

Am 含有 MOX 燃料製造における
ハロゲン残留挙動評価
(研究報告)

2004年11月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division ,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu , Tokai-mura , Naka-gun , Ibaraki 319-1184 ,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2004

Am含有MOX燃料製造におけるハロゲン残留挙動評価
(研究報告)

小崎葉子¹⁾、逢坂正彦¹⁾
大林弘¹⁾、田中健哉¹⁾

要 旨

燃料中には、被覆管を腐食するハロゲン元素(フッ素及び塩素)が残留しており、照射燃料の品質保証の観点からその残留量を制限することが重要である。そのため、照射燃料試験施設(AGF)で製造しているAm含有MOX燃料においても、その制限が重要な課題のひとつになっている。

ここで問題となるのは、燃料中にAmが含有している場合、Pu、Uのフッ化物と比較して蒸気圧が低く、製造過程で除去しにくいAmF₃の形成される可能性の高いことである。その結果として、燃料中に品質規格許容値(フッ素25ppm)以上のフッ素の残留することが懸念される。そこで、燃料製造の熱処理条件(酸素ポテンシャル、温度、時間)の変化によるハロゲン残留挙動評価を目的として、Am含有MOX燃料のハロゲン分析試験を実施した。

試験方法として熱加水分解—イオンクロマトグラフ法を用いて、燃料中の残留ハロゲン量を測定した。試験の結果、-520kJ/mol~-390kJ/molの酸素ポテンシャル範囲内で1700℃での焼結を3時間実施すると、燃料中の残留ハロゲン量は品質規格許容値以下となることを確認した。また、フッ素の形態把握のために焼結前のペレットのTG-DTA分析を行った結果、熱処理時に除去されにくいAmF₃、PuF₃の生成が認められた。

1) 大洗工学センター照射施設運転管理センター燃料材料試験部照射燃料試験室

Evaluation of Remaining Behavior of Halogen on the Fabrication of MOX Pellet Containing Am

Yoko Ozaki¹⁾, Masahiko Osaka¹⁾
Hiroshi Obayashi¹⁾, Kenya Tanaka¹⁾

Abstract

It is important to limit the content of halogen elements, namely fluorine and chlorine that are sources of making cladding material corrode, in nuclear fuel from the viewpoint of quality assurance. The halogen content should be more carefully limited in the MOX fuel containing Americium (Am-MOX), which is fabricated in the Alpha-Gamma Facility (AGF) for irradiation testing to be conducted in the experimental fast reactor JOYO, because fluorine may remain in the sintered pellets owing to a formation of AmF_3 known to have a low vapor pressure and may exceed the limit of 25ppm.

In this study, a series of experimental determination of halogen element in Am-MOX were performed by a combination method of pyrolysis and ion chromatography for the purpose of an evaluation of behavior of remaining halogen through the sintering process. Oxygen potential, temperature and time were changed as experimental parameters and their effects on the remaining behavior of halogen were examined.

It was confirmed that good pellets, which contained small amount of halogen, could be obtained by the sintering for 3 hour at 1700°C in the oxygen potential range from -520 to -390 kJ/mol. In order to analysis of fluorine chemical form in green pellet, thermal analysis was performed. AmF_3 and PuF_3 have been confirmed to remain in the green pellet.

1) Alpha Gamma Section, Fuel and Material Division, Irradiation Center, O-arai Engineering Center

目次

1.	緒言.....	1
2.	Am 含有 MOX 燃料中のハロゲン分析技術の確立.....	4
2.1.	試験装置概略仕様.....	5
2.2.	試験手順・方法.....	7
2.3.	熱加水分解条件の決定.....	8
2.3.1.	基本熱加水分解条件の設定.....	8
2.3.2.	前処理炉内の残留ハロゲン除去効果.....	11
2.3.3.	模擬試料によるハロゲン分析試験.....	12
2.3.4.	Am 含有 MOX 試料への適用.....	14
3.	Am 含有 MOX 燃料製造におけるハロゲン残留挙動評価.....	15
3.1.	酸素ポテンシャルの影響.....	16
3.2.	温度の影響.....	18
3.3.	時間の影響.....	20
3.4.	TG-DTA 分析試験.....	22
3.4.1.	試験装置.....	22
3.4.2.	試験条件及び試験結果.....	24
4.	結言.....	30
5.	謝辞.....	31
6.	参考文献.....	32
	付録.....	33

表リスト

表 1	Am-MOX ペレットの品質基準(不純物).....	2
表 2	U, Pu 及び Am フッ化物、酸化物の融点及び 800 °C における蒸気圧.....	3
表 3	ハロゲン元素分析装置概略仕様.....	5
表 4	Pyrolysis 法による固体試料中の主な F, Cl 分析前処理条件.....	8
表 5	前処理条件.....	10
表 6	空焼きによる BG 値低減効果.....	11
表 7	模擬試料成分量.....	12
表 8	模擬試料を用いた F, Cl 回収率測定試験結果.....	13
表 9	Am-MOX 実証試験結果.....	14
表 10	酸素ポテンシャルとハロゲン量.....	16
表 11	熱処理温度とハロゲン量.....	18
表 12	熱処理時間とハロゲン量.....	20
表 13	各試験 Run における TG-DTA 分析温度プログラムパターン.....	23
表 14	DTA ピーク温度の観察結果.....	26

図リスト

図 1	ハロゲン分析装置概略図.....	6
図 2	ハロゲン分析試験手順.....	7
図 3	酸素ポテンシャルとハロゲン量の関係.....	17
図 4	温度の違いによるハロゲン残留挙動.....	19
図 5	熱処理時間と F 残留量の関係.....	21
図 6	熱処理時間と Cl 残留量の関係.....	21
図 7	酸素ポテンシャル測定に使用した熱重量分析装置.....	23
図 8	Run No. 1 における TG-DTA 曲線及び DTA 微分曲線.....	25
図 9	Run No. 2 における TG-DTA 曲線及び DTA 微分曲線.....	25
図 10	TG-DTA 分析における各反応でのピーク形状.....	26
図 11	試験 Run No. 3 における TG-温度曲線.....	28
図 12	試験 Run No. 3 における TG-時間曲線.....	28
図 13	試験 Run No. 5 における TG-時間曲線図.....	29

1. 緒言

環境負荷低減、資源有効利用を前提とした将来の高速炉サイクル確立に向けては、ネプツニウム (Np)、アメリシウム (Am) 等のマイナーアクチニド (MA) を使用済み燃料から回収し、燃料等に添加して炉にリサイクルする技術の開発が重要となる¹⁾。MA の装荷形態として、最大 5% 程度をウラン・プルトニウム混合酸化物 (MOX) 燃料に均質に添加する方式が有望な候補のひとつである。

そのため、照射燃料試験施設 (AGF) では、現在 Am を対象として、遠隔製造設備を用いた Am 含有 MOX 燃料 (以下 Am-MOX) の製造技術開発が行われている²⁾。これまでに遠隔製造にて 5% の Am を含有する燃料が作製され、引き続き物性測定等が実施されており³⁾⁴⁾、照射挙動評価のため高速実験炉「常陽」を用いた照射試験が予定されている。

照射にあたって、特に安全上の観点から、燃料については一定以上の品質を有することが必要となる。表 1 に Am-MOX ペレットの品質基準のうち、不純物許容濃度に関するものを示す。不純物許容濃度については、主にこれらの照射中の燃料挙動に与える影響を考慮したうえで最大許容濃度が規定されている⁵⁾⁶⁾。このうち腐食性が高く、照射において被覆管の内面腐食等を起こす可能性があるフッ素 (F) 及び塩素 (Cl) については、品質規格許容値が 25 ppm と定められている。

F 及び Cl の分析は、一般的には原料粉末及び焼結ペレットに対して実施される。UO₂ 燃料については、焼結中に大部分が揮発除去されるため焼結体中の濃度は非常に小さく、原料粉末で品質規格許容値以下であれば、焼結体中の濃度もそれを下回ることが知られている⁷⁾。MOX 燃料についても、経験上同様のことが言われており、これまでの軽水炉及び高速炉用燃料製造において品質保証上の F、Cl の含有は事実上問題とならなかった。

しかしながら Am を含有する燃料の場合、UO₂ 及び MOX と同様のことが言えるかどうかは疑問の余地がある。その理由として、第一に再処理工程を含めた Am 含有燃料を製造するためのプロセスがこれまでの UO₂ 及び MOX 燃料と異なること、第二に Am を含有する燃料における F、Cl の燃料中の存在形態の異なる可能性があることである。

一番目の理由については、MA を含有する原料粉末の回収にこれまでの PUREX 法と異なるプロセスが用いられるため、F、Cl がより多量に混入する可能性のあることである。例えば、先進再処理の一つとしてフッ化物揮発法が考えられているが⁸⁾、プロセス中で U、Pu 等のフッ化物を取り扱うため、製品中への F 混入の確率は現在よりも大きくなる懸念される。

次に二番目の理由であるが、Am と F の化合物を形成する可能性が考えられることである。表 2 に、Am、Pu 及び U フッ化物の 800 °C における蒸気圧、融点/沸点を示すが、AmF₃ はそれぞれ PuF₃ 及び PuF₄ より蒸気圧の低いことがわかる⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。このことは、原料粉末中に F が混入して、Am フッ化物が形成された場合、U、Pu フッ化物に比べて蒸気圧が低いため、焼結中に蒸発・除去されにくくなり、焼結燃料中に F の残留する可能性が UO₂ や MOX 燃料より高いことを示唆している。また逆にこれらのフッ化物は酸化物より蒸気圧が高いため、原料粉末中にフッ化物が多量に残留する場合、フッ化物の形態での Pu、Am の蒸発による損失が考えられる。

そしてこのことは、計量管理または品質保証上問題となる。

以上述べた理由から、Am-MOX 作製におけるハロゲン含有物の除去挙動、すなわち、焼結により原料粉末中に含まれるハロゲンがどの程度除去されるかを把握することは、燃料照射のための品質保証のみならず、焼結条件最適化の基礎データとして役立てるためにも重要である。

そこで本研究においては、燃料照射のための品質保証及び焼結条件最適化の基礎データ取得を目的として、フッ素が最大約 4wt% 含有する原料粉末試料を用いて、焼結を模擬した種々の熱処理条件におけるフッ素残留の様子について、熱加水分解—イオンクロマトグラフ法 (Pyrolysis 法)¹³⁾によるハロゲン元素の分析、熱重量—示差熱分析 (以下「TG-DTA」とする) による原料粉末の熱重量、相変化分析を通して実験的に評価した。

本報告書の構成は以下のとおりである。第 2 章では、熱加水分解—イオンクロマトグラフ法の適用、試験条件最適化による Am-MOX 燃料中ハロゲン分析技術確立について解説する。第 3 章では種々の熱処理条件における Am-MOX 試料のハロゲン分析、TG-DTA 分析による熱処理中のハロゲン残留挙動の実験的評価について示す。最後に第 4 章で本研究の結論を述べる。

表 1 Am-MOX ペレットの品質基準(不純物)

元素	含有率 [ppm]
	Am-MOX ペレット
Al	≤700
B	≤20
C	≤300
Ca	≤80
Cd	≤20
Cl	≤25
Cr	≤500
F	≤25
Fe	≤1600
Mg	≤150
N	≤200
Na	-
Ni	≤500
V	≤500
Cu+Si+Zn	≤1400
Cu+Si+Ti+Zn	-
Ag+Mn+Mo+Pb+Sn	≤400
合計	≤4000

