

令和元年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

安全性・経済性向上を目指したMA核変換用
窒化物燃料サイクルに関する研究開発

成果報告書

令和2年3月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構が実施した平成 28 年度－令和元年度「安全性・経済性向上を目指したMA核変換用窒化物燃料サイクルに関する研究開発」の成果をとりまとめたものです。

表一覧

表 2. 1-1	全体計画	4
表 3. 1. 1-1	ゲル球作製時の代表的な条件一覧	13
表 3. 1. 1-2	滴下液の混合組成 (wt%)	15
表 3. 1. 1-3	ゲル球煅焼試験の代表的な結果	15
表 3. 1. 1-4	炭素熱還元による DyN 粒子作製条件及び分析結果	16
表 3. 1. 1-5	粒子分散型ペレット作製時の条件及び分析結果	17
表 3. 1. 2-1	天然窒素の同位体存在比	36
表 3. 1. 2-2	¹⁵ N 同位体濃縮技術の一覧	36
表 3. 1. 2-3	窒素循環精製システムの概念設計時の性能要件	37
表 3. 1. 2-4	CO 吸着剤候補 2 種類の性状	37
表 3. 1. 2-5	シミュレーションによる ¹⁵ N 濃縮プラント規模の評価結果	38
表 3. 1. 2-6	¹⁵ N 同位体濃縮プラントの主要構成設備の概要	38
表 3. 1. 2-7	¹⁵ N 同位体濃縮プラントに関するコスト評価結果	39
表 3. 1. 2-8	ワンスルー系と循環精製系での窒化物中不純物濃度の比較	39
表 3. 1. 3-1	焼結体相対密度 90 %TD を得るために必要な (Dy, Zr)N の粉碎条件	52
表 3. 1. 3-2	選定試験で使用した PF の性状と評価結果	52
表 3. 1. 3-3	調製した NpN と (Np, Zr)N の格子定数	52
表 3. 1. 3-4	PF 添加ホット試験における添加濃度と焼結時の重量減少率	53
表 3. 2. 1-1	母材及びアクチノイド窒化物の熱分解温度の文献データ	70
表 3. 2. 1-2	燃料ペレット径方向温度分布の解析に用いた諸条件	70
表 3. 2. 2-1	平成 28 年度の試験体詳細と条件一覧	81
表 3. 2. 2-2	平成 29 年度の試験体詳細と条件一覧	81
表 3. 2. 2-3	平成 30 年度の試験体詳細と条件一覧	83
表 3. 2. 3-1	試料作製時の (Pu, Cm)O ₂ 原料粉末の核種組成計算値と 窒化物燃料核種組成モデルケースの比較	100
表 3. 2. 3-2	Cm 含有窒化物焼結体試料の諸元	101
表 3. 2. 3-3	室温での結晶格子膨張パラメータの文献データとの比較	101
表 3. 2. 3-4	Cm 含有窒化物焼結体の焼鈍条件と寸法測定結果	102
表 3. 2. 3-5	Cm 含有窒化物と二酸化物の室温膨張及び焼鈍挙動の相違のまとめ	103
表 3. 3. 1-1	燃料ピン模擬体の概要	123
表 3. 3. 1-2	剪断試験装置及び剪断試験条件の概要	123
表 3. 3. 1-3	(Dy, Zr)N-T91 燃料ピン模擬体剪断片粉碎試験の概要	124
表 3. 3. 1-4	剪断試料及び粉碎試料溶解試験の概要	124
表 3. 3. 1-5	窒化物粉末溶解試験の概要	125
表 3. 3. 1-6	塩化カドミウムを用いた (Dy, Zr)N の化学溶解試験結果まとめ	126
表 3. 3. 1-7	塩化ジルコニウムを用いた (Dy, Zr)N の化学溶解試験結果まとめ	126
表 3. 3. 1-8	酸化物溶解試験の概要	127
表 3. 3. 1-9	Gd-Pd 合金調製試験の概要	127

表 3.3.1-10	Gd-Pd 合金 (試料 A-1) 溶解試験の概要	127
表 3.3.1-11	熔融塩電気化学試験の概要	128
表 3.3.1-12	各化合物のギブズ生成自由エネルギー (773 K)	128
表 3.3.1-13	NpN 調製試験の概要	128
表 3.3.1-14	GdPd ₃ -CdCl ₂ 反応試験の概要	128
表 3.3.1-15	Np-Pd 合金調製及び CdCl ₂ との反応試験の概要	129
表 3.3.1-16	蒸留窒化試験装置の概要	129
表 3.3.1-17	蒸留窒化試験条件の概要	130
表 3.3.1-18	金属蒸留試験における各部位での回収率	130
表 3.3.1-19	100 g 規模蒸留窒化試験における生成物中元素濃度及び Dy 回収率	130
表 3.3.1-20	使用済窒化物燃料組成計算値 (21 ヶ月冷却)	131
表 3.3.1-21	使用済窒化物燃料組成及び物質収支計算条件	131
表 3.3.1-22	計算に用いた化学溶解率 (%)	131
表 3.3.1-23	各工程及び計算方法の概要	132
表 3.3.1-24	熔融 LiCl-KCl/液体 Cd 系における Pu に対する分離係数 (773 K)	132
表 3.3.1-25	物質収支計算条件と結果	133
表 3.3.1-26	1 日あたりの物質収支計算結果 (ケース#1-7)	134
表 3.3.1-27	アクチノイド及び希土類の回収率 (ケース#1-7)	134
表 3.3.1-28	乾式処理の各工程及び設備の概要	135
表 3.3.2-1	Cd 及び希土類還元析出試験における浴塩中の 希土類塩化物濃度及び Cd 塩化物濃度	169
表 3.3.2-2	使用済窒化物燃料中の希土類元素濃度及びその割合	169
表 3.3.2-3	液体 Cd 中への Cd 及び希土類還元析出試験で得られた分配係数 (DF _M)	170
表 3.3.2-4	液体 Cd 中への Cd 及び希土類還元析出試験で得られた 分離係数 (SF _M 、Ce 基準)	170
表 3.3.2-5	Zr 及び Cd 回収試験結果	170
表 3.3.2-6	Zn-Cd 合金中への希土類還元析出試験における 熔融 LiCl-KCl 中の希土類塩化物濃度	170
表 3.3.2-7	Zn-Cd 合金中への希土類還元析出試験条件	171
表 3.3.2-8	Zn-Cd 合金中への希土類還元析出試験において 得られた分離係数 (SF _M 、Ce 基準)	171
表 3.3.2-9	Zn-Cd 合金中への希土類還元析出試験における Li 利用率	171
表 3.3.2-10	Zr 及び希土類還元析出試験における浴塩中の 希土類塩化物及び Zr 塩化物濃度	171
表 3.3.2-11	基準プロセスと改良プロセス (化学溶解→Zr 及び Cd 回収→還元抽出) の比較	172
表 3.3.2-12	液体 Ga-Cd 合金または液体 Zn-Cd 合金の 抽出媒体としての特徴 (液体 Cd 基準)	172
表 3.3.3-1	ZrN-CdCl ₂ 反応試験手順	186

表 3.3.3-2	ZrN-CdCl ₂ 反応試験条件	186
表 3.3.3-3	846 K 加熱試験で得られた蒸発付着物中金属元素の定量分析結果	187
表 3.3.3-4	1039 K 加熱試験で得られた蒸発付着物各成分及び アルミナ容器内試料の重量	187
表 3.3.3-5	TiN 酸溶解試験の概要	187
表 3.3.3-6	不活性母材化合物安定性試験の概要	188
表 3.3.3-7	不活性母材化合物安定性試験方法の概要	188
表 3.3.3-8	TiN 及び ZrN の安定性試験結果の概要	189
表 3.4-1	成果発表リスト	198

図一覧

図 2.1-1	実施体制	5
図 3.1-1	核変換用窒化物燃料の想定製造フロー	6
図 3.1.1-1	外部ゲル化法による粒子作製の基本フロー	18
図 3.1.1-2	ゲル球作製時の様子	18
図 3.1.1-3	炭素粉末の凝集解砕時の様子	19
図 3.1.1-4	湿式ボールミルと超音波分散器で解砕処理した炭素粉末の粒度分布	19
図 3.1.1-5	添加炭素の違いによる煅焼粒子断面の炭素分布の比較	20
図 3.1.1-6	形状制御したゲル球と煅焼粒子の外観写真及び SEM 観察像	21
図 3.1.1-7	形状制御したゲル球と煅焼粒子の直径及び真球度の分布	22
図 3.1.1-8	ゲル球煅焼時の TG-DTA 曲線	22
図 3.1.1-9	粒子径制御に係る滴下液温度-粘度-送液圧-ゲル球直径の相関	23
図 3.1.1-10	粒子径制御したゲル球と煅焼粒子の直径及び真球度の分布	24
図 3.1.1-11	炭素熱還元時の温度と CO 濃度の相関の比較	25
図 3.1.1-12	窒化した DyN 粒子の SEM 観察像	26
図 3.1.1-13	粒子分散型ペレット作製時の試料外観写真	27
図 3.1.1-14	粒子分散型ペレットの断面 SEM 観察像 (乾式機械混合)	28
図 3.1.1-15	粒子分散型ペレットの断面 SEM 観察像 (湿式加振混合)	29
図 3.1.2-1	窒素循環精製システム試作機の接続概略図	40
図 3.1.2-2	吸着破過試験におけるカラム出口 CO 濃度推移	40
図 3.1.2-3	吸着塔内の吸着挙動領域の分布概念	40
図 3.1.2-4	CO 除去ユニットのフロー及び CO 吸着塔構造	41
図 3.1.2-5	窒素循環・自動供給ユニットのフロー	41
図 3.1.2-6	窒素循環精製システム試作機と既設電気炉のガス配管接続系統図	42
図 3.1.2-7	窒素循環精製システム試作機を電気炉に接続した際の外観写真	43
図 3.1.2-8	総合的な動作確認試験時の試料温度と窒素気流中 CO 濃度の推移	43
図 3.1.2-9	ステップド・カスケードによる ¹⁵ N 同位体蒸留濃縮の概略図	44
図 3.1.2-10	¹⁵ N 濃縮シミュレーションによる同位体存在割合の計算結果	44
図 3.1.2-11	¹⁵ N 濃縮プラントの 3 次元 CAD 画像及び ¹⁸ O 濃縮プラント外観	45

図 3. 1. 2-12	^{15}N 濃縮プラントの年間運転コスト内訳概要	45
図 3. 1. 2-13	Dy_2O_3 炭素熱還元時の電気炉出口ガス中 CO 濃度の推移	46
図 3. 1. 3-1	熱膨張計で測定した窒化物成型体の高温寸法変化挙動	54
図 3. 1. 3-2	$\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 粉碎粉末の不純物軽元素の粉碎時間依存性	54
図 3. 1. 3-3	$\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 粉碎粉末の (a) 比表面積と (b) 焼結体相対密度の 粉碎時間依存性	55
図 3. 1. 3-4	$\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の破面観察像と平均結晶粒径の粉碎時間依存性	55
図 3. 1. 3-5	PF 添加 $\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の研磨面 SEM 観察像	56
図 3. 1. 3-6	$\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体中の不純物軽元素濃度の PF 添加濃度依存性	57
図 3. 1. 3-7	$\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体相対密度の PF 添加濃度依存性	57
図 3. 1. 3-8	気孔率を制御した TRU 含有窒化物燃料ペレットの作製手順	58
図 3. 1. 3-9	NpN 及び $(\text{Np}, \text{Zr})\text{N}$ 固溶体試料外観写真及び XRD プロファイル	58
図 3. 1. 3-10	$(\text{Np}, \text{Zr})\text{N}$ 固溶体微粉碎からペレット焼結までの外観写真	59
図 3. 1. 3-11	$(\text{Np}, \text{Zr})\text{N}$ の XRD プロファイル	59
図 3. 1. 3-12	$\text{Np}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の (a) 相対密度と (b) 直径収縮率の PF 添加濃度依存性	60
図 3. 1. 3-13	焼結体相対密度の PF 添加濃度依存性 ($\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ と $\text{Np}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ の比較)	60
図 3. 1. 3-14	PF 添加 $\text{Np}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の研磨面 SEM 観察像	61
図 3. 1. 3-15	B 添加 $\text{Np}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の軸方向断面の SEM 観察像	62
図 3. 1. 3-16	C 添加 $\text{Np}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の軸方向断面の SEM 観察像	63
図 3. 2. 1-1	ZrN 、 $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ 及び $\text{Dy}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ の反射率 (室温)	71
図 3. 2. 1-2	(a) $\text{Er}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{N}$ 及び (b) $\text{Dy}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{N}$ の加熱・冷却曲線の 窒素分圧による変化	71
図 3. 2. 1-3	(a) $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ 及び (b) $\text{Dy}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ の溶融・固化温度の窒素分圧依存性	72
図 3. 2. 1-4	TiN の反射率 (室温)	72
図 3. 2. 1-5	タングステンリボンランプと近赤外分光器で求めた変換係数	73
図 3. 2. 1-6	TiN の加熱・冷却曲線	73
図 3. 2. 1-7	(a) TiN 及び (b) ZrN の熱停留点における輝度温度の窒素分圧依存性	74
図 3. 2. 1-8	(a) TiN 及び (b) ZrN の溶融・固化温度の窒素分圧依存性	74
図 3. 2. 1-9	溶融後試料表面の SEM 観察像と窒素/金属原子比の分析結果	75
図 3. 2. 1-10	窒素分圧と熱分解温度の関係の文献データとの比較	75
図 3. 2. 1-11	液相生成温度の組成依存性の PuN-ZrN 擬二元系状態図との比較	76
図 3. 2. 1-12	窒化物燃料ペレットの径方向温度分布解析結果	76
図 3. 2. 2-1	集光加熱による被覆管溶融反応試験の様子	84
図 3. 2. 2-2	ZT_c 試験片断面の SEM 観察像と元素分布像	84
図 3. 2. 2-3	DT_c 試験片断面の SEM 観察像と元素分析結果	84
図 3. 2. 2-4	高温反応試験時の試験体構成概略図	85
図 3. 2. 2-5	試験体及び各要素の外観と封入時の様子	85
図 3. 2. 2-6	断面観察を行った際の試験体外観例	86
図 3. 2. 2-7	ZS01 試験体断面の光学顕微鏡像	86

図 3. 2. 2-8	DT01 試験体接触部断面の SEM 観察像と元素分布像	87
図 3. 2. 2-9	DS04 試験体接触部断面の SEM 観察像と元素分布像	87
図 3. 2. 2-10	DS04 試験体接触部断面の元素分析結果	88
図 3. 2. 2-11	TC01 試験体接触断面の SEM 観察像と元素分布像	88
図 3. 2. 2-12	Mo-Ru-Rh-Pd 合金 5 wt%添加 Dy _{0.3} Zr _{0.7} N 焼結体の SEM 観察像と元素分布像	89
図 3. 2. 2-13	Ru 5 wt%添加 Dy _{0.3} Zr _{0.7} N 焼結体の SEM 観察像と元素分布像	89
図 3. 2. 2-14	図 3. 2. 2-12 の赤枠領域の SEM 観察像と元素分布像	90
図 3. 2. 2-15	図 3. 2. 2-14 (a) 中の点線に沿って取得した元素ラインプロファイル	91
図 3. 2. 2-16	Dy-Pd 二元系状態図文献データ	91
図 3. 2. 2-17	TMRRP 試験体接触断面の SEM 観察像と元素分布像	92
図 3. 2. 3-1	Cm 含有窒化物の結晶格子膨張と He 生成量の試算結果	104
図 3. 2. 3-2	原料二酸化物及び窒化後試料の XRD プロファイル (Mo 管球)	104
図 3. 2. 3-3	Cm 含有窒化物焼結体試料の作製フロー・条件と試料外観	105
図 3. 2. 3-4	Cm 含有窒化物の結晶格子と焼結体の室温膨張 (約 3000 時間まで)	106
図 3. 2. 3-5	結晶格子と焼結体の室温膨張の文献データとの比較	106
図 3. 2. 3-6	Cm 含有窒化物の結晶格子と焼結体の室温膨張 (焼鈍直前まで)	107
図 3. 2. 3-7	Cm 含有窒化物の XRD プロファイルの時間推移	107
図 3. 2. 3-8	Cm 含有窒化物の室温格子定数変化及び焼鈍による変化	108
図 3. 2. 3-9	Cm 含有窒化物の焼結体及び結晶格子の焼鈍曲線	108
図 3. 2. 3-10	焼鈍後の Cm 含有窒化物焼結体の研磨面組織の二酸化物との比較	109
図 3. 2. 3-11	焼鈍後の Cm 含有窒化物焼結体の破面組織の二酸化物との比較	110
図 3. 3. 1-1	燃料処理技術開発における研究課題	136
図 3. 3. 1-2	燃料ピン模擬体の外観	136
図 3. 3. 1-3	剪断試験装置及び剪断刃の外観	137
図 3. 3. 1-4	剪断回収物の外観及び SEM 観察像 (剪断幅 10 mm)	138
図 3. 3. 1-5	(Dy, Zr)N ペレット/T91 管模擬燃料ピン剪断試験で 得られた剪断片の重量分布	139
図 3. 3. 1-6	粉砕試験の概要	139
図 3. 3. 1-7	粉砕試験体及び粉砕試験回収物の外観 (剪断幅 10 mm)	140
図 3. 3. 1-8	(Dy, Zr)N 燃料ピン模擬体の粉砕試験回収物の粒度分布	140
図 3. 3. 1-9	剪断回収物の化学溶解試験中の溶融塩中元素濃度変化	141
図 3. 3. 1-10	窒化物粉砕回収物化学溶解試験中の溶融塩中元素濃度の変化	142
図 3. 3. 1-11	窒化物粉砕回収物化学溶解試験溶解残渣試料の XRD 測定結果	143
図 3. 3. 1-12	剪断回収物の外観 (剪断幅 10 mm)	143
図 3. 3. 1-13	(Dy, Zr)N ペレット/T91 管模擬燃料ピン剪断試験回収物の粒度分布	144
図 3. 3. 1-14	粉砕試験体及び粉砕試験回収物の外観 (剪断幅 10 mm)	144
図 3. 3. 1-15	(Dy, Zr)N ペレット粉砕試験回収物の粒度分布	145
図 3. 3. 1-16	窒化物粉末溶解試験(1)時の溶融塩中元素濃度及び	

	Dy 溶解率の変化 (CdCl ₂ 添加)	145
図 3.3.1-17	窒化物粉末溶解試験 (2) 時の熔融塩中元素濃度及び Dy 溶解率の変化 (CdCl ₂ 添加)	146
図 3.3.1-18	窒化物粉末溶解試験 (2) 時の熔融塩中元素濃度及び Dy 溶解率の変化 (ZrCl ₄ 添加)	147
図 3.3.1-19	Dy ₂ O ₃ 溶解試験中の熔融塩中の Dy 及び Zr 濃度の時間変化	147
図 3.3.1-20	GdN と Pd の反応試験生成物 (試験 A) の外観及び XRD 測定結果	147
図 3.3.1-21	GdN と Pd の反応試験生成物 (試験 B) の外観及び XRD 測定結果	148
図 3.3.1-22	Gd-Pd 合金溶解試験時の熔融塩中 Gd 及び Pd 濃度の変化	148
図 3.3.1-23	NpN 調製時の外観及び XRD 測定結果	149
図 3.3.1-24	GdPd ₃ -CdCl ₂ 反応試験の概要及び XRD 測定結果	150
図 3.3.1-25	Np-Pd 試料調製試験の概要及び生成物の XRD 測定結果	151
図 3.3.1-26	Np-Pd 試料-CdCl ₂ 反応試験の概要及び生成物の XRD 測定結果	152
図 3.3.1-27	蒸留窒化試験装置の概要と外観	153
図 3.3.1-28	Cd 蒸留試験前後の反応るつぼ及び回収物の外観	153
図 3.3.1-29	100 g 規模 Gd-Cd 合金蒸留窒化試験の試料外観及び 生成物の XRD 測定結果	154
図 3.3.1-30	100 g 規模 Dy-Cd 合金蒸留窒化試験の試料外観及び 生成物の XRD 測定結果	155
図 3.3.1-31	10 g 規模 Dy-Cd-Zn 合金蒸留窒化試験後生成物の XRD 測定結果	156
図 3.3.1-32	使用済窒化物燃料再処理プロセスのフロー図	157
図 3.3.1-33	各向流抽出段数におけるゼオライト処理段数と化学溶解槽の熔融塩量 及びガラス結合ソーダライト固化体量の関係 (ケース#1-1~1-16)	157
図 3.3.1-34	物質収支計算結果 (ケース#1-7)	158
図 3.3.1-35	施設規模の概略評価結果	159
図 3.3.2-1	還元抽出工程の概念図	173
図 3.3.2-2	Zr 及び Cd の電解回収工程を追加した乾式再処理プロセス	173
図 3.3.2-3	液体 Cd への還元析出試験 (熔融 LiCl-KCl-LnCl _x -CdCl ₂ 中) に おける開回路電位変化	174
図 3.3.2-4	熔融 LiCl-KCl-ZrCl ₄ -CdCl ₂ 中のサイクリックボルタモグラム	174
図 3.3.2-5	熔融 LiCl-KCl-ZrCl ₄ -CdCl ₂ 中の定電位電解中電流経時変化	175
図 3.3.2-6	定電位電解後の電析物の XRD プロファイル	175
図 3.3.2-7	定電位電解後の電析物 (受けるつぼ内から回収) の SEM-EDX 分析結果	176
図 3.3.2-8	定電位電解後の電析物 (Mo 線電極上から回収) の SEM-EDX 分析結果	176
図 3.3.2-9	各 CdCl ₂ /ZrCl ₄ モル比浴塩中定電位電解後の電析物の XRD プロファイル	177
図 3.3.2-10	各 CdCl ₂ /ZrCl ₄ 濃度比浴塩中定電位電解後の電析物の SEM 観察像	178
図 3.3.2-11	CdCl ₂ /ZrCl ₄ 濃度比 0.18 浴塩中定電位電解中の電流経時変化	178
図 3.3.2-12	CdCl ₂ /ZrCl ₄ 濃度比 0.18 浴塩中定電位電解後の Cd 合金	179
図 3.3.2-13	熔融 LiCl-KCl-ZrCl ₄ -CdCl ₂ 中定電位電解による	

	Cd 及び Zr 同時回収の電流効率	179
図 3.3.2-14	液体 Ga-Cd 合金 (53 at%-Cd) を急冷した試料の外観	179
図 3.3.2-15	溶融 LiCl-KCl-LnCl _x -ZrCl ₄ 中の液体 Ga-Cd への 還元析出試験中開回路電位変化	180
図 3.3.2-16	Cd、Ga 及び Ga-Cd 合金における分離係数 (Ce 基準)	180
図 3.3.3-1	ZrN/CdCl ₂ 加熱後試料の外観	190
図 3.3.3-2	ZrN/CdCl ₂ 加熱後試料の XRD プロファイル	190
図 3.3.3-3	846 K 加熱試験及び 1039 K 加熱試験後の試料と試料容器の外観	191
図 3.3.3-4	1039 K 加熱試験後に各部から回収した試料の外観及び 黒色粉末試料の XRD 測定結果	192
図 3.3.3-5	TiN の硝酸中での加熱試験時の試料外観	193
図 3.3.3-6	上澄み液中の Ti 濃度	194
図 3.3.3-7	白色沈殿の XRD プロファイル	194
図 3.3.3-8	水中 (323 K) と Ar 中 (室温) で保管した試料の XRD プロファイル	195

略語一覧

ADS	: Accelerator Driven System (加速器駆動システム)
at%	: Atomic Percent (原子数百分率、原子数%)
Cp	: Centipoise (粘度の単位、1 Cp = 0.001 Pa·s)
EDX	: Energy Dispersive X-ray spectrometry (エネルギー分散型 X 線元素分析)
FP	: Fission Product(s) (核分裂生成物)
GB	: Glove Box (グローブボックス)
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (誘導結合プラズマ発光分光分析)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析)
MA	: Minor Actinide(s) (マイナーアクチノイド: Np, Am, Cm)
MFC	: Mass Flow Controller (質量流量制御計)
mol%	: Molar Percent (モル百分率、モル%)
PF	: Pore Former (ポアフォーマ、気孔形成材)
PVA	: Polyvinyl Alcohol (ポリビニルアルコール、親水性合成樹脂)
RE	: Rare Earth (希土類)
SEM	: Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)
TD	: Theoretical Density (理論密度、%TD で理論密度に対する相対密度)
TG-DTA	: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis (示差熱重量分析)
THFA	: Tetrahydrofurfuryl Alcohol (テトラヒドロフルフリルアルコール)
TRU	: Transuranium (超ウラン元素)
WC	: Tungsten Carbide (炭化タングステン、タングステンカーバイド)
wt%	: Weight Percent (重量百分率、重量%)
XRD	: X-Ray Diffraction (X 線回折)

概略

放射性廃棄物の減容・有害度低減のためには、発電炉使用済燃料の湿式再処理で生じる高レベル放射性廃液中のマイナーアクチノイド (MA : Np, Am, Cm) を分離回収し、短半減期核種に核変換することが有効である。核変換技術の実現に向けた取り組みとして、本研究では、核変換 (燃焼) 時の燃料の安全性とサイクル全体の経済性向上の観点から、U を含まない MA 高含有窒化物燃料と乾式処理に基づく核変換用燃料サイクルに関する研究開発を実施する。燃料の化学形態は、超ウラン元素 (TRU : MA と Pu) の窒化物を高温安定性に優れた不活性母材 (ZrN または TiN) で希釈した、単相固溶体または粒子分散型のセラミックス燃料である。この燃料概念は、MA 組成や Pu 添加量の自由度が高いことから、高速炉への部分装荷あるいは加速器駆動システム (ADS) 未臨界炉心への装荷等、柔軟に対応できる特長を持つ。核変換後の窒化物燃料の再処理には、MA 高含有に適した熔融塩中の反応に基づく乾式処理技術を用い、液体 Cd 中に回収された MA と Pu は、窒素気流中で Cd を蒸留・除去することで再び窒化物に転換され、燃料製造に供される。これまでに本研究チーム構成員らは、MA の模擬として希土類 (RE) を用いたコールド試験や、グラム未満の MA を用いた小規模ホット試験により、窒化物合成や焼結等の燃料製造と、熔融塩電解や再窒化等の乾式処理に関する原理実証と基礎技術の蓄積を進めて来た。また、熱膨張率や比熱、熱伝導率に代表される熱物性データを取得し、窒化物燃料物性データベースの構築も行っている。本事業では、上記の基礎研究あるいは概念開発段階から、準工学研究あるいは工学規模の原理実証段階に進むための技術的見通しを得ることを目的として、燃料製造技術開発、燃料安全性挙動評価、燃料処理技術開発の 3 項目を実施した。

燃料製造における一つ目の工学的技術課題は、分離回収された MA 硝酸溶液を窒化物に転換する過程で、放射性粉塵抑制と工数削減の観点から、粉末取り扱いのないゾルゲル法を適用することである。ゾルゲル法で得られた MA 酸化物と炭素の混合粒子を炭素熱還元により窒化することで、窒化物粒子を得ることができる。製品窒化物中の不純物酸素濃度を低く抑えるためと良好な球形状の粒子を得るため、微細な炭素を均質に分散させつつ、供給液組成や粘度等の最適なプロセス諸条件を定めることが重要である。過年度に上記の最適なプロセス諸条件を定め、令和元年度は窒化物粒子を作製して TiN 粉末と混合・焼結し、粒子分散型ペレットを試作した。ペレットの密度、組織観察等により、燃料概念として技術的に成立することを確認し、今後取り組むべき技術開発課題を明確にした。

二つ目の課題は、窒化物燃料に特有の ^{14}N からの (n, p) 反応による ^{14}C 生成を避けるため、燃料製造に必要な年間トン規模の ^{15}N 同位体濃縮窒素ガスの供給見通しをつけることと、この窒素ガスを無駄なく経済的に循環精製利用する技術を開発することである。前者に対しては、 ^{18}O 濃縮ですでに商業プラント化実績のある低温蒸留法を ^{15}N 濃縮に適用するため、令和元年度にプラント規模をシミュレーションし、詳細にコストを評価した結果、技術的・経済的に実現性が極めて高いことを示した。後者に対しては、窒化反応で発生する CO を除去して利用する窒素循環精製システム試作機を過年度に設計・製作し、令和元年度に性能を評価した。その結果、CO 除去能力に優れ、実用に十分耐える性能であることを示し、今後付加すべき機能とその原理を考案した。

三つ目は、単相固溶体ペレットの焼結に関する課題であり、緻密な組織を有しつつ、スエリング対策のためポアフォーマ (気孔形成材) により 85 %TD 程度に密度制御する技術開発が必要である。過年度に燃料模擬物質を用いて適切な粉碎条件とポアフォーマ材質・添加濃度を定めた。

令和元年度は、TRU を用いたホット実証試験を行い、添加濃度に対するペレット密度と組織観察の結果から、選定したポアフォーマが十分に適用可能であり技術的に成立し得ることを確認するとともに今後の課題を定めた。

燃料安全性挙動評価では、燃焼中の燃料ふるまいや性能限界を理解するのに必要な基礎知見として、燃料の液相生成温度評価、被覆管候補材との高温化学両立性評価、燃料中に蓄積した He の高温放出に伴うスエリング挙動評価を実施した。これらは、今後照射試験を進めていく上でも重要な知見となる。

窒化物燃料の熔融温度は、単純な融点によるものではなく、系の窒素分圧に大きく依存する。ここでは、試料容器との反応の問題がなく、小さい試料で短時間に測定可能な先進的手法として、レーザー局所加熱による液相生成温度評価を行い、模擬窒化物燃料の組成及び窒素分圧依存性データ取得を目標とした。過年度は、(RE, Zr)N 焼結体試料について放射率と液相生成温度を評価し、令和元年度は TiN を測定対象とした。得られた組成依存性と窒素分圧依存性の傾向は、熱力学的に整合するものであることを確認するとともに、今後この測定技術を TRU に適用するための課題を定めた。また、燃料の異常温度上昇時に熔融に至る諸条件を、燃料棒封入ガス中の窒素分圧に着目して検討した。

核変換用窒化物燃料の被覆管材料として、現状では T91 フェライト鋼が候補となっているものの、燃料との化学的両立性データが不十分であることから、ここでは通常運転時及び被覆管熔融時、さらに模擬 FP 化合物を添加した際の高温反応性を試験により過年度に評価した。すべての試験において、接触界面での新たな合金層形成や相互拡散の痕跡は見られず、少なくとも非照射環境においては化学的両立性に優れることを確認し、T91 鋼を照射試験の被覆管に使用して問題ないと判断した。燃料の安全性・健全性向上の観点からは、今後ペレットと被覆管の機械的相互作用に重点を置いて研究を進めることとした。

核変換用燃料は MA 高含有であるため、製造後の保管中に α 崩壊による He 生成・蓄積が速く進行する。燃焼時に燃料温度が上昇すると蓄積していた He 原子がガスとして放出されるとともに、燃料の微細組織変化やガス・スエリングが予想される。ここでは、Cm 含有窒化物試料を作製して室温保管中の格子定数、焼結体寸法変化に関するデータ取得に加え、約 2 年間 He を蓄積させた後に焼鈍試験を行い、He 放出に伴うスエリング挙動と微細組織変化に関する知見取得を目標とした。過年度に Cm 含有窒化物焼結体を作製して室温保持した結果、格子膨張飽和後も焼結体は膨張を続け、結晶粒内で原子空孔が集合してボイドを形成していることが示唆された。令和元年度に焼結体の焼鈍試験を行った結果、He ガス放出に伴う高温スエリングは軽微である一方、室温で形成したボイドは 1573 K までの焼鈍でも一部しか消滅しないという、二酸化物とは大きく異なる挙動を初めて明らかにした。組織観察の結果、結晶粒径が小さく開気孔率が比較的高いという特徴のため、He は粒界にガスバブルを形成せず外部に放出されたことが示された。ここで得られたデータは、燃料棒の設計（ギャップの設定）において有用な参考データとなるものである。

燃料処理技術開発では、これまで主概念として研究開発を進めてきた熔融塩電解法に基づく乾式処理の対案として、熔融塩中への化学溶解法に基づく乾式処理技術の開発を実施した。熔融塩電解法と比較して化学溶解法はプロセスが簡素であること、適切な酸化剤を用いることで不活性母材の ZrN または TiN の分離が可能なこと、TRU を含有した難溶性化合物の溶解が可能と見込まれる等の利点があり、経済性や TRU 回収率の面で電解法より優れる可能性がある。一方で、化学

溶解法では熔融塩等の溶媒の必要量が多いことや大量の酸化剤を使用する必要があるという課題もある。ここでは、以下の試験・検討により物質収支や成立性を評価することで、熔融塩電解法と化学溶解法を技術的・経済的に比較するために必要な情報を得ることを目的とした。

化学溶解法による燃料処理技術開発では、主工程の化学溶解工程と液体金属中に回収した TRU の再窒化工程に関する技術開発を行った。化学溶解工程については、使用済燃料のピン剪断と熔融塩への溶解をコールド模擬試験で行うとともに、使用済燃料中の元素/化合物組成を推定して物質収支及びバッチサイズを評価した。また、使用済燃料中の TRU 難溶性化合物を推定し、溶解挙動を調べた。再窒化工程については、コールド模擬試験により処理条件を最適化するとともに回収率を評価した。化学溶解工程について、T91 鋼製の模擬被覆管に (Dy, Zr)N ペレットを挿入した燃料ピン模擬体の剪断回収物とペレットを粉砕した回収物の粒度分布や形状、粉砕物の化学溶解挙動等の基礎データを取得した。また、難溶性化合物の安定性及び溶解挙動に関して、RE 及びネプツニウム試料を用いてデータを取得した。再窒化工程については、TRU を RE で模擬した RE-Cd 及び RE-Cd-Zn 合金の窒化における処理温度の効果を含む挙動と物質収支に関する知見を得た。さらに、化学溶解法による乾式再処理プロセスについて、目標とする TRU の回収率と回収物の純度を満たすプロセスの条件を明らかにし、主な廃棄物である塩中の FP の処理も含めた物質収支とバッチサイズを検討し、設備規模は実現可能なものでありプロセスは成立すると評価した。今後は、本研究開発において課題として確認された化学溶解速度の低下への対応、TRU 等を高濃度で含む熔融塩から液体金属への還元抽出挙動評価、及び TRU からの発熱を考慮した機器設計等に関する技術開発を中心に進める。

熔融塩-液体金属系還元抽出技術開発では、熔融塩中に溶解した TRU を液体金属中に還元抽出する工程の技術開発を行った。熔融塩中には TRU や RE のほかに、酸化剤として用いる Cd や Zr の塩化物が多量に溶け込んでいる。しかし、これらが共存する際の挙動については不明な点が多いため、基礎的な挙動から明らかにする必要がある。本技術開発では、RE を TRU 模擬物質として用い、還元抽出工程における、化学溶解用酸化剤の影響を評価した。また、悪影響のある Zr を電気化学的に回収する工程の追加を提案し、液体 Cd 電極を用いた電解によって回収可能であることを示した。さらに、高い性能が期待される抽出溶媒である Zn-Cd 及び Ga-Cd 合金への還元抽出挙動に関する知見を得た。今後は、還元抽出工程の高性能化、装置の大規模化への取り組みを進める。

不活性母材廃棄物からの窒素 15 回収技術開発では、使用済燃料中の窒素の半分以上が ZrN または TiN の不活性母材に含まれているので、経済性向上の観点からこれを回収して燃料製造に有効利用するための技術開発を行った。本技術開発では、TiN は空气中及び水中において十分な安定性があることを確認し、分離後に洗浄して直接再利用する方法が有効であると評価した。また、ZrN は水洗浄による酸化が顕著で直接再利用が困難であり、CdCl₂ との化学反応による窒素の分離回収技術について経済的に成立する可能性があると評価した。今後は、本項目で選定された技術の実現に向けて、最適な条件を見出すための試験を実施することとした。

以上の項目を実施し、今後の技術開発課題を明らかにしたことで、目標である「基礎研究あるいは概念開発段階から、準工学研究あるいは工学規模の原理実証段階に進むための技術的見通しを得ること」を達成した。

1. はじめに

放射性廃棄物の減容・有害度低減は、我が国における原子力利用を継続的に進めて行く上で最重要課題の一つであり、使用済燃料の再処理で生じる高レベル放射性廃棄物の最終処分までの道筋を明らかにし、国民の理解を得る必要がある。使用済燃料中に含まれる Np、Am、Cm 等のマイナーアクチノイド (MA) は長半減期の α 崩壊核種が多く、放射性毒性が高い上に発熱源となる。したがって、再処理廃液から MA を分離回収し、再び核燃料に添加して燃焼 (核変換) させることで、高レベル放射性廃棄物の廃棄体 (ガラス固化体) 埋設時の充填率を向上することができ、必要な処分場面積の大幅な低減が期待できるとともに、放射性毒性の減衰を早めることができる。

MA の核変換の方法には、発電用高速炉燃料に低濃度で MA を添加して燃焼させ、U 及び Pu とともに MA をリサイクルする概念と、核変換専用の MA 高含有燃料と再処理を組み合わせ、発電用燃料とは切り離して MA をリサイクルする概念がある。後者は、取り扱いの難しい MA をコンパクトな核変換用サイクルに集中して閉じ込め、効率よく核変換できる利点があるものの、その実現に向けては工学的な技術開発課題が多岐に渡る。MA を高濃度に含有させるための燃料形態は、熱的特性に優れるとともに、超ウラン元素 (TRU) の組成自由度が高い窒化物燃料が適する。MA の生成源となる U を含まず、代わりに MA と Pu の窒化物を高温安定性に優れる ZrN あるいは TiN の不活性母材で希釈する燃料概念である。組成自由度が高いため、核変換方法は高速炉への部分装荷や ADS 未臨界炉心への装荷に柔軟に対応できる。再処理方法は、MA 高含有に適応し、放射線による溶媒劣化のない熔融塩中での乾式処理が適用できる。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 (以下「原子力機構」という。) では、MA 高含有窒化物燃料と乾式処理による核変換サイクルに関して、これまでにコールド試験やグラム未満の MA を用いた小規模なホット試験により、MA 窒化物の合成や焼結、熔融塩電解による MA 分離回収・再窒化等を実証し、核変換サイクルに必要な基礎知見と技術を蓄積してきた。また、熱膨張率や比熱、熱伝導率等の熱物性データを取得し、データベース構築も行っている。このような状況の下、平成 25 年の報告書「群分離・核変換技術評価について」(文部科学省科学技術・学術審議会、群分離・核変換技術評価作業部会) では、研究開発の課題と今後の取り組みについて、「概念開発段階から (工学規模の) 原理実証段階に移行することが可能な研究開発段階にあり、工学規模の次のステージに移行することが適当である」と評価された。

本事業では、上記の基礎研究あるいは概念開発段階から、準工学研究あるいは工学規模の原理実証段階に進むための技術的見通しを得ることを目的とし、MA 核変換用窒化物燃料サイクル全体の安全性・経済性向上の観点から、(1)燃料製造技術開発、(2)燃料安全性挙動評価、(3)燃料処理技術開発からなる研究開発を実施する。(1)では、実プロセスで必要となるゾルゲル法適用と窒素 15 同位体濃縮ガスの有効利用、及び燃料ペレット焼結密度制御技術に関して取り組む。(2)では、核変換時の燃料のふるまいや性能限界を理解する上で重要な、燃料の液相生成温度、被覆管材料との高温両立性、及び燃料中に蓄積した He の放出に伴うスエリング挙動に関する知見を取得する。(3)では、これまで主概念として検討を進めてきた熔融塩電解法の対案として、工程が簡素な化学溶解法による乾式処理技術に着目し、試験・検討により物質収支や成立性を評価することで、熔融塩電解法と技術的・経済的に比較するために必要な情報を取得する。

本事業は 4 カ年計画であり、令和元年度はその最終年度である。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画を表 2.1-1 に示す。本業務は(1)燃料製造技術開発、(2)燃料安全性挙動評価、(3)燃料処理技術開発の 3 大項目から成り、MA 核変換用窒化物燃料の製造、燃焼（核変換時の安全性、再処理・燃料再加工に関する一連のサイクル全体を網羅した構成としてある。また、(4)研究推進により業務の円滑・効率的な推進を図る。以下、各項目の年度展開を記す。

(1)燃料製造技術開発においては、①ゾルゲル法経路による燃料製造技術開発、②窒素 15 濃縮・循環精製技術開発、③焼結密度制御技術開発の 3 項目を実施する。①のゾルゲル法に関しては、添加する炭素粉末の前処理（凝集解砕）条件を平成 28 年度に確立した後に、29～30 年度にかけてプロセス諸条件を最適化することで、炭素の均質分散性と粒子形状の良好な酸化物と炭素の混合粒子が得られる技術を開発する。令和元年度には作製した粒子を用いて、TiN 母材へ窒化物粒子を分散させた窒化物燃料ペレットの試作試験を行い、技術的成立性について評価する。②の窒素 15 に関しては、安全で大規模プラント化に向くとされる窒素低温蒸留法による同位体濃縮技術の開発状況について平成 28 年度に調査するとともに、実規模の窒化物燃料製造に必要なプラント規模と概算コスト評価を令和元年度に行う。また、燃料製造時に経済性の観点から必須である窒素循環精製システムについて、実験室規模の試作機の概念設計（平成 28 年度）と詳細設計（29 年度）を行い、30 年度に製作する。令和元年度にはこの試作機を用いた性能評価試験により技術的な成立性を評価する。③の焼結密度制御に関しては、窒化物燃料ペレットの最大限到達可能な密度を平成 28 年度に見極めた上で、29 年度に粉碎条件の効果を明らかにし、30 年度に適切なポアフォームの選定と添加量を定める。これらを模擬燃料物質によるコールド試験で定めた後、令和元年度に TRU を用いた小規模な実証試験を行う。

(2)燃料安全性挙動評価においては、①模擬窒化物燃料の液相生成温度評価、②被覆管候補材との高温化学両立性評価、③蓄積 He 放出・スエリング挙動評価の 3 項目を実施する。①では、先進的なレーザー加熱による融点測定技術を窒化物へ適用する際の課題を抽出して測定手法・条件を平成 28 年度に定めた後、29 年度には (RE, Zr)N の液相生成温度の組成依存性データの取得、30 年度には系の窒素分圧依存性データの取得、令和元年度には TiN 母材のデータ取得と全体を通じた熱力学的評価を実施する。②では、被覆管材料の融点以上での模擬窒化物燃料との反応性を平成 28 年度に実験により調べた後、29 年度には定常運転条件での長時間加熱による反応試験、さらに 30 年度には模擬 FP 元素を添加した燃料ペレットとの反応性試験を実施する。③では、まず試験準備として、作製する Cm 含有窒化物試料の核種組成の検討、使用する酸化物原料の性状確認、試験期間中の He 生成量の評価を平成 28 年度に行った後、29 年度には Cm 含有窒化物試料を作製して室温保管時の結晶格子と焼結体寸法経時変化の測定を 30 年度まで継続して実施する。令和元年度には、約 2 年間 He を蓄積させた試料の焼鈍試験を行い、結晶格子と焼結体寸法の回復挙動の相関と、He 放出に伴う微細組織変化を明らかにする。

(3)燃料処理技術開発においては、①化学溶解法による燃料処理技術開発、②熔融塩-液体金属系還元抽出技術開発、③不活性母材廃棄物からの窒素 15 回収技術開発の 3 項目を実施する。①では、模擬使用済燃料ピンの剪断と熔融塩への溶解、燃料中の難溶性物質の溶解、溶媒金属除去と再窒化、使用済燃料中物質組成評価と物質収支及びバッチサイズ評価を実施する。ピン

剪断・溶解については、平成 28 年度に予備試験、29 年度に模擬燃料ピン剪断・ペレット破碎試験を行い、30 年度には熔融塩中への溶解試験を、令和元年度には模擬 FP 元素を添加した系での試験を実施する。難溶性物質については、平成 28 年度に化学形の推定と溶解挙動の基礎試験を行い、29～30 年度にコールド難溶性試料の溶解挙動試験、平成 30 年度～令和元年度に MA 含有難溶性試料の溶解挙動試験を実施する。溶媒金属除去・再窒化については、平成 28 年度に Cd 系模擬試験を、29 年度に Cd-Zn 系の模擬試験を実施する。物質収支及びバッチサイズ評価については、平成 28 年度に使用済窒化物燃料中の元素組成計算準備、29 年度に物質組成評価を行い、これを元に 30 年度にプロセスの物質収支評価と令和元年度にバッチサイズ評価を行い、成立性を総合的に評価する。②では、平成 28 年度に Zr の還元抽出挙動を、29～30 年度に Zr 及び希土類元素の還元抽出挙動を試験した後、令和元年度に Cd 及び希土類元素の還元抽出挙動を試験するとともに、熔融塩-液体合金系における総合的な還元抽出挙動を明らかにする。③では、平成 29 年度に手法検討と予備試験を行い、30 年度に ZrN からの窒素回収、令和元年度に TiN からの窒素回収試験を行うとともに技術的成立性を評価する。

(4) 研究推進においては、関係者間の連絡・打ち合わせを緊密に行い、共通課題認識の醸成を図るとともに最大限の成果が得られるよう体制を整える。プログラムオフィサー (PO) による中間フォローでのコメント、助言を参考にするとともに、成果報告会の場を有効に活用する。さらに、平成 29 年度からは原子力機構内外の有識者らに計画と進捗、成果内容を説明し、意見を求め参考とする。

本業務の実施体制を図 2.1-1 に示す。全体取りまとめは原子力機構が行う。上記業務項目のうち、(1)、(2)②③、(3)①③は原子力機構が実施する。そのうち、(1)①②及び(3)①の業務の一部は、特殊設備を有する、あるいはプラントに関する知見を有するメーカーに外注して実施する。(2)①は国立大学法人九州大学（以下「九州大学」という。）に、(3)②は一般財団法人電力中央研究所（以下「電力中央研究所」という。）にそれぞれ再委託して実施する。

表 2.1-1 全体計画

	平成28年度	平成29年度	平成30年度	令和元年度
		要素研究フェーズ(手法検討、要素試験)		検証フェーズ (実証試験、成立性評価)
(1)燃料製造技術開発				
①ゾルゲル法経路による燃料製造技術開発	炭素前処理効果試験	ゾルゲル・プロセス条件最適化 (粒子形状) (粒子径制御)		粒子分散型ペレット試作・技術的成立性評価
②窒素15濃縮・循環精製技術開発	技術調査・循環精製システム概念設計	循環精製システム詳細設計・要素試験	循環精製システム試作	実証試験・性能評価 濃縮プラント・コスト評価
③焼結密度制御技術開発	調査・予備試験	粉碎条件と焼結密度 相関データ取得	ポアフォーム添加試験 ・組織観察	ホット実証試験 ・技術評価
(2)燃料安全性挙動評価				
①模擬窒化物燃料の液相生成温度評価 (九州大学)	手法検討・予備試験	組成依存性データ取得	窒素分圧依存性 データ取得	TiN母材データ取得 ・熱力学的評価
②被覆管候補材との高温化学両立性評価	溶融反応試験	定常運転条件反応試験	模擬FP添加試験・まとめ	
③蓄積He放出・スエリング挙動評価	試験準備	Cm含有試料作製・ 室温寸法変化測定	室温寸法変化測定・ He放出試験準備	He放出スエリング試験 ・まとめ
(3)燃料処理技術開発				
①化学溶解法による燃料処理技術開発	剪断条件検討試験	模擬燃料ピン剪断・ 燃料ペレット破砕試験	剪断ピン溶解試験	FP元素含有模擬燃料 ピン剪断・溶解試験
	難溶性物質推定・ 溶解挙動予備試験	難溶性コールド試料 溶解挙動試験	難溶性コールド/MA試料 溶解挙動試験	難溶性MA試料 溶解挙動試験
	溶媒金属除去・再窒化 模擬試験(Cd系)	溶媒金属除去・再窒化 模擬試験(Cd-Zn系)		
	使用済燃料中 元素組成計算準備	使用済燃料中 物質組成評価	物質収支評価	バッチサイズ評価・ 成立性総合評価
②溶融塩-液体金属系還元抽出技術開発 (電力中央研究所)	Zrの還元抽出挙動	Zr及び希土類の 還元抽出挙動	Zr及び希土類の 還元抽出挙動	Cd及び希土類の還元抽出 挙動、溶融塩-液体合金系 における還元抽出挙動、 Zr及びCdの回収挙動
③不活性母材廃棄物からの窒素15回収技術開発		手法検討・予備試験	ZrNからの窒素回収試験	TiNからの窒素回収試験 ・技術成立性評価
(4)研究推進	打合せ・中間フォロー	有識者意見聴取・ 中間フォロー・ 成果報告会	有識者意見聴取・ 中間フォロー・ 成果報告会	有識者意見聴取・ 中間フォロー・ 成果報告会
	△△	△△△	△△△	△△△
	評価・まとめ	評価・まとめ	評価・まとめ	評価・まとめ

全体の取りまとめ：国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構(原子力機構)

(1)燃料製造技術開発

- ①ゾルゲル法経由による燃料製造技術開発・・・原子力機構、外注(燃料メーカー)
- ②窒素15濃縮・循環精製技術開発・・・原子力機構、外注(ガスプラントメーカー)
- ③焼結密度制御技術開発・・・原子力機構

(2)燃料安全性挙動評価

- ①模擬窒化物燃料の液相生成温度評価・・・再委託先：国立大学法人 九州大学
- ②被覆管候補材との高温化学両立性評価・・・原子力機構
- ③蓄積He放出・スエリング挙動評価・・・原子力機構

(3)燃料処理技術開発

- ①化学溶解法による燃料処理技術開発・・・原子力機構、外注(プラントメーカー)
- ②溶融塩-液体金属系還元抽出技術開発・・・再委託先：一般財団法人 電力中央研究所
- ③不活性母材廃棄物からの窒素15回収技術開発・・・原子力機構

図 2. 1-1 実施体制

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 燃料製造技術開発

高線量、高放射能の MA を含有した燃料の製造は、全てホットセル内に配置した遠隔操作機器で行うため、設備・機器の開発や発熱対策といった工学的課題はあるものの、本研究では実際の燃料製造プロセスで枢要となる工学的要素技術の開発に主眼を置く。現状想定している核変換用窒化物燃料の製造フローを図 3.1-1 に示す。燃料の形態は、ZrN を不活性母材とした場合は TRU 窒化物との単相固溶体ペレットであり、TiN の場合は固溶度がほとんどないことから、ゾルゲル法を経由して作製した TRU 窒化物粒子を母材に分散させた粒子分散型ペレットである。不活性母材の選択により製造プロセスの詳細やリサイクルの形態に違いがあるが、ここでは共通的な課題として、MA 硝酸溶液から窒化物へ転換する過程でのゾルゲル法の適用 (3.1.1 項)、窒化や焼結等の加熱時に使用する ^{15}N 同位体濃縮窒素ガスの経済的な利用 (3.1.2 項)、及びペレット焼結時の密度制御 (3.1.3 項) の 3 項目について研究開発を実施する。

単相固溶体型ペレットは、取扱時の水分に対する化学的安定性が向上することや、既存技術の応用で比較的实现しやすい等のメリットがある反面、固溶体化や微粉碎等のプロセスがあり、ゾルゲル法導入の意義を活かしきれていないという短所がある。一方、粒子分散型ペレットは工学的技術開発要素が多くチャレンジングであるものの、工程が簡素で TRU 粉末を扱うプロセスがなく、合理性に優れる概念である。最終的な燃料形態の選択は、将来の照射試験による性能比較や乾式処理への適合性等を総合的に評価して行うこととなる。

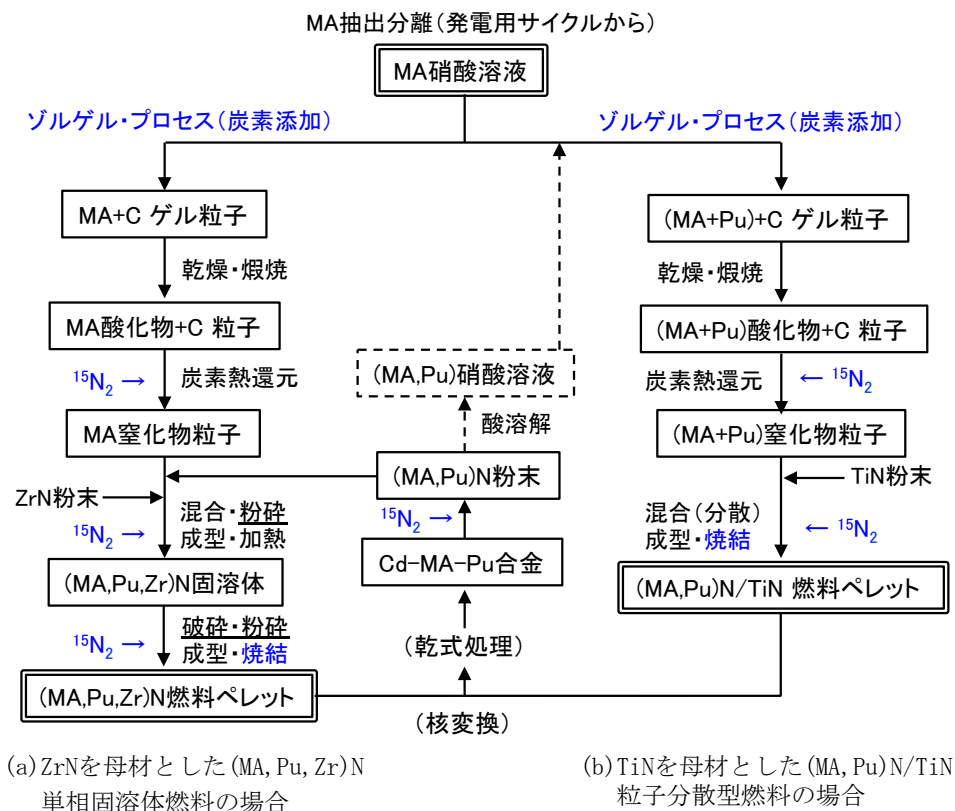


図 3.1-1 核変換用窒化物燃料の想定製造フロー

3.1.1 ゾルゲル法経路による燃料製造技術開発 【H28-R1】

(1) 背景と目的

発電用サイクルで生じる高レベル放射性廃液から抽出分離された MA は、硝酸溶液として核変換サイクルに供給される。これを実験室規模で窒化物に転換する過程は、シュウ酸塩沈殿による MA 回収、酸化物粉末への焙焼、炭素粉末添加・混合と成型、炭素熱還元による窒化が一連の工程となるが、実規模の工学的プロセスにおいては、燃料製造ホットセル内の MA ダストによる汚染蓄積防止と遠隔操作工数低減の観点から、粉末を扱わないゾルゲル法の適用が望ましい。ゾルゲル法を適用する場合は、MA 硝酸溶液に炭素粉末（またはナノ炭素分散液）とゲル化剤を添加し、アンモニア水中への振動滴下による MA と炭素の混合ゲル状粒子の生成（外部ゲル化法）、ゲル状粒子から MA 酸化物と炭素の混合粒子への焙焼、及びこの焙焼粒子の炭素熱還元による窒化物粒子への転換工程で構成される。

MA 酸化物と炭素の混合粒子作製に関する 1 つ目の課題は、窒化物中の不純物軽元素（酸素、炭素）濃度を低く抑えるため、微細な炭素が酸化物中に均質に分散した状態を確保することである。そのため、平成 28 年度には添加する炭素粉末のボールミルによる湿式粉碎と超音波分散器を併用した前処理（凝集解砕）条件を定めるとともに、炭素源として粉末のほかに炭素のコロイド状分散液と言える墨汁原料が有望な選択肢であることを見出した。2 つ目の課題は、粒子の形状とサイズ制御に関するものである。TiN を母材とした粒子分散型ペレットでは、窒化した TRU 粒子を母材に直接分散させて焼結するため、良好な球形状で亀裂のない粒子を得るとともに、所定の直径範囲に制御する必要がある。この課題に対し、平成 29 年度に滴下液の組成・粘度及び滴下時の諸条件の最適化により、亀裂がほとんどなく良好な球形状の粒子を得ることができた。引き続き平成 30 年度には、内径の小さい滴下針を用い、粒子直径をより小さい側に安定して制御できるよう、滴下液粘度等を調整するとともに、焙焼時の収縮に関するデータを得た。令和元年度は、この焙焼粒子を窒化して性状を明らかにした上で、窒化粒子を母材の TiN 粉末と混合・成型・焼結して粒子分散型ペレットを試作した。密度、組織、粒子均質分散性等の観点から技術的成立性を評価するとともに、今後の技術開発課題を抽出した。

(2) 過年度成果の概要

TRU の模擬として、窒化物の格子定数が Pu と同じである希土類 (RE) の Dy を用い、外部ゲル化法によるゲル球（ゲル状粒子）作製試験を行った。ゲル球作製の基本フローを図 3.1.1-1 に示す。Dy 硝酸塩水溶液と炭素分散液に、ポリビニルアルコール (PVA：親水性樹脂) とテトラヒドロフルフリルアルコール (THFA：安定剤・可塑剤) を加えて滴下液（供給液）とした。滴下液中の炭素と Dy の混合モル比は、炭素熱還元による窒化反応 ($\text{Dy}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{DyN} + 3\text{CO}$) の理論混合モル比である $\text{C}/\text{Dy}=1.50$ よりも 30 %多い 1.95 に設定した。滴下液をポンプで滴下針に送液してアンモニア水槽へ振動滴下することでゲル球が形成される。滴下とゲル球形成時の外観写真を図 3.1.1-2 に示す。ゲル球を加熱して熟成させた後に水とエタノールで洗浄し、真空乾燥により乾燥ゲル球を得た。このゲル球を Ar 気流中 1073 K 程度で焙焼することにより有機物が分解しガスとして放出され、

Dy₂O₃ と炭素からなる煅焼粒子（窒化原料）が得られる。粒子作製に関して、以下に過年度成果（平成 28～30 年度）の概要を記す。

① 炭素の前処理条件の検討 【H28】

平成 28 年度には、粒子中に微細な炭素が均質に分散する適切な炭素源選定のため、市販のナノ炭素粉末の前処理（凝集解砕）条件を試験により検討するとともに、ほかの選択肢として、炭素のコロイド状液である墨汁原料（微細な炭素を PVA により水中に分散させたもの）を炭素源として用い、ゲル球及び煅焼粒子を試作して断面の観察により炭素の分散状態を比較検討した。用いたナノ炭素粉末の 1 次粒子は数十 nm の微細なものであるが、数 μm から百 μm 以上の大きさに凝集して 2 次粒子を形成していることから、図 3.1.1-3 に示すように水を加えて遊星ボールミルによる湿式解砕と超音波分散器による解砕を試みた。解砕条件を試行錯誤して最適化したものの、粒度分布を図 3.1.1-4 に示すとおり、凝集を完全に解砕することは困難であった。凝集解砕した炭素粉末と、墨汁原料をそれぞれ炭素源として添加した滴下液を作製してゲル化し、Ar 気流中 1073 K で煅焼した粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）及びエネルギー分散型 X 線元素分析（EDX）による断面観察像の比較を図 3.1.1-5 に示す。炭素粉末を添加した煅焼粒子では、数 μm から 10 μm の凝集析出が多く見られるのに対し、墨汁原料を添加した粒子では、微細な炭素が均質に分散していることから、次年度以降の試験では炭素源として墨汁原料を使用することとした。なお、ゲル化に関してこの時点では暫定的な条件で試作したため、粒子形状は不完全であるとともに亀裂が発生している。

② 粒子形状制御 【H29】

平成 29 年度は、良好な球形状で亀裂発生のおよぼさない粒子が得られる諸条件を定めることを目標とし、必要な送液圧が低く比較的試験の行いやすい 19 G（内径 0.7 mm、G：ゲージ）から 25 G（内径 0.25 mm）までの滴下針を用いてゲル球作製試験を行った。能動的に変化させた主要パラメータは滴下液組成（PVA 濃度等）と粘度（温度で調整）であり、これらに合わせて安定して連続的に滴下できる条件（送液圧、振動数、振幅、滴下高さ等）を受動的に調整した。UO₂ 燃料核作製等の過去の経験に基づいて出発条件を定め、まず炭素分散液無添加の状態では液組成、粘度、pH 等の効果を確認した結果、粘度の管理が最も重要であることと、粒径の小さい方が形状制御が容易であることがわかった。さらに、液滴の着水時に粒子の変形（凹み）が生じるため、落下中の液滴にアンモニアガスを吹き付け、着水前に表面をゲル化することが有効であった。これにより図 3.1.1-6(a) 右に示す良好な球形状の粒子が得られるようになった。試験時のパラメータの代表例を表 3.1.1-1(a) に、各バッチで用いた滴下液組成を表 3.1.1-2 に示す。

これを基本条件として、25 G の滴下針を用い、炭素分散液（炭素濃度 15 wt% の墨汁原料）を添加したゲル球作製試験を行い、滴下液組成や粘度を微調整することで表 3.1.1-1(a) 右端に示すような最適化条件を得た。その結果、図 3.1.1-6(b) に示す外観と (c) に示す破面の SEM 観察像から、形状が良好で内部にも亀裂はなく、添加した炭素の

偏析も見られないことを確認した。良好なゲル球のバッチについて、万能投影機で測定したゲル球直径と真球度（長径/短径の比）の分布を図 3.1.1-7 に示す。真球度は概ね 1.04 以内に収まっており良好である一方、直径は 0.6 mm 弱から 0.7 mm 弱に広く分布しており、同一バッチ内でのサイズ制御に関してはこの時点でまだ良好と言えない。この要因として、粘度管理のため滴下液温度を室温より低く冷却しているものの、滴下液槽から滴下針に至る配管経路で温度変化が生じ、バッチの始めから終わりにかけて液温が次第に変化したことが挙げられる。そのため、次年度の試験では途中経路に断熱材を巻いて温度管理をより厳密にすることとした。

作製したゲル球の煅焼条件は、図 3.1.1-8 に示す示差熱重量分析 (TG-DTA) の結果に基づき、Ar 気流中 1073 K で 6 時間保持とした。図 3.1.1-6(d) に示す煅焼後の粒子外観と断面の SEM 観察像から、煅焼によって変形や亀裂発生がないことと、ごくわずかに炭素の偏析（観察像中矢印部分）があるものの、破面全体にわたって微細な炭素が分布していることを確認した。また、表 3.1.1-3 に示す煅焼前後の重量・直径変化データから、収縮率は 33 %であった。なお、煅焼粒子中の炭素濃度を測定した結果、C/Dy モル比は滴下液設定値の 1.95（反応当量の+30 %）より低い 1.76（+17 %）であった。煅焼中に添加炭素の一部が酸化して放出していることが示唆されたため、次年度には保持時間を 2 時間に短縮することとした。

③ 粒子径制御 【H30】

平成 29 年度に得た良好な球形状のゲル球直径は 0.6 mm 以上であり、粒子分散型燃料に適用するにはこれより小さい粒径が望ましいことから、さらに内径の小さい 27 G（0.21 mm）の滴下針を用い、安定して再現性良く小径粒子が得られる条件を定めることを平成 30 年度の目標とした。27 G の滴下針に適応するためには、滴下液の粘度を下げるとともに、送液圧を高くする必要がある。そこで、表 3.1.1-2 に示した滴下液組成は大きく変えずにパラメトリックな試験を行い、滴下液温度-粘度-必要な送液圧-ゲル球直径の相関関係を図 3.1.1-9 に示すとおり定量的に評価した。27 G の滴下針で作製した粒子（小径粒子とよぶ）は、図中の黒い丸で囲った領域に制御することにより、各バッチ間で再現性良く直径 0.47 mm 程度のゲル球が得られるようになった。なお、27 G よりさらに細径の滴下針を試したものの、液が内部に詰まり滴下できず、27 G が限界であった。一方、25 G の滴下針（大径粒子とよぶ）についても、制御可能な直径範囲を把握するために、粘度を大きく振って試験した結果、直径 0.54 から 0.67 mm 程度の間で制御できることがわかった。

小径及び大径粒子の代表的な各 4 バッチについて、ゲル球と煅焼粒子の直径及び真球度分布を図 3.1.1-10 に示す。煅焼条件と直径変化等の数値データは表 3.1.1-3 に示す。小径粒子はバッチ内での直径分布が非常にシャープであるとともに、バッチ間での差も少ない。これらを混合して煅焼した粒子の直径は、 $0.33 \pm 0.01 \mu\text{m}$ であった。大径粒子はバッチ毎に故意に粘度を大きく変えたため、バッチ間の直径は大きく異なるが、安定して滴下できたバッチ内ではシャープな直径分布が得られている。図 3.1.1-10(b) 中の

バッチ 30T31 (赤色) は、滴下中の条件が安定せず直径分布が 3 山になった不良な例である。小径粒子の煅焼による収縮率は約 31 %であった。また、煅焼中の炭素損失を考慮して保持時間を 2 時間に短縮したが、煅焼粒子中の炭素濃度は前年度作製のもの (6 時間保持) と同等であったことから、保持温度より低い昇温過程でゲル成分 (有機物) が熱分解する際に炭素の一部が CO/CO₂ に酸化し、放出したと推測される。

(3) 令和元年度の成果

① 煅焼粒子の窒化

まず、燃料概念として、ZrN を母材とした単相固溶体型ペレットでは、スエリング緩和のために気孔形成材を添加してペレット全体を 85 %TD 程度に制御することを想定しているが (3.1.3 項)、粒子分散型ペレットでは、炭素熱還元で窒化した低密度の TRU 窒化物粒子 (60~70 %TD) の内部でスエリング緩和を担保し、TiN 母材は核分裂生成物 (FP) 保持のため可能な限り高密度 (~90 %TD) とすることを想定している。

本年度は、表 3.1.1-3 中の小径煅焼粒子バッチ 30HT03 を窒化し、粒子分散型ペレットの試作に用いることとした。窒化に際して、窒素気流中での窒化反応後に雰囲気ガスを N₂-3%H₂ 混合気流に切り替え、1773 K 以上で加熱することにより余剰の炭素を HCN ガスとして除去した。表 3.1.1-4 に、窒化粒子 (計 3 バッチ) 作製時の加熱条件と分析結果を示す。また、比較のため、酸化物と炭素の粉末混合物成型体を粒子 1 と同じ加熱条件で窒化した結果と、参考データとして過去に行った TRU 酸化物と炭素の粉末混合物成型体の窒化結果 [1, 2] も併せて示す。窒化反応の進行は、電気炉からの排出窒素気流中の CO 濃度を連続的にモニターして判断した。プロセス時間に対する温度と CO 濃度の相関を図 3.1.1-11 に示す。(a) のグラフは、粒子 1 と同等量の成型体の CO 放出挙動を比較したものであり、CO 濃度ピーク値は粒子 1 の方が成型体より高く (オーバーレンジ)、かつ早く低い値に低下していることから、窒化反応速度が速いことを示している。また、原料中余剰炭素量は粒子の方がかなり少ないにもかかわらず、不純物酸素濃度は成型体の約半分であり、高純度な窒化物粒子が得られた。事前に期待していた結果ではあるが、ナノ炭素が均質に分散した粒子内では、酸化物と炭素の接触面積が混合物成型体より格段に大きく、窒化反応効率に優れるというゾルゲル法適用の利点 (意義) の 1 つを実証することができた。

窒化した粒子 1~3 の外観及び破面の SEM 観察像を図 3.1.1-12 に示すとおり、窒化反応効率を優先して 1973 K で保持した粒子 1 では、表面での高温窒化反応が急速に進行した結果、厚さ 20 μm 程度の結晶成長が著しい緻密な外皮に包まれた構造であった。粒子取扱中にこの外皮が壊れ、内部の数 μm 以下の細かい結晶粒が粒子外に散逸しやすい状態であった。このため、粒子 2 と 3 では、窒化反応が始まる温度からの昇温速度を緩やかにした結果、図 3.1.1-11 (b) の CO 放出ピークに見られるように窒化反応はゆっくりと進行し、粒子 2 では緻密な外皮の厚さが半分以下となり、さらに粒子 3 では外皮のない粒子が大部分となった。なお、図 3.1.1-11 (c) に示すとおり、TRU 酸化物は RE 酸化物より低い 1573 K 程度で十分に窒化反応が進行し、RE よりも酸素濃度の低い窒化物が得

られやすい[1-3]ことから、粒子3に似た構造の粒子が得られると予想される。

煅焼粒子のかさ密度が既知であるので、窒化時の直径収縮から計算でもとめた窒化粒子の平均相対密度は最大で 50 %TD 程度であり、想定より低い値であった。窒化粒子中の気孔は、炭素が気相で抜けることが主要因であり、TRU に適用する場合にはゲル球作製時に添加する余剰炭素量を今回より低くすることが可能なため、改善の余地はある。

② 粒子分散型ペレットの試作

粒子1と2を、遊星ボールミルで微粉碎したTiN粉末と混合(DyN/TiNモル比30/70)、200 MPaで成型し、1973 Kで焼結して粒子分散型ペレットを試作した。混合方法として、乳鉢中での単純な乾式機械混合(粒子を壊さないようスパチュラの先端でかき混ぜる)のほか、両者をステンレス鋼製の薄肉皿内で無水ヘプタンに浸潤し、下方から超音波分散器の振動子を当てて湿式加振する方法(図3.1.1-13参照)を試みた。この方法には、粉碎時のTiN粉末凝集を解砕し、DyN粒子の分散性を高める効果を期待した[4]。

4回のペレット焼結を行った際の粒子と混合方法の組み合わせと、焼結後の分析結果を表3.1.1-5に示す。ペレットA~D焼結時には、母材のTiN粉末のみの成型体も同時につばに装荷し、94~95 %TD程度の非常に高密度な焼結体を得られる粉末であることを確認した。TiNとDyN混合物理理論密度に対する成型体と焼結ペレットの相対密度は、それぞれ最大で61 %TD、74 %TDであり、湿式加振混合したペレットC及びDの方が高い傾向を示した。さらに、成型時のTiN母材相対密度がTiNのみを成型した際と同等の59~61 %TDであり、かつ焼結中にDyN粒子の焼き締まりがないと仮定して焼結ペレット中のTiN母材相対密度を評価すると、ペレットDで最も高い83~84 %TDを得た。なお、混合方法の違いによるペレット中の不純物軽元素濃度に有意な差は見られなかった。

研磨したペレット断面のSEM観察像を、図3.1.1-14(乾式機械混合)及び図3.1.1-15(湿式加振混合)に示す。径方向断面の広域像は、比較的粒子が密集(偏析)した部位を選んで観察したものである。いずれのペレットも、母材と粒子の密着性は良好であった。乾式混合のペレットAとBでは、焼結時に密集粒子が母材収縮の妨げとなり、引張応力がかかった結果、粒子周辺の母材に亀裂が見られた。湿式加振混合のペレットC、Dでは母材に亀裂が見られなかったことと、特にDの母材相対密度がほかより高いことから、単純な乾式機械混合よりは全体的な粒子分散性が高いことを示している。しかし、粒子1を用いたペレットCでは、超音波加振時に厚い粒子外皮が壊れ、内部の細かい結晶粒の母材中への散逸が顕著であった。軸方向断面の観察像では、ペレットB、Dともに成型時に粒子が押しつぶされ、楕円形状であった。その結果、粒子の相対密度は50 %TD程度から成型時に60 %TD強へと高まった。燃料としてこのような形状が許容できるかは今後別途検討が必要であるものの、前述のとおり窒化粒子の密度を高めることができれば、成型時の変形は緩和できると考えられる。

以上の粒子分散型ペレット試作試験結果から、今後継続して改良すべき点は多々あるものの、ペレット形状が良好である(焼結中の異方性変形がない)こと、粒子と母材の密着性が良好であること、目標の目安である90 %TDには及ばなかったものの現状で

84 %TD 程度の母材密度が得られていることなどから、核変換用の燃料概念として技術的に成立するものとする。今後取り組むべき技術開発課題は、前述の窒化粒子密度向上に加え、特に母材への粒子均質分散性を向上し、母材相対密度を 90 %TD 程度へと高めることである。その具体的方策としては、今回試した湿式超音波加振のほか、Ar 等の気流を利用した流動床形成による混合方法が遠隔操作性の観点から有望と考える。

(4) まとめ

ゾルゲル法（外部ゲル化法）による粒子作製では、RE の Dy で TRU を模擬した試験を行い、炭素均質分散性に優れ、良好な球形状で亀裂がない酸化物と炭素の混合粒子が得られるプロセス諸条件を定めるとともに、粒子分散型ペレット作製に適した直径範囲に安定して再現性良く制御可能な最適条件を定めた。煅焼粒子（酸化物と炭素の混合粒子）を炭素熱還元で窒化した結果、粉末混合物成型体を窒化するよりも格段に少ない余剰炭素添加量で残存酸素の少ない高純度な窒化物が得られ、窒化反応効率が高いというゾルゲル法適用の利点の 1 つを実証した。このことは粒子分散型ペレットだけでなく、ZrN を母材とした単相固溶体型ペレット作製にも重要な成果である。窒化粒子作製に関する今後の課題は、添加する余剰炭素量を低い側に調整して窒化粒子の相対密度を向上させ、粒子分散型ペレット圧縮成型時の変形を緩和することである。さらには、この技術を TRU に適用するために、発熱対策や α 線による滴下液及びゲル球の放射線分解の影響を考慮しつつ、ホットセル内で遠隔操作により作製可能な構成機器類の概念設計を進める必要がある。

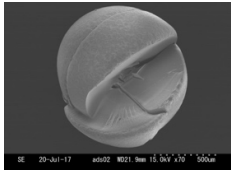
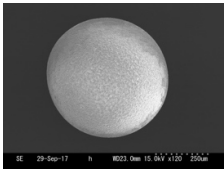
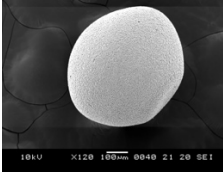
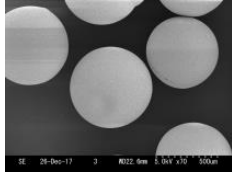
窒化粒子を TiN 母材粉末と混合して粒子分散型ペレットを試作し、密度や組織を評価した結果、今後改良を重ねる必要はあるものの、燃料概念として技術的に成立し得るものである。最も重要な技術開発課題は、粒子と TiN 粉末混合・成型時の粒子均質分散性を向上し、焼結時の母材相対密度を 90 %TD 程度まで高めることである。今回試して一定の効果が見られた湿式超音波加振による混合方法のほか、不活性気流中での流動床形成による混合方法等、今後遠隔操作性を考慮しながら工学的技術開発を進めるとともに、発生する気体・液体・固体廃棄物の処理方法についても検討する。

参考文献

- [1] 平成 16 年度 文部科学省 革新的原子力システム技術開発公募事業「窒化物燃料と乾式再処理に基づく核燃料サイクルに関する技術開発」成果報告書，平成 17 年 3 月，日本原子力研究所。
- [2] M. Takano, H. Hayashi, K. Minato, “Thermal expansion and self-irradiation damage in curium nitride lattice,” J. Nucl. Mater. 448 (2014) 66-71.
- [3] M. Pukari, M. Takano, T. Nishi, “Sintering and characterization of (Pu, Zr)N,” J. Nucl. Mater. 444 (2014) 421-427.
- [4] 平成 19 年度 文部科学省 原子力システム研究開発事業「窒化チタンを不活性母材とした窒化物燃料製造技術に関する研究開発」成果報告書，平成 20 年 3 月，日本原子力研究開発機構。

表 3.1.1-1 ゲル球作製時の代表的な条件一覧 (1/2)

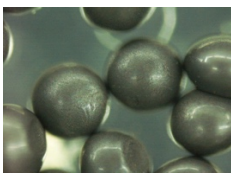
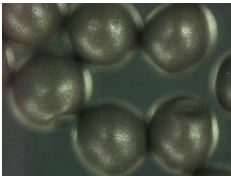
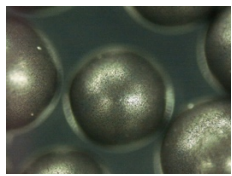
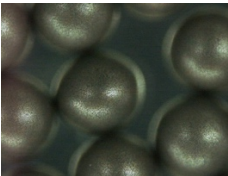
(a) 平成 29 年度実施分

試験目的	粒子形状制御 (炭素無添加)		粒子形状制御 (炭素分散液添加)	
	出発条件	最適化条件	出発条件	最適化条件
バッチ No.	29T01	29T12	29T16	29T20
バッチサイズ*1	1.3	6.2	7.0	5.9
滴下液組成*2	1	2	3	4
滴下針径(G)	19	25	25	25
滴下液温度(K)	275	288	282	287
滴下液粘度(Cp)	(>200)	86	131	90
送液圧(atm)	0.60	1.15	2.3→2.5	2.0
滴下高さ(mm)	-	70	80	80
振動数(Hz)	40	68	100	103
振幅(A)	3.9	12.3	3.9→5.0	8.2→10.2
振幅(V)	3.1	8.6	2.0→2.7	4.4→5.5
アンモニア吹付	なし	あり	あり	あり
ゲル球外観				
直径 (mm)	-	0.59±0.02	-	0.64±0.04
備考	ビーカー試験 形状不良 内部亀裂あり	良好な球形状 亀裂ほとんどなし	形状不良 粒子径大きい	良好な球形状 亀裂ほとんどなし

*1 乾燥ゲル球重量(g) *2 表 3.1.1-2 に記載

表 3.1.1-1 ゲル球作製時の代表的な条件一覧 (2/2)

(b) 平成 30 年度実施分

試験目的	粒子径制御 (小径粒子)		粒子径制御 (大径粒子)	
	粘度の効果	最適化量産条件	粘度の効果	粘度の効果
バッチ No.	30T12	30T21	30T34	30T39
バッチサイズ*1	6.0	7.4	3.8	12.0
滴下液組成*2	5	6	7	8
滴下針径(G)	27		25	
滴下液温度(K)	280.5	298.3	282.5	294.9
滴下液粘度(Cp)	86.3	49.3	78.5	74.0
送液圧(atm)	3.1→3.7	2.9→3.0	1.53	1.33→1.44
滴下高さ(mm)	100	93	85	85
振動数(Hz)	150	160	150	130
振幅(A)	7.3→7.9	14.5	12.8	7.1 → 8.4
振幅(V)	3.8→4.1	8.3	7.0	3.6 → 4.4
アンモニア吹付	あり	あり	あり	あり
ゲル球外観				
直径 (mm)	0.479±0.010	0.468±0.005	0.667±0.008	0.545±0.007
備考	必要な送液圧が高く、滴下安定せず	滴下安定 直径分布シャープ	滴下安定 直径分布シャープ	滴下安定 直径分布シャープ

*1 乾燥ゲル球重量(g) *2 表 3.1.1-2 に記載

表 3. 1. 1-2 滴下液の混合組成 (wt%)

組成 No. *1	バッチ No.	Dy 硝酸塩	炭素*2	PVA	THFA	残分 (水)	合計
1	29T01	31.23	無添加	1.95	41.05	25.77	100
2	29T12	20.83	無添加	1.90	31.21	46.07	100
3	29T16	19.97	1.02	1.82	29.91	47.28	100
4	29T20	19.41	1.00	1.77	29.05	48.77	100
5	30T12	17.24	0.88	1.57	25.82	54.49	100
6	30T21	18.04	0.92	1.65	27.01	52.38	100
7	30T34	17.74	0.91	1.62	26.58	53.15	100
8	30T39	19.80	1.02	1.81	29.66	47.71	100

*1 表 3. 1. 1-1 の滴下液組成に対応 *2 C/Dy モル比で 1.950 ± 0.002 の範囲内に調整

表 3. 1. 1-3 ゲル球煅焼試験の代表的な結果

年度	平成 29 年度		平成 30 年度		
煅焼バッチ No.	29HT02	29HT03	30HT03	30HT04	30HT06
使用したゲル球バッチ No.	29T20	29T16, 17, 19, 21 混合	30T17~29 混合 (小径粒子)		30T30~41 混合 (大径粒子)
煅焼条件	Ar 気流, 1073K/6h 保持		Ar 気流, 1073K/2h 保持		
煅焼前後重量 (g)*1	5.48 4.09	22.00 16.04	24.00 18.35	24.41 18.62	24.09 17.91
重量減少率 (%)	25.4	25.5	23.5	23.7	25.6 %
ゲル球平均直径 (mm)	0.64 ± 0.04	-	0.473 \pm 0.011		0.653 ± 0.072
煅焼粒子平均直径 (mm)	0.43 ± 0.03	-	0.327 ± 0.012	0.330 ± 0.013	0.411 ± 0.047
収縮率*2 (%)	33	-	31.3	30.7	37.1
かさ密度*3 (g/cm ³)	2.77 ± 0.02	-	-	2.51 ± 0.03	2.57 ± 0.01
炭素濃度 (wt%)	10.18 (C/Dy 1.76)	-	10.16 (C/Dy 1.76)	-	10.20 (C/Dy 1.76)

*1 静電気の影響により炉心管内へ微量の粒子落下があるため、煅焼後重量と減少率は参考値

*2 (ゲル球直径 - 煅焼粒子直径) / ゲル球直径 *3 水銀ピクノメータで測定

表 3. 1. 1-4 炭素熱還元による DyN 粒子作製条件及び分析結果

(a) 作製条件

粒子 No.	原料	C/Dy 混合比 ^{*1}	試料 装荷量 (g)	窒化 ^{*2} 温度(K) /時間(h)	炭素除去 ^{*3} 温度(K) /時間(h)
-	粉末混合物 成型体	2. 10 (+40%)	4. 76	1973/6	1973/8
1	煅焼粒子 30HT03	1. 76 (+13 %)	5. 03	1973/6	1973/8
2			6. 22	1673-1973/3 +1973/3	1673-1973/3 +1973/3
3			5. 02	1573-1873/5 +1873/1	1573-1873/5 +1873/3
参考 ^{*4} [1, 2]	NpO ₂ +AmO ₂ + (Pu, Cm)O ₂ +C 成型体	C/TRU 3. 91 (+95 %)	0. 03	1573/1. 4 (0. 5 L/分)	1773/2. 5 +1793/7 (N ₂ -4%H ₂ 0. 5 L/分)

^{*1} 反応当量の理論混合モル比は 1. 50 ^{*2} N₂ 気流 2 L/分 ^{*3} N₂-3%H₂ 気流 2 L/分

^{*4} Np_{0. 279}Pu_{0. 307}Am_{0. 279}Cm_{0. 135}N

(b) 分析結果

粒子 No.	酸素濃度 (wt%)	炭素濃度 (wt%)	平均粒径 (mm)	相対密度 ^{*1} (%TD)
-	0. 29±0. 02	<0. 01	-	-
1	0. 14±0. 01	<0. 01	0. 27±0. 02	48~51
2	0. 14±0. 01	<0. 01	0. 27±0. 01	47~50
3	0. 41±0. 01	0. 80±0. 05	0. 28±0. 01	41~44
参考	0. 11±0. 03	<0. 04	-	-

^{*1} DyN 理論密度 9. 953 g/cm³、粒子密度は窒化時の収縮データからの計算値

表 3. 1. 1-5 粒子分散型ペレット作製時の条件及び分析結果

(a) 条件及びペレット中酸素・炭素分析結果

ペレット No.	粒子 No.	粒子/TiN 混合方法	成型体相対密度 (g/cm ³)	酸素濃度 (wt%)	炭素濃度 (wt%)
TiN	-	-	3.24 (60.0 %TD)	0.17 ±0.01	0.08 ±0.04
A	1	乾式機械	4.25 (59.0 %TD) ^{*1} DyN 61 %TD ^{*2}	0.29 ±0.01	0.03 ±0.00
B	2	乾式機械	4.34 (60.2 %TD) ^{*1} DyN 57~59 %TD ^{*2}	-	-
C	1	湿式加振	4.43 (61.4 %TD) ^{*1} DyN 64~66 %TD ^{*2}	0.29 ±0.03	0.04 ±0.00
D	2	湿式加振	4.40 (61.0 %TD) ^{*1} DyN 64 %TD ^{*2}	-	-

*1 DyN/TiN 混合物理論密度に対する相対密度

*2 TiN の相対密度 60±1 %TD を仮定

(b) 収縮率及び密度評価結果

ペレット No.	直径 収縮率 (%)	高さ 収縮率 (%)	全体密度 (g/cm ³)	TiN 母材 相対密度 (%TD) ^{*1}	備考
TiN	14.33	12.65	5.10	94.7	理論密度 5.385 g/cm ³
A	6.93	4.57	5.16 (71.8 %TD) ^{*2}	79~80	母材に亀裂
B	5.95	3.08	4.97 (68.9 %TD) ^{*2}	77~78	
C	6.04	5.55	5.32 (73.8 %TD) ^{*2}	79~80	DyN 結晶粒が 母材に散逸
D	6.65	5.91	5.31 (73.7 %TD) ^{*2}	83~84	

*1 焼結中に DyN 粒子の焼き締まりがないと仮定した計算値

*2 DyN/TiN 混合物理論密度に対する相対密度

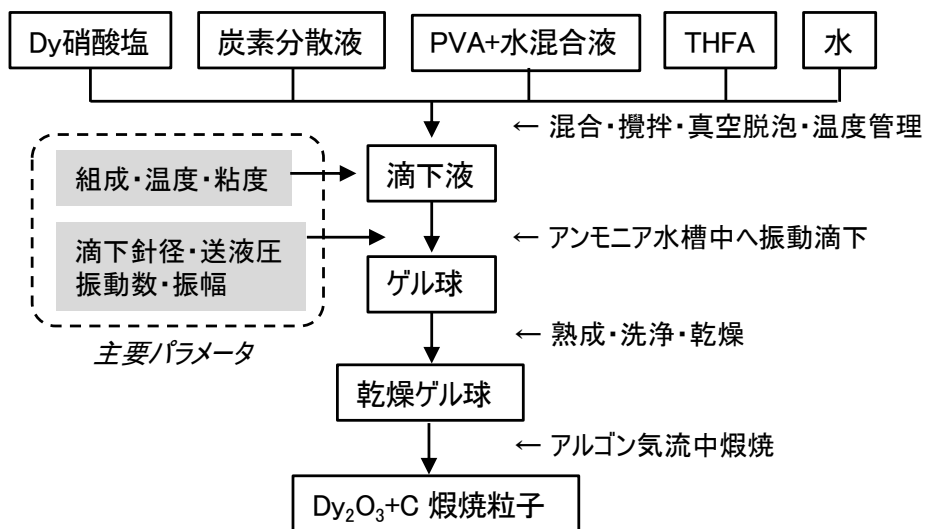
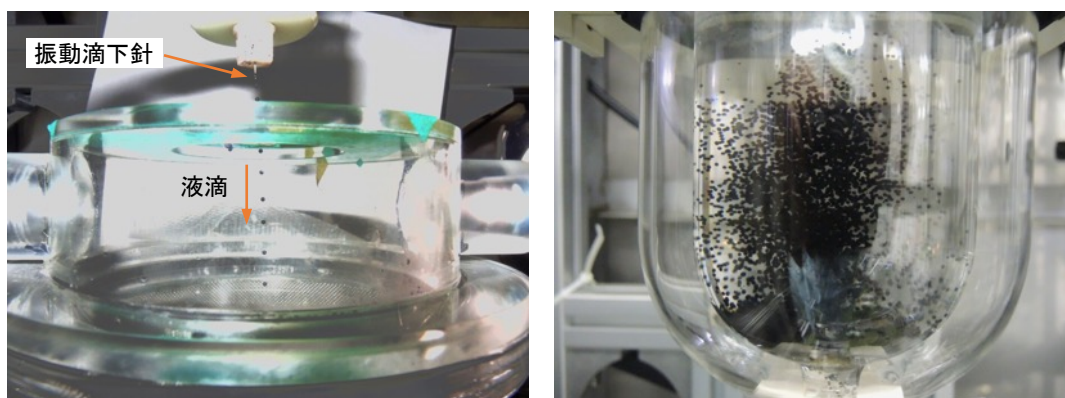


