JAEA-Research 2023-007 DOI:10.11484/jaea-research-2023-007



# コールドクルーシブル誘導加熱法を用いた 炉心酸化物溶融物中の成分偏析に関する研究 (共同研究)

Segregation of Components of Molten Core Oxidic Materials Using Cold Crucible Induction Heating Technique (Joint Research)

須藤 彩子 Bence Mészáros 佐藤 拓未 永江 勇二 Ayako SUDO, Bence MÉSZÁROS, Takumi SATO and Yuji NAGAE

> 福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター 燃料デブリ研究ディビジョン

Fuel Debris Research and Analysis Division Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science Fukushima Research Institute Sector of Fukushima Research and Development

November 2023

日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。 本レポートの成果(データを含む)に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の 条件で利用してください。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課 〒 319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49 E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan

E-mail: ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2023

# コールドクルーシブル誘導加熱法を用いた 炉心酸化物溶融物中の成分偏析に関する研究 (共同研究)

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター 燃料デブリ研究ディビジョン

須藤 彩子、Bence Mészáros \*、佐藤 拓未、永江 勇二

(2023年9月20日受理)

東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所で形成された燃料デブリの臨界評価 のためには、燃料デブリ中に含まれる成分の偏析傾向を把握することは非常に重要である。特 に、燃料デブリ中で中性子吸収材としての役割を担うと考えられる Fe および Gd の分布状況は 臨界性に大きな影響を与えると考えられる。本研究では炉心酸化物溶融物中の凝固過程におけ る Fe および Gd の偏析傾向を解明するため、コールドクルーシブル誘導加熱法を用い炉心構成 材料(UO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、FeO、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、模擬核分裂生成物(MoO<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO、RuO<sub>2</sub>))、コンクリ ート主成分 (SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO)の溶融凝固試験を行った。本試験では、加熱中溶融試料を徐々 に下部に引き抜くことによって、下部から上部に向かって凝固させることを実現した。元素分 析の結果、Feは試験体中心付近で試験体下部の最大 3.4 倍濃縮することがわかった。FeO の初 期組成、冷却速度、相分離の有無にかかわらず、すべての試験体で Fe の試験体中心部付近への 偏析が確認された。このことから、FeO は溶融物中で最終凝固領域に向けて偏析することが考 えられる。一方、Gd は試験体中の試験体下部で試験体中心付近の最大 2.6 倍濃縮した。Gd2O3 は初期組成1at.%以上の場合、冷却速度、相分離の有無にかかわらず、すべての試験体で試験 体下部への偏析が確認された。このことから、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は溶融物中に1at.%以上含まれる場合、初 期に凝固する領域に偏析することが考えられる。一方、模擬核分裂生成物の顕著な偏析は確認 されなかった。

i

本報告書は、日本原子力研究開発機構がチェコ Research Centre Řež (CVR)との共同研究契約により実施した研究成果に関するものである。

原子力科学研究所:〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

<sup>\*</sup> Research Centre Řež

#### JAEA-Research 2023-007

# Segregation of Components of Molten Core Oxidic Materials Using Cold Crucible Induction Heating Technique (Joint Research)

Ayako SUDO, Bence MÉSZÁROS\*, Takumi SATO and Yuji NAGAE

Fuel Debris Research and Analysis Division Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 20, 2023)

For the criticality assessment of fuel debris generated by the accident in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, understanding of the elemental localization in fuel debris is important. Especially, the distribution of Fe and Gd, which may behave as potential neutron absorber materials in the fuel debris, is of particular important from the viewpoint of nuclear criticality safety. To investigate the localization tendency of Gd and Fe in molten core materials during solidification progress, liquefaction/solidification tests on core materials containing UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, FeO, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and simulated fission products (MoO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, and RuO<sub>2</sub>) and concrete (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CaO) were performed using cold crucible induction heating technique. During the test, the molten core materials gradually subsided and solidified from the bottom to the top of the melt. Elemental analysis showed that Fe content in the inner region increased approximately up to 3.4 times that in the bottom region. The concentration of Fe into the inner region was observed in all the samples regardless of the initial FeO composition, cooling rates, and phase separation. This suggests that FeO may be concentrated into the low temperature region, where the melt solidified later. In contrast, Gd content in the bottom region increased approximately up to 2.6 times that in the inner region. The concentration of Gd into the bottom region was observed when the initial Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content was higher than 1 at.%. This suggests that Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may be concentrated into the earlier solidified region. On the other hand, no significant localization was observed on the simulated fission products.

Keywords: Fuel Debris, Cold Crucible Induction Heating Technique, Segregation

This work has been performed by Japan Atomic Energy Agency as a joint research with Research Centre Řež (CVR) in the Czech Republic.

<sup>\*</sup> Research Centre Řež

## 目 次

1. はじめに	1
2. 炉心構成材料の溶融凝固試験	2
2.1 コールドクルーシブル誘導加熱炉	2
2.2 炉心構成材料組成	2
2.3 コールドクルーシブル誘導加熱試験	3
3. 結果	4
3.1 UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO-Mo 系溶融凝固試験(J1)	4
3.2 UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO-模擬 FP 系溶融凝固試験(J2)	4
3.3 UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO 系溶融凝固試験(J3)	5
3.4 UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO-コンクリート系溶融凝固試験(J4)	5
4. 考察	7
4.1 炉心溶融物の凝固進展	7
4.2 凝固進展における相状態の変化	7
4.3 炉心溶融物中の Fe 偏析傾向	8
4.4 炉心溶融物中の Gd 偏析傾向	9
5. まとめ	11
参考文献	12

## Contents

1.	Introduction	1
2.	Liquefaction/solidification tests of core materials	2
	2.1 The induction furnace with a cold crucible	2
	2.2 Composition of core materials	2
	2.3 The heating tests using induction furnace with a cold crucible	3
3.	Results	4
	$3.1 \ The \ lique faction/solidification \ test \ of \ UO_2-ZrO_2-Gd_2O_3-FeO-Mo \ (J1) \$	4
	3.2 The liquefaction/solidification test of UO2-ZrO2-Gd2O3-FeO-simlated FPs (J2)	4
	3.3 The liquefaction/solidification test of UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO (J3)	5
	3.4 The liquefaction/solidification test of UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO-concrete (J4)	5
4.	Discussion	7
	4.1 The solidification progress of molten core materials	7
	4.2 The phase relationships during the solidification progress	7
	4.3 The segregation tendency of Fe in molten core materials	8
	4.4 The segregation tendency of Gd in molten core materials	9
5.	Conclusion	11
R	eferences	12

# 表リスト

表 1	溶融凝固試験に供した炉心構成材料初期組成(wt.%)	13
表 2	溶融凝固試験に供した炉心構成材料初期組成(at.%)	13
表 3	元素分析から得られた各領域の平均組成および試料高さ(at.%)(J1)	13
表 4	元素分析から得られた各領域の平均組成および試料高さ(at.%)(J2)	14
表 5	元素分析から得られた各相の平均組成 (at.%)(J3)	14
表 6	元素分析から得られた各領域の平均組成および試料高さ (at.%)(J3)	14
表 7	元素分析から得られた各相の平均組成 (at.%)(J4)	15
表 8	元素分析から得られた各領域の平均組成および試料高さ(at.%)(J4)	15
表 9	J3 組成(Gd は除外)における熱力学解析条件	15
表 10	試験結果まとめ	16