表 2 U, Pu 及び Am フッ化物、酸化物の融点及び 800 °C における蒸気圧

Compound	Temperature Range [K]	Vapor Pressure [MPa]	Melting/vaporization Point [°C]
AmF ₃ (solid)	1140-1469	4.72E-12	1393
AmF ₄ (solid)	729-908	2.91E-06	
PuF ₃ (solid)	1200-1600	8.67E-11	1427
PuF ₃ (liquid)		7.57E-11	
PuF ₄ (solid)	968-1589	2.96E-08	1027
PuF ₆ (solid)		7.15E-02	
PuF ₆ (liquid)		5.18E+29	
UF ₄ (solid)		1.35E-06	1036
UF ₄ (liquid)		6.30E-06	1447
UF ₅ (solid)		4.59E+02	348
UF ₅ (liquid)		8.37E+00	
AmO ₂ (solid)		8.88E-21	
PuO (solid)		6.28E-21	
PuO ₂ (solid)		3.08E-22	

2. Am 含有 MOX 燃料中のハロゲン分析技術の確立

一般に固体試料中のハロゲン元素を分析する場合、元素を抽出して液体試料とする前処理作業、液体試料中の元素を分析する作業の 2 つに分けられる。固体試料中のハロゲン分析法として、熱加水分解（以下「Pyrolysis 法」とする）—イオンクロマトグラフ法が確立されており、第 1 章でも述べたように、現在 MOX におけるハロゲン分析技術はこの方法を適用して行われている。そこで、Am-MOX に関しても本法を適用することにより、ハロゲン元素の定量分析技術として確立することを試みた。

試料に Am-MOX を用いる際の問題点は、特に熱加水分解における Am 添加の影響が不明ということである。そこで、Am-MOX 製造におけるハロゲン残留挙動評価に先立ち、熱加水分解の条件について決定するための試験を実施した。

2.1. 試験装置概略仕様

本試験装置は、グローブボックス内に設置されている。装置の概略を図 1 に示す。その構成は、図 1 に示すように前処理部と分析部との 2 つに分かれており、その概略の仕様は表 3 のとおりである。

本装置は、高放射性物質対応としていくつかの特徴を有する。装置の前処理部には迅速に昇温(950℃まで約1分)可能なゴールドイメージ炉(以下、前処理炉)を用いており、作業時間の短縮を図っている。また、被ばく低減のため炉体に鉛による遮蔽を施している。熱対策として、前処理炉の周りに保護ケースを設置し、グローブが熱源に直接触れないようにした。さらに、グローブボックス内に設置する材料、部品等はすべて耐放射線性、耐腐食性のものを使用し、装置の制御部はすべてグローブボックス外に設置する分離型としてメンテナンス性の向上を図った。

表 3 ハロゲン元素分析装置概略仕様

前処理部 (前処理炉)	
型式	真空理工株式会社 RHL-E210 赤外線ゴールドイメージ開閉型管状炉
加熱性能	最高使用温度 1300℃
加熱範囲寸法	長さ 300mm、内径φ30mm以上
温度調節精度	±5℃以下
加熱炉表面温度	60℃以下
温度調節機能	PID プログラム制御
分析部	
カラムオープン	恒温機能
カラム	陰イオン分析用カラム
検出器	電気伝導度検出器
定量可能濃度	フッ素及び塩素イオンについて 100ppb 以上
溶離液	島津製 移動相 アニオン用 IC-MA3-1

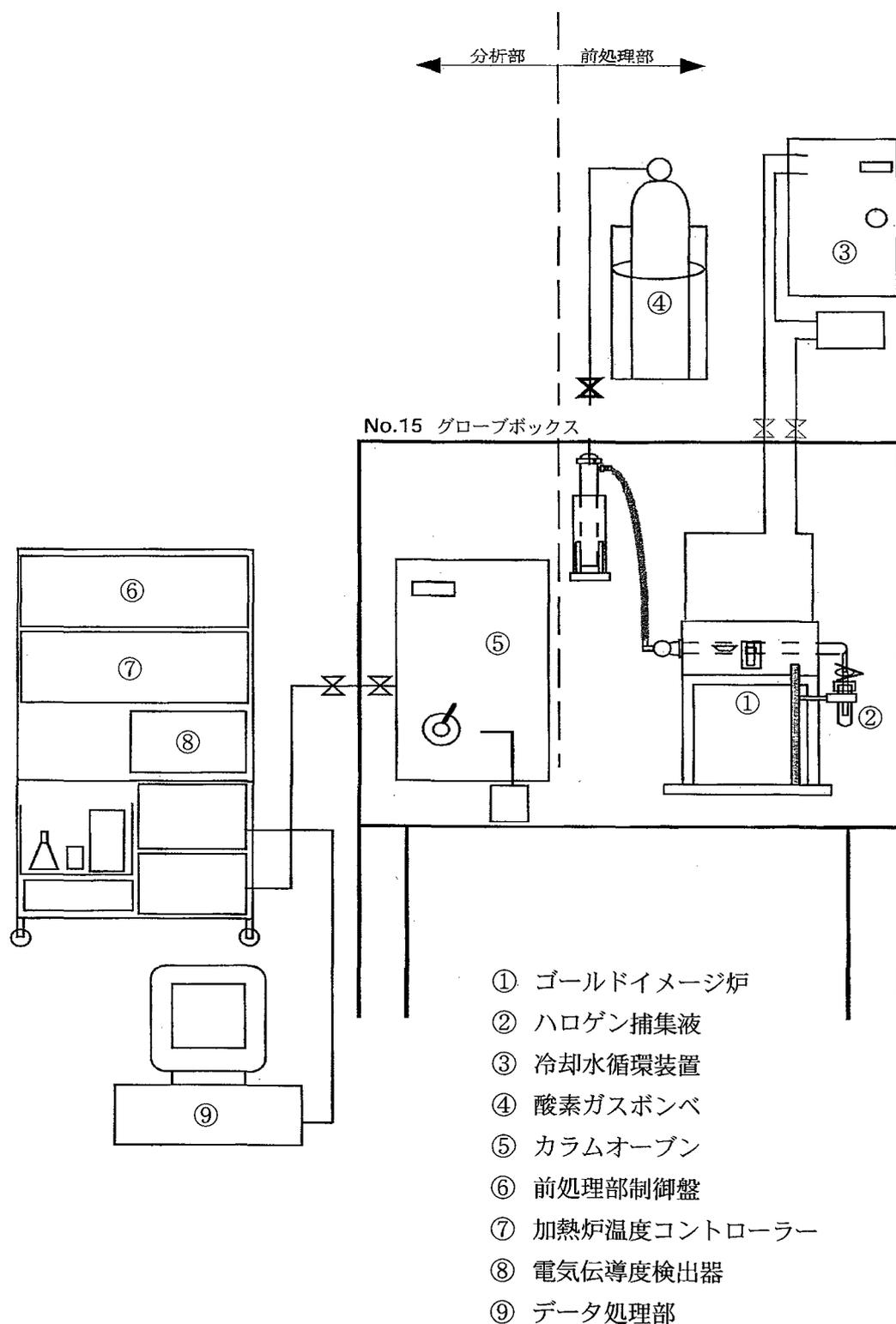


図 1 ハロゲン分析装置概略図

2.2. 試験手順・方法

基本的な試験手順を図 2 に示す。最初に前処理炉内の残留ハロゲンを除去して、バックグラウンドを低減させるために、試料をセットせずに前処理炉の加熱(空焼き操作)を実施する。次に前処理作業として、白金ボート内に試料を入れて前処理炉内に設置し、一定条件で加熱処理を行う。この際、キャリアガスとして湿潤酸素を流すことで、試料の熱加水分解を行い、試料中のハロゲンをフッ化水素 (HF)、塩化水素 (HCl) の形態として抽出する。抽出したハロゲンは、水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液(捕集液)に塩の形で溶解させる。捕集液は、イオンクロマトグラフィーによりハロゲン元素の相互分離を行う。溶離液中のハロゲンの定量は、電気伝導度を連続的に測定することにより行われる。

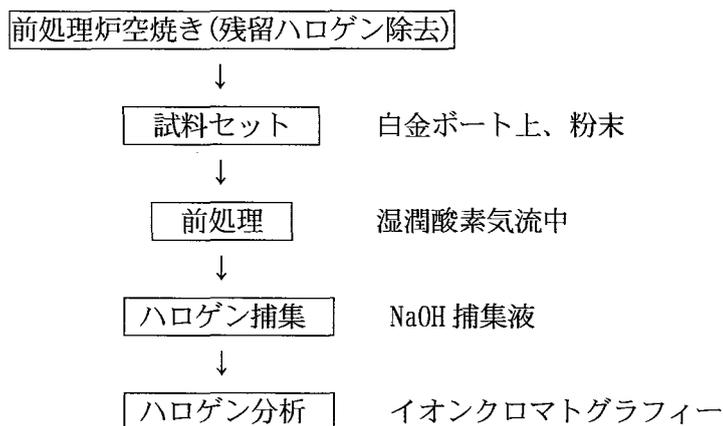


図 2 ハロゲン分析試験手順

2.3. 熱加水分解条件の決定

2.3.1. 基本熱加水分解条件の設定

熱加水分解条件の決定は以下の手順により行った。

まず、固体試料中のハロゲン分析法に関する幅広い文献サーベイを実施し、基本的な条件の設定を行った¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。次に、F, Cl 残留量が既知の模擬試料による試験を行い、収率を求めた。最後に決定した条件を Am-MOX に適用し、適応可能かどうか実証した。

表 4 に種々の固体試料中の Pyrolysis 法による F, Cl 分析における熱加水分解条件を示す。なお、渡辺ら¹⁶⁾の方法は Pyrolysis 法ではなく湿潤酸素の代わりに水蒸気を用いる Pyrohydrolysis 法である。この方法は、Pyrolysis 法のベースとなったものであり、F, Cl 抽出の原理は同じであるため条件設定において参考とした。

表 4 Pyrolysis 法による固体試料中の主な F, Cl 分析前処理条件

	橋谷ら ¹⁴⁾	Powell et. al. ¹³⁾	M. J. Nardoizzi et. al. ¹⁵⁾	渡辺ら ^{*16)}	辻ら ¹⁷⁾
加熱温度 [°C]	850	1035 825*	1000	1350	900
加熱時間 [min]	15	20	15	60	20
湿潤酸素流量 [ml/min]	1600	2000-3000	1200	4 (水蒸気)	2000
捕集液	NaOH (微アルカリ)	0.002mol/l NaOH	水	0.2%NaOH	0.01mol/l NaOH
反応促進剤	WO ₃	WO ₃ *	WO ₃	無し	WO ₃

*Pyrohydrolysis 法

以下に各パラメータの設定経緯を示す。

1) 酸素流量

表 4 に示すとおり、いずれの文献においても酸素の流量は 1 l/min. 以上必要とされている。橋谷ら¹⁴⁾は、 UO_2 中の F, Cl 分析において、酸素流量が 1.6 l/min. 以上必要であると述べている。また Powell ら¹³⁾は、酸素流量が小さいと F, Cl 回収率が低下し、酸素流量を大きくするにつれて、必要な回収率を得るための加熱時間が減少するとしている。これは、酸素流量が小さいと、試料の熱加水分解に必要なトータルの酸素量も少なくなるためである。しかしながら、酸素流量が大きすぎると、捕集液の飛散によるロス等が起こるため、この観点からは酸素流量はできるだけ少ないほうが良い。そこで酸素流量を 500 ml/min. とした。

