

## 学位論文題名

マイナーアクチニド含有窒化物の調製と  
熱物性に関する基礎的研究

## 学位論文内容の要旨

使用済核燃料の再処理によって生じる高レベル放射性廃液には、Np、Am 及び Cm 等のいわゆるマイナーアクチニド(MA)が含まれる。これらは放射性毒性が強く長半減期核種が多いため、地層処分した場合に将来への潜在的毒性が危惧される。そこで MA を高レベル放射性廃液から分離回収し、原子炉で照射して短寿命核種とする分離変換サイクルの研究開発が進められている。MA 核変換用燃料として熱的特性に優れ、効率的な燃焼を期待できる窒化物燃料が候補の 1 つに挙げられている。しかし、MA を含有した窒化物の調製方法や燃料設計に求められる諸物性について不明な部分が多い。本研究では、MA 分離変換サイクルの構築に必要な燃料基盤技術整備の一環として、Am を中心とした MA 含有窒化物の調製方法を確立するとともに、その化学的安定性・高温安定性、及び熱物性を明らかにすることを目的とする。

これまで先進高速炉燃料として(U,Pu)N 混合窒化物燃料の研究が行われてきた経緯があり、そこで用いられる酸化物を出発物質とした炭素熱還元法が窒化物の調製方法として有効である。しかし Am 及び Cm に関してこの方法による調製例が無いことに加え、蒸気圧の高い Am を含む場合には高温における蒸発損失の問題を解決する必要がある。そこで、加熱温度を低く抑えつつ、高純度な窒化物が得られる条件を定める必要がある。さらに、非均質リサイクルで用いる核変換用燃料では U を含まず、代わりに Pu 及び MA を希釈するための不活性母材として Zr あるいは Ti の窒化物が検討されている。本研究では、アクチニド窒化物と均質な固溶体を形成すると期待される ZrN に着目し、これを添加した際の調製条件への影響や、諸物性への影響を評価した。

MA を用いた実験では、試料が微量しか得られないため実験回数が限られ、その取り扱い Pu 以上に困難であることから、MA 窒化物と性質の類似した希土類窒化物による実験を補完的に取り入れ、実験条件の設定や結果の比較検討、あるいは物性の組成依存性等の評価に有効に用いた。

本論文は全 5 章で構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、研究の背景として MA 分離変換サイクルと核変換用燃料に関する研究開発の概要を述べるとともに、本研究が対象とする MA 含有窒化物燃料に関する課題と研究目的を明示した。

第 2 章では、Am を中心とした MA 含有窒化物の調製方法の確立に向けた実験手順を記し、調製した窒化物の分析結果について検討を行った。まず酸化物を出発物質とする炭素熱還元法により高純度な AmN が得られることを実証するとともに、格子定数が不純物酸素濃度に対し直線的に増大することを見出し、AmN 中への酸素固溶度を評価した。次に Np、Pu、Am、Cm さらには不活性母材の Zr を含んだ各種の多元系窒化物の調製実験を行い、これら相互の固溶性について検討した。Np から Cm までのアクチノイド窒化物では、酸化物混合体の同時炭素熱還元により容易に単相の窒化物固溶体を得られたが、これらに Zr を含む場合には二相分離が起こる組成領域の存在が明らかとなり、希土類を用いた実験結果から、より高温での加熱が必要なことが示唆された。また、 $\alpha$  崩壊核種を含む化合物特有の現象として、 $^{244}\text{Cm}$  を含む窒化物の自己照射損傷による格子定数変化率を測定し、照射線量依存性を説明するモデルを適用して  $\alpha$  崩壊 1 個あたりの結晶格子膨張量を評価した。

