

平成 29 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

フッ化技術を用いた  
燃料デブリの安定化処理に関する研究開発

成果報告書

平成 30 年 3 月

日立 GE ニュークリア・エナジー株式会社

本報告書は、文部科学省の原子力システム  
研究開発事業による委託業務として、日立G  
Eニュークリア・エナジー（株）が実施した  
平成 25-29 年度「フッ化技術を用いた燃料デ  
ブリの安定化処理に関する研究開発」の成果  
を取りまとめたものです。

## 目次

	頁
概略	x
1. はじめに	1-1
1.1 研究開発の背景	1-1
1.2 研究開発の目標	1-2
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 各年度計画	2-2
3. 業務の実施内容及び成果	3.1. 1-1
3.1 模擬デブリのフッ化試験	3.1. 1-1
3.1.1 バッチ式反応炉試験 (H25-H29)	3.1. 1-1
3.1.1.1 試験計画の検討 (H25)	3.1. 1-1
3.1.1.2 試験準備 (H25-H26)	3.1. 1-7
3.1.1.3 フッ化予備試験 (H26-H27)	3.1. 1-17
3.1.1.4 模擬デブリ調製 (H26-H28)	3.1. 1-40
3.1.1.5 模擬デブリフッ化試験 (H27-H29)	3.1. 1-66
3.1.1.6 オフガス処理の検討 (H29)	3.1. 1-93
3.1.1.7 まとめ (H29)	3.1. 1-94
3.1.2 Pu 系試験 (H26-H29)	3.1. 2-1
3.1.2.1 試験方法の検討 (H26-H27)	3.1. 2-1
3.1.2.2 Pu 系予備試験 (H28)	3.1. 2-3
3.1.2.3 Pu 系フッ化試験 (H29)	3.1. 2-10
3.1.2.4 まとめ (H29)	3.1. 2-17
3.2 残渣フッ化物の酸化物転換試験 (再委託先：三菱マテリアル)	3.2-1
3.2.1 試験計画の検討 (H25)	3.2-1
3.2.2 単成分系フッ化物の酸化物転換試験 (H25-H27)	3.2-13
3.2.3 多成分系フッ化物の酸化物転換試験 (H28-H29)	3.2-20
3.2.4 まとめ (H29)	3.2-31
3.3 熱力学的評価 (再委託先：東北大学)	3.3-1
3.3.1 試験方法の検討 (H25)	3.3-1
3.3.2 試験準備 (H25)	3.3-4
3.3.3 熱力学的試験 (H26-H29)	3.3-5
3.3.3.1 U 酸化物と Fe 及び Zr の反応性評価 (H26-H28)	3.3-5
3.3.3.2 F <sub>2</sub> 雰囲気における U 酸化物の熱天秤試験 (H26)	3.3-10
3.3.3.3 F <sub>2</sub> 雰囲気における Fe 及び Fe 酸化物の熱天秤試験 (H26)	3.3-12

3.3.3.4	F <sub>2</sub> 雰囲気における Zr 及び Zr 酸化物の熱天秤試験 (H27)	3.3-17
3.3.3.5	F <sub>2</sub> 雰囲気における U 及び Zr 酸化物の熱天秤試験 (H27-H28)	3.3-19
3.3.3.6	ギブス自由エネルギーによるフッ化反応の評価 (H26-H27)	3.3-26
3.3.3.7	ポテンシャル状態図によるフッ化反応の評価 (H28-H29)	3.3-29
3.3.3.8	$\alpha$ 線スペクトロメトリによる U 中の核種組成の確認 (H28)	3.3-31
3.3.4	まとめ (H29)	3.3-33
3.4	研究推進	3.4-1
4.	結言	4-1



表一覧

	頁
表 1-1 デブリ成分のフッ化反応性と反応生成物の揮発性	1-3
表 2-1 全体計画	2-4
表 3.1.1.2-1 デブリフッ化試験装置の機器仕様・機能	3.1.1-10
表 3.1.1.3-1 フッ素ガスベーキング及びフッ素ガス流通試験条件	3.1.1-21
表 3.1.1.3-2 Zr フッ化試験における分析項目	3.1.1-21
表 3.1.1.3-3 Zr 及び Nb フッ化試験の設定条件	3.1.1-22
表 3.1.1.3-4 Zr フッ化試験の条件（実績値）	3.1.1-23
表 3.1.1.3-5 Zr 金属フッ化試験回収物の ICP-MS による定量分析結果	3.1.1-24
表 3.1.1.3-6 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> フッ化試験の条件（実績値）	3.1.1-25
表 3.1.1.3-7 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> フッ化試験回収物の ICP-MS 分析結果	3.1.1-26
表 3.1.1.4-1 模擬デブリの組成	3.1.1-44
表 3.1.1.4-2 原料粉末分取量	3.1.1-45
表 3.1.1.4-3 試験前試料の ICP-MS/AES 分析結果	3.1.1-46
表 3.1.1.5-1 模擬デブリフッ化試験条件	3.1.1-71
表 3.1.1.5-2 模擬デブリフッ化試験条件実績値	3.1.1-73
表 3.1.1.5-3 ICP-MS/AES 分析結果	3.1.1-75
表 3.1.1.7-1 U 含有模擬デブリ調製試験結果及びフッ化試験結果のまとめ	3.1.1-95
表 3.1.2.1-1 Pu 含有模擬デブリの組成	3.1.2-2
表 3.1.2.2-1 模擬デブリフッ化試験マスバランス（装荷量と回収率、移行率）	3.1.2-4
表 3.1.2.2-2 Pu 系予備試験結果まとめと U 系フッ化試験結果との比較	3.1.2-5
表 3.1.2.3-1 Pu 系フッ化試験結果のまとめと U 系フッ化試験結果との比較	3.1.2-12
表 3.2.1-1 デブリ構成成分に着目した酸化物転換試験の候補元素	3.2-5
表 3.2.1-2 試験対象とするフッ化物の抽出結果	3.2-6
表 3.2.1-3 酸化物転換試験の全体計画	3.2-7
表 3.2.1-4 熱天秤装置の仕様	3.2-8
表 3.2.1-5 熱天秤試験条件	3.2-8
表 3.2.1-6 ボート炉試験装置の仕様	3.2-9

表 3.2.1-7	ボート炉試験条件	3.2-9
表 3.2.2-1	単成分フッ化物の酸化物転換試験結果（熱天秤）	3.2-15
表 3.2.2-2	単成分フッ化物の酸化物転換試験結果（ボート炉）	3.2-16
表 3.2.3-1	多成分フッ化物の酸化物転換試験結果	3.2-23
表 3.2.4-1	酸化物転換試験のまとめ	3.2-31
表 3.4-1	技術評価委員会の委員リスト	3.4-1

## 図一覧

	頁	
図 1-1	フッ化技術を用いたデブリ処理の概略フローと特長	1-2
図 2-1	研究開発項目及び研究開発体制	2-5
図 2-2	フッ化試験装置	2-6
図 2-3	酸化物転換試験装置	2-6
図 2-4	熱力学的評価基礎試験装置	2-6
図 3.1.1.1-1	模擬デブリフッ化試験装置の系統構成案	3.1.1-4
図 3.1.1.1-2	事故進展と生成するデブリに作用する物質	3.1.1-5
図 3.1.1.1-3	事故進展に沿って想定した模擬デブリのタイプ	3.1.1-6
図 3.1.1.2-1	デブリフッ化試験装置の系統フロー	3.1.1-12
図 3.1.1.2-2	試験装置の外観（正面全景）	3.1.1-13
図 3.1.1.2-3	試験装置の外観（側面全景）	3.1.1-13
図 3.1.1.2-4	固体の均質性の考え方	3.1.1-14
図 3.1.1.2-5	ZrO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> 系の状態図	3.1.1-14
図 3.1.1.2-6	模擬デブリの調製フロー（U-Zr系）	3.1.1-15
図 3.1.1.2-7	模擬デブリ作製条件の決定フロー	3.1.1-16
図 3.1.1.3-1	試験装置のフロー	3.1.1-27
図 3.1.1.3-2	フッ素ガスベーキング及びフッ素ガス流通試験の手順	3.1.1-28
図 3.1.1.3-3	ビデオカメラによるニッケル反応塔内部撮影状況	3.1.1-29
図 3.1.1.3-4	ニッケル反応塔断面図及び上面図、試料ボート外観写真	3.1.1-30
図 3.1.1.3-5	Zr フッ化試験におけるサンプリングポイント	3.1.1-31
図 3.1.1.3-6	予備フッ化試験の手順	3.1.1-32

図 3.1.1.3-7	Zr フッ化試験における Zr 金属の状態	3.1.1-33
図 3.1.1.3-8	Zr フッ化試験中の各部温度、ガス流量	3.1.1-35
図 3.1.1.3-9	Zr フッ化試験中の各部温度	3.1.1-35
図 3.1.1.3-10	Zr フッ化試験中の圧力、ガス流量	3.1.1-36
図 3.1.1.3-11	Zr フッ化試験後試料外観	3.1.1-36
図 3.1.1.3-12	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> フッ化試験中の反応塔内部	3.1.1-37
図 3.1.1.3-13	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> フッ化試験中の各部温度、ガス流量	3.1.1-37
図 3.1.1.3-14	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> フッ化試験後観察窓	3.1.1-38
図 3.1.1.3-15	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> フッ化試験後試料外観	3.1.1-39
図 3.1.1.3-16	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> フッ化試験後ニッケル反応塔内部外観	3.1.1-39
図 3.1.1.4-1	UO <sub>2</sub> -Fe 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-47
図 3.1.1.4-2	UO <sub>2</sub> -SUS 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-47
図 3.1.1.4-3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-48
図 3.1.1.4-4	UO <sub>2</sub> -Fe-Na 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-48
図 3.1.1.4-5	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-49
図 3.1.1.4-6	UO <sub>2</sub> -Fe-FP 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-49
図 3.1.1.4-7	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-50
図 3.1.1.4-8	UO <sub>2</sub> -Fe 塊状模擬デブリ調製フロー	3.1.1-50
図 3.1.1.4-9	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-51
図 3.1.1.4-10	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-51
図 3.1.1.4-11	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-52
図 3.1.1.4-12	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-52
図 3.1.1.4-13	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe (高温) 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-53
図 3.1.1.4-14	UO <sub>2</sub> -SiC 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-53
図 3.1.1.4-15	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状) 模擬デブリ調製フロー	3.1.1-54
図 3.1.1.4-16	UO <sub>2</sub> -Fe 及び UO <sub>2</sub> -SUS 模擬デブリ SEM/EDX 分析結果	3.1.1-54
図 3.1.1.4-17	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及び UO <sub>2</sub> -Fe-Na 模擬デブリ SEM/EDX 分析結果	3.1.1-55
図 3.1.1.4-18	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C 及び UO <sub>2</sub> -Fe-FP 模擬デブリ SEM/EDX 分析結果	3.1.1-55
図 3.1.1.4-19	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及び UO <sub>2</sub> -Fe 塊状模擬デブリ SEM/EDX 分析結果	3.1.1-56
図 3.1.1.4-20	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 及び UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe 模擬デブリ SEM/EDX 分析結果	3.1.1-56
図 3.1.1.4-21	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C 及び UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP 模擬デブリ SEM/EDX 分析結果	3.1.1-57
図 3.1.1.4-22	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe (高温) 及び UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状) 模擬デブリ SEM/EDX 分析結果	3.1.1-57
図 3.1.1.4-23	UO <sub>2</sub> -SiC 模擬デブリ金相、SEM/EDX 分析結果	3.1.1-58
図 3.1.1.4-24	UO <sub>2</sub> -Fe 及び UO <sub>2</sub> -SUS 模擬デブリ XRD 分析結果	3.1.1-59
図 3.1.1.4-25	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及び UO <sub>2</sub> -Fe-Na 模擬デブリ XRD 分析結果	3.1.1-60
図 3.1.1.4-26	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C 及び UO <sub>2</sub> -Fe-FP 模擬デブリ XRD 分析結果	3.1.1-61

図 3.1.1.4-27	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及び UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 模擬デブリ XRD 分析結果	3.1.1-62
図 3.1.1.4-28	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe 及び UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C 模擬デブリ XRD 分析結果	3.1.1-63
図 3.1.1.4-29	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP 及び UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe (高温) 模擬デブリ XRD 分析結果	3.1.1-64
図 3.1.1.4-30	UO <sub>2</sub> -SiC 及び UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状) 模擬デブリ XRD 分析結果	3.1.1-65
図 3.1.1.5-1	模擬デブリフッ化試験の手順	3.1.1-76
図 3.1.1.5-2	UO <sub>2</sub> -Fe フッ化試験結果	3.1.1-77
図 3.1.1.5-3	UO <sub>2</sub> -SUS フッ化試験結果	3.1.1-78
図 3.1.1.5-4	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フッ化試験結果	3.1.1-79
図 3.1.1.5-5	UO <sub>2</sub> -Fe-Na フッ化試験結果	3.1.1-80
図 3.1.1.5-6	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C フッ化試験結果	3.1.1-81
図 3.1.1.5-7	UO <sub>2</sub> -Fe-FP フッ化試験結果	3.1.1-82
図 3.1.1.5-8	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フッ化試験結果	3.1.1-83
図 3.1.1.5-9	UO <sub>2</sub> -Fe 塊状フッ化試験結果	3.1.1-84
図 3.1.1.5-10	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> フッ化試験結果	3.1.1-85
図 3.1.1.5-11	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe フッ化試験結果	3.1.1-86
図 3.1.1.5-12	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C フッ化試験結果	3.1.1-87
図 3.1.1.5-13	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP フッ化試験結果	3.1.1-88
図 3.1.1.5-14	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe (高温) フッ化試験結果	3.1.1-89
図 3.1.1.5-15	UO <sub>2</sub> -SiC フッ化試験結果	3.1.1-90
図 3.1.1.5-16	UO <sub>2</sub> フッ化試験結果	3.1.1-91
図 3.1.1.5-17	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状) フッ化試験結果	3.1.1-92
図 3.1.2.1-1	Pu 系模擬デブリの調製方法及びフッ化試験方法	3.1.2-2
図 3.1.2.2-1	フッ化反応炉と試料ポート	3.1.2-6
図 3.1.2.2-2	UO <sub>2</sub> -Fe 及び UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 模擬デブリ調製フロー	3.1.2-7
図 3.1.2.2-3	UO <sub>2</sub> -Fe 模擬デブリの XRD 分析結果	3.1.2-8
図 3.1.2.2-4	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 模擬デブリの XRD 分析結果	3.1.2-8
図 3.1.2.2-5	Pu 系予備試験 UO <sub>2</sub> -Fe フッ化試験結果	3.1.2-9
図 3.1.2.2-6	Pu 系予備試験 UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> フッ化試験結果	3.1.2-9
図 3.1.2.3-1	Pu 系フッ化試験装置	3.1.2-13
図 3.1.2.3-2	Pu 系フッ化試験の手順	3.1.2-13
図 3.1.2.3-3	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub> (No. 4 試料) のフッ化試験状況	3.1.2-14
図 3.1.2.3-4	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-PuO <sub>2</sub> (No. 5 試料) のフッ化試験状況	3.1.2-14
図 3.1.2.3-5	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PuO <sub>2</sub> (No. 3 試料) のフッ化試験状況	3.1.2-15
図 3.1.2.3-6	UO <sub>2</sub> -SUS-PuO <sub>2</sub> (No. 2 試料) のフッ化試験状況	3.1.2-15

図 3.1.2.3-7	UO <sub>2</sub> -Fe-PuO <sub>2</sub> (No. 1 試料) のフッ化試験状況	3.1.2-16
図 3.1.2.3-8	No. 4、5、3、2 試料の凝縮物と候補物質	3.1.2-16
図 3.2.1-1	酸化物転換の反応自由エネルギー ( $\Delta G$ ) の平衡計算結果の例	3.2-10
図 3.2.1-2	熱天秤装置の外観	3.2-11
図 3.2.1-3	ボート炉試験装置の外観	3.2-12
図 3.2.2-1	単成分フッ化物の昇温熱天秤結果の例	3.2-17
図 3.2.2-2	FeF <sub>3</sub> の転換処理前後の外観及び酸化物転換率	3.2-18
図 3.2.2-3	FeF <sub>3</sub> の転換処理前後の X 線回折結果	3.2-18
図 3.2.2-4	CaF <sub>2</sub> の転換処理前後の外観及び酸化物転換率	3.2-19
図 3.2.2-5	CaF <sub>2</sub> の転換処理前後の X 線回折結果	3.2-19
図 3.2.3-1	試薬試験①の昇温熱天秤結果	3.2-23
図 3.2.3-2	試薬試験①の転換処理前後の外観及び酸化物転換率	3.2-24
図 3.2.3-3	試薬試験①の転換処理前後の X 線回折結果	3.2-24
図 3.2.3-4	試薬試験②の昇温熱天秤結果	3.2-25
図 3.2.3-5	試薬試験②の転換処理前後の外観及び酸化物転換率	3.2-26
図 3.2.3-6	試薬試験②の転換処理前後の X 線回折結果	3.2-26
図 3.2.3-7	試薬試験③の定温熱天秤結果	3.2-27
図 3.2.3-8	試薬試験③の転換処理前後の外観及び酸化物転換率	3.2-28
図 3.2.3-9	試薬試験③の転換処理前後の X 線回折結果	3.2-28
図 3.2.3-10	フッ化炉残渣試験における定温熱天秤結果	3.2-29
図 3.2.3-11	フッ化炉残渣試験における転換処理前後の外観及び酸化物転換率	3.2-30
図 3.2.3-12	フッ化炉残渣試験における転換処理前後の X 線回折結果	3.2-30
図 3.3.1-1	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 擬二元系状態図	3.3-3
図 3.3.1-2	U-O 二元系状態図	3.3-3
図 3.3.2-1	グローブボックス内の TG-DTA 装置外観	3.3-4
図 3.3.3.1-1	UO <sub>2</sub> -Fe (1:1) 試料の還元雰囲気加熱処理前後の XRD 分析結果	3.3-7
図 3.3.3.1-2	UO <sub>2</sub> -Fe (1:1) 試料の酸化雰囲気加熱処理前後の XRD 分析結果	3.3-7
図 3.3.3.1-3	UO <sub>2</sub> -Zr (1:1) 試料の還元及び酸化雰囲気加熱処理前後の XRD 分析結果	3.3-8
図 3.3.3.1-4	UO <sub>2</sub> -Zr (1:1) 試料の Ar 雰囲気加熱処理における加熱時間の影響	3.3-8
図 3.3.3.1-5	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1:9) 試料の Ar 雰囲気加熱処理及び酸化処理後の XRD 分析結果	3.3-9
図 3.3.3.2-1	UO <sub>2</sub> 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-11

図 3.3.3.2-2	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-11
図 3.3.3.3-1	Fe 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-14
図 3.3.3.3-2	FeO 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-14
図 3.3.3.3-3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-15
図 3.3.3.3-4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-15
図 3.3.3.3-5	FeOOH 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-16
図 3.3.3.4-1	金属 Zr 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-18
図 3.3.3.4-2	ZrO <sub>2</sub> 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-18
図 3.3.3.5-1	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (9:1) 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-22
図 3.3.3.5-2	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1:1) 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-22
図 3.3.3.5-3	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1:9) 試料の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-23
図 3.3.3.5-4	UO <sub>2</sub> -Zr (1:1) 試料の 1h 加熱処理後の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-23
図 3.3.3.5-5	UO <sub>2</sub> -Zr (1:1) 試料の 2h 加熱処理後の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-24
図 3.3.3.5-6	UO <sub>2</sub> -Zr (1:1) 試料の 4h 加熱処理後の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-24
図 3.3.3.5-7	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1:9) 試料の Ar 雰囲気加熱処理後の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-25
図 3.3.3.5-8	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1:9) 試料の Ar 雰囲気加熱処理後さらに酸化処理した後の F <sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果	3.3-25
図 3.3.3.6-1	U 酸化物のフッ素によるフッ化の自由エネルギー変化	3.3-27
図 3.3.3.6-2	金属 Fe 及び Fe 酸化物のフッ素によるフッ化の自由エネルギー変化	3.3-27
図 3.3.3.6-3	金属 Zr 及び Zr 酸化物のフッ素によるフッ化の自由エネルギー変化	3.3-28
図 3.3.3.7-1	U-F <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 系及び Fe-F <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 系のポテンシャル状態図 (773K)	3.3-30
図 3.3.3.7-2	U-F <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 系及び Zr-F <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 系のポテンシャル状態図 (773K)	3.3-30
図 3.3.3.8-1	α線用半導体検出器の外観	3.3-32
図 3.3.3.8-2	試験に使用した U の α線スペクトル	3.3-32

## 略語一覧

- C&R : Check and Review (チェック・アンド・レビュー)
- CT : Cold Trap (コールドトラップ)
- FBR : Fast Breeder Reactor (高速増殖炉)
- FIC : Flow Indication Control (流量指示制御)
- FLUOREX : Hybrid Process of Fluoride Volatility and Solvent Extraction (先進再処理法)
- FP : Fission Product (核分裂生成物)
- HEPA フィルタ : High Efficiency Particulate Air Filter (高性能エアフィルタ)
- 日立GE : Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. (日立GEニュークリア・エナジー株式会社)
- ICP : Inductively Coupled Plasma (誘導結合プラズマ)
- ICP-AES : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP 発光分光分析)
- ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP 質量分析)
- JAEA : Japan Atomic Energy Agency (日本原子力研究開発機構)
- LWR : Light Water Reactor (軽水炉)
- MA : Minor Actinide (マイナーアクチニド)
- MCCI : Molten Core Concrete Interaction (溶融炉心コンクリート反応)
- MMC : Mitsubishi Materials Corporation (三菱マテリアル株式会社)
- 丸紅US、MUS : Marubeni Utility Services, Ltd. (丸紅ユティリティ・サービス株式会社)
- NFD : Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd. (日本核燃料開発株式会社)
- ODS : Oxide Dispersion Strengthened (酸化物分散強化型)
- O. G. : Offgas (オフガス)
- PFC : Perfluorocarbon (パーフルオロカーボン)
- PIC : Pressure Indication Control (圧力指示制御)
- R&D : Research and Development (研究開発)
- Rez : Research Centre Rez (チェコ原子力研究所)
- RIAR : Research Institute of Atomic Reactors (ロシア原子炉科学研究所)
- SEM/EDX : Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray spectroscopy  
(走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光法)
- SF : Spent Fuel (使用済燃料)
- SUS : Stainless Steel (ステンレス鋼)
- TG-DTA : Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis (熱重量-示差熱分析)
- XRD : X-Ray Diffraction (X線回折)

## 概略

福島第一原子力発電所事故を教訓として、将来の革新的な原子力システム、特に国内外で広く開発されている高速増殖炉（Fast Breeder Reactor：FBR）システムにおいても、重大事故への対応について検討が進められている。福島第一原子力発電所の炉心溶融事故に伴って生成した破損・溶融燃料含有物質（燃料デブリ、以下「デブリ」とする。）の保管・処理・処分方法はまだ決定していないが、重大事故で生成したデブリは、安定かつ安全に保管・処理・処分可能な形態に転換することが望ましい。デブリは、燃料成分や構造材を含む混合物や固溶体、合金から成るが、核物質や核分裂生成物等の放射性物質を含有しており、核種の含有量や化学形態等が不明確なまま保管することは、臨界管理、発熱管理等の観点から安全上のリスクが生じることになる。また、国際的対応上、核物質の計量管理も要求される。以上のことから、原子力発電所重大事故を安全に収束させるためには、デブリを管理可能な形態に安定化処理することが必要となる。

過去において、米国スリーマイル島原子力発電所2号機の事故で生成したデブリを、硝酸系の酸性水溶液で試験的に処理することが試みられたが、溶解性が悪く、デブリの処理は非常に困難であると考えられている。また、福島第一原子力発電所事故で経験した、デブリの炉外流出、コンクリート成分混入も考慮する必要がある。

このため、従来の方法では処理困難なデブリを安定な形態に転換するための処理技術の開発が必要であり、有効な手段と考えられるフッ化物揮発法を用いた処理技術を開発する意義がある。フッ素ガスは他の化学物質に比べて非常に反応活性なガスであり、あらゆる元素と反応する。このフッ素ガスをデブリに反応させることによりデブリを一旦フッ化物にし、その後酸化物に転換することにより、不純物を除去してデブリの減容を図り、核物質の計量管理を容易にし、デブリを最終的に安定かつ硝酸溶解可能な酸化物形態とする。この技術により、デブリを計量管理・長期保管・再処理・処分のいずれにも適した形態とすることが可能となる。

平成16年度から平成22年度の文部科学省公募研究でフッ化技術を用いた先進的使用済燃料再処理に関する研究開発を行い、燃料成分のフッ化挙動はほぼ把握できているので、今回の公募研究では、デブリ特有成分・組成・形態のフッ化挙動及びフッ化残渣酸化物転換挙動の把握が課題となる。

本研究開発の目的は、革新的原子力システム及び軽水炉（Light Water Reactor：LWR）等の既存原子力システムに共通する安全基盤の確保を目指し、フッ化技術を用いたデブリの安定化処理技術を開発することである。フッ化技術により、デブリの減容、計量管理容易化、安定化、硝酸溶解可能化を図り、将来の長期保管、処理、処分のいずれのシナリオにも柔軟に対応させる。また、デブリの特性、反応性を把握して、デブリから核物質を回収しやすい安全性に優れた炉内機器、構造材、コアキャッチャ等の材質に関する知見を得ることも目的の1つである。なお、新規制対応による許認可遅延のため、当初の4ヵ年計画を1年延長して5ヵ年計画とした。5ヵ年の実施内容及び成果を、以下に記載する。

### (1) 模擬デブリのフッ化試験

#### ① バッチ式反応炉試験

平成25年度に整備したフッ化反応試験装置を用い、平成26年度に機能確認のための予備試験を行うとともに、平成27年度から前年度に調製した模擬デブリの600℃におけるフッ化試験を



