

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月4日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560877

研究課題名（和文） 放射光イメージング技術による原子力燃料材料の元素分析及び挙動解析

研究課題名（英文） Chemical analysis of nuclear materials by synchrotron based X-ray imaging technique

研究代表者

岡本 芳浩（OKAMOTO YOSHIHIRO）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：70370369

研究成果の概要（和文）：マトリックス中における特定の元素の2次元分布とそれぞれの各微小領域における当該元素の化学状態を調べるツールとして、放射光イメージング XAFS（X線吸収微細構造）分析技術を確立した。これは、X線検出器にX線 CCD カメラを使用し、取得した画像の濃淡を数値化することにより、XAFS 分析に位置分解能を付加するものである。標準試料を利用した分析において技術的な進展を図るとともに、核燃料物質や廃棄物固体などの分析に活用を試みた。

研究成果の概要（英文）：Synchrotron radiation based imaging XAFS technique was developed to analyze two-dimensional distribution of selected element and their chemical state in matrix mixtures. X-ray CCD camera was used as the X-ray intensity detector in the measurement. Position sensitivity was added to the conventional XAFS technique by obtaining gray-scale values from each CCD picture. While aiming at technical progress by analyzing some standard samples, practical use was tried to analysis of nuclear materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：放射光イメージング、X線吸収微細構造分析、元素分析、核燃料、再処理

1. 研究開始当初の背景

我々の研究グループでは、高温熔融塩や核燃料物質の放射光 XAFS 分析を積極的に展開してきた。放射光 XAFS は、元素選択性を最大の特徴とし、対象とする測定試料中の微量元素の分析に威力を発揮する。たとえば、多成分混合系であっても、目的元素周りの構造情報や目的元素の化学状態に関する情報を、高精度で得ることが可能である。その特

徴を活かし、高温の混合熔融塩や核燃料中に微量に存在する核分裂生成物（FP）元素の化学状態分析等に活用してきた。一方で、XAFS 法では、良質のデータを取得し、正しい情報を得るために、均質な試料を準備することが要求された。しかしながら、実試料では、均質な試料はまれで、むしろ均質ではないことが研究対象になることも多く、これが XAFS 分析法の弱点でもあった。

2. 研究の目的

本研究では、XAFS 分析法の特長である元素選択性をそのまま保ちながら、非均質な試料を扱い難いという弱点を克服することが可能な新しい XAFS の手法として、「イメージング XAFS 分析法」に着目し、その技術的な確立と応用を目的とした。技術的な確立では、従来の放射光 XAFS 測定から簡便な変更で、かつ最大限の効果を得られることを念頭に置いた。イメージング XAFS 分析法の応用では、マトリックス中に分散した微量元素の分析を中心に、いくつかの試料について試みて、実試料にも有効であることを確認する。

3. 研究の方法

(1) イメージング XAFS 分析法の確立

従来の XAFS 法の実験レイアウトの中で、図 1 に示すように、試料下流側の検出器を CCD カメラ（浜松ホトニクス製分解能 $25 \mu\text{m}$ ）に置き換える方法を採用した。

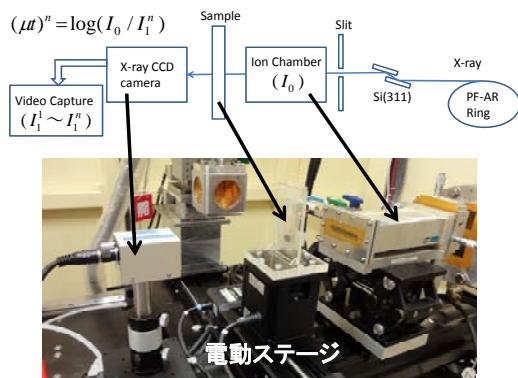


図 1 イメージング XAFS 分析法のレイアウト

これにより、XAFS 実験との共存が容易になり、また制御プログラムなどを流用することが可能となった。

イメージング実験は、主に高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設、フォトンファクトリー (PF) の BL-27B ステーションと PF アドバンスリング (AR) の NW10A ステーションにおいて実施した。

