異なる結晶相の$(U,Zr)O_2$固溶体の合成と相分析

Synthesis and analysis of $(U,Zr)O_2$ solid solutions having different crystal structures

*秋山 大輔[1], 中角 弘樹[1], 岡本 芳浩[2], 野村 光生[2], 池田 素之[3], 桐島 陽[1]

[1]東北大, [2]JAEA, [3]検査開発

福島第一原子力発電所事故で生じた燃料デブリは$(U,Zr)O_2$固溶体として一部存在している可能性がある。この$(U,Zr)O_2$固溶体は立方晶、正方晶、単斜晶、斜方晶等複数の結晶相をとることが知られている。そこで異なる結晶相の$(U,Zr)O_2$固溶体を合成し、XRD、XAFS等を用いて固相分析を行った。

キーワード：燃料デブリ, 福島第一原子力発電所事故, $(U,Zr)O_2$固溶体

1. 緒言

$(U,Zr)O_2$固溶体は燃料デブリの主成分の一つとされており、立方晶、正方晶、単斜晶、斜方晶等複数の結晶相をとることが知られているが、それぞれの結晶相に関する固相分析はほとんど行われていない。そこで本研究では異なる結晶相の$(U,Zr)O_2$固溶体をそれぞれ合成し、XRD、XAFS、XPSを用いて固相分析を行い、Uの原子価やU、Zrの局所構造について評価を行った。

2. 実験

2-1. $(U,Zr)O_2$固溶体の合成

U_3O_8をAr+10%H_2気流下で1000ºC, 4時間加熱処理を行うことでUO_2を合成した。UO_2とZrO_2をモル比90:10および5:95で混合し、Ar+10%H_2気流下で1600ºC, 4時間加熱処理を行い立方晶と単斜晶の$(U,Zr)O_2$固溶体を得た。続いてモル比10:90で混合し、Ar+10%H_2気流下で1600ºC, 4時間加熱処理し1200 ºCまで冷却後大気中で室温まで急冷した後、硝酸で洗浄して斜方晶の$(U,Zr)O_2$固溶体を得た。また同モル比で混合し、Ar+2%O_2気流下で1600ºC, 1時間加熱処理(昇温、冷却時はAr気流下)して正方晶の$(U,Zr)O_2$固溶体を得た。

2-2. $(U,Zr)O_2$固溶体の固相分析

合成したそれぞれの結晶相の$(U,Zr)O_2$固溶体試料はまずXRD分析を行った。 $(U,Zr)O_2$固溶体試料はKEK-PFにてU_L_3端及びZr_K端のXAFS分析を行うことでU, Zrの局所構造について評価し、Uの原子価はXPS及びXANESの結果から評価した。

3. 結果及びまとめ

XRD分析の結果、単相の立方晶、単斜晶の$(U,Zr)O_2$固溶体が合成できたことを確認した(図1)。一方、正方晶と斜方晶の$(U,Zr)O_2$固溶体は不純物として微量の単斜晶相も含まれていた。それぞれの$(U,Zr)O_2$固溶体のXAFS分析を行い、各結晶相におけるU, Zrの局所構造パラメータを得ることができた。XANESの結果から、Uの原子価について、立方晶の$(U,Zr)O_2$固溶体中のUは4価で加熱前と変化しなかったが、単斜晶中のUは若干酸化された。これは$(U,Zr)O_2$固溶体のU/Zr比によってUの原子価が変化する可能性を示唆している。正方晶、斜方晶の$(U,Zr)O_2$固溶体中のUの原子価は5価程度となった。これはいずれも酸化雰囲気で合成したためUが4価から酸化されたと考えられる。

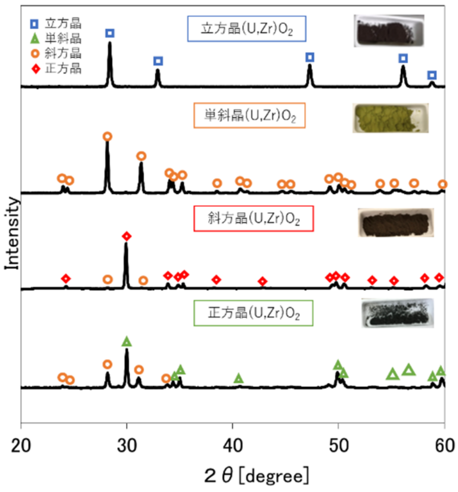

図1. $(U,Zr)O_2$固溶体のXRD測定結果

*Daisuke Akiyama[1], Hiroki Nakazumi[1], Yoshihiro Okamoto[2], Mitsuo Nomura[2], Motoyuki Ikeda[3] and Akira Kirishima[1]

[1]Tohoku Univ., [2]JAEA, [3]Inspection Development