムの塩素化試験で生成した物質の XRD での解析結果を示す。図を見ると酸化物は残っているものの塩化ジルコニウムにほぼ転換していると考えられる。酸化鉄の塩素化試験で生成した物質の XRD 分析結果を図 3.1-12 に示す。第一鉄、第二鉄のいずれの場合でも主な成分は塩化鉄(III) (FeCl_3) である。



図 3.1-10 酸化ジルコニウムと酸化鉄の塩素化実験の写真
上から、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化第一鉄 (FeO)、酸化第二鉄 (Fe_2O_3)
左は加熱する前、右は加熱後の生成物

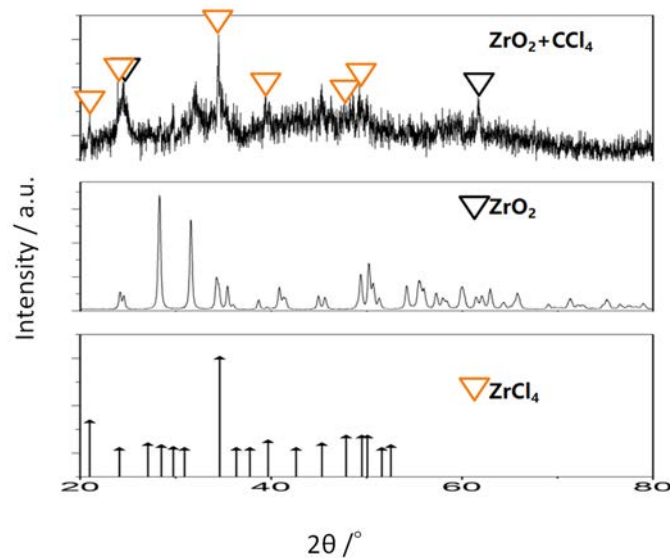


図 3.1-11 酸化ジルコニウムの塩素化試験生成物の XRD 分析結果

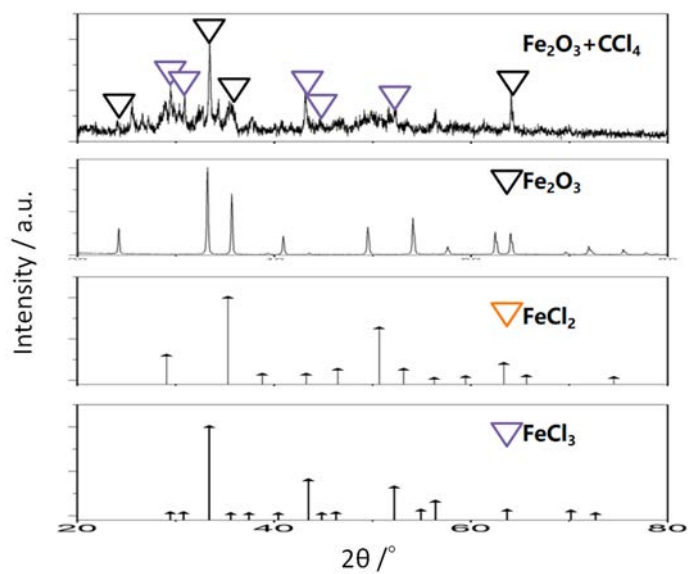


図 3.1-12(1) 酸化第一鉄の塩素化試験生成物の XRD 分析結果

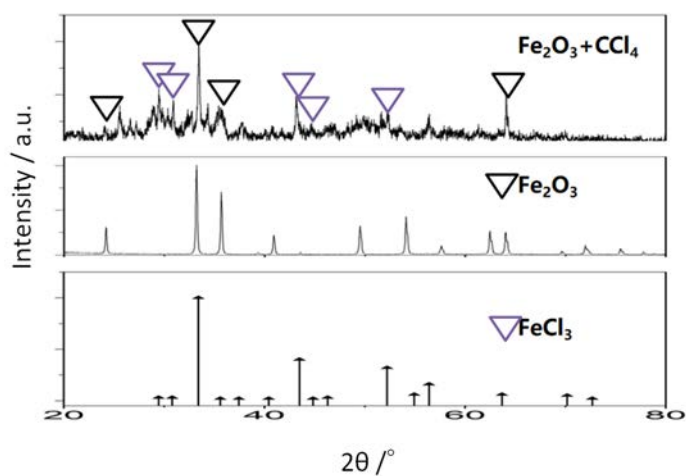


図 3.1-12(2) 酸化第二鉄の塩素化試験生成物の XRD 分析結果

つまり、図 3.1-10 で示す写真において、第一鉄、第二鉄のいずれの場合でも同様なものに見えるのは、ほぼ同じ成分であるからである。なお、生成物には、未反応の酸化鉄もわずかに残存しており、第一鉄を用いた場合には塩化鉄(II)も生成している。

次に、生成物の塩酸での溶解を確認した。生成試料を 5 mL の塩酸 (30 wt%) を加えて良く振盪させた後に、ろ紙 (0.22 μm) を通し、10 mL のイオン交換水で洗浄・吸引ろ過し、フィルターに残った残渣を SEM 及び EDS で分析した。図 3.1-13 に酸化ジルコニウム塩素化後の残渣の写真、EDS の結果を示す。塩化ジルコニウムは溶け残りがあり、EDS の測定結果からも Zr が観測されている。ZrO₂ は酸に溶けないので当然であるが、重量変化から溶け残りは、2 % 未満であることを確認した。酸化鉄の場合の溶解の結果を図 3.1-14 に示す。上の図が第一鉄の場合、下が第二鉄の場合である。第二鉄の場合の方が、溶け残りが多い。しかし、第一鉄、第二鉄いずれの場合にも、EDS 分析では鉄の特性 X 線は観測されていない。残渣の成分は特定できていないが、酸化鉄は塩酸に溶け、第一鉄の試験結果では Cr が観測されているので、溶け残りはスウェジロックの成分である SUS316 からのものであると考えられる。なお、第一鉄、第二鉄のどちらの場合も重量変化からは 90 % 以上が溶解しており、残渣が酸化鉄由来のものでないであれば、鉄成分に関しては溶解において問題がないと言える。

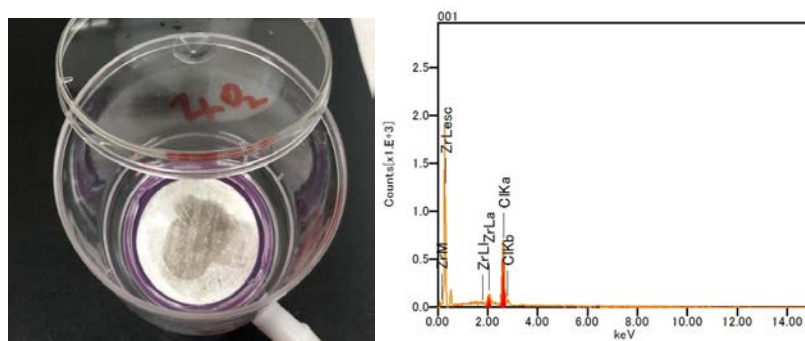


図 3.1-13 酸化ジルコニウムの溶解残渣の写真とその EDS 分析結果

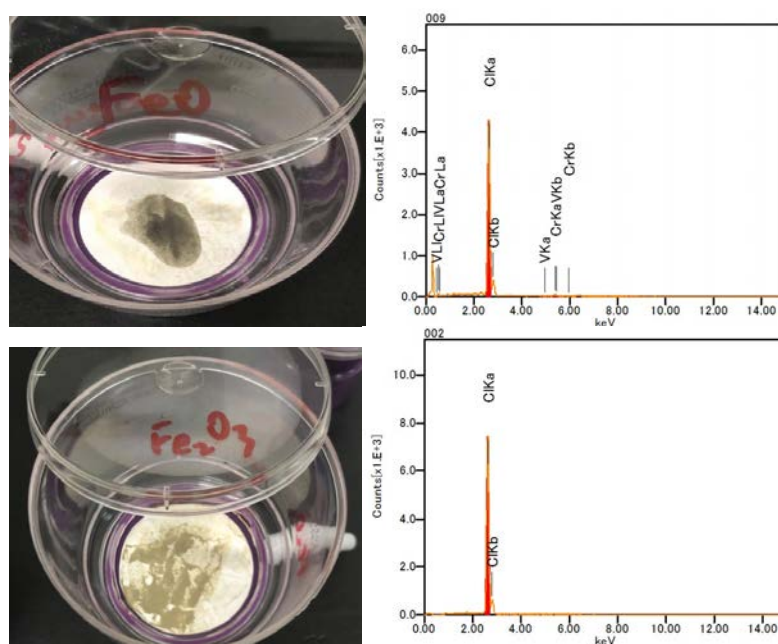


図 3.1-14 酸化鉄塩素化後の溶解残渣の写真とその EDS 分析結果

③ $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を用いた塩化物転換試験

デブリの主要 3 成分を粉体化したものと仮定した $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を用いた塩素化試験を行った。これらはモル比 1:2:6 で混合されている。表 3.1-6 に用いた試料の質量等の割合を示している。この混合試料に CCl_4 を 0.958 g を加えてスウェジロックカプセルに封入し、400 °C で 12 時間加熱した（表 3.1-6）。生成物の写真を図 3.1-15 に示す。写真は酸化鉄の塩素化試験で生成したものと似ている。

表 3.1-6 混合試料の割合

	質量/g	mol
UO_2	0.1642	0.000103
ZrO_2	0.0255	0.000207
Fe_2O_3	0.0165	0.000608
Total	0.2065	0.000918



図 3.1-15 混合試料の塩素化試験後生成物

この生成物を XRD で分析した結果を図 3.1-16 に示す。得られたスペクトルからは、生成物には UO_2 、 UCl_4 、 ZrCl_4 が含まれていることが確認できる。この生成物に対し、溶解試験を行った。実験は上述の②と同様の条件とした。図 3.1-17 に溶液の写真と残渣の写真を示す。溶液は緑色をしており、4 価のウラン溶液の色をしている。残渣は黒色である。残渣は SEM-EDS で分析も行っており、その分析結果（半定量結果）を表 3.1-7 に示す。この結果を見ると酸化ジルコニウムが残渣の主成分であるが、ウランや鉄も溶け残っている。なお、残渣の重量は 0.12 g であり、塩素化反応で生成した試料は 90 %以上溶解していることを確認した。

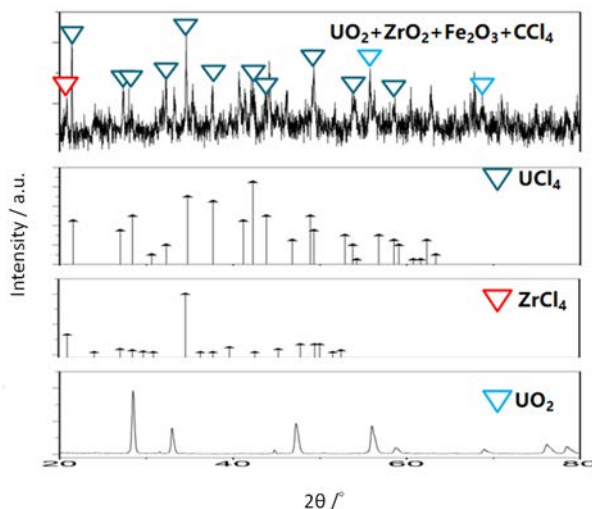
図 3.1-16 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 混合物試料塩素化試験後生成物の XRD 分析結果



図 3.1-17 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 混合物試料塩素化生成物の溶解試験後の溶液及び不溶解残渣

表 3.1-7 残渣の EDS 分析結果

	weight%	mol%
O	24.56	73.39
Fe	1.88	1.61
Zr	31.66	16.59
U	41.91	8.42
Total	100	100

(3) 3.1.3 のまとめ

ジルコニウム、鉄、ウランの酸化物（ウランは二酸化ウラン）の熱化学転換による塩化物転換試験では、塩化物転換が可能であることを確認した。また、デブリの模擬として、これらの混合物を用いた試料で塩化物転換試験と溶解試験を行い、若干の未反応物が残り、それらが不溶解残渣となるものの、90 %以上溶解できることを確認した。

3.2 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立

3.2.1 ICP-MS/MS測定（連携先：JAEA）

模擬物質（上記 3.1.2 項のアルカリ融解後試料）を使用して、元素単体の分離条件の設定（コリジョン/リアクションガスの種類及び流量等）を行った。以下に令和 2 年度の実施内容を示す。

ICP-MS/MS は、コリジョン/リアクションセルを用いた気相反応を利用することによる干渉イオン除去や分子イオン生成によるマスシフトを利用した同重体との分別が可能な装置である。しかしながら、干渉除去法やマスシフトに関しても、核種の量的な関係から除去が不十分になることもあり、その限界を見極める必要がある。限界を越えたものに関しては ICP-MS/MS 測定前に核種分離が必要であり、また分析作業時の装置や人体への高線量核種（Cs 等）の影響の除去は不可欠であり、燃料デブリ中の含有量が多い U 等についても事前に分離することが望まれる。これらの分離操作を行ったうえで、ICP-MS/MS により干渉除去法やマスシフトを利用して存在する元素・同位体を定量する必要がある。本研究では、この分離プロセスを考慮した ICP-MS/MS による質量分析及びその手法確立を行うことを目的としており、令和 2 年度～令和 5 年度にかけて分離プロセスを含む一連の ICP-MS/MS 測定手法の検討を行う予定である。令和 2 年度は 3.1.2 項のジルカロイ材等を含む模擬物質のアルカリ融解試験後溶液を用いた ICP-MS/MS 測定により、各元素のリアクションガスとの反応性を評価し、分離条件を整理した。

本研究においては、燃料要素のアクチノイド系核種に加えて、臨界管理、FP 生成などの予測に必要な燃焼特性に用いる核種等が重要となり、主に以下の核種の測定が重要と考えられる。

- ・アクチノイド系核種；U、Pu、Np、Am、Cm
- ・臨界管理核種；B、Gd
- ・燃焼度評価核種；Nd、Sm
- ・FP 核種；Cs、Sr
- ・その他核種；C、Cl、Fe、Zr

上記核種を模擬した試料を調製するにあたり、3.1.2 項に示したとおり、アクチノイドの模擬物質として CeO_2 、臨界管理核種として B_4C 及び Gd_2O_3 、燃焼度評価核種として Nd_2O_3 、FP 核種として CsI、その他核種として SUS304 及び Zircaloy-2 を混合した。その後、 Na_2O_2 を用いたアルカリ融解を行い、硝酸溶解した試料を希釈し、ICP-MS/MS (Agilent8900) による測定に供した。ICP-MS/MS 測定では、最初にリアクションガスなしの条件にて測定を行った。アルカリ融解後の試料は多量の Na を含むため、Na に起因するスペクトル干渉や、感度の大幅な低下が懸念されたが、図 3.2-1 に示す通り、アクチノイド模擬物質（Ce 核種）、臨界管理核種（B 核種、Gd 核種）、燃焼度評価核種（Nd 核種）、FP 核種（I 核種、Cs 核種）、その他 SUS304 由来（Cr 核種、Fe 核種、Ni 核種）、Zircaloy 由来（Zr 核種）に加えて、融剤の Na_2O_2 に由来する ^{23}Na が、有意量検出されていることを確認した。検出された計数率が各核種の濃度に比例すると仮定して、同位体比を評価した結果を図 3.2-2 に示す。B 核種、Ni 核種、Zr 核種、Nd 核種及び Gd 核種において、天然同位体比と良く一致する結果が得られており、本試験条件の範囲内での Na 共存下において、これらの核種は Na に起因するスペクトル干渉の影響を受けないことが確認された。一方、 $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ 及び $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ は、天然同位体比からのずれが確認されたが、これは ArC^+ ($m/Z=52$)、 ArCH^+ ($m/Z=53$)、 ArO^+ ($m/Z=56$)、 ArOH^+ ($m/Z=57$) 等の分子イオンの影響を強く受けているためと考えられる。次に、Fe 及び Cr への分子イオンの影響を軽減させることを主目的として、リアクションガスとして H_2 又は He を、1、3、5 mL/min の条件で通ガスした上で、測定を行った。その結果、従来からの知見と同じように、軽元素から重元素にかけて全体的に計数率が低下する傾向が確認された。また、リアクションガスの通ガスに伴い、Cr 及び Fe の同位体比が天然同位体比に近い値が得られることが確認された（図 3.2-3 参照）。これは ArO 等の分子イオンが He との衝突により運動エネルギーを失い検出器に到達する数が減少した、又は、 H_2 との反応により ArO が Ar と O に分解したため、分子イオンの影響を受けにくくなったためと考えられる。 $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ は、中性子照射に伴う ^{57}Fe の増加により変化する値であるため、燃料デブリ中で Fe が検出された際に、その由来を推定するのに有効な指標となる。

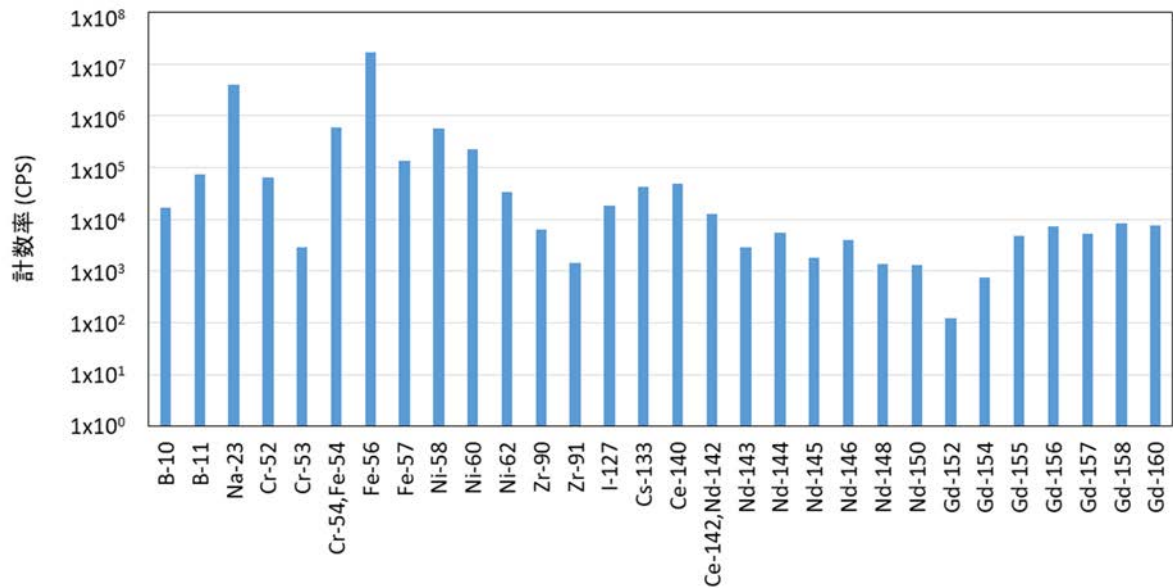


図 3.2-1 ICP-MS/MS 測定結果

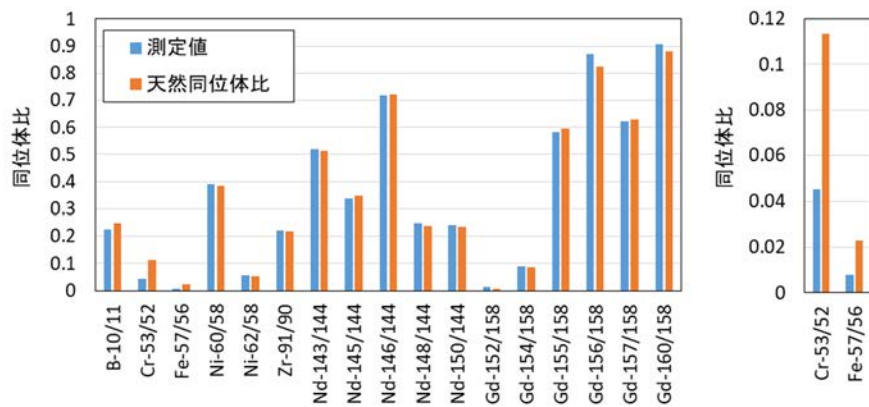
(CeO₂、B₄C、Gd₂O₃、Nd₂O₃、CsI、SUS304 及び Zircaloy-2 混合物、リアクションガスなし)

図 3.2-2 同位体比評価結果

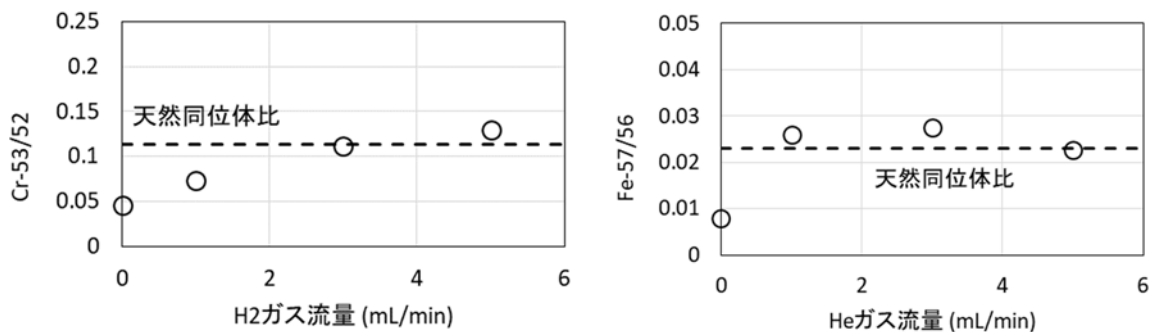
(CeO₂、B₄C、Gd₂O₃、Nd₂O₃、CsI、SUS304 及び Zircaloy-2 混合物、リアクションガスなし)

図 3.2-3 Cr 及び Fe 同位体比のリアクションガス流量依存性

(CeO₂、B₄C、Gd₂O₃、Nd₂O₃、CsI、SUS304 及び Zircaloy-2 混合物)

上記の ICP-MS/MS 測定により、本試験条件の範囲内での Na 共存下において、リアクションガスを有効に利用することで、化学分離操作なしで、重要核種を検出し、その同位体比を評価可能なことを確認した。一方、実燃料デブリにおいては、Ce、Nd、Gd 以外のランタニドが含まれる可能性や、U~Cm までの複数のアクチニド核種が混在している可能性がある。ICP-MS/MS を用いて、リアクションガスを使用しても、これらのアクチニド及びランタニドが混合した試料中の各元素の同位体組成を評価可能な測定条件は、現時点では見出されていないため、ランタニド及びアクチニドを分離するために、下記のとおり、実燃料デブリの粉碎から化学分離までのフローを検討した。今後は、特に下記で検討した元素分離プロセスの妥当性確認及び最適化に資するための分離試験及び ICP-MS/MS 測定を実施する予定である。

【燃料デブリの前処理】

化学分析を行うため、溶融固化した塊状の燃料デブリを想定し、切断・粉碎等によって分析に適した形状にする必要がある。燃料デブリの組成にもよるが、実燃料デブリを想定し、既往研究で得られている条件を適用する。

(i) 切断、粉末化

切断粉を極力少なくするため、1 mm 程度の刃厚のダイヤモンドカッターを使用し、低速にて切断する。実燃料デブリは、不規則な形状をしていることが想定され、切断時の固定に工夫が求められるが、本研究では分離プロセスの検討に主眼を置くため、固定方法等は、調製済みの模擬燃料デブリ等を通常の固定方法を用いて行う。ダイヤモンドカッターに加えて、リファインソーを用いると詳細切断が可能となるため、試料の特性、分析目的（SEM 用、溶解用）に応じて選択する。化学的に活性な金属相を有する燃料デブリやジルカロイ含有サンプル等は、切断時に火花が発生、あるいは発火する可能性があるため、本来、切断箇所周辺やセル等の室内を不活性な雰囲気にすることが望ましい。

次に、アルカリ溶解のためにサンプルを粉末化する場合は、粉碎等の処理が必要となる。セル内での取り扱いを考慮した場合の粉碎方法として、粉碎機を用いる場合には、打撃式（乳鉢等での微粉末化）と回転式（回転刃による粉末化）がある。いずれも、粉碎・粉末化後の除染、粉末の飛散防止策を講じる必要がある。

燃料デブリは不均一/非均質であると想定されるため、燃料デブリの組成や箇所により、そのサンプル・部位の硬さは異なると考えられる。非常に硬い組成・部位のサンプルを切断・粉碎加工する際には、その硬さを事前測定で把握し、当該硬さに十分耐えられる加工装置・工具を選定する必要がある。逆に、堆積物、腐食生成物、有機物、コンクリートやガラス状物質を含む燃料デブリサンプル等、様々な硬さを有する燃料デブリを扱うことを考慮し、その性状に応じた切断、固定のための工具、治具を整備することも考慮する必要がある。

(ii) 溶解

硝酸に対する難溶性が知られている燃料デブリの溶解法として、3.1.2 項で示したとおり、アルカリ融解が有効と考えられる。その他、アンモニウム塩融解、強酸（フッ酸添加や王水）が考えられる。特に、アルカリ融解の場合は、100 μm 以下に分級された粉末試料を用いることが望ましい。また、アルカリ融解後に融成物に対して純水及び硝酸を添加するが、溶け残り等が確認された場合は、ホットプレート等で加熱溶解を行うことも考慮する必要がある。

【元素分離プロセス】

燃料デブリ試料をアルカリ融解等で溶解した後、測定方法に合わせた前処理プロセスが必要となる。本研究では、ICP-MS/MS による測定を前提とするため、以下に示すステップを進める。

(i) 分離方法の検討

分離方法として、一般的なイオン交換法を用いる。また、吸着、溶離に用いる溶液として硝酸、塩酸を想定する。

(ii) 分離対象元素の特定

分離対象元素としては、上述したアクチノイド系核種や臨界管理核種、燃焼度評価核種等の元素を考慮する。

(iii) 分離条件の探索

分離方法で検討した溶液及びイオン交換樹脂に対する、対象元素の分配係数を明らかにする。一般に市販されている樹脂に対する分配係数は、発売元や文献にて公開されているが、アクチノイド元素については、データが少ないことも予想されることから、データ取得する必要がある。また、樹脂の特性によっては分配係数が明らかでなかったり、異なる可能性があるため、何点か抽出し、確認のための試験を実施する必要がある。

硝酸溶液からの陰イオン交換樹脂（DOWEX™ 1X10 200-400 mesh）に対する吸着曲線については既に報告されており[1]、今回導入を予定しているイオン交換樹脂は陰イオン交換樹脂（DOWEX™ 1X4 200-400 mesh）であるため、対象元素に対する特性は類似したものと考えられる。本研究では、照射済燃料中のアクチノイド元素や一部の核分裂生成物を対象として報告されている分離フロー[2]に加え、硝酸－メタノール系における陰イオン交換分離に係る先行研究[3-6]を参考に、分析対象元素を分離するフロー案を構築した（図 3.2-4 参照）。アクチノイド元素のうち、U、Pu 及び Np については図 3.2-4 の 1 段目の分離で、ランタノイド元素や核分裂生成物、構造材などから分離されるため、これ以後は、ICP-MS/MS の干渉除去機能に応じた分離プロセスを踏めばよいことがわかる。すなわち、U、Pu 及び Np までの 3 元素が混在した状態で、選択的に測定できる条件が見い出せれば分離は不要となる。その条件が見いだせない場合、必要に応じて分離が必要となる。一方、今回分析対象とした Nd、Gd については、燃料由来以外の元素も含め、干渉すると考えられる元素との分離条件を探索するとともに、ICP-MS/MS による干渉排除の条件探索を進め、最終的に分離フローを決める必要がある。