2) 加熱温度

いずれの文献においても、一般的に加熱温度が上昇するにつれて F, Cl 回収率も上昇する傾向を示している。橋谷ら¹⁴⁾は、 UO_2 中の F の分析において温度が 750 °C 以上で定量的な分離ができると述べている。また辻ら¹⁷⁾は、MOX 燃料中の F, Cl 分析において、900 °C 以上で 98 % 以上の回収率が得られることを示している。

本試験においては少ない酸素流量を設定したため、その点について補償するべく、加熱温度を高め 950 °C とした。

3) 加熱時間

Warf ら¹⁸⁾は、1000 °C の前処理操作において F, Cl の大部分は 10 分以内に抽出されることを報告している。他の文献においても同様のことが示されており、渡辺ら¹⁶⁾を除いて十分な加熱時間として表 4 に示す 15~20min. が設定されている。そこで、本試験においては、酸素流量が 500 ml/min. と少ないことを考慮して、加熱時間を長めの 40 min. とした。

4) 反応促進剤 (WO_3) の有無

反応促進剤 (WO_3) は、 UO_2 それ自身も反応促進剤として作用するが、より F, Cl の抽出促進効果が大きなものとして安定した回収率を得るために使用される。MAHAJAN ら¹⁹⁾、渡辺ら¹⁶⁾の実験においては、反応促進剤としての WO_3 は使用されていないが、それぞれ加熱時間を 40 min. 及び 60 min. とすることにより、それが添加されないことによる回収率低下を防止している。また辻ら¹⁷⁾は、 WO_3 を添加しない場合でも、加熱温度を 900 °C 以上とすることにより、F, Cl とも 98 % 以上の回収率を得られると述べている。一方、二酸化ウランの標準分析法においては、Cl の場合 WO_3 の添加は不可欠であるとされている。また橋谷らは、F においても WO_3 を添加しない際は、添加したときに比べて回収率のばらつきが大きくなるとしている。

WO_3 を添加する Pyrolysis 法の場合、 WO_3 と UO_2 が反応して白金ボート上に固着することが

確認されており、廃棄物等の観点からは WO_3 を添加しないほうが望ましい。そこで、本試験において WO_3 は添加しないこととした。

5) 捕集液濃度

捕集液については、Nardoizzi ら¹⁵⁾の条件を除いていずれも NaOH であるが、その濃度は各ケースで異なる。Pyrolysis 操作により、酸素が捕集液に連続的に供給されることによって溶液は徐々に酸性となる。捕集液が酸性になると液中の F, Cl は揮散するため、これを避けるように濃度が定められている。また、イオンクロマトグラフィーによる分析時において、NaOH 濃度が高いと OH のピークより F のピーク形状が影響を受ける。そこで、本試験においては NaOH 濃度を 0.0001 mol/l とした。

6) 試料量

試料量が多すぎると、白金ボート内においてその厚みが増してしまうため、不完全なフッ素抽出となり、低回収率となってしまう可能性が生じる。逆に、少なすぎると偏析や測定誤差を生じやすい¹⁶⁾と考えられるため、本試験においては 0.5 g とした。さらに、本試験での試料は比放射能が高い Am を含有しているということからも、その量は少量であるほうが望ましく、0.5 g とすることで白金ボート内に試料が入った状態におけるグローブボックス表面の線量率を 0.5 μ Sv/h とした。

表 5 に設定した熱加水分解(前処理)条件を示す。

表 5 前処理条件

加熱温度	950 $^{\circ}$ C
加熱時間	40 min.
湿潤酸素流量	500 ml/min.
捕集液	0.0001 mol/l NaOH 約 7ml
試料量	0.5 g
反応促進剤	添加せず

2.3.2. 前処理炉内の残留ハロゲン除去効果

燃料中のハロゲン不純物分析試験(以下「ハロゲン試験」とする)を実施する場合、試験の前に前処理炉内の残留ハロゲン除去のために空焼きを実施している。その効果により、どの程度残留ハロゲン量が減少するのかを把握するために、空焼き試験を実施した。

ハロゲン試験において用いる試料量は0.5 gであり、最大25 ppmのF及びClを含む試料である。そのため、バックグラウンド値(以下「BG値」とする)を最大0.5 μg までとすることで、BG値による影響は約1 ppm程度となる。したがって、BG値が0.5 μg 以下となるまで空焼きを実施した。なお、空焼きは試料を測定した後に実施し、計5回行った。

空焼きによるBG値の低減効果を表6に示す。

表6より、大部分の場合においてBG値を0.5 μg 以下とするためには空焼きが2回必要であり、2回で0.2 μg 前後程度まで減少していることがわかる。また、2回目での空焼きの値は1回目の半分以下となっていることがあげられる。しかし、No.3においては空焼き3において空焼き2での値と変動が無く、0.5 μg 以下となるまでに4回の空焼きを必要とした。このことからわかるように、常に2回の空焼きでBG値が0.5 μg 以下となるわけではない。したがって、試験を実施する際には、空焼きを行うごとに残留ハロゲン量を確認し、0.5 μg 以下として行うことが望ましい。

表6 空焼きによるBG値低減効果

No.	空焼き1		空焼き2		空焼き3		空焼き4	
	F[μg]	Cl[μg]						
1	1.27	0.46	0.25	0.15	-	-	-	-
2	0.55	0.79	0.18	0.18	-	-	-	-
3	2.35	0.45	0.72	0.19	0.76	0.23	0.35	0.15
4	0.84	0.8	0.17	0.17	-	-	-	-
5	0.68	0.51	0.19	0.08	-	-	-	-

2.3.3. 模擬試料によるハロゲン分析試験

前節で設定した試験条件において、F, Cl を既知量含む模擬試料の分析を行い、回収率を求める試験(以下「模擬試料試験」とする)を実施した。前処理条件を設定するにあたり、既知量のハロゲン元素を含む模擬試料が試験に供された。

表 7 に模擬試料成分量を示す。模擬試料は、反応促進剤の役割を果たす UO_2 粉末に、フッ化ナトリウム (NaF) 溶液と塩化カルシウム ($CaCl_2$) 溶液を添加し、蒸発乾固させたものである。また、空焼きは BG 値が F, Cl ともに $0.5 \mu g$ 以下となるまで実施した。模擬試料試験は、①の模擬試料で 1 回、②の模擬試料で 2 回行った。

表 5、表 7 の前処理条件・模擬試料による F, Cl の回収率測定結果を表 8 に示す。なお、表 8 中の No. 1 は①の模擬試料を、No. 2 及び No. 3 は②の模擬試料を用いた結果である。

3 回の測定の結果、F の回収率は平均 84.1%、Cl は 89.3 %であった。再現性に関しては、F, Cl ともに良好(標準偏差(σ) F:4.5 %, Cl : 2.6 %)であり、特にハロゲン添加量が同じであった No. 2 及び No. 3 においてはほぼ一致する結果となった。No. 1 の試験において、F の回収率が No. 2 及び No. 3 よりも 10%程度低い値となった。これは、No. 1 の場合、F 添加量が No. 2 及び No. 3 よりも少なく、BG は No. 2 及び No. 3 と同程度であるために、BG 値の影響がより大きく、結果として低回収率に評価されたものと考えられる。

上記結果より化学収率に関しては、回収率が低いほど実試料である Am-MOX に残留しているハロゲン量を過大評価することから、より安全側に評価するために平均回収率から標準偏差を差し引いた値とし、F : 80 %, Cl : 87 %と定めた。なお、標準偏差を 3σ ではなく 1σ としたことについては、今回作製した模擬試料よりも実試料である Am-MOX の方が、試料中のハロゲン元素と反応促進剤となる UO_2 との接触面積が大きく、回収率も高くなると考えられることから、 1σ で十分であると判断してその値を用いた。

表 7 模擬試料成分量

①	UO_2 量	約 0.3 g
	NaF 量	3.79 μg
	$CaCl_2$ 量	3.87 μg
②	UO_2 量	約 0.3 g
	NaF 量	4.91 μg
	$CaCl_2$ 量	9.65 μg

表 8 模擬試料を用いた F, Cl 回収率測定試験結果

No.	BG		測定値		測定値-BG		回収率[%]	
	F[μ g]	Cl[μ g]	F[μ g]	Cl[μ g]	F[μ g]	Cl[μ g]	F	Cl
1(①)	0.30	0.15	3.23	3.76	2.93	3.61	77.3	93.3
2(②)	0.23	0.14	4.53	8.58	4.30	8.44	87.6	87.5
3(②)	0.19	0.08	4.48	8.50	4.29	8.42	87.4	87.3
						平均	84.1	89.3
						標準偏差	4.5	2.6
						平均回収率-標準偏差	79.6	86.7
						ここで用いる化学収率	80.0	87.0

2.3.4. Am含有MOX試料への適用

表5により決定した前処理条件がAm-MOXに適応可能かどうか実証するために、実試料を用いてハロゲン試験を行った。結果を表9に示す。

表9より、試料中に残留するハロゲン元素は、その大部分が1回目の前処理で抽出されていることが確認された。また、Fに関しては、2回の前処理の累積回収量が、1回目の前処理での回収量に化学収率を除いて算出した残留量(表9中「F残留量」)以下であった。このことから、1回の前処理でのハロゲン回収量に化学収率を適用することで、Am-MOX中のハロゲン残留量を過大評価し、試料中のハロゲン残留量を安全側に評価することができたと言える。

しかし、Clに関しては、2回の前処理の累積回収量は1回目の前処理での回収量を除いて算出したCl残留量よりもわずかながら大きい値となった。これはペレット中のCl量が少なかったためにBG値の影響が大きくなってしまったことが原因と考えられる。BG値はF、Clともに $0.5\mu\text{g}$ 以下としているため、用いている試料量を考慮すると、その誤差は最大約1ppmとなる。そのため、Clについては、ペレット中のCl濃度が低かったこともあり、2回の累積回収量よりも計算上の残留量が低い値となったと思われる。しかしながら、その差はわずかなものであった。

以上より、本前処理条件及び化学収率を適用することで、Am-MOX中のハロゲン残留量の算出がおおむね妥当なものとして判断できる。

表9 Am-MOX実証試験結果

前処理回数	1回目	2回目
F回収量 [ppm]	12.79	0.62
Cl回収量 [ppm]	4.43	0.76
F累積回収量 [ppm]	12.79	13.41
Cl累積回収量 [ppm]	4.43	5.21
F残留量*1 [ppm]		15.99
Cl残留量*1 [ppm]		5.09

*1 前処理1回目の回収量に各々の化学収率を除いた値

3. Am 含有 MOX 燃料製造におけるハロゲン残留挙動評価

これまで Am-MOX の開発は、Am を少量(最大 5%)添加するという観点から、MOX 燃料の開発をベースに行ってきた。しかしながら、これまでの製造、分析技術開発過程において、その組成は MOX に類似しているものの、Am-MOX 燃料の焼結挙動や酸素ポテンシャル等が同 Pu 富化度の MOX 燃料と大幅に異なるなど、Am を添加することによる特有の挙動・効果が観察されてきている。

