

課題目標・目的及び研究成果

1. 当初の目的・目標

●想定した革新的原子力システム

原子力発電は二酸化炭素の排出量が少ないという環境経済性を満たしているが、経済性、環境保全性、資源保全性、核拡散抵抗性が課題であることが2000年原子力長期計画でも指摘されている。ピューレックス法による再処理技術は多量の燃料の処理に適しており、わが国の基本的プロセスとして六カ所第一再処理工場に採用された反面、有機物放射性廃棄物の多量の排出や複雑な配管の維持管理により、経済性に必ずしも優れていない。このため先進的核燃料リサイクル技術として、改良ピューレックス法、イオン交換法、超臨界直接抽出法、フッ素揮発法等が提案された。これらの方法も純粋なプルトニウムを回収可能であるため核拡散抵抗性が懸念される点、有機溶媒を含む様々な化学物質を作業媒体に用いる点では同様の問題を残す。

本課題開発では、超臨界水、金属酸化物、燃料再処理について進めてきた基礎研究を基盤として、超臨界水の導入により簡素で極少量の廃棄物しか発生せず、経済性と核拡散抵抗性の高い、新しいMOX燃料リサイクルの研究開発を行う

アクチノイドの特徴の一つは炭酸錯体の形成であり、炭酸水溶液中でアクチノイドは0.2 M程度の高い溶解度を持つ一方、希土類を含むほとんどの金属イオンが水酸化物沈殿を生じる。このアクチノイドの特徴を利用すれば、ウランとプルト

ニウムを残して核分裂生成物 (FP) を簡素な工学的工程で除去（【事業項目1】超臨界水FP分離；図1参照）するとともに、超臨界水の利用によりMOX燃料を製造することが可能となる（【事業項目2】超臨界水MOX燃料製造）。超臨界水の条件の設定により酸化物の結晶形や、結晶微粒子のサイズ（数nmから1 μm）が制御できることが知られている。MOX燃料製造において重要である酸化状

態、結晶形、 UO_2 と PuO_2 の固溶状態の制御と、MOX燃料物性として重要

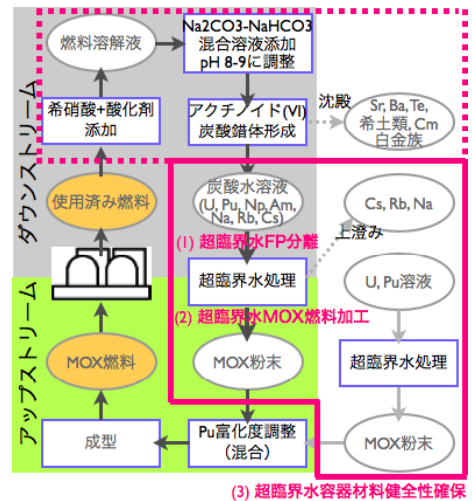


図1 本技術開発の概念図 (赤色実線で囲まれた部分が本技術開発で開発する部分)

なPu富化度やPuスポット径の制御の条件を探索することは、工学的な課題であるといえる。また、MOX粉末製造時にFP不純物の除去を同時に行うことも原理的に可能である。このことは、現在、混合転換技術として開発が進むマイクロ波加熱直接脱硝法等の方法と比較しても優れた点といえよう。

超臨界水プロセスを核燃料の再処理プロセスとして検討するためには、容器材料の健全性の確保・保証が何より重要である。本課題開発では、高い塩濃度の超臨界水処理における材料健全性を保証するための応力腐食割れの基礎検討（【事業項目3】超臨界水容器材料健全性確保）を、本技術開発の重要な両輪として推進する。

なお、本課題では、大学におけるプルトニウム、マイナーアクチノイド（MA；ネプツニウム、アメリシウム、キュリウム）の取り扱いが困難であることから、東北大学で取り扱いが可能なネプツニウムをMAの代表として利用する。

●課題の到達目標

今回開発する部分（図1の赤色実線で囲まれた部分）について、各工程で以下の性能を有することが必要である。

【事業項目1】超臨 界水FP分離：セシウム等アルカリ金属を除去（MOX粉末中 < 100 ppm）

【事業項目2】超臨界水MOX燃料加工：良好なペレット成形性のため、平均粒度0.18 μm、O/U比 2.04という特性を持つウラン燃料と同様のセラミック用粉末の調製