図リスト

図 1	IS-1 加熱装置の外観写真 (a)真空チャンバー、(b)コールドクルーシブル誘導加熱炉-	17
図 2	IS-1 模式図	17
図 3	J1 温度履歴および試料台降下速度	18
図 4	J2 温度履歴および試料台降下速度	18
図 5	J3 (2回目加熱)温度履歴および試料台降下速度	18
図 6	J4(2回目加熱)温度履歴および試料台降下速度	19
図 7	試験体サンプリングイメージおよび試料位置に対する平均組成の算出方法	19
図 8	J1 試験体の外観および解体後のサンプリング位置	19
図 9	SEM 画像および元素分析結果(J1_1)	20
図 10	SEM 画像および元素分析結果(J1_2)	20
図 11	SEM 画像および元素分析結果(J1_3)	20
図 12	J2 試験体の切断後の外観およびサンプリング位置	21
図 13	SEM 画像および元素分析結果(J2_1)	21
図 14	SEM 画像および元素分析結果(J2_2)	21
図 15	SEM 画像および元素分析結果(J2_3)	22
図 16	SEM 画像および元素分析結果(J2_4)	22
図 17	J3 試験体の外観および解体後のサンプリング位置	22
図 18	SEM 画像および元素分析結果(J3_1)	23
図 19	SEM 画像および元素分析結果(J3_2)	23
図 20	SEM 画像および元素分析結果(J3_3)	24
図 21	SEM 画像および元素分析結果(J3_4)	24
図 22	SEM 画像および元素分析結果(J3_5)	25
図 23	J4 試験体の外観および解体後のサンプリング位置	25

図 24	SEM 画像および元素分析結果(J4_1)	26
図 25	SEM 画像および元素分析結果(J4_2)	26
図 26	SEM 画像および元素分析結果(J4_3)	27
図 27	SEM 画像および元素分析結果(J4_4)	27
図 28	凝固進展模式図(J1)	28
図 29	凝固進展模式図(J2, J3, J4)	28
図 30	J3 組成(Gd は除外)における熱力学解析結果	28
図 31	試験体断面での高さ方向の Fe 含有率変化(J1)	29
図 32	試験体断面での高さ方向の Fe 含有率変化(J2)	29
図 33	試験体断面での高さ方向の Fe 含有率変化(J3)	29
図 34	試験体断面での高さ方向の Fe 含有率変化(J4)	30
図 35	試験体断面での高さ方向の Gd 含有率変化(J1)	30
図 36	試験体断面での高さ方向の Gd 含有率変化(J2)	30
図 37	試験体断面での高さ方向の Gd 含有率変化(J3)	31
図 38	試験体断面での高さ方向の Gd 含有率変化(J4)	31

#### 1. はじめに

東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所(以下、1F)事故では、核燃料や炉 心構造材等から構成される溶融物が原子炉圧力容器(以下、RPV)内で発生し、一部はRPVか ら格納容器底部に流下し、また一部はRPV下部で徐々に固まり、燃料デブリが形成したと予測 される。数トン規模とも言われている溶融物では、表面は急速に固化すると考えられている一 方、内部では表面に形成されたクラスト層の断熱により急速には固まらず、固液混合状態を経 て非常に遅い速度で凝固することが考えられる。一般的に、溶融物が遅い冷却速度で凝固する 場合、溶融物中の成分偏析が起きやすいことが知られている。核燃料の一部には、可燃性毒物 (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を含有した二酸化ウラン(UO<sub>2</sub>)燃料ペレットが使用されており、燃料デブリ中のGd の分布状況を把握することは臨界安全の観点から非常に重要である。また、沸騰水型原子炉 (BWR)である1Fでは、中性子吸収剤の役割を担うB<sub>4</sub>Cを内包したステンレス鋼製の制御棒 ブレードが挿入されており、構造材にもステンレス鋼などが使用されることから燃料デブリ中 には多くのFeが含まれることが考えられる。Feも燃料デブリ中で中性子吸収材としての役割 を担うことから、その分布状況を知ることは重要である。Bもまた中性子吸収材としての役割

を担うが、高温で酸化し蒸発するなど複雑な挙動を呈することが予測されているため、本研究 では除外した。

国立研究開発法人日本原子力開発機構(以下、原子力機構)とチェコ Research Centre Řež(以下、CVR)では、上記のような炉心溶融物の凝固過程における Gd および Fe の偏析傾向を実験的に解明するため、CVR に設置されているコールドクルーシブル誘導加熱炉を使用した数キロ グラム規模の炉心構成材料の溶融凝固試験を共同研究として実施してきている。本報告書は、 本共同研究において実施している炉心構成材料の溶融凝固試験データのうち、

・炉心構成材料中の模擬核分裂生成物(FP)のマクロ偏析

・Feを多く含み凝固過程で相分離が起こる条件でのFeおよびGdのマクロ偏析

・コンクリートを含む系での Fe および Gd のマクロ偏析

について着目した試験の評価結果および偏析傾向を取りまとめた。

原子力機構と CVR の国際協力で取得した炉心溶融物中の成分偏析傾向に関するデータは、 原子力機構で進めている凝固モデルの構築と併せて、1F 燃料デブリの堆積状態の把握に貢献で きる。

#### 2. 炉心構成材料の溶融凝固試験

2.1 コールドクルーシブル誘導加熱炉

炉心構成材料の溶融凝固試験は、CVRのコールドクルーシブル誘導加熱炉 IS-1 で実施した。 IS-1 加熱装置の外観写真および模式図をそれぞれ図1および図2に示す。本加熱炉は最高出力 160 kW、1.7 MHzの周波数により、UO2やZrO2等の炉心構成材料を3,000°C以上に加熱するこ とが可能である。溶融凝固試験は空気雰囲気で実施した。装置には加圧を防ぐため排気口が取 り付けられており、試験中、加熱炉内外の圧力差が5~30 kPaに維持されている。また、加熱 中の試料表面温度は放射温度計によって計測した。試料台下部には可動ユニットが設置されて いる。本可動ユニットは1Fの凝固進展を想定し、原子力機構-CVR間の協議のもと設計・設置 したものであり、溶融物を加熱部から下方向に徐々に引き抜くことによって、試料を下方向か ら徐冷することができる。このユニットによって溶融試料の徐冷および凝固方向・凝固組織の 形成の予測が可能となり、1Fで発生したと考えられる溶融物の徐冷・凝固挙動の理解につなが る。

2.2 炉心構成材料組成

本研究に供した炉心構成材料組成を表1および表2に示す。試薬には、粉末のUO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>(純度 99.95%、粒径5µm)、FeO(純度 99.5%)、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.9%、粒径5µm)、模擬 FP(MoO<sub>3</sub>、 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO、RuO<sub>2</sub>)、コンクリート成分(SiO<sub>2</sub>(純度 99.9%、粒径40~200µm)、CaO(純度 99.9%)、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 98.5%))、Mo 金属シートおよび Zr 金属棒(純度 99.95%、直径6mm)を用いた。

