

# 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3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

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

-FY2021 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.

February 2023

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

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。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）  
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（<https://www.jaea.go.jp>）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 (<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.  
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

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3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10月28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3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)の廃炉等を始め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」の令和元年度から令和3年度の研究成果について取りまとめたものである。本課題は令和3年度が最終年度となるため3年度分の成果を取りまとめた。

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た。廃棄物として熔融炉心-コンクリート相互作用(MCCI)生成物を想定し、様々なMCCI生成物の成分に対してフッ化挙動を網羅的に評価するため、酸化還元条件を変えて複数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た。また、実デブリのフッ化挙動を評価するため、MCCI生成物の成分を含むチェルノブイリ実デブリのフッ化試験も実施した。模擬廃棄物とチェルノブイリ実デブリはフッ素と良く反応して固体内部までフッ化され、UとPuの90%以上がフッ化揮発し、また、コンクリートの主要元素のSiもフッ化揮発することが示された。核燃料物質をフッ化揮発させて分離可能であることが示されたため、デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化による分別方法が成立する見通しを得た。

---

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

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

— FY2021 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 October 28, 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 FY2021.

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 from FY2019 to FY2021. Since the final year of this proposal was FY2021, the results for three fiscal years were summarized.

The present study aims to develop a method for separating nuclear fuel material from waste by fluorination in order to contribute to the classification of waste generated by fuel debris removal at 1F. In order to comprehensively evaluate the fluorination behavior for the generated phase in various MCCI products, some simulated wastes were prepared by controlling redox conditions, and the fluorination experiment was carried out. In addition, a fluorination experiment of Chernobyl debris containing components of MCCI products was also carried out. Simulated wastes and actual debris well reacted with fluorine gas. More than 90 % of U and Pu were volatilized in the fluorination experiments, and major element of Si in concrete was also volatilized. Since U and Pu could be separated by fluorination, it was confirmed feasibility of the concept of separating nuclear fuel material by fluorination from the waste.

**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
5. 令和 3 年度 採択課題 .....	10
付録 成果報告書 .....	13

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project .....	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
Appendix Result Report .....	13

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。

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	山崎 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	渡邊 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 康一郎	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
一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 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	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号機ペダ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	渡邊 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 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	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 (～R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1～)

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	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とティアップ型人材育成	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 (～R2. 3. 31) 竹下 健二 (R2. 4. 1～)	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

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 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	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
$\alpha/\beta/\gamma$ 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	渡邊 豊	東北大学
$\beta$ 、 $\gamma$ 、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

5. 令和3年度 採択課題

令和3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3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）  
                  令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）  
                  令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム                   8 課題  
国際協力型廃炉研究プログラム               2 課題（日英）、2 課題（日露）

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・日露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）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

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
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	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
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

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
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和元年度から令和 3 年度の研究成果について取りまとめたものである。本課題は令和 3 年度が最終年度となるため 3 年度分の成果を取りまとめた。

## 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	渡邊 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 3 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 R03I025)

成果報告書

令和 4 年 3 月

日立GEニュークリア・エナジー株式会社

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」の令和元年度から令和3年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略	x
1. はじめに	1-1
1.1 背景	1-1
1.2 目的	1-2
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-3
2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-4
3. 実施内容及び成果	3. 1-1
3.1 フッ化試験	3. 1-1
3.1.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）	3. 1-1
3.1.2 令和3年度実施内容及び成果	3. 1-26
3.1.3 まとめ	3. 1-80
3.2 フッ化反応解析（再委託先：埼玉大学）	3. 2-1
3.2.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）	3. 2-1
3.2.2 令和3年度実施内容及び成果	3. 2-3
3.2.3 まとめ	3. 2-16
3.3 模擬廃棄物調製試験（連携先：原子力機構）	3. 3-1
3.3.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）	3. 3-1
3.3.2 令和3年度実施内容及び成果	3. 3-21
3.3.3 まとめ	3. 3-50
3.4 研究推進	3. 4-1
3.4.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）	3. 4-1
3.4.2 令和3年度実施内容及び成果	3. 4-1
3.4.3 まとめ	3. 4-2
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

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 渡邊 大輔

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 研究主席 高野 公秀

表一覧

表 2. 1-1	年度別全体計画 .....	2-2
表 2. 3-1	令和 3 年度の研究計画 .....	2-5
表 3. 1. 1-1	フッ化用試料の調製方法 .....	3. 1-1
表 3. 1. 1-2	フッ化試験条件 .....	3. 1-2
表 3. 1. 1-3	模擬廃棄物（試料 A）の元素組成.....	3. 1-6
表 3. 1. 1-4	模擬廃棄物中（試料 A）の生成相の概要.....	3. 1-6
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（Run1） .....	3. 1-6
表 3. 1. 1-6	フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ（Run1） .....	3. 1-7
表 3. 1. 1-7	フッ化試験前後の各試料の重量（Run1） .....	3. 1-7
表 3. 1. 1-8	各試料中の元素量（Run1） .....	3. 1-7
表 3. 1. 1-9	各元素の揮発率の評価結果（Run1） .....	3. 1-8
表 3. 1. 1-10	生成相ごとのフッ化挙動のまとめ（Run1） .....	3. 1-8
表 3. 1. 1-11	模擬廃棄物（試料 B）の元素組成.....	3. 1-13
表 3. 1. 1-12	模擬廃棄物中（試料 B）の生成相の概要.....	3. 1-13
表 3. 1. 1-13	フッ化残渣中の成分の SEM-EDS 分析結果のまとめ（Run2） .....	3. 1-13
表 3. 1. 1-14	フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ（Run2） .....	3. 1-14
表 3. 1. 1-15	フッ化試験前後の各試料の重量（Run2） .....	3. 1-14
表 3. 1. 1-16	各試料中の元素量（Run2） .....	3. 1-14
表 3. 1. 1-17	各元素の揮発率の評価結果（Run2） .....	3. 1-15
表 3. 1. 1-18	生成相ごとのフッ化挙動のまとめ（Run2） .....	3. 1-15
表 3. 1. 1-19	模擬廃棄物（試料 C）の元素組成.....	3. 1-20
表 3. 1. 1-20	模擬廃棄物中（試料 C）の生成相の概要.....	3. 1-20
表 3. 1. 1-21	フッ化残渣中の各種固体の SEM-EDS 分析結果のまとめ（Run3） .....	3. 1-20
表 3. 1. 1-22	フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ（Run3） .....	3. 1-21
表 3. 1. 1-23	フッ化試験前後の各試料の重量（Run3） .....	3. 1-21
表 3. 1. 1-24	各試料中の元素量（Run3） .....	3. 1-21
表 3. 1. 1-25	各元素の揮発率の評価結果（Run3） .....	3. 1-22
表 3. 1. 1-26	生成相ごとのフッ化挙動のまとめ（Run3） .....	3. 1-22
表 3. 1. 2-1	フッ化試験条件（Run4） .....	3. 1-32
表 3. 1. 2-2	模擬廃棄物（試料 D5）の元素組成.....	3. 1-35
表 3. 1. 2-3	模擬廃棄物（試料 D5）中の生成相の概要.....	3. 1-35
表 3. 1. 2-4	フッ化残渣中の各種固体の SEM-EDS 分析結果のまとめ（Run4） .....	3. 1-43
表 3. 1. 2-5	フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ（Run4） .....	3. 1-53
表 3. 1. 2-6	フッ化試験前後の各試料の重量（Run4） .....	3. 1-59
表 3. 1. 2-7	各試料中の元素量（Run4） .....	3. 1-60
表 3. 1. 2-8	各元素の揮発率の評価結果（Run4） .....	3. 1-61
表 3. 1. 2-9	生成相ごとのフッ化挙動のまとめ（Run4） .....	3. 1-63
表 3. 1. 2-10	元素ごとのフッ化挙動のまとめ（Run4） .....	3. 1-63
表 3. 1. 2-11	フッ化用試料中の核種の放射能の評価結果 .....	3. 1-67

表 3.1.2-12	フッ化用試料の XRF 分析結果	3.1-67
表 3.1.2-13	フッ化用試料の $\gamma$ 線分析結果	3.1-68
表 3.1.2-14	実デブリフッ化試験の条件	3.1-70
表 3.1.2-15	フッ化残渣の XRF 分析結果	3.1-74
表 3.1.2-16	フッ化残渣の $\gamma$ 線分析結果	3.1-75
表 3.1.2-17	フッ化残渣の $\alpha$ 線分析結果	3.1-75
表 3.1.2-18	フッ化残渣溶解時の不溶解物の $\gamma$ 線分析結果	3.1-75
表 3.1.2-19	揮発物の Pu 分析結果	3.1-76
表 3.1.2-20	揮発物の $\gamma$ 線分析結果	3.1-76
表 3.1.2-21	揮発物の元素濃度分析結果	3.1-77
表 3.1.2-22	チェルノブイリ実デブリのフッ化試験における各元素の揮発率	3.1-78
表 3.1.2-23	フッ化試験結果のまとめ	3.1-81
表 3.2-1	解析条件	3.2-5
表 3.2-2	妥当性検討に使用した試験の試料の元素構成	3.2-6
表 3.3.1-1	模擬廃棄物の原料混合組成	3.3-4
表 3.3.1-2	アーク溶解前後の試料重量収支 (試料 A 及び B)	3.3-4
表 3.3.1-3	集光加熱前後及びるつぼ内容物回収時の重量収支 (試料 C)	3.3-5
表 3.3.1-4	試料 A5 断面の EDS による生成相組成分析結果	3.3-6
表 3.3.1-5	試料 B5 断面の EDS による生成相組成分析結果	3.3-6
表 3.3.1-6	試料 A5 と B5 のスス状物質の EDS による元素分析結果	3.3-7
表 3.3.1-7(1)	試料 C4 断面の EDS による生成相組成分析結果 (1/2)	3.3-7
表 3.3.1-7(2)	試料 C4 断面の EDS による生成相組成分析結果 (2/2)	3.3-8
表 3.3.1-8	XRD により同定された相	3.3-8
表 3.3.2-1	(U, Zr, Gd) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 固溶体調製時の原料混合組成	3.3-29
表 3.3.2-2	集光加熱の成型体原料混合時の組成	3.3-29
表 3.3.2-3	コンクリート片調製時の原料混合組成	3.3-29
表 3.3.2-4	調製したコンクリート中の金属元素平均組成及び酸化物組成	3.3-29
表 3.3.2-5	集光加熱時のコンクリート片と成型体及び敷粉重量	3.3-30
表 3.3.2-6	コンクリート片上の装荷物組成及び元素量計算値	3.3-30
表 3.3.2-7	集光加熱前後の試料重量収支	3.3-30
表 3.3.2-8	断面 D1-2 熔融固化部のケイ酸ガラス中の元素組成分析結果	3.3-31
表 3.3.2-9	断面 D1-2 熔融固化部の二酸化物粒子の組成分析結果	3.3-31
表 3.3.2-10	XRD 測定結果のまとめ	3.3-32

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
図 2. 2-1	本研究の実施体制	2-3
図 3. 1. 1-1	フッ化試験の概要	3. 1-3
図 3. 1. 1-2	フッ化試験前の試料の外観写真 (Run1)	3. 1-8
図 3. 1. 1-3	フッ化試験前後の試料の外観写真 (Run1)	3. 1-9
図 3. 1. 1-4	バットに取出したフッ化試験後試料の外観写真 (Run1)	3. 1-9
図 3. 1. 1-5	フッ化試験中の試料の観察結果 (Run1)	3. 1-10
図 3. 1. 1-6	フッ化試験中の温度の測定結果 (Run1)	3. 1-10
図 3. 1. 1-7	フッ化試験前の試料の外観写真 (Run2)	3. 1-15
図 3. 1. 1-8	フッ化試験前後の試料の外観写真 (Run2)	3. 1-16
図 3. 1. 1-9	バットに取出したフッ化試験後試料の外観写真 (Run2)	3. 1-16
図 3. 1. 1-10	フッ化試験中の試料の観察結果 (Run2)	3. 1-17
図 3. 1. 1-11	フッ化試験中の温度の測定結果 (Run2)	3. 1-17
図 3. 1. 1-12	フッ化試験前の試料の外観写真 (Run3)	3. 1-22
図 3. 1. 1-13	フッ化試験前後の試料の外観写真 (Run3)	3. 1-23
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 (Run3)	3. 1-23
図 3. 1. 1-15	フッ化試験中の試料の観察結果 (Run3)	3. 1-24
図 3. 1. 1-16	フッ化試験中の温度の測定結果 (Run3)	3. 1-24
図 3. 1. 1-17	実デブリフッ化試験の計画	3. 1-25
図 3. 1. 1-18	実デブリフッ化試験装置全体の外観写真	3. 1-25
図 3. 1. 2-1	フッ化試験フロー (Run4)	3. 1-27
図 3. 1. 2-2	フッ化試験の概要 (Run4)	3. 1-27
図 3. 1. 2-3	フッ化試験装置の概要図	3. 1-29
図 3. 1. 2-4	フッ化試験装置の外観写真 (正面)	3. 1-30
図 3. 1. 2-5	フッ化試験装置の外観写真 (側面)	3. 1-30
図 3. 1. 2-6	フッ化反応炉の概要図	3. 1-31
図 3. 1. 2-7	フッ化反応炉の外観写真	3. 1-31
図 3. 1. 2-8	フッ化試験の詳細手順フロー	3. 1-33
図 3. 1. 2-9	観察窓上部の外観写真	3. 1-34
図 3. 1. 2-10	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. 1-34
図 3. 1. 2-11	模擬廃棄物の外観写真 (Run4)	3. 1-36
図 3. 1. 2-12	フッ化試験前後の試料の外観写真 (Run4)	3. 1-36
図 3. 1. 2-13	バットに取出したフッ化試験後試料の外観写真 (Run4)	3. 1-37
図 3. 1. 2-14	フッ化試験中の試料の観察結果 (Run4)	3. 1-38
図 3. 1. 2-15	フッ化試験中の温度の測定結果 (Run4) (1)	3. 1-39
図 3. 1. 2-16	フッ化試験中の温度の測定結果 (Run4) (2)	3. 1-40
図 3. 1. 2-17	フッ化残渣上部の固体 (茶色) の SEM 観察画像	3. 1-44
図 3. 1. 2-18	フッ化残渣上部の固体 (茶色) の元素マッピング (倍率 : 70 倍)	3. 1-44

図 3.1.2-19	フッ化残渣上部の固体（茶色）の元素マッピング（倍率：250 倍）	3.1-45
図 3.1.2-20	フッ化残渣上部の固体（茶色）の EDS スペクトル（倍率：250 倍）	3.1-45
図 3.1.2-21	フッ化残渣上部の固体（緑色）の SEM 観察画像	3.1-46
図 3.1.2-22	フッ化残渣上部の固体（緑色）の元素マッピング（倍率：30 倍）	3.1-46
図 3.1.2-23	フッ化残渣上部の固体（緑色）の元素マッピング（倍率：250 倍）	3.1-47
図 3.1.2-24	フッ化残渣上部の固体（緑色）の EDS スペクトル（倍率：250 倍）	3.1-47
図 3.1.2-25	フッ化残渣下部の固体（茶色）の SEM 観察画像	3.1-48
図 3.1.2-26	フッ化残渣下部の固体（茶色）の元素マッピング（倍率：40 倍）	3.1-48
図 3.1.2-27	フッ化残渣下部の固体（茶色）の元素マッピング（倍率：250 倍）	3.1-49
図 3.1.2-28	フッ化残渣下部の固体（茶色）の EDS スペクトル（倍率：250 倍）	3.1-49
図 3.1.2-29	フッ化残渣中の黄色固体の SEM 観察画像	3.1-50
図 3.1.2-30	フッ化残渣中の黄色固体の元素マッピング（倍率：50 倍）	3.1-50
図 3.1.2-31	フッ化残渣中の黄色固体の元素マッピング（倍率：250 倍）	3.1-51
図 3.1.2-32	フッ化残渣中の黄色固体の EDS スペクトル（倍率：250 倍）	3.1-51
図 3.1.2-33(1)	フッ化残渣上部の固体の XRD 分析結果（1/2）	3.1-54
図 3.1.2-33(2)	フッ化残渣上部の固体の XRD 分析結果（2/2）	3.1-55
図 3.1.2-34(1)	フッ化残渣下部の固体の XRD 分析結果（1/2）	3.1-56
図 3.1.2-34(2)	フッ化残渣下部の固体の XRD 分析結果（2/2）	3.1-57
図 3.1.2-35	黄色固体の XRD 分析結果	3.1-58
図 3.1.2-36	実デブリのフッ化試験フロー	3.1-65
図 3.1.2-37	実デブリフッ化試験の概要	3.1-66
図 3.1.2-38	フッ化試験に用いたチェルノブイリ実デブリ	3.1-68
図 3.1.2-39	実デブリフッ化試験装置の構成	3.1-69
図 3.1.2-40	実デブリフッ化試験装置全体及び反応容器の外観写真	3.1-69
図 3.1.2-41	フッ化残渣の外観	3.1-71
図 3.1.2-42	フッ化残渣の断面	3.1-71
図 3.1.2-43	フッ化残渣の表面の拡大写真	3.1-72
図 3.1.2-44	フッ化残渣の XRD 分析結果	3.1-77
図 3.2-1	反応モデルの考え方及び解析対象の概略図	3.2-1
図 3.2-2	試料ポート底部の温度の時間変化	3.2-2
図 3.2-3	装置内の UF <sub>6</sub> 濃度分布及び温度分布	3.2-2
図 3.2-4	フッ化反応装置のモデル	3.2-6
図 3.2-5	試料ポートのモデル	3.2-7
図 3.2-6	UO <sub>2</sub> のフッ化反応モデル	3.2-7
図 3.2-7	$\alpha_{s0} = 0.9$ における試料ポート底部の温度の時間変化	3.2-8
図 3.2-8	$\alpha_{s0} = 0.9$ における反応器出口の UF <sub>6</sub> の流出速度の時間変化	3.2-8
図 3.2-9	$\alpha_{s0} = 0.9$ における装置内の UF <sub>6</sub> 濃度分布	3.2-9
図 3.2-10	$\alpha_{s0} = 0.9$ における装置内の O <sub>2</sub> 濃度分布	3.2-9
図 3.2-11	$\alpha_{s0} = 0.9$ における装置内の温度分布	3.2-10
図 3.2-12	$\alpha_{s0} = 0.6$ における試料ポート底部の温度の時間変化	3.2-10
図 3.2-13	$\alpha_{s0} = 0.6$ における反応器出口の UF <sub>6</sub> の流出速度の時間変化	3.2-11
図 3.2-14	$\alpha_{s0} = 0.6$ における装置内の UF <sub>6</sub> 濃度分布	3.2-11

図 3.2-15	$\alpha_{s0} = 0.6$ における装置内の $O_2$ 濃度分布	3.2-12
図 3.2-16	$\alpha_{s0} = 0.6$ における装置内の温度分布	3.2-12
図 3.2-17	$\alpha_{s0} = 0.3$ における試料ポート底部の温度の時間変化	3.2-13
図 3.2-18	$\alpha_{s0} = 0.3$ における反応器出口の $UF_6$ の流出速度の時間変化	3.2-13
図 3.2-19	$\alpha_{s0} = 0.3$ における装置内の $UF_6$ 濃度分布	3.2-14
図 3.2-20	$\alpha_{s0} = 0.3$ における装置内の $O_2$ 濃度分布	3.2-14
図 3.2-21	$\alpha_{s0} = 0.3$ における装置内の温度分布	3.2-15
図 3.2-22	試料ポート底部の温度の時間変化	3.2-15
図 3.2-23	$\alpha_{s0} = 0.3$ における試料ポート底部の温度の時間変化について 実験結果との比較	3.2-16
図 3.3.1-1	アーク溶解による溶融固化時の試料外観 (試料 A と B)	3.3-9
図 3.3.1-2	集光加熱による溶融固化時の試料外観と出力履歴	3.3-10
図 3.3.1-3	集光加熱後の試料回収時の外観 (試料 C)	3.3-11
図 3.3.1-4(1)	溶融固化後試料断面の光学顕微鏡による全体像 (1/2)	3.3-11
図 3.3.1-4(2)	溶融固化後試料断面の光学顕微鏡による全体像 (2/2)	3.3-12
図 3.3.1-5	試料 A5 の金属部分の SEM 観察像と X 線元素マップ像	3.3-12
図 3.3.1-6	試料 A5 の酸化物部分の SEM 観察像と X 線元素マップ像	3.3-13
図 3.3.1-7	試料 B5 の金属部分の SEM 観察像	3.3-14
図 3.3.1-8(1)	試料 B5 の酸化物部分の SEM 観察像と X 線元素マップ像 (1/2)	3.3-14
図 3.3.1-8(2)	試料 B5 の酸化物部分の SEM 観察像と X 線元素マップ像 (2/2)	3.3-15
図 3.3.1-9(1)	試料 C4 の SEM 観察像 (1/2)	3.3-16
図 3.3.1-9(2)	試料 C4 の SEM 観察像 (2/2)	3.3-17
図 3.3.1-10	試料 A5 及び B5 断面の XRD プロファイル	3.3-18
図 3.3.1-11	試料 A5 及び B5 のスス状物質の XRD プロファイル	3.3-19
図 3.3.1-12	試料 C4 断面の XRD プロファイル	3.3-19
図 3.3.1-13	格子定数及び組成分析値と Vegard 則との比較	3.3-20
図 3.3.2-1	模擬廃棄物調製・分析の全体フロー	3.3-33
図 3.3.2-2	(U, Zr, Gd) $O_2$ 固溶体調製時の外観写真	3.3-33
図 3.3.2-3	集光加熱用成型体の原料粉末混合時の外観写真	3.3-34
図 3.3.2-4	コンクリート片調製時の外観写真	3.3-34
図 3.3.2-5	集光加熱装置の外観写真と試料体系	3.3-35
図 3.3.2-6	原料 $UO_2$ 及び (U, Zr, Gd) $O_2$ 固溶体粉末の XRD プロファイル	3.3-36
図 3.3.2-7	(U, Zr, Gd) $O_2$ ペレット断面の SEM 観察像と EDS による分析結果	3.3-36
図 3.3.2-8	コンクリート粉末の SEM 像と XRD プロファイル (定性分析結果)	3.3-37
図 3.3.2-9	集光加熱中の試料部外観写真とランプ出力履歴 (試料 D1 の例)	3.3-38
図 3.3.2-10	集光加熱後の全試料の外観写真	3.3-39
図 3.3.2-11	試料加熱後の石英ベルジャー頂部の外観写真	3.3-40
図 3.3.2-12	試料 D1 の切断位置と切断面の外観写真	3.3-40
図 3.3.2-13(1)	試料 D1 断面の光学顕微鏡による全体像 (1/2)	3.3-41
図 3.3.2-13(2)	試料 D1 断面の光学顕微鏡による全体像 (2/2)	3.3-42
図 3.3.2-14(1)	断面 D1-2 の SEM 像 (1/4)	3.3-43
図 3.3.2-14(2)	断面 D1-2 の SEM 像 (2/4)	3.3-44

図 3.3.2-14(3)	断面 D1-2 の SEM 像 (3/4) .....	3.3-45
図 3.3.2-14(4)	断面 D1-2 の SEM 像 (4/4) .....	3.3-46
図 3.3.2-15	断面 D1-2 の X 線元素マップ像 .....	3.3-47
図 3.3.2-16	試料断面の XRD プロファイル .....	3.3-48
図 3.3.2-17	立方晶格子定数と仮想的な Vegard 則との比較 .....	3.3-49
図 3.3.3-1	MCCI に係る主要金属元素の酸化の Ellingham 図 .....	3.3-51
図 3.3.3-2	原料組成による生成相と組織の傾向 .....	3.3-52

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)
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 (誘導プラズマ発光分光分析)
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)
KRI	: Khlopin Radium Institute (フローピン・ラジウム研究所)
MA	: Minor Actinide (マイナーアクチノイド)
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)
RPV	: Reactor Pressure Vessel (原子炉圧力容器)
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 線分析)
日立 G E	: Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. (日立 G E ニュークリア・エナジー株式会社)

## 概略

福島第一原子力発電所（以下、1F と略記。）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、原子力機構と略記。）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」[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、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、模擬廃棄物と略記。）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（Reactor Pressure Vessel：以下、RPV と略記。）内で生成した燃料デブリもしくは炉心溶融物-コンクリート反応（Molten Core - Concrete Interaction：以下、MCCI と略記。）で生成したデブリ（以下、MCCI 生成物と略記。）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、RPV 内の燃料デブリ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。

令和元年度から令和 3 年度までの 3 ヶ年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

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。そのため、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ため、酸化還元雰囲気を変えて複数の模擬廃棄物を調製し、そのフッ化挙動を評価した。MCCI 生成物の代表的な成分であるケイ酸ガラス、二酸化物固溶体、合金等が模擬廃棄物に含まれていることを分析で評価した上で、模擬廃棄物のフッ化試験を行った。フッ化試験は、請負先である日本核燃料開発株式会社（Nippon Nuclear Fuel

Development Co., Ltd. : 以下、NFD と略記。) にて実施した。模擬廃棄物はフッ素とよく反応し、固体内部まで十分にフッ化され、フッ化揮発する元素とフッ化残渣として残る元素を評価し、フッ化挙動を把握した。特に、U と Pu の揮発率は 90% 以上となり、核燃料物質の分離が可能な見通しを得た。また、コンクリートの主成分である Si もほぼ完全にフッ化揮発することが示された。Zr、Fe、Cr、Ni、Ca、Al、Gd についてはフッ化物の固体として残留することが示された。

## 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 (Khlopin Radium Institute : 以下、KRI と略記。) においてチェルノブイリ実デブリを用いたフッ化試験を実施した。揮発した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評価した。チェルノブイリ実デブリはフッ素と反応し、大部分 (約 99%) の U、Pu、Si がフッ化揮発すること、Zr、Fe、Ca、Al が固体として残留することが示された。

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

核燃料物質を含む物質をフッ化する反応について、反応炉内の温度分布及び  $UF_6$  等のガス濃度を予測できる二流体モデルによるシミュレーションコードを開発した。シミュレーション結果は、 $UO_2$  のみの試料によるフッ化試験及び本研究で実施した 2 種類の模擬デブリ試料を用いたフッ化試験を概ね再現し、シミュレーションコードの妥当性を確認した。

### (3) 模擬廃棄物調製試験 (連携先 : 原子力機構)

アーク溶解法や集光加熱法により MCCI 生成物を想定した模擬廃棄物を調製し、分析により幅広い条件の生成相と組織を網羅していることを評価した上で、フッ化試験に供給した。令和元年度と 2 年度は、想定され得る U の化学形 (Zr との二酸化物固溶体、ケイ酸ガラス中に酸化物で溶解、合金等) を網羅することを目的とし、コンクリート成分を含有した 3 種類の模擬廃棄物試料を調製した。最終年度である令和 3 年度は、MCCI 堆積物中の深さ方向に着目し、完全に熔融した部位から下方の未熔融コンクリート部分までを 1 つの試料中で網羅する方針とした。そのため、コンクリート片上に炉心成分混合物成型体を置き、集光加熱装置で温度勾配をつけた加熱方法で上方を熔融固化して模擬廃棄物を調製した。

### (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 と略記。) 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。加えて、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。

以上のように、本研究において MCCI 生成物の模擬物質とチェルノブイリ実デブリはフッ素とよく反応して U と Pu の揮発率が 90% 以上になることが示された。また、これまでの委託事業 [5] において RPV 内の燃料デブリの組成 ( $UO_2$  や二酸化物固溶体) のフッ化挙動を評価し、U の揮発率が 90% 以上となることを示した。これらの結果を総合して、想定され得る燃料デブリ組成についてはフッ化可能であり、核燃料物質のほぼ全量 (90% 以上) をフッ化により揮発して分離できることが示されたことから、核燃料物質をフッ化揮発させて分別するコンセプトが成立する見通しが得られたと考える。

令和2年度までの成果報告書：

- ・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, <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-034>
- ・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，JAEA-Review 2022-003, <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-003>

## 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あると考えられる。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良い、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]が原子力機構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、1F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（以下、SFと略記。）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（Fission Products：以下、FPと略記。）や被覆管・構造材成分（ZrやFe等）、コンクリート成分（CaやAl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、コールドトラップ（Cold Trap：以下、CTと略記。）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。

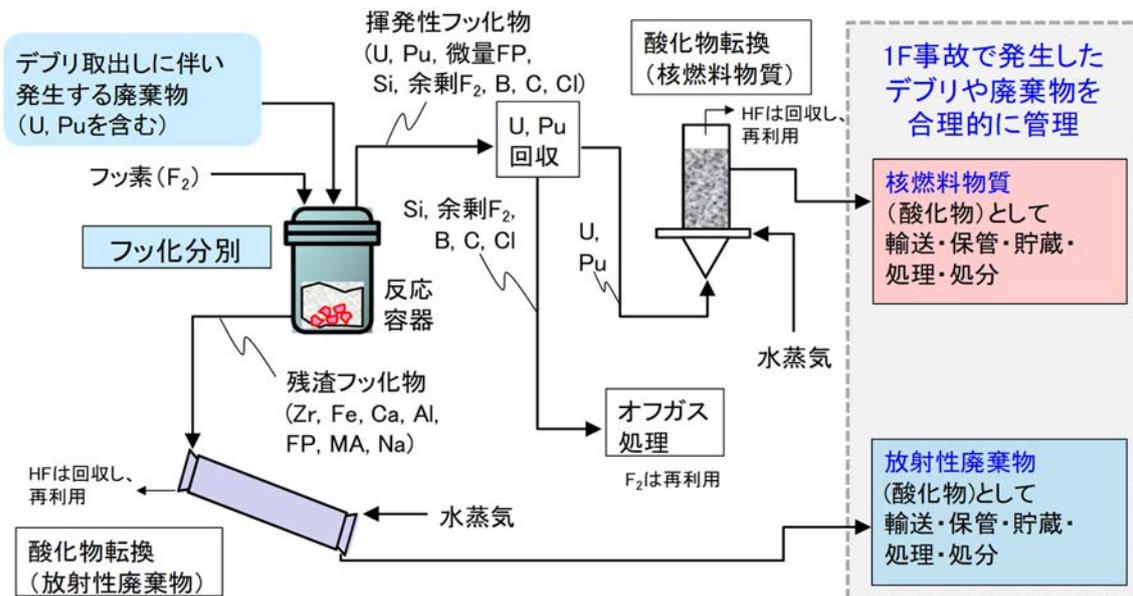


図 1.1-1 フッ化法を用いた廃棄物の分別フロー

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、RPV内の燃料デブリもしくは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。公募採択事業[5]ではRPV内の燃料デブリ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

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ニュークリア・エナジー株式会社(以下、日立GEと略記。)が研究代表機関となり、埼玉大学と原子力機構が参画する。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

原子力機構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の影響により、令和2年度分の実施期間を令和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、公募採択事業[5]や本研究開発で得られた試験結果[6]と比較して確認する。

#### (3) 模擬廃棄物調製試験(担当:原子力機構)

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。加えて、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。

表 2.1-1 年度別全体計画

項目 \ 年度	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	<ul style="list-style-type: none"> <li>試験計画立案及び試験準備</li> <li>模擬廃棄物のフッ化試験</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>模擬廃棄物のフッ化試験</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>模擬廃棄物のフッ化試験</li> <li>試験結果評価及びまとめ</li> </ul>
② 実デブリ フッ化試験		<ul style="list-style-type: none"> <li>試験計画立案及び試験準備</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>チェルノブイリ実デブリのフッ化試験</li> <li>試験結果評価及びまとめ</li> </ul>
(2) フッ化反応 解析 (埼玉大学)	<ul style="list-style-type: none"> <li>計画立案及び解析準備</li> <li>反応モデル検討</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>フッ化反応のシミュレーションコード開発</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>開発コードの妥当性評価</li> <li>解析結果評価及びまとめ</li> </ul>
(3) 模擬廃棄物 調製試験 (原子力機構)	<ul style="list-style-type: none"> <li>試験計画立案及び試験準備</li> <li>模擬廃棄物の調製試験</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>模擬廃棄物の調製試験</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>模擬廃棄物の調製試験</li> <li>試験結果評価及びまとめ</li> </ul>
(4) 研究推進 (日立GE)	技術評価委員会 △	技術評価委員会 △	技術評価委員会 △

2.2 実施体制

本研究の実施体制を図 2.2-1 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GE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原子力機構が担当する。

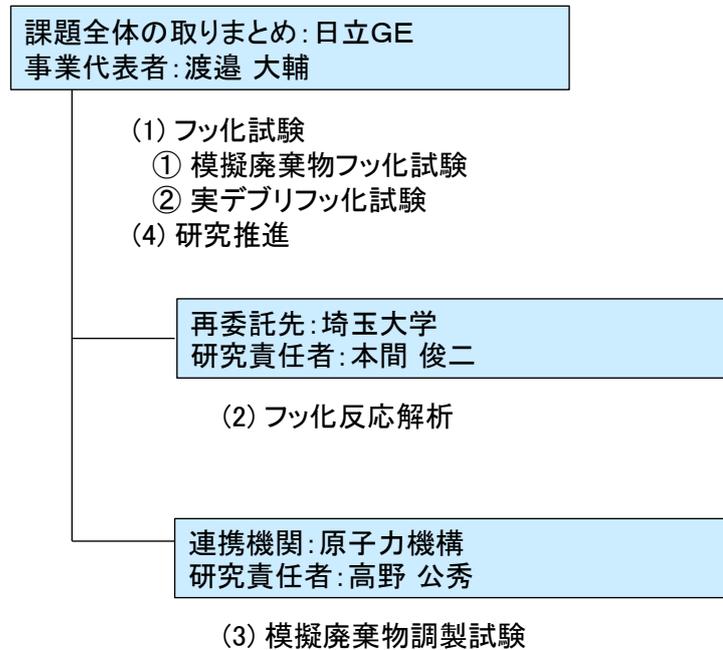


図 2.2-1 本研究の実施体制

### 2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和3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3年度の研究計画を表2.3-1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（原子力機構にて調製。）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

チェルノブイリ実デブリのフッ化試験を請負先であるKRI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) フッ化反応解析（担当：埼玉大学）

これまでに行われたフッ化試験結果や本研究開発で得られた実験結果と比較することにより、本研究で開発したフッ化反応のシミュレーションコードの妥当性を評価する。

#### (3) 模擬廃棄物調製試験（担当：原子力機構）

日立GEと原子力機構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。加えて、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。

表 2.3-1 令和3年度の研究計画

実施日程 項目	令和3年度											
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3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	←					・ 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						→
(2) フッ化反応 解析 (埼玉大学)	←					・ 開発ロードの妥当性評価 ・ 解析結果評価及びまとめ						→
(3) 模擬廃棄物 調製試験 (原子力機構)	←					・ 模擬廃棄物の調製試験 ・ 試験結果評価及びまとめ						→
(4) 研究推進 (日立GE)			技術評価 委員会 △									技術評価 委員会 △

### 3. 実施内容及び成果

#### 3.1 フッ化試験

##### 3.1.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）

##### (1) 模擬廃棄物フッ化試験（令和元年度-令和2年度）

##### 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RPV内の燃料デブリと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。公募採択事業[5]ではRPV内の燃料デブリ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した。

MCCI生成物中の生成相は酸化還元条件によって変化する。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、原子力機構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。本研究開発では、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)O<sub>2</sub>、金属Zr、SUS、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、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(B<sub>4</sub>C)や海水成分(NaCl)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RPV内の燃料デブリを模擬した物質のフッ化試験により評価済であるため、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。)を実施した。

表 3.1.1-1 フッ化用試料の調製方法

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

② 試験方法

1) フッ化試験の概要及び試験条件

フッ化試験の概要を図 3.1.1-1 に示す。フッ化用試料をニッケル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、フッ化残渣と表記。）とCTで回収した物質（以下、CT回収物と表記。）をそれぞれ回収して各種分析に供した。

フッ化残渣については走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：以下、SEMと略記。）による観察、エネルギー分散型X線分析（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：以下、EDXと略記。）による元素の分布評価及び半定量分析、X線回折（X-Ray Diffraction：以下、XRDと略記。）による化合物の同定を行った。また、フッ化残渣及びCT回収物を溶解して水溶液とし、誘導結合プラズマ質量分析（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry：以下、ICP-MSと略記。）及び誘導結合プラズマ発光分光分析法（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry：以下、ICP-AESと略記。）により元素の定量分析を行った。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。

フッ化試験の試験条件を表 3.1.1-2 に示す。反応容器内部の温度は 600 °C とした。フッ素ガスの流量は 300 mL/分とした。

2) 試験装置

フッ化試験は、請負先である NFD に設置されたフッ化試験装置を用いて実施した。（フッ化試験装置については「3.1.2 項(1)② 2) 試験装置」を参照。）

表 3.1.1-2 フッ化試験条件

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

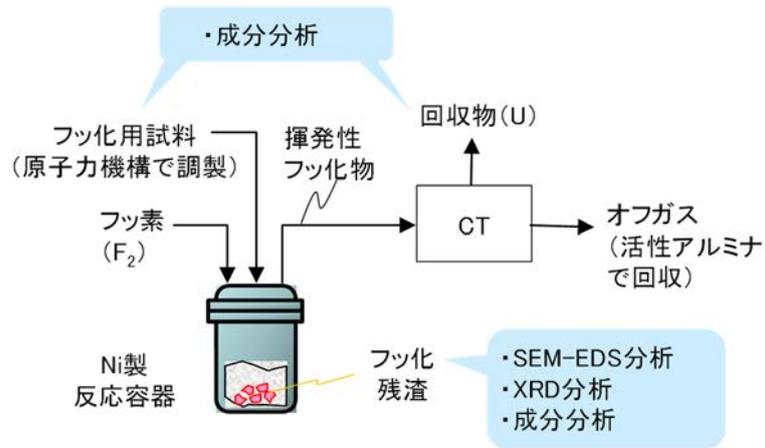


図 3.1.1-1 フッ化試験の概要

### ③ フッ化試験結果

#### 1) 還元側条件で調製した模擬廃棄物のフッ化試験 (Run1) の結果

##### a) フッ化用試料

フッ化試験前の試料の外観写真を図 3.1.1-2 に示す。また、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、生成相を評価した結果を表 3.1.1-4 に示す。本試料は塊状の物質（金属光沢のある部分とない部分が混在）とスス状の物質（黒色）で構成される。本試験では、塊状の物質とスス状の物質の両方を試料ポートに入れ、フッ化試験に供した。

##### b) フッ化残渣の外観

フッ化試験後の試料の外観写真を図 3.1.1-3 に示す。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。フッ化試験前の試料は黒色や灰色であったが、フッ化試験後は主に白色や緑色に変化していた。

フッ化試験後の試料をバットに取出した際の外観写真を図 3.1.1-4 に示す。上述の白色や緑色の固体に加えて、試料ポートから試料を取出したところ、黄色の固体も存在していた。試料の外観観察により、フッ化反応により生成する固体は、主に白色、緑色、黄色の固体であると分かった。また、フッ化試験前の試料のような黒色や灰色の部分は見られなかったことから、塊状の物質の内部や、試料ポート中の試料底部までフッ化反応が進んだと考えられる。

##### c) フッ化試験中の試料の観察結果

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観察結果を図 3.1.1-5 に示す。なお、フッ素ガス供給開始を 0 分とした。フッ素ガスの供給を開始すると試料が赤熱しながら発熱反応する様子が観察された。1 分後にはポート中央の塊状物質の一部が赤熱しており、3 分後には試料ポート内の大部分が赤熱していた。この時間帯は、サンプルから煙のようなものが立ち上がっている様子も観察された。およそ 10 分程度で激しい赤熱は収まった。しかしながら、画像では明瞭ではないが、塊状の物質を設置した中央部分は 10 分以降もじっくりと赤熱が継続していた。およそ 80 分で赤熱が収まったように観察されたため、この時間辺りでフッ化反応が完了したと考えられる。

##### d) フッ化試験中の温度の変化

フッ化試験中の温度の測定結果を図 3.1.1-6 に示す。反応容器の外部加熱温度は約 660 °C に設定した。反応容器内の試料ポ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 °C 程度で安定していた。フッ素の供給に伴い、試料ポート下部の温度が上昇し始めた。約 7 分後まで温度が上昇し、その後、温度は低下し始めた。温度上昇のピークは、フッ化時の赤熱の激しさと対応していることから、フッ化反応の反応熱により温度が上昇したと考えられる。温度低下は約 80 分まで継続し、その後、温度は一定となった。この温度変化から、約 80 分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 80 分の時点でフッ化反応が停止したと判断した。

## e) フッ化残渣の SEM-EDS 分析結果のまとめ

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、Gd、Ca、Al、Si も含まれていることが分かった。緑色固体には主に Fe と Zr が含まれ、Ni と Cr 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。また、いずれの試料においても SEM-EDS 分析では U が明確には検出されていないことから、フッ化により揮発分離されたと考えられる。

## f) フッ化残渣の XRD 分析結果のまとめ

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。白色固体中には  $ZrF_4$ 、 $CaZrF_6$ 、 $GdZr_3F_{15}$  が含まれることが示された。緑色固体中には  $FeF_3$  や Fe と Zr のフッ化物錯体 ( $ZrFe_4F_{16}$  等)、 $NiZrF_6$  が含まれることが示された。その他の固体は、白色固体の主成分と緑色固体の主成分の混合物であると考えられ、黄色固体の Ni に由来する成分については特には検出されなかった。

## g) フッ化後試料の成分分析結果

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。また、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結果を表 3.1.1-8 に示す。各元素のマスバランスは Ni を除いて概ね 100%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。Ni がフッ化試験後に増加した原因については、フッ化された Ni 製の試料ボートの一部がフッ化残渣に混入したためと考える。

## h) フッ化揮発率の評価結果

フッ化時の各元素の揮発率を評価した結果を表 3.1.1-9 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(1)で評価した。

(各元素の揮発率)

$$= \{1 - (\text{フッ化残渣中の元素量}) / (\text{フッ化用試料中の元素量})\} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

U の揮発率は 95%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、Cr についても揮発率は 69%と評価され、フッ化により一部が揮発することが示された。その他の元素 (Zr、Fe、Ni、Ca、Al、Gd) については、揮発率の評価値は比較的低い値となった。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おり [7]、フッ化時には実際には揮発しないと考えられる。

## i) まとめ

本試験では還元側条件で生成する MCCI 生成物のフッ化試験を行った。還元側条件で調製した試料には、酸化物として (U, Zr) $O_2$  固溶体やコンクリート由来の酸化物、金属として各種合金や金属間化合物が含まれる。表 3.1.1-10 に各生成相のフッ化挙動のまとめを示す。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。

表 3.1.1-3 模擬廃棄物（試料 A）の元素組成

元素	元素量 (mg)
	試料 A1
U	908
Zr	1210
Fe	246
Cr	47
Ni	42
Ca	42
Al	28
Gd	32

表 3.1.1-4 模擬廃棄物中（試料 A）の生成相の概要

	試料 A5（還元側条件）
酸化物	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (U, Zr)O<sub>2</sub> 固溶体 Ca、Al、Gd を固溶</li> <li>• コンクリート由来酸化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Al-Ca-O 系酸化物</li> </ul>
金属	<ul style="list-style-type: none"> <li>• FeSiZr 型金属間化合物（棒状結晶） (Fe/Cr/Ni)/Si/Zr</li> <li>• 棒状結晶層間の母相 (Fe/Cr/Ni)/Si/Al/Mo/(Zr/U)</li> <li>• U リッチ析出相 (Fe/Cr/Ni)/Si/Al/Mo/(Zr/U)</li> </ul>

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 (Run1)

	アニオン	カチオン	
		主成分	その他の検出元素
白色固体	F	Zr	Gd、Ca、Al、Si
緑色固体	F	Fe、Zr	Ni、Cr
黄色固体	F	Ni	Zr

表 3.1.1-6 フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ (Run1)

成分及び評価結果	
白色固体	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ZrF<sub>4</sub></li> <li>• CaZrF<sub>6</sub></li> <li>• GdZr<sub>3</sub>F<sub>15</sub></li> </ul>
緑色固体	<ul style="list-style-type: none"> <li>• FeF<sub>3</sub> や Fe と Zr のフッ化物錯体 (ZrFe<sub>4</sub>F<sub>16</sub> 等)</li> <li>• NiZrF<sub>6</sub></li> </ul>
その他の固体	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 白色固体と緑色固体の成分が主に検出</li> <li>• 黄色固体の Ni に由来する成分については同定されず</li> </ul>

表 3.1.1-7 フッ化試験前後の各試料の重量 (Run1)

試料	重量 (g)
フッ化用試料	3.3755
フッ化残渣	3.3540
CT 回収物	1.16

表 3.1.1-8 各試料中の元素量 (Run1)

元素	元素量 (mg)			マスバランス (%)
	フッ化用試料	フッ化残渣	CT 回収物	
U	908	45	810	94
Zr	1210	1275	0.19	105
Fe	246	235	18	103
Cr	47	14	38	111
Ni	42	119	4.50	297
Ca	42	35	0.12	85
Al	28	23	-	83
Gd	32	30	-	94

※検出されなかった元素の量は「-」で示した。

表 3.1.1-9 各元素の揮発率の評価結果 (Run1)

元素	各元素の揮発率 (%)
U	95
Zr	0
Fe	4
Cr	69
Ni	0
Ca	15
Al	17
Gd	6

※負の値となる場合は「0」とした。

表 3.1.1-10 生成相ごとのフッ化挙動のまとめ (Run1)

生成相	生成相中の代表的な成分	フッ化挙動
酸化物	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (U, Zr)O<sub>2</sub> 固溶体 Ca、Al、Gd を固溶</li> <li>• コンクリート由来酸化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、 Al-Ca-O 系酸化物</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 固体内部までフッ化反応が進展</li> </ul>
金属	<ul style="list-style-type: none"> <li>• FeSiZr 型金属間化合物 (棒状結晶) (Fe/Cr/Ni)/Si/Zr</li> <li>• 棒状結晶層間の母相 (Fe/Cr/Ni)/Si/Al/Mo/(Zr/U)</li> <li>• U リッチ析出相 (Fe/Cr/Ni)/Si/Al/Mo/(Zr/U)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• U のほぼ全量がフッ化揮発</li> <li>• 固体フッ化物が残留</li> </ul>



図 3.1.1-2 フッ化試験前の試料の外観写真 (Run1)



図 3.1.1-3 フッ化試験前後の試料の外観写真 (Run1)  
左：フッ化試験前 (反応容器内へ装荷時)、右：フッ化試験後

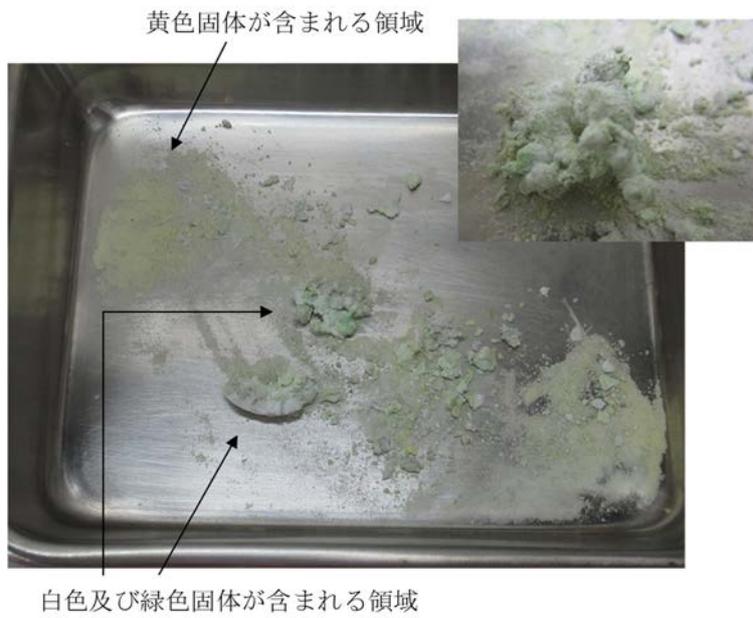


図 3.1.1-4 バットに取出したフッ化試験後試料の外観写真 (Run1)

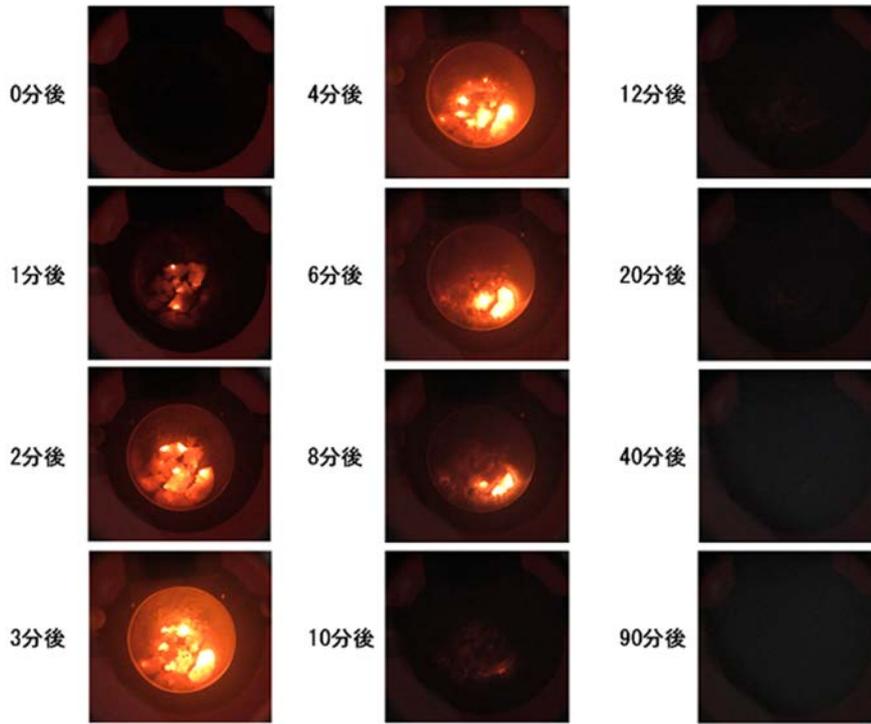


図 3. 1. 1-5 フッ化試験中の試料の観察結果 (Run1)

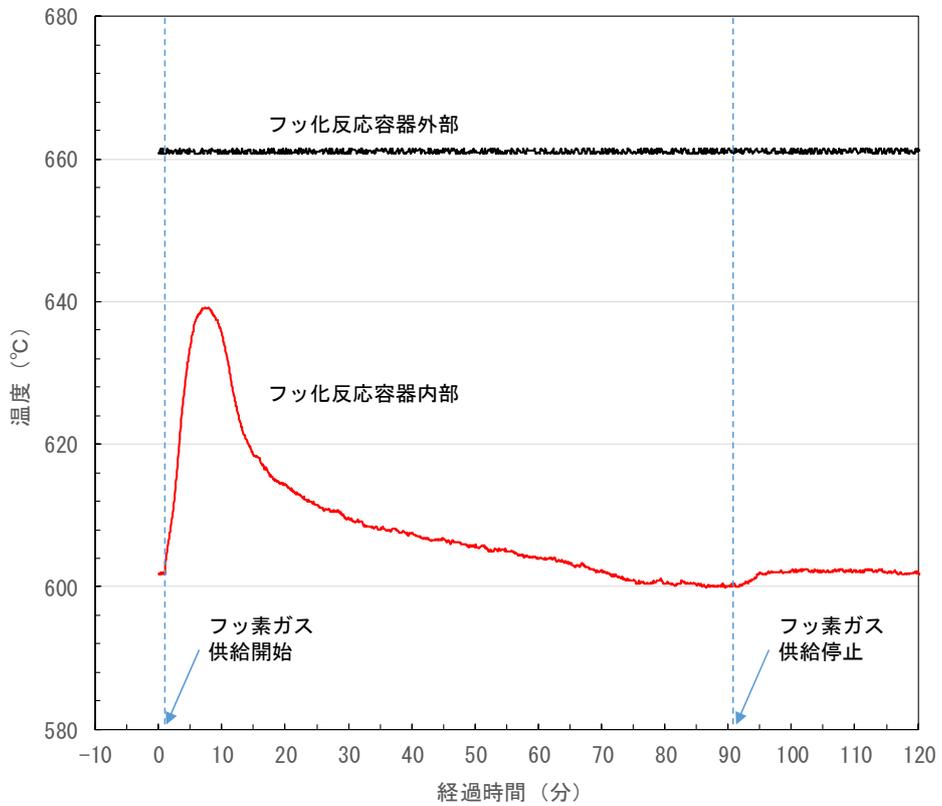


図 3. 1. 1-6 フッ化試験中の温度の測定結果 (Run1)

## 2) 酸化側条件で調製した模擬廃棄物のフッ化試験 (Run2) の結果

## a) フッ化用試料

フッ化試験前の試料の外観写真を図 3.1.1-7 に示す。また、フッ化用試料の元素組成を評価した結果を表 3.1.1-11 に、生成相を評価した結果を表 3.1.1-12 に示す。本試料は大小複数の塊状の物質と黒色のスス状の物質で構成される。最も大きい塊状の物質には、灰色の酸化物と光沢のある金属が存在していた。本試験では、塊状の物質とスス状の物質の両方を試料ポートに入れ、フッ化試験に供した。

## b) フッ化残渣の外観

フッ化試験後の試料の外観写真を図 3.1.1-8 に示す。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。フッ化試験前の試料は黒色や灰色であったが、Run1 と同様にフッ化試験後は主に白色、緑色、黄色に変化していた。

フッ化試験後の試料をバットに取出した際の外観写真を図 3.1.1-9 に示す。試料は、比較的大きな塊の白色の固体、緑色の粉末、黄色の粉末（白色や緑色の粉末と混ざった状態）、緑色の球状の塊に分類された。緑色の球状の塊を瑪瑙乳鉢で砕いたところ、内部に灰色の固体が存在していた。球状の塊の形状及び、フッ化試験前後の試料の写真における配置及び形状から、球状の塊は金属部分が未反応で残留したものと考える。以上から、Run2 では試料の大部分でフッ化反応が進んだものの、一部は未反応のまま残されたことが示唆された。

## c) フッ化試験中の試料の観察結果

Run1 と同様に、フッ化試験中の試料の観察結果を図 3.1.1-10 に示す。フッ素ガスの供給を開始すると速やかに試料ポ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。1 分後にはポート外周のスス状物質が全体的に赤熱し始めた。2 分後にはより明るく赤熱する部分が点在して現れ、フッ化反応がより激しくなっていく様子が観察された。4 分後まで全体的な赤熱や局所的なより明るい赤熱が観察されたが、その後急激に観察窓が曇り始め、反応容器内部の様子がほぼ観察できない状態となった。Run1 でも観察窓の曇りは見られたが、Run2 ではより曇りが濃い特徴があった。その後、フッ素ガスの供給を停止した 100 分後まで観察窓の曇りの影響で、フッ化中の試料の様子を観察することはできなかった。

## d) フッ化試験中の温度の変化

フッ化試験中の温度の測定結果を図 3.1.1-11 に示す。反応容器の外部加熱温度は約 650 °C に設定した。反応容器内の試料ポ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 °C 程度となっていた。フッ素の供給に伴い、試料ポート下部の温度が上昇し始めた。約 5 分後まで温度が上昇して、数分ほど温度が横ばいになったあと、温度は低下し始めた。Run1 と同様に、フッ化反応の反応熱により温度が上昇したと考えられる。温度低下は約 85 分まで継続し、約 85 分の時点でわずかに温度が不連続的に減少したあと、温度がほぼ横ばいとなった。この温度変化から、実験においては約 85 分の時点でフッ化反応が停止したと判断した。

## e) フッ化残渣の SEM-EDS 分析結果のまとめ

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 3.1.1-13 に示す。白色固体については、F が検出され O が検出されなかったため化学形態はフッ化物であり、主に Zr が含まれ、Gd、Fe、Ca、Al、Si も含まれていることが分かった。緑色固体については、化学形態は主にフッ化物であり、主に Fe、Zr が含まれ、Ni も含まれていることが分かった。黄色固体については、化学形態は主にフッ化物であり、主に Ni が含まれ、Zr と Fe も含まれていることが分かった。球状の塊状物質については、未反応の金属成分であり、少量の Zr の化合物とケイ酸ガラス相が付着した物質であることが分かった。少量の Zr の化合物とケイ酸ガラス相には U も含まれることが示唆された。

## f) フッ化残渣の XRD 分析結果のまとめ

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 3.1.1-14 に示す。白色固体には  $\text{CaZrF}_6$ 、 $\text{GdZr}_3\text{F}_{15}$ 、 $\text{CaF}_2$  が含まれることが示された。緑色固体には  $\text{FeF}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{F}_5$ 、 $\text{NiZrF}_6$  が含まれることが示された。その他の固体として回収した黄色固体には  $\text{NiF}_2$ 、 $\text{NiZrF}_6$  が含まれることが示された。

## g) フッ化後試料の成分分析結果

フッ化試験時の各試料の重量を評価した結果を表 3.1.1-15 に示す。また、フッ化用試料（フッ化前のもの）、フッ化残渣、CT 回収物の重量及びそれに含まれる各元素の量を評価した結果を表 3.1.1-16 に示す。各元素のマスバランスは SUS 成分の Fe、Cr、Ni を除いて概ね 100% 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。Ni がフッ化試験後に増加した原因については、フッ化された Ni 製の試料ポートの一部がフッ化残渣に混入したためと考える。また、Fe と Cr が少ないのは未反応の金属成分が考慮されていないためである。

## h) フッ化揮発率の評価結果

Run1 と同様に、フッ化時の元素の揮発率を評価した結果を表 3.1.1-17 に示す。U の揮発率はほぼ 100% と評価された。なお、本試験では塊状物質を分析していないことを考慮し、CT で回収された U の量を用いて下記の式(2)で揮発率を併せて評価したところ、U の揮発率は 95% と評価された。

(U の揮発率)

$$= (\text{CT 回収物中の U の量}) / (\text{フッ化用試料中の U の量}) \times 100 \quad \text{式(2)}$$

いずれの評価方法においても U の揮発率は 100% に近いことから、フッ化により U のほぼ全量が揮発することが示された。本試験では、保守的に U の揮発率を 95% と判断する。金属部分に含まれる成分 (Fe、Cr、Ni) については、未反応物が残された影響で揮発率を評価できなかった。一方、Fe や Ni に比べて CT 回収物中の Cr の回収量が 1 桁程度高かったことから、本試験でも Cr の一部はフッ化揮発したと考えられる。その他の元素 (Zr、Ca、Al、Gd) については、揮発率の評価値は低い値となった。このため、これらの元素はフッ化時には揮発しないと考えられる。

i) まとめ

本試験では酸化側条件で生成する MCCI 生成物のフッ化試験を行った。酸化側条件で調製した試料には、酸化物として (U, Zr)O<sub>2</sub> 固溶体やケイ酸ガラス、金属として (Fe, Cr, Ni) 型合金が含まれる。表 3.1.1-18 に各生成相のフッ化挙動のまとめを示す。本試験では、酸化物については固体内部までフッ化反応が進み、ほぼ完全にフッ化されることが示された。U については酸化物中のみに含まれることが示唆されており、酸化物中の U のほぼ全量がフッ化揮発したため、U をフッ化残渣と分離できることが示された。しかしながら、金属については一部がフッ化したが、塊状の未反応物が残留していた。したがって、(Fe, Cr, Ni) 型合金はフッ化しにくいことが示された。U を含まないため核燃料物質の分離への影響は小さいと考えられるが、(Fe, Cr, Ni) 型合金もフッ化する必要がある場合には検討が必要と考える。

表 3.1.1-11 模擬廃棄物（試料 B）の元素組成

元素	元素量 (mg)
	試料 B3
U	935
Zr	486
Fe	737
Cr	180
Ni	128
Ca	43
Al	38
Gd	34

表 3.1.1-12 模擬廃棄物中（試料 B）の生成相の概要

	試料 B5 (酸化側条件)
酸化物	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (U, Zr)O<sub>2</sub> 固溶体 Ca、Al、Gd、Cr、Fe を固溶</li> <li>• ケイ酸ガラス Si/Ca/Al/Mg/U/Zr/Gd/Fe/Cr</li> </ul>
金属	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (Fe, Cr, Ni) 型合金 Fe/Cr/Ni/Si/Mo</li> </ul>

表 3.1.1-13 フッ化残渣中の成分の SEM-EDS 分析結果のまとめ (Run2)

	アニオン	カチオン	
		主成分	その他の検出元素
白色固体	F	Zr	Gd、Fe、Ca、Al、Si
緑色固体	主に F	Fe、Zr	Ni
黄色固体	主に F	Ni	Zr、Fe
塊状物質	<ul style="list-style-type: none"> <li>• F が検出</li> <li>• 局所的に O も検出</li> </ul>	Fe、Ni、Cr、Zr	Ca、Al、Si、U

表 3.1.1-14 フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ (Run2)

	成分及び評価結果
白色固体	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CaZrF<sub>6</sub></li> <li>• GdZr<sub>3</sub>F<sub>15</sub></li> <li>• CaF<sub>2</sub></li> </ul>
緑色固体	<ul style="list-style-type: none"> <li>• FeF<sub>3</sub></li> <li>• Cr<sub>2</sub>F<sub>5</sub></li> <li>• NiZrF<sub>6</sub></li> </ul>
その他の固体	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NiF<sub>2</sub></li> <li>• NiZrF<sub>6</sub></li> </ul>

表 3.1.1-15 フッ化試験前後の各試料の重量 (Run2)