測定データは、エネルギースキャン時に連続的に記録した多数の画像ファイルとして得られる。1回の測定で、数千枚から2万枚程度の画像ファイルが得られるので、数値化処理の高速化を図った。

(2) イメージング XAFS 分析法の応用

開発したイメージング XAFS 分析法を、その有効性を確かめることも兼ねて、様々な試料について試した。主な試験対象は次のとおりである。

- ① 複数種類の元素が混在する試料
- ② 同一元素で複数の化学形が混在する試料
- ③ エポキシ樹脂中の微量ウラン酸化物

④ マイナーアクチノイド酸化物ペレット

⑤ 模擬廃液を閉じ込めたガラス固化試料中の白金族元素

これらの試験を通して、この分析法の有効性を確かめるとともに、問題点を明らかにし、その解決法を模索する。

4. 研究成果

(1) イメージング XAFS 分析技術の確立

研究では最初に、

- ① イメージング XAFS 測定実験ができる、
 - ② 取得した画像の数値化処理ができる、
 - ③ 数値化して得られた値が X 線強度として使える、
 - ④ 標準試料を使い、EXAFS 振動が得られる、
- の3つの項目の確認から着手した。

①の実験レイアウトでは、1. 研究の目的や図 1 で示したように、従来の XAFS 測定から最低限の変更で済むように、試料下流の検出器（電離箱）を CCD カメラに置き換えるだけにした。この状態で、CCD カメラから、②の数値解析が可能な画像が得られることを確認した。画像データの数値化では、専用の高速な UNIX 処理系を開発し、実験現場での解析処理を可能にした。

③の確認では、電離箱を使って測定した X 線強度と CCD カメラの画像を数値化して得られた強度の間には、十分に強度データとして利用可能な直線性があることを確認した。

最後の④の確認では、実際に CCD カメラの上流側に Cu フォイルのような標準試料を置いて、エネルギースキャンを行い、吸収スペクトルを取得して確認した。図 2 に、Cu フォイルの測定結果を示す。1枚ずつの画像中の1ピクセルのみによるデータでは、ばらつきが目立つが、平均化することで、通常の XAFS 分析法と遜色ないデータが得られることを確認した。

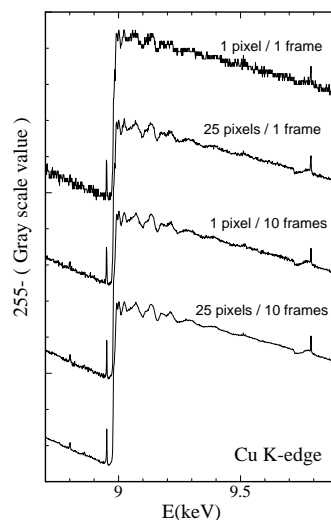


図 2 Cu フォイルのイメージング XAFS

いくつかの標準物質を使い確認したうえで、イメージング XAFS 測定技術の確立を確認した。

(2) 複数の元素や化学種が混在する試料の分析

イメージング XAFS 分析法の最大の特徴は、画像中の任意の微小領域の XAFS スペクトルを自由自在に取得可能な点にある。これにより、XAFS が持っている「元素選択性」に「位置分解能」が付け加えられる。ここでは、その位置分解能を發揮できるかどうかを、2種類のテストケースにおいて確認した。

① 複数の元素が混在する試料の分析

位置分解能を確認する初歩的な試験として、試料中に Rb (K 吸収端 $E_0=15.200\text{keV}$)、Sr (K 吸収端 $E_0=16.105\text{keV}$) および Y (K 吸収端 $E_0=17.034\text{keV}$) の化合物が混在するケースについて、イメージング XAFS 測定を実施した。測定では、3つの元素の吸収端をまたぐように、 15.1keV から 18.1keV の大きなエネルギー範囲を、約5分かけてスキャンした。その結果得られた各元素の分布図を図3に、さらに各元素の任意の微小領域の XAFS スペクトルを示す。

