討論会の話題から

第 64 回放射線化学討論会
燃料デブリの過酸化水素による酸化劣化に関する研究

日本原子力研究開発機構　熊谷 友多*, 日下 良二, 中田 正美, 渡邉 雅之
東北大学　秋山 大輔, 桐島 陽, 佐藤 修彰
京都大学　佐々木 隆之

1　はじめに

東京電力福島第一原子力発電所（1F）事故では燃料や被覆管，構造材料等が高温で反応して燃料デブリが形成されたとみられている．1 F 炉内は注水や地下水の流入で湿潤な環境にあり，放射線による水の分解が継続していると考えられる．そのため，水の放射線分解が燃料デブリの化学的な性状に影響する可能性がある．使用済燃料の直接処分に関連する既往研究では，燃料の母材を形成する二酸化ウラン（UO_2）が水の放射線分解で生成する過酸化水素（H_2O_2）により表面から酸化され，ウラニルイオンやその水溶性錯体を形成して徐々に水に溶け出すことが知られている[1]．また，Chernobyl 原子力発電所事故の燃料デブリでは，経年的な変化によりウランを含む組織が酸化されて，6 価ウラニル化合物が生成したことが報告されている[2]．そのため，1F の燃料デブリでも同様の酸化劣化が起きることが想定される．酸化劣化は燃料デブリの組織を変質させ，その結果，放射性核種が炉内の冷却水に溶出することや，水溶性の低い核種が微粒子を形成することが予想される．これは汚染の拡大を引き起こす可能性があり，今後予定されている燃料デブリの取出し作業の難度を高める要因となる．

1F 燃料デブリの組成や形状については，いまだに十分な情報が得られていないが，炉内や周辺で採取された放射性微粒子やウラン含有粒子の分析結果では，さまざまな組成が観測されており，事故進展における温度履歴や物質移動の複雑さを反映していると考えられる[3]．微粒子状サンプルの分析結果では，ウラン含有相は UO_2 や，そこに，被覆管材やステンレス鋼材由来と考えられるジルコニウムや鉄が固溶した酸化物であり，鉄やクロムの酸化物が共存する例も報告されている．これまでにも，UO_2 やジルコニウムとの固溶体 $(U, Zr)O_2$ について酸化劣化の挙動を報告してきたが[4,5]，1F サンプルのように複雑組成の混合物については，水の放射線分解が与える影響に関する知見が乏しい．そこで，今後のデブリ取り出し作業やその後の保管も視野に入れて，水の放射線分解の影響として想定すべき燃料デブリの性状変化を明らかにするため，模擬燃料デブリを用いた研究に取り組んだ．本研究は東北大，京大と連携して実施した文部科学省の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」（2018–20 年度）の一環として進めてきたものである．本項では，第 63 回（2020 年），第 64 回（2021 年）放射線化学討論会で報告した内容をまとめ，模擬デブリ試料を用いた試験で得られた知見を紹介したい．

2　模擬デブリ試料

UO_2 とステンレス鋼，ジルコニウムの混合物の高温加熱処理により加熱時の温度や雰囲気の異なる 6 種類の模擬デブリ試料を合成した．試料の合成条件と XRD 分析により観測された主な相を Table 1 に示す．合成した模擬デブリ試料の SEM 観察では，いずれの試料もウラン含有相と鉄含有相の不均質な混合物であった（Fig. 1）．出発物質に用いたステンレス鋼は SUS304

A study of H_2O_2-induced oxidative degradation of simulated fuel debris
Yuta Kumagai*, Ryoji Kusaka, Masami Nakata and Masayuki Watanabe (*Japan Atomic Energy Agency*), Daisuke Akiyama, Akira Kirishima and Nobuaki Sato (*Tohoku University*), Takayuki Sasaki (*Kyoto University*),
〒319–1195 茨城県那珂郡東海村白方 2–4
TEL: 029–282–5268, E-mail: kumagai.yuta@jaea.go.jp

である．ジルコニウムについては，USZrO$_2$1600-O は酸化物（ZrO$_2$）を用いて合成し，それ以外の試料では金属（Zr）を用いた．Table 1 に示したように，模擬デブリ試料中の主なウラン含有相としては，ウラン酸化物（UO$_2$・U$_3$O$_8$）や UO$_2$ に鉄やジルコニウムが固溶した相（UO$_2$(s.s.)），鉄やクロムのウラン酸塩（(Fe, Cr)UO$_4$）の形成が認められた．