試料	重量 (g)
フッ化用試料	3.2071
フッ化残渣 (内訳)	2.8313
フッ化固体	2.1679
塊状物質	0.6634
CT 回収物	1.25

表 3.1.1-16 各試料中の元素量 (Run2)

元素	元素量 (mg)			マスバランス (%)
	フッ化用試料	フッ化残渣 (塊状物質を 除く)	CT 回収物	
U	935	2	890	95
Zr	486	509	0.07	105
Fe	737	195	6	27
Cr	180	18	69	49
Ni	128	304	3.20	240
Ca	43	39	-	90
Al	38	33	-	86
Gd	34	29	-	86

※検出されなかった元素の量は「-」で示した。

表 3. 1. 1-17 各元素の揮発率の評価結果 (Run2)

元素	各元素の揮発率 (%)
U	100
Zr	0
Fe	-
Cr	-
Ni	-
Ca	10
Al	14
Gd	14

※負の値となる場合は「0」とした。

表 3. 1. 1-18 生成相ごとのフッ化挙動のまとめ (Run2)

生成相	生成相中の代表的な成分	フッ化挙動
酸化物	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (U, Zr)O<sub>2</sub> 固溶体 Ca、Al、Gd、Cr、Fe を固溶</li> <li>• ケイ酸ガラス Si/Ca/Al/Mg/U/Zr/Gd/Fe/Cr</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 固体内部までフッ化反応が進展 (ただし、未反応の金属表面に少量の未反応物が付着)</li> <li>• U のほぼ全量がフッ化揮発</li> <li>• 固体フッ化物が残留</li> </ul>
金属	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (Fe, Cr, Ni) 型合金 Fe/Cr/Ni/Si/Mo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 一部はフッ化したが、未反応の金属が残留</li> </ul>



図 3. 1. 1-7 フッ化試験前の試料の外観写真 (Run2)



図 3.1.1-8 フッ化試験前後の試料の外観写真 (Run2)  
左：フッ化試験前（反応容器内へ装荷時）、右：フッ化試験後



フッ化残渣の分類



緑色固体



黄色固体



塊状の残渣を砕いた様子

図 3.1.1-9 バットに取出したフッ化試験後試料の外観写真 (Run2)

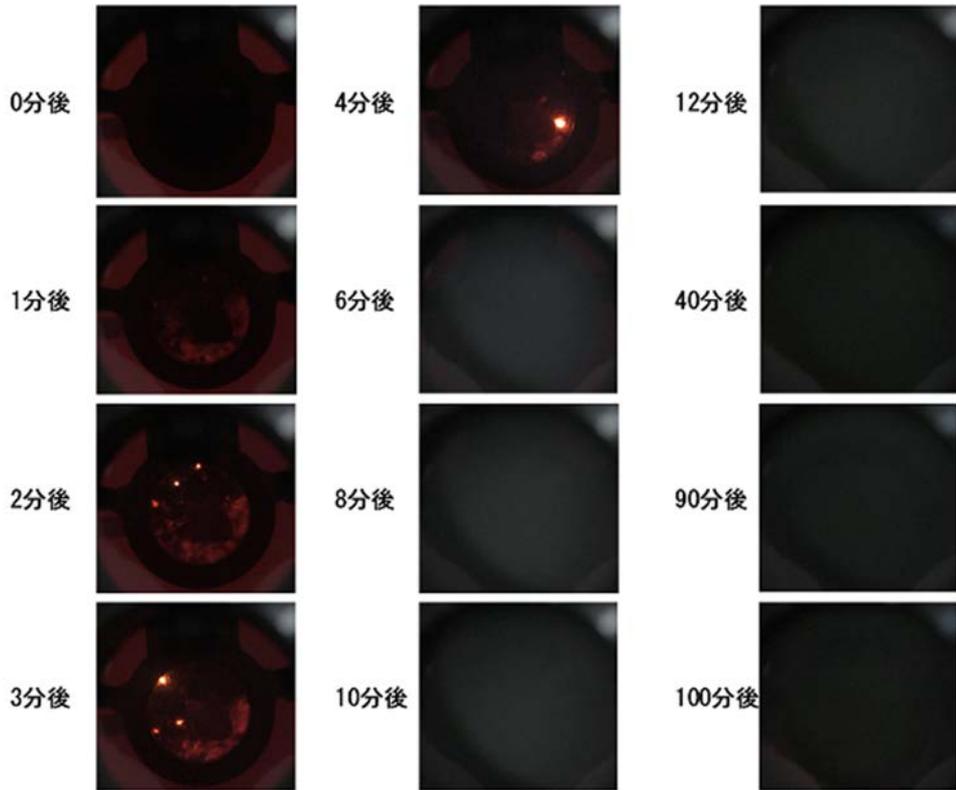


図 3. 1. 1-10 フッ化試験中の試料の観察結果 (Run2)

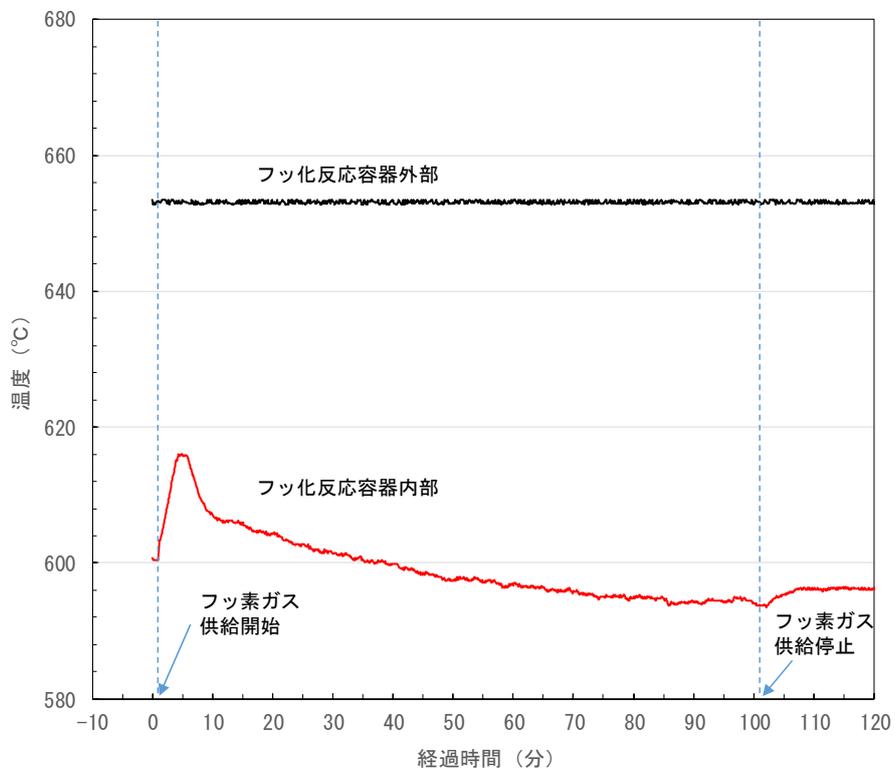


図 3. 1. 1-11 フッ化試験中の温度の測定結果 (Run2)

## 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

## a) フッ化用試料

フッ化試験前の試料の外観写真を図 3.1.1-12 に示す。また、フッ化用試料の元素組成を評価した結果を表 3.1.1-19 に、生成相を評価した結果を表 3.1.1-20 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ポートに入れ、フッ化試験に供した。

## b) フッ化残渣の外観

フッ化試験後の試料の外観写真を図 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形状は変化していないが色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。

## c) フッ化試験中の試料の観察結果

フッ化試験中の試料の観察結果を図 3.1.1-15 に示す。フッ素ガスの供給を開始すると 1～2 分後にゆるやかに試料ポ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 分後には多くの小片が赤熱し始め、20 分頃までにかけて大部分がじっくりと赤熱した。その後、40 分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 分後に赤熱が終息したように観察された。50 分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 分頃にフッ化反応が完了したと考えられる。

## d) フッ化試験中の温度の変化

フッ化試験中の温度の測定結果を図 3.1.1-16 に示す。反応容器の外部加熱温度は約 660 °C に設定した。反応容器内の試料ポ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 °C 程度で安定していた。フッ素の供給に伴い、試料ポート下部の温度が上昇し始めた。約 10 分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 分まで継続し、その後、約 65 分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 分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 分の時点でフッ化反応が停止したと判断した。

## e) フッ化残渣の SEM-EDS 分析結果のまとめ

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 3.1.1-21 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、Al、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。

## f) フッ化残渣の XRD 分析結果のまとめ

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 3.1.1-22 に示す。白色固体には  $\text{CaZrF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{NiZrF}_6$  の水和物、 $\text{ZrFe}_4\text{F}_{16}$ 、 $\text{CaGd}_4\text{F}_{14}$  が含まれることが示された。また、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、 $\text{NiZrF}_6$  の水和物のピークが若干強く観測された。

## g) フッ化後試料の成分分析結果

フッ化試験時の各試料の重量を評価した結果を表 3.1.1-23 に示す。また、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 3.1.1-24 に示す。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% (0.22 g) の未溶解残渣が発生した。そのため、溶液の分析と未溶解残渣の SEM-EDS 分析により元素量を評価した。各元素のマスバランスは Si と Ni を除いて概ね 100%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  $\text{SiF}_4$  は揮発性が高く、 $\text{SiF}_4$  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 がフッ化試験後に増加した原因については、フッ化された Ni 製の試料ボートの一部がフッ化残渣に混入したためと考える。

## h) フッ化揮発率の評価結果

Run1 と同様に、フッ化時の各元素の揮発率を評価した結果を表 3.1.1-25 に示す。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。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ことから、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  $\text{CaF}_2$  や  $\text{FeF}_3$  を生成するため、実際には揮発していないと考える。

## i) 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 3.1.1-26 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)O<sub>2</sub> 固溶体 (Ca, Al, 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。

表 3.1.1-19 模擬廃棄物（試料 C）の元素組成

元素	元素量 (mg)
	試料 C3
U	1351
Zr	408
Ca	355
Si	332
Al	91
Fe	194
Gd	52
W	111

表 3.1.1-20 模擬廃棄物中（試料 C）の生成相の概要

生成相	試料 C3（酸化物のみ）
酸化物	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ (U, Zr, Gd)O<sub>2</sub> 固溶体</li> <li>Ca、Al、Fe が固溶</li> <li>・ ケイ酸ガラス</li> <li>Zr、U、Gd が溶解</li> </ul>
金属	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ なし</li> </ul>

表 3.1.1-21 フッ化残渣中の各種固体の SEM-EDS 分析結果のまとめ (Run3)

	アニオン	カチオン	
		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

表 3.1.1-22 フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ (Run3)

成分及び評価結果	
白色固体	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CaZrF<sub>6</sub></li> <li>• AlF<sub>3</sub></li> <li>• NiZrF<sub>6</sub> の水和物</li> <li>• ZrFe<sub>4</sub>F<sub>16</sub></li> <li>• CaGd<sub>4</sub>F<sub>14</sub></li> </ul>
その他の固体	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 白色固体と同じ成分が検出された。</li> <li>• 黄色固体が比較的多く含まれるため、NiZrF<sub>6</sub> の水和物のピークが比較的強く観測された。</li> </ul>

表 3.1.1-23 フッ化試験前後の各試料の重量 (Run3)

試料	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

表 3.1.1-24 各試料中の元素量 (Run3)

元素	元素量 (mg)			マスバランス (wt%)
	フッ化用試料	フッ化残渣	CT 回収物	
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
Al	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

※検出されなかった元素の量は「-」で示した。

表 3. 1. 1-25 各元素の揮発率の評価結果 (Run3)

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

※負の値となる場合は「0」とした。

表 3. 1. 1-26 生成相ごとのフッ化挙動のまとめ (Run3)

生成相	生成相中の代表的な成分	フッ化挙動
酸化物	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (U, Zr, Gd)O<sub>2</sub> 固溶体</li> <li>Ca、Al、Fe が固溶</li> <li>• ケイ酸ガラス</li> <li>Zr、U、Gd が溶解</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 固体内部までフッ化反応が進展</li> <li>• U のほぼ全量 (99 %) がフッ化揮発</li> </ul>
金属	<ul style="list-style-type: none"> <li>• なし</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Si と混入物の W はフッ化揮発</li> <li>• 固体フッ化物が残留</li> </ul>



図 3. 1. 1-12 フッ化試験前の試料の外観写真 (Run3)  
 (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)



図 3.1.1-13 フッ化試験前後の試料の外観写真 (Run3)  
(左：フッ化試験前、右：フッ化試験後)



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 (Run3)

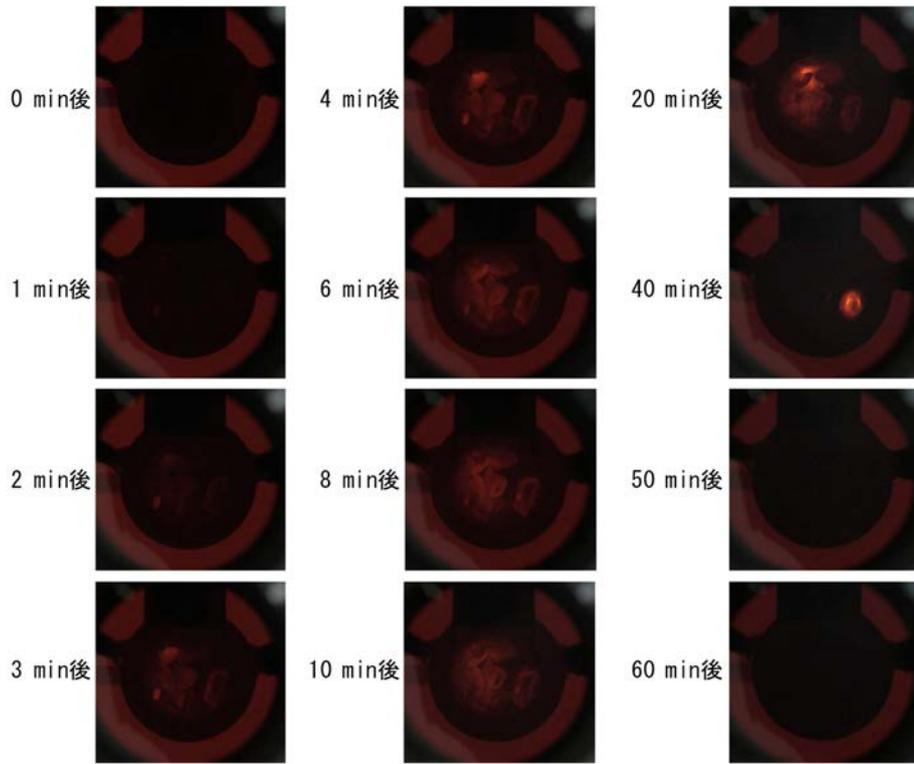


図 3. 1. 1-15 フッ化試験中の試料の観察結果 (Run3)

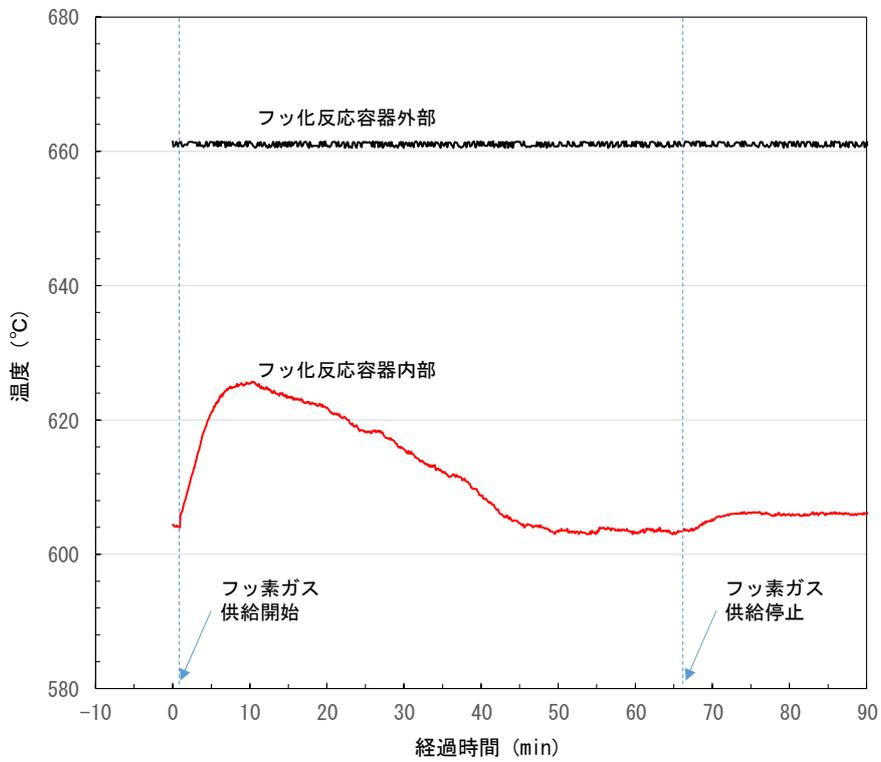


図 3. 1. 1-16 フッ化試験中の温度の測定結果 (Run3)

(2) 実デブリフッ化試験（令和2年度）

国内の模擬廃棄物フッ化試験では、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、雰囲気調整して様々な組成の模擬物質を作製し、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についても実施し、フッ化挙動を評価する。

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。フッ化試験の計画を図 3.1.1-17 に示す。フッ化用試料を Ni 製の反応容器に入れてフッ素と反応させ、反応容器内に残った固体（フッ化残渣）と CT で回収した物質をそれぞれ回収して分析し、フッ化挙動と核燃料物質の揮発率を評価することとした。また、フッ化試験装置（図 3.1.1-18 を参照）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。

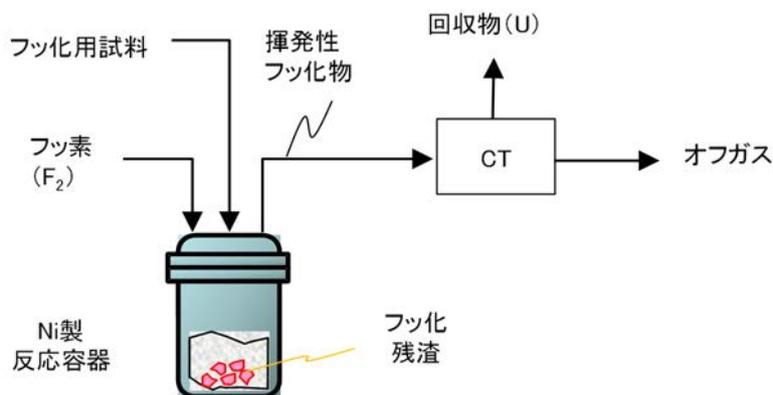


図 3.1.1-17 実デブリフッ化試験の計画



図 3.1.1-18 実デブリフッ化試験装置全体の外観写真

### 3.1.2 令和3年度実施内容及び成果

#### (1) 模擬廃棄物フッ化試験

##### ① 試験目的

令和3年度は1Fにおいてコンクリート上に溶融炉心が落下してMCCIを起こしたことを模擬し、コンクリートの上にUを含む試料を置いて集光加熱法により温度勾配下で溶融固化して模擬廃棄物を調製し（未溶融コンクリート含む。）、そのフッ化試験（Run4）によりフッ化挙動を評価する。また、フッ化時のUの分離率を評価する。

##### 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3.1.2-1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。

###### a) フッ化用試料の組成分析

フッ化用試料（原子力機構にて調製。）の組成分析を行った。フッ化用試料の原料の混合比や組成、フッ化用試料調製時のマスバランスに基づいてフッ化用試料の組成を評価した。

###### b) フッ化試験

フッ化試験は、請負先であるNFDにて実施した。NFDにおいて実施したフッ化試験の概要を図3.1.2-2に示す。フッ化用試料をニッケル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フッ化残渣とCT回収物をそれぞれ回収して各種分析に供した。

###### c) 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、フッ化残渣については乳鉢で粉碎して均質な粉とし、その一部を採取して溶解した。

###### d) 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。

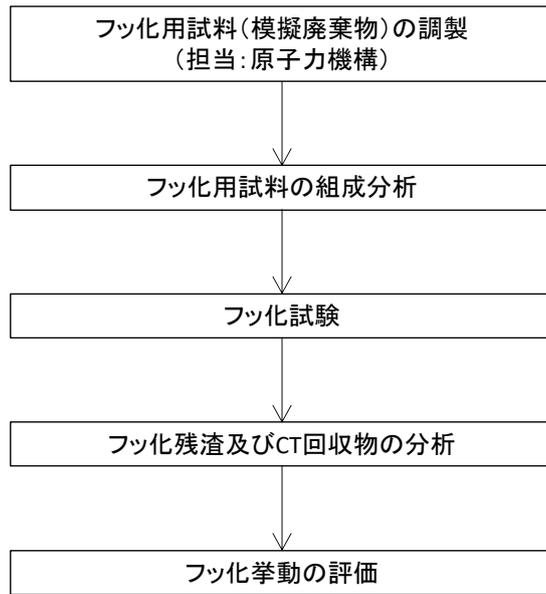


図 3. 1. 2-1 フッ化試験フロー (Run4)

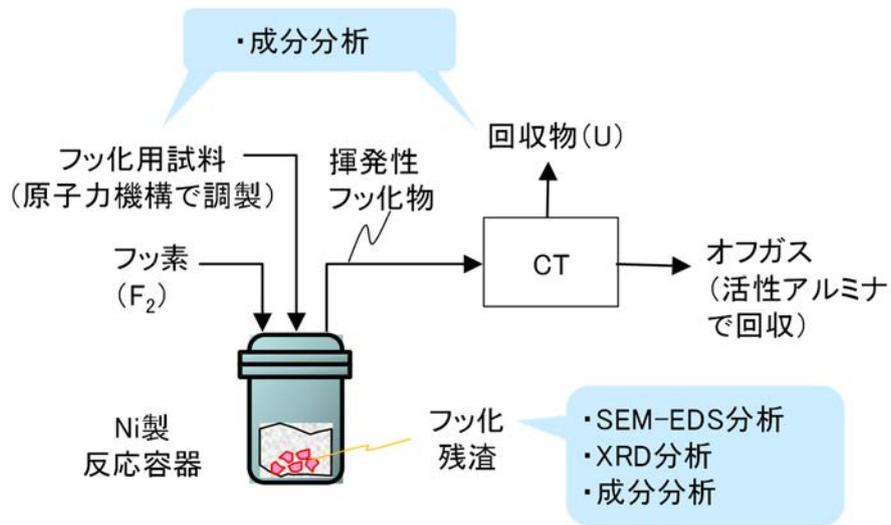


図 3. 1. 2-2 フッ化試験の概要 (Run4)

## 2) 試験装置

フッ化試験装置の概要図を図 3.1.2-3 に示す。また、フッ化試験装置の外観写真を図 3.1.2-4 及び図 3.1.2-5 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)、 $UF_6$  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 °C 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いる。

フッ化反応炉の概要図と外観写真を図 3.1.2-6 及び図 3.1.2-7 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 ( $CaF_2$ ) 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。

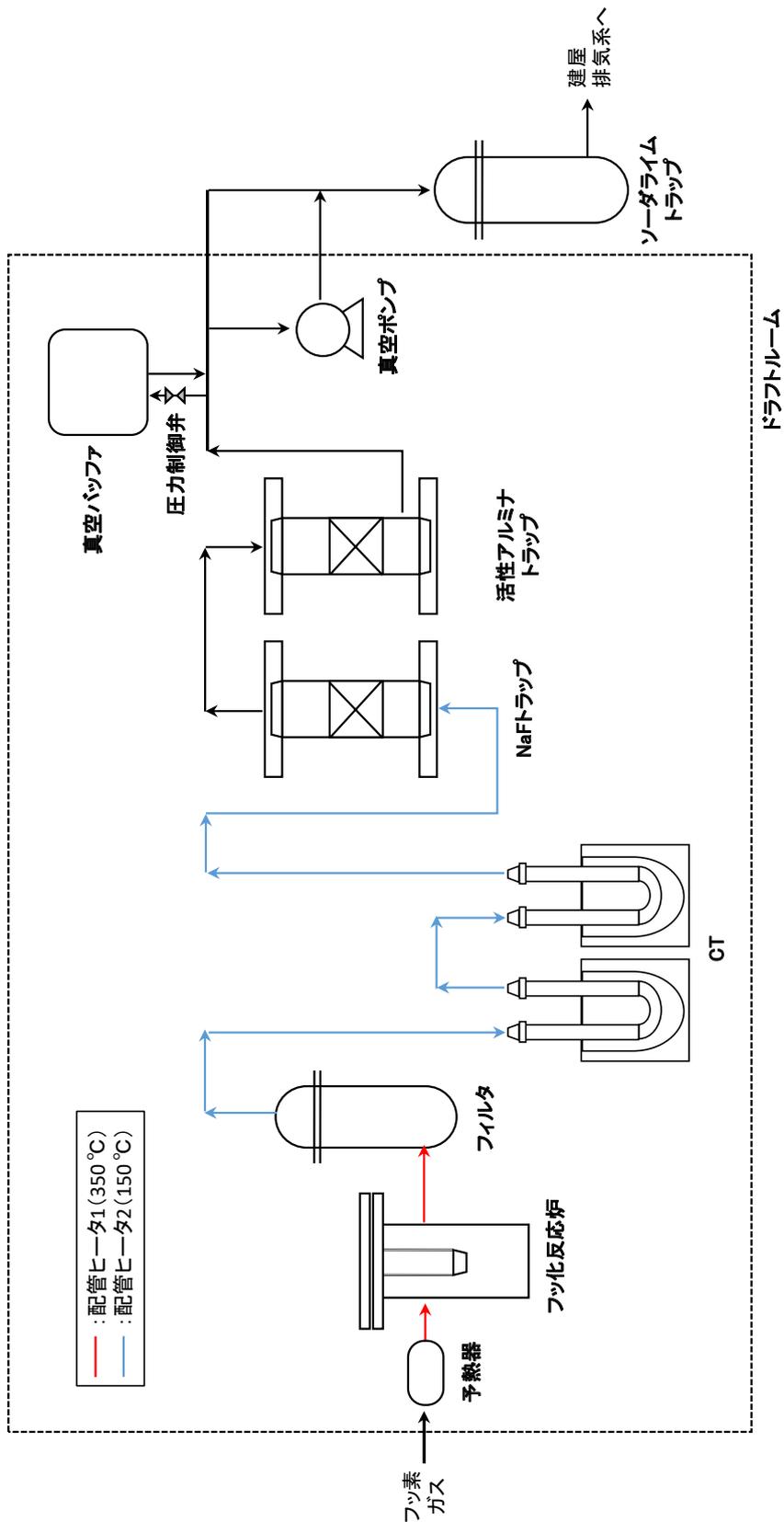


図 3.1.2-3 フッ化試験装置の概要図

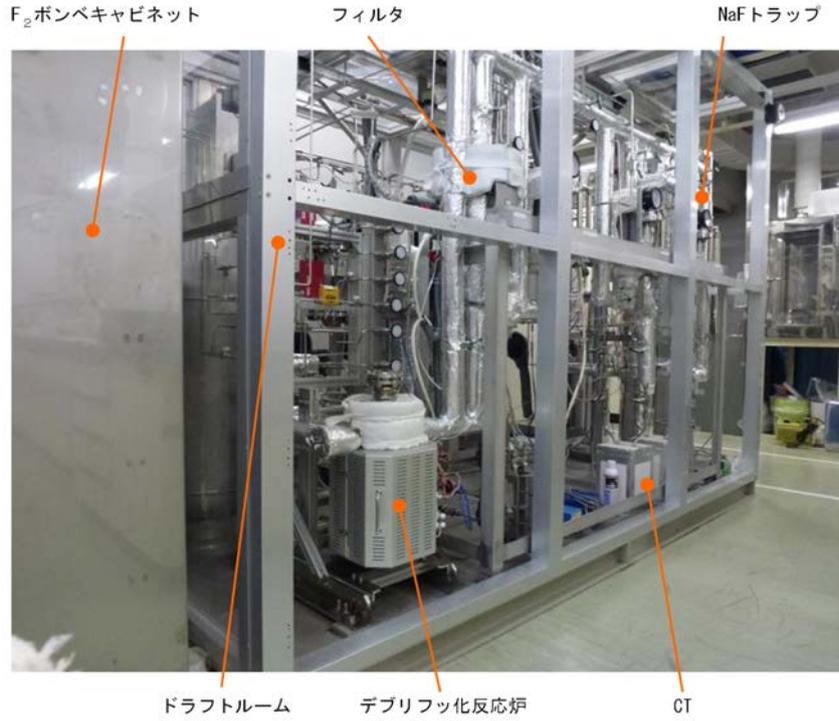


図 3.1.2-4 フッ化試験装置の外観写真（正面）

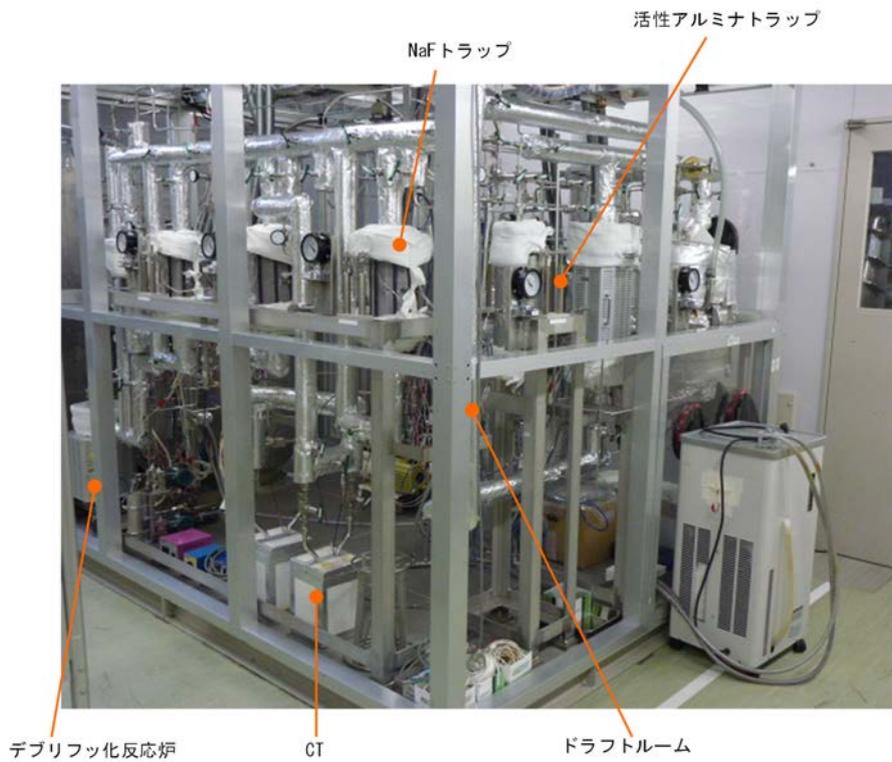


図 3.1.2-5 フッ化試験装置の外観写真（側面）

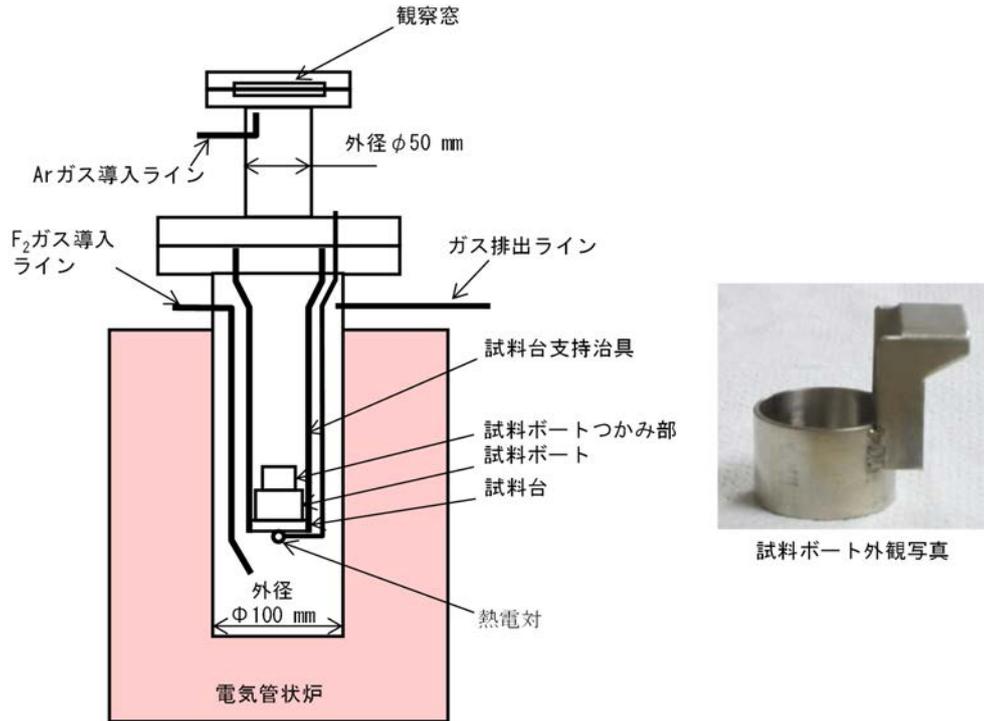


図 3.1.2-6 フッ化反応炉の概要図



図 3.1.2-7 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 3.1.2-8、表 3.1.2-1 に示す。まずフッ化用試料を試料ポートに載せ、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 °C、フィルタ及び配管ヒータ 2 の設定値は 150 °C、NaF トラップの設定温度は 80 °C 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 °C 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 °C 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 3.1.2-9 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 3.1.2-10 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。

表 3.1.2-1 フッ化試験条件 (Run4)

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

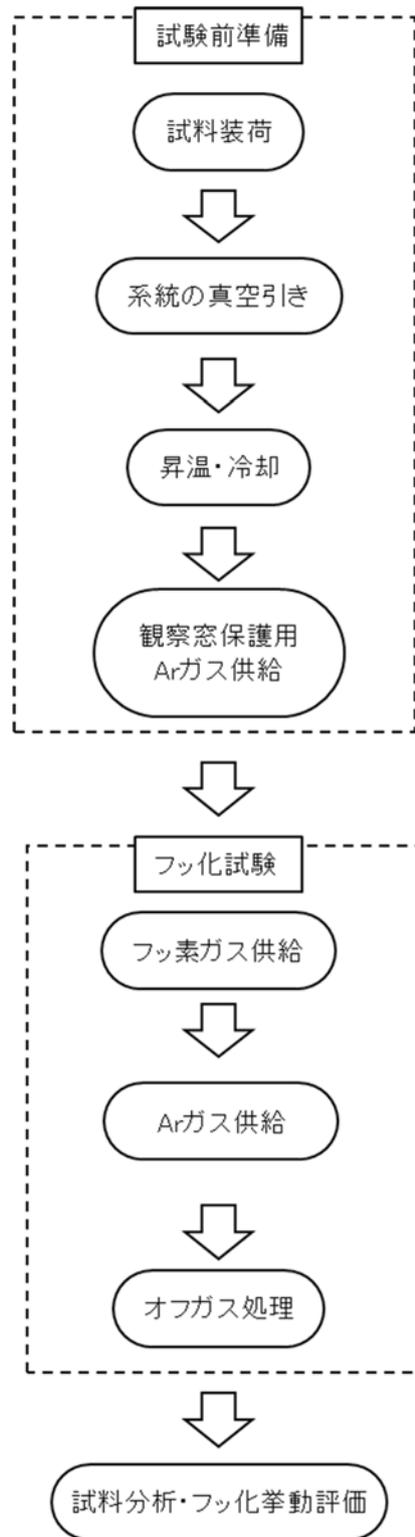
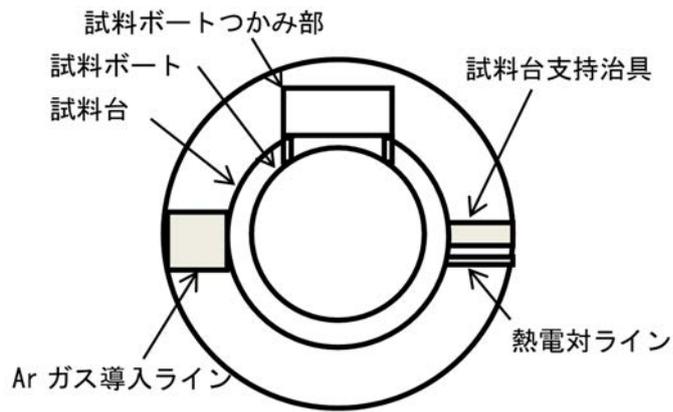


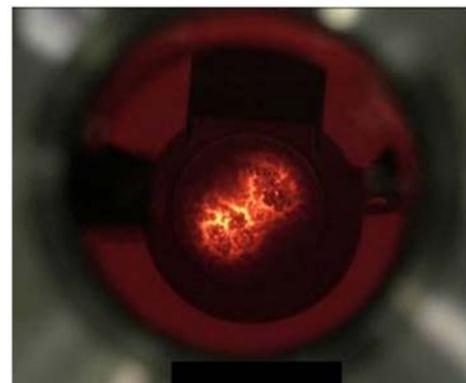
図 3.1.2-8 フッ化試験の詳細手順フロー



図 3.1.2-9 観察窓上部の外観写真



概要図



観察例（観察窓から）

図 3.1.2-10 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3年度はコンクリート上にUを含む試料を置いて集光加熱法により温度勾配下で熔融固化して調製した模擬廃棄物（原子力機構にて調製。）をフッ化試験に用いた。模擬廃棄物の外観写真を図3.1.2-11に示す。試料の直径は22mm程度であり、重量は約8gである。上面は熔融して黒色に変化しており、底面には未熔融のコンクリートが残されている。

原料の配合比や組成（分析による評価も含む。）に基づいてフッ化用試料の元素組成を評価した結果を表3.1.2-2に示す。Uに加えて、コンクリート成分のSi、Ca、Alが多い試料である。また、Feについては金属として加えた成分とコンクリート由来の成分があり、比較的多く試料に含まれている。表3.1.2-3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）。酸化物成分として、各種元素を溶解したケイ酸ガラス、二酸化物固溶体、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ が含まれている。また、金属成分としてNi-Fe合金が少量含まれている。

表 3.1.2-2 模擬廃棄物（試料 D5）の元素組成

元素	元素量 (mg)	元素量 (mmol)
U	683	2.9
Zr	289	3.2
Fe	643	10.2
Cr	83	1.3
Ni	59	0.8
Si	1497	59.3
Ca	1036	25.9
Al	320	11.9
Gd	27	0.2

表 3.1.2-3 模擬廃棄物（試料 D5）中の生成相の概要

	試料 D5
酸化物	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ケイ酸ガラス (Si, Ca, Al, Fe, Na, Mg, K, Cr, U, Zr, Gd)</li> <li>• (U, Zr, Gd, Ca, Fe, Cr, Al)<math>\text{O}_2</math> 固溶体</li> <li>• <math>\text{FeCr}_2\text{O}_4</math></li> </ul>
金属	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ni-Fe 合金</li> </ul>



図 3.1.2-11 模擬廃棄物の外観写真 (Run4)

### ③ 模擬廃棄物のフッ化試験 (Run4) の結果

#### 1) 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、フッ化残渣と表記。）の外観写真を図 3.1.2-12 に示す。フッ化試験前の試料は黒色であったが、フッ化試験後は黄色や緑色の部分が見られた。フッ化試験前の試料から形状はほぼ留めたまま色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 3.1.2-13 に示す。フッ化前の試料は黒色の溶融部分や灰色のコンクリート部分があったが、フッ化残渣ではそれらがそのまま残っている様子は見られず、主体となる茶色がかった部分と、黄色や緑の部分が存在した。茶色の部分については、試料調製時の溶融部分に相当する上部（以下、試料上部残渣と表記。）と、コンクリート部分が残された部分に相当する下部（以下、試料下部残渣と表記。）に分けて回収した。また、黄色の部分も分けて回収した。試料を崩して観察した際、全体的にフッ化前試料がそのまま残された部分は見ら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行したと考えられる。



図 3.1.2-12 フッ化試験前後の試料の外観写真 (Run4)  
(左：フッ化試験前、右：フッ化試験後)

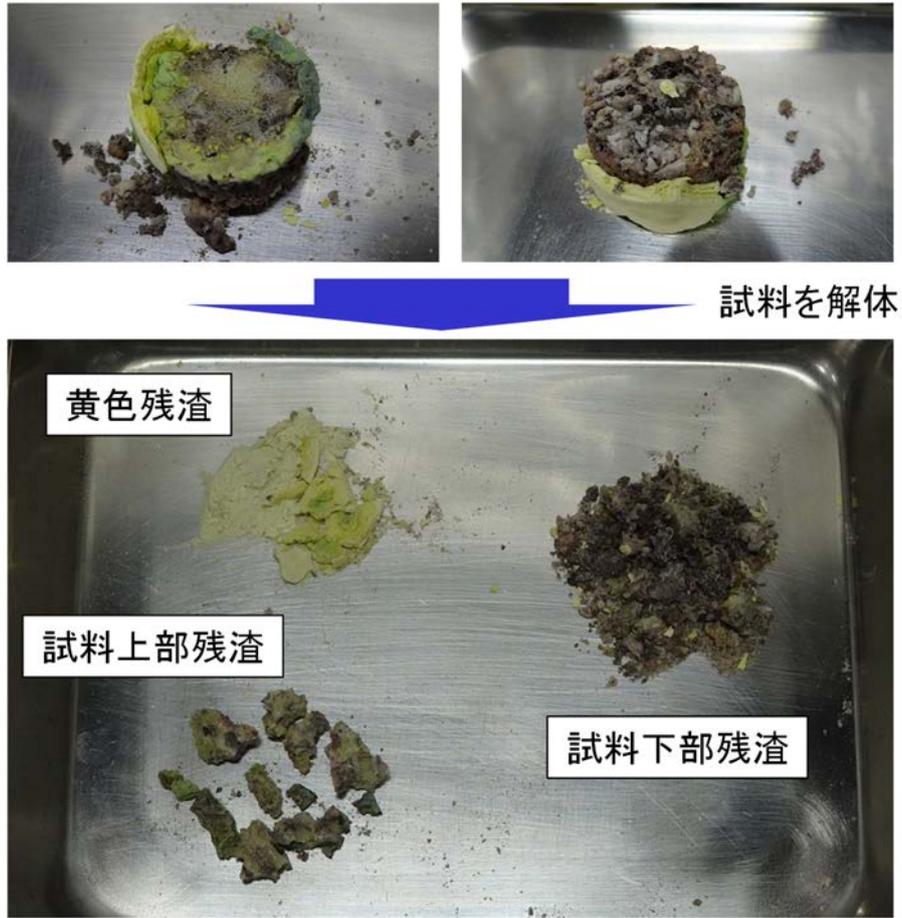


図 3.1.2-13 バットに取出したフッ化試験後試料の外観写真 (Run4)

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観察結果を図 3.1.2-14 に示す。なお、フッ素ガス供給開始時を 0 分とした。0 分後の画像における中央の円状の黒い影が試料ポートであり、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 2~3 分後に試料ポ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 分後に激しく赤熱している部分は、写真中の様子から、試料調製時に剥がし切れなかった SUS の枠型の部分に相当すると推定される。4 分後には全体的に赤熱し始め、50 分頃までにかけて大部分がじっくりと赤熱しながら反応した。70 分以降は赤熱している部分は見られずに暗くなったが、次の 3) で示すように発熱は継続しているため、これは観察窓の曇りによる影響と考えられる。

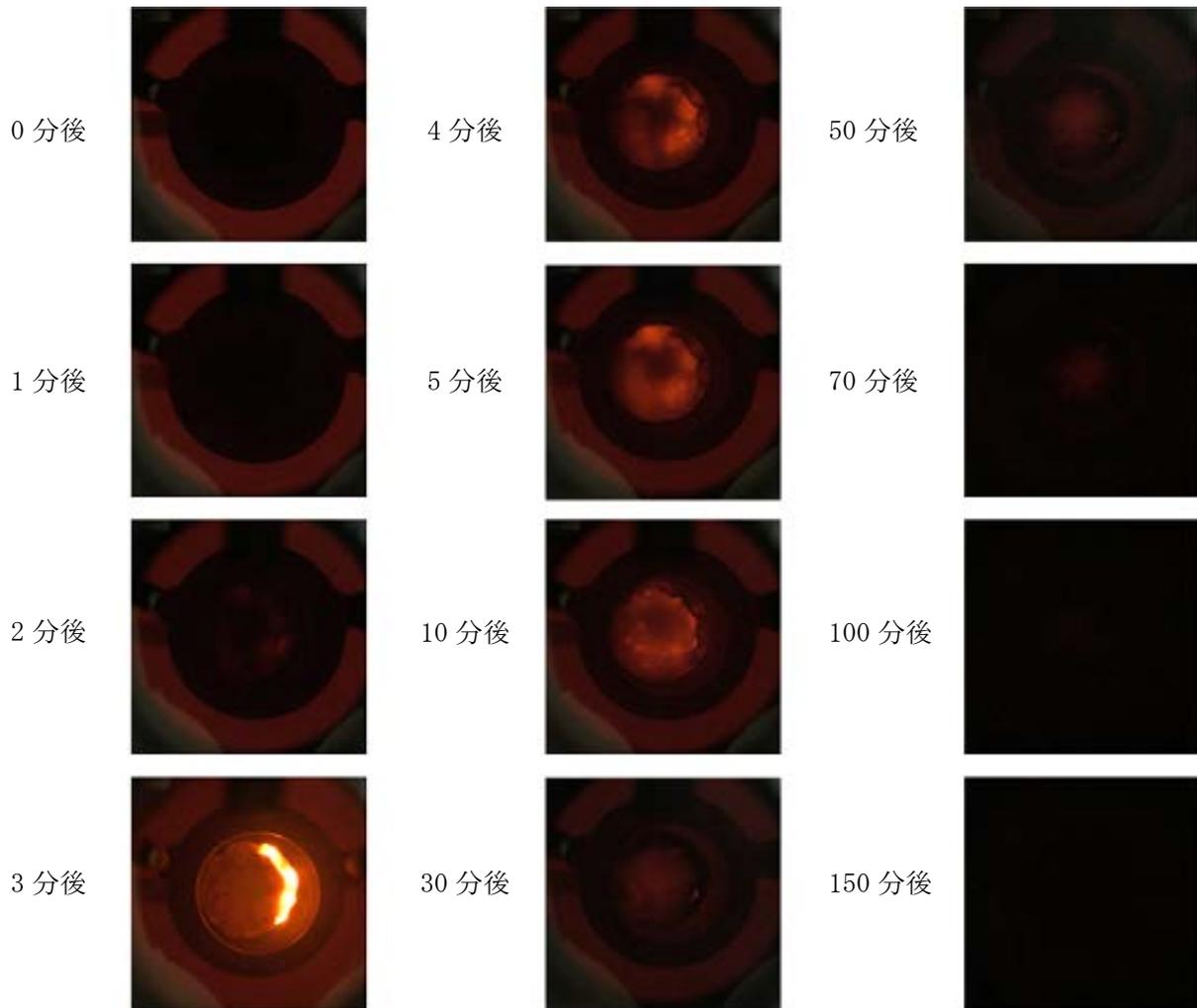


図 3.1.2-14 フッ化試験中の試料の観察結果 (Run4)

3) 温度の測定結果

フッ化試験中の温度の測定結果を図 3.1.2-15 及び図 3.1.2-16 に示す。反応容器の外部加熱温度は約 660 °C に設定した。反応容器内の試料ポ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 °C 程度で安定していた。予熱器、フィルタ、NaF トラップについても表 3.1.2-1 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 °C 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 °C 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、試料ポート下部の温度が上昇し始めた。約 10 分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 130 分まで継続し、その後、約 150 分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 130 分の時点でフッ化反応が停止したと考えられる。フッ化反応の様子は、70 分以降は観察できなかったため、温度変化から約 130 分の時点でフッ化反応が停止したと判断した。

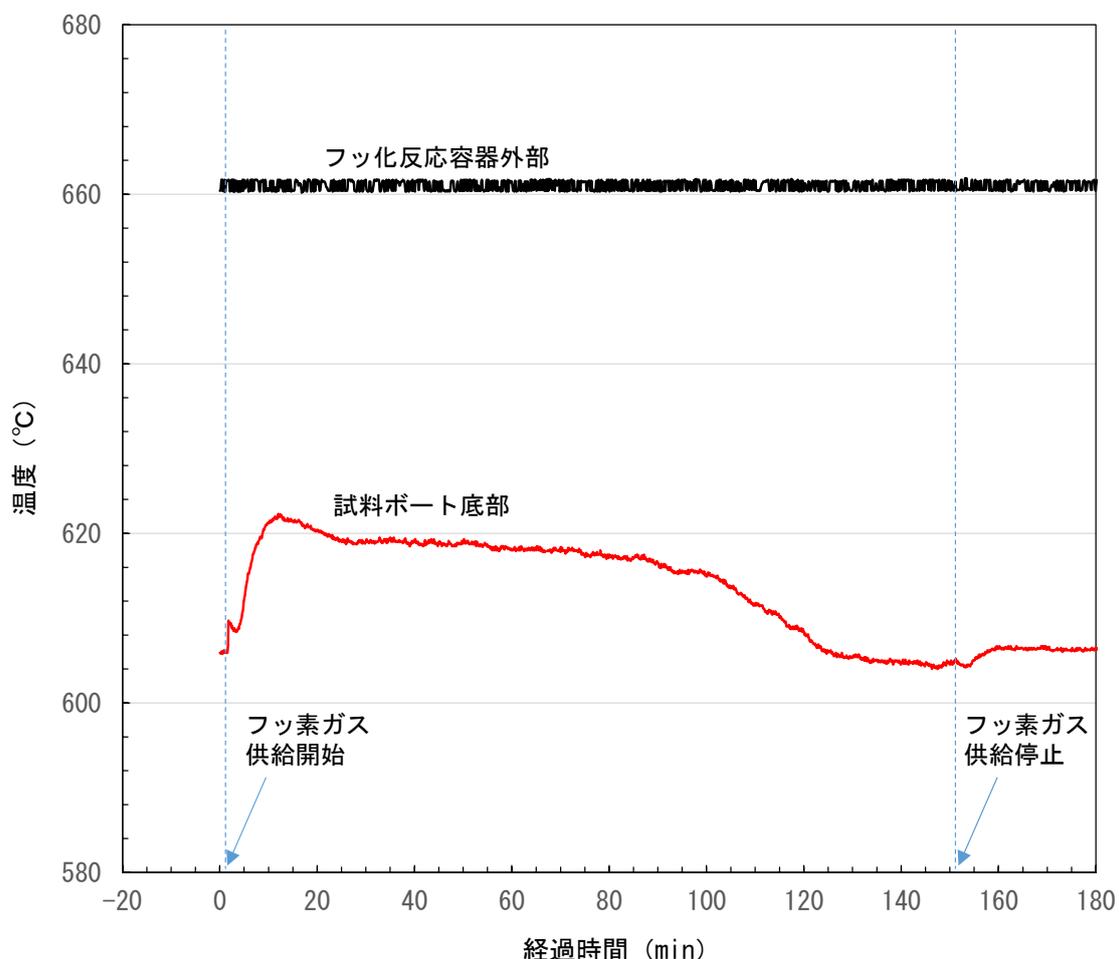


図 3.1.2-15 フッ化試験中の温度の測定結果 (Run4) (1)

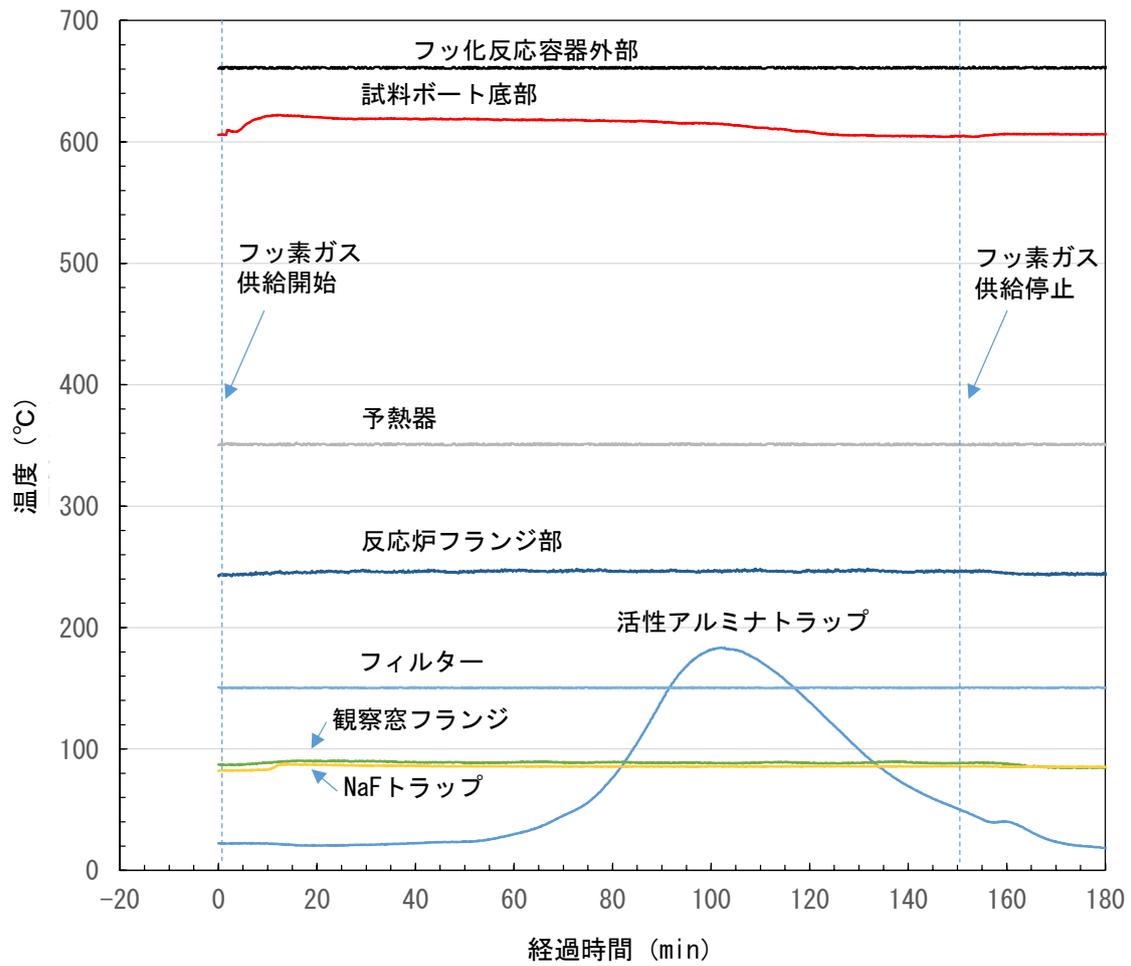


図 3.1.2-16 フッ化試験中の温度の測定結果 (Run4) (2)

#### 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 3.1.2-13 参照）において確認された、フッ化残渣上部、フッ化残渣下部、黄色固体を分析対象として選定した。なお、フッ化残渣上部については 2 件（茶色及び緑色）の試料について分析を行った。

##### a) フッ化残渣上部の SEM-EDS 分析結果

フッ化残渣上部（茶色）を SEM で観察した高感度低真空検出器（Ultra Variable-pressure Detector：以下、UVD と略記。）像を図 3.1.2-17 に示す。倍率 70 倍の画像では、試料はかなり細かい粒子が凝集したような塊である様子が観察された。倍率 250 倍の画像では、同様に細かい粒子が表面に凝集した様子が観察された。

SEM-EDS 分析による元素マッピングの評価結果を、図 3.1.2-18（観察倍率：70 倍）及び図 3.1.2-19（観察倍率：250 倍）に示す。なお、観察画像は反射電子（Backscattered Electron：以下、BSE と略記。）像を示した。また、EDS スペクトルの評価結果（観察倍率：250 倍）を図 3.1.2-20 に示す。図 3.1.2-18 の元素マッピング（観察倍率：70 倍）において、試料の存在する領域には F が観測され、O 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、他の元素は一様に分布している様子が観察された。図 3.1.2-19 の元素マッピング（観察倍率：250 倍）においても、元素が一様に分布している様子が観測され、スポット的に Cr と O が観測された。O については、試料を取出す際に大気中に曝されたことで吸湿や酸化により付着したと考えられる。EDS スペクトルでは、Zr、Ca、Al、Fe のピークが観測された。U の比較的弱いピークも観測されているが、試料の溶解分析により U の残留量は実際にはかなり少ないことが示されている。なお、C と O 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、フッ化残渣上部の別の粒子（緑色）について SEM で観察した画像を図 3.1.2-21 に示す。上記の茶色の粒子と同様に、試料はかなり細かい粒子が凝集したような塊で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 3.1.2-22（観察倍率：30 倍）及び図 3.1.2-23（観察倍率：250 倍）に示す。また、EDS スペクトルの評価結果（観察倍率：250 倍）を図 3.1.2-24 に示す。図 3.1.2-22 の元素マッピング（観察倍率：30 倍）において、試料の存在する領域には主に F が観測され、O 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、上記の茶色の粒子と同様に、他の元素は一様に分布している様子が観察された。図 3.1.2-23 の元素マッピング（観察倍率：250 倍）においても、元素が一様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、Al、Fe のピークが観測された。相対的に Fe のピークが強く観測されており、令和元年度や令和 2 年度の試験でも緑色の残渣の部分は Fe を多く含んでいたことと整合した。U のピークも観測されているが、試料の溶解分析により U の残留量は実際にはかなり少ないことが示されている。

以上の結果から、上部のフッ化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、Al、Fe を主成分とするフッ化物であることが示された。

## b) フッ化残渣下部の SEM-EDS 分析結果

フッ化残渣下部（茶色）を SEM で観察した UVD 像を図 3.1.2-25 に示す。倍率 40 倍の画像では、試料は表面に凹凸のある塊である様子が観察された。倍率 250 倍の画像においても、同様に表面に凹凸がある様子が観察された。フッ化残渣上部の固体は表面が細かい粒子状であったが、フッ化残渣下部はより平滑な様子が観察された。

SEM-EDS 分析による元素マッピングの評価結果を、図 3.1.2-26（観察倍率：40 倍）及び図 3.1.2-27（観察倍率：250 倍）に示す。また、EDS スペクトルの評価結果（観察倍率：250 倍）を図 3.1.2-28 に示す。図 3.1.2-26 の元素マッピング（観察倍率：40 倍）において、試料の存在する領域には F が観測され、O 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、他の元素は一様に分布している様子が観察された。図 3.1.2-27 の元素マッピング（観察倍率：250 倍）においては、元素のコントラストの濃淡が比較的強く観察された。特に、Zr と Ca の分布と、Fe と Al の分布に相関が見られた。EDS スペクトルでは、Zr、Ca、Al、Fe のピークが観測された。U の比較的弱いピークも観測されているが、試料の溶解分析により U の残留量は実際にはかなり少ないことが示されている。

## c) 黄色固体の SEM-EDS 分析結果

黄色固体を SEM で観察した UVD 像を図 3.1.2-29 に示す。倍率 50 倍の画像では、試料はかなり細かい粒子が凝集している様子が観察された。倍率 250 倍の画像では、同様に細かい粒子が凝集してい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 3.1.2-30（観察倍率：50 倍）及び図 3.1.2-31（観察倍率：250 倍）に示す。また、EDS スペクトルの評価結果（観察倍率：250 倍）を図 3.1.2-32 に示す。観察倍率 50 倍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。また、試料部分には Ni が強く観測された。観察倍率 250 倍の元素マッピングでは、元素が一様に分布している様子が観察された。EDS スペクトルでは、Ni のピークが観測された。なお、令和元年度と令和 2 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 を含むフッ化物であることが示されている。

以上から、フッ化時に発生する黄色の固体残渣は Ni を主成分とするフッ化物であることが示された。

## d) 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 3.1.2-4 に示す。どの試料についても、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。フッ化残渣上部及び下部の固体には主に Zr、Ca、Al、Fe が含まれていることが示された。黄色固体には主に Ni が含まれていることが示された。

表 3.1.2-4 フッ化残渣中の各種固体の SEM-EDS 分析結果のまとめ (Run4)

	アニオン	カチオン
フッ化残渣上部 (茶色粒子)	F	Zr、Ca、Al、Fe
フッ化残渣上部 (緑色粒子)	F	Zr、Ca、Al、Fe
フッ化残渣下部 (茶色粒子)	F	Zr、Ca、Al、Fe
黄色固体	F	Ni

