

第 47 回

核燃料取扱主任者試験

核燃料物質の化学的性質  
及び物理的性質

(注意) (イ) 解答用紙には、問題番号のみを付して解答すること。

(問題を写し取る必要はない。)

(ロ) 問題は全部で6問。1問題ごとに1枚の解答用紙を使用すること。

平成 27 年 3 月 16 日

第1問 アクチノイド元素の溶液中での性質と Purex プロセスの原理について述べた以下の文章中の [ ] に入る適切な語句、元素記号、化学式等を番号とともに記せ。なお、同じ番号の [ ] には、同じ語句、元素記号、化学式等が入る。また、違う番号の [ ] であっても、同じ語句、元素記号、化学式等が入る場合もある。

〔解答例〕 ㉑—東京

- (1) アクチノイド元素の溶液中での加水分解や錯体生成にもっとも大きな影響を与えるのはその酸化状態である。種々の条件下で観測されるランタノイド元素やアクチノイド元素の酸化状態を概観すると、そのもっとも顕著な特徴は、ランタノイド元素では系列を通して最も安定な酸化状態は [ ① ] 価で、その他の酸化状態は例外的にしか見られないのに対し、アクチノイド元素では、周囲の環境により [ ② ] 価から [ ③ ] 価の酸化状態が見出される点である。
- (2) U より原子番号の大きなアクチノイド元素は [ ④ ] f 元素としての共通の性質を多く持っているが、 [ ⑤ ] 元素であるランタノイド元素と類似した性質を持つのは [ ⑥ ] より原子番号の大きな元素で、+2 価が安定な No を除いて、すべて [ ⑦ ] 価が安定で [ ⑧ ] というイオン形をとる。
- (3) U、 [ ⑨ ]、Pu では、 [ ⑦ ] 価から [ ⑩ ] 価の酸化状態が実現され、種々の分離に利用されている。これらの元素では、その酸化状態に従い、 [ ⑪ ]、 [ ⑫ ]、 [ ⑬ ]、 [ ⑭ ] という安定なイオン形をとり、錯体形成や加水分解などにおける化学的特性は、基本的にはこれらのイオン形によってほぼ決定される。したがって、これらの元素の他元素からの分離やこれらの元素間の分離では、まずこれらの特性の違いが利用される。
- (4) 核燃料再処理のための Purex プロセスでは、電荷が中和された硝酸錯体の生成を利用する。 $UO_2(NO_3)_2$  や  $Pu(NO_3)_4$  といった電荷が中和された錯体は、金属イオンの周りに水和水を持っているため、そのままでは有機溶媒には抽出されにくい。電荷を持たない塩基である TBP (リン酸トリブチル) は、こうした中性錯体に効果的に付加して、水と置き換わる。その結果、 [ ⑮ ] や [ ⑯ ] が生成して、効果的に有機相に抽出される。
- (5) その後、 [ ⑰ ] などの還元剤を用いることにより、一旦、有機相に抽出された +4 価の Pu を抽出されにくい [ ⑦ ] 価に還元した後、これを水相に逆抽出することにより、U と Pu が分離でき、最後に、硝酸濃度を変えて U を水相に戻すことができる。しかしながら、TBP を用いる抽出系では、 [ ⑱ ] などの [ ⑲ ] 価、 [ ⑳ ] などの +5 価のアクチノイド元素から構成されるイオンを有効に抽出することができない。その結果、高レベル放射性廃液にこれらが混入することになるので、これらを抽出するためのさまざまな抽出剤の研究開発が行われている。

第2問 ウラン・プルトニウム混合酸化物、窒化物、金属燃料について述べた以下の文章中の [ ] に入る適切な語句、元素記号、化学式等を番号とともに記せ。なお、 [ ③ ]、 [ ⑨ ]、 [ ⑭ ] 及び [ ⑰ ] については「二酸化物燃料」・「窒化物燃料」・「金属燃料」のいずれかを記せ。

[解答例] ②—東京

- (1) 二酸化物は [ ① ] 型の面心立方晶、単窒化物は [ ② ] 型の面心立方晶であり、重金属原子密度は [ ③ ] の方が高い。金属燃料では、融点や被覆管との両立性を向上するため [ ④ ] を約 10 重量%添加した合金とし、融点直下の高温では [ ⑤ ] 晶が安定な比較的広い温度領域がある。
- (2) 二酸化物及び窒化物燃料の製造では、粉末をペレット状に成型した後に高温で [ ⑥ ] してセラミック状にする。ペレット直径を一定値に調整するために [ ⑦ ] という機器でペレット外周を研削する。金属燃料の製造では、熔融した合金成分を [ ⑧ ] と呼ばれる方法で負圧に保った鑄型に吸い込ませ、長さ数十 cm の棒状（燃料スラグ）に加工する。
- (3) 融点は、 [ ⑨ ] < [ ⑩ ] < [ ⑪ ] の順に高くなり、常用温度域での熱伝導率は、 [ ⑫ ] < [ ⑬ ] < [ ⑭ ] の順に高くなる。 [ ⑬ ] と [ ⑭ ] が熱伝導率に優れる理由は、フォノンによる熱伝導への寄与に加えて、 [ ⑮ ] の寄与が大きいためである。
- (4) 二酸化物には、 $(U,Pu)O_{2+x}$  で表される酸素の [ ⑯ ] 組成領域があり、 $O/(U+Pu)$  比が 2 より小さくなるに従い格子定数は [ ⑰ ] なる。また、熱伝導率は [ ⑱ ] なる。
- (5) 燃焼に伴うスエリングが最も大きいのは [ ⑲ ] であり、そのため燃料棒のスミア密度を [ ⑳ ] 設計する。

第3問 以下の問いに答えよ。

- (1) 硝酸ウラニルから ADU を経て  $UO_2$  粉末を得る化学プロセスを説明せよ。
- (2)  $UO_2$  粉末から高温で UN（単窒化物）を合成する化学プロセスを説明せよ。このとき、高温から温度を下げる際に注意すべき点は何か。
- (3)  $UO_2$  の理論密度を算出する式を示せ。ただし、U の原子量を M、O の原子量を m、アヴォガドロ数を N、格子定数を a とする。

第4問 固体状核分裂生成物の挙動に関する以下の問いに答えよ。

- (1) Ru、Ba、Ndは、代表的な固体状核分裂生成物である。これら三元素が照射された酸化燃料中で取りうる化学形態を答えよ。また、なぜそのような化学形態をとるのか、理由を説明せよ。
- (2) 固体状核分裂生成物の蓄積が、酸化燃料の熱伝導率に及ぼす影響を説明せよ。

第5問 以下の語句について説明せよ。

- (1) PCMI
- (2) 劣化ウラン

第6問 以下の語句について説明せよ。

- (1) テクネチウム
- (2) 原子炉級プルトニウムと核兵器級プルトニウム