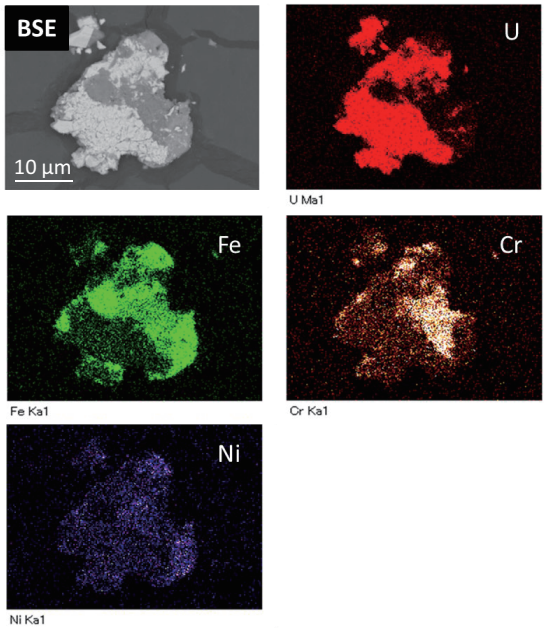

Figure 1. SEM-EDX analysis of a simulated fuel debris sample (US1600-O).

3 H$_2$O$_2$ によるウランの溶出とウラニル過酸化物の生成

H$_2$O$_2$ 浸漬試験では，ほとんどの模擬デブリ試料で共通してウランの溶出が観測された．溶出したウランを分析すると，一部の例外はあるものの全体的な傾向として，一度溶出したウランが浸漬日数の経過とともに徐々に析出し，溶液中の濃度が低下していくことが観測された．ウランの溶出に関しては，UO$_2$ と同様に H$_2$O$_2$ によって酸化された 6 価のウラン（U(VI)）が，ウラニルイオンとして溶出したものと考えられる．観測されたウランの溶出濃度も，参照試料として同様の浸漬試験を行った UO$_2$ の結果と同等か，それよりも低いものであった．溶出ウラン濃度の低下は，ウラニル過酸化物の析出によるものであり，浸漬後の模擬デブリ試料表面のラマン分析で生成が確認された（Fig. 2）．ウラニル過酸化物は，本研究と同様の UO$_2$ の H$_2$O$_2$ 水溶液への浸漬で，表面に変質相として形成されることが報告されている[6]．一方で，使用済燃料の直接処分

Table 1. Simulated fuel debris samples prepared in this study.

Sample	Starting materials, mol ratio	Temperature (°C), atmosphere*	Phases by XRD
US1200-O	UO$_2$, SUS304 U:(Fe+Ni+Cr) = 1:1	1200 Ar + 2% O$_2$	UO$_2$(s.s.), U$_3$O$_8$, (Fe, Cr)UO$_4$
US1600-O		1600 Ar + 2% O$_2$	U$_3$O$_8$, t-ZrO$_2$, (Fe, Cr)UO$_4$
USZr1200-O	UO$_2$, SUS304, Zr U:(Fe+Ni+Cr):Zr = 1:1:1	1200 Ar + 2% O$_2$	UO$_2$
USZr1600-O		1600 Ar + 2% O$_2$	UO$_2$(s.s.), t-ZrO$_2$
USZr1600-A		1600 Ar	UO$_2$, t-ZrO$_2$
USZrO$_2$1600-O	UO$_2$, SUS304, ZrO$_2$ U:(Fe+Ni+Cr):Zr = 1:1:1	1600 Ar + 2% O$_2$	UO$_2$(s.s.), t-ZrO$_2$

*The samples were prepared by the heat treatments for 1 hour under the conditions shown in this table.

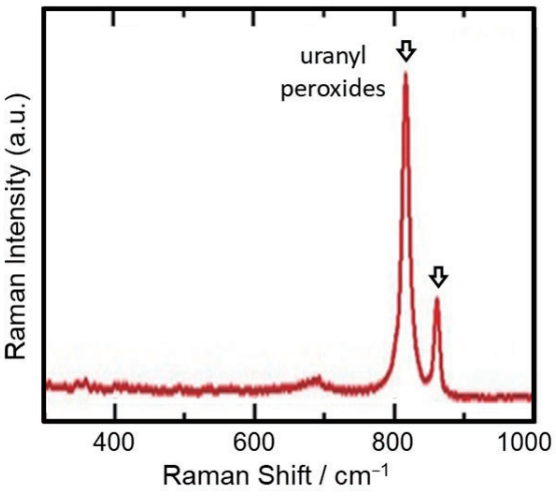

Figure 2. Raman spectrum of uranyl peroxide species forming on the simulated fuel debris sample (US1600-O) after the H_2O_2 leaching test.

