

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14163

研究課題名(和文)ジルコンを用いる過去環境推定法に基づく福島デブリ生成環境の解析手法の開発

研究課題名(英文)Analysis of environments of fuel debris formation with zircon generated by MCCI

研究代表者

北垣 徹 (Kitagaki, Toru)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉国際共同研究センター
・研究職

研究者番号：30770036

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、2011年に発生した福島第一原子力発電所事故で生成した燃料デブリ中に生成したと推定するジルコン鉱物を用いて、事故当時の炉内の環境条件の推移を解析するための技術開発を行った。この結果、1Fを想定した模擬燃料デブリ中においてもジルコンが生成することや、ジルコンの分析により生成時の酸化状態が推定できること、ジルコンは冷却水中で一部溶解するが、溶液条件や周囲の環境によって溶解が抑制され、事故当時の記録を残したままの状態での保存されている可能性があることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、大規模な原子力過酷事故により新たな課題となった事故生成物の性状把握に関し、これまでの原子力工学では扱われなかった鉱物学の知見を応用することにより課題解決を図るものであり、異分野の融合による新規知見の創出の好例である。また、本研究成果を用いることにより、福島第一原子力発電所の事故進展挙動の一部が解明され、燃料デブリ取出し作業の効率化や、軽水炉の安全性向上に寄与することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research, the method to estimate severe accident progression such as Fukushima Daiichi nuclear power plant using zircon generated in the product of molten-core concrete interaction has been developed. As results, it was confirmed that the zircon generates under estimated 1F conditions, and the conditions when zircon is synthesized can be estimated by XAFS analysis. It was also estimated that although the part of zircon dissolved in cooling water, some conditions inhibit the dissolution and zircon in fuel debris is kept with little chemical changes.

研究分野：原子力工学

キーワード：福島第一原子力発電所 MCCI 燃料デブリ ジルコン 溶解

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2011年3月に発生した福島第一原子力発電所(1F)事故では、压力容器内での炉心溶融、格納容器内での溶融炉心とコンクリートの相互反応(MCCI)が生じ、燃料デブリが生成した。燃料デブリ取出しのための炉内状況の把握、事故進展解析技術の高度化等のためには、1Fの事故進展を推定することが必要であるが、事故当時の温度等の測定データは限られており、詳細な推定が困難な状況である。このため、今後取り出される燃料デブリから事故進展を精緻に推定するための技術が必要である。一方、燃料デブリの多くは注入された冷却水中に浸漬しており、溶解反応等の進行により形状が変化していると予想される。

2. 研究の目的

本研究では、MCCI生成物中に生成すると推定するジルコン($ZrSiO_4$)に着目し、ジルコン内部の微量元素の濃度分布から事故当時のMCCIで生成した溶融プール中の酸素分圧や温度の推移を解析する技術開発の一環として、ジルコンが水溶液中に浸漬した際の反応挙動を把握する。

3. 研究の方法

(1) 1Fを想定した条件での模擬MCCI生成物の作製等によりジルコン結晶を合成し、水溶液中に浸漬した際の溶解速度、性状変化を電子顕微鏡や原子間力顕微鏡等で評価する。

(2) 天然ジルコンを水溶液中に浸漬した際の溶解速度を水溶液中の元素濃度分析により評価するとともに、性状の変化を電子顕微鏡を用いて評価する。

4. 研究成果

(1) 模擬MCCI生成物中のジルコンの液中反応挙動評価

コンクリートの模擬物質として、1Fのコンクリート組成を想定した SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 の混合粉末、及び酸化した被覆管を模擬した ZrO_2 やステンレス粉末、FPを模擬した CeO_2 等の微量元素を混合し、大気、Ar、Ar-5%H₂雰囲気下で電気炉を用いて1300~1500で加熱し、模擬MCCI生成物を作製した。

