

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浸透挙動の確認

小川 徹^{1*}, 荻津卓哉¹, 中田正美², 赤堀光雄², 宇佐美 徳子³, 小林 克巳³

¹長岡技術科学大学, 〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1

²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

³放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Toru Ogawa^{1,*}, Takuya Ogitsu¹, Masami Nakada² and Mitsuo Akabori²,

Noriko Usami³ and Katsumi Kobayashi³

¹Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamito, mioka-machi, Nagaoka, 940-2188, Japan

²Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Ibaraki, 319-1195, Japan

³Photon 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との反応については、様々な大規模試験が行われているが、福島第一原子力発電所事故のように実際にその事態に至ると、何が実際に起きたのかはほとんど定かではない。また、現在の知見は事故後の廃棄物回収や管理の参考とするための知見、さらには新規にコンクリート材料設計の指針を作成するには不十分である。放射光を用いた高温 X 線イメージング法はこのような複雑系の高温事象の解明に有力な武器となり得るが、まだ適用例がない。

シビアアクシデントに関わる諸事象は体系の複雑さから、表面をなぞっただけの試験しか過去になされていがないが、高温 X 線イメージング法は反応部位を特定しつつ遷移金属やアクチノイドの反応を追跡できる手法であることから、事象進展に関する理解を深化させることができる。本研究では、コンクリートの主成分の一つである骨材の高温挙動を調べるために、高温 X 線イメージング法の適用性を調べた。

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。

加熱には、これまで原子力機構が実施してきた高レベル廃棄物ガラス固化技術研究のための高温 XAFS の経験を基礎として、原子力機構の保有する 2 種類の XAFS 測定用電気炉を使用した。一つは炭素繊維成形体を発熱体としたもの、もう一つは白金線を発熱体としたものであり、前者は真空雰囲気、後者は空気雰囲気での加熱に用いた。

試料は、(1)ジルコニウム細線(未処理及び水蒸気酸化処理のもの)や箔を、粉碎した玄武岩(代表的なコンクリート骨材)中に埋め込んだものと、(2)二モリブデン酸セシウム($\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$)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の二種類を用いた。数種の高温 XAFS 用試料ホルダーを試したが、(1)では窒化ホウ素(PBN:pyrolytic Boron Nitride)製ホルダーを用いた真空加熱、(2)では溶融アルミナ製ホルダーを用いた空気加熱条件下で測定を行った。PBN ホルダーには縦 $25\text{mm} \times$ 横 $5\text{mm} \times$ 深さ 0.2mm の試料充填用の溝を作り、ビームの通過する壁面の厚さは 1mm とした。また、ガス抜きのために、側面に 0.2mm の穴を設けた。アルミナ製ホルダーは肉厚 0.75mm 、溝厚さ 1mm であり、上部を開放とした。なお、(1)において、PBN 以外の窒化ホウ素やアルミナ製のホルダーは 1000°C 付近で玄武岩と激しく反応してしまい、使えないことが分かった。XAFS 測定では 1eV/step 、測定時間 1 秒とした。

3 結果および考察

実験(1)の玄武岩中の鉄かんらん石(Fayalite)の存在とその変化は、玄武岩を骨材とするコンクリートが置かれた高温環境の酸素ポテンシャルを推定する手がかりとして用いることが可能である[1]。そのため、玄武岩粉末を真空雰囲気下で融解状態まで昇温しての高温イメージングでは、Fe の K 吸収端近傍でこの鉄かんらん石成分の確認が可能かどうかを調べた。しかし、残念ながら BL-27B の条件では、試料厚さを 0.2mm まで抑えた条件下でも対応するエネルギー域での強度が不十分で、Fe の分布状態を確認することができなかった。玄武岩粉末に埋め込んだジルコニウム細線については、Zr-K 吸収端近傍で細線周縁部においてコントラスト変化が確認できたことから、炉心物質側の金属成分の表面付近における

XANES/XAFS の経時変化は適切な実験体系を選べば可能と判断された。

以上のことから、(2)では、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とし、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った。

シビアアクシデントにおいてセシウムは酸化物燃料から主としてモリブデン酸セシウム(Cs_2MoO_4)の形で放出されると考えられている[2]が、条件によっては高次モリブデン酸塩の形成も認められる[3]。高次モリブデン酸のうち、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ は最も融点が高い(464°C)ことから、これを炉心物質の移行の高温 X 線イメージングによるその場観察のテスト試料として選択した。試料はアルミナ・ホルダー中に図 1 のように配置した。

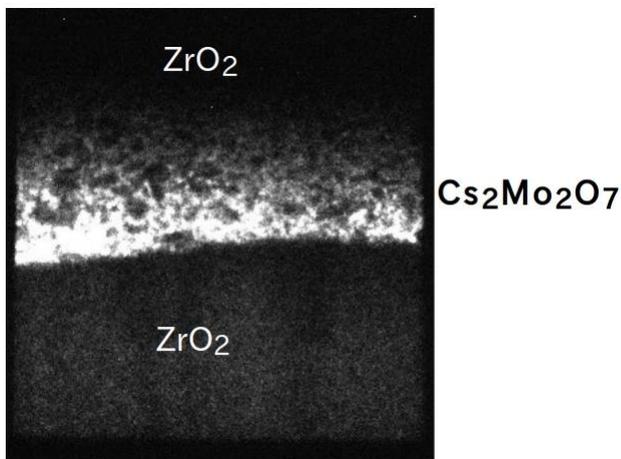


図 1 加熱前のサンプル配置の X 線透過像 (E=19.5keV)

