



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5年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－

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

－ FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project –

福島廃炉安全工学研究所 廃炉環境国際共同研究センター
東北大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research and Engineering Institute
Tohoku University

June 2025

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

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

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒 319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under
the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section,
Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan

E-mail: ird-support@jaea.go.jp

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)
ー令和5年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業ー

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

東北大学

(2024年12月23日受理)

日本原子力研究開発機構(JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター(CLADS)では、令和5年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業(以下、「本事業」という。)を実施している。

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

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

本研究は、令和元年度に採択された研究課題のうち、「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」の令和元年度から令和5年度分の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、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(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とともに大学、企業を含めた体制が構築された。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東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)

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

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

Tohoku University

(Received December 23, 2024)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2023.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F), Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

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

Among the adopted proposals in FY2019, this report summarizes the research results of the “Development of extremely small amount analysis technology for fuel debris analysis” conducted from FY2019 to FY2023.

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 developed 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 applied 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
5. 令和 3 年度 採択課題	10
6. 令和 4 年度 採択課題	12
7. 令和 5 年度 採択課題	14
付録 成果報告書	17

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
7. Accepted Proposal in FY2023.....	14
Appendix Result Report	17

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

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

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

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

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

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

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

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

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

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

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

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

課題解決型廃炉研究プログラム

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

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

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

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）

課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英 2 課題、日露 2 課題）

研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一郎	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (～R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1～)	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペDESTAL燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリア・ エネルギー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (～R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1～)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (～R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1～)

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

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

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティックスを融合したデブリ性状把握手法の開発とティアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (～R2. 3. 31) 竹下 健二 (～R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1～)	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和2年度 採択課題

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

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）

令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

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

5. 令和3年度 採択課題

令和3年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）

令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）

令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）、2 課題（日露）

令和3年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構

課題名	研究代表者	所属機関
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (～R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1～)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

6. 令和4年度 採択課題

令和4年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 6 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）

令和4年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と γ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
α 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学 (～R5.3.31) 理化学研究所 (R5.4.1～)
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

7. 令和5年度 採択課題

令和5年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和5年3月1日～令和5年4月14日（課題解決型）

令和5年4月12日～令和5年6月15日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：9 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 7 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）

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

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和5年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

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

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

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

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

本報告書は、以下の課題の令和 5 年度分の研究成果について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 5 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

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 R05I039)

成果報告書

令和 6 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」の令和元年度から令和5年度分の研究成果をとりまとめたものである。

目次

概略	ix
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-2
2.3 令和5年度の成果の目標および業務の実施方法	2-3
2.3.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価	2-3
2.3.2 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立	2-3
2.3.3 模擬燃料デブリの作製	2-3
2.3.4 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	2-3
2.3.5 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）	2-3
2.3.6 人材育成	2-4
2.3.7 研究推進	2-4
3. 実施内容および成果	3.1-1
3.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価【令和元年度～令和5年度】	3.1-1
3.1.1 設備整備（連携先：JAEA）【令和元年度～令和4年度】	3.1-1
3.1.2 溶解試験（連携先：JAEA）【令和元年度～令和5年度】	3.1-3
3.1.3 熱化学転換法の研究（再委託先：長岡技大）【令和元年度～令和5年度】	3.1-11
3.1.4 まとめ	3.1-14
3.2 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立【令和元年度～令和5年度】	3.2-1
3.2.1 設備整備（連携先：JAEA）【令和元年度】	3.2-1
3.2.2 ICP-MS/MS測定（連携先：JAEA）【令和元年度～令和5年度】	3.2-1
3.2.3 前処理分離技術に関する研究（再委託先：長岡技大） 【令和元年度～令和5年度】	3.2-17
3.2.4 まとめ	3.2-20
3.3 模擬燃料デブリの作製【令和元年度～令和5年度】	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） 【令和元年度～令和5年度】	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 【令和元年度～令和5年度】	3.3-22
3.3.3 まとめ	3.3-25
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 【令和元年度～令和5年度】	3.4-1
3.4.1 ICP-MS/MS装置整備【令和元年度～令和5年度】	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：長岡技大） 【令和元年度～令和5年度】	3.4-7
3.4.3 まとめ	3.4-11

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【令和元年度～令和2年度】 ...	3.5-1
3.5.2 模擬デブリ試料の浸出試験【令和2年度～令和5年度】	3.5-1
3.5.3 まとめ	3.5-5
3.6 人材育成	3.6-1
3.7 研究推進	3.7
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

研究代表者

国立大学法人東北大学

教授

永井 康介

特任教授

出光 一哉

准教授

小無 健司

再委託先

国立大学法人長岡技術科学大学

教授

鈴木 達也

日本核燃料開発株式会社

グループリーダー

樋口 徹

国立大学法人九州大学

准教授

稲垣 八穂広

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

大西 貴士

豊田 千尋

風間 裕行

表一覧

表 3.1.2-1	コールド模擬燃料デブリ調製条件		3.1-4
表 3.1.2-2	MCCI 模擬燃料デブリのアルカリ融解における試料重量		3.1-5
表 3.1.2-3	MCCI 模擬燃料デブリの溶解率		3.1-6
表 3.1.3-1	Si 含有試料の熱化学転換による溶解試験		3.1-12
表 3.1.3-2	Ca 含有試料の熱化学転換による溶解試験		3.1-14
表 3.2.2-1	模擬燃料デブリ溶解液の液組成（液性：1 mol/L HNO ₃ ）		3.2-3
表 3.2.2-2	DGA 分離試験のフィード液の液組成（液性：0.1 mol/L HCl）		3.2-4
表 3.2.2-3	Cs 樹脂による分離操作後の各核種の回収率[%]（コールド試験）		3.2-5
表 3.2.2-4	照射済み燃料溶解液中の主な核種の濃度（液性：1 mol/L HNO ₃ ）		3.2-8
表 3.2.2-5	Cs 樹脂による照射済み燃料溶解液の分離操作後の各核種の回収率[%]		3.2-10
表 3.2.2-6	照射済み燃料溶解液に対する化学分離性能評価結果		3.2-12
表 3.2.2-7	ICP-MS/MS による照射済み燃料溶解液中の Pu および U の相互 分別性能		3.2-13
表 3.2.2-8	カラム分離および ICP-MS/MS による照射済み燃料溶解液中の Pu および U の相互分別性能		3.2-15
表 3.2.3-1	溶解法による AMP-PAN による Cs 除去への影響評価（イオン の回収率）		3.2-18
表 3.3.1(1)-1	MA 法による模擬燃料デブリ作製における酸素を除いた組成		3.3-2
表 3.3.1(1)-2	MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料 の寸法および密度		3.3-2
表 3.3.1(1)-3	作製した CaO を含む模擬燃料デブリの寸法および密度		3.3-3
表 3.3.1(2)-1	MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ （M-12、焼結温度 1,350 °C、保持時間 1 時間）の XRD 定性結果		3.3-6
表 3.3.1(2)-2	MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ （M-13、焼結温度 1,400 °C、保持時間 10 分）の XRD 定性結果		3.3-6
表 3.3.1(2)-3	CaO を含む模擬燃料デブリの XRD 定性結果		3.3-6
表 3.3.1(3)	EDS 分析における各元素の半定量分析結果（at%）		3.3-17
表 3.4.1-1	CRC ガス一覧		3.4-1
表 3.4.1-2	燃料デブリに含まれると予想されるアクチノイド核種		3.4-1
表 3.4.1-3	ICP-MS/MS を用いたアクチノイド核種相互分別の候補ガス種 と分析対象イオン		3.4-2
表 3.4.1-4	ICP-MS/MS 測定における装置条件		3.4-5
表 3.4.1-5	N ₂ O を 0.45 mL/min 導入した際の Pu の検量線データ		3.4-6
表 3.4.1-6	N ₂ O を 1.1 mL/min 導入した際の Pu の検量線データ		3.4-6
表 3.4.1-7	N ₂ O を 0.45 mL/min 導入した際の U の検量線データ		3.4-6
表 3.4.1-8	N ₂ O を 1.1 mL/min 導入した際の U の検量線データ		3.4-6
表 3.4.2-1	ICP-MS/MS による照射済み燃料溶解液中の Am および Cm の相 互分別性能		3.4-9
表 3.4.2-2	カラム分離および ICP-MS/MS による照射済み燃料溶解液中の Am および Cm の相互分別性能		3.4-9
表 3.5-1	ウラン試料の諸表		3.5-4

図一覧

図 2. 1-1	全体計画図		2-1
図 2. 1-2	実施体制図		2-2
図 3. 1. 1-1	整備した試料調製用グローブボックスの外観写真		3. 1-2
図 3. 1. 1-2	整備した ICP-MS/MS の外観写真		3. 1-2
図 3. 1. 2-1	コールド模擬燃料デブリのアルカリ融解試験経過写真		3. 1-4
図 3. 1. 2-2	MCCI 模擬燃料デブリ ($U_{0.9}, Zr_{0.085}, Ca_{0.015}$) O_2 のアルカリ融解試験経過写真		3. 1-5
図 3. 1. 2-3	MCCI 模擬燃料デブリ ($U_{0.5}, Zr_{0.425}, Ca_{0.075}$) O_2 のアルカリ融解試験経過写真		3. 1-6
図 3. 1. 2-4	照射済み燃料のアルカリ融解試験経過写真		3. 1-8
図 3. 1. 2-5	ろ過を行っていないフィルタの FE-SEM、EDS および WDS 観察結果 (倍率 33 倍)		3. 1-9
図 3. 1. 2-6	照射済み燃料溶解液ろ過後のフィルタの FE-SEM、EDS および WDS 観察結果 (倍率 33 倍)		3. 1-9
図 3. 1. 2-7	照射済み燃料溶解液ろ過後のフィルタの FE-SEM 観察結果 (倍率 5,000 倍)		3. 1-10
図 3. 1. 2-8	照射済み燃料溶解液ろ過後のフィルタの FE-SEM 観察で確認された残渣のスポット定性分析 (EDS) 結果		3. 1-10
図 3. 1. 3-1	Si 含有試料の酸化還元による粉体化試験結果		3. 1-12
図 3. 1. 3-2	Ca 含有試料 ((Zr, Ca) 含有率 1 割) の酸化還元による粉体化試験結果		3. 1-13
図 3. 1. 3-3	Ca 含有試料 ((Zr, Ca) 含有率 5 割) の酸化還元による粉体化試験結果		3. 1-13
図 3. 2. 2-1	候補となる燃料デブリ分析フロー		3. 2-2
図 3. 2. 2-2	TBP 樹脂による模擬燃料デブリ溶解液に含まれる元素の分離曲線 (コールド試験)		3. 2-6
図 3. 2. 2-3	TRU 樹脂による模擬燃料デブリ溶解液に含まれる元素の分離曲線 (コールド試験)		3. 2-6
図 3. 2. 2-4	DGA 樹脂による模擬燃料デブリ溶解液に含まれる元素の分離曲線 (コールド試験)		3. 2-7
図 3. 2. 2-5	FMF 試料調製用グローブボックスでの照射済み燃料溶解液を用いた一連の分離試験の様子		3. 2-9
図 3. 2. 2-6	TBP 樹脂による照射済み燃料溶解液に含まれる各核種の分離曲線		3. 2-11
図 3. 2. 2-7	DGA 樹脂による照射済み燃料溶解液に含まれる各核種の分離曲線		3. 2-11
図 3. 2. 2-8	TBP 樹脂による分離後の各フラクションの ICP-MS/MS 測定結果 ; N_2O 流量 1.1 mL/min、分析対象イオン : PuO^+		3. 2-14
図 3. 2. 2-9	TBP 樹脂による分離後の各フラクションの ICP-MS/MS 測定結果 ; N_2O 流量 0.6 mL/min、分析対象イオン : UNO^+		3. 2-14

図 3.2.3-1	熱化学転換による模擬試料を用いた TBP 樹脂によるアクチノイド分離試験		3.2-19
図 3.2.3-2	熱化学転換による模擬試料を用いた DGA 樹脂への影響評価		3.2-19
図 3.3.1(1)-1	MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の外観例		3.3-2
図 3.3.1(1)-2	作製した CaO を含む模擬燃料デブリの外観例		3.3-4
図 3.3.1(2)-1	MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ (M-12、焼結温度 1,350 °C、保持時間 1 時間) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および $K\alpha$ 2 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)		3.3-7
図 3.3.1(2)-2	MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ (M-13、焼結温度 1400 °C、保持時間 10 分) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および $K\alpha$ 2 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)		3.3-8
図 3.3.1(2)-3	CaO を含む模擬燃料デブリ (UO_2 : ($Zr_{0.85}, Ca_{0.15}$) $O_2=9:1$) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および $K\alpha$ 2 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)		3.3-9
図 3.3.1(2)-4	CaO を含む模擬燃料デブリ (UO_2 : ($Zr_{0.85}, Ca_{0.15}$) $O_2=3:1$) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および $K\alpha$ 2 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)		3.3-10
図 3.3.1(2)-5	CaO を含む模擬燃料デブリ (UO_2 : ($Zr_{0.85}, Ca_{0.15}$) $O_2=1:1$) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および $K\alpha$ 2 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)		3.3-11
図 3.3.1(3)-1	MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の表面 SEM 観察		3.3-13
図 3.3.1(3)-2	MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の断面 SEM 観察		3.3-14
図 3.3.1(3)-3	MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の EDS 分析		3.3-15
図 3.3.1(3)-4	作製した CaO を含む模擬燃料デブリの断面 SEM 観察		3.3-18
図 3.3.1(3)-5	作製した CaO を含む模擬燃料デブリの断面中央部の EDS 分析 (倍率: 1,000 倍)		3.3-20
図 3.3.2-1	還元雰囲気で作製した試料の断面 SEM 画像 (試料表面付近) (令和 4 年度成果)		3.3-22
図 3.3.2-2	酸化雰囲気で焼結された試料の破面画像		3.3-22
図 3.3.2-3	還元雰囲気で焼結された試料の透過電子顕微鏡観察 (令和 4 年度成果)		3.3-23
図 3.3.2-4	酸化雰囲気で焼結された試料の透過電子顕微鏡観察		3.3-24

図 3.3.2-5	還元雰囲気で焼結された試料のメスバウアー分光測定結果		3.3-24
図 3.3.2-6	酸化雰囲気で焼結された試料のメスバウアー分光測定結果		3.3-25
図 3.4.1-1	セルガス系統図		3.4-2
図 3.4.2-1	DGA 樹脂による分離後の各フラクションの ICP-MS/MS 測定結果 (CO ₂ 流量 1.2 mL/min、分析対象イオン : Am ⁺)		3.4-8
図 3.4.2-2	DGA 樹脂による分離後の各フラクションの ICP-MS/MS 測定結果 (CO ₂ 流量 0.6 mL/min、分析対象イオン : CmO ⁺)		3.4-8
図 3.4.2-3	試料溶解、核種分離および ICP-MS/MS を組み合わせた燃料デブリ中のアクチノイド核種の分析スキーム		3.4-10
図 3.5-1	静的浸出試験結果 (CeO ₂)		3.5-2
図 3.5-2	U:Zr=9:1 試料のマイクロチャンネル流水試験 (追加試験)		3.5-3
図 3.5-3	(U, Zr, Ca)O ₂ 試料の X 線回折結果		3.5-3
図 3.5-4	UZC 試料のマイクロチャンネル流水試験 (試料毎)		3.5-4
図 3.5-5	UZC 試料のマイクロチャンネル流水試験 (溶液毎)		3.5-5
図 3.6-1	FMF でホット運用を開始した試料調製用グローブボックスの様子		3.6-2

略語一覧

CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science	廃炉環境国際共同研究センター
JAEA	: Japan Atomic Energy Agency	国立研究開発法人日本原子力研究開発 機構
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社	
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	
東北大学	: 国立大学法人東北大学	
高純度研	: 株式会社高純度化学研究所	
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	誘導結合プラズマ質量分析法
ICP-MS/MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Triple Quadrupole	トリプル四重極誘導結合プラズマ質量 分析装置
OJT	: On the Job Training	オンザジョブトレーニング
MCCI	: Molten Core Concrete Interaction	溶融炉心・コンクリート相互作用
長岡技大	: 国立大学法人長岡技術科学大学	
NFD	: Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd.	日本核燃料株式会社
九州大学	: 国立大学法人九州大学	
SEM/EDS	: Scanning Electron Microscope/ Energy Dispersive Spectrometer	走査電子顕微鏡、エネルギー分散蛍光 X線分光
FMF	: Fuels Monitoring Facility	照射燃料集合体試験施設
PP	: Polypropylene	ポリプロピレン
XRD	: X-Ray Diffraction	X線回折
CRC	: Collision/Reaction Cell	コリジョン・リアクションセル
TEM	: Transmission Electron Microscopy	透過電子顕微鏡
FIB	: Focused Ion Beam	収束イオンビーム
AMP	: Ammonium MolybdoPhosphate n-hydrate	モリブドリン酸アンモニウム
DGA	: N,N,N',N' , -tetran- octyldiglycolamide	N,N,N',N' -テトラオクチルジグリコー ルアミド
TBP	: Tributyl phosphate	リン酸トリブチル
TRU	: Transuranium	超ウラン
TIMS	: Thermal Ionization Mass Spectrometry	表面電離型質量分析

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、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「JAEA」と略す。）大熊分析・研究センター第2棟およ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」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。

令和4年度までは、模擬燃料デブリ作製の技術開発やトリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析装置（以下、「ICP-MS/MS」と略す。）をはじめとした実験機器を整備するとともに、国立大学法人東北大学（以下、「東北大学」と略す。）の連携ラボに既に設置されているICP-MS/MSを用いてアクチノイド元素の基礎データを取得した。令和5年度は、基礎データをさらに拡充するとともに、JAEAの連携ラボのICP-MS/MSの設置を完了した。いずれも計画通り作業が進められており、JAEA大熊分析・研究センター第2棟での分析作業に有用な知見を供給できる見通しである。これに加えて海水および淡水に長期間浸漬されていたデブリの変質についての情報を得るため、模擬デブリ試料の浸出試験が実施され貴重なデータが得られている。また、オンザジョブトレーニング（以下、「OJT」と略す。）で現場の研究を通して人材育成を図った。

前年度までの成果報告書：

- ・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4年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業
JAEA-Review 2023-025
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2023-025>
- ・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3年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業
JAEA-Review 2022-034
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-034>
- ・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
JAEA-Review 2021-056
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-056>
- ・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)；令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業
JAEA-Review 2020-064
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-064>

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従い、取得されるサンプルはU やPu 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 を原子力分野に適用することにより、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。

本研究の全体計画図を図 2.1-1 に、実施体制図を図 2.1-2 に示す。

年度 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
		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
(1) 模擬燃料デブリの溶解特性評価					
① 設備整備 (JAEA)	← 装置整備	← ホットイン対応(許認可含む)			
② 溶解試験 (JAEA)	← 予備試験	← 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 コールド・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
③ 熱化学転換法の研究 (長岡技大)	← 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 (JAEA)	← 装置整備				
② ICP-MS/MS 測定 (JAEA)	← 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 コールド・ホット試験及び評価まとめ	← 模擬燃料デブリを用いた コールド・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
③ 前処理分離技術に関する研究 (長岡技大)	← アクチノイド吸着予備試験	← 含侵樹脂等による 核種分離基礎試験	← 含侵樹脂等による 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)	← 模擬燃料デブリ作製	← 模擬燃料デブリ作製	← FP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
② 共沈法による模擬燃料デブリの作製に関する研究	← U-Zr-O系試料作製	← U-Zr-Fe-O系試料作製	← 試料の微細構造評価	← 試料の微細構造評価	← 成果まとめ
(4) ICP-MS/MS によるアクチノイド 元素分析に係る基礎データの取得	← 装置整備とマ シントタイム調	← 装置整備とマシントタイム調整	← 装置整備とマシントタイム調整	← 装置整備とマシントタイム調整	← 成果まとめ
① ICP-MS/MS 装置整備	← 希土類分イオン 生成データ収集	← 希土類元素マシフトデータ収集	← アクチノイド分イオン 生成データ収集	← 混合元素試料を用いた干渉排 除に関するデータ収集	← 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)	← 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 流水試験装置整備	← マイクロチャンネル流水 試験(模擬燃料デブリ)	← 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
① マイクロチャンネル流水浸出 試験装置の整備		← マイクロチャンネル 流水試験(コールド 試験)			
② 模擬デブリ試料の浸出試験					
(6) 人材育成					
(7) 研究推進	← 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

2.2 実施体制

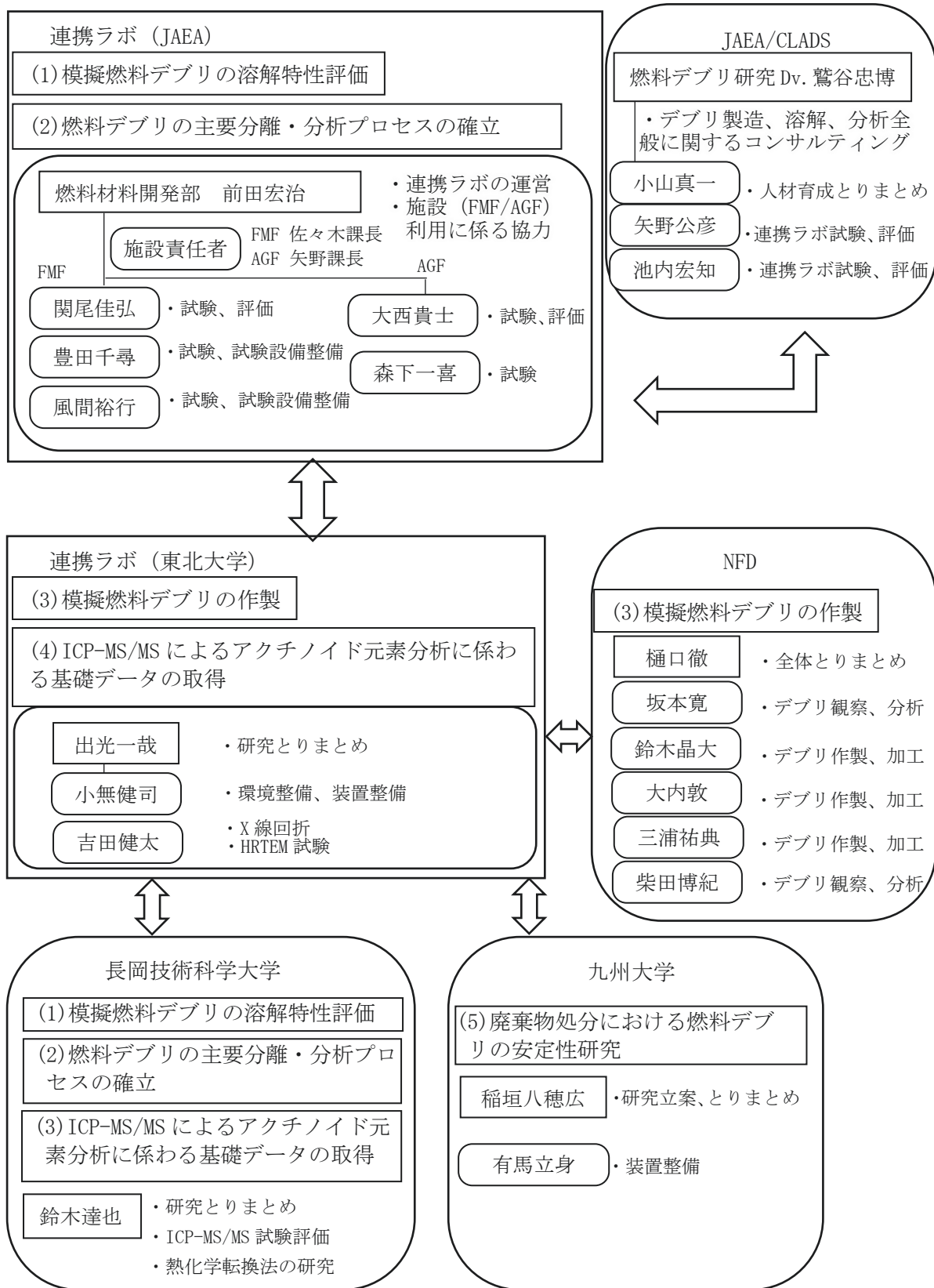


図 2.1-2 実施体制図

2.3 令和5年度の成果の目標および業務の実施方法

2.3.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価

(1) 溶解試験（連携先：JAEA）

整備した試料調製用グローブボックス等を用いて、模擬物質（照射済燃料含む）のアルカリ溶解試験および不溶解残渣分析を行い、最適な溶解条件を確定する。また、熔融炉心・コンクリート相互作用（以下、「MCCI」と略す。）を考慮した模擬燃料デブリの溶解特性を評価する。

(2) 熱化学転換法の研究（再委託先：国立大学法人長岡技術科学大学（以下、「長岡技大」と略す。））

種々模擬デブリを用いて、熱化学転換による溶解のデータを収集し、デブリの組成に応じた溶解法を評価する。

2.3.2 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立

(1) ICP-MS/MS測定（連携先：JAEA）

2.3.1-(1)項で最適化された溶解条件により得られた模擬燃料デブリ溶解液および照射済み燃料溶解液に系統的分離プロセスを適用し、分離条件を評価する。ICP-MS/MS（Agilent 8900）を用いてアクチノイド核種等の定量を行う。アクチノイド核種等の測定結果に基づき、燃焼率評価の検証を行う。これらの結果に基づき相互分別性能を評価する。

(2) 前処理分離技術に関する研究（東北大学、再委託先：長岡技大）

ICP-MS/MS測定の前処理分離試験として、デブリの溶解法を考慮した溶液試料を用いてアクチノイド等の分離試験を行い、分離スキームを評価する。

2.3.3 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（再委託先：日本核燃料株式会社（以下、「NFD」と略す。））

令和4年度に引き続き、混合した未照射 UO_2 、 ZrO_2 等に、FP成分（Nd、Gd）やコンクリート成分（ SiO_2 ）を添加することにより、模擬燃料デブリを試作する。作製した模擬燃料デブリを切断・樹脂埋め・研磨し、走査電子顕微鏡、エネルギー分散蛍光X線分光（以下、「SEM/EDS」と略す。）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する。これまでに得られた成果を総括して評価する。

(2) 共沈法による模擬燃料デブリの作製に関する研究

令和4年度の共沈法を用いて、高酸素ポテンシャル雰囲気で作製したU-Zr-Fe-O系模擬燃料デブリ試料について、メスバウアー分光および透過電子顕微鏡観察を実施する。その結果を還元雰囲気で作製したU-Zr-Fe-O系模擬燃料デブリ試料の結果と比較する。

2.3.4 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

(1) ICP-MS/MS装置整備

反応ガス（ O_2 、 NH_3 、 N_2O 、 CO_2 ）を使用した際の基礎特性データを継続して収集する。また、連携ラボ（東北大学）のICP-MS/MS取扱いマニュアルの改訂版を作成する。

(2) 干渉イオン除去に関するデータ収集（東北大学、再委託先：長岡技大）

連携ラボに設置されているICP-MS/MSを用い、デブリの溶解法や分離法を考慮したICP-MS/MS分析を行い、分析スキームを完成させる。

2.3.5 廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究（再委託先：国立大学法人九州大学（以下、「九州大学」と略す。））

(1) 模擬デブリ試料の浸出試験

令和4年度に引き続き海水および淡水に長期間浸漬されていたデブリ（掘削により粉末化したものも含む）の変質についての情報を得るため、連携ラボ（九州大学および東北大学）において模擬デブリ（ウラン含有および非含有、MCCI模擬試料）の浸出試験を行う。NFD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試料調製を行い、環境条件（溶液種類：塩水、淡水、場合によっては希硝酸溶液等）をパラメータとした化学的耐久性（溶解/浸出挙動）を評価するとともに、これまでの成果を総括する。

2.3.6 人材育成

東北大学および連携ラボ（JAEA）はいずれも同じ敷地内にあり、放射線管理の考え方が共通しており、ホットな試料を安全に取り扱える環境にある。このため、若手研究者や学生を一連の研究業務に参画させることにより、燃料デブリ分析化学を学ばせるとともに、オンザジョブトレーニングを通じて放射能の取扱いにも精通した人材を育成する。

2.3.7 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. 実施内容および成果

3.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価【令和元年度～令和5年度】

3.1.1 設備整備（連携先：JAEA）【令和元年度～令和4年度】

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、模擬燃料デブリの溶解試験を実施するための環境整備として、JAEA 大洗研究所照射燃料集合体試験施設（以下、「FMF」と略す。）の溶解関連設備、不溶解残渣分析に資するための卓上走査型電子顕微鏡の整備を行った。1F の燃料デブリは、ペデスタル部での MCCI や、格納容器内における電源ケーブルとの接触、海水注入による塩分との接触等により、難溶解性の物質であることが予想されており、酸による溶解のみでは完全な溶解が達成されない可能性がある。このような背景に基づき、難溶解性物質の溶解法として有効な手法であるアルカリ融解法に着目し、これを実施可能な設備整備を行った。

令和2年度には、核燃料物質のアルカリ融解等の試料調製作業実施に不可欠な試料調製用グローブボックスについて、令和元年度に検討した技術的な仕様（試料調製用グローブボックスの運転操作に不可欠な電気系統および排気系統の位置・仕様等の検討）を確定したうえで、他施設からの移設を完了した。また、整備した試料調製用グローブボックスおよび ICP-MS/MS を用いたホット試料取扱い（核燃料物質のアルカリ融解および ICP-MS/MS 測定）を行うための許認可対応として、FMF の核燃料物質使用変更許可申請の準備作業（試料調製用グローブボックス等を用いた試料取扱方法や安全対策手法の検討および申請書作成）を実施した。

令和3年度には、試料調製用グローブボックスおよび ICP-MS/MS におけるホット試料取扱いのための許認可対応を行った。具体的には、FMF の核燃料物質使用変更許可申請書の作成・検討を令和2年度から継続し、JAEA 内の安全審査等を経て、令和3年9月に申請した。また、試料調製用グローブボックス等の運用管理方法（負圧値の設定や異常時の警報設定等）の追加に係る核燃料物質使用保安規定変更認可申請および試料調製用グローブボックス等の使用前検査（材料検査や気密検査等）に係る使用前確認申請の準備作業（検査内容検討および申請書作成）を行った。

令和4年度には、令和3年9月に申請した試料調製用グローブボックス（図 3.1.1-1 参照）および ICP-MS/MS（図 3.1.1-2 参照）におけるホット試料取扱いの追加に係る核燃料物質使用変更許可申請について、令和4年6月に許可を取得し、試料調製用グローブボックス等を用いた核燃料物質取扱量や試料取扱方法、安全対策手法等を確定させた。また、試料調製用グローブボックス等の運用管理方法の追加に係る核燃料物質使用保安規定変更認可申請の作成・検討を令和3年度から継続し、JAEA 内の安全審査等を経て、令和4年10月に申請し、令和5年1月に認可を受領した。これにより、試料調製用グローブボックス等における核燃料物質の管理方法、運転負圧値、異常時の警報設定値等を確定させた。さらに、試料調製用グローブボックス等の使用前検査に係る使用前確認申請の作成・検討を令和3年度から継続し、「使用施設等の技術基準に関する規則」に基づき受検する検査項目（地震による損傷の防止に係る材料検査等、閉じ込めの機能に係る気密性能検査等、火災等による損傷の防止に係る材料検査、遮蔽に係る寸法検査）および検査基準等を確定させたうえで、JAEA 内の安全審査等を経て、令和4年12月に申請した。令和5年2月には FMF の施設点検の影響による検査日程の変更に係る再申請を、令和5年3月には ICP-MS/MS 設置室の臨界防止に係る検査項目の追加に係る再申請を行った。令和5年3月に使用前検査を受検し、「使用施設等の技術基準に関する規則」に基づく検査に合格した。以上により、本研究事業における核燃料物質の取扱いおよび化学実験に関する設備整備を完了した。



図3. 1. 1-1 整備した試料調製用グローブボックスの外観写真



図3. 1. 1-2 整備したICP-MS/MSの外観写真

3.1.2 溶解試験（連携先：JAEA）【令和元年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、燃料デブリの溶解関連設備および卓上 SEM の整備により、令和2年度以降の試験実施に必要な設備の調達を実施した。これらの設備の妥当性確認として、模擬物質として CeO_2 、アルカリ融剤として NaOH を用いて融解試験を行い、不溶解残渣を卓上 SEM を用いて分析した。

令和2年度には、ICP-MS/MS による溶液分析を行うための燃料デブリ溶解方法として、 Na_2O_2 を用いたアルカリ融解法に着目し、アルカリ融剤添加量および融解温度をパラメータとした燃料デブリ溶解技術最適化に係る試験をコールド試料に対して実施した。ここでの試料には、1F 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 (燃焼率指標核種) の混合物を用いた。 Na_2O_2 を模擬燃料デブリの質量に対して10倍量または5倍量添加し、600℃、1時間の加熱する条件では、 CeO_2 を主成分とした上述の試料に対して完全溶解が確認された。一方、加熱温度を300℃とした同様の試験では、 CeO_2 および Zircaloy-2 の溶解が困難であることを明らかにした。

令和3年度には、コールド模擬物質 (CeO_2 、Zircaloy-2、 B_4C 、 CsI 、SUS304、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 を加熱処理したもの) および U-Zr-O 系模擬燃料デブリを用いて、アルカリ融解試験を実施した。 Na_2O_2 を模擬燃料デブリの質量に対して5倍量添加し、685℃、1時間の加熱する条件でこれら試料の完全溶解を確認した。

令和4年度には、コールド模擬物質 (CeO_2 、 ZrO_2 、 FeO 、 CsI 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 SiO_2)、焼結条件の異なる (U, Zr) O_2 系模擬燃料デブリ (令和3年度 NFD 作製)、MCCI 模擬燃料デブリ (令和4年度 NFD 作製、U:65%、Zr:10%、Fe:10%、Gd:5%、Nd:5%、Si:5% を原子数比として含む) に対してアルカリ融解試験を実施した。模擬物質に対して質量比10倍の Na_2O_2 を使用し、雰囲気制御なしの電気炉で650℃、1時間の加熱を行うという条件において、上記試料のいずれもほぼ完全に溶解可能であることを確認した。多様な性状の試料に対して適用できることから、本条件をアルカリ融解の暫定的な最適条件として提案した。

【令和5年度実施内容および成果】

令和5年度は、令和4年度までに得られた知見に基づき、 Na_2O_2 を模擬燃料デブリの質量に対して10倍量添加し、大気条件下の電気炉で650℃、1時間の加熱を行う条件を候補アルカリ融解最適化条件とし、この条件が MCCI 模擬燃料デブリや照射済み燃料等の多様な試料性状試料に対して十分な溶解性能を示すかについて着目し、検討を行った。試料には、コールド模擬燃料デブリ、(U, Zr, Ca) O_2 系 MCCI 模擬燃料デブリ (令和5年度 NFD 作製)、ふげん照射済み燃料 E09 集合体試験片[1]を使用し、その溶解特性を評価した。なお、本検討で溶解したコールド模擬燃料デブリおよび照射済み燃料の溶解液については、3.2.2 項に後述する系統的分離試験の試料として使用した。以下、各試料に対する検討の詳細を示す。

① コールド模擬燃料デブリの溶解試験

コールド模擬燃料物質には、 CeO_2 (UO_2 の模擬)、 ZrO_2 (被覆管成分)、 FeO (原子炉構造材)、 Gd_2O_3 (中性子毒物)、 Nd_2O_3 (燃焼率指標核種)、 CsI (核分裂生成物成分)、 SiO_2 (コンクリート成分) を含む乳鉢で混合したものを使用した。試料調製条件を表3.1.2-1に示す。アルカリ融解試験では、調製したコールド模擬燃料物質0.02014 gおよび Na_2O_2 0.20070 gを Al_2O_3 りつぽ内で混合し、大気条件下、電気炉で650℃、1時間の加熱を行った。得られた融解生成物に対して超純水5.6 mLおよび15.7 mol/L硝酸水溶液9.4 mLを加え、ポリプロピレン (以下、「PP」と略す。) 製チューブへ移した。このPP製チューブを密栓し、80℃で1時間加熱し、固体成分の溶解を行った。溶解液に対して、吸引ろ過を行った。ろ過の際、6 mol/Lの硝酸水溶液5 mLで洗浄操作を行った。

表 3.1.2-1 コールド模擬燃料デブリ調製条件

試薬	調製量 /g	備考
CeO ₂	2.00053	富士フイルム和光純薬株式会社、純度>99.5 %
ZrO ₂	1.42955	株式会社ニラコ、純度>99.8 %
FeO	0.16751	富士フイルム和光純薬株式会社、純度>70.0 %
Nd ₂ O ₃	0.01007	株式会社高純度化学研究所、純度>99.9 %
Gd ₂ O ₃	0.01099	株式会社高純度化学研究所、純度>99.9 %
CsI	0.01719	関東化学株式会社、純度>99.99 %
SiO ₂	0.13937	株式会社高純度化学研究所、純度>99.9 %

コールド模擬燃料デブリのアルカリ融解および硝酸溶解の経過写真を図 3.1.2-1 に示す。アルカリ融解前後において、試料性状に明瞭な違いが確認された。このことは、Na₂O₂ が融解することにより、模擬燃料デブリ試料と Na₂O₂ との反応が進行し、可溶性の融解生成物が得られたことを意味する。超純水および硝酸を加えた後、固体成分は直ちに溶解した。溶解操作後のろ紙の外観観察を行ったところ、残渣は確認されず、完全溶解を確認した。本結果より、候補アルカリ融解条件の妥当性を確認した。本試験により溶解した試料を用いて、3.2.2-①項に述べる系統的分離試験（コールド試験）に供した。

