

Oral presentation | V. Nuclear Fuel Cycle and Nuclear Materials : 502-1 Nuclear Materials, Degradation, Radiation Effects, and Related Technology

📅 Wed. Sep 11, 2024 4:00 PM - 5:00 PM JST | Wed. Sep 11, 2024 7:00 AM - 8:00 AM UTC 🏠 Room
O(Recture RoomsB 2F B204)

[1011-14] Nuclear Materials 2

Chair:YUJI Arita(Univ. of Fukui)

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[1011]

X-ray analysis for radioactive particles from Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant using synchrotron radiation at SPring-8

(1) Development of measuring technique

*Hajime Tanida¹, Tohru Kobayashi¹, Masaaki Kobata¹, Shin-ichi Fujimori¹, Yoshihiro Okamoto¹, Tetsuo Okane¹, Tsuyoshi Yaita¹, Toshihiko Satou², Shingo Suzuki³, Koji Maeda³ (1. JAEA, Materials Sciences Research Center, 2. JAEA, CLADS, 3. JAEA, FMF)

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[1012]

X-ray analysis for radioactive particles from Fukushima-Daiichi Nuclear Power Plant using synchrotron radiation at SPring-8

(2) Experimental results

*Tetsuo Okane¹, Tohru Kobayashi¹, Masaaki Kobata¹, Hajime Tanida¹, Shin-ichi Fujimori¹, Yoshihiro Okamoto¹, Tsuyoshi Yaita¹, Yukihiko Satou¹, Shingo Suzuki¹, Koji Maeda¹ (1. Japan Atomic Energy Agency)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[1013]

Study of changes in melting behaviour of the UO₂-Zircaloy-2 system induced by addition of magnetite at temperatures 2000 and 2100 °C

*Bella Zubekhina¹, Masahide Takano², Anton Pshenichnikov³ (1. JAEA, Fukushima Research and Engineering Institute, Tokai-mura, Ibaraki, Japan, 2. JAEA, Nuclear Science Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki, Japan, 3. JAEA, Fukushima Research and Engineering Institute, Tomioka, Fukushima, Japan.)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[1014]

Evaluation on thermodynamic properties of Cs-B-O compounds using DFT calculations and lattice vibration calculations

*Suzuki Chikashi¹ (1. JAEA)

SPring-8 における 1F 2 号機 PCV 内部調査で採取した放射性微粒子の放射光分析 (1) 測定環境整備

X-ray analysis for radioactive particles from Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant
using synchrotron radiation at SPring-8 (1) Development of measuring technique

*谷田 肇¹, 小林 徹¹, 小畠 雅明¹, 藤森 伸一¹, 竹田 幸治¹, 岡本 芳浩¹, 岡根 哲夫¹,
矢板 毅¹, 佐藤 志彦², 鈴木 紳悟³, 前田 宏治³,

¹JAEA 物質科学研究センター, ²JAEA 廃炉環境国際共同研究センター,

³JAEA 照射燃料集合体 試験施設

福島第一原子力発電所 (1F) 2 号機原子炉格納容器 (PCV) 内部調査で採取した放射性微粒子(以下、「放射性微粒子」という)に対する非破壊分析を目的として、1 μm の放射光 X 線による蛍光 X 線 (XRF) による元素マッピングと、同一視野における XRF による元素分析、X 線吸収スペクトル (XAFS) による化学状態分析、X 線回折 (XRD) による結晶構造分析を実現した。

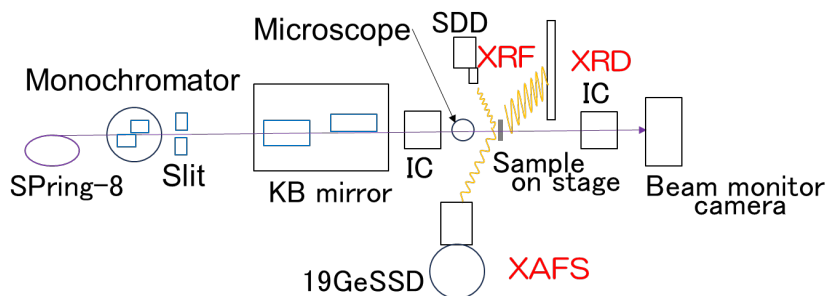
キーワード：福島第一原発由来物質, 放射光分析, マイクロビーム, 同一視野同時計測, XAFS/XRD/XRF