作製した模擬MCCI生成物中の生成相と微細組織を評価するため、切断、断面研磨を行った後、走査型電子顕微鏡(SEM)、付属するエネルギー分散型X線分析装置(EDS)を用いた分析を行った。この結果、すべての条件において粒径が数十 μm 程度のジルコン結晶が多数析出していることを確認した(図1)。また、ジルコン内部には ZrO_2 の粒が含まれることから、 ZrO_2 を核としてジルコン結晶が成長したと推定される。また、加熱条件の違いによる生成相や組織への影響は確認されなかった。さらに、模擬MCCI生成物中のCeの価数をSPRING-8の放射光ビームラインを用いたXANESにより測定した結果、加熱時の酸素分圧の違いによるCeの3価と4価の割合の違いを確認した。これより、1FのMCCI生成物中においても $(Zr,U)O_2$ 等を核としてジルコンが生成する可能性が高いこと、本測定手法により、1Fで生成したMCCI生成物中のジルコン中のCeの価数を分析することで、事故当時の溶融プール中の酸素分圧の推移を推定できる見通しを示した。

模擬MCCI生成物中に生成したジルコンの液中での反応挙動を評価するため、国立極地研究所の高電圧パルス選択性破碎装置(Selfrag Lab)を用いて破碎後、重液分離、磁気分離により軽鉱物や磁性鉱物、金属を分離した。分離後の試料をSEMで観察した結果、ジルコンは溶融コンクリート由来のシリカガラスマトリックス中に埋まっており、単離されなかった。ガラスマトリックスの除去にはフッ酸溶液への浸漬等が有効であると考えられるが、ジルコン表面もまたエッチングされると考えられるため、実施しなかった。天然のジルコンは通常他の鉱物に囲まれた岩石中に存在し、上記手法で比較的容易に分離できるが、本試料の様にガラスマトリックス中に埋まったジルコンの分離方法は今後検討する必要がある。

模擬MCCI生成物中のジルコンの単離が困難であったため、シリカガラスマトリックスを含む、模擬MCCI生成物の切断、研磨試料の液中での表面形状の変化を原子間力顕微鏡を用いてその場観察した。この結果、1日程度の浸漬により、ジルコン表面の顕著な変化はないが、シリカガラスマトリックス表面は数百nm程度溶解することを確認した。これより、冷却水中に浸漬したMCCI生成物では、シリカガラスマトリックス部の溶解が優先的に進行することと考える。今後は、シリカガラスマトリックスの溶解により析出する2次析出物によるジルコン溶解への影響を確認する。

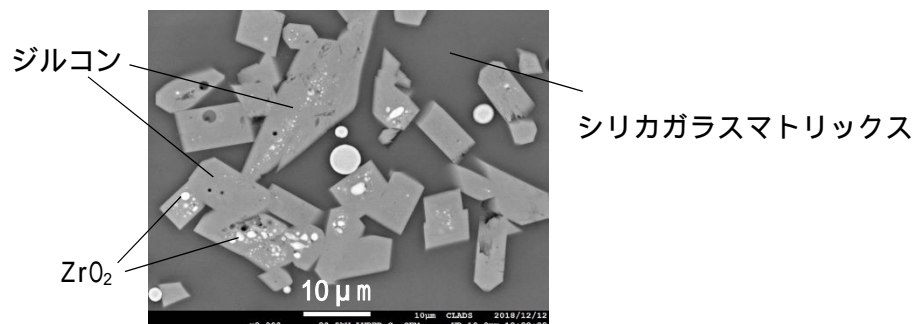


図1 模擬MCCI生成物中に生成したジルコン

(2) フラックス法によるジルコン単結晶の作製及び性状評価

浸漬試験に用いるジルコン単結晶を得るため、フラックス法を用いて ZrO_2 と SiO_2 の粉末からジルコン単結晶の合成を行った。フラックスは MoO_3 と Li_2MoO_4 の混合試薬を用いた。坩堝の材質や加熱温度、加熱雰囲気を検討した結果、 $700\ \mu\text{m}$ 程度以下の $\{111\}$ 面で囲まれた正八面体形状の無色透明な単結晶が得られた (図 2)。本実験条件においては、これより高い加熱温度ではフラックスの揮発が大きく、溶解した ZrO_2 や SiO_2 が随伴して揮発し、坩堝の蓋等に微細な結晶として析出し、これより低い加熱温度ではより小さい単結晶のみが得られた。また、単結晶の表面を原子間力顕微鏡で観察した結果、図 3 に示す明瞭な成長縞を確認した。これより、合成したジルコン単結晶を液中に浸漬させ、成長縞の形状変化を原子間力顕微鏡を用いて液中でその場観察することで、精緻な溶解速度分布の変化が測定可能となる見通しが得られた。