このことを考慮した場合、この Am 添加による特有の効果を考える必要があると思われる。例えば、表 2 で示したように Am フッ化物は U フッ化物に比べて極端に蒸気圧が低く、原料粉末中に F が有意量含有する場合、 AmF_3 を形成し、焼結によっても F がペレットから除去されない可能性がある。

そこで、Am-MOX 製造におけるハロゲンの残留挙動を評価するために、焼結を模擬して熱処理した Am-MOX の作製を行い、その際の熱処理条件(酸素ポテンシャル、温度、時間)をパラメータとして変化させた。作製した Am-MOX 試料によりハロゲン試験を実施し、熱処理時の酸素ポテンシャル、温度、時間の違いによるハロゲン残留量への影響について評価した。また評価にあたり、Am-MOX 試料の TG-DTA 分析を行った。

3.1. 酸素ポテンシャルの影響

Am-MOX の酸素ポテンシャルは、MOX に比べて非常に高いことが報告されており²⁰、このことは焼結時に Am が 3 価に還元されやすいことを示している。また、原料粉末中に多量の F が残留していることから、Pu/U の様々なフッ化物が形成する可能性が考えられ、中でも Am が含有していることから、蒸気圧の低い AmF₃ を形成する可能性がある。

そこで、焼結時の酸素ポテンシャルの違いによってハロゲン残留挙動に影響が生じているかを把握するために、熱処理の際の酸素ポテンシャルの異なる試料のハロゲン残留量について評価した。試料の熱処理条件及びハロゲン残留量を表 10、図 3 に示す。

表 10 及び図 3 より、1700 °C、3 hr の熱処理において酸素ポテンシャルを -520、-460、-390 kJ/mol と変化した場合、3 試料のハロゲン量はすべて品質規格許容値内(以下「スペックイン」とする)という結果であり、大きな差は見られなかった。また、図 3 からわかるように、Cl については酸素ポテンシャルが増加するとともに残留量が減少しているが、F については同様な傾向は見られず、3 試料にばらつきが見られた。

これまで、Am-MOX の酸素ポテンシャルが MOX と比較して高いことから、その違いによって蒸気圧の低い Am、Pu 等のフッ化物 (AmF₃ 及び PuF₃) が生成し、その結果ハロゲンの残留挙動に影響を及ぼす可能性があるかと懸念していた。しかし、F、Cl ともに -520 kJ/mol ~ -390 kJ/mol の酸素ポテンシャル範囲内において、大きな影響は認められなかったことから、上記範囲内においてはハロゲン残留への影響は小さいと言える。また、今回の結果より、現在の製造プロセスにおいて、酸素ポテンシャルの違いによってハロゲンの残留挙動に大きな影響のないことが確認された。

表 10 酸素ポテンシャルとハロゲン量

Sample No.	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [hr]	酸素ポテンシャル [kJ/mol]	F [ppm]	Cl [ppm]
1	1700	3	-520	12.1	7.8
2	1700	3	-460	16.0	5.1
3	1700	3	-390	3.5	1.3

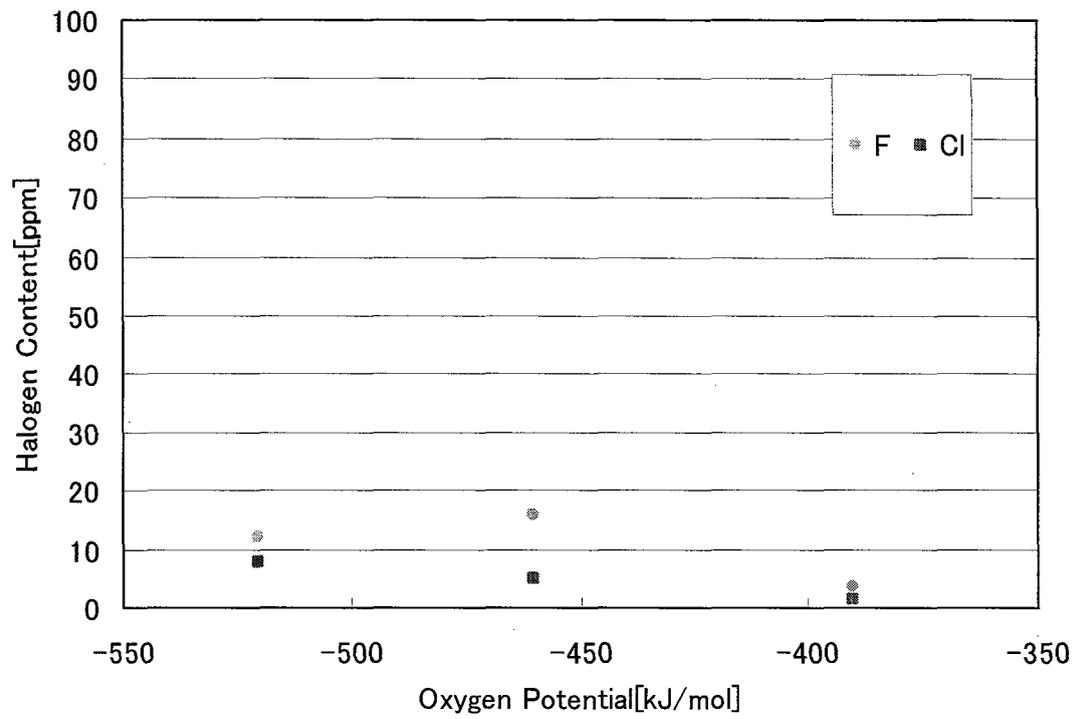


図 3 酸素ポテンシャルとハロゲン量の関係

3.2. 温度の影響

ハロゲン残留挙動評価にあたり、原料粉末中に残留しているハロゲンがどのような熱処理温度で揮発除去されるのかを把握するため、熱処理温度の異なる試料について評価した。試料の熱処理温度とハロゲン量を表 11 及び図 4 に示す。ここで、Sample No. 1~No. 3 は表 10 と同一のものである。なお、図 4 に示した 1700 °C におけるハロゲン量は表 11 の Sample No. 1 ~No. 3 の 3 回のハロゲン量の平均値である。

図 4 より、熱処理温度が高くなるにつれて残留ハロゲン量が減少していることがわかる。特に 800°C~1700°C 間においては著しい減少が生じている。その結果、1700°C で熱処理後の試料中におけるハロゲン量は、スペックインとなっていることが確認された。

Am-MOX 燃料製造は、常温で原料粉末をプレスしたペレット(以下「成形体」とする)を 800°C で予備焼結し、最後に 1700°C で焼結するというプロセスで製造される。このことを図 4 の結果より考察すると、800°C での予備焼結においては燃料中のハロゲン除去効果は少なく、1700°C の焼結においてスペックインとなる程度までハロゲンが除去されていることがわかる。したがって、1700°C での加熱によって数千 ppm 程度のハロゲンが数十 ppm 程度にまで除去されたことになる。このことから、800°C~1700°C 間において蒸気圧が急激に高くなるフッ化物の存在、もしくは 800°C~1700°C 間の温度において分解し、F を放出するフッ化物の存在が考えられる。

表 11 熱処理温度とハロゲン量

Sample No.	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [hr]	F [ppm]	Cl [ppm]
4	25	0	9040.0	376.5
5	800	2.5	6850.0	367.9
3	1700	3	3.5	1.3
1	1700	3	12.1	7.8
2	1700	3	16.0	5.1

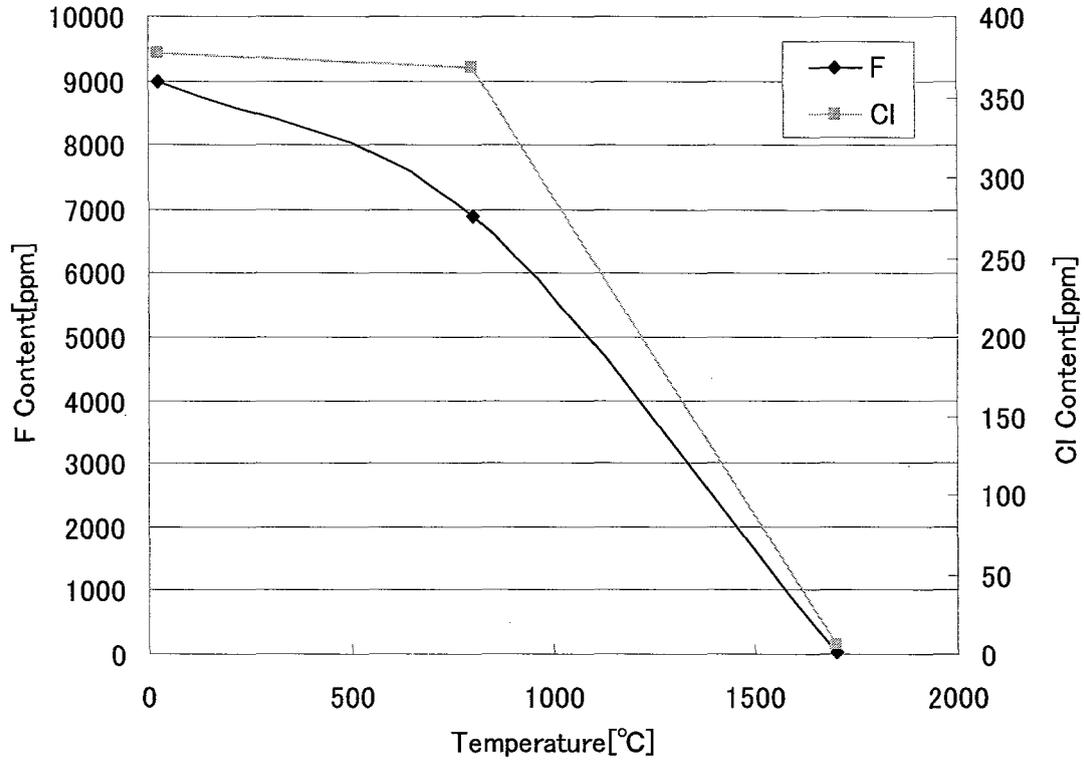


図 4 温度の違いによるハロゲン残留挙動

3.3. 時間の影響

ハロゲン残留挙動への影響を把握するため、熱処理時間をパラメータとしてハロゲン量の変化を評価した。試料の熱処理時間とハロゲン量を表 12 に、熱処理時間とハロゲン量の関係を F については図 5、Cl については図 6 に示す。なお、熱処理温度は全て 1700°C であり、図 5、図 6 に示した熱処理時間 3 時間のハロゲン量は表 12 の No. 8~No. 10 の 3 回のハロゲン量の平均値である。

図 5 より、F の残留量は熱処理時間に対して指数関数的に減少していることが確認できた。したがって、No. 7 の試料において残留 F 量が高い値を示したのは、熱処理時間が他の試料と比較して 2 時間と短かったために F の揮発量が少なく、結果的に品質規格許容値外(以下「スペックアウト」とする)になったと考えられる。そして、この結果から、ある平衡蒸気圧を持ったフッ化物の燃料中での存在が考えられる。

また、Cl については原料粉末中の量が約 25 ppm 程度と少なかったために 2 時間の熱処理時間でもスペックインであった。しかし、F と同様に熱処理時間が増加するとともに、直線的に減少することが確認された。

