

JAEA-Review 2022-003 DOI:10.11484/jaea-review-2022-003

燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物の フッ化技術を用いた分別方法の研究開発 (委託研究)

 一令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業ー
 Fluorination Method for Classification of the Waste Generated by Fuel Debris Removal (Contract Research)
 -FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project-

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 日立 GE ニュークリア・エナジー

> Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science, Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd.

June 2022

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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 〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, 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 (<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en</u>). 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.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2022

燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発 (委託研究)

一令和2年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-

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

日立GEニュークリア・エナジー

(2022年1月18日受理)

日本原子力研究開発機構(JAEA)廃炉環境国際共同研究センター(CLADS)では、令和2年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業(以下、「本事業」という)を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所(1F)の廃炉等をはじめ とした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験 を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を 推進することを目的としている。

平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とア カデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続 的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和元年度に採択された「燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄 物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発」の令和2年度の研究成果について取りまとめたも のである。

IF の燃料デブリを取出す際に発生する廃棄物の合理的な分別に資するため、本研究では、廃棄物とフッ素を反応させて核燃料物質を選択的に分離する方法を開発する。模擬廃棄物とチェルノブイリ実デブリのフッ化挙動を実験により把握し、核燃料物質の分離可否を評価する。また、シミュレーションコードを作成し、フッ化プロセスを検討・構築する。上記を通じて、廃棄物を核燃料物質と核燃料物質が分離された廃棄物とに合理的に分別する方法を検討し、デブリ取出しで発生する廃棄物の管理容易化に資することを目的とする。

令和2年度は、(1)フッ化試験(①模擬廃棄物のフッ化試験、②実デブリフッ化試験)、(2)フッ 化反応解析、(3)模擬廃棄物調製試験、の業務項目を実施し所期の目標を達成した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、日立GEニュークリア・エナジー株式会社が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター:〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

i

Fluorination Method for Classification of the Waste Generated by Fuel Debris Removal (Contract Research)

- FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project -

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science, Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development Japan Atomic Energy Agency Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd.

(Received January 18, 2022)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to "the Project") in FY2020.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station(1F), Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2019, this report summarizes the research results of the "Fluorination method for classification of the waste generated by fuel debris removal" conducted in FY2020.

The fluorination method is developed for reasonable classification of the waste generated by fuel debris removal in 1F. In this method, fuel material is selectively recovered from the waste by fluorination. In this research, the fluorination behavior of the simulated waste and the Chernobyl fuel debris is experimentally evaluated, and the feasibility of fuel material separation is evaluated based on the experimental results. The fluorination code is developed for investigation and design of fluorination process. Finally, the classification method to separate the fuel material and the waste separated fuel material is investigated for simplification of the waste management in fuel debris removal.

In FY 2020, (1) Fluorination experiment (① Simulated waste fluorination experiment, ② Chernobyl debris fluorination experiment), (2) Fluorination reaction analysis, (3) Simulated waste preparation were implemented, and the desired results were obtained.

Keywords: Fluorination, 1F, Fuel Debris, Waste Management, Classification

This work was performed by Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1.	英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2.	平成 30 年度 採択課題	2
3.	令和元年度 採択課題	5
4.	令和2年度 採択課題	8
付	録 成果報告書	11

Contents

1.	Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	
2.	Accepted Proposal in FY2018 2	ŗ
3.	Accepted Proposal in FY20195	•
4.	Accepted Proposal in FY2020	
App	pendix Result Report	

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平 成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材 育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃 炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、 機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課 題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究 センター(以下、「CLADS」という。現:廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホ ールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏 まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。) に係る研究開発を進めている。

また、平成 29 年 4 月に CLADS の中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏 まえ、今後は CLADS を中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎 的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指す ことが期待されている。

このため、本事業では平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行 することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成 をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤 型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、 ④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

- 1 -

2. 平成 30 年度 採択課題

平成30年度採択課題については以下のとおりである。

課題数:19課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題	(若手研究6課題、	一般研究5課題)
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題		
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題	(日英共同研究)	

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための 半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマ ップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性 微粒子回収法の高度化	山﨑 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部 被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変 異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低い ストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオ ライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の 開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種 同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基 盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場 環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止 技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能 イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邉 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デ ブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク 低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数:19課題

共通基盤型原子力研究プログラム7 課題(若手研究2課題、一般研究5課題)課題解決型廃炉研究プログラム4 課題国際協力型廃炉研究プログラム4 課題(日英共同研究2課題、日露共同研究2課題)研究人材育成型廃炉研究プログラム4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海 水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボッ トの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ー次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建 屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ス トレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オ ンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新た な評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 ^(令和元年度まで) 大曲 新矢	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペデ スタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化 技術を用いた分別方法の研究開発	渡邉 大輔	日立GE ニュークリ ア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物 の安定固化技術の開発	竹下 健二	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームに よる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するア ルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安 全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (^{令和2年度} まで) 岡山大学

国際協力型廃炉研究プログラム(日露共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に 関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のた めの遠隔技術に関する研究人材育成	淺間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティックスを融合した デブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育 成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デ ブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 ^(平成 30 年度まで) 竹下 健二	東京工業 大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

JAEA-Review 2022-003

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。 公募の概要は以下のとおりである。

公募期間: 令和2年3月17日~令和2年5月14日(課題解決型) 令和2年5月13日~令和2年7月15日(国際協力型)

課題数:10課題

課題解決型廃炉研究プログラム	8 課題	(若手研究2課題、	一般研究6	課題)
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題	(日英共同研究)		

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審 査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD(プログラムディレクター)・PO(プログラムオフィサー)会議での審議を経て、採 択課題を決定した。

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れ の調査	楊 会龍	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の 分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド 中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー 加速器研究 機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納 容器系統内広域防食の実現:ナノバブルを用いた 新規防食技術の開発	渡邉 豊	東北大学
β、γ、X線同時解析による迅速・高感度放射性核 種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析 センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄 筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄 物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高 度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技 術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン 技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・ 航空技術 研究所

本報告書は、以下の課題の令和2年度の研究成果を取りまとめたものである。

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物の フッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邉 大輔	日立GE ニュークリア ・エナジー

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録

成果報告書

This is a blank page.

令和2年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物の フッ化技術を用いた分別方法の研究開発 (契約番号 R02I040-1)

成果報告書

令和3年5月

日立GEニュークリア・エナジー株式会社

JAEA-Review 2022-003

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の 「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」によ る委託業務として、日立GEニュークリア・エナジー株式 会社が実施した「燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物 のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発」の令和2年度 の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略	·
1. 1.	はじめに
2.	業務計画
2.	1 全体計画 2-1 2.1.1 実施内容 2-1
2.	 2.1.2 実施体制
3.	令和2年度の実施内容及び成果
3.	1 ノツ化試験 3.1.1-1 3.1.1 模擬廃棄物フッ化試験 3.1.1-1 3.1.2 実デブリフッ化試験 3.1.2-1
3. 3.	2 フッ化反応解析(再委託先:埼玉大学)
3.	4 研究推進
4.	結言4-1
参考	∵文献

執筆者リスト

- 事業代表者 日立GEニュークリア・エナジー株式会社 技師 渡邉 大輔
- 再委託先 国立大学法人埼玉大学 准教授 本間 俊司
- 連携先 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 グループリーダー高野 公秀

表一覧

表 2.1-1	年度別全体計画	
表 2.2-1	令和2年度の研究計画	
表 3.1.1-1	フッ化用試料の調製方法	
表 3.1.1-2	フッ化試験条件	
表 3.1.1-3	模擬廃棄物(試料C)の元素組成	3. 1. 1–11
表 3.1.1-4	模擬廃棄物中の生成相の概要	
表 3.1.1-5	フッ化残渣中の各種固体の SEM-EDS 分析結果のまとめ	
表 3.1.1-6	フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ	3. 1. 1–27
表 3.1.1-7	フッ化試験前後の各試料の重量	3. 1. 1-32
表 3.1.1-8	各試料中の元素量	
表 3.1.1-9	未溶解残渣の EDS 分析結果	3. 1. 1–33
表 3.1.1-10	各元素の揮発率の評価結果	
表 3.1.1-11	生成相ごとのフッ化挙動のまとめ	3. 1. 1–35
表 3.1.1-12	元素ごとのフッ化挙動のまとめ	3. 1. 1–36
表 3.1.1-13	模擬廃棄物の組成とフッ化挙動のまとめ	3. 1. 1–38
表 3.1.1-14	(U,Zr,Gd)02固溶体中の元素組成	3. 1. 1–39
表 3.1.1-15	ケイ酸ガラス中の元素組成	3. 1. 1–39
表 3.1.2-1	フッ化反応容器の仕様	
表 3.1.2-2	サンプリング容器の仕様	
表 3.1.2-3	F2回収容器の仕様	
表 3.2-1	妥当性検討の試験に使用した試料の元素構成	
表 3.3-1	模擬廃棄物の原料混合組成	
表 3.3-2	使用したコンクリート中の金属元素組成及び酸化物組成	
表 3.3-3	試料加熱・回収時の重量収支	
表 3.3-4	二酸化物粒子の組成分析結果一覧	
表 3.3-5	ケイ酸ガラスの組成分析結果一覧	
表 3.3-6	主要7元素の面平均組成分析結果	
表 3.3-7	XRD 測定結果のまとめ	3. 3–13

図一覧

図 1.1-1	フッ化法を用いた廃棄物の分別フロー1-2
⊠ 2.1-1	本研究の実施体制2-3
図 3.1.1-1	フッ化試験フロー3.1.1-3
⊠ 3.1.1-2	フッ化試験の概要3.1.1-3
図 3.1.1-3	フッ化試験装置の概要図3.1.1-5
図 3.1.1-4	フッ化試験装置の外観写真(正面)3.1.1-6
図 3.1.1-5	フッ化試験装置の外観写真(側面) 3.1.1-6
図 3.1.1-6	フッ化反応炉の概要図3.1.1-7
図 3.1.1-7	フッ化反応炉の外観写真3.1.1-7
図 3.1.1-8	フッ化試験の詳細手順フロー3.1.1-9
図 3.1.1-9	観察窓上部の外観写真3.1.1-10
⊠ 3.1.1-10	観察窓から見た反応容器内部状況の概要図及び観察例3.1.1-10
図 3.1.1-11	調製した模擬廃棄物の外観写真3.1.1-12
⊠ 3.1.1-12	フッ化試験前の試料の外観写真3.1.1-13
図 3.1.1-13	フッ化試験前後の試料の外観写真3.1.1-14
⊠ 3.1.1-14	バットに取出したフッ化試験後試料の外観写真3.1.1-14
⊠ 3.1.1-15	フッ化試験後の試料ボートの外観写真3.1.1-14
図 3.1.1-16	フッ化試験中の試料の外観変化3.1.1-15
⊠ 3.1.1-17	フッ化試験中の温度の測定結果(1)3.1.1-16
⊠ 3.1.1-18	フッ化試験中の温度の測定結果(2)3.1.1-17
図 3.1.1-19	フッ化残渣中の白色固体①の SEM 観察画像3.1.1-20
⊠ 3.1.1-20	フッ化残渣中の白色固体①の SEM-EDS 元素マッピング評価結果
	(倍率:100倍)3.1.1-20
⊠ 3.1.1-21	フッ化残渣中の白色固体①の SEM-EDS 元素マッピング評価結果
	(倍率: 300 倍) 3.1.1-21
⊠ 3.1.1-22	フッ化残渣中の白色固体①の EDS スペクトル(倍率: 300 倍) 3.1.1-21
⊠ 3.1.1-23	フッ化残渣中の白色固体②の SEM 観察画像3.1.1-22
⊠ 3.1.1-24	フッ化残渣中の白色固体②の SEM-EDS 元素マッピング評価結果
	(倍率:200倍) 3.1.1-22
⊠ 3.1.1-25	フッ化残渣中の白色固体②の SEM-EDS 元素マッピング評価結果
	(倍率:600倍) 3.1.1-23
⊠ 3.1.1-26	フッ化残渣中の白色固体②の EDS スペクトル(倍率:600 倍) 3.1.1-23
⊠ 3.1.1-27	フッ化残渣中の黄色固体の SEM 観察画像3.1.1-24
⊠ 3.1.1-28	フッ化残渣中の黄色固体の SEM-EDS 元素マッピング評価結果
	(倍率:150倍) 3.1.1-24
⊠ 3.1.1-29	フッ化残渣中の黄色固体の SEM-EDS 元素マッピング評価結果
	(倍率: 500倍) 3.1.1-25
図 3.1.1-30	フッ化残渣中の黄色固体の EDS スペクトル(倍率: 500 倍) 3.1.1-25
図 3.1.1-31	フッ化残渣中の白色固体の XRD 分析結果(1/2)3.1.1-28

図 3.1.1-31	フッ化残渣中の白色固体の XRD 分析結果(2/2)	. 3. 1. 1-29
図 3.1.1-32	フッ化残渣中のその他固体の XRD 分析結果(1/2)	. 3. 1. 1-30
図 3.1.1-32	フッ化残渣中のその他固体の XRD 分析結果(2/2)	. 3. 1. 1-31
図 3.1.2-1	実デブリのフッ化試験フロー	3. 1. 2-2
図 3.1.2-2	フッ化試験に使用予定の実デブリの外観	3. 1. 2-2
⊠ 3.1.2-3	実デブリフッ化試験の概要	3. 1. 2-3
⊠ 3.1.2-4	実デブリフッ化試験装置の構成	3. 1. 2-3
図 3.1.2-5	実デブリフッ化試験装置全体の外観写真	3. 1. 2-6
図 3.1.2-6	フッ化反応容器の外観写真	3. 1. 2-7
図 3.1.2-7	サンプリング容器と F2回収容器の外観写真	3. 1. 2-7
⊠ 3.1.2-8	フッ化反応容器の昇温試験結果	3. 1. 2-8
⊠ 3.2-1	反応モデルの考え方及び解析対象の概略図	3. 2-4
図 3.2-2	Run1 における試料ボート底部の温度の時間変化	3. 2-5
図 3.2-3	Run2 における試料ボート底部の温度の時間変化	3. 2-5
⊠ 3.2-4	解析体系の模式図	3. 2-8
図 3.2-5	初期条件及び境界条件	3. 2-8
図 3.2-6	装置内の UF6 濃度分布及び温度分布	3. 2-9
図 3.2-7	試料ボート近傍の UF6 濃度分布及び温度分布	3. 2-10
図 3.2-8	試料ボート底部の温度の時間変化	3. 2-11
🗵 3.2-9	装置出口の UF ₆ 流出速度の時間変化	3. 2-11
図 3.2-10	装置出口の F2流出速度の時間変化	3. 2-12
図 3.2-11	UO2粒子のフッ化反応のモデル	3. 2-14
⊠ 3.3-1	模擬廃棄物調製・分析の全体フロー	3. 3-14
図 3.3-2	(U,Zr)O2及び(U,Zr,Gd)O2原料粉末の XRD プロファイル	3. 3-15
⊠ 3.3-3	集光加熱装置の外観写真と試料体系	3. 3-16
⊠ 3.3-4	試料加熱中の出力履歴と外観写真(試料 C4 の例)	3. 3-17
図 3.3-5	ベルジャー内面付着物と₩るつぼ圧縮破壊・試料回収時の様子	3. 3-18
🗵 3.3-6	加熱後試料外観と圧壊後の W るつぼ欠片の外観	3. 3-19
図 3.3-7	回収した試料の外観写真	3. 3-20
🗵 3.3-8	包埋・切断した試料の外観写真	3. 3-20
図 3.3-9	光学顕微鏡による試料断面観察像	3. 3-21
図 3.3-10	断面広域 SEM 観察像(1/2)	3. 3-22
図 3.3-10	断面広域 SEM 観察像(2/2)	3. 3-23
図 3.3-11	視野 A の SEM 観察像	3. 3-24
図 3.3-12	視野 B の SEM 観察像と元素分布像	3. 3-24
図 3.3-13	視野 C の SEM 観察像と元素分布像	3. 3-25
図 3.3-14	視野 D の SEM 観察像	3. 3-26
図 3.3-15	視野 E の SEM 観察像	3. 3-26
図 3.3-16	視野FのSEM観察像	3. 3-27
図 3.3-17	視野 G の SEM 観察像	3. 3-27
図 3.3-18	試料断面の XRD プロファイル	3. 3-28
図 3.3-19	立方晶格子定数と仮想的な Vegard 則との比較	3. 3-28

略語一覧

- 1F : 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所
- at% : Atomic Percent (原子数百分率、原子数%)
- BSE : Backscattered Electron (反射電子)
- C&R : Check and Review (チェック・アンド・レビュー)
- CLADS: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
- CT : Cold Trap (コールドトラップ)
- EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (エネルギー分散型 X 線分析)
- FP : Fission Products (核分裂生成物)
- 日立GE:Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. (日立GEニュークリア・エナジー株式会社)
- ICDD : International Centre for Diffraction Data (国際回折データセンター)
- ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (誘導結合プラズマ発光分光分析法)
- ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析)
- ICSD : Inorganic Crystal Structure Database (無機結晶構造データベース)
- JAEA : Japan Atomic Energy Agency (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)
- KRI : Khlopin Radium Institute (フローピン・ラジウム研究所)
- MA : Minor Actinide (マイナーアクチニド)
- MCCI : Molten Core-Concrete Interaction (炉心溶融物-コンクリート反応)
- NFD : Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd. (日本核燃料開発株式会社)
- SEM : Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)
- SF : Spent Fuel (使用済燃料)
- SUS : Stainless Steel (ステンレス鋼)
- UVD : Ultra Variable-pressure Detector (高感度低真空検出器)
- wt% : Weight Percent (重量百分率、重量%)
- XRD : X-Ray Diffraction (X 線回折)
- XRF : X-Ray Fluorescence (蛍光 X 線)

概略

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所(以下、「1F」と略す。)事故で発生 した燃料デブリ取出しの開始に伴い、種々の廃棄物が発生すると予想される。汚染水対策から処 理・処分・環境回復までの廃炉全体を俯瞰し、それぞれの廃炉プロセスの中にあるニーズの相関 を示すことで、基礎・基盤研究の解決すべき課題を整理した「基礎・基盤研究の全体マップ」が 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」と略す。)から公開されている。この 中で、より手厚い管理(輸送・保管・貯蔵・処理・処分)を要する廃棄物量を低減し、より簡便な 管理で対応可能な廃棄物量を相対的に増やしたいという、廃棄物の合理的な分別に関するニーズ が示されている。また、原子力損害賠償・廃炉等支援機構にて作成された「東京電力ホールディ ングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2018」では、「燃料デブリの本 質は核燃料物質の有無であると考えられるため、核燃料物質の含有濃度に基づいて仕分けできる ことが望ましい」と記載されている。以上から、核燃料物質とその他の廃棄物との分別方法の早 期整備・開発が望まれていると考えられる。

本研究では、1Fの燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物の合理的な分別に資するため、廃棄物とフッ素を反応させて核燃料物質を選択的に揮発させて分離する方法を開発する。フッ化法を適用し、廃棄物を核燃料物質と核燃料物質が分離された廃棄物とに合理的に分別することにより、燃料デブリ取出し後の廃棄物の管理の負荷軽減・容易化に資することができると考えられる。また、核燃料物質を分離することで核燃料物質の定量精度が向上し、計量管理の負荷軽減・容易化にも資することができると考えられる。

本研究では、燃料デブリを取出す際に発生する廃棄物を模擬した物質(以下、「模擬廃棄物」と 略す。)のフッ化挙動を実験により把握し、核燃料物質の分離可否を評価する。また、シミュレー ションコードを作成し、フッ化プロセスを検討・構築する。上記を通じて、廃棄物を核燃料物質 と核燃料物質が分離された廃棄物とに合理的に分別する方法を検討し、令和4年以降のデブリ取 出しで発生する廃棄物の管理容易化に資することを目的とする。

核燃料物質は、原子炉圧力容器内で生成したコリウム(炉心溶融物)もしくは炉心溶融物-コン クリート反応(MCCI)で生成したデブリ(以下、「MCCI生成物」と略す。)として廃棄物に含まれ ていると考えられる。したがって、この両者についてフッ化挙動を明らかにすることが重要であ る。これまでの委託事業(文部科学省原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デ ブリの安定化処理に関する研究開発(平成25~29年度)」)では、コリウムを検討対象としてフッ 化挙動を明らかにした。本研究では、これまでフッ化挙動が検討されていない MCCI生成物を検討 対象とした。

3ヵ年計画の2年目である令和2年度の実施内容及び成果を以下に記載する。

(1) フッ化試験

① 模擬廃棄物フッ化試験

模擬廃棄物(JAEA にて調製。)のフッ化試験を請負先である日本核燃料開発株式会社(以下、「NFD」と略す。)にて実施した。フッ化前後のサンプルの種々の分析を行うことで、フッ化挙動 及び核燃料物質の分離率を把握した。

令和2年度のフッ化試験では、(U, Zr)02、コンクリート、酸化Gdを原料として集光加熱法で調製した模擬廃棄物について、フッ化挙動を評価した。模擬廃棄物はフッ素と反応し、大部分のUが