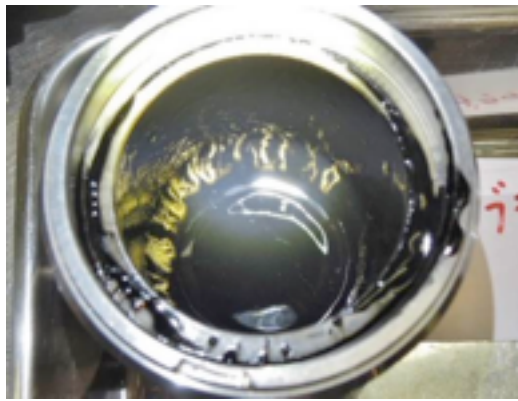
図 3. 1. 1-1 外部ゲル化法による粒子作製の基本フロー



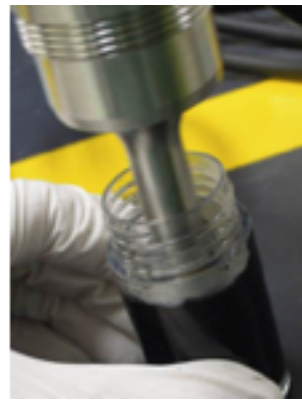
(a) 滴下時の様子

(b) アンモニア水槽中でのゲル化の様子

図 3. 1. 1-2 ゲル球作製時の様子



(a) 遊星ボールミルによる湿式解砕



(b) 超音波分散器による解砕

図 3.1.1-3 炭素粉末の凝集解砕時の様子

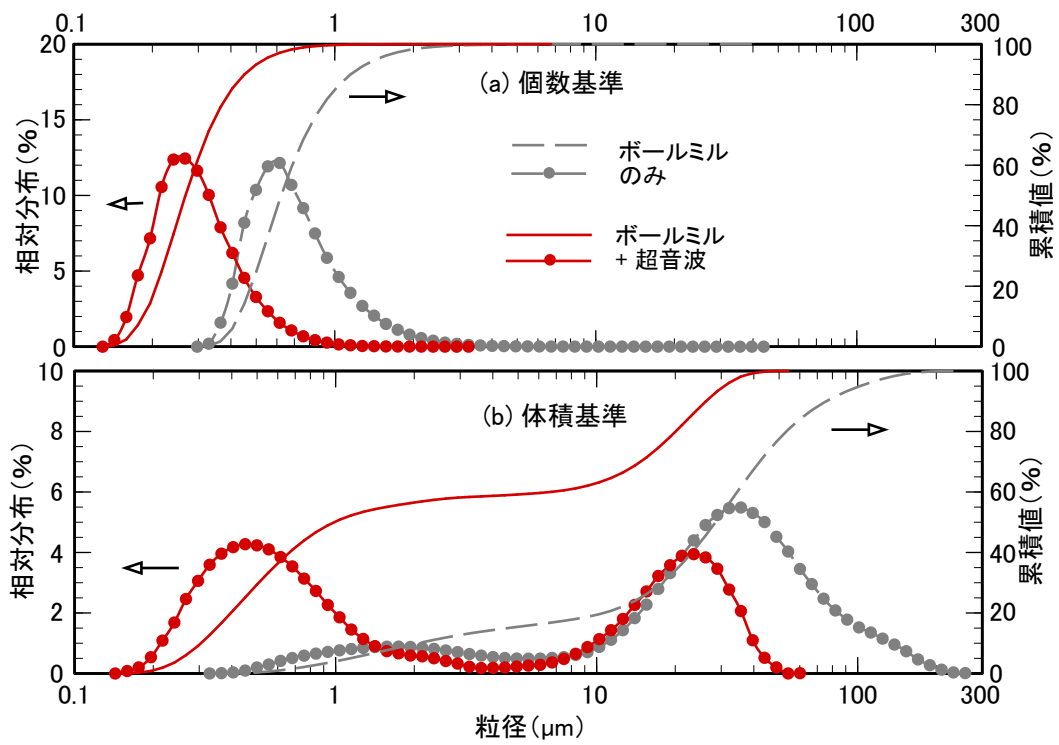
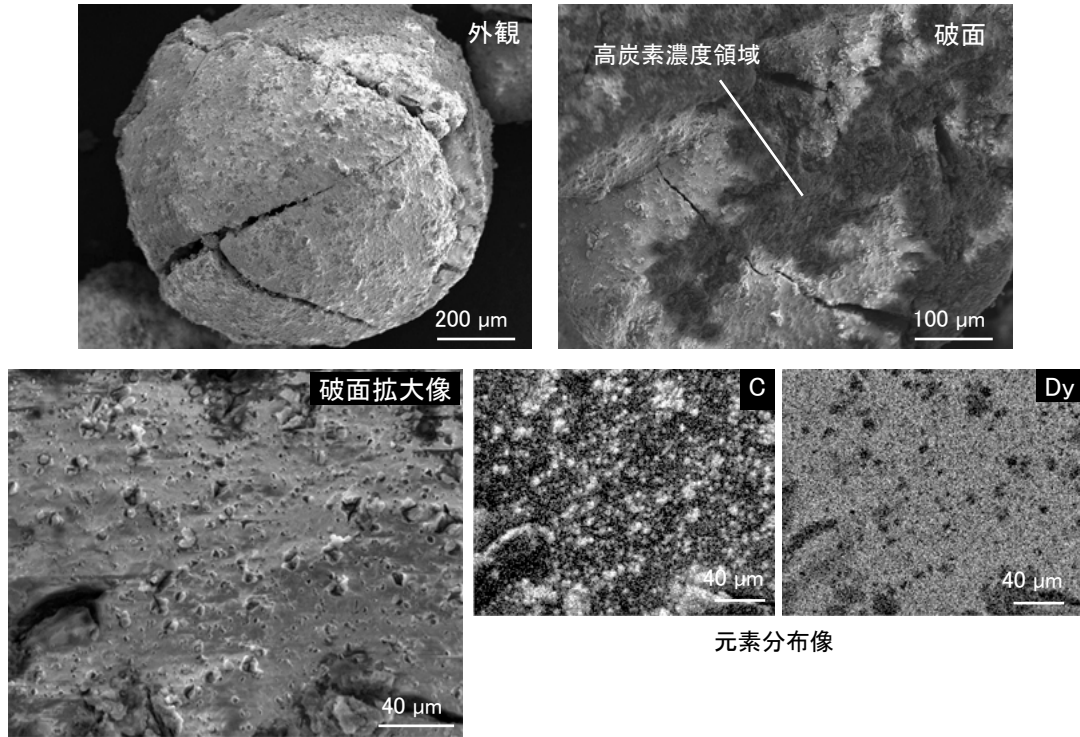
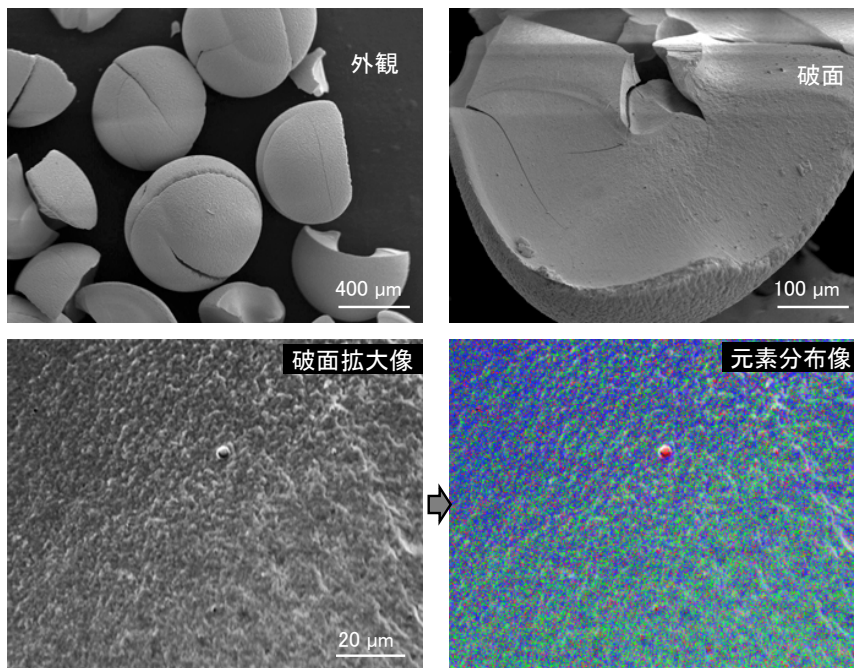


図 3.1.1-4 湿式ボールミルと超音波分散器で解砕処理した炭素粉末の粒度分布



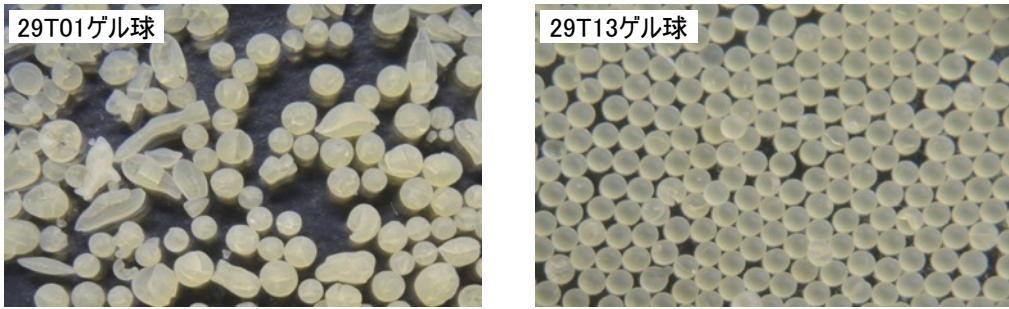
(a) 凝集解砕した炭素粉末分散液を添加



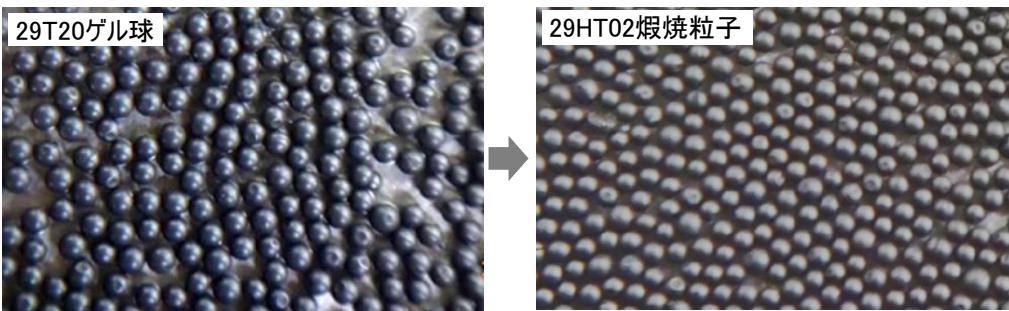
(b) 墨汁原料を添加

(元素分布像は赤色 : C、青色 : Dy、緑色 : O)

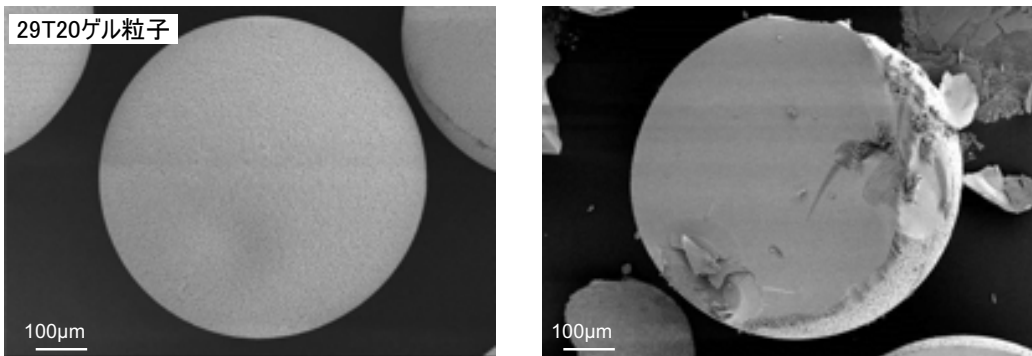
図 3. 1. 1-5 添加炭素の違いによる煅焼粒子断面の炭素分布の比較



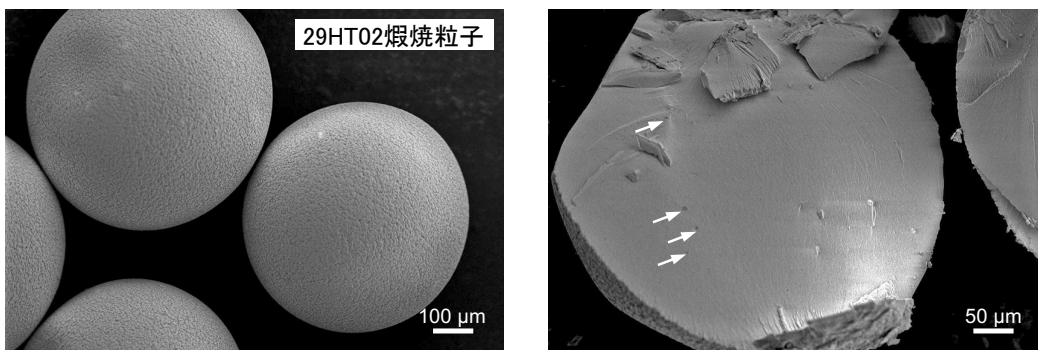
(a) 炭素無添加のゲル球外観（左：形状不良の例、右：条件最適化したもの）



(b) 炭素を添加したゲル球（左）と煨焼粒子（右）の外観



(c) ゲル球外観と破面の SEM 観察像



(d) 煨焼粒子外観と破面の SEM 観察像

図 3. 1. 1-6 形状制御したゲル球と煨焼粒子の外観写真及び SEM 観察像

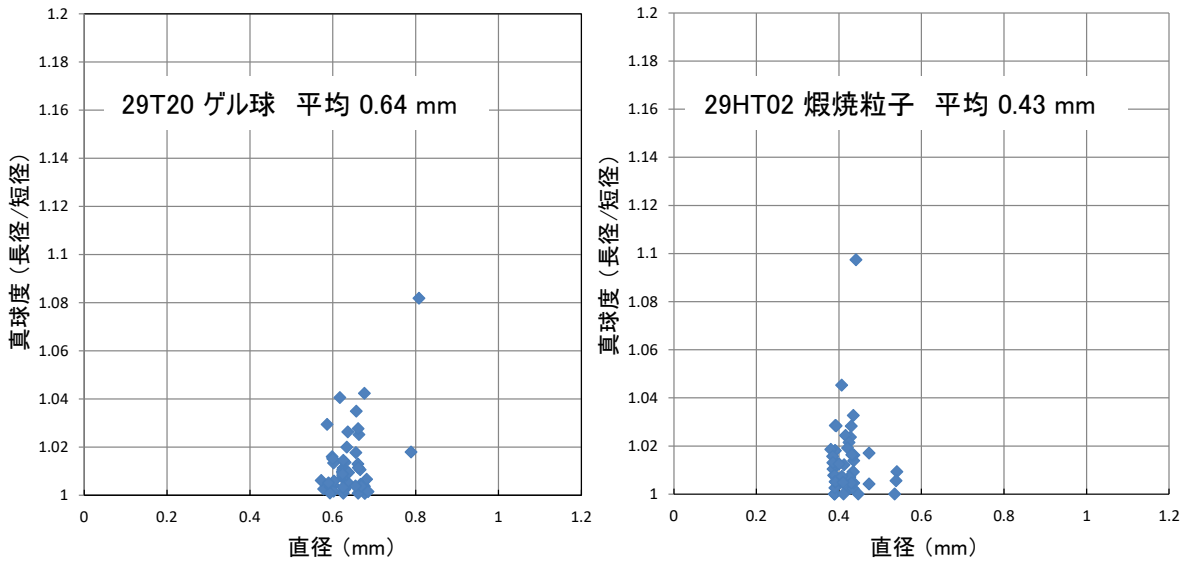


図 3. 1. 1-7 形状制御したゲル球と煅焼粒子の直径及び真球度の分布

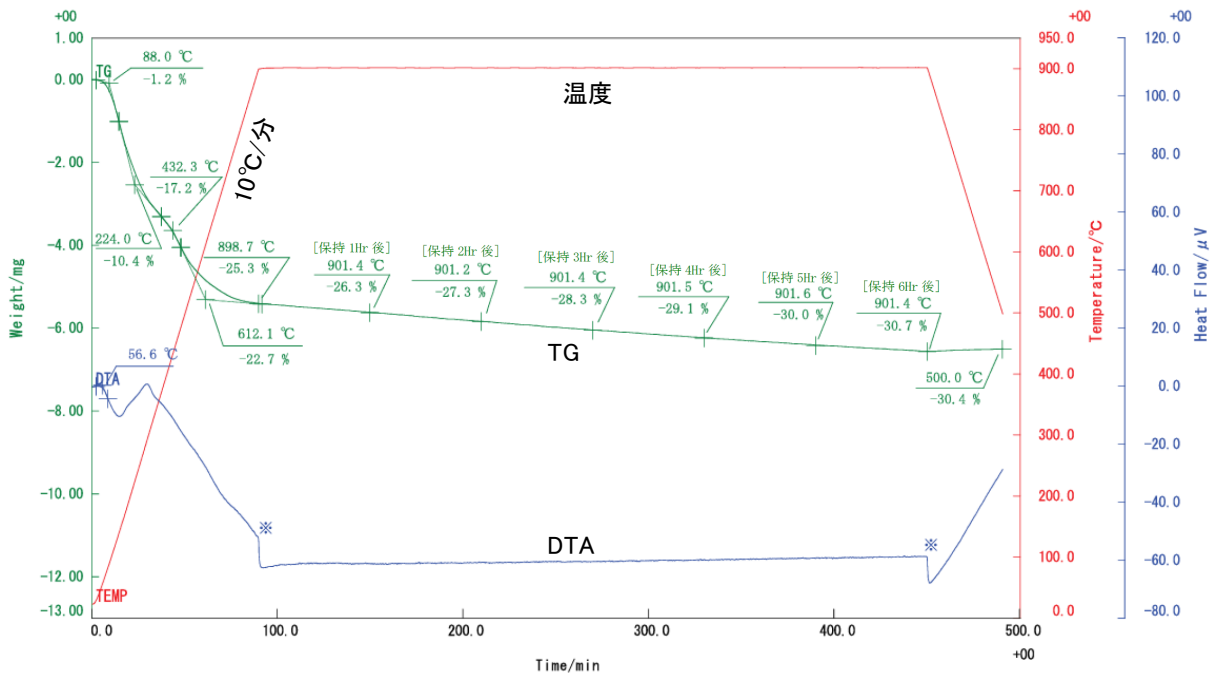
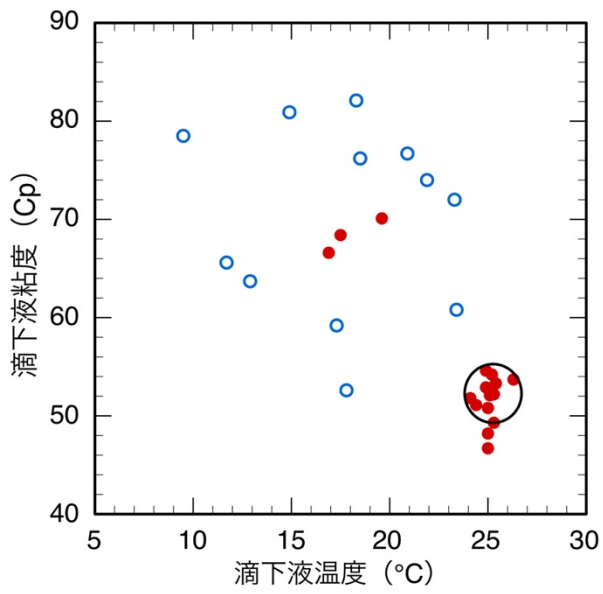
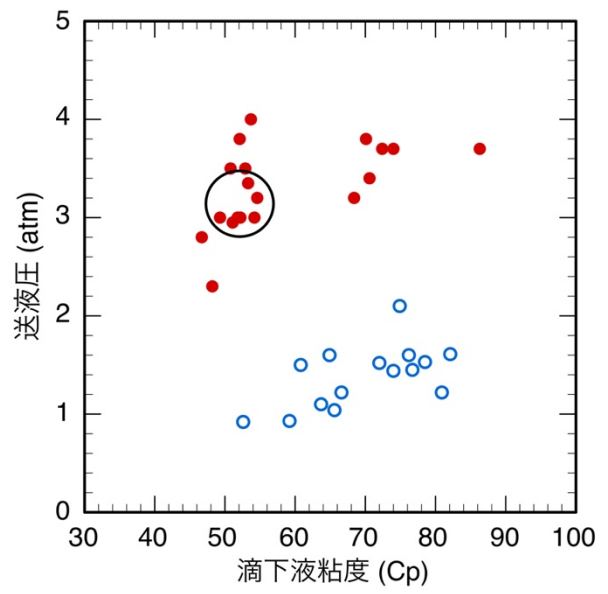


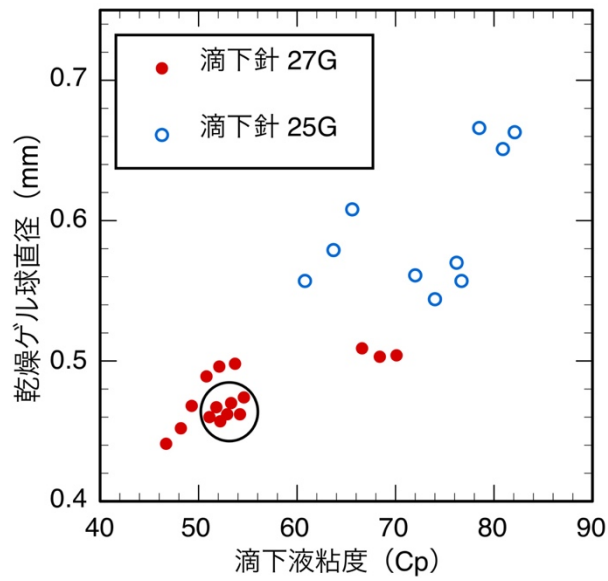
図 3. 1. 1-8 ゲル球煅焼時の TG-DTA 曲線
(Ar 気流中)



(a) 滴下液温度と粘度の相関

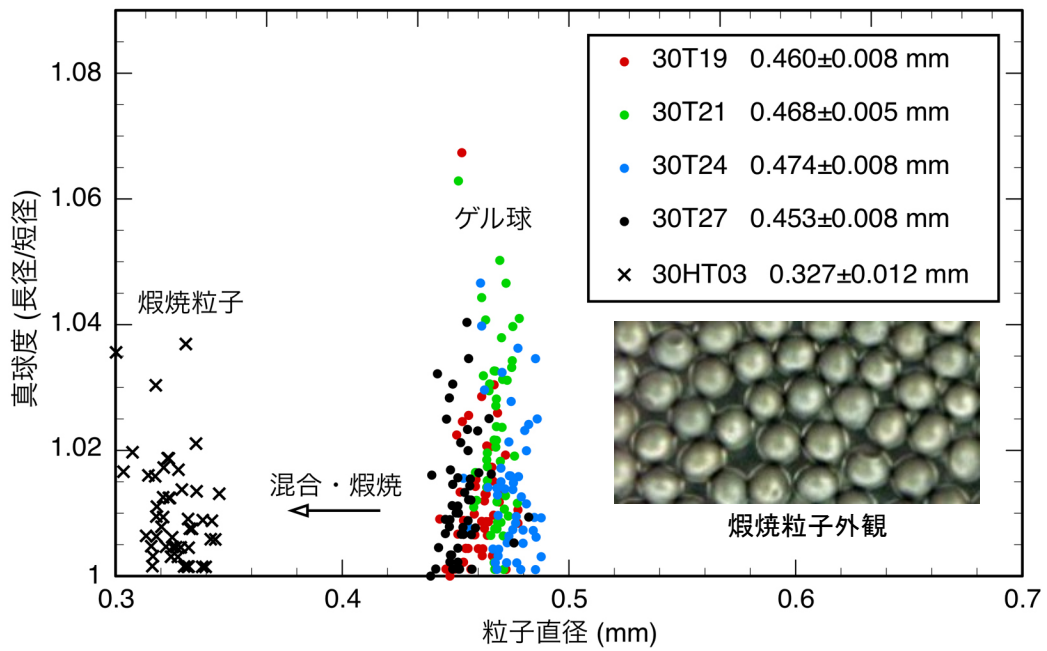


(b) 滴下液粘度と必要な送液圧の相関

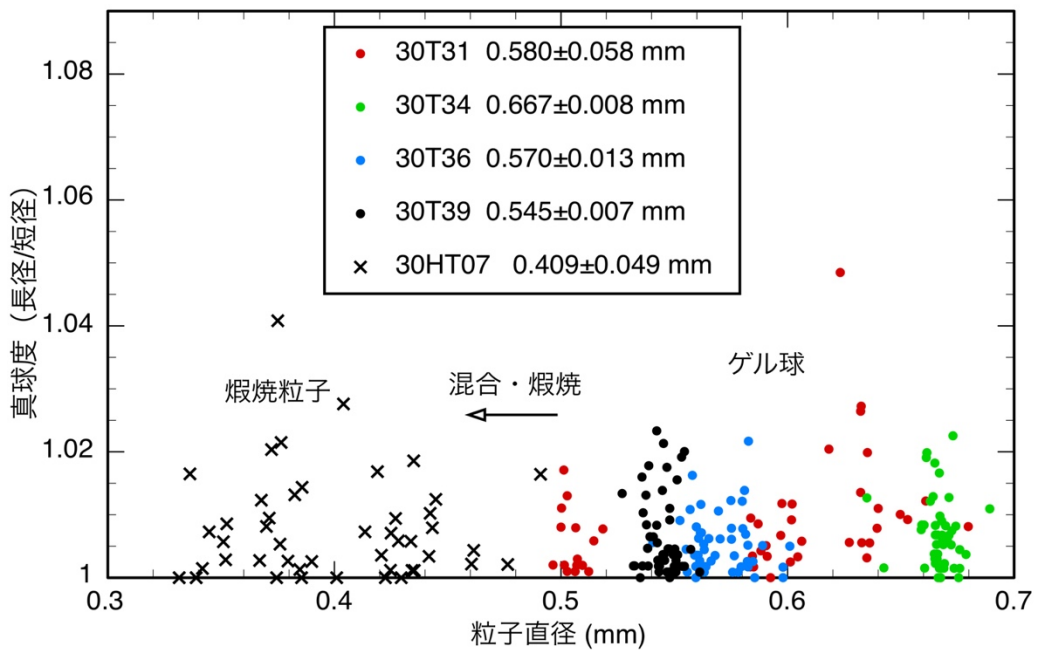


(c) 滴下液粘度とゲル球直径の相関

図 3.1.1-9 粒子径制御に係る滴下液温度-粘度-送液圧-ゲル球直径の相関

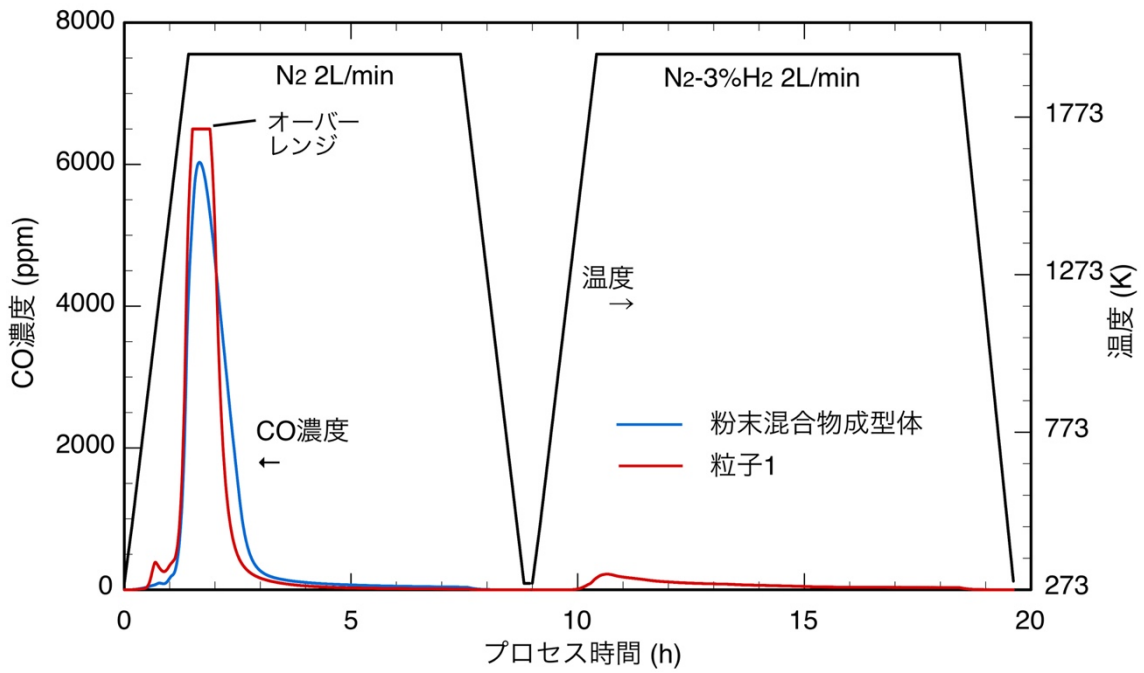


(a) 小径粒子 (滴下針 27G)

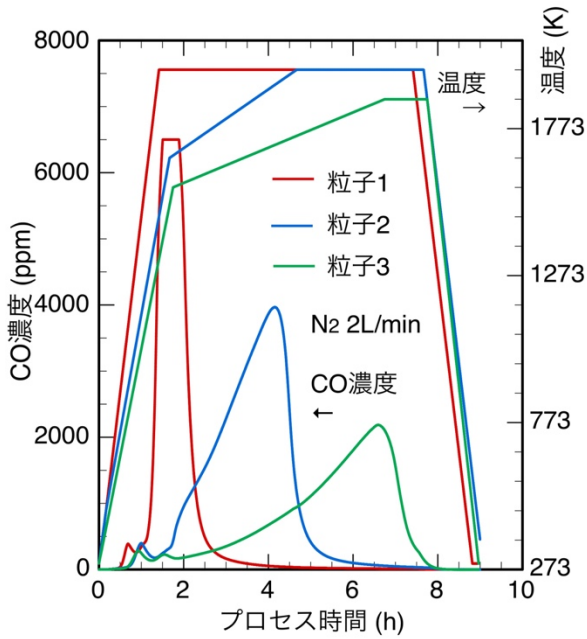


(b) 大径粒子 (滴下針 25G)

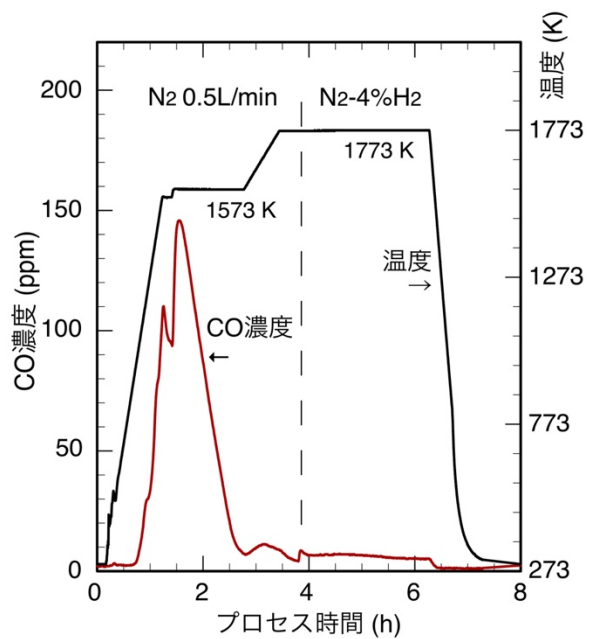
図 3. 1. 1-10 粒子径制御したゲル球と煨焼粒子の直径及び真球度の分布



(a) 粉末混合物成型体と粒子1の比較



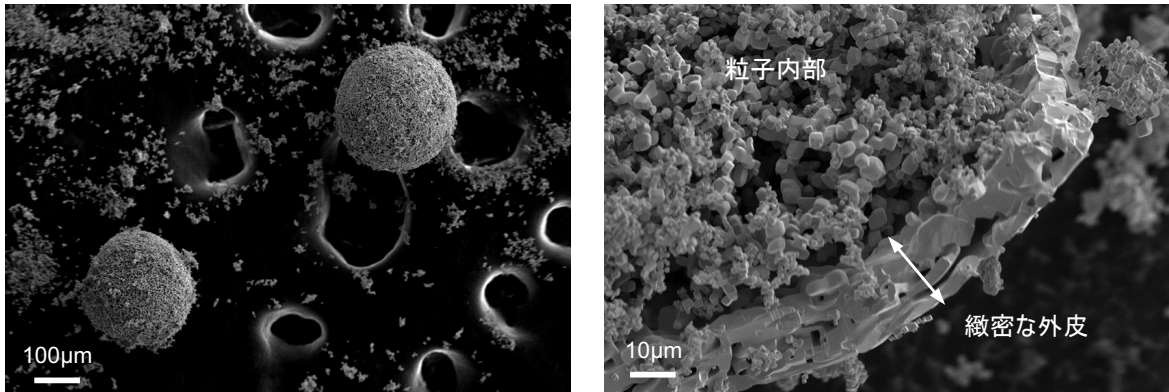
(b) 粒子1~3の比較 (窒化部分のみ)



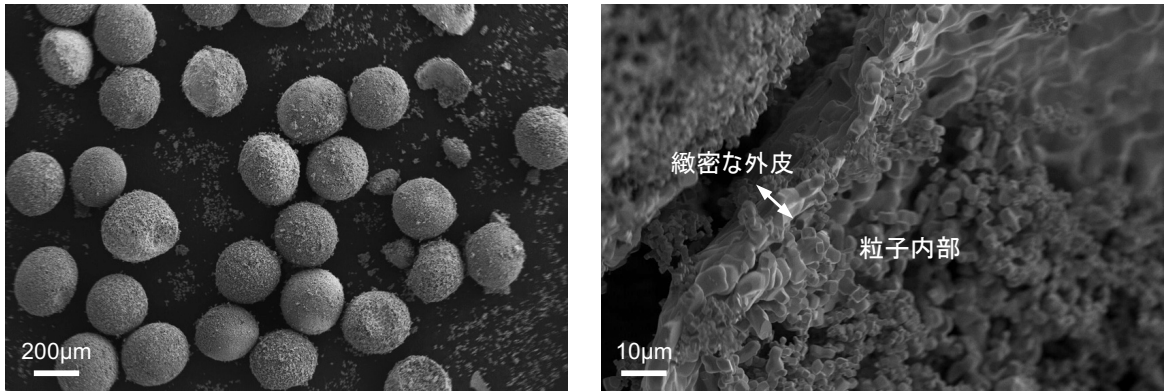
(c) 参考：TRU 酸化物*と炭素の混合物成型体

図 3.1.1-11 炭素熱還元時の温度とCO濃度の相関の比較

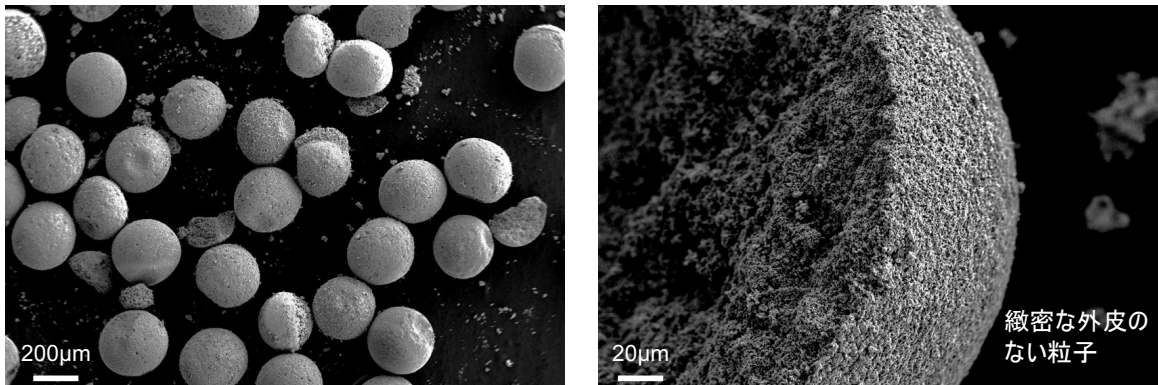
(* $\text{NpO}_2 + \text{AmO}_2 + (\text{Pu, Cm})\text{O}_2$ [1])



(a) 粒子 1



(b) 粒子 2



(c) 粒子 3

図 3. 1. 1-12 窒化した DyN 粒子の SEM 観察像
(左：粒子外観、右：粒子断面拡大像)



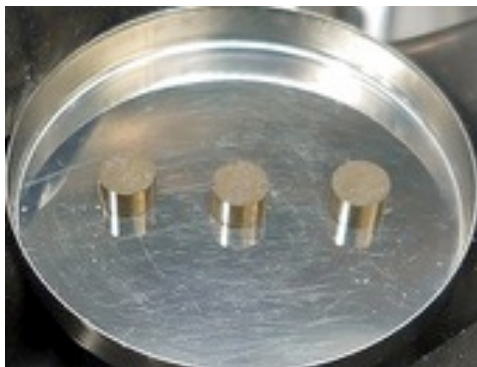
(a) 窒化後の DyN 粒子



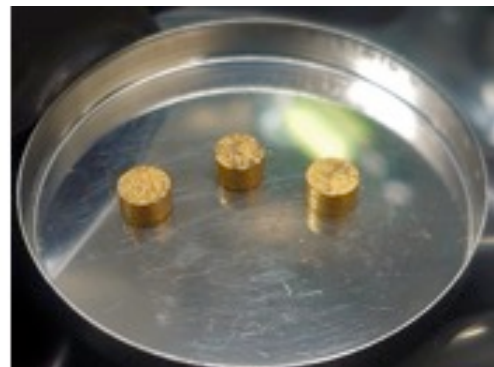
(b) TiN 粉末との乾式機械混合



(c) TiN 粉末との湿式加振混合 (左：超音波加振直後、右：ヘプタン除去後)

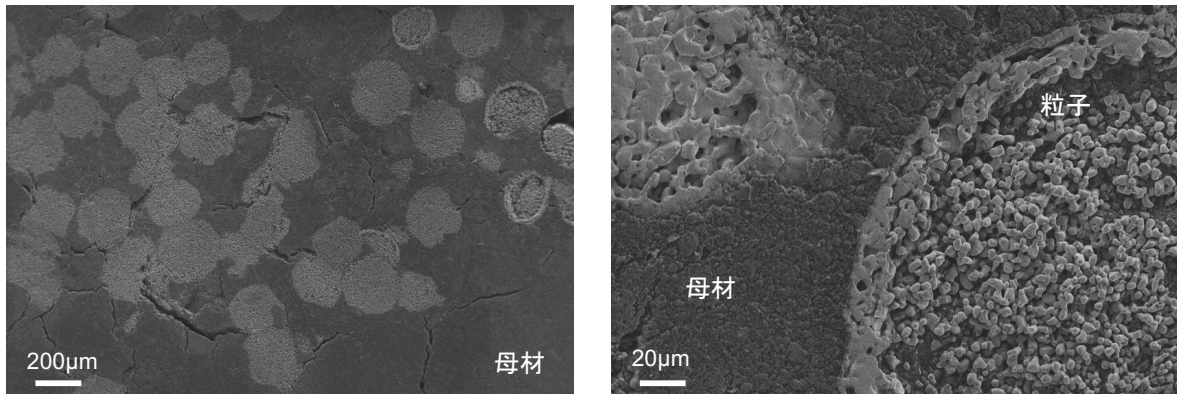


(d) DyN 粒子/TiN 成型体

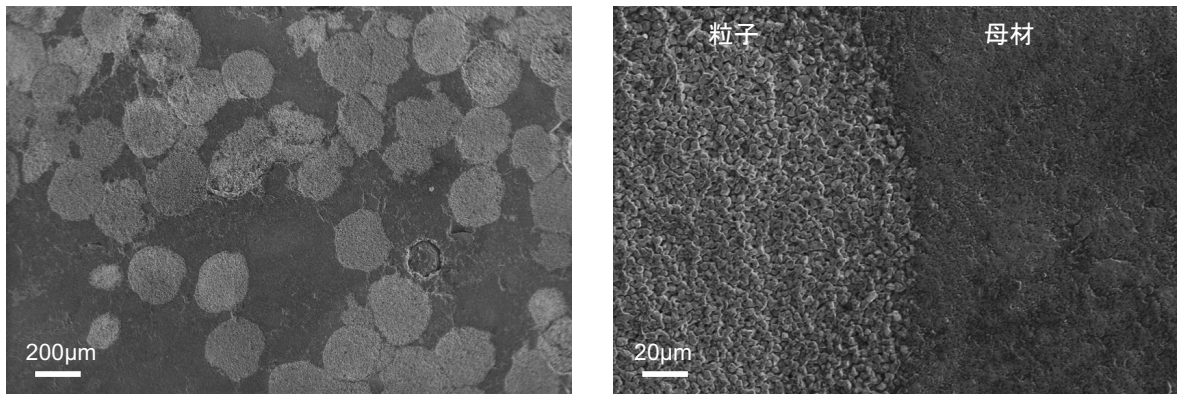


(e) 焼結後のペレット

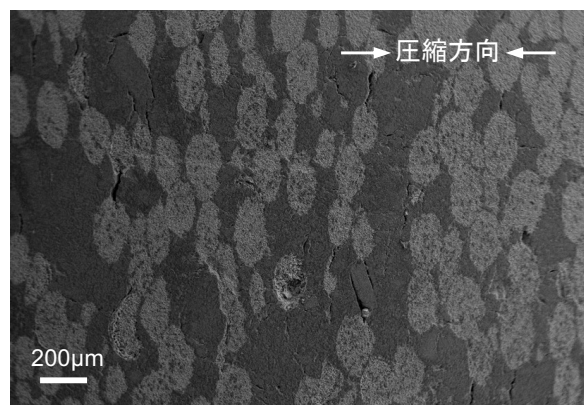
図 3.1.1-13 粒子分散型ペレット作製時の試料外観写真



(a) ペレット A の径方向断面 (左 : 粒子偏析部の広域像、右 : 拡大像)

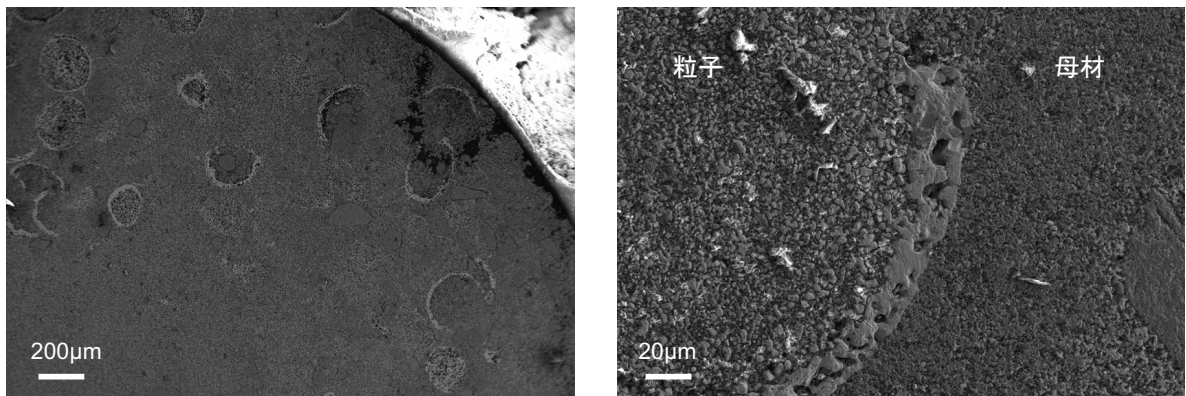


(b) ペレット B の径方向断面 (左 : 粒子偏析部の広域像、右 : 拡大像)

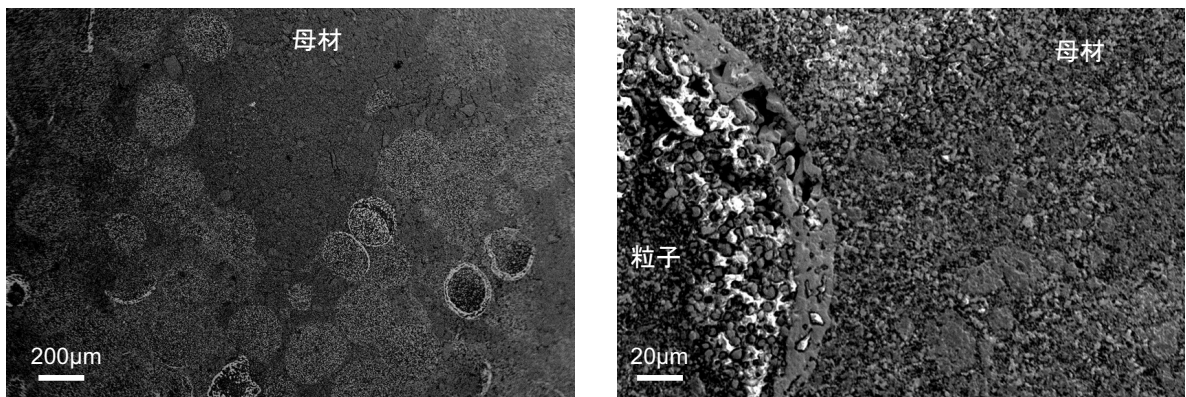


(c) ペレット B の軸方向断面

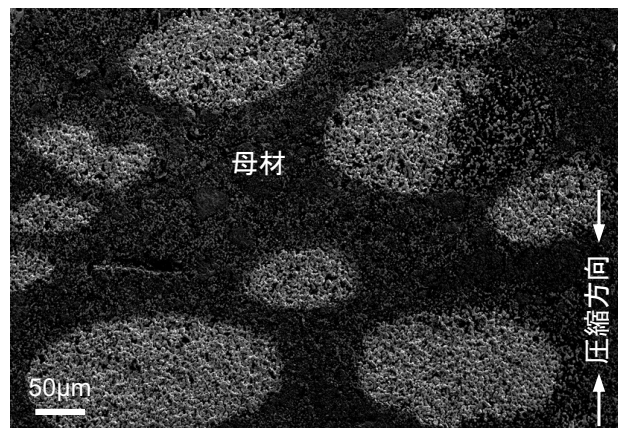
図 3. 1. 1-14 粒子分散型ペレットの断面 SEM 観察像 (乾式機械混合)



(a) ペレット C の径方向断面 (左：広域像、右：拡大像)



(b) ペレット D の径方向断面



(c) ペレット D の軸方向断面

図 3. 1. 1-15 粒子分散型ペレットの断面 SEM 観察像 (湿式加振混合)

3.1.2 窒素 15 濃縮・循環精製技術開発 【H28-R1】

(1) 背景と目的

天然の窒素同位体の大部分を占める ^{14}N は、中性子との(n, p)反応により ^{14}C を生じる。この反応断面積は熱中性子領域で 2 barn 程度、高速中性子領域で $10^{-3}\sim 10^{-1}$ barn である[1]。燃焼中の燃料への ^{14}C 蓄積を避け、再処理時に環境への ^{14}C 放出を抑制するため、窒化物燃料製造に用いる窒素ガスは、過去に実施した試算により、天然に微量存在する ^{15}N 同位体を 93~98 %程度に濃縮したものをを用いる必要がある[2]。実規模の ADS 核変換用窒化物燃料の製造には、年間数百 kg からトン規模の ^{15}N 同位体濃縮窒素ガスの供給が必要となるが、現状では世界にそのような大型プラントは存在しないので、燃料製造技術開発と並行して同位体濃縮プラントの技術的・経済的観点からの成り立ち・実現可能性検討を進めることが重要である。一方、 ^{15}N 同位体濃縮窒素ガスを燃料製造に利用する際には、電気炉から排出される窒素ガスを廃棄するのではなく、窒化反応で生じた一酸化炭素 (CO) を除去して窒素ガスを精製し、閉じた系内で再び電気炉へ供給する窒素循環精製システムの利用が経済性の観点から必須である。

このような背景から、本項目では、核変換用窒化物燃料の製造に必要な ^{15}N 同位体濃縮プラントの技術 (原理) ・規模・概算コスト評価と、実験室規模の窒素循環精製システム試作機の製作及び実証試験による性能評価を実施した。同位体濃縮プラントに関しては、平成 28 年度に濃縮技術に関する現状を調査し、最も有望である N_2 低温蒸留法に関して令和元年度にプラント規模のシミュレーションを行い、これを基にコストを評価した。一方、実験室に既設の電気炉に接続する窒素循環精製システム試作機に関して、平成 28 年度に性能要件を定めて構成ユニットの概念設計を行い、平成 29 年度には CO 除去に利用する吸着剤候補について吸着破過試験により性能を評価して必要量を定めるとともに、構成ユニットの詳細設計を行い、平成 30 年度に試作機を製作して既設電気炉に接続し動作確認を行った。令和元年度は、ワンスルー系 (開放系) と本試作機を用いた循環精製系で炭素熱還元による窒化試験を行い、窒化物中の不純物軽元素の比較により性能を評価した。

(2) 過年度成果の概要

① ^{15}N 同位体濃縮技術の調査 【H28】

天然の窒素同位体は ^{14}N と ^{15}N の 2 種類であり、その存在比を表 3.1.2-1 に示すように ^{15}N は 0.4 %に満たない。また、窒素分子は $^{14}\text{N}_2$ 、 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ 、 $^{15}\text{N}_2$ の 3 種類がある。 $^{15}\text{N}_2$ の需要は研究目的に限られることから、世界市場は年間 10 kg 程度とされ、市販価格は 1 g あたり 10 万円前後と非常に高価である。また、流通している製品の ^{15}N 濃縮度は 98 %程度まで存在する。窒化物燃料製造に必要な年間数百 kg 以上の供給のためには、これまでにない大規模な濃縮プラント新設とそれによる製品単価の大幅な低減が必要となる。

プラント化実績のある ^{15}N 濃縮技術あるいは検討がなされている原理について、その概要を表 3.1.2-2 に示す。蒸留法は、気液平衡状態における同位体の蒸気圧のわずかな差を利用してカスケードを組んで濃縮する方法であり、商業化されているのは一酸化窒素 (NO) を媒体としたものである。 NO 蒸留法は分離係数が高いのが長所であるが、ジョ

アジアや米国の商業プラントで過去に甚大な爆発事故を経験しており、安全性の観点から大規模プラント化に適さない。化学交換法は、同位体交換反応の平衡定数が1からずれることを利用して分離する方法で、実用化されているNitrox（ナイトロックス）法では、酸化窒素と硝酸の同位体交換反応を利用する。分離係数がNO蒸留法と同様に高く、日本国内でも ^{15}N 濃縮が少量行われるなど実用段階の技術であるが、大量の硝酸や SO_2 を扱うことと硫酸を生じることから、これも大規模プラント化に向く方法とは言えない。

近年、国内のガスプラントメーカーが N_2 低温蒸留（深冷蒸留）法の机上検討を行っている[3]。分離係数は低いが、媒体が液体窒素で腐食性・有毒性・爆発性等の安全上の問題がほとんどないことと、複雑な化学反応の制御が不要であることから、大規模プラント化に最も適した濃縮方法と考えられる。この背景として、医療用 H_2^{18}O の需要の高まりから、同様の技術を用いた ^{18}O 濃縮の商業プラントが国内ですでに3基稼働しており、合計年産能力は600 kgにも及ぶ。この技術を ^{15}N 濃縮にも適用可能と見込まれる。

N_2 低温蒸留技術の概要は以下のとおりである。空気分離器で酸素と窒素を分離し、超高純度の液体窒素を供給原料とする。天然存在比の極めて低い $^{15}\text{N}_2$ 分子を濃縮するのは非現実的であるので、カスケードを組んだ多段式蒸留塔において、まず $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ 分子を濃縮する。これを同位体スクランブルと称する手法で分子を一度原子に分離させ（化学反応を利用）、再度 N_2 分子に戻す際に1/4の確率で $^{15}\text{N}_2$ 分子が生成する（ $^{14}\text{N}^{15}\text{N} \rightarrow 1/4^{14}\text{N}_2 + 1/2^{14}\text{N}^{15}\text{N} + 1/4^{15}\text{N}_2$ ）。これを再び蒸留することで $^{15}\text{N}_2$ 分子の濃縮された製品を取り出すことができる。

蒸留塔の構造は、頂部にコンデンサ（液化）、底部にリボイラ（気化）が設けられ、塔内を液が下降する過程で ^{15}N が少しずつ濃縮される。蒸留には単純な棚段式よりも効率の高い規則充填物あるいは不規則充填物と呼ばれる比表面積の大きい複雑なひだ状の構造物が充填される。蒸留塔内は底部に向かって圧力が高くなるので、次塔へのフィードはガスで塔底と塔頂の圧力差を利用して送り、前塔への戻りは液をためて液ヘッドによる圧力を利用する。各蒸留塔はその同位体濃度に合わせて塔径を次第に細く変化させ、ステップド・カスケードとすることで空間効率を稼ぐとともに、消費エネルギーを低く抑え、起動時間も短縮できる。

以上の調査により、窒化物燃料製造に必要な大規模の ^{15}N 濃縮プラントを実現可能な基盤技術が、すでに国内のガスプラントメーカーにあることを確認した。

② 窒素循環精製システム試作機的设计・製作 【H28-H30】

既設の窒化用電気炉に接続して使用することを想定した窒素循環精製システム試作機の構成概略図を図3.1.2-1に示す。本システムは、電気炉内で窒化反応に伴い窒素気流中に発生するCOを吸着して窒素を精製する「CO除去ユニット」と、精製した窒素ガスを再び電気炉に供給して循環するとともに、窒化で消費した正味の窒素を自動で系内に補充する「窒素循環・自動供給ユニット」から構成される。電気炉からの排出ガス中とCO除去ユニット出口ガス中のCO濃度を連続的に測定することで、窒化反応の進行状況とCO除去ユニットの効果をモニターすることができる。

平成 28 年度に定めた CO 除去ユニットと窒素循環・自動供給ユニットの性能要件を表 3.1.2-3 に示す。CO 吸着塔は 2 系統切替式かつ吸着剤の再生が可能で、CO 吸着容量を 1 系統あたり 0.5 mol (20 g の Dy_2O_3 の窒化 3 回分相当) とした。これらの要件を満たす各ユニットの概念設計を行い、ユニット内部の構成機器の原理と概略仕様を定めた。

平成 29 年度には各ユニットの詳細設計を行った。CO 吸着剤の選定にあたって、物理吸着剤は被吸着ガスの分圧依存性が大きく、CO 濃度が数千 ppm であることから適さないと判断し、分圧依存性の少ない化学吸着剤を用いることとした。市販品として入手可能な化学吸着剤 (Ni 触媒) の候補 2 種類について、室温で N_2 -1990ppmCO 混合ガスを充填カラムに一定流量で通じ、カラム出口で CO 濃度を高精度に測定する吸着破過試験を行った。吸着剤 (A 及び B) の性状比較を表 3.1.2-4 に、吸着破過試験の結果の例として、吸着剤 B のガス流通時間とカラム出口 CO 濃度の関係を図 3.1.2-2 にそれぞれ示す。カラム内には平衡吸着帯と物質移動帯が形成され、CO 吸着量増大とともに平衡吸着帯が下流側に伸び、物質移動帯先端がカラム下流側末端に達したところで出口ガス中の CO 濃度が 0 ppm より高い値を示す (図 3.1.2-3 参照)。この時点を破過吸着量とすると、吸着剤 A は 0.230 mol-CO/kg 吸着剤、B は 0.373 mol-CO/kg 吸着剤という結果が得られ、吸着容量が大きくペレット形状で扱いやすい吸着剤 B を採用することとした。破過吸着量から、性能要件を満たす吸着剤充填量を定め、吸着塔寸法に反映した。

詳細設計により定めた CO 除去ユニットのフロー及び吸着塔構造を図 3.1.2-4 に示す。吸着塔は直径 50×長さ 800 mm とし、2 系統を四方弁で手動切替式とした。吸着破過した吸着塔は、 $Ar-H_2$ 混合ガスを流通しながら 480 K 強に加熱することで再生可能である。

窒素循環・自動供給ユニットのフローを図 3.1.2-5 に示す。CO 除去ユニットで精製された窒素ガスは、まず蓄圧サブタンク (容量 1 L) に入り、循環ポンプ (ダイヤフラム式) と 2 系統のデジタル圧力調節器により、サブタンクは大気圧に、メインタンク (10 L) は +1 気圧に保持される。窒素消費によりメインタンク圧力が保持できない時には、電磁弁を介してボンベから窒素ガスが瞬時に補充される仕組みとなっている。蓄圧されたメインタンクからはマスフローコントローラを介して一定流量の窒素ガスが電気炉に供給される。これらのほか、構成機器類の機種選定、ユーティリティ (電力及び弁駆動ガス)、電力・信号系統の詳細を定めた。

上記の詳細設計に基づき、平成 30 年度に窒素循環精製システム試作機を製作し、実験室に既設の電気炉に接続 (ガス配管) した後に、各部の動作確認 (吸着剤再生時のヒーター温度制御・ガス流量制御、窒素循環・自動供給ユニットの自動圧力保持制御、一定流量供給制御、各部の気密性等) を行い、正常に機能することを確認した。実際の接続系統図を図 3.1.2-6 に、全体の外観写真を図 3.1.2-7 にそれぞれ示す。なお、製作メーカーにおいて試作機吸着塔の吸着破過試験を行った結果、性能要件より十分に高い 0.7 mol-CO/系統の破過吸着量であった。

総合的な動作確認として、 Dy_2O_3 と炭素の粉末混合物成型体を電気炉に装荷し、循環窒素気流中で炭素熱還元による窒化反応を行った。プロセス時間に対する試料温度、電気炉出口及び CO 除去ユニット出口における窒素ガス中の CO 濃度の推移を図 3.1.2-8 に

示す。窒化反応に伴う CO 放出により、電気炉出口では CO 濃度が 1000 ppm 程度まで上昇したのに対し、CO 除去ユニット出口では常に 0 ppm であり、CO 除去性能が非常に優れることを確認した。また、窒素循環・自動供給ユニットにより、安定して 2 L/分の精製窒素ガスが電気炉に供給されることを確認した。

(3) 令和元年度成果

令和元年度は、 N_2 低温蒸留法による ^{15}N 濃縮プラントの規模に関してシミュレーションを行い、コスト（製品単価）を概算評価するとともに、窒素循環精製システム試作機に関してワンスルー系との比較により性能を評価し、今後の課題を抽出した。

① ^{15}N 同位体濃縮プラントのシミュレーション・コスト評価

^{15}N 同位体濃縮窒素ガス（窒素純度 99.999 %）の濃縮度及び年産量の設定値が、必要なプラント規模とコストにどの程度大きく影響するかを把握するため、シミュレーションを行った。濃縮度は ^{15}N 原子で 99 % を標準条件とし、これに 95 % と 99.9 % を加えた 3 条件とした。一方、熱出力 800 MW の ADS 未臨界炉心の燃料装荷量は約 8 t (TRU+Zr+N) であり、そのうち窒素量は約 700 kg である[4]。この燃料を 4 年間で製造すると仮定すると、単純計算では年間 200 kg 弱の $^{15}N_2$ が必要となるが、利用効率（損失）と炉心増設のシナリオも考慮し、年間生産量は 200 kg と 1000 kg の 2 条件とした。

シミュレーションの対象としたステップド・カスケードによる蒸留濃縮の概略を図 3.1.2-9 に示す。使用した計算システムは、ガスプラントメーカーが開発した物質と熱の出入りを総合的に精度良く扱うことができるものであり、 ^{18}O 濃縮プラントの設計にも用いられている。各蒸留塔内の物量と同位体分布の時間推移を計算することで、必要な蒸留塔数、効率の良い塔径、プラント起動時間（製品取出口で所定の同位体濃度に達する所要時間）を評価できる。プラント規模の評価結果を表 3.1.2-5 に示す。また、必要な蒸留塔数と起動時間の根拠となる、製品取出口における同位体組成の経時変化と、定常状態での各塔の同位体組成の計算結果（年産 1000 kg）を、図 3.1.2-10 に示す。同位体スクランブラーは、いずれの条件でも分子組成で $^{14}N^{15}N$ が 50 % 程度となる第 7 塔目底部に接続する。表に示した結果から、必要な蒸留塔数と起動時間は年産量にほとんど依存せず（原料ガス流量と塔径を小さく調整）、製品濃縮度で決まる。また、濃縮度を 99 % から 99.9 % へ 0.9 % 上げるだけで設備的な負担と起動時間の増大が顕著に大きいことから、99 % 程度が現実的な範囲と考えられる。なお、蒸留塔高さは高いほど 1 塔あたりの濃縮効率は高まるが、製作上の制限値である 70 m で統一した。

^{15}N 濃縮度 99 % の年産 200 kg と 1000 kg のケースについて、上記シミュレーションで評価したプラント規模に基づき、表 3.1.2-6 に示すプラント構成設備の基本仕様を定めた。年産 1000 kg の濃縮プラントについて、この基本仕様に基づき描いた 3 次元 CAD 画像を、既存の ^{18}O 濃縮プラントの写真とともに図 3.1.2-11 に示す。この基本仕様からプラント建設費を見積もるとともに、10 年間平均の年間運転コスト（原料費、電力費、保守費、人件費、償却費等）を見積もった。前提条件として、既存の ^{18}O 濃縮プラントの

敷地内に建設し、既存の空気分離器から原料窒素の供給を受けられること、令和元年時点での社会情勢・物価・人件費等が変化しないこととしている。コストの評価結果を表 3.1.2-7 に示す。年間運転コストを年産量で割り製品単価を算出した。年産量が 200 kg から 1000 kg に 5 倍になっても、設備費用（建設費）及び年間運転コストは 2 倍前後であり、規模の効果によって製品単価は半分以下となる。年間運転コストの内訳概要を図 3.1.2-12 に示すとおり、年産 200 kg のプラントでは、保守、人件費、償却等に関する費用の比率が相対的に高い。しかし、いずれのケースでも現状の流通価格と比べると 1/15 から 1/30 程度に格段に低減可能であり、技術的観点からも経済的観点からも極めて実現性が高いと言える段階にある。

② 窒素循環精製システム試作機の性能評価

Dy_2O_3 と非晶質炭素の粉末混合物（乳鉢中乾式混合）を直径 6.3 mm のペレット状に成型し、窒素循環精製システム試作機を利用した循環精製系と、これを用いないワンスルー系で、同条件下（C/Dy 混合比、試料装荷量、加熱温度パターン）で炭素熱還元による窒化を行い、窒化物中の軽元素不純物濃度（酸素、炭素）を比較することによりシステムの性能を評価した。

窒化の際の諸条件と窒化物中不純物軽元素の分析結果一覧を表 3.1.2-8 に示す。また、残存酸素濃度を抑制するために炭素を反応の当量よりも 40 % 過剰に添加した表中の試料 No. 4（ワンスルー系）と No. 5（循環精製系）について、窒化時のプロセス時間に対する温度と電気炉出口での排出窒素気流中 CO 濃度の相関の比較を図 3.1.2-13 に示す。窒素気流中での炭素熱還元（ $Dy_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2DyN + 3CO$ ）時の CO 放出ピーク形状は、ワンスルー系と循環精製系ではほぼ一致した。また、循環精製系利用時に、CO 除去ユニット出口での窒素気流中 CO 濃度は常に 0 ppm を維持していた。引き続き行った $N_2-3\%H_2$ 気流による余剰炭素除去過程では、 $N_2 + H_2 + 2C \rightarrow 2HCN$ の反応式で炭素が気相で除去されるが、発生する HCN ガスにも窒化物中の残存酸素を還元する働きがあるため、この過程においても低濃度の CO 放出が見られる。しかし、試作機に水素濃度を一定に保つ自動添加機能を設けておらず、循環精製系では水素が不足するため、途中で一度降温して電気炉内ガスを $N_2-3\%H_2$ で真空置換し、再度炭素除去加熱を行った。その結果、表に示したとおり、残存酸素濃度はワンスルー系（No. 4）と循環精製系（No. 5）でほぼ同等であり、循環精製システム試作機の実用化に耐える性能を示すことがわかった。一方、炭素除去加熱時の窒素気流中水素濃度を十分に高く維持できなかったため、循環精製系で得た窒化物中の残存炭素濃度は明らかにワンスルー系よりも高かった。

以上の試験結果から、窒素循環精製システムの実用化に向けた今後の課題は、炭素除去加熱過程に対応した水素の自動添加機能（水素濃度一定制御）の付加と、この過程で発生する HCN を吸着除去する精製塔を CO 除去ユニットの後段に付加することである。HCN の吸着剤として、安価なものでは活性炭の使用が期待できる。また、水素濃度のモニター方法としては、ガスクロマトグラフが利用できる。電気炉からの排出ガスのごく

一部を断続的に分岐し、He キャリアガスとともにガスクロマトグラフ装置に導くことで N_2/H_2 比を測定でき、この信号をデジタル圧力調節器にフィードバックして自動水素添加が可能である。なお、高温で発生した HCN ガスは、熱力学平衡計算によると常温で CH_4 等の C-H 系ガスに分解するが、 CH_4 濃度測定チャンネルを有する CO モニターで、炭素除去加熱時に CH_4 濃度は常に 0 ppm を示していたため、HCN のまま循環していたと推測される。活性炭は CH_4 の吸着剤としても機能する。

(4) まとめ

核変換用窒化物燃料サイクルの実現に向けては、燃料製造に必要な量の ^{15}N 同位体濃縮窒素ガスの入手性に目処をつけることと、このガスを経済的に循環精製利用する技術開発が必須である。前者については、 ^{18}O 同位体濃縮ですでに国内に商業プラント化実績のある低温蒸留法の技術が、年間数百 kg からトン規模の ^{15}N 同位体濃縮窒素ガス製造に適用できる状況にある。濃縮度と年産量をパラメータとしたプラント規模シミュレーションにより、必要な蒸留塔寸法、段数、起動時間、製品ガス流量等を評価した。これを元に 99 %濃縮の $^{15}N_2$ ガス製造プラント構成設備・機器の基本仕様を定め、年産 200 kg 及び 1000 kg のケースについてコスト（製品単価）を評価し、実現性が極めて高いことを示した。

後者の窒素循環精製システムに関して、燃料製造（酸化物の窒化反応）時に窒素気流中に生成する CO を除去して精製するユニットと、精製された窒素ガスを再び電気炉に循環するとともに、消費した正味の窒素ガスを自動で供給するユニットの性能要件を定めた。これを基に、実験室規模の実証試験に使用する試作機を設計・製作した。 Dy_2O_3 の炭素熱還元による窒化物調製を、ワンスルー系と循環精製系で行い、窒化物中の軽元素不純物濃度を比較した結果、残存酸素濃度が同等であったことから、実用化に十分耐える性能を有することを明らかにした。今後の技術開発課題は、炭素除去加熱に対応するための水素自動添加機能を付加することである。

以上の 2 項目の評価・研究開発により、従来大きな課題とされてきた ^{15}N 同位体濃縮窒素ガスの入手性とその経済的利用について、それらの解決を大きく前進させた。

参考文献

- [1] K. Shibata, O. Iwamoto et al., “JENDL-4.0: A New Library for Nuclear Science and Engineering,” J. Nucl. Sci. Technol. 48(1) (2011) 1-30.
- [2] 平成 15 年度 文部科学省 革新的原子力システム技術開発公募事業「窒化物燃料と乾式再処理に基づく核燃料サイクルに関する技術開発」成果報告書，平成 16 年 3 月，日本原子力研究所.
- [3] 神辺貴史，木原均，「窒素の低温蒸留による窒素 15 安定同位体 (^{15}N) の分離」，大陽日酸技報，No.28 (2008) 25-26.
- [4] T. Sugawara, R. Katano et al., “Impact of impurity in transmutation cycle on neutronics design of revised accelerator driven system,” Ann. Nucl. Energy, 111 (2018) 449-459.

表 3. 1. 2-1 天然窒素の同位体存在比

同位体	存在比 (%)	分子	存在比 (%)
^{14}N	99. 635	$^{14}\text{N}_2$	99. 27
^{15}N	0. 365	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	0. 727
-	-	$^{15}\text{N}_2$	0. 0013

表 3. 1. 2-2 ^{15}N 同位体濃縮技術の一覧

濃縮原理	濃縮媒体	分離係数	特徴	備考
蒸留法	NO	1. 0275 (120 K) $^{14}\text{N}^{16}\text{O}-^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> ・分離係数大きい ・NO を扱うため安全性に問題 (事故例複数) ・^{18}O 濃縮の副産物 	ジョージアでプラント稼働 (年産数 kg)
		1. 0632 (120 K) $^{14}\text{N}^{16}\text{O}-^{15}\text{N}^{18}\text{O}$		
	NH ₃	1. 0025 (240 K) $^{14}\text{NH}_3-^{15}\text{NH}_3$	<ul style="list-style-type: none"> ・分離係数小さい ・毒性ガス (NH₃) 	
化学交換法	NO-HNO ₃ (Nitrox 法)	1. 004 (78 K) $^{14}\text{N}_2-^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	<ul style="list-style-type: none"> ・分離係数は小さいが、安全で大型プラント化に向く 	同様の原理を用いた ^{18}O 濃縮プラントが国内で複数稼働
		1. 008 (77 K) $^{14}\text{N}_2-^{15}\text{N}_2$		
		1. 055 (298 K)		
吸着法	NH ₃ ゼオライト	-	<ul style="list-style-type: none"> ・毒性ガス (NH₃) ・He で希釈のため処理量に対して設備が大型 	基礎実験段階
イオン交換法	NH ₃ イオン交換樹脂	~1. 02	<ul style="list-style-type: none"> ・毒性ガス (NH₃) 	基礎実験段階

表 3.1.2-3 窒素循環精製システムの概念設計時の性能要件

ユニット	性能要件
C0 除去 ユニット	<ul style="list-style-type: none"> ・ 吸着塔は 2 系統切替式、一方を使用中に他方を再生可能 ・ 吸着塔 1 系統あたり 0.5 mol-C0 以上の吸着容量 (20 g の Dy₂O₃ の窒化反応 3 回分に相当) ・ 吸着剤 (触媒) は室温で機能、白金族元素等の高価な材質を避ける、交換可能式 ・ ユニット入口ガス中 C0 濃度数千 ppm に対し、出口で 1/10 以下の C0 濃度 ・ 系統内に大気の漏れ込みがない気密構造
窒素循環・ 自動供給 ユニット	<ul style="list-style-type: none"> ・ 消費した正味の窒素を圧力センサー等で感知して自動で補充 ・ 1~2 L/分の範囲で電気炉への窒素ガス流量を一定に制御可能 ・ 系全体の配管径 1/4~3/8 インチ ・ 系内に大気の漏れ込みがない気密構造

表 3.1.2-4 C0 吸着剤候補 2 種類の性状

原理	Ni 触媒による化学吸着	
候補名	吸着剤 A (輸入製品)	吸着剤 B (国産製品)
形状	トライシブ型	円柱状
充填密度 (g/ml)	0.70-1.00	1.1
直径 (mm)	1.45-1.75	3.0
長さ (mm)	3.5 以上	2.9
Ni 含有率 (wt%)	58-62	51
細孔容積容積 (ml/g)	0.4-0.6	0.2
比表面積 (m ² /g)	140-180	140
圧縮破壊強度 (MPa)	0.8 以上	縦 27, 横 57
外観		

表 3.1.2-5 シミュレーションによる ¹⁵N 濃縮プラント規模の評価結果

¹⁵ N 濃縮度 (at%)	95		99		99.9	
年産量 (kg)	200	1000	200	1000	200	1000
原料 N ₂ ガス流量* ¹ (m ³ /h)	<200	<1000	<200	<1000	<200	<1000
蒸留塔数	11		13		16	
塔高 (m)	70					
塔径* ¹ (m)	約 1→0.5	約 2→1	約 1→0.5	約 2→1	約 1→0.5	約 2→1
同位体スクランブラ接続位置	第 7 塔底部					
製品流量 (L/h)	17.6	88.1	17.2	85.9	17.1	85.4
起動時間 (日)	130	140	190	195	240	245

*¹ メーカー技術情報のため具体的数値は非開示

表 3.1.2-6 ¹⁵N 同位体濃縮プラントの主要構成設備の概要

設備・ユニット名称	機能・役割	構成等
1. 窒素精製器	原料窒素を超高純度窒素ガスに精製	常温吸着式 吸着塔 2 系統 再生用水素供給設備
2. 同位体分離蒸留部	カスケード接続した多段蒸留塔で同位体を分離・濃縮	蒸留塔 13 基* ¹ (規則充填物) 同位体スクランブラ 2 基 アルゴン分離塔 1 基 保冷外槽
3. 窒素循環液化部	各蒸留塔のコンデンサとリボイラの熱交換のために循環させる液体/気体窒素系統	圧縮機、膨張タービン、 液体窒素移送ポンプ、配管系統
4. 充填圧縮機及び充填設備	¹⁵ N ₂ 製品ガスをポンペに圧縮充填、分析、出荷	窒素圧縮機ほか
5. 冷却水設備	各圧縮機及び膨張タービンを冷却	冷却水ポンプ、冷却塔、 薬剤注入設備

*¹ ¹⁵N 濃縮度 99 % の場合

表 3.1.2-7 ^{15}N 同位体濃縮プラントに関するコスト評価結果

^{15}N 濃縮度 (at%)	99		備考
年産量 (kg)	200	1000	
想定建設地	既存 ^{18}O プラントの敷地内		空気分離機共用
プラント設備費 (億円)	47.4	84.0	濃縮設備、製品充填設備、付帯設備等
所要運転電力 (MW)	1.36	5.41	
年間運転コスト* ¹ (億円)	12.3	27.6	10年間平均値
製品単価* ² (円/グラム)	6150	2760	

*¹ 原料費、電力費、保守費、人件費、償却費、その他保険料等（内訳の詳細数値はメーカー技術情報のため非開示とする）

*² 年間運転コスト/年産量

表 3.1.2-8 ワンスルー系と循環精製系での窒化物中不純物濃度の比較

No.	C/Dy 混合比* ¹	試料装荷量 (g)	方式	窒化* ² 温度 (K) /時間 (h)	炭素除去* ³ 温度 (K) /時間 (h)	酸素濃度 (wt%)	炭素濃度 (wt%)
1	1.80 (+20%)	2.40	ワンスルー	1873/4	1803/5	0.73 ±0.06	0.02 ±0.01
2	1.80	8.06	ワンスルー	1873/8	1803/5	0.71 ±0.02	0.44 ±0.01
3	1.80	8.06	循環精製	1873/8	1803/5	0.90 ±0.04	1.64 ±0.01
4	2.10 (+40%)	4.74	ワンスルー	1873/6	1873/8	0.52 ±0.06	0.37 ±0.01
5	2.10	4.77	循環精製	1873/6	1873/4+4* ⁴	0.48 ±0.01	3.05 ±0.01

*¹ 反応当量の理論混合モル比は 1.50 *² N_2 気流中 *³ N_2 -3% H_2 気流中

*⁴ 4時間経過後に一度温度を下げ、炉内ガスを N_2 -3% H_2 混合ガスで真空置換し、再度加熱

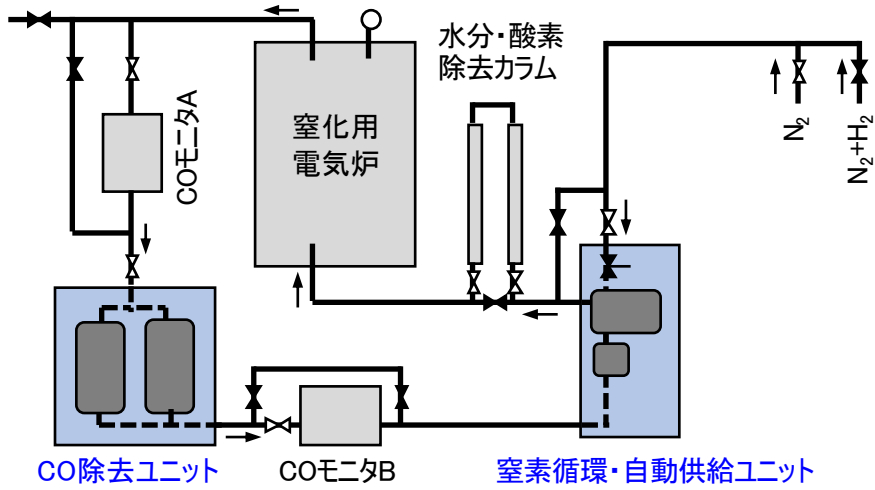


図 3. 1. 2-1 窒素循環精製システム試作機の接続概略図

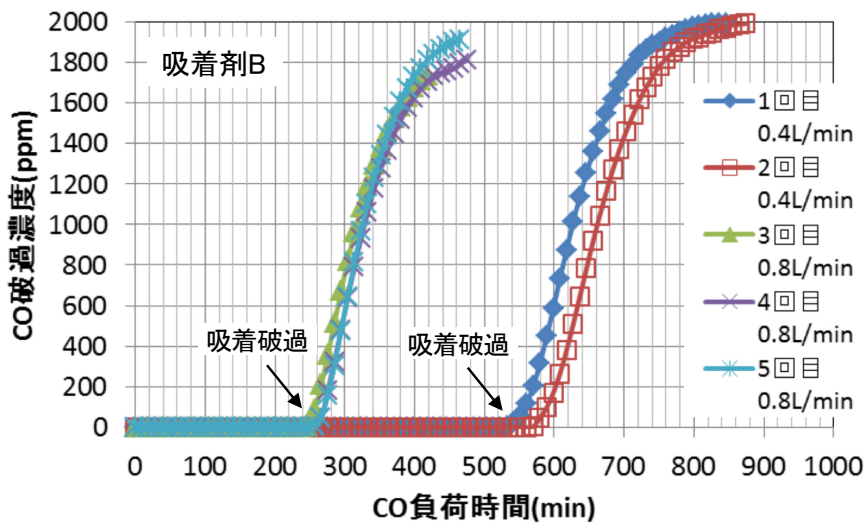


図 3. 1. 2-2 吸着破過試験におけるカラム出口 CO 濃度推移

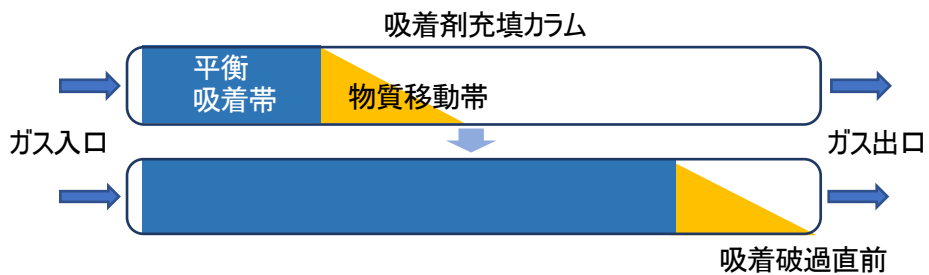


図 3. 1. 2-3 吸着塔内の吸着挙動領域の分布概念

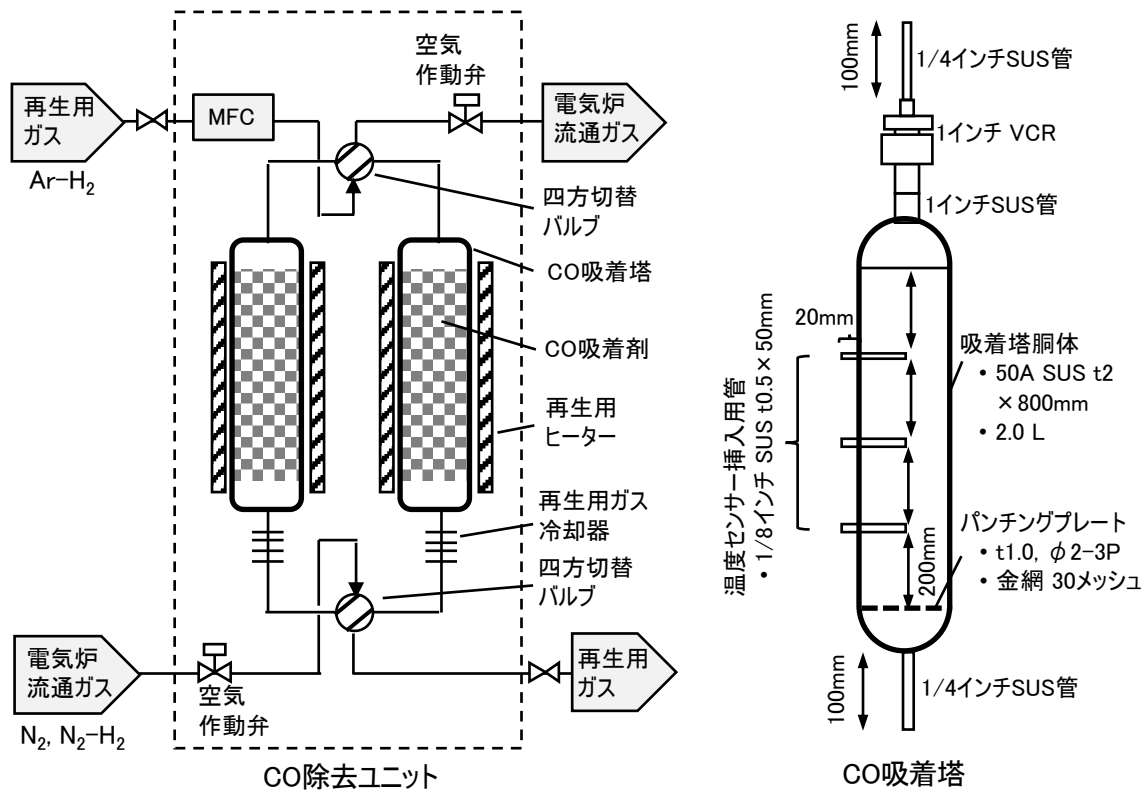


図 3.1.2-4 CO 除去ユニットのフロー及びCO 吸着塔構造

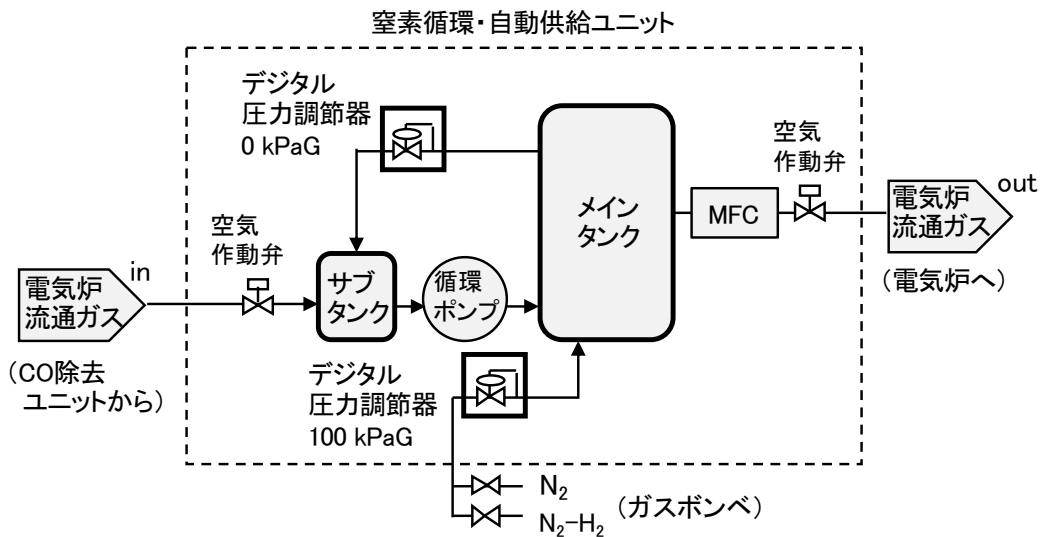


図 3.1.2-5 窒素循環・自動供給ユニットのフロー

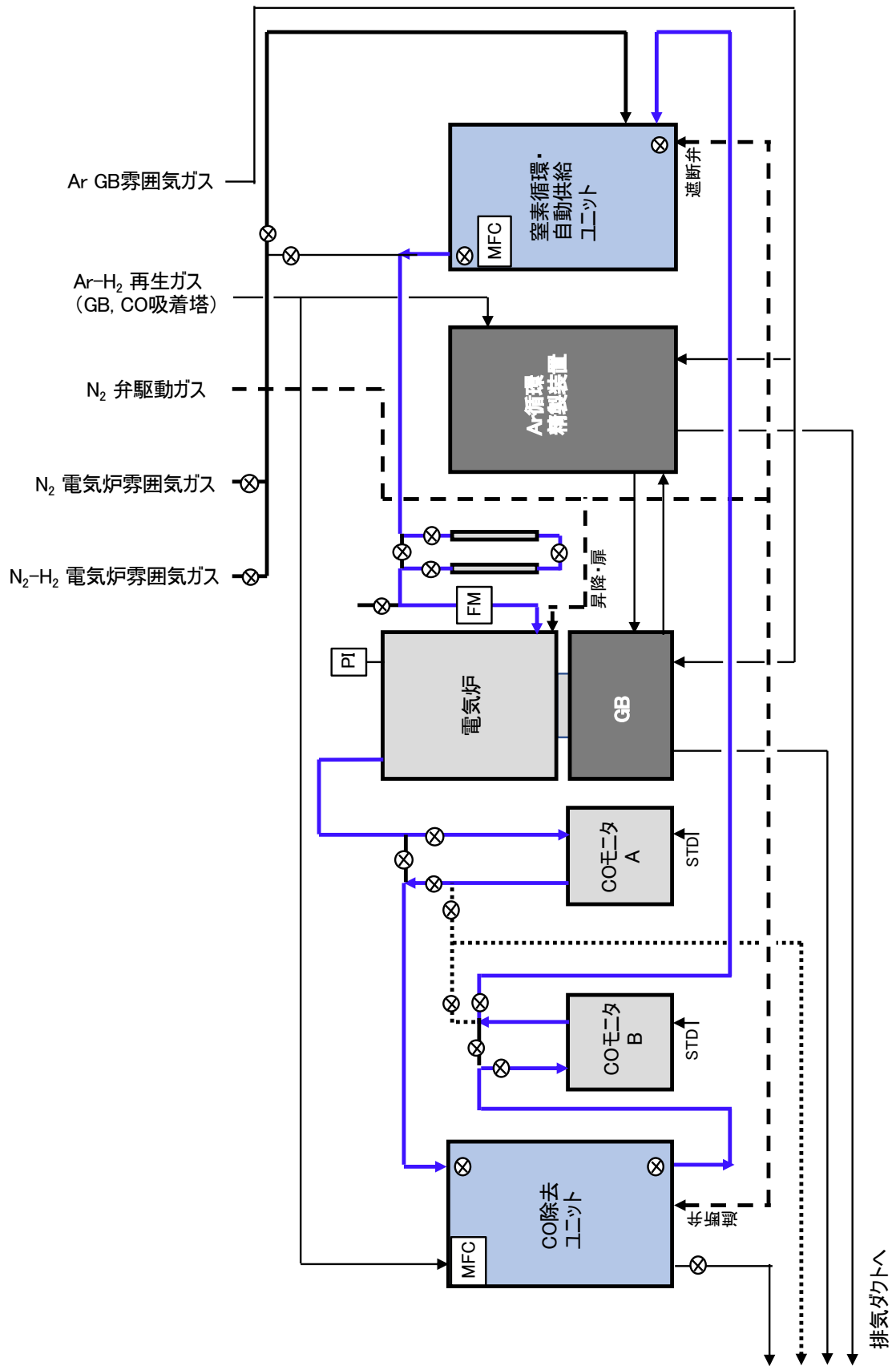


図 3. 1. 2-6 窒素循環精製システム試作機と既設電気炉のガス配管接続系統図

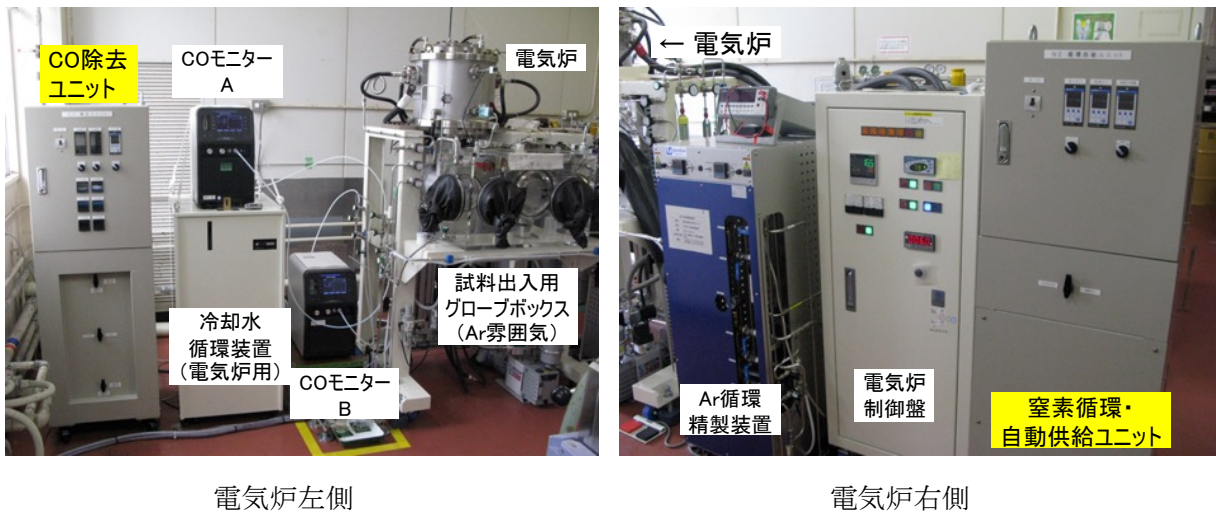


図 3. 1. 2-7 窒素循環精製システム試作機を電気炉に接続した際の外観写真

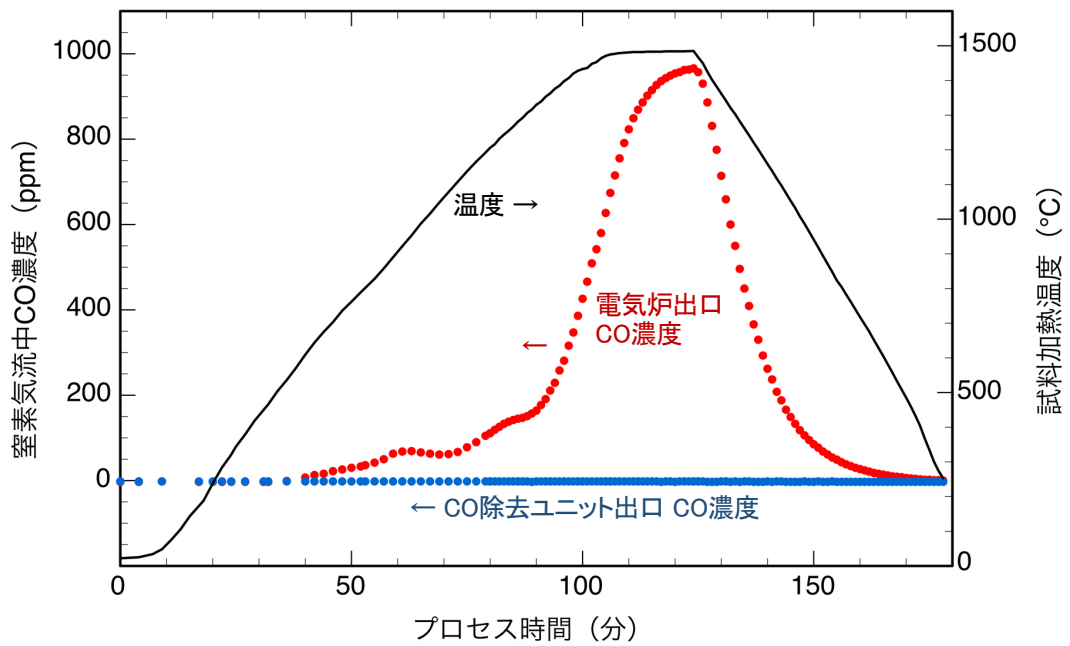


図 3. 1. 2-8 総合的な動作確認試験時の試料温度と窒素気流中 CO 濃度の推移

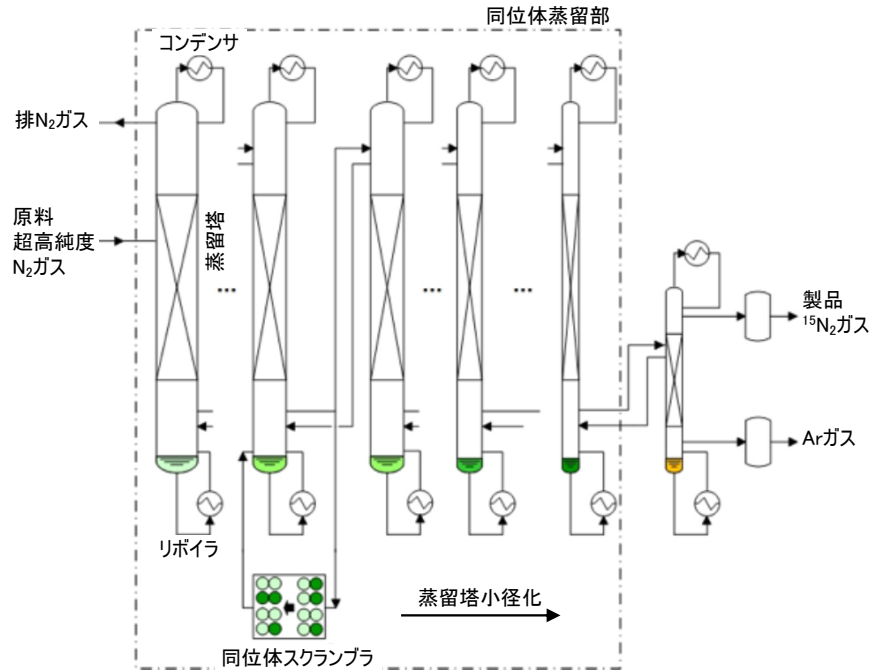
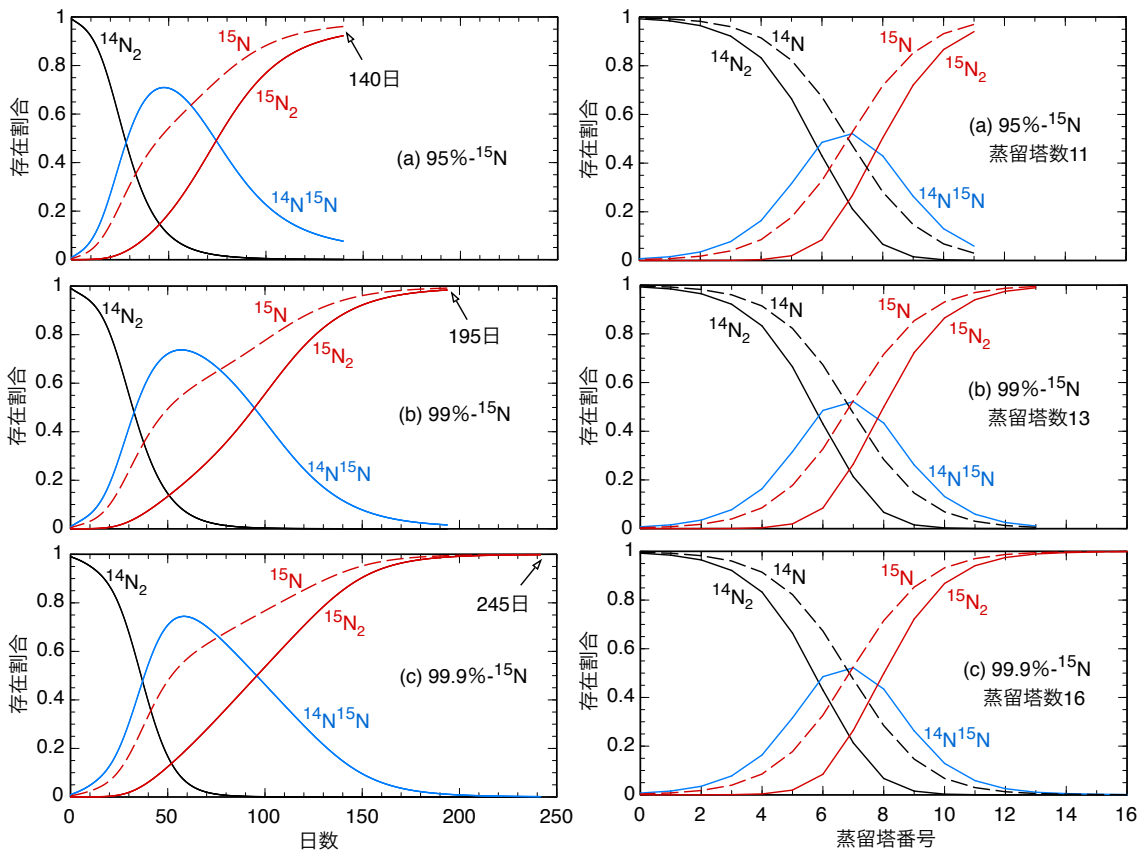


