JAEA-Testing 2014-002



パッシブ*γ*線測定を用いた核物質測定における 核分裂生成物の核物質への随伴性検討

Evaluation of Accompanying Behavior of Fission Products with Nuclear Materials for the Establishment of Nuclear Material Accountancy Method Using Passive Gamma-ray Spectrometry

> 大洗研福島技術開発特別チーム Fukushima Project Team

大洗研究開発センター Oarai Research and Development Center June 2014

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政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。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根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. Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department, Japan Atomic Energy Agency. 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

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

© Japan Atomic Energy Agency, 2014

JAEA-Testing 2014-002

パッシブ γ 線測定を用いた核物質測定における核分裂生成物の核物質への随伴性検討

日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター 大洗研福島技術開発特別チーム

(2014年3月31日 受理)

福島第一原子力発電所(1F)デブリ中の核物質測定技術の一つとして、核物質に随伴してγ線 を放出する核分裂生成物(FP)をモニター核種としたパッシブγ線測定技術の開発が開始された。 TMI-2の分析結果より、モニター核種の候補として¹⁵⁴Eu及び¹⁴⁴Ceが選定されている。

この開発の一環として、Ceの核物質への随伴性評価に資する基礎データを取得することを目的 として、照射済燃料の溶融ジルカロイ(Zry)による液化・高温化学反応を模擬した高温反応試験 及び化学平衡計算を行い Ceの挙動について評価を行った。高温反応試験の結果、燃料と溶融 Zry の反応部境界において Ce が高濃度化していることを確認した。化学平衡計算の結果、燃料の液 化・高温化学反応の進行過程において Ce が一時的に濃化する領域が形成される現象が起こるこ とが分かった。

大洗研究開発センター:〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002

JAEA-Testing 2014-002

Evaluation of Accompanying Behavior of Fission Products with Nuclear Materials for the Establishment of Nuclear Material Accountancy Method Using Passive Gamma-ray Spectrometry

> Fukushima Project Team Oarai Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

> > (Received March 31, 2014)

The passive gamma-ray spectrometry of the fuel debris is under development as one of the candidate technologies for nuclear material accountancy in the Fukushima-Daiichi Nuclear Power Station. Based on the results of Three Mile Island 2 accident, ¹⁵⁴Eu and ¹⁴⁴Ce were selected as the candidates of monitoring gamma-ray emitters which are expected to accompany to nuclear material.

The accompanying behavior of Ce to the nuclear material under the severe accident was investigated by the high temperature heating test and the chemical equilibrium calculation. The high temperature heating test was carried out under the simulated condition of severe accident that the irradiated fuel was liquefied by the high temperature reaction with molten zircaloy. Ce was found to exist in high concentration at the boundary of reaction layer between fuel and molten zircaloy. This behavior was interpreted based on chemical equilibrium calculation as the one of the possible progress in fuel liquefaction and high temperature chemical reaction under the severe accident.

Keywords: Fukushima-Daiichi Nuclear Power Station, Passive Gamma-ray Spectrometry, Nuclear Material Accountancy, Cerium, Chemical Equilibrium

目次

1. 背景・目的	1
2. Ceの核物質への随伴性評価対象の選定	2
3. Eu 及び Ce の U との化合物における高温化学特性	3
3.1. U-Eu/Ce-O 系の酸素ポテンシャル	3
3.2. U-Eu/Ce-O 系の相状態	3
3.3. まとめ	3
4. 照射済燃料を用いた随伴性検討に関する高温化学実験	5
4.1. 溶融ジルカロイによる照射済 MOX 燃料の液化模擬実験	5
4.2. Ce 濃化に関する考察	6
4.2.1. 化学平衡計算による相状態評価	6
4.2.2. Ce 濃化のメカニズムについての考察	6
5. 結論	7
参考文献	8

Contents

1. Introduction and objective	1
2. Phenomenon selection for the evaluation of accompanying behavior of Ce	2
3. High temperature chemical properties of U compounds with Eu and Ce	3
3.1. Oxygen potential of U-Eu/Ce-O system	3
3.2. Phase releation of U-Eu/Ce-O system	3
3.3. Summary	3
4. High temperature heating test using irradiated fuel	5
4.1. Fuel liquidization test by molten zircaloy	5
4.2. Discussion about high concentration of Ce	6
4.2.1. Evaluation of phase releation by chemical equilibrium calculation	6
4.2.2. Discussion about the mechanism of Ce concentration	6
5. Conclusion	7
References	8

表リスト

表 1	TMI-2 炉内物質の分析結果に基づく Eu,Ce の分布	
表 2	U-Eu/Ce-O 系の酸素ポテンシャルに関する文献調査結果概要	11
表 3	U-Eu/Ce-O 系の相状態に関する文献調査結果概要	
表 4	溶融 Zry と燃料の高温加熱実験条件	
表 5	化学平衡計算条件	