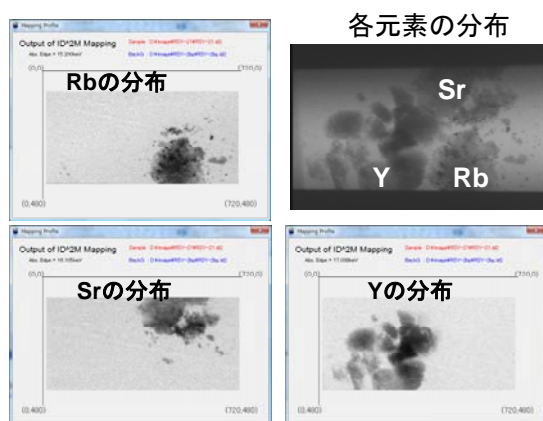


図3 イメージング XAFS から決定した各元素の分布

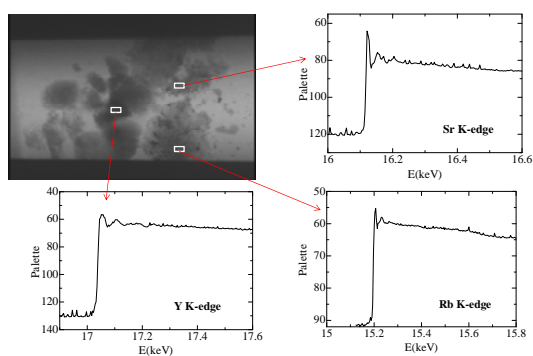


図4 各微小領域の XAFS スペクトル

この結果から、複数の元素からなる混合物に対して、イメージング XAFS が元素選択性を維持しながら、位置分解能を備えていることが確認された。

② 同一元素の異なる化学種が混在する試料の分析

次に、イメージング XAFS 分析法が、同一元素の混合系に対して適用可能かを確認した。通常の XAFS 分析法では、同一元素で複数の化学種が存在する場合、そのデータ解析は困難を極める。分析対象の試料は、ルテニウムの金属 (Ru) と酸化物 (RuO_2) の粉末を、乳鉢を使い十分に混合させたものである。この試料について、Ru の K 吸収端を対象にしたイメージング XAFS 測定 (スキャン範囲は、 21.8keV ~ 22.6keV) を行い、画像中の Ru の分布の中で、金属と酸化物の違いを判別可能かどうか確認した。使用した金属と酸化物粉末の大きさは、いずれも $100\mu\text{m}$ 以下のものである。

図5に、イメージング XAFS 測定で得られた CCD 画像と4つの微小領域の XAFS スペクトルを示す。スペクトルの特徴から、酸化物と金属とそれぞれ同定できた。 $200\mu\text{m}$ 程度しか離れていない狭い範囲内の微小領域に、金属と酸化物のスポットが並んでいることが分かる。

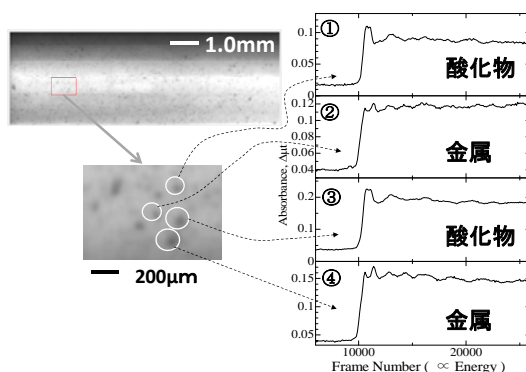


図5 ルテニウム金属と酸化物が混在した試料のイメージング XAFS の結果

以上の2つの結果から、イメージング XAFS 分析法が、元素選択性を保ちながら、位置分解能を備えたマイクロ XAFS 分析法として十分に活用可能であることが示された。