に関連する研究では，地下水には一般的に炭酸塩が含まれることを考慮して，炭酸塩を添加した浸漬液を用いることが多い[7]．このような研究例では，炭酸イオンがウラニルイオンと水溶性の錯体を形成し，U(VI) の溶解度を高めるので，ウラニル過酸化物の析出は抑制される．これらの結果から，鉄やジルコニウムを含む模擬デブリ試料でも，ウラン酸化物と同様の反応過程で酸化劣化が進むことが明らかになった．

4　(U, Zr)O_2 の形成によるウラン含有相の安定化

浸漬試験に供した模擬デブリ試料の中で，USZr$O_2$1600-O では他の試料と大きく異なる結果が得られた．USZr$O_2$1600-O からのウランの溶出量は少なく，UO_2 との比較で 1 桁低い溶出濃度が測定された．また，浸漬後のラマン分析では，USZr$O_2$1600-O でのみウラニル過酸化物が検出されなかった．この結果から USZr$O_2$1600-O は H_2O_2 による酸化に対して安定性が高く，ウランの溶出が起こりにくいことが分かる．この USZr$O_2$1600-O の安定性は，(U, Zr)O_2 の形成によると考えられる．Table 1 に模擬デブリ試料中の主な相を示したが，XRD 分析の結果から，USZr$O_2$1600-O のウラン含有相 UO_2(s.s.) では鉄やジルコニウムの固溶が他の試料よりも顕著に進展したことが分かった．ジルコニウムの固溶による安定化については先に報告した通り，ジルコニウムの固溶化が進むことにより，表面でのウランの酸化が抑制され，加えて H_2O_2 が O_2 に分解される反応が活性となるため，H_2O_2 に対する安定性が高くなる[5]．したがって，USZr$O_2$1600-O の浸漬試験の結果は，この (U, Zr)O_2 の H_2O_2 に対する安定性によるものと考えられる．他の試料で観測されたウランの溶出とウラニル過酸化物の生成も含めてまとめるならば，模擬デブリ試料で観測された H_2O_2 による酸化劣化挙動は，試料中のウラン含有相の反応性を反映したものと言える．

5　まとめ

燃料デブリに対する水の放射線分解の影響を把握するため，模擬デブリ試料を用いて H_2O_2 水溶液への浸漬試験を行った．H_2O_2 の反応により，模擬デブリ試料からウランが溶出し，ウラニル過酸化物の形成が進むことが分かった．また UO_2 相の固溶体形成による H_2O_2 に対する安定化が観測された．これらの酸化劣化の過程は，ウラン含有相の反応性や安定性に基づいて説明できることが明らかになった．

以上の研究の詳細については近日中に公開になる拙著論文を参照されたい[8]．また，ウラニル過酸化物のラマン分析については，共同研究者の日下が詳報している[9]．模擬燃料デブリ試料中に観測された (Fe, Cr)UO_4 の詳細な構造学的分析と熱的安定性や，模擬デブリ中の各種固相のラマン分析，各種模擬デブリの純水浸漬や海水浸漬の結果についても，それぞれ共同研究者が論文投稿中もしくは近日中に投稿予定であるので，参考にして欲しい．

〈謝　辞〉

本研究は，日本原子力研究開発機構・廃炉国際共同研究センターの「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」（JPJA18P18071886）の一部として実施した．

〈参 考 文 献〉

1) T. E. Eriksen, D. W. Shoesmith, M. Jonsson, J. Nucl. Mater., 420 (2012) 409.
2) B. Zubekhina, B. Burakov, E. Silanteva, Y. Petrov, V. Yapaskurt, D. Danilovich, Sustainability, 13 (2021) 1073.
3) B. Grambow, A. Nitta, A. Shibata, Y. Koma, S. Utsunomiya, R. Takami, K. Fueda, T. Ohnuki, C. Jegou,

H. Laffolley, C. Journeau, J. Nucl. Sci. Technol., 59 (2022) 1.
4) Y. Kumagai, A. B. Fidalgo, M. Jonsson, J. Phys. Chem. C, 123 (2019) 9919.
5) Y. Kumagai, M. Takano, M. Watanabe, J. Nucl. Mater., 497 (2017) 54.
6) C. Corbel, G. Sattonnay, S. Guilbert, F. Garrido, M. F. Barthe, C. Jegou, J. Nucl. Mater., 348 (2006) 1.
7) M. M. Hossain, E. Ekeroth, M. Jonsson, J. Nucl. Mater., 358 (2006) 202.
8) Y. Kumagai, R. Kusaka, M. Nakada, M. Watanabe, D. Akiyama, A. Kirishima, N. Sato, T. Sasaki, J. Nucl. Sci. Technol., (in press) DOI: 10.1080/00223131.2021.2023055
9) R. Kusaka, Y. Kumagai, T. Yomogida, M. Takano, M. Watanabe, T. Sasaki, D. Akiyama, N. Sato, A. Kirishima, J. Nucl. Sci. Technol. 58 (2021) 629.