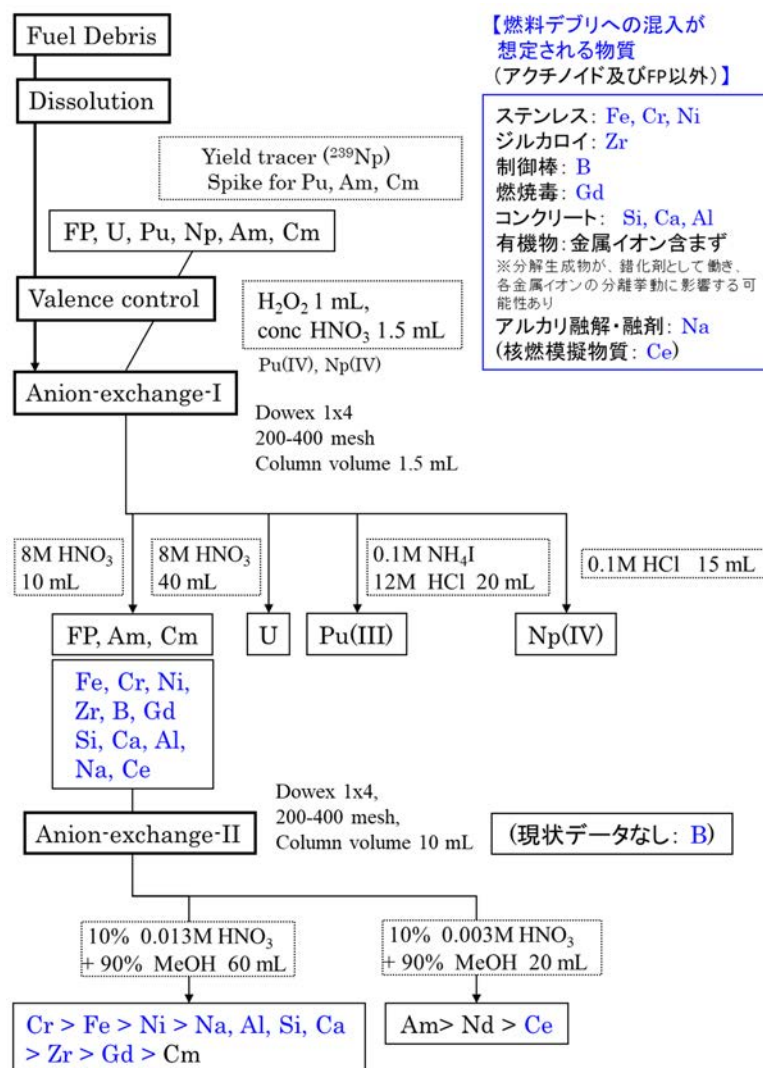


図 3.2-4 燃料デブリへの混入が想定される各元素の分離フロー

参考文献

- [1] J. P. Faris, R. F. Buchanan, Anion Exchange Characteristics of the Elements in Nitric Acid Medium., Anal. Chem., 36, 1964, pp.1157-1158.
- [2] S.-I. Koyama, T. Mitsugasira, Chemical Analysis of Americium Samples Irradiated under Fast Neutron Spectra, J. Nucl. Sci. Technol., 45, 6, 2008, pp.55-64.
- [3] S. Suzuki, A. Sato, M. Hara, T. Mistugashira, I. Kawasuji, H. Kikuchi, T. Fukasawa, Production of Curium by the Neutron Irradiation of Americium-241, Sci. Rep. Ritu., A-28, 1, Sendai, Japan, Dec., 1979.
- [4] S. Usuda, Studies on Rapid Ion-Exchange Separation of the Transplutonium Elements with Mineral Acid-Methanol Mixed Media, JAERI 1315, 1989, 92p.
- [5] R. J. Morrow, Anion-exchange Separation Techniques with Methanol-water Solutions of Hydrochloric and Nitric Acids., Talanta., 13, 9, 1966, pp.1265-1274.
- [6] I. A. Lebedev, B. F. Myasoedov, L. I. Guseva, Use of Alcoholic Solutions for the Isolation and Purification of Americium and Curium with Anion-exchangers, J. Radioanal. Chem., 21, 1974, pp.259-266.

3.2.2 前処理分離技術に関する研究（再委託先：長岡技術科学大学）

ICP-MS/MS 測定の前処理分離試験として、含侵樹脂及びキレート樹脂等を用い、デブリに含まれる元素を考慮して希土類元素やアクチノイド元素を対象とした核種分離の試行試験を行った。

(1) ピロリドン樹脂を用いた前処理分離技術に係る基礎データの取得

ピロリドン（図 3.2-5）は、環状のモノアミドであって、ウランイオンのエカトリアル面に酸素（カルボニル基）が 2 個配位し、選択的に沈殿を起こす。二つのピロリドンが配位するのはあたかもキレートの様である。我々は、ピロリドンが樹脂に固定化された樹脂を用いてウランの選択的吸着・分離の可能性を探った。

① 市販のポリビニルポリピロリドンを用いたイオン吸着挙動

ピロリドン樹脂化したものに、ポリビニルピロリドン（以下、「PVP」と略す。図 3.2-6）がある。PVP は、水溶性であるために固液分離のシステムに使うことができず、それに架橋を行い水に不溶化させたものがポリビニルポリピロリドン（以下、「PVPP」と略す。）である。PVPP は市販されているが、化学的にどのような構造のものか示されていない。まず、市販の PVPP を用いてウランの吸着特性を評価した。

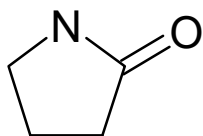


図 3.2-5 ピロリドン

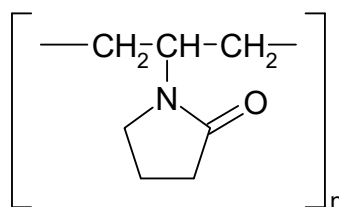


図 3.2-6 ポリビニルピロリドン

ウランの吸着特性を評価するために ICP-MS 用標準液 XSTC-289 を用いた。ウランイオン濃度を 0.5 ppm とし、酸濃度を調整した硝酸もしくは塩酸 3 mL に PVPP を 5 mg 加えて、24 時間浸透させ、PVPP を入れる前後の溶液中のウラン濃度を比較することによって、分配係数 (K_d [mL/g]) を求めた。濃度は、ICP-MS/MS を用いて測定した。図 3.2-7 に PVPP へのウランイオンの吸着特性（分配係数）を示す。硝酸と塩酸では吸着挙動が大きく異なることが確認できる。硝酸溶液中では、酸濃度が低い時に分配係数が高い値を示すが、濃度が高くなるとまた分配係数が若干上昇する傾向がみられ、濃度全域で強く吸着する結果が得られた。塩酸では、酸濃度が高くなるにつれて、吸着が強くなることが確認できる。塩酸では酸濃度を高くしてウランを吸着させ、酸濃度を下げることにより、ウランを PVPP から外して溶離させることができる。

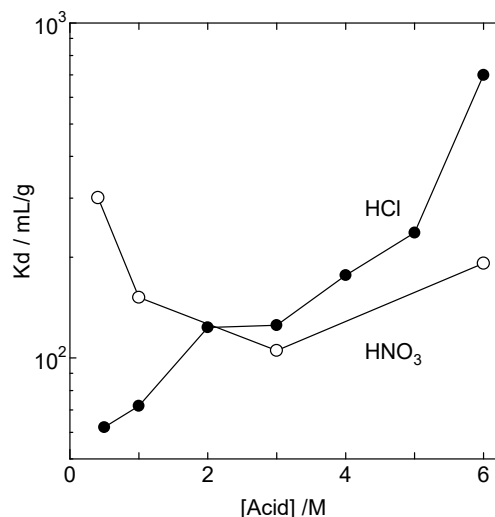


図 3.2-7 ウランイオンの PVPP への吸着特性

PVPP へのその他の元素の吸着挙動も確認した。多くの元素の吸着試験を行うために ICP-MS 用標準溶液 XSTC-311 を用いた。XSTC-311 にはウランを含む 29 元素が含まれているが、その中でアルカリ金属元素 (Na、K、Cs)、アルカリ土類金属元素 (Mg、Ca、Sr、Ba)、その他の元素として Al、Cr、Fe、Ni、Se、Ag、Th を評価した。XSTC-311 を用いた試験では、金属元素濃度は 2.5 ppm とし、PVPP の量は 50 mg としている。吸着に関しては、アルカリ金属、アルカリ土類、Al、Cr、Ni、Se の吸着は確認できなかった。Fe、Ag は硝酸溶液中では吸着が確認できなかったが、塩酸中では吸着が見られた。Th は塩酸中での吸着は確認できなかったが、硝酸中での吸着が見られた。図 3.2-8 に Fe と Ag の、図 3.2-9 に Th の分配係数を示す。Fe の塩酸での分配係数はウランと同様に酸濃度とともに増加する傾向にあるが一桁小さく、十分に分離が可能である。Ag に関しては、ウランとは傾向が逆であり、酸濃度が高い時は吸着せず、影響はない。今回測定したイオンの PVPP への吸着特性は硝酸塩酸に関わらず、似た傾向を示している。つまり、対陰イオン及び配位子との錯形成が似た傾向にあることを示している。それらのことを踏まえると塩酸系では核分裂生成物及び構造物由来の遷移金属についてはウランとの分離は難しくないと予想される。更に、データを取り、確認する必要があるだろう。Th は 4 価のアクチノイドの代表として評価したものである。この結果は、硝酸で 4 価アクチノイドは酸濃度が高い時は、吸着してウランとともに回収可能であり、逆に濃度が低い時は、ウランと分離可能であるという可能性を示唆している。また、塩酸中では吸着せずに分離可能であることを示している。しかしながら、陰イオン交換樹脂への 4 価アクチノイドの吸着挙動は硝酸中でも塩酸中でも原子番号の増加とともに吸着しやすくなる傾向があるので、PVPP への吸着に関しても同様の可能性がある。つまり、Pu(IV) は硝酸中や塩酸中でより吸着しやすくなるかもしれないということである。Pu(IV) については試験が難しいので、今後、U(IV) 及び Np(IV) でのデータ取得で議論していきたいと考えている。

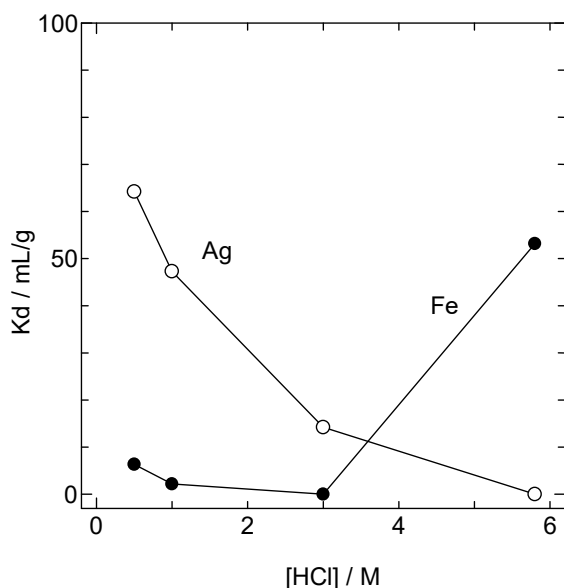


図 3.2-8 Fe と Ag の塩酸溶液中での分配係数

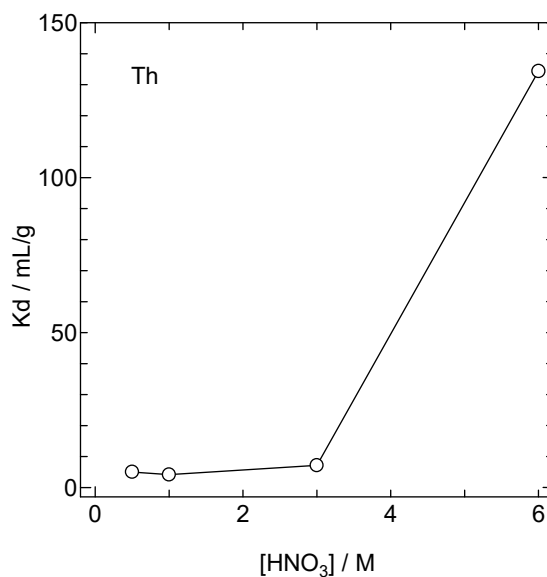


図 3.2-9 Th の塩酸溶液中での分配係数

② スチレンジビニルベンゼン系ピロリドン樹脂の合成とそのウラン吸着挙動

市販されている PVPP は吸着剤を目的とするものでないため、形状、粒径、粒径分布といった分離操作に必要な条件が揃えられていない。そこで、ピロリドン系スチレンジビニルベンゼン樹脂に組み込んだピロリドン樹脂（図 3.2-10）の合成について研究を行った。

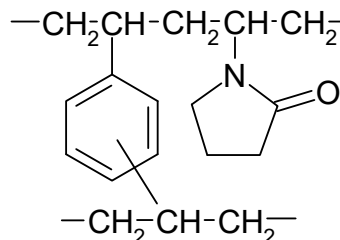


図 3.2-10 ピロリドン樹脂

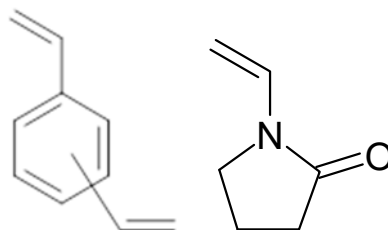


図 3.2-11 ジビニルベンゼン (DVB, 左) と
ビニルピロリドン (VP, 右)

ピロリドン樹脂は、ジビニルベンゼン（以下、「DVB」と略す。）（図 3.2-11、左）とビニルピロリドン（以下、「VP」と略す。）（図 3.2-11、右）を混合し、ラジカル重合させることにより得ることができる。なお、VP だけで重合させたものは PVP である。ピロリドン樹脂は最終的にはカラム分離で用いるのに適した球状で小粒径かつ粒度分布の揃ったものにするため、シリカ担体中に担持させたものにする予定であるが、合成法の確立とその性質を見ることを令和 2 年度の目的としているので、令和 2 年度は無担持のものを作製した。今回、性質を確認するため、DVB と VP の混合比を変えて合成した。DVB の混合率は架橋度の割合に関係する。図 3.2-12 に合成時の写真を示す。左が合成する前のもので液状であり、それに反応開始剤のアゾビスイソブチロニトリル（以下、「AIBN」と略す。）を 1 wt% 加えて、加熱することで固体化し、容器から取り出したものをメノウ乳鉢で砕いて、篩に掛けたものを試料とした。得られたピロリドン樹脂の粒径分布を図 3.2-13 に示す。



図 3.2-12 ピロリドン樹脂の合成状況の写真

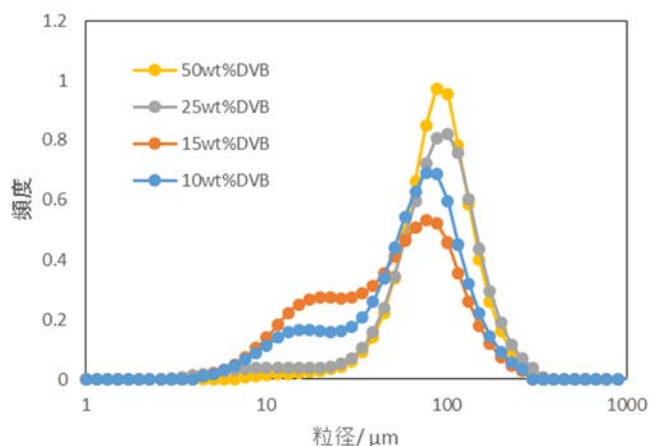


図 3.2-13 合成したピロリドン樹脂の粒径分布

砕いたピロリドン樹脂は架橋度によらず、ほぼ 100 μm をピークとしており、架橋度の低いものは、小粒径のところに分布の肩がある。架橋度が高いものは固く脆く砕きやすかったが、低いものは柔らかさがあったことにより、分布の違いが生じたのではないかと考えている。図 3.2-14 に合成した樹脂及び市販の PVPP の赤外吸収分光（以下、「IR」と略す。）分析結果を示す。100 %DVB は VP を加えずに合成したものである。なお、下の図には市販の PVPP と合成した DVB 樹脂の比較を載せた。

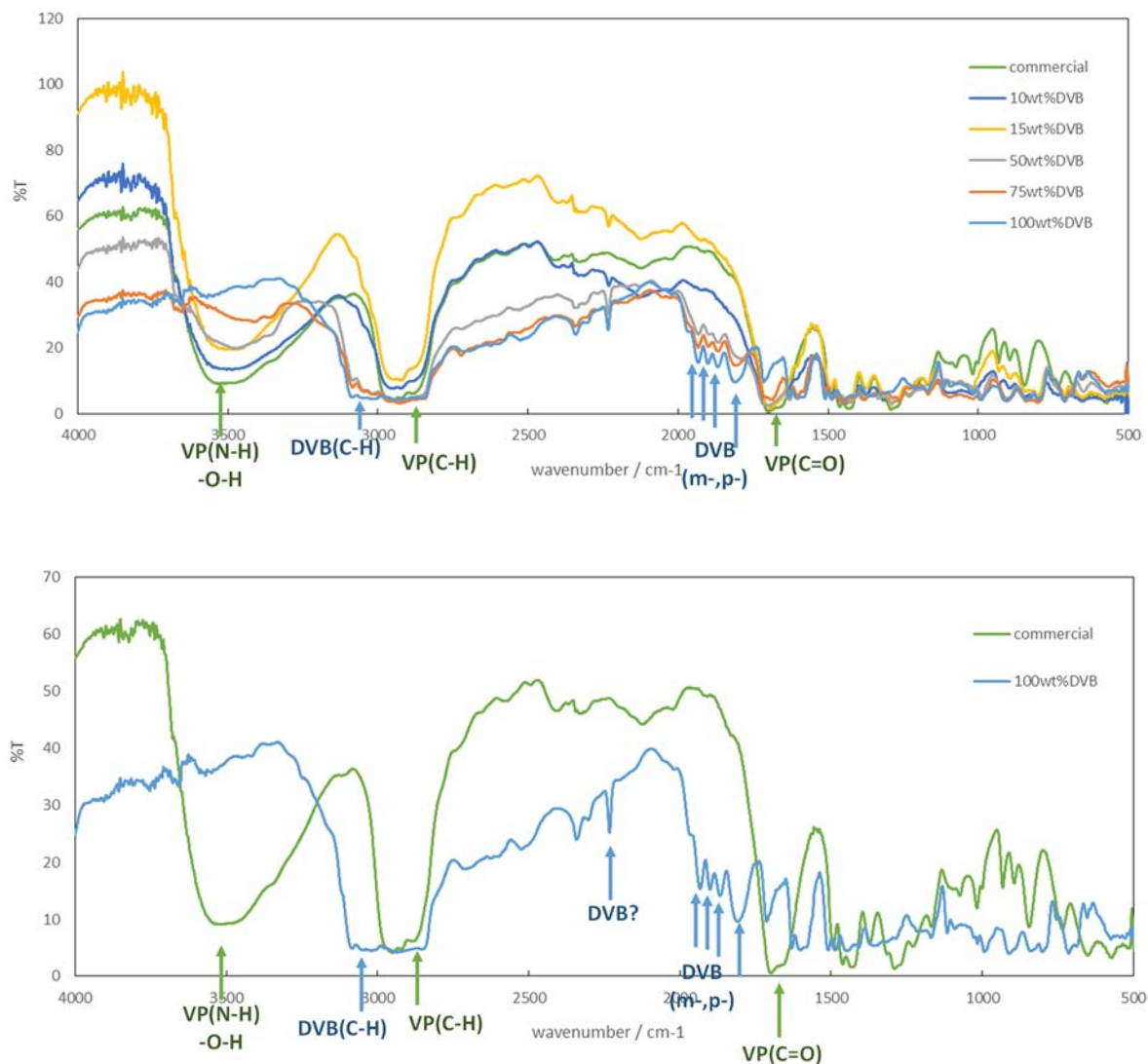


図 3.2-14 ピロリドン樹脂の IR 分析結果（上図）
及び市販の PVPP と DVB 樹脂との比較（下図）

IR の結果から、ピロリドン由来のピークが観測され、また、DVB 由来のピークが観測されることから、いずれの架橋度のものもピロリドン樹脂の合成がうまくできていることが確認された。市販の PVPP の IR 結果を見ると DVB 由来のピークがなく、DVB を用いて架橋を行っていないことがわかる。従って、市販の PVPP の合成にはブタジエン等の別の架橋剤を用いているものと推測している。10 %DVB のピロリドン樹脂を用いて①と同様の方法でウランの分配係数を評価した。結果を図 3.2-15 に示す。分配係数の大きさに違いは見られるが、硝酸中及び塩酸中で全く同じ傾向であることが確認された。分配係数は樹脂中の官能基（ピロリドン）のモル濃度に依存するので、大きさが異なることは自然である。傾向が同じであることから、基本的

にはピロリドン樹脂は PVPP と同じイオンの吸着特性を持つと考えられるので、①で得られた結果は、合成したピロリドン樹脂にも適応できる。なお、架橋度を上げていくとピロリドンの単位樹脂量あたりのピロリドン数が減っていくので分配係数が減ることが確認された。今後は、シリカ担体にピロリドンを持持させたものを用いて更に吸着データを増やしていく予定である。

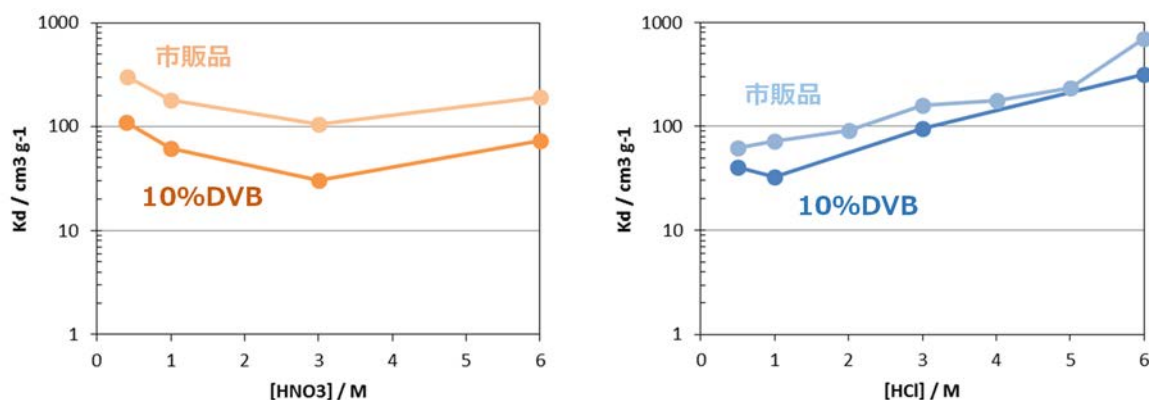


図 3.2-15 合成したピロリドン樹脂と市販品の PVPP とのウランの分配係数の比較

(2) 含浸樹脂を用いた前処理分離技術に係る基礎データの取得

市販されている含浸樹脂を用い、分離技術に係る基礎データを収集した。今回は Eichrom Technologies 社の TRU 樹脂と DGA 樹脂を用いた。TRU 樹脂は CMPO (図 3.2-16) と TBP が含浸されている。DGA 樹脂は TODGA (図 3.2-17) が含浸されているものである。Eichrom Technologies 社の含浸樹脂は多くの吸着データが分配係数として公開されており、我々は不足するデータを取得した。

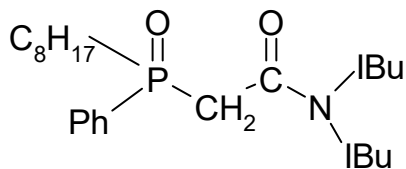


図 3.2-16 CMPO の化学構造

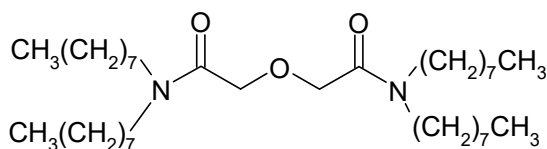


図 3.2-17 TODGA の化学構造

① CMPO、TBP 含浸樹脂 (TRU 樹脂) の吸着データ取得

TRU 樹脂は CMPO と TBP を含浸することによりアクチノイドを強く吸着するように開発されたものであり、アクチノイドの吸着データは揃っている。今回は、不足している塩酸溶液中の希土類元素のデータを取得した。実験は 5 ppm の希土類元素の溶液 5 mL に 0.5 g の樹脂を加えて 25 °C に設定して 24 時間振盪し、振盪前後の濃度比 (濃度は ICP-MS/MS で測定) を比較することで求めた。得られた分配係数を図 3.2-18 に示す。また、図 3.2-18 の右側に参考として Eichrom Technologies 社が提供しているアクチノイドのデータを示す。図を見ると希土類元素の吸着挙動の塩酸濃度依存性はアクチノイドと同じ傾向を示している。希土類元素の分配係数の大きさは、La から Sm もしくは Eu までは増加傾向にあるが、その後、増加と減少を繰り返す。図 3.2-19 に塩酸濃度 7、9、10 M での分配係数を示す。Eichrom Technologies 社が提供しているデータと比較すると Am が塩酸濃度 8~9 M で最大値を取り、20 程度である。希土類元素も 8~10 M で最大値を取り、20~50 の値である。ピーク位置は重希土類ほど濃度が高いところにあるように思われる。分配係数からは、希土類元素は Am と同程度であり、両者は同じような吸着挙動をすると予想できる。このことから、3 価アクチノイドと希土類元素を同時に吸着させるなどの操作に利用できることがわかる。また、3 価アクチノイドと希土類元素の分離や希土類元素間の相互分離 (おそらくは 3 価アクチノイドの相互分離も) はできないが、Eichrom