1. 緒言

大型放射光施設 SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL22XU では、1F 2 号機 PCV 内部調査で採取された放射性微粒子試料に高輝度放射光を活用した X 線非破壊分析を実施することを目的として、令和 4 年 9 月に核燃料物質の使用許可を取得し、令和 5 年 9 月より核燃料物質取り扱いの運用を開始した。これに合わせて、放射光 X 線をマイクロビームに集光する Kirkpatrick-Baez (KB) ミラー、試料観察用顕微鏡、キネマティックマウントによる試料ホルダー、精密位置決めステージ、ビーム観察用 CMOS カメラ、蛍光 X 線 (XRF) 検出器、X 線吸収 (XAFS) 測定システム、X 線回折 (XRD) 用二次元検出器を整備し、37 keV 以下の X 線で 1 μm の XRF の元素マッピングと、同一視野における XRF、XAFS、XRD 同時測定を実現した。

2. 実験

SPring-8 から的高輝度アンジュレータ光を分光器で分光し、スリットで縦 0.3 mm×横 0.5 mm に整形し、KB ミラーから 500 mm の位置に 1 μm に集光した。本実験では、Pu の L3 吸収端の 18 keV まで励起可能な 20 keV の X 線で、シリコンドリフト検出器 (SDD) による XRF の元素分析、元素マッピングを行い、入射および透過光強度測定用イオンチェンバー (IC)、19 素子ゲルマニウム半導体検出器 (19GeSSD) による XAFS 測定、フラットパネル検出器による XRD 測定を行った。



*Hajime Tanida¹, Tohru Kobayashi¹, Masaaki Kobata¹, Shin-ichi Fujimori¹, Yukiharu Takeda¹, Yoshihiro Okamoto¹, Tetsuo Okane¹,
Tsuyoshi Yaita¹, Yukihiko Satou², Shingo Suzuki³ and Koji Maeda³

¹JAEA, MSRC, ²JAEA, CLADS, ³JAEA, FMF

SPring-8 における 1F 2 号機 PCV 内部調査で採取した放射性微粒子の放射光分析 (2) 分析実験結果

X-ray analysis for radioactive particles from Fukushima-Daiichi

Nuclear Power Plant using synchrotron radiation at SPring-8

(2) Experimental results

小林 徹¹, 小畠 雅明¹, 谷田 肇¹, 藤森 伸一¹, 竹田 幸治¹, 辻 卓也¹, 福田 竜生¹,
芝田 悟朗¹, 川崎 郁斗¹, 土井 玲祐¹, 岡本 芳浩¹, *岡根 哲夫¹, 矢板 毅¹,
佐藤 志彦², 鈴木 紳悟³, 前田 宏治³,

¹JAEA 物質科学研究センター, ²JAEA 廃炉環境国際共同研究センター,

³JAEA 照射燃料集合体 試験施設

福島第一原子力発電所 (1F) 2 号機 PCV 内部調査で採取した放射性微粒子(以下、「放射性微粒子」という)に対して、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ サイズの放射光 X 線を使用した蛍光 X 線 (XRF) による元素分析・マッピング、X 線吸収スペクトル (XAFS) による化学状態分析、X 線回折 (XRD) による結晶構造分析の同時測定非破壊分析を実施した。

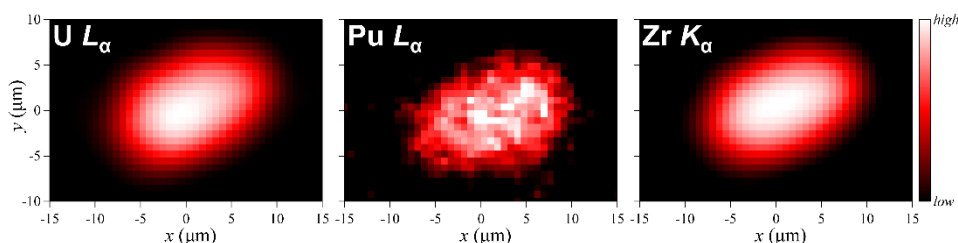
キーワード: X 線分析, 核燃料物質, 福島第一原子力発電所

1. 緒言

大型放射光施設SPring-8の原子力機構専用ビームラインBL22XUにおいて、令和6年2月に福島第一原子力発電所 (1F) で採取された放射性微粒子試料に対する初めての放射光分析実験を実施した。今回の実験は、今後取り出される燃料デブリについて、生成条件や経年変化を推測するために必要となる元素の化学状態や局所構造等に関する情報を取り出すための分析スキームを確立することも目的とする。

2. 実験結果

今回の実験では、1F 2 号機 PCV 内調査で採取した放射性微粒子について大洗研 FMF において試料調整を行い、SPring-8 において集光 X 線を用いた X 線吸収 (XAFS)、蛍光 X 線分析 (XRF)、X 線回折 (XRD) の各測定を同一試料に対して実施することにより、ウラン、プルトニウム、ジルコニウム、鉄などの分布やその価数、化学状態、結晶相同定 (格子定数) を $1\mu\text{m}$ 四方サイズの領域ごとに分析できる見通しを得た。特にプルトニウムに対する XAFS 測定に国内で初めて成功した。