フッ化揮発すること、Si もフッ化揮発すること、Zr、Ca、A1、Fe、Gd は固体として残留すること が分かった。

② 実デブリフッ化試験

請負先であるフローピン・ラジウム研究所(以下、「KRI」と略す。)にて実施するフッ化試験の ための試験装置の構成と試験手法を検討し、試験計画を立案した。また、フッ化試験装置の設計・ 製作を行い、動作を確認し、実デブリフッ化試験の準備を行った。

バッチ式のフッ化反応容器により実デブリをフッ化し、発生する揮発性フッ化物をコールドト ラップ(Cold Trap:以下、「CT」と略す。)で回収する試験装置構成とし、フッ化反応前後の回収 物の分析を行うことで実デブリのフッ化挙動を評価する計画とした。フッ化試験装置を設計・製 作し、フッ化反応容器の加熱試験による動作確認を行った。

(2) フッ化反応解析(再委託先:国立大学法人埼玉大学(以下、「埼玉大学」と略す。))

令和元年度に検討した、不純物が不均一に分散する廃棄物内に存在する U のフッ化反応モデル に基づき、装置内の温度及び各成分濃度を予測できるフッ化反応のシミュレーションコードを開 発した。

令和元年度に検討した未反応核及び球減少モデルに対して、酸化ウラン中に不純物(ステンレス鋼:以下、「SUS」と略す。)が分散した体系で評価ができるように反応モデルを拡張した。また、数値流体力学ライブラリーOpenFOAMを用いてフッ化反応炉内の温度分布及びUF₆等のガス濃度を 予測できる数値シミュレーションコードを開発した。

(3) 模擬廃棄物調製試験(連携先: JAEA)

日立GEニュークリア・エナジー株式会社(以下、「日立GE」と略す。)と協議の上決定した 模擬廃棄物の組成及び調製方法、調製後試料の分析項目に基づき、模擬廃棄物を調製し、生成相 の種々の分析により組成・性状を明らかにした上で、フッ化試験に供給した。

日立GEとJAEAとの協議により、(U, Zr)02、酸化Gd、コンクリートを原料とし、集光加熱法に より模擬廃棄物を調製した。調製した試料の断面について、X線回折(以下、「XRD」と略す。)、光 学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(以下、「SEM」と略す。)及びエネルギー分散型X線分析(以下、「EDS」 と略す。)装置により各生成相とそれらの元素組成を評価した。また、調製した試料をフッ化試験 に供給した。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター(以下、「CLADS」と略 す。)等との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議 等を開催した。なお、より実効的な開発を進めるため、技術評価委員会を開催した。

令和2年度は、6月22日に英知事業 JAEA プログラムオフィサー(以下、「J-PO」と略す。)との 打合せ、12月21日の英知事業情報交換会において研究計画や研究成果に関する発表を行い、CLADS を含む専門家からレビューを受けた。また、6月26日に参画機関で推進会議を行い、研究計画を 議論して具体化した。本研究に関係する専門家で構成される技術評価委員会を組織し、7月7日 に技術評価委員会第2回会合を行い、令和元年度の成果と令和2年度の研究計画についてレビュ ーを受けた。 令和3年度の見通しを以下に記載する。

- ・模擬廃棄物(1Fにおいて溶融デブリがコンクリート上に落下して生成した MCCI 生成物を想定)のフッ化挙動評価
- ・Puを含む MCCI 生成物(チェルノブイリ実デブリ)のフッ化試験
- ・フッ化反応のシミュレーションコードの妥当性評価
- ・模擬廃棄物の調製及び組成評価

1. はじめに

1.1 背景

廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議にて作成された「東京電力ホールディングス(株)福島第 一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ(案)」[1]によれば、1Fにおける初 号機の燃料デブリ取出し方法を令和元年度までに確定し、令和3年度(ただし、1年延期される 予定。)に初号機における燃料デブリ取出しを開始するという方針となっている。

燃料デブリ取出し作業時には、種々雑多な廃棄物が生じるが、核燃料物質(U、Pu)が付着し た廃棄物が全て燃料デブリとして扱われる可能性が考えられる。燃料デブリについては、種々 の安全対策(臨界管理、除熱、遮蔽、閉じ込め、材料腐食・水素爆発・火災防止等)を講じ、適 切に管理する必要があると考えられる。この際、このように厳重な安全対策や管理が必要な燃 料デブリと、比較的軽微な安全対策や管理でよい、核燃料物質を含まない廃棄物とを分別でき れば、非常に合理的な廃棄物管理が実現可能と考えられる。

汚染水対策から処理・処分・環境回復までの廃炉全体を俯瞰し、それぞれの廃炉プロセスの 中にあるニーズの相関を示すことで、基礎・基盤研究の解決すべき課題を整理した、「基礎・基 盤研究の全体マップ」[2]が JAEA から公開されている。廃棄物の分別については、「基礎・基盤 研究の全体マップ」の課題番号 20 及び 21 において、廃棄物を合理的に分別したいというニー ズが記載されており、より手厚い管理(輸送・保管・貯蔵・処理・処分)を要する廃棄物量を低 減し、より簡便な管理で対応可能な廃棄物量を相対的に増やす方策が望まれている。また、原 子力損害賠償・廃炉等支援機構にて作成された「東京電力ホールディングス(株)福島第一原 子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2018」[3]では、「燃料デブリの本質は核燃料物質の 有無であると考えられるため、核燃料物質の含有濃度に基づいて仕分けできることが望ましい」 と記載されている。以上から、核燃料物質とその他の廃棄物との分別方法の早期整備・開発が 望まれていると考えられる。

本研究では、IF の燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物からフッ化法により核燃料物質を 分離し、廃棄物を核燃料物質と核燃料物質が分離された廃棄物とに分別する方法を開発する。 フッ化法は、フッ素と核燃料物質を反応させフッ化物として揮発させることで、核燃料物質を 選択的に分離する方法である。フッ化法については、使用済燃料の再処理[4]や燃料デブリの処 理[5]に適用する研究がこれまでに行われている。燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物にフ ッ化法を適用し、廃棄物を核燃料物質と核燃料物質が分離された廃棄物とに合理的に分別する ことにより、燃料デブリ取出し後の廃棄物の管理の負荷軽減・容易化に資することができると 考えられる。また、核燃料物質を分離することで核燃料物質の定量精度が向上し、計量管理の 負荷軽減・容易化にも資することができると考えられる。

フッ化法を用いた分別フローを図 1.1-1 に示す。本法では、廃棄物をフッ素と反応させ、廃 棄物に含まれる核燃料物質をフッ化揮発させる。主要な核分裂生成物(FP)や被覆管・構造材 成分(ZrやFe等)、コンクリート成分(CaやA1等)は固体の残渣フッ化物となって残留する。 気体中の核燃料物質については、CTにより回収したのち、高温加水分解法で酸化物に転換する。 一方、残渣フッ化物については、同じく高温加水分解法により酸化物に転換する。最終的に安 定かつ硝酸溶解可能な酸化物とすることで、長期保管及びガラス固化、最終処分等のシナリオ に適応しやすくなると考えられる。



図 1.1-1 フッ化法を用いた廃棄物の分別フロー

1.2 目的

本研究では、1Fの燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物の合理的な分別に資するため、フ ッ化法により廃棄物から核燃料物質を分離する手法を開発する。核燃料物質は、コリウムもし くは MCCI 生成物として廃棄物に含まれていると考えられるため、この両者についてフッ化挙動 を明らかにすることが重要である。前回公募採択事業[5]ではコリウム成分のフッ化挙動を明ら かにした。本研究では、これまでにフッ化挙動が検討されていない MCCI 生成物を検討対象とし、 MCCI 生成物の模擬物質のフッ化試験によりフッ化挙動を明らかにする。併せて、チェルノブイ リの実デブリのフッ化試験を行い、実デブリのフッ化挙動を把握する。以上の結果から、核燃 料物質の分離可否を評価する。また、本法のフッ化プロセスのシミュレーションコードを作成 し、フッ化プロセスの検討及び構築を行う。上記を通じて、廃棄物を核燃料物質と核燃料物質 が分離された廃棄物とに合理的に分別する方法を検討し、令和4年以降のデブリ取出しで発生 する廃棄物の管理容易化に資することを目的とする。

2. 業務計画

- 2.1 全体計画
 - 2.1.1 実施内容

本業務の全体計画を表 2.1-1 に示す。本研究開発では、(1)フッ化試験、(2)フッ化反応解 析、(3) 模擬廃棄物調製試験、(4)研究推進の 4 項目を実施する。日立GEが研究代表機関と なり、埼玉大学と JAEA が参画する。実施内容について以下に説明する。

(1) フッ化試験(担当:日立GE)

燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物の模擬物質(模擬廃棄物:本研究ではMCCI 生成物 を想定。)と実デブリのフッ化試験を実施し、フッ化挙動の把握、核燃料物質の分離可否を評 価する。

① 模擬廃棄物フッ化試験

JAEA にて調製した模擬廃棄物のフッ化試験を請負先である NFD にて実施する。具体的には、 調製した模擬廃棄物(数g/バッチ)をNi 製反応容器に装荷し、反応容器内温度を 600 ℃程 度まで昇温後、フッ素ガスを導入することにより、模擬廃棄物をフッ化する。揮発性フッ化 物については、後段の CT で回収する。フッ化前後の試料及び CT で回収した物質に対して種々 の分析を行い、模擬廃棄物のフッ化挙動の把握及び核燃料物質の分離率の評価を行う。

② 実デブリフッ化試験

ロシアの KRI が所有するチェルノブイリ実デブリのフッ化試験を実施する。チェルノブイ リ原子力発電所は 1F とは炉型が異なるものの、1F と同様に炉心溶融や MCCI が発生している ことから、実際の 1F 廃棄物処理を想定したフッ化試験を実施できると考える。上記①と同様 に、フッ化前後の試料に対して種々の分析を行い、実デブリのフッ化挙動及び核燃料物質の 分離率を把握する。なお、ロシアにおける新型コロナウイルス感染症の影響により、実施期 間を令和3年5月末まで延長した。

(2) フッ化反応解析(担当:埼玉大学)

フッ化反応を工学的に解析できるシミュレーションコードを開発する。反応モデルの選定 や反応速度式の導出を行い、導出した反応速度式の適用範囲を明確にし、シミュレーション コードに実装できる反応モデルを確立する。反応モデルを用いて廃棄物のフッ化反応につい て反応工学的な解析を行い、装置内の温度及び各成分濃度を予測できるシミュレーションコ ードを開発する。コードの妥当性は、前回公募採択事業[5]や本研究開発で得られた試験結果 と比較して確認する。

(3) 模擬廃棄物調製試験(担当: JAEA)

日立GEの実施するフッ化試験に用いる模擬廃棄物を調製する試験を行う。模擬廃棄物と して 1Fの MCCI 生成物を想定し、模擬廃棄物の組成及び調製方法、調製後試料の分析項目を 日立GEと協議して決定する。調製した試料については、酸化物や合金等の生成相を分析し た上でフッ化試験に供給する。 (4) 研究推進(担当:日立GE)

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。なお、より実効的な開発を 進めるため、技術評価委員会を組織する。なお、第3回技術評価委員会は実デブリフッ化試 験の期間延長に伴い、令和3年度に実施することとした。

年度項目	令和元年度	令和2年度	令和3年度
 (1) フッ化試験 (日立GE) ①模擬廃棄物 フッ化試験 	 ・試験計画立案及び試験準備 ・模擬廃棄物のフッ化試験 	 ・模擬廃棄物のフッ化試験 	 ・模擬廃棄物のフッ化試験 ・試験結果評価及びまとめ
②実デブリフッ化試験		• 封殿計面立安五7%封殿潍備	 ・チェルノブイリ実デブリのフッ化試験 ・試験結果評価及びまとめ
			\rightarrow
 (2) フッ化反応 解析 (埼玉大学) 	・計画立案及び解析準備 ・反応モデル検討	・フッ化反応の シミュレーションコード開発	・開発コードの妥当性評価 ・解析結果評価及びまとめ
(3) 模擬廃棄物 調製試験 (JAEA)	 ・試験計画立案及び試験準備 ・模擬廃棄物の調製試験 	 ・模擬廃棄物の調製試験 	・模擬廃棄物の調製試験 ・試験結果評価及びまとめ
	$\langle \cdots \rangle$	$\langle \rangle$	< $>$
(4)研究推進 (日立GE)	技術評価 委員会	技術評価 委員会	技術評価 技術評価 委員会 委員会
	\bigtriangleup	\bigtriangleup	

表 2.1-1 年度別全体計画

2.1.2 実施体制

本研究の実施体制を図 2.1-1 に示す。課題全体の取りまとめとフッ化試験、研究推進は日立 G E が担当する。フッ化反応解析は再委託先の埼玉大学が担当する。模擬廃棄物調製試験は連 携機関の JAEA が担当する。



図 2.1-1 本研究の実施体制

2.2 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法を以下に説明する。また、令和2年度の研究計 画を表2.2-1に示す。

- (1) フッ化試験(担当:日立GE)
- ① 模擬廃棄物フッ化試験

模擬廃棄物(JAEA にて調製。)のフッ化試験を請負先である NFD にて実施する。フッ化前後の サンプルの種々の分析を行うことで、フッ化挙動及び核燃料物質の分離率を把握する。

② 実デブリフッ化試験

請負先である KRI にて実施するフッ化試験のための試験装置の構成と試験手法を検討し、試験計画を立案する。また、フッ化試験装置の設計・製作を行い、動作を確認し、実デブリフッ 化試験の準備を行う。なお、ロシアにおける新型コロナウイルス感染症の影響により、実施期 間を令和3年5月末まで延長した。

(2) フッ化反応解析(担当:埼玉大学)

令和元年度に検討した、不純物が不均一に分散する廃棄物内に存在する U のフッ化反応モデルに基づき、装置内の温度及び各成分濃度を予測できるフッ化反応のシミュレーションコードを開発する。

(3) 模擬廃棄物調製試験(担当: JAEA)

日立GEとJAEAで協議の上決定した模擬廃棄物の組成及び調製方法、調製後試料の分析項目 に基づき、模擬廃棄物を調製し、生成相の種々の分析により組成・性状を明らかにした上で、 フッ化試験に供給する。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進める。また、 研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。なお、より実効的な開発を進める ため、技術評価委員会を開催する。

実施日程				_	_	令和:	2年度	-		-	-		令和	3年度
項目	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月
(1) フッ化試験(日立GE)														
 ①模擬廃棄物 フッ化試験 	<			模擬廃	棄物のこ	アッ化試	験					$ \rightarrow$		
 ②実デブリ フッル試験 				試験計	画立案》	をび試験	準備							
> > 16 中へ初天														
(2) フッ化反応 解析 (埼玉大学)	<			フッ化	反応のジ	イミュレ	ーション	ィコード	開発					
 (3) 模擬廃棄物 調製試験 (IAFA) 	_			模擬廃	棄物の詞	周製試験								
(JALA)														
(4)研究推進 (日立GE)			ł	支術評価 委員会 △										

表 2.2-1 令和 2 年度の研究計画
- 3. 令和2年度の実施内容及び成果
- 3.1 フッ化試験
 - 3.1.1 模擬廃棄物フッ化試験
 - (1) 試験目的

IFの燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物をフッ化法により処理して核燃料物質を分離 するプロセスを構築するためには、特に核燃料物質を含むコリウムと MCCI 生成物の基礎的な フッ化挙動を明らかにする必要がある。前回公募採択事業[5]ではコリウムのフッ化挙動を評 価した。本研究では、MCCI 生成物のフッ化挙動を実験により評価することを目的とする。

MCCI 生成物中の生成相は酸化還元雰囲気によって変化する。1F で発生した MCCI 生成物に ついてはまだ分かっていない点が多いが、想定される様々な MCCI 生成物の生成相に対してフ ッ化挙動を網羅的に評価することが重要となる。表 3.1.1-1 に、JAEA と協議して決定した、 本研究で用いるフッ化用試料の調製方法を示す。今回の公募事業では、国内において 4 回の フッ化試験を行う予定である。試料成分としては、MCCI 生成物の主要成分である(U, Zr)02、 金属 Zr、SUS、Gd203、コンクリートを使用することとした。なお、1F で発生する MCCI 生成物 には FP 元素や制御棒材料 (B4C) や海水成分 (NaC1) も含まれることが想定されるが、これら の成分に含まれる元素のフッ化挙動については過去の公募採択事業[4][5]において、使用済 燃料の組成を模擬した物質やコリウムを模擬した物質のフッ化試験により評価済みであるた め、この知見を活用することとして試料成分には入れないこととした。

令和元年度は、還元側条件で調製した試料番号1の試料のフッ化試験(Run1とする。)及び、酸化側条件で調製した試料番号2の試料のフッ化試験(Run2とする。)を実施した(表3.1.1-1参照)。令和2年度は、酸化物のみで調製した試料番号3の試料のフッ化試験(Run3とする。)を行い、そのフッ化挙動を評価した。試料番号4の試料については、令和3年度にフッ化試験を実施する予定である。

試料番号	試料成分	備考
1	(U,Zr)O ₂ 、金属 Zr、SUS、	金属 Zr の量を相対的に増やして還元雰囲気を
1	Gd ₂ O ₃ 、コンクリート	模擬し、アーク溶解法により試料を調製。
0	(U, Zr)O ₂ 、金属 Zr、SUS、	金属 Zr 量を相対的に減らして酸化雰囲気を
2	Gd ₂ O ₃ 、コンクリート	模擬し、アーク溶解法により試料を調製。
0	$(U, Zr) O_2, Gd_2O_3,$	酸化物成分のみで集光加熱法により試料を
3	コンクリート	調製。
		コンクリートの上に試料を置いて集光加熱法に
4	(0, ZF) 0 ₂ 、並属 ZF、 505、 Gd ₂ 0 ₃ 、コンクリート	より温度勾配下で溶融固化して試料を調製。
		(未溶融コンクリート含む)

表 3.1.1-1 フッ化用試料の調製方法

- (2) 試験方法
- ① 試験内容概要

模擬廃棄物のフッ化挙動を評価するフローを図 3.1.1-1 に示す。各実施項目の概要について以下に示す。なお、フッ化用試料の調製の詳細については 3.3 節に示す。

1) フッ化用試料の組成分析

フッ化用試料(JAEA にて調製。)の組成分析を行った。試料を溶解して水溶液とし、誘導結 合プラズマ質量分析(以下、「ICP-MS」と略す。)及び誘導結合プラズマ発光分光分析法(以 下、「ICP-AES」と略す。)により元素の定量分析を行った。

2) フッ化試験

NFD において実施したフッ化試験の概要を図 3.1.1-2 に示す。フッ化用試料を Ni 製の反応 容器に入れ、フッ素と反応させた。フッ化反応により生成した揮発性フッ化物は CT (ドライ アイス・エタノール浴を使用。)で回収した。オフガスはフッ化ナトリウム及び活性アルミナ で回収した。フッ素の供給を停止したのち、反応容器内に残った固体(以下、「フッ化残渣」 と略す。)と CT で回収した物質(以下、「CT 回収物」と略す。)をそれぞれ回収して各種分析 に供した。

3) フッ化用試料、フッ化残渣、CT 回収物の分析

フッ化残渣については SEM による観察、EDS による元素の分布評価及び半定量分析、XRD に よる化合物の同定を行った。また、フッ化用試料、フッ化残渣、CT 回収物を溶解して水溶液 とし、ICP-MS 及び ICP-AES により元素の定量分析を行った。なお、フッ化用試料とフッ化残 渣については乳鉢で粉砕して均質な粉とし、その一部を採取して溶解した。

4) フッ化挙動の評価

上記試験の結果に基づいて各元素のフッ化挙動や核燃料物質のフッ化揮発率を評価した。



図 3.1.1-1 フッ化試験フロー



図 3.1.1-2 フッ化試験の概要

2 試験装置

フッ化試験装置の概要図を図 3.1.1-3 に示す。また、フッ化試験装置の外観写真を図 3.1.1-4 及び図 3.1.1-5 に示す。

フッ化試験装置は、フッ素ガスの予熱器、フッ化反応炉、気流中の固体粒子を補足するた めのフィルタ(Ni 製メッシュフィルタ)、UF₆ガスを凝縮回収する CT(ドライアイス・エタノ ール浴で冷却。)、オフガスを処理向けにフッ化ナトリウム(NaF)を充填したトラップと活性 アルミナを充填したトラップ、ガス流通用の真空バッファと真空ポンプで構成される。フッ 化試験中は真空バッファに全てのガスを一時貯蔵し、試験終了後にソーダライムを充填した トラップを通じて建屋の廃棄系にガスを廃棄した。フッ素ガスが流通する機器や配管等の材 料については、耐フッ素性を考慮し、Ni 材、ハステロイ材、SUS316 材、SUS304 材を用いてお り、特に 350 ℃以上の高温で使用する機器については耐フッ素性に優れている Ni 材を使用 した。