Technologies 社のデータからは軽アクチノイド (U、Np、Pu) と Am においては相互分離が可能と予想できる。

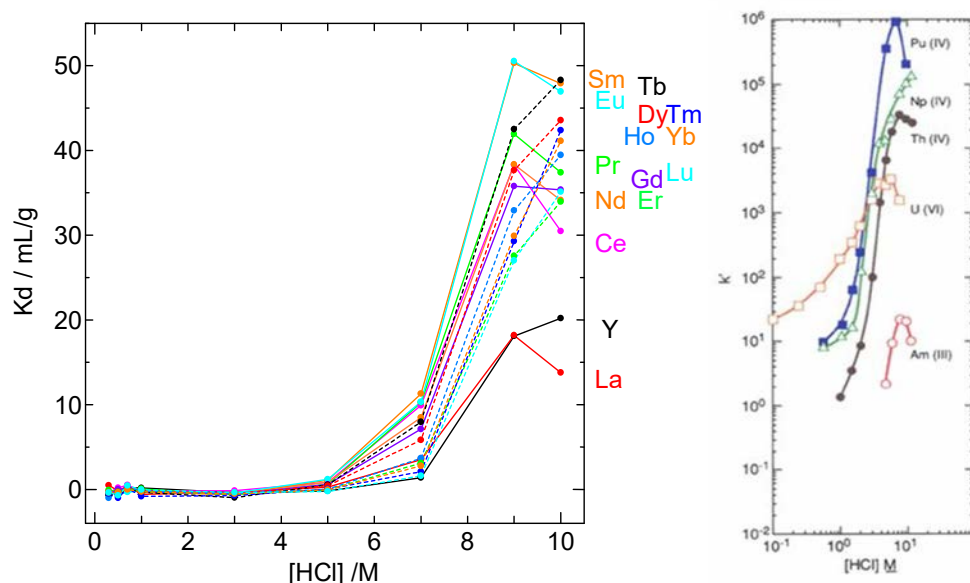


図 3.2-18 TRU 樹脂の塩酸での希土類分配係数の濃度依存性と Eichrom Technologies 社提供のアクチノイドの分配係数

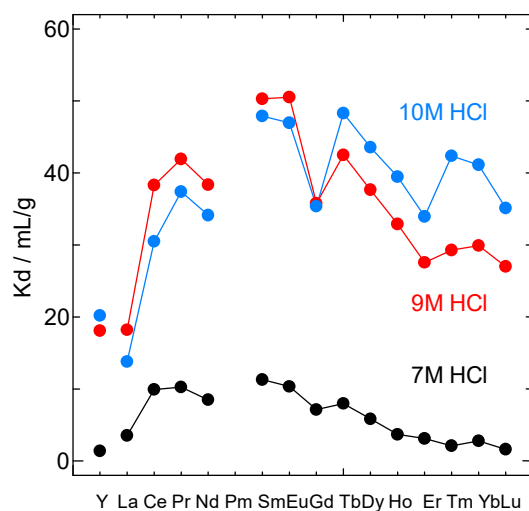


図 3.2-19 TRU 樹脂の希土類分配係数

② TODGA 含浸樹脂 (DGA 樹脂) の吸着データ取得

DGA 樹脂も TRU 樹脂と同じ手法で塩酸中の希土類元素の分配係数を算出した。DGA の 1 M 以下の低濃度の分配係数を求めた。図 3.2-20 に塩酸濃度を横軸にした分配係数の酸濃度依存性、図 3.2-21 に分配係数の原子番号依存性を示す。分配係数は酸濃度とともに上昇し、原子番号（つまりイオン半径と関係して）とともに増加する。元素間の分配係数は比較的大きく、相互分離の可能性を示唆している。試みに、希土類元素として、Ce、Nd、Eu を用い、²⁴¹Am を添加したものを試料とし、ムロマックミニカラム L にカラム体積 8 mL となるように DGA 樹脂を充填したものに試料を 0.5 mL 添加し、流速 30 mL/h で 0.5 M 塩酸で溶離展開した。そのクロマトグラムを図 3.2-22 に示す。Eu は ¹⁵²Eu を加えており、¹⁵²Eu と ²⁴¹Am は γ 線スペクトロメータで測定している。Ce と Nd は ICP-MS で測定している。それぞれの元素の相互分離は見られるが、

Am に関しては、Nd と Eu の間に溶出しており、イオン半径に従っている。Eu に関しては出始めのみを観測して、完全なピークを確認できなかったため、カラム体積を 5 mL とした Am と Eu の分離試験を行い、改めて分離ができていることを確認した（図 3.2-23）。

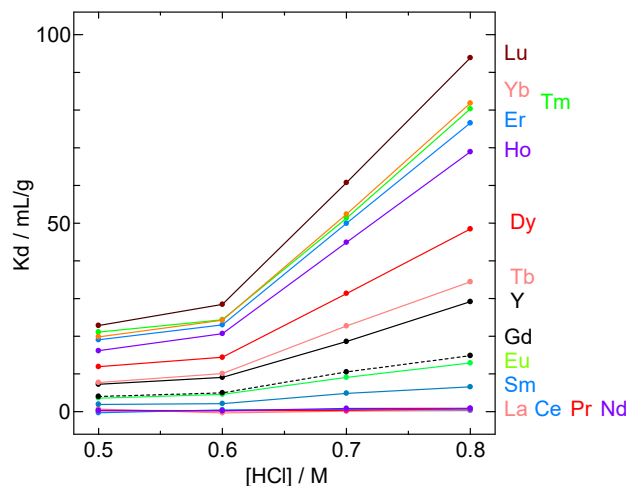


図 3.2-20 DGA 樹脂の希土類分配係数濃度依存性

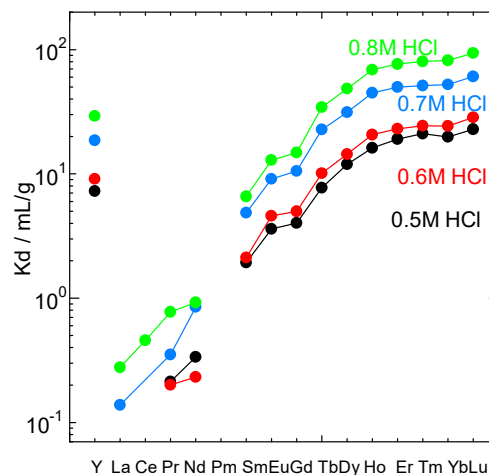


図 3.2-21 DGA 樹脂の希土類分配係数原子番号依存性

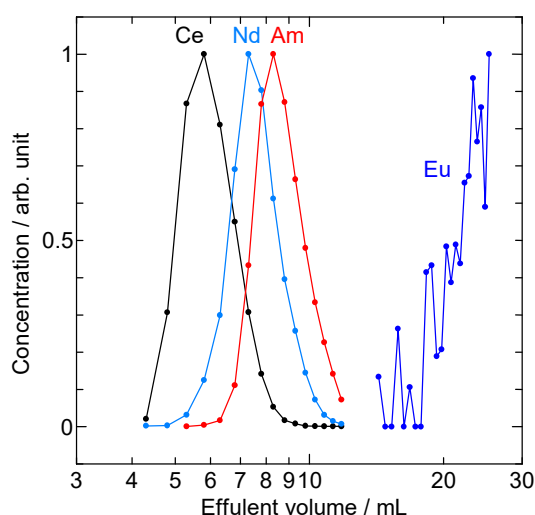


図 3.2-22 Ce、Nd、Eu、Am の DGA 樹脂を用いた分離試験結果

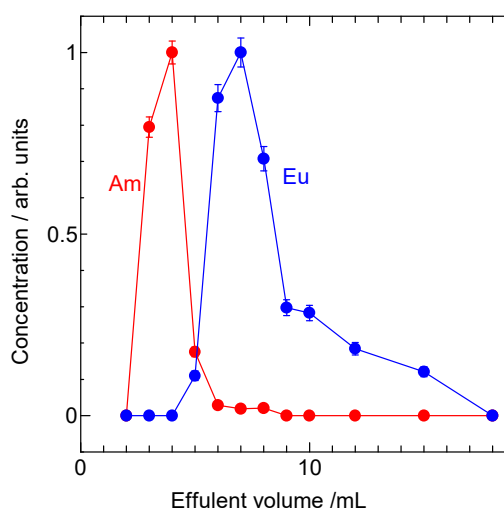


図 3.2-23 Am と Eu の分離結果 (5 mL カラム)

(3) 3.2.3 のまとめ

ピロリドン樹脂を用いてウランの選択的吸着と核分裂生成物等の元素が吸着しないなどのデータを得た。また、含浸樹脂では、CMPOとTBPが含浸されているTRU樹脂の希土類元素吸着特性及びTODGAが含浸されているDGA樹脂の希土類元素やアクチノイドの吸着・分離特性評価に関するデータを得た。

3.3 模擬燃料デブリの作製

3.3.1 模擬燃料デブリの作製に関する研究（再委託先：NFD）

(1) 共沈法による混合粉末を用いた模擬燃料デブリの作製

① 作製方法

東北大学にて作製した Zr を含む重ウラン酸アンモニウム共沈試料を用いて模擬燃料デブリの作製を行った。混合時の組成は、U:Zr=1:1、3:1 あるいは 9:1 の 3 種類とした。作製においては、まず、乾燥済みの共沈試料を解砕、焙焼及び還元した後、それによって得られた約 0.5 g の粉末を 7 mm φ のダイスを用いてペレット状に圧縮成型し、100 %水素中で焼結を行った。焼結条件は、多様な密度の試料を作製することを目的として、1300 °C-10 分、1400 °C-10 分、1500 °C-1 時間あるいは 1700 °C-3 時間とした。作製した試料の員数は各条件 5 個ずつであり、そのうち 1 個ずつを XRD 測定、光学顕微鏡観察及び SEM 観察に供した。当該研究における試料作製条件を表 3.3-1 にまとめる。また、共沈試料を用いた模擬燃料デブリ作製における処理手順及び各処理後の外観写真を図 3.3-1 に示す。

② X 線回折測定

U:Zr=1:1、3:1 及び 9:1 の条件で作製した模擬燃料デブリにおける XRD 測定結果をそれぞれ図 3.3-2 に示す。

U:Zr=1:1 の試料においては、焼結温度が 1300～1500 °C の場合、立方晶 (U, Zr)O₂ 及び正方晶 ZrO₂ と推定されるピークが見られた。焼結温度が 1700 °C になると立方晶 (U, Zr)O₂ のピークが小さくなり、UO₂ のピークが現れた。また、ZrO₂ と推定される小さなピークも見られたが、正方晶のものとはわずかに異なっており、格子定数の変化あるいは菱面体等への構造変化が示唆された。

U:Zr=3:1 の試料においては、焼結温度が 1300～1500 °C の場合に立方晶 (U, Zr)O₂ 及び正方晶 ZrO₂ と推定されるピークが見られたが、焼結温度が 1700 °C になると正方晶 ZrO₂ のピークが消失した。また、焼結温度が高くなるに従い、立方晶 (U, Zr)O₂ のピーク位置が高角度側へシフトしていた。これは、焼結温度の上昇に伴い、(U, Zr)O₂ 中の Zr 量が増加することにより、格子定数が小さくなったことが要因と考えられる。

U:Zr=9:1 の試料においては、いずれの焼結温度においても立方晶 (U, Zr)O₂ のピークのみが見られた。立方晶 (U, Zr)O₂ のピークは、焼結温度が高くなるに従って鋭くなっており、これは結晶粒の成長によるものと考えられる。

③ 光学顕微鏡及び SEM 観察

作製した試料のうち各条件 1 個ずつを軸方向に切断し、樹脂埋め後、切断面を研磨することにより、光学顕微鏡観察及び SEM 観察に供した。光学顕微鏡観察結果を図 3.3-3 に示す。光学顕微鏡で観察可能な範囲では、クラック等の顕著な欠陥は観察されなかった。SEM 観察結果として、1000 倍及び 5000 倍の反射電子（以下、「BSE」と略す。）像を図 3.3-4 に示す。

U:Zr=1:1 の試料では、焼結温度 1500 °C までは焼結が不十分であり、原料の粒子が残存している様子が観察された。焼結温度 1500 °C については局所的には、焼結が進展しており、そのような場所では、母相中に 1 μm 未満の微小な介在物が観察された。焼結温度 1700 °C では、焼結が十分に進み、1～2 μm 程度の析出相が見られた。それらの析出相は、ほぼ均一に分布しており、局所的な析出はなかった。

U:Zr=3:1 の試料では、焼結温度 1400 °C までは焼結が不十分であり、低密度な組織が観察された。焼結温度 1500 °C では、焼結が進展し、母相中全体に 1 μm 未満の介在物が見られたが、焼結温度が 1700 °C になるとその介在物が消失していた。XRD 測定結果を考慮すると、介在物は ZrO₂ を主成分とするものと考えられる。また、焼結温度 1700 °C の条件では、BSE 像におけるコントラストが母相と若干異なる相が見られた。

U:Zr=9:1 の試料では、焼結温度 1300 °C においても、原料粒子は残存しておらず、焼結が進展していた。いずれの温度においても析出物あるいは介在物などは観察されなかったが、焼結

温度の上昇に伴う気孔の減少が確認された。焼結温度 1700 °C の条件では、U:Zr=3:1 の場合と同様に、BSE 像におけるコントラストが母相と若干異なる相が見られた。

観察倍率 5000 倍における模擬燃料デブリ試料の EDS 分析結果 (Zr 及び U) を図 3.3-5 に示す。全体として、焼結が十分に進んでいない状態では、Zr 及び U 分布に若干の偏りが見られたが、焼結が進むにつれて均一化する傾向が見られた。また、介在物・析出物における局所的な組成の差異は生じていたが、それら自体は比較的均一に分布しており、元素分布の極端な偏りはなかった。なお、U:Zr=1:1 の試料において、焼結温度 1500 °C 及び 1700 °C の条件で見られた介在物・析出物は、Zr を主成分とするものであることが確認された。また、U:Zr=3:1 及び 9:1 の試料における焼結温度 1700 °C の条件で見られた BSE 像におけるコントラストが母相と若干異なる相は、U が濃化したものであることがわかった。

表 3.3-1 試料作製条件

試料番号	組成 (U:Zr)	焼結温度	焼結時間
21-1-11～15	1:1	1300 °C	10 分
21-1-06～10	1:1	1400 °C	10 分
21-1-01～05	1:1	1500 °C	1 時間
21-1-16～20	1:1	1700 °C	3 時間
21-2-11～15	3:1	1300 °C	10 分
21-2-06～10	3:1	1400 °C	10 分
21-2-01～05	3:1	1500 °C	1 時間
21-2-16～20	3:1	1700 °C	3 時間
21-3-11～15	9:1	1300 °C	10 分
21-3-06～10	9:1	1400 °C	10 分
21-3-01～05	9:1	1500 °C	1 時間
21-3-16～20	9:1	1700 °C	3 時間

処理手順	試料状態
1. 共沈－乾燥	
2. 解砕	
3. 焙焼	
4. 還元	
5. 圧縮成型	
6. 焼結	

図 3.3-1 模擬燃料デブリ作製手順

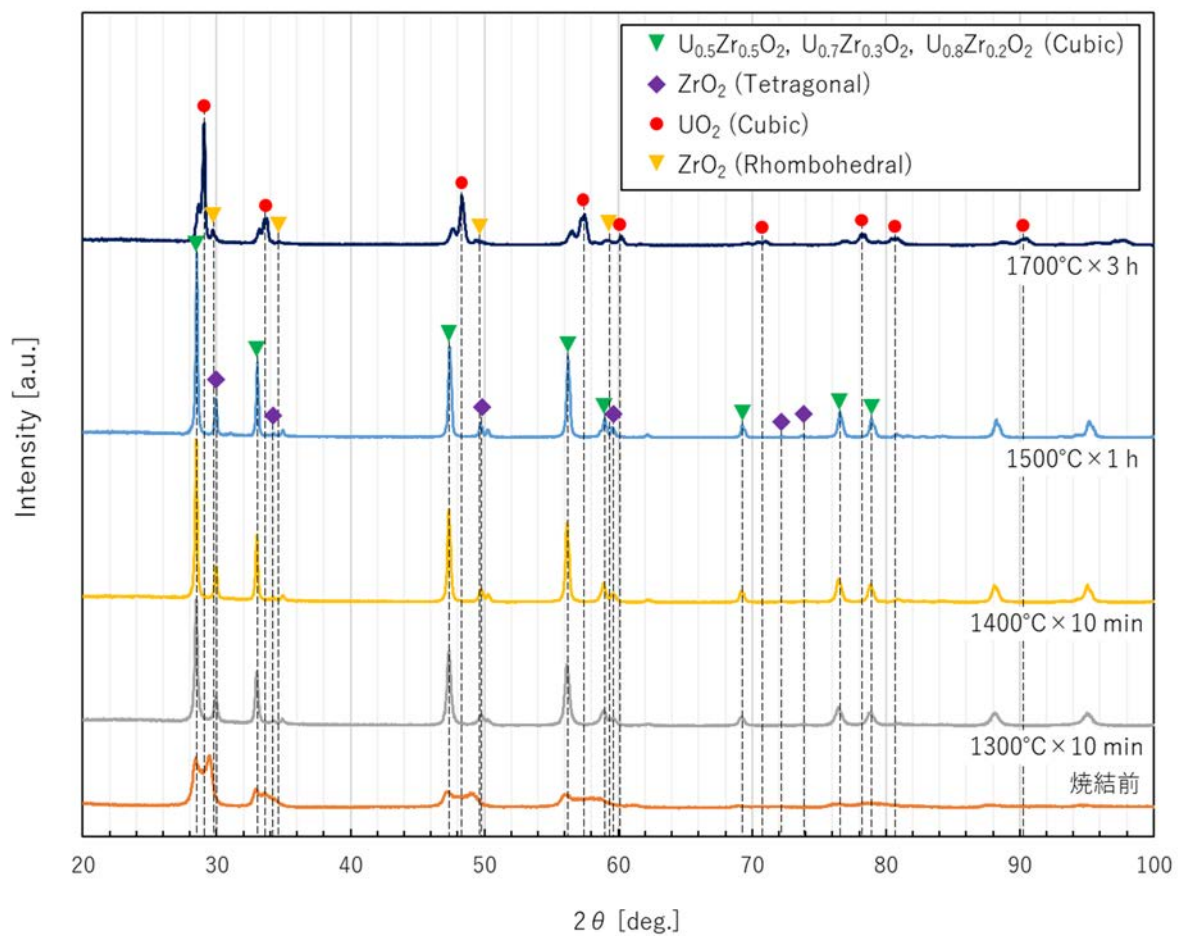


図 3.3-2(1) U:Zr=1:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの X 線回折測定結果

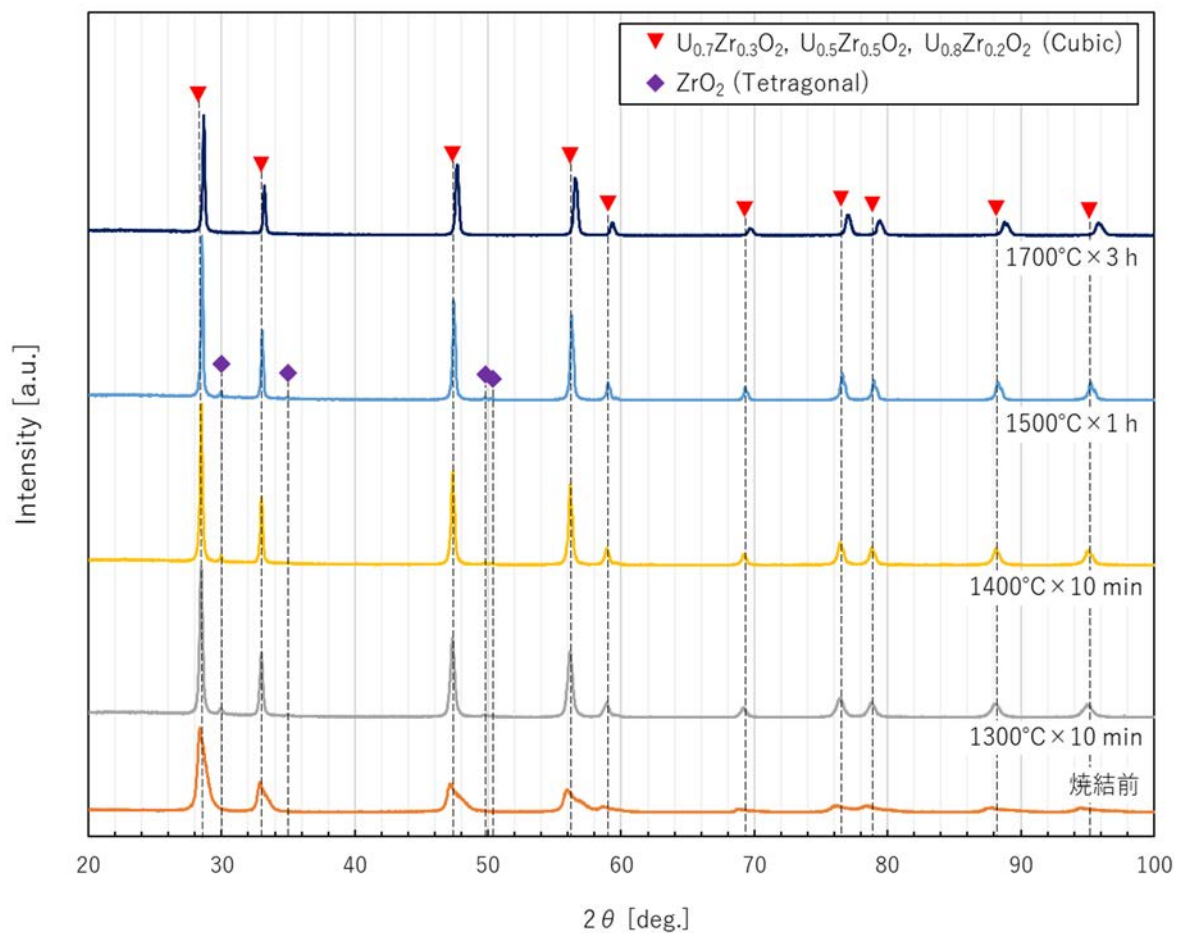


図 3.3-2(2) U:Zr=3:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの X 線回折測定結果

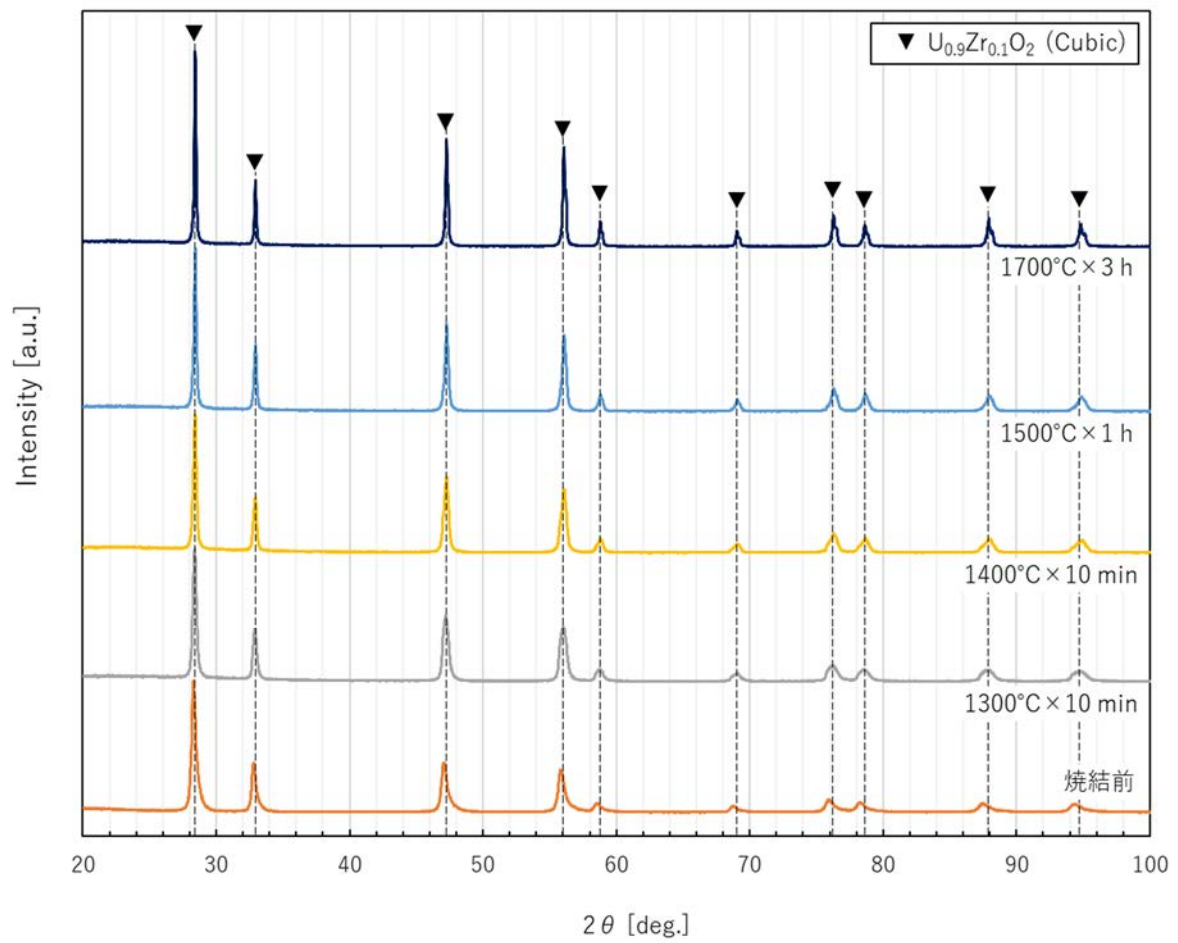


図 3.3-2(3) U:Zr=9:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの X 線回折測定結果

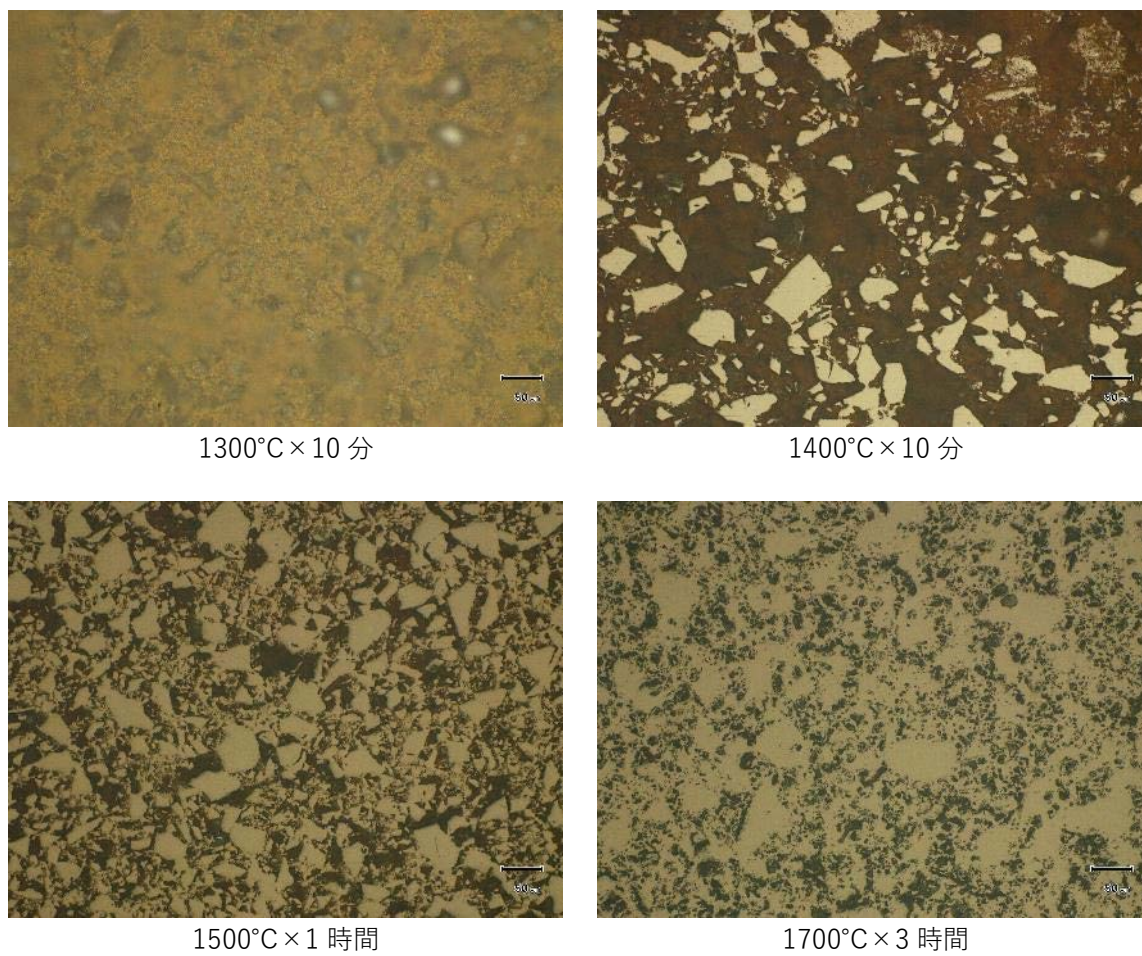


図 3.3-3(1) U:Zr=1:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの光学顕微鏡による金相観察結果