着目点1として実施したJ1では、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO に模擬 FP として金属 Mo シートを添加し、溶融物中での金属 FP のふるまいに着目した。同様に着目点1として実施したJ2では、 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO に模擬 FP 酸化物(MoO<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO、RuO<sub>2</sub>)を添加し、溶融物中での FP 酸化物の偏析について調べた。J2 で添加した模擬 FP は各元素群の代表的な FP を選び、添加濃度は 4.1%濃縮 UO<sub>2</sub> 燃料、50 GWd/t 照射条件として ORIGEN-II により計算し、 MoO<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrO/RuO<sub>2</sub> = 23/48/8/21 と設定した。

着目点2として実施したJ3ではFeが燃料デブリ中に多く含まれる場合の偏析挙動を観察するため、Feの初期添加量を36 at.%とした。また、より大規模な溶融物中でのFeおよびGdの偏析挙動を観察するため、全体量を約2kgとした。

着目点 3 として実施した J4 では、コンクリートを含む系での Fe および Gd の偏析挙動を観 察するため、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO にコンクリート成分 (SiO<sub>2</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加した。また、 溶融試験中の SiO<sub>2</sub> の蒸発を防ぐため、炉心構成材料 (UO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、FeO、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): コンクリー ト重量比を約 8:2 となるよう設定した。J4 でもより大規模な溶融物中での偏析挙動を観察す るため、全体量を約 1.7kg とした。

J3 および J4 では、一度に粉末試料全量をるつぼ内に装荷するのが困難であったため、2回に 分けて加熱を行った。J3 では、まず 2,001.5 g の試料粉末を装荷し溶融させ(J3/1回目加熱)、 さらに 272.7 g の粉末を追加し再度溶融・凝固させた(J3/2回目加熱)。J4 では、まず 1,253.1 g の試料粉末を溶融させ(J4/1回目加熱)、一度固化した後 436.1 g の粉末を追加し溶融・凝固さ せた (J4/2 回目加熱)。

2.3 コールドクルーシブル誘導加熱試験

炉心構成材料は粉末の状態で IS-1 試料ステージに装荷し、さらに、誘導加熱を起こすため Zr 金属棒(約5g)を粉末上部に装荷した。試料部に高周波をかけるとZrが加熱され、その後酸 化物の溶融が観測された。J1<sup>1)</sup>、J2<sup>1)</sup>、J3(2回目加熱)、J4(2回目加熱)の温度履歴を図3~ 6に示す。J1 では 2,300 °C ± 200 °C、J2 では 2,300 °C ± 300 °C、J3 2 では 2,100 °C ± 300 °C、 J4 2 では 2,100 ℃ ± 200 ℃ の範囲で試料表面温度は安定した。本試験では対流のある溶融試料 表面の温度を計測しているため、温度幅が大きくなっている。これまでの研究 <sup>2)</sup>では、誘導加 熱試験の放射温度計による表面温度と溶融内部温度がほぼ一致することが示されており、本試 験中の溶融物温度は、溶融物表面の最高温度付近(J1:2,500℃、J2:2,600 ℃、J3:2,250 ℃、 J4:2,450°C)で保持されていたと考えられる。試料温度が安定した後、試料台を下方向に徐々 に下降させた。J1 では、加熱開始後15分後から0.47 mm/分で下降し、70分で出力を切った。 出力切断時の温度は 1,750 °C で、15 分一70 分の平均冷却速度は 13.6 °C/分であった。J2 では、 加熱開始後 35 分後から 0.51 mm/分で下降し、147 分で出力を切った。出力切断時の温度は 1,000 °C で、35 分─147 分の平均冷却速度は 13.4 °C/分であった。J3 では、加熱開始後 100 分 後から 0.54 mm/分で下降し、272 分で出力を切った。出力切断時の温度は 1,565 °C で、100 分 -272 分の平均冷却速度は 3.7 °C/分であった。J4 では、加熱開始後 45 分後から 0.24 mm/分で 下降し、126 分からは速度を上昇させ 0.41 mm/分で下降し、208 分で出力を切った。出力切断 時の温度は 1.750 °C で、45 分-208 分の平均冷却速度は 3.4 °C/分であった。

各試験体を凝固後に垂直方向に切断した後、図7に示す通り試験体中心軸に沿って上部から 下部にかけサンプリングを行い、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析(SEM/EDX) により元素分析を行った。J1では3か所サンプリングを行い、それぞれのサンプルに対して面 分析を行い、試料位置に対する平均組成の変化を算出した。J2では4か所サンプリングを行い それぞれに対して面分析および平均組成変化の算出を行った。J3では下部から上部にかけ5か 所のサンプリングを行い、それぞれのサンプルに対しさらに上部・中部・下部の計15か所の面 分析および点分析を行い、平均組成変化の算出を行った。J4では下部から上部にかけ4か所の サンプリングを行い、それぞれのサンプルに対しさらに上部・中部・下部の計12か所の面分析 および点分析を行い、平均組成変化の算出を行った。

#### 3. 結果

3.1 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Mo 系溶融凝固試験(J1)

J1 では、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 系に模擬 FP として Mo を添加した。Mo 金属シートを試料中 に添加したため加熱中に Mo が空気と反応したことで酸化・蒸発し、溶融物の飛散が起こった。 固化後の試験体は高さ 2.7 cm、重量 266.3 g であった。図 8 に固化後の J1 試験体の外観および 解体後のサンプリング位置を示す。試験体内部には空洞が多く、密度が低い状態であったため、 鉛直方向に切断することができなかった。試験体位置に対する成分の変化を観察するため、試 験体の中心軸に沿って、上部から下部にかけて 3 か所サンプリングを行い (J1\_1~J1\_3)、断面 観察および元素分析を行った。1 サンプルにつき 5~9 領域の面分析を行い、それぞれの平均組 成を算出した。図 9~11 に J1\_1~J1\_3 の SEM 画像を示す。J1\_1 のサンプル断面では、均一な 酸化物相が確認された。金属元素の平均組成は 61.9 at.%Zr、33.9 at.%U、0.7 at.%Fe、3.5 at.%Gd であった。J1\_2 のサンプル断面では、球状の結晶と微細な空孔を含む母相が確認された。平均 組成は 51.9 at.%Zr、44.1 at.%U、2.3 at.%Fe、1.7 at.%Gd であった。J1\_3 のサンプル断面では、 微細な空孔を含む均一な組織が確認された。平均組成は 63.4 at.%Zr、32.7 at.%U、1.3 at.%Fe、 2.6 at.%Gd であった。また、すべてのサンプル中に Mo は検出されなかった。J1 各サンプルの 組成平均を算出した結果および試験体に対する高さ位置を表 3 に示す。

3.2 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-模擬 FP 系溶融凝固試験(J2)