1F 2 号機内部から採取された放射性微粒子のマイクロビーム蛍光 X 線イメージ

Tohru Kobayashi¹, Masaaki Kobata¹, Hajime Tanida¹, Shin-ichi Fujimori¹, Yukiharu Takeda¹, Takuya Tsuji¹, Tatsuo Fukuda¹, Goro Shibata¹, Ikuto Kawasaki¹, Reisuke Doi¹, Yoshihiro Okamoto¹, *Tetsuo Okane¹, Tsuyoshi Yaita¹, Yukihiko Satou², Shingo Suzuki³ and Koji Maeda³

¹JAEA, MSRC, ²JAEA, CLADS, ³JAEA, FMF

Study of changes in melting behaviour of the UO_2 -Zircaloy-2 system induced by addition of magnetite at temperatures 2000 and 2100 °C

*Bella Zubekhina, Masahide Takano, Anton Pshenichnikov

Japan Atomic Energy Agency

Abstract: Interactions in two systems UO_2 -Zircaloy and UO_2 -Zircaloy-magnetite were studied at temperatures 2000 and 2100 °C during 30 min in argon atmosphere. It was shown that presence of relatively small amount of magnetite in UO_2 -Zircaloy system suppresses UO_2 dissolution in Zr melt and affects the composition of new-formed phases.

Keywords: fuel, cladding, interaction, corium, magnetite

Introduction

An interaction between UO_2 fuel and Zircaloy (Zry) cladding is a well-known process taking place during severe nuclear accident with core melting. In case of the 1F accident, due to considerable amount of stainless steel one could expect the influence of steel and steel oxidation products to the process of fuel debris formation [1]. This paper supposed to improve the understanding of UO_2 -Zry- Fe_3O_4 system behavior during melting at temperatures 2000-2100 °C.

Results and discussion

A possibility of U diffusion from oxide phase to metallic melt was studied at temperatures 2000 and 2100 °C in argon atmosphere. The molar ratios UO_2 : Zry and UO_2 : Zry : Fe_3O_4 were 15 : 1 and 15 : 1 : 0.15, respectively. Despite the low molar ratio of Fe_3O_4 /Zry, after 30 min of interaction the average bulk content of U dissolved in the melt was about 6 times lower for UO_2 -Zry- Fe_3O_4 system than for UO_2 -Zry. At both temperatures, 2000 and 2100 °C, main phases after UO_2 -Zry- Fe_3O_4 interaction were Fe-Zr-O, ZrO_2 , α -Zr(O), and Zr-Fe-U-O with U content varied from 1 at.% to 20 at.%

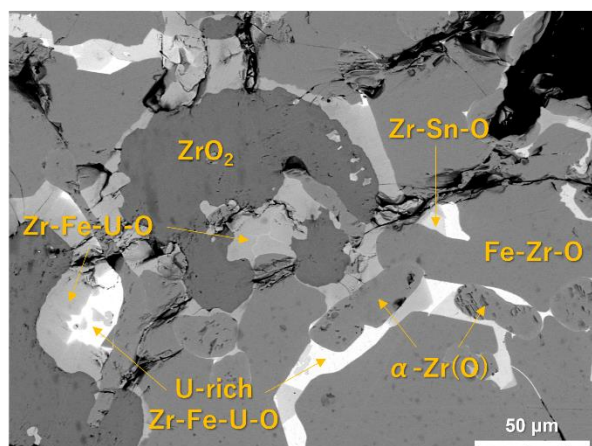


Figure 1. Components of the melt after reaction at 2100 °C.

(Figure 1). When Fe_3O_4 reacted together with Zry, the volume fraction of the typical corium phase $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ became almost negligible. Several minor inclusions of $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ phase were found in the local area of the sample. System UO_2 -Zry at temperatures 2000 and 2100 °C showed formation of U-Zr-O solid solutions of various composition and α -Zr(O) phase which is in a good agreement with previously published data [2].

Conclusion

The results obtained allow suggesting that presence of iron oxide may suppress the UO_2 dissolution in a Zry melt during severe accident progression and significantly affects the phase composition of new-formed fuel debris.

References

- [1] Barrachin, M. Corium Experimental Thermodynamics: A Review and Some Perspectives. *Thermo* **2021**, 1, 179-204.
- [2] Hofmann, P. Current knowledge on core degradation phenomena, a review. *J. Nuc. Mat.*, **1999**, 270, 1–2, 194-211.