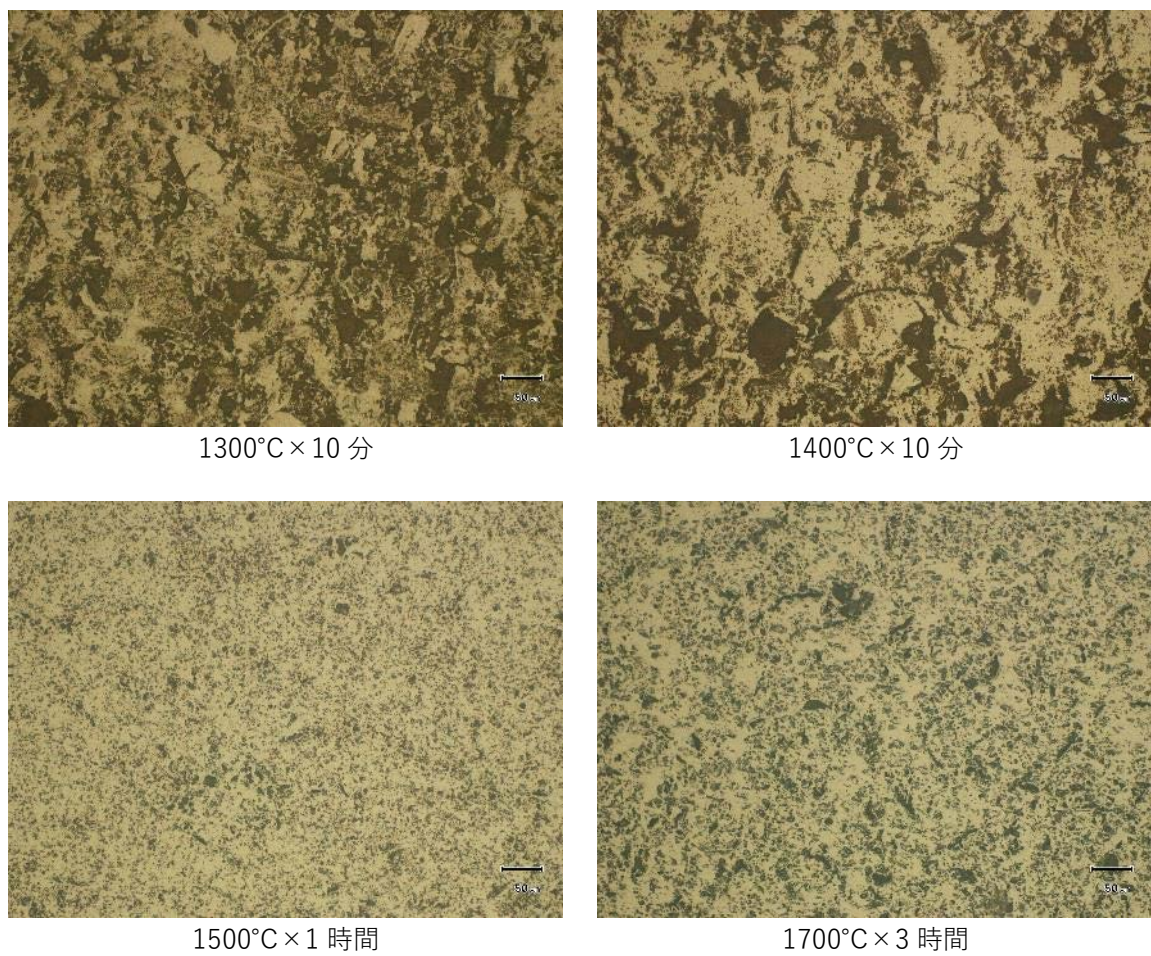


図 3.3-3(2) U:Zr=3:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの光学顕微鏡による金相観察結果

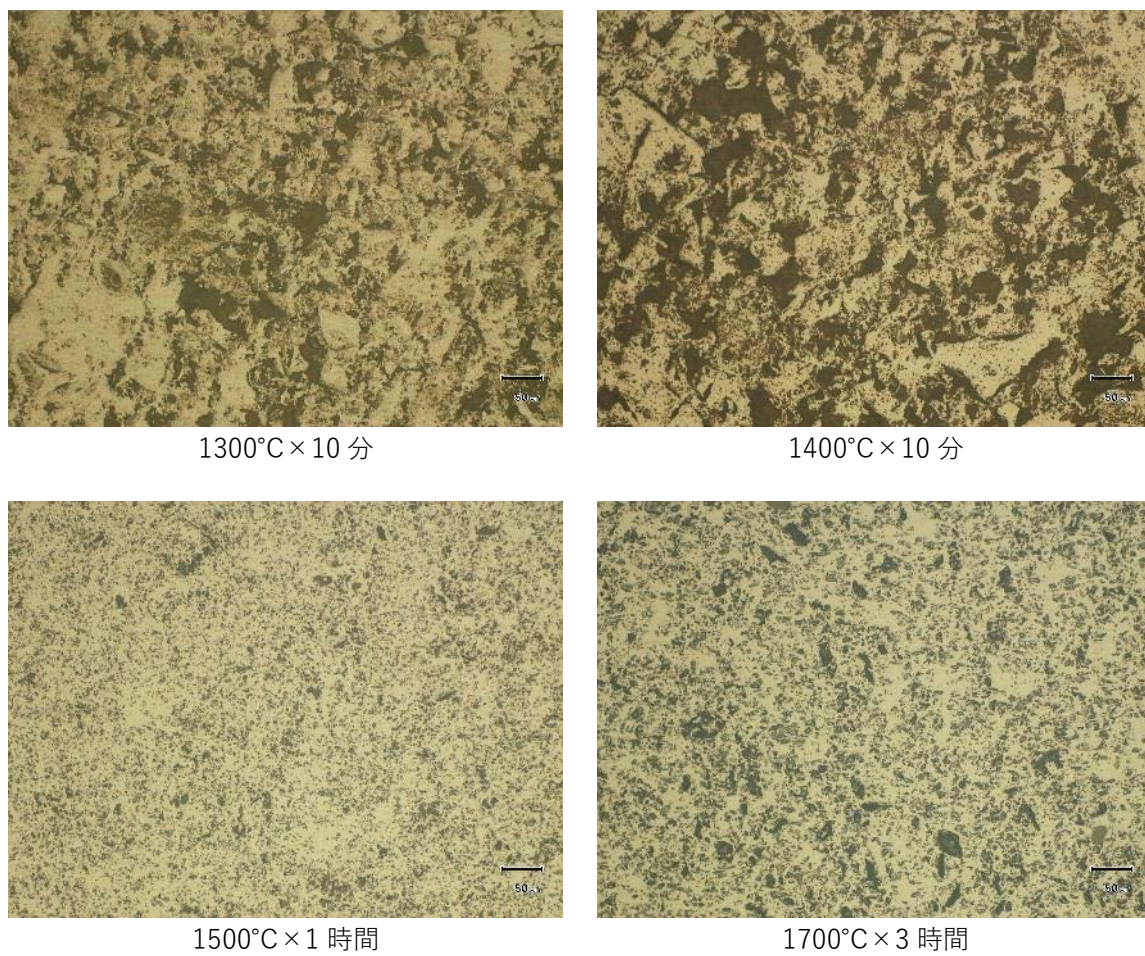


図 3.3-3(3) U:Zr=9:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの光学顕微鏡による金相観察結果

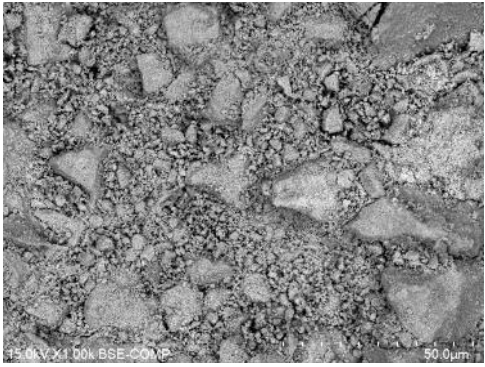
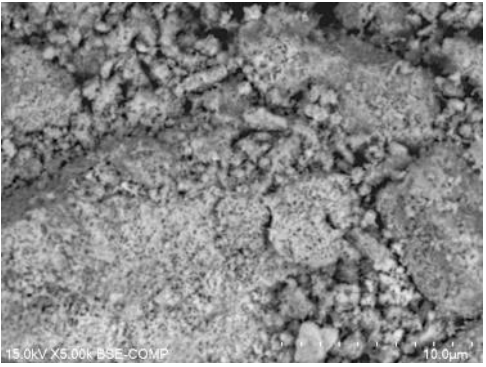
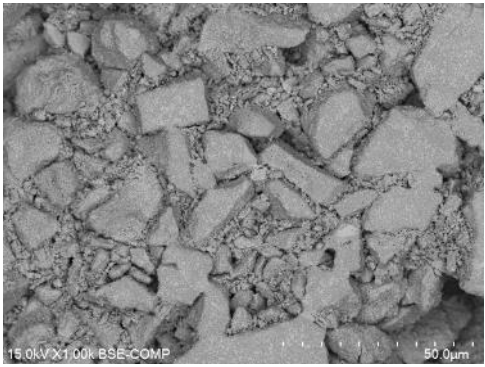
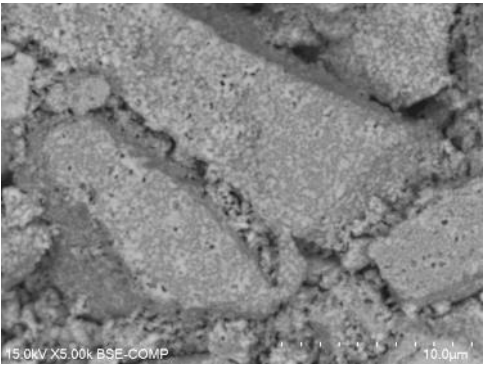
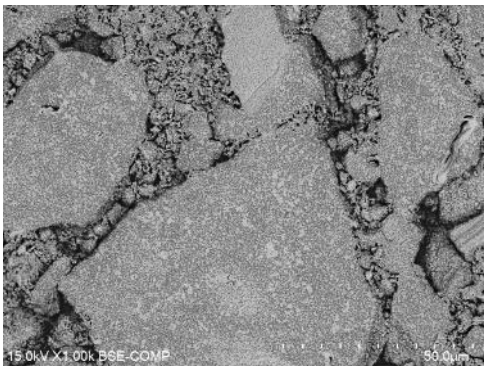
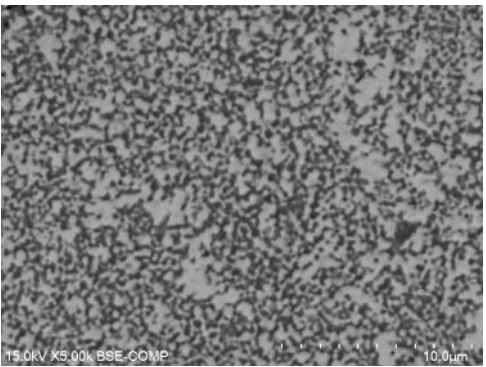
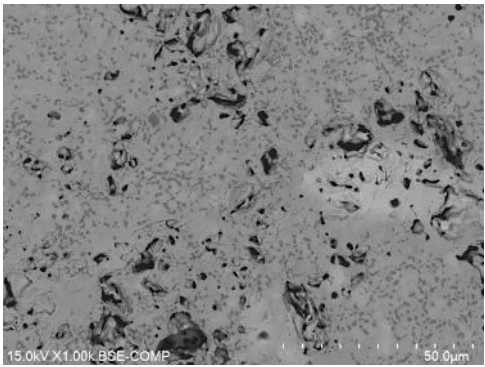
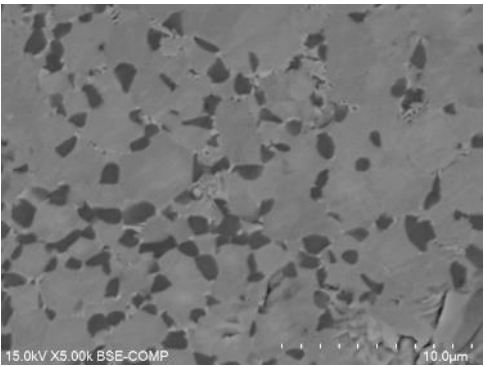
焼結条件	観察倍率：1000 倍	観察倍率：5000 倍
1300°C × 10 分		
1400°C × 10 分		
1500°C × 1 時間		
1700°C × 3 時間		

図 3.3-4(1) U:Zr=1:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの SEM 観察結果

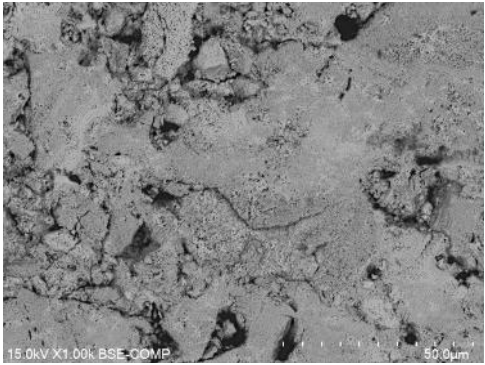
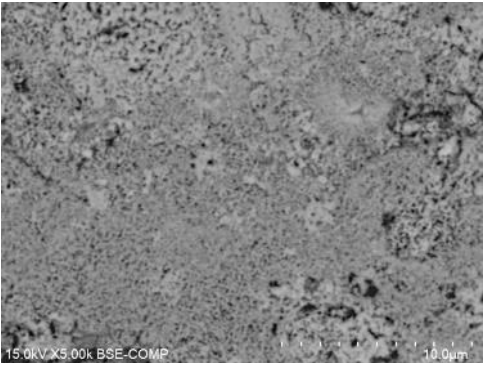
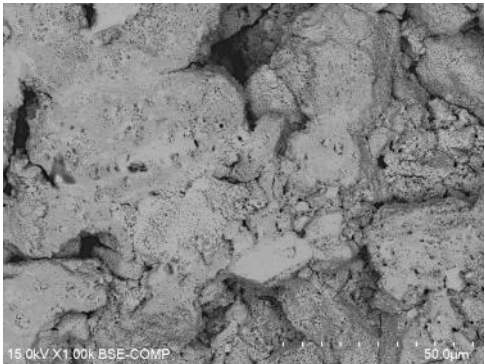
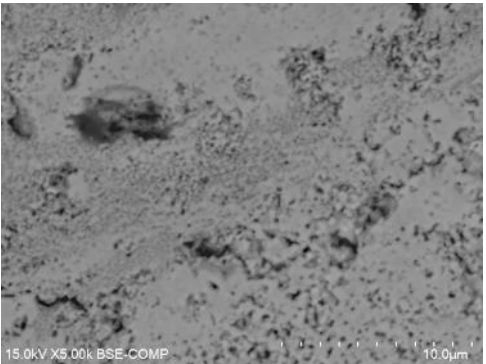
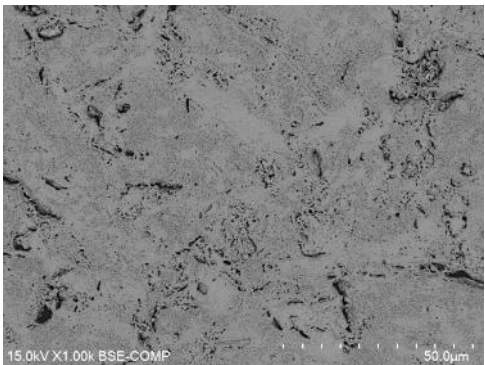
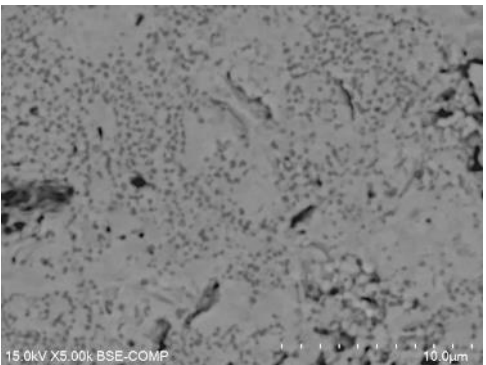
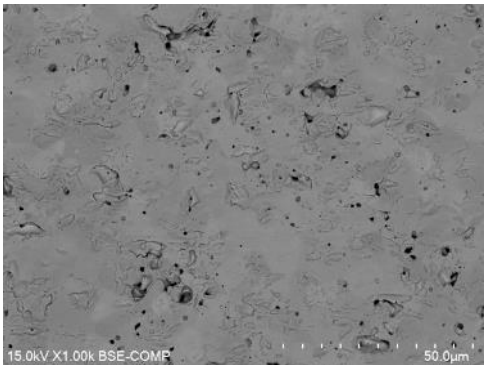
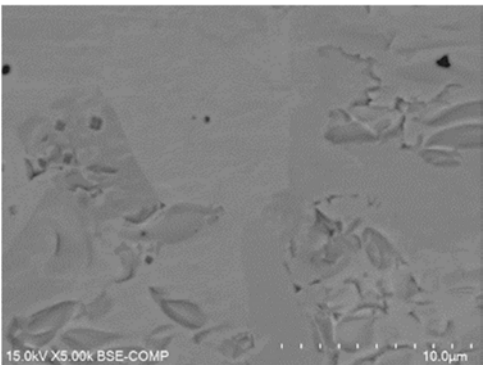
焼結条件	観察倍率：1000 倍	観察倍率：5000 倍
1300°C × 10 分		
1400°C × 10 分		
1500°C × 1 時間		
1700°C × 3 時間		

図 3.3-4(2) U:Zr=3:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの SEM 観察結果

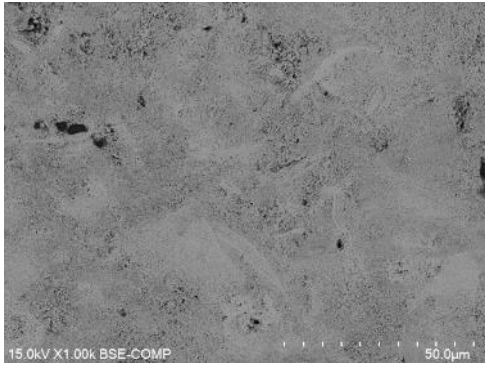
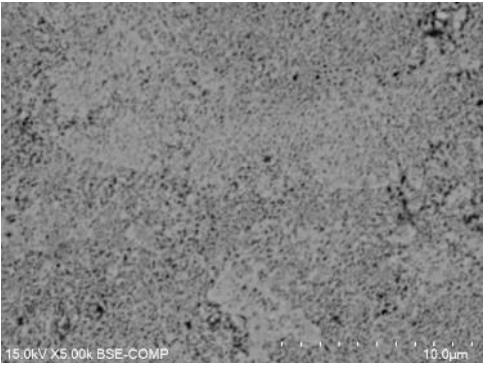
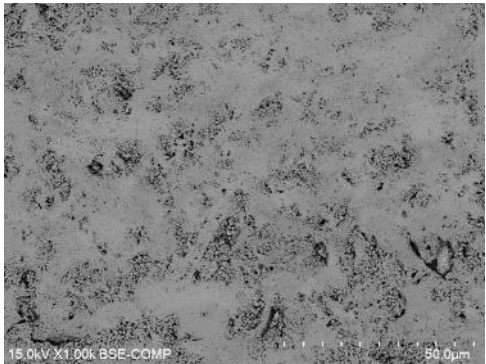
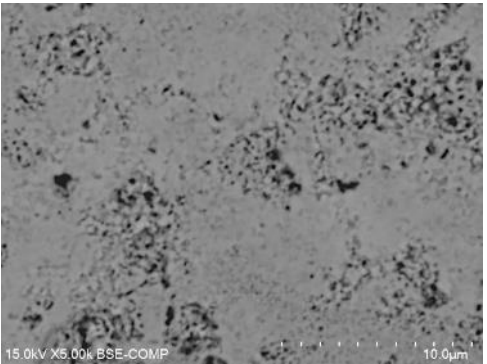
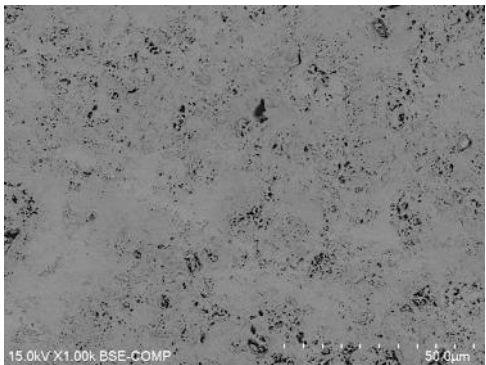
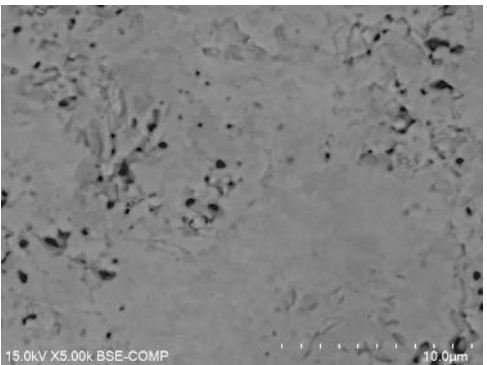
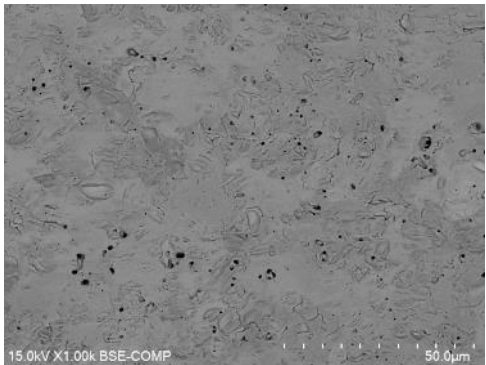
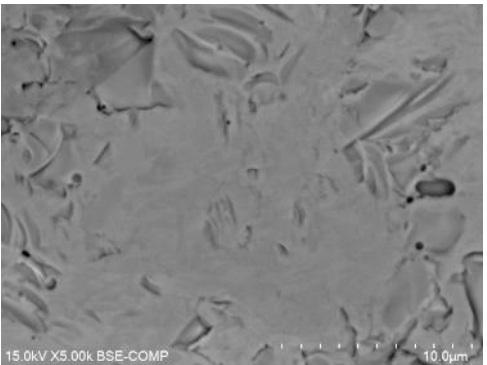
焼結条件	観察倍率：1000 倍	観察倍率：5000 倍
1300°C × 10 分		
1400°C × 10 分		
1500°C × 1 時間		
1700°C × 3 時間		

図 3.3-4(3) U:Zr=9:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの SEM 観察結果

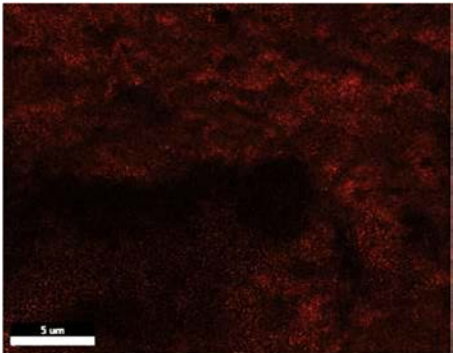
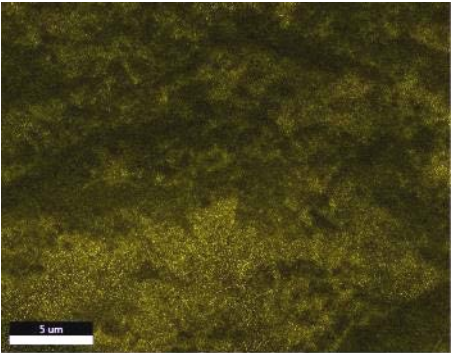
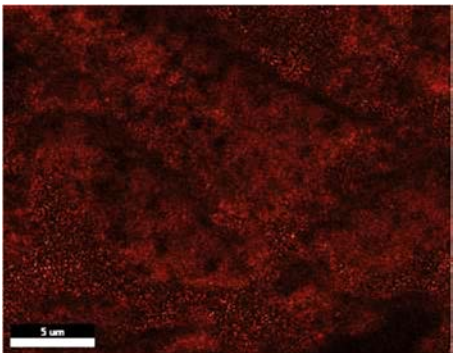
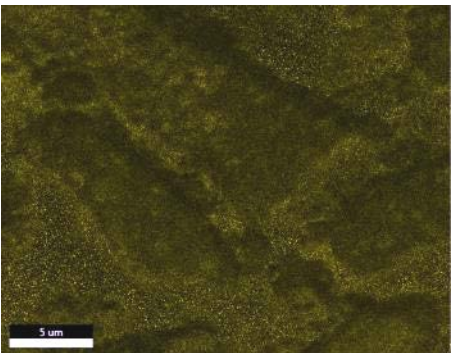
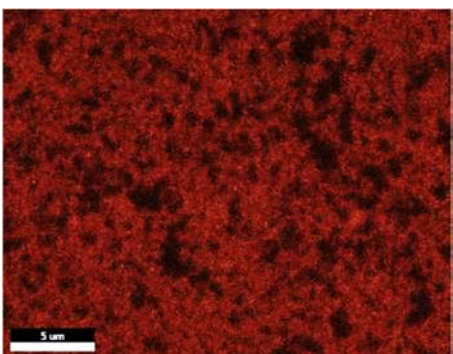
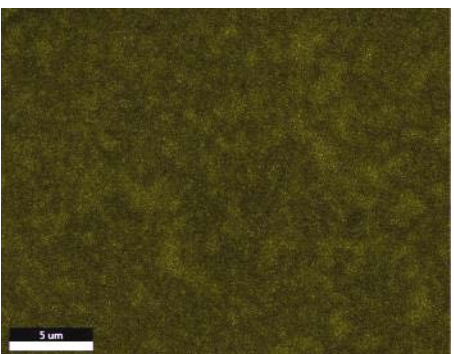
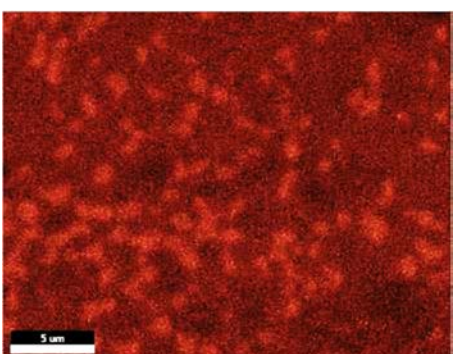
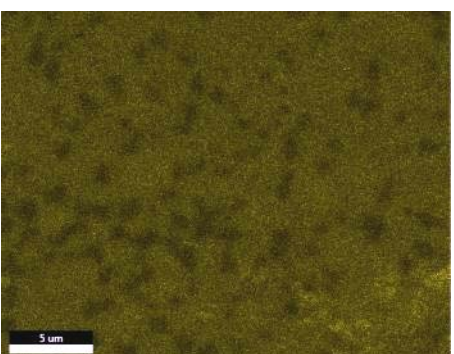
焼結条件	Zr	U
1300°C × 10 分		
1400°C × 10 分		
1500°C × 1 時間		
1700°C × 3 時間		