表 12 熱処理時間とハロゲン量

Sample No.	熱処理時間 [hr]	酸素ポテンシャル [kJ/mol]	F [ppm]	Cl [ppm]
6	0	-	7430.0	24.9
7	2	-520	97.9	10.3
8	3	-390	4.4	3.4
9	3	-390	6.0	1.3
10	3	-390	7.9	1.5

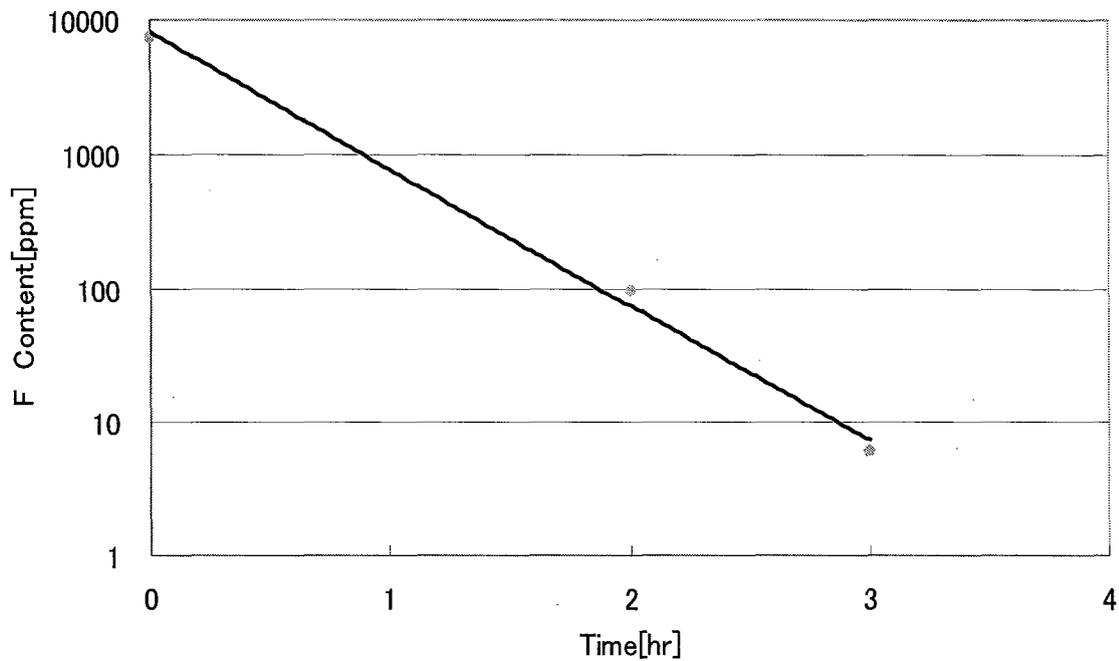


図 5 熱処理時間と F 残留量の関係

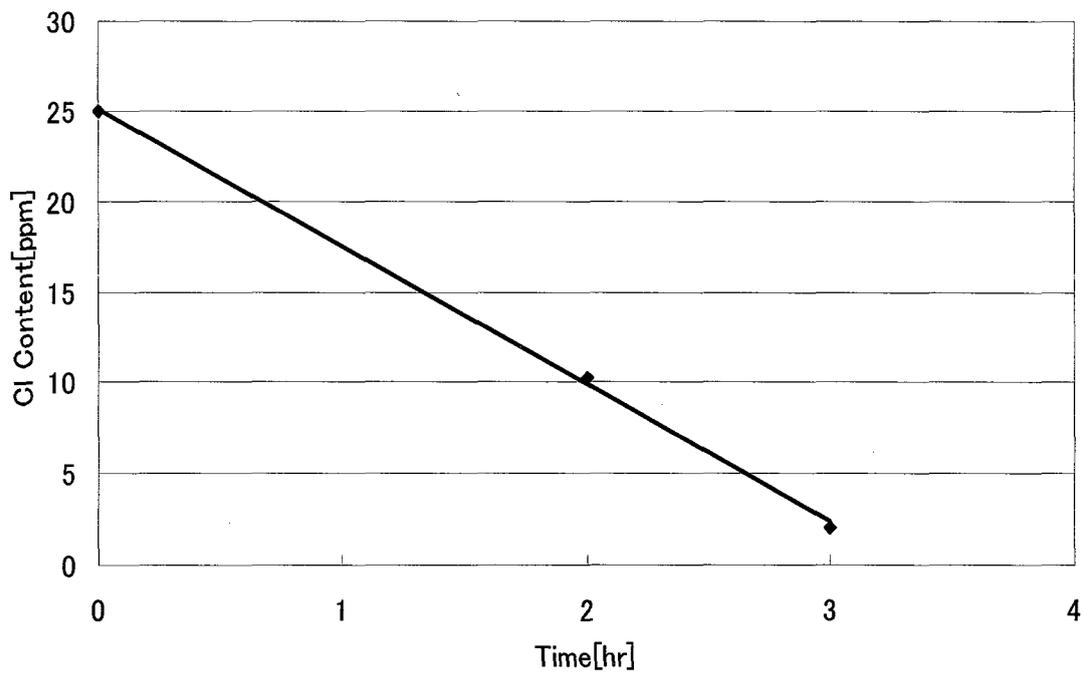


図 6 熱処理時間と Cl 残留量の関係

3.4. TG-DTA 分析試験

3.1、3.2 及び 3.3 より、燃料中にあるフッ化物の存在が考えられることから、原料粉末中のフッ化物形態について把握するために TG-DTA 分析を実施した。

3.4.1. 試験装置

装置概略図を図 7 に示す。使用した装置は、理学電機(株)製示差熱重量分析計 (TG-DTA) TG-8120 をグローブボックス内で使用するために改造したものである。一定酸素分圧中、ガスフロー状態で測定を行うため、装置にはガス調整器が取り付けられており、2 種類のガスの混合割合により、 10^{-24} atm \sim 10^{-7} atm の範囲で任意の酸素分圧にコントロールできるようになっている。また、ガス供給部及び装置排気口には、化研(株)製ジルコニア式酸素センサーが取り付けられており、酸素分圧の常時モニターが可能となっている。

TG-DTA 分析に供した試料は表 11 の Sample No. 4 であり、潤滑材としてステアリン酸亜鉛を約 0.7 wt%含有するものである。

熱分析は、表 13 に示すように異なる昇温パターンで計 4 回行った (Run No. 1 \sim 4)。Run No. 1 及び No. 2 は室温 \sim 1400 $^{\circ}$ Cにおける一定昇温速度での熱分析を行ったものである。なお、Run No. 2 は、Run No. 1 終了後の試料に対して再度測定を実施したものである。Run No. 3 及び No. 4 は、ある一定温度における重量変化度合いを評価するために実施したものであり、成形体を事前に 500 $^{\circ}$ C で 30 分間加熱処理し、ステアリン酸亜鉛を除去したものである。試験はいずれも焼結を再現する条件 (酸素ポテンシャル-390 kJ/mol (露点約-13 $^{\circ}$ C))で行った。

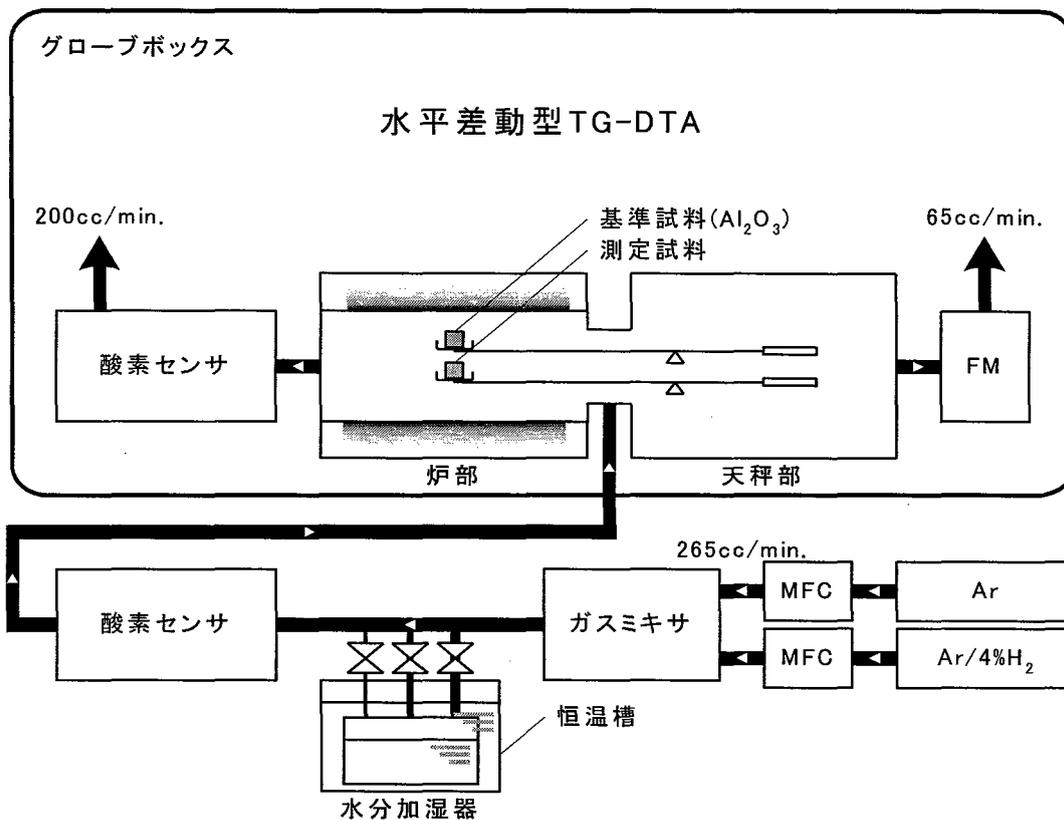


図 7 酸素ポテンシャル測定に使用した熱重量分析装置

表 13 各試験 Run における TG-DTA 分析温度プログラムパターン

Run No.	Sample weight [mg]	Temperature increase rate [°C/min.]	Keeping Temperature [°C]	Keeping Time [min.]
1	28.95	10	1380	30
2	↑	↑	1420	30
3	33.38	40	500, 800, 1100, 1350	30 each
4	↑	↑	500, 800, 1100	30 for 500 and 800 °C 180 for 1100 °C

3.4.2. 試験条件及び試験結果

(1) 一定昇温ケース (Run No. 1 及び No. 2)

図 8 及び図 9 に、それぞれ Run No. 1 及び No. 2 における TG-DTA 曲線及び DTA 微分曲線 (DDTA 曲線) の温度変化を示す。DDTA 曲線は DTA 曲線の微小な変化を検出することができるもので、DDTA 曲線のピークは DTA 曲線の微小なピークと対応しており、ピーク温度の若干のずれ以外は、DDTA のピーク=DTA のピークと考えることができる。Run No. 1 においては、約 400 °C ~ 550 °C におけるステアリン酸亜鉛の分解除去による大きな重量減少のほかに、636 °C に下に凸の DDTA 曲線のピーク (すなわち DTA の吸熱ピーク) が観察される。図 10 に TG-DTA 分析における各反応でのピーク形状を示す²⁾。この 636 °C のピークは何に起因するものかは不明であるが、図 10 に示すピークのパターンから重量変化を伴わない下に凸の DTA ピークは転移または融解であること、試験 Run No. 2 においてこの温度で DDTA 曲線上にピークが観察されていないこと (すなわち DTA のピークがないこと) をあわせて考慮すると、成形体中に含まれ、この温度が融点である何らかの化合物が融解し、引き続き昇温過程において完全に蒸発除去されたものと考えられる。