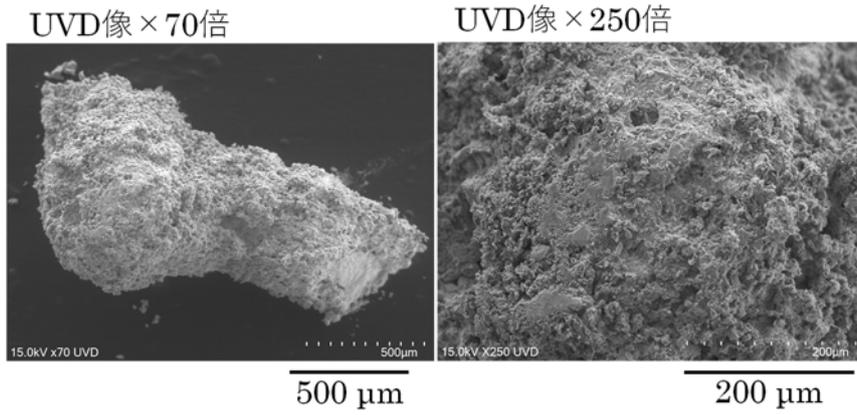


図 3. 1. 2-17 フッ化残渣上部の固体（茶色）のSEM 観察画像

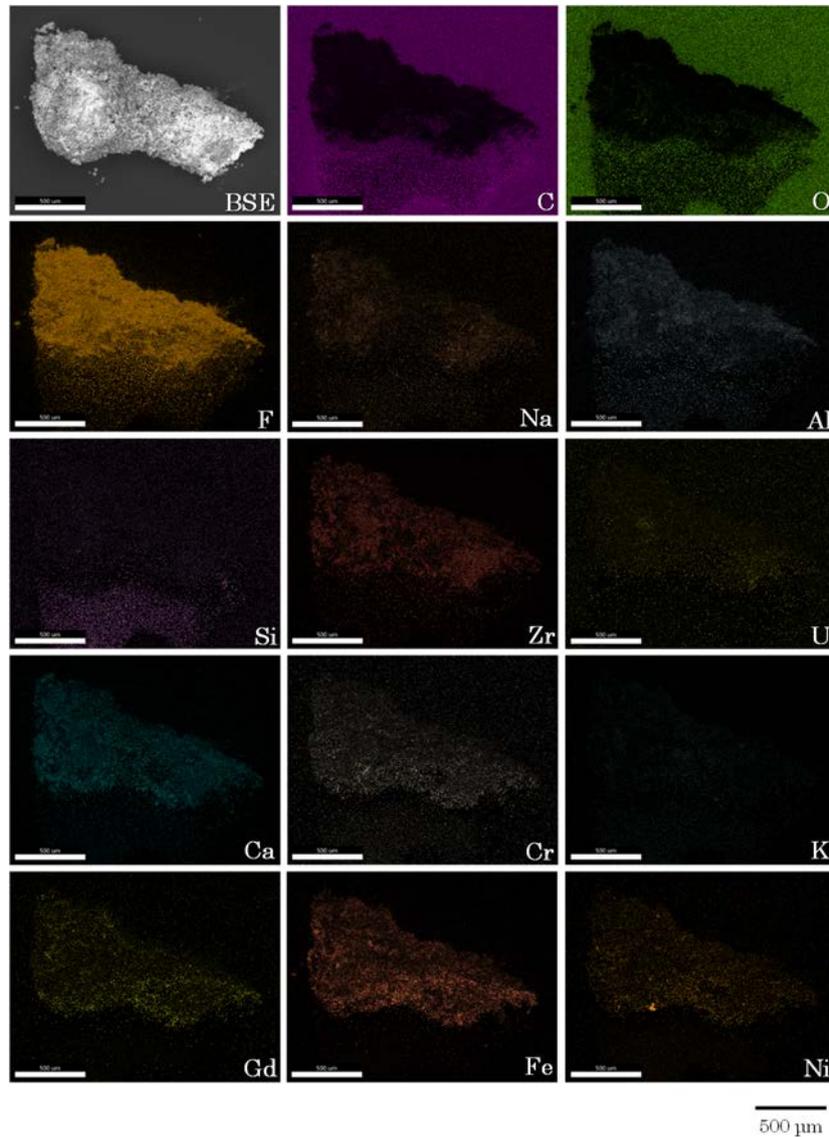


図 3. 1. 2-18 フッ化残渣上部の固体（茶色）の元素マッピング（倍率：70 倍）

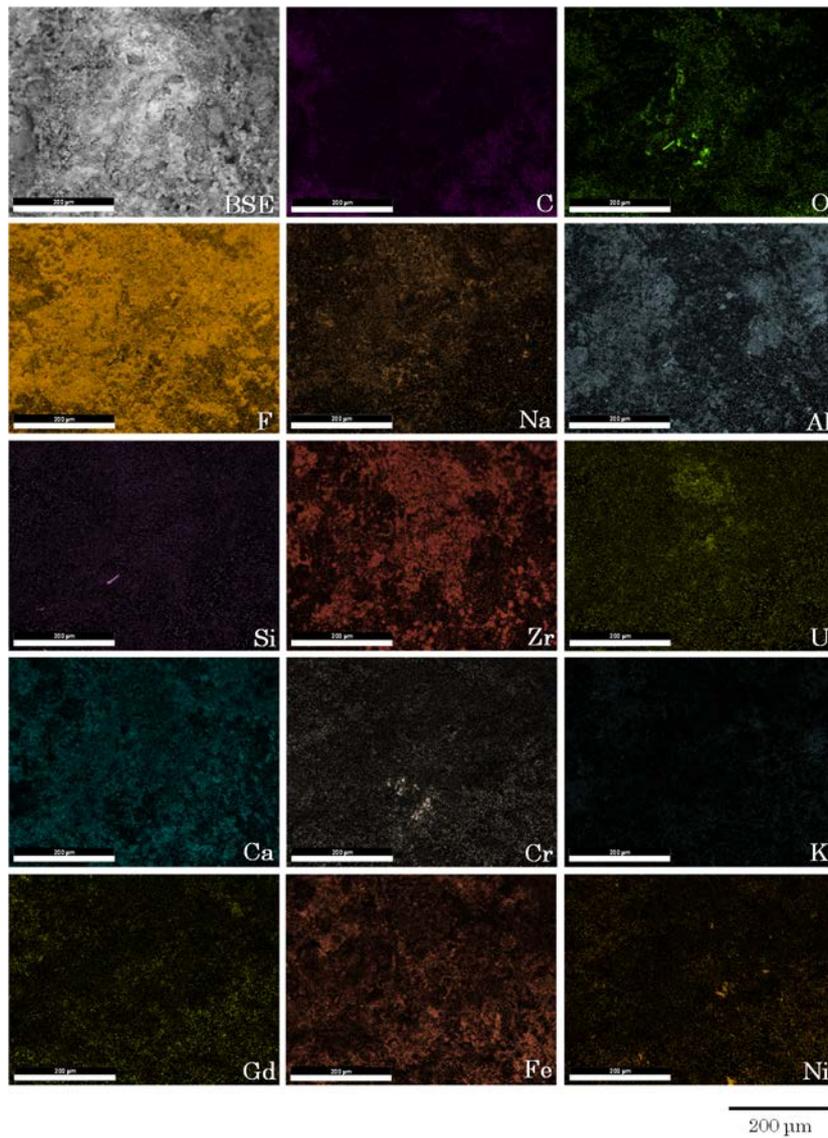


図 3.1.2-19 フッ化残渣上部の固体（茶色）の元素マッピング（倍率：250 倍）

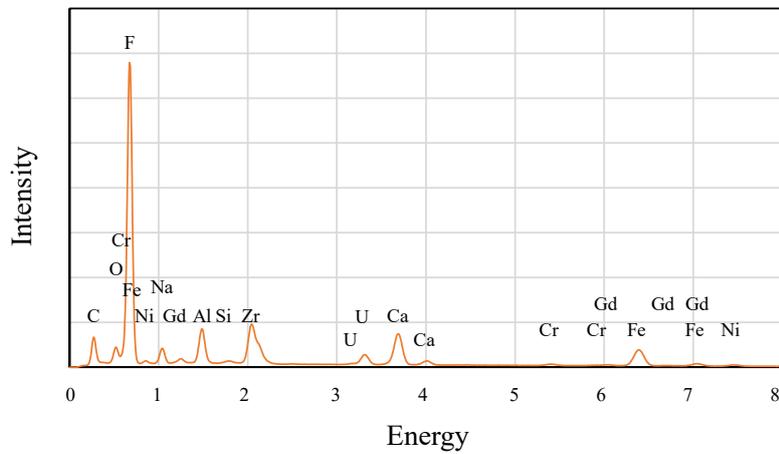


図 3.1.2-20 フッ化残渣上部の固体（茶色）の EDS スペクトル（倍率：250 倍）

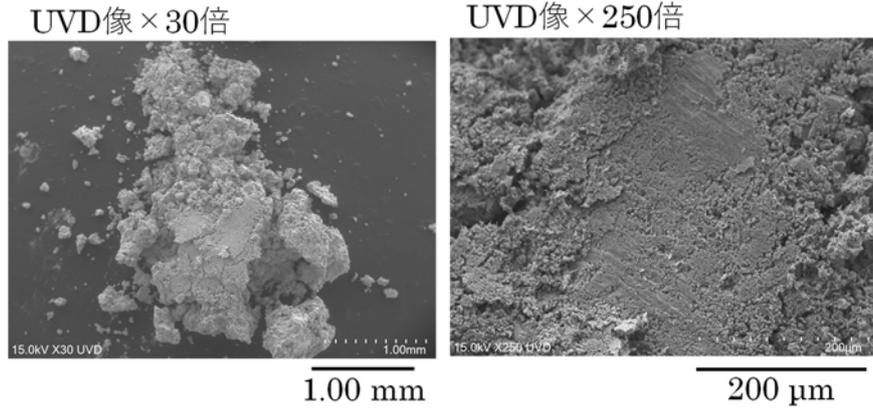


図 3. 1. 2-21 フッ化残渣上部の固体（緑色）のSEM 観察画像

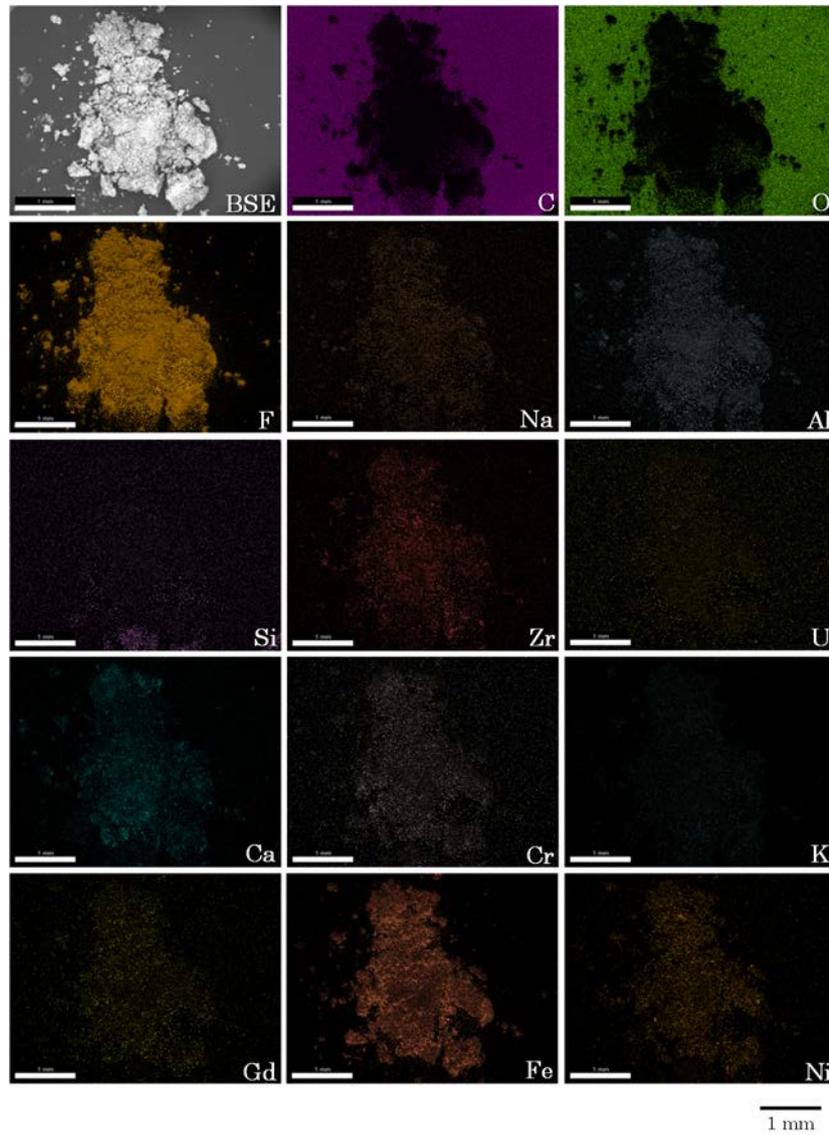


図 3. 1. 2-22 フッ化残渣上部の固体（緑色）の元素マッピング（倍率：30 倍）

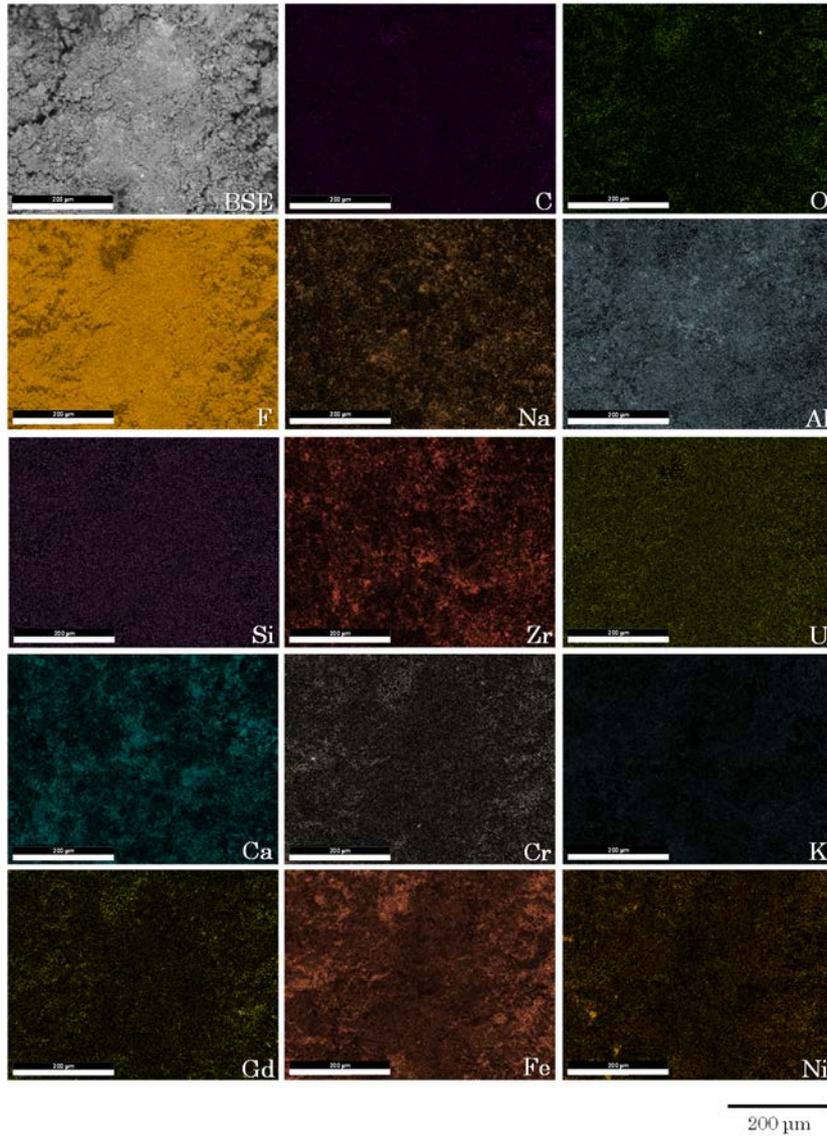


図 3.1.2-23 フッ化残渣上部の固体（緑色）の元素マッピング（倍率：250 倍）

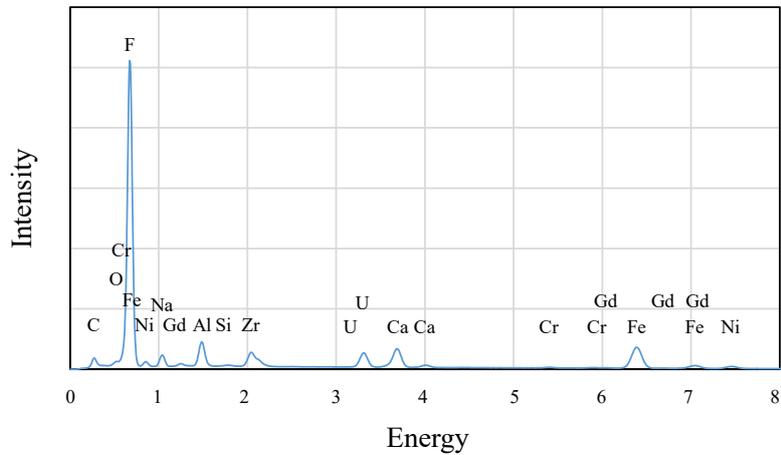


図 3.1.2-24 フッ化残渣上部の固体（緑色）の EDS スペクトル（倍率：250 倍）

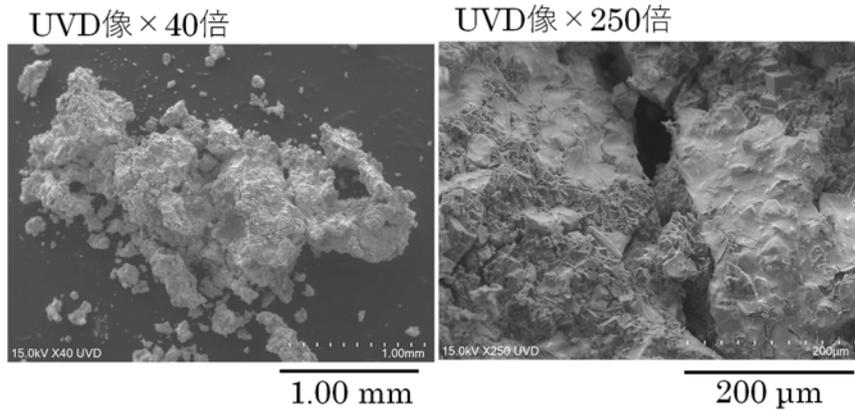


図 3. 1. 2-25 フッ化残渣下部の固体（茶色）のSEM 観察画像

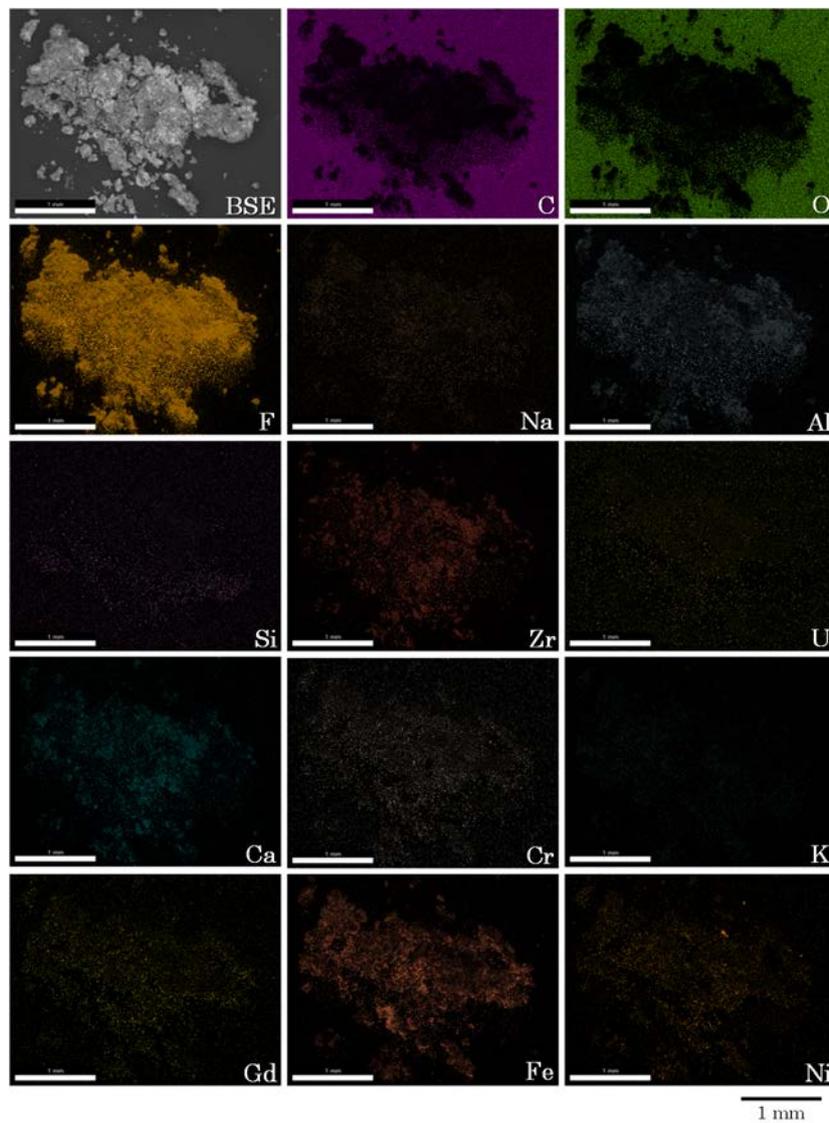


図 3. 1. 2-26 フッ化残渣下部の固体（茶色）の元素マッピング（倍率：40 倍）

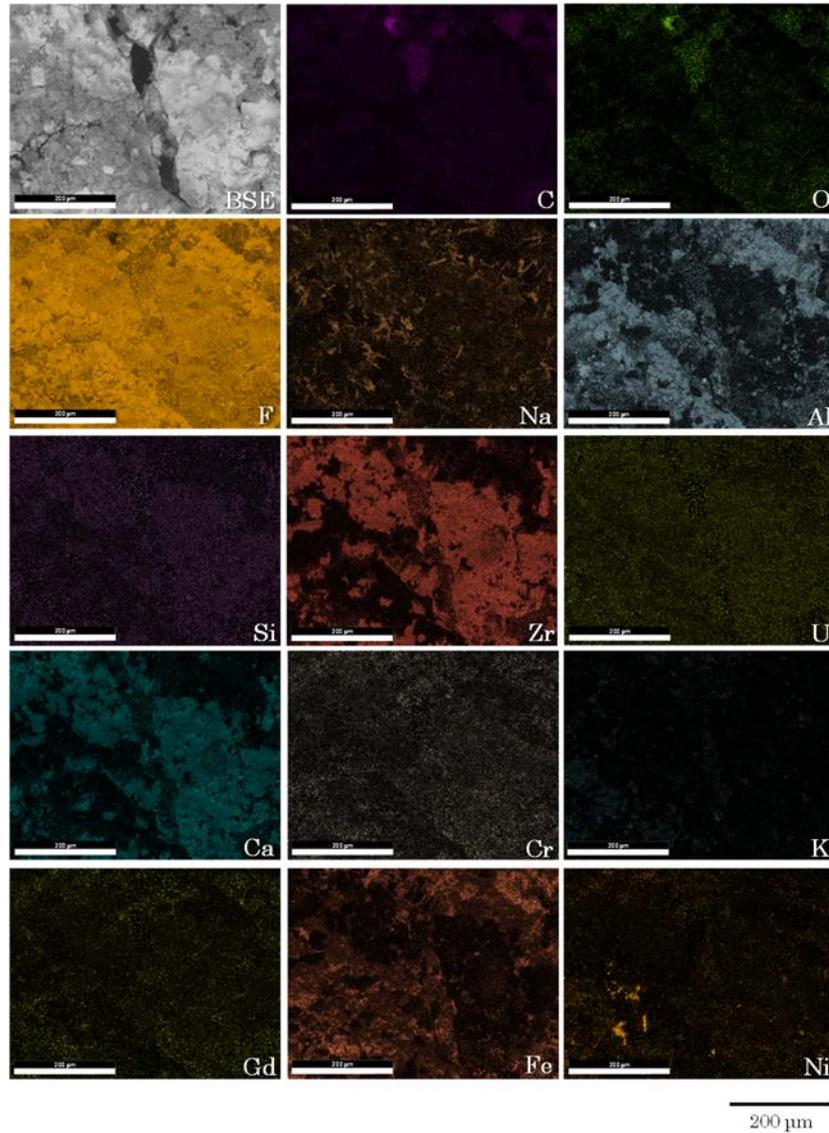


図 3.1.2-27 フッ化残渣下部の固体（茶色）の元素マッピング（倍率：250 倍）

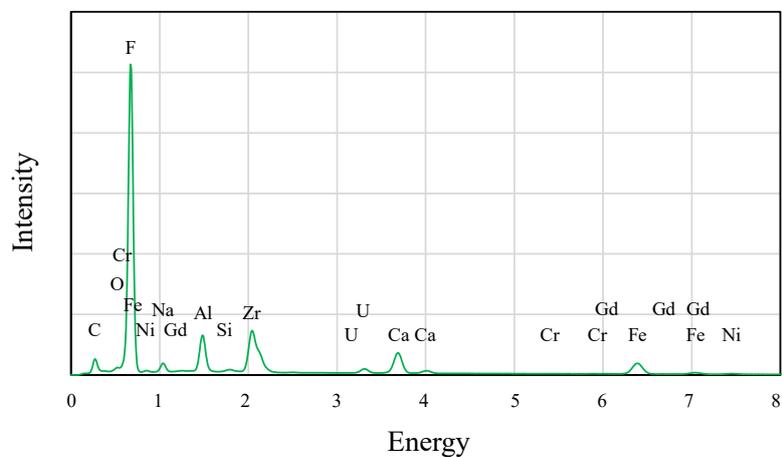


図 3.1.2-28 フッ化残渣下部の固体（茶色）の EDS スペクトル（倍率：250 倍）

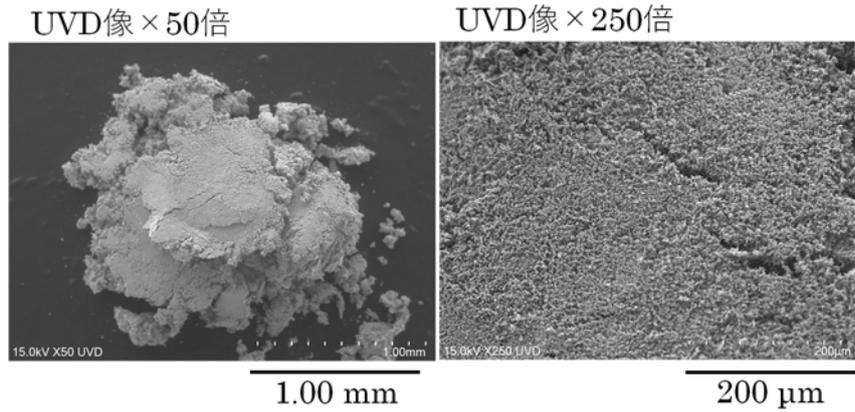


図 3. 1. 2-29 フッ化残渣中の黄色固体の SEM 観察画像

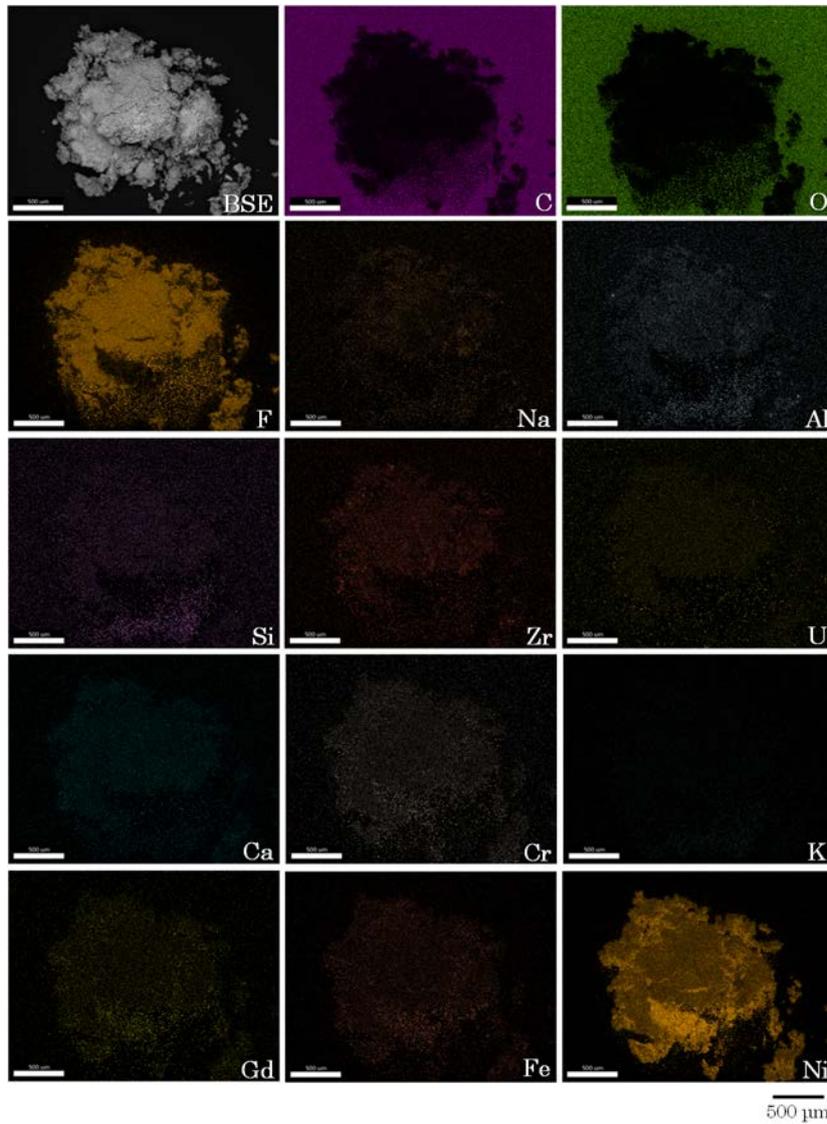


図 3. 1. 2-30 フッ化残渣中の黄色固体の元素マッピング（倍率：50 倍）

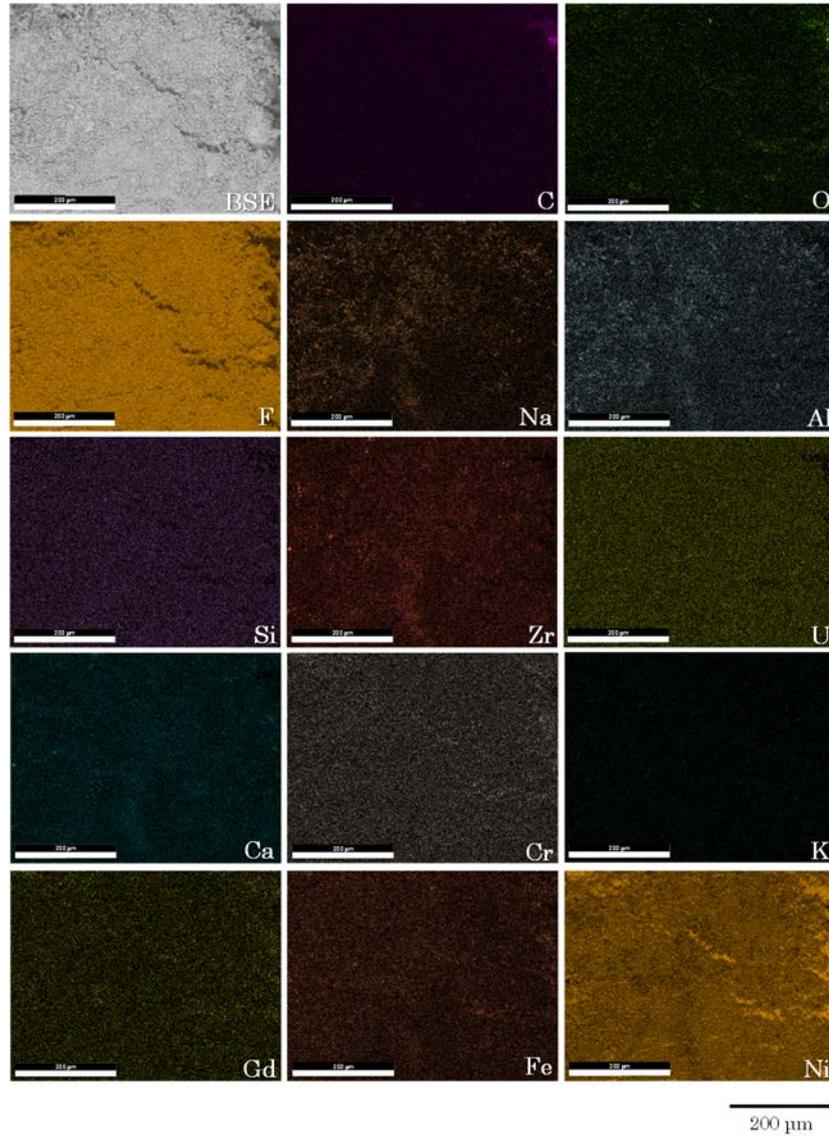


図 3.1.2-31 フッ化残渣中の黄色固体の元素マッピング（倍率：250 倍）

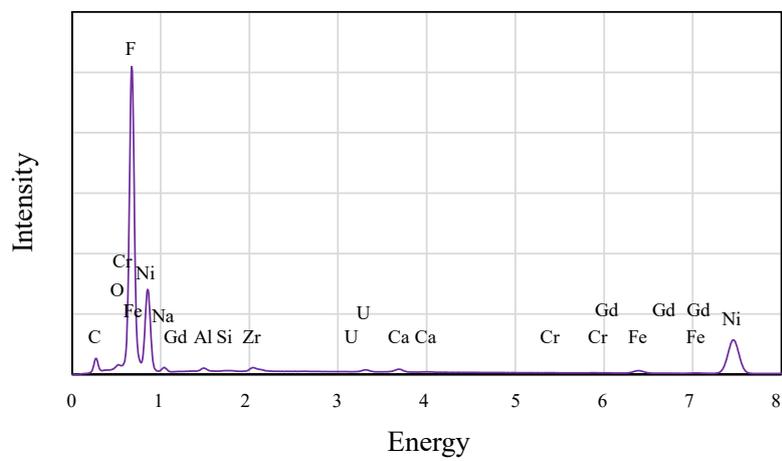


図 3.1.2-32 フッ化残渣中の黄色固体の EDS スペクトル（倍率：250 倍）

## 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、フッ化残渣の上部と下部、黄色固体についてフッ化残渣の XRD 分析を行った。XRD パターンの同定は、無機結晶構造データベース (Inorganic Crystal Structure Database : 以下、ICSD と略記。) 及び国際回折データセンター (International Centre for Diffraction Data : 以下、ICDD と略記。) の粉末 XRD のためのデータベースを参照した。

## a) フッ化残渣上部の XRD 分析結果

フッ化残渣上部の XRD パターンとピークの同定結果を図 3.1.2-33 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。

SEM-EDS 分析の結果では主成分は Zr、Ca、Al、Fe であったため、これらの元素を含む化合物で同定を試みた。令和元年度や令和 2 年度のフッ化試験でもフッ化残渣中に観測されたフッ化物錯体  $\text{CaZrF}_6$  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  $21^\circ$  付近の最も強いピークや、 $15^\circ \sim 50^\circ$  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 3.1.2-2 に示した元素組成では、Ca と Zr は比較的多く含まれる元素である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 Al については、 $\text{AlF}_3$  のリファレンス回折パターンの  $20^\circ \sim 55^\circ$  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。また、若干ピーク位置がシフトしていたものの、 $\text{CaFeF}_5$  や  $\text{AlFeF}_5$  は主要な回折ピークの位置に比較的強いピークが観測された。表 3.1.2-2 に示した元素組成においても Al と Fe はかなり多く含まれる元素であり、かつ SEM-EDS 分析では Al と Fe の位置に相関が見られたケースも存在したため、 $\text{CaFeF}_5$  や  $\text{AlFeF}_5$  が生成していた可能性は高いと考えられる。また、比較的強度は弱いですが、 $\text{FeF}_3$  の回折ピーク位置にピークが観測された。

以上の結果から、フッ化残渣上部の成分は  $\text{CaZrF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaFeF}_5$ 、 $\text{AlFeF}_5$ 、 $\text{FeF}_3$  等であることが示された。

## b) フッ化残渣下部の XRD 分析結果

フッ化残渣下部の XRD パターンとピークの同定結果を図 3.1.2-34 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、フッ化残渣上部の XRD パターンとほぼ同様であり、 $\text{CaZrF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaFeF}_5$ 、 $\text{AlFeF}_5$ 、 $\text{FeF}_3$  の回折ピークとの一致が見られた。なお、 $\text{NiF}_2$  の回折ピークの位置にもピークが見られた。

以上の結果から、フッ化残渣下部の成分は  $\text{CaZrF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaFeF}_5$ 、 $\text{AlFeF}_5$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{NiF}_2$  等であるとされる。

## c) 黄色固体の 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 3.1.2-35 に示す。フッ化残渣上部及び下部とはかなり異なる XRD パターンであった。黄色固体は Ni を主成分とするフッ化物であることが SEM-EDS 分析により示されているため、Ni フッ化物で同定を試みた。その結果、強いピークのほとんどが  $\text{NiF}_2$  の回折ピークと一致した。比較的弱い  $\text{CaZrF}_6$  の回折ピークとも一致した。

以上の結果から、黄色固体の主成分は、 $\text{NiF}_2$  であり、 $\text{CaZrF}_6$  も若干含まれていることが示された。

d) 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 3.1.2-5 に示す。フッ化残渣上部及び下部の固体は  $\text{CaZrF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaFeF}_5$ 、 $\text{AlFeF}_5$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{NiF}_2$  等であることが示された。黄色固体の主成分は  $\text{NiF}_2$  であり、 $\text{CaZrF}_6$  も若干含まれていることが示された。

表 3.1.2-5 フッ化残渣中の成分の XRD 分析結果のまとめ (Run4)

	成分及び評価結果
フッ化残渣 上部	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{CaZrF}_6</math></li> <li>• <math>\text{AlF}_3</math></li> <li>• <math>\text{CaFeF}_5</math></li> <li>• <math>\text{AlFeF}_5</math></li> <li>• <math>\text{FeF}_3</math></li> </ul>
フッ化残渣 下部	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{CaZrF}_6</math></li> <li>• <math>\text{AlF}_3</math></li> <li>• <math>\text{CaFeF}_5</math></li> <li>• <math>\text{AlFeF}_5</math></li> <li>• <math>\text{FeF}_3</math></li> <li>• <math>\text{NiF}_2</math></li> </ul>
黄色固体	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{NiF}_2</math></li> <li>• <math>\text{CaZrF}_6</math> が若干混入</li> </ul>

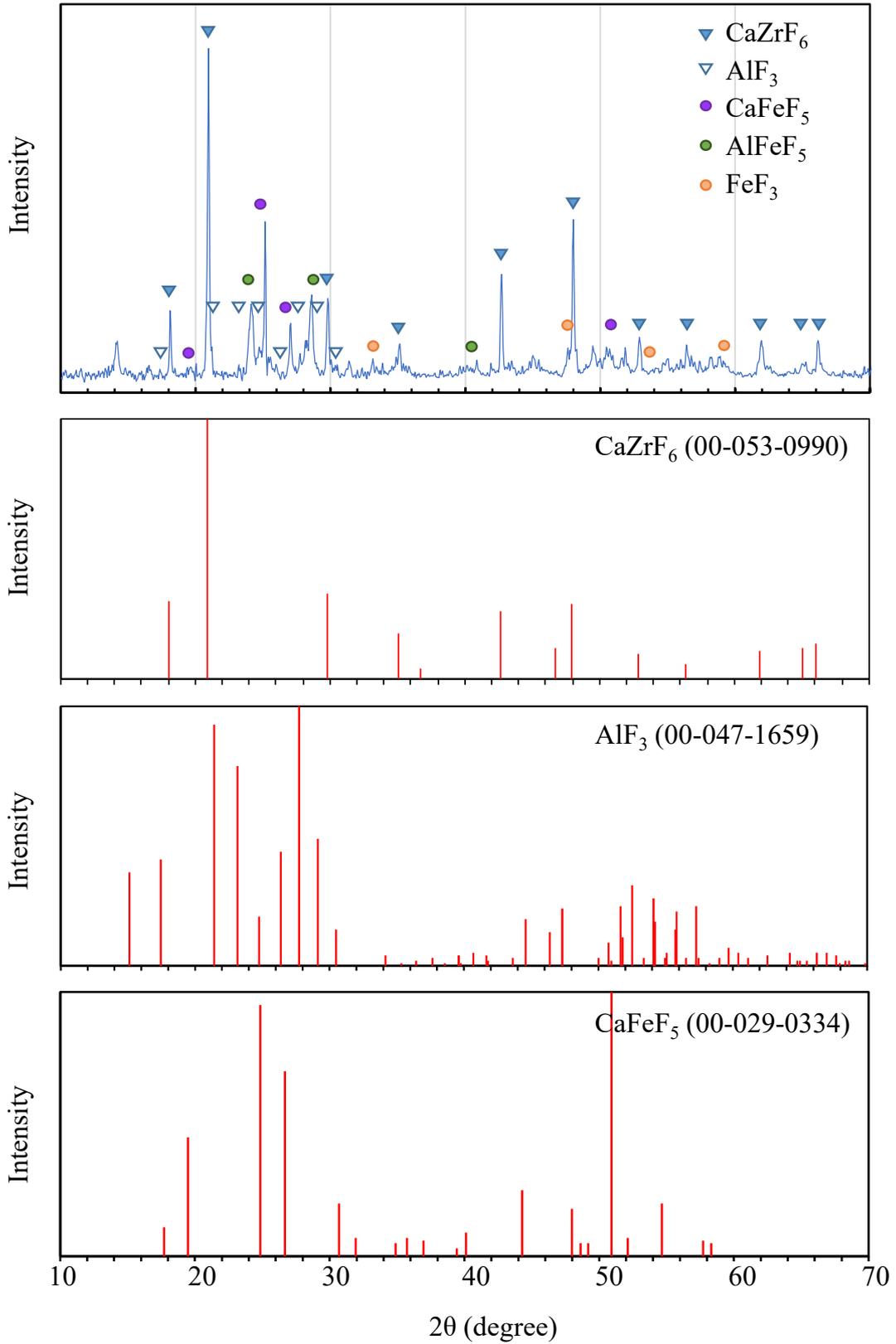


図 3.1.2-33(1) フッ化残渣上部の固体の XRD 分析結果 (1/2)

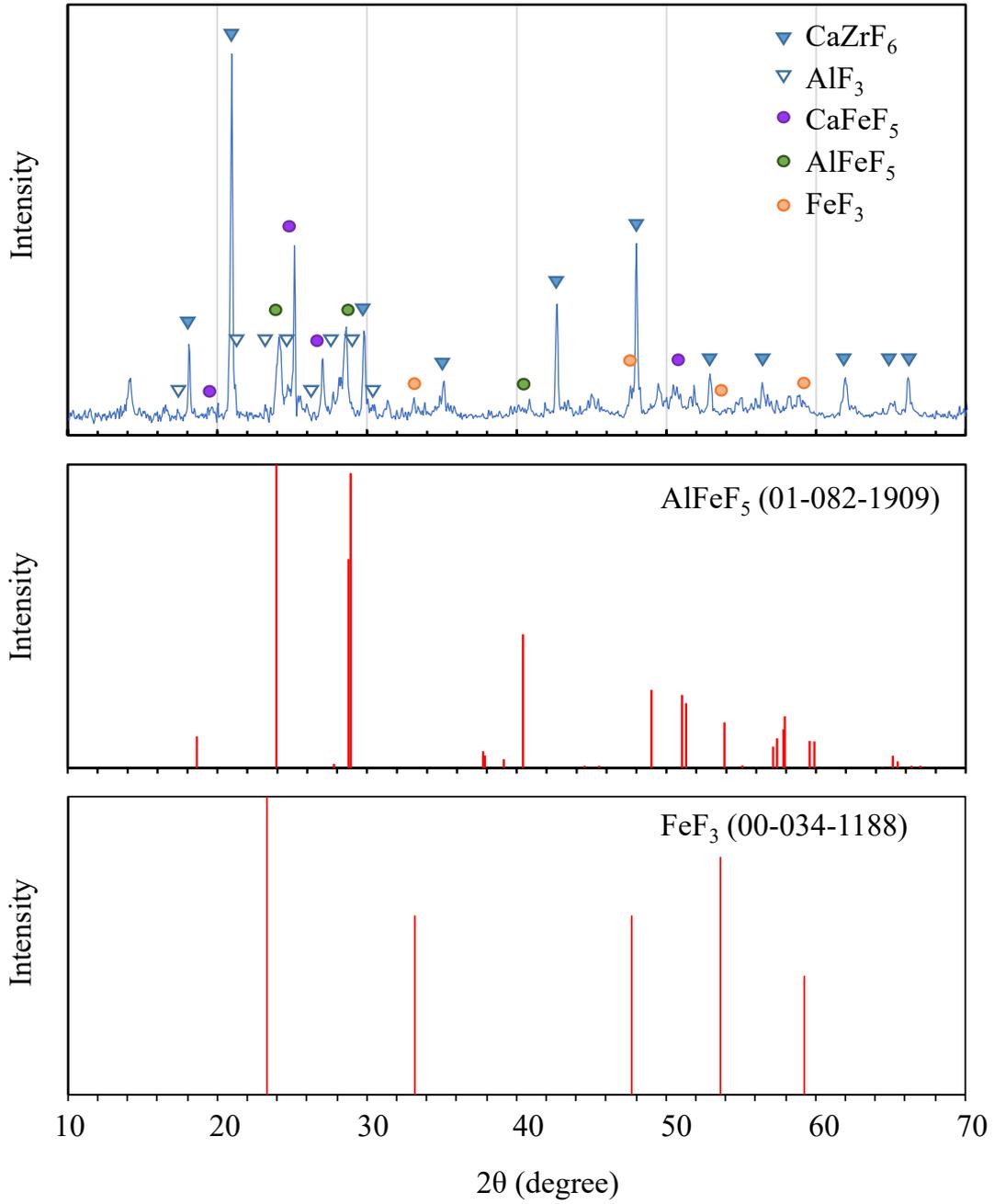


図 3.1.2-33(2) フッ化残渣上部の固体の XRD 分析結果 (2/2)

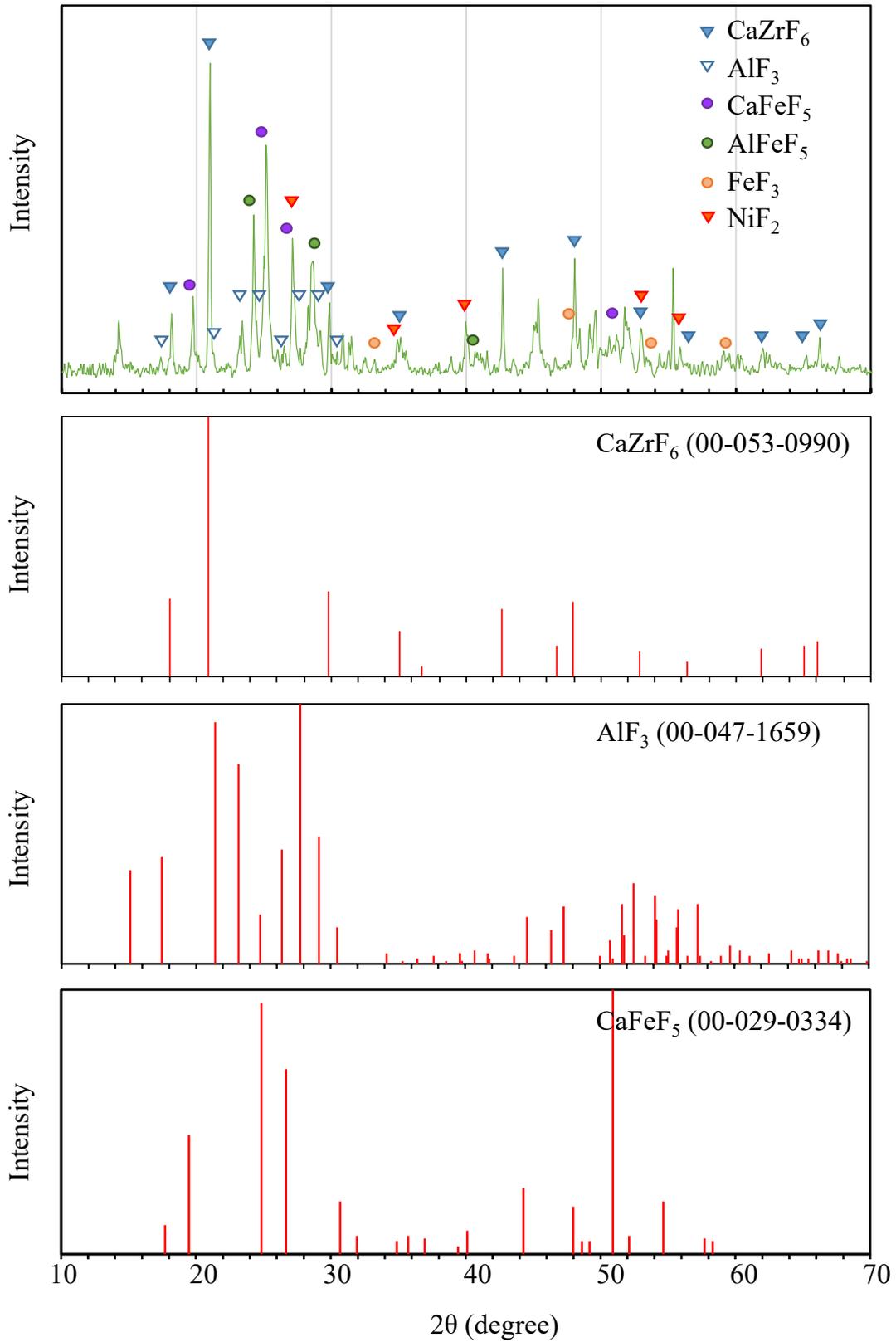


図 3.1.2-34(1) フッ化残渣下部の固体の XRD 分析結果 (1/2)

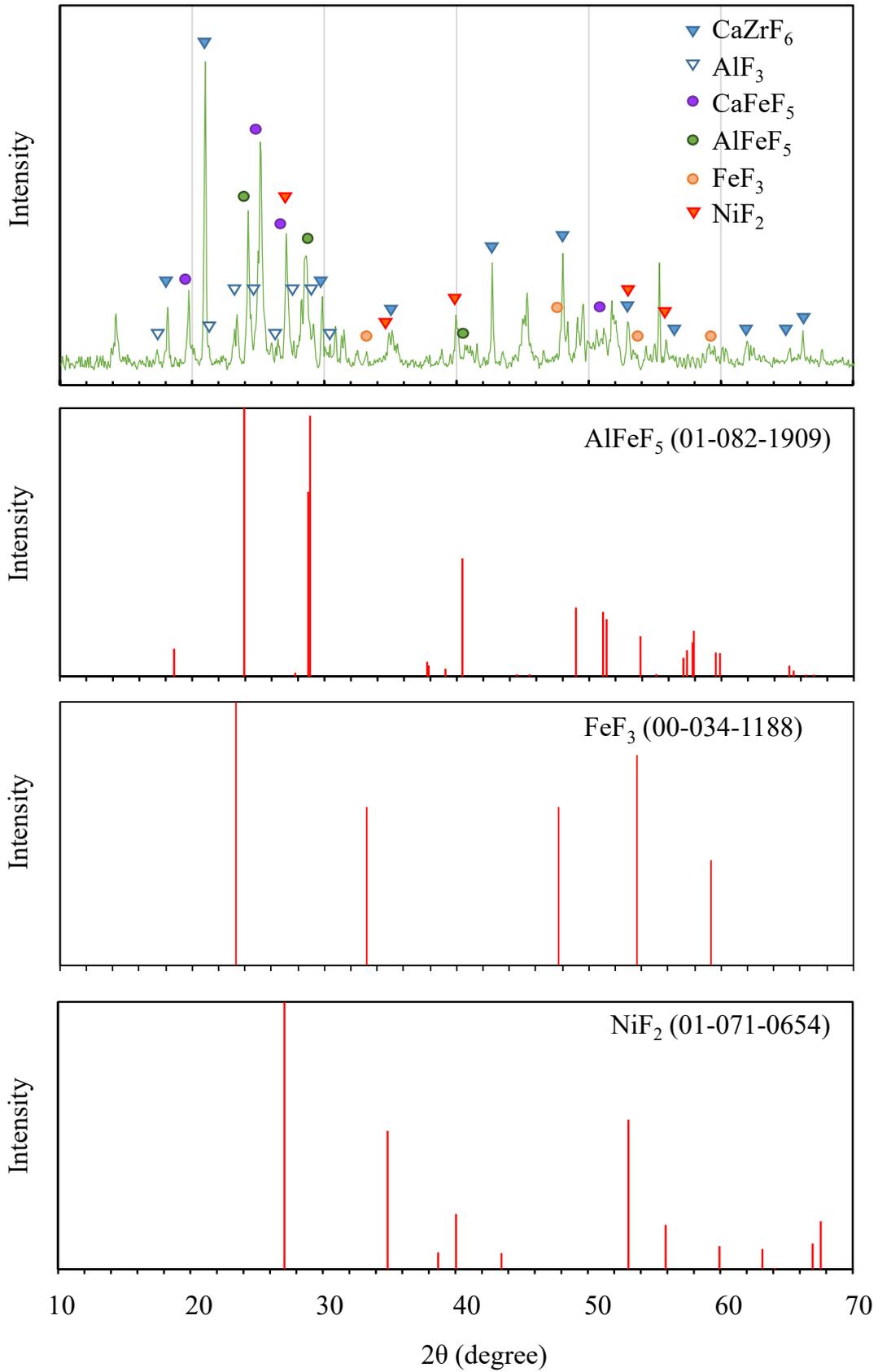


図 3.1. 2-34(2) フッ化残渣下部の固体の XRD 分析結果 (2/2)

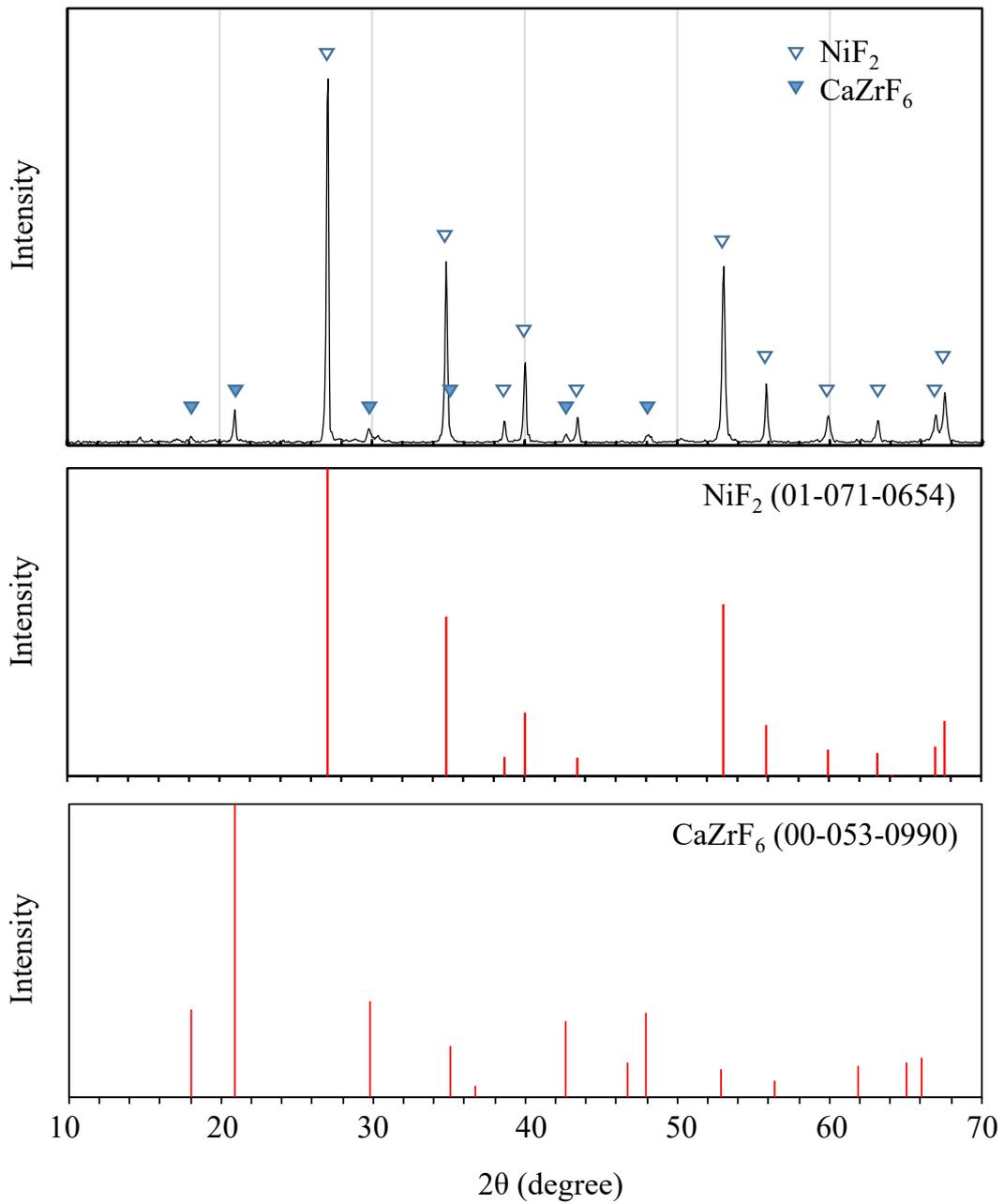


図 3.1.2-35 黄色固体の XRD 分析結果

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 回収物の重量及びそれに含まれる各元素の量を評価した。

a) 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 3.1.2-6 に示す。

b) 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 3.1.2-7 に示す。本試験ではフッ化残渣を完全に溶解することができず、少量の未溶解残渣 (0.0471 g) が発生した。未溶解残渣については SEM-EDS 分析により元素の定量を行い、元素量の評価に反映した。なお、未溶解残渣の主成分は Al と Fe のフッ化物であり、U は検出されなかった。また、溶解液については、ICP-MS 及び ICP-AES による分析を行った際、試料重量に対して分析値が高めに出る傾向があったため、フッ化残渣中の各元素の化学形態を考慮して分析値の元素比に応じて元素重量を評価した。

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 3.1.2-7 に示す。各元素のマスバランスは下記の式で評価した。

$$\begin{aligned}
 (\text{マスバランス}) = & \\
 & \left[ \{ (\text{フッ化残渣中の元素量}) + (\text{CT 回収物中の元素量}) \} \right. \\
 & \left. / (\text{フッ化用試料中の元素量}) \right] \times 100 \qquad \qquad \qquad \text{式(3)}
 \end{aligned}$$

各元素のマスバランスは Si と Ni を除いて概ね 100%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 SiF<sub>4</sub>は揮発性が高く、CT では SiF<sub>4</sub>を凝縮して回収できなかったため、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 製の試料ポートから混入したと考えられる。

表 3.1.2-6 フッ化試験前後の各試料の重量 (Run4)

試料	重量 (g)
フッ化用試料 (ポート装荷時)	7.6869
フッ化残渣	4.9461
CT 回収物	1.4

表 3.1.2-7 各試料中の元素量 (Run4)

元素	元素量 (mg)			マスバランス (wt%)
	フッ化用試料	フッ化残渣	CT 回収物	
U	683	52	632	100
Zr	289	151	1	53
Fe	643	433	126	87
Cr	83	34	102	164
Ni	59	286	35	545
Si	1497	20	15	2
Ca	1036	996	256	121
Al	320	381	70	141
Gd	27	16	0	59

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 3.1.2-8 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)

$$= \{1 - (\text{フッ化残渣中の元素量}) / (\text{フッ化用試料中の元素量})\} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

U の揮発率は 92 %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。Si についても揮発率は 99 %と評価され、フッ化によりほぼ全量が揮発することが示された。また、Cr については揮発率が 59 %と評価され、一部がフッ化揮発することが示された。U については、U<sub>2</sub>O<sub>6</sub> はフッ化されて揮発性の UF<sub>6</sub> (昇華点 : 56.5 °C) 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 SiF<sub>4</sub> (昇華点 : -95.7 °C)、CrF<sub>4</sub> (沸点 : 400 °C)、CrF<sub>5</sub> (沸点 : 117 °C)、CrF<sub>6</sub> (不安定であり -100 °C 以下で存在。) が報告されている [7] [9]。したがって、U、Si、Cr について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 3.1.2-6 及び表 3.1.2-7 の値を用いて、それぞれ 8.9 wt% 及び 1.1 wt% 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 8.5 と評価された。

その他の元素については、Ni、Ca、Al の揮発率はほぼ 0% と評価された。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ことから [7]、揮発していないと考えられる。Zr と Gd については、表 3.1.2-7 に示される元素のマスバランスが低いためフッ化残渣中の元素量で評価すると揮発率が見かけ上高く評価された。しかしながら、CT では回収されておらず、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ことから [7]、実際には揮発していないと考えられる。Fe については揮発率の値が 33 % と評価されたが、Fe も同様に揮発性の低い低次のフッ化物である FeF<sub>3</sub> を生成するため、実際には揮発していない

と考える。なお、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  $UF_6$  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、Fe、Ni、Ca、Al、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。

表 3.1.2-8 各元素の揮発率の評価結果 (Run4)

元素	各元素の揮発率 (%)
U	92
Zr	48
Fe	33
Cr	59
Ni	0
Si	99
Ca	4
Al	0
Gd	41

※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、1Fにおいてコンクリート上に熔融炉心が落下して MCCI を起こしたことを模擬し、コンクリートの上に U を含む試料を置いて集光加熱法により温度勾配下で熔融固化して調製した模擬廃棄物（未熔融コンクリート含む）のフッ化試験を行った。フッ化挙動や元素の揮発率について、生成相ごとにまとめた結果を表 3.1.2-9 に、元素ごとにまとめた結果を表 3.1.2-10 に示す。