図 3. 1. 2-9 ステップド・カスケードによる ^{15}N 同位体蒸留濃縮の概略図



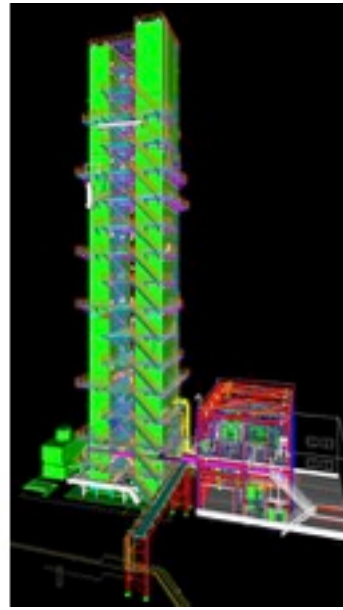
(a) 製品取出口での経時変化 (起動時間評価)

(b) 定常状態での蒸留塔毎の分布

図 3. 1. 2-10 ^{15}N 濃縮シミュレーションによる同位体存在割合の計算結果 (1000 kg/年)



^{18}O 濃縮プラント 200 kg/年
(千葉サンソセンター袖ヶ浦工場)



^{15}N 濃縮プラント 1000kg/年

図 3. 1. 2-11 ^{15}N 濃縮プラントの 3 次元 CAD 画像及び ^{18}O 濃縮プラント外観

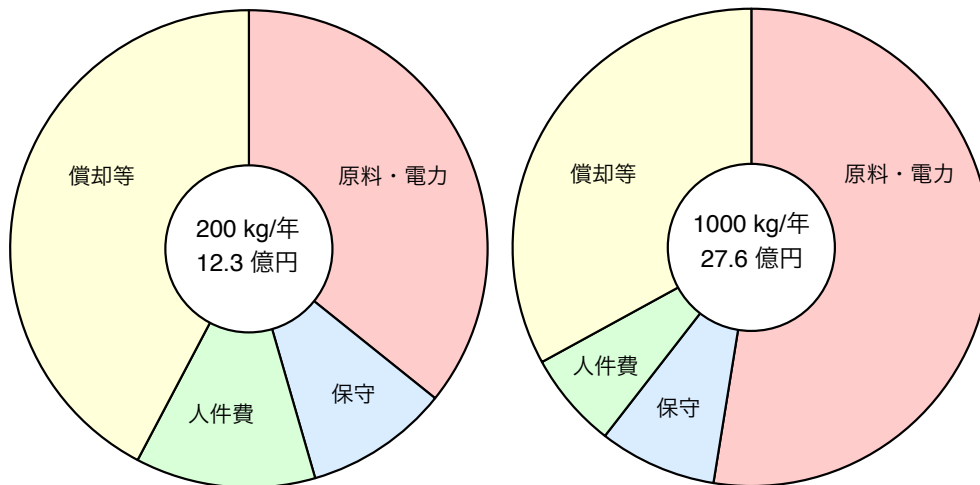
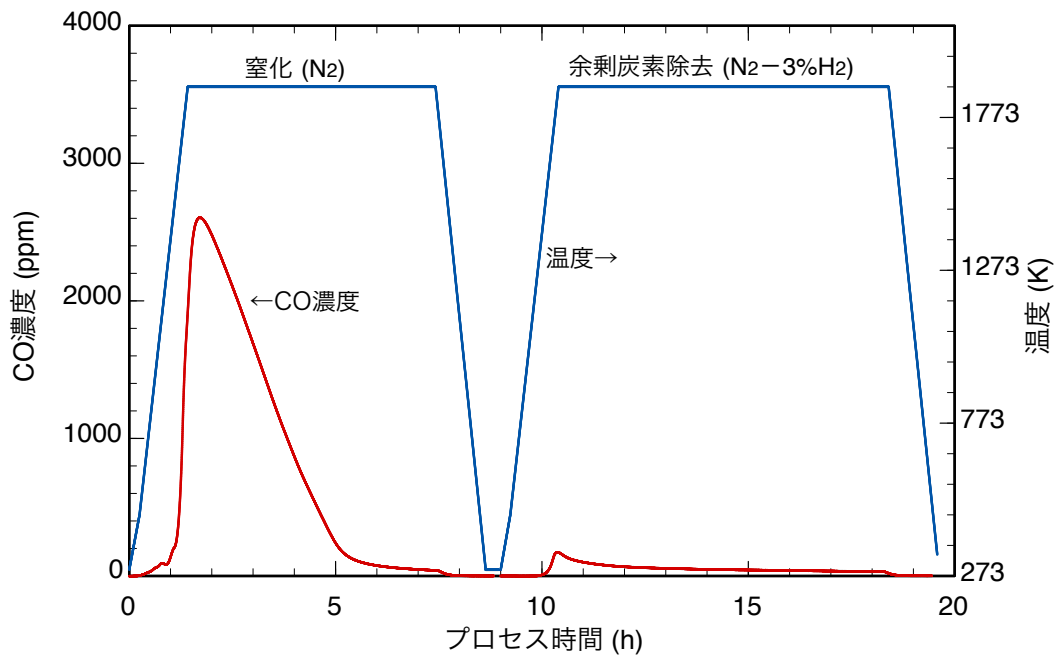
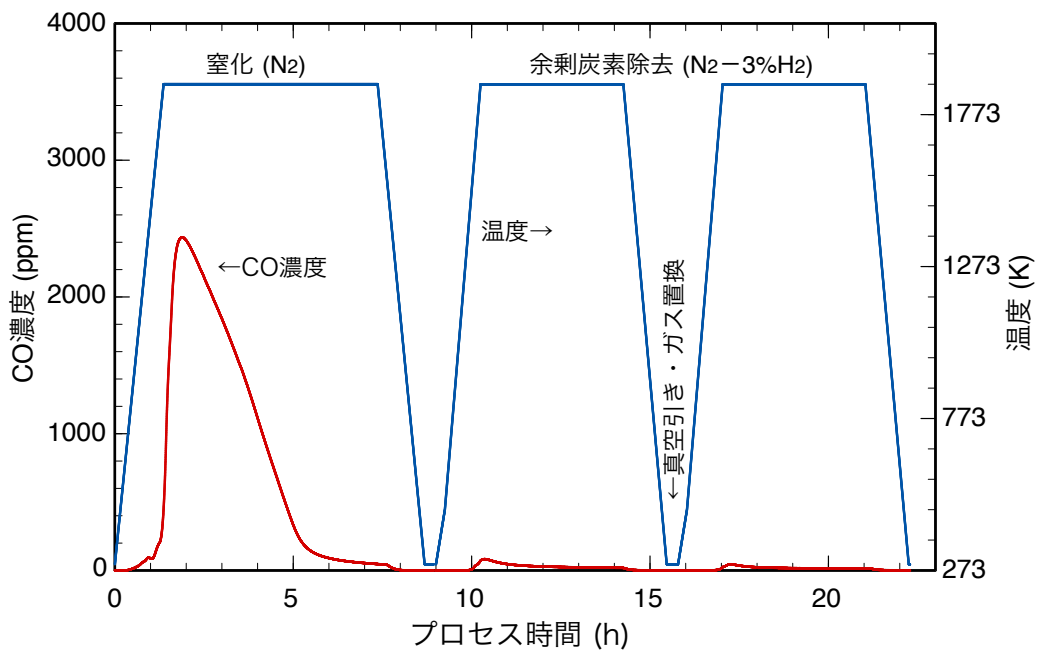


図 3. 1. 2-12 ^{15}N 濃縮プラントの年間運転コスト内訳概要
(^{15}N 濃縮度 99 %)



(a) ワンススルー系



(b) 循環精製系

図 3. 1. 2-13 Dy₂O₃ 炭素熱還元時の電気炉出口ガス中 CO 濃度の推移

3.1.3 焼結密度制御技術開発 【H28-R1】

(1) 背景と目的

MA と Pu の窒化物を ZrN 不活性母材と単相固溶体の燃料ペレットに焼結する工程では、燃焼中のスエリングによる被覆管との機械的相互作用緩和のため、密度を 85 %TD 程度に制御する必要がある。窒化物は酸化物燃料に比べて難焼結性であるので、焼結温度を下げれば密度を低下させるのは容易であるものの、その場合燃料の組織は結晶粒成長が進まず、また、結晶粒同士の密着性も低くなる。燃焼中の FP ガス放出を抑制する観点からは緻密な組織が望ましいので、ポアフォーム (PF、気孔形成材) を添加した密度制御技術を開発する必要がある。一方、MA 高含有窒化物燃料中成分においては AmN が高い平衡蒸気圧を示すので、焼結中の揮発による Am 損失を抑制するために焼結温度には現実的な範囲で上限値を設ける必要があり、1923 K から高くとも 1973 K 程度である[1]。この制限温度内で可能な限り緻密な組織を形成させる一方で、PF により気孔 (ポア) を形成し、密度を制御する。PF の材質として、低融点の有機化合物を用いるのが一般的であるが、窒化物燃料の場合は低温加熱による PF 除去が十分に行われないと昇温中に窒化物と反応し、結果として燃料ペレット中の不純物軽元素である炭素と酸素の濃度が上昇してしまう。また、MA 高含有ゆえに焼結前の粉末、成型体ともに温度が高いため、PF の融点にも注意が必要となり、材質は慎重に選定する必要がある。

上記の背景から、本項目では焼結密度制御技術開発として、焼結前の窒化物粉末のボールミルによる粉碎条件の最適化と、適切なポアフォームの選定、添加量及び除去条件の最適化を実施する。平成 29 年度には、模擬燃料物質として $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 固溶体を用い、緻密な組織を得るために遊星ボールミルを用いた粉碎の諸条件と焼結体相対密度の相関データを取得し、92 %TD 以上の高密度な焼結体が得られる粉碎条件を定めた。これを基に、平成 30 年度は微粉碎した $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 粉末に種々の PF 候補材を添加して焼結試験を行い、緻密な組織を有しつつ 85 %TD 程度の気孔率が得られる適切な PF の選定と、添加量及び除去条件の最適化を行った。これらコールド試験の結果を踏まえ、令和元年度は TRU を用いたホット実証試験を実施し、技術的成立性を評価するとともに今後の課題を抽出した。

(2) 過年度成果の概要

① 予備試験 【H28】

不活性母材である ZrN と、DyN を 30 mol% 添加した $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 模擬窒化物燃料粉末を用い、H29 年度に行う「粉碎条件と焼結体相対密度の相関」のための予備試験を行った。各粉末を遊星ボールミルにより微粉碎し、不純物酸素濃度や粒度分布等の粉末性状を調べるとともに、図 3.1.3-1 に示す成型体の熱膨張測定による焼結挙動の確認を行った。

② 粉碎条件と焼結体相対密度の相関 【H29】

緻密な組織を得るための粉碎条件最適化のため、 $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 燃料模擬物質の遊星ボールミルによる微粉碎と焼結試験を行った。粉碎時の主要パラメータは、粉碎容器・ボール材質 (WC、 Si_3N_4 の 2 種) と粉碎時間 (10~150 分) とした。図 3.1.3-2 に示すとおり、

粉碎粉末の性状分析の結果、焼結密度への影響が懸念される不純物炭素・酸素濃度の粉碎時間への依存性は見られなかった。粉碎粉末の比表面積と焼結体相対密度の粉碎時間への依存性を図 3.1.3-3 に、焼結したペレット破面の SEM 観察像と、平均結晶粒径の粉碎時間依存性を図 3.1.3-4 にそれぞれ示す。粉末の比表面積は粉碎時間に比例して増大し、高比重の WC 製容器・ボールを用いた方が比表面積絶対値も大きくなるが、粉碎時間 90 分を超える領域では Si_3N_4 を用いた方がより高密度で緻密な組織が得られることがわかった。その要因として、WC は高比重ゆえに粉末粒子内の歪みの程度が高く、これが結晶粒成長を阻害していることが分析データにより示唆された。これらの相関データから、表 3.1.3-1 に示すとおり焼結温度 1973 K 及び 1903 K において相対密度 90 %TD を確保するために必要な粉碎条件を定め、平成 30 年度の PF 添加試験の基本条件とした。

③ ポアフォーマ材の選定 【H30】

PF 添加による焼結密度制御技術に関して、適切な PF 材質と添加濃度を定め、その加熱除去条件を検討するため、 $\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ への PF 添加・焼結試験を行った。候補材として、(U, Pu)N 混合窒化物燃料の開発で実績のある [2] ステアリン酸系の A、熱特性（高融点）に優れたポリエステル系の B、不純物酸素濃度抑制が期待できるポリエチレン系の C を選択した。熱分析により各 PF の適切な加熱除去条件を定めた後、焼結試験を行った。焼結体の軸方向断面の SEM 観察像を図 3.1.3-5 に示す。A を添加したものは加圧成型時のスプリングバックが大きく、ペレット圧縮方向と垂直にクラックが形成されたことから、候補から除外した。B 及び C の添加では、ペレット重量に対して 3 wt% まで添加してもマイクロクラックがわずかに形成されるのみで、燃料組織としては健全な状態を保っていることがわかった。図 3.1.3-6 に示す不純物炭素・酸素濃度の PF 添加濃度依存性も小さく、特に炭素濃度上昇の要因としては、気化した PF 成分または熱分解ガスのるつぼ内滞留が挙げられ、改善の余地が十分にあることが示唆された。表 3.1.3-2 に試験に供した候補材の性状と評価結果をまとめた。これにより、候補 B 及び C の添加濃度と焼結体相対密度の相関データを図 3.1.3-7 のとおり取得し、約 80 %TD から 90 %TD の範囲において再現性良く目標どおりの相対密度が得られるようになった。以上の結果をもって、ホット実証試験に用いる PF として、ポリエステル系 (B) とポリエチレン系 (C) の 2 種類を選定した。

(3) 令和元年度成果

① 手順・方法

TRU の中ではグラム規模での取り扱いが比較的容易な ^{237}Np を用い、高純度 Ar 雰囲気の小型ホットセルとグローブボックスからなる TRU 高温化学試験設備においてホット実証試験を行った。 NpO_2 粉末を原料とした (Np, Zr)N ペレット作製手順と諸条件を図 3.1.3-8 に示す。 NpO_2 粉末に所定量の炭素を混合後に成型し、次式に示す炭素熱還元により窒化物 NpN を調製した。



窒化物中の不純物酸素を低く抑制するため、C/Np 混合モル比は、上式の反応当量である 2.0 よりも 20 %多い 2.4 とした。混合物成型体を N_2 気流中 1723 K で 2 時間保持して窒化した後、 N_2 -3% H_2 混合ガス気流中 1793 K で 6 時間保持して残存炭素を気相 (HCN) で除去した。得られた NpN を粉末化して XRD 測定を行い、単相の NpN 生成を確認した。

次に、予め遊星ボールミルで微粉碎した ZrN 粉末と NpN 粉末を Np/Zr モル比 30/70 で混合し、ペレット形状に加圧成型体した。これを蓋付きの W 製のつぼに入れ、 N_2 -3% H_2 混合ガス気流中 1923 K で 6 時間加熱保持することで (Np, Zr)N 固溶体とした。これを破碎乳鉢中で粉末化して XRD 測定を行い、単相固溶体生成を確認した。ホット試験用にグローブボックス内に設置した傾斜型遊星ボールミル (WC 製容器・ボール) を用いて固溶体粉末を微粉碎した。粉碎条件は、事前に (Dy, Zr)N で試験を行い、90 %TD 程度の焼結体 が得られる回転速度と時間を定めておいた。

微粉碎した固溶体粉末に PF を添加する際には、乳鉢中でスパチュラ及び乳棒で強く 圧迫しないように正味 10 分間混合した。添加した PF は、前年度に選定したポリエステル系の B とポリエチレン系の C の 2 種類である (表 3.1.3-2)。PF を添加した固溶体粉末を、直径 4.5 mm のダイスを用いて 200 MPa の圧力で成型した。成型体を入れた W 製のつぼを電気炉に装荷し、 N_2 -3% H_2 気流中で PF の熱分解温度まで平均 7 K/分で昇温した後、1 時間保持して PF を除去した。その後、平均 15 K/分で 1973 K まで昇温して 6 時間保持して焼結した。なお、比較参照試料として、PF を添加していない (Np, Zr)N 成型体のみをるつぼに装荷した焼結試験も行った。

得られた焼結体について、寸法 (直径・高さ) と重量を測定して密度を算出した。一部は乳鉢中で打撃破壊し、研磨面を SEM により組織観察するとともに、粉末化した試料の XRD 測定により相の同定と格子定数の解析を行った。格子定数から理論密度を算出し、焼結体の相対密度 (%TD) を評価した。

② 結果と考察

作製した NpN 及び (Np, Zr)N の外観写真と XRD プロファイルを図 3.1.3-9 に示す。窒化物はいずれも単相であり、酸化物に由来するピークは認められなかった。解析した格子定数と、この値から Vegard 則が成り立つと仮定して評価した固溶体組成を表 3.1.3-3 に示す。おおよそ目標値どおりの固溶体組成 (Np/Zr モル比=30/70) が得られており、便宜上、以下の本文中及び図中で組成式を $Np_{0.3}Zr_{0.7}N$ と記述する。

固溶体粉末の微粉碎からペレット焼結後までの試料外観写真を、図 3.1.3-10 に示す。また、PF 添加濃度と、成型体重量から PF 重量を差し引いて算出した焼結前後のペレット重量減少率を表 3.1.3-4 に示す。PF 無添加ペレット及び B を添加して焼結した B-i、B-ii ペレットにおいて重量減少率が大きかった。NpN の蒸気圧は低いので、焼結中の揮発損失は無視できる程度と推測される。一方、図 3.1.3-10 中のペレット外観写真からわかるとおり、焼結中にペレットのエッジがるつぼ中敷の Mo 板と癒着して一部欠けたため、これが重量減少の大きな原因と考えられる。このため、焼結したペレットの相対密度を算出する際には、ほかの重量減少率が小さい値 (1.2 %) を仮定して重量を補正

した。焼結前の固溶体粉末と、焼結後ペレットを粉末化した試料の XRD プロファイル比較を図 3.1.3-11 に示す。一部拡大したプロファイルからもわかるとおり、焼結後のプロファイルでは、 $K\alpha_1$ 及び $K\alpha_2$ の分離が非常にシャープであり、組成均一性が良好なことを示している。焼結体相対密度を評価するための理論密度の計算には、焼結後の XRD プロファイルから解析した格子定数 (0.46702 nm) を用いた。

PF 添加濃度と焼結体相対密度の関係を図 3.1.3-12(a) に示す。無添加ペレットの相対密度は 84 %TD であり、同一のボールミルを用いた (Dy, Zr)N での粉碎・焼結予備試験データを基に設定した約 90 %TD に比べて低かった。その要因の一つとして、NpN の焼結性が低い可能性があり、MOX 燃料においても Np 含有が焼結性に影響するとの報告例がある [4]。また、過去に行った $Pu_{0.4}Zr_{0.6}N$ の焼結では、40 分程度の乳鉢中粉碎で 87~88 %TD の相対密度が得られている [5]。一方、B 及び C を添加したペレットの相対密度は添加濃度に対して直線的に減少しており、その依存性 (傾き) に大きな差はなかったものの、C を添加したペレットでは、B 添加と比べて全体的に相対密度が低い値を示した。また、図 3.1.3-12(b) に示すペレット直径収縮率の添加濃度依存性では、B 添加試料に比べて C 添加試料の収縮率がいずれの添加濃度においても小さかった。これらの傾向は、前年度に実施した $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 模擬窒化物燃料の試験で確認された、C 添加時特有のポリエチレン熱分解成分による炭素熱還元の影響が現れた結果と一致している。図 3.1.3-13 に、PF 添加濃度をモルあたり重量に換算して前年度の $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ の結果との比較を示す。相対密度の PF 添加濃度依存性 (直線の傾き) は、模擬窒化物燃料及び $Np_{0.3}Zr_{0.7}N$ 窒化物試料で概ね同程度であったが、B を添加した $Np_{0.3}Zr_{0.7}N$ 試料で、依存性が若干小さい傾向を示した。

図 3.1.3-14 は、PF 無添加ペレット及び各 PF を 0.6 wt% 添加したペレットの軸方向断面の SEM 観察像を示したものであり、組織の健全性や気孔形状を確認した。無添加ペレット内には、大きなもので 10 μm 程度の不定形気孔が観察されたが、大部分は直径 1 μm 以下の微小なものであった。用いた PF の平均粒径は B で 11.08 μm 、C で 19.77 μm であるため、効果的に密度が低下したと考えられる。一方、B を添加した焼結体相対密度の添加濃度依存性がほかの試料に比べて小さい要因として、焼結時に B により形成されるポアサイズと母相に形成される粗大な気孔が同程度あるいはそれ以上であるため、これらが一部結合する等により PF の効果が阻害された可能性が挙げられる。PF 添加による微細組織への影響としては、B を添加した試料で、図 3.1.3-5 に示した模擬窒化物燃料試料同様に、圧縮方向と垂直にマイクロクラックが幾分形成されているものの、ペレット全体に渡るマクロなクラックは見られなかった。一方、C を添加した試料では PF で形成されたポア周辺においてマイクロクラックの形成はなかった。ポア形状についても概ね球形を維持しており、模擬窒化物燃料で確認した傾向と同様であった。

図 3.1.3-15 及び図 3.1.3-16 に、B、C をそれぞれ 1.2 wt% 及び 1.8 wt% 添加したペレット軸方向断面の SEM 観察像を示す。B、C いずれに対しても添加濃度増加に対する微細組織の顕著な劣化は確認されず、PF 添加濃度をパラメータとした焼結密度制御は十分に可能であると判断した。

以上、焼結体相対密度と PF 添加濃度の相関、ペレット組織等の傾向が模擬窒化物試料で確認した傾向と一致していたことから、TRU 窒化物と ZrN の単相固溶体燃料に対して、ポリエステル系及びポリエチレン系ポリマー微粒子はポアフォームとして十分に適用可能であり、技術的に十分成立し得るものである。

なお、本項目において TiN、ZrN 及び種々の(RE, Zr)N の粉末及び焼結体を作製し、3.1.1 項、3.2.1 項、3.3.1 項及び 3.3.3 項で行う各試験に供給した。

(4) まとめ

単相固溶体型燃料ペレットの焼結密度制御技術開発として、過年度に窒化物粉末のボールミル粉碎条件の最適化と、適切なポアフォームの選定、添加量及び除去条件の最適化を(Dy, Zr)N 模擬燃料物質を用いて実施した。平成 29 年度には、遊星ボールミルを用いた粉碎の諸条件と焼結体相対密度の相関データを取得し、92 %TD 以上の高密度な焼結体が得られる粉碎条件を定めた。これを基に、平成 30 年度に種々のポアフォーム候補材を(Dy, Zr)N に添加して焼結試験を行い、緻密な組織を有しつつ 85 %TD 程度の相対密度が得られる適切な候補を 2 種類選定し、添加量及び除去条件を最適化した。

令和元年度は、ホット実証試験として、選定したポアフォーム 2 種類を(Np, Zr)N へ添加・焼結し、相対密度の添加濃度依存性データを取得するとともにペレット断面組織を観察した。その結果、(Dy, Zr)N の試験結果と同様に、相対密度はポアフォーム添加濃度に対して直線的に低下すること、ペレットの組織は健全であったことから、選定したポアフォームは TRU を含有した窒化物燃料に対しても十分に適用可能であり、技術的に成立し得るものである。一方、今回初めて遊星ボールミルを TRU 窒化物に適用したところ、NpN は焼結性が低いことが示唆されたため、今後の課題は、ZrN と固溶させる TRU 窒化物の元素組成(種類及び含有率)ごとに焼結性の違いを明らかにし、粉碎条件に反映することである。また、TRU の発熱対策への観点から、ここで選定したポアフォームに対して、添加・成型時に適用可能な窒化物粉末の上限温度を明らかにしておく必要がある。

参考文献

- [1] M. Jolkkonen, M. Streit, J. Wallenius, “Thermo-Chemical Modelling of Uranium-Free Nitride Fuels,” J. Nucl. Sci. Technol. 41 (2004) 457-465.
- [2] Y. Arai, Y. Suzuki, T. Ohmichi, “Dependence of the thermal conductivity of (U, Pu)N on porosity and plutonium content,” J. Nucl. Mater. 195 (1992) 37-43.
- [3] M. Takano, M. Akabori, Y. Arai, K. Minato, “Lattice thermal expansions of NpN, PuN and AmN,” J. Nucl. Mater. 376 (2008) 114-118.
- [4] K. Morimoto, M. Nishiyama, M. Kato et al., “Influence of Np on Sintering Behavior and Phase Separation for (Pu, Np, U)O_{2-x},” Global 2001, Paris, Sept. 2001.
- [5] M. Pukari, M. Takano, T. Nishi, “Sintering and characterization of (Pu, Zr)N,” J. Nucl. Mater. 444 (2014) 421-427.

表 3.1.3-1 焼結体相対密度 90 %TD を得るために必要な (Dy, Zr)N の粉砕条件

容器・ボール 材質 ^a	WC		Si ₃ N ₄	
	焼結温度 (K)	1973	1903	1973
比表面積 (m ² /g)	4.1	5.4	3.2	4.1
粉砕時間 ^b (分)	74	116	83	113

^a WC : タングステンカーバイド、Si₃N₄ : 窒化ケイ素

^b 表中の比表面積を得るために必要な粉砕時間

表 3.1.3-2 選定試験で使用した PF の性状と評価結果

PF 候補	化合物	融点 (K)	分解・蒸発 (K)	長所	欠点	総合
A	ワックス系	358	~623	流動性 (U, Pu)N の実績	成型時の亀裂大 低融点	×
B	ポリエステル系	493	~633	高融点	若干亀裂 酸素濃度増加	○
C	ポリエチレン系	393	~693	酸素濃度低下	低融点	○

表 3.1.3-3 調製した NpN と (Np, Zr)N の格子定数

	格子定数 (nm)	備考
NpN	0.49003	文献値 : 0.48956 nm [3]
(Np, Zr)N	0.46735	Vegard 則を仮定した固溶体組成 : Np _{0.299} Zr _{0.701} N

表 3.1.3-4 PF 添加ホット試験における添加濃度と焼結時の重量減少率

試料 No.	PF 添加濃度 目標値 (wt%)	PF 添加濃度 実測値 (wt%)	焼結時ペレット 重量減少率 ^a (%)
参照試料 ^b	0	0	0.82
B_i	0.6	0.59	3.47
B_ii	1.2	1.23	2.89
B_iii	1.8	1.81	1.20
C_i	0.6	0.62	1.14
C_ii	1.2	1.20	1.31
C_iii	1.8	1.82	1.24

^a PF 重量を除いた $\text{Np}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 成型体重量からの重量減少率

^b PF 無添加ペレット

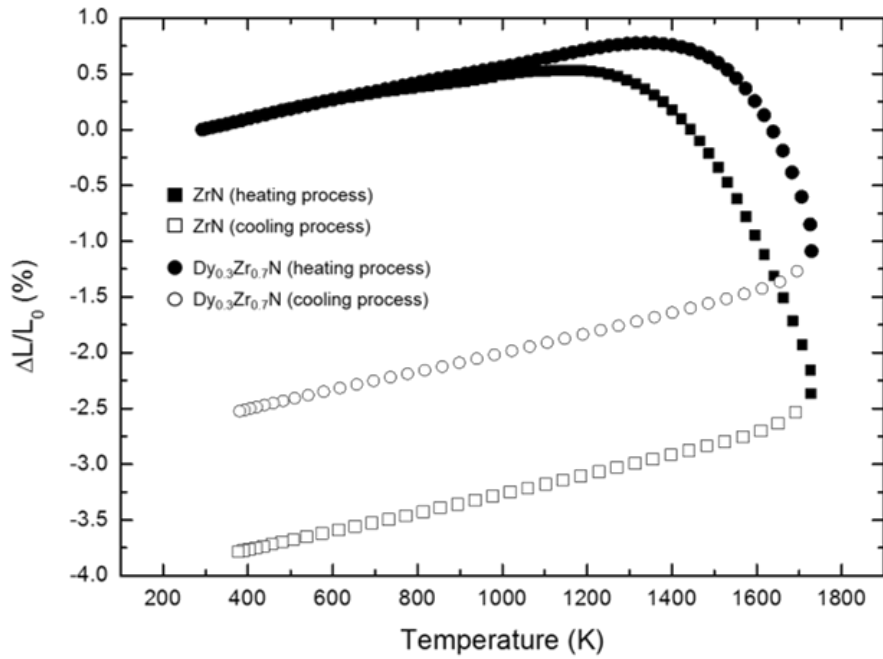


図 3. 1. 3-1 熱膨張計で測定した窒化物成型体の高温寸法変化挙動

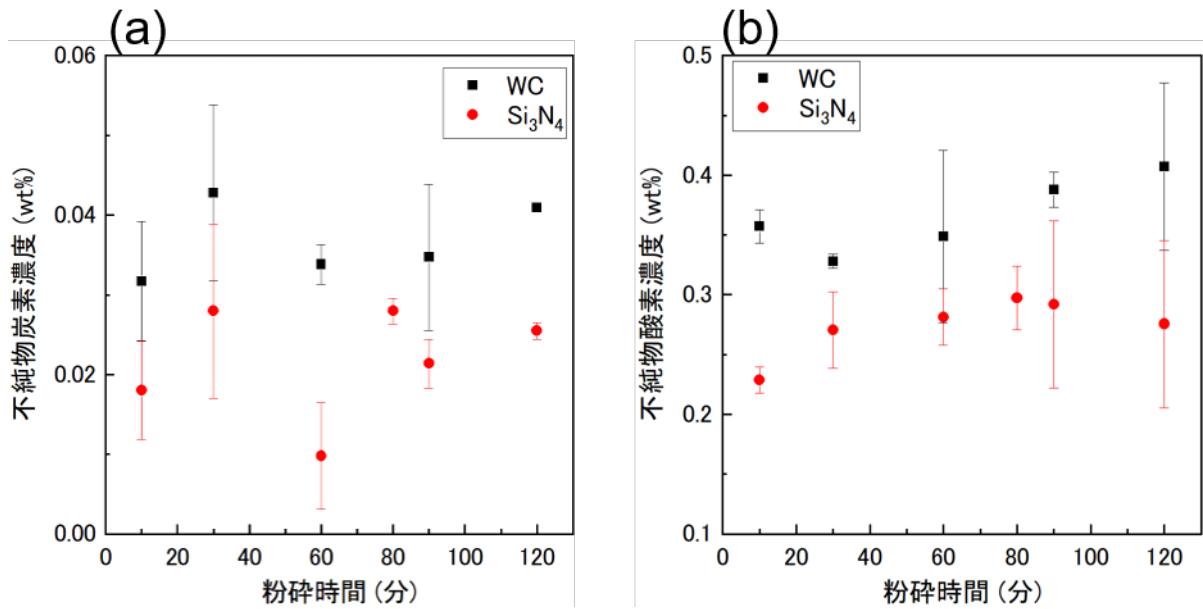


図 3. 1. 3-2 Dy_{0.3}Zr_{0.7}N 粉碎粉末の不純物軽元素の粉碎時間依存性
(a)炭素濃度、(b)酸素濃度

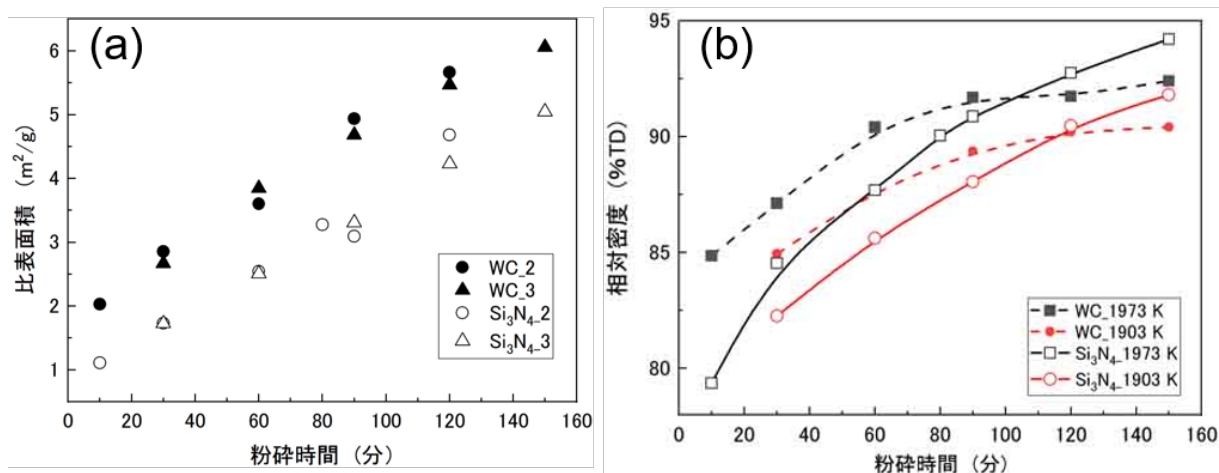


図 3. 1. 3-3 $\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 粉碎粉末の (a) 比表面積と (b) 焼結体相対密度の粉碎時間依存性

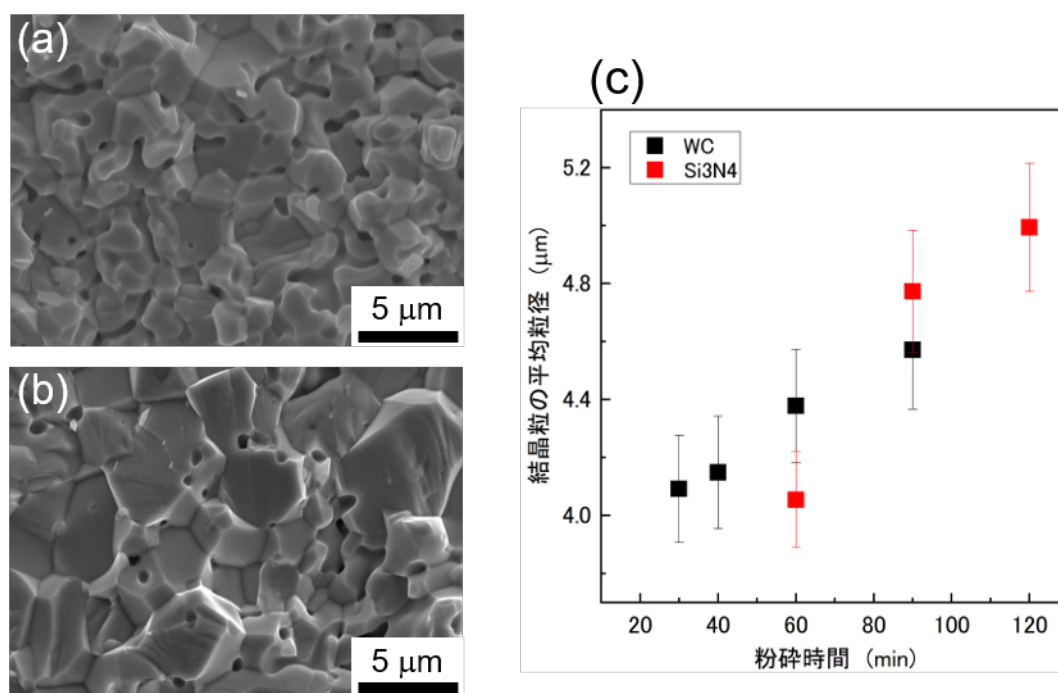


図 3. 1. 3-4 $\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の破面観察像と平均結晶粒径の粉碎時間依存性

- (a) WC 製容器とボールで 90 分粉碎
- (b) Si_3N_4 製容器とボールで 120 分粉碎
- (c) 平均結晶粒径

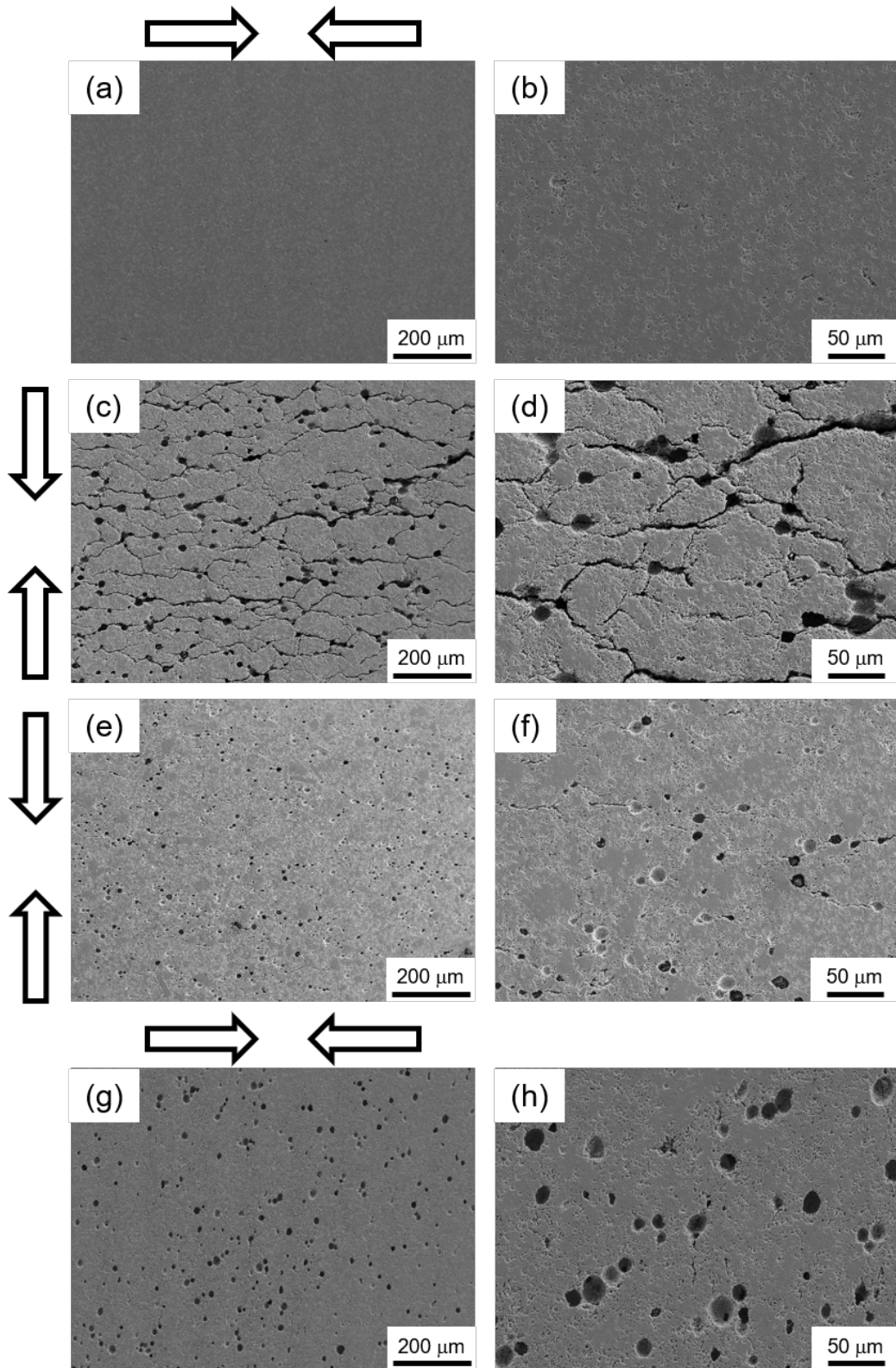


図 3. 1. 3-5 PF 添加 $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 焼結体の研磨面 SEM 観察像
(矢印はペレット圧縮方向)

(a), (b) PF 無添加試験、(c), (d) A 添加試験、
(e), (f) B 添加試験、(g), (h) C 添加試験

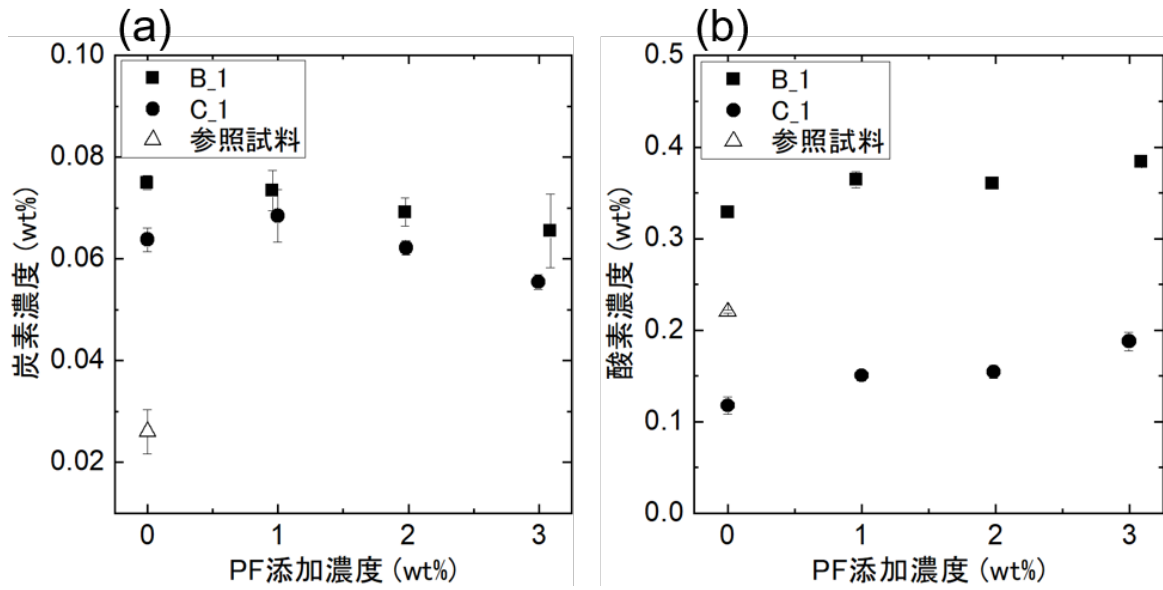


図 3.1.3-6 $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 焼結体中の不純物軽元素濃度の PF 添加濃度依存性
(a) 炭素濃度、(b) 酸素濃度

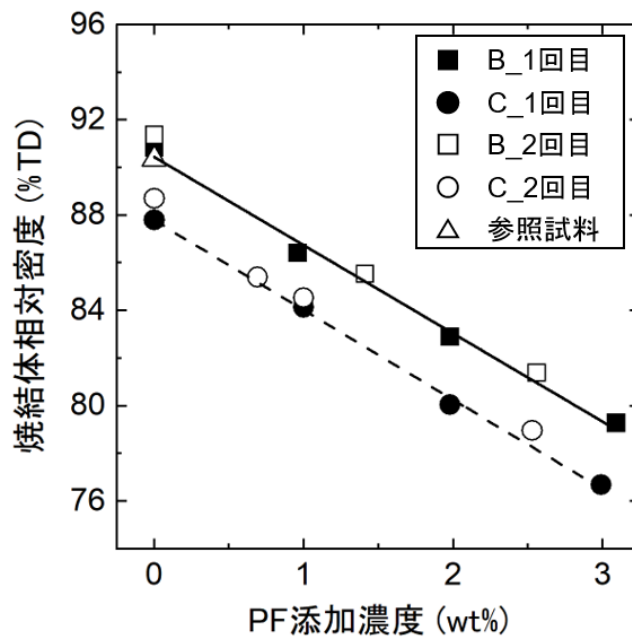


図 3.1.3-7 $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 焼結体相対密度の PF 添加濃度依存性

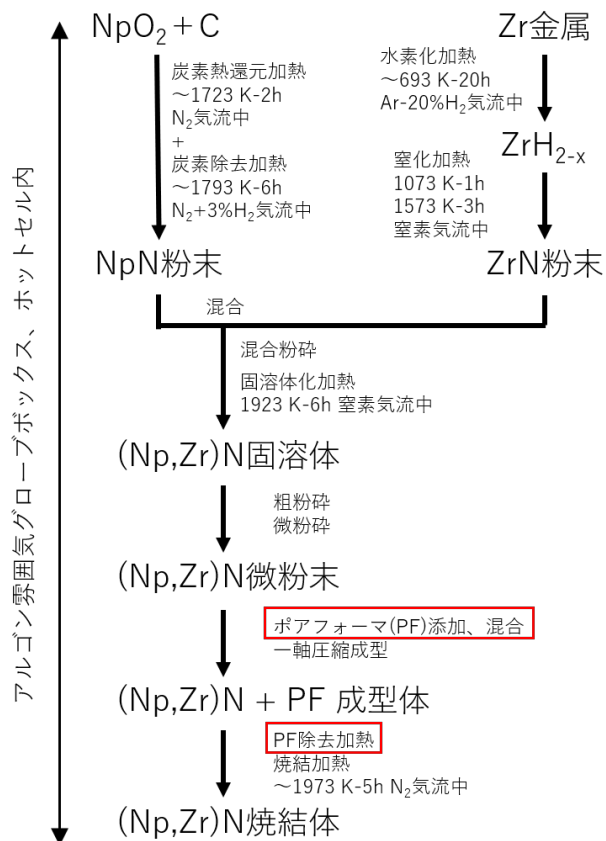


図 3. 1. 3-8 気孔率を制御した TRU 含有窒化物燃料ペレットの作製手順

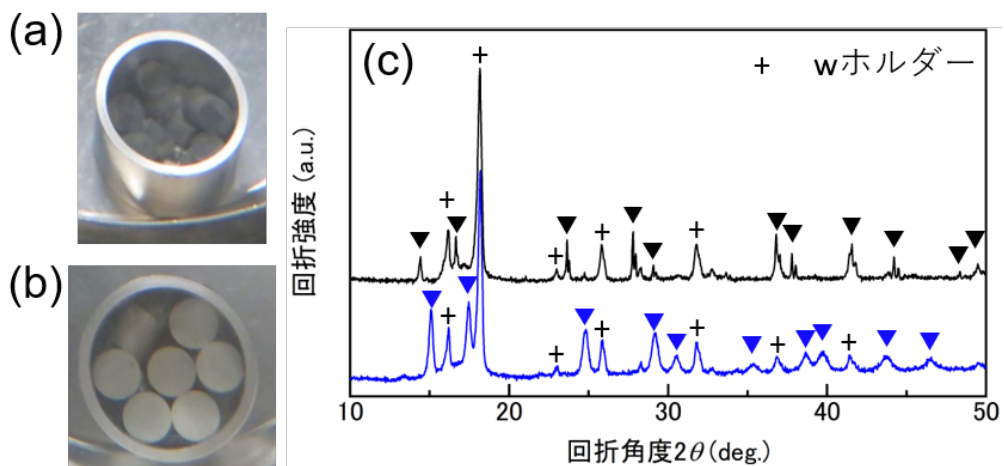


図 3. 1. 3-9 NpN 及び (Np, Zr)N 固溶体試料外観写真及び XRD プロファイル
 (a) NpO_2 の炭素熱還元による窒化後、(b) (Np, Zr)N 固溶体化加熱後
 (c) XRD プロファイル (NpN : 黒線、(Np, Zr)N : 青線)

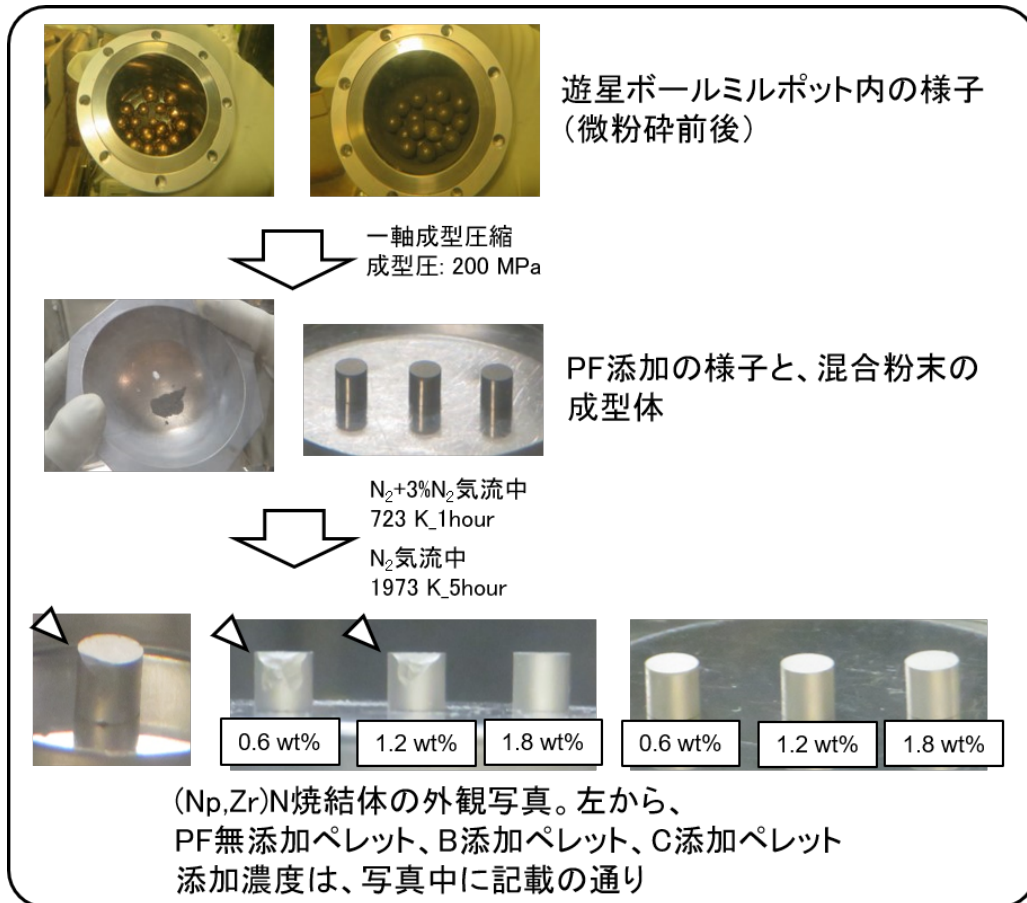


図 3. 1. 3-10 (Np, Zr)N 固溶体微粉碎からペレット焼結までの外観写真
(三角矢印で示しているのはペレットエッジ部分の欠け)

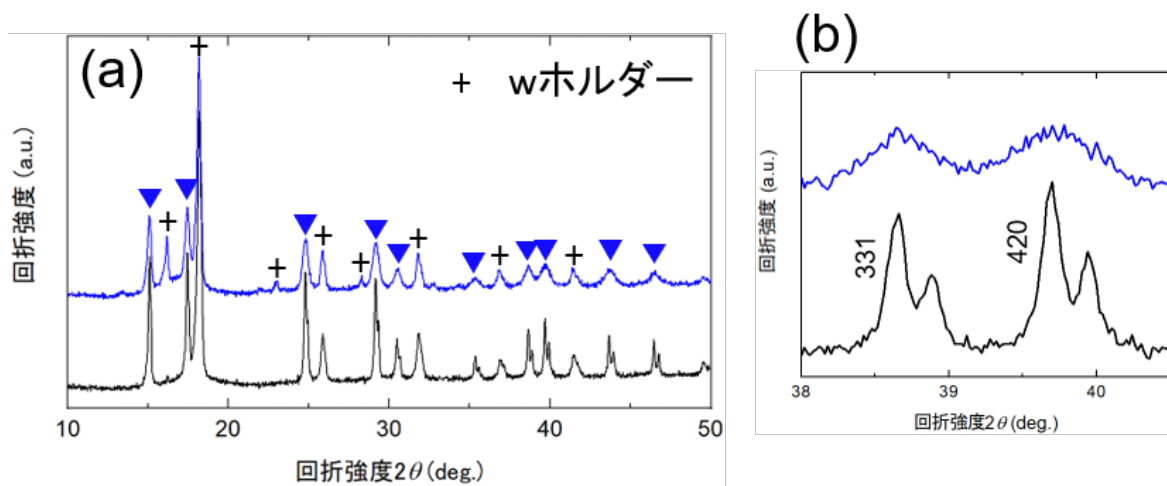


図 3. 1. 3-11 (Np, Zr)N の XRD プロファイル

(a) 固溶体調製加熱後：青線、焼結加熱後：黒線

(b) 部分拡大図

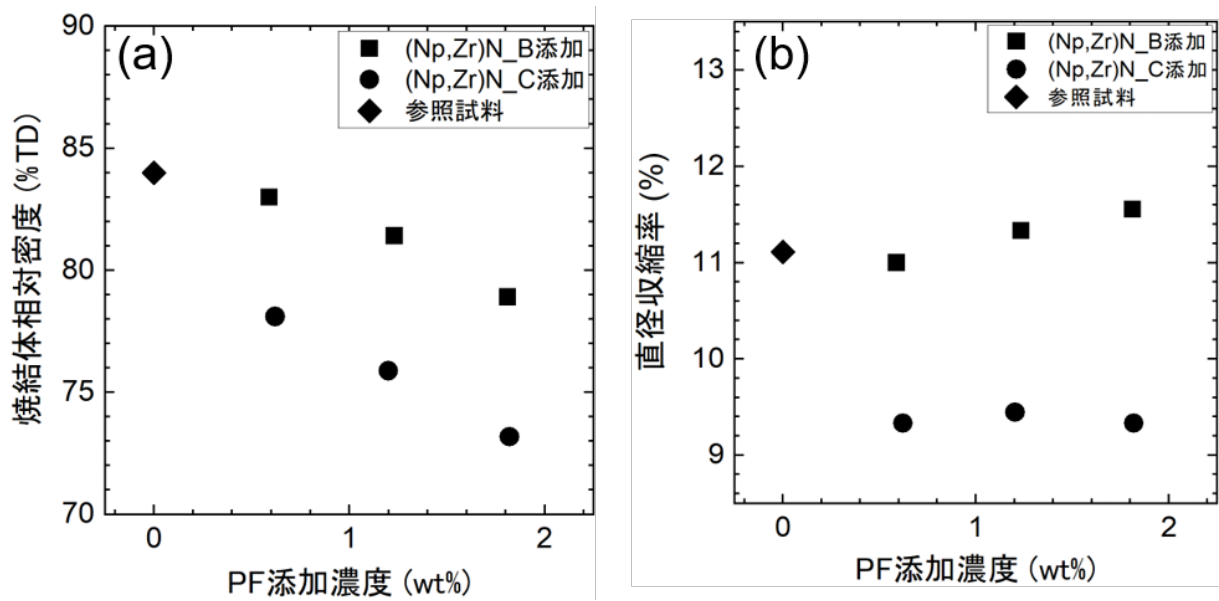


図 3.1.3-12 $Np_{0.3}Zr_{0.7}N$ 焼結体の (a) 相対密度と (b) 直径収縮率の PF 添加濃度依存性

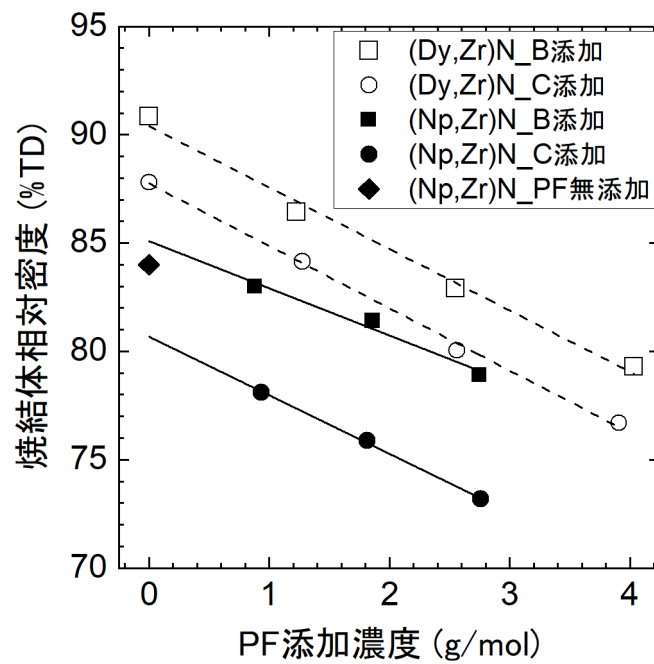


図 3.1.3-13 焼結体相対密度の PF 添加濃度依存性 ($Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ と $Np_{0.3}Zr_{0.7}N$ の比較)

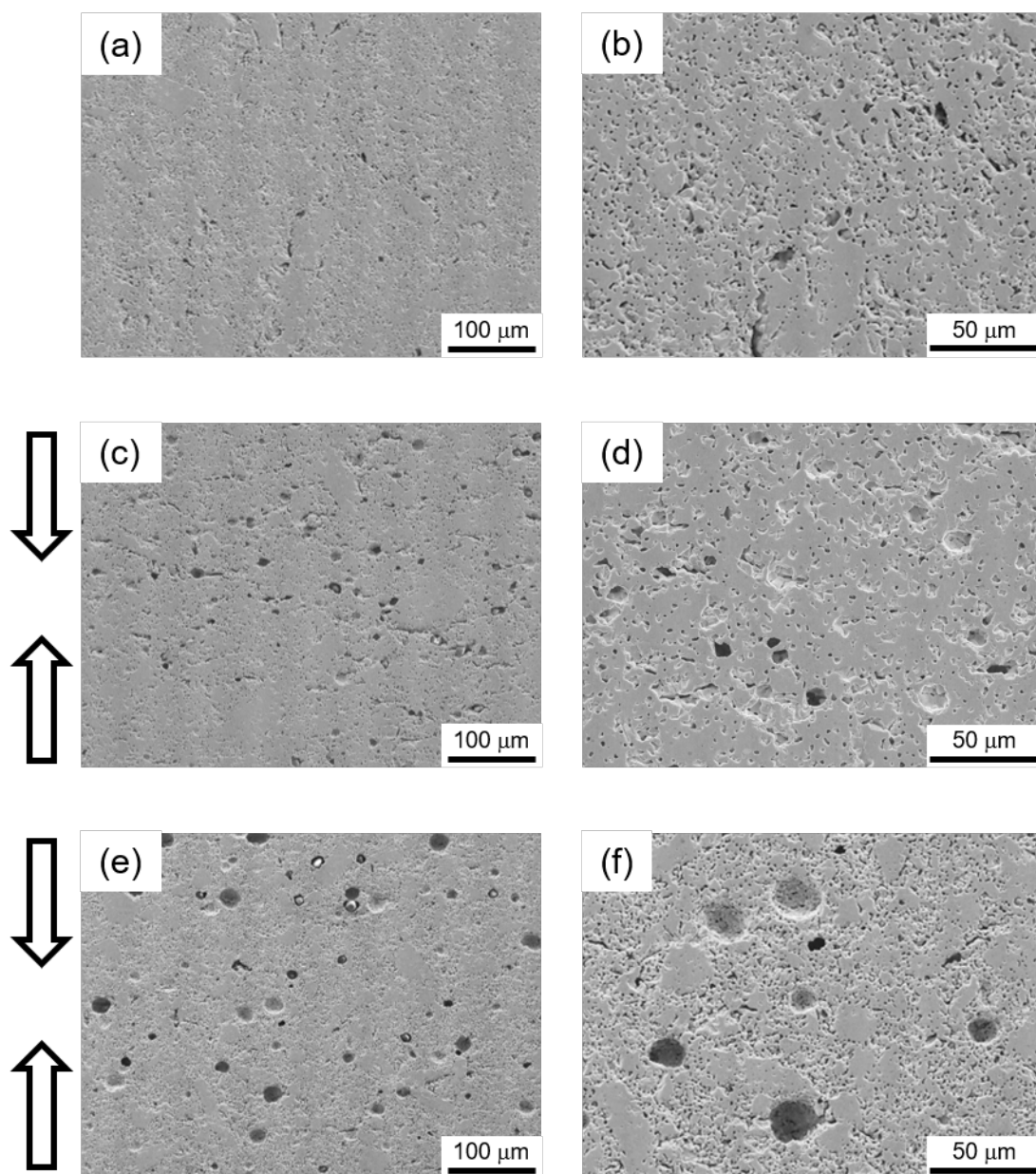


図 3. 1. 3-14 PF 添加 $\text{Np}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の研磨面 SEM 観察像
(矢印はペレット圧縮方向)

(a), (b) PF 無添加焼結体

(c), (d) B を 0.6 wt% 添加した焼結体

(e), (f) C を 0.6 wt% 添加した焼結体

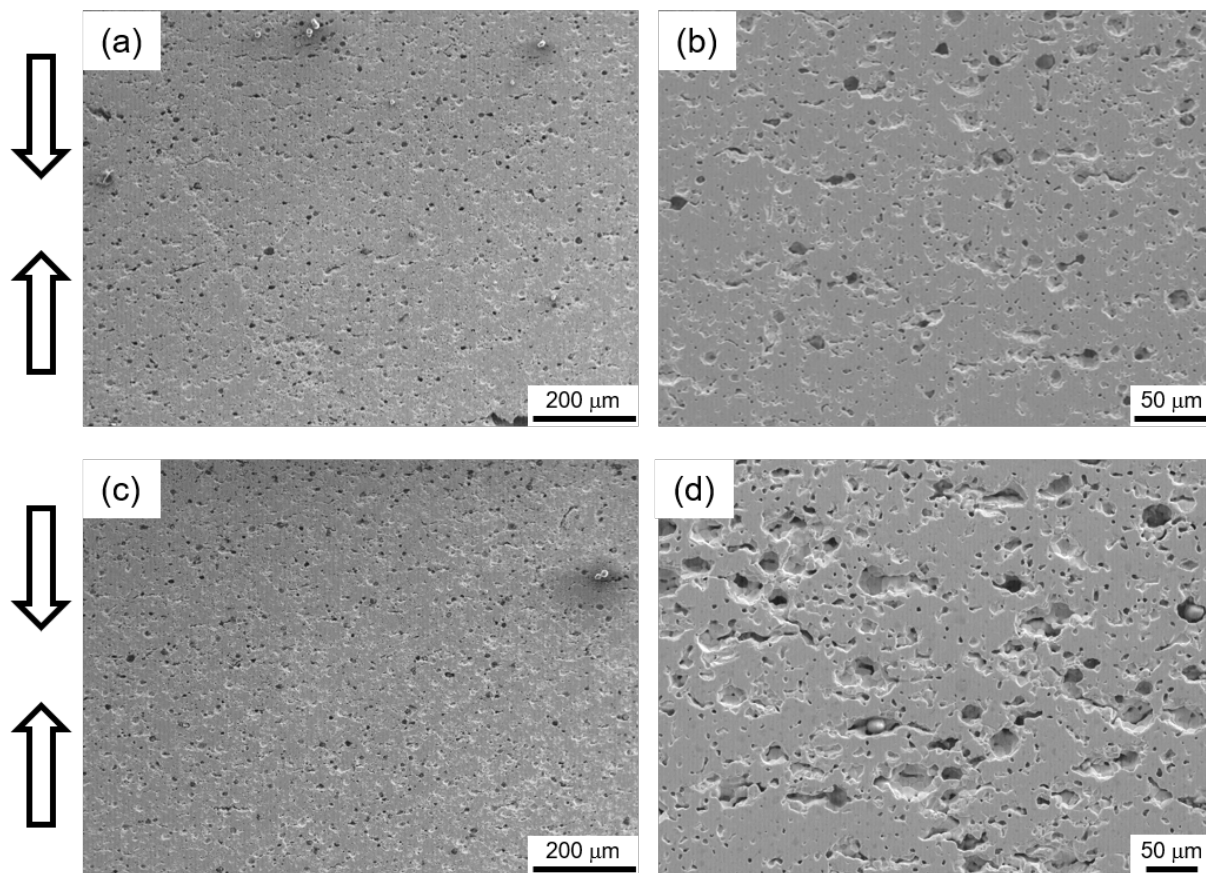


図 3. 1. 3-15 B 添加 $\text{Np}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の軸方向断面の SEM 観察像

(矢印はペレット圧縮方向)

(a), (b) 1.2 wt% 添加

(c), (d) 1.8 wt% 添加

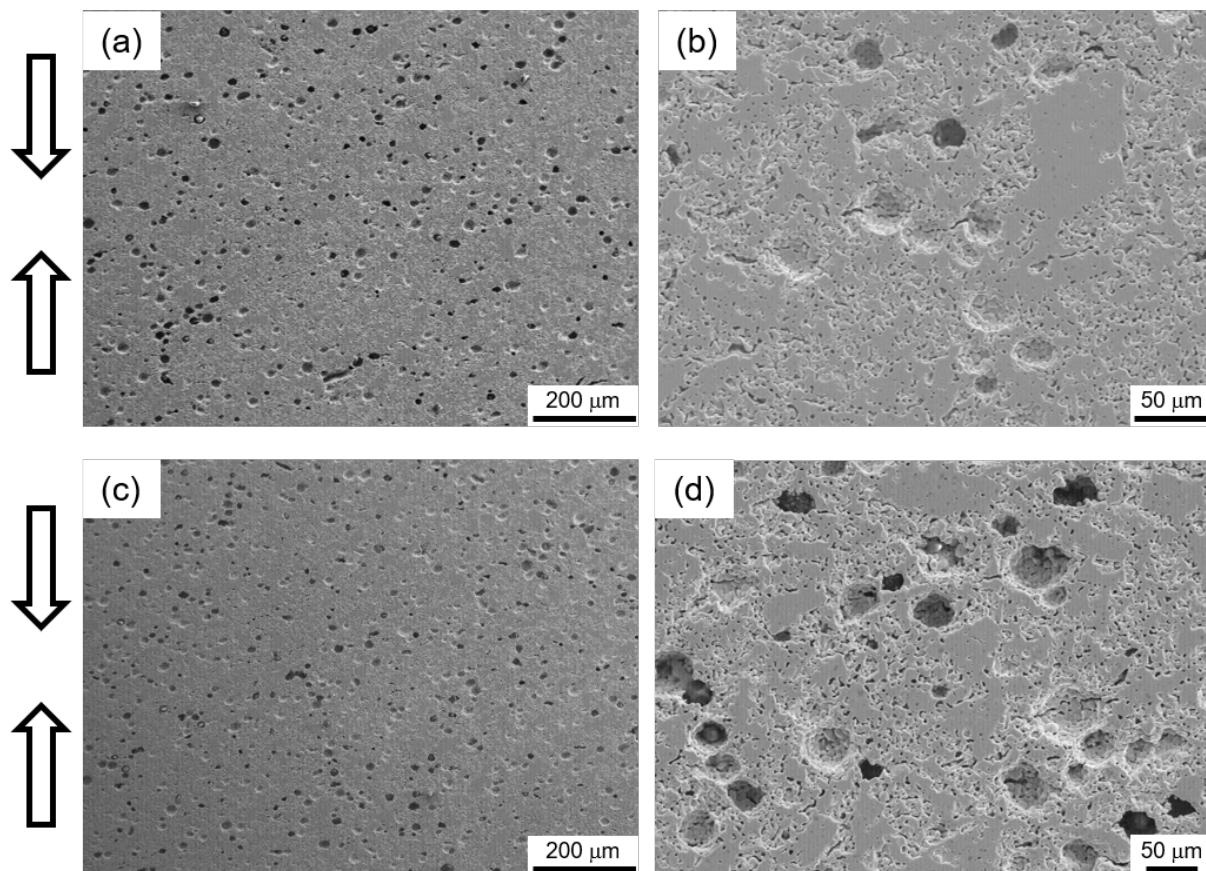


図 3. 1. 3-16 C 添加 $\text{Np}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の軸方向断面の SEM 観察像

(矢印はペレット圧縮方向)

(a), (b) 1.2 wt% 添加

(c), (d) 1.8 wt% 添加

3.2 燃料安全性挙動評価

燃料安全性挙動評価では、核変換時の燃料の安全性に関する挙動を評価する観点から、燃料のふるまいや性能限界を理解するのに必要な基礎知見として、燃料の液相生成温度評価、被覆管候補材との高温化学両立性評価、燃料中に蓄積した He の高温放出に伴うスエリング挙動評価を実施する。これらは、今後照射試験を進めていく上でも重要な知見となるほか、原子力機構で開発・改良を進めている窒化物燃料ふるまい解析コードに反映することで、その利用価値をさらに高めることができる。

3.2.1 模擬窒化物燃料の液相生成温度評価（再委託先：九州大学）【H28-R1】

(1) 背景と目的

燃料中に液相が生成する温度を把握することは、炉運転時の性能限界や異常温度上昇時の挙動を把握し、安全を担保する上で重要であるが、窒化物燃料の母材となる ZrN と TRU 窒化物の固溶体の液相生成に関する知見はこれまで皆無に近く、データ取得が急務である。TRU を用いる試験は試料量が限られることから、九州大学において開発を進めているレーザー一局所加熱による融点測定技術を窒化物に適用可能とすることで、これをホット試験へ導入し、近い将来に窒化物燃料のデータ取得が見込める。

ZrN は、高融点 (3233 K [1, 2])、高熱伝導率 (~60 W/mK [3, 4]) を有する物質であり、結晶構造は単純な NaCl 構造を持つ。また、MA 窒化物も同様に NaCl 構造を持つため [5]、ZrN に高濃度の MA を添加することが可能である [6]。前年度までは、模擬窒化物燃料として非放射性的希土類 (RE) を添加した $RE_xZr_{1-x}N$ (RE: Dy, Er) を測定対象とし、レーザー加熱法により液相生成温度の組成依存性及び窒素分圧依存性データを取得した。令和元年度は、もう一つの母材候補である TiN を測定対象とした。TiN も ZrN と同じ結晶構造を持ち、融点も 3563 K または 3203 K と高い [1, 7]。TiN に対して、放射率評価、及び液相生成温度の窒素分圧依存性のデータ取得を目標とした。

(2) 過年度成果の概要 【H28-H30】

① 液相生成温度の組成依存性

原子力機構から供給された $Er_xZr_{1-x}N$ 及び $Dy_xZr_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 0.4$) を用いて組成依存性を調査した。まず、液相生成温度に大きく影響する放射率を積分球による反射率測定から、放射率=1-反射率として評価した。室温における ZrN の放射率は 0.283 であり、ErN の含有率が高くなると約 0.4 にまで増加した (図 3.2.1-1)。一方、DyN との固溶体ではほとんど変化がないことがわかった。熔融状態での放射率は正確に得られなかったが、室温での傾向と変わらないと仮定すると、熱停留点の輝度温度の組成依存性が小さいことから、ErN や DyN の含有率が高くなると、液相生成温度は低下するものと考えられる。

② 液相生成温度の窒素分圧依存性

窒化物は熔融状態の高温では熱分解反応により窒素ガスを発生する。このことは液相生成温度が雰囲気窒素分圧に影響されることを意味し、窒素分圧が高くなると液相

生成温度も高くなるとされる[2]。結果の一例として、レーザー加熱法で得られた $RE_xZr_{1-x}N$ ($x=0.1$) の加熱・冷却曲線を図 3.2.1-2 に示す。このような曲線から、昇温過程と降温過程で現れる熱停留点を輝度温度とし、窒素分圧の関数として図 3.2.1-3 にまとめた。 $Er_xZr_{1-x}N$ に対しては、窒素分圧とともに液相性温度が上昇することを確認した。一方、 $Dy_xZr_{1-x}N$ に対しては、熔融温度（固相から液相に変わる温度）が窒素分圧 4.5 atm までは高くなるが、8.5 atm では低下する現象が見られた。目視で観察しただけであるが、窒素分圧が 8.5 atm では、熔融時の蒸発成分が少なからず抑制されていた。 DyN が ZrN や ErN に比べて蒸発しやすいと仮定すると、高窒素分圧下では昇温時に表面から選択的に DyN が散逸する量が抑えられ、固溶体本来の液相生成温度が測定されたと推察される。以上、 $RE_xZr_{1-x}N$ に対して液相生成温度は窒素分圧とともに高くなるが、 ZrN に固溶した DyN と ErN の高温での蒸発挙動の違いは液相生成温度と窒素分圧の関係を複雑なものにしている可能性がある。

(3) 令和元年度成果

① TiN の液相生成温度評価

本年度原子力機構から供給された窒化物は TiN 及び ZrN であり、試料サイズは直径約 3 mm、厚さ約 1 mm 以下、焼結密度は約 80-84 %TD であった。レーザー加熱を利用した測定装置の主な構成は、パルス Nd:YAG レーザー、半導体連続レーザー、単色放射温度計、二色放射温度計、及び近赤外分光器である。また、室温における放射率測定には積分球を使用した。試料セルは、窒素ガスを最大約 10 atm まで充填できるものを作製し、液相生成温度測定に使用した。

液相生成温度の測定手順は、半導体連続レーザーで試料を加熱しながら、およそ 1470 K 以上に温度が安定したタイミングで、パルス Nd:YAG レーザーを照射し、試料を熔融し、それと同時に放射温度計及び近赤外分光器を動作させるものである。連続レーザーで 1470 K 以上にあらかじめ加熱するのは、試料が熱衝撃で破損するのを防止するためである。パルス Nd:YAG レーザーの照射条件は、TiN に対しては 100 lamp、100 ms とし、ZrN に対しては最も多い場合で 120 lamp、80 ms とした。後で述べるが、ZrN は TiN に比べて放射率が低く、TiN と同条件の 100 lamp では熔融しなかったためである。一方、照射時間がその分短くなっているが、これはレーザー装置の制約によるものである。

放射率の評価にはこれまで 2 つの方法、①積分球を用いる方法、②近赤外分光器を用いる方法の開発を進めてきた。①の測定原理は、放射温度計の検出波長と同じ波長をもつレーザー光をチョッピングしながら試料に照射し、その反射光強度を積分球に取り付けた光検出器で測定するものである。試料の反射率は反射率既知の標準試料から導かれた反射率と光検出器の出力の関係から決定される。放射率はキルヒホッフの法則：放射率 = 1 - 反射率 - 透過率（ここで透過率=0 とした）より算出される。大気中高温下で安定な物質の放射率測定は可能である。一方、②は試料から発せられる輻射光を近赤外分光器で測定し、輻射スペクトルをプランクの輻射則（温度、波長及び輻射光強度の関係）と比較することにより、温度及び放射率を決定する方法である。したがって、高圧

試料セルと併用することで不安定な物質に対する高温・高圧下での放射率測定が可能となる。

室温での放射率を得るために、積分球を使って TiN の反射率を測定した結果を図 3.2.1-4 に示す。これまでどおり、標準試料として SRS-20、-40、-99 を使って、積分球からの出力と反射率が比例するという仮定のもとで TiN の反射率を 0.467 と決定した。TiN も ZrN と同様に透過率はほぼ 0 とみなせるので、放射率は 0.533 となる。前年度までに ZrN の放射率を 0.283 と求めており、Dy や Er を添加しても最大 0.439 であったことを考えると、TiN の放射率は ZrN 及びその固溶体に比較して高いことがわかった。

既に述べたように、分光計測システムを単純化し、近赤外領域のみの輻射光だけを検出するようにした。また、本年度は黒体炉に代えて、タングステンリボンランプを使って、より高温（真温度で 2600 K 程度）で変換係数を決定した。変換係数とは、分光器における出力、すなわち強度（単位はカウント）をプランクの輻射則に合わせるための係数である。更に、分光器で測定されるスポット径を小さくするために、レンズを低倍率のものに換えた。これにより、対物レンズと試料間の距離は、これまでの約 300 mm から約 100 mm と短くなり、スポット径も約 $\phi 300\text{--}400\ \mu\text{m}$ 程度になった。図 3.2.1-5 に変換係数と分光器の検出波長の関係を示す。4 つの温度に対して変換係数を評価したが、いずれもよく一致した。実際、変換係数として熔融温度の導出に使用する波長領域は、波長に対する変化の小さい 1300 nm から 2000 nm の範囲とした。

図 3.2.1-6 に TiN に対する加熱・冷却曲線を示す。(a) から (c) のいずれの窒素分圧に対しても、パルスレーザー照射開始直後に熱停留点が確認できる。また、レーザー照射終了直後にも曲線の屈曲が確認できる。前者を昇温過程、後者を降温過程として、窒素分圧の関数としてまとめたものが図 3.2.1-7 である。なお、この図では複数のデータの平均をとっている。TiN 及び ZrN に対して、窒素分圧の増加とともにそれぞれの熔融温度も上昇し、TiN の方が全体的に低い温度になることがわかった。図 3.2.1-8 に変換係数で補正し、放射率と共に導出した熔融温度及び固化温度を示す。放射率に関しては、ほとんどの場合 0.3~0.6 程度の値をとるものの、測定の再現性が低く、十分正確な値は得られなかった。精度はよくないものの、窒素分圧が高くなると、熔融温度及び固化温度はともに高くなるクラウジウス・クラペイロンの関係式がこの系でも成り立つことが示されている。

一般に、窒化物は高温において熱分解反応により窒素ガスが発生する。したがって、窒化物試料の熔融前後ではその組成、すなわち N/Ti 或いは N/Zr 比が変化している可能性があり [2, 8]、熔融時と固化時の熱停留点は、組成の異なるものに対して出現していることが考えられる。そこで、試料の熔融箇所を中心に走査型電子顕微鏡 (SEM) を使って元素分析を実施した。結果を図 3.2.1-9 に示す。(a) は熔融試料の一例として、TiN をレーザー熔融した試料（窒素ガス圧力=1.1 atm）の SEM 像を示している。各元素濃度は、熔融箇所の中心から未熔融箇所までをおおまかに分析したものである。(b) の TiN の結果では、窒素分圧の依存性は見られないものの、熔融中心部よりも外側で N/Ti 比が小さくなっていることが判明した。また、熔融部は平均的に N が減少していることが

示されている。一方、ZrN に関しては、①窒素分圧が高いと熔融部での N の減少が小さい、②熔融中心部よりも外側で N/Zr 比が小さい、③TiN と同様に熔融箇所での N の平均的な低下が確認できる。TiN と ZrN を相対的に比較すると、ZrN の方が N の減少が大きい可能性があることが示唆された。また、目視での観察になるが、TiN の方が熔融時に高温セルの窓材への付着物が多かった。以上整理すると、TiN は熔融時に主に TiN として調和蒸発 ($\text{TiN(s)} \rightarrow \text{Ti(g)} + 1/2\text{N}_2$) し、一方、ZrN は非調和蒸発 ($\text{ZrN(s)} \rightarrow \text{Zr(l, saturated with N)} + 1/2\text{N}_2$) すると考えられ、高压窒素下では放出の抑制が推察される。

② 熱力学的評価

本研究で取得した (RE, Zr)N 及び TiN の液相生成温度の窒素分圧依存性と組成依存性について、以下のとおり熱力学的観点から評価した。窒化物 MN を急升温した場合、 $\text{MN(s)} \rightarrow \text{M(l, saturated with N)} + 1/2\text{N}_2$ で表される式により、窒素飽和した金属融体と窒素ガスに熱分解する。液相が生じる温度は周囲の窒素分圧に大きく依存し、分解で生じる窒素の圧力が周囲の窒素分圧を超えると、はじめて調和融解（窒化物 MN の融体）が生じる。ZrN、TiN とアクチノイド窒化物 (UN, NpN, PuN) については、液相生成温度の窒素分圧依存性の実験データが報告されている [9-13] ほか、AmN については熱膨張係数からの推測値がある [14]。これらの、熱分解温度の逆数と窒素分圧の関係を図 3.2.1-10 に、主要な数値データを調和融点とともに表 3.2.1-1 に示す。調和融点は窒素加圧下でないと観察されず、PuN では 30 atm に至っても観察されない。燃料棒内部での状況を考えると、窒素分圧は低いので熱分解による金属融体生成が考慮の対象となる。図 3.2.1-10 中には、(Er, Zr)N (0, 10, 30 mol%-ErN) と TiN の液相生成時の輝度温度を、室温で積分球により評価した放射率で補正した値をプロットで示した。補正の誤差が大きいことから、ZrN と TiN の液相生成温度評価値は文献データとそれぞれ 200~300 K の差があるものの、破線で示した依存性は文献データと概ね同様の傾向を示している。また、(Er, Zr)N について、ErN 含有率増大にともない液相生成温度が低温側にシフトしていることから、熱力学的に整合する結果である。なお、(Dy, Zr)N については測定時の Dy 蒸発の影響が大きかったことから、ここでは評価対象から除外した。

組成依存性に関しては、MN-ZrN 擬二元系状態図の実験データはこれまでほぼ皆無であるものの、熱力学データから計算により評価した PuN-ZrN 系状態図 [15] があり、これを図 3.2.1-11 に示す。図中の黒色破線が文献データの固相線と液相線であるが、PuN (図中 $x=0$) と ZrN ($x=1$) の熱分解温度は、窒素分圧が互いに 2 桁以上異なる条件での値を用いているため、あまり参考とならない。そこで、窒素分圧 0.01、0.1、1、10 atm の熱分解温度を用いてそれぞれ予想される固相線を実線で描いた。その結果、図中の条件で最も低い液相生成温度は、窒素分圧 0.01 atm、 $\text{Pu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{N}$ 付近の組成で、2500 K 前後と予想される。図中には、上述の (Er, Zr)N の液相生成温度評価値をプロットするとともに、予想される固相線を破線で示した。温度の絶対値は ZrN の文献データと差があるものの、ErN 含有率増大に伴う固相線温度の低下は、もっともらしい傾向を示している。PuN または ErN であっても、固相線温度の低下はこれらの含有率の低い領域 (0.2 以下)

で急峻であり、実燃料の TRU 含有率 (0.55~0.7 程度) の範囲では、組成による液相生成温度の変動は小さいと予想される。

次に、燃料の異常温度上昇時に液相生成に至る諸条件を以下のとおり検討した。窒化物燃料は熱伝導率に特に優れるため、ペレット中心から系方向の温度勾配が小さいのが特徴である。窒化物燃料の物性データベース[16]を反映した ADS 核変換用窒化物燃料のふるまい解析コード[17]を用い、定常運転時(線出力 386 W/cm)と、加速器異常等を想定した異常温度上昇時(同 676 W/cm)について、燃料ペレット中心から被覆管、液体金属冷却材にいたる温度分布を解析した例を図 3.2.1-12 に示す。解析に用いた諸条件は表 3.2.1-2 に列挙した。このコードは短時間の過渡状態を解析できる類のものではないが、ここでは単純に線出力を入力パラメータとして解析可能な範囲で最大値に設定し、比較した。通常運転時のペレット中心温度 1393 K に対し、線出力 1.75 倍で 1903 K (510 K 上昇) であり、被覆管内面温度上昇分は 110 K であることから、冷却材が流れている限りは問題ない。一方、ペレット中の液相生成温度に目を向けると、燃料棒内の封入ガスは He であり、燃焼初期には核分裂で遊離する窒素分圧がほとんど期待できない。図 3.2.1-10 のデータを低窒素分圧側へ外挿すると、最も厳しい AmN の場合、液相生成温度は 10^{-3} atm で 2300 K 前後と予想される。逆に、燃料の安全性向上の観点からは、燃料棒封入ガス(大気圧)の He に 1% の窒素 ($^{15}\text{N}_2$) を添加しておけば、室温でも窒素分圧は 10^{-2} atm となるので、急昇温時の燃料ペレット中心付近の液相生成最低温度は 2500 K 程度に高められることが期待でき、通常運転条件の温度に対して 1000 K 以上の余裕がある。1% の窒素添加であれば、ギャップ熱伝達への影響はごくわずかである。なお、燃料構成窒化物中で AmN の液相生成温度がほかより格段に低いため、多成分系固溶体の液相生成最低温度が AmN のそれよりも下がる幅は小さいと推測される。

(4) まとめ

模擬窒化物燃料(RE, Zr)N 及び母材の ZrN、TiN の微小試料に対して、レーザー加熱により液相生成温度を測定し、窒素分圧依存性と組成依存性を評価した。液相生成時の蒸発による組成変化の影響や、放射率評価に課題が残ることから、温度の絶対値の誤差はまだ大きいものの、窒素分圧依存性の傾向は、限られた文献データとの比較により熱力学的に整合することを確認した。また、組成依存性に関しても、熱力学データから計算により評価した二元系状態図の報告例と比較し、矛盾しない傾向であった。

窒化物燃料の異常温度上昇時に液相が生成する諸条件を、燃料ふるまい解析コードによる径方向温度分布解析結果と TRU 窒化物熱分解温度の文献データを用いて検討した。その結果、燃料成分中の AmN の液相生成温度と燃料棒内の封入ガス中窒素分圧が支配的な因子となる。燃料の安全性・健全性向上の観点から、封入 He ガス中に窒素ガスを 1% 添加するだけで、燃料中の液相生成最低温度を 2500 K 程度に高められることが期待でき、通常運転時のペレット中心温度と比べて 1000 K 以上の余裕を確保できる。

今後の研究開発課題は、高温での放射率測定の手法を改良して液相生成温度評価の精度を上げ、TRU 含有窒化物試料への適用を可能とすることである。

参考文献

- [1] T.B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, 2nd ed., ASM International, 1996.
- [2] L. Gribaudo, D. Arias, J.P. Abriata, “The N-Zr (nitrogen-zirconium) system,” *J. Phase Equilib.* 15 (1994) 441-449.
- [3] J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, “Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering,” *J. Alloy. Compd.* 432 (2007) 7-10.
- [4] T. Nishi, M. Takano et al., “Thermal conductivity of Zr-based transuranium nitride solid solutions,” *J. Nucl. Sci. Technol.* 48 (2011) 359-365.
- [5] M. Takano, S. Tagami, K. Minato, T. Kozaki, S. Sato, “Lattice thermal expansions of (Dy,Zr)N solid solution,” *J. Alloy. Compd.* 439 (2007) 215-220.
- [6] M. Takano, “Experimental evaluation of solid solubility of lanthanide and transuranium nitrides into ZrN matrix,” *J. Nucl. Mater.* 400 (2013) 489-494.
- [7] A. Lalis, G. Tessier et al., “Plasmonic efficiencies of nanoparticles made of metal nitrides (TiN, ZrN) compared with gold,” *Sci. Rep.* (2016) 6:38647.
- [8] H. Ohtani, M. Millet, “A thermodynamic assessment of the Ti-N system,” *CALPHAD.* 14 (1990) 289-306.
- [9] M.A. Eron'yan, R.G. Avarbe et al., “How the pressure of nitrogen affects the melting point of ZrN_x,” *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 12(2) (1976) 247-249.
- [10] M.A. Eron'yan, R.G. Avarbe et al., “Effects of equilibrium nitrogen pressure on the melting points of TiN and HfN,” *Teplofiz. Vys. Temp.* 14(2) (1976) 398-399.
- [11] W.M. Olson, R.N.R. Mulford, “The decomposition pressure and melting point of uranium mononitride,” *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 952-954.
- [12] W.M. Olson, R.N.R. Mulford, “The melting point and decomposition pressure of neptunium mononitride,” *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 2932-2934.
- [13] W.M. Olson, R.N.R. Mulford, “The decomposition pressure of plutonium nitride,” *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 1048-1051.
- [14] M. Takano, M. Akabori et al., “Lattice thermal expansion of NpN, PuN and AmN,” *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 114-118.
- [15] R. Thetford, M. Mignanelli, “The chemistry and physics of modelling nitride fuels for transmutation,” *J. Nucl. Mater.* 320 (2003) 44-53.
- [16] T. Nishi, Y. Arai, M. Takano et al., “Property Database of TRU Nitride Fuel,” *JAEA-Data/Code* 2014-001 (2014).
- [17] 柴田裕樹, 齋藤裕明, 林博和, 高野公秀, “ADS用窒化物燃料ふるまい解析モジュールの開発,” *JAEA-Data/Code* 2019-023 (2020).

