

## 研究課題名

核燃料サイクルに関わるアクチノイド固液反応の基礎と応用

## 研究代表者名

京都大学大学院工学研究科・佐々木隆之

## 研究分担者名

東北大学多元物質科学研究所 佐藤修彰・桐島 陽  
日本原子力研究開発機構 大貫敏彦  
京都大学原子炉実験所 上原章寛・山名 元・藤井俊行・森山裕丈  
東京工業大学 松浦治明  
京都大学大学院工学研究科・小林大志・松浦由佳  
東北大学金属材料研究所 山村 朝雄

## 1. はじめに

核燃料サイクルをより安全で有効に利用するためのシステムを確立する上で、使用済燃料再処理や廃棄物地層処分に関する工学基礎研究は不可欠である。特に、次世代の使用済燃料再処理や廃棄物地層処分の技術の安全基盤として、物理化学に立脚したアクチノイドの反応プロセスの新たな理解とその応用は欠かすことができない。放射性廃棄物処分の長期安全評価においては、考えられる地下水中の様々な有機酸や微生物の存在下でのアクチノイドの溶解度の予測が重要である。この溶解度評価には、錯体および固相を形成する複雑な平衡系を熱力学的に理解するとともにモデル化する必要がある。

## 2. 研究経過

これまで処分場地下環境での存在が想定される構造の異なる有機酸や微生物共存下で生成するアクチノイド固相について、熱重量-示差熱分析 (TG-DTA)、X線分析 (XRD, XAFS)、元素分析および ICP 発光分析元素分析など、様々な分析的検討を進めてきた。本年度は、4 価アクチノイド元素の代表としてのトリウム、および 3 価アクチノイド元素の代替としてのランタノイド元素に着目し、錯生成反応が同元素の溶解度におよぼす影響について検討した。

## 3. 研究成果

4 価アクチノイドであるトリウム (Th) の溶解度及ぼす天然腐植生成物 (フミン酸) の影響を明らかにするため、フミン酸存在下での Th 溶解度測定および異なる孔径のフィルターを用いたろ過によるコロイド種の粒径分布測定とともに、生成した Th 固相の組成を分析し、フミン酸存在下における錯体、コロイド種、固相形成の一連の反応の系統的解釈を試みた。特に、フミン酸存在下で生成する固相の組成に着目し、固相に含まれる C, H, N, Th, Na および Cl の元素分析を行った。実験では、フミン酸濃度  $5.3 \times 10^{-3}$  (eq/l), Th 初期濃度  $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.3 \times 10^{-3}$  (mol/l) およびに pH4~12 調整した試料溶液を Ar 雰囲気下で 2 カ月間静置した後、生成した沈殿を分離・乾燥させた。固相に含まれる CHN は元素分析装置により、Th および Na は沈殿を酸溶解した後、ICP-MS, ICP-AES で濃度を測定することにより、Cl は放射化分析によりそれぞれ定量した。フミン酸濃度が高い場合、固相には多くの C が含まれており、Th はフミン酸と沈殿を形成することが分かった。一方、Th 初期濃度に対するフミン酸の相対濃度が低い場合は、固相中に含まれる C は少なく、固相組成は Th 水酸化物 (Th(OH)<sub>4</sub>(s)) に近いと考えられ、Th 固相の組成は Th とフミン酸の濃度比によって変化することを見出した。液相の分析では、フミン酸濃度が高い場合、目の粗い 0.45 $\mu$ m ろ過後の Th 溶解度は、3kDa 限外フィルター (孔径 2nm) ろ過後の溶解度と比較して、高い値となり、nm サイズの Th-フミン酸錯体のコロイドが存在していることが示された。これに対して、フミン酸濃度が低い場合は、Th 水酸化物の溶解度と近い値となった。生成した固相を純水により洗浄した場合は、固相に含まれる Na, Cl の含有量は大きく低下し、固相に含まれる Na および Cl の大部分は、電解質溶液 (Na<sup>+</sup>や ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 由来であり、Th やフミン酸とあまり強く結合していないことが示唆された。

