

## Zr,Ce 酸化物固溶体の固相分析と溶解挙動に関する研究

Study on the solid phase and solubility of Zr,Ce oxide solid solutions

\*佐藤侑太郎<sup>1</sup>, 小林大志<sup>1</sup>, 池田篤史<sup>2</sup>, 松村大樹<sup>2</sup>, 元川竜平<sup>2</sup>, 佐々木隆之<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京大, <sup>2</sup>JAEA

Zr,Ce 酸化物固溶体の混合物を調製し、水溶液に浸漬して Zr, Ce 溶解度を求めるとともに、PXRD や XAS 測定などにより浸漬前後の固相状態を調べた。得られた固相状態をもとに、Zr, Ce 溶解度の解釈を行った。

**キーワード:** ジルコニウム、セリウム、固溶体、溶解度

### 1. 緒言

東京電力福島第一原子力発電所事故では、燃料成分や被覆管成分などが熔融状態となり、(Zr,U)O<sub>2</sub> 固溶体が燃料デブリの一部として生成したとされる。(Zr,U)O<sub>2</sub> 固溶体は、温度や Zr/U 比に従って異なる組成や相を取るため[1]、生成した固相は事故時の環境によって不均一な組成や相を持った固溶体の混合物である可能性が考えられる。将来的な燃料デブリの取り出しや処理処分においては、これら酸化物固溶体の混合物の溶解挙動を把握することが重要であると考えられるが、その熱力学的な解釈は十分行われていない。そこで、本研究では、プールベ図は異なるが、(Zr,U)O<sub>2</sub> と類似した相図を示す[2](Zr,Ce)O<sub>2</sub> をアナログとして、(Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固溶体の混合物を調製し、水溶液に浸漬前後の詳細な固相分析に基づき、Zr および Ce の溶解挙動を検討した。

### 2. 実験

硝酸ジルコニル (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) および硝酸二アンモニウムセリウム(IV) (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) から調製した Zr(IV)および Ce(IV)母溶液を所定の比率で混ぜ合わせ、ポリビニルアルコールを加えて乾固した後、電気炉において 1000 °C の大気雰囲気下で 4 時間加熱した。次に、作成した固相試料をイオン強度  $I=0.5$  M (NaClO<sub>4</sub>)、pH 0.8~8.0 の試料溶液に添加し、振とう器 (25 °C) で 1~3 か月振とうした。一部の試料 (Zr/Ce 比=7/3 および 3/7) は、還元剤として SnCl<sub>2</sub> (0.1 M) を添加した試料溶液も作成した。浸漬前後の固相状態を粉末 X 線回折 (PXRD)、X 線吸収分光法 (XANES, EXAFS) および X 線小角散乱法 (SAXS) を用いて測定した。また、試料溶液の pH および Eh を測定し、ICP 質量分析装置により Zr および Ce 濃度を定量した。

### 3. 結果と考察

Fig.1 に Zr/Ce 比=3/7 で調製した固相の浸漬前の PXRD パターンを示す。立方晶 CeO<sub>2</sub>(c)と正方晶 ZrO<sub>2</sub>(t)に相当する回折ピークが見られたが、単斜晶 ZrO<sub>2</sub>(m)に相当するピークは確認できなかった。Zr/Ce 比を変化させた場合、CeO<sub>2</sub>(c)および ZrO<sub>2</sub>(t) の回折ピークの位置は、その比に伴って連続的にシフトしたため、本実験条件下で(Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固溶体が形成されていると考えられた。さらに、PXRD のリートベルト解析および XANES, EXAFS スペクトルの主成分分析を行い、Zr/Ce 比=3/7 の場合、調製された固相は CeO<sub>2</sub>(c)、ZrO<sub>2</sub>(t)および (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub>(c)( $x=0.92\sim0.94$ )の混合物と求めた。また、この固相の浸漬前後での回折パターンに大きな違いは見られなかった。発表当日は、その他の Zr/Ce 比を含め、固相分析の結果に基づいて Zr および Ce 溶解度について議論する。

**References :** [1] SGTE Nuclear Database (2004).

[2] までりあ, 34,4 ,448-454 (1994)

\*Yutaro Sato<sup>1</sup>, Taishi Kobayashi<sup>1</sup>, Atsushi Ikeda-Ohno<sup>2</sup>, Daiju Matsumura<sup>2</sup>, Ryuhei Motokawa<sup>2</sup>, Takayuki Sasaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kyoto Univ., <sup>2</sup>JAEA.

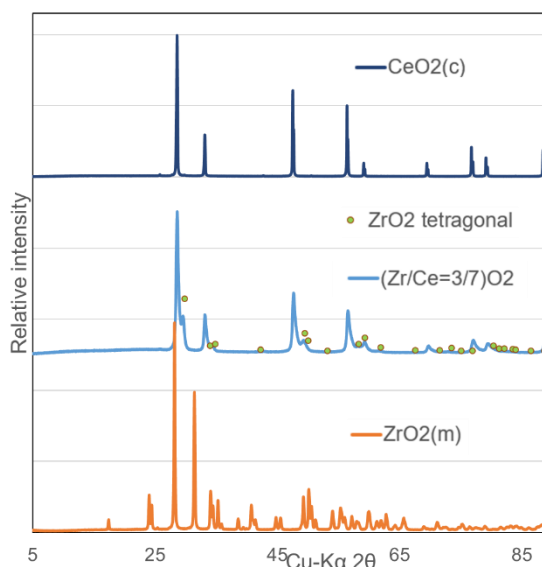


Fig.1 Zr/Ce 比=3/7 で調製した固相の浸漬前の PXRD パターン