

## 燃料デブリからの核物質回収のための酸溶解特性評価に係る研究

池内, 宏知

<https://hdl.handle.net/2324/5068219>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

博士論文

燃料デブリからの核物質回収のための  
酸溶解特性評価に係る研究

池内 宏知

## 目次

1. 序論 .....	1
1.1 軽水炉過酷事故における燃料デブリの生成 .....	1
1.2 燃料デブリ特性評価へのニーズ .....	2
1.2.1 燃料デブリの分析の重要性 .....	2
1.2.2 燃料デブリの処置シナリオ検討の見通し .....	4
1.2.3 海外での事例 .....	4
1.2.4 燃料デブリの酸溶解性への着目 .....	5
1.3 燃料デブリの化学的前処理法確立に向けた課題 .....	6
1.4 研究目的 .....	8
1.5 研究方法 .....	8
参考文献（1章） .....	10
2. 燃料デブリの構成相に係る熱力学的評価 .....	12
2.1 背景及び目的 .....	12
2.1.1 1Fにおける燃料デブリの堆積状況 .....	12
2.1.2 1FとTMI-2との事故状況の相違 .....	12
2.1.3 目的及び実施方針 .....	13
2.2 評価手法 .....	14
2.2.1 圧力容器内における材料再配置の候補シナリオ .....	14
2.2.2 熱力学平衡計算条件の構築 .....	16
2.2.2.1 評価ケース1：溶融プールの形成 .....	16
2.2.2.2 評価ケース1のサブケース .....	18
2.2.2.3 評価ケース2：溶融プールを形成しない条件での燃料棒の酸化 .....	20
2.2.3 熱力学解析ツール .....	22
2.2.3.1 熱力学データベースの適用性 .....	22
2.3 評価結果 .....	26
2.3.1 評価ケース1：溶融プールの形成 .....	26
2.3.2 評価ケース1-a：溶融プールの酸化 .....	27
2.3.3 評価ケース1-b：下部プレナム領域での金属メルトの急冷 .....	29
2.3.4 評価ケース1-c：下部プレナム領域での再溶融 .....	30
2.3.5 評価ケース2：溶融プールを形成しない条件での燃料棒の酸化 .....	30
2.4 考察 .....	32
2.4.1 Uの主要化学形 .....	32
2.4.2 評価結果の不確かさ .....	33
2.4.3 Puのふるまい .....	34
2.4.3.1 通常運転時のふるまい .....	34

2.4.3.2 過酷事故時のふるまい.....	35
2.5 まとめ.....	35
参考文献（2章）.....	37
3. 照射済燃料の酸溶解特性の評価（ $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 系）.....	41
3.1 背景及び目的.....	41
3.2 燃料溶解の進展に係る速度論的モデル.....	42
3.2.1 溶解割合の定義.....	42
3.2.2 速度論的モデルの基本形.....	42
3.2.3 表面積遷移関数 $F(z)$ の表現.....	42
3.2.4 瞬間溶解速度 $r$ の表現.....	44
3.2.5 重量溶解割合の計算.....	45
3.3 実験方法.....	46
3.3.1 照射済燃料.....	46
3.3.2 溶解試験.....	47
3.3.3 溶解液及び不溶解残渣の分析.....	49
3.4 実験結果及び考察.....	49
3.4.1 U、Pu、及びFPの溶解挙動.....	49
3.4.2 照射済燃料の溶解速度に対するPu含有率の影響評価.....	51
3.4.3 未照射燃料との比較.....	54
3.4.4 高Pu含有率での溶解プロセス設計への影響.....	56
3.5 まとめ.....	58
参考文献（3章）.....	59
4. 模擬溶融燃料の酸溶解特性の評価（ $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ 系）.....	61
4.1 背景及び目的.....	61
4.1.1 燃料デブリの酸溶解性の定量的評価に係る課題.....	61
4.1.2 $\text{ZrO}_2$ の溶解性に影響するパラメータ.....	61
4.1.3 目的.....	61
4.2 実験方法.....	62
4.2.1 模擬燃料デブリ試料の調製条件.....	62
4.2.2 模擬燃料デブリ試料の前処理及び分析.....	63
4.2.3 溶解試験.....	65
4.3 実験結果及び考察.....	67
4.3.1 U-simの溶解速度に及ぼすZr含有率の影響.....	67
4.3.1.1 U及びZrの溶解割合.....	67
4.3.1.2 高Zr含有率における二段階溶解.....	69
4.3.1.3 U-simの溶解速度解析.....	71

4.3.1.4 U-sim の瞬間溶解速度 (IDR) の Zr 含有率依存性 .....	74
4.3.2 溶解速度に対する Pu 含有の影響 .....	76
4.3.3 燃料デブリの溶解への適用性の検討 .....	78
4.3.3.1 硝酸溶解法の適用限界 .....	78
4.3.3.2 溶解速度の向上に向けた検討 .....	79
4.4 まとめ .....	82
参考文献 (4 章) .....	84
5. 模擬溶融燃料の酸溶解特性の評価 (SUS-Zry 系) .....	86
5.1 背景及び目的 .....	86
5.2 実験方法 .....	86
5.2.1 実験条件 .....	86
5.2.2 固体試料の調製 .....	88
5.2.3 固体試料の表面分析 .....	90
5.2.4 静的浸漬試験 .....	91
5.2.5 溶液中の元素濃度分析及び元素溶出量評価 .....	92
5.3 実験結果 .....	92
5.3.1 固体試料の表面分析結果 .....	92
5.3.1.1 表面積 .....	92
5.3.1.2 表面組成及び構成相 .....	93
5.3.1.3 浸漬試験後の表面組成及び構成相 .....	97
5.3.2 各強酸溶液の適用性 (固体試料: SSZY) .....	98
5.3.3 塩酸系での各元素の溶解挙動 (固体試料: SSZY) .....	98
5.3.4 主要元素の溶解挙動に対する複合相中の相状態の影響 .....	100
5.4 考察 .....	102
5.4.1 複合相の溶解に対する各相の寄与の評価 .....	102
5.4.2 表面状態の影響に係る推察 .....	103
5.5 まとめ .....	105
参考文献 (5 章) .....	106
6. 結論 .....	108
謝辞 .....	112

# 1. 序論

## 1.1 軽水炉過酷事故における燃料デブリの生成

我が国の電力需給における原子力発電の位置づけは、経済産業省が 2020 年に取りまとめたエネルギー基本計画（第 6 次）において、カーボンニュートラルの実現を念頭に置き、総発電電力量に占める原子力発電の寄与の低減を可能な限り図りつつ、なおベース電源としての役割を担うものとして期待されている[1-1]。同時に、こういった原子力発電の活用は、東京電力・福島第一原子力発電所の廃炉及び環境回復を着実に進めることが前提とされており、その完遂に向けた技術的課題への対応は、原子力発電の平和利用促進の観点からも急務といえる。

2011 年 3 月に発生した東北地方・太平洋沖地震では、福島第一原子力発電所で当時運転中であった 1～3 号機（以後、特定の号機を指す場合は「1F 1 号機」のように表記）において、スクラムによる原子炉のシャットダウンが想定通りに行われた。その後、東北地方沿岸部に達した津波の影響によりプラントの全電源が喪失したことを端緒に、非常用注水系や格納容器スプレイ系といった、炉心の冷却に必要な機能が順次失われた。十分な冷却を果たせなくなった炉心内部では、崩壊熱による炉内保留水の蒸発が進むとともに、発生した水蒸気によるジルカロイの酸化反応により急激な発熱が進む。崩壊熱と化学反応熱の双方の関与により、燃料が通常の運転範囲（一般に燃料ペレット中心部において 1400～1600℃、外周部では約 300℃）を超える過熱状態となり、最終的に炉心の溶融・崩落（メルトダウン）に至ったと考えられている。福島第一原子力発電所は沸騰水型の軽水炉（BWR）であり、その炉心は主に、ウラン（ $UO_2$ ）燃料、ジルカロイ（Zry）製の被覆管とチャンネルボックス、中性子吸収材である炭化ホウ素（ $B_4C$ ）、ステンレス鋼（SUS）製の構造材（制

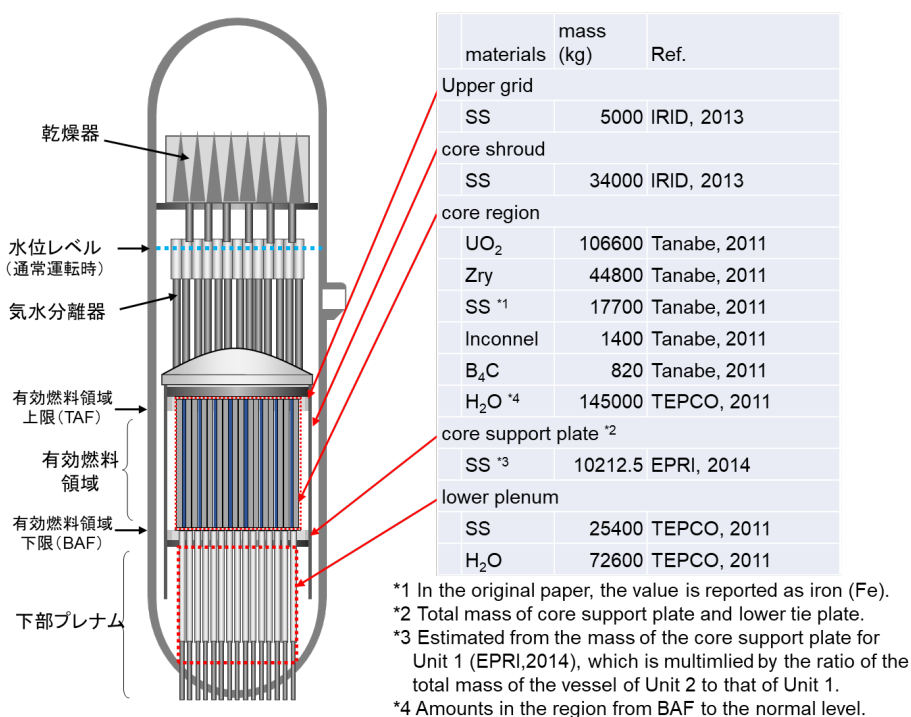


図 1-1 圧力容器内の主要構成材料とその内訳（1F 2 号機の例）

御棒ブレード、炉心シュラウド、上下タイププレート、制御棒案内管)等から構成される。圧力容器 (RPV) 内における主要な炉心構成材料の配置、及び既往知見[1-2-5]から抜粋した各材料の内訳を図 1-1 に示す。同図は 1F 2 号機の例であるが、炉心である有効燃料領域において 100 t 近い  $UO_2$  を保持しており、Zry や SUS といった主要炉心材料と合わせて約 170 t の材料が存在している。炉心の過熱状態では、図 1-2 に示すような組み合わせでの材料間の反応や溶融が起こり[1-6]、比較的低融点の金属材料 (SUS や Zry) が、より高い融点を持った材料 ( $B_4C$  や  $UO_2$  など) との相互作用によって、 $UO_2$  燃料単体の融点よりも低い温度で溶融・崩落が起きる。その結果様々な化合物を形成し、それらが複雑に入り混じった物質を形成する。

一方、炉心内部で比較的温度が抑えられた領域では、例えば酸化された Zry の破片や燃料の飛散片など、周辺材料との相互作用を経ずに炉内に堆積する場合もある。本研究では、このような炉心の過熱過程で発生する炉心由来の物質全般を「燃料デブリ」と呼称し、高温反応の経験の有無、汚染の程度、及びウラン燃料成分の含有の有無に限らず広義に表すものとする[1-7]。

これらの燃料デブリは、燃料棒被覆管や圧力容器壁といった原子炉が本来備える複数の閉じ込め障壁を破り、大部分は格納容器の底部に堆積し、一部は圧力容器内部に残留したと考えられており、通常の運転過程を経た原子力発電所 (通常炉) よりもはるかに広範囲に汚染が及んでいる。このような過酷事故を経た原子力発電所 (事故炉) の廃止措置は、工程設計に求められる安全面での裕度の設定、燃料デブリを含む堆積物除去に適した装置設計など、通常炉と比較しても技術的難度や準備期間の面から見て多くの課題を抱えている。「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」では、燃料デブリの取り出し開始からから 30~40 年での廃止措置終了を目指すことが強調されているが[1-8]、その完遂には多くの技術的課題に対処していく必要がある。

## 1.2 燃料デブリ特性評価へのニーズ

### 1.2.1 燃料デブリの分析の重要性

事故炉の廃止措置は、通常運転時に想定されるような管理下でない状態で広く分布した燃料デブリ含む放射性物質を、より安定・恒常的に管理可能な状態に持つていくことで公

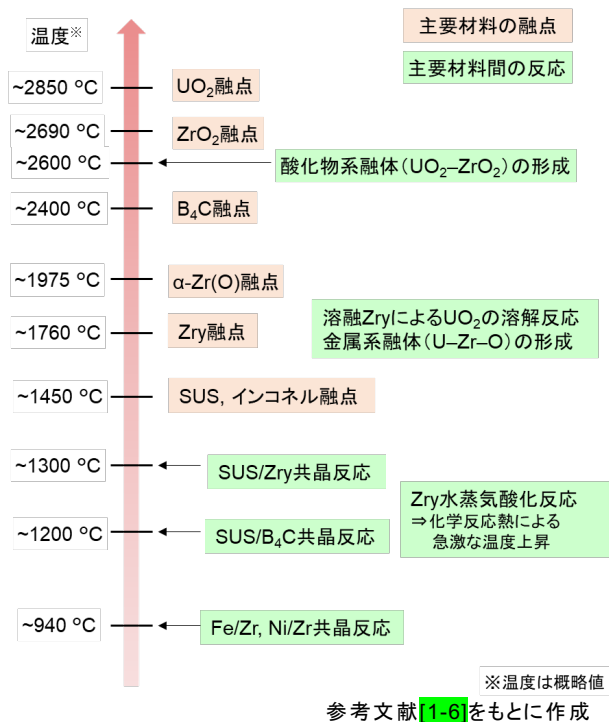


図 1-2 主要炉心材料の融点及び代表的な材料間反応の温度域

衆への被ばくリスクを低減するプロセスといえる[1-9]。具体的には、原子炉建屋内部、格納容器内部、及び圧力容器内部の汚染状況や燃料デブリの堆積状況を把握した上で、格納容器から燃料デブリを取り出してこれを専用容器に収納し、然るべきサイトに輸送して数十年規模で保管される。燃料デブリの取り出し、収納・輸送、及び保管までの流れを図1-3に示す。これらの各工程では、燃料デブリの未臨界性、放射性物質の閉じ込め性、および冷却性を担保しつつ、実際の燃料デブリの形状、線量、核種・元素組成、物性（硬さや密度等）といった性状に対応した機器設計・工法検討を進めていく必要がある。福島第一原子力発電所の廃止措置では、2022年内に2号機において燃料デブリの試験的な取り出しが開始される予定である[1-10]。取り出しに用いる機器や工法は、取り出し開始後の最初期の段階では少量の燃料デブリの取り出しを想定した設計・検討を進め、取得された燃料デブリサンプルの各種性状を分析により把握した上で、それらの分析データをもとに取り出しの規模を段階的に拡大するという、「ステップ・バイ・ステップでのアプローチ」の考え方のもとで進めるとされている[1-9]。従って、試験的取り出し開始後の段階から、燃料デブリサンプルの分析を行い、得られた性状データを次段階の規模での取り出しの機器設計・工法検討にフィードバックしていく必要がある。特に、燃料デブリ中に含まれる核燃料物質（U、Pu）の同位体比及び含有量は、取り出した後の燃料デブリの保管工程や、規模を拡大した段階での取り出し工程において、燃料デブリの臨界性評価を行ううえで極めて重要な情報であり[1-11]、試験的取り出しの段階から分析によりデータを蓄積していくことが望ましい。

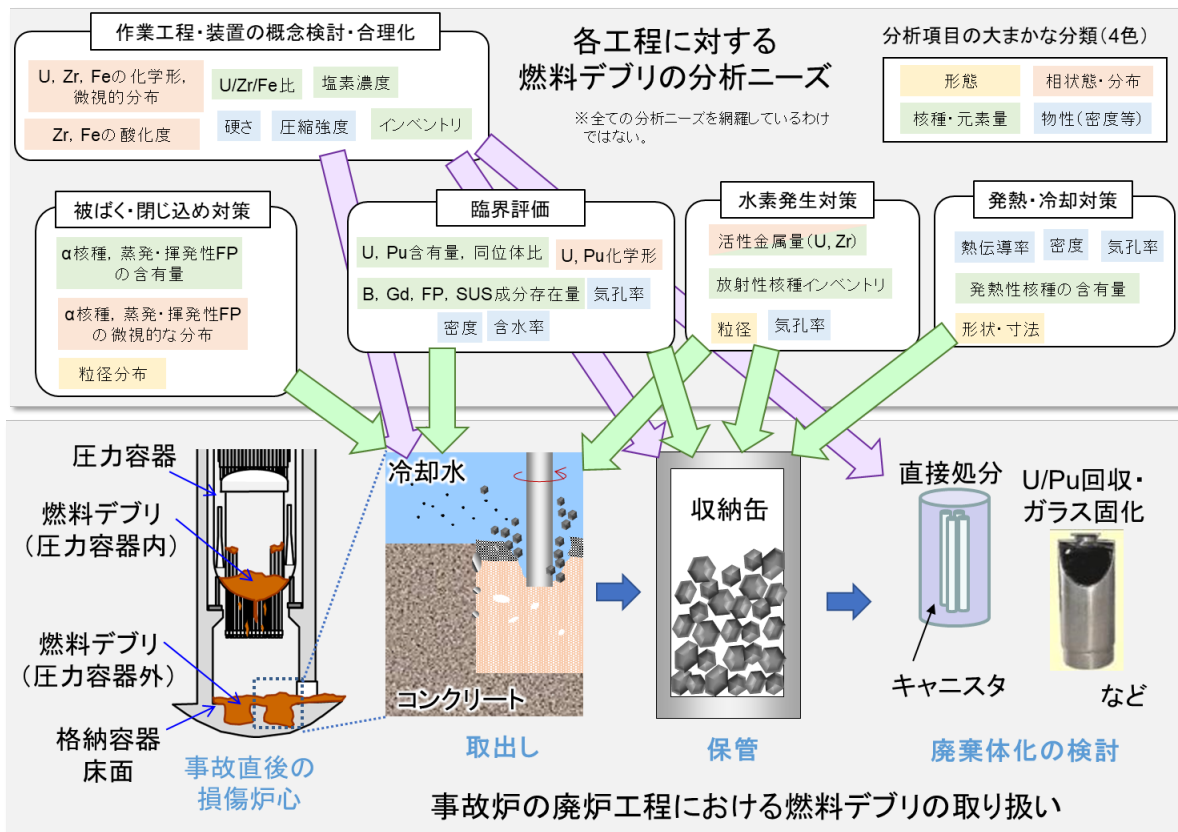


図 1-3 燃料デブリの特性評価へのニーズと廃炉の各工程との対応



### 1.2.2 燃料デブリの処置シナリオ検討の見通し

さらに、廃止措置を進めるうえで、燃料デブリの最終的な処置（処理・処分）方策を決定していく必要がある。燃料デブリの処置に係る具体的な方策は現時点で決定していないが、中長期ロードマップでは、燃料デブリの取り出し後に得られた性状データを参考にしつつ、処分方策の決定を行うこととしている[1-8]。燃料デブリの処理・処分に係る安全評価については、2015年度から2016年度にかけて原子力規制庁受託事業のもと日本原子力研究開発機構（JAEA）において予察的な調査が行われた[1-12]。その中で、廃棄体中に燃料デブリ由来のセメント成分や海水成分が混入する場合、人工バリアの構成要素のひとつであるベントナイト中の有効モンモリロナイト密度が減少し、閉じ込め性能の低下をもたらす要因になる可能性が指摘されている[1-12]。さらに、我が国における現行の放射性廃棄物の区分概念では、高レベル放射性廃棄物として深地層処分の対象となっている廃棄体はガラス固化体（使用済燃料から再処理によってU及びPuを取り除いた上で廃液をガラス固化したもの）である。燃料デブリの処置シナリオの検討に係る国内での取り組みの現状としては、処置方策として超長期保管、化学的処理によるU・Puの回収、及び直接的に処分するといった複数の候補オプションを想定し、それぞれの得失評価を行うに留まっている[1-13]。この中でも、化学的処理によりU・Puを回収する選択肢は、経済的・技術的な難度が最も高いと考えられるものの、既存の高レベル放射性廃棄物の区分概念との整合性を早期に見極める観点からは、技術的成立性に目途が立てられた場合のメリットが大きいと考えられる[1-13]。

### 1.2.3 海外での事例

海外における事故炉の廃止措置に向けた取り組みにおいても、国内の場合と同様の課題に直面してきたといえる。

1979年に米国・スリーマイル島原子力発電所2号機（TMI-2）で発生した冷却材喪失による炉心溶融事故では、放射性物質のほぼ全量は圧力容器内部にとどまったと考えられている[1-14]。TMI-2の廃止措置では、燃料デブリの取り出し準備のための内部調査が1982年より開始され、カメラによる外観情報の取得、及び超音波計測や中性子計測といった各種計測により、圧力容器内の燃料デブリの分布状況の概略把握が進められた[1-15]。一連の現場調査で得られた情報をもとに、炉内に堆積した粉状物質の吸引採取や塊上物質の掘削に対応した装置が検討され、燃料デブリの取り出し作業が進められた。取り出しへの着手前または取り出しが段階的に進行していく過程で、燃料デブリのサンプルが適宜取得され、核種・元素組成、構成相、密度といった基本的な特性を明らかにしている。一連の分析により、炉心中央部での $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ 系の酸化物固溶体からなる溶融固化相（溶融プール）の形成や炉心上部における燃料片の堆積といった、燃料デブリの分布に関する情報が徐々に明らかとなり、廃止措置における機器設計・工程検討や、事故進展プロセスの解明といった軽水炉安全研究へのフィードバックに活用されている[1-16]。TMI-2の炉心から取り出された燃料デブリは、米国・アイダホ国立研究所（INL）サイト内に移送され現在も貯蔵され

ているが、最終的な処分方策は未定となっている[1-15]。

また、1986年にウクライナ（旧ソビエト連邦）・チョルノービリ原子力発電所4号炉（ChNPP-4）で発生した事故では、原子炉建屋内の広範囲にわたり燃料デブリが堆積するとともに、環境への放射性物質の放出に至った。これは、炉心への反応度添加により瞬間的に発生した高温状態をトリガーとして炉心溶融が発生し、溶融物の原子炉建屋への流出、及びその後の緩やかな高温状態が維持された条件でこれらの溶融物が建屋内を流動したことにより、原子炉建屋内での広範囲の汚染を引き起こしたものである[1-17]。事故後、放射性物質の環境への放出抑制と監視のための緊急処置として、原子炉建屋は石棺状の構造物（旧シェルター）によって覆われ、環境中の放射線量や放射性物質濃度が継続的にモニタリングされてきた。1990年代には、原子炉建屋内に分布した溶岩状の燃料含有物質（LFCM: Lava-like Fuel Containing Materials）のサンプリングが頻繁に行われ、その核種・元素組成、相状態、化学的な価数状態といった基礎的な分析データが蓄積されている。一連の分析において、溶融燃料と建屋内コンクリートとの反応を示唆するガラス相の形成や、長期変性によるLFCM表面におけるU炭酸塩等の析出などの特徴が認められ[1-18][1-19]、事故進展の解明や放射性物質の追加放出のリスクの検討に役立てられている。原子炉建屋や旧シェルターの経年劣化に対応して、閉じ込め機能強化のため、2018年には旧シェルターを覆う新規の構造物として「新安全コンファインメント」（NSC）の建設が終了している。2010年代においては、このNSC内でLFCMの除去作業を40～50年かけて進め、ウクライナ現行法に従い高レベル放射性廃棄物と同等の区分として直接最終処分場に輸送する計画が立案された経緯がある[1-20]。

#### 1.2.4 燃料デブリの酸溶解性への着目

このように、福島第一原子力発電所の廃止措置に向けた開発ニーズや海外事例を踏まえると、事故炉の廃止措置を進める上では、燃料デブリの取り出し開始の段階から燃料デブリ中の核種・元素組成を分析可能な技術に目途を立てておくこと、及び燃料デブリの最終的な処分方策を検討するための技術的な根拠を示すことが極めて重要と考えられる。核種・元素組成の分析においては、燃料デブリのサンプル自体が酸化物や金属といった複数の相が入り混じった極めて不均質な様相を呈することから、酸溶液等にこれを溶解して均一な組成の溶液を得ることが望ましい。定量分析値の不確かさを評価する上では、測定対象となる元素・核種の極力全量が溶解できるような手法を選択すること、また、全量溶解を担保できない場合は、対象元素の溶解液への移行率がどの程度となりうるかを推定できるようにしておくことが重要となる。また、最終的な処分方策の検討を進める上では、燃料デブリから核燃料物質の回収が可能かどうかを見極めるため、現行の軽水炉燃料の再処理で行われているような硝酸溶解により溶解液中にU、Puを移行できるか否かが重要な判断ポイントとなる。従って、分析技術の開発及び処理・処分方策の検討の双方において、燃料デブリの酸溶解特性を把握することは極めて重要なステップとなる。

### 1.3 燃料デブリの化学的前処理法確立に向けた課題

燃料デブリに対する酸溶解の適用性は、これまで分析技術開発の一環で様々な試薬系での適用が試みられてきている。一般的なサンプルの核種・元素の定量分析において想定される分析フローを図 1-4(a)に示す。実際の分析に供されるサンプルの重量は高々数百 mg～数 g 程度と予想され、適宜粉碎等による比表面積の増大、及び混合によるサンプルの均質化を図った後、溶解に供するものと考えられる。国内外での燃料デブリを対象とした分析の事例では、酸溶解を含む化学的前処理法の構築において技術的な課題が認められている。その例を以下に示す。

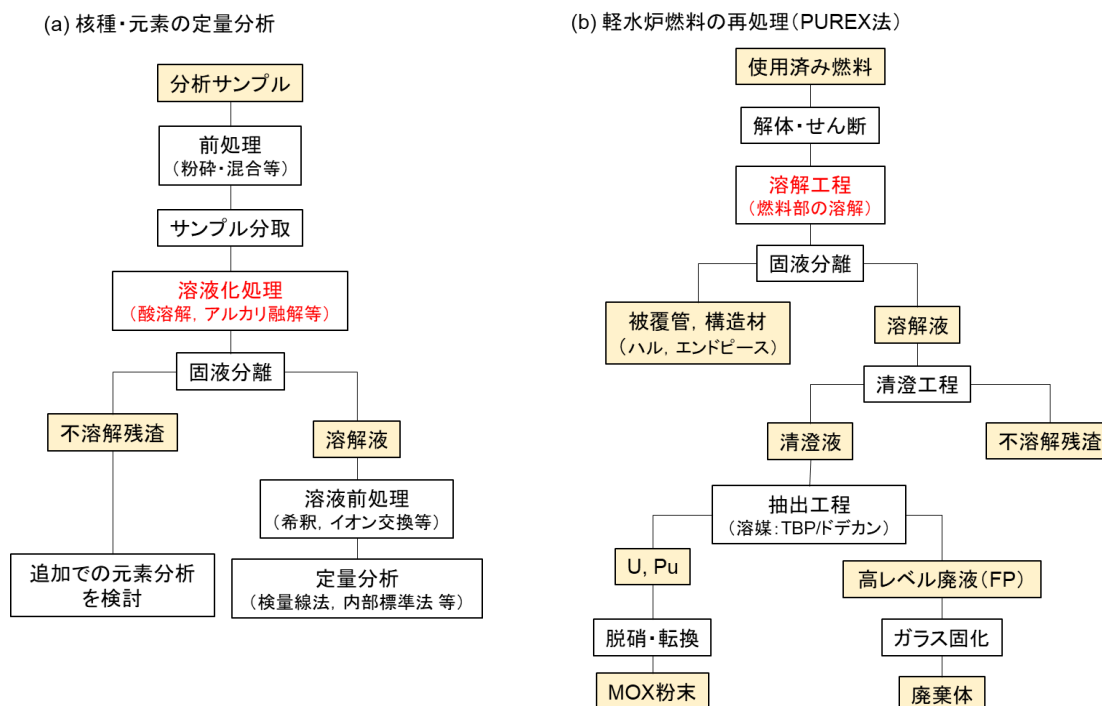


図 1-4 酸溶解を伴う一般的な化学的前処理フロー

TMI-2 の損傷炉心から採取された燃料デブリサンプルに対しては、TMI-2 の事故進展過程の解明に向けた取り組みの一環として、INL での核種・元素組成の分析が行われている。この経験において、燃料デブリは単独の硝酸には極めて難溶であること、ピロ硫酸カリウム ( $K_2S_2O_7$ ) との混合加熱により全量溶解が可能な見通しが得られたものの、爆発の危険性を考慮しホットセル内での使用は見送られたこと、ホットセル内での適用においては塩酸・硝酸・フッ化水素酸 (フッ酸) の混酸中での加熱によりサンプルの重量に対して 97% の溶解が達成できたことが報告されている [1-21]。また、1F 1 号機では熔融した燃料が圧力容器の底部を貫通して格納容器の床面に達し、熔融炉心-コンクリート反応 (MCCI) の発生により、TMI-2 で生成した燃料デブリとは異なる相状態を有していると考えられている。MCCI で生成する物質 (MCCI 生成物) の構成相は、ChNPP-4 で認められたように (1.2.3 参照) コンクリートの熔融・凝固で生じるガラス相と、炉心燃料由来の変性物が混合している。このような複雑な MCCI 生成物を対象とした分析は、仏国の原子力・代替エネルギー庁 (CEA) において、模擬試験で生成したサンプル (模擬 MCCI 生成物) を対象とした

分析が行われ、塩酸・硝酸・フッ酸の混酸により全量溶解が可能であったことが報告されている[1-22]。

国内における照射済燃料や高線量汚染物の分析技術開発に目を向けると、照射済燃料を取り扱い可能なホットセルを有する分析機関において、複数の溶解技術が実用的に用いられている。2020年度に実施された廃炉・汚染水対策事業においては、組成既知の模擬燃料デブリサンプルを用いて、各種溶解技術を有する複数の分析機関が元素の定量分析を行い（ブラインドテスト）、それぞれの技術を採用した場合の定量分析値への影響、及び特徴について整理が行われている[1-23]。各技術の特徴を表 1-1 に示す。本表が示すように、国内において実用的に用いられている溶解手法としては、硝酸溶解法、王水・フッ酸溶解法、アルカリ融解法がある。硝酸溶解法はシンプルで簡便な分析フローを構築可能である反面、全量の溶解が困難であり、残渣の発生により定量分析値の精度に悪影響を及ぼす懸念がある。アルカリ融解法はサンプルの全量溶解がほぼ達成できる見込みがある反面、アルカリ試薬や加熱に用いるるつぼ等サンプル外からの成分の混入を考慮する必要があり、また、アルカリ融解時の加熱温度の設定も特定成分の揮発を防ぐため目的に応じて慎重に設定する必要がある。王水・フッ酸法は比較的簡便な分析フローであり、ほぼ全量溶解が見込めるものの、フッ酸濃度が高くなる場合はフッ化物が沈殿し、主に希土類元素の定量分析に向かない一面がある。また、ホットセル内での王水・フッ酸系の使用は、機器腐食の観点から敬遠される傾向にある。このように、いずれの溶解技術にも利点・課題があり、取得したい分析データの種類、要求精度、迅速性といった分析ニーズに応じた選択が必要である。分析目的を U や Pu の同位体比などの臨界評価に重要なパラメータに絞る場合は[1-11]、硝酸溶解法の適用により比較的シンプルなフローの下で分析目的を達成できる可能性がある。また、硝酸溶解法で溶解率向上を促進できれば、比較的迅速・簡便な前処理法としての適用範囲が広がり、将来的な燃料デブリのサンプル量の増大を想定した場合の選択肢に幅を持たせた検討が可能になると期待される。このため、試薬のベースとして硝酸を用いた場合に、燃料デブリからの U 及び Pu の回収にどの程度有効であるかを見極めておく必要がある。

表 1-1 国内のホットセルで用いられている固体試料分析のための各種溶解手法の特徴整理

溶解手法	利点	課題	用途
硝酸溶解法	迅速・簡便	・残渣発生による偏り・ばらつきが増大 ⇒定量性担保には溶解率の向上が必須。 (微量のフッ酸添加は溶解率向上に効果あり)	・同位体比の評価 ・一部元素や核種の検出
王水・フッ酸溶解法	ほぼ全量溶解が可能	・希土類元素がフッ化物として沈殿 ⇒沈殿物の再溶解法の検討が必要	・比較的高い精度での定量分析（希土類除く）
アルカリ融解法	全量溶解が可能	・アルカリ試薬成分 (Na)、るつぼ成分 (Ni) の混入 ⇒測定対象元素によっては材料選定の検討が必要。	・比較的高い精度での定量分析

一方、処理・処分方策の検討の観点からは、既存の軽水炉燃料を対象とした再処理技術

が適用可能か否かを見極めることが重要である。使用済燃料から U 及び Pu を回収する技術として最も広く普及している技術は、図 1-4(b)に示すように溶媒抽出法をベースとしている。溶媒抽出に供するための溶解液の調整には、ウラン燃料のミート部 (UO<sub>2</sub> マトリックス) を溶解するために硝酸溶解法が用いられる。一方、商用再処理向けの技術ではないが、溶け残ったせん断片の被覆管 (ハル) 表面に付着したアクチノイド (U、Pu、Cm) の分析においては、メサベール溶液 (シュウ酸・フッ酸・過酸化水素水の混酸) や濃フッ酸中での溶解が適用されている[1-24]。このような U・Pu 回収を目的とした既存の再処理技術の燃料デブリへの適用性については、技術的な観点からは検討された実績はない。1980 年代には、TMI-2 の燃料の再処理オプションの検討として、既存プラントを対象としたコストスタディや、新規プラント建設に係るフィージビリティスタディが行われており、低燃焼度炉心からの U の回収にある程度の経済的価値は見出せるものの、新規プラントの建設といったコスト面で不利であることが強調されている[1-25,26]。しかしながら、これは TMI-2 の炉心内部や燃料デブリの性状について十分な知見が得られていない段階での検討である点に留意する必要がある。再処理の適用性を検討する観点からは、燃料デブリの溶解性について技術的に踏み込んだ検討が行われていない。

#### 1.4 研究目的

以上のように、燃料デブリの分析技術の開発及び処理・処分方策の検討の双方に資する観点から、燃料デブリの酸溶解特性を把握することが極めて重要である。そこで本研究では、U、Pu 同位体比等の臨界特性評価上重要なデータ取得を想定した比較的簡便・迅速な分析フローの構築に資すること、及び既存の再処理技術の適用性の評価に資することを目的とし、燃料デブリを構成する材料を対象に、硝酸をベースとした酸溶解特性を評価した。

#### 1.5 研究方法

燃料デブリは、酸化物相と金属層が入り混じった複雑な化合物を形成していると考えられる。酸溶解特性を把握する上では、燃料デブリがどのような相から構成され、U や Pu といった分析対象元素や回収対象となる元素 (以後、単に「対象元素」という) がそれらの相にどのように分配されうるか把握する必要がある。このため、本研究では、初めに解析により対象元素の分配状況を把握し、酸溶解特性を重点的に把握すべき相を選出し、選出された相について実験により酸溶解特性を調べる手法をとることとした。

2 章では、種々の条件下での熱力学平衡計算により燃料デブリの構成相を推定するとともに、酸溶解特性把握の対象として、U や Pu が選択的に分配されうる固相系を選定した。計算条件の設定においては、現時点では炉内に存在する燃料デブリ性状が不確かである点を踏まえ、炉心溶融時の材料の再配置による (炉心のマクロスケールでの) 材料組成の不均一化の程度や炉心温度の到達範囲を、事故進展解析結果から合理的な範囲で推定し、計算条件に反映した。また、小規模試験や過酷事故時のサンプル性状との比較により推定結果の妥当性を検証した。

3 章では、比較的単純な固相系として、照射済燃料 (UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> 系) の硝酸溶解性に着目

し、難溶性物質である  $\text{PuO}_2$  の含有率 (Pu 含有率 :  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  原子比) が高い条件における硝酸溶解法の適用性について論じた。高速実験炉「常陽」で照射された MOX 燃料 (Pu 含有率 < 27 %、燃焼度約 40-64 GWd/t) を用い、様々な Pu 含有率の燃料に対して硝酸溶液中での溶解率の経時変化を調べ、速度論的モデルに基づくフィッティングにより、溶解速度の Pu 含有率依存性を調べた。

4 章では、高温過程で生成する  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  系での熔融固化物を対象に、様々な Zr 含有率を持った固溶体試料を対象に、硝酸単独での溶解に対する適用範囲を調べるとともに、溶解率の向上に向けた代替策について論じた。また、MOX 燃料の混入を想定して、 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PuO}_2$  系の固溶体試料も対象とし、Pu 含有の影響についても論じた。

5 章では、主にステンレス系の構造材とジルカロイ製の被覆管やチャンネルボックスとの相互作用で生じる、金属系の燃料デブリの酸溶解性について論じた。事故進展の過程では、金属系の燃料デブリ中に対象元素が溶け込む濃度は極めて小さいと考えられるが、溶解液への対象元素の回収率を向上させる観点では、金属系の燃料デブリに対して溶解可能な手段を確保しておくことが必要である。このため、SUS-Zry の熔融固化物の酸溶解性 (硝酸系、塩酸系) を把握し、回収率向上を目的とした場合の材料としての着目性について論ずることとした。

6 章において、本研究の成果を総括するとともに、分析技術開発及び処理・処分可能性の検討の双方の観点から、福島第一原子力発電所の廃止措置に貢献できる点を整理した。

## 参考文献（1章）

- [1-1] 資源エネルギー庁 第6次エネルギー基本計画，令和3年10月。  
<https://www.meti.go.jp/press/2021/10/20211022005/20211022005.html>
- [1-2] Tanabe F (2011) : Analysis of core melt accident in Fukushima Daiichi-Unit 1 Nuclear Reactor. J Nucl Sci Technol., 48, 1135-1139.
- [1-3] International Research Institute for Nuclear Decommissioning (IRID) (2013) : RFP for innovative approach for fuel debris retrieval. IRID website.  
[http://irid.or.jp/fd/?page\\_id=328](http://irid.or.jp/fd/?page_id=328)
- [1-4] Electric Power Research Institute (EPRI) (2014) : Modular Accident Analysis Program (MAAP) – MELCOR crosswalk Phase 1 study. EPRI technical update, 3002004449, November 2014.
- [1-5] Tokyo Electric Power Company (TEPCO) (2011) : Handout at press conference, November 30, 2011. [in Japanese]  
[http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts\\_111130\\_09-j.pdf](http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_111130_09-j.pdf)
- [1-6] P. Hofmann, "Current Knowledge on Core Degradation Phenomena, a Review", J. Nucl. Mater. 270, (1999), 194-211.
- [1-7] 日本原子力学会 ポジションステートメント（解説），“「燃料デブリ」について”，核燃料部会，2018年11月。<https://www.aesj.net/document/aesj-ps022.pdf>
- [1-8] 廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議，東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ，令和元年12月27日  
<https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/20191227.pdf>
- [1-9] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構，東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン2020，2020年10月6日，  
[https://www.dd.ndf.go.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20201006\\_SP2020FT.pdf](https://www.dd.ndf.go.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20201006_SP2020FT.pdf)
- [1-10] 東京電力ホールディングス株式会社，廃炉中長期実行プラン2021，2021年3月25日，廃炉・汚染水対策チーム会合／事務局会議（第88回），  
<https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2021/03/4-1.pdf>
- [1-11] 燃料デブリ等研究戦略検討作業部会，東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所燃料デブリ等分析について，JAEA-Review 2020-004.
- [1-12] 日本原子力研究開発機構，平成28年度原子力発電施設等安全技術対策委託費（燃料デブリの処理・処分に関する予察的調査）事業 報告書，2017年3月。  
[https://www.nsr.go.jp/nra/chotatsu/yosanshikou/itaku\\_houkoku\\_h28.html](https://www.nsr.go.jp/nra/chotatsu/yosanshikou/itaku_houkoku_h28.html)
- [1-13] Washiya T, Yano K, Kaji N, Yamada S, Kamiya H. Study of treatment scenarios for fuel debris removed from Fukushima Daiichi NPS. Proceedings of 23th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-23); 2015 May 17–21; Chiba, Japan. ICONE23-1953. [CD-ROM]

- [1-14] Akers DW, McCardell RK (1989): “Fission product partitioning in core materials”, Nucl Technol., 87, pp.264-272.
- [1-15] The cleanup of Three Mile Island Unit 2—A technical history 1979 to 1990, EPRI NP-6931, 1990.
- [1-16] Akers DW, Bart G, Bottomley P, Brown A, Cox DS, Hofmann P, Jensen SM, Kleykamp H, Manley AJ, Neimark LA, Trobatas M (1992): TMI-2 examination results from the OECD/CSNI program. Idaho National Engineering Laboratory EG&G Idaho, Inc. EGG-OECD-9168 volumes 1, and 2.
- [1-17] B.E. Burakov, E.B. Anderson, S.I. Shabalev, et al., “The behavior of nuclear fuel in first days of the Chernobyl accident”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 465, (1997), pp1297–1309.
- [1-18] Pazukhin, E.M. (1994): “Fuel-containing lavas of the Chernobyl NPP fourth block: topography”, physicochemical properties, and formation scenario, Radiochemistry, 36, 109–154.
- [1-19] Burakov B.E., Strykanova E.E., Anderson E.B. (1997): “Secondary uranium minerals on the surface of Chernobyl “lava””, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 465, 1309-1311.
- [1-20] 水越清治, 山中 武, “事故により損傷した原子炉施設の廃止措置に係る考察”, 原子力安全基盤機構, 平成 25 年 12 月. JNES-RE-2013-2015.  
<https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/8433504/www.nsr.go.jp/archive/jnes/content/000126496.pdf>
- [1-21] D.W. Akers, E.R. Carlson, B.A. Cook, S.A. Ploger, J.D. Carlson, TMI-2 core debris grab samples—Examination and analysis Part 1&2. EG&G Idaho, Inc. Sep, 1986. GEND-INF-075-Pt.1&2.
- [1-22] L. Brissonneau, H. Ikeuchi, P. Piluso, et al., Material characterization of the VULCANO corium concrete interaction test with concrete representative of Fukushima Daiichi Nuclear Plants. J. Nucl. Mater. 528 (2020) 151860.
- [1-23] 日本原子力研究開発機構, 「廃炉・汚染水対策事業費補助金(燃料デブリの分析精度の向上及び熱挙動の推定のための技術開発)」に係る補助事業; 2020 年度最終報告, 廃炉・汚染水対策事業事務局, <https://dccc-program.jp/files/202108jaea.pdf>
- [1-24] 化学部溶解試験グループ, “使用済燃料の溶解試験”, JAERI-M 91-010, 1991.
- [1-25] R.T. Anderson, “Scoping studies of the alternative options for defueling, packaging, shipping, and disposing of the TMI-2 spent fuel core”, AGNS-35900-1.5-79.
- [1-26] D.L.Evans, “TMI-2 fuel recovery plant feasibility study”, EGG-TMI-6130, 1982.



## 2. 燃料デブリの構成相に係る熱力学的評価

### 2.1 背景及び目的

#### 2.1.1 1Fにおける燃料デブリの堆積状況

福島第一原子力発電所（1F）で発生した過酷事故により、1～3号機の炉心領域に存在委したウラン燃料（ $\text{UO}_2$ ）、ジルカロイ（Zry）、ステンレス鋼（SUS）といった炉心構成材料が高温で反応し、その大部分は圧力容器外に放出され、原子炉建屋内の広範囲な汚染をもたらしつつ、格納容器（PCV）内に堆積したと考えられている。また、2号機については、ミュオン測定により圧力容器内に一定量の燃料デブリの存在が強く示唆されている[2-1]。酸溶解による燃料デブリからの核燃料物質の回収性を評価する上では、燃料デブリ中に存在する U 及び Pu の化学形の把握が不可欠である。事故進展の過程で圧力容器外に放出された燃料デブリの性状については、格納容器内部調査の一環で各種調査装置スミアサンプルや堆積物サンプルが取得され、核種・元素の定量や放射性微粒子の詳細観察など、様々な分析データが蓄積されてきている[2-2-5]。その結果、これらの汚染物サンプル中には  $\text{UO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  の酸化物固溶体（ $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ ）を主成分とする微粒子が見つかっており、 $\text{UO}_2$  と Zry との反応生成物が圧力容器外に放出されたとの仮説を裏付けるものになっている。一方で、圧力容器内部に蓄積された燃料デブリ（圧力容器内燃料デブリ）の構成成分については、本稿執筆時点（2022年3月）において1Fの圧力容器内部へのアクセスが実現していないため、十分な情報が得られていない[2-1]。また、圧力容器外に放出された燃料デブリの相状態は、熔融コア-コンクリート反応（MCCI）によるコンクリート成分の取り込みが顕著である場合を除き、圧力容器内で生成した際の性状を色濃く反映していると考えられる。

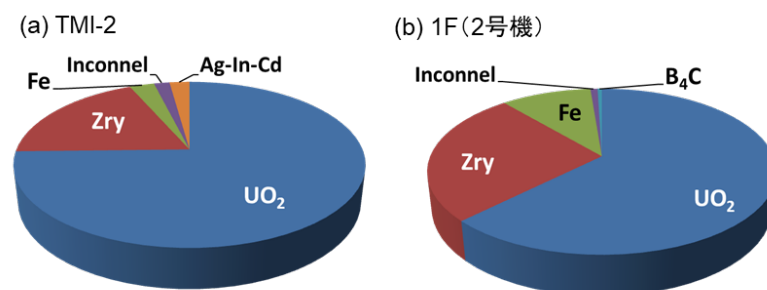
したがって、本研究では、過酷事故によって格納容器内に広く分布した燃料デブリのうち、特に圧力容器内で生成する燃料デブリに着目した。事故進展の過程においては、各種材料間の反応、発生した水蒸気による構造材の酸化、溶融物や脆化した構造材の崩落、炉内構造物の貫通等、複数の過程が複雑に相互作用し極めて複雑な変化をたどると予想される。このため、燃料デブリの構成相を推定する上では、局所的な材料組成や雰囲気条件（温度や酸素ポテンシャル）が時間的・空間的にどのような変化をたどるかを念頭に置きながら進める必要がある。

#### 2.1.2 1FとTMI-2との事故状況の相違

圧力容器内部に燃料デブリが残留した過酷事故の例としては、1979年に米国・スリーマイル島原子力発電所2号機（TMI-2）で発生した炉心溶融事故がある。TMI-2は加圧水型軽水炉（PWR）であり、制御棒として融点の低い Ag-In-Cd 合金が用いられているため、図2-1(a)に示す TMI-2 の炉心材料組成には、有意な量の Ag-In-Cd が含まれる。この事故進展では、Ag-In-Cd 合金（融点約 800 °C）や SUS（融点約 1450 °C）等の比較的融点の低い金属成分が先行して溶融し、より低温の炉心下部に流下して凝固したと考えられている。この凝固物は、炉心下部において燃料集合体や構造材間を閉塞することで増埒のような役割

を果たしている。その結果、炉心中央部における除熱性が大幅に低下し、水蒸気雰囲気下でのジルカロイの酸化と酸化熱の発生、及び燃料の崩落・溶融を促し、最終的には炉心領域中央の大部分において(U,Zr)O<sub>2</sub>を主成分とする溶融物の層（溶融プール）を形成したと考えられている[2-6-8]。

これに対して、1Fは沸騰水型軽水炉（BWR）である。その燃料集合体には Zry 製のチャンネルボックスやウォーターチャンネルを備えていること、燃料集合体を上下で支えるタイプレートや制御棒ブレードのシースに SUS が用いられていること等の理由から、BWRの炉心には、PWR よりも高い割合で金属成分が含まれる。図 2-1(b)は、1F2号機の炉心材料組成を表しているが、TMI-2（同図(a)）と比較して、Zry や Fe の割合が多いことが特徴である。また、同図(b)にわずかに認められるように、1Fにおける制御棒の中性子吸収材には B<sub>4</sub>C が用いられている。この B<sub>4</sub>C の一部は、約 1200°C を超える条件において、制御棒のシースである SUS、及び制御棒ブレードと隣接する燃料集合体の Zry と反応して B-Fe系または B-Fe-Zr 系の溶融体を形成し、これが先行して炉心領域の下部に流下したと考えられている。さらに、1Fの2号機では、事故進展の初期において水蒸気が不足した条件下で材料間の反応が進んだ可能性が高いと指摘されている[2-9]。このような水蒸気枯渇状態においては、Zry の酸化が制限されるため、UO<sub>2</sub> と金属 Zr との反応により、U-Zr-O 系の溶融物が生じる。この溶融物には、高温で酸素濃度の高い相（酸化物メルト）と低い相（金属メルト）の二種類の液相が共存する[2-10]。このうち金属メルトは、溶融物の直接凝固、または SUS との相互作用のいずれかによって、Fe-U-Zr 系の合金を形成する可能性がある[2-11-13]。このような金属相の酸溶解特性は、(U,Zr)O<sub>2</sub>とは異なる可能性がある。



※(a)(b)ともにSUS成分はFeとして表示。

図 2-1 1F と TMI-2 の炉心材料平均組成（重量割合）の比較

### 2.1.3 目的及び実施方針

本章では、压力容器内燃料デブリ中の、特に金属相のように生成割合が小さいと考えられる相（マイナー相）における U、Pu の化学形を評価することを目的とする。U の化学形評価においては、事故進展の途中過程における材料組成、酸素ポテンシャル、温度等、相の安定性に影響すると考えられるパラメータの変化を考慮する必要がある。このような事故進展に伴う各種パラメータの大局的な変化を把握する上では、安全研究分野で用いられる過酷事故解析（SA 解析）が有効と考えられる。SA 解析では、高温過程における主要材料間（SUS/B<sub>4</sub>C、UO<sub>2</sub>/Zry 等）の反応速度、水蒸気による構造材（Zry や SUS）の酸化速度、

熔融物の流下過程といった種々の物理的・化学的モデルを組み込んだ計算コード (SA 解析コード) が用いられる。崩壊熱や注水の有効性といった各種イベントを入力条件とした SA 解析により、事故進展に伴う局所的な材料組成、温度、および構造材の酸化量の時間的変化を評価することができる[2-14]。ただし、通常の SA 解析では、熔融物が固化した後の構成相までは評価できない。高温状態あるいは高温からの冷却過程における安定相を評価したい場合、熱力学平衡計算は SA 解析結果を補完するための有用なツールの 1 つと期待される。既往研究においても、1F の事故進展過程の理解や燃料デブリ性状の概略把握といった観点から、海水塩と燃料成分との反応生成物や MCCI 生成物の概略評価において熱力学平衡計算が用いられている[2-15-16]。

ここで、SA 解析により評価される材料組成、温度、酸化割合の動的なふるまいは、入力条件や反応モデルに応じて広範囲な変化を見せることが多く、解析結果の不確かさも大きい。この点については、想定される様々な条件での熱力学平衡計算を行いその結果を相互比較する感度解析的なアプローチにより、U を含む可能性のあるマイナー相を概略評価できると考えられる。したがって、本章では、1F2 号機の事故進展の特徴を踏まえて、局所的な材料組成、温度、酸化割合の変化を考慮した場合の安定相の変化について、合理的な範囲で複数の評価ケースを設定し、評価を行うこととした。

## 2.2 評価手法

はじめに、1F 2 号機の圧力容器内で想定される事故進展時の材料の熔融過程を考慮し、感度解析のための評価ケースを設定した (2.2.1 参照)。各評価ケースに対応する熱力学平衡計算条件を、SA 解析の結果を用いて設定した (2.2.2 参照)。また、計算結果の質を評価するための予察として、熱力学平衡計算に使用したツール (熱力学データベース) の適用性評価、及び計算系の単純化を行い、その結果を 2.2.3 にまとめた。

### 2.2.1 圧力容器内における材料再配置の候補シナリオ

圧力容器内における材料の再配置挙動は、図 2-2 に示すように、冷却水または水蒸気による燃料デブリの冷却の有効性に応じて、複数の進展ルートを進む。

炉心材料の再配置は、制御棒ブレードの熔融・崩落を端緒に、圧力容器内の有効燃料領域の下部において金属質な閉塞物を形成することから始まる[2-17-19] (図 2-2 (b))。同時に、Zry 製の被覆管とチャンネルボックスは水蒸気によって酸化され、温度が急速な上昇と Zry 製の構造の脆化を招く[2-19]。この段階で、損傷した炉心からの熱除去が不十分な場合、部分的に酸化され脆化した燃料棒とチャンネルボックスは、 $\text{UO}_2/\text{Zr}$  界面での化学反応による液化、または機械的な相互作用によって崩壊し、さらに断片化される (同図 (c))。このようにして形成された閉塞物や瓦礫によって上向きの水蒸気の流れが妨げられる場合、再配置後の材料はさらに加熱され、熔融プールを形成する (同図 (d))。水蒸気の流れが十分に確保されている場合は、再配置後の材料の酸化がさらに進む (同図 (f))。このような「崩壊シナリオ」とは対照的に、初期段階での損傷炉心からの熱除去が温度上昇を回避するのに十分である場合、燃料棒とチャンネルボックスの形状は維持される (同図 (j))。この