3 価アクチノイドの代替として、3 価希土類元素を用いて、溶解度への微生物の存在の影響を調べた。実験では、0.01mM の全希土類元素を含む溶液にモデル微生物として酵母を添加し、溶液中の希土類元素濃

度の経時変化ならびに細胞の電子顕微鏡による分析を行った。その結果、溶液中の希土類元素濃度は接触時間の増加とともに減少した。一方、酵母細胞の電子顕微鏡による解析から細胞表面には溶液にリンを添加しないにも係わらず、希土類元素を含む希土類リン酸塩鉱物が形成した。溶液中の希土類元素の濃度の原子番号に対するプロットから、軽希土類元素濃度の減少が重希土類元素の減少に比べて大きく、この結果は、希土類元素リン酸塩鉱物の溶解度の関係と調和的であった。

#### 4. ま と め

有機物・微生物がアクチノイドの溶解度におよぼす影響について実験的検討を行った。今年度の成果は以下のように要約される。トリウム (Th) の溶解度に及ぼす天然腐植生成物の影響検討においては、フミン酸存在下での固相組成は、溶存種やコロイド種の状態と密接に関係しており、今後の課題である見かけの溶解度の熱力学モデル構築に向けた知見を得ることができた。また、微生物影響の検討においては、微生物が3価アクチノイドを鉱物化する場となり得ること、および微生物から排出される有機物が3価アクチノイドと錯生成することにより、見かけの溶解度を高める可能性があることが明らかとなった。特に III 価アクチノイドと III 価希土類が混合する溶液のリン酸塩としての沈殿では、それぞれが独立して振る舞う可能性があることが分かった。

## 研究課題名 紫外・真空紫外透明ガラス材料の開発

### 研究代表者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・清水俊彦

### 研究分担者名

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・猿倉信彦  
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・中里智治

#### 1. はじめに

現在、実用化されている VUV 領域の透明光学素子材料は結晶のみで、結晶に比べ大型化・成形の容易な VUV 領域で透明なガラスの実現は、VUV 光応用を飛躍的に進展させる鍵となりうる。ガラス物性研究手法には、ラマン分光法や EXAFS やクラスター近似による量子化学計算があり、短距離・中距離構造およびそれに由来する物性を解明してきた。しかし、長距離構造については例えば Salmon et al.による報告例があるものの、詳細については不明なことも多い。近年、計算機科学の進歩により複雑な組成のガラスでも再現できるほど多数の原子をユニットセルに組み込むことも可能となり、結晶のような理論計算に基づく物質設計による材料開発を行う環境がガラスでも整いつつある。

そこで、本申請者は真空紫外発光ペロブスカイト型フッ化物開発で用いたバンド計算に基づく物質設計および分光学的手法による特性評価という手法をガラス開発に応用し、従来からあるラマン分光や広域エックス線吸収微細構造(EXAFS)解析による物性評価手法と組み合わせた、ガラス物性制御・開発手法の確立を目指す。

#### 2. 研究経過

物質設計に関しては、ペロブスカイト型フッ化物のバンド計算を行い、多くの直接遷移型フッ化物の存在を明らかにした[1]。そして、SPring-8にある EUV-FEL(SCSS 試験加速器)を励起源に、KMgF<sub>3</sub>の時間分解発光スペクトル測定に成功した。その他にも、紫外・真空紫外発光する様々な希土類添加フッ化物結晶を開発し、その光学特性を明らかにしてきた。また、これらのフッ化物結晶を利用した紫外レーザーの増幅にも成功している。

一方、ガラス開発においても、吸収端が波長 160 nm と既存のガラスとそん色のないほど短い 20Al PO<sub>3</sub>・80LiF(APLF)を開発、希土類イオンを添加し中性子シンチレーター応用に成功した[2]。研究の最終目標はガラス材料のバンド計算とその妥当性の検証である。現在は計算に必要なユニットセルの決定のための APLF ガラスの構成を同定している段階である。

[1] T. Nishimatsu, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) L365.