行った。FBRと軽水炉の重大事故で生成すると考えられる16種類のウラン (U) 含有模擬デブリのフッ化試験により、99%以上のUが $UF_6$ となって揮発して91%以上コールドトラップ (Cold Trap : CT) で回収されること、主要不純物である鉄 (Fe) やジルコニウム (Zr) のフッ化物は不揮発性で7.5%以下しかCTへ移行しないことが明らかとなった。その結果、Uから大部分の不純物を分離できる見通しが得られた。

## ② Pu 系試験

平成 26 年度から試験機関調整を含む試験準備を行い、平成 28 年度に U 含有模擬デブリを用いた予備試験、平成 29 年度にプルトニウム (Pu) 含有模擬デブリのフッ化試験を行った。その結果、U 試験については上記①と同様の結果が得られることが分かった。Pu 試験については、Pu 共存下でもフッ化揮発過程で U から大部分の不純物を分離できること、Pu 揮発率向上と配管閉塞対策が課題であることが分かった。

## (2) 残渣フッ化物の酸化物転換試験 (再委託先:三菱マテリアル)

デブリをフッ化処理した際に不揮発性残渣として残留するフッ化物を対象に、高温加水分解法による酸化物への転換挙動を把握した。その結果、NaF、KF は融点付近 (800~1000°C) で揮発すること、 $MgF_2$ 、 $FeF_3$ 、 $AlF_3$ 、 $ZrF_4$  は 800~1000°Cで全量酸化物に転換されること、 $CaF_2$ 、 $SrF_2$ は単独では全量酸化物転換が困難だが Fe や Zr が共存すると 1200°Cで混合酸化物に転換されることが分かった。

## (3) 熱力学的評価 (再委託先:東北大学)

熱天秤による基礎試験も行い熱力学的評価を実施した。U-Fe 系のフッ化挙動については、 $UO_2$ は  $UO_2F_x$  経由、 $U_3O_8$  は一段反応で  $UF_6$  として揮発すること、Fe、Fe 酸化物、Fe 水酸化物は  $FeF_2$  経由で  $FeF_3$  を生成することが分かった。また、U-Zr 系については、 $ZrF_4$  も揮発する傾向を示すこと、 $UO_2-ZrO_2$  は  $ZrOF_2$  や固溶体生成によりフッ化揮発が抑制されるが酸化による相分離でフッ化揮発する可能性が示された。

## (4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究計画や研究結果に関して広く意見を聴きながら研究を進めるため 13~14 名の外部有識者から構成される技術評価委員会を 2 回/年の頻度で開催した。

以上、5 ヶ年の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

今後の展望としては、今回基礎的な成立性を確認できたので、課題として抽出された、 $ZrO_2$  リッチ模擬デブリや熔融炉心コンクリート反応 (Molten Core Concrete Interaction : MCCI) 模擬デブリのフッ化試験、Pu の揮発回収挙動・方法の解明・確立、装置や試料のスケールアップ、実機全体システムの設計及びマスバランスの評価等を行い、実現性の高いプロセス、システムを構築していく。

## 1. はじめに

### 1.1 研究開発の背景

本研究は、革新的原子力システム及び軽水炉等の既存原子力システムに共通する安全基盤技術に関する研究開発である。

福島第一原子力発電所事故が発生したことにより、将来の革新的原子力システム、特に国内外において広く研究開発が進められている FBR システムにおいても、福島第一原子力発電所を含めた過去の重大事故を教訓・参考にして、炉心溶融事故対応について検討する必要性が生じた。

福島第一原子力発電所の炉心溶融事故に伴って生じたデブリをどのように保管・処理・処分するかは、現時点では決まっていないが、安定かつ安全に保管・処理・処分可能な形態に転換することが望ましい。デブリは、燃料成分や構造材を含む混合物や合金から成るが、核分裂性核種（U、Pu）及び高い発熱性や放射能を有する核分裂生成物（Fission Product：FP）、マイナーアクチニド（Minor Actinide：MA）を含有しており、核種の含有量や化学形態等が不明確なまま保管することは、臨界管理、発熱管理等の観点から安全上のリスクが生じることになる。また、国際的対応上、核物質の計量管理も要求される。以上のことから、原子力発電所事故を安全に収束させるためには、デブリを管理可能な形態に安定化処理することが必要となる。

過去において、米国スリーマイル島原子力発電所 2 号機の事故で生成したデブリを硝酸系の酸性水溶液で試験的に処理することが試みられたが溶解性が悪く、デブリの処理は非常に困難であると考えられている。また、福島第一原子力発電所事故によるデブリには、海水注入に伴う海水塩やコンクリート成分も不純物として含まれていると予想されており、スリーマイル島原子力発電所のデブリ以上に処理が困難であると考えられている。さらには、保管時の腐食も予想される。

このため、従来の方法では処理困難なデブリを安定な形態に転換するための処理技術の開発が必要であり、有効な手段と考えられるフッ化物揮発法を用いた処理方法の開発を進める意義がある。フッ素ガスは他の化学物質に比べて非常に反応活性なガスであり、あらゆる元素と反応する。フッ素ガスをデブリに反応させてデブリを一旦フッ化物にし、その後酸化物に転換することにより、不純物を除去してデブリの減容を図り、核物質の計量管理を容易にし、デブリを最終的に安定かつ硝酸溶解可能な酸化物形態とする。このフッ化技術により、デブリを計量管理・長期保管・再処理・処分のいずれにも適した形態とすることが可能となる。

本処理技術は、上記の通り種々物質の保管・処理・処分に適用可能なことから、既存の軽水炉炉心溶融事故後のデブリ処理だけでなく、軽水炉と炉型や燃料形態の異なる革新炉で生じたデブリの処理にも適用可能な技術である。原子炉溶融事故を起こさないための対策は当然必要であるが、万が一炉心溶融事故が発生しデブリが生じたとしても、安定かつ安全に処理・保管できる技術を有していることは、今後の原子力システムの安全確保上重要である。

また、昨今重大事故時の安全性に優れた炉内材料やコアキャッチャが提案されているが、燃料成分との反応性に関する知見や万一のデブリ発生時に核物質を計量あるいは分離回収しやすい材質を、本研究開発を進めることにより明確化することができる。

## 1.2 研究開発の目標

本研究開発では、これまで文部科学省公募研究で先進的な使用済燃料再処理技術として開発してきたフッ化物揮発法の各種開発成果及び試験設備を活用し、同法によるデブリ処理技術を開発し、炉心溶融事故後の収束に資するものである。フッ化物揮発法を用いたデブリ処理の概略プロセスフローを図 1-1、デブリ成分のフッ化反応性と反応生成物の揮発性を表 1-1 に示す。表 1-1 よりデブリ成分はフッ素  $F_2$  と反応して高・中・低・不揮発性のフッ化物となり、図 1-1 に示す処理フローで中揮発性の U、Pu を大部分の他成分から分離できることが分かる。すなわち、デブリの減容と計量管理容易化を同時に達成できる。また、安定かつ硝酸溶解可能な酸化物への転換により、将来の処理処分シナリオ（長期保管、廃棄体化後処分、再処理）に柔軟に対応できる。ただし、実際の多成分デブリへの適用性は不明である。

本研究開発の目標は、(1) 模擬デブリのフッ化試験、(2) 残渣フッ化物の酸化物転換試験、(3) 熱力学的評価を実施し、本処理方法の成立性を明らかにすることである。本研究開発では、福島第一原子力発電所の事故からの復旧・復興に向けた研究開発の状況、特に日本原子力研究開発機構（Japan Atomic Energy Agency : JAEA）が主体となり実施されているデブリ特性把握・処理に係わる研究開発と連携を図って進めていくために、期に 1 回程度、JAEA、電力会社、大学等の外部有識者による技術評価委員会を設けて、研究の計画及び成果のチェック・アンド・レビュー（Check and Review : C&R）を受け、より実効的な開発を進める計画である。

また、核燃料及び放射性物質の取扱いや乾式フッ化処理の要素技術開発は、今後の使用済燃料の処理、廃炉・廃止措置等における除染処理等へも適用可能であり、将来の原子力に係わる処理技術や研究者、技術者の維持・育成への貢献も目指す。

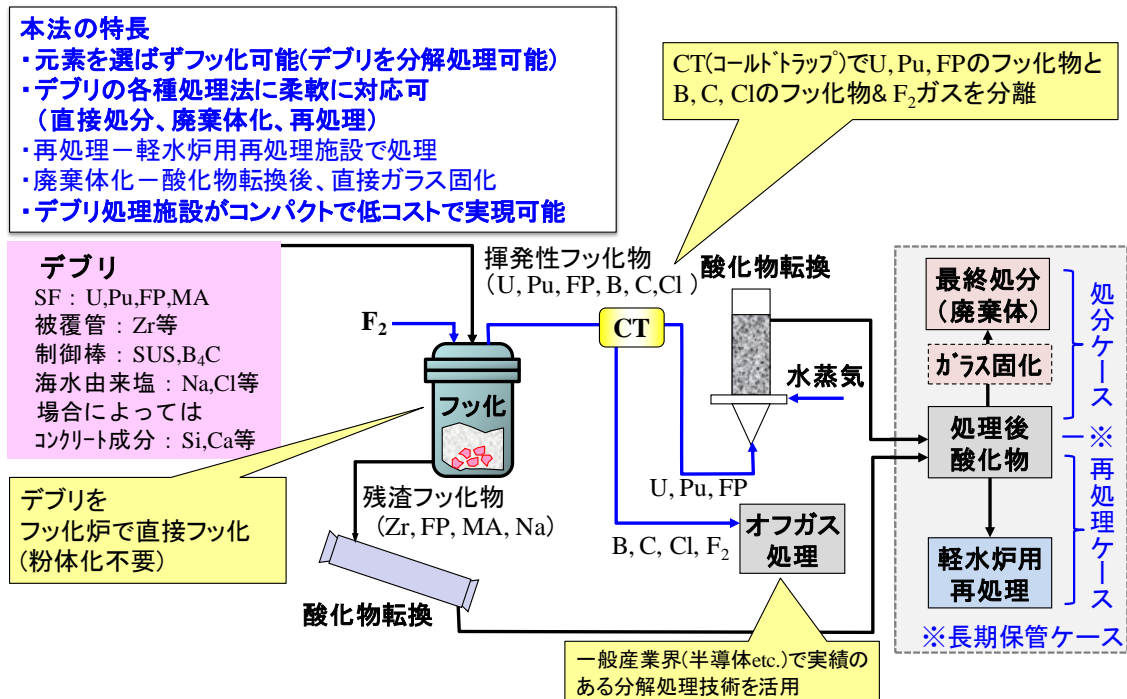


図 1-1 フッ化技術を用いたデブリ処理の概略フローと特長

表 1-1 デブリ成分のフッ化反応性と反応生成物の揮発性

起源	区分		熱力学的判定	反応式	ΔG(900K) kJ/mol	ΔG(600K) kJ/mol	フッ化物沸点 * ℃
	グループ	元素					
燃料成分	U, Pu	U	進行	$UO_2+3F_2 = UF_6 + O_2$	-969.739	-1001.069	56.5
		Pu	進行	$PuO_2+3F_2 = PuF_6 + O_2$	-663.408	-695.347	62.2
		UO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub>	進行	$(U_xPu_y)O_{2(x+y)} + 2(x+y)F_2 = xUF_6 + yPuF_6 + (x+y)O_2$	データなし(実燃料試験実績有)		-
	FP	Cs	進行	$0.5Cs_2O + 0.5F_2 = CsF + 0.25O_2$	-353.064	-362.655	1231
		Sr	進行	$SrO + F_2 = SrF_2 + 0.5O_2$	-563.848	-583.731	2460
		Nd	進行	$0.5Nd_2O_3 + 1.5F_2 = NdF_3 + 0.75O_2$	-683.563	-712.396	2327
デブリ特徴成分	冷却材	Na	進行	$Na + 0.5F_2 = NaF$ $0.5Na_2O + 0.5F_2 = NaF + 0.25O_2$	-480.302 -335.537	-511.687 -345.288	1704
		Pb	進行	$Pb + F_2 = PbF_2$	-529.479	-571.567	1293
		Bi	進行	$Bi + 1.5F_2 = BiF_3$	-690.88	-761.867	900(BiF <sub>5</sub> :230)
	被覆管構造材	Fe	進行	$2Fe + 3F_2 = 2FeF_3$	-1678.032	-1808.43	927(mp>1000)
		Ni	進行	$Ni + F_2 = NiF_2$	-511.599	-557.17	1750(昇華>1000)
		Cr	進行	$Cr + F_2 = CrF_2$	-657.26	-695.838	>1300(CrF <sub>4</sub> :400)
	被覆材	Zr	進行	$ZrO_2 + 2F_2 = ZrF_4 + O_2$ $Zr + 2F_2 = ZrF_4$	-685.119 -1613.85	-724.799 -1709.77	918(mp:1202) ZrF <sub>4</sub> ~600(昇華)
		C	進行	$C + 2F_2 = CF_4$	-787.271	-833.099	-129
	制御棒	SiC	進行	$SiC + 4F_2 = SiF_4 + CF_4$	-2217.36	-2304.28	SiF <sub>4</sub> :-86
		B <sub>4</sub> C	進行	$B_4C + 8F_2 = 4BF_3 + CF_4$ $B_2O_3 + 3F_2 = 2BF_3 + 1.5O_2$	-5052.83 -1125.734	-5172.76 -1090.678	BF <sub>3</sub> :-100
	コンクリート	Si	進行	$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$	-738.207	-728.989	-86
		Ca	進行	$CaO + F_2 = CaF_2 + 0.5O_2$	-524.183	-542.912	2533
		Al	進行	$0.5Al_2O_3 + 1.5F_2 = AlF_3 + 0.75O_2$	-572.876	-602.224	1537(mp:1291)
	燃料と被覆管	Fe-UO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub>	不明	$(Fe_zU_xPu_y)O_{2(x+y)} + \{3(x+y)+3/2z\}F_2 = xUF_6 + yPuF_6 + zFeF_3 + (x+y)O_2$	データなし		-
		Zr-UO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub>	不明	$(Zr_zU_xPu_y)O_{2(x+y)} + \{3(x+y)+2z\}F_2 = xUF_6 + yPuF_6 + zZrF_4 + (x+y)O_2$	データなし		-
多成分	U/Pu+種々成分	不明	データなし	データなし		-	

\* mp:融点、    :高揮発性、    :中揮発性、    :低揮発性、    :不揮発性

## 2. 業務計画

### 2.1 全体計画

研究開発項目と体制を図2-1に示す。本研究開発では、(1)模擬デブリのフッ化試験、(2)残渣フッ化物の酸化物転換試験、(3)熱力学的評価、(4)研究推進の4項目を日立GEニュークリア・エナジー(株)(Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. : 日立GE)が研究代表機関となり、三菱マテリアル(株)(Mitsubishi Materials Corporation : MMC)と東北大学が連携機関として参画する。当初は4ヵ年計画だったが、新規制対応による許認可遅延により平成26年度より5ヵ年計画に変更した。変更後の全体計画と分担を表2-1に示し、実施内容について以下説明する。

#### (1) 模擬デブリのフッ化試験

##### ① バッチ式反応炉試験

Uを含む模擬デブリをバッチ式反応炉に装荷し、600℃程度まで昇温し、フッ素ガスを導入することにより、模擬デブリをフッ化する。揮発性フッ化物は、吸着剤またはコールドトラップで回収し、分析を行う。また、フッ化試験後のフッ化残渣についても回収し、分析を行う。これら分析結果から模擬デブリのフッ化特性を評価する。本試験では、前公募研究[1、2]で整備した試験装置(図2-2)を活用し、種々組成・形状の模擬デブリのフッ化挙動を評価する試験を実施する。今回の公募では、デブリフッ化用のバッチ式反応炉は新規に整備するが、それ以外のフッ素導入機構、揮発性フッ化物の回収・精製系、フッ素ガス処理系等の設備は上記試験装置を活用する。本試験は、前公募[1、2]でフッ化・精製試験を実施した実績のある日本核燃料開発株式会社(Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd. : NFD)で請負試験として実施する。模擬デブリの調製についても、核燃料取扱い実績の豊富なNFDにて実施する。試験計画立案、試験結果評価等は、日立GEが行う。

模擬デブリの組成・調製条件等については、別途実施されている炉心溶融事象進展の評価や、JAEA等におけるデブリ特性評価等のR&D(研究開発: Research and Development)の成果を反映していき、FBRで生成すると予想されるデブリや福島第一原子力発電所で生じたデブリを極力模擬したものとし、本研究開発で実施を計画している技術評価委員会において、専門家の意見、情報を踏まえて実施していく。

##### ② Pu系試験

本開発項目では、Puの挙動を評価するためPu含有模擬デブリのフッ化試験を実施し、Pu含有によるデブリフッ化挙動への影響評価を行う。計画当初はロシア原子力研究所(Research Institute of Atomic Reactors : RIAR)で請負試験として実施する計画だったが、平成27年度にロシア国内規制強化により試験実施困難となったため、試験場所をチェコ原子力研究所(Research Centre Rez : Rez)に変更し実施する。試験計画立案、試験結果評価等は、日立GEが行う。以上の(1)①②の項目は、日立GEが担当する。

#### (2) 残渣フッ化物の酸化物転換試験(再委託先:三菱マテリアル)

本項目では、残渣フッ化物の酸化物転換挙動を評価する試験を実施する。本試験では、前公募[1、2]で整備したボート炉試験装置及び示差熱天秤装置(図2-3)を活用し、分析評価を実

施する。本項目は、MMC が担当する。

### (3) 熱力学的評価（再委託先：東北大学）

本項目では、デブリのフッ化プロセスの熱力学的評価及びフッ化挙動評価を行う。評価に当たっては、文献データだけでなく、基礎試験を実施し、必要なデータを取得する。本試験では、前公募[1]で整備した熱分析装置（図 2-4）を活用し、評価を実施する。また、上記(1)の結果についても、基礎試験結果も踏まえて熱力学的評価及びフッ化挙動評価を行う。本項目は、東北大学が担当する。

### (4) 研究推進

本研究開発全般の推進に当たって、電力会社、大学、JAEA 等の産学官の有識者 10 数名から構成される技術評価委員会を組織し（事務局は日立GE。）、期に 1 回、年に 2 回程度開催し、本開発の計画、成果等について適宜レビューしてもらい、開発に反映する。

## 2.2 各年度計画

### (1) 模擬デブリのフッ化試験（担当機関：日立GE）

#### ・平成 25 年度

バッチ式フッ化試験のための試験装置の構成、試験項目、試験方法を決定して、フッ化反応試験装置の設計・製作を行うとともに昇温性等の機能を確認する。また、フッ化試験に用いる模擬デブリの調製方法を決定する。

#### ・平成 26 年度

①バッチ式反応炉試験：平成 25 年度に製作したフッ化反応試験装置を用いて、フッ素流通、コールド試料フッ化等の予備試験を実施するとともに、平成 27 年度に実施予定の模擬デブリフッ化試験で使用する主要成分含有模擬デブリの調製を行う。

②Pu 系試験：ウラン含有模擬デブリの調製・フッ化試験方法の検討結果を把握した上で、ロシアでの試験に用いるプルトニウム (Pu) 含有模擬デブリの調製・フッ化試験方法及び試験装置について検討し、平成 27 年度に実施する Pu 系試験の準備を行う。

#### ・平成 27 年度

①バッチ式反応炉試験：平成 25 年度に製作したフッ化反応試験装置を用いて、平成 26 年度に調製した主要成分含有模擬デブリのフッ化試験を行うとともに、平成 28 年度に実施予定の模擬デブリフッ化試験で使用する多成分含有模擬デブリの調製を行う。

②Pu 試験：Pu 系試験の準備として、Pu を含む模擬デブリの調製及びフッ化試験を実施する施設の再検討作業を行う。

#### ・平成 28 年度

①バッチ式反応炉試験：フッ化反応試験装置を用いて、平成 27 年度に調製した多成分含有模擬デブリのフッ化試験を行うとともに、平成 29 年度に実施予定の模擬デブリフッ化試験で使用する多成分含有模擬デブリの調製を行う。

②Pu 系試験：平成 26 年度及び平成 27 年度の検討結果を参考に、Pu 系フッ化試験装置を準備して予備試験を実施するとともに、Pu を含む模擬デブリの調製を行う。

#### ・平成 29 年度

- ①バッチ式反応炉試験：フッ化反応炉試験装置を用いて、平成 28 年度に調製した多成分含有模擬デブリのフッ化試験を行うとともに、評価まとめを行う。
- ②Pu 系試験：平成 28 年度に準備した Pu 系フッ化試験装置を用いて、平成 28 年度に調製した Pu を含む模擬デブリのフッ化試験を行うとともに、評価まとめを行う。

### (2) 残渣フッ化物の酸化物転換試験（再委託先：三菱マテリアル）

- ・平成 25 年度

模擬フッ化残渣を用いた酸化物転換試験の計画を立てる。また、熱天秤等によりフッ化物の酸化物への転換挙動を確認する。

- ・平成 26 年度

平成 25 年度決定した酸化物転換試験計画に基づき、模擬フッ化残渣（コールド試料のフッ化残渣）の酸化物転換試験を行い、模擬フッ化残渣の酸化物への転換挙動を確認する。

- ・平成 27 年度

主要成分含有模擬フッ化残渣の酸化物転換試験を行い、模擬フッ化残渣の酸化物への転換挙動を確認する。

- ・平成 28 年度

多成分含有模擬フッ化残渣の酸化物転換試験を行い、模擬フッ化残渣の酸化物への転換挙動を確認する。

- ・平成 29 年度

多成分含有模擬フッ化残渣の酸化物転換試験を行い、模擬フッ化残渣の酸化物への転換挙動を確認するとともに、評価まとめを行う。

### (3) 熱力学的評価（再委託先：東北大学）

- ・平成 25 年度

デブリ構成成分のフッ化基礎挙動評価試験の計画を立てる。また、フッ化挙動評価試験に必要なグローブボックス等を据え付け、気密性等の機能を確認する。

- ・平成 26 年度

平成 25 年度に決定したフッ化基礎挙動評価試験計画に基づき、デブリ構成成分のフッ化基礎挙動評価試験を行い、フッ化反応を熱力学的に評価する。

- ・平成 27 年度

デブリ構成成分のフッ化基礎挙動評価試験を行い、フッ化反応を熱力学的に評価する。

- ・平成 28 年度

デブリ構成成分のフッ化基礎挙動評価試験を行い、フッ化反応を熱力学的に評価する。

- ・平成 29 年度

デブリ構成成分のフッ化反応の熱力学的な評価をまとめる。

### (4) 研究推進（担当機関：日立GE）

- ・平成 25 年度～平成 29 年度

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、広く意見を聴きながら研究を進めるため委員会を開催する。

参考文献

- [1] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 16～19 年度文部科学省革新的原子力システム技術開発公募事業「フッ化技術を用いた次世代高経済性再処理法に関する技術開発」総合報告書（平成 20 年 3 月）
- [2] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 20～22 年度文部科学省原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた自在性を有する再処理法に関する研究開発」総合報告書（平成 23 年 3 月）

表 2-1 全体計画

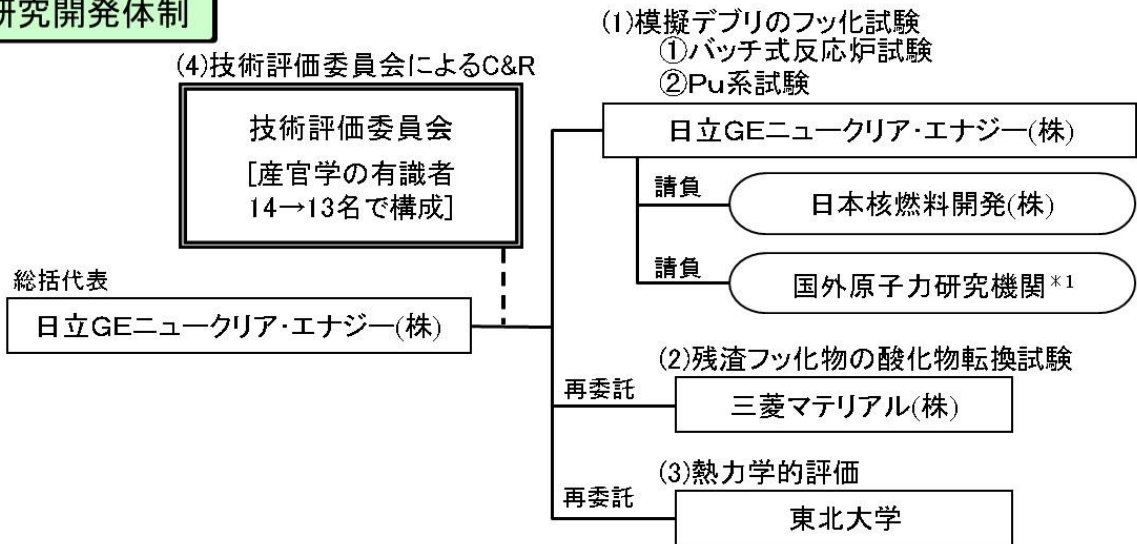
研究開発項目	平成 25 年度	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	平成 29 年度
(1) 模擬デブリのフッ化試験 [日立GE] ①バッチ式反応炉試験	試験装置整備	フッ化予備試験及び模擬デブリ調製	主要成分含有模擬デブリフッ化試験	多成分含有模擬デブリフッ化試験	多成分含有模擬デブリフッ化試験及び評価まとめ
②Pu 系試験		試験準備	試験準備 (試験施設再検討作業)	Pu デブリ調製及び予備試験	Pu 試験及び評価まとめ
(2) 残渣フッ化物の酸化物転換試験 [三菱マテリアル]	模擬残渣酸化物試験	フッ化残渣予備酸化物転換試験	主要成分含有フッ化残渣酸化物試験	多成分含有フッ化残渣酸化物試験	多成分含有フッ化残渣酸化物試験及び評価まとめ
(3) 熱力学的評価 [東北大学]	試験装置整備	基礎試験及び試験結果評価	基礎試験及び試験結果評価	基礎試験及び試験結果評価	評価まとめ
(4) 研究推進 [日立GE]	技術評価委員会の開催	技術評価委員会の開催	技術評価委員会の開催	技術評価委員会の開催	技術評価委員会の開催
(△：技術評価委員会開催)	まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価