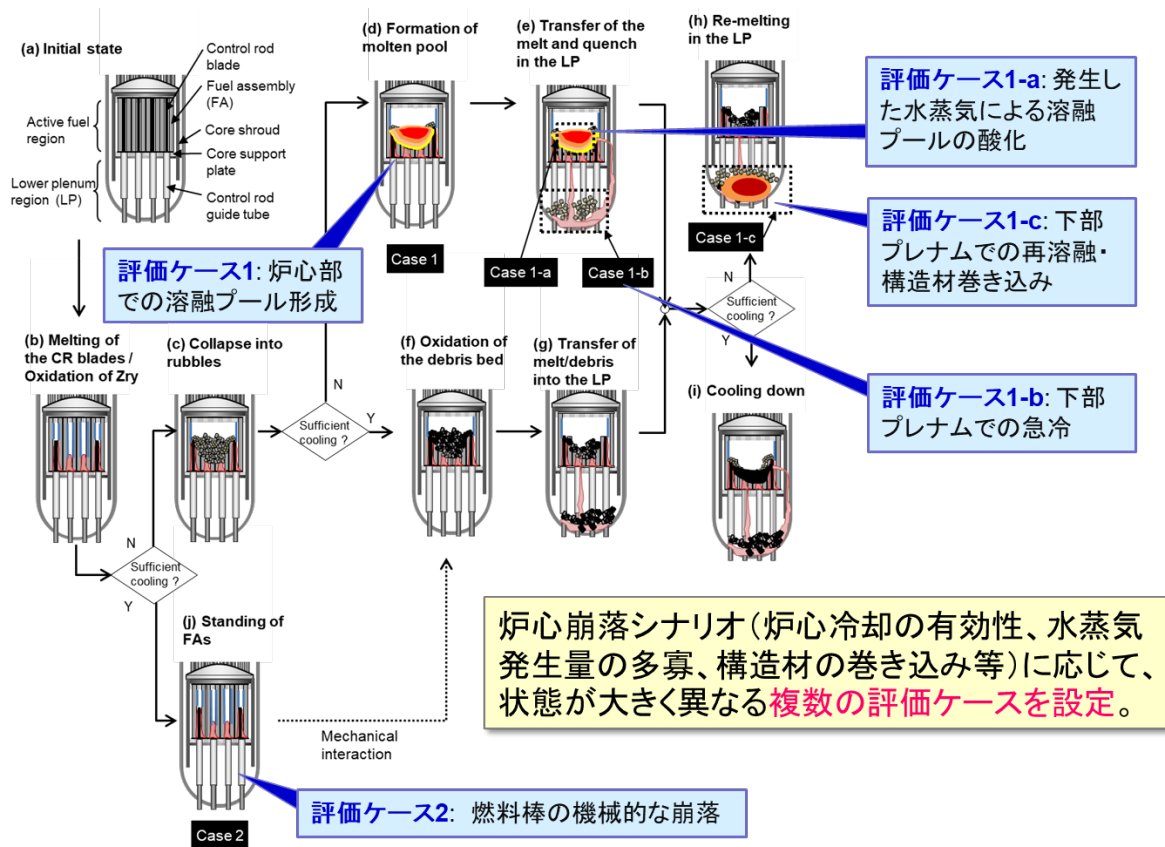


図 2-2 圧力容器内における材料の再配置挙動の進展ルート及び熱力学平衡計算における評価ケースの設定

ような場合、膨張、破裂、及び酸化によって燃料被覆管が変形し、注入された冷却水との機械的相互作用により崩壊する可能性がある。この場合、炉心材料の配置は、同図 (f)と同様の配置をとる。

溶融材料または粒子が下部プレナム領域に移動すると、同領域の保有水によって急冷され、その前の段階で有効燃料領域において形成されていたものと同様の元素組成を持つ固相が生成すると予想される(同図(e)及び(g))。この予想は、TMI-2 燃料デブリの分析において、原子炉下部ヘッドから採取された燃料デブリの U/Zr 比が、炉心中央部の溶融プールから採取したサンプルと類似したことからも裏付けられている[2-6-8]。下部プレナム領域に移行した燃料デブリからの除熱が十分であれば、損傷したコアの形状は維持される(同図(i))。除熱が不十分な場合、下部プレナム部の保有水が蒸発(ドライアウト)することにより燃料デブリが再溶融し、構造材料を侵食することにより、溶融物中の Fe (鋼材成分)の濃度が増加する可能性がある(同図(h))。

このような一連の炉心材料の再配置挙動の中で、構成相を特徴づける特異的な材料組成を示すと思われる状況を対象に評価ケースを割り当て、熱力学平衡計算のための計算条件を設定した。評価ケースとしては、炉心冷却の有効性、水蒸気発生量の多寡、構造材の巻き込み等の炉心崩落シナリオの進展ルートに応じて、損傷状態が大きく異なると考えられる5つのケースを次の通り設定した。各評価ケースが対応する損傷状態は、図 2-2 中に明記した。

まず、評価ケース 1 として、図 2-2(d)に示すように、有効燃料領域での溶融プールの形成を想定し、安定な相が炉内でどのように分布しうるかを調べた。

溶融物が下部プレナム領域に移行すると、水蒸気によるさらなる酸化、保有水との直接接触による急冷、周辺の構造材の浸食といった付加的な相互作用を生じることが予想される。こういった想定は、評価ケース 1 のサブケース（それぞれ評価ケース 1-a、1-b、及び 1-c）とみなし、個別に評価した。評価ケース 1-a は、有効燃料領域に残っていた溶融物が、下部プレナムから立ち上ってきた水蒸気によってさらに酸化され、水蒸気にさらされた状態でゆっくりと固化されるような場合に相当する（図 2-2(e)）。評価ケース 1-b は、有効燃料領域で生成した金属リッチな溶融物が、下部プレナム領域で凝固する場合に相当する（図 2-2(e)）。評価ケース 1-c は、下部プレナム領域で再溶融が起こる場合に相当する（図 2-2(h)）。

一方、評価ケース 2 として、効果的な注水により溶融プールの形成が阻害され、酸化された燃料棒がその構造を維持する場合を想定した（図 2-2(j)）。

## 2.2.2 熱力学平衡計算条件の構築

### 2.2.2.1 評価ケース 1：溶融プールの形成

評価ケース 1 では、溶融プール形成後の元素組成と温度の空間分布を、SA 解析コード Modular Accident Analysis Program 5 (MAAP5) を用いた SA 解析結果から参照した[2-20]。MAAP5 による SA 解析では、図 2-3 に示すように、RPV 内の有効燃料領域が 7 つの放射状リングと 27 の垂直レベルを持つ 189 個のセルに分割され、各セルでの材料組成や温度が出力される仕様となっている。この SA 解析コードでは、SUS-B<sub>4</sub>C-Zr 間の相互作用、UO<sub>2</sub>-Zr 間の相互作用による溶融物の形成、Zry の酸化、及び SUS の酸化がモデル化されている。

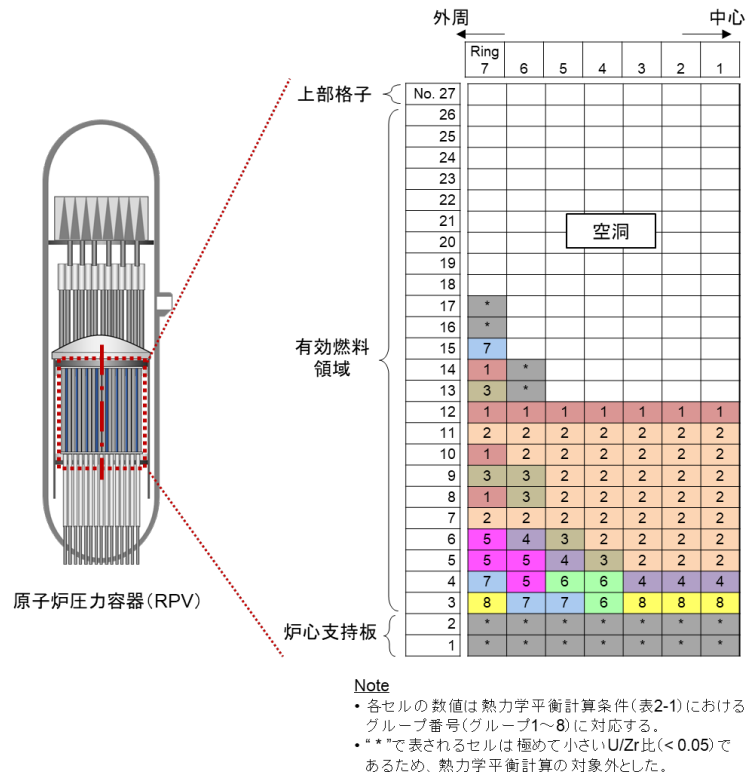


図 2-3 評価ケース 1 の SA 解析における有効燃料領域のノード化及び溶融プール形成時の組成分布

MAAP5 により計算された、2 号機における崩壊熱及び冷却水の注水シナリオに対応した溶融プール形成までの炉心崩落挙動を、図 2-4 に示す。同図は、原子炉スクラムを起点 ( $t = 0$  h) とし、事故進展初期において材料の大規模な再配置が見られた時点の材料組成及び温

度の二次元的な分布（径方向及び軸方向）を、三次元的に表している。同図から読み取れる材料組成及び温度の経時的な挙動は、2.2.1 で想定された評価ケース 1 の状態に至るシナリオと概ね一致している。最初の再配置が起きた直後（ $t=77.0$  h）は、Zr や SUS が先行して崩落することにより、有効燃料領域の下方においてこれら金属成分の重量が大きくなっている。これらの金属が閉塞物となり、炉心下部からの水蒸気の供給を阻害した結果、温度は約 3100K に上昇し、熔融プール形成に至っている（ $t=112.4$  h）。評価ケース 1 の計算条件としては、熔融プールの形成時に相当する 112.4 h での材料の組成分布を用いて、熱力学平衡計算の入力組成を設定した。

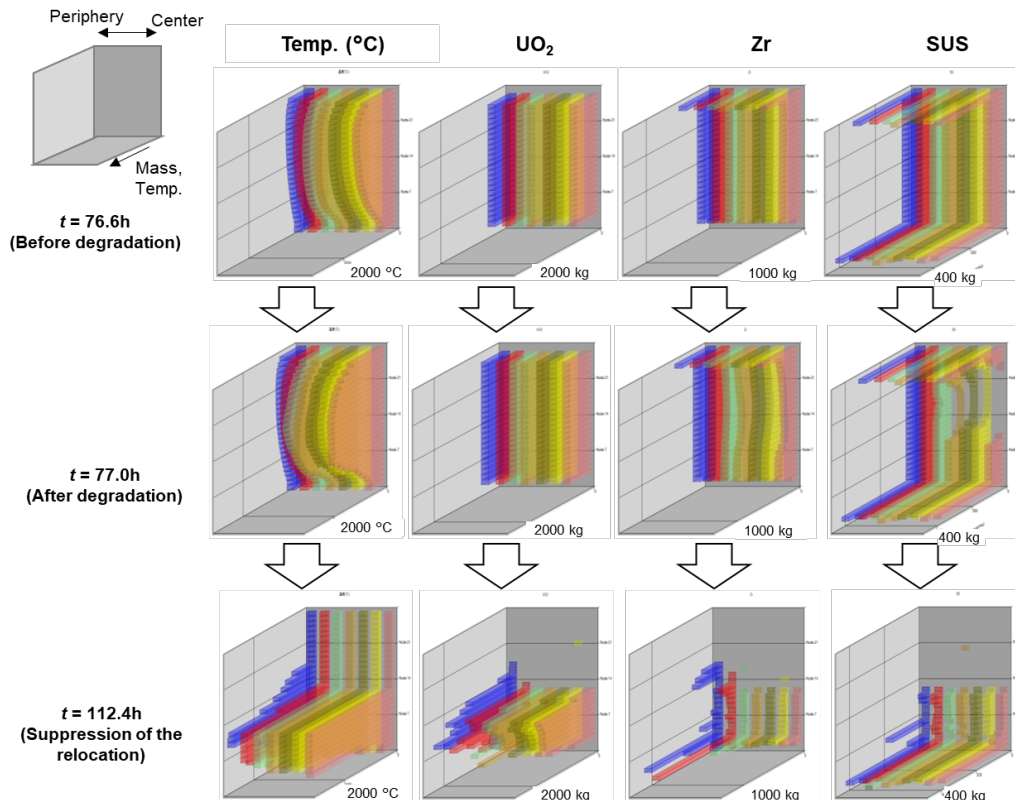


図 2-4 評価ケース 1 における材料組成及び温度分布の経時変化 (MAAP5 による解析結果)

条件設定に際しては、計算回数の合理化の観点から、図 2-3 に示したように、熔融プール形成時の組成が互いに類似するセルをひとつのグループと見なし、189 のセルを 8 つのグループに分類した。組成の類似性は、複数の相への元素の分配挙動に影響を与えると考えられる指標を 3 種類設定し、各指標の特徴によって判断した[2-12]。

- U/Zr 比 : U と Zr の原子比
- O/M 比 : O と、Zr と U の合計の原子比 ( $M = U + Zr$ )
- 鋼材含有率 : 総質量に対する鋼材成分 (SUS) の質量分率。

各グループにおける上記 3 つの指標の範囲を、表 2-1 の左半分にとまとめた。グループ 1~3 は、損傷炉心の大部分を占める、鋼材含有率が小さく O/M 比が比較的高い領域に対応する。グループ 4 と 5 は、損傷炉心の下部領域の一部を占め、鋼材含有率及び O/M 比が中程度の領域に対応する。グループ 6~8 は、損傷炉心の下部または上部に局所的に存在し、O/M 比

が比較的小さい領域に対応する。熱力学平衡計算条件とする質量組成は、同じ組成グループに属するセル全体で平均化された組成を用いた。各グループにおける最高温度 ( $T_{max}$ ) は、SA 解析結果においてそのグループに属するセルの最高値を設定した。全圧はすべての計算で 1 atm とした。各グループの平均組成と  $T_{max}$  を、表 2-1 の右半分にまとめた。計算合理化の観点から、炉心材料の SUS 及び Zry は、それぞれ Fe 及び Zr で代表させた。B<sub>4</sub>C、超ウラン元素 (Pu、Am 等)、及び核分裂生成物元素については、質量が小さく、使用した熱力学データベースにおいて多元系での適用が可能な適切なモデルが存在しないことから、元素系からは除いて評価した。よって、本計算では、U-Zr-Fe-O の四元系を適用した。このような系の単純化が評価結果に与える影響については、2.2.3 で述べる。

次に、表 2-1 に示す条件下で熱力学平衡計算を行い、グループごとに特性線図 (平衡状態における相割合と温度の関係) を作成した。各グループの計算では、組成を固定し、温度を下限値 (800K) から上限値 ( $T_{max}$ ) まで 50K ごとに変化させるステップ計算を実施した。溶融物が凝固する過程では、溶融物中に一定量の酸素が保持されることを想定し、温度をパラメータとするステップ計算において、酸素 (O) の含有率は表 2-1 に示す値で固定した。燃料デブリ中の U の酸化還元状態を議論するため、平衡状態で金属相に分布する U の比率  $R_U$  [mol%] を、次のように定義した。

$$R_U = \frac{N_{U,met}}{N_{U,met} + N_{U,ox}} \times 100 \quad (2-1)$$

ここで、 $N_{U,met}$  及び  $N_{U,ox}$  は、それぞれ金属相及び酸化物相中に存在する U の総モル数を表す。

表 2-1 評価ケース 1 の各グループにおける計算条件

Group	Indices			Mass [ton]	Composition[mol%] U/Zr/Fe/O	$T_{max}$ [K]
	U/Zr	O/M	steel			
1	1.5–2.9	1.3–1.8	<0.02	15.9	26.34/13.63/0.85/59.18	3100
2	0.4–1.5	1.0–1.4	0.01–0.03	83.5	23.65/20.39/2.65/53.31	3100
3	3.4–10	1.6–1.8	<0.01	14.1	29.85/6.73/0.80/62.62	3100
4	0.6–0.9	0.9–1.4	0.05–0.08	10.4	20.12/26.79/5.95/47.14	3100
5	0.3–1.2	0.7–1.4	0.2–0.3	8.1	13.34/27.37/22.61/36.68	3000
6	0.2–0.3	0.5–0.6	0.05–0.08	6.4	12.30/47.66/6.99/33.05	2300
7	0.1–0.2	0.3–0.5	<0.02	7.5	10.82/61.27/0.85/27.06	2000
8	0.2–0.7	0.4–0.8	0.2–0.6	7.8	9.11/26.77/45.21/18.91	1800

### 2.2.2.2 評価ケース 1 のサブケース

評価ケース 1-a から 1-c の熱力学平衡計算条件 (組成及び温度範囲) を表 2-2 に示す。

表 2-2 評価ケース 1 のサブケース(a)~(c)における計算条件

Case	Number of moles [mol]				Temp. range
	U	Zr	O	Fe	
1-a (1)	23.65	20.39	53.31+a, a=0 to 100	2.65	3100 K
1-a (2)	16.77	14.46	66.89	1.88	Lever-rule, up to 3100 K.
1-b (1)	23.65	20.39	53.31	2.65	Single point calculation searching for $T_{liq}$ (set $F-(U,Zr)O_2$ phase = 0)
1-b (2)	38.4	31	Given by $p(O_2)$ fixed at $10^{-5}$ , $10^{-15}$ , $10^{-25}$ , $10^{-35}$ , $10^{-45}$ [atm]	26.4	Lever-rule,
1-c	23.65	20.39	53.31	2.65+b b = 0 to 31	Lever rule with searching for $T_{sol}$ (set LIQUID phase = 0)

### (1) 評価ケース 1-a

熔融プールの酸化に伴う元素の分配挙動の変化、及び酸化された熔融プールにおける平衡状態を、二段階の計算で評価した。

まず、温度一定の条件において、システム内の酸素の総量を増加させるステップ計算により、熔融プールの酸化に伴う各相（金属相及び酸化物相）の組成の変化を調べた（表 2-2 の評価ケース 1-a (1) を参照）。熔融プールの初期組成は、評価ケース 1 で考慮した 8 グループのうち、最大質量を占めるグループ 2 の組成を参照した（表 2-1 参照）。ステップ計算では、温度を 3100 K（グループ 2 の  $T_{max}$ ）に固定し、初期組成から酸素量を増加させることにより、様々な酸素量における平衡相割合及び平衡酸素分圧  $p(O_2)$  を評価した。

次に、水蒸気との平衡を仮定して決定された酸素量を設定した条件のもと、温度によるステップ計算を実行し、熔融プールが酸化された条件での平衡状態における安定相を評価した（表 2-2 の評価ケース 1-a (2) を参照）。熔融プール中の酸素量は、次式で表される水蒸気 ( $H_2O$ ) の解離反応を想定した場合の  $p(O_2)$  を計算し、U-Zr-Fe-O 系においてその  $p(O_2)$  を与える酸素量として設定した。

$$\begin{aligned} \text{解離反応} : H_2O &= H_2 + \frac{1}{2}O_2 \\ \log_{10} p(O_2) &= \frac{2}{\ln 10} \left( \frac{\Delta G_r}{RT} + \log_{10} \frac{p(H_2O)}{p(H_2)} \right) \end{aligned} \quad (2-2)$$

ここで、 $\Delta G_r$ 、 $R$ 、 $T$ 、 $p(H_2O)$ 、及び  $p(H_2)$  はそれぞれ、 $H_2O$  の解離反応によるギブズエネルギー変化 [ $J \text{ mol}^{-1}$ ]、気体定数 [ $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]、温度 [K]、 $H_2O$  の分圧[atm]、及び  $H_2$  の分圧[atm]を表す。



## (2) 評価ケース 1-b

下部プレナム領域に熔融物が移行すると、発生した水蒸気により、金属メルト中の表面と内部とで酸素ポテンシャルが大きくばらつく可能性がある。そこで、水蒸気と接触条件下にある金属メルトを想定し、様々な  $p(\text{O}_2)$  条件下での熱力学平衡計算を行った。

まず、有効燃料領域から下部プレナム領域に移行した可能性のある金属メルトの組成を求めるため、グループ 2 の組成を用いて一点平衡計算を行い、液相線温度（固相の量がゼロである最低温度）での平衡組成を求めた（表 2-2 の評価ケース 1-b (1) 参照）。この条件では、液相は氧化物メルトと金属メルトに分かれるため、このうちの金属メルトの組成を初期組成とした。

次に、 $p(\text{O}_2)$  を幅広く設定し、一定の  $p(\text{O}_2)$  の下で、温度のステップ計算を行った（表 2-2 の評価ケース 1-b (2) を参照）。ステップ計算における  $p(\text{O}_2)$  の値は、 $10^{-45}$ 、 $10^{-35}$ 、 $10^{-25}$ 、 $10^{-15}$ 、 $10^{-5}$  atm に設定した。 $p(\text{O}_2)$  の最小値である  $10^{-45}$  atm は、金属相に Zr がある程度の割合で保持されるような還元性の条件である。これは、金属メルトの内部において水蒸気による酸化の影響をほぼ受けずに凝固が進む場合に該当する。 $p(\text{O}_2)$  の最大値である  $10^{-5}$  atm は、水蒸気との平衡を仮定した酸化性の条件である。これは、金属メルトの表面が水蒸気と接触した状態で凝固が進む場合に該当する。

## (3) 評価ケース 1-c

本サブケースでは、下部プレナム領域での再熔融により熔融物中の鋼材含有率が増加する場合を想定し、鋼材含有率による相平衡への影響を調べた。評価ケース 1-a 及び 1-b と同様に、熔融プールの組成として、評価ケース 1 におけるグループ 2 の組成を用い、初期組成とした（表 2-1 参照）。本サブケースでは、鋼材含有率を初期組成（2.65 mol%）から増加させるステップ計算を実施した（表 2-2 の評価ケース 1-c 参照）。鋼材含有率の最大値は、グループ 2 を形成する材料の質量（83.5 t、表 2-1 参照）と、下部プレナム領域の構造材（制御棒ガイドチューブ）の質量（17.4 t [2-21]）から約 18 wt.% と評価し、この鋼材含有率に相当するモル数の Fe を初期組成に加えることで再現した。様々な鋼材含有率のもとでの固相線温度（ $T_{\text{sol}}$ ）における安定相を、この原理（lever-rule）をベースとした熱力学平衡計算により決定した。

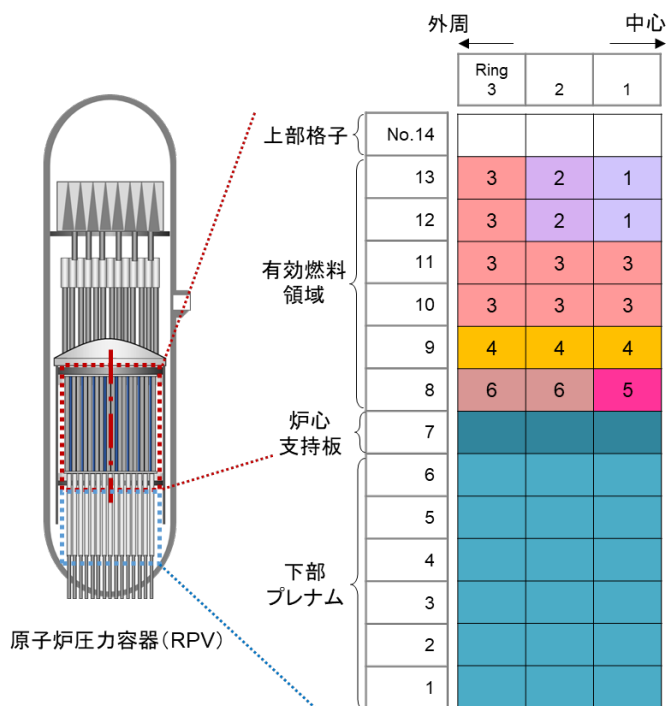
### 2.2.2.3 評価ケース 2：熔融プールを形成しない条件での燃料棒の酸化

本評価ケースの材料組成及び温度条件は、SA 解析コード MELCOR ver1.8.5[2-22]を用いて石川らが行った SA 解析結果[2-23]を参照して設定した。MELCOR を用いた SA 解析では、図 2-5 に示すように、有効燃料領域、炉心支持板、及び下部プレナム領域で構成される対象領域が、3 つの放射状リングと 14 の垂直レベルからなる 42 個のセルに分割され、各セルでの材料組成及び温度の経時変化が出力される。SA 解析で得られた材料の再配置挙動を、評価ケース 1 と同様に図 2-6 に示す。評価ケース 1 と同様に、事故進展の最初期においては、Zry の酸化と SUS の崩落が先行して起こる（同図  $t = 77.7$  h）。炉心温度は最高で 2400 K まで到達し、この条件では  $\text{UO}_2$  と Zry が部分的に反応して炉心下部に移行す

る（同図  $t=79.2\text{ h}$ ）。同図から読み取れる材料組成及び温度の経時的な挙動は、2.2.1 で想定された評価ケース 2 の状態に至るシナリオと概ね一致している。評価ケース 2 の計算条件としては、金属系の材料の崩落がほぼ終了した  $t=79.2\text{ h}$  での材料の組成分布を用いて、熱力学平衡計算の入力組成を設定した。

条件設定に際しては、評価ケース 1 と同様に、有効燃料領域のセルを、組成の類似性から 6 つのグループに分類した（図 2-5 参照）。この SA 解析結果では、下部プレナム領域に燃料は移行していないことから、下部プレナム領域は計算の対象外とした。各グループ

の平均組成と最高温度を表 2-3 にまとめて示す。鋼材成分は、炉心支持板直上のグループ 6 にのみ含まれていた。グループ 1~5 は O-U-Zr 三元系によって構成され、U/Zr 比及び O/M 比の変化に応じて各グループが設定されている。評価ケース 1 と同様に、各グループにおける特性線図の作成及び式(2-1)で表される金属相への U 移行率  $R_U$  を評価した。



**Note**

- 各セルの数値は熱力学平衡計算条件(表2-3)におけるグループ番号(グループ1~6)に対応する。
- 本評価ケースのSA解析では炉心支持板及び下部プレナム領域にUは移行していないため、これらの領域は熱力学平衡計算の対象外とした。

図 2-5 評価ケース 2 の SA 解析における有効燃料領域のノード化及び燃料棒崩落時の組成分布

表 2-3 評価ケース 2 の各グループにおける計算条件

Group	Indices			Mass [ton]	Composition [mol%] U/Zr/Fe/O	$T_{\max}$ [K]
	U/Zr	O/M	steel			
1	7-8	2	0	12.2	29.42/3.91/0/66.67	2400
2	2.8-2.9	1.7	0	13.1	27.36/9.65/0/62.99	2400
3	1.2-1.6	1.5-1.6	0	58.2	23.63/15.85/0/60.53	2400
4	0.8-1.1	1.4-1.6	0	25.4	18.54/20.80/0/60.66	2200
5	0.4	0.9	0	11.1	15.76/35.69/0/48.55	2000
6	0.4	0.6-0.7	0.1-0.2	28.6	13.60/36.32/16.67/33.40	1800

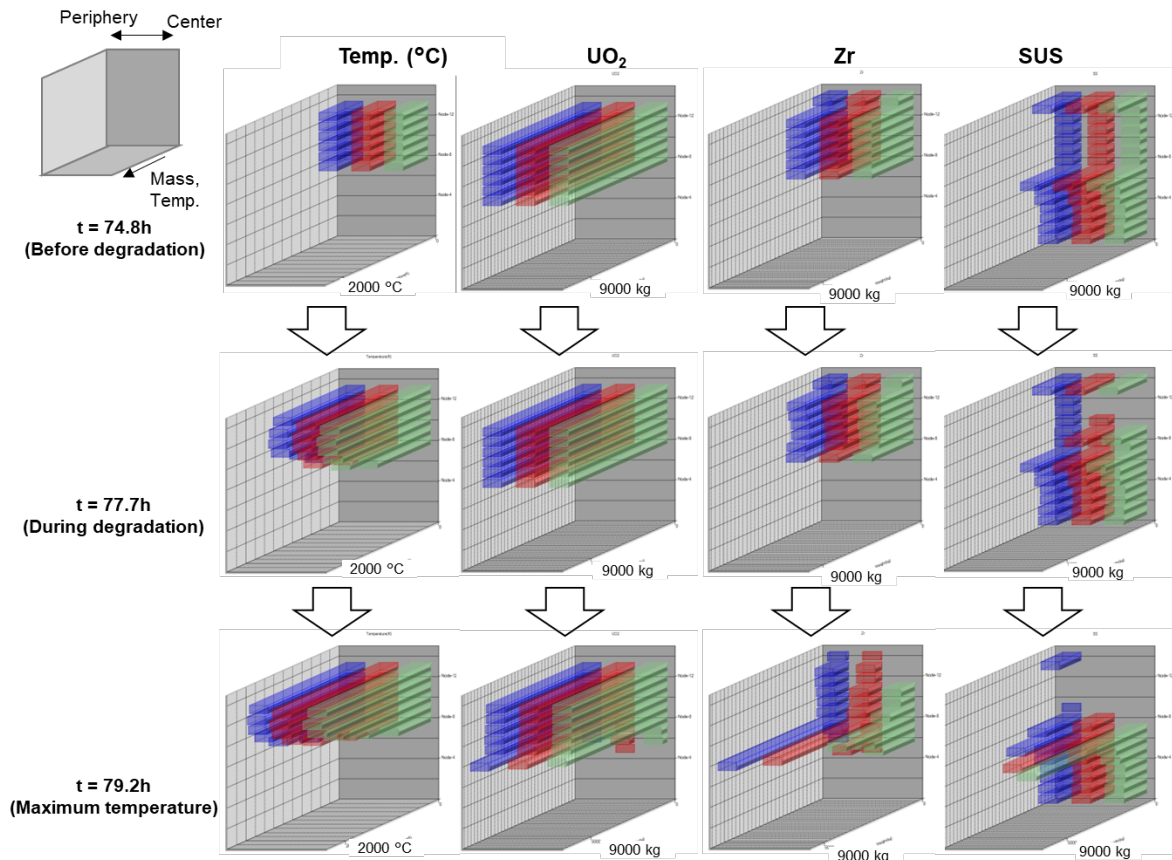


図 2-6 ケース 2 における材料組成及び温度分布の経時変化  
(MELCOR 1.8.5 による解析結果)

### 2.2.3 熱力学解析ツール

熱力学平衡計算の実行には Thermo-Calc ソフトウェアを用いた[2-24]。元素系は、圧力容器内の主要材料を簡略化し、U-Zr-Fe-O 四元系とした。熱力学データベースには、以下の利点を考慮して、原子力材料系の溶体データベースである NUCLEA ver.2010-2 (NUCL10) を用いた[2-25]。

- 基本的な二元系 (U-O、Zr-O、Fe-O、U-Zr、U-Fe、Fe-Zr) の計算状態図が、実験的に得られた状態図と概ね整合している[2-26]。
- 擬似二元系及び三元系において、U の各相への分配挙動に影響する特徴 (例えば、U-Zr-O 系の液相の混和性ギャップ、 $\text{UO}_2\text{-FeO}$  系、 $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$  系、および  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  系の相境界) が、実験での傾向と概ね整合している[2-26-28]。

#### 2.2.3.1 熱力学データベースの適用性

本章で用いた熱力学データベースは、熱力学的パラメータの評価自体は精度よく行われており、U-Zr-Fe-O 四元系の平衡状態をある程度再現可能と考えられる。しかしながら、実際の溶融物の凝固過程は、溶融物中の局所的な組成のばらつきや温度勾配、固相中の拡

散過程が遅い等の要因により、厳密には平衡から外れて状態で進行する。このため、凝固過程に対して平衡計算を適用することは、厳密な意味では適切とはいえないものの、実用面では、簡略化された系で熱力学的平衡を仮定することにより、相状態を大まかに再現できる場合がある。この場合、計算値と実験データが整合する範囲を見極める必要がある。このため本節では、実験的に観察された固相が熱力学平衡計算で再現可能かという点についての洞察を得るために、既往研究における炉心材料の溶融・固化試験で認められた相状態の実験データを参照しつつ[2-10, 12, 13, 29, 30]、計算結果との比較を行った。熱力学平衡計算条件には、実験で対象とした溶融物の平均元素組成と温度範囲を用い、表 2-4 のように設定した。

表 2-4 既往研究での溶融・凝固実験を対象とした熱力学平衡計算条件

Case No.	Elemental composition [mol%]				Range of temperature	ref. info.
	U	Zr	O	Fe		
U-Zr-O						
A01	10.2	50.7	39.1		up to 2567K	OUZr_1 in [2-10]
A02	13.9	40.1	46.0		up to 2567K	OUZr_2 (O-rich melt) in [2-10]
A03	16.2	53.6	30.2		up to 2567K	OUZr_2 (O-poor melt) in [2-10]
A04	17.3	32.0	50.7		up to 2567K	OUZr_3 (O-rich melt) in [2-10]
A05	28.0	48.4	23.6		up to 2567K	OUZr_3 (O-poor melt) in [2-10]
U-Zr-Fe-O (sub-oxidized)						
A06	15.83	10.04	1.64	72.50	up to 3000 K <sup>a</sup>	MA-1 (O-poor melt) in [2-12, 13]
U-Zr-Fe-O (fully oxidized)						
A07	1.83	2.11	51.97	44.09	up to 2400 K <sup>a</sup>	Eutectics in UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -FeO <sub>1+x</sub> in [2-29]
A08 (1)	8.56	7.86	63.28	20.29	up to 3000 K <sup>a</sup>	K-4 composition in [2-30]
(2)	8.56	7.86	$p(\text{O}_2) = 0.21\text{atm}$	20.29	$T > T_{\text{sol}} (= 1674\text{ K})$	K-4 composition in [2-30]
	8.37	7.68	64.11	19.84	$T < T_{\text{sol}} (= 1674\text{ K})$	

各計算条件での計算結果（固相線温度  $T_{\text{sol}}$  における相の種類と内訳）を、実験結果と比較して表 2-5 に示す。比較の結果、計算結果と実験結果との整合性について以下の点が確認され、事故進展において U が分配される可能性のある相をスクリーニングの上では当該データベースが有用であると判断された。

- 計算結果において、固相線温度で生成する固相は、実験結果と定性的には一致した。
- $\alpha\text{-(Zr,U)(O)}$  や  $\text{Fe}_2(\text{Zr,U})$  といった金属間化合物中の U の含有率について、概ね再現されている。
- 実験中の凝固過程における酸素ポテンシャルや温度などの変動を考慮するためには、

複数の条件下で熱力学平衡計算を繰り返す必要がある。

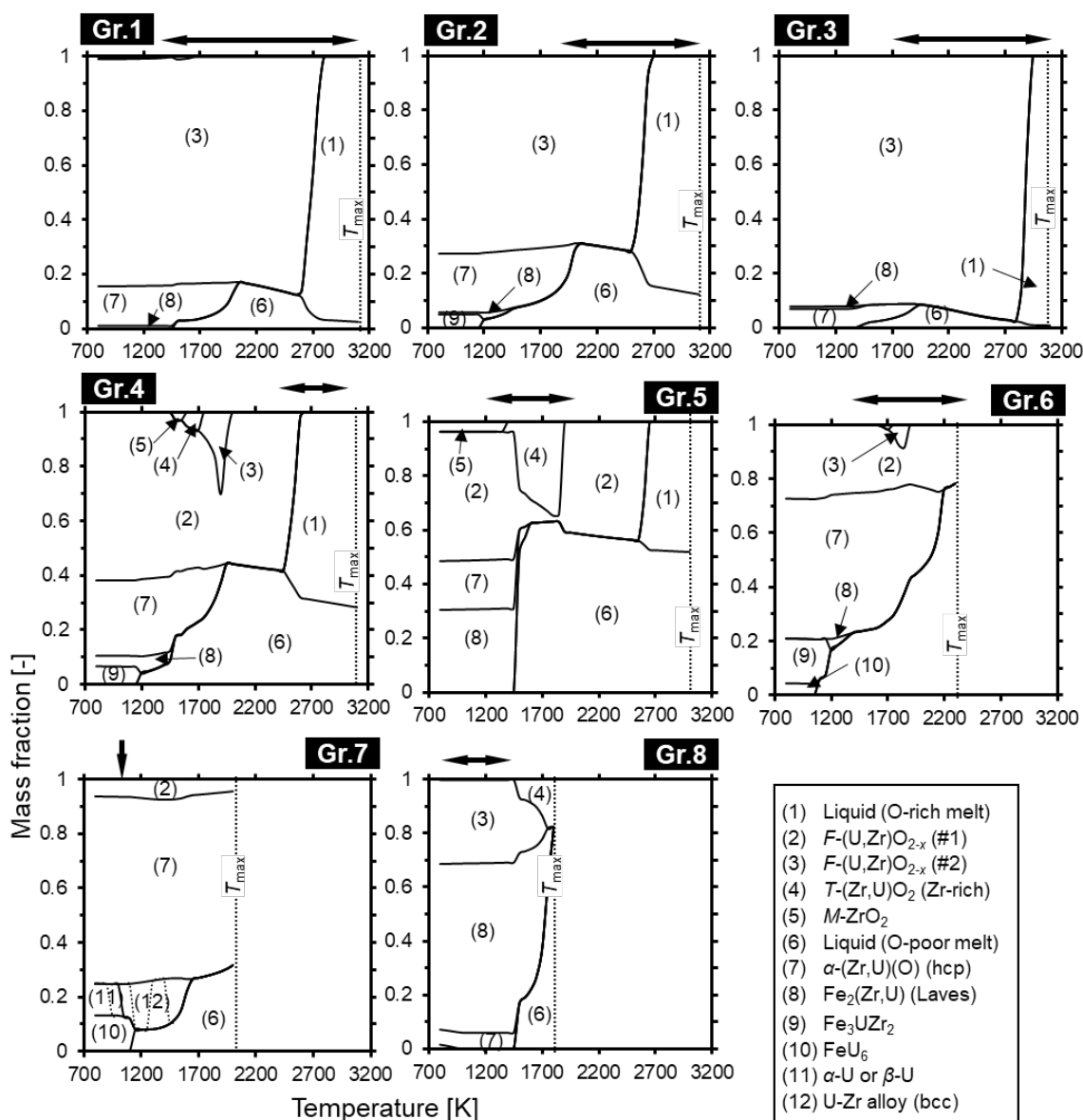
表 2-5 既往研究での溶融・凝固実験を対象とした熱力学平衡計算結果

Case	Calc. Fraction Formula	Exp. Fraction Formula
A01	$T_{liq} = 2268$ K, Primary phase: $F-(U_{0.31}Zr_{0.69})O_{1.7}$ $T_{sol} = 1702$ K 27.8 mol% $F-(U_{0.98}Zr_{0.02})O_{2.0}$ 72.1 $\alpha-(Zr_{0.98}U_{0.02})O_{0.40}$ 0.1 $bcc-(U_{0.51}Zr_{0.49})$	$T_{max} = 2567$ K  23 mol% $(U_{0.86}Zr_{0.14})O_{1.8}$ 76 $\alpha-(Zr_{0.97}U_{0.03})O_{0.34}$ 1 $(U_{0.96}Zr_{0.04})$ -alloy
A02	$T_{liq} = 2389$ K, Primary phase: $F-(U_{0.53}Zr_{0.47})O_{1.7}$ $T_{sol} = 2024$ K 45.3 mol% $F-(U_{0.81}Zr_{0.19})O_{1.9}$ 54.7 $\alpha-(Zr_{0.97}U_{0.03})O_{0.43}$	$T_{max} = 2567$ K  46 mol% $(U_{0.77}Zr_{0.23})O_{1.8}$ 54 $\alpha-(Zr_{0.96}U_{0.04})O_{0.35}$
A03	$T_{liq} = 2274$ K, Primary phase: $F-(U_{0.54}Zr_{0.46})O_{1.7}$ $T_{sol} = 1702$ K 18.1 mol% $F-(U_{0.98}Zr_{0.02})O_{2.0}$ 63.5 $\alpha-(Zr_{0.98}U_{0.02})O_{0.40}$ 18.4 $bcc-(U_{0.51}Zr_{0.49})$	$T_{max} = 2567$ K  ND $(U_{0.92}Zr_{0.08})O_{2.0}$ ND $\alpha-(Zr_{0.97}U_{0.03})O_{0.37}$ ND $(U_{0.91}Zr_{0.09})$ -alloy
A04	$T_{liq} = 2463$ K, Primary phase: $F-(U_{0.61}Zr_{0.39})O_{1.7}$ $T_{sol} = 2025$ K 58.5 mol% $F-(U_{0.81}Zr_{0.19})O_{1.9}$ 41.5 $\alpha-(Zr_{0.97}U_{0.03})O_{0.43}$	$T_{max} = 2567$ K  59 mol% $(U_{0.87}Zr_{0.13})O_{1.9}$ 41 $\alpha-(Zr_{0.96}U_{0.04})O_{0.35}$
A05	$T_{liq} = 2431$ K, Primary phase: $F-(U_{0.58}Zr_{0.42})O_{1.7}$ $T_{sol} = 1702$ K 18.5 mol% $F-(U_{0.98}Zr_{0.02})O_{2.0}$ 39.5 $\alpha-(Zr_{0.98}U_{0.02})O_{0.40}$ 42.0 $bcc-(U_{0.51}Zr_{0.49})$	$T_{max} = 2567$ K  ND $(U_{0.9}Zr_{0.1})O_2$ ND $\alpha-(Zr_{0.97}U_{0.03})O_{0.37}$ ND $(U_{0.94}Zr_{0.06})$
A06	$T_{liq} = 2846$ K, Primary phase: $F-(U_{0.67}Zr_{0.33})O_{1.9}$ $T_{sol} = 1342$ K 15.6 wt% $Fe_{2.3}(U_{0.11}Zr_{0.89})$ -Laves 68.6 $Fe_{2.0}(U_{0.75}Zr_{0.25})$ -Laves 13.3 $\gamma$ -Fe 2.5 $F-UO_{2.0}$	$T_{max} = 2773$ K  ND $(Fe_{0.76}Cr_{0.14}Ni_{0.1})_{2.4}(U_{0.14}Zr_{0.86})$ ND $(Fe_{0.76}Cr_{0.1}Ni_{0.14})_{2.2}(U_{0.72}Zr_{0.28})$ ND $(Fe_{0.55}Cr_{0.43}Ni_{0.02})$ alloy ND $(U_{0.87}Zr_{0.13})O_2$
A07	$T_{liq} = 1801$ K, Primary phase: $\delta$ -Fe $T_{sol} = 1564$ K 76.9 wt% $FeO_{1.05}$ -wüstite 13.5 $F-(U_{0.72}Zr_{0.1}Fe_{0.18})O_{1.8}$ 6.6 $T-(U_{0.05}Zr_{0.93}Fe_{0.02})O_{2.0}$ 3.0 $\gamma$ -Fe	$T_{eut} = 1583$ K ND $FeO_{1.059}$ -wüstite ND $(U_{0.79}Zr_{0.11}Fe_{0.1})O_2$ ND $(U_{0.21}Zr_{0.58}Fe_{0.21})O_2^a$
A08	Only results of the case A08(2) are mentioned here. $T_{liq} = 2050$ K, Primary phase: $T-(U_{0.06}Zr_{0.92}Fe_{0.02})O_{2.0}$  $T_{sol} = 1674$ K 48.0 wt% $U_3O_8$ 20.9 $T-(U_{0.01}Zr_{0.94}Fe_{0.05})O_{2.0}$ 31.1 $FeO_{1.33}$ -spinel  $T_{trans} = 1321$ K ( $U_4O_9 + U_3O_8 + FeO_{1.5} \rightarrow FeUO_4$ ) 19.6 wt% $M-ZrO_2$ 43.9 $U_4O_9$ 4.7 $FeUO_4$ 31.8 $FeO_{1.5}$ -hematite	(Determined from XRD analysis) 4 wt% $U_3O_8$ 23 $UO_{2.2}$ 27 $T-ZrO_2$ 20 $Fe_3O_4$ 15 $Fe_2O_3$ 10 $FeUO_4$

$T_{\text{trans}} = 560 \text{ K} (\text{U}_4\text{O}_9 + 2\text{FeO}_{1.5} \rightarrow 2\text{FeUO}_4 + 2\text{UO}_2)$ 21.7 wt% $F\text{-UO}_{2.0}$ 19.6 $M\text{-ZrO}_2$ 33.3 $\text{FeUO}_4$ 25.4 $\text{FeO}_{1.5}\text{-hematite}$	
---	--

ND, Not determined.

a, The U and Fe contents are expected to have been overestimated due to the contribution from surrounding phases.



Note:

Arrows at the top side represent range of the temperature indicated at 112.4 h for each group.

図 2-7 ケース 1 の各グループにおける特性線図の計算結果

## 2.3 評価結果

### 2.3.1 評価ケース 1：溶融プールの形成

評価ケース 1 の各グループについて計算された特性線図（平衡状態における相割合と温度の関係）を図 2-7 に示す。各パネルには、熱力学平衡計算における温度の上限値として  $T_{\max}$ （SA 解析結果において、各グループに属するセルが示す最高温度）を縦の破線で示している。また、溶融プール形成時の相分布を評価するため、各パネルの上面には、SA 解析において溶融プールが形成した段階（ $t=112.4$  h）での各グループの温度範囲を、矢印（片頭または両頭）にて示している。

まず、溶融プール形成時（ $t=112.4$  h）の状態について述べる。図 2-3 に示すグループ 1 から 4 に属する領域（溶融プールの大部分を占める領域）では、固相が安定となる比較的低温側の領域から、液相が安定となる高温側の領域まで広範囲な温度条件を含んでいる。グループ 1 から 4 に属するセルの中でも、特に溶融プールの中央部から外周部にかけてのバルク領域に位置するセルは高温条件にあり、図 2-7 では、酸化物メルトと金属メルトの 2 種類の液相が混在している。一方、グループ 1 から 4 に属するセルの中で炉心下部や溶融プールの表面に近いセルでは比較的低温が維持されており、図 2-7 では、 $F-(U,Zr)O_{2-x}$ （ $F$ ：蛍石型の立方晶相）や  $\alpha-(Zr,U)(O)$  などの固相が安定となる。グループ 5（溶融プール下部の周辺部）では、比較的低温が維持され、 $F-(U,Zr)O_{2-x}$ 、 $M-ZrO_2$ （ $M$ ：単斜晶相）、 $\alpha-(Zr,U)(O)$ 、及び  $Fe_2(Zr,U)$  等の固相が安定となる。グループ 6（溶融プール下部）では、 $F-(U,Zr)O_{2-x}$ 、 $\alpha-(Zr,U)(O)$ 、及び金属メルトからなる固液混合物で構成される。グループ 7 及び 8（炉心支持板の直上）は、 $F-(U,Zr)O_{2-x}$ 、 $\alpha-(Zr,U)(O)$ 、 $Fe_2(Zr,U)$ 、 $FeU_6$ 、及び U-Zr 合金のように、他のグループよりも多様な化合物から構成された。

次に凝固が進んだ状態として、固相線温度での相状態について述べる。各グループの固相線温度（ $T_{sol}$ ）で安定な各相の質量分率と元素組成を、表 2-6 に示す。すべてのグループに共通して様々な元素組成または結晶構造をもった  $(U,Zr)O_{2-x}$  が確認されたが、金属相の種類については、グループごとに異なる特徴が認められた。グループ 1～3 では、固相線温度において  $\alpha-(Zr,U)(O)$ （hcp 相）と  $Fe_2(Zr,U)$ （Laves 相）が確認されたが、グループ 2 では、 $Fe_{0.50}U_{0.18}Zr_{0.32}$ （ $\chi$  相）も確認された。これは、グループ 2 の平均組成における O/M 比が、グループ 1 及び 3 よりも低いことを反映していると考えられる。グループ 4 及び 5 では、 $\alpha-(Zr,U)(O)$ 、 $Fe_2(Zr,U)$ 、及び  $Fe_{0.50}U_{0.18}Zr_{0.32}$  が形成されたが、グループ 1～3 と比較して  $Fe_2(Zr,U)$  の生成割合が高い。これは、グループ 4 及び 5 の鋼材含有率がグループ 1～3 よりも高く、かつ U/Zr 比が小さいことを反映していると考えられる。グループ 6～8 では、 $Fe_{0.50}U_{0.18}Zr_{0.32}$ 、 $FeU_6$ 、U-Zr 合金（bcc）等の U を含む多様な金属相が含まれている。

各グループの固相線温度における金属相への U の移行率（ $R_U$ ）の値を表 2-6 にまとめて示す。損傷炉心の上部（グループ 1～5）よりも下部（グループ 6～8）の方が、金属相に U が移行しやすい条件であることが分かる。

表 2-6 固相線温度における安定相及び金属相への U 移行率  $R_U$  (評価ケース 1)

Group	$T_{sol}$ [K]	Equilibrium phase fraction [wt.%]	$R_U$ [mol%]
1	1458	84.1	0.19
		0.3	
		14.6	
		1.1	
2	1179	73.1	2.9
		21.7	
		1.1	
		4.2	
3	1384	92.2	0.095
		6.9	
		0.9	
4	1179	61.6	5.7
		27.6	
		3.8	
		7.0	
5	1458	46.7	2.5
		4.0	
		18.2	
		31.2	
6	1035	27.5	32
		51.5	
		16.6	
		4.5	
7	1061	6.4	81
		68.9	
		13.4	
		11.3	
8	1393	30.8	7.3
		6.0	
		63.2	

### 2.3.2 評価ケース 1-a : 溶融プールの酸化

溶融プール中の O/M 比の増加に伴う平衡酸素分圧、各相のモル分率、及び溶融物中の元素組成の変化を、図 2-8 に示す。プロットの左端には、参照値として、グループ 2 の平均組成に相当する O/M 比の位置を垂直の破線で示した。O/M 比が 2 に近づくと、金属メルトのモル分率が減少し、その中の Fe 濃度が増加することが分かる。O/M 比が約 2.1 において金属メルトが消失し、それよりも高い O/M 比では、酸化物メルト (Fe を少量含む) の減少と、気相 (主成分は  $O_2$  と  $UO_3$ ) の増加が認められた。

水蒸気と溶融物との相互作用を考える場合、分圧比  $p(H_2O)/p(H_2)$  の範囲として 0.1~10 を仮定し、式(2-2)を用いて  $p(O_2)$  を評価すると、 $p(O_2)$  は  $10^{-4.4} \sim 10^{-0.4}$  atm の範囲となる。これは、図 2-8 上部に示されているように、O/M 比が約 2.1 の条件に対応する。したがって、系の O/M 比が 2.1 に相当する量の酸素量を与えた条件において、温度によるステップ計算を実施した。図 2-9 に、この条件で計算された特性線図を示す。この条件では、U は酸化物相としてのみ存在しており、 $F-(U,Zr,Fe)O_{2+x}$  (立方晶相) または  $T-(Zr,U,Fe)O_{2-x}$  (正方晶相) として存在した。



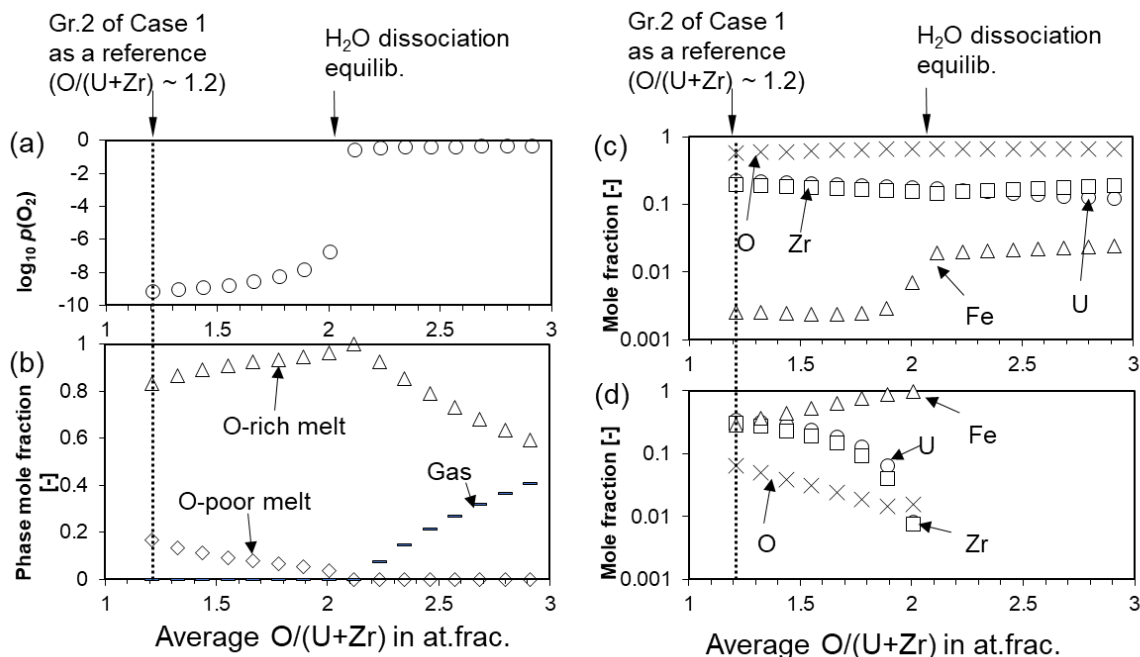


図 2-8 溶融プールの O/M 比の増加に伴う平衡状態 (3100 K) の変化 :  
 (a) 平衡酸素分圧, (b) 相割合, (c) 酸化物メルトの組成, (d) 金属メルトの組成