第3章では、MA含有窒化物燃料の取り扱い時や高温加熱プロセスでの基礎データとなる、化学的安定性と高温蒸発挙動に関する実験結果の検討を行った。まず希土類窒化物、AmN及びこれらとZrNの各固溶体について、室温で雰囲気中の水分との反応挙動を検討した。その結果、固溶体中のZrN濃度が高くなるにつれて、相境界面の進行律速から拡散律速へと反応の次数が変わり、水分に対する安定性が大きく向上することを明らかにした。次にAmN及び(Am,Zr)N固溶体について、He気流中高温下での蒸発速度を比較検討した結果、固溶体中ではAmNの活量が下がることにより、AmN単独の場合にくらべて蒸発速度定数が低下することを明らかにした。さらに、AmN上のAm平衡蒸気圧への窒素分圧の影響を熱力学的に評価した結果、焼結等の高温加熱プロセスでは系の窒素分圧を高くすることにより、Am蒸発損失を効果的に抑えられることを定量的に明らかにした。

第4章では、核燃料の設計や性能評価を行う上で不可欠となる基礎的な熱物性として、AmNの熱拡散率を測定して熱伝導率を評価するとともに、NpN、PuN及びAmNの格子定数の温度依存性を精度よく測定し、熱膨張係数を得た。さらに不活性母材添加による熱膨張係数への影響を、(Dy,Zr)N固溶体を用いて検討した。同固溶体の熱膨張係数はDyNより小さくなることがわかったが、ZrN濃度が高い程加成則で予測される値からの逸脱が大きくなり、ZrNの不定比性が固溶体の熱膨張にも影響していることが示唆された。また、ZrN、TiN及びアクチニド窒化物の熱膨張係数と、窒素ガス1気圧下でのこれらの分解温度との間に逆比例の関係があることを示し、AmNの分解温度を推測した。

第5章では、本研究で得られた結果を総括するとともに、今後の展望と課題を示した。

以上、本論文に述べた研究により、Amを中心としたMA含有窒化物の炭素熱還元法による調製条件を確立し、その基本的性質を明らかにした。また、不活性母材にZrNを用いることにより、雰囲気中の水分に対する安定性が向上すること、高温加熱プロセスでのAm蒸発速度が低下すること、及び熱膨張係数が減少することが実験的に示され、母材として優れた特性を有していることが明らかになった。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 藤 正 知

副 査 教 授 島 津 洋 一 郎

副 査 教 授 杉 山 憲 一 郎

学 位 論 文 題 名

## マイナーアクチニド含有窒化物の調製と 熱物性に関する基礎的研究

核燃料の再処理により発生する高レベル放射性廃液には、Np、Am 及び Cm 等のマイナーアクチニド (MA) が含まれる。これらは放射性毒性が高く長半減期核種が多いため、地層処分後の長期にわたる潜在的毒性が危惧される。そこで MA を高レベル放射性廃液から分離回収し、原子炉で照射して短寿命核種とする分離変換サイクルの研究開発が進められている。MA 核変換用燃料として、熱的特性に優れ効率的な燃焼を期待できる窒化物燃料が注目されている。しかし、MA を含有した窒化物の調製方法や燃料設計に必要な諸物性について不明な部分が多い。本研究は、MA 分離変換サイクルの構築に必要な燃料基盤技術整備の一環として、Am を中心とした MA 含有窒化物の調製方法を確立するとともに、その化学的安定性・高温安定性、及び熱物性を明らかにすることを目的とする。

これまで、先進高速炉燃料として (U,Pu)N 混合窒化物燃料の研究が行われてきた経緯があり、その中で酸化物を出発物質とした炭素熱還元法が有効であることが知られている。しかし Am 及び Cm に関してこの方法による調製例が無いことに加え、蒸気圧の高い Am を含む場合には高温加熱中の蒸発損失の問題を解決する必要がある。さらに、非均質リサイクルで用いる核変換用燃料では U を含まず、代わりに Pu 及び MA を希釈するための不活性母材として Zr 等の窒化物が検討されている。本研究では、アクチニド窒化物と均質な固溶体を形成すると期待される ZrN に着目し、これを添加した際の調製条件への影響や、諸物性への影響を評価した。