研究開発項目

- (1) 模擬デブリのフッ化試験・・・バッチ式反応炉試験、Pu系試験
- (2) 残渣フッ化物の酸化物転換試験
- (3) 熱力学的評価
- (4) 技術評価委員会によるC&R

研究開発体制



\*1: H26: ロシア原子炉科学研究所 (RIAR)、H28.29: チェコ原子力研究所 (Rez)。  
(H27以降RIARでのPu系試験実施が困難になったため、他機関での実施の可能性について調査・検討した上で、H28以降Rezで実施することとした。)

図 2-1 研究開発項目及び研究開発体制

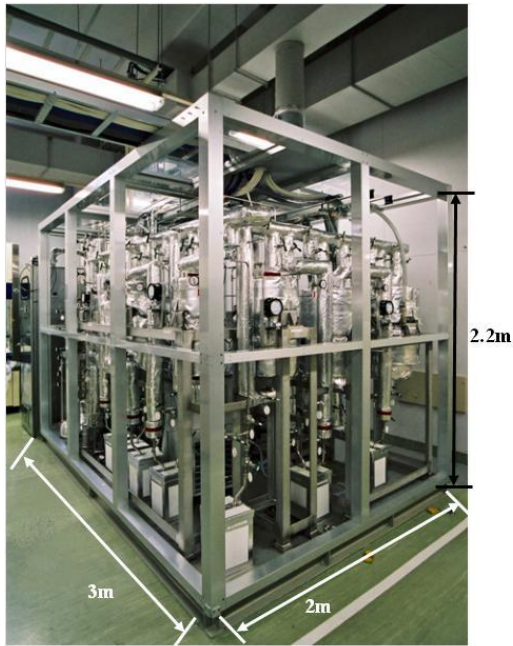
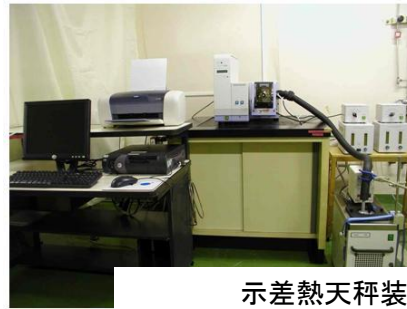


図 2-2 フッ化試験装置



ボート炉試験装置



示差熱天秤装置

図 2-3 酸化物転換試験装置

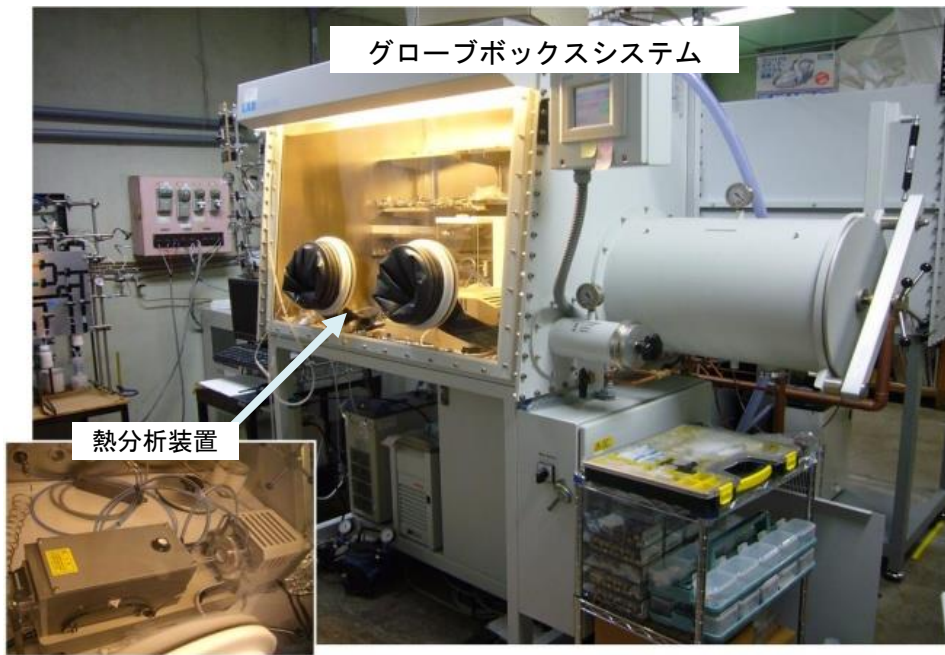


図 2-4 熱力学的評価基礎試験装置

### 3. 業務の実施内容及び成果

#### 3.1 模擬デブリのフッ化試験

##### 3.1.1 バッチ式反応炉試験 (H25-H29)

###### 3.1.1.1 試験計画の検討 (H25)

###### (1) 試験対象

本研究の目的は、デブリを既知の安定な形態に転換するためのフッ化技術の開発である。すなわち、デブリを一旦フッ化物に転換した後、安定かつ硝酸溶解可能な酸化物に転換する方法であるが、このフッ化過程において、核燃料物質である U と Pu が揮発性フッ化物になることにより、フッ化残渣の主なデブリ成分である Fe や Zr と分離され、核物質の計量管理を容易にし、かつ全体としてデブリを減容できることを想定している。

デブリのような主として酸化物から成る物質から U と Pu をフッ化により分離回収する手法としては、フッ化物揮発技術を用いた使用済燃料再処理法として研究されている[1、2、3]。このうち、FLUOREX (Hybrid Process of Fluoride Volatility and Solvent Extraction) 再処理法では、大部分の U をフッ化揮発分離しており、デブリから U と Pu を全量フッ化揮発分離する本デブリ処理法と非常に類似しており、参考となる。特に、500～600℃の温度で、フッ化反応が進行し、純ニッケル (Ni) 材料が十分な耐食性を有すること、及び使用済燃料の主要成分のフッ化挙動がほぼ分かっていることは、有益な既知情報である。

一方、デブリ特有成分のフッ化挙動は未知であるとともに、FLUOREX 法で対象とする使用済燃料は性状が明確で粉体への破碎が可能であるのに対し、本事業で対象とする燃料デブリは性状や破碎可能性が不明であり、塊状デブリの処理も想定する必要がある。また、FLUOREX 法では Pu 及び他の使用済燃料成分から大部分の U を揮発分離して高純度化するが、本デブリ処理法では Pu と U を同時に揮発して高純度化を必要としないことである。すなわち、デブリ処理法では、フッ化反応部を塊状の固体に適用可能な形式とし、Pu を残渣側ではなく U とともに揮発回収する簡単なシステム構成とする。

塊状デブリをフッ化する場合には、FLUOREX 法で使用したフレーム炉ではなくデブリを静置する型の反応装置を用いれば対応可能と考える。また、 $UF_6$  より低揮発性で不安定な  $PuF_6$  を  $UF_6$  とともに揮発させるためには、FLUOREX 法で使用したフレーム炉下部の  $PuF_6$  分解部やガス系の  $UO_2F_2$  を反応剤とする Pu トラップを削除する必要がある。さらに、 $UF_6$  高純度化用の主要トラップを削減可能であり、システムを簡素化できる。

以上、上記検討により、本試験の試験対象として把握された観点は次の4点である。

- 1) 600℃程度での模擬デブリのフッ化試験により U が分離されることを確認する。
- 2) 塊状デブリを想定し、試料固定型炉、ポット型炉等を用いる。
- 3) Pu やデブリ特有成分の揮発を想定し、ガス系を簡素化する。
- 4) Pu と U を一括回収可能なシステム構成とする。

###### (2) 試験装置構成

前項で示した模擬デブリフッ化処理試験対象の観点に基づき、先の公募研究で使用した FLUOREX 法試験装置を改良した概略装置構成を図 3.1.1.1-1 に示す。なお、詳細な装置の仕様及び機能の確認については 3.1.1.2 項において後述する。

図 3.1.1.1-1 に、デブリフッ化試験装置の系統構成と FLUOREX 試験装置から削除した機器を示す。実際の試験装置にはこの上流にフッ素供給系がある。ポット型のデブリフッ化炉は、実システム（固定槽、ロータリーキルン等）と同様に塊状のデブリを扱える装置とした。この炉は、反応温度を 500～600℃程度に制御する必要があり、高耐食性 Ni 製のポット型フッ化炉とした。フッ化炉の直後には、UF<sub>6</sub> ガスに伴伴する不揮発性成分を除去するための焼結金属フィルタを設けた。UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> トラップと NaF トラップ-A はデブリフッ化試験では不要のため系統外とした。U 回収用のコールドトラップ (Cold Trap : CT) は、通常は-60～-80℃に設定して UF<sub>6</sub> を凝縮させる。この凝縮操作時に、非凝縮性の Te や B、C、Si のフッ化物は CT に捕集されず、後段の NaF トラップ-B 以下の処理系へ移行する。NaF トラップ-B は約 100℃に設定され、CT で凝縮しきれなかった U を捕集する。NaF は 300℃から 400℃では U (UF<sub>6</sub>) を吸着せず FP を吸着するが、低温では逆に U を吸着し FP を吸着しない[2]。NaF トラップ-B の後ろの触媒分解塔は今回の試験では使用しないが、実システムでは半導体工業等で実績のある BF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、SiF<sub>4</sub> 分解装置を用いることを想定している。フッ化物揮発法の U の高度精製に用いた、MgF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub> 吸着剤は今回の試験では省略した。活性アルミナトラップは未反応のフッ素を除害するための装置である。活性アルミナトラップとソーダライムトラップの間には、図では省略されているが、真空バッファ等のオフガス (Offgas : O.G.) 処理系が設置されている。

### (3) 試験方法・条件

試験方法としては、デブリフッ化炉に模擬デブリを装荷して 600℃に昇温した後、100%F<sub>2</sub> ガスをフッ化炉に導入してフッ化反応を起こさせる。反応終了後、U マスバランスを把握するためデブリフッ化炉に残留した U、コールドトラップに回収された U を計量する。また、共存不純物の挙動を把握するため、残留物及び回収物に含まれる不純物量を定量する。

試験条件としては、U 等のデブリ主要成分のフッ化（揮発、残留）挙動を基礎的に確認するため、反応速度が速いと予想され、局所反応を回避できる粉末状の均質試料を用いる（一部、塊状の試料も試験し、粉末状試料との違いを評価する。）。試料量は、温度一定条件とするため反応熱を小さく抑えることのできる数 g 程度とする。

### (4) 試験試料・組成

試験に用いる模擬デブリとしては、実際の FBR や LWR の重大事故時に生成すると想定されるデブリ成分に近いものを選定する。模擬デブリの調製方法は 3.1.1.2 項で後述するので、本項では組成の選定経緯について述べる。

図 3.1.1.1-2 に事故進展と想定されるデブリ成分を示す。左欄は溶融した燃料が接触し反応する構造材料等を、時間経過に沿って示している。中央及び右欄は左欄の状況に対応して燃料またはデブリと反応する主な物質をそれぞれ FBR 及び LWR について示している。各物質に付されている番号は、次の図 3.1.1.1-3 に示した模擬デブリのタイプに対応し、その時点で生成すると予想されるデブリをどのように模擬するかを示している。

例えば、図 3.1.1.1-2 の中央欄の 2 行目は、FBR の被覆管材料である SUS（ステンレス鋼：Stainless Steel）、ODS（酸化物分散強化型：Oxide Dispersion Strengthened）鋼と溶融燃料の反応物の模擬として、No.1 (UO<sub>2</sub>-Fe)、No.2 (UO<sub>2</sub>-SUS)、No.6 (UO<sub>2</sub>-Fe-FP)、No.8

( $UO_2$ -Fe 塊状) の構成の模擬デブリを用いて、試験を行うことを示す。No. 1 及び No. 2 は SUS と  $UO_2$  の反応物を、Fe 及び全成分に着目して模擬デブリとしたものである。No. 6 は FP の影響を把握するため No. 1 に FP の主成分を加えたものである。本試験では原則として粉末状の試料を用いるが、No. 8 は No. 1 の模擬デブリを塊状でフッ化するための試料である。No. 3 は No. 1 のデブリが空気流入により酸化された場合を想定している。

重大事故が進展すると、デブリは被覆管に続き、冷却材、チャンネルボックス、制御棒被覆材、制御材、構造材、コアキャッチャに接触していく。この過程で Na、 $B_4C$ 、コンクリートとも反応が生じ、予想されるデブリの主要成分を考慮して、No. 4 ( $UO_2$ -Fe-Na)、No. 5 ( $UO_2$ -Fe- $B_4C$ )、No. 7 ( $UO_2$ -Fe- $Al_2O_3$ ) を模擬デブリとして選定した。

右欄は LWR デブリ成分である。被覆管はジルカロイで、核燃料物質以外のデブリの主成分を  $ZrO_2$  とした No. 9 ( $UO_2$ - $ZrO_2$ ) の模擬デブリを基本とした。また、将来は SiC を被覆管とする可能性もあるため、No. 14 ( $UO_2$ -SiC) の組成も模擬デブリとして選定した。LWR でも、チャンネルボックスから制御棒被覆材、制御材、構造材、コアキャッチャ等と反応が進み、 $UO_2$  と  $ZrO_2$  に加えて SUS (主成分 Fe) や  $B_4C$  を含むデブリが生成する。FBR の模擬デブリでは、FP の影響を  $UO_2$  と Fe の系 (No. 6) において検討する予定であるが、LWR 系では  $B_4C$  も同時に含む系で検討する。以上の検討を踏まえて、No. 10 ( $UO_2$ - $ZrO_2$ -Fe)、No. 11 ( $UO_2$ - $ZrO_2$ -Fe- $B_4C$ )、No. 12 ( $UO_2$ - $ZrO_2$ -Fe- $B_4C$ -FP)、No. 13 ( $UO_2$ - $ZrO_2$ -Fe@2000~2200°C) を模擬デブリとして選定した。No. 13 の模擬デブリは、組成は No. 10 と同じであるが、デブリが生成される時の温度の影響を把握するため、他の試料が約 1700°C で焼結されるのに対し、より高温で焼結したものである。

さらに、追加試験として、 $UO_2$  単体 (No. 15)、高密度塊状試料の  $UO_2$ - $ZrO_2$  塊状 (No. 16、No. 13 と同様に約 2200°C で焼結。) を模擬デブリとして追加しフッ化試験を実施する。なお、試験試料選定に係わる補足については、本事業平成 25 年度成果報告書[4]に示す。

## 参考文献

- [1] (株)日立製作所、埼玉大学、名古屋大学、平成 12 年度革新的実用原子力技術開発提案公募事業「フッ化揮発法と溶媒抽出法のハイブリッド再処理に関する技術開発」成果報告書 (2001 年 7 月)
- [2] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 20~22 年度文部科学省原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた自在性を有する再処理法に関する研究開発」総合報告書 (平成 23 年 3 月)
- [3] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 16~19 年度文部科学省革新的原子力システム技術開発公募事業「フッ化技術を用いた次世代高経済性再処理法に関する技術開発」総合報告書 (平成 20 年 3 月)
- [4] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 25 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書 (平成 26 年 3 月)

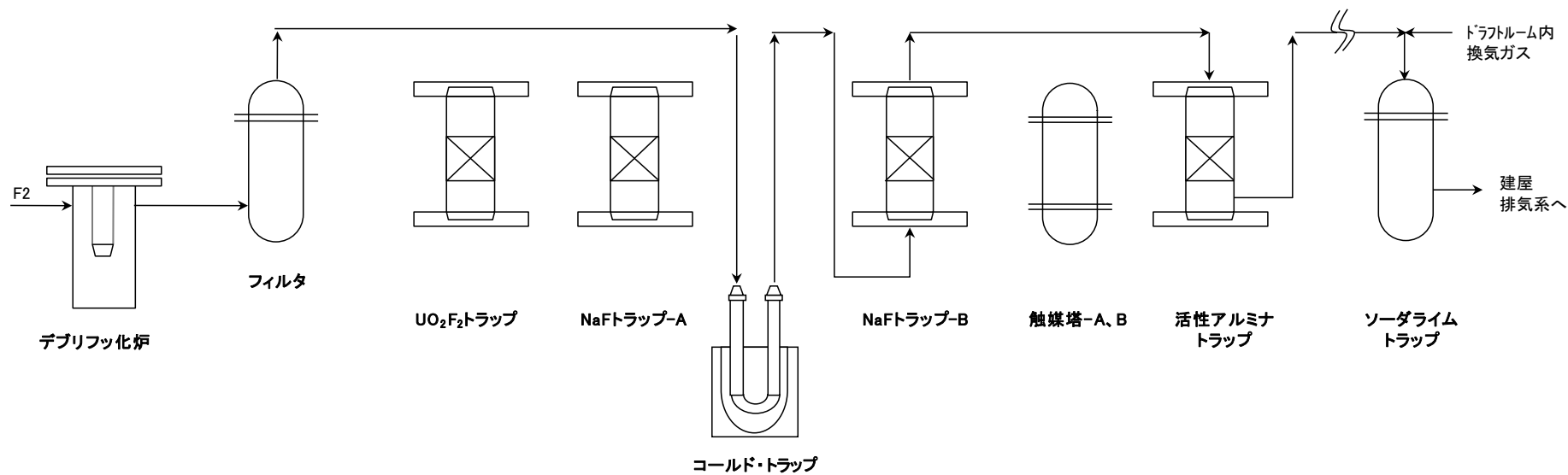


図 3.1.1.1-1 模擬デブリフッ化試験装置の系統構成案

事象進展	FBR材料、組成No.	LWR材料、組成No.
燃料 ↓	MOX (UO <sub>2</sub> )、15	UO <sub>2</sub> 、15
被覆管 ↓	SUS (Fe)、1* <sup>1</sup> ,2,6,8 ODS (Fe)、1* <sup>1</sup> ,2,6,8	Zry (ZrO <sub>2</sub> )、9* <sup>1</sup> ,16 SiC、14
冷却材 ↓	Na、4	H <sub>2</sub> O、— * <sup>6</sup>
チャンネルボックス ↓	SUS (Fe)、1,2,6,8* <sup>2</sup>	Zry (ZrO <sub>2</sub> )、9,16 SiC、14
制御棒被覆材 ↓	SUS (Fe)、1,2,6,8* <sup>2</sup>	SUS (Fe)、10,13
制御材 ↓	B <sub>4</sub> C、5	B <sub>4</sub> C、11,12
構造材 ↓	SUS (Fe)、1,2,6,8* <sup>3</sup>	SUS (Fe)、10,11,12,13
空気流入 ↓	FeO、3* <sup>3</sup>	FeO/ZrO <sub>2</sub> 、— * <sup>5</sup>
メルトスルー ↓	コンクリート、7* <sup>3,4</sup>	コンクリート、— * <sup>5</sup>
<コアキャッチャ>	SUS、1,2,6,8* <sup>3</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、7* <sup>3</sup> MgO、— * <sup>5</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、— * <sup>5</sup> MgO、— * <sup>5</sup> ZrO <sub>2</sub> 、10,11,12,13

\*1：混合比/フッ化温度/フッ素濃度等変動は小型試験を検討

\*2：Naは揮発すると想定

\*3：NaとB<sub>4</sub>Cは揮発すると想定

\*4：SiO<sub>2</sub>とCaOは小型試験を検討

\*5：小型試験を検討

\*6：揮発すると想定

図 3.1.1.1-2 事故進展と生成するデブリに作用する物質



模擬デブリ組成案 (粉状10-20g程度、温度1600°C、1750°C)		組成比 (mol%)
1: UO <sub>2</sub> -Fe	大 ↑ 優 先 度 ↓ 小	50-50
2: UO <sub>2</sub> -SUS		50-50
3: U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		50-50
4: UO <sub>2</sub> -Fe-Na		48-48-4
5: UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C		48-48-4
6: UO <sub>2</sub> -Fe-FP (Cs、Sr、Nd)		48-48-4
7: UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		33-33-33
8: UO <sub>2</sub> -Fe塊状		50-50
9: UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	大 ↑ 優 先 度 ↓ 小	50-50
10: UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe		33-33-33
11: UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C		32-32-32-4
12: UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP		32-32-32-2-2
13: UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe@2000-2200°C		33-33-33
14: UO <sub>2</sub> -SiC		50-50
15: UO <sub>2</sub> (リファレンス試験)		100
16: UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状)		50-50

図 3.1.1.1-3 事故進展に沿って想定した模擬デブリのタイプ



### 3.1.1.2 試験準備 (H25-H26)

#### (1) 装置製作

模擬デブリ中の構成元素のフッ化挙動を確認するために設計、製作したデブリフッ化試験装置について以下に説明する。試験装置は、前公募研究[1]で製作したフレーム炉試験装置を活用し、そこにデブリフッ化反応炉やU及び不純物のフッ化物を回収、分離する種々トラップ類を組み込んで、デブリフッ化試験用に再構築させたものである。

デブリフッ化試験装置の詳細系統フロー図及び外観写真を、図 3.1.1.2-1 及び図 3.1.1.2-2～3 に示す。なお、各試験装置の外観写真については、本事業の平成 25 年度成果報告書[2]に示す。試験装置は、上流(図 3.1.1.2-1 の左側)から、①F<sub>2</sub>供給系、②フッ化反応部、③反応ガス回収系、④O.G.処理系の4つに大別される。このうち、②と③が本公募研究で新たに設計、製作した機器類である。デブリフッ化試験で供試する試料量は、前公募研究[1]の1/10以下の少量になるため、最適化を図り小型化した設計となっている。①と④は前公募研究[1]の機器類をそのまま活用している。

①F<sub>2</sub>供給系はF<sub>2</sub>ボンベとボンベキャビネット、②フッ化反応部はF<sub>2</sub>予熱器とデブリフッ化反応炉で構成され、模擬デブリ試料を装荷した反応炉を所定温度に昇温した後、予熱したF<sub>2</sub>ガスを一定流量で供給してフッ化させる。③反応ガス回収系は、フィルタ、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>トラップ、NaFトラップ-A、B、CT、触媒塔-A、B、活性アルミナトラップで構成される。トラップ、触媒塔は、乾式吸着剤を充填して揮発性フッ化物を吸着、回収する。また、CTには冷媒(-70℃程度)を充填し、フッ化物(主にUF<sub>6</sub>)を凝縮回収する。反応ガス回収系のトラップ類は、図 3.1.1.2-1 に示した系統フローの横に走るメインラインから分岐して取付けており、それぞれに系統を仕切るバルブが設けてあるので、試験目的によって使用しないトラップをバイパスさせて試験できる。④オフガス処理系は、真空バッファ、冷却再蒸発器、O.G.NaF-A、B、O.G.活性アルミナ-A、B、真空ポンプ、ソーダライムトラップ、高性能エア(High Efficiency Particulate Air: HEPA)フィルタ、排気ファンで構成される。冷却再蒸発器、O.G.NaF-A、B、O.G.活性アルミナ-A、Bは、反応ガス回収系でのフッ化物及びF<sub>2</sub>の回収が不調な場合のバックアップ用として配置している。

F<sub>2</sub>ボンベ及び試験装置は、ボンベキャビネット及びドラフトルームに収納され、その換気ラインはO.G.処理系のソーダライムトラップ、HEPAフィルタ、排気ファンに連結されているので、ルーム内は負圧に維持されている。万一、F<sub>2</sub>ガスが漏れた場合には、ソーダライムトラップが除害設備を兼ねているので、ここでF<sub>2</sub>ガスが除去されて、それ以降には流出しない。また、ルーム内には、F<sub>2</sub>検知器が設置されており、検知されると警報を発信するとともに、F<sub>2</sub>ガスの供給遮断及びヒータ類の自動停止等のインターロックが設けてある。それ以外にも安全に試験するための安全施策が施されている。これらは前公募研究[1]でのフッ素取扱い経験を踏襲したものである。

F<sub>2</sub>ガスが流通する機器、配管等の材料については、耐フッ素性を考慮し、Ni材、ハステロイ材、SUS316材、SUS304材を用い、特に350℃以上の高温機器については高温での耐フッ素性に優れたNi材を採用している。また、機器フランジのガスケットには、軟質で気密が得やすい銅ガスケットを採用している。ただし、耐フッ素性は前述の材料より劣ることから、1試験毎に交換する運用にしている。最後に、フッ化試験装置の主要機器の仕様、機能についてま

とめたものを表 3.1.1.2-1 に示す。

## (2) 機能確認試験

前項で設計、製作、設置したデブリフッ化試験装置について、全体システムによる機能確認試験を実施し、安全面及び性能面の機能を総合的に確認した。実施した確認機能試験は、①気密保持試験、②真空引き試験、③昇温流通試験の 3 つである。①は試験装置の気密性を確認するもの、②は試験システムの真空引き性（トラップ充填剤の交換等の機器分解によりシステムに侵入した水分の除去、及び系内の雰囲気ガスの置換のための運転操作。）を確認するもの、③は各機器が所定の時間で昇温でき、かつその温度が安定して維持できること、及びその温度条件下において、所定流量の試験ガス（Ar）が安定して流通できることを確認する。

各機能確認試験において設定した試験項目、内容及び判定基準に従い、各機能確認試験を実施したところ、すべての試験において判定基準を満たす結果が得られた。なお、詳細な試験条件・方法や試験結果については、本事業の平成 25 年度成果報告書[2]に示す。