表 3.2.1-1 母材及びアクチノイド窒化物の熱分解温度の文献データ

窒素分圧 pN ₂ (atm)	0.01	0.1	1	調和融点 及び窒素分圧
ZrN [9]	3102	3323	3555	3973±70 pN ₂ ≥ 60 atm
TiN [10]	2650	2893	3186	3553±60 pN ₂ ≥ 10 atm
UN [11]	2691	2873	3054	3123±30 pN ₂ ≥ 2.5 atm
NpN [12]	2638	2801	2960	3103±30 pN ₂ ≥ 10 atm
PuN [13]	2575	2720	2857	(30 atmまで 観察されず)
AmN [14]* ¹	(~2470)	(~2590)	(~2700)	-

温度単位：K *¹ 熱膨張係数からの推測値

表 3.2.1-2 燃料ペレット径方向温度分布の解析に用いた諸条件

要素	項目	設定値
燃料ペレット	組成	Np _{0.14} Pu _{0.11} Am _{0.13} Cm _{0.02} Zr _{0.60} N
	直径×高さ	6.45×10 mm
	相対密度、粒径	85 %TD、5 μm
被覆管	外径×内径	7.65×6.65 mm
	材質	T91 フェライト鋼
燃料棒	燃料有効長	1000 mm
	上部/下部プレナム体積	34.71/6.94 cm ³
	直径ギャップ	200 μm
	初期内圧/封入ガス	1 atm/He
冷却材	材質	Pb-Bi 共晶組成 (LBE)
	圧力	5 atm
	入口温度	573 K
	流速	2 m/s

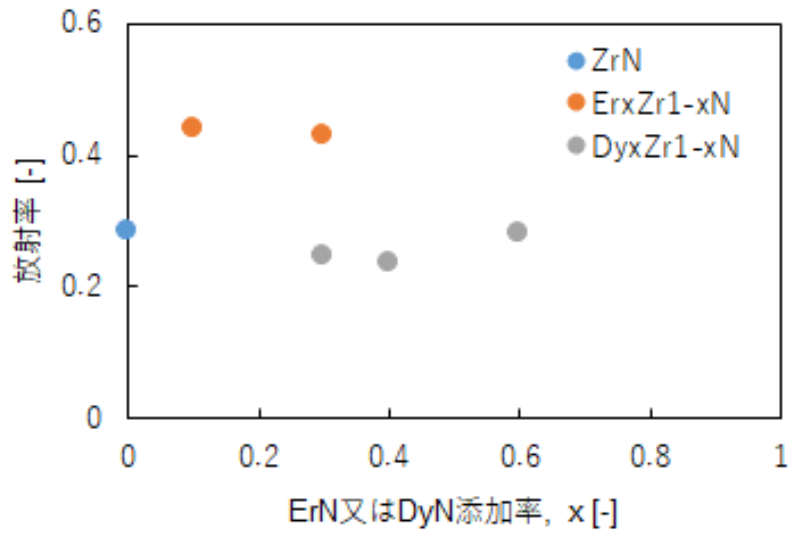


図 3. 2. 1-1 ZrN、 $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ 及び $\text{Dy}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ の放射率 (室温)

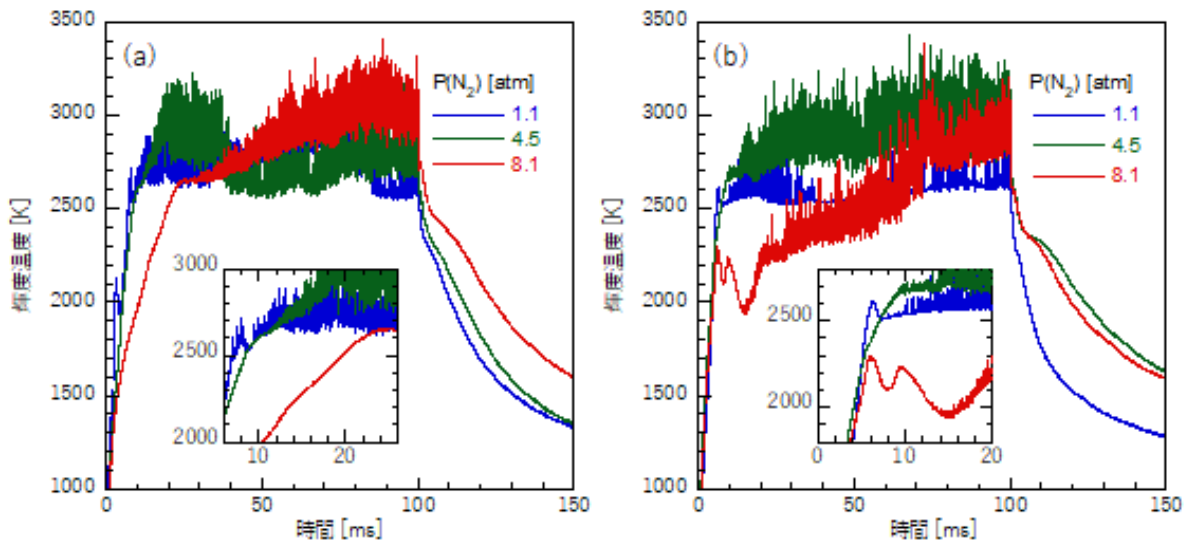


図 3. 2. 1-2 (a) $\text{Er}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{N}$ 及び (b) $\text{Dy}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{N}$ の加熱・冷却曲線の窒素分圧による変化

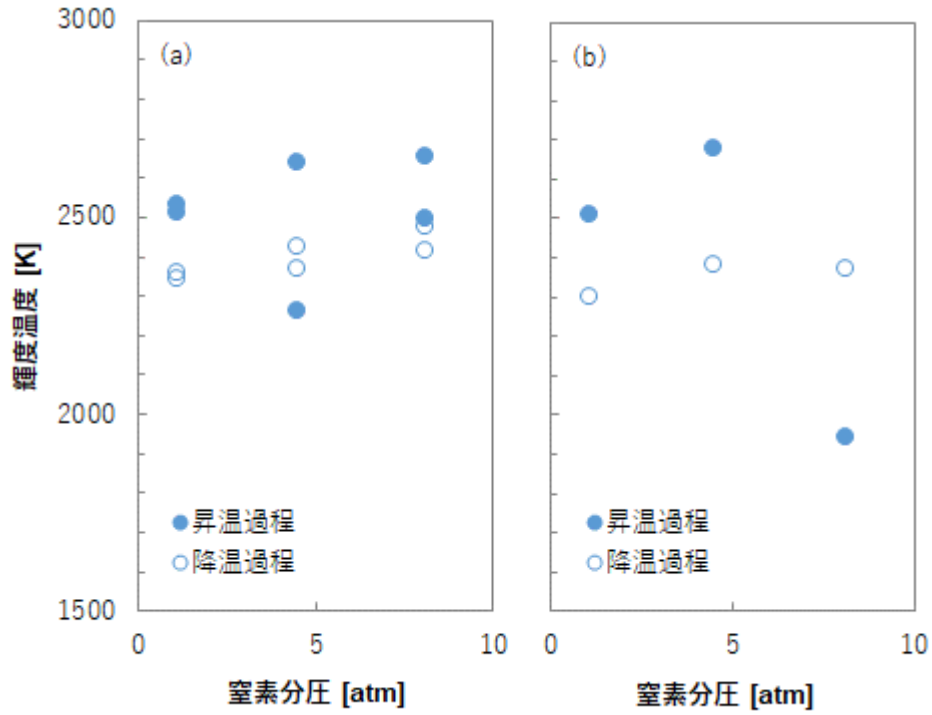


図 3.2.1-3 (a) $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ 及び(b) $\text{Dy}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ の溶融・固化温度の窒素分圧依存性 (縦軸は単色放射温度計で計測した輝度温度)

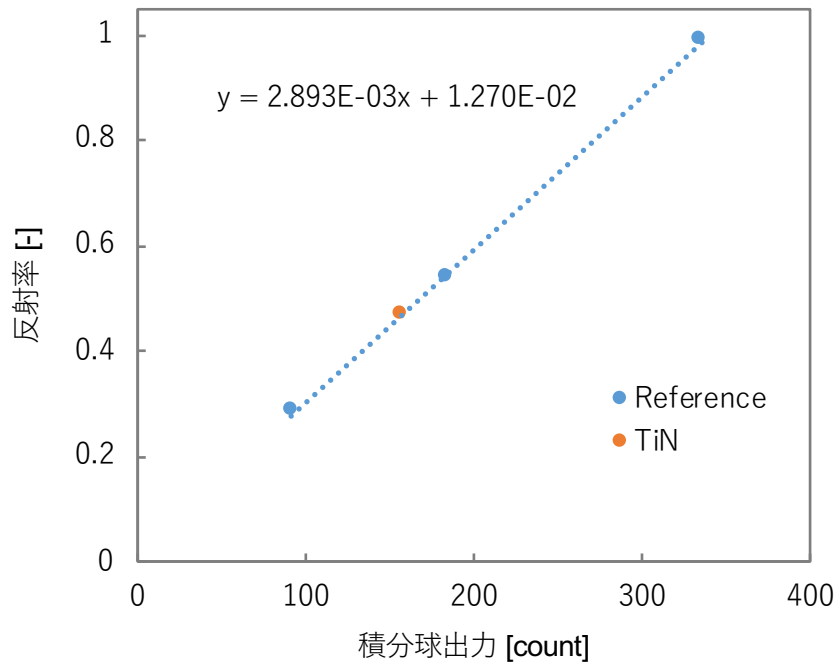


図 3.2.1-4 TiN の反射率 (室温)

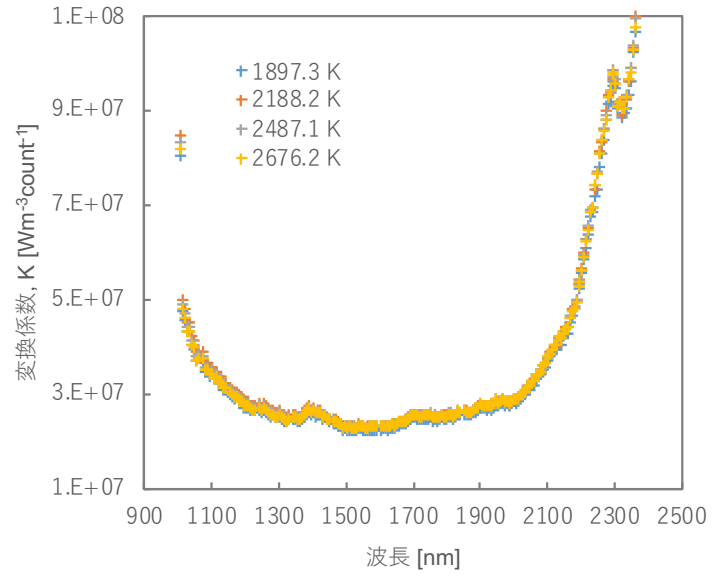


図 3. 2. 1-5 タングステンリボンランプと近赤外分光器で求めた変換係数

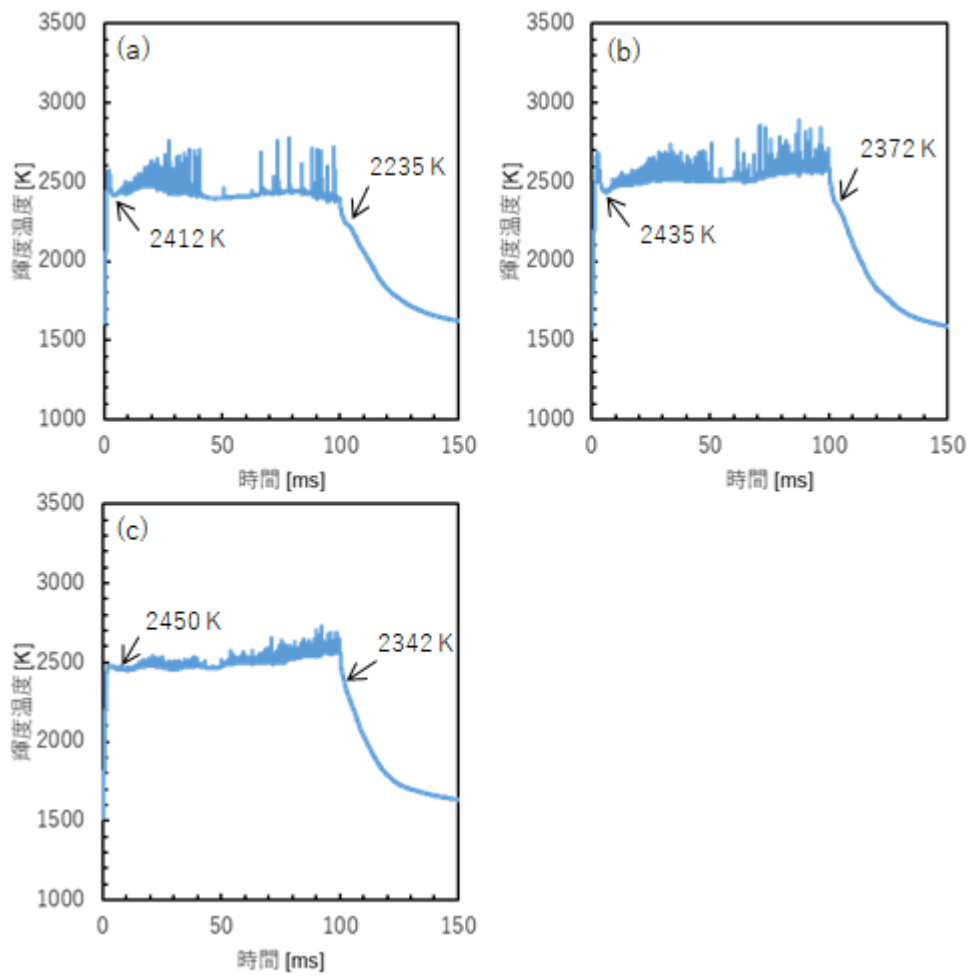


図 3. 2. 1-6 TiN の加熱・冷却曲線

(a)P=1.1 atm、(b)P=4.5 atm、(c)P=8.5 atm

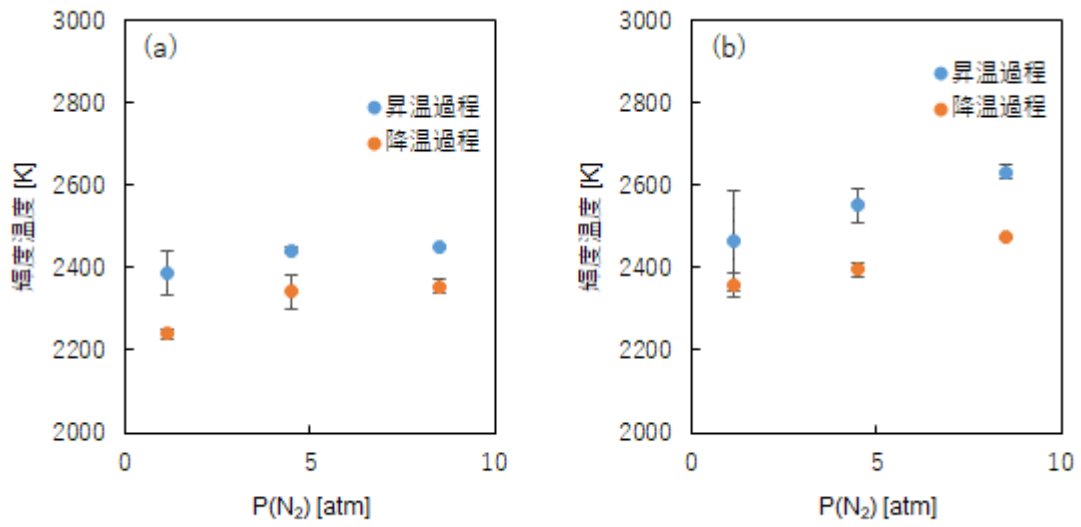


図 3. 2. 1-7 (a)TiN 及び(b)ZrN の熱停留点における輝度温度の窒素分圧依存性

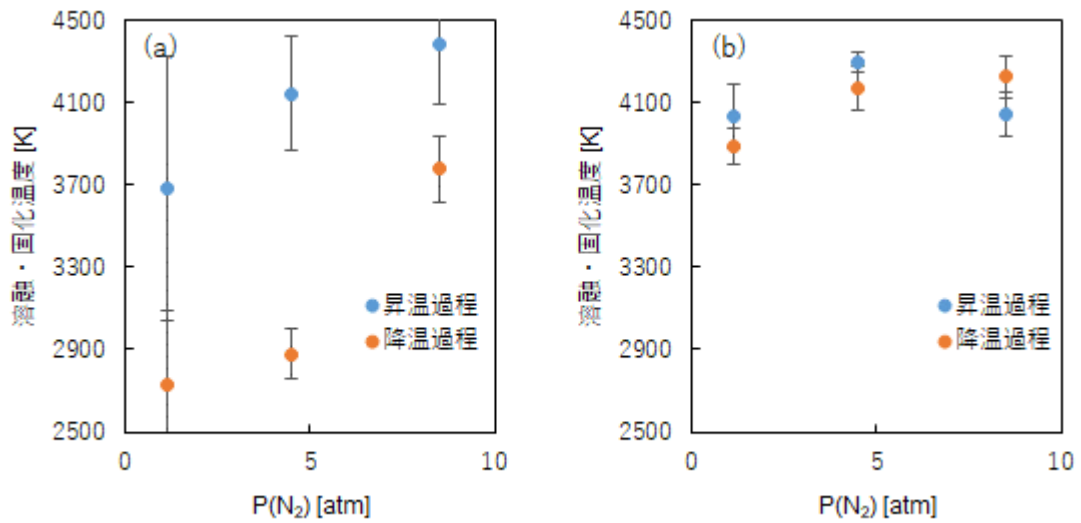


図 3. 2. 1-8 (a)TiN 及び(b)ZrN の溶融・固化温度の窒素分圧依存性

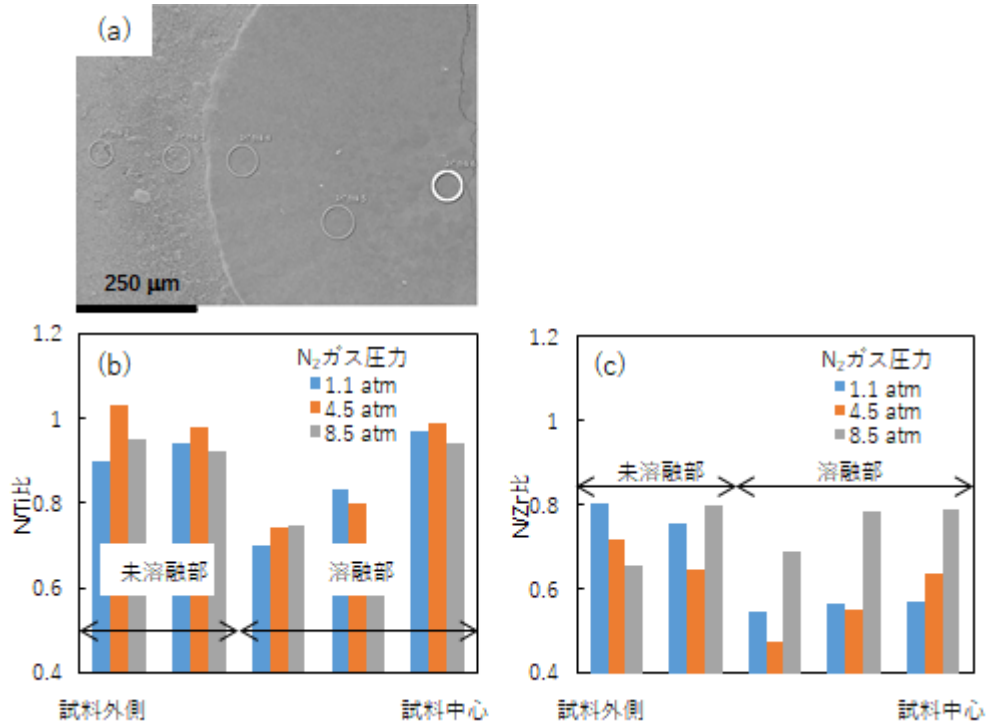


図 3.2.1-9 溶融後試料表面の SEM 観察像と窒素/金属原子比の分析結果
 (a) 溶融後の TiN 試料の表面 (窒素分圧=1.1 atm)、
 (b) TiN 溶融試料における N/Ti 比分布、(c) ZrN 溶融試料における N/Zr 比分布

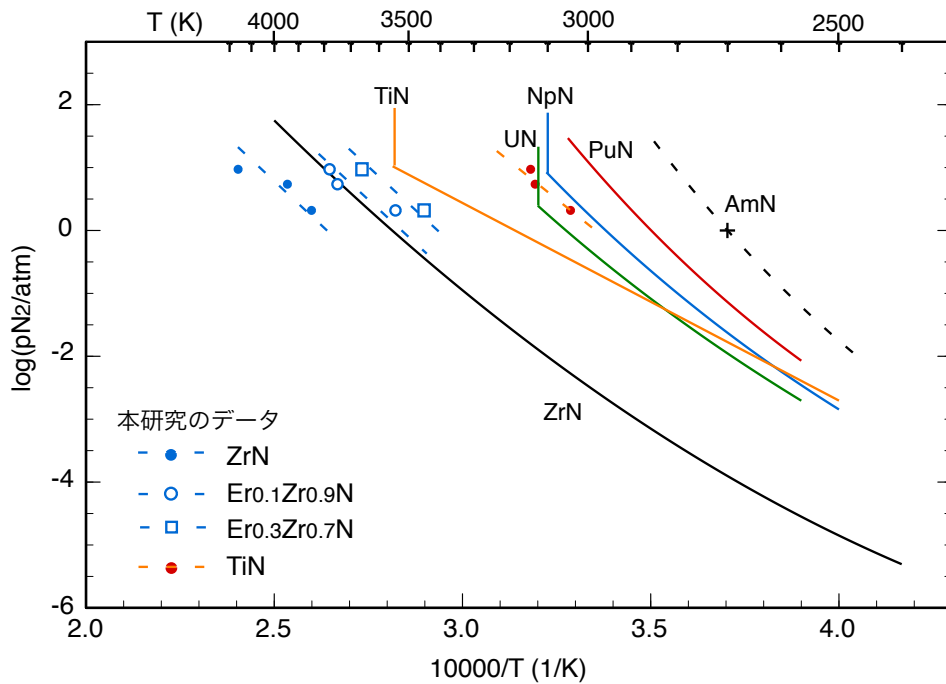


図 3.2.1-10 窒素分圧と熱分解温度の関係の文献データとの比較
 (数値データ及び参考文献は表 3.2.1-1 参照)

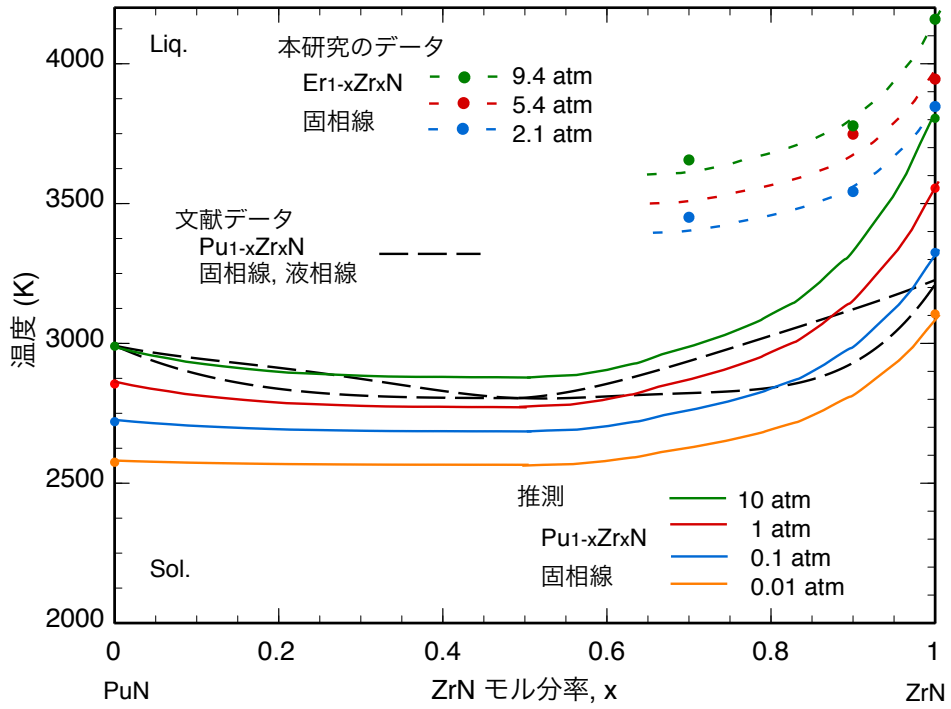


図 3. 2. 1-11 液相生成温度の組成依存性の PuN-ZrN 擬二元系状態図との比較

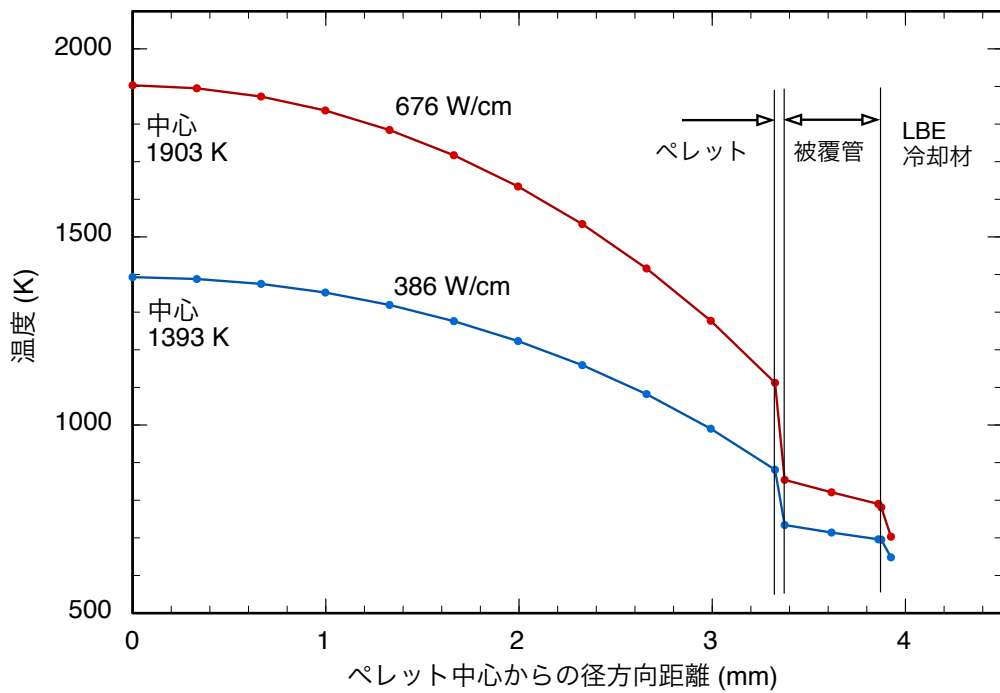


図 3. 2. 1-12 窒化物燃料ペレットの径方向温度分布解析結果

3.2.2 被覆管候補材との高温化学両立性評価 【H28-H30】

(1) 背景と目的

核変換用窒化物燃料の被覆管材料として、現状では高温強度に優れる T91 フェライト鋼（改良 9Cr1Mo 鋼）が候補として考えられているものの、炉心の通常運転条件から被覆管溶融に至る広い温度領域における窒化物燃料との化学的両立性に関するデータは不足している。軽水炉燃料においては、Zr を主成分としたジルカロイ被覆管が使用されており、その融点は 2070 K 程度と高いが、異常事象時に燃料棒温度が上昇すると、ジルカロイの融点よりも数百度低い温度から Zr による UO_2 の還元が起こり、液相の U が生じることが知られている [1]。安全性の観点から、燃料棒内での液相生成は避けたい事象であり、窒化物燃料においても被覆管の Fe 基合金と燃料ペレット間の高温反応に関する基礎知見を取得しておく必要がある。

本項目では、事故を想定した最も過酷な条件である被覆管溶融状態での短時間の反応性（平成 28 年度）、通常運転条件における長時間の反応性（平成 29 年度）、さらには模擬 FP 元素を添加した際の高温反応性（平成 30 年度）を試験により評価した。

(2) 被覆管溶融温度での両立性 【H28】

不活性母材 ZrN 及び模擬窒化物試料 $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ と被覆管材料（候補材 T91 及び参照材 SUS316L）の溶融温度における反応試験を行った。試験片はそれぞれのディスク形状試料を面接触させた状態で、i) 集光加熱装置により焼結体上に集光して伝熱により被覆管材料を溶融させる方法、ii) 電気炉を用いるつぼ内で均熱加熱により被覆管材料を溶融させる方法の 2 種類の反応試験を行った。いずれの場合も、加熱雰囲気は Ar 気流中とした。

図 3.2.2-1 に、 Al_2O_3 つぼ内に設置した試料の外観及び集光加熱試験の様子と反応試験片をるつぼから取り出した外観を示す。加熱後は、窒化物試料と被覆管材料は面接触した部分が接着した状態で取り出された。各試験片（全 5 個）について、試料の組み合わせ、窒化物試料の相対密度、試験片の加熱前後重量、加熱条件（温度・時間）を表 3.2.2-1 に示す。いずれの試験片においても試料重量は減少傾向にあり、これは加熱中に溶融表面から T91 及び SUS316L の蒸発が生じたためと考えられる。

図 3.2.2-2 に、ZT_c 試験片の界面領域の SEM 観察像と EDX による元素分布像を示す。界面付近の T91 鋼溶融固化相中には、ZrN 焼結体表面から脱離したと推測される ZrN 微粒子が見られるが、窒化物や鋼材に由来する金属間化合物あるいは合金の形成は確認されなかった。図 3.2.2-3 に、DT_c 試験片の界面領域の SEM 観察像と元素定量分析の結果を示す。SEM 像 (a) から、界面付近の T91 鋼溶融固化相中には $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ と類似したコントラストを示す微粒子が形成されており、界面近傍の $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 相が劣化している様子が観察されたが、ZrN の場合と同様に新たな反応生成物の形成は観察されなかった。(b) は界面付近を拡大した元素像であり、窒化物側の組織が疎となり鋼材側へ脱粒しかけている様子がわかる。また、(c) に示す界面付近の元素分析結果から、界面付近では Dy 含有率が本来の 30 mol% から 50 mol% 程度に高くなっている。(b) の上端付近に見られる T91 鋼溶融固化相中の緑色 (Dy) の粒子部分を点分析したところ、酸素濃度が周囲より明らかに高かった。これらのこ

とから、集光加熱中に窒化物表面が雰囲気中の不純物酸素で酸化され、ZrN より酸化しやすい DyN が選択的に酸化し、窒化物表面から脱粒して鋼材溶融物中に移行したと考えられる。一方で、窒化物中の金属元素と被覆管の元素間で新たな合金や金属間化合物を形成している痕跡は見られなかったことから、被覆管が溶融するような極端な過酷条件においても、窒化物燃料と被覆管材料の化学的両立性は良好であることを確認した。

(3) 通常運転条件及び過渡条件での両立性 【H29】

平成 28 年度と同様に模擬窒化物燃料（母材の ZrN と $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ の焼結体）と、被覆管材料（候補材 T91 鋼と参照材 SUS316L）を用い、種々の組み合わせで、当初計画の通常運転条件（773 K）に加え、過渡条件（923 及び 1073 K）においても長時間反応試験を行った。

図 3.2.2-4 に試験体と各要素の概略図を、図 3.2.2-5 に外観写真と試験体調製の流れを示す。高純度アルゴン雰囲気グローブボックス内で試料保持用の SUS 容器に焼結体試料を設置し、その上に被覆管材料を面接触させた状態で耐熱温度 923 K のインコネル製スプリングを載せて、スプリングを保持するための駒で押さえつけ、加熱保持中も試料間の密着を維持する構造とした。各試験体（全 18 個）について、窒化物試料の相対密度、接触圧力、試験体の加熱前後重量、加熱条件（温度・時間）、加熱後の密封維持の状況を表 3.2.2-2 に示す。一部の試料は、加熱中の石英管の割れ等により He 雰囲気が維持されずに酸化したため、観察の対象外とした。

図 3.2.2-6 に、マイクロカッターで切断した加熱保持後の試験体断面の外観例を示す。試験体やインコネル耐熱ばねに明確な形状変化はなく、試験期間中で被覆管材料と窒化物試料の密着は維持されていた。通常運転条件で加熱した ZS01 試験体断面を光学顕微鏡により撮影した全体像を図 3.2.2-7 に示す。被覆管材料と窒化物界面におけるマクロ領域での反応層あるいは形状の変化は確認されなかった。図 3.2.2-8 に示す DT01 試験体接触界面領域の SEM 像及び元素分布像からも、窒化物金属元素と被覆管成分による金属間化合物あるいは合金等の反応層の形成や、相互拡散は認められず、高温化学的両立性が優れていることがわかった。過渡条件で加熱保持した DS04 試験体の観察像を図 3.2.2-9 に示す。窒化物焼結体と SUS316L の界面に、SUS316L の熱クリープによると考えられる窒化物と SUS316L が入り混じった層の形成が確認されたものの、金属間化合物あるいは合金のような生成物は見られなかった。SEM 像中の白枠領域を拡大し、元素分析した結果が図 3.2.2-10 である。赤枠で示した 4 つの分析領域で、Zr/(Zr+Dy)比と Fe/(Fe+Cr)比がそれぞれの母相と大きな差がないことから、界面に観察された層は新たに生成した金属間化合物あるいは合金ではないことを示している。なお、過渡条件であっても T91 鋼と窒化物の組み合わせでは、上記のような層は見られなかった。

以上の試験結果から、通常運転条件（773 K）及び過渡条件（～1073 K）において、窒化物燃料と被覆管材料の化学的両立性は優れることを確認した。

(4) 模擬 FP 添加反応試験 【H30】

窒化物燃料と被覆管の化学的相互作用に及ぼす FP 化合物の影響を調べるため、収率の

大きい固体 FP 元素として Cs、Sr、Mo 及び白金族元素を選び、これらの窒化物燃料中での化学形を考慮した FP 化合物を添加した系で、通常運転条件 (773 K) での模擬窒化物燃料と被覆管材料の長時間加熱を行った。使用した FP 化合物は、CsI、 Sr_3N_2 、Mo-Ru-Rh-Pd 四元系合金、金属 Ru の 4 種類である。前二者は市販品の粉末を、厚さ 100 μm 程度のごく薄いディスク形状に成型し、模擬窒化物燃料と被覆管材料の間に挟む形で、前年度同様にスプリングで圧縮固定した。一方、合金試料は成分金属粉末から粉末冶金により 1700 K 程度で合金化 (Ru 型六方晶単相) し、遊星ボールミルで微粉化したものを 5 wt%となるよう $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 粉末と混合・焼結した。これを同様に被覆管材料と接触させ、長時間加熱に供した。試験体全 8 個について、模擬窒化物燃料試料の理論密度に対する相対密度、接触圧力、試験体の加熱前後重量、加熱条件 (温度・時間)、加熱後の密封維持の状況を表 3.2.2-3 に示す。

TC01 試験体断面の SEM 像と元素分布像を図 3.2.2-11 に示す。CsI または Sr_3N_2 を挟んで加熱した全ての試験片において、図 3.2.2-11 と同様に FP 化合物の層が維持され、窒化物焼結体側にも被覆管材料側にも変形や FP 元素の拡散侵入等の痕跡は見られなかった。このことから、通常運転条件では窒化物燃料と被覆管材料の界面において CsI あるいは Sr_3N_2 を介しても、化学的な両立性が優れていることがわかった。

図 3.2.2-12 及び図 3.2.2-13 に、Mo-Ru-Rh-Pd 合金、Ru 金属をそれぞれ 5 wt%添加した $Dy_{0.3}Zr_{0.7}N$ 焼結体断面の SEM 像と元素分布像を示す。合金と Ru は添加前の粒子形状をほぼ保ったまま、窒化物中に均一に分散していたが、合金粒子表面及び内部で Pd の偏在が確認された。図 3.2.2-12 の Pd 分布像中の赤線で囲った領域の拡大像と元素分布像を図 3.2.2-14 に示す。合金粒子表面と、特に図中矢印で示した領域において、Pd に加えて Dy の信号強度が高く、Pd-Dy 金属間化合物の生成が示唆された。図中 (a) 中の点線で示した線分に沿って、元素の線分析を行った結果を図 3.2.2-15 に示す。Pd-Dy 金属間化合物の生成が示唆された領域では、Zr と Mo の信号強度はバックグラウンド程度に小さくなっており、Pd-Dy 金属間化合物であることを示している。点分析の結果、組成は約 Dy/Pd=77/23 (at%) であった。図 3.2.2-16 に示す Dy-Pd 二元系状態図 [2] との比較から、形成されている Pd-Dy 金属間化合物は $DyPd_3$ であると考えられる。また、図 3.2.2-15 の元素ラインプロファイルにおいて、Zr と Pd の信号強度のみが高い部分も認められ、これら二元素の合金あるいは金属間化合物が生成している可能性もある。3.3.1 項で平成 29 年度に実施した窒化物燃料中の FP の化学形に関する熱力学的評価においても、Pd は燃料の金属元素と MPd_3 型の金属間化合物を形成すると推測したが、これと整合する実験結果となった。

図 3.2.2-17 に、TMRRP 試験体断面の SEM 像と元素分布像を示す。合金粒子が被覆管材料に接触している部分においても、反応相や相互拡散の痕跡は見られなかった。また、TR 試験体においても、金属粒子が接触界面で露出している領域を観察したが、TMRRP 試験体同様、反応層を示唆する結果は確認されなかった。

接触界面の断面観察及び元素分析の結果、いずれの組み合わせにおいても、模擬燃料成分あるいは模擬 FP 化合物と被覆管成分による反応層の形成や、相互拡散の痕跡は認められず、両立性が優れていることがわかった。

(5) まとめ

平成 28 年度には被覆管材料の熔融状態で模擬窒化物燃料との短時間反応試験を、平成 29 年度には通常運転条件 (773 K) 及び過渡条件 (~1073 K) で被覆管材料と模擬窒化物燃料を接触させて長時間の反応試験を行った。平成 30 年度は、模擬 FP 化合物を接触面に介在させる方法あるいは模擬窒化物燃料に添加する方法で、被覆管材料との通常運転条件における長時間反応試験を行った。すべての試験結果において、燃料と被覆管、あるいは模擬 FP 化合物と被覆管の間で、新たな合金相や化合物の形成または相互拡散等痕跡は見られなかった。このことから、少なくとも非照射下の環境においては T91 フェライト鋼と ZrN を母材とした窒化物燃料の化学的両立性は優れているとの結論を得た。化学的相互作用 (PCCI) の観点からは、近い将来に窒化物燃料の照射試験に T91 フェライト鋼を被覆管として用いて問題ないと言える。なお、白金族 FP の Pd と希土類の Dy との金属間化合物形成に関する観察データは、今後燃料中の FP 存在状態を考える上で参考となる基礎知見である。

一方、窒化物燃料と被覆管の機械的相互作用 (PCMI) の観点からは、ふるまい解析コードによる最近の評価[3]により、窒化物燃料は熱クリープ速度が格段に遅く、高温での変形が期待できない。そのため、ペレットのスエリングによる被覆管応力増大が燃料寿命を決める支配的因子になると予想される。本項目の成果により、PCCI に関しては概ねクリアできたと言えるので、燃料の安全性向上のための今後の課題は、PCMI の挙動を明らかにし、燃料棒設計に反映していくことである。

参考文献

- [1] P. Hofmann, D. Kerwin-peck, "UO₂/Zircaloy-4 chemical interactions from 1000 to 1700°C under isothermal and transient temperature conditions," J. Nucl. Mater. 124 (1984) 80-105.
- [2] T.B. Massalski Ed., Binary Phase Diagram, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.
- [3] 柴田裕樹, 齋藤裕明, 林博和, 高野公秀, "ADS 用窒化物燃料ふるまい解析モジュールの開発," JAEA-Data/Code 2019-023 (2020).

表 3.2.2-1 平成 28 年度の試験体詳細と条件一覧

試験体 記号	試験片 組合せ ^a	窒化物 相対密度 (%TD)	加熱前 試験片総重量 (g)	保持 温度 (K)	保持 時間	加熱後 試験片総重量 (g)
ZT_c	Z	88.7	1.1013	-*	5分	1.0962
	T					
DT_c	D	89.7	1.7597			
	T					
DS_c	D	87.6	2.1561			
	S					
DT_s	D	92.5	1.3030	1773	30分	1.3005
	T					
DS_s	D	89.3	2.2500	1723		2.2431
	S					

^a D: Dy_{0.3}Zr_{0.7}N、Z: ZrN、T: T91、S: SUS316L、c: 集光加熱、s: 電気炉等温保持
*被覆管材料が溶融するまでランプ出力を上げ、5分間保持

表 3.2.2-2 平成 29 年度の試験体詳細と条件一覧 (1/2)

試験体 記号	試験片 組合せ ^a	窒化物 相対密度 (%TD)	加熱前 総重量 (g)	接触 圧力 (kPa)	保持 温度 (K)	保持 期間	密封の 維持	加熱後 総重量 (g)
DT01	D	90.2	36.204	46	773 通常 運転 条件	1440 h (60 d)	○	36.206
	T							
DS01	D	90.3	36.486	100				
	S						○	36.487
ZT01	Z	86.7	35.643	57			×	35.906
	T							
ZS01	Z	87.5	35.568	44			○	35.568
	S							
DT02	D	88.6	35.890	48			×	36.094
	T							
DS02	D	90.6	36.475	90	○	36.476		
	S							

^a D: Dy_{0.3}Zr_{0.7}N、Z: ZrN、T: T91、S: SUS316L

表 3.2.2-2 H29 年度の試験体詳細と条件一覧 (2/2)

試験体 バッチ 記号	試験片 組合せ ^a	窒化物 相対密度 (g/cm ³)	加熱前 総重量 (g)	接触 圧力 (kPa)	保持 温度 (K)	保持 期間	密封の 維持	加熱後 総重量 (g)
ZT02	Z	84.5	36.378	100	773 通常 運転 条件	1440 h (60 d)	○	36.379
	T							
ZS02	Z	84.5	36.276	99	773 通常 運転 条件	1440 h (60 d)	○	36.279
	S							
DT03	D	91.4	36.328	100	923	526 h (22 d)	○	36.329
	T							
DS03	D	91.7	36.412	120	923	526 h (22 d)	○	36.412
	S							
ZT03	Z	86.6	35.958	110	過渡 条件	474 h (20 d)	○	35.958
	T							
ZS03	Z	86.3	35.668	120	過渡 条件	474 h (20 d)	○	35.671
	S							
DT04	D	88.8	36.550	96	1073	96 h (4 d)	○	36.550
	T							
DS04	D	90.9	36.234	110	1073	96 h (4 d)	○	36.234
	S							
ZT04	Z	83.3	36.238	96	1073	96 h (4 d)	○	36.329
	T							
ZS04	Z	83.6	36.219	92	過渡 条件	96 h (4 d)	○	36.222
	S							
DT05	D	90.9	35.647	43	1073	96 h (4 d)	○	35.648
	T							
DS05	D	91.0	35.684	39	1073	96 h (4 d)	○	35.685
	S							

^a D: Dy_{0.3}Zr_{0.7}N、Z: ZrN、T: T91、S: SUS316L

表 3.2.2-3 平成 30 年度の試験体詳細と条件一覧

試験体 記号	試験片 組合せ ^a	窒化物 相対密度 (%TD)	加熱前 総重量 (g)	接触 圧力 (kPa)	保持 温度 (K)	保持 時間	密封の 維持	加熱後 総重量 (g)			
TC01	T	89.6	21.172	45.2	773 通常 運転 条件	720 h (30 d)	○	21.171			
	C										
TSr	T	87.0	21.158	54.8					720 h (30 d)	○	21.156
	Sr										
SC01	S	89.5	21.149	54.3					720 h (30 d)	○	21.148
	C										
SSr	S	89.7	21.108	63.3		720 h (30 d)	○	21.107			
	Sr										
TC02	T	90.0	21.196	72.7		1440 h (60 d)	○	21.196			
	C										
SC02	S	91.3	21.162	72.6	1440 h (60 d)	○	21.163				
	C										
TMRRP	T	-	21.158	86.1	720 h (30 d)	○	21.158				
	MRRP ^b										
TR	T	-	21.162	91.2	720 h (30 d)	○	21.158				
	R										

^a T: T91、S: SUS316L、C: CsI、Sr: Sr₃N₂、MRRP: Mo-Ru-Rh-Pd 合金、R: Ru

^b Mo/Ru/Rh/Pd = 34/32/8/26 (wt%)

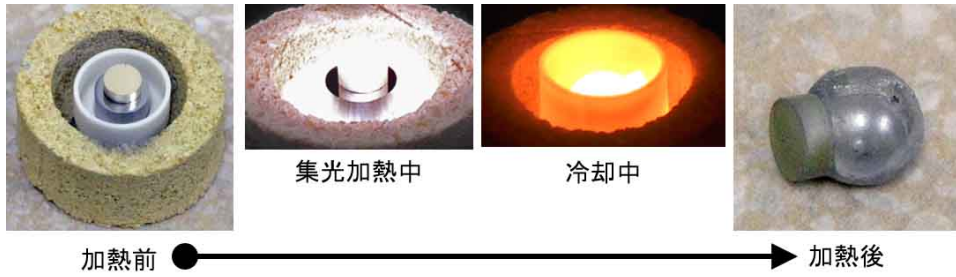


図 3.2.2-1 集光加熱による被覆管溶融反応試験の様子

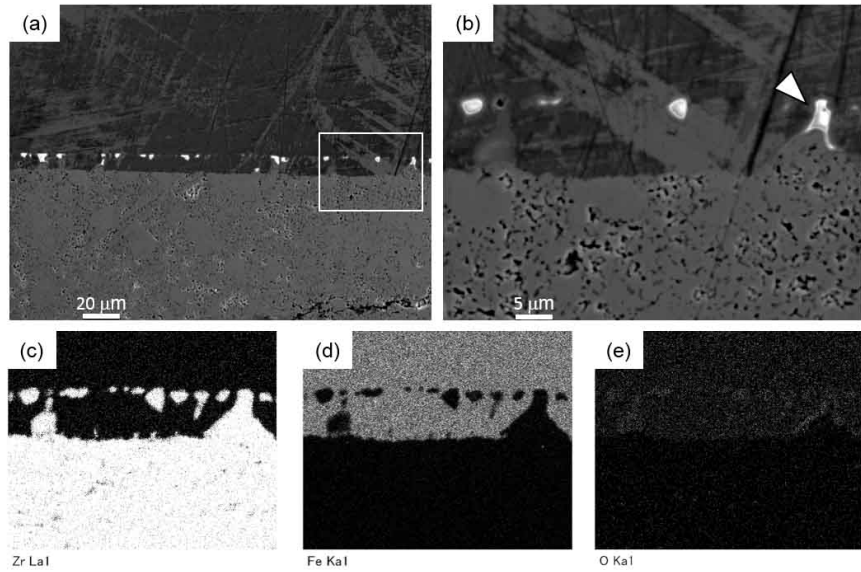


図 3.2.2-2 ZT_c 試験片断面の SEM 観察像と元素分布像
(b)は(a)の白砕部拡大写真、(c)～(e)は(b)の領域の元素分布像

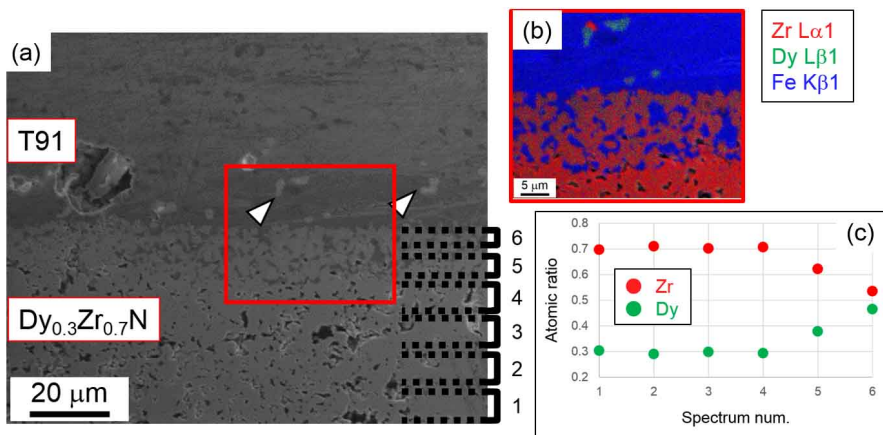


図 3.2.2-3 DT_c 試験片断面の SEM 観察像と元素分析結果
(b)は(a)中の赤砕領域の元素分布合成像
(c)は(a)中の数字で示した各領域の Zr/Dy 含有率

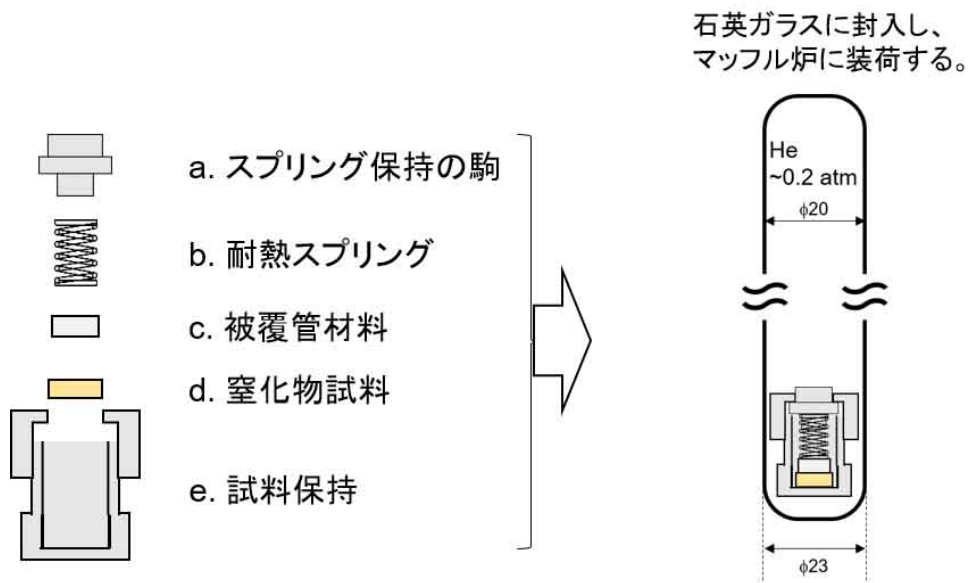


図 3. 2. 2-4 高温反応試験時の試験体構成概略図

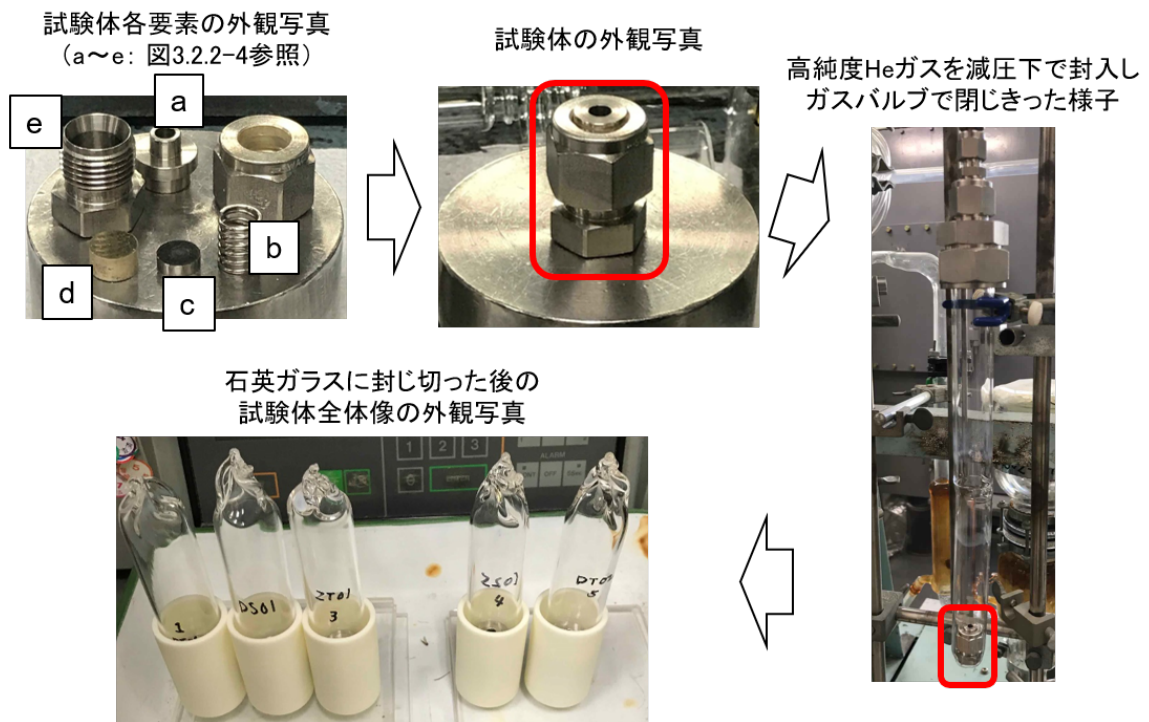


図 3. 2. 2-5 試験体及び各要素の外観と封入時の様子

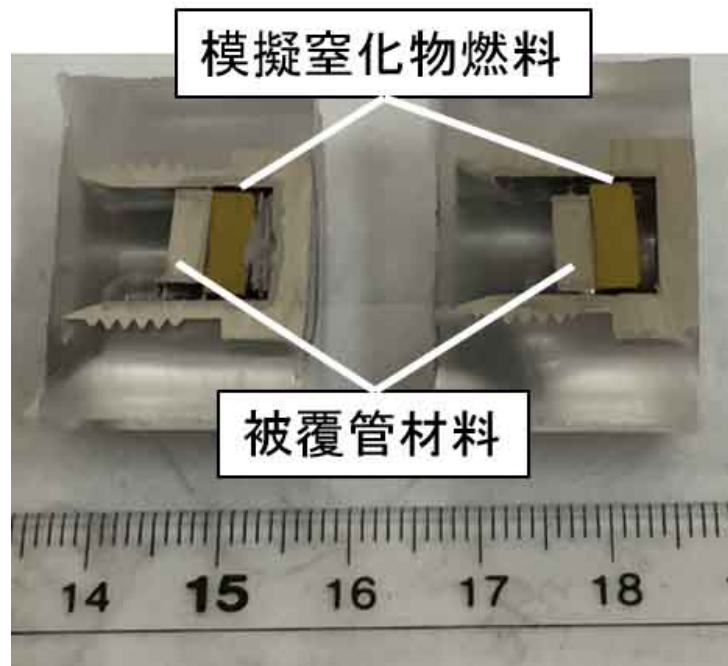


図 3.2.2-6 断面観察を行った際の試験体外観例
(試験体を鉛直方向に切断)

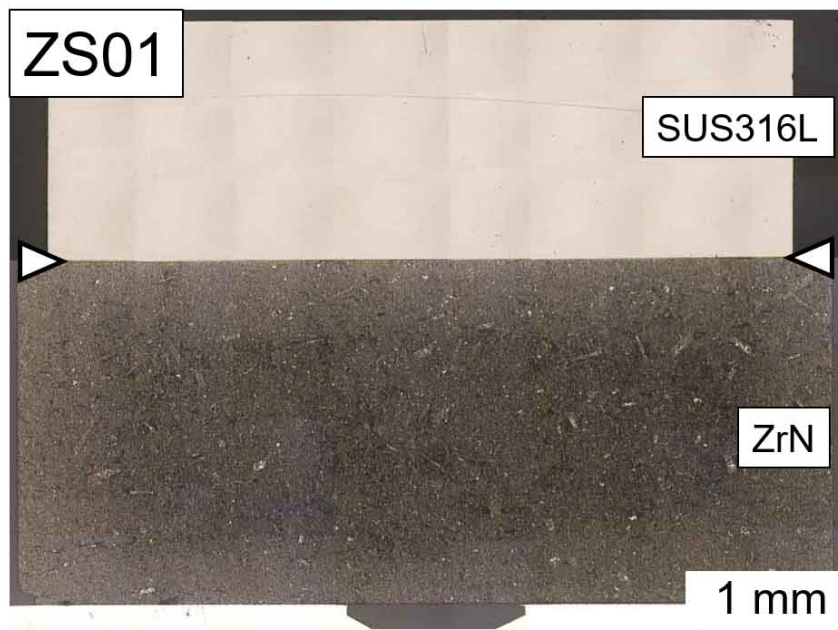


図 3.2.2-7 ZS01 試験体断面の光学顕微鏡像
(ZrN/SUS316L、773 K、1440 h)

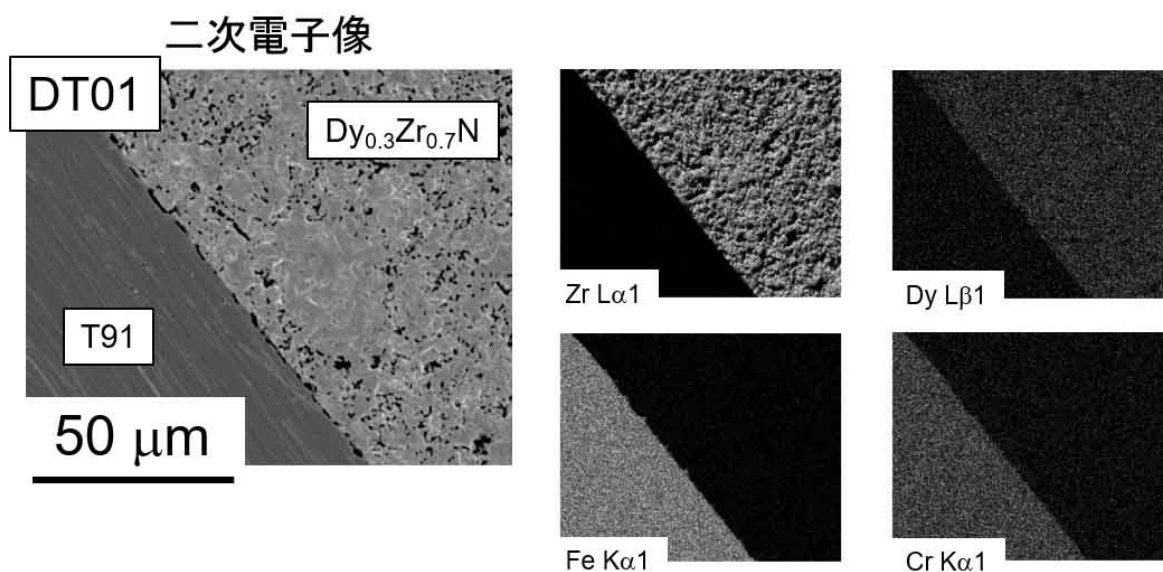


図 3. 2. 2-8 DT01 試験体接触部断面の SEM 観察像と元素分布像
($Dy_{0.3}Zr_{0.7}N/T91$ 、773 K、1440 h)

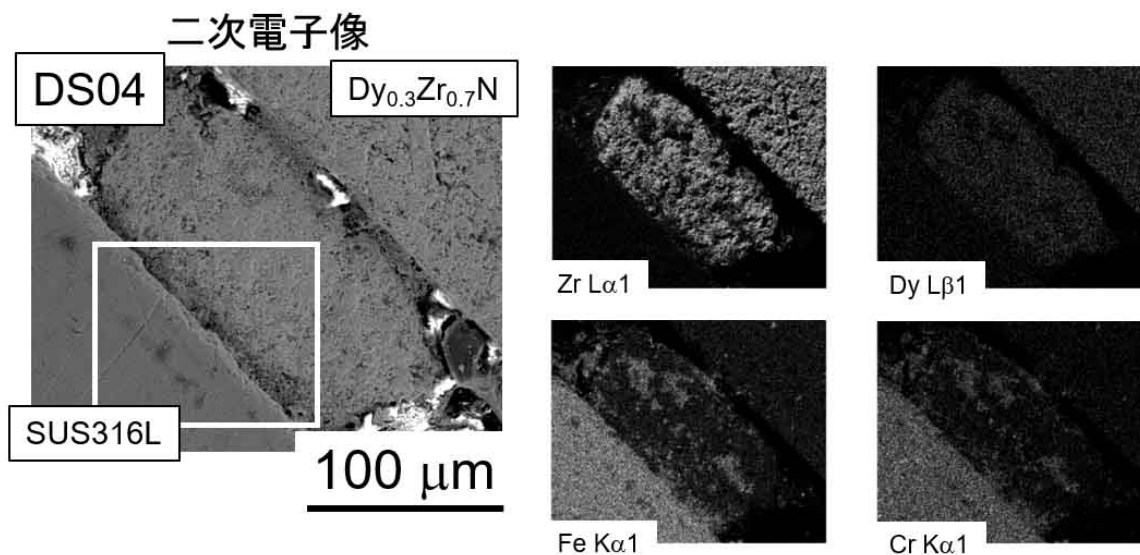


図 3. 2. 2-9 DS04 試験体接触部断面の SEM 観察像と元素分布像
($Dy_{0.3}Zr_{0.7}N/SUS316L$ 、1073 K、96 h)

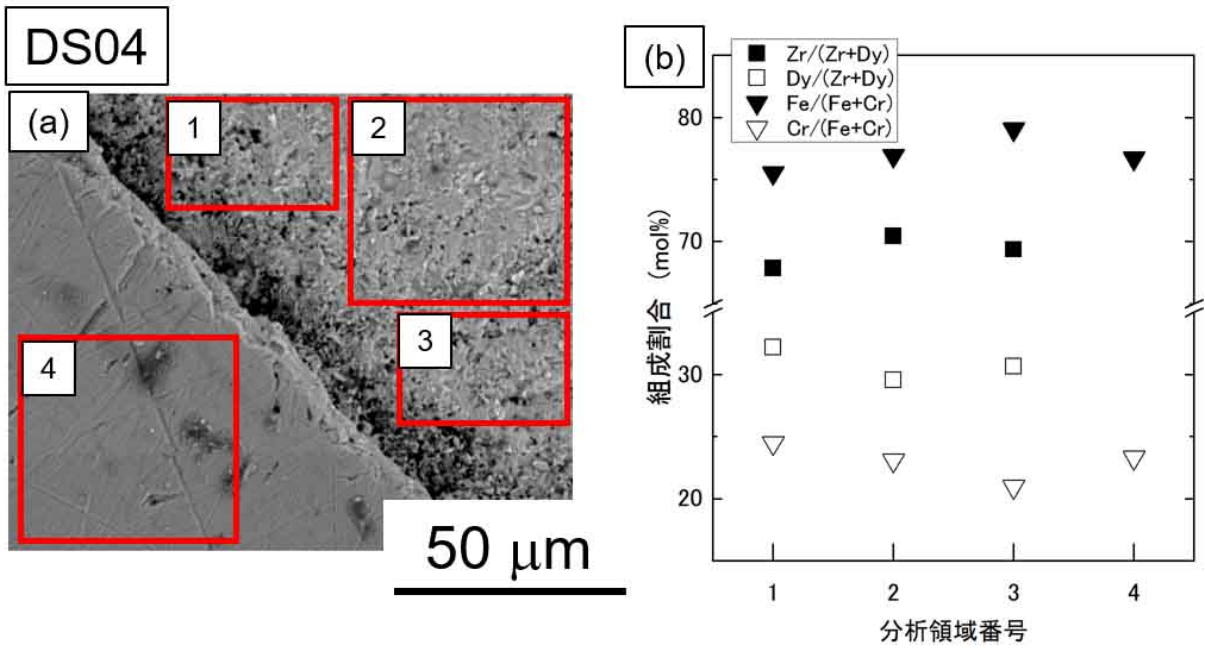


図 3. 2. 2-10 DS04 試験体接触部断面の元素分析結果
 (a) 定量分析を行った領域を示した SEM 像、 (b) 定量分析値

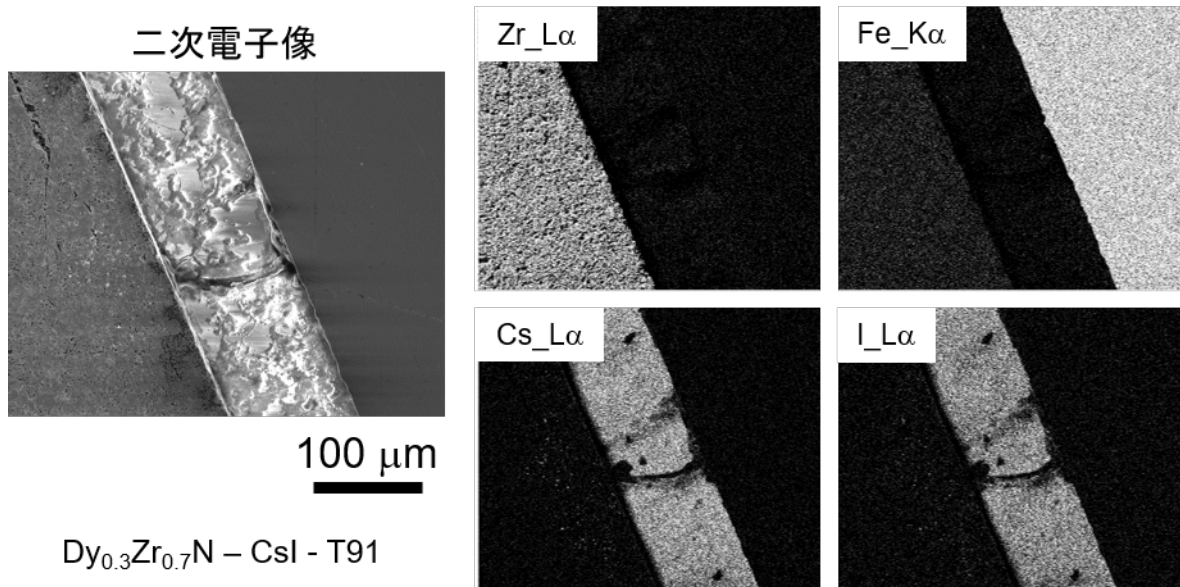


図 3. 2. 2-11 TC01 試験体接触断面の SEM 観察像と元素分布像
 ($Dy_{0.3}Zr_{0.7}N/CsI/T91$ 、773 K、720 h)

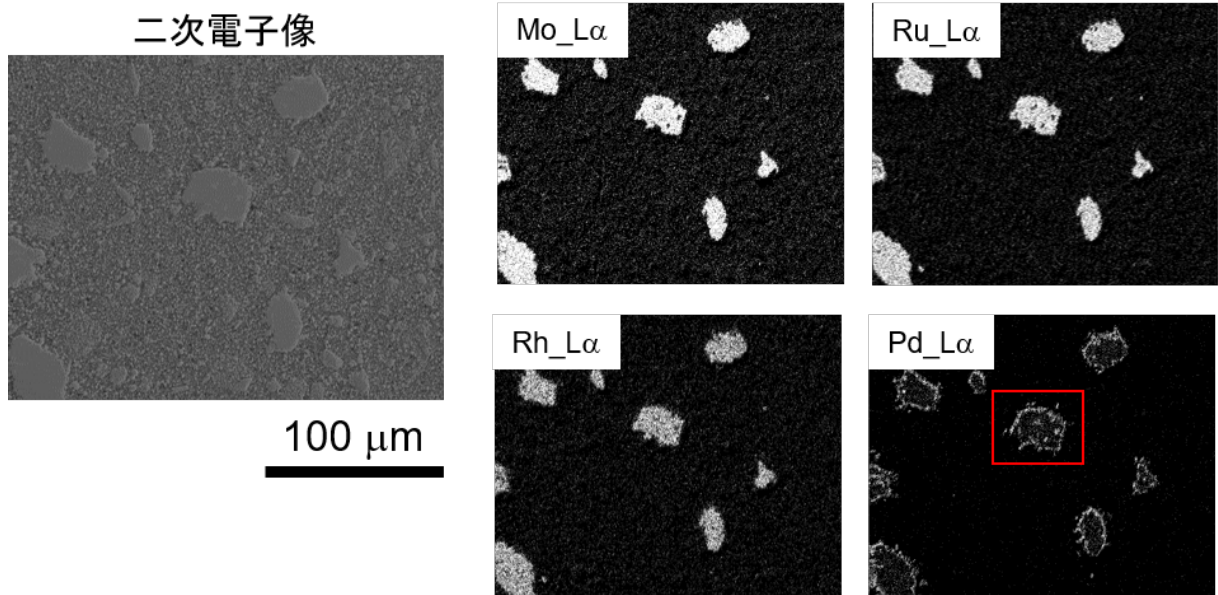


図 3. 2. 2-12 Mo-Ru-Rh-Pd 合金 5 wt%添加 $\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の SEM 観察像と元素分布像

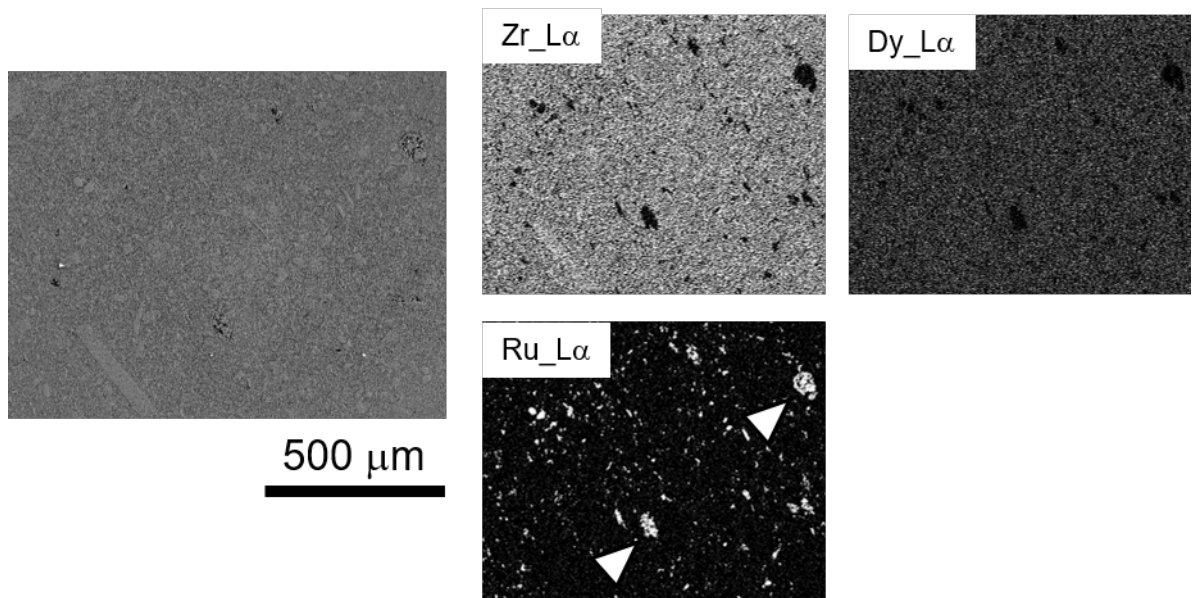


図 3. 2. 2-13 Ru 5 wt%添加 $\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}$ 焼結体の SEM 観察像と元素分布像

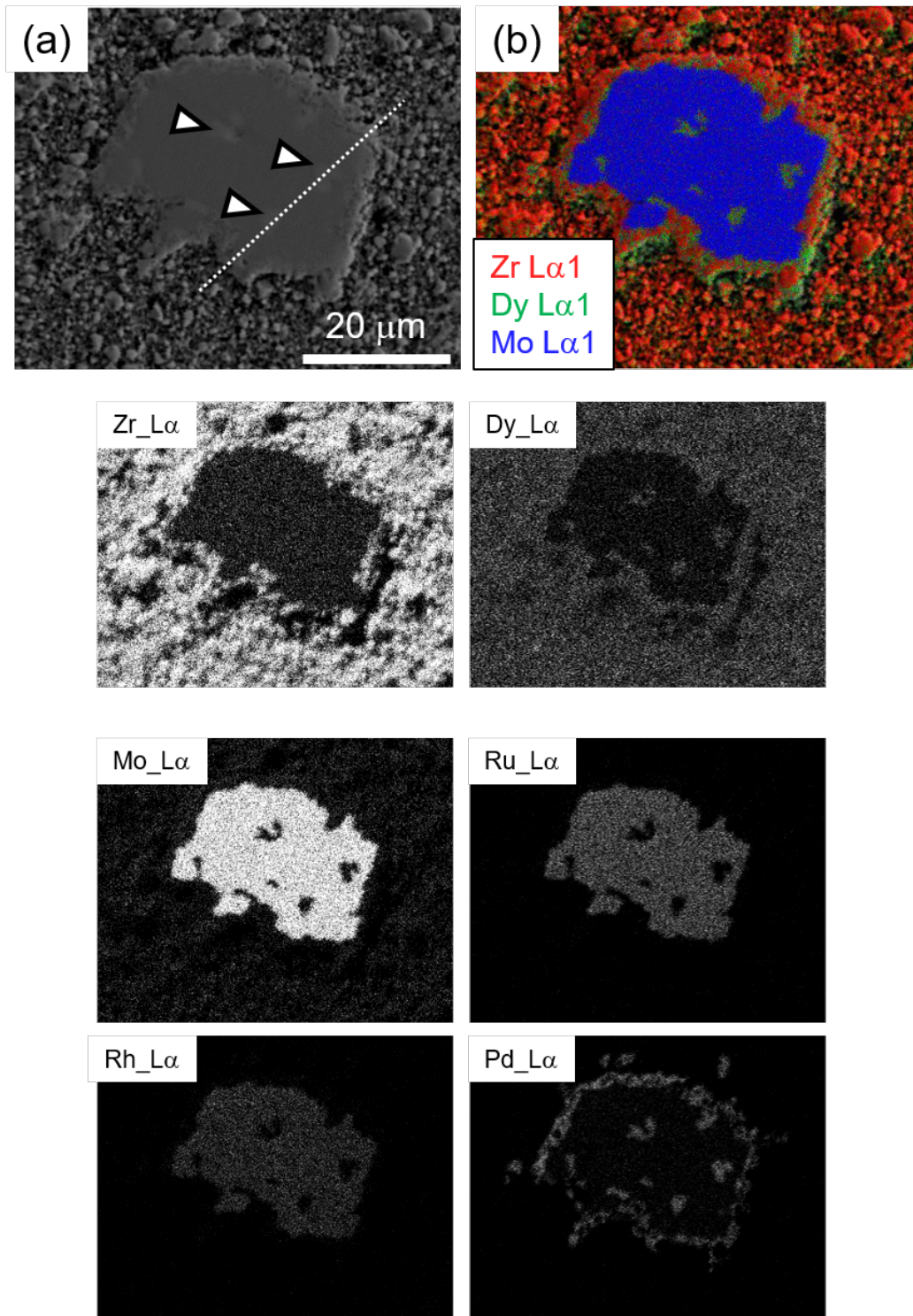


図 3.2.2-14 図 3.2.2-12 の赤棒領域の SEM 観察像と元素分布像
 (a) SEM 観察像
 (b) Zr、Dy 及び Mo の元素マッピングの合成像

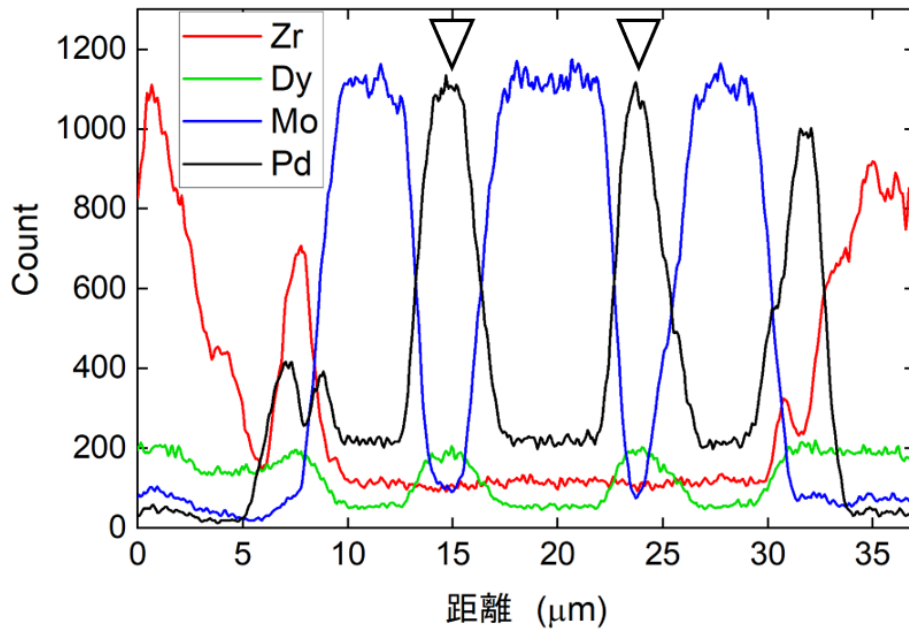


図 3.2.2-15 図 3.2.2-14(a) 中の点線に沿って取得した元素ラインプロファイル

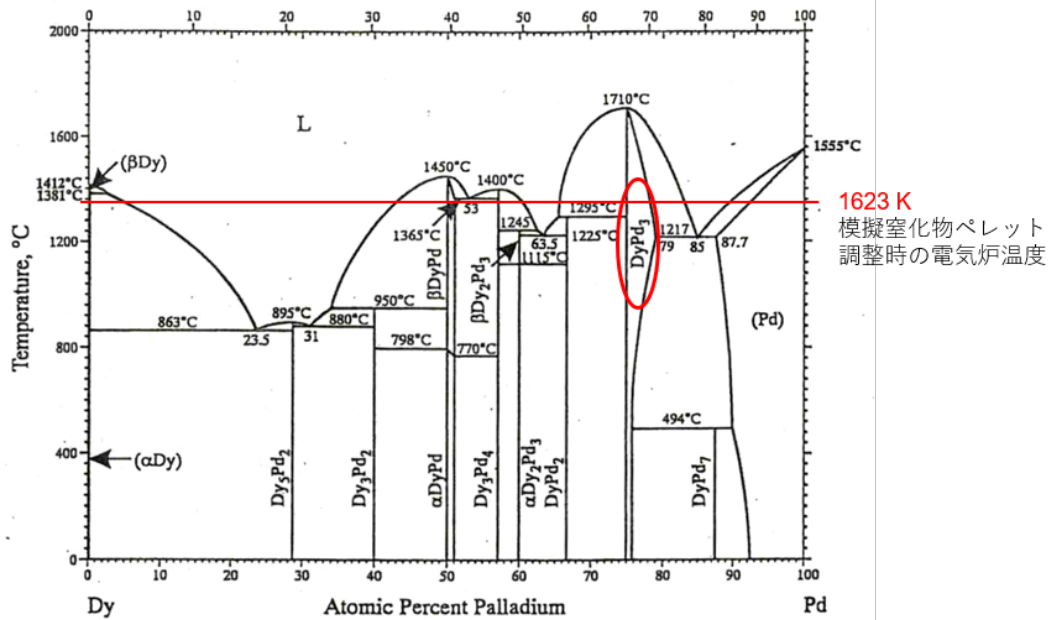


図 3.2.2-16 Dy-Pd 二元系状態図文献データ [2]

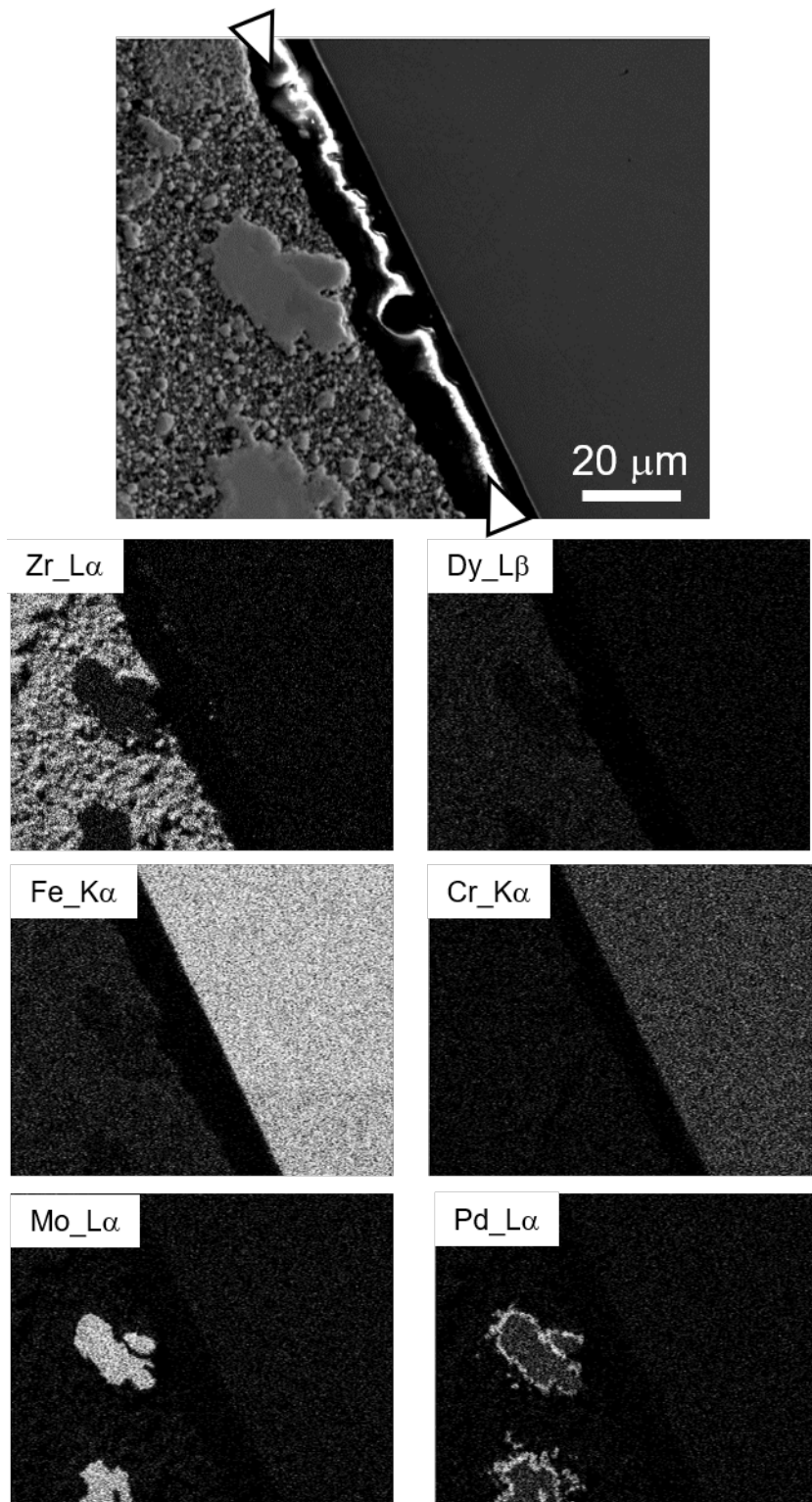


図 3.2.2-17 TMRRP 試験体接触断面の SEM 観察像と元素分布像
 ($\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{N}+\text{MoRuRhPd}/\text{T91}$ 、773 K、720 h)

3.2.3 蓄積 He 放出・スエリング挙動評価 【H28-R1】

(1) 背景と目的

核変換用燃料には、 ^{238}Pu 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm 等の比較的短半減期の α 崩壊核種が含まれるので、燃料製造から炉に装荷するまでの保管中に α 線自己照射損傷による格子欠陥と He 原子が蓄積する。室温での格子欠陥（フレンケル対）蓄積による格子膨張に関して、蛍石型構造の TRU 二酸化物において多くの報告例があり [1-7]、0.3 %程度膨張して飽和することが知られている。また、格子膨張に同期して、焼結体も膨張することが高野ら [1] により報告されている。格子欠陥と He 原子が蓄積した二酸化物焼結体を昇温した際には、格子欠陥は徐々に熱回復が進み、1370~1470 K 程度の焼鈍で未損傷状態の格子定数に回復するものの、He 原子は高温で粒界に拡散・集合して He 気泡を形成し、FP ガスと同様のガススエリングが起り、焼結体は元の寸法には回復しない [1]。したがって、保管中に α 線自己照射損傷が進行した燃料を炉に装荷した場合、燃焼のごく初期から粒界 He 気泡形成によるスエリングが起り、熱伝導率の低下に代表される燃料性能低下の可能性がある。

岩塩型構造の TRU 窒化物における α 線自己照射損傷に関する報告例はごく限られているが [8-10]、室温格子膨張は二酸化物より大きく、0.4 %以上膨張して飽和することが近年明らかになっている [8]。一方、昇温時の欠陥回復や He 気泡形成による微細組織変化等の知見は皆無である。核変換用窒化物燃料の燃焼時のふるまい理解と安全性を検討する上では、蓄積した He の高温挙動と組織変化に関する知見を取得することが必須である。