[2] T. Murata, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci., 57 (2010) 1426.

#### 3. 研究成果

本年度は APLF ガラスの構成を同定するため、放射光施設 UVSOR での Pr:APLF ガラスの分光測定を行った。光励起での発光スペクトルと励起スペクトルを計測し、結晶と比較することでその発光の由来の同定を試みた。また申請者らが所有している F2 レーザーや Ti:sapphire レーザーの高調波を励起源に用いて時間分解スペクトル計測を行い、UVSOR での結果と理論の結果を併せて比較した。ガラスと結晶では、ドーピングしているイオンの状態が大きく異なることがわかり、ここでの結果を用いて水関准教授と議論を行い、現在、論文投稿段階に入っている。

さらに、すでに開発済みである Nd<sup>3+</sup>:APLF ガラスを試料として用いて、時間分解発光スペクトルの測定を行った。

#### 4. まとめ

上記のように、現在はバンド計算に必要な最小限の実験データの取得段階にある。その過程で理論的内容を含めて議論を行い、取得したデータを元に随時、論文発表も進めている。バンド計算に必要な他の情報の計測手法に関しても議論しており、KEK での時間分解 XRD 計測も検討段階に入った。さらにガラスの製作者と相談し、EXAFS 解析の準備にも取り掛かっている。ガラスのバンド計算はこれまでに例がなく、実際に行うには今しばらく時間がかかると思われるが、実現すれば材料設計分野の重要な指針の一つとなるため、慎重にすすめていくべきであると考え。

## 金属ガラスのガラス遷移温度以下域でのクリープ挙動とその機構の解明

研究代表者

宇部高専・機械工学科・藤田和孝

研究分担者

宇部高専・専攻科学生・木原 好昭

## 1. はじめに

バルク金属ガラス (BMG) は、引張・圧縮強さ、疲労強度、破壊靱性等の機械的性質に優れていることが分かっているが、ガラス遷移温度 ( $T_g$ ) 以下のクリープ現象については未だ調べられていない。この原因は、BMG の  $T_g$  は一般に  $100\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  程度と低いことからクリープの生じやすい高温下での使用が想定されていないためと考えられる。しかし、常温においてカールした BMG リボン材をそのまま長時間放置すると、その後平らな面に置いてもカールが若干残ることが観察されており、 $T_g$  以下の低い温度においても一定荷重 (または変位) 下において変形 (クリープ) またはリラクゼーションが生じる可能性がある。実用上この現象を明らかにしておくことは重要である。そこで本研究では  $T_g$  以下の温度における一定荷重下におけるバルク金属ガラスの変形特性を組成も変え検討する。