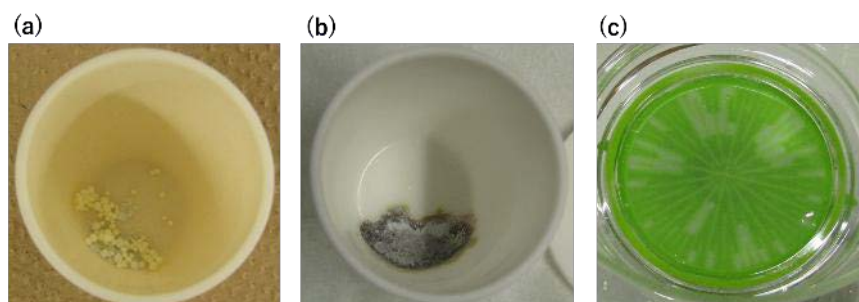


図 3.1.2-1 コールド模擬燃料デブリのアルカリ融解試験経過写真
(a) 融解前、(b) 融解後、(c) ろ過後のろ紙

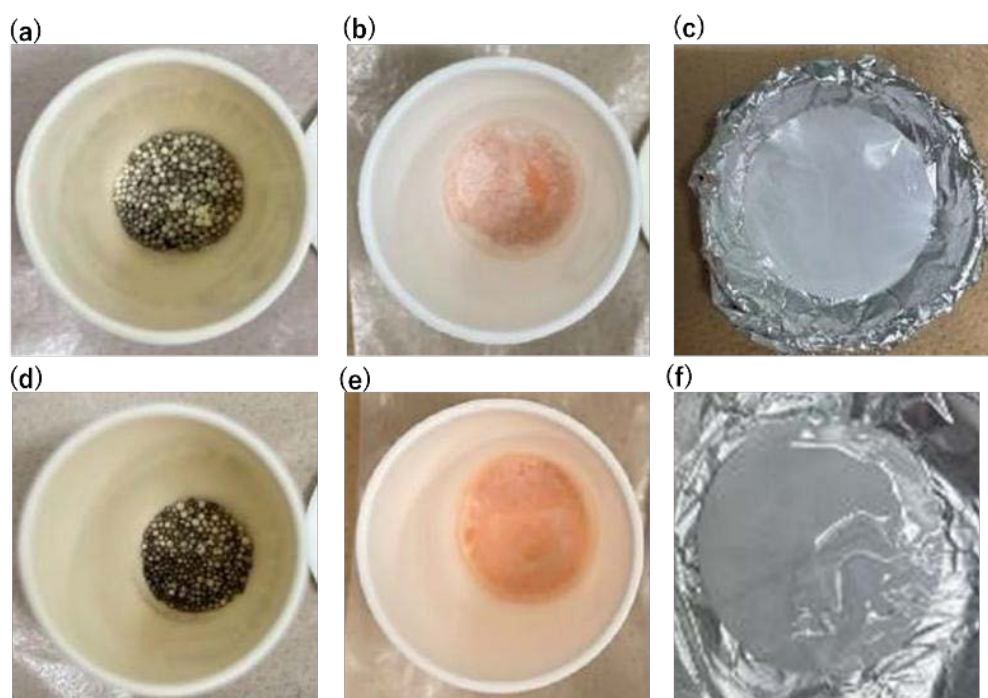
② MCCI 模擬燃料デブリの溶解試験

MCCI 模擬燃料デブリ試料として、令和 5 年度に NFD が作製した 2 種類の焼結ペレットを使用した。これらの試料の組成はそれぞれ (U_{0.9}, Zr_{0.085}, Ca_{0.015})O₂ と、(U_{0.5}, Zr_{0.425}, Ca_{0.075})O₂ である。試料作製条件およびその性状等に関する詳細情報は 3.3 節 (NFD) で述べる。各焼結ペレット (1 個 0.5 g) を乳鉢で粉砕し、粉体化した。得られた粉末と Na₂O₂ を Al₂O₃ りつぽ内で混合し、大気条件下、電気炉で 650 °C、1 時間の加熱を行った。得られた融解生成物に対して、硝酸系または塩酸系での溶解処理を行った。硝酸系では、1 mol/L 硝酸水溶液 5 mL、13.1 mol/L 硝酸水溶液 11 mL および超純水 2 mL を加え、PP 製チューブへ移した。塩酸系では、超純水 3.5 mL、1 mol/L 塩酸水溶液 5 mL、11.3 mol/L 塩酸水溶液 11.5 mL を加え、PP 製チューブへ移した。各チューブを 80 °C、1 時間加熱し、固体成分の溶解を行った。溶解液に対して、吸引ろ過を行った。ろ過の際、硝酸系、塩酸系それぞれにおいて超純水 5 mL で洗浄操作を行った。使用した MCCI 模擬燃料デブリおよび Na₂O₂ の秤量値を表 3.1.2-2 に示す。

表 3.1.2-2 MCCI 模擬燃料デブリのアルカリ融解における試料重量

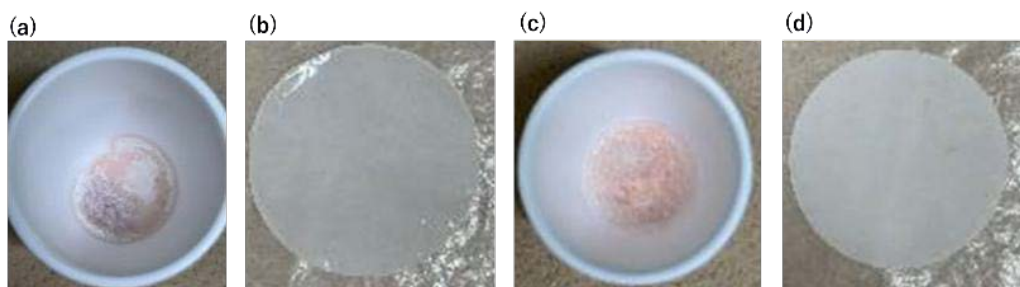
試料	アルカリ融解+硝酸溶解		アルカリ融解+塩酸溶解	
	模擬燃料デブリ /g	Na ₂ O ₂ /g	模擬燃料デブリ /g	Na ₂ O ₂ /g
(U _{0.9} , Zr _{0.085} , Ca _{0.015})O ₂	0.0564	0.5621	0.0581	0.5981
(U _{0.5} , Zr _{0.425} , Ca _{0.075})O ₂	0.0530	0.5445	0.0530	0.5375

(U_{0.9}, Zr_{0.085}, Ca_{0.015})O₂ および (U_{0.5}, Zr_{0.425}, Ca_{0.075})O₂ 焼結試料のアルカリ融解試験の経過写真をそれぞれ図 3.1.2-2、図 3.1.2-3 に示す。また、ろ紙の重量変化から評価した溶解率を表 3.1.2-3 に示す。図 3.1.2-2 より、アルカリ融解前後において、試料性状に明瞭な違いが確認された。このことは、Na₂O₂ が融解することにより、MCCI 模擬燃料デブリと Na₂O₂ との反応が進行し、可溶性の融解生成物が得られたことを意味する。また、ろ過後のろ紙の外観を観察したところ、(U_{0.9}, Zr_{0.085}, Ca_{0.015})O₂ および (U_{0.5}, Zr_{0.425}, Ca_{0.075})O₂ のいずれの場合も不溶性残渣は確認されなかった。また、表 3.1.2-3 より溶解する酸の種類に依らず、ほぼ完全な溶解を確認した。以上より、(U, Zr, Ca)O₂ 系 MCCI 模擬燃料デブリに対してアルカリ融解を行った結果、試料に含まれる Zr、Ca の量や比に関係なく、ほぼ完全に溶解できることを確認した。また、使用する酸の種類(硝酸または塩酸)の違いは、融解生成物の溶解性に大きな影響を与えないことを確認した。



(a) 融解前の試料とNa₂O₂-硝酸溶解系、(b) 融解後の生成物-硝酸溶解系、
 (c) ろ過後のろ紙-硝酸溶解系、(d) 融解前の試料とNa₂O₂-塩酸溶解系、
 (e) 融解後の生成物-塩酸溶解系、(f) ろ過後のろ紙-塩酸溶解系

図3.1.2-2 MCCI模擬燃料デブリ (U_{0.9}, Zr_{0.085}, Ca_{0.015}) O₂ のアルカリ融解試験経過写真



(a) 融解後の生成物-硝酸溶解系、(b)ろ過後のろ紙-硝酸溶解系、
(c)融解後の生成物-塩酸溶解系、(d)ろ過後のろ紙-塩酸溶解系

図3.1.2-3 MCCI模擬燃料デブリ ($U_{0.5}, Zr_{0.425}, Ca_{0.075}$) O_2 のアルカリ融解試験経過写真

表 3.1.2-3 MCCI 模擬燃料デブリの溶解率/%

試料	アルカリ融解+硝酸溶解	アルカリ融解+塩酸溶解
$(U_{0.9}, Zr_{0.085}, Ca_{0.015})O_2$	95.7	98.5
$(U_{0.5}, Zr_{0.425}, Ca_{0.075})O_2$	98.5	99.6

③ 照射済み燃料の溶解試験

照射済み燃料を燃料デブリと想定して、溶解挙動を調査した。なお、本試験は FMF に整備した試料調製用グローブボックスを使用した。ここでは、U/Pu 比や核分裂生成物の含有比の観点から、1F 燃料組成の模擬性が高いと考えられる新型転換炉原型炉「ふげん」で照射した E09 燃料集合体 (MOX ペレット: Pu 富化度 2.59 wt%, 照射条件: 平均燃焼度 37.7 GWd/t、最高線出力: 43.2 kW/m、外層 0-23 ロッド、燃料ピン上端から 1,340~1,359 mm) [1] より採取した燃料ピン切断片を使用した。0.31 mg の照射済み燃料片に対し 3.50 mg の Na_2O_2 を Al_2O_3 りつば内で混合し、雰囲気制御なしの電気炉で 650 °C、1 時間の加熱を行った。得られた融解生成物に対して超純水 3.0 mL および 10 mol/L 硝酸水溶液 4.5 mL を加え、PP 製チューブへ移した。このチューブを 85 °C、2 時間加熱し、固体成分の溶解を行った。溶解液に対して、吸引ろ過を行った。ろ過には孔径 0.4 μm のポリカーボネート製フィルタ (メルク・アンド・カンパニー) を用いた。ろ過の際、6 mol/L の硝酸水溶液 13 mL で洗浄操作を行った。ろ過後のフィルタに対して、電界放出型走査電子顕微鏡 (以下、「FE-SEM」と略す。)、エネルギー分散 X 線分光 (以下、「EDS」と略す。) および波長分散型 X 線分光 (以下、「WDS」と略す。) による観察を行うことにより、不溶解残渣の分析を行った。また、ろ過を行っていないフィルタをブランク試料として、ろ過後のフィルタと同様に FE-SEM、EDS および WDS 観察を行った。照射済み燃料のアルカリ融解および硝酸溶解の経過写真を図 3.1.2-4 に示す。

図 3.1.2-4 より、アルカリ融解前後において、試料性状に明瞭な違いが確認された。このことは、 Na_2O_2 が融解することにより、照射済み燃料と Na_2O_2 との反応が進行し、可溶性の融解生成物が得られたことを意味する。続いて超純水および 10 mol/L 硝酸水溶液を加えた後、直ちに溶解が進行し、固体成分は確認されなくなった。吸引ろ過後のフィルタについても、目視での残渣は確認されず、ほぼ完全な溶解を確認した。

ブランク試料およびろ過後のフィルタに対する FE-SEM/EDS/WDS による観察結果をそれぞれ図 3.1.2-5、図 3.1.2-6 に示す。ろ過後のフィルタの EDS マッピングにおいて、U、Pu、Nd および Gd の信号強度は、ブランク試料と同程度であった。また、WDS による U のマッピングにおいても、ブランク試料とろ過後のフィルタは同程度の信号強度であった。以上により、FE-SEM/EDS/WDS による観察において、U、Pu、Nd および Gd について有意な検出が確認されなかったことから、照射済み燃料中に含まれるこれら元素は完全に溶解したと考えられる。

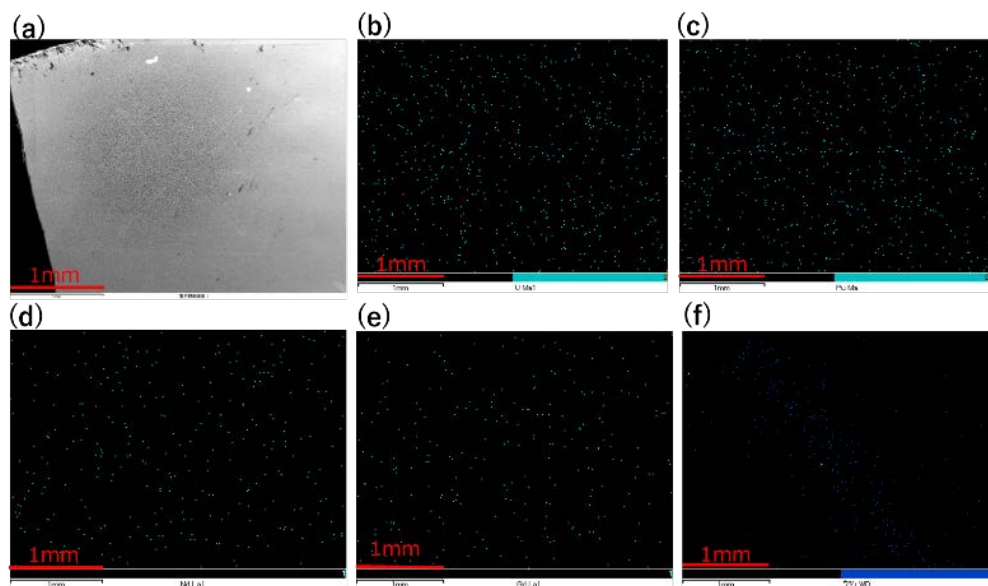
FE-SEMによりろ過後のフィルタを高倍率で観察した結果を図 3.1.2-7 に示す。倍率 5,000 倍において、粒径 2～3 μm 程度の微粒子を確認した。この微粒子について EDS によるスポット定性分析を行った結果を図 3.1.2-8 に示す。定性分析結果において、Pd、Ru、Rh、Mo に帰属されるエネルギーにピークを確認した。Pd、Ru、Rh、Mo を主成分とした残渣については、再処理プロセス開発等において既に報告されており[2]、本検討で確認された微粒子は、これと同様の成分であると考えられる。アルカリ融解法を照射済み燃料に対して適用した例は知る限り本検討が初めてであることから、このような残渣の確認は今後注視すべき項目であると考えられる。一方、上述した通り本法では U、Pu 等の燃料成分は完全に溶解可能であると考えられ、また Pd、Ru、Rh、Mo を主成分とした残渣についても、既往手法により溶解法は確立されている[3]。したがって検討を行ったアルカリ融解条件は、燃料デブリ分析において重要視されるアクチノイド等の分析に対して有効であると考えられる。

以上により、候補アルカリ融解条件の妥当性を確認した。本試験により溶解した試料を用いて 3.2.2-②項に述べる系統的分離試験（ホット試験）に供した。

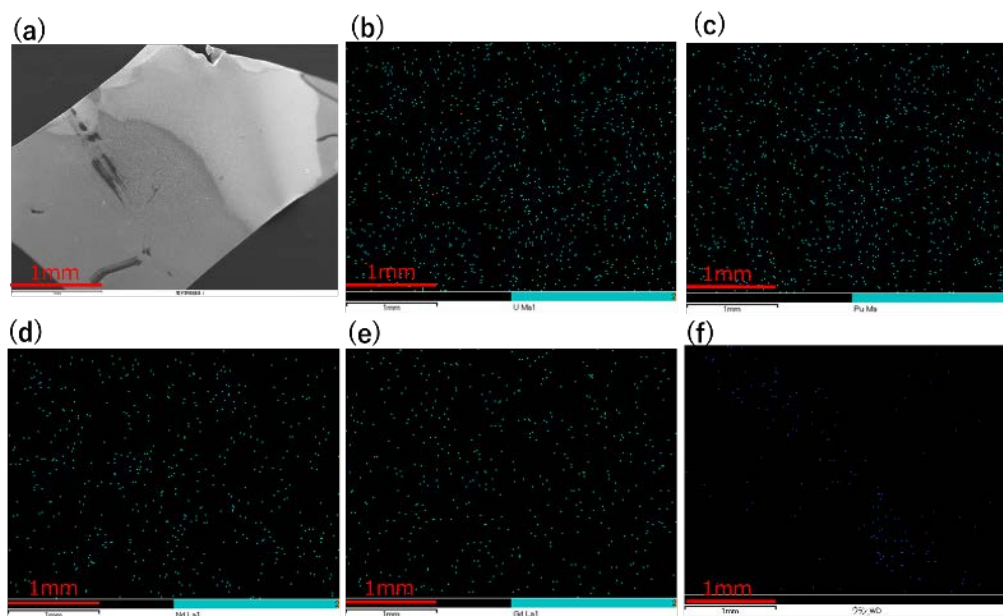


(a) 融解前の試料と Na_2O_2 、(b) 融解前の試料と Na_2O_2 、(c) るつぼを電気炉に入れた際の様子、
 (d) 融解後の生成物、(e), (f) 硝酸溶解の様子、(g) 溶解処理後のるつぼ、(h) ろ過後のろ紙、
 (i) 回収した溶解液

図 3.1.2-4 照射済み燃料のアルカリ融解試験経過写真



(a) SEM 像、(b)U-M α 線の EDS マッピング、(c)Pu-M α 線の EDS マッピング、
(d)Nd-L α 線の EDS マッピング、(e)Gd-L α 線の EDS マッピング、(f)U の WDS マッピング
図 3.1.2-5 ろ過を行っていないフィルタの FE-SEM、EDS および WDS 観察結果（倍率 33 倍）



(a)SEM 像、(b)U-M α 線の EDS マッピング、(c)Pu-M α 線の EDS マッピング、
(d)Nd-L α 線の EDS マッピング、(e)Gd-L α 線の EDS マッピング、(f)U の WDS マッピング
図 3.1.2-6 照射済み燃料溶解液ろ過後のフィルタの FE-SEM、EDS および WDS 観察結果
（倍率 33 倍）

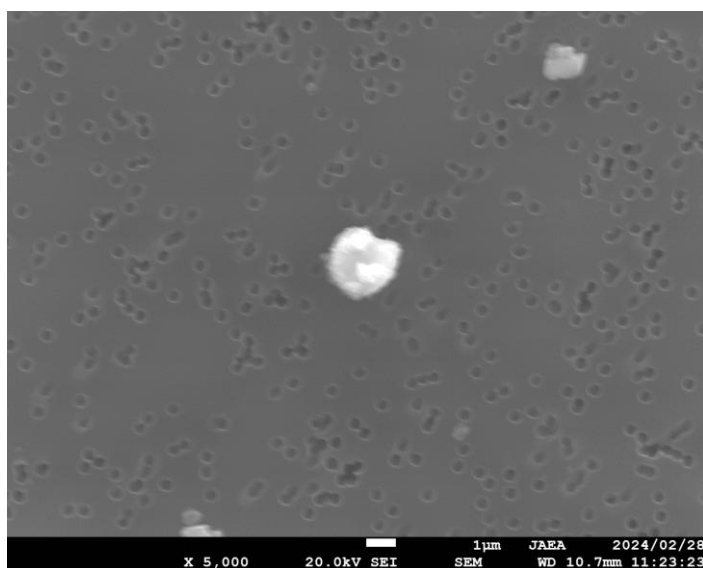


図 3.1.2-7 照射済み燃料溶解液ろ過後のフィルタのFE-SEM 観察結果（倍率 5,000 倍）

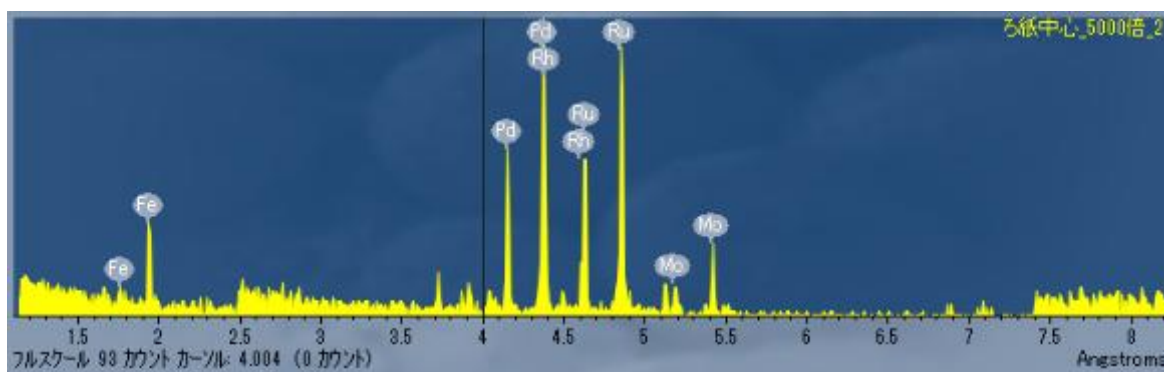


図 3.1.2-8 照射済み燃料溶解液ろ過後のフィルタのFE-SEM 観察で確認された残渣のスポット定性分析（EDS）結果

3.1.3 熱化学転換法の研究（再委託先：長岡技大）【令和元年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、熱化学転換により易溶性物質への転換のための試験装置を整備し、セリア等の模擬物質を用いた予備試験を実施するとともに、 UO_2 および U_3O_8 粉末を用いたデブリ溶解の基礎試験を行い、四塩化炭素とセリア、 UO_2 、 U_3O_8 を反応させることにより、それぞれ易溶性の塩化物に化学転換されることを確認した。

令和2年度には、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であるセレンおよびウランとし、塩化物転換が可能であることを確認した。

令和3年度には、模擬デブリを用いた酸化・還元による粉体化と塩素化による塩化物転換に関する試験を行い、二酸化ウランを模擬するセリア、二酸化ウラン、ジルコニウムや鉄を含有する模擬デブリで酸化・粉体化もしくは酸化・脆化と塩素化を確認し、酸溶液に溶解する可能性を見出した。

令和4年度には、デブリ熱化学転換試験として、模擬燃料デブリを用いた酸化・還元による粉体化と塩素化による塩化物転換の溶解における最適化に関するデータを収集し、酸化ウランとジルコニウムの比率によらず、熱化学転換法でほぼ溶解できることを確認した。

【令和5年度実施内容および成果】

令和5年度は、MCCIを考慮した、模擬デブリを用いて溶解試験を行った。試料は2種類である。一つは、Si含有試料で、 $\text{U}:\text{Zr}:\text{Fe}:\text{Gd}:\text{Nd}:\text{Si}$ が65:10:10:5:5:5のモル比で混合した模擬酸化物デブリである。還元雰囲気下で1,350℃で10分間焼結させている。もう一つは、コンクリートに含有する元素でデブリの物理化学的測定に影響を与えると予想されるCaを含有した試料であり、 $\text{U}:(\text{Zr}, \text{Ca})=9:1$ および1:1のモル比で作製されており、ZrとCaの割合は9:1で混合している。この試料は還元雰囲気下1,700℃で4時間焼結させている。なお、これらの模擬デブリの詳細については3.3節に示されている。まず、Si含有試料を用いた実施内容と成果を示し、次にCa含有資料に関する実施内容と成果を示す。

① Si含有試料を用いた実施内容と成果

1) 粉体化試験

試料を粉体化するため、環状炉で O_2 を0.2 L/minで流した酸素雰囲気中で650℃、2.5時間加熱し、酸化粉体させた。この試料を酸化試料と呼ぶこととする。続いて、 $\text{Ar}-4\% \text{H}_2$ を0.2 L/minで流して還元雰囲気中で400℃、5時間加熱して還元させた。この試料を還元試料と呼ぶこととする。図3.1.3-1に(a)処理前の試料、(b)酸化試料、(c)還元試料を示す。酸化による粉体化が確認できる。

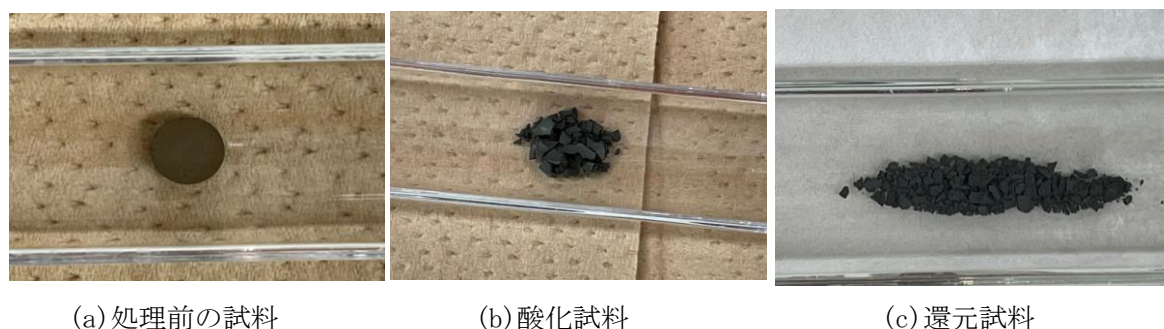


図 3.1.3-1 Si 含有試料の酸化還元による粉体化試験結果

2) 溶解試験

1) の 3 つの試料の化学転換を行った。試験条件は、スウェジロックキャプセルに試料と四塩化炭素を重量比で四塩化炭素が 10 倍量となるように加え、400 °C で 12 時間加熱した。なお、酸化粉体を行っていない試料も機械的に粉体化し用いた。粉体化した試料は、硝酸もしくは塩酸で溶解させた。

硝酸での溶解については、まず 2 mL の純水を加え、次に 5 mL の 1 mol/L 硝酸を加えて、その後 11 mL の濃硝酸を加えて、フィルタにかけて、キャプセルに 2 mL の純水を入れてすすいだものを同じフィルタに流し、最後に 5 mL の純水でフィルタを洗い、約 25 mL のろ過液を得た。

塩酸での溶解についても、ほぼ同様な方法で行っており、まず 2 mL の純水を加え、次に 5 mL の 1 mol/L 塩酸を加えて、その後 11.5 mL の濃塩酸を加えて、フィルタにかけて、キャプセルに 1.5 mL の純水を入れてすすいだものを同じフィルタに流し、最後に 5 mL の純水でフィルタを洗い、約 25 mL のろ過液を得た。

表 3.1.3-1 に 3 種類の試料の熱化学転換による溶解試験結果を示す。また、試料の量と四塩化炭素の量についても記載する。

表 3.1.3-1 Si 含有試料の熱化学転換による溶解試験

HNO ₃	CCl ₄ /g	Sample powder/g	Filter paper weight change /g	Dissolution rate
Original sample	0.5526	0.0539	0.0364	32.5 %
Oxidation sample	0.3385	0.0311	0.0202	34.9 %
Reduction sample	0.3125	0.0306	0.0252	17.8 %

HCl	CCl ₄ /g	Sample powder/g	Filter paper weight change /g	Dissolution rate
Original sample	0.9801	0.1062	0.0022	97.9 %
Oxidation sample	0.9875	0.086	0.0008	99.1 %
Reduction sample	0.9589	0.1031	0.0020	98.1 %

表を見ると、酸化させたものの方が溶解率が高い傾向がある。

② Ca 含有試料を用いた実施内容と成果

1) 粉体化試験

粉体化試験の実験条件は①と同様である。図 3.1.3-2 に Ca 含有試料 ((Zr,Ca)含有率 1 割) の試験前後の結果を示す。また、(Zr,Ca)含有率が 5 割の Ca 含有試料の試験結果 (酸化試験のみ) の結果を図 3.1.3-3 に示す。

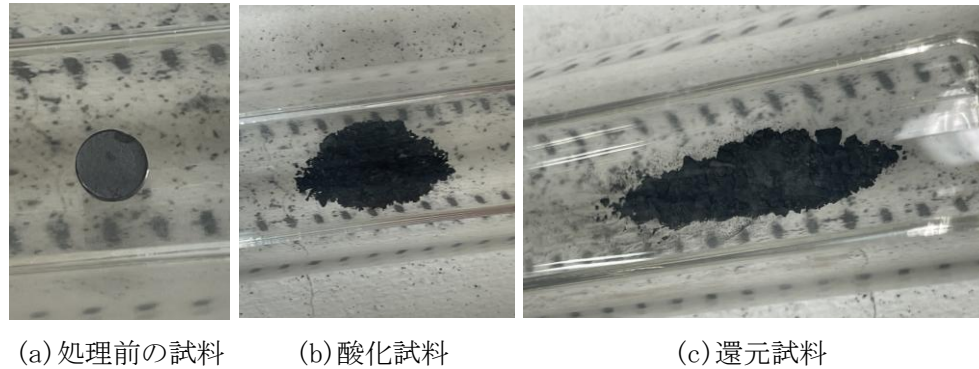


図 3.1.3-2 Ca 含有試料 ((Zr,Ca)含有率 1 割) の酸化還元による粉体化試験結果

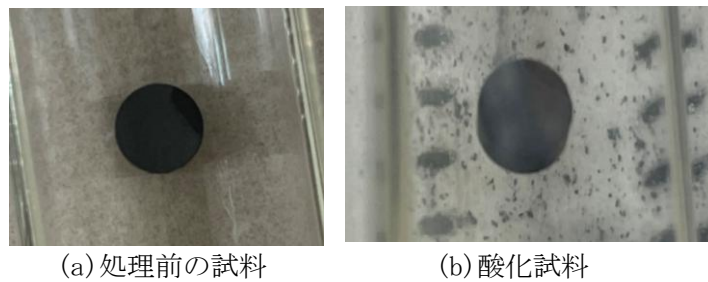


図 3.1.3-3 Ca 含有試料 ((Zr,Ca)含有率 5 割) の酸化還元による粉体化試験結果

酸化による粉体化は、(Zr,Ca)含有率が低い時には、可能であるが、含有率が高くなると形状は保たれ粉体化が起きない。ひび割れなどは観測され、脆化は生じるが、脆化の効果は高くない。

2) 溶解試験

溶解試験の実験条件は、①と同じである。表 3.1.3-2 に溶解試験結果を示す。

溶解試験の結果を見ると Ca の含有量の増加 (Zr 含有量も増加しているが) に係わらず、熱化学転換で溶解できることを示している。

表 3.1.3-2 Ca 含有試料の熱化学転換による溶解試験

(Zr, Ca) 10 % HNO ₃	CCl ₄ /g	Sample powder/g	Filter paper weight change /g	Dissolution rate
Original sample	0.5526	0.0575	0.0066	88.5 %
Oxidation sample	0.5215	0.0522	0.0095	81.7 %
Reduction sample	0.520	0.0520	0.0112	78.5 %

(Zr, Ca) 10 % HCl	CCl ₄ /g	Sample powder/g	Filter paper weight change /g	Dissolution rate
Original sample	0.5144	0.0516	0.0014	97.3 %
Oxidation sample	0.5415	0.0545	0.0013	97.6 %
Reduction sample	0.5526	0.0546	0.0041	92.4 %

(Zr, Ca) 50 %	CCl ₄ /g	Sample powder/g	Filter paper weight change /g	Dissolution rate
HNO ₃	0.526	0.0525	0.0012	97.7 %
HCl	0.5397	0.054	0.0007	98.7 %

3.1.4 まとめ

(1) 溶解試験（連携先：JAEA）

令和4年度までに整備を完了した FMF 試料調製用グローブボックス等を用いて、模擬燃料デブリ、MCCI 模擬燃料デブリ、照射済み燃料のアルカリ融解試験を行った。融剤として Na₂O₂ を模擬燃料デブリの質量に対して 10 倍量添加し、大気条件下、電気炉で 650 °C、1 時間の加熱を行うアルカリ融解条件において、上記試料いずれの場合にもほぼ完全な溶解を確認した。多様な試料性状試料に対して適用できることから、本条件を最適な溶解条件として確定する。

(2) 熱化学転換法の研究（再委託先：長岡技大）

熱化学転換法に関しては、種々模擬デブリを用いて、熱化学転換による溶解のデータを収集し、デブリの組成に応じた溶解法を評価した。具体的には、Zr と U の比率を変化させた模擬デブリや MCCI を考慮した Ca 含有模擬デブリにおいて、模擬デブリの種類によらず熱化学反応による塩素化で溶解が可能であることを確認した。酸化還元を用いた粉体化・脆化については、Ca 含有模擬デブリでは脆化効果が大きくないことを確認した。

3.2 燃料デブリの主要分離・分析プロセスの確立【令和元年度～令和5年度】

3.2.1 設備整備（連携先：JAEA）【令和元年度】

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、連携ラボ（JAEA）に ICP-MS/MS（Agilent 8900）を設置し、コールド標準試料による動作確認試験を実施した。また、分析試験に必要な設備（フード、分離試験カラム等）を整備した。

3.2.2 ICP-MS/MS 測定（連携先：JAEA）【令和元年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、1F の燃料デブリの分析を行ううえで重要な元素として、アクチノイド（U、Pu、Np、Am、Cm）、臨界管理核種（B、Gd）、燃焼率指標核種（Nd）、FP 成分（Cs、Sr）、その他（C、Cl、Fe、Zr）を挙げ、これらの核種を考慮した分離プロセスおよび ICP-MS/MS 測定という一連の分析フロー構築に向けた検討について文献調査を中心に行った。また、Ce を含む標準液を用いて、コリジョン・リアクションセル（以下、「CRC」と略す。）に H_2 、He、 O_2 を導入した ICP-MS/MS 測定および No gas モードでの測定を実施し、検出強度の変化やマスシフトの効果を確認した。

令和2年度には、アルカリ融解後の試料マトリクスに対する ICP-MS/MS 測定の適用性を確認するため、 Na_2O_2 を使用したアルカリ融解後のコールド試料（Zircaloy-2、SUS304、 CeO_2 、 B_4C 、CsI、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 混合物質）溶解液に対する ICP-MS/MS 測定を実施した。 H_2 および He を CRC に導入した定性分析では、試料に含まれる各元素比が天然同位体比と良い一致を示すことを確認し、アルカリ融剤由来の Na の共存下において、上記試料に含まれる Fe と Cr を除く元素の同位体分析が可能であることを明らかにした。実際の燃料デブリでは、上記の試料成分に加え、U、Pu 等のアクチノイドや Pr、Sm、Eu 等のランタノイド核種が混在し、同重体や分子イオンによる干渉が生じると予想されるため、これらアクチノイドおよびランタノイドを分離・分別するためのフローを、文献調査を中心に検討した。

令和3年度には、連携ラボ（FMF）に設置されている ICP-MS/MS（Agilent 8900）を用いて、ランタノイド元素（Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd）の CRC ガス（ O_2 、 N_2O 、 NH_3+He ）への反応性に対する基礎データ収集を行った。本検討により、上記ランタノイド元素の同重体を分別可能な CRC ガスの候補条件を複数見出した。また、 O_2 、 N_2O 、 NH_3+He を導入した際の Nd の検出限界値を検量線から評価し、定量性を明らかとした。さらに、照射済み燃料溶解液およびアルカリ融解を行った U-Zr-O 系模擬燃料デブリ溶解液に対し、リン酸トリブチル含浸樹脂（以下「TBP 樹脂」と略す。）を用いたカラム分離試験を実施し、シングル四重極 ICP-MS（Agilent 7500cx）による分析を行うことにより、TBP 樹脂による U、Pu の選択的分離が有効であることを確認した。これらの知見と文献調査結果に基づき、暫定的な燃料デブリ分析フロー（図 3.2.2-1）を提案した。

令和4年度には、アルカリ融解を行った模擬燃料デブリ溶解液に対して ICP-MS/MS 測定を実施し、Ce、Nd、Gd、Zr、Fe の定量分析を行った。検討したアルカリ融解条件（模擬試料に対して質量比 10 倍の Na_2O_2 を添加）の試料マトリクスに対して絶対検量線法は有効であることを確認した。Gd および Eu の共存する試料溶液に対して O_2 および N_2O を導入した ICP-MS/MS 測定を実施し、Gd/Eu の相互分別性能を評価した。 O_2 の導入による Eu^+ の選択的検出、 N_2O の導入による GdN^+ の選択的検出が可能であることを見出した。また、Nd、Sm、Am、Cm を含む照射済み燃料を用いて、TBP 樹脂による分離の後に octylphenyl*N,N*-di-isobutylcarbamoylmethylphosphine oxide および TBP を含浸した樹脂（以下、「TRU 樹脂」と略す。）による分離を行い、系統的分離試験を行った。その結果、Am、Cm、ランタノイド元素の一括分離、Pu および U の相互分離が可能であることが示唆された。一連の分離操作および ICP-MS 測定において、Na や B といった夾雑イオンの影響は無視できることを確認した。

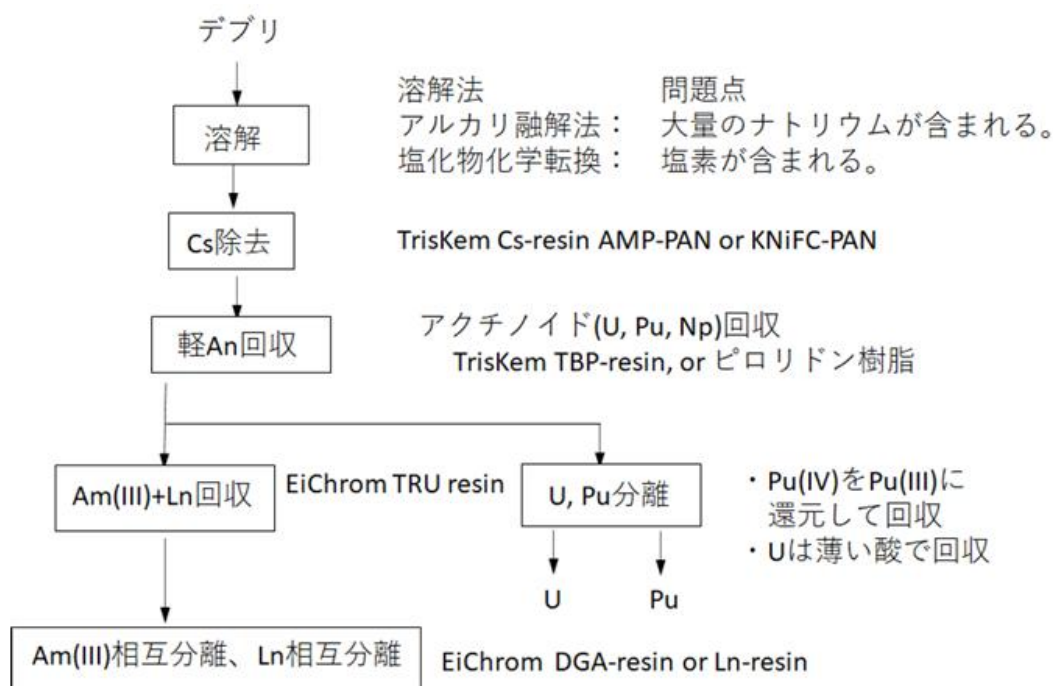


図 3. 2. 2-1 候補となる燃料デブリ分析フロー

【令和 5 年度実施内容および成果】

令和 5 年度は、3. 1. 2 項において述べた最適化された溶解条件により得られた模擬燃料デブリ溶解液および照射済み燃料溶解液に系統的分離プロセスを適用し、分離条件を評価した。分離試験では、これまでに提案した暫定的分析フロー（図 3. 2. 2-1）および令和 4 年度成果（長岡技大）に基づき、①Cs 樹脂による Cs 除去、②TBP 樹脂による UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} の相互分離、③TRU 樹脂による An^{3+} および Ln^{3+} の FP 核種等との分離、④DGA 樹脂による Am^{3+} 、 Cm^{3+} の相互分離に着目した性能評価を行った。また、分離試験後の照射済み燃料溶解液に対し、3. 4. 1 項（東北大学）の基礎データに基づいて抽出した候補条件による ICP-MS/MS 測定を実施し、U および Pu の相互分別性能評価を行った。さらに、ICP-MS/MS (Agilent 8900) を用いて、同位体希釈法に基づくアクチノイド核種の定量および燃焼率評価の検証を行った。以下、その詳細を示す。

① 模擬燃料デブリ溶解液の系統的分離プロセス評価（コールド試験）

3. 1. 2 項において溶解試験を実施した模擬燃料デブリ溶解液に対して系統的分離試験を実施した。第 1 の分離操作では、高濃度の Cs を選択的に除去し、分析のハンドリング性を向上させることを目的として、ポリアクリルニトリル（以下、「PAN」と略す。）にモリブドリン酸アンモニウム（以下、「AMP」と略す。）が担持された陽イオン交換樹脂である Cs 樹脂による Cs 吸着試験を実施した。模擬燃料デブリ溶解液は、1F 燃料組成評価結果[4][5]に基づき、3. 1. 2-①項において溶解試験を実施した溶解液に汎用混合標準液 XSTC-289 (SPEX)、XSTC-331 (SPEX)、Sm 標準液 (1, 000 mg/L, ジーエルサイエンス)、Eu 標準液 (1, 000 mg/L, ジーエルサイエンス) および B 標準液 (1, 000 mg/L メルク・アンド・カンパニー) を加えることにより調製した。調製後の模擬燃料デブリ溶解液の液組成を表 3. 2. 2-1 に示す。容量 1 mL の PP 製カラム（ムロマック®ミニカラム S）に Cs 樹脂（TrisKem International、Dead volume 0.19 ± 0.04 mL/g、0.9 g）を充填し、1 mol/L の硝酸水溶液で洗浄操作を行い、コンディショニングを行った。このカラムに表 3. 2. 2-1 に示す液組成の模擬燃料デブリ溶解液 0.5 mL 加え、さらに 1 mol/L の硝酸水溶液 4 mL を加え、自然落下で滴下が止まるまで流出液を一括回収した。回収液および分離前の模擬燃料デブリ溶解液を 0.3 mol/L