## (3) 模擬デブリ調製方法の検討

### ①予備検討

図 3.1.1.2-4 に固体の均質性の考え方を示す。同図の (A) は 2 種類の物質が 2 層に分離している場合である。(B) は 2 種類の物質が分散状態にあり、微視的には 2 つの物質から成っているが、一定の領域として見ると組成が均質になっている場合である。同図の (C) は 2 種類の物質が分子レベルで混合し、固溶体あるいは化合物を形成している場合である。(A) の状態のデブリはそれぞれの物質についてのフッ化反応性や U 除去効率を考えれば良く、フッ化物揮発法の研究の成果を活用することができる。(C) は混合により元の物質とは異なる状態が形成されているので、元の物質のフッ化データだけではその挙動が完全には予測できない。

(B) は (A) と (C) の中間であるが、保守的に (C) と同様に取扱う。

実際のデブリの状態が図 3.1.1.2-4 の (A)、(B)、(C) のいずれになっているかは不明であるが、手がかりは  $ZrO_2-UO_2$  系の状態図である。図 3.1.1.2-5 に Yashima らが整理した結果を示す[3]。図中の①から⑥は、報告者が追記した温度と組成のインデックスである。試料中の組成及び温度によって、様々な結晶系の化合物が生成することが分かり、2 種類の固体が相互分散する (B) タイプのものや、均質な固溶体が生成する (C) のタイプのもの等が生成すると考えられる。金属- $UO_2$  系の反応についても、生成した物質の性状は不明であるが、 $UO_2-ZrO_2$  系に準拠して 1750℃から 2200℃において金属- $UO_2$  を反応させ、できる限り均質な固体を得ることとする。以上の対応により、研究開発の初期段階として、局部的に異なる反応が生起することを回避し、性状が明確な模擬デブリのフッ化挙動を把握する。

### ②模擬デブリ調製フローの検討

前項の検討に基づく模擬デブリの基本的な調製フローとして、 $UO_2-ZrO_2$  系試料の調製フローを図 3.1.1.2-6 に示す ( $UO_2-Fe$  系試料調製フローも図 3.1.1.2-6 と同様。)。原料粉末を混合し、加圧成形した後、成形体を加熱して焼結体を得る。焼結時の雰囲気は基本的に不活性雰囲気とし、必要に応じて酸化雰囲気、還元雰囲気、真空状態に設定する。焼結炉はケラマックス炉や高周波加熱炉を使用し、焼結温度の違いによって両者を区別して使用する。条件については、各対象試料により予備的に条件設定試験を行い決定することとする。調製した試料は外観

観察、金相観察、走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光法（Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray spectroscopy：SEM/EDX）により試料の均質性を確認するとともに、X 線回折（X-ray Diffraction：XRD）、誘導結合プラズマ質量分析/発光分光分析（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry/Atomic Emission Spectrometry：ICP-MS/AES）により調製後試料の性状・組成を確認する。

UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系の模擬デブリ調製においては、過去に調製実績があるが、UO<sub>2</sub>-Fe 系の模擬デブリは実績が無い。調製において 1750℃で均質固体が得られない場合は、2200℃での焼結も試みる他、それでも均質固体が得られなければ、酸化状態を想定した UO<sub>2</sub>-FeO 系に換えて焼結を試みることも考慮する。この検討手順案を図 3.1.1.2-7 に示す。この検討案の他、Fe の融点までの昇温に留め、Fe と UO<sub>2</sub>相が相分離する前に冷却する手法も考慮する。

なお、前項図 3.1.1.1-3 で示した 16 種の模擬デブリの各々の調製フローについては、3.1.1.4 にて後述する。

### ③予備試験

上記で検討した模擬デブリの基本的な調製フロー（図 3.1.1.2-6）で均質な試料を作成できるかどうか確認するため、予備試験を行った。

#### 1) UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系

図 3.1.1.2-6 に従い、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 模擬デブリを調製したところ、1750℃の熱処理で均質な模擬デブリを得ることができた。

#### 2) UO<sub>2</sub>-Fe 系

図 3.1.1.2-6（図中「ZrO<sub>2</sub>」→「Fe」に変更した調製フロー。）に従い、UO<sub>2</sub>-Fe 模擬デブリを調製したところ、1750℃の熱処理では 1600℃付近で Fe が溶融して相分離を起こしてしまうことが分かった。そこで、焼結温度を Fe の融点までの昇温に留め、かつ Fe と UO<sub>2</sub>相が相分離する前に冷却する手段として、焼結温度を 1600℃、保持時間を 15 分として加熱処理を行ったところ、均質な試料が得られた（1600℃、30 分保持の熱処理では相分離を起こした。）。また、使用する UO<sub>2</sub> 試料について、一度焼結し破砕した UO<sub>2</sub> 粉末を用いることにより、熱処理時の体積収縮を低減でき、相分離を抑制できることも同時に確認した。

### 参考文献

- [1] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 22 年度文部科学省原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた自在性を有する再処理法に関する研究開発」成果報告書（平成 23 年 3 月）
- [2] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 25 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書（平成 26 年 3 月）
- [3] M. Yashima, T. Koura, Y. Du, M. Yoshimura, “Thermodynamic assessment of the zirconia-urania system”, J. American Ceram. Soc., vol.79, pp.521-524 (1996)

表 3.1.1.2-1 デブリフッ化試験装置の機器仕様・機能 (1/2)

No.	機器名称	仕様	員数	設計条件			材質	機能
				流体	温度(°C)	圧力(MPa)		
1	F <sub>2</sub> 予熱器	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 外部加熱式予熱管</li> <li>寸法: φ12.7×420 mm</li> <li>加熱: マイクロヒータ(0.2kw)</li> </ul>	1	F <sub>2</sub> , Ar	350~500	1Torr~0.3	Ni	デブリフッ化反応炉に供給するF <sub>2</sub> ガスを予熱する
②	デブリフッ化反応炉	<反応容器> <ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型反応容器</li> <li>寸法/(内径): φ100(φ90)×285H mm</li> </ul>	1	UF <sub>6</sub> , その他フッ化物 <sup>*1</sup> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	600~700	1Torr~0.3	Ni	<ul style="list-style-type: none"> <li>円筒状の反応容器とその外周に配置した管状の電気炉で構成</li> <li>反応容器上部に反応時の内部状況を観察できる観察窓(窓材: CaF<sub>2</sub>)あり</li> </ul>
		<加熱炉> <ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置管状炉(カンタルヒータ)</li> <li>寸法(内径): φ112×260H mm</li> </ul>	1	—	~1000	—	—	<ul style="list-style-type: none"> <li>観察窓へのF<sub>2</sub>ガス腐食を抑制するために窓内面にArガスを吹付けるとともに急激な温度変化に備えて冷却コイルを取り付けている</li> </ul>
3	フィルタ	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型(加熱ヒータ付帯)</li> <li>寸法: φ35×300mm(厚み: 1.7mm)</li> <li>フィルタ細孔径: 10 μm</li> </ul>	1	UF <sub>6</sub> , その他フッ化物 <sup>*1</sup> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	150	1Torr~0.3	ケーシング: SUS316 フィルタ: Ni	<ul style="list-style-type: none"> <li>反応生成した揮発性フッ化物中に同伴する固体粒子(フッ化残渣等)を除去する</li> <li>フィルタ本体は前公募研究で製作したものを使用、内部のエレメントは新品更新</li> </ul>
④	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> トラップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔(加熱ヒータ付帯)</li> <li>寸法/(内径): φ50(φ40)×66mm/段×3段(充填部全長: 約200mm)</li> <li>焼結目皿: SUS316(100 μm)</li> <li>充填剤: UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(0.25L(83ml/段×3段))</li> </ul>	1	UF <sub>6</sub> , その他フッ化物 <sup>*1</sup> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	150	1Torr~0.3	SUS316	揮発性フッ化物中のPu成分を吸着除去する
⑤	NaFトラップ-A	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔(加熱ヒータ付帯)</li> <li>寸法/(内径): φ50(φ40)×66mm/段×3段(充填部全長: 約200mm)</li> <li>焼結目皿: Ni(100 μm)</li> <li>充填剤: NaF(0.25L(83ml/段×3段))</li> </ul>	1	UF <sub>6</sub> , その他フッ化物 <sup>*1</sup> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	350~400	1Torr~0.3	Ni	揮発性FPフッ化物中のRu、Nb成分を吸着除去する
6	コールドトラップ(C.T)	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: U字型冷却管</li> <li>寸法: 5/8"×800mm(0.1 L)/段×2段</li> <li>冷媒: ドライアイス+エタノール</li> </ul>	1	UF <sub>6</sub> , その他フッ化物 <sup>*1</sup> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	-70	1Torr~0.3	SUS316	揮発性Uフッ化物(UF <sub>6</sub> )を凝縮回収する
⑦	NaFトラップ-B	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔(加熱ヒータ付帯)</li> <li>寸法/(内径): φ50(φ40)×66mm/段×3段(充填部全長: 約200mm)</li> <li>焼結目皿: SUS316(100 μm)</li> <li>充填剤: NaF(0.25L(83ml/段×3段))</li> </ul>	1	UF <sub>6</sub> , その他フッ化物 <sup>*1</sup> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	80	1Torr~0.3	SUS316	前段C.Tで回収しきれなかった揮発性Uフッ化物(UF <sub>6</sub> )を凝縮回収する
⑧	触媒塔-A	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔(加熱管状炉付帯)</li> <li>寸法/(内径): φ50(φ40)×260mm</li> <li>焼結目皿: Ni(100 μm)</li> <li>充填剤: 触媒(0.33L)</li> </ul>	1	その他フッ化物 <sup>*1</sup> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	(~500)	1Torr~0.3	Ni	揮発性B、C、Siを分解、吸着除去する
⑨	触媒塔-B	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔</li> <li>寸法/(内径): φ49(φ43)×300mm</li> <li>焼結目皿: SUS316(100 μm)</li> <li>充填剤: 触媒(0.45L)</li> </ul>	1	その他フッ化物 <sup>*1</sup> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	(40)	1Torr~0.3	SUS316	
⑩	活性アルミナトラップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔(水冷ジャケット・冷却管付帯)</li> <li>寸法/(内径): φ89(φ55)×290mm</li> <li>焼結目皿: SUS316(100 μm)</li> <li>充填剤: 活性アルミナ(0.5L)</li> </ul>	1	F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	(40)	1Torr~0.3	SUS316	フッ化反応に寄与しなかった余剰フッ素を吸着除去する

※ No.の丸数字は、新規製作機器を示す。

\*1 その他フッ化物: デブリを構成するU以外のフッ化物

表 3. 1. 1. 2-1 デブリフッ化試験装置の機器仕様・機能 (2/2)

No.	機器名称	仕様	員数	設計条件			材質	機能
				流体	温度(°C)	圧力(MPa)		
11	冷却・再蒸発器	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型多管式(加熱ヒータ付帯)</li> <li>伝熱管: φ54×240mm, 4本</li> <li>伝熱面積: 0.16m<sup>2</sup></li> </ul>	1	UF <sub>6</sub> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	-100~80	1Torr~0.3	SUS316	UF <sub>6</sub> の凝縮回収及び加熱により凝縮物を蒸発させる
12	O.G NaF-A	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔(加熱ヒータ付帯)</li> <li>寸法: φ155×650mm</li> <li>焼結目皿: SUS316(100μm)</li> <li>充填剤: NaF(12L)</li> </ul>	1	UF <sub>6</sub> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	80	1Torr~0.3	SUS316	UF <sub>6</sub> を吸着除去する
13	O.G NaF-B	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔(加熱ヒータ付帯)</li> <li>寸法: 106×250mm</li> <li>焼結目皿: SUS316(100μm)</li> <li>充填剤: NaF(2L)</li> </ul>	1	UF <sub>6</sub> , F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	80	1Torr~0.3	SUS316	
14	真空バッファ	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型容器</li> <li>寸法: φ500×900mm(160L)</li> </ul>	1	F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	(40)	1Torr~0.3	SUS316	反応ガス回収系から排出されるオフガスを一時貯留し、Arガスにより希釈された後、後段トラップに押し出す
15	O.G 活性アルミナ-A	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔(冷却ジャケット付)</li> <li>寸法: φ106×350mm</li> <li>焼結目皿: SUS316(100μm)</li> <li>充填剤: 活性アルミナ(3.0L)</li> </ul>	1	F <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub>	(40)	1Torr~0.3	SUS316	オフガス中のF <sub>2</sub> を吸着除去する
16	O.G 活性アルミナ-B	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔</li> <li>寸法: φ53×450mm</li> <li>焼結目皿: SUS316(100μm)</li> <li>充填剤: 活性アルミナ(0.8L)</li> </ul>	1	(F <sub>2</sub> ), Ar, O <sub>2</sub>	(40)	1Torr~0.3	SUS316	
17	ソーダライムトラップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 縦置円筒型充填塔</li> <li>寸法: φ136×550mm</li> <li>焼結目皿: SUS304(100μm)</li> <li>充填剤: ソーダライム(15L)</li> </ul>	1	(F <sub>2</sub> ), Air, Ar, O <sub>2</sub>	(25)	-10mmAq	SUS304	試験装置から排出されるオフガス及び試験装置、F <sub>2</sub> ポンペを収納するドラフトルーム、ボンベキャビネットの換気ガス中のF <sub>2</sub> を除去する(F <sub>2</sub> 漏洩時の除外装置も兼ねている)
18	真空ポンプ	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 直結型油回転真空ポンプ</li> <li>ULVAC製、GCD-136X</li> <li>排気速度/真空度: 135L/min / 6.7×10<sup>-2</sup>Pa</li> </ul>	1	Air, Ar, O <sub>2</sub>	(25)	1Torr	接ガス部: 特殊表面処理	試験系統の湿分の除去及び系統内のガス置換を行う
19	排気ファン	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 電動機直結式ボルテックスブロワ</li> <li>山本電機製作所製、WO81</li> <li>流量: 0.9m<sup>3</sup>/min(静圧 4.4kPa)</li> </ul>	1	Air, Ar, O <sub>2</sub>	(25)	-1000mmAq	ファンケーシング: アルミ	試験装置のオフガス及びドラフトルーム、ボンベキャビネットの換気ガスをソーダライムトラップ及びHEPAフィルタに導く
20	HEPAフィルタ	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 日本無機製、ATM-4Q-D</li> <li>寸法: 305×305×150mm(フィルタ)</li> </ul>	1	Air, Ar, O <sub>2</sub>	(25)	-100mmAq	装着ケーシング: SUS304	オフガス及び換気ガス中の粉塵等を捕集する
21	ドラフトルーム	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 自立式縦置き角型ボックス</li> <li>寸法: 3000×2000×2200Hmm</li> </ul>	1	(F <sub>2</sub> ), Air, Ar, O <sub>2</sub>	(25)	-10mmAq	アルミ枠に透明PCV張り	試験装置を収納する
22	ボンベキャビネット	<ul style="list-style-type: none"> <li>型式: 自立式縦置き角型ボックス</li> <li>寸法: 600×550×1800Hmm</li> </ul>	2	(F <sub>2</sub> ), Air	(25)	-10mmAq	SUS鋼材	フッ素ポンペを収納するラック付きのキャビネット

※ No.の丸数字は、新規製作機器を示す。

\* 1 その他フッ化物: デブリを構成するU以外のフッ化物

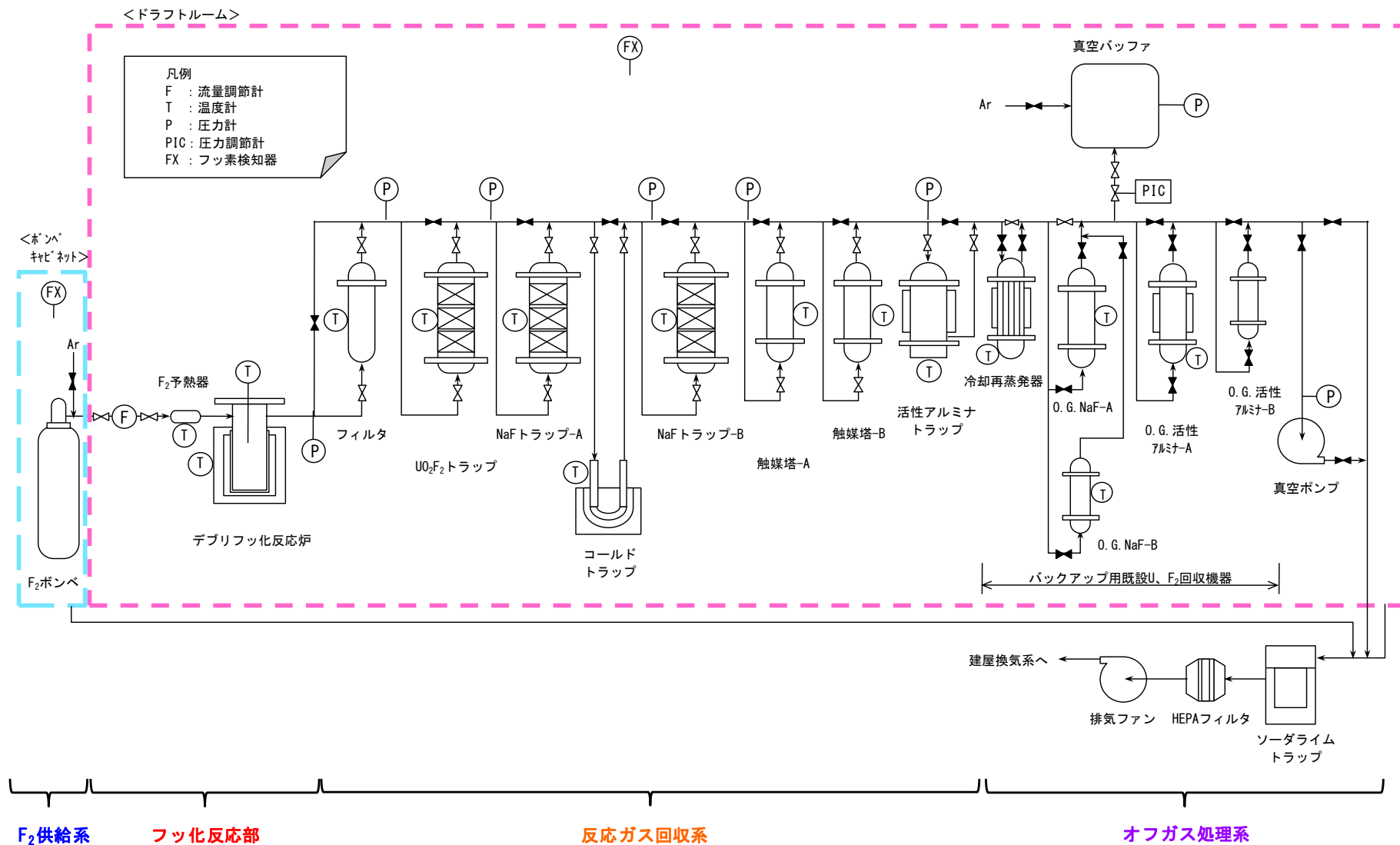


図 3.1.1.2-1 デブリフッ化試験装置の系統フロー

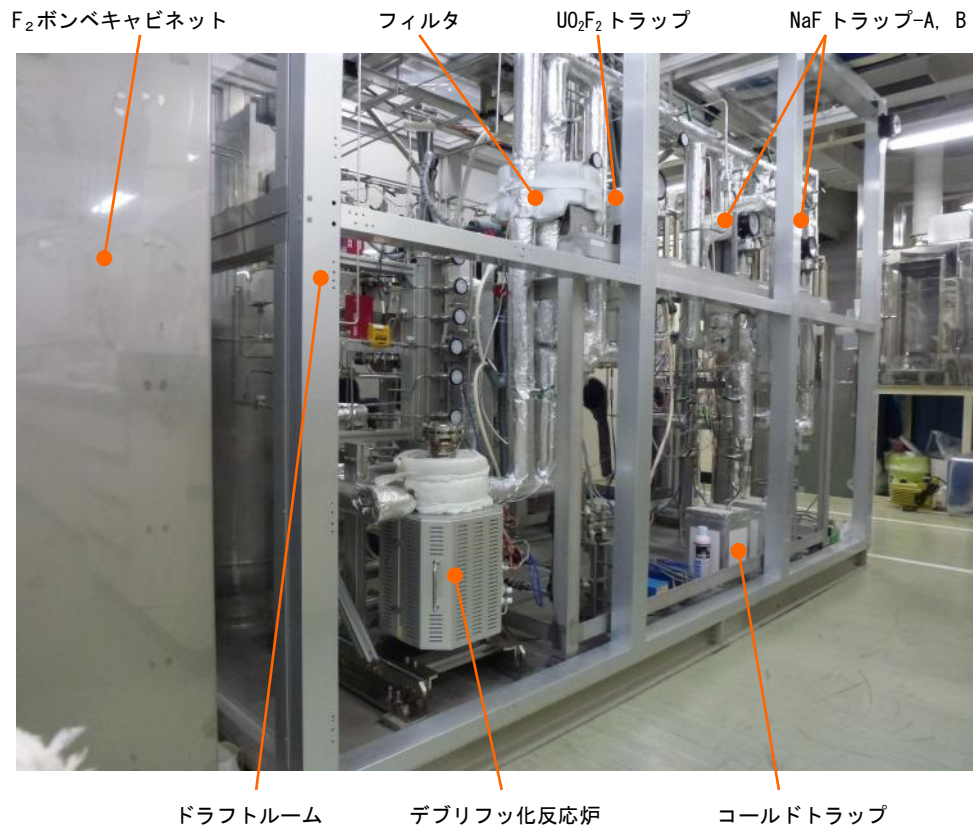


図 3. 1. 1. 2-2 試験装置の外観 (正面全景)



図 3. 1. 1. 2-3 試験装置の外観 (側面全景)

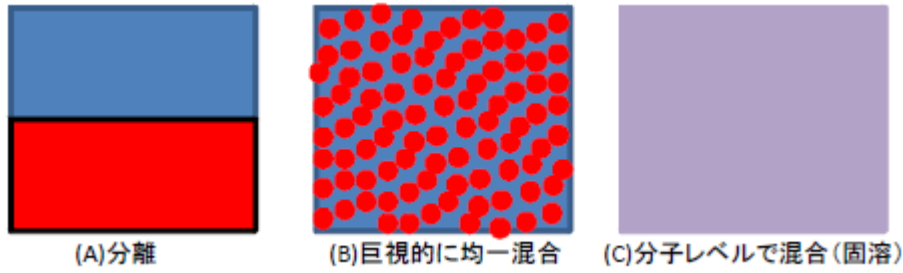
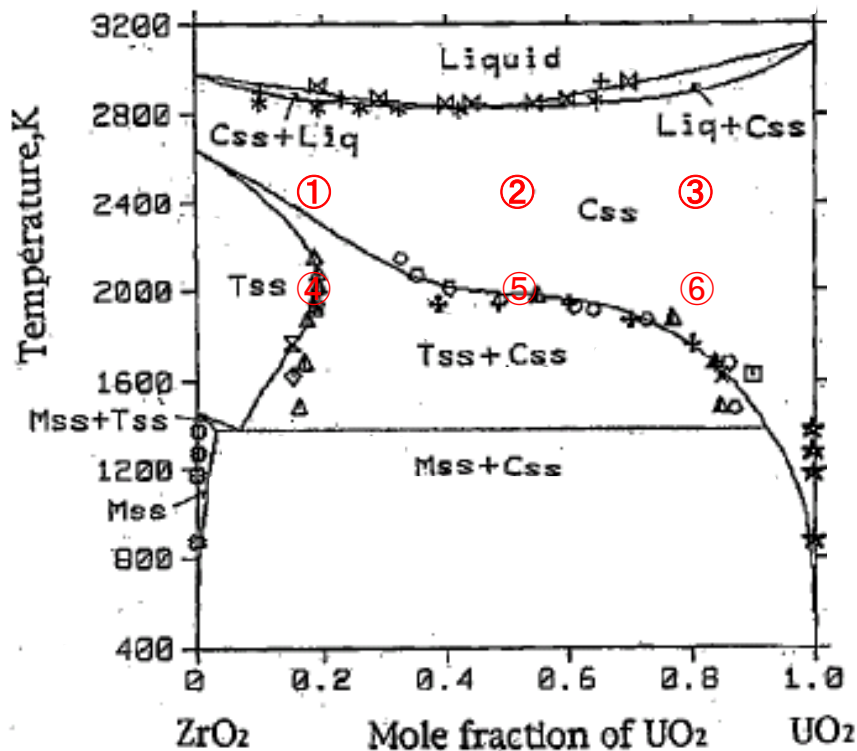


