



研究ノート

アクチニドと磁気化学

三宅千枝*

本研究室では、井本正介教授（現名誉教授）の担当で昭和41年に講座が開設されて以来、原子炉の燃料を主対象とし、化学的手法を中心に、実際にウラン等を扱いながら研究が行われて来ており、現在は筆者が担当教授としてこの研究を進めています。また、核融合炉の燃料（水素同位体）に関する研究については主として田辺哲朗助手がこれを行っています。ここでは、最近の原子力情勢にも鑑み、講座の中心内容である原子炉の燃料関連の研究状況について紹介させていただくことにします。

今日、わが国の原子炉技術は世界のトップレベルに達しており、原子炉の高い稼働率の陰には燃料化学や炉水化学の分野でのきめ細かい化学的寄与が大きく貢献していると言えます。しかし、原子炉と言えば一般には物理的な分野として捉えられ、こうした化学的側面は大学の研究者にもなかなか理解されないし、燃料のウランというだけで、その取り扱いが放射能を持ち、さらに法的にも規制される事から、一般はもとより、この分野の研究者にさえとかく敬遠されがちです。ところが、ウランは実際には、その放射能はいわゆる放射性物質としての規制の範囲外になる程度の弱いものであるだけでなく、実は私達の身近にも随分あるもので、例えば、海水中には銅や、ニッケルに匹敵する濃度で溶けており、その全量は10億トンにもものぼると言われ、このウランを採取して燃料とすることも研究されています。また、ウランは天然の燐鉱石に多く含まれていますが、それがリン酸肥料として農作物の生産に使われており、その年間

使用量は世界の原子力発電にやはり1年間に使われるウラン量の数10パーセントに相当するとも言われています。

このようなウランは、学問的にもさらにまた研究者の身近かな興味の対象になって来ました。ごく普通の流れとして、科学は常により複雑な物事へと進んで行きます。化学で研究の対象とされる元素種も金属、非金属の典型元素から両性元素、遷移元素、そして、ランタニドからアクチニドへと時とともに広がって来ました。例えば、原子の核外電子構造から遷移元素はその3d, 4d, 5d電子の非局在性からこれらの元素を含む物質系に非常に多様な性質をもたらしています。これに対し、4f電子を価電子とするランタニドを含む物質系ではこの電子の局在性に対応する特徴ある性質を示します。表題のアクチニドは原子番号90番の元素トリウムから103番元素のローレンシウムまでの14種の元素群で、このうち92番のウランまでが天然に存在する元素であり、この点からウランはいわばアクチニドの代表です。アクチニドの価電子は5f電子ではありますが、この5f電子は幾つもの顔を持ち、アクチニドの前半分に属する元素を含む物質系では遷移元素の諸性質を、後半分の元素はランタニド的性質となります。このような電子に由来する諸物性のうち、磁氣的挙動はその特徴を最も端的に表すものの一つであり、この点に着目して、新しい研究方法として、磁化率、電子スピン共鳴吸収、核スピン共鳴吸収等を利用する磁気化学的手法を世界に先駆けて本研究室で取り上げ、ウランをはじめ燃料や核分裂生成物等燃料サイクルに係わる物質系について研究を発展させています。以下、このような研究例の幾つかを紹介します。

*三宅千枝 (Chie MIYAKE), 大阪大学工学部, 原子力工学科第6講座, 教授, 理学博士, 核燃料工学・アクチニド化学

a) 燃料中におけるウラン等の酸化状態

現在の原子炉の実用燃料は UO_2 が中心です。このウランの核分裂でエネルギーが発生する訳ですが、同時にこの核分裂によってセシウムのようなアルカリ金属から遷移金属、貴金属、そして、ヨウ素のようなハロゲンから不活性気体に及ぶ、周期表を殆ど網羅する多くの元素種からなる核分裂生成物(FP)も出来ます。この結果、燃料成分のウラン、酸素とFP成分との間に色々な化学的相互作用が起こりますが、このような相互作用は使用中の燃料の性能や健全性、更に、使用後の燃料再処理の化学的プロセスに係わる非常に重要な問題です。このような相互作用の解明への有力なアプローチの1つは、FPを含む燃料を“ウラン—FP—酸素”の系としてとらえ、ウランとFPの酸化状態の相互依存性を調べることでありますが、これには、磁気化学的研究がユニークで有用な成果を与えてくれます。ウランは普通、4価と6価が安定で、5価は非常に不安定で、その存在をとらえることは困難とされて来ました。しかし、 UO_2 燃料中へFPが固溶するに伴い、その電荷の中和のため、4価のウランがまず5価に酸化され、その後、更に6価への酸化が進行することが磁気化学的に判りました。“ウラン—FP—酸素”系はセラミックスでもあり、このような酸化物中でウラン5価が安定に存在する事が見いだされたわけで、このような成果の新しい材料開発への展開も大いに期待されます。