の硝酸水溶液でそれぞれ 100 倍および 1,000 倍希釈し、ICP-MS/MS 測定 (Agilent 8900、No gas モードおよび He+NH₃ モード) を行った。Cs 等の吸着挙動を評価するため、式(1)により各元素の回収率を評価した。

表 3.2.2-1 模擬燃料デブリ溶解液の液組成 (液性: 1 mol/L HNO₃)

元素	濃度 [mg/L]
U	5.38
Th	0.470
Ce	30.6
Nd	0.0812
Sm	0.154
Eu	0.0153
Gd	0.0896
Fe	2.92
Zr	19.9
Si	1.22
B	0.450
Cs	0.635
Na	208

$$\text{回収率(\%)} = \frac{\text{回収液中の各核種の ICP-MS 信号強度(cps)} \times \text{試料溶液の希釈倍率}}{\text{模擬燃料デブリ溶解液中の各核種の ICP-MS 信号強度(cps)} \times \text{試料溶液の希釈倍率}} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

続いて、上記 Cs 樹脂による分離操作後の溶液に対して、第 2 の分離操作を行った。ここでは、U、Pu の核分裂生成物核種等からの分離および UO₂²⁺/Pu⁴⁺の相互分離を目的として、TBP 樹脂による抽出クロマトグラフィー試験を行った。なお、本試験では Pu⁴⁺の模擬として Th⁴⁺の挙動に着目し、実際の Pu の挙動については、照射済み燃料を用いた検討として 3.2.2-②項に後述する。Pu の価数調整の模擬操作を含むフィード液調製を以下の通り行った。Cs 樹脂による分離操作後の溶液 4.2 mL を 80 °C で 12 時間加熱することにより蒸発乾固を行った。その後 1 mol/L の硝酸水溶液 4 mL で乾固物を再溶解し、溶解液を 80 °C で 12 時間加熱し、再度蒸発乾固した。この乾固物を 4 mol/L の硝酸水溶液 6.4 mL で再溶解した。この溶液を 0.6 mL 分取し、FeCl₂·4H₂O (富士フイルム和光純薬株式会社、純度 99.0 %以上) を 0.0119 g 添加し、0.1 mol/L の Fe²⁺を含むフィード液とした。容量 10 mL の PP 製カラム (ムロマック®ミニカラム L) に TBP 樹脂 (TrisKem International、Dead volume 0.78±0.04 mL/g、3 g) を充填し、4 mol/L の硝酸水溶液で洗浄操作を行い、コンディショニングを行った。このカラムにフィード液 0.5 mL を加え、さらに 0.1 mol/L の Fe²⁺を含む 4 mol/L 硝酸水溶液 18 mL を加えた。続いて、4 mol/L の塩酸水溶液 24 mL を加え、その後 0.1 mol/L の硝酸水溶液 18 mL を加えた。各溶液を加えた際、自然落下により流出

3.2-3

する溶液を 3 mL 毎に回収した。各回収液を 0.3 mol/L 硝酸水溶液で 100 倍に希釈し、ICP-MS 測定 (Agilent 8900、No gas mode) を実施した。

続いて、上記 TBP 樹脂による分離で回収した試料溶液を用いて、第 3 の分離操作を行った。ここでは、 Am^{3+} 、 Cm^{3+} および Ln^{3+} の FP 核種等からの分離を目的として、TRU 樹脂による抽出クロマトグラフィー試験を行った。なお、本試験では Am^{3+} 、 Cm^{3+} を試料溶液に含まないことから、 Ln^{3+} の分離挙動が令和 4 年度実施した基礎検討結果 (JAEA、長岡技大) と一致するかに着目した。TBP 樹脂による分離試験において、回収開始後 2 から 7 サンプル目までの回収液 (回収開始から 3.00～19.55 mL のフラクション) を 0.5 mL ずつ分取し、混合した。この混合液をフィード液とした。容量 10 mL の PP 製カラム (ムロマック®ミニカラム L) に TRU 樹脂 (Eichrom Technologies、Dead volume 0.68 ± 0.08 mL/g、3 g) を充填し、4 mol/L の硝酸水溶液で洗浄し、コンディショニングを行った。このカラムにフィード液 0.5 mL を加え、さらに 4 mol/L の硝酸水溶液 18 mL を加えた。続いて、0.1 mol/L の塩酸水溶液 18 mL を加えた。各溶液を加えた際、自然落下により流出する溶液を 3 mL 毎に回収した。各回収液を 0.3 mol/L 硝酸水溶液で 10 倍に希釈し、ICP-MS 測定 (Agilent 8900、No gas モード) を実施した。

続いて、上記 TRU 樹脂による分離で回収した試料溶液を用いて、第 4 の分離操作を行った。ここでは、 Am^{3+} と Cm^{3+} の相互分離を主たる目的として、 N,N,N',N' -tetran-octyldiglycolamide を含浸した DGA 樹脂による抽出クロマトグラフィー試験を行った。なお、本試験では Am^{3+} 、 Cm^{3+} を試料溶液に含まないため、 Ln^{3+} の分離挙動が令和 4 年度実施した基礎検討結果 (JAEA、長岡技大) の挙動と一致するかに着目した。TRU 樹脂による分離試験において、回収開始後 11 から 13 サンプル目までの回収液 (回収開始から 29.9～38.4 mL のフラクション) を 0.5 mL ずつ分取し、混合した。この混合溶液 0.5 mL に Nd、Sm、Eu、Gd を 50 $\mu\text{g/L}$ 含む 0.1 mol/L 塩酸水溶液を 100 μL 加え、これをフィード液とした。DGA 分離試験のフィード液の液組成を表 3.2.2-2 に示す。容量 10 mL の PP 製カラム (ムロマック®ミニカラム L) に DGA 樹脂 (TrisKem International、Dead volume 0.5 mL/g、3 g) を充填し、1 mol/L の塩酸水溶液で洗浄し、コンディショニングを行った。このカラムにフィード液 0.5 mL を加え、さらに 1 mol/L の塩酸水溶液 30 mL を加えた。各溶液を加えた際、自然落下により流出する溶液を 3 mL 毎に回収した。各回収液を 0.3 mol/L 硝酸水溶液で 50 倍に希釈し、ICP-MS 測定 (Agilent 8900、No gas mode) を実施した。

表 3.2.2-2 DGA 分離試験のフィード液の液組成 (液性: 0.1 mol/L HCl)

元素	濃度 [$\mu\text{g/L}$]
Ce	3.53
Nd	8.34
Sm	8.35
Eu	8.34
Gd	8.34

Cs 樹脂による Cs 吸着試験における各元素の回収率を表 3.2.2-3 に示す。Cs の回収率は 1.3 % であるのに対し、U、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、B の回収率はいずれも 95 % 以上の値を示した。この結果は、期待した通り Cs が選択的に樹脂に吸着され、その他元素がほぼ吸着されずに流出することを意味する。本検討により、Na を含むアルカリ融解後の模擬燃料デブリ溶解液に対して、Cs 樹脂による分離操作が有効であることを明らかとした。Pu の模擬である Th に関しては、一部吸着を示唆する結果が得られた。Pu の吸着挙動の詳細については、3.2.2-②項の照射済み燃料溶解液の分離試験結果において後述する。

3.2-4

表 3.2.2-3 Cs 樹脂による分離操作後の各核種の回収率[%] (コールド試験)

核種	回収率
B-11	99.6
Cs-133	1.3
Ce-140	96.5
Nd-145 ^a	100
Sm-147 ^a	95.3
Eu-153	96.9
Gd-155	95.3
Th-232	69.8
U-238	99.1

^aMS/MS モード (NH₃+He) による測定結果

TBP 樹脂による分離試験における溶離曲線を図 3.2.2-2 に示す。0.1 mol/L の Fe²⁺ を含む 4 mol/L 硝酸水溶液を流した際、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd のピークが確認された。この挙動は、これらの元素が TBP 樹脂に対して吸着されないことを意味する。本結果より、硝酸水溶液中でランタノイド元素と同じ 3 価として安定に存在する Am および Cm についても、吸着されずに流出することが期待される。続いて 4 mol/L の塩酸水溶液を導入した際には、Th の溶離が確認された。Th は硝酸水溶液中で 4 価として安定に存在する。本検討では、上述した実験条件の通り、溶離時に Pu⁴⁺ となるような価数調整を行った。同じ価数のアクチノイドは互いに類似した化学的挙動を示すと考えられるため、Pu についても Th と同様の溶離挙動が期待される。続いて 0.1 mol/L の硝酸水溶液を導入した際には、U の選択的溶離が確認された。この挙動は、本試験条件において U が UO₂²⁺ として存在することに基づく。これら各元素の溶離挙動は、これまでに実施した分離基礎データと良い一致を示している。本結果より、アルカリ融解および Cs 樹脂による分離操作は、TBP 樹脂による吸着挙動に大きな影響を与えないことを明らかとした。

TRU 樹脂による分離試験における溶離曲線を図 3.2.2-3 に示す。4 mol/L 硝酸水溶液を流した際、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd のピークは確認されなかった。続く 0.1 mol/L の塩酸水溶液の導入後には、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd のピークが確認された。このことは、TRU 樹脂を用いることにより、FP 核種等の夾雑イオンからランタノイド元素を一括分離可能であることを意味する。また、Am と Cm についても、水溶液中で Am³⁺ および Cm³⁺ の酸化状態が安定であることから、ランタノイドと同様の挙動を示すことが期待される。これらの挙動は、これまでに実施した分離基礎データと良い一致を示している。本結果より、アルカリ融解、Cs 樹脂による分離操作、TBP 樹脂による分離の操作は、TRU 樹脂による吸着挙動に大きな影響を与えないことを明らかとした。

DGA 樹脂による分離試験における溶離曲線を図 3.2.2-4 に示す。1 mol/L の塩酸水溶液を流した際、Ce、Nd のピークが確認された。続いて洗浄操作として H₂O を導入した際、Sm、Eu、Gd のピークが確認された。これまでの分離基礎検討では、1 mol/L 塩酸水溶液を導入した際には、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd についてそれぞれ異なる位置に溶離ピークが確認されていたことから、本検討結果と基礎検討結果に違いが確認された。これにより、Am および Cm についても分離基礎データと異なる挙動が得られる可能性がある。本結果より、アルカリ融解、Cs の選択的除去、TBP 樹脂による分離操作、TRU 樹脂による分離操作を連続して行うことにより、DGA 樹脂による吸着挙動に影響を及ぼすことが示唆された。本結果に基づき、次項 3.2.2-②に述べる照射済み燃料溶解液を用いた分離試験では、分離条件を一部変更し、検討を行った。

3.2-5

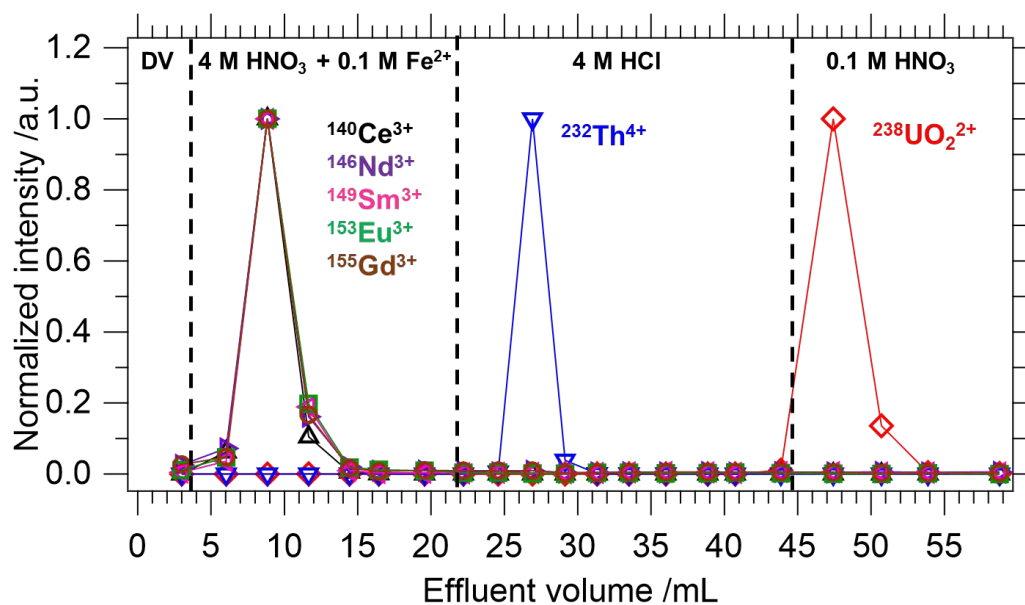


図 3.2.2-2 TBP 樹脂による模擬燃料デブリ溶解液に含まれる元素の溶離曲線（コールド試験）

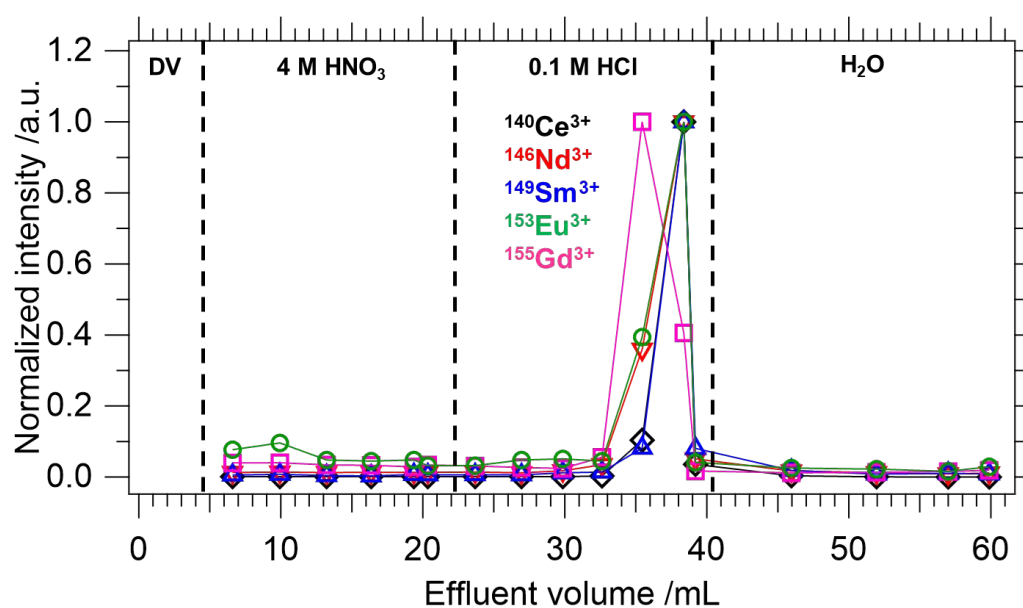


図 3.2.2-3 TRU 樹脂による模擬燃料デブリ溶解液に含まれる元素の溶離曲線（コールド試験）

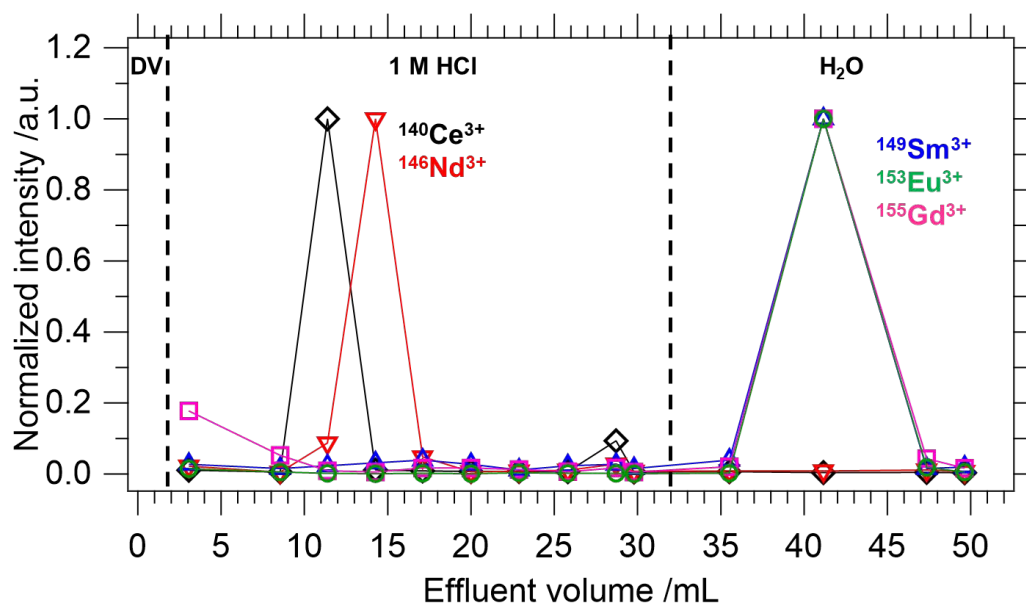


図 3.2.2-4 DGA 樹脂による模擬燃料デブリ溶解液に含まれる元素の分離曲線（コールド試験）

② 照射済み燃料溶解液の系統的分離プロセス評価（ホット試験）

3.1.2-③項において溶解試験を実施した照射済み燃料溶解液に対して系統的分離試験を実施した。上述のコールド試料を用いた系統的分離試験では、連続した分離操作の最終工程である DGA 樹脂による分離において、基礎検討結果と異なる挙動が確認された。そこで本検討では、多段での分離処理による影響を抑制するため、TRU 樹脂による分離処理を省略し、①Cs 樹脂による Cs 選択的除去、②TBP 樹脂による UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} の相互分離、③DGA 樹脂による Am^{3+} 、 Cm^{3+} の相互分離を一連の分離プロセスとし、その性能評価を行った。

第 1 の分離操作では、容量 1 mL の PP 製カラム（ムロマック®ミニカラム S）に Cs 樹脂（TrisKem International、Dead volume 0.19 ± 0.04 mL/g、0.9 g）を充填し、1 mol/L の硝酸水溶液で洗浄操作を行い、コンディショニングを行った。このカラムに表 3.2.2-4 に示す液組成の照射済み燃料溶解液をフィード液として 40 mL 加えた。続いて 1 mol/L の硝酸水溶液 4 mL を加え、自然落下で滴下が止まるまで流出液を一括回収した。回収液および分離前の照射済み燃料溶解液を 0.3 mol/L の硝酸水溶液で 30 倍に希釈し、ICP-MS 測定（Agilent 8900、No gas モード）を行った。なお、表 3.2.2-4 に示すフィード液は、液性を 1 mol/L の硝酸水溶液系とし、燃料デブリの組成を模擬するため、3.1.2-③項で得た照射済み燃料溶解液を超純水で 6 倍に希釈し、さらに B 標準液（1,000 mg/L、メルク・アンド・カンパニー）を添加し、調製した。

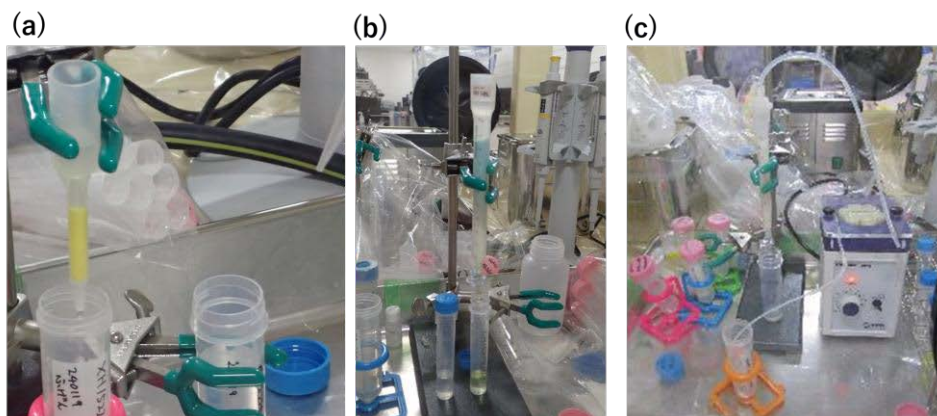
続いて、上記 Cs 樹脂による分離操作後の溶液に対して、TBP 樹脂による第 2 の分離操作を行った。分離前の Pu の PuO_2^{2+} への価数調整は、Cs 樹脂による分離操作後の溶液 800 μL を PP 製チューブに加え密栓し、85 $^{\circ}\text{C}$ で 10 時間加熱することにより行った。この溶液に 16 mol/L の硝酸水溶液 200 μL を加え、硝酸濃度 4 mol/L の水溶液とした。さらに PuO_2^{2+} を Pu^{4+} へと還元するため、 Fe^{2+} 濃度 0.1 mol/L となるように $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （富士フイルム和光純薬、純度 99.0 % 以上）を 0.0199 g 添加した。これを TBP 樹脂による分離試験のフィード液とした。容量 10 mL の PP 製カラム（ムロマック®ミニカラム L）に TBP 樹脂（TrisKem International、Dead volume 0.78 ± 0.04 mL/g、3 g）を充填し、4 mol/L の硝酸水溶液で洗浄操作を行い、コンディショニングを行った。このカラムにフィード液 0.5 mL を加え、さらに 0.1 mol/L の Fe^{2+} を含む 4 mol/L 硝酸水溶液 16 mL を加えた。続いて、4 mol/L の塩酸水溶液 24 mL を加え、その後 0.1 mol/L の硝酸水溶液 16 mL を加えた。

各溶液を加えた際、自然落下により流出する溶液を 4 mL 毎に回収した。各回収液を 0.3 mol/L 硝酸水溶液で 5 倍に希釈し、ICP-MS 測定 (Agilent 8900、No gas モード) を行った。

続いて、上記 TBP 樹脂による分離で回収した試料溶液を用いて、DGA 樹脂による第 3 の分離操作を行った。TBP 樹脂による分離試験において、回収開始後 2 番目の回収液 (開始から 3.51~7.17 mL) をフィード液とした。容量 10 mL の PP 製カラム (ムロマック®ミニカラム L) に DGA 樹脂 (TrisKem International、Dead volume 0.5 mL/g、3 g) を充填し、4 mol/L の硝酸水溶液で洗浄し、コンディショニングを行った。このカラムにフィード液 1.4 mL を加え、さらに送液条件 0.6 mL/min で 4 mol/L 硝酸水溶液 20 mL を流した。その後同様の送液条件で 1 mol/L 塩酸水溶液 44 mL、超純水 18 mL を流した。流出液を 4 mL 毎に回収し、回収液に対して ICP-MS 測定 (Agilent 8900、No gas モード) を行った。照射済み燃料溶解液を用いた一連の分離試験の様子を図 3.2.2-5 に示す。

表 3.2.2-4 照射済み燃料溶解液中の主な核種の濃度 (液性: 1 mol/L HNO₃)

核種	濃度 [μg/L]
U-235	1.5
Np-237	1.1
U-238+Pu-238	3.8×10^3
Pu-239	1.4×10^1
Pu-240	1.9×10^1
Pu-241+Am-241	6.2
Pu-242+Am-242m+Cm-242	1.3×10^1
Am-243+Cm-243	2.9
Cm-244	0.69
Cm-245	0.070
Cm-246	0.040
B-10	4.3
B-11	1.8×10^1
Zr-90	2.5
Zr-91	2.1
Cs-133	2.4
Ce-140	8.4
Nd-146	3.3
Sm-147	1.3
Eu-153	0.79
Gd-155	0.11



(a)Cs 樹脂による分離、(b)TBP 樹脂による分離、(c)DGA 樹脂による分離
図 3.2.2-5 FMF 試料調製用グローブボックスでの照射済み燃料溶解液を用いた一連の分離試験の様子

Cs 樹脂による Cs 吸着試験における各核種の回収率を表 3.2.2-5 に示す。表 3.2.2-5 より、Cs の回収率は 10 %である一方、U、Np、Pu、Am、Cm、Nd はほぼ全量回収可能であることを確認した。この結果は、Cs が選択的に樹脂に吸着され、その他の元素が吸着されずに流出することを意味する。本検討により、アルカリ融解後の照射済み溶解液に対して、Cs 樹脂による分離操作が有効であることを実証した。

TBP 樹脂を用いた分離による照射済み燃料中核種の溶離曲線を図 3.2.2-6 に示す。図 3.2.2-6 より、0.1 mol/L の Fe^{2+} を含む 4 mol/L 硝酸水溶液を流した際、Am、Cm、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd のピークが確認された。この挙動は、これらの元素が TBP 樹脂に対して吸着されないことを意味する。続いて 4 mol/L の塩酸水溶液を導入した際には、Pu および Np の溶離が確認された。フィード液の価数調製条件に基づけば、これらは Pu^{4+} および Np^{4+} として溶離したと考えられる。続いて 0.1 mol/L の硝酸水溶液を導入した際には、U の選択的溶離が確認された。この挙動は本実験条件において U が UO_2^{2+} として安定に存在することに基づく。これら各元素の溶離挙動は、これまでに実施した分離基礎データと良い一致を示した。Np については、一部 4 mol/L 硝酸水溶液を流した際に溶離が確認された。Np は水溶液中では NpO_2^+ が最も安定であり、 Fe^{2+} が共存する場合には Np^{4+} へと還元されると考えられる。一方、 Np^{4+} から Np^{3+} への還元は、還元剤である Fe^{2+} の酸化還元電位に基づけば、自発的に進行しない。したがって、4 mol/L 硝酸水溶液を流した際に確認された Np は NpO_2^+ であると考えられる。反応時間等の条件を調節することにより、4 mol/L 硝酸水溶液系での Np の溶離を抑制することは可能であると考えられる。以上より、照射済み燃料のアルカリ融解および Cs 樹脂による分離操作は、TBP 樹脂による各核種の吸着挙動に大きな影響を与えず、 UO_2^{2+} および Pu^{4+} の相互分離が可能であることを確認した。

DGA 樹脂を用いた分離による照射済み燃料中核種の溶離曲線を図 3.2.2-7 に示す。図 3.2.2-7 より、4 mol/L 硝酸水溶液を流した際、Np の溶離ピークが確認された。続いて、1 mol/L 塩酸水溶液を流した際、Am および Cm の溶離が確認され、そのピーク位置に違いが見られた。Am および Cm の挙動については、これまでに検討した分離基礎データと良い一致を示した。Am および Cm が 1 mol/L 塩酸水溶液で溶離したのに対し、Np の溶離が 4 mol/L 硝酸水溶液系で確認されたことは、これら溶離した元素の酸化状態が、それぞれ NpO_2^+ 、 Am^{3+} 、 Cm^{3+} であることを示唆する。本分離工程の主たる目的は Am および Cm の相互分離であることから、期待した通りの挙動を確認した。以上より、照射済み燃料のアルカリ融解、Cs 樹脂による分離、TBP 樹脂による分離という一連の操作は、DGA 樹脂による各核種の吸着挙動に大きな影響を与えず、 Am^{3+} および Cm^{3+} の相互分離が可能であることを確認した。

3.2-9

表 3. 2. 2-5 Cs 樹脂による照射済み燃料溶解液の分離操作後の各核種の回収率[%]

核種	回収率
Cs-133	10
U-235	100
Np-237	100
U-238+Pu-238	100
Pu-239	94
Pu-240	94
Pu-241+Am-241	99
Pu-242+Am-242+Cm-242	95
Am-243+Cm-243	100
Cm-244	100
Cm-245	100
Cm-246	100
B-11	90
Zr-91	76
Ce-140	100
Nd-146	100
Sm-147	100
Eu-153	95
Gd-155	92

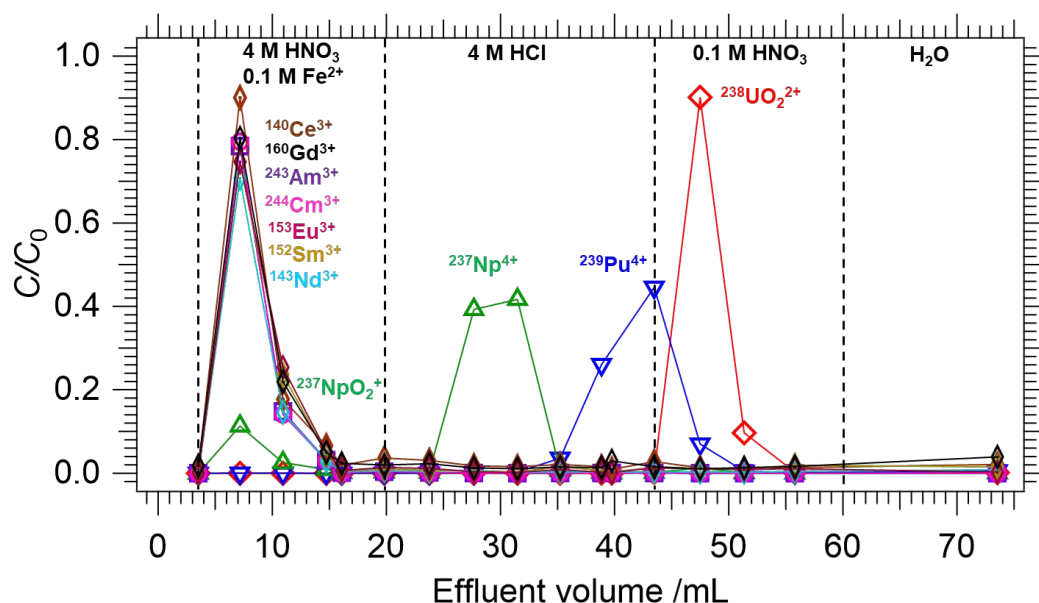


図 3.2.2-6 TBP 樹脂による照射済み燃料溶解液に含まれる各核種の溶離曲線

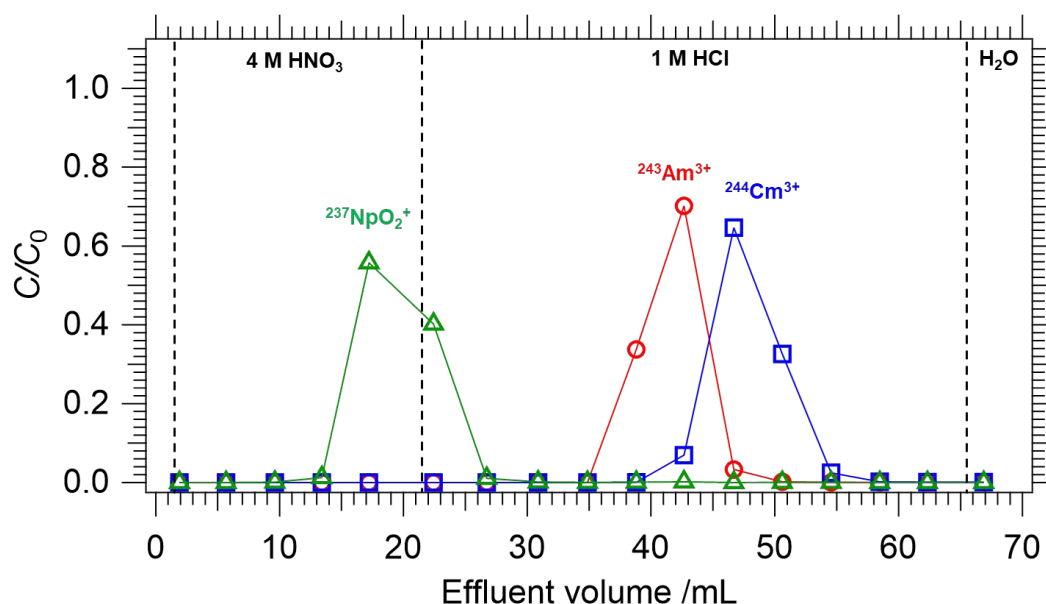


図 3.2.2-7 DGA 樹脂による照射済み燃料溶解液に含まれる各核種の溶離曲線

上述の検討により、アルカリ融解、Cs 樹脂による Cs 選択的除去、TBP 樹脂による UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} の相互分離、DGA 樹脂による Am^{3+} 、 Cm^{3+} の相互分離という一連の工程について、照射済み燃料に対する有効性が確認された。提案する分析フローでは、これら一連の分離操作を経て、続く ICP-MS/MS による分析の確度を向上させる狙いがある。本検討では、分離・分析プロセスの性能評価として、核種の分離性能の尺度である分離係数を式(2)により評価した。表 3.2.2-6 に評価した分離係数を示す。表 3.2.2-6 より、Pu および U の相互分離性能は、分離係数 $10^1 \sim 10^2$ オーダーであった。一方、図 3.2.2-2 に示すコールド試験から評価した Th の U に対する分別係数($S_{\text{Th/U}}$)および U の Th に対する分別係数($S_{\text{U/Th}}$)は、それぞれ 7×10^4 および 2×10^2 であり、Pu と Th との間で違いが確認された。この結果は、図 3.2.2-6 における Pu^{4+} の溶離ピークが図 3.2.2-2 における Th^{4+} と比較し

て右側にシフトし、 UO_2^{2+} の溶離ピークとより隣接したためと考えられる。このような挙動は、 Pu^{4+} の電荷密度が Th^{4+} と比較して高いことに起因して、 Pu^{4+} と樹脂との静電的な相互作用が Th^{4+} よりも大きくなったためと考えられる。4 価アクチノイドの溶離液である 4 mol/L の塩酸水溶液の液量をより多量に通液させた後、 UO_2^{2+} の溶離液である 0.1 mol/L の硝酸水溶液を通液させることにより、 UO_2^{2+} の溶離ピーク位置を制御可能であることから、 Pu^{4+} と UO_2^{2+} の分離係数値については、評価した値から向上可能であると考えられる。以上により、提案する分析フローにおけるアクチノイド分離性能を明らかにした。

$$\text{分離係数}(SF_{A/B}) = \frac{\text{分析対象 A の分離後濃度/干渉成分 B の分離後濃度}}{\text{分析対象 A の分離前濃度/干渉成分 B の分離前濃度}} \quad \text{式(2)}$$

表 3. 2. 2-6 照射済み燃料溶解液に対する化学分離性能評価結果

$SF_{\text{Pu/U}}^{\text{a}}$	$SF_{\text{U/Pu}}^{\text{b}}$	$SF_{\text{Pu/Am}}^{\text{c}}$	$SF_{\text{Am/Pu}}^{\text{d}}$	$SF_{\text{Pu/Cm}}^{\text{e}}$	$SF_{\text{Cm/Pu}}^{\text{f}}$	$SF_{\text{Am/Cm}}^{\text{g}}$	$SF_{\text{Cm/Am}}^{\text{h}}$
3×10^2	2×10^1	6×10^3	2×10^4	6×10^2	2×10^4	2×10^1	4×10^1

^aTBP 樹脂による分離において溶離液回収開始から 35. 2-43. 5 mL の溶液から評価(図 3. 2. 2-6)

^bTBP 樹脂による分離において溶離液回収開始から 43. 5-51. 3 mL の溶液から評価(図 3. 2. 2-6)

^cTBP 樹脂による分離において溶離液回収開始から 35. 2-43. 5 mL の溶液から評価(図 3. 2. 2-6)

^dTBP 樹脂による分離において溶離液回収開始から 3. 5-14. 7 mL の溶液から評価(図 3. 2. 2-6)

^eTBP 樹脂による分離において溶離液回収開始から 35. 2-43. 5 mL の溶液から評価(図 3. 2. 2-6)

^fTBP 樹脂による分離において溶離液回収開始から 3. 5-14. 7 mL の溶液から評価(図 3. 2. 2-6)

^gDGA 樹脂による分離において溶離液回収開始から 34. 9-42. 7 mL の溶液から評価(図 3. 2. 2-7)

^hDGA 樹脂による分離において溶離液回収開始から 42. 7-50. 6 mL の溶液から評価(図 3. 2. 2-7)

③ ICP-MS/MS による相互分別性能評価

3. 4. 1 項（東北大学）で検討を行った ICP-MS/MS 基礎データから抽出した候補測定条件に基づき、照射済み燃料溶解液を分析試料とした ICP-MS/MS 測定を実施し、Pu と U の相互分別性能を評価した。Pu と U の相互分別性能評価では、3. 2. 2-②項の TBP 樹脂による分離試験のフィード液と、TBP 樹脂による分離試験において Pu、U の溶離が確認された回収液（溶離液回収開始後、35. 2-55. 8 mL のフラクション）を試料原液として用いた。これらの試料原液について、13. 1 mol/L の硝酸水溶液（Ultrapur、関東化学）および超純水で希釈し、硝酸濃度 0. 8 mol/L の試料溶液を調製した。調製した各試料に対し、No gas モードおよび N_2O を 0. 60 または 1. 1 mL/min の流量で CRC に導入し、各ガス条件で装置チューニングを行った後に ICP-MS/MS 測定を行った。Q1 では質量電荷比 234 ($^{234}\text{U}^+$)、235 ($^{235}\text{U}^+$)、236 ($^{236}\text{U}^+$)、238 ($^{238}\text{U}^+ + ^{238}\text{Pu}^+$)、239 ($^{239}\text{Pu}^+$)、240 ($^{240}\text{Pu}^+$)、241 ($^{241}\text{Pu}^+$) または 242 ($^{242}\text{Pu}^+$) 以外のイオンを除去し、Q2 では 234 ($^{234}\text{U}^+$)、235 ($^{235}\text{U}^+$)、236 ($^{236}\text{U}^+$)、238 ($^{238}\text{U}^+ + ^{238}\text{Pu}^+$)、239 ($^{239}\text{Pu}^+$)、240 ($^{240}\text{Pu}^+$)、241 ($^{241}\text{Pu}^+$)、242 ($^{242}\text{Pu}^+$)、250 ($^{234}\text{UO}^+$)、251 ($^{235}\text{UO}^+$)、252 ($^{236}\text{UO}^+$)、254 ($^{238}\text{UO}^+ + ^{238}\text{PuO}^+$)、255 ($^{239}\text{PuO}^+$)、256 ($^{240}\text{PuO}^+$)、257 ($^{241}\text{PuO}^+$)、258 ($^{242}\text{PuO}^+$)、265 ($^{234}\text{UNO}^+$)、266 ($^{235}\text{UNO}^+$)、267 ($^{236}\text{UNO}^+$)、268 ($^{238}\text{UNO}^+ + ^{238}\text{PuNO}^+$)、269 ($^{239}\text{PuNO}^+$)、271 ($^{241}\text{PuNO}^+$) または 272 ($^{242}\text{PuNO}^+$) 以外のイオンを除去した。