図 3. 1. 1. 2-4 固体の均質性の考え方



①～⑥: 以下の組成、温度におかれた試料

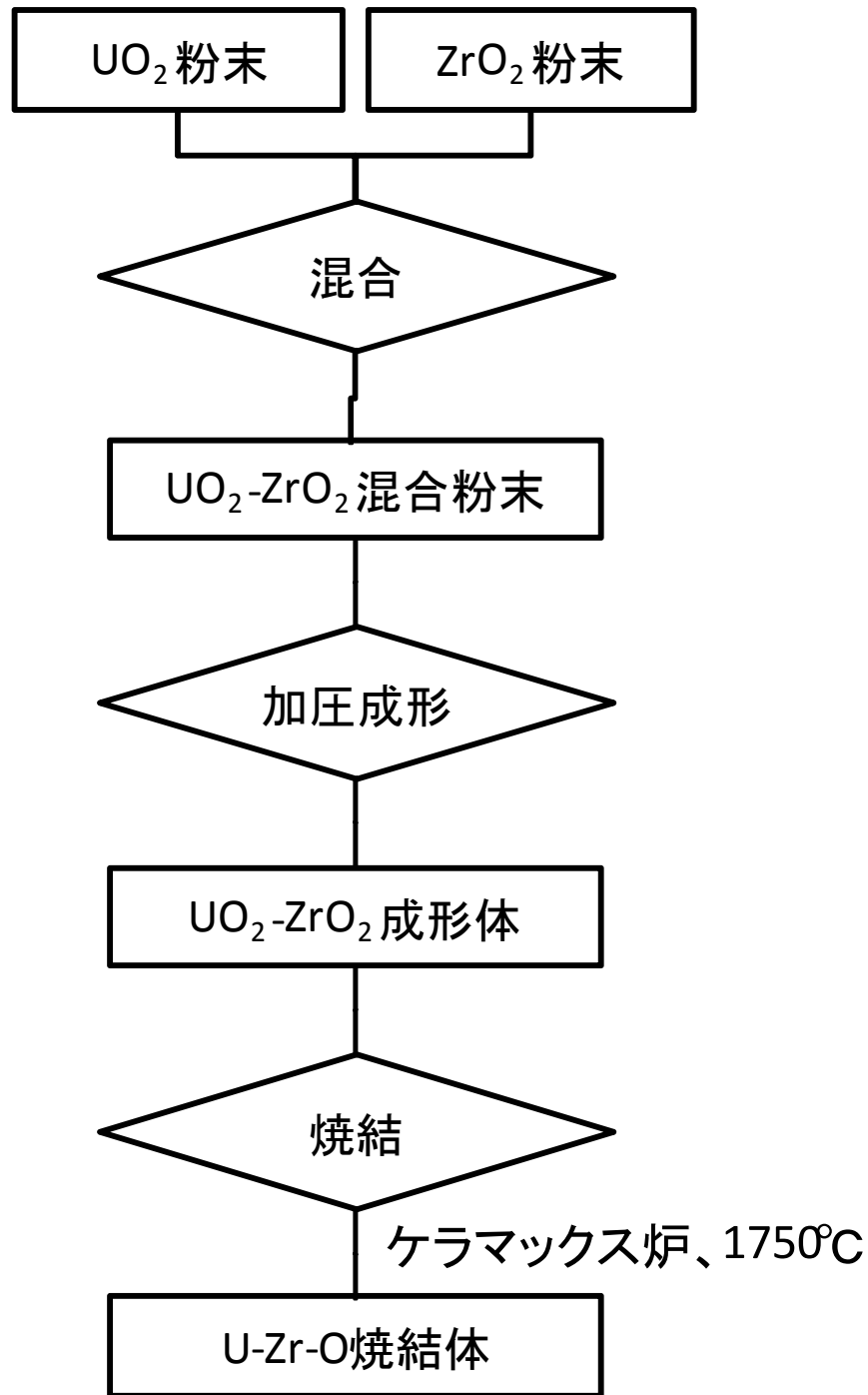
記号	組成	温度
①	20%UO <sub>2</sub>	2250°C
②	50%UO <sub>2</sub>	2250°C
③	80%UO <sub>2</sub>	2250°C
④	20%UO <sub>2</sub>	1750°C
⑤	50%UO <sub>2</sub>	1750°C
⑥	80%UO <sub>2</sub>	1750°C

相を表す記号

- Liq: 均一液相が出現
- Css: 立方晶相が出現
- Tss: 正方晶相が出現
- Mss: 単斜晶相が出現
- Css+Liq: 液相に立方晶相が析出
- Tss+Css: 立方晶相と正方晶相の混合相
- Mss+Css: 単斜晶相と正方晶相の混合相
- Mss+Tss: 単斜晶相と立方晶相の混合相

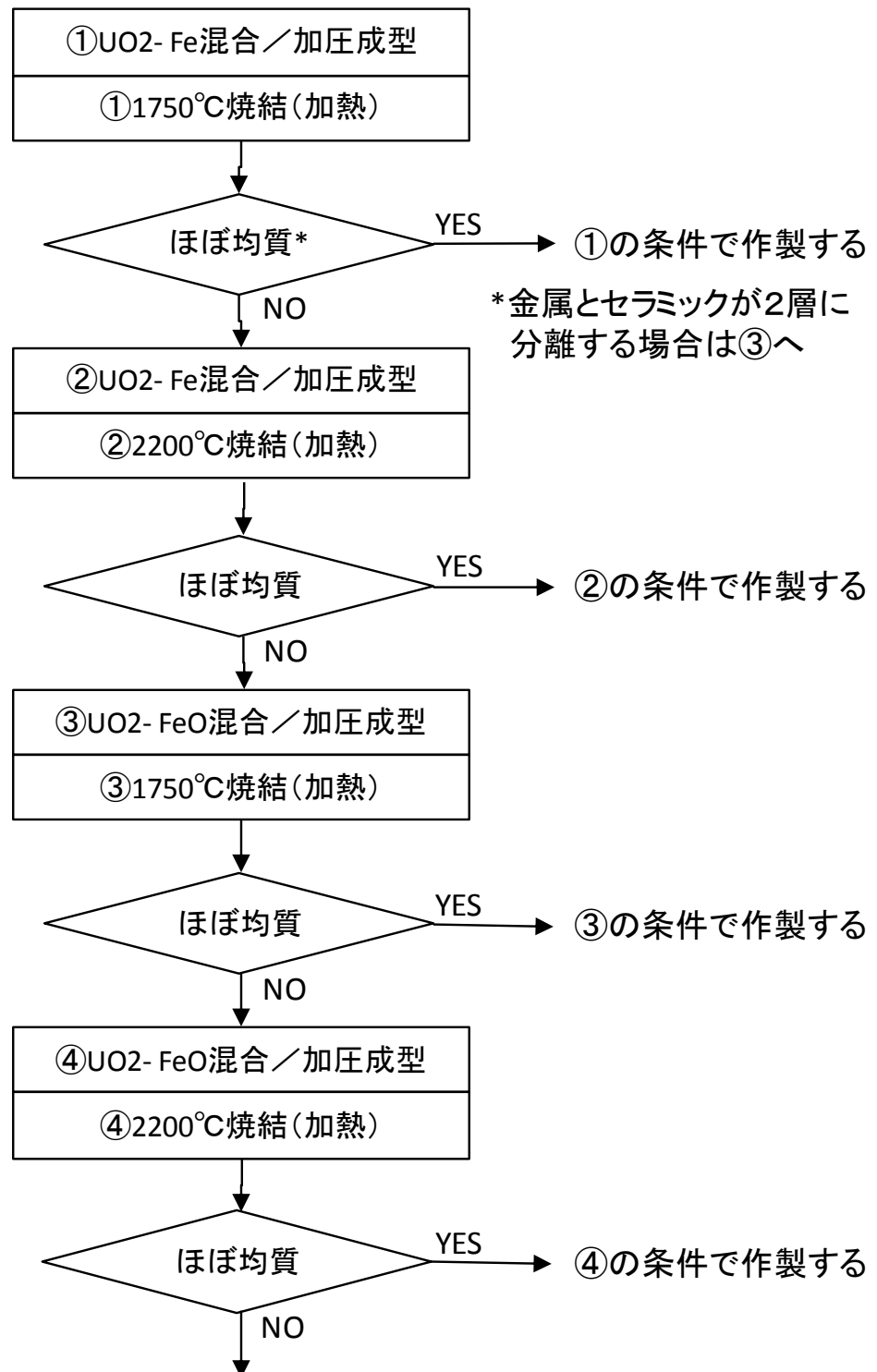
図 3. 1. 1. 2-5 ZrO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>系の状態図 (番号①～⑥は報告者が追記。)





U-Zr系焼結体模擬デブリ作製フロー図  
(Zr材料としてZrO<sub>2</sub>使用)

図 3.1.1.2-6 模擬デブリの調製フロー (U-Zr 系)



①の条件で作製する(不均質の試料でフッ化試験を実施する)

図 3.1.1.2-7 模擬デブリ作製条件の決定フロー

### 3.1.1.3 フッ化予備試験 (H26-H27)

模擬デブリフッ化試験に先立ち、試験装置のフッ素流通性・制御性の確認試験と、金属 Zr 及び Nb ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) のフッ化試験を実施し、模擬デブリフッ化試験の障害の有無等を確認した。

#### (1) フッ素流通試験

##### ①目的と測定対象

- ・コールドフッ化試験に先立ち、フッ素ガスベーキングを行って、製作品に付着した有機物の除去及び防食用のフッ素皮膜形成を実施する。
- ・フッ化試験時のガス流通及び制御条件におけるフッ素ガスの流通性の確認を行う。

##### ②試験固有の機器構成

模擬デブリフッ化試験装置の構成は、前項図3.1.1.1-1に示した構成と同一とする。UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>トラップ、NaFトラップ-A、B、触媒塔-A、Bについては、使用予定が無いため、バイパスした。また、活性アルミナトラップについては、フッ化試験中の余剰フッ素回収用であるため、対象外とした。流通後の排ガスは真空バッファに回収した後、0.G.用活性アルミナ（図の範囲外）に導入してフッ素を除去した。詳細な試験装置フローを図3.1.1.3-1に示す。反応容器であるニッケル反応塔は観察窓を持つタイプのものを使用し、昇温時は観察窓フランジ部に冷却水を循環させ、観察窓にはステンレス円板のダミーを使用した。NaFトラップ-Bは容量が大きいため、塔の中段部にのみNaFを充填し、下段及び上段にはフッ素との反応性が小さい熔融アルミナ（熔融によって表面を平滑にしたアルミナ）を充填した。

##### ③試験手順・条件及び試験結果

図 3.1.1.3-2 に示した一連の試験フローに従い、各々の試験を実施した。また、フッ素ガスベーキング及びフッ素ガス流通試験の試験条件を表 3.1.1.3-1 に示す。試験中に異常な温度、圧力変化は無く、フッ素ガス流通試験時においても、流量、ニッケル反応塔出口圧力が安定して推移することが確認された。なお、試験条件・方法や試験結果の詳細については、本事業の平成 26 年度成果報告書[1]に示す。

#### (2) コールド試料フッ化試験 1：金属 Zr のフッ化試験

##### ①目的と測定対象

実際のデブリは、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 以外に、UO<sub>2</sub> が金属 Zr に溶け込んだ固体や U と Zr の合金等が存在すると考えられておるが、U、Zr 金属は酸化物に比べてはるかにフッ化反応が進行しやすいので、酸化物の固溶体がフッ素と反応するのであれば、これらも反応することが予想される。この際、金属 Zr は反応性が高く爆発的な反応が生じる可能性があるため、本予備試験において金属 Zr のフッ化挙動を確認することとした。また、フッ化反応の制御性を確認するため、途中でフッ素供給を停止して反応が停止するかどうかを確認する。

##### ②装置構成

装置構成はフッ素流通試験と同一であるが、観察窓は透明な CaF<sub>2</sub> 単結晶円板を用い、試験時の反応塔内部の様子を観察窓上部に配置したビデオカメラにより撮影した（図 3.1.1.3-3）。図 3.1.1.3-4 に、ニッケル反応塔断面図、試料ボート外観写真、窓部上方からの上面図、窓部からのニッケル反応塔内部観察例を示す。試験中のニッケル反応塔内部温度は、図 3.1.1.3-4

に示す熱電対により計測した。

### ③試験・測定条件

#### 1) 試験試料

Zr 金属試料は 15mm×510mm×0.2mm 厚さのものをツヅラ折りにして、試料ポート（るつぼ）に入れ、ニッケル反応塔内に装荷した。

#### 2) サンプルングポイントと分析項目

Zr フッ化試験における Zr の分布を把握するため、反応容器である試料ポートに残った残渣の他、炉壁、U 回収系等に残存する Zr 量を測定した。サンプルングポイントを図 3.1.1.3-5 に、分析項目を表 3.1.1.3-2 に示す。

#### 3) 試験条件・手順

フッ化試験時の条件を、後に説明する Nb 試験とともに表 3.1.1.3-3 に示す。この表の値は試験開始時の計画値である。また、実際の試験における試験条件の実績値を表 3.1.1.3-4 に示す。さらに、フッ化試験の試験フローを Nb 試験と併せて図 3.1.1.3-6 に示す。

### ④試験状況

試験中に撮影したニッケル反応塔内部の様子を図 3.1.1.3-7 に示し、図 3.1.1.3-8～10 に試験中の機器温度、圧力、ガス流量の変化を示す。図 3.1.1.3-8 の温度のうち、ニッケル反応塔内部温度と記載されている温度は試料ポートの直下に設置した熱電対の温度で、試料ポート底部の温度に近い。試験開始 4 分後では試料だけでなく試料ポートも明るくなっており、試料ポートの温度も上昇していると考えられる。

本試験ではフッ化反応制御性の確認のため、試験開始 9 分後に、6 分間フッ素ガスの供給を止めた。図 3.1.1.3-7 (1/2) 中央に供給停止直後の画像があるが、試験開始 4 分後の画像と比べると暗くなっており、早くも反応が抑制されていることが分かる。さらに、フッ素供給停止後 2 分ではさらに暗くなり、試験開始 1 分後の状態と同程度まで反応性が低下している。図 3.1.1.3-8 の温度変化からも、試料近傍の内部温度は低下しており、フッ素ガス供給停止により反応の抑制が可能であることが確認された。

フッ素の供給を再開した後は、再び試料が明るくなり始め（図 3.1.1.3-7 (2/2) 参照）、試験開始 48 分後には反応開始前の 600℃まで低下したため、反応がほとんど終了したものと見なしてフッ素供給を停止した。供給したフッ素ガス量の実績は、試料装荷量をすべて  $ZrF_4$  にフッ化するのに必要な量の 2.37 倍当量であった（F/Zr の化学量論比は 2.37。）。

### ⑤試験結果

#### 1) 試験後外観

試験後の観察窓を観察すると、観察窓全面が白色の付着物に覆われていたが、反応塔内部の様子が観察できる程度であった。次に、図 3.1.1.3-11 に示した試験後試料の外観図では、試料ポート内に白色の反応生成物が形成されていた。さらに、試験後の各部外観を観察すると、ニッケル反応塔内部壁面は、試料位置より上部が白色の付着物で覆われていた。

#### 2) 分析結果

まず、試料ポート内に残存していたフッ化残渣（試料ポート内に試験後残留した反応物。）を XRD にて分析したところ、その主成分が  $ZrF_4$  であることが確認された。

次に、試験後回収した試料を ICP-MS（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry）

誘導結合プラズマ質量分析)により測定した。分析結果を表 3.1.1.3-5 に示す。なお、フッ化残渣中の Zr 含有量の平均値及び標準偏差を求めるために、回収フッ化残渣から約 0.1 g ずつサンプリングした、6 つのサンプルを測定した。分析結果から得られた Zr の回収率は、約 87%であった。大部分の Zr は試料ボートに留まっていたと考えられるが、微粉状のもの等が観察窓に付着し、一部反応物が回収できなかったと考えられる。

これら回収できなかった  $ZrF_4$  量を、Zr エアロゾルが接触する可能性のある部位の表面積等を考慮して概算し、全体としての Zr 回収量(回収量+未回収量)を求めると、Zr 回収量は 9.0672~9.7109g となり、それら平均値に対して標準偏差を加味して回収率を計算すると、回収率は  $93.4 \pm 7.5\%$  となった。詳細な試験結果の評価については、本事業の平成 26 年度報告書[1]に示す。

### (3) コールド試料フッ化試験 2 : Nb ( $Nb_2O_5$ ) のフッ化試験

#### ①目的と測定対象

Nb のフッ化物  $NbF_5$  は、 $UF_6$  や  $PuF_6$  ほどではないが、 $100^\circ C$  以上での飽和蒸気圧が高く、 $UF_6$  の挙動を把握する模擬物質として都合が良い。このため、U 含有模擬デブリフッ化試験に向けて、 $UO_2$  のフッ化及び  $UF_6$  の挙動を予測するために、 $Nb_2O_5$  のフッ化試験を実施した。

#### ②試験構成

装置構成は Zr 試験と同一である。

#### ③試験・測定条件

試験試料は  $Nb_2O_5$  粉末を使用し、試料ボートに所定量入れた後、ニッケル反応塔内に装荷した。サンプリングポイントについては、図 3.1.1.3-5 から高温の反応容器壁を除外した部位をサンプリングポイントとし、分析項目も同様に表 3.1.1.3-2 から炉壁を除いたものとした。また、フッ化試験の条件の実績値を表 3.1.1.3-6 に示す。

#### ④試験状況

Nb 酸化物のフッ化試験中に撮影したニッケル反応塔内部の様子を図 3.1.1.3-12 に示す。Zr 試験と同様に、フッ素ガス供給 1 分後には試料が赤熱する様子が観察されたが、試験開始 2 分後以降は、時間経過とともに観察窓に反応生成物が付着し、内部の様子が観察できなくなった。図 3.1.1.3-13 に試験中の機器温度を示す。試験中の試料近傍の内部温度は、初期値約  $600^\circ C$  に対して約  $37^\circ C$  上昇した。フッ化試験は、試料近傍炉内温度が低下後、変化が見られなくなった時点(試験開始 36 分後)で終了した。供給したフッ素ガス量の実績は、試料装荷量をすべて  $NbF_5$  にフッ化するのに必要な量の 2.87 倍当量であった (F/Nb の化学量論比は 2.87。 )。

#### ⑤試験結果

##### 1) 試験後外観

試験後の観察窓の外観を図 3.1.1.3-14 に示す。試験直後の観察窓には、全面に白色析出物が付着しており、一部黄色物が点在していた。試験後に窓保護用冷却水を止めた際、炉の余熱によって窓析出物が熔融した様子が観察された(試験翌日再析出した結晶物を確認。 )。

試験後試料の外観を図 3.1.1.3-15 に示す。試料ボート底部には白色の粉体が残留していた。また、試験後のニッケル反応塔内部の外観を図 3.1.1.3-16 に示す。炉壁及び炉底には析出物が確認されなかったが、ニッケル反応塔上下両フランジ面には、析出物が付着していた。この

析出物は、試験後に観察窓から脱落したものが、再揮発して析出したものと考えられ、大気雰囲気中で潮解（加水分解）しやすく、回収が困難であった。

## 2) 分析結果

まず、試料ポート内に残存していたフッ化残渣を XRD により分析したところ、その主成分が  $\text{NbO}_2\text{F}$  であることが確認された。次に、試験後に回収した試料を ICP-MS 分析により測定した。分析結果を表 3.1.1.3-7 に示す。分析結果から得られた Nb の回収率は、約 35% であった。フッ化試験中に生成したと考えられる  $\text{NbF}_5$  は、その多くが反応塔の低温部である観察窓周辺に付着したと考えられ、試験終了後の観察窓フランジ部冷却停止と反応塔輻射熱により熔融し、その多くが反応塔フランジ部周辺に析出したと考えられる。また、反応塔解放の際に、 $\text{NbF}_5$  は大気中の水分で潮解、液化し、その多くが回収できなかった。従って、模擬デブリを用いたフッ化試験では、観察窓温度を  $\text{UF}_6$  沸点以上に制御し、揮発物の蒸着を防ぐ対策を講じる必要がある。

これら回収できなかった  $\text{NbF}_5$  量を、観察窓部の外観観察結果や機器の表面積等を考慮して概算し、全体としての Nb 回収量（回収量+未回収量）を求めると、Nb 回収量は 5.135~6.285 g となり、回収率は 88.7~108.6% となった ( $98.6 \pm 10.0\%$ )。詳細な試験結果の評価については、本事業の平成 26 年度報告書[1]に示す。

## (4) 観察窓温度保持試験

前項において確認された高揮発性物質の観察窓への蒸着を防ぐために、観察窓の温度制御方法について検討し、確認試験を実施した。いくつか検討した冷却方式の内、冷却水循環装置を観察窓フランジ部単独で設置した冷却水循環方式（循環水の温度が高温になった場合に冷却水の供給温度と供給流量を制御する方法。）を採用し、確認試験を実施したところ、観察窓フランジ部を 80~90℃ に制御することが可能となった。なお、詳細な試験条件及び結果については、本事業の平成 27 年度報告書[2]に示す。

## 参考文献

- [1] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 26 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書（平成 27 年 3 月）
- [2] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 27 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書（平成 28 年 3 月）

表 3. 1. 1. 3-1 フッ素ガスベーキング及びフッ素ガス流通試験条件

試験条件		フッ素ガスベーキング		フッ素ガス流通試験	
		20%F <sub>2</sub> ベーキング	100%F <sub>2</sub> ベーキング	F <sub>2</sub> 流通	F <sub>2</sub> 追出し
圧力	試験前	真空 (< -95kPa)		炉出口圧力設定値 100kPa(abs) (※ 上記圧力で一定制御)	
	F <sub>2</sub> 封入後	約 -15kPa			
流量	Ar	240 ml/min	—	—	300 ml/min
	F <sub>2</sub>	60 ml/min	300 ml/min	300 ml/min	—
F <sub>2</sub> 濃度		20 vol%	100 vol%	100 vol%	0 vol%
温度	F <sub>2</sub> 予熱器	350°C		350°C	
	ニッケル反応塔	500°C *1		500°C *1	
	フィルタ	150°C		150°C	
	コールドトラップA、B	常温		常温	
	NaFトラップB	80°C *1		80°C *1	
	配管ヒータ 1	350°C		350°C	
	配管ヒータ 2	150°C		150°C	
	配管ヒータ 3	150°C		150°C	
	配管ヒータ 4	150°C		150°C	
	配管ヒータ 5	150°C		150°C	
	配管ヒータ 6	150°C		150°C	
	配管ヒータ 7	150°C		150°C	
	反応炉入口ヒータ	350°C		350°C	
運転、保持時間		30分	1~2時間	20分	20分
機器空塔容積		約3.5 L		—	—

\*1：機器の内部温度を設定

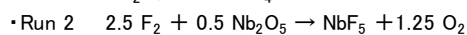
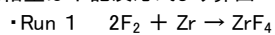
表 3. 1. 1. 3-2 Zr フッ化試験における分析項目

機器、部位		外観(写真撮影)	質量測定	EDX	XRD	ICP-MS
ポット炉	残渣	○	○	○	○	残渣定量
	垢塊	○	○付着物と本体	○	○	定量
	炉壁	○	○付着物	○	○	定量
フィルタ	フィルタ	○	○付着物	○	○	定量
トラップ	CT		○			定量
	NaF-B	○(段毎)	○採取毎	○	○	定量
	活性 Al	○(段毎)	○採取毎	○	○	定量

表 3. 1. 1. 3-3 Zr 及び Nb フッ化試験の設定条件

試験条件		試験項目	コールドフッ化試験	
			Run 1 (Zr)	Run 2 (Nb)
模 擬 単 元 成 分 リ	化学形態	(-)	Zr(金属)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	性状	(-)	15×510mm(t:0.2)板状 ツヅラ折りして供試	粉末状
	装荷量	(g)	10.0525	8.2822
(mol)		0.11	0.03	
F <sub>2</sub> 供給量 *1 (@20°C)	流量	(ml/min)	300	300
		(mol/min)	0.012	0.012
	総量	(L)	18.6	13.2
		(mol)	0.77	0.55
F <sub>2</sub> 化学量論比		(-)	3.5	3.5
フッ化時間		(min)	62.0	43.8
Ar供給量	窓保護ガス	(ml/min)	30	30
	F <sub>2</sub> 濃度調整用	(ml/min)	0	0
F <sub>2</sub> 濃度(平均)		(vol%)	91	91
フッ化炉出口の制御圧力		(kPa(abs))	100	100
機 器 ・ 配 管 温 度	F <sub>2</sub> 予熱器	(°C)	350	
	ニッケル反応塔	(°C)	600 *2	
	フィルタ	(°C)	150	
	コールドトラップA、B	(°C)	< -70 (ドライアイス+アルコール)	
	NaFトラップB	(°C)	80 *2	
	配管ヒータ 1	(°C)	350	
	配管ヒータ 2	(°C)	150	
	配管ヒータ 3	(°C)	150	
	配管ヒータ 4	(°C)	150	
	配管ヒータ 5	(°C)	150	
	配管ヒータ 6	(°C)	150	
	配管ヒータ 7	(°C)	150	
	反応炉入口ヒータ	(°C)	350	

\*1 : F<sub>2</sub>供給量は下記反応式より算出



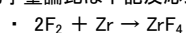
\*2 : 機器の内部温度を設定



表 3. 1. 1. 3-4 Zr フッ化試験の条件 (実績値)

試験条件			Zrフッ化試験		
			0~9min	9~15min (F2供給停止)	15~48min
模 擬 単 成 分 リ	化学形態	(-)	Zr(金属)	同左	同左
	性状	(-)	15×510mm(t:0.2)板状 ツツラ折りして供試	同左	同左
	装荷量	(g)	10.0525	同左	同左
		(mol)	0.11	同左	同左
F <sub>2</sub> 供給量 (@20℃)	流量	(ml/min)	300	0	300
		(mol/min)	0.012	フッ化反応制御性を確認 するために、F2供給を一 旦停止(6分間)	0.012
	供給量	(L)	2.7		9.9
		(mol)	0.11	0.41	
F <sub>2</sub> 化学量論比 *1	(-)	2.37			
フッ化時間	(min)	9.0	-	33.0	
Ar供給量	窓保護ガス	(ml/min)	30	30 → 80(窓の曇りによりUP)	80
	F <sub>2</sub> 濃度調整用	(ml/min)	0	0	0
F <sub>2</sub> 濃度(平均)	(vol%)	91	-	79	
フッ化炉出口の制御圧力	(kPa(abs))	100	-	100	
機 器 温 度	F <sub>2</sub> 予熱器	(℃)	350.5 ± 0.2 /【設定 350】		
	デブリフッ化反応炉 *2	(℃)	596 → 720 /【設定 600】	720 → 648	648 → 734 → 594
	フィルタ	(℃)	150.4 ± 0.2 /【設定 150】		
	コールドトラップ-A	(℃)	-77.5 ± 0.1 /【設定 <-70】		
	NaFトラップ-B *2	(℃)	81.2 ± 0.4 /【設定 80】		
	活性アルミナ(上) *2	(℃)	21.3 ± 0.3 /【設定 <40】		

