

# 炉心物質-コンクリート反応における骨材挙動の高温 X 線イメージング観察 - 二モリブデン酸セシウムの溶融挙動 High-Temperature X-Ray Imaging of Aggregate Behavior in Core-Concrete Reaction - Fusion of Cesium Dimolybdate

小川 徹<sup>1\*</sup>, 荻津卓哉<sup>1</sup>, 中田 正美<sup>2</sup>, 赤堀 光雄<sup>2</sup>, 宇佐美 徳子<sup>3</sup>, 小林 克巳<sup>3</sup>

<sup>1</sup>長岡技術科学大学, 〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1

<sup>2</sup>日本原子力研究開発機構, 〒319-1195 茨城県那賀郡東海村白方白根 2-4

<sup>3</sup>放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Toru Ogawa<sup>1,\*</sup>, Takuya Ogitsu<sup>1</sup>, Masami Nakada<sup>2</sup> and Mitsuo Akabori<sup>2</sup>,

Noriko Usami<sup>3</sup> and Katsumi Kobayashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamito, mioka-machi, Nagaoka, 940-2188, Japan

<sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Ibaraki, 319-1195, Japan

<sup>3</sup>Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

原子炉のシビアアクシデントにおいて圧力容器破損後に格納容器底に落ちた炉心物質とコンクリートの反応といった複雑系の高温事象の解明に、放射光を用いた高温 X 線イメージング法は有力な武器となり得る。

前期は対象を炉心物質に含まれる 4d 遷移金属核分裂生成物成分にしぼって、高温 X 線イメージングの適用性を検討することを目的に、二モリブデン酸セシウム( $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ )の高温での移行をイメージングによって捉える試行を行い、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ の溶融移行挙動のイメージング測定が可能であることを確認した。今期は状態での溶融状態での Mo-K 吸収端 XANES 測定を実施し、特にプリエッジ高さに着目して、一連のセシウム・モリブデン酸塩の XANES スペクトルと比較した。

最近の研究で、事故時に燃料から放出される Cs の化学形として、 $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ が重要であることが示されている[1]。 $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ は各種環境下では他の高次モリブデン酸塩に転換され得る。高次モリブデン酸塩のうち、特に  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ は  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ と水蒸気との反応で生成するため、重要度が高いが、その高温挙動は解明されていない。

## 2 実験

イメージング XANES/XAFS 測定は、ビームモニタ AA40 (浜松ホトニクス製) と高速度 CCD カメラ C9300-221 (浜松ホトニクス製) を組み合わせたシステムで行った。加熱は、白金線を発熱体とし、カプトン窓を有する電気炉を用い、空気雰囲気で行った。所定の温度において、分光結晶を一定速度で動

かしつつ、カメラ画像を一定時間ごとに取得、保存した。

試料粉末は溶融アルミナ製ホルダー (肉厚 0.75mm、溝厚さ 1mm、上端開放) に収めた。 $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 粉末層を単斜晶ジルコニア粉末(平均粒径約  $3\mu\text{m}$ )の層ではさんだものをホルダーの溝に充てんした。

図 1 のように Mo 吸収端近傍では、イメージ上で  $\text{ZrO}_2$ 粉末層部分は  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 粉末層に比べて暗く見えるが、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 融点を超えて、後者が前者中に浸透するとコントラストに変化が起きる。その浸透部位で XANES 測定を行うことで、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 融解状態の XANES を得た。

併せて、示差走査熱量計(ブルカー・エイエックスエス, DSC3200SA)を用いた融解熱測定を実施し、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ の融解挙動について考察した。

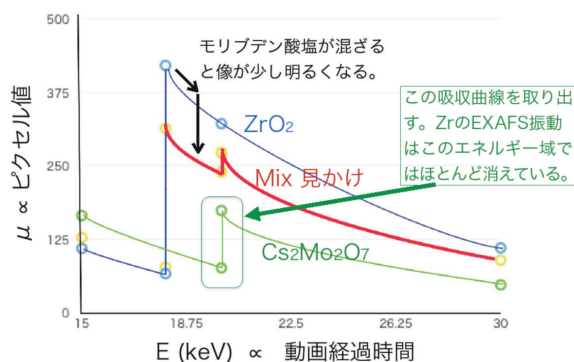


図 1 融解状態 XANES 測定の模式図。

### 3 結果および考察

図2に融点(約460°C)直上でのXANESを室温でのそれと比較した。イメージングXAFSのエネルギー分解能は電離箱による室温XAFSに及ばないが、そのことを考慮すると、2つのスペクトルは極めて良く似ている。