【事業項目3】超臨界水容器材料健全性確保：実用材料としてステンレス鋼を用いて、450℃、220気圧における超臨界水反応30分間を20回行って、反応容器外部への曝露なし、450℃、220気圧、1000時間までの超臨界水反応において、腐食、応力腐食割れによる漏洩事故を生じない対策・機構立案、万一漏洩事故を生じた場合の対策として、外側のグローブボックスにより圧力変化と放射性物質漏洩を防ぐ二重安全機構の構築

●事業としての全体計画

超臨界水プロセスを核燃料の再処理プロセスとして検討するためには、容器材料の健全性の確保・保証が何より重要である。本課題開発では、高い塩濃度の超臨界水処理における材料健全性を保証するための応力腐食割れの基礎検討（(3)超臨界水容器材料健全性確保）を、本技術開発の重要な両輪として推進する。

【事業項目1】超臨界水処理FP分離

	<p>FPとしては炭酸水溶液中で溶解可能なアルカリ金属元素、モリブデン、ジルコニウム等に限定できるが、これらがウラン、ネプツニウムと共存した場合として、また炭酸水溶液の超臨界条件の場合としての検討を行う。生成したMOX粉末について、粒径、不純物濃度の測定を行いフィードバックする。</p> <p>【事業項目2】 超臨界水処理MOX燃料加工</p> <p>ウランだけでなく、ネプツニウムを含む溶液の処理によるMOX製造を検討する。バッチ試験を実施し、温度、圧力、時間、共存元素などをパラメータとし最適な酸化物生成条件を検討する。溶解液中に多量に混入すると考えられるモリブデン、ジルコニウムの挙動、得られた酸化物中に混入する炭酸塩を分離する条件について検討し、条件の最適化を行う。酸化物粒子の表面観察、粒径測定は走査型電子顕微鏡（SEM）により行い、精密なO/U比、結晶の純良性について電子共鳴分光（ESR）、核磁気共鳴分光（NMR）により行う。</p> <p>【事業項目3】 超臨界水容器材料健全性確保</p> <p>アルファ放射体であるMOX粉末の経口・経気道・経皮による摂取を防ぐための安全性の確保が最大のポイントになる。超臨界水は高圧ガスに比較して膨張係数が低いという特徴がある。そこで、万一容器破損を起こした場合の対策として、二重構造の封じ込めによる安全性の確保を検討する。</p> <p>炭酸塩条件では、ステンレス鋼は粒界腐食を通じてアルカリ脆性をもたらすことが知られており、応力腐食割れにつながる粒界鋭敏化について、詳細な分析を行う。また、安全性確保には材料開発が重要であるため、上記の検討を通じて1年目から2年目に超臨界水（含む炭酸等）の腐食などに耐性のある材料開発計画をまとめ、3年目に材料開発とその評価を行う。</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p>（事実関係）</p> <p>【事業項目1】</p> <p>①想定した革新的原子力システムとの関連性を含めて当初想定していた得られた成果</p> <p>本課題で提案したプロセスにおいて、超ウラン元素としてネプツニウムを用いた使用済み燃料の溶解液を模擬した溶液について試験を行った。ウランの固相としての回収はほぼ定量的に進行した。ネプツニウムの原子価調整のための炭酸水溶液中での電気化学的検討を行い、十分に高速な酸化還元反応であることを見いだしたが、この調整なしでもウランと同様の酸化数調整が超臨界水反応中に行われた。ウランにネプツニウムが加わっても、上澄みへの損失は全く認められな</p>

かった。セシウムへの混入は40 ppmであり、 UO_2 固相中に十分に固溶する範囲であり、かつ、本課題における目標の範囲内であった。固相中に含まれる炭酸塩の混入は0.2wt%に充分抑制できる。このFP分離過程における最適条件は、450°C、30 MPaであることが判明した。