図リスト

1	溶融 Zry-燃料高温反応試験体系	14
2	加熱後試料の組織観察結果	14
3	加熱後試料の元素分布測定結果	15
4	U-Zr-Ce-O 体系における高温安定相計算結果	15
5	加熱実験での Ce 濃化メカニズムの模式図	16
	1 2 3 4 5	 溶融 Zry-燃料高温反応試験体系 加熱後試料の組織観察結果 加熱後試料の元素分布測定結果 U-Zr-Ce-O 体系における高温安定相計算結果 加熱実験での Ce 濃化メカニズムの模式図

背景・目的

福島第一原子力発電所(1F)においては、燃料は溶融し崩落していると言われており、燃料集 合体を1単位とする通常の計量管理手法を適用することができない。したがって、炉内から回収 しキャニスター等に収納した溶融燃料、あるいは回収後の残留核物質の非破壊測定等、核物質の 測定による計量手法を適切に組み合わせることにより、今後炉内から溶融燃料を取出して貯蔵を 行うまでの間、透明性を確保しつつも合理的な計量管理手法を構築する必要がある[1]。

このような計量管理のための測定手法としては、測定対象とする核物質が溶融燃料等多様な状態で炉心、格納容器等の様々な場所に分布しており、多くの測定が必要となることから、迅速な測定ができる非破壊測定による手法が望まれる。そのような非破壊測定手法の一つとして、核分裂生成物(FP)核種より放出される γ 線を利用するパッシブ γ 線スペクトロメトリーを利用した「随伴 FP γ 線測定法」が提案されている。随伴 FP γ 線測定法は、 γ 線スペクトロメトリーにより定量された FP 量から、燃焼条件等を考慮して予め求めた相関を利用して核物質量を評価するものであり、1F 炉内から回収したデブリ等を収納したキャニスター収納管内の核物質量計量のための装置開発が進められている[2]。随伴 FP γ 線測定法では、シビアアクシデント(SA)の進展に伴って高温環境下においても燃料から放出されず核物質内に安定して存在している等、核物質との「随伴性」が高い FP 核種をパッシブ γ 線測定のためのモニター核種として選定する必要があり、TMI-2 の事故調査の情報等から、不揮発性の元素とされている ¹⁵⁴Eu 及び ¹⁴⁴Ce がモニター核種の候補として挙げられている[2]。

随伴 FP γ 線測定法では、Eu 及び Ce が核物質である U と随伴することが前提となることから、 Eu 及び Ce の U に対する随伴性を評価しておくことが必要である。その際、TMI-2 と比べて 1F では多様な事故事象進展条件であることが予想されることを踏まえ、酸化物・金属デブリ、クラ スト及び溶融燃料とコンクリートとの反応(MCCI)生成物等の多様な種類のデブリ、及びこれ らの形成過程を考慮し、さらに、高温相状態・高温化学、熱水力、燃焼度等の視点から多面的に Eu 及び Ce の核物質への随伴性を評価しておく必要がある。

そこで本検討では、Ceを対象として核物質への随伴性評価に資する基礎的知見を得るため、照 射済燃料を用いた高温化学反応試験を行い、高温相状態・高温化学反応の視点から Ce の挙動を U との対比において評価した。

2. Ceの核物質への随伴性評価対象の選定

前章で述べたように、核物質 U に対する Eu 及び Ce の随伴性評価では、デブリの種類やその 形成過程を高温化学・熱水力等の視点から多面的に行うことが必要とされる。しかしながら、そ れら多種多様かつ多量な評価を行うに際しては、随伴性評価に与える影響が大きい重要な事象・ 挙動を事前に抽出することが現実的であり肝要である。そこで、TMI-2 における SA 後の炉内物 質の概略評価に基づき、Eu 及び Ce の U への随伴性評価において注目すべき点についての調査を 行った。

TMI-2 では、炉内のカメラによる観察等から事故終息時における炉内の状況は溶融固化層、ル ースデブリ層、切株状燃料層等、いくつかの炉内物質層で構成された状態であったと報告されて おり[3]、各炉内物質をサンプリングして各種の分析が行われた。Akers ら[4,5]は、サンプリング したデブリの放射線測定等を行い、炉内物質中のUやFP等の分布状況を評価している。この評 価結果を用いて、炉内各物質における 144Ce/U 及び 154Eu/U 原子数比を計算した結果を表 1 に示 す。Euや Ce等の希土類元素 FP は UO2に安定的に固溶する[6]ことが知られていることから、 非溶融燃料(切り株状燃料等)を基準としてその他の炉内物質を見た場合、中央溶融固化層にお いて 144Ce/U 及び 154Eu/U 原子数比が大きく変化していることが分かる。同じ上部ルースコアデ ブリ層であっても、異なる位置からサンプリングされた試料における 144Ce/U 及び 154Eu/U 原子 数比は異なること等から、¹⁴⁴Ce/U 及び ¹⁵⁴Eu/U 原子数比の不確かさは有意に大きいと考える必 要はあるにせよ、中央溶融固化層、その中でも特に金属相において U が存在しないこと、及び溶 融固化層セラミックス相において 144Ce/U 及び 154Eu/U 原子数比が有意に高いことは、Eu 及び Ce の U への随伴性が大きく変化した可能性が考えられ、随伴性評価において注目すべき点であ ると考えられる。TMI-2 における炉内物質評価結果においては、この金属相における Eu や Ce の存在量は全体の 1~2 %程度であることから、例えこの金属相で Eu 及び Ce の U への随伴性 が極端に変化することがあったとしても、実際に随伴 FPy線測定法による核物質量計量における 不確かさへ与える影響は小さいものと考えられる。しかしながら、炉型が BWR で TMI-2 と異な り、かつ1~3号機において多様な事故事象が進展したと思われる1Fにおいてこのような金属相 の割合が有意になる可能性を考慮しておく必要がある。