J2 では、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 系に模擬 FP 酸化物(MoO<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO、RuO<sub>2</sub>)を添加した。 J1 と比較して、加熱中の溶融物の飛散は少なく、固化後の試験体は高さ 3.2 cm、重量 757.8 g で あった。J2 では Mo を酸化物で添加したため、J1 で見られた加熱中の Mo の急速な酸化蒸発に よる飛散が起こらなかったと考えられる。

図 12 に固化後の J2 試験体切断後の外観およびサンプリング位置を示す。J2 は J1 と比べ空 洞が少なく密度が高かったため、鉛直方向に切断できた。断面を観察したところ、試験体下部 (領域 1) は層状の構造を持つ一方で、試験体上部(領域 2) は層状簿構造を持たず空洞がある ことが確認できた。試験体の中心軸に沿って、上部から下部にかけて4 か所からサンプリング し(J2\_1~J2\_4)、断面観察および元素分析を行った。

図 13~16 に J2\_1~J2\_4 の SEM 画像を示す。SEM 画像から、組成が異なることにより濃淡 が生じていることが明らかである。J2\_1、J2\_2、J2\_3 の位置のサンプル断面では、酸化物の均 ーな組織が同様に認められた。平均組成はそれぞれ、J2\_1 では 53.3 at.%Zr、43.1 at.%U、1.2 at.%Fe、2.4 at.%Gd、J2\_2 では 55.0 at.%Zr、41.4 at.%U、1.2 at.%Fe、2.4 at.%Gd、J2\_3 では 51.8 at.%Zr、44.1 at.%U、2.3 at.%Fe、1.8 at.%Gd であった。J2\_4 のサンプル断面では、明るい酸化物 相と暗い酸化物相の2 相に相分離していることが確認された。この2 相では、U と Zr 濃度に差 異が見られ、冷却過程において(U,Zr)O<sub>2</sub> が U リッチの立方晶と Zr リッチの正方晶に相分離し たと考えられる。平均組成は 51.8 at.%Zr、42.9 at.%U、3.7 at.%Fe、1.6 at.%Gd であった。

また、領域1の下部に3mmの金属粒が確認できた。元素分析の結果、金属粒はRuであることが確認できた。Sr、Nd、Moはすべてのサンプル中で検出されなかった。J2各サンプルの平

均組成を算出した結果および試験体に対する高さ位置を表4に示す。

#### 3.3 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 系溶融凝固試験(J3)

J3 では鉄が燃料デブリ中に多く含まれる場合の偏析挙動を観察するため、鉄の初期添加量を 36 at.%とした。溶融凝固試験後、固化した試験体は高さ 6.3 cm、重量 1,755.1 g であった。図 17 に固化後の J3 試験体の外観および解体後のサンプリング位置を示す。J3 の切断面では層状の 構造は観察されなかったが、上部に幅 2 cm 程度の空洞が見られた。J3 では J1、J2 に比べ規模 の大きい試験体を得られたため、試験体の中心軸の上部から下部にかけ、5 か所のサンプリン グを行い (J3\_1~J3\_5)、元素分析を行った。さらにそれぞれのサンプルに対し、上部、中部、 下部の 3 領域の面分析 (~500 µm) を行い、試験体位置に対する詳細な平均組成の変化を算出 した。

図 18 に J3\_1 の SEM 画像および元素分析結果を示す。J3\_1 のサンプル断面では、暗い FeO 中に明るい 20 µm 前後の(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>の析出が見られた。図 19 に J3\_2 の SEM 画像および 元素分析結果を示す。J3\_2 のサンプル断面では、均質な(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> 母相の内部に黒い FeO があり、その外周と内部には明るい U リッチの(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> が見られる。図 20 に J3\_3 の SEM 画像および元素分析結果を示す。J3\_2 と同様に、黒い FeO の外周と内部には明るい U リ ッチの(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> が認められた。図 21 に J3\_4 の SEM 画像および元素分析結果を示す。 J3\_4 のサンプル断面では、黒い FeO が点在するほか、(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> はその濃淡から U 濃度 の異なる最低 3 相が存在することが分かる。図 22 に J3\_5 の SEM 画像および元素分析結果を 示す。J3\_5 のサンプル断面では、黒い FeO と(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> が複雑に入り混じるとともに、 (U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> の内部に明るい微細な U リッチの(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> が析出するものであった。 J3\_1~J3\_5 で観察された相および組成の平均を表 5 に示す。U リッチ相では U は平均 57 at.% ((U<sub>0.57</sub>Zr<sub>0.21</sub>Fe<sub>0.19</sub>Gd<sub>0.03</sub>)O<sub>2-x</sub>)、Zr リッチ相では U は平均 38 at.% ((U<sub>0.38</sub>Zr<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Gd<sub>0.03</sub>)O<sub>2-x</sub>) であった。FeO 中に U は検出されなかった。J3\_1~J3\_5 の上部、中部、下部の 3 領域の面分析を行い、組成の 平均を算出した結果および試験体に対する高さ位置を、表6に示す。

#### 3.4 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-コンクリート系溶融凝固試験(J4)

J4 では、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 系にコンクリートが含まれる場合での Fe、Gd の偏析傾向を観 察するため、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-コンクリート系の溶融凝固試験を行った。溶融凝固試験後に 得られた試験体は高さ 4.7 cm、重量 1,054.2 g であった。図 23 に固化後の J4 試験体の外観およ び解体後のサンプリング位置を示す。J4 の切断面では層状の構造は観測されなかったが、上方 に数ミリほどの微細な空洞が密集している箇所が確認できた。試験体の中心軸の上部から下部 にかけ、4 か所のサンプリングを行い(J4\_1~J4\_4)、元素分析を行った。さらにそれぞれのサ ンプルに対し、上部、中部、下部の 3 領域の面分析(~500 μm)を行い、試験体位置に対する 詳細な平均組成の変化を算出した。

図 24 に J4\_1 の SEM 画像および元素分析結果を示す。J4\_1 のサンプル断面では、コンクリート由来の黒いケイ酸ガラス(Si-Al-Ca-Fe-Zr-U-O)中に(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>が分散析出している。さ

らにこの二酸化物中にはその濃淡から U リッチ、中間濃度、Zr リッチの 3 種類の(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> が存在することが分かる。図 25 に J4\_2 の SEM 画像および元素分析結果を示す。J4\_2 のサン プル断面では、ケイ酸ガラス中の二酸化物の析出サイズが J4\_1 よりも大きく、U 濃度の異なる 3 相が存在するが、U リッチ相はガラスとの境界にわずかに微細に析出するのみで、内部では Zr リッチ相の割合が高いという相違が見られた。図 26 に J4\_3 の SEM 画像および元素分析結 果を示す。J4\_3 のサンプル断面では、J4\_1 と J4\_2 の両方の特徴が混在しており、内部に Zr リ ッチ相が多い大きい二酸化物の析出と、比較的小さい U リッチの二酸化物の析出がある。図 27 に J4\_4 の SEM 画像および元素分析結果を示す。J4\_4 のサンプル断面では、ケイ酸ガラス中に Zr リッチ相が大部分の二酸化物の析出があり、その周辺を微細な U リッチの二酸化物が取り 囲む析出形状であった。すべての領域の二酸化物中で Si、Al、Ca 濃度は 1 at.%以下であった。 また、ケイ酸ガラス中の Gd 濃度は 1 at.%以下であった。