なお、同図の計算結果には、二つの疑わしい特徴が表れている。ひとつは、1985~2275K の範囲において、組成の異なる 2 種類の立方晶相が共存している点である (同図では U 含有率の高い相を #1 で、Zr 含有率の高い相を #2 で表している)。この傾向は、使用した熱力学データベースにおける U-Zr-O 三元系の熱力学モデルを反映したものである。この三元系の計算状態図では、同様の温度範囲において、二種類の組成をもつ  $F-(U,Zr)O_{2+x}$  が混在する[2-31,32]。しかしながら、実験データの不足から、このような固相の混和性ギャップの存在について確証は得られていない。

第二に、2074~2189K の範囲において、少量の  $U_3O_8$  が認められる。高压条件 (100 MPa) で測定された  $U_3O_8$  の融点が  $2010 \pm 100$  K であること[2-33]、また、Guéneau らが評価した  $U_3O_8 \leftrightarrow UO_{2+x} + Gas$  が平衡となる温度 (不変点) が 2032 K であること[2-34]を踏まえると、これらの測定値や評価値よりも高い温度範囲での  $U_3O_8$  の形成は疑わしい。

このように、中程度の温度領域において疑わしい特徴が認められるものの、低温側ではそのような特徴は認められない。図 2-9 より、固相線温度 ( $T_{sol}$

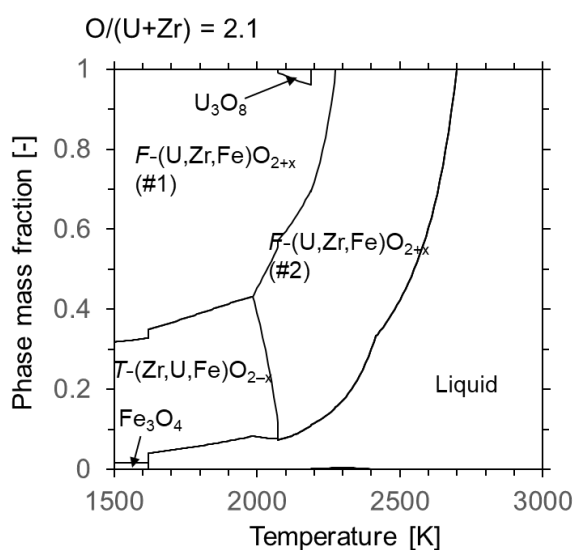


図 2-9 O/M 比 = 2.1 における特性線図 (評価ケース 1-a)

~1620 K) では、 $F-(U_{0.968}Zr_{0.018}Fe_{0.014})O_{2.11}$  (67.2 wt%)、 $T-(U_{0.060}Zr_{0.918}Fe_{0.021})O_{1.99}$  (31.2 wt%)、及び  $Fe_3O_4$  (1.6 wt%) が安定であった。

### 2.3.3 評価ケース 1-b : 下部プレナム領域での金属メルトの急冷

グループ 2 の液相線温度 (2665 K) で得られた平衡組成を表 2-7 に示す。同表の金属メルト (O-poor melt) の元素組成を、凝固計算に適用した。平衡酸素分圧  $p(O_2)$  を様々に変えた条件で計算された固相線温度 ( $T_{sol}$ )、固相のモル分率、及び金属相への U 移行率 ( $R_U$ ) を、図 2-10 に示す。参照値として、グループ 2 にもともと含まれる酸素量において温度  $T_{sol}$  で計算された  $p(O_2)$  の値 ( $10^{-38.7}$  atm) を、同図下側に記した。凝固計算において  $p(O_2)$  の最小値として与えた  $10^{-45}$  atm は、この参照値よりもさらに低いため、事故進展時に取りうる環境を想定した条件としては妥当ではないものの、極端な還元性条件での計算結果として図中に残した。 $p(O_2)$  の増加とともに、U の化学形態は金属ベースから酸化物ベースのものに変化した。極端な還元性条件 ( $p(O_2) = 10^{-45}$  atm) では、U の大部分が  $\alpha-(Zr,U)(O)$  や  $Fe_{0.50}U_{0.18}Zr_{0.32}$  などの金属相として存在した。中程度の  $p(O_2)$  の範囲 ( $10^{-35}$  および  $10^{-25}$  atm) では、金属相に移行する U の割合は 1%程度であるが、そのほとんどが  $Fe_2(Zr,U)Zr$  に含まれている。水蒸気との平衡を表すような高  $p(O_2)$  条件では、U はすべて酸化物相として存在した。

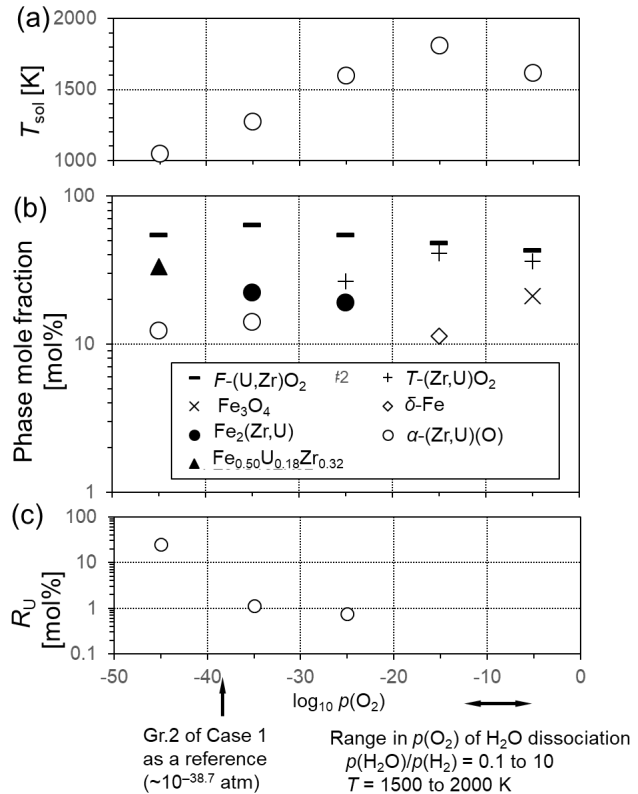


図 2-10 様々な  $p(O_2)$  条件下における平衡計算結果 (評価ケース 1-b) : (a) 固相線温度, (b) 相割合, (c) 金属相への U 移行率

表 2-7 グループ 2 の液相線温度 (2665 K) における平衡組成

Phase	Mass fraction	Elemental composition [at%]
	[wt%]	U/Zr/Fe/O
O-rich melt	84.5	22.06/19.24/0.07/58.63
O-poor melt	15.5	38.38/31.01/26.43/4.18

### 2.3.4 評価ケース 1-c : 下部プレナム領域での再溶融

鋼材含有率を増加させた場合の固相線温度 ( $T_{sol}$ )、固相のモル分率、及び金属相への U 移行率 ( $R_U$ ) を、図 2-11 に示す。プロット左端の鋼材含有率は、グループ 2 の元素組成 (約 1.7 wt%) に対応しており、参照値として垂直の破線で示している。同図(a)に示す  $T_{sol}$  の計算値は、鋼材含有率が少ない条件 (< 5.1 wt%) と多い条件 (> 8.4 wt%) とで異なる値を示し、それぞれ 1179 K と 1458K で一定レベルを示した。これらの一定の  $T_{sol}$  値は、四元系において 5 つの相 (4 つの固相と 1 つの液相) が共存する不変点に対応している。

同図(b)より、鋼材含有率がグループ 2 の参照値 (~1.7 wt%) から増加するとともに、 $Fe_{0.50}U_{0.18}Zr_{0.32}$  のモル分率が単調に減少し、鋼材含有率が 5.1 wt% のとき消失することが分かる。一方、鋼材含有率の増加とともに、 $Fe_2(Zr,U)$  のモル分率は単調に増加したが、 $\alpha-(Zr,U)(O)$  は単調に減少した。同図(c)より、 $R_U$  の値は、鋼材含有率が約 5 wt% で極小となる V 字型の変化を示した。このような変化は、鋼材含有率が比較的低い条件では  $Fe_{0.50}U_{0.18}Zr_{0.32}$  のモル分率の変化を、鋼材含有率が高い条件では  $Fe_2(Zr,U)$  のモル分率の変化を反映しているためと考えられる。

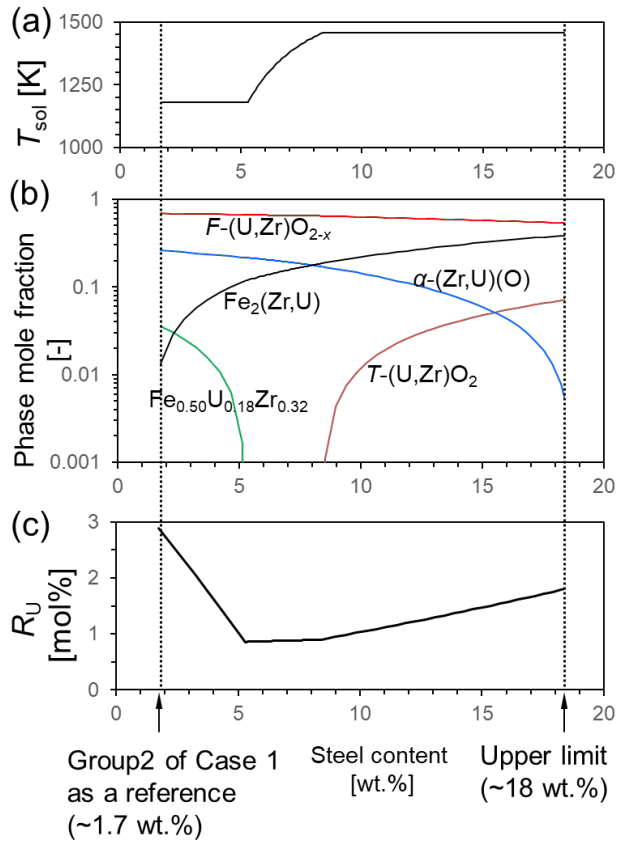


図 2-11 鋼材含有率の増加による平衡計算結果の変化 (評価ケース 1-c) : (a) 固相線温度, (b) 相割合, (c) 金属相への U 移行率

### 2.3.5 評価ケース 2 : 溶融プールを形成しない条件での燃料棒の酸化

評価ケース 2 で設定した各グループについて計算された特性線図を、図 2-12 に示す。評価ケース 1 と同様に、SA 解析において金属材料の再配置が顕著であった時間帯 (評価ケース 2 の場合は  $t=79.2$  h) での各グループの温度範囲を、各パネル上面に矢印として併記している。グループ 1 (有効燃料領域の上部中央) は、単一の酸化物相として  $F-(U,Zr)O_{2-x}$  が認められた。有効燃料領域上部の大部分を占めるグループ 2 及び 3 では、酸化物相  $F-(U,Zr)O_{2-x}$  と金属メルトが混在した。有効燃料領域下部に位置するグループ 4 及び 5 の場合、組成や結晶構造の異なる酸化物相 ( $F-(U,Zr)O_{2-x}$ 、 $T-(Zr,U)O_2$ 、及び  $M-ZrO_2$ ) に加え、金属相として  $\alpha-(Zr,U)(O)$  が認められた。グループ 6 では、比較的低温が維持されており、 $Fe_2(Zr,U)$  や  $Fe_3UZr_2$  などの Fe-U-Zr 三元合金が認められた。

固相線温度 ( $T_{sol}$ ) での平衡組成と  $R_U$  値を表 2-8 に示す。グループ 1 及び 5 では、 $T_{sol}$  の

値が SA 解析での最高到達温度 ( $T_{max}$ ) を上回った。この二つのグループについては、固相間の相互作用が支配的と考えられることから、同表には  $T_{max}$  での平衡組成を示した。U を含む金属相としては、主に  $\alpha$ -(Zr,U)(O)、 $Fe_2$ (Zr,U)、及び  $Fe_{0.50}U_{0.18}Zr_{0.32}$  の 3 種類が認められた。 $R_U$  の値は、損傷炉心の上部 (グループ 1~3) よりも下部 (グループ 4~6) で高くなる傾向が認められた。

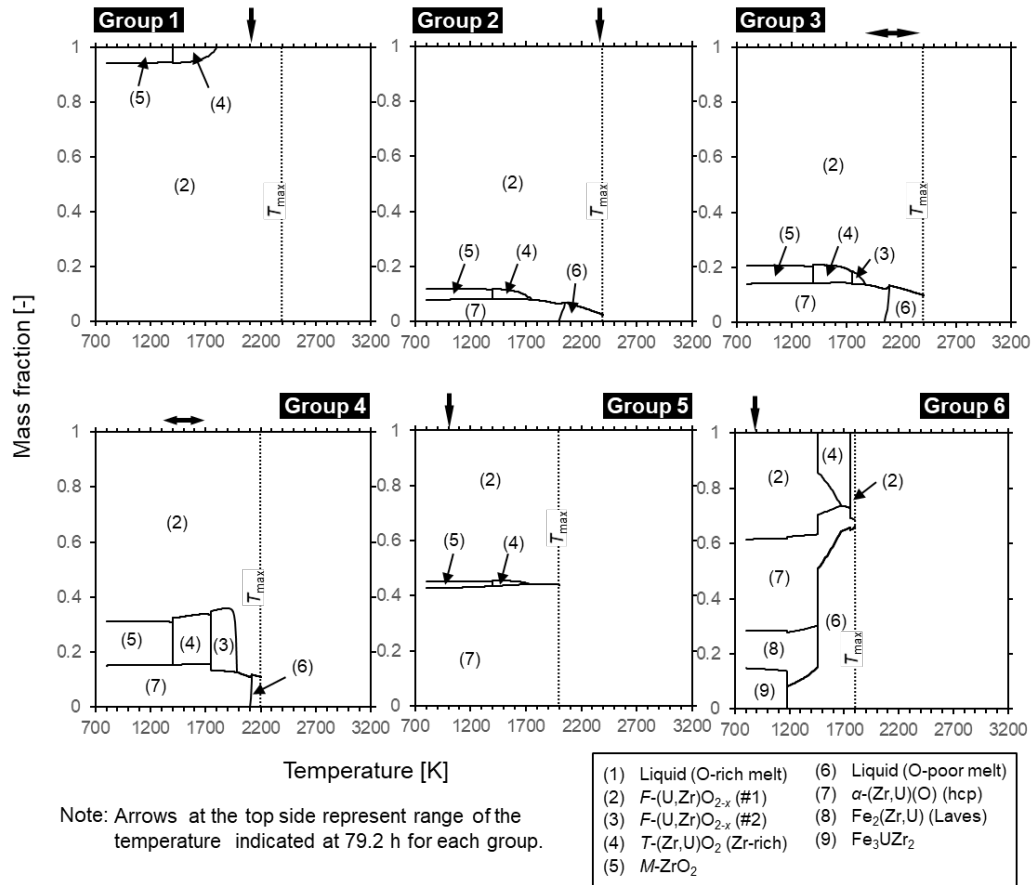


図 2-12 評価ケース 2 の各グループにおける特性線図の計算結果

表 2-8 固相線温度における安定相及び金属相への U 移行率 (評価ケース 2)

Group	$T_{sol}$ [K]	Equilibrium phase fraction [wt.%]	$R_U$ [mol%]
1 <sup>a</sup>	2400 <sup>a</sup>	100 $F-(U_{0.88}Zr_{0.12})O_{2.0}$	No metal phase
2	1989	93.6 6.4 $F-(U_{0.86}Zr_{0.14})O_{1.9}$ , $\alpha-(U_{0.03}Zr_{0.97})O_{0.42}$	0.57
3	2046	87.9 12.1 $F-(U_{0.78}Zr_{0.22})O_{1.9}$ , $\alpha-(U_{0.03}Zr_{0.97})O_{0.43}$	1.2
4	2105	89.2 10.8 $F-(U_{0.58}Zr_{0.42})O_{1.8}$ , $\alpha-(U_{0.03}Zr_{0.97})O_{0.43}$	1.3
5 <sup>a</sup>	2000 <sup>a</sup>	56.0 44.0 $F-(U_{0.83}Zr_{0.18})O_{1.9}$ , $\alpha-(U_{0.03}Zr_{0.97})O_{0.43}$	6.1
6	1179	38.2 33.4 14.6 13.7 $F-UO_{2.00}$ , $\alpha-ZrO_{0.39}$ , $Fe_{2.0}(U_{0.04}Zr_{0.96})$ , $Fe_{0.50}U_{0.18}Zr_{0.32}$	17

## 2.4 考察

### 2.4.1 Uの主要化学形

評価ケース1と評価ケース2の計算結果を比較すると、評価ケース1では、熔融プールを形成している領域全体に渡って、 $\text{Fe}_2(\text{Zr,U})$ や $\text{Fe}_{0.50}\text{U}_{0.18}\text{Zr}_{0.32}$ といったFe-U-Zr系の金属間化合物の形成が認められる。一方、評価ケース2では、Fe-U-Zr系の金属間化合物は、炉心支持板の直上の領域でのみ認められた。これは、評価ケース1の熔融プールの形成を前提としたSA解析において、ジルカロイと制御棒ブレードとの相互作用により熔融プール中にFeが保持されること、及び炉心下部からの水蒸気の供給が低下している状況において、水蒸気による酸化が抑制されていることを反映したものである。Feの含有の有無またはFeの多寡は、Uを含む金属相の種類に大きな影響を及ぼすと考えられる。SUS-B<sub>4</sub>C反応やSUS-Zry反応により制御棒ブレードの崩落が起こると、局所的に有効燃料領域下部の鋼材含有率が増加する。この鋼材成分の局在化により、下部領域では $\text{Fe}_2(\text{Zr,U})$ や $\text{Fe}_{0.50}\text{U}_{0.18}\text{Zr}_{0.32}$ などのFeを含む金属間化合物の割合が高くなっていると考えられる。また、両ケースに共通して、有効燃料領域の中央部や上部よりも、下部（炉心支持板の直上）で $R_U$ の値が高くなる傾向が認められた。この傾向は、事故進展初期の下部領域において、到達温度が低く中央部や上部と比較してジルカロイと水蒸気との反応が進みにくいこと、及び上部から金属材料が流下して堆積することにより、未酸化のZrの含有率が局所的に高くなり、 $\text{UO}_2$ の還元が進みやすい条件となっていることを反映したものと考えられる。

評価ケース1と評価ケース2は、いずれも事故進展の初期に対応する評価結果である点に留意する必要がある。事故進展の後期には、有効燃料領域に保持されていた熔融物や高温状態の固相が下部プレナム領域に移行し、下部プレナム領域に保有されていた水と反応して大量の水蒸気が発生すると考えられる。評価ケース1-aおよび評価ケース1-bの計算結果にも認められたように、水蒸気による熔融プールの酸化により、金属相に移行するUの割合が減少する可能性がある。水蒸気と直接相互作用するような酸化性の条件では、Uはすべて $(\text{U,Zr})\text{O}_{2+x}$ として存在する。水蒸気と直接接触せずともある程度の酸素の供給が見込まれるような条件では、 $\text{Fe}_{0.50}\text{U}_{0.18}\text{Zr}_{0.32}$ のようなUを定比で含むような金属間化合物は不安定になると考えられる、Zrが完全に酸化されていない場合は、 $\text{Fe}_2(\text{Zr,U})$ が安定な化合物として存在しうる。また、下部プレナム領域の構造材料を侵食するような場合、 $R_U$ 値は、熔融物中の鋼材含有率の増加とともに特徴的なV字型の変化を示しており、これは $\text{Fe}_{0.50}\text{U}_{0.18}\text{Zr}_{0.32}$ と $\text{Fe}_2(\text{Zr,U})$ の生成量の変動と対応している。特に後者は、鋼材含有率が一定値を超えた条件では安定に存在し、金属相へのUの移行を特徴づける重要な相と考えられる。

以上の様々な評価ケースでの傾向をまとめると、金属相中のUの化学形態は、局所的なFeとOの分布に影響されると考えられる。特に $\text{Fe}_2(\text{Zr,U})$ と $\alpha\text{-(Zr,U)(O)}$ は、広範囲のO/M比と鋼含有量で安定となっている。このうち、 $\alpha\text{-(Zr,U)(O)}$ は、燃料劣化の初期段階において、 $\text{UO}_2$ とZryとの反応により生じる[2-6, 11, 12]。 $\text{Fe}_2(\text{Zr,U})$ はLaves相とも呼ばれる安定した金属間化合物であり、不活性雰囲気ではZrの一部がUに置き換えられる[2-11,12]。

Laves 相の生成自体は、TMI-2 の下部クラスト領域からのサンプル中に認められている。しかしながら、TMI-2 の事故は水蒸気雰囲気下で進行したことから、Laves 相中の U の含有率はごくわずかなものであった[2-6]。1F2 号機の事故では、水蒸気が不足していた事故進展の初期においては金属相中に U を含む化合物を形成していた可能性がある。最終的な U の化学形態は事故進展後期における酸化の程度に依存するものの、Laves 相は比較的広範囲の O/M 比の条件で安定であり、かつ U を数 % 含むことから、U を含む金属相として重要な化合物であると判断できる。

## 2.4.2 評価結果の不確かさ

本章での U の化学形に係る評価結果は、過去の凝固試験や過酷事故での知見と概ね整合しているが、計算条件と計算結果の解釈の面で、大きな不確かさを残している。

第一に、金属相が冷却水と長期にわたり接触するような場合、低温で酸化性雰囲気に晒されることにより、金属相の表面が容易に酸化される可能性がある。過去の研究では、Fe-U 系及び Fe-Cr-Zr 系の金属間化合物の低温での酸化により、金属相表面において  $UO_{2+x}$ 、 $ZrO_2$ 、Fe 酸化物、及び  $FeUO_4$  の生成が報告されている[2-35-37]。このような長期変性の影響の程度は依然として不確かさが大きく、本研究の対象外ではあるものの、今後の格納容器内部や圧力容器内部の調査で得られる情報を取り入れつつ、アップデートを図っていく必要がある。

第二に、使用する熱力学データベースの適用範囲を明確にしておく必要がある。特に、評価ケース 1-a (図 2-9) で認められた  $U_3O_8$  の形成は疑わしい。水蒸気雰囲気下での  $U_3O_8$  形成の可能性を正しく議論するため、U-O 二元系の過定比組成での二相共存状態 ( $UO_{2+x}/U_4O_9$ 、 $U_4O_9/U_3O_8$ 、 $UO_{2+x}/U_3O_8$ ) における平衡酸素分圧を計算した。計算結果を実験値[2-38-41]と合わせて図 2-13 に示す。U-O 二相領域における  $p(O_2)$  の計算値は、実験値と概ね一致している。同図には、式(2-2)から計算される  $H_2O$  の平衡酸素分圧を破線で示している。分圧比  $p(H_2O)/p(H_2)$  は、事故進展時に Zry や SUS の水蒸気酸化による水素の混合を想定して、最大 100 まで設定している。U-O 二相領域の  $p(O_2)$  は、水蒸気雰囲気において想定される  $p(O_2)$  よりも高く、水蒸気雰囲気下にあ

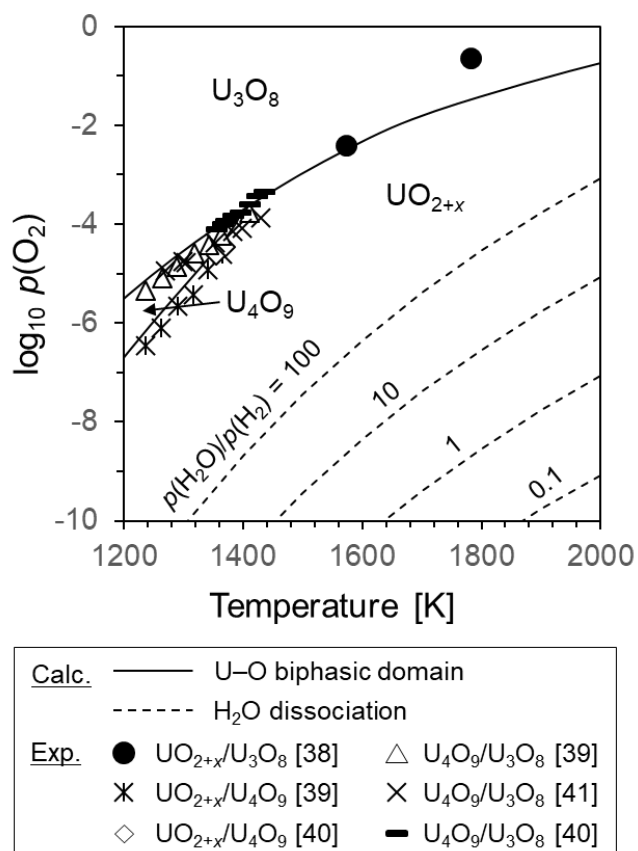


図 2-13 水蒸気及び U-O 二元系における平衡酸素分圧の温度依存性

っても  $\text{UO}_{2+x}$  が支配的と考えられる。したがって、 $\text{U}_3\text{O}_8$  は、水蒸気雰囲気単独の影響のもとでは不安定と考えられ、より酸化性の強い環境、例えば事故進展において大気雰囲気の侵入を考慮した場合に安定となる可能性がある。

なお、圧力容器内の材料の分布、並びに到達温度や酸化還元雰囲気といった、燃料デブリの生成過程に大きく影響するパラメータには、依然として大きな不確かさが残っている。特に、金属 Zr が残留したかどうかは、最終的な U の化学形に影響する重要な因子であるが、依然として大きな不確かさが残っている。1F 1～3 号機の格納容器内から採取されたサンプルの分析では、U を含む微粒子を対象とした透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察結果において、 $\alpha\text{-Zr(O)}$  または正方晶系の  $(\text{Zr,U})\text{O}_2$  の存在が示唆されているが、分析精度の限界から両者の判別は困難とされている[2-2]。このため、事故進展の過程で局所的にでも還元雰囲気が形成されていたかという点については、議論が継続している状況にある。この点については、将来的な燃料デブリの取り出しに向けた圧力容器内の調査において、燃料デブリの破片の分析等を通じて、継続的にアップデートを図っていく必要がある。

### 2.4.3 Pu のふるまい

本章における熱力学的評価では、Fe を含む多元系を適用するため、元素系には Pu を含めていない。圧力容器内外で生成する燃料デブリ中の Pu の化学形態は、照射済燃料での知見も含めて、小規模の溶融試験や過去の過酷事故で取得された燃料デブリサンプルの分析等を通じて、いくつかの知見がある。

#### 2.4.3.1 通常運転時のふるまい

軽水炉  $\text{UO}_2$  燃料中の Pu は、 $^{238}\text{U}$  が中性子を吸収して  $^{239}\text{Pu}$  となり、これがさらに中性子と相互作用して  $^{240}\text{Pu}$  や  $^{238}\text{Pu}$  といった同位体を生成する。軽水炉の通常運転においては、燃料そのものによる吸収効果によって燃料の外周部での中性子束が中央部よりも相対的に高くなり、外周部において中央部よりも Pu 含有率の高い領域を形成する。これによって外周部の燃焼度が相対的に高くなるが、これはリム効果と呼ばれる。塚田らによる使用済み PWR 燃料 (燃焼度 62.7 GWd/t) の照射後試験では、燃料の中央部で Pu の重量濃度は約 0.9 wt%、外周部ではその 2 倍近い濃度まで上昇している[2-42]。一方、1F における炉心全体での平均燃焼度は 1～3 号機で 22～26 GWd/t であり、燃料中の Pu 濃度は炉心平均で 0.6～0.9 % とされている[2-43]。燃焼度の局所性を考慮しても、使用済みの  $\text{UO}_2$  燃料中に存在する Pu 濃度は、高々 1～2 % 程度と考えられる。

これに対して、軽水炉用の混合酸化物 (MOX) 燃料では、燃料製造の段階で、 $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  または高 Pu 富化度の MOX 粉末との混合により、平均的な Pu 含有率を 4～6 % 程度に調整される。原料粉末の混合や焼結による固溶化が十分でない場合、局所的に Pu 濃度の高い領域 (Pu スポット) が生じる。また、MOX 燃料においてもリム効果により外周部での Pu 濃度が局所的に高くなることが知られている[2-42]。このように、通常運転時においても Pu は燃料中で不均一な分布を示すが、その Pu 含有率は、(製造段階での Pu スポットが残留する場合を除いて) 数 % のオーダーに留まると考えられる。

#### 2.4.3.2 過酷事故時のふるまい

過酷事故時の高温反応過程における Pu のふるまいに係る知見は極めて限られているが、概ね U と同様にふるまうと考えられる。事故進展初期における燃料-被覆管相互作用では、溶融した Zr による  $\text{UO}_2$  マトリックスの溶解に伴い、 $\text{UO}_2$  に保持されていた Pu の一部が金属相側に移行し、 $\alpha\text{-Zr(O)}$  相に U と同様に分配されると考えられる。この傾向は、照射済 MOX 燃料とジルカロイとの高温反応試験において確認されている[2-44-46]。また、Geiger は、酸化性条件での燃料-被覆管相互作用を想定した場合の Pu のふるまいについて報告している[2-47]。その結果によると、水蒸気による酸化を経た  $\text{Zry}$  と照射済  $\text{UO}_2$  燃料との高温反応試験後の組織観察において、反応相は U 含有率の高い酸化物相 (U-rich な相) と Zr 濃度の高い酸化物相 (Zr-rich な相) に分かれており、Pu は双方に分配される。各相中の Pu は、定性的には、U-rich 相では U と、Zr-rich な相では Zr と同様のふるまいを示す傾向が認められている[2-47]。また、TMI-2 から採取した燃料デブリ試料に対して行われた元素分析では、Pu は概ね酸化物相に存在しており、U と同様のふるまいを示したと考えられている[2-6]。

事故進展における材料間の溶融・凝固過程において、Pu は U と同様のふるまいを示すと考えられるが、いくつか例外も認められている。ひとつは、反応系に  $\text{SiO}_2$  が含まれる場合、Pu 濃度の高い領域が局所的に生成する可能性がある[2-48]。一例として、渡部らが MCCI 系を想定して実施した  $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2\text{-SiO}_2\text{-PuO}_2$  (モル分率：45/41/10/4) 系の溶融試験では、凝固後の組織において U-Zr 濃度の高い酸化物相と Si 濃度の高い酸化物相の境界において、局所的に Pu 濃度の高い相が認められている[2-49]。また、1F の格納容器内部やトラス室 (格納容器外) から採取された汚染物サンプル中には、U を含む微粒子の存在が認められており、格納容器外からの採取サンプルにおける Pu/U 比は、格納容器内の Pu/U 比よりも高い傾向にあることが報告されている[2-5]。この要因として、1F の格納容器内外における U 及び Pu の移行メカニズムの詳細は明らかにはなっていないが、酸化性雰囲気における U 蒸気種 ( $\text{UO}_3$ ) の選択的な蒸発、及び還元性雰囲気での Pu 蒸気種の蒸発が関与している可能性がある。このように、生成条件は限られるものの、想定されるプロセスによっては通常の使用済み燃料よりも高い濃度で Pu が存在する可能性も考慮する必要があると考えられる。

#### 2.5 まとめ

圧力容器内で生成した燃料デブリ中の U の化学形を、1F 2 号機での事故進展時に想定される材料の再配置挙動や酸化還元環境を考慮し、熱力学平衡計算により評価した。SA 解析の結果に基づき圧力容器内における材料の局所的な組成や到達温度を整理し、熱力学平衡計算条件として設定した。

計算の結果、U の化学形態は、鋼材含有率と O/M 比に大きく依存することが分かった。まず、酸化物相において、U の大部分は ( $\text{U}_3\text{O}_8$  のような酸化数の高い化合物ではなく) 二酸化物として存在し、 $\text{ZrO}_2$  との酸化物固溶体を形成すると評価された。金属の Zr が残留



するような低 O/M 比の条件下では、金属相にある程度の U が存在すると考えられる。その中で、鋼材含有率の低い領域では  $\alpha$ -(Zr,U)(O)が、鋼材含有率の高い領域では  $\text{Fe}_2(\text{Zr,U})$  (Laves 相) が支配的であると評価された。特に後者は、比較的広範囲の鋼材含有率と O/M 比の条件で安定に存在することや、U の含有率が高いことから、U を含む金属相としては特に着目すべき相の一つと考えられる。本章では、U の化学形を中心に評価してきたが、Pu については、概ね U と同様の化学形態をとると考えられる。

以上より、代表的な酸化物相としては、立方晶を中心とする  $\text{UO}_2$  に、 $\text{ZrO}_2$  や  $\text{PuO}_2$  が固溶した形態をとると考えられる。 $\text{ZrO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  はともに硝酸に対しては難溶性の物質であり、 $\text{UO}_2$  と固溶体を形成することで酸溶解性が低下する懸念がある。また、金属相としては、SUS と Zry との反応により形成する金属間化合物中に少量の U が溶け込む可能性があり、U の母相となる金属間化合物そのものについて、酸溶解性の評価が必要である。

以上の評価結果をもとに、本研究における酸溶解性の調査対象として、次の三種類の相を定めた。

- $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  系：照射済燃料中の Pu 濃度の高い領域や、過酷事故の進展において  $\text{UO}_3$  などの U 蒸気種を選択的な蒸発により、Pu 濃度が相対的に高くなるような場合を想定する。難溶性物質である  $\text{PuO}_2$  の固溶による酸溶解性への影響を評価する。
- $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  系：Zry の酸化、溶融した Zry による  $\text{UO}_2$  の還元溶解、溶融物の凝固等、事故進展時の高温での反応過程により生じる酸化物固溶体を想定する。難溶性物質である  $\text{ZrO}_2$  の固溶による酸溶解性への影響を評価する。
- SUS-Zr 系：事故進展初期において想定される制御棒ブレードとチャンネルボックスや燃料棒に含まれるジルカロイとの反応生成物を想定する。複雑な金属間化合物の形成による酸溶解性への影響を評価する。

## 参考文献（2章）

- [2-1] Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). The 5th progress report on the investigation and examination of unconfirmed and unresolved issues on the development mechanism of the Fukushima Daiichi Nuclear Accident. TEPCO. 2017. Press release archive. [https://www7.tepco.co.jp/newsroom/press/archives/2017/1485273\\_10469.html](https://www7.tepco.co.jp/newsroom/press/archives/2017/1485273_10469.html)
- [2-2] 仲吉 彬, 三次岳志, 佐々木新治, 前田宏治. “平成 29, 30 年度福島第一原子力発電所の炉内付着物の分析; 平成 28 年度補正予算「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)”, JAEA-Data/Code 2021-011.
- [2-3] 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構 (IRID), 平成 29 年度補正予算 廃炉・汚染水対策事業補助金に係る補助事業(燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発) 2019 年度実施分成果報告, 2020 年 9 月.  
<https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2020/09/2019005seijouhaaku.pdf>
- [2-4] 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構 (IRID), 平成 30 年度補正予算廃炉・汚染水対策事業費補助金 (燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発) 2020 年度実施分成果, 2021 年 9 月.  
<https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2021/09/2020004seijouhaaku.pdf>
- [2-5] M. Kurata, N. Okuzumi, A. Nakayoshi, H. Ikeuchi, S. Koyama, Step-by-step challenge of debris characterization for the decommissioning of Fukushima-Daiichi Nuclear Power Station (FDNPS). J. Nucl. Sci. Technol. DOI: <https://doi.org/10.1080/00223131.2022.2040393>
- [2-6] Akers DW, Bart G, Bottomley P, Brown A, Cox DS, Hofmann P, Jensen SM, Kleykamp H, Manley AJ, Neimark LA, Trotabas M. TMI-2 examination results from the OECD/CSNI program volume 2. USA: Idaho National Engineering Laboratory; 1992. (EGG-OECD-9168).
- [2-7] Olsen CS, Jensen SM, Carlson ER, Cook BA. Materials interactions and temperatures in the Three Mile Island Unit 2 core. Nucl. Technol. 1989;87:57-94.
- [2-8] McCardell RK, Rssell MS, Akers DW, Olsen CS. Summary of TMI-2 core sample examinations. Nucl. Eng. Des. 1990;118:441-449.
- [2-9] Pshenichnikov A, Kurata M, Bottomley D, et al. New research programme of JAEA/CLADS to reduce the knowledge gaps revealed after an accident at Fukushima-1: introduction of boiling water reactor mock-up assembly degradation test programme. J. Nucl. Sci. Technol. DOI: 10.1080/00223131.2019.1691070
- [2-10] Quaini A, Guéneau C, Gossé S, Dupin N, Sundman B, Brackx E, Domenger R, Kurata M, Hodaj F. Contribution to the thermodynamic description of the corium — The U–Zr–O system. J. Nucl. Mater. 2018;501:104–131.
- [2-11] Takano M, Nishi T, Shirasu N. Characterization of solidified melt among materials of UO<sub>2</sub> fuel and B<sub>4</sub>C control rod blade. J Nucl Sci Technol. 2014;51:859-875.
- [2-12] Tsurikov DF, Strizhov VF, Bechta SV, et al. Main results of the MASCA1 and 2 projects. Russia: Kurchatov Institute; 2007. (OECD MASCA project integrated report;

- NEA/CSNI/R(2007)15).
- [2-13] Barrachin M, Defoort F. Thermophysical properties of in-vessel corium: MASCA programme related results. Proceedings of the MASCA Seminar 2004, Aix-en-Provence, France, 10-11 June, 2004.
- [2-14] Nuclear Energy Agency / Committee on the Safety of Nuclear Installations (NEA/CSNI). Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (BSAF Project). OECD NEA/CSNI; 2016. (NEA/CSNI/R(2015)18).
- [2-15] Kurata M, Shirasu N, Ogawa T. Thermodynamic evaluation on effect of sea water to degraded nuclear fuel in severe accident of LWR. Trans. Atomic Energy Soc. Japan 2013;12:286–294.
- [2-16] Kitagaki T, Yano K, Ogino H, Washiya T. Thermodynamic evaluation of the solidification phase of molten core–concrete under estimated Fukushima Daiichi nuclear power plant accident conditions. J. Nucl. Mater. 2017;486:206-215.
- [2-17] Kurata M, Shibata H, Sakamoto K, et al. Experimental study on control blade degradation and its modeling. Proceedings of 2014 Water Reactor Fuel Performance Meeting (WRFPM 2014); 2014 Sep 14-17; Sendai, Japan. No 100079.
- [2-18] Kurata M, Barrachin M, Haste T, et al. Phenomenology of BWR fuel assembly degradation. J. Nucl. Mater. 2018;500:119–140.
- [2-19] Sepold L, Hagen S, Hofmann P, et al. Behavior of BWR-type fuel elements with B4C/steel absorber tested under severe fuel damage conditions in the CORA facility. Germany: Forschungszentrum Karlsruhe; 2009. (FZKA 7447).
- [2-20] Electrical Power Research Institute. Modular Accident Analysis Program 5 (MAAP5) applications guidance: Desktop reference for using MAAP5 software-Phase 2 report. Palo Alto (CA): EPRI; 2015. (3002005285).
- [2-21] The Evaluation Status of Reactor Core Damage at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Units 1 to 3 [Internet]. Tokyo: Tokyo Electric Power Company Holdings [cited 2011 Nov. 30]. Available from: [http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts\\_111130\\_09-j.pdf](http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_111130_09-j.pdf). Japanese.
- [2-22] Gauntt RO, Cole RK, Erickson CM, Gido RG, Gasser RD, Rodriguez SB, Young MF. MELCOR computer code manuals: Primer and user's guide version 1.8.5. Albuquerque (NM): Sandia National Laboratories; 2000. (NUREG/CR-6119 Vol.1 Rev.2).
- [2-23] Ishikawa J, Yonomoto T, Maruyama Y. THALES2 code analysis on transient behavior during Fukushima Dai-ichi NPP accident. Proceedings of the 2012 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan; 2012 Sep 19-21; Higashi-Hiroshima, Japan. M18. Japanese.
- [2-24] Sundman B, Jansson B, Andersson J-O. The Thermo-Calc databank system. Calphad 1985;9:153–190.
- [2-25] NUCLEA-10.2: ThermoData Nuclear Alloys-Oxides Database, Version 10.2” (by ThermoData and Thermo-Calc Software, Nov., 2011)

- [2-26] Cheynet B. NUCLEA Nuclear Thermodynamic Database Version 2007-01. 74 pages. 2007. <https://hal.archives-ouvertes.fr/>
- [2-27] Bakardjieva S, Barrachin M, Bechta S, et al. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA. *Prog. Nucl. Energy* 2010;52:84–96.
- [2-28] Bechta SV, Granovsky VS, Khabensky VB, et al. Corium phase equilibria based on MASCA, METCOR and CORPHAD results. *Nucl. Eng. Des.* 2008;238:2761–2771.
- [2-29] Almjashev VI, Barrachin M, Bechta SV, et al. Phase equilibria in the  $\text{FeO}_{1+x}\text{-UO}_2\text{-ZrO}_2$  system in the  $\text{FeO}_{1+x}$ -enriched domain. *J. Nucl. Mater.* 2010;400:119–126.
- [2-30] Petrov YB, Udalov YP, Subrt J, et al. Experimental Investigation and Thermodynamic simulation of the uranium oxide – zirconium oxide – iron oxide system in air. *Glass Phys. Chem.* 2011;37(2):212-229. doi:10.1134/S108765961102012X
- [2-31] Chevalier PY, Fischer E, Cheynet B. Progress in the thermodynamic modelling of the O–U–Zr ternary system. *Calphad* 2004;28:15–40.
- [2-32] Barrachin M, Chevalier PY, Cheynet B, Fischer E. New modelling of the U–O–Zr phase diagram in the hyper stoichiometric region and consequences for the fuel rod liquefaction in oxidizing conditions. *J. Nucl. Mater.* 2008;375:397–409.
- [2-33] Manara D, Pflieger R, Sheindlin M. Advances in the experimental determination of the uranium–oxygen phase diagram at high temperature. *Int. J. Thermophys.* 2005;26:1193–1206.
- [2-34] Guéneau C, Baichi M, Labroche D, et al. Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system. *J. Nucl. Mater.* 2002;304:161–175.
- [2-35] Schultz JC, Colmenares CA. X-ray photoelectron spectroscopic study of the surface reactions of  $\text{UFe}_2$  with  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$ . *Surf. Sci.* 1988;198:301-314.
- [2-36] Bonino O, Dugne O, Merlet C, Gat E, Holliger Ph, Lahaye M. Study of surface modification of uranium and  $\text{UFe}_2$  by various surface analysis techniques. *J. Nucl. Mater.* 2001;294:305-314.
- [2-37] Bozzano PB, Ramos C, Saporiti F, Vázquez PA, Versaci RA, Saragovi C. Oxidation of the hexagonal  $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$  Laves phase. *J. Nucl. Mater.* 2004;328:225-231.
- [2-38] Anthony AM, Kiyoura R, Sata T. *J. Nucl. Mater.* 1963;10:8–14.
- [2-39] Blackburn PE. Oxygen dissociation pressures over uranium oxides. *J. Phys. Chem.* 1958;62:897–902.
- [2-40] Kotlar A, Gerdanian P, Dodé M. *J. Chim. Phys.* 1967;64:862–868.
- [2-41] Roberts LEJ, Walter AJ. Equilibrium pressures and phase relations in the uranium oxide system. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961;22:213–229.
- [2-42] T. Tsukada, D. Takahashi, L. Koch, J.P.Glatz, and B. Sätmark, Dissolution studies on high burn-up  $\text{UO}_2$  and MOX fuels for applying to PUREX reprocessing, T97082, Central Research Institute of Electric Power Industry, (1998) [in Japanese].
- [2-43] 西原健司, 岩元大樹, 須山賢也. “福島第一原子力発電所の燃料組成評価”, JAEA-Data/Code 2012-018.

- [2-44] 田中 ほか, (2014): 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挙動評価－熔融被覆管と照射済 MOX 燃料の反応による相状態と FP 放出挙動－, 2014 年 1 月, JAEA-Research 2013-022.
- [2-45] Tanaka K, et al., (2014): Effects of interaction between molten zircaloy and irradiated MOX fuel on the fission product release behavior. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 51, 876-885.
- [2-46] Bottomley PDW, Papaioannou D, Pellottiero D, Knoche D, Rondinella VV (2010): “Investigation of high temperature irradiated fuel-liquefied Zircaloy interactions in support of severe accident safety studies”, *Mater. Sci. Eng.*, 7, 012006.
- [2-47] Geiger E (2016): Study of fission products (Cs, Ba, Mo, Ru) behaviour in irradiated and simulated nuclear fuels during severe accidents using X-ray absorption spectroscopy, SIMS and EPMA. These de Doctorat de L’Universite Paris-Saclay.
- [2-48] S. Nakamichi, M. Kato, T. Sunaoshi, T. Uchida, K. Morimoto, M. Kashimura, Y. Kihara, The Phase state at high temperatures in the MOX-SiO<sub>2</sub> system. *Journal of Nuclear Materials*, 389, (2009), 191–196.
- [2-49] 渡部 ほか, (2015): 燃料デブリの性状把握(27’ A): (6)模擬 MCCI 反応物の分析. 日本原子力学会 2015 年秋の大会 予稿集, 2015 年 9 月 9 - 11 日. G36.

### 3. 照射済燃料の酸溶解特性の評価 (UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>系)

#### 3.1 背景及び目的

照射済燃料の硝酸への溶解性については、軽水炉向けのウラン燃料、混合酸化物 (MOX) 燃料、及び高速炉向けの Pu 含有率 (燃料中の Pu / (U+Pu) のモル比) の高い MOX 燃料を対象とした再処理への適用性評価の観点から、様々な組成条件、照射条件、溶液条件下でのデータが取得されている。未照射の MOX 燃料を対象とした研究では、Pu 含有率の増加とともに硝酸への溶解速度が指数関数的に減少することが知られている [3-1,2]。一方、照射済 MOX 燃料の溶解は、未照射のものと比較して促進されることが報告されている [3-3,4]。また、三価のランタノイド元素の酸化物 (Ln(III)O<sub>1.5</sub>) が UO<sub>2</sub> と固溶体を形成する場合、蛍石型結晶格子の安定性を弱めることにより、溶解速度が促進されることが報告されている [3-5,6]。このため、高 Pu 含有率の MOX 燃料を想定した溶解プロセスを設計するためには、Pu 含有率の増加による溶解の抑制効果だけでなく、照射による促進効果も考慮する必要がある。高 Pu 含有率の照射済 MOX 燃料の溶解挙動は、高速炉燃料 (Pu 含有率 < 30 %) を対象とした再処理技術開発の一環として、日本原子力研究開発機構 (JAEA) の高レベル放射性物質研究施設 (CPF) で調査されてきた [3-7]。しかしながら、照射済燃料の溶解挙動に対する Pu 含有率の影響に関する知見はほとんど得られていない。

福島第一原子力発電所は軽水炉であり、ウラン燃料と軽水炉用の MOX 燃料 (1F 3 号機の場合) が用いられているため、燃料製造時の Pu 含有率は最大でも 4 % 程度である。また、地震発生時に原子炉スクラムによりシャットダウンした時点で、炉心全体での平均燃焼度は 1~3 号機で 22~26 GWd/t であり、Pu 含有率は炉心平均で高々 1 % 程度である [3-8]。ただし、軽水炉 MOX 燃料の場合、UO<sub>2</sub> / PuO<sub>2</sub> / MOX 粉末の混合・焼結工程において PuO<sub>2</sub> の UO<sub>2</sub> への固溶化が不十分な場合は、スポット的に目標値とする Pu 含有率よりも高い領域が存在しうる。また、過酷事故により高温での熔融・凝固や UO<sub>3</sub> などの U 蒸気種の選択蒸発が起こる場合、局所的には炉心平均値よりも高いオーダーの割合で Pu が存在する可能性がある。このことから、高 Pu 含有率の照射済 MOX 燃料を対象に溶解挙動を調べておくことは、PuO<sub>2</sub> の固溶による酸溶解性への影響度を調べる上では有用と考えられる。

本章では、Pu 含有率が照射済燃料の溶解挙動に及ぼす影響を明らかにすることにより、高 Pu 含有率の組成を持つ UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> 系に対する硝酸溶解法の適用性を評価することを目的とした。このため、Pu 含有率の異なる照射済燃料を用いた溶解試験により溶解速度及び溶解割合 (投入した燃料重量または特定成分の量に対して、溶解液側に移行した燃料重量または特定成分の割合) を評価するとともに、より広範囲の Pu 含有率を網羅するため、過去の実験データ [3-7] との比較を行った。これらのデータは、主に高速炉燃料の再処理技術開発の一環として行われたものであり、硝酸濃度や加熱温度は必ずしも統一されていない。統一された条件の下で Pu 含有率の影響を評価するため、燃料の表面積、Pu 含有率、硝酸濃度、温度といったパラメータを組み入れた速度論的モデルを導入し、実験データ (溶解割合の経時変化) とのフィッティングにより単位面積当たりの溶解速度を評価する手法を採用した。

## 3.2 燃料溶解の進展に係る速度論的モデル

### 3.2.1 溶解割合の定義

硝酸溶液中での燃料溶解の進行の程度は、投入した燃料の重量（初期重量） $W_{F,0}$  [g] に対して、溶解開始（時刻ゼロ）から時刻  $t$  までの間に溶解した燃料重量  $W(t)$  [g] の割合として表される。これを本研究では重量溶解割合  $z(t)$  [-] と呼び、次式により定義する。

$$z(t) = \frac{W(t)}{W_{F,0}} \quad (3-1)$$

燃料中に含まれる U、Pu、核分裂生成物（FP）等、特定の成分  $i$  のふるまいに注目する場合は、成分  $i$  の溶解割合  $z_i(t)$  [-] を次式により定義する。

$$z_i(t) = \frac{W_i(t)}{W_{F-i,0}} \quad (3-2)$$

上式の  $W_{F-i,0}$  及び  $W_i(t)$  はそれぞれ、投入した燃料中の成分  $i$  の重量 [g] または放射能 [Bq]、及び溶解液側に移行した成分  $i$  の重量 [g] または放射能 [Bq] である。成分  $i$  の溶解割合は、特定成分の優先的な溶解や溶解の抑制の有無を検討する際に用いられる指標である（3.4.1 参照）。本研究で用いる速度論的モデルは、燃料全体での溶解の進行程度の再現を目的としたものであり、式(3-1)で表される重量溶解割合を記述対象としている。

### 3.2.2 速度論的モデルの基本形

燃料溶解の進展（重量溶解割合の時間変化）を記述するための最も基本的な考え方は、単位時間あたりに溶解する燃料重量が、硝酸溶液に晒される表面積に比例し、この表面積が溶解の進展とともに変化すると仮定するものである[3-9]。この仮定のもと、時刻  $t$  までに溶解した燃料の重量  $W(t)$  は、概念的には次式で表される。

$$W(t) = M \int_0^t r(\tau) \cdot S_0 \cdot F(z) \cdot d\tau \quad (3-3)$$

上式の  $M$ 、 $S_0$ 、 $z$ 、及び  $F(z)$  は、それぞれ、混合酸化物の平均分子量 [g mol<sup>-1</sup>]、硝酸への露出表面積の初期値（初期表面積）[cm<sup>2</sup>]、燃料の重量溶解割合[-]、及び溶解の進展（重量溶解割合の増加）に伴う初期表面積からの変化割合（表面積遷移関数）[-] を表す。 $r(\tau)$  は、時刻  $\tau$  における単位表面積当たり・単位時間あたりに溶解する燃料の物質質量（瞬間溶解速度：instantaneous dissolution rate）[mol cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>] を表す。上式において、瞬間溶解速度  $r(\tau)$  は時間の関数として表されているが、これは硝酸濃度や温度といった瞬間溶解速度に影響するパラメータが時間とともに変化する可能性を考慮した表現である。本研究では便宜上、瞬間溶解速度  $r(\tau)$  の変数表記を省略して単に  $r$  と表記する。

式(3-3)より明らかなように、溶解重量の算出には、 $r$  及び  $F(z)$  の定式化が必要となる。

### 3.2.3 表面積遷移関数 $F(z)$ の表現

まず、 $F(z)$  に関しては、燃料の表面が均一に溶解するか、局所的に不均一に溶解するかで、 $z$  の増加に対して異なる応答を示す。例えば、均一な構造を持った球形の粒子が表面か

ら均一に溶けていくような状況では、球状粒子の直径の減少に伴い比表面積は減少するため、 $F(z)$ は $z$ の増加とともに単調減少を示す。しかしながら、 $UO_2$ ペレットのように、粉末の圧縮・成形・焼結を経た材料の場合、表面には格子欠陥、粒界、クラック、空孔といった優先的に溶解が進みやすい部位が局所的に存在し、より複雑な応答を示すと考えられる[3-9]。図 3-1 の左側は、照射済燃料せん断片の溶解に伴い予想される形状の変化を示している。燃料中には照射に伴いクラックや空孔が存在しており、溶解の進行とともにこれらの欠陥を起点に脱粒が進み、最終段階では燃料の粒子としてふるまうようになる。このような複雑なふるまいにおいて  $F(z)$ の関数形を解析的に導くことは困難であり、実用上の観点からは、類似した製造条件・形状を持つ燃料に対して経験的に求められる。根本らは、照射済みの高速炉 MOX 燃料 (Pu 含有率 30%) のせん断片の溶解に関して、 $S_0$ がせん断片の幾何学的断面積に相当すると仮定して、 $F(z)$ の関数形を経験的に次式のように決定した[3-10]。

$$F(z) = 1 - 0.6z + 2.7z^2 - 3.1z^3 \quad (3-4)$$

これは、図 3-1 の右側に示すように、せん断片の溶解の進展を、両端の露出面からのほぼ均一な溶解と、被覆管内面に付着した成分の溶解の二段階に単純化したものである。この関数形は、図 3-2 に示すように、溶解の途中まではほぼ一定の表面積を有し、後半では被覆管内面付着物の溶解とともに比表面積の減少が進むことが特徴である。式(3-4)は、格子欠陥や粒界といった微視的な欠陥による溶解の促進効果は陽には表れないが、照射済燃料せん断片を対象とした場合の広範囲の溶解条件において、溶解の進行に伴う表面積の変化を表す関数として適用可能であることが分かっている[3-10]。