図 3.3-5(1) U:Zr=1:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの EDS 面分析結果

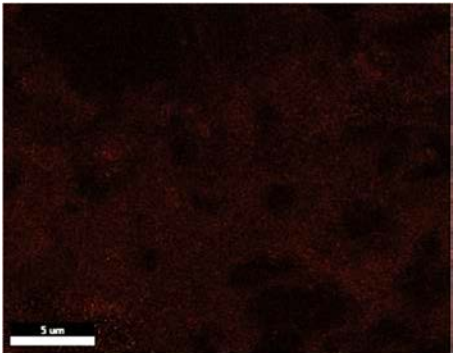
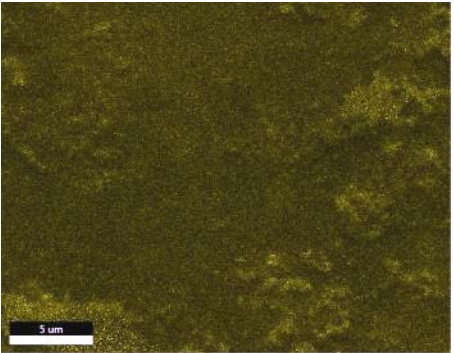
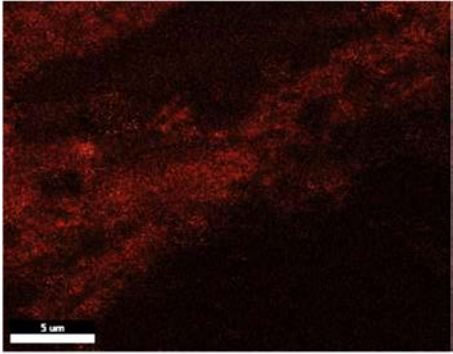
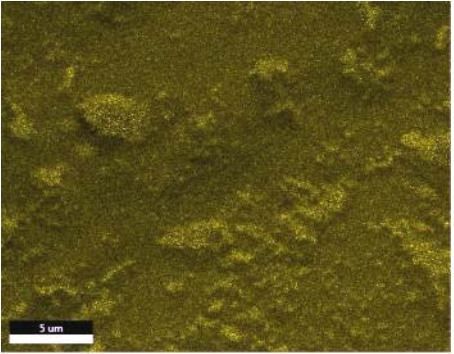
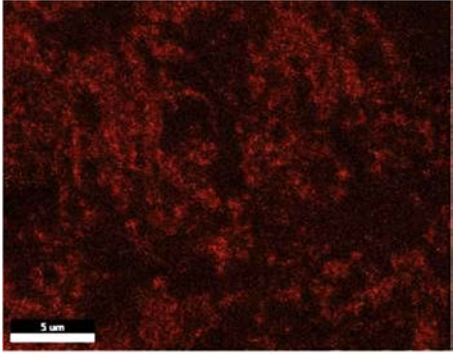
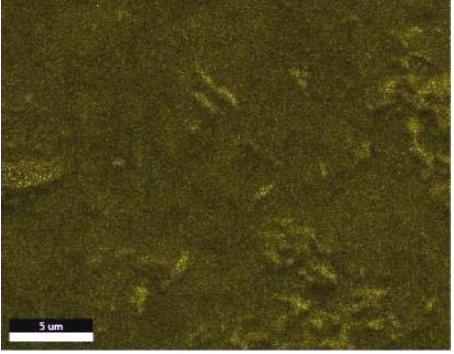
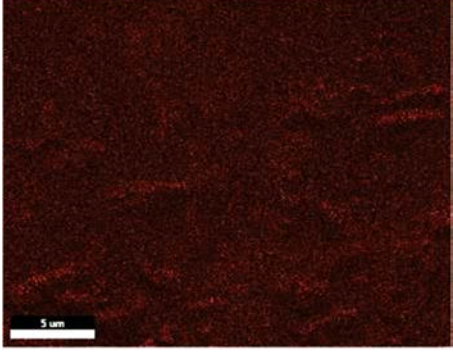
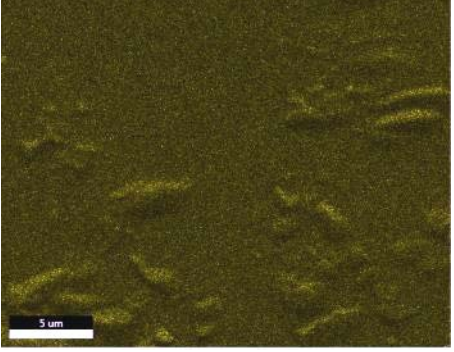
焼結条件	Zr	U
1300°C × 10 分		
1400°C × 10 分		
1500°C × 1 時間		
1700°C × 3 時間		

図 3.3-5(2) U:Zr=3:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの EDS 面分析結果

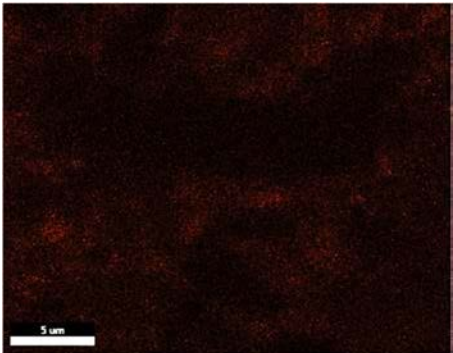
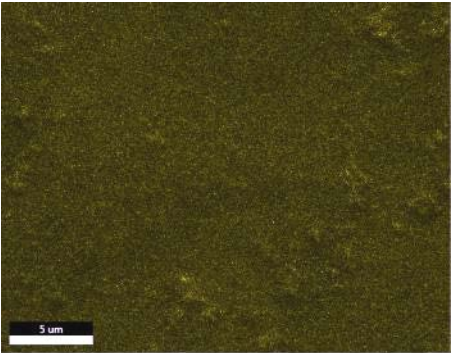
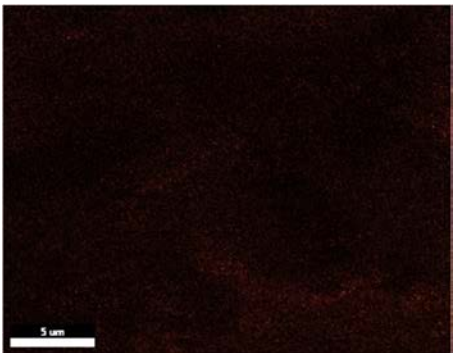
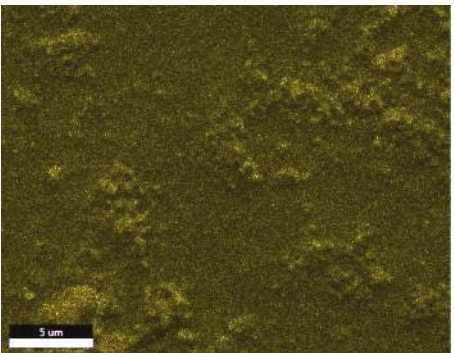
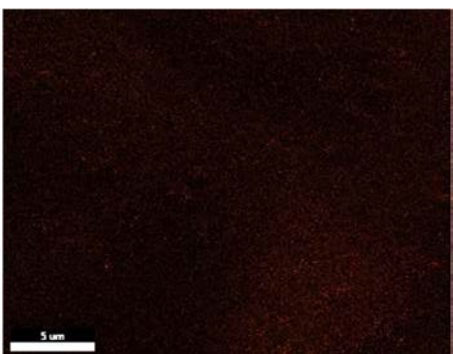
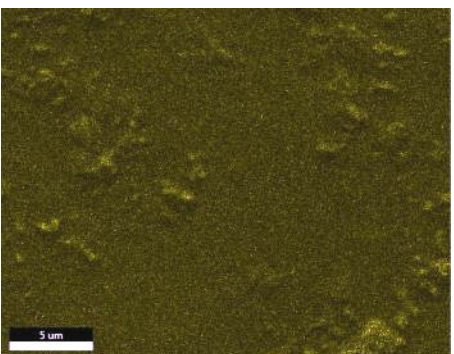
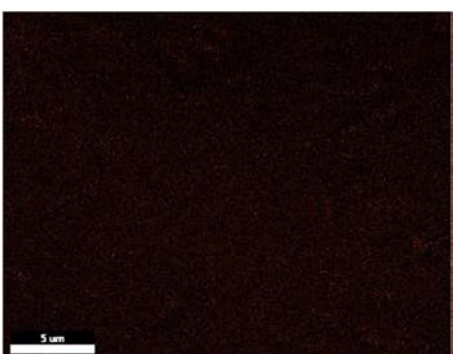
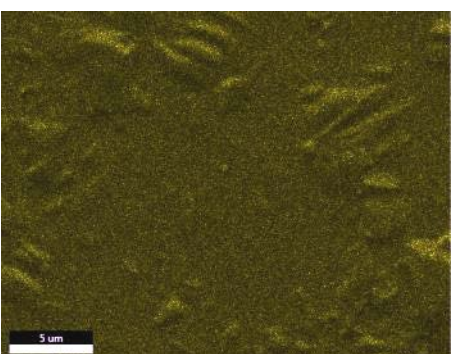
焼結条件	Zr	U
1300°C × 10 分		
1400°C × 10 分		
1500°C × 1 時間		
1700°C × 3 時間		

図 3.3-5(3) U:Zr=9:1 の条件で作製した模擬燃料デブリの EDS 面分析結果

(2) メカニカルアロイ法による混合粉末を用いた模擬燃料デブリの作製

① 作製方法

CeO₂ 粉末及び FeO 粉末を重量比 9 : 1 でメカニカルアロイ法により混合した。混合時の回転速度は 1000 rpm、回転時間は 5 h とした。混合後の粉末約 5.5 g を 12 mm φ のダイスを用いてペレット状に圧縮成型し、Ar 中で焼結を行った。焼結温度は 1300 °C、焼結時間は 10 時間とした。作製した試料の員数は 3 個であり、そのうち 1 個を XRD 測定、光学顕微鏡観察及び SEM に供した。

② XRD 測定

図 3.3-6 に作製した試料の焼結前後における XRD 測定結果を示す。焼結前は、原料である CeO₂ 及び FeO のピークのみが確認された。焼結後の試料においては、FeO のピークが消失し、CeO₂、CeFeO₃、Fe₂O₃ 及び Fe₃O₄ に対応するピークが見られた。焼結は Ar 雰囲気下で実施しているため、FeO の酸化は、主にメカニカルアロイ法の過程で強制固溶した酸素に起因すると考えられる。また、焼結後の CeO₂ のピークは焼結前と比較して鋭くなっており、これは結晶粒の成長及びメカニカルアロイ法に起因した格子ひずみの緩和によるものと推定される。

③ 光学顕微鏡及び SEM 観察

ペレット状試料を軸方向に切断し、樹脂埋め後、切断面を研磨することにより、光学顕微鏡観察及び SEM 観察に供した。光学顕微鏡観察結果を図 3.3-7 に示す。光学顕微鏡で観察可能な範囲では、クラック等の顕著な欠陥は観察されなかった。

SEM 観察結果として、100 倍及び 1000 倍の BSE 像を図 3.3-8 に示す。CeO₂ と推定される母相中に数 μm ～数十 μm の析出物がほぼ均一に分散していた。析出物は、BSE 像において淡灰色から濃灰色で現れており、複数種類のものが存在していることが確認できた。

図 3.3-9 に、観察倍率 1000 倍における EDS 面分析結果を示す。析出物は、Fe を多く含む相であり、濃色で示されるもののほど、Fe 濃度が高くなる傾向が見られた。一方で、BSE 像では濃灰色を示しているが、面分析結果では、Fe 濃度が低い析出物もわずかに見られた。

図 3.3-10 は、母相及び析出物における EDS 点分析の結果をまとめたグラフである。グラフの横軸は Fe 濃度 (at%)、縦軸は Ce 原子濃度と Fe 原子濃度の和に対する O 原子濃度 (O/M) であり、XRD の結果を考慮すると、O/M が 2 程度であれば CeO₂、1.5 程度であれば Fe₂O₃ あるいは CeFeO₃、1.33 程度であれば Fe₃O₄ に対応すると考えられる。XRD 測定結果及び点分析結果を併せて考慮すると、当該試料は、主に (Ce, Fe)O₂、CeFeO₃、(Fe, Ce)₂O₃、(Fe, Ce)₃O₄ の 4 相から成ると推定される。なお、CeFeO₃ については、Fe に対して Ce が多い傾向が見られた。これは、混合量として FeO よりも CeO₂ が多いことに起因していると考えられる。また、O/M が 2 の CeO₂ を多く含むことによって、CeFeO₃ の O/M が 1.5 よりも高い値になったと考えられる。

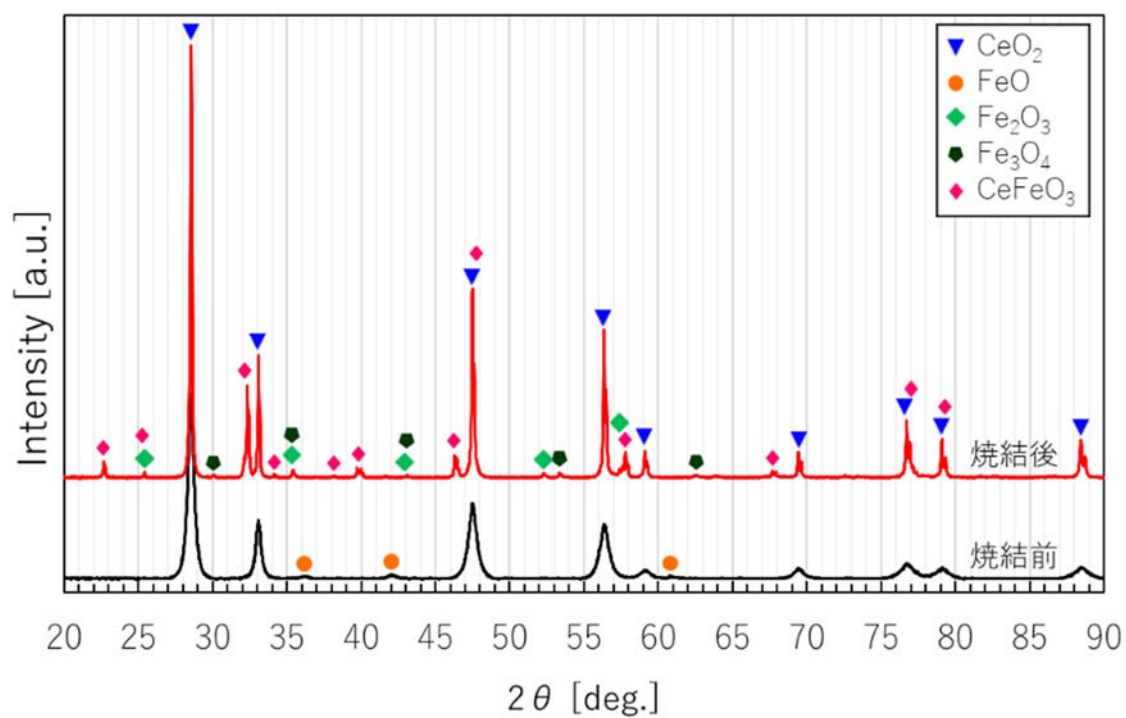


図 3.3-6 CeO_2 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリの X 線回折測定結果

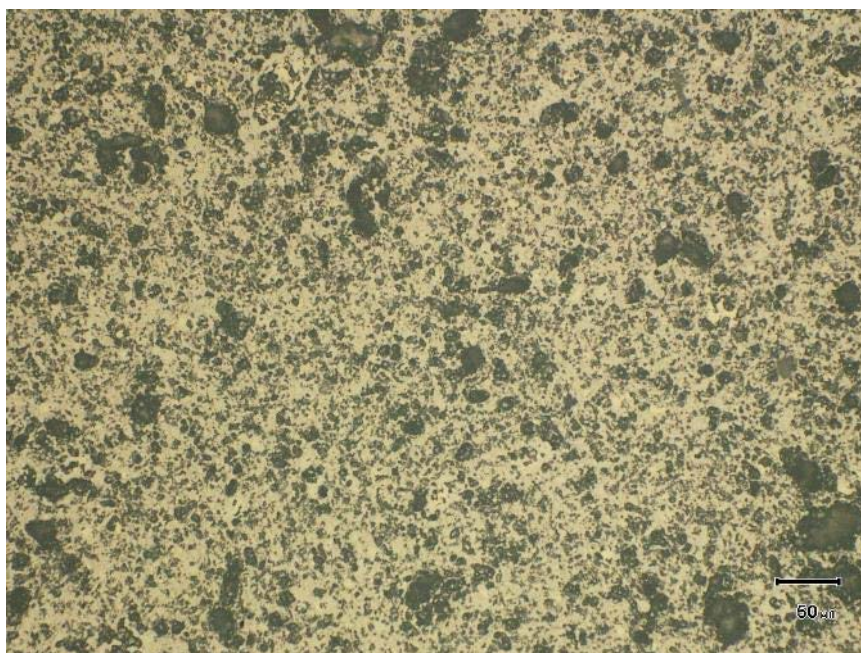


図 3.3-7 CeO_2 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリの光学顕微鏡による金相観察結果

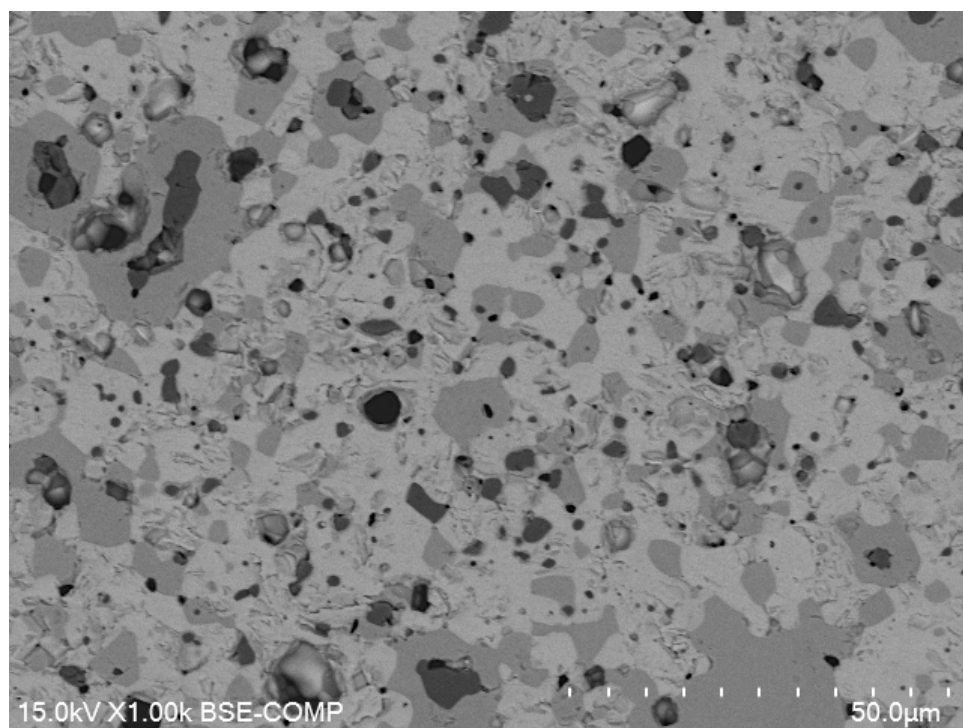
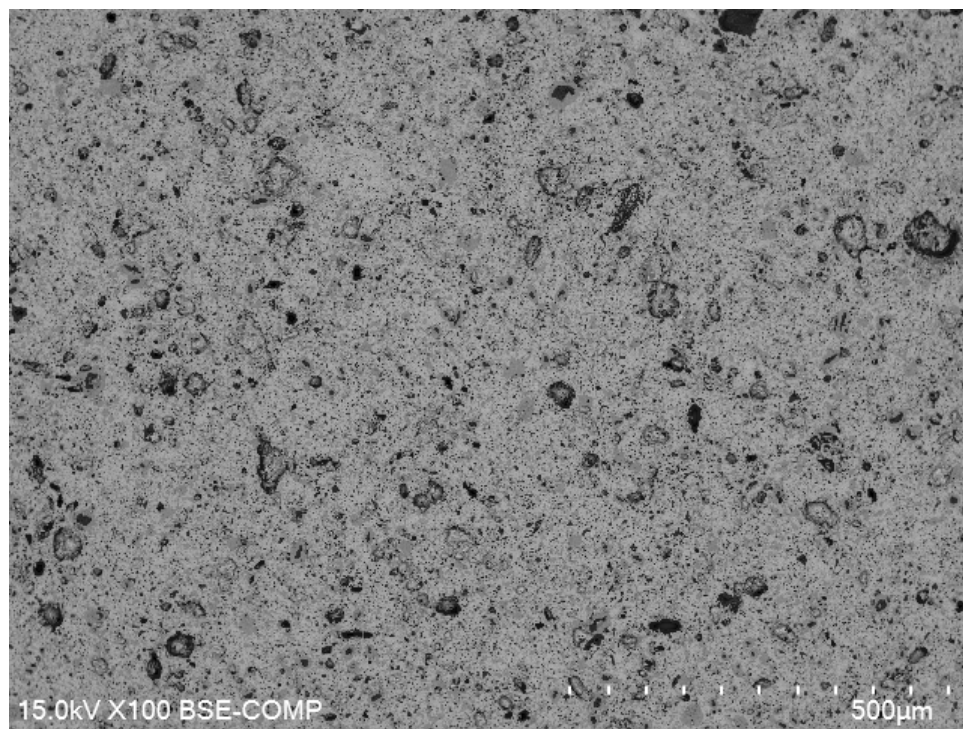


図 3.3-8 CeO_2 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリの SEM 観察結果

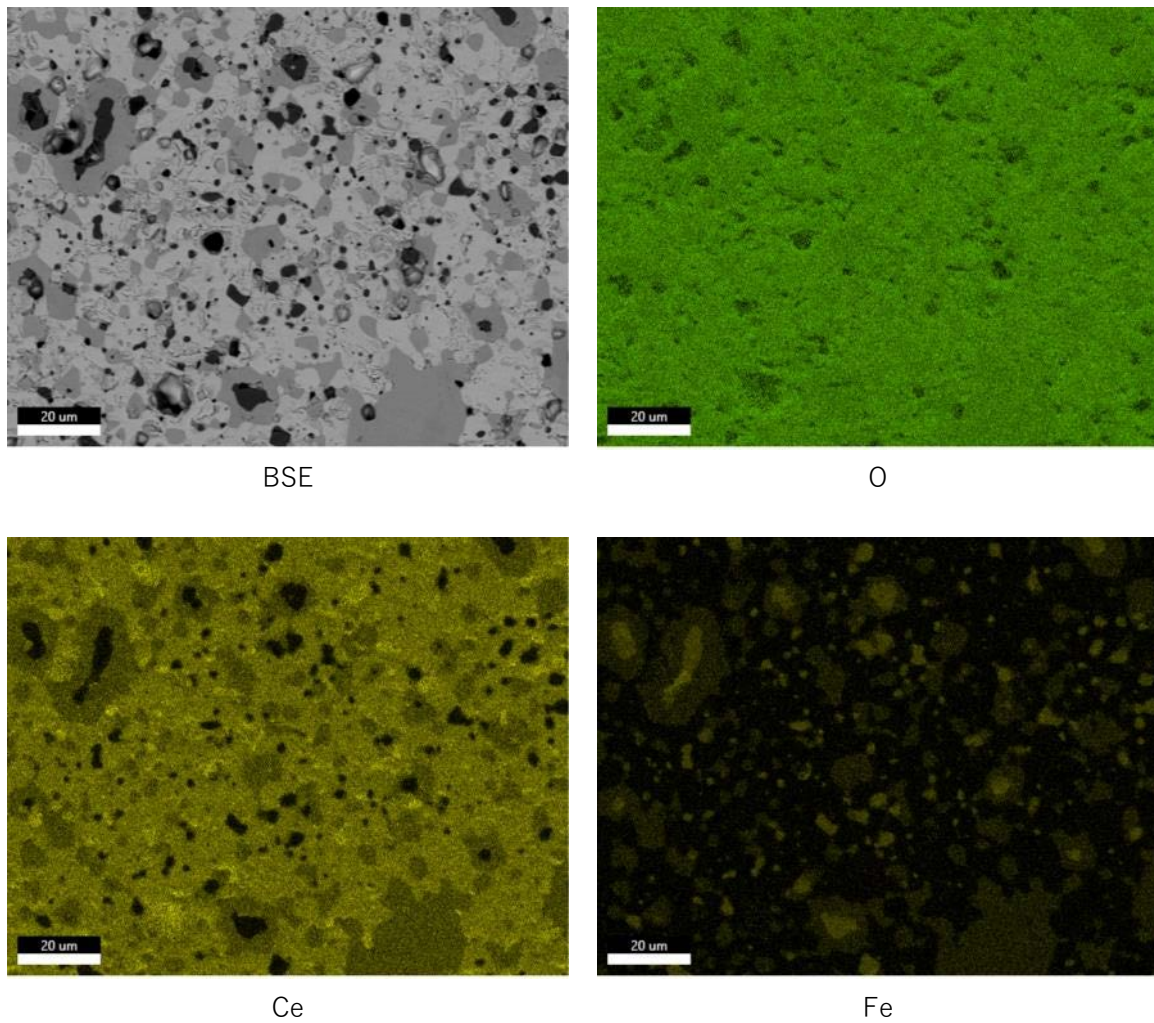


図 3.3-9 CeO_2 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリの EDS 面分析結果

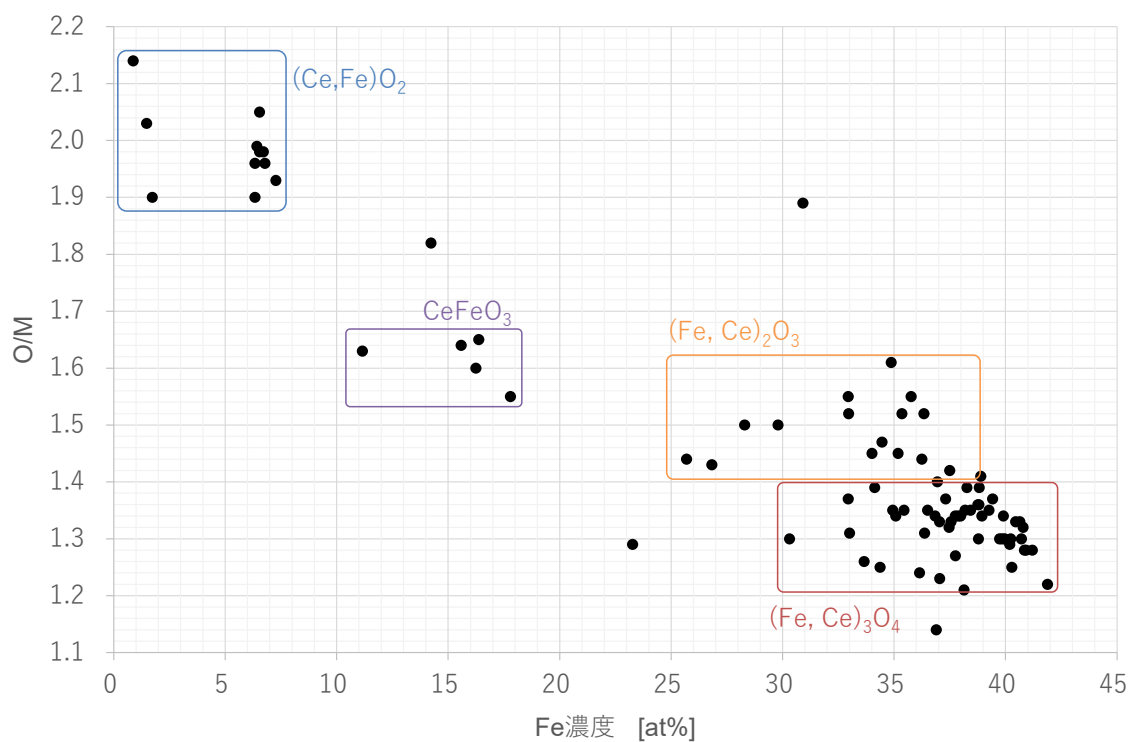


図 3.3-10 CeO₂ 及び FeO を混合して作製した模擬燃料デブリにおける EDS 点分析結果
O/M : Ce 原子濃度と Fe 原子濃度の和に対する O 原子濃度