## 2. 研究経過

Zr<sub>50</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub> at. %BMG (Zr50) において、試験温度 ( $T$ ) が 573 K と  $T_g = 710\text{ K}$  よりも十分に低い温度下においても結晶合金と酷似した遷移、定常、および加速域を有する明瞭なクリープ曲線が生じた。また、473K 下で行った試験では応力が引張強さに近い大きな値でも破断までに数カ月かかると予想されたため試験を中断し検討した。この温度の場合も、遷移、定常クリープは確認されたため実験を継続すれば加速クリープ域も生じると予想された。これらのことより、Zr50 は  $T_g$  の少なくとも 200K 以上低い温度下においても結晶合金と同様のクリープ変形を示すことが分かった。このクリープ変形は、試験片平行部が一様な伸びを生じたため、粘性流動による均一変形によって生じたものと考えられた。その後、局所的にくびれ、ひずみ速度が急激に速くなって緩和が追いつかず複数のせん断帯がほぼ同時に発生・進展し、その中の主となるせん断帯の方向に少しすべった後、引張破壊したとみられた。また、破面は金属ガラス特有のベイン模様を示し、依然としてガラス状態が維持されていた。これらのことは、最も良く用いられている共晶組成の Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> at. %BMG (Zr55) においても確認された。Ni の割合が多く耐熱性に優れると考えられる Zr50 と共晶組成の Zr55 を用い、 $T_g$  に対する試験温度  $T$  の比と、引張強さ  $\sigma_B$  に対する試験応力  $\sigma$  の比を同じにした条件下で一定荷重試験を実施したところ、クリープ曲線は概略一致し、破断ひずみは Zr50 の方が大きい傾向を示した。Zr55 において  $T = 473\text{ K}$  と  $T_g$  より 200K 以上低い温度下 ( $T/T_g = 0.69$ ) において、 $\sigma/\sigma_B = 0.65$  と  $0.52$  の応力を負荷したところ、約 200 日から 300 日で定常クリープ域に達したとみられた。これらのクリープ変形は、試験片平行部で一様に生じ、粘性流動による均一変形により生じたものと考えられた。ひずみ速度に比例する応力指数は、比較的高い温度の  $T/T_g = 0.84, 0.81$  では約 6 ( $\sigma/\sigma_B = 0.20\sim 0.63$ ) であり、低い温度の  $T/T_g = 0.69$  では約 1 ( $\sigma/\sigma_B = 0.52\sim 0.65$ ) を示した。

## 3. 研究成果

微小部 X 線回折装置を用いてより正確な XRD 測定を行った結果、クリープ変形量が多い場合は処女材と比較して格子間距離が狭くなり、試験日数が長く変形量が少ない場合は逆に広がる傾向が見られた。常温における繰返し一定荷重振幅下の変位振幅は繰返しとともに若干減少した。これらの原因は明かではないが、 $T_g$  以下における  $\beta$  緩和機構が温度・応力により異なることが考えられる。なお、常温における繰返し一定荷重振幅試験においては、陽電子寿命測定の結果、フリーボリュームが減少する傾向が見られた。

## 4. まとめ

Zr 基 BMG においては、 $T_g$  より 200 K 以上低い温度下においてもクリープ変形が生じ、 $T$  と  $\sigma$  をそれぞれ  $T_g$  と  $\sigma_B$  で基準化した値を同じにすれば、クリープ曲線はほぼ一致した。しかし、破断ひずみは組成により異なった。ひずみ速度に比例する応力指数は、温度が高い場合には約 6、低い場合には約 1 を示し、また常温における繰返し一定荷重振幅下の変位振幅は繰返しとともに若干減少した。これらの結果は、 $\beta$  緩和機構が温度・応力により異なることを示唆した。

## 研究課題名 ZnO 結晶化ガラスの発光特性と欠陥評価

研究代表者名  
東北大学・大学院工学研究科・高橋儀宏

### 1. はじめに

ワイドバンドギャップ酸化物半導体である酸化亜鉛 (ZnO) は、紫外発光素子として注目されている GaN の代替材料や薄膜トランジスタとして注目を集めている。ZnO は低エネルギーの電子線に対して欠陥に由来する明瞭な緑色発光を示すことから発光材料や表示板として利用されている。一方で、薄膜や単結晶材料合成には大規模な設備が必要であり、より簡便かつ安価なプロセスが要求されている。ガラス材料は組成および物性の自由度が極めて高く、熱処理することで所望の結晶を析出することが可能である。このことから、ガラスの結晶化を利用した材料創製「結晶化ガラス法」により、ガラスの利点と ZnO の特徴を併せ持つ新規機能性材料の創出および光学材料への応用展開が期待できる。

