

廃炉・汚染水対策事業補助金

燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発
(燃料デブリの経年変化特性の推定技術の開発)

2020年度最終報告

東芝エネルギーシステムズ株式会社

2021年11月

目次

1. 本研究の目的
2. 本研究の実施項目と目標
3. 実施スケジュール
4. 本研究の実施体制と関連する開発プロジェクト
5. 実施内容
 - (1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法立案及び実施
 - 1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案
 - 2) 燃料デブリの経年変化評価試験
 - (2) 1F燃料デブリの化学的経年変化予測
 - 1) 経年変化が発生する条件評価
 - 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

1. 本研究の目的

【燃料デブリの経年変化特性の推定技術の開発の目的】

東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所（1F）では、核燃料が炉内構造物とともに溶融し、燃料デブリとして原子炉圧力容器（RPV）及び原子炉格納容器内（PCV）に存在していると考えられる。この燃料デブリを取り出すにあたり、取り出し作業中及び取り出し後の保管中において、燃料デブリの性状や長期間の安定性を把握しておくことが重要である。

チェルノブイリ原子力発電所の事故においては、溶融炉心がコンクリート等の構造物を取り込み、溶融炉心－コンクリート反応が起こり、種々の燃料デブリが発生した。これらの燃料デブリの一部は、時間の経過とともに自己崩壊が進行し、事故から30年以上経過した現在では、燃料デブリの微粒子が生じることが報告されている。これらの微粒子が、気中への飛散、液中への流出により拡散することで汚染、被ばくの拡大が懸念される。

一方、スリーマイルアイランド原子力発電所2号機（TMI-2）の事故において発生した燃料デブリは、事故後において、分析用の試料溶解を行うことも困難であったことが報告されている。TMI-2の燃料デブリは化学的に高い安定性を有していることが示されており、事故から30年以上経過した現在でも経年変化を生じず、塊状を維持している。

これら2ケースの違いについて、どのような原因やメカニズムで燃料デブリの経年変化に有意な差が起きるのか明らかになっていない。1Fにおける燃料デブリ取り出し時の汚染・被ばく量の低減、閉じ込め性能、取り出し後の収納・移送・保管方法を検討するために、経年変化に起因する影響を把握することが重要である。そのため、燃料デブリの経年変化に起因する微粒子化や形態変化、水中への移行挙動等に関する知見を取得し、燃料デブリの長期的な経年変化挙動を予測し、燃料デブリの状態に応じてあらかじめ対策を講じる必要がある。

本研究は、1Fの廃炉・汚染水対策に資する技術の開発を支援する事業を、中長期ロードマップ及び「2020年度廃炉研究開発計画」（廃炉・汚染水対策チーム会合／事務局会議）に基づき行うことで、廃炉・汚染水対策を円滑に進めるとともに、わが国の科学技術の水準の向上を図ることを目的とする。

具体的には、1Fの燃料デブリが長期間おかれる環境下における経年変化の有無を明らかにし、変化が生じる場合はその様態や変化を予測し、燃料デブリ取り出しや移送・保管等への影響の有無の推定を行う。

2. 本研究の実施項目と目標

(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法立案及び実施

実施項目	目標
1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案	チェルノブイリ原子力発電所の燃料デブリで見られた微粒子化及び自己崩壊の知見から、1F燃料デブリの経年変化を引き起こしえると考えられる要因を設定し、着目メカニズムに応じた酸化・溶出試験方法を立案する。 (終了時目標TRL：レベル1)
2) 燃料デブリの経年変化評価試験	模擬燃料デブリを複数作製し、酸化・溶出による経年変化の予測が可能となる試験データを取得する。 (終了時目標TRL：レベル1)

(2) 1F燃料デブリの化学的経年変化予測

実施項目	目標
1) 経年変化が発生する条件評価	酸化・溶出による経年変化が生じる燃料デブリの組成条件、雰囲気条件を明確にする。 (終了時目標TRL：レベル1)
2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価	経年変化が生じる組成条件と雰囲気条件の組合せにおいて、酸化・溶出による経年変化の程度を時間の関数で推定式を設定する。 燃料デブリの取り出し時における汚染・被ばく量の低減、閉じ込め性能、取り出し後の収納・移送・保管方法に及ぼす影響を検討し、関連事業の開発に資する。 (終了時目標TRL：レベル1)

3. 実施スケジュール

大分類	小分類	2019年度												2020年度												備考																								
		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月																									
(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現代化要因の設定及び評価方法を確実にするための試験立案及び実施	1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案及び実施	第1期												第2期												第3期																								
	a. 要因の設定及び試験計画 b. 試験要領策定	要因の設定及び試験計画 ▼試験計画立案完了												▼試験計画立案完了												▼試験計画立案完了																								
2) 燃料デブリの経年変化評価試験	a. 模擬燃料デブリ作製	模擬燃料デブリ試作・作製												作製完了(第1期)												▼作製完了(第2期)												▼作製完了(第3期)												
	b. 評価試験装置製作	評価試験装置製作												▼装置製作完了												▼評価試験												▼データ取得完了												
	c. 評価試験													まとめ																								まとめ												
	d. まとめ																																																	
(2) 1F燃料デブリの化学的経年変化予測	1) 経年変化が発生する条件評価													経年変化の発生条件評価												▼発生条件明確化																								
	2) 経年変化予測及び影響検討													経年変化予測および影響検討												▼予測および影響評価完了																								
主要なマイルストーン														▲ 第1回中間報告会												▲ 第2回中間報告会												▲ 第3回中間報告会												▲ 最終報告
		▲ 交付決定																																																

工程を3期に分け、経年変化要因の設定と試験評価、並びに第1期と第2期に次期計画策定を実施した。

4. 本研究の実施体制と関連する開発プロジェクト

東芝エネルギーシステムズ株式会社
(全体計画策定、研究業務実施、及び技術管理)

(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法立案及び実施

- ・要因の設定及び試験計画
- ・試験要領策定

(2) 1F燃料デブリの化学的経年変化予測

- ・経年変化の発生条件評価
- ・経年変化予測及び影響検討

日本核燃料開発株式会社
(東芝ESSより請負業務実施)

(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法立案及び実施

- ・要因の設定及び試験計画
- ・試験要領策定
- ・燃料デブリの経年変化特性試験
- ・模擬燃料デブリ作製
- ・試験装置製作
- ・試験

(2) 1F燃料デブリの化学的経年変化予測

- ・経年変化の発生条件の整理

関連する開発プロジェクト

燃料デブリの性状把握のための
分析・推定技術の開発

燃料デブリ・炉内構造物の取り出し規模の更なる拡大に向けた技術の開発

燃料デブリ収納・移送・
保管技術の開発

燃料デブリ臨界管理技術の開発

固体廃棄物の処理・処分に関する
研究開発

5. 実施内容

(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法立案及び実施

▶ 研究の背景（1）

● チェルノブイリ原子力発電所燃料デブリの経年変化現象（自己崩壊と微粒子化）

ロシアのクローピン・ラジウム研究所では、事故直後からチェルノブイリ原子力発電所の燃料デブリ収集を実施し、2011年には、研究室の環境であっても部分的な自己崩壊が一部の燃料デブリに認められている。

また事故から30年以上経過したチェルノブイリ原子力発電所では、燃料デブリ近傍に、ミクロンオーダーの微粒子が検出されている。



自己崩壊したチェルノブイリの燃料デブリの外観

● スリーマイルアイランド原子力発電所2号機（TMI-2）の燃料デブリ

一方、JAEA東海に大気環境で保管されるTMI-2燃料デブリ試料は30年以上経過した現在でも変化がみられていない。

TMI-2では、燃料デブリの安定性の高さから、固化、固定化等の処理をせずにキャニスタ内に収納、乾燥後、乾式保管が行われている。



TMI-2燃料デブリの外観

これら2ケースの違いについて、どのような原因やメカニズムで燃料デブリの経年変化に有意な差が起きるのか、現時点で明確になっていない。

出典：中野 他 燃料デブリ取り出しに向けての取組み 日本原子力学会2017秋
http://www.aesj.or.jp/~wchem/2017_aki_kikaku_1.pdf

5. 実施内容

(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法立案及び実施

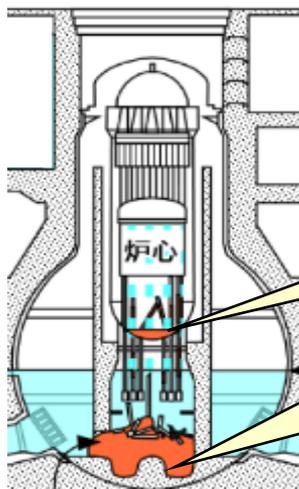
▶ 本研究の背景 (2)

● 福島第一原子力発電所(1F)の燃料デブリ

- ▶ U、Zr、Feを主成分とする燃料デブリがRPV内に存在すると推定されている。
- ▶ MCCI*によるSi比率の高いガラス状燃料デブリが、ペDESTAL下部に存在すると推定されている。



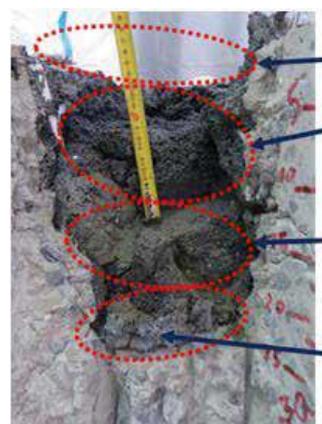
燃料デブリを取り出すにあたり、取り出し作業中及び取り出し後の保管中において、長期安定性、すなわち経年変化の有無の把握が重要である。



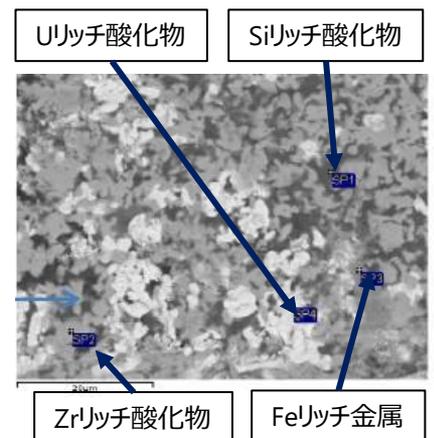
RPV内の燃料デブリ
・ UO_2 、Zr、鋼材等から生成され、U、Zr、Feが主成分である点が、TMI-2燃料デブリに近いと推定される。

ペDESTAL下部の燃料デブリ
・溶融燃料や金属、コンクリートがMCCIを起こし、ガラス状燃料デブリが生成していると推定される。

RPV・PCVの状態と燃料デブリ分布推定図^[1]



- 空洞
- 低密度酸化層
- 高密度酸化層
- 金属が多い層
・金属光沢、磁石が付着



Uリッチ酸化物
Siリッチ酸化物
Zrリッチ酸化物
Feリッチ金属

1F模擬大型MCCI*試験試料の断面写真及びミクロ組織^[2,3]

[1] NDF 東京電力HD(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2020 2020年10月6日
[2] IRID「廃炉・汚染水対策事業費補助金(燃料デブリの性状把握・分析技術の開発)」中間報告(2017年5月)
http://irid.or.jp/wp-content/uploads/2017/06/20160000_07.pdf
[3] 鷲谷忠博, JAEA/IRID, 第2回福島第一廃炉国際フォーラム資料, (2017) https://ndf-forum.com/2nd/ref/ws1-washiya_jp.pdf

* MCCI: Molten Core Concrete Interaction

5. 実施内容

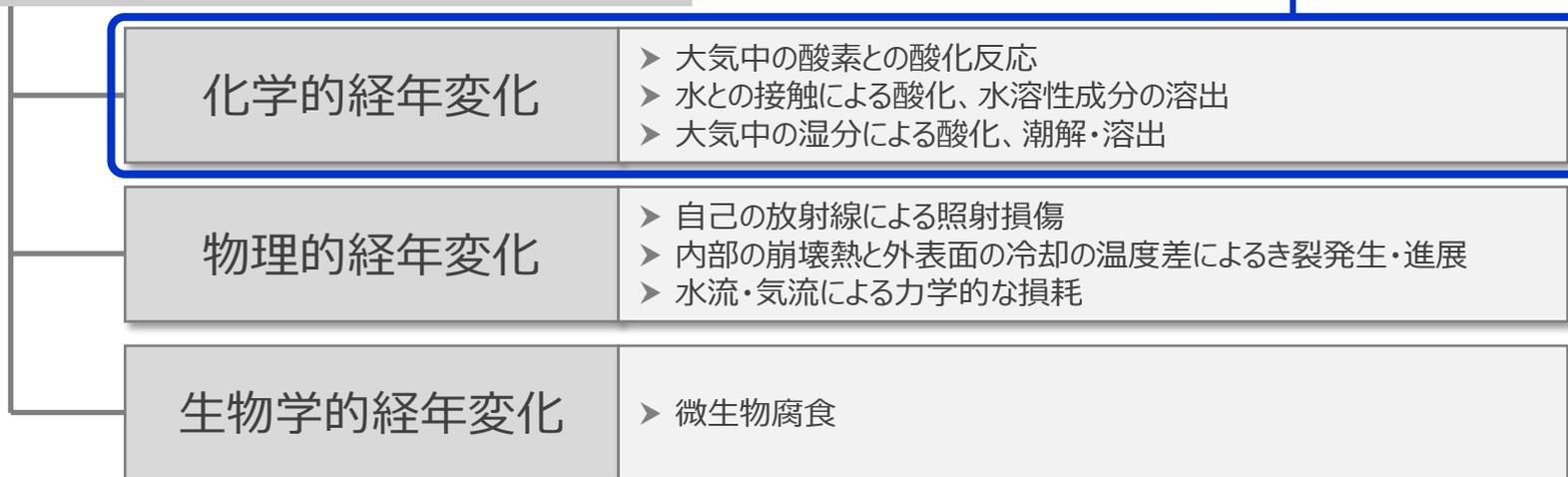
(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法立案及び実施

▶ 本研究の目的

本研究では、1F燃料デブリが長期間おかれる環境下における経年変化の有無を明らかにし、変化が生じる場合はその様態・変化を予測し、燃料デブリ取り出しや移送・保管等への影響の有無を推定する。

燃料デブリ経年変化メカニズム

本研究の対象



燃料デブリの経年変化にはさまざまな変化要因が考えられるが、本研究では燃料デブリの性状や組成に関する**化学的経年変化**に着目して試験評価を実施する。

5. 実施内容

(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法立案及び実施

▶ 本研究の実施項目

(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法の立案と実施	第1期 試験	第2期 試験	第3期 試験
1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案 ・チェルノブイリ燃料デブリ微粒子化要因の推定  ・1F燃料デブリの変化要因の設定 ・模擬燃料デブリ組成の設定 ・試験条件設定	変化要因の 設定 試験条件の 設定 ~2019.10	変化要因・ 試験条件の 詳細化/調 整 ~2020.3	変化要因・ 試験条件の 詳細化/調 整 ~2020.10
2) 燃料デブリの経年変化評価試験 ・変化要因を確認するための模擬燃料デブリの作製 ・気中、水中試験 ・試験結果評価	試験実施 及び 結果評価 ~2020.3	試験実施 及び 結果評価 ~2020.10	試験実施 及び 結果評価 ~2021.3

 模擬燃料デブリによる試験データ

- (2) 1F燃料デブリの化学的経年変化予測
- 1) 経年変化が発生する条件評価
 - 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

工程を3期に分け、経年変化要因の設定と試験評価、並びに第1期と第2期に次期計画策定を実施した。

5. 実施内容

(1) 燃料デブリの経年変化の要因として考えられる現象を確認するための試験方法立案及び実施

▶ 各期試験の目標と進め方

<第1期>
～2020年3月

1Fに存在すると考えられる燃料デブリのうち、経年変化要因を有する燃料デブリの模擬材料に対して、変化が大きいと考えられる試験条件を設定

・複数の模擬燃料デブリを作製し、気中及び水中で試験実施（空気、空気平衡水）

あり

各試料で、微粒子化や亀裂等の発生

なし

<第2期>
～2020年9月

・発生条件の確認

→ 低酸素雰囲気下等での試験
模擬燃料デブリ組成の調整

・経時変化特性の取得

活性化エネルギーや経時変化の測定
→ 試験温度・時間の変更

・必要に応じ、より厳しい条件の設定

→ 加速試験温度・時間の変更
模擬燃料デブリ組成の調整 等

・最新知見を踏まえ、必要に応じ変化要因を追加

<第3期>
～2021年3月

・経年変化の発生条件の推定、長期変化予測（最新知見による変化要因の追加）

☆得られた結果から発生条件範囲等を推定するために必要な試験を実施

10, 30, 50年後の微粒子発生の経年変化量を推定・影響を検討

5. 実施内容

(1) 1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案

▶ チェルノブイリ燃料デブリの微粒子化要因の推定 (1)

① 燃料デブリの特徴



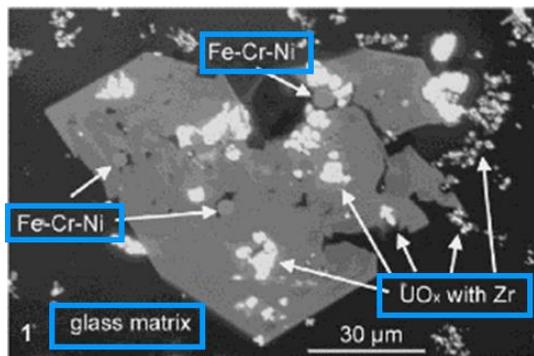
Brownデブリ



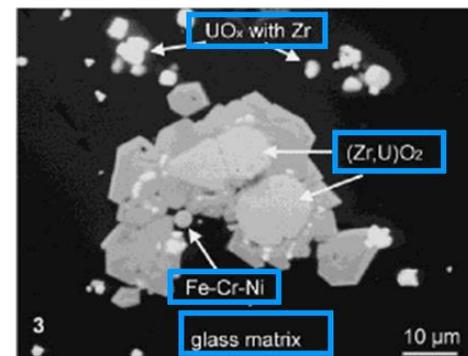
Blackデブリ

採取された燃料デブリの外観 (代表例)

チェルノブイリ燃料デブリは、MCCIによりガラス状結晶構造を有し、 UO_x -Zr、Zr-U-O、 $(Zr,U)SiO_4$ や金属Fe等のマイクロ介在物を含有するものが多い。



Brownデブリ



Blackデブリ

チェルノブイリ燃料デブリの断面SEM観察及び主要成分分析結果

チェルノブイリ燃料デブリ 表面分析による元素組成

出典より at%に変換

デブリタイプ	元素含有率 at %							
	U	Zr	Fe	Mg	Ca	Si	Al	Na
Black	0.4	1.0	1.3	2.9	4.7	22.9	4.8	6.1
Brown	0.9	1.5	0.7	4.0	3.0	27.8	3.6	4.3

チェルノブイリ燃料デブリ 介在物の無い部分の局所元素組成

出典より at%に変換

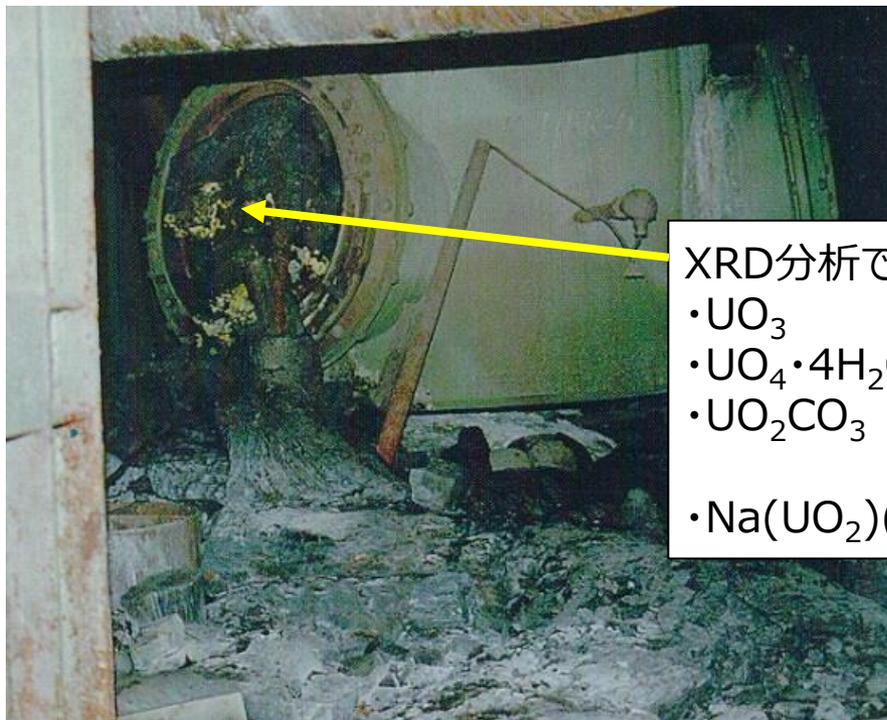
デブリタイプ	元素含有率 at %							
	U	Zr	Fe	Mg	Ca	Si	Al	Na
Black	0.3	0.9	1.5	1.9	3.5	28.8	3.0	0.4
Brown	0.2	0.6	0.1	3.7	3.7	32.1	2.9	0.6

5. 実施内容

(1) 1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案

▶ チェルノブイリ燃料デブリの微粒子化要因の推定 (2)

② 黄色表面層 (ウラニル相) の生成



XRD分析で同定されたウラニル相と、その一般的な形成過程

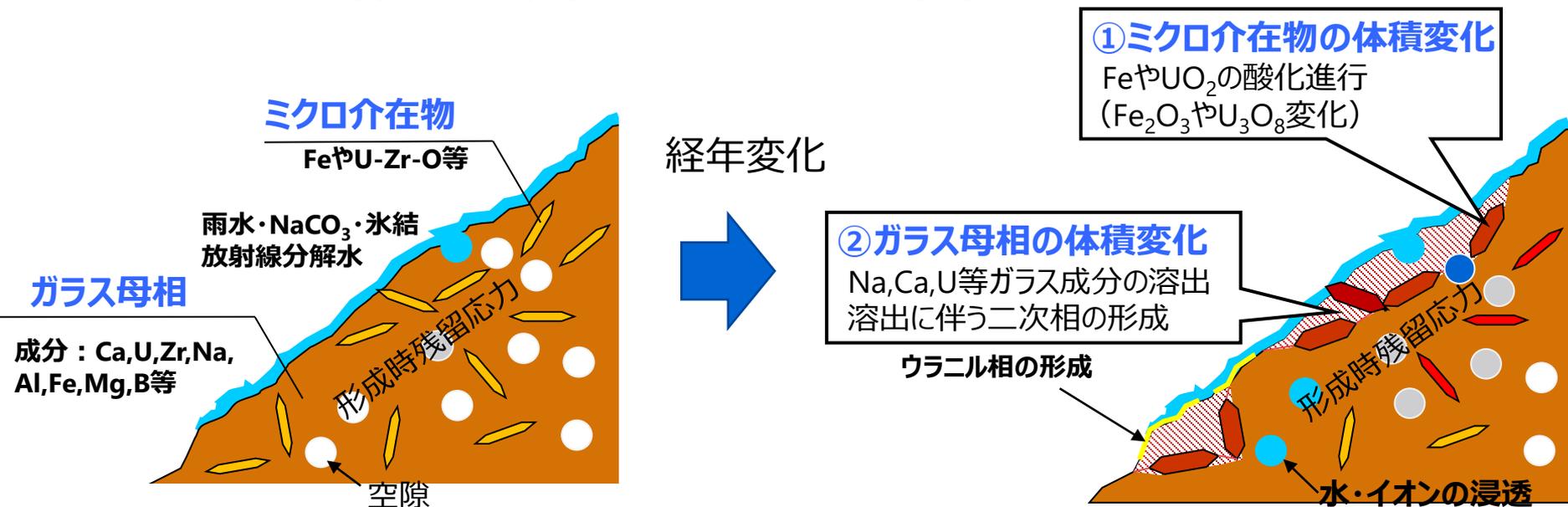
- UO_3 : 大気中 O_2 共存下で形成
- $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: H_2O_2 共存下で形成
- UO_2CO_3 : 炭酸水(大気平衡水を含む)下で生成、
あるいは成分溶出時二次相として形成
- $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ 等 : 炭酸Naとの鉱物化

チェルノブイリ燃料デブリに見られた黄色表面層 (ウラニル相) は、 O_2 や放射線分解水 (H_2O_2)による酸化、あるいは、ガラス成分の溶出等に起因すると推定される。

5. 実施内容

(1) 1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案

▶ チェルノブイリ燃料デブリの微粒子化要因の推定 (3)



微粒子化の要因として、空隙の多い構造や、空隙や亀裂内の水分の氷結による崩壊、形成時残留応力による亀裂発生といった物理的因子も影響していると考えられる。また、時間の経過とともに微粒子が発生していることから、化学的経年変化による亀裂発生メカニズムも主要因として働いていると考えられる。

・化学的経年変化による亀裂発生並びに微粒子化要因

(外的環境：大気、雨水、NaCO₃含有水、温度変化、放射線分解化学種)

①マイクロ介在物の酸化による体積変化 → 局所応力発生 → 亀裂発生・進展 → 崩壊・微粒子化

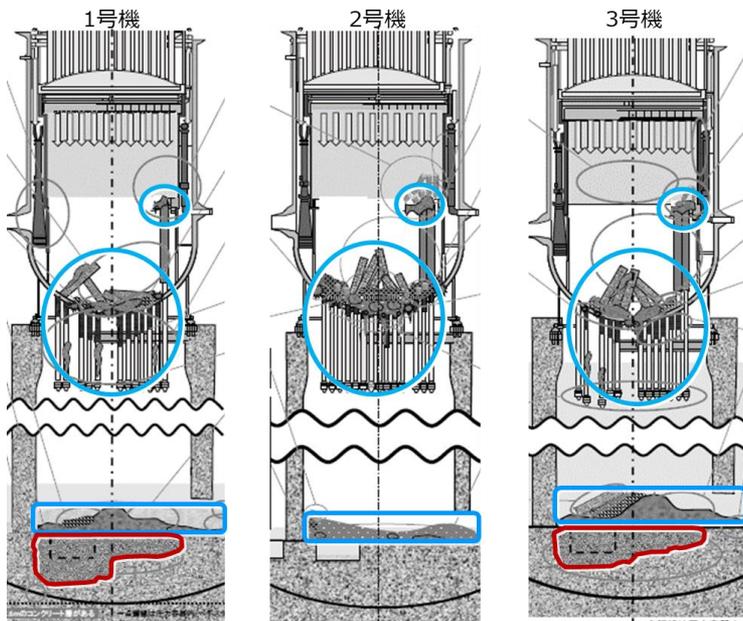
②ガラス母相の成分溶出等による体積変化 → 局所応力発生 → 亀裂発生・進展 → 崩壊・微粒子化