J4\_1~J4\_4 で観察された相および組成の平均を表7に示す。Uリッチ相ではUは平均46 at.% ((U<sub>0.46</sub>Zr<sub>0.46</sub>Fe<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.03</sub>)O<sub>2-X</sub>)、Zrリッチ相ではUは平均13 at.% ((U<sub>0.13</sub>Zr<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.02</sub>Gd<sub>0.01</sub>)O<sub>2-X</sub>)、 その中間の相ではUは平均33 at.% ((U<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.62</sub>Fe<sub>0.03</sub>Gd<sub>0.02</sub>)O<sub>2-X</sub>)、ケイ酸ガラス中ではUは平 均1 at.% (69Si-15Al-7Ca-7Fe-1Zr-1U-O)であった。また、J4\_1~J4\_4の上部、中部、下部の3領 域の面分析を行い、組成の平均を算出した結果および試験体に対する高さ位置を表8に示す。

#### 4. 考察

#### 4.1 炉心溶融物の凝固進展

本誘導加熱炉では、加熱中に溶融試料は徐々に下方向に引き抜かれるため、試料は下方向か ら徐々に凝固することが考えられる。しかし、J1においては内部に多くの空洞があり、密度が 低い状態であった。J1では試料台下降中、溶融物下部が凝固し始めると同時に上部の凝固も始 まり、空洞を形成しながら内部に向かって固化していったことが考えられる。このことから、 J1での最終凝固位置は高さ2.7 cmの試験体の中間位置(~1.5 cm)程度であることが推測でき る。J1の凝固進展模式図を図28に示す。

一方で、J2 試験体の下部では層状の構造(領域1)が、上部では空洞のある構造(領域2)が 確認できた。J2 では試料台下降の初期の段階において、溶融試料が下部から凝固し、領域1が 形成したことが予測できる。領域1が形成された後、溶融試料の上部表面が固化して上部クラ ストが形成され、残りの溶融部が空洞を形成しながら内部に向かって凝固した過程が考えられ る(領域2)。このことから、J2 での最終凝固位置は高さ3.2 cmの試験体における上部空洞の 下部付近(領域2の中間位置、~2.5 cm)であることが推測できる。

J3 では、J2 で観察されたような層状の構造は目視では確認できなかったが、上部に幅 2 cm 程度の空洞が観測された。J3 は J1、J2 と比べ試料体積が大きいため、試料台下降中、試料下部 は加熱部から引き抜かれ凝固する一方で、試料上部では終盤まで加熱が続いていたことが考え られる。試料台下降終盤に溶融試料の上部表面が固化し、その後上部クラスト直下に空洞が形 成され、内部に向かって凝固していった過程が予測できる。このことから、高さ 6.3 cm の試験 体における最終凝固位置は空洞の下部付近であることが考えられる(~4.5 cm)。

J4 では J2、J3 で観察されたような数センチ程の大きさの空洞は確認できなかったが、数ミリ 程の大きさの空洞が密集している箇所が試験体上方に確認された。J4 は J3 と同様に試料体積 が大きいため、試料台下降中、試料下部は加熱部から引き抜かれ凝固する一方で、試料上部で は終盤まで加熱が続いていたことが考えられる。試料台下降終盤に溶融試料の上部表面が固化 し、その後上部クラスト直下に空洞が形成され、内部に向かって凝固していった過程が予測で きる。このことから、高さ 4.7 cm の試験体における最終凝固位置は空洞の下部付近であること が考えられる (~3.5 cm)。J2、J3、J4 の凝固進展模式図を図 29 に示す。

J2 においては金属 Ru が試料下部に観測された。RuO<sub>2</sub>は 1,500 °C 以上で還元または熱分解さ れることが知られているため<sup>3)</sup>、加熱中高温で RuO<sub>2</sub>が Ru となり溶融物下部で凝固したことが 考えられる。また、J2 では MoO<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO を添加したが、サンプル中で検出されなかった。 MoO<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO ともに初期添加量を 1 at.%以下としたため、EDX の検出限界以下であった ことと、一部は揮発損失した可能性が考えられる。

4.2 凝固進展における相状態の変化

J1、J2では上部クラスト層以外のサンプル内部では均一な酸化物組織が確認され、明確な相分離は観察されなかった。これは、溶融物の凝固進展中、蛍石型(U,Zr,Fe)O2が高温で液相/固相の境界部分で凝固したためと考えられる。コールドクルーシブル中では液相(溶融した模擬物質)/固相(冷却されているるつぼ)の境界での温度勾配が大きいため、溶融物が急冷され、Zr

リッチの正方晶や  $ZrO_2$  単斜晶への相分離が起きずに蛍石型立方晶として凝固したことが予測 される。また、 $UO_2$ - $ZrO_2$ -FeO 状態図によると、1,310 °C では、FeO は  $UO_2$  中に最大 15 at.%程 度、 $ZrO_2$  中に最大 4 at.%程度固溶することが報告されている <sup>4)</sup>。FeO は初期組成で 2 at.%程度 であったため、FeO はすべて(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2</sub> 中に固溶したことが考えられる。

一方で、J3 ではU リッチ(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>、Zr リッチ(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>、(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>、FeO が観察された。本試験における溶融物(J3 組成、Gd は除外)の凝固挙動、析出相の理解のために 熱力学解析による平衡相の予測を行った。 熱力学解析ソフトウェアは Termo-calc<sup>5)</sup>、 データベー スは TAF-ID ver.13<sup>6</sup>を使用した。解析条件および解析結果をそれぞれ表 9 と図 30 に示す。約 2,207 ℃ 以上で完全に溶融し液相を形成し、J3 試験においても最高温度(2,200±200 ℃)で完 全に溶融していたと考えられる。 液相から温度が低下すると、約 2,207 ℃ から U リッチ Fluorite (蛍石型構造)の(U,Zr,Fe)O2相が析出し、約 2,057 ℃ からは Zr リッチ Fluorite(蛍石型構造): (Zr,U,Fe)O<sub>2</sub>が析出し、2つの燃料酸化物相が出現する結果となった。また、Zr リッチ(Zr,U,Fe)O<sub>2</sub> は、温度低下に伴い 1,757 °C で Tetragonal (正方晶系) 相に、さらに 1,117 °C で Monoclinic (単 斜晶系)相に相変化する。燃料酸化物が高温で析出する一方で、Feは液相に取り残され、比較 的低温な約 1,347 ℃ で Halite (NaCl 型)の FeO 相として析出し、温度低下で一部が Spinel (ス ピネル):Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相として析出する結果を得た。J1、J2の試料台下降中の平均冷却速度はそれぞ れ平均 13.6 °C/分、13.4 °C/分であったのに対し、J3 では平均 3.7 °C/分と遅い速度で凝固したた め、平衡相が析出していると考えられる。熱力学解析の平衡計算結果と測定結果を比較すると、 温度降下に伴い U リッチと Zr リッチに分離した 2 相の(U,Zr,Fe,Gd)O2-x 相が析出したと考えら れる。J3 4 の領域では U リッチ相に加えて Zr リッチ(U,Zr,Fe,Gd)O2-x (U 平均 22 at.%と 38 at.% の(U,Zr,Fe,Gd)O2-x)が2相観察されている。本研究では結晶構造解析を実施していないため断 定はできないが、本組成の Zr リッチ相は温度によって相変態することが解析結果から予測さ れ、これらの2相が同時に観察されている可能性がある。また、J3 組成は FeO 濃度が 36 at.% と他試験よりも高く、熱力学解析と照らし合わせても凝固後半に低温の約 1,347 °C で Fe 酸化 物相(FeO)として析出したと考えられる。