(3) ウラン酸化物微量成分のイメージング XAFS 分析

本研究では、イメージング XAFS 分析法を原子力燃料材料研究へ活用することを、目標としている。そこで、微量のウラン試料の分析が可能かどうかを確認した。

使用した試料は、微量のウラン酸化物をエ

ポキシ樹脂に混ぜ込んだものである。この試料について、UのL₃吸収端を対象に、16.8keVから18.2keVまでの範囲でスキャンを行った。その結果を図6に示す。

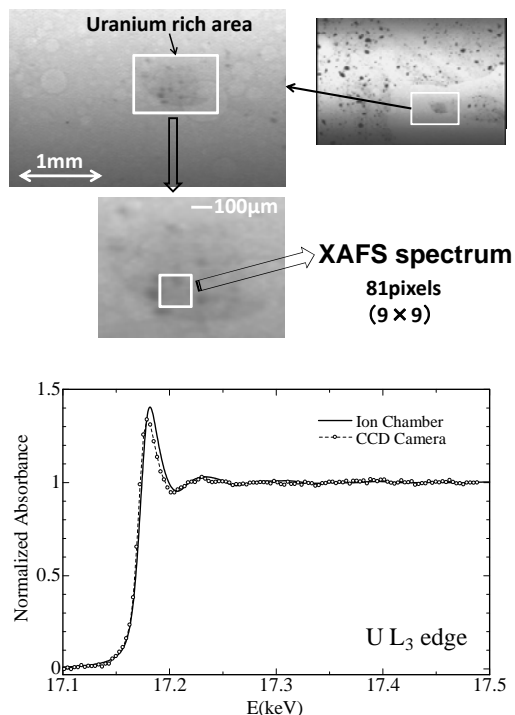


図6 ウラン酸化物のイメージング XAFS の結果

この試料ではウランの濃度の高い領域を 1mm 四方の微小領域に人為的に集中させている。約 100 µm 四方の微小領域から取得した XAFS スペクトルは、通常の透過法によって取得した標準物質 U₃O₈ の XAFS スペクトルとよく一致している。このことから、エポキシ中に充填されたウラン酸化物が、U₃O₈ であることは明らかである。

(4) マイナーアクチノイド酸化物のイメージング XAFS 分析

微量成分でもなく、また複雑な混合系試料ではないが、なかなか実験ができないマイナーアクチノイド酸化物として、NpO₂ および AmO₂ 試料のイメージング XAFS 測定を試みた。

① NpO₂ のイメージング XAFS

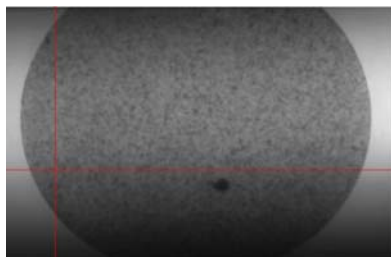


図7 NpO₂ ペレットの CCD 画像 (17.1keV)

図7に NpO₂ の 17.1keV の CCD 画像を示す。XAFS データは、17.1keV から 18.7keV をスキャンして得られた。取得したイメージング XAFS スペクトルの EXAFS 領域を解析した結果を図8に、通常の透過法の XAFS 実験で得た結果と比較して示す。イメージング XAFS による結果は、EXAFS 領域の波数ベクトル k の大きな領域では、微細な振動を出すことができないので、最大値が k=12 Å⁻¹ にとどまっている。しかしながら、取得した範囲での通常の XAFS データとの一致は良好で、定量性にも問題が無いことを示している。

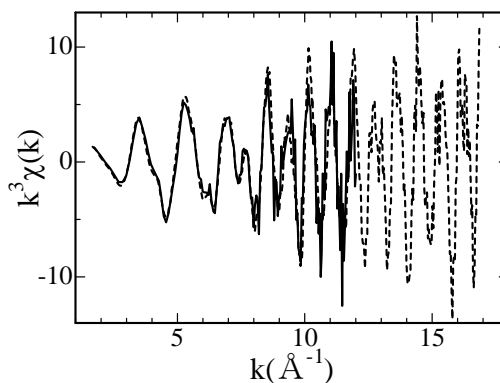


図8 NpO₂ ペレットの EXAFS 関数
(実線: イメージング XAFS 波線: 通常の XAFS)

② AmO₂ 試料のイメージング XAFS 分析

次に AmO₂ ペレットのイメージング XAFS 分析結果を図9に示す。スキャン範囲は、17.9keV から 19.6keV とした。NpO₂ 同様に、取得したデータの EXAFS 領域について、振動の抽出を試みた。通常の透過法による XAFS 測定の結果とよく一致している。