さらに、図3にはプリエッジ高さを一連のセシウム・モリブデン酸塩及びMoO<sub>3</sub>のそれと比較した。比較においては、Athena[2]を用いてピークフィッティングを行った。プリエッジ部分をGauss関数、それ以降の部分をarctan関数でフィッティングし、後者の高さで前者のピーク位置をノーマライズすることで、プリエッジピーク強度を比較した(図3)。セシウム・モリブデン酸塩においてMoと酸素は四面体と歪んだ八面体とに分布している。プリエッジピーク高さはこの四面体配置の割合にほぼ対応している。図から、Cs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の固体状態と熔融状態とでプリエッジピーク高さにほとんど変化がないこと、したがってMoまわりの酸化物イオンの配置にほとんど変化のないことが分かる。

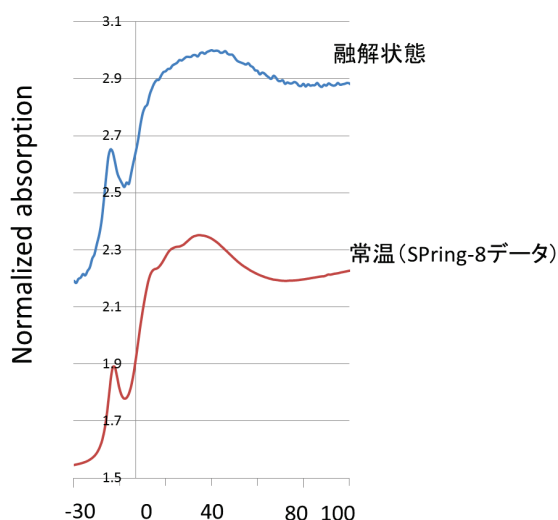


図2 Cs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の常温と融解状態でのXANES。

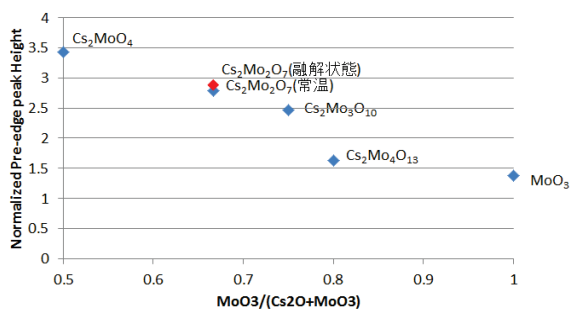


図3 セシウム・モリブデン酸塩及びMoO<sub>3</sub>のMo K吸収端プリエッジ高さ。

DSCによって求められたCs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の融解熱は41.4±1.1kJ/molであった。融解のエントロピーを図4にプロットした。Cs<sub>2</sub>OやMoO<sub>3</sub>では融解のエントロピーはハロゲン化物や酸化物の一般的な値の範囲内にあるが、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>とCs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とではケイ酸塩と同程度の小さな値となっている。このことは融解によってXANESに顕著な変化が認められないことと整合している。

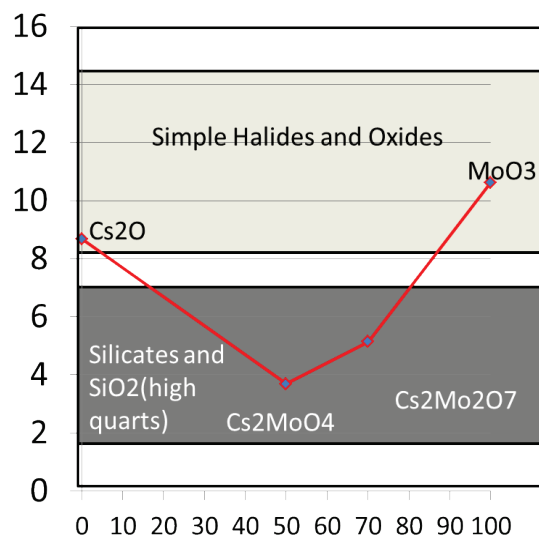


図4 融解のエントロピーの比較

### 4 まとめ

融解前後でのCs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のプリエッジピーク強度では、ほとんど差異がなく、融解しても基本的な構造に大きな変化がないことが分かった。Cs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の融解熱は41.4±1.1kJ/molとなった。融解のエントロピーは5.1J/g-atom・Kでケイ酸塩と同等の小さな値であり、融解前後のスペクトルにほとんど変化がないことと整合している。

### 参考文献

- (1) B. Clément et al., The Phébus Fission Products Programme: Experiments and Evaluation, <http://www.eurosafe-forum.org/sites/default/files/b8.pdf>
- (2) B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation **12**, 537–541 (2005)

\* t\_ogawa@vos.nagaokaut.ac.jp