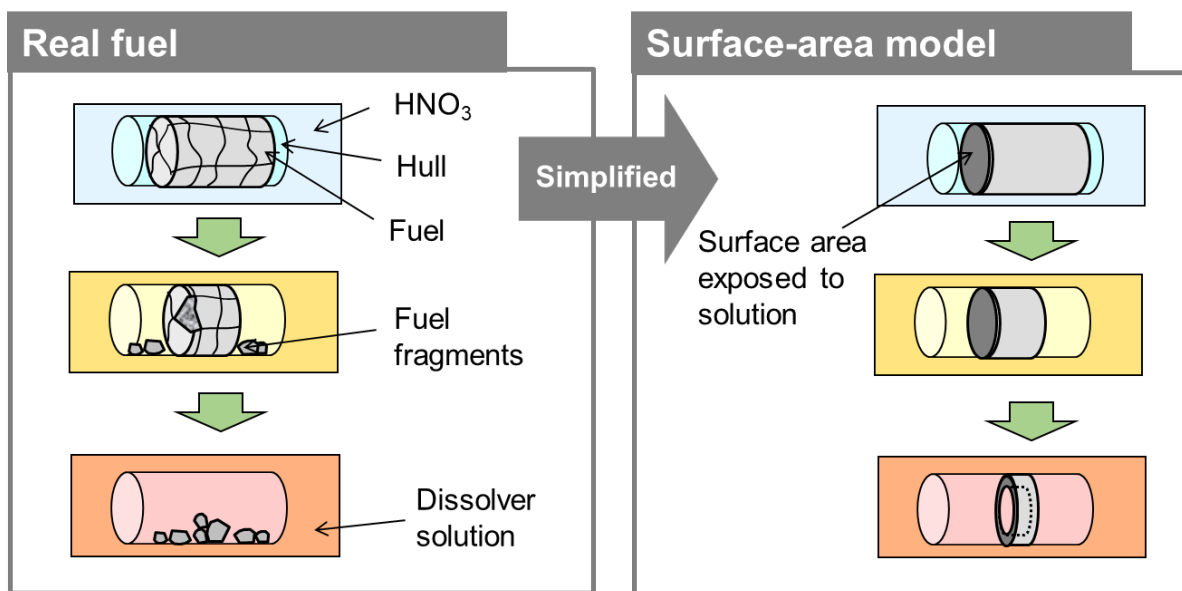


図 3-1 照射済燃料せん断片の溶解の進展



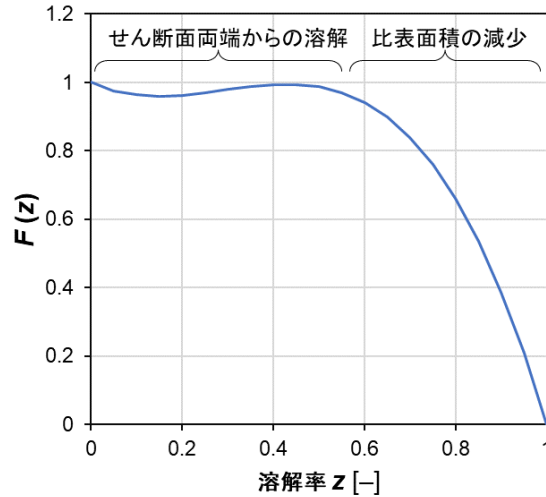


図 3-2 照射済燃料せん断片の表面積遷移関数  $F(z)$  の関数形

### 3.2.4 瞬間溶解速度 $r$ の表現

瞬間溶解速度  $r$  については、Pu 含有率、燃焼度といった燃料側の条件と、硝酸濃度や温度といった溶解条件の双方に依存する。未照射 MOX 燃料の瞬間溶解速度は、Pu 含有量の増加とともに指数関数的に減少することが分かっており、Uriate らにより次の関係式が提唱されている。

$$\begin{aligned} r_n &= (r_U)^{1-n} (r_{Pu})^n \\ &= (480)^{1-n} (5 \times 10^3)^n [\text{HNO}_3]^{2+2n} \exp\{-(0.091 + 0.179n)d\} \end{aligned} \quad (3-5)$$

上式の  $n$  及び  $d$  は、それぞれ、Pu 含有率 [-] と燃料の相対密度 [%TD] である。一方、照射済 MOX 燃料については、Pu 含有率依存性をパラメータに含めた溶解速度の定式化はなされていない。根本ら[3-10]は、Pu 含有率 30% の照射済燃料の溶解速度を表す経験式として、酸濃度 2.5–8.7 M、温度 70–100 °C の範囲において次式を得ている。

$$r_{0.3} = \frac{9.6 \times 10^3}{270} [\text{H}^+]^{1.7} \exp\left\{-\frac{11 \times 4.18}{RT}\right\} \quad (3-6)$$

上式の  $R$  及び  $T$  はそれぞれ、気体定数 [ $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] 及び絶対温度 [K] である。上式における酸濃度指数 (1.7) と見かけの活性化エネルギー ( $11 \times 4.18 = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) は、Heisberg らが (U,Th) $\text{O}_2$  の混合酸化物燃料を対象とした硝酸溶解試験において報告した値 (それぞれ 1.1–1.5 及び 16–33  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) に近い値を示しており、これらの材料が類似したメカニズムにおいて溶解が進む可能性を示唆している。両者の比較による溶解メカニズムの考察については後述する。本章では、異なる照射済燃料の Pu 含有率依存性を表現するためのパラメータとして、任意の Pu 含有率  $n$  における溶解速度と、Pu 含有率 30% ( $n = 0.3$ ) における溶解速度との比を表す  $C(n)$  を導入し、任意の Pu 含有率  $n$  における瞬間溶解速度  $r_n$  を、次式により表した。

$$\begin{aligned} r_n &= C(n) \cdot r_{0.3} \\ &= C(n) \cdot \frac{9.6 \times 10^3}{270} [\text{H}^+]^{1.7} \exp\left\{-\frac{11 \times 4.18}{RT}\right\} \end{aligned} \quad (3-7)$$

### 3.2.5 重量溶解割合の計算

式(3-7)に Pu 含有率に応じた適切な  $C(n)$  を入力値として与え、式(3-4)とともに式(3-3)に代入することにより、溶解量の時間的変化が算出可能となる。式(3-3)の右辺には時間による積分が表れているが、実際の計算では、図 3-3 に示すように、溶解時間を一定間隔のステップ（1 分間隔）に区切り、各ステップで計算された溶解量や硝酸の消費量といったパラメータを、次のステップでの表面積や瞬間溶解速度の計算に用いるという、差分方程式の考え方に則った操作を行っている。具体的には、時間のステップ数が  $k-1 \rightarrow k \rightarrow k+1$  番目と進む場合の主な変数（酸濃度や表面積など）を、次のように計算した。

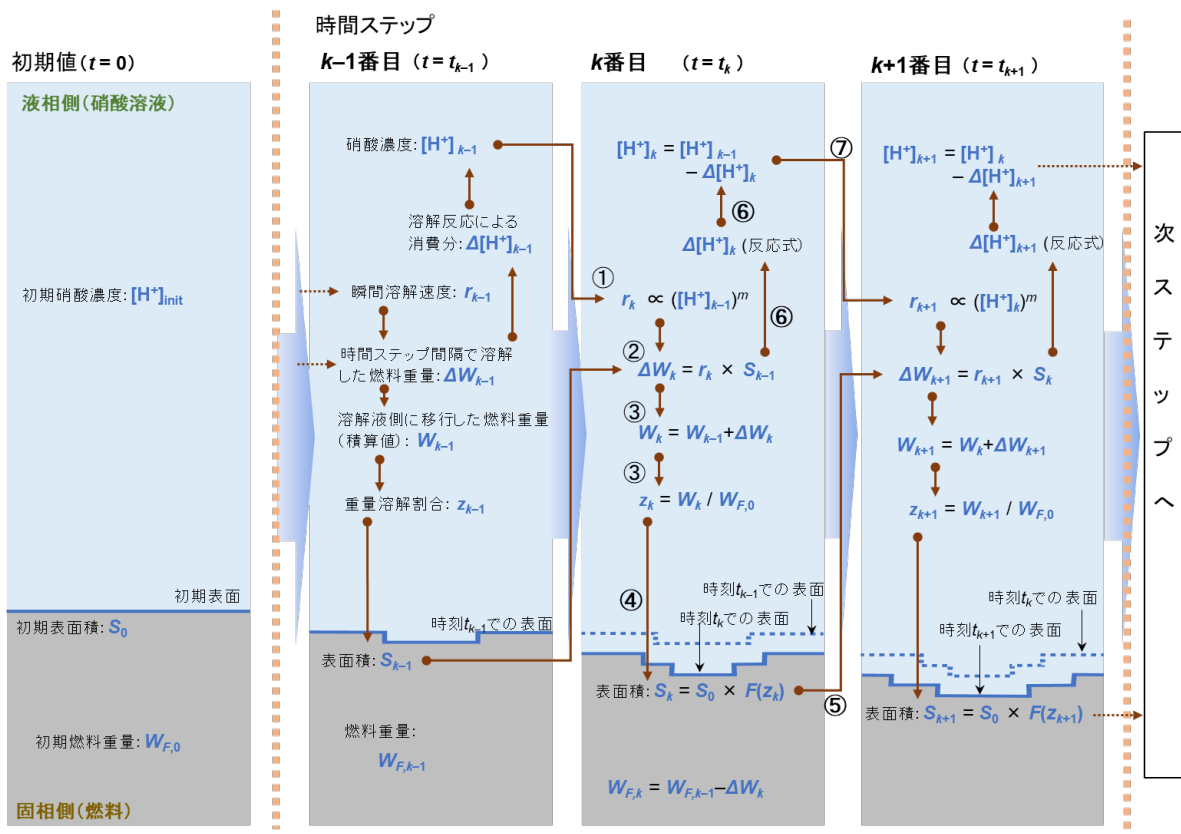
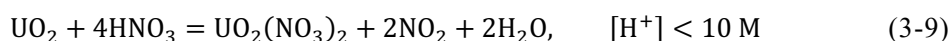
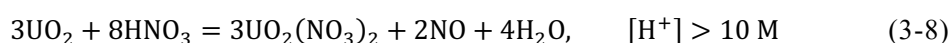


図 3-3 溶解速度解析における重量溶解割合の計算の流れ

- 1)  $k$  番目のステップにおける瞬間溶解速度  $r_k$  の値を、その前のステップ ( $k-1$  番目) において計算された酸濃度  $[H^+]_{k-1}$  の値を用いて、式(3-7)に示す溶解速度式より求めた。(図 3-3 の矢印①)
- 2) 算出した瞬間溶解速度  $r_k$  の値に、前ステップ ( $k-1$  番目) で計算された表面積  $S_{k-1}$  の値を掛けることにより、時間ステップの間隔 ( $t_k - t_{k-1}$ : 本研究では 1 分間) の間に溶解した燃料重量 (以後、ステップ当たりの溶解燃料重量という)  $\Delta W_k$  を求めた。(同図 ②)
- 3) 上記 2) で算出した  $\Delta W_k$  の値を、前ステップ ( $k-1$  番目) までの溶解燃料重量  $W_{k-1}$  に加算し、 $k$  番目のステップまでの溶解燃料重量  $W_k$  を得た。この値と、初期燃料重量

$W_{F,0}$ との比を取ることで、 $k$ 番目のステップにおける重量溶解割合  $z_k$ を算出した。(同図③)

- 4) 重量溶解割合  $z_k$ を式(3-4)に示す表面積遷移関数  $F(z)$  に代入し、 $k$ 番目のステップにおける表面積  $S_k$ を得た。(同図④)
- 5) 算出した表面積  $S_k$ の値は、次のステップ ( $k+1$ 番目)において、上記 2)と同様にステップ当たりの溶解燃料重量 ( $\Delta W_{k+1}$ )の算出に用いた。(同図⑤)
- 6) 一方、上記 2)で算出された、ステップ当たりの溶解燃料重量 ( $\Delta W_k$ )の値から、硝酸溶液中での MOX 燃料の溶解反応式を用いて、 $k$ 番目のステップにおける硝酸濃度の消費分 ( $\Delta[H^+]_k$ )を計算し、前のステップ ( $k-1$ 番目)で求められていた硝酸濃度 ( $[H^+]_{k-1}$ )から差し引くことにより、 $k$ 番目のステップにおける硝酸濃度 ( $[H^+]_k$ )を算出した。燃料を構成する  $UO_2$ 及び  $PuO_2$ の溶解反応式としては次式を仮定した。(同図⑥)



- 7) 算出した硝酸濃度 ( $[H^+]_k$ )の値は、次のステップ ( $k+1$ 番目)において、上記 1)と同様に、瞬間溶解速度  $r_{k+1}$ の値の算出に用いた。(同図⑦)

本研究で実施した照射済燃料の溶解試験では、高速炉燃料再処理の溶解工程で想定される条件として、溶解液中の重金属 (U+Pu) 濃度が約 200~500 g/L となるように硝酸溶液の体積と燃料の投入量が調整されている。このような濃度条件では、溶解反応に伴う硝酸の消費が無視できず、溶解時間の経過とともに溶液中の硝酸濃度は減少する。上記 1) から 7) で示したステップ計算では、こういった溶解途中での液性の変化も考慮して溶解割合の計算が行われている。

### 3.3 実験方法

#### 3.3.1 照射済燃料

本章で使用した照射済燃料は、JAEA の高速実験炉「常陽」Mk-II 炉心及び Mk-III 炉心で照射された燃料ピンを、1ピンごとに 1 cm または 3 cm 長さにせん断して供した。照射前の MOX 燃料の密度は 93 %TD、O/M比 ( $M = U+Pu$ )は 1.97-1.98 と評価されている。せん断片の断面は、図 3-4 に示すように、中央付近に空孔が認められるほかは、巨視的には平滑な断面を有している。

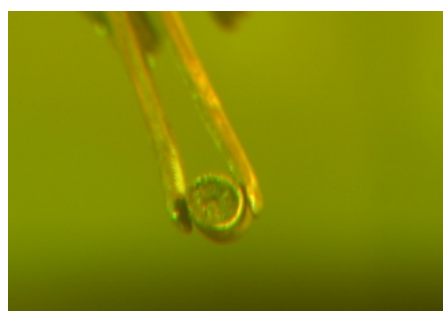


図 3-4 照射済燃料せん断片の外観

上記の燃料に加えて、より広範囲の Pu 含有率をカバーするため、過去に実施した照射済燃料の溶解試験から、Pu をほとんど含まないブランク燃料、及び Pu 含有率が比較的低い ( $n \sim 0.18$ ) 常陽 Mk-I 燃料のせん断片を用いた条件でのデータを参照した[3-7]。

本試験で使用、及び過去のデータより参照した照射済燃料の諸条件を表 3-1 に示す。いずれも、中程度の平均燃焼度 (40.1 – 63.7 GWd/t) を経た燃料が用いられている。

表 3-1 照射済燃料せん断片の諸条件

燃料種類 (照射炉心)	Pu 含有率 (照射後)	燃焼度 (集合体平均)	冷却期間	せん断長さ	Ref.
常陽 Mk-III	22.4 %	53.3 GWd/t	1,000 d	1 cm	This study
常陽 Mk-II	27.4 %	54.7 GWd/t	8,000 d	3 cm	This study
常陽 Mk-II	26.5 %	63.7 GWd/t	–	3 cm	[3-7]
常陽 Mk-I	17.6 %	40.1 GWd/t	–	3 cm	[3-7]
常陽 Mk-I (ブランケット)	0.6–0.7 %	40.1–41.0 GWd/t	–	3 cm	[3-7]

### 3.3.2 溶解試験

溶解試験条件を表 3-2 に示す。Test A～D は、中程度の重金属 (HM = U+Pu) 濃度を有する溶解液 (260–400 gHM/L) の調製を目的としている。このうち、Test A、B では空気攪拌を行っておらず、バブリングの有無による溶解速度への影響が調査されたが、影響はほとんど認められなかったため、以後は同列のデータと見なす。Test E 及び F は、比較的高濃度の溶解液 (280 – 510 gHM/L) の調製を目的としており、必要な燃料量を確保するため、Mk-II 及び Mk-III 燃料が一定の割合で混合されている。混合後の投入量全体での平均的な Pu 含有率は 24.9 %となっている。

Test H 及び J ではブランケット燃料が用いられており、Pu をほぼ含まない条件として文献[3-7]から参照したものである。Test K 及び L は、それぞれ、Pu 含有率の低い条件及び高い条件として、文献[3-7]から参照したものである。

表 3-2 照射済燃料せん断片を対象とした溶解試験条件

Test No.	Fuel type	Pu content [%]	Final [HM] <sup>b)</sup> [g/dm <sup>3</sup> ]	Mass of fuel (and HM) [g]	Temp. [°C]	Initial [HNO <sub>3</sub> ] [mol/ dm <sup>3</sup> ] / volume [dm <sup>3</sup> ]	Ref.
A <sup>a)</sup>	Mk-III	22.4	390	148 (123)	95	8 / 0.325	This study
B <sup>a)</sup>	Mk-III	22.4	260	87.8 (73)	95	8 / 0.270	
C	Mk-III	22.4	400	147 (130)	95	8 / 0.325	
D	Mk-III	22.4	~ 280	88.6 (83)	95	8 / 0.270	
E	Mk-II, III	24.9	510	268 (220)	95	11 / 0.360	
F	Mk-II, III	24.9	280	83.0 (68)	95	11 / 0.240	
H	Mk-I blanket	0.7	180	175 (154)	96	8 / 0.500	[3-7]
J	Mk-I blanket	0.6	150	664 (586)	90	3.3/4.6	
K	Mk-I	17.6	150	576 (480)	90	3.3/3.7	
L	Mk-II	26.5	280	145 (118)	100	10 / 0.410	

a) Without air bubbling

b) [HM] = concentration of heavy metals (U+Pu) in dissolver solution

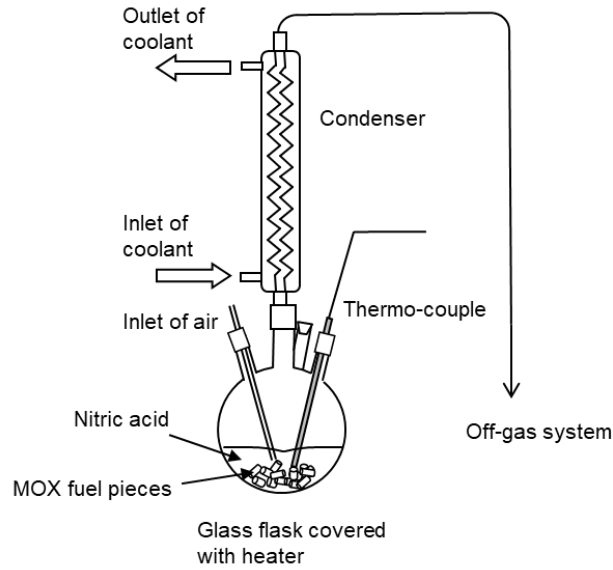


図 3-5 照射済燃料せん断片の溶解試験装置

本試験では、溶解装置として、図 3-5 に示すように、ヒーター被覆の丸底ガラスフラスコを用いた。フラスコ上部には冷却器を設け、加熱中に揮発した硝酸を還流させるモードとした。本試験における溶解操作及び固液分離操作のフローを図 3-6 に示す。

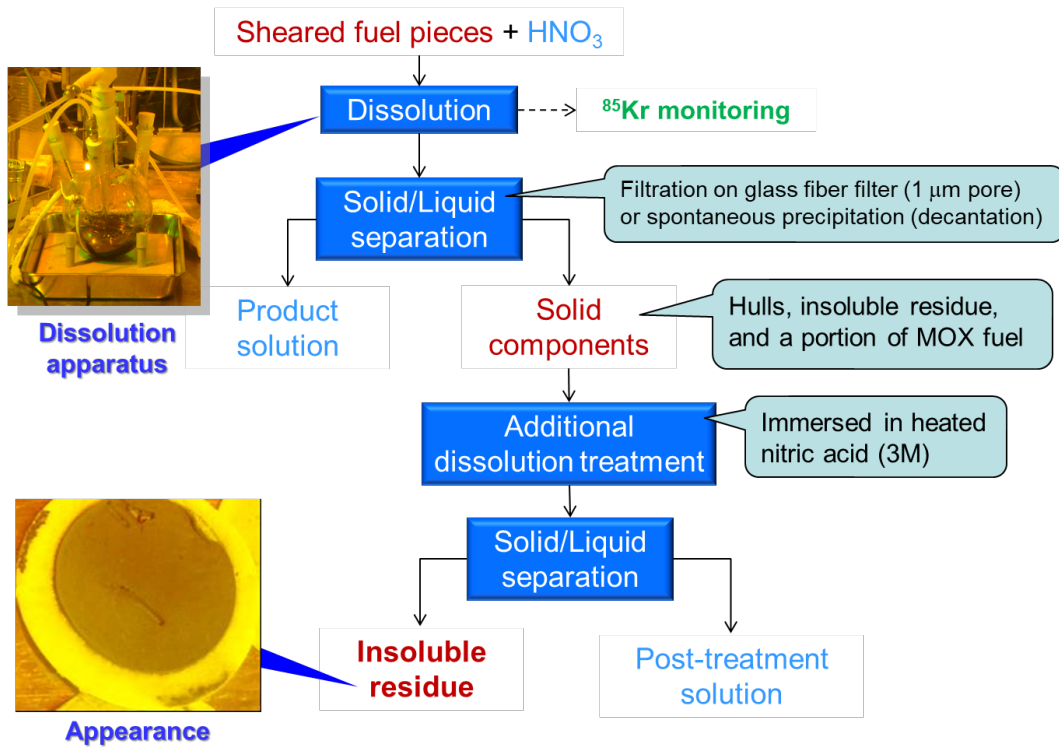


図 3-6 照射済燃料せん断片の溶解試験及び固液分離フロー

室温（25–30 °C）において、所定量の燃料せん断片及び所定体積の硝酸溶液をフラスコ内に装填した。突沸等の急激な反応が起きていないことを確認の上、加熱を開始し、液温を  $95 \pm 5$  °C に維持した。溶解反応の進行は、オフガスの排気系統上に設置された NaI シンチレーション検出器により、燃料から放出される  $^{85}\text{Kr}$  を計数することによりモニタした。

$^{85}\text{Kr}$  の計数率がバックグラウンドレベルまで低下した段階で溶解反応が終了したものと判断した。本試験では、いずれも 3 h 以内に溶解反応が終了したものと判断された。Test A、C、及び E については、溶解進行中の元素濃度経時変化を取得するため、定期的に溶解液のサンプリングを行い、サンプル溶液中の U 及び Pu 濃度を吸光度法で、代表的な核分裂生成物 (FP) 核種の濃度をガンマ線スペクトロメトリで定量した。

### 3.3.3 溶解液及び不溶解残渣の分析

所定の加熱時間の経過後、ヒーターを遮断して溶解液を室温まで放冷した後、固液分離の操作を行った。吸引ろ過により、ガラス繊維ろ紙 (孔径 1  $\mu\text{m}$ ) 上に固形物 (被覆管、未溶解燃料、及び FP 由来の残渣を含む) を回収した。ろ液をプロダクト溶解液とし、U、Pu、及び FP 核種の濃度をサンプル溶液と同様の手法で定量した。また、ガンマ線測定での定量が困難な FP については、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) により、元素濃度を定量した。

ろ紙上に回収した固体成分は、95  $^{\circ}\text{C}$  に加熱した 250 mL の 3 M 硝酸溶液中で 2 h 浸漬させることにより、未溶解成分の追加溶解及び残渣洗浄を行った。室温まで放冷後に同様の手順で固液分離操作を行い、ろ液を残渣洗浄液として、U 及び FP 元素についてはプロダクト溶解液と同様の手法で、Pu についてはアルファ線スペクトロメトリにより定量した。ろ紙上に回収した固体成分については、不溶解残渣として、過酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) 及び炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) とともに混合して 750  $^{\circ}\text{C}$  での融解処理を行い (アルカリ融解)、融成物を 3 M 硝酸溶液に溶解させた後、溶解液について残渣洗浄液と同様の手法で U、Pu、及び FP 元素の定量を行った。

## 3.4 実験結果及び考察

### 3.4.1 U、Pu、及び FP の溶解挙動

Test A~F におけるサンプル溶液及びプロダクト溶解液中の U、Pu、及び FP の定量分析結果を、表 3-3 に示す。残渣洗浄液の分析結果については、当該液中に移行した元素・核種の割合が初期投入量に対して 1% 未満と評価されたことから、表には含めていない。また、不溶解残渣の重量、及び U、Pu、及び FP の定量分析結果を、表 3-4 に示す。

元素・核種ごとの溶解挙動を比較するため、溶解液中の各成分の濃度に基づき、 $k$  番目のサンプル溶液採取時点における成分  $i$  の溶解割合  $z_{i,k}$  [-] を次式より算出した。

$$z_{i,k} = \frac{C_{i,k} \cdot V_k + \sum_{j=1}^{k-1} C_{i,j} \cdot v_j}{W_{i,0}} \quad (3-11)$$

ここで、 $V_k$ 、 $C_{i,k}$ 、及び  $v_k$  はそれぞれ、 $k$  番目の採取直前での溶解液の体積 [ $\text{dm}^3$ ]、 $k$  番目のサンプル溶液中の成分  $i$  の濃度 [ $\text{g}/\text{dm}^3$  or  $\text{Bq}/\text{dm}^3$ ]、及び  $k$  番目のサンプル溶液の体積である。 $W_{i,0}$  は投入した燃料中の成分  $i$  の総量 [ $\text{g}$  or  $\text{Bq}$ ] であり、溶解液中への移行量と、残渣への移行量の総和で表される。

$$W_{i,0} = C_{i,P} \cdot V_P + \sum_{j=1}^S C_{i,j} \cdot v_j + W_R \cdot x_{i,R} \quad (3-12)$$

上式の  $V_P$ 、 $C_{i,P}$ 、 $W_R$ 、及び  $x_{i,R}$  はそれぞれ、プロダクト溶解液の体積 [dm<sup>3</sup>]、プロダクト溶解液中の成分  $i$  の濃度 [g/dm<sup>3</sup> or Bq/dm<sup>3</sup>]、不溶解残渣の重量 [g]、及び不溶解残渣中の成分  $i$  の濃度（重量分率または [Bq/g]）である。右辺第 1 項、第 2 項、及び第 3 項はそれぞれ、プロダクト溶解液中、サンプル溶液中、及び不溶解残渣中の成分  $i$  の量を表す。

表 3-3 サンプル溶液及びプロダクト溶解液中の元素・核種濃度の分析結果

Test	Time [min]	Vol. [L]	Heavy-metals and FP metals [g/L]							Gamma activities [TBq/L]				H+ [mol/L]	
			U	Pu	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	<sup>106</sup> Ru	<sup>125</sup> Sb	<sup>137</sup> Cs		<sup>144</sup> Ce
A	40	0.01	44	12	-	-	-	-	-	-	0.033	0.027	0.54	0.35	7.3
	70	0.01	230	67	-	-	-	-	-	-	0.23	0.12	1.3	2.2	4.4
	100	0.01	300	84	-	-	-	-	-	-	0.33	0.14	2.3	2.6	3.5
	150	0.01	310	88	-	-	-	-	-	-	0.34	0.14	2.3	2.8	3.4
	P	0.27	300	90	1.7	0.85	0.085	0.13	0.13	0.88	0.37	0.11	1.1	2.7	3.5
B	P	0.26	200	60	1.1	0.61	0.13	0.096	0.078	0.56	0.25	0.098	1.2	1.9	4.8
C	40	0.01	40	9.2	-	-	-	-	-	-	0.062	0.036	0.55	0.72	-
	70	0.01	230	75	-	-	-	-	-	-	0.43	0.13	2.0	4.8	-
	100	0.01	300	95	-	-	-	-	-	-	0.59	0.17	1.3	6.7	-
	180	0.01	320	100	-	-	-	-	-	-	0.71	0.17	1.3	7.4	-
	P	0.26	300	100	1.6	-	0.095	0.32	0.19	0.83	0.88	0.17	1.6	7.3	-
D	P <sup>a</sup>	0.43	140	40	0.51	0.44	0.07	0.14	0.077	0.28	0.41	0.078	1.1	3.2	-
E	40	0.01	80	26	-	-	-	-	-	-	0.027	0.023	1.0	0.21	9.4
	70	0.01	260	90	-	-	-	-	-	-	0.11	0.07	2.5	0.83	6.1
	100	0.01	330	120	-	-	-	-	-	-	0.13	0.088	2.8	0.98	5.1
	150	0.01	370	140	-	-	-	-	-	-	0.17	0.084	3.1	1.0	4.1
	P <sup>b</sup>	0.31	350	130	2.7	0.71	-	0.24	0.21	1.6	0.18	0.076	1.0	0.97	2.7
F	P	0.23	190	70	1.1	0.69	-	0.15	0.10	0.63	0.12	0.045	1.1	0.54	6.9

Note: P : product solution, - : not measured

a Variable amounts of HNO<sub>3</sub> was added to the product solution improperly.

b Approximately 200 cm<sup>3</sup> of HNO<sub>3</sub> was added to the as-received product solution in order to avoid the crystallization through filtration.

表 3-4 不溶解残渣中の元素・核種濃度の分析結果

Test	Mass [g]	Heavy-metals and FP metals [wt%]							Gamma activities [GBq/g]				
		U	Pu	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	<sup>106</sup> Ru	<sup>125</sup> Sb	<sup>137</sup> Cs	<sup>144</sup> Ce
A	0.78	-	1.8	<1.6	23	-	27	8.0	9.4	400	4.3	0.38	<0.19
B	0.65	-	2.2	<5.4	19	-	20	6.3	7.6	290	2.8	<0.66	<0.66
E	2.2	4.0	4.3	<1.8	16	4.6	19	5.5	6.4	80	2.5	0.64	<0.21
F	0.77	2.6	2.8	-	-	-	-	-	-	83	1.8	0.35	<0.19

Note: - : not measured

一例として、Test E における U、Pu、及び FP 核種 (<sup>106</sup>Ru、<sup>125</sup>Sb、<sup>137</sup>Cs、<sup>144</sup>Ce、<sup>85</sup>Kr) の溶解割合の経時変化を図 3-7 に示す。U と Pu は互いに類似した溶解割合で推移しており、調和的に溶解が進んだものと考えられる。希ガスの FP 核種である <sup>85</sup>Kr の推移は、U 及び Pu と類似していることから、燃料組織中にほぼ均一に保持されていた <sup>85</sup>Kr が [3-13]、マトリックスの溶解とともに放出されたものと考えられる。根本らが実施した照射済燃料の溶解試験においても、<sup>85</sup>Kr 放出割合の推移は、溶解に伴う燃料の重量減少とよく連動していることが報告されている [3-10]。このことから、<sup>85</sup>Kr 放出割合を用いて燃料マトリックスの溶解の進行を推定することは合理的と考えられる。

ランタノイド核種である  $^{144}\text{Ce}$  は、U 及び Pu と同様の变化を示した。 $^{137}\text{Cs}$  については、溶解の初期において他の元素・核種と比較して速い溶解が認められるが、後半では U 及び Pu と同等の溶解割合で推移している。 $^{125}\text{Sb}$  については、溶解の初期においては U や Pu と同等の溶解割合で推移したが、最終的には総量のうち約 15 % が残渣側に移行する結果となった。 $^{106}\text{Ru}$  については溶解期間を通して溶解割合は低く、大部分は残渣に移行したと考えられる。残渣の元素分析の結果（表 3-4）より、Mo-Tc-Ru-Rh-Pd からなる五元系の合金として存在したと考えられる[3-13,14]。

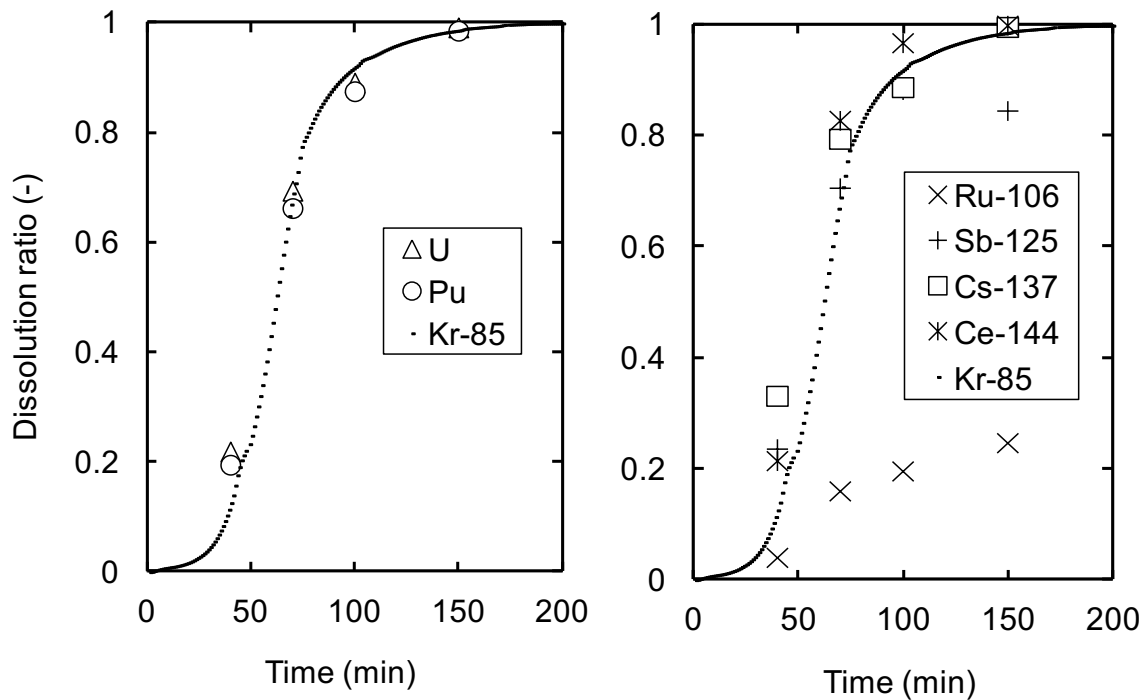


図 3-7 U、Pu、及び FP 核種の溶解割合の経時変化（Test E）

以上より、U 及び Pu と FP 核種との間には、特異的な反応や沈殿の形成により溶解の進展に互いに影響を及ぼしあっている兆候は認められない。このため、燃料全体の溶解を代表する指標として、U の溶解割合、Pu の溶解割合、または  $^{85}\text{Kr}$  の放出割合に着目し、Pu 含有率の影響を評価することとした。

### 3.4.2 照射済燃料の溶解速度に対する Pu 含有率の影響評価

本研究では、照射済燃料の溶解速度の Pu 含有率依存性は、式(3-7)において経験的パラメータ  $C(n)$  によって表される（3.2.4 参照）。式(3-3)で求められる溶解割合の計算値を、実験値に対し最小二乗法によりフィッティングを行うことにより、それぞれの Pu 含有率の条件における  $C(n)$  の最適値を求めた。ここで、式(3-3)における  $S_0$  の値は投入したせん断片の開口部の幾何学的面積の総和として与えた（表 3-5 参照）。図 3-8 に示すように、 $C(n)$  をパラメータとする最小二乗フィッティングにより、実験値の溶解割合の経時変化をよく再現できている。



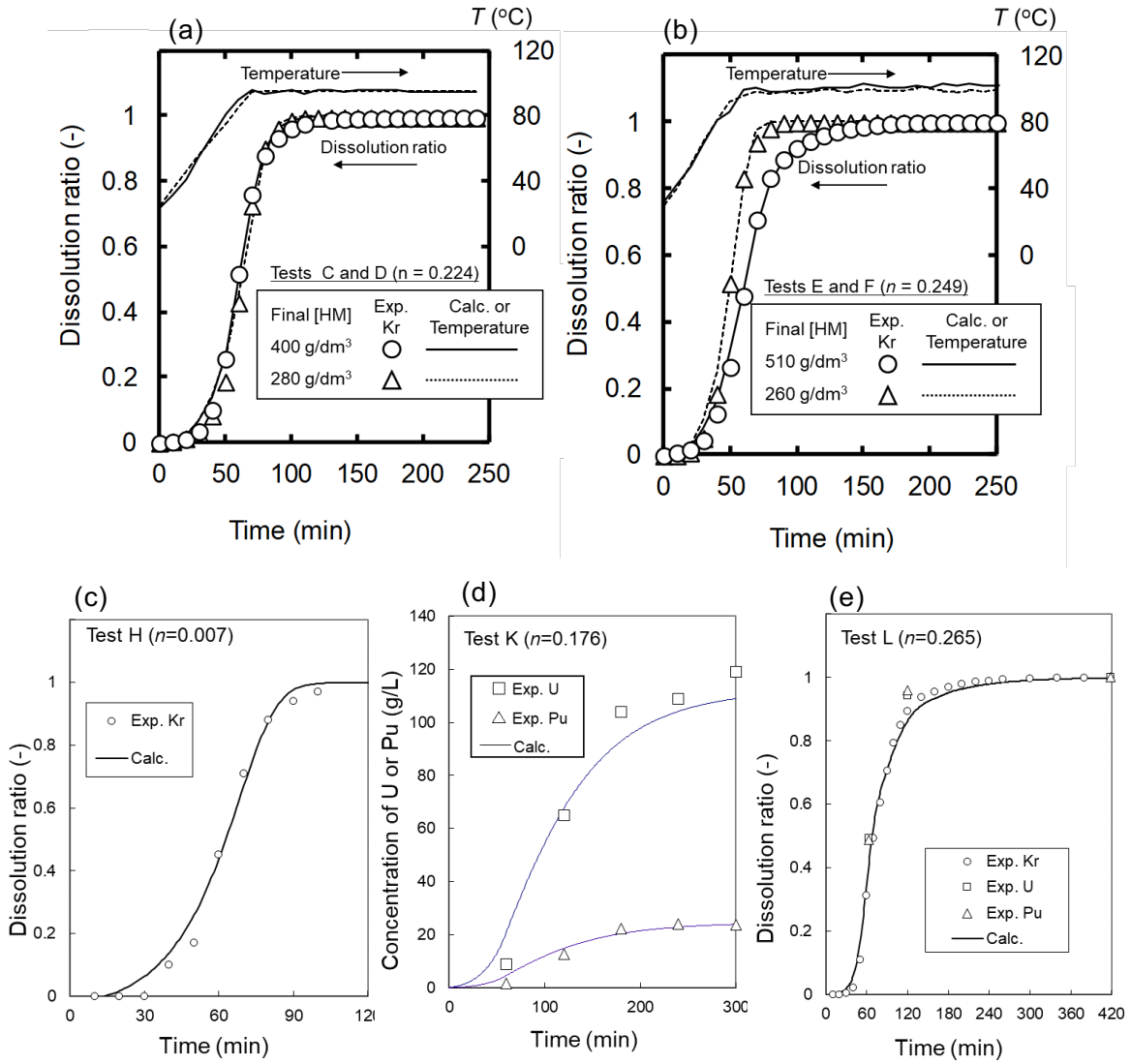


図 3-8 照射済燃料溶解割合の実験値及び計算値の比較

表 3-5 照射済燃料の溶解速度に係るパラメータの解析結果

Dissolution test	Pu contents $n \times 100$ [%]	$S_0$ [cm <sup>2</sup> ]	$C(n)$ [-]	IDR at [H <sup>+</sup> ] = 7 M, and $T = 95$ °C [ $\times 10^{-3}$ mol·cm <sup>-2</sup> ·min <sup>-1</sup> ]
Test A	22.4	28.9	$5.5 \pm 1.6$	$1.6 \pm 0.5$
Test B	22.4	18.3	$5.6 \pm 1.2$	$1.7 \pm 0.3$
Test C	22.4	28.9	$5.7 \pm 0.9$	$1.7 \pm 0.3$
Test D	22.4	18.3	$4.5 \pm 0.9$	$1.3 \pm 0.3$
Test E	24.9	58.5	$2.0 \pm 0.2$	$0.58 \pm 0.06$
Test F	24.9	18.9	$2.7 \pm 0.4$	$0.8 \pm 0.1$
Test H	0.7	19.7	$9 \pm 2$	$2.6 \pm 0.5$
Test J	0.6	52.2	$5.6 \pm 0.4$	$1.6 \pm 0.1$
Test K	17.6	39.4	$9 \pm 2$	$2.6 \pm 0.5$
Test L	26.5	14.0	$1.2 \pm 0.3$	$0.45 \pm 0.09$

各試験に対する  $C(n)$  の最適値を表 3-5 に示す。Pu 含有率の増加 (17.6 % から 26.5 %) とともに、 $C(n)$  の値には一桁近い低下 (9 から 1.2) が認められた。ここで、Test A から D は、同じ Pu 含有率 ( $n=0.224$ ) の燃料を用いて、プロダクト溶解液中の重金属濃度 (260–400 gHM/L) 及び攪拌条件 (バブリングの有無) を変化させた試験である。これら 4 試験では、いずれの  $C(n)$  も不確かさの範囲内で一致したことから、燃料表面での化学反応速度によって燃料そのものの溶解速度が決まっていたと考えられる。このため、Test A から D の  $C(n)$  は、 $n = 0.224$  での値としてまとめて取り扱うこととした。一方、Test E と F での  $C(n)$  を比較すると、溶解液が高濃度の条件であった Test E (~510 gHM/L) での  $C(n)$  の方が、Test F (~280 gHM/L) よりも有意に低い値が得られている。この要因としては、溶解液がある程度まで高濃度になった場合は、飽和状態に漸近することによる溶解速度の抑制効果が発現した可能性が考えられる。ただし、その低下の度合いは、Pu 含有率の範囲において認められた低下幅 (一桁近い低下) よりも十分小さく、Test E と F それぞれに求められた  $C(n)$  の値をまとめて取り扱うことは、Pu 含有率の影響を大局的に把握する観点からは合理的と考えられる。

Pu 含有率の変化に対する溶解速度の変化をより明示的に示すため、特定の溶解条件 (酸濃度及び温度) での瞬間溶解速度  $r_n$  を、 $C(n)$  値を式(3-7)に代入することにより求めた。溶解条件としては、軽水炉燃料において比較的多くの実験データが取得されている条件として、酸濃度  $[H^+] = 7 \text{ M}$ 、温度  $T = 368.15 \text{ K}$  (95 °C) の条件とした。この条件での瞬間溶解速度の計算値を表 3-5 の右列に示す。また、照射済軽水炉燃料の実験値[3-15]と比較して、図 3-9 に示す。Pu 含有率が 18 % の条件では、軽水炉燃料や高速炉のブランケット燃料 (Pu 含有率 < 4 %) と同等の溶解速度にあることが分かる。18 % を超えると、溶解速度は Pu 含有率の増加とともに指数関数的に減少した。

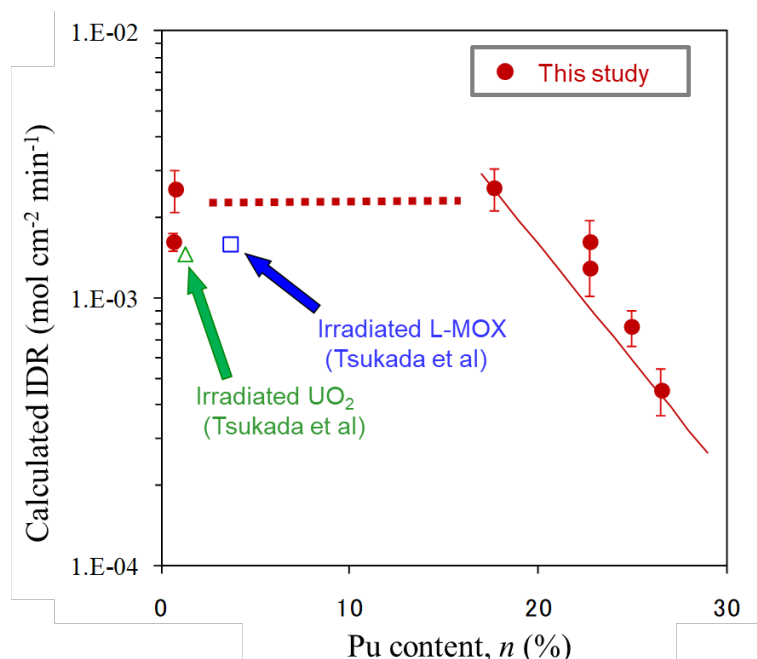


図 3-9 Pu 含有率の増加に伴う照射済燃料の瞬間溶解速度の変化  
( $[H^+] = 7 \text{ M}$ ,  $T = 368 \text{ K}$  での計算値)

このような Pu 含有率の増加に伴う溶解速度の急激な減少は、熱力学的平衡論からの説明が試みられている。Carrot ら[3-16]は、PuO<sub>2</sub> の酸溶解反応は単独では熱力学的に成り立たないが、UO<sub>2</sub> と固溶することでこれが起こるようになることを説明している。このことは、定性的には次のように解釈できる。硝酸による(U,Pu)O<sub>2</sub> の溶解反応式は、UO<sub>2</sub> の酸化によるウラニルイオンの生成反応 (式(3-8,9))、及び PuO<sub>2</sub> のプロトン化による (酸化を伴わない) 溶解反応 (式(3-10)) の重ね合わせとして取り扱われることが多い。PuO<sub>2</sub> 単体の酸溶解反応 (式(3-10)) に着目すると、その標準反応ギブスエネルギー ( $\Delta G_R^0$ ) は次式で表される。

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln \frac{a(\text{Pu}^{4+}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})^2}{a(\text{PuO}_2) \cdot a(\text{H}^+)^4} \quad (3-13)$$

ここで、 $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ 、固体の PuO<sub>2</sub> 単体の活量は、標準状態において  $a(\text{PuO}_2) = 1$  である。100 °C での  $\Delta G_R^0$  の値は 15.3 kcal/mol [3-17] と見積もられており、正の値を取ることから、PuO<sub>2</sub> 単独での反応は自発的には進行しない。これに対し、少量の PuO<sub>2</sub> が UO<sub>2</sub> マトリックス中に固溶しているような場合、固溶体中の PuO<sub>2</sub> 成分の活量は 1 よりも小さくなる。この場合、式(3-13)において  $a(\text{PuO}_2) < 1$  となり、同式における “ $RT \ln a(\text{PuO}_2)$ ” の項が負の値を取るため、 $\Delta G_R^0$  の値はその分だけ減少する。すなわち、(U,Pu)O<sub>2</sub> 中に固溶する PuO<sub>2</sub> の含有量を徐々に小さくすると、PuO<sub>2</sub> の活量が 1 よりも小さくなり、ある程度まで  $a(\text{PuO}_2)$  が低下すると  $\Delta G_R^0$  が負の値を取るようになり、PuO<sub>2</sub> の溶解反応が自発的に起こるようになると考えられる。このように、熱力学的平衡論による説明は、固溶体の組成の変化に対する溶解性の応答を、定性的には説明できる。しかしながら、理論的な解釈の確度を高めるには、より広範囲での Pu 含有率 ( $n < 0.18$ 、及び  $n > 0.3$ ) を対象とした実験データとの比較が必要である。

### 3.4.3 未照射燃料との比較

未照射燃料については、照射済燃料よりも広範囲の条件での溶解速度が評価されている。未照射 UO<sub>2</sub> 燃料[3-1,9,18]及び未照射 MOX 燃料[3-1,2]の溶解速度の Pu 含有率依存性を、図 3-10 に示す。本図に示した未照射燃料の溶解速度は沸点条件での実験値であり、本研究で実施した未沸騰条件とは異なる点に留意する必要がある。Pu 含有率の低い条件では溶解速度のばらつきが大きく精度の高い評価はできないが、Pu 含有率が約 20 % を超えない範囲では、溶解速度の低下は顕著ではないが、20 % を超える Pu 含有率では、急激な溶解速度の低下が見られ、照射済燃料と同様の依存性が認められた。このことは、照射によって溶解のメカニズムは本質的には変わっていないことを示していると考えられる。

一方で、溶解速度の絶対値に着目すると、照射済燃料と未照射燃料とで大きな開きがある。例えば、Pu 含有率が 20 % のとき、照射済燃料の溶解速度 [ $\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ]は  $10^{-3}$  のオーダー (図 3-9 参照) であるのに対して、未照射燃料では  $10^{-5}$  のオーダーにとどまっている。照射済燃料は未沸騰の条件であることを考慮すると、同じ温度条件では両者の開きはさらに大きくなると考えられる。仮に、未照射 UO<sub>2</sub> ペレットの硝酸溶液中での溶解反応の活性化エネルギーとして報告されている 60 kJ/mol[3-9]を用いて、アレニウス式により

95 °C での溶解速度に換算すると、未照射燃料の溶解速度は、沸騰条件よりもさらに 3 分の 1 程度に抑えられる。広範囲の Pu 含有率で比較すると、両者には 2 桁～3 桁の開きが認められる。照射済燃料及び未照射燃料の溶解速度は、ともにペレットやせん断片断面の幾何学的面積（断面を平滑と見なした場合の面積）によって規格化された値を用いていることから、両者の差異は、表面の物理的または化学的状態の差を反映したものである可能性がある。

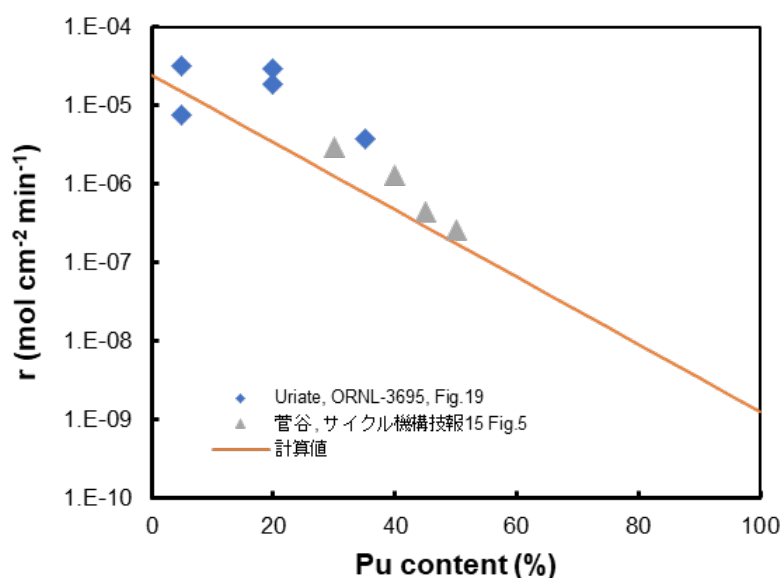


図 3-10 未照射 MOX 燃料の溶解速度の Pu 富化度依存性  
 ([H<sup>+</sup>] = 7 M, 沸点条件)

このことは、照射により何らかの溶解促進効果が表れていると解釈できる。現状のデータでは、溶解の促進をもたらす因子の特定は困難であることから、本節では、既往知見を参考としつつ、何点かの代表的な物理的・化学的な要因について言及するに留める。

まず、物理的要因として、照射に伴う燃料組織中の気泡の成長、中心空孔の形成、クラックの形成、柱状晶や等軸晶の成長といった、結晶組織や形状の変化が挙げられる。このような燃料組織の変化は、「常陽」Mk-II 炉心での照射後試験における燃料ピンの断面観察においても明瞭に特徴が表れている [3-19]。このような変化によって微視的・巨視的な凹凸が表面形状に現れ、結果として硝酸との溶解反応に寄与する面積（実効表面積）を増大させる効果があると考えられる。照射による実効表面積の増加については実測されていないが、使用済軽水炉燃料の粉末に対しては、ガス吸着法（BET 法）によって取得された実効表面積の値は、球形近似で求めた幾何学的表面積の値の約 3.5 倍との評価結果がある [3-20]。また、照射に伴う燃料中の組織変化に対応して、燃料の相対密度も変化すると考えられる。

「常陽」Mk-II 炉心で照射された燃料の質量及び体積の測定から、照射後の相対密度が 83 %TD まで低下（照射前は 93 %TD）することが報告されている。相対密度の低下による溶解速度への影響は、例えば式(3-5)において  $\exp\{-(0.091 + 0.179n)d\}$  の項として表れている [3-1]。試算例として、 $n = 0.265$ 、照射前後の相対密度（それぞれ 93 %TD 及び 83 %TD）を  $d$  に割り当てて照射前後での溶解速度の変化を見積もると、相対密度の低下による溶解

