

課題番号 :2021B-E02
利用課題名 (日本語) :酸化物固溶体の溶解挙動の理解に向けた構造学的アプローチ
Program Title (English) :Structural Approach to Understanding the Solubility of Metal Oxide Solid Solutions
利用者名(日本語) :小林大志¹⁾, 佐藤侑太郎¹⁾, 松村大樹²⁾, 池田篤史²⁾, 元川竜平²⁾
Username (English) :T. Kobayashi¹⁾, Y. Sato¹⁾, D. Matsumura²⁾, A. Ikeda-Ohno²⁾, R. Motokawa²⁾
所属名(日本語) :1) 京都大学大学院工学研究科, 2) 日本原子力研究開発機構
Affiliation (English) :1) Graduate School of Eng., Kyoto Univ., 2) JAEA
キーワード: 酸化物固溶体, 形状・形態観察, XANES, EXAFS

1. 概要 (Summary)

福島第一原子力発電所事故では、炉内の温度上昇によって、燃料や被覆管などの成分が混ざり合った燃料デブリが生成された。燃料デブリの取り出しや将来的な処理処分には、その性状把握、特に燃料デブリの水溶液への溶解挙動の把握が重要である。燃料成分のウランと被覆管成分のジルコニウムの酸化物固溶体である $(Zr,U)O_2$ は、温度や Zr/U 比に従って異なる組成を取るため、燃料デブリとして生成した固相は、事故時やその後の環境によって不均一な組成や相を持った固溶体の混合物である可能性が高い。単一化合物である ZrO_2 や UO_2 の溶解挙動には数多くの知見が存在するが、固溶体の混合物のように、複雑な固相の溶解挙動に対する解釈は十分、確立されていない。そこで、 $(Zr,U)O_2$ と類似した相図を示す $(Zr,Ce)O_2$ をアナログとして、 $(Zr,Ce)O_2$ 固溶体の混合物を調製し、水溶液に浸漬前後の固相状態を、X線吸収分光法(XANES および EXAFS)によって詳細に調べた。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

実験では、Zr/Ce のモル比が 7/3 および 3/7 となるように Zr および Ce の母溶液を混合し、ポリビニルアルコールを加えた後、1000°Cで約 4 時間、大気雰囲気下で加熱した。得られた粉末固相を試料溶液 (pH0~8) に初期固相として添加した。所定の浸漬期間の後、固相を取り出し、真空乾燥させた。また、酸化還元雰囲気の影響を調べるため、還元剤として $Sn(II)Cl_2$ (1 mM) を加えた試料溶液を同様に調製し、浸漬後の固相を得た。SPring-8 の BL14B1 エネルギー分散型 XAFS(DXAFS)装置を用いて、浸漬前後の各試料に対して、Zr の K-edge、Ce の K-edge において X線吸収スペクトルを取得した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1 に Zr/Ce=3/7 となるように調製した固相の浸漬前 (ZrCe37_original) および浸漬後 (ZrCe37-17 (pH 1.2), -18 (pH 2.3), -19(pH 2.6), -20(pH 2.7), 還元剤なし) の Zr K-edge における EXAFS スペクトルを示す。同試料の粉末 X線回折の結果を参考に、EXAFS スペクトルの主成分分析からスペクトルを構成する主成分は2つ (tetra- ZrO_2 および cubic-(Ce,Zr) O_2)と考えられた。また、これら2つの主成分の存在比に対して、浸漬前後の違いや試料溶液の pH の違いによる顕著な影響は見られなかった。

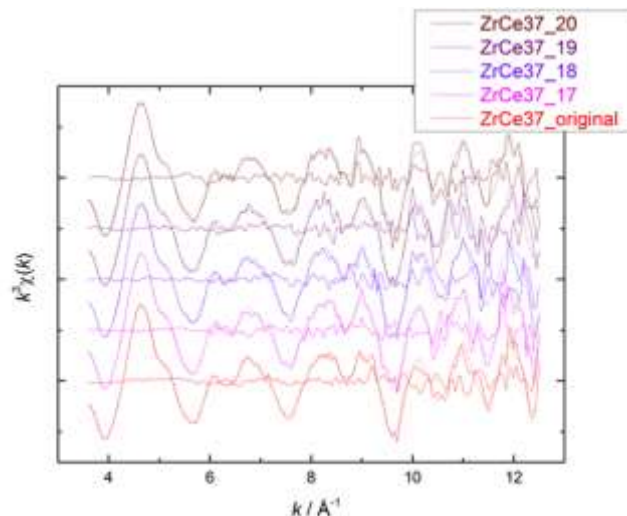


図 1 Zr/Ce = 3/7 固相の浸漬前後 (浸漬前 (ZrCe37_original) および浸漬後 (ZrCe37-17~20)) の Zr K-edge EXAFS スペクトル。

4. その他・特記事項 (Others)

なし。