5. 実施内容

(1) 1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案

▶ 1Fにおいて想定される燃料デブリ

RPV・PCVの状態と燃料デブリ分布推定図[1]



推定される燃料デブリの存在位置[1]

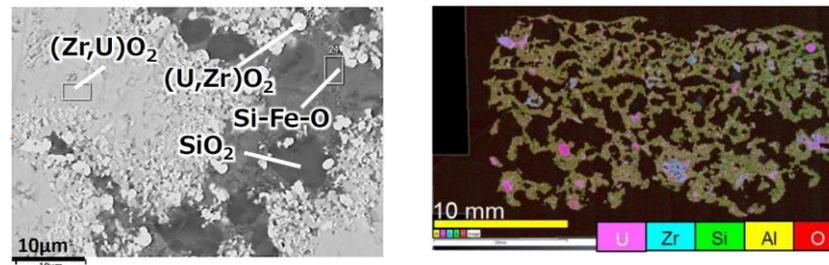
 U-Zr-O酸化物燃料デブリ
 MCCIによるガラス状燃料デブリ

1F-PCV汚染物試料の分析結果[2]

	① 1号機PCV	② 2号機PCV	③ 3号機PCV
Uが主体 (UO_2 又は (U,Zr) O_2)			
(U,Zr) O_2 +(Zr,U) O_2			
(U,Zr) O_2 + α -Zr(O)			

注：縮尺は図により異なる

1F模擬MCCI試験体の断面SEM観察及び主要成分分析結果[3,4]



上述の推定や知見等に基づいて、化学的経年変化を評価する燃料デブリとして以下を選択する。

- **U-Zr-O酸化物燃料デブリ**： $(U,Zr)O_2+(Zr,U)O_2$ や $(U,Zr)O_2+Zr(O)$ で構成される燃料デブリ
- **ガラス状燃料デブリ**：Fe,Zr,U等を含む**ガラス質内に $(U,Zr)O_2$ 、 $(Zr,U)O_2$ 、 FeO_x が介在する燃料デブリ**

[1] IRID「廃炉・汚染水対策事業費補助金（総合的な炉内状況把握の高度化）」平成29年度成果報告, https://irid.or.jp/_pdf/20170000_01.pdf

[2] METI廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議(第66回)資料3-3-2, <https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2019/05/3-3-2.pdf>

[3] IRID「廃炉・汚染水対策事業費補助金（燃料デブリの性状把握・分析技術の開発）」中間報告（2017年5月） http://irid.or.jp/wp-content/uploads/2017/06/20160000_07.pdf

[4] IRID「廃炉・汚染水対策事業費補助金（燃料デブリの性状把握・分析技術の開発）」中間報告（2018年4月） http://irid.or.jp/wp-content/uploads/2018/06/20170000_12.pdf

5. 実施内容

(1) 1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案

▶ 1F燃料デブリの経年変化要因の設定（1）

廃炉作業に影響を与える経年変化現象

想定される燃料デブリの経年変化現象：

組成変化、機械特性（硬さ等）変化、質量移行に伴う微粒子生成、バルク*崩壊



各廃炉工程における影響

- ・臨界管理：燃料デブリが急に形状変化を発生することが臨界リスクに影響する可能性。
- ・燃料デブリ取り出し：切削等機械加工で発生する燃料デブリ微粒子の飛散リスクが生じる。
試験・対策検討を開始している。経年変化により微粒子生成はこの飛散リスク対策要領に影響する可能性があり定量化が必要。
- ・移送・保管：移送中、乾式保管中、及び収納缶から取り出す際に微粒子化すると飛散リスクが生じる。



燃料デブリの微粒子化の有無及び飛散リスクの把握が重要であり、バルクの崩壊による微粒子形成に着目した経年変化要因を設定することとする。

*バルク：塊状のU-Zr-O酸化物燃料デブリ、塊状のガラス状燃料デブリ

5. 実施内容

(1) 1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案

▶ 1F燃料デブリの経年変化要因の設定 (2)

今後の廃炉作業による環境変化

- (1)現在窒素封入しているPCVの燃料デブリ取り出しのための負圧管理
 - 空気侵入による酸素雰囲気環境への変化
- (2)燃料デブリ取り出しのためのPCV内水位低下
 - 循環しない燃料デブリ表面水中の放射線分解化学種濃度の上昇
- (3)取り出した燃料デブリの空気中での保管
 - 高酸素雰囲気 (空気) 環境への変化



微粒子形成の可能性

気中・・・局所的な酸化進行 → 体積増加・亀裂発生 → 錆の生成・バルク崩壊

水中・・・局所的な酸化進行・成分溶出 → 体積変化・亀裂生成 → バルク崩壊

なお、現在の窒素封入が継続した場合の変化も検討する。

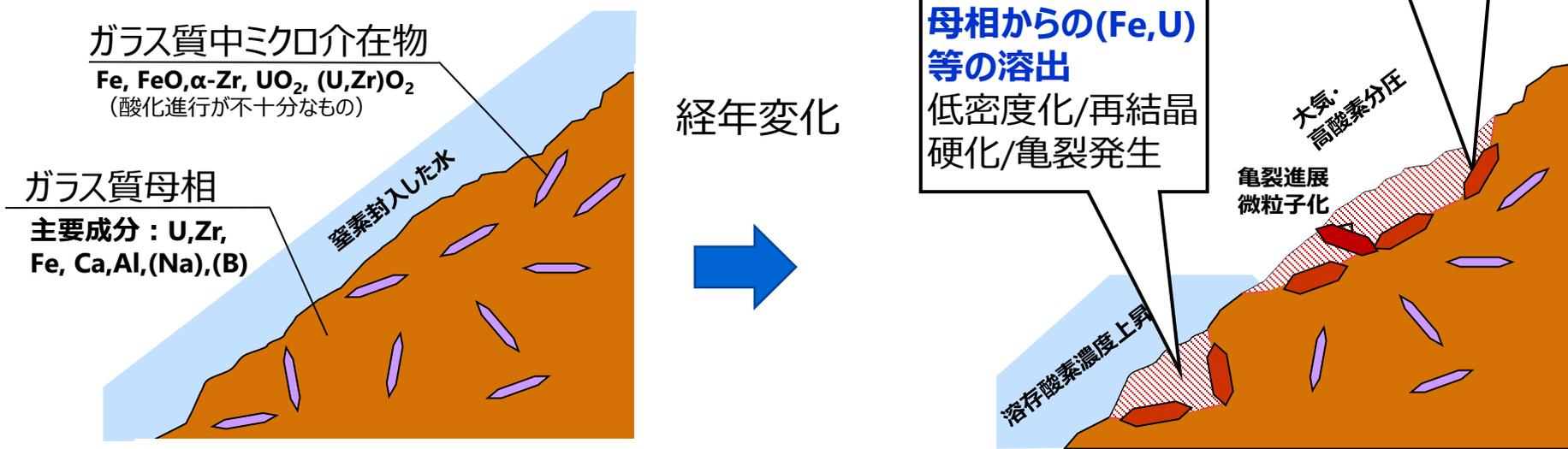
5. 実施内容

(1) 1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案

▶ 1F燃料デブリの経年変化要因の設定 (3)

● ガラス状燃料デブリ

チェルノブイリのガラス状燃料デブリの変化要因と共通すると予想される。



● U-Zr-O酸化物燃料デブリ

TMI-2燃料デブリと同様に変化しない可能性があるが、 UO_2 ((U,Zr) O_2)やZr(O)が含まれており、酸化進行や元素溶出による体積変化の要因は共通するため、変化の程度を試験により確認する。

気中・・・局所的な酸化進行 → 体積増加・亀裂発生 → 錆の生成・バルク崩壊
水中・・・局所的な酸化進行・成分溶出 → 体積変化・亀裂生成 → バルク崩壊

5. 実施内容

(1) 1) 1F燃料デブリの経年変化要因の設定及び評価方法立案

▶ 1F燃料デブリにおいて確認すべき微粒子化要因

・気中試験の対象とする材質変化要因

空气中で酸化するマイクロ組織 ⇒ 局所的体積増大 ⇒ ミクロ亀裂発生

- UO_2 ((U,Zr) O_2 を含む) → U_3O_8 による局所的体積増大
- FeやFeO → Fe_2O_3 による局所的体積増大
- ジルコニウムの酸化が不十分な金属Zr(O) → ZrO_2 による局所的体積増大
※ Zr(O) は高温でガラスを還元するので、ガラス状燃料デブリ中には存在しないと仮定

・水中試験の対象とする材質変化要因

溶存酸素により酸化するマイクロ組織 ⇒ 局所的体積増大 ⇒ ミクロ亀裂発生

- UO_2 ((U,Zr) O_2 を含む) → U_3O_8 、FeやFeO → Fe_2O_3 による局所的体積増大
※水中で $\alpha\text{-Zr(O)} \rightarrow \text{ZrO}_2$ は進行しないと仮定し、 $\text{Zr(O)} + (\text{U,Zr})\text{O}_2$ の水中試験は実施せず。

溶存酸素等の変化によるガラス成分の溶出

- ガラス状燃料デブリの成分溶出(Na,Ca,B等)、及び二次相溶解(Fe,U,Zr)による体積減少

設定した材質変化要因を有する模擬燃料デブリを作製し、気中・水中試験を行い、変化の有無や発生条件範囲を確認するとともに、長期変化予測を実施する。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 第1期試験の模擬燃料デブリ試料の種類

- ✓ 1F内に存在が推定される燃料デブリのうち、材質変化要因を有する模擬燃料デブリを9種選定。
- ✓ 変化要因を有する模擬燃料デブリができるように、原料組成と作製手順を設定。
- ✓ 1F環境で生成したと想定される燃料デブリと矛盾が無い雰囲気中で試料を作製。

第1期試験の模擬燃料デブリの材質と、気中・水中試験項目

() 内は試験IDを示す。

試料名	模擬燃料デブリの材質	変化要因の想定	気中試験	水中試験
種類1	$(U,Zr)O_2 + (Zr,U)O_2$	$UO_2 \rightarrow U_3O_8$	○ (O-H1, O-R1)	○ (L-H1, L-R1)
種類2	$Zr(O) + (U,Zr)O_2$	$Zr \rightarrow ZrO_2$	○ (O-H2, O-R2)	—
種類3	UO ₂ 析出ガラス状燃料デブリ	$UO_2 \rightarrow U_3O_8$	○ (O-H3, O-R3)	○ (L-H3, L-R3)
種類4	Zr-U-O析出ガラス状燃料デブリ	$UO_2 \rightarrow U_3O_8$	○ (O-H4, O-R4)	—
種類5	Fe析出ガラス状燃料デブリ	$Fe \rightarrow Fe_2O_3$	○ (O-H5, O-R5)	○ (L-H5, L-R5)
種類6	FeO析出ガラス状燃料デブリ	$FeO \rightarrow Fe_2O_3$	○ (O-H6, O-R6)	—
種類7	ガラス状燃料デブリ	成分溶出	—	○ (L-H7, L-R7)
種類8	B含有ガラス状燃料デブリ	成分溶出	—	○ (L-H8, L-R8)
種類9	$(U,Zr)O_2 +$ ガラス状燃料デブリ	成分溶出	—	○ (L-H9, L-R9)

○ : 試験実施 — : 実施せず

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 第1期試験の模擬燃料デブリ試料の化学成分

酸化物燃料デブリ

種類	ZrO ₂	UO ₂	Zr	U
1	50.0	50.0	-	-
2	-	-	78.7	21.3

at%

種類	ZrO ₂	UO ₂	Zr	U
1	31.3	68.7	-	-
2	-	-	58.6	41.4

wt%

ガラス状燃料デブリ

種類	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	UO ₂	SiO ₂	CaO	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	H ₃ BO ₃	c-UO ₂	m-ZrO ₂
3	-	-	1.8	2.2	4.6	3.5	78.4	-	6.6	2.9	-	-	-
4	-	-	1.8	5.5	4.4	1.2	77.8	-	6.6	2.8	-	-	-
5	10.6	-	-	0.6	4.3	0.6	74.8	6.5	-	2.7	-	-	-
6	-	37.3	-	0.6	4.2	0.5	48.3	6.5	-	2.6	-	-	-
7	-	-	1.8	0.9	4.5	0.4	82.9	-	6.8	2.7	-	-	-
8	-	-	1.7	0.9	4.3	0.4	78.6	-	6.4	2.5	5.2	-	-
9	-	-	0.8	0.7	3.5	0.3	69.8	-	5.3	2.5	-	8.1	8.9

at%

種類	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	UO ₂	SiO ₂	CaO	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	H ₃ BO ₃	c-UO ₂	m-ZrO ₂
3	-	-	5.5	3.5	6.0	12.0	60.5	-	8.5	4.0	-	-	-
4	-	-	5.5	9.1	6.0	4.2	62.4	-	8.8	4.0	-	-	-
5	9.3	-	-	1.1	6.8	2.4	70.3	5.7	-	4.4	-	-	-
6	-	39.0	-	1.0	6.3	2.1	42.3	5.3	-	4.1	-	-	-
7	-	-	6.1	1.5	6.6	1.5	70.7	-	9.6	4.0	-	-	-
8	-	-	5.7	1.5	6.3	1.5	67.4	-	9.1	3.8	4.6	-	-
9	-	-	2.0	1.0	4.0	1.0	46.5	-	5.9	3.0	-	23.8	12.9

wt%

(注) 原料試薬比をat%及びwt%で示す。複数回作製したものは各回の粉末調整量に僅かな差があり、一例を示す。

なお、種類2は、UO₂とZrの加熱後の溶融プール部から試料を採取しているため、溶融部のEDS結果を示す。(p.28参照)

c-UO₂はあらかじめ作製した立方晶(U,Zr)O₂酸化物粉体(Zr=5at%)、m-ZrO₂は単斜晶(Zr,U)O₂酸化物粉体(U=5at%)を示す。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

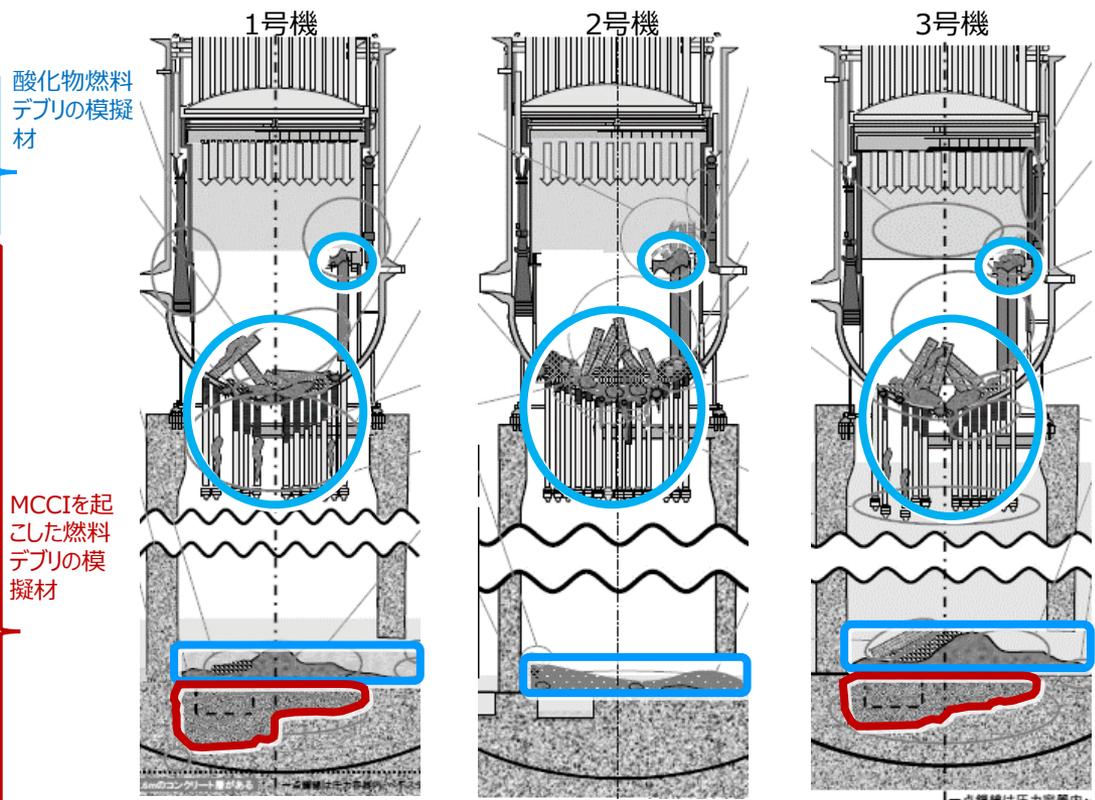
▶ 模擬燃料デブリ試料と、1F燃料デブリとの対応

第1期試験の試料の種類と、推定される1F燃料デブリ分布との対応を、第2,3期試験試料とともに示す。
 種類1,2はU,Zr,Oを主体とする酸化物燃料デブリ、種類3~9はMCCIを起こしたガラス状燃料デブリの模擬材である。
 種類1~9は第1期試験の試料、種類21,22,61,91~94は、第2期及び第3期試験の試料である。

試験試料の種類

RPV・PCVの状態と燃料デブリ分布推定図^[1]

種類	第1期試験	第2期試験	第3期試験
1	$(U,Zr)O_2 + (Zr,U)O_2$	-	-
2, 21,22	$Zr(O) + (U,Zr)O_2$	$Zr(O) + (U,Zr)O_2$	$Zr(O) + (U,Zr)O_2$
3	UO ₂ 析出ガラス状燃料デブリ	-	-
4	Zr-U-O析出ガラス状燃料デブリ	-	-
5	Fe析出ガラス状燃料デブリ	FeまたはFeO+	FeまたはFeO+
6, 61	FeO析出ガラス状燃料デブリ	ガラス状燃料デブリ	ガラス状燃料デブリ
7	ガラス状燃料デブリ	-	-
8	B含有ガラス状燃料デブリ	-	-
9, 91-94	$(U,Zr)O_2 +$ ガラス状燃料デブリ	$(U,Zr)O_2 +$ ガラス状燃料デブリ	$(U,Zr)O_2 +$ ガラス状燃料デブリ $(U,Zr)O_2, FeO +$ ガラス状燃料デブリ



試験試料が模擬したデブリの存在推定位置 (推定図^[1]に追記)

青: 酸化物燃料デブリの存在推定位置

赤: MCCIを起こした燃料デブリの存在推定位置

青: 酸化物燃料デブリ 赤: MCCIを起こした燃料デブリ

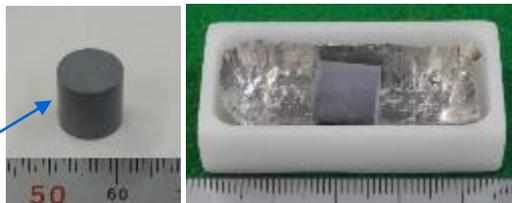
[1] IRID「廃炉・汚染水対策事業費補助金（総合的な炉内状況把握の高度化）」平成29年度成果報告、
https://irid.or.jp/_pdf/20170000_01.pdf

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 模擬燃料デブリ作製に使用した加熱炉

例)
SiO₂粉末・
U・Zr・Fe酸化物
粉末の混合成形体



ケラマックス炉

加熱温度 ~1700℃

H₂/H₂O雰囲気制御可能

又は



高周波加熱炉

加熱温度 ~2500℃

- ・急冷による割れを生じないように冷却速度を設定
- ・炉冷による不要な相分離を極力発生しない速度に設定

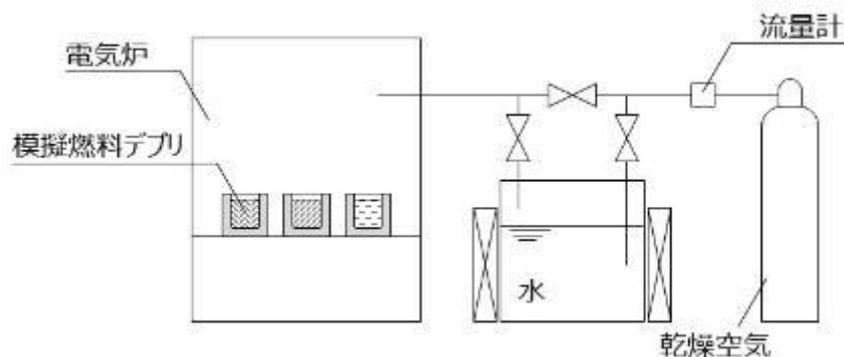
高周波加熱炉： 溶融に高温が必要な酸化物燃料デブリの試料作製に主に使用
ケラマックス炉： 事故炉内H₂/H₂O雰囲気の影響される成分を持つガラスマトリックスを有する
ガラス状燃料デブリの試料作製に主に使用

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 気中試験方法

- 電気炉内の容器に試料をセットし、容器内を試験雰囲気中に保持しながら所定温度に加熱し、気中での評価試験を実施した。試験前後の外観、重量を評価するとともに、微粒子が発生した場合、発生量を計測した。



気中試験装置の模式図



気中試験装置外観



微粒子発生量の計測手順

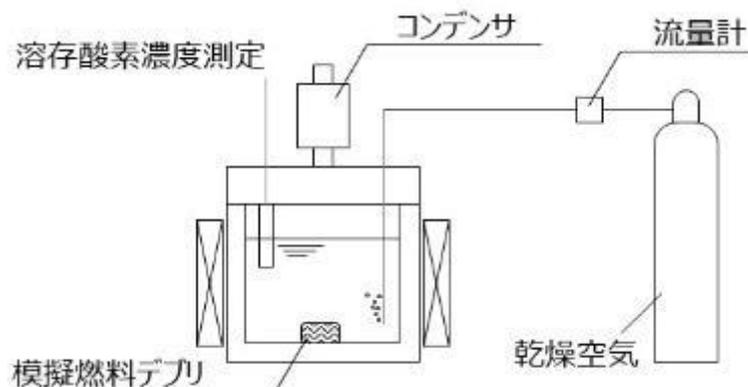
- (1) Ptメッシュ下にあるステンレス鋼製受け皿に落ちた微粒子を導電テープで全量回収
- (2) 導電テープ上の微粒子をSEMで観察
- (3) 2値化ソフトにより、微粒子個数と、各微粒子の大きさ(ピクセル数)を計測
計測限界約0.5 μm (半径0.5 μm 未満は計測されないが、半径0.5 μm 未満の粒子の全体に占める体積割合は非常に小さい。)
- (4) 各微粒子を球形として、ピクセル数から半径を算出、また半径から体積を算出
- (5) 密度を10g/cm³と仮定して、各微粒子の重量を算出

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 水中試験方法

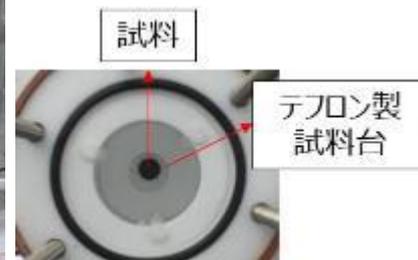
- ▶ 試験槽に試料をセットし、試験水質環境中で所定温度に加熱し、水中浸漬を所定時間実施した。試験前後の外観、重量、溶出元素を評価するとともに、微粒子が発生した場合、発生量を計測した。



水中試験装置の模式図



水中試験装置外観



微粒子量の計測手順

- (1) 試験後の溶液をろ過したろ紙の重量変化を、微粒子量とした。
なお、微粒子の粒径分布については、微粒子の一部を標本として以下のように求めた。
- (2) ろ紙上の微粒子の一部を、導電テープで回収
- (3) 導電テープ上の微粉をSEMで観察
- (4) 2値化ソフトにより、微粒子個数と、各微粒子の大きさ(ピクセル数)を計測
計測限界約0.5 μ m (半径0.5 μ m未満は計測されないが、半径0.5 μ m未満の粒子の全体に占める体積割合は非常に小さい。)
- (5) 各微粒子を球形として、ピクセル数から半径を算出
- (6) 回収した一部微粒子を標本として、粒径毎の存在割合を計算
- (7) 粒径毎の微粒子個数を、(1)の微粒子量から算出

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 第1期試験の試験条件

・気中試験条件

- ✓ 実温度試験 (ID No. O-R1~R6) : 50°C×500h
 - 50°C : 取り出し作業及び移送・保管温度を想定した温度条件
 - 500h : 試験可能な時間を設定

- ✓ 加速試験 (ID No. O-H1~H6) : 110°C×100h

・水中試験条件

- ✓ 実温度試験 (ID No. L-R1~R9) : 30°C×500h
 - 30°C : 取り出し作業から移送・保管における水温を想定した温度条件
 - 500h : 試験可能な時間を設定

- ✓ 加速試験 (ID No. L-H1~H9) : 80°Cもしくは90°C×100h

- 今後の廃炉工程で想定される環境のうち、最も変化が大きいと考えられる空気雰囲気環境（気中試験）、空気平衡水環境（水中試験）で実施
- 実温度試験及び加速試験のいずれかで微粒子発生を確認した場合、微粒子発生ありと判定