速度向上の効果は4倍程度と推測される。

一方、化学的な要因としては、照射によって生成するFP元素や超ウラン（TRU）元素によって、固液界面での化学反応に対して触媒効果を及ぼす場合、及び結晶格子の安定性に影響する場合が考えられる。前者の例としては、Ru、Rh、Pdといった貴金属系FPがUO<sub>2</sub>の酸化反応に対して触媒的に働く過程が挙げられる。このような貴金属系FPによる触媒作用は、硝酸や過酸化水素中での酸化溶解において顕著に表れることが報告されている[3-21,22]。後者の影響の例としては、三価で安定なランタノイド元素（Nd、Euなど）やTRU元素（Am、Cm）がUO<sub>2</sub>のマトリックス中に固溶することにより、蛍石型酸化物の結晶格子の安定性を弱める過程が挙げられる。このような効果が発現した例として、Ce(IV)-Nd(III)混合酸化物において、Nd(III)含有率が11%増加するごとに、混合酸化物の溶解速度が1桁増加することが知られている[3-5,6]。いずれの効果も、溶解速度の促進効果を有するものであるが、実際の照射済燃料の場合、ランタノイド元素のFPや超ウラン元素の生成量は、初期のU+Puの存在量と比較して高々数%のオーダーに留まることから、溶解速度に対する促進効果は数倍のオーダーに留まると考えられる。

以上のように、照射によって溶解速度の向上に寄与する因子はいくつか挙げられるものの、いずれも単独の影響のみでは、本研究において示唆される溶解速度の促進効果（10<sup>2</sup>倍のオーダー）を説明できないことから、各因子の重畳による効果を検討する必要がある。照射による促進効果は、Ikedaらが報告した使用済み軽水炉燃料を用いた溶解試験においても、未照射のものと比較して溶解速度に数十倍の促進効果が表れることが報告されており[3-3]、溶解促進に至るメカニズムの解明は今後の課題といえる。

#### 3.4.4 高Pu含有率での溶解プロセス設計への影響

高Pu含有率の燃料の溶解においては、Pu含有率の増加による溶解速度の減少が懸念され、照射済燃料の溶解速度においても指数関数的な減少が確認された。しかしながら照射済燃料では、メカニズムの解明に課題が残るものの、未照射燃料と比較して溶解が促進されることが明らかとなった。従って、溶解プロセスの設計においては、溶解速度の低下だけでなく、照射による促進効果も考慮する必要がある。照射済燃料（図3-9）と未照射燃料（図3-10）の溶解速度を比較すると、Pu含有率が30%程度の照射済燃料の溶解速度は、未照射UO<sub>2</sub>燃料と同等のオーダーにある。このような条件では、溶解反応は数時間程度で終了することが見込まれる。

また、燃料中のPu含有率の増加による溶解性への懸念として、残渣発生量の増大と、未溶解のPu成分の増加が挙げられる。Pu含有率による残渣発生量への影響を議論するため、投入燃料重量（MOX換算）に対する残渣重量の割合を、「残渣発生割合」として定義した。

$$(\text{残渣発生割合}) [\text{wt}\%] = \frac{(\text{残渣重量})}{(\text{投入したMOX重量})} \times 100 \quad (3-14)$$

図3-11は、本試験（照射済燃料の溶解試験）の残渣重量（表3-4）から算出した残渣発生割合の値を、Pu含有率（照射前の値）の関数として表したものである。比較のため、過去

の「常陽」照射済燃料の溶解試験データ[3-23]から、本試験と同程度の燃焼度(32-54 GWD/t)の燃料を用い、かつ残渣洗浄時の条件が本試験と類似(3 M 硝酸溶液中で2-3 h 加熱)したケースでの残渣発生割合を抽出し、同図に併記した。Pu 含有率の増加とともに、残渣発生割合が増加する傾向が認められる。残渣中には Mo、Ru、Tc、Ru、Rh、Pd といった白金族元素が多く含まれており(表 3-4)、これらは硝酸に不溶の五元系の合金相を形成していると考えられる[3-13,24]。 $^{239}\text{Pu}$  の核分裂で生じる白金族系の FP の量は、 $^{235}\text{U}$  に由来する量に対して約 2 倍と考えられ[3-23]、残渣発生割合は Pu 含有率の影響を強く受けると考えられる。また、残渣中には、2-4 wt% の割合で Pu が存在した(表 3-4)。本試験における残渣中の Pu の化学形態は明らかになっていないが、主に、燃料製造時[3-25]や照射過程で  $\text{PuO}_2$  の固溶が十分に進まなかった箇所(Pu スポット)において、硝酸単独への溶解反応が自発的には進まず溶け残ったものと考えられる。

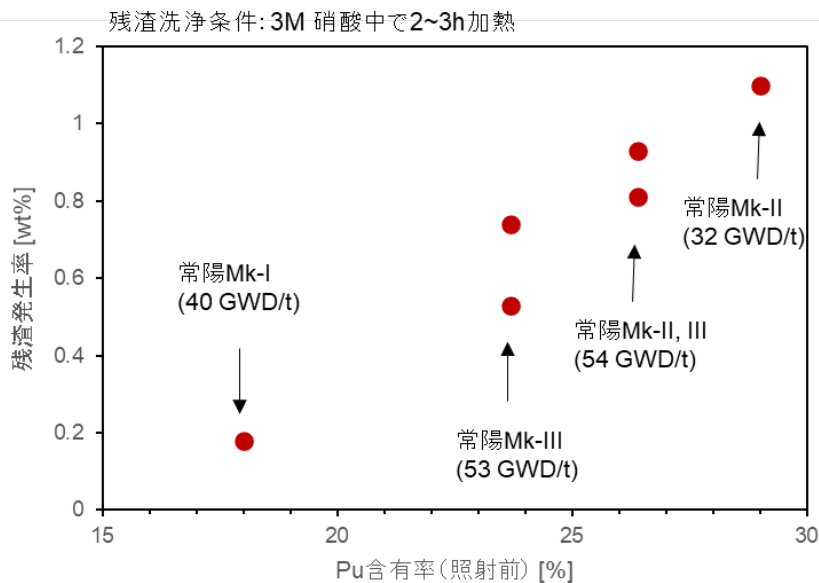


図 3-11 残渣発生割合の Pu 含有率依存性

本試験では、投入された Pu 量に対して、最大で 0.2 wt%程度が残渣側に移行した。燃料製造時の条件や高温過程における  $\text{UO}_2$  への  $\text{PuO}_2$  の固溶の進み具合に応じて、残渣への Pu の移行率は変動すると考えられる。Pu の回収率を高める場合は、硝酸単独での溶解の後、発生した残渣をさらに溶解させる必要がある。白金族系の五元合金を含む残渣全体の元素組成の把握を目的とする場合、本試験で実施したようにアルカリ融解法による溶液化処理が有効である。残渣中の Pu の定量に目的を限るのであれば、 $\text{PuO}_2$  の溶解を目的としたより簡便な手法として、硝酸とフッ化水素酸の混酸中で加熱する方法が考えられる。 $\text{PuO}_2$  は硝酸単独には不溶であるが、フッ化水素酸との共存下において溶解反応が促進されることが知られており、その溶解速度は、溶液中の自由なフッ化水素 (HF) の濃度とともに増加することが知られている[3-26,27]。この化学反応は、 $\text{PuO}_2$  表面に HF が作用して Pu-O 結合を開裂させ、溶液中で安定な Pu のフッ化物錯体を生成する反応として与えられる。



また、遊離酸濃度 $[\text{H}^+]$ が低い条件では、以下の反応により自由な HF が消費されることで溶解速度が低下するため、10 M 程度の硝酸中で使用することが溶解速度維持の観点からは有効と考えられている[3-27]。



### 3.5 まとめ

比較的単純な固相系として、照射済燃料（ $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 系）の硝酸溶解性に着目し、難溶性物質である  $\text{PuO}_2$  の含有率（Pu 含有率： $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ 原子比）が高い条件における硝酸溶解法の適用性について論じた。高速実験炉「常陽」で照射された MOX 燃料（Pu 含有率 < 27%、燃焼度約 40–64 GWd/t）を用い、様々な Pu 含有率の燃料に対して硝酸溶液中での溶解割合の経時変化を調べた。速度論的モデルに基づくフィッティングにより、溶解速度の Pu 含有率依存性を調べた。その結果、Pu 含有率が 18% よりも増加すると溶解速度が指数関数的に減少し、未照射の MOX 燃料と同様の傾向を示した。このような溶解速度の急激な低下は、熱力学的には  $\text{PuO}_2$  単体の硝酸への溶解反応は自発的には進まず（溶解反応の  $\Delta G_{R0}$  が正の値）、 $\text{UO}_2$  への固溶濃度の増加に伴い、混合酸化物が硝酸溶解に対してより安定になることと対応している。しかしながら、Pu 含有率が 30% 程度までの条件であれば、実用時間内（数時間）で溶解反応が終了し、U、Pu の回収率として 99% 以上が見込まれると考えられる。ただし、U 及び Pu の全量を確実に回収したい場合は、濃硝酸とフッ化水素酸の混酸による未溶解の  $\text{PuO}_2$  の回収が有効と考えられる。

燃料デブリの中には、Zr と反応していない照射済燃料の破片や、Pu 含有率の高い燃料の破片が含まれると考えられる。前者については、外観上の特徴（被覆管付のもの）や別途表面分析等での組織観察から照射済燃料由来と判定できるのであれば、硝酸単独での溶解を適用可能と判断される。一方、Pu 含有率が（通常燃料よりも）高いと判断される場合は、その Pu 含有率に応じてフッ化水素酸添加の有無を判断することが望ましい。

## 参考文献 (3 章)

- [3-1] A.L. Uriate and R.H. Rainey, Dissolution of High-density  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ , and  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  pellets in inorganic acids, ORNL – 3695, Oak Ridge National Laboratory (ORNL), (1965).
- [3-2] S. Sugaya, I. Kurita, H. Endo, H. Higuchi, Y. Kihara, M. Ogasawara, M. Shinada and M. Kowata, Evaluation of dissolution rate on high plutonium content MOX fuel, Saikurukiko-giho No.15, 41, JNC, (2002) [in Japanese].
- [3-3] Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, S. Hasegawa, C. Mason, R. Bush and Y. Takashima, Dissolution behavior of pulverized irradiated fuels in nitric acid solutions, Journal of Nuclear Science and Technology, 36, 4, (1999), pp358-363.
- [3-4] G.F. Schefelbein and R.E. Lerch, Dissolution Property of  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  Thermal Reactor, BNWL-1581, Battelle Pacific Northwest Laboratory, (1971).
- [3-5] D. Horlait, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, V. Dubois, Dissolution of cerium(IV)-lanthanide(III) oxides: comparative effect of chemical composition, temperature, and acidity, Inorganic Chemistry, 51, (2012), 3868-3878.
- [3-6] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux, Influence of crystallization state and microstructure on the chemical durability of cerium-neodymium mixed oxides, Inorganic Chemistry, 50, (2011), 9059-9072.
- [3-7] Y. Sano, T. Koyama and H. Funasaka, Summary of the dissolution experiments of the irradiated fast reactor fuels in CPF, JNC TN8400 2000-016, Japan Nuclear Cycle Development Institute, (2000) [in Japanese].
- [3-8] 西原健司, 岩元大樹, 須山賢也. “福島第一原子力発電所の燃料組成評価”, JAEA-Data/Code 2012-018.
- [3-9] R.F. Taylor, E.W. Sharratt, L.E.M. de Chazal and D.H. Logsdail, Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems, J. Appl. Chem. 13, (1963), pp. 32-40.
- [3-10] S. Nemoto, A. Shibata, T. Shioura and Y. Tanaka, Studies on the dissolution of mixed oxide spent fuel from FBR, Dounen-giho 95-43, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, (1995) [in Japanese].
- [3-11] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Purans, Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thoria-urania solid solutions, Journal of Nuclear Materials, 335, (2004), 5-13.
- [3-12] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Ritt, The kinetics of dissolution of  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  solid solutions in nitric media, Journal of Nuclear Materials, 321, (2003), 141-151.
- [3-13] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, Journal of Nuclear Materials, 131, (1985), 221-246.
- [3-14] Lausch J, Berg R, Koch L, Coquerelle M, Glatz JP, Walker CT, Mayer K. Dissolution residues of highly burnt nuclear fuels. J. Nucl. Mater. 1994;208:73–80.
- [3-15] T. Tsukada, D. Takahashi, L. Koch, J.P.Glatz, and B. Sätmark, Dissolution studies on high burn-up  $\text{UO}_2$  and MOX fuels for applying to PUREX reprocessing, T97082, Central Research



- Institute of Electric Power Industry, (1998) [in Japanese].
- [3-16] M.J. Carrott et al., “The chemistry of (U,Pu)O<sub>2</sub> dissolution in nitric acid,” *Procedia Chemistry*, 7, (2012), 92-97.
- [3-17] J.D.Navratil and W.W.Schulz, Actinide separations, Chapter 34, ACS Symposium series vol.117, American Chemical Society, 1980.
- [3-18] T. Fukasawa, Y. Ozawa and F. Kawamura, Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO<sub>2</sub> pellets by nitric acid, *Nuclear Technology*, 94, (1991), pp108-113.
- [3-19] S. Shikakura, T. Maruyama, Y. Satoh, T. Asaga, S. Ukai, I. Unno, Irradiation behavior of JOYO MK-II core fuel, *Dounen-giho 86-1*, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, (1993) [in Japanese].
- [3-20] E. Iglesias, J. Quinones, Analogous materials for studying spent nuclear fuel: The influence of particle size distribution on the specific surface area of irradiated nuclear fuel, *Applied Surface Science*, 254, (2008), 6890–6896.
- [3-21] M. Trummer, S. Nilsson and M. Jonsson, On the effects of fission product noble metal inclusions on the kinetics of irradiation induced dissolution of spent nuclear fuel, *Journal of Nuclear Materials*, 378, (2008), pp55-59.
- [3-22] Y. Ikeda, Y. Yasuike and Y. Takashima, Acceleration effect of noble metals on dissolution rate of UO<sub>2</sub> powders in nitric acid, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 30, 5, (1993), pp485-487.
- [3-23] 算用子裕孝, 坂井敏幸, 菊池憲治, 豊田 修, 根本慎一, 富樫昭夫. “高速炉燃料リサイクル試験-不溶解残渣に関する研究”, 動力炉・核燃料開発事業団, PNC TN8410 93-080, 1993年3月.
- [3-24] H. Aihara, Y. Arai, A. Shibata, K. Nomura, M. Takeuchi, Characterization of the Insoluble Sludge from the Dissolution of Irradiated Fast Breeder Reactor Fuel, *Procedia Chemistry*, Volume 21, 2016, Pages 279-284.
- [3-25] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M.J. Gotta, J.M. Becker, G. Chiarelli, R. Castelli, Characterization of plutonium distribution in MIMAS MOX by image analysis, *Journal of Nuclear Materials*, 375, (2008), 86-94.
- [3-26] G.P. Nikitina, Yu.E. Ivanov, A.A. Listopadov, L.B. Shpunt, Existing methods for dissolution of Plutonium dioxide. I. Dissolution in mineral acids and their mixtures. *Radiochemistry*, 39, (1997), 12–25.
- [3-27] G.Scott Barney, The kinetics of plutonium oxide dissolution in nitric/hydrofluoric acid mixtures. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39, (1977), 1665–1669.

## 4. 模擬溶融燃料の酸溶解特性の評価 (UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系)

### 4.1 背景及び目的

#### 4.1.1 燃料デブリの酸溶解性の定量的評価に係る課題

過酷事故の過程において、UO<sub>2</sub>燃料は、ジルカロイ (Zry) 製の被覆管との直接相互作用、及び水蒸気により酸化された Zry との反応、及び U-Zr-O 系金属メルトの再酸化といった過程を経て、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系の酸化物固溶体として燃料デブリの一部を構成する。U 及び Pu の大部分は、この酸化物相中に存在すると考えられる。TMI-2 の損傷炉心から採取した燃料デブリサンプルの化学分析では、硝酸単独に対しては難溶性であることが分かっているが、U 及び Pu の回収率について定量的な議論はなされていない[4-1]。硝酸溶解法の適用性を定量的に議論するためには、固体試料の相状態及び元素組成が既知の試料を用いて、溶解液に回収された元素量の割合 (各元素の溶解割合) が、どのようなパラメータの影響を受けるかを把握する必要がある。

#### 4.1.2 ZrO<sub>2</sub> の溶解性に影響するパラメータ

一般に ZrO<sub>2</sub> は硝酸に対しては難溶性であり[4-2]、UO<sub>2</sub> との固溶体の形成状態が、燃料デブリの硝酸溶液中での溶解速度または溶解反応の自発的な進行の有無を支配すると考えられる。本研究を進めるにあたり、既往知見から ZrO<sub>2</sub> またはその類似材料の溶解挙動を整理しておくことは、燃料デブリの溶解性の向上を図る上で有用と考えられる。ZrO<sub>2</sub> 単体を対象に硝酸溶液中での溶解速度を評価した例としては、Prajapati らが実施した市販 ZrO<sub>2</sub> 粉末の溶解試験において、溶液条件や比表面積の影響が系統的に評価されている [4-3]。また、Takeuchi らは、硝酸とフッ化水素酸の混酸条件下において、CaO 安定化ジルコニア及び CeO<sub>2</sub> 安定化ジルコニアの溶解速度を調べ、固相中に含まれる安定化剤 (CaO や CeO<sub>2</sub>) の含有率の影響について論じている[4-4]。これらの既往研究における知見を表 4-1 に整理した。ZrO<sub>2</sub> 粉末の硝酸単独での溶解においては、硝酸の高濃度化 (5 N 以上) や攪拌による溶解性の改善効果はあまり期待できないことが分かる。温度については、活性化エネルギーが 43 kJ/mol のため表面反応律速を示唆しており、温度の上昇によって溶解性の向上が見込まれる。また、安定化ジルコニアを対象とした場合の混酸 (硝酸+フッ化水素酸) 中での溶解においては、固相中に含まれる安定化剤 (CaO や CeO<sub>2</sub>) の含有率によって溶解速度は著しく影響されるが、これは結晶構造の変化によるものと推察されている。さらに、文献[4-1]では硝酸溶液単独での溶解であり、加熱硝酸中での数時間の溶解において、投入した Zr 量に対して溶解割合は高々 1 % 程度にとどまっている。これに対して、文献[4-2]では硝酸とフッ化水素酸の混酸中での溶解であり、数時間の溶解で 10 % 以上の溶解割合が得られている。このことから、フッ化水素酸の添加が溶解速度の向上に有効であることが示唆される。

#### 4.1.3 目的

以上の知見から、本章では、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系の酸化物固溶体の硝酸への溶解速度に影響する

主要な因子として、固相組成、溶解温度、フッ化水素酸添加の有無による影響に着目した。種々の条件での溶解速度のデータを取得し各因子の影響度を調べることにより、硝酸溶解法の適用範囲を明らかにすることを目的とした。

表 4-1 ジルコニアの溶解速度への影響因子に係る既往知見

材料系	溶解条件	パラメータ	溶解速度または溶解割合のパラメータ依存性	Ref.
市販 ZrO <sub>2</sub> 粉末 (平均 5.34μ)	HNO <sub>3</sub> (固相 3 g に対し 250 mL)	硝酸濃度 (1~15.8N)	<ul style="list-style-type: none"> <li>5 N までは溶解速度が単調増加</li> <li>5 N を超えると溶解速度ほぼ一定</li> </ul>	Prajapati, 2014. [4-1]
		温度 (30~90°C)	<ul style="list-style-type: none"> <li>E = 43.3 kJ/mol (化学反応律速を示唆)</li> </ul>	
		時間 (最長 12h)	<ul style="list-style-type: none"> <li>[Zr]&lt;20 ppm 程度までは時間に対して線形に溶解。</li> <li>それ以降は溶解速度が鈍る。(表面積の変化によるものと推定)</li> </ul>	
		攪拌速度 (100~2000rpm)	<ul style="list-style-type: none"> <li>600rpm 程度で溶解速度極大。(ただし効果は小さい)</li> </ul>	
		超音波 (キャビテーション)	<ul style="list-style-type: none"> <li>通常溶解と比較して、溶解速度は 3 倍程度に増加。</li> </ul>	
		BET 比表面積 (12.1~19.6 m <sup>2</sup> /g)	<ul style="list-style-type: none"> <li>溶解速度は比表面積に比例。</li> </ul>	
xCaO•(1-x)ZrO <sub>2</sub> 焼成体 (-200~+400 mesh)	5N HNO <sub>3</sub> + 0.2M HF (固相 1 g に対し 400 mL)	固相組成 (x=0~0.3)	<ul style="list-style-type: none"> <li>固相の x 増加とともに立方晶が安定化し、溶解割合向上。</li> </ul>	Takeuchi, 1972. [4-2]
		温度 (30~90°C at x = 0.2)	<ul style="list-style-type: none"> <li>立方晶安定条件では 30°C でもある程度は溶解 (90 分で約 80 %の溶解割合)</li> </ul>	
xCeO <sub>2</sub> •(1-x)ZrO <sub>2</sub> 焼成体 (-200~+400 mesh)	5N HNO <sub>3</sub> + 0.2M HF (固相 1 g に対し 400 mL)	固相組成 (x=0~0.25)	<ul style="list-style-type: none"> <li>固相の x 増加とともに正方晶が安定化し、溶解割合向上。</li> </ul>	

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 模擬燃料デブリ試料の調製条件

固体試料として、実際の過酷事故において想定される加熱条件及び材料の酸化条件を模した工程で溶融・固化した酸化物固溶体試料（模擬燃料デブリ）を用いた。本研究では、JAEA 核燃料サイクル工学研究所・プルトニウム燃料技術開発センターで物性測定用に調製された模擬燃料デブリの一部を分取し[4-5]、溶解試験に供した。模擬燃料デブリ調製時の組成及び調製過程の概要を、図 4-1(a)及び(b)にそれぞれ示す。

まず、 $(1-x)\text{UO}_2-x\text{ZrO}_2$ 系での Zr 含有率 ( $x = \text{Zr} / (\text{U}+\text{Zr})$ 、原子比または mol%表記) の影響を調べるため、 $\text{UO}_2$  粉末とジルカロイ-2 (Zry-2) の粉末を原料とした模擬燃料デブリが調製された (U-sim)。調製過程は、図 4-1(b)に示すように、粉末の機械的混合、混合物の予備焼結による Zr の酸化、酸素対金属比 (O/M 比。  $M = \text{U} + \text{Pu} + \text{Zr}$ ) の調整、融点以上の加熱 ( $2873\sim 3073\text{K}$ ) による熔融、及び室温への冷却工程から構成される[4-5]。Zr 含有率は、 $x = 0.25, 0.50, 0.75$  の三通りとなるよう、 $\text{UO}_2$  及び Zry-2 粉末の投入量を調製した。

また、Pu の回収率評価及び Pu 含有による溶解速度への影響評価を目的とし、原料に MOX 燃料粉末を加えた模擬燃料デブリ (MOX-sim) が調製された。原料には  $\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5}\text{O}_2$  (1:1MOX)、 $\text{UO}_2$ 、Zry-2 の粉末を使用し、Zr 含有率 ( $x = \text{Zr} / (\text{U}+\text{Pu}+\text{Zr})$ 、原子比または mol%表記) を U-sim と同様に  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  に固定しつつ、Pu 含有率 ( $\text{Pu}/(\text{U} + \text{Pu})$ 、原子比または mol%表記) を 4% に調整した。MOX-sim の調製過程は、U-sim と同様である。

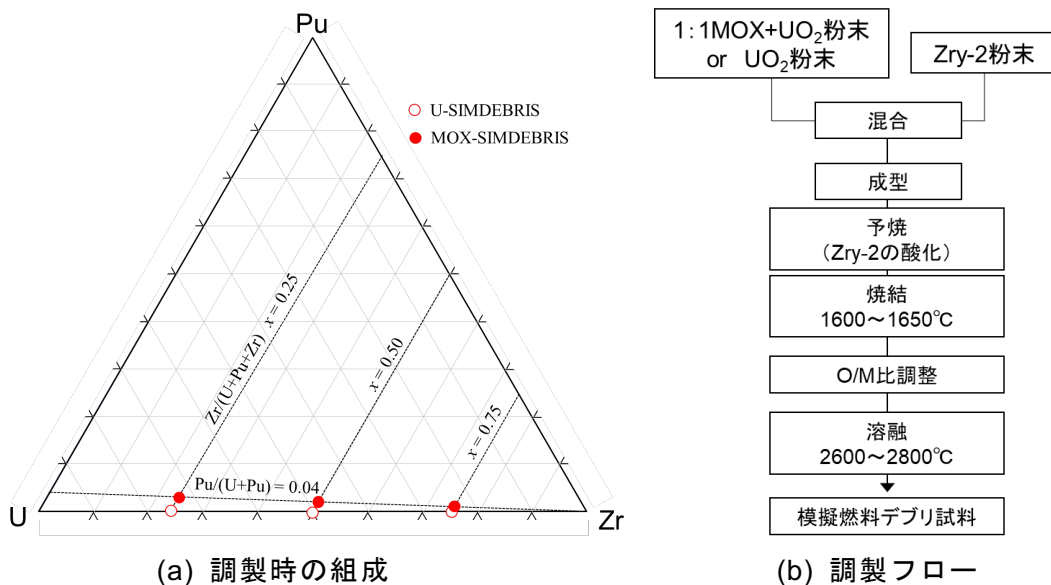


図 4-1 模擬燃料デブリの調製方法の概略

#### 4.2.2 模擬燃料デブリ試料の前処理及び分析

調製された模擬燃料デブリをスタンプミルにより粗粉碎し、メッシュ径  $106\ \mu\text{m}$  及び  $710\ \mu\text{m}$  の SUS 製篩を用いて分級した上で粒径範囲  $106\text{--}710\ \mu\text{m}$  の粒子を選別し、溶解試験用のサンプルとした。調製したサンプルに対して X 線回折 (XRD) パターンを測定したところ、図 4-2 に示すように、 $x = 0.25$  及び  $0.75$  の条件では、それぞれ立方晶単相及び正方晶単相のピークとして同定された。 $x = 0.50$  の条件では、立方晶と正方晶の二相が混在していることが分かった。同じ  $x$  の条件では、U-sim と MOX-sim とで同様の結晶構造を有しており、Pu の少量の含有は、相状態には大きな影響を与えていないことが分かった。このような  $x$  の変化に伴う結晶構造の変化は、Cohen らが報告した  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$  系の傾向と定性的には一致している[4-6]。図 4-3 に示す  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$  擬似二元系状態図を参照すると、Zr 含有率の低い領域 ( $x < 0.5$ ) では、 $1900\ \text{K}$  以下の温度領域において、立方晶と正方晶の混相と

なり、立方晶単相はそれ以上の温度領域でのみ安定である。また、Zr 含有率の高い領域 ( $x > 0.8$ ) では、温度領域に応じて、立方晶、正方晶、及び単斜晶の組み合わせからなる混相領域が存在する。本試験において  $x = 0.75$  では正方晶のみのピークが認められたが、この傾向は、状態図上では約 1900 K 以上の温度領域で認められる。このように、本試験で調整された模擬燃料デブリは、1900 K 以上の温度領域での特徴が反映されていた。これは、TMI-2 の燃料デブリで認められた特徴とも概ね整合した[4-7]。

なお、本研究では、調製した模擬燃料デブリの O/M 比は測定されていない。同一の過程で模擬燃料デブリの調製がなされた文献[4-5]では、O/M 比は 2.00~2.04 の範囲で変動していることから、本研究においても同程度の変動が予想される。既往研究では、O/M 比を様々に変化させて焼結法により作製された  $(U_{0.9}Zr_{0.1})O_{2+y}$  酸化物固溶体（立方晶単相）の硝酸中での溶解挙動が調べられており、 $y = 0.1$  の範囲で溶解速度にはほとんど影響を及ぼさないことが報告されている[4-8]。このため、本研究で想定される O/M 比の範囲において、硝酸溶液中での溶解速度に与える影響は小さいと予想される。

本研究において溶解試験に供した模擬燃料デブリの特性を、表 4-2 に示す。

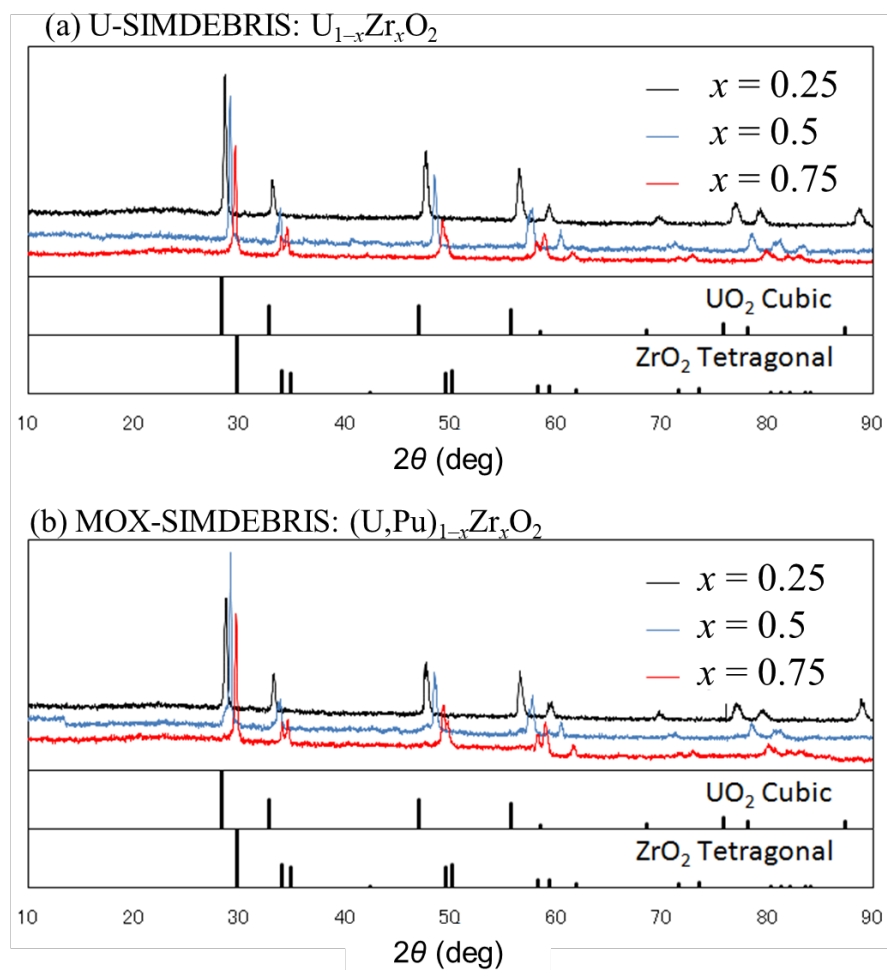


図 4-2 模擬燃料デブリの XRD 測定結果

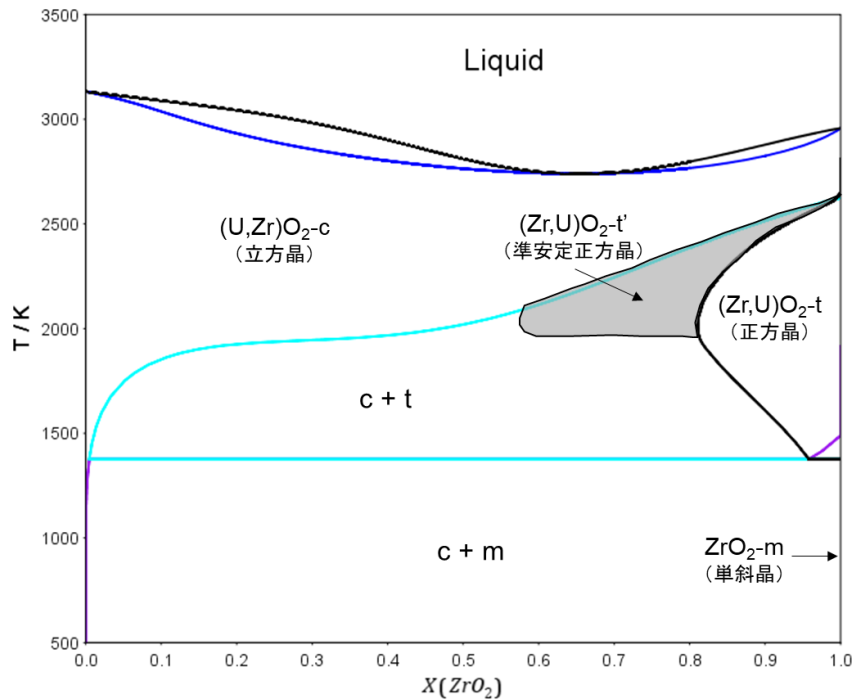


図 4-3 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系の擬似二元系状態図

表 4-2 溶解試験に供した模擬燃料デブリの特性

名称	化学式	原料粉末	Zr 含有率 Zr / (U+Zr+Pu)	粒径 (粉砕後)
U-sim	U <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> , Zry-2	x = 0.25, 0.50, 0.75	106-710 μm
MOX-sim	(U <sub>0.96</sub> Pu <sub>0.04</sub> ) <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	U <sub>0.5</sub> Pu <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , Zry-2	x = 0.25, 0.50, 0.75	106-710 μm

#### 4.2.3 溶解試験

粉砕・分級後の U-sim および MOX-sim のサンプルを、図 4-4 に示す試験装置を用いて硝酸溶液に浸漬させた。本研究の試験条件を表 4-3 に示す。まず、溶解速度に対する Zr 含有率の影響を評価することを目的とした溶解条件として、比較的マイルドな条件である硝酸濃度 6 mol/L (=M)、温度 80 °C を標準とした (条件①)。さらに、溶解速度の向上策の検討を目的とした溶解条件として、条件①での溶解から連続して温度を 100 °C に昇温させた条件での溶解 (条件②)、さらに連続してフッ化水素酸 (1+1) 0.2 mL を添加した混酸条件 (6 M HNO<sub>3</sub> + 0.1 M HF) での溶解 (条件③) を連続して実施した。

6 M に調製した硝酸溶液 30 mL を、石英ガラスビーカー (容積 50 mL) に注ぎ、ホットプレート上で 80 °C まで加熱した。粉砕した試料 (106-710 μm) 約 0.6 g を分取し、加熱した硝酸溶液に投入し、4 時間浸漬させた。加熱中の溶解液の温度は、熱電対を用いて 30 分おきに測定し、目標温度に対して ±5 °C の変動に抑えられていることを確認した。また、加熱による蒸発を抑制するため、ビーカーの蓋としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製の時計皿を配置した。加熱中は定期的に溶解液のサンプル (サンプル溶液) として 3 mL を分取し、U、Pu、および Zr の濃度を測定した。溶解液量の減失を避けるため、

サンプリングごとに、サンプル溶液と同体積の硝酸溶液を添加した。サンプル溶液は、孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過を行った後、U 及び Zr の濃度を、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) によって測定した。また、サンプル中の Pu の濃度を、アルファ波高分析装置により測定した。

模擬燃料デブリのうち  $x=0.50$  及び  $0.75$  の試料については、条件① (80 °C、4 時間の加熱) において目視での残渣が確認されたことから、連続して条件②及び条件③の溶解を行い、条件①と同様に、加熱中の U、Pu、及び Zr の濃度の経時変化を調べた。

なお、本研究では溶解試験途中における模擬燃料デブリ試料の硝酸溶液中への浸漬状態や、溶解の進行状況の目視確認のため、溶解容器としては視認性に優れた石英ガラス ( $\text{SiO}_2$ ) 製ビーカーを用いた。溶解条件③では、少量添加したフッ化水素酸により容器材料である  $\text{SiO}_2$  が溶解され、溶液中に少量の Si が溶け出している可能性がある。 $\text{SiO}_2$  の溶解に伴い、溶液中の自由なフッ化水素酸 (HF) が消費され、 $\text{ZrO}_2$  の安定な溶解に影響する可能性があるが、本研究で用いた溶解条件ではその影響は僅少と考えられる (詳細は 4.3.3.2 (2) 参照)。

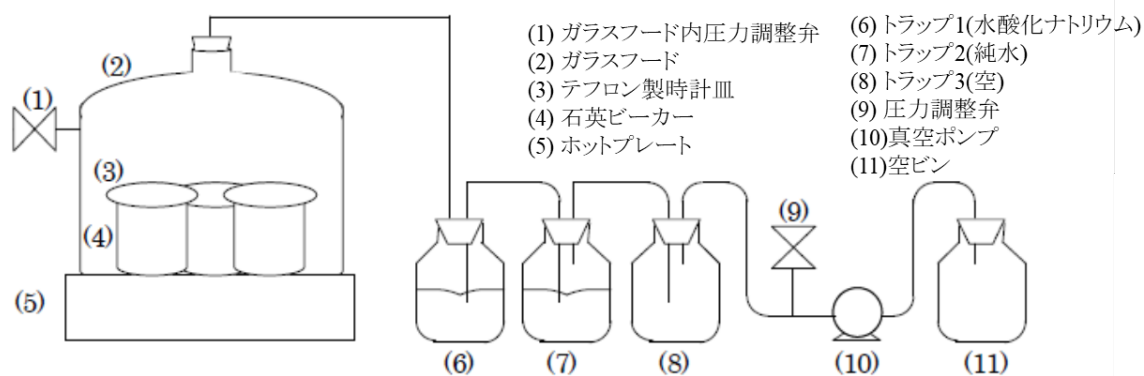


図 4-4 溶解試験装置・概略図

表 4-3 模擬燃料デブリの溶解条件

Zr 含有率, $x$ (-)	結晶構造	溶解条件 (硝酸濃度, 温度, 加熱時間)	Ref.
<b>U-sim</b>			
0.25	C	条件① 6 M $\text{HNO}_3$ , 80 °C, 4 h	This study <sup>a</sup>
0.50	C + T	⇒条件② 6 M $\text{HNO}_3$ , 100 °C, 4 h	
0.75	T	⇒条件③ 6 M $\text{HNO}_3$ + 0.1 M HF, 100 °C, 4 h	
<b>MOX-sim</b>			
0.25	C	条件① 6 M $\text{HNO}_3$ , 80 °C, 4 h	This study <sup>a</sup>
0.50	C + T	⇒条件② 6 M $\text{HNO}_3$ , 100 °C, 4 h	
0.75	T	⇒条件③ 6 M $\text{HNO}_3$ + 0.1 M HF, 100 °C, 4 h	
<b>UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sintered</b>			
0.10	C	条件① 6 M $\text{HNO}_3$ , 80 °C, 4 h	Hoshino, 2012 [4-9]
0.85	T		
0.95	M		

Note: C, cubic; T, tetragonal; M, monoclinic. <sup>a</sup>The volume of  $\text{HNO}_3$ , the mass of debris, and the particle size range are  $0.030 \text{ dm}^3$ , 0.6 g, and  $106\text{--}710 \mu\text{m}$ , respectively, in this study, and  $0.500 \text{ dm}^3$ , 10.0 g, and  $106\text{--}850 \mu\text{m}$ , respectively, in Ref.[4-9].

### 4.3 実験結果及び考察

#### 4.3.1 U-sim の溶解速度に及ぼす Zr 含有率の影響

##### 4.3.1.1 U 及び Zr の溶解割合

条件①での溶解におけるサンプル溶液中の U、Pu、及び Zr の濃度の経時変化を表 4-4 に示す。元素ごとの溶解挙動を比較するため、溶解液中の各成分の濃度に基づき、 $k$  番目のサンプル溶液採取時点における成分  $i$  の溶解割合  $z_{i,k}$  [-] を次式より算出した。

$$z_{i,k} = \frac{C_{i,k} \cdot V_k + \sum_{j=1}^{k-1} C_{i,j} \cdot v_j}{W_{i,0}} \quad (4-1)$$

上式は式(3-11)の再掲であり、記号の意味も同じである。

表 4-4 条件① (6 M HNO<sub>3</sub> at 80 °C) における溶解液中の U、Pu、及び Zr 濃度の経時変化

	Time (min)	U-sim			MOX-sim		
		$x = 0.25$	$x = 0.50$	$x = 0.75$	$x = 0.25$	$x = 0.50$	$x = 0.75$
U in ppm	10	$2.6 \times 10^2$	$<1.8 \times 10^1$	$<1.8 \times 10^1$	$2.2 \times 10^2$	$1.2 \times 10^2$	$<1.8 \times 10^1$
	30	$1.4 \times 10^3$	$<1.8 \times 10^1$	$<1.8 \times 10^1$	$1.0 \times 10^3$	$7.3 \times 10^2$	$5.9 \times 10^1$
	60	$3.9 \times 10^3$	$2.3 \times 10^1$	$<1.8 \times 10^1$	$2.5 \times 10^3$	$1.4 \times 10^3$	$1.2 \times 10^2$
	120	$8.6 \times 10^3$	$2.9 \times 10^1$	$<1.8 \times 10^1$	$5.8 \times 10^3$	$1.5 \times 10^3$	$1.7 \times 10^2$
	240	$1.2 \times 10^4$	$5.4 \times 10^1$	$<1.8 \times 10^1$	$9.8 \times 10^3$	$1.4 \times 10^3$	$1.8 \times 10^2$
Pu in ppm	10				$1.0 \times 10^1$	5.2	$6.8 \times 10^{-1}$
	30				$3.8 \times 10^1$	$3.1 \times 10^1$	4.3
	60				$9.4 \times 10^1$	$5.8 \times 10^1$	9.5
	120				$2.5 \times 10^2$	$6.2 \times 10^1$	9.9
	240				$4.1 \times 10^2$	$5.9 \times 10^1$	$1.4 \times 10^1$
Zr in ppm	10	$2.5 \times 10^1$	$<6.0$	$<6.0$	$2.5 \times 10^1$	$1.4 \times 10^1$	$<6.0$
	30	$1.5 \times 10^2$	$<6.0$	$<6.0$	$1.2 \times 10^2$	$9.9 \times 10^1$	6.5
	60	$4.5 \times 10^2$	$<6.0$	$<6.0$	$3.1 \times 10^2$	$1.9 \times 10^2$	$1.5 \times 10^1$
	120	$1.1 \times 10^3$	6.7	$<6.0$	$8.0 \times 10^2$	$2.1 \times 10^2$	$2.0 \times 10^1$
	240	$1.6 \times 10^3$	$1.4 \times 10^1$	$<6.0$	$1.5 \times 10^3$	$2.2 \times 10^2$	$2.2 \times 10^1$

Note: Uncertainties of U, Pu, and Zr concentrations are 10%, 5%, and 10%, respectively.

U-sim について式(4-1)から求めた U と Zr の溶解割合の経時変化を図 4-5 に示す (同図中の  $r_{(U)}$  及び  $r_{(Zr)}$  については 4.3.1.3 を参照)。同図(a)–(c)から、 $x$  の増加とともに、U-sim の溶解が大幅に抑制されることが分かる。4 時間後の U の溶解割合に着目すると、 $x = 0.25$  では 90 % を超える溶解割合が得られたが、 $x = 0.50$  では最大 0.5 % の溶解に留まった。 $x = 0.75$  では、溶解液中の元素濃度は検出限界未満で推移しており、極めて難溶性であること



が分かった。

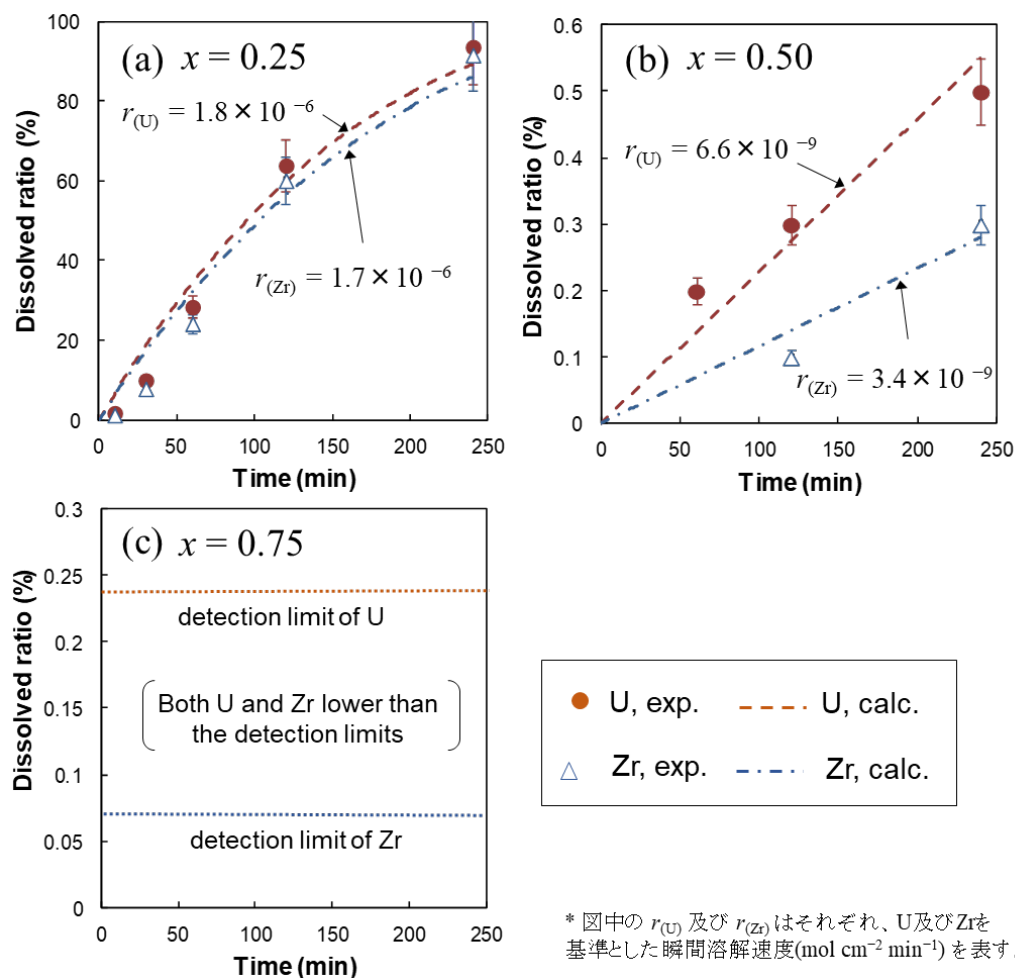


図 4-5 条件① (6 M HNO<sub>3</sub> at 80°C) における U 及び Zr の溶解割合の経時変化 (U-sim)

図 4-5 (a)と(b)から、 $x = 0.25$  では U と Zr が互いに同様の速度で浸出したが、 $x = 0.50$  では、U は Zr よりもわずかに速く浸出した。このことから、U と Zr の浸出メカニズムは、 $x$  の増加に伴って変化している可能性が示唆された。U と Zr の溶解割合の差異に与える Zr 含有率の影響についてより詳細に議論するため、本試験よりも幅広い組成のもとで取得された溶解割合のデータを、星野らによる報告[4-9]から参照して補完した。同文献の溶解試験条件を表 4-2 に併記している。星野らの報告では、模擬燃料デブリとして  $x = 0.10, 0.85$ 、及び  $0.95$  の三種類の組成を持った  $U_{1-x}Zr_xO_2$  の焼結体粉末が用いられており、それぞれ、立方晶、正方晶、及び単斜晶の単相が得られている。溶解条件は、本研究における条件①と同様、80°C の 6 M 硝酸溶液が用いられている。同報告での溶解割合の経時変化を図 4-6 に示す。同図より、 $x = 0.10$  では U と Zr の両方が同様の速度で浸出したが、 $x = 0.85$  と  $0.95$  の場合、U は Zr よりも速く浸出した。

同報告と本研究での溶解割合の傾向を総合すると、低 Zr 含有率 ( $x = 0.10, 0.25$ ) の模擬燃料デブリでは、溶解液中の U と Zr のモル比は固相側の初期組成がほぼ維持されていた。一方、高 Zr 含有率 ( $x = 0.50, 0.85$ 、および  $0.95$ ) では、U が優先的に浸出する傾向を示すことが分かった。

溶解割合のデータは (Hoshino et al., 2012) を参照

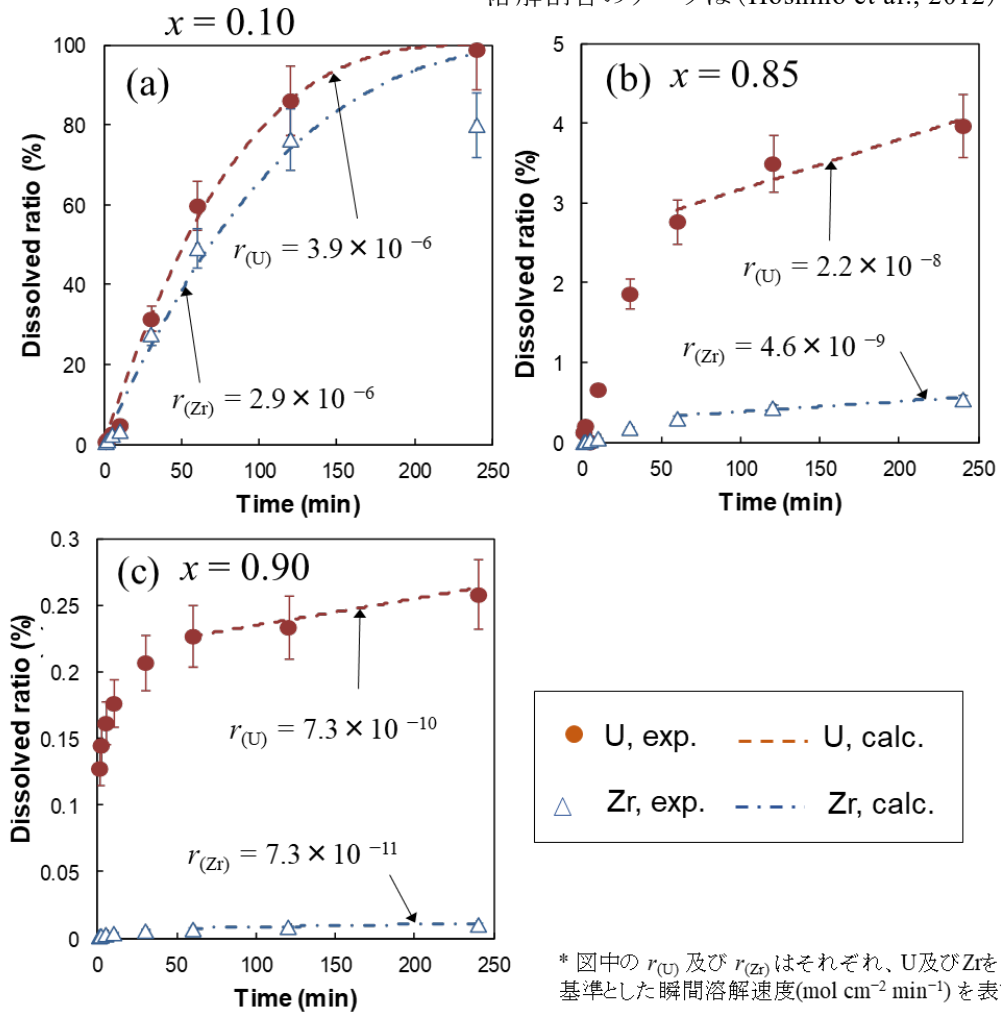


図 4-6 条件① (6 M HNO<sub>3</sub> at 80°C) における U 及び Zr の溶解割合の経時変化 (U<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 焼結体粉末。溶解割合のデータは文献[4-9]を参照)

#### 4.3.1.2 高 Zr 含有率における二段階溶解

図 4-6 の (b) 及び (c) では、時間とともに溶解率曲線（溶解割合の経時変化）の勾配低下が認められた。溶解初期（開始後 1 h 程度まで）では、U と Zr の溶解割合は急激に増加しており、同時に U の優先的な浸出が認められた。その後、U と Zr とともに溶解速度が大幅に抑制された。後述の MOX-sim においても、高 Zr 含有率 ( $x=0.50, 0.75$ ) において同様の傾向が認められた。このような「二段階溶解」を示す要因としては、(1) 溶解後期における飽和への漸近により溶解が抑制された可能性、(2) 固相表面の物理的・化学的な変化を反映している可能性の二通りが考えられ、本項において個別に検討する。

##### (1) 溶解度による制限

時間とともに溶解液中の Zr 濃度が溶解度に漸近することにより、高 Zr 含有率の母相である ZrO<sub>2</sub> 相の溶解が抑制された可能性がある。硝酸溶液で想定される溶解度の範囲と、本研究での濃度実測値（表 4-4）との比較により、この可能性について検討する。

硝酸溶液中での結晶性  $ZrO_2$  の溶解反応は、遊離酸による解離反応と、硝酸錯体の生成反応によって構成される。それぞれの反応式及び生成定数 (25 °C) は次式で表される[4-10]。



$$\log_{10} K_{s,0}^o = \log_{10} \frac{[Zr^{4+}]}{[H^+]^4} = -7.0 \pm 1.6$$



$$\log_{10} \beta_1^o = \log_{10} \frac{[Zr(NO_3)^{3+}]}{[Zr^{4+}][NO_3^-]} = -1.59 \pm 0.08$$



$$\log_{10} \beta_2^o = \log_{10} \frac{[Zr(NO_3)_2^{2+}]}{[Zr^{4+}][NO_3^-]^2} = -2.64 \pm 0.17$$

簡略評価のため、式(4-2)から(4-4)において  $[H^+] = [NO_3^-] = 6 \text{ M}$  に設定し、Zr の溶存化学種の濃度 ( $[Zr]_{\text{tot}} = [Zr^{4+}] + [Zr(NO_3)^{3+}] + [Zr(NO_3)_2^{2+}]$ ) を試算すると、 $[Zr]_{\text{tot}} = 10^{-1.4} - 10^{2.1} \text{ M}$  の範囲として与えられる。ここで、 $[Zr]_{\text{tot}}$  の最小値及び最大値はそれぞれ、式(4-2)から(4-4)の生成定数が示す範囲の最小値及び最大値を採用した場合の計算結果に相当する。