フッ化試験装置はドラフトルーム内に収納されており、ドラフトルーム内は負圧に維持さ れているため、万一系統からフッ素が漏れた際にはフッ素を閉じ込めることができ、かつド ラフトルーム外に設置されているソーダライムに通気させることによりフッ素を除去するこ とができる。また、ドラフトルーム内にはフッ素検知器が設置されており、漏えいを検知す ると警報が発信され、フッ素ガスの供給遮断及びヒータ類の停止等が自動で行われるインタ ーロックが設置されている。

フッ化反応炉の概要図と外観写真を図 3.1.1-6 及び図 3.1.1-7 に示す。フッ化反応炉は円 筒状のフッ化反応容器と電気管状炉で主に構成されている。試料は試料ボートに載せ、試料 台に設置する。フッ素ガスに接する部分の材料は耐フッ素素材の Ni とした。フッ化試験時の 試料温度を測定するため、試料台の下部には熱電対が設置されている。本研究では、フッ化 反応容器炉内部の温度は本熱電対で測定した温度とした。フッ化反応容器の上部にはフッ化 試験中の反応容器内部の様子を観察できる観察窓が設置されている。観察窓の材質は耐フッ 素素材のフッ化カルシウム (CaF₂) とした。フッ化試験により発生する揮発性フッ化物の付着 を防ぐため、観察窓には Ar ガスを吹き付けるための Ar ガス導入ラインを設置した。



3.1.1-5 - 35 -



ドラフトルーム デブリフッ化反応炉

図 3.1.1-4 フッ化試験装置の外観写真(正面)



図 3.1.1-5 フッ化試験装置の外観写真(側面)



図 3.1.1-6 フッ化反応炉の概要図



図 3.1.1-7 フッ化反応炉の外観写真

③ 試験手順及び試験条件

フッ化試験の詳細手順及び試験条件をそれぞれ図 3.1.1-8、表 3.1.1-2 に示す。まずフッ 化用試料を試料ボートに載せ、反応容器内の試料台に設置した。フッ化反応容器の蓋を閉じ、 気密性を確認したのち、系統内のガス置換のために真空引きを行った。真空引き後、真空ポ ンプを停止した。次に、各機器・配管の昇温・冷却を行った。予熱器、配管ヒータ1の設定 値は 350 ℃、フィルタ及び配管ヒータ2の設定値は 150 ℃、NaFトラップの設定温度は 80 ℃ とした。なお、NaFトラップ出口以降は温度調整を実施していない。反応容器内部の温度が 600 ℃になるように電気管状炉の設定温度は調節しながら設定した。CT はドライアイス・エ タノール浴(-70 ℃以下)に浸漬して冷却した。その後、観察窓保護用の Ar ガスを含め系統 内に Ar ガスの供給を開始した。ガスの流通は、真空バッファ内(約 160 L)にガスを流入さ せて行った。その際、フッ化反応容器出口の圧力が 100 kPa・abs(Absolute Pressure:絶対 圧)になるように真空バッファの前に設置された圧力制御弁を調整した。

試験前準備を行ったのち、フッ素ガスを供給してフッ化試験を開始した。フッ化試験時の 反応容器内部の様子は、図 3.1.1-9 に示すように観察窓上部に設置したビデオカメラにより 撮影した。観察窓から見た反応容器内部の概要図及び観察例を図 3.1.1-10 に示す。フッ化試 験中は、ビデオカメラの映像のほか、反応容器内の温度変化を監視し、フッ化反応の状況を 確認しながらフッ素ガスの供給を停止するタイミングを判断した。フッ素ガスの供給を停止 後、Ar ガスの供給に切り替えて系統内からフッ素ガスを追い出した。最後に、真空バッファ 内のガス(オフガス)の処理を行い、フッ化試験を終了した。

フッ化試験終了後は、試験装置を開放し、反応容器内に残ったフッ化残渣及び CT 回収物を それぞれ回収したのち、各種分析により各元素のフッ化挙動や核燃料物質のフッ化揮発率を 評価した。

	項目		設定値
フッ素ガス	流量	m1/min	300
Ar ガス	流量(観察窓保護用)	m1/min	30
供給時間		min	> 60
フッ化反応	芯容器出口の制御圧力	kPa•abs	100
	予熱器	°C	350
機	フッ化反応容器内部	°C	600
器	フィルタ	°C	150
配	CT	°C	< -70
官温	NaF トラップ内部	°C	80
度	配管ヒータ 1	°C	350
	配管ヒータ 2	°C	150

表 3.1.1-2 フッ化試験条件



図 3.1.1-8 フッ化試験の詳細手順フロー



図 3.1.1-9 観察窓上部の外観写真



図 3.1.1-10 観察窓から見た反応容器内部状況の概要図及び観察例

④ フッ化用試料

令和2年度は酸化物のみで調製した模擬廃棄物(JAEAにて調製。)をフッ化試験に用いた。 フッ化用試料の元素組成を評価した結果を表3.1.1-3に示す。JAEAにて調製した模擬廃棄物 (3.3節に詳細を示す。)のうち、回収試料中コリウム量の少ない試料C1とるつぼ成分の混 入量(るつぼ減少量に相当)が少ない試料C6を除き、なるべく大きな粒子のフッ化挙動を評 価するため粒子が比較的大きい試料C3をフッ化用の試料とし、残された試料C5を分析用に 用いることとした(表3.3-3を参照。)。試料C5を溶解してICP-MS及びICP-AESにより元素 量を評価した。試料C5と同様に調製した試料C3をフッ化試験に用いるため、下記の式によ り試料C3の元素量を求めた。

(フッ化用試料 C3 中の各元素の量)

= (ICP 分析用試料 C5 中の各元素の量)

× {(フッ化用試料 C3 の重量) / (ICP 分析用試料 C5 の重量)}

なお、フッ化用試料 C3 の重量は 3.4662 g(フッ化用試料ボートへの装荷時)、ICP 分析用試料 C5 の重量は 3.4396 g(NFD での試料採取時)であった。

調製した模擬廃棄物の外観写真を図 3.1.1-11 に示す。調製用のるつぼから取出す際に砕けるため、試料は最大で 10 mm 程度の小片と細かい粒子で構成される。

フッ化挙動の検討に資するため、表 3.1.1-4 に模擬廃棄物中の生成相の概要を示す(3.3 節 に詳細を示す。)。令和元年度の還元側条件と酸化側条件で調製した試料中には酸化物と金属 の生成相が存在したが、令和 2 年度は酸化物のみを用いて試料を調製したことから、生成相 は酸化物のみとなり、(U, Zr, Gd) 02 固溶体とケイ酸ガラスが主要な生成相であった。

元表	元素量(mg)		元素量(mmol)
九帝	試料 C5	試料 C3	試料 C3
U	1341	1351	5.7
Zr	405	408	4.5
Са	352	355	8.9
Si	330	332	12
A1	91	91	3.4
Fe	193	194	3.5
Gd	52	52	0.33
W	110	111	0.60

表 3.1.1-3 模擬廃棄物(試料 C)の元素組成

	試料 C4
酸化物	・(U, Zr, Gd) 0 ₂ 固溶体 Ca、A1、Fe が固溶 ・ケイ酸ガラス Zr、U、Gd が溶解
金属	・なし

表 3.1.1-4 模擬廃棄物中の生成相の概要





図 3.1.1-11 調製した模擬廃棄物の外観写真

(3) 酸化物のみで調製した模擬廃棄物のフッ化試験(Run3)の結果

- 試料外観
- 1) フッ化試験前の試料外観

フッ化試験前の試料の外観写真を図 3.1.1-12 に示す。本試料は黒色で、最大で 10 mm 程度 の小片と細かい粒子で構成される。本試験では、粒子径によらず全ての試料を試料ボートに 入れ、フッ化試験に供した。

2) フッ化試験後の試料外観

フッ化試験後の試料ボート内に残された固体試料(以下、「フッ化残渣」と略す。)の外観 写真を図 3.1.1-13 に示す。フッ化試験前の試料は黒色であったが、フッ化試験後は主に白色 (やや淡赤色)や黄色に変化していた。フッ化試験前の試料から外観が大きく変化しており、 フッ化反応がかなり進んだと考えられる。

フッ化残渣をバットに取出した際の外観写真を図 3.1.1-14 に示す。フッ化残渣を回収する 際、図 3.1.1-15 に示すように、スパチュラ等を用いて試料ボートからフッ化残渣はほぼ完全 に回収した。フッ化残渣は主に白色と黄色の固体に分類することができた。白色の塊を割っ たところ、内部まで白色となっていた。フッ化試験前の試料のような黒色の部分が残留して いるようには明瞭には観察されなかったことから、本試験では塊状の物質の内部までフッ化 反応が進んだと考えられる。

以上の結果から、フッ化試験前の試料はほぼ完全にフッ素ガスと反応し、フッ化反応により主に白色と黄色の固体が生成することが分かった。また、本試験で用いた試料であれば、 直径が10 mm 程度の粒子であっても固体内部までフッ化できることが示された。



図 3.1.1-12 フッ化試験前の試料の外観写真 (左:試料ボートに入れた様子、右:比較的大きな粒子の外観写真)

JAEA-Review 2022-003



図 3.1.1-13 フッ化試験前後の試料の外観写真(左:フッ化試験前、右:フッ化試験後)



(白色固体の塊の断面) 図 3.1.1-14 バットに取出したフッ化試験後試料の外観写真



図 3.1.1-15 フッ化試験後の試料ボートの外観写真

② フッ化試験中の試料観察結果

本試験では、フッ化反応容器の上部に設置された観察窓からフッ化試験中の反応の様子を ビデオカメラで撮影した。フッ化試験中の試料の外観変化を図 3.1.1-16 に示す。なお、フッ 素ガス供給開始時を 0 min とした。0 min 後の画像における中央の円状の黒い影が試料ボー トであり、周辺の暗い赤色の部分は電気炉による外部加熱により反応容器自体が赤熱してい る部分である。その外周の黒い部分は反応容器と観察窓をつなぐ円筒部分の影である。

フッ素ガスの供給を開始すると1~2 min後にゆるやかに試料ボート内が赤熱し始めた。こ れはフッ素と試料が反応し、反応熱により試料温度が上昇したためと考えられる。3 min後 には多くの小片が赤熱し始め、20 min頃までにかけて大部分がじっくりと赤熱した。その後、 40 min後の外観観察結果に示されるように徐々に赤熱する範囲が減少し、約45 min後に赤 熱が終息したように観察された。50 min後以降は赤熱する部分は観察されなかった。このた め、約45 min頃にフッ化反応が完了したと考えられる。



図 3.1.1-16 フッ化試験中の試料の外観変化

③ 温度の測定結果

フッ化試験中の温度の測定結果を図 3.1.1-17 及び図 3.1.1-18 に示す。反応容器の外部加 熱温度は約 660 ℃に設定した。反応容器内の試料ボート下部の温度については、フッ素の供 給開始までは設定温度の 600 ℃程度で安定していた。予熱器、フィルター、NaF トラップに ついても表 3.1.1-2 に示す設定温度で安定していた。観察窓のフランジについては、観察窓 を保護するために外部加熱及び保温をしていないため、フッ素供給開始前は 90 ℃程度で安 定していた。観察窓とフッ化反応容器の中間に位置する反応炉フランジ部は 240 ℃程度で安 定していた。活性アルミナトラップについては、初期はほぼ常温とした。

フッ素の供給に伴い、試料ボート下部の温度が上昇し始めた。約10 min 後まで温度が上昇 し、その後、温度は低下し始めた。温度低下は約50 min まで継続し、その後、約65 min ま で温度はほぼ一定となった。この温度変化の傾向から、約50 min の時点でフッ化反応が停止 したと考えられる。フッ化反応の撮影時に赤熱が収まった時間とほぼ同じであるため、総合 的に約50 min の時点でフッ化反応が停止したと判断した。



図 3.1.1-17 フッ化試験中の温度の測定結果(1)



図 3.1.1-18 フッ化試験中の温度の測定結果(2)

④ SEM-EDS によるフッ化後試料の分析結果

フッ化残渣の性状を評価するため、フッ化残渣の SEM-EDS 分析を行った。フッ化残渣の外 観観察(図 3.1.1-14 参照)において確認された、白色固体、黄色固体を分析対象として選定 した。なお、白色固体については 2 件(白色固体①及び白色固体②)の試料について分析を 行った。

1) 白色固体の SEM-EDS 分析結果

白色固体(白色固体①)を SEM で観察した UVD 像(UVD:Ultra Variable-pressure Detector) を図 3.1.1-19 に示す。倍率 100 倍の画像では、塊や破片状の試料が観察され、表面には細か い起伏がある様子が観察された。倍率 300 倍の画像でも表面には細かい起伏がある様子が観 察された。

SEM-EDS 分析による元素マッピングの評価結果を、図 3.1.1-20 (観察倍率:100倍)及び図 3.1.1-21 (観察倍率:300倍) に示す。なお、観察画像は BSE 像 (BSE:Backscattered Electron) を示した。また、EDS スペクトルの評価結果 (観察倍率:300倍) を図 3.1.1-22 に示す。図 3.1.1-20 の元素マッピング (観察倍率:100倍) において、試料の存在する領域には F が観 測され、0 は観測されなかった。このため、試料は主にフッ化物であることが示された。また、他の元素としては主に Zr、Ca、A1、Gd が観測され、スポット的に Ni も観測された。また、スポット的に Ni も観測された。また、コンクリートに含まれる Fe も観測された。いずれの 倍率においても、Zr、Ca、A1、Fe は試料中にほぼ均一に分布している様子が観測された。EDS スペクトルでは、Zr、Ca、A1、Si、Fe、Gd のピークが観測された。なお、C と 0 のピークは 試料固定に用いたカーボンテープに由来すると考えられる。

また、白色固体の別の粒子(白色固体②)について SEM で観察した画像を図 3.1.1-23 に示 す。倍率 200 倍の画像では、破片状の試料が観察され、表面にはより細かい粒子が若干付着 している様子が観察された。倍率 600 倍の画像では、表面に起伏がある様子が観察された。

SEM-EDS 分析による元素マッピングの評価結果を、図 3.1.1-24 (観察倍率:200 倍)及び図 3.1.1-25 (観察倍率:600 倍) に示す。また、EDS スペクトルの評価結果 (観察倍率:600 倍) を図 3.1.1-26 に示す。図 3.1.1-24 の元素マッピング (観察倍率:200 倍) において、試料の 存在する領域には主に F が観測され、0 は局所的に観測されるのみであった。このため、試料 は主にフッ化物であることが示された。また、他の元素としては主に Fe が観測され、スポット的に Ni も観測された。図 3.1.1-25 の元素マッピング (観察倍率:600 倍) においても、主 に F と Fe が観測され、局所的に Ni、Zr、0 が同じ位置に観測された。EDS スペクトルでは、主に F、Zr、Fe、Ni のピークが観測され、コンクリート成分の元素は比較的少なかった。

以上の結果から、フッ化時に発生する白色の固体残渣は、被覆管成分である Zr や、コンク リート成分である Ca、A1、Si、Fe、中性子毒や FP 成分である Gd を主成分とするフッ化物で あることが示された。なお、局所的に Ni を含む部分が観測されたが、後述の黄色固体が付着 したものと考えられる。NiF₂は吸湿性を持つため、Ni を含む部分には0が観測されたと考え る。 2) 黄色固体の SEM-EDS 分析結果

SEM で観察した画像を図 3.1.1-27 に示す。倍率 150 倍の画像では、比較的大きな塊のほか、 表面に細かい起伏がある様子が観察された。 倍率 500 倍の画像では、 表面に細かい起伏があ る様子が観察された。

SEM-EDS 分析による元素マッピングの評価結果を、図 3.1.1-28 (観察倍率:150 倍)及び図 3.1.1-29 (観察倍率:500 倍) に示す。また、EDS スペクトルの評価結果 (観察倍率:500 倍) を図 3.1.1-30 に示す。白色固体の場合と同様に、観察倍率 100 倍時の元素マッピングでは試料の存在する領域には主に F が観測されたため、試料はフッ化物であることが示された。他の元素としては、いずれの倍率においても主に Ni が観測された。EDS スペクトルでは、Ni と Zr のピークが観測された。なお、令和元年度のフッ化試験においても黄色のフッ化残渣が生成し、分析の結果、Ni と Zr のフッ化物錯体であることが示された[3]。このため、本試験においても、EDS スペクトルでは Ni と Zr は同じ位置に観測されているため、Ni と Zr のフッ化物錯体が生成していると考えられる。

以上から、フッ化時に発生する黄色の固体残渣中には、Ni を主成分とし、被覆管成分のZr も含むフッ化物であることが示された。

3) SEM-EDS 分析のまとめ

フッ化残渣中に存在した各種固体の SEM-EDS 分析の結果のまとめを表 3.1.1-5 に示す。いずれの試料についても、固体を構成するアニオンは主に F であり、固体はフッ化物であると考えられる。白色固体には主に Zr が含まれ、Ca、A1、Si、Fe、Gd も含まれていることが分かった。黄色固体には主に Ni が含まれ、Zr も含まれていることが分かった。

表 3.1.1-5	フッ化残渣中の各種固体の SEM-EDS 分析結果のまとめ
-----------	-------------------------------

	アーオン	カチオン	
) - 1 -	主成分	その他の検出元素
白色固体	F	Zr	Ca、Al、Si、Fe、Gd
黄色固体	F	Ni	Zr



500 µm

図 3.1.1-19 フッ化残渣中の白色固体①の SEM 観察画像



図 3.1.1-20 フッ化残渣中の白色固体①の SEM-EDS 元素マッピング評価結果(倍率:100倍)



図 3.1.1-21 フッ化残渣中の白色固体①の SEM-EDS 元素マッピング評価結果(倍率: 300 倍)



図 3.1.1-22 フッ化残渣中の白色固体①の EDS スペクトル(倍率: 300 倍)





図 3.1.1-23 フッ化残渣中の白色固体②の SEM 観察画像



200 µm

図 3.1.1-24 フッ化残渣中の白色固体②の SEM-EDS 元素マッピング評価結果(倍率: 200 倍)



図 3.1.1-25 フッ化残渣中の白色固体②の SEM-EDS 元素マッピング評価結果(倍率:600倍)



図 3.1.1-26 フッ化残渣中の白色固体②の EDS スペクトル(倍率:600倍)



300 µm





図 3.1.1-28 フッ化残渣中の黄色固体の SEM-EDS 元素マッピング評価結果(倍率:150倍)



図 3.1.1-29 フッ化残渣中の黄色固体の SEM-EDS 元素マッピング評価結果(倍率: 500 倍)



図 3.1.1-30 フッ化残渣中の黄色固体の EDS スペクトル (倍率: 500 倍)

⑤ XRD によるフッ化後試料の分析結果

フッ化残渣の化学形態を評価するため、フッ化残渣の XRD 分析を行った。フッ化残渣の外 観観察(図 3.1.1-14 参照)において確認された白色固体を多く含む部分をサンプリングして 分析対象とした。また、黄色固体は粒径が比較的細かく、選別してサンプリングすることが 困難であったため、白色固体と黄色固体が混ざった状態で試料を回収し、その他の固体とし て分析対象とした。XRD パターンの同定は、無機結晶構造データベース(ICSD)及び粉末 XRD のためのデータベース(ICDD)を参照した。

1) 白色固体の XRD 分析結果

白色固体の XRD パターンとピークの同定結果を図 3.1.1-31 に示す。XRD パターン中には多数のシャープなピークが見られた。本試験では、令和元年度のフッ化試験[6]において同定されたフッ化物やフッ化物錯体を中心にピーク同定を試みた。

SEM-EDS 分析の結果では白色固体の主成分は Zr であったため、令和元年度のフッ化試験で も観測されたフッ化物錯体 CaZrF₆のリファレンス回折パターンと比較したところ、回折角度 21°付近の最も強いピークや、15°~50°の間の第 2~5 ピークなど、サンプルの XRD パター ンの主要なピークとほぼ一致した。表 3.1.1-3 に示す元素組成では、Ca と Zr は比較的多く 含まれる元素であり、モル比も 1~2 倍程度でほぼ近い値である。このため、フッ化物錯体を 形成しやすかったと考えられる。また、コンクリートの主要成分である A1 については、A1F₃ のリファレンス回折パターンの 20°~55°における比較的強い回折ピークの位置にピークが 観測された。白色固体中に SEM-EDS で観測された Ni、Fe、Gd の成分については、NiZrF₆の水 和物、ZrFe₄F₁₆、CaGd₄F₁₄のリファレンス回折パターンの位置において微弱ではあるがピーク が観測された。

以上の結果から、白色固体の成分は $CaZrF_6$ 、 AlF_3 、 $NiZrF_6$ の水和物、 $ZrFe_4F_{16}$ 、 $CaGd_4F_{14}$ 等であると考えられる。

2) その他の固体の XRD 分析結果

XRD 分析時のスペクトルとピークの同定結果を図 3.1.1-32 に示す。XRD パターン中には多数のシャープなピークが見られ、ピーク位置は白色固体とほぼ同じであった。

本サンプルはフッ化残渣中の細かい白色固体と黄色固体が混ざったものであることから、 白色固体の XRD 分析で見られた成分(CaZrF₆、AlF₃、NiZrF₆の水和物、ZrFe₄F₁₆、CaGd₄F₁₄)の リファレンス回折パターンと比較したところ、ほぼ一致した。一方、最も強いピークのやや 低角側の 20.5°付近に見られる NiZrF₆の水和物に由来するピークが、白色固体の XRD パター ンの場合と比べてやや強く観測された。本試料は黄色固体の成分が比較的多く含まれている ことから、Ni に由来するピークが強く観測されたと考えられる。