b) ミクロ領域の化学状態

物質、材料の機能性や健全性にとって、その中の成分の存在状態、特に、析出物などミクロな領域での成分の化学状態は、最近ますます重要な問題になって来ています。

例えば、 UO_2 燃料に Gd_2O_3 (ガドリニア) を固溶させて、より長い時間にわたってより多く燃やせる(核分裂させられる)高性能の燃料の実用化が進められていますが、これに関連して当研究室では、ガドリニア粒子がどのような均一さで燃料中に分散しているかを電子スピン共鳴吸収の線型解析によって調べ、燃料の性能

評価に係わる知見を得る研究を進めています。

また、軽水炉のジルカロイ燃料被覆管は炉心の冷却水環境で燃料をその中に入れて保護するもので、この被覆管の腐食による破損は原子炉の安全運転の上で重大な問題となります。一般に腐食の現象とそのメカニズムは複雑多様で、とりわけ、ミクロな局所的不均一腐食はその原因を解明する手掛かりを見付けることすら難しい場合が多いものです。ジルカロイはジルコニウムに錫、鉄、クロム等を微量添加した合金ですが、従来の金属組織学的手法からでは、この合金は微量添加元素の過飽和固溶体とされて来ました。しかし、私達の磁気的研究により、ジルカロイはジルコニウムとこれら添加元素との金属間化合物の微細な強磁性粒子が析出した超常磁性状態にあり、この析出粒子の粒径は数10 Å程度であることなどが判明しました。このような知見は、最近燃料被覆管の腐食で問題になっている鱗片状の局所的腐食—ノジュラー腐食の解明にも有力な手掛かりになるものと期待されています。

c) 高機能磁気分離法の開発と応用

ウランやFP、あるいは、ランタニド等を含む化合物について当研究室でこれまで蓄積して来た磁気的性質の測定データを活用して、これと超伝導による強力な磁場を利用する高機能磁気分離法の開発とその応用を研究しています。

この方法は、分離の対象とする物質の磁気的特性を考慮した化学プロセスと高機能の磁気分離フィルターをもつ分離装置、並びに、適当な磁場の組み合わせによって、磁性及び磁化率の異なる微細な粒子の選択的な分離を行うもので、その高い分離機能に加え、従来の濾過フィルター法や溶媒抽出法等に比べ、分離操作に伴うフィルターや抽出溶媒等の汚染廃棄物を殆ど生じない、“クリーンな分離プロセス”と言える特徴を持っています。この点は燃料再処理におけるウランの回収、アクチニド元素の分離やFPとして生成している有用な貴金属の捕集、或いは廃棄物処理など、放射性物質を含む物質系の分離にとりわけ有効です。しかし、原子力分野に限らず、これからの新しい高機能、高効率の物

質分離技術として、現在、この磁気分離法の広範な分野への応用を検討しています。

アクチニドは確かに原子力との係わり合いの強い元素群であり、その発見や人為的に作られた歴史も浅いものです。ランタニド、アクチニドは普通の周期表では、それぞれ、1つの元素枠に入れられていますが、いずれもf-ブロック元素として、ランタニドに次いで、アクチニドの物性、化学はいよいよこれからの新しい研究分野として学問的にも、また、実際面でも大いに発展するものと思われます。このトレンドは、最近、関係の国際会議等に出席しての印象として、諸外国のこの分野への、残念ながら我

が国より遥かに積極的な取り組み方を見て、如実に感じることもあります。

また、電気化学的な研究手法は、その歴史も長く非常に進んでいます。しかし、これと比べて、同じように電子の性質、挙動に直接起因する磁性に基づく磁気化学の方はまだまだ若く、これからの超伝導技術等の進展とも結び付いて、単にアクチニドに限らず、新しいセラミックス材料や、生体等にも関連する分野も含め、大きく成長することが期待されます。

このような視点から、アクチニドを主要な対象として、磁気化学を中心に、これからの私共の研究を展開したいと考えています。