本試料には、ケイ酸ガラス、二酸化物固溶体、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、Ni-Fe 合金が含まれる。固体内部までフッ化反応が進展し、いずれの生成相についてもほぼ完全に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 92% と評価された。U のフッ化反応については、 $\text{UO}_2$  はフッ化されて  $\text{UF}_6$  を生成することが報告されている [7][8]。表 3.1.2-9 に示すように、試料中では U はケイ酸ガラスと二酸化物固溶体の両方に含まれる。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。

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  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ）では  $\text{SiF}_4$  はほとんど凝縮しないため、U と一緒に回収されなかったと考えられる。

酸化物中に含まれる Cr については、一部が揮発（59%）すると評価された。U と Si ほどフッ化揮発率は高くないが、Cr も揮発性の高い高次のフッ化物を生成するため揮発することが示された。

Zr、Fe、Cr、Ni、Ca、Al、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。フッ化残渣の XRD 分析の結果、 $\text{CaZrF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaFeF}_5$ 、 $\text{AlFeF}_5$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{NiF}_2$  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。特に、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。令和元年度や令和 2 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、コンクリートの上に U を含む試料を置いて集光加熱法により温度勾配下で熔融固化して調製した模擬廃棄物（未熔融コンクリート含む）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。

表 3.1.2-9 生成相ごとのフッ化挙動のまとめ (Run4)

生成相	生成相中の代表的な成分	フッ化挙動
酸化物	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ケイ酸ガラス (Si、Ca、Al、Fe、Na、Mg、K、Cr、U、Zr、Gd)</li> <li>・ (U、Zr、Gd、Ca、Fe、Cr、Al)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 固溶体</li> <li>・ FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 固体内部までフッ化反応が進展</li> <li>・ U のほぼ全量 (92%) がフッ化揮発</li> <li>・ Si のほぼ全量 (99%) がフッ化揮発</li> <li>・ Cr の一部 (59%) がフッ化揮発</li> <li>・ 固体フッ化物が残留</li> </ul>
金属	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Ni-Fe 合金</li> </ul>	

表 3.1.2-10 元素ごとのフッ化挙動のまとめ (Run4)

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：92%)	フッ化揮発 (UF <sub>6</sub> )
Zr	固体として残留	固体フッ化物を生成 (CaZrF <sub>6</sub> 等)
Fe	固体として残留	固体フッ化物を生成 (CaFeF <sub>5</sub> 、AlFeF <sub>5</sub> 等)
Cr	一部が揮発 (揮発率：59%)	一部が揮発し、一部が固体フッ化物として残留。
Ni	固体として残留	黄色の固体フッ化物を生成 (NiF <sub>2</sub> 等)
Si	ほぼ全量が揮発 (揮発率：99%)	フッ化揮発 (SiF <sub>4</sub> 等)
Ca	固体として残留	固体フッ化物を生成 (CaZrF <sub>6</sub> 、CaFeF <sub>5</sub> 等)
Al	固体として残留	固体フッ化物を生成 (AlF <sub>3</sub> 、AlFeF <sub>5</sub> 等)
Gd	固体として残留	固体フッ化物を生成

## (2) 実デブリフッ化試験

### ① 試験目的

国内の模擬廃棄物のフッ化試験では、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、雰囲気調整して模擬物質を作製し、そのフッ化挙動を評価した。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。令和 3 年度はチェルノブイリ実デブリを用いたフッ化試験を実施し、国内の模擬廃棄物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した。

② 試験方法

1) 試験方法の概要

実デブリのフッ化挙動を評価するフローを図 3.1.2-36 に示す。各実施項目の概要について以下に示す。

a) 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 (X-Ray Fluorescence : 以下、XRF 分析と略記。) と  $\gamma$  線分析を行う。

b) フッ化試験

フッ化試験の概要を図 3.1.2-37 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、気体回収物と称する。) をそれぞれ回収して各種分析に供する。

c) 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、 $\gamma$  線分析、XRD 分析を行い、その後溶解して  $\alpha$  線分析を行う。気体回収物については、バブラーに吹き込んで溶解したのちに、溶液の  $\gamma$  線分析、 $\alpha$  線分析、ICP-MS 分析を行う。また、反応容器と CT の内面に付着した元素を評価するため、反応容器の内面を洗浄し、その洗浄液の  $\gamma$  線分析、 $\alpha$  線分析、ICP-MS 分析を行う。

d) 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する。

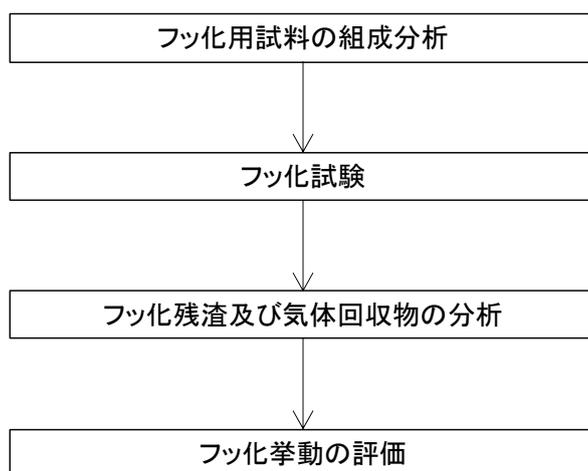


図 3.1.2-36 実デブリのフッ化試験フロー

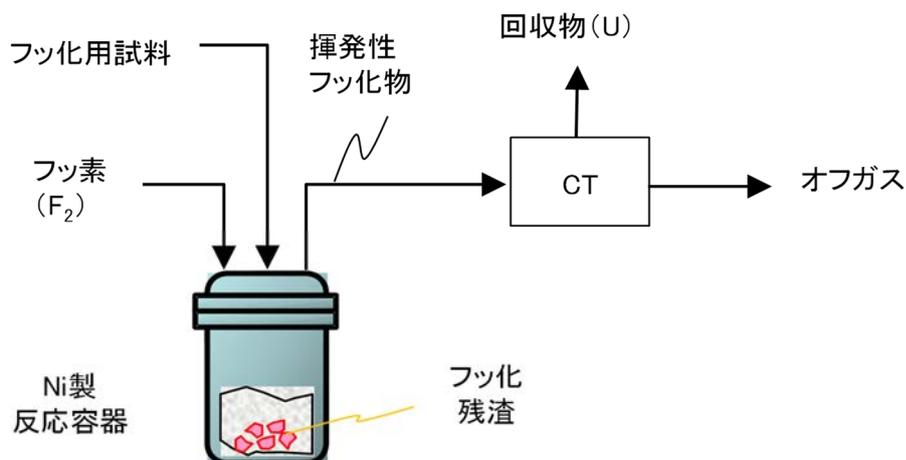


図 3.1.2-37 実デブリフッ化試験の概要

2) フッ化用試料

a) 外観

フッ化試験に使用したチェルノブイリ実デブリの外観写真を図 3.1.2-38 に示す。MCCI 生成物の主要成分であるケイ酸ガラス成分を含む、Brown lava を使用することとした。

b) 組成

フッ化用試料中の核種の放射能を燃料組成から予測した結果を表 3.1.2-11 に示す。また、フッ化用試料の XRF 分析結果を表 3.1.2-12、 $\gamma$  分析結果を表 3.1.2-13 に示す。フッ化用試料は核燃料物質の U と Pu を含み、またマイナーアクチノイド (Minor Actinide: 以下、MA と略記。) や FP、その他の様々な元素を含んでいる。過去の研究では、Brown lava の成分については、70~75 wt%程度がケイ酸ガラス成分であり、その他に (U, Zr)O<sub>2</sub> 固溶体、(Zr, U)SiO<sub>4</sub>、Fe-Cr-Ni 系の金属を含むとされている。XRF 分析結果からは Si が主成分であることが示されており、ケイ酸ガラスが主成分であるという過去の報告と整合する。また、<sup>137</sup>Cs、<sup>154</sup>Eu、<sup>241</sup>Am について、燃料組成による評価結果 (表 3.1.2-11) と  $\gamma$  線分析結果 (表 3.1.2-13) で概ね値は整合した。なお、本研究では、 $\gamma$  線分析結果があるものについては、そちらの値をフッ化用試料の組成として採用することとした。

表 3.1.2-11 フッ化用試料中の核種の放射能の評価結果

核種	放射能 (Bq)
$^{90}\text{Sr}$	$1.7 \times 10^7$
$^{134}\text{Cs}$	$1.1 \times 10^2$
$^{137}\text{Cs}$	$1.2 \times 10^7$
$^{154}\text{Eu}$	$1.4 \times 10^5$
$^{237}\text{Np}$	$4.6 \times 10^1$
$^{238}\text{Pu}$	$1.7 \times 10^5$
$^{239}\text{Pu}$	$1.6 \times 10^5$
$^{240}\text{Pu}$	$2.6 \times 10^5$
$^{241}\text{Pu}$	$5.6 \times 10^6$
$^{242}\text{Pu}$	$5.0 \times 10^2$
$^{241}\text{Am}$	$2.3 \times 10^5$
$^{243}\text{Am}$	$9.4 \times 10^2$
$^{244}\text{Cm}$	$1.8 \times 10^4$

表 3.1.2-12 フッ化用試料の XRF 分析結果

元素	濃度 (wt%)
Si	21.7
Fe	10.9
U	5.79
Zr	5.15
Ca	4.17
Mg	4.11
Al	3.90
Cr	1.23
K	1.06
Mn	0.53
Ti	0.28
Ni	0.16
Pu	0.13
O	41

表 3.1.2-13 フッ化用試料の  $\gamma$  線分析結果

核種	$^{137}\text{Cs}$	$^{94}\text{Nb}$	$^{154}\text{Eu}$	$^{155}\text{Eu}$	$^{241}\text{Am}$	$^{60}\text{Co}$
放射能 (Bq)	$1.27 \times 10^7$	$1.38 \times 10^4$	$1.25 \times 10^5$	$1.3 \times 10^4$	$1.5 \times 10^6$	670



図 3.1.2-38 フッ化試験に用いたチェルノブイリ実デブリ

### 3) 試験装置

フッ化試験装置の構成を図 3.1.2-39 に、フッ化試験装置全体の外観写真を図 3.1.2-40 に示す。フッ化試験装置は主に、フッ素ポンプ、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、 $\text{F}_2$  トラップで構成される。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  $\text{F}_2$  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。 $\text{F}_2$  トラップにはカルシウム系の吸着材が充填されており、排ガス中の  $\text{F}_2$  を回収して排気ポンプ側に移行しないようにした。

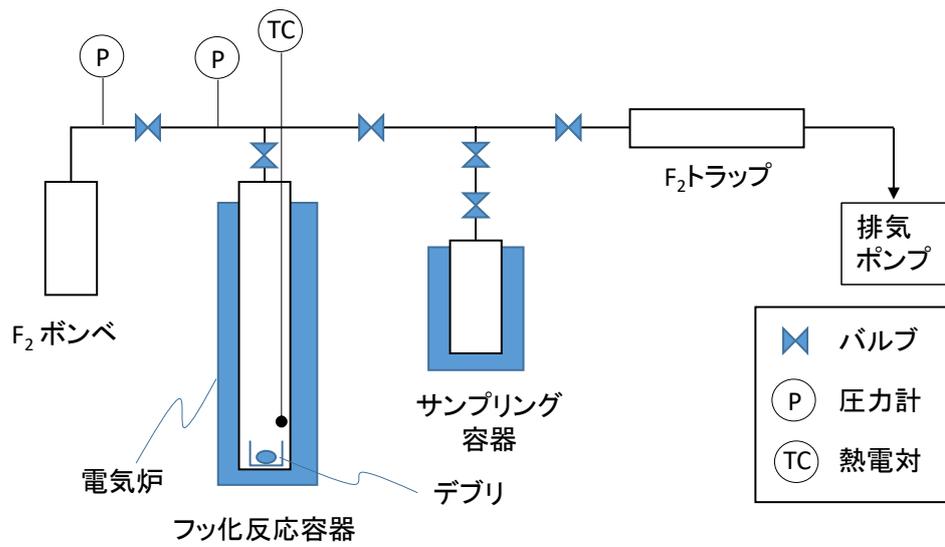


図 3.1.2-39 実デブリフッ化試験装置の構成

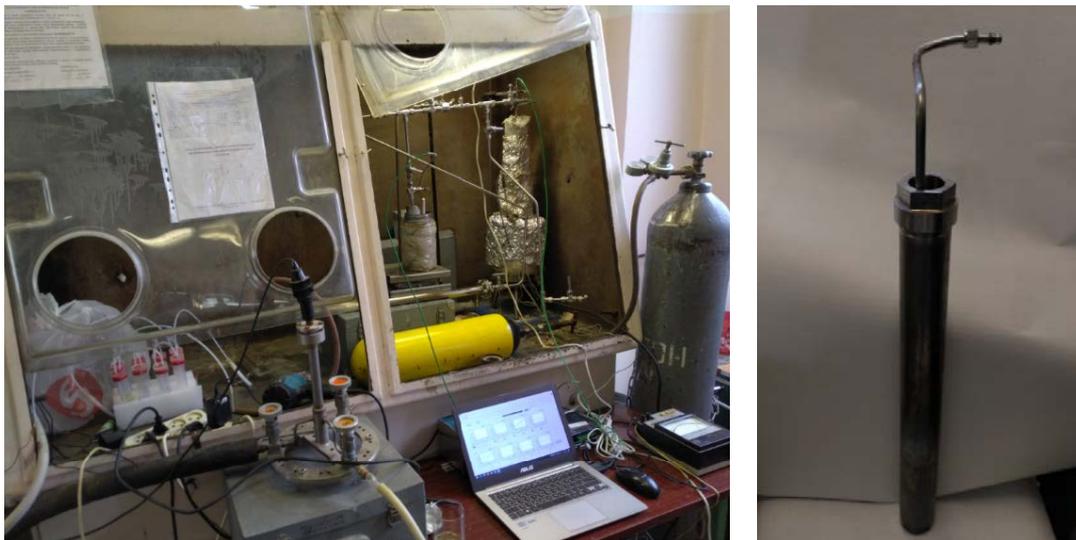


図 3.1.2-40 実デブリフッ化試験装置全体及び反応容器の外観写真  
(左：装置全体、右：フッ化反応容器)

## 4) 試験条件

チェルノブイリ実デブリフッ化試験の条件を表 3.1.2-14 に示す。反応容器内部（フッ化用試料近傍）の温度が 600～650 °C になるよう、電気炉の設定温度を 700 °C として外部から反応容器を加熱した。十分なフッ素量（フッ化に必要なフッ素量のおよそ 10 倍）を反応容器に供給するため、反応容器内への F<sub>2</sub> 封入時の圧力を 8 atm とし、F<sub>2</sub> 封入と排気を 6 バッチ繰り返す試験とした。1 バッチ当りの 600～650 °C での保持時間は 2 時間とした。なお、600～650 °C まで昇温するために 1～2 時間程度を要するが、その間は反応容器内に数 atm の F<sub>2</sub> ガスを封入しておき、600～650 °C に達した時点で内部圧力が 8 atm になるように F<sub>2</sub> ガスを追加で封入してフッ化する方法とした。

各バッチにおいて、約 1 時間経過後に反応容器と CT の間のバルブを開け、フッ化揮発ガスが CT 中に凝縮するようにした。CT の温度は約 -100 °C とした。

表 3.1.2-14 実デブリフッ化試験の条件

項目	値
電気炉の設定温度	約 700 °C
反応容器内部の温度	600～650 °C
反応容器内への F <sub>2</sub> 封入時の初期内圧	約 8 atm
フッ化の繰り返し回数	6 バッチ
1 バッチ当たりの保持時間（600 °C 以上）	2 時間
CT 温度	約 -100 °C

## ③ 試験結果

## 1) フッ化残渣の外観

フッ化試験後に取り出したフッ化残渣の外観写真を図 3.1.2-41 に示す。また、フッ化反応が固体内部まで進んでいることを確認するため、フッ化残渣を分割した時の断面写真を図 3.1.2-42 に示す。フッ化残渣の表面も断面も完全に変色したことから、固体内部までフッ化反応が進んだと考えられる。また、フッ化前後で形状が変化しておらず、形状を留めたままフッ化反応が固体内部に進行する反応であることが示された。図 3.1.2-43 に表面の拡大写真を示す。表面は小さな亀裂や微粒子で覆われていることが示された。

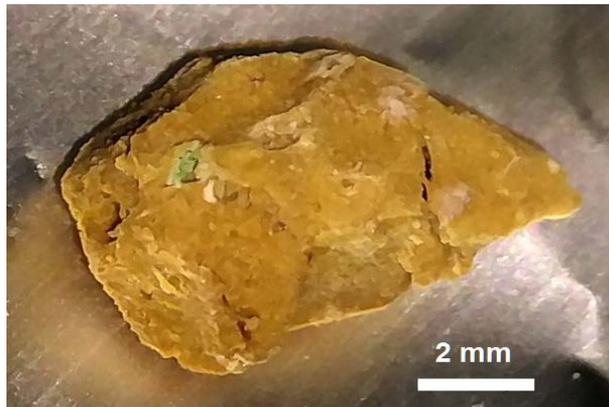


図 3.1.2-41 フッ化残渣の外観



図 3.1.2-42 フッ化残渣の断面

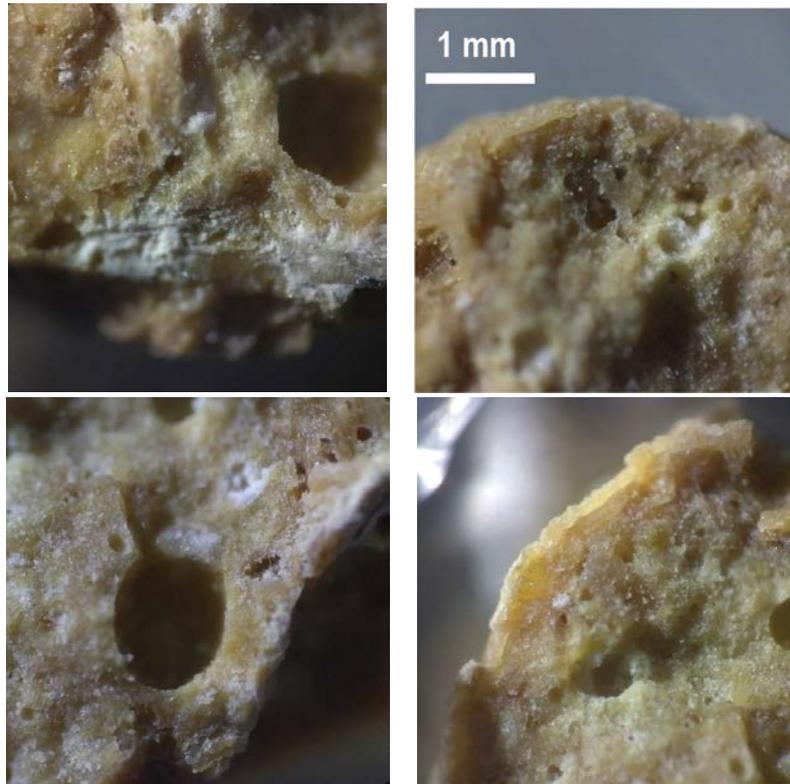


図 3.1.2-43 フッ化残渣の表面の拡大写真

## 2) フッ化試験後の回収物の分析結果

## a) フッ化残渣の重量

フッ化残渣の重量は 272.1 mg であった。フッ化前の試料は 572 mg であったことから、多くの元素がフッ化揮発したことが示唆された。

## b) フッ化残渣の固体分析結果

フッ化残渣の XRD 分析を実施した結果を図 3.1.2-44 に示す。CaZrF<sub>6</sub> の回折パターンと一致したため、フッ化残渣には CaZrF<sub>6</sub> が含まれることが示された。他に同定されていないピークは明瞭には見られなかった。

フッ化残渣の XRF 分析を行い、元素濃度の測定値に対して試料の重量を乗じることで試料中の元素量を評価した結果を表 3.1.2-15 に示す。XRF 分析はフッ化残渣の側面と、破断した後の断面に対して実施した。ほとんどの元素について側面と断面で元素量は同等であることから、定量結果への分析する部位による影響は小さいことが示された。核燃料物質の U と Pu や実デブリの主成分である Si についてはフッ化残渣中にほとんど残留していないことから、ほぼ全量がフッ化揮発したことが示された。

フッ化残渣の  $\gamma$  線分析結果を表 3.1.2-16 に示す。Nb については、フッ化後に放射能が 1/10 以下になっており、Nb の高次フッ化物は揮発性が高いため、フッ化揮発したと考えられる。Co については、フッ化残渣では検出下限以下に放射能が低下したが、測定感度が低く、また Co は揮発性の高いフッ化物は生成しないため、フッ化揮発はほぼしていないと考えられる。Cs、Eu、Am については同等量がフッ化残渣中に残留しているため、本試験の条件ではほぼ固体として残留することが示された。

## c) フッ化残渣の溶解分析結果

フッ化残渣の  $\alpha$  線分析を実施するため、フッ化残渣を溶解して  $\alpha$  線分析用の試料を作製した。フッ化残渣はほぼ溶解したものの、フッ化残渣 272.1 mg に対して、溶解時に 12 mg の未溶解物が発生した。

試料の  $\alpha$  線分析を行い、フッ化残渣中の  $\alpha$  核種の放射能を評価した結果を表 3.1.2-17 に示す。Pu の放射能は検出下限以下 (N. D.) であり、未溶解物の全体の  $\alpha$  放射能は非常に低く、溶液中に  $\alpha$  核種はほぼ溶解していることが示された。また、フッ化前試料と比べて、<sup>239</sup>Pu と <sup>240</sup>Pu の放射能の合計値が 1/100 以下になっているため、Pu のほぼ全量がフッ化揮発したことが示された。

不溶解物の  $\gamma$  線分析を実施した結果を表 3.1.2-18 に示す。いずれの核種もフッ化残渣の  $\gamma$  線分析結果 (表 3.1.2-16) と比較して 1/10~1/100 程度になっていた。核種による不溶解物中への残留しやすさへの影響は特に見られなかった。

## d) 揮発物の分析

フッ化により揮発した元素は、CT 中に回収されるか、反応容器の内面に付着して回収される。CT 中のガスはバブラーに吹き込むことで溶解させ、また CT と反応容器の内面に付着した物質は溶液で洗浄して回収した。

反応容器内面と CT (6 バッチ分) で回収した溶液について、 $\alpha$  線分析により Pu の放射能を評価した結果を表 3.1.2-19 に示す。Pu はほぼ反応容器の内面から回収された。フッ化揮発した PuF<sub>6</sub> は PuF<sub>4</sub> に分解しやすい性質があり、本研究ではバッチ式の反応炉でフッ化したため

反応容器内から CT へ PuF<sub>6</sub> が移行しにくく、その結果 Pu の多くが反応容器の内面から検出されたと考えられる。なお、国内で実施した模擬廃棄物のフッ化試験のように、ガス流通式でフッ化することで PuF<sub>6</sub> を反応容器外で回収することは可能であると考えられる。また、フッ化前試料中の <sup>239</sup>Pu と <sup>240</sup>Pu の放射能 (4.2×10<sup>5</sup> Bq) と比較して、同じオーダー (2.8×10<sup>5</sup> Bq) で Pu が揮発物として回収されたため、フッ化残渣中に Pu がほとんど残されていないかった結果と合わせて、Pu はフッ化により揮発したことが示された。

揮発物のγ線分析を実施した結果を表 3.1.2-20 に示す。測定した核種については、CT にはほとんど移行していないことが示された。反応容器の内面で検出された核種については、フッ化前試料中の放射能と比較して、Cs、Nb、Co の付着量が若干多いことが示された。

揮発物の元素濃度を ICP-MS で分析した結果を表 3.1.2-21 に示す。U と Si の多くは CT で回収されたため、フッ化揮発しやすく、かつ反応容器外に移行しやすいことが示された。Ni、Fe、Cr については、CT から検出されたものについては SUS 製の CT から洗浄時に成分が溶出した影響があったと考えられる。Cr は国内の模擬廃棄物のフッ化試験においても一部が揮発したため、本試験でも一部がフッ化揮発した可能性がある。

表 3.1.2-15 フッ化残渣の XRF 分析結果

(単位 : mg)

元素	フッ化前試料	フッ化残渣 (側面)	フッ化残渣 (断面)
Zr	29.5	93.6	86.5
Ca	23.9	30.5	33.7
Mg	23.5	0.1	16.5
Fe	62.3	27.5	19.0
Ni	0.9	12.4	1.3
Cr	7.0	10.6	6.1
Al	22.3	9.6	14.4
K	6.1	5.6	10.3
Mn	3.0	2.9	2.6
Si	124.1	1.8	0.1
Sr	0.1	0.2	0.1
Ti	1.6	0.0	0.0
U	33.1	0.0	0.0
Pu	0.7	0.0	0.0
O/F	234.5	78.9	81.6

表 3.1.2-16 フッ化残渣の  $\gamma$  線分析結果

(単位 : Bq)

核種	$^{137}\text{Cs}$	$^{94}\text{Nb}$	$^{154}\text{Eu}$	$^{155}\text{Eu}$	$^{241}\text{Am}$	$^{60}\text{Co}$
フッ化前試料	$1.27 \times 10^7$	$1.38 \times 10^4$	$1.25 \times 10^5$	$1.3 \times 10^4$	$1.5 \times 10^6$	$6.7 \times 10^2$
フッ化残渣	$1.06 \times 10^7$	$< 1.3 \times 10^3$	$1.5 \times 10^5$	$1.3 \times 10^4$	$1.35 \times 10^6$	$< 5.6 \times 10^2$

表 3.1.2-17 フッ化残渣の  $\alpha$  線分析結果

(単位 : Bq)

	全 $\alpha$ 放射能	$^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$
溶解液	$4.7 \times 10^7$	$2.9 \times 10^3$	$5.2 \times 10^1$
未溶解物	約 $2 \times 10^3$	N. D.	N. D.
フッ化前試料 (評価値)	-	$4.2 \times 10^5$	$4.0 \times 10^5$

表 3.1.2-18 フッ化残渣溶解時の不溶解物の  $\gamma$  線分析結果

核種	$^{137}\text{Cs}$	$^{94}\text{Nb}$	$^{154}\text{Eu}$	$^{155}\text{Eu}$	$^{241}\text{Am}$	$^{60}\text{Co}$
放射能 (Bq)	$3.4 \times 10^5$	$< 1.2 \times 10^2$	$5.3 \times 10^3$	$5.2 \times 10^2$	$4.4 \times 10^4$	$< 6 \times 10^1$

表 3.1.2-19 揮発物の Pu 分析結果  
(単位 : Bq)

	$^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$
反応容器 内面	$2.6 \times 10^5$
CT 1	$5.6 \times 10^3$
CT 2	$4.6 \times 10^3$
CT 3	$2.5 \times 10^3$
CT 4	$3.0 \times 10^3$
CT 5	$1.1 \times 10^3$
CT 6	$2.4 \times 10^3$
合計	$2.8 \times 10^5$

表 3.1.2-20 揮発物の  $\gamma$  線分析結果

(単位 : Bq)

	$^{137}\text{Cs}$	$^{94}\text{Nb}$	$^{154}\text{Eu}$	$^{155}\text{Eu}$	$^{241}\text{Am}$	$^{60}\text{Co}$
反応容器 内面	$2.6 \times 10^6$	$2.0 \times 10^3$	N. D.	N. D.	$7.7 \times 10^3$	$2.5 \times 10^2$
CT 1	$3.5 \times 10^1$	N. D.	N. D.	N. D.	$2.8 \times 10^1$	N. D.
CT 2	$2.9 \times 10^1$	$7.0 \times 10^{-1}$	N. D.	N. D.	$2.4 \times 10^1$	N. D.
CT 3	$9.3 \times 10^1$	$2.0 \times 10^{-1}$	N. D.	N. D.	$2.0 \times 10^1$	N. D.
CT 4	$1.8 \times 10^2$	$4.6 \times 10^0$	N. D.	N. D.	$2.1 \times 10^1$	N. D.
CT 5	$8.9 \times 10^1$	$7.0 \times 10^{-1}$	N. D.	N. D.	$5.0 \times 10^0$	N. D.
CT 6	$6.7 \times 10^2$	$9.3 \times 10^0$	N. D.	N. D.	$1.4 \times 10^1$	N. D.
合計	$2.6 \times 10^6$	$2.0 \times 10^3$	N. D.	N. D.	$7.8 \times 10^3$	$2.5 \times 10^2$

表 3.1.2-21 揮発物の元素濃度分析結果

(単位：μg)

	Si	U	Ni	Fe	Zr	Ca	Cr	Al
反応容器 内面	$7.5 \times 10^3$	$5.2 \times 10^3$	$1.2 \times 10^4$	$3.0 \times 10^4$	N. D.	$8.6 \times 10^2$	$7.9 \times 10^3$	N. D.
CT 1	$6.8 \times 10^4$	$8.8 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	N. D.	$8.2 \times 10^2$	$2.1 \times 10^3$	N. D.
CT 2	$6.4 \times 10^4$	$6.2 \times 10^3$	$5.5 \times 10^2$	$4.9 \times 10^3$	N. D.	$6.0 \times 10^2$	$1.1 \times 10^3$	N. D.
CT 3	$2.1 \times 10^4$	$5.0 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	$5.0 \times 10^4$	N. D.	$6.3 \times 10^2$	$9.9 \times 10^3$	N. D.
CT 4	$1.0 \times 10^4$	$3.0 \times 10^3$	$1.5 \times 10^3$	$4.1 \times 10^4$	N. D.	$3.3 \times 10^2$	$7.8 \times 10^3$	N. D.
CT 5	$9.6 \times 10^3$	$1.0 \times 10^3$	$9.5 \times 10^2$	$8.5 \times 10^3$	N. D.	$5.0 \times 10^1$	$1.9 \times 10^3$	N. D.
CT 6	$5.5 \times 10^3$	$6.8 \times 10^2$	$1.2 \times 10^3$	$1.1 \times 10^4$	N. D.	$2.5 \times 10^1$	$2.8 \times 10^3$	N. D.
合計	$1.9 \times 10^5$	$3.0 \times 10^4$	$1.9 \times 10^4$	$1.6 \times 10^5$	N. D.	$3.3 \times 10^3$	$3.3 \times 10^4$	N. D.

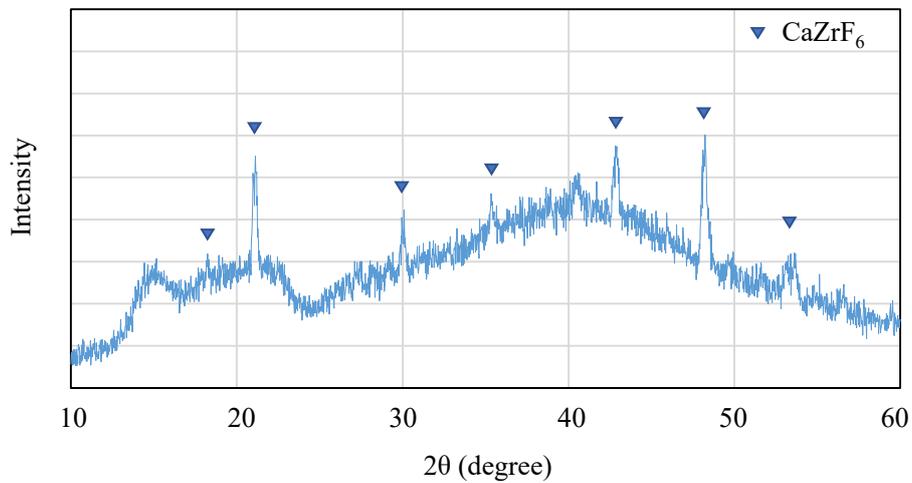


図 3.1.2-44 フッ化残渣の XRD 分析結果

④ フッ化挙動の評価結果

チェルノブイリ実デブリをフッ化した際の各元素の揮発率を評価した結果を表 3.1.2-22 に示す。各元素の揮発率は、国内での模擬廃棄物のフッ化試験の場合と同様に、下記の式(4)で評価した。

(各元素の揮発率)

$$= \{1 - (\text{フッ化残渣中の元素量}) / (\text{フッ化前試料中の元素量})\} \times 100 \quad \text{式(4)}$$

核燃料物質のUとPuについては揮発率が99%と評価され、チェルノブイリ実デブリの場合も核燃料物質をフッ化揮発して分離可能であることが示された。また、Siについても同様にほぼ全量がフッ化揮発することが示された。TiやNbについては、TiF<sub>4</sub>やNbF<sub>5</sub>等の高次フッ化物を生成するため、物量としては多くないものの、高い揮発率でフッ化揮発することが示された。その他の元素については、揮発率はそれほど高くなく、フッ化物の揮発性は低いことから、フッ化揮発せずに固体として残留することが示されたと考えられる。

表 3.1.2-22 チェルノブイリ実デブリのフッ化試験における各元素の揮発率

	フッ化前試料中の 元素量 (mg)	フッ化残渣中の 元素量 (mg)	揮発率 <sup>※4</sup> (%)
U	33.1	0.0	99
Pu	4.2×10 <sup>5</sup> ※1	2.9×10 <sup>3</sup> ※1	99
Si	124.1	1.8	99
Zr	29.5	93.6	0
Fe	62.3	27.5	56
Ni	0.9	12.4	0
Cr	7.0	10.6	0
Ca	23.9	30.5	0
Mg <sup>※2</sup>	23.5	16.5	30
Al	22.3	9.6	57
K	6.1	5.6	8
Mn	3.0	2.9	3
Sr	0.1	0.2	0
Ti	1.6	0.0	99
Cs	1.3×10 <sup>7</sup> ※3	1.1×10 <sup>7</sup> ※3	17
Nb	1.4×10 <sup>4</sup> ※3	1.3×10 <sup>3</sup> ※3	91
Eu	1.3×10 <sup>5</sup> ※3	1.5×10 <sup>5</sup> ※3	0
Am	1.5×10 <sup>6</sup> ※3	1.4×10 <sup>6</sup> ※3	10

※1 <sup>239</sup>Pu と <sup>240</sup>Pu の放射能の合計とした。

※2 側面での評価値が特に低かったため、断面の値を採用。

※3 <sup>137</sup>Cs、<sup>94</sup>Nb、<sup>154</sup>Eu、<sup>241</sup>Am の放射能。

※4 負の場合は0とした。

## ⑤ まとめ

本研究では、実デブリのフッ化挙動を評価するため、また、模擬廃棄物を用いた試験では知見が得られないPuについてのフッ化挙動やフッ化揮発率を評価することを目的とし、チェルノブイリ実デブリを用いたフッ化試験を行った。

チェルノブイリ実デブリとしてBrown lavaを使用した。Brown lavaはケイ酸ガラス成分を多く含むと報告されており、本研究で検討対象としているMCCI生成物として適している。バッチ式反応炉で600～650℃においてフッ素と反応させたところ、チェルノブイリ実デブリはフッ素とよく反応し、そのままの形状を留めつつ、固体内部までしっかりとフッ化反応が進むことが示された。

核燃料物質であるUとPuについては99%がフッ化揮発した。このことから、核燃料物質をフッ化揮発させて分離するコンセプトが成立する見通しが得られた。また、主要なコンクリート成分であるSiも、国内でも模擬廃棄物のフッ化試験と同様にほぼ全量がフッ化揮発することが示された。また、微量成分であるTiやNbもフッ化揮発することが示された。大部分のU、Pu、Siがフッ化揮発すること、Zr、Fe、Ca、Alが固体として残留することが分かった。

フッ化残渣については、XRD分析によりCaZrF<sub>6</sub>が生成していることが示された。なお、国内の模擬廃棄物のフッ化試験でも同じ化合物が生成していた。令和3年度の国内での模擬廃棄物のフッ化試験でも形状を留めつつ固体内部までフッ化反応が進んだため、実デブリと模擬廃棄物のフッ化反応は類似していることが示唆された。

### 3.1.3 まとめ

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ことで、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して合理的に管理可能にする手法を開発している。フッ化プロセスを構築するためには、核燃料物質を含む燃料デブリ（RPV内の燃料デブリとRPV外でコンクリートと反応した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。公募採択事業[5]ではRPV内の燃料デブリを想定して模擬物質のフッ化挙動を評価し、核燃料物質を高い分離率（90%以上）で分離できる見通しを得た。

本研究では、まだ評価していない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した。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。本研究では、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ため、前掲の表3.1.1-1に示す模擬物質を調製し、そのフッ化挙動を評価した。また、実デブリのフッ化挙動やPuのフッ化挙動を評価するため、ロシアのKRIにおいてチェルノブイリ実デブリのフッ化試験を行った。チェルノブイリ実デブリとして用いたBrown lavaはMCCI生成物の代表的な成分であるケイ酸ガラスや二酸化物固溶体を含むため、そのフッ化挙動に関する知見は1Fの燃料デブリに対しても応用できると考えられる。

模擬廃棄物及びチェルノブイリ実デブリのフッ化試験結果のまとめを表3.1.2-23に示す。本研究では、酸化還元条件をパラメータとして調製した3種の模擬廃棄物、1Fにおいてコンクリート上に溶融炉心が落下してMCCIを起こしたことを模擬して温度勾配下でコンクリート上においてUを含む試料を溶融固化した模擬廃棄物、チェルノブイリ実デブリの合計5種の試料についてフッ化試験を実施した。フッ化前試料は酸化物や金属の成分を含むことを評価した上で、フッ化試験に供給した。いずれの試料もフッ素ガスと良く反応し、固体内部まで反応が進行した。フッ化後は様々な固体のフッ化物及びフッ化物錯体（ $\text{CaZrF}_6$ 等）が生成することが示された。フッ化揮発する元素については、UとPuの揮発率は90%以上となり、また、コンクリートの主成分であるSiもほぼ全量がフッ化揮発することが示された。

以上の結果より、本研究ではMCCI生成物のフッ化挙動を明らかにした。また、核燃料物質を高い分離率で分離できることが示されたことから、1Fの燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物からフッ化により核燃料物質を分離するコンセプトが成立する見通しを得た。今後、デブリ取出しに伴い発生する廃棄物の分別方法として、フッ化による分別方法を提案可能になったと考える。

表 3.1.2-23 フッ化試験結果のまとめ

	模擬廃棄物のフッ化試験				実デブリフッ化試験
	令和元年度	令和2年度	令和3年度	令和3年度	
フッ化前 試料外観 ( )内は重量	 (3.4 g)	 (3.2 g)	 (3.5 g)	 (7.7 g)	 (0.57 g)
生成相	<ul style="list-style-type: none"> <li>•(U,Zr)O<sub>2</sub>固溶体</li> <li>•コンクリート由来酸化物</li> <li>•AlやCaを含む酸化物</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•(U,Zr)O<sub>2</sub>固溶体</li> <li>•Ca,Al,Gd,Cr,Feが固溶</li> <li>•ケイ酸ガラス</li> <li>•U,Zr,Gd,Fe,Crが溶解</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•(U,Zr,Gd)O<sub>2</sub>固溶体</li> <li>•Ca,Al,Feが固溶</li> <li>•ケイ酸ガラス</li> <li>•Zr,U,Gdが溶解</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•ケイ酸ガラス(Si,Ca,Al,Fe,Na,Mg,K,Cr,U,Zr,Gdが溶解)</li> <li>•(U,Zr,Gd,Ca,Fe,Cr,Al)O<sub>2</sub>固溶体</li> <li>•FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、未溶解コンクリート</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Brown lavaを使用</li> <li>(ケイ酸ガラスや二酸化物固溶体等を含む)</li> </ul>
	金属	<ul style="list-style-type: none"> <li>•FeSiZr型金属間化合物</li> <li>•Fe/Cr(Ni)/Si/Al/Mo/(Zr/U) ※Uリッチ析出相もあり</li> </ul>	なし	なし	Ni-Fe合金
フッ化後 試料外観 ( )内は重量	 (3.4 g)	 (2.8 g)	 (1.5 g)	 (4.9 g)	 (0.27 g)
フッ化時間	90分	100分	65分	150分	8時間
フッ化挙動	<ul style="list-style-type: none"> <li>•固体内部まで反応</li> <li>•UとSiが揮発</li> <li>•フッ化物(ZrF<sub>4</sub>,CaZrF<sub>6</sub>,FeF<sub>3</sub>等)が生成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•固体内部まで反応</li> <li>•一部金属が未反応</li> <li>•UとSiが揮発</li> <li>•フッ化(CaZrF<sub>6</sub>,FeF<sub>3</sub>,Cr<sub>2</sub>F<sub>5</sub>等)が生成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•固体内部まで反応</li> <li>•UとSiが揮発</li> <li>•フッ化物(CaZrF<sub>6</sub>,AlF<sub>3</sub>等)が生成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•固体内部まで反応</li> <li>•UとSiが揮発</li> <li>•フッ化物(CaZrF<sub>6</sub>,AlF<sub>3</sub>等)が生成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•固体内部まで反応</li> <li>•U、Pu、Siが揮発</li> <li>•フッ化物(CaZrF<sub>6</sub>等)が生成</li> </ul>
U揮発率	95%	95%	99%	92%	99%(UおよびPu)

3.2 フッ化反応解析（再委託先：埼玉大学）

3.2.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）

令和元年度は、不純物が不均一に分散する廃棄物内に存在するウランのフッ化反応モデルを未反応核及び球減少モデル[10][11]を基に開発した（図 3.2-1）。令和2年度は、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フッ化反応モデルを拡張し、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。不純物を含むデブリの組成を用いたシミュレーションは実験結果と一致し、その妥当性を確認した（図 3.2-2）。また、フッ化装置内の温度及び  $UF_6$  濃度の分布を計算することができた（図 3.2-3）。

a) 反応モデルの考え方



b) 解析ドメイン

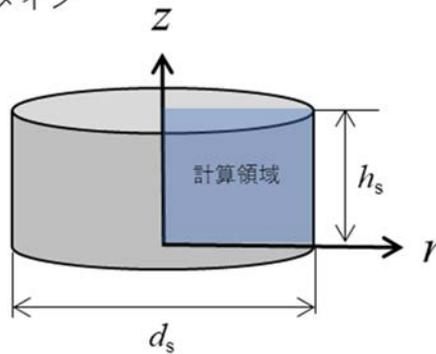


図 3.2-1 反応モデルの考え方及び解析対象の概略図

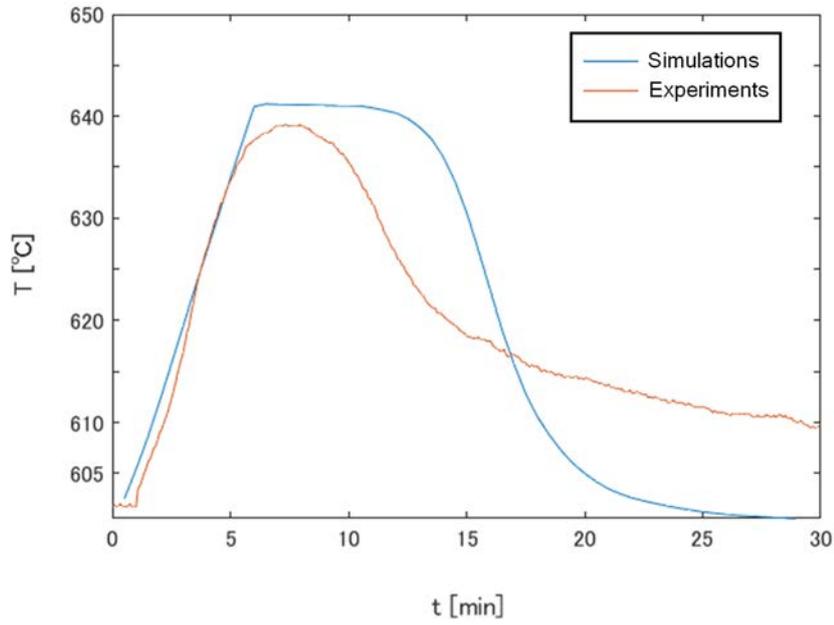


図 3. 2-2 試料ポート底部の温度の時間変化

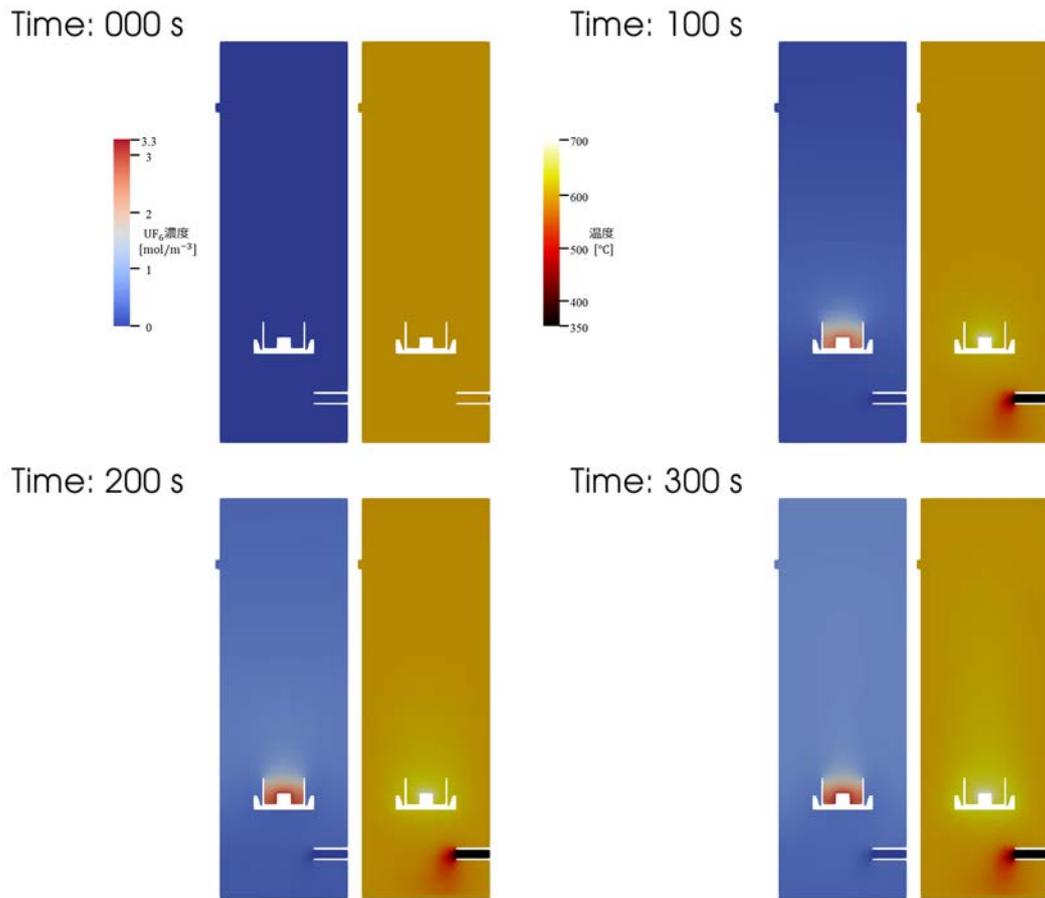


図 3. 2-3 装置内の  $UF_6$  濃度分布及び温度分布

### 3.2.2 令和3年度実施内容及び成果

令和3年度は、フッ化反応のモデルを数値流体力学シミュレーションコードに組み込み、装置内の温度及び各成分濃度をより正確に予測できるようにフッ化反応装置のシミュレーションコードを開発した。令和2年度に開発したフッ化反応モデル及びフッ化反応装置のシミュレーションコードでは、フッ化に伴う固体試料の体積変化を考慮できていなかった。これを改善するために、令和3年度は二流体モデルを応用したシミュレーションコードの開発を実施した。

図3.2-4にフッ化反応装置のモデルを示す。装置は、幅10 cm、高さ40 cmの二次元矩形形状と仮定し装置下部よりフッ素ガスを供給し、上部よりフッ化反応で生成した気体と共に排出させる。装置内の中央に一辺が1 cmの立方体の固体試料（原料）を設置した。固体試料は試料ポートを模した厚さ25 mmの壁に囲まれているとした（図3.2-5）。流体は非圧縮性ニュートン流体とし、固体試料は速度0の流体とみなし、二流体モデルで定式化した。その支配方程式は以下の通りである。

#### 連続の式

$$\frac{\partial \rho_g \alpha_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g u_g) = S_g \quad \text{式(5)}$$

$$\frac{\partial \rho_s \alpha_s}{\partial t} = S_s \quad \text{式(6)}$$

$$\alpha_g + \alpha_s = 1, S_g + S_s = 0 \quad \text{式(7)}$$

#### 運動量保存式

$$\frac{\partial (\alpha_g \rho_g u_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g u_g u_g) = \nabla p + \nabla \cdot \rho_g \tau_g + \rho_g g + M_g + F \quad \text{式(8)}$$

#### エネルギー保存式

$$\frac{\partial (\alpha_g \rho_g h_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g h_g u_g) = \nabla \cdot (\alpha_g \lambda_g \nabla T_g) \quad \text{式(9)}$$

$$\frac{\partial (\alpha_s \rho_s h_s)}{\partial t} = \nabla \cdot (\alpha_s \lambda_s \nabla T_s) + Q_s \quad \text{式(10)}$$

#### 成分（質量分率）の保存式

$$\frac{\partial (\alpha_g \rho_g Y_{gi})}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g Y_{gi} u_g) = \nabla \cdot (D_i \alpha_g \rho_g \nabla Y_{gi}) + S_{Y_{gi}} \quad \text{式(11)}$$

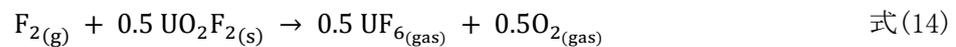
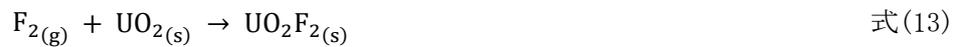
$$\frac{\partial (\alpha_s \rho_s Y_{si})}{\partial t} = S_{ysi} \quad \text{式(12)}$$

ここで、 $t$ は時間、 $\alpha$ は体積分率、 $\rho$ は密度、 $Y$ は質量分率、 $u$ は流速、 $S$ は反応による物質の生成（消滅）速度、 $p$ は圧力、 $M$ は反応による運動量変化、 $T$ は温度、 $F$ は外力、 $h$ はエンタル

ピー、 $\lambda$ は熱伝導率、 $D$ は物質拡散係数、 $Q$ は反応熱である。また、下添え字として  $g$  は気相、 $s$  は分散層、 $i$  は成分番号をそれぞれ表す。

これらの支配方程式を離散化し OpenFOAM を用いて解いた。流れの境界条件として反応装置壁に滑りなし条件を与え、エネルギーの境界条件として反応装置側面に温度一定の条件を与えた。計算領域の下部には流入条件を、その上部には解放条件をそれぞれ与えた。

図 3.2-6 に  $UO_2$  のフッ化反応モデルを示す[10][11]。この反応モデルは未反応核モデルと球減少モデルを組み合わせたもので、これまで利用したものと同じである。最初に1段目の反応(式(13))が進行し、中間生成物の  $UO_2F_2$  が生成する。この中間生成物が層になって未反応の  $UO_2$  の核を覆う。この中間生成物層をフッ素ガスが拡散して、さらに内側の未反応核と反応し、徐々に未反応核の部分が小さくなり、最終的に消失する。また、中間生成物層の表面でもフッ素ガスと反応し2段目の反応(式(14))が進むことで最終的には粒子自身が消失する。



このモデルの反応速度式は以下の通りである。

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{0.5 C_{bF} / \rho_{UO_2}}{\frac{R^2 k_g k_2}{D_{eF}} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) + \frac{k_g k_2}{k_1} \left( \frac{R}{r_c} \right)^2 + \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_2}} \quad \text{式(15)}$$

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{1.0 C_{bF} / \rho_{UO_2}}{\left( 1 + \frac{k_2}{k_g} \right) \left\{ \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) \frac{r_c^2}{D_{eF}} + \frac{1}{k_1} \right\} + \frac{1}{k_g} \left( \frac{r_c}{R} \right)^2} \quad \text{式(16)}$$

ここで、 $R$ は粒子自身の半径、 $r_c$ は未反応核の半径、 $k_1$ 及び $k_2$ は、それぞれ(式(13))及び(式(14))の反応速度定数、 $k_g$ は $F_2$ のガス境膜物質移動係数、 $D_{eF}$ は中間生成物層内の $F_2$ の有効拡散係数、 $C_{bF}$ は $F_2$ のバルク濃度、 $\rho_{UO_2}$ は $UO_2$ のモル密度を表す。

これらを解くことによって $R$ 及び $r_c$ の時間変化を求めることができ、さらに式(10)～式(12)の反応項 $S$ 及び熱の生成項 $Q$ の値が求められる。

表 3.2-1 に解析条件を示す。試料の初期固相体積率 $\alpha_{s0}$ を変えた3つのケースを実施した。試料体積が一定のため、 $\alpha_{s0}$ によって初期試料の質量が変化する。フッ素ガスの流入速度は実験におけるフッ素の体積流量と同じになるように設定した。

表 3.2-2 にシミュレーションコードの妥当性の評価に用いた実験条件、特に試料の元素構成比を示す。Run1は過去の公募研究[5]で実施した $UO_2$ のみのフッ化試験の条件である。Run2及びRun3は、本研究で実施したフッ化試験の条件である。

開発したシミュレーションコードを用いてシミュレーションを行った結果として、図 3.2-7 及び図 3.2-8 に Case1 ( $\alpha_{s0} = 0.9$ ) における試料ボート底部の温度及び反応器出口の $UF_6$ の流出速度の時間変化をそれぞれ示す。また、図 3.2-9、図 3.2-10、及び図 3.2-11 に 500 秒、1000 秒、及び 1500 秒における装置内の $UF_6$ 濃度分布、 $O_2$ 濃度分布、及び温度分布をそれぞれ示す。時刻 0 で急激に温度が上昇したあと、一旦温度が減少し、1500 秒までほぼ単調に温度が上昇し

ている。UF<sub>6</sub>の流出速度も温度に対応して増加し 1500 秒でゼロとなり、UF<sub>6</sub>の排出が停止した。反応はこの時点で終了したものと考えられる。

図 3.2-12 及び図 3.2-13 に Case2 ( $\alpha_{s0} = 0.6$ ) における試料ポート底部の温度及び反応器出口の UF<sub>6</sub> の流出速度の時間変化をそれぞれ示す。図 3.2-14、図 3.2-15、及び図 3.2-16 に 400 秒、800 秒、及び 1200 秒における装置内の UF<sub>6</sub> 濃度分布、O<sub>2</sub> 濃度分布、及び温度分布をそれぞれ示す。Case1 と同様に、時刻 0 で急激に温度が上昇したあと、一旦温度が減少し、その後上昇に転じ 1000 秒付近で最大値を示している。UF<sub>6</sub> の流出速度も温度に対応して増加し 1000 秒付近で 0 となり、UF<sub>6</sub> の排出が停止した。反応はこの時点で終了したものと考えられる。

図 3.2-17 及び図 3.2-18 に Case3 ( $\alpha_{s0} = 0.3$ ) における試料ポート底部の温度及び反応器出口の UF<sub>6</sub> の流出速度の時間変化をそれぞれ示す。図 3.2-19、図 3.2-20、及び図 3.2-21 に 200 秒、400 秒、及び 600 秒における装置内の UF<sub>6</sub> 濃度分布、O<sub>2</sub> 濃度分布、及び温度分布をそれぞれ示す。Case1 及び Case2 と同様、温度は一旦上昇するが、その減少はそれほど大きくなく、すぐに上昇に転じ単調に温度が増加し 400 秒付近で最大値を示した。UF<sub>6</sub> の流出速度も温度に対応して増加し 500 秒付近で 0 となり、UF<sub>6</sub> の排出が停止した。反応はこの時点で終了したものと考えられる。

図 3.2-22 に Case1～Case3 における試料ポート底部の温度の時間変化を示す。 $\alpha_{s0}$  が大きいほど反応初期の温度減少が大きく、その後の反応の進行も遅い。また、 $\alpha_{s0}$  が小さいほど温度が高いことが分かる。これは、 $\alpha_{s0}$  が小さいほど試料の空隙が大きく、フッ素が試料内に拡散しやすくなり、反応がより進んだものと考えられる。

図 3.2-23 に Case3 における試料ポート底部の温度の時間変化について実験結果との比較を示す。本シミュレーションにおいては UO<sub>2</sub> のみを考慮しているので、Run1 の実験に相当する。図より、本計算結果は Run1 に最も近いことが分かる。今後、Run2 及び Run3 に相当するように、試料の装荷量を調整することによって、計算結果をよく再現できることが期待される。

表 3.2-1 解析条件

Case		1	2	3
初期固相体積率、 $\alpha_{s0}$	(-)	0.9	0.6	0.3
初期試料質量	(g)	9.306	6.204	3.102
フッ素ガス流入速度	(m/s)	0.005		

表 3.2-2 妥当性検討に使用した試験の試料の元素構成

Run		1		2		3	
種類	元素	質量 (mg)	構成比 (%)	質量 (mg)	構成比 (%)	質量 (mg)	構成比 (%)
核燃料物質	U	4407	100	908	35.5	935	36.2
被覆管	Zr	-	-	1210	47.4	486	18.8
構造材	Fe	-	-	246	9.6	737	28.6
	Cr	-	-	47	1.8	180	7.0
	Ni	-	-	42	1.6	128	5.0
コンクリート	Ca	-	-	42	1.6	43	1.7
	Al	-	-	28	1.1	38	1.5
FP/中性子毒	Gd	-	-	32	1.3	34	1.3
合計		4407	100	2555	100	2581	100