本項目では、窒化物燃料中での α 線自己照射損傷を加速するため、半減期が 18.1 年と短い ^{244}Cm を添加した (Pu, Cm, Zr)N 試料を作製し、室温保管中の格子定数・焼結体寸法変化、及び焼鈍による寸法回復あるいは He 放出に伴うスエリング挙動に関するデータを取得することを目標とする。平成 28 年度には、試料組成を検討して試験期間中の He 蓄積量を評価し、平成 29 年度には $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ で表される窒化物焼結体を作製し、室温保管中の格子膨張と焼結体寸法変化の相関データを取得した。平成 30 年度は、同じ試料について測定を継続し、格子膨張飽和後の焼結体寸法変化に関する知見を取得するとともに、焼鈍試験の条件・手順を検討した。令和元年度は、焼鈍試験を行い格子及び焼結体膨張の回復データを取得し、二酸化物の既存知見と比較しつつ、高温での挙動を明らかにした。

(2) 過年度成果の概要 【H28-H30】

① Cm 含有窒化物焼結体試料の作製

平成 28 年度には、Cm 含有窒化物の原料として用いる (Pu, Cm)O₂ 粉末の核種組成を崩壊計算により評価し、(Pu, Cm, Zr)N ペレット作製の手順を定めるとともに、この二酸化物粉末の焼鈍を行い、XRD 測定により性状を確認した。この粉末は、元は ^{244}Cm を主要核種とした CmO₂ であったが、長期保管により娘核種の ^{240}Pu が蓄積し、平成 29 年度の窒化物調製時には $\text{Pu}_{0.80}\text{Cm}_{0.20}\text{O}_2$ で表される組成である。窒化物試料作製時の核種組成を表 3.2.3-1 に示す。実効崩壊定数は $1.87 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ であり、表中に示した窒化物燃料の TRU 組成モデルケースの約 3 倍の加速試験となる。二酸化物粉末を酸素気流中 1173 K で焼鈍した結果、蛍石型の単相固溶体で、格子定数は Vegard 則による計算値とほぼ一致し

た。この粉末を炭素熱還元により窒化して $\text{Pu}_{0.80}\text{Cm}_{0.20}\text{N}$ とし、母材の ZrN (70 mol%) と混合して加熱することで $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ の組成式で表される窒化物固溶体を作製することとした。 $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ の実効崩壊定数は、 $\text{Pu}_{0.80}\text{Cm}_{0.20}\text{N}$ の 0.3 倍となるので、 $5.61 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ である。試料作製から焼鈍試験まで 800 日間 (初期金属原子の 0.4 %が α 崩壊) 室温で保持することを想定し、試料中に生成する He 原子濃度を計算した結果、単位格子 62 個につき He 原子 1 個であり、標準状態の気体換算で焼結体体積の 5 倍であった。また、 CmN の α 線自己照射損傷による格子膨張の文献データ [8] をもとに、Vegard 則を仮定して格子定数の時間推移を試算した結果、膨張が飽和するまでの時間は 2 ヶ月程度であり、試験期間として妥当な範囲であることを確認した。 $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ の格子定数と格子中 He 原子濃度の時間推移の試算結果を図 3.2.3-1 に示す。

上記で定めた手順と試算結果に基づき、平成 29 年度に $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ 試料を作製した。原料酸化物及び窒化物の XRD プロファイルを図 3.2.3-2 に、試料作製のフロー・条件と外観写真を図 3.2.3-3 にそれぞれ示す。 $\text{Pu}_{0.80}\text{Cm}_{0.20}\text{N}$ 及び $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ は、いずれも $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ ピーク分離が良好なことから、組成均質性に優れた単相固溶体であるとともに、酸化物の回折ピークがないことを確認した。 PuN (0.4905 nm) [12]、 CmN (0.5027 nm) [13]、 ZrN (0.4576 nm) [14] の格子定数から Vegard 則で計算した固溶体の格子定数は、 $\text{Pu}_{0.80}\text{Cm}_{0.20}\text{N}$ が 0.4929 nm、 $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ が 0.46816 nm である。これに対して、未損傷状態の格子定数測定値は、それぞれ 0.4928、0.46802 nm であり、Vegard 則にほぼしたがうことを確認した。作製した焼結体試料の諸元を表 3.2.3-2 に示す。焼結体は、微粉砕が不十分であったために一度の焼結で目標とする密度が得られなかったことから、さらに二度、微粉砕と焼結を繰り返した。寸法と重量から算出した理論密度に対する相対密度は 78 %TD であるが、一方の端面が凹型形状であったため、実際は 80 %TD 強と推測される。薄いディスク形状の焼結体も同時に作製し (焼結 1 回)、これを粉末化して XRD による格子定数経時変化測定に用いた。なお、TRU 試料を用いた一連の試験は、高純度 Ar 雰囲気保持された鉄遮蔽小型ホットセルと遮蔽パネル付グローブボックスからなる、TRU 高温化学試験設備 (通称 TRU-HITEC) にて行った。

② 室温での結晶格子とペレット膨張の相関

平成 29 年度に作製した $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ 焼結体とその粉末試料について、直ちに室温での焼結体寸法と格子定数の経時変化測定を開始し、令和元年度の焼鈍試験直前まで継続した。焼結体寸法は、最小読み取り 1 μm のデジタルマイクロメーターを用い、高さは 5 回以上、直径は場所を変えながら 15 回以上測定し、平均値を 0.1 μm 単位まで算出した。格子定数の解析は、Si 外部標準試料測定により角度補正をしたうえで、7 本以上の $K\alpha_1$ 回折ピーク角度を Nelson-Riley 関数を用いて $2\theta = 180^\circ$ に外挿し、精密化した。

平成 29 年度は、格子膨張が飽和する時間領域 (約 3000 時間) までデータを取得した。未損傷状態 (焼結後の室温保持時間 $t=0$) に対する高さ ($\Delta H/H_0$)、直径 ($\Delta D/D_0$)、格子定数 ($\Delta a/a_0$) の膨張の時間変化を図 3.2.3-4 に示す。格子膨張は、次式で示すフレンケル欠陥蓄積に伴う格子膨張モデル [15] と非常によく一致した。

$$\Delta a/a_0 = (a_t - a_0)/a_0 = A[1 - \exp(-B\lambda t)] \quad (3.2.3-1)$$

式中、 a_t は室温保持時間 t における格子定数、 λ は試料の実効崩壊定数、 A と B は試料依存の定数であり、 A は膨張飽和値、 $B\lambda$ は膨張が飽和するまでの時定数にそれぞれ相当する。また、 λt は初期金属元素のうち α 崩壊した割合である。このモデル式は、欠陥濃度増大に伴い結晶格子は膨張するが、格子間原子と原子空孔が再結合して消滅する頻度も高まるため、いずれ欠陥生成と消滅がつり合い、欠陥濃度（格子膨張）が一定値に飽和することを意味している。モデル式へのフィッティング（図中曲線）により、定数 $A=4.93 \times 10^{-3}$ 、 $B=1.72 \times 10^4$ を得た。一方、焼結体高さ・直径ともに、格子膨張とほぼ同期して膨張し、有意な異方性は見られなかった。約 2800 時間経過時点で、格子膨張飽和値の 0.49 %より幾分大きい 0.55 %前後の膨張を示した。

図 3.2.3-5 に、得られた格子膨張と焼結体膨張データを、TRU 窒化物及び二酸化物の文献データと比較したグラフを示す。格子膨張を比較したグラフ(a)では、PuNを除き総じて窒化物の方が二酸化物より膨張飽和値が大きい、初期金属原子のおよそ 0.03 %が崩壊した時点 ($\lambda t = 3 \times 10^{-4}$) で膨張がほぼ飽和する点では、窒化物と二酸化物で大きな差は見られない。格子膨張の比較について、以下のとおり定量的に考察した。Nellis [15]による格子膨張の(3.2.3-1)式の現象論的導出過程において、定数 A をより詳細に記述すると、次式のように表すことができる。

$$\Delta a/a_0 = (\rho_M \cdot N_D \cdot \Delta v / 3B)[1 - \exp(-B\lambda t)] \quad (3.2.3-2)$$

ここで、 ρ_M は結晶格子中の金属原子数密度、 N_D は α 崩壊 1 回あたり生成するフレンケル対の平均個数、 Δv はフレンケル対生成 1 個あたりの結晶体積膨張である。この式から、格子膨張飽和値はこれら 3 つのパラメータに比例することがわかる。また、定数 B は格子間原子と空孔が再結合（消滅）する確率の比例係数で、温度の関数である。温度が高いほど欠陥消滅の頻度が高まるので、膨張飽和に至る時間が短くなるとともに、膨張飽和値は小さくなることを意味している。積 $N_D \cdot \Delta v$ は α 崩壊 1 回あたりの結晶体積増加を意味し、(3.2.3-1)式と(3.2.3-2)式から以下のように表すことができる。

$$N_D \cdot \Delta v = 3AB / \rho_M \quad (3.2.3-3)$$

$\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ と文献データについて、未損傷格子定数 a_0 とこれから算出した ρ_M 、フィッティングにより得られた定数 A と B 、及びこれらから(3.2.3-3)式により算出した $N_D \cdot \Delta v$ の値を表 3.2.3-3 に列挙した。膨張飽和値（定数 A ）は、二酸化物が 0.3 %前後であるのに対し、窒化物は 0.25~0.5 %程度と大きい。その主要因として、窒化物の金属原子数密度が二酸化物より 20~30 %高いことが挙げられる。表中の PuN と AmN を除いた CmN、(Pu, Am, Cm)N、(Np, Pu, Am, Cm)N の膨張飽和値が 0.41~0.43 %であるのに対し、 $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$ が 0.49 %と高い値を示したのも、格子定数の小さい ZrN と固溶体を形成したことにより、金属原子数密度が 20 %近く高いことが主要因と考えられる。また、窒化物と二酸化物の $N_D \cdot \Delta v$ 値を比べると、概ね窒化物の方が大きい。この定性的要因として、窒化物中の N 副格子と二酸化物中の O 副格子の構造の違いによる格子間原子サ

イトの違いや、イオン結合性である二酸化物に対して窒化物では金属結合性の度合いが高い（金属並みに電気伝導率が高い）という結合性の違いに由来していると推測される。

焼結体膨張を比較した図 3.2.3-5 のグラフ (b) においては、窒化物と二酸化物ともに結晶格子膨張にはほぼ同期して焼結体も膨張するという点で同じ傾向を示している。一方、窒化物（80 %TD 強）、二酸化物（88 %TD）ともに比較的大きな気孔率を有しているにもかかわらず、両者とも焼結体膨張は結晶格子と同程度か幾分大きい値を示していることから、相対密度（または気孔率）は焼結体膨張に大きく影響しないことが示唆される。

平成 30 年度には、格子膨張と焼結体膨張の測定を継続し、格子膨張飽和後の挙動を調べた。令和元年度に取得した焼鈍試験直前までのデータも含めて、崩壊割合に対する格子及び焼結体膨張の $\text{Pu}_{0.95}\text{Cm}_{0.05}\text{O}_2$ [1] との比較を図 3.2.3-6 に示す。格子膨張飽和後は、図中に示す二酸化物と同様に格子膨張、焼結体膨張ともにほぼ一定値で推移すると予想していたが、焼結体はその後も膨張を続け 11092 時間で約 0.95 % に達し、一方で結晶格子は 11520 時間で 0.21 %（膨張飽和値の半分以下）まで収縮することがわかった。大きな焼結体膨張値について、表面酸化膜形成の可能性を考えたが、外観上変色などの変化がないことと、試料重量増加がないことから、表面酸化の影響はない。一方、図 3.2.3-7 に示す XRD プロファイルの時間推移において、887 時間から 2930 時間の間に回折ピークが幅広化し、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ ピークの分離が悪化していることから、欠陥蓄積の影響あるいは粉末粒子表面での Pu 及び Cm の選択的酸化の影響を想定した。そこで、11520 時間での測定後に粉末試料の一部を分取し、 N_2 -3% H_2 気流中 1483 K（二酸化物の場合 1473 K 未満で未損傷状態の格子定数に完全に回復）で 0.8 時間焼鈍した結果、格子定数は未損傷状態（0.4680 nm）とほぼ同等の 0.4679 nm に回復した。このことから、室温での結晶格子の大きな収縮の主要因は、粉末粒子表面の酸化の影響ではないと言える。図 3.2.3-8 に、令和元年度分も含めて格子定数の全測定データ（経時変化及び焼鈍による変化）を示す。格子膨張飽和後に焼結体膨張が継続する一方で、結晶格子が収縮に転じる現象について、上記のとおり試料酸化の影響の可能性は排除できたので、最も高い可能性は、結晶粒中の原子空孔が集合してナノサイズのボイドを形成し、体積が増え、その結果結晶粒中の平衡欠陥濃度が低下し、結晶格子が膨張飽和値よりも収縮したことが示唆される。これは、二酸化物ではこれまで報告例のない新たな知見である。

(3) 令和元年度成果

Cm 含有窒化物焼結体寸法及び粉末試料の格子定数測定を焼鈍試験開始直前まで続けた後、低温側から順に電気炉での等温保持と室温での寸法・格子定数測定を繰り返し、図 3.2.3-9 に示す焼鈍曲線を得た。焼結体焼鈍条件と寸法、膨張回復の数値データを表 3.2.3-4 に示す。図 3.2.3-6 に示した焼鈍直前の焼結体膨張は約 1.1 % であり、破線で示した曲線から、ボイド形成による膨張は概ね飽和状態に達していたと考えられる。一方、粉末試料の焼鈍条件と室温での格子定数測定値は図 3.2.3-8 中に青色の記号で示したとおりである。図 3.2.3-8 に示した 11520 時間から焼鈍直前の 17837 時間への格子定数変化量がごくわずかであった（0.4690→0.4689 nm）ことから、欠陥濃度低下による収縮は平衡状態にあっ

たと考えられる。

粉末試料の焼鈍にあたっては、収縮の影響を排除した膨張飽和状態からの焼鈍曲線を得るため、17837 時間経過した粉末試料全量をディスク状に成型して 1673 K で 2 時間焼鈍し、再び室温で 2520 時間保持して膨張飽和状態とした (図 3. 2. 3-8 中赤色の膨張曲線②)。なお、1673 K で焼鈍した結果、格子定数は最初の未損傷状態の値 (0. 4680 nm) よりも明らかに小さい 0. 4669 nm であったことから、11520 時間経過以後に粉末粒子表面で Pu と Cm の選択的酸化 (水分との反応による無定形水酸化物の生成) が幾分進んだことが示唆される (未焼鈍の窒化物の格子定数には影響しない)。Pu と Cm が同じ割合を保ったまま酸化したと仮定すると、Vegard 則による評価から、焼鈍後の窒化物固溶体中の (Pu, Cm)/Zr モル比は初期の 30/70 から 27/73 程度に変化したと見積もられる。この膨張飽和値は、最初の飽和値 (0. 49 %, 図 3. 2. 3-8 中黒色の膨張曲線①) と同等の 0. 48 % であった。

図 3. 2. 3-9 の焼鈍曲線には、 $\text{Pu}_{0.95}\text{Cm}_{0.05}\text{O}_2$ の文献データ [1] も比較のため示した。格子膨張の回復については、窒化物と二酸化物で同じような挙動を示している。二酸化物に関して、673 K 程度までは酸素原子のフレンケル欠陥回復、およそ 673 K から 1073 K の温度領域では主に金属原子の欠陥回復が進行し、それ以上の温度領域では空孔にトラップされていた He 原子の粒界への拡散・ガス放出が進むと考えられている [16]。窒化物の測定点数が少ないものの、焼鈍曲線形状の類似性から、窒化物においても概ね同様の回復挙動と推測される。1473 K での焼鈍により、窒化物の格子定数は未損傷状態の値に完全に回復した。

一方、焼結体膨張の回復挙動の理解には、その微細組織変化を考慮する必要がある。1573 K で焼鈍した後に窒化物焼結体を乳鉢中で打撃破壊し、断面研磨面と破面を SEM で観察した画像を、二酸化物 (1429 K で焼鈍) の画像 [1, 17] とともに図 3. 2. 3-10 と図 3. 2. 3-11 にそれぞれ示す。研磨面観察像の比較では、二酸化物が比較的緻密な組織を有し、開気孔がほとんどないことに加え、結晶粒サイズが最大 10 μm 程度であるのに対し、相対密度の低い窒化物では、気孔が連結して開気孔の割合が高いように見受けられ、結晶粒サイズもおおよそ 5 μm 以下と小さい。破面観察像において、二酸化物は粒界に数百 nm の大きさの気泡痕 (He ガスバブルの痕) が密に形成され、一部は連結してトンネル化している。粒内破面には気泡痕は見られない。一方、窒化物の破面には、粒内にも粒界にも SEM で観察できる大きさ (数十 nm 以上) の気泡痕もボイドらしきものも観察されなかった。なお、焼鈍後の焼結体のかけらの一部を速やかに粉末化して XRD 測定を行ったところ、図 3. 2. 3-7 中の下端に示すとおり回折ピークの幅広化は見られず、格子定数は未損傷値からの大きな低下がなかったことから、粉末で長期保管した試料のピークの幅広化と全量焼鈍時に格子定数が初期値より低下したのは、前述のとおり粉末粒子表面の酸化の影響と考えられる。

図 3. 2. 3-9 に示した焼結体膨張の焼鈍曲線において、1073 K までは二酸化物も窒化物も格子欠陥回復と似た曲線を描きながら収縮しているが、二酸化物はその後 1429 K での焼鈍により大きな膨張を示した。これは、1073 K より高い温度で粒内 He 原子の粒界への拡散が顕著となり、粒界で高圧の気泡を形成して焼結体が大きく膨張 (ガススエリング) しつつ、さらにトンネルを形成しながら焼結体外へ放出されたものである。一方、窒化物においても 1273 K での焼鈍で軽微なスエリングが見られたが、その後 1473 K 及び 1573 K で

の焼鈍で再び収縮に転じた。組織観察の結果を踏まえると、1273 K での焼鈍時に粒内 He 原子が拡散により粒界に達してガス化し、開気孔を介して放出されるとともに、一部はボイドに集合して高圧となり、軽微なガススエリングを引き起こしたと考えられる。しかし、結晶粒が小さく、比較的開気孔が多いことから、それ以上の温度でボイド内 He 原子は粒界に拡散し、ガスバブルを形成することなくスムーズに放出が進行するとともに、粒内のボイドが収縮あるいは部分的に消滅して結晶粒が収縮したと考えることができる。しかし、1573 K で焼鈍しても依然として 0.6 % 強の膨張が残存しており、結果として、正味には結晶格子膨張 (0.5 % 弱) の分しか回復しなかったこととなる。以上のことから、欠陥と He 原子が蓄積した窒化物焼結体の焼鈍挙動及び高温 He 放出挙動には、室温で形成された粒内ボイドが支配的因子となっており、ボイドを形成せず高温での粒界気泡形成によるガススエリングが支配的因子となる二酸化物とは大きく異なることを明らかにした。以上の室温膨張と焼鈍挙動の窒化物と二酸化物の相違を表 3.2.3-5 にまとめた。

窒化物燃料は熱伝導率が高いため、核変換時の通常運転条件においてペレット中心最高温度は 1473~1573 K 程度と見積もられており、外周付近の温度はこれよりさらに低い。そのため、製造後の燃料を数年以上保管するようなケースでは、保管中のボイド形成による膨張が無視できなく、また、炉に装荷・運転開始して燃料温度が上がってもボイドが完全に消滅することはないと予想される。したがって、燃料の健全性、安全性向上の観点から、このボイド形成による膨張分を燃料棒の設計 (被覆管とペレットのギャップ) に考慮しておくことに加え、燃料中の核種組成によっては、製造後から炉に装荷するまでの保管期間に制限を設ける必要がある。窒化物燃料は二酸化物燃料に比べて熱クリープ速度が格段に遅いことから、このことは、ペレット-被覆管機械的相互作用を評価する上で特に重要であり、今回得られた成果は有用な参考データとなる。また、今後の課題として、二酸化物における粒界での He ガスバブル形成ほど影響は大きくないと推測されるが、ボイド形成による膨張 (密度低下) の熱伝導率への影響を定量的に評価する必要がある。

(4) まとめ

Cm 含有窒化物の α 線自己照射損傷による室温格子膨張と焼結体膨張を 2 年強観察した結果、結晶粒内にボイドが形成し、焼結体は 1.1 % 程度膨張する一方で、結晶格子は膨張飽和に達した後に欠陥濃度が低下して収縮するという新たな知見を得た。焼鈍により格子欠陥が消滅し、格子定数は二酸化物と同様に未損傷状態の値に回復する一方で、室温で粒内に形成したボイドは 1573 K での焼鈍によっても部分的にしか消滅せず、焼結体には 0.6 % 程度の膨張が残存した。粒内に蓄積していた He 原子の一部は、1273 K での焼鈍時にボイドに集合して軽微なガススエリングを示したものの、結晶粒径が小さいことと開気孔率が比較的高いことから、He は粒界にガスバブルを形成せずに外部に放出された。室温でのボイド形成が高温での回復挙動の支配的因子となる窒化物のこのような挙動は、高温で粒界に He ガスバブルを形成して大きなガススエリングを示す二酸化物とは大きく異なる。高温熱クリープ速度が二酸化物より格段に遅い窒化物燃料においては、燃料の健全性・安全性向上の観点から、被覆管との機械的相互作用の緩和が重要であり、今回得られた成果は

燃料棒の設計（ギャップの設定）において有用な参考データとなるものである。

参考文献

- [1] M. Takano, M. Akabori et al., “Annealing behavior of (Pu,Cm)O₂ lattice and bulk expansion from self-irradiation damage,” J. Nucl. Mater. 414 (2011) 174-178.
- [2] T.D. Chikalla, R.P. Turcotte, “Self-radiation damage ingrowth in ²³⁸PuO₂,” Radiat. Eff. 19 (1973) 93-98.
- [3] M. Noe, J. Fuger, “Self-radiation effects on the lattice parameter of ²³⁸PuO₂,” Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10 (1974) 7-19.
- [4] T.D. Chikalla, L. Eyring, “Phase relationships in the americium-oxygen system,” J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968) 133-145.
- [5] C. Hurtgen, J. Fuger, “Self-irradiation effects in americium oxides,” Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13 (1977) 179-188.
- [6] W.C. Mosley, “Phases and transformations in the curium-oxygen system,” J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 539-555.
- [7] M. Noe, J. Fuger, “Self-radiation effects on the lattice parameter of ²⁴⁴CmO₂,” Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7 (1971) 421-430.
- [8] M. Takano, H. Hayashi, K. Minato, “Thermal expansion and self-irradiation damage in curium nitride lattice,” J. Nucl. Mater. 448 (2014) 66-71.
- [9] E.V. Shimbarev, L.V. Sudakov, “Synthesis and study of binary compounds of actinides and lanthanides, V. Influence of internal irradiation on crystal lattice of americium-241 nitride,” Radiokhimiya, 26 (5) (1984) 643-645.
- [10] Y. Okamoto, A. Maeda, Y. Suzuki, “Self-irradiation damage in PuN,” J. Nucl. Mater. 206 (1993) 94-96.
- [11] 村上悠紀雄他編集, 放射線データブック 初版, 地人書館 (1982).
- [12] T. Muromura, “Effect of oxygen and carbon impurities on lattice parameter of PuN,” J. Nucl. Sci. Technol. 19 (1982) 852-854.
- [13] D.A. Damien, R.G. Haire, C.R. Peterson, “Techniques of preparation and crystal chemistry of transuranic chalcogenides and pnictides,” CONF 780823-8, 1978.
- [14] M. Takano, “Experimental evaluation of solid solubility of lanthanide and transuranium nitrides into ZrN matrix,” J. Nucl. Mater. 440 (2013) 489-494.
- [15] W.J. Nellis, “The effect of self-radiation on crystal volume,” Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13 (1977) 393-398.
- [16] M. Kato, A. Komeno et al., “Self-radiation damage in plutonium and uranium mixed dioxide,” J. Nucl. Mater. 393 (2009) 134-140.
- [17] 平成 21 年度 文部科学省 原子力システム研究開発事業「MA リサイクルのための燃料挙動評価に関する共通基盤技術開発」成果報告書, 平成 22 年 3 月, 日本原子力研究開発機構.

表 3.2.3-1 試料作製時の (Pu, Cm)O₂ 原料粉末の核種組成計算値^aと
窒化物燃料核種組成モデルケース^bの比較

核種 i	半減期 [11] (y)	崩壊定数 λ_i (s ⁻¹)	含有率 x_i (at%)		原子量 M_i
			(Pu, Cm)O ₂	窒化物燃料	
²³⁴ U	2.45×10^5	8.965×10^{-14}	0.013	0.011	234.041
²³⁶ U	2.34×10^7	9.387×10^{-16}	0.260	0.003	236.045
²³⁷ Np	2.14×10^6	1.026×10^{-14}	-	35.667	237.048
²³⁸ Pu	87.7	2.503×10^{-10}	0.029	0.657	238.050
²³⁹ Pu	2.413×10^4	9.114×10^{-13}	0.016	14.981	239.052
²⁴⁰ Pu	6570	3.343×10^{-12}	79.659	6.859	240.054
²⁴¹ Pu ^c	14.36 (β)	1.525×10^{-9}	0.001	2.959	241.057
²⁴² Pu	3.76×10^5	5.842×10^{-14}	0.028	1.890	242.059
²⁴¹ Am	432	5.082×10^{-11}	0.002	23.748	241.057
^{242m} Am ^c	157 (IT)	1.445×10^{-10}	-	0.044	242.060
²⁴³ Am	7370	3.001×10^{-12}	<0.000	9.850	243.061
²⁴² Cm	0.4457	4.928×10^{-8}	<0.000	-	242.059
²⁴³ Cm	28.5	7.707×10^{-10}	0.007	0.022	243.061
²⁴⁴ Cm	18.1	1.214×10^{-9}	15.161	2.988	244.063
²⁴⁵ Cm	8500	2.584×10^{-12}	0.726	0.290	245.065
²⁴⁶ Cm	4.7×10^3	4.644×10^{-12}	3.992	0.030	246.067
²⁴⁷ Cm	1.6×10^7	1.373×10^{-15}	0.066	-	247.070
²⁴⁸ Cm	3.5×10^5	6.276×10^{-14}	0.038	-	248.072
<u>(Pu, Cm)O₂ 原料粉末</u>					
U/Pu/Am/Cm = 0.3/79.7/0.0/20.0 (at%), 組成式 Pu _{0.80} Cm _{0.20} O ₂					
平均原子量 $\Sigma (M_i \cdot x_i / 100) = 240.933$, 実効崩壊定数 $\Sigma (\lambda_i \cdot x_i / 100) = 1.87 \times 10^{-10}$ (s ⁻¹)					
<u>窒化物燃料モデルケース</u>					
Np/Pu/Am/Cm = 35.7/27.3/33.6/3.3, 実効崩壊定数 $\Sigma (\lambda_i \cdot x_i / 100) = 5.10 \times 10^{-11}$ (s ⁻¹)					

^a 平成 29 年 11 月

^b MA と Pu の核種組成は PWR-UO₂ 使用済燃料 (45 GWd/t、7 年冷却) を仮定

^c 非 α 崩壊核種は実効崩壊定数算出時に除外

表 3. 2. 3-2 Cm 含有窒化物焼結体試料の諸元

項目	測定・評価結果	備考
元素組成	Pu _{0.24} Cm _{0.06} Zr _{0.70} N, 式量 150.12	4.5 at% ⁻²⁴⁴ Cm
実効崩壊定数	$5.61 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$	
格子定数初期値, a_0	0.46802 nm	未損傷状態への内挿値
理論密度, TD	9.727 g/cm ³	
ペレット直径初期値, D_0	3.5744 mm	未損傷状態への内挿値
ペレット高さ初期値, H_0	3.6263 mm	未損傷状態への内挿値
ペレット重量	0.2747 g	
密度初期値, ρ_0	> 7.55 g/cm ³ (> 78 %TD)	80 %TD 強と推測

表 3. 2. 3-3 室温での結晶格子膨張パラメータの文献データとの比較

化学式/組成式	a_0 (nm)	$A \times 10^3$	$B \times 10^{-4}$	金属原子密度 ρ_M (nm ⁻³)	$N_D \cdot \Delta v$ (nm ³)
Pu _{0.24} Cm _{0.06} Zr _{0.70} N 本研究	0.46802	4.93	1.72	<u>39.0</u>	<u>9.9</u>
Pu _{0.45} Am _{0.34} Cm _{0.21} N [8]	0.4956	4.2	1.8	32.9	6.9
Np _{0.28} Pu _{0.31} Am _{0.28} Cm _{0.13} N [8]	0.4943	4.1	1.7	33.1	6.3
²⁴⁴ CmN [8]	0.50261	4.31	1.76	31.5	7.2
²⁴¹ AmN [9]	0.4991	5.25	1.96	32.2	9.6
PuN* ¹ [10]	0.49054	2.54	2.13	33.9	4.8
Pu _{0.95} Cm _{0.05} O ₂ [1]	0.53976	3.20	1.40	25.4	5.3
²³⁸ PuO ₂ [2]	0.53954	3.20	1.39	25.5	5.2
²³⁸ PuO ₂ [3]	0.53958	2.83	1.08	25.5	3.6
²⁴¹ AmO ₂ [4]	0.53772	2.82	0.93	25.7	3.1
²⁴¹ AmO ₂ [5]	0.53724	2.39	1.34	25.8	3.7
²⁴⁴ CmO ₂ [6]	0.5357	2.99	1.70	26.0	5.9
²⁴⁴ CmO ₂ [7]	0.5359	2.33	1.52	26.0	4.1

*1 ²³⁸Pu/²³⁹Pu/²⁴⁰Pu/²⁴¹Pu/²⁴²Pu/²⁴¹Am = 0.12/75.24/20.46/2.09/0.67/1.42 (wt%)

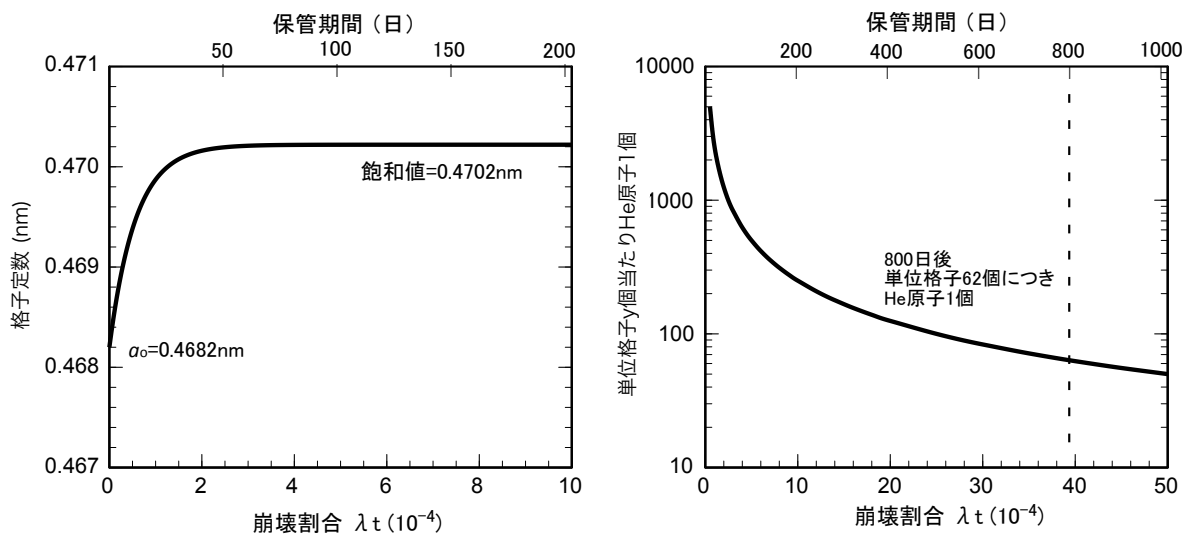
表 3.2.3-4 Cm 含有窒化物焼結体の焼鈍条件と寸法測定結果

焼鈍温度 (K)	保持時間 (h)	高さ (mm)	$\Delta H/H_0$ (%)	直径 (mm)	$\Delta D/D_0$ (%)
297±1 (未焼鈍)	19630	3.6684 ±0.0009	1.161 ±0.025	3.6134 ±0.0014	1.091 ±0.039
673±30	4	3.6644 ±0.0011	1.051 ±0.030	3.6119 ±0.0009	1.049 ±0.025
873±30	2	3.6617 ±0.0012	0.976 ±0.033	3.6098 ±0.0017	0.990 ±0.048
1073±20	2	3.6574 ±0.0011	0.858 ±0.030	3.6055 ±0.0024	0.870 ±0.067
1273±20	2	3.6583 ±0.0008	0.882 ±0.022	3.6061 ±0.0025	0.887 ±0.070
1473±20	2	3.6544 ±0.0005	0.775 ±0.014	3.6010 ±0.0012	0.744 ±0.034
1573±20	2	3.6498 ±0.0010	0.648 ±0.028	3.5965 ±0.0021	0.618 ±0.059

* $H_0=3.6263$ 、 $D_0=3.5744$ (mm)、焼鈍時雰囲気は $N_2-3\%H_2$ 気流

表 3.2.3-5 Cm 含有窒化物と二酸化物の室温膨張及び焼鈍挙動の相違のまとめ

組成式	$\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$	$\text{Pu}_{0.95}\text{Cm}_{0.05}\text{O}_2$ [1]
実効崩壊定数	$5.61 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$	$5.05 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$
焼結体相対密度	80 %TD 強	88 %TD
室温保持期間	19630 h (818 d) 初期金属原子の 0.40 % α 崩壊	17880 h (745 d) 初期金属原子の 0.33 % α 崩壊
結晶格子 膨張飽和値 $\Delta a/a_0$	0.49 % ・ 飽和後にボイド形成進行、欠陥濃度低下し 0.20 %程度まで収縮	0.32 % ・ 飽和後一定値で推移
焼結体 膨張飽和値 $\Delta L/L_0$	~1.16 % ・ 格子膨張飽和後も空孔が集合しボイド形成して膨張	~0.34 % 格子膨張飽和後はほぼ一定値で推移
結晶格子 回復挙動	1473 K までに完全回復	1429 K までに完全回復
焼結体寸法 回復挙動	・ 1073 K で 0.87 %まで回復 ・ 1273 K で 0.89 %に軽微な膨張 (ボイドでの He ガススエリング) ・ 1573 K で 0.63 %まで回復 (ボイド収縮または一部消滅)	・ 1073 K で 0.2 %まで回復 ・ 1433 K で 0.36 %に再度膨張 (粒界気泡形成による He ガススエリング)
結晶粒内の蓄積 He 放出	1073 K より高い温度~1273 K までに拡散により結晶粒表面から開気孔を介して外部に放出進行、一部はボイド内に集合	1073 K より高い温度~1433 K までに拡散、粒界気泡形成、トンネル化で外部に放出進行
微細組織変化	SEM で観察可能な大きさの結晶粒内ボイドや粒界気泡見られず	結晶粒界に He 気泡痕 (数百 nm) 形成、一部トンネル化



(a) 格子定数変化の試算結果

(b) He 生成量の試算結果

図 3. 2. 3-1 Cm 含有窒化物の結晶格子膨張と He 生成量の試算結果

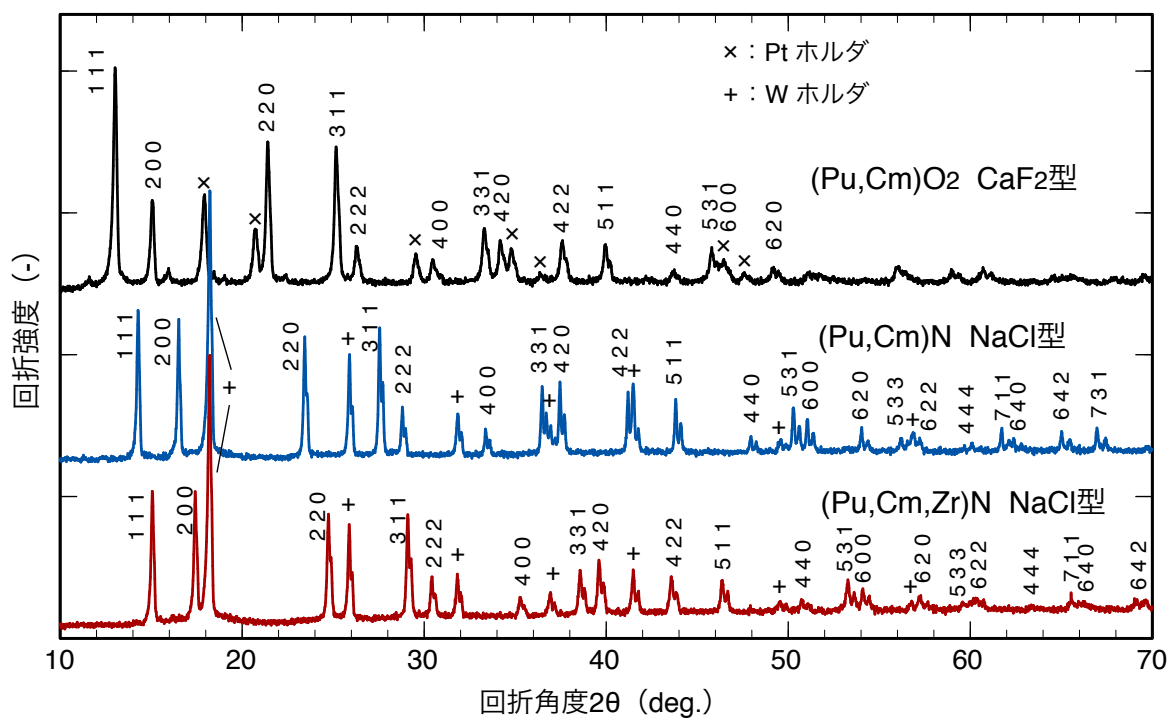


図 3. 2. 3-2 原料二酸化物及び窒化後試料の XRD プロファイル (Mo 管球)

TRU高温化学試験設備(高純度Ar雰囲気)

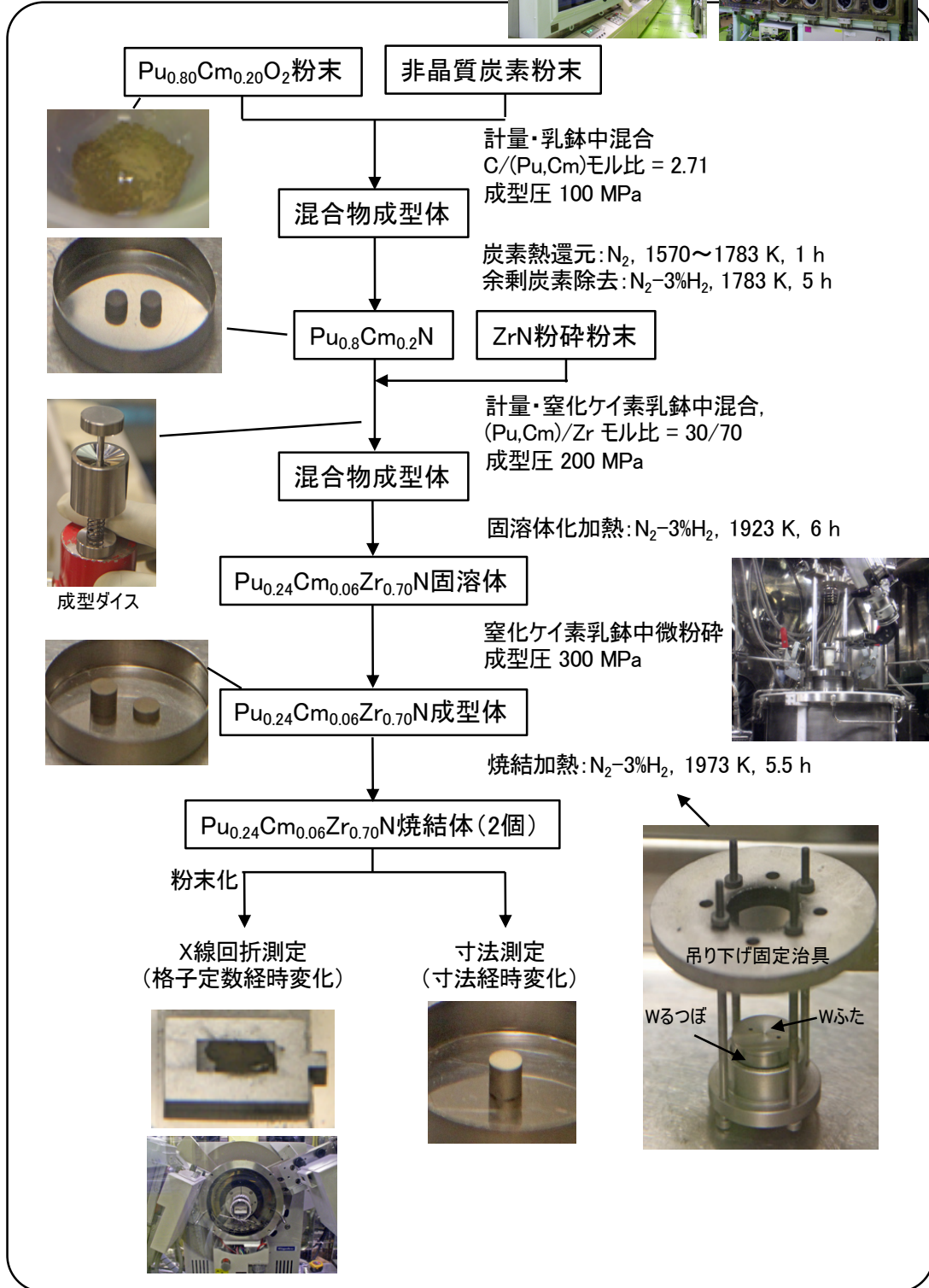
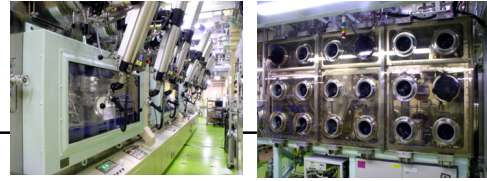


図 3.2.3-3 Cm 含有窒化物焼結体試料の作製フロー・条件と試料外観

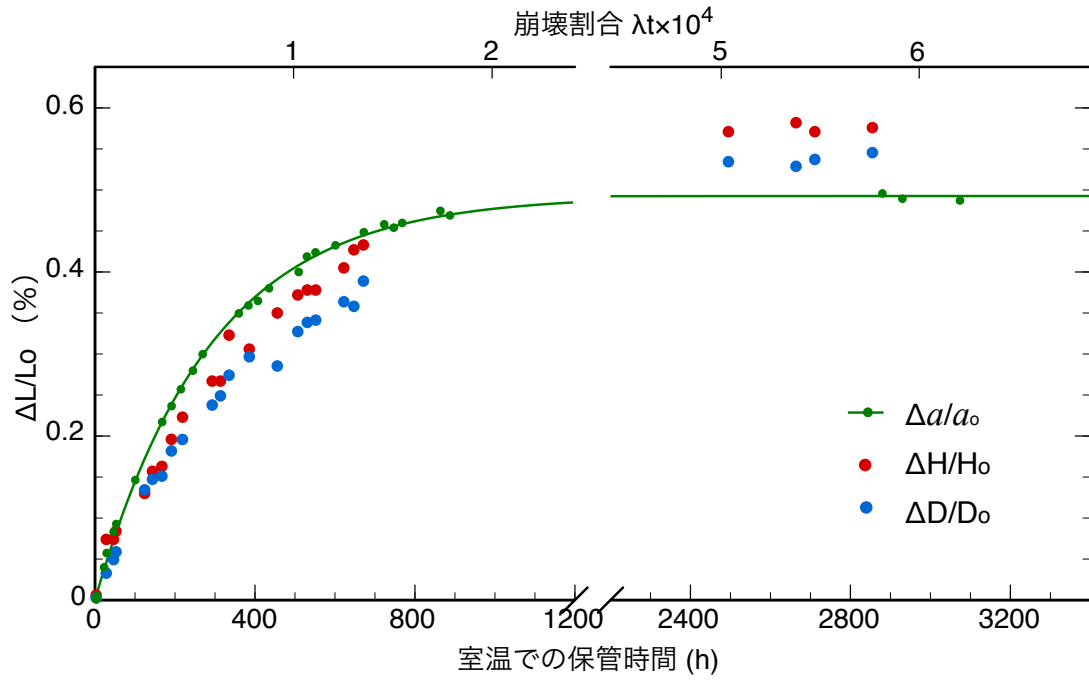
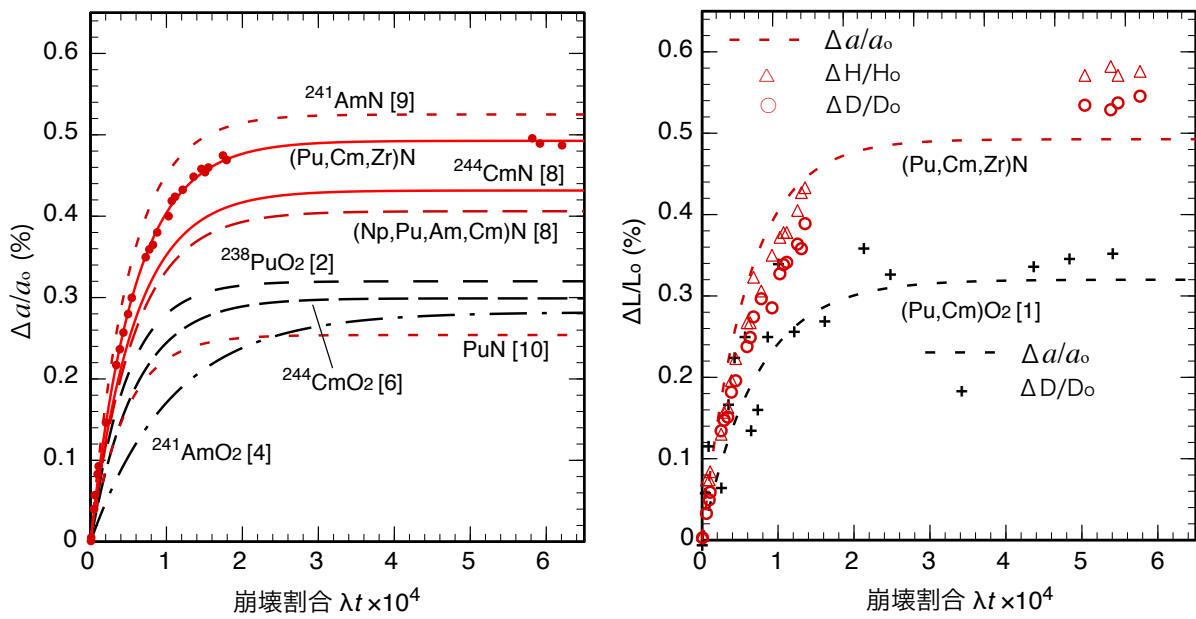


図 3. 2. 3-4 Cm 含有窒化物の結晶格子と焼結体の室温膨張 (約 3000 時間まで)



(a) 結晶格子膨張の比較

(b) 焼結体膨張の比較

図 3. 2. 3-5 結晶格子と焼結体の室温膨張の文献データとの比較

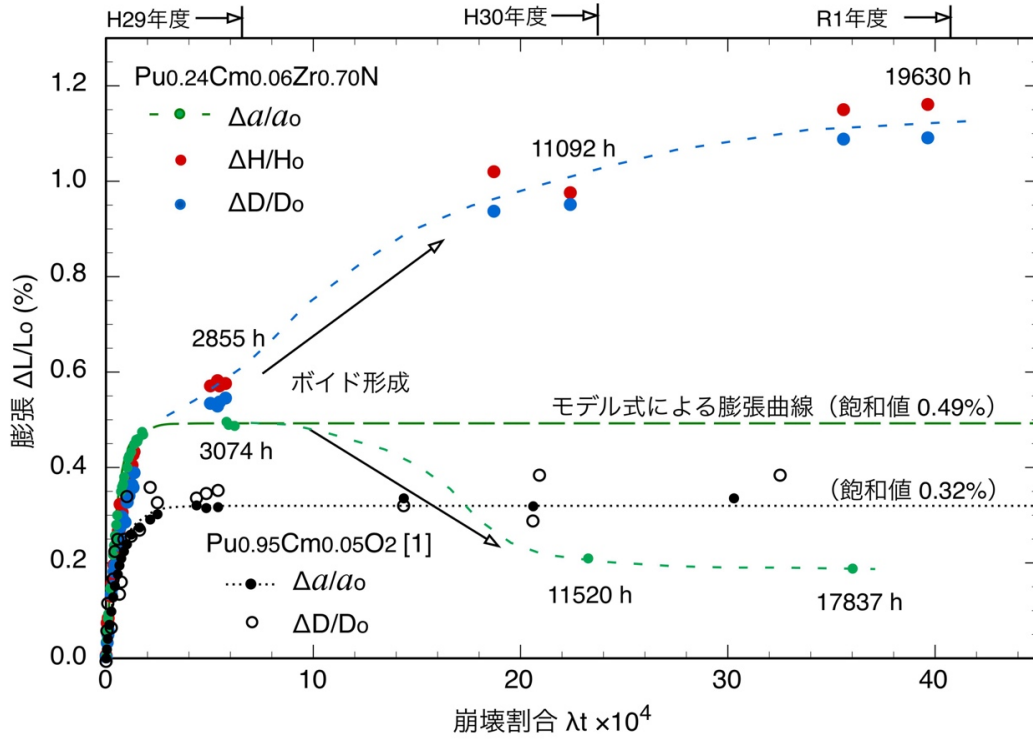


図 3.2.3-6 Cm 含有窒化物の結晶格子と焼結体の室温膨張（焼鈍直前まで）

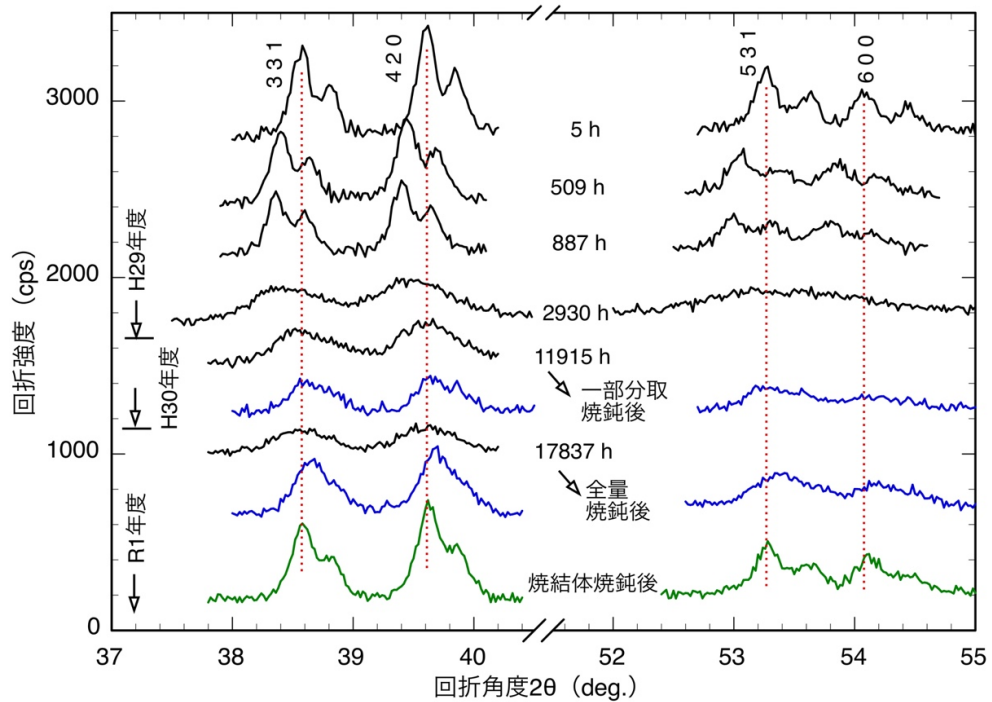


図 3.2.3-7 Cm 含有窒化物の XRD プロファイルの時間推移
 (黒：粉末試料室温保管中、青：粉末試料焼鈍直後、緑：焼結体焼鈍後粉末化)

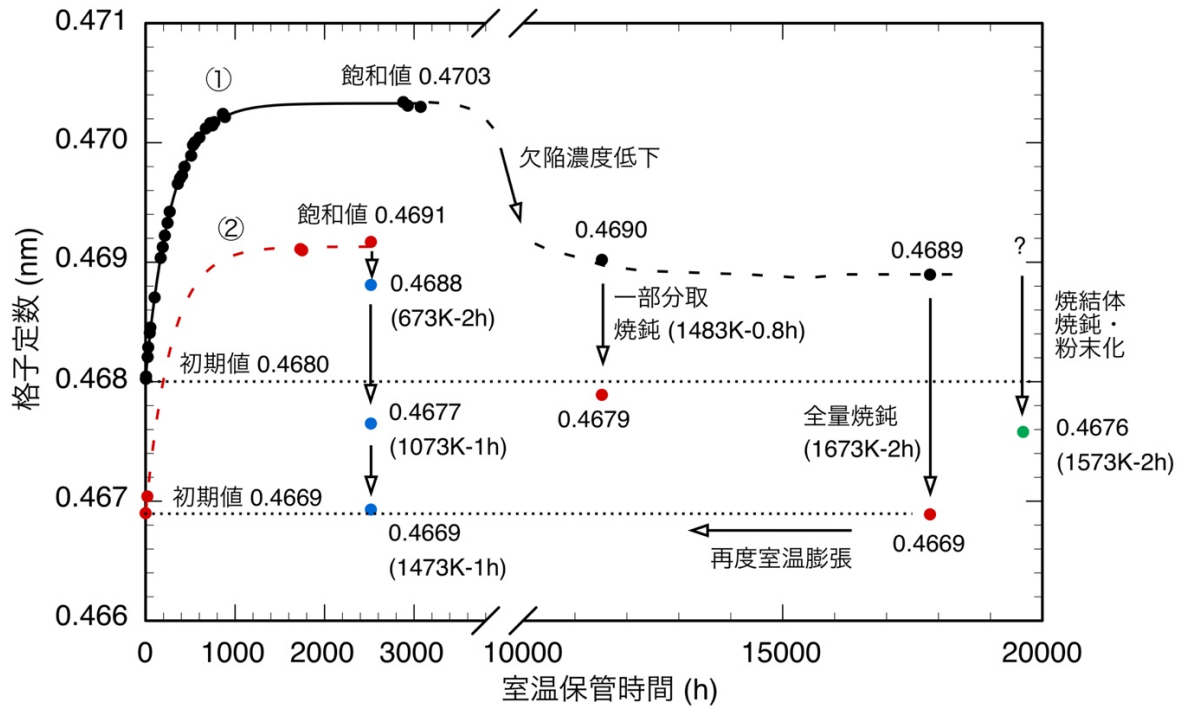


図 3.2.3-8 Cm 含有窒化物の室温格子定数変化及び焼鈍による変化
 (黒：最初の粉末試料長期室温保管 (①)、赤：①を焼鈍して再度室温で膨張飽和 (②)、
 青：②の焼鈍試験時データ、緑：焼結体焼鈍後に粉末化して測定)

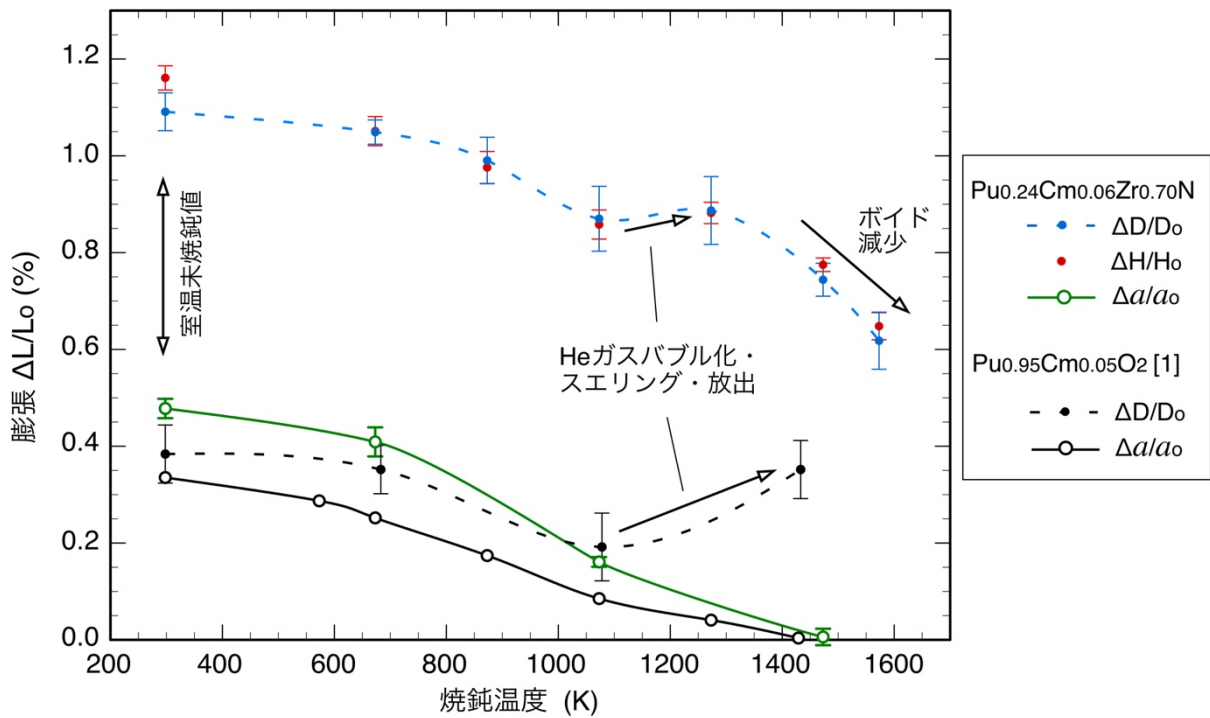
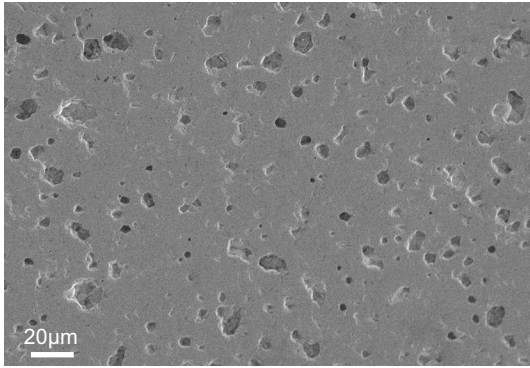
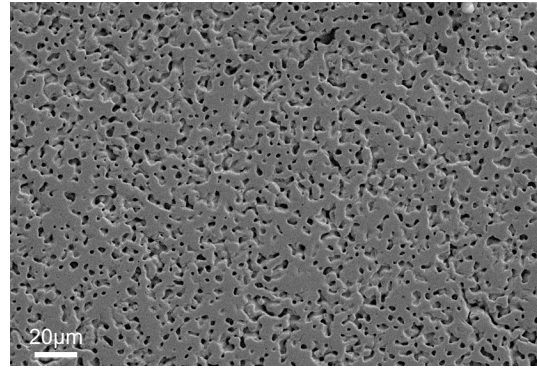


図 3.2.3-9 Cm 含有窒化物の焼結体及び結晶格子の焼鈍曲線

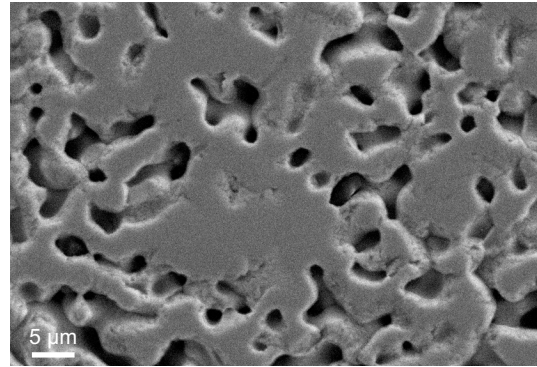
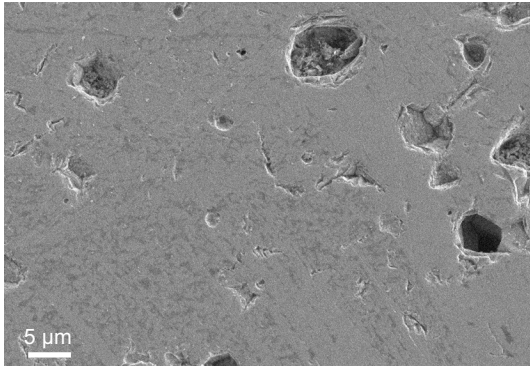
二酸化物



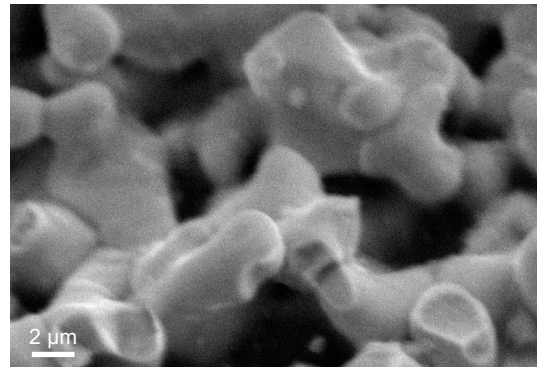
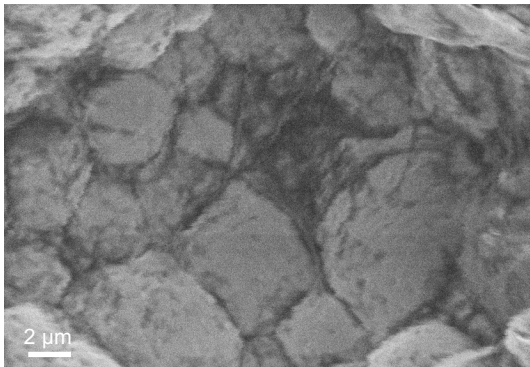
窒化物



(a) 断面組織広域像



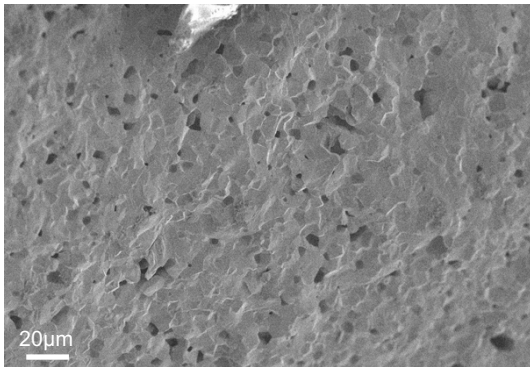
(b) 断面組織拡大像 (2000 倍)



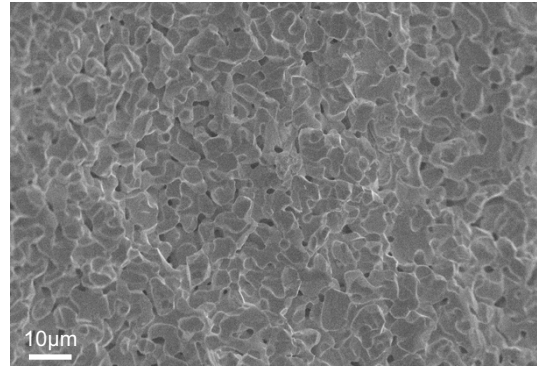
(c) 粗大な気孔内に露出した結晶粒の拡大像 (5000 倍)

図 3.2.3-10 焼鈍後の Cm 含有窒化物焼結体の研磨面組織の二酸化物との比較
(左 : $\text{Pu}_{0.95}\text{Cm}_{0.05}\text{O}_2$ [1, 17]、右 : $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$)

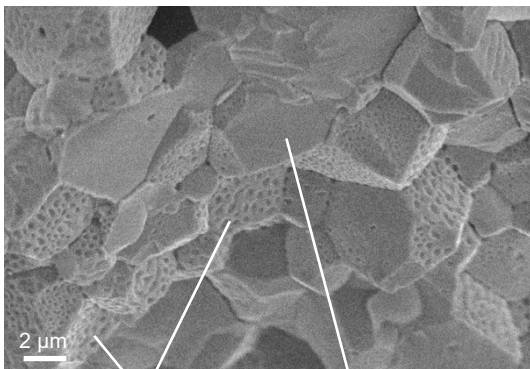
二酸化物



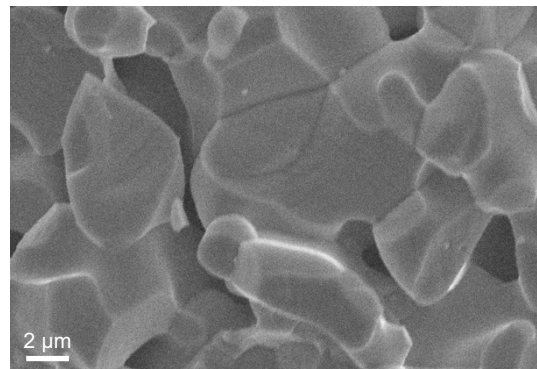
窒化物



(a) 破面組織広域像

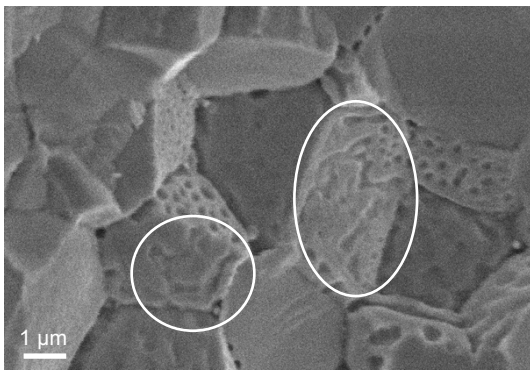


粒界に気泡痕 粒内破面に気泡痕見られない

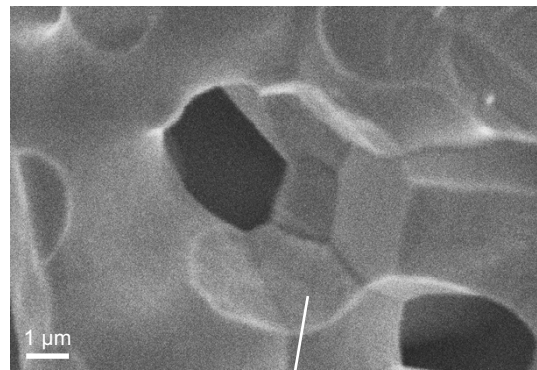


粒界にも粒内破面にも気泡痕見られない

(b) 結晶粒拡大像 (5000 倍)



粒界気泡が連結してトンネル化



気孔内に露出した結晶粒表面

(c) 結晶粒拡大像 (10000 倍)

図 3. 2. 3-11 焼鈍後の Cm 含有窒化物焼結体の破面組織の二酸化物との比較
(左 : $\text{Pu}_{0.95}\text{Cm}_{0.05}\text{O}_2$ [1, 17]、右 : $\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{Zr}_{0.70}\text{N}$)

3.3 燃料処理技術開発

3.3.1 化学溶解法による燃料処理技術開発 【H28-R1】

(1) 背景と目的

MA 高含有窒化物燃料を用いた MA 核変換システムでは、核変換効率及び燃料安全性等の観点から、一度の燃焼サイクルで核変換する MA の割合を 20 %程度とすることが提案されている[1]。この場合、放射性毒性を大幅に低減するためには、核変換後の使用済燃料から TRU (MA と Pu) を分離回収し、再び燃料に加工して核変換を行う MA 核変換用燃料サイクルにおいて、マルチサイクルを行うことが必要である[1, 2]。

本項目では、MA 核変換用窒化物燃料サイクルにおける使用済燃料の処理法として、「化学溶解を用いた窒化物燃料の革新的乾式再処理プロセスの研究」(文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ、平成 22~23 年度)において提案し、基礎研究を実施した「化学溶解法」に基づく乾式処理プロセス[3-7]の研究開発を行う。MA 核変換用窒化物燃料サイクルにおける燃料処理プロセスでは、TRU の回収率及び FP の除染係数をできるだけ大きくすることが求められており、長期毒性低減の観点から TRU 回収率は 99.9 %以上、燃料中の MA の燃焼への影響の観点からの回収 TRU 中に含まれる希土類 (RE) 元素濃度の許容値を、MA に対して 5 wt%以下とすることが暫定的な目標となっている[8]。

化学溶解法に基づく乾式処理プロセスは、使用済窒化物燃料の熔融塩中への化学溶解、熔融塩相から液体金属相への TRU の還元抽出、及び液体金属相中の TRU の窒化回収を主工程とするものである。本プロセスは、耐放射線・耐発熱性能に優れた熔融塩・液体金属を溶媒として使用する乾式法である上、これまで開発が進められてきた熔融塩電解を主工程とする窒化物燃料処理法よりもプロセスが簡素で、適切な酸化剤を用いることによって化学溶解時に不活性母材 (ZrN もしくは TiN) が分離可能という特長があり、これまでに TRU 窒化物を選択的に溶解する酸化剤として塩化カドミウム (CdCl_2) を使用する方法が提案されている[9, 10]。また、燃料中に不純物として微量含まれる難溶解性の TRU 酸化物及び比較的安定な白金族 FP-TRU 合金の溶解が可能と見込まれるという利点がある。さらに、本方法では均質な液体を用いて燃料の溶解・TRU の回収を行うため、回収物から再度製造する燃料中の元素組成の調整及び計量管理に関する課題の解決が比較的容易であると見込まれる。一方、本方法は、熔融塩電解を主工程とするプロセス[2, 3, 11-13]に比べ、必要な熔融塩などの溶媒の量が多く、大量の酸化剤を使用する必要があるという課題が指摘されている[7]。本研究開発では、両者を技術的・経済的に比較するために必要な情報を得ることを目的としている。

図 3.3.1-1 に、本項の研究課題を示す。ここでは、本技術特有の要素技術である「化学溶解工程」と液体金属相に回収した TRU の「再窒化工程」の技術開発、及び化学溶解法プロセスの成立性評価に関する検討を行う。要素技術開発では、化学溶解に適した使用済燃料前処理技術の第一候補と考えられているピン剪断・粉碎、不溶解残渣の回収・処理技術開発において重要な難溶性物質の溶解処理、及び再窒化工程における溶媒金属除去・再窒化に関する技術開発を行う。

(2) ピン剪断及び化学溶解挙動 【H28-R1】

MA 核変換用窒化物燃料は、不活性母材として ZrN または TiN を用いた TRU 窒化物ペレットを T91 フェライト鋼製の被覆管（外径 7～8 mm、肉厚 0.5 mm 程度）に He ガスとともに封入した構造とすることが提案されている。この燃料の乾式再処理のための前処理工程では、燃料成分が変質することを抑えながら燃料ペレットを取り出すため、金属燃料の場合と同様、不活性ガス雰囲気下でピン剪断を行う必要がある。また、燃料の化学溶解工程では、溶解速度向上のため、窒化物ペレットを細かく粉砕する方が有利であると考えられる。

本項目では、「化学溶解」に適した使用済燃料前処理技術の第一候補と考えられている方法である「ピン剪断・ペレット粉砕」工程での試験条件と得られる物質性状の関係を明らかにすること、及び前処理で得られたペレット粉砕物の化学溶解挙動データを取得することを目的とした。

① 過年度成果の概要

剪断試験に用いた窒化物ペレット入燃料ピン模擬体及び剪断装置と剪断条件の概要を図 3.3.1-2、3.3.1-3 及び表 3.3.1-1、3.3.1-2 に示す。剪断片は、Ar ガス雰囲気において、ステンレス製ふるい及びふるい振とう機を用いて分級した後、各剪断片成分の重量測定により粒度分布を評価した。図 3.3.1-4 に (Dy, Zr)N ペレット/T91 管模擬燃料ピン剪断試験（剪断幅 10 mm）で得られた剪断片の外観と SEM 観察像を、図 3.3.1-5 に剪断片の重量分布を示す。これらから、剪断幅を小さくするほど粒径の小さい破砕片の割合が増えるという結果を得た。

剪断試験・粒度分布測定後の (Dy, Zr)N ペレット/T91 管模擬燃料ピン粉砕試験回収物を用いて、表 3.3.1-3 に示す条件で粉砕試験を実施し（図 3.3.1-6）、剪断試験回収物と同じ方法で粒径分布を評価した。粉砕試験回収物及びふるいで分級した試料等の外観例を図 3.3.1-7 に、粒度分布を図 3.3.1-8 にそれぞれ示す。窒化物試料のみを粉砕した場合は、99.9 %以上が粒径 1 mm 以下の微粉末になった。模擬被覆管を除去せずに粉砕した場合には、模擬被覆管も粉砕され、全て 4 mm 以下の粉末となった。T91 フェライト鋼が強磁性であるため、磁石を用い回収物を磁性の有無で分離することを試みたが、磁性あり・磁性なし試料とも、窒化物成分と被覆管成分が混在しており、分離が容易ではないことがわかった。

剪断/粉砕回収物の LiCl-KCl 熔融塩中への化学溶解挙動試験を、表 3.3.1-4 に示す条件で、CdCl₂ または塩化ジルコニウム (ZrCl₄) を酸化剤として用いて実施した。剪断回収物の溶解試験における溶解試験中の各金属元素の濃度変化を図 3.3.1-9 に示す。773 K での加熱により、Cd 濃度の低下及び (Dy, Zr)N 中の Dy 及び被覆管片中の Fe の熔融塩中への溶解が見られた。一方、Zr、Cr、Ni はほとんど溶解しなかった。続く 823 K での加熱により Dy、Fe、Zr 及び Cr 濃度の上昇が見られた。この結果より、化学溶解後の分離プロセスに与える影響が大きい被覆管成分の溶解を避けるため、化学溶解時には被覆管を混在しないペレット片のみとすることが望ましいと判断した。773 K-80 時間及び 823 K-76 時間の加熱終了時の Dy 及び Zr の溶解率は、それぞれ 5.8 %、0.4 %であり、既報

告よりも Dy の溶解速度が極めて小さかった。図 3.3.1-10 に、窒化物破砕片の溶解試験における溶解試験中の各金属元素の濃度変化を示す。CdCl₂ を添加した 773 K での加熱により Cd 濃度の低下及び(Dy, Zr)N 中の Dy の溶解が見られた。一方、Zr はほとんど溶解しなかった。続く 823 K での加熱により、さらに Cd 濃度の低下及び(Dy, Zr)N 中の Dy の溶解が進んだ。773 K-100 時間及び 823 K-100 時間の加熱終了時の Dy の溶解率は 3.7 % であり、既報告よりも溶解速度が極めて小さい結果であった。Zr の溶解は既報告と同様にほとんど見られなかった。ZrCl₄ 追加後の 823 K での加熱によって Dy の溶解が進み、100 時間加熱後の溶解率は 12 %であった。Cd 濃度はほとんど変化せず、Zr 濃度は加熱開始後約 20 時間で大きく上昇し約 75 時間で大きく低下した。Dy の濃度上昇は、窒化物表面に生成した酸化物中の Dy が ZrCl₄ との反応により溶解したため（次項参照）と考えられるが、さらに溶解挙動を確認する必要がある。化学溶解試験終了後の沈殿物を採取した試料の XRD 測定を行った結果（図 3.3.1-11）、沈殿物は未溶解の(Dy, Zr)N であることが示された。

② 令和元年度成果

過年度と同様の手順で、不純物として酸素を 0.195±0.003 wt%含む Dy_{0.4}Zr_{0.6}N_{0.968}O_{0.016} ペレット（直径φ5.55 mm×高さ8.01～8.07 mm、87 %TD）及び T91 模擬被覆管を使用し、剪断挙動試験（剪断幅：10 mm）を実施した。また、得られた剪断物をハンマーで叩き、燃料ペレット粉砕物を取り出し、粉砕試験を実施した。剪断片の外観及び重量分布を図 3.3.1-12、3.3.1-13 に示す。粉砕試験に用いた試料及びふるいで分級した回収物の外観を図 3.3.1-14 に、粒度分布を図 3.3.1-15 に示す。これらの結果から、不純物酸素濃度の異なる窒化物ペレットを用いた模擬燃料試験体の剪断・粉砕挙動試験結果に大きな違いはないことがわかり、燃料中不純物である酸素を含む酸化物が燃料ピンの前処理挙動に与える影響は小さいと評価した。

LiCl-KCl 熔融塩中への化学溶解挙動に関して、ZrN 母材窒化物燃料模擬物質の CdCl₂ による溶解試験を実施した。反応速度向上のため、これまでよりも細かく粉砕した試料を用い、初期 Cd 濃度を大きく、反応温度を高くした。試験 1 では(Dy, Zr)N 微粉末試料（ボールミルによる粉砕物、粒径は 0.01 mm 以下）のみ、試験 2 ではこれに難溶性化合物模擬物質である GdPd₃ 及び CeO₂ を添加した試料について、その溶解挙動を確認した。それぞれの試験条件を表 3.3.1-5 に示す。図 3.3.1-16 に、試験 1 における溶解試験中の各金属元素の濃度変化及びサンプリング試料量及び Dy 濃度測定値から求めた Dy の溶解率を示す。CdCl₂ を添加した 823 K での加熱により、Cd 濃度の低下及び(Dy, Zr)N 中の Dy の溶解が見られた一方で、Zr はほとんど溶解しなかった。続く 873 K での加熱により、さらに Cd 濃度の低下及び(Dy, Zr)N 中の Dy の溶解が進んだ。その後、Dy 濃度は極大値 0.23 wt%を示した後に低下した。これは、不純物酸素等との反応により熔融塩中の Dy が沈殿を生じたためと推測される。溶解率は最大値 50 %を示した後に、Dy 濃度の低下に伴い小さくなり、加熱終了時の Dy 溶解度は 30 %となった。Zr 濃度は既報告と同様、小さな値であった。図 3.3.1-17 に、試験 2 における溶解試験中の各金属元素の濃度変

化及び Dy の溶解率を示す。各温度での加熱により、Cd 濃度の低下及び (Dy, Zr)N 中の Dy の溶解に伴う Dy 濃度の上昇が進行した。Dy 溶解率データの最大値は 69 % であり、その後 Dy 濃度の低下に伴い、加熱終了時の Dy 溶解度は 65 % となった。一方、Gd 及び Ce は試験中ほぼ一定の濃度を示した (Gd: 0.0288 ± 0.0037 wt%, Ce: 0.0246 ± 0.0034 wt%)。また、Pd は溶解せず、Zr はわずかに溶解した (973 K で 0.0062 ± 0.0018 wt%)。これらの濃度から計算した溶解率は、Gd が 66 %、Ce が 62 % であった。GdPd₃ 中の Gd の溶解は、次項に示すように CdCl₂ との反応によるものと考えられる。一方、CeO₂ については、酸化物は CdCl₂ との反応では溶解せず、ZrCl₄ との反応により熔融塩中に溶解することから、熔融塩中にわずかに溶解した Zr⁴⁺ が溶解に寄与したものと考えられる。さらに、この系に ZrCl₄ を加え 773 K で加熱した際の各金属元素の濃度変化と Dy の溶解率を図 3.3.1-18 に示す。Dy 濃度は上昇し、試験終了時には 0.39 wt% (Dy 溶解率 79 %) まで達した。一方、Zr と Cd の濃度はほぼ一定の値を示した。

③ ピン切断・化学溶解挙動に関するまとめ

模擬燃料ペレットとして (Dy, Zr)N 焼結体を用い、T91 被覆管に装荷した燃料ピン模擬体の切断挙動、切断回収物の粉砕挙動に関するデータを取得した。CdCl₂ を用いた (Dy, Zr)N の LiCl-KCl 共晶熔融塩中への溶解試験 (表 3.3.1-6) を行い、TRU 模擬元素である Dy の溶解を確認したが、その溶解速度は既報告よりも極めて小さい結果となり、溶解速度向上のための手法の改良を行った。溶解速度のさらなる向上が今後の課題である。一方、Zr の溶解はわずかであり、溶解工程において Zr の分離が可能であることが確認できた。ZrCl₄ を用いた燃料模擬物質溶解試験 (表 3.3.1-7) により、TRU 模擬元素である Dy の溶解率が向上することを確認した。

(3) 難溶性物質の安定性評価・溶解挙動 【H28-R1】

燃料処理における TRU 回収率を向上させるためには、難溶性物質中の TRU 元素を溶解して回収することが必要である。TRU 窒化物の溶解に適した酸化剤である CdCl₂ を用いた化学溶解条件では、窒化物中に不純物として 0.1 % 程度含まれる TRU 酸化物の溶解は困難であることが知られている。また、TRU 金属よりも熱力学的に安定な白金族 FP 元素-TRU 合金は、溶解挙動に関する十分な知見がない。

本項目では、使用済燃料中の難溶性物質の処理方法の提案を目標として、難溶性物質の化学形の推定及び処理方法の検討、溶解方法に関するデータの取得を目的とした。

① 過年度成果の概要

TRU 及び RE の酸化物を熔融塩中に溶解する方法として、ZrCl₄ を塩素化剤として使用する方法が提案されている [14]。TRU 酸化物の模擬物質として Dy₂O₃ を用いた溶解試験を表 3.3.1-8 の条件で実施し、その結果を図 3.3.1-19 に示す。823 K における 10 時間加熱後の Dy₂O₃ の溶解率は約 98% であり、本試験結果から、ZrCl₄ を用いることによって酸化物の溶解が可能であると判断した。

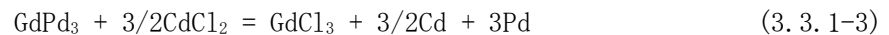
TRU-白金族FP元素合金の模擬物質としてGd-Pd合金試料を表3.3.1-9の条件でGdNとPdの反応によって調製(図3.3.1-20、3.3.1-21)し、酸化剤による溶解反応挙動データ及び物質の安定性を評価するための熱力学データの取得を実施した。調製したGdPd₃+GdPd₇混合物を、表3.3.1-10の条件で酸化剤としてCdCl₂を用いた溶解試験の結果を図3.3.1-22に示す。Gd濃度は、773 Kでの加熱後約2時間で0.002 wt%まで増加したがその後は823、873、923 Kまで温度を上げて変化はなかった。Cd濃度はGd濃度増加とともに減少したがその後はほぼ一定であり、Pd濃度は検出下限以下であった。Gdの溶解率は約3.5%と小さな値であった。使用したGd-Pd試料はPd/Gd比が約6.0と大きく、熔融固化して得られた緻密な形状であるため、CdCl₂によるGdの溶解反応が表面で起こったものの、高濃度のPd及び表面に付着した反応副生成物の金属Cdの存在が、内部への反応の進展を妨げたと考えられる。また、調製したGdPd₃の安定性評価のための熔融塩電気化学測定試験を表3.3.1-11の条件で行ったところ、GdPd₃電極の平衡電位(773 K)は一定値(-0.741 V vs. Ag/AgCl)を示した。この電位が(3.3.1-1)式で示される電気化学平衡によるとすると、



平衡電位 $E_{\text{eq}}(\text{Gd}^{3+}/\text{GdPd}_3)$ は、以下の関係式で表される[11, 13]。

$$E_{\text{eq}}(\text{Gd}^{3+}/\text{GdPd}_3) = E^{0*}(\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}) + \frac{RT}{3F} \ln(X(\text{Gd}^{3+})) - \Delta G_f(\text{GdPd}_3)/3F \quad (3.3.1-2)$$

ここで、 $E^{0*}(\text{Gd}^{3+}/\text{Gd})$ は塩素電極に対するGd³⁺/Gdの見かけの標準酸化還元電位、 $X(\text{Gd}^{3+})$ は熔融塩中のGd³⁺イオンのモル分率(0.00209)、 $\Delta G_f(\text{GdPd}_3)$ はGdPd₃のギブズ生成自由エネルギー、 R は理想気体定数(8.31 J·mol⁻¹K⁻¹)、 T は温度(K)、 F はファラデー定数(96485 C·mol⁻¹)である。なお、用いた参照電極の電位は、773 Kにおいて-1.080 V(vs. Cl₂/Cl⁻)である[11, 13]。算出したGdPd₃の生成自由エネルギーを、窒化物及びTRU-Pd合金であるAmPd₃の報告値とともに表3.3.1-12に示す。GdPd₃は窒化物に比べ熱力学的に安定であり、その安定性はAmPd₃と同程度であることが示された。また、GdPd₃電極が示す平衡電位は-1.821 V(vs. Cl₂/Cl⁻)に相当し、この値は、Cd²⁺/Cd反応の酸化還元電位(LiCl-KCl-CdCl₂(X(CdCl₂)=0.01)において-1.64 V)よりも負であるため、(3.3.1-3)式で示す酸化還元反応による溶解が可能であると推測される。



これは、Gd-Pd合金試料の表面がCdCl₂によって溶解されたという結果と整合している。

上記のコールド試験で採用した手法によってNp-Pd試料を調製するため、表3.3.1-13の条件で酸化ネプツニウム(²³⁷NpO₂)から炭素熱還元によりNpNを調製した。図3.3.1-23に試料調製時の外観、及び反応生成物のXRD測定結果を示す。

② 令和元年度成果

窒化物と CdCl_2 の反応は熔融塩中だけではなく、 CdCl_2 の融解温度 (841 K) よりも低温で、両者が固体状態である 723 K よりも低い温度で進行し、固体状態の塩化物が生成することが RE 及び TRU 窒化物について確認されている [15-18]。TRU-白金族元素合金についても同様の試験によって CdCl_2 との反応挙動を確認した。

模擬物質として GdPd_3 を用いた反応試験を表 3.3.1-14 の条件で実施した際の試料の外観及び生成物の XRD 測定結果を図 3.3.1-24 に示す。XRD 測定結果において、 GdCl_3 、Pd 相、Cd 及び未反応の CdCl_2 の存在が確認され、(3.3.1-3)式で表される化学反応が起こったことが示された。

Np-Pd 合金の調製及び CdCl_2 との反応挙動試験を表 3.3.1-15 の条件で実施した。試料調製の概要と生成物の XRD 測定結果を図 3.3.1-25 に示す。XRD プロファイルには、原料である NpN や Pd に由来するピークは見られなかった。また、数本のピークを除き、大部分のピークは NpPd_3 によるものであり、生成物の主成分は NpPd_3 であると判断した。ほかのピークは Pd/Np 比の異なる金属間化合物によるものと推測されるが、化学形の同定には至らなかった。この生成物と CdCl_2 との反応挙動試験時の外観と生成物の XRD 測定結果を図 3.3.1-26 に示す。XRD プロファイルには、 NpCl_3 及び Pd に由来するピークが観測され、(3.3.1-4)式で表される化学反応が起こったことが示された。



これらの結果より、 MPd_3 (M=Gd, Np) 等の白金族元素合金と CdCl_2 との反応による塩化物の生成が確認された。これらの塩化物は LiCl-KCl 熔融塩中に容易に溶解するため、 NpPd_3 等の TRUPd_3 金属間化合物は CdCl_2 との反応によって LiCl-KCl 熔融塩中へ溶解することが可能であると考えられる。

③ 難溶性物質に関するまとめ

化学溶解法によって溶解することが難しいことが予想される TRU 酸化物及び白金族 FP 元素-TRU 合金について、コールド模擬物質及び Np 試料の溶解挙動及び安定性に関するデータを取得し、熔融塩中への溶解方法を定めた。

(4) 溶媒金属除去・再窒化 【H28-H29】

液体 Cd 陰極に回収した TRU を窒化物に転換するため、TRU-Cd 合金を窒素気流中で加熱する「蒸留窒化法」は、TRU を用いた小規模試験によって、その原理的成立性が確認されている [13, 19, 20]。また、TRU の発熱の観点から評価した実機規模の約 1/40 である Cd 合金 200 g/バッチを処理可能な再窒化装置が製作された [21]。この装置を用いた Dy-Cd 合金の小規模再窒化試験では、生成した窒化物中に約 32 wt% の Cd が残留し、この残留量を減少させることが課題であると指摘されている [21]。

本項目では、蒸留窒化法プロセスの改良を目的とした Ln-Cd 合金を用いた試験、及び Cd に比べて高い TRU 溶解度をもつ溶媒として期待される Cd-Zn 合金の蒸留窒化工程への適用

性確認のための試験を実施した。

① 試験方法・条件

蒸留窒化試験装置の概要と外観を表 3.3.1-16 及び図 3.3.1-27 に示す。反応るつぼ内の Cd(Zn)合金を減圧、もしくは窒素ガス気流中で加熱し、試料から蒸発した Cd(Zn)蒸気は連結管を通して Cd 回収容器に凝集して回収される。反応るつぼを減圧下では 743 K、窒素気流中では 923~1123 K で加熱する一方、Cd 蒸気移送部温度を約 623 K に制御し、蒸発した Cd(Zn)が気体のまま Cd 回収部に移動するようにした。液体金属蒸留試験では、試験後の Cd 回収容器及び加熱るつぼ等の部品の重量を測定し、液体金属の回収率を評価した。Ln-Cd 合金及び Dy-Cd-Zn 合金の蒸留窒化試験 (表 3.3.1-17) では、生成物の XRD 測定と硝酸溶解物の ICP 発光分析測定による金属元素濃度の定量分析を行った。