\*1 : F<sub>2</sub>化学量論比は下記反応式をベースに算出



\*2 : 機器の内部温度

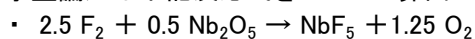
表 3.1.1.3-5 Zr 金属フッ化試験回収物の ICP-MS による定量分析結果

	回収量(g)	分析用採取量 (g)	分析原液量 (g)	分析原液の Zr濃度(ppb)	分析原液中の Zr量(g)	回収量中の Zr量(g)
フッ化残さ	16.5729	0.1183	52.048	1196439.7	0.0623	8.72
反応塔内壁付着物	0.2714	0.0284	51.761	121835.4	0.0063	0.06
コールトトラップA	重量変化なし	—	200.000	1629.2	3.26E-04	3.26E-04
コールトトラップB	重量変化なし	—	200.796	1904.4	3.82E-04	3.82E-04
NaFトラップB(入口側)	31.8341	0.2028	51.224	18.1	9.28E-07	1.46E-04
NaFトラップB(中間)	36.9699	0.2034	51.328	21.9	1.13E-06	2.05E-04
NaFトラップB(出口側)	31.7929	0.2028	50.995	15.4	7.85E-07	1.23E-04
活性アルミナトラップ入口側	10.4214	0.1776	51.229	8.5	4.37E-07	2.56E-05

表 3.1.1.3-6 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> フッ化試験の条件 (実績値)

試験条件		試験ケース	コールドフッ化試験-Run2 (Nb) [2014.07.16実施]
模 (単 デ 成 ブ 分 リ)	化学形態	(-)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	性状	(-)	粉末(平均粒径:1 μm)
	装荷量	(g)	8.2822
(mol)		0.03	
F <sub>2</sub> 供給量 (@20°C)	流量	(ml/min)	300
		(mol/min)	0.012
	供給量	(L)	10.8
		(mol)	0.45
	F <sub>2</sub> 化学量論比 *1	(-)	2.87
フッ化時間		(min)	36.0 (元弁閉止後の系統残圧分(約1分)を含む)
Ar供給量	窓保護ガス	(ml/min)	30
	F <sub>2</sub> 濃度調整用	(ml/min)	0
F <sub>2</sub> 濃度(平均)		(vol%)	91
フッ化炉出口の制御圧力		(kPa(abs))	100
機 器 温 度	F <sub>2</sub> 予熱器	(°C)	350.2 ± 0.2 /【設定 350】
	デブリフッ化反応炉 *2	(°C)	600 → 637(11.5分) → 617(36分) /【設定 600】
	フィルタ	(°C)	150.3 ± 0.2 /【設定 150】
	コールドトラップ-A	(°C)	-77.5 ± 0.1 /【設定 <-70】
	NaFトラップ-B *2	(°C)	84.2 ± 0.4 /【設定 80】
	活性アルミナ(上) *2	(°C)	20 → 37(36分) /【設定 <40】

\*1 : F<sub>2</sub>化学量論比は下記反応式をベースに算出



\*2 : 機器の内部温度

表 3.1.1.3-7 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> フッ化試験回収物の ICP-MS 分析結果

	回収量(g)	分析用採取量 (g)	分析原液量 (g)	分析原液の Nb濃度(ppb)	分析原液中の Nb量(g)	回収量中の Nb量(g)
フッ化残さ	0.4287	0.1058	24.824	2938359.4	0.0729	0.30
反応塔フランジ洗浄液	—	—	103.044	13856014.2	1.4278	1.43
フィルタ洗浄液	—	—	81.097	5672.1	4.60E-04	4.60E-04
フィルタ出口フランジ洗浄液	—	—	88.061	28091.1	2.47E-03	2.47E-03
コールトトラップA	0.99	—	179.500	1365334.5	2.45E-01	2.45E-01
コールトトラップB	重量変化なし	—	197.500	166216.8	3.28E-02	3.28E-02
NaFトラップB(入口側)	30.0213	0.2103	30.484	517.9	1.58E-05	2.25E-03
NaFトラップB(中間)	32.2744	0.2065	28.088	317.4	8.92E-06	1.39E-03
NaFトラップB(出口側)	41.2194	0.2082	28.562	138.4	3.95E-06	7.83E-04
活性アルミナトラップ入口側	16.0497	0.1469	29.530	0.4	1.29E-08	1.41E-06

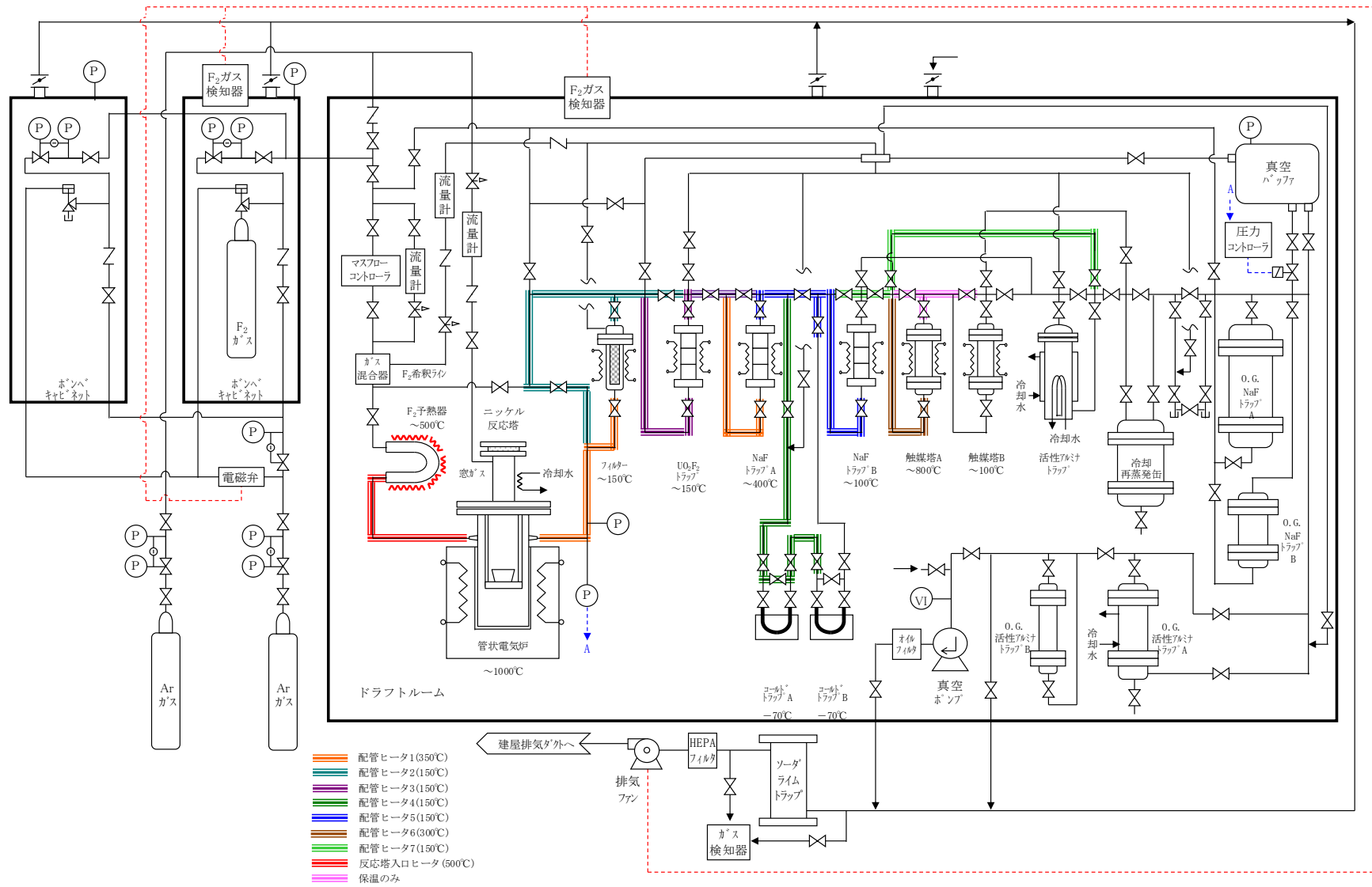


図 3. 1. 1. 3-1 試験装置のフロー

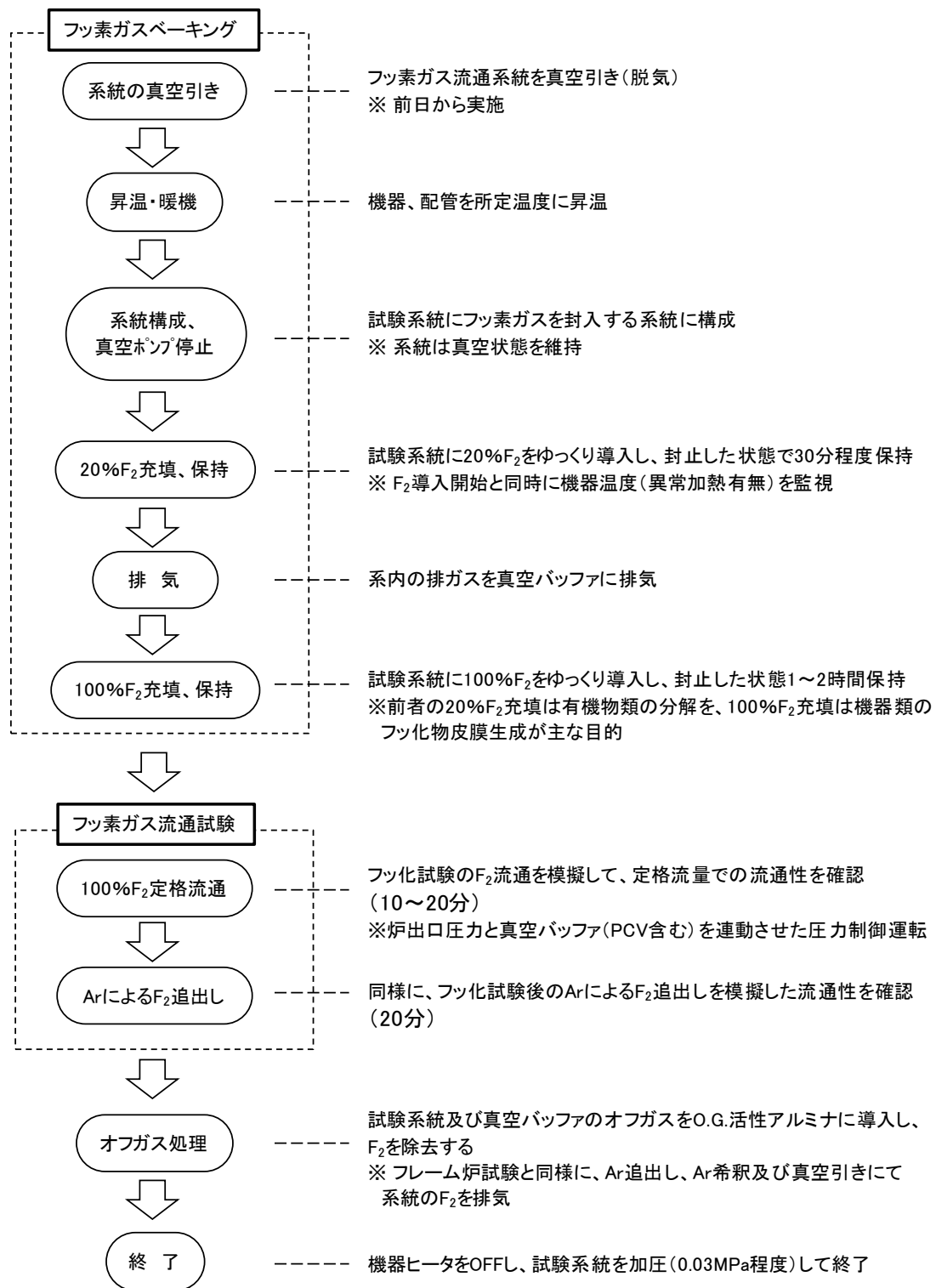
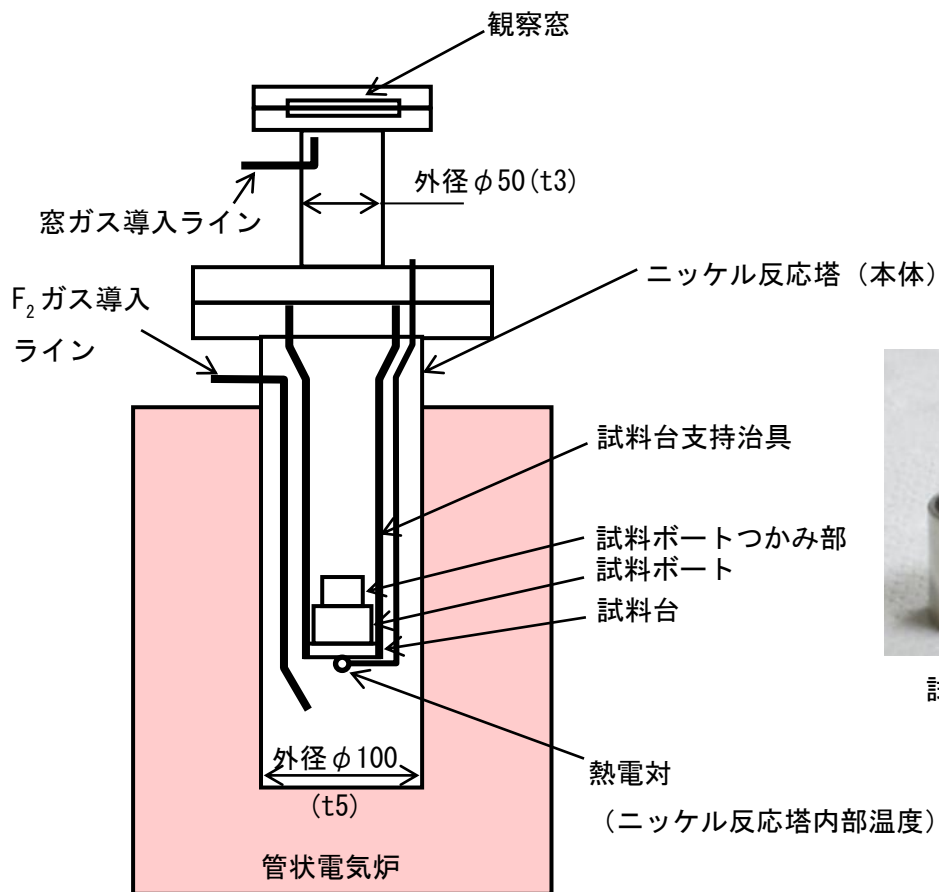


図 3. 1. 1. 3-2 フッ素ガスベーキング及びフッ素ガス流通試験の手順

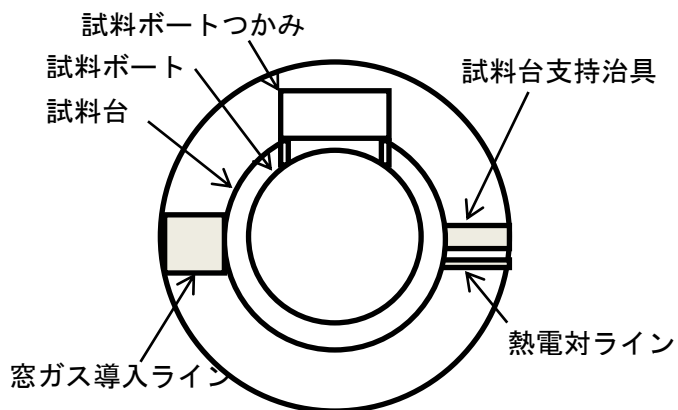


図 3. 1. 1. 3-3 ビデオカメラによるニッケル反応塔内部撮影状況

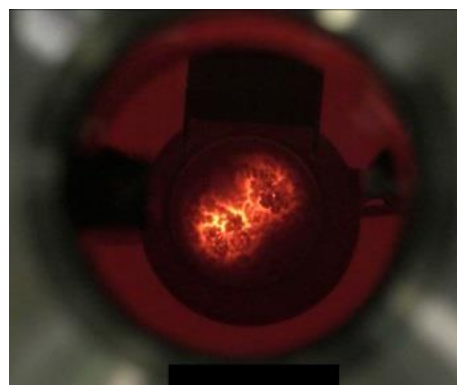


試料ポート外観写真

ニッケル反応塔断面図



上面図（観察窓から）



試験時映像例（観察窓から）

図 3. 1. 1. 3-4 ニッケル反応塔断面図及び上面図、試料ポート外観写真



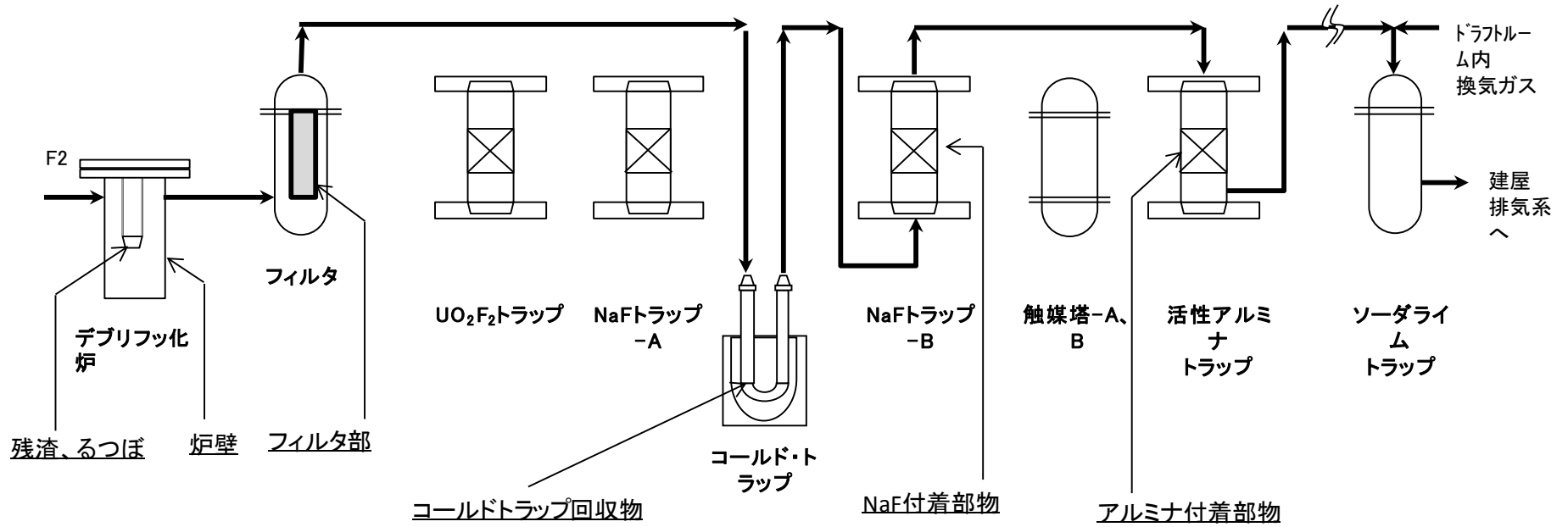


図 3.1.1.3-5 Zr フッ化試験におけるサンプリングポイント

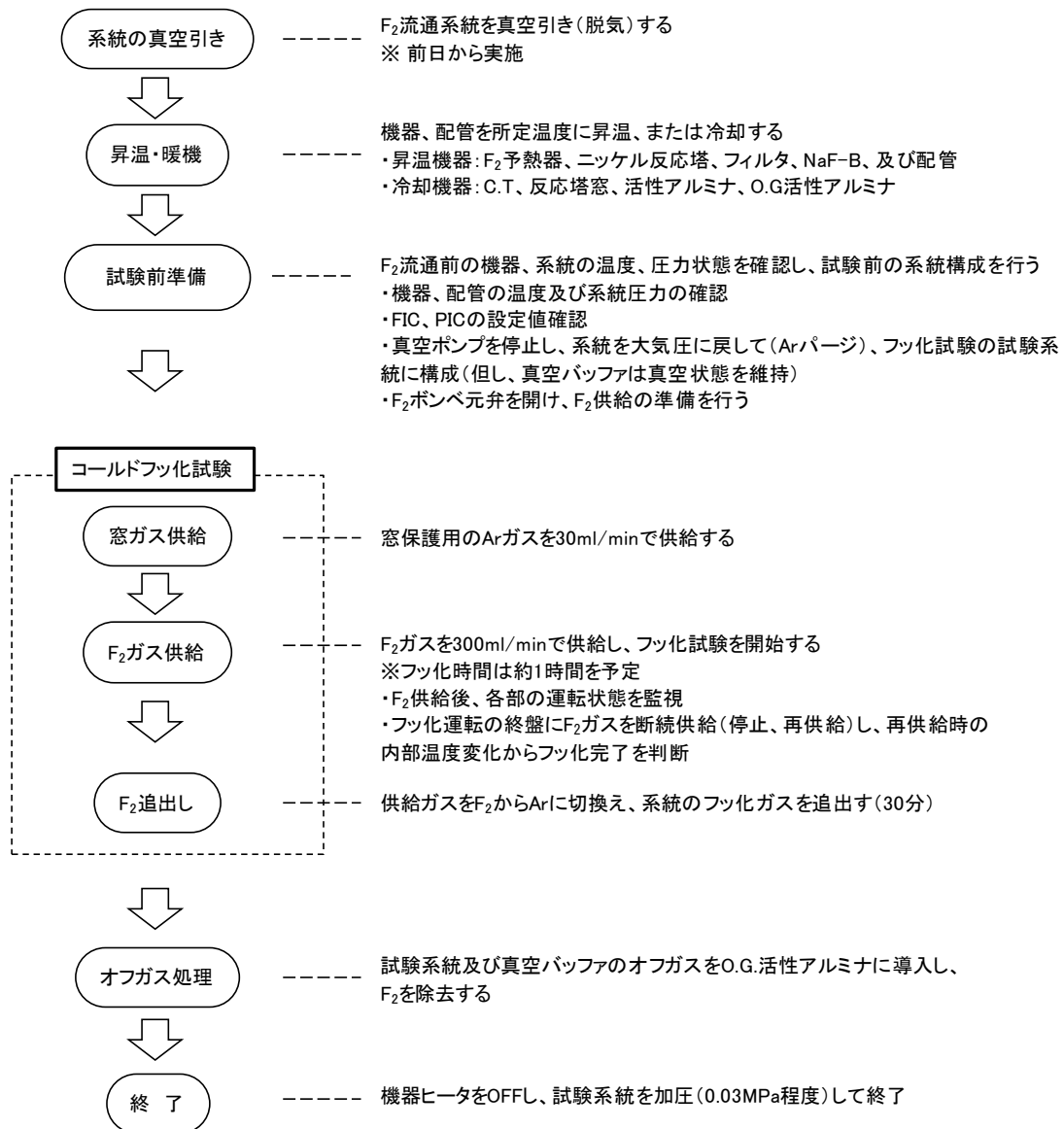
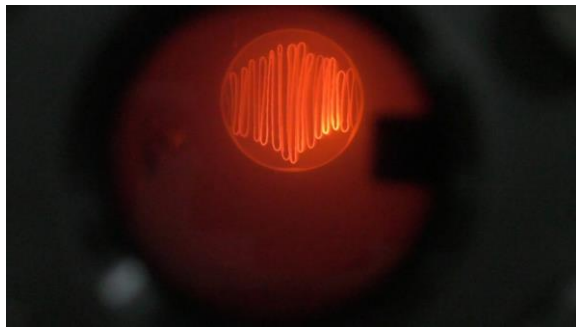
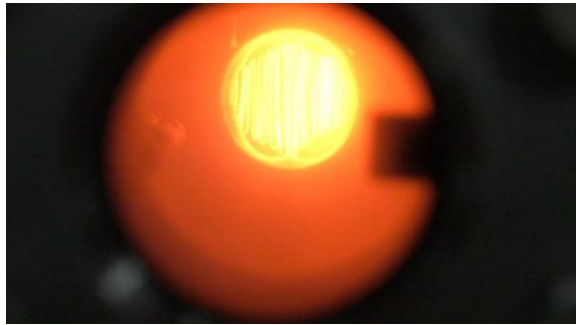


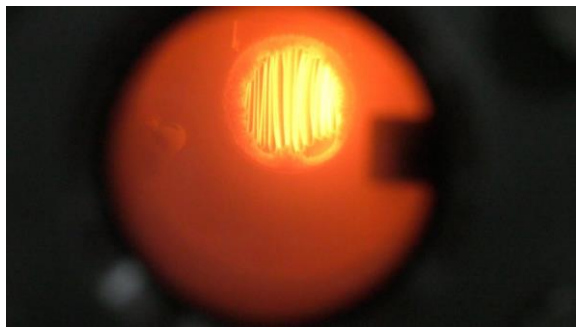
図 3. 1. 1. 3-6 予備フッ化試験の手順



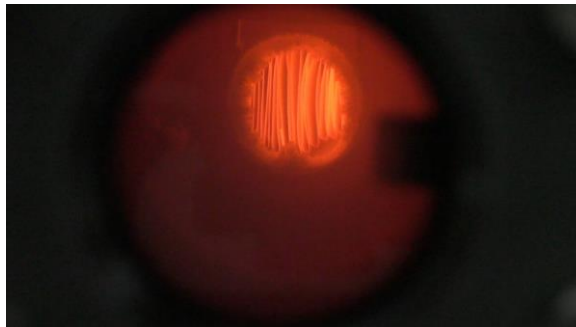
試験開始 1 分後



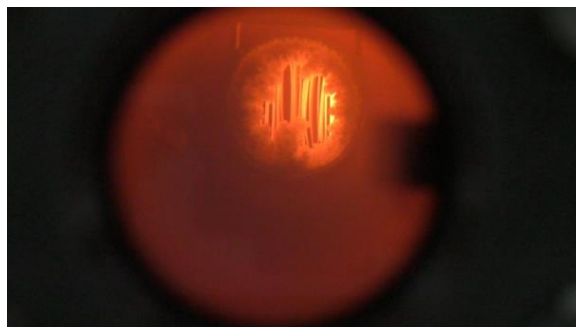
試験開始 4 分後



試験開始 9 分後  
(フッ素ガス停止直後)