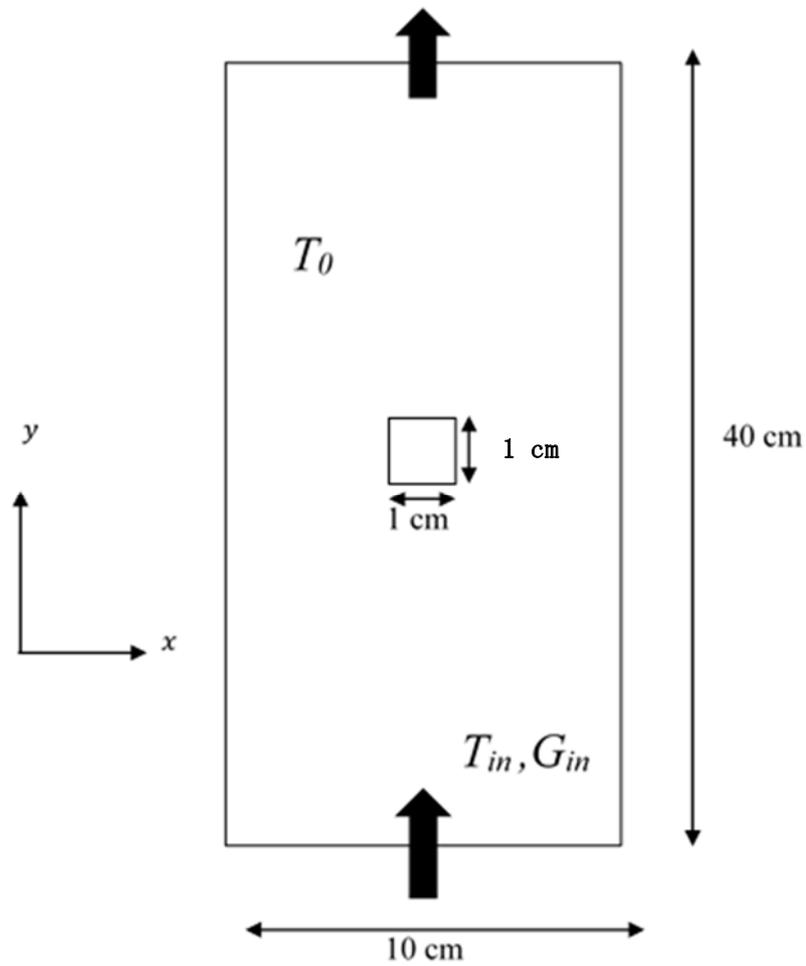


図 3.2-4 フッ化反応装置のモデル

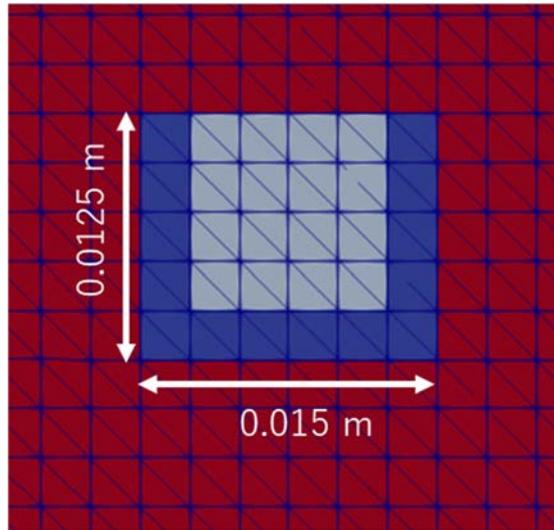


図 3.2-5 試料ポートのモデル

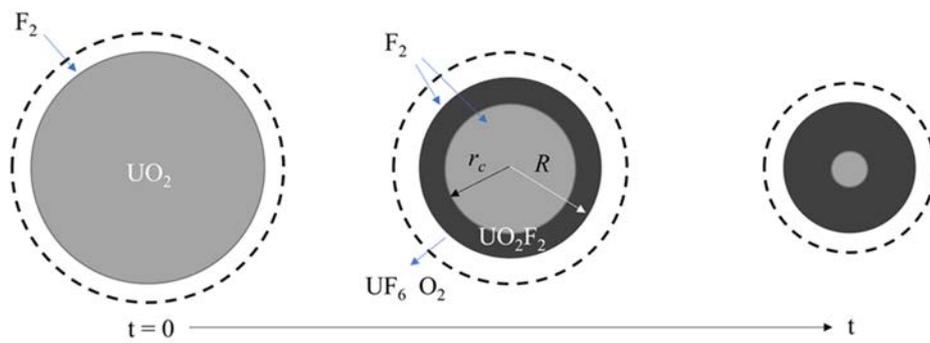


図 3.2-6  $\text{UO}_2$  のフッ化反応モデル

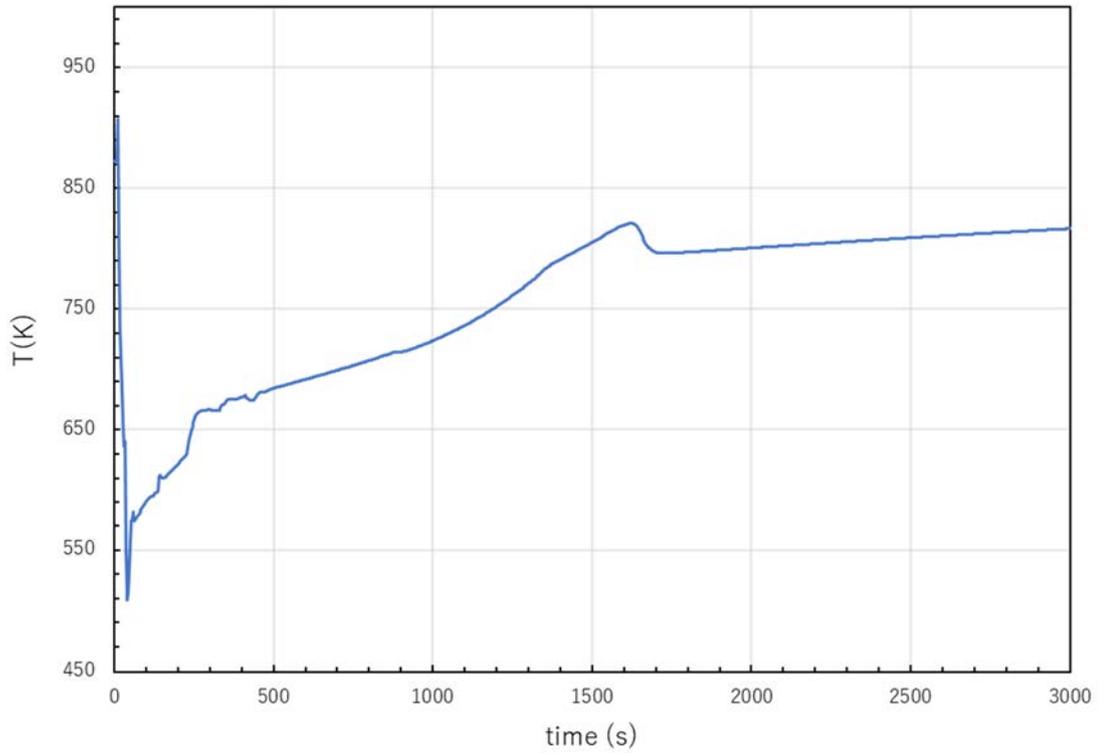


図 3.2-7  $\alpha_{s0} = 0.9$  における試料ポート底部の温度の時間変化

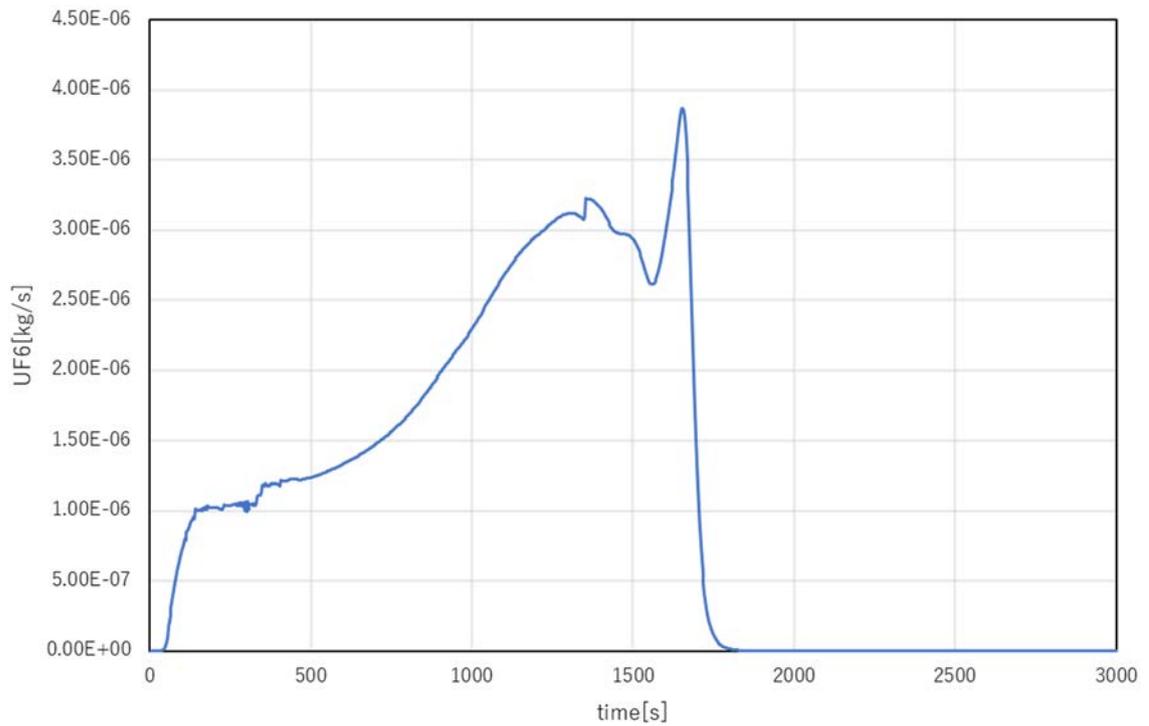


図 3.2-8  $\alpha_{s0} = 0.9$  における反応器出口の UF<sub>6</sub> の流出速度の時間変化

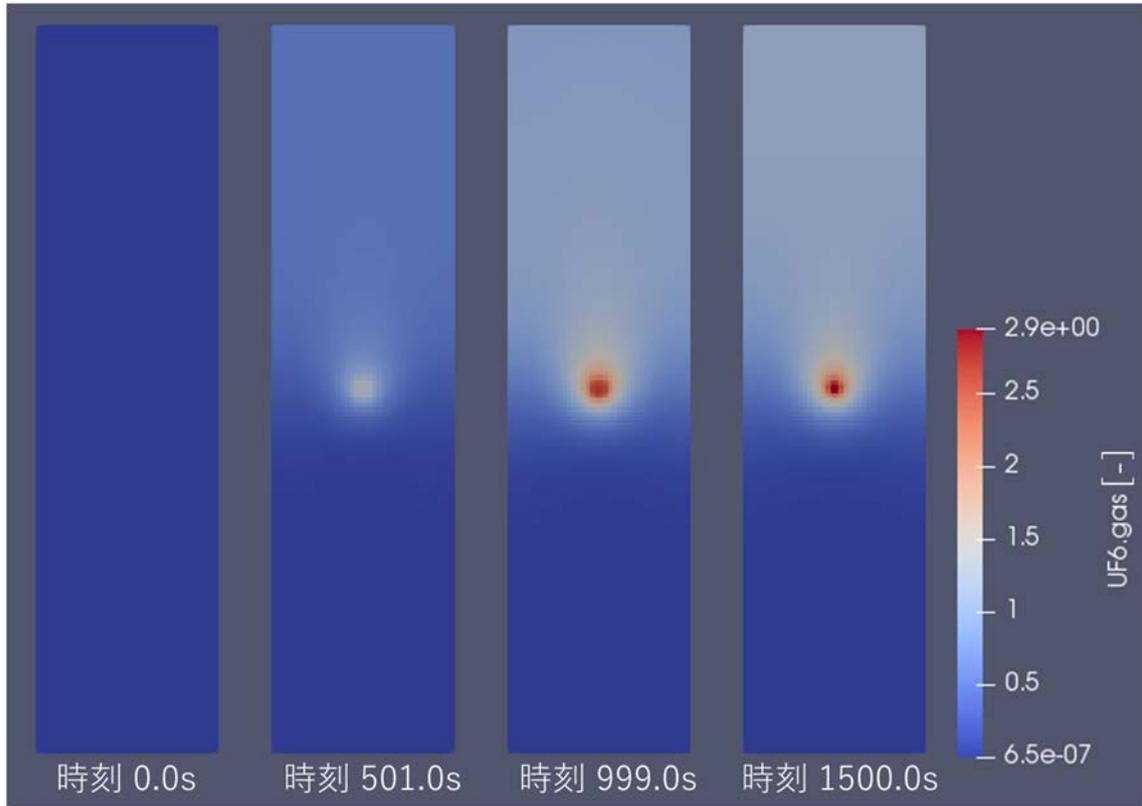


図 3.2-9  $\alpha_{s0} = 0.9$  における装置内の UF<sub>6</sub> 濃度分布

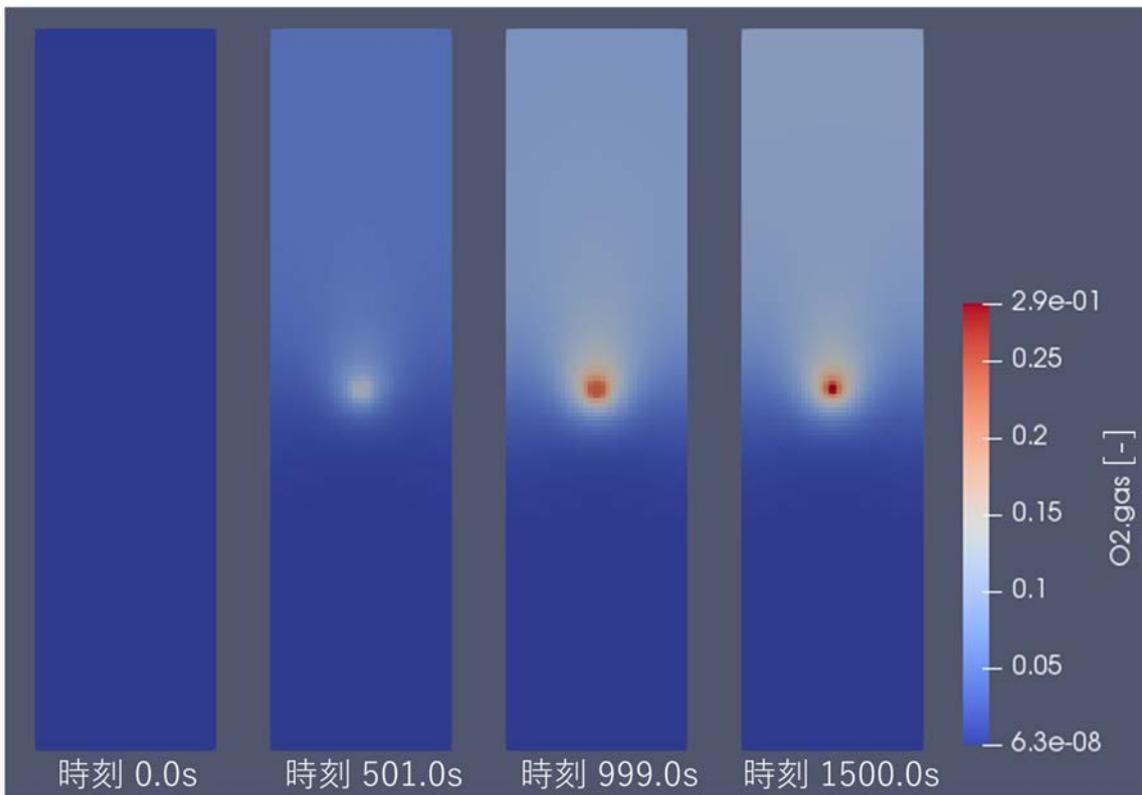


図 3.2-10  $\alpha_{s0} = 0.9$  における装置内の O<sub>2</sub> 濃度分布

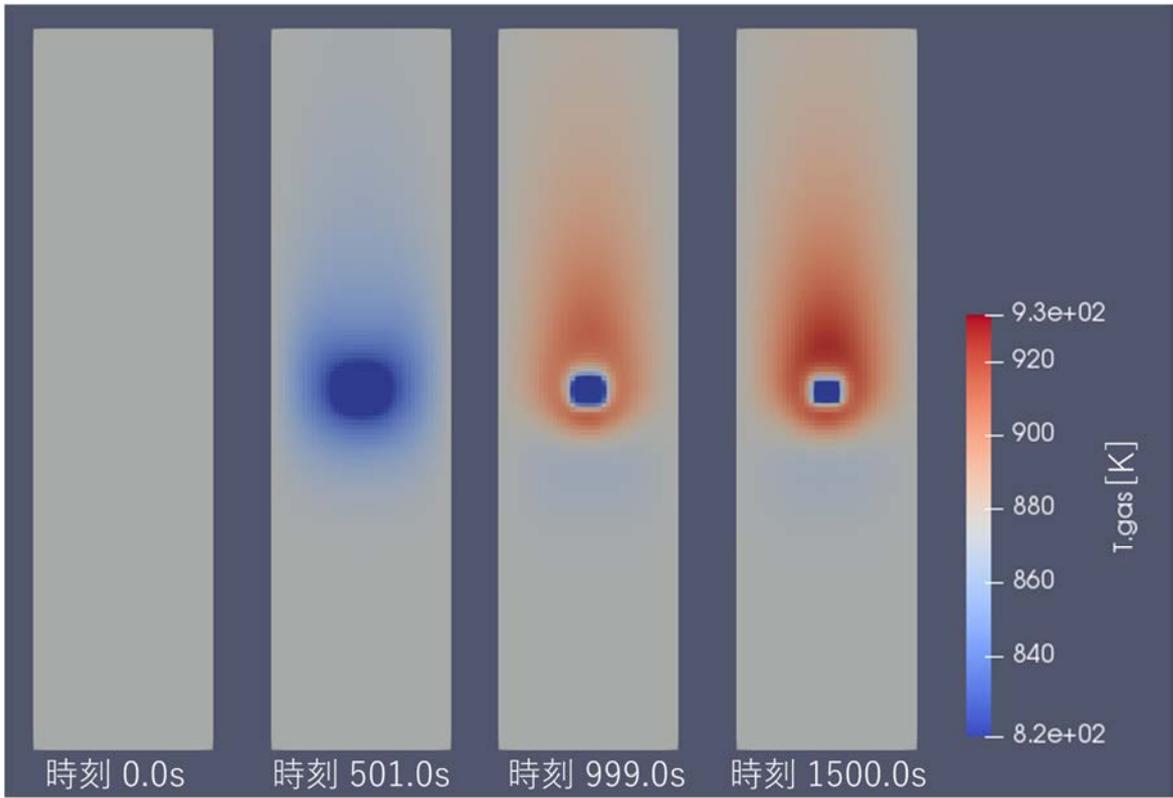


図 3.2-11  $\alpha_{s0} = 0.9$  における装置内の温度分布

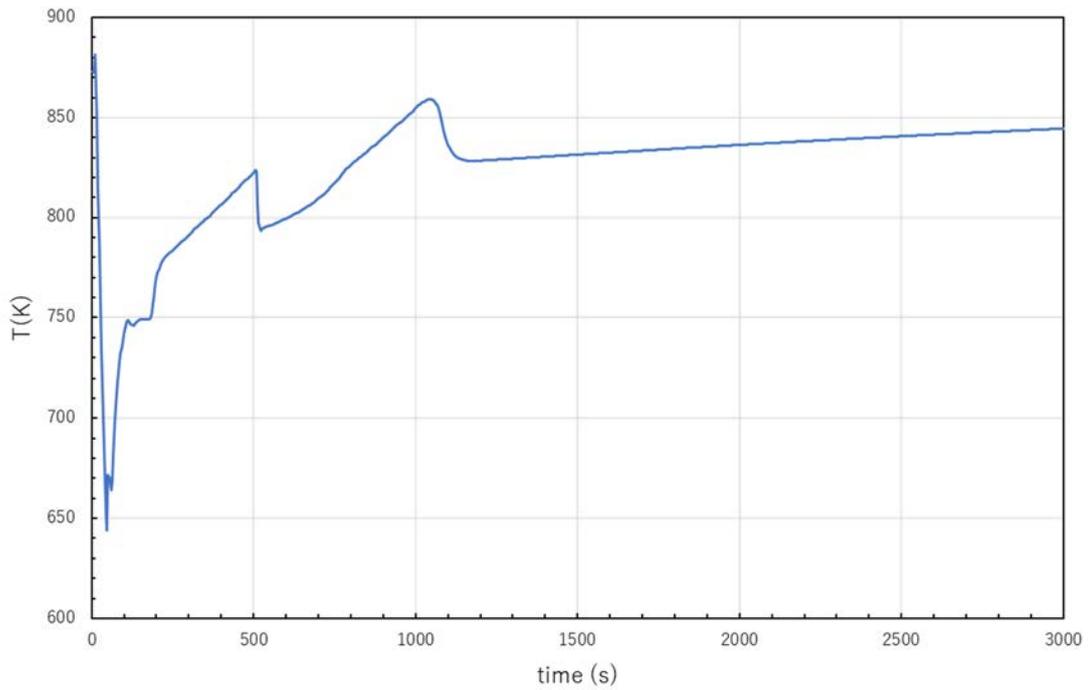


図 3.2-12  $\alpha_{s0} = 0.6$  における試料ポート底部の温度の時間変化

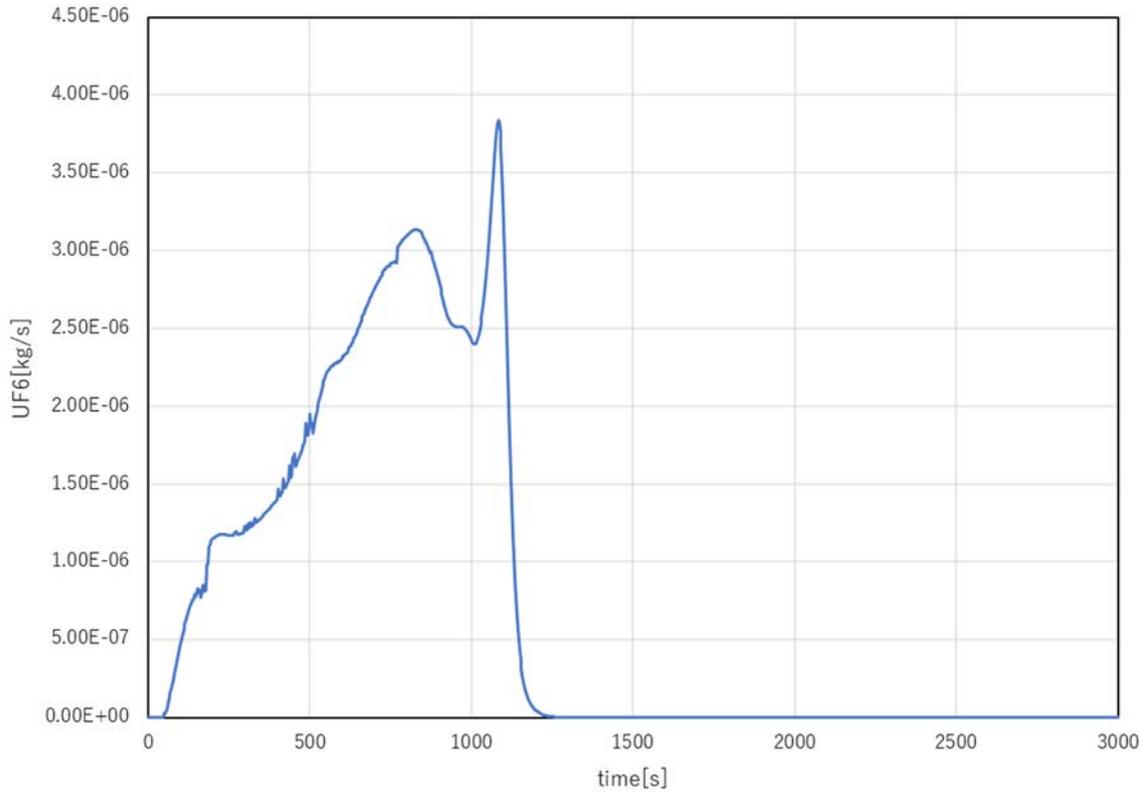


図 3.2-13  $\alpha_{s0} = 0.6$  における反応器出口の UF<sub>6</sub> の流出速度の時間変化

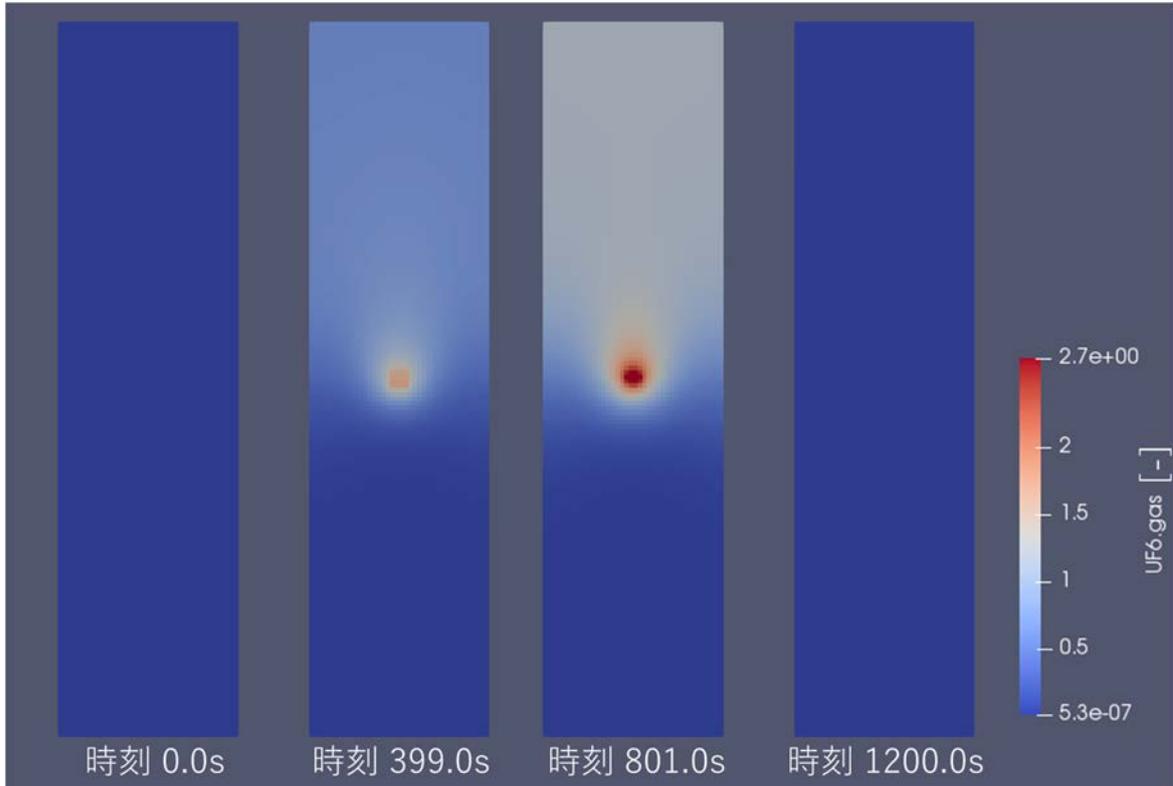


図 3.2-14  $\alpha_{s0} = 0.6$  における装置内の UF<sub>6</sub> 濃度分布

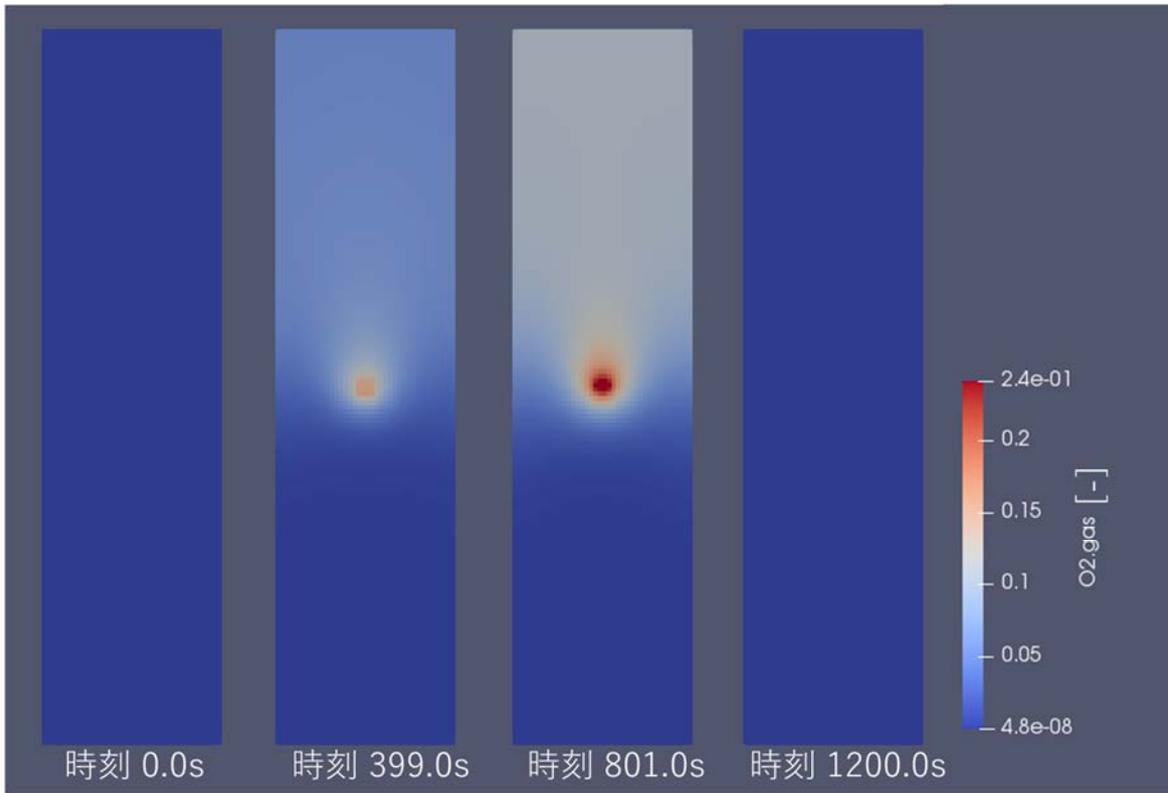


図 3.2-15  $\alpha_{s0} = 0.6$  における装置内の O<sub>2</sub> 濃度分布

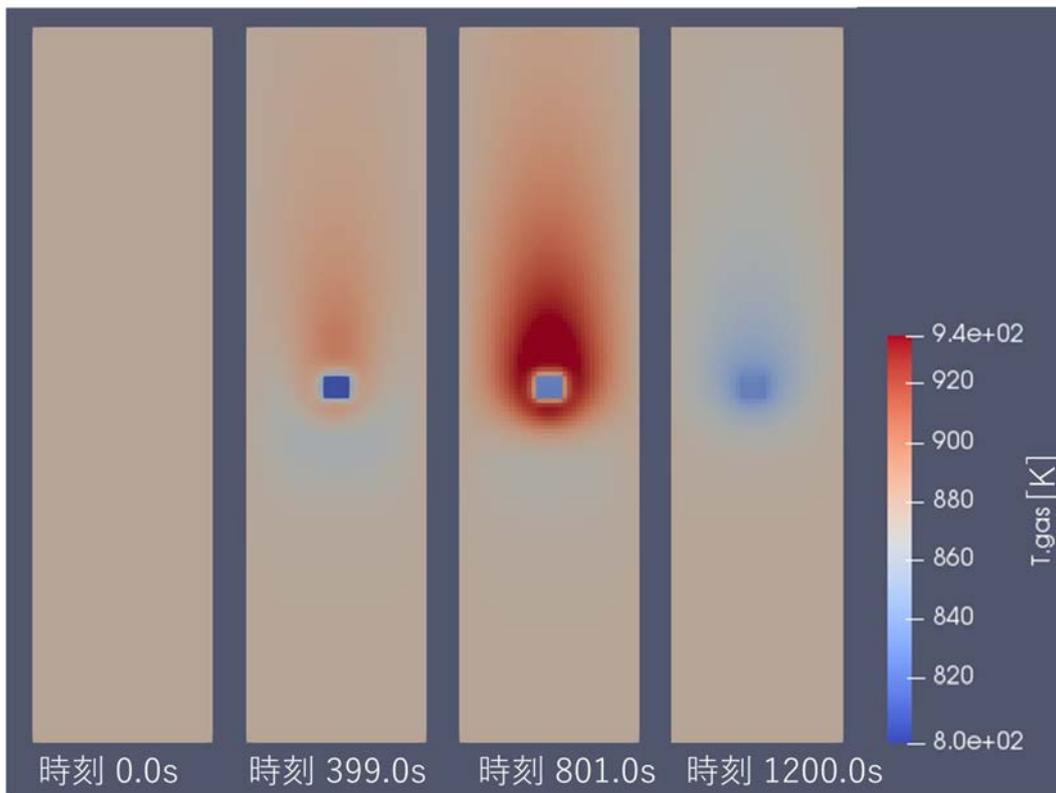


図 3.2-16  $\alpha_{s0} = 0.6$  における装置内の温度分布

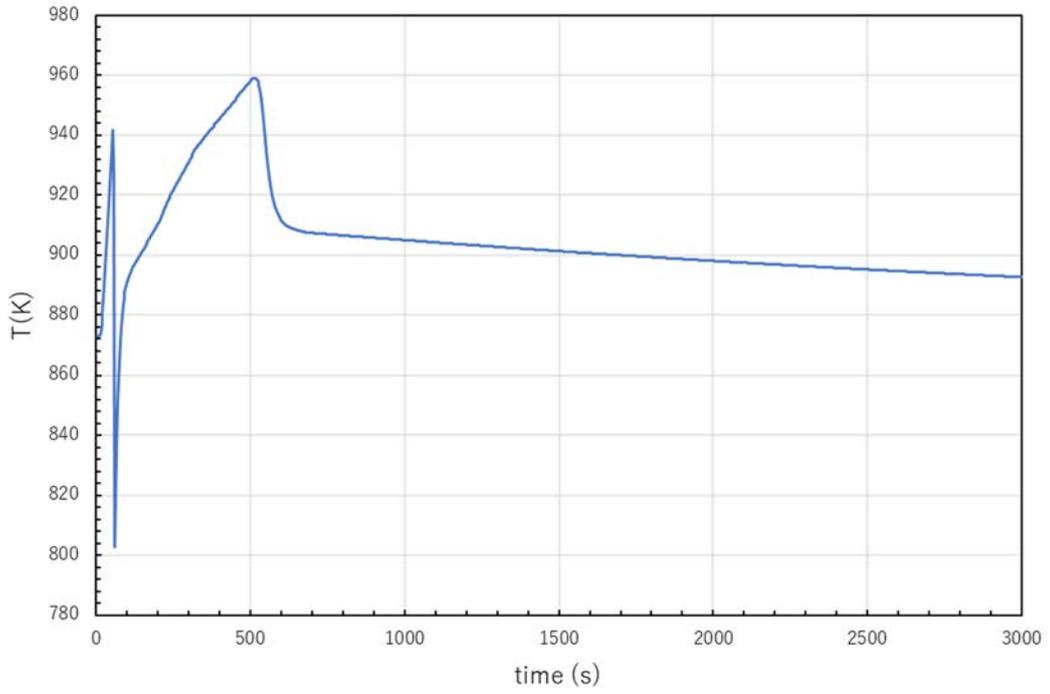


図 3.2-17  $\alpha_{s0} = 0.3$  における試料ポート底部の温度の時間変化

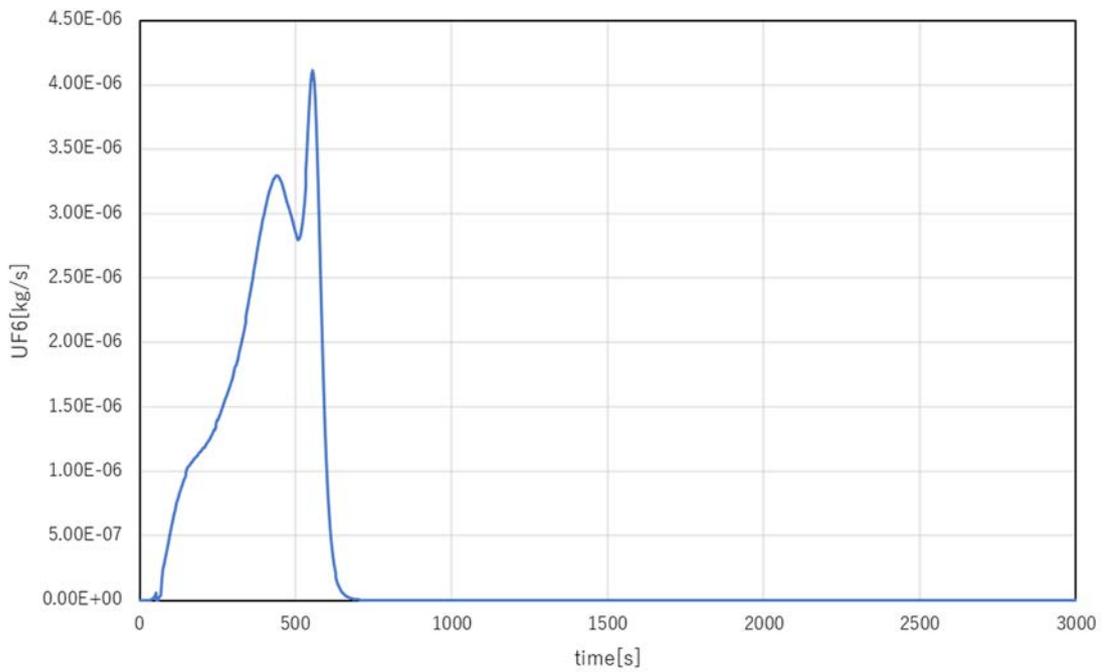


図 3.2-18  $\alpha_{s0} = 0.3$  における反応器出口の UF<sub>6</sub> の流出速度の時間変化

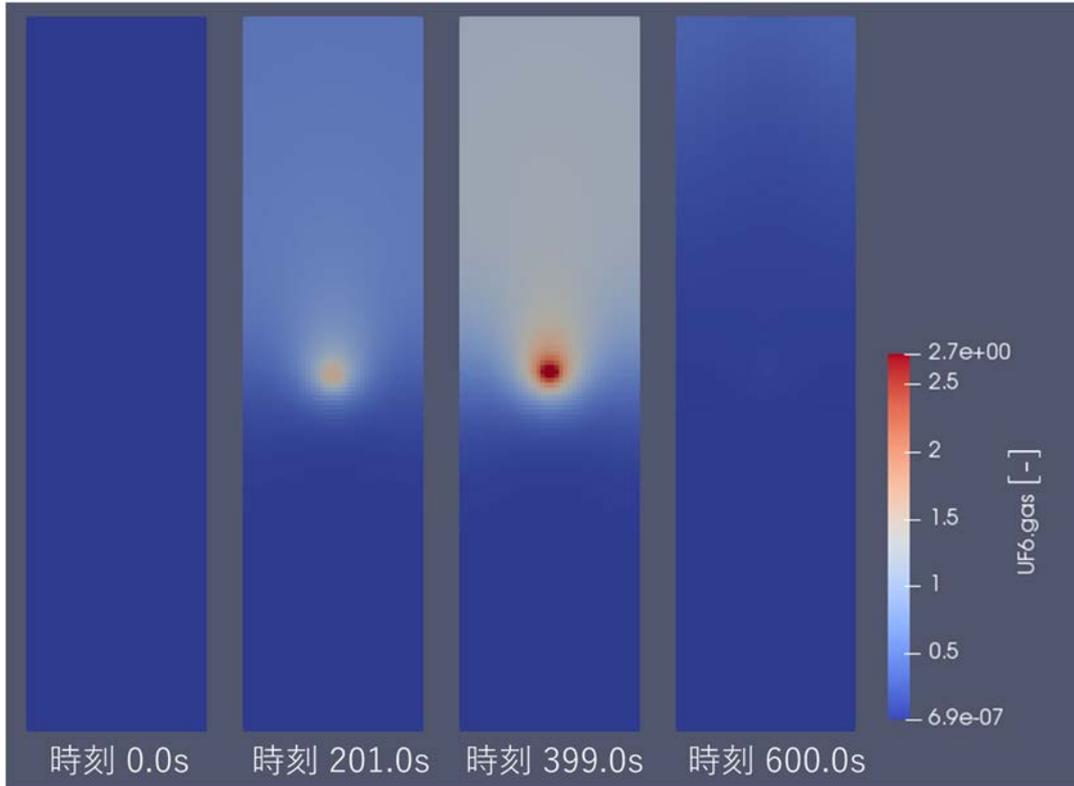


図 3.2-19  $\alpha_{s0} = 0.3$  における装置内の UF<sub>6</sub> 濃度分布

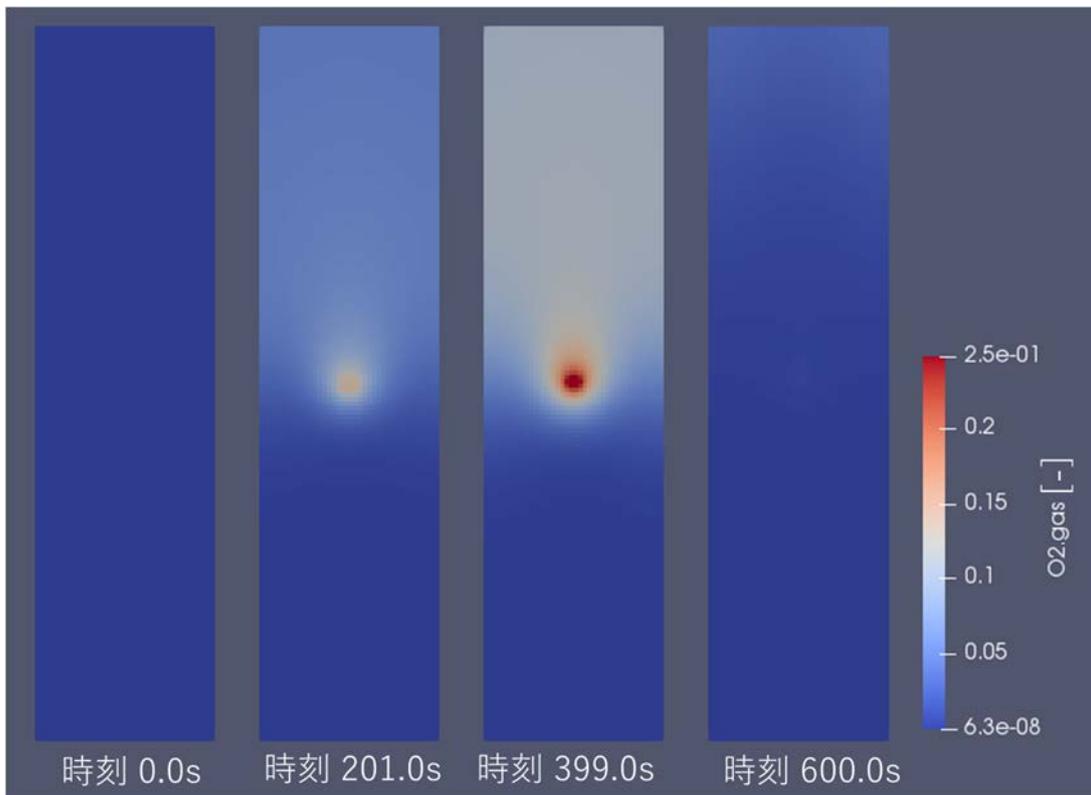


図 3.2-20  $\alpha_{s0} = 0.3$  における装置内の O<sub>2</sub> 濃度分布

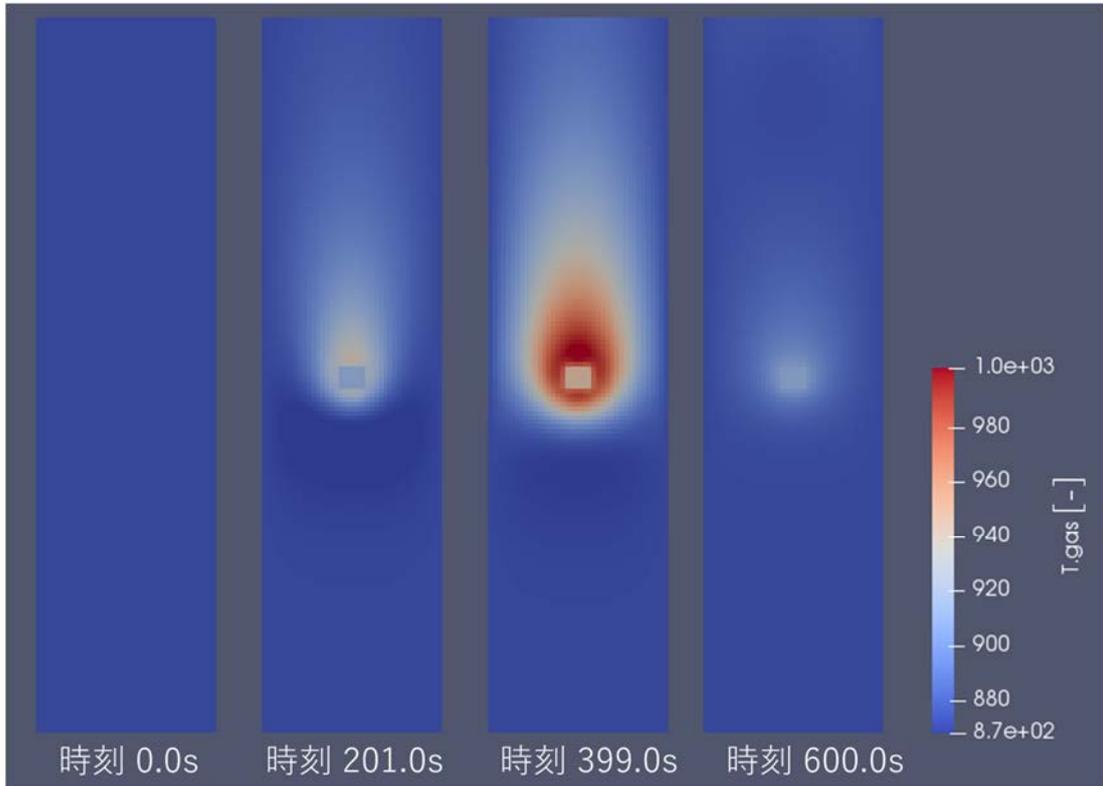


図 3.2-21  $\alpha_{s0} = 0.3$  における装置内の温度分布

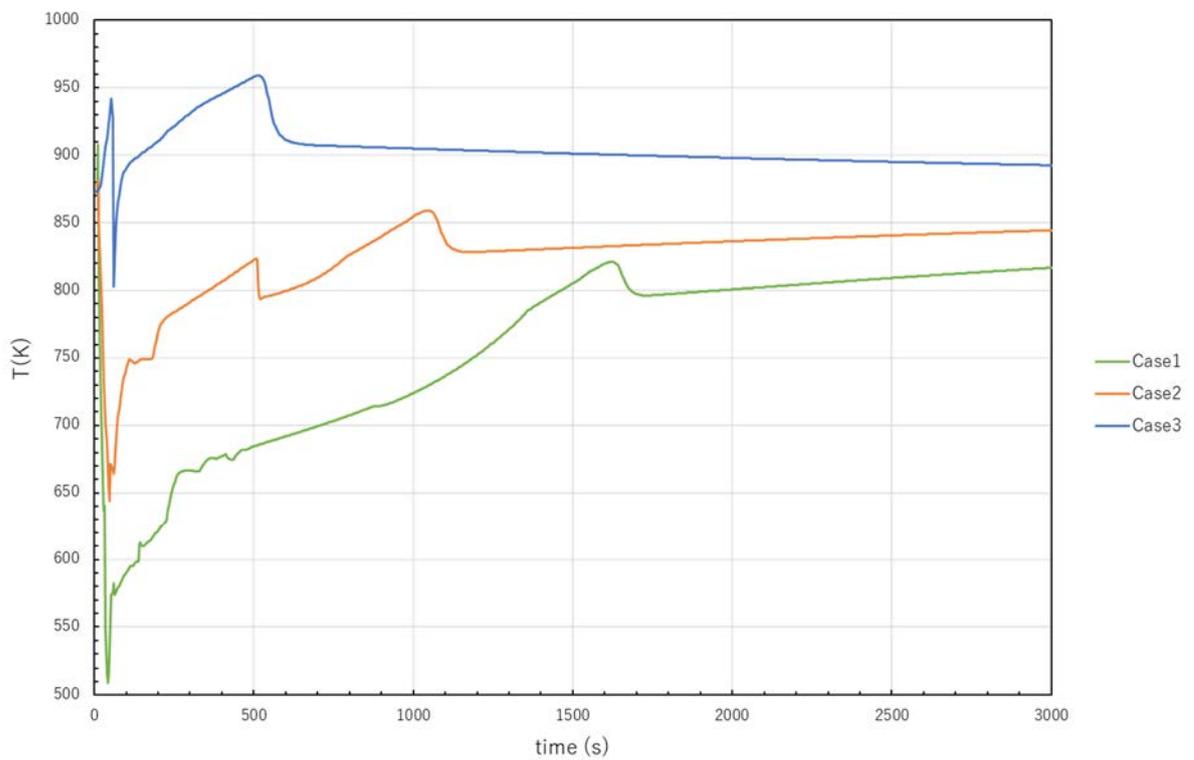


図 3.2-22 試料ボート底部の温度の時間変化

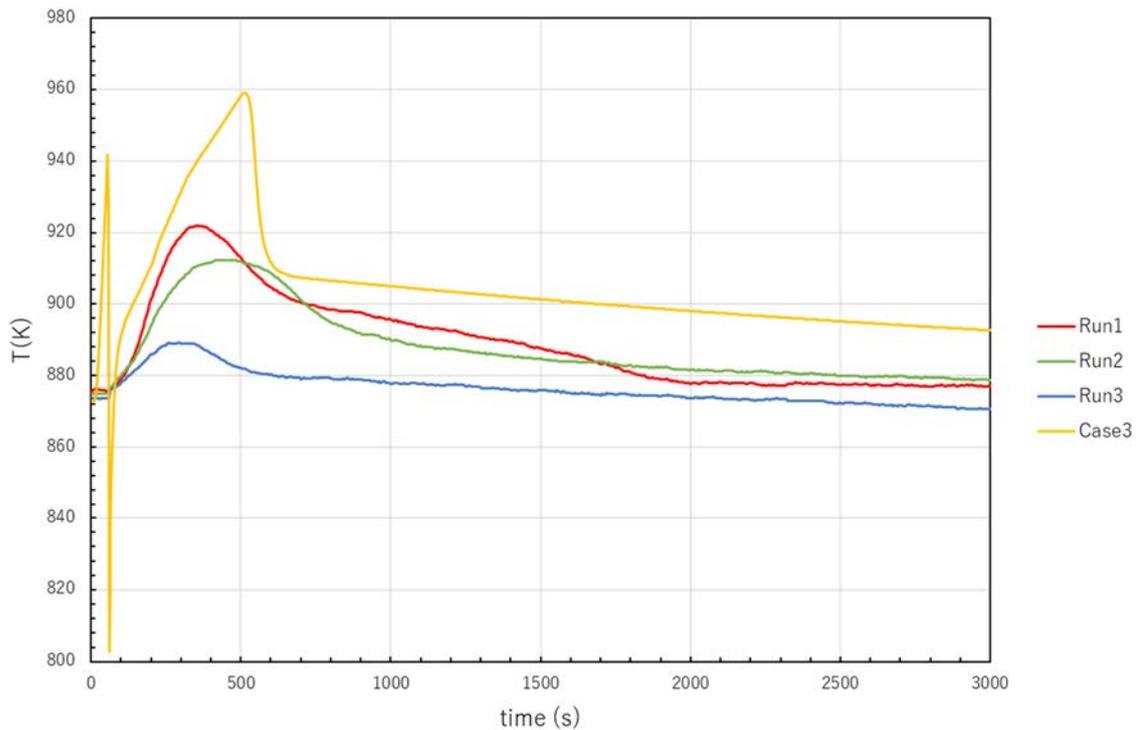


図 3.2-23  $\alpha_{s0} = 0.3$  における試料ボート底部の温度の時間変化について実験結果との比較

### 3.2.3 まとめ

これまでに開発したフッ化反応モデルを二流体モデルに基づく数値流体力学シミュレーションコードに組み込み、装置内の温度及び各成分濃度を予測できるフッ化反応装置のシミュレーションコードを新たに開発した。シミュレーションは二次元体系で行い、デブリ試料の  $UO_2$  組成を初期固相体積率で表現した。シミュレーション結果は、 $UO_2$  のみの試料によるフッ化試験及び本公募研究で実施した2種類の模擬デブリ試料を用いたフッ化試験を概ね再現していることから、シミュレーションコードの妥当性が確認できた。今後は、三次元体系への拡張、 $UO_2$  以外の不純物のフッ化反応を考慮すること等により、シミュレーションコードの精度向上が期待される。

### 3.3 模擬廃棄物調製試験（連携先：原子力機構）

#### 3.3.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）

##### (1) 背景と目的

本項目で調製した模擬廃棄物は、炉心溶融物-コンクリート相互反応（MCCI）の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な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）を経てやがて冷えて固化すると考えられる。炉心溶融物中の主要元素の1つである Zr は、溶融進展中の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。金属 Zr は U やコンクリート成分（特に Si）の酸化物に対して強い還元剤として作用するため、MCCI 生成物も含めた燃料デブリ中の各元素の化学形を決定付ける重要元素である。一方で、炉心溶融進展時や格納容器へ流下する過程で Zr がどの程度酸化したか未確定要素が大きいことに加え、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や炉心材料堆積物中の深さ方向によっても、状況が異なると考えられる。

このような背景の下、令和元年度と2年度は、想定され得る U の化学形（Zr との二酸化物固溶体、ケイ酸ガラス中に酸化物で溶解、合金等）を網羅することを目的とし、コンクリート成分を含有した3種類の模擬廃棄物試料を調製した。令和元年度は、金属 Zr とコンクリートの重量比をパラメータとして酸化還元条件を調整し、金属 Zr が全て酸化される酸化側条件と、 $UO_2$  が一部還元されて合金相に含まれる還元側条件の2種類の模擬廃棄物をアーク溶解の手法で調製した。令和2年度には、溶融固化物中の酸化物成分に絞り、 $(U, Zr)O_2$  とコンクリートからなるマクロに均質な溶融固化物を集光加熱の手法を用いてタングステン（W）るつぼ中で調製した。これらの模擬廃棄物試料の断面観察と元素分析により性状を明らかにした上で、フッ化試験を行う日立GEに供給した。

##### (2) 模擬廃棄物の調製方法

模擬廃棄物を構成する原料粉末として、焼結法で作製した  $(U, Zr)O_2$ 、 $GdO_{1.5}$ 、金属 Zr、SUS316L、コンクリートを用いた。コンクリート粉末は 3.3.2 項で述べるのと同じ手法で作製したもので、元素組成もほぼ同等である。これらの原料粉末を表 3.3.1-1 に示す組成で混合し、直径 10 mm のペレット形状に加圧成型したものを溶融加熱に供した。

試料 A と B は Ar 雰囲気下でアーク溶解により溶融固化した。一度に全体を液相化することはできないので、アーク溶解と試料反転を4回繰り返して全体が溶融固化を経るようにした。アーク溶解中と前後の試料外観を図 3.3.1-1 に示す。アーク溶解時には急昇温による微細な固体あるいは液滴の物理的な飛散や溶融中の蒸気圧の高い成分の蒸発・沈着により、塊状試料周辺の水冷銅製試料台上にスス状の物質が蓄積する。一方、試料 C は混合物成型体を W るつぼとさらに外側の保護用ジルコニアるつぼに入れ、集光加熱装置（後述の 3.3.2 項参照）により Ar 気流中で溶融固化した。試料体系と加熱中の外観写真、加熱時のランプ出力履歴を図 3.3.1-2 に示す。

溶融固化した塊状の試料 A と B を樹脂包埋・切断、試料 C は W るつぼごと樹脂包埋・切断し、それぞれ再包埋して断面の研磨面を XRD と光学顕微鏡及び SEM/EDS により観察・分析して生成相を明らかにした。

フッ化試験へは、試料 A と B はそれぞれ塊と共にアーク溶解時に発生したスス状物質も回収して供給した。試料 C については W るつぼに固着していたため、図 3.3.1-3 に示すように万力でるつぼを圧壊し、内容物を回収して供給した。

### (3) 模擬廃棄物の調製・分析結果

試料 A と B のアーク溶解前後の重量収支を表 3.3.1-2 に示す。加熱前の成型体に対する塊とスス状物質の合計の重量比は、試料 A で 0.95~0.96、試料 B で 0.89~0.92 の範囲内にあり、それぞれのシリーズで比較的良好に揃っていることを確認した。なお、表中の試料 A4 はアーク溶解中に反転用のステンレス鋼製棒が溶けて混入したため重量比が 1 を超えている。表 3.3.1-3 には試料 C の集光加熱前後の重量収支(a)と、るつぼ圧壊による内容物回収時の重量収支(b)も併せて示す。最高出力での保持時間を揃えた試料 C3~C6 では成型体に対する固化物重量比は 0.96 前後でよく一致した。試料 C1 は条件模索のため昇温途上の保持時間が長かったため、蒸発量が多く重量比が幾分か小さい値であった。

包埋・研磨後の光学顕微鏡による断面全体像を図 3.3.1-4 に示す。試料 A と B では、白い金属部分と灰色の酸化物部分にマクロに分離した組織となっており、酸化物部分にもミクロな金属粒が分散している。試料 C は、るつぼ底部に酸化物融体が一様に固化した形状であるが、底面や側面付近にはコンクリートからの脱ガス成分が抜けきらずに大小様々な気泡として残存していた。

試料 A5 の金属部分 2 視野の SEM 像と X 線元素マップ像を図 3.3.1-5 に、EDS による各相の元素組成を分析した結果を表 3.3.1-4(a) にそれぞれ示す。Fe/Si/Zr = 1/1/1 の金属間化合物組成に相当する (Fe, Cr, Ni)-Si-Zr 合金の棒状結晶 (断面は鱗状) のほか、その層間に SUS316L 構成元素、Al、Zr、U からなる種々の組成の合金が確認された。酸化物部分の SEM 像と X 線元素マップ像を図 3.3.1-6 に、元素分析結果を表 3.3.1-4(b) にそれぞれ示す。EDS では小数点以下の分析精度はないが、多点測定の際のばらつきを標準偏差で示すため、あえて小数点以下 1 桁まで表示した。酸化物部分は U と Zr を主成分とした二酸化物 (U, Zr) $O_2$  の薄い粒間を、コンクリート由来の Al-Ca 系酸化物が満たしている組織であった。(U, Zr) $O_2$  には Gd 以外に、コンクリート由来の Ca が比較的高濃度に固溶している。金属 Zr が還元剤として作用し、コンクリート中の Si $O_2$  のほぼ全量と Al $_2O_3$  の一部を、さらに U $O_2$  の一部を還元してそれらが合金側に移行したため、Si 濃度の高い種々の合金が生成すると共に、還元消費された金属 Zr は (U, Zr) $O_2$  側に移行したため、二酸化物中の U/Zr 比は約 23/78 at% と Zr 濃度の高いものとなった。

試料 B5 の金属部分の SEM 像を図 3.3.1-7 に示す。金属部分はほぼ一様な組織であり、点分析の結果を画像中に示す通り、Mo 濃度の異なる 2 相が確認された。構成元素は原料の SUS316L と同じであるが、Cr 濃度が相対的に低いことから、加熱中に一部が酸化してケイ酸ガラス側へ移行したことが分かる。酸化物部分の SEM 像を図 3.3.1-8 に、元素分析結果を表 3.3.1-5 にそれぞれ示す。原料中の金属 Zr 含有率が低いことから Si $O_2$  の還元量は少なく、酸化物部分はコンクリート由来のケイ酸ガラス中に (U, Zr) $O_2$  二酸化物粒子が分散析出した組織となっている。上述の通り、Cr が酸化したためケイ酸ガラス中の Cr 濃度が高いほか、二酸化物側から Zr、Gd、U が溶解している。二酸化物中には Gd のほかにコンクリートの Ca、SUS316L 由来の Cr も有意量固溶している。また、未溶融の粗大な (U, Zr) $O_2$  原料粒子も局所的に確認され、その内部では U 濃度の高い相と Zr 濃度の高い相が分離したままの状態を保っていた。

試料 A5 と B5 調製時に回収したスス状物質をそれぞれカーボンテープ上に塗布し、低倍率の視野で平均的な金属元素組成を分析した結果を表 3.3.1-6 に示す。コンクリートを構成する元素では、Si、Na、K が相対的に多く、(U, Zr)O<sub>2</sub> に固溶あるいは粒間に固化する Al と Ca の比率が低いことが分かった。SUS316L 成分では、Ni の含有率が相対的に低い。(U, Zr)O<sub>2</sub> は最も含有率が低く、A5 で 2 at%程度、B5 で 0.5 at%程度であった。

試料 C4 の SEM 像を図 3.3.1-9 に、EDS による元素分析結果を表 3.3.1-7 にそれぞれ示す。断面の大部分では、視野 C4-1 や C4-2 のようにケイ酸ガラス中に (U, Zr)O<sub>2</sub> が幾分デンドライト様に分散析出する組織であった。一方、るつぼ底面直近や側壁直近では、視野 C4-3 に見られる粒子状の堆積、あるいは視野 C4-4 や視野 C4-5 に見られる未溶融の粗大粒子が確認され、その内部では U 濃度の高い相と Zr 濃度の高い相に分離しており、原料粉末の状態を保持していた。溶融物の内部の大部分では一様な液相を形成したものの、るつぼ底部や側面からの熱損失が避けられず、これらの部位で温度が低くなっていたと考えられる。玄武岩系コンクリートと (U, Zr)O<sub>2</sub> 疑二元系の熱力学計算による状態図[12]から、本試料の混合組成の液相線温度は 2060 °C程度であり、溶融物内部ではこの温度を超えていたと考えられる。デンドライト状あるいはケイ酸ガラス中に粒状に分散した (U, Zr)O<sub>2</sub> には Gd のほかに Ca が有意に固溶しており、U/Zr 比は 57/43 at%前後であった。ケイ酸ガラスには Zr、Gd、U が一定濃度溶解しており、部位による組成の差は少なかった。また、るつぼ底面直近のケイ酸ガラスにはるつぼ由来の W が酸化して低濃度で溶解していた。

全試料について XRD 測定で同定された相を表 3.3.1-8 に、試料 A5 と B5 の XRD プロファイルを図 3.3.1-10 にそれぞれ示す。A5 の金属相には FeSiZr 型金属間化合物が検出され、EDS による元素分析結果と整合する結果であった。(U, Zr)O<sub>2</sub> 二酸化物は、回折ピーク角度の近い 2 相の面心立方晶が検出されたことから、部位により U/Zr 比に差が生じていたことを示している。二酸化物粒間の Al-Ca 系酸化物については、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (コランダム) または CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> に相当する回折ピークが検出されており、おそらくは後者と推測される。B5 については立方晶単相の (U, Zr)O<sub>2</sub> と面心立方晶 Fe 基合金が検出され、元素分析結果と整合する。A5 と B5 のスス状物質の XRD プロファイルを図 3.3.1-11 に示す。いずれも立方晶、正方晶、単斜晶からなる (U, Zr)O<sub>2</sub> が検出されていることから、昇温途中の比較的低温で (U, Zr)O<sub>2</sub> が熱衝撃により微細なかけらとして飛散したと推測される。ほかには面心立方晶及び体心立方晶の Fe 基合金と単斜晶ケイ酸鋇物が共通して検出された。次に試料 C5 の XRD プロファイルを図 3.3.1-12 に示す。W るつぼ以外には (U, Zr)O<sub>2</sub> のピークのみが検出され、主要なピークである立方晶以外に、未溶融粒子に由来する微細な正方晶のピークも確認された。

試料 A5、B5、C4 について、EDS で分析した U/Zr 比と立方晶格子定数の解析値を、UO<sub>2</sub>-立方晶 (Zr, Ca)O<sub>2-x</sub>[13]系の仮想的な Vegard 則と比較した結果を図 3.3.1-13 に示す。A5 の 2 相ある立方晶の 1 つを除き、いずれも Vegard 則 (図中破線) とよく一致することから、分析結果が妥当なものであると言える。

(4)令和2年度までのまとめ

アーク溶解と集光加熱の手法を用い、MCCI 生成物中の想定される U の化学形 (Zr との二酸化物固溶体、ケイ酸ガラス中への溶解、合金) を網羅した 3 種類の模擬廃棄物を調製し、生成相を明らかにした上でフッ化試験に供給した。MCCI の酸化還元反応では、金属 Zr が主要な還元剤、コンクリートからの脱水が主要な酸化剤であり、これらの混合比率を調整することで生成相を制御可能なことを示した。

表 3.3.1-1 模擬廃棄物の原料混合組成

原料	試料 A (還元側)	試料 B (酸化側)	試料 C <sup>a</sup> (酸化物のみ)
U <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	38.99	38.99	58.00
GdO <sub>1.5</sub>	1.00	1.00	2.00
金属 Zr	30.01	6.00	-
SUS316L	10.00	34.01	-
コンクリート	20.00	20.00	40.00
計	100.00	100.00	100.00