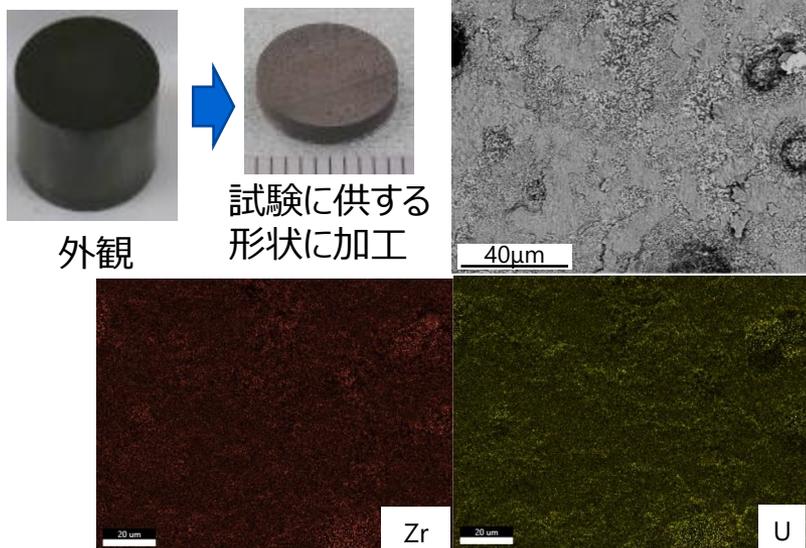
5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類 1 : $(U,Zr)O_2 + (Zr,U)O_2$ の第 1 期試験結果

作製手順	(1) 原料	UO_2 粉末及び ZrO_2 粉末 (U:Zr=50:50 at%)
	(2) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1ton/10mmφ)
	(3) 高周波加熱炉	1800°C/30min及び2450°C/10min (昇降温速度100°C/min)、Ar雰囲気
試験条件	気中試験	空気中、50°C×500h、110°C×100h
	水中試験	空気平衡水中、30°C×500h、80°C×100h
試験結果	重量、外観、XRD*分析、SEM-EDS*観察に変化なし。微粒子発生なし。Uがわずかに溶出。	

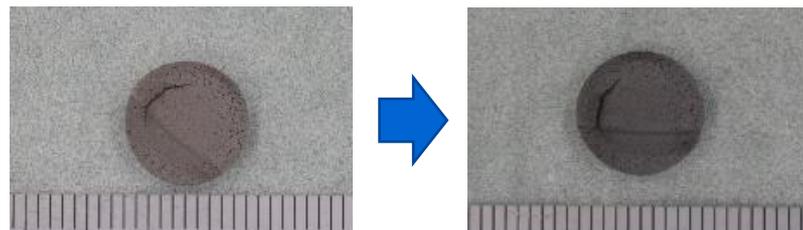
模擬燃料デブリ作製



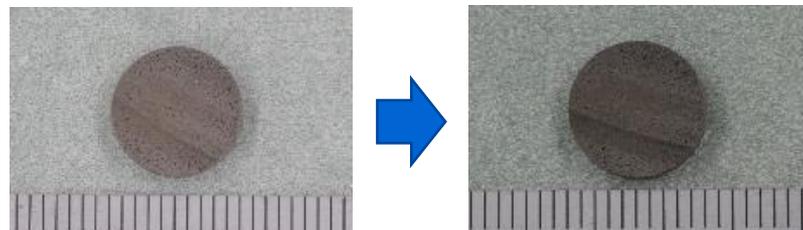
試料のEDS観察結果 (作製後)

試験前後の試料の外観写真 (代表例)

気中試験 110°C×100h、空気中



水中試験 80°C×100h、空気飽和水中



気中、水中ともに、微粒子の発生は認められない。

➤ XRDでは $UO_2((U,Zr)O_2)$ と $ZrO_2((Zr,U)O_2)$ のピークが見られた

ミクロに相分離した $(Zr,U)O_2 + (U,Zr)O_2$ を作製

* XRD: X-Ray Diffraction, SEM: Scanning Electron Microscope
EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

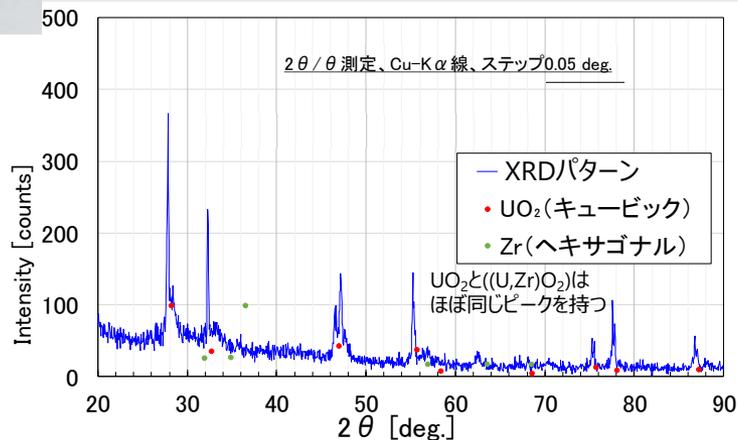
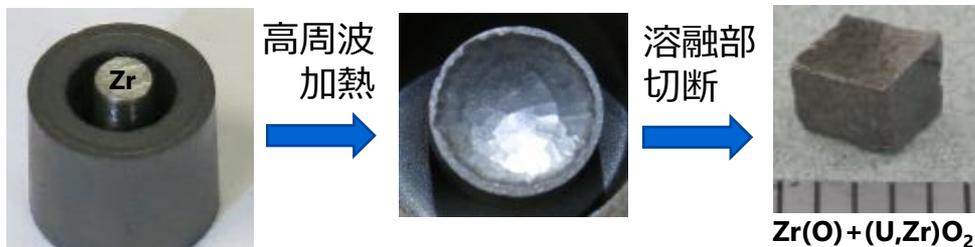
5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

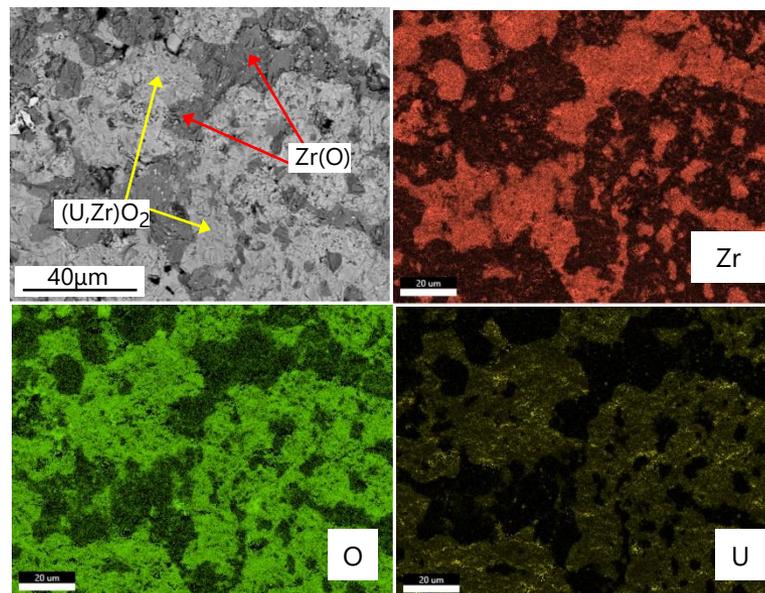
▶ 種類 2 : $Zr(O) + (U,Zr)O_2$ の第 1 期試験結果 (1)

作製手順	(1) 原料	UO_2 りつぽ (約6.9g) 及び Zr 金属棒 (約0.25g)
	(2) 高周波加熱炉	2100°C/10min (昇降温速度200°C/min)、Ar 雰囲気
	(3) 溶融部を切断採取	SEM-EDS 分析により溶融部の U:Zr=21:79
試験条件	気中試験：空气中、50°C×500h、110°C×100h	
試験結果	重量、外観、XRD 分析に変化なし。SEM-EDS 表面/断面観察で表層の若干の荒れ。微粒子の発生あり。	

模擬燃料デブリ作製



XRD 分析結果 (作製後)



試料のEDS観察結果 (作製後)

ミクロに相分離した $Zr(O) + (U,Zr)O_2$ を作製

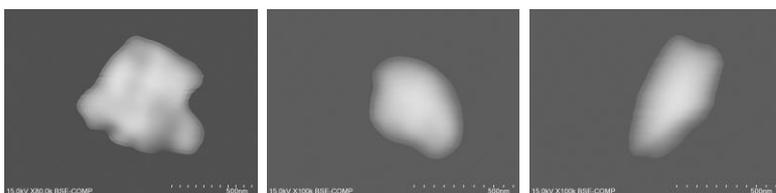
5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類 2 : $Zr(O) + (U,Zr)O_2$ の第 1 期試験結果 (2)

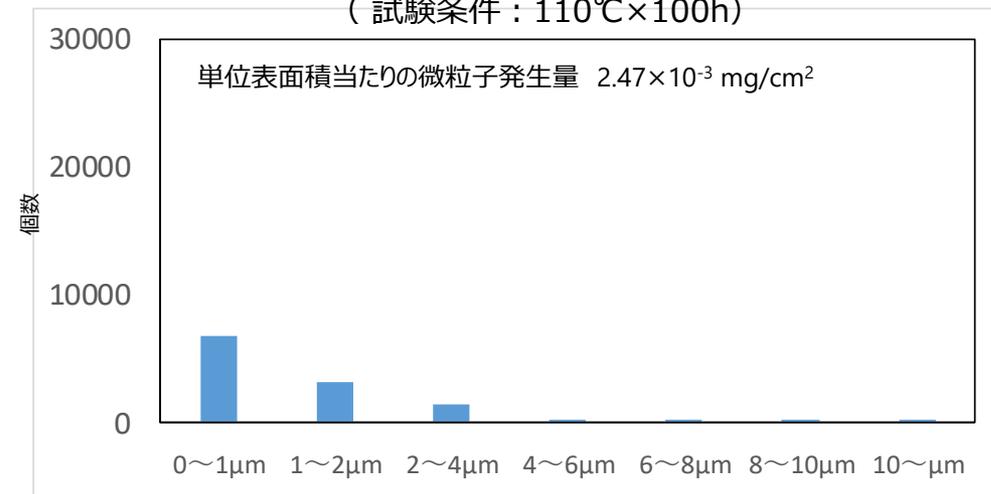
気中試験結果：重量、外観、XRD分析で変化なし。SEM-EDS表面/断面観察で表層の若干の荒れ、微粒子発生あり。

気中試験で発生した微粒子のSEM写真 (代表例)

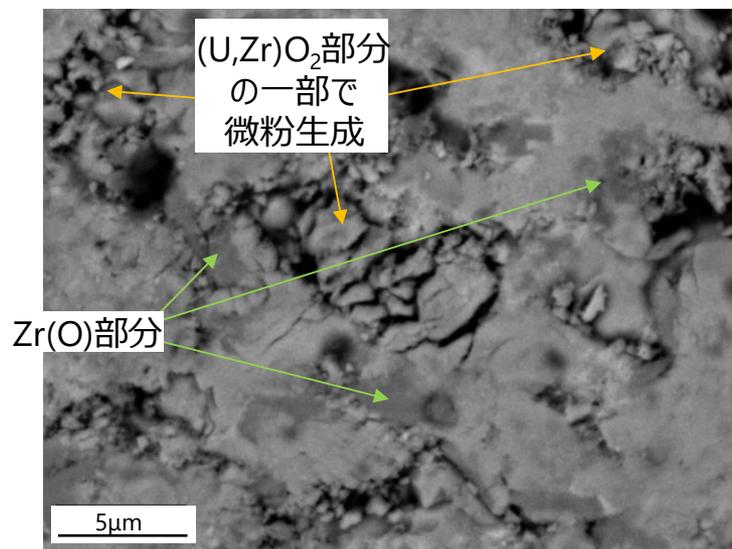


生成した微粒子の組成は、 $U > Zr$ のものが多い。

気中試験で発生した微粒子のサイズ分布測定結果
(試験条件：110°C×100h)



気中試験後の試料表面のSEM写真



$Zr(O)$ の酸化により、 $(U,Zr)O_2$ の部分に微粒子が生成した可能性が示唆される。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類 3 : UO_2 析出ガラス状燃料デブリの第 1 期試験結果 (1)

作製手順	(1) 原料	Fe_3O_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , UO_2 , $CaCO_3$, SiO_2 , Na_2CO_3 粉末
	(2) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1ton/10mmφ)
	(3) ケラマックス炉加熱	1400°C/4h (昇降温速度約300°C/h)、純 H_2+H_2O (50°C水飽和)、Ptるつぼ
試験条件	気中試験	：空气中、50°C×500h、110°C×100h
	水中試験	：空気平衡水中、30°C×500h、80°C×100h
試験結果	(気中試験)重量、外観、SEM-EDS表面/断面観察、XRD分析に変化なし。微粒子の発生なし。 (水中試験)重量、外観変化無し。微粒子が発生。試験後表層にSi濃縮層が発生。Uの溶出が見られた。	

模擬燃料デブリ作製

外観

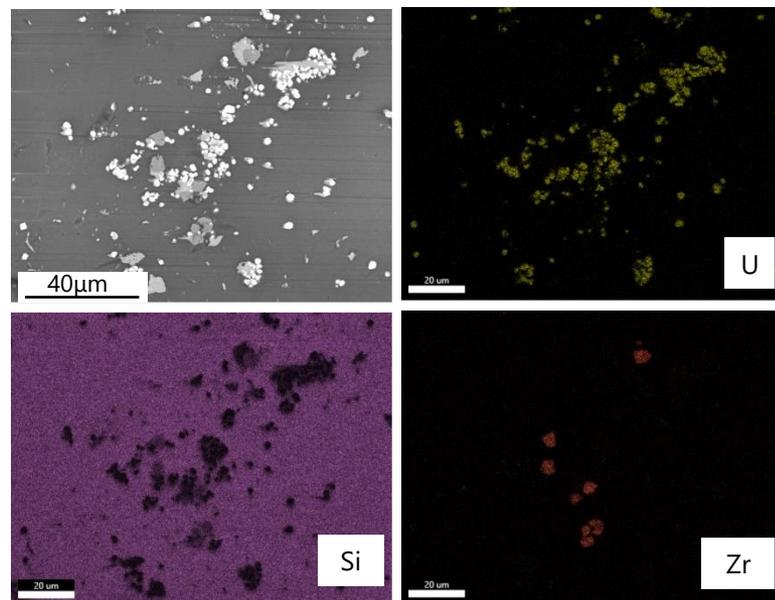


試験に供する
形状に加工



Ptるつぼ中で原料を溶融・固化

XRDで UO_2 のピークが同定されており、ミクロな UO_2 が析出したガラス状燃料デブリを作製



試料のEDS観察結果 (作製後)

5. 実施内容

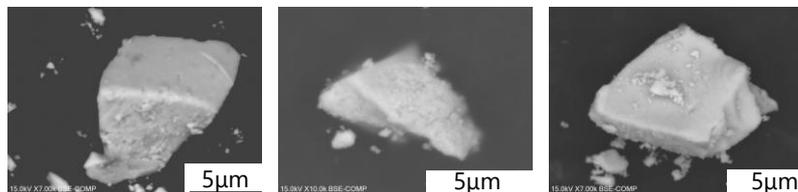
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類 3 : UO₂析出ガラス状燃料デブリの第1期試験結果 (2)

気中試験結果： 重量、外観、SEM-EDS表面/断面観察、XRD分析に変化なし。微粒子の発生なし。

水中試験結果： 重量、外観変化無し。微粒子が発生。試験後表層にSi濃縮層が発生。Uの溶出が見られた。

水中試験で発生した微粒子のSEM写真 (代表例)



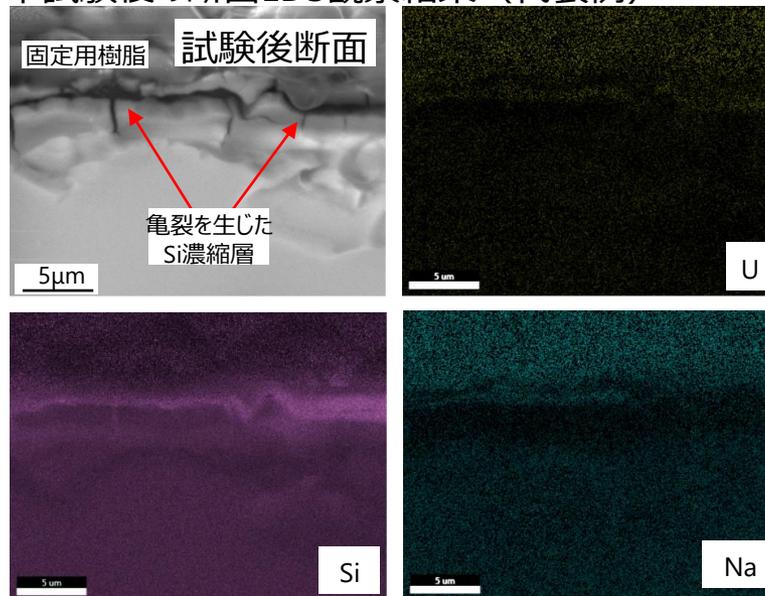
生成した微粒子の組成は、U>Zrのものが多い。

水中試験で発生した微粒子の計測結果

試験温度	試験時間	単位面積当たりの微粒子発生量 mg/cm ²
30℃	500h	0.12
80℃	100h	0.18

温度加速条件による微粒子発生増加の割合が少ない傾向。

水中試験後の断面EDS観察結果 (代表例)



成分溶出によるSi濃縮層への亀裂が見られた。UやZrを含む微粒子の発生が見られた。

5. 実施内容

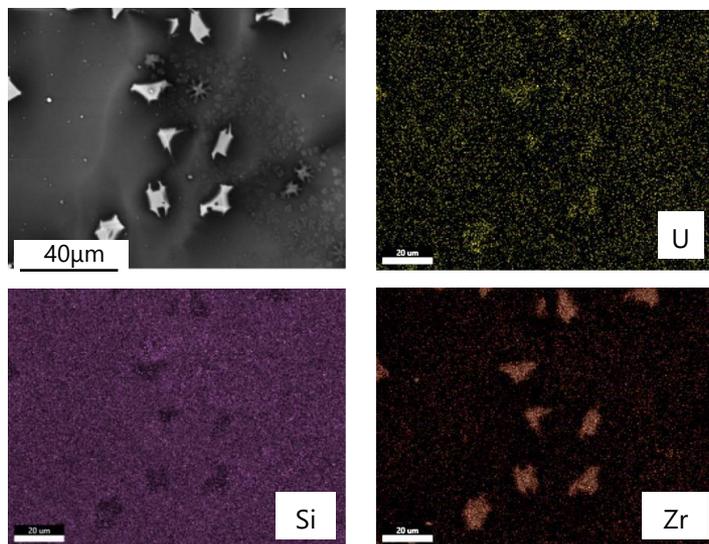
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類4 : Zr-U-O析出ガラス状燃料デブリの第1期試験結果

作製手順	(1) 原料	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{ZrO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{UO}_2, \text{CaCO}_3, \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{CO}_3$ 粉末
	(2) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1ton/10mmφ)
	(3) ケラマックス炉加熱	1400°C/4h (昇降温速度約300°C/h)、Ar+1% H_2 + H_2O (30°C水飽和)、Ptるつぼ
試験条件	気中試験：空気中、50°C×500h、110°C×100h	
試験結果	重量、外観、SEM-EDS表面/断面観察、XRD分析に変化なし。わずかに微粒子の発生。	

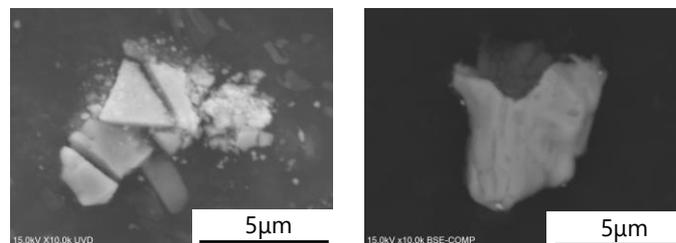
模擬燃料デブリ作製

試料のEDS観察結果



ミクロなZr-U-Oが析出した模擬燃料デブリを作製

気中試験で発生した微粒子のSEM写真 (代表例)



Fe酸化物+Zr-U-Oの微粒子 Fe酸化物+Si-Oの微粒子

わずかな微粒子が採取されたが、大半はFe酸化物を有しており、表層近傍でわずかに生じたFe析出物の酸化による剥離であると考えられる。

Zr-U-O析出物に起因した微粒子発生は無いと評価

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類5 : Fe析出ガラス状燃料デブリの第1期試験結果 (1)

作製手順	(1) 原料 (2) プレス成型 (3) ケラマックス炉加熱	Fe, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , UO ₂ , CaCO ₃ , SiO ₂ , Na ₂ CO ₃ 粉末 分取/乳鉢混合/プレス成型(1ton/10mmφ) 1400°C/4h (昇降温速度約300°C/h)、純H ₂ +H ₂ O(45°C水飽和)、Ptるつぼ
試験条件	気中試験：空气中、50°C×500h、110°C×100h 水中試験：空気平衡水中、30°C×500h、80°C×100h	
試験結果	(気中試験)重量増。外観変化なし。SEM観察で表層にFe化合物。わずかに微粒子が発生。 (水中試験)重量変化無し。外観変色。SEM観察で表層にFe化合物。微粒子が発生。	

模擬燃料デブリ作製

試料外観



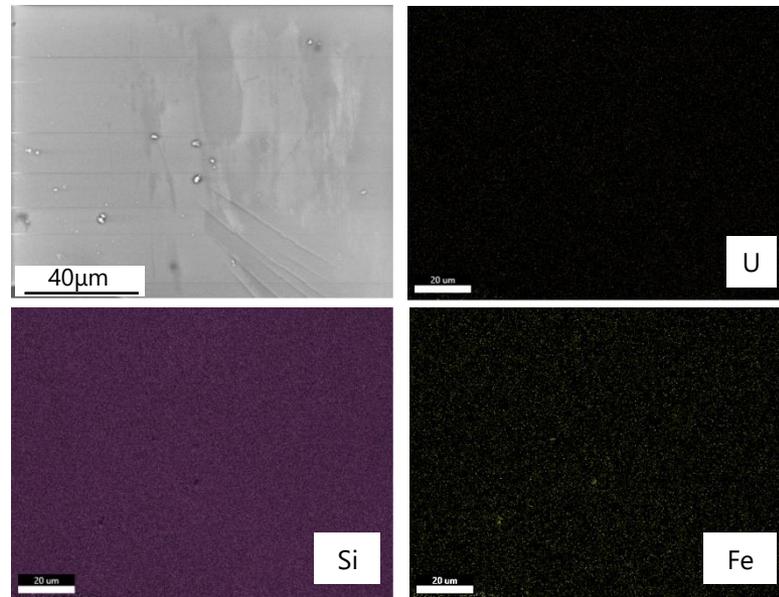
Ptるつぼ中で原料を溶融・固化



試験に供する形状に加工



試料のEDS観察結果



Fe金属が酸化しないH₂/H₂O比を保って加熱を実施。
⇒マイクロなFeが析出したガラス状燃料デブリの模擬物質を作製。

5. 実施内容

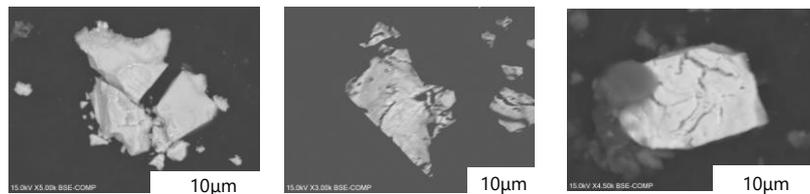
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類5 : Fe析出ガラス状燃料デブリの第1期試験結果(2)

気中試験結果：重量増。外観変化なし。SEM観察で表層にFe化合物。わずかに微粒子が発生。

水中試験結果：重量変化無し。外観変色。SEM観察で表層にFe化合物。微粒子が発生。

気中試験で発生した微粒子のSEM写真(代表例)



発生した微粒子の組成はFe主体が多い。

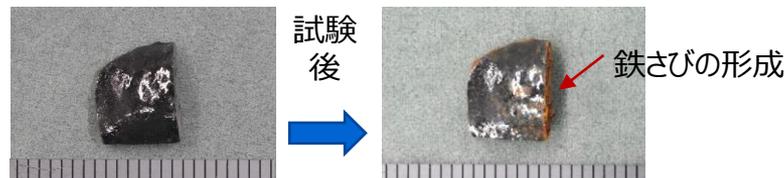
気中試験で発生した微粒子の計測結果

試験温度	試験時間	単位面積当たりの微粒子発生量 mg/cm ²
50℃	500h	0.00384
110℃	100h	0.00906

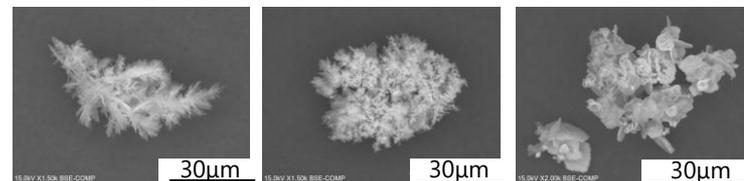
1%以上の重量増加が見られており、Feの価数増加(Fe→FeO)が進んでいる。表層ではさらなる価数増加により、Fe酸化物が形成剥離した可能性が考えられる。

Feの酸化進行に伴う微粒子の形成が示唆される。

水中試験前後の試料外観写真(80℃×100h)



水中試験で発生した微粒子のSEM写真(代表例)



発生した微粒子の組成はFe主体が多い。

水中試験で発生した微粒子の計測結果

試験温度	試験時間	単位面積当たりの微粒子発生量 mg/cm ²
30℃	500h	0.0457
80℃	100h	0.24

SEM像より、微粒子は水和物Fe(OH)₂の可能性がある。Fe(OH)₂は、Feの水中表面酸化過程でFe溶出後に生ずる。微粒子生成は、Fe溶解に起因した可能性が考えられる。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類6 : FeO析出ガラス状燃料デブリの第1期試験結果 (1)

