

粒径の異なるジルカロイ酸化生成物を添加した水の放射線分解による水素発生

Hydrogen generation by radiolysis of water containing oxidation products of zircaloy with different particle sizes

*松本 義伸¹, 井上 将男², 永石 隆二², 鈴木 達也¹, 小川 徹^{1,2}

¹長岡技術科学大学, ²日本原子力研究開発機構研究所

過酷事故後の炉心内での水素安全評価のため、ジルカロイ-4 (Zry-4) の高温酸化生成物等を含む水の放射線分解による水素発生等を調べている。本報告では、粒径の異なる Zry-4 酸化生成物を粉砕と分級により調製し、粒径や比表面積がどのように水素発生等に影響するかについて調査した。

キーワード：ジルコニア, 粒径依存性, 純水, 放射線分解, 水素発生

1. 緒言

過酷事故が生じた炉心内には、燃料デブリとともに、燃料被覆管である Zry-4 の酸化生成物等が冷却水に浸されている。放射線場に曝された水は放射線分解を起こして水素等を生成するが、水の中に固体酸化物が含まれていると、水素発生が促進される場合があることが知られている[1]。我々はこれまでに、Zry-4 の高温酸化生成物を添加した水の放射線分解における水素発生を測定してきた。ここで、市販の単斜晶ジルコニア、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 粉末[2]および立方晶ジルコニア単結晶[3]を比較として用いながら、これらの粉砕物の影響も調査した。その結果、正方晶ジルコニアを主とする YSZ では顕著な水素発生促進効果が認められた[2]が、その要因が何によるものかは明らかとはなっていない。実験に用いた市販の YSZ は粒径が 3 μm と小さく、我々が調製した Zry-4 酸化生成物粉砕物と比べて粒径や比表面積が大きく異なっている[2, 3]。そこで、粒径の異なる Zry-4 酸化生成物を用いて実験を行うことにより、粒径や比表面積がどのように水素発生促進効果へ影響するかについて調査した。

2. 実験

石英管内に配置した Zry-4 を純生空気下で 1100°C にて加熱し、酸化生成物を調製した。生成物をめのう乳鉢とステンレスふるいにて粉砕分級し、粉末を得た。画分毎の粉末粒径分布は、HORIBA 製レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 (LA-960) の湿式法を用いて測定した。

これらの粒径の異なる粉末を 10 wt% の重量分率で純水に添加し、4 ml のガラスバイアルに懸濁液高さが 1 cm になるよう調整してセプタムで密封した。試料への照射は、高崎量子応用研究所のガンマ線照射装置 (Co-60 線源) を用い、5 kGy/h で 30, 60, 90, 120 分間照射した。試料の吸収線量は化学線量計を用いて評価した。照射後のバイアル気相中の水素濃度をガスクロマトグラフで測定し、試料の吸収線量と水素発生量から水素の観測収量 $G(\text{H}_2)$ を求めた。

3. 結果・考察

分級により得た Zry-4 酸化生成物粉末は、メディアン粒径が小さいものから 3, 63, 134, 245, 401 μm であった。Fig. 1 に、純水に添加した Zry-4 酸化生成物粉末のメディアン粒径と、観察された水素発生量 $G(\text{H}_2)$ (mol/J) の関係を示した。 $G(\text{H}_2)$ は、添加した Zry-4 酸化生成物の粒径減少に伴い増加し、特に 100 μm 以下で急激に増加することがわかった。

Zry-4 を空気下で高温酸化した場合、温度や時間の条件によって生成物中の単斜晶、正方晶ジルコニアの割合が変化するが、それらの比表面積は約 1-2 m^2/g とほぼ無孔性であることを確認している[2]。このことから、粒径の減少に伴う変化の主要因は、粉末の表面積増であると考えられる。

本実験により、純水中に添加された Zry-4 酸化生成物粉末の表面積増加が、放射線分解による水素発生の促進効果の要因の一つとなっている可能性が考えられた。

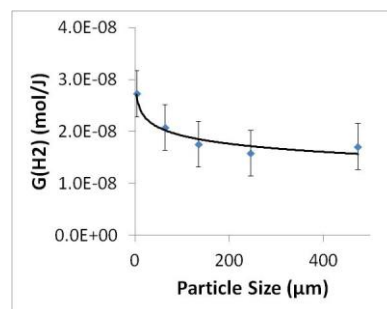


Fig. 1 純水に添加した Zry-4 酸化生成物粉末の粒径と $G(\text{H}_2)$

参考文献

- [1] N. G. Petrik et al., J. Phys. Chem. B 2001; 105: 5935-5944.
 [2] Y. Matsumoto, T.M.D. Do, M. Inoue, R. Nagaishi, T. Ogawa, J. Nuc. Sci. Tech. 2015; 52: 1303-1307.
 [3] 松本義伸, 井上将男, 永石隆二, 小川徹, 日本原子力学会 2016 年春の年会にて発表 2016; 1N14.

謝辞

本研究は経済産業省資源エネルギー庁委託事業「発電用原子炉等安全対策高度化技術基盤整備事業 (水素安全対策高度化)」(平成 24~26 年度) の成果である。ここに謝意を表します。

* Yoshinobu Matsumoto¹, Masao Inoue², Ryuji Nagaishi², Tatsuya Suzuki¹ and Toru Ogawa^{1,2}

¹Nagaoka University of Technology, ²Japan Atomic Energy Agency