<sup>a</sup> U<sub>0.482</sub>Zr<sub>0.482</sub>Gd<sub>0.036</sub>O<sub>2</sub> 固溶体/コンクリート = 60/40 wt%

表 3.3.1-2 アーク溶解前後の試料重量収支 (試料 A 及び B)

試料 No.	アーク溶解前	アーク溶解後			重量比 (後/前)
	成型体 (g)	塊状 (g)	スス状 (g)	合計 (g)	
A1	3.5399	3.1780	0.1975	3.3755	0.954
A2	3.5598	3.1106	0.2540	3.4046	0.956
A3	3.5433	3.1001	0.2719	3.3720	0.952
A4	3.5562	4.2835*	0.2909	4.5745*	1.286*
A5	3.6162	3.2080	0.2623	3.4703	0.960
B1	3.5617	2.3701	0.8400	3.2101	0.901
B2	3.5547	2.7995	0.3882	3.1878	0.897
B3	3.5563	2.6310	0.5760	3.2071	0.902
B4	3.5489	2.9434	0.3184	3.2618	0.919
B5	3.6025	2.8788	0.3297	3.2085	0.891

\*アーク溶解時に試料外部からステンレス鋼混入

表 3.3.1-3 集光加熱前後及びるつぼ内容物回収時の重量収支（試料 C）

(a) 集光加熱前後重量収支

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+ 固化物 重量 (g)	固化物 重量 (g) *1	固化物 /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		A	B	C (= B - A)	D	E (= D - A)	F (= E/C)

\*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

(b) るつぼ圧壊による試料回収時の重量収支

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 固化物 量 (g) *2	回収時 固化物 損失量 (g) *3	固化物 回収率*3
C1	38.6260	0.0942	3.3834	3.2892	0.0108	0.9967
C2	40.8381	0.0330	3.3960	3.3631	0.0111	0.9967
C3	40.0474	0.1144	3.4665	3.3521	0.0085	0.9975
C4	圧壊無し					
C5	33.2580	0.0872	3.4422	3.3550	0.0102	0.9970
C6	29.9071	0.0433	3.3994	3.3561	0.0039	0.9988
計算式	G	H (= A - G)	I	J (= I - H)	K (= E - J)	L (= J/E)

\*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

表 3.3.1-4 試料 A5 断面の EDS による生成相組成分析結果

(a) 合金/金属間化合物 (at%)

視野	番号	Fe	Cr	Ni	Si	Mo	Al	Zr	U
A5-2	①	23	3	4	32	-	-	37	-
A5-3	②	23	1	7	32	-	-	37	-
A5-2	③	39	19	3	20	2	8	1	8
A5-3	④	42	5	6	16	3	1	26	2
A5-3	⑤	46	3	10	13	1	1	13	14
A5-2	⑥	29	5	5	40	-	-	2	19

(b) (U, Zr)O<sub>2</sub> 二酸化物固溶体 (at%)

視野	番号		U	Zr	Gd	Ca	Al	Fe	Cr	U/Zr
A5-1	①	組成	20.6	69.0	0.9	8.5	0.8	~0	~0	23/77
		stdev	0.3	0.6	0.2	0.6	0.3	-	-	-
A5-6	②	組成	20.4	69.0	0.9	8.7	0.8	~0	~0	23/77
		stdev	0.3	0.8	0.2	0.6	0.2	-	-	-
A5-7	③	組成	19.6	69.8	1.0	8.7	0.9	~0	~0	22/78
		stdev	0.3	0.7	0.3	0.4	0.3	-	-	-

表 3.3.1-5 試料 B5 断面の EDS による生成相組成分析結果

(a) (U, Zr)O<sub>2</sub> 二酸化物固溶体 (at%)

視野	番号		U	Zr	Gd	Ca	Al	Fe	Cr	U/Zr
B5-2	①	組成	32.5	60.6	1.1	2.4	0.2	0.9	2.3	35/65
		stdev	0.2	0.4	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	-
B5-3	②	組成	33.9	60.0	1.2	2.3	0.1	0.6	2.1	36/64
		stdev	0.6	1.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	-

(b) ケイ酸ガラス (at%)

視野	番号		Si	Ca	Al	Mg	Fe	Cr	Zr	Gd	U
B5-2	①	組成	40.2	15.8	16.5	1.6	0.9	16.4	5.8	0.5	2.5
		stdev	2.8	1.4	0.6	0.4	0.3	2.0	1.3	0.1	0.9
B5-3	②	組成	43.7	17.9	16.6	1.2	0.5	14.4	3.9	0.6	1.3
		stdev	0.6	0.5	0.2	0.1	0.3	0.3	0.4	0.1	0.3

表 3.3.1-6 試料 A5 と B5 のスス状物質の EDS による元素分析結果

試料	Si	Ca	Al	Na	K	Mg
A5	43.1	4.4	5.2	11.8	6.3	3.3
B5	60.9	~0.1	0.8	9.1	4.8	0.2
試料	Fe	Cr	Ni	Zr	U	計
A5	16.3	6.9	0.6	1.8	0.3	100.0
B5	17.5	4.7	1.4	0.3	0.2	100.0

表 3.3.1-7(1) 試料 C4 断面の EDS による生成相組成分析結果 (1/2)

(a) (U, Zr)O<sub>2</sub> 二酸化物固溶体 (at%)

視野	番号		U	Zr	Gd	Ca	Fe	Mg	Al	備考 U/Zr
C4-1	①	組成	54.1	41.5	2.1	1.7	0.3	0.1	0.2	デンドライト状 57/43
		stdev	0.1	0.7	0.1	0.4	0.2	0.1	0.2	
C4-3	②	組成	55.0	41.1	1.3	1.3	0.2	0.8	0.3	分散粒子 57/43
		stdev	1.9	1.8	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	
	③	組成	59.2	36.4	1.7	1.4	0.2	0.6	0.4	凝集粒子 62/38
		stdev	0.6	0.7	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4	
C4-4	④	組成	58.3	37.8	1.9	1.6	0.3	0.1	0.1	デンドライト状 61/39
		stdev	1.7	1.9	0.5	0.4	0.7	0.4	0.4	
	⑤	組成	57.8	38.0	1.5	1.5	0.3	0.9	0.1	未熔融粒子明部 60/40
		stdev	1.5	1.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.4	
	⑥	組成	16.4	82.9	0.2	0.2	0.3	0.0	0.1	未熔融粒子暗部 17/83
		stdev	1.1	0.5	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	
C4-5	⑦	組成	54.0	41.6	1.9	1.4	0.3	0.4	0.4	分散粒子 57/43
		stdev	1.1	1.4	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	
	⑧	組成	52.2	46.2	0.2	0.6	0.2	0.4	0.2	未熔融粒子明部 53/47
		stdev	2.4	2.3	0.3	0.4	0.2	0.2	0.4	
	⑨	組成	16.2	83.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	未熔融粒子暗部 16/84
		stdev	1.1	1.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	
	⑩	組成	56.9	40.9	0.5	0.5	0.5	0.3	0.4	未熔融粒子明部 58/42
		stdev	2.6	3.0	1.3	0.7	0.4	0.6	0.5	
	⑪	組成	14.1	85.0	0.0	0.1	0.2	0.4	0.2	未熔融粒子暗部 14/86
		stdev	3.7	4.1	0.3	0.3	0.2	0.4	0.2	

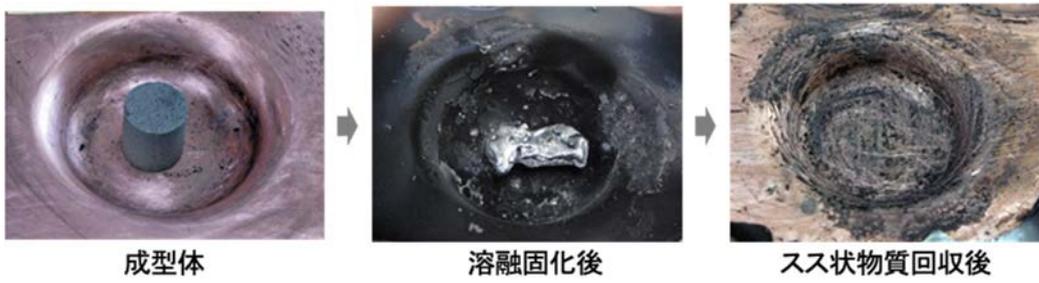
表 3.3.1-7(2) 試料 C4 断面の EDS による生成相組成分析結果 (2/2)

(b) ケイ酸ガラス (at%)

視野	番号		Si	Ca	Al	Fe	Mg	Na	K	Zr	Gd	U	W
C4-1	①	組成	63.0	12.4	10.8	2.6	2.0	1.9	2.0	3.6	0.5	1.2	~0
		stdev	0.4	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	0.2	-
C4-2	②	組成	63.1	12.2	10.8	2.5	1.9	2.1	2.7	3.2	0.5	0.9	~0
		stdev	0.8	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.5	0.1	0.5	-
C4-3	③	組成	63.1	11.9	10.9	2.3	2.7	2.2	2.6	3.0	0.6	0.6	~0
		stdev	0.8	0.6	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	-
	④	組成	55.9	13.2	10.0	2.6	3.0	2.0	2.2	6.3	0.7	2.6	1.5
		stdev	0.1	0.7	0.3	0.3	0.2	0.4	0.3	0.7	0.2	0.5	0.2
C4-4	⑤	組成	62.9	12.7	10.7	2.4	1.9	2.3	2.7	3.0	0.6	0.7	0.1
		stdev	0.7	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2
	⑥	組成	60.9	13.2	10.1	2.6	1.8	2.2	2.4	3.9	0.6	1.0	1.4
		stdev	1.4	0.3	0.6	0.2	0.1	0.3	0.2	0.3	0.1	0.2	1.3
C4-5	⑦	組成	62.9	12.6	10.8	2.6	1.7	2.6	2.4	3.2	0.6	0.6	~0
		stdev	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2	-
	⑧	組成	62.2	12.4	10.2	2.6	1.8	2.8	3.1	3.2	0.6	0.7	0.5
		stdev	0.7	0.4	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1

表 3.3.1-8 XRD により同定された相

試料	金属	酸化物
A5 断面	斜方晶 FeSiZr 型金属間化合物	(U, Zr)O <sub>2</sub> 立方晶 2 相 (a = 0.5207, 0.5190 nm) 単斜晶 CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> または三方晶 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B5 断面	面心立方晶 Fe 基合金	(U, Zr)O <sub>2</sub> 立方晶 (a = 0.5250 nm)
A5 及び B5 スス状物質	面心及び体心立方晶 Fe 基合金	(U, Zr)O <sub>2</sub> 立方晶、正方晶、単斜晶 単斜晶ケイ酸鋇物 (K, Na)AlSiO <sub>3</sub> 等
C4 断面	(タングステンるつぼ)	(U, Zr)O <sub>2</sub> 立方晶 (a = 0.5317 nm) 正方晶 (未熔融粒子由来)

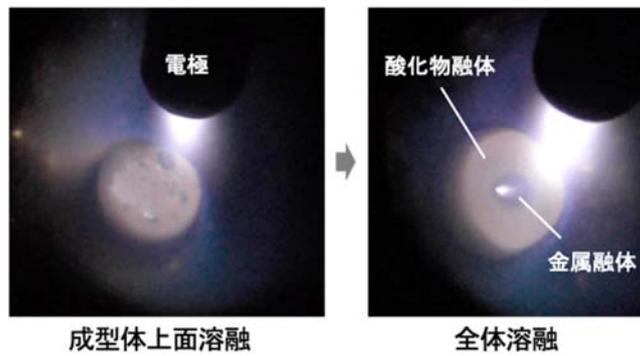


成型体

溶融固化後

スス状物質回収後

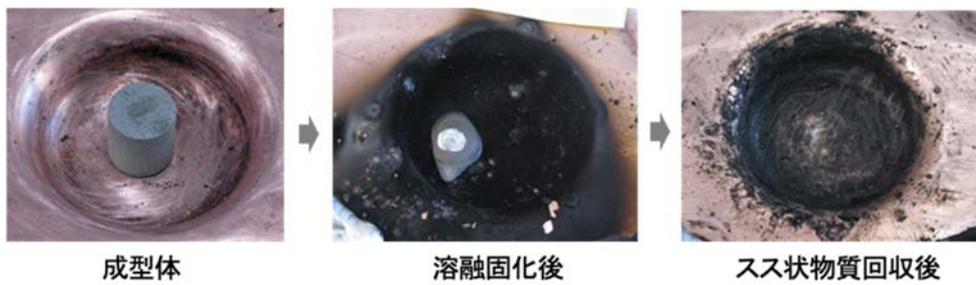
(a) アーク溶解前後の外観 (試料 A)



成型体上面溶融

全体溶融

(b) アーク溶解中の外観 (試料 A)

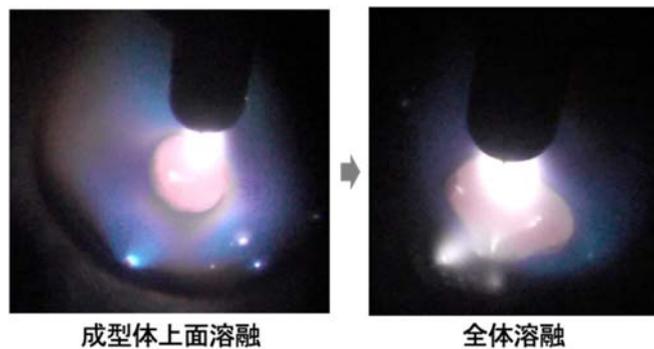


成型体

溶融固化後

スス状物質回収後

(c) アーク溶解前後の外観 (試料 B)



成型体上面溶融

全体溶融

(d) アーク溶解中の外観 (試料 B)

図 3.3.1-1 アーク溶解による溶融固化時の試料外観 (試料 A と B)

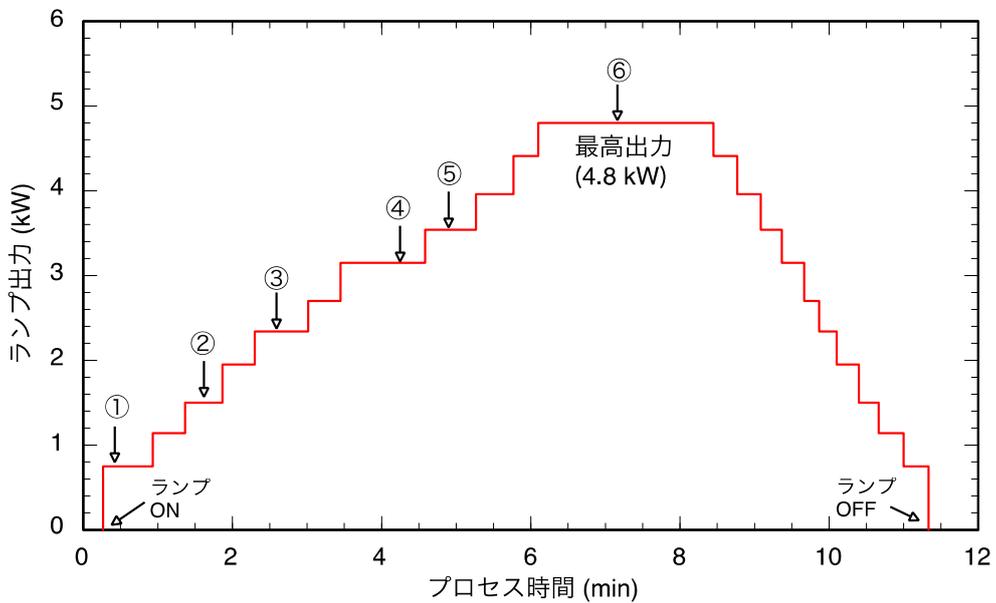
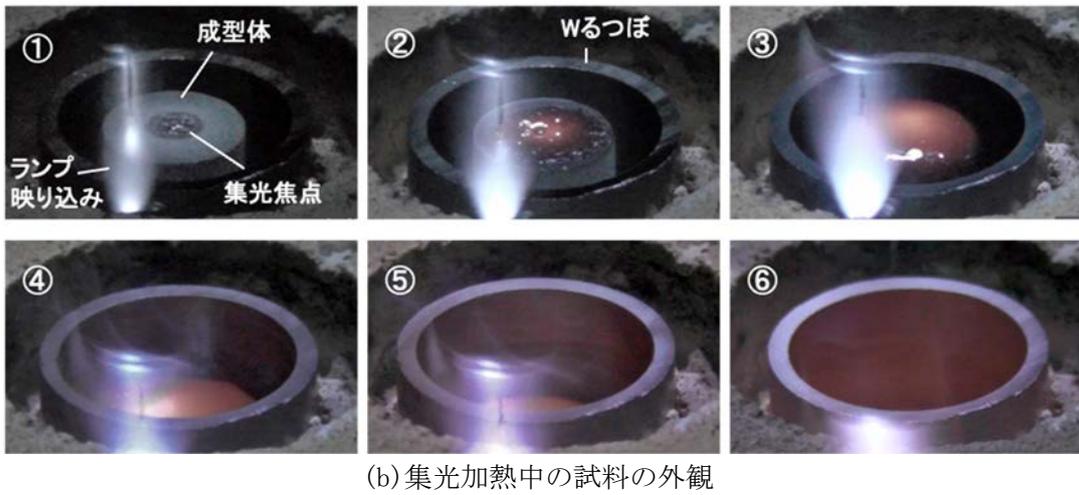
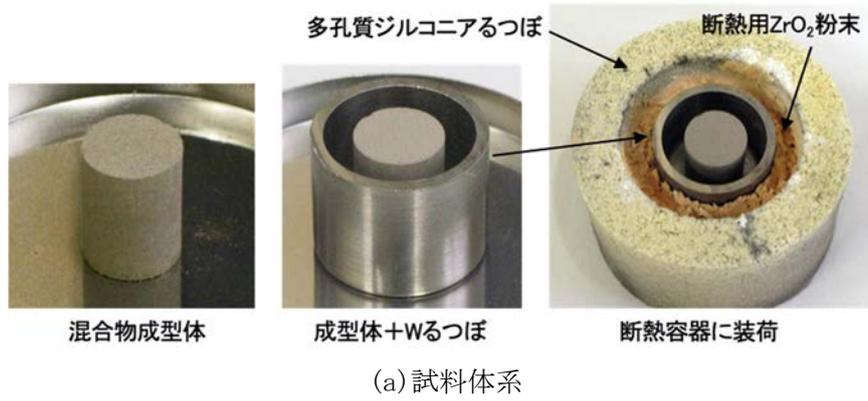
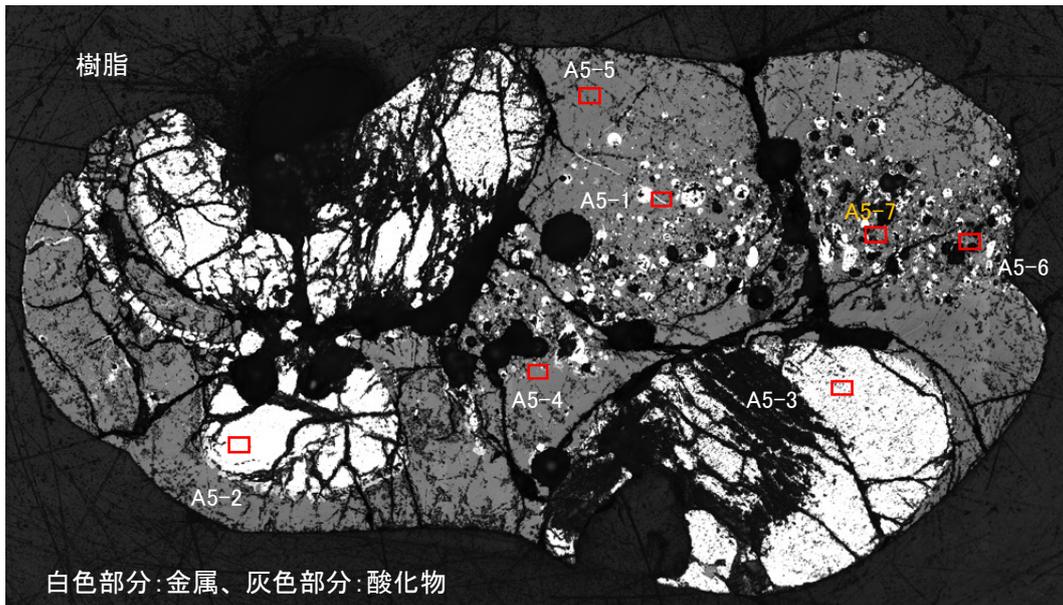


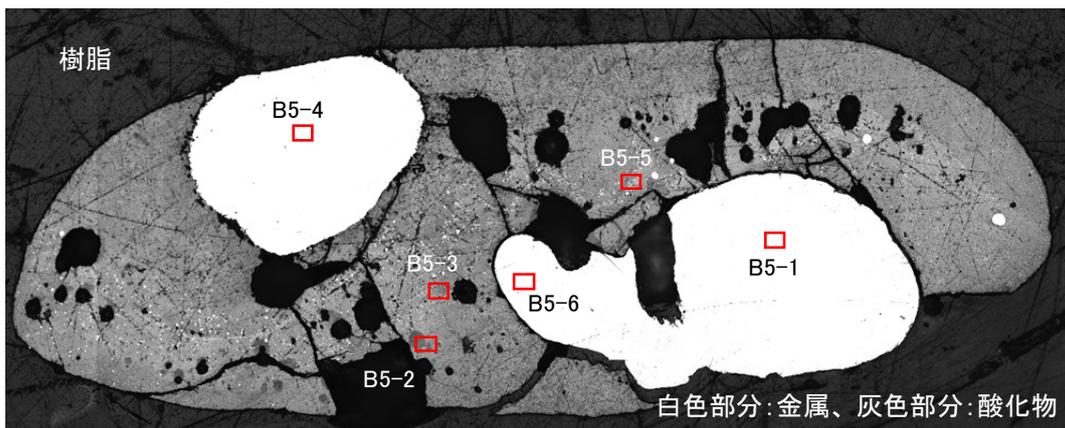
図 3. 3. 1-2 集光加熱による熔融固化時の試料外観と出力履歴



図 3.3.1-3 集光加熱後の試料回収時の外観（試料 C）

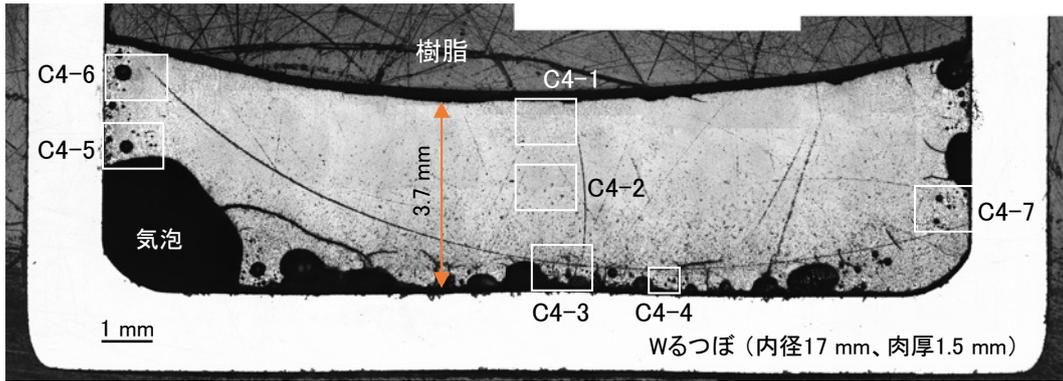


(a) 試料 A5 断面



(b) 試料 B5 断面

図 3.3.1-4(1) 溶融固化後試料断面の光学顕微鏡による全体像（1/2）



(c) 試料 C4 断面

図 3.3.1-4(2) 熔融固化後試料断面の光学顕微鏡による全体像 (2/2)

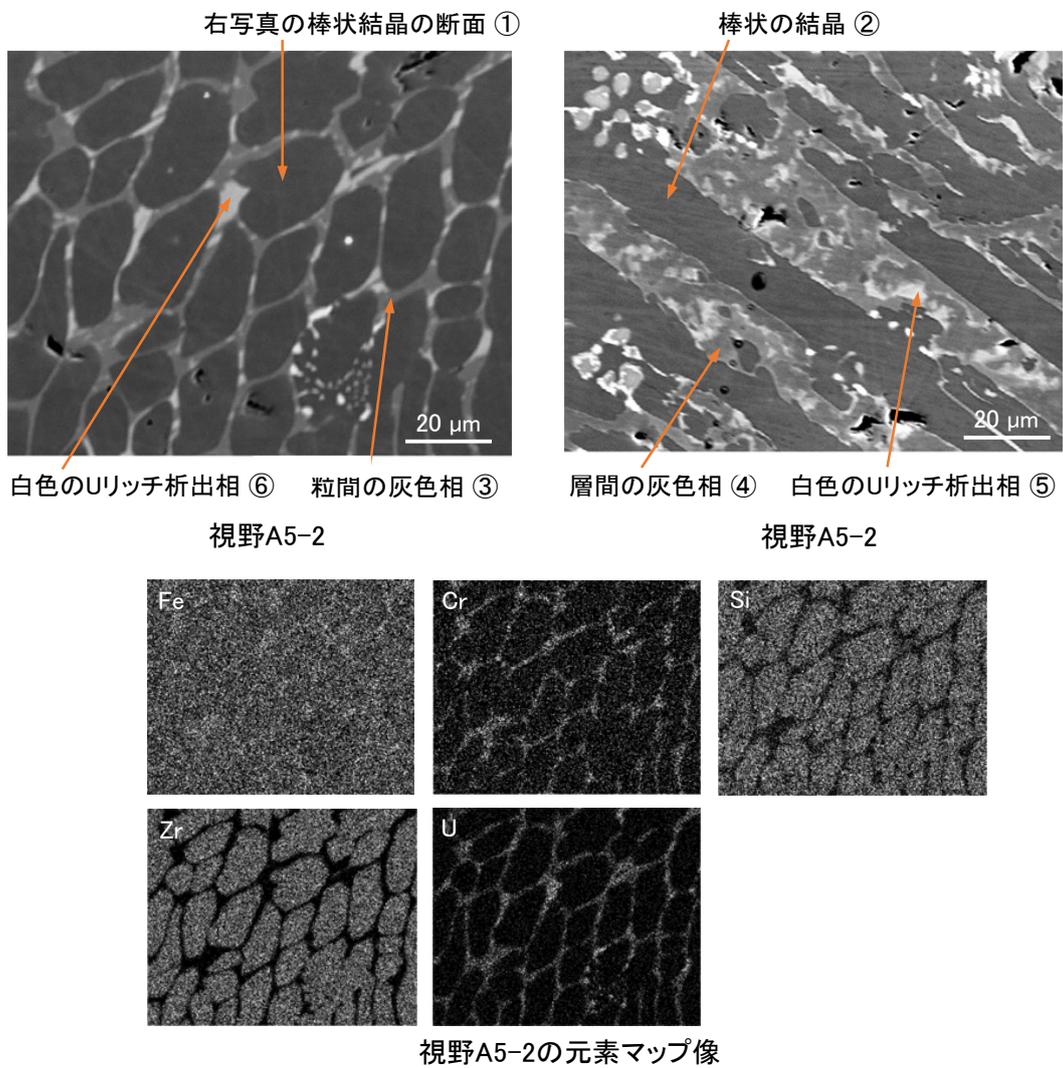
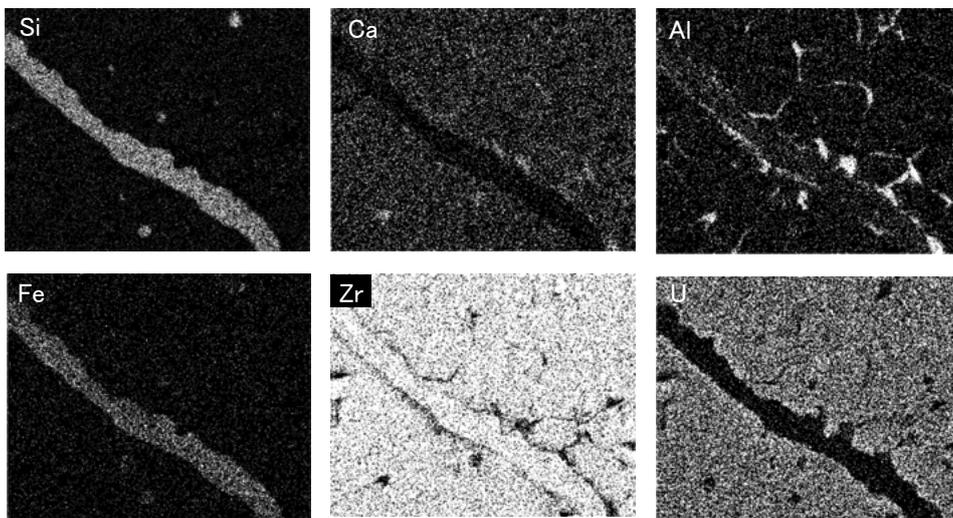
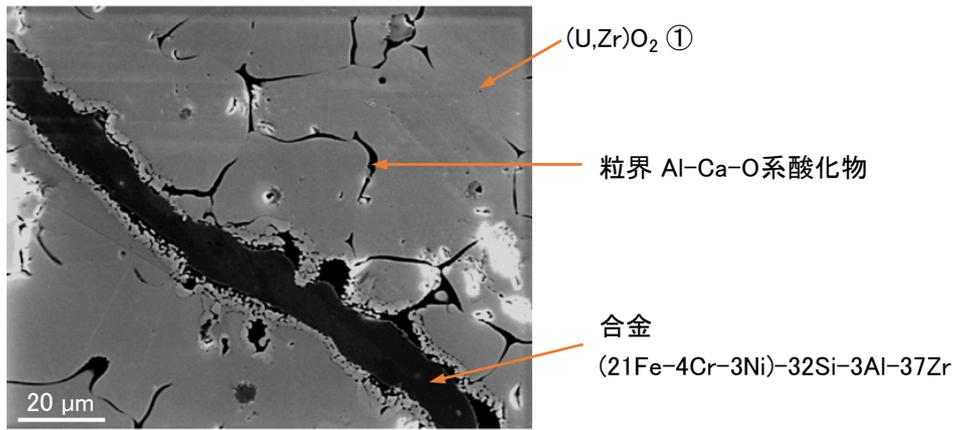
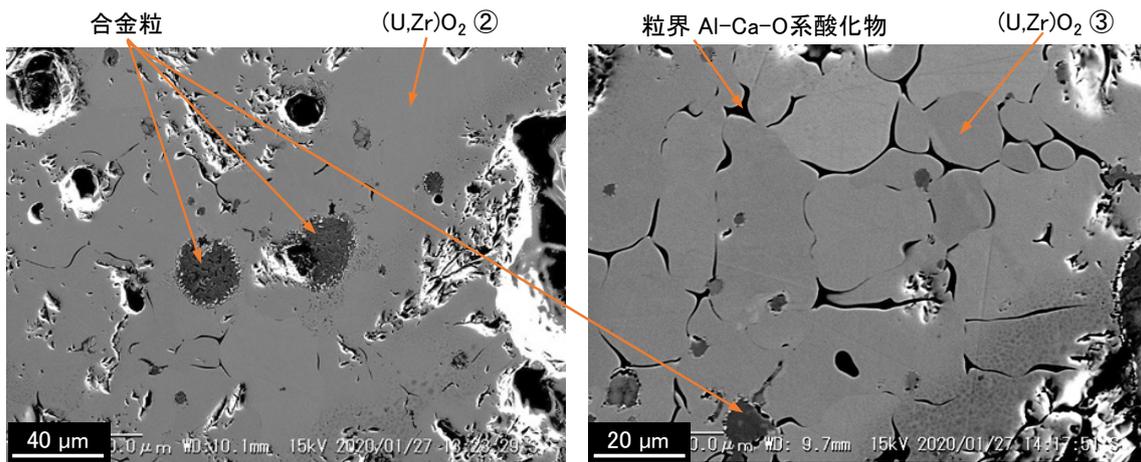


図 3.3.1-5 試料 A5 の金属部分の SEM 観察像と X 線元素マップ像



視野A5-1のSEM像と元素マップ像



視野A5-6

視野A5-7

図 3. 3. 1-6 試料 A5 の酸化物部分の SEM 観察像と X 線元素マップ像

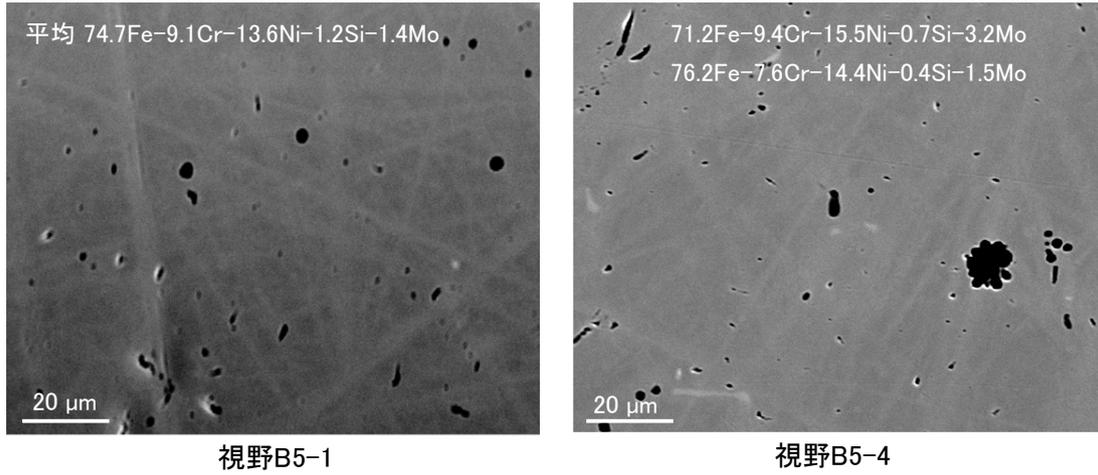
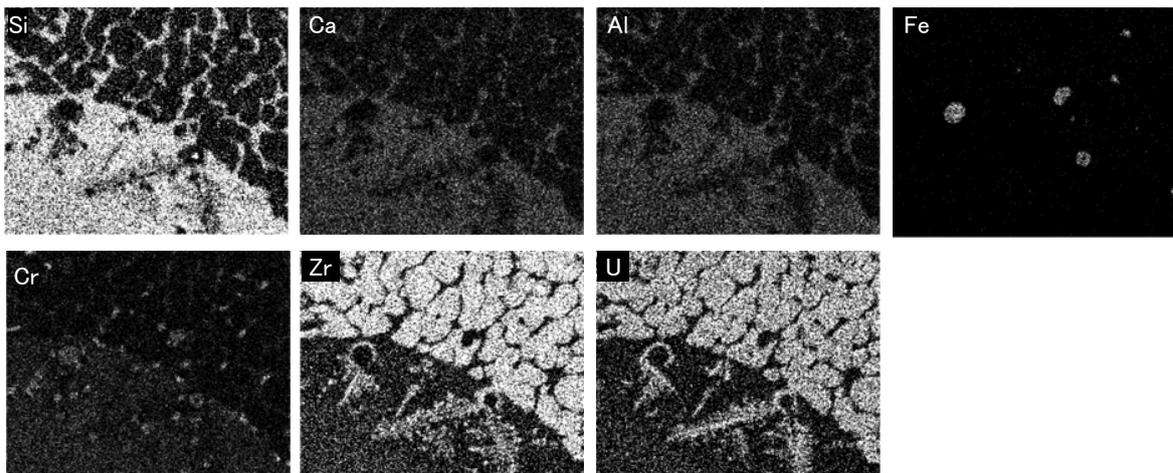
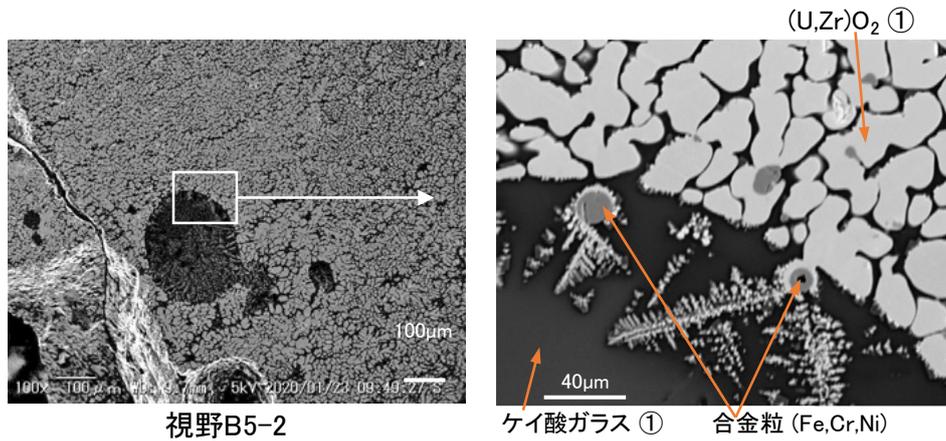


図 3.3.1-7 試料 B5 の金属部分の SEM 観察像



白枠内拡大像の元素マップ像

図 3.3.1-8(1) 試料 B5 の酸化物部分の SEM 観察像と X 線元素マップ像 (1/2)

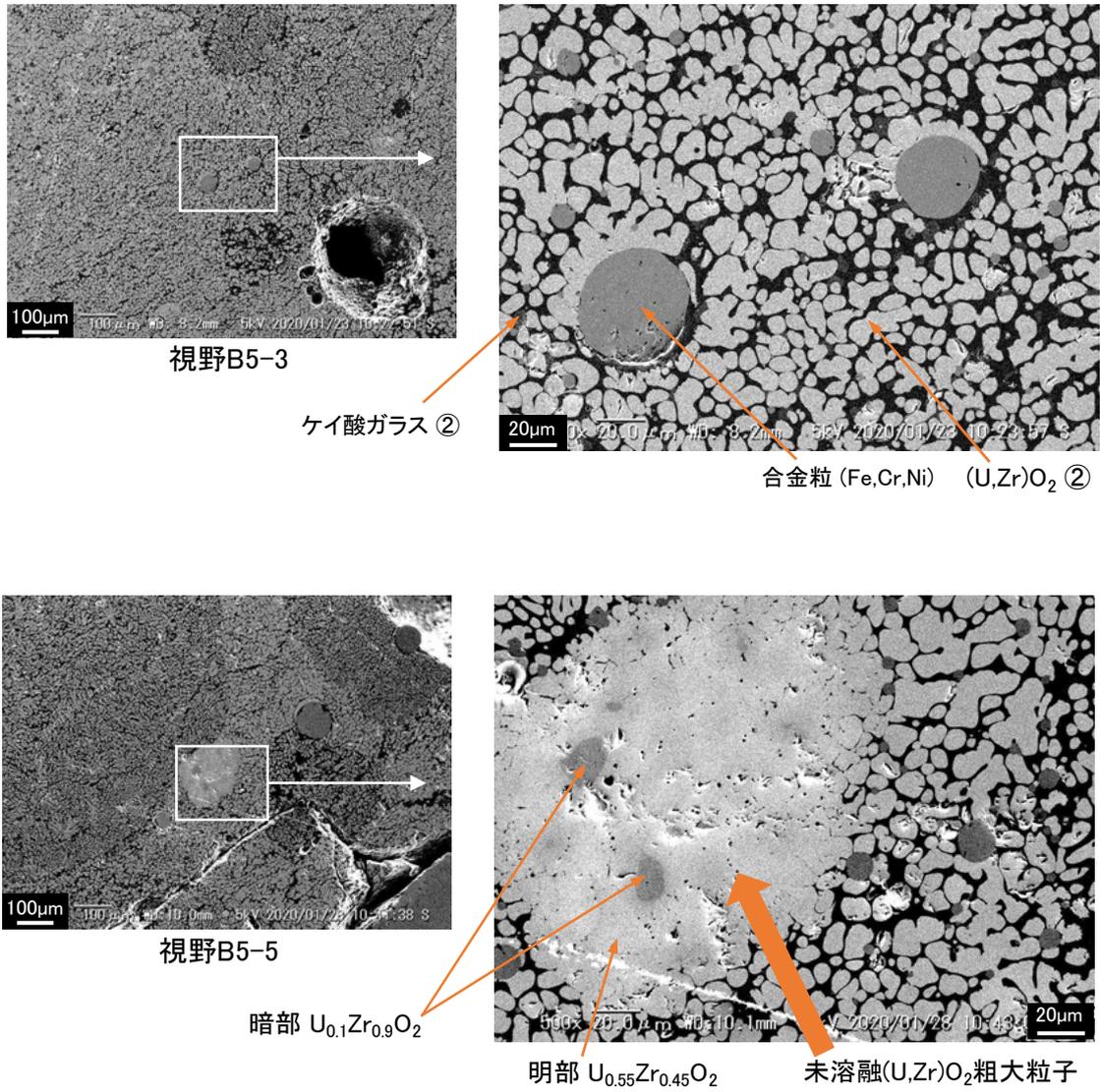


図 3.3.1-8(2) 試料 B5 の酸化物部分の SEM 観察像と X 線元素マップ像 (2/2)

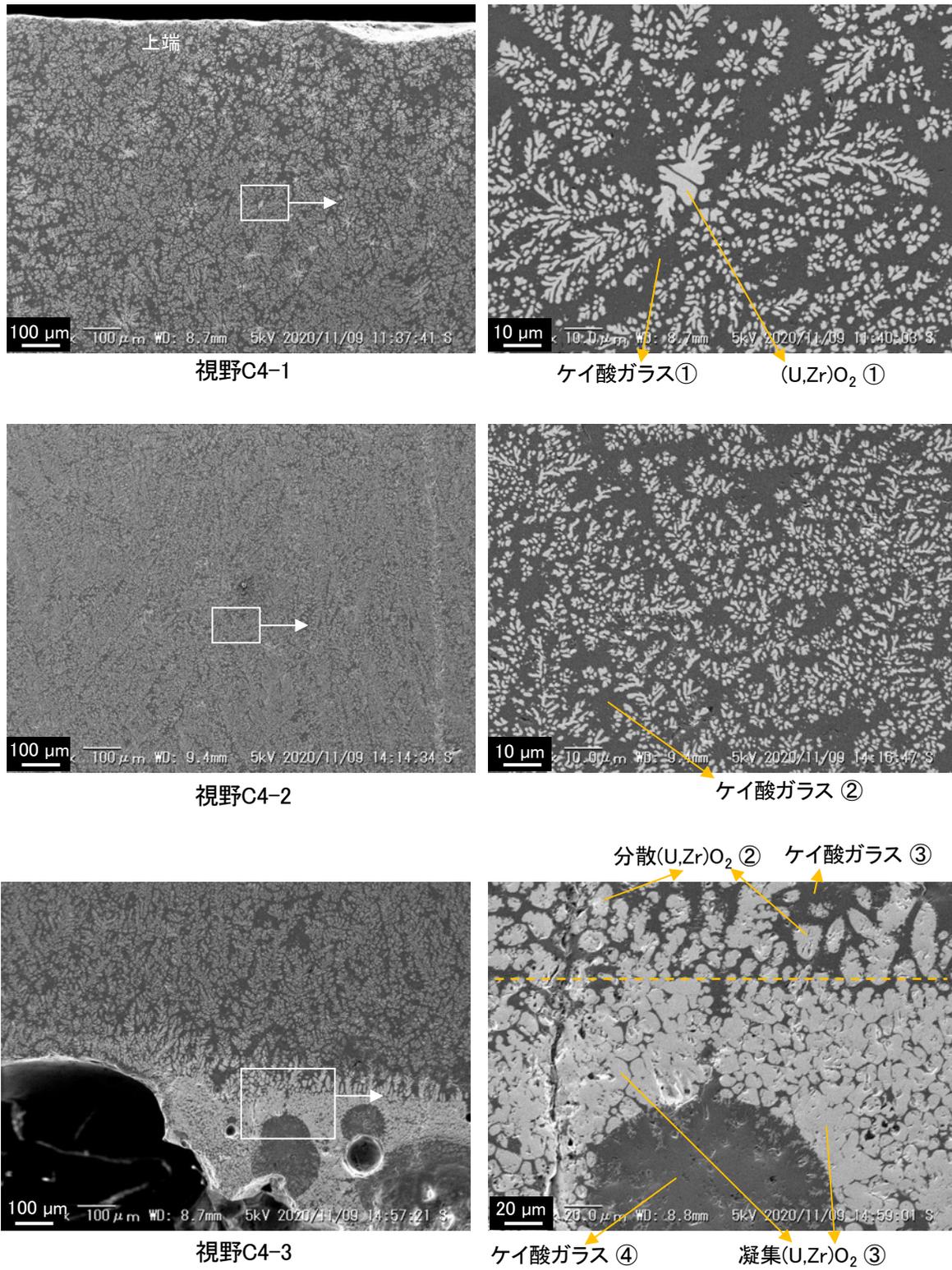


図 3.3.1-9(1) 試料 C4 の SEM 観察像 (1/2)

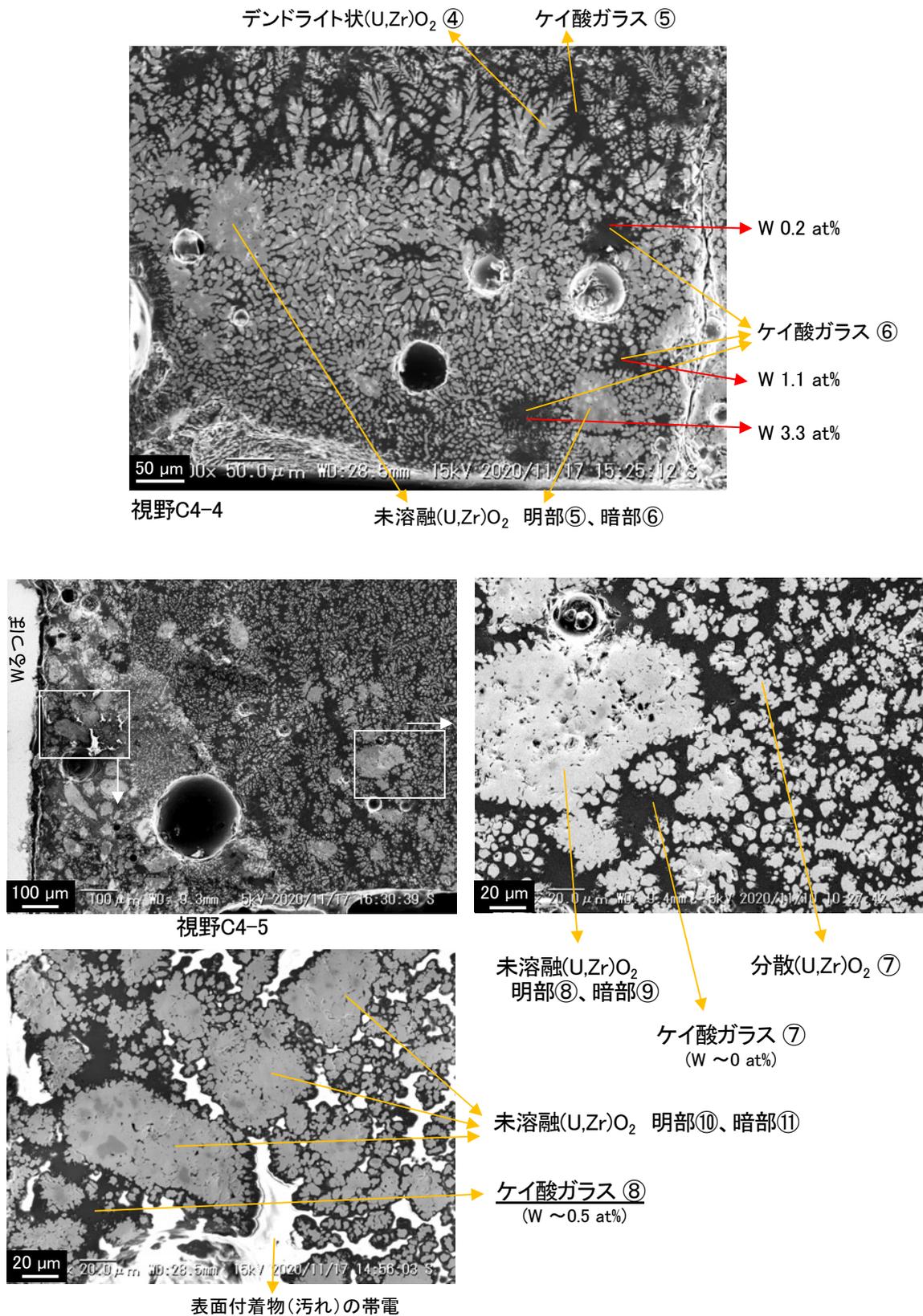
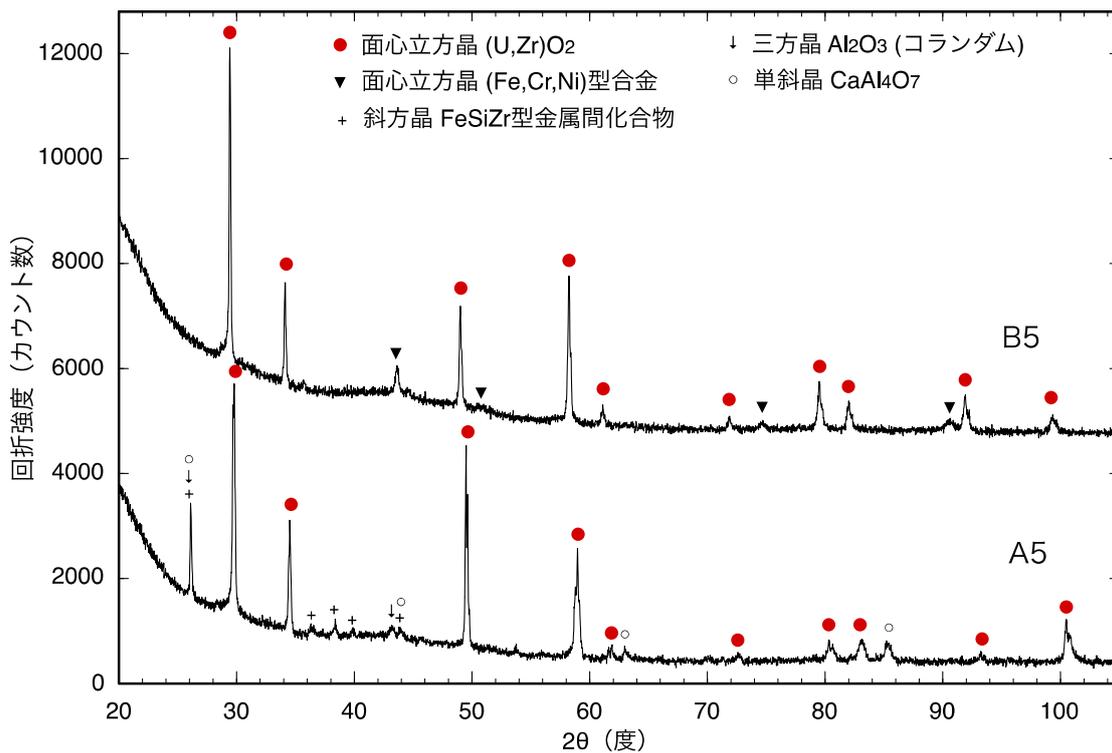
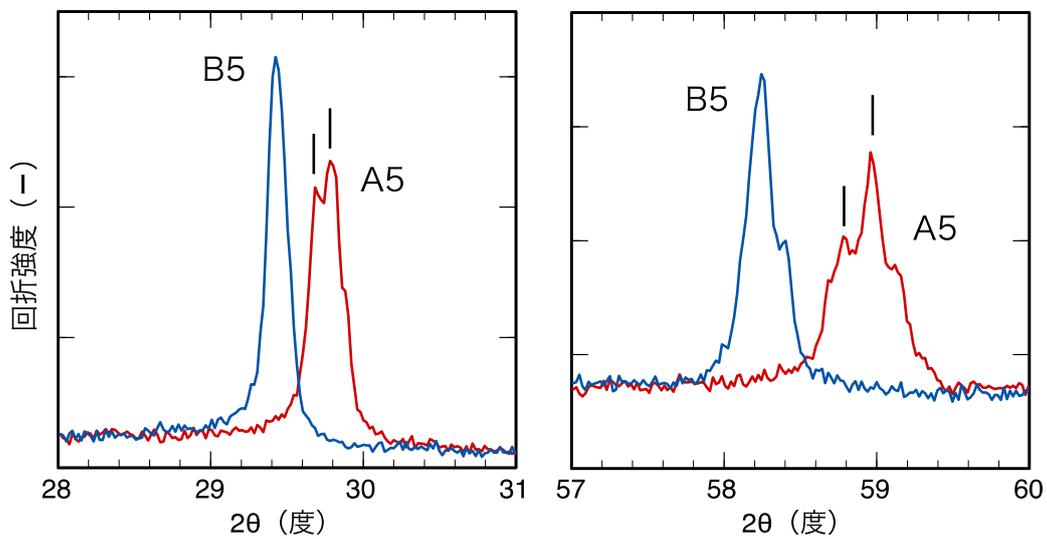


図 3.3.1-9(2) 試料 C4 の SEM 観察像 (2/2)



(a) 全体



(b) 部分拡大

図 3.3.1-10 試料 A5 及び B5 断面の XRD プロファイル

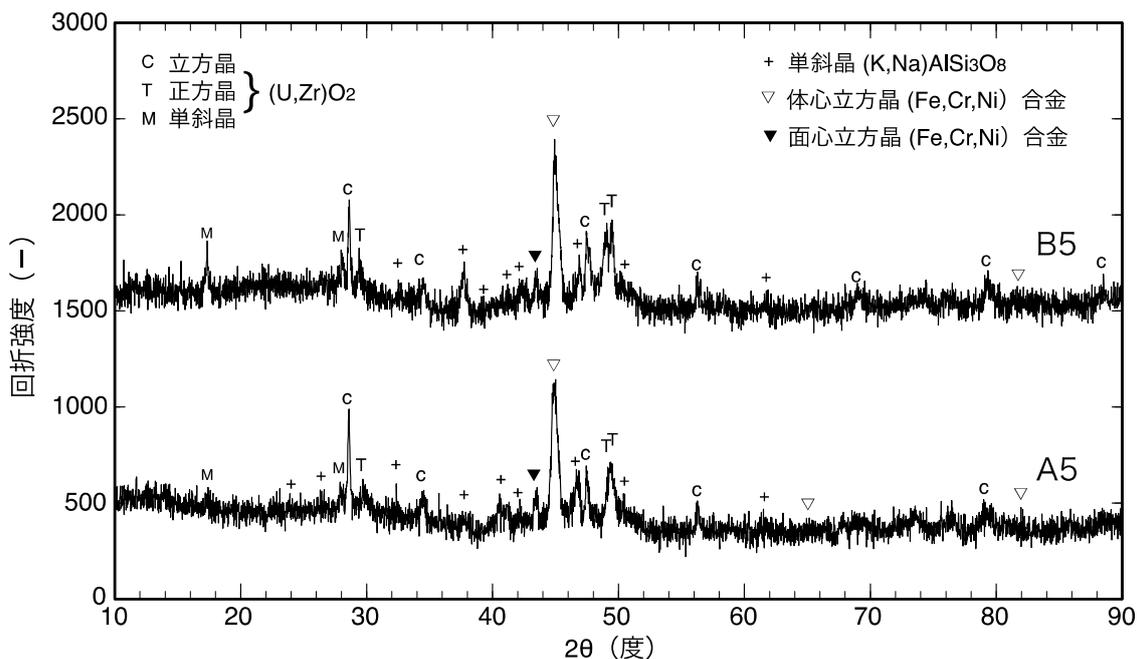


図 3.3.1-11 試料 A5 及び B5 のスス状物質の XRD プロファイル

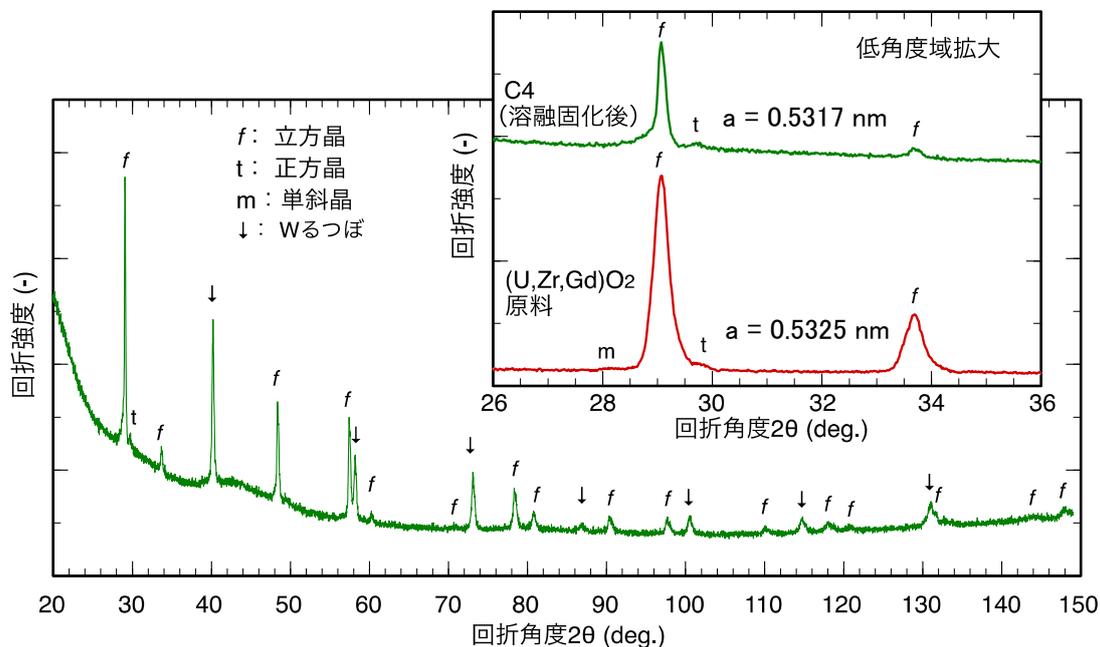


図 3.3.1-12 試料 C4 断面の XRD プロファイル

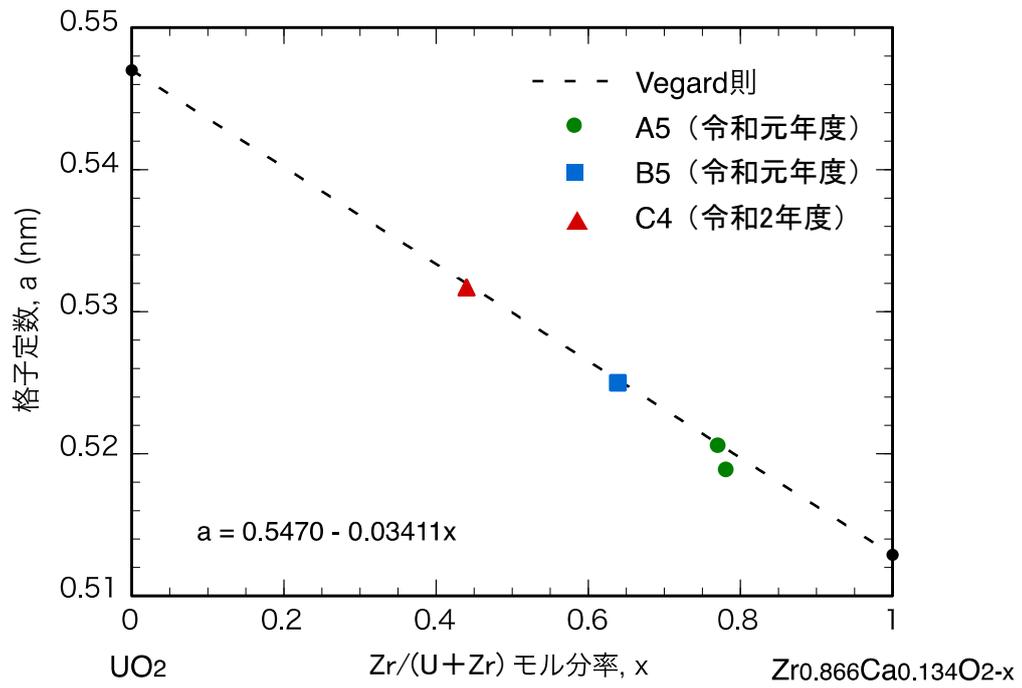


図 3.3.1-13 格子定数及び組成分析値と Vegard 則との比較

### 3.3.2 令和3年度実施内容及び成果

#### (1) 模擬廃棄物試料の調製方針

最終年度である令和3年度は、MCCI 堆積物中の深さ方向に着目し、完全に溶融した部位から下方の未溶融コンクリート部分までを1つの試料中で網羅する方針とした。そのため、コンクリート片上に炉心成分混合物成型体を置き、集光加熱装置で温度勾配をつけた加熱方法で上方を溶融固化して模擬廃棄物を調製した。このような未溶融コンクリート成分が含まれる系においてもUが確実にフッ化されるかを検証するための観点である。調製した模擬廃棄物は、断面の観察・分析によりその性状を明らかにした上で、フッ化試験へ供給した。

#### (2) 組成検討及び試験方法

##### ① 組成検討

日立GEとの協議により、以下の通り令和3年度に調製する模擬廃棄物の加熱方法、試料体系、原料混合組成、分析方法を決定した。

加熱方法は、過去の試験実績に基づき、試料の上表面から下方にかけて大きな温度勾配を形成できる集光加熱を用いることとした。円柱形状のコンクリート片の上に炉心材料混合物の成型体を置き、この成型体表面に集光することで成型体の溶融が始まり、さらに伝熱で下方のコンクリート片も上側から次第に溶融する。適切な状態で集光加熱を止めることにより上方の液相は固化する。固化した試料の上方は、溶融した炉心材料の酸化物成分とコンクリート由来のケイ酸ガラスが入り混じった組織となり、その内部に未酸化の金属成分が合金として粒状に析出することが期待される。この溶融固化層の下方には、溶融に至らなかったものの水分を放出して熱劣化し、脆くなったコンクリートの層が残ることとなる。