② 結果概要

Cd 蒸留試験における試料等の外観を図 3.3.1-28 に示す。加熱後の反応るつぼ内には、不純物と考えられる微量の茶色の粉末のみが残留した。Cd 回収容器内に大部分の金属が回収されたほか、連結間下部及び装置外容器内壁にも少量の Cd が見られた。Cd 及び Cd-Zn 合金蒸留試験における金属の回収率を表 3.3.1-18 に示す。各金属の蒸発率は 100 %、回収るつぼと連結管における金属の回収率の合計は 99 % であり、ほとんどの試料を蒸留して回収することができた。Cd-Zn は Cd に比べて連結管における回収率が大きかったが、Zn の沸点 693 K が Cd の沸点 594 K よりも高いため、低温部に凝結しやすいことが原因と考えられる。残り 1 % の金属は外容器内壁に付着したと考えられる。

10 g 規模 Gd-Cd 合金蒸留窒化試験結果より、973 及び 1023 K での加熱後の主成分は $GdCd_2$ と GdN であり、少量の Cd、Gd 及び $GdCd$ も含まれること、及び 1073 K での加熱後の主成分は GdN であり、少量の Cd、Gd 及び $GdCd_2$ が含まれることがわかった。

100 g 規模の Gd-Cd 合金及び Dy-Cd 合金の蒸留窒化試験における試料外観と生成物の XRD 測定結果を図 3.3.1-29 及び 3.3.1-30 に、生成物中の元素濃度と Gd 及び Dy の回収率を表 3.3.1-19 に示す。1 回目の窒素気流中加熱生成物は主成分の窒化物のほかに、 $GdCd_2$ もしくは $DyCd_2$ などの金属間化合物が少量含まれていた。粉碎後の再加熱によって得られた生成物は GdN もしくは DyN 単相であり、残留 Cd 濃度は約 0.1 wt%、Gd/Dy の回収率は 97~98 % であった。

10 g 規模 Dy-Cd-Zn 合金蒸留窒化試験における生成物の XRD 測定結果を図 3.3.1-31 に示す。加熱温度が高くなるほど $Dy_{13}Zn_{58}$ のピークが小さくなり、DyN のピークが大きくなる傾向が確認された。この結果から、Cd-Zn 合金を溶媒とした場合、金属間化合物 $Dy_{13}Zn_{58}$ が生成し、 $Dy_{13}Zn_{58}$ を窒化物に転換するには Dy-Cd 系よりも高温 (1173 K 以上) で加熱する必要があることがわかった。

③ 溶媒金属除去・再窒化に関するまとめ

「蒸留窒化法」プロセスの改良を目的として、Ln-Cd 合金を用いた試験を行い、蒸留

窒化生成物の粉碎・再加熱が Cd 濃度低減に有効であることを示した。また、TRU 抽出性能向上が期待されている Cd-Zn 合金について、蒸留窒化法による再窒化プロセスが適用可能であることを確認した。これらの結果を踏まえ、溶媒金属除去・再窒化工程は、真空引き加熱による大部分の溶媒金属の除去後に、窒素気流中での加熱と生成物の粉碎を繰り返すこととした。今後の課題は、窒素気流中での加熱と粉碎を効率的に行うための装置の開発である。

(5) 物質収支及びプロセス成立性評価 【H28-R1】

化学溶解法による乾式再処理プロセスの成立性を検討するためには、発生する廃棄物の処理・処分に関する方策を含めた物質収支・バッチサイズ評価を行う必要がある。化学溶解法による乾式再処理プロセスにおける物質収支評価を行い、回収 MA 中の RE 濃度及び MA 回収率の目標値を満たすための処理条件や溶媒量を検討し、発生する廃棄物量を算出した。これを基に施設規模に関する評価を行い、本プロセスの成立性を検討した。

① 過年度成果の概要

化学溶解法による乾式再処理プロセスフロー[3]を図 3.3.1-32 に示す。目標とする使用済燃料中 MA の 99.9 %以上の分離回収[2]と、燃料中に混入する RE 量の低減 (MA に対して 5 wt%以下) [8]を満たす条件の検討のため、本プロセスの物質収支計算を行った。

使用済窒化物燃料に含まれる元素の組成(表 3.3.1-20)は、ADS 用の三次元炉心解析コードシステム (ADS3D) [22]を使用した炉心燃焼解析によって推定した。使用済窒化物燃料組成の計算条件及び物質収支計算条件を表 3.3.1-21 に、化学溶解法における熔融 LiCl-KCl 共晶塩中への溶解率データを表 3.3.1-22 に示す[7]。化学溶解槽中の熔融塩量は、An 及び FP 塩化物の合計濃度が 2 mol%となるようにした。これは、還元抽出工程における分離係数データの実験条件[23]と同等にするためである。合計濃度を 6 及び 10 mol%とした計算も比較のため実施した。表 3.3.1-23 に示す各工程について、各元素の物質収支を、熔融塩/液体 Cd 系での分離係数データ (表 3.3.1-24) などの文献値[23-31]に基づき、1日毎のステップで計算し、定常状態に至るまで計算を繰り返した結果を物質収支評価に用いた。

化学溶解後熔融塩中 An/FP 塩化物濃度 2 mol%の条件で、向流多段抽出とゼオライト向流多段処理の段数を変数とした物質収支計算条件と結果を表 3.3.1-25 に示す。向流抽出段数は 4 段以上必要で、化学溶解槽熔融塩量は 375~723 kg、ゼオライト処理工程への熔融塩移送量は 71~121 kg/日、ガラス結合ソーダライト固化体量は 8193~15115 kg という計算結果となった。図 3.3.1-33 に示すように、向流抽出及びゼオライト処理の段数を増加させると化学溶解槽の熔融塩量は増加し、ガラス結合ソーダライト固化体量は減少する。化学溶解槽の熔融塩量は、処理段数増加とともにほぼ直線的に増加するのに対し、ガラス結合ソーダライト固化体量は、段数増加とともに、低減効果が小さくなることが示された。

代表的なケース#1-7 について、図 3.3.1-34 に定常状態での物質収支を、表 3.3.1-26

及び 3.3.1-27 に計算結果の概要を示す。電解精製を主工程とする場合と比較して、熔融塩浴中の An が不要になるという利点があるが、ガラス結合ソーダライト固化体量は電解精製の場合（5500 kg）の 1.6 倍以上発生することがわかった。

化学溶解後の熔融塩中の An と FP 元素濃度を 6 及び 10 mol%とした場合には、An/FP 濃度増加に伴い、塩及びガラス結合ソーダライト固化体の量が減少し、合計濃度 10 mol% では、電解精製を主工程とする再処理プロセスとほぼ同量となる。この結果より、An/FP が高濃度の熔融塩を用いることで廃棄物量の低減が可能であると考えられるため、現在は不足している An/FP 高濃度条件での分離データの取得が今後の課題である。

② 令和元年度成果

物質収支評価で得られた 1 日あたりの燃料処理量、移動量、各種物質の使用量等を基にして、既往知見を参考にバッチサイズ、設備規模を推定した。本プロセスの主要な工程として、使用済燃料集合体貯蔵工程（水冷）、集合体解体・脱被覆工程、化学溶解工程、向流多段抽出工程（バッチ式）、Cd 蒸留・再窒化工程、製品貯蔵工程、熔融塩精製・使用済ゼオライト処理工程、及び各工程に対応する分析工程がある。

ADS 炉心に装荷される燃料集合体は 276 体[8]であり、操業日数を年間 200 日とした場合、1 日当たり約 1.4 体の処理となる。燃料及び化学物質の取扱手法や設備の概略規模の想定にあたっては、類似プロセスに関する国内外の検討例[24, 32-35]を参考とした。各工程の概要を表 3.3.1-28 に、各工程を実行するために必要な施設規模の概略を図 3.3.1-35 に示す。その結果、貯蔵施設やセル施設の規模からは、国内外の既存大型施設と比較しても十分にコンパクトな施設と考えられるため、成立性は十分であると判断する。なお、今回検討した物質量のほかに、臨界安全評価、除熱評価等も重要であり、これらの検討は今後の課題である。

③ 物質収支及びプロセス成立性評価に関するまとめ

化学溶解法による窒化物燃料の乾式再処理プロセスフローに基づき、目標とする MA 回収率及び RE 含有量の低減が可能な条件を満たすために必要な向流多段抽出及びゼオライト向流多段処理の段数を導き出し、物質収支を計算した。代表的な物質収支計算結果を基に既往の再処理分野の知見も参考としてバッチサイズ・設備規模を推定した結果、貯蔵施設やセル施設の規模から、国内外の既存大型施設と比較しても十分にコンパクトな施設が想定されるため、プロセスの成立性は十分であると判断した。

(6) まとめ

模擬燃料ペレットとして (Dy, Zr)N 焼結体を用い、T91 被覆管に装荷した燃料ピン模擬体の剪断挙動、剪断回収物の粉碎挙動に関するデータを取得した。燃料中不純物である酸素を含む酸化物が燃料ピンの前処理挙動に与える影響は小さいことを見出した。CdCl₂ を用いた燃料模擬物質 (Dy, Zr)N の LiCl-KCl 共晶熔融塩中への溶解試験を行い、TRU 模擬元素である Dy は溶解するが、その溶解速度は既報告よりも極めて小さい結果となり、溶解速

度向上のための手法の改良を行った。溶解速度については、さらなる向上が今後の課題である。一方、Zr の溶解はわずかであり、溶解工程において Zr の分離が可能であることが確認できた。また、ZrCl₄ を用いた燃料模擬物質溶解試験により、TRU 模擬元素である Dy の溶解率が向上することを確認した。

化学溶解法による溶解が難しいと予想される TRU 酸化物及び白金族 FP 元素-TRU 合金について、その溶解挙動及び安定性に関するデータを取得し、熔融塩中への溶解手法を定めた。ZrN 母材燃料コールド模擬物質を用いた試験において CdCl₂ を用いることによって塩浴中に酸化物及び Pd 化合物の溶解が進むことから、これらの難溶性物質を含んだ場合にも本工程が実行可能であると評価した。

蒸留室化法に関する Ln-Cd 合金を用いた試験を行い、蒸留室化生成物の粉碎・再加熱が Cd 濃度低減に有効であることを示した。また、TRU 抽出性能向上が期待されている Cd-Zn 合金について、蒸留室化法による再室化法が適用可能であること確認した。

化学溶解法による窒化物燃料の乾式再処理プロセスフローに基づき、目標とする MA 回収率及び RE 含有量の条件を満たすために必要な向流多段抽出及びゼオライト向流多段処理の段数を導き出し、物質収支を計算した。代表的な物質収支計算を基に既往の再処理分野の知見も参考としてバッチサイズ・設備規模を推定した結果、使用済窒化物燃料処理プロセスの設備規模は実現可能なものであり、プロセスは成立すると評価した。

参考文献

- [1] H. Oigawa et al., “Role of ADS in the back-end of the fuel cycle strategies and associated design activities: The case of Japan,” J. Nucl. Mat. 415 (2011) 229-236.
- [2] H. Hayashi et al., “Recent progress and future R&D plan of nitride fuel cycle technology for transmutation of minor actinides,” Proc. 13th OECD/NEA IEMPT, (2015) 370-377.
- [3] T. Sato et al., “Development of the process flow diagram of the pyrochemical reprocessing of spent nitride fuel for ADS,” Proc. 11th OECD/NEA IEMPT (Internet) (2012).
- [4] T. Sato, K. Nishihara, M. Takano, “Reprocessing of spent nitride fuel by chemical dissolution in molten salt; Preliminary results on rare-earth mononitride,” Proc. Global 2011 (CD-ROM) (2011).
- [5] T. Sato, K. Nishihara, M. Takano, “Reprocessing of spent nitride fuel by chemical dissolution in molten salt; Results on plutonium nitride containing inert matrix materials,” Proc. 12th OECD/NEA IEMPT, (2013) 199-208.
- [6] 平成 22 年度 文部科学省 原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ「化学溶解を用いた窒化物燃料の革新的乾式再処理プロセスの研究」成果報告書, 平成 23 年 3 月, 日本原子力研究開発機構.
- [7] 平成 23 年度 文部科学省 原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ「化学溶解を用いた

窒化物燃料の革新的乾式再処理プロセスの研究」成果報告書，平成 24 年 3 月，日本原子力研究開発機構。

- [8] T. Sugawara et al., “Impact of impurity in transmutation cycle on neutronics design of revised accelerator-driven system,” *Ann. Nucl. Energy*, 111 (2018) 449-459.
- [9] F. Kobayashi, T. Ogawa et al., “Dissolution of metal nitrides in LiCl-KCl eutectic melt,” *Proc. Global’99* (1999).
- [10] H. Hayashi et al., “Dissolution of uranium nitrides in LiCl-KCl eutectic melt,” *J. Nucl. Sci. Technol. Supp.* 3 (2002) 624-303.
- [11] H. Hayashi et al., “Pyrochemical treatment of spent nitride fuels for MA transmutation,” *Sci. China. Chem.* 57 (2014) 1427-1431.
- [12] H. Tateno, T. Sato et al., “Material balance evaluation of pyroprocessing for minor actinide transmutation nitride fuel,” *J. Nucl. Sci. Technol.* 57 (2020) 224-235.
- [13] H. Hayashi et al., “Electrolysis of AmN in LiCl-KCl eutectic melts and re-nitridation of Am recovered in liquid Cd cathode,” *Electrochemistry*, 77 (2009) 673-676.
- [14] Y. Sakamura et al., “Chlorination of UO₂, PuO₂ and rare earth oxides using ZrCl₄ in LiCl-KCl eutectic melt,” *J. Nucl. Mater.* 340 (2005) 39-51.
- [15] H. Hayashi et al., “Synthesis of americium trichloride by the reaction of americium nitride with cadmium chloride,” *J. Alloy. Compd.* 456 (2008) 243-246.
- [16] H. Hayashi et al., “Syntheses and thermal analyses of curium trichloride,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 297 (2013) 139-144.
- [17] H. Hayashi et al., “Synthesis of neptunium trichloride and measurements of its melting temperature,” *J. Nucl. Mater.* 440 (2013) 477-479.
- [18] 林 博和 他、特許第 4724859 号「金属窒化物のハロゲン化物への転換方法」(平成 23 年 4 月 22 日登録).
- [19] Y. Arai et al., “Synthesis of actinide nitride in molten cadmium,” *Nucl. Technol.* 162 (2008) 244-249.
- [20] T. Satoh et al., “Nitridation of U and Pu recovered in liquid Cd cathode by molten salt electrorefining of (U,Pu)N,” *Proc. Global 2009*, (2009) 1278-1286.
- [21] T. Sato et al., “Nitridation of dysprosium and zirconium metals in liquid cadmium,” *NuMat 2016*, Montpellier, France, 7-10 November 2016.
- [22] T. Sugawara et al., “Development of three-dimensional reactor analysis code system for accelerator-driven system, ADS3D and its application with subcriticality adjustment mechanism,” *J. Nucl. Sci. Technol.* 53 (2016) 2018-2027.

- [23] M. Kurata et al., “Thermodynamic studies on reductive extraction process of pyrometallurgical partitioning,” CRIEPI Report ET96001 (1997).
- [24] 木下 賢介 他, “金属燃料乾式再処理プロセスのマスバランス評価とプラント概念設計,” 電力中央研究所報告 L11009 (2012).
- [25] T. Tsukada, K. Takahashi, “Absorption characteristics of fission product elements on zeolite,” Nucl. Technol. 162 (2008) 229-243.
- [26] K. Uozumi et al., “Absorption characteristics of anions (I^- , Br^- , and Te^{2-}) into zeolite in molten LiCl-KCl eutectic salt,” J. Nucl. Mater. 447 (2014) 233-241.
- [27] K. Uozumi et al., “Measurement of molten chloride salt flow and demonstration of simulated fission product removal using a zeolite column apparatus for spent salt treatment in pyroprocessing,” Nucl. Technol. 188 (2014) 83-96.
- [28] M. Simpson et al., “A description of the ceramic waste form production process from the demonstration phase of the electrometallurgical treatment of EBR-II spent fuel,” Nucl. Technol. 134 (2001) 263-278.
- [29] M. Kurata et al., “Distribution behavior of uranium, neptunium, rare-earth elements (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) and alkaline-earth metals (Sr, Ba) between molten LiCl-KCl eutectic salt and liquid cadmium or bismuth,” J. Nucl. Mater. 227 (1995) 110-121.
- [30] Y. Sakamura et al., “Distribution behavior of plutonium and americium in LiCl-KCl eutectic/liquid Cd systems,” J. Alloy. Compd. 321 (2001) 76-83.
- [31] T. Koyama, T.R. Johnson, D.F. Fischer, “Distribution of actinides in molten chloride salt/cadmium metal systems,” J. Alloy. Compd. 189 (1992) 37-44.
- [32] Y. I. Chang et al., “Conceptual design of a pilot-scale pyroprocessing facility,” Nucl. Technol. 205 (2019) 708-726.
- [33] T. Kitagaki et al., “Design and fabrication of the FBR fuel disassembly system,” Proc. ICONE-17 (2009).
- [34] D. Vaden et al., “Engineering-scale liquid cadmium cathode experiments,” Nucl. Technol. 162 (2008) 124-128.
- [35] T. Kato et al., “Distillation of cadmium from uranium-plutonium-cadmium alloy,” J. Nucl. Mater. 340 (2005) 259-265.

表 3.3.1-1 燃料ピン模擬体の概要

被覆管模擬材	<ul style="list-style-type: none"> ・ ステンレス (SUS304) 管 (外径 7.0×内径 6.0×150 mm) 片側の端に直径約 6.0×長さ約 20 mm のステンレス丸棒を入れて溶接 (重量約 16 g) ・ T91 管 (外径 6.86×内径 5.74×150 mm) 片側の端に直径約 5.7×長さ約 20 mm のステンレス丸棒を入れて溶接 (重量約 17 g)
スペーサー	ステンレス製のスペーサー (外径 6 または 5 mm、長さ約 50 mm)
模擬燃料ペレット	<ul style="list-style-type: none"> ・ ZrN ペレット (直径約 5.7×高さ約 8.0 mm、85～86 %TD) ・ Dy_{0.4}Zr_{0.6}N ペレット (直径約 5.6×高さ約 7.8～8.0 mm、86～88 %TD)
ペレット個数	10

表 3.3.1-2 剪断試験装置及び剪断試験条件の概要

機械式プレス機	最大荷重 29.4 kN
剪断固定刃	材質：超硬合金 寸法：φ20×長さ 15 mm、直径 φ7.5 mm 貫通穴
剪断可動刃	材質：超硬合金 寸法：20×60 mm、高さ 10×幅 7.5 mm (上部 R 3.75 mm) 貫通穴 (バネで下から押されて保持、プレス機で上から下方向に押されて燃料ピン模擬体を剪断した後、バネによって元の位置に戻る)
構成部材	剪断刃ホルダー、剪断物回収ダクト、ステンレス製剪断物回収容器、ステンレス製脱落物回収容器 (剪断刃ホルダー下)、燃料ピン支持台
剪断幅	10、5、2.5 mm

*本試験装置は、金属燃料ピン模擬体の剪断試験用に開発されたものに剪断片回収機構を加えたものである。

表 3.3.1-3 (Dy, Zr)N-T91 燃料ピン模擬体剪断片粉碎試験の概要

試験用試料		重量
10 mm 幅剪断試験回収物	粒径 4.0 mm 以上 模擬被覆管をハンマーで叩き 窒化物部分のみを回収	窒化物 13.801 g
5 mm 幅剪断試験回収物	粒径 4.0 mm 以上 模擬被覆管を含む	窒化物 13.005 g 被覆管 7.117 g
2.5 mm 幅剪断試験回収物	各粒径の回収物のうち、 窒化物部分のみ	窒化物 10.214 g

粉碎容器及び粉碎刃材質：SUS304（容量 150 mL）

回転速度及び粉碎時間：24000 rpm-30 秒

表 3.3.1-4 剪断試料及び粉碎試料溶解試験の概要

試料	(Dy, Zr)N/SUS304 管剪断試験(剪断幅 5 mm)回収物、19.7 g	(Dy, Zr)N 粉碎試料、粒径 0.045～0.10 mm、5.01 g	
試料容器	アルミナ製のつぼ（内径 100×高さ 140 mm）	アルミナ製のつぼ（内径 60×高さ 100 mm）	
溶融塩	LiCl-KCl 共晶塩 400 g	LiCl-KCl 共晶塩 250 g	
攪拌羽根	Mo 製、外径 φ8 mm 丸棒、先端に幅約 21×高さ 10 mm の板 2 枚を等間隔に接続		
攪拌方法	攪拌速度 60 rpm（99 秒毎に回転方向を反転）		
サンプリング方法	攪拌を停止して 5 分経過後にガラス管（内径 4.0×長さ約 500 mm）を溶融塩中に挿入、つぼの底部から約 10 mm 上の位置でシリンジを用いて塩を吸い上げ（1 回あたり 421～3305 mg 分取）		
元素分析（ICP-AES）	Dy, Zr, Cd, Fe, Cr, Ni を定量	Dy, Zr, Cd 及び Mo を定量	
CdCl ₂ 溶解	酸化剤	CdCl ₂ 11.01 g（初期試料中 Dy 全量溶解理論当量の 1.2 倍）	CdCl ₂ 4.96 g（初期試料中 Dy 全量溶解理論当量の 1.2 倍）
	加熱	773 K 80 時間、823 K 76 時間	773 K 100 時間、823 K 100 時間
ZrCl ₄ 溶解	酸化剤	-	LiCl-KCl-ZrCl ₄ （5.167 wt% ZrCl ₄ ）60.698 g （ZrCl ₄ 3.136 g、初期試料中 Dy 全量溶解理論当量の 1.2 倍）
	加熱	-	823 K 100 時間

表 3.3.1-5 窒化物粉末溶解試験の概要

試験 No.	試験 1	試験 2
試料	(Dy, Zr)N 粉砕物 粒径 0.01 mm 以下、1.01 g	(Dy, Zr)N 粉砕物 (同左) CeO ₂ 0.0610 g (微粉末) GdPd ₃ 0.1650 g (粉砕物、 3.3.1(3)において調製)
試料容器	アルミナ製のつぼ (内径 60×高さ 100 mm)	
溶融塩	LiCl-KCl 共晶塩 125 g	
攪拌羽根	表 3.3.1-4 と同様	
攪拌方法	攪拌速度 60 rpm (99 秒毎に回転方向を反転)	
サンプリング 方法	Mo 棒 (2 mm φ) を浸漬 (1 回あたり 93~366 mg、2 サンプル分取)	試験 1 と同様 (1 回あたり 70~311 mg、2 サンプル分取)
元素分析 (ICP-AES)	Dy、Zr、Cd を定量	Dy、Zr、Cd、Ce、Gd を定量
CdCl ₂ 溶解	酸化剤	CdCl ₂ 2.69 g (初期試料中 Dy 全量 溶解理論当量の 1.2 倍)
	加熱	823 K 100 時間、873 K 234 時間
ZrCl ₄ 溶解	酸化剤	-
	加熱	773 K 100 時間

表 3.3.1-6 塩化カドミウムを用いた (Dy, Zr)N の化学溶解試験結果まとめ

	参考文献[4]	H29 年度	H30 年度	R1 年度-1	R1 年度-2
LiCl-KCl 重量(g)	10	400	250	125	125
窒化物重量(g)	~0.1	13.803	5.01	1.1089	1.126
窒化物粒径(μm)	20~63	模擬燃料ピン 粉碎物	45~100	<10	<10
CdCl ₂ 重量(g)	~0.29	11.01	4.96	2.69	5.14
[CdCl ₂]/[DyN]	~5.3	1.8	1.81	5.93	8.33
温度(K) /加熱時間(h)	823/12	773/80 823/76	773/100 823/100	823/100 873/234	823/100 873/250 923/233 973/455
Cd 濃度(wt%) 開始時→終了時	1.7→1.2	1.42→1.08	0.9→0.6	1.5→0.9	2.1→1.0
Dy 濃度(wt%) 実験結果(溶解率)	~0.5 (97.2 %)	0.10 (5.8 %)	0.05 (3.7 %)	0.23* (50 %)	0.34* (69 %)

*濃度の極大値を示す。

表 3.3.1-7 塩化ジルコニウムを用いた (Dy, Zr)N の化学溶解試験結果まとめ

	H30 年度	R1 年度-2
初期 LiCl-KCl 重量(g)	250	125
初期窒化物重量(g)	5.01	1.126
窒化物粒径(μm)	45~100	<10
ZrCl ₄ 重量(g)	3.136	5.028
温度(K)/加熱時間(h)	823/100	773/100
Zr 濃度(wt%) 開始時→終了時	0.01→(0.25) →0.01	0.01→1.8
Dy 濃度(wt%) 実験結果(溶解率)	0.04→0.12 (3.7 %→12 %)	0.32→0.39 (65 %→78 %)

表 3.3.1-8 酸化物溶解試験の概要

試料容器	アルミナ製るつぼ (内径 60×高さ 100 mm)
試料	Dy ₂ O ₃ 0.30 g
熔融塩	LiCl-KCl 共晶塩 100.67 g
攪拌羽根	表 3.3.1-4 と同様
攪拌方法	攪拌速度 60 rpm
サンプリング方法	表 3.3.1-4 と同様 (1 回あたり 70~100 mg 分取)
元素分析	ICP-AES 測定により Dy、Zr を定量
酸化剤	ZrCl ₄ -LiCl-KCl (ZrCl ₄ 27.3 wt%) 2.49 g (初期試料中 Dy 全量溶解理論当量の 1.2 倍)
加熱	823 K 10 時間

表 3.3.1-9 Gd-Pd 合金調製試験の概要

	Pd/GdN モル比	加熱温 度 (K)	加熱時 間 (h)	生成物	生成物 Pd/Gd モル比 ^b	化学形
試験 A	3.1	1673	3~6	熔融固化体(A-1)	6.0	GdPd ₃ + GdPd ₇
				多孔質生成物(A-2)	1.9	Gd ₃ Pd ₄ + GdPd ₂
試験 B	3.3 ^a	1323	21	ペレット形状を保持(B)	3.29±0.02	GdPd ₃

^a 試験 B の Pd 試料は、事前に還元処理を行った。

^b 生成物 Pd/Gd モル比は生成物の王水溶解試料を 1 M 硝酸で希釈した溶液の ICP-AES 測定による

表 3.3.1-10 Gd-Pd 合金(試料 A-1)溶解試験の概要

試料容器	アルミナ製るつぼ (内径 60×高さ 100 mm)
試料	Gd-Pd 合金 (試料 A-1(GdPd ₃ + GdPd ₇)) 0.145 g
熔融塩	LiCl-KCl 共晶塩 50 g
攪拌羽根	表 3.3.1-4 と同様
攪拌方法	攪拌速度 60 rpm
サンプリング方法	表 3.3.1-4 と同様 (1 回あたり 70~100 mg 分取)
元素分析	0.6 M 硝酸溶解後、1 M 硝酸溶液の ICP-AES 測定により Gd、Pd、Cd を定量
酸化剤	CdCl ₂ (初期試料中 Gd 全量溶解理論当量の 1.2 倍)
加熱温度	773、823、873、923 K 各 10 時間

表 3.3.1-11 熔融塩電気化学試験の概要

試料容器	アルミナ製るつぼ (内径 58×高さ 100 mm)
熔融塩	LiCl-KCl 共晶塩 129.9354 g + GdCl ₃ 1.28715 g
参照電極	Ag 線を (LiCl-KCl) _{eut} -1 wt%AgCl に浸漬 ムライト保護管 (ニッカトーHB、6×4×長さ 300 mm)
試料	Gd-Pd 合金 (試料 B (GdPd ₃)) 0.145 g Mo 線に取付
電気化学測定	Princeton Applied Research 社製ポテンショスタット/ガルバノ スタット 263A、ソフトウェア Scribner 社製 Corrware
加熱温度	773 K

表 3.3.1-12 各化合物のギブズ生成自由エネルギー (773 K)

	GdPd ₃	AmPd ₃	GdN	NpN	AmN
ΔG_f (kJ/mol)	-386.8	-387.0	-243.1	-226.4	-226.5

表 3.3.1-13 NpN 調製試験の概要

試験場所	TRU 高温化学モジュール (Ar ガス雰囲気ホットセル及び GB)
原料	²³⁷ NpO ₂ 318.8 mg
炭素量	炭素 37.3 mg (C/Np モル比=2.6)
成型ダイス	φ 4.15 mm
電気炉	高周波誘導加熱炉
加熱容器	タングステン製
加熱温度	窒素気流中、1273~1823 K、2 時間 窒素-3%水素気流中、1823 K、4+3 時間
X 線回折	Mo K α 線、2 θ =10~60°

表 3.3.1-14 GdPd₃-CdCl₂ 反応試験の概要

試料	GdPd ₃ 0.1068 g、CdCl ₂ 0.0945 g (APL 社製) CdCl ₂ /GdPd ₃ モル比 2.3 粉碎混合 (メノウ乳鉢)、φ 4.15 mm ペレット状に成型
加熱条件	真空引き (回転ポンプ)、673 K、15 時間加熱
X 線回折測定	Cu K α 線 1 回目: 2 θ =20~150°、ステップ角度 0.02°、測定時間 3 秒/点 2 回目: 2 θ =10~70°、ステップ角度 0.02°、測定時間 6 秒/点

表 3.3.1-15 Np-Pd 合金調製及び CdCl₂ との反応試験の概要

試験	Np-Pd 合金調製	Np-Pd 合金/CdCl ₂ 反応試験
試験場所	TRU 高温化学モジュール(Ar ガス雰囲気ホットセル及び GB)	
試料	²³⁷ NpN 154.29 mg Pd(還元処理済) 197.85 mg Pd/Np モル比=3.04	Np-Pd 試料 72.21 mg CdCl ₂ 59.17 mg (APL 社製) CdCl ₂ /Np モル比=2.5 (試料全てが NpPd ₃ であると仮定した場合)
粉碎混合	タングステンカーバイド乳鉢	
成型ダイス	φ4.15 mm	
電気炉	高周波誘導加熱炉	赤外線イメージ炉
加熱容器	タングステン製	アルミナ製
加熱	Ar 気流中、1323 K、6 時間	真空引き (ターボ分子ポンプ)、 673 K、6 時間
X 線回折	Mo Kα 線 2θ=10~60°、ステップ角度 0.02°、測定時間 4 秒/点 Pt 製試料ホルダー	Mo Kα 線 2θ=5~60°、ステップ角度 0.02°、 測定時間 4 秒/点 W 製試料ホルダー

表 3.3.1-16 蒸留窒化試験装置の概要

装置サイズ	直径約 221×全高約 500 mm
分割可能部材	蓋部、試料加熱部、Cd 蒸気移送部、Cd 回収部 (Oリングシール式の接続部によって接続) <i>内部構造各部品を密着させ、接続部からの金属気体の漏れが少ない構造にした。</i>
減圧	下部に設置された配管から油回転ポンプで排気
窒素ガス供給	反応るつぼ直上に設置された配管から供給
ヒーター	2 箇所 (試料部、Cd 蒸気移送部)
温度測定	制御用 3 箇所 (試料加熱部、Cd 蒸気移送部上部、Cd 蒸気移送部下部) 試料温度測定用 1 箇所
電気炉冷却	水冷 2 系統 (外周部、下部) (下部の Cd 回収容器内に集中的に Cd を回収することが可能)

表 3.3.1-17 蒸留室化試験条件の概要

試料	加熱条件
Gd-Cd 合金試料 (Gd1.76 wt%) 約 10 g	①減圧(約 2 Pa)、743 K-2 時間→粗粉碎 ^a (2 回繰り返し) ②窒素気流(1 L/分)、(A)973/(B)1023/(C)1073 K-4 時間→粉碎 ^b ③減圧(約 3 Pa)、743 K-2 時間
Gd-Cd 合金試料 (Gd1.76 wt%) 約 100 g	①減圧(約 2 Pa)、743 K-4 時間→粗粉碎 ^a ②窒素気流(1 L/分)、1073 K-4 時間→粉碎 ^b
Dy-Cd 合金試料 (Dy2.04 wt%) 約 100 g	③減圧(約 3 Pa)、1073 K-2 時間 ④窒素気流(1 L/分)、1073 K-3 時間
Dy-Cd-Zn 合金 (Dy1.79-Cd79.1- Zn19.0wt%) 約 10 g	①減圧(約 2 Pa)、743 K-2 時間→粗粉碎 ^a (2 回繰り返し) ②窒素気流(1 L/分)、 (A)973/(B)1023/(C)1073/(D)1123/(E)1173 K-4 時間→粉碎 ^b ③減圧(約 3 Pa)、1073 K-2 時間

^a粗粉碎は、ステンレス製スパチュラを用いて容器内で実施

^b粉碎は、炭化タングステン製乳鉢を用いて実施

表 3.3.1-18 金属蒸留試験における各部位での回収率

	試料	Cd	Cd-Zn 合金
		100 g	(Cd 81.6 wt%) 100 g
回 収 率 (%)	反応容器残留物	0.0	0.0
	連結管	0.1	12.6
	回収るつぼ	98.4	86.2
	合計回収率	98.5	98.8

表 3.3.1-19 100 g 規模蒸留室化試験における生成物中元素濃度及び Dy 回収率

試料	Gd-Cd 合金			Dy-Cd 合金		
	生成物中濃度(wt%)		Gd 回収率 (%)	生成物中濃度(wt%)		Dy 回収率 (%)
	Gd	Cd		Dy	Cd	
窒化後	50.7	25.6	90	63.7	21.3	123
再加熱後	77.8	0.07	98	83.6	0.12	97

表 3.3.1-20 使用済窒化物燃料組成計算値 (21 ヶ月冷却)

元素	kg/ADS 炉心	元素	kg/ADS 炉心
アクチノイド		希ガス	
U	8.2	Kr	3.2
Np	1244.9	Xe	64.4
Pu	1539.6	白金族元素	
Am	1229.7	Ru	42.8
Cm	194.7	Rh	13.6
アルカリ金属 (AL)		Pd	36.3
Rb	2.9	その他	
Cs	55.8	Mo	45.5
希土類 (RE)		Tc	12.0
Y	3.3	Ag	3.6
La	36.5	Cd	3.3
Ce	71.7	In	0.2
Pr	33.0	Sn	1.8
Nd	121.1	Sb	0.6
Pm	3.4	Te	9.0
Sm	29.4	I	4.5
Eu	4.5	Zr	2244.6
Gd	4.2	N	693.6
合計			7788.6

表 3.3.1-21 使用済窒化物燃料組成及び物質収支計算条件

使用済窒化物燃料組成	RE 含有 (RE/MA = 5 wt%) 燃料 1.75 年 (21 ヶ月) 冷却
使用済窒化物燃料	7789 kg
操業日数	200
1 日あたりの処理量	SF 約 39 kg (An 約 21 kg)
化学溶解槽の数	1
化学溶解槽溶融塩中の FP 濃度	2, 6, 10 mol%
向流多段抽出の Cd	1120 kg/段
目標 MA 回収率	99.9 %
回収物中の目標 RE 濃度	MA に対して 5 wt%

表 3.3.1-22 計算に用いた化学溶解率 (%)

An	100
RE	100
AL, ALE	100
Zr	0.1
その他	0

表 3.3.1-23 各工程及び計算方法の概要

向流多段抽出工程	<ul style="list-style-type: none"> ・化学溶解後の熔融塩から An を選択的に還元し、液体 Cd 中に抽出 ・熔融塩/液体 Cd 系での分離係数データ（表 3.3.1-24）を用いたバッチ式向流多段抽出による分配計算 ・液体 Cd 量は 1120 kg、An 及び RE の合計濃度が溶解度以下となるよう約 1 at% に設定[23]
熔融塩精製・使用済ゼオライト処理工程	<ul style="list-style-type: none"> ・ゼオライト ($K_nLi_{12-n}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$ [24]) を用いて熔融塩から FP を除去 ・処理量は、MA 回収率及び回収物質中の RE 濃度の目標値を達成するように調整 ・ゼオライト使用量低減のため、バッチ式向流多段操作を仮定 ・FP の吸着率は価数によって異なるため[25, 26]、3 価 FP の 98 % が吸着されるようにゼオライト量を算出し、1 価、2 価 FP、及び I の吸着率を計算 ・使用済ゼオライトには 30 wt% に相当する塩が付着する[27] ことを仮定 ・高温処理によってソーダライトへ転換 ・ソーダライト重量の 1/3 に相当するガラスと混合してガラス結合ソーダライト固化体として処分[28]
Li・CdCl ₂ 製造工程	<ul style="list-style-type: none"> ・Li 金属還元剤からの LiCl の生成に伴う熔融塩中の Li/K 比の変化を抑えるため、Li を液体 Cd 陰極中に電解還元 ・電解還元において陽極で発生する塩素ガスを CdCl₂ の製造に使用

各工程間の付着塩及び Cd は、全量を蒸留により回収してプロセス中に戻すと仮定

表 3.3.1-24 熔融 LiCl-KCl/液体 Cd 系における Pu に対する分離係数 (773 K)

元素	分離係数	Ref.
U	5.3×10^{-1}	[29]
Np	1.0	[29]
Am	1.8	[30]
Cm	1.7	[31]
Y	2.8×10^2	[29]
La	6.9×10	[29]
Ce	2.6×10	[29]
Pr	2.2×10	[29]
Nd	2.3×10	[29]
Pm ^a	2.3×10	
Sm	3.1×10^5	[29]
Eu	1.3×10^6	[29]
Gd	9.4×10	[29]

^a Nd と同じ値を仮定

表 3.3.1-25 物質収支計算条件と結果

(化学溶解後溶融塩中の An と FP 塩化物の合計濃度を 2 mol%と設定した場合)

ケース #	還元抽出段数	ゼオライト処理段数	化学溶解槽溶融塩 (kg)	塩処理量 (kg/日)	吸着用ゼオライト (kg/日)	吸着FP当量/ゼオライト1セル	ガラス結合ソーダライト固化体 (kg/ADS)	ガラス結合ソーダライト固化体中のFP濃度 (wt%)
1-1	4	3	375	109	8.0	4.23	15115	1.73
1-2	4	4	390	113	6.2	5.47	11886	2.21
1-3	4	5	403	116	5.5	6.22	10535	2.49
1-4	4	6	417	121	5.2	6.63	9926	2.64
1-5	5	3	448	81	6.3	5.38	12070	2.17
1-6	5	4	472	85	5.1	6.74	9788	2.68
1-7	5	5	510	92	4.7	7.33	9047	2.90
1-8	5	6	540	97	4.5	7.62	8722	3.01
1-9	6	3	502	71	5.7	5.97	10961	2.39
1-10	6	4	542	76	4.8	7.27	9121	2.87
1-11	6	5	600	84	4.5	7.74	8587	3.05
1-12	6	6	642	90	4.4	7.94	8357	3.13
1-13	7	3	545	66	5.4	6.30	10409	2.52
1-14	7	4	600	72	4.6	7.54	8810	2.97
1-15	7	5	672	81	4.4	7.94	8377	3.13
1-16	7	6	723	87	4.3	8.13	8193	3.20

表 3.3.1-26 1日あたりの物質収支計算結果 (ケース#1-7)

使用済窒化物燃料処理量(kg/日)	39
還元抽出段数	5
ゼオライト処理段数	5
化学溶解槽溶融塩(kg)	510
塩処理量(kg/日)	92
吸着用ゼオライト(kg/日)	4.7
ガラス結合ソーダライト固化体発生量(kg/日)	45

表 3.3.1-27 アクチノイド及び希土類の回収率 (ケース#1-7)

	回収量/ADS1 基 (kg)	回収率 (%)
U	8	100.00
Pu	1539	99.99
Np	1245	99.99
Am	1228	99.82
Cm	194	99.84
RE	133	43.41

表 3.3.1-28 乾式処理の各工程及び設備の概要

<p>使用済燃料 集合体貯蔵工程</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 使用済み燃料集合体を貯蔵プール内で貯蔵 ・ 集合体は六角柱形状、太さ約 15 cm、長さ約 4 m ・ 貯蔵プールの貯蔵容量は 5 年分 (1000 日分) の処理量 1380 体 (39 tHM) (既存再処理施設と同程度と仮定) ・ 水平方向の配置間隔 60 cm (既存再処理施設と同程度と仮定) ・ 貯蔵プールの大きさ：約 24 m×24 m ・ 集合体を貯蔵プールからクレーンで吊上げて移動 ・ ホットセル内に 2 体ずつ搬入、処理
<p>集合体解体・ 脱被覆・ 破碎工程</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 集合体外観検査、横転させて解体 ・ 集合体一体当たり 121 本燃料棒取り出し、燃料棒切断 ・ 窒化物燃料粉碎取出し (振動による破碎取出し) ・ 被覆管・構造材は廃棄物として保管 ・ 設備の大きさは主に集合体や燃料棒の寸法 (長さ) に依存
<p>化学溶解工程</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 酸化剤である塩化カドミウム (CdCl_2) 及び塩化ジルコニウム (ZrCl_4) との化学反応により、アクチノイド窒化物等を溶解 ・ 不溶解残渣は分離保管 ・ 溶解槽内容融塩は約 510 kg, 300 L ・ 化学溶解処理速度に応じて複数系列を配置
<p>向流多段抽出 工程</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 化学溶解工程で得られた溶融塩全量を向流多段抽出工程 (バッチ式) において液体 Cd と向流接触させる。 ・ 溶融塩に含まれる各 An 元素は、Cd 中へ抽出 ・ 本工程で使用する Cd 一段当たりの物質量は 1120 kg、140 L ・ 溶融塩及び液体 Cd のポンプ等での移送が可能であると想定 ・ 多段抽出器 (5 段)、溶融塩貯槽、Cd 貯槽を配置
<p>カドミウム 蒸留・再窒化 工程</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ An を含む液体 Cd を減圧蒸留し、大部分の Cd を除去 ・ An-Cd 合金を窒素-15 ガス雰囲気中で加熱、An 窒化物粉末を製造 ・ 分離した Cd は化学溶解、向流多段抽出工程で再使用 ・ An の発熱による製品温度過昇を防ぐため 150 gMA 程度に小分け (8 kgCd/バッチ、140 バッチ) ・ 再窒化工程時間 12 時間、処理量 21 kgMA/日、70 基の再窒化容器を配置 ・ 各再窒化容器内の Cd は 約 1 L、容器の外径は 数十 cm
<p>製品貯蔵工程</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ MA 窒化物貯蔵、冷却のため 150 gMA 程度に分割 ・ 貯蔵スペースは再窒化工程と同程度と仮定 ・ 窒化物燃料製造施設へ移送するまでのための貯蔵設備が別途必要、既存施設を参考に 5 年間の製造量を保管する場合、発熱の観点から、ADS 使用済燃料の貯蔵プールと同程度の規模と想定される。
<p>溶融塩精製・ 使用済ゼオライ ト処理工程</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 溶融塩中の FP を除去するため、ゼオライトカラムを使用 ・ 4.7 kg 充填のカラム 5 本を直列に連結 ・ ゼオライトの嵩密度 0.6 と仮定すると、カラム一本あたり約 8 L/本 ・ 使用済ゼオライトをガラス粉末と混合加熱してガラス結合ソーダライト固化体廃棄物 (約 45 kg (20 L)/日) を作製
<p>ホットセル 設備概要</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 集合体解体以降の工程は、マニピュレータ操作による作業とする ・ 鉛ガラスの窓を通してセル内部が観察可能 ・ セルの奥行き 4 m (窓からの視認性、操作性) ・ 長さ 24 m のセル内に設備を配置

➤ 化学溶解法による窒化物燃料乾式処理プロセスと研究開発項目

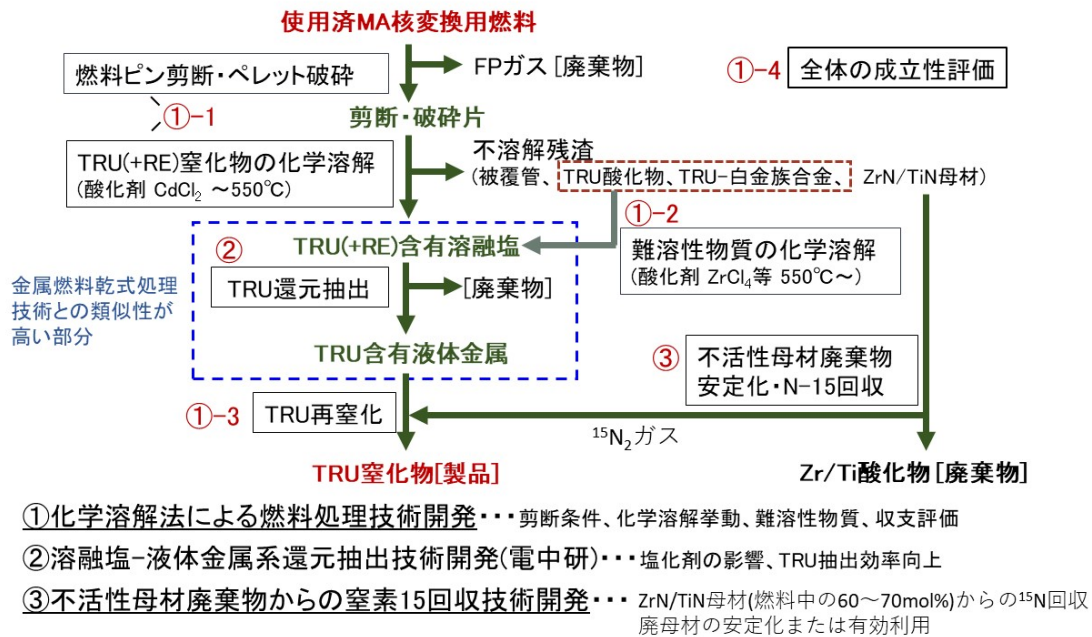
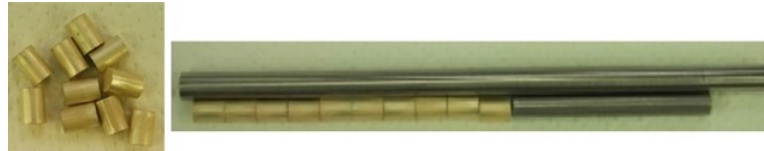


図 3. 3. 1-1 燃料処理技術開発における研究課題



(a) SUS304 模擬被覆管、ZrN ペレット及びスペーサー



(b) SUS304 模擬被覆管、(Dy, Zr)N ペレット

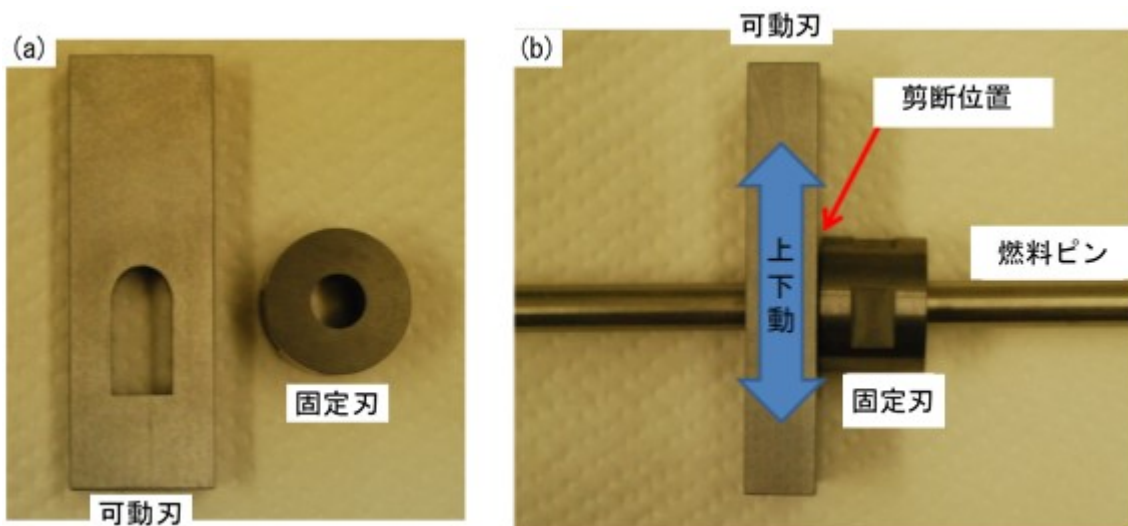


(c) T91 模擬被覆管、(Dy, Zr)N ペレット

図 3. 3. 1-2 燃料ピン模擬体の外観



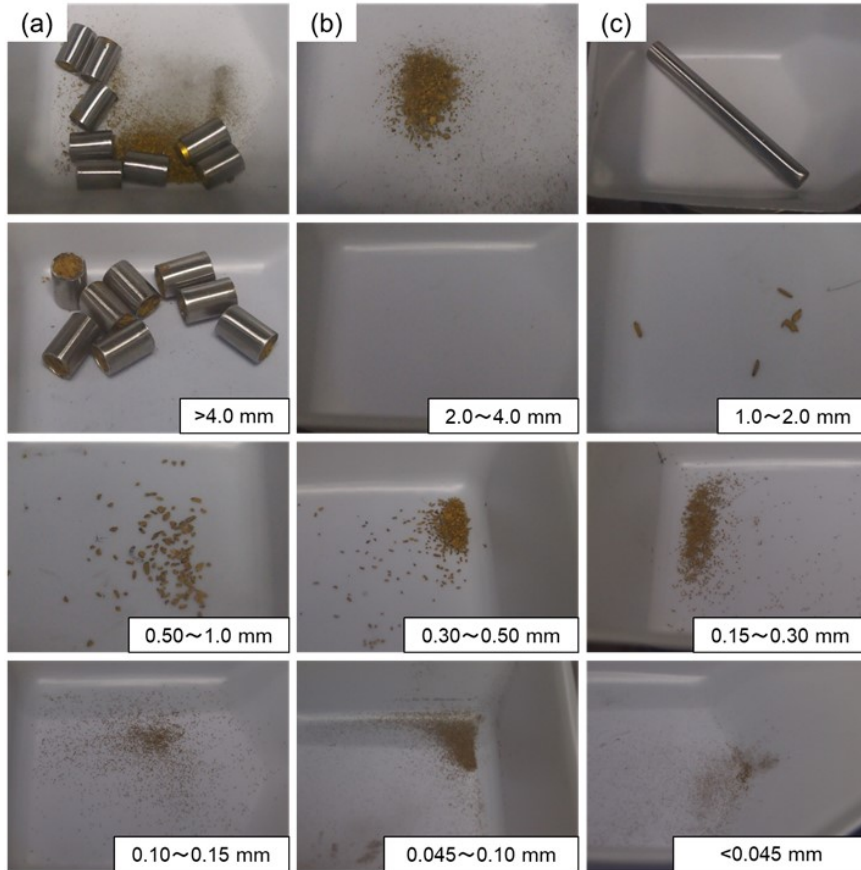
剪断試験装置



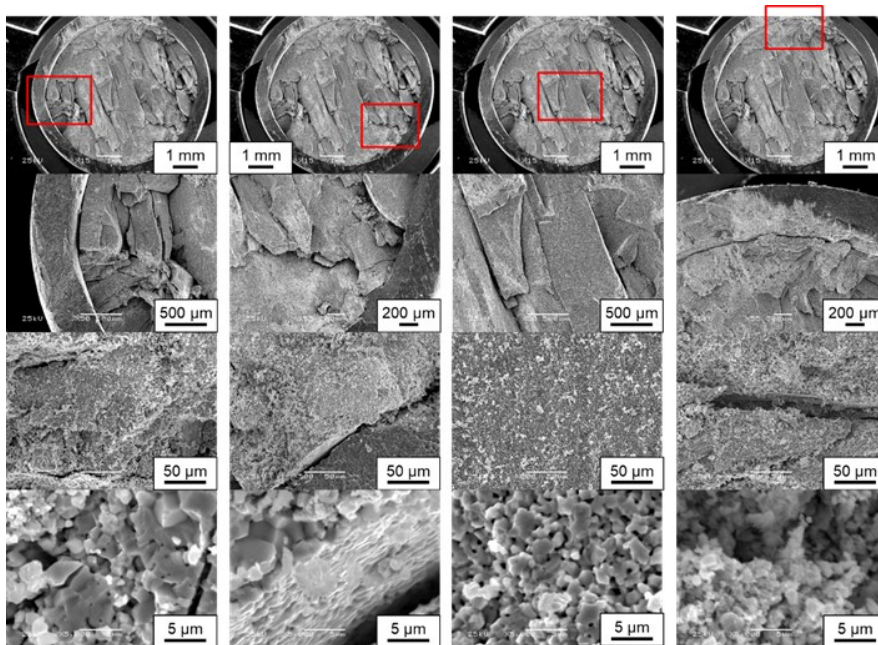
(a) 剪断可動刃及び固定刃

(b) 剪断刃内に燃料ピンを装荷した状態

図 3.3.1-3 剪断試験装置及び剪断刃の外観



外観写真：(a) 剪断物回収容器、(b) 脱落物回収容器、(c) スペーサー部分
2 段目～4 段目：分級後



SEM 観察像

図 3.3.1-4 剪断回収物の外観及び SEM 観察像（剪断幅 10 mm）

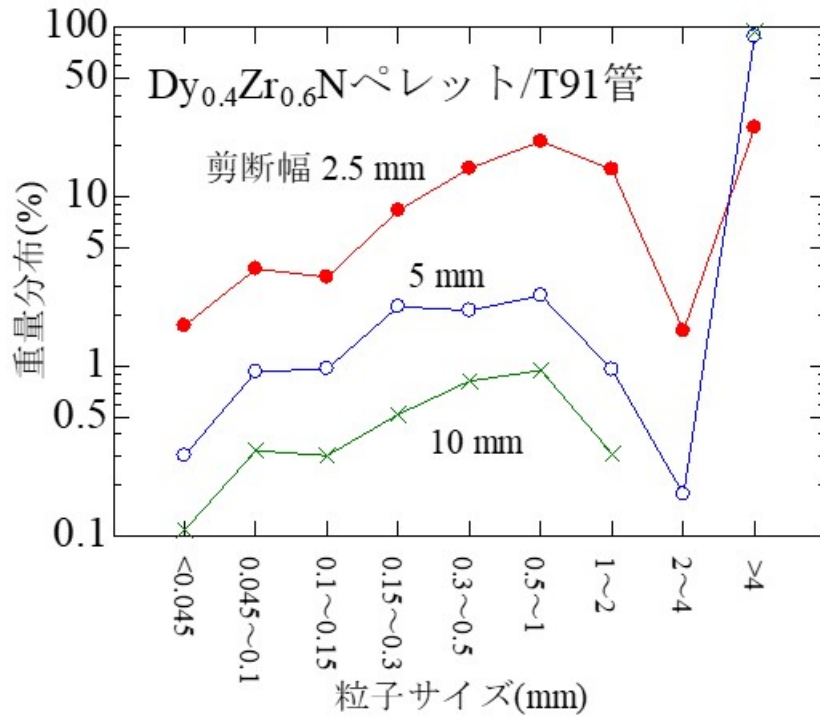


図 3.3.1-5 (Dy, Zr)N ペレット/T91 管模擬燃料ピン剪断試験で得られた剪断片の重量分布

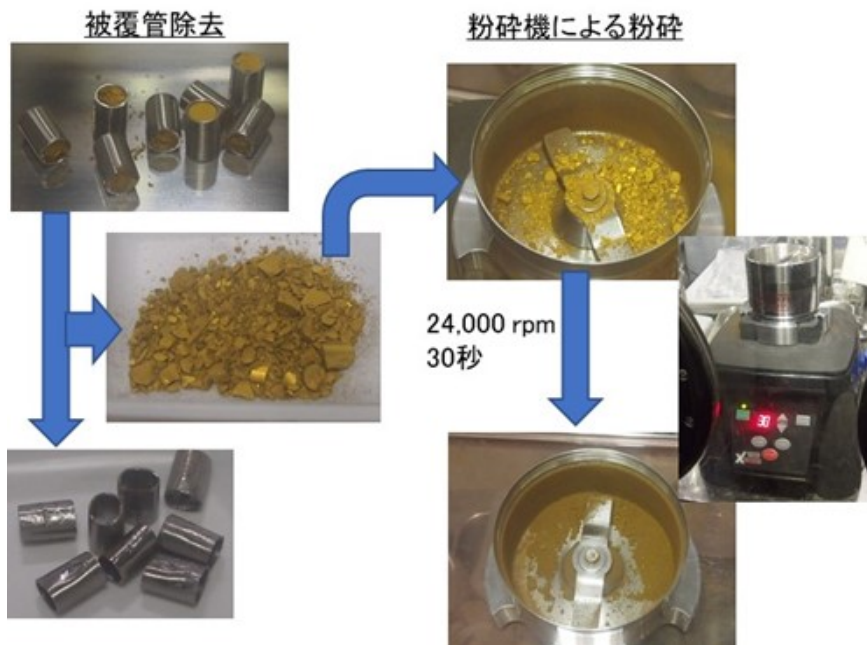


図 3.3.1-6 粉砕試験の概要

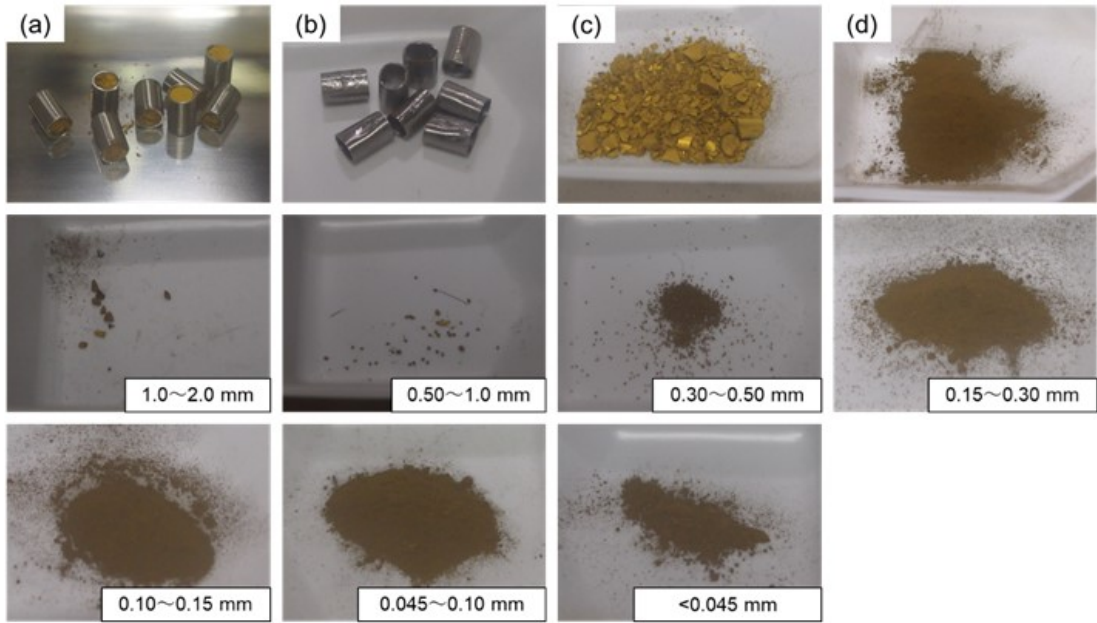


図 3.3.1-7 粉砕試験体及び粉砕試験回収物の外観 (剪断幅 10 mm)

1 段目 : (a)被覆管除去前、(b)分離後被覆管、(c)被覆管除去後、(d)粉砕回収物

2 段目~3 段目 : 粉砕回収物分級後

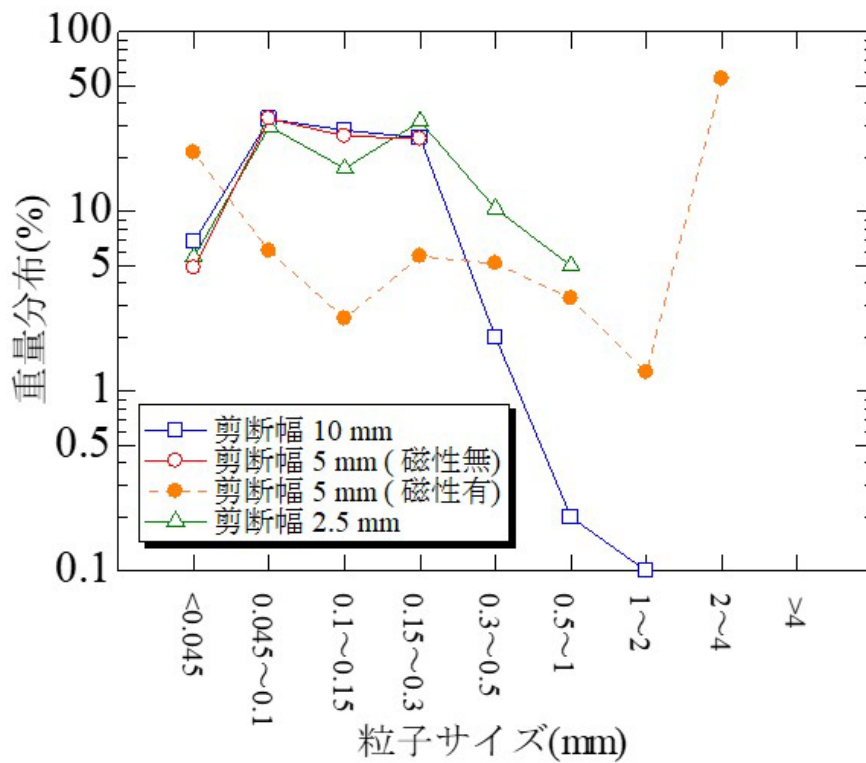
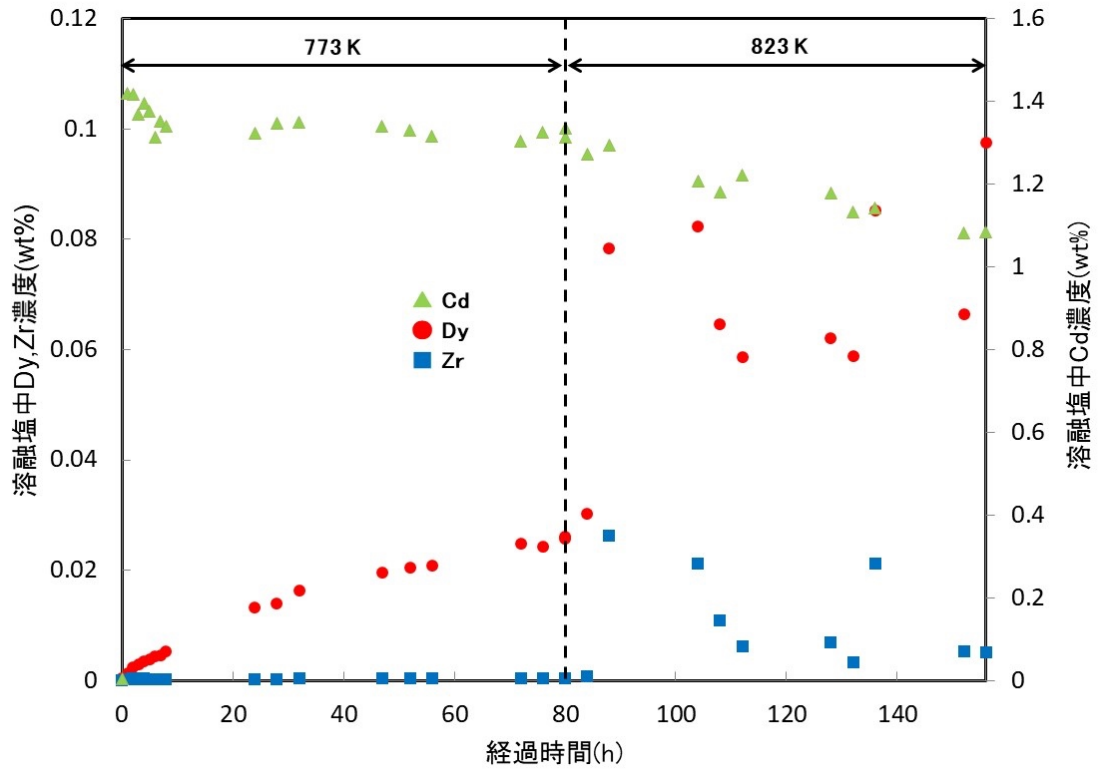
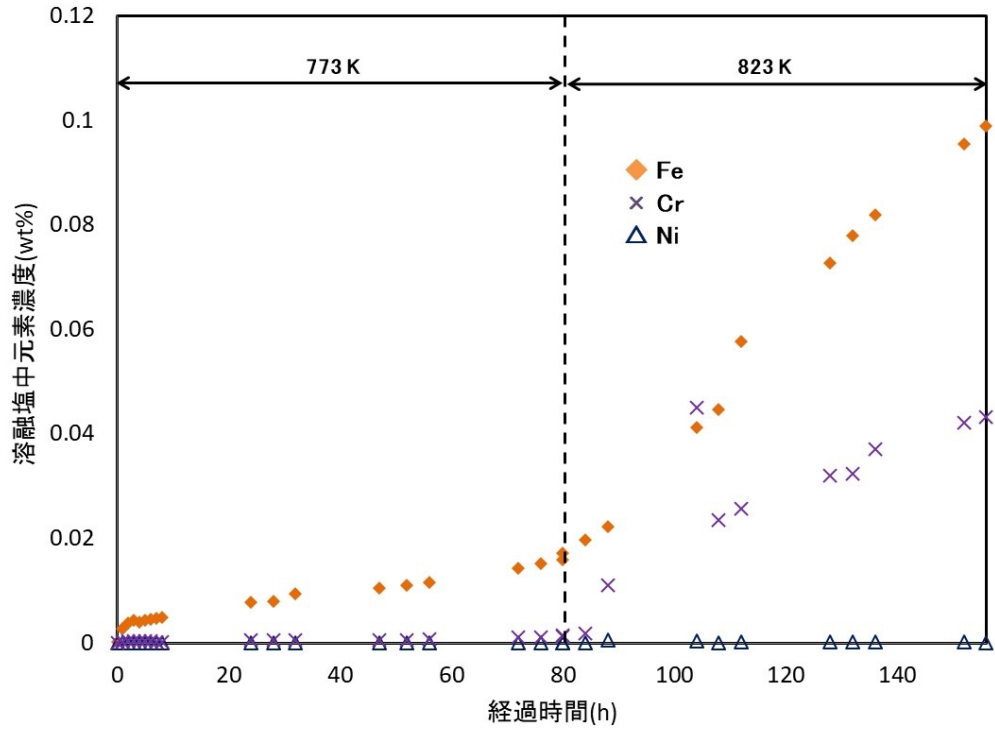


図 3.3.1-8 (Dy, Zr)N 燃料ピン模擬体の粉砕試験回収物の粒度分布

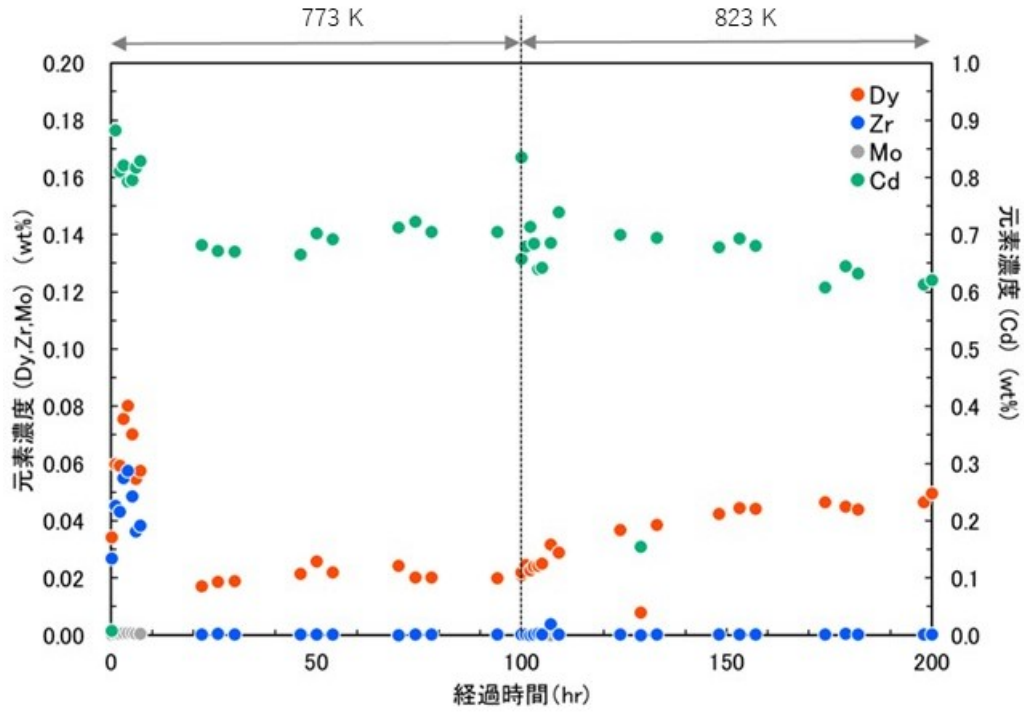


(a) Dy, Zr, Cd



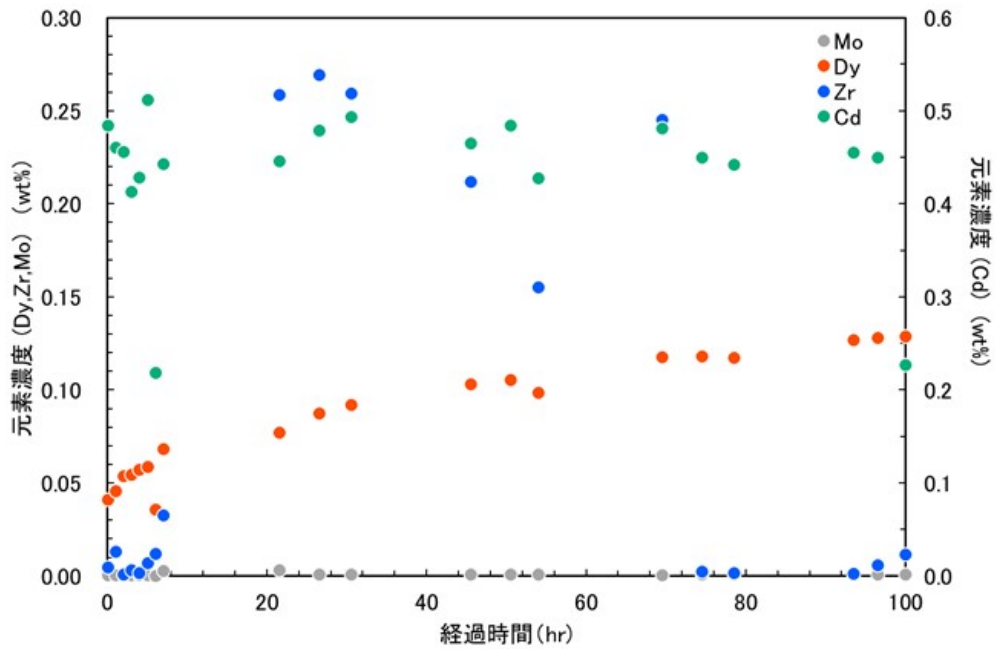
(b) Fe, Cr, Ni

図 3. 3. 1-9 剪断回収物の化学溶解試験中の溶融塩中元素濃度変化



(a) CdCl_2 添加

(試験初期の金属濃度が高いのは、試料溶解を誤って混酸で行ったため)



(b) ZrCl_4 添加 (823 K)

図 3.3.1-10 窒化物粉砕回収物化学溶解試験中の熔融塩中元素濃度の変化

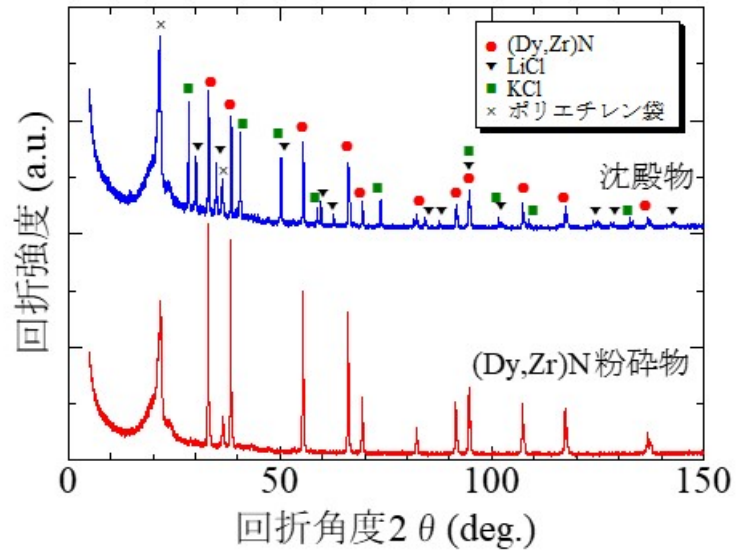


図 3.3.1-11 窒化物粉砕回収物化学溶解試験溶解残渣試料の XRD 測定結果

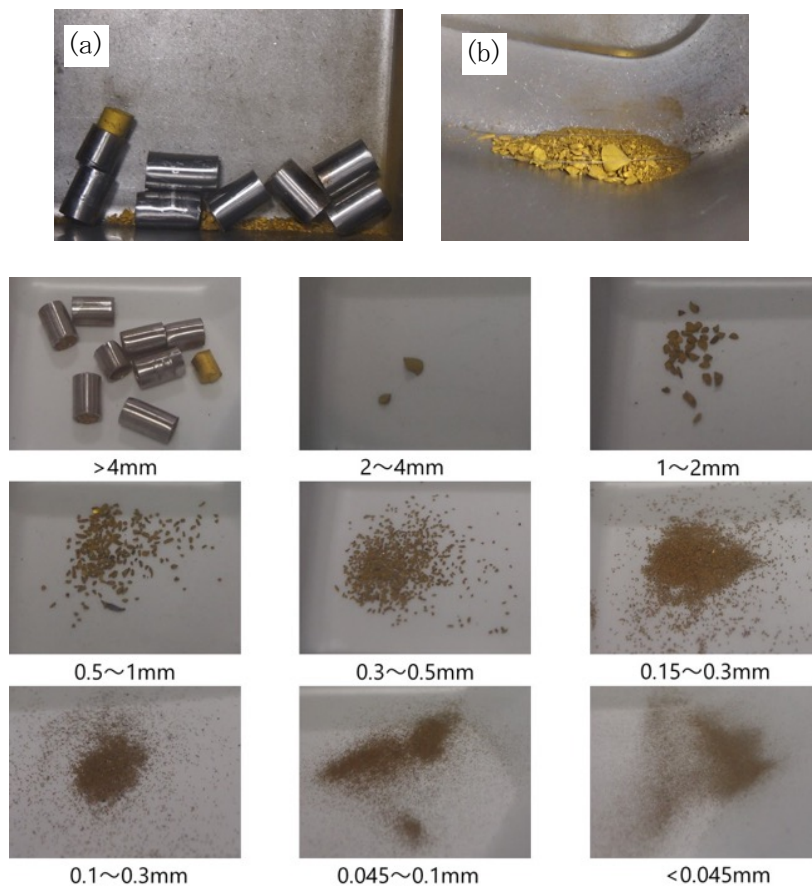


図 3.3.1-12 剪断回収物の外観 (剪断幅 10 mm)
1 段目 : (a)剪断物回収容器、(b)脱落物回収容器、2 段目~4 段目 : 分級後

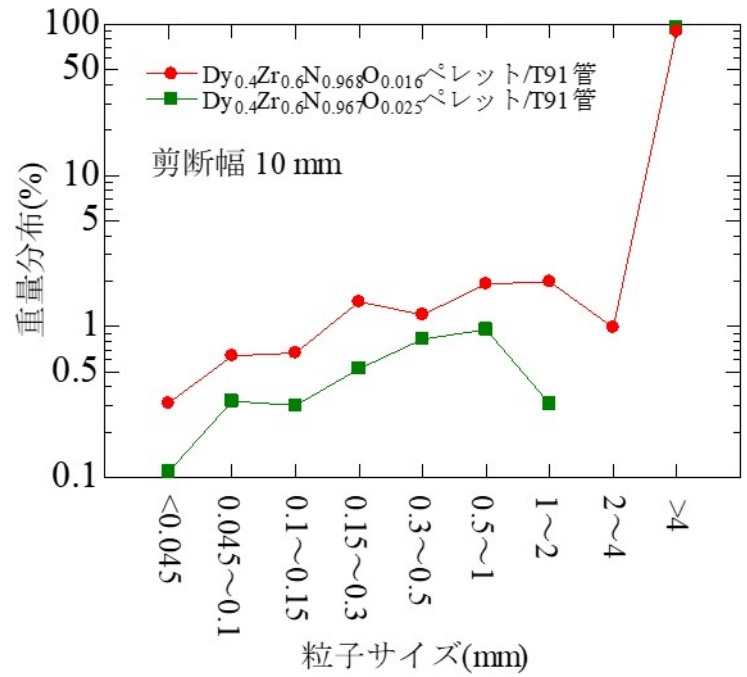


図 3.3.1-13 (Dy, Zr)N ペレット-T91 管模擬燃料ピン剪断試験回収物の粒度分布

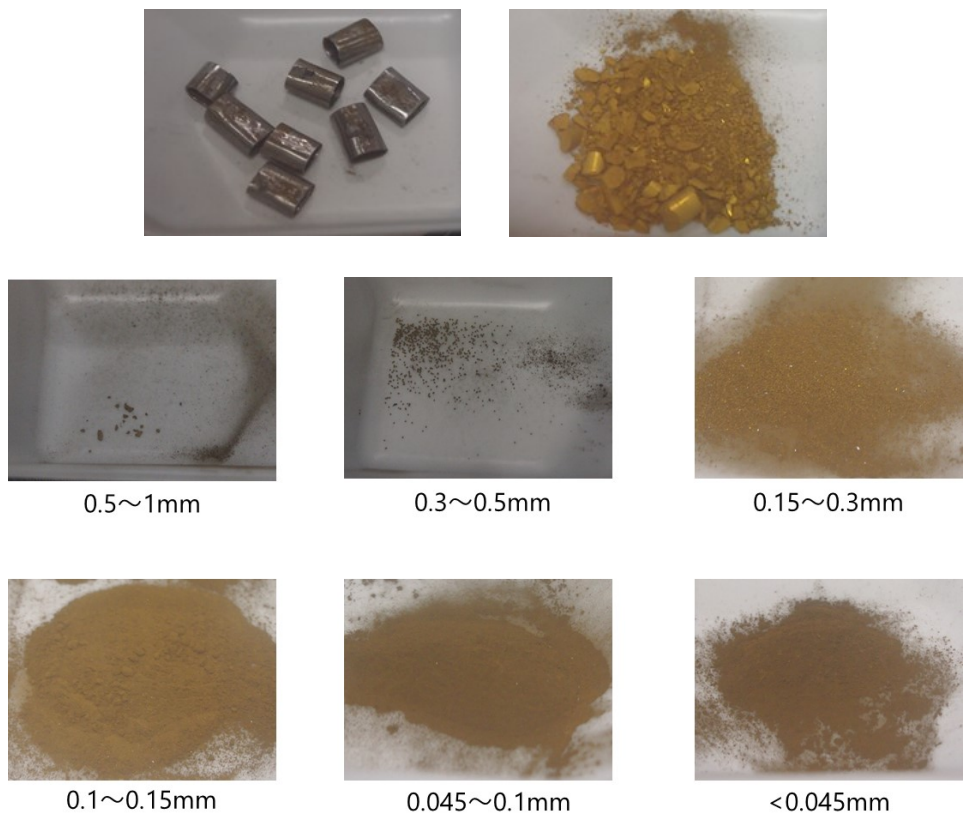


図 3.3.1-14 粉碎試験体及び粉碎試験回収物の外観 (剪断幅 10 mm)

1 段目：分離後被覆管 (左)、被覆管除去後試料 (右)、2~3 段目：粉碎回収物分級後

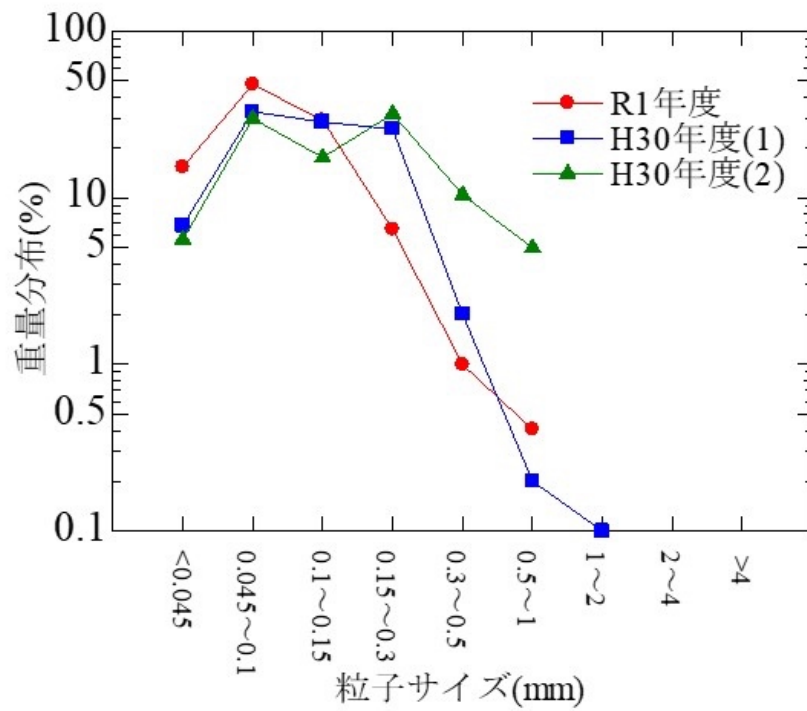


図 3.3.1-15 (Dy, Zr)N ペレット粉砕試験回収物の粒度分布

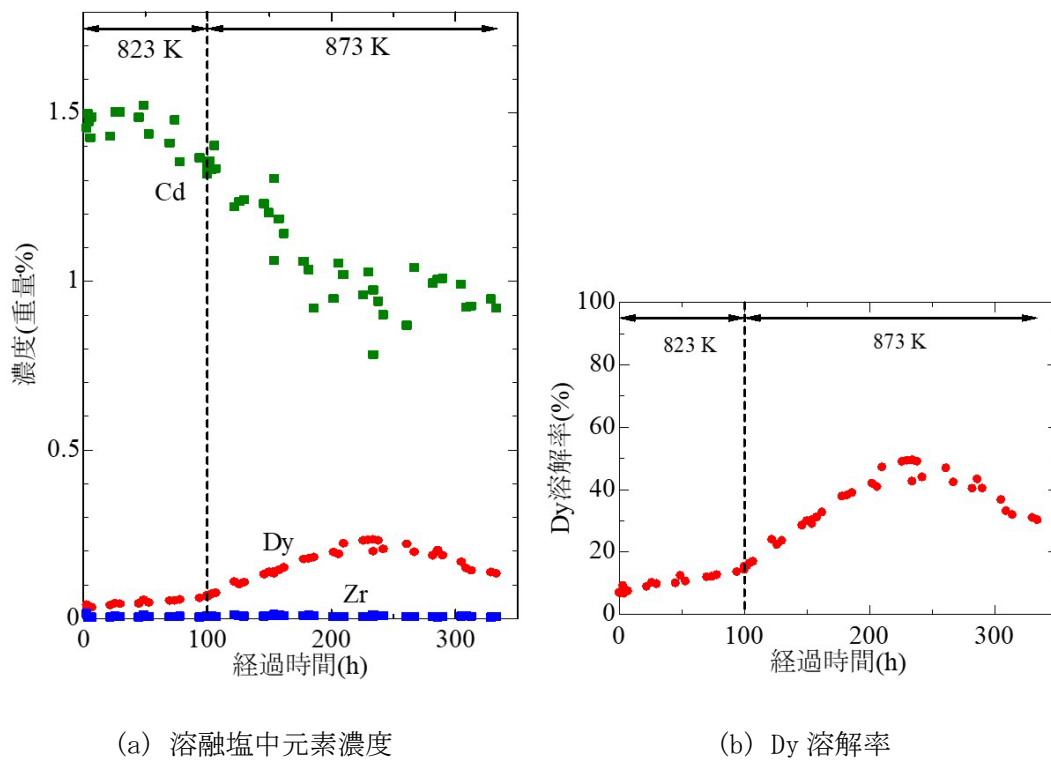
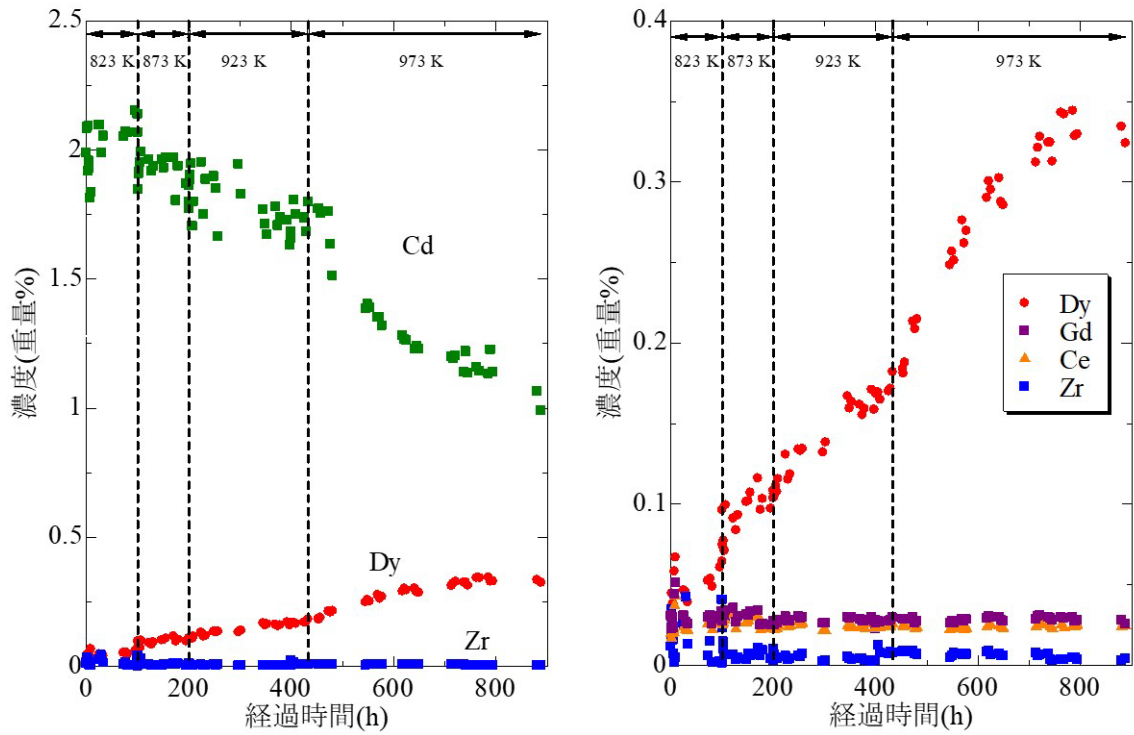
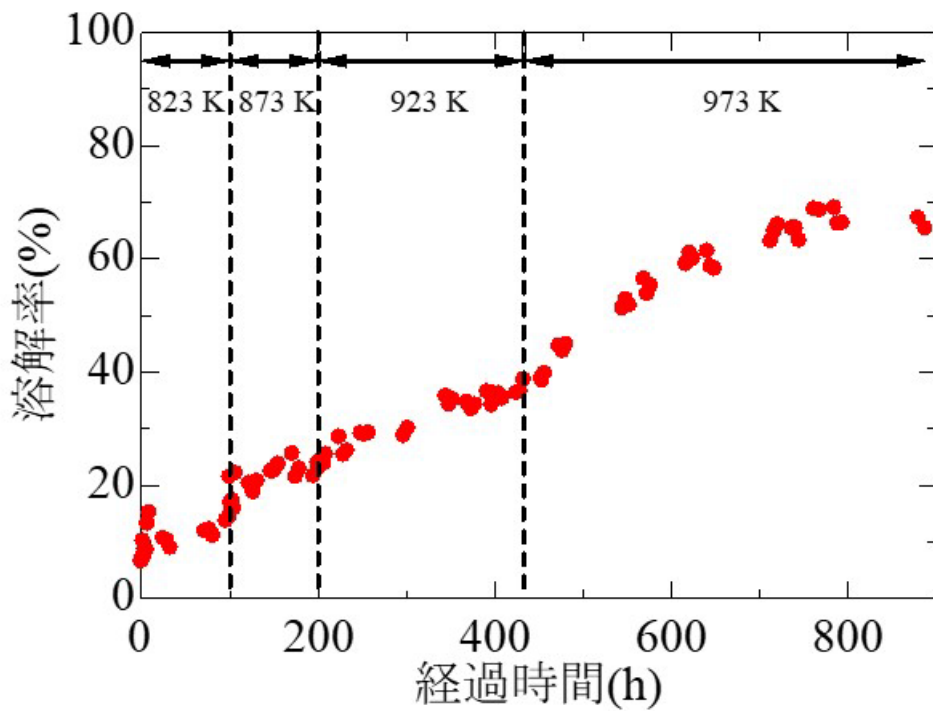


図 3.3.1-16 窒化物粉末溶解試験(1)時の溶融塩中元素濃度及び Dy 溶解率の変化 (CdCl₂ 添加)



(a) 溶融塩中元素濃度



(b) Dy 溶解率

図 3.3.1-17 窒化物粉末溶解試験(2)時の溶融塩中元素濃度及び Dy 溶解率の変化 (CdCl₂ 添加)