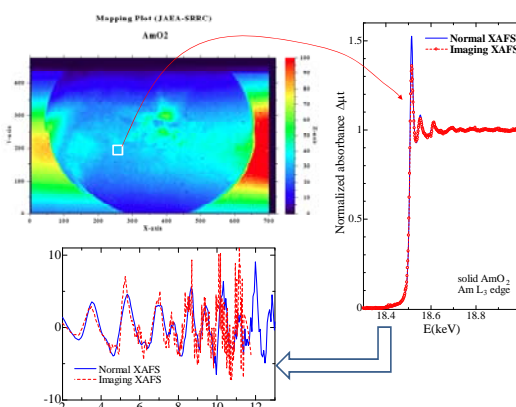


図9 AmO₂ ペレットのイメージング XAFS 分析結果

これらの結果から、マイナーアクチノイド化合物にもイメージング XAFS 分析法が活用可能であることが分かった。

(5) 土壤試料中のセシウムのイメージング XAFS 分析

当初の計画には無かったが、H23 年度の後半において、福島第一原発事故へ対応すべく、イメージング XAFS 分析法を適用した。福島県内で採取した土壌や鉱物試料に、セシウムを吸着させ、セシウムの分布やその化学形態を調べた。本件については、研究課題終了後も、整備した機材や技術を使用して進める予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

①岡本芳浩、中田正美、赤堀光雄、塩飽秀啓、駒嶺哲、福井寿樹、越智英治、仁谷浩明、野村昌治、イメージング XAFS 法による模擬ガラス試料中のルテニウムの状態分析、日本原子力学会誌と文論文誌、Vol. 11、No. 2、2012、pp. 127-132、

②岡本芳浩、塩飽秀啓、鈴木伸一、矢板毅、CCD 画像から取り出した信号による位置分解 XAFS 分析、X 線分析の進歩 (Adv. X-ray Chem. Anal.), 査読有、42 巻、2011、183-195、

③岡本芳浩、塩飽秀啓、鈴木伸一、矢板毅、P. A. Madden、放射光 EXAFS による熔融塩構造解析とイメージング研究への展開、熔融塩と高温化学 (電気化学会)、査読無、53 巻、2010、12-18、

[学会発表] (計 6 件)

①岡本芳浩、塩飽秀啓、中田正美、高野公秀、赤堀光雄、駒嶺哲、福井寿樹、越智英治、仮焼層中の不溶解残渣の性状評価(3)模擬ガラスの放射光イメージング及び XAFS による分析、日本原子力学会 2012 年春の年会、H24 年 3 月 21 日、福井大

②岡本芳浩、中田正美、赤堀光雄、駒嶺哲、福井寿樹、越智英治、仁谷浩明、野村昌治、イメージング XAFS 法による模擬ガラス中元素の化学状態分析、第 29 回 PF シンポジウム、H24 年 3 月 15 日、つくば

③岡本芳浩、中田正美、赤堀光雄、駒嶺哲、福井寿樹、越智英治、仁谷浩明、野村昌治、熔融ガラス試料の放射光イメージング XAFS 分析、第 43 回熔融塩化学討論会、H23 年 11 月 22 日、大阪大・中之島センター

④岡本芳浩、塩飽秀啓、鈴木伸一、小林徹、矢板毅、イメージング XAFS 法の原子力研究分野への応用、第 24 回放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、H23 年 1 月 20 日、つくば

⑤岡本芳浩、塩飽秀啓、鈴木伸一、阿久津和

宏、小林徹、矢板毅、イメージング XAFS 法による位置分解分析技術の応用、第 46 回 X 線分析討論会、H22 年 10 月 22 日、広島

⑥岡本芳浩、塩飽秀啓、鈴木伸一、矢板毅、中田正美、西剛史、赤堀光雄、BL-27B におけるアクチノイド酸化物の放射光イメージング XAFS 試験、日本原子力学会 2010 年春の年会、H22 年 3 月 28 日、茨城大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.wapr.kansai.jaea.go.jp/srrc/research02/acc01.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 芳浩 (OKAMOTO YOSHIHIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：70370369

(2) 研究分担者

矢板 毅 (YAITA TSUYOSHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：40370481

塩飽 秀啓 (SHIWAKU HIDEAKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号：10222043

鈴木 伸一 (SUZUKI SHINICHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：60354841