照射済み燃料溶解液の ICP-MS/MS 測定結果に基づき、Pu と U の相互分別性能を評価した。核種分別の尺度として、式(3)に示す分別係数を定義した。Pu と U の分別係数について表 3. 2. 2-7 に示す。表 3. 2. 2-7 より、Pu の U に対する分別係数 $df_{\text{Pu/U}}$ は、 N_2O 流量 0. 6 mL/min と比較して、1. 1 mL/min においてより大きな値を示した。この結果は、 N_2O 流量 1. 1 mL/min において、 PuO^+ の干渉成分である UO^+ の検出が抑制されたことに起因すると考えられ、 N_2O 流量 0. 6 mL/min と比較して高い分別性能であることを意味する。また、U の Pu に対する分別係数 $df_{\text{U/Pu}}$ は、 N_2O 流量 1. 1 mL/min と比較して、0. 6 mL/min においてより大きな値を示した。この結果は、 N_2O 流量 0. 6 mL/min の測

定条件は、N₂O 流量 1.1 mL/min と比較して高い分別性能であることを意味する。このような挙動は、N₂O 流量 0.6 mL/min において、UNO⁺が比較的高い生成効率で得られ、かつ干渉成分である PuNO⁺の生成効率が比較的低いことに起因すると考えられる。これらの結果は、3.4.1 項（東北大学）に後述する ICP-MS/MS 基礎データの傾向と良い一致を示している。

$$\text{分別係数}(Df_{A/B}) = \frac{[AX^+]_{\text{feed-MS/MS}}/[BX^+]_{\text{feed-MS/MS}}}{[A^+]_{\text{feed-Nogas}}/[B^+]_{\text{feed-Nogas}}} \quad \text{式 (3)}$$

[A⁺]_{feed-Nogas}: No gas モードで測定した際のフィード中の分析対象核種 A の単原子イオン信号強度

[B⁺]_{feed-Nogas}: No gas モードで測定した際のフィード中の干渉核種 B の単原子イオン信号強度

[AX⁺]_{feed-MS/MS}: MS/MS モードで測定した際のフィード中分析対象イオンの信号強度

[BX⁺]_{feed-MS/MS}: MS/MS モードで測定した際のフィード中干渉イオンの信号強度

表 3.2.2-7 ICP-MS/MS による照射済み燃料溶解液中の Pu および U の相互分別性能

N ₂ O 流量 [mL/min]	$Df_{\text{Pu/U}}^a$	$Df_{\text{U/Pu}}^b$
0.60	1×10^2	8×10^1
1.1	4×10^3	2×10^1

$$^a Df_{\text{Pu/U}} = ([^{240}\text{PuO}^+]_{\text{feed-MS/MS}}/[^{235}\text{UO}^+]_{\text{feed-MS/MS}}) / ([^{240}\text{Pu}^+]_{\text{feed-Nogas}}/[^{235}\text{U}^+]_{\text{feed-Nogas}})$$

$$^b Df_{\text{U/Pu}} = ([^{235}\text{UNO}^+]_{\text{feed-MS/MS}}/[^{240}\text{PuNO}^+]_{\text{feed-MS/MS}}) / ([^{235}\text{U}^+]_{\text{feed-Nogas}}/[^{240}\text{Pu}^+]_{\text{feed-Nogas}})$$

系統的分離試験後の試料に対する ICP-MS/MS による核種分別の有効性を調査した。TBP 樹脂による分離後試料の ICP-MS/MS 測定について、反応ガスの有無による分析対象の信号強度変化を評価した。上述の分別係数評価結果に基づき、Pu の選択的な検出条件は、N₂O 流量 1.1 mL/min、PuO⁺を分析対象イオンとした。U の選択的な検出条件は、N₂O 流量 0.6 mL/min、UNO⁺を分析対象イオンとした。No gas モードにおける Pu⁺または U⁺の信号強度に対する MS/MS モードでの各分析対象イオンの割合を評価し、分離試験の溶離液量に対してプロットした。Pu および U の選択的な検出条件での結果をそれぞれ図 3.2.2-8 および図 3.2.2-9 に示す。図 3.2.2-8 において、UO⁺と比較して PuO⁺のピークが支配的に確認された。このことは、系統的分離試験後の試料を用いた ICP-MS/MS 測定において、Pu の U からの分別が可能であることを意味する。図 3.2.2-9 において、PuNO⁺と比較して UNO⁺のピークが支配的に確認された。このことは、系統的分離試験後の試料を用いた ICP-MS/MS 測定において、U の Pu からの分別が可能であることを意味する。以上により、照射済み燃料のアルカリ融解、化学分離を行った試料溶液に対して N₂O を導入した ICP-MS/MS 測定は有効であり、Pu と U の相互分別が可能であることを実証した。

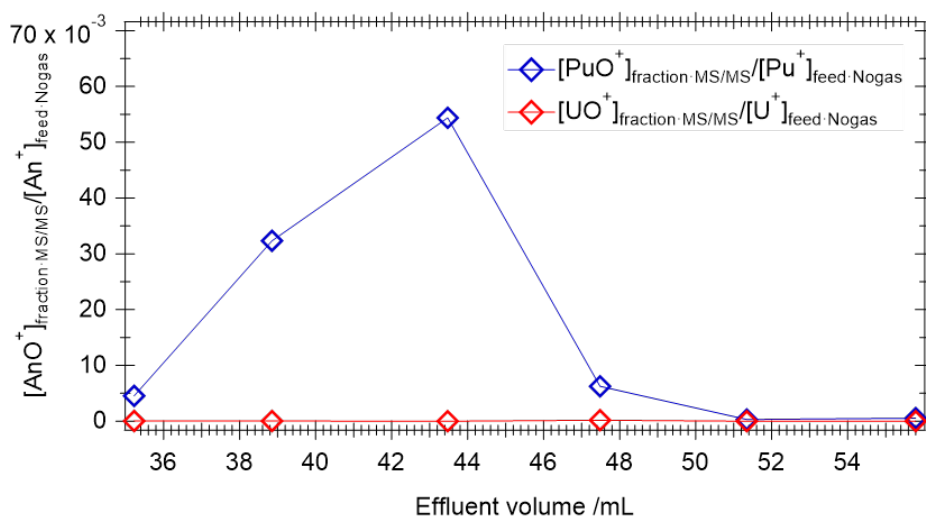


図 3.2.2-8 TBP 樹脂による分離後の各フラクションの ICP-MS/MS 測定結果; N_2O 流量 1.1 mL/min、分析対象イオン: PuO^+

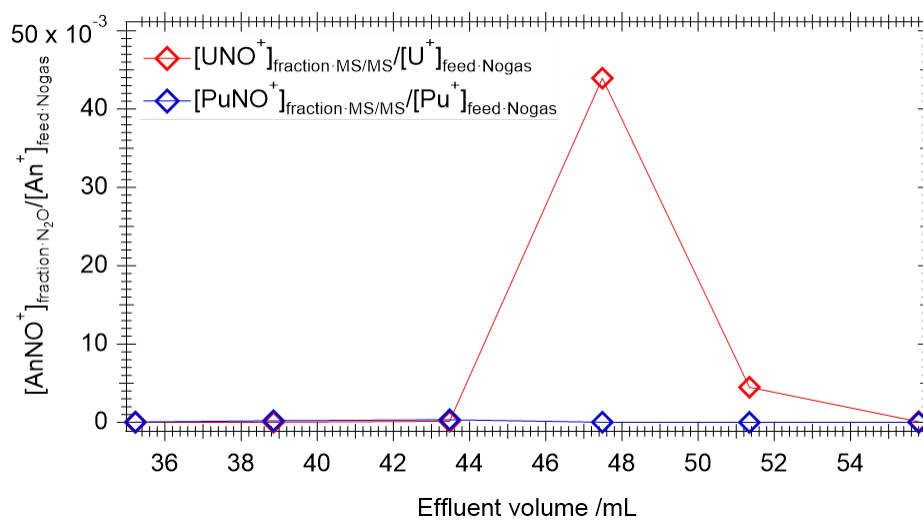


図 3.2.2-9 TBP 樹脂による分離後の各フラクションの ICP-MS/MS 測定結果; N_2O 流量 0.6 mL/min、分析対象イオン: UNO^+

ICP-MS/MS による核種分別と上述の化学分離操作を組み合わせた総合的な分別性能を評価した。その尺度として、式(4)に示す総分別係数を定義した。評価した総分別係数を Pu と U について表 3.2.2-8 に示す。表 3.2.2-8 より、Pu の U に対する総分別係数 $TDf_{Pu/U}$ 、U の Pu に対する総分別係数 $TDf_{U/Pu}$ は、表 3.2.2-7 に示す分別係数と比較して、より高い値を示すことを確認した。N₂O 流量 1.1 mL/min では、PuO⁺の干渉イオンである UO⁺が不検出となったため、 $TDf_{Pu/U}$ を評価することができなかった。一方、ICP-MS/MS と分離操作を組み合わせていることから、表 3.2.2-7 に示す N₂O 流量 1.1 mL/min における ICP-MS/MS のみでの分別係数 $Df_{Pu/U}$ 以上の値であると考えられる。

$$\text{総分別係数}(TDf_{A/B}) = \frac{[AX^+]_{\text{fraction-MS/MS}}/[BX^+]_{\text{fraction-MS/MS}}}{[A^+]_{\text{feed-Nogas}}/[B^+]_{\text{feed-Nogas}}} \quad \text{式(4)}$$

[A⁺]_{feed-Nogas}: No gas モードで測定した際のフィード中の分析対象核種 A の単原子イオン信号強度

[B⁺]_{feed-Nogas}: No gas モードで測定した際のフィード中の干渉核種 B の単原子イオン信号強度

[AX⁺]_{fraction-MS/MS}: MS/MS モードで測定した際の分離試験回収液中の分析対象イオンの信号強度

[BX⁺]_{fraction-MS/MS}: MS/MS モードで測定した際の分離試験回収液中の干渉イオンの信号強度

表 3.2.2-8 カラム分離および ICP-MS/MS による照射済み燃料溶解液中の Pu および U の相互分別性能

N ₂ O 流量 [mL/min]	$TDf_{Pu/U}^a$	$TDf_{U/Pu}^b$
0.6	3×10^3	1×10^3
1.1	n. a. ^c	3×10^2

^a $TDf_{Pu/U} = ([^{240}\text{PuO}^+]_{\text{fraction-MS/MS}}/[^{235}\text{UO}^+]_{\text{fraction-MS/MS}}) / ([^{240}\text{Pu}^+]_{\text{feed-Nogas}}/[^{235}\text{U}^+]_{\text{feed-Nogas}})$ 、TBP 樹脂による分離において溶離液回収開始から 35.2-43.5 mL の溶液から評価(図 3.2.2-6)

^b $TDf_{U/Pu} = ([^{235}\text{UNO}^+]_{\text{feed-MS/MS}}/[^{240}\text{PuNO}^+]_{\text{feed-MS/MS}}) / ([^{235}\text{U}^+]_{\text{feed-Nogas}}/[^{240}\text{Pu}^+]_{\text{feed-Nogas}})$ 、TBP 樹脂による分離において溶離液回収開始から 43.5-51.3 mL の溶液から評価(図 3.2.2-6)

^c $[^{235}\text{UO}^+]_{\text{fraction-MS/MS}}$ 不検出のために評価不可

以上の検討により、3.4.1 項(東北大学)の基礎検討データに基づいて抽出した候補条件による ICP-MS/MS 測定を実施し、U および Pu の相互分別性能を明らかにした。また、アルカリ融解、系統的分離プロセスを経た照射済み燃料溶解液に対して、ICP-MS/MS 測定によるアクチノイド核種分別が可能であることを実証した。

④ 燃焼率測定

ICP-MS/MS (Agilent 8900) を用いて、同位体希釈法に基づきアクチノイド核種等 (U、Pu および Nd) の定量を行った。アクチノイド核種等の測定結果に基づき、燃焼率評価の検証を行った。

燃焼率評価に供する実燃料として、1F の炉型 (BWR) と燃料仕様等が類似している新型転換炉 (Advanced Thermal Reactor : ATR) 原型炉「ふげん」の使用済燃料を使用した。燃料ピンを 5 mm 長に切断後、8 mol/L 硝酸水溶液中で加熱溶解を行った。その後、 H_2O_2 添加、蒸発乾固および硝酸水溶液への再溶解による Pu の価数調整を行い、 Pu^{4+} に調製した後、陰イオン交換分離を行った。濃度の異なる硝酸水溶液を通液することにより、FP (Nd 含む)、U および Pu を、それぞれ回収した。また、FP (Nd 含む) に対して、さらに陰イオン交換分離を行い、硝酸-水-メタノール混合溶液を通液することで、Nd を他の希土類元素から分離し、Nd のみを回収した。同位体希釈法による定量を行うため、スパイク溶液 (^{150}Nd 、 ^{233}U および ^{242}Pu) を照射燃料溶解液に添加後、同様の分離操作を行い、Nd、U および Pu をそれぞれ回収した。このようにして得た各フラクション中における Nd、U または Pu の同位体組成を ICP-MS/MS (Agilent 8900) により測定した。なお、Nd 同位体の測定においては、Nd 同位体の存在しない $m/z = 140$ 、 152 においても測定を行い、Ce および Sm の混入量がわずかであることを確認した。また、Pu フラクションに微量の U が混入し、 ^{238}U が ^{238}Pu に同重体干渉を及ぼす可能性があるため、Pu フラクションに対してアルファ線スペクトル測定を行い、放射能比 ($^{238}\text{Pu} / (^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})$) を求めることにより、Pu 同位体組成に及ぼす U 混入の影響を除去した。使用済燃料中の Nd、U および Pu の同位体組成と、スパイク溶液を添加した際の Nd、U および Pu の同位体組成から、使用済燃料中に含まれる Nd、U および Pu の原子数を評価した。また、 ^{148}Nd の核分裂収率から全核分裂数を求め、初期重原子数との比から燃焼率 (atom%) を評価した。また、1 atom% の核分裂を想定したとき、U および Pu の各核種の核分裂数と核種固有の核分裂エネルギーから発熱量を計算し、燃焼率 (atom%) を燃焼度 (GWd/t) に換算した。その結果、使用済燃料の燃焼率は 4.52 ± 1.14 atom%、燃焼度は 44.4 ± 11.1 GWd/t と評価された。本試験で用いた使用済燃料は、以前に表面電離型質量分析 (以下、「TIMS」と略す。) 装置を用いた同位体希釈法による U、Pu および Nd の定量を行い、燃焼率を評価したことがあり、燃焼率は 3.93 ± 0.12 atom%、燃焼度は 38.8 ± 1.1 GWd/t と報告されている。本試験により評価した燃焼率は、既往手法による燃焼率評価値と不確かさの範囲内で一致した。これより、ICP-MS/MS (Agilent 8900) を用いた同位体希釈法により、アクチノイド核種等 (U、Pu および Nd) を正確に定量できることが示された。なお、ICP-MS/MS (Agilent 8900) における測定条件を最適化すれば、U 等の同位体比を 0.01 % 程度の不確かさで測定することが可能であり、それに伴い、燃焼率および燃焼度の不確かさを TIMS による評価結果と同程度 (3 % 程度) まで低減させることが可能となる。

3.2.3 前処理分離技術に関する研究（再委託先：長岡技大）【令和元年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、アクチノイドの分離・吸着基礎データ収集を目的としたアクチノイド元素の分離技術に関連するピリジン系等の固体系吸着材の合成および基礎吸着試験を行い、合成した固体系吸着材であるピリジン樹脂で硝酸溶液に水酸化ナトリウムを加えることで3価アクチノイドと希土類元素で吸着分離特性を変化させることができることを確認した。

令和2年度には、含浸樹脂およ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い、含浸樹脂としてTODGA 含浸吸着剤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。

令和3年度には、TBP 含浸吸着剤、TODGA 含浸吸着剤、KNiF 含浸吸着剤、ピロリドン樹脂などを用い、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最適化条件に係るデータを収集し、希土類元素やアクチノイド元素等の吸着特性を把握し、分離プロセスを検討するために必要なデータを得た。

令和4年度には、ICP-MS/MS 測定の前処理分離試験として、デブリに含まれる元素を考慮し希土類元素やアクチノイド元素を対象とした核種分離に係る吸着体と分離条件の改良および最適化に係るデータを収集した。その結果、TBP 含浸吸着剤、TODGA 含浸吸着剤を用いてアクチノイドのU、Pu、Am、Cmを相互に分離可能な条件を見出した。得られた結果を基に、デブリの分離フローを提案した。

【令和5年度実施内容および成果】

令和4年度までに実施した研究に基づき、燃料デブリの分析のための前処理分離フローを提案し、3.2.2項においてその分離フローに基づく分離とICP-MS/MSによる測定を実施している。ここでは、3.2.2項の手法を確立するために、デブリの溶解法で考えられるアルカリ融解法と熱化学転換法を実施したときの影響を模擬した試料を用いて、分離フローへの影響を確認した。試験は、コールド実験で行った。試料は、SPEX社のXSTC-331（U、Th、Cs等を含有）とXSTC-1(Ln)を混合したものから作製した。アルカリ融解模擬試料としては、 Na_2O_2 を加えて溶解し、蒸発乾固を行ったものをあらためて4 mol/Lの硝酸溶液で溶かして作製した。熱化学転換法模擬試料としては、XSTC混合試料を蒸発乾固したものに、塩酸を加えて溶解し、蒸発乾固を6回繰り返して塩化物に転換した後、4 mol/Lの硝酸溶液で溶解し、塩素イオンが含有する試料を作製した。

図3.2.2-1に示している分離フローで、最初に行うAMP-PANによるCs除去の試験を行い、大量に存在するNaの影響の確認、塩素イオン含有の影響について確認した。用いたカラムはPP製カラム（ムロマック®ミニカラムS）で、充填したAMP-PANの量は0.9 g、充填した試料は0.5 mL、4 mol/Lの硝酸を4 mL流し、さらに4 mLの純水で洗浄した。表3.2.3-1にCs除去率の影響評価としてイオンの回収率を示した。

表 3.2.3-1 溶解法による AMP-PAN による Cs 除去への影響評価（イオンの回収率）

	Alkali Fusion (%)		Chlorination (%)	
	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O
Cs	0.07	0.06	0.07	0.08
Ce	89.18	0.15	87.24	0.08
Nd	90.86	1.10	89.64	1.61
Sm	86.07	1.00	88.03	1.38
Eu	88.59	1.22	86.52	1.14
Gd	86.24	0.65	85.04	0.59
Th	88.85	1.40	87.52	1.31
U	89.11	1.38	88.37	1.41

AMP-PAN は Cs を吸着除去するものであるが、Na が大量に存在する場合は、Cs の吸着が阻害される可能性が考えられたが、Cs の吸着に影響がないことが確認された。Na は AMP-PAN 側と溶液側に分配されるが、次のフローでの TBP 樹脂では、アルカリ金属は吸着しないので影響しないことが確認された。塩素イオンの影響についても AMP-PAN による Cs 吸着には影響しないことが確認された。塩素イオンの影響については TBP 樹脂にも表れる可能性があるので、熱化学反応での模擬試料を AMP-PAN を通した試料（Cs 除去後）を用いて、TBP 樹脂でのアクチノイド分離試験を行った。クロマトグラムの結果を図 3.2.3-1 に示す。

TBP 樹脂を用いた結果からは、アクチノイドの分離結果に影響を及ぼしていないことが確認できた。続いて 3 価アクチノイドやランタノイドのフラクションが DGA 樹脂に及ぼす影響を確認した。図 3.2.3-2 に影響評価の結果を示す。この結果を見ると希土類元素は塩酸を流すまでは脱離していないことが確認できる。つまり、この結果から DGA 樹脂での分離に影響がなかったと言える。

これらの結果をまとめると熱化学転換で塩化物に転換した場合に含まれる塩素が含まれていても分離フローに影響を与えないことが確認された。

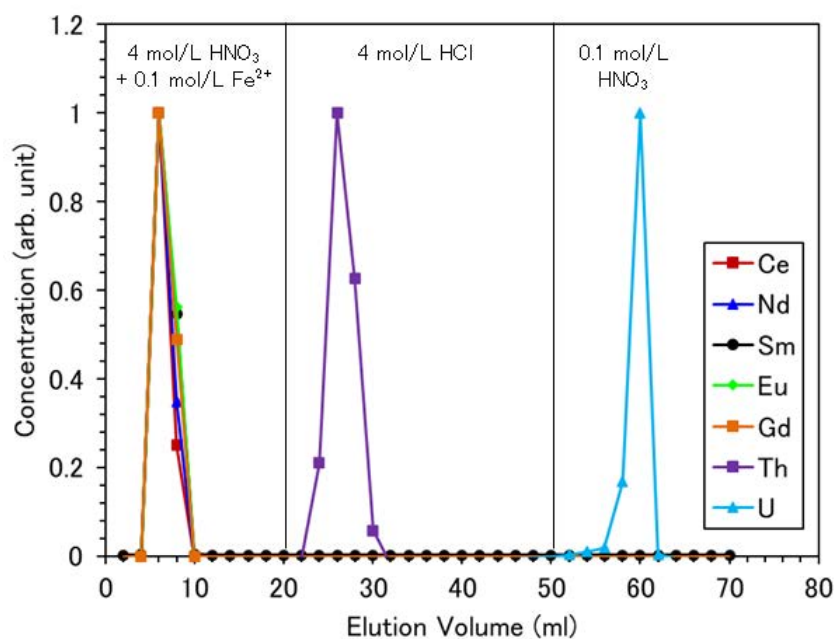


図 3.2.3-1 熱化学転換による模擬試料を用いた TBP 樹脂によるアクチノイド分離試験

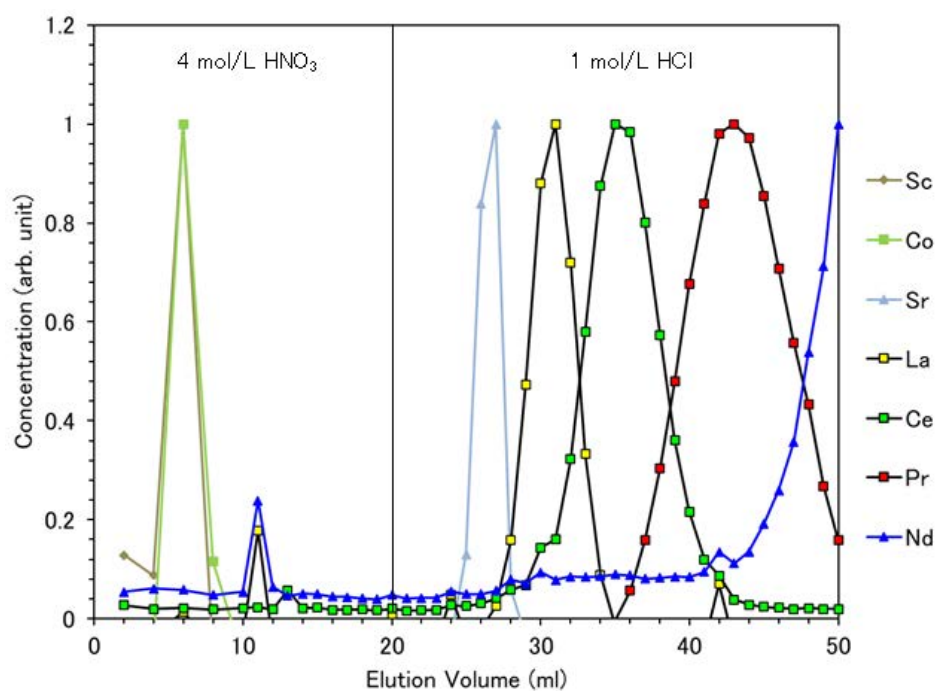


図 3.2.3-2 熱化学転換による模擬試料を用いた DGA 樹脂への影響評価

3.2.4 まとめ

(1) ICP-MS/MS 測定（連携先：JAEA）

アルカリ融解法により調製した模擬燃料デブリ溶解液および照射済み燃料溶解液に系統的分離プロセスを適用し、分離条件を評価した。①Cs 樹脂による Cs 除去、②TBP 樹脂による UO_2^{2+} および Pu^{4+} の相互分離、③DGA 樹脂による Am^{3+} および Cm^{3+} の相互分離を達成し、その分離性能を明らかにした。また、上記分離試験に供した照射済み燃料溶解液に対して ICP-MS/MS 測定を実施し、 N_2O を CRC に導入することによる Pu および U の分別を達成し、その性能を明らかにした。これらの検討により、アルカリ融解、系統的分離プロセスを経た照射済み燃料溶解液に対して、ICP-MS/MS 測定によるアクチノイド核種分別が可能であることを実証した。さらに、同位体希釈法と ICP-MS/MS 測定によりアクチノイド核種を定量し、燃焼率を評価したところ、既往手法による燃焼率評価値と不確かさの範囲内で一致した。以上の検討をもって、燃料デブリ中のアクチノイド核種の分離・分析プロセスを確立した。

(2) 前処理分離技術に関する研究（再委託先：長岡技大）

前処理分離技術に関する研究では、ICP-MS/MS 測定の前処理分離試験として、デブリの溶解法を考慮した溶液試料を用いてアクチノイド等の分離試験を行い、分離スキームを評価した。具体的には、アルカリ融解を考慮した Na 濃度が高いデブリの模擬溶液、熱化学転換を考慮した塩素イオンが含有する模擬溶液を用い、策定した分離スキームへの影響がないことを確認した。

3.3 模擬燃料デブリの作製【令和元年度～令和5年度】

3.3.1 模擬燃料デブリの作製に関する研究（再委託先：NFD）【令和元年度～令和5年度】

(1) 試料作製

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、Zrを含む重ウラン酸アンモニウムの共沈粉末を圧縮成型および焼結することにより、ペレット状の模擬燃料デブリを作製した。また、メカニカルアロイング装置を導入しウランを含まない試料で試作試験した。

令和2年度には、模擬燃料デブリの作製条件を明確にした。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。また、焼結雰囲気は100%水素、焼結温度は1,300℃～1,700℃、焼結時間は10分～4時間とした。組成および焼結条件を変えることにより、多様な密度の試料を作製した。また、メカニカルアロイング装置を管理区域に移設し、試験した。

令和3年度には、ZrおよびFeを含む重ウラン酸アンモニウムの共沈試料を用いて、東北大学におけるメスバウアー測定、長岡技大における熱化学転換法および九州大学における浸出試験に使用するための模擬燃料デブリを作製した。焼結雰囲気は100% H_2 あるいは $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$ （露点27℃）、焼結温度は1,500℃、焼結時間は2～4時間とした。また、メカニカルアロイング法（以下、「MA法」と略す。）により UO_2 、 ZrO_2 、 Fe_3O_4 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 および SiO_2 粉末を混合し、その混合粉末を用いて圧縮成型および焼結を行うことにより、ペレット状の模擬燃料デブリを作製した。

令和4年度には、MA法粉末が令和4年度条件（1,200℃で3時間の焼結）では焼結が不十分であったため、焼結温度をより高い1,350℃とし、焼結時間は原料が完全には溶融しないように10分とした。この試料を連携大学に配布した。

【令和5年度実施内容および成果】

① FP成分・コンクリート成分を含む模擬燃料デブリについて

令和4年度までに引き続き、表3.3.1(1)-1の組成となるようにMA法により UO_2 、 ZrO_2 、 Fe_3O_4 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 および SiO_2 粉末を混合し、その混合粉末を7mmφダイスを用いて圧縮成型後、5% H_2 -Ar中で焼結を行うことにより模擬燃料デブリを作製した。MA法における混合条件は従来と同様に、回転数を500rpm、混合時間を1時間とした。焼結条件は、Siの溶解を令和4年度より進行させ、その時の組織状態や密度への影響を確認することを目的として、令和4年度の焼結条件（温度1,350℃、保持時間10分）を基準に、温度1,350℃、保持時間1時間および温度1,400℃、保持時間10分の2条件を選定した。作製した試料は、各条件につき2個であり、作製した試料はX線回折測定およびSEM観察に供した。作製した試料の外観例を図3.3.1(1)-1、焼結後の試料寸法および密度測定結果を表3.3.1(1)-2に示す。かさ密度は、メタキシレンを用いた液浸法にて算出した。外観観察では、いずれの条件においても形状を維持しており、表面および断面に顕著な欠陥等は確認されなかった。また寸法測定では、いずれの焼結条件においても、令和4年度と同様に0-180°方向と90-270°方向の直径に有意差があり、焼結中にわずかに溶融して変形したものと考えられた。かさ密度は、令和4年度の焼結条件では、約6.4g/cm³であったのに対して、いずれの条件においても増加した。今回の焼結条件では、温度1,350℃、保持時間1時間の条件で作製した模擬燃料デブリ試料の密度の方がやや高く、焼結がより進んだものと考えられる。

② CaO を含む模擬燃料デブリについて

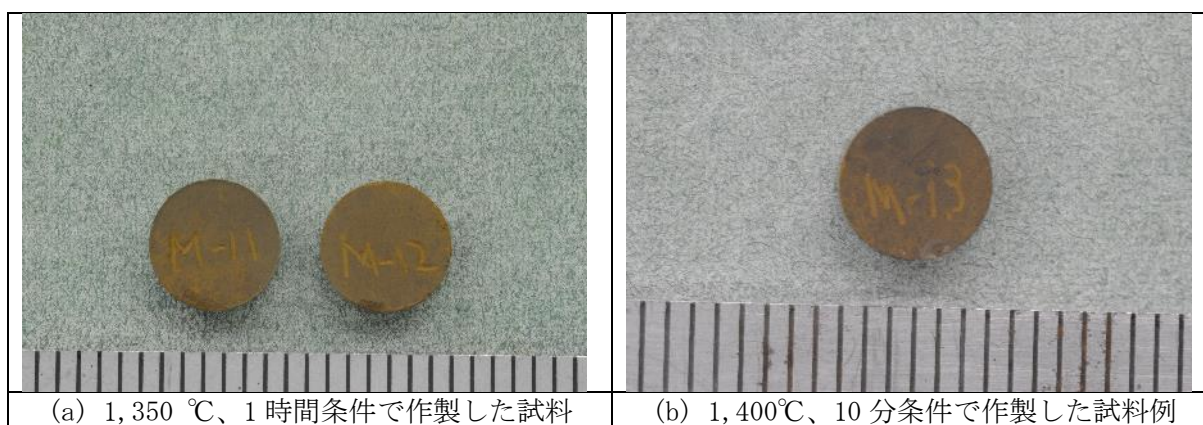
UO₂ 粉末、ZrO₂ 粉末およびCaO 粉末を手混合し、圧縮成型および焼結を行うことにより、ペレット状の模擬燃料デブリを作製した。混合時の組成は、UO₂: (Zr_{0.85}, Ca_{0.15}) O₂=9:1、3:1 あるいは1:1 の3種類とし、それぞれ10個作製した。焼結雰囲気はいずれの組成についても、100 %H₂ (露点：室温)、焼結温度は1,720 °C、焼結時間は4時間とした。作製した模擬燃料デブリ試料は各組成につき10個であり、うち1個をSEM観察およびXRD測定に供し、残りを東北大学、長岡技大および九州大学に輸送した。各作製した模擬燃料デブリ試料の外観例（輸送した模擬燃料デブリ試料）を図3.3.1(1)-2、寸法および密度測定結果を表3.3.1(1)-3に示す。かさ密度は、メタキシレンを用いた液浸法にて算出した。外観上は、いずれの条件においても形状を維持しており、表面および断面に顕著な欠陥等は確認されなかった。

表 3.3.1(1)-1 MA 法による模擬燃料デブリ作製における酸素を除いた組成

U	Zr	Fe	Nd	Gd	Si
65 %	10 %	10 %	5 %	5 %	5 %

表 3.3.1(1)-2 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の寸法および密度

試料 ID	焼結条件	直径 0° -180° (mm)	直径 90° -270° (mm)	高さ (mm)	かさ密度 (g/cm ³)
M-11	温度 1,350 °C、 保持時間 1 時間	6.309	6.313	2.132	7.56
M-12		6.435	6.325	2.155	7.44
M-13	温度 1,400 °C、 保持時間 10 分	6.235	6.220	2.159	7.35
M-14		6.312	6.300	2.152	7.37



(a) 1,350 °C、1 時間条件で作製した試料

(b) 1,400°C、10 分条件で作製した試料例

図 3.3.1(1)-1 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の外観例

表 3.3.1(1)-3 作製した CaO を含む模擬燃料デブリの寸法および密度

種類	Marking	直径 0-180° (mm)	直径 60-240° (mm)	直径 120- 300° (mm)	高さ (mm)	かさ密度 (g/cm ³)
UO ₂ : (Zr _{0.85} , Ca _{0.15})O ₂ =9:1	ZC9-1	5.893	5.892	5.890	1.802	10.30
	ZC9-2	5.905	5.903	5.916	1.796	10.33
	ZC9-3	5.900	5.918	5.911	1.785	10.29
	ZC9-4	5.901	5.904	5.908	1.797	10.31
	ZC9-5	5.902	5.898	5.899	1.806	10.32
	ZC9-6	5.894	5.892	5.898	1.817	10.29
	ZC9-7	5.898	5.899	5.903	1.818	10.38
	ZC9-8	5.901	5.898	5.985	1.811	10.32
	ZC9-9	5.896	5.892	5.899	1.802	10.30
	ZC9-10	5.899	5.903	5.907	1.979	10.34
UO ₂ : (Zr _{0.85} , a _{0.15})O ₂ =3:1	ZC3-1	5.937	5.941	5.944	1.952	9.56
	ZC3-2	5.935	5.931	5.940	1.963	9.57
	ZC3-3	5.939	5.943	5.930	1.970	9.55
	ZC3-4	5.928	5.934	5.930	1.958	9.61
	ZC3-5	5.922	5.937	5.927	1.967	9.52
	ZC3-6	5.941	5.937	5.945	1.962	9.58
	ZC3-7	5.927	5.921	5.923	1.957	9.52
	ZC3-8	5.927	5.923	5.926	1.966	9.55
	ZC3-9	5.940	5.934	5.937	1.969	9.56
	ZC3-10	5.950	5.941	5.954	1.967	9.57
UO ₂ : (Zr _{0.85} , Ca _{0.15})O ₂ =1:1	ZC1-1	5.873	5.879	5.870	2.347	8.07
	ZC1-2	5.866	5.872	5.877	2.363	8.06
	ZC1-3	5.872	5.890	5.886	2.342	8.05
	ZC1-4	5.874	5.879	5.892	2.356	8.07
	ZC1-5	5.871	5.875	5.880	2.362	8.09
	ZC1-6	5.884	5.915	5.897	2.357	8.07
	ZC1-7	5.900	5.902	5.895	2.355	8.08
	ZC1-8	5.891	5.895	5.889	2.357	8.05
	ZC1-9	5.907	5.900	5.909	2.358	8.05
	ZC1-10	5.883	5.879	5.886	2.289	8.10

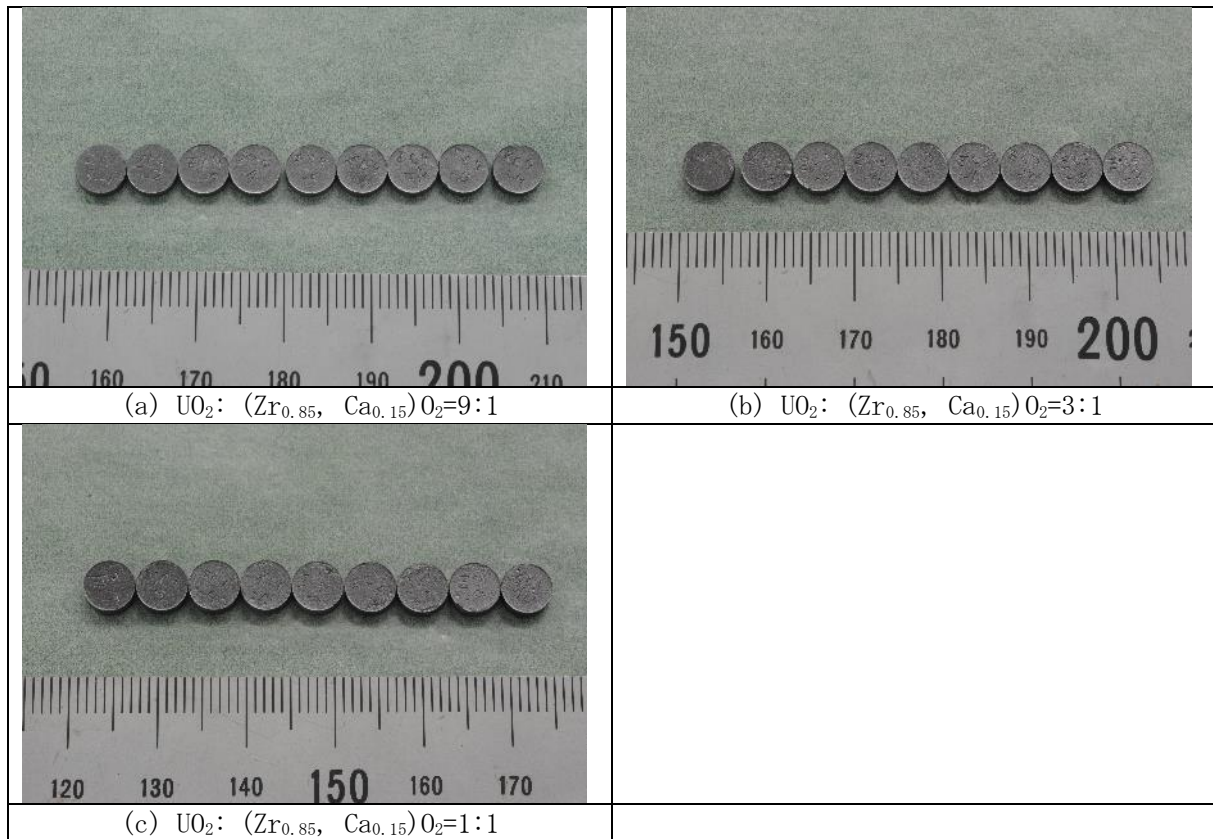


図 3.3.1(1)-2 作製した CaO を含む模擬燃料デブリの外観例

(2) X 線回折 (XRD) 測定

【令和 4 年度までの概要】

令和 2 年度には、共沈法で原料を混合し、1,300-1,500 °C で焼結した $\text{U}:\text{Zr}=1:1$ および $3:1$ の試料においては、立方晶 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ および正方晶 ZrO_2 と推定されるピークが確認された。焼結温度が 1,700 °C になると、 $\text{U}:\text{Zr}=1:1$ の場合には、立方晶 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ のピークが小さくなり、 $\text{U}:\text{Zr}=3:1$ の場合には正方晶 ZrO_2 のピークが消失した。 $\text{U}:\text{Zr}=9:1$ の試料においては、いずれの焼結温度においても立方晶 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ のピークのみが見られた。 $\text{U}:\text{Zr}:\text{Fe}=3:1:1$ の試料については、Fe 酸化物のピークは確認されず、ほとんどの Fe は金属として析出していることが確認された。

令和 3 年度には、MA 法により UO_2 、 ZrO_2 、 Fe_3O_4 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 および SiO_2 粉末を混合し、それを用いて作製した焼結が不十分な試料では、立方晶 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ のピークのみが確認され、Fe、Nd、Gd および Si を含む化合物に起因するピークも見られなかった。

令和 4 年度には、条件を変えて作製した焼結が進んだ試料においては、立方晶 UO_2 、正方晶 ZrO_2 および立方晶 Fe を同定できたが、Nd、Gd、Si に由来するピークを確認することはできなかった。