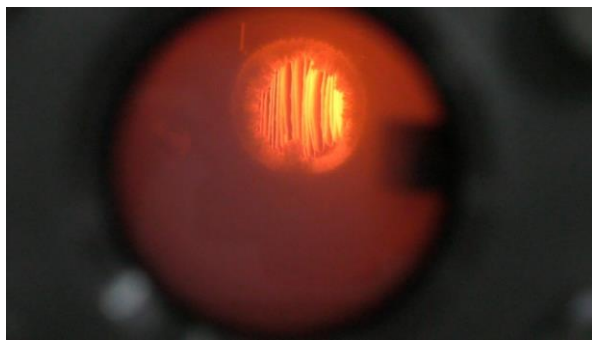


試験開始 11 分後  
(フッ素ガス停止 2 分後)

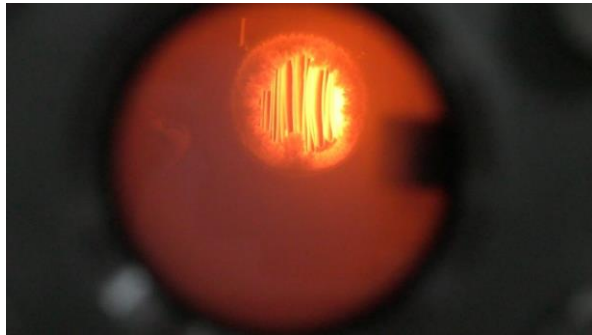


試験開始 24 分後  
(フッ素ガス供給再開後 9 分後)

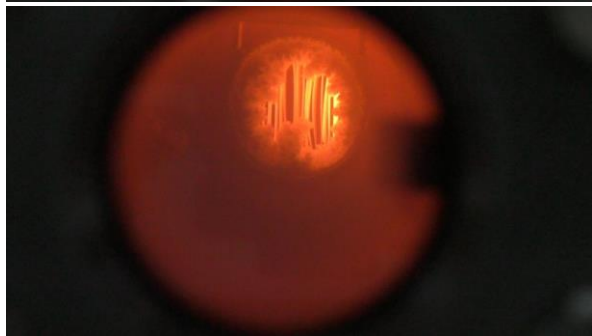
図 3. 1. 1. 3-7 Zr フッ化試験における Zr 金属の状態 (1/2)



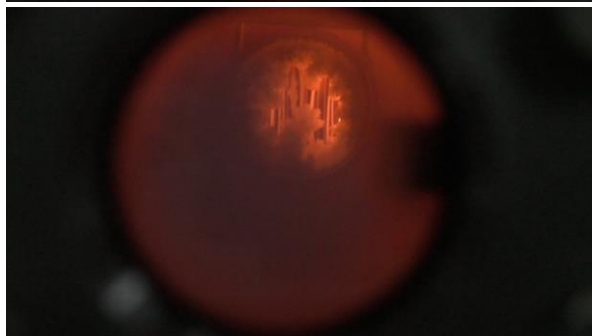
試験開始 16 分後  
(フッ素ガス供給再開後 1 分後)



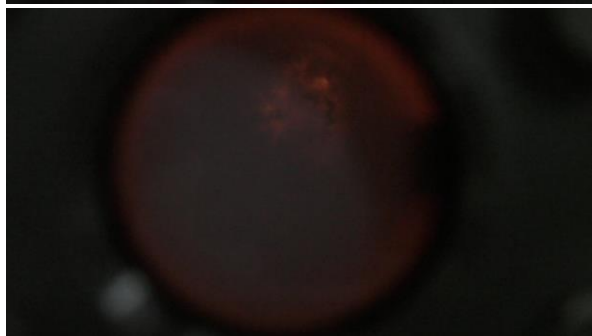
試験開始 18 分後  
(フッ素ガス供給再開後 3 分後)



試験開始 24 分後  
(フッ素ガス供給再開後 9 分後)



試験開始 29 分後  
(フッ素ガス供給再開後 14 分後)



試験開始 37 分後  
(フッ素ガス供給再開後 22 分後)

図 3. 1. 1. 3-7 Zr フッ化試験における Zr 金属の状態 (2/2)

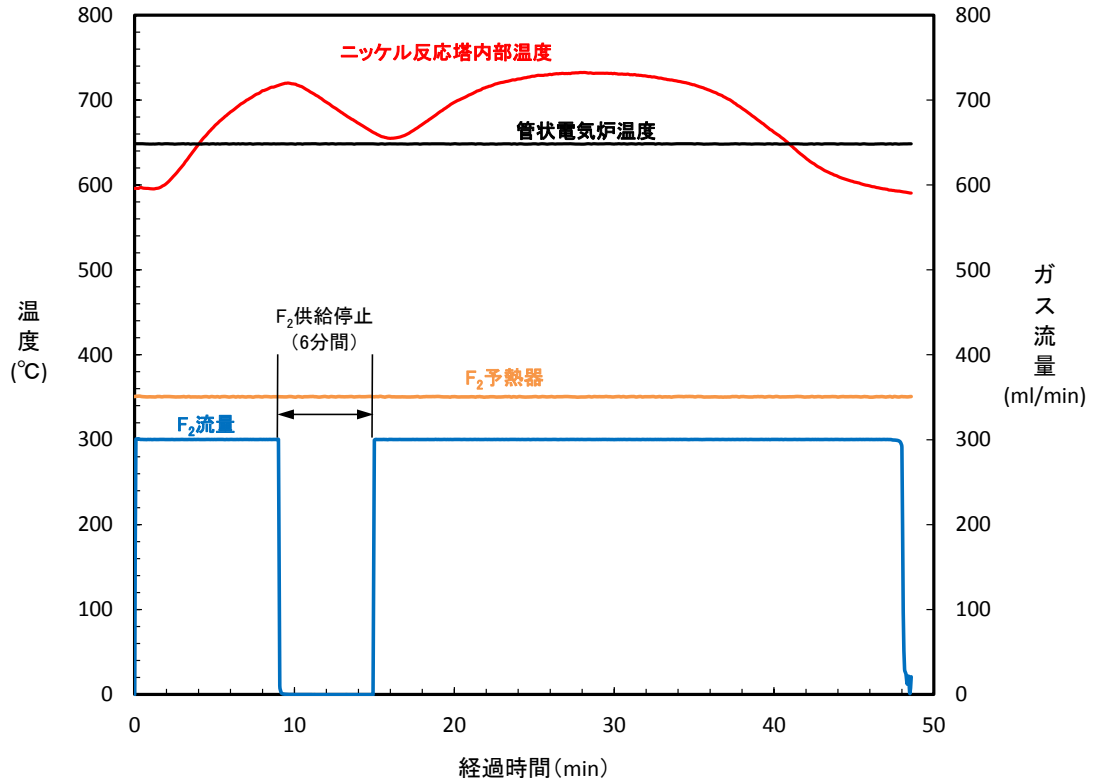


図 3. 1. 1. 3-8 Zr フッ化試験中の各部温度、ガス流量

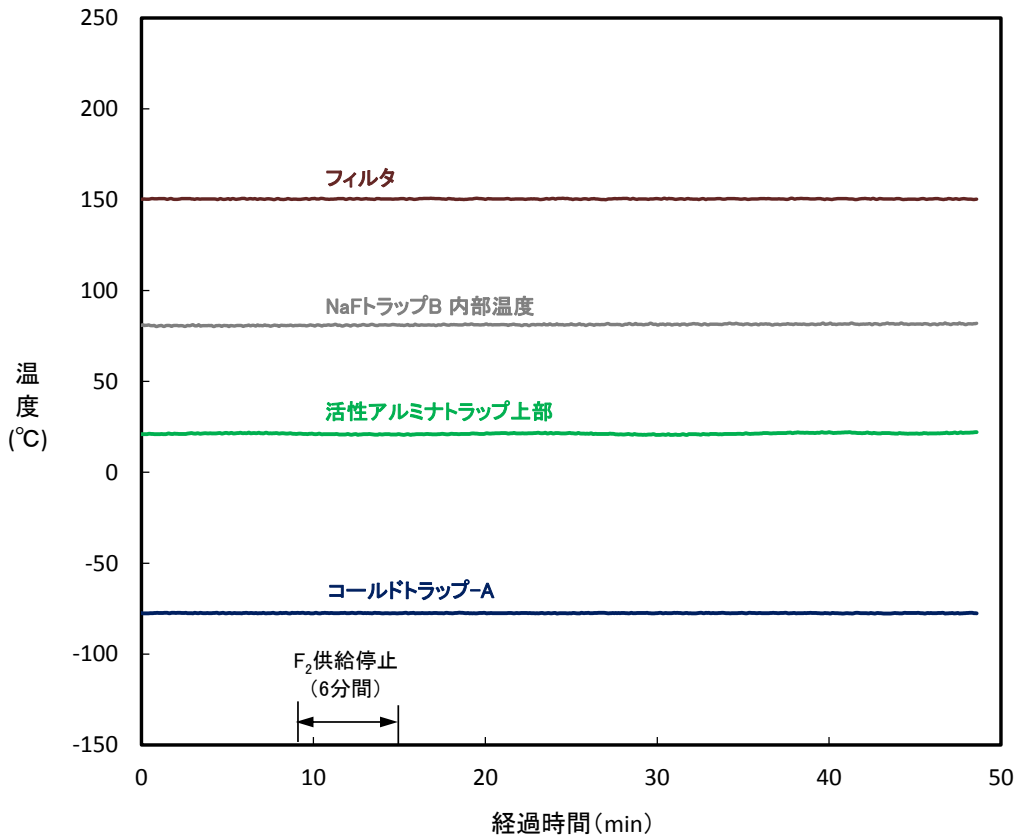


図 3. 1. 1. 3-9 Zr フッ化試験中の各部温度

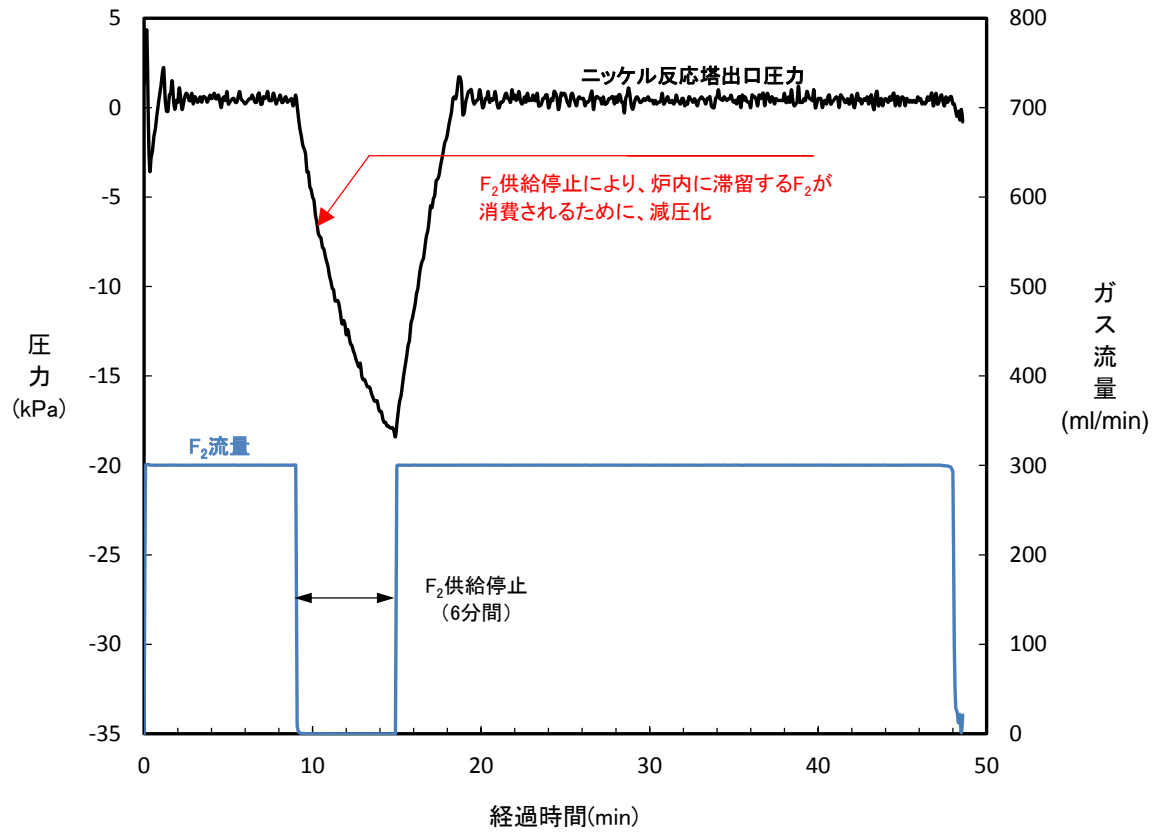


図 3. 1. 1. 3-10 Zr フッ化試験中の圧力、ガス流量

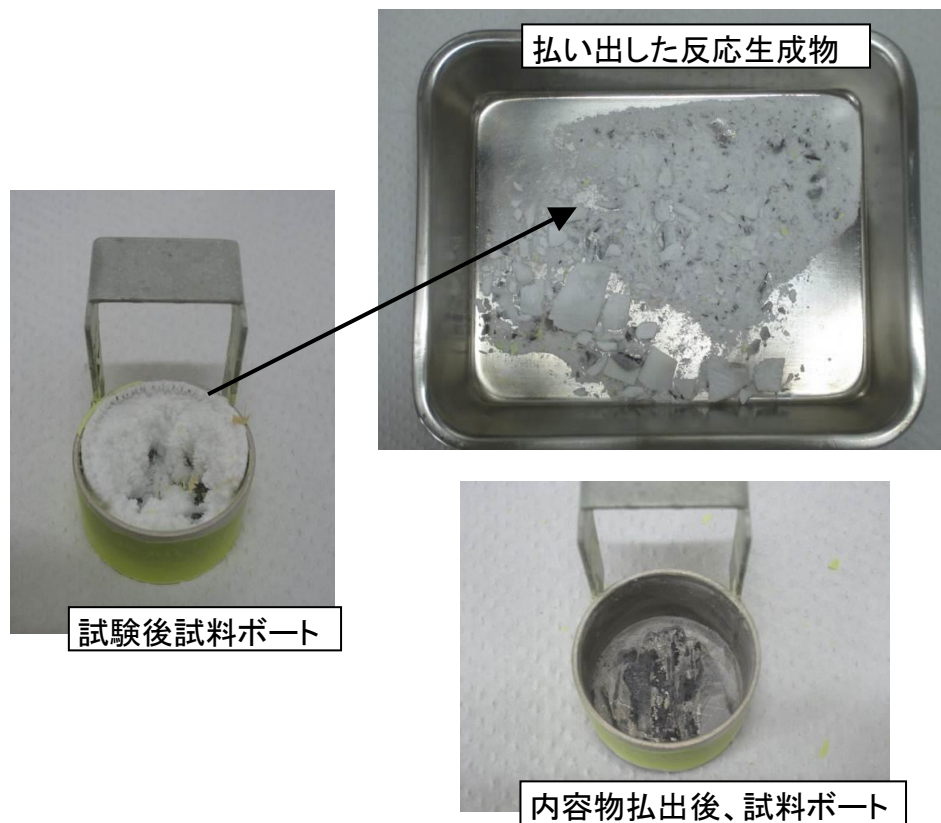


図 3. 1. 1. 3-11 Zr フッ化試験後試料外観

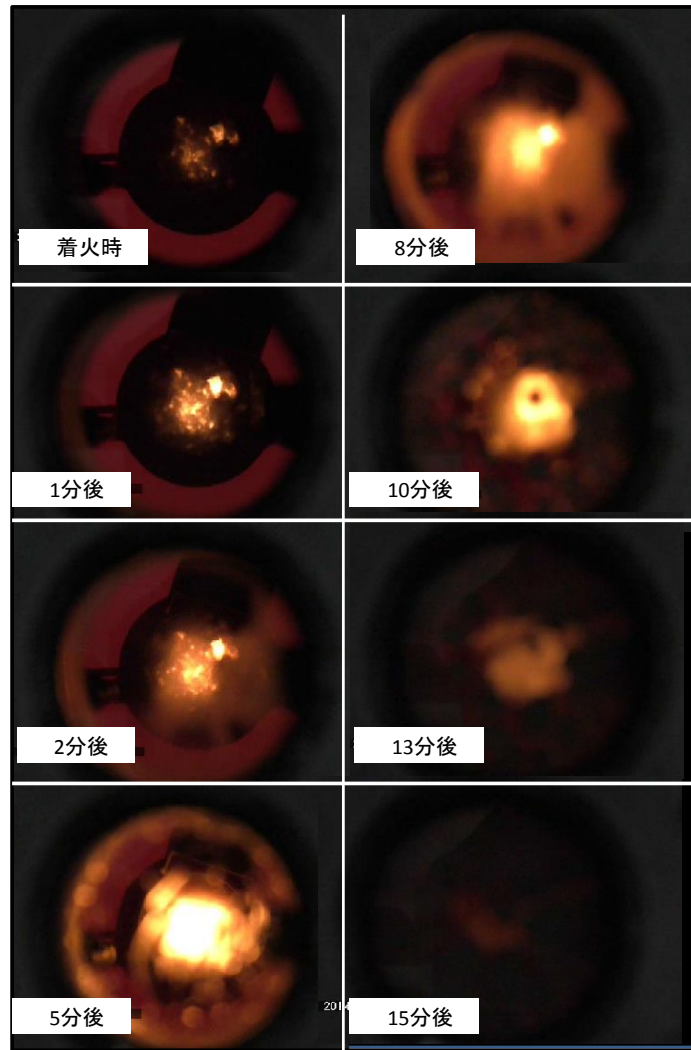


図 3. 1. 1. 3-12 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> フッ化試験中の反応塔内部

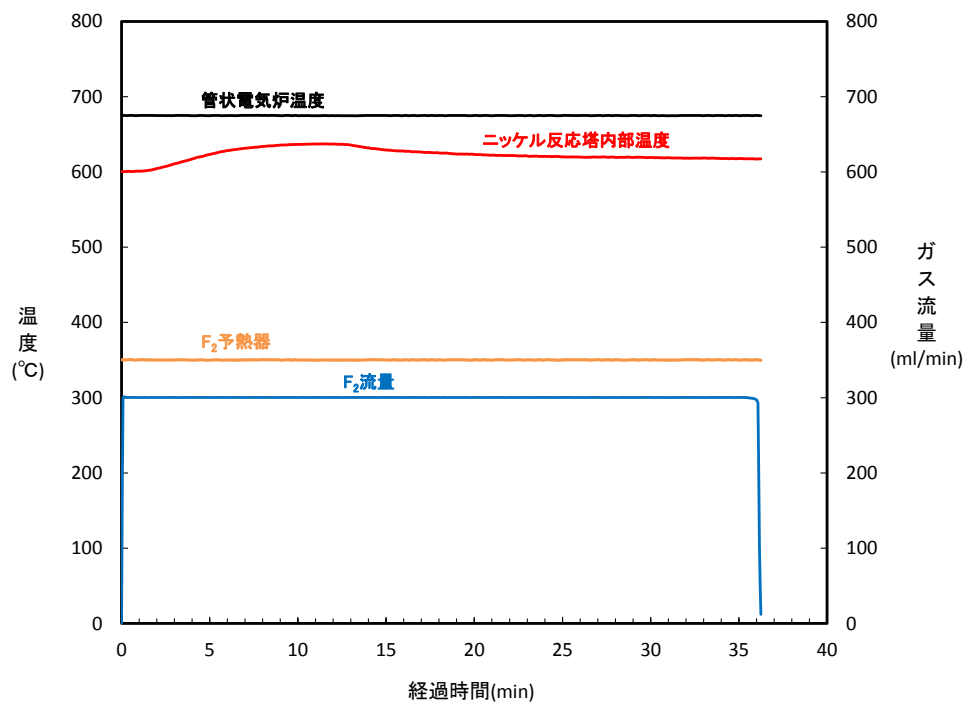


図 3. 1. 1. 3-13 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> フッ化試験中の各部温度、ガス流量

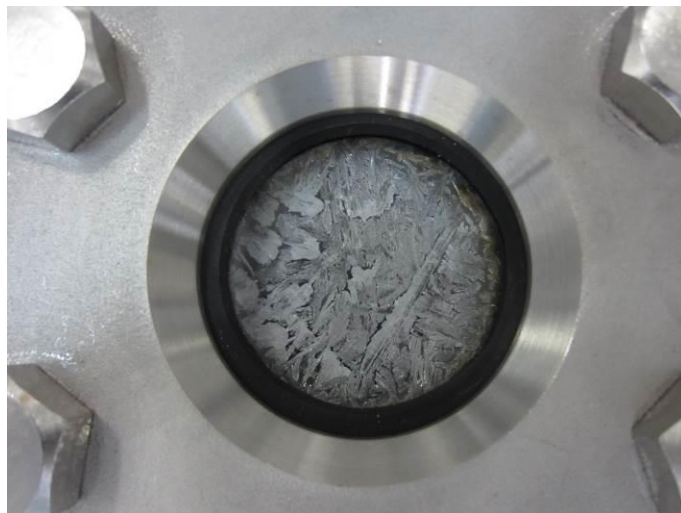




試験直後



冷却水停止後、炉の予熱により結晶が熔融



試験翌日に再析出した結晶

図 3.1.1.3-14 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> フッ化試験後観察窓



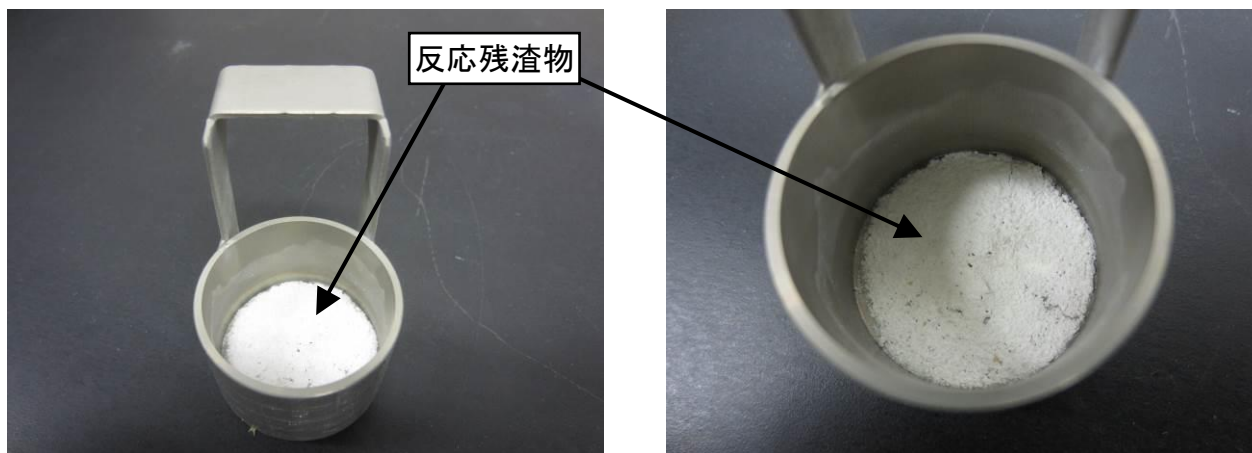


図 3. 1. 1. 3-15 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> フッ化試験後試料外観

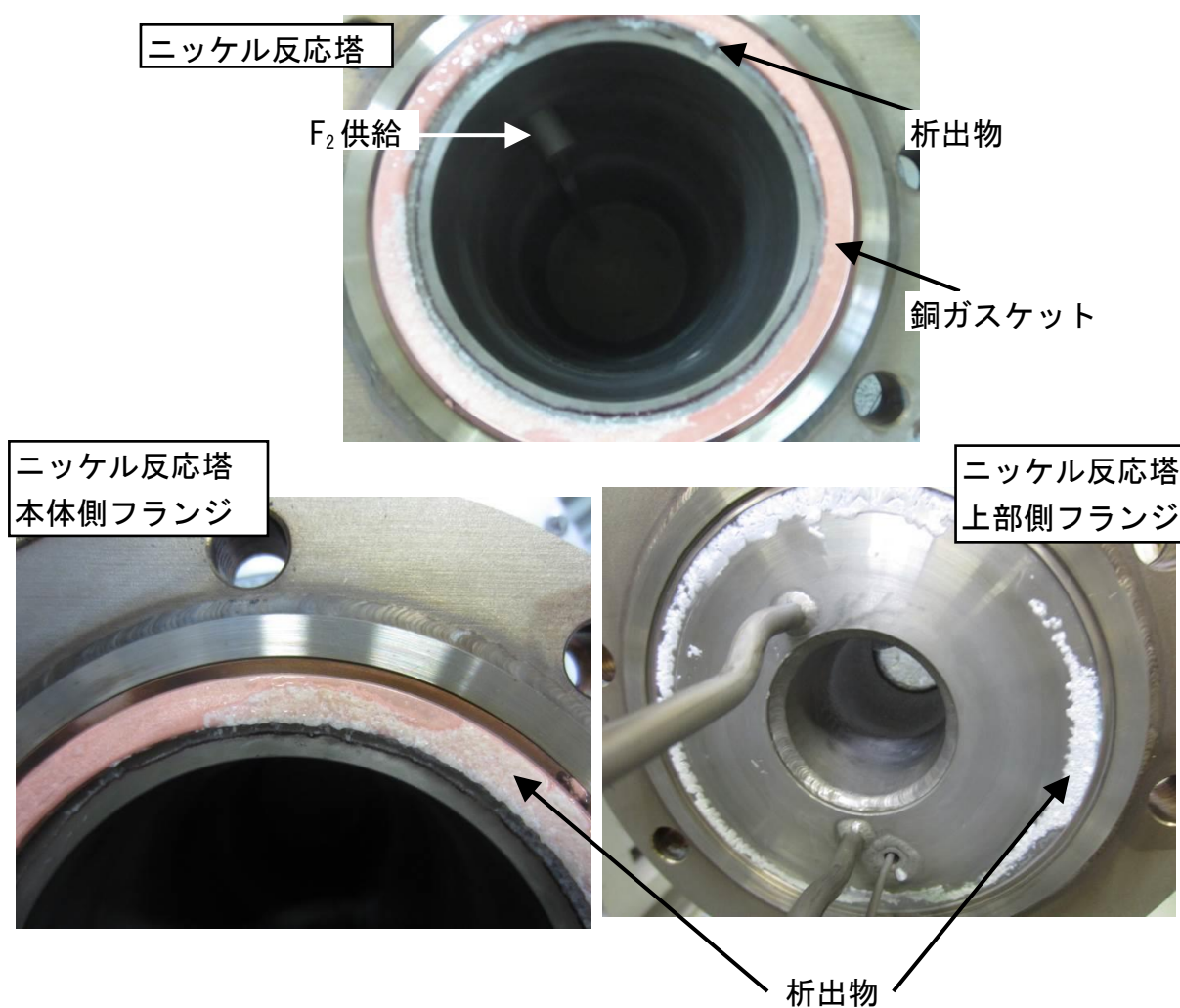


図 3. 1. 1. 3-16 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> フッ化試験後ニッケル反応塔内部外観