以上の考察より、本検討における随伴性評価の対象として、「溶融を経験したこと」及び「金属 相形成」の2つの事故事象を選定し、そのような事象発生時の随伴性について、高温相状態・化 学反応の観点から検討を行うこととした。

3. Eu及びCeのUとの化合物における高温化学特性

2章に示したように、TMI-2においては中央溶融固化層において Eu 及び Ce の随伴性が変化し ていることから、「溶融を経験したこと」及び「金属相形成」の2つの事故事象が随伴性に影響を 与える可能性が示唆された。SA 時において、溶融固化層、特に上下部クラストでは溶融したジル カロイ (Zry)等により燃料が還元・液化され、燃料を含む金属相を形成する可能性が考えられる [7,8,9]。したがって、これら高温化学反応時の Eu 及び Ce の挙動を評価する上で重要となる Eu 及び Ce の化合物の高温化学特性、特に高温相状態及び酸素ポテンシャルについての調査を行っ た。

3.1. U-Eu/Ce-O 系の酸素ポテンシャル[10-13]

既往研究における U-Eu/Ce-O 系の酸素ポテンシャルに関する文献調査結果概要を表 2に示す。 UO₂に Eu、Ce を添加すると添加量と共に酸素ポテンシャルは増加する。また、Ce に比べて Eu を添加した方が酸素ポテンシャルに及ぼす影響は大きくなる。これらの挙動は、添加する Eu 及 び Ce の固体中で取り得る原子価数による解釈がなされており、Ce より低次の原子価数である III 価及び II 価が安定である Eu の方が、添加時の UO₂ 中への酸素欠陥形成量が増加し、より酸素ポ テンシャルが増加するというメカニズムが提唱されている。

以上から、Eu 及び Ce が UO₂に添加されることによって酸素ポテンシャルは増加し、UO₂に Eu 及び Ce が添加された固溶体は、UO₂に比べて還元しやすいことがわかった。

3.2. U-Eu/Ce-O 系の相状態[10-16]

既往研究における U-Eu/Ce-O 系の相状態に関する文献調査結果概要を表 3 に示す。CeO_{2-x}は O/M 比が 2 の場合は UO₂に対して全率固溶の単相蛍石型構造(U,Ce)O₂をとる。一方、亜定比酸 化物(U,Ce)O_{2-x}の場合には、Ce 濃度が高い条件において組成の異なる(U,Ce)O_{2±x}の 2 相に分離す る。過定比酸化物(U,Ce)O_{2+x}の場合には、Ce 濃度が低い条件において 2 相分離が生じる。Eu は Ce と異なり固体中において II 及び III 価が安定であることから、UO₂ と反応して複雑な相状態を 呈する。定比(U,Eu)O₂ 近傍においては単相の蛍石型構造をとる一方で、Eu 濃度が高いと組成の 異なる多相の化合物に分離する。

これらの結果より、Eu 及び Ce は UO₂に温度に応じてある一定の量で固溶するものの、不定比酸化物においては結晶構造の異なる多様な相に分離することがわかった。一方、U-Eu/Ce の金属相においては U と Eu/Ce はほとんど固溶せず[17]、酸化物と異なる挙動を示す。

3.3. まとめ

文献調査の結果、Eu 及び Ce と UO₂の固溶体は、Eu 及び Ce の添加量が高いほど酸素ポテン シャルが増加し亜定比酸化物を形成しやすくなること、また、これにより組成の異なる多様な Eu 及び Ce 含有酸化物に相分離する可能性が高いことがわかった。このことは、SA 進展条件によっ ては、U と Eu 及び Ce の組成比分布が不均一となる可能性を示唆している。 現状では、金属相でUとEuとCeは固溶しないことからEu及びCeのUへの随伴性が低下 する可能性は推測できるものの、本検討の対象とするSA時の溶融金属による燃料の還元・液化 を評価する際に必要な低O/M比領域における知見は皆無に等しい。このため、U-Eu/Ce-O系に おける幅広い酸素濃度に対する高温化学特性の評価、SA時を模擬した実験による実際のEu及び Ceの挙動評価は必須であると考えられる。

4. 照射済燃料を用いた随伴性検討に関する高温化学実験

3 章の文献調査の結果より、既往研究における知見のみでは、金属相の形成や溶融経験による 随伴性の変化を評価することは困難であることがわかった。そこで、SA時のCeの随伴性に係る 基礎データを取得することを目的に、照射済燃料を用いて、溶融ジルカロイ(Zry)による燃料の 液化・高温化学反応を模擬した実験を行い[18]、主に高温相状態・化学反応の視点でCe及びEu の挙動をUとの対比において評価した。尚、ZryはUO2を還元し、(Zr,U)の金属相を形成するこ と[7-9]、溶融Zryと燃料が反応することにより燃料が溶解される(燃料の液化)現象が知られて いることから[19,20,21,22,23,24,25,26]、SA時の溶融・金属相形成における代表的反応として、 溶融Zryによる燃料液化反応を選定した。