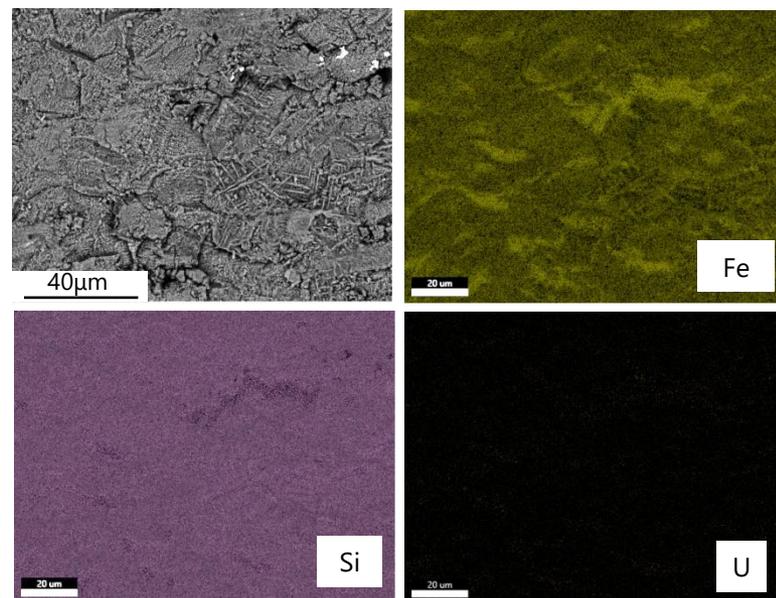
作製手順	(1) 原料	Fe, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , UO ₂ , CaCO ₃ , SiO ₂ , Na ₂ CO ₃ 粉末
	(2) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1ton/10mmφ)
	(3) ケラマックス炉加熱	1400°C/4h (昇降温速度約300°C/h)、純H ₂ +H ₂ O(45°C水飽和)、Ptるつぼ
試験条件	気中試験：空気中、50°C×500h、110°C×100h	
試験結果	重量、外観変化なし。SEM観察で表層にFe化合物。XRDに変化なし。わずかに微粒子が発生。	

模擬燃料デブリ作製

- ✓ 1F模擬ガラス状燃料デブリ中へのFeの固溶限は、事故時の炉内雰囲気であるH₂/H₂O比=約1/100~1の間で急激に変化した。これはH₂/H₂O比=約1/100で生ずるFe(II)がガラス化しやすいためと考えられる。

FeOが価数変化しないH₂/H₂O比を保って加熱を実施。
⇒ ミクロなFeOが析出したガラス状燃料デブリの模擬物質を作製できたと判断した。

試料のEDS観察結果 (作製後)



5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類6 : FeO析出ガラス状燃料デブリの第1期試験結果(2)

気中試験結果：重量、外観変化なし。SEM観察で表層にFe化合物。XRDに変化なし。わずかに微粒子が発生。

気中試験で発生した微粒子のSEM写真(代表例)

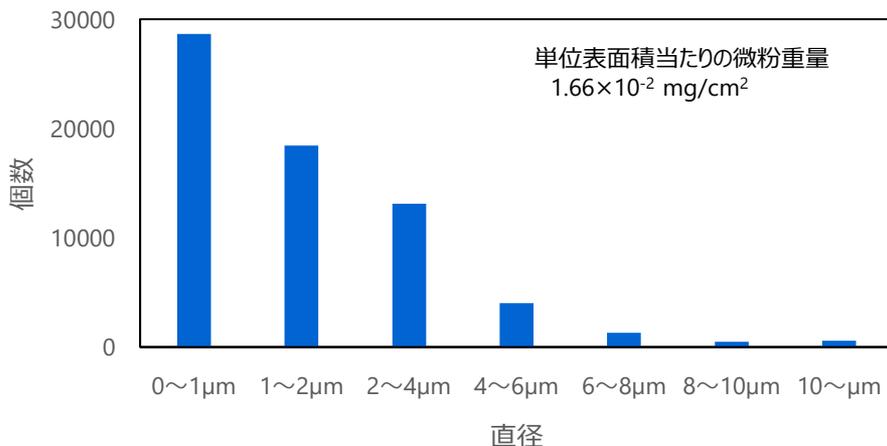


発生した微粒子の組成はFe主体が多い。

気中試験で発生した微粒子の計測結果

試験温度	試験時間	単位面積当たりの微粒子発生量 mg/cm ²
50℃	500h	0.00159
110℃	100h	0.0166

気中試験で発生した微粒子のサイズ分布測定結果
(試験条件：110℃×100h)



- ✓ 重量増加は見られておらず、ガラス状燃料デブリ全体でのFeの価数増加は進んでいないと考えられる。
- ✓ 表層ではさらなる価数増加により、Fe酸化物が形成剥離したと考えられる。

Feの酸化進行に伴う微粒子の形成が示唆される。

5. 実施内容

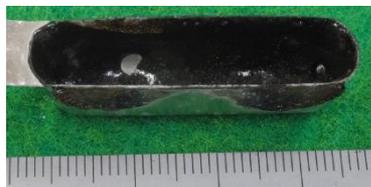
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類7 : ガラス状燃料デブリ (析出物無し) の第1期試験結果

作製手順	(1) 原料	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{ZrO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{UO}_2, \text{CaCO}_3, \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{CO}_3$ 粉末
	(2) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1ton/10mmφ)
	(3) ケラマックス炉加熱	1400°C/4h (昇降温速度約300°C/h)、純 $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ (50°C水飽和)、Ptるつぼ
試験条件	水中試験：空気平衡水中、30°C×500h、80°C×100h	
試験結果	重量、外観、SEM-EDS表面/断面観察、XRD分析に変化なし。微粒子の発生なし。U成分の溶出あり。	

模擬燃料デブリ作製

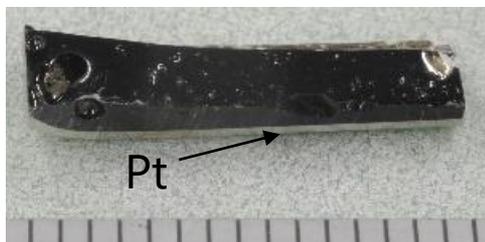
試料外観



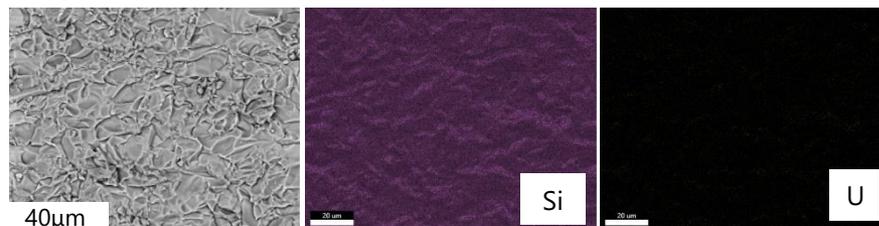
試験に供する
形状に加工



Ptるつぼ中で原
料を溶融・固化



試料のEDS観察結果 (作製後)



析出物の無いガラス状燃料デブリを作製

水中試験後のEDS観察結果 (代表例)



溶出による微粒子発生は無いと評価

➤ XRDでは結晶性物質からのピークは見られていない。

5. 実施内容

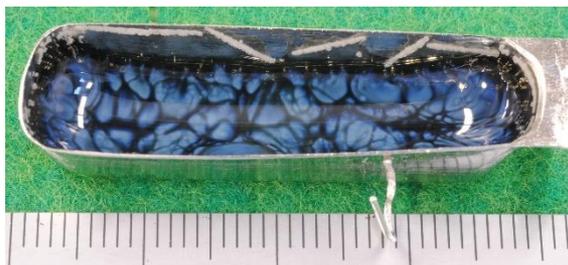
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類8 : B含有ガラス状燃料デブリ (析出物無し) の第1期試験結果

作製手順	(1) 原料	$Fe_3O_4, ZrO_2, Al_2O_3, UO_2, CaCO_3, SiO_2, Na_2CO_3, H_3BO_3$ 粉末
	(2) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1ton/10mmφ)
	(3) ケラマックス炉加熱	1400°C/4h (昇降温速度約300°C/h)、純 H_2+H_2O (50°C水飽和)、Ptるつぼ
試験条件	水中試験	：空気平衡水中、30°C×500h、80°C×100h
	試験結果	重量、外観、SEM-EDS表面/断面観察、XRD分析に変化なし。微粒子の発生なし。 Bの溶出、Uのわずかな溶出あり。

模擬燃料デブリ作製

外観

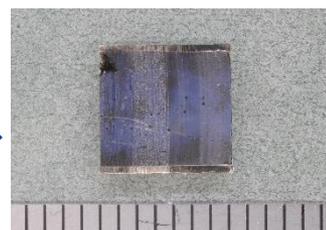


試験に供する
形状に加工

水中試験前後の試料の外観写真 (代表例)



30°C
500h



Ptるつぼ中で原料を熔融・固化

- 青白い模様に応じた成分の違い(B以外)はSEM-EDSでは観察されなかった。
- XRDでは結晶性物質からのピークは見られてない。

微粒子発生は観察されなかった。

B含有ガラス状燃料デブリを作製

5. 実施内容

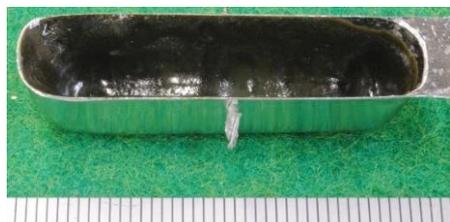
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類9 : (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリの第1期試験結果 (1)

作製手順	(1) c-(U,Zr)O ₂ 作製	UO ₂ とZrO ₂ (U:Zr=約95:5)を約2200℃で高周波加熱後、粉碎
	(2) m-(Zr,U)O ₂ 作製	UO ₂ とZrO ₂ (U:Zr=約5:95)を約2200℃で高周波加熱後、粉碎
	(3) 原料混合	Fe ₃ O ₄ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , UO ₂ , CaCO ₃ , SiO ₂ , Na ₂ CO ₃ 粉末、c-(U,Zr)O ₂ とm-(Zr,U)O ₂
	(4) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1ton/10mmφ)
	(5) ケラマックス炉加熱	1400℃/4h (昇降温速度約300℃/h)、Ar+1%H ₂ +H ₂ O(30℃水飽和)、Ptるつぼ
試験条件	水中試験：空気平衡水中、30℃×500h、90℃×100h	
試験結果	重量、外観変化無し。微粒子が発生。試験後表層に亀裂が発生。Uの溶出が見られた。	

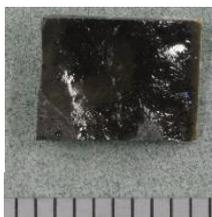
* : 立方晶U/Zr合金酸化物及び単斜晶Zr/U合金酸化物を、各々SiO₂と体積比8:1:1で混合

模擬燃料デブリ作製



Ptるつぼ中で原料を溶融・固化

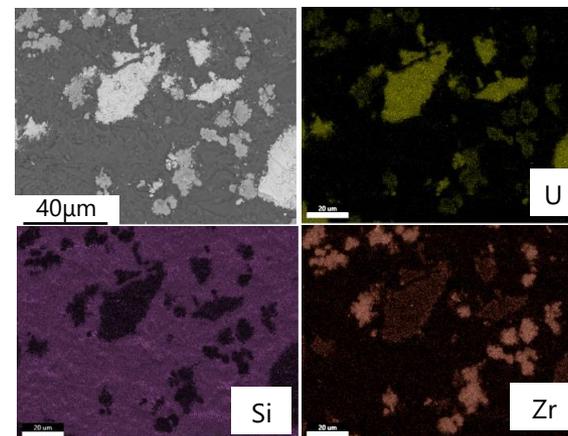
試験に供する
形状に加工



➤ XRDでは、UO₂の及びZrO₂のピークが見られる。

数十ミクロンの(U,Zr)O₂や(Zr,U)O₂を含むガラス状燃料デブリを作製

試料のEDS観察結果 (作製後)



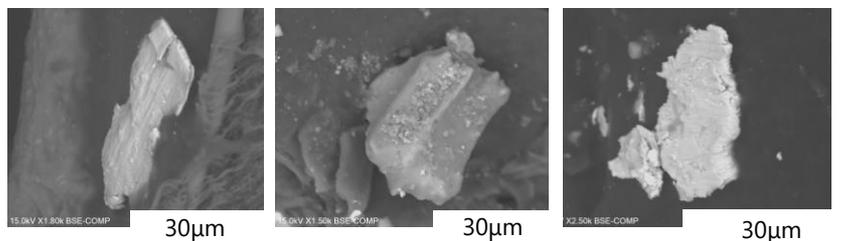
5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 種類9 : (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリの第1期試験結果(2)

水中試験結果：重量、外観変化無し。微粒子が発生。試験後表層に亀裂が発生。Uの溶出が見られた。

水中試験で発生した微粒子のSEM写真(代表例)

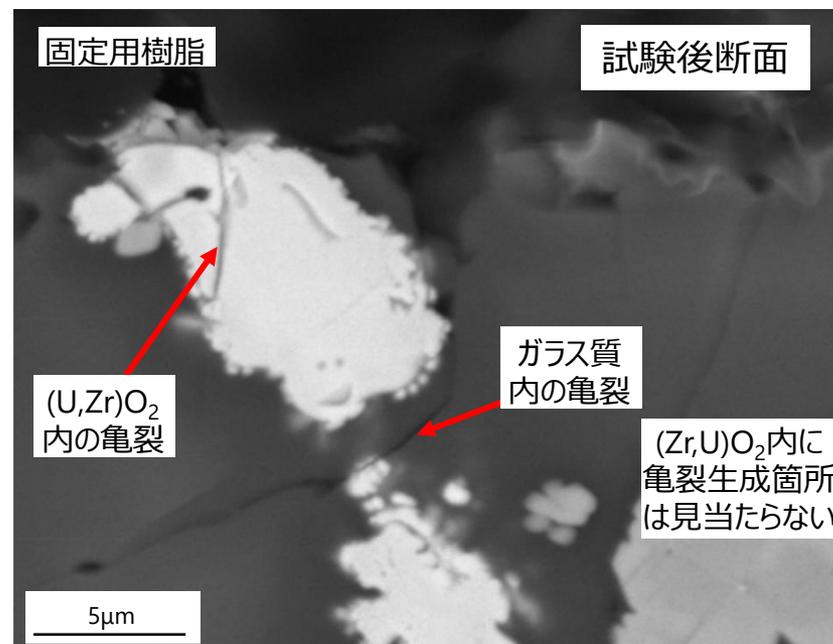


微粒子は、U、Zr主成分のもの以外にSiを含むものも多い。

水中試験で発生した微粒子の計測結果

試験温度	試験時間	単位面積当たりの微粒子発生量 mg/cm ²
30℃	500h	0.103
90℃	100h	0.206

水中試験後の試料表面のSEM観察結果



U-ZrやSiを含む微粒子の発生が見られた。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ 第1期試験結果のまとめ

試料名	模擬燃料デブリの材質	変化要因	試験	経年変化評価結果
種類1	(U,Zr)O ₂ + (Zr,U)O ₂	UO ₂ →U ₃ O ₈	気中	微粒子発生を伴う変化無し
			水中	微粒子発生を伴う変化無し (U溶出有)
種類2	Zr(O) + (U,Zr)O ₂	Zr→ZrO ₂	気中	U含有微粒子発生
種類3	UO ₂ 析出ガラス状燃料デブリ	UO ₂ →U ₃ O ₈	気中	微粒子発生を伴う変化無し
			水中	U含有微粒子発生 (U溶出有)
種類4	Zr-U-O析出ガラス状燃料デブリ	UO ₂ →U ₃ O ₈	気中	Zr-U-O析出に起因する変化無し
種類5	Fe析出ガラス状燃料デブリ	Fe→Fe ₂ O ₃	気中	Fe含有微粒子発生
			水中	Fe含有微粒子発生
種類6	FeO析出ガラス状燃料デブリ	FeO→Fe ₂ O ₃	気中	Fe含有微粒子発生
種類7	ガラス状燃料デブリ	成分溶出	水中	微粒子発生を伴う変化無し
種類8	B含有ガラス状燃料デブリ	成分溶出	水中	微粒子発生を伴う変化無し (B溶出有)
種類9	(U,Zr)O ₂ +ガラス状燃料デブリ	成分溶出	水中	U含有微粒子発生 (U溶出有)

微粒子発生を伴う変化が生じたケース

- 金属Zrを含む非ガラス状燃料デブリの気中酸化で、Uを含む微粒子が発生 (種類2)
- Uを過剰に含むガラス状燃料デブリの水中酸化で、Uを含む微粒子が発生 (種類3,9)
- Feを過剰に含むガラス状燃料デブリで、鉄さび等の微粒子が発生 (種類5,6)

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 第1期試験結果に基づく第2,3期試験の進め方の再設定

- 第1期試験では、1F燃料デブリが微粒子化を発生する条件（燃料デブリの材質と環境の組み合わせ）が存在することを確認した。

- ・Zr(O)+(U,Zr)O₂
- ・(U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ
- ・Fe,FeO+ガラス状燃料デブリ

- 第2,3期試験では、**微粒子化が発生した3種類の材質***を対象に、条件範囲や長期挙動を推定する試験データを取得し、以下の項目を評価。
 - ✓ 微粒子化が発生する燃料デブリ組成範囲等の予測
 - ✓ 廃炉工程環境条件の影響（窒素封入下、低酸素分圧下、空気環境下）
 - ✓ 長期予測（微粒子発生メカニズム検討、10~50年の予測）

<第1期>
~2020年3月

1F燃料デブリで確認すべき変化要因候補を基に、変化が大きいと考えられる試験条件を設定
・模擬燃料デブリの組成 ・試験時酸素濃度（空気・空気平衡水）など

あり 微粒子化や亀裂等の発生

<第2期>
~2020年9月

・発生条件範囲
低濃度酸素下等での試験、模擬燃料デブリ組成の調整
・長期予測
活性化エネルギーや経時変化の測定のため、試験温度や時間を水準変更

☆発生条件範囲等を推定するために必要な試験を実施

<第3期>
~2021年3月

・経年変化の発生条件範囲の推定、長期予測性向上

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 第2期試験マトリックス

試験 ID No.	各試験の目的	第1期試験条件との比較		
		模擬燃料デブリ試料	温度条件	環境条件
O-1	第1期試験で実施したZr(O) ₂ +(U,Zr)O ₂ の気中加速試験に2温度レベルを追加し、試験温度を3点とし活性化エネルギーを精査	第1期の種類2と同じ	高温側を2レベル追加	空气中
O-2				
O-3	Zr(O) ₂ +(U,Zr)O ₂ について、低酸素分圧下での実時間試験及び加速試験、及び窒素雰囲気下での加速試験により、雰囲気の影響を調査	第1期の種類2と同じ	第1期と同じ	低酸素分圧 (N ₂ +O ₂)気中
O-4				
O-5				
O-6	第1期試験で実施したFeまたはFeO析出ガラス状燃料デブリの気中加速試験に2温度レベルを追加し温度を3点とし活性化エネルギーを精査	第1期の種類5又は6と同じ	高温側を2レベル追加	空气中
O-7				
O-8	種類5や6とは濃度の異なるFeまたはFeO析出ガラス状燃料デブリについて加速試験を実施	Fe,FeO析出物比率を変えたガラス状燃料デブリ (種類61)	第1期と同じ	空气中
L-1	(U,Zr)O ₂ 析出ガラス状燃料デブリについて浸漬する溶液を定期的に変換しながら、試験温度を3点として活性化エネルギーを精査	第1期の種類3又は9と同じ	70,80,90℃の3レベル (液交換3回の条件)	空気平衡水中
L-2				
L-3				
L-3-1	浸漬液の交換による大きな変化が見られたため、交換頻度をパラメータとした試験を追加	第1期の種類3又は9と同じ	L-3と同じ 90℃	空気平衡水中
L-3-2				
L-4	種類3や9より (U,Zr)O ₂ 析出物レベルを上げたガラス状燃料デブリについて、加速試験を実施。また、窒素雰囲気下で(U,Zr)O ₂ 析出ガラス状燃料デブリの加速試験を実施	(U,Zr)O ₂ 比率を変えたガラス状燃料デブリ (種類91,92)	第1期と同じ	空気平衡水中
L-5		第1期の種類3又は9と同じ	第1期と同じ	窒素平衡水中
L-6	第1期気中試験で実施したFeまたはFeO析出ガラス状燃料デブリについて浸漬する溶液を定期的に変換しながら、試験温度を3点として活性化エネルギーを精査	第1期の種類5又は6と同じ	70,80,90℃の3レベル (液交換3回の条件)	空気平衡水中
L-7				
L-8				

- ・試験No : Oが気中試験、Lが水中試験を示す。
- ・試験Noの色分けは、第1期試験で見出した変化の3ケース (p.41) の色分けに対応する。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ 第3期試験マトリックス

試験 ID No.	各試験の目的	第1,2期試験条件との比較		
		模擬燃料デブリ試料	温度条件	雰囲気ガス条件
O-9	第1,2期試験で使用したZr(O) ₂ +(U,Zr)O ₂ 試料のマイクロ組織を、Zr/U比率の変化もしくは急冷等によって2レベル変化させ、Zr(O) ₂ と(U,Zr)O ₂ の組織状態に対する依存性を確認する。	マイクロ組織を変えた模擬燃料デブリ (種類21,22)	第1期と同じ	空气中
O-10				
O-11	負圧管理下で想定される窒素-酸素比における試験を追加し、酸素分圧依存性を確認する。	第1期の種類2	第1期と同じ	低酸素分圧 (N ₂ +O ₂)気中
O-12	長期予測の確認を行うため、メカニズムが変わらない温度範囲で、長時間の試験を追加する。	第1期の種類2	第2期最大温度より長時間試験	空气中
L-9	水交換回数を上昇させて、水交換への依存性確認を行う。あわせてなるべく長期間の試験を実施し、微粒子発生メカニズムを確認する。	第2期の種類91	水交換回数上昇、長時間試験	空気平衡水中
L-9-1	暴露水量比率を大きく変化させた試験(通水試験)により、微粒子発生メカニズムを確認するための試験を追加。	第2期の種類91	暴露水量の上昇、長時間試験	空気平衡水中
L-10	Fe介在物と(U,Zr)O ₂ 介在物の共存したガラス状燃料デブリにて試験を行い、介在物共存の効果を確認する。	Feと(U,Zr)O ₂ 介在物の共存したガラス状燃料デブリ (種類93)	第1期と同じ	空気平衡水中
L-11	N ₂ +O ₂ 平衡水への水中試験を行い、負圧管理下で想定される窒素-酸素比における試験とするとともに、CO ₂ 有無の影響を評価する。	第2期の種類91	第1期と同じ	低溶存酸素 (N ₂ +O ₂ 平衡)水中
L-12	UとFeを過剰に含むガラス状燃料デブリを空気雰囲気下で作製し、FeによるU溶出の加速が発生しないか確認を行う。	空気存在下で熔融固化したFeと(U,Zr)O ₂ 介在物の共存したガラス状燃料デブリ (種類94)	第1期と同じ	空気平衡水中

- ・試験No : Oが気中試験を、Lが水中試験を示す。
- ・試験Noの色分けは、第1期試験で見出した変化の3ケース (p.41) の色分けに対応する。
- ・L-10とL-12は、■と■の影響が重畳した影響を調べる。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ Zr(O)+(U,Zr)O₂ : 第2,3期の気中試験の目的

金属Zr(O)を含む(U,Zr)O₂の燃料デブリにおいて、Zr(O)の酸化による体積膨張が、マイクロな亀裂発生を誘因し、微粒子化を生じるという推定プロセスに基づき、以下の項目を評価する。

- 1、微粒子化が発生する燃料デブリ組成範囲等の予測
 - ✓ Zr(O)/(U,Zr)O₂比率やマイクロ組織を変化 (O-H2, O-9, 10)
- 2、廃炉工程の環境条件が微粒子発生に与える影響
 - ✓ 空気環境下、窒素下、低酸素分圧(N₂+O₂)下の挙動確認 (O-3, 4, 5, 11)
- 3、長期予測 (微粒子発生メカニズム検討、及び、10~50年の予測)
 - ✓ 加速試験温度を変化させ活性化エネルギー・加速倍率の測定 (O-H2, O-1,2)
 - ✓ より長期間に相当する試験により、メカニズム変化を確認 (O-12)

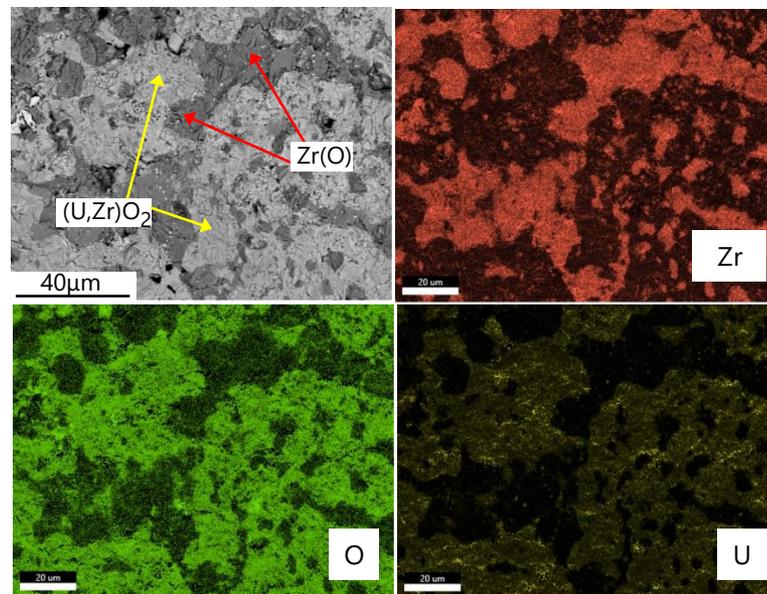
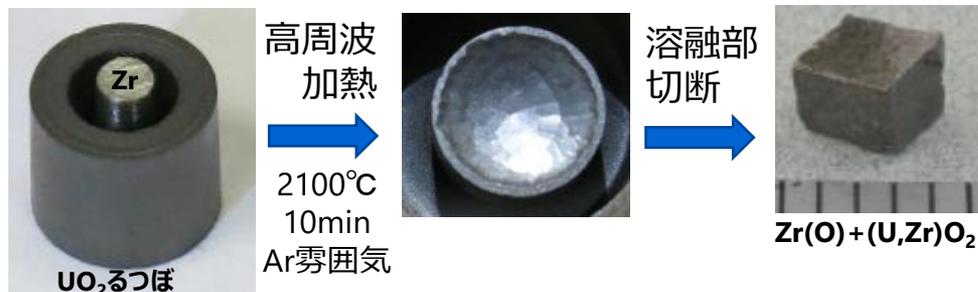
5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ Zr(O)+(U,Zr)O₂ : 模擬燃料デブリ作製条件 (第1~3期試験)