成型体を構成する成分の内、酸化物成分は燃料の $UO_2$ と $GdO_{1.5}$ 、ジルカロイ由来の $ZrO_2$ とし、これらの固溶体ペレットを焼結して粉末化したものを用いることとした。金属成分は構造材を代表してSUS316L粉末と、未酸化のジルカロイを代表して金属Zr粉末（大気中取扱い時の安全性の観点から水素化物粉末 $ZrH_2$ で代用。）を用いることとした。また、集光加熱の際に成型体の温度を十分に高めるために成型体とコンクリート片の間に断熱層が必要なことから、 $ZrO_2$ 粉末を敷くこととした。これらの重量組成は $(U, Zr, Gd)O_2$ /SUS304/ $ZrH_2$ / $ZrO_2$  敷粉 = 60/25/8.3/6.7 wt%と決定した。全体のU/Zr比は47.5/52.5 at%であり、炉心内の比率に近い値である。

##### ② 原料の調製

模擬廃棄物調製と分析の全体フローを図3.3.2-1に示す。コンクリートを除き、原料の調製から成型体調製までは酸化の影響を防ぐため高純度Ar雰囲気グローブボックス（以下、GBと略記。）中で行った。このGB内には混合、粉碎、成型、焼結加熱等の一連の調製操作に必要な機器類が内蔵されている。

$(U, Zr, Gd)O_2$ 固溶体は以下の手順で調製した。一連の外観写真を図3.3.2-2に示す。 $UO_2$ 粉末は、所要量の $U_3O_8$ 粉末をMoるつぼに入れ、Ar-20% $H_2$ 気流中900℃で3時間加熱して還元したものを用いた。市販の $ZrO_2$ 粉末（NewMet、Hfを除く純度99.8%）と $GdO_{1.5}$ 粉末（NewMet、99.999%）は、予め大気中500℃で30分加熱したものを冷却後速やかにGBに搬入した。これら3種類の粉末を表3.3.2-1に示す組成で乳鉢中混合し、さらに高速の遊星ボールミル（安定化ジルコニア製容器内容積45ml、φ10mmボール15個）で粉碎混合した。粉碎条件は、200rpm-10分、260rpm-5分、300rpm-3分、350rpm-3分、400rpm-5分である。

粉碎容器から回収した粉末を内径 10 mm の成型用ダイスに充填し、200 MPa の圧力で約 3.4 g のペレット状に 2 個成型した。これを Mo るつぼに入れ、Ar 気流中 1650 °C で 6 時間加熱して焼結と固溶体化を同時に行った。なお、昇温速度は平均 12 °C/分、降温速度は平均 20 °C/分である。得られたペレットをタングステンカーバイド (WC) 製の破碎用乳鉢中で打撃破壊し、小さなかけら 1 つを SEM/EDS による組織観察・元素分析用に分取して、残り全量を粉末化した。粉末の一部は XRD 測定により相同定と格子定数解析に供した。

金属成分のうち、SUS304 粉末は市販品 (ニラコ) を用いた。金属 Zr チップ (旧 JAERI 製分析用標準試料 Z-21、Hf を含めた純度 99.9%、主要不純物 Fe 0.1%) を Mo るつぼに入れ、Ar-20 %H<sub>2</sub> 気流中 400~450 °C で約 10 時間加熱して水素化物とし、WC 製乳鉢中で破碎して全量が目開き 150 μm のふるいを通過する粉末とした。水素化時の重量増加から単純計算で評価した H/Zr 比は約 1.9 であった。

上記の (U, Zr, Gd)O<sub>2</sub>/SUS304/ZrH<sub>2</sub> 粉末を、作製する全試料個数分まとめて乳鉢中で丁寧に混合した。混合組成を表 3.3.2-2 に、混合時の外観写真を図 3.3.2-3 にそれぞれ示す。熔融加熱試験時には、1 回当たり混合粉 1.44 g を内径 10 mm のダイスを用い 100 MPa の圧力でディスク状に成形して用いた。

コンクリート片は以下の通り調製した。一連の外観写真を図 3.3.2-4 に示す。市販の普通ポルトランドセメント/国内産川砂/同川砂利を重量比 1/2/3 で分取し (表 3.3.2-3)、水を加えて混練した。なお、川砂利は 2 cm 前後あり、そのままでは小さな試験片に対して大きすぎるので、スタンプミル (高純度アルミナ製の杵と臼) で打撃破壊して 1~2.5 mm の範囲にふるいで分級した成分を用いた。混練したものを速やかに SUS304 製の薄肉の型枠 14 個 (外径 22×高さ 18×厚さ 0.1 mm) に上部 3~4 mm 程度を残して充填し、最初の 1 週間は蓋をした半密閉の容器内で固化した (表面からの水分蒸発抑制のため)。さらに蓋を外して熔融加熱試験までに 2 ヶ月以上養生した。型枠内のコンクリート重量を算出できるよう、予め型枠全個数の重量を測定し、識別番号を付しておいた。2 個について、養生後に型枠を切除し、WC 乳鉢内での打撃破壊と遊星ボールミルでの粉碎により、全量が目開き 180 μm のふるいを通過する粉末とした。この粉末について、XRD と SEM/EDS により性状を分析した。

### ③ 熔融加熱試験

集光加熱装置の外観と試料体系の模式図及び外観写真を図 3.3.2-5 に示す。熱源は最高出力 4.8 kW の Xe ランプであり、ランプ上方の半球ドーム形状の反射板で透明石英ベルジャーを介して試料表面の 1 点に集光することで試料を加熱する方式である。ランプ出力は点灯時の最低出力 (0.75 kW) から最高出力まで手動で無段階に調整可能である。温度勾配下での熔融加熱は、SUS 型枠に入ったままのコンクリート片上にまず断熱用の ZrO<sub>2</sub> 粉末 0.1 g を敷き、その上に炉心材料混合粉成型体 (1.44 g) を置いて、さらに断熱及び保護用の多孔質ジルコニアるつぼに収納した。SUS 型枠を残したまま加熱する理由は、試料上部で生じた熔融物が周囲に流下しないよう堰き止める役割を持たせるためである。また、加熱条件選定の予備試験を含めて試料番号 D0~D6 の全 7 回の熔融加熱試験を行ったが、最初の D0 加熱時にコンクリートからの脱ガスで型枠内の圧力が上がり、コンクリート片全体が 5 mm 程度浮き上がる現象が見られたため、試料 D1 からは写真の通り型枠外周下部にキリを打ち込んでガス抜き穴を設けた。

ジルコニアるつぼに収納した試料を集光加熱装置の試料室に装荷し、石英ベルジャーを固定し、Ar ガス 4 L/分で試料室内を 15 分以上パージした。その後、流量はそのまま熱源

のランプを点灯し、最低出力でランプユニットの X-Y 方向をモーター駆動で調節して成型体表面の中心に集光焦点が来るようにした。加熱中はランプ光が強烈で試料部を直接目視できないので、試料の状態を減光フィルタを介したビデオカメラ映像で確認しながら徐々にランプ出力を上げていき、予備試験 D0 で定めた条件（出力履歴）に基づき熔融加熱した。ランプ出力断後に Ar 気流のまま約 1 時間放冷し、ベルジャーを開放して試料を回収し、外觀撮影と SUS 型枠除去前後の重量測定を行った。未熔融コンクリート部は容易に SUS 型枠が剥がれたが、熔融固化部分の型枠は固着しており一部試料側に残存した。無理に剥がそうとするとウランを含んだ試料成分も損失するためそのまま残し、元の型枠重量から回収した型枠分の重量を差し引き、試料に残存した型枠重量を算出した。

#### ④ 熔融加熱後試料断面の観察・分析

SUS 型枠を取除いた試料 D1 を 2 液混合型のエポキシ樹脂に浸し、真空引きして内部の気泡に浸透させたのちに固化した。これを試料中央とその左右で鉛直に切断し、再度樹脂包埋後に切断面を研磨して切断面 3 個分の観察・分析用試料とした。なお、切断時に未熔融コンクリート部からの Ca 等の溶出を避けるため、水ではなく無水ヘプタンを潤滑液に用いた。また、研磨紙による研磨もヘプタンを潤滑に使い、その後の水性ダイヤモンドペーストによる仕上げ研磨時にはアルコール系の潤滑液を用いた。主に中央での切断面について XRD、光学顕微鏡、SEM/EDS による観察と元素分析を行い、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

#### ① 調製した原料の分析結果

原料の  $UO_2$  及び  $(U, Zr, Gd)_2O_7$  粉末の XRD プロファイルを図 3.3.2-6 に示す。還元した  $UO_2$  の格子定数は  $0.54694 \text{ nm}$  であり、定比組成 ( $0.5470 \text{ nm}$ ) と同等の値であることを確認した。 $(U, Zr, Gd)_2O_7$  は、主要な回折ピークは  $UO_2$  と同じ螢石型面心立方晶に由来するものであるが、低角度領域の拡大部分に示すように正方晶と単斜晶の弱いピークが確認され、U 濃度の高い立方晶と Zr 濃度の高い正方晶+単斜晶（降温時に一部相変態）に相分離していることが分かる。また、固溶体のピークが  $UO_2$  に比べて幅広で、 $K_{\alpha 1}$  と  $K_{\alpha 2}$  の分離も良くないことから、組成 (U/Zr 比) に一定範囲の幅があることも推測される。ペレット破壊時に採取したかけらを樹脂包埋して研磨した面の SEM 像と EDS による元素分析の結果を図 3.3.2-7 に示す。明るい母相は U 濃度の高い ( $81 \pm 5 \text{ at\%}$ ) 立方晶に該当し、その内部に数  $\mu\text{m}$  から  $20 \mu\text{m}$  程度の大きさの暗い相、すなわち Zr 濃度の高い ( $90 \pm 2 \text{ at\%}$ ) 正方晶+単斜晶が分散している。図中右の高倍像を見ると、両相の境界には中間的な濃度の層が薄くできていることも分かる。焼結温度の  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  では相互の固溶度が限られ、元素分析で得られた組成は実験による  $UO_2$ - $ZrO_2$  疑二元系状態図[14]と整合する。なお、Gd は立方晶側に多く固溶していた。

固溶体の粉末重量から金属元素量を算出する際には  $O/(U, Zr, Gd)$  比を評価する必要があるが、Une らによる Gd 添加  $UO_{2 \pm x}$  の酸素ポテンシャルと  $O/(U+Gd)$  比の文献データ[15]によると、今回の焼結雰囲気（酸素分圧  $10^{-7} \text{ atm}$  台）では、Gd(III) の固溶に伴い U(IV) の一部が U(V) となり、 $O/(U+Gd)$  比はほぼ 2.0 に保持される領域であることから、 $(U, Zr, Gd)_2O_{7.0}$  として取扱った。

粉末化したコンクリートの SEM 像と XRD プロファイルの定性分析結果を図 3.3.2-8 に示す。参考までに、未加熱のコンクリート片の鉛直断面写真も示した。骨材は含有する鉱物の

種類により様々な色を呈している。加熱試験時に上部で生じる溶融物が外部へ流出しにくいよう、中央部を凹ませた形状に固化してある。XRD プロファイルからは、セメントが固化したあとの主成分である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandite) と骨材主成分である結晶性の  $\text{SiO}_2$  (quartz) のほか、種々の三斜晶系あるいは単斜晶系の天然ケイ酸鉱物に由来する回折ピークが確認された。コンクリート粉末の EDS による平均組成の分析結果を表 3.3.2-4 に示す。金属元素組成 (at%) の他、水分や硫酸基等を除いた仮想的な酸化物の重量組成に換算した結果も併せて示した。主要 4 元素の含有率は  $\text{Si}/\text{Ca}/\text{Al}/\text{Fe} = 51/24/11/5$  at% であった。

## ② 溶融加熱前後の重量収支

試料全 7 個について、加熱前の構成成分の重量内訳を表 3.3.2-5 に、コンクリート片上の装荷物の成分組成と金属元素重量計算値を表 3.3.2-6 にそれぞれ示す。成分組成 (wt%) は全試料間でほぼ同一の値となるよう揃えた。

集光加熱時の出力履歴と試料の外観変化について、試料 D1 の例を図 3.3.2-9 に示す。予備試験 (D0) により、最高出力は 4 kW、その保持時間は約 1 分を目安とした。また、一連の昇降温のプロセスは約 9 分と短時間で溶融固化可能なことが集光加熱装置の特徴である。写真は減光フィルタを介したビデオカメラ映像からキャプチャしたものである。写真①は最低出力でランプ光の焦点を成型体中心に微調整した状態である。写真②から④にかけては出力上昇に伴い成型体表面に液相が生じると共に、成型体の下のコンクリート表面にも液相が生じ始めている。写真⑤から⑥ (最高出力) にかけては、成型体の液相とコンクリートの液相が混ざり合いながら、液相生成範囲がコンクリートの内部に (下方へ) 進展している。写真⑥で外周付近に白く見えている粒は骨材由来の  $\text{SiO}_2$  と推測され、外周部から中心に向けてゆっくり移動する様子が見えた。写真⑦と⑧はランプ出力を下げている途中の状態であり、集光焦点から遠い外周部から順次温度が下がって黒く見えている。

放冷後に回収した全試料の外観写真を図 3.3.2-10 に、重量収支を整理した結果を表 3.3.2-7 にそれぞれ示す。試料上面の溶融固化部分は若干緑色を帯びた黒色であり、SUS 型枠も加熱中に変形して一部は内側に倒れて固着した状態であるが、いずれの試料も溶融物が型枠外に流下することは防げた。SUS 型枠を底部側から剥がしていき、上部の固着部分は残したままとした。コンクリート片の外周部は、およそ下側半分は薄い褐色で、高温になった上部は黒色に変化している。剥がした SUS 型枠内面の溶融物と触れていた部分には、黒色のケイ酸ガラスと推測されるごく薄い層の付着物があったが、その重量評価は困難なため考慮に入れなかった。なお、D5 から剥がした型枠について  $\beta \cdot \gamma$  サーベイメータ (GM 管式) により U の有無を確認した結果、計数率は 180 cpm (そのうち、バックグラウンド 70 cpm) であり、微量のウランが含まれるものの、試料本体側の計数率が 15 kcpm を超え、かつ自己遮蔽もあることを考慮すると、型枠に付着した分の U 重量は試料本体側と比較して無視できる程度の割合と考える。未溶融コンクリート部分の一部切除の際には、加熱中に脱水が進んで脆くなっており、底面側からニッパーで少しずつ容易に切除することができた。溶融固化部を崩さないよう、境界付近の未溶融の薄い褐色部分を試料本体側に残して切除を終えた。切除したコンクリートの  $\beta \cdot \gamma$  計数率はバックグラウンドと同等で、有意に U を含まないことを確認した。

加熱中の試料重量減少の主要因は、コンクリートからの脱ガス (主に水分) と蒸気圧の高いコンクリート成分 (特に  $\text{SiO}_2$ ) の蒸発損失である。加熱後の石英ベルジャーの外観写真を図 3.3.2-11 に示す通り、外観上付着物は認められず、念のため内側から  $\beta \cdot \gamma$  サーベイメ

ータでU付着の有無を確認したが、計数率はバックグラウンドと同等であったことからUの有意な蒸発損失はなかったと考えて良い。型枠重量を除いた加熱前試料重量に対する加熱後重量の比は、断面観察に使用したD1と日立GEに供給したD2、D4～D6においては、 $0.951 \pm 0.001$ の範囲内でよく一致した。D0の最高出力保持時間はこれらと同等であるが、条件模索のため途中の保持時間が長かったことから重量比がわずかに小さい。一方、D3は最高出力保持中に溶融物がSUS型枠を超えて溢れそうになったため、安全上の理由から予定より短い保持時間で出力を下げ始めた結果、重量比がわずかに大きい値となった。D3は未溶融コンクリート部切除のモックアップに、D0は全体を樹脂包埋後に鉛直切断・研磨のモックアップ用にそれぞれ使用した。

### ③ 断面の組織観察・元素分析結果

試料D1を上から見た際の切断位置と、研磨後の断面外観写真を図3.3.2-12に示す。中心を通る位置のほか、その左右2箇所でも切断し、D1-1～D1-4の4個の切断片を得た。このうち中心を通る断面D1-2について詳細な観察・分析を行い、中心から外れた断面D1-1とD1-4は大きな気泡の分布状況を確認するため光学顕微鏡による断面全体像の撮影に用いた。

研磨後の断面試料3個について、光学顕微鏡による断面全体像を図3.3.2-13に示す。画像中の白い破線はコンクリートの液相が生じた下限範囲を示しており、試料全高のおよそ上側半分に相当する。×印を記した丸味を帯びた領域は加熱中に残った気泡に樹脂が充填された部分、△印を付した粒子は未溶融の骨材である。液相生成部中層の明るい灰色部分には、コンクリート由来のケイ酸ガラス中にUとZrを主成分とした二酸化物がミクロに析出しており、明るい部分ほど析出密度が高い。いずれの断面においても、液相生成領域の下層から未溶融部分との境界付近にかけて数mm前後のマクロな気泡が多く存在している。集光加熱の最高出力保持中は溶融物の粘性が比較的low、液相部分が沸騰するような状態でコンクリート下方から発生するガスが液相を通して抜けていたが、ランプ出力を下げる過程では液相表面から温度が下がり粘性が高まるものの、下方ではコンクリートの脱ガスがある程度継続するため、ガスが抜けきれずに液相下方に大きな気泡として残存したと考えることができる。液相生成部の上端(表面)付近はその下側より暗く(二酸化物析出密度が低い)、完全には溶融しなかった骨材も見られる。これは、最高出力保持中の終盤で外周付近から対流に乗り表面中心付近に移動してきた骨材成分が多く残ったためと考えられる。

断面D1-2の全体像中に番号と共に枠線で示した視野について、SEM像(二次電子像)を図3.3.2-14に示す。上端付近の視野1と2は、一様なケイ酸ガラスと骨材の $\text{SiO}_2$ を主成分とした部分からなっており、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ の析出はほとんど見られなかった。中層は視野3、4、8、9に代表されるような、ケイ酸ガラス中に $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ がかなり微細なサイズで析出している組織である。 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ 析出以外には、視野4と8に示す角張った結晶の $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 型スピネル結晶と、視野5に示す球状のNi-Fe合金粒が見られた。視野5の合金粒が最大のものであり直径は200  $\mu\text{m}$ 程度、他に散在する合金粒はせいぜい数十 $\mu\text{m}$ 前後の直径であった。 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ 析出の多い中層と下層の境界付近では、視野6、10、11のように析出のある領域とほとんどない領域が比較的明瞭に分かれている。また、中層においても視野7のように $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ の析出が疎な領域もあり、対流や上昇する気泡の動きにより溶融物がある程度攪拌されていたと考えられる。液相生成範囲の下端付近では、視野12と13に示すようにケイ酸ガラス中の $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ 析出は疎であり、ガラスの下方には未溶融の骨材が見えている。視野14は外周部のSUS型枠が固着して残存した部分であるが、この領域でもケイ酸ガラス中への

(U, Zr) $O_2$ の析出は疎であった。なお、SUS 型枠はガラスとの接触面よりも外表面で酸化が進んでおり、それに伴い表面側でCr濃度が高くなっていた。

ケイ酸ガラスの元素組成について、上層、中層、下層に区分して整理した結果を表 3.3.2-8 に示す。EDS による半定量分析のため組成数値の小数点以下の精度はないが、多点分析時の変動幅を標準偏差で示すため敢えて小数点以下 1 桁まで記載してある。上端付近の 2 視野の組成の特徴は、Si 濃度が高いことと、ケイ酸ガラス中に(U, Zr) $O_2$ の微細な析出がほとんど見られないにもかかわらず Zr と特に U の濃度が高いことである。前者については、加熱後期に骨材主成分の Si $O_2$  が外周部から表面中心に向かって移動してきたことによると推測される。(U, Zr) $O_2$  とスピネル結晶が比較的密に析出している中層の 3 視野においては、Fe 濃度がかかなり高いことと、上層に比べて U 濃度が低いことが特徴である。液相生成領域の下端付近の 2 視野では、U と Zr が中層と同程度に含まれているが、主要元素 (Si/Ca/Al/Fe) の濃度は表 3.3.2-4 に示したコンクリート粉末の元素組成と近いものであった。

ケイ酸ガラス中に析出している(U, Zr) $O_2$ 粒子の元素組成については、大部分は図 3.3.2-14 中の視野 3 や 4 のように析出サイズが非常に小さいため、点分析により代表的な組成を求めることはできず、同図 (4/4) 視野 15 以降の特異的に析出サイズが大きい部分についてのみ (計 5 視野) 点分析した。その結果を表 3.3.2-9 に示す。原料二酸化物中の U、Zr、Gd 以外にコンクリートあるいは SUS304 由来の有意な固溶元素として Ca、Al、Fe が認められたが、組成数値の一部は二酸化物粒子周辺のケイ酸ガラスからの X 線も拾っている可能性がある。表中の Cr についてはほぼ 0 と考えて良い。組成の均質性の指標として、U と Zr の 2 元素のみで算出した U/Zr 比は、視野によって大きく異なるほか、同一視野内でも測定点ごとの変動幅が比較的大きかった。これらの特異的に大きい粒子は加熱中に完全に液相化していなかった可能性があり、特に視野 5 の粒子群は Gd 濃度が原料と同程度に高く、コンクリートからの Ca 固溶濃度が低い。なお、原料中の全 U/Zr 比 (47.5/52.5 at%) に対して、ケイ酸ガラス中に溶解した Zr 濃度が U より 3~4 倍高いことから、二酸化物粒子中の平均的な U/Zr 比は原料組成よりも U の比率がかかなり大きいはずである。

視野 8 と 11 の拡大 SEM 像と EDS による X 線元素マップ像を図 3.3.2-15 に示す。二酸化物粒子の析出部分については、大部分で Zr より U の信号が強く、U 濃度が高い傾向を示しているものの、特に視野 8 では Zr 濃度の方が高い部位も点在しており、二酸化物中の U/Zr 比が一様でないことが分かる。Fe と Cr の分布の特徴として、Cr はケイ酸ガラス中の濃度が低く大部分は FeCr $_2$ O $_4$  スピネル結晶として析出しているのに対し、Fe はケイ酸ガラス中にも比較的高い濃度で存在しており、定量分析の結果と整合する。コンクリート由来元素については、Si がガラス部分でのみ検出されているのに対し、Ca と Al は二酸化物粒子部分にも検出されており、低濃度で固溶していることを示している。

視野 5 の拡大像に示した合金粒の元素組成は、Fe をそれぞれ 4 at% と 13 at% 含む Ni-Fe 合金 2 相であり、他の視野の合金粒でも Fe 濃度は最大で 26 at% であった。原料混合物成型体に対してかなりの量のコンクリートから加熱中に脱ガス (水分) が起きたため、SUS304 中の Cr 全量と Fe の大部分が酸化し、酸化しにくい Ni を主成分とした合金がわずかに熔融固化部に残存したと言える。

視野 4 と 8 に代表される FeCr $_2$ O $_4$  型スピネル結晶は、元素組成と後述の XRD 測定により同定したものである。元素組成は視野により多少異なるものの、一例は Cr/Fe/Ni/Mg/Al = 56/29/2/7/6 at% である。2 価と 3 価の金属イオンで区別し、(Fe, Mg, Ni) (Cr, Al) $_2$ O $_4$  と表記できる。

## ④ XRD による結晶相の同定

断面 1-2 の XRD プロファイルを図 3.3.2-16 に、同定された相と立方晶(U, Zr)O<sub>2</sub> の格子定数を原料の結果と共に表 3.3.2-10 にそれぞれ示す。XRD 測定は溶融固化部と未溶融コンクリート部も含めた全面を測定した後、部位による相違を確認するため未溶融コンクリート部に厚さ 50 μm の白金箔を貼り付け、溶融固化部のみの測定も行った。溶融固化部から検出された相は立方晶と正方晶の(U, Zr)O<sub>2</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型スピネルであり、未溶融コンクリート部からは結晶性の SiO<sub>2</sub> (quartz) に加えて骨材の鉱石由来と推測される回折ピークが見られた。SEM 観察で溶融固化部の上端付近に見られた SiO<sub>2</sub> は、融点付近まで加熱されたことにより非晶質になったと推測される。

(U, Zr)O<sub>2</sub> について、加熱前の XRD プロファイル (図 3.3.2-6) では正方晶のピーク強度はわずかであったが、溶融固化部では立方晶の半分程度の比較的大きなピークが見られている。断面の EDS による点分析では正方晶に相当する Zr 濃度の高い (80~90 at% または 60 at% 前後) 二酸化物は確認できなかったものの、図 3.3.2-15 に示した元素マップ像では U より Zr 濃度が高い粒子が見えていることと、代表的な組織である微細な二酸化物析出については点分析できていないことから、XRD 測定の結果により、U/Zr の大きく異なる立方晶と正方晶が相応の比率で析出していると考えられるべきである。

UO<sub>2</sub> と立方晶(Zr, Ca)O<sub>2-x</sub>[13] の格子定数で Vegard 則を仮定し、断面の立方晶(U, Zr)O<sub>2</sub> の格子定数解析値から U/Zr 比を推測した結果を図 3.3.2-17 に示す。過年度に調製した溶融固化試料は Vegard 則によく従っていることを踏まえると、立方晶中の U/Zr 比は約 80/20 at% と推測される。Zr 濃度の高い正方晶が生成していることと、ケイ酸ガラス中に Zr が U より数倍の高濃度で溶解していることを考えると、妥当な範囲と考える。

(U, Zr)O<sub>2</sub>-コンクリート系の熱力学計算に基づく擬二元系状態図[12]によると、(U, Zr)O<sub>2</sub> の融点 (2700 °C 以上) に対し、コンクリート成分が加わることで液相線温度は急激に下がり、コンクリート 100% では SiO<sub>2</sub> の融点である 1700 °C まで低下する。過年度に調製した試料はコンクリート含有率が限られており、液相線温度は 2100 °C 程度の組成条件であった。また、完全に溶融固化した部位の(U, Zr)O<sub>2</sub> は立方晶単相であったことから、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 擬二元系状態図[14]における立方晶全率固溶温度領域でケイ酸ガラス中に析出したと推測される。一方、令和 3 年度に作製した試料では液相中のコンクリート含有率がかなり高いため、液相線温度が 2000 °C を下回るような組成領域で(U, Zr)O<sub>2</sub> が析出したと推測され、析出時点で既に立方晶と正方晶に相分離していたと考えることができる。なお、初期のコンクリート片 (10~11 g) のうち 5 g が溶融したと仮定すると、(U, Zr)O<sub>2</sub> の含有率は 20 wt% 弱となり、状態図上の液相線温度は 1950~2000 °C である。

## (4) 令和 3 年度のまとめ

最終年度である令和 3 年度には、コンクリート片上に炉心成分混合物成型体を置き、これを集光加熱することで完全溶融部から未溶融コンクリート部までを温度勾配下で再現した模擬廃棄物を調製した。過年度までの試料に比べて、炉心成分に対する溶融コンクリートの量が多いため、(U, Zr)O<sub>2</sub> は非常に微細な粒子としてケイ酸ガラス中に析出すると共に、添加した金属は大部分が酸化し、最も安定な Ni を主成分とした合金粒がわずかに残存するのみであった。また、(U, Zr)O<sub>2</sub> に対する溶融コンクリート量が多いため、冷却時の(U, Zr)O<sub>2</sub> 凝固温度が下がり、立方晶単相ではなく U 濃度の高い立方晶と Zr 濃度の高い正方晶に析出時点で 2 相

分離していることが XRD 測定により示唆された。マクロな組織の特徴としては、冷却時に上部の液相表面から温度が下がり粘性が上がるため、内部の液相と未溶融コンクリート界面付近では、コンクリートからの脱ガス成分が上方に抜けることができず、マクロな気泡として溶融固化部分に多く残った。これらの知見は、実際の MCCI 生成物の組織観察や元素分析で得られる情報から MCCI 進展時の諸条件を推測する上で有用である。

表 3.3.2-1 (U, Zr, Gd)O<sub>2</sub> 固溶体調製時の原料混合組成

原料化合物	重量 (g)	組成 (wt%)	組成 (mo%)
UO <sub>2</sub>	5.8160	83.88	71.79
ZrO <sub>2</sub>	0.8847	12.76	23.93
GdO <sub>1.5</sub>	0.2327	3.36	4.28
計	6.9334	100.00	100.00

表 3.3.2-2 集光加熱の成型体原料混合時の組成

原料化合物	重量 (g)	組成 (wt%)
(U, Zr, Gd)O <sub>2</sub>	6.5007	64.29
SUS316L	2.7089	28.79
ZrH <sub>2</sub>	0.9021	8.92
計	10.1117	100.00

表 3.3.2-3 コンクリート片調製時の原料混合組成

原料	重量 (g)	重量比 <sup>*1</sup>
普通ポルトランドセメント	30.004	1
川砂	59.947	2.0
川砂利	89.968	3.0

\*1セメントを1として

表 3.3.2-4 調製したコンクリート中の金属元素平均組成及び酸化物組成

元素	Si	Ca	Al	Fe	Na	K	Mg	Ti+Mn	計
組成 (at%) *	50.8 ±0.5	24.4 ±0.6	11.1 ±0.4	5.1 ±0.6	3.3 ±0.5	3.2 ±0.3	1.6 ±0.3	0.5 ±0.3	100
仮想酸化物	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O、K <sub>2</sub> O、MgO、TiO <sub>2</sub> 、Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			計	
組成 (wt%)	53	24	10	7	6			100	

\*±数値は絶対的な誤差ではなく、9 視野分析の標準偏差

表 3.3.2-5 集光加熱時のコンクリート片と成型体及び敷粉重量

試料 No.	D0	D1	D2	D3	D4	D5	D6
成型体重量 (g)	1.4364	1.4362	1.4384	1.4389	1.4378	1.4390	1.4372
ZrO <sub>2</sub> 敷粉重量 (g)	0.1025	0.1027	0.1033	0.1027	0.1023	0.1025	0.1027
コンクリート片重量 (g) <sup>a</sup>	10.6886	11.0832	10.5710	10.5861	10.7414	10.3083	10.1705
SUS304 型枠重量 (g)	1.2475	1.2457	1.2450	1.2512	1.2504	1.2410	1.2456
総重量 (g)	13.4749	13.8679	13.3576	13.3789	13.5319	13.0908	12.9561

<sup>a</sup> SUS304 型枠を除く

表 3.3.2-6 コンクリート片上の装荷物組成及び元素量計算値

試料 No.	D0	D1	D2	D3	D4	D5	D6
成分組成 (wt%)							
(U, Zr, Gd)O <sub>2</sub>	60.01	60.00	59.98	60.00	60.01	60.01	60.00
SUS316L	25.00	25.00	24.99	25.00	25.01	25.01	25.00
ZrH <sub>2</sub>	8.33	8.33	8.32	8.33	8.33	8.33	8.33
ZrO <sub>2</sub> 敷粉	6.66	6.67	6.70	6.67	6.65	6.65	6.67
計	100	100	100	100	100	100	100
元素重量計算値 (g)							
U	0.6818	0.6817	0.6828	0.6830	0.6825	0.6831	0.6822
Zr	0.2884	0.2885	0.2893	0.2889	0.2885	0.2888	0.2886
Gd	0.0269	0.0269	0.0269	0.0269	0.0269	0.0269	0.0269
SUS316L 成分	0.3848	0.3848	0.3853	0.3855	0.3852	0.3855	0.3850

表 3.3.2-7 集光加熱前後の試料重量収支

試料 No.	D0	D1	D2	D3	D4	D5	D6
加熱前総重量 (g)	13.4749	13.8679	13.3576	13.3789	13.5319	13.0908	12.9561
最高出力保持時間 (s) <sup>a</sup>	65	54	60	35	65	62	65
加熱後総重量 (g)	12.8500	13.2332	12.7535	12.8035	12.9221	12.5230	12.3769
加熱後/前重量比 <sup>b</sup>	0.954	0.954	0.955	0.957	0.955	0.957	0.955
加熱後/前重量比 <sup>c</sup>	0.949	0.950	0.950	0.953	0.950	0.952	0.951
除去した型枠重量 (g)	1.1418	0.9864	1.0254	1.1760	1.0968	1.1379	1.1062
残存した型枠重量 (g)	0.1056	0.2594	0.2196	0.0752	0.1536	0.1031	0.1394
未熔融コンクリート 切除後試料重量 (g)	切除なし	切除なし	7.5090	7.5109	7.6886	7.6869	7.6567
備考	予備試験	断面分析	日立 GE へ	切除確認	日立 GE へ	日立 GE へ	日立 GE へ

<sup>a</sup> いずれも最高出力は 4 kW、<sup>b</sup> SUS 型枠込みで算出、<sup>c</sup> SUS 型枠抜きで算出

表 3.3.2-8 断面 D1-2 熔融固化部のケイ酸ガラス中の元素組成分析結果

	視野	Si	Ca	Al	Fe	Na	Mg	K	Cr	U	Zr	Gd	点数
上端付近	1	66.6	5.8	9.8	5.4	2.0	0.7	3.3	1.3	2.2	2.8	0.1	4
		0.7	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	
	2	59.2	10.4	8.1	7.2	2.8	1.6	1.8	1.8	3.0	3.9	0.0	5
		0.8	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	
中層	3	54.5	14.0	10.0	12.3	2.5	1.8	1.5	0.3	0.5	2.6	0.1	17
		1.0	0.6	0.3	0.6	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1	0.3	0.1	
	4	52.6	12.4	9.6	15.5	2.6	1.5	2.1	0.3	0.6	2.6	0.2	18
		0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	
	8	52.9	12.4	9.4	15.8	2.3	1.8	1.6	1.6	0.6	2.7	0.2	15
		0.4	0.3	0.1	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	
下端付近	12	49.8	22.7	11.9	6.1	2.6	2.5	1.8	0.3	0.6	1.4	0.0	6
		0.5	0.6	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.1	
	13	49.8	22.3	11.3	6.8	2.7	2.3	1.4	0.4	0.8	2.2	0.0	12
		0.6	1.3	0.7	1.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	1.0	0.1	

各視野上段数値は組成 (at%)、下段数値は多点測定 of 標準偏差

表 3.3.2-9 断面 D1-2 熔融固化部の二酸化物粒子の組成分析結果

視野	U	Zr	Gd	Ca	Al	Fe	Cr	U/Zr	点数
5 (拡大)	55.0	35.4	3.9	1.8	0.9	2.7	0.5	61/39	8
	1.9	2.5	0.6	0.8	0.7	0.7	0.4	5	
8 (拡大)	65.2	27.7	1.7	3.0	0.4	1.7	0.3	70/30	13
	2.1	1.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.2	4	
15	43.0	45.0	1.6	3.3	3.0	3.3	0.3	49/51	14
	3.2	2.5	0.4	0.5	1.0	0.7	0.4	5	
16	67.4	23.5	2.5	3.2	1.2	1.7	0.3	74/26	9
	3.0	3.3	0.6	1.2	1.3	1.0	0.3	6	
17	58.7	30.8	1.8	3.4	2.4	3.1	0.0	66/34	3
	1.0	2.6	0.4	0.6	1.5	0.6	0.2	3	

各視野上段数値は組成 (at%)、下段数値は多点測定 of 標準偏差

表 3.3.2-10 XRD 測定結果のまとめ

試料	同定された相
UO <sub>2</sub> 還元粉末	UO <sub>2</sub> (立方晶 a = 0.54694 nm、定比相当)
(U, Zr, Gd)O <sub>2</sub> 原料粉末	(U, Zr, Gd)O <sub>2</sub> 立方晶、正方晶、単斜晶 (立方晶 a = 0.5412 nm)
集光加熱後試料断面 (D1-2)	<p><b>【溶融固化部】</b>                      (U, Zr, Gd, Ca)O<sub>2</sub> 立方晶、正方晶 (立方晶 a = 0.5400 nm)                      FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型スピネル酸化物</p> <p><b>【未溶融コンクリート部】</b>                      六方晶 SiO<sub>2</sub> (quartz、骨材由来)                      その他骨材中の鉱物</p>

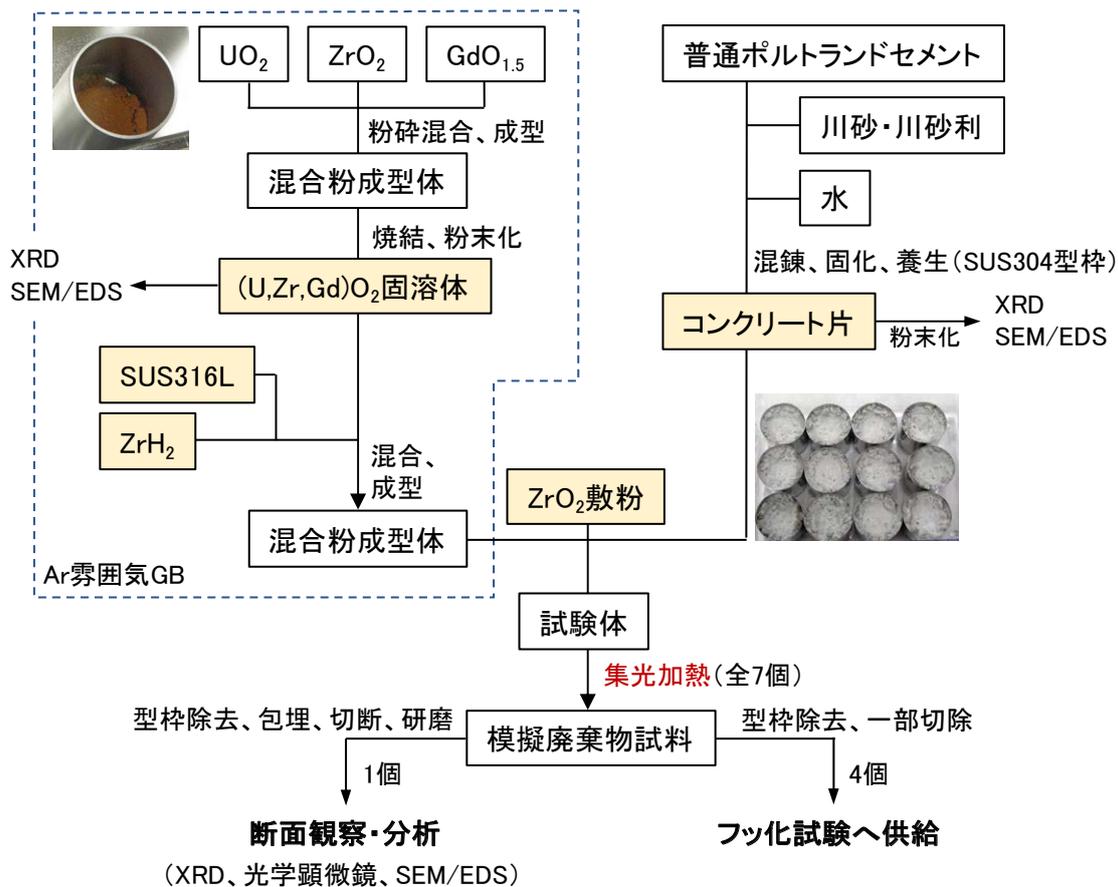


図 3.3.2-1 模擬廃棄物調製・分析の全体フロー



(c) 混合粉成型体 (d) 焼結加熱後  
 図 3.3.2-2 (U, Zr, Gd)O<sub>2</sub> 固溶体調製時の外観写真

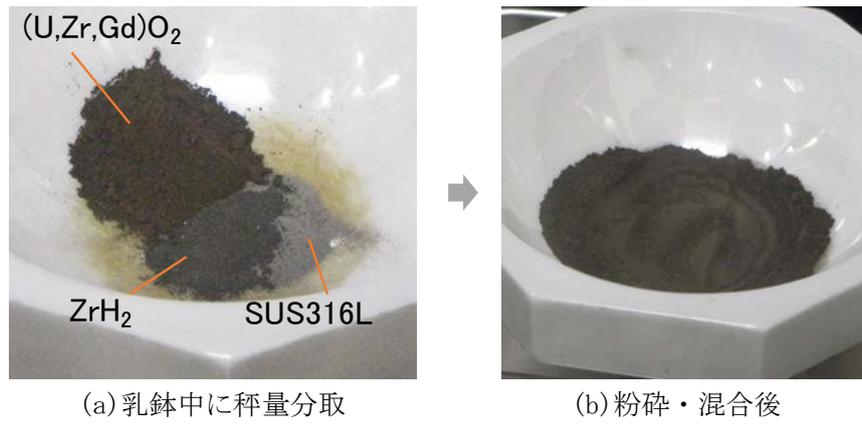


図 3. 3. 2-3 集光加熱用成型体の原料粉末混合時の外観写真

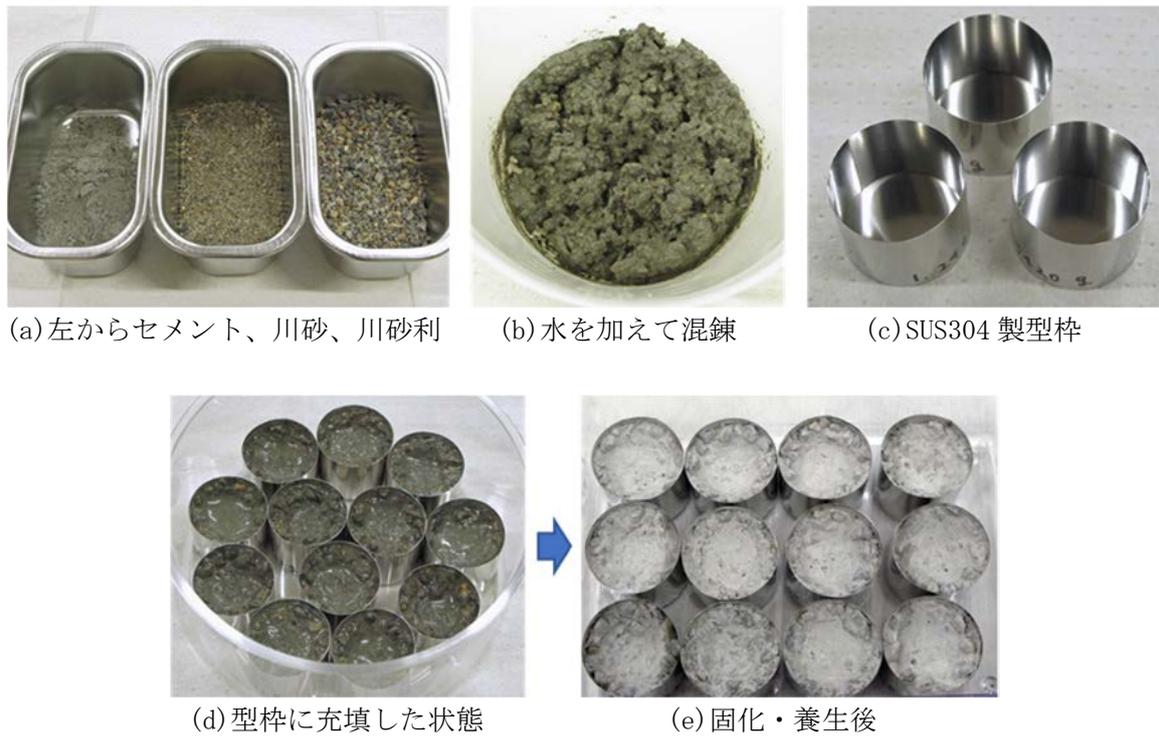
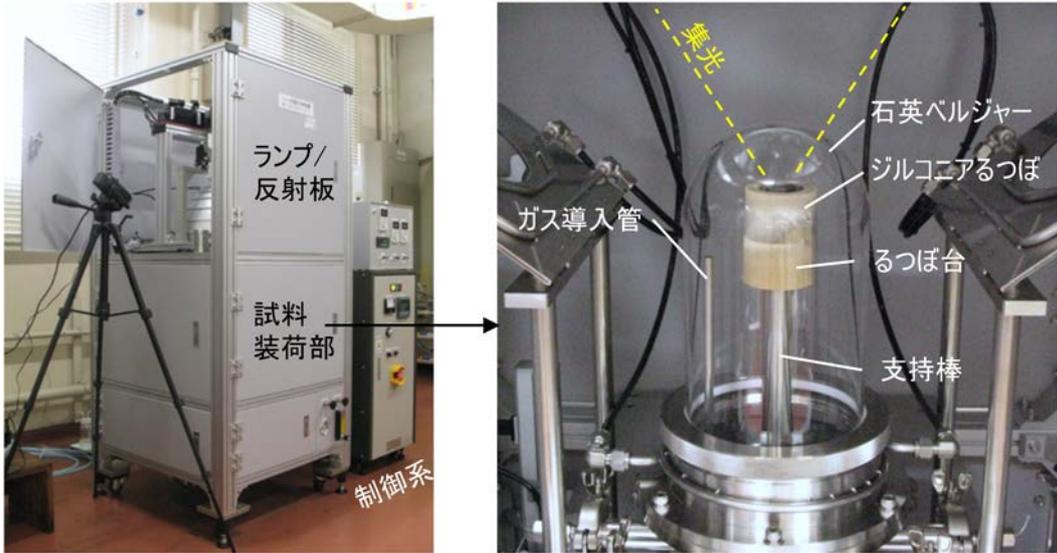
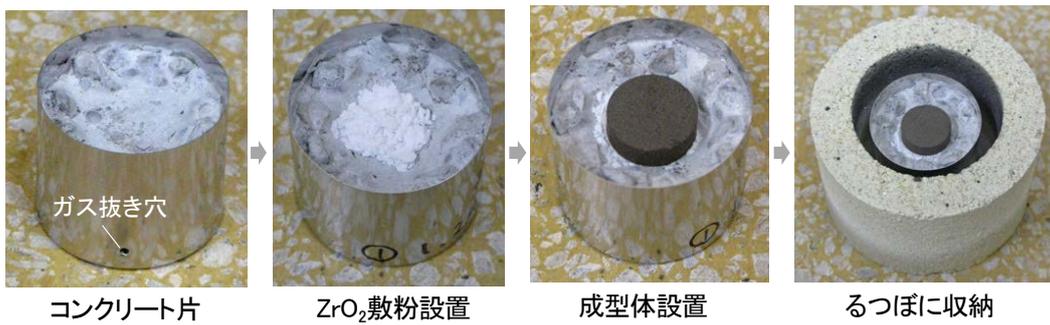
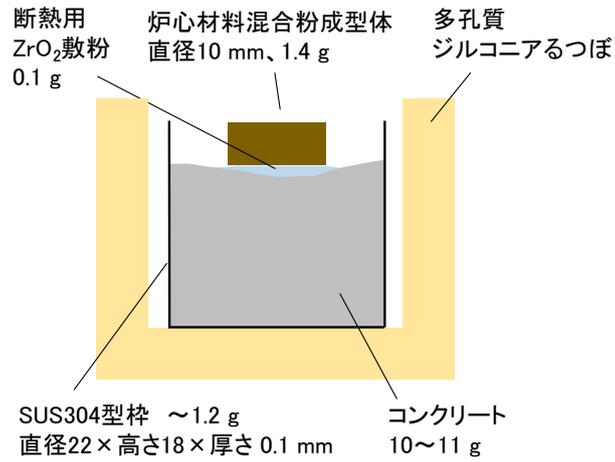


図 3. 3. 2-4 コンクリート片調製時の外観写真



(a) 集光加熱装置の外観写真



(b) 加熱時の試料体系模式図と外観写真

図 3.3.2-5 集光加熱装置の外観写真と試料体系

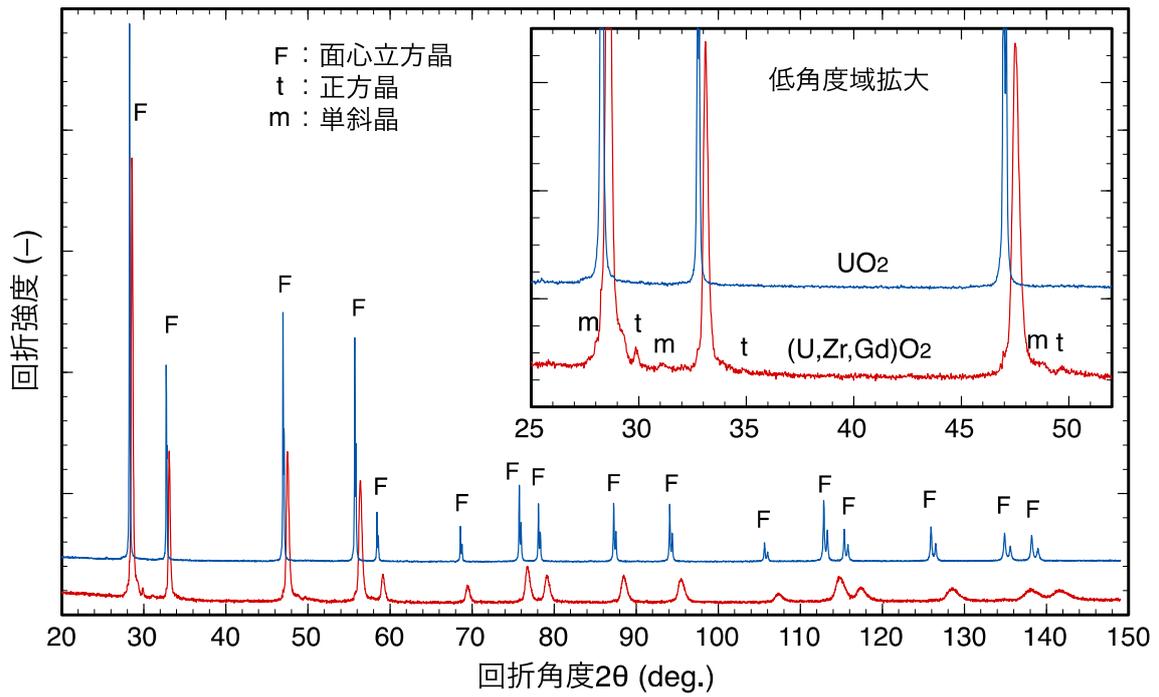


図 3.3.2-6 原料 UO<sub>2</sub> 及び (U, Zr, Gd)O<sub>2</sub> 固溶体粉末の XRD プロファイル

明相: U/Zr/Gd=81±5/15±5/4±1 (at%), 暗相: U/Zr/Gd=9±2/90±2/1±0 (at%)

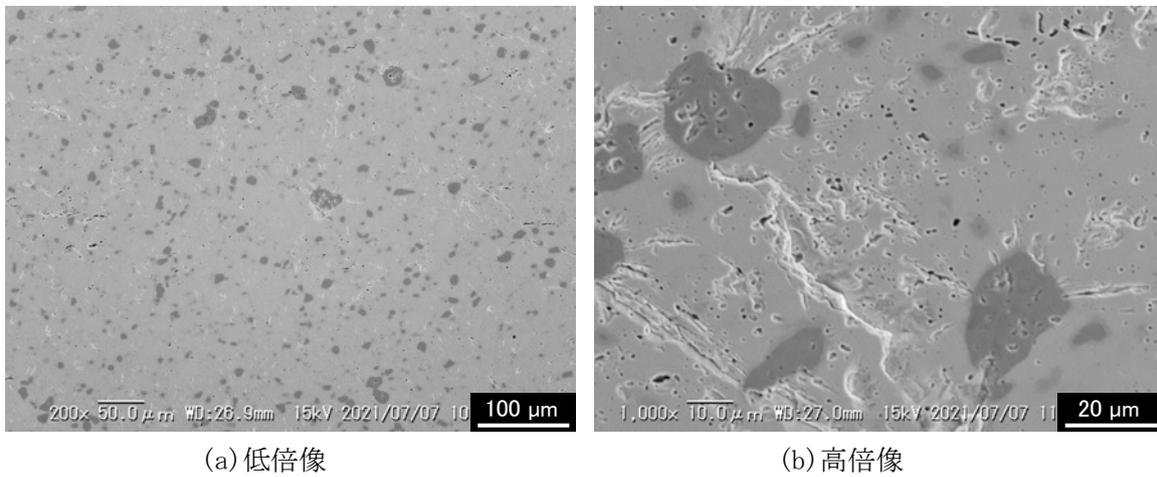
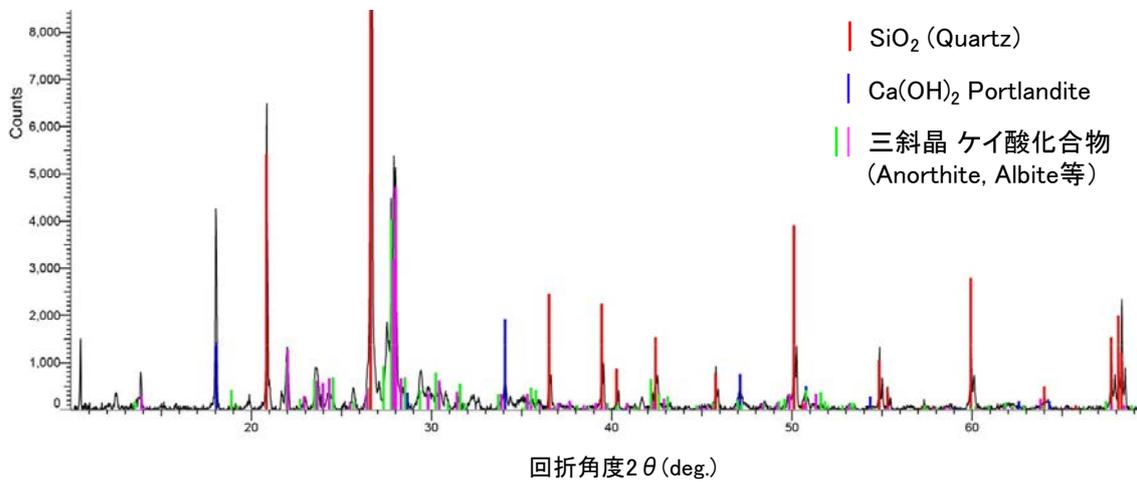


図 3.3.2-7 (U, Zr, Gd)O<sub>2</sub> ペレット断面の SEM 観察像と EDS による分析結果

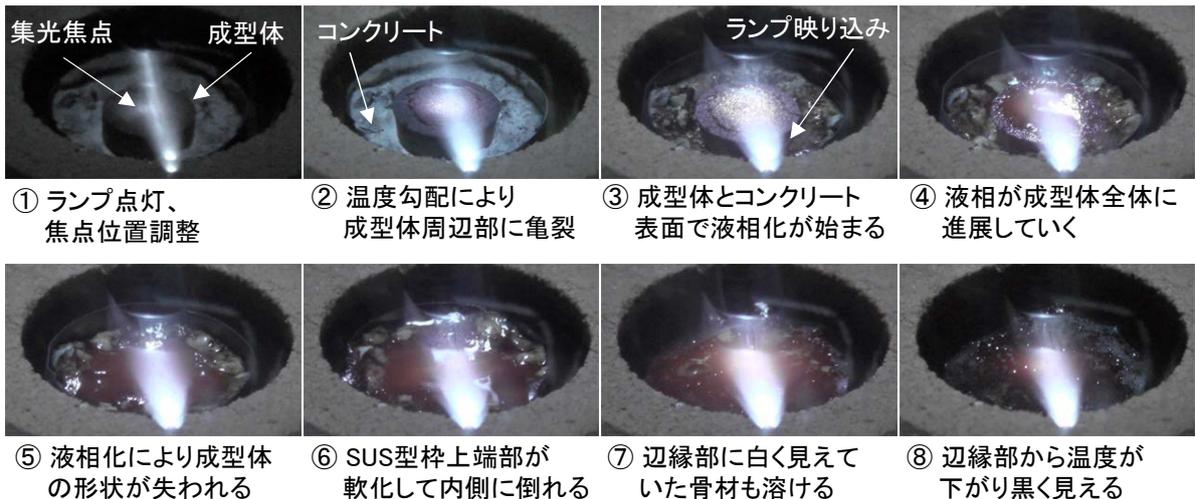


(a) 未加熱コンクリート片の断面写真（参考）と分析用粉末のSEM像

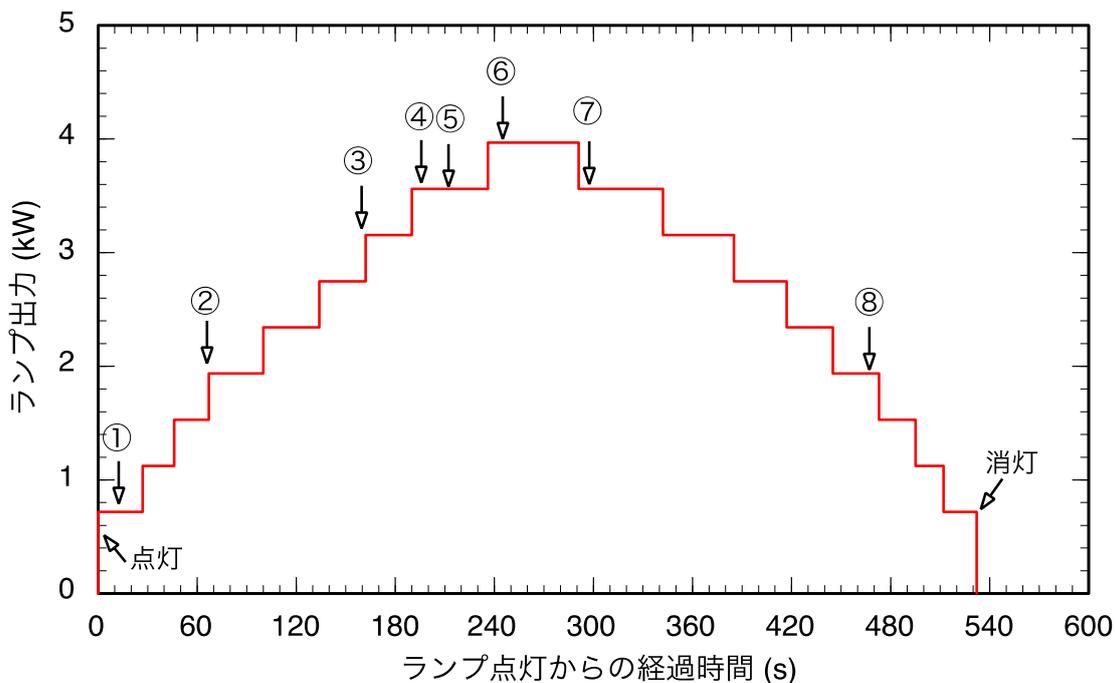


(b) XRD プロファイルの定性分析結果

図 3.3.2-8 コンクリート粉末のSEM像とXRDプロファイル（定性分析結果）



(a)加熱中の試料外観 (グラフ中の番号に対応、減光フィルタ使用。)



(b)出力履歴

図 3.3.2-9 集光加熱中の試料部外観写真とランプ出力履歴 (試料 D1 の例)

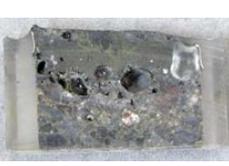
試料	型枠除去前	型枠除去後	除去した型枠	下部切除後
D0				 切除なし、切断確認
D1				 切除なし、断面観察
D2				
D3				
D4				
D5				
D6				