以上の結果から、その他の固体の主成分は、CaZrF₆、AlF₃、NiZrF₆の水和物、ZrFe₄F₁₆、CaGd₄F₁₄ であることが示された。なお、黄色固体が多く含まれていることから、白色固体のみの場合 に比べてNiZrF₆の水和物のピークが若干強く観測された。

3) XRD 分析のまとめ

フッ化残渣中に存在した各種固体の XRD 分析の結果のまとめを表 3.1.1-6 に示す。白色固体の主成分は CaZrF₆、AlF₃、NiZrF₆の水和物、ZrFe₄F₁₆、CaGd₄F₁₄ であることが示された。その他の固体は、白色固体の主成分と同じ成分が同定されたが、黄色固体が多く含まれていたことから、NiZrF₆の水和物のピークが若干強く観測された。

	成分及び評価結果
	• CaZrF ₆
	• A1F ₃
白色固体	・NiZrF ₆ の水和物
	• ZrFe ₄ F ₁₆
	• CaGd ₄ F ₁₄
	・白色固体と同じ成分が検出された。
その他の固体	・黄色固体が比較的多く含まれるため、NiZrF ₆ の水和物
	のピークが比較的強く観測された。

表 3.1.1-6 フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ



図 3.1.1-31 フッ化残渣中の白色固体の XRD 分析結果(1/2)



図 3.1.1-31 フッ化残渣中の白色固体の XRD 分析結果(2/2)



図 3.1.1-32 フッ化残渣中のその他固体の XRD 分析結果(1/2)

3.1.1-30 - 60 -



図 3.1.1-32 フッ化残渣中のその他固体の XRD 分析結果(2/2)

⑥ 重量及び元素量の評価結果

フッ化時の元素の移行挙動評価に資するため、フッ化用試料(フッ化前のもの)、フッ化残 渣、CT 回収物(フッ化揮発したガスを回収したもの)の重量及びそれに含まれる各元素の量 を評価した。

1) 重量の測定結果

フッ化試験時の各試料の重量を評価した結果を表 3.1.1-7 に示す。

2) サンプル中の元素量の評価結果

フッ化残渣中及びCT回収物中の元素量を評価した結果を表3.1.1-8に示す。なお、表3.1.1-3に示したフッ化用試料中の元素量も比較のために併せて示した。ただし、本試験ではフッ化 残渣を完全に溶解することができず、フッ化残渣の重量の14.3%(0.22g)の未溶解残渣が 発生した。そのため、表3.1.1-9に示すように、未溶解残渣のSEM-EDS分析を行い、EDSによ る元素の定量を行った。未溶解残渣はA1のフッ化物が主成分と考えられ、Uは検出されなか った。以上より、溶解液についてはICP-MS及びICP-AESによる分析値を用い、未溶解残渣に ついてはSEM-EDSによる分析値を用いることとし、その合計でフッ化残渣の元素量を評価し た。

フッ化試験前後の元素量の評価結果から、フッ化試験前後での各元素のマスバランスを評価した結果も表 3.1.1-8 に示す。各元素のマスバランスは下記の式で評価した。

(マスバランス) =

{(フッ化残渣中の元素量)+(CT回収物中の元素量)}

/(フッ化用試料中の元素量)×100

各元素のマスバランスは Si と Ni を除いて概ね 100 wt%前後の値となり、フッ化試験前後 で各元素の量が整合することが確認された。Si については、Si がフッ化して生成すると考え られる SiF4 は揮発性が高く、SiF4 は CT では凝縮しないため、マスバランスの値が低くなった と考えられる。Ni については、フッ化用試料には含まれないが、Ni 製の試料ボートや SUS 製 の CT 配管から混入したと考えられる。U のマスバランスが 86 wt%となった原因については、 CT で回収するまでの配管等における U のロスや、分析時の誤差が原因と考える。

表 3.1.1-7 フッ化試験前後の各試料の重量

武料	重量(g)
フッ化用試料 (ボート装荷時)	3.4662
フッ化残渣	1.5418
CT 回収物	1.97

二丰	元素量(mg)			マスバランス
儿术	フッ化用試料	フッ化残渣	CT 回収物	(wt%)
U	1351	5.7	1153	86
Zr	408	466	<2.2	115
Ca	355	256	4.8	74
Si	332	2.6	18	6.3
A1	91	149	1.1	164
Fe	194	125	68	99
Gd	52	56	<0.2	107
Ni	-	25	11	-
W	111	<2.2	76	71

表 3.1.1-8 各試料中の元素量

※検出されなかった元素の量は「-」で示した。

衣 3.1.1-9 木俗階/弦笛の EDS 万州 福汐	表 3.1.1-9	未溶解残渣の	EDS 分析結果
------------------------------	-----------	--------	----------

元素	元素濃度 (wt%)
0	0.4
F	58.21
A1	30.85
Zr	0.05
Са	0.05
Gd	2.54
Fe	7.9
合計	100

⑦ 元素の揮発率の評価結果

フッ化時の各元素の揮発率を評価した結果を表 3.1.1-10 に示す。各元素の揮発率について はフッ化用試料中とフッ化残渣中の元素量から下記の式で評価した。なお、評価値が負の値 になる場合は揮発率を0%とした。

(各元素の揮発率)

= {1 - (フッ化残渣中の元素量) / (フッ化用試料中の元素量) } ×100

Uの揮発率は99%と評価された。したがって、フッ化によりUのほぼ全量が揮発すること が示された。また、SiとWについても揮発率はそれぞれ99%及び98%と評価され、フッ化 により揮発することが示された。Uについては、U02はフッ化されて揮発性のUF6(昇華点: 56.5℃)を生成することが報告されている[7][8]。揮発性の高いフッ化物としてSiF4(昇華 点:-95.7℃)[7]やWF6(沸点:17.5℃)[7]が報告されており、SiやWは高次のフッ化物 を生成して揮発したと考えられる。また、廃棄物からUをどれだけ取り除けるかという観点 から、Uの除染係数を評価することも重要となる。フッ化用試料とフッ化残渣のU濃度は表 3.1.1-7及び表 3.1.1-8の値を用いて、それぞれ 39wt%及び 0.37wt%と評価される。Uの除 染係数をフッ化用試料とフッ化残渣のU濃度の比で評価すると、除染係数は 105と評価され た。

その他の元素については、Zr、Al、Gdの揮発率は0%となった。これらの元素については、 比較的揮発性の低い低次のフッ化物を生成することが報告されているため[7]、揮発しなかっ たと考えられる。CaとFeについては揮発率の値が30%程度となったが、CaとFeも揮発性 の低い低次のフッ化物である CaF2や FeF3を生成するため、実際には揮発していないと考え る。表3.1.1-8に示されるようにCT回収物中にもZr、Ca、Al、Gdはほぼ検出されておらず、 これらの元素が揮発しなかったと考えることと整合する。FeとNiはCT回収物中に検出され ているが、CTに水を入れて回収物を溶解する際にUF6が溶解してフッ酸が生じ、フッ酸によ りCTの素材であるSUS316からFeとNiが溶出したことが原因と考えられる。以上より、Zr、 Ca、Al、Fe、Gdについては、フッ化時には揮発しなかったと考えられる。

元素	各元素の揮発率(%)
U	99
Zr	0
Ca	28
Si	99
A1	0
Fe	35
Gd	0
W	98

表 3.1.1-10 各元素の揮発率の評価結果

※負の値となる場合は「0」とした。

⑧ フッ化挙動のまとめ

本試験では、酸化条件で生成する MCCI 生成物の組成を想定し、酸化物成分のみで集光加熱 法で調製した模擬廃棄物のフッ化試験を行った。フッ化挙動について、生成相ごとにまとめ た結果を表 3.1.1-11 に、元素ごとにまとめた結果を表 3.1.1-12 に示す。

本研究において酸化物のみで調製した試料には、(U, Zr, Gd) 02 固溶体(Ca、A1、Fe が固溶。) やケイ酸ガラス(Zr、U、Gd が溶解。)が含まれる。いずれの生成相についても、固体内部ま でフッ化反応が進展し、ほぼ完全に試料はフッ化されることが示された。また、Uのほぼ全量 がフッ化揮発し、フッ化残渣と分離できることが示された。

核燃料物質であるUについては、フッ化時の揮発率は99%と評価された。Uのフッ化反応 については、UO2はフッ化されてUF6を生成することが報告されている[7][8]。表 3.1.1-10に 示すように、試料中ではUは(U, Zr, Gd)O2固溶体とケイ酸ガラスの両方に含まれる。本試験で は、いずれの生成相もフッ素と反応し、これら生成相中に含まれるUはフッ化揮発すること が示された。したがって、酸化物のみの条件で生成したMCCI生成物については、フッ化によ りUを揮発分離できる見通しを得た。

ケイ酸ガラスに含まれる Si については、ほぼ全量(99%)がフッ化揮発することが示された。本研究で用いた CT の温度(約-70℃)では SiF4 はほとんど凝縮しないため、U と一緒には回収されなかった。

Zr、Ca、Al、Fe、Gdについては、フッ化残渣中に固体として残ることが示された。フッ化 残渣中には、主に白色固体と黄色固体が存在していた。白色固体中には主にZr、Ca、Al、Fe、 Gdが含まれていた。フッ化残渣のXRD分析の結果、CaZrF₆、AlF₃、NiZrF₆の水和物、ZrFe₄F₁₆、 CaGd₄F₁₄が検出された。フッ化用試料中の元素はフッ化物もしくはフッ化物錯体を生成しなが らフッ化されることが示された。黄色固体中にはNiを含むフッ化物が多く含まれることが示 された。令和元年度のフッ化試験で生成した黄色固体もNiを多く含むフッ化物であったた め、同様の結果であったと考える。

以上のように、酸化条件で生成する MCCI 生成物の組成を想定し、酸化物成分のみで調製した模擬廃棄物のフッ化挙動を明らかにした。また、フッ化により U を揮発分離できる見通しを得た。

生成相	生成相中の代表的な成分	フッ化挙動
酸化物	・(U, Zr, Gd)0₂固溶体 Ca、A1、Fe が固溶 ・ケイ酸ガラス Zr、U、Gd が溶解	 ・固体内部までフッ化反応が進展 ・Uのほぼ全量(99%)が フッ化揮発 ・Si と混入物のWはフッ化揮発
金属	・なし	・固体フッ化物が残留

表 3.1.1-11 生成相ごとのフッ化挙動のまとめ

元素	フッ化時の 移行挙動	フッ化挙動の評価結果
U	ほぼ全量が揮発 (揮発率:99 %)	フッ化揮発(UF6[4][5])
Zr	固体として残留	白色の固体フッ化物を生成 (CaZrF ₆ 、NiZrF ₆ 、ZrFe ₄ F ₁₆ 等)
Са	固体として残留	白色の固体フッ化物を生成 (CaZrF ₆ 、CaGd ₄ F ₁₄ 等)
Si	揮発 (揮発率:99 %)	フッ化揮発(SiF ₄ 等[4])
A1	固体として残留	白色の固体フッ化物を生成(A1F ₃ 等)
Fe	固体として残留	白色の固体フッ化物を生成(ZrFe ₄ F ₁₆ 等)
Gd	固体として残留	白色の固体フッ化物を生成(CaGd ₄ F ₁₄ 等)
Ni	固体として残留	黄色の固体フッ化物を生成(NiZrF ₆ 等)
W	揮発 (揮発率:98 %)	フッ化揮発(WF ₆ 等[4])

表 3.1.1-12 元素ごとのフッ化挙動のまとめ
(4) 過去のフッ化試験の結果との比較

本研究では、1Fで生成する MCCI 生成物の様々な組成を想定し、酸化還元雰囲気をパラメ ータとして3種の模擬廃棄物を調製し、フッ化試験によりフッ化挙動を評価してきた。表 3.1.1-13に分析により明らかにした各模擬廃棄物中の生成相を示す。酸化物と金属に大別さ れ、令和2年度に調製した組成Cの模擬廃棄物中には酸化物のみが生成した。参考として、 フッ化試験時のフッ化挙動やUの揮発率を表3.1.1-13の下段に併せて示した。

令和2年度に調製した模擬廃棄物の組成Cでは、(U, Zr, Gd) 02 固溶体とケイ酸ガラスの2種 の化学種が生成した。(U, Zr, Gd) 02 固溶体は組成Aや組成Bでも生成しており、同様に組成C で生成したケイ酸ガラスは組成Bでも生成していた。ただし、元素組成は異なるため、表 3.1.1-14に(U, Zr, Gd) 02 固溶体中の元素組成を、表 3.1.1-15 にケイ酸ガラス中の元素組成を 示す。以下に各化学種の特徴を示す。

• (U, Zr, Gd) 02 固溶体

主成分は U と Zr であり、模擬廃棄物の調製条件によりその他の元素の含有量が若干異なる。U と Zr の比は組成 A で最も低くて約 0.3 であり、組成 B では中間で約 0.55、組成 C では最も高くて約 1.3 であった。また、前回公募採択事業[5]で(U, Zr) 02 固溶体のフッ 化試験を実施しており、その際の U と Zr の比は約 1 であった。なお、その際の U のフッ 化率はほぼ 100 %であった。

・ケイ酸ガラス

主成分はSi、Ca、Al等のコンクリート成分であり、若干のUが溶解している。組成Cの方がSiの割合が多くて約60%であり、組成Bでは約40%であった。Uの溶解量は数%であり、大きくは変わらないと考えられる。なお、組成Bの模擬廃棄物を調製する際にSUS成分を添加した影響で、組成BではSiが金属中に移行することでケイ酸ガラス中のSiの比率が低くなった。

以下、組成Cの模擬廃棄物のフッ化挙動について検討した結果を示す。組成Cの場合、Uは (U,Zr,Gd)02固溶体とケイ酸ガラスのいずれの化学種中にも含まれていた。組成Cの模擬廃棄 物のフッ化試験ではUの揮発率は約99%であった。このことから、いずれの化学種も基本的 にはフッ化可能であり、Uを揮発させて高効率で分離できる見通しが得られたと考える。前者 の(U,Zr)02固溶体については、過去の公募採択事業[5]でもフッ化によりUを高効率で分離可 能であった。また、組成Aと組成BのようにUとZrの比が変化して若干の不純物元素が固溶 してもフッ化されてUを高効率で分離できることが示されている。以上の結果から、(U,Zr)02 固溶体については、化学種中の組成が変化してもフッ化可能であることが示されたと考えら れる。一方、ケイ酸ガラスについても、組成Bと組成Cのように化学種中の組成が変化して もフッ化されてUを高効率で分離された。したがって、ケイ酸ガラスについても化学種中の 組成が変化してもフッ化可能であることが示されたと考えられる。

		組成 A (還元側)	組成 B (酸化側)	組成 C (酸化物のみ)
	酸化物	 ・(U, Zr) 02 固溶体 Ca、A1、Gd を固溶 ・コンクリート由来 酸化物(A1203、CaA1407、 A1 - Ca - 0 系酸化物) 	 (U, Zr) 02 固溶体 Ca、A1、Gd、Cr、Feを 固溶 ケイ酸ガラス U、Zr、Gd、Fe、Crを 溶解 	・(U, Zr, Gd)0₂固溶体 Ca、A1、Fe を固溶 ・ケイ酸ガラス Zr、U、Gd を溶解
生成相	金属	 ・FeSiZr型金属間化合物 (棒状結晶) (Fe/Cr/Ni)/Si/Zr ・棒状結晶層間の母相 (Fe/Cr/Ni)/Si/A1/Mo/ (Zr/U) ・Uリッチ析出相 (Fe/Cr/Ni)/Si/A1/Mo/ (Zr/U) 	(Fe,Cr,Ni)型合金 Fe/Cr/Ni/Si/Mo	なし
フッ	化挙動	・Uの揮発率:95 % ・酸化物も金属もフッ化 された。	 ・Uの揮発率:95 % ・酸化物はフッ化されたが、金属の一部はフッ化されずに残留。 	 ・Uの揮発率:99 % ・酸化物のみであり、 酸化物はフッ化された。

表 3.1.1-13 模擬廃棄物の組成とフッ化挙動のまとめ

模擬廃棄物の種類	(U, Zr, Gd) 0 ₂ 固溶体中の代表的な組成比 (原子数の比)
組成 A	U/ Zr/ Gd/ Ca/ Al/ Cr/ Fe 20.6/69.0/0.9/8.5/0.8/約0/約0.1 19.6/69.8/1.0/8.7/0.9/約0/約0
組成 B	U/ Zr/ Gd/ Ca/ Al/ Cr/ Fe 33.9/60.0/1.2/2.3/約0.1/2.1/0.6 32.5/60.6/1.1/2.4/約0.2/2.3/0.8
組成 C	U/ Zr/Gd/ Ca/Fe+Mg+Al 54/42/2.1/1.7/0.6 (詳細は3.3節に示す。)
前回公募採択 事業[5]	U / Zr 50/ 50

表 3.1.1-14 (U, Zr, Gd) 02 固溶体中の元素組成

表 3.1.1-15 ケイ酸ガラス中の元素組成

模擬廃棄物の種類	ケイ酸ガラス中の代表的な組成比 (原子数の比)
組成 B	Si/ Ca/ Al/ Mg/ U/ Zr/ Gd/ Fe/ Cr 40. 2/ 15. 8/ 16. 5/ 1. 6/ 2. 5/ 5. 8/ 0. 5/ 0. 9/ 16. 4 43. 7/ 17. 9/ 16. 6/ 1. 2/ 1. 3/ 3. 8/ 0. 6/ 0. 5/ 14. 4
組成 C	Si/Ca/Al/ Fe/Mg+Na+K/Zr/ U/Gd/W 63/12/11/2.6/ 5.9/3.6/1.2/0.5/約0 (詳細は3.3節に示す。)

(5) まとめ

令和2年度は、酸化条件で生成する MCCI 生成物の組成を想定し、(U, Zr)0₂、コンクリート、 酸化 Gd の酸化物のみの原料を用いて集光加熱法により調製した模擬廃棄物を用い、それらの フッ化挙動を評価した。

フッ化試験の結果、模擬廃棄物中の生成相である (U, Zr, Gd) 0_2 固溶体 (Ca、A1、Fe が固溶。) 及びケイ酸ガラス (Zr、U、Gd が溶解。)のいずれも固体内部までフッ化反応が進むことが示 された。U のフッ化率は 99 %と評価され、ほぼ全量の U がフッ化揮発することが示された。 また、コンクリート成分の Si と模擬廃棄物調製時に混入する W はフッ化揮発し、その他の Zr、Ca、A1、Fe、Gd はフッ化物やフッ化物錯体の固体 (CaZrF₆、A1F₃、NiZrF₆、ZrFe₄F₁₆、CaGd₄F₁₄ 等)として残留することが示された。

令和元年度及び令和2年度は、MCCI生成物中の様々な生成相のフッ化挙動を評価すること を目的とし、酸化還元雰囲気により生成相が変化することに着目し、酸化還元雰囲気を制御 して網羅的に様々な生成相が生じるように3種の試料を調製し、そのフッ化挙動を評価した。 Uが含まれる生成相についてはフッ素と反応し、95%以上のUがフッ化揮発すると評価され た。Uを含まないSUS成分を主体とする金属はフッ化されにくいことも明らかになったが、U の揮発率への影響は小さい。したがって、MCCI生成物中の様々な生成相については、Uをフ ッ化揮発させて分離し、Uを含む揮発性フッ化物とその他の固体物質とに分別できる見通し が得られたと考える。

令和3年度は、IFで溶融デブリがコンクリート上に落下して反応し、MCCI生成物が生成した過程に着目し、コンクリート上に溶融デブリの模擬物質を置いて集光加熱で溶融した試料のフッ化挙動を評価し、フッ化法による廃棄物の分別プロセスの開発に反映していく。

3.1.2 実デブリフッ化試験

(1) 試験目的

1Fの燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物をフッ化法により処理して核燃料物質を分離 するプロセスを構築するためには、特に核燃料物質を含むコリウムとMCCI生成物の基礎的な フッ化挙動を明らかにする必要がある。前回公募採択事業[5]ではコリウムの組成を対象とし てフッ化挙動を評価した。本研究では、MCCI生成物の組成を対象としてフッ化挙動を実験に より評価することを目的とする。

国内では、MCCI 生成物中の生成相が酸化還元雰囲気によって変化することに着目し、雰囲 気を調整して模擬物質を作製し、そのフッ化挙動を評価している。一方、本研究では、実際 に実デブリのフッ化挙動を検討することや、Pu を含む試料のフッ化挙動を把握することを目 的として、ロシアの KRI が所有するチェルノブイリ実デブリのフッ化試験も実施し、フッ化 挙動を評価する。チェルノブイリ原子力発電所は 1F とは炉型が異なるものの、1F と同様に 炉心溶融や MCCI が発生していることから、実際の 1F 廃棄物処理を想定したフッ化試験を実 施できると考える。