【令和 5 年度実施内容および成果】

① FP 成分・コンクリート成分を含む模擬燃料デブリについて

MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリについて、XRD 測定を実施した。XRD はウラン燃料研究棟に設置されている Philips 社製 PW-1830/PW-1700/APD-1700 型 X 線回折装置を用いた。管電圧 45 kV、管電流 40 mA で発生させる Cu-K α 線を入射 X 線とし、 $2\theta/\theta$ 法で回折パターンを取得した。回折パターン取得後、XRD 解析ソフトウェア High Score Plus を用いて XRD プロファイルのピーク同定を実施した。表 3.3.1(2)-1、表 3.3.1(2)-2 に試料の定性結果をまとめた。

図 3.3.1(2)-1 上段に M-12 (焼結温度 1,350 °C、保持時間 1 時間) の XRD パターン (生データ) を示す。バックグラウンドを除去し、Cu-K α 2 による回折ピークを分離した XRD パターンに対し、ピークサーチを施し、相の同定を行った (同図中段)。試料とリファレンスパターンのピークリストを同図下段に示している。立方晶 UO_2 、立方晶 Gd_2O_3 および体心立方 Fe が同定された。Nd、Si に由来するピークを同定することはできなかった。試料の XRD パターンとリファレンスパターンの一致度を表すスコアは、立方晶 UO_2 が 86、立方晶 Gd_2O_3 が 49、体心立方 Fe が 62 であった (表 3.3.1(2)-1)。スコアが高い立方晶 UO_2 相は、他元素があまり固溶していない UO_2 と考えられる。一方で、スコアが高くない、すなわち格子定数が本来の値からずれている立方晶 Gd_2O_3 相は他元素の固溶により格子定数に変化が生じた可能性がある。また、体心立方 Fe も存在すると見られる。体心立方 Fe は 5 % H_2 -Ar 中という還元雰囲気中で焼結したことから、原料粉末の Fe_3O_4 が還元されて生じたものと見られる。令和 4 年度も Fe を同定していたが、室温での安定相ではない面心立方であった。令和 5 年度、マイナーピークの把握技術が向上し、室温で安定の体心立方を同定できた。

図 3.3.1(2)-2 上段に M-13 (焼結温度 1,400 °C、保持時間 10 分) の XRD パターン (生データ) を示す。バックグラウンドを除去し、Cu-K α 2 による回折ピークを分離した XRD パターンに対し、ピークサーチを施し、相の同定を行った (同図中段)。試料とリファレンスパターンのピークリストを同図下段に示している。こちらも立方晶 UO_2 、立方晶 Gd_2O_3 および体心立方 Fe が同定された。Nd、Si に由来するピークを同定することはできなかった。試料の XRD パターンとリファレンスパターンの一致度を表すスコアは、立方晶 UO_2 が 49、立方晶 Gd_2O_3 が 27、体心立方 Fe が 17 であった (表 3.3.1(2)-2)。いずれも M-12 よりスコアが低減していた。立方晶 UO_2 相および立方晶 Gd_2O_3 相はより高温で焼結されたことから他元素の固溶がより促進され、参照した PDF カードの格子定数からのずれが大きくなったためにスコアが低くなった可能性がある。

② CaO を含む模擬燃料デブリについて

CaO を含む模擬燃料デブリについて、XRD 測定を実施した。XRD はウラン燃料研究棟に設置されている Philips 社製 PW-1830/PW-1700/APD-1700 型 X 線回折装置を用いた。管電圧 45 kV、管電流 40 mA で発生させる Cu-K α 線を入射 X 線とし、 $2\theta/\theta$ 法で回折パターンを取得した。回折パターン取得後、XRD 解析ソフトウェア High Score Plus を用いて XRD プロファイルのピーク同定を実施した。表 3.3.1(2)-3 に試料の定性結果をまとめた。また、図 3.3.1(2)-3、図 3.3.1(2)-4、図 3.3.1(2)-5 上段に試料の XRD パターン (生データ) を示した。同図中の中段では、バックグラウンドを除去し、Cu-K α 2 による回折ピークを分離した XRD パターンに対し、ピークサーチを施し、参照するパターンと比較した。同図中の下段では試料と参照パターンのピークリストを示した。CaO を含む 3 種類の模擬燃料デブリの組成と合致する PDF カードがなかったため、組成に近いものを参照パターンとして採用した。

図 3.3.1(2)-3 に示す UO_2 : $(\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15}) \text{O}_2=9:1$ の模擬燃料デブリでは、 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ (PDF カード No. : 01-078-0665) と比較した。組成がわずかに異なるためスコアの一致度は 52 と高くはないものの、 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ と同じ面心立方位置にピークが見られており、本試料も面心立方といえる。

図 3.3.1(2)-4 に示す UO_2 : $(\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15}) \text{O}_2=3:1$ の模擬燃料デブリでは、 $\text{U}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ (PDF カード No. : 01-078-0667) と比較した。組成が異なるためスコアの一致度は 33 と低くなっているものの、 $\text{U}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ と同じ面心立方位置にピークが見られており、本試料も面心立方といえる。

図 3.3.1(2)-5 に示す UO_2 : $(\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15}) \text{O}_2=1:1$ の模擬燃料デブリでは、 $\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (PDF カード No. : 01-078-0668) と比較した。組成の違いが大きくなっているためスコアの一致度は 18 と高くはないものの、 $\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ と同じ面心立方位置にピークが見られており、本試料も面心立方といえる。

これらの CaO を含む 3 種類の模擬燃料デブリはいずれも UO_2 と同じ面心立方の結晶構造を有していた。後述する SEM/EDS マップより、特定元素の析出のない均一な組成となっていることが分かる。よって、 UO_2 マトリクスに ZrO_2 および CaO が固溶した (U, Zr, Ca) O_2 の形態となっているものと推察される。

表 3.3.1(2)-1 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ
(M-12、焼結温度 1,350 °C、保持時間 1 時間) の XRD 定性結果

リファレンスパターン	PDF カード No.	結晶構造	スコア	同定した相
UO_2	01-071-6416	立方晶	86	UO_2
Gd_2O_3	03-065-9199	立方晶	49	Gd_2O_3
Fe	00-006-0696	体心立方	62	Fe

表 3.3.1(2)-2 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ
(M-13、焼結温度 1,400 °C、保持時間 10 分) の XRD 定性結果

リファレンスパターン	PDF カード No.	結晶構造	スコア	同定した相
UO_2	01-071-6416	立方晶	49	UO_2
Gd_2O_3	03-065-9199	立方晶	27	Gd_2O_3
Fe	00-006-0696	体心立方	17	Fe

表 3.3.1(2)-3 CaO を含む模擬燃料デブリの XRD 定性結果

試料	参照 パターン	PDF カード No.	結晶構造	スコア
UO_2 : $(\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15})$ $\text{O}_2=9:1$	$\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	01-078-0665	面心立方	52
UO_2 : $(\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15})$ $\text{O}_2=3:1$	$\text{U}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$	01-078-0667	面心立方	33
UO_2 : $(\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15})$ $\text{O}_2=1:1$	$\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	01-078-0668	面心立方	18

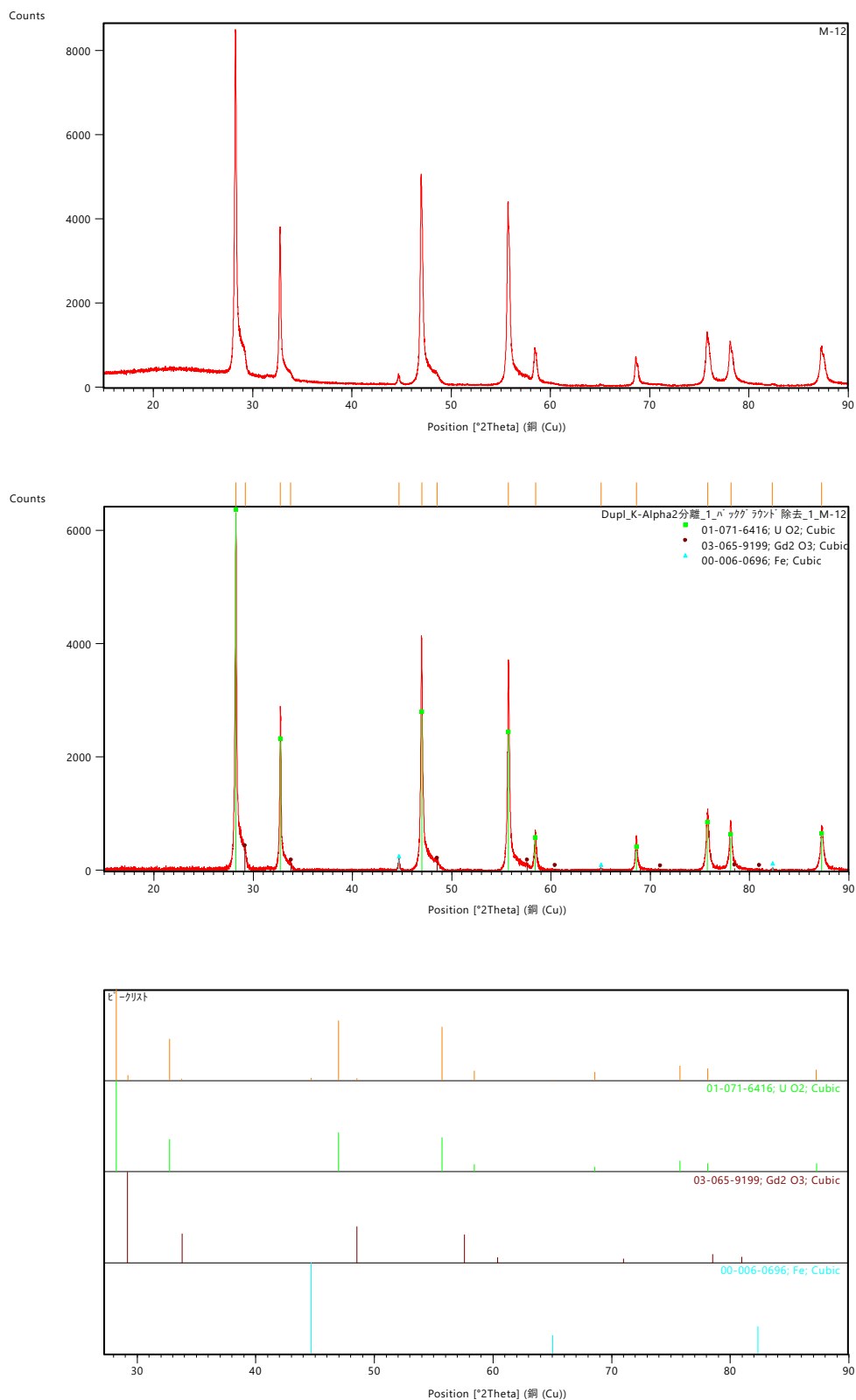


図 3.3.1(2)-1 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ (M-12、焼結温度 1,350 °C、保持時間 1 時間) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および $K\alpha 2$ 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)

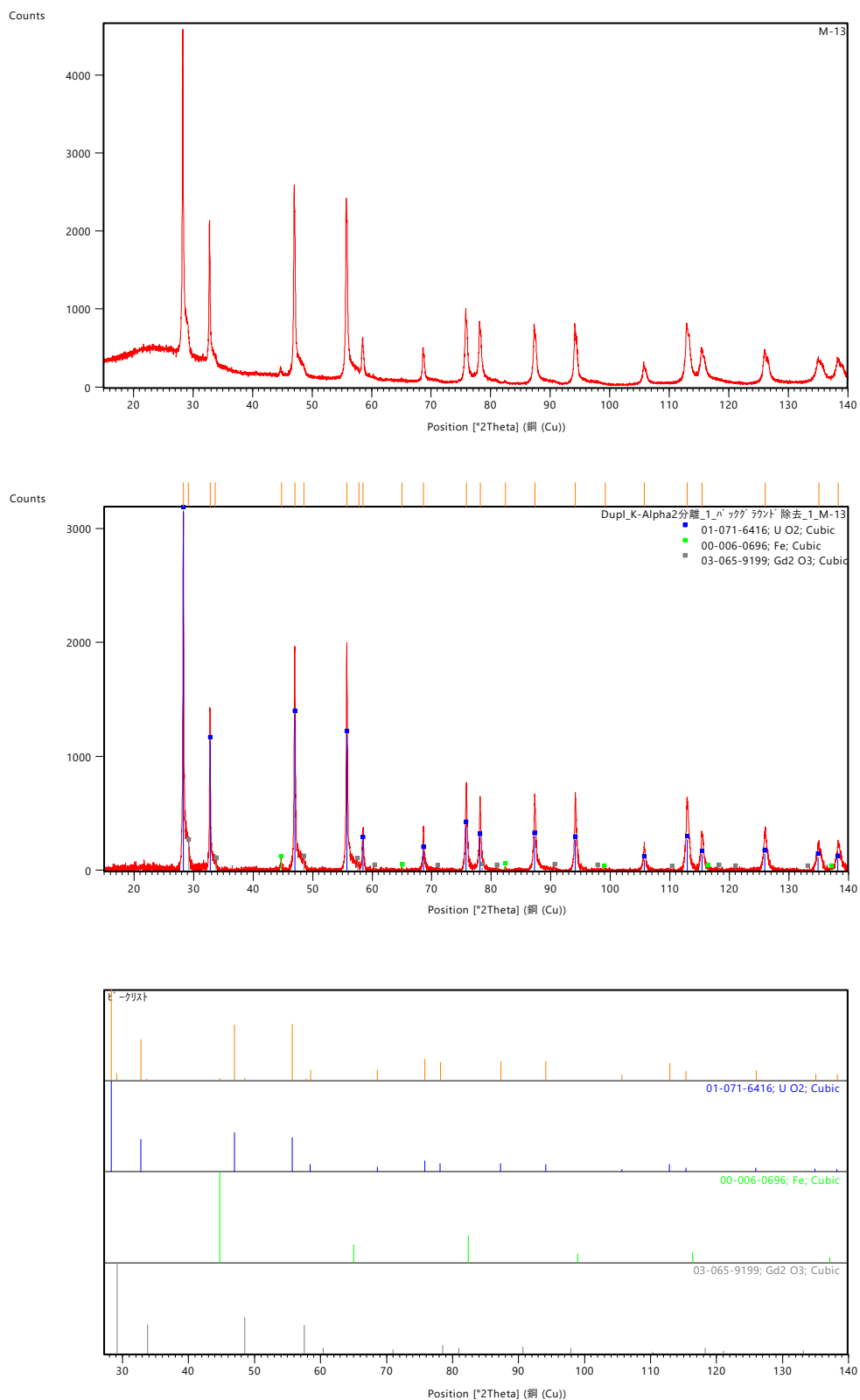


図 3.3.1(2)-2 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ (M-13、焼結温度 1400 °C、保持時間 10 分) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および $K\alpha 2$ 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)

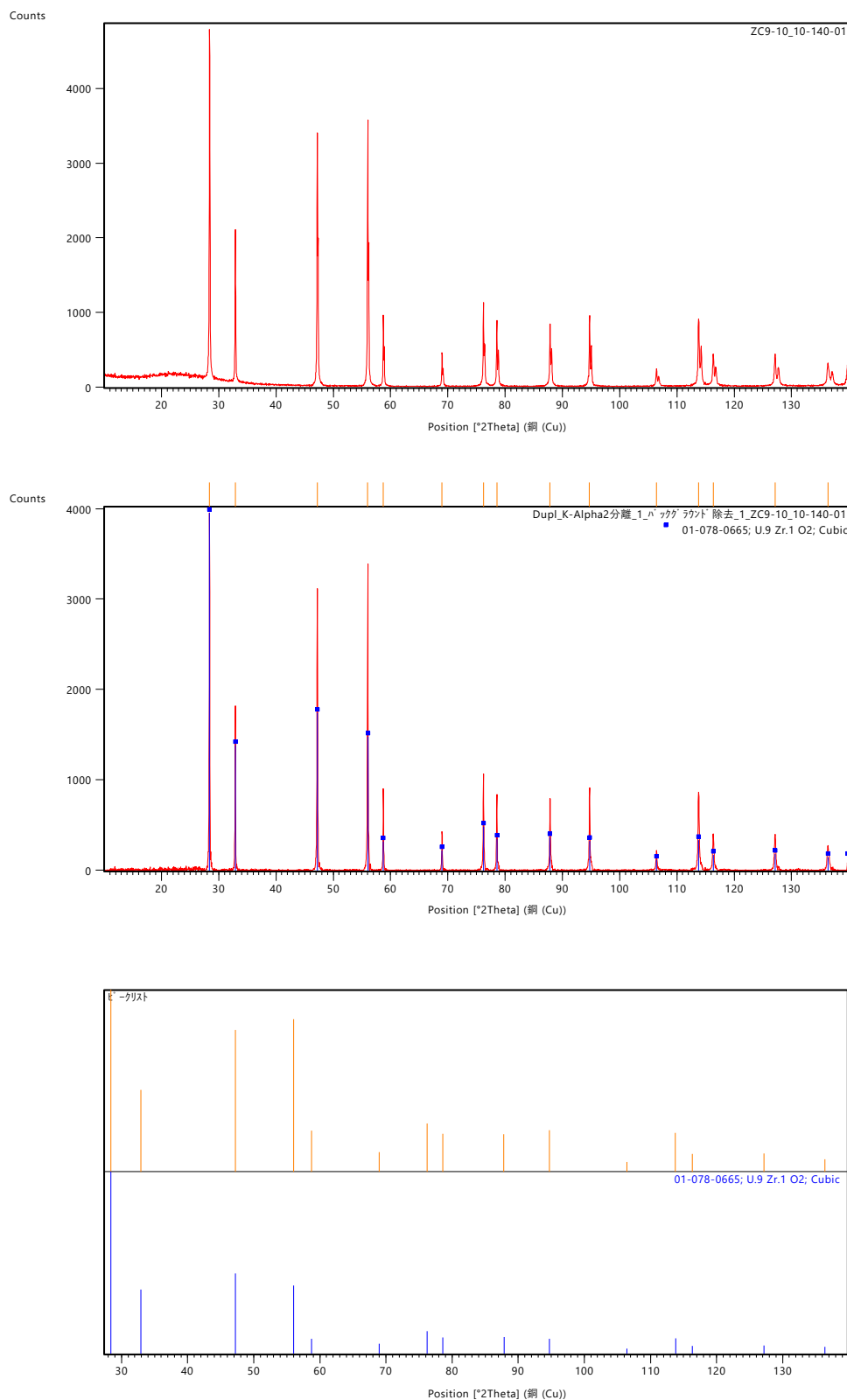


図 3.3.1(2)-3 CaO を含む模擬燃料デブリ (U_{0.85}Zr_{0.15}O₂) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および K α 2 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)

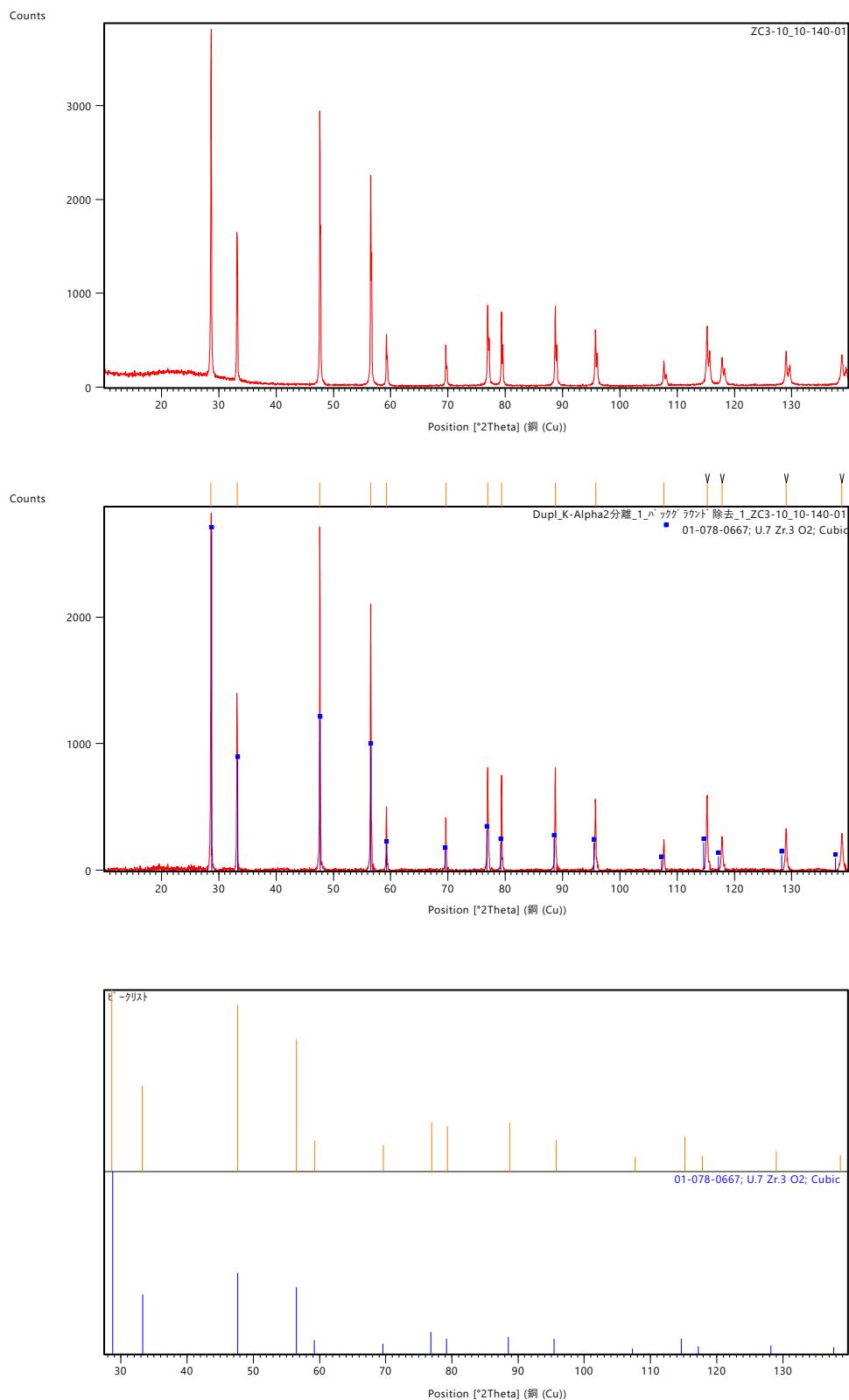


図 3.3.1(2)-4 CaO を含む模擬燃料デブリ (UO₂: (Zr_{0.85}, Ca_{0.15}) O₂=3:1) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および Kα2 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)

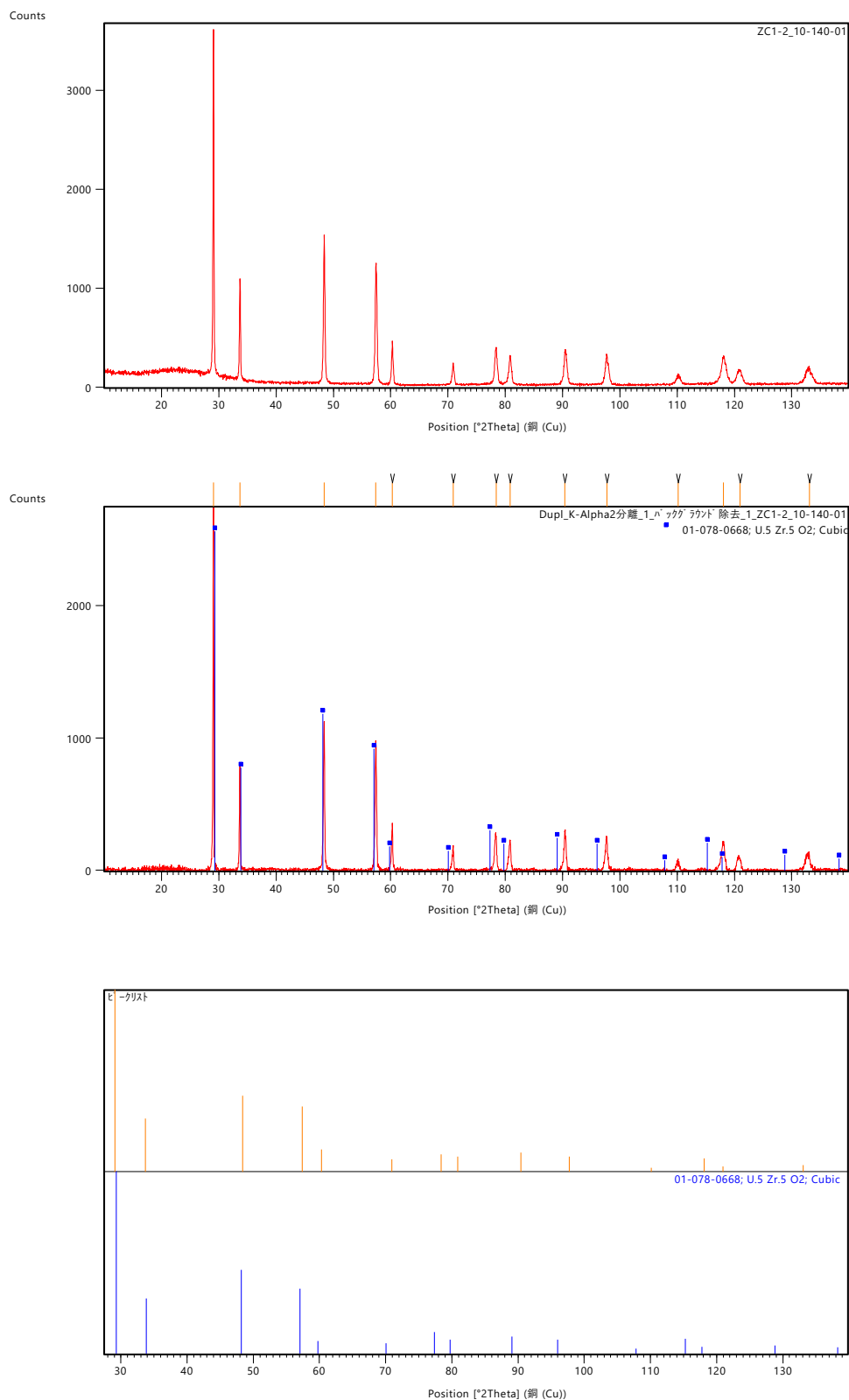


図 3.3.1(2)-5 CaO を含む模擬燃料デブリ ($\text{UO}_2: (\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15}) \text{O}_{2=1:1}$) の XRD パターン (上)、バックグラウンド除去および $\text{K}\alpha 2$ 分離後の XRD パターンとリファレンスパターン (中) およびピークリスト (下)

(3) SEM 観察・EDS 分析

【令和 4 年度までの概要】

令和 2 年度には、共沈法で原料を混合し、1,300–1,700 °C で焼結した U:Zr=1:1、3:1 および 9:1 の試料においては、U の割合が増加するほど低い温度でも焼結が進展する傾向が見られた。焼結温度 1,500 °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 1,500 °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。いずれの試料においても、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。U:Zr:Fe=3:1:1 の試料については、酸化雰囲気中で焼結した場合、還元雰囲気よりも焼結が進展する傾向が見られたが、数十 μm 以上の空隙が試料全体に発生した。還元雰囲気中で焼結した場合、Fe は金属として析出し、酸化雰囲気中で焼結した場合は、比較的大きな Fe 酸化物として析出することが確認された。

令和 3 年度には、MA 法により UO_2 、 ZrO_2 、 Fe_3O_4 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 および SiO_2 粉末を混合し、それを用いて作製した試料であったが、焼結が不十分であった。

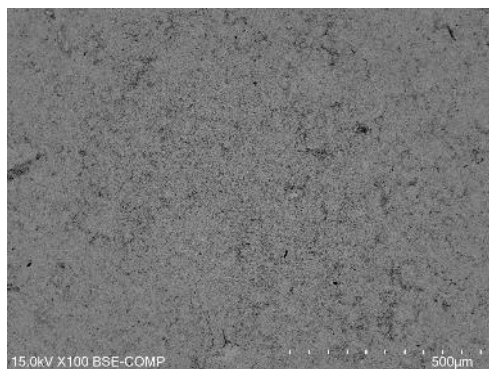
令和 4 年度には、条件を変えて作製した試料では全体にわたって焼結が進んでいることが確認された。元素分布に著しい偏りはなく、以下のような組織が確認された。

- U および Zr は、 $(\text{U}, \text{Zr}) \text{O}_2$ あるいは $(\text{Zr}, \text{U}) \text{O}_2$ として存在
- Si と Gd は、化合物を形成して析出
- Fe は、Fe を主成分とする析出物を形成
- Nd は、全体に固溶

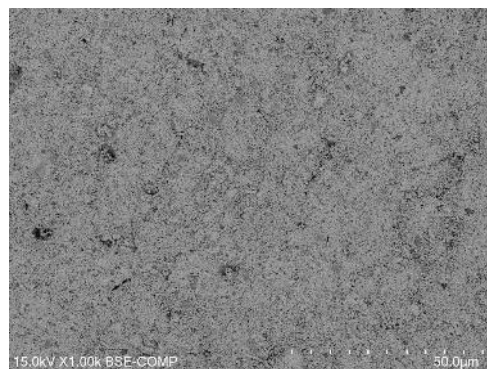
【令和 5 年度実施内容および成果】

① FP 成分・コンクリート成分を含む模擬燃料デブリについて

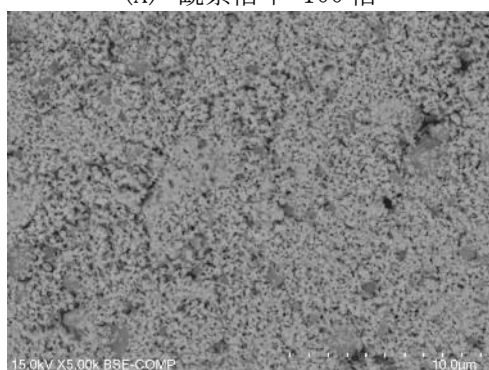
試料表面を観察倍率 100 倍、1,000 倍、5,000 倍で観察した SEM 観察結果を図 3.3.1(3)-1 に示す。また、模擬燃料デブリ試料を半月状に切断して、切断面の中央部（試料中心部）を観察倍率 100 倍、1,000 倍、5,000 倍で観察した SEM 観察結果を図 3.3.1(3)-2 に示す。いずれの条件において焼結した試料においても、特に表層で焼結が進行している様子が確認された。試料表面および試料中心部それぞれについて、1,000 倍および 5,000 倍に対して実施した EDS 分析結果を図 3.3.1(3)-3 に示す。令和 4 年度までに作製した試料同様に、各元素は固溶もしくは 10 μm 未満の析出物が析出する形でほぼ均一に分散しており、元素分布の顕著な偏りはなかった。温度 1,350 °C、保持時間 1 時間の条件で作製した模擬燃料デブリ試料の表面について、令和 4 年度の焼結条件や温度 1,400 °C、保持時間 10 分で焼結した模擬燃料デブリ試料で確認されていた数 μm 程度の Si の濃縮がマッピング上確認しにくくなっており、焼結が進むことにより、溶け込んだものと思われる。一方、断面中央部では、Si の濃縮が確認され、これについても焼結時間をより長くすることで表面と同様になるものと考えられる。



(A) 観察倍率 100 倍

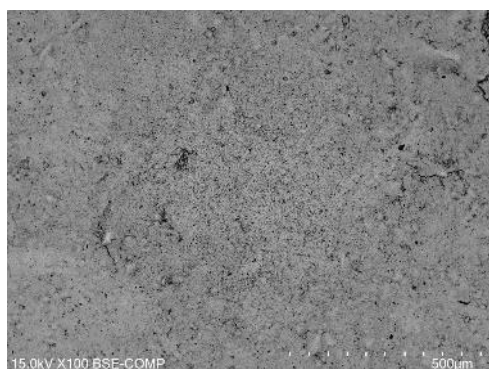


(B) 観察倍率 1,000 倍

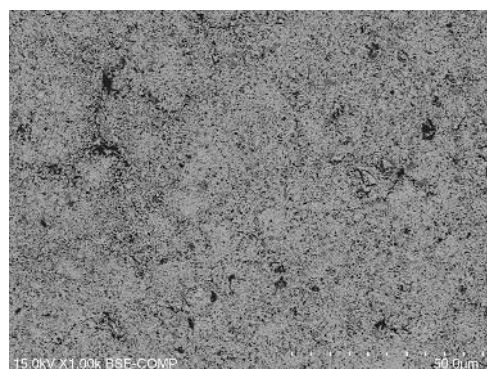


(C) 観察倍率 5,000 倍

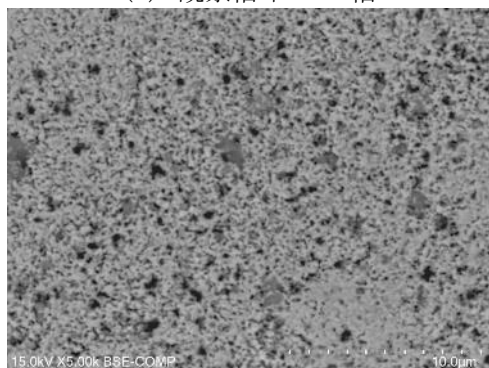
(a) 焼結条件：温度 1,350 °C、保持時間 1 時間



(A) 観察倍率 100 倍



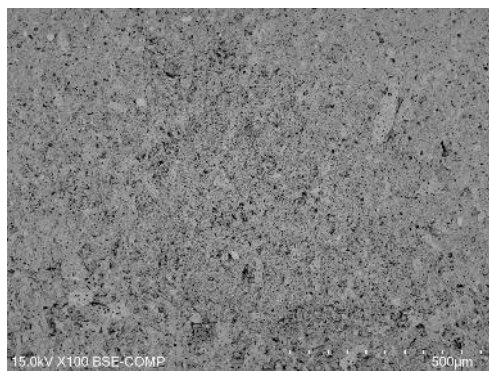
(B) 観察倍率 1,000 倍



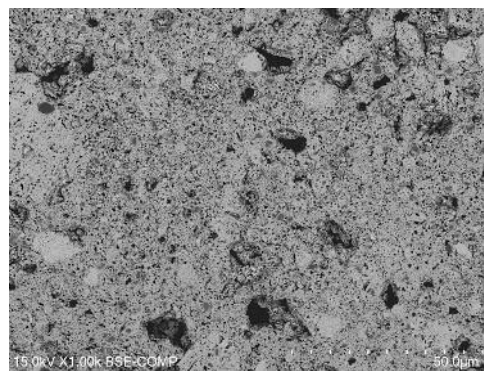
(C) 観察倍率 5,000 倍

(b) 焼結条件：温度 1,400 °C、保持時間 10 分

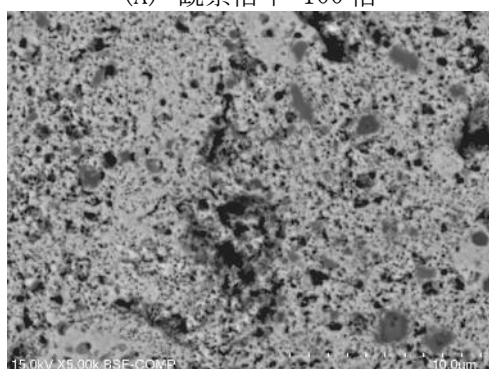
図 3.3.1(3)-1 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の表面 SEM 観察



(A) 観察倍率 100 倍

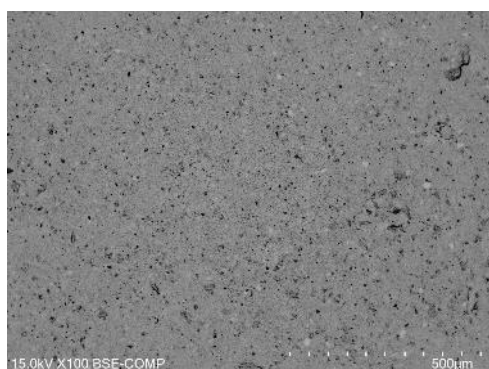


(B) 観察倍率 1,000 倍

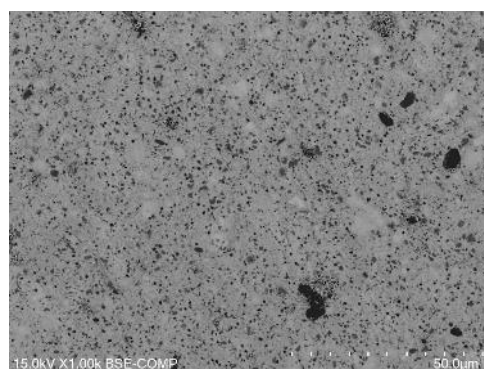


(C) 観察倍率 5,000 倍

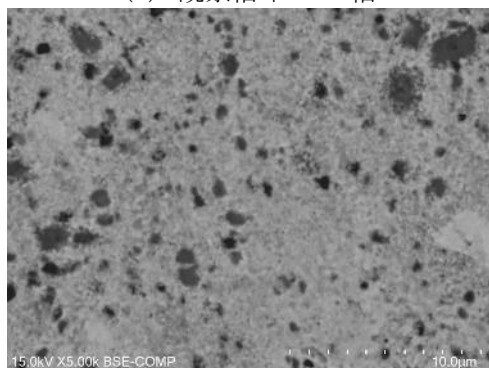
(a) 焼結条件：温度 1,350 °C、保持時間 1 時間



(A) 観察倍率 100 倍



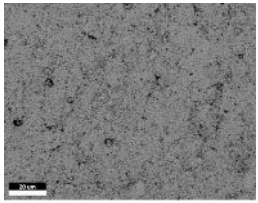
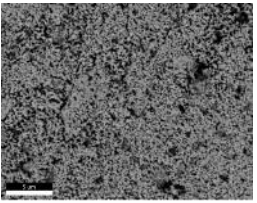
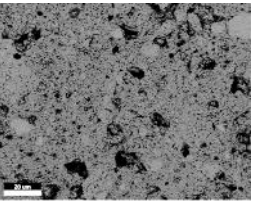
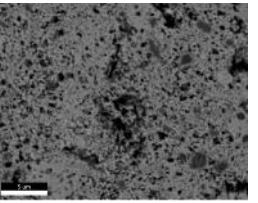
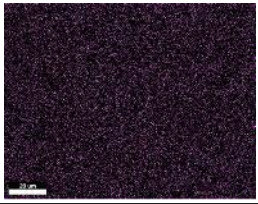
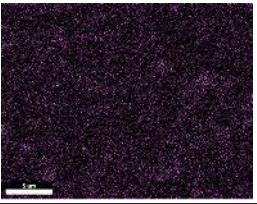
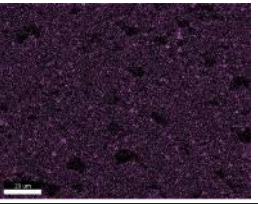
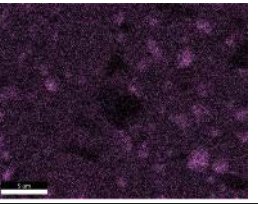
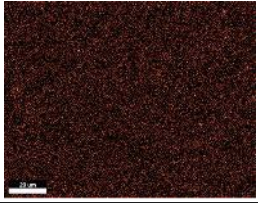
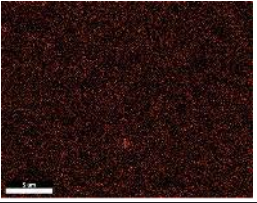
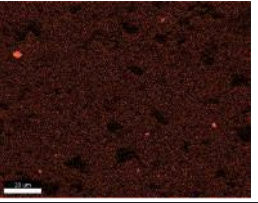
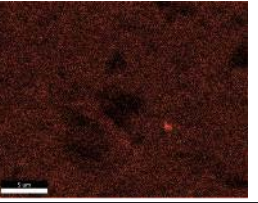
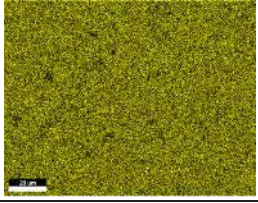
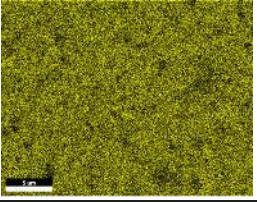
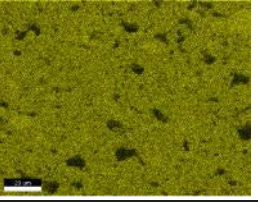
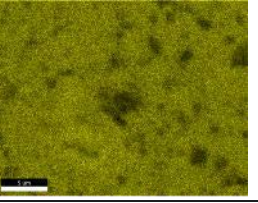
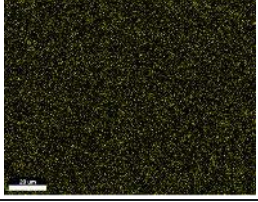
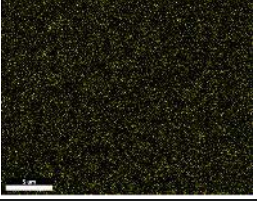
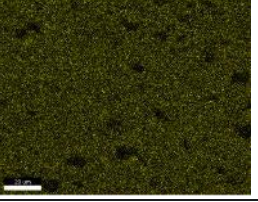
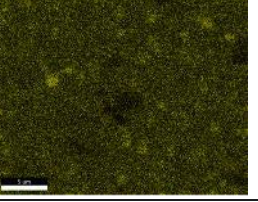
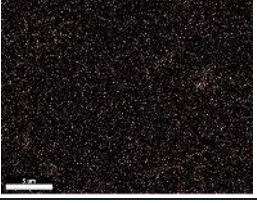
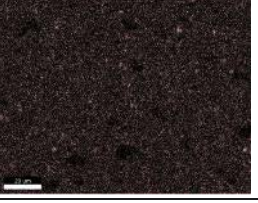
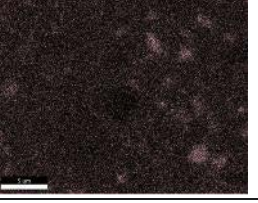
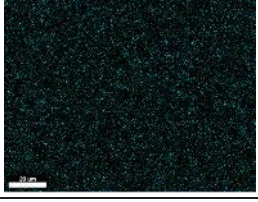
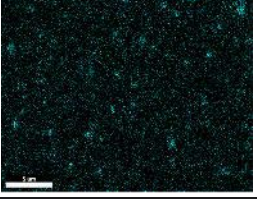
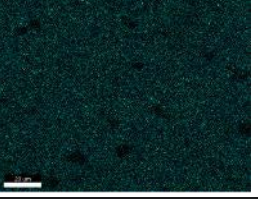
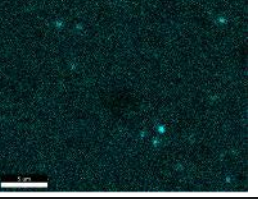
(B) 観察倍率 1,000 倍