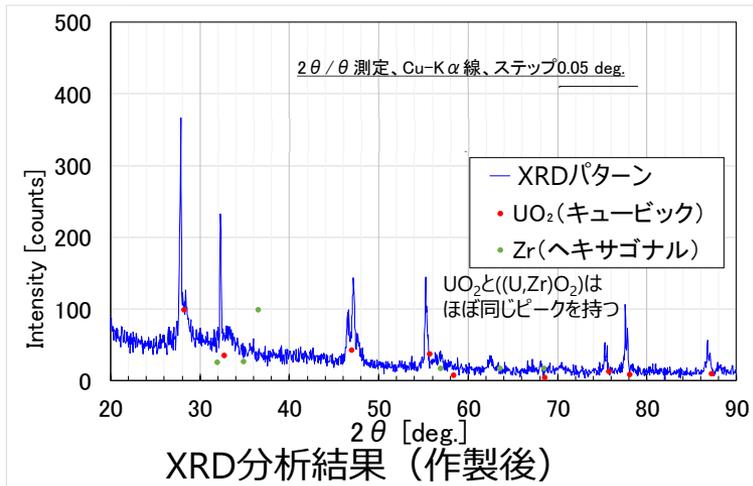
作製手順	(1) 原料	UO ₂ るつぼ(約6.9g)及びZr金属棒(約0.25g)
	(2) 高周波加熱炉	種類2 2100°C/10min (昇温速度200°C/min、降温速度100°C/min)、Ar雰囲気 種類21 2300°C/10min (昇温速度200°C/min、降温速度100°C/min)、Ar雰囲気 種類22 2100°C/10min (昇温速度200°C/min、降温速度10°C/min)、Ar雰囲気
	(3) 溶融部を切断採取	

模擬燃料デブリ作製



種類2のEDS観察結果 (作製後)

ミクロに相分離したZr(O)+(U,Zr)O₂を作製



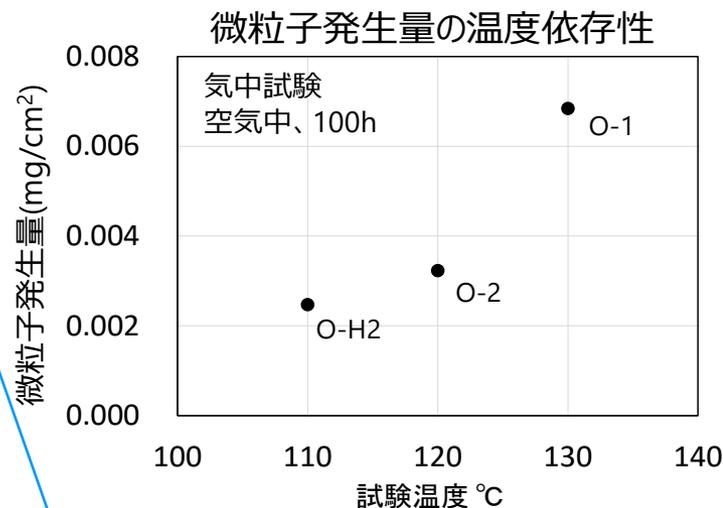
5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

Zr(O)+(U,Zr)O₂ : 第1~3期の全試験結果

気中試験における微粒子発生量の計測結果

試験期	試験名	試料	試験温度	試験時間	試験雰囲気	微粒子発生量 (mg/cm ²)	
第1期	O-R2	種類2	50°C	500h	空気	6.53E-04	
	O-H2		110°C	100h	空気	2.47E-03	
第2期	O-1		130°C	100h	空気	6.84E-03	
	O-2		120°C	100h	空気	3.23E-03	
	O-3		50°C	500h	N ₂ +2%O ₂	5.22E-05	
	O-4		110°C	100h	N ₂ +2%O ₂	1.19E-04	
	O-5		110°C	100h	N ₂	0	
第3期	O-9		種類21	110°C	100h	空気	7.28E-04
	O-10		種類22	110°C	100h	空気	6.06E-04
	O-11		種類2	110°C	100h	N ₂ +10%O ₂	5.14E-04
	O-12	130°C		1000h	空気	3.02E-02	



窒素雰囲気では微粒子発生が確認されなかった。

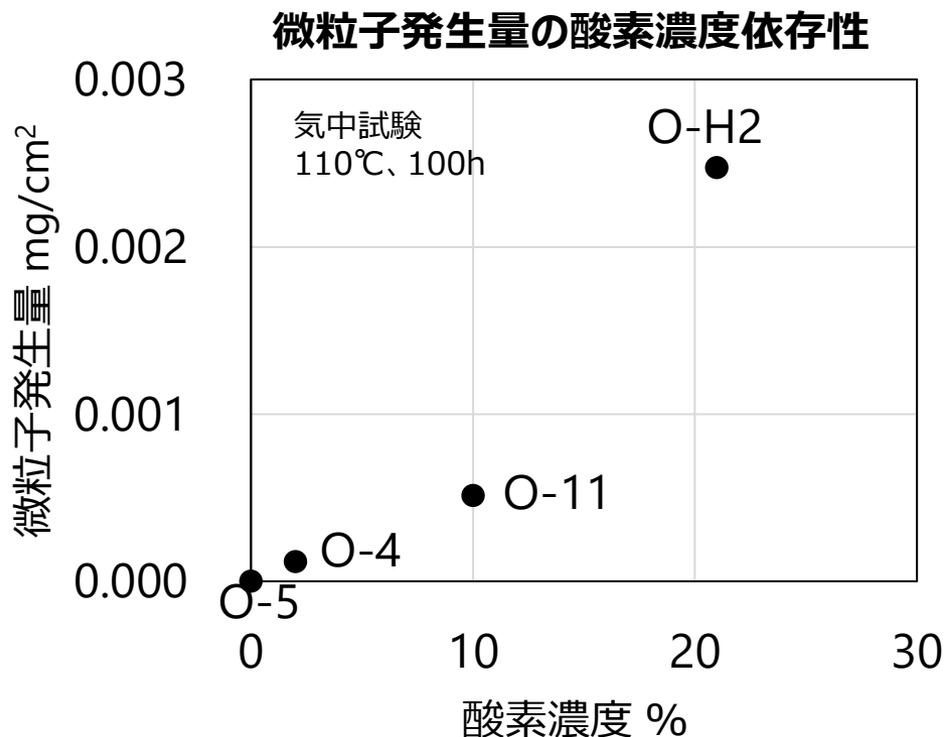
試料の種類（マイクロ組織の違い）により変化した。（後述）

気中での微粒子発生量は、温度や酸素濃度、マイクロ組織に依存する傾向が見られた。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ Zr(O)+(U,Zr)O₂ : 気中試験における酸素濃度依存性



- ✓ 窒素雰囲気下では微粒子発生は観察されない。
- ✓ 微粒子発生量は気中の酸素濃度の増加とともに増加する。

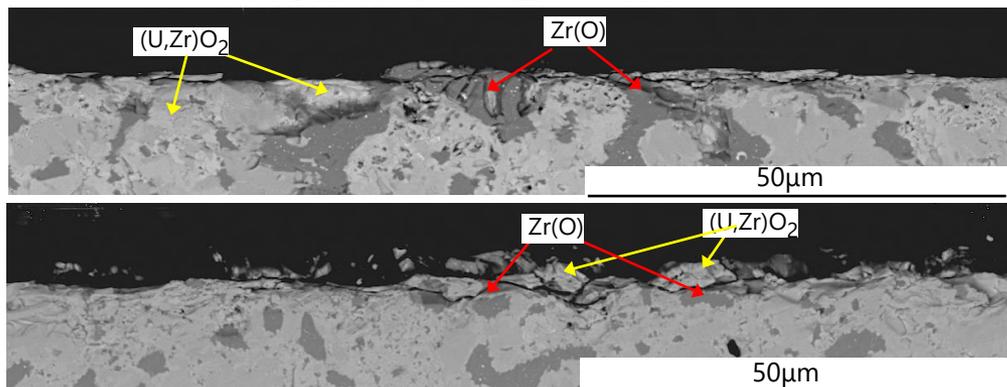
- 気中の酸素濃度の減少とともに、微粒子発生量は減少した。
- 燃料デブリ取り出し前や取り出し中、燃料デブリは水中に存在、或いは、冷却水に表面を覆われている状態であれば、燃料デブリと空気との接触が少ないため、微粒子化は進行しにくいと推定される。
- 燃料デブリ取り出し・乾燥後の保管状態において、窒素ガス等の低酸素分圧下で保管管理すれば、微粒子の発生を抑制できる可能性がある。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

Zr(O)₂+(U,Zr)O₂ : 試験後試料及び微粒子の観察結果、微粒子径分布

気中試験後の試料断面SEM写真

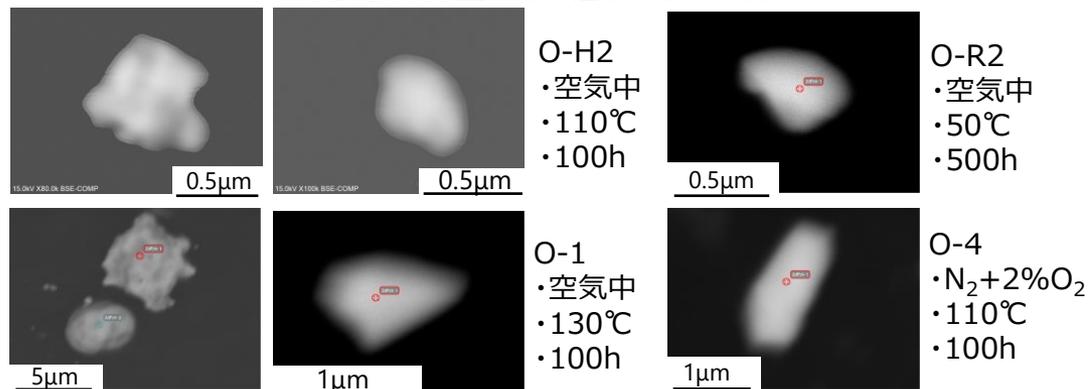


O-H2
 ・空気中
 ・110℃
 ・100h

O-1
 ・空気中
 ・130℃
 ・100h

- ✓ Zr(O)部分を起点に亀裂が発生。
- ✓ 表層の荒れが温度増加とともに増大する傾向。
- ✓ 微粒子発生を抑制する表面酸化層等は観察されない。

気中試験で発生した微粒子のSEM写真



O-H2
 ・空気中
 ・110℃
 ・100h

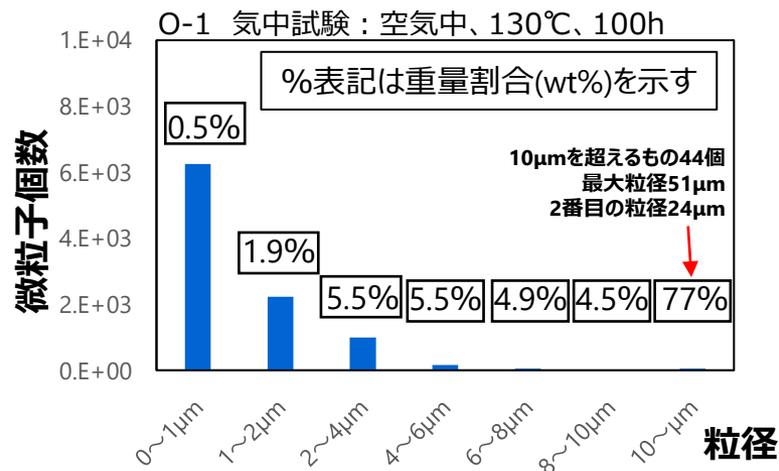
O-R2
 ・空気中
 ・50℃
 ・500h

O-1
 ・空気中
 ・130℃
 ・100h

O-4
 ・N₂+2%O₂
 ・110℃
 ・100h

- ✓ 微粒子の組成は、いずれもU>ZrのものやZrが多い。(U,Zr)O₂やZr(O)がそのまま微粒子化した可能性あり。

微粒子の粒径分布計測結果



- ✓ 10µm以下の微粒子が20wt%以上含まれる。
- ✓ 実施した気中試験の粒径分布プロファイルは類似した。

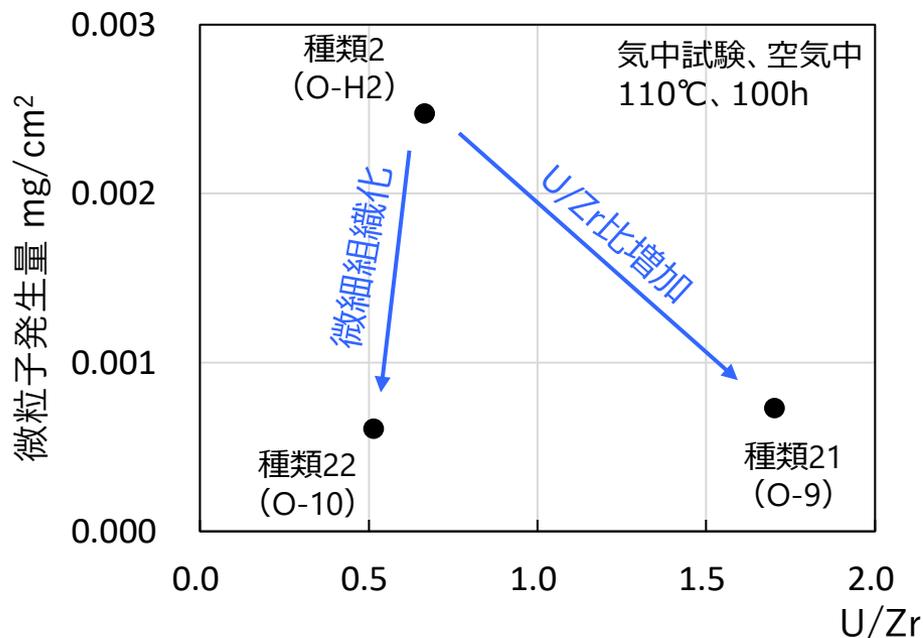
実施した試験条件範囲では、同様のメカニズムで微粒子が生成していると推定される。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

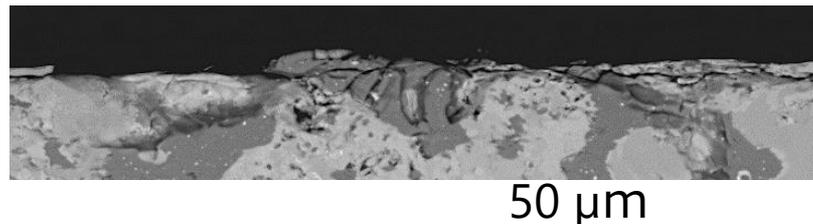
▶ Zr(O)+(U,Zr)O₂ : 気中試験結果 (材質の影響)

微粒子発生量と試料中のU/Zr比との関係



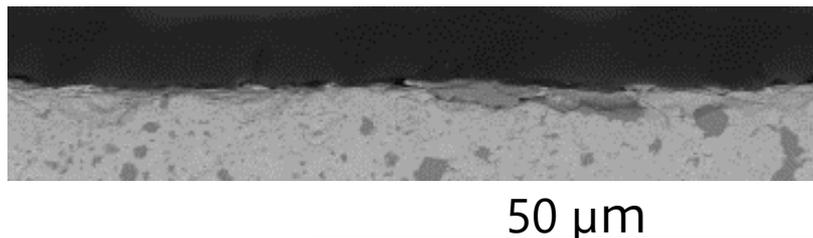
- ✓ U/Zr比の増加とともに、微粒子発生量は減少した。
- ✓ 微細組織化した試料は、微粒子発生量が減少した。
- ✓ 燃料デブリのU/Zr比や、生成時冷却過程の違いにより、微粒子発生量が変化すると推定される。

種類2



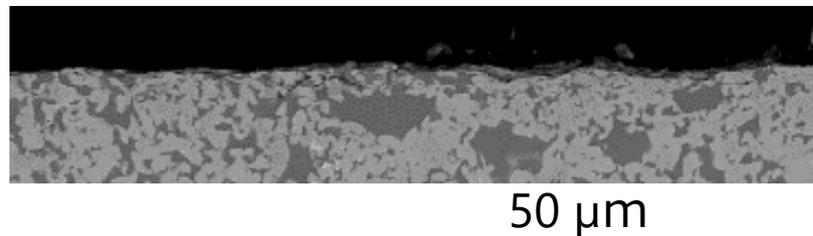
種類21 (種類2よりもU/Zr比を増加)

⇒ 亀裂を生成するZr(O)部分が減少



種類22 (種類2より冷却速度を下げ微細組織化)

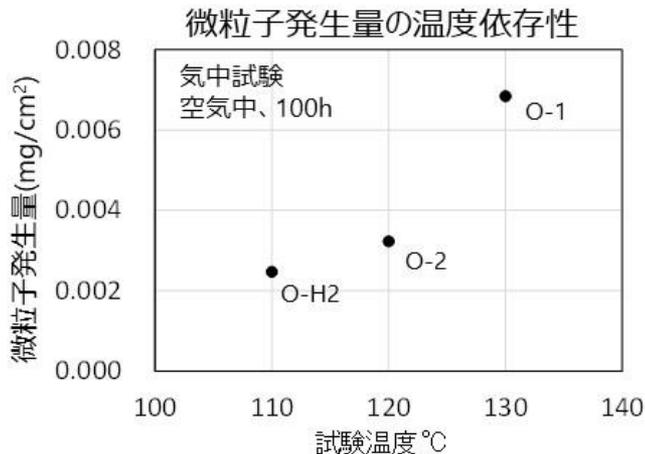
⇒ 局所体積増加が少なく、生成した小さな亀裂が伝搬しにくい可能性



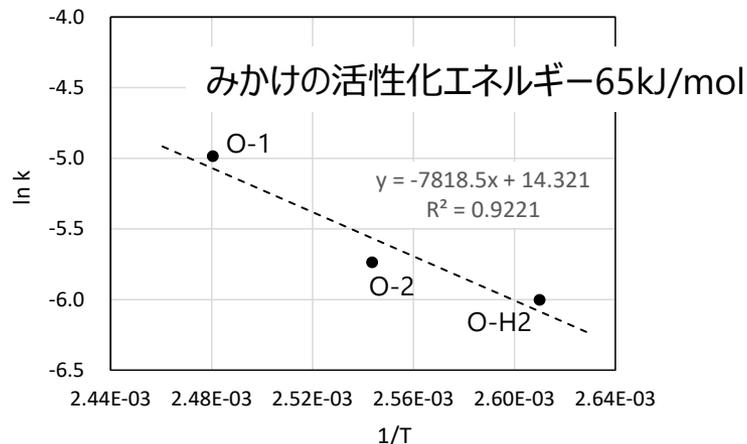
5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

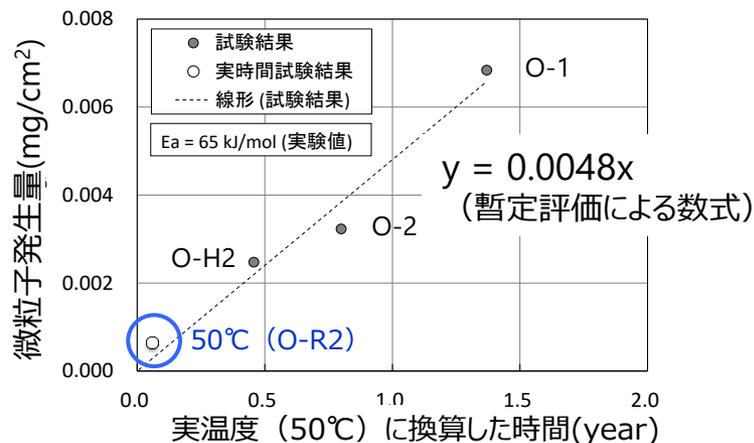
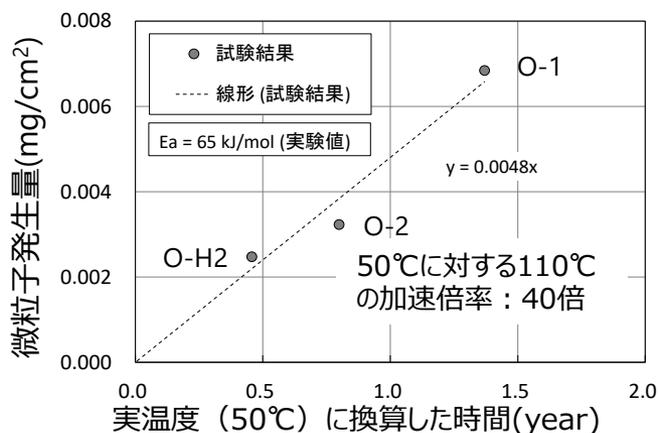
▶ Zr(O)+(U,Zr)O₂ : 気中試験結果の考察 (温度加速倍率の検討)



温度依存性データをアレニウス式にあてはめ、みかけの活性化エネルギーを導出 (右図縦軸は微粒子発生量)



微粒子発生量の活性化エネルギーを65 kJ/molと設定し、温度加速倍率を、 $\exp[(E_a/R)(1/T - 1/T')]$ にあてはめて算定した。



加速倍率から換算した微粒子発生量の時間依存性はほぼ直線であり、1.5年までは微粒子発生が一定速度で進む傾向。

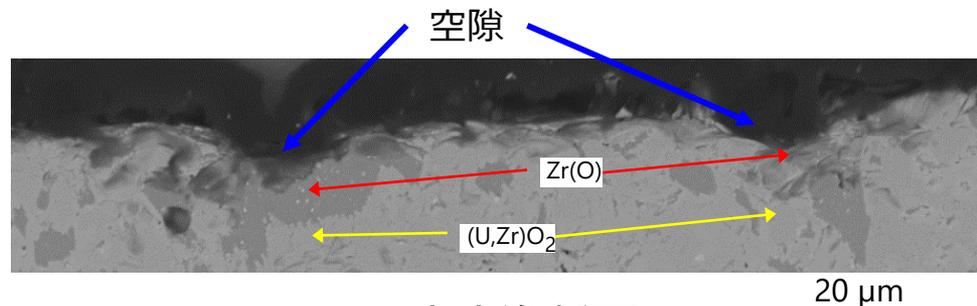
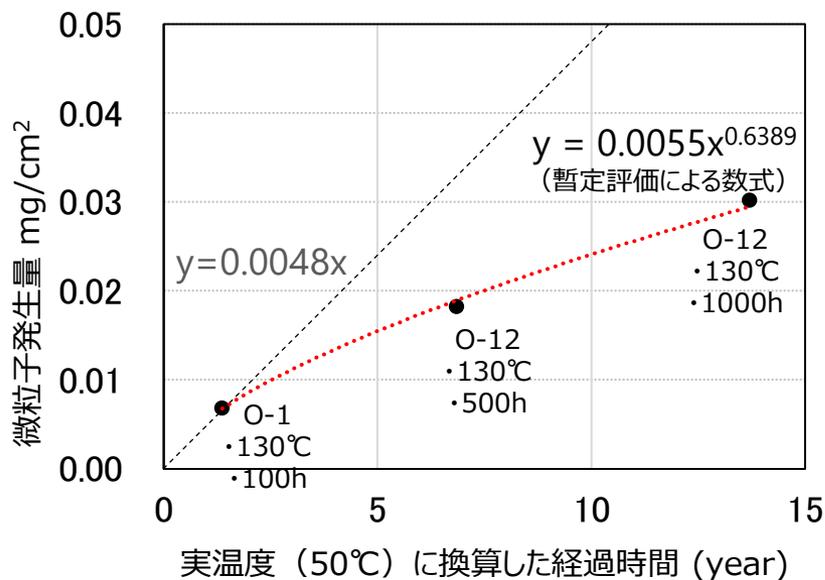
3点の加速試験から定めた直線と、50°C試験の結果は整合。検証のため長時間データを第3期に追加取得 (次ページ)。

5. 実施内容

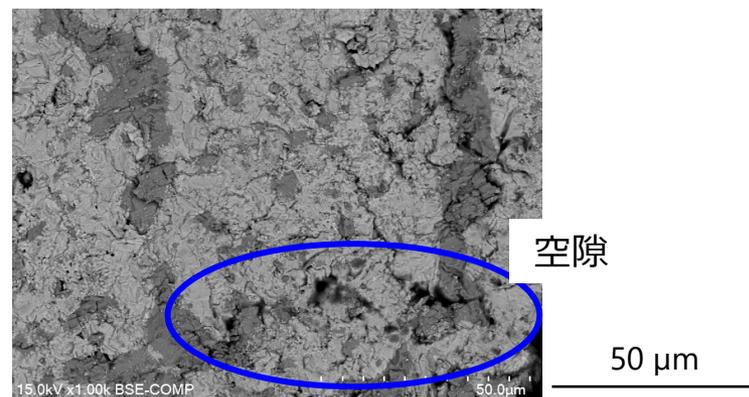
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

▶ Zr(O)+(U,Zr)O₂ : 気中試験結果の考察 (長期予測の検討)

130℃空气中で1000hまで試験を行い、微粒子発生量を計測。前ページの加速倍率を用いて、実温度 (50℃) の経過時間に換算した。



O-12試験後断面



O-12試験後表面

- 1000時間試験では、微粒子発生量の増加傾向が時間に対して0.64乗となった。
- 試料表面のZr(O)部分に空隙の発生が見られたことから、表層のZr(O)が減少し、微粒子発生が抑制された可能性が示唆される。

5. 実施内容

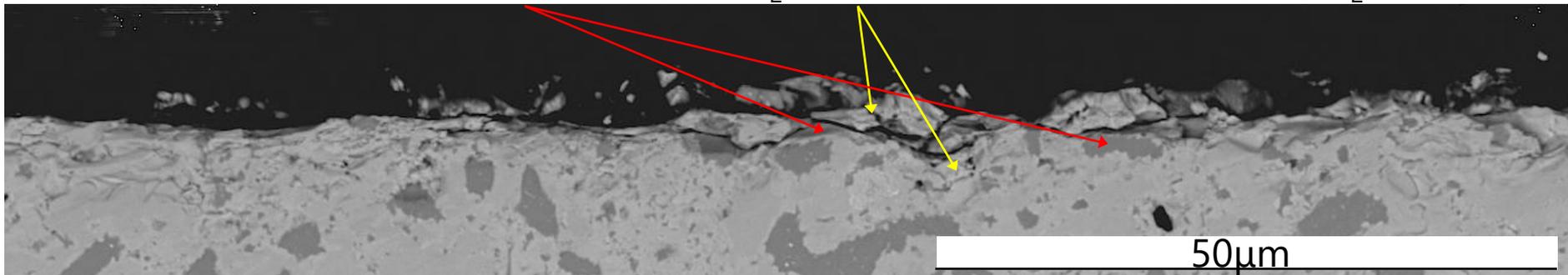
(2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