令和2年度は、KRIにて実施するフッ化試験のための試験装置の構成と試験手法を検討し、 試験計画を立案することとした。また、フッ化試験装置の設計・製作を行い、動作を確認し、 実デブリフッ化試験の準備を行うこととした。令和3年度にチェルノブイリ実デブリを用い たフッ化試験を実施し、国内のフッ化試験と同様に、揮発性フッ化物を回収したものと反応 炉内に残存した固体フッ化物に対して種々の分析を行い、実デブリのフッ化挙動及び核燃料 物質の分離率を把握する予定である。

- (2) 試験計画
- 試験概要

実デブリのフッ化挙動を評価するフローを図 3.1.2-1 に示す。各実施項目の概要について 以下に示す。

1) フッ化用試料の組成分析

フッ化用試料に対して、蛍光 X 線分析(以下、「XRF分析」と略す。)とγ線分析を行う。また、フッ化用試料を採取する際に同時に回収した小片(フッ化用試料とほぼ同じ組成と想定される。)を用い、それを溶解し、分析用前処理を実施した上でα線分析と⁹⁰Sr分析を行う。図 3.1.2-2 にフッ化試験に使用する予定の試料の外観写真を示す。

2) フッ化試験

フッ化試験の概要を図 3.1.2-3 に示す。フッ化用試料を Ni 製の反応容器に入れ、フッ素と 反応させる。フッ化反応により生成した揮発性フッ化物は CT で回収する。フッ化処理を実施 後、反応容器内に残った固体(フッ化残渣)と CT で回収した物質(以下、「気体回収物」と 略す。)をそれぞれ回収して各種分析に供する。

3) フッ化残渣及び気体回収物の分析

フッ化残渣については、フッ化用試料の組成分析と同様に、固体分析として XRF 分析とγ 線分析を行い、その後溶解してα線分析と⁹⁰Sr 分析を行う。また、気体回収物については、 回収物の状態に応じて放射能分析等を行う。 4) フッ化挙動の評価

前述の試験の結果に基づいて各元素のフッ化挙動や核燃料物質のフッ化揮発率を評価する。



図 3.1.2-1 実デブリのフッ化試験フロー



図 3.1.2-2 フッ化試験に使用予定の実デブリの外観



図 3.1.2-3 実デブリフッ化試験の概要

② 試験装置構成

フッ化試験装置の構成を図 3.1.2-4 に示す。フッ化試験装置は主に、フッ素ボンベ、フッ 化反応容器、揮発性フッ化物を回収するサンプリング容器、F2回収容器で構成される。また、 系統内の排気用の真空ポンプも接続されている。

フッ化反応容器は電気炉の内部に設置されており、外部より加熱して温度を調整可能である。サンプリング容器と F₂回収容器は CT であり、外部から冷却剤により冷却することで気体を回収可能である。なお、サンプリング容器については試験中の付け替えが可能であり、 試験時にサンプリングを複数回実施できる構成とした。



図 3.1.2-4 実デブリフッ化試験装置の構成

③ 試験方法

フッ化試験の手順を以下に説明する。

まず、フッ化反応容器内に実デブリを入れる。密閉したのち、装置内の真空引きを行い、 バルブを閉じる。フッ化反応容器の温度をフッ化試験時の温度に上昇させる。フッ化試験時 の温度は、装置のフッ素への耐性を確認してから令和3年度に設定することとし、少なくと も約600 ℃以上とする。その後、フッ化反応容器内にフッ素ガスを供給し、フッ化反応容器 を閉じた状態で一定時間保持し、実デブリとフッ素を反応させる。反応完了後、バルブを開 けてフッ化反応容器内のガスを液体窒素で冷却されたサンプリング容器に移し、UF6やPuF6を 含む揮発性フッ化物を凝縮させて回収する。その後、サンプリング容器間のバルブを閉じ、 液体窒素で冷却された F2回収容器のバルブを開ける。サンプリング容器を冷却している液体 窒素にイソプロピルアルコールを供給し、温度を-80 ℃程度に上昇させてフッ素ガスを揮発 させ、F2回収容器にフッ素ガスを再凝縮する。サンプリング容器とF2回収容器のバルブを閉 じ、サンプリング容器については切り離して気体回収物の分析に供する。その後、同じ場所 に新たなサンプリング容器を接続し、サンプリング容器内部を真空引きする。本研究では、 実デブリのフッ化を促進するため、上記の操作後にフッ化反応容器内に新たなフッ素ガスを 供給し、一連のバッチ式のフッ化操作を再び行う。バッチ式のフッ化操作は3回繰り返す予 定である。フッ化試験完了後、フッ化反応容器を開封してフッ化残渣を回収する。その後、 フッ化残渣とサンプリング容器内の気体回収物に対して固体分析や放射能分析を行う。

- (3) 試験準備
- ① 試験装置設計

フッ化試験装置の主要構成物の装置仕様を表 3.1.2-1、表 3.1.2-2、表 3.1.2-3 に示す。フ ッ化反応容器については、形状は内径 36.5 mm、高さ 400 mm の円筒状とした。高温でフッ素 ガスと接するため、フッ素に対する腐食耐性の高い Ni を材質とし、壁面を比較的厚くした。 CT については、形状は内径 40 mm、高さ 110 mm の円筒状とした。高温でフッ素ガスとは接し ないため、材質は SUS とした。 F_2 回収容器については、形状は両端が丸い円筒状とし、容積 は約 1000 cm³とした。高温でフッ素ガスとは接しないため、材質は SUS とした。各容器をつ なぐ配管には内径 6 mm かつ肉厚 1 mm の SUS のパイプを用いた。

内径	36.5 mm
高さ	400 mm
容積	約 415 cm ³
壁面厚さ	4 mm
材質	Ni

表 3.1.2-1 フッ化反応容器の仕様

内径	40 mm
高さ	110 mm
容積	約 135 cm ³
壁面厚さ	1 mm
材質	SUS

表 3.1.2-2 サンプリング容器の仕様

表 3.1.2-3 F2回収容器の仕様

内径	約8 cm
高さ	約 20 cm
容積	1000 cm^3
壁面厚さ	1 cm
材質	SUS

② 試験装置の製作

製作した試験装置の外観写真を図3.1.2-5に示す。以下に主要な構成物ごとの説明を示す。

1) フッ化反応容器

製作したフッ化反応容器の外観写真を図 3.1.2-6 に示す。長い円筒状の容器がフッ化反応 容器である。バッチ式のフッ化試験を実施することから、実デブリ量に対して多量なフッ素 ガスを供給するため、長い形状にすることで容積を大きくした。フッ化試験時には右側の写 真のように電気炉と保温材を用いて外部加熱を行う。なお、左側の写真ではフッ化反応容器 が別の電気炉に挿入されているが、令和3年度のフッ化試験時には右側の写真の電気炉を用 いる。

2) サンプリング容器

製作したサンプリング容器の外観写真を図 3.1.2-7 に示す。サンプリング容器は冷却剤を 入れる容器に挿入されている。写真の下部に示すように、交換用のサンプリング容器を複数 準備しており、バッチごとにサンプリング容器を交換できる構造とした。

3) F₂回収容器

製作した F₂回収容器の外観を図 3.1.2-7 に示す。F₂回収容器は冷却剤を入れる容器に挿入 されている。



図 3.1.2-5 実デブリフッ化試験装置全体の外観写真



図 3.1.2-6 フッ化反応容器の外観写真



図 3.1.2-7 サンプリング容器と F2回収容器の外観写真

③ 試験装置の動作確認

試験装置の動作確認として、フッ化反応容器の昇温試験を行った。図 3.1.2-8 に昇温時の 反応容器内部の温度変化を測定した結果を示す。温度測定は反応容器内に挿入された熱電対 を用いて行い、反応容器内の底部から約1 cm 程度の場所を測定点とした。測定温度を基に、 電気炉の出力制御により温度を調整した。本昇温試験では、温度の制御性を確認するため、 約 300 ℃、約 450 ℃、約 600 ℃で温度を保持し、ステップ状に温度を変化させた。電気炉 の出力制御により各温度において一定時間保持できることが確認された。

以上のように、フッ化試験装置の昇温機能の動作確認試験を確認し、温度制御が可能なこ とを確認した。



図 3.1.2-8 フッ化反応容器の昇温試験結果

(4) まとめ

令和2年度は、請負先であるロシアのKRIにて実施する実デブリフッ化試験のための試験 装置の構成と試験手法を検討し、試験計画を立案した。また、フッ化試験装置の設計・製作 を行い、動作を確認し、実デブリフッ化試験の準備を行った。バッチ式のフッ化反応容器に より実デブリをフッ化し、発生する揮発性フッ化物をCTで回収する試験装置構成とし、フ ッ化反応前後の回収物の分析を行うことで実デブリのフッ化挙動を評価する計画とした。フ ッ化試験装置を設計・製作し、フッ化反応容器の加熱試験による動作確認を行った。令和3 年度に実デブリのフッ化試験を行い、フッ化挙動を評価する予定である。 3.2 フッ化反応解析(再委託先:埼玉大学)

令和元年度に選定した不純物が不均一に分散する廃棄物内に存在するUのフッ化反応モデル [6]に基づき、装置内の温度及び各成分濃度を予測できるフッ化反応のシミュレーションコード を開発する。まず、令和元年度に検討した未反応核及び球減少モデルに対して、酸化ウラン中 に不純物(SUS)が分散した体系で評価ができるように反応モデルを拡張する。次に、数値流体 力学ライブラリーOpenFOAMを用いてフッ化反応炉内の温度分布及び六フッ化ウラン等の気体成 分濃度を予測できる数値シミュレーションコードを開発する。

(1) デブリの反応モデル

図 3.2-1 に反応モデルの考え方及び解析対象の概略図を示す。反応モデルは個々の粒子に 未反応核モデルと球減少モデルを組み合わせたモデルを使用し、個々の粒子の集合体と考え る。なお、 UO_2 の単一粒子のフッ化反応モデルについては 3.2(4) (A1)に示す。粒子の集合体に は不均一に分散する不純物が含まれ、その質量分率を ϕ_{imp} (0< ϕ_{imp} <1) とした。すなわち U の質量分率 ϕ_U は 1- ϕ_{imp} で表すことができる。解析対象は、円盤状の固体サンプル、または円 筒状の試料ボートに充填した粉末を想定した。円盤状の固体サンプルの場合、その直径が ds、 高さが hs となる。また、充填した粉末の場合、ds は試料ボートの内径、hs は粉末層の高さで ある。解析には円筒座標系を用い、その解析領域は (ds/2) ×hs の面である。

円筒座標系におけるエネルギー方程式及びフッ素(A)の拡散方程式は以下のとおりである。

$$\rho C_{\rm p} \frac{\partial T}{\partial t} = k \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right\} + Q_{\rm R}$$
 (式 3. 2-1)

$$\frac{\partial C_{\rm A}}{\partial t} = D_{\rm As} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{\rm A}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{\rm A}}{\partial z^2} \right\} + r_{\rm A}$$
(式 3. 2-2)

ここで、pはサンプルの密度、kはサンプルの熱伝導度、D_{As}はサンプル内の A の有効拡散 係数である。QR及び r_Aはそれぞれ反応による発熱速度及び A の反応速度であり、下記の式で 求められる。

$$Q_{\rm R} = N_{\rm p} \left\{ -4\pi r_{\rm c}^2 k_{\rm rc} C_{\rm As} \Delta_{\rm r} H_1 - 4\pi R^2 k_2 C_{\rm As} \left(\frac{\Delta_{\rm r} H_2}{2} \right) \right\}$$
(式 3. 2-3)

$$r_{\rm A} = N_{\rm p} (-4\pi r_{\rm c}^2 k_{\rm rc} C_{\rm As} - 4\pi R^2 k_2 C_{\rm As})$$
(式 3. 2-4)

ここで、N_pは単位体積あたりの粒子の個数、 Δ_r H₁及び Δ_r H₂はそれぞれ1段目及び2段目の 反応のエンタルピーである(3.2(4)(A1)参照)。式3.2-A1の反応のエンタルピーは900 K に おいて-1063 kJ/mol である。また生成熱のデータより Δ_r H₁ = -563 kJ/mol、 Δ_r H₂ = -500 kJ/mol と求められる。反応項のフッ素濃度は粒子表面の濃度(C_{As})であるが、サンプル内のフッ素 に関して粒子表面での移動抵抗はないと仮定し C_{As} = C_A とした。計算セル内には半径 R₀の U0₂粒子が規則正しく並んでいるとし、時間の進行とともに位置は変えずに粒子径が小さくな ると仮定した。すなわち N_p は反応の進行とともに変化せず、その数は $N = \phi_U R_0^{-3}$ で求めることができる。

温度に関する初期条件(t = 0) は反応装置の操作条件と等しい 600 \mathbb{C} を計算領域全てに わたり与えた。フッ素濃度に関する初期条件は計算領域全てに 0 mol·m⁻³を与えた。粒子径 の初期条件は R = r_c = R₀ とした。本研究では暫定値として R₀ = 10 µm と設定した。

温度の境界条件は、以下のとおりである。

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \tag{$\tilde{x} 3.2-5$}}$$

 $T = T_{\rm b} - \frac{q|_{r=h_{\rm s}}}{h}$ at $r = h_{\rm s}$ (式 3.2-6)

$$T = T_{\rm b} - \frac{q_{\rm lz=0}}{1/R_{\rm b}}$$
 at $z = 0$ (式 3.2-7)

$$T = T_{\rm b} - \frac{q|_{z=h_{\rm s}}}{h}$$
 at $z = h_{\rm s}$ (式 3. 2-8)

ここで、 T_b は反応装置の温度、qは熱流束、hは熱伝達係数である。 R_b は底面の熱抵抗であり、次式で求める。

$$R_{b} = \Delta z_{b} / k_{b} + 1 / h \qquad (\vec{x} \ 3. \ 2-9)$$

ここで、Δz_bは試料ボート底面の厚み、k_bは試料ボートの熱伝導度であり Ni の熱伝導度を 使用する。

フッ素濃度の境界条件は、以下のとおりである。

 $\frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \tag{$\pi 3.2-10$}$

 $C_{\rm A} = C_{\rm Ab}$ at $r = d_{\rm s}/2$ (式 3.2-11)

$$C_{\rm A} = 0$$
 at $z = 0$ (式 3. 2-12)

$$C_{\rm A} = C_{\rm Ab} \quad \text{at } z = h_{\rm s} \tag{$\pm d$ 3. 2-13}}$$

ここで、C_{Ab}は反応装置内のフッ素濃度である。サンプルの上面及び側面においてフッ素の物質移動抵抗は無視できると仮定した。

式 3.2-1 及び式 3.2-2 を時間及び空間についてそれぞれ前進差分及び中心差分で近似し、 温度及びフッ素濃度の時間発展をオイラー法で陽的に解いた。計算結果は令和元年度に実施 した模擬デブリの試験結果と比較し、その妥当性を考察した。

表 3.2-1 にモデルの妥当性検討のために比較対象とした試験で使用したデブリの組成[6] を示す。模擬デブリは核燃料物質、被覆管、構造材、コンクリート、FP または中性子毒で構成され、元素として U、Zr、Fe、Cr、Ni、Ca、A1、Gd が含まれている。Run1 及び Run2 ともに

- 80 -

U の組成比は質量基準で約 36 %なので、解析においては ϕ_U = 0.36 を使用した。Run2 は Run1 と比較して構造材としてのステンレスを多く含む系となっている。そこで、試料全体の熱伝 導度を Run1 と Run2 で異なる値を用いた。 Run1 では UO₂の熱伝導度に相当する k = 5.0 J・ m⁻¹·s⁻¹·K⁻¹を、Run2 ではステンレスの熱伝導度に相当する k = 25.0 J·m⁻¹·s⁻¹·K⁻¹をそれぞれ 与えた。

計算条件は、不純物を含む 3 g の U0₂ 粉末を内径 28 mm、深さ 18.5 mm の試料ボートに装荷 して行われた試験を基に設定した。温度の測定値は試料ボート底面の中心に設置した熱電対 から得られたものであり、(r, z) = (0, 0)の位置に相当する。反応器内のフッ素濃度は、反 応開始時の濃度 0 mol·m⁻³から反応器の平均滞留時間に等しい 6 min 後に供給濃度に達する ように時間の関数として与えた。

図 3.2-2 に Run1 における試料ボート底面における温度の時間変化を示す。反応開始後、実験と同様、温度が直線的に上昇し、約5 min で最大温度 640 ℃に達した。実験における最大 温度は 639 ℃であり、計算結果と実験結果は概ねよく一致している。最大温度を示したのち、 温度が下降する様子は実験と計算で異なる。これは徐熱の過程のモデル化が不十分であるこ とが原因と考えられる。

図 3.2-3 に Run2 における試料ボート底面における温度の時間変化を示す。Run1 と同様に 反応開始後、温度が直線的に上昇し約5 min で最大温度に達した。実験においては約4 min で最大温度に達していることから、温度上昇速度に関しては計算の方が若干小さい。しかし ながら最大温度は 616 ℃となっており、これは実験と計算でほぼ等しい。最大温度を示した のち、温度が下降する様子は Run1 と同様に実験と計算で異なり、この原因については上述し たとおりである。

実験において Run1 及び Run2 で異なる点は、構造材由来の Fe、Cr、Ni の成分が Run2 の試料に多く含まれ、これらの成分はほとんどフッ化せずに固体として残留していることである。 U は Run1 及び Run2 ともに 95 %以上フッ化しており、この点で系全体の U のフッ化反応に起因する発熱量は、ほぼ等しいと考えられる。Run2 で温度が低下している原因は Fe、Cr、Ni に対するフッ化反応がほとんど起こらないことから、その分の発熱量の低下が主な原因であると考えられている。しかしながら、本モデルでは U 以外の成分がフッ化する際の反応熱をまだ考慮していないため、これを確認できていない。一方、本モデルでは試料全体の熱伝導度をパラメータとして反応熱を系外へ移動促進することで Run2 の実験結果を再現できた。エネルギー収支式のモデル化が十分でないため温度低下の原因を特定するには至っていないが、金属として残留する成分の熱伝導が温度低下の一因である可能性が示唆された。

Run	l		1	2		
種類	元素	質量 [mg] 構成比		質量 [mg]	構成比	
核燃料物質	U	908	35.5 %	935	36.2 %	
被覆管	Zr	1210	47.4 %	486	18.8 %	
	Fe	246	9.6 %	737	28.6 %	
構造材	Cr	47	1.8 %	180	7.0 %	
	Ni	42	1.6 %	128	5.0 %	
コンカリート	Ca	42	1.6 %	43	1.7 %	
	A1	28	1.1 %	38	1.5 %	
FP/中性子毒	Gd	32	1.3 %	34	1.3 %	
	合計	2555	100 %	2581	100 %	

表 3.2-1 妥当性検討の試験に使用した試料の元素構成

a) 反応モデルの考え方





図 3.2-1 反応モデルの考え方及び解析対象の概略図



図 3.2-2 Run1 における試料ボート底部の温度の時間変化



図 3.2-3 Run2 における試料ボート底部の温度の時間変化

3.2-5 - 83 - (2) 反応装置のシミュレーションコード

デブリ処理の反応装置を合理的に設計するためには、装置内の温度分布及び六フッ化ウラン等の気体成分濃度を予測できる数値シミュレーションコードが必要である。本節では、これまで試験に使用されてきたフッ化反応炉の寸法を基にした解析体系を構築し、数値流体力 学ライブラリーOpenFOAMを用いてシミュレーションコードを開発した。

図 3.2-4 に解析体系を示す。内径 90 mm、高さ 285 mmの円筒容器に内径 6 mmの流入管及 び流出管をそれぞれ底部と頭部に設けた。内部には直径 10 mm 高さ 8 mmのデブリ試料が載っ た直径 40 mmの試料ボートが設置されている。円筒容器の底面及び底面から 240 mm までの側 面はヒータにより加熱されている。図は二次元の模式図であるが、実際の解析体系は三次元 である。

流体は基本的に非圧縮性ニュートン流体であるが、非等温系かつ化学反応による体積変化 を伴うため、圧縮性流体の支配方程式系を用いた。すなわち、

流体の運動方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_l \mathbf{U}) + \nabla(\boldsymbol{\phi} \mathbf{U}) = -\nabla p + g \nabla \rho_l \qquad (\vec{\mathbf{x}} \ 3. \ 2\text{-}14)$$

体積変化を伴う連続の式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho_l \mathbf{U}) = 0 \qquad (\vec{\mathbf{x}} \ 3. \ 2\text{-}15)$$

エネルギー方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_l h) + \nabla(\phi h) - \alpha \nabla^2 h = \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t}(\rho_l k_l) - \nabla(\phi k_l)$$
 (式 3. 2-16)

気体成分の移流拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_l Y_i) + \nabla(\phi Y_i) - D_i \nabla^2 Y_i = r_i \qquad (\vec{\mathfrak{x}} \ 3. \ 2^{-17})$$