J4 では、コンクリート成分の初期組成を 42 at.%としたため、(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> とケイ酸ガラ ス相の相分離が顕著に表れた。また、(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2</sub> は U リッチ、Zr リッチおよび中間の (U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>が観測された。J4 では平均 3.4 ℃/分で凝固したため、J3 と同様に(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> は 3 相に相分離したと考えられる。

#### 4.3 炉心溶融物中の Fe 偏析傾向

図 31 と図 32 にそれぞれ J1、J2 の Fe 含有率を試験体断面での高さ方向に対してプロットした結果を示す。J1 では、1.5 cm で 2.3 at.%と最大となり、この値は試料台下降中比較的初期に凝固したと考えられる試験体底部にあたる 0.5 cm の 3.4 倍であった。J2 では、2.7 cm で 3.5 at.% と最大となり、この値は試験体底部の 0.5 cm の 2.9 倍であった。J1、J2 の Fe 濃度は予測される最終凝固位置付近で最大となることが分かった。これまでの熱力学解析から<sup>1)</sup>、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-FeO 溶融物中(J1 組成)で FeO は温度低下に伴い液相側に移行し、最終凝固位置に濃集することがわかっている。本実験結果は解析結果と一致している。

図 33 に J3 の Fe 含有率を試験体断面での高さ方向に対してプロットした結果を示す。J3 で は試験体 0.5 cm 以下で Fe 濃度が 80 at.%程度に増加する傾向が観察された。しかし、試験体 0.5 cm 以下の下部は、試験中コールドクルーシブルで常に冷却されており、熱力学解析により Fe 成分の凝固温度が約 1,347 ℃ であることから、試験実施上の問題であり溶融物の凝固進展とは 挙動が異なるため偏析傾向の考察からは除外する。J3 では予測される最終凝固位置に近い 4.8 cm で 37.2 at.%となり、この値は試験体系底部にあたる 0.5 cm の 2.1 倍であった。J3 では J1、 J2 と異なり FeO の初期組成を 36 at.%とし FeO と(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2</sub> の相分離が起こっているが、 0.5 cm から 6.0 cm の平均組成変化を比較すると試験体底部から上部にかけ Fe 濃度が上昇して いる様子が確認できる。このことから、FeO 初期組成の違いおよび相分離の有無にかかわらず FeO は凝固に伴い液相側に移行し、最終凝固位置に濃集又は偏析すると言える。

図 34 に J4 の Fe 含有率変化を試験体断面での高さ方向に対してプロットした結果を示す。J4 では予測される最終凝固位置に相当する 3.5 cm で 6.5 at.%となり、この値は試験体系底部(コールドクルーシブルで試験中常に冷却されていることが考えられる下部 0.5 cm を除外)の 0.7 cm の 1.4 倍であった。J4 ではコンクリート成分を添加し、ケイ酸ガラス相と(U,Zr,Fe,Gd)O2の相分離が起こっているが、0.7 cm から 4.3 cm の組成変化を比較すると試験体底部から上部にかけ Fe 濃度が上昇する傾向が確認できる。このことから、コンクリート成分を含み、ケイ酸ガラスと二酸化物に相分離する系でも FeO は凝固に伴い液相側に移行し、最終凝固位置に濃集又は偏析する傾向があると言える。コンクリートを含む系での Fe 偏析に関するより顕著な傾向を観測するため、今後 FeO の初期組成を大きくした試験を行う予定である。

#### 4.4 炉心溶融物中の Gd 偏析傾向

図 35 と図 36 にそれぞれ J1、J2 の Gd 含有率を試験体断面での高さ方向に対してプロットした結果を示す。J1 では、0.5 cm で 3.5 at.%と最大となり、この値は予測される最終凝固位置に近い 1.5 cm の 2.0 倍であった。J2 では、0.5 cm で 2.4 at.%と最大となり、この値は予測される最終凝固位置に近い 2.7 cm の 1.4 倍であった。J1、J2 の Gd 濃度は試験初期に凝固すると予測される試験体底部で最大となることが分かった。これまでの熱力学解析から<sup>1)</sup>、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-FeO 溶融物中(J1 組成)で Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は温度低下に伴い優先的に固相に移行し、初期に凝固する領域に濃集することがわかっている。本実験結果は解析結果と一致している。

図 37 に J3 の Gd 含有率を試験体断面での高さ方向に対してプロットした結果を示す。J3 で は、試験体底部である 0.5 cm で 1.8 at.%と最大となり (コールドクルーシブルで試験中常に冷 却されていることが考えられる下部 0.5 cm 未満を除外)、この値は予測される最終凝固位置に 近い 4.8 cm の 2.6 倍であった。J3 では前述の通り FeO の初期含有率が高く、また FeO と (U,Zr,Fe,Gd)O2の相分離も起こっているが、0.5 cm から 6.0 cm の組成変化を比較すると試験体 底部から上部にかけ Gd 濃度が減少している様子が確認できる。このことから、Fe 含有率や相 分離の有無にかかわらず Gd は凝固に伴い固相側に優先的に移行し、初期に凝固する領域に濃 集すると言える。

図 38 に J4 の Gd 含有率を試験体断面での高さ方向に対してプロットした結果を示す。J4 では、試験体底部から試験体上部にかけ Gd 濃度は 0.6~0.8 at.%とおおよそ一定で、明確な濃度勾

配は観察されなかった。J4 ではコンクリート成分の初期含有率を 42.2 at.%とし、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の初期 含有率が 0.6 at.%と相対的に低くなったため、EDX で検出できるほどの偏析が確認できなかっ たと考えられる。

#### 5. まとめ

炉心溶融物の凝固過程における Fe および Gd の偏析傾向を明らかにするため、炉心構成材料 (UO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、FeO、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、模擬 FP (MoO<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO、RuO<sub>2</sub>))およびコンクリート成分 (SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO)のコールドクルーシブルによる溶融凝固試験を行った。得られた試験結 果は、先行研究で行った熱力学解析結果の傾向とおおよそ一致するものであった。このことか ら、炉心溶融物中の凝固過程での成分偏析や濃集の挙動は平衡計算によっておおよそ予測でき ると言える。試験結果のまとめを表 10 に示す。