4.1. 溶融ジルカロイによる照射済 MOX 燃料の液化模擬実験[18]

照射済 MOX 燃料と Zry 被覆管を装荷した試料を高温にて加熱し、加熱後試料の微細組織観察 及び元素分析を実施することにより、相状態を実験的に評価する研究が行われている[18]。本検 討では、この実験で得られた U, Zr, Ce 等の元素分析結果を基に、Ce の U への随伴性に関する基 礎的検討を行った。

加熱試料の体系及び加熱条件をそれぞれ図 1 及び表 4 に示す。W るつぼに YSZ るつぼを装填 し、YSZ るつぼ内に粉砕した照射済 MOX 燃料ペレットと Zry 被覆管を装荷した。加熱実験に供 した試料は新型転換炉原型炉「ふげん」にて照射された MOX 燃料である。製造時の密度及び Pu 富化度はそれぞれ理論比密度 95%及び 5.6%であり、燃焼度は約43GWd/t である。被覆管は Zry-2 であり、上述の照射済 MOX 燃料ペレットと同じ個所から採取したものを用いた。試料を Ar ガス

(10/min) 雰囲気において 2,100 ℃で 5 分間加熱保持した。昇温速度及び降温温度はそれぞれ 5 ℃/sec 及び 7 ℃/sec (~1,000℃) とし、1,000℃から自然冷却とした。加熱試験後の試料は、 YSZ るつぼに装荷された状態で縦割り切断を行い、鏡面研磨を施した後、光学顕微鏡(Reichert 製 TELATOM)による微細組織観察、X 線回折測定(Rigaku 製 Rad-C system)による結晶構造 解析及び遮蔽型 X 線マイクロアナライザー(CAMECA 製 SX-100R)による元素分析を実施した。

図 2 に加熱後試料の組織観察結果を示す[18]。加熱後の試料は、上側に溶融した Zry が主成分 である領域(溶融 Zry 領域:①)、中間部に燃料ペレット片と Zry-2 被覆管が反応した領域(高温 化学反応進行領域:②)、下側に未反応の燃料ペレット片の領域(未反応燃料領域:③)が観察された。結晶構造解析及び元素分析の結果より、溶融 Zry 領域における白色部は a -Zr(O)を主体と する金属相であり、少量の U 及び FP 元素が検出された。また、灰色部は蛍石構造を有する(U, Pu, Zr)O_{2±}x 相であることがわかった。高温化学反応進行領域では、溶融 Zry 及び未反応燃料領域双 方の組織形態と元素を含有することを確認した。これらの結果より、本実験により、溶融 Zry に よる燃料液化が進行し、高温化学反応が生じ、①溶融 Zry 領域に燃料が浸出していることを確認 した。

図 3 に中間部の高温化学反応進行領域周辺(溶融 Zry 領域と未反応燃料領域含む)における元素分布測定結果を示す[18]。溶融 Zry 領域において Ce が検出されており、(U, Pu, Zr)O2±x相と

同じ分布の傾向を示す一方で、 α-Zr(O)を主体とする金属相にもわずかに検出されていることが わかった。この結果より、CeもUと同様に溶融 Zry 領域に浸出していることを確認した。また、 高温化学反応進行領域と未反応燃料領域の境界において未反応燃料領域に比べて Ce が濃化して いることを確認した。この領域ではUの濃度は低くなっており、CeとUの比率が変化している ことを示している。

4.2. Ce 濃化に関する考察

溶融 Zry と燃料との高温化学反応により生じた高温化学反応進行領域と未反応燃料領域の境界 における Ce 濃化について、熱力学的観点から評価を行った。

4.2.1. 化学平衡計算による相状態評価

溶融 Zry による燃料の還元・液化における Ce の挙動を確認するため、U-Zr-Ce-O 体系における化学平衡計算を実施し、相状態について考察した。表 5 に化学平衡計算条件を示す。

Thermo-Calc [27] ソフトウェアにより、(U,Ce)O₂ 固溶体の相状態を計算できる MEPH11 データ ベース[28]を使用して計算を行った。U、Zr 及び Ce の元素比は 1:1:0.05 とし、温度 2,100℃に おける O/M 比 0 – 0.5 の範囲での計算を実施した。

U-Zr-Ce-O 体系における高温安定相を計算した結果を図 4 に示す。U は、O/M 比が 0.5 近傍に おいては液体金属相(U-Zr(O))及び酸化物相(U,Zr,Ce)O_{2-x}を形成するが、O/M 比が低いほど液 体金属相に含まれる割合が増加するという結果となった。一方、Ce は、O/M 比の低下に伴う液 体金属相(U-Zr(O))量の増加、すなわち Ce 含有相における U 量の減少により、酸化物相 (U,Zr,Ce)O_{2-x}、Zr₂Ce₂O₇及び液体金属相(Zr-Ce-O)を形成するという結果となった。