### 2. 研究経過

本研究において ZnO 結晶化ガラスの創製を目指し、広域的な組成設計と結晶化挙動の調査により、ZnO が単相析出するガラス組成の探索を行った。また走査型電子顕微鏡 (SEM) により、析出結晶相の組織観察を行い、ZnO 結晶化の熱処理条件最適化や析出 ZnO 結晶の光物性評価なども実施した。現在、レーザー励起による ZnO 結晶化ガラスの発光スペクトル観察による発光メカニズムの理解や、結晶化試料に発生する欠陥種の特特定を行っている。特に欠陥種の位置依存性を調査するため、顕微ラマン散乱測定と電子スピン共鳴 (ESR) 分析も併せて検討している。

### 3. 研究成果

アルミノボロシリケート系をベースとする ZnO 含有ガラス (10K<sub>2</sub>O-5CaO-45ZnO-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15SiO<sub>2</sub>-9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成) を熔融急冷法 (熔融条件 1400°C, 30 min) により合成し、等温熱処理 (630°C, 30 min) を施したところ、ガラス表面に花状 ZnO ナノロッド集合体の形成を確認した (Fig. 1)。また結晶集合体のラマンスペクトルを測定した結果、酸素欠陥の存在で顕著となる A<sub>1</sub>(LO)モードの出現を確認し、さらにこの欠陥は ESR により電子を1つトラップした酸素空孔 V<sub>O</sub><sup>+</sup>であることが判明した。これらは前駆体ガラスの原料である ZnO 試薬からは観察されなかった。

ZnO 結晶化ガラスの表面領域および数 μm 程度表面を研磨した試料内部の領域において発光スペクトルを測定した結果、試料表面においてはバンド端発光に由来する鋭い発光ピーク (~3.3 eV) が観察され、さらに試料表面と内部では欠陥由来のスペクトル形状 (1.5-3.0 eV) に差異が見られた (Fig. 2)。このエネルギー領域には過剰酸素 (~1.9 eV) と酸素空孔 (~2.4 eV) に由来する発光バンドが存在することが報告されており、スペクトルのデコンボリューションの結果、試料表面の ZnO 相は内部と比較し過剰酸素の寄与が支配的であることを突き止めた。これら研究成果は“2013 年 (平成 25 年) 第 60 回応用物理学会春季学術講演会”にて発表を行った (木下ら, 講演番号 28p-A3-13)。

### 4. まとめ

本研究課題をさらに発展させることで、単結晶基板の代替材料として、作製コストの低減や大量生産の可能性が期待できる。特に ZnO を薄膜材料として利用するエピタキシャル成長用の半導体用基板や ZnO 結晶の欠陥発光とガラスの発光を利用した新規蛍光体等への応用も考えられる。

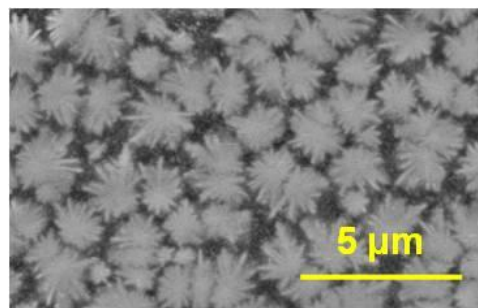


Fig. 1. ZnO 結晶化ガラス表面の SEM 像.

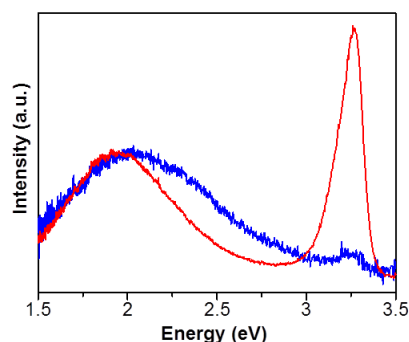


Fig. 2. ZnO 結晶化ガラスの表面領域 (赤) および内部領域 (青) の発光スペクトル (励起光源には He-Cd レーザー 325 nm ; 3.81 eV を使用)。