DFT 計算と格子振動計算による Cs-B-O 系化合物の熱力学特性評価

Evaluation on thermodynamic properties of Cs-B-O compounds using DFT calculations and lattice vibration calculations

鈴木 知史
JAEA

軽水炉の過酷事故(SA)において、沸騰水型軽水炉の制御材であるホウ素(B)はセシウム(Cs)と化学反応を生じて Cs-B-O 系化合物を形成し、Cs の化学挙動に影響を与える可能性が示されている。そこで、SA 時の Cs 化学挙動の基礎的理解のため、Cs-B-O 系化合物に関する反応について反応自由エネルギーを評価した。

キーワード：ホウ素，セシウム，DFT 計算，格子振動計算，熱力学特性

1. 緒言

軽水炉過酷事故時のソースターム評価精度向上や福島第一原発炉内の核分裂生成物(FP)の挙動評価の基礎的知見拡充のため、セシウム(Cs)等の FP の放出移行に影響を与える化学挙動を評価しモデル化を進めている。この中で沸騰水型軽水炉の制御材であるホウ素(B)は、Cs と化学反応を生じて、これまで想定していなかった Cs-B-O 系化合物を形成し、Cs の化学挙動に影響を与える可能性が示されている [1]。そこで、密度汎関数理論(DFT)計算と格子振動計算により、Cs-B-O 系化合物である CsBO₂ と CsB₅O₈ に関する反応自由エネルギーを計算し、測定結果との差を評価し妥当性を検討した。

2. 計算手法

CsBO₂ と CsB₅O₈ の DFT 計算には Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [2]を用いた。また、熱力学特性を評価するための格子振動計算には Phonopy [3]を用いた。格子振動計算は、DFT 計算から得られた CsBO₂ と CsB₅O₈ の基本単位格子の 2×2×2 と 1×1×1 のスーパーセルを用いて密度汎関数摂動論法により行った。さらに、擬調和振動子近似により CsBO₂ と CsB₅O₈ の熱力学特性を計算した。

3. 結果

表 1 に参照物質である Cs₂O と B₂O₃ から CsBO₂ が生成する 0 K の反応エネルギーを示す。この反応を含む二元酸化物から三元酸化物が生成する 135 の反応の測定値と計算値が報告されており[4]、計算結果とこの既報の計算値[4]はほぼ一致した。また、135 の反応の 1 原子当たりの計算値と測定値との標準的な差は 24 meV であると報告されている[4]が、計算結果と既報[4]の測定値との差は 23-24 meV であり、標準的な差と同程度であり、計算結果は妥当と考えられる。

表 2 に CsBO₂ とホウ酸から CsB₅O₈ を生成する 850 K の反応自由エネルギーの計算結果と既報の測定結果[5]から 850 K に外挿した値を示す。計算結果と外挿した値の差は 19.9-20.4 kJ/mol であった。一方、反応に関係した各化合物の生成自由エネルギーの誤差[4,6]より誤差伝播則から求めた反応自由エネルギーの誤差は 23-27 kJ/mol 以上であった。したがって、計算結果と外挿値の差は誤差範囲であり、両者の妥当性が支持された。

参考文献

[1] T. Haste, et al., Annals Nucl. Energ. 61 (2013) 102.
[2] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B47 (1993) 558.
[3] A. Togo et al., Phys. Rev. B78 (2008) 134106.
[4] G. Hautier et al., Phys. Rev. B85 (2012) 155208.
[5] M. Rizaal et al., ACS Omega 6 (2021) 32695.
[6] JANAF Thermochemical Tables; 4th ed.; Part I Al–Co.

Chikashi Suzuki
JAEA

表 1 Cs₂O+B₂O₃→2CsBO₂ の 0 K の反応エネルギー

反応エネルギー	計算結果	-3.298 eV
	既報の計算値	-3.293 eV
	測定値	-3.483 eV
反応エネルギーの差	計算結果と測定値	0.185 eV
	既報の計算値と測定値	0.190 eV
1原子当たりの 反応エネルギーの差	計算結果と測定値	23.13 meV
	既報の計算値と測定値	23.75 meV

表 2 Cs-B-O 系化合物とホウ酸の反応自由エネルギー(kJ/mol)

反応	測定結果 の外挿値	計算結果	計算結果と 外挿値の差
CsBO ₂ +4HBO ₂ → CsB ₅ O ₈ +2H ₂ O	-472.3	-492.7	20.4
CsBO ₂ +(4/3)(HBO ₂) ₃ → CsB ₅ O ₈ +2H ₂ O	-94.2	-114.6	20.4
CsBO ₂ +4H ₃ BO ₃ → CsB ₅ O ₈ +5H ₂ O	-172.0	-191.9	19.9