- FeO: 2 at.%、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 at.%、模擬 FP を添加、平均冷却速度約 13 ℃/分で凝固した場合、Fe は試験体中心部付近へ、Gd は試験体底部に濃集することが確認された。Mo、Nd、Sr の明 確な偏析は確認されなかった。RuO<sub>2</sub> は試験中に還元もしくは熱分解し、Ru 金属粒として 試験体下部に析出した。
- FeO: 36 at.%、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 at.%、平均冷却速度約 4 °C/分で凝固した場合、FeO および (U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>の相分離が起こった。平均組成を比較した結果、Fe は試験体中心部付近に 偏析し、Gd は試験体底部に濃集することが確認された。
- FeO: 6 at.%、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.6 at.%、コンクリート成分: 42 at.%、平均冷却速度約 4 °C/分で凝固した場合、ケイ酸ガラスおよび(U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>の相分離が起こった。平均組成を比較した結果、Fe は試験体中心部付近へ偏析することが確認された。Gd の明確な濃度勾配は認められなかった。
- 4. FeO の初期含有率、相分離の有無にかかわらず、すべての試験体で Fe の試験体中心部付近 への濃集あるいは偏析が確認された。このことから、FeO は溶融物の凝固過程において液 相側に残存しやすく、終盤に凝固する領域に濃集・偏析することがわかった。
- 5. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は初期組成1at.%以上の場合、相分離の有無にかかわらず、初期に凝固する試験体下 部への偏析が確認された。このことから、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は溶融物の凝固時に固相側に移行しやす く、初期に凝固する領域に濃集することがわかった。

### 参考文献

- Sudo, A., Meszaros, B., Poznyak, I., Sato, T., Nagae, Y., Kurata, M., Segregation Behavior of Fe and Gd in Molten Corium during Solidification Progress, J. Nucl. Mater, vol.533, 2020, pp. 152093-1-152093-8.
- Miassoedov, A., Alsmeyer, H., Cron, T., Foit J., The COMET-L3 experiment on long-term melt– concrete interaction and cooling by surface flooding, Nuclear Engineering and Design, vol.240, no.2, 2010, pp. 258-265.
- Tanaka, M., Ami, M., Kinetics of Oxidization Processes of Ruthenium Particles, J. Am. Ceram. Soc., vol.81, no.10, 2005, pp.2513-2516.
- Almjashev, V. I., Barrachin, M., Bechta, S. V., Bottomley, D., Vitol, S. A., Gusarov, V. V., Defoort, F., Krushinov, E.V., Lopukh, D. B., Lysenko, A. V., Martynov, A. P., Mezentseva, L. P., Miassoedov, A., Petrov, Yu. B., Fischer, M., Khabensky, V. B., Hellmann, S., Ternary eutectics in the systems FeO-UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Radiochemistry, vol.53, no. 1, 2011, pp.13-18.
- 5) Andersson, J.O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P.F., Sundman, B., THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools for Materials Science, Calphad, vol.26, no.2, 2002, pp. 273-312.
- 6) TAF-ID, https://www.oecd-nea.org/science/taf-id/ (accessed 2023-10-11).

	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	$Gd_2O_3$	FeO	Mo	Sim-FPs	Concrete	重量(g)	Zr
					(Metal				(g)
					sheet)				
J1 <sup>1)</sup>	68.4	28.6	2.0	0.7	0.3	-	-	899.6	5.0
J2 <sup>1)</sup>	67.1	28.0	2.0	0.6	-	2.3	-	917.0	5.0
J3	58.7	22.0	3.0	16.3	-	-	-	2,274.2	-
J3 (1 回目加熱)	58.3	25.0	1.7	15.0	-	-	-	2,001.5	5.0
J3 (2 回目加熱)	62.0	-	12.5	25.5	-	-	-	272.7	4.0
J4	53.5	22.3	1.6	3.1	-	-	19.5	1,689.2	-
J4 (1 回目加熱)	53.5	22.3	1.6	3.1	-	-	19.5	1,253.1	4.0
J4 (2 回目加熱)	53.5	22.3	1.6	3.1	-	-	19.5	436.1	4.0

表1 溶融凝固試験に供した炉心構成材料初期組成(wt.%)

Sim-FPs: MoO<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrO/RuO<sub>2</sub> = 23/48/8/21 (wt.%)

Concrete:  $SiO_2/CaO/Al_2O_3 = 76/12/12$  (wt.%)

	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO Mo Sim-FPs Co		Concrete	
					(Metal sheet)		
J1 <sup>1)</sup>	50.3	46.1	1.1	1.9	0.6	-	-
J2 <sup>1)</sup>	49.5	45.3	1.1	1.7	-	2.4	-
J3	34.4	28.3	1.3	36.0	-	-	-
J3 (1 回目加熱)	34.1	32.1	0.7	33.1	-	-	-
J3 (2 回目加熱)	37.0	0.0	5.6	57.4	-	-	-
J4	26.8	24.5	0.6	5.9	-	-	42.2
J4 (1 回目加熱)	26.8	24.5	0.6	5.9	-	-	42.2
J4 (2 回目加熱)	26.8	24.5	0.6	5.9	-	-	42.2

表2 溶融凝固試験に供した炉心構成材料初期組成(at.%)

表3 元素分析から得られた各領域の平均組成および試料高さ(at.%)(J1)

	試料高さ(mm)	U	Zr	Fe	Gd
J1_1	5.0	33.9	61.9	0.7	3.5
J1_2	15.0	44.1	51.9	2.3	1.7
J1_3	25.0	32.7	63.4	1.3	2.6

					, , ,
	試料高さ(mm)	U	Zr	Fe	Gd
J2_1	5.0	43.1	53.3	1.2	2.4
J2_2	10.0	41.4	55.0	1.2	2.4
J2_3	15.0	44.1	51.8	2.3	1.8
J2_4	27.0	42.9	51.8	3.7	1.6

表4 元素分析から得られた各領域の平均組成および試料高さ(at.%)(J2)

表 5 元素分析から得られた各相の平均組成(at.%)(J3)

J3	Uリッチ相:(U <sub>0.57</sub> Zr <sub>0.21</sub> Fe <sub>0.19</sub> Gd <sub>0.03</sub> )O <sub>2-X</sub>
	中間相:(U <sub>0.38</sub> Zr <sub>0.42</sub> Fe <sub>0.17</sub> Gd <sub>0.03</sub> )O <sub>2-X</sub>
	Zr リッチ相:(U <sub>0.22</sub> Zr <sub>0.62</sub> Fe <sub>0.13</sub> Gd <sub>0.03</sub> )O <sub>2-X</sub>
	FeO