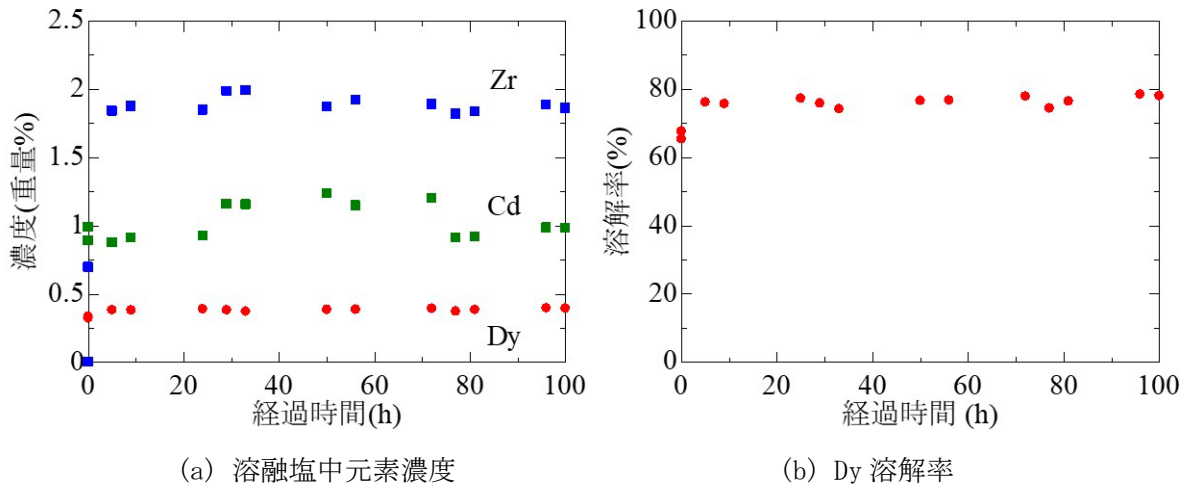


図 3.3.1-18 窒化物粉末溶解試験 (2) 時の溶融塩中元素濃度及び Dy 溶解率の変化 (ZrCl₄ 添加)

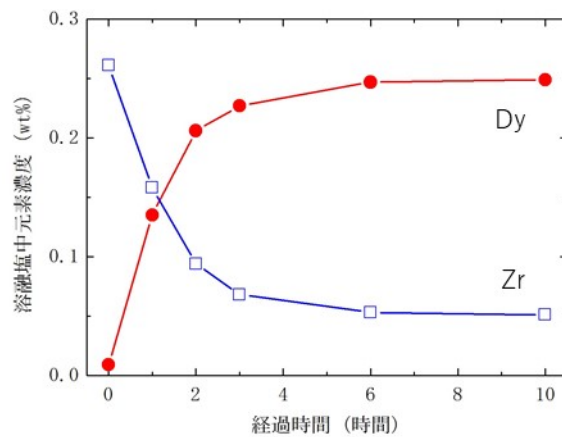


図 3.3.1-19 Dy₂O₃ 溶解試験中の溶融塩中の Dy 及び Zr 濃度の時間変化

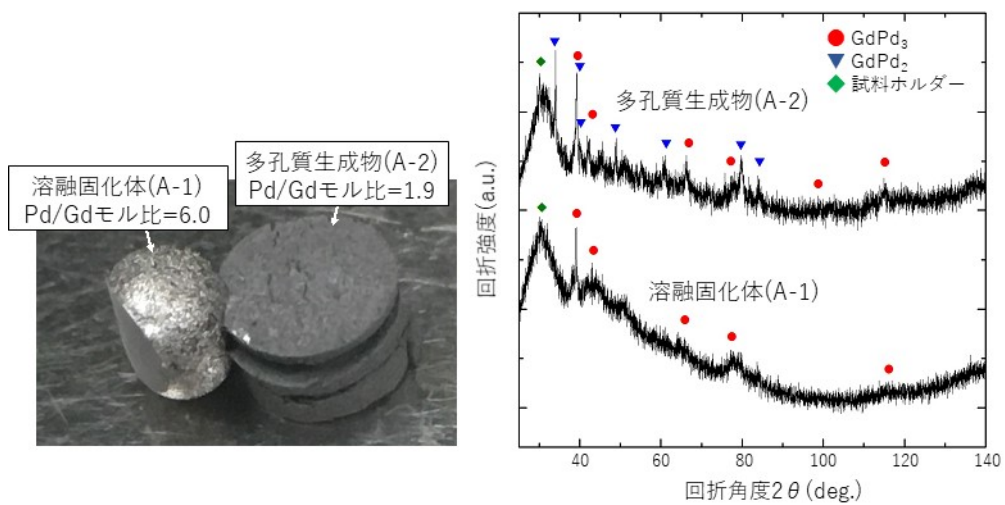


図 3.3.1-20 GdN と Pd の反応試験生成物 (試験 A) の外観及び XRD 測定結果

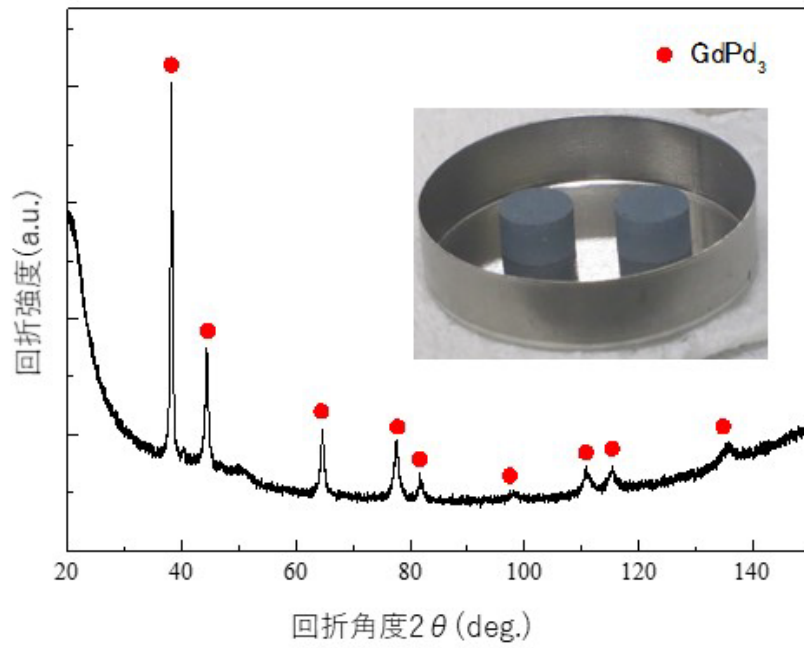


図 3.3.1-21 GdN と Pd の反応試験生成物 (試験 B) の外観及び XRD 測定結果

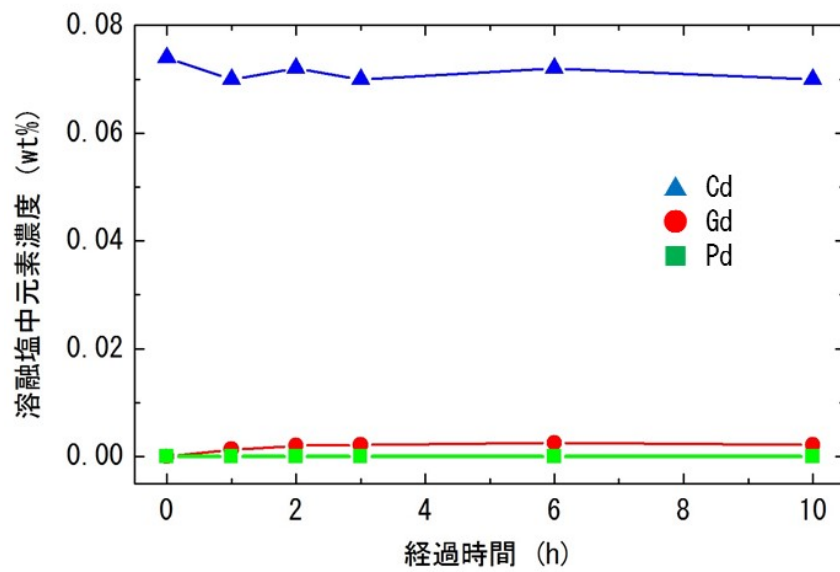
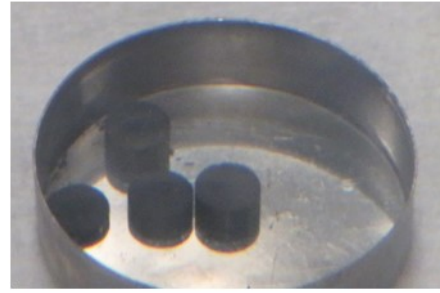


図 3.3.1-22 Gd-Pd 合金溶解試験時の溶融塩中 Gd 及び Pd 濃度の変化 (GdPd₃+GdPd₇ 混合物)



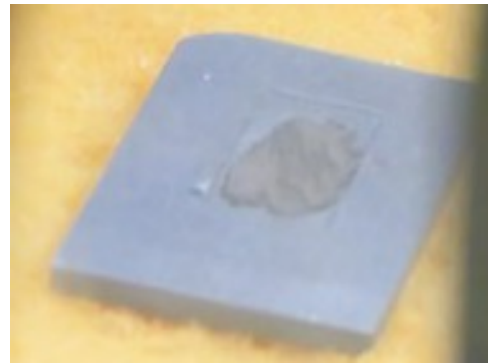
(a) NpO_2 粉末を乳鉢で粉砕



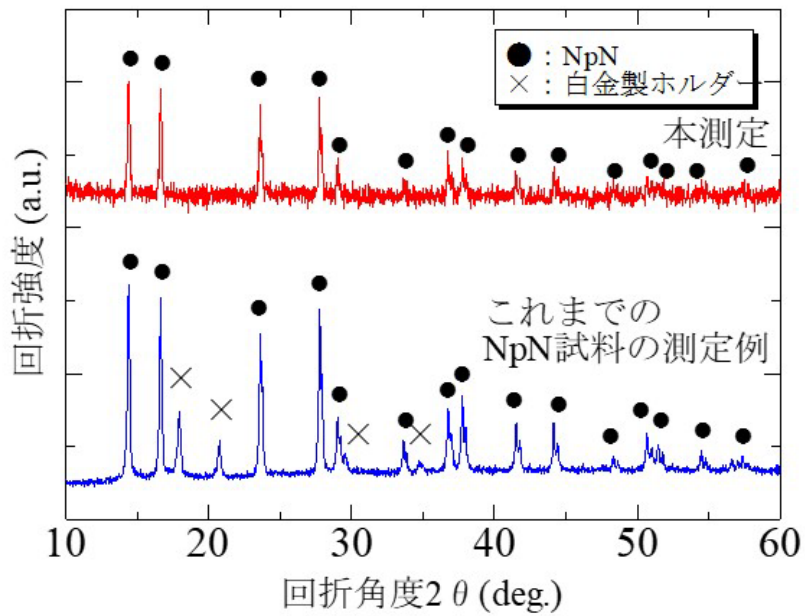
(b) NpO_2 と炭素の混合物成型体



(c) 調製した NpN

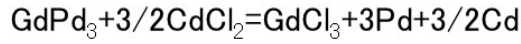


(d) XRD 試料ホルダに充填した NpN 粉末

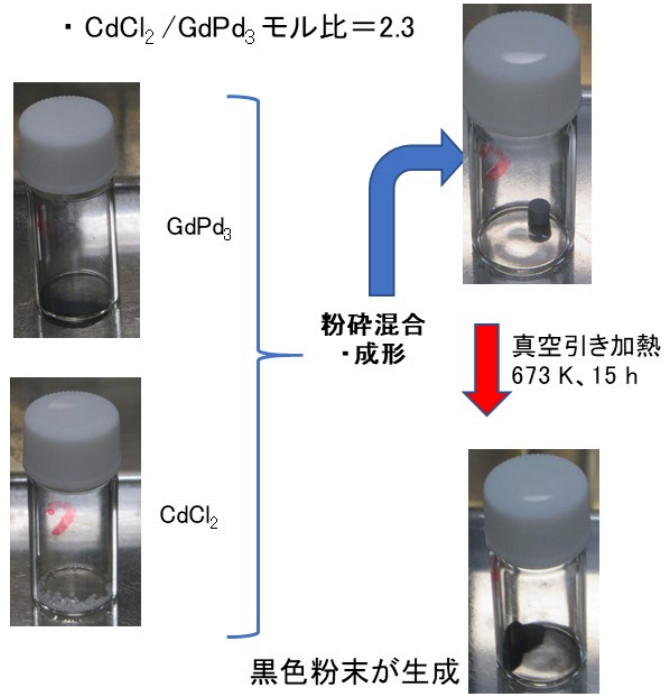


(e) XRD 測定結果

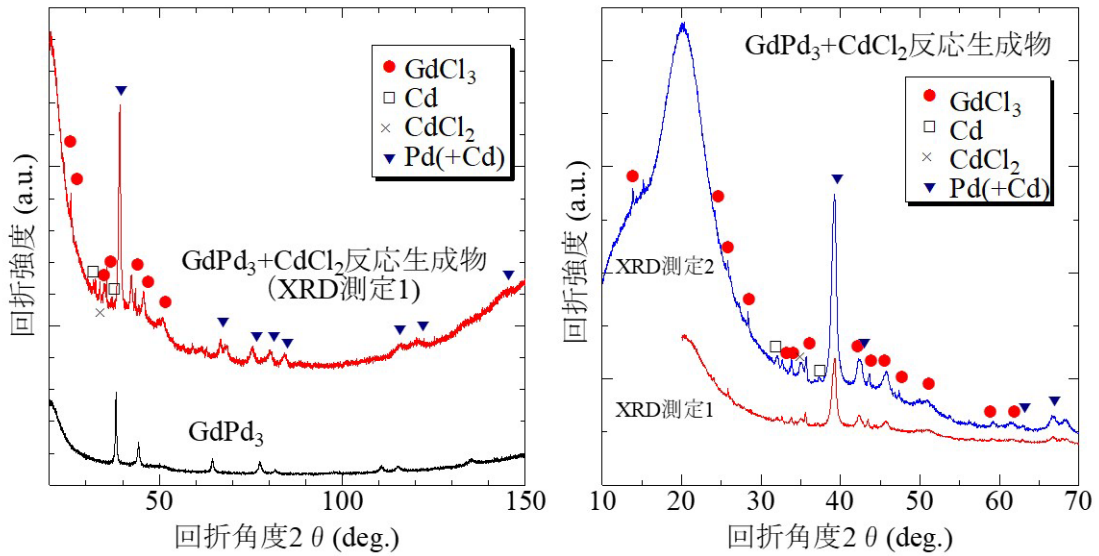
図 3. 3. 1-23 NpN 調製時の外観及び XRD 測定結果



・ $\text{CdCl}_2 / \text{GdPd}_3$ モル比 = 2.3



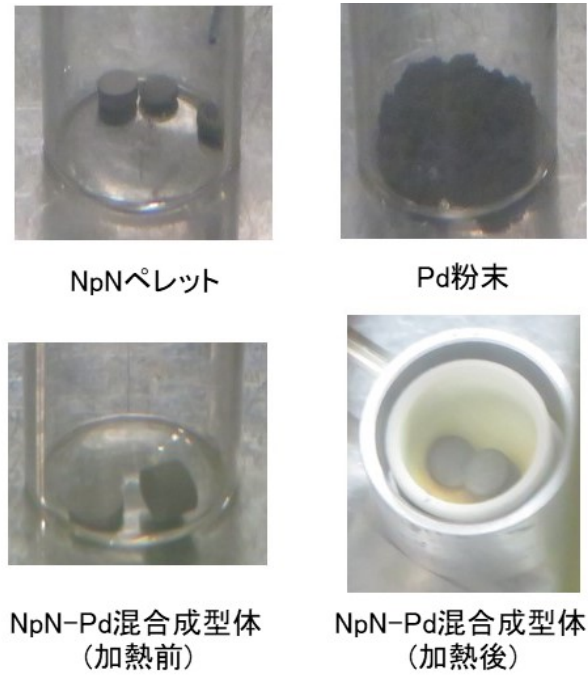
(a) 試験概要



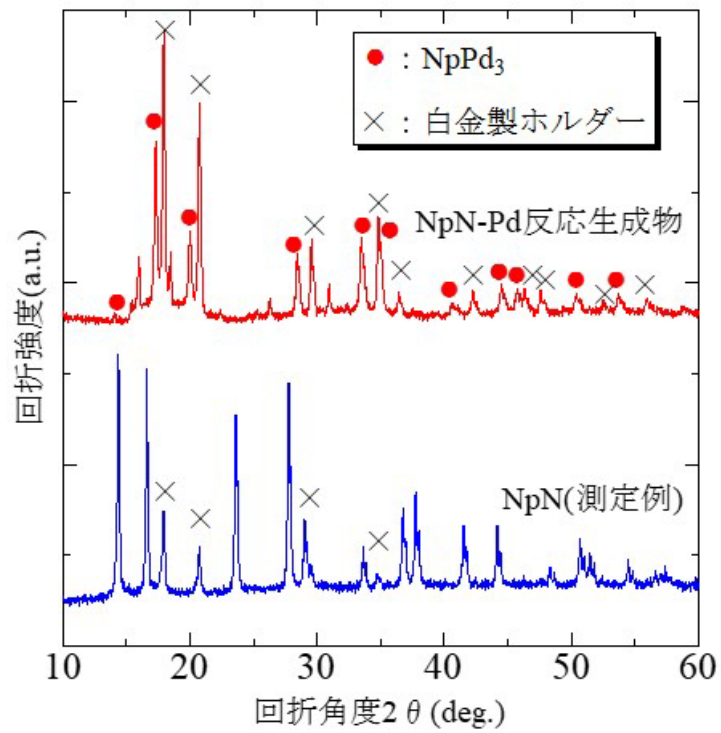
(b) GdPd_3 と反応生成物 (XRD 測定 1) の比較

(c) 反応生成物の XRD 測定 1 と 2 の比較

図 3.3.1-24 GdPd_3 - CdCl_2 反応試験の概要及び XRD 測定結果

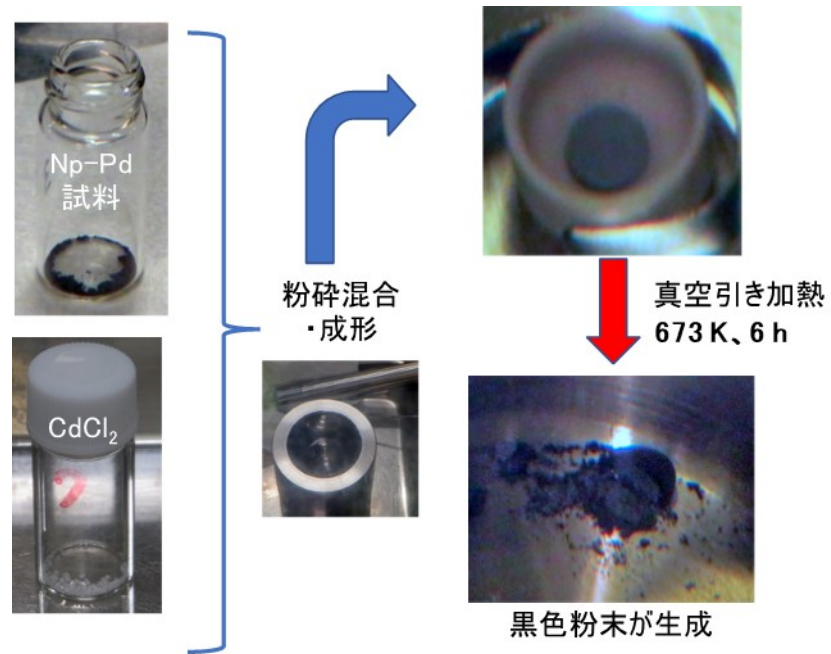


(a) 試験概要

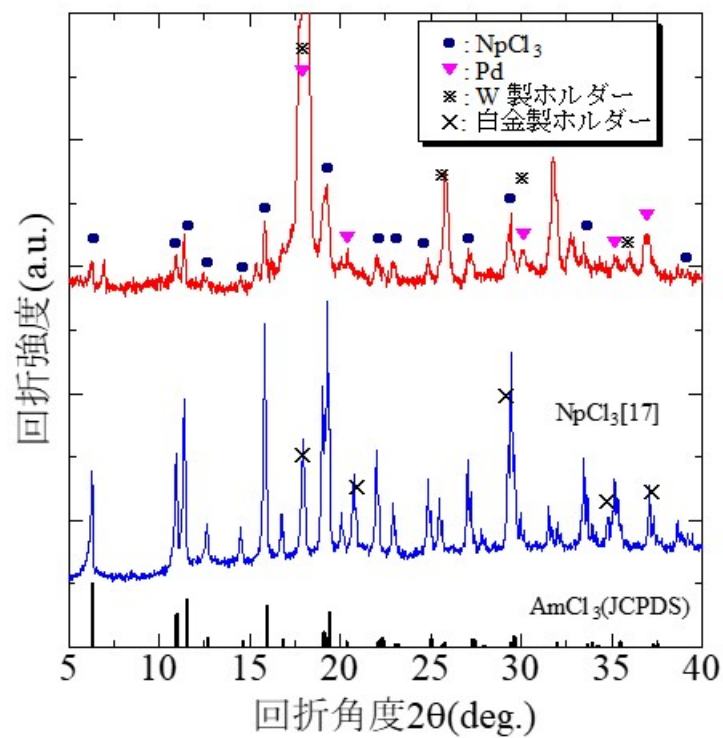


(b) 生成物の XRD 測定結果

図 3. 3. 1-25 Np-Pd 試料調製試験の概要及び生成物の XRD 測定結果



(a) 試験概要



(b) 生成物の XRD 測定結果

図 3. 3. 1-26 Np-Pd 試料-CdCl₂ 反応試験の概要及び生成物の XRD 測定結果

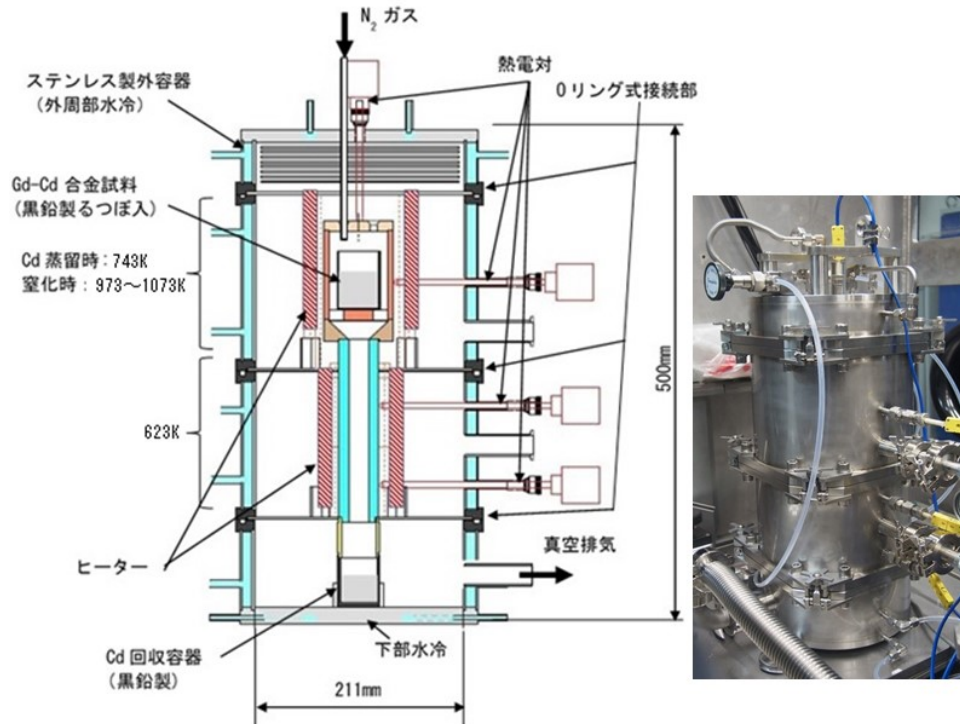


図 3. 3. 1-27 蒸留室化試験装置の概要と外観

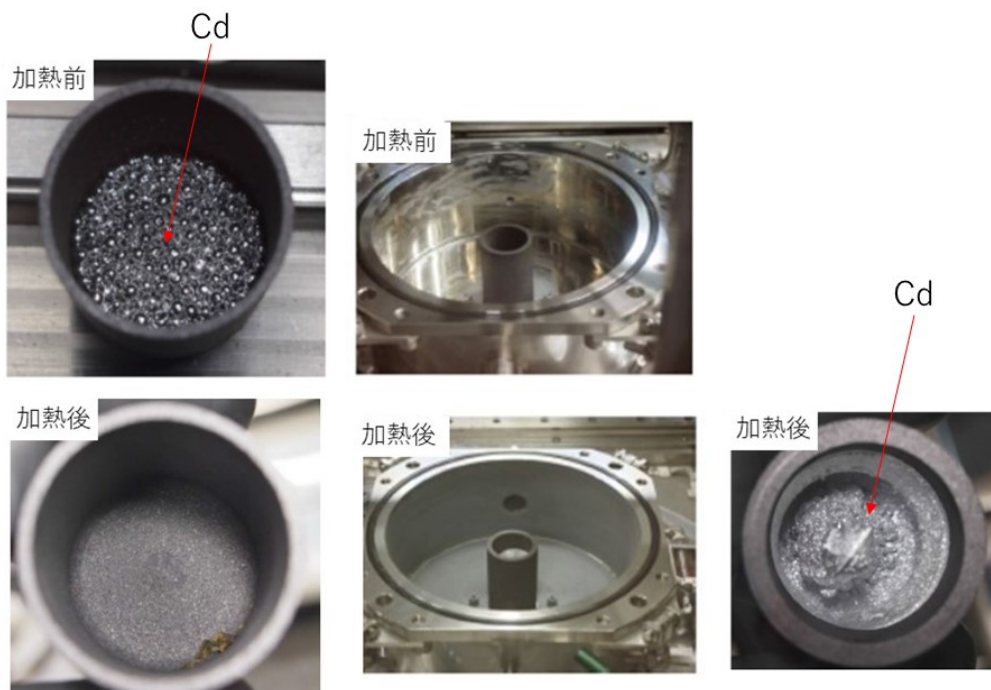
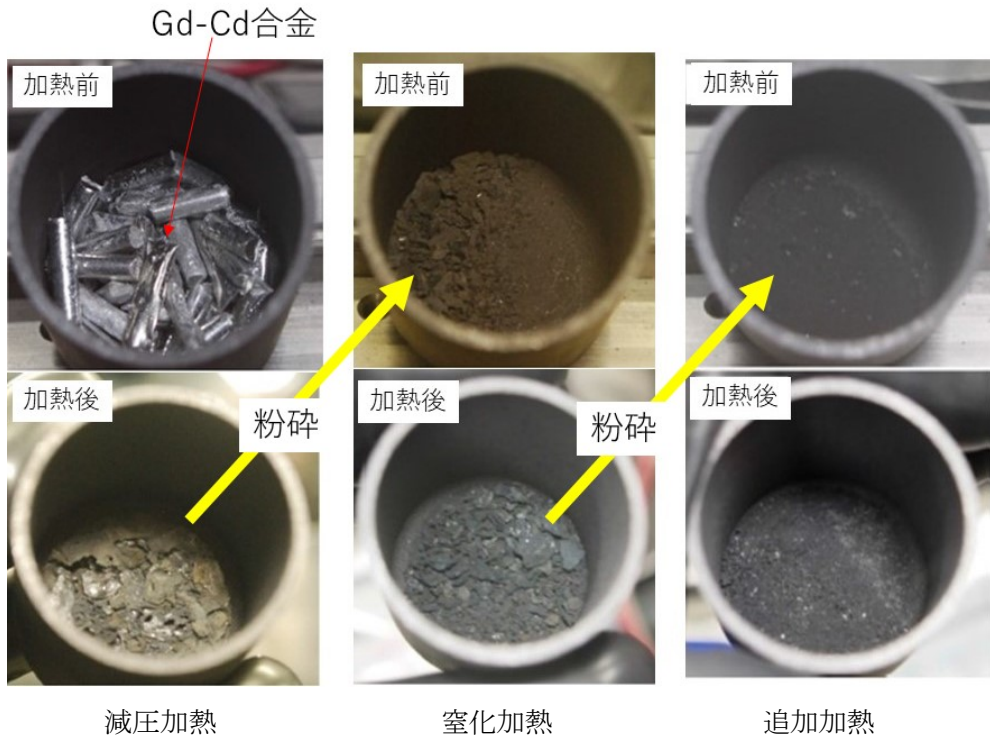
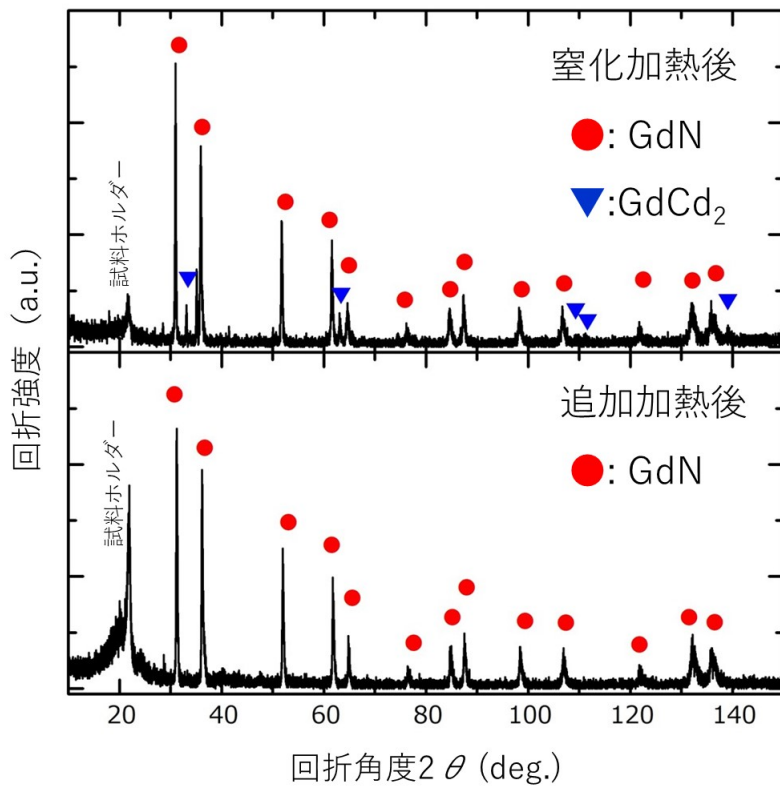


図 3. 3. 1-28 Cd 蒸留試験前後の反応るつぼ及び回収物の外観
(左 : 反応るつぼ、中 : Cd 回収容器周辺、右 : Cd 回収容器内)

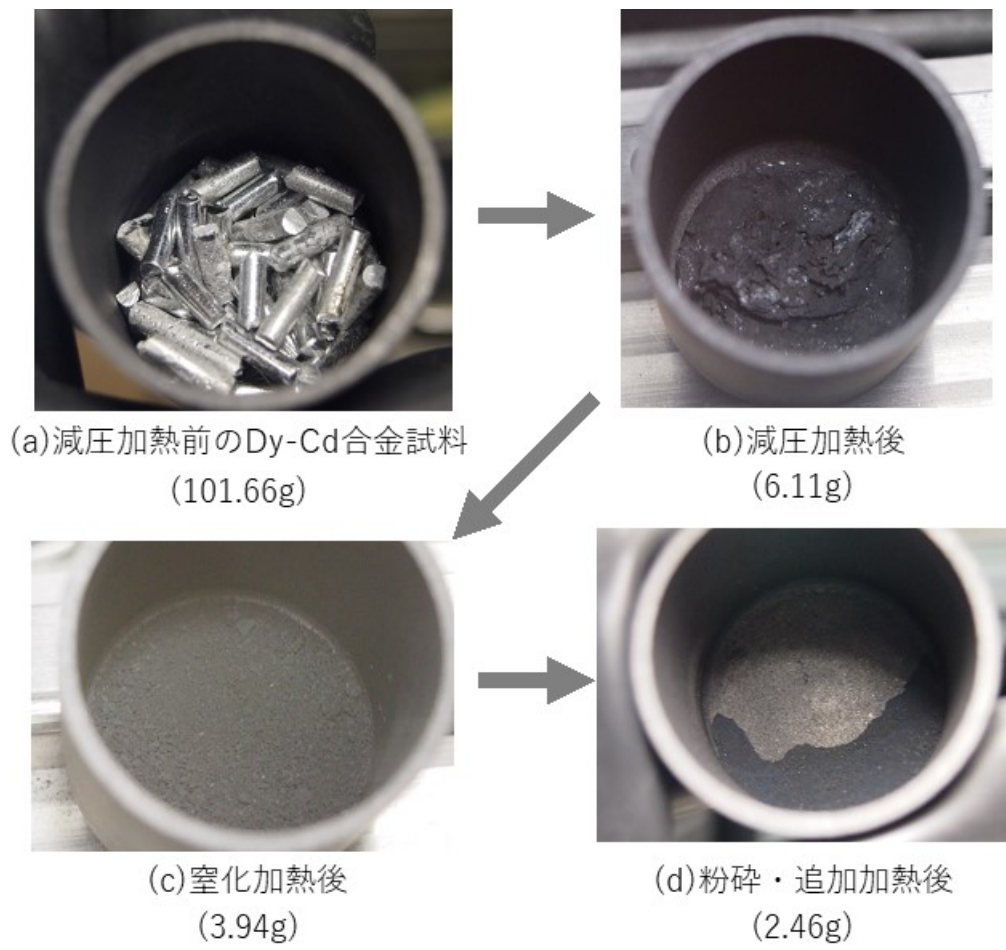


(a) 試料外観

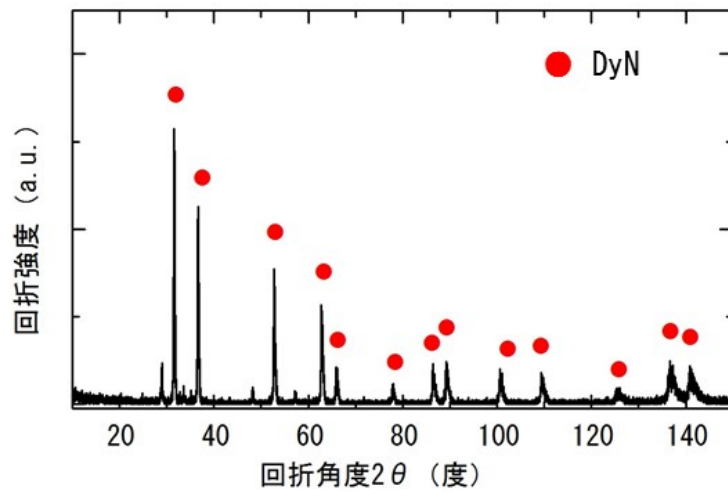


(b) XRD 測定結果

図 3. 3. 1-29 100 g 規模 Gd-Cd 合金蒸留窒化試験の試料外観及び生成物の XRD 測定結果



(1) 試料外観



(2) XRD 測定結果

図 3.3.1-30 100 g 規模 Dy-Cd 合金蒸留窒化試験の試料外観及び生成物の XRD 測定結果

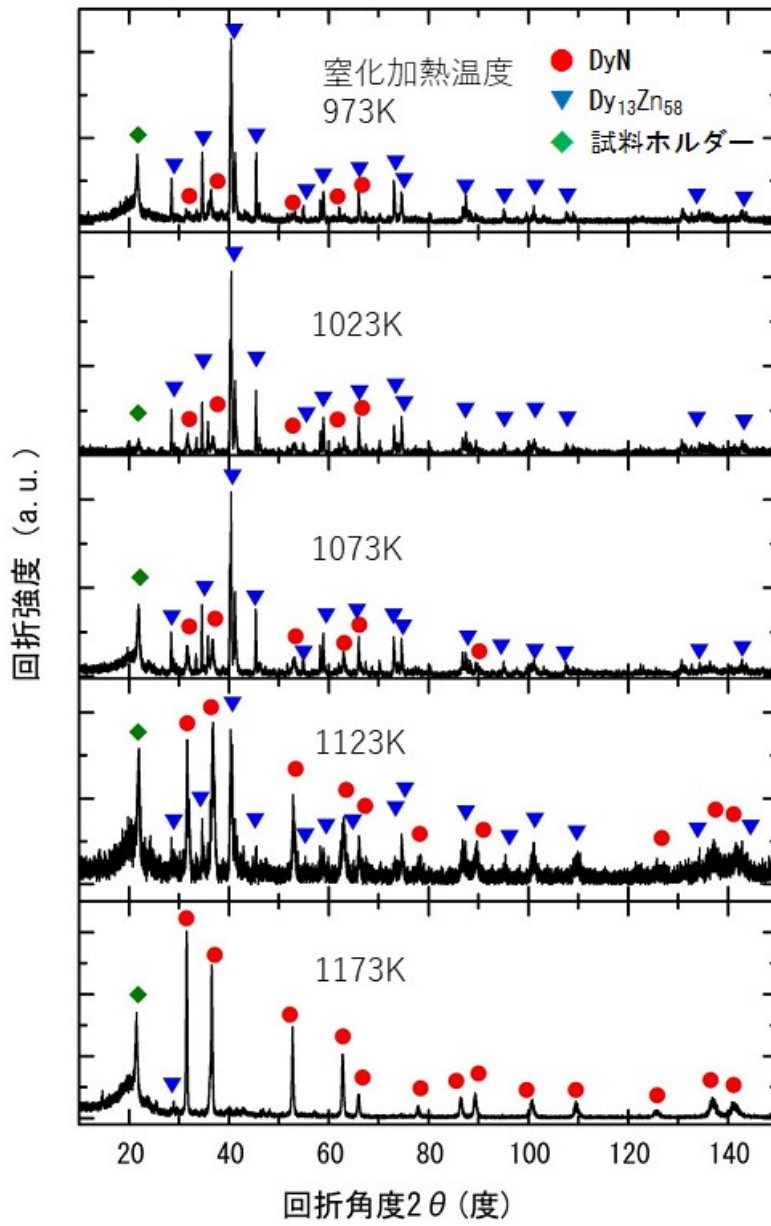


図 3.3.1-31 10 g 規模 Dy-Cd-Zn 合金蒸留室化試験後生成物の XRD 測定結果

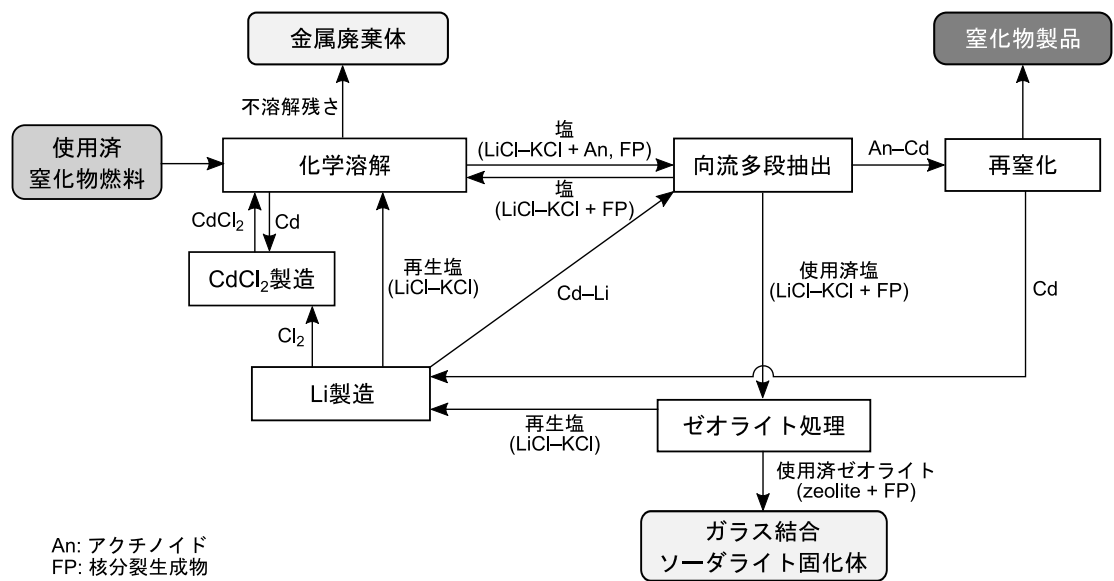
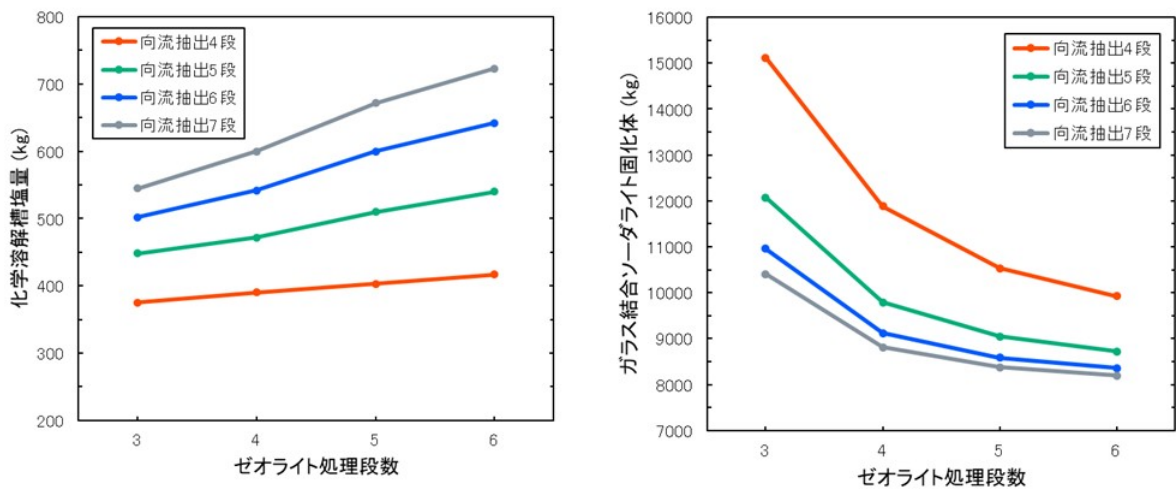


図 3. 3. 1-32 使用済窒化物燃料再処理プロセスのフロー図



(a) 化学溶解槽の溶融塩量

(b) ガラス結合ソーダライト固化体量

図 3. 3. 1-33 各向流抽出段数におけるゼオライト処理段数と化学溶解槽の溶融塩量及びガラス結合ソーダライト固化体量の関係 (ケース#1-1~1-16)

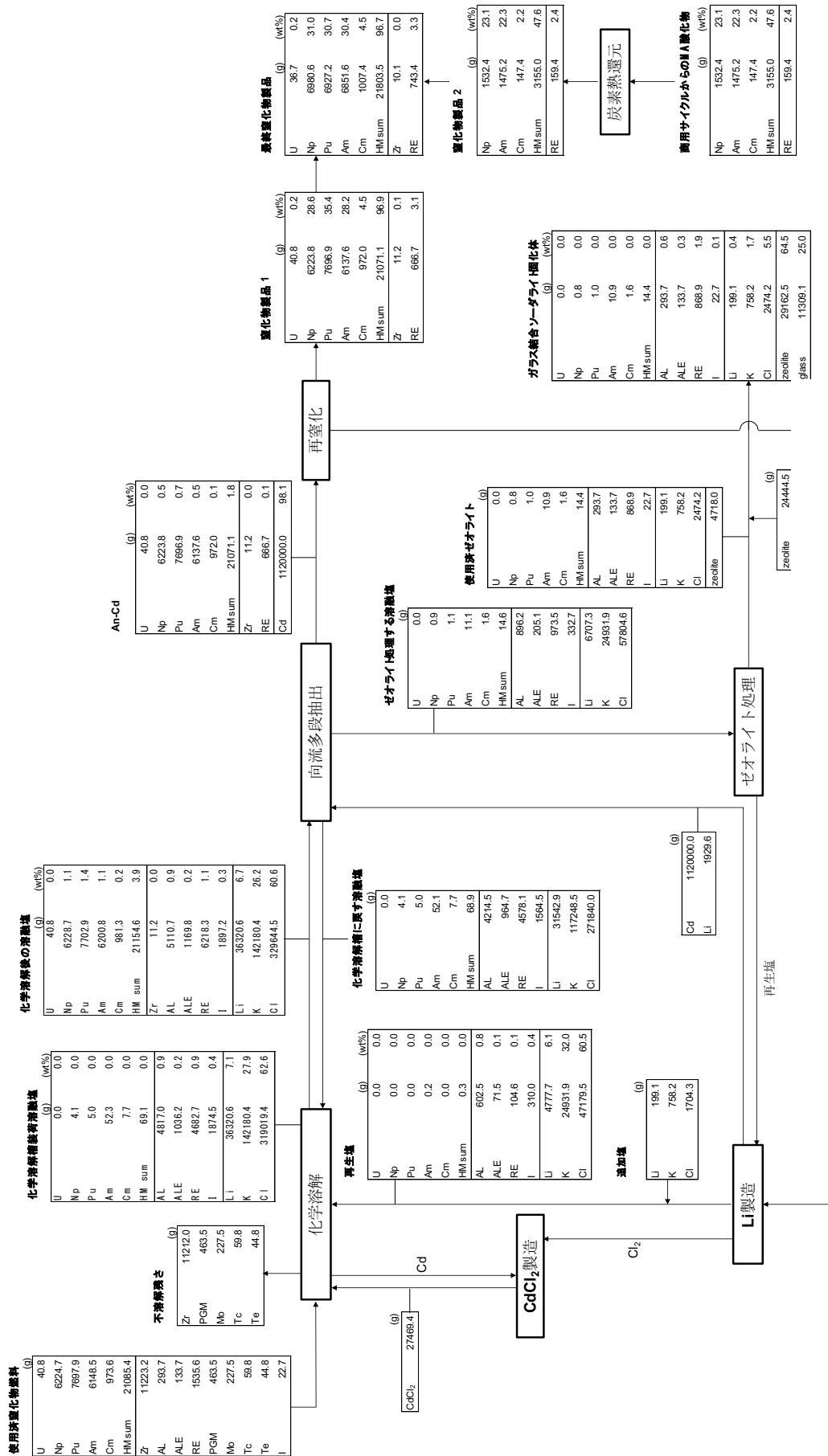
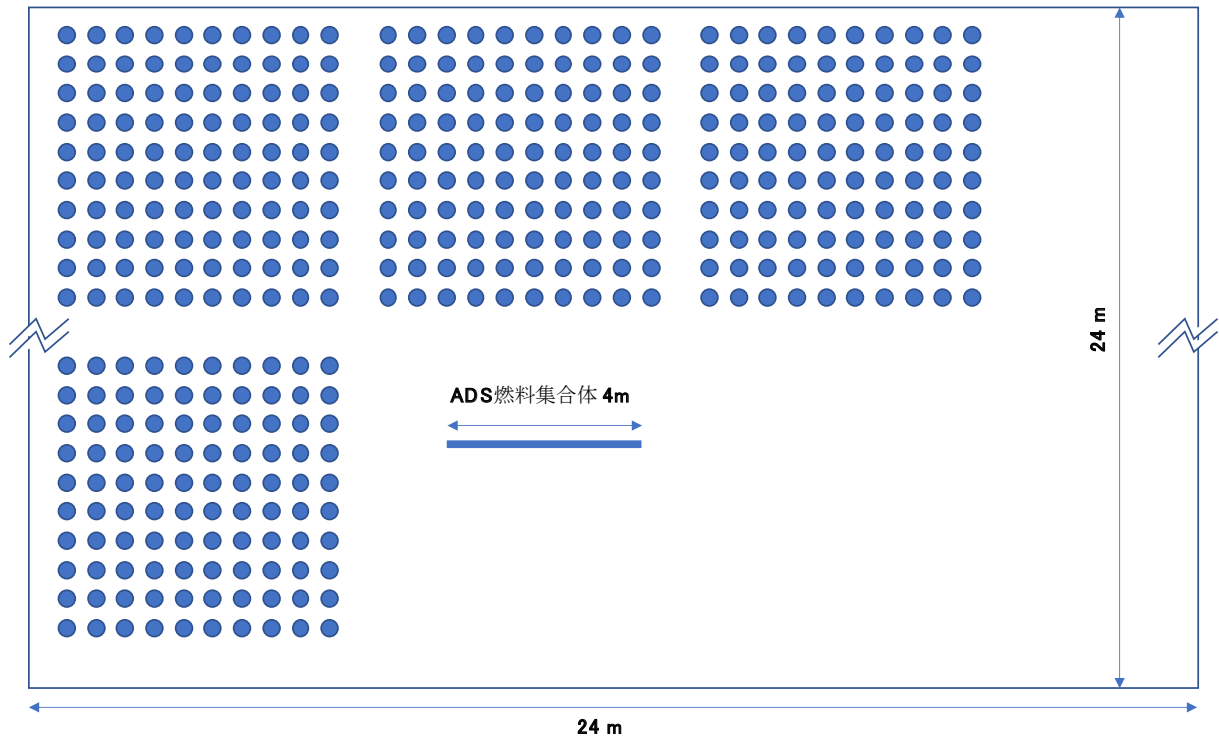
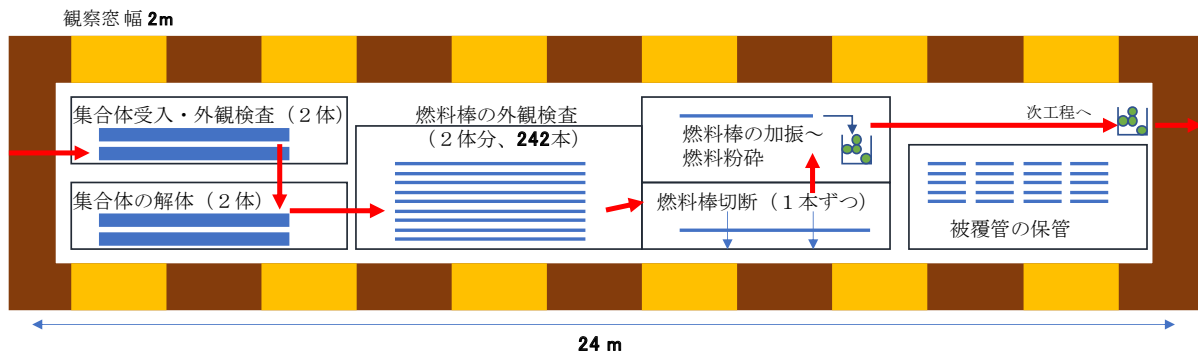


図 3.3.1-34 物質収支計算結果(ケース#1-7)

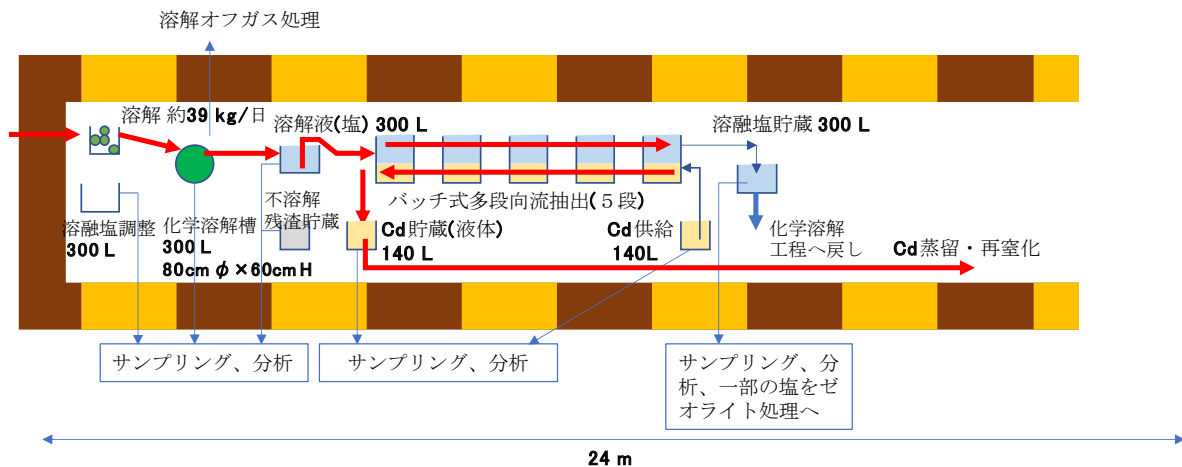


使用済燃料集合体貯蔵工程

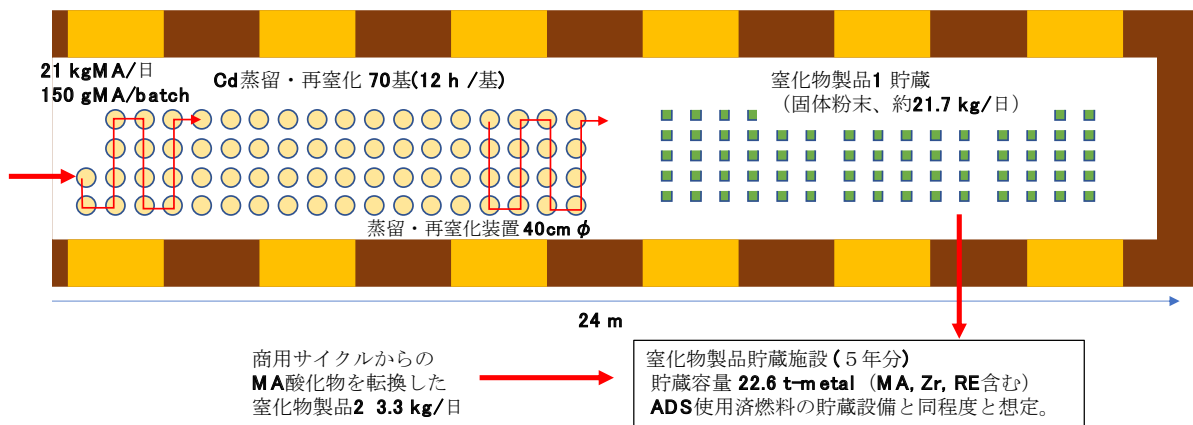


集合体解体・脱被覆工程

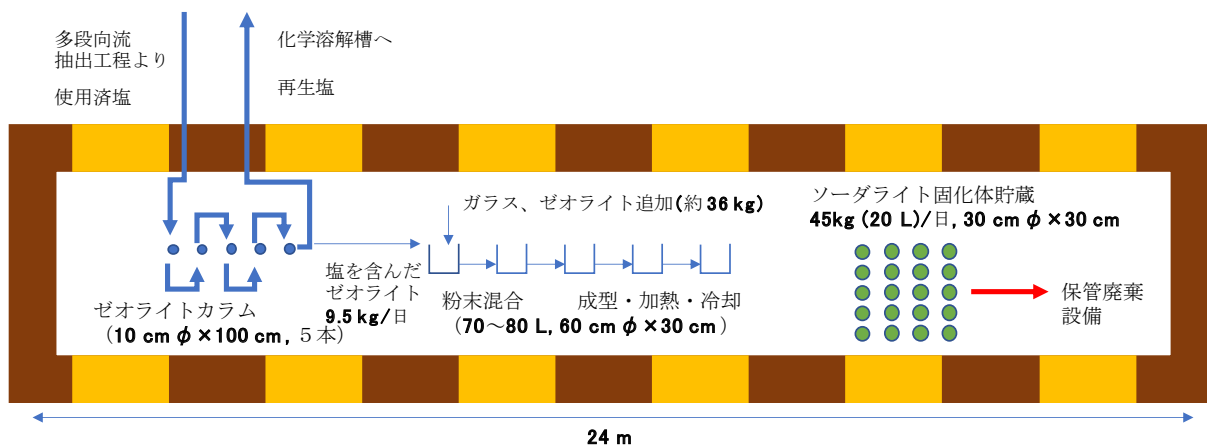
図 3. 3. 1-35 施設規模の概略評価結果(1/2)



化学溶解・向流多段抽出工程



カドミウム蒸留・再窒化・製品貯蔵工程



融融塩精製・使用済ゼオライト処理工程

図 3.3.1-35 施設規模の概略評価結果(2/2)

3.3.2 溶融塩-液体金属系還元抽出技術開発（再委託先：電力中央研究所）【H28-R1】

(1) 背景と目的

使用済窒化物燃料の再処理法として、化学溶解法[1]が提案されている。ここでは、 CdCl_2 を用いて使用済窒化物燃料中の TRU を溶融塩浴中に溶解する。さらに、 CdCl_2 では溶解できなかった不溶解物（酸化物）中の TRU は、 ZrCl_4 との反応により溶融塩中に溶解させる。次に、溶融塩中に溶出した TRU は還元抽出により液体 Cd 中に回収され（図 3.3.2-1）、再窒化工程を経て窒化物燃料となる。使用済金属燃料の乾式再処理プロセスにおいても、同様の還元抽出工程があり、これまでの技術開発においてアクチノイドや希土類（RE）の液体 Cd 中への還元抽出挙動は明らかにされてきた[2,3]。一方、上記の化学溶解法では十分に高い TRU 溶解速度や溶解率を得るために、過剰量の酸化剤（ CdCl_2 や ZrCl_4 ）を溶融塩浴中に添加する。そのため、後段の還元抽出工程では、溶融塩浴中に Cd^{2+} や Zr^{4+} が多く残留することとなる。このことから、還元抽出工程において TRU と共に Cd や Zr も液体 Cd 中に回収されることが考えられる。しかしながら、これまでに Cd^{2+} や Zr^{4+} を多く含んだ系における還元抽出挙動に関する報告はない。そこで、化学溶解法を用いた使用済窒化物燃料の再処理法を評価するために、 Cd^{2+} や Zr^{4+} を含んだ溶融 LiCl-KCl 中における還元抽出に関して、その基礎的な挙動から明らかにすることを本研究の目的とした。

(2) 過年度成果の概要 【H28-H30】

溶融 LiCl-KCl 中に各種 RE 塩化物及び ZrCl_4 を添加した系において、還元剤に Cd-Li 合金を用いて液体 Cd 中へ Zr 及び RE を還元析出する試験を実施した。その結果、高い還元剤濃度（0.8 at%-Li）においては、液体 Cd を保持していたアルミナるつぼの表面が Cd-Zr 合金でコーティングされる現象が見られたが、還元剤濃度 0.6 at%-Li 以下においては、コーティング現象は見られず安定に還元析出を行うことが可能であるとわかった。RE の分離係数（Ce 基準）を求めた結果、 Zr^{4+} が共存しない系における過去の報告と同様であり、 Zr^{4+} が RE の分配挙動に影響を与えないことが確認された。また、これまでにほとんど報告のない熱力学量である Zr の分離係数を取得した。上記のとおり、Cd 中還元剤 Li 濃度を低くすれば、アルミナるつぼがコーティングされることなく安定して還元抽出反応を進行させることが可能であると示された。しかし、この場合、Cd 中に回収される TRU 濃度も低くなることから、還元抽出工程において必要な Cd 量が増加するだけでなく、後段の再窒化工程においてより多くの Cd を蒸留分離する必要があることを意味する。そこで、還元剤中 Li 濃度を下げなくても Zr による影響が避けられるように、還元抽出工程前に溶融塩浴中から Zr 及び Cd を電気化学的に回収する工程を追加することを提案した（図 3.3.2-2）。

(3) 令和元年度成果

① Cd 及び希土類の還元析出挙動

溶融塩浴中の Cd^{2+} が RE (TRU 模擬) の還元析出挙動に与える影響を調べるために、溶融 LiCl-KCl 中に各種 RE (La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd) 塩化物及び CdCl_2 を添加した系において、還元剤に Cd-Li 合金（0.047 g）を用いて液体 Cd（1.871 g）中へ RE を還元析出す

る試験を実施した。熔融塩浴中の各 RE 濃度を表 3.3.2-1 に示すように、使用済窒化物燃料中の RE 濃度比 (表 3.3.2-2) とほぼ等しくなるように調整した。図 3.3.2-3 に還元析出試験中の液体 Cd 電極の開回路電位変化を示す。観測された 2 つの電位プラトー -1.4 V 付近及び -0.54 V 付近は、それぞれ RE-Cd 合金の示す電位 [4-7] 及び液体 Cd 金属が示す電位 [8] であると考えられることから、還元析出反応として、まず RE (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd) が液体 Cd 中に還元析出し、その後液体 Cd 中の RE と浴中の Cd^{2+} の交換反応により、Cd が液体 Cd 中に析出するメカニズムで進行することが示唆された。

試験後の Cd 合金及び熔融塩浴の一部を ICP-AES または ICP-MS により分析した結果から RE の分配係数 (DF_{Ln}) 及び分離係数 (SF_{Ln}) を求めた (表 3.3.2-3、表 3.3.2-4)。

$$D_{Ln} = \frac{C_{LnCl_x}}{C_{Ln}} \quad (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd \text{ の時 } x=3, Ln = Eu \text{ の時 } x=2) \quad (3.3.2-1)$$

$$E_{Ce}^0 - E_{Ln}^0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{Ce}^{\frac{x}{3}} \gamma_{LnCl_x}}{\gamma_{CeCl_3}^{\frac{x}{3}} \gamma_{Ln}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Ce}^{\frac{x}{3}} C_{LnCl_x}}{C_{CeCl_3}^{\frac{x}{3}} C_{Ln}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{Ce}^{\frac{x}{3}} \gamma_{LnCl_x}}{\gamma_{CeCl_3}^{\frac{x}{3}} \gamma_{Ln}} + \frac{RT}{2F} \ln SF_{Ln} \quad (3.3.2-2)$$

ここで、 C_{LnCl_x} は、熔融塩中の $LnCl_x$ 濃度を、 C_{Ln} は液体 Cd 中の Ln 濃度を意味する。 E_{Ce}^0 、 E_{Ln}^0 は、Ce、Ln の標準酸化還元電位を、 γ_{CeCl_3} 、 γ_{LnCl_x} は、熔融塩中の $CeCl_3$ 活量係数、 $LnCl_x$ 活量係数を、 γ_{Ce} 、 γ_{Ln} は液体 Cd 中の Ce 活量係数、Ln 活量係数を表す。得られた分離係数は、 Cd^{2+} の存在しない熔融塩浴中における分離係数の報告値 [2, 3] に近いことが確認された。このことは、 Cd^{2+} が RE の分配挙動に影響を与えないことを示唆する。

② Zr 及び Cd の回収挙動

熔融塩浴中から Zr 及び Cd を回収する工程 (図 3.3.2-2) の成立性を検討するためには、熔融 $LiCl-KCl-ZrCl_4-CdCl_2$ 中における Zr 及び Cd の電気化学挙動を明らかにする必要がある。これまでに、熔融 $LiCl-KCl$ 中における Zr または Cd の電気化学挙動に関する報告は多くなされているが [8, 9]、 $ZrCl_4$ 及び $CdCl_2$ を共に含む熔融 $LiCl-KCl$ 中において Zr 及び Cd の電気化学挙動を検討した例はない。図 3.3.2-4 に熔融 $LiCl-KCl-ZrCl_4-CdCl_2$ ($CdCl_2/ZrCl_4$ モル比=0.57) 中における Mo 線電極のサイクリックボルタモグラムを示す。-0.51 V 付近から立ち上がる還元電流は液体 Cd 金属析出 ($Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$) に起因すると考えられる [8]。ここからさらに電位を卑に走査すると、-0.98 V 付近から還元電流の増加が見られた。このとき、Mo 線電極表面は析出した液体 Cd 金属で覆われていると考えられるため、-0.98 V 付近からの還元電流の増加は液体 Cd 金属上での Zr^{4+} の還元による Cd-Zr 合金形成に起因すると推察される ($Zr^{4+} + xCd + 4e^- \rightarrow Cd_xZr$)。サイクリックボルタメトリーの結果から、-0.98 V よりも卑な電位領域において Zr と Cd が同時に回収されると期待された。そこで、Mo 線電極を用いて -1.05 V において定電位電解を行った。-1.05 V は熔融塩浴中の TRU が析出しない電位である [10]。このとき、Mo 線電極表面から脱落する電析物を回収することを目的として、Mo 線電極の下部に受けるつぼを設置した。図 3.3.2-5 に定電位電解中の電流の経時変化を示すように、還元電流値が電解時間の経過とともに徐々に増加した。これは、Cd 及び Cd-Zr 合金が Mo 線電極上に電析したことで有効電極表面積が増加したためであると考えられる。電解終了

後、Mo線電極上及び受けるつぼ内の電析物を回収した。電析物を蒸留水で洗浄し、電析物表面の付着塩を除去した後、XRD及びSEM-EDXにより分析した。図3.3.2-6にXRDプロファイルを示すように、-1.05 V定電位電解により、Cd-Zr合金(Cd₃Zr及びCd₂Zr)及びCd金属の形成が確認された。受けるつぼから回収された電析物のSEM-EDX分析結果を図3.3.2-7に示す。数µm径の微粒子の凝集や50µm径程度の球状析出物が確認された。EDX分析結果から、微粒子析出物は球状析出物よりもZr濃度が高いことがわかった。Mo線電極表面から回収された電析物では、微粒子の凝集と共に、板状の析出物が観測された(図3.3.2-8)。さらに、EDX分析結果より、板状電析物には微粒子の凝集部よりも多くの塩素が含まれていることが示された。塩素が検出されたことについては、ZrClが形成($Zr^{4+} + Cl^{-} + 3e^{-} \rightarrow ZrCl$) [9]したためと考えられる。

Zr及びCdの同時電解回収工程における溶融塩浴中のCdCl₂/ZrCl₄濃度比は、化学溶解工程での酸化剤(CdCl₂やZrCl₄)の投入量・割合や、回収物中Zr/Cd比により変動することが考えられる。そこで、CdCl₂/ZrCl₄濃度比を0.17、1.89及び3.99とした溶融塩浴中において-1.05 V定電位電解を実施した。CdCl₂/ZrCl₄濃度比0.57の場合と同様に、CdCl₂/ZrCl₄濃度比0.17、1.89及び3.99においても、定電位電解中の還元電流は電解時間の経過とともに徐々に増加し、電析物の付着により有効電極表面積が増加したことを示唆した。電解後にMo線電極上及び受けるつぼから電析物を回収した。図3.3.2-9に回収した電析物のXRDプロファイルを示す。CdCl₂/ZrCl₄濃度比1.89の場合には、Cd-Zr合金(Cd₃Zr及びCd₂Zr)及びCd金属の形成が確認された。CdCl₂/ZrCl₄濃度比3.99の場合の回折プロファイルは、主にCd金属及びZr含有量の低いCd-Zr合金(Cd₃Zr)に帰属され、Cd₂Zrに帰属できるピークは小さかった。CdCl₂/ZrCl₄濃度比0.17の場合には、受けるつぼから回収された電析物は、Cd-Zr合金(Cd₃Zr及びCd₂Zr)及びCd金属であることが確認された。一方、Mo線電極上の電析物には、Cd-Zr合金(Cd₃Zr)及びCd金属以外にZrClが含まれることが確認された。図3.3.2-10に各CdCl₂/ZrCl₄濃度比において得られた電析物のSEM像を示す。電析物の形状には次のような傾向が見られた。CdCl₂/ZrCl₄濃度比3.99の場合には、デンドライト状の析出物や球状析出物が観察された。CdCl₂/ZrCl₄濃度比が小さくなるにつれて、デンドライト状析出物は観察されなくなり、微粒子の凝集が多く観察された。また、CdCl₂/ZrCl₄濃度比が小さくなるにつれて、塩素を含む板状の析出物(ZrCl)が増加した。

Mo線電極上及び受けるつぼから回収された電析物を濃硝酸(+フッ酸)に溶解し、ICP-AESにより定量分析を行った。得られた結果から、電流効率(η 、3.3.2-3式)を求めた。

$$\eta(\%) = (\text{電析物中 Zr 量(mol)} \times 4 + \text{電析物中 Cd 量(mol)} \times 2) \times F / Q \times 100 \quad (3.3.2-3)$$

ここで、Fはファラデー定数、Qは通電量(C)である。表3.3.2-5に示すように、電流効率は最も高い値で79.6%(CdCl₂/ZrCl₄濃度比3.99)であり、CdCl₂/ZrCl₄濃度比が小さくなるにつれて、電流効率も低下した。電流効率が100%に届かなかった原因としては、Mo線電極下部に受けるつぼを設置していたが、電析物をすべて回収しきれなかったことが考えられる。また、CdCl₂/ZrCl₄濃度比が小さくなるにつれて電流効率も低下したこ

とは、 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比が小さくなるにつれて形成割合が増加した ZrCl の一部が電極に付着せずに溶融塩浴中に拡散したためや副反応 ($\text{Zr}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zr}^{2+}$) が進行したためと推察される。

過去の研究[11]において、液体 Cd 電極を用いることで、高電流効率で溶融 LiCl-KCl 中からの Zr 回収が可能であると報告されている。そこで、Zr 及び Cd 同時回収の電流効率を向上させることを目的として、Mo 線電極の代わりに液体 Cd 電極を用いることを検討した。定電位電解電位は Mo 線電極を用いた試験と同じ -1.05 V 、溶融塩浴中 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比は、4.38、0.44 及び 0.18 とした。 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比 0.18 の場合の -1.05 V 定電位電解中の還元電流は、電解時間の経過とともに徐々に増加した (図 3.3.2-11)。これは、電解終了後の Cd 表面写真 (図 3.3.2-12) から明らかなように、液体 Cd 表面に固相析出物が形成し、有効電極表面積が増加したためと考えられる。同様に、 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比 0.44 においても、 -1.05 V 定電位電解中の還元電流は、電解時間の経過とともに徐々に増加し、電解終了後の Cd 表面には固相析出物が観察された。 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比の高い 4.38 においては、 -1.05 V 定電位電解中の還元電流は、電解時間の経過とともに徐々に増加したが、電解終了後の Cd 表面には明瞭な固相析出物は見られなかった。電解終了後、Cd 合金を回収し、電解による重量増加量を測定した。その後、Cd 合金を硝酸に溶解し、ICP-AES で合金中の Zr 量を定量分析した。電解によって回収された Cd 量は (電解による重量増加量) - (ICP-AES で求めた Zr 量) により求めた。電流効率 (3.3.2-3 式) を求めたところ、すべての試験において 100 % に近い値が得られたことから、広い $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比において Mo 線電極を用いる場合よりも電流効率が高いことが確認された (図 3.3.2-13)。

$6 \times 10^{-3} \text{ mol}\% \text{ZrCl}_4$ を含む溶融塩浴中において Cd を保持したるつば表面に Cd コーティング現象が見られたという報告がある[12]。そのため Zr 及び Cd の同時回収工程により、還元抽出工程前に、溶融塩浴中 Zr 濃度をこの値よりも低くする必要があると考えられる。今後、液体 Cd 電極を用いて溶融塩浴中の ZrCl_4 濃度をどこまで低減できるかを明らかにし、同時回収工程の運転条件及び再処理工程全体の物質収支に反映することが課題である。

③ 溶融塩-液体合金系還元抽出挙動

(2) 及び (3) ① の還元析出試験における試験温度は 723 K である。これは、Cd を抽出媒体に用いる際には、Cd の揮発を抑制するために温度を 773 K 以下にする必要があるためである。一方、Zn は Cd よりも融点が高く、 $873 \sim 1073 \text{ K}$ で抽出媒体として用いることが可能な金属である[13]。Cd 中の Pu 溶解度[14]は $4.14 \text{ at}\%$ (876 K)、 $1.09 \text{ at}\%$ (716 K)、Zn 中の Pu 溶解度[15]は $\sim 2 \text{ at}\%$ (873 K) である。合金中の溶解度が各金属のモル分率 \times 溶解度の和で表されると仮定すると、 876 K で $\text{Cd}20\text{at}\%-\text{Zn}80\text{at}\%$ 合金中の Pu 溶解度は $4.14 \times 0.2 + 2 \times 0.8 = 2.4 \text{ at}\%$ と求められる。この値は、 716 K における Cd 中 Pu 溶解度 $1.09 \text{ at}\%$ の 2 倍以上であり、温度を 873 K に上げることでより高濃度に TRU を抽出し、効率的な還元抽出工程の設計が期待される。また、液体 Ga は、アクチノイド/RE 分

離性能が液体 Cd よりも約一桁高いことが報告されている[16]。ただし、Ga 中のアクチノイド溶解度は Cd 中よりも低い[17]。このことから、Cd-Ga 合金を抽出媒体とすることで、Ga よりもアクチノイド溶解度が高く、Cd よりも高い分離性能が期待される。このような抽出媒体としての性能が向上する可能性のある Zn-Cd 合金や Ga-Cd 合金を用いた試験はこれまでに報告されていないことから、本研究で RE や Zr の液体 Zn-Cd 合金及び液体 Ga-Cd 合金への還元析出試験を実施した。

表 3.3.2-6 及び 3.3.2-7 に示す条件において液体 Zn-Cd 合金へ RE の還元析出試験を 2 RUN 実施した。試験温度は 873 K、試験時間は 2 時間とした。2 RUN ともに、アルミナるつぼがコーティングされることなく、安定して還元析出反応が進行した。試験後に回収した Zn-Cd 合金を硝酸に溶解し、ICP-AES により合金中の RE 濃度を定量分析した。分析結果から、各 RE の分離係数 (Ce 基準、3.3.2-2 式) を求めたところ (表 3.3.2-8)、各 RUN でほぼ等しい値が得られ、再現性が確認された。還元剤 Li の利用効率 (3.3.2-4 式) は 60 %前後と低かったが (表 3.3.2-9)、これは、不純物 (Zn 酸化物) の還元で Li が消費されたためと考えられる。

$$(\text{Li 利用効率}) = (\text{合金中 RE 量 mol}) \times 3 / (\text{Li 添加量 mol}) \times 100 \quad (3.3.2-4)$$

以上より、Cd の使用可能温度 (773 K 以下) よりも高い温度 (873 K) において、液体 Zn-Cd 合金を抽出媒体に用いることで安定に還元析出を進行させることが可能であると示された。

液体 Cd、Ga 及び Ga-Cd 合金 (53 at%-Cd) 中への Zr 及び RE の還元析出試験を実施した。図 3.3.2-14 は液体 Ga-Cd 合金 (53 at%-Cd) を 723 K で溶解後、室温で急冷した後の様子である。Ga と Cd が分離することなく均一に混合されていることを確認した。還元析出試験を実施した熔融塩浴中の RE 濃度を表 3.3.2-10 に示す。試験温度は 723 K とした。還元析出試験中の開回路電位の時間変化 (図 3.3.2-15) から、液体 Ga-Cd 合金中においても液体 Cd 中へと同様の還元析出メカニズム、即ち、まず RE が液体 Ga-Cd 合金中に析出し、その後液体 Ga-Cd 合金中の RE と浴中の Zr^{4+} の交換反応により、Zr が液体 Ga-Cd 合金中に析出するメカニズムが示唆された。試験後に回収した合金を濃硝酸中に溶解し、合金中の Zr 及び RE 濃度を ICP-AES により定量分析した。分析結果から Ce 基準の分離係数を求め、図 3.3.2-16 にプロットした。図中には、液体 Cd 及び液体 Ga における TRU の分離係数の報告値[16, 18]も示す。この図より、液体 Ga-Cd 合金における RE 及び Zr の分離係数は液体 Ga の場合に非常に近いことが確認された。この結果から、TRU の分離係数も液体 Ga の場合に近いと考えると、液体 Ga-Cd 合金を用いることで液体 Cd の場合よりも TRU の分離性能向上が期待できる。

④ 還元抽出の改良プロセスの比較評価

②において述べたように、広い熔融塩浴中 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比範囲において液体 Cd 電極への Zr 及び Cd 回収の電流効率は非常に高いことがわかった。この結果から、還元抽出工程前に追加する Zr 及び Cd 同時電解回収工程が原理的に成立すると確認された。そ

ここで、化学溶解工程後に還元抽出を行う乾式処理プロセス(基準プロセス)と Zr 及び Cd の同時電解回収工程を還元抽出前に追加した乾式処理プロセス(改良プロセス、図 3.3.2-2)を比較評価した(表 3.3.2-11)。基準プロセスでは、過年度の成果より、還元抽出において還元剤濃度を 0.6 at%-Li 以下とする必要があるため、液体 Cd 中に回収される TRU 濃度は $0.6/3=0.2$ at%以下に制限される。一方、改良プロセスにおいては液体 Cd 中に回収できる TRU 濃度限度は TRU 溶解度であり、基準プロセスよりも多くの TRU を液体 Cd 中に回収可能である(例えば液体 Cd 中 Pu 溶解度は 716 K で 1.09 at% [14])。これにより、改良プロセスにおいては、後段の再窒化工程で蒸留する Cd 量(TRU 量当たり)は基準プロセスよりも減少し、負荷が軽減される。一方、基準プロセスでは化学溶解工程において過剰に添加した酸化剤は廃棄すると考えられる。しかし、改良プロセスでは電解回収工程で陰極に回収した Zr 及び Cd と陽極で発生した塩素ガスとの反応により $ZrCl_4$ 及び $CdCl_2$ を再生し、化学溶解工程でこれらを再利用できるため、基準プロセスに比べて廃棄物が減容される。

③の結果から、液体 Zn-Cd 合金や液体 Ga-Cd 合金を抽出媒体に用いることで、それぞれ回収 TRU 濃度の増加や分離性能の向上が示唆された。液体 Ga-Cd 合金、液体 Zn-Cd 合金共に、TRU の分離係数が不明なため、定量的な比較は困難であるが、改良プロセスの還元抽出工程における抽出媒体としての液体 Zn-Cd 合金や液体 Ga-Cd 合金を液体 Cd を基準として定性的に比較した(表 3.3.2-12)。液体 Ga-Cd 合金を用いることで、TRU 分離性能の向上が期待されるが、回収 TRU 濃度を低くする必要があると考えられる。液体 Zn-Cd 合金を用いれば、より高温での還元抽出が可能となり、より高濃度での TRU の抽出が期待される。一方、液体 Ga-Cd 合金を用いた場合には、Ga の沸点が非常に高いため、再窒化工程での蒸留分離が困難である。そのため再窒化工程前に液体 Ga-Cd 合金中の TRU を液体 Cd へ移送するプロセス、すなわち、熔融 LiCl-KCl 中において液体 Ga-Cd 合金中の TRU を熔融塩中に陽極溶解し($TRU_{in\ Ga-Cd} \rightarrow TRU^{3+} + 3e^-$)、熔融塩中 TRU を液体 Cd 陰極に回収する($TRU^{3+} + 3e^- \rightarrow TRU_{in\ Cd}$)電解プロセスを追加する必要がある。

(4) まとめ

熔融 LiCl-KCl 中に各種 RE 塩化物及び $ZrCl_4$ を添加した系において、還元剤に Cd-Li 合金を用いて液体 Cd 中へ Zr 及び RE を還元析出する試験を実施した結果、高い還元剤濃度(0.8 at%-Li)においては、液体 Cd を保持していたアルミナるつぼの表面が Cd-Zr 合金でコーティングされる現象が見られたが、還元剤濃度 0.6 at%-Li 以下においてはコーティング現象は見られず安定に還元析出を行うことが可能であると確認された。RE の分離係数(Ce 基準)を求めた結果、 Zr^{4+} が共存しない系における過去の報告と同様であり、 Zr^{4+} が RE の分配挙動に影響を与えないことが確認された。また、これまでにほとんど報告のない熱力学量である Zr の分離係数(Ce 基準)を取得した。熔融 LiCl-KCl 中に各種 RE 塩化物及び $CdCl_2$ を添加した系において、還元剤に Cd-Li 合金を用いて液体 Cd 中へ Cd 及び RE を還元析出する試験を実施した結果、RE の分離係数は、 Cd^{2+} の存在しない熔融塩浴中における値と近く、 Cd^{2+} が RE の分配挙動に影響を与えないことが示された。以上の結果から、

Zr⁴⁺や Cd²⁺が残留する熔融塩浴中においても還元剤濃度を低く抑えることで安定に還元抽出反応を進行させることが可能であると示された。ただし、還元剤濃度を低くすれば、Cd中に回収される TRU 濃度も低くなることから、還元抽出工程においてより多くの Cd を必要とするだけでなく、後段の再窒化工程における負荷が増大する。そこで、還元剤濃度を下げなくても Zr⁴⁺による影響が避けられるように、還元抽出工程前に Zr 及び Cd を回収するプロセスの成立性について検討した。その結果、液体 Cd 電極を用いることで、幅広い CdCl₂/ZrCl₄濃度比において高効率に熔融塩浴中から Zr 及び Cd を同時に回収することが可能であると示された。今後、Zr 及び Cd の同時回収工程において熔融塩浴中の ZrCl₄濃度をどこまで低減できるかを明らかにし、同時回収工程の運転条件及び再処理工程全体の物質収支に反映する必要がある。

液体 Cd の使用可能温度 (773 K 以下) よりも高い温度 (873 K) において、液体 Zn-Cd 合金を抽出溶媒として用いることで安定に還元析出反応が進行することがわかった。還元抽出を抽出媒体中の TRU 溶解度が高い高温で行うことができれば、より高濃度まで TRU を抽出することができ、効率的なプロセス設計が可能になると期待される。また、液体 Ga-Cd 合金における RE 及び Zr の分離係数は液体 Ga の場合に非常に近いことが確認された。TRU の分離係数も液体 Ga の場合(液体 Cd よりも約一桁高い)に近いと考えると、液体 Ga-Cd 合金を用いることで、液体 Cd よりも TRU の分離性能向上が期待される。

本事業で得られた結果に基づき、化学溶解工程後に還元抽出を行う乾式処理プロセス(基準プロセス)と、還元抽出前に Zr 及び Cd の同時電解回収工程を追加した乾式処理プロセス(改良プロセス)を比較評価した。改良プロセスでは、還元抽出工程において基準プロセスよりも多くの TRU を液体 Cd 中に回収可能であり (Cd 必要量が少ない)、後段の再窒化工程の負荷が軽減されることがわかった。また、改良プロセスの還元抽出工程における抽出媒体としての液体 Zn-Cd 合金や液体 Ga-Cd 合金を、液体 Cd を基準として定性的に比較した。今後、液体 Ga-Cd 合金及び液体 Zn-Cd 合金における TRU の分離係数を測定し、液体 Cd の場合と定量的に比較することで、最適な抽出媒体を選定することが求められる。

参考文献

- [1] 平成 23 年度 文部科学省 原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ「化学溶解を用いた窒化物燃料の革新的乾式再処理プロセスの研究」成果報告書, 平成 24 年 3 月, 日本原子力研究開発機構.
- [2] M. Kurata et al., “Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium,” J. Alloy. Compd., 234 (1996) 83-92.
- [3] M. Kurata et al., “Distribution behavior of uranium, neptunium, rare-earth elements (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) and alkaline-earth metals (Sr, Ba) between molten LiCl-KCl eutectic salt and liquid cadmium or bismuth,” J. Nucl. Mater. 227 (1995) 110-121.
- [4] Y. Castrillejo et al., “Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes - Electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and

- Al electrodes,” *J. Nucl. Mater.* 360 (2007) 32-42.
- [5] Y. Castrillejo et al., “The electrochemical behaviour of the Pr(III)/Pr redox system at Bi and Cd liquid electrodes in molten eutectic LiCl-KCl,” *J. Electroanal. Chem.* 579 (2005) 343-358.
- [6] J.-H. Sim et al., “Electrode Reactions of Nd³⁺/Nd Couple in LiCl-KCl-NdCl₃ Solutions at Solid W and Liquid Cd Electrodes,” *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 2842-2859.
- [7] S.-H. Kim et al., “Electrode reactions of Ce³⁺/Ce couple in LiCl-KCl solutions containing CeCl₃ at solid W and liquid Cd electrodes,” *Electrochim. Acta*, 85 (2012) 332-335.
- [8] H. Yabe et al., “ROTATING RING DISK ELECTRODE IN MOLTEN CHLORIDE,” *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1479-1483.
- [9] Y. Sakamura, “Zirconium Behavior in Molten LiCl-KCl Eutectic,” *J. Electrochem. Soc.* 151(3) (2004) C187-C193.
- [10] M. Iizuka et al., “Behavior of plutonium and americium at liquid cadmium cathode in molten LiCl-KCl electrolyte,” *J. Nucl. Mater.* 299 (2001) 32-42.
- [11] T. Murakami et al., “Electrochemical Behavior of Zr on a Liquid Cd Electrode in LiCl-KCl Eutectic Melts,” *J. Electrochem. Soc.* 155(7) (2008) E90-E95.
- [12] K. Kinoshita et al., “Separation of actinides from rare earth elements by means of molten salt electrorefining with anodic dissolution of U-Pu-Zr alloy fuel,” *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005) 619-624.
- [13] H. Moriyama et al., “Thermodynamics of reductive extraction of actinides and lanthanides from molten chloride salt into liquid metal,” *J. Alloy. Compd.* 271-273 (1998) 578-591.
- [14] I. Johnson, “THE THERMODYNAMICS OF PLUTONIUM AND URANIUM IN LIQUID ALLOYS AND APPLICATION TO PYROCHEMICAL REPROCESSING OF FAST BREEDER REACTOR FUELS,” *J. Nucl. Mater.* 51 (1974) 163-177.
- [15] T.B. Massalski Ed., *Binary Phase Diagram*, American Society for Metals, (1986).
- [16] T. Toda et al., “Thermodynamic Properties of Lanthanides and Actinides for Reductive Extraction of Minor Actinides,” *J. Nucl. Sci. Technol.* 46 (2009) 18-25.
- [17] F. H. Ellinger et al., “THE PLUTONIUM-GALLIUM SYSTEM,” *J. Nucl. Mater.* 12 (1964) 226-236.
- [18] T. Murakami et al., “Actinides recovery from irradiated metallic fuel in LiCl-KCl melts,” *J. Nucl. Mater.* 466 (2015) 502-508.