4.2.2. Ce濃化のメカニズムについての考察

上述の化学平衡計算結果をもとに、元素移動及び相変化の観点から、Ce 濃化のメカニズムを考察し、実験の解釈を行った。

図 5 に溶融 Zry による燃料液化実験における Ce 濃化メカニズムを模式的に示す。実験におけ る反応の進行について、上述の化学平衡計算による相状態評価結果を基に以下のとおり推測した。 尚、下記①~③は図 5 中の番号と対応している。

- 溶融 Zry と燃料が反応することにより、先ずUが優先的に還元され、溶融 Zry に溶出する。 化学平衡計算結果からは、溶融 Zry 領域においてUが液体金属相(U-Zr(O))を形成する という結果が得られているが、これは溶融 Zry 領域のα-Zr(O)を主体とする金属相にUが 少量含まれているという実験結果と整合する。
- ② 化学平衡計算結果からは、液体金属相(U-Zr(O))の生成量増加に伴い、固体酸化物である 高濃度 Ce 含有相(U,Ce,Zr)O2-xが形成し、さらに Zr2Ce2O7が析出されることから、高温化 学反応進行領域と未反応燃料領域の境界部において Ce 化合物が一時的に安定化し(固体と して存在する)、これが Ce 濃化の原因と考えられる。
- ③ 化学平衡計算結果からは、さらに還元が進むと液体金属相(Zr-Ce-O)を形成することから、 一時的に安定化した Ce 固体酸化物中の Ce は還元され、溶融 Zry 領域に溶出する。

溶融 Zry による燃料液化実験おいて観察された Ce 濃化現象は、前述の②の状態における Ce 固体酸化物の一時的な安定化であると考えられる。また、実験において観察された溶融 Zry 領域中の微量の Ce は、③の状態における溶融 Zry 領域での α -Zr(O)を主体とする金属相への Ce 溶出に対応すると考えられる。

以上から、溶融 Zry による燃料液化反応は U への Ce の随伴性を変化させる一因と考えられる。 今後より詳細な評価を行うためには、U-Zr-Ce-O 系での速度論的な実験データ取得を系統的に行 う必要がある。

5. 結論

随伴 FP γ 線測定法において、モニター核種候補として選定されている¹⁴⁴Ce の U への随伴性 評価のための基礎的知見を得ることを目的として、照射済燃料等を用いた溶融 Zry による燃料液 化を模擬した実験を行い、主に高温相状態・化学反応の視点で Ce の挙動を U との対比において 評価を行った。実験において観察された高温化学反応進行領域近傍における Ce 濃化現象は、燃 料の液化進行過程における Ce 固体酸化物の形成による一時的な安定化に起因することが推測さ れた。

本実験及び評価により明らかとなった Ce 濃化現象は、Ce 随伴性変化に影響を及ぼす一因とな る可能性がある。多様な事故事象の進展が予想される 1F においては、今後徐々に明らかにされ るであろう事故事象進展状況と合わせて、本 Ce 濃化現象が生じる条件とその影響評価を行い、 随伴性に与える影響の度合いを評価していくことが重要である。

参考文献

- [1] 原子力災害対策本部,東京電力福島第一原子力発電所廃炉対策推進会議,東京電力(株)福島第 一原子力発電所1~4 号機の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ,平成25年6月27日
- [2] H. Sagara et al., "Feasibility study of passive gamma spectrometry of molten core material from Fukushima Daiichi Nuclear Power Station unit 1, 2, and 3 cores for special nuclear material accountancy – low-volatile FP and special nuclear material inventory analysis and fundamental characteristics of gamma-rays from fuel debris" J Nucl Sci Technol., 51 (2014), pp.1-23.
- [3] J.M.Broughton et al., "A scenario of the three mile island unit 2 accident" Nucl. Technol., 87 (1989), pp.34-53.
- [4] D. W. Akers et al., "Fission product partitioning in core materials" Nucl. Technol., 87 (1989), pp.264-272.
- [5] D. W. Akers et al., "TMI-2 core materials and fission product inventory" Nucl. Eng. Des. 118 (1990), pp.451-461.
- [6] H. Kleykamp, "The chemical state of the fission products in oxide fuels" J. Nucl. Mater. 131 (1985), pp.221-246.
- [7] C. S. Olsen et al., "Materials interactions and temperatures in the threemile island unit 2 core" Nucl. Technol. 87 (1989), pp.57-94.
- [8] P. Hofman et al., "The kinetics of the uranium dioxide-zircaloy reactions at high temperatures" J. Nucl. Mater. 87 (1979), pp.375-397.
- [9] P. Hofman et al., "UO₂/Zircaloy-4 chemical interactions from 1,000 to 1,700 °C under isothermal and transient temperature conditions" J. Nucl. Mater. 124 (1984), pp.80-105.
- [10] 加藤他,"(Pu,U) O₂の酸素ポテンシャル I UO_{2+X}及び(Pu_{0.3}U_{0.7}) O_{2-X}の測定と格子欠陥
 理論によるモデル化" JNC TN8400 2002-020, 69p.
- [11] D. I. R. Norris et al., "Oxygen potential and lattice parameter measurements in (U, Ce)O_{2-x}" J. Nucl. Mater. 116 (1983), pp.184-194.
- [12] T. Fujino et al., "Oxygen potential of solid solution EuyU1-yO2+x" J. Nucl. Mater. 265 (1992), pp.154-160.
- [13] T. Fujino et al., "Thermodynamics of fluorite type solid solutions containing plutonium, lanthanide elements or alkaline earth metals in uranium dioxide host lattices" J. Nucl. Mater. 154 (1992), pp.14-24.
- [14] G. J. McCarthy et al., "On the stabilities of the lower oxides of the rare earths" J. Less-Common Metals 22 (1970), pp.409-417.
- [15] U. Berndt et al., "The Ternary UO₂-UO₃-EuO_{1.5}(EuO) System and Investigation of Eu(II)-Actinide(IV)-Perovskites" J. Solid State Chem. 17 (1976), pp.113-120.