気体の状態方程式

$$\rho_l = \frac{p}{RT/M} \tag{\tilde{T} 3. 2-18}$$

を解く。ここで、 ρ_l : 流体の密度、U: 速度ベクトル、 ϕ : 質量流束(= ρ U)、p: 圧力、g: 重力加速度、h: エンタルピー、 α : 温度拡散率、 k_l : 流体の熱伝導度、 Y_i : 化学種 i のモル分率、 D_i: 化学種 i の拡散係数、 r_i : 反応による化学種 i の生成、R: 気体定数、T: 温度、M: 平均分子量である。

フッ化反応による UF₆及び 02の生成、ならびに F2の消滅はそれぞれ

$$r_{\rm UF6} = \rho_l k_R Y_{\rm F2}, s \qquad (\ensuremath{\vec{x}}\xspace{0.1em} 3.2\text{--}19)$$

$$r_{02} = \rho_l k_R Y_{F2}$$
, s (式 3. 2-20)

$$r_{\rm F2} = -3\rho_l k_R Y_{\rm F2} s \tag{(式 3. 2-21)}$$

で求めた。ここで、 k_R : みかけの反応速度定数、 $Y_{F2,s}$: F_2 の試料表面における濃度である。 固体試料の温度は、熱伝導方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p T) - k_s \nabla^2 T = S \qquad (\vec{\mathfrak{X}} \ 3. \ 2-22)$$

を解いて求めた。ここで、 C_p :固体の比熱容量、 k_s :固体の熱伝導度、S:反応による熱の生成である。 k_R 、 k_s 及びSの値は(1)で開発したUのフッ化反応モデルを基に設定した。

図 3.2-5 に初期条件及び境界条件を示す。時刻 0 で反応器内は 600 Cの純粋な F₂ で満た されている。流入部から 350 Cの純粋な F₂が平均速度 0.158 m/s で供給される。流出部は開 放条件とした。円筒容器の壁面はヒータ部において 600 Cで一定とし、それ以外を断熱条件 とした。試料表面の境界には反応熱として一定の発熱密度を与えた。

図 3.2-6 に装置内の UF₆濃度分布及び温度分布を示す。100 s 後にフッ化反応に伴い試料ボート内の UF₆濃度が高くなり、300 s 後には反応装置内の UF₆濃度が高くなっていることが分かる。温度もフッ化反応による発熱によって試料ボート周りから徐々に上昇していることが分分かる。

図 3.2-7 に試料ボート近傍の UF₆ 濃度分布及び温度分布を示す。図 3.2-6 で説明したとお り UF₆ 濃度及び温度の上昇が明らかに確認できる。

図 3.2-8 に試料ボート底部の温度の時間変化を示す。計算で得られた温度は実験結果のそれよりも 10 ℃ほど高いが、上昇の様子が再現できている。

図 3.2-9 に装置出口(流出部)のUF₆流出速度の時間変化を示す。時間とともにUF₆の流出 が増加していることが分かる。装置から流出するUF₆濃度の測定値はないが、装荷された試料 の重量から予測される値と同等である。

図 3. 2-9 及び図 3. 2-10 に装置出口(流出部)における UF₆ 及び F₂の流出速度の時間変化を それぞれ示す。時間とともに UF₆の流出が増加していることが分かる

一方、F₂は反応により消費するため、時間とともにその流出速度は減少していることが分かる。装置から流出する UF₆ 及び F₂ の濃度の測定値はないが、装荷された試料の重量から予測される値と同等であった。

以上のことから、フッ化反応装置の挙動を再現でき、装置内の温度分布及び気体成分濃度 の分布を求めるシミュレーションコードのプロトタイプが完成した。今後は、デブリの反応 モデルの改良を進め、より完成度の高いシミュレーションコードの開発を目指す。

図 3.2-4 解析体系の模式図

図 3.2-6 装置内の UF₆濃度分布及び温度分布

JAEA-Review 2022-003

図 3.2-7 試料ボート近傍の UF6 濃度分布及び温度分布

3.2-10

図 3.2-9 装置出口の UF₆流出速度の時間変化

3.2-11 - 89 -

図 3.2-10 装置出口の F₂流出速度の時間変化

(3) まとめ

令和元年度に検討した未反応核及び球減少モデルに対して、酸化ウラン中に不純物が分散 した体系で評価ができるように反応モデルを拡張した。数値解析で得られた温度の時間変化 は、令和元年度に実施された不純物を含む模擬デブリのフッ化試験で得られた温度の時間変 化と概ね一致した。また、数値流体力学ライブラリーOpenFOAMを用いてフッ化反応炉内の温 度分布及び UF₆等の気体濃度を予測できる数値シミュレーションコードを開発した。解析結 果は既往の実験結果を概ね再現した。今後は、デブリの反応モデルの改良を進め、より完成 度の高いシミュレーションコードの開発を目指す。

- (4) 補足事項及び追加検討事項
- (A1) UO₂粒子の反応モデル

UO2のフッ化反応

$$UO_2 + 3 F_2 \rightarrow UF_6 + O_2$$
 (式 3. 2-A1)

は、以下の2段階の反応で進行する[9][10]。

$$UO_2 + F_2 \rightarrow UO_2F_2 \qquad (\exists 3.2-A2)$$

$$UO_2 F_2 + 2 F_2 → UF_6 + O_2$$
 (式 3. 2-A3)

この反応は、図 3.2-11 に示すように未反応核モデルと球減少モデルを組み合わせた反応モ デルで表現できる[11][12][13]。いま、F₂をA、UO₂をB、UO₂F₂をCとそれぞれ置き換え、式 3.2-A1、式 3.2-A2、式 3.2-A3を一般式で書くと以下の式で表される。

$A(g) + b' B(s) \rightarrow gas products$	(式 3.2-A4)
$A(g) + b B(s) \rightarrow c C(s)$	(式 3.2-A5)
$A(g) + c' C(s) \rightarrow gas products$	(式 3.2-A6)

ここで、b、b'、c、c'は量論係数で、UO₂のフッ化反応においては b = 1、b' = 1/3、c = 1、c' = 1/2 である。また、(g)及び(s)はそれぞれ気体及び固体を示す。フッ素の物質収 支より導かれる粒子及び未反応核の減少速度は以下の式で表される[12][13]。

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{c'}{\rho_{\rm C}} k_2 C_{\rm As} \tag{\pi 3.2-A7}$$

$$\frac{dr_{\rm c}}{dt} = -\frac{b}{\rho_{\rm B}} k_{\rm rc} C_{\rm As} \tag{\pi 3. 2-A8}$$

ここで、R は UO_2 の粒子径、 ρ はモル密度、 k_2 は2 段目の反応(式 3.2-A6)の速度定数、 C_{As} は粒子表面における A の濃度、 r_e は未反応核の半径、 k_{re} は未反応核表面における反応速度定数で次式により表される。

$$k_{\rm rc} = \left\{ \left(\frac{1}{r_{\rm c}} - \frac{1}{R}\right) \frac{r_{\rm c}^2}{D_{\rm Ap}} + \frac{1}{k_1} \right\}^{-1}$$
(式 3. 2-A9)

ここで、D_{Ap}はAの粒子内有効拡散係数、k₁は1段目の反応(式 3.2-5)の速度定数である。 速度定数 k₁及び k₂は温度の関数であり、UO₂のフッ化反応の場合、

$$k_1 = \exp(-9860/T + 5.46)$$
 [m/s] (式 3.2-A10)

 $k_2 = \exp(-9450/T + 3.59) \quad [m/s] \qquad (\vec{x} \ 3.2-A11)$

で求めることができる[11]。ただし、T は絶対温度である。 D_{Ap} は UO_2F_2 粒子内を F_2 が拡散する場合、 1.0×10^{-7} m²·s⁻¹と求められている[4]。

図 3.2-11 UO2粒子のフッ化反応のモデル

3.3 模擬廃棄物調製試験(連携先: JAEA)

(1) 背景と目的

本項目で調製する模擬廃棄物は、MCCI 生成物を想定したものである。MCCI においては、酸 化物融体と金属融体から成る高温の炉心溶融物が格納容器底部のコンクリート上に流下し、 その界面では高温になったコンクリートが溶融しつつ炉心溶融物と混ざり、種々の化学反応 (酸化還元反応)を起こしながらやがて冷えて固化すると考えられる。炉心溶融物を構成す る主要材料は、燃料の UO₂、被覆管や制御ブレードのジルカロイ合金及び Zr が水蒸気酸化し た ZrO₂、構造材の Fe 及び SUS (Fe、Cr、Ni)等である。酸化物融体の主成分は(U, Zr)O₂であ り、これに中性子毒物の Gd₂O₃や希土類 FP 酸化物、構造材由来の Fe や Cr の酸化物が少量含 まれると考えられる。一方、金属融体は未酸化の Zr、Fe、SUS、B₄C、金属 FP 等から構成され る。主要元素のうち、Zr については酸化状況に応じて酸化物融体と金属融体のどちらにも幅 広い割合で分配可能であるが、炉心溶融進展時や格納容器へ流下する過程でどの程度酸化し たか未確定要素が大きいことと、金属融体と酸化物融体が同時に混ざりながら流下したか、 あるいは金属融体が酸化物融体よりも先に流下したかも現状では不明な点が多い。さらには、 格納容器底部コンクリート上の位置によっても、状況が異なると考えられる。

このような背景の下、令和元年度は炉心溶融物とコンクリートの界面付近において両者が 完全に溶融混合した状態を想定し、酸化物と金属が共存しながら固化した部位の模擬廃棄物 をアーク溶解の手法で調製し、フッ化試験へ供給した。

令和2年度は、酸化物融体とコンクリートの溶融固化物に対象を絞り込み、そのフッ化挙動(U回収率)を詳細に調べることに主眼を置き、Gd₂O₃を添加した(U, Zr)O₂とコンクリートから成る溶融固化物(模擬廃棄物)を調製してフッ化試験へ供給するとともに、断面の観察・分析によりその性状を明らかにした。

(2) 組成検討及び試験方法

組成検討

日立GEとJAEAとの協議により、以下のとおり令和2年度に調製する模擬廃棄物の原料混 合組成と調製方法、調整後試料の分析項目を決定した。

炉心の酸化物融体を構成する材料として、燃料ペレット由来のUO₂及びGd₂O₃と、ジルカロ イの水蒸気酸化で生じる ZrO₂を選択し、(U, Zr, Gd)O₂ 固溶体粉末とコンクリート粉末の混合 物成型体を溶融固化することとした。加熱方法として、令和元年度に用いたアーク溶解は試 料の導通が必要であり、酸化物のみで構成される令和2年度の試料には適用できないことか ら、過去の試験実績に基づき、超高温に耐え酸化物融体との両立性が比較的良好なタングス テン(W) るつぼに装荷した成型体を、集光加熱の手法で溶融固化することとした。

 UO_2 -ZrO₂擬二元系状態図の例[14]において、(U, Zr)O₂の液相が生じる温度はおよそ 2600 ℃ 以上であるが、コンクリートの主要成分である SiO₂が共存すると、UO₂-SiO₂系と ZrO₂-SiO₂系 ともに、液相線温度は大幅に低下することが知られている。さらに Chevalier[15]は(U, Zr)O₂ - 玄武岩コンクリート(SiO₂-CaO-Al₂O₃)系の液相線及び固相線温度を熱力学的に評価してい る。コンクリート含有率増大に伴い液相線温度は急激に低下し、コンクリート含有率 40 wt% では約 2060 ℃となる。そこで、U_{0.5}ZrO₂,5O₂/コンクリート = 60/40 wt%に相当するモル比の ZrO₂/コンクリート系の混合物を予備試験的に W るつぼ内で集光加熱した結果、集光加熱装置 の最大出力においてほぼ全体が液相化可能なことを確認できたので、日立G E と JAEA との協 議の結果、令和2年度に調製する模擬廃棄物の原料混合比を、U_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Gd₂O₃/コンクリート = 58/2/40 wt%と定めた。なお、U/Zr = 50/50 at%は、炉心のZrの大部分が酸化した状態の 平均組成に近い。

原料の準備

試験全体の流れと主要条件を図 3.3-1 に示す。原料の取り扱いや混合・成型等の操作は、 水分吸着等による重量への影響を避けるため Ar 雰囲気のグローブボックス内で行った。

使用した U_{0.5}Zr_{0.5}O₂粉末は令和元年度に使用したものと同一で、UO₂/ZrO₂粉末混合物成型体 (50/50 mo1%)を Ar 気流中 1700 ℃以上で加熱し、固溶体化と焼結を同時に行い、粉末化し たものである。XRD プロファイルを図 3.3-2 に示すとおり、U リッチの立方晶(U 含有率約 60 at%)と Zr リッチ(U 含有率約 18 at%)の正方晶+単斜晶から成り、先述の状態図[14]と概 ね整合する。

 Gd_2O_3 粉末(市販品)は、あらかじめ空気中 500 ℃で1時間加熱して脱水したのちに速やか にAr 雰囲気のグローブボックスに搬入した。 Gd_2O_3 粉末の添加方法は、模擬廃棄物調製時に Gd_2O_3 とコンクリートの直接的な反応を防ぐため、 $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 粉末に添加して加熱し、 (U, Zr, Gd) O_2 固溶体とした。混合時の組成を表 3.3-1(a)に示すように、 $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 粉末と Gd_2O_3 粉末を 58/2 wt%相当で乳鉢中で混合したのちにペレット状に成型し、Ar 気流中 1700 ℃で 6 時間加熱して固溶体化した。これを粉末化した XRD プロファイルを図 3.3-2 に示す。回折ピ ークが幅広であることから組成の局所的なバラツキが示唆されるものの、 Gd_2O_3 由来のピーク は認められず、固溶体形成を確認した。また、Gd 固溶に伴い正方晶と単斜晶のピーク強度は わずかに痕跡が認められる程度に減少するとともに、立方晶のピーク位置が高角度側にシフ トしていることから、立方晶中の Zr 含有率が増大して格子定数が小さくなったことが分か る。加熱中の各金属元素の揮発損失がないと仮定して、固溶体の平均組成式を $U_{0.482}Zr_{0.482}Gd_{0.036}O_2$ と算出した。また、式量の算出にあたっては 0/(U, Zr, Gd)比を評価する必 要があるが、(U, Gd) $O_{2\pm x}$ の酸素ポテンシャルと 0/(U, Gd)比の関係の文献データ[16]から、加 熱時のAr 気流中の酸素分圧(約10⁻⁷ atm)においては、U(IV)の一部が(V)となり、ほとんど 亜化学量論組成にならないと判断し、0/(U, Zr, Gd)比を 2.00 と仮定した。

コンクリート粉末は令和元年度と同一のものを用いた。すなわち、市販の普通ポルトランドセメント、国内採取の市販の川砂、川砂利を重量比 1/2/3 で混合し、水を加えて固化・養生したのちに乳鉢と遊星ボールミルで破砕し、全量が目開き 250 µm のふるいを通過するよう粉末化したものである。SEM-EDS により評価したコンクリート中の金属元素組成を表 3.3-2 に示す。

③ 試料調製方法

上述の(U, Zr, Gd) 02 固溶体粉末とコンクリート粉末を、表 3.3-1(b) に示すとおり 60/40 wt% で乳鉢中混合し、1 個あたり約 3.5 g の重量でペレット状(直径 10.3 mm、高さ約 14 mm)に 120 MPa の圧力で6 個成型した。

溶融固化に使用した集光加熱装置の外観写真と試料体系を図 3.3-3 に示す。この装置は、 試料室(密閉式石英製ベルジャー)の上方に加熱源となる Xe ランプ(最大出力 4.8 kW)と半 球ドーム形状の反射板があり、ランプ光を試料表面の1点(焦点半径数 mm)に集光すること で試料のみを加熱する方式である。ランプ出力は手動操作で連続的に可変(最低出力 0.75 kW) であり、試料部をビデオカメラで撮影しながら状態をモニタ上で確認しつつ、徐々に出力を 上げ、最高出力で一定時間保持したのちに出力を下げて消灯した。また、試料台上下(z 軸) とランプユニットの前後左右(x-y 軸)をモーター駆動可能であり、加熱中に x-y-z 方向の焦 点位置を調節可能となっている。W るつぼ内の成型体全体を液相化するためには、入力された 熱を輻射や伝導で失わない工夫が重要であるため、成型体の入った W るつぼを多孔質ジルコ ニアるつぼに入れるとともに、これらるつぼの間には断熱材として ZrO₂粉末を充填した。試 料を試料室に装荷してベルジャーを閉じ、Ar ガスで十分にパージしたのちに、2 L/min の流 量で試料を加熱して溶融・固化させた。

ランプ消灯後にAr気流を保持したまま40 min以上放冷したのち、ベルジャーを開放して 試料を取出し、Wるつぼ表面に付着した ZrO₂粉末を拭き取ってから重量を測定した。溶融し た試料はWるつぼの底部で固化して固着し、そのままでは回収できなかった。そこで、Wるつ ぼを二重のポリエチレン袋に入れ、万力でるつぼ側面を圧縮して破壊することで固化試料が るつぼ内面から剥離し、回収することができた。小袋内部からるつぼの欠片と試料の欠片を それぞれ回収し、重量を測定して収支を算出した。

試料 No. C1~C6 の計 6 個の模擬廃棄物試料を調製した。このうち C2 のみ、試料回収の容易 化を試みて加熱時の最高保持出力を 3.4 kW としたが、他の試料は装置の最大出力である 4.8 kW 保持とした。また、試料 C4 は JAEA での断面観察に用いるため W るつぼを破壊せず、るつ ぼごと樹脂包埋して切断した。なお、試料 C1、C3、C5、C6 をフッ化試験に供給するため、JAEA から NFD へ事業所外運搬した。

④ 生成相の分析

試料 C4 を W るつぼごとアクリル樹脂に包埋し、精密切断機で鉛直方向に切断したのち、再 度樹脂包埋して切断面を研磨紙とダイヤモンドペーストで鏡面研磨した。研磨面の XRD 測定 ののち、光学顕微鏡と SEM-EDS による組織観察及び元素分析に供し、生成相とその金属元素 組成を明らかにした。

(3) 結果と考察

重量収支

集光加熱時の代表的な出力履歴と加熱中の試料外観写真を図 3.3-4 に示す。写真①から、 ランプ点灯時の最低出力 0.75 kW においても、成型体表面の集光焦点に局所的にコンクリー トの液相が生じていることが分かる。出力上昇に伴い、液相が成型体上端面全体に広がり(写 真③)、さらに写真④以降では成型体下部も溶融して上端面が下方に沈んで行き、写真⑥(最 高出力)ではるつぼ上端の影に隠れて液面が見えなくなっている。この間、液面低下に合わ せて試料高さ位置を合計 10 mm 上昇させて集光焦点を調節するとともに、最高出力保持中 (2.5 min 間) にランプユニットを前後左右に各数 mm 移動させ、試料に満遍なく熱が入るよ うにした。4.8 kW で保持した試料のうち、C3~C6 は図中の出力履歴とほぼ同様で、ランプ点

灯から消灯まで 11 min 程度の加熱プロセスとした。C1 については、最高出力保持時間は同 じであったが、昇温途中の試行錯誤により全体のプロセス時間は他より 2 min 程度長かった。

試料 C1~C6 の全 6 個について、集光加熱前後の重量収支を表 3.3-3(a)に示す。加熱前の 混合物成型体に対して、これが溶融固化したものをコリウムと呼ぶことにする。加熱中に W るつぼの重量変化がない、すなわち表面酸化による揮発・蒸発損失がないと仮定し、加熱後 の W るつぼ+コリウム重量から加熱前の W るつぼ重量を差し引き、るつぼ内のコリウム重量 を算出した。コリウム/成型体重量比は、同様の条件で加熱した C3~C6 ではほぼ 0.96 で一致 した。一方、加熱時間の長い C1 ではこれよりいくぶん小さい 0.95、保持出力の低い C2 では 若干大きい値が得られており、妥当な傾向であった。加熱中の重量減少の主要因は、コンク リートからの熱分解ガス (H₂0、CO/CO₂、SO_x等)発生と SiO₂等の蒸発損失が挙げられる。他 に、液相表面から微量の UO₂蒸発損失が考えられ、図 3.3-5(a)に示す加熱後のベルジャーの 外観写真からも、薄く褐色の物質が沈着していることから、UO₂の蒸発が示唆される。しかし、 この沈着物をスパチュラで掻き集めようとしても粉末として回収できないほどのごく微量で、 数 mg 未満と推測されることから、加熱前後の U 含有量の収支計算上は無視できる程度 (U 全 量の 1/1000 前後) と考えられる。なお、加熱前の混合物成型体 1 個あたりの U 含有量は約 1.23 g (混合物 1 g あたり 0.3505 g) である。

W るつぼを圧縮破壊して内部の試料を回収した際の重量収支を表 3.3-3(b)に示す。また、 るつぼ破壊時及び回収した試料の外観写真を図 3.3-5(b)と(c)に、破壊前後のるつぼの外観 写真を図 3.3-6に示す。図 3.3-6の破壊前の外観について、4.8 kWで加熱保持したものはる つぼ底部を一様に埋め尽くすように固化しており、加熱中に全体が液相化したと推測される。 一方、3.4 kWで加熱保持した C2 のみ、るつぼ底面が一部見えており、全体が完全には液相化 せず非均質なものであったと考えられる。破壊後の外観写真において、回収したるつぼの欠 片どうしは破断面がよく合うものの、その重量は加熱前の重量よりも概ね 0.1 g少ないこと と、回収した内部の試料重量が表 3.3-3(a)に示したコリウム重量より同程度多いことから、 加熱前るつぼ重量と回収した欠片重量の差が、試料中に混入した W の重量と仮定した。した がって、表 3.3-3(b)において回収した試料重量から W 重量を差し引いた分を正味の回収コリ ウム重量とした。