表 3.3.2-1 Cd 及び希土類還元析出試験における浴塩中の希土類塩化物濃度及び Cd 塩化物濃度

塩化物	濃度 (mol%)
LaCl ₃	0.31
CeCl ₃	0.54
PrCl ₃	0.26
NdCl ₃	0.89
EuCl ₂	0.03
GdCl ₃	0.03
CdCl ₂	0.17

表 3.3.2-2 使用済窒化物燃料中の希土類元素濃度及びその割合

元素	濃度 (mol·cm ⁻³)	割合 (%)
La	2.24×10^{-4}	12.94
Ce	3.99×10^{-4}	23.06
Pr	1.93×10^{-4}	11.15
Nd	6.56×10^{-4}	37.91
Pm	2.25×10^{-5}	1.30
Sm	1.86×10^{-4}	10.75
Eu	2.49×10^{-5}	1.44
Gd	2.21×10^{-5}	1.28
Tb	1.63×10^{-6}	0.09
Dy	1.34×10^{-6}	0.0%
Er	7.36×10^{-8}	0.00

表 3.3.2-3 液体 Cd 中への Cd 及び希土類還元析出試験で得られた分配係数 (DF_M)

DF _{La}	DF _{Ce}	DF _{Pr}	DF _{Nd}	DF _{Eu}	DF _{Gd}
2355	1164	1034	1162	96187	2944

表 3.3.2-4 液体 Cd 中への Cd 及び希土類還元析出試験で得られた分離係数 (SF_M、Ce 基準)

	SF _{La}	SF _{Ce}	SF _{Pr}	SF _{Nd}	SF _{Eu}	SF _{Gd}
本研究	2.02	1	0.89	1.00	713	2.53
文献データ 773 K [4]	2.67	1	0.86	0.92	*5.0×10 ⁴	3.65

*D_{Ce}=1

表 3.3.2-5 Zr 及び Cd 回収試験結果

浴中 CdCl ₂ /ZrCl ₄ 濃度比	Zr 回収量 (mol)	Cd 回収量 (mol)	回収 Cd/Zr 比	通電量 (C)	電流効率 (%)
0.17	9.04×10 ⁻⁵	2.97×10 ⁻⁵	0.33	110	37.0
0.57	5.08×10 ⁻⁵	2.28×10 ⁻⁴	4.48	146	43.4
1.89	4.19×10 ⁻⁵	2.55×10 ⁻⁴	6.09	102	64.1
3.99	3.62×10 ⁻⁵	3.42×10 ⁻⁴	9.45	100	79.6

表 3.3.2-6 Zn-Cd 合金中への希土類還元析出試験における熔融 LiCl-KCl 中の希土類塩化物濃度

塩化物	mol%
LaCl ₃	0.29
CeCl ₃	0.53
PrCl ₃	0.24
NdCl ₃	0.91
GdCl ₃	0.033

表 3.3.2-7 Zn-Cd 合金中への希土類還元析出試験条件

	Zn (g)	Cd (g)	Cd-Li (g)	還元剤 Li 濃度 (at%)
RUN1	1.523	0.326	0.094	0.53
RUN2	1.575	0.329	0.081	0.44

表 3.3.2-8 Zn-Cd 合金中への希土類還元析出試験において得られた分離係数(SF_M, Ce 基準)

	SF _{La}	SF _{Ce}	SF _{Pr}	SF _{Nd}	SF _{Gd}
RUN1	3.45	1	0.81	0.80	1.58
RUN2	3.35	1	0.77	0.75	1.36

表 3.3.2-9 Zn-Cd 合金中への希土類還元析出試験における Li 利用効率

	Li 利用効率 (%)
RUN1	63.2
RUN2	55.4

表 3.3.2-10 Zr 及び希土類還元析出試験における浴塩中の希土類塩化物及び Zr 塩化物濃度

塩化物	mol%
LaCl ₃	0.30
CeCl ₃	0.56
NdCl ₃	0.91
EuCl ₂	0.03
GdCl ₃	0.03
ZrCl ₄	0.21

表 3.3.2-11 基準プロセスと改良プロセス(化学溶解→Zr 及び Cd 回収→還元抽出)の比較

	工程	還元抽出で回収する Cd 中 TRU 濃度限度	再窒化工程で蒸留する Cd 量 (TRU 量当たり)	化学溶解工程で添加した過剰量の酸化剤
基準プロセス	化学溶解→還元抽出	制限あり (0.2 at%)	1 (基準)	廃棄
改良プロセス	化学溶解→Zr 及び Cd 回収→還元抽出	溶解度	0.2/(TRU 溶解度) <<1	リサイクル (回収した Zr 及び Cd を再塩素化)

表 3.3.2-12 液体 Ga-Cd 合金または液体 Zn-Cd 合金の抽出媒体としての特徴(液体 Cd 基準)

	TRU 分離性能	回収 TRU 濃度	追加プロセス
Ga-Cd 合金	○(向上が期待)	×(低下)	TRU の液体 Cd への移送
Zn-Cd 合金	-	○(増加が期待)	なし

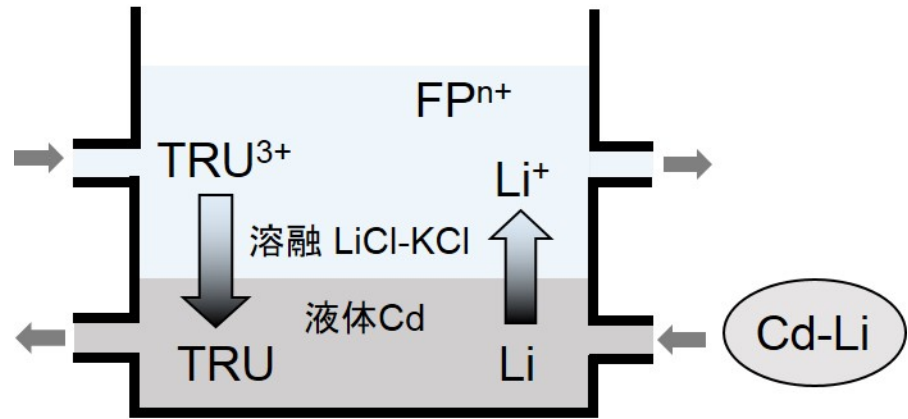


図 3.3.2-1 還元抽出工程の概念図

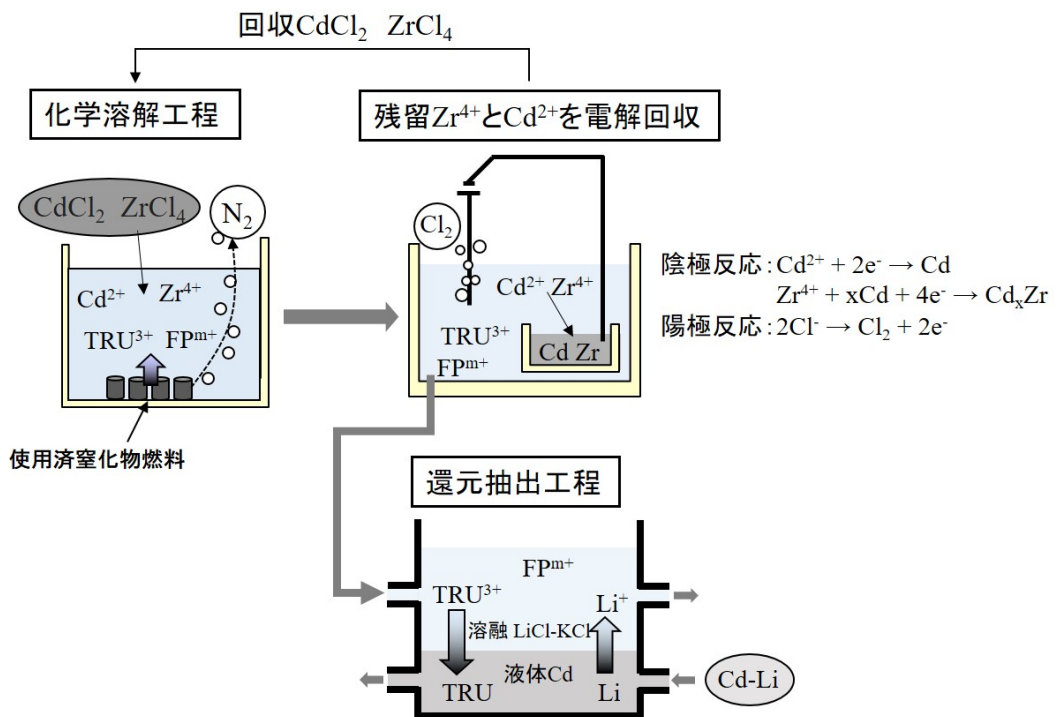


図 3.3.2-2 Zr 及び Cd の電解回収工程を追加した乾式再処理プロセス

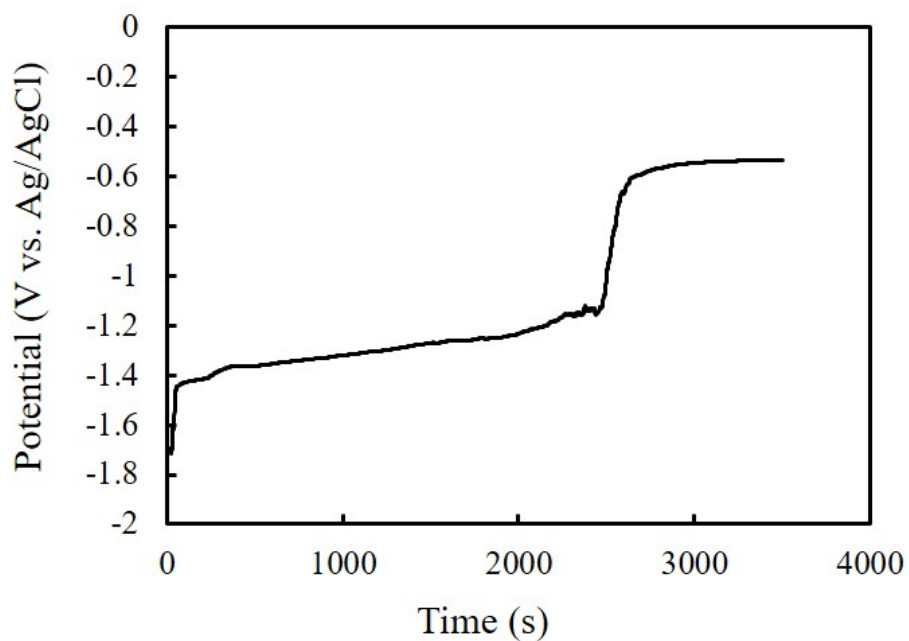


図 3.3.2-3 液体 Cd への還元析出試験(溶融 $\text{LiCl-KCl-LnCl}_x\text{-CdCl}_2$ 中)における開回路電位変化

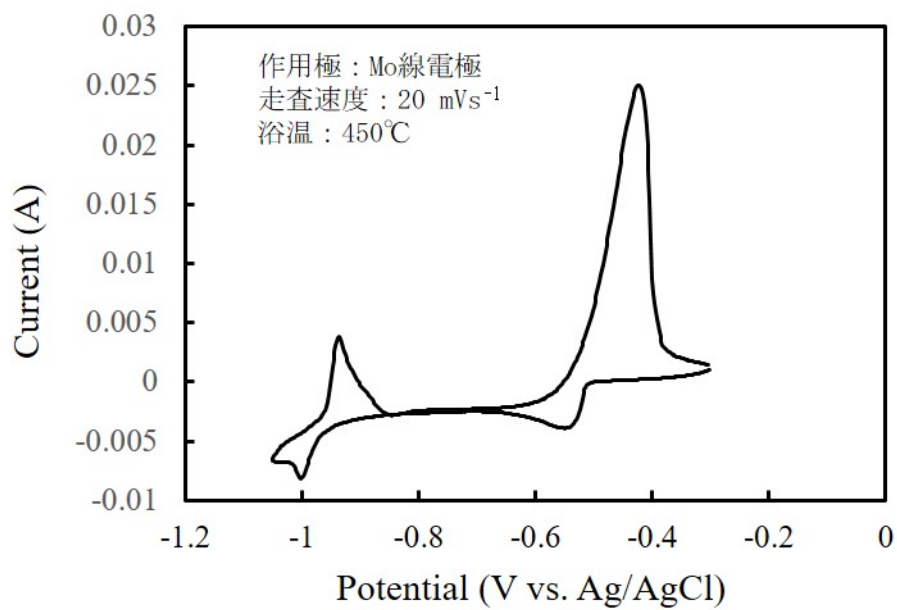


図 3.3.2-4 溶融 $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4\text{-CdCl}_2$ 中のサイクリックボルタモグラム
(723 K、 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比 0.57)

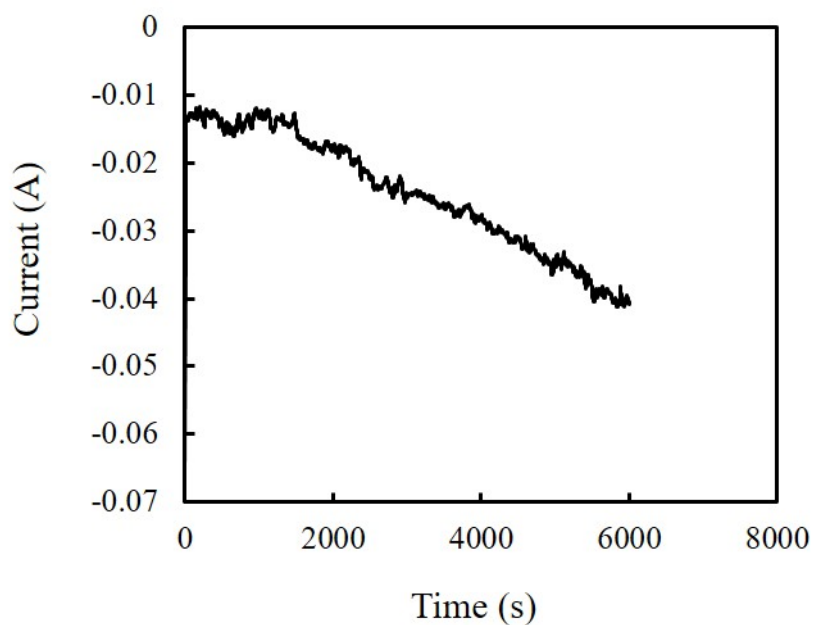


図 3. 3. 2-5 溶融 LiCl-KCl-ZrCl₄-CdCl₂ 中の定電位電解中電流経時変化
(CdCl₂/ZrCl₄濃度比 0.57)

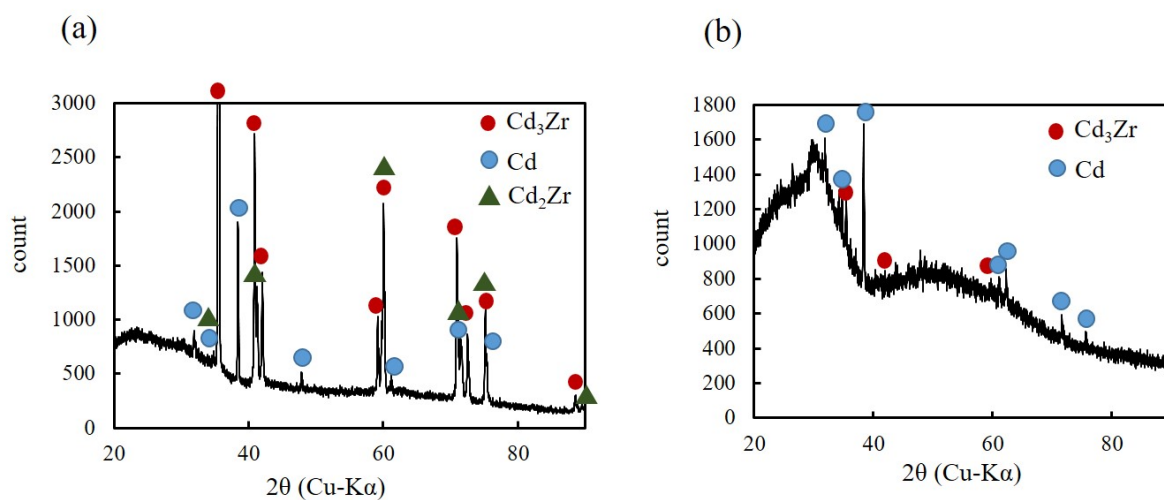
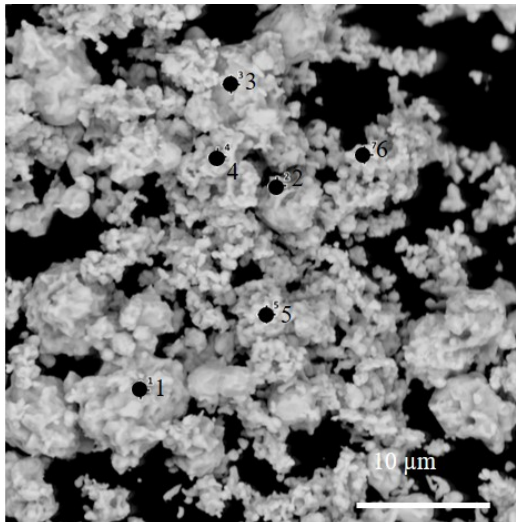


図 3. 3. 2-6 定電位電解後の電析物の XRD プロファイル
(CdCl₂/ZrCl₄濃度比 0.57 浴塩中)

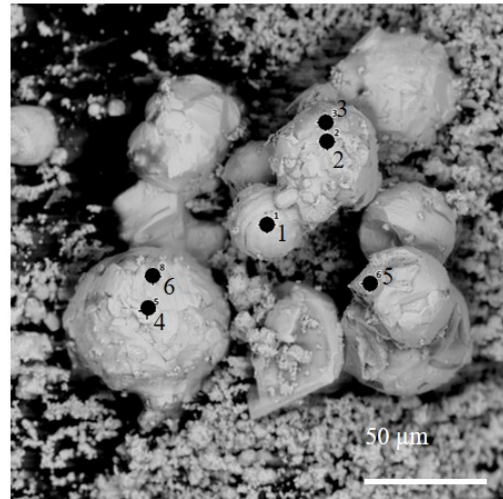
(a) 受けるつぼ内から回収された電析物

(b) Mo 線電極上に得られた電析物



	Spot 1	Spot 2	Spot 3
Zr/Cd濃度比	0.22	0.17	0.27

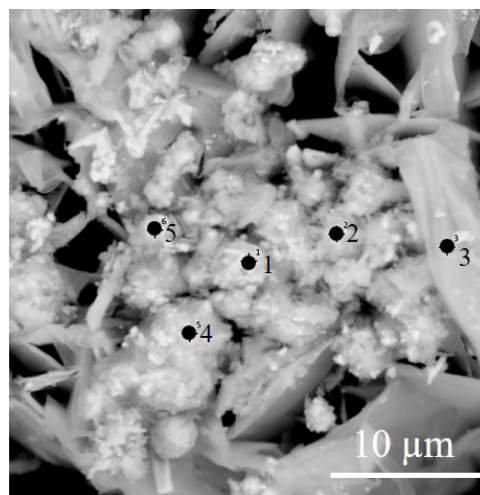
	Spot 4	Spot 5	Spot 6
Zr/Cd濃度比	0.28	0.20	0.33



	Spot 1	Spot 2	Spot 3
Zr/Cd濃度比	0.16	0.23	0.22

	Spot 4	Spot 5	Spot 6
Zr/Cd濃度比	0.15	0.15	0.15

図 3. 3. 2-7 定電位電解後の電析物（受けるつぼ内から回収）の SEM-EDX 分析結果
 ($\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比 0.57 浴塩中)



at%	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5
Cd	14.5	21.3	3.8	16.1	11.8
Zr	10.0	12.8	15.1	7.3	8.8
O	62.4	47.8	53.1	64.3	64.5
Cl	1.6	2.3	5.7	2.1	2.3
C	11.5	15.9	22.3	10.3	12.6

図 3. 3. 2-8 定電位電解後の電析物（Mo 線電極上から回収）の SEM-EDX 分析結果
 ($\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比 0.57 浴塩中)

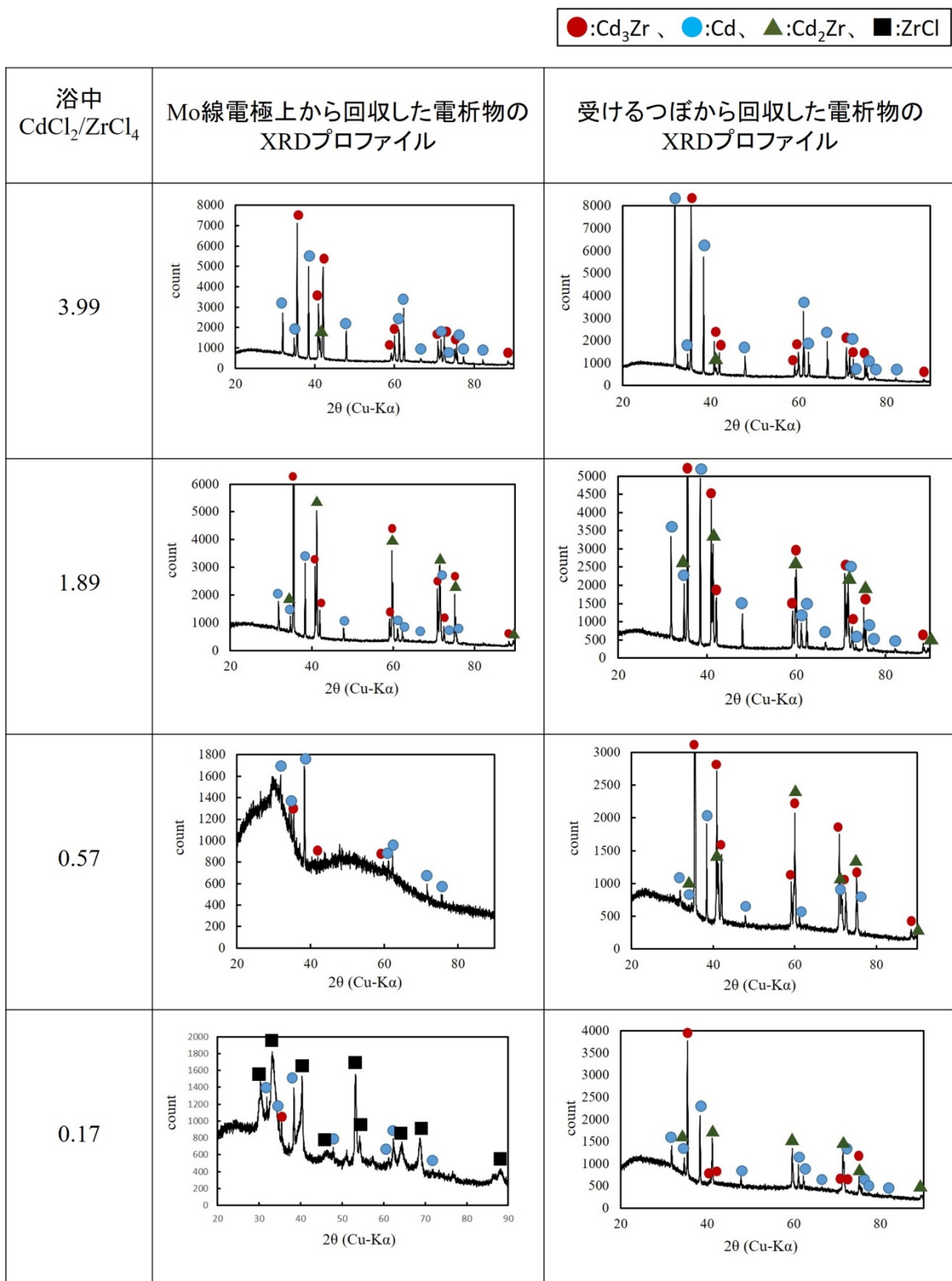


図 3. 3. 2-9 各 CdCl₂/ZrCl₄ モル比浴塩中定電位電解後の電析物の XRD プロファイル

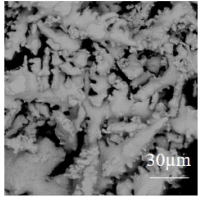
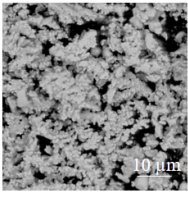
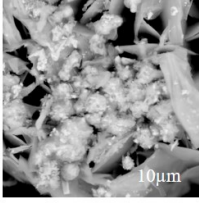
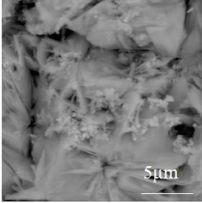
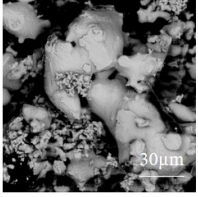
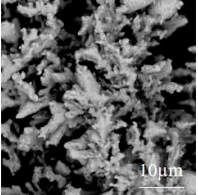
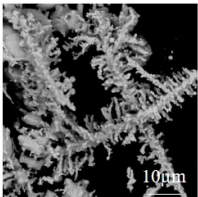
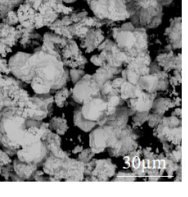
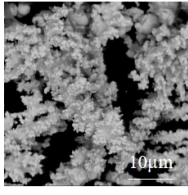
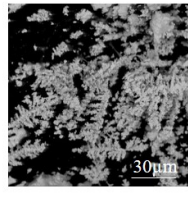
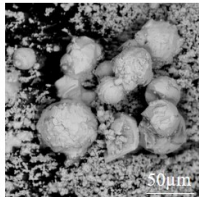
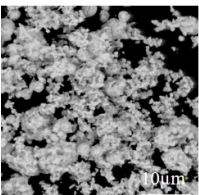
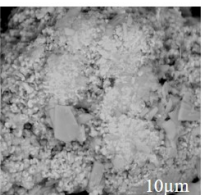
浴中 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$	3.99	1.89	0.57	0.17
Mo線電極上に回収した電析物のSEM像				
受けるつぼ回収した電析物のSEM	  	  	 	

図 3. 3. 2-10 各 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比浴塩中定電位電解後の電析物の SEM 観察像

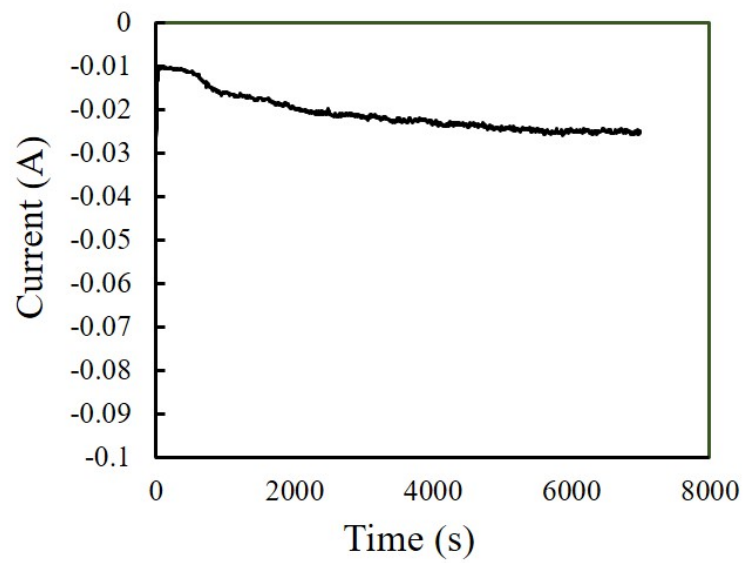


図 3. 3. 2-11 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比 0. 18 浴塩中定電位電解中の電流経時変化

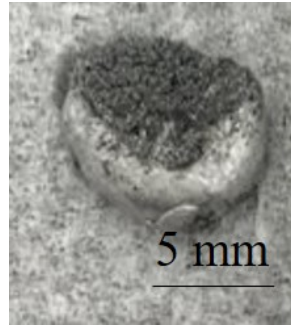


図 3.3.2-12 $\text{CdCl}_2/\text{ZrCl}_4$ 濃度比 0.18 浴塩中定電位電解後の Cd 合金

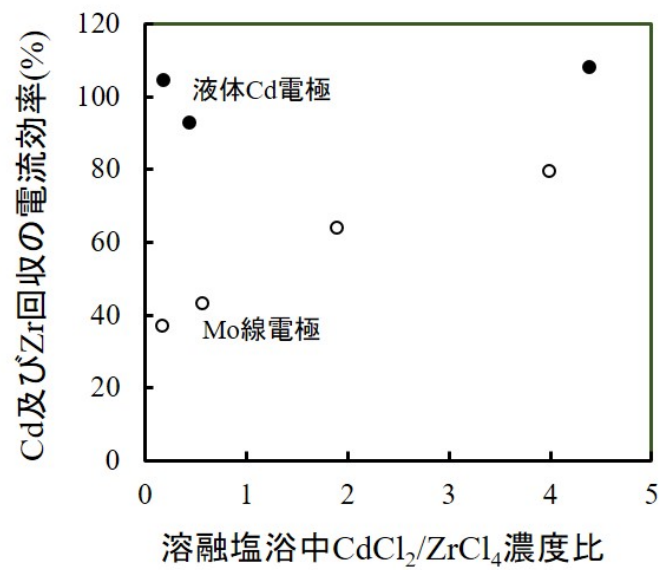


図 3.3.2-13 溶融 $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4\text{-CdCl}_2$ 中定電位電解による Cd 及び Zr 同時回収の電流効率



図 3.3.2-14 液体 Ga-Cd 合金 (53 at%-Cd) を急冷した試料の外観

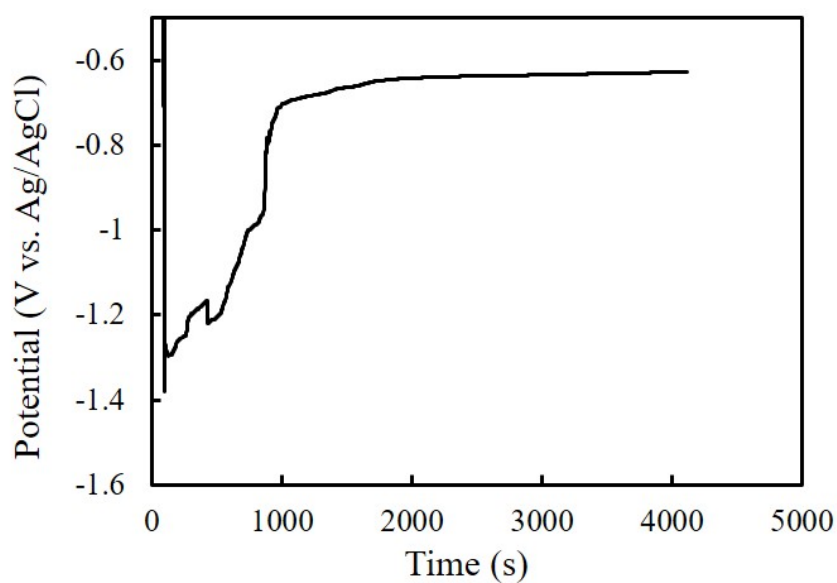


図 3.3.2-15 溶融 $\text{LiCl-KCl-LnCl}_x\text{-ZrCl}_4$ 中の液体 Ga-Cd への還元析出試験中開回路電位変化

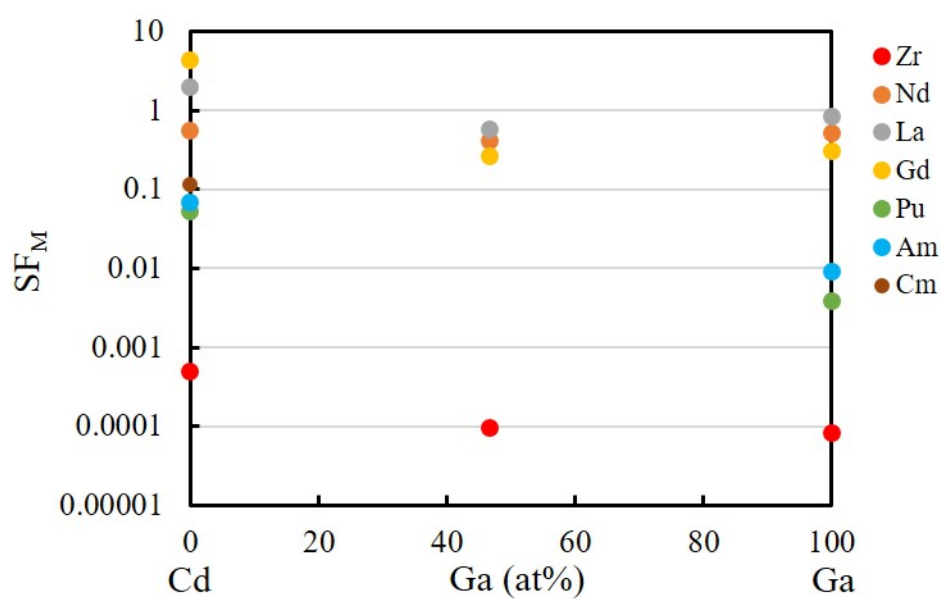


図 3.3.2-16 Cd、Ga 及び Ga-Cd 合金における分離係数(Ce 基準)
(Cd 及び Ga における TRU 分離係数は文献[16]及び[18]より)

3.3.3 不活性母材廃棄物からの窒素 15 回収技術開発 【H29-R1】

(1) 背景と目的

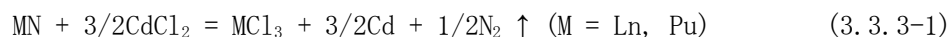
窒化物燃料では、 ^{14}N の(n, p)反応による半減期の長い ^{14}C の生成を避けるため、天然に約 0.4 %存在する ^{15}N を濃縮して用いることが検討されている[1]。濃縮窒素 15 の必要濃縮度は 93~98 %程度であり、濃縮窒素 15 の使用に起因する燃料製造コストの上昇は 10~25 %程度と評価されている[1]。濃縮窒素 15 を用いた窒化物燃料の再処理を含めた燃料サイクルの経済性評価においては、使用済燃料中に含まれる濃縮窒素 15 を分離回収して再利用するリサイクル技術について検討を行う必要がある。

これまでの化学溶解法に基づく乾式処理プロセスの研究では、TRU 窒化物が熔融塩中に化学溶解する際に、窒化物製造に使用可能な窒素 15 ($^{15}\text{N}_2$) ガスが放出されることが報告されている[2-7]。この工程で生成する $^{15}\text{N}_2$ ガスは、低温精留分離して再利用することが可能である[1]。しかし、TRU 窒化物と不活性母材窒化物を構成成分とする MA 核変換用窒化物燃料では、TRU 窒化物中に含まれるよりも多くの窒素 15 が不活性母材窒化物 (ZrN もしくは TiN) 中に含まれている[1]。そのため、使用済燃料中の濃縮窒素 15 のリサイクル技術について検討する際には、不活性母材窒化物中に含まれる窒素 15 の分離回収技術の検討が欠かせない。一方、化学溶解プロセスで不溶解残渣となる不活性母材窒化物は、安定化処理後に廃棄体にする必要がある。安定化処理工程においては、濃縮窒素 15 を回収し、不活性母材を安定な化学形に転換することが求められる。

本技術開発では、不活性母材である ZrN 及び TiN からの窒素 15 回収並びに不活性母材窒化物の安定化に適した技術の選定を目標とした。

(2) 過年度成果の概要 【H29-H30】

化学溶解法に基づく乾式処理プロセスでは、使用済窒化物燃料の熔融塩中への化学溶解工程において、酸化剤として塩化カドミウム (CdCl_2) を用いて LiCl-KCl 共晶熔融塩浴中への TRU 元素の溶解を行うことが提案されている (3.3.1 項参照)。TRU 窒化物のコールド模擬物質であるランタノイド (Ln) 窒化物及び Pu 窒化物を用いた試験では、723 から 823 K において、Cd 金属及び窒素ガスの生成を伴って Ln もしくは Pu が熔融塩中に溶解するという結果となり[2-7]、この化学反応は次式で表されることが考えられる。



一方、不活性母材として ZrN もしくは TiN を含有した Pu または Ln を含む窒化物固溶体試料について、823 K での CdCl_2 との反応により、Pu 及び Ln を溶解できることが示されている[3-5]。その際、不活性母材 ZrN は微量溶解 (0.2 %未満、12 時間加熱の場合) し、TiN は溶解しない[3-5]。

CdCl_2 による ZrN の溶解は、次式で示す反応によるものと考えられる。



この溶解は 823 K 以上で起こり、1073 K 約 3 時間加熱によって 3 %程度反応が進むという

結果が報告されている[7]。本反応で同時に生成する $ZrCl_4$ は、窒化物燃料中に含まれる難溶解性不純物である酸化物の溶解反応 (3.3.1 項参照) に利用して、Zr 自体は安定な酸化物とすることができる。

一方、Ln 元素である Nd、TRU 元素である Np、Pu、Am、Cm の窒化物を原料として塩化物を調製する方法として、塩浴試料を使用せず試料が固体状態を保つ温度 (およそ 723 K 以下) で真空中加熱し、(3.3.3-1) 式の反応を起こす方法が報告されている [8-11]。同様の塩浴試料を使用せずに (3.3.3-2) 式の反応によって ZrN を塩化物に転換する方法に関する小規模試験を、表 3.3.3-1~3.3.3-2 の条件で実施した。741~794 K での加熱では、ペレット試料は形状を保ち、低温部に試料から蒸発した白色結晶の付着が見られた (図 3.3.3-1)。XRD 測定結果 (図 3.3.3-2) から、ペレット試料は ZrN と $CdCl_2$ の混合物、蒸発付着物は $CdCl_2$ と同定され、化学反応は確認できなかった。846 K 加熱後の試料では、ペレット試料中の $CdCl_2$ (融点 841 K) が融解し、重量が 9.4 mg 減少するとともに、低温部に蒸発した白色結晶 (7.9 mg) が付着した (図 3.3.3-3(a))。白色結晶 3.3 mg を採取し定量分析を行った結果 (表 3.3.3-3)、主成分である Cd のほかに微量の水溶性 Zr が検出され、(3.3.3-2) 式の反応によって $ZrCl_4$ が生成したことが示された。1039 K 加熱試験では、昇温途中の 823 K 程度から低温部に金属光沢のある Cd と考えられる物質の付着が見られた。加熱試験後の試料と加熱容器及びそれぞれの部分から回収した試料の外観を図 3.3.3-3 (b) 及び図 3.3.3-4 に、各試料の回収量を表 3.3.3-4 に示す。XRD 測定結果 (図 3.3.3-4) から、アルミナ容器内に残存した黒色粉末は、主成分 ZrN と少量の $CdCl_2$ (容器上部からの脱落物) の混合物であることがわかった。金属状回収物全量が Cd 金属、黒色粉末全量が ZrN であると仮定すると、装荷量の約 40 % の ZrN について (3.3.3-2) 式の反応が進行したと考えられる。この結果は、溶融塩中での反応温度として想定していた 1073 K 以上よりも低温での塩化物への転換の可能性を示している。 ZrN の反応率をさらに大きくするためには、反応が確認された 846 K 以上、 $CdCl_2$ の蒸発が顕著な 1039 K 以下の温度で加熱することが必要である。

ZrN の安定化処理法としては、ほかに、酸化雰囲気下の加熱による酸化物生成 [12]、金属との反応による合金化 [13]、酸溶液への溶解・酸化物沈殿の生成について検討した。酸化物・合金生成については、反応時の窒素の放出挙動の確認が必要である。酸溶液中への溶解については、硝酸溶液中への溶解挙動の報告 [14] はあるが、溶解時に放出される窒素含有ガスの化学形に関する報告はない。一方、窒化ウラン (UN) の溶解時の窒素含有ガス放出挙動の報告では、 N_2 ガスのほかに窒素酸化物 (NO 、 N_2O 、 NO_2) 等の生成が確認されている [15, 16]。酸溶解では、窒素放出時の化学形の同定及びその化学形に応じた回収方法の選定が今後の課題である。酸溶液中の Zr イオンは、酸溶液の中和による沈殿生成及び沈殿物の酸化による安定化が可能であると考えられる。

TiN の安定化処理法については、 ZrN の場合と同様の方法を検討した。酸化雰囲気での加熱では、大気中 700 K 以下で酸化が報告されている [17]。報告のない酸溶液中への溶解について、表 3.3.3-5 の条件で試験を行った。試験時の試料の外観を図 3.3.3-5 に、上澄み液中の Ti 濃度を図 3.3.3-6 に示す。加熱 3.5 時間後には TiN の 78.2 % が溶液中に溶出

し、その後溶液中の Ti 濃度は減少し、78.2 時間後には 11.2 %のみが溶液中に残存した。容器底から得られた白色沈殿物は、XRD 測定結果 (図 3.3.3-7) より TiO_2 [18] であると同定された。この結果から、加熱硝酸中で TiN が溶解可能であること、長時間の加熱により安定な酸化チタンが生成可能であることがわかった。酸溶解による方法に関しては、TiN 溶解時の発生ガス種の同定及び窒素含有ガスの回収方法の選択が次の課題である。

(3) 令和元年度成果

これまで、本項目では燃料処理によって分離した不活性母材窒化物中に含まれる窒素 15 を化学的に分離回収する方法を検討してきた。しかし、不活性母材窒化物を分離し、これに付着した成分を洗い流すなどの処理をしてから、次の燃料サイクルにおいてそのまま利用することが可能であれば、その費用は化学分離に比べて格段に低減されると考えられる。この方法は、燃料成分と不活性母材成分が化合物をつくらず、分離が比較的容易な粒子分散型燃料の母材 TiN の場合に有効であると考えられる。熔融塩中で処理・分離した不活性母材の再利用時には、熔融塩成分の除去が不可欠であるため、不活性母材窒化物と水分との反応性を確認する必要がある。

そこで、TiN 及び ZrN の水中での安定性を評価する試験を、表 3.3.3-6、3.3.3-7 に示す条件で実施した。この際、比較のため大気中での安定性評価試験も行った。表 3.3.3-8 に試験結果の概要を、図 3.3.3-8 に XRD 測定結果を示す。TiN は、いずれの条件においても水中保管の顕著な影響がなかった。一方、ZrN は、水中保管によって酸素濃度の増加、格子定数の増大が見られた。これらの結果から、TiN は空気中及び水中において十分な安定性があり洗浄再利用の可能性があるが、ZrN は水洗浄による酸化が顕著で再利用が困難と判断した。

窒素 15 回収技術の成立性の検討では、窒素 15 濃縮技術の特徴を考慮に入れる必要がある。燃料製造に用いる窒素 15 ガスを生産する低温蒸留プラントは、空気を原料として工業用の窒素、酸素、Ar ガスを製造する設備に、酸素同位体及び窒素同位体を製造する施設を付設することが検討されている (3.1.2 窒素 15 濃縮・循環精製技術開発 参照)。このプラントは、窒素・酸素ガスの主な供給先である工業地帯に立地し、連続運転によってガスの分離・供給を行うものである。燃料再処理の際に使用済燃料から窒素 15 を回収する技術における回収コストは、窒素 15 の製造コストよりも安価である必要がある。窒素 15 同位体の製造については、技術的な基盤が既に確立されており、そのコスト評価がなされている。一方、使用済燃料からの窒素 15 回収については、基礎研究段階であり、TRU 窒化物から放出される窒素 15 ガスを低温で液体化して回収する方法の概略が提案されているのみである。

ADS1 基あたりの燃料中の窒素 15 の量は約 700 kg であり、想定されている大規模プラント (生産量 1000 kg/年) で生産する窒素 15 の概算価格 (3000 円/g) が実現された場合には、ADS 一炉心当たりの窒素 15 の価格は 21 億円程度である。このような価値のある窒素 15 の回収再利用は、ADS プラントの数が増えた場合には、特に重要になると考えられる。使用済燃料から化学的に窒素 15 を分離して回収する際には、同位体純度に影響のある窒

素ガスの混入を避ける必要がある。この窒素 15 分離回収工程においては、通常の不活性アルゴンガス雰囲気で考慮されている酸素及び水分に加え、窒素ガスを雰囲気ガスから除去することが必要である。この点を踏まえると、窒素 15 分離回収を行う場合には、なるべく単純な方法で小型の設備を用いることが望ましい。

以上の検討から、不活性母材が分離できる場合には、これから窒素を化学的に分離して再利用するよりも、洗浄後に直接再利用する方が有利であると考えられる。なお、再利用の際には不純物の混入及び変質に関する品質管理が課題になると考えられる。一方、分離した不活性母材から窒素を化学的に分離して再利用する際には、窒素分離、窒素回収及び再利用時の同位体組成の確認、必要に応じて再濃縮が可能な設備が必要である。ZrN と CdCl_2 の直接反応による窒素回収方法は原理的に単純な方法であり、この方法による窒素 15 分離回収技術は、経済的に成立する可能性があると考えられる。

(5) まとめ

不活性母材である ZrN 及び TiN の安定化、並びにこれらからの窒素回収の手法候補選定を目標として、検討及び小規模試験を行った。固溶体型窒化物燃料用不活性母材の候補材である ZrN は、水洗浄による酸化が顕著で再利用が困難なため化学反応による窒素の分離が必要であると評価した。ZrN からの窒素回収手法の検討では、 CdCl_2 との反応による方法を第一候補とした。この反応で得られる ZrCl_4 は、難溶性不純物である TRU 酸化物の溶解に使用可能で、その際に安定な酸化物となる。 CdCl_2 との反応によって ZrN を ZrCl_4 に転換する方法に関する小規模試験を実施し、本方法では、ZrN と CdCl_2 の反応温度を当初想定していた熔融塩中での反応温度である 1073 K 以上よりも低い温度とすることができる可能性があることがわかった。一方、分散型窒化物燃料用不活性母材の候補材である TiN は空気中及び水中において十分な安定性があること、及び燃料からの TiN の分離が比較的容易であることから、分離後の母材を洗浄し再利用する方法が有効であると評価した。窒素 15 の製造量とコストの関係を含めた検討から、回収技術が経済的に成立する可能性があることと評価した。

参考文献

- [1] 「日本原子力研究開発機構における長寿命核種の分離変換技術に関する研究開発の現状と今後の進め方」 JAEA-Review 2008-074 (2009).
- [2] T. Sato, K. Nishihara, M. Takano, “Reprocessing of spent nitride fuel by chemical dissolution in molten salt; Preliminary results on rare-earth mononitride,” Proc. GLOBAL 2011, paper No. 364088 (CD-ROM) (2011).
- [3] T. Sato, K. Nishihara, M. Takano, “Reprocessing of spent nitride fuel by chemical dissolution in molten salt; Results on plutonium nitride containing inert matrix materials,” Proc. 12th OECD/NEA IEM-PT, (2013) 199-208.
- [4] 平成 22 年度 文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ「化学溶解を用いた窒化物燃料の革新的乾式再処理プロセスの研究」成果報告書, 平成 23 年 3 月, 日本原子

力研究開発機構.

- [5] 平成 23 年度 文部科学省 原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ「化学溶解を用いた窒化物燃料の革新的乾式再処理プロセスの研究」成果報告書, 平成 24 年 3 月, 日本原子力研究開発機構.
- [6] F. Kobayashi, T. Ogawa et al., “Dissolution of metal nitrides in LiCl-KCl eutectic melt,” Proc. Global’99, Jackson Hole, USA, Aug. 29-Sep. 3, 1999.
- [7] H. Hayashi, F. Kobayashi, T. Ogawa, K. Minato, “Dissolution of uranium nitrides in LiCl-KCl eutectic melt,” J. Nucl. Sci. Technol. Supp. 3 (2002) 624-303.
- [8] H. Hayashi, M. Takano, M. Akabori, K. Minato, “Synthesis of americium trichloride by the reaction of americium nitride with cadmium chloride,” J. Alloy. Compd. 456 (2008) 243-246.
- [9] H. Hayashi, M. Takano, H. Otobe, T. Koyama, “Syntheses and thermal analyses of curium trichloride,” J. Radioanal. Nucl. Chem. 297 (2013) 139-144.
- [10] H. Hayashi, M. Takano et al., “Synthesis of neptunium trichloride and measurements of its melting temperature,” J. Nucl. Mater. 440 (2013) 477-479.
- [11] 林博和他、特許第 4724859 号「金属窒化物のハロゲン化物への転換方法」(平成 23 年 4 月 22 日登録)
- [12] 安藤実彦他, “酸窒化ジルコニウムの合成と熱的挙動”, 日本セラミックス協会学術論文誌 96(12) (1988) 1157-1162.
- [13] L. Tan, T. R. Allen, P. Dewkowitz, “High temperature reactions of TiC, ZrC, TiN, and ZrN with palladium,” Solid State Ionics, 481 (2010) 1156-1163.
- [14] H. Hayashi, R. Chiba, “Dissolution and chemical analysis of Zr-based lanthanide nitrides,” Prog. Nucl. Sci. Technol. 5 (2018) 196-199.
- [15] H. J. Matzke, Science of Advanced LMFBR Fuels, (1986) 622-641.
- [16] European Institute for Transuranium Elements Annual Report, TUAR-87 (1988) p. 141.
- [17] 市村博司, “TiN, (Ti,Al)N, CrN 膜の高温酸化,” 表面技術, 45 (1994) 1090-1095.
- [18] H.E. Swanson, H.F. McMurdie, M.C. Morris, E. H. Evans, NBS Monograph 25 - section 7, Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, (1969) p. 83.

表 3. 3. 3-1 ZrN-CdCl₂ 反応試験手順

試料	微粉碎した ZrN (3. 1. 3 項で調製)、CdCl ₂
粉碎混合	めのう乳鉢で粉碎混合
加圧成型	φ 4 mm のダイスでペレット状に成型
試料容器	石英ガラス容器 アルミナ容器 (CdCl ₂ の融点以上の加熱)
電気炉	Ar 雰囲気 GB 内電気炉 管状炉 (1039 K 加熱の場合)+加熱容器 (図 3. 3. 3-3)
XRD 測定	Cu K _α 線、回折角度 2θ =10 から 90°
元素分析 (ICP-AES)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 固体試料を 20 mL の水で溶解 ・ 不溶解残渣がないことを目視確認 ・ 上澄み液を分取し、硝酸を加えて 1 mol/L 硝酸溶液として測定

表 3. 3. 3-2 ZrN-CdCl₂ 反応試験条件

No.	試料重量 (mg)			加熱 温度 (K)	加熱 時間 (h)	ガス	加熱前 重量 (mg)	加熱後 重量 (mg)	分析方法
	ZrN	CdCl ₂	成型体						
1	50. 6	175. 9	215. 2	741	5	Ar	215. 2	214. 2	-
				781	30	Ar	209. 0	158. 4	蒸発付着物 (63. 1 mg) XRD
2	50. 8	174. 6	203. 7	794	5	Ar	203. 7	194. 1	ペレット XRD
3	48. 0	175. 0	211. 1	846	5	Ar	211. 1	201. 4	蒸発付着物 (3. 3 mg) ICP
4	107. 0	569. 8	660. 8	1039	5	He	660. 8	-	容器残存物 (65. 7 mg) XRD

表 3.3.3-3 846 K 加熱試験で得られた蒸発付着物中金属元素の定量分析結果

元素	20 mL 水溶液中濃度 分析値 (mg/L)	重量 (mg)
Cd	103	2.06
Zr	0.0090	0.00018
Cl (推定値)	-	1.28
(合計)		3.34

表 3.3.3-4 1039 K 加熱試験で得られた蒸発付着物各成分及びアルミナ容器内試料の重量

	性状	重量 (mg)
石英ガラス容器・ 加熱容器付着物	クリーム色固体	1.5
	金属光沢のある固体	86.3
	白色結晶	307.5
アルミナ容器内	黒色粉末	65.7
	容器付着物	33.5

表 3.3.3-5 TiN 酸溶解試験の概要

試料	TiN (3.1.3 節で調製) 43.35 mg 金属 Ti の水素化・窒化反応によって調製 窒素 21.9±0.23 wt%、酸素 0.162 wt%含有
酸	7.5 mol/L 硝酸 40 mL
加熱	378~383 K 78.2 時間
上澄み液の分取	3.5、10.1、14.9、35.5、65.1、78.2 時間後 静置して室温冷却した上澄み液を 0.5 mL 分取
元素分析 (ICP-AES)	上澄み液を 1 mol/L 硝酸で 40 倍希釈した溶液
XRD 測定	78.2 時間加熱後、容器底に見られた白色の沈殿 エタノール洗浄後室温で乾燥後測定

表 3.3.3-6 不活性母材化合物安定性試験の概要

試料	TiN, ZrN 各 200 mg
大気中保管	室温： 13 日間 323 K： 1 日間
水中保管	室温： 12 日間 323 K： 1 日間、12 日間
ON 分析	HORIBA EMGA-820
粉末 X 線回折測定	Cu K α 線、 $2\theta = 25 \sim 145^\circ$
格子定数精密化	Powley 法

表 3.3.3-7 不活性母材化合物安定性試験方法の概要

大気中 保管試料	<ul style="list-style-type: none"> ・ Ar グローブボックス内でガラス製スクリー管に分取 ・ 室内、もしくは恒温槽内で保管 ・ 大気中で XRD 測定 ・ 搬出入用真空引きポートを介して Ar 雰囲気 GB に搬入 ・ ON 分析用試料作製(約 30 mg) ・ ON 分析
水中 保管試料	<ul style="list-style-type: none"> ・ Ar グローブボックス(GB)内でガラス製スクリー管に分取 ・ GB 外で超純水 3 mL 添加 ・ 室内、もしくは恒温槽内で保管 ・ 上澄み水 2.5 mL をピペットで除去 ・ アセトン 1 mL を添加 ・ 10 分間減圧乾燥 ・ 搬出入用真空引きポートを介して Ar 雰囲気 GB に搬入 ・ Ar 雰囲気 GB 内で ON 分析用試料作製(約 30 mg) ・ XRD 測定用気密ホルダー内密封 ・ ON 分析、XRD 測定

表 3.3.3-8 TiN 及び ZrN の安定性試験結果の概要

(a) TiN

雰囲気	温度	時間	酸素 (wt%)	窒素 (wt%)	組成	格子定数 (nm)
Ar	室温	-	0.118±0.007	21.29±0.21	Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.930}	0.42402
大気	室温	13 日間	0.133±0.004	21.26±0.11	Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.929}	0.42401
	323 K	1 日間	0.125±0.010	20.94±0.19	Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.911}	0.42401
水	室温	12 日間	0.134±0.011	21.21±0.15	Ti(N _{0.994} O _{0.006}) _{0.926}	0.42401
	323 K	1 日間	0.126±0.009	21.00±0.11	Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.914}	0.42400
	323 K	12 日間	0.126±0.009	20.83±0.11	Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.905}	0.42400

(b) ZrN

雰囲気	温度	時間	酸素 (wt%)	窒素 (wt%)	組成	格子定数 (nm)
Ar	室温	-	0.127±0.001	13.13±0.06	Zr(N _{0.992} O _{0.008}) _{0.994}	0.45751
大気	室温	13 日間	0.166±0.004	13.14±0.08	Zr(N _{0.989} O _{0.011}) _{0.998}	0.45750
	323 K	1 日間	0.179±0.006	13.14±0.09	Zr(N _{0.988} O _{0.012}) _{0.999}	0.45751
水	室温	12 日間	0.179±0.004	13.15±0.05	Zr(N _{0.988} O _{0.012}) _{1.000}	0.45751
	323 K	1 日間	0.193±0.007	13.19±0.04	Zr(N _{0.987} O _{0.013}) _{1.004}	0.45751
	323 K	12 日間	0.255±0.005	13.14±0.05	Zr(N _{0.983} O _{0.017}) _{1.005}	0.45752

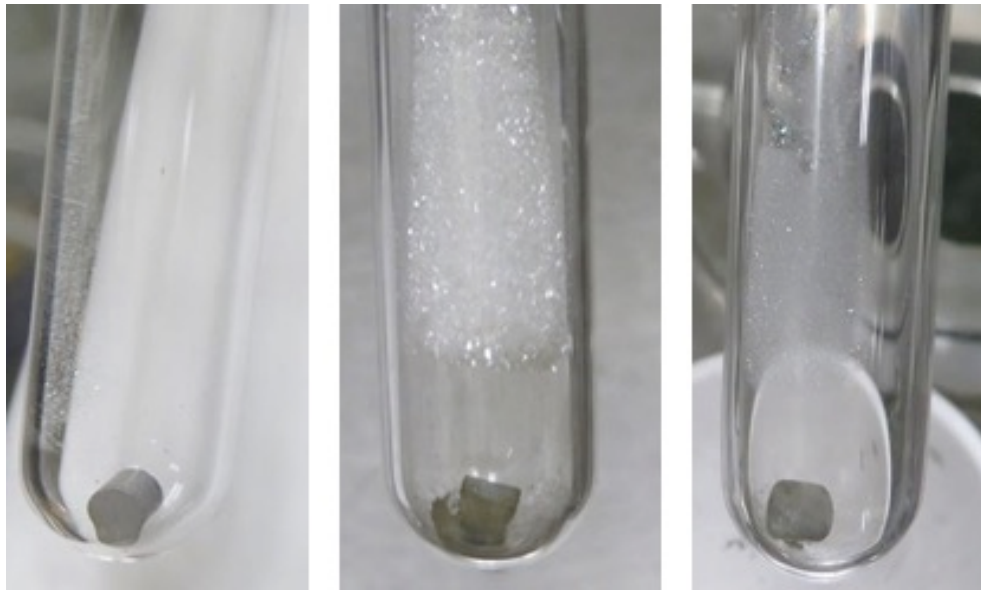


図 3. 3. 3-1 ZrN/CdCl₂加熱後試料の外観
 (左 : 741 K-5 時間、中 : 781 K-30 時間、右 : 794 K-5 時間)

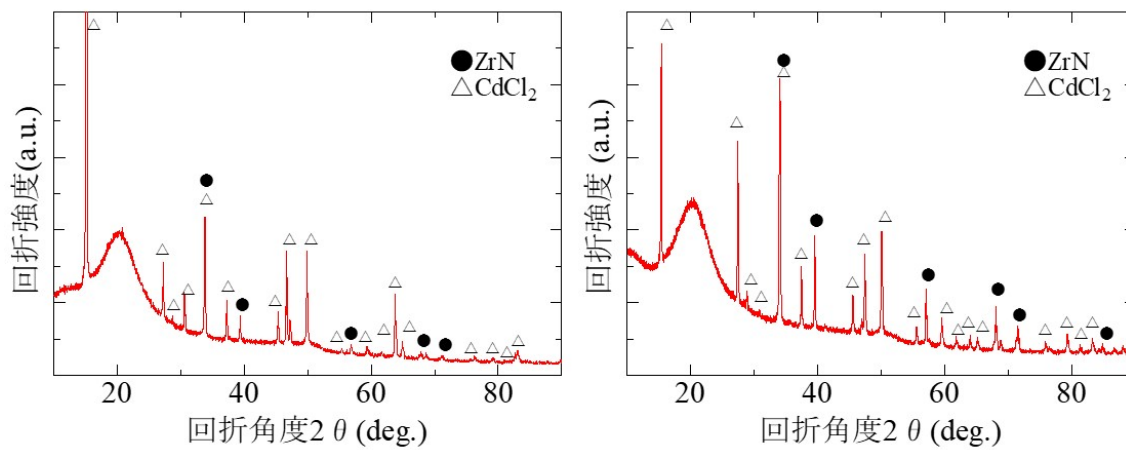
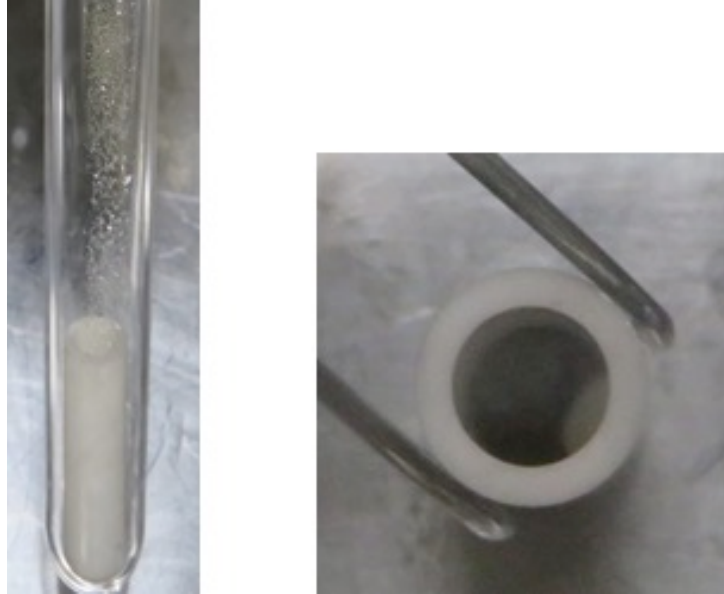
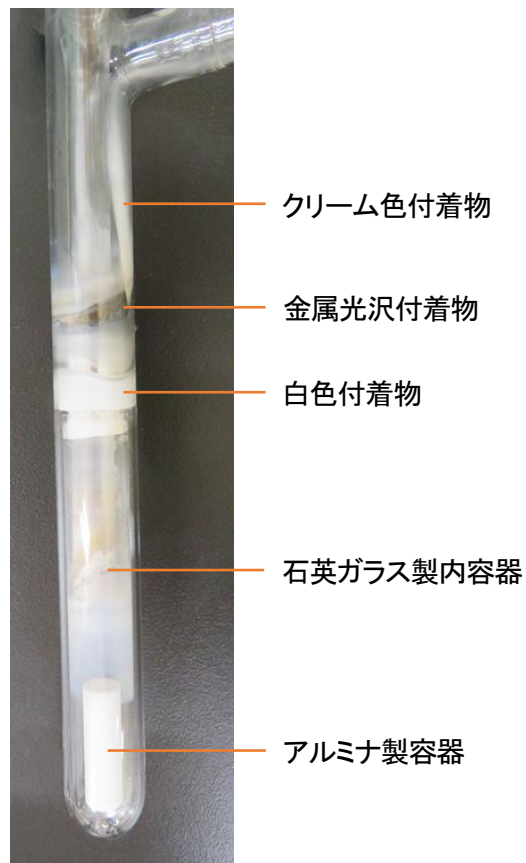


図 3. 3. 3-2 ZrN/CdCl₂加熱後試料の XRD プロファイル
 左 : 781 K 加熱試験で得られた蒸発付着物
 右 : 794 K 加熱試験後のペレット試料

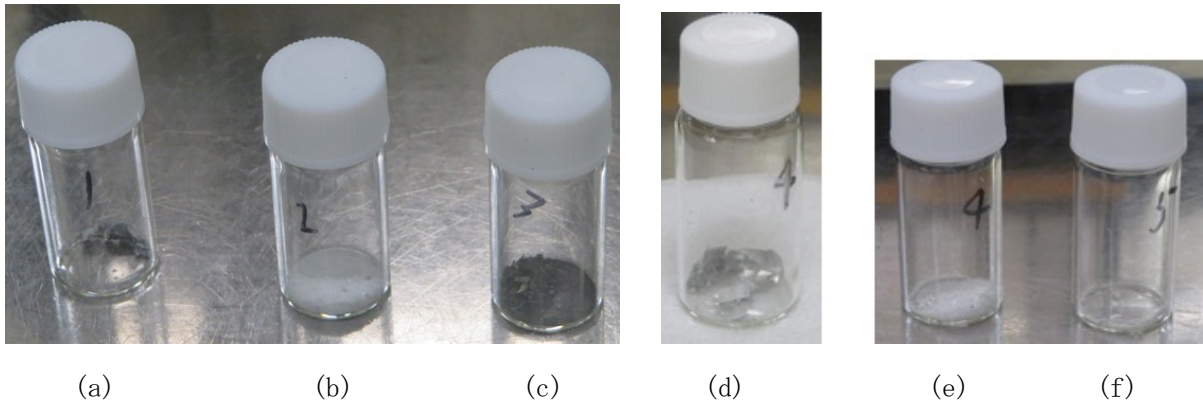


(a) 846 K 加熱試験後の試料と試料容器



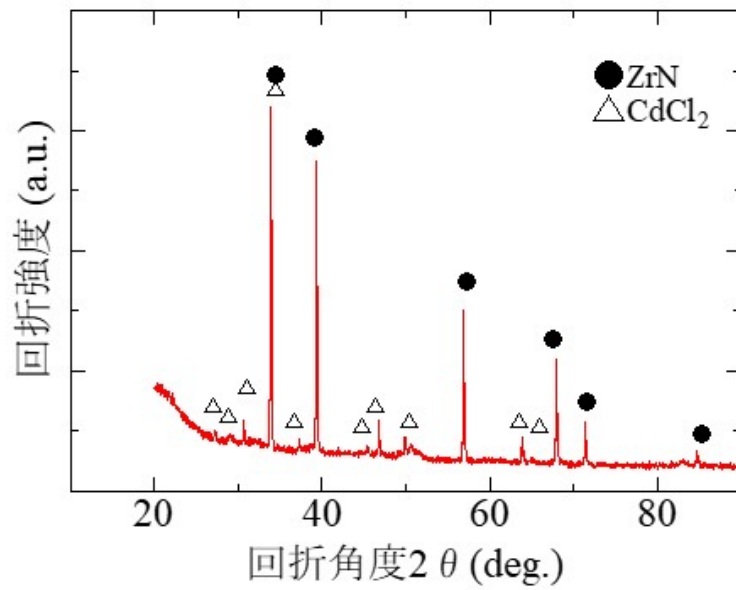
(b) 1039 K 加熱試験後の試料と試料容器

図 3.3.3-3 846 K 加熱試験及び 1039 K 加熱試験後の試料と試料容器の外観



(1) 試料の外観

- (a) 金属光沢付着物、(b) 白色付着物、(c) 黒色粉末
 (d) 金属光沢付着物、(e) 白色付着物、(f) クリーム色粉末

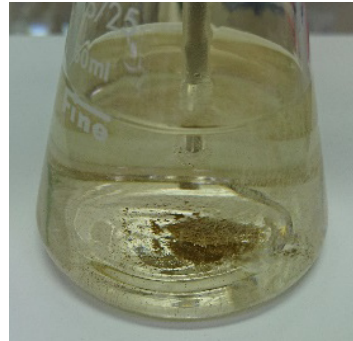


(2) XRD 測定結果

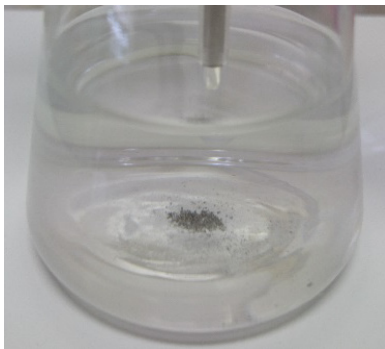
図 3.3.3-4 1039 K 加熱試験後に各部から回収した試料の外観及び黒色粉末試料の XRD 測定結果



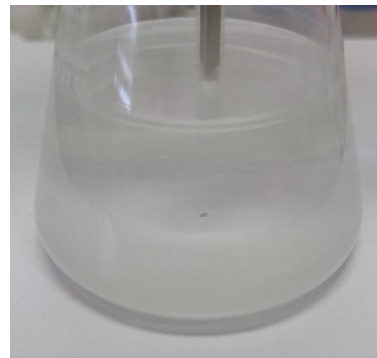
(a) 加熱前



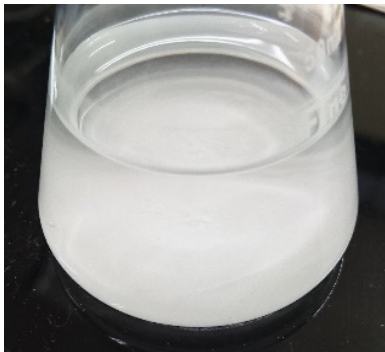
(b) 加熱中(液温約380 K)



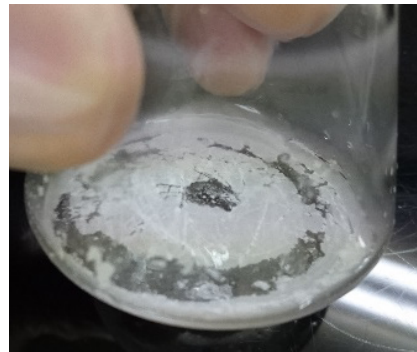
(c) 3.5時間加熱・静置後



(d) 35時間加熱・静置後



(e) 78時間加熱・静置後



(f) 容器底の白色沈殿

図 3. 3. 3-5 TiN の硝酸中での加熱試験時の試料外観

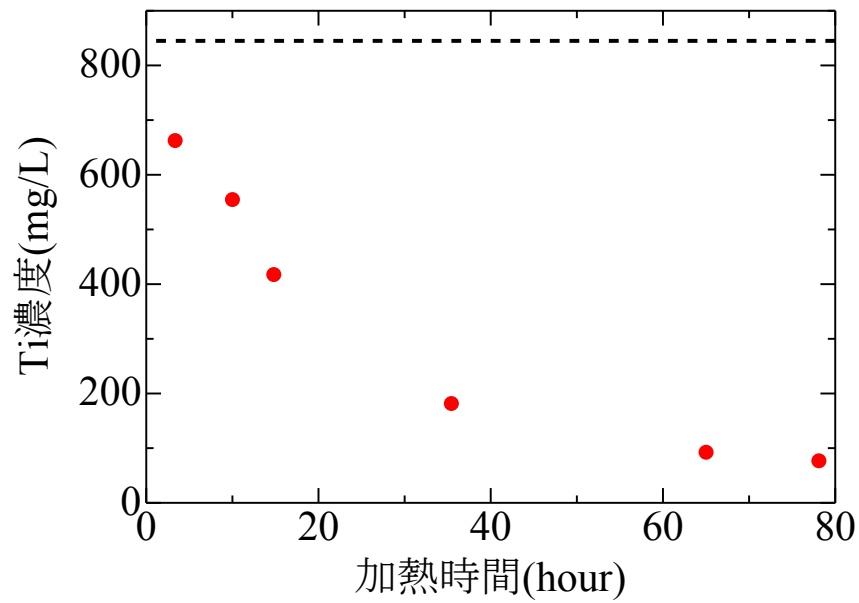


図 3.3.3-6 上澄み液中の Ti 濃度
 (破線は、試料中の Ti が全量溶解したと仮定した場合の Ti 濃度)

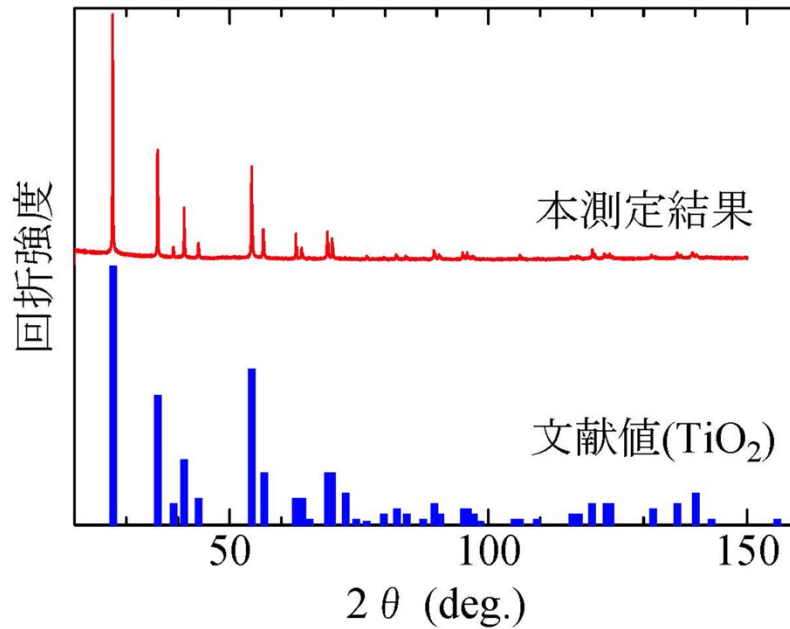
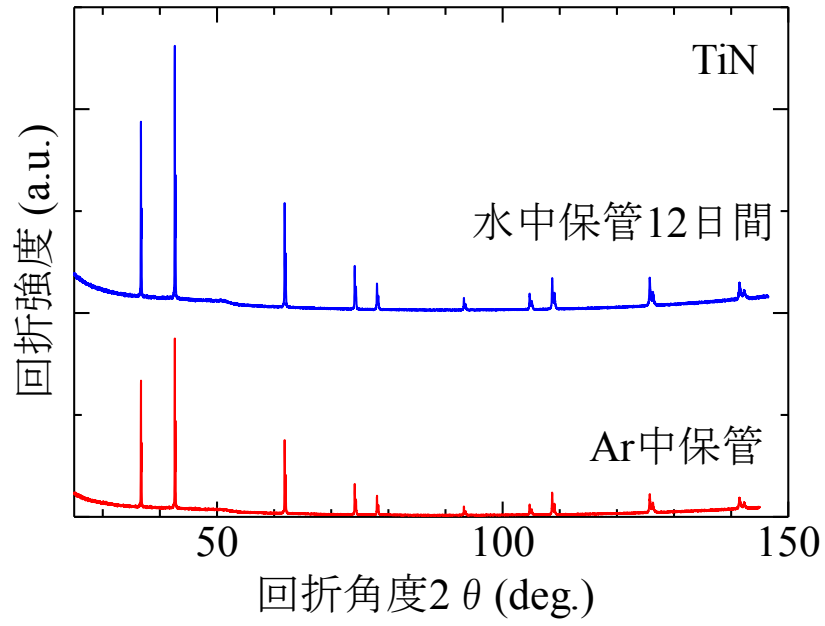
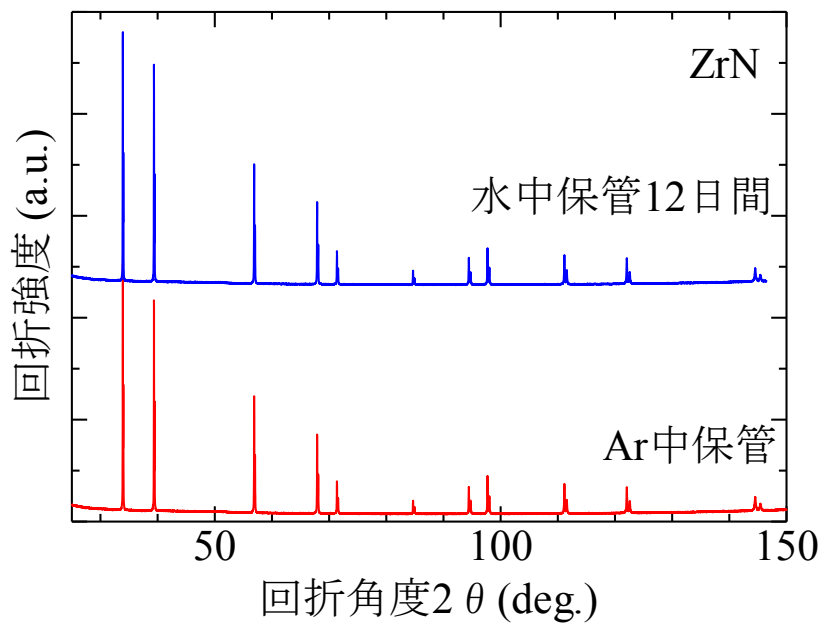


図 3.3.3-7 白色沈殿の XRD プロファイル



(a) TiN



(b) ZrN

図 3. 3. 3-8 水中 (323 K) と Ar 中 (室温) で保管した試料の XRD プロファイル

3.4 研究推進 【H28～R1】

再委託先及び外注先メーカーとの打ち合わせ、進捗確認を随時行い、課題認識を共有することで所期の目標を最大限達成できるよう努めた。また、研究推進を目的として P0 による中間フォロー及び成果報告会等の場を有効に活用した。さらに、原子力機構内外の有識者に成果を説明して意見を求めた。成果発表については、令和元年度は日本原子力学会において 5 件のシリーズ発表を行ったほか、国際会議で 1 件の論文発表を行った。以下にこれらの内容を記す。

(1) P0 による中間フォロー

過年度については、平成 28 年 12 月 13 日、平成 29 年 12 月 25 日、平成 30 年 12 月 26 日に東京都内において P0 による中間フォローを受け、助言を毎年度の成果報告書に反映した。令和元年度は、令和元年 12 月 16 日に原子力科学研究（茨城県東海村）において P0 に進捗状況を説明し、個々の項目に対する質問や提言をその後の試験や最終年度成果報告書の取りまとめに有効に反映した。また、Np や Cm を用いたホット試験の設備（TRU 高温化学試験設備）を見学していただいた。

(2) 成果報告会への出席

過年度については、平成 29 年度（平成 30 年 1 月 23 日開催）及び平成 30 年度（平成 31 年 1 月 23 日開催）の原子力システム研究開発事業成果報告会に研究代表者が出席し、研究計画と過年度成果についてポスター発表した。令和元年度は、令和 2 年 1 月 28 日に東京で開催された原子力システム研究開発事業成果報告会（英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業との合同開催）に研究代表者が出席し、本研究課題の過年度成果をポスター発表した。合同開催であったことから、幅広い分野の研究者らと各種の実験・分析手法について議論することができ、見聞を広める上で有益であった。

(3) 有識者との意見交換

平成 29 年度から、毎年度末に原子力機構内外の有識者を原子力機構東京事務所に招き、本事業の計画と成果概要を各項目の担当者から説明し、活発に議論するとともに意見を求めた。第 1 回は平成 30 年 2 月 2 日（平成 29 年度）、第 2 回は平成 31 年 3 月 4 日（平成 30 年度）、第 3 回の令和元年度は令和 2 年 3 月 5 日に開催した。核燃料サイクル・材料・化学分野の有識者 6 名の内訳は、大学教授 2 名、准教授 2 名、原子力機構の高速炉サイクル関連研究者 2 名である。得られた主な意見を以下に示すとおり、本事業の成果と意義を肯定するものであった。

- ・ ^{15}N 同位体濃縮のコスト評価を詳細に実施したのは大変意義が大きく、この成果をぜひ公開して形に残してほしい
- ・窒化物燃料は、軽水炉事故耐性燃料や将来の小型モジュール炉の燃料候補となり得るので、その際は今回の成果が重要な資料となる
- ・ほかの多くの研究課題が基礎検討段階に留まっているなか、燃料の製造から再処理まで、より工学的な課題に踏み込み、適切かつ重要な知見が得られている

- ・研究課題の対象範囲が燃料製造、燃料安全性、再処理と幅広いにもかかわらず、論点がよく整理されて必要な研究がきちんと実施された
- ・目的が、基礎研究・概念検討の段階から工学展開を踏まえた技術的見通しを得ることであり、重要なことは何をしないといけないのか、研究内容の選定だと思われるが、本研究課題ではキーとなる技術を的確に把握し、予算制限の中で合理的に進めて必要なデータはしっかり得ている
- ・得られたデータが必ずしも芳しくない場合においても、課題と改善案が十分検討されていると見受けられ、目標とした「技術的見通しをつける」は十分達成していると評価できる

(4) 成果発表実績

過年度分も含め、本事業の成果発表リストを表 3.4-1 に示す。核燃料・原子力材料分野の大規模な国際会議である Nuclear Materials Conference 2018（平成 30 年 10 月、米国シアトルにて開催、参加者約 500 名）に研究代表者が招待され、本事業の計画と成果を含めた核変換用窒化物燃料サイクルに関する基調講演を行ったほか、日本原子力学会での本事業成果のシリーズ発表において、若手研究者が核燃料部会の学会講演賞を受賞するなど、本事業の成果と意義が広く認められたと考える。各研究項目で得られた成果を論文にとりまとめ、投稿を進める。

表 3.4-1 成果発表リスト (1/2)

(a) 日本原子力学会におけるシリーズ発表 (口頭発表)

会議名	発表 代表者	タイトル	年月/ 場所
2017 年秋の大会	高野	安全性・経済性向上を目指した MA 核変換用窒化物燃料サイクルに関する研究開発：(1)全体計画	H29.9 札幌
2018 年春の年会	佐藤	同：(2) コールド模擬物質を用いた TRU-Cd 合金の溶媒除去・再窒化試験	H30.3 大阪
2018 年秋の大会	高野	同：(3) α 線自己照射損傷による結晶格子と焼結体膨張の相関	H30.9 岡山
	高木	同：(4) 燃料模擬物質の粉碎条件と焼結密度の相関 ^{*1}	
	原田	同：(5) 模擬燃料と被覆管材料の化学的両立性	
	有馬	同：(6) レーザー加熱による融点測定技術の適用性検討	
	佐藤	同：(7) (Dy, Zr)N ペレットを装荷した燃料ピン模擬体の剪断試験	
	村上	同：(8) 液体 Cd 中への Zr 及び Ce の還元抽出挙動	
2019 年秋の大会	高野	同：(9) 燃料製造へのゾルゲル法適用と N-15 経済的利用に関する技術開発の現状	R1.9 富山
	高木	同：(10) 気孔形成剤を用いた模擬燃料ペレットの焼結密度制御	
	有馬	同：(11) 液相生成温度の組成・窒素分圧依存性	
	佐藤	同：(12) 熔融塩中における模擬窒化物燃料ピン剪断片の化学溶解試験	
	村上	同：(13) 液体 Cd 中への Zr 及びランタニド元素の還元抽出挙動	

*1 日本原子力学会 平成 30 年度核燃料部会賞 (学会講演賞、平成 31 年 3 月 22 日受賞)

表 3.4-1 成果発表リスト (2/2)

(b) 国際会議における発表

会議名	発表形態	発表代表者	タイトル	年月/場所
Nuclear Materials Conference 2018 (NuMat 2018)	基調講演	M. Takano	Material challenges for future nuclear fuel cycle – R&D on nitride fuel cycle for MA transmutation ^{*2}	H30. 10 米国 シアトル
	ポスター	M. Takano	Lattice and bulk expansion of ²⁴⁴ Cm-doped nitride induced by self-irradiation damage at room temperature	
	ポスター	S. Takaki	Sintering experiments of Dy _{0.3} Zr _{0.7} N under a variety of milling conditions	
International Pyroprocessing Research Conference (IPRC) 2018	ポスター	T. Sato	Nitridation of dysprosium and gadolinium dissolved in liquid cadmium	H30. 10 東海村
	ポスター	Y. Tsubata	Estimation of the composition of MA nitride fuel irradiated in ADS	
Global 2019	口頭/論文	H. Hayashi	Recent progress on development of pyroprocessing technology for minor actinide transmutation nitride fuels	R1. 9 米国 シアトル

*2 招待講演

4. 結言

放射性廃棄物の減容・有害度低減に資する MA 核変換の実現に向けた取り組みとして、安全性・経済性向上の観点から、MA 核変換用窒化物燃料サイクルにおける燃料製造技術開発、燃料安全性挙動評価、燃料処理技術開発に関して、以下のとおり平成 28 年度から令和元年度の業務を実施するとともに、今後の技術開発課題を定めた。

(1) 燃料製造技術開発

粉末取り扱いが不要で工数削減に有利なゾルゲル法（外部ゲル化法）による粒子作製では、炭素均質分散性に優れ、良好な球形状で亀裂がない酸化物と炭素の混合粒子が得られるプロセス諸条件を定めるとともに、粒子分散型ペレットに適した直径範囲に安定して制御可能な最適条件を定めた。得られた粒子を窒化した結果、少ない余剰炭素添加量で残存酸素の少ない高純度な窒化物が得られ、窒化反応効率が高いというゾルゲル法適用の利点の 1 つを実証した。この技術を TRU に適用するために、発熱対策や α 線による滴下液及びゲル球の放射線分解の影響を考慮しつつ、ホットセル内で遠隔操作が可能な構成機器の概念設計を進める。一方、窒化粒子を TiN 母材粉末と混合して粒子分散型ペレットを試作した結果、燃料概念として技術的に成立し得るものである。今後の技術開発課題は、粒子の均質分散性を向上し、焼結時の母材相対密度を 90 %TD 程度まで高めることである。

窒化物燃料に特有の大きな課題は、燃料製造に必要な量の ^{15}N 同位体濃縮窒素ガスの入手性に目処をつけることと、このガスを経済的に循環精製利用する技術開発であった。前者については、 ^{18}O 濃縮ですでに国内に商業プラント化実績のある低温蒸留法の技術を ^{15}N 濃縮に適用するため、プラント規模をシミュレーションして構成機器の基本仕様を定めた。これを基に年産量 200 kg 及び 1000 kg の 99 %濃縮 $^{15}\text{N}_2$ ガス製造のコストを評価し、実現性が極めて高いことを示した。一方、後者の窒素循環精製システムに関して、性能要件を定めた上で実験室規模の試作機を設計・製作した。ワンスルー系と循環精製系で窒化試験を行い、システムの性能を評価した結果、CO 除去能力に非常に優れ、実用化に十分耐えるものである。以上の成果により、 $^{15}\text{N}_2$ ガス入手性とその経済的利用について、従前の課題の解決を大きく前進させた。今後の技術開発課題は、炭素除去加熱に対応するための水素自動添加機能を付加することである。

ZrN を母材とした単相固溶体型燃料の焼結密度制御に関して、緻密な組織を有しつつ 85 %TD 程度の相対密度に制御するため、コールド模擬物質を用い粉碎条件の最適化と、適切なポアフォーマの選定、添加濃度及び除去条件の最適化を実施した。TRU を用いたホット実証試験の結果、選定したポリエステル系とポリエチレン系のポアフォーマは TRU を含有した窒化物燃料に対しても十分に適用可能であり、技術的に成立し得るものである。一方、TRU 元素の種類によって焼結性に大きな差があることが示唆されたため、今後の課題は、ZrN と固溶させる TRU 窒化物の元素組成ごとに焼結性の違いを明らかにし、粉碎条件に反映することである。

上記の諸課題に取り組むとともに、燃料製造技術開発に関する今後の展開は、短尺ピン規模の照射試験を目指し、現有ホットセル設備内に遠隔操作可能なピン封入装置等の必要な機器類を整備していくことである。

(2) 燃料安全性挙動評価

燃料の安全性を考える上で重要な液相生成温度に関して、将来 MA 含有窒化物に適用することを旨とし、模擬窒化物燃料 (RE, Zr)N 及び母材の ZrN、TiN の微小試料に対して、先進的技術であるレーザー加熱により液相生成温度を測定し、窒素分圧依存性と組成依存性を評価した。液相生成時の蒸発による組成変化の影響や、放射率評価に課題が残ることから、温度の絶対値の誤差はまだ大きいものの、窒素分圧及び組成への依存性の傾向は熱力学的に整合するものであった。一方、窒化物燃料の異常温度上昇時に液相が生成する諸条件を検討した結果、燃料成分中 AmN の熱分解による液相生成温度と燃料棒封入ガス中窒素分圧が支配的因子となる。燃料の安全性・健全性向上の観点から、封入 He ガス中に窒素ガスを 1 % 添加するだけで、液相生成最低温度を 2500 K 程度に高められ、通常運転時のペレット中心温度と比べて 1000 K 以上の大きな余裕を確保できる。今後の技術開発課題は、高温での放射率測定手法を改良して液相生成温度評価の精度を上げ、MA 含有窒化物への適用を可能とすることである。

被覆管候補材料である T91 フェライト鋼と窒化物燃料の高温化学両立性に関して、通常運転条件から被覆管溶融に至る広い温度領域で模擬窒化物燃料試料を用いて評価した。模擬 FP 化合物を添加した系も含めて、すべての試験結果において、新たな合金相や化合物の形成または相互拡散等の痕跡は見られなかったことから、少なくとも非照射下の環境においては T91 フェライト鋼と ZrN を母材とした窒化物燃料の化学的両立性は優れているとの結論を得た。化学的相互作用 (PCCI) の観点からは、近い将来に窒化物燃料の照射試験に T91 フェライト鋼を被覆管として用いて問題ないと言える。被覆管に関する燃料の安全性・健全性向上のための今後の課題は、機械的相互作用 (PCMI) の挙動を明らかにし、燃料棒設計に反映していくことである。

MA 高含有に起因する燃料製造後保管中の欠陥と He 原子蓄積の影響に関して、Cm 含有窒化物の α 線自己照射損傷による室温格子膨張と焼結体膨張を 2 年強観察した結果、結晶粒内にボイドが形成し、焼結体寸法は 1.1 % 程度膨張するという、これまで二酸化物では報告例のない新たな知見を得た。形成したボイドは 1573 K での焼鈍によっても部分的にしか消滅せず、焼結体には 0.6 % 程度の膨張が残存した。一方、蓄積していた He 原子の一部は、1273 K での焼鈍時にボイドに集合して軽微なガススエリングを示したものの、粒界にガスバブルを形成せずに外部に放出された。室温保管中のボイド形成が高温での回復挙動の支配的因子となる窒化物のこのような挙動は、高温で粒界に He ガスバブルを形成して大きなガススエリングを示す二酸化物とは大きく異なる。高温熱クリープ速度が二酸化物より格段に小さい窒化物燃料においては、燃料の安全性・健全性向上の観点から、先述のとおり PCMI の緩和が重要であり、今回得られた成果は燃料棒の設計 (ギャップの設定) において有用な参考データとなる。

上記の諸課題に取り組むとともに、燃料安全性挙動評価に関する今後の展開は、今回得られたデータを燃料物性データベースと燃料ふるまい解析コードに反映し、さらには将来得られる照射後試験データもこれらにフィードバックし、解析精度と実用性を向上することである。

(3) 燃料処理技術開発

燃料処理技術開発では、化学溶解法による燃料処理技術開発に関して、燃料ピン模擬体の前処理・化学溶解、難溶性物質の安定性・溶解挙動、液体合金中の TRU の窒化に関する試験、及

びプロセスの物質収支・バッチサイズ検討による成立性評価を実施した。前処理・化学溶解試験では、T91 フェライト鋼模擬被覆管に(Dy, Zr)N ペレットを充填した燃料ピン模擬体の剪断、剪断回収物の粉碎試験を行うとともに、得られた粉砕片の化学溶解試験により、溶解挙動に関する知見を取得した。これらの試験を基に、窒化物燃料の化学溶解法に適した前処理手法として、ピンせん断後に燃料ペレットを粉碎する方法を選択した。また、これまでよりも大量の試料を用いた化学溶解試験の実施において、溶解率と溶解速度の向上に向けて加熱温度及び酸化剤濃度を高くするという処理条件の改善を行った。難溶性物質と推定されている TRU と白金族の合金について、Gd を TRU 模擬物質として用いた Gd-Pd 合金の熔融 LiCl-KCl 共晶塩中での電気化学試験等により、Gd-Pd 合金の安定性及び溶解挙動に関する知見を取得した。また、NpN と Pd との反応によって調製した Np-Pd 合金と CdCl₂ の反応により Np 塩化物が生成することを示した。これらの実験結果から、使用済燃料中に含まれると考えられる熱力学的に安定な TRU 酸化物や TRU-白金族化合物を化学溶解法によって処理することができる見通しを得た。TRU を希土類(RE)で模擬した RE-Cd 及び RE-Cd-Zn 合金の窒化について、処理温度の効果を含む窒化挙動と物質収支に関する知見を得た。これによって、液体合金中の TRU の窒化工程の加熱温度及び加熱時間に関する条件を明らかにし、不純物 Cd を低減する手法を明らかにした。化学溶解法による乾式再処理プロセスについて、目標とする回収率と回収物の純度を満たすようなプロセスの条件を明らかにし、主な廃棄物である塩中の FP の処理も含めて、物質収支とバッチサイズの評価、設備規模の推定を行い、本プロセスは成立すると評価した。今後の課題は、化学溶解工程における溶解速度のさらなる向上に向けた装置や手法の改良である。また、本研究において一部実施した熔融塩電解法プロセスとの比較、TRU 等を高濃度で含む熔融塩から液体金属への還元抽出挙動評価、及び TRU からの発熱を考慮した機器設計についても取り組んでいくこととする。また、他の乾式再処理技術と共通する課題として、使用済塩の処理によって発生する廃棄物量の削減及び廃棄体安定性の評価も必要である。

熔融塩-液体金属系還元抽出技術開発に関して、熔融塩中の TRU を液体 Cd 中に還元抽出する工程における化学溶解用酸化剤 (Cd や Zr の塩化物) の影響を評価した。熔融塩中に Zr が共存する場合の悪影響を避けるため、Zr を電気化学的に回収する工程の追加を提案し、液体 Cd 電極を用いた熔融塩電解によって Zr と Cd を効率よく回収できることを示した。さらに、液体 Zn-Cd 合金または液体 Ga-Cd 合金を抽出溶媒に用いることで、液体 Cd と比較して、それぞれ高濃度 TRU 回収または高い TRU 分離性能が期待できることを示した。今後の課題は、還元抽出工程の高性能化を目指した抽出用液体金属の選定とデータ取得である。また、工学規模装置の開発については、先行する金属燃料乾式処理技術開発の状況を参考に、この技術開発に協力しながら進めていく方針である。

不活性母材廃棄物からの窒素 15 回収技術開発に関して、TiN は空气中及び水中において十分な安定性があることを確認し、分離後に洗浄し直接再利用する方法が有効であると評価した。また、ZrN は水洗浄による酸化が顕著で直接再利用が困難であり、CdCl₂ との化学反応による窒素の分離回収技術について経済的に成立する可能性があると評価した。今後の課題は、本項目で選定された技術の実現に向けて、これらの処理方法の最適な条件を見出すことである。

以上、4 カ年計画の業務項目を実施し、今後の技術開発課題を明らかにしたことで、所期の目標である「基礎研究あるいは概念開発段階から、準工学研究あるいは工学規模の原理実証段階に進むための技術的見通しを得ること」を達成した。