MA を用いる実験では、試料を微量しか用いることができない。このため実験回数が限られるとともに、その取り扱いが Pu 以上に困難である。そこで、MA 窒化物と性質の類似した希土類窒化物を併用し、実験条件の設定や結果の比較検討、あるいは物性の組成依存性等の評価に用いた。

本論文は全 5 章で構成されており、各章の概要は次の通りである。第 1 章では研究の背景として MA の分離変換サイクルと、核変換燃料に関する研究開発の概要を述べるとともに、本研究が対象とする MA 含有窒化物燃料に関する課題と研究目的を示している。

第 2 章では、Am を中心とした MA 含有窒化物の調製方法の確立に向けた実験手順を示し、調製した窒化物の化学分析結果について検討した。酸化物を出発物質とする炭素熱還元法により、高純度な AmN が得られることを実証するとともに、格子定数が不純物酸素濃度の増加とともに直線的に増加することを見だし、AmN 中への酸素固溶度を評価した。次に Np、Pu、Am、Cm さら

には不活性母材の Zr を含んだ各種多元系窒化物の調製実験を行い、これら相互の固溶性を検討した。Np から Cm までのアクチニド窒化物では酸化物混合体の同時炭素熱還元により容易に単相の窒化物固溶体を得られたが、これらに Zr を含む場合には二相分離が起こる組成領域の存在が明らかになり、希土類元素を用いた実験から、より高温での加熱が必要であることが示唆された。また、 $\alpha$  崩壊核種を含む化合物特有の現象として Cm-244 を含む窒化物の自己照射損傷による格子定数変化率を測定し、照射線量依存性を説明するモデルを適用して  $\alpha$  崩壊当たりの結晶格子の膨張量を評価した。

第 3 章では、MA 含有窒化物燃料の取り扱い時や高温加熱プロセスでの基礎データとなる、化学的安定性と高温蒸発挙動について検討している。はじめに希土類窒化物、AmN 及びこれらと ZrN の各固溶体について、室温で雰囲気中の水分との反応挙動を検討した。その結果、固溶体中の ZrN 濃度が高くなるにつれて、相境界面の反応律速から拡散律速へと反応の次数が変わり、水分に対する安定性が大きく向上することを明らかにした。次に AmN 及び (Am,Zr)N 固溶体について、He 気流中高温下での蒸発速度を比較検討した結果、固溶体中では AmN の活量が下がることにより、AmN 単独の場合にくらべて蒸発速度定数が低下することを明らかにした。さらに、AmN 上の Am 平衡蒸気圧への窒素分圧の影響を熱力学的に評価し、窒素分圧を高くすることにより、Am 蒸発損失を効果的に抑えられることを明らかにした。

第 4 章では、核燃料の設計や性能評価上で不可欠となる基礎的な熱物性として、NpN の熱拡散率を測定して熱伝導率を評価するとともに、NpN、PuN 及び AmN の格子定数の温度依存性を測定し、熱膨張係数を決定している。さらに不活性母材の添加による熱膨張係数への影響を (Dy,Zr)N 固溶体を用いて検討している。同固溶体の熱膨張係数は DyN より小さくなることが分かったが、ZrN 濃度が高い程加成則で予測される値からのずれが大きくなり、ZrN の不定比性が固溶体の熱膨張に影響しているとしている。また、ZrN、TiN 及びアクチニド窒化物の熱膨張係数と、窒素ガス 1 気圧下での分解温度との間に逆比例の関係があることを示し、AmN の分解温度を評価した。第 5 章では、本研究で得られた結果を総括している。

これを要するに著者は、Am を中心とした MA 含有窒化物の炭素熱還元法による調製条件を確立し、熱的特性をはじめとする基本的性質を明らかにした。また、不活性母材に ZrN を用いることにより、雰囲気中の水分に対する安定性が向上すること、高温加熱プロセスでの Am 蒸発速度が低下すること、及び熱膨張係数が減少することを実験的に示し、母材として優れた特性を有していることを明らかにした。これらの新知見は原子力工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。