(C) 観察倍率 5,000 倍

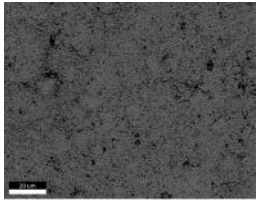
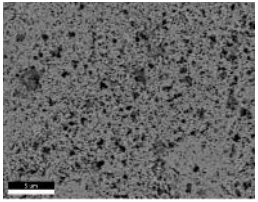
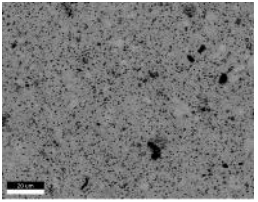
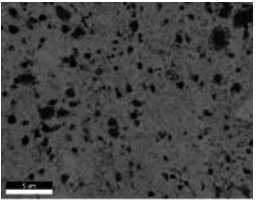
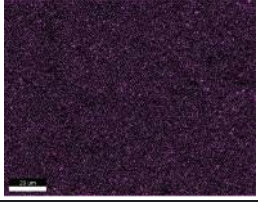
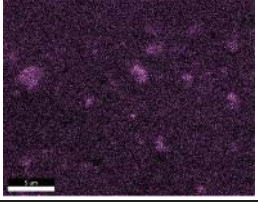
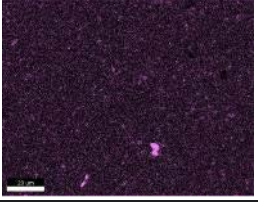
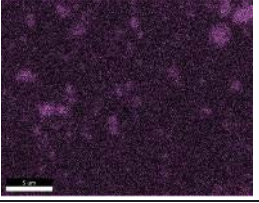
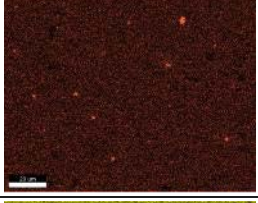
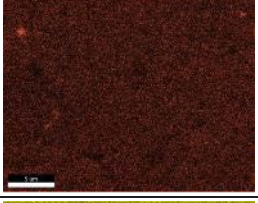
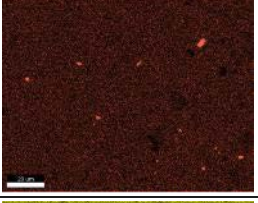
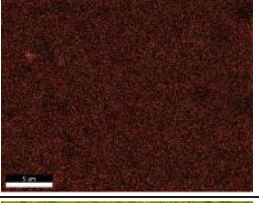
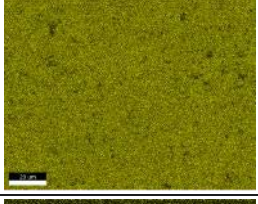
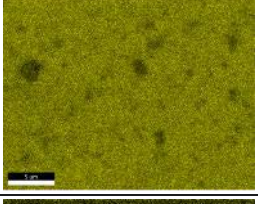
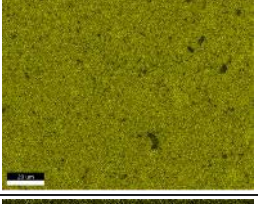
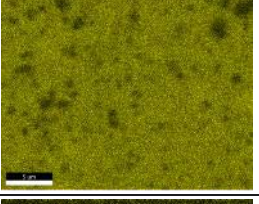
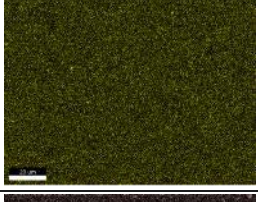
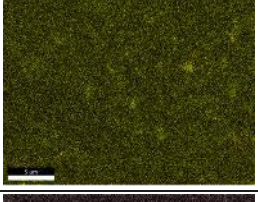
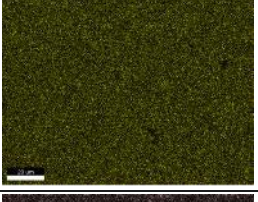
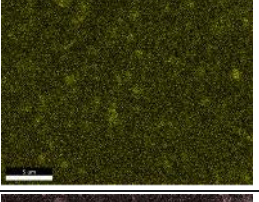
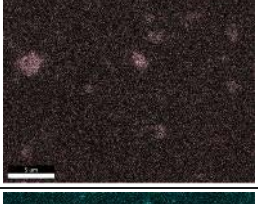
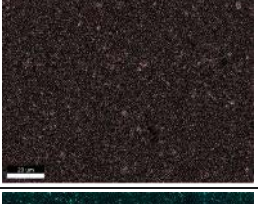
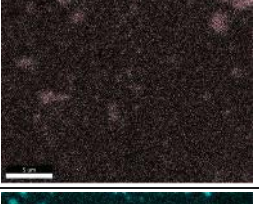
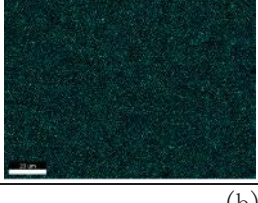
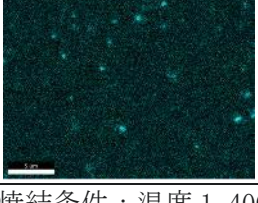
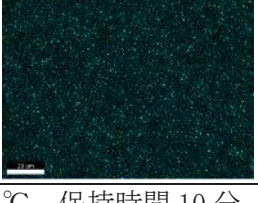
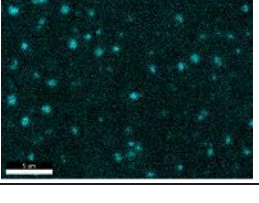
(b) 焼結条件：温度 1,400 °C、保持時間 10 分

図 3.3.1(3)-2 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の断面 SEM 観察

観察面	表面		中心部（断面）	
観察倍率	1,000 倍	5,000 倍	1,000 倍	5,000 倍
BSE 像				
Si				
Zr				
U				
Nd				
Gd				
Fe				

(a) 焼結条件：温度 1,350 °C、保持時間 1 時間

図 3.3.1(3)-3 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の EDS 分析 (1/2)

観察面	表面		中心部（断面）	
観察倍率	1,000 倍	5,000 倍	1,000 倍	5,000 倍
BSE 像				
Si				
Zr				
U				
Nd				
Gd				
Fe				

(b) 焼結条件：温度 1,400 °C、保持時間 10 分

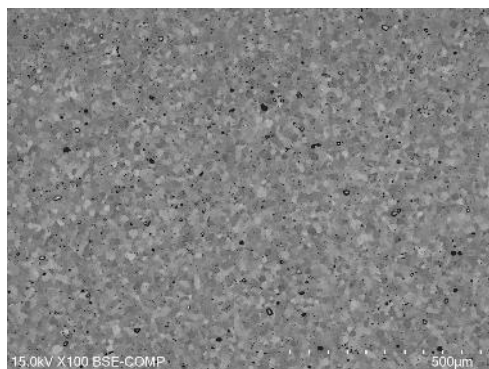
図 3.3.1(3)-3 MA 法にて混合した原料粉末から作製した模擬燃料デブリ試料の EDS 分析 (2/2)

② CaO を含む模擬燃料デブリについて

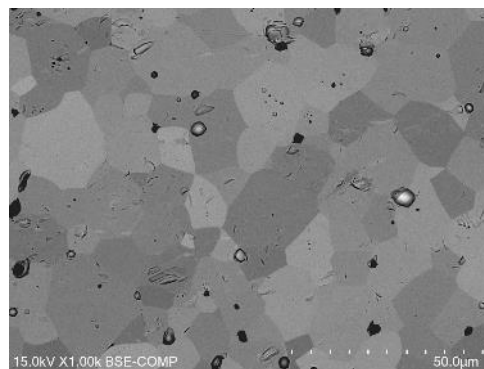
作製した模擬燃料デブリ試料について、半月状に切断して、切断面の中央部（試料中心部）を観察倍率 100 倍、1,000 倍、5,000 倍で観察した SEM 観察結果を図 3.3.1(3)-4、観察倍率 1,000 倍に対して実施した EDS 分析結果を図 3.3.1(3)-5 に示す。いずれの組成についても、U、Zr、Ca は、それぞれ元素分布に顕著な偏りはなく、また、Zr および Ca は U に固溶しているものと考えられた。観察倍率 1,000 倍の視野に対して実施した EDS 分析における各元素の半定量分析結果を表 3.3.1(3)に示す。UO₂: (Zr_{0.85}, Ca_{0.15}) O₂=9:1 の模擬燃料デブリ試料は、組成に対して U の比率が低かったものの、UO₂: (Zr_{0.85}, Ca_{0.15}) O₂=3:1 および 1:1 の模擬燃料デブリ試料は、概ね組成の比率と一致した。UO₂: (Zr_{0.85}, Ca_{0.15}) O₂=9:1 の模擬燃料デブリ試料の組成に対して U の比率が低かった理由としては、(Zr+Ca) の含有量が EDS 分析における検出限界近くであり、バックグラウンドの影響を大きく受けた可能性も考えられる。

表 3.3.1(3) EDS 分析における各元素の半定量分析結果 (at%)

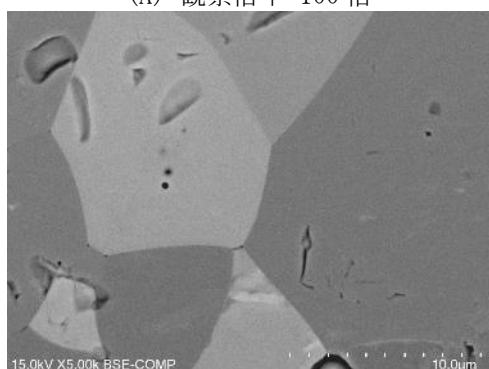
組成	U	Zr	Ca	O	U : (Zr+Ca)
UO ₂ : (Zr _{0.85} , Ca _{0.15}) O ₂ =9:1	21.4	2.2	1.6	74.9	5.6:1
UO ₂ : (Zr _{0.85} , Ca _{0.15}) O ₂ =3:1	18.3	5.3	2.1	74.4	2.4:1
UO ₂ : (Zr _{0.85} , Ca _{0.15}) O ₂ =1:1	12.7	11.5	3.2	72.7	0.8:1



(A) 観察倍率 100 倍

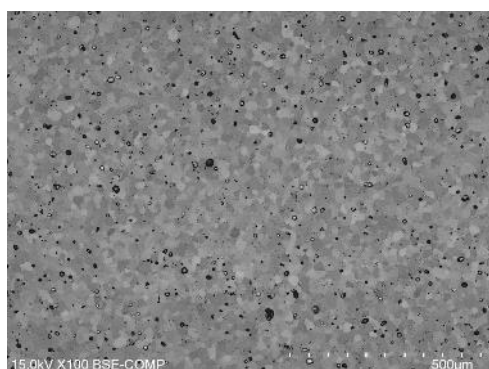


(B) 観察倍率 1,000 倍

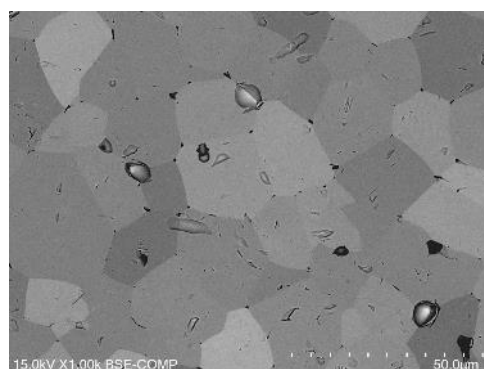


(C) 観察倍率 5,000 倍

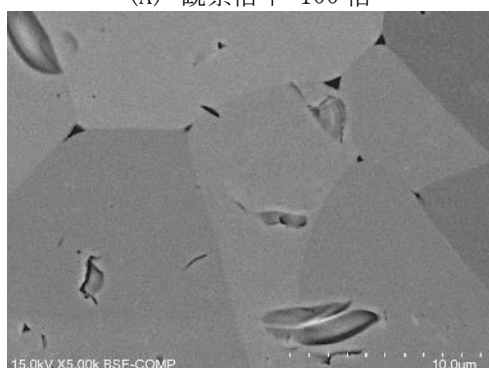
(a) $\text{UO}_2:(\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15})\text{O}_2=9:1$



(A) 観察倍率 100 倍



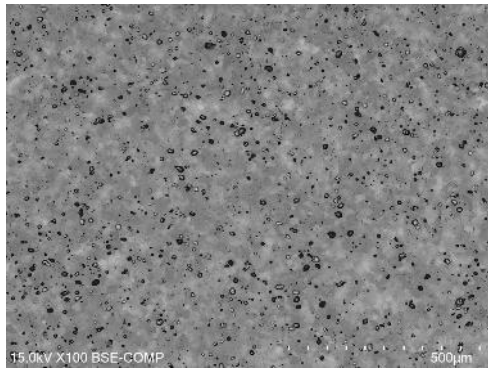
(B) 観察倍率 1,000 倍



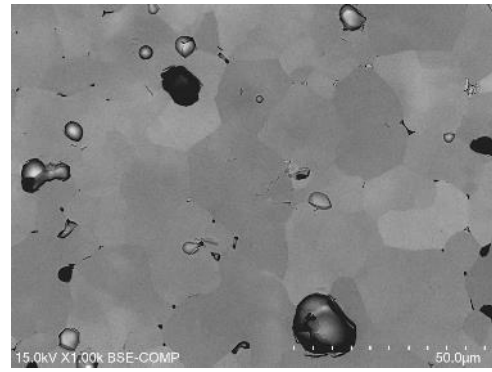
(C) 観察倍率 5,000 倍

(b) $\text{UO}_2:(\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15})\text{O}_2=3:1$

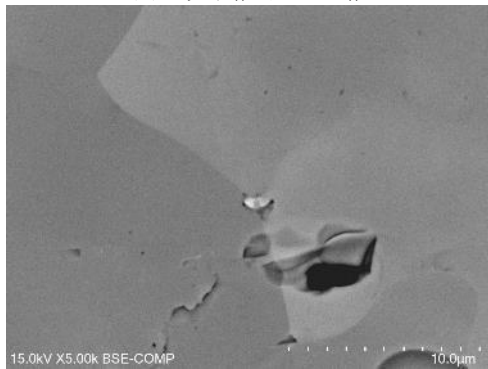
図 3.3.1(3)-4 作製した CaO を含む模擬燃料デブリの断面 SEM 観察(1/2)



(A) 観察倍率 100 倍



(B) 観察倍率 1,000 倍



(C) 観察倍率 5,000 倍

(c) $\text{UO}_2 : (\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15})\text{O}_2 = 1:1$

図 3.3.1(3)-4 作製した CaO を含む模擬燃料デブリの断面 SEM 観察 (2/2)

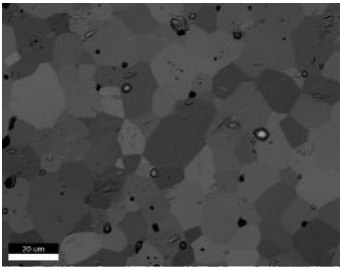
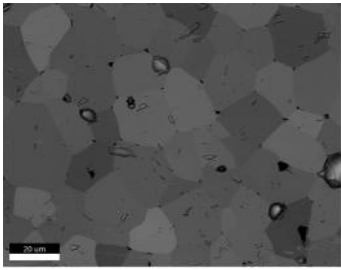
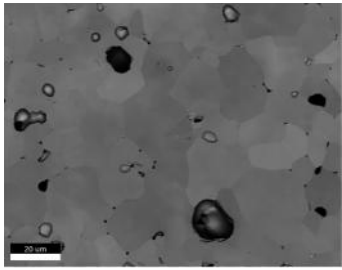
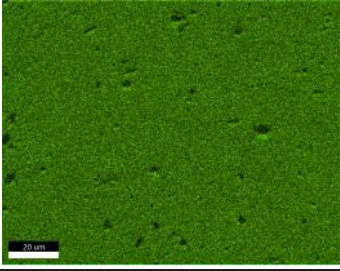
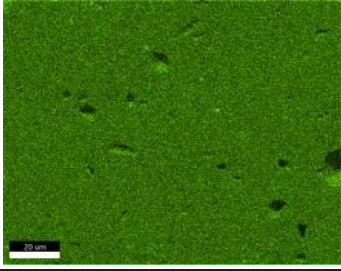
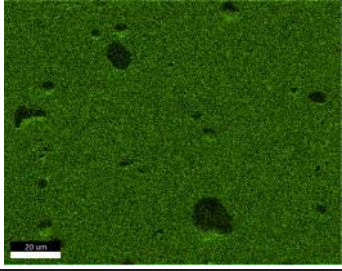
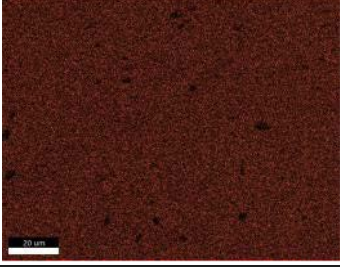
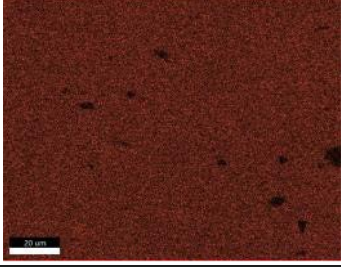
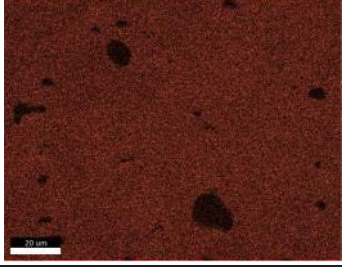
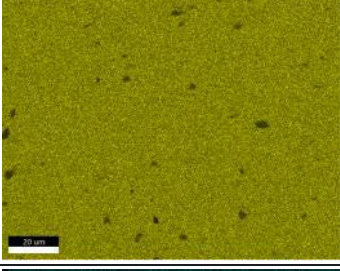
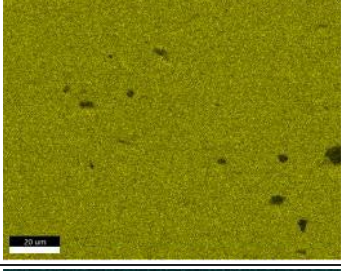
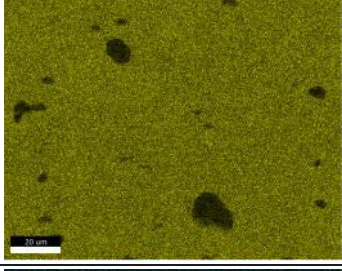
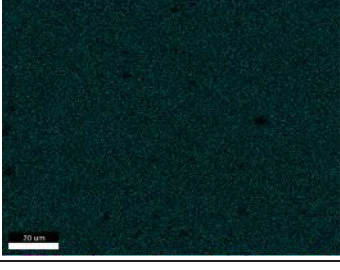
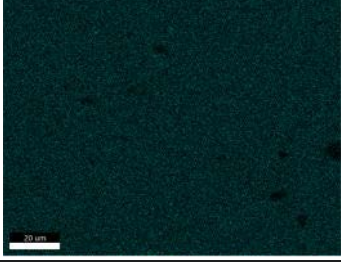
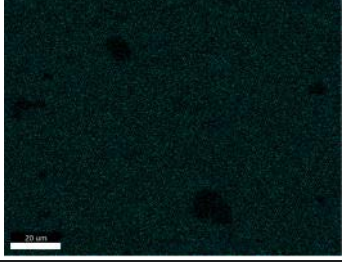
組成	$\text{UO}_2 \cdot (\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15})\text{O}_2=9:1$	$\text{UO}_2 \cdot (\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15})\text{O}_2=3:1$	$\text{UO}_2 \cdot (\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15})\text{O}_2=1:1$
BSE 像			
O			
Zr			
U			
Ca			

図 3.3.1(3)-5 作製した CaO を含む模擬燃料デブリの断面中央部の EDS 分析
(倍率：1,000 倍)

(4) まとめ

① FP 成分・コンクリート成分を含む模擬燃料デブリについて

MA 法により UO_2 、 ZrO_2 、 Fe_3O_4 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 および SiO_2 粉末を混合し、その混合粉末を 7 mm φ ダイスを用いて圧縮成型後、5 % H_2 -Ar 中で焼結を行うことにより模擬燃料デブリを作製した。焼結条件は、温度 1,350 °C－保持時間 1 時間および温度 1,400 °C－保持時

間 10 分とした。XRD 測定においては、いずれの試料についても、立方晶 UO_2 、立方晶 Gd_2O_3 および体心立方 Fe が同定されたが、Nd、Si に由来するピークを同定することはできなかった。SEM 観察および EDS 分析では、いずれの試料でも焼結の進展が認められ、令和 4 年度までに作製した試料同様に、元素分布に顕著な偏りやクラックがないことが確認された。

② CaO を含む模擬燃料デブリについて

UO_2 粉末、 ZrO_2 粉末および CaO 粉末を手混合し、圧縮成型および焼結を行うことにより、ペレット状の模擬燃料デブリを作製した。混合時の組成は、 UO_2 : ($\text{Zr}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15}$) $\text{O}_2=9:1$ 、 $3:1$ あるいは $1:1$ の 3 種類とし、焼結雰囲気は 100 % H_2 (露点: 室温)、焼結温度は 1,720 °C、焼結時間は 4 時間とした。XRD 測定では、いずれの試料について面心立方位置のピークが確認された。また、SEM 観察および EDS 分析では、特定元素の析出のない均一な組成となっていることが確認され、 UO_2 マトリクスに ZrO_2 および CaO が固溶した (U, Zr, Ca) O_2 の形態となっていることが示唆された。

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【令和元年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、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-O 系模擬燃料デブリ試料を作製した。

令和2年度には、共沈法で作製した U-Zr-Fe-O 系模擬燃料デブリ試料を切断し断面を光学顕微鏡、SEM、EDS を用いて観察した。その結果、Fe の微細な析出相を含む均一な U-Zr-Fe-O 系模擬燃料デブリ試料が作製できていることを確認した。

令和3年度は、焼結時の雰囲気還元雰囲気 (H_2 ガス) とした U-Zr-Fe-O 系模擬燃料デブリ試料の微細構造を、電子顕微鏡観察、X 線回折、メスbauer分光を用いて調べた。その結果析出物は α -Fe であることが分かった。

令和4年度は透過電子顕微鏡観察を実施した。その結果、U-Zr 酸化物の結晶粒界に α -Fe の微細なクラスターが存在することが分かった。

【令和5年度実施内容および結果】

令和5年度は、焼結時の雰囲気を酸化雰囲気 ($Ar-4\%H_2$ ガス) とした U-Zr-Fe-O 系模擬燃料デブリ試料の微細構造を調べた。その結果を還元雰囲気で作製した U-Zr-Fe-O 系模擬燃料デブリ試料の結果と比較した。図 3.3.2-1 に示すように、還元雰囲気で作製した試料表面には、金属状の鉄析出物が見られる。また、空隙はほとんどなく高密度であった (令和4年度成果)。これに対して図 3.3.2-2 に示すように酸化雰囲気で作製した試料では、表面 (破面) には多くの空隙が見られ密度が低下している。

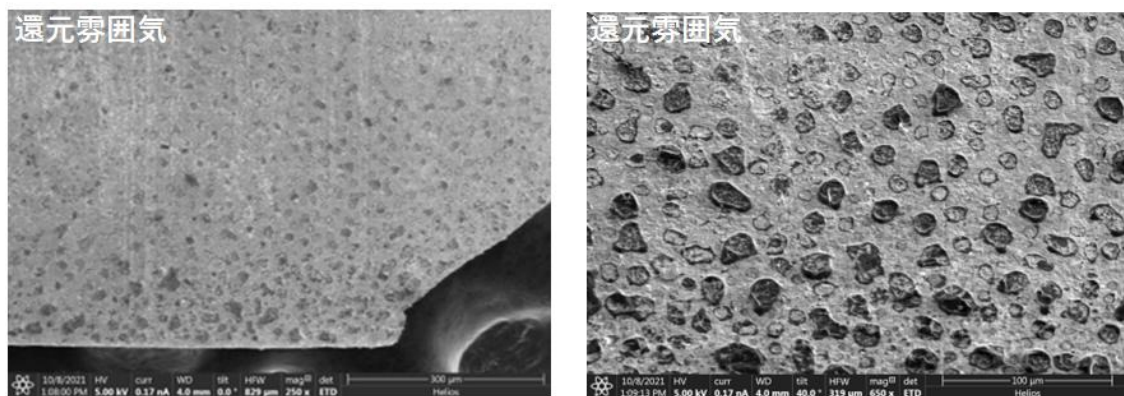


図 3.3.2-1 還元雰囲気で作製した試料の断面 SEM 画像 (試料表面付近) (令和4年度成果)

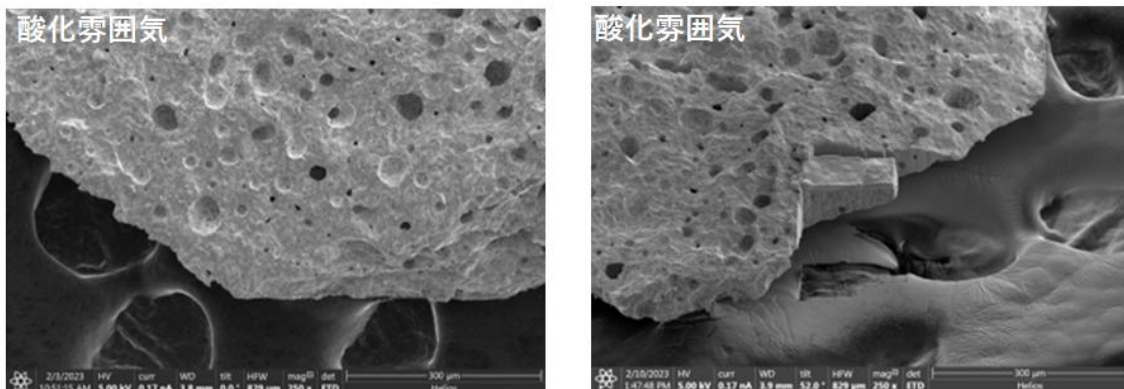


図 3.3.2-2 酸化雰囲気で焼結された試料の破面画像

透過電子顕微鏡観察ではより微小な領域での構造解析が可能である。図 3.3.2-3 のように還元雰囲気で焼結されたでは試料では、2-5 nm の大きさの純鉄 (α -Fe) クラスターが (U, Zr) O₂ の結晶粒界で見つかった (令和 4 年度成果)。一方、酸化雰囲気で焼結された試料では、図 3.3.2-4 に示すように試料表面に還元雰囲気で焼結された試料よりも大きな純鉄および Fe 酸化物 (FeO) のクラスターが見出された。

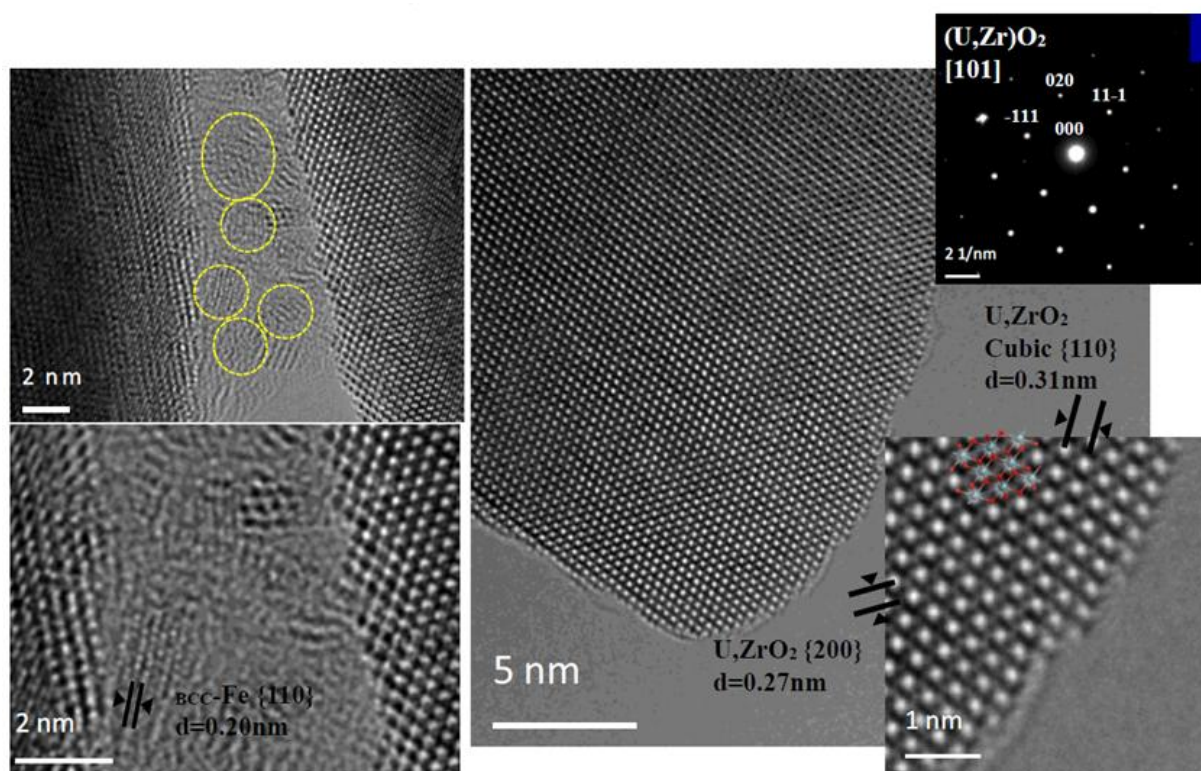


図 3.3.2-3 還元雰囲気で焼結された試料の透過電子顕微鏡観察 (令和 4 年度成果)

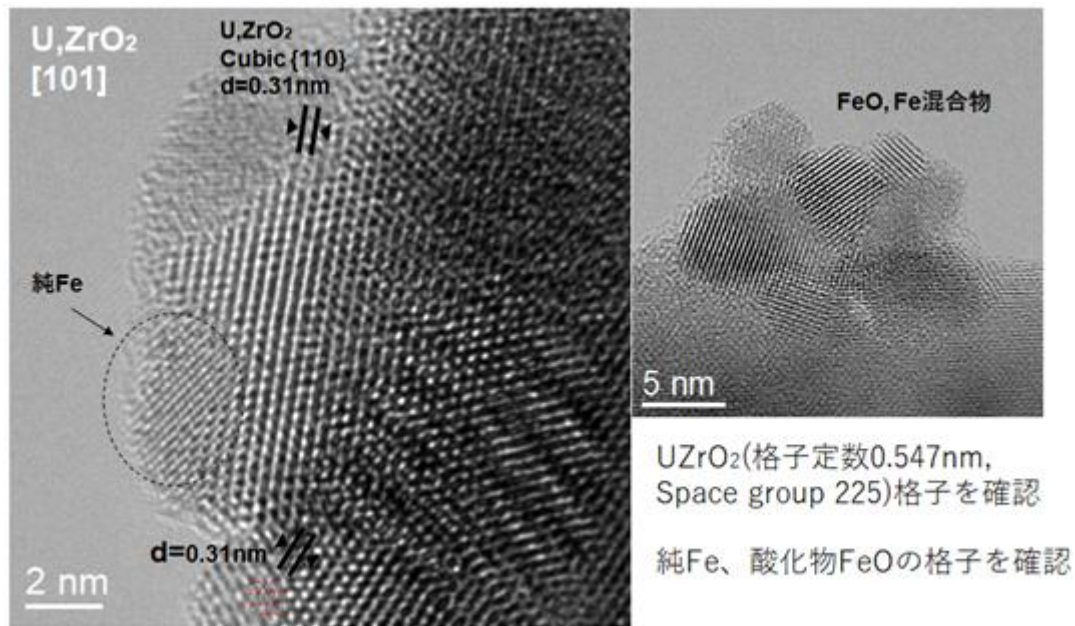


図 3. 3. 2-4 酸化雰囲気で焼結された試料の透過電子顕微鏡観察

次にメスバウアー分光の結果を、図 3. 3. 2-5 および図 3. 3. 2-6 に示す。この試験では、原料の鉄は ^{57}Fe を 50 %濃縮したものを使っている。図 3. 3. 2-5 は、還元雰囲気で作製された試料に対するメスバウアー分光測定結果である（令和 4 年度成果）。このスペクトルから試料に含まれる鉄析出物は純鉄（ $\alpha\text{-Fe}$ ）と同定できた。一方、酸化雰囲気で焼結された試料では、図 3. 3. 2-6 に示すように Fe_3O_4 （マグネタイト）と常磁性の FeO （ウスタイト）のスペクトルを重ね合わせたものになっている。即ち 2 価と 3 価が混合していることが判明した。

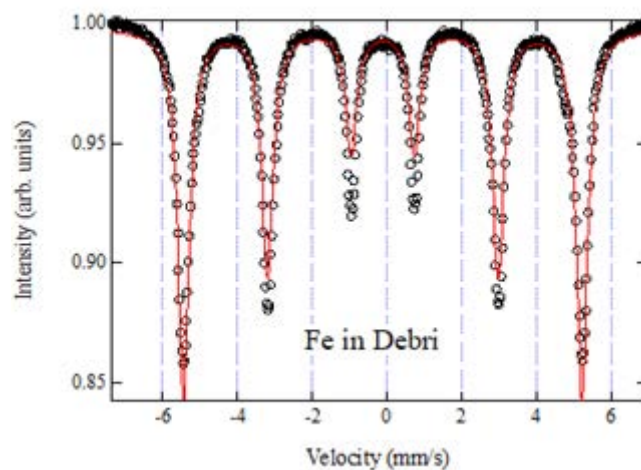


図 3. 3. 2-5 還元雰囲気で作製された試料のメスバウアー分光測定結果

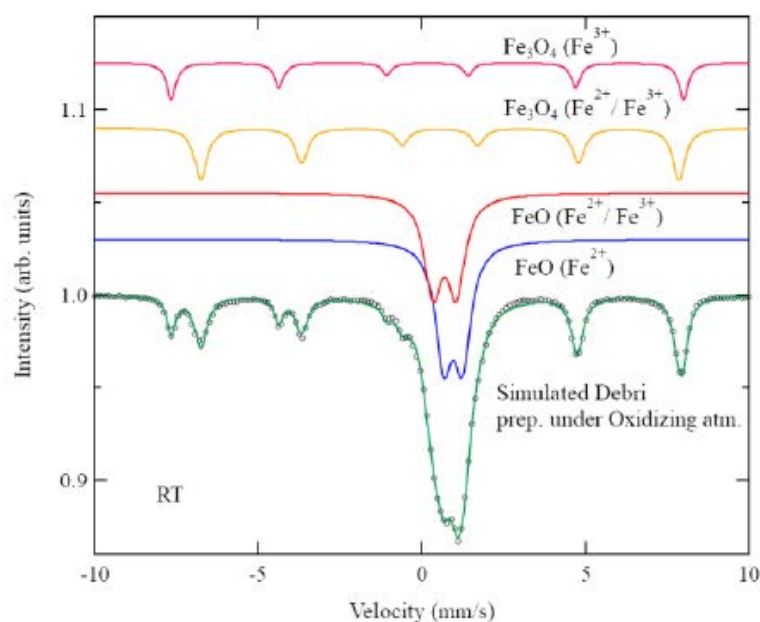


図 3.3.2-6 酸化雰囲気で焼結された試料のメスバウアー分光測定結果

3.3.3 まとめ

本研究では、U-Zr-Fe-O 系デブリの微細構造を研究した。これが、生成する事故シナリオを考えてみる。事故時に炉内温度が上昇し、燃料棒被覆管が破損し UO_2 と Zr が、原子炉下部へ移動し構造材成分の Fe と反応し U-Zr-Fe-O 系デブリを生成する。その際の環境の酸素ポテンシャルは、事故シナリオによって数種類考えられる。例えば定常運転時の酸素ポテンシャルに近い UO_2 と平衡する程度の値から、事故の進展によっては、冷却水が枯渇し水蒸気がジルカロイ被覆管と反応し $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ が小さくなる還元状態になる場合も想定される。そこで、この研究では、試料の焼結時の環境を H_2 ガス（還元状態）と Ar-4 % H_2 ガス（ UO_2 との平衡状態）の 2 種類で試料を作製した。