本課題の成果をまとめると、図2のような超臨界水FP分離プロセスの物質フローとなる。

②当初想定していたが得られなかった成果

なし

③当初想定していなかったが副次的に得られた成果

なし

④特筆すべき成果について、新たな研究の展開に結びつく過程

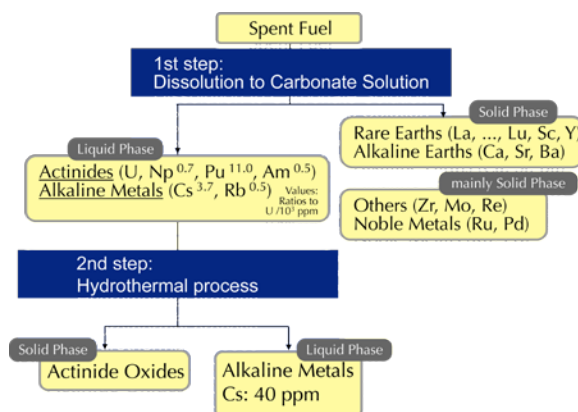


図2 本課題において開発された超臨界水 FP 分離プロセスにおける物質フロー

先進湿式法のような、ウランを始めに粗取りする方法との連携の可能性。炭酸塩沈殿で漏れてくる不純物FPのうちセシウム以外のものについては今回の事業対象外であったが、この検討により、適用可能性の拡大による展開が期待できる。

【事業項目2】

①想定した革新的原子力システムとの関連性を含めて当初想定していた得られた成果

UO_2 調製のためには、450°C、30分の超臨界水熱合成反応に有機添加剤を混合する必要があるが、その濃度は10 v%程度と希薄でよいことが

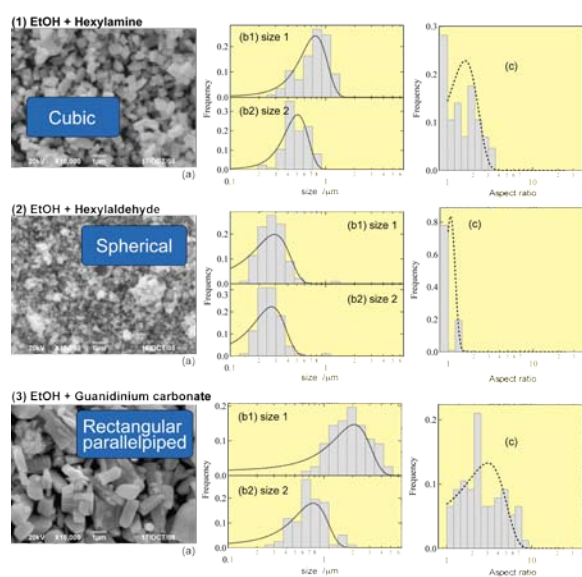


図3 添加剤による UO_2 粒子の形状、サイズの制御

判明した。生成した UO_2 の格子定数は有機添加剤の種類に依存するが濃度に依存せず、不定比性は有機添加剤濃度に依存した。添加剤による結晶形、サイズの制御が可能であり、目標値の $0.18 \mu\text{m}$ の粒子が生成できる（図3）。

ウラン、ネプツニウム混合溶液から生成した酸化物の格子定数は、ネプツニウム濃度に直線的に依存するVegard則が成立し、均一な $(\text{U,Np})\text{O}_2$ を生成した。このように超臨界水熱合成法で調製された試料は、 ^{23}Na -NMR測定により微視的な均一性の高い強固な格子構造を有する、高品質な試料であることが判明した。不純物としてのアルカリ金属はサイト置換型であり、 ^{23}Na -NMRが微視的に組成均一性を測る手段として有効であることを確認した。良好な多結晶試料を得るための超臨界水熱合成条件として、 450°C 、30分、エタノールという条件を抽出した。

超小型加熱器、小型冷却器、混合ノズルを開発して流通式装置を構築した。プロピオンアルデヒドあるいはシクロヘキサンカルボキシアルデヒドを用いた場合、 UO_2 生成の最適条件はともに 390°C 、30 MPa、15 mM、65.1 秒であった。還元剤、修飾剤の反応中間体を検出し反応機構を検討した。中間体の検討結果によれば、アルデヒドは高温高圧になるほど分解するが、分解は完全ではなく、現在の添加量が過剰量であることを示唆する。アルデヒドは引火性や皮膚刺激性があるが、本方法は高濃度を必要としないのでこれには当たらないが、今後、添加量を最小限にすることを検討できよう。