	試料高さ(mm)	U	Zr	Fe	Gd
J3_1	1.0	14.9	3.1	79.6	0.1
	4.0	13.5	5.0	78.8	1.3
	4.5	19.8	6.3	47.3	2.2
J3_2	5.0	21.6	19.2	19.4	1.8
	12.0	19.7	25.2	17.8	1.8
	15.0	19.9	22.7	21.0	1.7
J3_3	20.0	18.9	20.4	30.8	1.3
	24.0	18.8	22.0	29.8	0.8
	27.0	19.0	19.0	34.9	0.4
J3_4	32.0	18.2	18.5	36.8	1.2
	38.5	17.7	22.4	32.4	1.2
	48.0	18.3	18.7	37.2	0.7
J3_5	52.0	18.8	12.9	44.0	1.0
	55.5	18.4	13.2	45.2	1.0
	60.0	18.9	14.3	41.3	1.0

表6 元素分析から得られた各領域の平均組成および試料高さ(at.%)(J3)

J4	U リッチ相:(U <sub>0.46</sub> Zr <sub>0.46</sub> Fe <sub>0.05</sub> Gd <sub>0.03</sub> )O <sub>2-X</sub>
	中間相:(U <sub>0.33</sub> Zr <sub>0.62</sub> Fe <sub>0.03</sub> Gd <sub>0.02</sub> )O <sub>2-X</sub>
	Zr リッチ相:(U <sub>0.13</sub> Zr <sub>0.84</sub> Fe <sub>0.02</sub> Gd <sub>0.01</sub> )O <sub>2-X</sub>
	ケイ酸ガラス:69Si-15Al-7Ca-7Fe-1Zr-1U-O

表7 元素分析から得られた各相の平均組成(at.%)(J4)

表8 元素分析から得られた各領域の平均組成および試料高さ(at.%)(J4)

	試料高さ (mm)	U	Zr	Al	Si	Ca	Fe	Gd
J4_1	1.5	17.9	15.0	13.0	42.9	5.2	5.3	0.7
	3.5	14.7	12.9	16.4	45.3	5.2	4.8	0.6
	7.0	13.6	12.0	17.4	46.9	4.9	4.6	0.6
J4_2	15.0	15.1	20.6	13.7	39.1	5.9	4.8	0.8
	18.0	9.8	16.0	15.7	44.5	6.8	6.5	0.7
	21.0	8.2	16.7	16.5	44.6	7.0	6.3	0.7
J4_3	30.0	9.1	20.2	14.1	42.4	6.8	6.7	0.7
	33.0	9.6	27.8	12.9	36.8	6.1	6.0	0.8
	35.0	8.2	19.1	15.3	43.4	6.9	6.5	0.7
J4_4	38.5	9.2	16.6	14.7	45.1	6.9	6.8	0.7
	41.5	8.7	16.5	14.8	45.5	7.0	6.8	0.7
	43.0	8.8	16.6	15.5	45.1	6.8	6.5	0.7

表9 J3 組成(Gd は除外)における熱力学解析条件

組成 (at.%)				全圧	温度 (°C)
U	Zr	Fe	0	(atm)	
13.0	10.7	13.6	62.7	1.0	727 – 2,527 (50 °C 刻みで平衡計算)

	生成相	Fe 偏析	Gd 偏析	
J1 (U,Zr,Fe,Gd)O <sub>2</sub>		試験体中心付近で	試験体下部で試験	
(UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -		試験体下部の 3.4 倍	体中心付近の最大	
FeO-Mo)		濃縮	2.0 倍濃縮	
J2	(U,Zr,Fe,Gd)O <sub>2</sub>	試験体中心付近で	試験体下部で試験	
$(UO_2$ -ZrO_2-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -		試験体下部の 2.9 倍	体中心付近の最大	
FeO-模擬 FP)		濃縮	1.4 倍濃縮	
J3	FeO、	試験体中心付近で	試験体下部で試験	
(UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	(U,Zr,Fe,Gd)O <sub>2-x</sub>	試験体下部の2.1倍	体中心付近の最大	
FeO)	(U リッチ、Zr リッチ、	濃縮	2.6 倍濃縮	
	および中間相)			
J4	ケイ酸ガラス相、	試験体中心付近で	明確な濃度勾配は	
$(UO_2$ -ZrO_2-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	(U,Zr,Fe,Gd)O <sub>2-x</sub>	試験体下部の 1.4 倍	認められず	
FeO-コンクリート)	(U リッチ、Zr リッチ、	濃縮		
	および中間相)			

表10 試験結果まとめ



図 1 IS-1 加熱装置の外観写真 (a)真空チャンバー、(b)コールドクルーシブル誘導加熱炉



図 2 IS-1 模式図











図 5 J3 (2回目加熱)温度履歴および試料台降下速度



図 6 J4(2回目加熱)温度履歴および試料台降下速度



図7 試験体サンプリングイメージおよび試料位置に対する平均組成の算出方法



図8 J1 試験体の外観および解体後のサンプリング位置



(Zr, U, Fe, Gd)O<sub>2-x</sub>

図9 SEM 画像および元素分析結果(J1\_1)



(Zr, U, Fe, Gd)O<sub>2-x</sub>

図 10 SEM 画像および元素分析結果(J1\_2)



(Zr, U, Fe, Gd)O<sub>2-x</sub>

図 11 SEM 画像および元素分析結果(J1\_3)



図 12 J2 試験体の切断後の外観およびサンプリング位置



(Zr, U, Fe, Gd) O<sub>2-x</sub>

図 13 SEM 画像および元素分析結果(J2\_1)



(Zr, U, Fe, Gd)O<sub>2-x</sub>

図 14 SEM 画像および元素分析結果(J2\_2)



(Zr, U, Fe, Gd) O2-x

図 15 SEM 画像および元素分析結果(J2\_3)



(Zr, U, Fe, Gd)O<sub>2-x</sub>

図 16 SEM 画像および元素分析結果 (J2\_4)



図 17 J3 試験体の外観および解体後のサンプリング位置



図 18 SEM 画像および元素分析結果 (J3\_1)



図 19 SEM 画像および元素分析結果 (J3\_2)



図 20 SEM 画像および元素分析結果 (J3\_3)



FeO Zrリッチ (U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> (U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>

図 21 SEM 画像および元素分析結果(J3\_4)



図 22 SEM 画像および元素分析結果(J3\_5)



図 23 J4 試験体の外観および解体後のサンプリング位置



Zrリッチ (U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub> (U,Zr,Fe,Gd)O<sub>2-x</sub>

図 24 SEM 画像および元素分析結果(J4\_1)



図 25 SEM 画像および元素分析結果(J4\_2)



ケイ酸ガラス

図 26 SEM 画像および元素分析結果(J4\_3)



図 27 SEM 画像および元素分析結果(J4\_4)



図 30 J3 組成(Gd は除外)における熱力学解析結果



図 31 試験体断面での高さ方向の Fe 含有率変化(J1)



図 32 試験体断面での高さ方向の Fe 含有率変化(J2)



図 33 試験体断面での高さ方向の Fe 含有率変化(J3)



図 34 試験体断面での高さ方向の Fe 含有率変化(J4)



図 35 試験体断面での高さ方向の Gd 含有率変化(J1)



図 36 試験体断面での高さ方向の Gd 含有率変化(J2)



図 38 試験体断面での高さ方向の Gd 含有率変化(J4)

This is a blank page.