3.3.2 共沈法による模擬燃料デブリの作製に関する研究

精度の高い物性試験を実施するには、均一性の高い試料を作製する必要があるため、均一性の高い粉体の作製方法のひとつである共沈法を用いて $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}$ 系の模擬燃料デブリ試料を作製する。令和元年度作製した $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ 系模擬燃料デブリでは、 UO_2 粉末と ZrO_2 粉末を高温で焼結することによっても模擬燃料デブリ試料を作製できる。しかし、 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}$ 系の模擬燃料デブリ作製にこの方法を用いると焼結過程でFeが外部に放出されFeを試料内に閉じ込めることができない。これは、Feの融点（1538 °C）が粉末冶金法の焼結温度（1750 °C）より低いためである。これに対して共沈法では、均一性が高い試料が作製できること以外に、粉末の活性度が高く、低い温度（1500 °C）での焼結が可能である。すなわちFeを試料内に閉じ込めることができる。ここでは、共沈法を用いて $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}$ 系の模擬燃料デブリ試料を作製した。

本研究では、共沈法を用いて試料成分を均一化した材料粉を作製し短時間で焼結することによりFeの試料外への損失を小さく抑える方法を開発した。図3.3-11に模擬燃料デブリの作製手順を示す。 U_3O_8 及び $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を原料として、U、Zr及びFeの混合比率（U:Zr:Fe=3:1:1）に応じた分量を、 U_3O_8 については硝酸、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ については純水で溶解し、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液及び $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を作製した。スターラーを用いてこれらの溶液を混合し、28 wt%のアンモニア水を加えることによりU、Zr及びFeを共沈させた。その後、沈殿物をろ過により分離し、自然乾燥させた。U-Zr-Fe-O系共沈粉末の作製に使用した試薬量を表3.3-2にまとめる。

表 3.3-2 U-Zr-Fe-O 系共沈粉末の作製に使用した試薬量

U:Zr:Fe	U_3O_8	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	アンモニア水 (28 wt%)
3:1:1	14.55 g	4.62 g	6.98	25 mL

作製した試料は切断し断面を光学顕微鏡、SEM、EDS を用いて観察した。図3.3-12は、試料断面の光学顕微鏡写真である。試料が高密度であり焼結が進んでいることがわかる。明るく見えている析出相は、Fe相である。細かいFeの析出相が分布しているのがわかる。ただし、試料の中心領域にはFe析出物相の少ない部分が存在する。焼結過程または、冷却過程でFeが外周部へ移動しているためであると考えられる。

図3.3-13は、試料断面外周部のSEM写真である。SEMでは、Fe析出相は黒く見える。試料には、黒いFe析出相の他、暗い灰色相と明るい灰色の3種の相が存在する。試料のSEM/EDSによる組織観察と元素分析結果を図3.3-14に示す。元素分析の結果各相は、次の様に分類できる（表3.3-3）。

黒い相：金属状態のFe析出相

暗い灰色相：Uが固溶した ZrO_2 相

明るい灰色相：Zrが固溶した UO_2 相

共沈法で作製された模擬燃料デブリ試料は、本研究の溶解、分析等の他の試験で使用される。

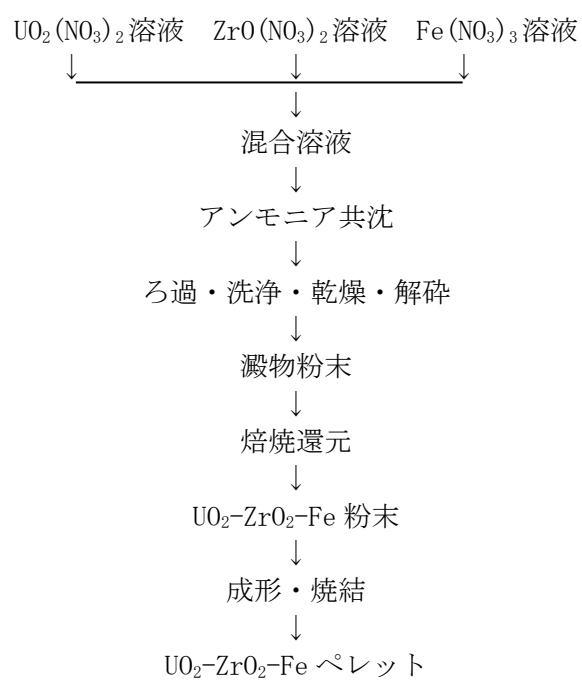


図 3.3-11 模擬燃料デブリの作製手順

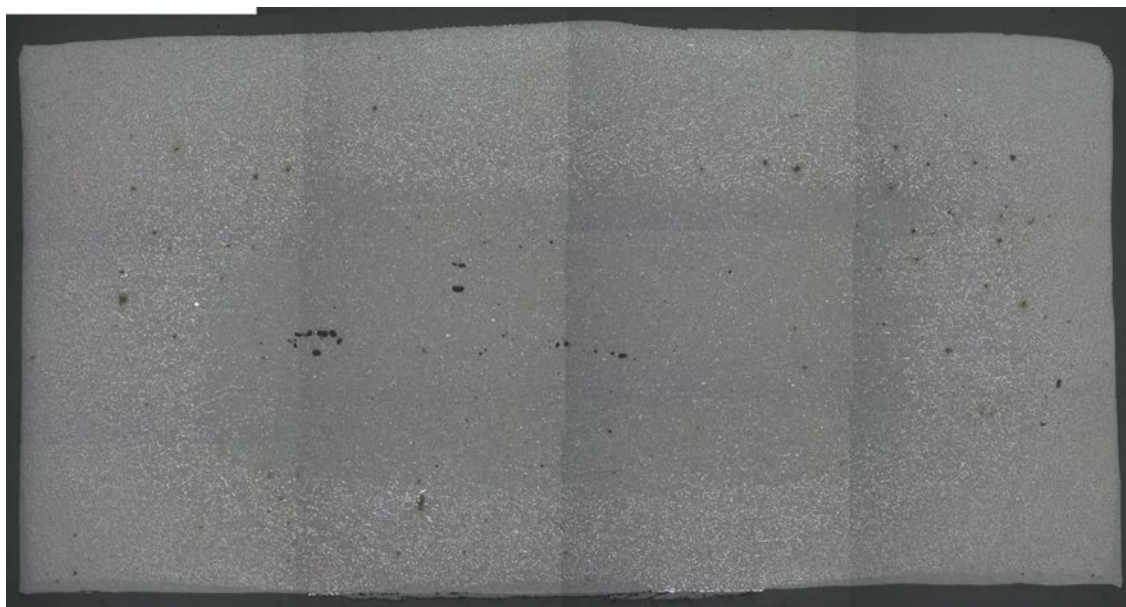


図 3.3-12 (U, Zr)O₂-Fe の光学顕微鏡観察

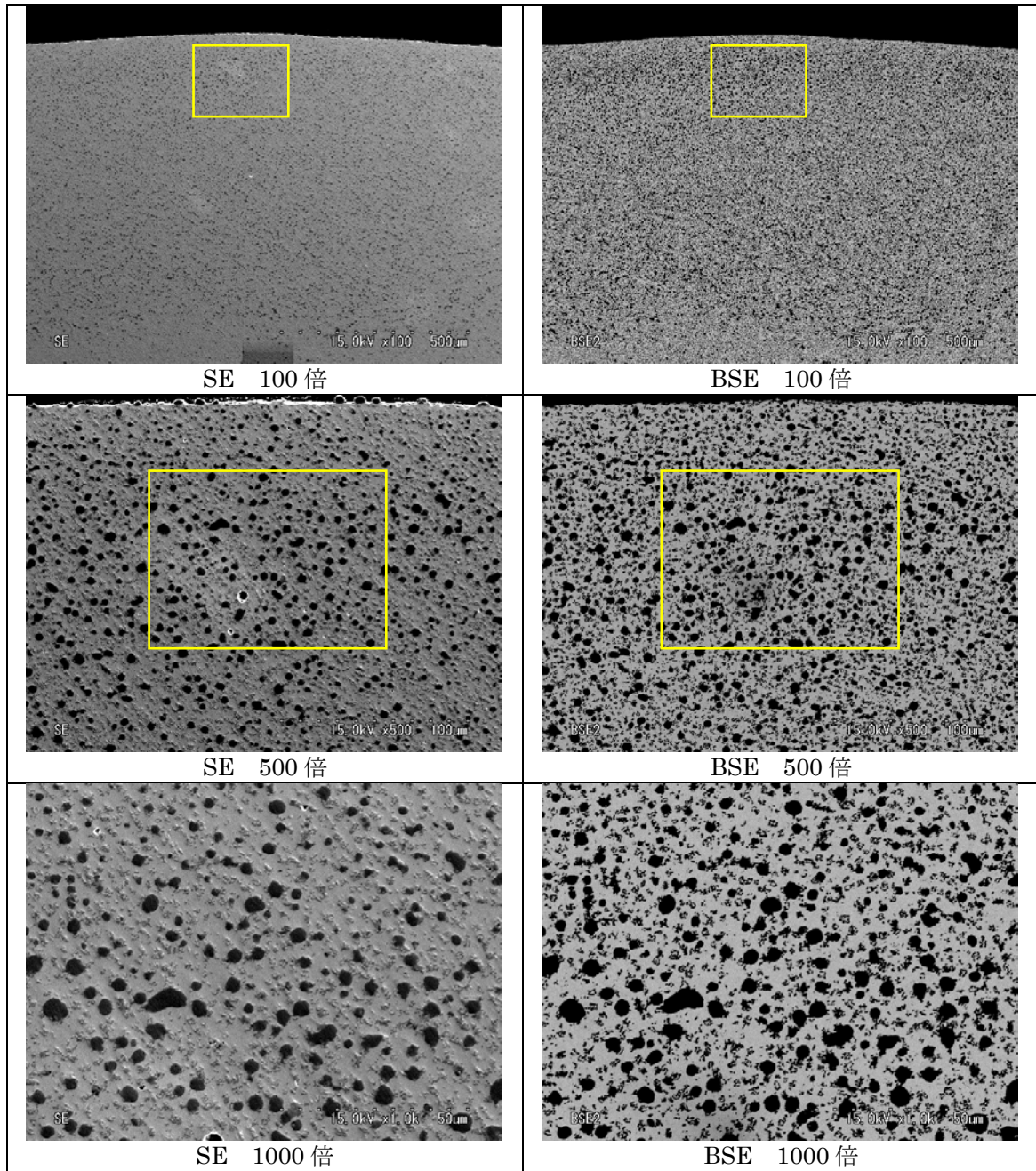
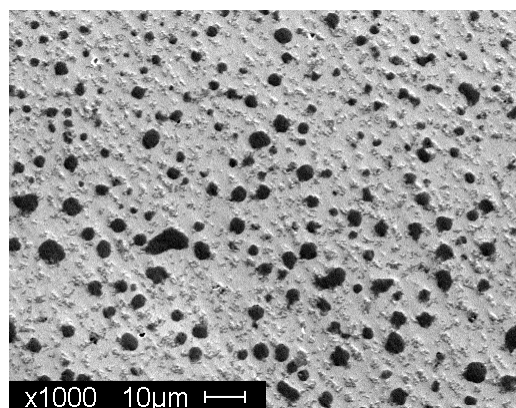
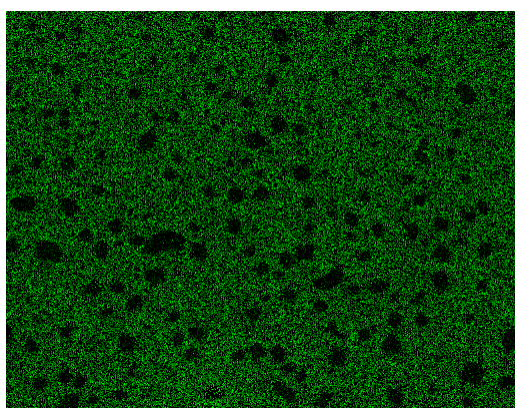


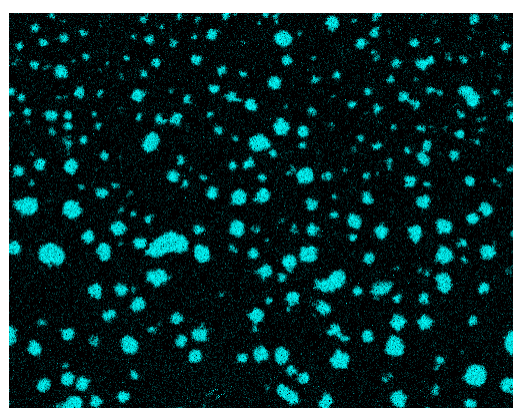
図 3.3-13 試料断面外周部の SEM 写真



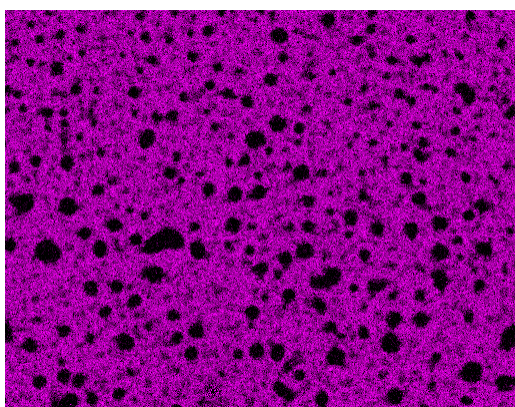
(a) SE



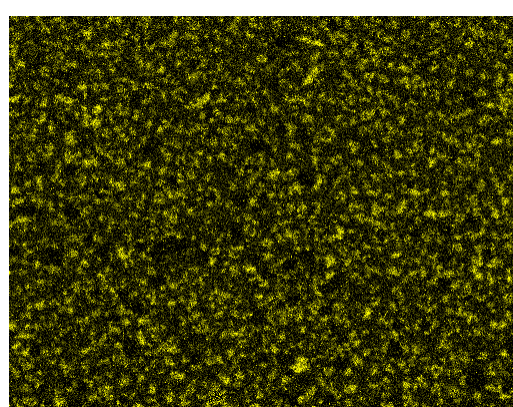
(b) O



(c) Fe



(d) U



(e) Zr

図 3.3-14 試料断面外周部の SEM/EDS 分析

表 3.3-3 模擬燃料デブリの点分析結果 (at%)

	U	Zr	Fe	O	備考
黒い相	0	–	99	1	Fe 相
暗い灰色相	8	22	<1	70	U が固溶した ZrO ₂ 相
明るい灰色相	30	<1	<1	69	Zr が固溶した UO ₂ 相

3.4 ICP-MS/MSによるアクチノイド元素分析に係わる基礎データの取得

3.4.1 ICP-MS/MS装置整備

連携ラボ（東北大学）に設置されているICP-MS/MSの整備、運転を行った。特に、令和元年度整備したガス系を含めたICP-MS/MSの操作を見直し、取り扱いマニュアルを更新した。ICP-MS/MSで使用するセルガスの一覧を表3.4-1に示す。セルガスの系統図を図3.4-1に示す。

表3.4-1 セルガス一覧

	ガスの種類	2次圧[MPa]	最大流量[mL/min]
第1セルガス	H ₂	0.02-0.06	約10
第2セルガス	He	0.09-0.13	約12
第3セルガス	He+10%NH ₃	0.02-0.06	約10
第4セルガス	O ₂ , N ₂ O, CO ₂	0.02-0.06	約1

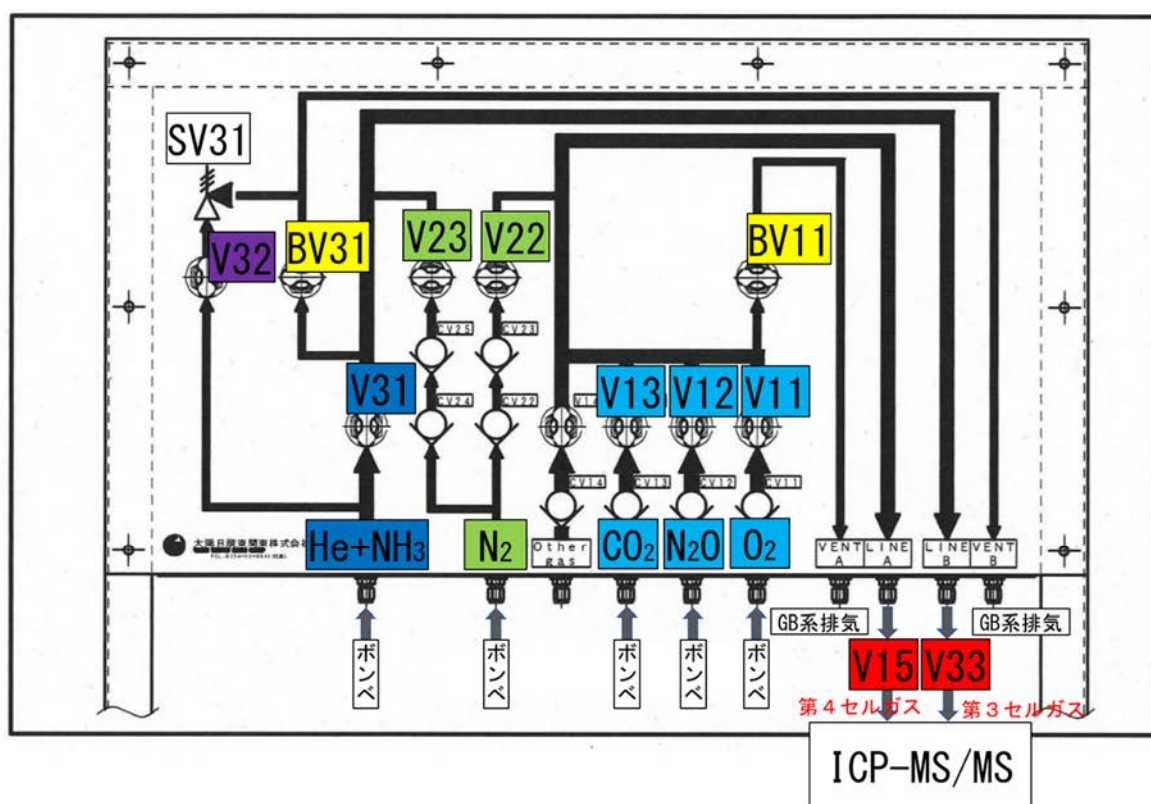


図 3.4-1 セルガス系統図

ICP-MSを用いる超微量元素分析では、その操作中に混入する汚染元素の影響を考慮する必要がある。そこで、イオン交換樹脂を用いる前処理において混入し得る汚染元素を確認するため、バッチ法（図3.4-2）による検討を行った。また、カラム法（図3.4-3）によってイオン交換樹脂に含まれる汚染元素の洗浄（コンディショニング）効果を評価した。バッチ法では、未使用のイオン交換樹脂（DOWEX™ 50WX8 100-200 mesh）1.5 gと2 wt%硝酸を遠沈管に入れて15 mLとして一度攪拌した後、1週間静置し、遠心分離した上澄み液をICP-MS測定した。カラム法では、未使用のイオン交換樹脂1.5 gに超純水を加えてゲル状にしてカラムに入れ、1 M塩酸1回目→超純水1回目→1 M水酸化ナトリウム→超純水→1 M塩酸2回目→超純水3回目→1 M水酸化ナトリウム→超純水→1 M塩酸3回目→超純水5回目の順番で洗浄を行った。洗浄液は各40 mL使用した。①塩酸1回目と超純水1回目、②塩酸2回目と超純水3回目、③塩酸3回目と超純水5回目の溶出液約80 mLを回収し、加熱減容させた後、2 wt%硝酸溶液としてICP-MS測定を行った。

また、標準溶液を希釈して10 ppt、100 ppt、1 ppb、10 ppb、100 ppbの検量線溶液とし、各元素の検量線を作成して定量分析に用いた。

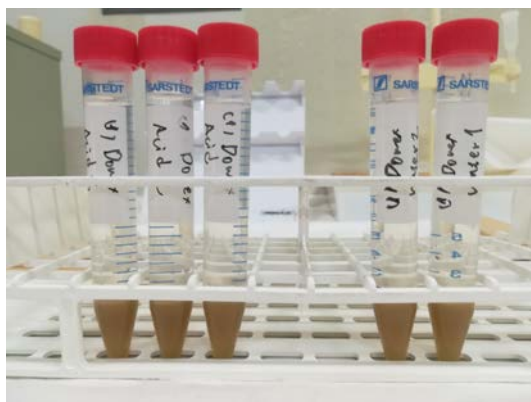


図 3.4-2 バッチ法

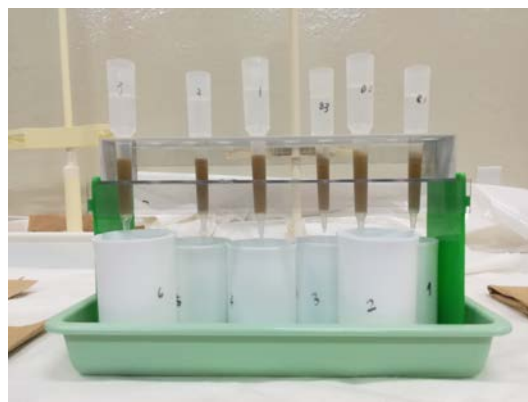


図 3.4-3 カラム法

バッチ法、カラム法ともに試料は3本ずつ準備して並行して操作し、平均濃度を求めた。バッチ法で0.01 ppb以上の析出が確認された19元素について、カラム法とあわせて表3.4-2に定量結果を示す。カラム法では比較として超純水のみ80 mLを同様に操作した結果も示す。図3.4-4には作成した検量線の例 (Ni) を、図3.4-5にはカラム法での溶出液の濃度変化の例 (Ni) を示す。

表 3.4-2 イオン交換樹脂を用いた前処理に由来する汚染の定量結果

質量数	元素	バッチ法 [ppb]	カラム法			
			溶出液① [ppb]	溶出液② [ppb]	溶出液③ [ppb]	超純水の溶出液 [ppb]
24	Mg	17	350	2	1	60
27	Al	1	17	2	1	12
39	K	70	250	1800	1700	100
44	Ca	10	300	5	0.3	3
51	V	0.05	2	0.03	0.06	0.05
52	Cr	0.2	80	1	0.7	1
55	Mn	0.3	15	0.09	0.08	0.7
57	Fe	1	900	7	6	30
59	Co	0.04	2	0.02	0.01	0.07
60	Ni	2	90	3	3	4
63	Cu	0.2	10	0.5	0.6	0.7
66	Zn	8	360	12	5	350
85	Rb	0.04	0.3	0.3	0.2	0.2
88	Sr	0.06	5	0.2	0.01	0.3
95	Mo	2	3	0.04	0.03	1
137	Ba	0.02	1	0.2	0.07	0.6
182	W	0.2	0.5	<0.01	<0.01	0.09
208	Pb	0.4	10	0.6	0.7	13
238	U	0.1	1	<0.01	<0.01	0.04

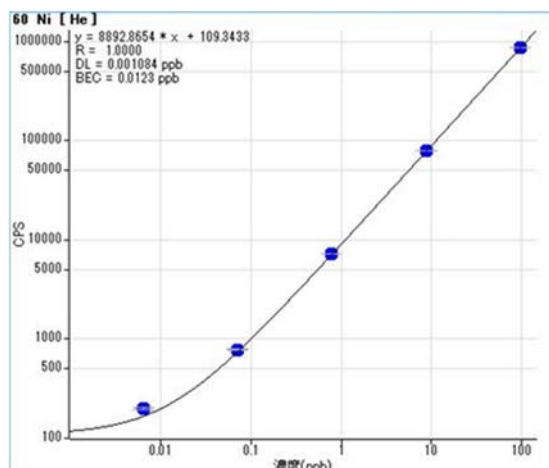


図 3.4-4 検量線の例 (Ni)

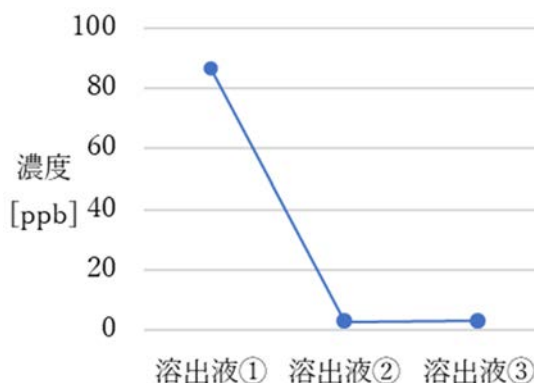


図 3.4-5 カラム法溶出液の濃度変化の例 (Ni)

バッチ法において19元素で0.01 ppb以上の析出が確認されていることから、イオン交換樹脂を用いる際にはこれらの不純物汚染は無視できない。

カラム法では、19元素のうちほとんどの元素は塩酸1回目の洗浄（溶出液①）で大部分が溶出し、塩酸2回目の洗浄（溶出液②）後の濃度は1/10以下となっている。塩酸と水酸化ナトリウムによる洗浄の効果が確認できた。Kは溶出液②と③で増大しているが、これは洗浄に用いた水酸化ナトリウムに由来する汚染と思われる。ある程度の洗浄効果は確認できたが、イオン交換樹脂を用いる前処理操作について、イオン交換樹脂及び洗浄に用いる試薬に由来する汚染、操作が煩雑になることによる汚染源の増大は、微量分析を行う場合には影響が大きいと思われる。

イオン交換樹脂を用いる前処理では、それに由来する汚染の影響はあるが、主成分除去などに効果的な方法である。ICP-MS/MS測定によって干渉が除去できる場合もある。分析の目的元素、目的とする濃度範囲に応じて、作業環境、用いる器具や試薬、前処理などに由来する汚染を考慮して、分析方法を選択することが必要である。

3.4.2 干渉イオン除去に関するデータ収集（再委託先：長岡技術科学大学）

令和2年度は、連携ラボ（東北大学）に設置されている ICP-MS/MS を使い、デブリ中に含まれ測定が望まれている希土類元素を対象として、リアクションセルによる干渉除去及びマスシフトに関する基礎データを収集した。