- [16] U. Berndt et al., "Phase relations,thermodynamic and magnetic properties of fluorite-type solid solutions $M_yU_{1-y}O_{2+x}(M=M^{4+},M^{3+}, M^{2+};x > = <0)$ As a modification of UO_2 by the addition of M metal ions" Handbook on the physics and chemistry of the actinides, north-holland, vol.6, 1991, pp.155-204.
- [17] 倉田正輝、井上正、L. Koch, "長半減期核種の消滅処理技術の開発 –超ウラン元素含有合金の製造とその特性の把握",電力中央研究所報告 T92005, 1992.
- [18] 田中他, "化学形に着目した破損燃料からの核分裂生成物及びアクチニドの放出評価-溶融 被覆管と照射済 MOX 燃料の反応による相状態と FP 放出挙動-" JAEA-Research 2013-022, 62p.
- [19] S. Yamanaka et al., "On the reaction between UO₂ and Zr⁺" J. Nucl. Mater. 130 (1984), pp.524-533.
- [20] S. Hagen et al., "LWR fuel rod behavior during severe accidents" Nucl. Eng. Des. 103 (1987), pp.85-106.
- [21] K. T. Kim et al., "Dissolution of uranium dioxide by molten zircaloy I" J. Nucl. Mater. 154 (1988), pp.85-101.
- [22] K. T. Kim et al., "Dissolution of uranium dioxide by molten zircaloy II" J. Nucl. Mater. 154 (1988), pp.102-115.
- [23] P. J. Hayward et al., "Dissolution of UO₂, in molten Zircaloy4 Part 1: Solubility from 2,000 to 2,200°C" J. Nucl. Mater. 208 (1994), pp.35-42.
- [24] P. J. Hayward et al., "Dissolution of UO₂, in molten Zircaloy-4 Part 2: Phase evolution during dissolution and cooling" J. Nucl. Mater. 208 (1994), pp.43-52.
- [25] P. J. Hayward et al., "Dissolution of UO₂ in molten Zircaloy-4 Part 3: Solubility from 2,000 to 2,500°C" J. Nucl. Mater. 232 (1996), pp.1-12.
- [26] P. J. Hayward et al., "Dissolution of UO₂ in molten Zircaloy-4 Part 4: Phase evolution during dissolution and cooling of 2,000 to 2,500°C specimens" J. Nucl. Mater. 232 (1996), pp.13-22.
- [27] B. Sundman et al., CALPHAD 9 (1985), p.153.
- [28] Thermo-Calc software, http://www.thermocalc.com/media/6008/dbd_meph11.pdf.

	事故後の炉内物質刑	彡 態	U分布 [%]	Eu-15 4分 布[%]	Ce-144分布[%]	Eu/U	Ce/U
上山	い		24	30	26	1.3	1.1
			24	19	20	0.8	0.8
	<u>中央溶融固化層(溶融プー</u>	ルデブリ)					
	ト如クニフト	セラミックス相	1.3	1.4	1	1.1	0.8
		金属相	0	0.6	0.4	-	-
溶融固化層	次副田七屋	セラミックス相	12	32	2.4	2.7	2.0
	浴融回1C 唐 	金属相	0	0	0	-	-
	下却カニフト	セラミックス相	3.6	6.4	5.3	1.8	1.5
	ト部クラスト	金属相	0	1.5	0.6	-	-
非溶	融燃料(切り株状燃料等)		33	30	30	0.9	0.9
下部プレナム(ヘッド)デブリ層		15	21	16	1.4	1.1	
下部炉心支持構造物		4.6	6.3	4.7	1.4	1.0	
上部炉心支持構造物		3.3	4.5	3.4	1.4	1.1	

表 1 TMI-2 炉内物質の分析結果に基づく Eu,Ce の分布[4,5]