表 14 に Run No. 1 及び No. 2 において観察された DTA ピーク温度を、U, Pu 及び Am フッ化物の融点とともに示す。Run No. 1 で観察され No. 2 で観察されなかった低温側のピーク (367, 433 及び 636 °C) について、表 2 に示す温度の比較から、367 °C のピークは UF_5 の融点 (348 °C) による可能性がある。 UF_5 は液体における蒸気圧が固体のものより二桁程度高いため、最高温度 1400 °C の Run No. 1 の最中に全量が蒸発し、結果的に Run No. 2 においてはそのピークが観察されなかったと考えられる。

高温側のピークとしては Run No. 2 において 908 °C にピークが観察され、ピーク形状からこのピークは転移または融点によるものと判断される。しかし、表 2 から最も融点が近い PuF_4 もしくは AmF_4 であっても融点はそれぞれ 1027 °C 及び 1036 °C とその差は 100 °C 以上あり、これらのピークとは考えがたく、何によるものかは不明である。また Run No. 1 及び No. 2 で、1364 °C においてピークが観察されたが、本ピークは AmF_3 融点の誤差 ± 20 °C と、本温度領域における装置の温度誤差を考慮すると、 AmF_3 の融点に起因するピークであると考えられる。さらに Run No. 2 で確認された 1402 °C におけるピークについても同様の理由により PuF_3 のピークであると思われ、成形体中には有意量の AmF_3 及び PuF_3 が形成されていることがわかる。

Am 及び Pu については原子価として III 価または IV 価を取り得るが、III 価のフッ素化合物のみが検出されたことから、成形体中には Am/Pu III 価の酸化物、例えば Am_2O_3/Pu_2O_3 などが生成している可能性が示唆される。これは、 $(Pu, Am)O_{2-x}$ の粉末熱処理として Ar/ H_2 中で熱処理を行っており、その際 Am/Pu が III 価に還元されたことが原因と考えられる。一般に異種原子間の固溶率は、同一の結晶構造であり、また原子半径が近い程大きくなるため、粉末熱処理は Am 及び Pu が二酸化物を生成する、すなわち、Am/Pu が IV 価となる酸素分圧条件で行ったほうが U/Pu/Am 間の固溶が促進されると考えられる (イオン半径、 Am^{3+} : 1.00 Å, Am^{4+} : 0.85 Å, Pu^{3+} : 1.01 Å, Pu^{4+} : 0.86 Å, U^{4+} : 0.89 Å²²⁾)。以上から、今後の Am-MOX ペレット作製条件として、粉

として、粉末熱処理には一考を要する。

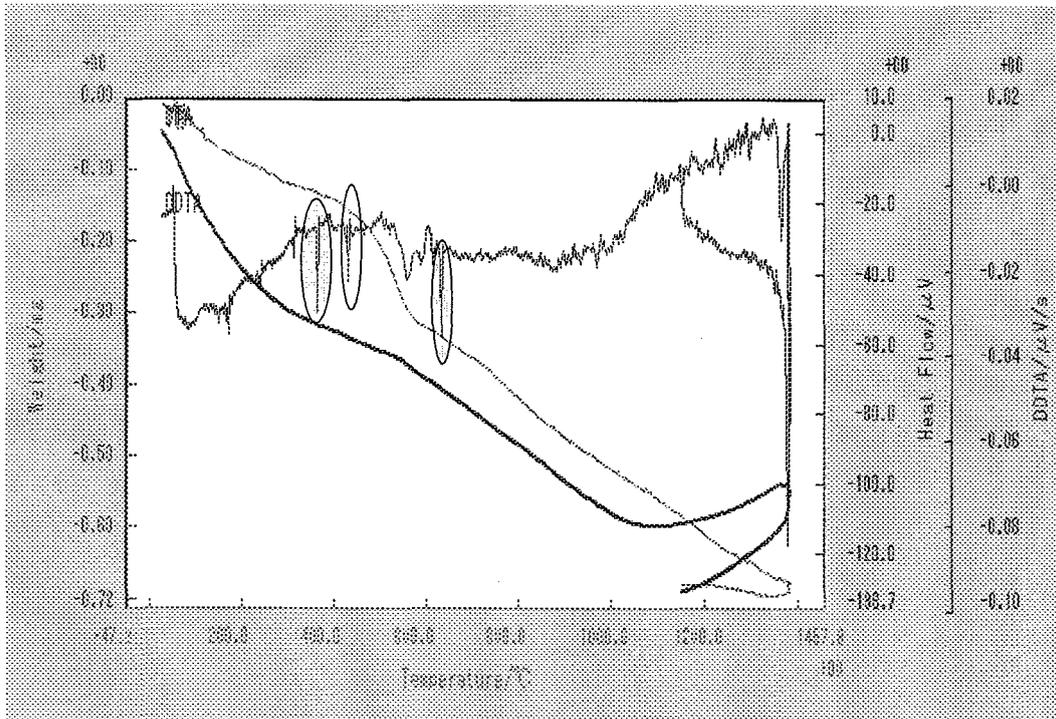


図 8 Run No. 1 における TG-DTA 曲線及び DTA 微分曲線 (DDTA 曲線)

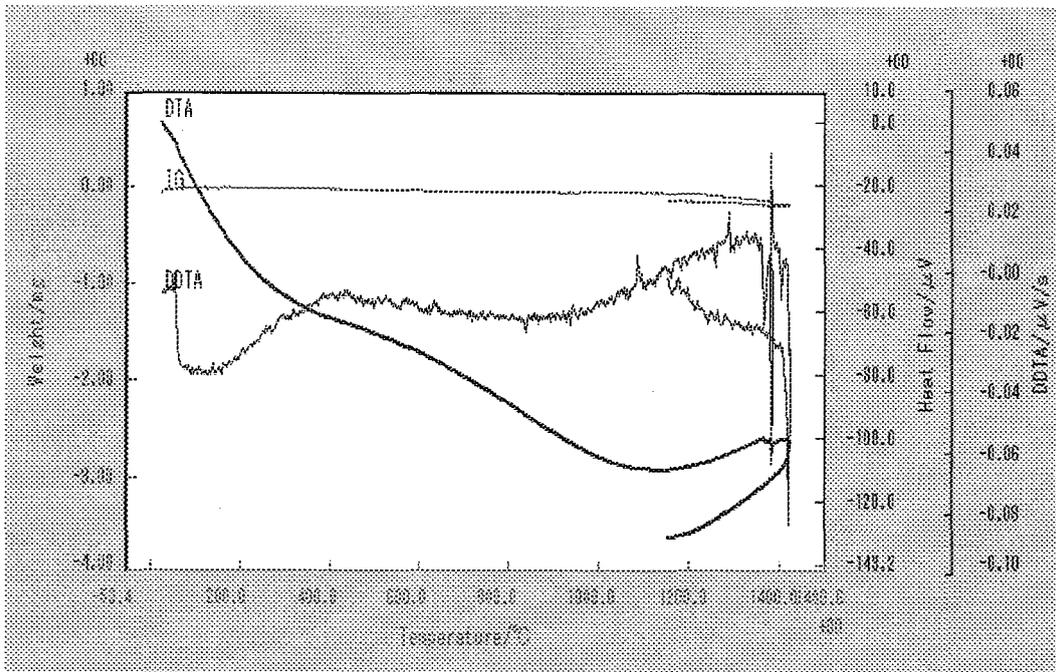


図 9 Run No. 2 における TG-DTA 曲線及び DTA 微分曲線 (DDTA 曲線)

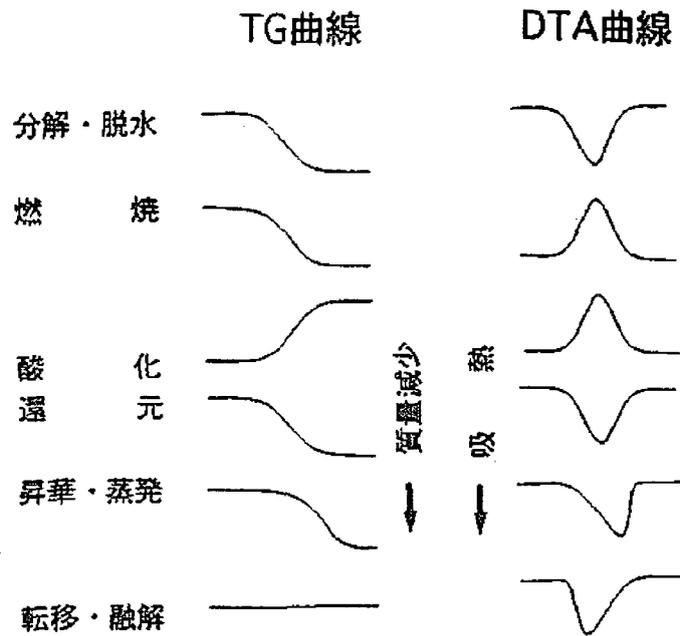


図 10 TG-DTA 分析における各反応でのピーク形状

表 14 DTA ピーク温度の観察結果

		Temperature of detected DTA peaks [°C]			
No. 1		1364		367	433 636
No. 2		908	1364	1402	
Melting point of related compounds	PuF ₄ : 1027 UF ₄ : 1036	AmF ₃ : 1393	PuF ₃ : 1427	UF ₅ : 348	

(2) 一定温度保持ケース (Run No. 3 及び No. 4)

図 11 及び図 12 に、それぞれ試験 Run No. 3 における TG-温度曲線、TG-時間曲線を示す。曲線はいずれもブランク測定を行い、その値を差し引いたものである。Run No. 3 ではステアリン酸亜鉛を除去するために、事前に 500 °C-30 分の加熱を行った。このため、500 °C までは TG の変化が見られず、ステアリン酸亜鉛及び UF_6 (融点 348 °C) は事前の加熱ですべて除去されたものと思われる。その後 TG は温度とともに直線的に減少し、800 °C 及び 1100 °C の保持温度において時間とともにほぼ直線的に減少していく様子がわかる。しかしながら、1350 °C の保持温度において TG は逆に増加傾向にあるが (図 12)、これは Am, Pu の酸化等による TG 増加が蒸発等による TG 減少を上回っていた可能性が考えられる。

図 13 に試験 Run No.4 における TG-時間曲線図を示す。本 Run No.4 は Run No.3 終了後の試料を再度測定したものである。1100 °C 保持における TG は単調に減少していく様子がわかる。