これに対して、表 4-4 及び既報[4-9]において、高 Zr 含有率の条件における溶解液中の Zr 濃度は、 $10^{-5.0} - 10^{-2.6} \text{ M}$  のオーダー範囲にある。これは、溶解度の範囲の試算結果 ( $10^{-1.4} - 10^{2.1} \text{ M}$ ) と比較しても十分低いレベルにあり、溶解度による制限効果が顕著に表れているとは考えにくい。

## (2) 表面状態の影響

本研究で認められた二段階での溶解の進展は、 $ZrO_2$  や  $UO_2$ - $ThO_2$  混合酸化物のように、 $UO_2$  単体と比較して溶解速度の小さい材料においても頻繁に報告されている。 $ZrO_2$  粉末の硝酸溶液中での溶解では、初期において溶解液中の Zr 濃度が時間に対して直線的に増加するが、Zr 濃度が 20 ppm ( $\sim 10^{-3.7} \text{ M}$ ) 近傍を境に溶解速度が小さくなる傾向が認められている[4-3]。同報告では、硝酸溶液中の Zr の溶存の有無にかかわらず、溶解試験後の  $ZrO_2$  粉末を再度浸漬させた際の溶解速度が、フレッシュな粉末を浸漬させた場合よりも低下したことから、表面積の変化によるものと結論付けている[4-3]。

また、本研究のように、硝酸に易溶性の物質 ( $UO_2$ ) と難溶性物質 ( $ZrO_2$ ) との固溶体を対象とした場合の類似物質として、 $UO_2$ - $ThO_2$  系や  $Ln(III)O_{1.5}$ - $ThO_2$  系のように、酸化還元鋭敏元素とそうでない元素が共存する酸化物系での知見も参考になると考えられる。 $Th_{1-x}U_xO_2$  酸化物固溶体を対象に硝酸溶液中での溶解反応のメカニズムを調べた研究では、溶解初期において U の優先的な浸出が認められた後、一定期間を経て U と Th の調和溶解に移行する過程が報告されている[4-11]。溶解前後での光電子分光測定の結果、初期における U の優先溶解は、試料調製の段階で固体表面のごく一部が U(VI)に酸化されており、これが浸出したものと推定されている[4-11]。このような表面の酸化変質層による浸漬直後の急激な溶解は、 $UO_2$  微粉末を用いた場合にも報告されている[4-12]。 $Th_{1-x}Ce_xO_2$  の固溶体試

料では、硝酸溶液中では固相表面における Ce(IV) から Ce(III) への還元が進むことにより、溶解初期において Ce の優先的な浸出が認められている[4-13]。また、 $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  や  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  のような 4 価と 3 価の酸化物からなる固溶体では、溶解初期に 3 価のランタノイド (Ln(III)) が Th (または Ce) よりも早く浸出することが報告されている[4-14-16]。これは、試料の調製過程で微量析出した Ln(III)濃度の高い相の溶解に対応しているものと考えられている。

本研究における高 Zr 含有率の条件では、溶解速度が比較的高い浸漬直後の段階において U の優先的な溶出が認められていることから、表面積の変化だけではなく、試料調製後の固相表面における U 濃度の高い相の形成、及び表面における U(VI)の形成といった、化学的な要因も作用していると考えられる。

なお、Zr 含有率の低い条件 ( $x = 0.10$  及び  $0.25$ ) では、二段階での溶解も U の優先的な溶出も認められなかった。溶解速度そのものが抑えられている高 Zr 含有率の条件と異なり、溶解速度が速い条件では、上述の固体表面における物理的・化学的状態の変化による影響は、陽には表れていないと考えられる。

#### 4.3.1.3 U-sim の溶解速度解析

##### (1) 定義

図 4-5 及び図 4-6 に示した溶解率曲線の傾きは、成分  $i$  (U または Zr) の溶解割合 ( $z_i$ ) の時間変化率  $R_i$  ( $\text{min}^{-1}$ ) を表す。

$$R_i = \frac{dz_i}{dt} \quad (4-5)$$

様々な Zr 含有率での溶解速度を相互比較するためには、固体の表面積  $S$  [ $\text{cm}^2$ ] 及び固体中の成分  $i$  のモル分率  $f_i$  によって、単位面積当たり及び二酸化物の物質換算での溶解速度に規格化することが望ましい。この規格化により与えられる溶解速度を、本章では以後「瞬間溶解速度」(IDR: instantaneous dissolution rate) と呼び、表記  $r_{(i)}$  [ $\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ]として次式により定義した。

$$r_{(i)} = \frac{W_{i,0}R_i}{Sf_iM_i} = \frac{W_{i,0}}{Sf_iM_i} \cdot \frac{dz_i}{dt} \quad (4-6)$$

ここで、 $W_{i,0}$  及び  $M_i$  はそれぞれ、成分  $i$  の初期質量 [g] 及び成分  $i$  の分子量 [ $\text{g mol}^{-1}$ ] を表す。上式より、各成分の溶解率曲線から、U 及び Zr を基準とした瞬間溶解速度  $r_{(U)}$  及び  $r_{(Zr)}$  がそれぞれ定義される。 $r_{(U)}$  の値が  $r_{(Zr)}$  の値に近い場合、固体の溶解は調和的であり、固相側の組成を保ちつつ各成分元素の溶出が進むと判断される。 $r_{(i)}$  のうち、ひとつの成分の値が他の成分を基準とした場合よりも著しく大きい場合、溶解は非調和的であり、優先的な溶出または特定成分の溶出の抑制が起きていると判断される。

##### (2) 瞬間溶解速度 (IDR) に係る仮定

IDR の値は、試験中の酸濃度、温度、および固相の組成の変化に応じて変化すると考え

られるが、本研究では、次の理由から、溶解試験中の IDR は一定値とみなした。

まず温度の影響について、本試験では、加熱した硝酸中に模擬燃料デブリを投入した後、溶解試験中の温度は  $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  に保たれていた。一方、 $\text{ZrO}_2$  や  $\text{UO}_2$  の硝酸中での溶解反応の活性化エネルギーとしては、 $50\text{--}60 \text{ kJ/mol}$  の値が報告されている[4-3,17]。この値を用いて、アレニウス式により温度が $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で変動した場合の溶解速度の変動を試算すると、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$  での値に対して、相対的に $\pm 30 \%$  程度の変動が生じうる。固相側の組成が溶解速度に与える影響（溶解速度が数桁変動）を評価する上では、この変動幅の影響は十分小さいと考えられる。

次に、酸濃度の変動については、本試験で採用した固液比条件では、U 及び Zr の全量溶解を仮定した場合の溶解液中の濃度は、最大でも  $20 \text{ gHM/L}$  である（ $\text{HM} = \text{U} + \text{Zr}$ ）。この条件で全量溶解した場合、硝酸濃度は、初期の  $6 \text{ M}$  から  $5.8 \text{ M}$  まで減少する。 $\text{UO}_2$  の溶解速度は、概ね硝酸濃度の 2-3 乗に比例するが[4-17]、この  $0.2 \text{ M}$  分の硝酸濃度の減少を累乗則に適用すると、溶解速度の低下は高々  $10 \%$  程度にとどまる。また、溶解液中の金属濃度が希薄であるため、 $\text{UO}_2$  の溶解に関して報告されているような、亜硝酸（ $\text{HNO}_2$ ）による自己触媒効果は小さいと予想される[4-17,18]。

さらに、溶解途中の固相側の組成変化を、各成分の初期投入量から各時刻のサンプリング時点での溶解量を差し引くことで評価した。 $\text{U}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  溶解時（ $6\text{M HNO}_3$ 、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ）の固相側の Zr 含有率の経時変化を、図 4-7 に示す。 $x = 0.10$  の条件を除き、溶解途中での Zr 含有率の変動は、調製時の組成に比べて $\pm 5 \text{ at\%}$  に抑えられていた。 $x = 0.10$  では、溶解の後半において固相側の Zr 含有率が高くなっているが、これは、模擬燃料デブリ調製時の焼結工程において U と Zr の均質化が十分に進まず、溶解の終盤において Zr 含有率の高い固相が溶け残った可能性がある[4-9]。しかしながら、120 分までは概ね調製時の組成を維持して溶解が進んでいること、また、120 分の時点で Zr の溶解割合は  $80 \%$  を超えており、溶解反応が概ね終了していると考えられることから、この時間帯でのデータを用いて溶解速度を評価することとした。

このように、溶解途中の溶液条件や固相側の組成の変動による影響は十分小さいと考えられることから、瞬間

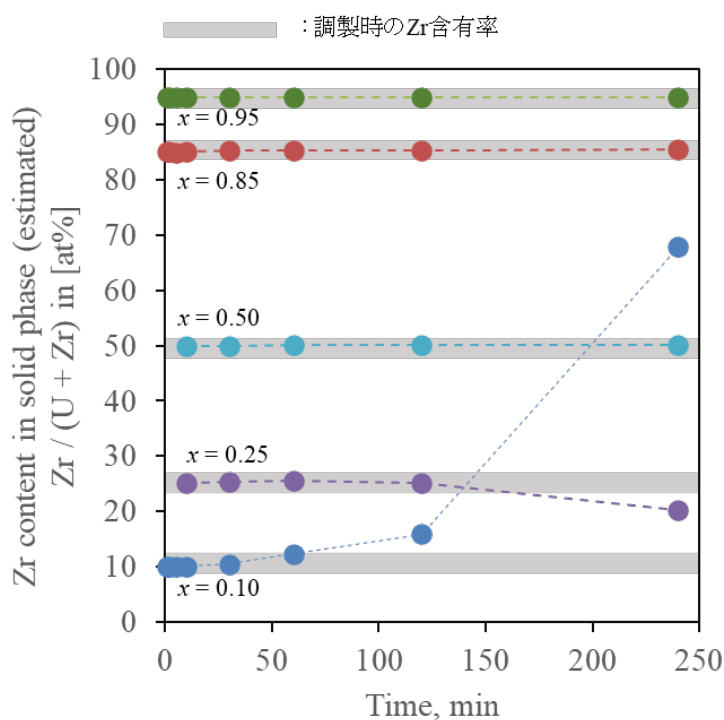


図 4-7  $\text{U}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  溶解時（ $6\text{M HNO}_3$ 、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ）の固相側の Zr 含有率の経時変化

溶解速度 (IDR) は時間によらず一定値と見なした。

### (3) 溶解モデル

取得された溶解率曲線の特徴に考慮しつつ、それぞれの Zr 含有率における瞬間溶解速度  $r_{(U)}$  及び  $r_{(Zr)}$  を導出した。

低 Zr 含有率の条件 ( $x = 0.10, 0.25$ ) では、高 Zr 含有率の条件よりも溶解の進行が速く、二段階での溶解も認められなかった。この条件では固体表面での化学反応が速く進むため、二段階での溶解を特徴づけると考えられる固相表面での物理的・化学的な状態 (微小な粒子の存在、格子欠陥、微小な析出相等) の影響は、見かけ上は発現していないと考えられる。この場合、固相側の溶解の進展は、図 4-8 に示すように、外面での化学反応による粒子の収縮として表現することができる。このような粒子の均一な収縮を仮定したモデル (均一収縮モデル) は、 $UO_2$  粉末[4-18,19]や照射済軽水炉燃料粉末[4-20]など、硝酸溶液中での溶解が速い系での溶解速度解析に応用されており、実験値と概ね良好な整合がとれている。

このモデルでは、固体の表面積  $S$  は次式に示すように未溶解の固体質量の 3 分の 2 乗に比例し、溶解の進行とともに単調に減少する。その関数形を図 4-8 に示す。

$$S = S_0(1 - z)^{2/3} \quad (4-7)$$

$S_0$  は初期表面積 [ $cm^2$ ] である。 $z$  は二酸化物の溶解割合 [-] であり、溶解中に固相側の元素組成が一定に保たれている場合、 $z$  を成分  $i$  の溶解割合  $z_i$  に置き換えることができる。式 (4-7) を式 (4-6) に代入し、式 (4-6) を時間に関して積分することにより、成分  $i$  の溶解割合  $z_{i,calc}$  を次式によって計算できる。

$$z_{i,calc} = \frac{S_0 \cdot f_i \cdot M_i \cdot r_i \int_0^t (1 - z_i)^{2/3} dt}{W_{i,0}} \quad (4-8)$$

上式の積分はスプレッドシート上で実行した。U 及び Zr を基準とした瞬間溶解速度  $r_{(U)}$  及び  $r_{(Zr)}$  の最適値は、式 (4-8) から計算された各元素の溶解割合  $z_{U,calc}$  と  $z_{Zr,calc}$  を、式 (4-1) の実験値  $z_{U,k}$  及び  $z_{Zr,k}$  に対して最小二乗法でフィッティングすることで決定した。

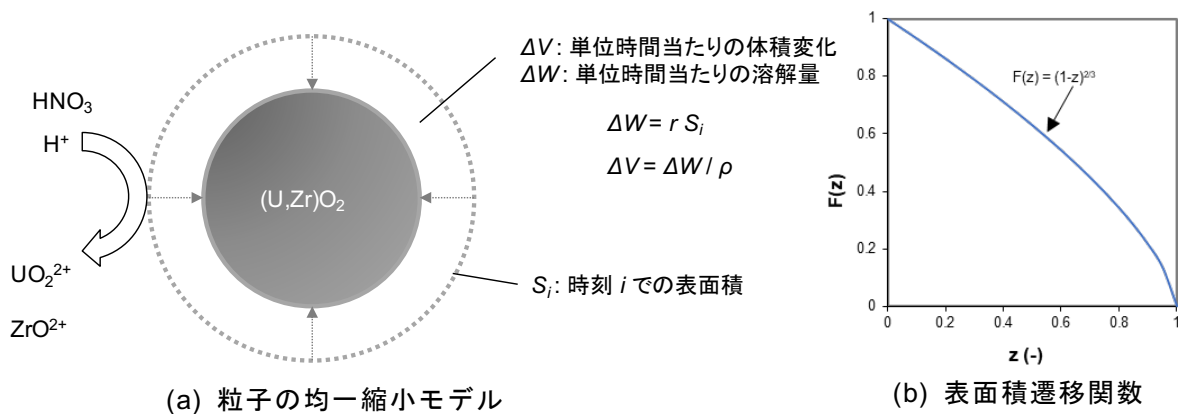


図 4-8 模擬燃料デブリの溶解モデル

一方、高 Zr 含有率の試料 ( $x > 0.50$ ) では、二段階の溶解挙動を示した。溶解率曲線の

特徴としては、溶解開始から 1 h 程度まで見られる急速な溶解を伴う最初の段階と、その後続く線形溶解を伴った二番目の段階から構成される。この条件では表面での溶解反応自体が非常に遅いため、溶解開始直後は、微粒子の溶解や、U 濃度の高い微小な相の溶解など、試料調製に由来する表面上の物理的・化学的な状態変化の影響を受けていると考えられる。このような影響を瞬間溶解速度 (IDR) の評価から除外するため、 $r_{(i)}$  の値は、式 (4-6) を用いて、二段階目の溶解期間 (溶解開始から 60 分以降) における溶解率曲線の傾きから直接決定した。高 Zr 含有率の条件では 4 時間経過時点での溶解割合が極めて低いため (溶解割合 15 % 未満)、溶解試験中の表面積は  $S_0$  で一定と仮定し、次式により各元素を基準とした IDR を求めた。

$$r_{(U)} = \frac{W_{U,0}}{S_0 \cdot (1-x) \cdot 238} \cdot \frac{Z_{U,240} - Z_{U,60}}{240 - 60} \quad (4-9)$$

$$r_{(Zr)} = \frac{W_{Zr,0}}{S_0 \cdot x \cdot 91.22} \cdot \frac{Z_{Zr,240} - Z_{Zr,60}}{240 - 60} \quad (4-10)$$

本研究では、調製した模擬燃料デブリの表面積の直接測定 (BET 法など) や粒径分布測定は実施していない。このため  $S_0$  の値は、初期の粒径  $d$  を設定し、球状粒子を仮定して算出した。溶解試験では、模擬燃料デブリを予め粉碎し、目開き 106 $\mu\text{m}$  及び 710 $\mu\text{m}$  (本研究の場合)、または 106 $\mu\text{m}$  及び 850 $\mu\text{m}$  (既報[4-9]) の篩により分級した試料が用いられた。粒径の最大値および最小値が篩の目開きに相当するものとみなすと、試料の粒径は、概ね 106–710 $\mu\text{m}$  または 106–850 $\mu\text{m}$  の範囲にあるものと推定される。しかし、その粒径分布は現状のデータからは推測できない。このため本解析では、試料の粒径が一様であり、その粒径は篩の目開きの平均値に相当するものと仮定した。すなわち、粒径の設定に応じて、 $r_{(i)}$  の解析結果はある程度の範囲を持った値として与えられる。式(4-8)より、解析により得られる  $r_{(i)}$  の値は、 $W_0 / S_0$  に比例する。 $W_0$  は粒子体積に比例するため  $d^3$  に比例し、 $S_0$  は  $d^2$  に比例する。従って、 $r_{(i)}$  の最適値は、 $d$  の設定値に比例して変化する。従って、篩の目開きの最大値を  $d_+$ 、最小値を  $d_-$ 、平均値を  $d_m$  とし、粒径をそれぞれの値に設定した場合に与えられる瞬間溶解速度  $r$  の最適値を、それぞれ  $r_+$ 、 $r_-$ 、および  $r_m$  とする。このとき  $r$  が示す範囲は、平均値と最大値または最小値との差として、次式により与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta r_+ &= r_+ - r_m = r_m (1 - d_+ / d_m) \\ \Delta r_- &= r_m - r_- = r_m (d_- / d_m - 1) \end{aligned} \quad (4-11)$$

#### 4.3.1.4 U-sim の瞬間溶解速度 (IDR) の Zr 含有率依存性

溶解速度解析の結果、各 Zr 含有率において決定された瞬間溶解速度 (IDR) の値 ( $r \pm \Delta r$ ) を表 4-5 に示す。図 4-5 (a) (b)、及び図 4-6 (a) に示すように、低 Zr 含有率の条件では、最適な  $r_{(i)}$  を設定して計算された溶解割合は、実験値をよく再現している。 $x = 0.10$  および 0.25 の条件では、 $r_{(U)}$  及び  $r_{(Zr)}$  の値は  $10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  のオーダーで互いに近い値を示しており、調和的な溶解が確認された。高 Zr 含有率の条件では、図 4-6 (b) (c) に示すように、 $r_{(U)}$  は  $r_{(Zr)}$  よりも約 1 桁大きい値を示しており、U の優先的な溶解が確認された。

表 4-5 各 Zr 含有率における瞬間溶解速度 (IDR :  $r \pm \Delta r$ ) の計算結果 (6 M HNO<sub>3</sub> at 80 °C)

Zr content, $x$ (-)	IDR in mol cm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>		
	$r_{(U)}$	$r_{(Pu)}$	$r_{(Zr)}$
U-sim			
0.10 <sup>a</sup>	$(3.9 \pm 3.0) \times 10^{-6}$		$(2.9 \pm 2.3) \times 10^{-6}$
0.25	$(1.8 \pm 1.3) \times 10^{-6}$		$(1.7 \pm 1.3) \times 10^{-6}$
0.50	$(6.6 \pm 4.9) \times 10^{-9}$		$(3.4 \pm 2.5) \times 10^{-9}$
0.75	ND		ND
0.85 <sup>a,b</sup>	$(2.2 \pm 1.7) \times 10^{-8}$		$(4.6 \pm 3.6) \times 10^{-9}$
0.95 <sup>a,b</sup>	$(7.3 \pm 5.7) \times 10^{-10}$		$(7.3 \pm 5.7) \times 10^{-11}$
MOX-sim			
0.25	$(1.4 \pm 1.0) \times 10^{-6}$	$(1.3 \pm 1.0) \times 10^{-6}$	$(1.2 \pm 0.9) \times 10^{-6}$
0.50 <sup>b</sup>	$(3.6 \pm 2.7) \times 10^{-8}$	$(3.5 \pm 2.6) \times 10^{-8}$	$(2.3 \pm 1.7) \times 10^{-8}$
0.75 <sup>b</sup>	$(2.0 \pm 1.5) \times 10^{-8}$	$(3.4 \pm 2.5) \times 10^{-8}$	$(1.5 \pm 1.1) \times 10^{-9}$

Note: ND, not detected.

<sup>a</sup>The experimental data are taken from Ref.[4-9].

<sup>b</sup>The “two step” behavior was taken into account in the calculation of  $r_{(i)}$ .

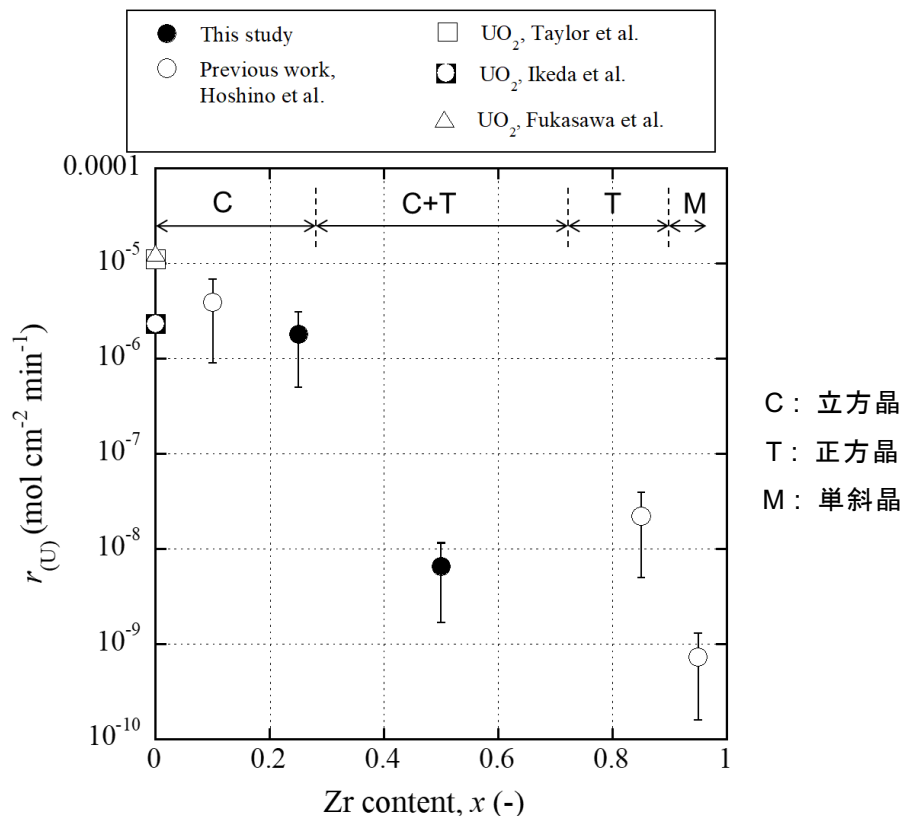


図 4-9 U-sim の  $r_{(U)}$  値の Zr 含有率依存性 (6M HNO<sub>3</sub> at 80 °C)

図 4-9 に、80 °C の 6 M 硝酸溶液中での  $r_{(U)}$  値の Zr 含有率依存性を示す。比較のため、同一溶解条件での未照射 UO<sub>2</sub> の瞬間溶解速度 (IDR) を、参考文献[4-17,18,21]で報告されている反応速度式から計算し、同図に併記 ( $x=0$ ) した。U-sim の  $r_{(U)}$  値は、 $x$  が 0 から 0.95



に増加するとともに、 $10^{-5}$  から  $10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> のオーダーまで減少した。また、同図には、XRD によって判別された結晶構造（立方晶、正方晶、または単斜晶）も併記している。結晶構造の変化と関連して、 $x$  に対する  $r_{(U)}$  の変化は次のように解釈される。立方晶が支配的な  $x \leq 0.25$  では、 $x$  の増加とともに  $r_{(U)}$  は緩やかに低下する傾向であった。 $x = 0.25$  から  $0.50$  の範囲では、立方晶と正方晶が混在しており、 $r_{(U)}$  値は  $10^{-6}$  から  $10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> のオーダーまで急激な低下が認められた。 $x \geq 0.75$  では、正方晶または単斜晶単相が支配的であり、 $x = 0.95$  にかけて  $r_{(U)}$  値の低下が認められた

#### 4.3.2 溶解速度に対する Pu 含有の影響

条件①（6 M HNO<sub>3</sub> at 80°C）における MOX-sim からの U、Pu、および Zr の浸出挙動を図 4-10 に示す。溶解率曲線の形状は U-sim と同様の傾向を示し、低 Zr 含有率（ $x = 0.25$ ）のとき U、Pu、及び Zr との間に調和溶解が認められるが、高 Zr 含有率（ $x = 0.50, 0.75$ ）では二段階での溶解挙動が認められた。このため、U-sim と同様の方針のもと溶解速度解析を実施し、Zr 含有率の影響に対する Pu 含有の影響を調べた。

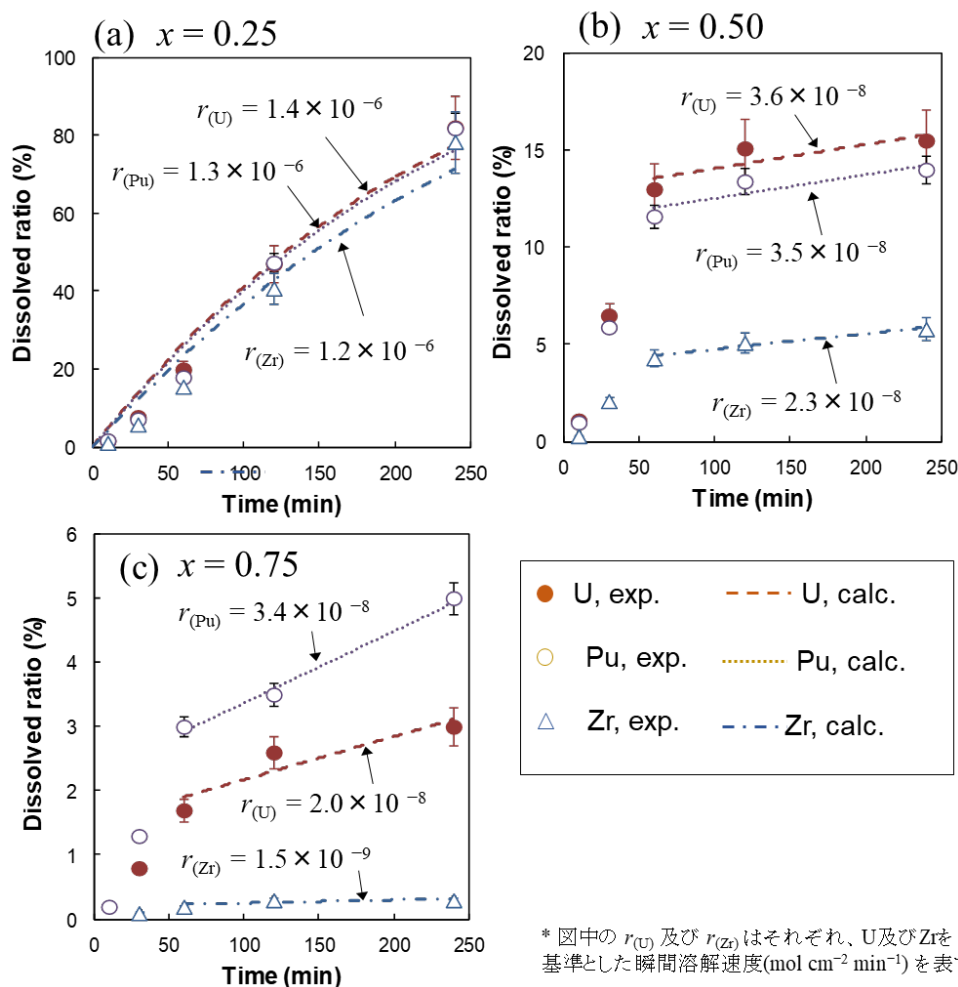


図 4-10 条件①（6 M HNO<sub>3</sub> at 80°C）における U、Pu 及び Zr の溶解割合の経時変化（MOX-sim）

MOX-sim に対して得られた  $r_{(i)}$  値 ( $i=U, Pu, Zr$ ) を表 4-5 に示した。図 4-11 には、MOX-sim の  $r_{(U)}$  値の Zr 含有率依存性を、U-sim と比較して示した。同図より、 $x=0.25$  では両者の  $r_{(U)}$  値は近い値を示したが、 $x=0.50$  では MOX-sim の  $r_{(U)}$  値が U-sim を上回った。3 章で述べたように、 $(U,Pu)O_2$  の溶解速度は、Pu 含有率がある程度高くなると急激に低下するが、本試験のように 4% 程度の Pu 含有率である場合、溶解速度そのものへの影響はほとんど無いと考えられる[4-22-24]。このことから、U-sim

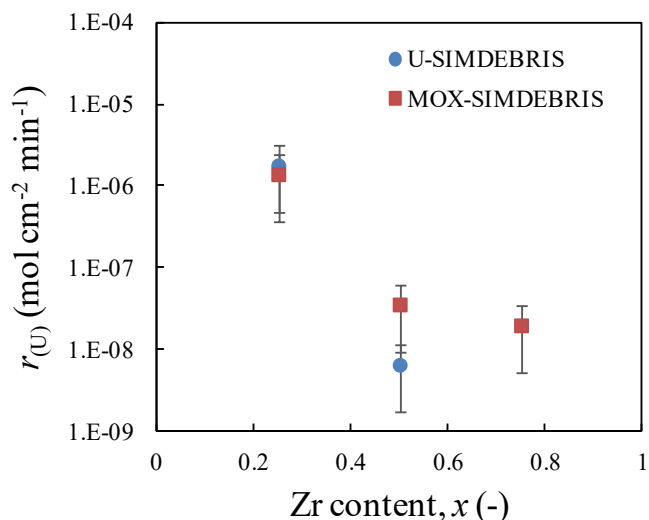
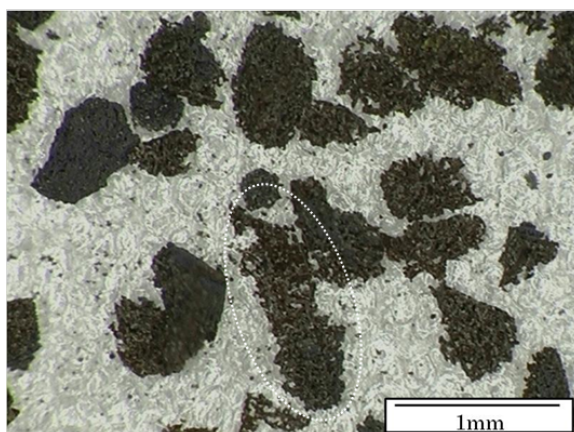


図 4-11 MOX-sim と U-sim での  $r_{(U)}$  値の比較  
(6M HNO<sub>3</sub> at 80 °C)

と MOX-sim の IDR の違いは、固体表面の性質の違いを反映している可能性がある。U-sim と MOX-sim での表面状態の違いを表す一例として、図 4-12 には、条件③ (HNO<sub>3</sub>/HF 混酸、100 °C) での溶解後の MOX-sim と U-sim の表面を比較して示した (いずれも  $x=0.50$  の条件)。同図において白丸で囲んだ箇所に着目すると、溶解後の MOX-sim の表面は、U-sim よりも粗く多孔質であり、硝酸またはフッ化水素酸による浸食が顕著に進んだことが分かる。両試料の間で相状態が異なっていた可能性も考えられるが、木下らが報告した UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 擬似三元状態図[4-25]では、Pu 含有率が 4% まで上昇しても、平衡相組成への影響はほとんど認められない。したがって、U-sim と MOX-sim で認められた溶解速度の差は、Pu の含有による影響というよりも、凝固中の冷却速度の違いによる相分離の有無など、非平衡論的な要因によるものと考えられる。

(a) MOX-sim ( $x=0.5$ )



(b) U-sim ( $x=0.5$ )

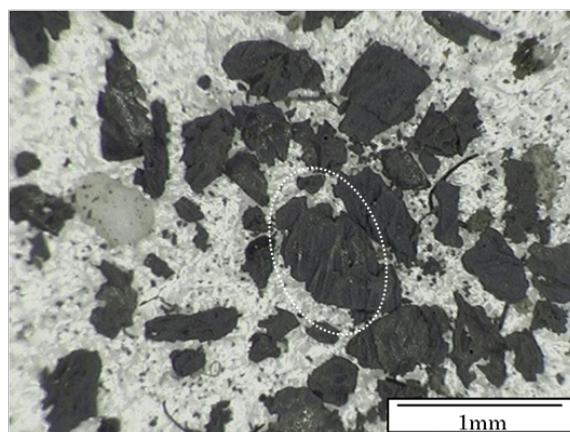


図 4-12 MOX-sim 及び U-sim の混酸溶解後の残渣の外観の一例 ( $x=0.5$ 、条件③ : HNO<sub>3</sub>/HF at 100 °C)

本研究で試験対象とした Zr 含有率の範囲において、 $r_{(U)}$ と $r_{(Pu)}$ は互いに近い値を取っており（表 4-5 参照）、U 及び Pu の溶解は調和的であったと考えられる。一方、 $r_{(U)}$ と $r_{(Zr)}$ の差は、 $x$ の増加とともにより顕著になった。条件①（6 M HNO<sub>3</sub> at 80°C）における U と Zr の瞬間溶解速度の比（ $r_{(U)} / r_{(Zr)}$ ）を、Zr 含有率  $x$  の関数として図 4-13 に示した。同図より、 $x \leq 0.25$  の範囲において U と Zr の瞬間溶解速度の比（ $r_{(U)} / r_{(Zr)}$ ）は 1 に近い値を示しており、U と Zr は調和的に溶解している。しかしながら、 $x$  の増加に伴い同比（ $r_{(U)} / r_{(Zr)}$ ）は 1 よりも高くなり、U の優先的な浸出が認められるようになる。このように、Zr 含有率  $x$  の増加に伴い、調和溶解から U の優先的な溶解へと移り変わっていくが、このような傾向は、MOX-sim と U-sim に共通して認められた。このことから、本試験条件で添加した Pu 含有率の範囲では、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系の溶解速度に対してはほとんど影響を与えないと考えられる。

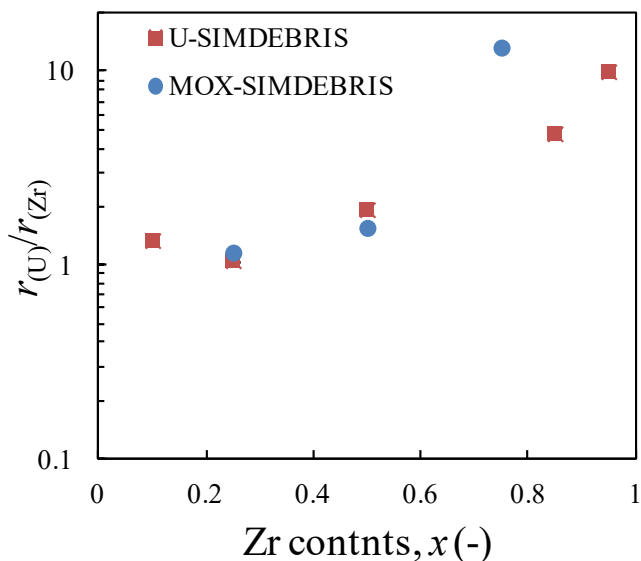


図 4-13 条件①（6 M HNO<sub>3</sub> at 80°C）における U と Zr の瞬間溶解速度の比（U-sim 及び MOX-sim）

### 4.3.3 燃料デブリの溶解への適用性の検討

#### 4.3.3.1 硝酸溶解法の適用限界

条件①（80 °C の 6 M 硝酸溶液）で 4 h 浸漬させた後の U の溶解割合を図 4-14 に示す。 $x$  の値が 0.5 を超えると U の溶解割合が大幅に低下しているが、この傾向は、 $x$  の増加に伴う瞬間溶解速度の低下を直接反映したものと考えられる。低 Zr 含有率（ $x \leq 0.25$ ）では、固相は立方晶単相の固溶体を形成し、ZrO<sub>2</sub>成分は UO<sub>2</sub> マトリックス中に組み込まれている。このとき、結晶格子中で Zr が占める位置の周囲は、U で占められている割合が多いと考えられる。このような状態では、UO<sub>2</sub> 本来の反応である、表面の U(IV) と硝酸との間で直接電子の授受が行われることで U(VI)への酸化が進みやすい [4-26]。酸化された U(VI)は溶液側に移行

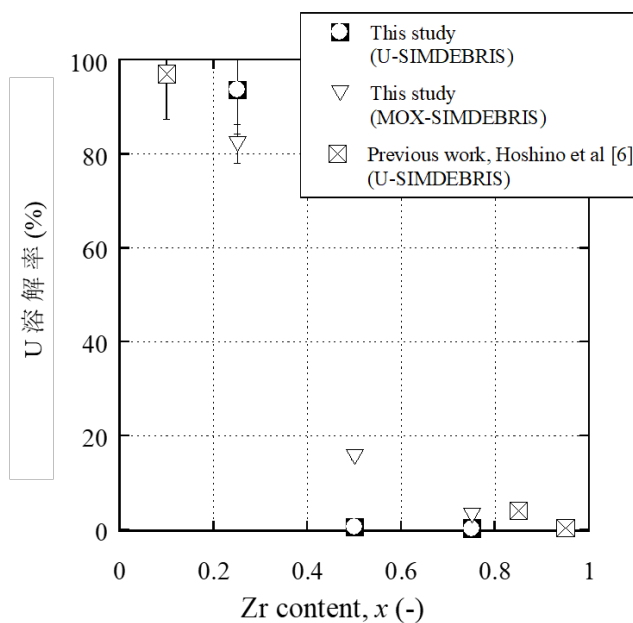


図 4-14 U-sim 及び MOX-sim の Zr 含有率の増加による硝酸溶液中での U の溶解割合の変化（条件①（6 M HNO<sub>3</sub> at 80°C）

するため、残りの Zr 原子も容易に解離し、連続的な溶解が進行すると考えられる。

高 Zr 含有率では、Zr 原子の周辺に配置される U 原子の数が減少するため、U が選択的に溶解した後も  $ZrO_2$  のネットワークが安定に存在しやすいと考えられる。

難溶性物質の固溶による溶解抑制のメカニズムは、 $(U,Th)O_2$  や  $(Th,Ln)O_{2-y}$  のように、類似材料を用いた検討が既往研究において行われている。同様のメカニズムが  $(U,Zr)O_2$  に対しても成り立つとしてその反応機構を整理すると、概ね以下の三段階のプロセスによって反応が進むと推測される。

- ① 硝酸による表面での U(IV)から U(VI)への酸化
- ② U または Zr の  $H^+$  との錯形成
- ③ 表面からの錯体の解離

Holliday らによるイナートマトリックス燃料（立方晶の  $(Zr,U,Er,Mg)O_2$  固溶体に  $MgO$  を分散させた材料）の硝酸溶液中での溶解挙動に関する研究[4-27,28]においても、立方晶骨格中の表面において保持元素（U, Er, Mg）が優先的に溶出することで、骨格が不安定化して脱離する機構が示唆されている。これは、上記の①が優先的に起こった後、②および③の過程が順次起こることに対応するものと考えられる。すなわち、 $(U,Zr)O_2$  の Zr の含有率が高くなるほど、①の寄与が小さくなり、反応経路が限られるため難溶性になると考えられる。

また、 $UO_2$ - $ZrO_2$  擬似二元状態図上では、幅広い組成領域にわたって Zr 含有率が低い相（立方晶相）と高い相（正方晶または単斜晶）が混在する。このような相分離が起こると、高 Zr 含有率の相が溶け残り、全量溶解は困難となる。したがって、硝酸単独での溶解は、6M 硝酸溶液、80 °C での溶解を行う場合、立方晶単相となるような U リッチな組成 ( $x < 0.3$ ) にのみ適用可能と考えられる。

#### 4.3.3.2 溶解速度の向上に向けた検討

溶解速度の改善策として、より高温（100 °C）での条件（条件②）、及びフッ化水素酸添加条件（条件③）での溶解試験を連続して実施した。条件①から③を連続して実施した際の U 及び Zr の溶解割合の変化を、図 4-15 に示す。溶解条件の変化に対して、U と Zr の溶解割合は同様の応答を示しており、いずれも類似したメカニズムのもとで溶解が進行したことが示唆される。

##### (1) 昇温による影響

まず、硝酸溶液の加熱温度を 100 °C に変更することにより、 $x = 0.50$  ではわずかに溶解割合の向上が認められたが、 $x = 0.75$  での溶解割合は 80 °C の条件とほぼ同じレベルで推移した。 $x = 0.75$  では溶解速度そのものが小さく、4 h の溶解において ICP-AES での定量が可能なレベル（U で 18 ppm 以上、Zr で 6 ppm 以上）まで溶解が進行していなかったと考えられる。 $x = 0.5$  の試料における条件②での溶解割合の変化に着目すると、U の優先的な溶解が認められた条件①と異なり、U と Zr の溶解割合がほぼ同等の増加を示している。実際に、U-sim では条件②での 4 h の溶解（図 4-15 の 240 min から 480 min の範囲）におい

て、U の溶解割合が約 12 % 増加（ここでのパーセントは相対的な割合ではなく、溶解割合の絶対値の増加分を表す）、Zr は約 13 % の増加を示している。同じく MOX-sim では、条件②において U は約 8 % の増加（15 % at 240 min → 23 % at 480 min）、Zr は約 10 % の増加（6 % at 240 min → 16 % at 480 min）が認められる。このことから、条件②においては U と Zr の溶解が調和的に進行していたと考えられる。本研究では、条件①から③までの溶解試験を、模擬燃料デブリ試料や硝酸溶液の交換を行わずに連続的に実施していることから、条件①の段階で U 含有率の高い相が優先的に溶解出し、その後の条件②では固相表面での均一な溶解が支配的であったと考えられる。

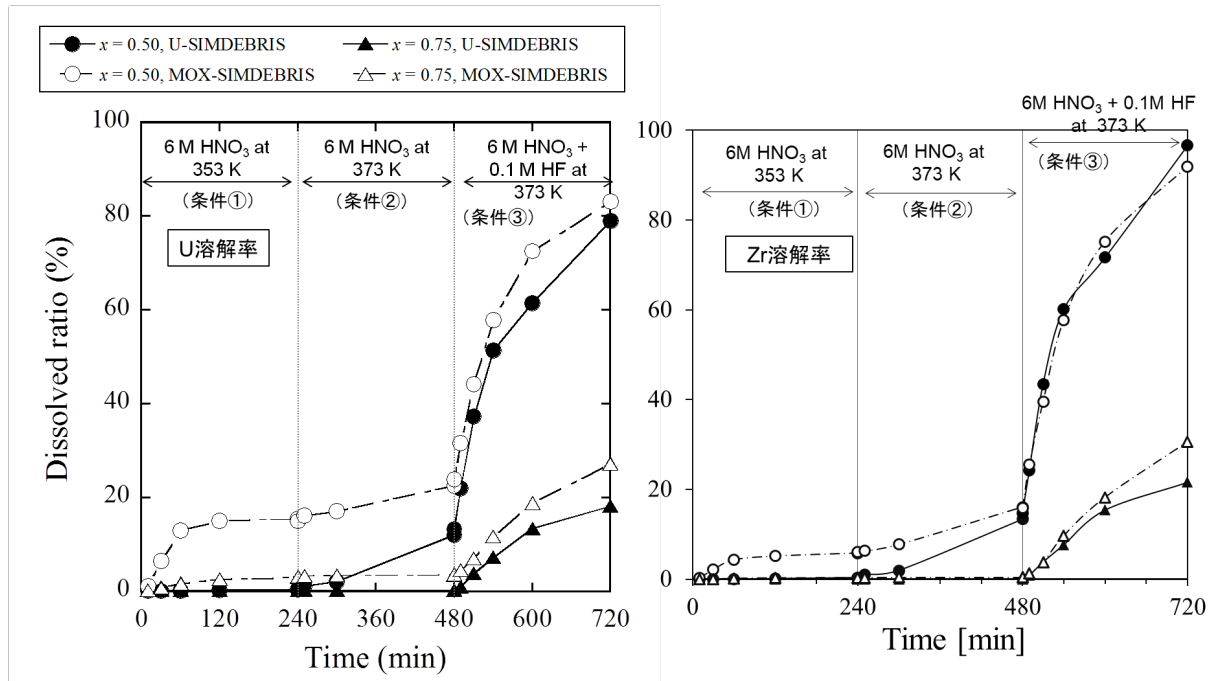


図 4-15 高 Zr 含有率 ( $x=0.50, 0.75$ ) の U-sim 及び MOX-sim における溶解条件の変化 (①、②、及び③) に対する溶解割合 (U 及び Zr) の応答

表 4-6 U 及び Zr の溶解割合の時間変化率 ( $x = 0.50$ )

模擬燃料デブリ試料	溶解条件	$R_U$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R_{Zr}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
U-sim $x = 0.50$	条件①	0.0017	0.0014
	条件②	0.048	0.054
MOX-sim $x = 0.50$	条件①	0.014	0.0083
	条件②	0.031	0.042

昇温による溶解速度への影響を定量的に評価するため、U 及び Zr の溶解率曲線の傾きから、式(4-5)を用いて溶解割合の時間変化率を算出し、表 4-6 に整理した。ここでは、条件①から②の期間において有意な変化が認められた  $x = 0.50$  の模擬燃料デブリ試料を算出の対象とした。その結果、昇温による溶解速度の増加率は、MOX-sim では約 2~5 倍、U-sim では約 30~40 倍と評価された。UO<sub>2</sub> や ZrO<sub>2</sub> の硝酸中での溶解反応の活性化エネルギーとしては、40~60 kJ/mol の範囲で報告されている[4-3,17]。この活性化エネルギーの範囲を用いて、アレニウス式をもとに 80 °C から 100 °C に昇温した場合の溶解速度の増加率を

見積もると、2～3 倍の増加が期待される。本研究の実験値から算出された溶解速度の増加率はこれよりも高い傾向にあったことから、熱駆動による化学反応速度の増加だけではなく、結晶粒界や格子欠陥といった表面エネルギーの高い部位での優先的な溶解による表面積の増大といった、物理的な因子が作用していた可能性が考えられる。

## (2) フッ化水素酸の添加による影響

図 4-15 に示す条件③の領域(480–720 min)の傾向から、硝酸溶液へのフッ化水素酸(HF)の添加により、U の溶解割合は  $x = 0.50$  で 79 %、 $x = 0.75$  で 18 %に達し、溶解速度の向上に著しい効果があることが分かった。HF 添加条件における U と Zr の溶解割合を抜粋・拡大して図 4-16 に示す。同図より、いずれの模擬燃料デブリの組成においても、U と比較して Zr の溶解が速い傾向が認められた。この傾向は、U の優先的な溶解が認められていた硝酸単独での溶解(条件①)とは異なるものであり、HF を添加した条件では、硝酸単独の場合よりも異なるメカニズムで溶解が進行したことが示唆された。

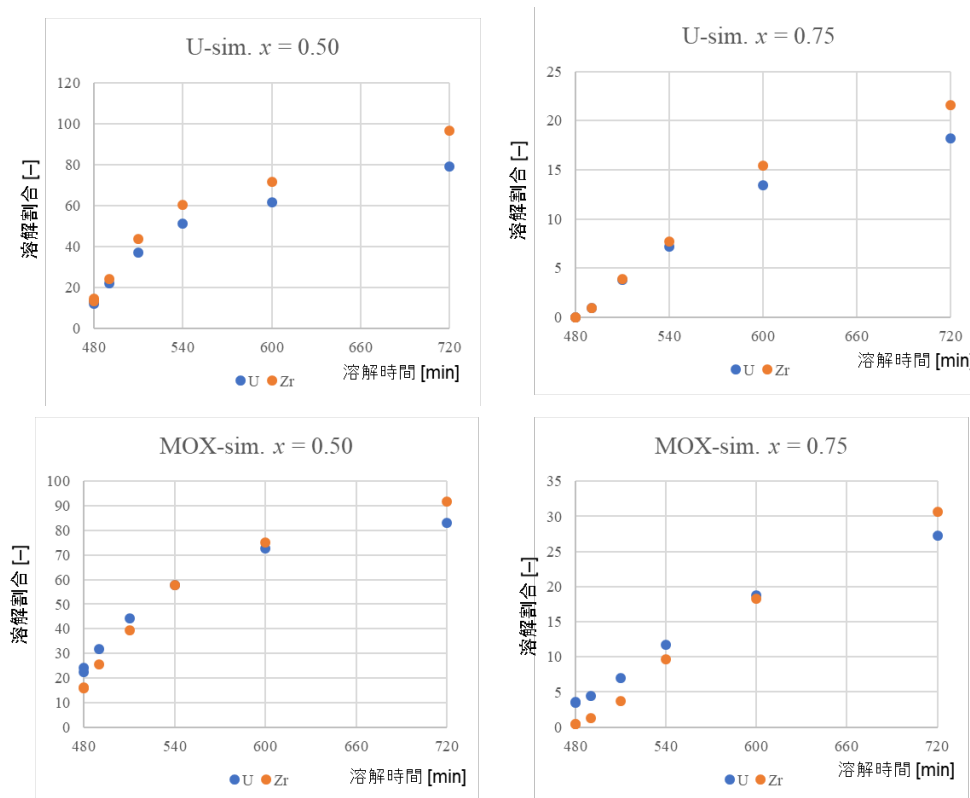


図 4-16 高 Zr 含有率 ( $x=0.50, 0.75$ ) の U-sim 及び MOX-sim での条件③ (6M HNO<sub>3</sub> + 0.1 M HF) における U 及び Zr の溶解割合の時間変化

硝酸溶液中での UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> の溶解は、硝酸による表面での U(IV) → U(VI)への酸化が起点となり、ウラニルイオンの解離、及び結晶格子中で不安定となった Zr(IV)の解離によって進行すると考えられる(4.3.3.1 参照)。Zr 含有率の高い固相の場合、U(VI)が ZrO<sub>2</sub> 格子中で安定化されることによる酸化反応の抑制と、Zr-O 結合自体が硝酸に対して持つ安定性から、U の優先的な溶解を示しつつ全体の溶解速度が抑えられるような挙動を示すと考えられる。したがって、Zr 含有率の高い相を安定に溶解させるには、Zr-O の結合を開裂さ

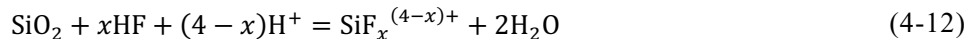
せるための強力な錯化剤が必要と考えられるが、フッ化水素酸は、それに十分な錯化作用を有していると考えられる。PuO<sub>2</sub>やThO<sub>2</sub>といった類似材料の知見を踏まえると[4-29]、HF存在下におけるZrO<sub>2</sub>の溶解は、概ね以下のように進行すると推測される。

① 表面におけるZr-O結合への自由フッ化水素酸(HF)の作用による開裂

② 表面におけるZr-F基の形成とフルオロ錯体としての解離

溶解液中に移行したフルオロ錯体(ZrF<sup>3+</sup>、ZrF<sub>2</sub><sup>2+</sup>、ZrF<sub>3</sub><sup>+</sup>など)は、酸性水溶液中でZrO<sub>2</sub>(cr)による溶解度制限を受けずに安定に存在できる[4-10]。このため、本研究において溶解液中のZrの溶存濃度(表4-4参照)が10<sup>0</sup> g/Lのオーダーを超える条件においても、高Zr含有率の条件において溶解が継続すると考えられる。

なお、少量のフッ化水素酸を添加した溶解条件③では、溶解容器(石英ガラス製ビーカー)の材料であるSiO<sub>2</sub>の溶解により溶液中の自由なフッ化水素酸(HF)が消費され、ZrO<sub>2</sub>の安定な溶解に影響する可能性がある。フッ化水素酸中でのSiO<sub>2</sub>の溶解反応は、Si(IV)のフルオロ錯体の形成を伴う下記の反応式に従うと考えられ、1 molのSiO<sub>2</sub>の溶解では、最大で6 mol (Si(IV)フルオロ錯体におけるFの最大配位数)のHFが消費される。



本研究では溶解液中のSi濃度は測定されていないが、本研究に類似した条件での測定例から、SiO<sub>2</sub>の溶解による影響を評価した。過去の模擬燃料デブリを用いた分析技術開発では、操作ブランク試験として、石英ガラス(SiO<sub>2</sub>)製容器(30 mL定容フラスコ)中に、8 M硝酸 + 0.1 Mフッ化水素酸20 mLのみを添加させた条件でのSi溶出量が評価されている[4-30]。その結果、100℃で累計6 h加熱した条件において、溶解液中へのSiの溶出量は約10 ppmのオーダーであった。本研究ではこれと同じ材質(石英製)の容器を用いていること、及び類似の溶解条件(条件③において6 M硝酸 + 0.1 Mフッ化水素酸の混酸を100℃に加熱して4 h維持)であることを考慮すると、本研究においても同程度の濃度のSiが溶出した可能性がある。本研究での溶解条件③における溶解液中のSi濃度を10 ppmと仮定すると、溶解液中のSiの溶存量は約10<sup>-5</sup> molのオーダーとなり、これに対応するHFの消費量は最大でも10<sup>-4</sup> molのオーダーとなる。この場合、HF消費後の溶解液中のHF濃度は0.098 mol/Lであり、溶解条件③におけるHF濃度の設定値(0.1 mol/L)と比較しても、その消費は2%程度に留まっていると考えられる。このように、溶解条件③におけるSiO<sub>2</sub>の溶解によるHFの消費量はごくわずかであり、模擬燃料デブリ中のZrO<sub>2</sub>成分の安定な溶解にはほとんど影響を与えていないと考えられる。

#### 4.4 まとめ

過酷事故時の高温過程で生成するUO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系溶融固化物を想定し、硝酸をベースとした酸溶解法によるU及びPu回収性を評価することを目的とした溶解試験を実施した。様々なZr含有率を持った固溶体試料を調製し、硝酸単独での溶解に対する適用範囲を調べるとともに、溶解割合の向上に向けた代替策について論じた。MOX燃料の混入を想定して、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>系の固溶体試料も対象とし、Pu含有の影響についても論じた。

比較的マイルドな溶解条件として80℃6M硝酸溶液中での溶解挙動を調べた結果、Zr

含有率の増加とともに、U、Pu、及び Zr の溶解挙動は異なる様相を呈することが分かった。低 Zr 含有率の条件（30 % 程度を超えない範囲）では、固相側の組成は立方晶相単相がメインであり、U、Zr、及び Pu の調和溶解、及び実用時間内での溶解終了が見込まれた。Zr 含有率がこれを超えると、U と Pu は概ね調和的に溶解するものの、Zr の溶解が抑えられるとともに、溶解速度自体も大幅に低下した。これは、高 Zr 含有率の条件では表面において正方晶や単斜晶といった難溶性の Zr 含有率の高い相が安定に存在しており、表面での U の酸化が抑制されるためと考えられる。Zr 含有率に応じた溶解挙動に適したアプローチのもとで単位表面積当たりの溶解速度（IDR）を解析的に求めた結果、Zr 含有率（ $x$ ）が 0 から 0.95 に増加すると、IDR は  $10^{-5}$  から  $10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> まで減少し、特に  $x$  が 0.3 を超える条件では二桁以上の低下が認められた。このことから、本研究で採用したマイルドな溶解条件（80 °C、6 M HNO<sub>3</sub>）のもとでは、Zr 含有率の低い固相（ $x < 0.3$ ）は実用時間内での溶解が見込めるものの、それ以上の高 Zr 含有率の固相の溶解には適さないと考えられる。

高 Zr 含有率（ $x = 0.50, 0.75$ ）の模擬燃料デブリを対象とした場合の溶解割合の向上に向けて、硝酸溶液中での溶解温度を 80 °C から 100 °C に昇温させた条件、及び微量のフッ化水素酸（フッ酸）を添加した条件での溶解割合の時間変化を調べ、昇温及びフッ酸添加の効果を検証した。その結果、溶解温度の昇温（80 °C から 100 °C）により、 $x = 0.50$  の条件では、U-sim 及び MOX-sim とともに溶解割合のわずかな向上が認められたが、 $x = 0.75$  の条件では溶解割合の向上は認められなかった。以上のことから、昇温による効果は限定的であることが分かった。一方、微量のフッ酸添加は、高 Zr 含有率の固相の溶解割合を大幅に向上させ、難溶性物質の溶解に適することが分かった。これは、PuO<sub>2</sub> の場合と同様に、自由な HF による Zr-O 結合の破壊が促進されること、及び Zr のフッ化物錯体が安定に溶存できることに起因すると考えられる。



#### 参考文献（4章）

- [4-1] Akers DW, Carlson ER, Cook BA, Ploger SA, Carlson JO. TMI-2 core debris grab samples: examination and analysis part 1. USA: GEND; 1986 (GEND-INF- 075-PT1).
- [4-2] 松本 健, “難溶解性物質の分解法”, *ぶんせき*, 2002, 2, pp.60–66.
- [4-3] R.R. Prajapati, T.G. Srinivasan, V. Chandramouli, S.S. Bhagwat, Dissolution kinetics of zirconium dioxide in nitric acid. *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 490–497.
- [4-4] T. Takeuchi, K. Kawamura, Effect of the crystal structure on the acid dissolution of Zirconium oxide. *Trans. Jpn. Inst. Met.* 13 (1972), 262–264.
- [4-5] Hirooka S, Kato M, Morimoto K, Komeno A, Uchida T, Akashi M. [Effect of oxygen-to-metal ratio on properties of corium prepared from  $\text{UO}_2$  and zircaloy-2]. *J. Nucl. Mater.* 2013; 437:130-134.
- [4-6] Cohen I, Schaner BE. [A metallographic and X-ray study of the  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  system]. *J. Nucl. Mater.* 1963; 9:18-52.
- [4-7] Pascal Piluso, Gilbert Trillon, Christophe Journeau, The  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  system at high temperature ( $T > 2000$  K): importance of the meta-stable phases under severe accident conditions. *Journal of Nuclear Materials* 344 (2005) 259–264.
- [4-8] 日本原子力研究開発機構, “東京電力福島第一原子力発電所における燃料デブリ特性把握・処置技術開発－平成 24 年度研究開発成果報告書－”, 2014 年 3 月, JAEA-Review 2013-066.
- [4-9] Hoshino T, Yano K, Kaji N, Washiya T, Fukasawa T, Ohara H. Study on application of aqueous treatment for fuel debris in post severe accident: (1) Fundamental test on dissolution of uranium and zirconium oxide solid solution by nitric acid. *Proc. 2012 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan*; 2012 Sep 19–21; Hiroshima (Japan). C20 [in Japanese].
- [4-10] Brown PL, Curti E, Grambow B, Ekberg C. Chemical thermodynamics of Zirconium. Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, Ed., vol. 8, Chemical Thermodynamics, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, (2005).
- [4-11] Heisbourg G, Hubert S, Dacheux N, Ritt J. [The kinetics of dissolution of  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  solid solutions in nitric media]. *J. Nucl. Mater.* 2003; 321: 141-151.
- [4-12] Shabbir M, Robins RG. [Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. I]. *J. Appl. Chem.* 1968; 18:129-134.
- [4-13] Claparede L, Clavier N, Dacheux N, Mesbah A, Martinez J, Szenknect S, Moisy P. [Multiparametric dissolution of thorium–cerium dioxide solid solutions]. *Inorg. Chem.* 2011; 50: 11702-11714.
- [4-14] Horlait D, Tocino F, Clavier N, Dacheux N, Szenknect S. [Multiparametric study of  $\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  mixed oxides dissolution in nitric acid media]. *J. Nucl. Mater.* 2012; 429:237-244.