化学形	温度(℃)	Ce,Euの割合	O/M	$\Delta G_{O2}(kJ/mole)$
			1.999	-430
		0.0	1.997	-479
		y–0.2	1.997	-501
			1.992	-511
	800		1.997	-430
$Oe_yO_{1-y}O_{2-x}$	800	y=0.3	1.978	-511
			1.974	-528
			1.992	-430
		y=0.4	1.978	-479
			1.974	-499
			2.02	-159
			2.00	-176
		y=0.1	1.99	-188
			1.98	-217
			1.98	-418
EU LL O.	850		2.00	-92
	000		1.98	-105
			1.96	-126
		y=0.3	1.95	-167
			1.95	-377
			1.94	-439
			1.93	-460
UO _{2+x}	800	_	2.00	-501~-481

|--|

		相状態	条件
		U _{1-y} Ce _y O _{2.00}	・全てのy
U-Ce-O系	単相	U _{1-y} Ce _y O _{2+x}	U _{1-y} Ce _y O _{2+x} において、 ·y=0.1,0.2,0.3,0.35,0.5,0.7の場合 ·x<0、Ce濃度が低い場合 ·x>0、Ce濃度が高い場合 ·1100 [°] C、y=0.56~1.0の場合 ·1250 [°] C、y=0.43~1.0の場合 ·1550 [°] C、y=0.26~1.0の場合
		$U_{1-y}Ce_yO_{2-x} + (U,Ce)_2O_3$	・U _{1-y} Ce _y O _{2+x} においてy>0.7の場合
		$(Ce,U)O_{2.18} + (Ce,U)_4O_9$	・U _{1-y} Ce _y O _{2+x} においてx≧0.18、y=0.5の場合
		$(Ce,U)_4O_9 + (Ce,U)_3O_8$	・(Ce,U) ₄ O ₉ 相においてO/(Ce+U)>2.28の場合
		UO _{2+x} -EuO _{1.5}	UO _{2+x} -EuO _{1.5} において、 ・1100℃、EuO _{1.5} <39mole%の場合 ・1250℃、EuO _{1.5} <42mole%の場合 ・1550℃、EuO _{1.5} <25mole%の場合 ・O/(U+Eu)<2.25の場合
	単相 	(U _{0.5} ,Eu _{0.5})O _{2.02}	・(U _{0.5} ,Eu _{0.5})O _{2.0} を酸素1atm,1250°Cにて加熱
		(U _{0.5} ,Eu _{0.5})O ₂	・(U _{0.5} ,Eu _{0.5})O ₂ において1060K <t<1660kの場合< td=""></t<1660kの場合<>
U-Eu-O系		UO ₃ •6EuO _{1.5}	・U ₃ O ₈ /EuO _{1.5} の混合粉末の加熱(958℃ <t<1245℃)< td=""></t<1245℃)<>
		(U _{0.34} ,Eu _{0.00})O _{1.07}	・U ₃ O ₈ /EuO _{1.5} の混合粉末の加熱(1005℃ <t<1250℃)< td=""></t<1250℃)<>
		(U _{0.25} ,Eu _{0.75} O _{1.60})	・U ₃ O ₈ /EuO _{1.5} の混合粉末の加熱(850℃ <t<1243℃)< td=""></t<1243℃)<>
	2相	$\beta - U_3O_8 + EuO_{1.5}$	・EuO _{1.5} はβ -U ₃ O ₈ 中に固溶しない
		β -EuO _{1.5} + ウラン酸化物	・β -EuO _{1.5} はウラン酸化物に固溶しない
		蛍石型相 + U ₃ O ₈	・UO _{2+x} -EuO _{1.5} においてO:U>2.25の場合
		ペロフスカイト相 + 菱面体晶相	1250℃、真空中にてUO ₂ + 70mole%EuO _{1.5} を加熱
1	3相	ペロブスカイト+菱面体晶相+β -EuO ₁₅	・1250℃、真空中にてUO。+ 70mole%EuO15を加熱

表 3 U-Eu/Ce-O 系の相状態に関する文献調査結果概要[10-16]

表 4 溶融 Zry と燃料の高温加熱実験条件[18]

加熱実験条件		
	「ふげん」照射済 MOX 燃料	
Pu 富化度	5.62%(製造時)	
燃焼度	約 43GWd/t	
被覆管	Zry-2	
加熱雰囲気	Ar ガスフロー (1 ℓ/min)	
加熱温度・保持時間	$2,100^{\circ}C \times 5min$	
昇温・高温速度	5℃/min(昇温)、7℃/min(降温)	

表 5 化学平衡計算条件[27,28]

	化学平衡計算条件
ソフトウェア	Thermo-Calc
データベース	MEPH11
体系	U-Zr-Ce-O
元素比	U:Zr:Ce = 1:1:0.05
O/M 比	0 - 0.5
温度	$2100^{\circ}\mathrm{C}$



図 1 溶融 Zry-燃料高温反応試験体系[18]



図 2 加熱後試料の組織観察結果[18]



図 3 加熱後試料の元素分布測定結果[18]



図 4 U-Zr-Ce-O体系における高温安定相計算結果



図 5 加熱実験での Ce 濃化メカニズムの模式図

表1.	SI 基本単位	<u>z</u>
甘大昌	SI 基本ì	単位
盔半里	名称	記号
長さ	メートル	m
質 量	キログラム	kg
時 間	秒	s
電 流	アンペア	Α
熱力学温度	ケルビン	Κ
物質量	モル	mol
光 度	カンデラ	cd