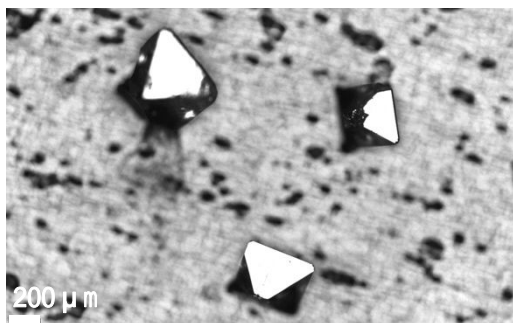


図 2 合成したジルコン単結晶

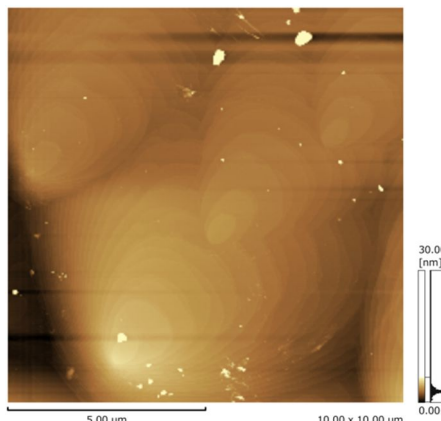


図 3 原子間力顕微鏡により観察されたジルコン表面の結晶縞

(3) 天然ジルコンの液中反応挙動評価

粒径 $70\ \mu\text{m}$ 以下まで粉碎した天然ジルコンを pH1 の希塩酸、pH7 の超純水、pH13 の水酸化ナトリウム水溶液中に 67 日間浸漬し、溶液中の Zr、Si 濃度から溶解速度を算出した結果、Zr の溶解速度は Si の溶解速度に比べて $10\sim 1,000$ 倍程度遅く、ジルコンは調和溶解しないこと、pH7 の超純水中では溶解速度が最も遅いことを確認した。本結果により、2 ヶ月程度のジルコンと水との反応により、ジルコン表面は平均して数十 nm 程度溶解することを示した。

また、走査型電子顕微鏡を用いて各溶液に浸漬後のジルコン表面を観察した所、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬した試料においてのみ表面に針状結晶を確認し (図 4)、その他の試料においては優位な変化は確認されなかった。また、透過型電子顕微鏡を用いて針状結晶の原子配列、電子線回折により結晶構造を確認した。以上より、ジルコンがアルカリ性溶液中に浸漬した際は、針状結晶の析出により溶解が抑制される可能性がある。

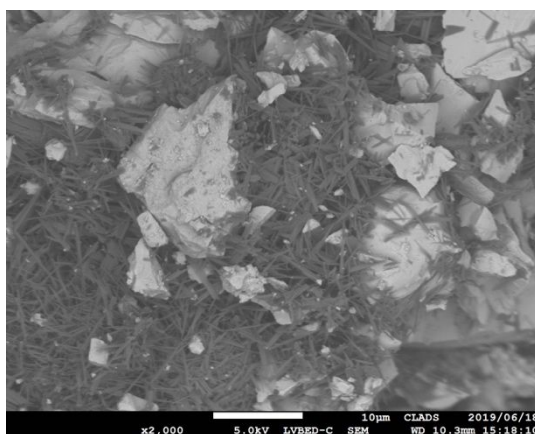


図 4 粉碎した天然ジルコン表面に析出した針状結晶

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 北垣徹、堀江憲路、竹原真美、大貫敏彦
2. 発表標題 MCCIにより生成したジルコンを用いた燃料デブリの生成環境の解析(1)MCCI時の温度、組成によるジルコン生成への影響
3. 学会等名 日本原子力学会2019年秋の大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北垣徹
2. 発表標題 白色干渉計を用いた水溶液中でのジルコン溶解速度測定
3. 学会等名 日本鉱物科学会2019年年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考