成形体中の AmF_3 、 PuF_3 存在量は不明であるが、DTA 曲線のピークの大きさから、その量は微量であると考えられる。図 11 に示すように、~1400 °C 加熱における成形体の重量減少量は約 0.33 mg (約 1%) であり、1350 °C において重量減少は観察されないことなどから、1700 °C ペレット焼結後の重量減少は今回得られた結果と同じく約 1% 程度と想定される。この値は、成形体中のフッ素の残留量約 0.9% に近い値である。これらから、今回観察された温度増加による重量減少、一定温度保持時の重量減少の時間依存は、成形体中に何らかの F 化合物 (F_2 , HF, 他) が物理的 (表面吸着、格子間、他) 形態、化学的形態で含まれ、温度依存の気相-固相平衡反応を示すことが主な原因であると考えられる。このため今回のケースでは AmF_3 、 PuF_3 形成・蒸発による Am/Pu 損失は微量であると考えられるが、今後 α ・ γ スペクトロメトリー、ICP-AES 等により加熱試料から発生する気体を分析し確認していく必要がある。また成形体の X 線回折等による AmF_3 、 PuF_3 の同定も必要である。

成形体中に有意量の AmF_3 及び PuF_3 が確認されたことから、燃料中に Am が添加されると、蒸気圧が他のフッ化物と比較して低く、Am-MOX 製造過程において除去されにくいとされる AmF_3 等が形成されやすいと思われる。また、今回 U のフッ化物が確認されなかったことに関しては、U 原料粉末中の F 含有量が他の原料粉末 (Am 及び Pu) よりも低かったためであると考えられる。したがって、粉末を得るプロセス、製品保管状況等、また現行再処理プロセスとは異なる将来型先進再処理法 (例えばフッ化物揮発法) の開発においては、現行プロセスにおいては考慮外のハロゲン不純物の混入についても想定する必要がある、有意量の AmF_3 、 PuF_3 形成を考慮しておく必要がある。

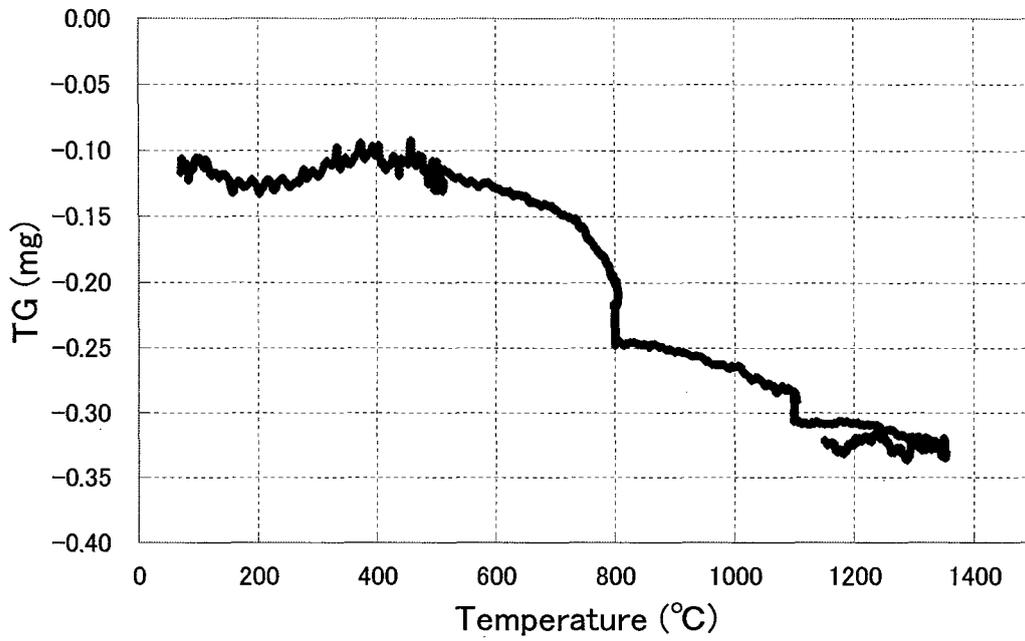


図 11 試験 Run No. 3 における TG-温度曲線

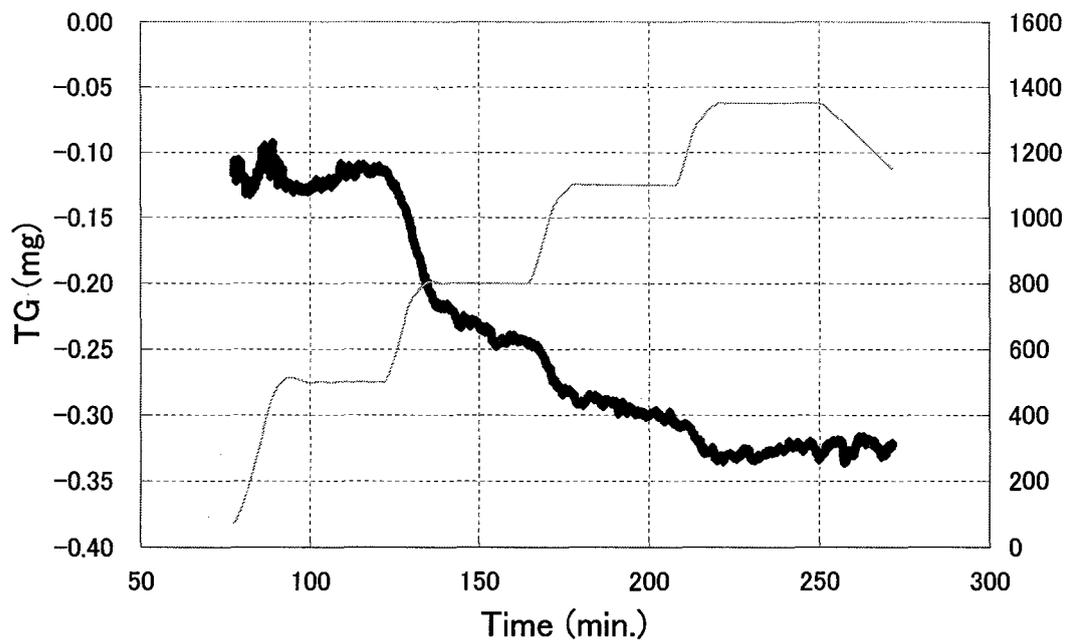


図 12 試験 Run No. 3 における TG-時間曲線

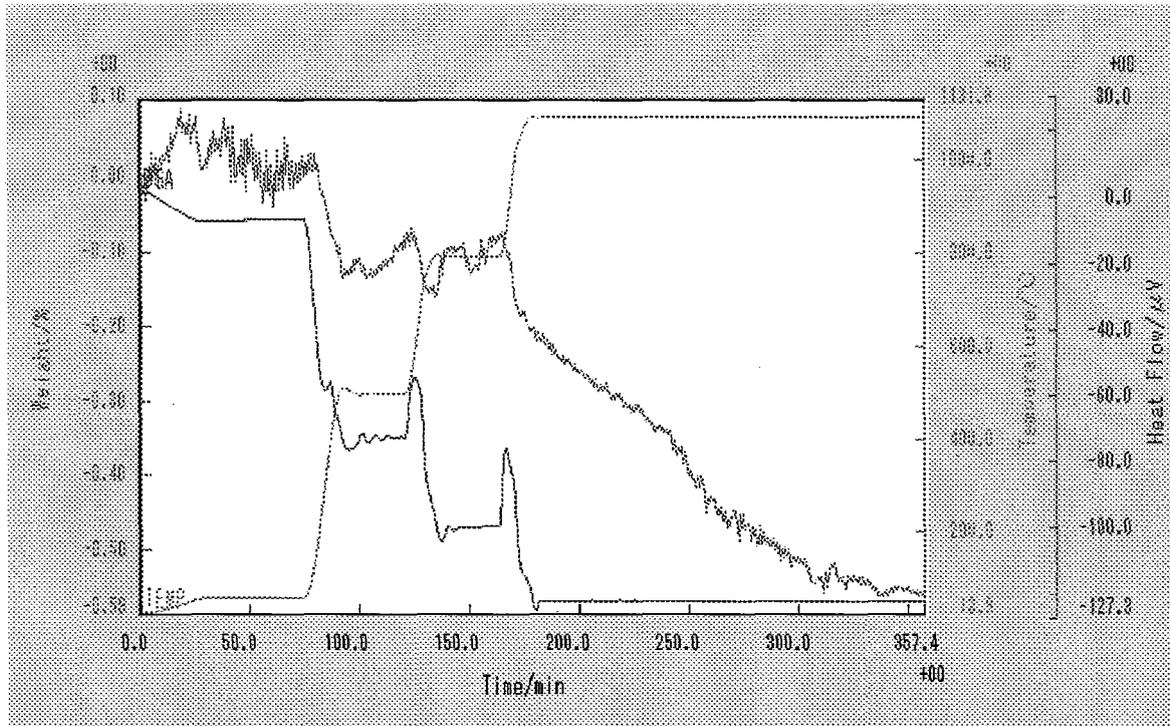


図 13 試験 Run No. 5 における TG-時間曲線図

4. 結言

Am-MOX 中の F 残留挙動評価を行うため、模擬試料による Am-MOX 測定条件の決定、熱処理条件（酸素ポテンシャル、温度、時間）をパラメータとした Am-MOX 中のハロゲン残留量の測定及びフッ素含有形態を把握するための TG-DTA 分析を実施した。

試験の結果、Am-MOX のハロゲン分析における前処理条件は表 5 のように定まり、化学収率は F が 80%、Cl が 87% となった。

今回の F 残留挙動評価試験において、酸素ポテンシャルの変化によるハロゲン揮発量への有意な影響は認められず、成形体中に含有しているハロゲンの大部分は 1700℃での焼結を行うことにより除去されることが確認された。また、熱処理時間とともに F 残留量は、経時的に減少し、2 時間の熱処理を実施した Am-MOX についてはスペックアウトであったが、3 時間の熱処理時間を実施したものについてはすべてスペックインとなることを確認した。さらに、成形体の TG-DTA 分析により、含有する F の一部は AmF_3 及び PuF_3 として存在することが確認された。

現状の Am-MOX 製造条件においては、スペックインの Am-MOX を製造することが可能である。しかし、将来の Am-MOX ペレット製造において、原料粉末性状が異なるなどにより製造条件を変更する場合は、原料粉末中に多量の F が含有していることから、焼結時に U, Pu フッ化物に比べて除去されにくい AmF_3 が Am-MOX ペレット中に残留する可能性があること、また、このフッ化物は酸化物よりも融点が低く、蒸気圧が高いために、蒸発による Am 損失の可能性のあることに留意する必要がある。

5. 謝辞

Am-MOX 燃料製造に関するデータの提供については核燃料サイクル開発機構の吉持宏氏に、TG-DTA 分析については原子力技術株式会社の石田貴志氏にご協力いただいたことを付記し、ここに感謝の意を表します。

