

1-1 放射線存在下の水中での燃料デブリの劣化過程

— UO_2 ・ジルコニウム・ステンレス鋼から生成する固溶体は放射線存在下でも安定—

表 1-1 模擬デブリ試料

本研究で用いた模擬デブリ試料（一部）の出発物質、合成時の加熱処理条件と、観測された主なウラン含有相を示しています。模擬デブリ試料のウラン相としては、ウラン酸化物 ($\text{UO}_2 \cdot \text{U}_3\text{O}_8$) や UO_2 に他の金属イオンが溶け込んで固溶体となった UO_2 (s.s.) が観測されました。

模擬デブリ	出発物質*	加熱処理条件	主なウラン相
USZr 1200-O	UO_2 , Zr, SUS 304	1200 °C, 2% O_2	U_3O_8
USZr 1600-O	UO_2 , Zr, SUS 304	1600 °C, 2% O_2	UO_2 (s.s.) (低Zr濃度)
USZr 1600-A	UO_2 , Zr, SUS 304	1600 °C, Ar	UO_2
USZrO ₂ 1600-O	UO_2 , ZrO ₂ , SUS 304	1600 °C, 2% O_2	UO_2 (s.s.) (高Zr濃度)

* 出発物質に含まれる金属元素の物質量は次のとおり。
U : Zr : Fe+Cr+Ni (ステンレス鋼成分) = 1 : 1 : 1

東京電力福島第一原子力発電所 (1F) の事故では、核燃料とその被覆管や原子炉の構造材料が高温で反応して燃料デブリが形成されたとみられています。1F の燃料デブリは水と接触した状態にあり、放射線による水の分解によって起こる化学反応の影響を受けて変質する可能性があります。この水中での変質は、二酸化ウラン (UO_2) ではよく研究されており、水の放射線分解で発生する過酸化水素 (H_2O_2) が表面の U を酸化 (4 価から 6 価へ) することが原因です。 H_2O_2 による酸化が燃料デブリでも進む場合、6 価の U は水に溶けやすいため、U を主成分とする固相の中に閉じ込められている放射性物質の放出が起こり得ます。そこで、この H_2O_2 酸化による燃料デブリの劣化過程を明らかにするため、模擬試料を用いた研究を行いました。

本研究では、 UO_2 、ステンレス鋼 (SUS304)、ジルコニウム (Zr) の粉末を混合し、酸素濃度の異なる条件で加熱処理を行い、模擬デブリ試料を合成しました (表 1-1)。ステンレス鋼は原子炉の構造材料成分として、Zr は被覆管成分として加えました。合成した試料を H_2O_2 水溶液に浸漬し、溶け出した U の濃度を測定するとともに、試料表面をラマン分光法により分析しました (図 1-3)。U 濃度の測定では、一度溶け出した U が析出し、浸漬 6 日目以降は U の濃度が低下するという結果が得られました (図 1-3 (a))。この析出反応を確かめるため、試料表面を分析したところ、ウラニル過酸化物が明瞭に観測されました (図 1-3 (b))。ウラニル過酸化物は 6 価に酸化された U が、さらに H_2O_2 と反応して生成します。ウラニル過酸化物の生成は、試験を行った試料のうち Zr の酸化物 (ZrO_2) を加えて合成

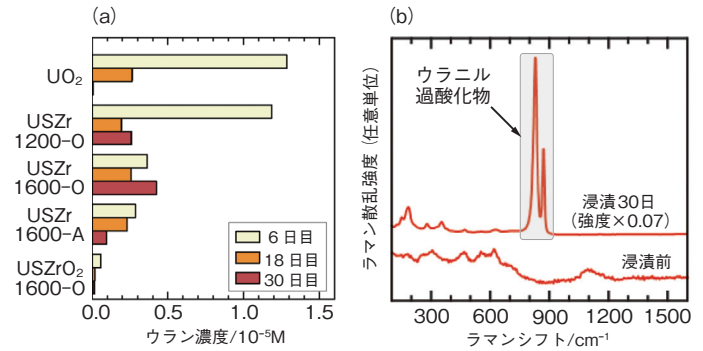


図 1-3 模擬デブリ試料の浸漬試験結果

浸漬試験で観測された (a) U の溶出濃度と (b) ウラニル過酸化物のラマンスペクトルを示しています。ラマンスペクトルは USZr1600-O で測定された結果です。USZrO₂1600-O を除き、他試料でもウラニル過酸化物の形成は同様に観測されました。

した試料 (USZrO₂1600-O) を除き、共通して観測されました。この結果から、放射線分解により H_2O_2 を含む水質で燃料デブリの劣化が進んだ場合、U が酸化され、ウラニル過酸化物が生じると予測できます。一方で、変化が見られなかった USZrO₂1600-O について、X 線による結晶構造解析や電子顕微鏡を用いた元素分析の結果を確認すると、この試料では UO_2 に他の元素が溶け込んだ固溶体 (表 1-1 では UO_2 (s.s.) と表記) が形成され、他の元素 (主に Zr) の含有量が高いことが分かりました。これは、USZrO₂1600-O の合成では、Zr を UO_2 に溶け込みやすい酸化物の形で添加したためです。また、浸漬による溶出 U 濃度も、他の試料より極めて少ない結果となっていました。これらの結果から、 UO_2 に他の元素が溶け込む高温反応が進むと、U が溶けにくくなり、 H_2O_2 に対して安定性が高くなることが分かりました。

本研究の結果から、ウラニル過酸化物は、 H_2O_2 による劣化の痕跡と考えることができるため、今後行われる燃料デブリサンプルの分析において、サンプルが H_2O_2 劣化の影響を受けているかどうか峻別するための指標として利用できると考えられます。また、本研究では固溶体の形成によって H_2O_2 による劣化が抑制されることが分かりました。固溶体の形成は、1F で実際にサンプリングされた微粒子の分析結果から示唆されていますので、1F の燃料デブリは化学的に安定な性質を持っている可能性があります。

本研究は、原子力機構「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(JPJA18P18071886) の一部として実施しました。

(熊谷 友多)

●参考文献

Kumagai, Y. et al., Uranium Dissolution and Uranyl Peroxide Formation by Immersion of Simulated Fuel Debris in Aqueous H_2O_2 Solution, Journal of Nuclear Science and Technology, vol.59, issue 8, 2022, p.961-971.