衣2. 基本単位を用いて衣されるSI組立単位	立の例
SI 基本単位	
相立単 名称	記号
面 積平方メートル	m ²
体 積 立法メートル	m ³
速 さ , 速 度 メートル毎秒	m/s
加 速 度メートル毎秒毎秒	m/s^2
波 数 毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面 積 密 度キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積 立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電 流 密 度 アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁 界 の 強 さアンペア毎メートル	A/m
量 濃 度 ^(a) , 濃 度 モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度キログラム毎立法メートル	kg/m ³
輝 度 カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈 折 率 ^(b) (数字の) 1	1
比 透 磁 率 (b) (数字の) 1	1
(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では	物質濃度
(substance concentration) ともよげれろ	

(b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

		SI祖立申位			
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方	
平 面 隹	ラジアン ^(b)	rad	1 (в)	m/m	
立 体 牟	ステラジアン ^(b)	$sr^{(c)}$	1 ^(b)	$m^{2/}m^2$	
周 波 数	ヘルツ ^(d)	Hz	-	s ⁻¹	
力	ニュートン	Ν		m kg s ⁻²	
压力,応力	パスカル	Pa	N/m ²	$m^{-1} kg s^{-2}$	
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$	
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³	
電荷,電気量	クーロン	С		s A	
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-1}$	
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$	
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$	
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$	
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^1$	
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m ²	$kg s^{-2} A^{-1}$	
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^{-2} A^{-2}$	
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K	
光 束	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd	
照度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd	
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹	
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2 s^{-2}$	
線量当量,周辺線量当量,方向 性線量当量,個人線量当量	シーベルト (g)	Sv	J/kg	$m^2 s^{\cdot 2}$	
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol	

酸素活性(カタール) kat [s¹ mol
 (a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや ュヒーレントではない。
 (b)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (a)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (a)へルツは周頻現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (a)やレシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。やレシウス度とケルビンの
 (b)からさは同一である。したがって、温度差や理慮問摘を決す数値はどもらの単位で表しても同じである。
 (b)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205) についてはCIPM動音2 (CI-2002) を参照。

表4.単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	S	I 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表 面 張 力	リニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2} s^{2}$
熱 伝 導 率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA
表 面 電 荷	「クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
電 束 密 度 , 電 気 変 位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
誘 電 率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 率	ペンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{-2} K^{-1} mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA
吸収線量率	ダレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放 射 輝 度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	$m^2 m^{-2} kg s^{-3} = kg s^{-3}$
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	$m^{-3} s^{-1} mol$

表 5. SI 接頭語							
乗数	接頭語	記号 乗数		接頭語	記号		
10^{24}	ヨ タ	Y	10 ⁻¹	デシ	d		
10^{21}	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	с		
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m		
10^{15}	ペタ	Р	10 ⁻⁶	マイクロ	μ		
10^{12}	テラ	Т	10 ⁻⁹	ナノ	n		
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р		
10^{6}	メガ	М	10^{-15}	フェムト	f		
10^3	+ 1	k	10 ⁻¹⁸	アト	а		
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z		
10^{1}	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	v		

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位				
名称	記号	SI 単位による値		
分	min	1 min=60s		
時	h	1h =60 min=3600 s		
日	d	1 d=24 h=86 400 s		
度	٥	1°=(п/180) rad		
分	,	1'=(1/60)°=(п/10800) rad		
秒	"	1"=(1/60)'=(п/648000) rad		
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²		
リットル	L, 1	1L=11=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³		
トン	t	$1 + -10^3 k \alpha$		

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

衣される奴値が実験的に待られるもの					
名称 記号				記号	SI 単位で表される数値
電	子 オ	ベル	ŀ	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダ	ル	ŀ	\sim	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統-	一原子	質量単	单位	u	1u=1 Da
天	文	単	位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海 里	M	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{-12} \text{ cm})2=10^{-28} \text{m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	の単位しの教徒的な関係は
ベル	В	対数量の定義に依存。
デジベル	dB -	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値		
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J		
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N		
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s		
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$		
スチルブ	sb	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$		
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx		
ガ ル	Gal	$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm s}^{-2} = 10^{-2} \text{ ms}^{-2}$		
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$		
ガウス	G	1 G =1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T		
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≙ (10 ³ /4π)A m ⁻¹		
(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ≦ 」				

は対応関係を示すものである。

	表10. SIに属さないその他の単位の例					
	名	「称		記号	SI 単位で表される数値	
+	ユ	IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq	
$\scriptstyle u$	\sim	トク	゛ン	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$	
ラ			K	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy	
$\scriptstyle u$			ム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv	
ガ		ン	7	γ	1 γ =1 nT=10-9T	
フ	T.	ル	"		1フェルミ=1 fm=10-15m	
メー	ートル	系カラ	ット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg	
ŀ			ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa	
標	準	大复	(圧	atm	1 atm = 101 325 Pa	
力		IJ	_	cal	1cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J (「IT」カロリー) 4.184J(「熱化学」カロリー)	
3	カ	17	~		$1 = 1 = 10^{-6}$ m	