これを 500°Cまで昇温すると $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ は融解して、ほぼ全量が下部の ZrO_2 粉末層に浸透した。 ZrO_2 粒子の間隙に浸透した $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ を確認するために、Mo K 吸収端での XANES 測定を行った。イメージングによる XANES 測定領域を図 2 に、得られた XANES スペクトルを図 3 に示す。

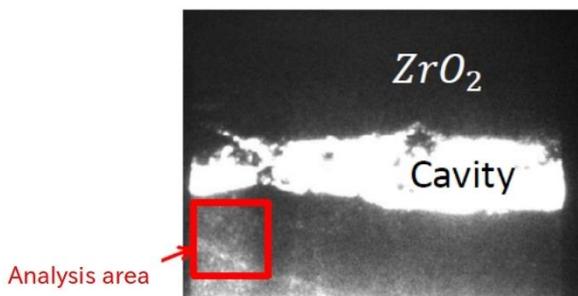


図 2 溶解後の透過イメージと分析領域

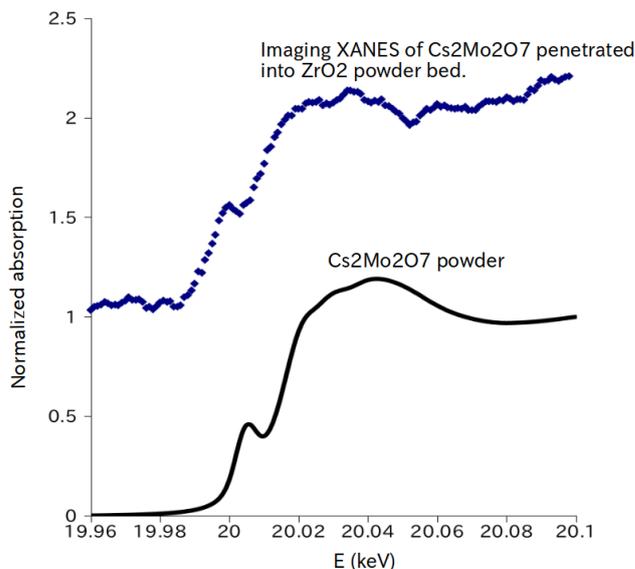


図 3 ZrO_2 粉末層に浸透した $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ のイメージング法による XANES スペクトル(上)と、塩飽らによる $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 粉末の XANES スペクトルの比較

モリブデン酸塩では一般的に Mo^{6+} に 4 個の O^{2-} が配位した四面体構造を取ることににより、Mo K 吸収端に顕著なプレ・ピークが現れる[4]。一方 MoO_3 では歪んだ八面体のネットワークを形成しており、プレ・ピークはモリブデン酸塩ほど顕著ではない。高次モリブデン酸の XANES データはほとんどないが、必然的に八面体と四面体との混合となり、それに対応して XANES スペクトルが推移すると考えられる。図 3 に見るとおり、 ZrO_2 粉末層に浸透した $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ のイメージング XANES スペクトルはノイズは多いものの良く二モリブデン酸塩の特徴を示している。

4 まとめ

シビアアクシデントに関わる諸事象は体系の複雑さから、表面をなぞっただけの試験しか過去になされていないが、高温 X 線イメージング法の適用により、現象の化学的細部を捉えることが期待される。BF-27B のエネルギー領域では Mo K 吸収端に着目して、事故時放射性物質挙動の鍵の一つとなるモリブデン酸セシウムの挙動に着目した研究が可能である。

謝辞

図 3 の参照データはここで用いたのと同じく我々の合成した $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 粉末の XANES スペクトルは原子力研究開発機構アクチノイド錯体化学研究グルー

プ塩飽秀啓氏、小林徹氏によって、SPring-8 の BL11XU において測定された。

参考文献

- [1] 玄武岩骨材の高温化学劣化, 石津謙太郎, Thi Mai Dung Do, 小川 徹, 日本原子力学会 2014 年春の年会、予稿集 F39.
- [2] U.S. NRC Research Information Letter (RIL) 1301, “FINDINGS And Use Of Results From Phébus-Fp Tests To Validate The Nrc’s Melcor Severe Accident Code And Revised Accident Source Term (NUREG-1465)”
- [3] Mélyny Gouello et al., “Chemistry of iodine and aerosol composition in the primary circuit of a Nuclear power plant”, Proceedings of ICAPP 2011 Nice, France, May 2-5, 2011, Paper 1131.
- [4] S.J. George et al., “Molybdenum X-ray absorption edges from 200 -20,000 eV”, J. Inorg. Biochem., 103(2009)157-167.

* t_ogawa@vos.nagaokaut.ac.jp