(1) 分析条件

測定を行った試料は希土類元素（Sc、Y、ランタノイド）と干渉のおそれがある Cs、Ba である。これらは、ICP-MS 用標準液（AccuStandard Inc.）を用いた。この標準試料を 2 %硝酸溶液（ウルトラピュア硝酸と純水により調製）で希釈し、それぞれの元素ごとに、100 ppb の試料とした。ICP-MS/MS（Agilent8900）測定は、低マトリクスモードで行った。入射電力 1550 W、引出電極 1 の電位-8.0 V、引出電極 2 の電位-250 V、オメガバイアス電位-130 Vで行った。また、複数の試料を用いた時に、直前の試料の影響による汚染を抑えるため、洗浄液を通常用いる 2 %硝酸のもの（洗浄液 1）に加え、10 %硝酸のもの（洗浄液 2）を行いリンス液（2 % 硝酸）と合わせて、洗浄液 1 を 10 秒、洗浄液 2 を 90 秒、次にリンス液を通した後に、次のサンプルとした。また、その上で同重体干渉を防ぐため、測定を原子番号順にすることなく、Eu、Sc、Gd、Y、Tb、Cs、Dy、Ba、Ho、La、…、Lu、Sm と原子番号の大きいものと小さいものとのわけ、交互に測定した。更に試料間にバックグラウンドを入れ、測定を行った試料で発生するイオンのピークが十分に下がるのを確認した。特に同重体干渉の可能性が高い、Er 以降の測定では、試料間のバックグラウンド測定を 2 回行っている。また、測定の初めと終わりもバックグラウンド測定を 2 回行って、バックグラウンドの変化も確認した。測定対象は、その元素の 1 価イオン (M^+)、水素化物イオン (MH^+)、酸化物イオン (MO^+)、水酸化物イオン (MOH^+)、二酸化物イオン (MO_2^+) であり、それらのすべての同位体イオンを対象とした。そのため、同位体とその分子イオンの影響により、2 種類以上のイオン種が存在するところもある。令和2年度はコリジョン/リアクションセルにヘリウム、水素、酸素を流し、生成するイオンを確認している。

(2) 分析結果

① He をコリジョン/リアクションセルに流した時に観測されるイオン種のデータ

図 3.4-6 に He ガスを導入した時に観測されるイオン種について 1 価の単原子イオン (M^+) との比で示した結果を載せる。ここでは Cs 及び Ba の結果については示していない。He のガス流量は 5 mL/min である。He 導入の効果を比較できるようにするため、令和元年度行った no-gas モードで得られた結果も同時に示す。no-gas モードの結果は、白抜きの点で示してある。観測されたイオン種は、 M^+ 、水素化物イオン (MH^+)、酸化物イオン (MO^+)、水酸化物イオン (MOH^+) である。なお、二酸化物イオン (MO_2^+) についても Y、La、Ho、Tm で観測された。それらの割合はごく少なく、 M^+ との比で、 YO_2^+ と LaO_2^+ は 3×10^{-5} 、 HoO_2^+ と TmO_2^+ は 1×10^{-6} 程度であった。さて、図を見ると明らかに、一部のイオンで no-gas モードの時と比べて分子イオンの割合が増えているものもないことはないが、劇的に減少するとは言えないものの概ね減少している。Cs については、no-gas モードで観測されていた酸化物イオンは、観測されず、二酸化物イオンについても、数分の一に減少することが確認された。なお、Cs については、水素化物イオンや水酸化物イオンは元々観測されていない。Ba については、水素化物イオン、酸化物イオン、水酸化物イオンが発生し、水酸化物イオンの発生量が酸化物イオンと同程度以上発生するが、He の導入により、酸化物イオン及び水酸化物イオンは数分の一に減少する。水素化物イオンについては顕著な現象は観測されなかった。また、S/B 比及び S/N 比の変化についても計算したが、顕著な違いは確認されなかった。これらのことを考慮すると、今回のデータ取得は元素単体で測定したものであるので基礎的なものにすぎないが、S/B 比や S/N 比が変わることなく、酸化物イオンや水酸化物イオンと言った大きな分子イオンの干渉除去には有効である。しかしながら、劇的に下げ得るものではないので、分離操作と組み合わせることが望ましいと結論付けられる。

② 水素ガスをコリジョン/リアクションセルに流した時に観測されるイオン種データ

図 3.4-7 に水素ガスを導入した時に観測されるイオン種について単原子イオン (M^+) との比で示した結果を載せる。水素ガスの流量は 7 mL/min である。観測されたイオン種は、 M^+ 、水素化物イオン (MH^+)、酸化物イオン (MO^+)、水酸化物イオン (MOH^+) である。なお、二酸化物イオン (MO_2^+) についても Y、La で観測された。 M^+ との比で、 YO_2^+ は 2.5×10^{-5} 、 LaO_2^+ は比較的高い割合で 3×10^{-5} であった。図を見ると、La のみが例外であるが、図 3.4-6 と比較して、酸化物イオンの割合が大きく減少していることがわかる。水酸化物イオンは、若干減少気味であるが同程度、水素化物イオンについては、増加している。これは、水素ガスと反応して増加しているものと考えられる。Cs については、二酸化物イオンについては観測されなかったが、酸化物イオンの顕著な減少は観測されていない。Ba については、酸化物イオンも水酸化物イオンも大きく減少する。S/B 比及び S/N 比の変化についても計算した。S/B 比は若干良くなり、S/N 比は若干悪くなる傾向がみられたが、顕著な違いではなく、実際の測定では問題はないと考えている。水素ガス導入は、酸化物イオンによる大きな干渉があるときに有効であることを確認した。

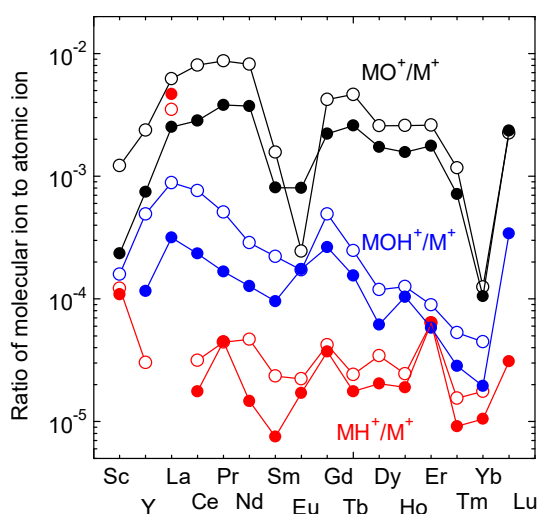


図 3.4-6 コリジョン/リアクションセルに He を導入したときのイオン種
白抜きは no-gas モードでの結果

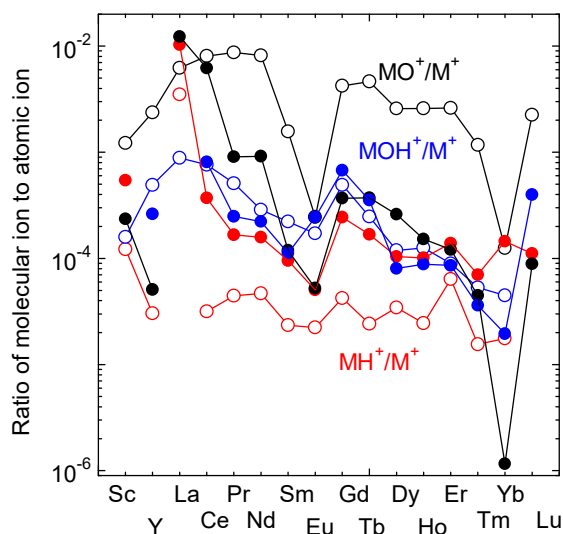


図 3.4-7 コリジョン/リアクションセルに H₂ を導入したときのイオン種
白抜きは no-gas モードでの結果

③ 酸素ガスをコリジョン/リアクションセルに流した時に観測されるイオン種データ

酸素ガスをコリジョン/リアクションセルに導入した場合は、①、②のように干渉イオンを除去するのとは異なり、積極的に酸素と反応させて分子イオンを生成し、マスシフトを起こさせることにある。酸素を導入すると希土類元素の単原子イオンは、反応して減ってしまうため、観測されたイオン種の割合を示すことにした。酸素ガスの流量は Agilent8900 で 30 %とした。この流量は、窒素ガス換算で 100 %が 1.5 mL/min の時の流量である。図 3.4-8 にその結果を示す。Eu、Tm、Tbを除き、ほぼ全量、酸化物イオンになっていることがわかる。一部、二酸化物イオンにまでなっているが、その割合も 1 %未満である。全体として原子番号が大きくなると、酸化物イオンの割合は少なくなる傾向が観測され、それはランタノイド収縮でイオン半径が小さくなっていくことで説明できる。その大まかな傾向の上に微細な構造の影響が表れている。また、Cs については、酸化物イオンや水酸化物イオンは観測されなかった。Cs については、酸化物が生成するよりも除去される割合の方が高いということである。Ba については酸化物イオン及び水酸化物イオンが生成している。二酸化物イオンは観測されなかった。

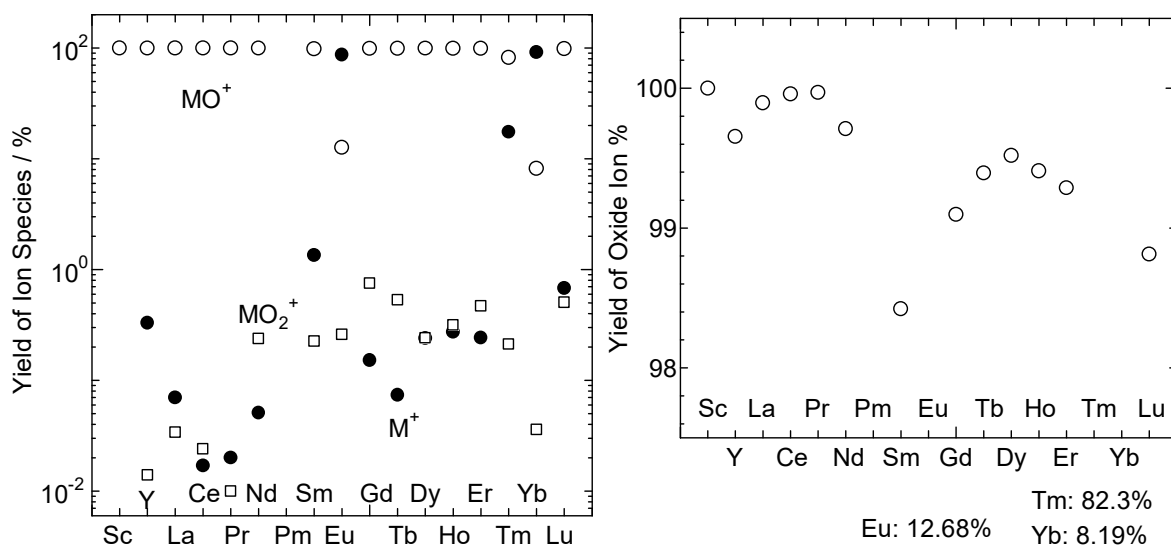


図 3.4-8 コリジョン/リアクションセルに酸素を導入したときに観測されるイオン種
(右図は、酸化物イオンの観測量を示したもの。
ただし、Eu、Tm、Yb はグラフ上には示していない。)

次に、酸素流量を変化させたときに、観測される分子イオンの変化を調査した。結果を図 3.4-9 に示す。比較したのは Cs、Ba、Nd、Gd である。Cs は酸素流量を増加させても分子イオンは観測されない。Ba は単原子イオンが最も多いイオン種であり、酸化物イオンの観測率は、単原子イオンの 20 分の 1 でほぼ一定である。それに対して、希土類元素は酸化物イオンが主なイオン種であり、酸素流量が増加すると単原子イオンは観測されなくなる。これらの結果から希土類元素のマスシフトを利用することで、Cs や Ba の同重体干渉及び分子イオンによる干渉を除いて分析が可能になると考えられる。更には、分離プロセスと組み合わせることによって、より干渉の影響を除去して精度の高い分析ができることが期待できる。

今回は、更に Sr、Y の分析に関してもマスシフトによる同重体干渉の除去をした分析可能性を探るために酸素流量の変化による Sr と Y の分子種について確認した。結果を図 3.4-10 に示す。結果は、Ba と希土類元素と同様の結果が得られた。つまり、Sr は主に単原子イオンが観測され、酸化物イオンの発生量は、40～50 分の 1、Y は酸化物イオンが主なイオン種であり、分子イオンが生成して単原子イオンはほとんど観測されなくなっていく。この現象を利用することにより Sr と Y の同重体（質量数 90）を同時に測定できると考えている。

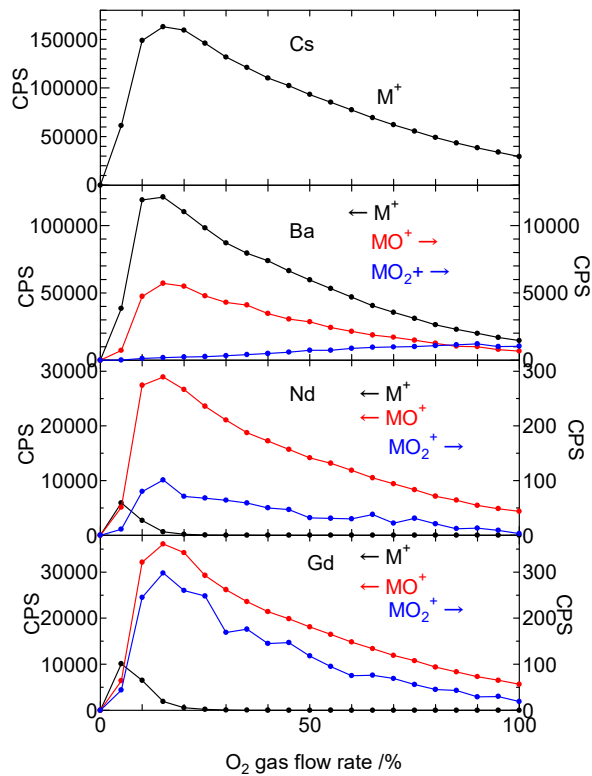


図 3.4-9 Cs、Ba、Nd、Gd の観測される分子イオンの酸素流量依存性

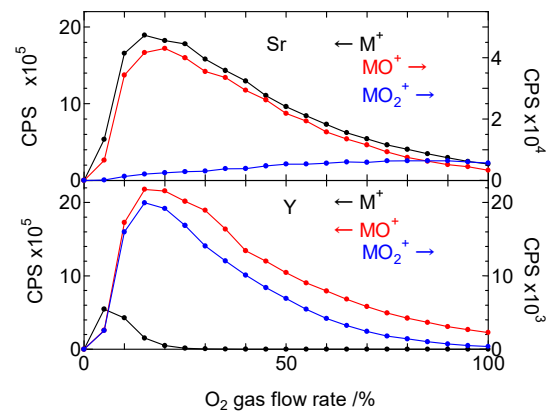


図 3.4-10 Sr、Y の観測される分子イオンの酸素流量依存性

(3) 3.4.2 のまとめ

コリジョン/リアクションセルで水素、ヘリウム、酸素を用いた時に観測される希土類元素のイオン種について、データを収集した。酸素ガスによるマスシフトを用いることにより、Cs、Ba の干渉を除去できる可能性を見出した。また、Sr と Y の同重体についても同時に測定できる可能性を見出した。

3.5 廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究（再委託先：九州大学）

3.5.1 マイクロチャンネル流水浸出試験装置の整備

連携ラボ（東北大学）において試験を行うために装置の整備を引き続き行った。令和2年度は、室温での試験を行うための装置群（シリンジポンプ2台、マイクロチャンネル部一式、フラクシオンコレクタ1台等）を追加設置し、既存材料を用いたテストを行い、装置の動作確認を行った。なお、マイクロチャンネル部に関して、令和元年度使用したクランプが製造中止となったため、新たに設計し、コンパクトな構造にした。図3.5-1にマイクロチャンネル流水試験装置の概略と、令和元年度および令和2年度のマイクロチャンネル部の写真を示す。

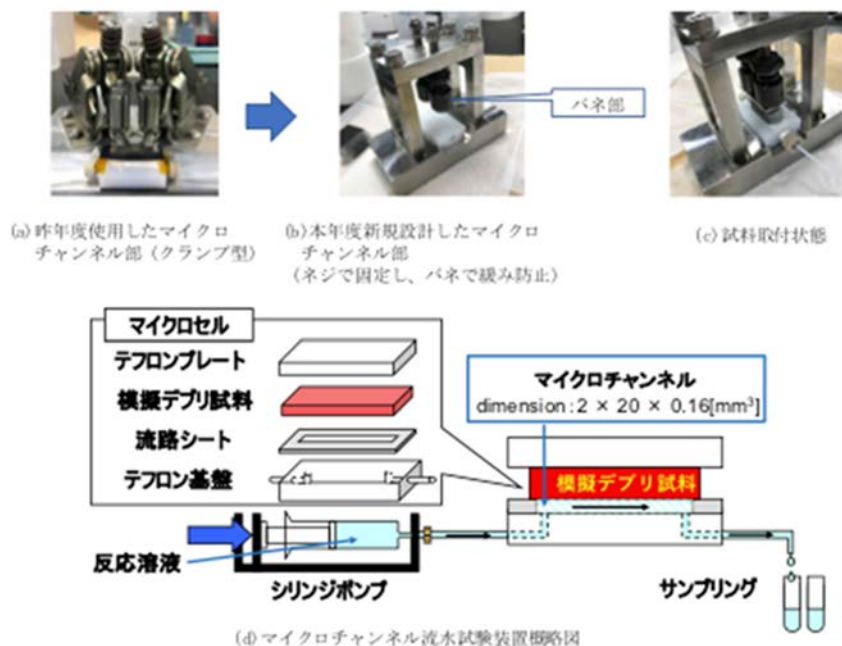


図 3.5-1 マイクロチャンネル流水試験装置

既存材料（令和元年度使用した CeO_2 試料：九州大学作製分）をエポキシ樹脂で固めたものを試験した。流水試験に供する前に、試料の浸出面を#1000、1200、1400、1600、1800、2000のエメリー紙で研磨した。この試料をマイクロチャンネル流水試験装置に設置して試験を実施した。マイクロチャンネル流路は、幅 2 mm、長さ 20 mm、厚さ 160 μm であり、この幅 2 mm、長さ 20 mm 部分の溶液のみが試料と接する。令和元年度の試験で、1 M NaCl 溶液への浸出はほとんどなかったため、0.1 N 硝酸溶液を用いた試験を実施した。試験条件は、溶液送り量約 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ (0.6 mL/h)、180 分間隔で 16 回サンプリング（48 時間）とした。得られたサンプルを約 10 倍に希釈し、ICP-MS（Agilent7500）を用いて溶液中の Ce 濃度を分析した。得られた浸出速度 ($\text{g}/\text{mm}^2/\text{h}$) を図 3.5-2 に令和元年度の試験結果と合わせて示した。令和 2 年度の試料は #2000 のエメリー紙までの研磨であり、初期は大きな浸出率を示しているが、約 30 時間以降は約 $2 \times 10^{-11} \text{ g}/\text{mm}^2/\text{h}$ の値で一定となっている。この浸出率の値は、令和元年度、同じ試料をダイヤモンドペーストまで研磨した場合の最終値とほぼ同じになっている。表面が粗い今回の試料の方が一定値になるまでに時間がかかっていることがわかるが、最終的な浸出速度は同程度となっている。なお、令和元年度から引き続き実施している静的浸出試験結果と比べると数倍大きな浸出率を示している。これは、流水試験の場合、常に新しい溶液と接触すること、流水により溶液が攪拌されていることで、静的試験よりも大きな浸出速度になるものと考えられる。静的浸出試験（0.1 N 硝酸及び 1 M NaCl 溶液）の結果を図 3.5-3 及び図 3.5-4 に示す。約 1 年の試験によって液中の Ce の濃度は直線的に増加しており、その傾きから浸出速度を求めている。1 M NaCl 溶液への浸出速度は 0.1 N 硝酸への浸出速度の約 1/100 となっている。

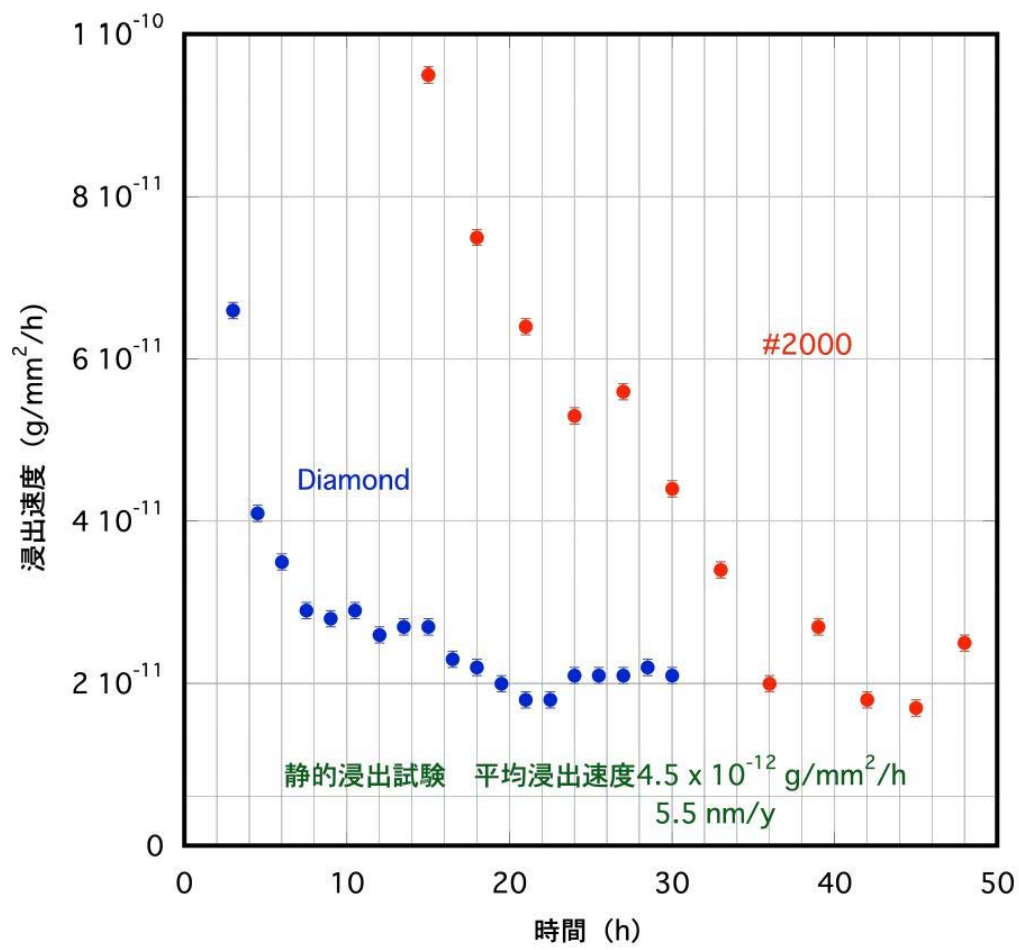


図 3.5-2 マイクロチャンネル流水試験 (CeO₂ 試料 0.1 N 硝酸)

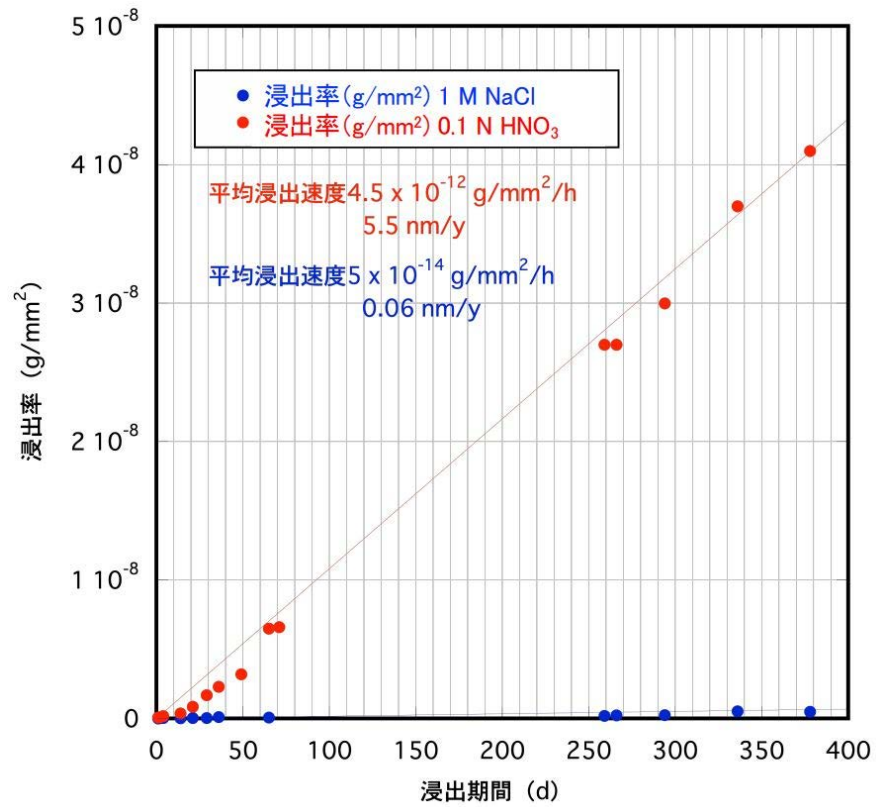


図 3.5-3 静的浸出試験結果 (CeO_2 試料)

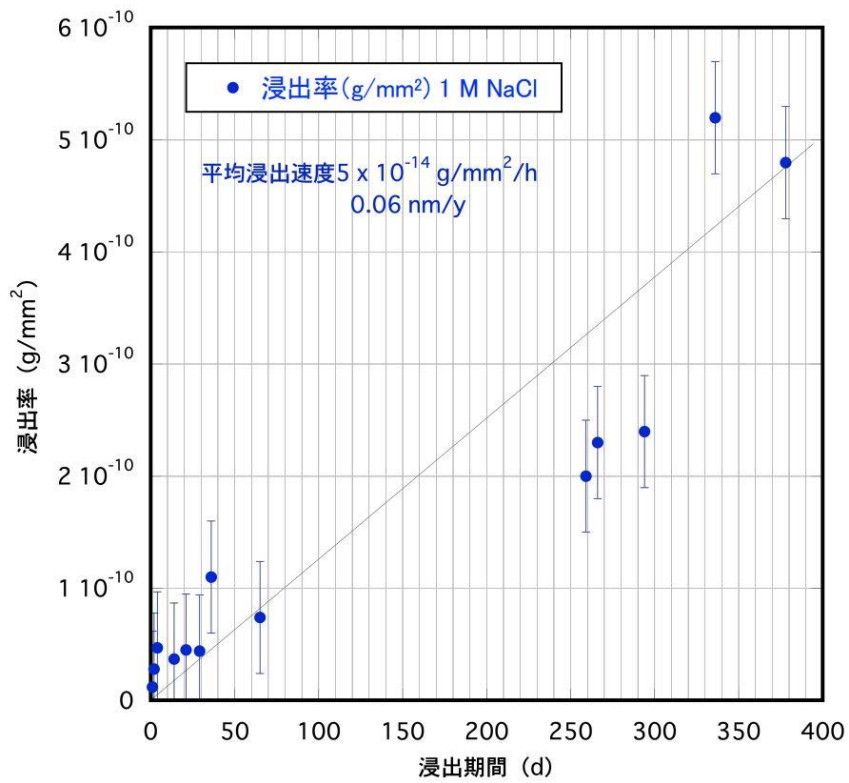


図 3.5-4 静的浸出試験結果 (CeO_2 試料 1 M NaCl 溶液)