▶ Zr(O)+(U,Zr)O₂ : 気中における微粒子発生メカニズムの検討

- ✓ 発生した微粒子はいずれも(U,Zr)O₂かZr(O)を含む微粒子が多く、微粒子のサイズ分布も同様。
→ 種類2の試験を通じて同じメカニズムで微粒子が発生したと考えられる。
- ✓ Zr(O)+(U,Zr)O₂では微粒子が発生し、(Zr,U)O₂+(U,Zr)O₂では発生しない。(第1期試験より)
- ✓ 微粒子発生量は酸素濃度依存性を示し、窒素雰囲気では微粒子化が確認されなかった。
- ✓ Zr(O)部分を起点に亀裂が入ったと示唆される。



Zr(O)部分の酸化により亀裂発生 → (U,Zr)O₂部分へも亀裂進展 → Zr(O)と(U,Zr)O₂の微粒子発生



- ✓ 微粒子発生は、Zr(O)部分の酸化→Zr(O)部分の亀裂生成に起因すると考えられる。
- ✓ Zr(O)部分の亀裂生成が(U,Zr)O₂にも進展し、Zr(O)及び(U,Zr)O₂が微粒子化したと考えられる。
- ✓ 発生する微粒子は燃料デブリの小片であるため、燃料デブリ中に含有するAmやCm等も微粒子化とともに随伴すると考えられる。

5. 実施内容

(2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

▶ Zr(O)+(U,Zr)O₂ : 気中における微粒子発生予測

- 実温度 (50°C) 約1.5年相当の試験データまでは、微粒子発生が時間に対して直線傾向を示した。(p.51)
- ✓ 試験後試料には、微粒子発生を抑制する界面生成物等の形成は観察されなかった。
- ✓ 見かけの活性化エネルギー65kJ/molは、金属Zr酸化において劣化相が剥離を続けるケースに近い。

⇒Zr(O)部分が酸化しても、緻密なZrO₂層等の界面生成物を形成せずに、微粒子が生じていると推定される。あるいは、(U,Zr)O₂部分への亀裂進展により、Zr(O)の酸化深さよりも深い部分まで微粒子が発生している可能性もある。微粒子発生を抑制するメカニズムは見つからず、同じ速度で微粒子発生を続けている状態と考えられる。

- 実温度 (50°C) 約14年相当の試験では、微粒子発生量の増加傾向が時間に対し0.64乗となった。(p.52)
- ✓ Zr(O)部に空隙ができており、表層のZr(O)がやや欠乏し、(U,Zr)O₂比率が多くなる傾向が見られた。

⇒基本的なメカニズムは継続していると考えられるが、微粒子発生が若干抑制された可能性が考えられる。



微粒子発生の予測モデルとして、時間に対して直線傾向を示す保守的な予測式、及び、抑制傾向を考慮した0.64乗の時間依存性の予測式の2ケースを採用し、50年相当までの微粒子発生量を試算した。

・計算に使用した予測式※1

- 微粒子発生が直線傾向を示す予測式
 $y=0.0048x$ (x : year) ……式 (1)
- 微粒子発生の抑制傾向を考慮した予測式
 $y=0.0055x^{0.64}$ (x : year) ……式 (2)

・設定した条件

- 環境条件 : 50°C大気中に保持
- 対象材質 : Zr(O) + U,Zr)O₂

年	微粒子発生量 (推定値) ※2 (mg/cm ²)	
	直線傾向の予測式 (1)	0.64乗則の予測式 (2)
10	0.048	0.024
30	0.144	0.048
50	0.240	0.067

※2 50°C大気中に保持される条件を設定して試算した基礎的段階の推定値である。実環境の燃料デブリをより精度よく評価するには、今後試験データを蓄積して予測式を改良・検証するとともに、実際に想定される環境条件を設定し、評価する必要がある。

※1 大気中での試験結果に基づく基礎的段階の予測式である。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ 第2,3期の水中試験の目的

(U,Zr)O₂介在物を含むガラス状燃料デブリの微粒子発生メカニズムを明確にし、微粒子化が発生する条件範囲や影響を与える因子を調査するため、以下の項目を試験評価する。

1、微粒子化が発生する燃料デブリ組成範囲等の予測

- ✓ (U,Zr)O₂析出物等の含有量を変化 (L-H9,L-3-2,L-4)

2、廃炉工程環境への依存性（雰囲気、水交換、浸漬液量）

- ✓ 浸漬水と平衡する気体中の酸素濃度・CO₂依存性 (L-3-2,L-5,L-11)
- ✓ 水交換頻度、浸漬液量の依存性 (L-3,L-3-1,L-3-2,L-9,L-9-1)

3、長期予測（微粒子発生メカニズム検討、及び、10~50年の予測）

- ✓ 加速試験温度を変化させ活性化エネルギー・加速倍率を測定(L-1,2,3)
- ✓ より長期間に相当する試験により、メカニズム変化を確認(L-9,L-9-1)

5. 実施内容

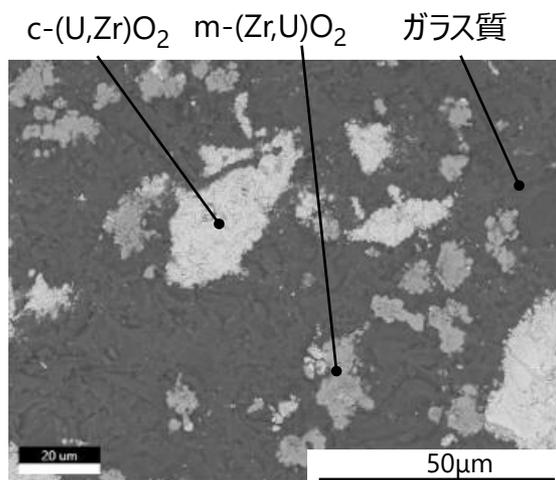
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ： 模擬燃料デブリ作製条件 (第1~3期試験)

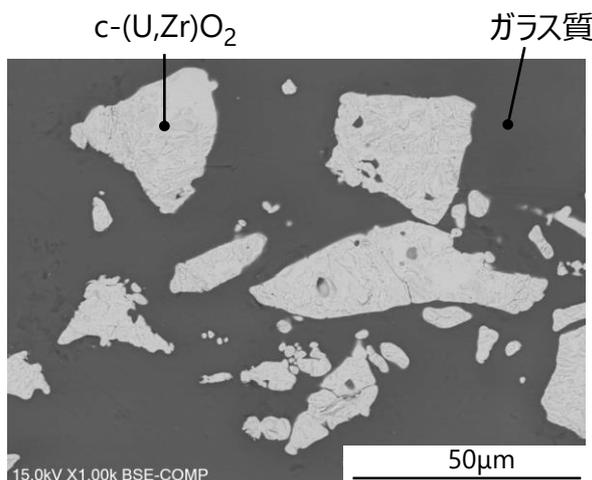
作製手順	(1) c-(U,Zr)O ₂ 作製	UO ₂ とZrO ₂ (U:Zr=約95:5)を約2200℃で高周波加熱後、粉碎
	(2) m-(Zr,U)O ₂ 作製	UO ₂ とZrO ₂ (U:Zr=約5:95)を約2200℃で高周波加熱後、粉碎
	(3) 原料混合	Fe ₃ O ₄ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , UO ₂ , CaO, SiO ₂ , Na ₂ CO ₃ 粉末、c-(U,Zr)O ₂ とm-(Zr,U)O ₂
	(4) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1.5ton/12mmφ)
	(5) ケラマックス炉加熱	1600℃/20min (昇降温速度約300℃/h)、Ar+1%H ₂ +H ₂ O(30℃水飽和)、Ptるつぼ

c-(U,Zr)O ₂ : m-(Zr,U)O ₂ : SiO ₂ 体積比 (仕込み)		元素		U	Zr	Na	Fe	Ca	Si	Al
種類 9	1 : 1 : 8	仕込み量at% 金属成分を100%	種類 9	3.8	5.5	5.1	3.0	6.8	Bal.	8.1
種類 91	1 : 0 : 8		種類 91	8.3	0.9	4.6	1.8	5.5	Bal.	7.3
種類 92	2 : 0 : 8		種類 92	14.9	1.2	4.3	1.7	5.1	Bal.	6.8

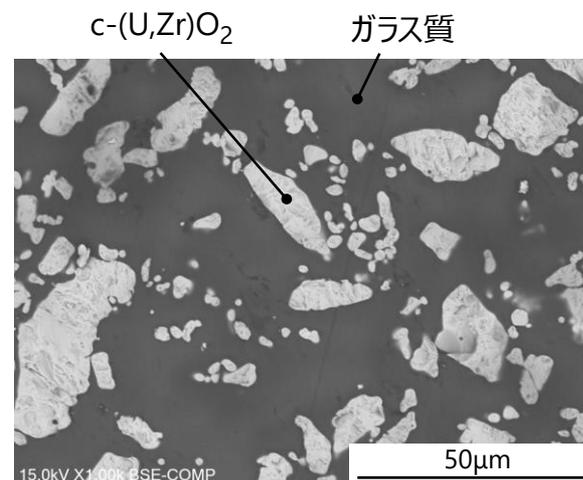
試料の断面SEM写真



種類9



種類91



種類92

c-(U,Zr)O₂存在比を変化させた試料を作製した。

5. 実施内容

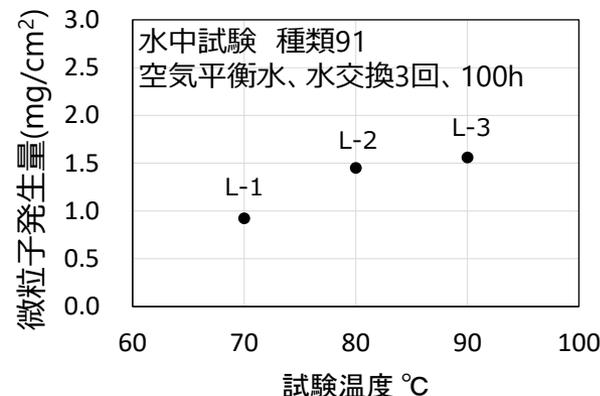
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ： 第1~3期の全試験結果

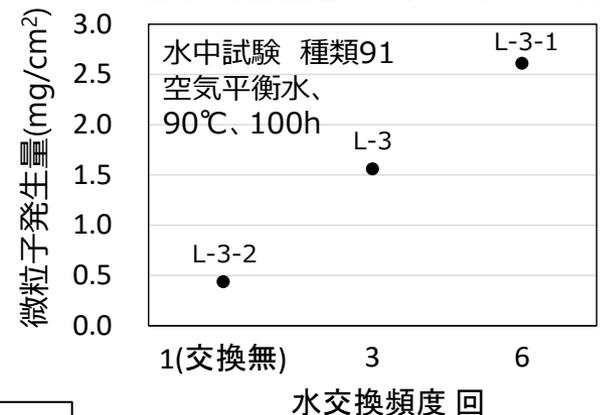
水中試験における微粒子発生量の計測結果

試験期	試験名	試料	試験温度	試験時間	試験雰囲気	水交換	微粒子発生量 (mg/cm ²)
第1期	L-R9	9	30℃	500h	空気平衡水	なし	1.03E-01
	L-H9		90℃	100h	空気平衡水	なし	2.06E-01
第2期	L-1	91	70℃	100h	空気平衡水	3回	9.23E-01
	L-2		80℃	100h	空気平衡水	3回	1.45E+00
	L-3		90℃	100h	空気平衡水	3回	1.56E+00
	L-3-1		90℃	100h	空気平衡水	6回	2.61E+00
	L-3-2		90℃	100h	空気平衡水	なし	4.37E-01
	L-4	92	90℃	100h	空気平衡水	なし	4.72E-01
	L-5	91	90℃	100h	N ₂ 平衡水	なし	0
第3期	L-9	91	90℃	300h	空気平衡水	12回	7.22E+00
	L-9-1		90℃	300h	空気平衡水	連続交換	1.48E+00
	L-11	91	90℃	100h	N ₂ +2%O ₂	なし	2.06E-01

微粒子発生量の温度依存性



微粒子発生量と水交換頻度の関係



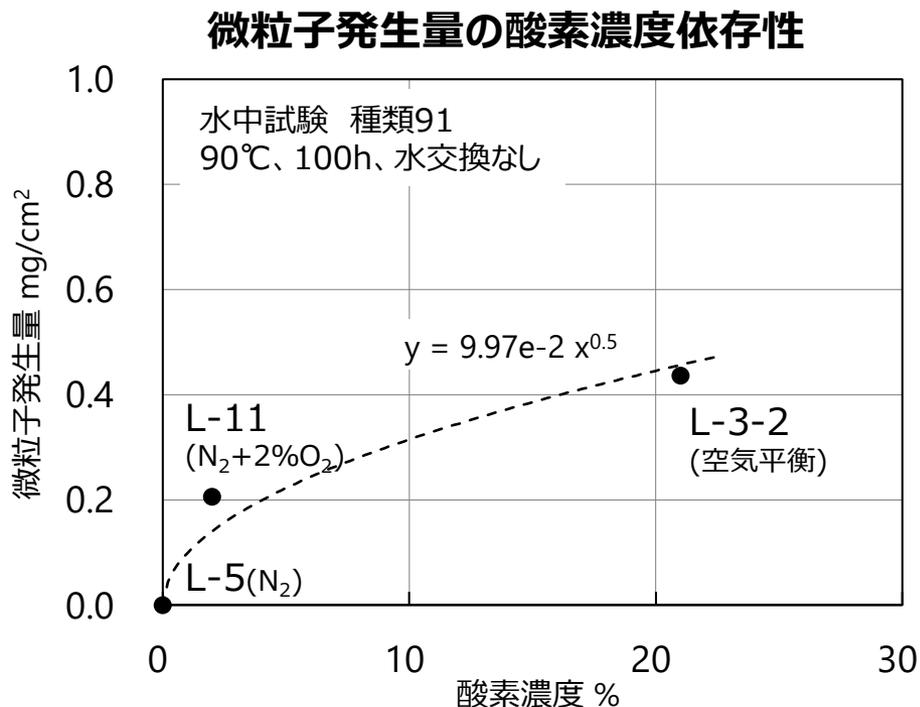
窒素雰囲気では微粒子発生が確認されなかった。

水中での微粒子発生量は、温度や平衡酸素分圧、水交換頻度に依存する傾向が見られた。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ： 水中試験における酸素濃度依存性



- ✓ 酸素濃度0%の窒素飽和水中下では微粒子発生は観察されない。
- ✓ 微粒子発生量は水中酸素濃度とともに増加し、その増分は次第に減少する傾向が見られた。

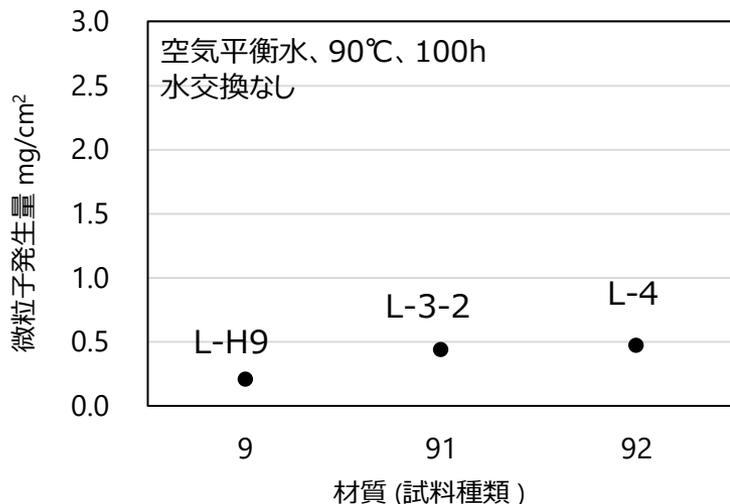
- 水中の酸素濃度の減少とともに、微粒子発生量は減少した。
- 燃料デブリ取り出し前や取り出し中において、水中酸素濃度を窒素導入等により低酸素管理することにより、微粒子の発生量を抑制できると考えられる。
- 燃料デブリ取り出し後の乾燥時に、燃料デブリ表面に付着した微粒子が気中に飛散する可能性はある。
- 燃料デブリ取り出し後の乾燥後の長期保管時に、燃料デブリが乾燥空气中に保持されていれば、粒子化は進行しないと考えられる。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

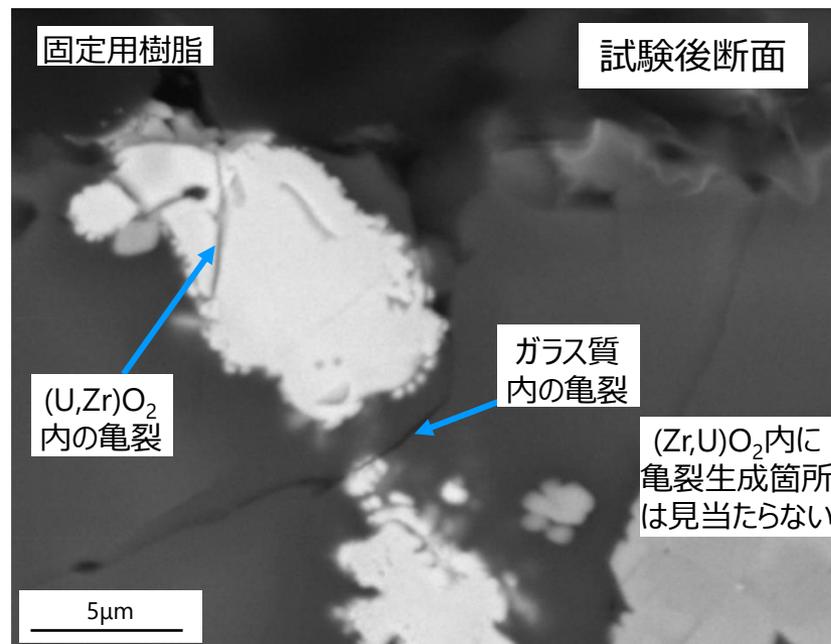
▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ：水中試験結果（材質の影響）

微粒子発生量と材質との関係



c-(U,Zr)O ₂ : m-(Zr,U)O ₂ : SiO ₂ (体積比)	
種類 9	1 : 1 : 8
種類 91	1 : 0 : 8
種類 92	2 : 0 : 8

水中試験後の試料表面のSEM写真（代表例）



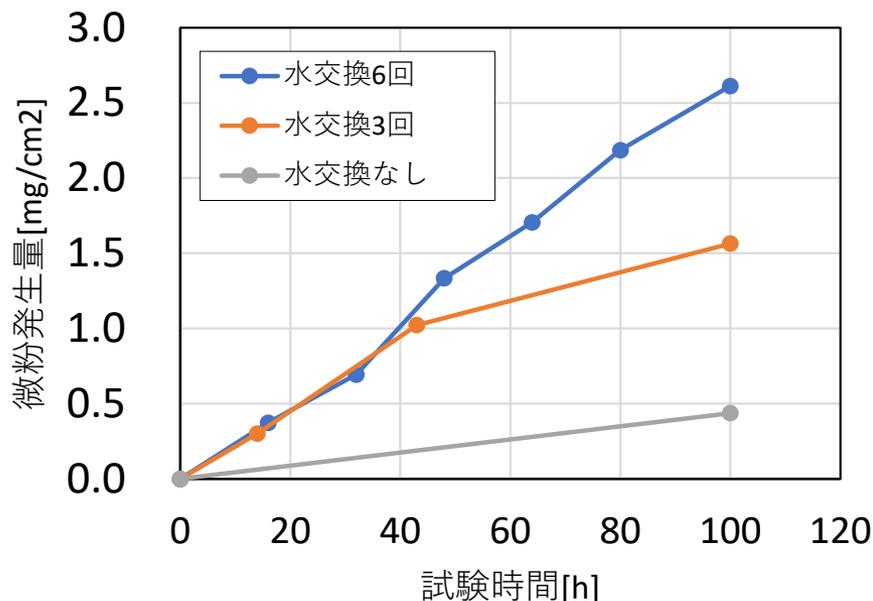
- ✓ 種類91と92を比べると、微粒子発生量に対する(U,Zr)O₂/ガラス比の影響は小さい。
- ✓ 種類9と91を比べると、(Zr,U)O₂介在物が加わると、微粒子発生が減少した。この理由として、(Zr,U)O₂が、酸化による体積変化を生じないことが要因の一つに挙げられる。酸化による体積変化を生じない析出物や介在物は、微粒子発生を抑制することが示唆される。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ： 微粒子発生に与える水交換の影響 (1)

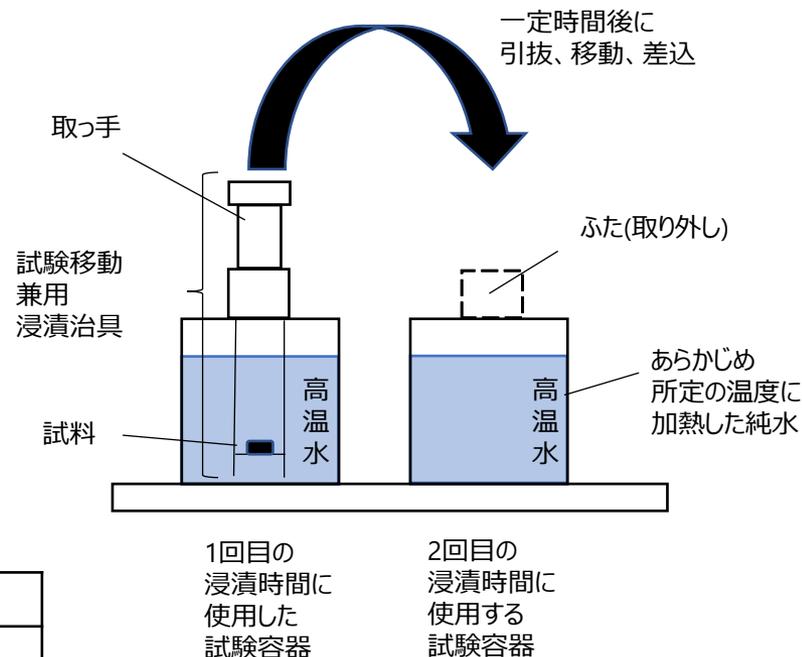
微粒子発生量時間依存性と水交換回数との関係



ICP-MS分析による試験水のU溶出量測定結果

試験 No.	水交換回数	pH平均値	U濃度(平均値)	U溶出速度
L-3-1	6	6.4	100 μg/L	0.33 μg/h
L-3	3	5.2	75 μg/L	0.20 μg/h
L-3-2	なし	5.8	290 μg/L	0.16 μg/h

水中試験における水交換方法

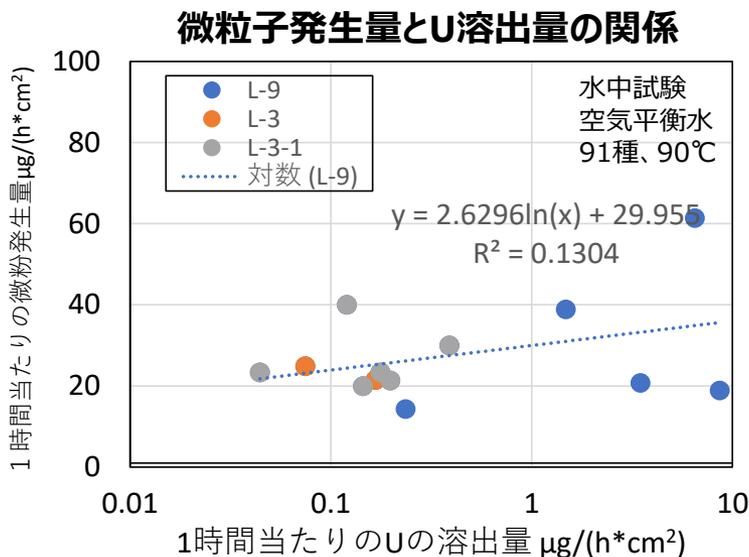
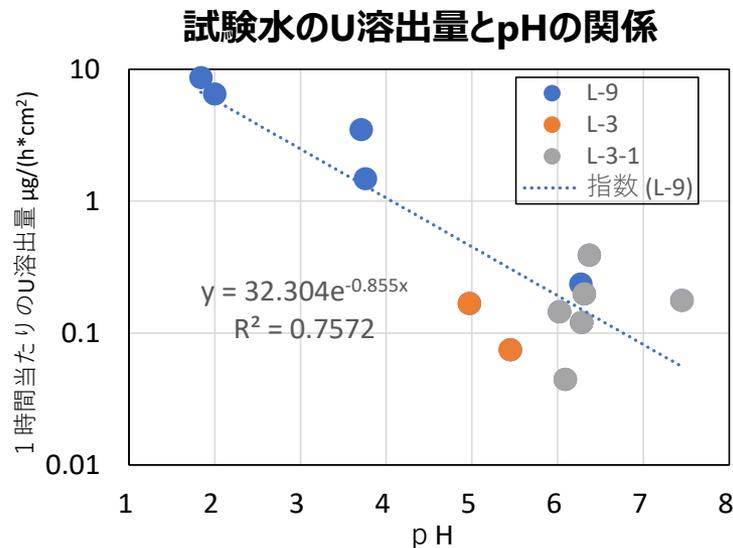
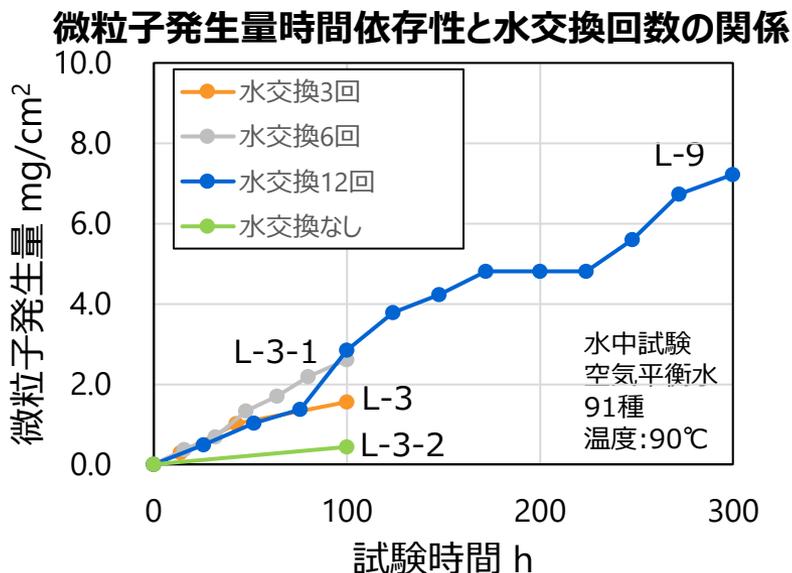