以上により内径8 mmの管を用いた装置により、必要な二酸化ウランの生成量（1分間あたり0.5 g）が得られることを評価した。

②当初想定していたが得られなかった成果

なし

③当初想定していなかったが副次的に得られた成果

アルデヒドを用いた場合、 60°C もの低温で UO_2 が生成することを見だし、新たな特許の申請（山村朝雄ら、アルデヒドを用いた水熱合成反応の制御方法、P20100092、2010年）に到った。

④特筆すべき成果について、新たな研究の展開に結びつく過程

本課題で開発された、二酸化アクチノイド製造における粒子の形状、サイズ、U/O比制御の方法、法令規制の少ない低温水熱合成により、新しい燃料製造プロセスへの適用可能性が大きく開拓されつつあると考えている。

【事業項目3】

①想定した革新的原子力システムとの関連性を含めて当初想定してい

て得られた成果

超臨界条件での各種材料の試験片の腐食処理において、エタノール添加条件では反応溶液中に特に鉄が多く溶出し、腐食に対するエタノール添加の効果が大きいことが判明した。エタノール添加条件では、特にSUS304、インコネル625において延性の大幅な低下を観察した。ハステロイC276では破断面のSEM観察において、SUS304、インコネル625のような粒界の不明確化は必ずしも観察されない。粒界の存在しない金属ガラス候補材料として、3つの材料（ジルコニウム系金属ガラス、Pt基金属ガラス、ハフニウム系金属ガラス）を合成して試験片を作成し、超臨界炭酸塩水溶液への暴露試験を実施した。特に、ガラス転移点が高いハフニウム系金属ガラスでは、弾性定数、引張強さは変化するが、破面において金属ガラス特有の葉脈模様から劈開面への変化、すなわち脆性破壊への変化と一致する。XRDでは結晶化の進展が明らかとなった。有望とされたSUS316、ハステロイC276、インコネル625の弾性、靱性の検討において、ハステロイC276はSUS316と比較しても腐食に敏感でないこと、腐食速度も非常に小さいこと（0.01 mm/y）、温度履歴に依存しないことが明らかとなった。1000時間の耐性について検討をおこない、十分な耐性があることが判明した。

②当初想定していたが得られなかった成果

なし

③当初想定していなかったが副次的に得られた成果

特に、ハステロイは450℃の超臨界水条件で長時間安定であることが分かった。安定な装置の開発に資する結果である。60℃程度で進行するUO₂の低温水熱合成反応ではジルコニウム系金属ガラスは十分に用いることができ、ハフニウム系金属ガラスは370℃までの高温での水熱合成で有用である。

④特筆すべき成果について、新たな研究の展開に結びつく過程

340℃まではジルコニウム系金属ガラスは耐食性、 casting性において期待すべき材料であることがわかった。また、370℃まではハフニウム系金属ガラスが有望であることも分かった。今後、原子力材料として検討すべきであろう。

【得られた成果の外部発表】

（論文発表、特許、データベース化、表彰、受賞、口頭発表、その他）

◎特許

[1] 山村朝雄, 白崎謙次, 佐藤伊佐務, アルデヒドを用いた水熱合成

反応の制御方法. P20100092, 2010年6月25日, (2010).

- [2] 山村朝雄, 白崎謙次, 佐藤伊佐務, 富安博, 森知紀, アクチノイド酸化物の結晶の製造方法. PCT/JP2009/055458, 2009年3月19日, (2009).

◎広報誌への掲載

- [1] Tomoo Yamamura, Hydrothermal Synthesis of Actinide Dioxides for Fabrication and Reprocessing of MOX Nuclear Fuel, Kinken Research Highlights, p.16 (2010).