共沈法で作製した U-Zr-Fe-O 系混合粉末は、活性であり焼結性に優れる。還元雰囲気で焼結した試料は、1,500 °C と低い焼結温度にも関わらず高密度の焼結体が得られた。この理由は、温度が Fe の融点（1,538 °C）近くに達したので、Fe の拡散速度が増加し焼結速度を速めたと考えられる。これに対して、酸素雰囲気下で焼結した試料は、試料内の空隙がポアとして残り密度が低くなった。酸素雰囲気下では、Fe が FeO または Fe_3O_4 の酸化物として存在する。この内、FeO は融点が 1,500 °C よりも低い。FeO が存在する酸素ポテンシャルの場合は液体となり焼結速度を速める。一方、 Fe_3O_4 の融点は 1,597 °C と 1,500 °C よりも高いため焼結速度は遅くなる。焼結時の酸素ポテンシャルが、想定（-240 kJ/mol）よりも高く Fe_3O_4 が生成し空隙が残ったと考えられるが、現段階では理由は不明である。

次に微細構造についての比較には透過電子顕微鏡（以下、「TEM」と略す。）を用いた。これまでの SEM/EDS 観察対象のサイズは数 μm ～数十 μm であったが、TEM による観察では数 nm ～数十 nm の微細構造が観察可能となり、より多くの情報が入手可能となった。微小領域の観察には、観察領域がその試料を代表する必要がある。そのためには、場所によって組成などバラツキの

小さく、均質な試料を作製する必要がある。本研究では、模擬燃料デブリの作製方法の中で、最も均質性に優れた方法である共沈法を採用したことも注目点である。

微細構造比較で分かったことは、還元雰囲気で焼結した試料は Fe クラスターが (U, Zr) UO_2 結晶の粒界に析出し、酸素雰囲気下で焼結した試料は Fe 酸化物クラスターが試料表面に見られた。また、本研究ではさらに存在する粒子の化学形態をメスバウアー分光によって分析した。メスバウアー分光をデブリ分析に応用した初めてのデータである。

1F からの燃料デブリの取り出しは、困難な作業であり、そこから取り出された試料からはできるだけ多くの情報を取り出すことが期待される。本研究で開発した技術は燃料デブリの研究に活用されることが期待される。

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

【令和元年度～令和5年度】

3.4.1 ICP-MS/MS 装置整備【令和元年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、連携ラボ（東北大学）の ICP-MS/MS（Agilent 8900）に導入する CRC ガスとして、既設の He、O₂、H₂に加えて、NH₃+He 等を新たに整備した。また、連携ラボ（東北大学）の ICP-MS/MS 取扱いマニュアルを作成した。ICP-MS/MS が設置されているクリーンブース周辺の微量元素分析を行い、測定バックグラウンドデータを取得した。

令和2年度には、令和元年度に整備したガス系を含めた ICP-MS/MS の操作を見直し、取扱いマニュアルを更新した。ICP-MS/MS で使用可能となった CRC ガスの一覧を表 3.4.1-1〔6〕に示す。また、CRC ガスの系統図を図 3.4.1-1〔6〕に示す。

令和3年度には、整備した ICP-MS/MS を使用し、CRC ガス（O₂、NH₃+He、N₂O、CO₂）を導入し、アクチノイド元素（U、Np、Th）を対象とした測定を行った。各 CRC ガスを導入した際の U、Np、Th の生成イオン種を同定し、これらイオンの検量線の作成および検出限界を明らかにした。これらのデータを連携ラボ（東北大学）の ICP-MS/MS の取扱いマニュアルに付記し、参考データの拡充を行った。

令和4年度には、CRC ガス（O₂、NH₃+He、N₂O、CO₂）を導入し、アクチノイド元素（Pu、Am、Cm）を対象とした ICP-MS/MS 測定を行った。各反応ガスを導入した際の Pu、Am、Cm の生成イオン種を同定し、CRC ガス流量を変化させた際の各イオン種の検出挙動を明らかにした。燃料デブリ中には、表 3.4.1-2 に示すような多様な同重体干渉等を考慮する必要がある。これまでに取得したアクチノイド基礎データ（U、Np、Pu、Am、Cm、Th）に基づき、マスシフトを利用したアクチノイド核種分別の候補となるガス種と分析対象イオンをまとめた（表 3.4.1-3）。

表 3.4.1-1 CRC ガス一覧〔6〕

	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 1.5

表 3.4.1-2 燃料デブリに含まれると予想されるアクチノイド核種

元素	質量 /u													
	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246
U	■	■	■	■		■								
Np					■									
Pu						■	■	■	■	■				
Am									■	■	■			
Cm										■	■	■	■	■

燃料デブリに含まれると予想される核種、青色。

燃料デブリに含まれると予想され、かつ同重体干渉が予想される核種、赤色。

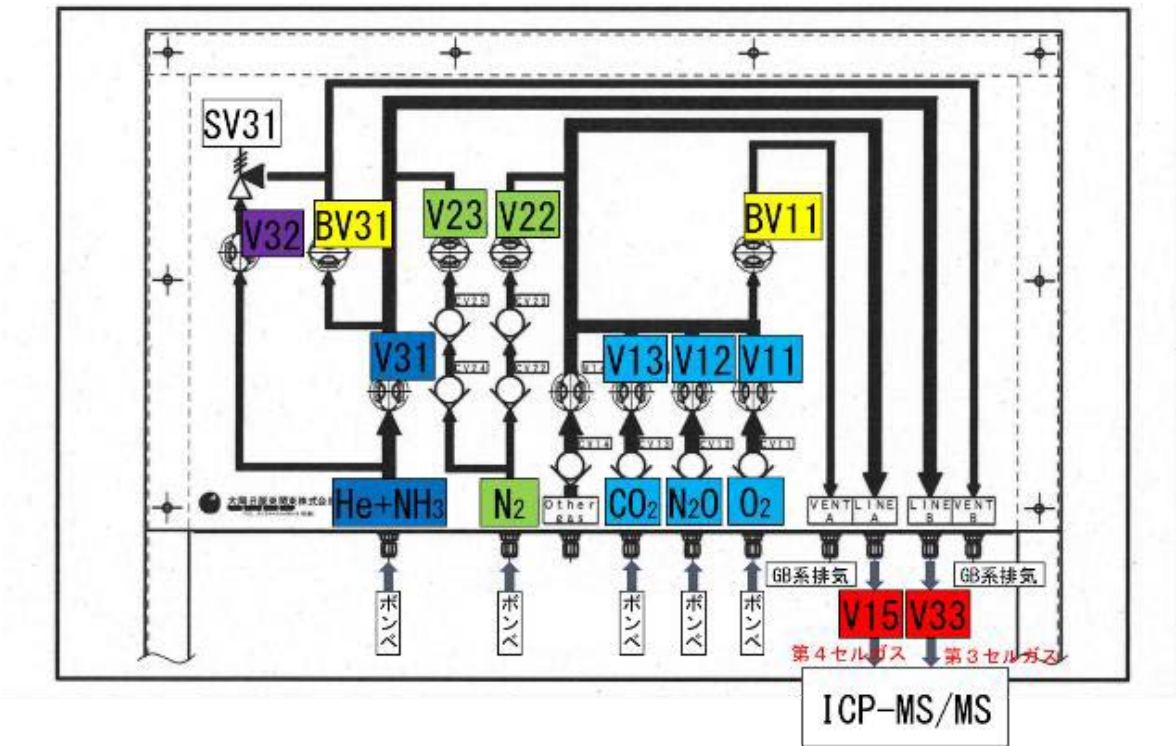


図 3. 4. 1-1 セルガス系統図 [6]

表 3. 4. 1-3 ICP-MS/MS を用いたアクチノイド核種相互分別の候補ガス種と分析対象イオン

CRC ガス条件	分別対象	分析対象イオン
CO ₂	U/Pu	Pu ⁺
	Np/Pu	Pu ⁺
	Pu/Am	PuO ₂ ⁺
	Am/Cm	Am ⁺
N ₂ O	U/Pu	UNO ⁺ 、UO ₂ ⁺ 、PuO ⁺
	U/Np	NpO ⁺
	Np/Pu	NpNO ⁺
	Pu/Am	Am ⁺
	Am/Cm	Am ⁺
NH ₃ +He	U/Pu	UN ₂ H ₄ ⁺ 、Pu ⁺
	U/Np	UN ₂ H ₄ ⁺
	Am/Cm	CmNH ⁺

【令和 5 年度実施内容および成果】

令和 5 年度は、燃料デブリ分析において特に重要視される Pu および U の ICP-MS/MS による分析手法確立に向けた検討を行った。表 3.4.1-3 より、Pu および U の相互分別を可能とする CRC ガス種として N_2O を選定した。 N_2O を導入した場合、Pu と U が共存する条件において、それぞれ PuO^+ および UNO^+ を検出することにより、相互分別の達成が期待される。本研究では、Pu の分析に係わるイオン種の感度や検出限界を明らかにするため、 N_2O を導入した際の Pu イオン種の検量線を作成した。また、異なる N_2O 流量における U の検量線を新たに作成し、令和 3 年度に取得した U の検量線データとの比較も併せて Pu および U の分別条件について考察した。

^{244}Cm の娘各種として ^{240}Pu を含む濃度既知の試料 (Eckert & Ziegler Isotope Products) を希釈し、 10^{-3} 、 5×10^{-3} 、 10^{-2} 、 5×10^{-2} 、 10^{-1} 、 5×10^{-1} 、 10^0 、 5×10^0 、 10^1 、 5×10^1 、 10^2 、 5×10^2 、 10^3 ng/L の ^{240}Pu を含む 0.8 mol/L 硝酸水溶液を調製した。U を 10 mg/L 含む標準液 (XSTC-13、SEPX) を希釈し、 10^{-3} 、 5×10^{-3} 、 10^{-2} 、 5×10^{-2} 、 10^{-1} 、 5×10^{-1} 、 10^0 、 5×10^0 、 10^1 、 5×10^1 、 10^2 、 5×10^2 、 10^3 ng/L の ^{238}U を含む 0.8 mol/L 硝酸水溶液を調製した。調製した各試料に対し、CRC に N_2O を 0.45 または 1.1 mL/min の流量で導入し、ICP-MS/MS 測定 (Agilent 8900) を行った。測定において ICP-MS/MS の Q1 では質量電荷比 (m/z) 240 または 238 以外のイオンを除去し、Q2 では $m/z=240-275$ または 238-275 以外のイオンを除去した。ICP-MS/MS 測定条件の詳細を表 3.4.1-4 に示す。

得られた試料濃度に対する各イオンの信号強度をプロットし、最小二乗法により検量線を作成した。また、検量線の傾きをブランク試料 (標準液調製に使用した 0.8 mol/L 硝酸水溶液) 測定時の信号強度の 3 倍値で除することにより検出限界を評価した。Pu イオンの検量線パラメータおよび検出限界値を 0.45 mL/min および 1.1 mL/min の N_2O 導入時についてそれぞれ表 3.4.1-5 および表 3.4.1-6 に示す。U イオンの検量線パラメータおよび検出限界値を 0.45 mL/min および 1.1 mL/min の N_2O 導入時についてそれぞれ表 3.4.1-7 および表 3.4.1-8 に示す。

表 3.4.1-5 より、0.45 mL/min の N_2O を導入した際の Pu イオン種の感度序列は、 $PuO^+ > PuN^+ > PuO_2^+ > Pu^+ > PuNO^+$ であった。 PuO^+ 、 PuN^+ 、 PuO_2^+ 、 Pu^+ の検出限界は $10^{-2} \sim 10^{-1}$ ng/L オーダーであり、これらイオン種の検出による微量分析への適用が可能と考えられる。表 3.4.1-6 より、CRC に導入する N_2O 流量を 1.1 mL/min とした際の Pu イオン種の感度序列は、 $PuO^+ > PuN^+ > PuO_2^+ > PuNO^+$ であった。なお、 Pu^+ は不検出となったことから検量線の評価が不可能であった。このことは、 N_2O ガス流量の増加に伴って、CRC 内での Pu^+ と N_2O の衝突数および反応頻度が増大し、その結果 Pu^+ が消費されたことを示唆する。また、 PuO^+ 、 PuN^+ 、 PuO_2^+ 、 $PuNO^+$ 感度はいずれの場合も 0.45 mL/min の流量の結果と比較して低下した。このことは、CRC 内の N_2O 密度が増大することにより、CRC を透過し、検出されるイオンの数が全体的に減少したことを示唆する。一方、 PuO^+ 、 PuN^+ 、 PuO_2^+ の検出限界は $10^{-1} \sim 10^0$ ng/L オーダーであり、これらイオン種については依然として微量分析への適用が可能と考えられる。

表 3.4.1-7 より、0.45 mL/min の N_2O を導入した際の U イオン種の感度序列は $UO_2^+ > UNO^+ > UN^+ > UO^+ > U^+$ であり、上述の Pu のイオン種との違いを確認した。 UO_2^+ 、 UNO^+ 、 UN^+ 、 UO^+ の検出限界は、 $10^{-1} \sim 10^0$ ng/L オーダーであり、これらイオン種の検出による微量分析への適用が可能と考えられる。表 3.4.1-8 より、CRC に導入する N_2O 流量を 1.1 mL/min とした際の U イオン種の感度序列は、 $UO_2^+ > UNO^+ > UN^+ > UO^+$ であった。なお、 U^+ は不検出となったことから検量線の評価が不可能であった。また、 UO_2^+ 、 UNO^+ 、 UN^+ 、 UO^+ 感度はいずれの場合も 0.45 mL/min の流量の結果と比較して低下した。このことは、CRC 内の N_2O 密度が増大することにより、CRC を透過し、検出されるイオンの数が全体的に減少したことを示唆する。一方、 UO_2^+ 、 UNO^+ の検出限界は $10^{-1} \sim 10^0$ ng/L オーダーであり、これらイオン種については依然として微量分析への適用が可能と考えられる。

3.4-3

N_2O を導入した場合、PuとUが共存する条件において、それぞれ PuO^+ および UNO^+ を検出することにより、相互分別の達成が期待される。流量 1.1 mL/min における PuO^+ の検出限界は、流量 0.45 mL/min における PuO^+ の検出限界と比較して、0.1 倍の値を示した。一方、 PuO^+ の分析を行う場合において干渉イオンとなる UO^+ の検出限界に着目すると、流量 1.1 mL/min における UO^+ の検出限界は、流量 0.45 mL/min における UO^+ の検出限界と比較して、0.05 倍の値を示した。このことは、0.45 mL/min の流量と比較して、1.1 mL/min の流量で N_2O を導入することにより、 PuO^+ の感度は低下するものの、より効率的に UO^+ からの干渉除去が可能であることを示唆する。

N_2O をCRCに導入した場合、候補となるUの分析対象イオンは UNO^+ である。流量 1.1 mL/min における UNO^+ の検出限界は、流量 0.45 mL/min における UNO^+ の検出限界と比較して、0.2 倍の値を示した。一方、 PuO^+ の分析を行う場合において干渉イオンとなる $PuNO^+$ の検出限界に着目すると、流量 1.1 mL/min における $PuNO^+$ の検出限界は、流量 0.45 mL/min における $PuNO^+$ の検出限界と比較して、0.1 倍の値を示した。このことは、1.1 mL/min の流量と比較して、0.45 mL/min の流量で N_2O を導入することにより、 UNO^+ の感度は低下するものの、より効率的に $PuNO^+$ からの干渉除去が可能であることを示唆する。

以上より、PuおよびUの ICP-MS/MS による分別が期待される候補CRCガスとして N_2O に着目し、PuおよびUの感度および検出限界に関する知見を得た。 PuO^+ を分析対象とする場合、0.45 mL/min と比較して 1.1 mL/min の N_2O 流量が好ましく、 UNO^+ を分析対象とする場合、1.1 mL/min と比較して 0.45 mL/min の N_2O 流量が好ましいことを明らかにした。これらの結果を受け連携ラボの取り扱いマニュアルを更新した。

表 3.4.1-4 ICP-MS/MS 測定における装置条件

	Parameter	Value
ICP	RF パワー /W	1550
	RF マッチング /V	1.70
	サンプリング位置 /mm	8.0
	キャリアガス /L/min	1.01
	スプレーチャンバー温度 /℃	2
	メイクアップガス /L/min	0.00
	ネブライザポンプ /rps	0.3
Lens	引き出し電極 1 /V	-12.6
	引き出し電極 2 /V	-240.0
	オメガバイアス /V	-150
	オメガレンズ /V	11.4
	Q ポール 1 入射 /V	-50
	Q ポール 1 出射 /V	1.0
	セルフフォーカス /V	-3.0
	セル入射 /V	-40
	セル出射 /V	-50
	偏向レンズ /V	14.8
Q1	プレートバイアス /V	-50
	Q ポール 1 バイアス /V	1.0
	Q ポール 1 プレフィルタバイアス /V	-9.5
CRC	Q ポール 1 ポストフィルタバイアス /V	-8.0
	オクタポールバイアス /V	-8.0
	軸方向加速 /V	0.0
	オクタポール RF /V	110
	エネルギーディスクリミネーション	5.0

表 3.4.1-5 N₂O を 0.45 mL/min 導入した際の Pu の検量線データ

Cell gas	Q1	Q2	Analyte ion	R ²	感度(傾き) (a, cps/ppt)	切片 (b, cps)	検出限界 (3 σ_{blank} /a, ppt)
N ₂ O	240	240	Pu ⁺	0.9947	1.701	0.22	0.8
	240	254	PuN ⁺	0.9999	8.982	0.34	0.6
	240	256	PuO ⁺	0.9999	91.991	2.60	0.03
	240	270	PuNO ⁺	0.9818	0.068	0.13	2 $\times 10^1$
	240	272	PuO ₂ ⁺	0.9983	7.536	1.84	0.7

表 3.4.1-6 N₂O を 1.1 mL/min 導入した際の Pu の検量線データ

Cell gas	Q1	Q2	Analyte ion	R ²	感度(傾き) (a, cps/ppt)	切片 (b, cps)	検出限界 (3 σ_{blank} /a, ppt)
N ₂ O	240	240	Pu ⁺	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
	240	254	PuN ⁺	0.9887	1.199	1.38	3
	240	256	PuO ⁺	0.9996	19.424	1.97	0.3
	240	270	PuNO ⁺	0.3982	0.012	0.25	2 $\times 10^2$
	240	272	PuO ₂ ⁺	0.9928	0.83	0	3

表 3.4.1-7 N₂O を 0.45 mL/min 導入した際の U の検量線データ [7]

Cell gas	Q1	Q2	Analyte ion	R ²	感度(傾き) (a, cps/ppt)	切片 (b, cps)	検出限界 (3 σ_{blank} /a, ppt)
N ₂ O	238	238	U ⁺	0.7484	0.008	0.72	4 $\times 10^2$
	238	252	UN ⁺	0.9997	12.69	15.35	2
	238	254	UO ⁺	0.9999	4.574	7.749	5
	238	268	UNO ⁺	0.9997	24.60	50.92	1
	238	270	UO ₂ ⁺	0.9999	92.25	280.1	0.5

表 3.4.1-8 N₂O を 1.1 mL/min 導入した際の U の検量線データ

Cell gas	Q1	Q2	Analyte ion	R ²	感度(傾き) (a, cps/ppt)	切片 (b, cps)	検出限界 (3 σ_{blank} /a, ppt)
N ₂ O	238	238	U ⁺	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
	238	252	UN ⁺	0.9971	0.054	0.13	5 $\times 10^1$
	238	254	UO ⁺	0.9869	0.018	0.26	1 $\times 10^2$
	238	268	UNO ⁺	0.9999	1.440	1.94	5
	238	270	UO ₂ ⁺	0.9997	8.595	2.36	0.9

3.4-6

3.4.2 干渉イオン除去に関するデータ収集（再委託先：長岡技大）

【令和元年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和元年度には、連携ラボ（東北大学）に設置されている ICP-MS/MS の基本的な動作確認を行った。動作確認では、デブリ中に含まれ測定が望まれている希土類元素を用い分子イオンの生成に関する基礎データを収集しており、イオン源内で発生するイオンについて確認し、1 価のイオンに加え、分子イオンとして、酸化物イオン、水酸化物イオンが発生することを確認した。また、酸化物イオンの発生量は原子番号に依存し、原子番号が大きくなると減少していくことを確認した。

令和2年度には、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ており、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を観測した。

令和3年度には、アクチノイドの分子イオン生成に関する基礎データを収集し、令和2年度整備された新たなガスを用いて、ガス流量変化に伴うアクチノイドの分子イオン生成挙動を評価した。その結果、リアクションセルを用いて ICP-MS/MS でアクチノイドの分別可能性を見出した。

令和4年度は、連携ラボに設置されている ICP-MS/MS を用い、アクチノイドの分子イオン生成に関して、核種が混合している状態での干渉除去の試験を実施するとともに、同重体の存在比率が及ぼす精度への影響に関するデータを収集した。

【令和5年度実施内容および成果】

令和5年度は、令和4年度までに検討を行った Am と Cm の ICP-MS/MS 候補分別条件について、デブリの溶解法や分離法を考慮した試料に対して実証実験を行い、分析スキームを完成させた。試料には、3.2.2-②項に述べた DGA 樹脂による分離試験のフィード液と、DGA 樹脂による分離試験において Am、Cm の分離が確認された回収液（溶離液回収開始後、34.9～58.5 mL のフラクション）を原液として用いた。これらの試料原液について、13.1 mol/L の硝酸水溶液（Ultrapur、関東化学）および超純水で希釈し、硝酸濃度 1.0 mol/L の試料溶液を調製した。調製した各試料に対し、No gas モードおよび CO₂ を 0.60 または 1.2 mL/min の流量で CRC に導入し、各ガス条件で装置チューニングを行った後に ICP-MS/MS 測定を行った。Q1 では質量電荷比 241 (²⁴¹Am⁺)、242 (²⁴²Am⁺ + ²⁴²Cm⁺)、243 (²⁴³Am⁺ + ²⁴³Cm⁺)、244 (²⁴⁴Cm⁺)、245 (²⁴⁴Cm⁺) または 246 (²⁴⁶Cm⁺)、以外のイオンを除去し、Q2 では 241 (²⁴¹Am⁺)、242 (²⁴²Am⁺ + ²⁴²Cm⁺)、243 (²⁴³Am⁺ + ²⁴³Cm⁺)、244 (²⁴⁴Cm⁺)、245 (²⁴⁴Cm⁺) または 246 (²⁴⁶Cm⁺)、257 (²⁴¹AmO⁺)、258 (²⁴²AmO⁺ + ²⁴²CmO⁺)、259 (²⁴³AmO⁺ + ²⁴³CmO⁺)、260 (²⁴⁴CmO⁺)、261 (²⁴⁵CmO⁺)、262 (²⁴⁶CmO⁺) 以外のイオンを除去した。

候補測定条件における核種分別の有効性を確認するため、反応ガスの有無による分析対象の信号強度変化を評価した。令和4年度までの検討に基づき、Am の選択的な検出条件は、CO₂ 流量 1.2 mL/min、Am⁺を分析対象イオンとした。Cm の選択的な検出条件は、CO₂ 流量 0.6 mL/min、CmO⁺を分析対象イオンとした。No gas モードにおける Am⁺または Cm⁺の信号強度に対する MS/MS モードでの各分析対象イオンの割合を評価し、分離試験の溶離液量に対してプロットした。Am および Cm の選択的な検出条件での結果をそれぞれ図 3.4.2-1 および図 3.4.2-2 に示す。図 3.4.2-1 において、Cm⁺と比較して Am⁺のピークが支配的に確認された。このことは、系統的分離試験後の試料を用いた ICP-MS/MS 測定により、Am を Cm から分別可能であることを意味する。図 3.4.2-2 では、AmO⁺と比較して、CmO⁺のピークがより高い強度で確認された。このことは、系統的分離試験後の試料を用いた ICP-MS/MS 測定により、Cm 分析における Am からの干渉を低減可能であることを意味する。

以上により、照射済み燃料のアルカリ融解、化学分離を行った試料溶液に対して、CO₂を導入した ICP-MS/MS 測定は有効であり、Am の Cm からの分別、Cm の Am からの干渉低減が可能であることを実証した。

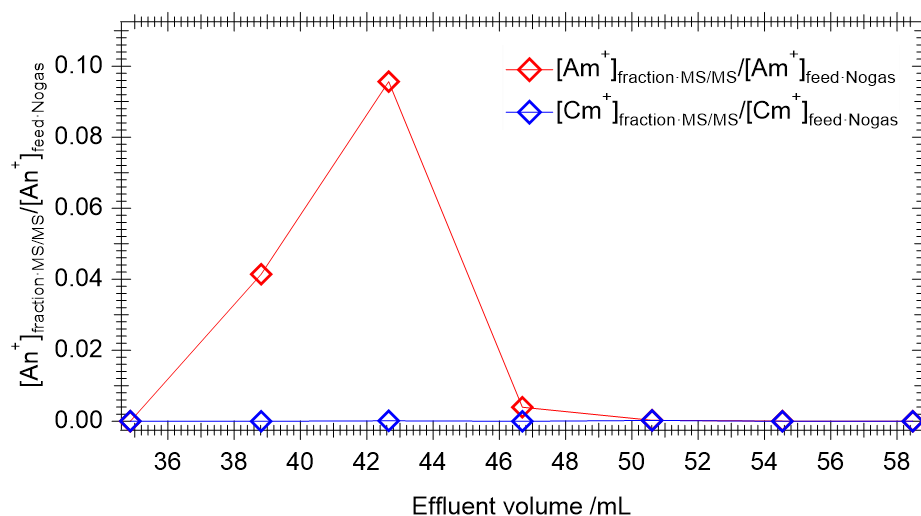


図 3.4.2-1 DGA 樹脂による分離後の各フラクションの ICP-MS/MS 測定結果
(CO₂ 流量 1.2 mL/min、分析対象イオン : Am⁺)

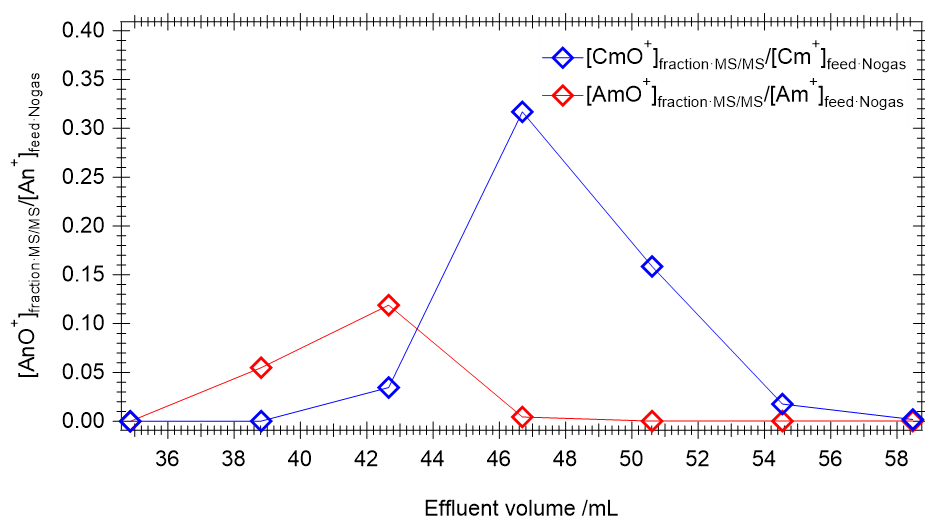


図 3.4.2-2 DGA 樹脂による分離後の各フラクションの ICP-MS/MS 測定結果
(CO₂ 流量 0.6 mL/min、分析対象イオン : CmO⁺)

ICP-MS/MS 測定結果に基づき、Am と Cm の相互分別性能を評価した。核種分別の尺度として、3.2.2-③項の式(3)に示す分別係数を評価した。Am と Cm の分別係数について表 3.4.2-1 に示す。表 3.4.2-1 より、Cm の Am に対する分別係数 $Df_{Cm/Am}$ は、CO₂ 流量 1.2 mL/min と比較して 0.6 mL/min においてより高い値を示した。この結果は、CO₂ 流量 0.6 mL/min の測定条件がより高い分別性能であることを意味する。このような挙動は、CO₂ 流量 0.6 mL/min において、CmO⁺が比較的高い生成効率で得られ、かつ干渉成分である AmO⁺の生成効率が比較的低いことに起因すると考えられる。

Am の Cm に対する分別係数 $Df_{Am/Cm}$ は、CO₂ 流量 0.6 mL/min において 10² オーダーを示した。CO₂ 流量 1.2 mL/min では、Cm⁺ が不検出となったため、分別係数を評価することができなかった。一方、Am⁺ の干渉成分である Cm⁺ を完全に除去できたことから、高い干渉除去能力を示したと判断できる。これらの結果は、令和 4 年度までに検討した ICP-MS/MS 基礎データの傾向と良い一致を示している[7]。以上により、照射済み燃料のアルカリ融解、化学分離を行った試料溶液に対して、CO₂ を導入した ICP-MS/MS 測定は有効であり、Am の Cm からの分別、Cm の Am からの干渉低減が可能であることを実証した。

表 3.4.2-1 ICP-MS/MS による照射済み燃料溶解液中の Am および Cm の相互分別性能

CO ₂ 流量 [mL/min]	$Df_{Am/Cm}^a$	$Df_{Cm/Am}^b$
0.6	1×10^2	3
1.2	n. a. ^c	1

^a $Df_{Am/Cm} = ([^{241}\text{Am}^+]_{\text{feed} \cdot \text{MS/MS}} / [^{244}\text{Cm}^+]_{\text{feed} \cdot \text{MS/MS}}) / ([^{241}\text{Am}^+]_{\text{feed} \cdot \text{Nogas}} / [^{244}\text{Cm}^+]_{\text{feed} \cdot \text{Nogas}})$

^b $Df_{Cm/Am} = ([^{244}\text{CmO}^+]_{\text{feed} \cdot \text{MS/MS}} / [^{241}\text{AmO}^+]_{\text{feed} \cdot \text{MS/MS}}) / ([^{244}\text{Cm}^+]_{\text{feed} \cdot \text{Nogas}} / [^{241}\text{Am}^+]_{\text{feed} \cdot \text{Nogas}})$

^c $[^{244}\text{Cm}^+]_{\text{feed} \cdot \text{MS/MS}}$ 不検出のために評価不可

ICP-MS/MS による核種分別と化学分離操作を組み合わせた総合的な分別性能を評価した。総合的な核種分別の尺度として、3.2.2-③項の式(4)に示す総分別係数を評価した。その結果を表 3.4.2-2 に示す。表 3.4.2-2 より、Am の Cm に対する総分別係数 $Tdf_{Am/Cm}$ 、Cm の Am に対する総分別係数 $Tdf_{Cm/Am}$ は、表 3.2.2-1 に示す分別係数と比較して、より高い値を示すことを確認した。CO₂ 流量 1.2 mL/min では、Am⁺ の干渉イオンである Cm⁺ が不検出となったため、 $Tdf_{Am/Cm}$ を評価することができなかった。一方、令和 4 年度までに取得した ICP-MS/MS 基礎データに基づけば、CO₂ 流量 1.2 mL/min は 0.6 mL/min と比較してより高い ICP-MS/MS 分別性能を示すと考えられる。したがって、CO₂ 流量 1.2 mL/min における $Tdf_{Am/Cm}$ は、0.6 mL/min における値以上の値であると考えられる。

表 3.4.2-2 カラム分離および ICP-MS/MS による照射済み燃料溶解液中の Am および Cm の相互分別性能

CO ₂ 流量 [mL/min]	$Tdf_{Am/Cm}^a$	$Df_{Cm/Am}^b$
0.6	2×10^3	4×10^1
1.2	n. a.	1×10^2

^a $Tdf_{Am/Cm} = ([^{241}\text{Am}^+]_{\text{fraction} \cdot \text{MS/MS}} / [^{244}\text{Cm}^+]_{\text{fraction} \cdot \text{MS/MS}}) / ([^{241}\text{Am}^+]_{\text{feed} \cdot \text{Nogas}} / [^{244}\text{Cm}^+]_{\text{feed} \cdot \text{Nogas}})$ 、

DGA 樹脂による分離において溶離液回収開始から 34.9-42.7 mL の溶液から評価 (図 3.2.2-7)

^b DGA 樹脂による分離において溶離液回収開始から 42.7-50.6 mL の溶液から評価 (図 3.2.2-7)

^c $[^{244}\text{Cm}^+]_{\text{fraction} \cdot \text{MS/MS}}$ 不検出のために評価不可

以上の検討により、令和 4 年度までに検討を行った候補測定条件による ICP-MS/MS 測定を実施し、Am および Cm の分別性能を明らかとした。アルカリ融解および系統的分離プロセスを経た照射済み燃料溶解液に対して、ICP-MS/MS 測定によるアクチノイド核種分別が有効であることを実証した。

以上の検討および 3.1 節および 3.2 節の検討を総括し、試料溶解、核種分離および ICP-MS/MS を組み合わせた燃料デブリ中のアクチノイド核種の分析スキームを図 3.4.2-3 に提案する。

3.4-9

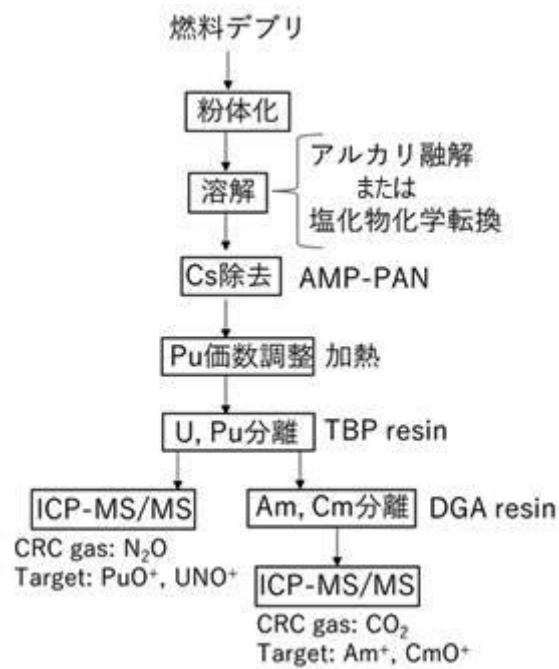


図 3. 4. 2-3 試料溶解、核種分離および ICP-MS/MS を組み合わせた燃料デブリ中のアクチノイド核種の分析スキーム

3.4.3 まとめ

(1) ICP-MS/MS 装置整備

N₂O を CRC に導入した際の Pu の検出限界等を重点的に調査し、U との核種分別を可能とする候補条件を見出した。過年度の成果を踏まえ、反応ガス (O₂、NH₃、CO₂、N₂O) を使用した際の Pu、U、Np、Am、Cm の基礎特性データを取得した。これらの基礎特性データを付記することにより、連携ラボ (東北大学) の ICP-MS/MS 取扱いマニュアルを更新した。

(2) 干渉イオン除去に関するデータ収集 (再委託先:長岡技大)

干渉イオン除去に関するデータ収集では、連携ラボに設置されている ICP-MS/MS を用い、デブリの溶解法や分離法を考慮した ICP-MS/MS 分析を行い、分析スキームを完成させた。具体的には、分離フローに基づき行った分離試験で得られた試料を用い、ICP-MS/MS でコリジョン/リアクションセルを利用した分析も組み合わせて、分析スキームを提案した。

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【令和元年度～令和2年度】

令和元年度には、マイクロチャンネル流水試験装置の整備を行うとともに、 CeO_2 試料を用いた試験（0.1 M 硝酸および 1 M NaCl 溶液使用）を実施した。比較のため静的浸出試験も実施した。マイクロチャンネル流水試験装置を用いると、試験初期には多く溶解、やがて一定値に落ち着く傾向があり、表面研磨が粗いほど一定値になるための時間がかかる。一定値の結果は、0.1 M 硝酸に対して 10^{-11} g/mm²/h の溶解速度、1 M NaCl 溶液に対しては 10^{-13} g/mm²/h の溶解速度が得られた。これらは静的浸出試験よりも数倍速い結果となった。

令和2年度には、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等）を追加設置し、装置の動作確認を行った。

3.5.2 模擬デブリ試料の浸出試験【令和2年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和2年度には、NFD で作製した CeFeO_2 試料を用いたマイクロチャンネル流水試験を実施した。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。1M NaCl 溶液を用いた試験では最終的に 6.5×10^{-12} g/mm²/h の浸出速度となり、これは CeO_2 試料の約100倍で、鉄が固溶することで浸出速度が大きく増加することが明らかになった。試験前後の試料のSEMによる観察結果、微粒子や縁の部分が溶解していたが、相による溶解の違いは確認されなかった。

令和3年度には、令和2年度 NFD で作製した CeFeO_2 試料を用いてマイクロチャンネル流水試験条件を変えて（純水、pH4 および pH9）実施した。その結果、pH が低いほど浸出速度が速く、pH4 で 1.5×10^{-12} g/mm²/h、純水（pH7）で 4×10^{-13} g/mm²/h、pH9 では 1×10^{-13} g/mm²/h 以下であった。これらの値は、令和2年度に実施した 1 M NaCl 溶液での試験結果 6.5×10^{-12} g/mm²/h よりも小さく、イオン強度の影響が大きいことが示唆される。

また、九州大学で作製した UO_2 試料を用いたマイクロチャンネル流水試験を実施した。1 M NaCl 溶液での試験結果は 1×10^{-10} g/mm²/h と大きな値であったが、これは試料に空隙が多いためと考えられた。

令和4年度には、NFD で作製した試料（ UO_2 、U:Zr=9:1、3:1、1:1、U:Zr,Fe=3:1:1、MCCI 模擬）を用いた試験を実施した。試料は主に2つの相（ $(\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_2$ 、 $(\text{U}_{0.15}\text{Zr}_{0.85})\text{O}_2$ ）からなり、U:Zr=9:1 試料は単相（ $(\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_2$ ）で、U:Zr,Fe=3:1:1 試料では鉄は固溶しておらず U:Zr=3:1 試料とほぼ同じであった。溶解は主に $(\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_2$ 相で起こっており、Zr は検出限界値以下の濃度であった。また、複相の試料には空隙が多く、空隙率は13%程度であった。ウラン組成を考慮した規格化浸出速度は、純水に対し $2\text{--}8 \times 10^{-11}$ g/mm²/h、1 M NaCl 溶液に対し $1\text{--}4 \times 10^{-11}$ g/mm²/h であり、いずれも 1 M NaCl 溶液の方が小さくなった。空隙率の高い試料の方がやや大きな浸出速度であった。模擬 MCCI 試料のマイクロチャンネル流水試験結果は UO_2 と同等であった。これは焼結温度が低く、固溶が進んでいないためと考えられる。

【令和5年度実施内容および成果】

① 静的浸出試験（ CeO_2 ）については、約1,300日目の溶液の分析を行い、得られた浸出率（g/mm²）から浸出速度（g/mm²/h）を算出した。図3.5-1に静的浸出試験結果を示す。0.1 N 硝酸に浸漬した結果では、約400日までの結果から得られた浸出速度（ 4.5×10^{-12} g/mm²/h）よりも大きな 6.3×10^{-12} g/mm²/h が得られ、マイクロチャンネル流水試験結果で得られた浸出速度の約半分程度の値となった。1 M NaCl 溶液に対しては、ばらつきはあるものの、 $4.4 \times$