- ✓ 試験中の水交換操作により、微粒子発生量は増加する傾向が見られた。
- ✓ 微粒子発生は、水交換操作回数に依存している可能性が考えられる。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ： 微粒子発生に与える水交換の影響 (2)



- 300hまで水交換を行いながら試験を実施した結果、微粒子発生量は継続的に上昇した。
- 試験後水質分析の結果、pHの変動が認められた。
(変動の原因は、試験容器の硝酸洗浄液の微量な残留のためと考えられる。)
- U溶出量はpHに強く依存したが、微粒子発生量はU溶出量に依存しない傾向が見られた。
- ゆえに、微粒子発生量は、U溶出には起因しておらず、液交換頻度の影響を受けたものと考えられる。

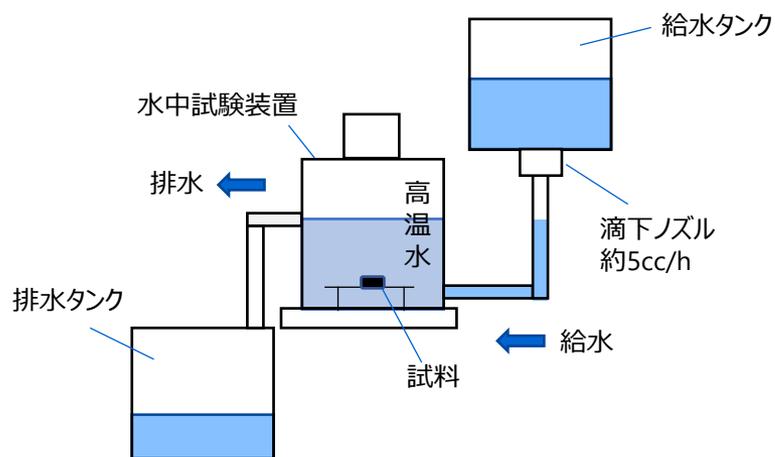
5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ： 微粒子発生に与える水交換の影響 (3)

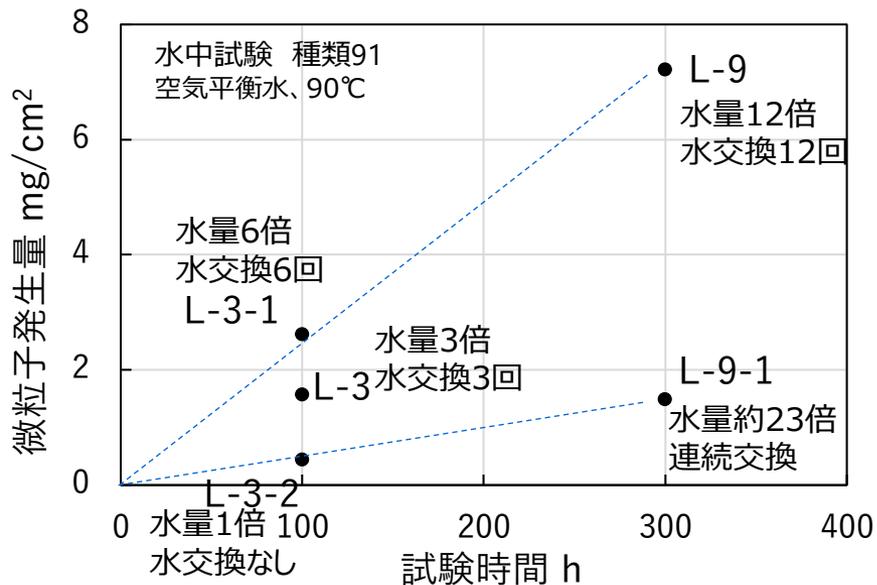
微粒子発生に及ぼす試験水量の影響を評価するため、連続通水構造の装置を用いて試験を行った。

通水型水中試験装置の構成図



給水タンクから試験部に一定速度で通水する構成を用いて、液交換1回の条件に比べ、試験水量を23倍とした。

微粒子発生量と水交換、試験水量の関係



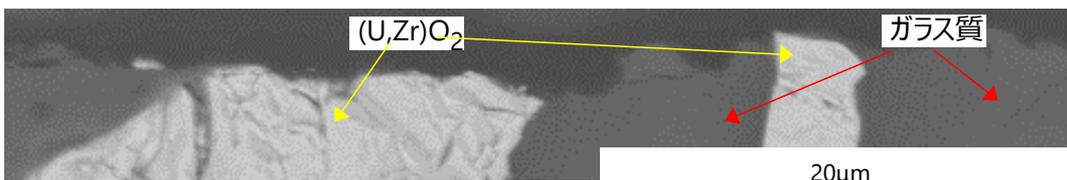
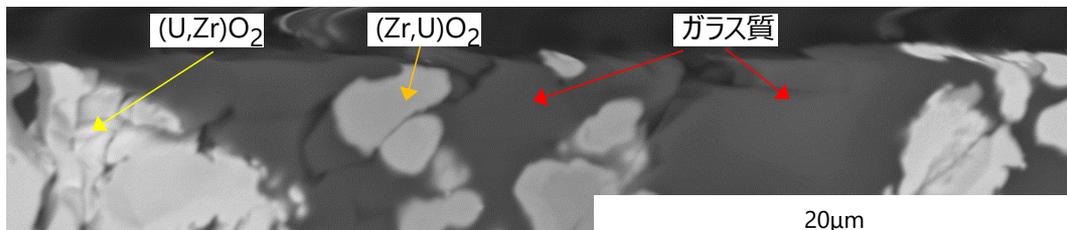
- ✓ 微粒子発生量は、試験水量に依存せず、液交換回数に依存した。液交換操作時は試料表層にわずかな水流効果が追加される。時間とともに表層に蓄積した生成微粒子が、液交換操作時の水流で表層から離脱したことが示唆される。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

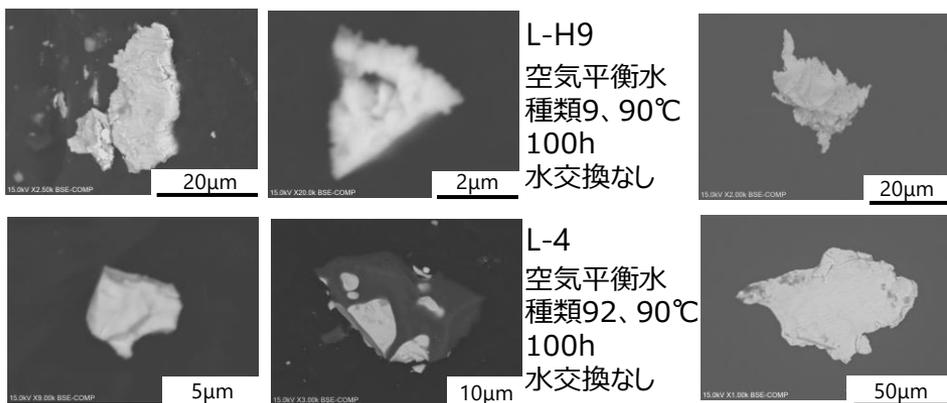
▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ：試験後試料及び微粒子の観察結果、微粒子径分布

水中試験後の試料断面SEM写真

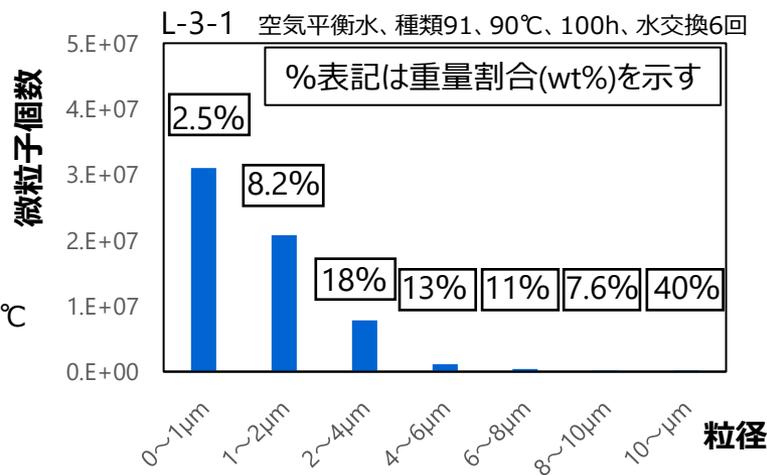


- ✓ (U,Zr)O₂及びガラス質部分に亀裂が発生。
- ✓ 微粒子発生量が多いとき、表層の荒れが増大。
- ✓ 微粒子発生を抑制する界面生成物等の形成は観察されない。

水中試験で発生した微粒子のSEM写真



微粒子の粒径分布計測結果



✓ 微粒子の組成は、いずれもU>ZrのものやSiを含むものが多い。バルクがそのまま微粒子化した可能性あり。

✓ 10μm以下の微粒子を50wt%以上含む。
✓ 実施した水中試験の粒径分布プロファイルは類似していた。

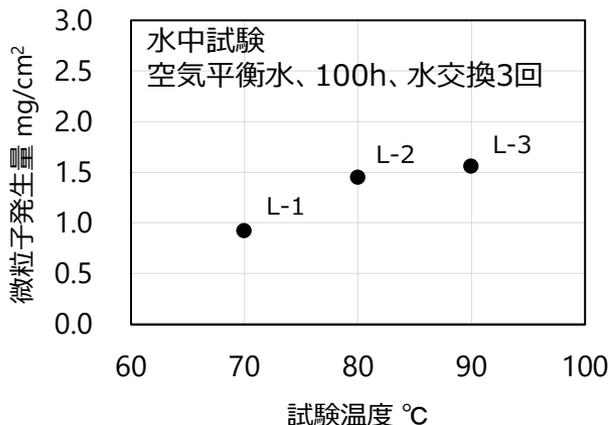
✓ 実施した試験条件範囲では、同じメカニズムで微粒子が生成していると推定される。

5. 実施内容

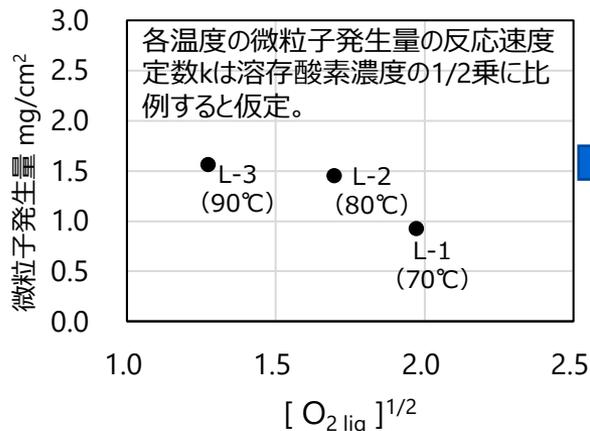
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ：水中試験結果の考察（温度加速倍率の導出）

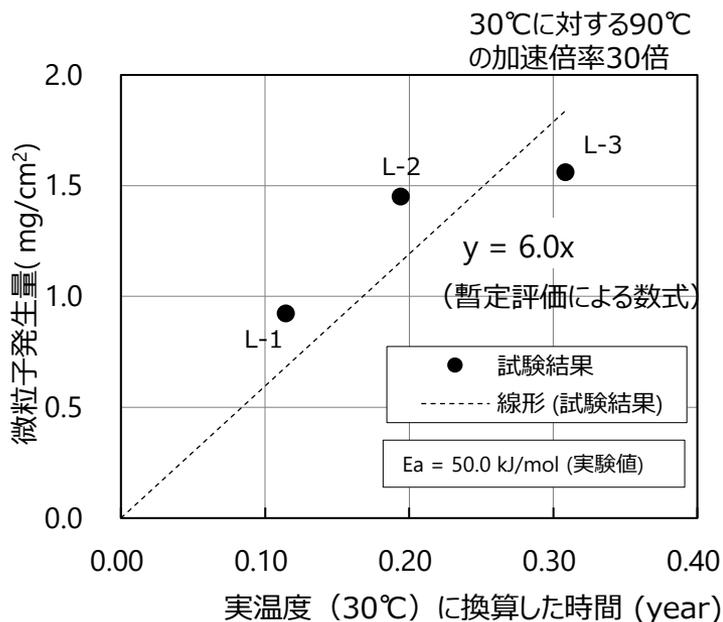
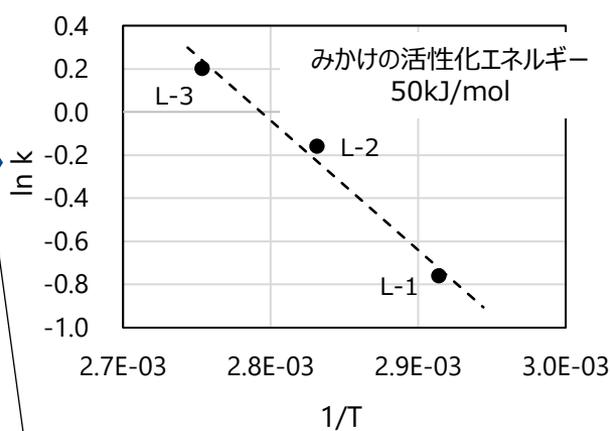
微粒子発生量の試験温度依存性



微粒子発生量と溶存酸素濃度の関係



反応速度定数kのアレニウスプロット



溶存酸素濃度依存性試験 (p.58) において、酸素濃度の1/2乗に依存したため、微粒子発生量 = 反応速度定数k × (溶存酸素濃度)^{1/2}と仮定した。そして、kをアレニウス式にあてはめ、みかけの活性化エネルギー50kJ/cmを導出した。UO₂固体酸化の活性化エネルギー(UO₂気中酸化:約150kJ/mol^[1])より小さいが、表層酸化の活性化エネルギーはより小さい報告^[2]もあり、みかけの活性化エネルギーが減少するものと推定した。

微粒子発生時の活性化エネルギーを50kJ/molと設定し、温度加速倍率を $\exp[(Ea/R)(1/T - 1/T')]$ にあてはめて算定した。加速倍率から換算した微粒子発生量の時間依存性(左図)を求めるとともに、微粒子発生が抑制されない直線則を保守的と仮定し、微粒子発生時の経時変化式として、 $y=6.0x$ (経過時間 × [year]) を暫定的な評価式とした。

[1] R. J. McEachern, P. Talyer, J. Nucl. Mater., 254 (1998) 87

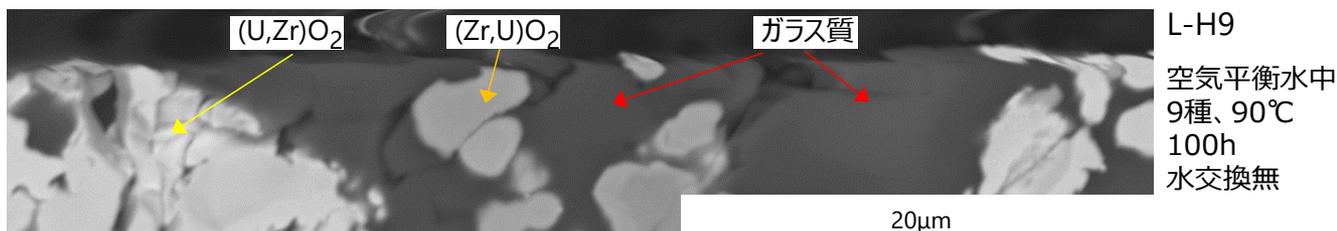
[2] G. Leinders, et. al., Inor. Chem, 2018, 57, 4196-4204.

5. 実施内容

(2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

▶ (U,Zr)O₂ + ガラス状燃料デブリ：水中における微粒子発生メカニズムの検討

- ✓ 発生した微粒子はいずれもU>Zrのもの及びガラス質のものが多く、微粒子のサイズ分布も同様。
→ 種類9,91,92の試験を通じて同じメカニズムで微粒子が発生したと考えられる。
- ✓ 微粒子発生量は溶存酸素濃度依存性を示し、窒素平衡水中では微粒子化が確認されなかった。またU溶出量が増加する条件下で、微粒子発生は促進されなかった。このため、微粒子発生は水中での酸化現象に起因すると考えられる。
- ✓ 試験後断面観察の結果、(U,Zr)O₂及びガラス質部分に亀裂の発生が見られた。



- ✓ 微粒子発生は、(U,Zr)O₂ 部分の酸化による亀裂生成が、ガラス部分に進展することが一要因として挙げられる。
- ✓ (U,Zr)O₂ 介在物がガラス質燃料デブリに存在することで、微粒子化が生じると考えられる。
- ✓ 発生する微粒子は燃料デブリの小片であるため、燃料デブリ中に含有するAmやCm等も微粒子化とともに随伴すると考えられる。

5. 実施内容

(2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

▶ (U,Zr)O₂+ガラス状燃料デブリ：水中における微粒子発生予測

- ✓ 微粒子発生を抑制する界面生成物等(2次相や保護層)の形成は観察されなかった。
- ✓ 試験中の水交換操作により、微粒子発生が促進する傾向が見られた。液交換時のわずかな水流によって、表層に発生した微粒子が表層から離脱した可能性が考えられる。



- U溶出に伴ってガラス質表層に2次相等が形成されるよりも、表層が微粒子化の方が早い可能性がある。
- 1F燃料デブリの存在位置にも、場所により冷却水等の水流の存在が想定される。



- 微粒子発生を抑制する現象は起こらず、長期にわたり一定速度で微粒子が発生し続けるものと仮定して、水交換を行った試験結果に基づく評価式 (p.64) を採用し、50年相当までの微粒子発生量を試算した。

• 計算に使用した予測式※1

- 微粒子発生が直線傾向を示す予測式
 $y=0.6x$ (x : year) ……式 (3)

• 設定した条件

- 環境条件：30℃大気飽和水中に保持
- 対象材質：(U,Zr)O₂ + ガラス状燃料デブリ

※1 大気飽和水中での試験結果に基づく基礎的段階の予測式である。

年	微粒子発生量 (推定値) ※2 (mg/cm ²)
10	60
30	180
50	300

※2 30℃大気飽和水中に保持される条件を設定して試算した基礎的段階の推定値である。実環境の燃料デブリをより精度よく評価するには、今後試験データを蓄積して予測式を改良・検証するとともに、実際に想定される環境条件を設定し、評価する必要がある。

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ FeまたはFeO+ガラス状燃料デブリ 第2,3期の気中試験及び水中試験の目的

FeまたはFeO析出物を含有するガラス状燃料デブリの場合、第1期試験において、発生微粒子のほとんどはFe含有微粒子であり、Fe成分の酸化に起因する鉄さびであると考えられた。そこで、第2,3期試験では、以下の項目について評価を行った。

1、微粒子化が発生するデブリ組成範囲等の予測

Fe含有微粒子の発生メカニズムの確認

- ✓ 加速試験温度を変化させ活性化エネルギーを測定 (O-H5, O-6,7, L-6,7,8)

2、U等の溶解しているガラス質マトリックスの微粒子化条件の探索

U等の溶解しているガラス質マトリックスが微粒子化するケース

- ✓ Fe析出物の含有量や化学形態を変化 (O-H5,H6, O-8)

3、Fe,FeO介在物と共に(U,Zr)O₂の介在物を有するガラス状燃料デブリの水中試験

(U,Zr)O₂の介在するガラス状燃料デブリの微粒子化が、Fe,FeO介在物の影響で加速されるケース

- ✓ (U,Zr)O₂とFeO介在物が共存する場合の影響(L-10)
- ✓ ガラス状燃料デブリが高温の空気に一時さらされた場合の影響(L-12)

5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

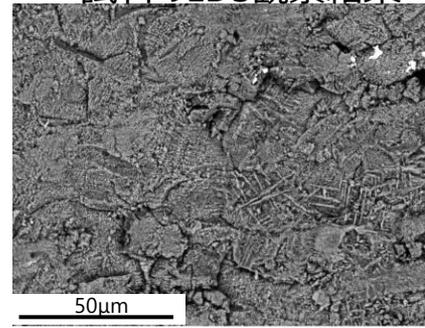
▶ FeまたはFeO+ガラス状燃料デブリ：模擬燃料デブリ作製条件

種類5,6,61： FeまたはFeO介在物を有するガラス状燃料デブリの作製

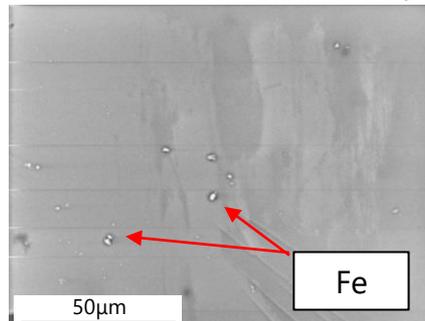
作製手順	(1) 原料混合	Fe(種類5,61), FeO(種類6), ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , UO ₂ , CaO, SiO ₂ , Na ₂ CO ₃ 粉末
	(2) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1.5ton/12mmφ)
	(3) ケラマックス炉加熱	
	種類5	1400°C/20min(昇降温速度約300°C/h)、100%H ₂ + H ₂ O(45°C水飽和)、Ptるつぼ
	種類6	1350°C/3hr(昇降温速度約300°C/h)、Ar+1%H ₂ +H ₂ O(RT 水飽和)、Ptるつぼ
	種類61	1300°C/80min、1400°C/80min、1500°C/2h(昇降温速度約300°C/h)、100%H ₂ + H ₂ O(50°C水飽和)、Ptるつぼ

元素		U	Zr	Na	Fe	Ca	Si	Al
仕込み量 at% 金属成分を 100%	種類 5	0.5	0.5	5.0	10.0	6.0	Bal.	8.0
	種類 61	0.5	0.5	5.0	35.0	6.0	Bal.	8.0
	種類 6	0.5	0.5	5.0	35.0	6.0	Bal.	8.0

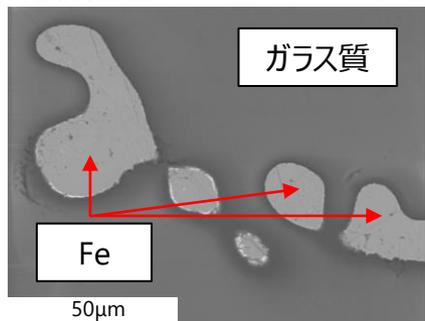
試料のEDS観察結果



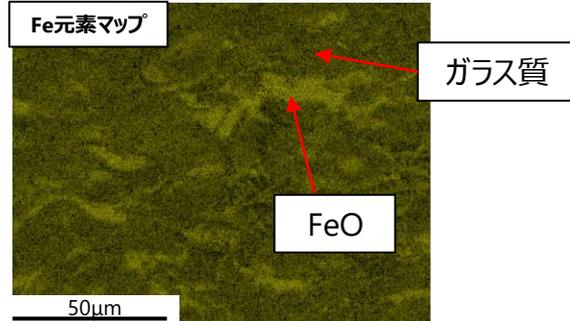
試料の断面SEM写真



種類5



種類61



種類6

異なる形態のFe,FeO介在物含有ガラス状燃料デブリを作製

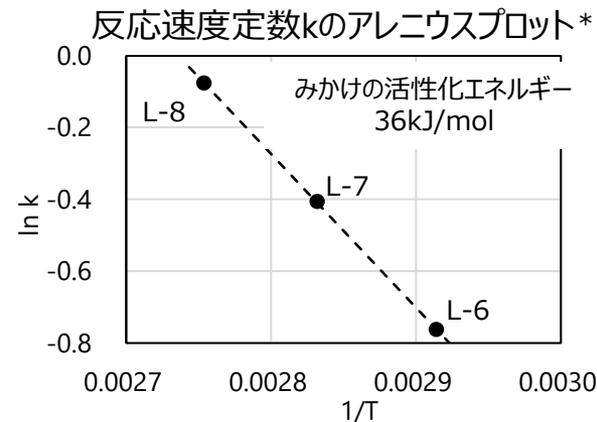
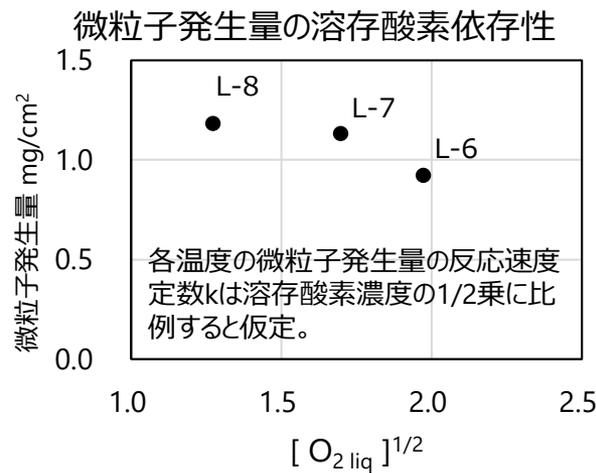
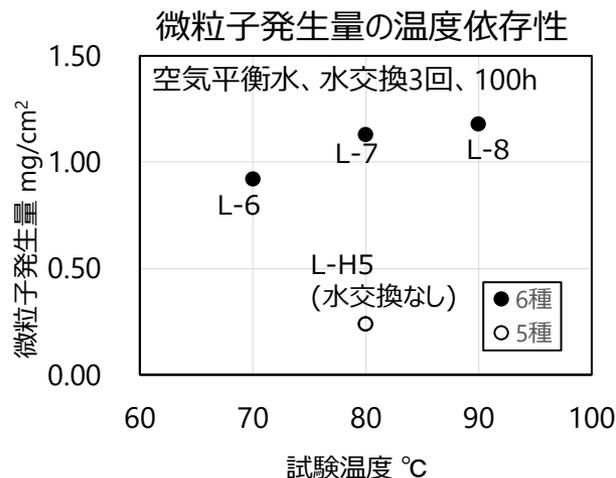
5. 実施内容