回収した正味コリウム重量は、表 3.3-3(a)中のコリウム重量計算値より 0.01 g 程度少な く、これはるつぼ破壊時に袋内部に付着した微細なコリウム片が回収できなかったことによ る損失分に相当する。これにより、混入した W を除いた正味のコリウム回収率(回収コリウ ム/生成コリウム重量比) は 0.997 から 0.999 の範囲であった。

コリウムに混入したWは、るつぼ破壊時に破面から微細片(または微細粒子)として混入したものと、高温加熱保持中に表面から脱粒等により混入したものに大別されると考える。 るつぼの壊れ方が同様なC1~C5の比較では、加熱保持出力の低いC2においてW混入量が少ない。また、C6のWるつぼの底部はひびが入ったものの分離していない(図3.3-6のC6写 真参照。)ことから、同じ4.8 kWで加熱保持したものと比べて破壊時のW混入量が少なかっ たと解釈できる。図3.3-7 はWるつぼ圧壊直後のコリウム試料回収時の外観写真であるが、 るつぼと接触していた面に目視で確認できるほどの金属W粒子は見られなかった。

② 生成相の元素組成評価

試料 C4 の切断面の外観写真を図 3.3-8 に示す。写真中右側の切断片を鏡面研磨して組織観 察と元素分析に用いた。研磨面の光学顕微鏡像(全体像及び拡大像)を図 3.3-9 に示す。る つぼ底面から固化物上端までの高さは、中心付近で 3.7 mm であった。るつぼ底面と側壁付近 には、コンクリートからの熱分解ガスまたは液相沈下時に巻き込んだ Ar ガスと考えられる気 泡が見られることから、溶融物の粘性が相応に高かったと推測される。いずれの拡大像にお いても、(U, Zr) 02を主成分とする二酸化物(明るい相)がケイ酸ガラス(暗い相)中にデンド ライト状に析出していることから、コンクリートだけでなく(U, Zr, Gd) 02粉末も大部分が液相 化したと考えて良い。るつぼ中心の上端付近(視野①)、中央付近(②)、下端付近(③)の拡 大像を比較すると、二酸化物析出密度(ケイ酸ガラスに対する二酸化物の相対量)は中央付 近②で最も高いように見える。ケイ酸ガラスよりも密度の高い二酸化物が下方に多く存在す ることを予想していたが、溶融中は対流による動きがあることと、降温時は輻射により上端 面から順次冷えて固化すること等から、実際の挙動はより複雑であると推測される。なお、 加熱保持中に混入した可能性があるWについては、光学顕微鏡像からは判別できなかったため、後述のSEM-EDSにより明らかにした。

光学顕微鏡による全体像中に白枠で示した A~G の 7 視野について、SEM-EDS による組織観 察と元素分析を行った。各視野について結果を述べる前に、W るつぼとの接触面(側壁及び底 面)付近の低倍像を合成した広域像を図 3.3-10 に示す。るつぼ内壁とコリウムの接触面には、 数十~百 µm 程度の隙間が見られ、溶融物が冷えて固まる過程で収縮したことを示している。 この隙間の形成により、W るつぼ圧壊時にコリウムが容易に剥離して回収できたと考えられ る。るつぼとの接触面からコリウム内部へ数百 µm の範囲にかけては、帯状に明るい部位(U を含む二酸化物)が見られることから、るつぼ外表面からの熱の逃げにより内部より温度が 低く、(U, Zr, Gd)02が完全には溶融していなかった可能性が示唆される。一方、るつぼ断面に は明暗 2 相が生じているように見えるが、EDS 点分析により検出された金属元素は W のみで あり、加熱中に生じたるつぼの変質ではなく切断・研磨加工時の汚れ残存によるものと考え られる。

コリウム中心上端付近の視野 A の SEM 観察像(以下、全て二次電子像。)を図 3.3-11 に示 す。以下全視野について、点分析による二酸化物粒子の金属元素組成(7元素で100 at%に規 格化。)を表 3.3-4 に、ケイ酸ガラスの金属元素組成(11 元素で100 at%に規格化。)を表 3.3-5 に、低倍の視野全体で面分析した主要 7 元素の平均組成を表 3.3-6 にそれぞれ示す。表中 の±値は絶対的な評価誤差ではなく、多点測定値のバラツキの範囲を示すものであり、1 at% を下回るような微量元素については数十 %から100 %近い評価誤差を含むものである。視野 A の拡大像において、U と Zr を主成分とする二酸化物がケイ酸ガラス中にデンドライト状に 分散析出する典型的な組織が見られる。画像中心付近の比較的大きな粒子について点分析し た結果(粒子組成番号1)、二酸化物原料のU、Zr、Gd の他にコンクリート側から少量のCa と ごく微量のFe、Mg、A1の固溶が見られた。U/Zr 比は 56.6/43.4 at%であり、二酸化物原料中 の平均組成である 50/50 よりU 含有率が大きい。ケイ酸ガラス部分(ガラス組成番号1)は Si、Ca、A1、Fe を主成分としたコンクリート由来のものであり、他に二酸化物原料由来の少 量のU、Zr、Gd が溶け込んでいる。低倍像視野全体(面平均組成番号1)でのU/Zr 比は、ガ ラス中にU よりも Zr が多く溶け込んでいることにより、約 44/56 at%であったが、Si の X線 ピークとの近接によりガラス中の Zr 濃度をいくぶん高めに評価している可能性がある。

るつぼ中心の上下中央付近である視野 B の SEM 観察像と元素マップ像を図 3.3-12 に示す。 視野 A と類似したデンドライト状の析出組織であり、二酸化物粒子は微細なため点分析がで きなかったが、ガラス組成(2)と低倍像視野全体の組成(面平均組成番号2)は視野 A とおよ そ同等なものであった。

るつぼ中心下端付近である視野 C の SEM 観察像と元素マップ像を図 3.3-13 に示す。低倍像の上部 1/3 強の領域は視野 A、B と類似のデンドライト状析出組織であり、この領域の主要 7 元素平均組成(面平均組成番号 3)は A、B と同様である。一方、るつぼ底面に近い下部では、その形状から完全には溶融していないと判断できる二酸化物粒子が密集しており、この部分

(面平均組成番号4)ではコンクリート由来元素よりUとZrの比率がかなり高くなっている。 白枠部の拡大観察像において、上部 1/4 程度の二酸化物粒子が比較的ケイ酸ガラスに分散し た領域では、粒子組成(2)及びガラス組成(3)ともに視野A、Bと同等であることから、二酸化 物粒子自体は完全には溶融していないものの、ケイ酸ガラスとの界面で相互反応(元素のや り取り)が進んでいたと考えられる。一方、拡大像下部 3/4 程度を占める二酸化物粒子密集 部では、粒子内のU/Zr比が他より明らかに高く(粒子組成番号3)、原料の(U,Zr)02中の立方 晶の組成に近いことから、ケイ酸ガラスとの相互反応が完全に進んでいなかったと考えられ る。また、この粒子密集部に取り囲まれたるつぼ底面直近のガラス内には、るつぼ由来のWが 検出された(ガラス組成番号4)。コンクリート熱分解ガスにより酸化したるつぼ表面のWが、 その直近のガラス内に溶け込んだと推測される。他の視野も含めて、Wが検出されたのは、る つぼ表面直近のガラス内のみであった。なお、二酸化物粒子密集部に取り囲まれたガラス内 ではUとZrの濃度が他のガラス部より高くなっているが、拡大観察像において微細な二酸化 物がガラス中に分散析出しているためと考えられる。

視野 C と同様にるつぼ下端付近である視野 D の SEM 観察像を図 3.3-14 に示す。観察像の上 部 1/4 程度の領域では、ケイ酸ガラス中に二酸化物がデンドライト状に析出しており、粒子 中の U/Zr 比は若干大きい(粒子組成番号 4)ものの、ガラス組成(5)は視野 A、B とほぼ一致 した。観察像の下部 3/4 程度の二酸化物粒子が密集した領域では、原料の(U, Zr, Gd) 0² 粉末の 粗大な粒子が散見され、その内部には U リッチの立方晶(明部)と Zr リッチの正方晶(+単 斜晶、暗部)に相当する領域が観察像上でも確認でき(粒子組成番号 5、6)、未溶融かつ到達 最高温度があまり高くなかったことを示している。密集した粒子に囲まれたガラス部分(組 成番号 6)には W が検出されるとともに、図中に各ガラス領域の W 濃度を記したとおり、る つぼ表面に近い部位ほど W 濃度が高い傾向を確認できた。

コリウム左端(るつぼ側壁部)の上下方向中心付近である視野 E の SEM 観察像を図 3.3-15 に示す。低倍像において、るつぼ側壁直近(200 µm 程度の範囲)には底面付近と同様に未溶 融の粗大粒子が見られ、底面だけでなく側壁からも熱の逃げがあり温度が低かったことが分 かる。また、るつぼ側壁から1 mm 近く離れた内部にも未溶融の粗大粒子が散見され、溶融し たガラスの流動により側壁直近部から移動してきたと推測される。これら粗大な二酸化物粒 子の内部には、視野 D と同様に(U, Zr, Gd) 02 原料粉末に由来する U リッチの立方晶と Zr リッ チの正方晶(+単斜晶)に相当する 2 相が確認された(粒子組成番号 8~11)。また、これら 粗大粒子内部の Gd 濃度がきわめて低いことから、(U, Zr) 02 と Gd203 の固溶体調製時にミクロ な組成均質性が十分でなく、Gd がほとんど固溶していない部位があったことを示している。 ガラス組成(7、8)については、るつぼ直近部で微量の W が検出された他は、他のデンドラ イト状析出部のガラス組成と同等であった。

視野 E よりも上端に近い視野 F の SEM 観察像を図 3.3-16 に示す。視野 E と同様に、るつぼ 側壁から 200 µm 程度の領域には未溶融の粗大な二酸化物粒子が見られるものの、それより内 部では視野 A、B とよく似た微細なデンドライト状析出組織である。粒子組成(12)、ガラス組 成(9)、面平均組成(6)も視野 A、B と同等である。

コリウム右端の上下方向中心付近である視野 G の SEM 観察像を図 3.3-17 に示す。左端の視野 E、F と同様に、るつぼ側壁付近には未溶融の粗大な二酸化物粒子が見られ、その粒子内には U リッチと Zr リッチの 2 相が確認された(粒子組成番号 13、14)。未溶融粒子が存在する領域は左端より広い 500~600 µm 程度であり、るつぼ側面からの放熱の程度に違いがあった可能性がある。

以上の視野 A~G の観察・分析結果から、るつぼ接触面から 500 µm 前後の領域を除いて溶 融固化物中の組成均質性は高く、ケイ酸ガラス中に二酸化物がデンドライト状に析出した組 織であった。デンドライト状に析出した二酸化物中の U/Zr 比は概ね 57/43 at%前後であり、 UとZr 以外に固溶している元素はGd が2 at%程度、Ca が2 at%未満、Fe、Mg、A1 がそれぞ れ1 at%未満である。原料二酸化物粉末中の平均の U/Zr 比は 50/50 at%であるので、U より Zr が多くケイ酸ガラス中に溶解した結果、析出した二酸化物中では U 含有率が Zr より高く なったと考えることができる。一方、ケイ酸ガラスは Si (約 63 at%)を主成分とし、二酸化 物由来の溶解している元素は U が 1 at%程度、Zr が 3 at%程度、Gd が 1 at%未満である。 るつぼ直近の領域では、表面からの放熱により内部より温度が低かったと考えられ、未溶 融の粗大な二酸化物粒子が見られたが、粒子内部にはCaも検出されることから、ガラスとの 界面で相互反応(元素のやり取り)がある程度進んでいたことを示している。溶融中の実際 の試料温度は不明であるが、先述のChevalier[15]による熱力学的評価を参考にすると、るつ ぼ直近以外の内部では少なくとも液相線温度である約2060 ℃を確実に超えていたと言える。 るつぼ直近領域は内部領域より温度が低かったことは明らかであるが、液相線温度に達して いなかったか、あるいは超えていたとしても粗大な二酸化物粒子がケイ酸ガラスと完全に相 互反応(平衡状態)して液相化するための最大出力保持時間(2.5 min)が足りなかった可能 性も考えられる。いずれにしても、温度の低いるつぼ直近付近では液相の流動性が内部より 低く、未溶融の粗大粒子がこの領域に留まったと考えられる。

添加元素以外の混入元素については、コンクリートからの熱分解ガスでWるつぼ内表面が 酸化し、るつぼ直近のケイ酸ガラスにWが低濃度に溶解していることが確認された。フッ化 試験に供給した試料はるつぼを圧壊して回収しているため、ガラス中に溶解したWに加えて、 圧壊時に生じた微細な金属Wの粒子も混入している可能性がある。

3 XRD による結晶相の同定

溶融固化試料断面の XRD プロファイルを図 3.3-18 に、検出された相と立方晶二酸化物の格 子定数を原料二酸化物の結果とともに表 3.3-7 にそれぞれ示す。検出された相は、U と Zr を 主成分とした立方晶の二酸化物と、るつぼ直近の未溶融粒子に由来する微量の正方晶二酸化 物、及びるつぼ断面に由来する体心立方晶の金属 W のみであった。コンクリート成分はガラ ス化(非晶質)しているため、XRD 測定では検出されない。立方晶二酸化物の格子定数は、 (U, Zr, Gd) 0₂ 原料粉末の 0.5325 nm から溶融固化後は 0.5317 nm へと小さくなった。これは、 原料粉末調製時の焼結温度(1700 °C)よりも高い温度で溶融固化試験を行ったことにより、 立方晶中の Zr 0₂ 固溶限が広くなり、Zr 含有率が増したことを意味している。

U0₂と立方晶(Zr, Ca)0_{2-x}[17]でVegard 則を仮定した際の固溶体格子定数のZr含有率依存性 と実測値との比較を図3.3-19に示す。格子定数実測値から推測されるZr含有率(モル分率) は0.45であり、デンドライト状析出粒子のU/Zr比分析値である約57/43 at%と比較的よく 一致する。Gd 固溶の影響やVegard 則で仮定しているCa含有率との相違を考慮すると、妥当 な結果と言える。

(4) まとめ

令和2年度は、炉心溶融物の酸化物成分とコンクリートが混ざり合って完全に溶融固化した部位を想定した模擬廃棄物を作製するため、(U, Zr, Gd)02二酸化物固溶体粉末とコンクリート粉末の混合物成型体を W るつぼ中で集光加熱の手法により溶融固化した。その結果、るつぼ内壁の直近数百 µm の温度の低い領域には未溶融の原料二酸化物粉末の粒子が見られたものの、大部分を占める内部の領域ではコンクリートとともに二酸化物も液相化し、冷却固化時にケイ酸ガラス中にデンドライト状に析出するとともに、二酸化物とケイ酸ガラスともに元素組成の均質性が良好であることを確認した。また、作製した複数の試料間において、加熱前後の重量比とコリウム試料回収率の再現性は良好であった。

金属成分、特に還元力の強い金属 Zr を添加していないことから、溶融時の酸化還元反応は 考慮する必要はなく、二酸化物と溶融コンクリート(ケイ酸ガラス)間の相互反応(元素の やり取り)に着目した。コンクリート成分のうち、主に Ca と微量の Fe、A1、Mg 等が二酸化 物に固溶する。逆に二酸化物成分のうち、U、Zr、Gdの一部がケイ酸ガラスに溶解し、溶解量はUよりもZrの方が大きいことが分かった。

表 3.3-1	模擬廃棄物の原料混合組成

化合物	式量	重量(g)	$(wt\%)^{*1}$	元素	元素量(mol)	(at%)
$U_{0.50}Zr_{0.50}O_2$	196. 625	12. 5861	96.661(57.997)	U	3. 2005×10^{-2}	48.194
GdO _{1.5}	181.249	0.4348	3. 339 (2. 003)	Zr	3. 2005×10^{-2}	48.194
-	-	-	-	Gd	2. 3987×10^{-3}	3.612
計	-	13. 0208	100 (60)	計	-	100

(a) (U, Zr) 0₂と Gd0_{1.5}の混合

*1 ()内数値は合計 60 wt%に規格化した場合

(b) (U, Zr, Gd) 02 とコンクリートの混合

原料	式量	重量(g)	(wt%)
$U_{0.\ 482}Zr_{0.\ 482}Gd_{0.\ 036}O_{2}$	196. 359	12.6011	60.001
コンクリート	-	8.4004	39.999
計	-	21.0015	100

表 3.3-2 使用したコンクリート中の金属元素組成及び酸化物組成

元素	Si	Ca	A1	Fe	Na	К	Mg	Ti+Mn	計
組成(at%)	51.0	24.9	10.5	5.4	3.3	2.8	1.3	0.8	100.0
仮想酸化物	SiO_2	Ca0	A1 ₂ O ₃	Fe_2O_3	Na ₂ O, K ₂ O, MgO, TiO ₂ , Mn ₂ O ₃			計	
組成(wt%)	53.1	24.2	9.3	7.4		6	. 1		100

(令和元年度分析)

試料 No.	ランプ 最高出力 (kW)	加熱前			加熱後		
		るつぼ 重量(g)	るつぼ+ 成型体 重量(g)	成型体 重量(g)	るつぼ+ コリウム 重量(g)	コリウム 重量 (g)*1	コリウム /成型体 重量比
C1	4.8	38.7202	42. 1981	3. 4780	42.0202	3.3000	0.9488
C2	3.4	40.8711	44. 3685	3. 4975	44. 2452	3.3742	0.9647
C3	4.8	40.1617	43.6569	3. 4951	43. 5223	3.3606	0.9615
C4	4.8	33. 1827	36. 6827	3. 5000	36. 5418	3.3591	0.9597
C5	4.8	33. 3452	36.8433	3. 4981	36.7104	3.3652	0.9620
C6	4.8	29.9504	33. 4513	3. 5009	33. 3104	3.3600	0.9598
計算式		А	В	C (=B-A)	D	E (=D-A)	F(=E/C)

表 3.3-3 試料加熱・回収時の重量収支

(a)加熱前後重量収支

*1 加熱中に W るつぼの酸化による揮発損失がないと仮定

試料 No.	るつぼ 欠片 回収量 (g)	るつぼ 減少量 (g)* ²	回収 試料量 (g)	回収 試料中 コリウム 量(g) ^{*2}	回収時 コリウム 損失量 (g) ^{*3}	コリウム 回収率 ^{*3}	用途	
C1	38.6260	0.0942	3.3834	3. 2892	0.0108	0.9967	NFD	
C2	40.8381	0.0330	3.3960	3.3631	0.0111	0.9967	使用せず	
C3	40.0474	0.1144	3.4665	3.3521	0.0085	0.9975	NFD	
C4	圧壊なし							
C5	33. 2580	0.0872	3.4422	3.3550	0.0102	0.9970	NFD	
C6	29.9071	0.0433	3.3994	3. 3561	0.0039	0.9988	NFD	
計算式	G	Н (=А-G)	Ι	J (=I-H)	К (=Е-J)	L (=J/E)		