図 3.3.2-10 集光加熱後の全試料の外観写真



図 3.3.2-11 試料加熱後の石英ベルジャー頂部の外観写真

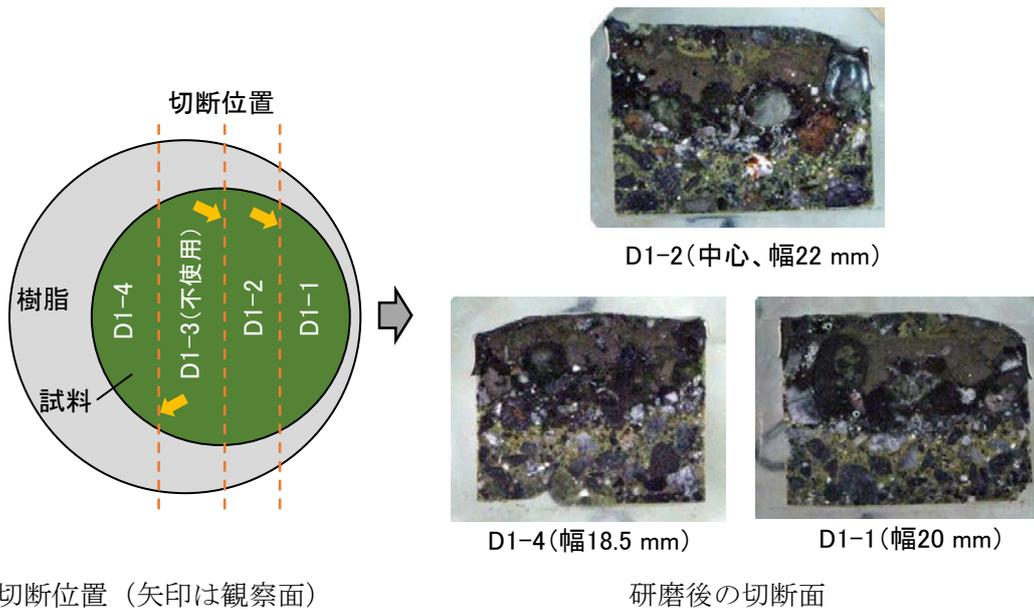
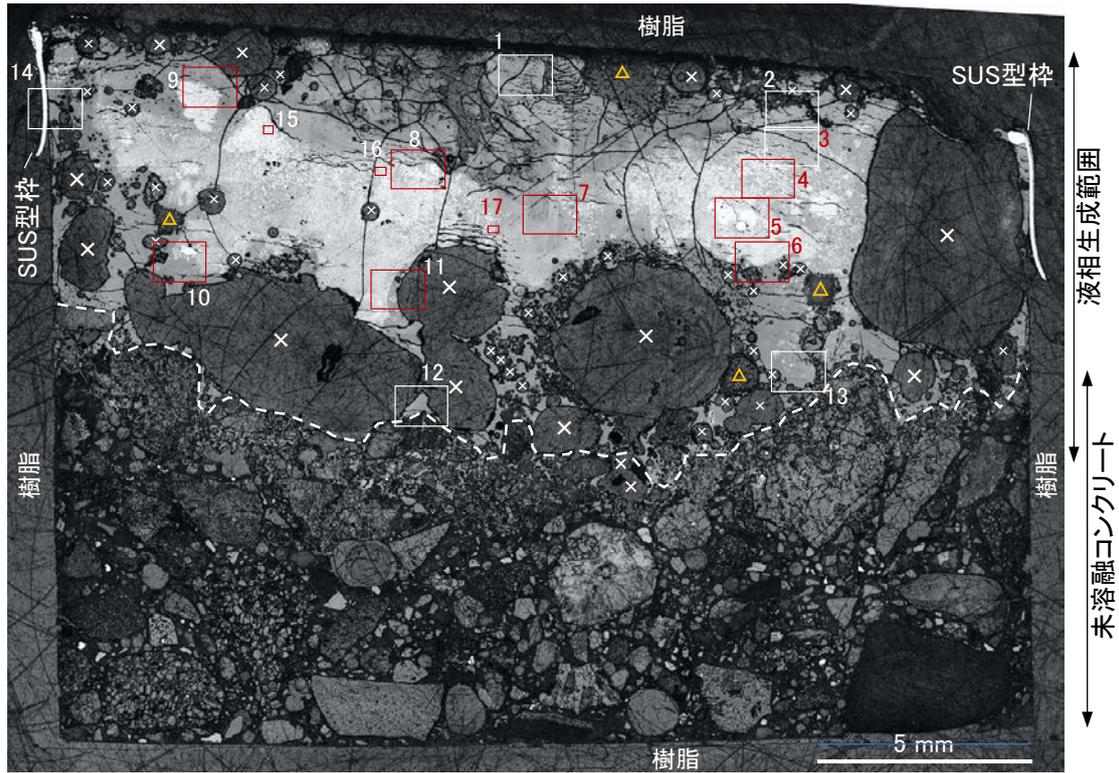
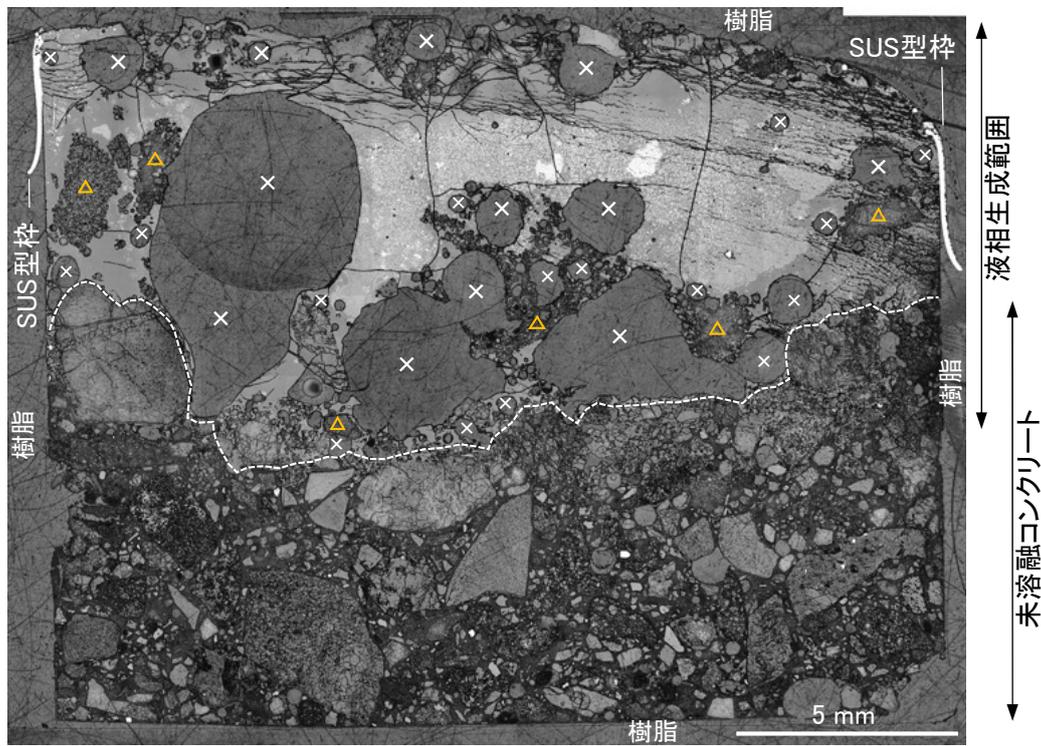


図 3.3.2-12 試料 D1 の切断位置と切断面の外観写真

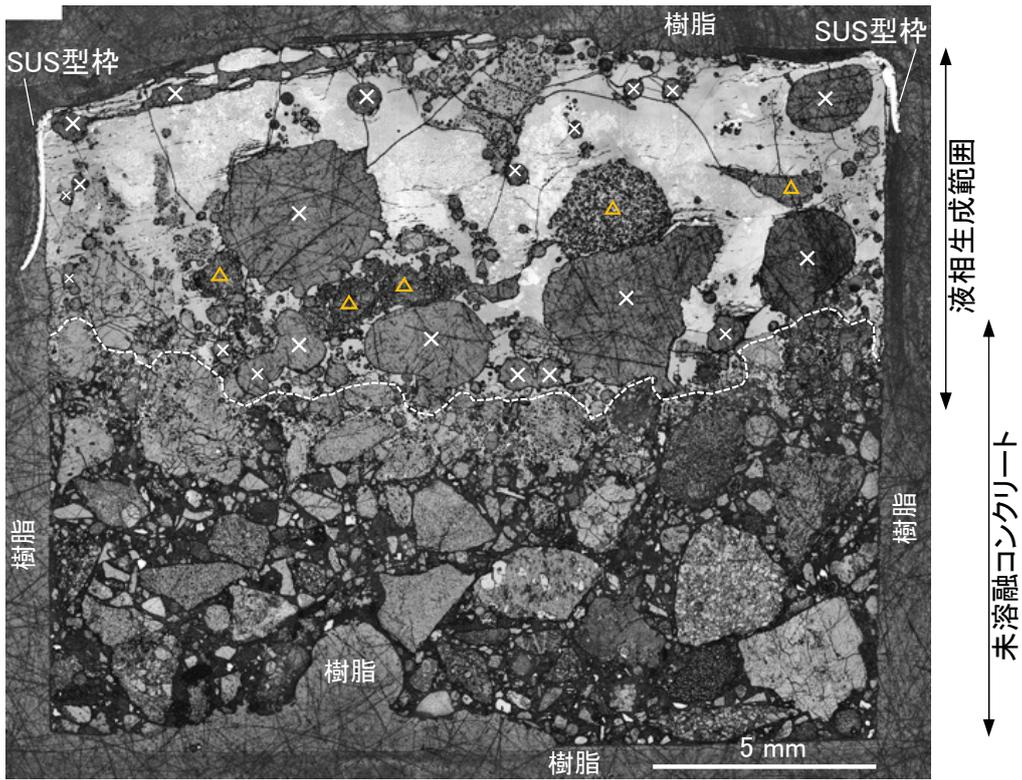


(a) 断面 D1-2 (中心、幅 22 mm)



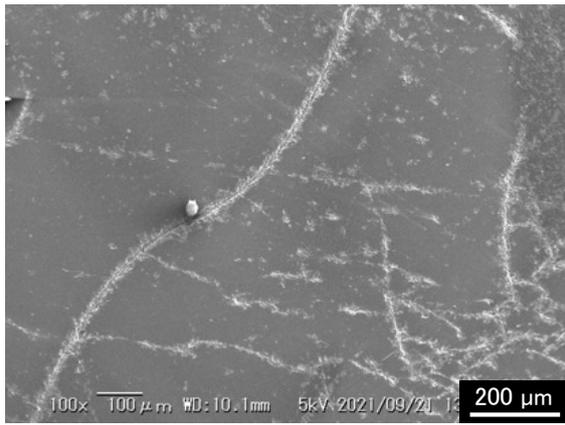
(b) 断面 D1-1 (幅 20 mm)

図 3.3.2-13(1) 試料 D1 断面の光学顕微鏡による全体像 (1/2)

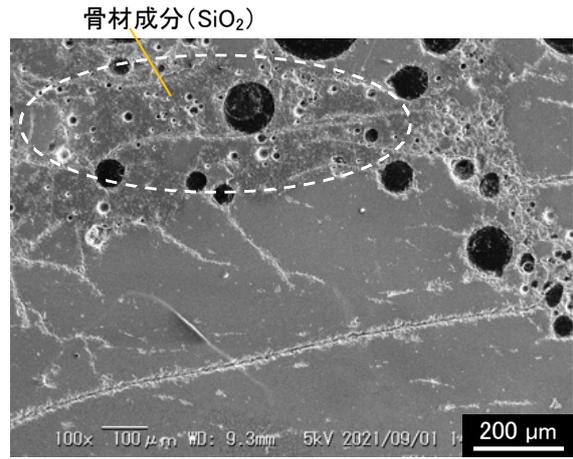


(c)断面 D1-4 (幅 18.5 mm)

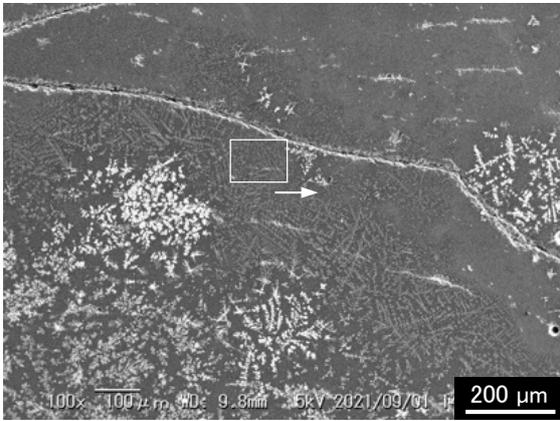
図 3.3.2-13(2) 試料 D1 断面の光学顕微鏡による全体像 (2/2)



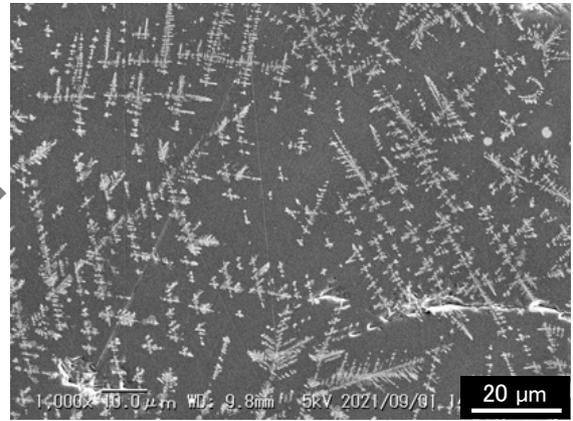
視野 1



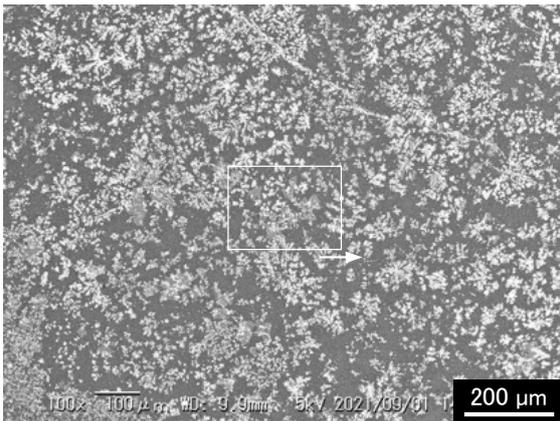
視野 2



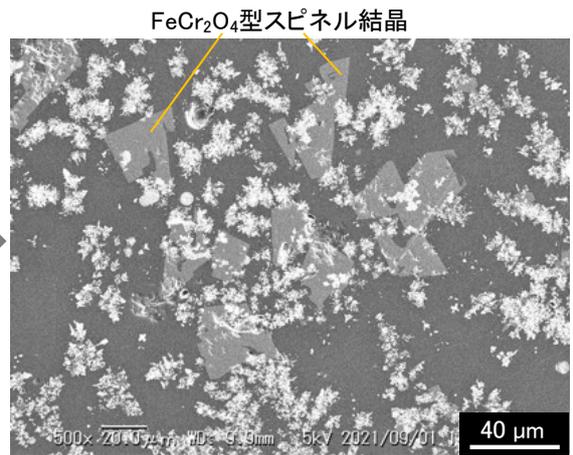
視野 3



視野 3 拡大像



視野 4



視野 4 拡大像

図 3.3.2-14(1) 断面 D1-2 の SEM 像 (1/4)

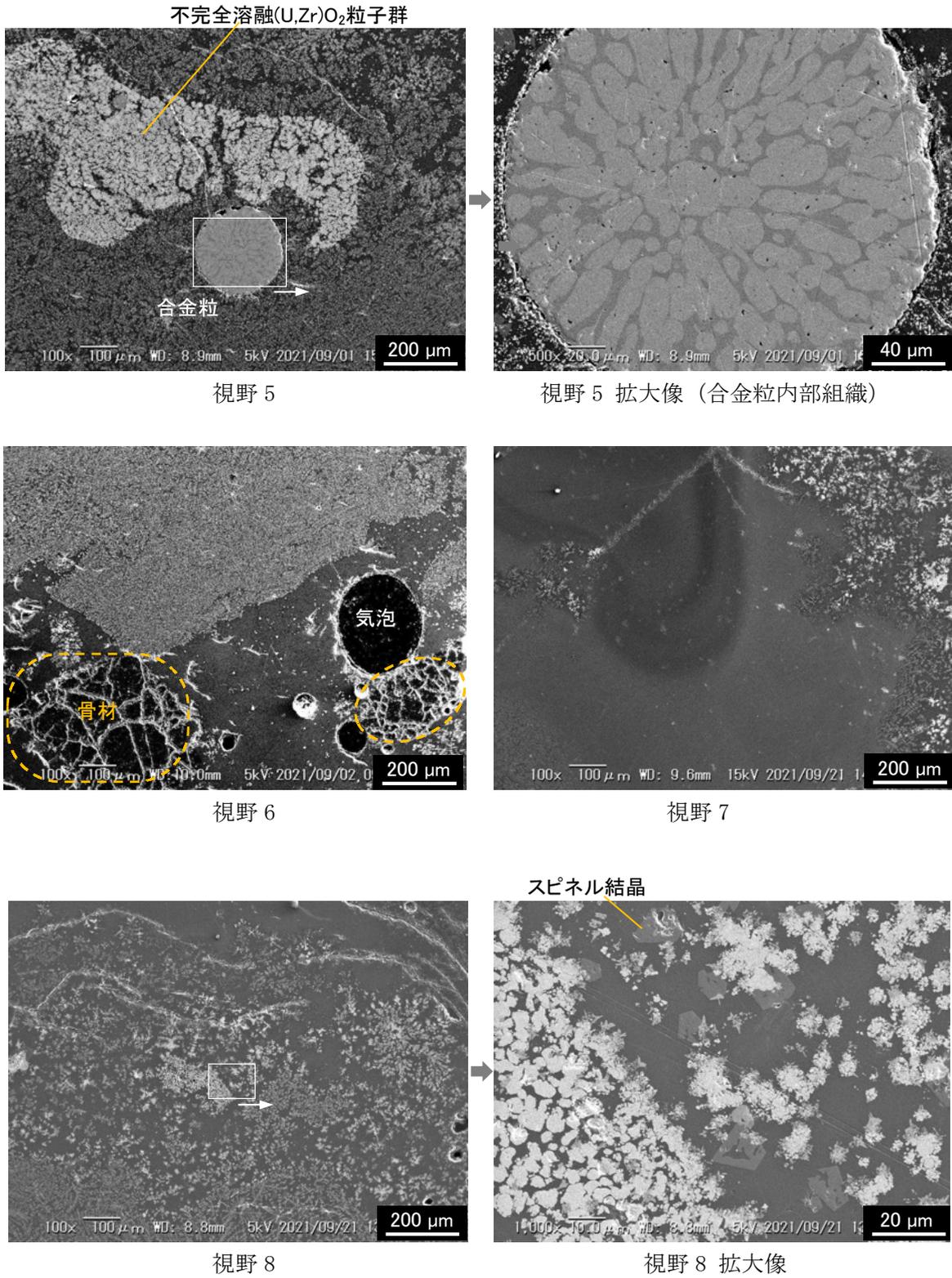
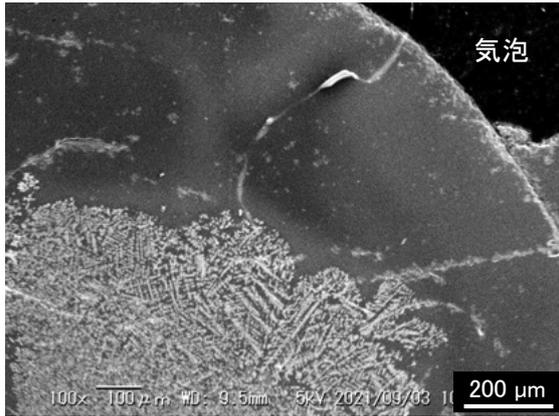
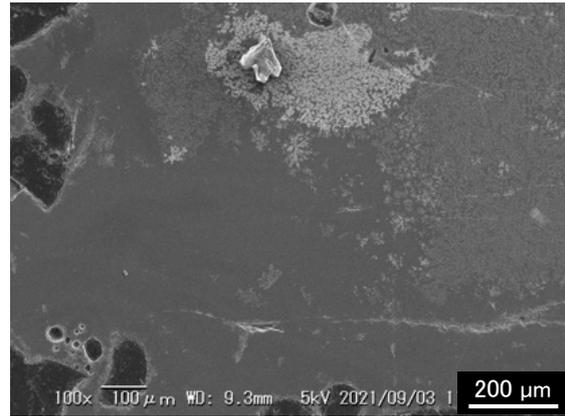


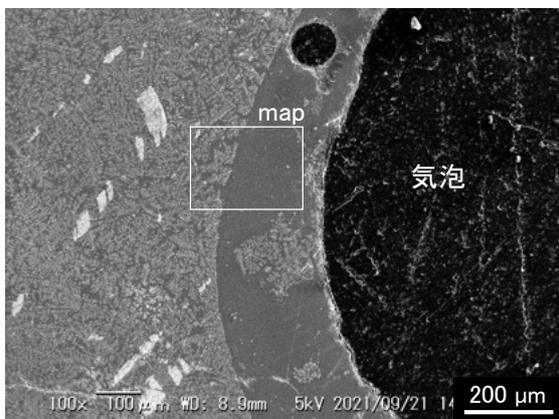
図 3.3.2-14(2) 断面 D1-2 の SEM 像 (2/4)



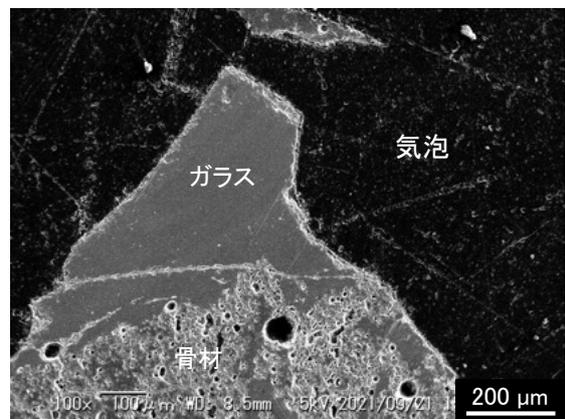
視野 9



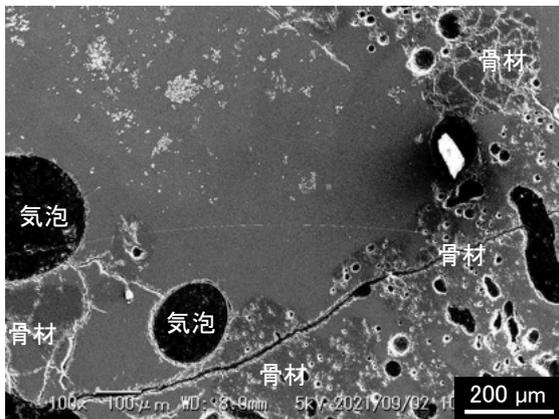
視野 10



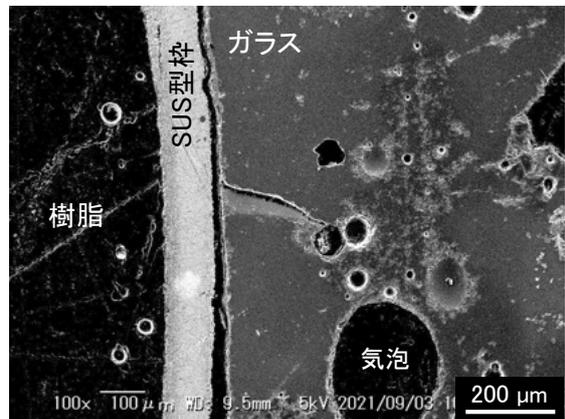
視野 11



視野 12

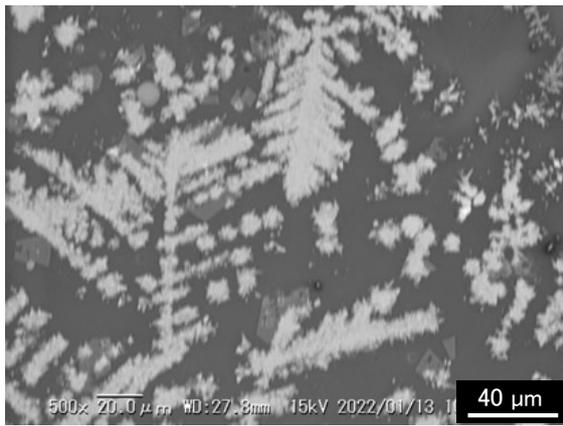


視野 13

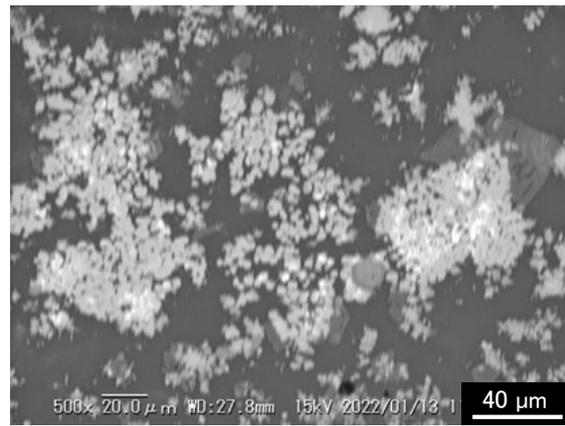


視野 14

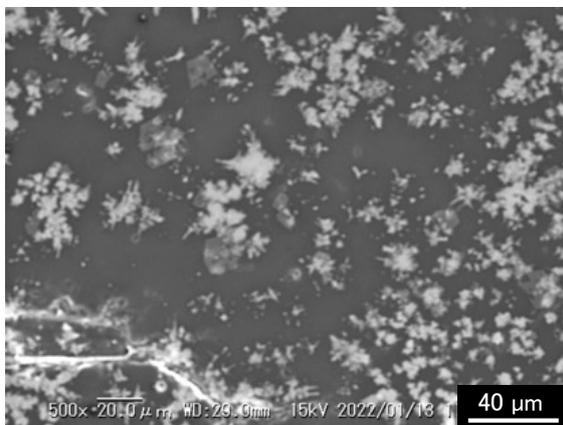
図 3.3.2-14(3) 断面 D1-2 の SEM 像 (3/4)



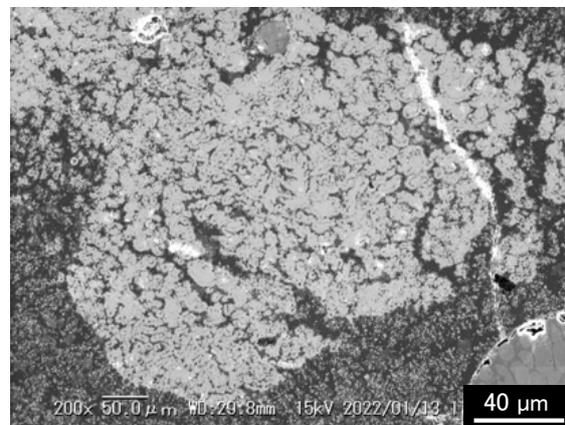
視野 15



視野 16

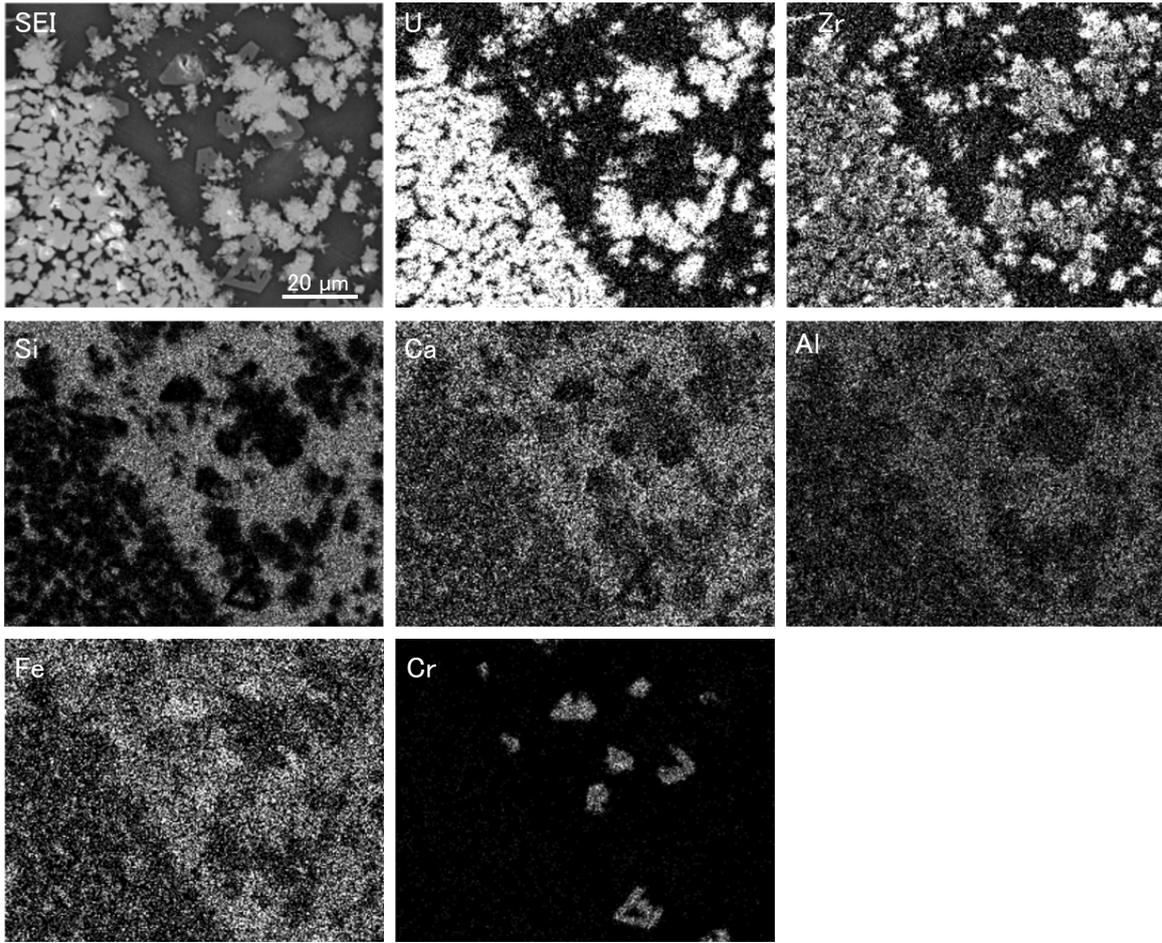


視野 17

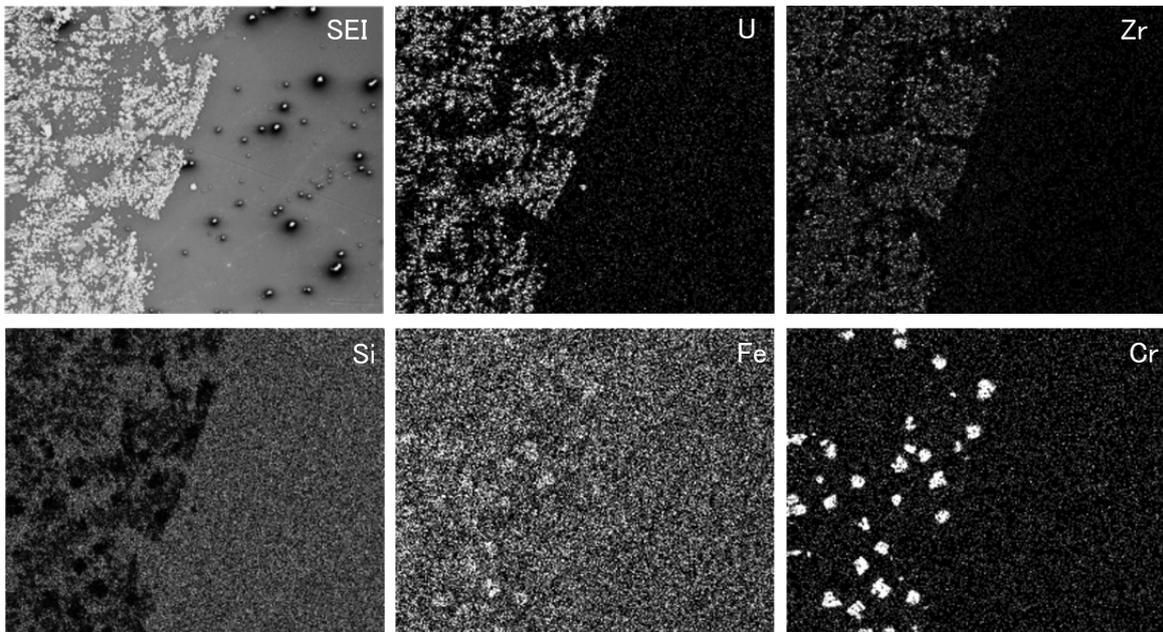


視野 5 拡大像

図 3.3.2-14(4) 断面 D1-2 の SEM 像 (4/4)

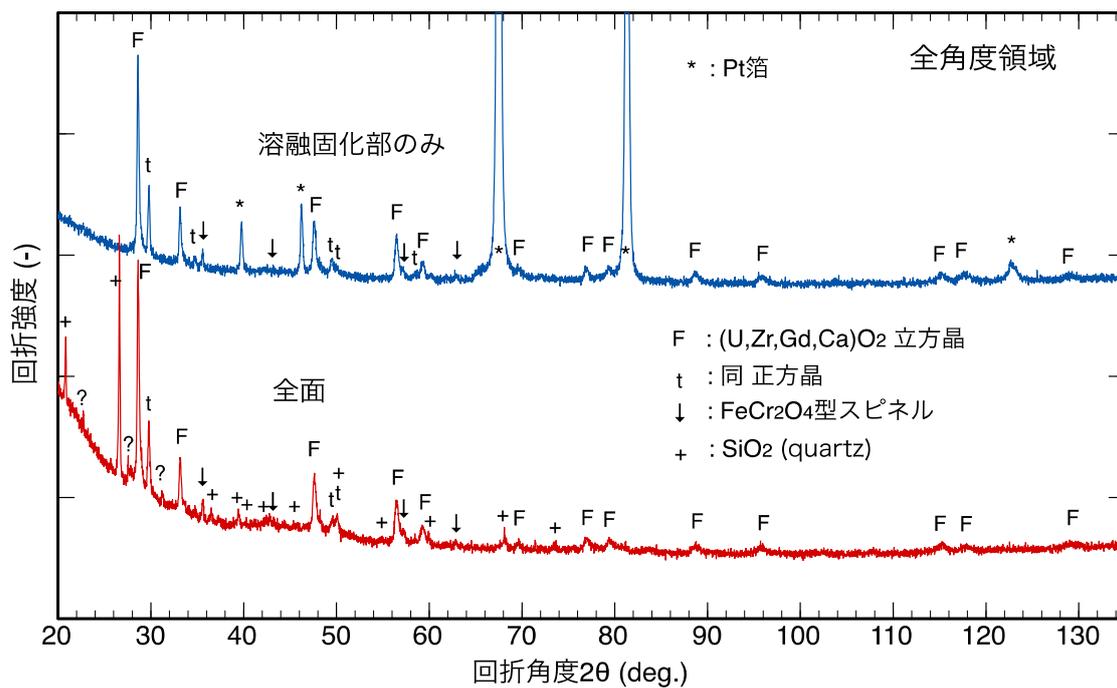


(a) 視野 8

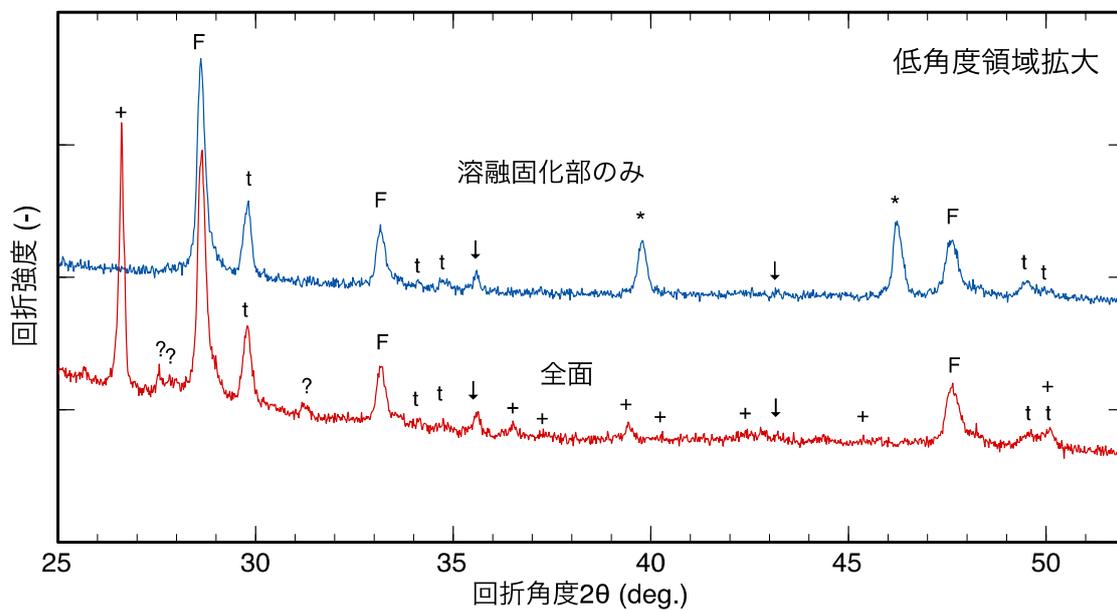


(b) 視野 11 の内部

図 3.3.2-15 断面 D1-2 の X 線元素マップ像



(a) 全角度領域



(b) 低角度領域拡大

図 3.3.2-16 試料断面の XRD プロファイル

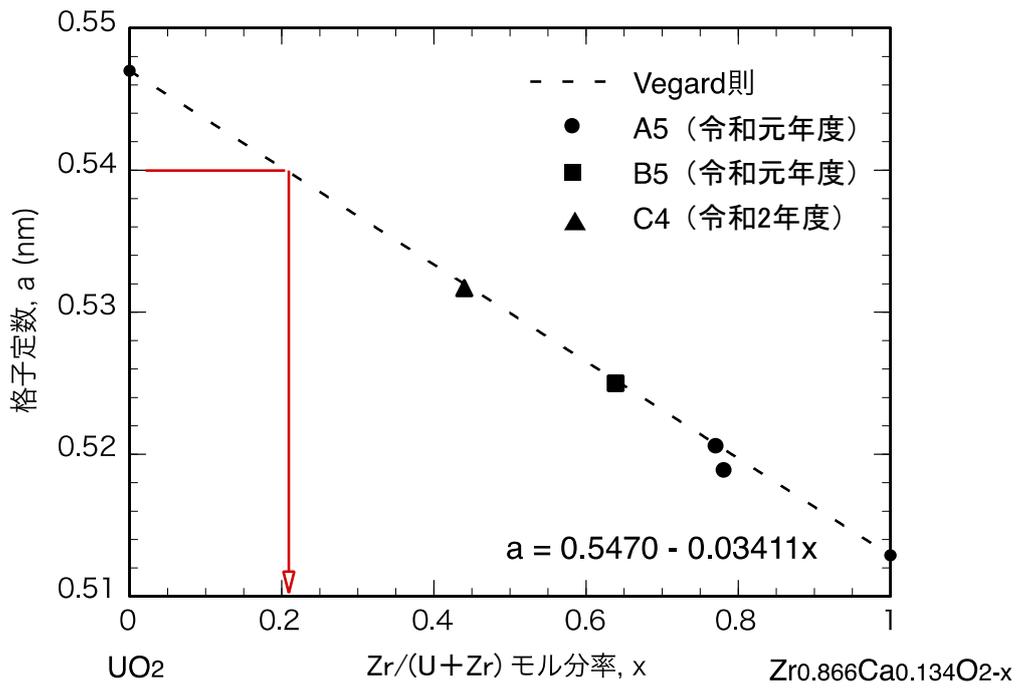


図 3.3.2-17 立方晶格子定数と仮想的な Vegard 則との比較

### 3.3.3 まとめ

MCCIにおける種々の高温化学反応（酸化還元反応）は、主要な還元剤である金属 Zr の含有率が重要なパラメータであることは既に述べた通りであり、これは金属元素の酸化の Ellingham 図で説明できる。図 3.3.3-1 に、MCCI に関与する主要金属元素の酸化の Ellingham 図（1 mol- $O_2$  当たりの酸化物の生成自由エネルギー：酸素ポテンシャル）を示す。 $UO_2$  の熱力学データは文献[16]より、その他の元素についてはデータブック[17]の値を用いてグラフ化した。図中で直線が下側にある元素ほど低酸素分圧で酸化しやすく、上側にある元素ほど高酸素分圧にならないと酸化しにくいことを意味している。コンクリートからの脱水による金属の酸化では、Zr、Cr、Fe、Ni と順次酸化されていくことになる。試料 D ではコンクリートからの脱水分が多かったために Fe の大部分までが酸化し、Ni を主成分とする合金粒が残存したことと合致する。一方、金属 Zr が存在する場合、コンクリートを構成する酸化物では、 $SiO_2$  が最も金属 Zr に還元されやすく、次いで  $Al_2O_3$  が還元されることを意味しており、試料 A ではその通りの結果が得られている。希土類酸化物やコンクリート中の CaO が Zr に還元されることはない。 $U/UO_2$  と  $Zr/ZrO_2$  の酸素ポテンシャルは互いに近接しているが、 $UO_2$  が Zr により金属 U に還元される理由は、Zr は酸素固溶度が約 30 at% と大きい特異な金属元素であり、この状態を  $\alpha$ -Zr(0) と称するが、酸素固溶の起こる酸素ポテンシャルが  $Zr/ZrO_2$  よりさらに低いため、 $\alpha$ -Zr(0) の酸素固溶限に達するまで  $UO_2$  を還元し得ることによる。

原料混合物の組成（コンクリートに対する金属 Zr 含有率、 $(U, Zr)O_2$  に対するコンクリート含有率）に対して、試料中の金属部分と酸化物部分の生成相と組織の傾向をまとめた結果を図 3.3.3-2 に示す。図中左側が金属 Zr 初期含有率の高い還元側条件、右側がコンクリート含有率の高い酸化側条件である。最も還元側条件であった試料 A の金属部分には、コンクリートから移行した多くの Si により  $FeSiZr$  型金属間化合物組成の合金のほか、種々の U 含有合金が生成すると共に、コンクリートの主要成分である  $SiO_2$  が失われたため酸化物部分には  $(U, Zr)O_2$  の粒間に Al-Ca 系酸化物がわずかに残存したのみであった。以下、試料 B、C（金属なし）、D の順に金属 Zr を減らしコンクリート相対量を増やすことで金属は (Fe, Cr, Ni, Si) 合金（試料 B）から Ni を主成分とした合金（試料 D）へと Ellingham 図に従って酸化が進み、一方で酸化物部分はケイ酸ガラスの面積占有率が増えて  $(U, Zr)O_2$  の析出サイズが小さくなる傾向が得られた。なお、今回の事業では制御材の  $B_4C$  を添加していないが、試料 A に  $B_4C$  が含まれていればホウ化物  $ZrB_2$  が金属部分に多く析出すると共に、 $Fe_2Zr$  型金属間化合物組成に相当する (Fe, Cr, Ni) $_2$ (Zr, U) 合金が主要生成相となる組成である[18]。

模擬廃棄物（MCCI 模擬燃料デブリ）からフッ化反応により U を分別するための試料供給という本項目の目的に対して、上述の通り想定され得る幅広い条件の生成相と組織を網羅していることから、十分に目的は達成したと考える。また、このようなパラメトリックな試料調製により生成相と組織の傾向を整理しておくことで、実際の MCCI 生成物が採取された際の分析・評価の指標とすることができる。

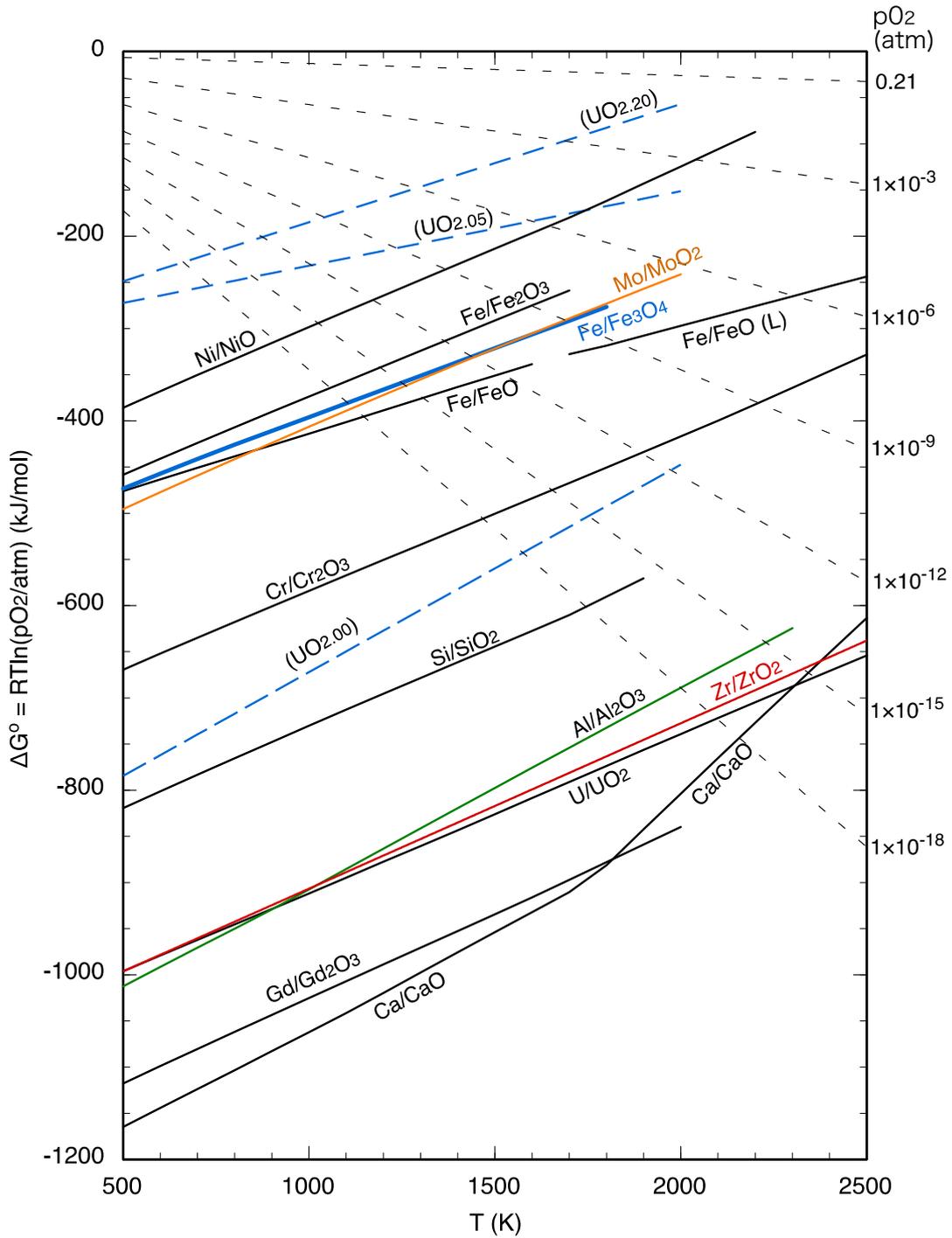
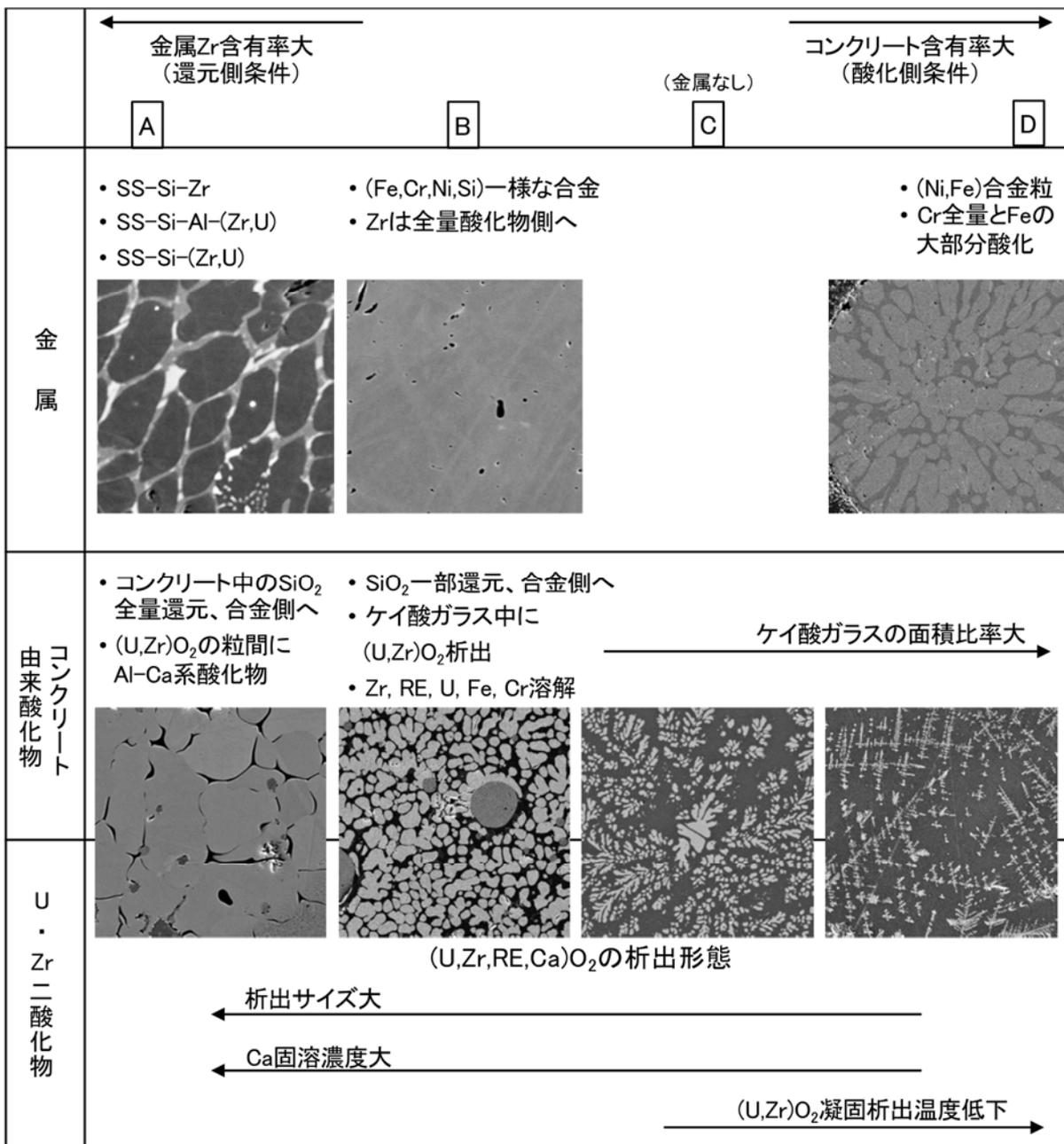


図 3.3.3-1 MCCI に係る主要金属元素の酸化の Ellingham 図



SS : ステンレス鋼構成元素

図 3.3.3-2 原料組成による生成相と組織の傾向

### 3.4 研究推進

#### 3.4.1 令和2年度までの実施内容及び成果（概要）

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。加えて、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。

[推進会議第1回会合]

開催日時：令和元年11月29日13:00～16:00

[技術評価委員会第1回会合]

開催日時：令和元年12月25日10:00～12:00

[推進会議第2回会合]

開催日時：令和2年6月26日13:30～15:30

[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

#### 3.4.2 令和3年度実施内容及び成果

令和2年度までと同様に、以下に記載の会議を開催し、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推進した。

[推進会議]

開催日時：令和3年5月20日10:00～12:00

開催方法：Web会議

出席者：渡邊 大輔、遠藤 慶太（以上、日立GE）、本間 俊司（埼玉大学）、高野 公秀、須藤 彩子（以上、原子力機構）、深澤 哲生（J-PO）

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（原子力機構）、池田 泰久（東京工業大学）、稲垣 八穂広（九州大学）、倉田 正輝（原子力機構）、小山 真一（原子力機構）、手塚 英志（東京電力）、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3回会合]

開催日時：令和3年6月8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)、藤崎 三郎 (原子力安全研究協会)  
研究実施者：渡邊 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 (原子力機構)  
議題：1) 全体計画  
2) 令和2年度の研究成果  
3) 令和3年度の研究計画  
4) 議論及び質疑応答

[技術評価委員会第4回会合]

開催日時：令和4年3月23日10:00～12:00

開催方法：Web会議

出席者：天本委員、稲垣委員、黒崎委員、小山委員、萩原委員、松浦委員  
オブザーバー：深澤 哲生 (J-P0)、樋口 徹 (NFD)、藤崎 三郎 (原子力安全研究協会)  
研究実施者：渡邊 大輔、遠藤 慶太 (以上、日立GE)、本間 俊司 (埼玉大学)、高野 公秀  
(原子力機構)

議題：1) 全体計画  
2) 令和3年度の研究成果  
3) 議論及び質疑応答

[原子力学会 2022年春の年会 シリーズ発表]

発表日時：令和3年3月16日11:10～11:40

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：(5) 模擬廃棄物のフッ化試験 (その2)  
(6) 集光加熱による酸化物模擬廃棄物調製と分析

#### 3.4.3 まとめ

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。加えて、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。

#### 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た。具体的にはフッ化試験による核燃料物質の分離可否の検討、フッ化プロセスのシミュレーションコードの作成、フッ化プロセスの検討及び構築を行った。また、これらの検討を通じて、廃棄物の合理的な管理及び管理容易化に有効なフッ化による分別方法を提示することとした。

核燃料物質の分離可否について、RPV内の燃料デブリの組成については公募採択事業[5]でフッ化挙動を検討したため、本研究では、まだ検討されていないMCCI生成物を検討対象としてフッ化挙動を評価した。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。そのため、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ため、酸化還元雰囲気を変えて複数の模擬廃棄物を調製し、そのフッ化挙動を評価した。MCCI生成物の代表的な成分であるケイ酸ガラス、二酸化物固溶体、合金等が模擬廃棄物に含まれていることを分析で評価した上で、模擬廃棄物のフッ化試験を行った。また、MCCI生成物の成分を含むチェルノブイリ実デブリのフッ化試験も併せて実施し、実デブリのフッ化挙動やPuの移行挙動の評価を行った。模擬廃棄物とチェルノブイリ実デブリのいずれも、フッ素とよく反応して固体内部まで十分にフッ化された。UとPuについては、フッ化による揮発率が90%以上となり、核燃料物質の分離が可能な見通しが得られた。また、フッ化プロセスを構築する上でUとPu以外にもフッ化揮発する元素を把握することは重要であり、本研究によりコンクリートの主成分であるSiがほぼ完全にフッ化揮発することが示された。フッ化プロセスのシミュレーションについては、反応装置内の試料がフッ素と発熱反応し、ウランがフッ化揮発する現象を再現できるシミュレーションコードを作成した。これにより、反応装置内に模擬廃棄物を設置してフッ素ガスを流通させてフッ化するガス流通式のフッ化プロセスを検討及び構築した。なお、本研究ではMCCI生成物を想定した模擬廃棄物を調製し、分析により幅広い条件の生成相と組織を網羅していることを評価した上で、フッ化試験に供給した。このようなパラメトリックな試料調製により生成相と組織の傾向を整理しておくことで、実際のMCCI生成物が採取された際の分析・評価の指標とすることができる効果も得られたと考える。

以上のように、本研究において、MCCI生成物の模擬物質とチェルノブイリ実デブリはフッ素とよく反応してUとPuの揮発率が90%以上になることが示された。また、これまでの委託事業[5]においてRPV内の燃料デブリの組成(UO<sub>2</sub>や二酸化物固溶体)のフッ化挙動を評価し、Uの揮発率が90%以上となることを示した。これらの結果を総合して、想定され得る燃料デブリ組成についてはフッ化可能であり、核燃料物質のほぼ全量(90%以上)をフッ化により揮発して分離できることが示されたことから、核燃料物質をフッ化揮発させて分別するコンセプトが成立する見通しが得られたと考える。

なお、令和3年度については以下に示す各項目の検討を行い、以下の結論を得た。

##### (1) フッ化試験

###### ① 模擬廃棄物フッ化試験

本試験では、1Fにおいてコンクリート上に熔融炉心が落下してMCCIを起こしたことを模擬し、コンクリートの上にUを含む試料を置いて集光加熱法により温度勾配下で熔融固化して調製した模擬廃棄物(未熔融コンクリート含む)のフッ化試験を行った。本試料には、ケイ酸ガラス、二酸化物固溶体、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni-Fe合金が含まれる。フッ化試験の結果、固体内部までフッ化反応が進

展し、いずれの生成相についてもほぼ完全にフッ化されることが示された。核燃料物質である U については、フッ化時の揮発率は 92%と評価された。これにより、フッ化により U を揮発分離できる見通しが得られた。また、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。酸化物中に含まれる Cr についても、一部が揮発 (59%) すると評価された。Zr、Fe、Cr、Ni、Ca、Al、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。フッ化残渣の XRD 分析の結果、 $\text{CaZrF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaFeF}_5$ 、 $\text{AlFeF}_5$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{NiF}_2$  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。

## ② 実デブリフッ化試験

実デブリのフッ化挙動を評価するため、また、模擬廃棄物を用いた試験では知見が得られない Pu についてのフッ化挙動やフッ化揮発率を評価することを目的とし、チェルノブイリ実デブリを用いたフッ化試験を行った。チェルノブイリ実デブリとして Brown lava を使用した。Brown lava はケイ酸ガラス成分を多く含むと報告されており、本研究で検討対象としている MCCI 生成物として適している。バッチ式反応炉で 600~650 °C においてフッ素と反応させたところ、チェルノブイリ実デブリはフッ素とよく反応し、そのままの形状を留めつつ、固体内部までしっかりとフッ化反応が進むことが示された。核燃料物質である U と Pu については 99%がフッ化揮発した。このことから、核燃料物質をフッ化揮発させて分離するコンセプトが成立する見通しが得られた。

また、主要なコンクリート成分である Si も、国内でも模擬廃棄物のフッ化試験と同様にほぼ全量がフッ化揮発することが示された。また、微量成分である Ti や Nb もフッ化揮発することが示された。フッ化残渣については、XRD 分析により  $\text{CaZrF}_6$  が生成していることが示された。なお、国内の模擬廃棄物のフッ化試験でも同じ化合物が生成していた。令和 3 年度の国内での模擬廃棄物のフッ化試験でも形状を留めつつ固体内部までフッ化反応が進んだため、実デブリと模擬廃棄物のフッ化反応は類似していることが示唆された。

## (2) フッ化反応解析

これまでに開発したフッ化反応モデルを二流体モデルに基づく数値流体力学シミュレーションコードに組み込み、装置内の温度及び各成分濃度を予測できるフッ化反応装置のシミュレーションコードを新たに開発した。シミュレーションは二次元体系で行い、デブリ試料の  $\text{UO}_2$  組成を初期固相体積率で表現した。シミュレーション結果は、 $\text{UO}_2$  のみの試料によるフッ化試験及び本研究で実施した 2 種類の模擬デブリ試料を用いたフッ化試験を概ね再現し、シミュレーションコードの妥当性を確認した。

## (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原子力機構と日立 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。

最終年度である令和 3 年度には、コンクリート片上に炉心成分混合物成型体を置き、これを集光加熱することで完全溶融部から未溶融コンクリート部までを温度勾配下で再現した模擬廃棄物を調製した。過年度までの試料に比べて、炉心成分に対する溶融コンクリートの量が多いため、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$  は非常に微細な粒子としてケイ酸ガラス中に析出すると共に、添加した金属は大部分が酸化し、最も安定な Ni を主成分とした合金粒がわずかに残存するのみであった。また、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$

に対する溶融コンクリート量が多いため、冷却時の(U, Zr)O<sub>2</sub> 凝固温度が下がり、立方晶単相ではなく U 濃度の高い立方晶と Zr 濃度の高い正方晶に析出時点で 2 相分離していることが XRD 測定により示唆された。マクロな組織の特徴としては、冷却時に上部の液相表面から温度が下がり粘性が上がるため、内部の液相と未溶融コンクリート界面付近では、コンクリートからの脱ガス成分が上方に抜けることができず、マクロな気泡として溶融固化部分に多く残った。これらの知見は、実際の MCCI 生成物の組織観察や元素分析で得られる情報から MCCI 進展時の諸条件を推測する上で有用である。

#### (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。加えて、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。

以上、3 ヶ年計画の 3 年目である令和 3 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](https://www.kantei.go.jp/jp/singi/hairo_osensui/dai3/siryou2.pdf)（参照：2022年4月21日）。
- [2] 日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門，基礎・基盤研究の全体マップ，  
<https://clads.jaea.go.jp/jp/rd/map/map.html>（参照：2022年4月21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](https://www.dd.ndf.go.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20181002_SP2018FT.pdf)  
 （参照：2022年4月21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「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」成果報告書，平成23年3月，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推進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」成果報告書，平成30年3月，2018。
- [6] 廃炉環境国際共同研究センター，日立GEニュークリア・エナジー株式会社，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.，<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-034>。
- [7] 日本化学会編，化学便覧 基礎編 改訂5版，丸善出版，2004，1940p。
- [8] Komura, M. et al., Thermogravimetric Study of the Reaction of Uranium Oxides with Fluorine, *J. Alloys Comp.*, vol.451, no.1-2, 2008, pp.673-675.
- [9] 日本学術振興会フッ素化学第155委員会編，フッ素化学入門：基礎と応用の最前線，三共出版株式会社，2010，537p。
- [10] Ogata, S, et al., Fluorination Reaction of Uranium Dioxide by Fluorine, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol.41, no.2, 2004, pp.135-141.
- [11] 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.
- [12] Chevalier, P. Y., Thermodynamical Calculation of Phase Equilibria in a Quinary Oxide System  $Al_2O_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: Determination of Liquidus and Solidus Temperatures of Some Selected Mixtures, *J. Nucl. Mater.*, vol.186, no.2, 1992, pp.212-215.
- [13] ICDD (International Center for Diffraction Data), Powder Diffraction File, 01-077-2285.
- [14] Cohen, I., Schaner, B. E., A Metallographic and X-ray Study of the UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> System, *J. Nucl. Mater.*, vol.9, no.1, 1963, pp.18-52.
- [15] Une, K., Oguma, M., Oxygen Potentials of (U,Gd)O<sub>2±x</sub> Solid Solutions in the Temperature Range 1000-1500 °C, *J. Nucl. Mater.*, vol.115, no.1, 1983, pp.84-90.

- [16] Lindemer, T. B. et al., Chemical Thermodynamic Representation of  $\langle \text{UO}_{2\pm x} \rangle^*$ , J. Nucl. Mater., vol.130, 1985, pp.473-488.
- [17] Barin, I. ed., Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition, vol.I & II, VCH, Germany, 1995, 1885p.
- [18] Takano, M., Nishi, T., Shirasu, N., Characterization of Solidified Melt among Materials of  $\text{UO}_2$  Fuel and  $\text{B}_4\text{C}$  Control Blade, J. Nucl. Sci. Technol., vol.51, no.7-8, 2014, pp.859-875.

This is a blank page.