(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ FeまたはFeO+ガラス状燃料デブリの試験結果 (1)

水中試験における微粒子発生量の計測結果

試験期	試験名	試料	試験温度	試験時間	試験雰囲気	水交換	微粒子発生量 (mg/cm ²)	発生した微粒子の特徴
第1期	L-R5	5	30℃	500h	空気平衡水	なし	4.57E-02	U等を含まずFeを含む微粒子
	L-H5		80℃	100h	空気平衡水	なし	2.40E-01	U等を含まずFeを含む微粒子
第2期	L-6	6	70℃	100h	空気平衡水	3回	9.20E-01	U等を含まずFeを含む微粒子
	L-7		80℃	100h	空気平衡水	3回	1.13E+00	U等を含まずFeを含む微粒子
	L-8		90℃	100h	空気平衡水	3回	1.18E+00	U等を含まずFeを含む微粒子



- ✓ 微粒子発生量は、水交換もしくはFeの含有量増加により増加した。
- ✓ いずれのケースでも、U等を含まずFeを含む微粒子のみ観測された。
- ✓ 温度依存性は小さく、みかけの活性化エネルギーは36kJ/mol*であった。

*:各温度の微粒子発生量の反応速度定数kは溶存酸素濃度の1/2乗に比例すると仮定し、下式から求めたkをアレニウス式にあてはめ、みかけの活性化エネルギー36kJ/cmを導出した。

$$\text{微粒子発生量} = \text{反応速度定数} k \times (\text{溶存酸素濃度})^{1/2}$$

5. 実施内容

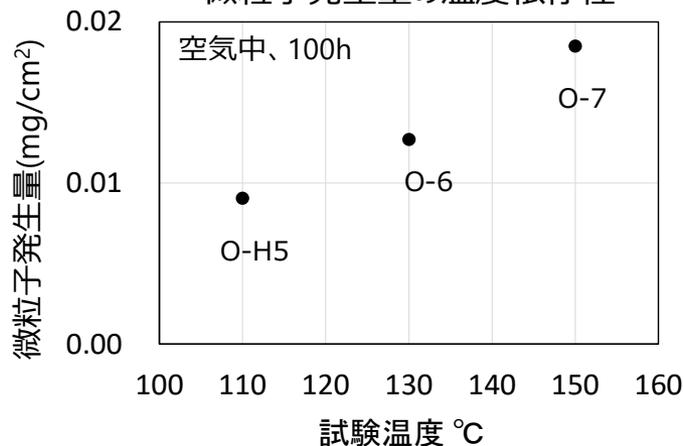
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ FeまたはFeO+ガラス状燃料デブリの試験結果 (2)

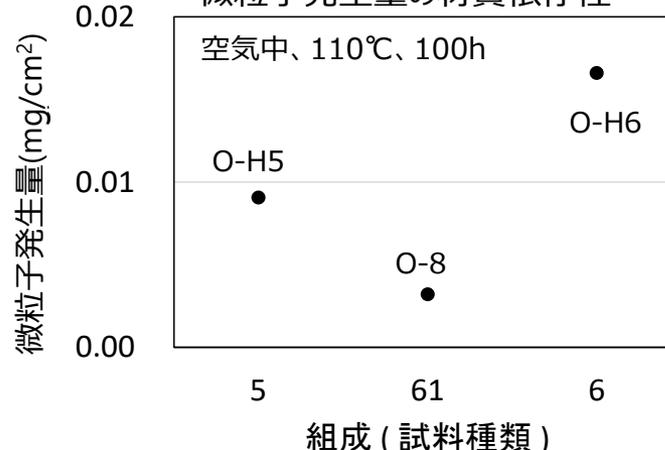
気中試験における微粒子発生量の計測結果

試験期	試験名	試料	試験温度	試験時間	試験雰囲気	微粒子発生量 (mg/cm ²)	発生した微粒子の特徴
第1期	O-R5	5	50℃	500h	空気	3.84E-03	多くがU等を含まずFeを含む微粒子、U-Zr-O微粒子
	O-H5		110℃	100h	空気	9.06E-03	多くがU等を含まずFeを含む微粒子、U-Zr-O微粒子
	O-R6	6	50℃	500h	空気	1.59E-03	多くがU等を含まずFeを含む微粒子、U-Zr-O微粒子
	O-H6		110℃	100h	空気	1.66E-02	多くがU等を含まずFeを含む微粒子、U-Zr-O微粒子
第2期	O-6	5	130℃	100h	空気	1.27E-02	多くがU等を含まずFeを含む微粒子
	O-7		150℃	100h	空気	1.85E-02	多くがU等を含まずFeを含む微粒子、U-Zr-O微粒子
	O-8	61	110℃	100h	空気	3.21E-03	Feを含む微粒子及びSiを含む微粒子が多い

微粒子発生量の温度依存性



微粒子発生量の材質依存性



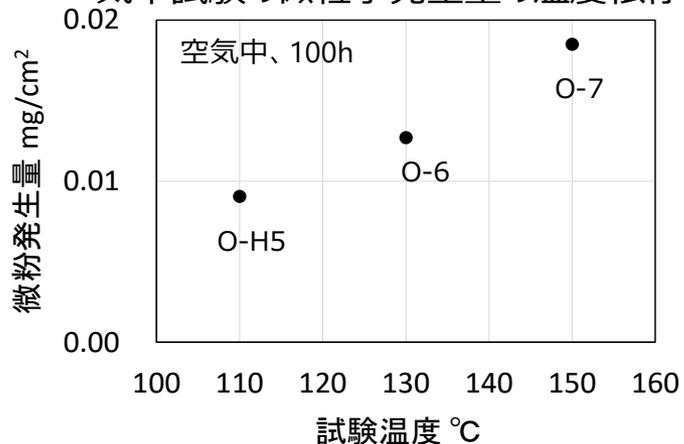
- ✓ 微粒子発生量は温度とともに増加するとともに、材料組成の影響が見られた。
- ✓ ほとんどの試験で、微粒子の多くがU等を含まずFeを含む微粒子であったが、Fe金属を大量に含むガラス状燃料デブリである試料61においては、Siを含む微粒子（マトリックスの破片）も観察された。

5. 実施内容

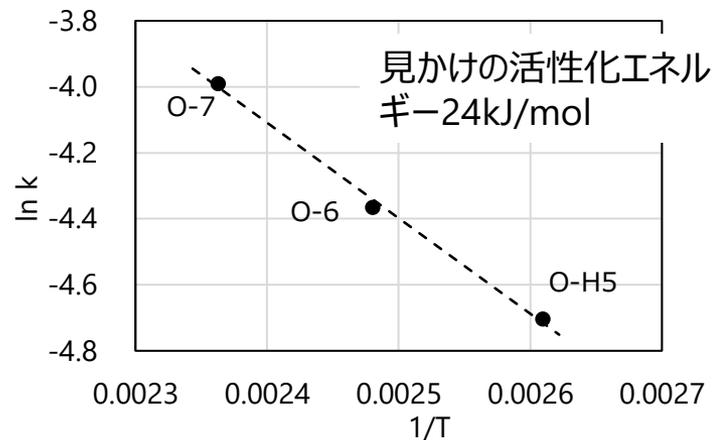
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ FeまたはFeO+ガラス状燃料デブリの試験結果 (3)

気中試験の微粒子発生量の温度依存性

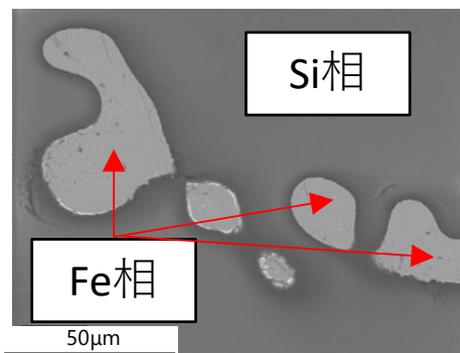


温度依存性データをアレニウス式にあてはめ、みかけの活性化エネルギーを導出

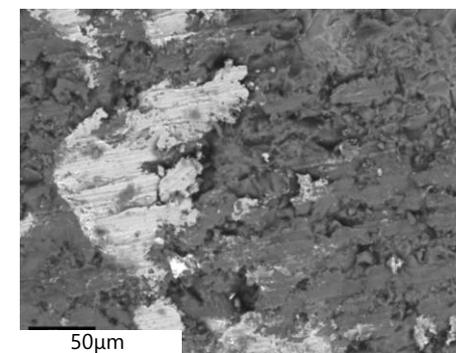


✓ 気中試験の微粒子発生のみかけの活性化エネルギーは、水中試験の活性化エネルギーと同程度であった。

気中試験前後の試料断面のSEM写真 (種類61)



気中試験
 ・空気中
 ・100°C
 ・100h



✓ 種類61の気中試験 (O-8) では、材料中にFe金属介在物を多く含有し、FeO介在物に比べて酸化による体積変化が大きいことから、ガラス質への亀裂進展が発生したと考えられる。

5. 実施内容

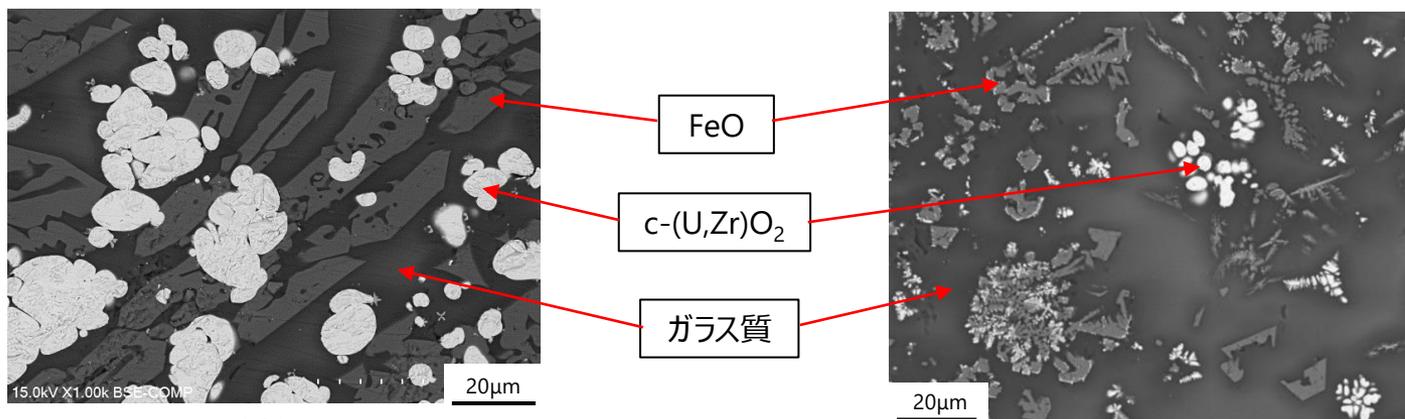
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験

▶ Fe, FeO介在物と共に(U,Zr)O₂の介在物を有するガラス状燃料デブリ：模擬燃料デブリ作製条件 種類93、94の作製条件

作製手順	(1) 原料混合	FeO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , UO ₂ , CaO, SiO ₂ , Na ₂ CO ₃ , c-(U,Zr)O ₂ 粉末
	(2) プレス成型	分取/乳鉢混合/プレス成型(1.5ton/12mmφ)
	(3) ケラマックス炉加熱	
	種類93	1300°C/1hr(昇降温速度約300°C/h)、Ar+1%H ₂ +H ₂ O(30°C水飽和)、Ptるつぼ
	種類94	1500°C/2hr(昇降温速度約300°C/h)、乾燥空気、Ptるつぼ

種類	c-(U,Zr)O ₂ : FeO : Fe ₃ O ₄ : SiO ₂ 重量比(仕込み)	元素								
		U	Zr	Na	Fe	Ca	Si	Al		
6	0 : 48 : 0 : 52	仕込み量at% 金属成分を100%	種類 6	0.5	0.5	5.0	35.0	6.0	Bal.	8.0
91	33 : 0 : 2 : 65		種類 91	8.3	0.9	4.6	1.8	5.5	Bal.	7.3
93/94	21 : 38 : 0 : 41		種類 93/94	5.2	0.7	4.7	33.3	5.7	Bal.	7.6

試料の断面SEM写真



種類93

種類94

介在物の形態を変化させた試料を作製した。

5. 実施内容

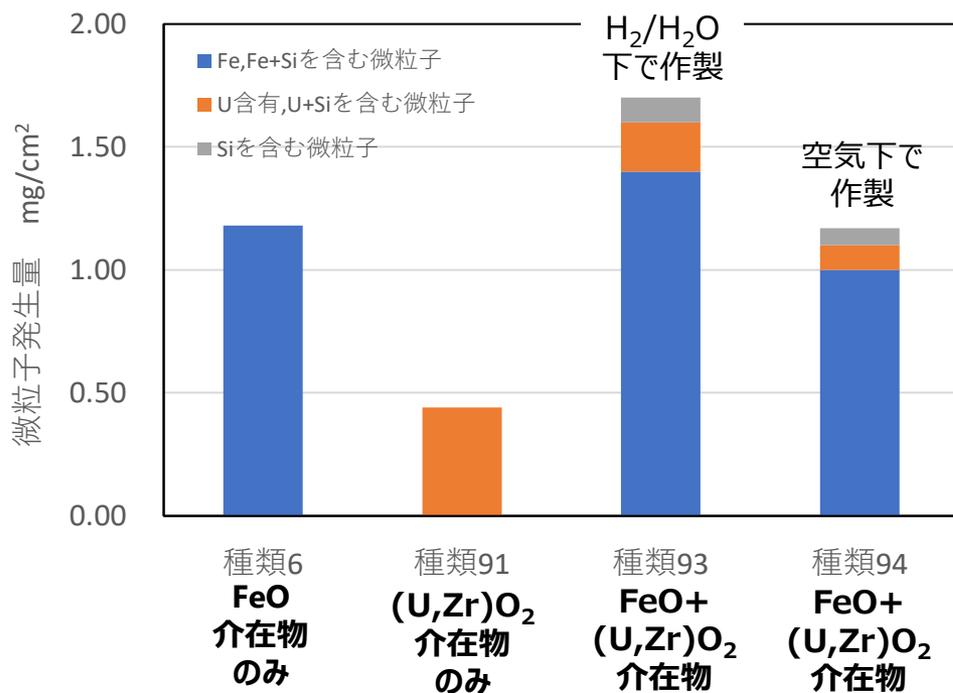
(1) 2) 燃料デブリの経年変化評価試験 (2) 1) 経年変化が発生する条件評価

▶ Fe, FeO介在物と共に(U,Zr)O₂の介在物を有するガラス状燃料デブリの水中試験結果

各模擬燃料デブリ作製時組成

種類	FeO	Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	UO ₂	SiO ₂	CaO	Na ₂ CO ₃	(U,Zr)O ₂
6	39.0	-	1.0	6.3	2.1	42.3	5.3	4.1	-
91	-	1.8	0.7	4.9	1.6	55.9	3.7	3.2	28.2
93	32.3	-	0.8	5.2	1.7	34.7	4.3	3.4	17.5
94	32.3	-	0.8	5.2	1.7	34.7	4.3	3.4	17.5

水中試験後の微粒子発生量の材質依存性
(微粒子中の主な元素種類を色分け表示)



・種類93、種類94における微粒子発生量は、種類6と、種類91で発生した微粒子の合計に近い。

✓ それぞれの介在物の影響による微粒子発生量の合計に近い微粒子が発生したことが示唆される。

・種類93は、種類91よりUを含む微粒子が少ない。

✓ Uを含有した微粒子発生量は、試料中の(U,Zr)O₂の量に依存する。

・種類94は、種類93より微粒子の発生量がやや少ない。高温酸化雰囲気で作製した試料は、微粒子発生量が抑制された可能性がある。

5. 実施内容

(2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

▶ FeまたはFeO+ガラス状燃料デブリの第2、3期試験結果のまとめ

水中試験

- ✓ 微粒子発生量は、水交換もしくはFeの含有量増加により増加したが、いずれのケースでも、U等を含まずFeを含む微粒子しか観測されなかった。
- ✓ 温度依存性は小さく、溶存酸素濃度の1/2乗に依存するとした、みかけの活性化エネルギーは36kJ/molであった。
- ✓ Feさびに起因する微粒子発生の場合、Am、Cm等の微粒子への随伴性は低いと考えられる。

気中試験

- ✓ ほとんどの試験で、微粒子の多くがU等を含まずFeを含む微粒子であったが、Fe金属を多く含むガラス状燃料デブリ（種類61）では、Siを含むガラス質の微粒子も観察された。Fe金属を多く含むガラス状燃料デブリは、酸化による体積変化が大きいことから、ガラス質マトリックスへ亀裂進展が発生した可能性がある。
- ✓ 微粒子発生のみかけの活性化エネルギーは、水中酸化の活性化エネルギーと同程度であった。気中と水中で同じメカニズムで鉄さび微粒子が発生している可能性がある。湿分に依存した表層水膜が鉄さび微粒子発生の原因である場合、空気中の湿度に影響される可能性がある。

5. 実施内容

(2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

▶ 微粒子化が発生した模擬燃料デブリのまとめ

種類	模擬燃料デブリの材質
1	$(U,Zr)O_2 + (Zr,U)O_2$
2,21,22	$Zr(O) + (U,Zr)O_2$

上記のうち、種類2,21,22は経年変化による微粒子化が発生した。

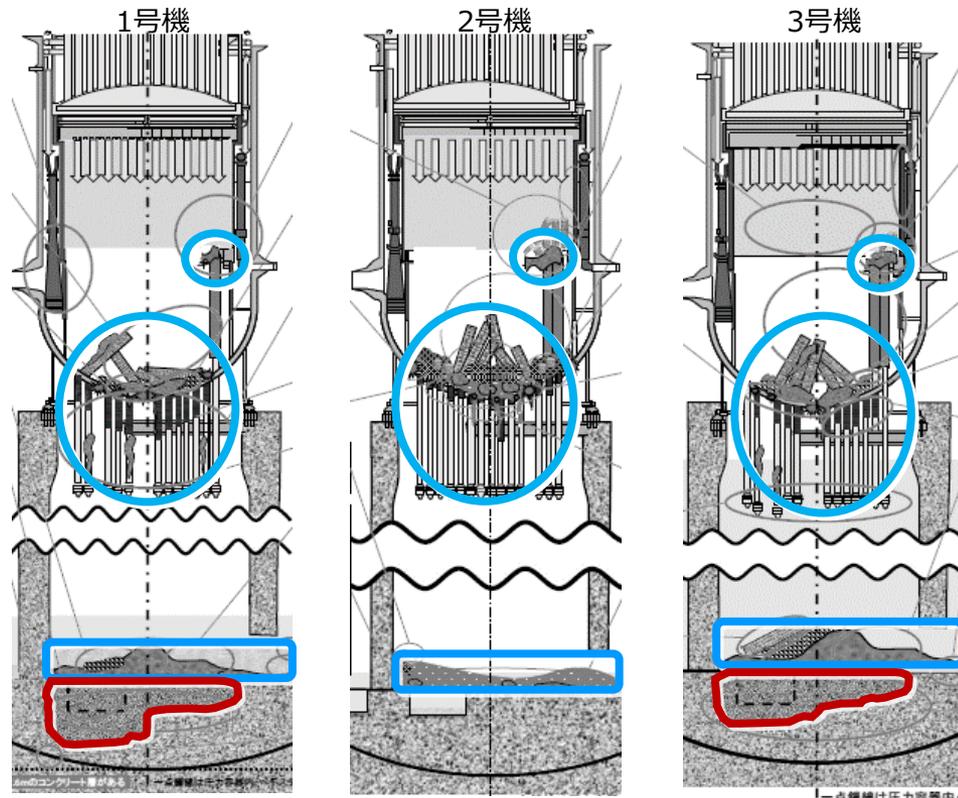
種類	模擬燃料デブリの材質
3	UO ₂ 析出ガラス状燃料デブリ
4	Zr-U-O析出ガラス状燃料デブリ
5	Fe析出ガラス状燃料デブリ
6,61	FeO析出ガラス状燃料デブリ
7	ガラス状燃料デブリ
8	B含有ガラス状燃料デブリ
9,91-94	$(U,Zr)O_2$ +ガラス状燃料デブリ

上記のうち、種類3,5,6,61,9,91-94は経年変化による微粒子化が発生した。



これらの燃料デブリが存在する環境下において、微粒子発生量を予測する必要がある。今後さらに微粒子化に影響を及ぼす材料因子や環境因子の定量化を行い、長期予測精度を向上する試験データの取得が重要と考えられる。

RPV・PCVの状態と燃料デブリ分布推定図^[1]



試験試料が模擬したデブリの存在位置（推定図^[1]に追記）

□ 青:酸化物デブリの存在位置 □ 赤:MCCIを起こしたデブリの存在位置

[1] IRIDホームページ、「廃炉・汚染水対策事業費補助金（総合的な炉内状況把握の高度化）」平成29年度成果報告より引用、https://irid.or.jp/_pdf/20170000_01.pdf

5. 実施内容

(2) 2) 燃料デブリの経年変化予測及び影響評価

◆ 本試験で取得した燃料デブリの経年変化に関する特性データを、デブリ取り出しや移送、保管等の工程の開発に資するため、燃料デブリ1個当たりの微粒子発生量の比率を、以下に示す仮定に基づいて試算した。

微粒子発生量から試算される経年変化の割合

1kgの燃料デブリ1個の形状を立方体と仮定したとき
デブリの体積Vは、

$$V = 1\text{kg} / \rho \quad (\rho : \text{密度 } \text{g/cm}^3)$$

立方体の辺の長さLと、表面積Sは、

$$L = \sqrt[3]{V}, \quad S = 6 \times L^2$$

50年経過後の微粒子発生量がX (mg/cm²) のとき、
初期重量に対する微粒子発生量の比率Rは、

$$R = (S \times X) / 1\text{kg}$$

燃料デブリの表面凹凸効果の設定

燃料デブリ表面に半球の窪みを仮定したとき
窪みの表面積S_hは、

$$S_h = 4\pi r^2 / 2 = 2\pi r^2$$

燃料デブリが平滑の場合は S_c = πr²

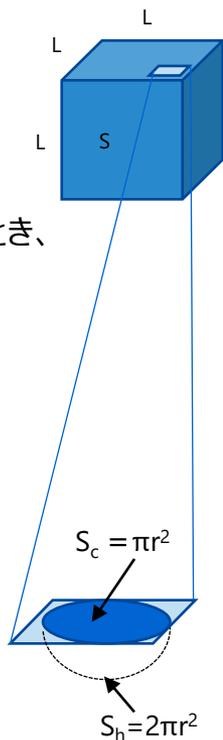
$$S_h / S_c = 2\pi r^2 / \pi r^2 = 2$$

よって、表面凹凸の効果Factor=2と設定

$$\therefore R = 2 (S \times X) / 1\text{kg}$$

燃料デブリの内部欠陥による接液面積増加の設定

燃料デブリ1個のサイズ減小に伴う接液面積増加と同等とみなす。



気中・水中試験に基づく微粒子発生量の試算結果

50年後の微粒子発生量予測値

- Zr(O)+(Zr,U)O₂燃料デブリの場合 (p.54)
大気中において、0.24 mg/cm² ※
- (U,Zr)O₂ + ガラス状燃料デブリの場合 (p.64)
大気平衡水中において、300 mg/cm² ※



① 現在：PCV内部に存在。水冷却 + 窒素雰囲気

⇒ 窒素平衡水中では燃料デブリ成分が酸化しないため、
微粒子発生量は極めて小さいと推定される。

② 短期的未来：燃料デブリ取り出し中。水冷却 + 窒素雰囲気 (低酸素濃度)

- 保守的に大気平衡水中を仮定。
- (U,Zr)O₂ + ガラス状燃料デブリがPCV床下に塊状 (30cm大) で存在する場合 (ρ=10g/cm³)
⇒ R = 1.2% ※ (50年間保持された場合)

③ 長期的未来：収納缶内に保管。乾燥 + 大気雰囲気

- Zr(O) + U-Zr-O燃料デブリが1kgの粒状 (4.6cm大) で存在する場合 (ρ=10g/cm³)
⇒ R = 0.006% ※ (50年間保持された場合)

※ p.54及びp.64に示したように、50℃大気中又は30℃大気飽和水中に保持される条件を設定して試算した基礎的段階の推定値である。実環境の燃料デブリをより精度よく評価するには、今後試験データを蓄積して予測式を改良・検証するとともに、実際に想定される環境条件を設定し、評価する必要がある。

5. 実施内容

まとめ

本研究では、1F燃料デブリが長期間おかれる環境下で経年変化の発生有無及び発生する場合の挙動を明らかにすることを目的に、燃料デブリの経年変化の要因を設定し、模擬燃料デブリを用いて気中試験及び水中試験を行った。本試験により得られた主要な知見は、以下の通りである。

- 気中では、空気雰囲気において、 $Zr(O)+(U,Zr)O_2$ の組織を有する燃料デブリに、微粒子の発生が見られた。水中では、大気平衡水中で、 $(U,Zr)O_2$ 介在物を有するガラス状燃料デブリに微粒子の発生が見られた。また、Fe又はFeO析出物を含むガラス状燃料デブリには、気中及び水中において鉄さびを主成分とする微粒子の発生が見られた。
- $Zr(O)+(U,Zr)O_2$ 及び $(U,Zr)O_2$ + ガラス状燃料デブリの微粒子発生量は、試験温度の上昇とともに増加傾向を示した。気中の酸素濃度あるいは水中の溶存酸素濃度に依存し、酸素濃度の減少とともに微粒子化が抑制される傾向を示した。
- 微粒子発生量の温度依存性データから見かけの活性化エネルギーを導出し、大気中あるいは空気平衡水中における微粒子発生量の基礎的段階の経年変化推定式を求め、試算を行った。今後、長期予測性の向上や、微粒子の生じる燃料デブリの組成及び環境因子の条件範囲を明確にするために、試験データを追加取得し、微粒子化挙動をより明確にすることが重要と考えられる。

TOSHIBA