(b)るつぼ圧壊による試料回収時の重量収支

▲ *2 るつぼ減少量分の W が全て試料に混入していると仮定

*3 るつぼ圧壊時の小袋内部への付着による損失
視	粒子組成			備考							
野	番号	U	Zr	Gd	Ca	Fe	Mg	A1	U/Zr (at%)		
٨	1	54.1	41.5	2.1	1.7	0.3	0.1	0.2	デンドライト状		
А	(3 点)	± 0.1	± 0.7	± 0.1	± 0.4	± 0.2	± 0.1	± 0.2	56.6/43.4		
	2	55.0	41.1	1.3	1.3	0.2	0.8	0.3	拡大像上方分散粒子		
0	(5 点)	±1.9	± 1.8	± 0.5	± 0.2	± 0.2	± 0.2	± 0.3	57.2/42.8		
C	3	59.2	36.4	1.7	1.4	0.2	0.6	0.4	拡大像下方凝集粒子		
	(11 点)	± 0.6	± 0.7	± 0.3	± 0.2	± 0.2	± 0.4	± 0.4	61.9/38.1		
	4	58.3	37.8	1.9	1.6	0.3	0.1	0.1	上方分散粒子		
	(4 点)	± 1.7	± 1.9	± 0.5	± 0.4	± 0.7	± 0.4	± 0.4	60.7/39.3		
D	5	57.8	38.0	1.4	1.5	0.3	0.9	0.1	下方粗大粒子明部		
D	(9 点)	±1.5	± 1.3	± 0.8	± 0.3	± 0.3	± 0.7	± 0.4	60. 3/39. 7		
	6	16.4	82.9	0.2	0.2	0.3	0.0	0.1	下方粗大粒子暗部		
	(2 点)	± 1.1	± 0.5	± 0.2	± 0.1	± 0.2	± 0.1	± 0.1	16.5/83.5		
	7	54.0	41.6	1.9	1.4	0.3	0.4	0.4	分散粒子		
	(7 点)	±1.1	± 1.4	± 0.1	± 0.2	± 0.2	± 0.3	± 0.4	56.5/43.5		
	8	52.2	46.2	0.2	0.6	0.2	0.4	0.2	粗大粒子明部		
	(4 点)	± 2.4	± 2.3	± 0.3	± 0.4	± 0.2	± 0.2	± 0.4	53.1/46.9		
F	9	16.2	83.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	粗大粒子暗部		
Ľ	(4 点)	± 1.1	± 1.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.2	16.4/83.6		
	10	56.9	40.9	0.5	0.5	0.5	0.3	0.4	粗大粒子明部		
	(7 点)	± 2.6	± 3.0	± 1.3	± 0.7	± 0.4	± 0.6	± 0.5	58.2/41.8		
	11	14.1	85.0	0.0	0.1	0.2	0.4	0.2	粗大粒子暗部		
	(7 点)	± 3.7	± 4.1	± 0.3	± 0.3	± 0.2	± 0.4	± 0.2	14. 3/85. 7		
F	12	51.2	44.3	2.0	1.6	0.3	0.3	0.3	デンドライト状		
1.	(7 点)	± 1.0	± 1.1	± 0.3	± 0.3	± 0.2	± 0.5	± 0.3	53.7/46.3		
	13	58.2	40.8	0.0	0.8	0.0	0.1	0.2	粗大粒子明部		
G	(9 点)	± 2.9	± 2.2	± 0.4	± 0.6	± 0.4	± 0.6	± 0.5	58.8/41.2		
U	14								粗大粒子暗部		
	(1 点)	12.3	87.7	0	0	0	0	0	12.3/87.7		

表 3.3-4 二酸化物粒子の組成分析結果一覧

*1 表の7元素で100%に規格化

視	ガラス 組成 番号	組成 (at%)*1											
野		Si	Ca	A1	Fe	Mg	Na	K	U	Zr	Gd	W	
	1 (14 点)	63.0	12.4	10.8	2.6	2.0	1.9	2.0	1.2	3.6	0.5	~ 0	
А		± 0.4	± 0.4	± 0.2	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.2	± 0.4	± 0.1	•	
		二酸化物がデンドライト状に析出した部分のガラス											
В	2 (12 点)	63.1	12.2	10.8	2.5	1.9	2.1	2.7	0.9	3.2	0.5	~ 0	
		± 0.8	± 0.4	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.2	± 0.1	± 0.5	± 0.5	± 0.1	U	
		二酸化物がデンドライト状に析出した部分のガラス											
	3 (14 点)	63.1	11.9	10.9	2.3	2.7	2.2	2.6	0.6	3.0	0.6	~ 0	
		± 0.8	± 0.6	± 0.2	± 0.2	± 0.1	± 0.2	± 0.2	± 0.2	± 0.4	± 0.1	0	
C		二酸化物粒子が分散した部分のガラス											
C	4 (10 点)	55.9	13.2	10.0	2.6	3.0	2.0	2.2	2.6	6.3	0.7	1.5	
		± 0.1	± 0.7	± 0.3	± 0.3	± 0.2	± 0.4	± 0.3	± 0.5	± 0.7	± 0.2	± 0.2	
		凝集した二酸化物粒子に囲まれたガラス(W るつぼ付近)											
	5 (4 点)	62.9	12.7	10.7	2.4	1.9	2.3	2.7	0.7	3.0	0.6	0.1	
		± 0.7	± 0.4	± 0.3	± 0.2	± 0.2	± 0.2	± 0.2	± 0.1	± 0.4	± 0.1	± 0.2	
D		二酸化物がデンドライト状に析出した部分のガラス											
D	6 (4 点)	60.9	13.2	10.1	2.6	1.8	2.2	2.4	1.0	3.9	0.6	1.4	
		±1.4	± 0.3	± 0.6	± 0.2	± 0.1	± 0.3	± 0.2	± 0.2	± 0.3	± 0.1	± 1.3	
		凝集した二酸化物粒子に囲まれたガラス(W るつぼ付近)											
	7 (13 点)	62.9	12.6	10.8	2.6	1.7	2.6	2.4	0.6	3.2	0.6	~ 0	
		± 0.5	± 0.2	± 0.1	± 0.2	± 0.3	± 0.1	-0					
F		二酸化物粒子が分散した部分のガラス											
E	8 (5 点)	62.2	12.4	10.2	2.6	1.8	2.8	3.1	0.7	3.2	0.6	0.5	
		± 0.7	± 0.4	± 0.2	± 0.1	± 0.1	± 0.2	± 0.2	± 0.2	± 0.4	± 0.1	± 0.1	
		粗大な二酸化物粒子間のガラス(Wるつぼ付近)											
F	9 (14 点)	60.6	12.9	10.4	2.6	1.7	3.2	2.7	1.0	4.1	0.7	2.0	
		± 1.0	± 0.4	± 0.2	± 0.1	± 0.1	± 0.2	± 0.2	± 0.4	± 0.1	± 0.1	/~0	
		二酸化	物がデ	ンドライ	イト状に	析出し	た部分	のガラン	ス		·		

表 3.3-5 ケイ酸ガラスの組成分析結果一覧

*1 表の 11 元素で 100 %に規格化

→日	面平均			組	備考				
晩野	組成	I	7r	Gd	¢;	Co	A1	Fe	SiCaAlFe/UZrGd,
	番号	U	LI	Gu	51	Ca			U/Zr(at%)
Δ	1	9.2	11 0	0 9	55 6	97	10.8	8 2.0	デンドライト組織
Л	1	9.2	11. 5	0. 5	55.0	5.1	10.0		78.1/21.9, 43.8/56.2
R	9	10.0	12.6	0.0	54 3	9.6		9 1	デンドライト組織
D	2	10.0	12.0	0. 5	04.0	5.0	10.0	2.1	76.5/23.5, 44.4/55.6
С	3	8.9	11.6	0.9	55.6	10.0	10.9	2.1	デンドライト組織
									76.6/21.4, 43.5/56.5
	4	33.9	26.2	1.3	26.6	4.8	6.0	1.1	二酸化物粒子過密部
									38.5/61.5, 56.4/43.6
	5	3.5	6.9	0.8	62.1	12.6	11.3	2.9	粒子に囲まれたガラス部*2
				0.8					88.8/11.2, 33.5/66.5
	6	9.3	3 11.7	0.8	55.6	9.6	11.0	2.0	デンドライト組織
F									78.2/21.8, 45.0/55.0
	7	7 13.0	13.0 14.1	0.8	51.5	8.3	10.5	1.7	粗大粒子分散部
									72.0/28.0, 45.0/55.0
*1 表の主要 7 元素で 100 %に規格化 *2 微細な二酸化物粒子を含む									

表 3.3-6 主要 7 元素の面平均組成分析結果

表 3.3-7 XRD 測定結果のまとめ

U _{0.5} Zr _{0.5} O2原料粉末	立方晶、正方晶、単斜晶(U,Zr)O ₂ (立方晶 a = 0.5343 nm, U/(U+Zr)~0.60)
(U, Zr, Gd) O2 原料粉末	立方晶、正方晶、単斜晶(U,Zr)O ₂ (立方晶 a = 0.5325 nm)
溶融固化試料断面 (C4)	立方晶、正方晶(未溶融粒子) (U,Zr)O ₂ (立方晶 a = 0.5317 nm) 立方晶 W(るつぼ切断面)



図 3.3-1 模擬廃棄物調製・分析の全体フロー







図 3.3-2 (U, Zr) 02及び(U, Zr, Gd) 02原料粉末の XRD プロファイル



(a) 集光加熱装置の外観写真



(直径10.3×高さ14 mm)

(b)試料体系

図 3.3-3 集光加熱装置の外観写真と試料体系



⑦ (減光フィルタなし)

(a)加熱中の試料外観(グラフ中の番号に対応)



図 3.3-4 試料加熱中の出力履歴と外観写真(試料 C4 の例)

JAEA-Review 2022-003



(a)ベルジャー内面付着物(C4の例)



万力によりるつぼ側面から圧縮破壊



破壊後の状態

(b) W るつぼ圧縮破壊時の様子(C3の例)



(c)るつぼから回収した溶融固化試料

図3.3-5 ベルジャー内面付着物とWるつぼ圧縮破壊・試料回収時の様子

r		
試料 No. C1		
C2		
C3		
C4		(圧縮破壊なし)
C5		
C6		
	破壞前	

図 3.3-6 加熱後試料外観と圧壊後の W るつぼ欠片の外観



図 3.3-7 回収した試料の外観写真 (C2 の例、一部欠片を反転して撮影)



図 3.3-8 包埋・切断した試料の外観写真 (C4、右は観察用に鏡面研磨したもの)



(a)断面全体像



(b) 拡大観察像(全体像の赤線枠視野番号に対応)

図 3.3-9 光学顕微鏡による試料断面観察像 (赤線枠は光学顕微鏡観察視野、白線枠 A~G は SEM 観察視野)

> **3.3-21** - 113 -



(a)左端及び右端領域









図 3.3-11 視野 A の SEM 観察像





図 3.3-12 視野 Bの SEM 観察像と元素分布像

3.3-24 - 116 -



元素分布像



3.3-25 - 117 -



図 3.3-14 視野 D の SEM 観察像



図 3.3-15 視野 E の SEM 観察像

3.3-26 - 118 -



粗大粒子分散部 面平均組成7

図 3.3-16 視野 F の SEM 観察像



図 3.3-17 視野 G の SEM 観察像



図 3.3-18 試料断面の XRD プロファイル



図 3.3-19 立方晶格子定数と仮想的な Vegard 則との比較

3.3-28 - 120 - 3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進めた。また、 研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。なお、より実効的な開発を進める ため、技術評価委員会を開催した。

令和2年度は、6月22日に英知事業 J-P0との打合せを行い、また、12月21日の英知事業情報交換会において研究計画や研究成果に関する発表を行って、CLADSを含む専門家からレビューを受けた。また、6月26日に参画機関で推進会議を行い、研究計画を議論して具体化した。本研究に関係する専門家で構成される技術評価委員会を組織し、7月7日に技術評価委員会第2回会合を行い、令和元年度の成果と令和2年度の研究計画についてレビューを受けた。

また、原子力学会 2021 年春の年会において全体の研究計画と令和元年度成果に関するシリーズ発表を行った。

[推進会議]

開催日時:令和2年6月26日13:30~15:30

開催方法:Web 会議

出席者:渡邉 大輔、笹平 朗(以上、日立GE)、本間 俊司(埼玉大学)、高野 公秀 (JAEA) 議題:

1) フッ化試験に関する議論

2) フッ化反応解析に関する議論

3) 模擬廃棄物調製に関する議論

[技術評価委員会]

委員:黒崎 健(京都大学:委員長)、天本 一平(JAEA)、池田 泰久(東京工業大学)、

稲垣 八穂広 (九州大学)、倉田 正輝 (JAEA)、小山 真一 (JAEA)、手塚 英志 (東京電力ホール ディングス)、萩原 理加 (京都大学)、松浦 治明 (東京都市大学)、松本 史朗 (埼玉大学)、山 口 彰 (東京大学)

[技術評価委員会第2回会合]

開催日時:令和2年7月7日15:00~17:00

開催方法:Web 会議

- 出席者:天本委員、池田委員、稲垣委員、倉田委員、黒崎委員、小山委員、手塚委員、萩原委員、 松浦委員、山口委員
- オブザーバー:小山 正史 (P0)、深澤 哲生 (J-P0)、藤﨑 三郎 (原子力安全研究協会)、 樋口 徹、松島 健一 (以上、NFD)
- 研究実施者:渡邉 大輔、笹平 朗、遠藤 慶太(以上、日立GE)、本間 俊司(埼玉大学)、 高野 公秀 (JAEA)

議題:

- 1) 全体計画
- 2) 令和元年度の研究成果
- 3) 令和2年度の研究計画
- 4) 議論及び質疑応答

[原子力学会 2021 年春の年会 シリーズ発表]

発表日時:令和3年3月17日15:00~16:00

主題:燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発

- 副題:(1)研究開発計画
 - (2) 模擬廃棄物のフッ化試験(その1)
 - (3) フッ化技術のための数値シミュレーション法の開発
 - (4) アーク溶解による模擬廃棄物調製と分析

4. 結言

本研究では、1Fの燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物の合理的な分別に資するため、廃棄 物から核燃料物質をフッ化により分離する方法を開発することを目的とし、令和2年度は以下に 示す検討を行った。

(1) フッ化試験

① 模擬廃棄物フッ化試験

酸化条件で生成する MCCI 生成物の組成を想定し、(U, Zr) 02、コンクリート、酸化 Gd の酸化物 のみの原料を用いて集光加熱法により調製した模擬廃棄物を用い、それらのフッ化挙動を評価し た。フッ化試験の結果、模擬廃棄物中の生成相である(U, Zr, Gd) 02 固溶体(Ca、A1、Fe が固溶。) 及びケイ酸ガラス(Zr、U、Gd が溶解。)のいずれも固体内部までフッ化反応が進むことが示され た。Uのフッ化率は 99 %と評価され、ほぼ全量のUがフッ化揮発することが示された。また、コ ンクリート成分の Si と模擬廃棄物調製時に混入する W はフッ化揮発し、その他の Zr、Ca、A1、 Fe、Gd はフッ化物やフッ化物錯体の固体(CaZrF6、A1F3、NiZrF6、ZrFe4F16、CaGd4F14等)として残 留することが示された。

令和元年度及び令和2年度の総括としては、MCCI生成物中の様々な生成相のフッ化挙動を評価 することを目的とし、酸化還元雰囲気により生成相が変化することに着目し、酸化還元雰囲気を 制御して網羅的に様々な生成相が生じるように3種の試料を調製し、そのフッ化挙動を評価して きた。Uが含まれる生成相についてはフッ素と反応し、95%以上のUがフッ化揮発すると評価さ れた。また、Uを含まない SUS 成分を主体とする金属はフッ化されにくいことも明らかになった が、Uの揮発率への影響は小さい。したがって、MCCI生成物中の様々な生成相については、Uをフ ッ化揮発させて分離し、Uを含む揮発性フッ化物とその他の固体物質とに分別できる見通しが得 られたと考える。

令和3年度は、1Fで溶融デブリがコンクリート上に落下して反応して MCCI 生成物が生成した 過程に着目し、コンクリート上に溶融デブリの模擬物質を置いて集光加熱で溶融した試料のフッ 化挙動を評価し、フッ化法による廃棄物の分別プロセスの開発に反映していく。

② 実デブリフッ化試験

ロシアの KRI にて実施する実デブリフッ化試験のための試験装置の構成と試験手法を検討し、 試験計画を立案した。また、フッ化試験装置の設計・製作を行い、動作を確認し、実デブリフッ 化試験の準備を行った。バッチ式のフッ化反応容器により実デブリをフッ化し、発生する揮発性 フッ化物を CT で回収する試験装置構成とし、フッ化反応前後の回収物の分析を行うことで実デブ リのフッ化挙動を評価する計画とした。フッ化試験装置を設計・製作し、フッ化反応容器の加熱 試験による動作確認を行った。令和3年度は実デブリのフッ化試験を行い、フッ化挙動を評価す る予定である。

(2) フッ化反応解析

令和元年度に検討した未反応核及び球減少モデルに対して、酸化ウラン中に不純物が分散した 体系で評価ができるように反応モデルを拡張した。数値解析で得られた温度の時間変化は、令和 元年度に実施した不純物を含む模擬デブリのフッ化試験で得られた温度の時間変化と概ね一致し た。また、数値流体力学ライブラリーOpenFOAMを用いてフッ化反応炉内の温度分布及びUF₆等の 気体濃度を予測できる数値シミュレーションコードを開発した。解析結果は既往の実験結果を概 ね再現した。今後は、デブリの反応モデルの改良を進め、より完成度の高いシミュレーションコ ードの開発を目指す。

(3) 模擬廃棄物調製試験

フッ化試験に用いる模擬廃棄物の組成及び調製方法、調製後試料の分析項目をJAEAと日立GE とで協議して決定した。模擬廃棄物を調製し、酸化物や合金等の生成相の分析を含む各種分析に より性状を評価した上で、フッ化試験に供給した。令和2年度は、炉心溶融物の酸化物成分とコ ンクリートが混ざり合って完全に溶融固化した部位を想定した模擬廃棄物を作製するため、 (U, Zr, Gd)02 二酸化物固溶体粉末とコンクリート粉末の混合物成型体をWるつぼ中で集光加熱の 手法により溶融固化した。その結果、るつぼ内壁の直近数百µmの温度の低い領域には未溶融の原 料二酸化物粉末の粒子が見られたものの、大部分を占める内部の領域ではコンクリートとともに 二酸化物も液相化し、冷却固化時にケイ酸ガラス中にデンドライト状に析出するとともに、二酸 化物とケイ酸ガラスともに元素組成の均質性が良好であることを確認した。また、作製した複数 の試料間において、加熱前後の重量比とコリウム試料回収率の再現性は良好であった。

(4)研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進めた。また、 研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。なお、より実効的な開発を進めるた め、技術評価委員会を開催した。令和2年度は、6月22日に英知事業 J-PO との打合せを行い、ま た、12月21日の英知事業情報交換会において研究計画や研究成果に関する発表を行い、CLADS を 含む専門家からレビューを受けた。また、6月26日に参画機関で推進会議を行い、研究計画を議 論して具体化した。本研究に関係する専門家で構成される技術評価委員会を組織し、7月7日に 技術評価委員会第2回会合を行い、令和元年度の成果と令和2年度の研究計画についてレビュー を受けた。

以上、3ヵ年計画の2年目である令和2年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

参考文献

- [1] 廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議,東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ(案), https://www.kantei.go.jp/jp/singi/hairo_osensui/dai3/siryou2.pdf(参照:2021年4月 19日).
- [2] 日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門, 基礎・基盤の全体マップ(詳細版), https://fukushima.jaea.go.jp/hairo/platform/map_2019.html(参照:2019年4月26日).
- [3] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構、東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2018, https://www.dd.ndf.go.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20181002_SP2018FT.pdf (参照:2021年3月31日).
- [4] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社, 平成22年度文部科学省原子力システム研究開 発事業, 原子力システム研究開発事業及び原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ 成果 報告会資料集,フッ化技術を用いた自在性を有する再処理法に関する研究開発,2011.
- [5] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社,平成 29 年度 文部科学省国家課題対応型研究開 発事業 原子力システム研究開発事業,フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関 する研究開発,2018.
- [6] 日立GEニュークリア・エナジー,日本原子力研究開発機構,燃料デブリ取出しに伴い発生 する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発(委託研究);令和元年度英知を結集し た原子力科学技術・人材育成推進事業,JAEA-Review 2020-034, 2021, 155p.
- [7] 日本化学会編,化学便覧 基礎編 I 改訂 5 版,丸善出版, 2004.
- [8] Komura, M. et al., Thermogravimetric Study of the Reaction of Uranium Oxides with Fluorine, Journal of Alloys and Compounds, vol. 451, 2008, pp. 673-675.
- [9] Yahata, T., Iwasaki, M., Kinetic Studies of the Fluorination of Uranium Oxides by Fluorine - II, The Fluorination of UO₂, J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 26, no. 11, 1964, pp. 1863-1867.
- [10] Sakurai, T., Comparison of the Fluorinations of Uranium Dioxide by Bromine Trifluoride and Elemental Fluorine, J. Phys. Chem., vol. 78, no. 12, 1974, pp. 1140-1144.
- [11] Ogata, S. et al., Fluorination Reaction of Uranium Dioxide by Fluorine, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 41, no. 2, 2004, pp. 135-141.
- [12] Homma, S. et al., Gas-solid Reaction Model for a Shrinking Spherical Particle with Unreacted Shrinking Core, Chem. Eng. Sci., vol. 60, no. 18, 2005, pp. 4971-4980.
- [13] Homma, S. et al., Reaction Model for Fluorination of Uranium Dioxide Using Improved Unreacted Shrinking Core Model for Expanding Spherical Particles, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 45, no. 8, 2008, pp. 823-827.
- [14] Cohen, I., Schaner, B.E., A Metallographic and X-ray Study of the UO₂-ZrO₂ System, J. Nucl. Mater., vol. 9, 1963, pp. 18-52.

- [15] Chevalier, P.Y., Thermodynamical Calculation of Phase Equilibria in a Quinary Oxide System Al₂O₃-CaO-SiO₂-UO₂-ZrO₂: Determination of Liquidus and Solidus Temperatures of Some Selected Mixtures, J. Nucl. Mater., vol. 186, 1992, pp. 212-215.
- [16] Une, K., Oguma, M., Oxygen Potentials of (U,Gd)O_{2±x} Solid Solutions in the Temperature Range 1000-1500 ℃, J. Nucl. Mater., vol. 115, 1983, pp. 84-90.
- [17] ICDD (International Center for Diffraction Data), Powder Diffraction File, 01-077-2285.