◎口頭発表

- [1] 白崎謙次, 山村朝雄, 塩川佳伸, 佐藤伊佐務, 富安博, 「炭酸を含む超臨界水中でのウラン酸化物 UO_2+x ナノ粒子の製造とFP分離」, 日本原子力学会「2008年秋の大会」, 高知, 2008年9月.
- [2] 杉山亘, 山村朝雄, 森知紀, 佐藤伊佐務, 「炭酸を含む超臨界水におけるステンレス鋼、ニッケル基合金の靱性評価」, 日本原子力学会「2008年秋の大会」, 高知, 2008年9月.
- [3] 森知紀, 山村朝雄, 塩川佳伸, 佐藤伊佐務, 杉山亘, 山内悟留, 森川篤史, 「超臨界水中で生成する CeO_2 粉末のキャラクタリゼーション」, 日本原子力学会「2008年秋の大会」, 高知, 2008年9月.
- [4] 白崎謙次, 山村朝雄, 塩川佳伸, 佐藤伊佐務, 超臨界水により生成するウラン酸化物 UO_2+x ナノ粒子, 第116回東北大学金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所, 2008年11月.
- [5] 森知紀, 白崎謙次, 山村朝雄, 塩川佳伸, 佐藤伊佐務, 「 UO_2 および CeO_2 の超臨界水熱合成」, 日本原子力学会東北支部会第32回研究発表会, 仙台, 2008年12月.
- [6] 白崎謙次, 山村朝雄, 塩川佳伸, 佐藤伊佐務, 富安博, 「超臨界水中でのウラン酸化物 UO_2+x ナノ粒子の製造」, 日本原子力学会「2009年春の年会」, 東京, 2009年3月.
- [7] 森知紀, 山村朝雄, 佐藤伊佐務, 杉山亘, 山内悟留, 森川篤史, 「超臨界水中で生成する CeO_2 粉末のキャラクタリゼーション(2)燃料製造を指向した調製法の検討」, 日本原子力学会「2009年春の年会」, 東京, 2009年3月.
- [8] 杉山亘, 山村朝雄, 森知紀, 塩川佳伸, 佐藤伊佐務, 「炭酸を含む超臨界水におけるステンレス鋼, ニッケル基合金の靱性評価(2) インコネルの検討」, 日本原子力学会「2009年春の年会」, 東京, 2009年3月.

	<p>[9] 森知紀, 白崎謙次, 山村朝雄, 佐藤伊佐務, 「燃料製造を指向したUO₂の超臨界水熱合成」, 第117回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 2009年5月.</p> <p>[10] 杉山亘, 山村朝雄, 森知紀, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 「炭酸を含む超臨界水における金属ガラスの靱性評価」, 日本原子力学会「2009年秋の大会」, 仙台, 2009年9月.</p> <p>[11] 白崎謙次, 大田卓, 森知紀, 山村朝雄, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 富安博, 「水溶液中でのネプツニウム炭酸塩の電気化学」, 日本原子力学会「2009年秋の大会」, 仙台, 2009年9月.</p> <p>[12] 森知紀, 白崎謙次, 山村朝雄, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 「超臨界水中でのネプツニウムを含むアクチノイド酸化物の調製」, 日本原子力学会「2009年秋の大会」, 仙台, 2009年9月.</p> <p>[13] 森知紀, 白崎謙次, 大田卓, 山村朝雄, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 「超臨界水中でのネプツニウムを含むアクチノイド酸化物の調製」, 第118回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 2009年11月.</p> <p>[14] 森知紀, 白崎謙次, 山村朝雄, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 「燃料製造を指向した二酸化アクチノイドの水熱合成」, 原子力学会東北支部第33回研究交流会, 仙台, 2009年12月.</p> <p>[15] 白崎謙次, 山村朝雄, 塩川佳伸, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 富安博, 「炭酸を含む超臨界水中でのウラン酸化物UO_{2+x}ナノ粒子の製造とFP分離(2)」, 日本原子力学会「2010年秋の大会」, 札幌, 2010年9月.</p> <p>[16] 大田卓, 山村朝雄, 李徳新, 本間佳哉, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 「水熱合成により調製されたUO₂の磁性」, 日本原子力学会「2010年秋の大会」, 札幌, 2010年9月.</p> <p>[17] 青田晃明, 杉山亘, 山村朝雄, 大田卓, 加藤秀実, 佐藤伊佐務, 四竈樹男, 「炭酸を含む超臨界水中におけるハフニウム基金属ガラスの靱性評価」, 日本原子力学会「2010年秋の大会」, 札幌, 2010年9月.</p>
--	--