- [4-15] Horlait D, Clavier N, Szenknect S, Dacheux N, Dubois V. [Dissolution of cerium(IV)–lanthanide(III) oxides: comparative effect of chemical composition, temperature, and acidity]. *Inorg. Chem.* 2012; 51: 3868-3878.
- [4-16] Claparede L, Clavier N, Dacheux N, Moisy P, Podor R, Ravaux J. [Influence of crystallization state and microstructure on the chemical durability of cerium–neodymium mixed oxides]. *Inorg. Chem.* 2011; 50: 9059-9072.
- [4-17] Taylor RF, Sharratt EW, L.E.M. de Chazal, Logsdail DH. [Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems]. *J. Appl. Chem.* 1963; 13:32-40.
- [4-18] Ikeda Y, Yasuike Y, Nishimura K, Hasegawa S, Takashima Y. [Kinetic study on dissolution of UO<sub>2</sub> powders in nitric acid]. *J. Nucl. Mater.* 1995; 224:266-272.
- [4-19] Zhao Y, Chen J. [Study on the dissolution kinetics of ceramic uranium dioxide particles in nitric acid by microwave heating]. *J. Nucl. Mater.* 2008; 373: 53-58.
- [4-20] Ikeda Y, Yasuike Y, Nishimura K, Hasegawa S, Mason C, Bush R, Takashima Y. [Dissolution behavior of pulverized irradiated fuels in nitric acid solutions]. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1999; 36:358-363.
- [4-21] Fukasawa T, Ozawa Y, Kawamura F. [Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO<sub>2</sub> pellets by nitric acid]. *Nucl. Technol.* 1991; 94:108-113.
- [4-22] Uriate AL, Rainey RH. *Dissolution of High-density UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>, and UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> pellets in inorganic acids.* USA: Oak Ridge National Laboratory; 1965 (ORNL-3695).
- [4-23] Sugaya S, Kurita I, Endo H, Higuchi H, Kihara Y, Ogasawara M, Shinada M, Kowata M. *Evaluation of dissolution rate on high plutonium content MOX fuel.* Japan: Japan Nuclear Cycle Development Institute; 2002 (Saikurukiko-giho 15-41) [in Japanese].
- [4-24] Tsukada T, Takahashi D, Koch L, Glatz JP, Sätmark B. *Dissolution studies on high burn-up UO<sub>2</sub> and MOX fuels for applying to PUREX reprocessing.* Japan: Central Research Institute of Electric Power Industry; 1998 (T97082) [in Japanese].
- [4-25] Kinoshita H, Uno M, Yamanaka S. [Stability evaluation of fluorite structure phase in PuO<sub>2</sub>–UO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system by thermodynamic modelling]. *J. Nucl. Mater.* 2004; 334:90-96.
- [4-26] Ikeda Y, Yasuike Y, Takashima Y. [<sup>17</sup>O NMR study on dissolution reaction of UO<sub>2</sub> in nitric acid: mechanism of electron transfer]. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1993; 30: 962-964.
- [4-27] Holliday K, Smith N, Hartmann T, Cerefice G, Czerwinski K. [Acidic dissolution behavior of U containing ZrO<sub>2</sub>-MgO ceramics]. *Annals. Nucl. Energy.* 2011; 38: 2404-2409.
- [4-28] Holliday K, Hartmann T, Cerefice G, Czerwinski K. [Dissolution behavior of plutonium containing zirconia-magnesia ceramics]. *J. Nucl. Mater.* 2012; 422:109-115.
- [4-29] G.Scott Barney, *The kinetics of plutonium oxide dissolution in nitric/hydrofluoric acid mixtures.* *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39, (1977), 1665–1669.
- [4-30] 日本原子力研究開発機構, 「廃炉・汚染水対策事業費補助金(燃料デブリの分析精度の向上及び熱挙動の推定のための技術開発)」に係る補助事業; 2020年度最終報告, 廃炉・汚染水対策事業事務局, <https://dccc-program.jp/files/202108jaea.pdf>

## 5. 模擬溶融燃料の酸溶解特性の評価（SUS-Zry 系）

### 5.1 背景及び目的

炉心構成材であるジルカロイ（Zry）やステンレス鋼（SUS）は、硝酸溶液中では表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  や  $\text{ZrO}_2$  などの安定な酸化被膜を形成することで不溶性を示す[5-1,2]。過酷事故の初期段階で生成する金属間化合物についても同様の性質を示すと考えられる。このような SUS-Zry 系の金属間化合物を主体とした燃料デブリ（金属デブリ）は、金属の Zr が残留するような条件においては、 $\text{UO}_2$  から還元された金属の U を取り込んでいる可能性がある。金属間化合物中の U の含有率は高々数 % のオーダーと考えられることから、金属相中に取り込まれた U の回収には、母相の合金マトリックスごと溶解させる必要がある。

本章では、マイナーな金属相に移行した U の回収可能性を探るため、U に対して母相の役割を果たすと考えられる SUS-Zry 系の溶融固化物を作製し、強酸中での溶解挙動を調べた。複数の相から構成される溶融固化物の溶解挙動に及ぼす表面の相状態の影響について考察するため、溶融固化物を構成する各相単相の試料を作製して複合相試料との差異を評価し、考えられうる溶解のメカニズムについて考察した。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 実験条件

実験条件を表 5-1 に示す。

表 5-1 SUS-Zry 系の酸溶解性評価－試験条件

No.	固体試料*	浸漬溶液	n 数	浸漬期間	浸漬温度
1	SSZY	1N HCl	#1	1d	40°C
2			#1	2d	
3			#1	4d	
4		1N HNO <sub>3</sub>	#1	1d	
5			#1	2d	
6			#1	4d	
7	SSZY	1N HCl	#1	1d	40°C
8	#2				
9	F2Z1		#1		
10			#2		
11	F1Z2		#1		
12			#2		
13	樹脂のみ (操作ブランク)	1N HCl	#1	1d	40°C

※SSZY : SUS-Zry 系複合相試料、F2Z1 :  $(\text{Fe,Cr})_2\text{Zr}$  単相試料、F1Z2 :  $\text{Zr}_2(\text{Fe,Ni})$  単相試料

本研究では、表面積を一定の基準のもとで評価するため、固体試料はいずれも、合金を樹脂に埋め込み、面出しした状態のものを使用した（5.2.2 参照）。

本試験は、主に二つのシリーズからなる。ひとつは、複数種類の浸漬溶液を用いて、そ

それぞれの溶液環境下における各元素の溶出挙動の経時的なふるまいを調べることを目的とした（同表 No.1～6）。二つ目は、SUS-Zry 系の複合相試料と、その構成相の組成を模した単相試料を用い、複合相の溶出挙動に対する各相の寄与を調べることを目的とした（同表 No.7～12）。また、試験環境からの成分混入（コンタミ）の影響を確認するため、No.1～12の試験において合金試料の面出しに用いた樹脂のみを浸漬させる操作ブランク試験（同表 No.13）を行った。いずれもバッチ方式の静的浸漬試験を実施し、溶解液中の元素濃度から各バッチでの溶出量を求めた。

以下に、試験条件（固体試料、浸漬溶液、浸漬温度、浸漬時間）の設定の詳細を記す。

(a) 固体試料

- SUS-Zry 系複合相試料：燃料集合体の外周部分において制御棒ブレードとチャンネルボックスが反応して生成する溶融固化物を想定した。以後、SSZY 型という。溶融固化物の平均組成を求めるため、図 5-1 に示すように、1/4 の制御棒ブレード、1/2 のチャンネルボックス、および集合体最外周部の燃料棒からなる長さ 1 m の単位領域を想定し、1F2 号機の炉心材料の寸法データおよび密度を用いて当該領域における SUS および Zry の重量を求めた[5-3-8]。その結果、SUS および Zry はそれぞれ 4.59 kg および 6.81 kg と評価され、この比から複合相試料における SUS と Zry の重量割合として 40 : 60 wt.%と定めた。

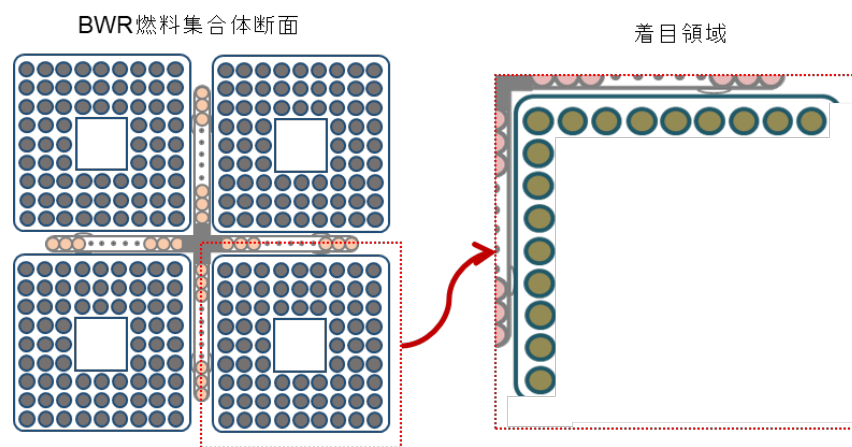


図 5-1 SUS-Zry 系複合相試料の組成設定における燃料集合体外周部分の着目領域

- $(\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3})_{2.15}\text{Zr}$  単相試料：SSZY 型を構成する金属相のひとつである  $(\text{Fe,Cr})_2\text{Zr}$  型の金属間化合物を想定した。以後、F2Z1 型という。ここで、Fe、Cr、及び Zr の元素組成は、アーク溶解法により単相が得られ、かつ複合相中の組成を可能な限り再現できる条件を設定した。
- $\text{Zr}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})$  単相試料：SSZY 型を構成する金属相のひとつである  $\text{Zr}_2(\text{Fe,Ni})$  型の金属間化合物を想定した。以後、F1Z2 型という。ここで、Fe、Ni、及び Zr の元素組成は、アーク溶解法により単相が得られ、かつ複合相中の組成を可能な限り再現できる条件を設定した。

- 操作ブランク試料：上述の試料（SSZY 型、F2Z1 型、F1Z2 型）と同様の調製手順で、合金試料の面出しに用いた樹脂のみを固めた試料を作製し、操作ブランク試験に供した。

#### (b) 浸漬溶液

2 種類の強酸水溶液を浸漬溶液とした。本研究では樹脂埋めした固体試料を用いるため、樹脂の耐久性を考慮し、酸濃度は 1 M とした。

- 1 M 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 溶液：本研究で対象としている硝酸系での適用性を評価する。調製には、硝酸 1.38（関東化学製 超微量分析用 61%）及び超純水を用いた。
- 1 M 塩酸 ( $\text{HCl}$ ) 溶液：硝酸系において不溶性の原因とされる酸化被膜 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$ ) の安定性に影響し[5-9]、継続的な溶解が見込まれる溶液系として着目した。調製には、塩酸（関東化学製 超微量分析用 30.0~32.0%）及び超純水を用いた。

#### (c) 浸漬温度

樹脂の耐久性、恒温槽における温度管理の利便性を考慮し、40 °C とした。

#### (e) 浸漬時間

酸性溶液中で元素濃度が未飽和を維持していることを条件とし、化学分析による定量分析が可能な時間を、浸漬時間をパラメータとした試験により決定した。

### 5.2.2 固体試料の調製

原料に SUS304L 粉末（(株)レアメタリック製）、Zry-2 板（ふげん被覆管）、Fe 粒（三和金属(株)製、純度 4N）、Cr 粒（(株)高純度化学研究所製、純度 99.9%）、Ni 粒（(株)高純度化学研究所製、純度 99.9%up）、及び Zr スポンジ（(株)レアメタリック製、純度 99.9%）を用いて、図 5-2 に示すフローのもと、アーク溶解法により固体試料を調製した。各原料の不純物濃度を表 5-2 に示す。調製手順は以下の通り。

- 1) 以下の原料については、アーク溶解に供する前に以下の前処理を実施した。
  - (ア) Zry-2 板については、加工時に付着した可能性のある油脂等を除去するため、揮発性溶媒（Novec™）中で 15 分間超音波洗浄を実施した後、室温にて乾燥させた。
  - (イ) SUS304L 粉末については、アーク溶解時の飛散による重量損失を防止するため、成型圧力 20 kN にて  $\Phi 10\sim 12\text{mm}$  の円柱状に圧密・成型した。
- 2) 1 個の合金試料につき合計が約 10 g となるよう原料を分取し、アーク溶解炉（大亜真空(株)製、ACM-S01TMP(特)) を用いて、水冷銅鑄型上で原料を熔融・混合させ、母合金を作製した。アーク溶解は高純度 Ar 雰囲気（純度 99.9999%）のもと、電流値約 250A にて 1 分間行い、試料の均質性を高めるため合金の反転・再溶解を 4 回行った。なお、チャンパー内の残留酸素濃度の低減のため、溶解前に酸素ゲッターとして Zr を溶解させた。アーク溶解前後での重量損失は 2.4wt%以内に抑えられていた。
- 3) 母合金をアクリル樹脂製外枠内（外径 3.2 cm）にて二液混合常温硬化樹脂（Aqra 製、

エポホールド R（常温硬化樹脂）及び同 H 新型（硬化剤）によりエポキシ樹脂に埋め込んだ。樹脂の硬化を確認後、ダイヤモンドディスク刃により母合金の高さ方向中央部で切断した。

- 4) SEMによる表面分析及び浸漬試験に供する試料については、樹脂部分を切断して約 1.5 cm の高さに調整した後、回転自動研磨機を用いて、#320、#600、#800、および#1200 の SiC 耐水研磨紙による合金露出面の面出し、多結晶ダイヤモンド懸濁液（粒径 3 μm および 9 μm）による研磨、及びコロイダルシリカ（粒径 1 μm）による鏡面仕上げを行った。その後、表面の研磨剤成分除去のため、流水による洗浄、及び揮発性溶媒（Novec™）中で 15 分間の超音波洗浄を行い、室温にて乾燥させた。
- 5) XRD に供する試料については、X 線回折装置の試料ホルダの寸法上の制約から、前述の SEM 用または浸漬試験用の試料とは別に、厚さ 3~8 mm 程度となるよう切断した。その後、表面の切断粉の除去のため、揮発性不活性溶媒（Novec™）中で 15 分間の超音波洗浄を行い、室温にて乾燥させた。

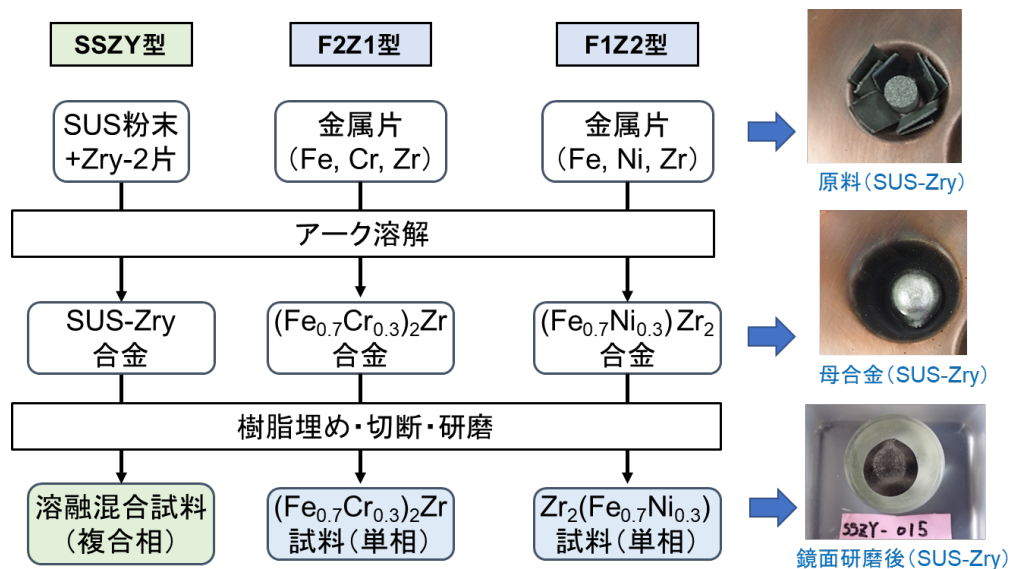


図 5-2 固体試料の調製フロー（SUS-Zry 系）

表 5-2 固体試料（SUS-Zry 系）の作製に用いた原材料の不純物組成

	C	N	O	Mg	Al	Si	P	S	Cr
SUS304L	0.02	-	-	-	-	0.9	0.02	0.01	18.8
	%					%	%	%	%
Zry-2	71-90	23-27	0.098-0.107	<10	34-38	<30	<5	-	0.10-0.11
	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm		%
Fe Grains	-	-	-	-	-	ND	-	-	ND
						%			%
Cr Grains	-	-	-	-	ND	0.003	-	-	Bal
					%	%			
Ni Grains	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-
						%			
Zr Sponge	<15	<10	922	2	16	<2	-	-	48
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm			ppm

(Continued)

表 5-2 固体試料（SUS-Zry 系）の作製に用いた原材料の不純物組成（続き）

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zr	Mo	Sn	Hf
SUS304L	0.2 %	Bal	-	11.1 %	-	-	-	-	-
Zry-2	<10 ppm	0.16-0.18 %	-	0.06-0.08 %	11-13 ppm	Bal	< 10 ppm	1.39-1.47 %	48-50 ppm
Fe Grains	0.001 %	Bal	0.003 %	0.004 %	-	-	-	-	-
Cr Grains	-	0.001 %	-	-	ND %	-	-	-	-
Ni Grains	ND %	0.005 %	ND %	-	-	-	-	-	-
Zr Sponge	8 ppm	217 ppm	< 4 ppm	3 ppm	-	Bal	2 ppm	< 10 ppm	31 ppm

### 5.2.3 固体試料の表面分析

酸溶解に寄与する表面積の評価、及び表面の構成相を把握するため、前節で調製した固体試料の表面に対して以下の分析を実施した。

- 1) 合金部分の露出面全体が収まる視野において、デジタルカメラを用いて外観画像の撮影を行った。外観撮影画像に対して、WinRoof2015®（Mitani Corporation 製）による画像解析（二値化処理）を行い、合金露出面の幾何学的面積  $A$  [cm<sup>2</sup>]を求めた。
- 2) マイクロスコープ（キーエンス製、VH-Z100R）による光学観察により、合金部分の露出面の断面拡大画像（3 x 4 mm）を取得した。観察画像は、ひとつの固体試料断面に対して十字を切るように 9 視野を選定した。観察画像に対して WinRoof2015®による二値化処理を行い、合金露出面の幾何学的面積、及び露出面に存在する空隙（クラック、気孔等）の寸法・数密度の情報を取得した。取得した情報を用いて、半球状の空隙を仮定し、空隙による表面積の増大を表す比率として、表面／幾何面積比  $f$  [-]を次式により評価した。

$$f = \frac{S}{A} = 1 + \frac{\pi \sum_{k=1}^n d_k^2}{4A} \quad (5-1)$$

ここで、 $A$ 、 $S$ 、 $n$ 、及び  $d_k$  はそれぞれ、合金露出面の幾何学的面積[cm<sup>2</sup>]、表面積[cm<sup>2</sup>]、二値化処理により抽出された空隙の個数、及び  $k$  番目の空隙オブジェクトの円相当径[cm]を表す。

- 3) SEM/EDS（NeoScope™ 製、JCM-6000）による組織観察及び元素組成分析により、露出面の微細構造及び元素組成分布を取得した。複数の相が混在する SSZY 型については、固体試料の断面に対して十字を切るように 9 視野を選定して反射電子画像（BSE 像）を取得した。取得した BSE 像に対して WinRoof2015®による二値化処理を行い、各構成相の幾何学的面積の割合を評価した。
- 4) X 線回折装置（Bruker 製、D2 PHASER）を用いた XRD により、露出面における X 線回折パターンを取得し、ICDD-PDF データベース（バージョン 2020）との比較により結晶構造を同定した。

## 5.2.4 静的浸漬試験

浸漬試験を以下の手順にて実施した。手順の概要を図 5-3 に示す。

- 1) 浸漬試験前に、固体試料に対して揮発性溶媒（Novec™）中で 15 分間の超音波洗浄を行い、室温にて乾燥させた。
- 2) 浸漬試験用の PFA 容器（内径 4.5cm、容積 60 mL。以後、浸漬容器という）、及び予熱用の PFA 容器（容積 60mL。以後、予熱容器という）の内壁を超純水で流水洗浄し、室温にて乾燥させた。
- 3) 浸漬容器に固体試料を、予熱容器に浸漬溶液 30 mL をそれぞれ装填し、浸漬容器（+固体試料）及び予熱容器（+浸漬溶液）を恒温器（アズワン製 PIC-101）内に配置し、所定の時間予熱を行った。
- 4) 水温が安定したことを確認した後（目安として加熱開始から 3 時間程度）、浸漬容器と予熱容器を取り出し、室温にて予熱容器内の浸漬溶液を浸漬容器に移し、浸漬開始とした（図 5-3 左参照）。浸漬容器（+固体試料+浸漬溶液）を再び恒温器に設置し、所定の時間保温を継続した。浸漬期間中は、浸漬容器とは別に、蒸留水 30mL 及び金属 Zr を樹脂埋め・切断・研磨した試料を装填した水温測定用の PFA 容器を恒温器内に設置し、K 型熱電対を用いて水温の変化をモニタした。使用した恒温器の特性上、庫内温度を 40 °C に設定することにより、水温は  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  の範囲で変動した。
- 5) 表 5-1 に示した所定の浸漬期間（1~4 d）経過後、恒温器から浸漬容器を取り出し、可変式マイクロピペットを用いて浸漬溶液を抜き取り、元素分析用の溶液サンプルとした。
- 6) 浸漬容器内に残った固体試料については、耐酸性ピンセットを用いて取り出し、超純水による流水洗浄を行い、室温で乾燥させた。ピンセットは取り出しの都度、超純水による拭き取り洗浄を行った。
- 7) 浸漬試験後の固体試料表面について、SEM/EDS による表面観察・局所組成分析を行い、表面形状の変化の有無、二次析出物の有無、及び表面組成の変化の有無を確認した。

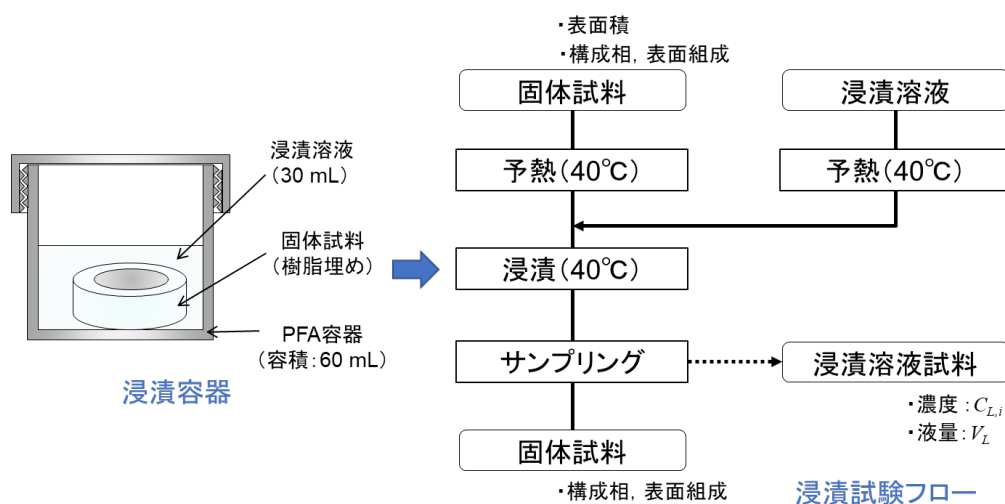


図 5-3 浸漬試験フローの概略（SUS-Zry 系）



## 5.2.5 溶液中の元素濃度分析及び元素溶出量評価

浸漬溶液中の Fe、Cr、Ni、及び Zr の濃度を、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) により測定した。元素濃度の測定結果を用いて、単位表面積当たりの値として規格化された元素溶出量 (以後、規格化溶出量という)  $q_i$  [g/cm<sup>2</sup>] を次式により求めた。

$$q_i = \frac{(C_{L,i} - C_{B,i})V_L}{f \cdot A} \quad (5-2)$$

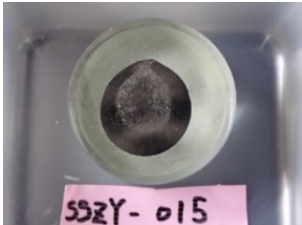
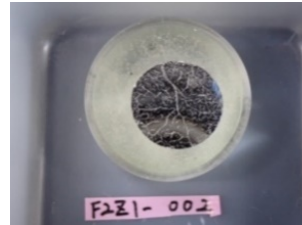
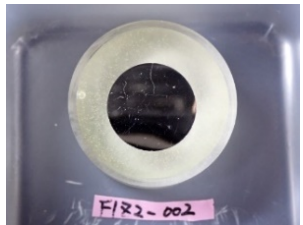
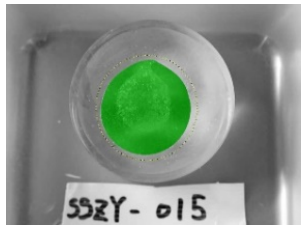
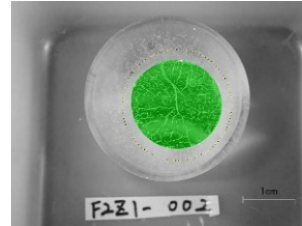
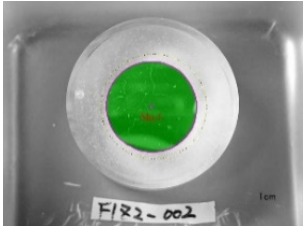
ここで、 $C_{L,i}$ 、 $C_{B,i}$ 、 $V_L$ 、 $A$ 、及び  $f$  はそれぞれ、浸漬溶液中の成分  $i$  の濃度 [g/cm<sup>3</sup>]、操作ブランク溶液中の成分  $i$  の濃度 [g/cm<sup>3</sup>]、浸漬溶液の体積 [cm<sup>3</sup>]、露出面の幾何学的面積 [cm<sup>2</sup>]、及び表面/幾何面積比 [-] である。

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 固体試料の表面分析結果

#### 5.3.1.1 表面積

樹脂埋め・切断・鏡面研磨後の固体試料の断面画像及び二値化処理後の画像の一例を図 5-4 に示す。同画像から得られた幾何学的面積 ( $A$ ) を表 5-3 に示す。二値化処理で得られる値には、露出面と樹脂との境界面の判定のずれ、及びスケール校正時のずれに起因する不確かさが含まれると考えられることから、同表には、これらの要因を包含する不確かさの値を併記した。

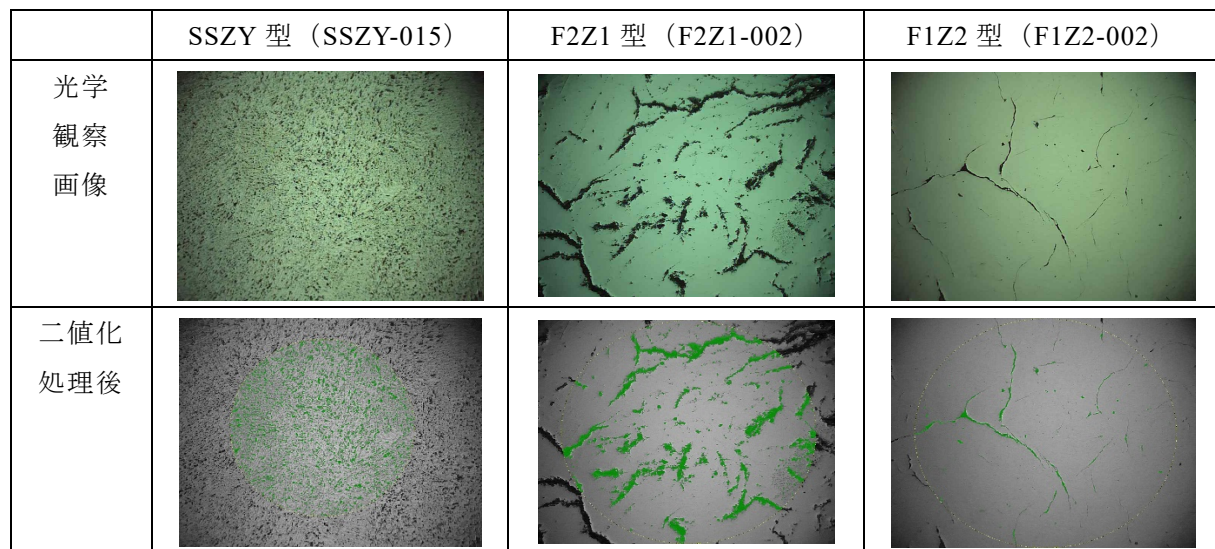
	SSZY 型 (SSZY-015)	F2Z1 型 (F2Z1-002)	F1Z2 型 (F1Z2-002)
撮影画像			
二値化処理後			

樹脂の外径は 3.2 cm

図 5-4 固体試料の断面外観及び二値化処理画像の一例

マイクロスコープによる固体試料表面の光学観察画像、及び同画像中の空隙部分 (気孔及びクラック) の二値化処理後の画像の一例を図 5-5 に示す。二値化処理で得られた空隙の円相当径及び投影断面積から式(5-1)より評価される、表面/幾何面積比 ( $f$ ) の値を表 5-

3 に示す。同表の  $f$  値は、1 つの試料につき合計 9 視野での評価結果の平均値を表している。9 視野分の評価結果の標準偏差 ( $1\sigma$ ) を不確かさとして同表に付記した。いずれの試料も断面において気孔やクラック等の空隙が発生しており、表面積の増大に寄与していると考えられる。



各観察画像は縦 3 mm×横 4 mm の領域に対応

図 5-5 マイクロスコープによる固体試料表面の光学観察画像及び二値化処理画像の一例

表 5-3 各合金試料の表面パラメータ

Alloy types	Sample ID	$A$ (cm <sup>2</sup> )	$f$ (-)	$a_F$ (%)
SUS-60Zry	SZ_1	2.48 ± 0.05	1.10 ± 0.05	59 ± 3
	SZ_2	2.48 ± 0.05	1.07 ± 0.04	55 ± 4
(Fe,Cr) <sub>2</sub> Zr-type	F_1	2.37 ± 0.05	1.13 ± 0.04	—
	F_2	2.34 ± 0.05	1.14 ± 0.05	—
Zr <sub>2</sub> (Fe,Ni)-type	Z_1	2.22 ± 0.05	1.01 ± 0.01	—
	Z_2	2.40 ± 0.05	1.07 ± 0.11	—

Note:  $A$ : geometric surface area;  $f$ : ratio of effective surface area to geometric surface area;  $a_F$ : surface occupation of the (Fe,Cr)<sub>2</sub>Zr-type dark gray phase on the surface of SUS-60Zry.

### 5.3.1.2 表面組成及び構成相

#### (1) 複合相試料 (SSZY 型)

複合相試料 (SSZY 型) 断面の反射電子 (BSE) 画像及び EDS 測定結果の一例を図 5-6 に示す。いずれの試料も、主に Fe-Ni-Zr から成る明灰色の母相中に、主に Cr-Fe-Zr 系からなる暗灰色の樹枝状組織が析出する構造であった。測定視野の面組成及び点組成の平均値を表 5-4 に示す。同表には測定視野間または分析点間の原子比の標準偏差 ( $1\sigma$ ) を不確かさとして併記している (以後同様)。明灰色の母相は、合計 23 点 (4 試料中) での点分析結果から、 $Ni/(Fe+Cr+Ni) = 0.35 \pm 0.04$ 、 $Zr/(Fe+Cr+Ni) = 2.3 \pm 0.3$  の原子比を有していた。

暗灰色の相は、合計 22 点（4 試料中）での点分析結果から、 $\text{Cr}/(\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Ni}) = 0.29 \pm 0.01$ 、 $(\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Ni})/\text{Zr} = 1.85 \pm 0.05$  の組成範囲であった。断面に対して得られた X 線回折パターンを図 5-10(a) に示す。ピークの基部に広がりがあることから、各相への各成分の固溶度のばらつきが想定されるものの、化合物としては、六方晶系の  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Zr}$  型化合物、及び正方晶系の  $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$  型化合物の 2 種類が定性された。以上より、SSZY を構成する成分として、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Zr}$  と  $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$  の 2 種類を定めた。

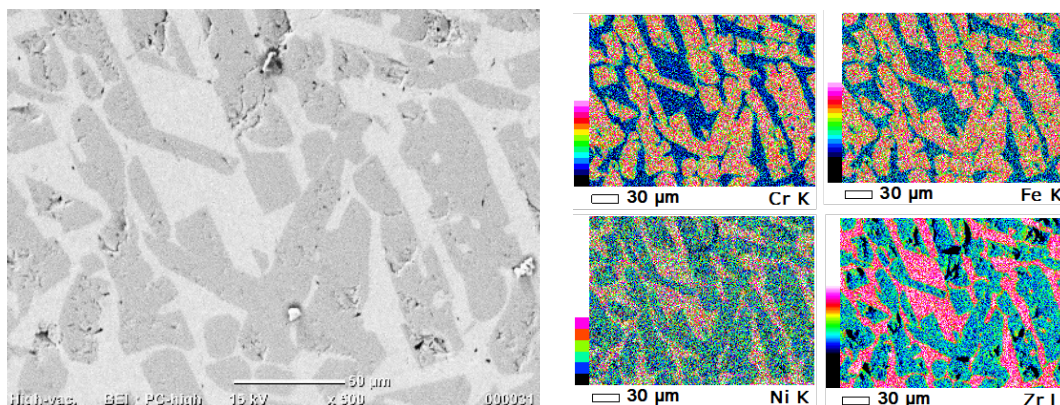


図 5-6 複合相試料（SSZY 型）の BSE 像及び元素マップ（一例）

SSZY 型試料断面の BSE 画像に対して、暗色相部分の二値化処理（処理後の画像の一例図 5-7 に示す）により抽出して得られた暗色相の面積割合（ $a_F$ ）を、表 5-3 に示す。ひとつの試料に対して 9 視野の BSE 画像を取得しており、1 視野ごとの二値化処理で得られる面積割合について 9 視野分の平均値及び標準偏差を求めた。SSZY 型のいずれの試料も、断面に対して暗灰色相の占める割合は 50～60%であった。

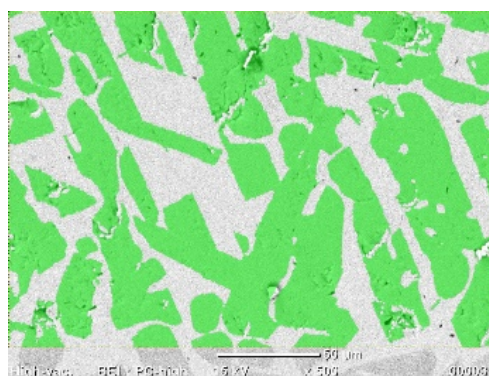


図 5-7 BSE 画像の二値化処理による暗色相抽出の一例（SSZY 型）

## (2) 単相試料（F2Z1 型及び F1Z2 型）

$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Zr}$  型の単相試料（F2Z1）の SEM 画像及び EDS 測定結果の一例を図 5-8 に、測定視野の面組成及び点組成の平均値を表 5-4 にそれぞれ示す。断面のいずれも、Fe、Cr、Zr が均一に入り混じっており、合計 22 点（3 試料中）での EDS 点分析結果から、 $(\text{Fe} + \text{Cr})/\text{Zr} = 2.2 \pm 0.2$ 、 $\text{Cr}/(\text{Fe} + \text{Cr}) = 0.31 \pm 0.01$  であった。図 5-10(b)に示す断面の XRD から、六方晶系の  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Zr}$  型相（データベース上の組成式  $\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{Zr}$ ）のピークのみが同定された。

$\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$  型の単相試料（F1Z2）の SEM 画像及び EDS 測定結果の一例を図 5-9 に、測定視野の面組成及び点組成の平均値を表 5-4 にそれぞれ示す。断面のいずれも、Fe、Ni、Zr が均一に入り混じっており、合計 23 点（3 試料中）での EDS 点分析結果から、 $(\text{Fe} + \text{Ni})/\text{Zr} = 2.0 \pm 0.2$ 、 $\text{Ni}/(\text{Fe} + \text{Ni}) = 0.30 \pm 0.03$  であった。図 5-10(c)に示す断面の XRD から、正方晶系の  $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$  型相（データベース上の組成式  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ ）のピークのみが同定された。

以上より、それぞれの型の合金試料において、目的とする組成及び結晶構造を有する単相試料を作製できたと考えられる。

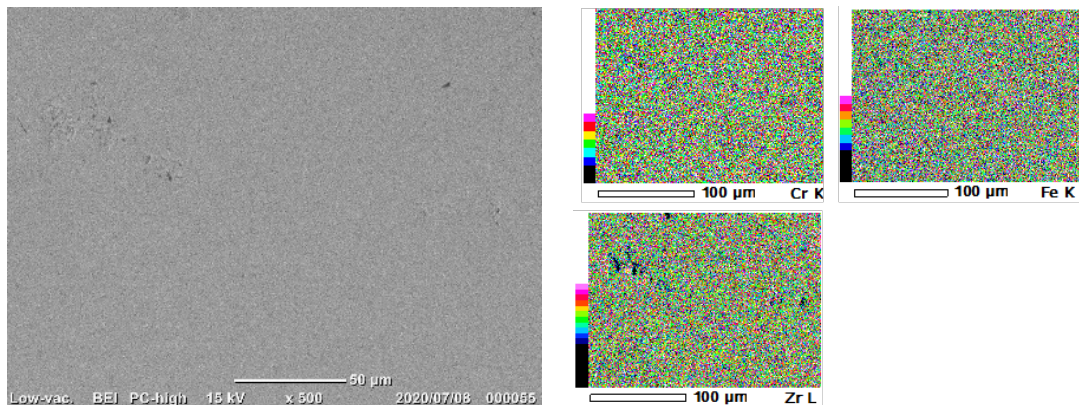


図 5-8 単相試料 (F2Z1 型) の BSE 像及び元素マップ (一例)

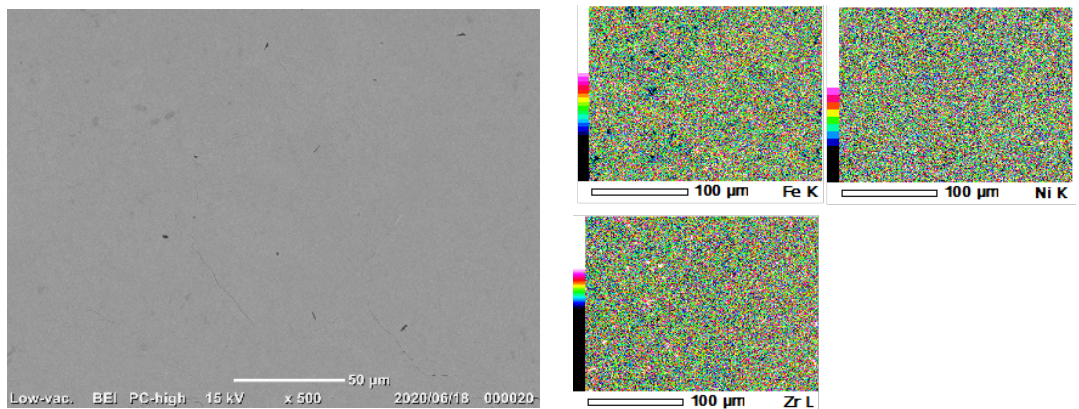


図 5-9 単相試料 (F1Z2 型) の BSE 像及び元素マップ (一例)

表 5-4 各固体試料の SEM/EDS による局所組成分析結果

固体試料 (型)	分析結果 <sup>a</sup>			
	種類 <sup>b</sup>	Cr/M	Ni/M	Zr/M
SSZY	面分析(4 試料 8 視野)	0.218±0.005	0.107±0.004	0.97±0.03
	明色相(4 試料 23 点)	<0.09	0.35±0.04	2.3 ± 0.3
	暗色相(4 試料 22 点)	0.29±0.01	<0.04	0.54±0.01
F2Z1	面分析(3 試料 6 視野)	0.307±0.006	–	0.45±0.02
	母相(3 試料 22 点)	0.31±0.01	–	0.46±0.05
F1Z2	面分析(3 試料 6 視野)	–	0.302±0.004	2.04±0.02
	母相(3 試料 23 点)	–	0.30±0.03	2.0±0.2

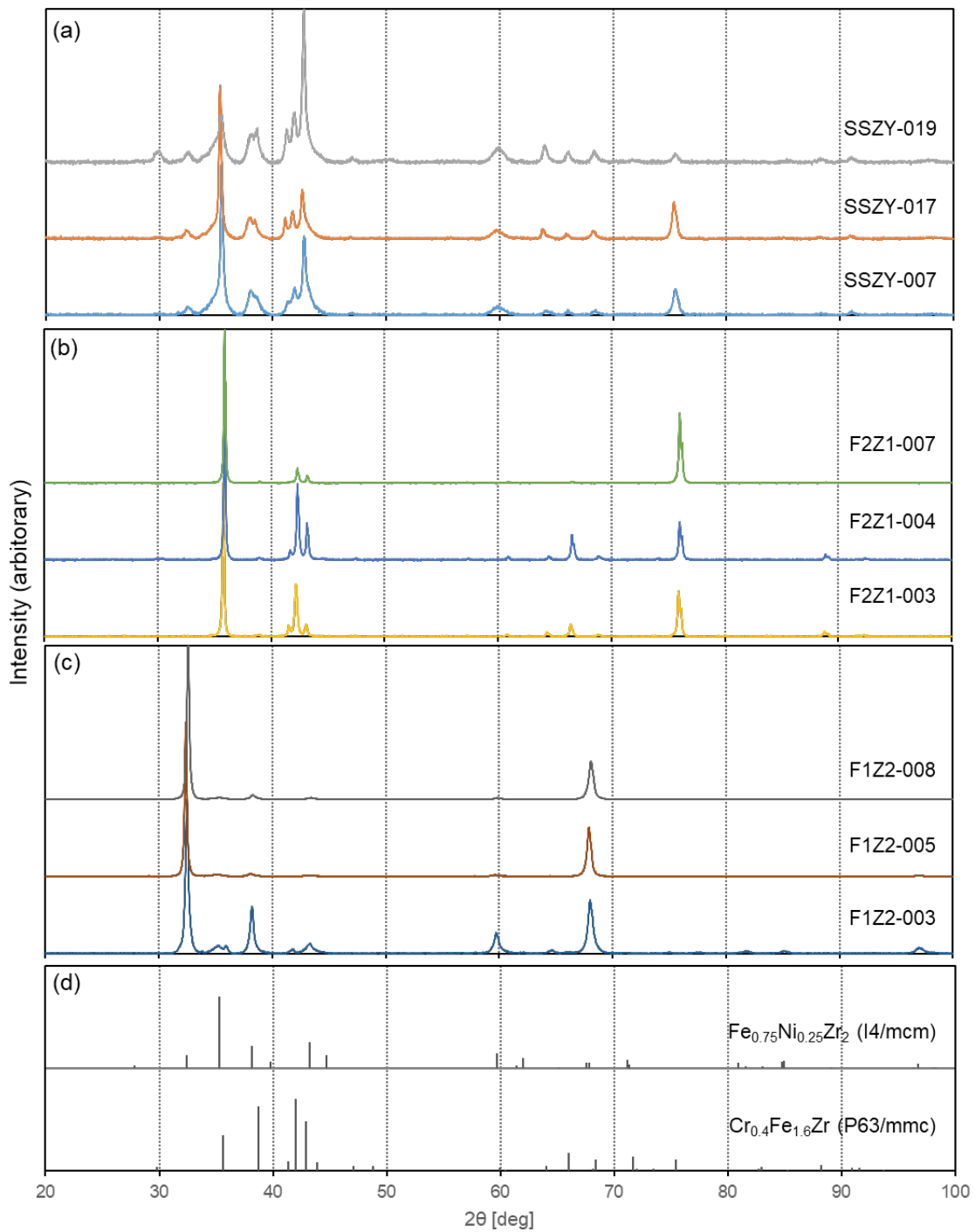


図 5-10 固体試料断面の XRD 測定結果 : (a), SUS-Zry 複合相試料 (SSZY 型) ; (b), 単相試料 (F2Z1 型) ; (c), 単相試料 (F1Z2 型) ; (d), リファレンス

### 5.3.1.3 浸漬試験後の表面組成及び構成相

1N HCl 水溶液に浸漬後の SEM/EDS による表面観察及び局所組成の測定結果を図 5-11 及び表 5-5 に示す。浸漬期間 1d の条件では、SSZY、F2Z1、F1Z2 のいずれの型においても表面での局所的な浸食や析出は認められなかった（図 5-11(a)–(c)参照）。なお、同図(a)や(b)では表面に空孔の存在が認められるが、これらは浸漬前の表面にも形成しており、研磨の段階で合金相の剥離・擦過による微細な損傷が生じていたものと推測される。また、同図(a)では白色の付着物が点在しているが、このような付着物は浸漬前の表面にも確認されている（図 5-6 参照）。これらの付着物は Si を主成分としており、耐水研磨紙の成分である SiC や鏡面研磨に用いたバフの残留成分が研磨の段階で合金相に埋め込まれ、超音波洗浄では容易に除去できないまま残留したものと推測される。浸漬期間 2 d 経過後の SSZY 型の観察では、極めて稀に、浸漬前には確認されていない、大きさ数十  $\mu\text{m}$  程度の析出物（元素として C, O, Cl, Cr, Fe, Zr を含む。図 5-11(d)参照）が認められた。これらの析出物は、Zr を主成分とする塩化物、オキシ塩酸塩、酸化物、水酸化物等と推測され、少量の Fe 及び Cr も含まれていた（析出の要因は後述）。複合相試料（SSZY 型）における明色相と暗色相の組成、及び単相試料（F2Z1 型、F1Z2 型）の母相の組成（表 5-5）は、浸漬前の値（表 5-4）と比較して有意な変化は認められなかった。

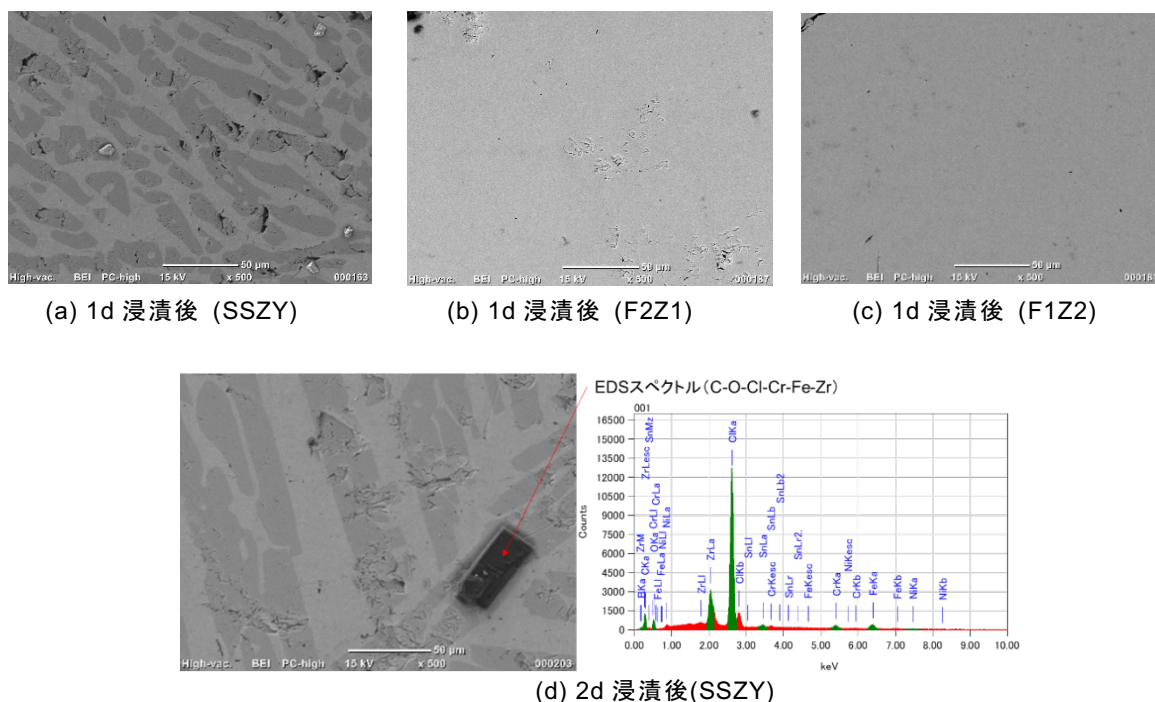


図 5-11 各固体試料の 1N HCl 水溶液浸漬後の SEM/EDS 分析結果（一例）

表 5-5 浸漬試験後の各固体試料の SEM/EDS による局所組成分析結果

固体試料 (ID)	浸漬期間	分析結果 <sup>a</sup>			
		種類 <sup>b</sup>	Cr/M	Ni/M	Zr/M
SSZY-015	1d	面分析(2)	0.22	0.10–0.11	0.97–1.0
		点分析, 明色相(3)	<0.09	0.25–0.37	2.1–2.2
		点分析, 暗色相(4)	0.27–0.29	<0.03	0.50–0.57
SSZY-005	2d	面分析(2)	0.21–0.22	0.11–0.12	1.0
		点分析, 明色相(4)	<0.07	0.27–0.39	2.1–2.4
		点分析, 暗色相(3)	0.28–0.29	0.03	0.53–0.58
F2Z1-006	1d	面分析(2)	0.31	–	0.49–0.50
		点分析, 母相(8)	0.30–0.33	–	0.44–0.56
F1Z2-003	1d	面分析(2)	–	0.29	2.0–2.1
		点分析, 母相(9)	–	0.28–0.34	1.9–2.3

Note: –, 添加無し; M = Fe + Cr + Ni.