6. 参考文献

- 1) K. Aizawa: "R&D for fast reactor fuel cycle technologies in JNC," Proc. Int. Conf. on Back-End of the Fuel Cycle, Paris, France, Sept. 9-13, 2001, p.50(2001)
- 2) H. Yoshimochi, et al.: "Fabrication technology for MOX fuel containing AmO₂ by an in-cell remote process," J. Nucl. Sci. Technol., 41, (2004) [in press]
- 3) M. Osaka, et al.: "Oxygen potentials of (U,Pu,Am)O_{2-x} solid solution", submitted to J. Nucl. Sci. Technol.
- 4) 廣沢孝志,他: "遠隔操作による Am 含有 MOX 燃料製造技術の開発(VII) -改良型融点測定装置の概要と Am 含有 MOX 燃料の融点測定", 日本原子力学会 2004 年秋の大会
- 5) T. W. Zawidzki, P. S. Apte: "Characterization of ceramic UO₂ powders", Mater. Nucl. Energy, 68(1983)
- 6) H. Assmann, H. Stehle: "Oxide fuel for light water reactors - a standardized industrial product", Energy Ceram, pp.893,(1980)
- 7) 日本原子力研究所: "二酸化ウランの分析", JAERI 4053(1971)
- 8) O. Amano, et al.: "Solubility of lanthanoid fluorides in nitric acid solution in the dissolution process of FLUOREX reprocessing system", J. Nucl. Sci. Technol., 41 (2004) 55
- 9) J. J. Katz, et al.: "The chemistry of the actinide elements", Chapman and Hall Ltd., (1986)
- 10) W. W. Schulz, "The chemistry of Americium", TID-26971, Energy Research and Development Administration, USA, (1976)
- 11) R. Prasad, et al.: "Thermodynamics of the Vaporization of thorium and Uranium Halides", Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, (1974) 45
- 12) R. J. Silva et al., "Chemical thermodynamics of americium", Elsevier, North-Holland, (1995)
- 13) R.H.Powell and O.Menis, "Separation of Fluoride from Inorganic Compounds by Pyrolysis", Anal.Chem.30, pp.1546,(1958)
- 14) 橋谷博,武藤博.: "pyrolysis-アリザリンコンプレクソン光度法による酸化ウラン中のこん跡フッ素の定量", 分析化学,14, pp.1114,(1965)
- 15) M.J.Nardozzi and L.L.Lewis, "Pyrolytic Separation and Determination of Fluoride in Raw Materials", Anal.Chem.33, pp.1291,(1961)
- 16) 渡辺光義,生川章: "熱加水分解/イオンクロマトグラフ法による窒化ケイ素原料及び焼結体中のフッ素定量", 分析化学,49, pp.583,(2000)
- 17) 辻信雄,大内義房: "イオン選択性電極による二酸化ウラン中のフッ素・塩素の直接定量法", JNC TN8417220(1972)
- 18) J.C.Warf, et al.: "Pyrohydrolysis in the Determination of fluoride and other Halides", Anal.Chem.26, pp.343,(1954)
- 19) M.A.Mahajan, et al.: "Modified Pyrohydrolysis Apparatus for the Separation of Fluorine and Chlorine Trace Impurities from Nuclear Fuel Samples for Quality Control Analysis", J.Radiat.Nucl.Chem.,148[1], pp.93,(1991)
- 20) 逢坂正彦,他: "MA 含有燃料の物性に関する基礎研究(II)-Am 含有 MOX 燃料の酸素ポテンシャル測定", 日本原子力学会 2004 年春の大会
- 21) 日本測定学会 編: "熱量測定・熱分析ハンドブック", 丸善(株), (1998)
- 22) W. H. Zachariasen, "Crystal Radii of the Heavy Elements", Phys. Review, 73 (1948) 1104

付録

付録1 原料粉末中のハロゲン含有量

付録1 原料粉末中のハロゲン含有量

品質保証上重要であるため、原料粉末中のハロゲン含有量について以下に示す。

Am-MOX は 3 種類の原料粉末 (UO₂ 粉末、長期保管 PuO₂ 粉末、Am:Pu(1:1) 粉末) を混合して作製している。各々の原料粉末中のハロゲン含有量は以下のようにして求めた。

UO₂ 粉末、長期保管 PuO₂ 粉末については測定を実施した。また、Am:Pu(1:1) 粉末に関しては二種類の原料粉末を混合した Sample No. 6 (表 12 中に示したもの) と三種類の原料粉末を混合した Sample No. 4 (表 11 中に示したもの) の Am-MOX 中のハロゲン量を分析し、計算により間接的にハロゲン含有率を算出した。なお、Sample No. 6 と UO₂ 粉末より間接的に長期保管 PuO₂ 粉末中のハロゲン量も算出できるため、こちらについては直接的・間接的の両方からハロゲン量を求めた。

Sample No. 6 及び No. 4 の Am-MOX は別表 1 に示したような原料粉末の組み合わせにより調製されたものであり、混合した原料粉末を常温でプレス機にて成型した成形体である。

別表 1 に成形体中における各原料粉末量を、別表 2 に成形体、UO₂ 粉末、長期保管 PuO₂ 粉末中のハロゲン含有量を示す。

別表 1 成型体中における各原料粉末量

Sample No.	6	4
UO ₂ 粉末	23.64g	22.65g
長期保管 PuO ₂ 粉末	11.36g	10.77g
Am:Pu(1:1) 粉末	-	1.58g
合計 MOX 粉末	35g	35g

別表 2 各試料中のハロゲン含有量

Sample No.	試料	ハロゲン含有量	
		F [ppm]	Cl [ppm]
6	Am-MOX	7430.0	24.9
4	Am-MOX	9040.0	376.5
11	UO ₂ 粉末	7.0	0.2
12	長期保管 PuO ₂ 粉末	17928.1	30.8

別表 2 中の Sample No. 6 及び No. 11 より間接的に長期保管 PuO₂ 粉末中のハロゲン含有

量を算出し、比較した。また、Am:Pu(1:1)粉末中のハロゲン含有量についても算出した。以下に計算方法を示す。

i) 長期保管 PuO₂ 粉末中のハロゲン含有量

UO₂ 粉末、成形体中のハロゲン量が Sample No. 11 及び No. 6 の通りであり、No. 6 の各粉末量(以下「①」とする)が別表 1 の通りであることから以下の式より F 量を算出した。

$$\{(w_1 \times c_1) + (w_2 \times c_2)\} / w_3 = c_3 \quad (1)$$

w_1 : UO₂ 粉末量(①) c_1 : UO₂ 中のハロゲン量(別表 2 No. 11)
 w_2 : 長期保管 PuO₂ 粉末量(①) c_2 : 長期保管 PuO₂ 中のハロゲン量
 w_3 : 合計 MOX 粉末量(①) c_3 : No. 6 中のハロゲン量

(1)式より長期保管 PuO₂ 中の F 量は、

$$\begin{aligned} c_2 &= \{c_3 \times w_3 - (w_1 \times c_1)\} / w_2 \\ &= \{7430 [\mu\text{g/g}] \times 35 [\text{g}] - (23.64 [\text{g}] \times 7.0 [\mu\text{g/g}])\} / 11.36 [\text{g}] \\ &= 22877.1 [\mu\text{g/g}] \\ &\approx 22900 [\text{ppm}] \end{aligned}$$

と求められた。

同様に、長期保管 PuO₂ 粉末中の Cl 量を算出したところ、76.3 [ppm]であった。

ii) Am:Pu(1:1)粉末中のハロゲン含有量

UO₂ 粉末、成形体中のハロゲン量が Sample No. 11 及び No. 4 の通りであり、No. 4 の各粉末量(以下「②」とする)が別表 1 の通りであることから以下の式より F 量を算出した。算出式は基本的に(1)式に基づき、 c_1 、 c_2 は(1)式と同様とする。

$$\{(w_1 \times c_1) + (w_2 \times c_2) + (w_4 \times c_3)\} / w_3 = c_4 \quad (2)$$

w_1 : UO₂ 粉末量(②) w_4 : Am:Pu(1:1)粉末量(②)
 w_2 : 長期保管 PuO₂ 粉末量(②) c_3 : Am:Pu(1:1)粉末中のハロゲン量
 w_3 : 合計 MOX 粉末量(②) c_4 : No. 4 中のハロゲン量

(2)式より、(1)式より算出した長期保管 PuO₂ 粉末中の F 量を用いて Am:Pu(1:1)粉末中の F 量を算出すると、

$$\begin{aligned} c_3 &= \{c_4 \times w_3 - (w_1 \times c_1) - (w_2 \times c_2)\} / w_4 \\ &= \{9040 [\mu\text{g/g}] \times 35 [\text{g}] - (22.65 [\text{g}] \times 7.0 [\mu\text{g/g}]) \\ &\quad - (10.77 [\text{g}] \times 22877.1 [\mu\text{g/g}])\} / 1.58 [\text{g}] \end{aligned}$$

$$=44212.1 [\mu\text{g/g}]$$

$$\approx 44200 [\text{ppm}]$$

と求められた。

同様に、Am:Pu(1:1)粉末中の Cl 量を算出したところ、約 7800 [ppm]であった。

上記で算出した値は間接的に算出した長期保管 PuO₂ 粉末中のハロゲン量を用いていたため、直接測定した Sample No. 12 (別表 2 に示したもの) のハロゲン量を用いた場合についても同様に算出した。

算出した各原料粉末中のハロゲン含有量を別表 3 に示す。なお、ハロゲン量が数万 ppm 程度の値に関しては数値が大きいことから 100ppm 以下を四捨五入した値を示した。

別表 3 各原料粉末中ハロゲン含有量

Sample No.	Sample	ハロゲン含有量	
		F [ppm]	Cl [ppm]
12	長期保管 PuO ₂ 粉末	17900	30.8
13	長期保管 PuO ₂ 粉末 ^{*1}	22900	76.3
14	Am : Pu (1 : 1) 粉末 ^{*2}	77900	8100
15	Am : Pu (1 : 1) 粉末 ^{*3}	44100	7800

*1 別表 2 No. 6 及び No. 11 より算出

*2 別表 2 No. 4, No. 11, No. 12 より算出

*3 別表 2 No. 4, No. 11 及び別表 3 No. 13 より算出

別表 3 の結果から、Sample No. 12 及び No. 13 のどちらの長期保管 PuO₂ 粉末においても F 量は多量であり、このことから長期保管 PuO₂ 粉末には 20000ppm 前後の F が含有していることが確認された。また、Sample No. 12 及び No. 13 を用いて算出した Am:Pu(1:1)粉末中にも多量の F が含有しており、Am:Pu(1:1)粉末に関しては Cl も多量に含有しているという計算結果であった。

別表 3 の結果において、特に F に関しては長期保管 PuO₂ 粉末を比較すると数千 ppm 程度の差が見られるが、この原因については、長期保管 PuO₂ 粉末中に多量のハロゲンが含有していたことにより、製造燃料のスペック (F, Cl ともに 25ppm) 前後の試料を測定するために現在ハロゲン試験で用いている捕集液量 (約 7ml) では効率的に捕集することができていないことが原因と思われる。

ハロゲン元素捕集の原理として、試料中のハロゲンの捕集は湿潤酸素を流して加熱することにより、ハロゲンを HF、HCl の形態として試料中から抽出しており、抽出した HF、HCl を水酸化ナトリウム溶液と中和反応させ、塩の形態として捕集液に溶解させることでハロゲン元素を捕集している。しかし、多量のハロゲンが一度に捕集液を通過すると、溶

解が効率的に行われず捕集効率が低下するといった現象が生じてしまう。そのため、Sample No. 13 よりも No. 12 の F 含有量は数千 ppm 程度低かったものと考えられる。

しかし、数千 ppm 差が見られるものの、No. 13 の F 量に対し、No. 12 の値も近い値となっていることから長期保管 PuO_2 粉末中の F 量は No. 13 の値付近で妥当であると考えられる。また、Am:Pu (1:1) 粉末についても、No. 12 及び No. 13 に差が生じていることから結果的に Am:Pu (1:1) 粉末中のハロゲン含有量に大きな差が生じてしまったが、No. 13 より算出した No. 15 の値のほうがより真値に近いと考える。