10^{-14} g/mm²/h 程度と 0.1 N 硝酸の 1/100 の浸出速度であり、マイクロチャンネル流水試験で得られた値の約半分程度であった。

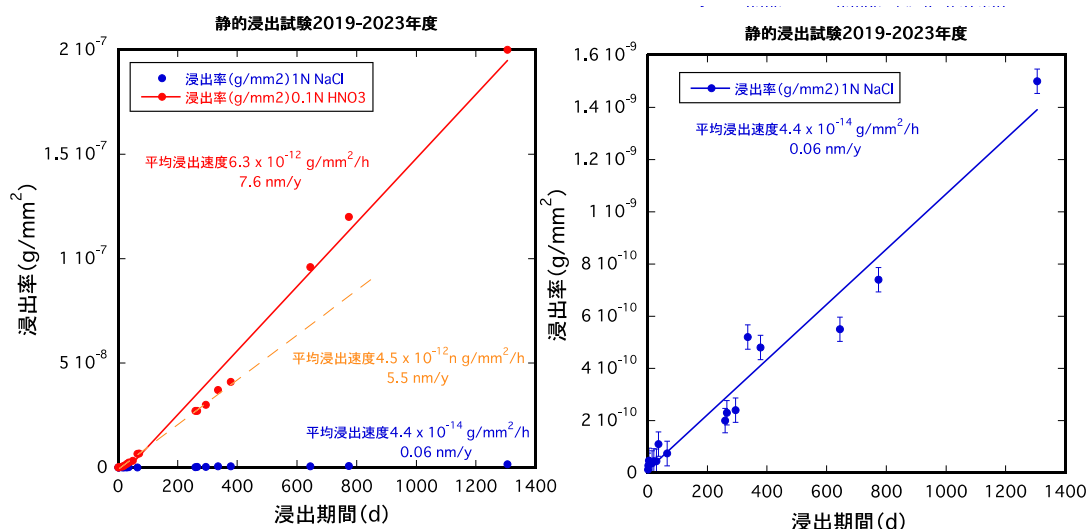


図 3.5-1 静的浸出試験結果 (CeO₂)

② ウラン含有模擬デブリ試料のマイクロチャンネル流水試験については、令和 4 年度の試験試料のうち、U:Zr=9:1 試料を用いて、塩水濃度を低下させた試験、さらに純水に戻して試験を実施した。いずれの条件においても溶液送り量約 6 μ L/min (0.4 mL/h)、180 分間隔で 24 回サンプリングした。得られたサンプルを 0.2 N 硝酸溶液で約 10 倍に希釈し、ICP-MS (Agilent 7900) を用いて溶液中の U、Zr 濃度を分析した。Zr はどのサンプルでも検出限界未満であった。各試料の分析で得られたウラン濃度から、規格化浸出速度を下記のように算出した。

$$R_i = C_i \frac{V}{S t} \quad \text{式(5)}$$

$$NR_i = \frac{R_i}{U \text{ の割合}} \quad \text{式(6)}$$

ここで、 R_i は成分 i の浸出速度、 C_i は浸出液中の成分 i の濃度、 V は分析浸出溶液量、 S は試料の接液面積、 t は試料と浸出溶液の接触時間、 NR_i は規格化浸出速度である。ここでは、ウラン濃度と組成を使用したので、 U 規格化浸出速度と呼ぶ。

実験結果を図 3.5-2 に示す。0.1 M NaCl 溶液を通水した結果は 1 M NaCl 溶液を通水した時とほぼ同じであった。さらに通液を純水に変更したが、 U 規格化浸出速度は変化せず、ほぼ同じ値 (6×10^{-12} g/mm²/h) を示した。この値は、最初に純水を用いた結果 (4×10^{-11} g/mm²/h) より低く、1 M NaCl 溶液を用いた試験結果と同程度であり、一度濃い塩水に接触すると表面に何らかの皮膜が形成され、浸出速度が低下するものと推察される。

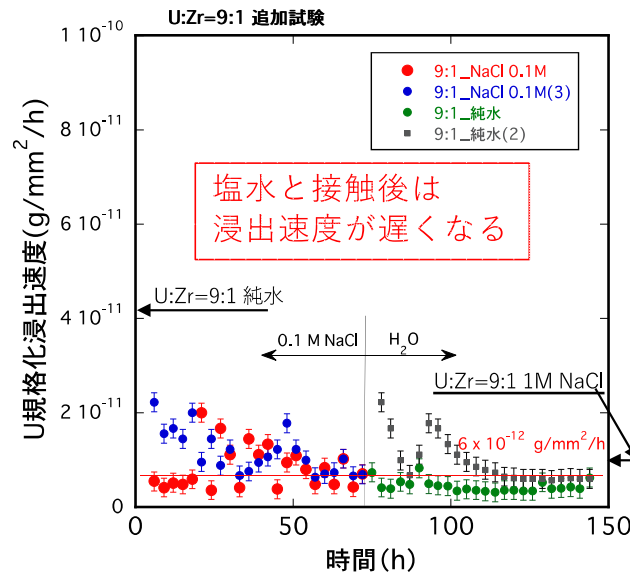
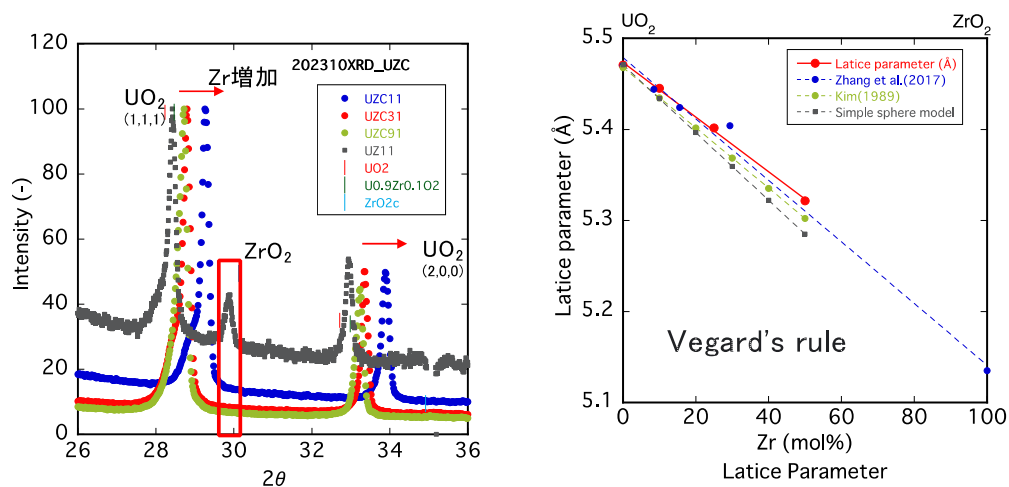


図 3.5-2 U:Zr=9:1 試料のマイクロチャンネル流水試験（追加試験）

③ MCCI 模擬デブリ試料として、ウラン、ジルコニウムにカルシウム（セメント成分）を加えた試料を NFD で作製し、これらを用いたマイクロチャンネル流水試験を実施した。試料名称は、令和 4 年度の試料（U:Zr=1:1 試料（UZ11））と区別するため、U:Zr(Ca)=9:1 試料を「UZC91」、3:1 試料を「UZC31」、1:1 試料を「UZC11」とする。これら試料の X 線回折結果を図 3.5-3 に示す。カルシウム含有試料は、いずれも単相の蛍石構造をしており、 ZrO_2 のピーク（ 30° 付近）が見られない（左図）。また、蛍石構造（1,1,1）面のピークは Zr 濃度の上昇とともに高角度側（低格子定数側）にシフトしている。格子定数を求め（表 3.5-1）、Zr 含有率に対し図示した結果（右図）、ベガード則に則り直線的に減少しており、単相で固溶していることが確認できた。令和 4 年度に作製したカルシウムを含有しない試料ではウランリッチとジルコニウムリッチの 2 相に分離したが、わずか数%のカルシウムでほぼ U:Zr=1:1 までは固溶限が拡大することが明らかとなった。



左：回折パターン、右：Zr 濃度と格子定数

図 3.5-3 (U, Zr, Ca) O_2 試料の X 線回折結果

表 3.5-1 ウラン試料の諸表

試料名	密度 (g/cm ³)	空隙率 (%)	ピーク位置 (°)	格子定数 (nm)
UZC91	10.93	<1	28.72	0.5445
UZC31	10.27	<1	28.80	0.5402
UZC11	8.557	<1	29.26	0.5322
参考 UZ91	9.94	4	28.5	0.542
UO _{2.000}	10.96	–	28.236	0.5468
(U _{0.9} , Zr _{0.1})O ₂	10.40	–	28.465	0.5424

これらの試料について、浸出溶液として、純水、0.1 M および 1 M NaCl 溶液を用いた。いずれの条件においても溶液送り量約 6 μ L/min (0.4 mL/h)、180 分間隔で 24 回サンプリングし、これを 3 セット行った。得られたサンプルを 0.2 N 硝酸溶液で約 10 倍に希釈し、ICP-MS (Agilent 7900) を用いて溶液中の U、Zr 濃度を分析した。Zr は、初期数サンプルを除き、どのサンプルでも検出限界未満であった。結果を U 規格化浸出速度に換算して、それぞれ試料毎に図 3.5-4 に示す。

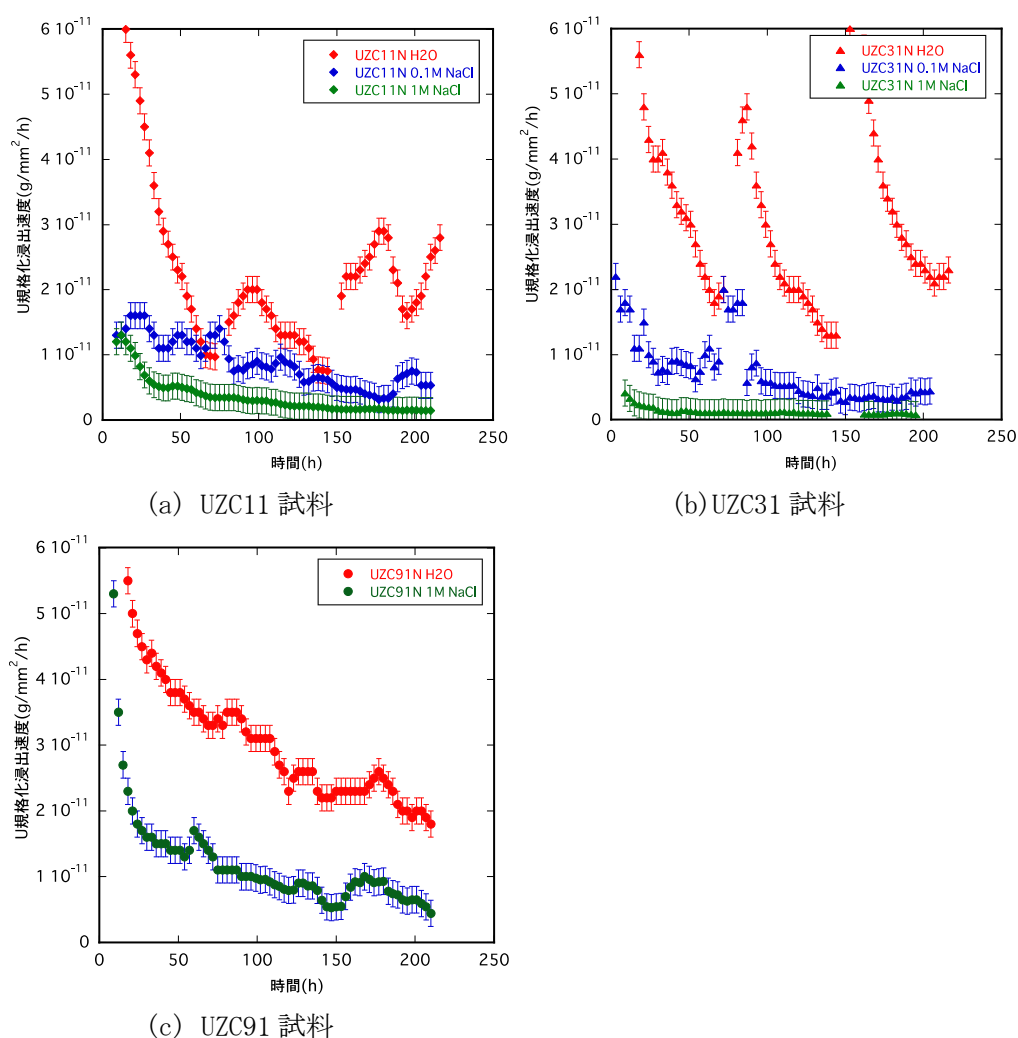


図 3.5-4 UZC 試料のマイクロチャンネル流水試験 (試料毎)

初期の大きな浸出速度は試料の凹凸によるもので、時間とともに一定値に近づいていく。72、144 時間目の大きなピークは、溶液交換時に浸出速度が大きい場合のみ溜まったウランが浸出してくるもので、これも時間とともに一定値に近づいていく。いずれの試料においても、純水の試験では浸出速度が大きく、塩水濃度の上昇によって浸出速度が低下している。今回の試料はすべて単相であることから、試験溶液毎にグラフを作成した（図 3.5-5）。

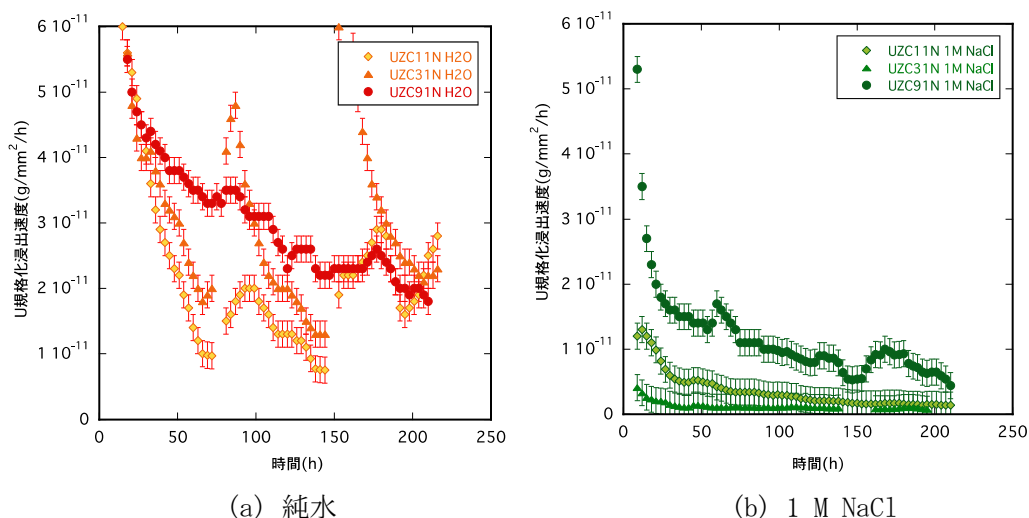


図 3.5-5 UZC 試料のマイクロチャンネル流水試験（溶液毎）

純水に対しては、ジルコニウム濃度が高いほど浸出速度が小さい傾向がある。1 M NaCl 溶液に対しては、ウランの組成が最も高い UZC91 が大きめの浸出速度を示し、他の 2 試料は少し小さな浸出速度であり、ジルコニウムの固溶により、溶解が抑制される傾向が確認された。

3.5.3 まとめ

模擬燃料デブリのマイクロチャンネル流水試験装置の整備と、種々の試料について流水試験を実施した。

マイクロチャンネル流水試験の特徴として、以下のことが確認された。

- ① 小さな少ない試料で浸出試験を実施することができる。
- ② 初期に表面荒さ（凸凹）による大きな浸出速度を示すが、時間とともに一定値に近づく。
- ③ 一定値に近づく時間は表面の研磨を細かくすると短くなるが、#2,000 の研磨紙での研磨では、約 30 時間以上かかる。
- ④ 試験前後で試料の浸出箇所表面の観察を行うことができ、直径 1 μm 以下の小さな粒や試料の縁の部分から浸出している様子が確認された。2 相以上の試料では、個別の相の有意な溶解は確認できなかった（浸出速度が面全体の平均で 1 $\mu\text{m}/\text{y}$ 以下であるため）。
- ⑤ CeO_2 を用いた静的浸出試験との比較で、マイクロチャンネル流水試験の方が数倍（長期試験では約 2 倍）大きな浸出速度を示す。流水速度を数倍程度変化させても浸出速度には大きな変化は見られない。
- ⑥ 浸出速度は試料の空隙率の影響を受ける。空隙率の大きな試料では、試料内部へ浸出液が侵入し、接液面積が増えるため、より大きな浸出速度を示す。

マイクロチャンネル流水試験を行うことにより、模擬燃料デブリの浸出挙動について以下の知見が得られた。

- ① 単相の試料の方が、多相に分離した試料よりも小さな浸出速度を示す。これは、試料が相分離の際の密度変化で亀裂や空隙を形成し、接触表面積が増加するためである。
- ② UO_2 と CeO_2 を比べると、同じ単相試料、空隙率であっても、 UO_2 の浸出速度が大きい。これは、ウランが酸化により価数の変化を起こし、より溶けやすくなるためと考えられる。
- ③ Ce、Fe の混合酸化物試料では、複数の相ができ、単相の CeO_2 よりも浸出速度が大きくなる。
- ④ U、Zr の混合酸化物試料では、複数の相ができるが、主にウランリッチの $(\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_2$ 相が溶解する。
- ⑤ U、Zr に Ca が混合した酸化物試料では、 $\text{U}:\text{Zr}=1:1$ 程度まで相分離せず、単相で安定である。また、ジルコニウム割合が高いほど浸出速度が小さくなる。
- ⑥ 浸出溶液が塩水 (NaCl) の場合、 CeO_2 では塩水濃度が高いほど浸出速度が増加したが、ウラン試料では逆に浸出速度が低下した。一般に、塩分濃度 (イオン強度) が高いほど溶解しやすくなり、 CeO_2 ではその傾向が表れているが、ウランの場合は塩との相互作用で何らかの皮膜が形成されると推察される。一旦塩成分と接触すると純水に戻しても浸出速度は元に戻らない。塩水 (NaCl) による浸出速度の減少はジルコニウムの有無に依らず観察された。しかし、実際の海水には炭酸イオンも含まれるため、炭酸による溶解度の上昇との競合については、今回確認することができなかった。
- ⑦ 本研究事業におけるウラン試料の浸出溶液のウラン濃度は数十から数百 ppt 程度であり、海水中の天然ウラン濃度 3 ppb (3,000 ppt) よりもはるかに低い。面積平均でも最大 100 nm/y 程度の溶解速度と考えられる。実燃料デブリは初期に海水と接触し、その後淡水と接触しているが、数 μm 程度の粒子は溶解している可能性が高い。しかし、これより大きな数 mm 程度の燃料デブリは表面の一部が溶解するだけと考えることができる。

3.6 人材育成

本研究では、1F 廃止措置の合理化・効率化といった重要課題解決に向けた将来のリーダーとなる研究者の育成を目指し、最新の分析技術を OJT として、研究を通して学ぶことに重点を置いている。令和 5 年度は、クロスアポイントメント（以下、「クロアポ」と略す。）教員 1 名の受け入れと、博士課程学生 3 名および修士課程学生 1 名の JAEA 特別研究生としての受け入れを行った。JAEA 特別研究生のうち 1 名は、大学ポスドク（原子力化学系）へ就職し、キャリアパスの実績を作った。以下に人材育成に関する実施内容およびその成果の詳細を示す。

(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 5 年度には 1 名を受け入れ、10 回/月の頻度で JAEA に来所した。ICP-MS/MS 研究におけるアクチノイド元素の測定手法、分離前処理における試料調製条件、溶解試験における残渣分析手法等、課題全般に対する指導を行い、JAEA 特別研究生および JAEA 若手研究者の研究活動の推進および活性化を行った。また、JAEA の研究者と研究推進の方針を協議した。

② 特別研究生の活動

令和 4 年度から継続して博士課程 2 名を継続して受け入れ、令和 5 年度新たに博士課程および修士課程学生をそれぞれ 1 名受け入れた。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融解試験を担当した。他 3 名は ICP-MS/MS による分析の前処理工程に係るアクチノイド核種分離試験を担当した。アルカリ融解試験については JAEA 研究員とともにウランを含むホット試料を用いた OJT を実施した。分離試験については放射性同位元素ラベルの試料を使用し、クロアポ教員による放射性物質取扱いに関する技術指導の下、東北大学の連携ラボを中心に実施した。これらの核燃料や RI 試料を使用した研究を通して、適切なホット試料取扱技術を習得できた。

(2) 連携ラボの状況（成果）

① JAEA-大学の連携ラボの効果

クロアポ、大学教員、NFD 職員、JAEA 研究員、JAEA 特別研究生等が参加した連携ラボでの研究打合せを経て、個々の研究の促進のみならず、プロジェクト全体として一連の燃料デブリ分析技術開発を促進した。また、連携ラボでの会議を月一回の頻度で定期的に行うことにより、JAEA や 1F 廃炉研究に興味をもつ学生が出てきた。また、令和 5 年度は、JAEA 大洗研究所 FMF の化学分析用設備についてホット運用を開始し、照射済み燃料を使用した試料溶解・核種分離・ICP-MS/MS 測定という一連の分析プロセスの実証実験を行った。その際、JAEA 特別研究生は見学者として立ち会った（図 3.6-1 参照）。このような 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は、大学では会得することが難しい情報であり、JAEA 特別研究生にとって貴重な機会となった。

JAEA の交付金事業、文部科学省の補助事業、経済産業省の補助事業など、燃料デブリの分析に関する類似の研究、関連する研究について情報共有を行った。また、JAEA 大熊分析・研究センター職員を交え、本研究に関する検討内容について、情報発信を行った。これらの予算や機関の枠を超えた情報共有については、本英知事業の関係者に加え、JAEA 若手職員の参加（教育）の機会を提供することにも繋がった。

② 大学間の連携ラボの効果

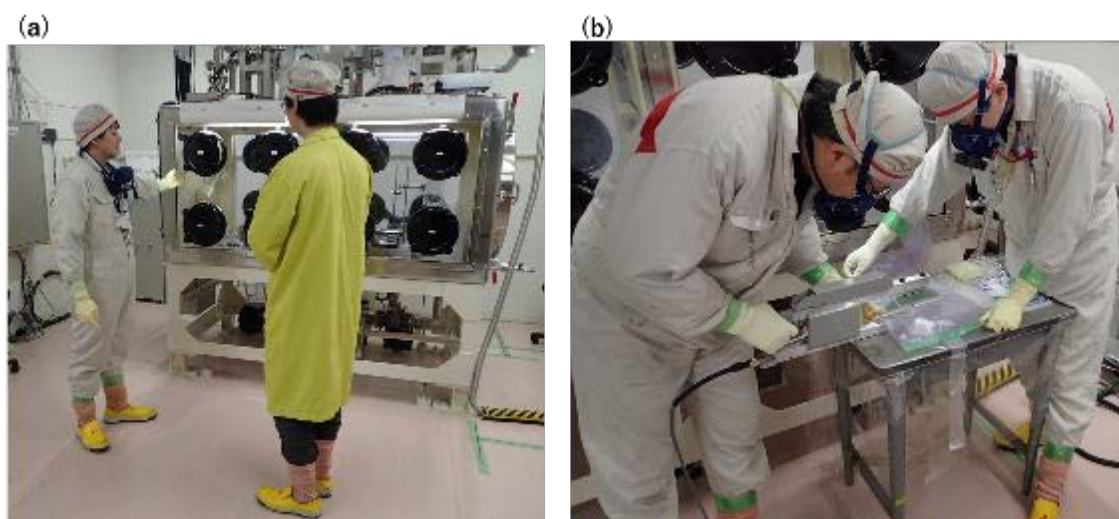
本研究に従事する各連携機関の学生や教員が東北大学の連携ラボを頻繁に活用し、大学間での連携促進を図ることができた。また、連携ラボおよび Web 会議を利用し、東北大学、長岡技大、九州大学、JAEA、NFD の間での ICP-MS などの分析技術やアクチノイドの化学特性に関する勉強会を実施し、最新の研究情報や分析ノウハウ等の共有と意見交換を行った。これにより、燃料デブリや廃棄物等の分析に必要な知識を習得できた。

③ クロスポイントメントの効果

クロアポ教員が JAEA 側の研究に参画し、アクチノイドに関する専門的な知見や試験準備、照射済み燃料の取扱いに関するアドバイスなどを行うことで、JAEA 特別研究生および 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繋がった。

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）

令和 2 年度より受け入れを行っていた JAEA 特別研究生 1 名は、令和 5 年度に博士の学位を取得し、大学の博士研究員（原子力化学系）となり、キャリアパスの実績を作った。他 3 名の特別研究生は現在も在学中であり、JAEA 大洗研究所のホット施設での体験を通して、原子力や廃炉研究への興味が示された。また、令和 3 年度に受け入れた JAEA 博士研究員は、令和 4 年度より 1F 廃止措置に係る JAEA の研究系職員となり、令和 5 年度においても継続して本研究に従事し、論文発表等の実績を積んだ。また、本研究の成果に関して令和 5 年度 JAEA 福島研究開発部門成果報告会にて発表を行うことにより、JAEA 内の研究者との交流を軸として、企業等を加えたネットワーク構築に向けた情報発信を行った。



(a) 特別研究生見学時、(b) 照射済み燃料試料のバッグアウト作業時

図 3.6-1 FMF でホット運用を開始した試料調製用グローブボックスの様子

3.7 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や、1F 廃止措置に係る他事業の情報の共有を目的とし、下記の通り再委託先と進捗と実施計画について打合せを行った。

定期情報共有会議	令和 5 年 4 月 21 日	JAEA、FMF 連携ラボ室
定期情報共有会議	令和 5 年 5 月 22 日	JAEA、FMF 連携ラボ室
定期情報共有会議	令和 5 年 6 月 23 日	JAEA、FMF 連携ラボ室 (Web 併用)
定期情報共有会議	令和 5 年 7 月 21 日	JAEA、FMF 連携ラボ室 (Web 併用)
定期情報共有会議	令和 5 年 8 月 17 日	JAEA、FMF 連携ラボ室 (Web 併用)
定期情報共有会議	令和 5 年 9 月 19 日	JAEA、FMF 連携ラボ室
定期情報共有会議	令和 5 年 10 月 30 日	JAEA、FMF 連携ラボ室
定期情報共有会議	令和 5 年 11 月 20 日	JAEA、Web 会議
定期情報共有会議	令和 5 年 12 月 18 日	JAEA、FMF 連携ラボ室
定期情報共有会議	令和 6 年 1 月 24 日	東北大学大洗センター、会議室
定期情報共有会議	令和 6 年 2 月 26 日	東北大学大洗センター、会議室
定期情報共有会議	令和 6 年 3 月 19 日	東北大学大洗センター、会議室

研究全体の成果を分かりやすく説明するため、日本原子力学会令和 5 年春の大会（東京大学駒場キャンパス）にて 1 件のシリーズ発表を行った。

【燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発】

- (17) アクチノイド分析前処理の二酸化ウラン含有固体粉体化処理の熱酸化法とプラズマ酸化法比較

さらに、日本原子力学会令和 5 年秋の大会（名古屋大学東山キャンパス）にて 8 件のシリーズ発表を行った。

- (18) 全体概要紹介
 (19) メスバウアー分光ならびに X 線回折を用いた模擬デブリの評価
 (20) 球面収差補正透過電子顕微鏡を用いた模擬デブリ粒界偏析の評価
 (21) 照射済み燃料を用いた抽出クロマトグラフィーによるアクチノイド分離
 (22) 共沈法およびメカニカルアロイング法を用いた模擬燃料デブリ作製
 (23) メスバウアー分光ならびに X 線回折を用いた模擬デブリの評価(II)
 (24) 3D-FIB-SEM 計測を用いた模擬デブリ内部の表面析出物の評価
 (25) 廃棄物処分における燃料デブリの安定性研究—(U, Zr)O_x 試料の溶解挙動

JAEA 特別研究生 1 名は、ICP-MS/MS の前処理分離技術開発に関する下記の成果発表を行い、第 9 回次世代イニシアティブ廃炉技術カンファレンスにて、優秀ポスター賞を受賞した。

- ・ ICP-MS 分析のためのピロリドン樹脂を用いたアクチノイド分離

また、本研究に参画した JAEA の若手職員 1 名（令和 3 年度 JAEA 博士研究員、令和 4 年度から JAEA 研究系職員に採用）は、ICP-MS/MS のアクチノイド基礎データ取得に関連して、日本放射化学会第 67 回討論会（2023）にて下記の成果発表を行い、若手優秀発表賞を受賞した。

- ・ ICP-MS/MS のリアクションセル内におけるアクチノイド気相反応の反応定数評価

4. 結言

本研究は、燃料デブリの取扱い、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じ、1F 廃炉推進に資することを目的とした。

この目的を達成するため、JAEA に必要な施設を整備し、アルカリ熔融法を基本とした模擬燃料デブリの溶解試験を行い最適な溶解条件を確定し、加えて MCCI を考慮した熱化学転換による溶解データを取集した（4.1 節）。また、燃料溶解液等に対して系統的分離試験を行い ICP-MS/MS を組み合わせた性能評価を行い、分析プロセスを確立し、アクチノイド分析が可能であることを実証した（4.2 節）。ICP-MS/MS 分析の感度や検出限界を明らかにし、干渉イオン除去に関するデータを収集し、アクチノイド分析手法の精度・確度向上を図るとともに、将来の効率化・合理化を図るため前処理の負担を低減する ICP-MS/MS の利用法の開発（4.4 節）も実施した。また、燃料デブリの保管管理に資するため、模擬燃料デブリの浸出特性把握（4.5 節）研究を実施した。溶解特性や浸出特性を把握するためには、組成・相構造の明確な種々の模擬燃料デブリが必要であるので、その作製と特徴の把握（4.3 節）を実施し関連機関に配布した。これらの活動を通じ人材育成（4.6 節）を実施した。

4.1 模擬燃料デブリの溶解特性評価

4.1.1 設備整備

本研究を実施するための設備整備として、令和 4 年度までに JAEA 大洗研究所の核燃料物質使用施設保安規定変更認可申請およびその許可取得、照射燃料集合体試験施設の核燃料変更許可申請許可取得を完了した。また、試料調製用グローブボックスの使用前確認申請を行い、検査に合格した。整備した設備を用いて、令和 5 年度は照射済み燃料を用いた化学実験および ICP-MS/MS 測定を実施した。

4.1.2 溶解試験（連携先：原子力機構）

コールド模擬燃料デブリ、U、Zr、Ca を含む MCCI 模擬燃料デブリ、ふげん照射済み燃料試験片に対して、令和 4 年度提案した候補アルカリ融解条件で、溶解試験を実施した。試料に対して質量比 10 倍の Na_2O_2 を使用し、大気条件下、650 °C で 1 時間の加熱を行うという条件で、上記試料のいずれもほぼ完全に溶解可能であることを確認した。令和 4 年度までの検討も踏まえ、多様な性状の試料に対して適用できることから、本条件を最適な溶解条件として確定した。

4.1.3 熱化学転換法の研究（再委託先：長岡技大）

デブリ熱化学転換試験として、MCCI を考慮した模擬燃料デブリを用いた酸化・還元による粉体化と塩素化による熱化学転換による溶解のデータを収集した。具体的には、Si 含有模擬デブリ、Ca 含有模擬デブリを用いた試験を行った結果、熱化学転換法で溶解可能であることを確認した。酸化・還元を用いた粉体化・脆化では、(Zr, Ca) 比率が高くなると脆化の効果は弱くなるが、それでも有効であることを確認した。

5 カ年の成果から、酸化・還元による粉体化・脆化は、熱化学転換法だけでなく、アルカリ融解にも有効であり、熱化学転換を用いて易溶性物質に化学転換して溶解する方法は、アルカリ融解を用いた方法の代替的手段として機能する。

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）

アルカリ融解後の照射済み燃料溶解液等に対して系統的分離試験を行い、ICP-MS/MS を組み合わせた性能評価を行った。分離試験では、①Cs 樹脂による Cs 除去、②TBP 樹脂による U および Pu の相互分離、③DGA 樹脂による Am および Cm の相互分離を達成し、我々が提案する試料溶解および分離フローの妥当性を確認した。分離後の試料に対する ICP-MS/MS 測定では、Pu および U の分別が可能であることを確認し、相互分別性能を明らかにした。同位体希釈法と ICP-MS/MS 測定により燃焼率を評価したところ、既往手法による燃焼率評価と不確かさの範囲内で一致することを確認した。以上、試料溶解・核種分離・ICP-MS/MS 測定という一連の操作を行い、アクチノイド分析が可能であることを実証した。

4.2.2 前処理分離技術に関する研究（東北大学、再委託先：長岡技大）

ICP-MS/MS 測定の前処理分離試験として、令和 4 年度に提案した分離フローが、デブリの溶解法を考慮しても成り立つことを確認するため、アルカリ融解法で溶解したことを想定した Na の含有量の多い溶液試料と熱化学転換で溶解したことを想定した塩素イオン含有溶液試料を用いて、分離試験を行った。その結果、これらの溶液試料を用いても分離フローに影響を及ぼさないことが確認できた。この結果から、我々が提案するデブリの溶解法と前処理分離法が ICP-MS/MS を用いた分析に適応できることを確認した。

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 等に、FP 成分（Nd、Gd）やコンクリート成分（ SiO_2 ）を添加することにより、模擬燃料デブリを試作した。焼結温度を調節することにより、均一に反応が進んだ模擬燃料デブリを作製することができた。作製した模擬燃料デブリを切断・樹脂埋め・研磨し、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た。組織全体に 10 μm 未満の析出物が分散しており、顕著な組成の偏りはないことが確認された。また、混合した未照射 UO_2 、 ZrO_2 にコンクリート成分（CaO）を添加した模擬燃料デブリを試作した。Ca が含まれない試料では Zr が 25 % 以上で相分離したが、Ca を含む試料は Zr が 50 % 程度まで単相の立方晶試料が得られた。

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

U-Zr-Fe-O 系デブリの微細構造を研究した。試料は 2 種類の事故シナリオを想定して作製した。一つは定常運転時の UO_2 と平衡する酸素ポテンシャル値で作製した。もう一つは冷却水が枯渇し水蒸気がジルカロイ被覆管と反応し $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ が小さくなる還元状態を想定して作製した。2 つの試料では、密度や析出物の異なる模擬燃料デブリ試料が作製された。

試料の微細構造を、通常用いられる SEM/EDS 観察に加えて TEM メスバウアー分光を用いて研究した。TEM による観察では数 nm～数十 nm の微細構造が観察可能となり、メスバウアー分光で Fe および Fe 酸化物の化学形態を同定することができた。この研究に基づき燃料デブリ試料からこれまでよりも多くの情報を取り出すことが期待される。

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

Pu および U の相互分別が期待される CRC ガスとして N_2O に着目した ICP-MS/MS 測定を行い、Pu および U の分析に係わる感度や検出限界を明らかにした。本検討およびこれまでの検討により、CRC ガス (O_2 、 CO_2 、 N_2O 、 NH_3 +He) を導入し、アクチノイド元素 (U、Pu、Np、Am、Cm、Th) を対象とした ICP-MS/MS 基礎データを取得した。これらのデータを連携ラボ（東北大学）の ICP-MS/MS の取扱いマニュアルに付記し、参考データを拡充した。

4.4.2 干渉イオン除去に関するデータ収集（再委託先：長岡技大）

我々が提案する溶解法と分離フローに従い分離したサンプルを用い、連携ラボに設置されている ICP-MS/MS を用いて、コリジョン/リアクションセルによる同重体干渉除去を用いた分析を行い、その有効性を確認した。つまり、これまで行ってきた研究開発で提案した溶解法と分離フローに ICP-MS/MS での同位体干渉除去技術を組み合わせることにより、デブリの溶解法や分離法を考慮した ICP-MS/MS 分析を行い、分析スキームを完成させた。具体的には、分離フローに基づき行った分離で得られた試料を用い、ICP-MS/MS でコリジョン/リアクションセルを利用した分析を組み合わせることにより、精度・確度ともに良い分析が可能であることを示した。

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

令和 2 年度までに本研究に使用する装置の整備を行い、基本特性を把握した。 CeO_2 を用いたマイクロチャンネル流水試験により得られた値は、約 4 年間実施した静的浸出試験結果の値の約 2 倍程度の値となった。

4.5.2 模擬デブリ試料の浸出試験

令和 4 年度に引き続き NFD で作製された試料 ((U, Zr) O_2 :UZ 試料) に加え、令和 5 年度はカルシウムを加えた ((U, Zr, Ca) O_2 :UZC 試料) 試料を加工し、マイクロチャンネル流水試験を実施した。UZ 試料に対する追加試験の結果、一旦塩水と接触すると浸出速度は低下したままになることが明らかになった。UZC 試料については、U:Zr 比 1:1 まで固溶して単相であり、マイクロチャンネル流水試験の結果、純水に対して $1\text{--}3 \times 10^{-11}$ g/mm²/h、1 M NaCl 溶液に対して $2\text{--}9 \times 10^{-12}$ g/mm²/h と塩水の浸出速度が低下する傾向は UZ 試料と同様であった。また、UZC 試料は、ジルコニウム割合が高いほど、浸出速度が低下した。いずれも UO_2 単相試料 (1×10^{-10} g/mm²/h (90 nm/y)) よりも小さな値を示し、実燃料デブリにおいても、1 μm 以下の微粒子は溶解している可能性が高いが、比較的大きな粒 (1 mm 程度) であれば、表面の一部が溶解した程度と考えることができる。

4.6 人材育成

クローブ教員 1 名の受け入れと、博士課程学生 3 名および修士課程学生 1 名の JAEA 特別研究生としての受け入れを行った。JAEA 特別研究生のうち 1 名は、令和 5 年度に学位を取得し、大学ポスドク（原子力化学系）へ就職し、キャリアパスの実績を作った。令和 3 年度に JAEA 博士研究員として受け入れた 1 名は、令和 4 年より 1F 廃止措置に係る JAEA 研究系職員となり、令和 5 年度に本研究に関連した論文発表等の成果を挙げた。

参考文献

- [1] 田中康介, 前田宏治, 「ふげん」高燃焼度 MOX 燃料 E09 における燃料ペレットの組織変化と元素分布, JNC TN9400 2004-025, 2004, pp.15-17.
- [2] Adachi, T. et al, Dissolution study of spent PWR fuel: Dissolution behavior and chemical properties of insoluble residues, J. Nucl. Mater., Vol.174, No.1, 1990, pp. 60-71.
- [3] 松村達郎他, 不溶解性残渣処理プロセス, 特許第 6515369 号.
- [4] 西原健司, 岩元大樹, 須山賢也, 福島第一原子力発電所の燃料組成評価, JAEA-Data/Code 2012-018, 2012, 190p.
- [5] 奥村啓介他, 東京電力福島第一原子力発電所の全炉心 3 次元核種インベントリ計算, 1:背景と目的, 日本原子力学会 2021 年春の年会, 3B01, 3B02, 2021.
- [6] 日本原子力研究開発機構, 東北大学, 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 4 年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, JAEA-Review 2023-025, 2024, 87p.
- [7] 日本原子力研究開発機構, 東北大学, 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 3 年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, JAEA-Review 2022-034, 2023, 113p.