<sup>a</sup> 測定視野間または分析点間の原子比の範囲として表示

<sup>b</sup> 測定視野数 (面分析) または測定点数 (点分析) を( ) 内に表示

### 5.3.2 各強酸溶液の適用性 (固体試料: SSZY)

硝酸溶液または塩酸溶液中での元素濃度 (Fe、Ni) の経時変化を図 5-12 に示す。浸漬期間を通して、溶解液中の Fe 及び Ni は、硝酸系よりも塩酸系の方が高い濃度を示した。また、硝酸系では、浸漬開始から 1 d 経過後の元素濃度は 0.2 ppm 程度ではほぼ一定のレベルで維持された。これに対して、塩酸系では 1 d から 2 d にかけて Ni 濃度の減少が認められるものの、4 d 通しての傾向としては、概ね時間とともに増加傾向にあることが分かった。硝酸系では一定時間経過後に溶解が抑制されることが明白となったことから、以後の試験では、塩酸系での溶解挙動を中心に調べた。

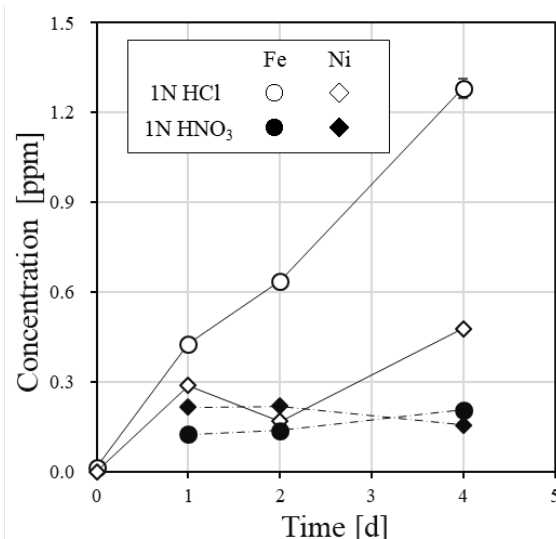


図 5-12 SSZY 試料の塩酸または硝酸中の元素濃度の経時変化 (Fe、Ni)

### 5.3.3 塩酸系での各元素の溶解挙動 (固体試料: SSZY)

浸漬開始から 2 d までの溶解液中における主要元素 (Fe、Cr、Ni、Zr) 濃度の変化を図 5-13 に示す。元素濃度については、繰返し測定時のばらつき、及び希釈操作時の定容不確かさを合成した不確かさ (1σ) を併記した (グラフ上ではほぼプロットの大きさの範囲内。以後の元素濃度分析値についても同様)。主要元素のうち、Fe、Cr、及び Zr の濃度については浸漬期間の増加とともに概ね直線的に増加した。Ni については、浸漬期間 2 d での元素濃度が浸漬期間 1 d の場合よりも低くなっており、Ni を含む沈殿物の生成が疑われた。浸漬期間 2 d 経過後の固体試料の表面には沈殿物が認められたが、その主成分は Cl 及び Zr であり、さらに少数成分として Fe 及び Cr を含んでいるものの、Ni は含まれていない (図 5-11(d)参照)。Ni を含む水溶液中では、NiO、Ni(OH)<sub>2</sub>、NiCl<sub>2</sub> 等の化合物やその水和物

(NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) が形成する可能性があるが、酸性条件での酸化物、水酸化物、塩化物の溶解度や、中性条件での水和物の溶解度は非常に高く ( $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} > 10^{-1} \text{ M}$ )、浸漬溶液中の Ni 濃度 (約 0.3 ppm ~  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) は溶解度と比較して極めて低いレベルを維持している[5-10-14]。このことから、1d から 2d にかけての Ni 濃度の低下は、浸漬期間中の沈殿形成・析出によるものではなく、当該予察試験に供した固体試料の表面性状のばらつきに起因するものと考えられる。ただし、浸漬期間 1d 経過後の固体試料と 2d 経過後の固体試料とでは局所組成に明確な違いは認められなかったことから (表 5-5 参照)、SEM/EDS では判別できない程度の深さ方向の組成の変化が Ni の溶出挙動に影響した可能性がある。

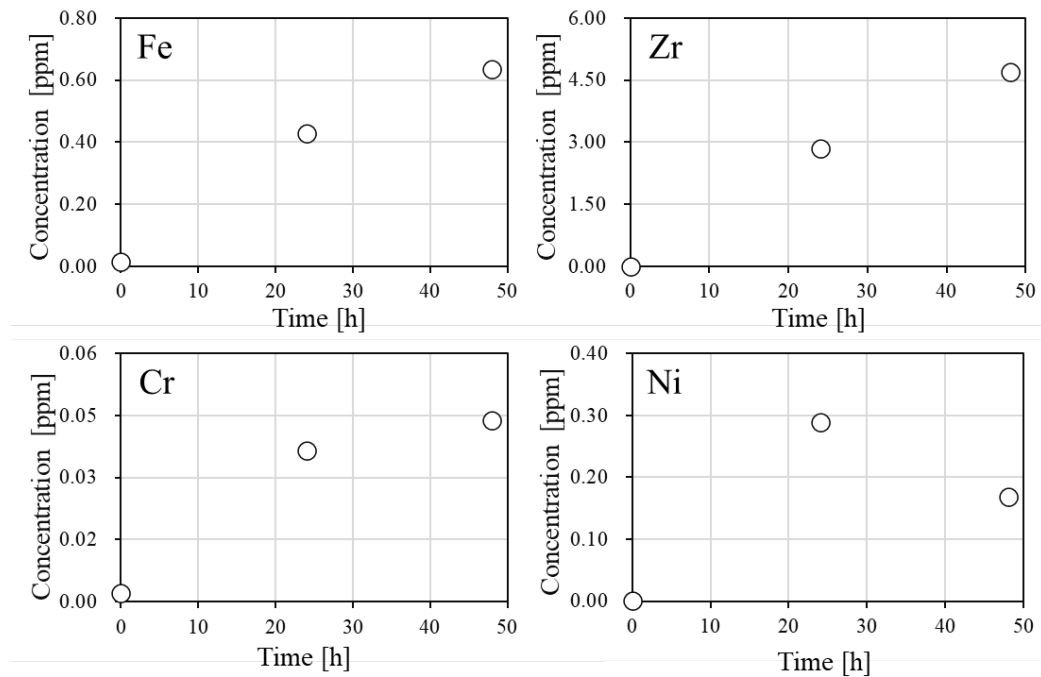


図 5-13 SSZY 型試料の 1 M 塩酸溶液中での主要元素濃度 (Fe, Cr, Ni, Zr) の経時変化

なお、2d 経過後の固体試料表面に認められた沈殿物は、沈殿物上での EDS 点分析において検出された元素の傾向から、Zr を主成分とする塩化物、オキシ塩酸塩、酸化物、水酸化物等 (少量の Fe 及び Cr を含有) を含むと推測される (5.3.1.3 及び図 5-11(d)参照)。Zr を含む水溶液中では、強酸性条件であっても、コロイド形成等により  $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$  のような非晶質の水酸化物が溶解度制限固相となり、 $\text{pH}=0$  の溶液中の Zr 濃度は  $[\text{Zr}]_{\text{tot}} \sim 10^{-3} \text{ M}$  近傍の値をとる[5-15-18]。2d までの浸漬期間において溶解液中の Zr 濃度は最大で約 4.7 ppm (約  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) まで増加しているものの、前述の  $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$  との平衡濃度には達していない。加温された条件では、溶解度制限固相として  $\text{ZrO}_2(\text{cr})$  が安定となり、強酸性条件での溶解度が  $10^{-7}$ – $10^{-6} \text{ M}$  程度まで低下する可能性がある[5-19-21]。ただし、加温による  $\text{ZrO}_2(\text{cr})$  の生成量には時間依存性があり、 $50^\circ\text{C}$  で 12d 維持した条件では溶解度の低下が僅少であることが確認されている[5-20]。本試験では  $40^\circ\text{C}$  で浸漬させており、また、浸漬期間も最大で 2d と短いことから、 $\text{ZrO}_2(\text{cr})$  の再沈殿は無視できると考えられる。HCl 水溶液では、溶液中の Zr 濃度が 0.1 M を超えるような条件においてオキシ塩酸塩の形成が報告されているが[5-22,23]、本試験での Zr 濃度は高々  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  程度であり、塩が直接析出す



るような濃度には達していない。これらの既往研究からの知見や、浸漬溶液中の Zr 濃度が直線的に増加している点を踏まえると、浸漬期間中に Zr を主成分とする沈殿が起きたとは考えにくい。この他に考えられる要因としては、浸漬期間後の試料表面の流水洗浄を行った際に、溶出した元素の除去が不十分な状態で局所的に pH が上昇し、沈殿を生じたものと推測される。

このように、表面観察や溶液分析等で得られる情報のみでは Ni 濃度が低下した要因の特定には至らなかったが、主要成分である Fe 及び Zr の濃度については時間とともに直線的に増加していることから、2 d までの浸漬期間において合金マトリックスの溶解は進行中であると判断された。ただし、溶出した Fe、Cr、Ni、及び Zr のうち、Zr は約 80 wt% を占めており、SSZY 型の平均組成 (Zr が約 60 wt%) と異なる内訳で溶出している可能性が示唆された (5.3.4 参照)。

### 5.3.4 主要元素の溶解挙動に対する複合相中の相状態の影響

複合相を構成する各相の溶解が、複合相全体の溶解にどのように影響するかを調べるため、複合相の溶解が継続していると見込まれる浸漬期間 1 d の条件において、複合相試料 (SSZY) 及び単相試料 (F2Z1、F1Z2) の規格化溶出量を評価した。

各固体試料の塩酸系での浸漬における元素濃度の分析値を表 5-6 に示す。同表の液量並びに元素濃度、幾何学的面積 (表 5-3)、及び表面/幾何面積比 (表 5-3) を用いて、式(5-2)により算出した各元素の規格化溶出量を表 5-7 及び図 5-14 に示す。規格化溶出量に付随する不確かさは、元素濃度分析値、溶液重量、幾何学的面積、表面/幾何学面積比による不確かさを合成し、同表に  $1\sigma$  として併記した (以後の規格化溶出量についても同様)。SSZY 型 (同表 No.7~8) の Fe, Cr, 及び Ni の規格化溶出量は、F2Z1 型 (同表 No.9~10) 及び F1Z2 型 (同表 No.11~12) と同程度のオーダーであった。Zr については、SSZY 型の規格化溶出量が F2Z1 型及び F1Z2 型よりも 1 桁程度大きくなった。

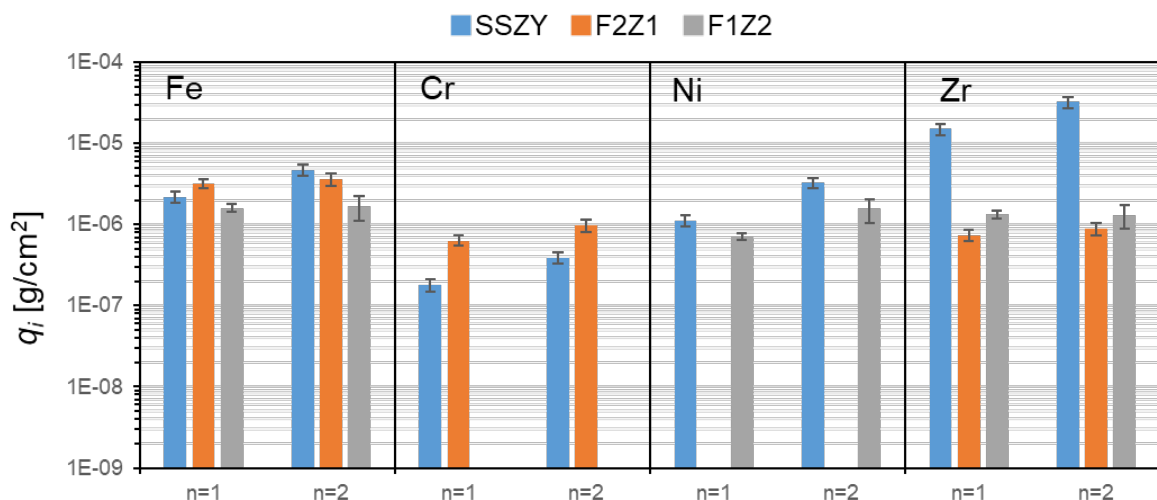


図 5-14 各固体試料からの各元素の規格化溶出量 (1N HCl 水溶液)

表 5-6 浸漬試験における液量及び元素濃度分析結果（1N HCl 水溶液）

No.	液量 $V_L$ [g]	Fe [ $\mu\text{g/L}$ ]	Cr [ $\mu\text{g/L}$ ]	Ni [ $\mu\text{g/L}$ ]	Zr [ $\mu\text{g/L}$ ]
7	30.82±0.02	210±4	18.1±0.4	101±2	1.34±0.03 ×10 <sup>3</sup>
8	30.36±0.02	428±9	36.5±0.8	289±6	2.85±0.07 ×10 <sup>3</sup>
9	30.49±0.02	300±6	58±1	—	66±2
10	30.34±0.02	338±7	88±2	—	79±2
11	30.44±0.02	134±3	—	55±1	99±2
12	30.21±0.02	157±3	—	135±3	113±2
13	30.27±0.02	15.2±0.5	2.2±0.2	1.58±0.05	<0.5

Note: — : Not measured.

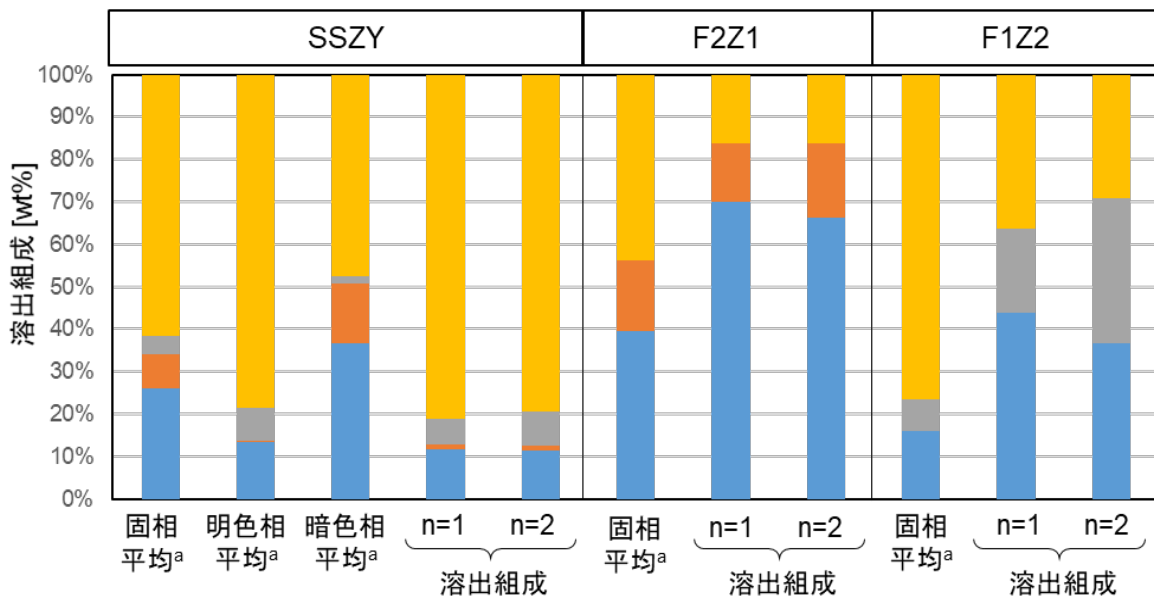
- 試験 No.と試験条件との対応は表 5-1 参照。
- 元素濃度[ $\mu\text{g/L}$ ]の不確かさは、繰返し測定時の信号のばらつき、及び希釈操作時のピペットの許容誤差の合成により求め、 $1\sigma$ として表記した。
- 液量の不確かさは、重量測定に用いた電子天秤の直線性による。

表 5-7 規格化溶出量の評価結果（1N HCl 水溶液）

No.	Fe [ $\text{g/cm}^2$ ]	Cr [ $\text{g/cm}^2$ ]	Ni [ $\text{g/cm}^2$ ]	Zr [ $\text{g/cm}^2$ ]
7	2.2±0.4 ×10 <sup>-6</sup>	1.8±0.3 ×10 <sup>-7</sup>	1.1±0.2 ×10 <sup>-6</sup>	1.5±0.2 ×10 <sup>-5</sup>
8	4.7±0.7 ×10 <sup>-6</sup>	3.9±0.6 ×10 <sup>-7</sup>	3.3±0.5 ×10 <sup>-6</sup>	3.3±0.5 ×10 <sup>-5</sup>
9	3.2±0.5 ×10 <sup>-6</sup>	6.4±0.9 ×10 <sup>-7</sup>	—	7±1 ×10 <sup>-7</sup>
10	3.7±0.6 ×10 <sup>-6</sup>	1.0±0.2 ×10 <sup>-6</sup>	—	9±2 ×10 <sup>-7</sup>
11	1.6±0.2 ×10 <sup>-6</sup>	—	7.2±0.8 ×10 <sup>-7</sup>	1.3±0.1 ×10 <sup>-6</sup>
12	1.7±0.5 ×10 <sup>-6</sup>	—	1.6±0.5 ×10 <sup>-6</sup>	1.3±0.4 ×10 <sup>-6</sup>

Note: — : Not measured.

- 試験 No.と試験条件との対応は表 5-1 参照。
- 規格化溶出量に付随する不確かさは、元素濃度分析値、溶液重量、幾何学的面積、表面／幾何学面積比による不確かさを合成し、同表に $3\sigma$ として併記した。



Note:

<sup>a</sup> SEM/EDSで求めた表面組成の平均値

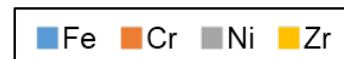


図 5-15 各固体試料の表面組成と 1N HCl 水溶液中での溶出組成の比較

元素ごとのふるまいを調べるため、溶解液中の Fe、Cr、Ni、及び Zr の合計濃度に対する各元素濃度の割合（以後、「溶出組成」という）を評価した。溶出組成の算出結果を、SEM/EDS で求めた固体試料の表面組成と比較して図 5-15 に示す。SSZY 型の溶出組成は、 $Zr > Fe > Ni > Cr$  の順で小さくなっており、複合相全体の平均組成よりも複合相中の  $Zr_2(Fe,Ni)$  相（明色相）に近い組成であった。F2Z1 型の溶出組成は、固体試料の表面組成よりも Fe の割合が高く、Cr、Zr の割合が低い。F1Z2 型の溶出組成は、固体試料の表面組成よりも Fe 及び Ni の割合が高く、Zr の割合が低い。SSZY 型と異なり、単相試料（F2Z1 型及び F1Z2 型）の溶出組成に共通する傾向として、固体試料の表面組成と比較して Zr の割合が低くなる傾向が認められた。

## 5.4 考察

### 5.4.1 複合相の溶解に対する各相の寄与の評価

単相の溶解挙動と複合相全体の溶解挙動との関連を評価するため、最も単純な仮定として、複合相の規格化溶出量が、複合相中の各相の面積割合に応じて決まると仮定し、次式によって複合相の規格化溶出量  $q_{SZ,i}$  を評価した。

$$q_{SZ,i} = a_F q_{F,i} + a_Z q_{Z,i} \quad (5-3)$$

ここで、 $q_{F,i}$  及び  $q_{Z,i}$  は、それぞれ F2Z1 型及び F1Z2 型からの成分  $i$  の規格化溶出量 [ $g\ cm^{-2}$ ] であり、表 5-7 の各単相試料の実験値を用いた。 $a_F$  は SSZY 型の表面における  $(Fe,Cr)_2Zr$ -type 相（暗色相）の面積割合である。 $a_Z$  は同じく  $Zr_2(Fe,Ni)$ -type 相（明色相）の面積割合であり、 $a_Z = 1 - a_F$  として求めた。このようにして求めた複合相に対する評価値と実測値を比較し、両者に乖離が認められる場合の要因について検討した。

1N HCl 水溶液を用いた場合の評価値を、実験値に対してプロットしたものを図 5-16 に示す。同図には、評価値に付随する不確かさとして、各単相試料の規格化溶出量の実験値に付随する不確かさ、BSE 画像解析で得られる面積割合の視野ごとのばらつきによる不確かさが想定されることから、これらを合成したものを想定し、 $3\sigma$  として示した（以後の規格化溶出量の評価値についても同様）。ここで、エラーバーの表示範囲を  $3\sigma$  とした理由は、面積割合の評価手法に関して、表面の面積割合既知の標準試料を用いた検証を行ったわけではなく、手法そのものに系統的な不確かさを含んでいる可能性を否定できないことによる。慣例的に用いられる信頼水準 95%とした場合の 2

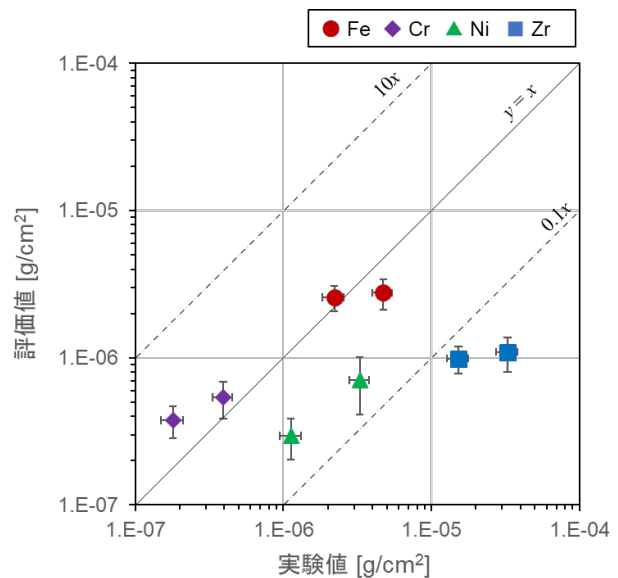


図 5-16 複合相試料の規格化溶出量の実験値と評価値の比較（1N HCl 水溶液）

$\sigma$ よりも、信頼水準を99%まで広げた場合の $3\sigma$ で代用することにより、評価値と実測値との整合を、より保守的な仮定のもとで判断することとした。各元素の実験値と評価値との整合性を比較すると、Fe及びCrについては、概ねエラーバーの範囲内で一致するが、NiとZrについては、複合相の実験値の方が評価値よりも1桁から2桁程度高くなった。このような元素ごとの評価値と実測値との整合・乖離の傾向は、浸漬試験を繰返し2回行った条件において定性的には良好な再現性が得られており、本試験体系特有の事象であることが伺えた。

Ni及びZrで実測値と評価値との乖離が見られる理由としては、浸漬溶液が強酸性でありこれらの元素に沈殿が生じる条件とは考えにくいこと(5.3.3参照)、さらに、合金相の表面組成に特段の変化が認められなかったことを踏まえると、固体試料のタイプごとに表面状態が異なっていた可能性を考慮するべきと考えられる。SSZY型の固相側の組成と溶出組成を比較すると(図5-15参照)、SSZY型からのNiとZrの溶出は、概ね複合相中の明色相( $Zr_2(Fe,Ni)$ 型)の固相の組成に合致しており、溶出組成におけるZr/(Fe+Ni)比は2.4–2.7であった。これに対してF1Z2型単相試料の溶出組成では、Zr/(Fe+Ni)比は0.26–0.36であり、複合相であるSSZY型と比較して、Zrの溶出が抑制される傾向にあった。

#### 5.4.2 表面状態の影響に係る推察

このような単相と複合相との溶出組成の差異には、各試料表面における各元素の酸化状態が影響している可能性がある。NiとZrについて認められた差異について検討するため、これら二元素の溶出に深く関与していると考えられる $Zr_2(Fe,Ni)$ 型の単相試料(F1Z2型)を対象に、X線光電子分光分析(XPS)を用いて、表面近傍における各元素の深さ方向の分布、及びその化学形態に関する情報を取得した。図5-17に、XPSで測定された、F1Z2型単相試料の最表面からの深さ方向(スパッタ時間として表現)の主要元素の分布、及び各元素の結合エネルギースペクトルを示す。同図(a)では、最表面に大気中のガス成分の吸着由来と考えられるCが認められるが、スパッタリングの早期にCは認められなくなることから、これ以降は言及せず、O、Fe、Ni、Zrのふるまいのみ述べる。同図(a)に示すように、合金の最表面付近ではO及びZr濃度が選択的に高く、Fe、Ni濃度が低いが、深さとともにZrとO濃度が減少し、バルク側ではF1Z2型の平均組成に近づいている。同図(d)に示すように、Zrに関してはO濃度の減少に応じてZrが酸化物ベースのピーク位置から金属ベースのピーク位置にシフトしていることから、最表面近傍において $ZrO_2$ を主成分とする酸化物の層が形成していると考えられる。この酸化物層は、試料断面の最表面でのみ認められることから、合金試料の前処理(切断、研磨、保管等)で大気雰囲気との接触が継続した際に、表面に形成したと考えられる。

最表面に形成する酸化物層の厚さは、合金の種類によっても異なると考えられる。Dasらが実施したFe–Cr–Ni–Zr合金相の高温水蒸気による腐食試験では、表面における $ZrO_2$ (単斜晶または正方晶)及びFe、Cr、Ni酸化物の形成が報告されている[5-24]。Liらは、水蒸気酸化を経た $Zr_2(Fe,Ni)$ 型の金属間化合物の表面のTEM観察において、表面の腐食生成物として $ZrO_2$ がアモルファス状、正方晶、立方晶、及び単斜晶の形態で存在し、さらに $(Fe,Cr)_2Zr$

型の金属間化合物と比較して  $Zr_2(Fe,Ni)$  型の酸化速度が速いことを報告している[5-25]。このような酸化被膜の形成・破れの挙動は、SUS-Zr系からなる合金相の不動態化やピット腐食といった腐食の進行に大きな影響を与えることが知られている[5-26-28]。これらの既往知見は、腐食の激しい環境下あるいは加速条件を想定したものであり、常温の大気雰囲気下で形成する酸化被膜の影響を考察する上で定量的な観点で直接反映することはできない。しかしながら、定性的には、合金中の構成相ごとに、形成する酸化被膜の厚さが異なる可能性を示唆している。すなわち、 $Zr_2(Fe,Ni)$  単相のみからなる F1Z2 型の試料と比較して、SSZY 型では  $ZrO_2$  を主成分とする酸化被膜の成長が遅い  $(Fe,Cr)_2Zr$  を含むことから全体としての被膜の成長が F1Z2 型単相の場合よりも抑制された結果、単相試料における Zr の規格化溶出量が SSZY 型よりも低められた可能性が考えられる。

※パネル(a)は Sputter time = 0 が試料最表面に相当。  
 パネル(b)-(d)では縦軸下側が試料最表面に相当

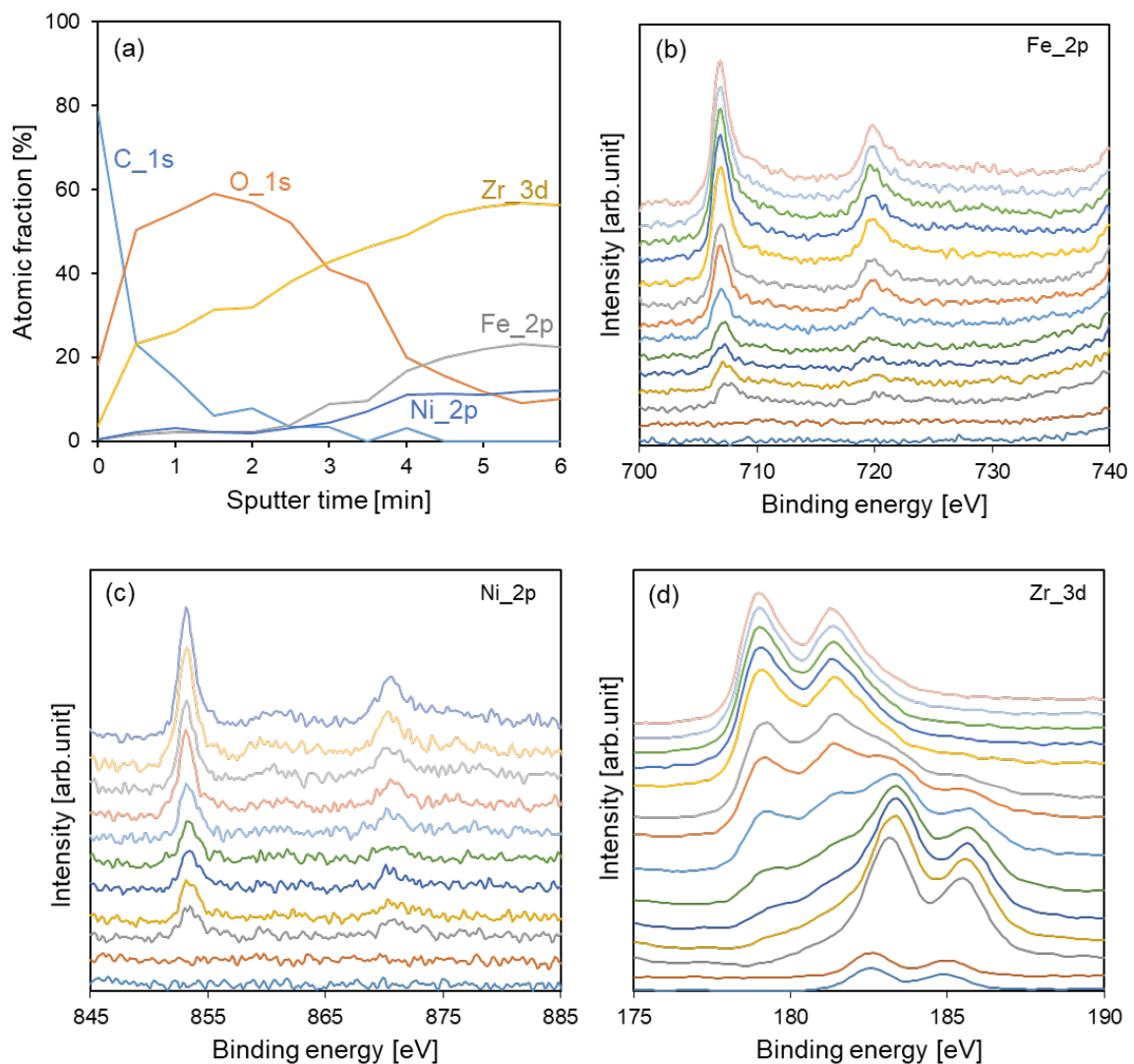


図 5-17 固体試料 (F1Z2 型) 表面深さ方向の XPS による元素測定結果 : (a), 元素組成 ; (b), Fe の結合エネルギースペクトル ; (c), 同・Ni ; (d), 同・Zr.

## 5.5 まとめ

金属デブリからの U の回収可能性を評価するため、U が固溶する母相の役割を果たすと考えられる SUS-Zry 系溶融固化物(複合相)の強酸への溶解性を、浸漬試験により調べた。まず、SUS-Zry 系溶融固化物は硝酸系での溶解は見込まれず、塩酸系で継続的な溶解を示すことが分かった。塩酸系での各元素 (Fe、Cr、Ni、Zr) の溶解は非調和的であり、複合相(固相側)の平均組成と比較して Ni 及び Zr が溶けだす比率が大きいことが分かった。これは、複合相を構成する相のうちの  $Zr_2(Fe,Ni)$  型の相が優先的に溶けだすためと考えられる。しかしながら、複合相からの各元素の溶出量は、各相からの溶出量の単純な重ね合わせのみでは説明できないことが分かった。特に、Ni と Zr は複合相を形成しない条件下で溶出が阻害される傾向にあった。これは、 $Zr_2(Fe,Ni)$  型の固相表面において Zr 酸化物の薄層が形成されており、これによる構成元素の溶出への影響の度合いが、複合相を形成する場合としない場合とで異なっていたためと考えられる。

塩酸系では、溶解自体は継続的に見込まれることから、合金のマトリックスを部分的にでも溶解させ主要なマトリックス元素 (Fe、Cr、Ni、Zr) と U との比を取ることで、合金中の U 量の概略評価につながる可能性がある。溶解工程における U 及び Pu の回収率を高めたい場合や、高精度での定量分析を目指す場合は、溶解速度及び溶解割合の向上が必須である。このためには、SUS-Zry 系表面での形成が考えられる  $ZrO_2$  の被膜を溶解させる必要があることから、4 章で述べたように、硝酸及びフッ化水素酸との併用が望ましいと考えられる。

## 参考文献（5章）

- [5-1] Iversen A, Leffler B. Aqueous corrosion of stainless steels. In: Cottis B, Graham M, Lindsay R, Lyon S, Richardson T, Scantlebury D, Stott H, editors. Shreir's corrosion. Elsevier Science; 2010. p.1802-1878.
- [5-2] Yau TL. Corrosion of Zirconium and its alloys. In: Cottis B, Graham M, Lindsay R, Lyon S, Richardson T, Scantlebury D, Stott H, editors. Shreir's corrosion. Elsevier Science; 2010. p.2094-2134.
- [5-3] Institute of Applied Energy (IAE) (2012) : Website on Information Portal for the Fukushima Daiichi Accident Analysis and Decommissioning Activities. <https://fdada.info/>
- [5-4] Hirose T, Doi S (2004) : Introduction to nuclear fuel engineering ; Focused on LWR fuel : (2) LWR fuel-1. Journal of the Atomic Energy Society of Japan, 46(6), 410-417. [in Japanese]
- [5-5] Nodaka M, Fujisawa K (2003) : Function and fabrication technologies of fuel channel. Kobe Steel Engineering Reports, 53 (3), 98-102. [in Japanese]
- [5-6] Toshiba Co. (2011) : Patent No. P2011-191145A
- [5-7] Tokyo Electric Power Company (TEPCO) (2006) : Press release, May 26, 2006. <http://www.tepco.co.jp/cc/press/06052601-j.html> [in Japanese]
- [5-8] MELCOR ver1.8.3 code manual
- [5-9] Richardson JA. Corrosion in hydrogen halides and hydrohalic acids. In: Cottis B, Graham M, Lindsay R, Lyon S, Richardson T, Scantlebury D, Stott H, editors. Shreir's corrosion. Elsevier Science; 2010. p.1207-1225.
- [5-10] Gamsjäger H, Bugajski J, Gajda T, Lemire RJ, Preis W. Chemical thermodynamics of Nickel. Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, Ed., vol. 6, Chemical Thermodynamics, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, (2005).
- [5-11] 北村 暁, 桐島 陽, 斉藤 拓巳, 澁谷 早苗, 栃山 修, 油井 三和. “高レベルおよび TRU 廃棄物地層処分の性能評価のための JAEA 熱力学データベース : コバルトおよび ニッケルの熱力学データ選定”. 日本原子力研究開発機構, 2009. JAEA-Research 2009-037.
- [5-12] Foote HW. Equilibrium in the systems, nickel chloride, cobalt chloride, cupric chloride–hydrochloric acid–water. J Am Chem Soc. 1923; 45:663-667.
- [5-13] Gayer KH, Garrett AB. The equilibria of nickel hydroxide, Ni(OH)<sub>2</sub>, in solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide at 25°. J Am Chem Soc. 1949; 71:2973-2975.
- [5-14] Rard JA. Isopiestic investigation of water activities of aqueous NiCl<sub>2</sub> and CuCl<sub>2</sub> solutions and the thermodynamic solubility product of NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O at 298.15 K. J Chem Eng Data 1992; 37: 433-442.
- [5-15] Brown PL, Curti E, Grambow B, Ekberg C. Chemical thermodynamics of Zirconium. Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development,

- Ed., vol. 8, Chemical Thermodynamics, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, (2005).
- [5-16] 藤原 健壯, 北村 暁, 油井 三和. “高レベルおよび TRU 廃棄物地層処分の性能評価のための JAEA 熱力学データベース : IV 価ジルコニウムの熱力学データの再選定”. 日本原子力研究開発機構, 2010. JAEA-Review 2009-058.
- [5-17] Thoenen T, Curti E. The PSI/Nagra chemical thermodynamic database 12/07 (Update of the Nagra/PSI TDB 01/01): data selection for Zirconium. Switzerland: Paul Scherrer Institute (PSI); 2014, (TM-44-14-04).
- [5-18] Ekberg C, Källvenius G, Albinsson Y, Brown PL. Studies on the hydrolytic behavior of Zirconium(IV). *J Sol Chem.* 2004; 33:47-79.
- [5-19] Kobayashi T, Sasaki T, Tagaki I, Moriyama H. Solubility of Zirconium(IV) hydrous oxides. *J Nucl Sci Technol.* 2007; 44:90-94.
- [5-20] Kobayashi T, Bach D, Astmaier M, Sasaki T, Moriyama H. Effect of temperature on the solubility and solid phase stability of zirconium hydroxide. *Radiochim Acta.* 2013; 101:645-651.
- [5-21] Kobayashi T, Uemura T, Sasaki T, Tagaki I, Moriyama H. The solubilities and solubility products of zirconium hydroxide and oxide after aging at 278, 313, and 333K. *Radiochim Acta.* 2016; 104:183-193.
- [5-22] Blumenthal WB. Hydrochlorides of Zirconium oxide. *J Less-Common Metals.* 1973; 30:39-46.
- [5-23] Cho HR, Walther C, Rothe J, Neck V, Denecke MA, Dardenne K, Fanghänel T. Combined LIBD and XAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids. *Anal Bioanal Chem.* 2005; 383:28-40.
- [5-24] Das N, Sengupta P, Roychowdhury S, Sharma G, Gawde PS, Arya A, Kain V, Kulkarni UD, Chakravartty JK, Dey GK. Metallurgical characterizations of Fe–Cr–Ni–Zr base alloys developed for geological disposal of radioactive hulls. *J Nucl Mater.* 2012; 420:559-574.
- [5-25] Li C, Zuo R, Li Z, Ying S, Shen B. Transmission electron microscopy investigation of Zr<sub>2</sub>(Fe,Ni) particles incorporated in the oxide film formed on a Zirconium alloy. *Thin Solid Films.* 2004; 461:272-276.
- [5-26] Abraham DP, Dietz N. Role of laves intermetallics in nuclear waste disposal. *Mater Sci Eng A.* 2002; 329-331:610-615.
- [5-27] Bairi LR, Ningshen S, Mudali K, Raj B. Microstructural analysis and corrosion behaviour of D9 stainless steel – Zirconium metal waste form alloys. *Corr Sci.* 2010; 52: 2291-2302.
- [5-28] Das N, Abraham G, Sengupta P, Arya A, Kain V, Dey GK. Microstructural analysis and corrosion behavior of zirconium-stainless steel metallic waste form. *J Nucl Mater.* 2015; 467:489-499.



## 6. 結論

福島第一原子力発電所の過酷事故では、高温下での炉心構成材料（ $\text{UO}_2$  燃料、ジルカロイ、ステンレス鋼、 $\text{B}_4\text{C}$  等）間の相互作用、冷却水の蒸発により発生した水蒸気による構造材の酸化反応等を経て、酸化物相や金属相が入り混じった燃料デブリの形成に至ったと考えられている。燃料デブリ中に存在する U や Pu の濃度や同位体比は燃料デブリの取り出し工程や保管工程における臨界評価において重要な情報であり、分析のための溶解手法の確立が不可欠である。将来的な取り出し規模の拡大に伴うサンプル取扱量の増加に対応していく場合は、ホットセル内での適用実績が豊富な硝酸をベースとした溶解手法の適用を検討しておくことが簡便性・迅速性の観点から合理的であるが、定量分析の精度を確保するためには、溶解割合の向上が課題となっている。

また、損傷炉心から取り出された後の燃料デブリの処理・処分方策については、取り出し開始後に燃料デブリの性状を分析により徐々に明らかにしつつ決定していくこととしている。既存の高レベル放射性廃棄物（再処理により U、Pu を取り除いた後のガラス固化体）の区分概念との整合性を早期に見極める観点からは、通常の軽水炉燃料の再処理で用いられる「硝酸溶解技術」に着目し、燃料デブリを対象とした場合の適用範囲を明らかにすることが有用と考えられる。

このように、分析技術の開発及び処理・処分方策の検討の双方において、燃料デブリの酸溶解特性を把握することは極めて重要なステップとなる。そこで本研究では、比較的簡便・迅速な分析プロセスの構築に資すること、及び既存の再処理技術の適用性の評価に資することを目的とし、燃料デブリ中で U 及び Pu を保持すると考えられる代表的な固相系を対象に、硝酸をベースとした酸溶解特性を把握するとともに、各固相系からの核物質（U、Pu）の回収可能性を評価した。

2 章では、現時点では炉内に存在する燃料デブリ性状が不確かである点を踏まえ、種々の条件下での熱力学平衡計算により燃料デブリの構成相を推定するとともに、酸溶解特性把握の対象として、U や Pu が選択的に分配されうる固相系を選定した。計算ではまず U のふるまいに着目し、Pu のふるまいについても既往知見をもとに議論した。計算の結果、燃料デブリ中で U が取りうる化学形は、事故進展の途中過程での鋼材成分（ステンレス鋼）の局在化や、局所的な酸素の存在割合の変化によって大きく変化することが分かった。特に、金属の Zr が残留するような低酸素割合の条件下では、高温反応の過程で金属相側に U が移行し、比較的幅広い条件下で安定な金属間化合物として  $\text{Fe}_2(\text{Zr,U})$ （Laves 相）を形成する可能性が示された。

3 章では、比較的単純な固相系として、照射済燃料（ $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  系）の硝酸溶解性に着目し、難溶性物質である  $\text{PuO}_2$  の固溶濃度（Pu 含有率： $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ 原子比）が高い条件における硝酸溶解法の適用性について論じた。高速実験炉「常陽」で照射された MOX 燃料（Pu 含有率 < 27 %、燃焼度約 40–64 GWd/t）を用い、様々な Pu 含有率の燃料に対して硝酸溶

液中での溶解割合の経時変化を調べた。速度論的モデルに基づくフィッティングにより、溶解速度の Pu 含有率依存性を調べた。その結果、Pu 含有率が 18 % よりも増加すると溶解速度が指数関数的に減少し、未照射の MOX 燃料と同様の傾向を示した。未照射 MOX 燃料においても、既往知見において、Pu 含有率が 20 % を超える条件で溶解速度が急激に減少する傾向が認められている。このような溶解速度の急激な低下は、熱力学的には  $\text{PuO}_2$  単体の硝酸への溶解反応は自発的には進まず（溶解反応の  $\Delta G_R^0$  が正の値）、Pu 含有率の増加に伴い、混合酸化物が硝酸溶解に対してより安定になることと対応している。しかしながら、照射済燃料の溶解速度は、同じ Pu 含有率での未照射 MOX 燃料と比較して高いことが分かった。照射による溶解促進のメカニズム解明には課題が残るものの、Pu 含有率が 30 % 程度までの条件であれば、実用時間内（数時間）で溶解反応が終了し、U、Pu の回収率として 99 % 以上が見込まれると考えられる。ただし、U 及び Pu の全量を確実に回収したい場合は、フッ酸添加による未溶解の  $\text{PuO}_2$  の回収が必要と考えられる。

4 章では、高温過程で生成する  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  系での熔融固化物を対象に、様々な Zr 含有率（ $\text{Zr}/(\text{U}+\text{Pu}+\text{Zr})$ 原子比）を持った酸化物固溶体試料を対象として、硝酸単独での溶解に対する適用範囲を調べるとともに、溶解割合の向上に向けた代替策について論じた。MOX 燃料の混入を想定して、 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PuO}_2$  系の固溶体試料も対象とし、Pu 含有の影響についても論じた。その結果、Zr 含有率が 30 % 程度を超えない範囲では、固相側の組成は立方晶相単相がメインであり、U、Zr、及び Pu の調和溶解、及び実用時間内での溶解終了が見込まれた。Zr 含有率がこれを超えると、U と Pu は概ね調和的に溶解するものの、Zr の溶解が抑えられるとともに、これら元素の溶解速度が大幅に低下した。これは、表面において正方晶や単斜晶といった難溶性の Zr 濃度の高い相が安定に存在するためと考えられる。以上より、硝酸単独での溶解は Zr 含有率の高い試料には適さないことが分かった。また、Zr 含有率の高い試料では微量のフッ酸添加により溶解割合が大幅に向上することが分かった。これは、 $\text{PuO}_2$  の場合と同様に、自由な HF による Zr-O 結合の破壊が促進されること、及び Zr のフッ化物錯体が安定に溶存できることに起因すると考えられる。

5 章では、金属デブリからの U の回収可能性を評価するため、U に対して母相の役割を果たすと考えられる SUS-Zry 系熔融固化物（複合相）の強酸中での溶解性を、浸漬試験により調べた。その結果、硝酸系での溶解は見込まれず、塩酸系で継続的な溶解を示すことが分かった。また、塩酸系での各元素（Fe、Cr、Ni、Zr）の溶解は非調和的であり、複合相（固相側）の平均組成と比較して、Ni 及び Zr の溶解量の比率が高くなる傾向にあった。これは、複合相を構成する相のうちの  $\text{Zr}_2(\text{Fe},\text{Ni})$  型の相の溶解を反映していると考えられる。しかしながら、複合相からの各元素の溶出量は、各相からの溶出量の単純な重ね合わせのみでは説明できないことが分かった。特に、Ni と Zr は複合相を形成しない条件下（ $\text{Zr}_2(\text{Fe},\text{Ni})$  型単相試料の場合）での溶出が阻害される傾向にあった。これは、 $\text{Zr}_2(\text{Fe},\text{Ni})$  型の固相表面において Zr 酸化物の薄層が形成されており、これによる構成元素の溶出への影響の度合いが、複合相を形成する場合としない場合とで異なっていたためと考えられる。

最後に、2章での炉内状況の推定結果と、3章から5章において各種材料の酸溶解性を把握した結果に基づき、燃料デブリの分析技術開発及び処理・処分可能性の検討の双方の観点から、福島第一原子力発電所の廃止措置に貢献できる点を整理した。

#### (1) 最適な分析前処理法の構築のための判断根拠の提供

U及びPuの大部分は酸化物固溶体として存在すると考えられ、硝酸単独での溶解液への回収率は、酸化物固溶体中のU/Pu比やU/Zr比といった、難溶性物質の含有率によって決まる。硝酸単独での溶解方法は、基本的にはU含有率の高い領域でのみ有効である。実際の燃料デブリサンプルに対して、溶解割合の向上を目的としたフッ化水素酸の添加を行うかどうかを判断する上では、携行型蛍光X線分析(XRF)、SEM/EDXやSEM/WDXなど、非破壊で元素の定性分析が可能な手段でU/Pu比やU/Zr比の多寡に関して予察的な知見を得ておく必要がある。

金属系のデブリ中にUが存在するかどうかは、事故時の炉内雰囲気や、ある程度炉心が冷却されてからの再酸化のふるまいに依存するところが大きい。金属Zrが残るような低酸素雰囲気下では、局所的な領域でのU総量に対して最大で数%のオーダーで金属相側に移行する可能性がある。この数%分のU回収率の向上に対してニーズがある場合、金属デブリに対しても溶解可能な手段について見通しを得ておく必要がある。塩酸系では溶解自体は継続的に見込まれることから、合金を部分的にでも溶解させ、主要なマトリックス元素(Fe、Cr、Ni、Zr)とUとの比を取ることで、合金中のU量の概略評価が可能になると考えられる。溶解工程におけるU、Puの回収率を高めたい場合や、高精度での定量分析を目指す場合は、溶解速度及び溶解割合の向上が必須である。このためには、SUS-Zry系表面での形成が考えられるZrO<sub>2</sub>の被膜を溶解させる必要があることから、硝酸及びフッ化水素酸との併用が望ましいと考えられる。

#### (2) 定量分析における溶解条件最適化のための技術的根拠の提供

定量分析においては、固体試料の粉碎等により比表面積を向上させた条件で溶解に供することが想定される。本研究では、幅広いZr含有率及び高Pu含有率の条件において、固相側の組成が溶解速度に与える影響を明らかにし、瞬間溶解速度(単位面積・単位時間当たりの溶解量)として整理した。様々な組成を持つ固相の溶解速度が整理できたことにより、燃料デブリ中の構成相や各相の組成といった、SEM観察やXRD等で得られる「相状態」に係る情報を参照すること、想定される構成相に見合った試薬の選択、溶解時間の設定、溶解温度のマイルド化といった、溶解条件の最適化が可能になることが期待される。

#### (3) 既存の再処理技術に基づいたU・Pu回収の実現性判断のための技術的根拠の提供

UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系を対象とした場合、Zr含有率が30%程度までの組成領域では、硝酸による溶解により当該酸化物中に含まれるU・Puのほぼ全量が実用時間内(数時間)で回収可能と考えられる。Zr含有率が30%を超える組成では、溶解割合の向上にフッ化水素酸(HF)の添加が有効であるが、Zr含有率が極端に高い固相に対してはHF添加条件であっても溶

解速度の大幅な減少が見込まれるため、溶解工程での U、Pu 回収率の低下が懸念される。既存再処理技術の適用性については、燃料デブリの分析を通して固相中の難溶性物質の含有率を評価しつつ、本研究で明らかとなった固相側の組成と溶解速度との相関関係を活用して判断していくことが望ましい。

## 謝辞

本論文は、著者の所属する国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（JAEA）における福島第一原子力発電所の廃止措置に向けた技術開発、及び高速炉燃料サイクル技術開発に係る業務の一環として実施した研究内容を、学位論文として取りまとめたものです。

本学位論文をまとめるにあたり、多くの貴重な御助言・御指導を賜りました、工学研究院 エネルギー量子工学部門の出光一哉教授、稲垣八穂広准教授、有馬立身助教、また、副査として論文の精査ならびに貴重なコメントを賜りましたエネルギー量子工学部門の安田和弘教授、地球資源システム工学部門の今井亮教授に、深く感謝の意を表します。

本研究での実験・解析を進めるにあたり、著者が所属する JAEA 核燃料サイクル工学研究所 環境技術開発センター 再処理技術開発試験部の試験チーム及び同僚の皆様におかれましては、計画策定、実験データ取得、及びデータ解析や考察等に関して多角的な視点からの議論の機会を数多く与えてくださり、技術・精神の両面で本研究の完遂には欠かせない貢献を賜りました。また、著者の所属長の面々に置かれましては、課やグループの業務が多忙を極める中、著者に学位論文執筆の機会を与えていただくとともに、完遂までの間、惜しみないサポートを賜りました。ここに、深く感謝の意を申し上げます。