3.5.2 燃料デブリ試料の浸出試験

3.3.1(2)において作製された試料（NFD 試料 CeFeO_2 ）をマイクロチャンネル装置に設置するための試料調整を行い、予備的な試験を実施し、試料調整法の有効性を確認した。

NFD 試料は、メカニカルアロイング装置により CeO_2 粉末及び FeO 粉末を質量比 9 : 1 で混合し、その混合粉末を雰囲気管状炉にて 1500 °C の Ar 中で、10 時間の焼結を行ったものである。焼結密度は 6.3～6.4 g/cc、直径約 11 mm、高さ約 10 mm であった。2 つの焼結体をエポキシ樹脂で結合し、浸出面を #1000、1200、1400、1600、1800、2000 のエメリー紙で研磨した。図 3.5-5 にマイクロチャンネル流水試験用試料の写真を示す。この試料を電子顕微鏡及びエネルギー分散蛍光 X 線スペクトル分析装置（SEM/EDS）で観察した。一例を図 3.5-6 に示す。浸出面全体の 95 点の EDS 分析結果を図 3.5-7 に示す。試料は、およそ 3 つの相（ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ce}_3\text{Fe}_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_2$ ）からなることがわかった。

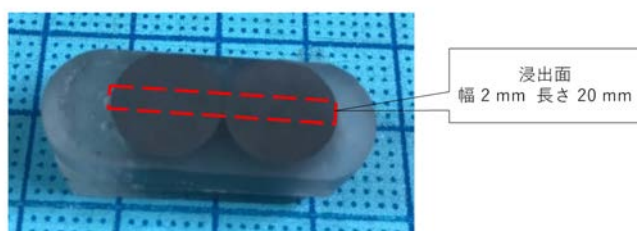


図 3.5-5 マイクロチャンネル流水試験用試料

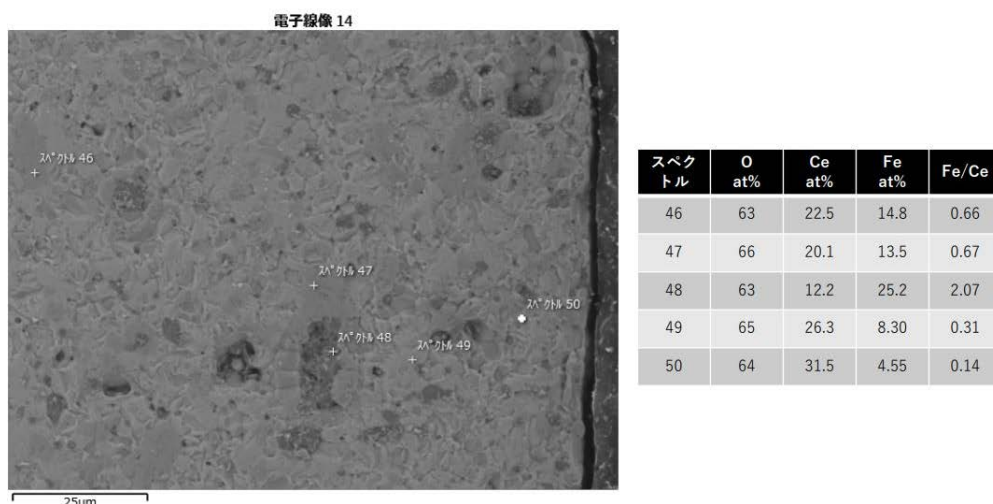


図 3.5-6 試料の電子顕微鏡像及びエネルギー分散蛍光 X 線スペクトル分析結果

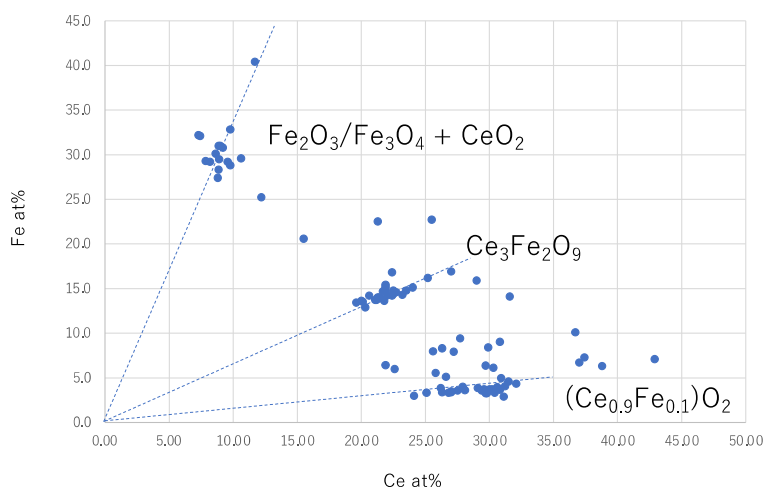


図 3.5-7 試料のエネルギー分散蛍光 X 線スペクトル分析結果

この NFD 試料 CeFeO_2 をマイクロチャンネル流水試験装置にセットして、浸出試験を実施した。ただし、図 3.5-5 に示す試料の幅がテフロン基盤の溝の幅 10 mm を超えていたため、流路シートを 2 枚重ねてセットした。浸出溶液には、1 M NaCl 溶液を用いた。溶液送り量約 7 $\mu\text{L}/\text{min}$ (0.4 mL/h)、180 分間隔で 16 回サンプリング (48 時間) した。得られたサンプルを約 10 倍に希釈し、ICP-MS (Agilent7500) を用いて溶液中の Ce 濃度及び Fe 濃度を分析した。鉄を測定するため、ICP-MS (Agilent7500) の水素モードで測定を行なったが、いずれの分析試料も分析下限の 1 ppb 以下の濃度であり、正確な測定ができなかった。一方で、Ce は予想していた濃度よりも高い数 100 ppt の濃度であった。鉄がセリウムと調和的に溶解すれば、数 10 ppt の濃度となり、仮にセリウムよりも 10 倍溶けやすくても、今回の測定下限以下となるため、鉄の分析は断念した。セリウムの結果を図 3.5-8(a)に示す。最初の 48 時間の試験 (Run 1) では、およそ 10^{-9} g/mm²/h の浸出速度を示し、48 時間後も一定値にはならなかった。この浸出速度は、令和元年度実施した CeO_2 試料の静的浸出試験結果の 4 桁ほど高い速度であった。そこで、さらに 48 時間の浸出試験 (Run 2) を実施し、その結果も図 3.5-8(a)に Run 2 として示した。Run 2 では、浸出速度は当初約 1.2×10^{-10} g/mm²/h (CeO_2 試料の静的浸出試験結果の 2000 倍) で一定の値を示していたが、30 時間以降、さらに低下する傾向が見られた。そこで、この試料を一旦マイクロチャンネル流水試験装置から取り外し、電子顕微鏡で観察したが、浸出部と他の部分で明確な違いがわからなかった。そこで、再度浸出面を #1000、1200、1400、1600、1800、2000 のエメリー紙で研磨し、浸出予定面の電子顕微鏡観察を予め行い、浸出試験後に同じ視野を確認することとした。同じ条件、溶液送り量約 7 $\mu\text{L}/\text{min}$ (0.4 mL/h)、180 分間隔 16 回サンプリング (48 時間) で、マイクロチャンネル流水試験を実施した結果を図 3.5-8(b)に示す。浸出速度は Run 2 よりも低下し 48 時間でも一定値にならなかった。続けて Run 4 を実施した。Run 4 ではほぼ一定値の 6.5×10^{-12} g/mm²/h (CeO_2 試料の静的浸出試験結果の約 100 倍) となった。静的浸出試験よりも流水試験の方が、浸出速度が高くなることを考慮しても、数 10 倍の浸出速度となった。浸出速度が徐々に小さくなっている理由は、初期の粗い面の溶解が進むにつれ表面積が小さくなること、溶けやすい相から溶けていき溶けにくい相が残っていく、などが考えられる。純粋なセリウム酸化物よりも浸出速度が大きい理由としては、鉄が混ざることにより相分離が起こっており、①これらの相の浸出速度が大きいこと、②結晶粒径が小さくなっており表面エネルギーが大きくなっていること、が考えられる。ただし、①については、後述のとおり相毎の浸出速度の違いは確認できなかった。

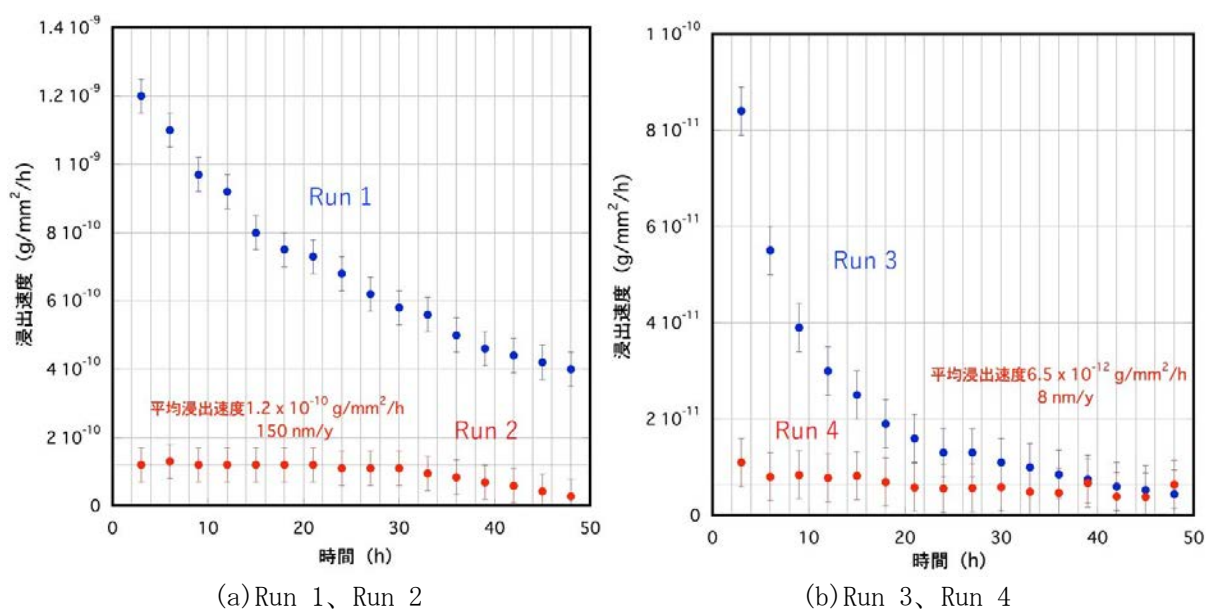


図 3.5-8 マイクロチャンネル流水試験 (NFD 試料 CeFeO_2 1 M NaCl 溶液)

浸出試験前後（Run2 後研磨、Run4 後）の電子顕微鏡観察の比較例を図 3.5-9 に示す。図中の赤青の線はそれぞれ、浸出試験前後の境界を示している。相に関わらず、端部から溶解していることがわかる。また、図の中央部分に細部を拡大したものを示しているが、浸出試験前に存在していた微小（ $\sim 1\ \mu\text{m}$ ）の粒が浸出試験後に消失している様子が見られた。他の視野においても、同様に小さな粒が消失している様子が観察された。同一部分の EDS 結果は Fe/Ce 比が 4.4 から 1.8 に低下しており、この部分で鉄が選択的に溶出している可能性が示された。一方、他の視野における同一部分の EDS 結果には大きな違いが出ていないところも多く、表面の微小な粒の溶解で組成が異なっている可能性もある。

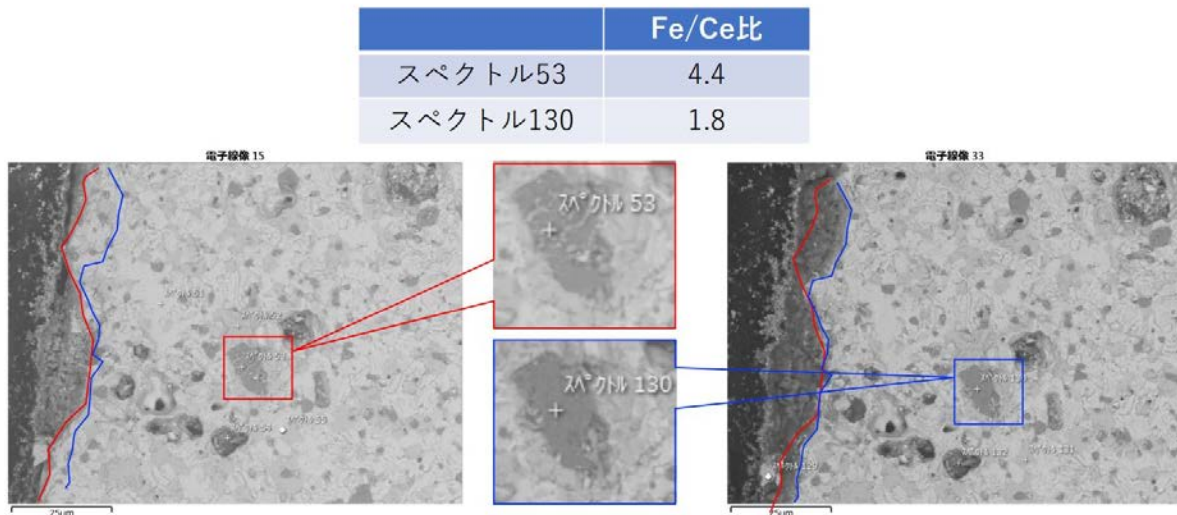


図 3.5-9 マイクロチャンネル流水試験前後の試料観察結果

以上のように、NFD で作製された試料を加工し、マイクロチャンネル流水試験を行うことで、純 CeO_2 に比べ初期には数千倍、その後数十倍程度の浸出速度を持つことを明らかにした。また、浸出試験前後の電子顕微鏡観察を行うことで、試料は主に 3 つの相からなるが、相毎に大きな浸出挙動の違いは認められず、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の小さな粒から溶解していく様子が明らかになった。このような観察は、マイクロチャンネル流水試験法独自のものである。

3.6 研究推進

本研究を推進するにあたり研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして研究を進めた。担当者間の情報交換と進捗の調整を図るため、下記の通り再委託先と進捗と実施計画について打ち合わせを行った。

- ・再委託機関との全体打ち合わせ 令和元年11月12日 Web会議

また、下記の会議に出席し、本事業の進捗について説明するとともに燃料デブリ関連の最新の情報を入手した。

令和2年8月25日 第2回連携ラボ推進会議

令和元年12月21日 燃料デブリ関係英知事業の情報交換会

3.7 人材育成

本事業では、将来のリーダーになれる研究者の育成を目指して、より進んだ分析技術をOn-the-jobトレーニング（OJT）で研究を通して学ぶことに重点を置いている。以下(1)～(4)に詳細な実施内容を示す。令和2年度は、新型コロナウイルス感染症の影響があり、予定していた4月からの入構ができなかったものの、博士後期課程の学生が2名JAEAの特別研究生として9月より研究に参加している。JAEA原子力科学研究所から、TMI-2デブリ等のアルカリ融解を実施するなど豊富な経験を有する研究者を招き、大洗研究所の施設を利用してアルカリ融解のOJTを実施した（図3.7-1）。

本事業に参画するクロアボ、ポスドク、研究生が使用する専用の居室を設け、打合せスペースを配置したほか、基礎試験に用いる資機材の設置など、教育及び試験実施環境を整えてきた。ここで、本事業に参画しているJAEAの1F廃炉研究従事者や大学教員から特別研究生やJAEA若手従事者に対して、最新の1F廃炉研究に関する講義や研究打合せを定期的実施し、本事業に関連する1F廃炉研究の理解の促進とともに、本事業の試験計画の共有等に取り組んだ（図3.7-2）。

ポスドクについては、ICP-MS関連の候補者について、前年度より検討を開始した。しかし、事前確認や新型コロナウイルス感染症の影響で審査期間が長引き、（候補者が既に他の機関での内定を得ていたこともあり）辞退となった。そこで新たに溶液化学を専門とする候補者の審査を実施し（合格）、次年度からの参画が可能となった。

(1) 連携ラボを用いた活動状況について

① クロスアポイントメントの活動

- ・令和2年4月から受け入れ、5回/月以上の頻度でJAEAに来所、もしくはJAEA若手従事者が東北大学の連携ラボを訪問した。コロナ禍ではWeb会議も多用して活動を実施した。
- ・ICP-MS/MS研究におけるアクチノイド元素の測定手法等の課題を中心に指導した。
- ・JAEA側の研究者と研究推進の方針を協議した。

② ポスドクの活動

- ・ICP-MS関連の候補者について、前年度より検討を開始し、採用手続き及び採用試験を実施した。しかしながら、候補者が既に他の機関での内定を得ていたこともあり）辞退となったため令和2年度の受入れ実績はなし。

③ 特別研究生の活動

- ・令和2年9月から受け入れ、JAEAのFMF・連携ラボ専用居室に駐在（10日/月程度）しつつ、東北大学の連携ラボにおいても試験を実施した。
- ・1名は燃料デブリの溶解特性評価研究におけるアルカリ試験を担当。他1名はICP-MS/MS研究におけるアクチノイド分離試験を担当した。
- ・アルカリ融解試験についてはJAEA連携ラボにて、JAEA研究者等の事業関係者と調整しながら実験の立上げを行い、環境整備及び試験実施を滞りなく実施。また、JAEA原子力科学研究所・研究者（TMI-2デブリ等のアルカリ融解技術あり）やJAEA大洗研究所・技術者によりアルカリ融解のOJTを実施した。
- ・アクチノイド分離試験については、クロスアポイントメント教員による技術指導（特に放射性同位元素を用いた試験手法）のもと、東北大学の連携ラボで実施した。

(2) 連携ラボの状況（成果）

① JAEA-大学の連携ラボの効果

JAEAと大学の両連携ラボを利用しながら1F廃炉に関する最新情報の共有と、それを踏まえた研究打合せや意見交換を実施できた。それにより実際の原子力現場を体験することができ、学生の原子力研究や1F廃炉研究に興味を持つ学生が出てきた。JAEAのホット施設における核燃料の取扱い等に関する知識については、大学では会得することが難しい情報であり、クロスアポイントメント教員、特別研究生にとって非常に貴重な機会となった。令和3年度以降は、照射済燃料を含む核燃料を用いる試験が本格化するため、安全に留意しつつ、育成を行っていく予定である。

また、JAEAが実施している燃料デブリ研究に関する基礎研究内容、廃炉汚染水対策事業（国プロ）の情報やデブリ分析に係る戦略について、Web形式で情報共有を行った。令和3年度には、この情報共有の機会を定期的に設ける。さらに、JAEA内で国プロ関係者や基礎基盤研究に携わる若手研究者が行っているワークショップに参加し、研究推進と実用化に向けた進め方の議論を行い、研究者間のネットワーク化を図るなどの育成を予定している。

② 大学間の連携ラボの効果

本事業に従事する学生や教員が東北大学の連携ラボを頻繁に活用し、大学間での連携促進を図ることができた。また、コロナ禍のためWeb打合せが中心であったが、東北大学、長岡技術科学大学、九州大学（一部、JAEAの研究者も）、NFDの間でICP-MSなどの分析技術やアクチニドの化学特性に関する勉強会を実施し、最新の研究情報や分析ノウハウ等の共有と意見交換を行った。これにより、燃料デブリや廃棄物等の分析に必要な知識を習得できた。

③ クロスアポイントメントの効果

小無教員がクロスアポイントメント教員としてJAEA側の研究に直接参加することにより、アクチニドに関する専門的な知見や試験準備へのアドバイスなどを行うことで、特別研究生及びJAEA若手研究者の研究推進、論文作成等の研究活動の活性化につながっている。

④ 研究者の人材育成（キャリアパスの構築、ネットワーク構築）

特別研究生やポスドクによるJAEA大洗研究所の原子力現場での体験を通じて、原子力や廃炉研究への興味を示されつつある。今後は、特別研究生⇒ポスドク⇒JAEAや廃炉関連企業への就職といったキャリアパスの形成にもつながって行きたい。また、専門知識と経験を兼ね備えた優秀な研究人材を輩出するため、大学、JAEA（CLADS/大洗研究所）、メーカ（NFD）と研究ネットワークを構築しているが、今後、JAEA内の研究者との交流を軸として、東京電力やIRID等を加えたネットワークの拡大についても検討していきたい。



図 3.7-1 アルカリ溶融試験実習



図 3.7-2 研究打合せ・講義

4. 結言

この研究では、燃料デブリの取り扱い、臨界管理、保管管理等に必要な性状把握において、キーとなるアクチノイド核種の化学分析を中心に、最適な試料前処理・分離・分析プロセスを開発し、将来計画されている燃料デブリ分析の効率化・合理化を図るとともに、一連の研究業務における人材育成を通し、1F 廃炉推進に資することを目的とする。特に、近年分析化学分野、放射化学分野で成果を上げつつある ICP-MS を原子力分野に応用することにより、測定核種を単離するための前処理をせずに高精度で分析できる手法を開発し、分離前処理を省力化し、迅速な分析工程を確立する。

以下に、5 カ年計画の 2 年目である令和 2 年度の業務実績を述べる。

4.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価

4.1.1 設備整備（連携先：JAEA）

模擬燃料デブリのアルカリ融解をベースとするための環境整備の一環として、試料調製用グローブボックス等の整備及びホット試料取扱いのための許認可対応を行った。

管理区域内に試料調製用グローブボックス等を設置し、ホット試料取扱いのための許認可取得に必要な資料作成及び技術上の基準に対する適合性評価を行った。また、1F 実燃料デブリの施設内受入れに係る許認可を取得した。

4.1.2 溶解試験（連携先：JAEA）

模擬物質を用いて、アルカリ塩含有量、温度をパラメータとした溶解試験及び不溶解残渣分析を行った。特に、600 °C 条件では、ジルカロイ材や制御造材等の混合物（粉末試料）は完全融解することを確認した。

ジルカロイ材等の模擬物質を用いたアルカリ融解試験及び不溶解残渣分析により、各物質が溶解する温度条件等を整理した。

4.1.3 熱化学転換法の研究（再委託先：長岡技術科学大学）

デブリ熱化学転換試験として、種々元素の塩素化による塩化物転換に関する条件収集を行った。元素としては、デブリを構成する主要元素であるジルコニウム、鉄、アクチノイドの模擬元素及びウランを対象とし、それらの酸化物を用いた試験を行った。

ジルコニウム、鉄、ウランの酸化物の熱化学転換による塩化物転換試験では、塩化物転換が可能であることを確認した。また、デブリの模擬として、これらの混合物を用いた試料で塩化物転換試験と溶解試験を行い、若干の未反応物が残り、それらが不溶解残渣となるものの、90 %以上溶解できることを確認した。

4.2 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立

4.2.1 ICP-MS/MS 測定（連携先：JAEA）

CeO₂ をベースとしてジルカロイ材等を加えた模擬物質のアルカリ融解後試料を使用し、元素単体の分離条件の設定（キャリアガスの種類及び流量等）を行った。

ジルカロイ材等のアルカリ融解試験後溶液を用いた ICP-MS/MS 測定により、各元素のキャリアガスとの反応性を評価し、分離条件を整理した。特に、3 mL/min 及び 5 mL/min の He ガス又は H₂ ガスフロー条件における定性分析においては、各元素ともに天然同位体組成に近い測定結果が得られ、測定上の悪影響因子（Ar キャリアガス起因の分子イオン）を排除した測定が可能であることを明らかにした。

4.2.2 前処理分離技術に関する研究（再委託先：長岡技術科学大学）

ICP-MS/MS 測定の前処理分離試験として、含浸樹脂及びキレート樹脂等を用い、デブリに含まれる元素を考慮して希土類元素やアクチノイド元素を対象とした核種分離の試行試験を行った。

含浸樹脂では、TODGA 含浸樹脂による希土類元素やアクチノイドの吸着・分離特性評価やピロリドン樹脂を用いてウランの選択的吸着と核分裂生成物等の元素が吸着しないなどのデータを得た。

4.3 模擬燃料デブリの作製

4.3.1 模擬燃料デブリの作製に関する研究（再委託先：NFD）

混合した未照射 UO_2 、 ZrO_2 、Zr、Fe 等を圧縮成型し、加熱することにより模擬燃料デブリを作製した。組成及び加熱温度は、SEM/EDS による詳細観察結果をフィードバックし、適宜調整を行った。また、令和元年度導入したメカニカルアロイング装置を管理区域に移設し、メカニカルアロイングによって混合した模擬燃料デブリを作製した。作製した模擬燃料デブリは、金属顕微鏡及び SEM-EDS により、クラック等の有無や析出物・介在物等の分布について調査し、各種試験に適した形状に加工した。

組成及び焼結温度をパラメータとして試料作製を行い、模擬燃料デブリの作製条件と組織の関係を系統的に整理した。また、メカニカルアロイング装置を用いて模擬燃料デブリを作製し、この手法が有効であることを確認した。

4.3.2 共沈法による模擬燃料デブリの作製に関する研究

精度の高い物性試験を実施するには、均一性の高い試料を作製する必要があるため、均一性の高い粉体の作製方法のひとつである共沈法を用いて U-Zr-Fe-O 系模擬燃料デブリ試料を作製した。試料の光学顕微鏡及び SEM/EDS 解析の結果、Fe は微細な金属相として析出していることがわかった。また、酸化物相は U が固溶した ZrO_2 相と Zr が固溶した UO_2 相の 2 つの相からできていることがわかった。

4.4 ICP-MS/MS によるアクチノイド元素分析に係わる基礎データの取得

4.4.1 ICP-MS/MS 装置整備

連携ラボ（東北大学）に設置されている ICP-MS/MS の整備、運転を行った。特に、令和元年度整備したガス系を含めた ICP-MS/MS の操作を見直し、取り扱いマニュアルを更新した。極微量分析操作に必要な不純物汚染について評価した。

4.4.2 干渉イオン除去に関するデータ収集（再委託先：長岡技術科学大学）

連携ラボ（東北大学）に設置されている ICP-MS/MS を用い、デブリ中に含まれ測定が望まれている希土類元素を対象として、リアクションセルによるマスシフトに関する基礎データを収集した。

リアクションセルで酸素を用いた希土類元素のマスシフトでは、ほぼ一酸化物イオンにシフトすることを確認した。その割合については、テトラド構造のようなものが観測された。酸素ガスによるマスシフトを用いることにより、Cs、Ba の干渉を除去できる可能性を見出した。

4.5 廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究（再委託先：九州大学）

4.5.1 マイクロチャンネル流水浸出試験装置の整備

連携ラボ（東北大学）において試験を行うために装置の整備を引き続き行った。令和2年度は室温での試験を行うための装置群（シリンジポンプ、マイクロチャンネル部、フラクシオンコレクタ等）を追加設置し、既存材料を用いたテストを行い、装置の動作確認を行った。

マイクロチャンネル部に関して、クランプの製造中止に伴い、設計変更を行い、動作確認を行った。既存試料（ CeO_2 ）を用いた確認試験を実施した。

4.5.2 模擬デブリ試料の浸出試験

4.3により作製されたU-Zr-Fe-O系模擬燃料デブリ試料をマイクロチャンネル装置に設置するための試料調製を行い、予備的な試験を実施し、試料調整法の有効性を確認した。

NFDで作製された試料（ $(\text{Ce, Fe})\text{O}_2$ ）を加工し、マイクロチャンネル流水試験を実施した。

鉄が固溶することにより、浸出速度が増加すること、小さな粒子から溶解していくことが確認された。

