

課題番号 :2023A-E06
利用課題名 (日本語) :放射光 XAFS 測定を用いた軽水炉燃料溶融現象における構造・電子状態解明
Program Title (English) :In-situ XAFS investigation for the light water reactor's fuel-cladding liquefaction
利用者名(日本語) :伊藤 あゆみ¹⁾ 小無 健司²⁾ 有田 裕二³⁾ 新納 圭亮³⁾ 生田 陸人³⁾
矢板 毅⁴⁾ 谷田 肇⁴⁾ 小林 徹⁴⁾ 小島 雅明⁴⁾ 福田 竜生⁴⁾
Username (English) :Ayumi ITOH Kenji KONASHI Yuji ARITA Keisuke NIINO
Rikuto IKUTA Tsuyoshi YAITA Hajime TANIDA Tohru KOBAYASHI
Masaaki KOBATA Tatsuo FUKUDA
所属名(日本語) :1)東京工業大学 2)東北大学 3)福井大学 4)日本原子力研究開発機構
キーワード :高温 XAFS/XRD、その場観察、Zr-Y₂O₃、過酷事故、燃料溶融

1. 概要 (Summary) 目的・用途・実施内容

軽水炉過酷事故における炉心燃料の溶融機構を解明するために、模擬燃料物質として Y₂O₃ および Zr/Y₂O₃ 混合物質を用いて「高温放射光 XAFS 法」の適用性を評価した。本課題では透過 X 線下流に二次元検出器を設置し XAFS/XRD 同時測定を試みた。Y₂O₃ 純物質については融点 (~2700 K) までの高温測定に成功し、既設装置は超高温測定に適用できることを確認した。また、Zr-Y₂O₃ 混合物質については、金属原子の K 吸収端スペクトル (Zr-K, Y-K)、X 線回折像を室温から 2500 K 程度までの温度範囲において同時測定した。XRD スペクトル解析から、昇温過程で試料中の Zr が酸化されて Y₂O₃ と反応したことがわかった。さらに、EXAFS 解析により Zr 原子の局所構造を分析したところ、XRD で Zr/ZrO₂ ピークの共存が確認された温度範囲においては Zr₃O₇ に近い配位構造であったことがわかった。これらのスペクトル解析から、炉内ガスの残留酸素により Zr が酸化されて亜酸化状態・-Zr(O)と酸化物 ZrO₂ が形成されて Y₂O₃ との反応が始まり、2200 K 以上では・-Zr(O)が溶融・酸化し 2500 K の測定終了まで ZrO₂-Y₂O₃ 反応が進行するという反応過程を捉えることができた。今後は測定精度をさらに向上させて、安全対策を進めながら核燃料物質を対象とした実験への準備を進める。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

Zr と Y₂O₃ 粉末を重量比 1:1 にて混合、イソプロピルアルコールを少量加えてスラリー状としたものを専用の W 製ホルダースリット部に装填した後、真空加熱乾燥(400°C)し

たものを試料として準備した。試料装荷部は 60・m のスリットが入っており、BL22XU ビームラインからの X 線が透過できる寸法となっている。入射 X 線は W ホルダー一部を透過できないため、試料の透過 X 線強度のみが得られる。試料が装荷される加熱チャンバは、X 線が透過できるように入射・透過部にガラス窓が備え付けられている。装荷した試料ホルダー一部を遠隔から通電加熱できるようになっており、小電力で効率よく高温まで昇温可能である。加熱チャンバの手前と後ろに電離箱を、透過 X 線からの回折画像を撮影するための二次元検出器を光路から少しずらした位置に設置して、XAFS および XRD を同時測定した。本実験では、Zr および Y の K 吸収端近傍のエネルギースペクトルを同時に測定した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

はじめに Y₂O₃ 単体物質の昇温・溶融過程におけるスペクトル測定を実施した。試料は室温から Y₂O₃ 融点 (2712 K) まで制御、高温における XAFS/XRD スペクトル同時測定に成功した。得られた二次元回折像を一次元プロファイル化し立方晶 Y₂O₃ の格子定数、および、Y₂O₃ の単斜晶への相転移、融点を印加電力に対して整理した。Swamy ら [1] の先行研究により報告されている Y₂O₃ の格子定数の温度変化から、加熱チャンバの印加電流と関連付けて温度校正曲線を作成した。

次に Zr-Y₂O₃ 混合物質の昇温過程におけるスペクトル測定を実施した。試料温度が Zr 融点以上 (2128 K) から 2500 K 程度まで昇温した。二次元回折像から得られた XRD スペクトルから、測定開始時に確認された金属 Zr のピークが温度上昇とともに強度が減少し、1500 K 以上では

正方晶 ZrO₂ ピークが出現した。その後、2200 K 以上では金属 Zr のピークは消滅し、正方晶 ZrO₂ と立方晶 Y₂O₃ のみが確認された。回折画像からは ZrO₂ と Y₂O₃ のリング間に斑点状の輝点がみられ、固溶体形成反応が進行したことが推察される。また、Zr-K 吸収端の EXAFS スペクトル解析により、Zr 反応過程を詳しく得ることができた。XRD で金属 Zr ピーク強度が減少し正方晶 ZrO₂ ピークと共存している温度では、Zr の第一配位圏が Zr-Zr 結合から Zr-O 結合に変化している過程であった。多重散乱理論による FEFF カーブフィッティングを実施したところ、室温から 1500 K までは Zr、1500 ~ 2200 K では Zr₃O、2200 K 以上では正方晶 ZrO₂ に対するフィッティングが合理的な結果を与えた。これらのことから、昇温過程において Zr に酸素が固溶して一部は亜酸化状態の \cdot -Zr(O) を形成し、2200 K 付近で \cdot -Zr(O) が溶融、完全に酸化されて ZrO₂ となったと考えられる。さらに、対応する Y-K 吸収端の EXAFS スペクトル解析から、約 2000 K から動径構造関数の第 2 ピークに示される Y-Y 結合の強度が明らかに低下していることがわかった。これは、Tuilier ら[2]による ZrO₂-Y₂O₃ 反応過程の XAFS スペクトルでも観察されており、Y₂O₃ の Y-Y 結合が Zr に置換されることによる効果と考えられ、Zr(O)-Y₂O₃ 反応の起点であると推察される。測定終了後の試料表面を SEM-EDS によって観察したところ三種類の酸化物(Y と Zr が均一に混ざった酸化物、Y₂O₃、ZrO₂)が確認された。このことは、上記の反応を経て得られた状態として考えて矛盾がない。以上のことから、本実験により既設装置を用いて 2712 K までの昇温、XAFS スペクトル(二元素同時測定)、二次元回折像の取得、が可能であり、得られたスペクトルの解析により高温反応過程の測定装置としての妥当性を確認することができた。

4. その他・特記事項 (Others)

[1] V. Swamy et al., J Mater Res. 14(1999)456-459.

[2] M.H. Tuilier et al., J. Solid State Chem. 69(1987)153-161.