### 3.1.1.4 模擬デブリ調製 (H26-H28)

#### (1) 模擬デブリ組成

前項 3.1.1.1 にて決定した模擬デブリの組成を表 3.1.1.4-1 に示す。また、各模擬デブリ調製時の原料粉末分取量を表 3.1.1.4-2 に示す (NO.15 の  $UO_2$  リファレンス試験では、 $UO_2$  試料粉末をそのまま使用した。)

#### (2) 模擬デブリ調製フロー

前項 3.1.1.2 にて決定した模擬デブリの基本的な調製フローを基に、各模擬デブリの調製フローを図 3.1.1.4-1~15 に示す。各々の試料調製に当たって、焼結温度、雰囲気等の調製条件を適宜変更しているため、その設定根拠も図中に記載している。

#### (3) 模擬デブリ調製結果

調製した各々の模擬デブリ焼結体の外観写真を図 3.1.1.4-1~15 に併せて示す。また、調製した試料の SEM/EDX 分析結果を図 3.1.1.4-16~23 に併せて示す。SEM/EDX 分析は試料の中心部と外周部を分析しているが、図では中心部での分析結果を示している。

さらに、調製した焼結体の粉碎粉に対する XRD 分析結果を図 3.1.1.4-24~30、ICP-MS/AES 結果を表 3.1.1.4-3 に示す (炭素 (C) は分析困難なため分析していない。)。表 3.1.1.4-3 では、表 3.1.1.4-1 に示された各模擬デブリ中に含まれる各化合物の配合比を各元素の配合比に換算し、この配合比と ICP-MS/AES 結果値を比較することで各成分の組成変化を確認している。フッ化試験に供試する模擬デブリの構成成分の中には、 $Na_2CO_3$  や  $Cs_2CO_3$  等の分解性の化合物があるので、模擬デブリ調製前後で化合物の化学式が変化する可能性があるため、各化合物でなく各元素の配合比 (wt%) を算出することとした。デブリ調製前後で構成成分が変化しても、その成分が揮発しなければ模擬デブリ中の元素重量は変化しないので、正確な評価を行うことができる。

以上の分析結果から確認された各模擬デブリの性状・組成について、以下に述べる。なお、各試料の断面金相写真や分析結果の詳細については、本事業の各年度報告書[1、2、3]に示す。

#### ① $UO_2$ -Fe

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：各成分の大きな偏在は見られず、均質な試料が得られた。
- ・XRD： $UO_2$ 、Fe 相が検出され、固溶化せず各々の相で存在。
- ・ICP-MS/AES：大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ② $UO_2$ -SUS

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：各成分の大きな偏在は見られず、均質な試料が得られた。
- ・XRD： $UO_2$ 、Fe 相が検出され、固溶化せず各々の相で存在。
- ・ICP-MS/AES：大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ③ $U_3O_8$ - $Fe_2O_3$

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：各成分の大きな偏在は見られず、均質な試料が得られた。
- ・XRD： $U_3O_8$ 、 $Fe_2O_3$  相の他、 $U_4O_9$ 、 $UFeO_4$  相が検出 (固溶化はしておらず各々の相で存在。)
- ・ICP-MS/AES：大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ④UO<sub>2</sub>-Fe-Na

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：各成分の大きな偏在は見られず、均質な試料が得られた。
- ・XRD：UO<sub>2</sub>、Fe 相が検出、Na 由来の化合物は検出されず（固溶化せず各々の相で存在。）。
- ・ICP-MS/AES：Na のみ初期装荷量の 1/10 しか残存しておらず、焼結時に大部分が揮発したと考えられる。

#### ⑤UO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：各成分の大きな偏在は見られず、均質な試料が得られた。
- ・XRD：UO<sub>2</sub>、Fe 相の他、Fe と B<sub>4</sub>C の共晶物 (Fe<sub>2</sub>B あるいは Fe<sub>3</sub>C) [4]を検出（各相で存在。）。
- ・ICP-MS/AES：大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ⑥UO<sub>2</sub>-Fe-FP

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：各成分の大きな偏在は見られず、均質な試料が得られた。
- ・XRD：UO<sub>2</sub>、Fe 相が検出、FP 由来化合物は検出されず。また、 $2\theta > 120^\circ$  において UO<sub>2</sub> ピークが純 UO<sub>2</sub> 相より高角側にシフトし、UO<sub>2</sub> 格子定数も UO<sub>2</sub> 原料粉末（デブリ調製に用いた UO<sub>2</sub>）より小さくなっていたことから、UO<sub>2</sub> と何らかの化合物と固溶化した可能性と考えられる。FP 成分のうち、Nd (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に関しては既報文献[5]より、UO<sub>2</sub> と固溶化することが知られている。従って、本試料中において UO<sub>2</sub> と Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が固溶化したことが示唆された。
- ・ICP-MS/AES：Cs のみ初期装荷量の 1/100 以下しか残存しておらず、焼結時に大部分が揮発したと考えられる（他の元素は所定量残存。）

#### ⑦UO<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：各成分の大きな偏在は見られず、均質な試料が得られた。
- ・XRD：UO<sub>2</sub>、Fe、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相が検出され、固溶化せず各々の相で存在。
- ・ICP-MS/AES：大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ⑧UO<sub>2</sub>-Fe 塊状

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：各成分の大きな偏在は見られず、均質な試料が得られた。
- ・XRD：実施していないが、①UO<sub>2</sub>-Fe と同一の調製フローであるため、UO<sub>2</sub>、Fe 相が各々の相で存在していると考えられる。
- ・ICP-MS/AES：大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。
- ・密度（充填率）：焼結体の重量及び体積値から求めた焼結体のかさ密度と、UO<sub>2</sub> 及び Fe の真密度を用いて、焼結体の密度（充填率）を算出したところ、約 71%と算出された。

#### ⑨UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：マクロでは各成分の大きな偏在は見られず。SEM/EDX 分析では、U と Zr との共存部が存在しており、U リッチ相 (UO<sub>2</sub> に ZrO<sub>2</sub> が固溶した相。) と Zr リッチ相 (ZrO<sub>2</sub> に UO<sub>2</sub> が固溶した相。) の 2 相が確認された。
- ・XRD：UO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 相が検出。UO<sub>2</sub> ピークは純 UO<sub>2</sub> 相より高角側、ZrO<sub>2</sub> ピークは純 ZrO<sub>2</sub> 相より低角側にシフトしていた（格子定数は  $2\theta > 120^\circ$  でのピークが不明確だったため算出できず。）。
- ・ICP-MS/AES：大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ⑩UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe

- ・断面金相、SEM/EDX 分析：マクロでは各成分の大きな偏在は見られず。SEM/EDX 分析では、U と Zr との共存部が存在しており、U リッチ相と Zr リッチ相の 2 相が存在。

- ・ XRD :  $\text{UO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、Fe 相が検出。 $\text{UO}_2$  ピークは純  $\text{UO}_2$  相より高角側、 $\text{ZrO}_2$  ピークは純  $\text{ZrO}_2$  相より低角側にシフトしていた（格子定数は算出できず。）。
- ・ ICP-MS/AES : 大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ⑪ $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -Fe- $\text{B}_4\text{C}$

- ・ 断面金相、SEM/EDX 分析 : マクロでは各成分の大きな偏在は見られず。SEM/EDX 分析では、U と Zr との共存部が存在しており、U リッチ相と Zr リッチ相の 2 相が存在。
- ・ XRD :  $\text{UO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、Fe、Fe と  $\text{B}_4\text{C}$  の共晶物 ( $\text{Fe}_2\text{B}$  あるいは  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) [4] を検出。 $\text{UO}_2$  ピークは純  $\text{UO}_2$  相より高角側、 $\text{ZrO}_2$  ピークは純  $\text{ZrO}_2$  相より低角側にシフト（格子定数は算出できず。）。
- ・ ICP-MS/AES : 大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ⑫ $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -Fe- $\text{B}_4\text{C}$ -FP

- ・ 断面金相、SEM/EDX 分析 : マクロでは各成分の大きな偏在は見られず。SEM/EDX 分析では、U と Zr との共存部が存在しており、U リッチ相と Zr リッチ相の 2 相が存在。
- ・ XRD :  $\text{UO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、Fe、Fe と  $\text{B}_4\text{C}$  の共晶物 ( $\text{Fe}_2\text{B}$  あるいは  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) [4] を検出。FP 由来化合物は検出されず。また、 $\text{UO}_2$  ピークは純  $\text{UO}_2$  相より高角側、 $\text{ZrO}_2$  ピークは純  $\text{ZrO}_2$  相より低角側にシフトしていた（格子定数は算出できず。）。
- ・ ICP-MS/AES : Cs のみ初期装荷量の 1/1000 以下しか残存しておらず、焼結時に大部分が揮発したと考えられる（他の元素は所定量残存。）。

#### ⑬ $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -Fe (高温)

- ・ 断面金相、SEM/EDX 分析 : マクロでは各成分の大きな偏在は見られず。SEM/EDX 分析では、U と Zr との共存部が存在しており、U リッチ相と Zr リッチ相の 2 相が存在。
- ・ XRD :  $\text{UO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、Fe が検出。 $\text{UO}_2$  ピークは純  $\text{UO}_2$  相より高角側、 $\text{ZrO}_2$  ピークは純  $\text{ZrO}_2$  相より低角側にシフトしていた。格子定数値を推定するために、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  の結晶系 ( $\text{UO}_2$  : Cubic、 $\text{ZrO}_2$  : Tetragonal) を仮定し、ミラー定数からある値の格子定数に相当する XRD ピーク位置  $2\theta$  を算出し、試料の XRD パターンとの照合を行った。その結果、試料中の  $\text{UO}_2$  ピークは格子定数 5.39nm の Cubic ピークとほぼ合致し、 $\text{ZrO}_2$  ピークは  $\text{ZrO}_2$  格子定数文献値を 1.0155 倍した Tetragonal ピークとほぼ合致し、両相において格子定数値のシフトが見られた。従って、 $\text{UO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  相が固溶化した相 (Cubic、Tetragonal の 2 相) が存在する可能性が高い (2200°C 焼結の後、1600°C 焼結を経て徐冷したため、2 相に相分離したと考えられる。)
- ・ ICP-MS/AES : 大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ⑭ $\text{UO}_2$ -SiC

- ・ 断面金相、SEM/EDX 分析 : 断面金相分析より、試料の外周部が中心部より白くなっていることを確認した。SEM/EDX 分析で詳細に分析したところ、その白色部には U と Si との共存部 (U:Si=1:2) が存在することが分かった。U と Si の化合物はシリサイド燃料として知られている [6、7]。
- ・ XRD :  $\text{UO}_2$ 、SiC 相の他、 $\text{USi}_2$  相が検出された（各々の相で存在。）。
- ・ ICP-MS/AES : 大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。

#### ⑮ $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ (高温、塊状)

- ・ 断面金相、SEM/EDX 分析 : マクロでは各成分の大きな偏在は見られず。SEM/EDX 分析では、U と Zr との共存部が一様に存在。

- XRD：試料ピークが純  $UO_2$  相と純  $ZrO_2$  相の中間に位置していた。格子定数を推定するために、 $UO_2$  の結晶系 ( $UO_2$ : cubic) を仮定し、ミラー定数からある値の格子定数に相当する XRD ピーク位置  $2\theta$  を算出し、試料の XRD パターンとの照合を行った。その結果、試料中の  $UO_2$  ピークは格子定数 5.30nm の Cubic ピークとほぼ合致し、格子定数値のシフトが見られた。従って、 $UO_2$  と  $ZrO_2$  が固溶化した相 (Cubic) が存在する可能性が高い (2200°C焼結後に急冷したため Cubic 相を保持したまま固化したと考えられる。)
  - ICP-MS/AES：大きな組成変化は見られず、配合比通りの試料が得られた。
  - 密度 (充填率)：液浸法によって求めた焼結体の液浸密度と、下記仮定 (※) によって算出された理論密度を用いて、焼結体の密度 (充填率) を算出したところ、約 93% と算出された。
- ※本試料が  $(U, Zr)O_2$  立方晶 ( $U:Zr=1:1$ ) のみで構成されるとし、その面心立方格子内に 4 個の  $(U, Zr)O_2$  が存在すると仮定した。

#### (4) まとめ

- FBR 由来のデブリを想定した  $UO_2$ -Fe 系模擬デブリでは、 $UO_2$  と Fe は固溶化せず、それぞれの相で存在していた。
- LWR 由来のデブリを想定した  $UO_2$ - $ZrO_2$  系模擬デブリでは、 $UO_2$  と  $ZrO_2$  が固溶化しており、焼結条件及び冷却条件の違いにより、 $UO_2$ - $ZrO_2$  固溶体の結晶系が異なることが分かった ( $UO_2$ - $ZrO_2$  塊状では Cubic 相のみ存在、他  $UO_2$ - $ZrO_2$  系試料は U リッチ相 (Cubic)、Zr リッチ相 (Tetragonal) が存在。)
- Fe と  $B_4C$  は共晶物 ( $Fe_2B$ 、 $Fe_3C$ ) を生成した。
- FP 成分のうち、Cs は焼結時にほぼ全量揮発したのに対し、Sr、Nd はほぼ全量残存した。
- Na は焼結時に大部分が揮発した。
- $UO_2$  と  $SiC$  の反応生成物 ( $USi_2$ ) が確認された。

#### 参考文献

- [1] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 26 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書 (平成 27 年 3 月)
- [2] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 27 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書 (平成 28 年 3 月)
- [3] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 28 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書 (平成 29 年 3 月)
- [4] A. Sudo, T. Nishi, N. Shirasu, M. Takano, M. Kurata, "Fundamental experiments on phase stabilities of Fe-B-C ternary systems", J. Nucl. Sci. Technol., vol.52, pp.1308-1312 (2015)

- [5] 佐藤修彰、東北大学多元物質科学研究所、素材工学研究彙報、63 (2007年12月)
- [6] A. T. Nelson, J. T. White, D. D. Byler, J. T. Dunwoody, J. A. Valdez, K. J. McClellan, “Overview of properties and performance of uranium-silicide compounds for light water reactor applications”, Transac. Am. Nucl. Soc., vol.110, pp.987-989 (2014)
- [7] K. Urso, K. Sridharan, B. J. Jaques, G. Alanko, D. P. Butt, M. Meyer, P. Xu, B. T. Puscel, “High-temperature corrosion testing of uranium silicide surrogates”, Nucl. Technol., vol.196 pp.100-110 (2016)

表 3.1.1.4-1 模擬デブリの組成

No.	組成案	組成比(mol%)					質量比(wt%)				
		UO <sub>2</sub>	Fe	-	-	-	UO <sub>2</sub>	Fe	-	-	-
1	UO <sub>2</sub> -Fe	UO <sub>2</sub>	Fe	-	-	-	UO <sub>2</sub>	Fe	-	-	-
		50	50	-	-	-	82.86	17.14	-	-	-
2	UO <sub>2</sub> -SUS	UO <sub>2</sub>	Fe*1	-	-	-	UO <sub>2</sub>	Fe*1	-	-	-
		50	50	-	-	-	82.86	17.14	-	-	-
3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
		50	50	-	-	-	84.06	15.94	-	-	-
4	UO <sub>2</sub> -Fe-Na	UO <sub>2</sub>	Fe	Na	-	-	UO <sub>2</sub>	Fe	Na	-	-
		48	48	4	-	-	82.38	17.04	0.58	-	-
5	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	UO <sub>2</sub>	Fe	B <sub>4</sub> C	-	-	UO <sub>2</sub>	Fe	B <sub>4</sub> C	-	-
		48	48	4	-	-	81.71	16.90	1.39	-	-
6	UO <sub>2</sub> -Fe-FP	UO <sub>2</sub>	Fe	FP*2	-	-	UO <sub>2</sub>	Fe	FP*2	-	-
		48	48	4	-	-	79.48	16.44	4.08	-	-
7	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	UO <sub>2</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-
		33	33	33	-	-	63.11	13.05	23.83	-	-
8	UO <sub>2</sub> -Fe、塊状	UO <sub>2</sub>	Fe	-	-	-	UO <sub>2</sub>	Fe	-	-	-
		50	50	-	-	-	82.86	17.14	-	-	-
9	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	-	-	-
		50	50	-	-	-	68.67	31.33	-	-	-
10	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	-	-	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	-	-
		33	33	33	-	-	60.13	27.44	12.44	-	-
11	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	B <sub>4</sub> C	-	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	B <sub>4</sub> C	-
		32	32	32	4	-	59.22	27.02	12.25	1.51	-
12	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	B <sub>4</sub> C	FP*2	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	B <sub>4</sub> C	FP*2
		32	32	32	2	2	58.33	26.62	12.06	0.75	2.24
13	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe(高温)	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	-	-	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	-	-
		33	33	33	-	-	60.13	27.44	12.44	-	-
14	UO <sub>2</sub> -SiC	UO <sub>2</sub>	SiC	-	-	-	UO <sub>2</sub>	SiC	-	-	-
		50	50	-	-	-	87.07	12.93	-	-	-
15	UO <sub>2</sub> (リファレンス)	UO <sub>2</sub>	-	-	-	-	UO <sub>2</sub>	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	100	-	-	-	-
16	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状)	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	-	-	-
		50	50	-	-	-	68.67	31.33	-	-	-

\*1: Fe+Cr+Ni+Moの合計値

\*2: FP組成比(mol%): Cs/Sr/Nd=0.22/0.04/0.74

表 3. 1. 1. 4-2 原料粉末分取量

No.	組成	分取量(g)		備考	
1	UO <sub>2</sub> -Fe	UO <sub>2</sub>	41.4300	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		Fe	8.5690	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
2	UO <sub>2</sub> -SUS	UO <sub>2</sub>	41.4320	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		SUS	8.5690	ニラコ製SUS316L粉末 <100mesh	
3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	42.0290	UO <sub>2</sub> 粉末 (<45 μm) を空气中加熱により調製	
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.9712	高純度化学 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 μm	
4	UO <sub>2</sub> -Fe-Na	UO <sub>2</sub>	32.9516	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		Fe	6.8155	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5392	関東化学 99.8%	
5	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	UO <sub>2</sub>	32.6832	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		Fe	6.7560	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
		B <sub>4</sub> C	0.5576	高純度化学 99.9%up 0.5 μm	
6	UO <sub>2</sub> -Fe-FP	FP	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.4965	関東化学 99.99%
			SrCO <sub>3</sub>	0.6363	和光 99.99%
			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.2808	高純度化学 99.9% 7 μm
		UO <sub>2</sub>	120.0175	還元粉末 (<45 μm)	
		FP	6.1557	混合粉末	
		UO <sub>2</sub> -FP	33.6458	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		Fe	6.6197	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
7	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>	31.5575	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		Fe	6.5277	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.9159	高純度化学 99.999%up 2~3 μm	
8	UO <sub>2</sub> -Fe塊状	UO <sub>2</sub>	41.4300	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		Fe	8.5690	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
9	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	68.6670	還元粉末 (<45 μm)	
		ZrO <sub>2</sub>	31.3343	関東化学 3N 粒径記載なし	
10	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe	(U+Zr)O <sub>2</sub>	20.7070	焼結粉碎粉 (<45 μm) 組成No. 9で調製したもの	
		Fe	2.9410	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
11	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	UO <sub>2</sub>	59.2200	還元粉末 (<45 μm)	
		ZrO <sub>2</sub>	26.9989	関東化学 3N 粒径記載なし	
		UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	43.1210	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		Fe	6.1253	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
		B <sub>4</sub> C	0.7552	高純度化学 99%up 0.5 μm	
12	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP	FP	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.4965	関東化学 99.99%
			SrCO <sub>3</sub>	0.6363	和光 99.99%
			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.2808	高純度化学 99.9% 7 μm
		UO <sub>2</sub>	29.1650	還元粉末 (<45 μm)	
		FP	1.1204	混合粉末	
		ZrO <sub>2</sub>	13.3107	関東化学 3N 粒径記載なし	
		UO <sub>2</sub> -FP-ZrO <sub>2</sub>	34.8770	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		Fe	4.8241	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
		B <sub>4</sub> C	0.3001	高純度化学 99%up 0.5 μm	
13	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe、高温	UO <sub>2</sub>	30.0660	還元粉末 (<45 μm)	
		ZrO <sub>2</sub>	13.7212	関東化学 3N 粒径記載なし	
		UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	29.1910	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		Fe	4.1468	高純度化学 99.9%up 3~5 μm	
14	UO <sub>2</sub> -SiC	UO <sub>2</sub>	31.8286	焼結粉碎粉 (<45 μm)	
		SiC	5.1724	高純度化学 99.9%up 2~3 μm	
16	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状)	UO <sub>2</sub>	59.2200	還元粉末 (<45 μm)	
		ZrO <sub>2</sub>	26.9989	関東化学 3N 粒径記載なし	

表 3. 1. 1. 4-3 試験前試料の ICP-MS/AES 分析結果

模擬デブリ		模擬デブリ中に含まれる各元素の配合比(wt%)						
		上段: 模擬デブリ調製時の元素質量比 下段: 模擬デブリICP組成分析値						
2015年度供試試料	UO <sub>2</sub> -Fe	U	Fe	-	-	-	-	-
		73.0	17.1	-	-	-	-	-
		71.0	16.5	-	-	-	-	-
	UO <sub>2</sub> -SUS*1	U	Fe	Cr	Ni	Mo*2	-	-
		73.0	11.5	3.02	2.17	0.44	-	-
		70.4	10.8	2.83	2.04	0.42	-	-
	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	Fe	-	-	-	-	-
		71.3	11.1	-	-	-	-	-
		70.1	11.1	-	-	-	-	-
	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	U	Zr	-	-	-	-	-
		60.5	23.2	-	-	-	-	-
		58.8	22.7	-	-	-	-	-
	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe	U	Zr	Fe	-	-	-	-
		53.0	20.3	12.4	-	-	-	-
		50.8	19.6	12.0	-	-	-	-
2016年度供試試料	UO <sub>2</sub> -Fe-Na	U	Fe	Na	-	-	-	-
		72.1	16.9	0.58	-	-	-	-
		72.4	17.2	7.4E-02	-	-	-	-
	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	U	Fe	B	-	-	-	-
		72.0	16.9	1.09	-	-	-	-
		72.0	16.9	1.01	-	-	-	-
	UO <sub>2</sub> -Fe-FP	U	Fe	Cs	Sr	Nd	-	-
		70.1	16.4	0.71	0.09	2.62	-	-
		71.6	16.5	7.8E-05	0.09	2.56	-	-
	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	Fe	Al	-	-	-	-
		55.6	13.1	12.6	-	-	-	-
		55.7	13.2	12.7	-	-	-	-
	UO <sub>2</sub> -Fe塊状*3	U	Fe	-	-	-	-	-
		73.0	17.1	-	-	-	-	-
		71.0	16.5	-	-	-	-	-
2017年度供試試料	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	U	Zr	Fe	B	-	-	-
		52.2	20.0	12.2	1.19	-	-	-
		50.4	18.9	12.0	1.12	-	-	-
	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP	U	Zr	Fe	B	Cs	Sr	Nd
		51.4	19.7	12.1	0.58	0.39	0.05	1.44
		49.5	19.1	11.5	0.58	5.00E-05	0.05	1.33
	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe(高温)	U	Zr	Fe	-	-	-	-
		53.0	20.3	12.4	-	-	-	-
		51.4	19.9	12.1	-	-	-	-
	UO <sub>2</sub> -SiC	U	Si	-	-	-	-	-
		76.8	9.06	-	-	-	-	-
		75.5	7.10	-	-	-	-	-
	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状)	U	Zr	-	-	-	-	-
		60.5	23.2	-	-	-	-	-
		59.2	22.5	-	-	-	-	-

\*1 SUS成分比Fe:Cr:Ni:Mo=67.14:17:59:12.68:2.59

\*2 Moは分析していないが、Cr分析値とSUS316L成分比率から推定

\*3 UO<sub>2</sub>-Feと同じ調製条件であるため、質量比はUO<sub>2</sub>-Feと同一であるとし

※定義

上段: 模擬デブリ中の各元素量  
模擬デブリ量

下段: 模擬デブリ中の各元素測定量  
分析に使用した模擬デブリ量



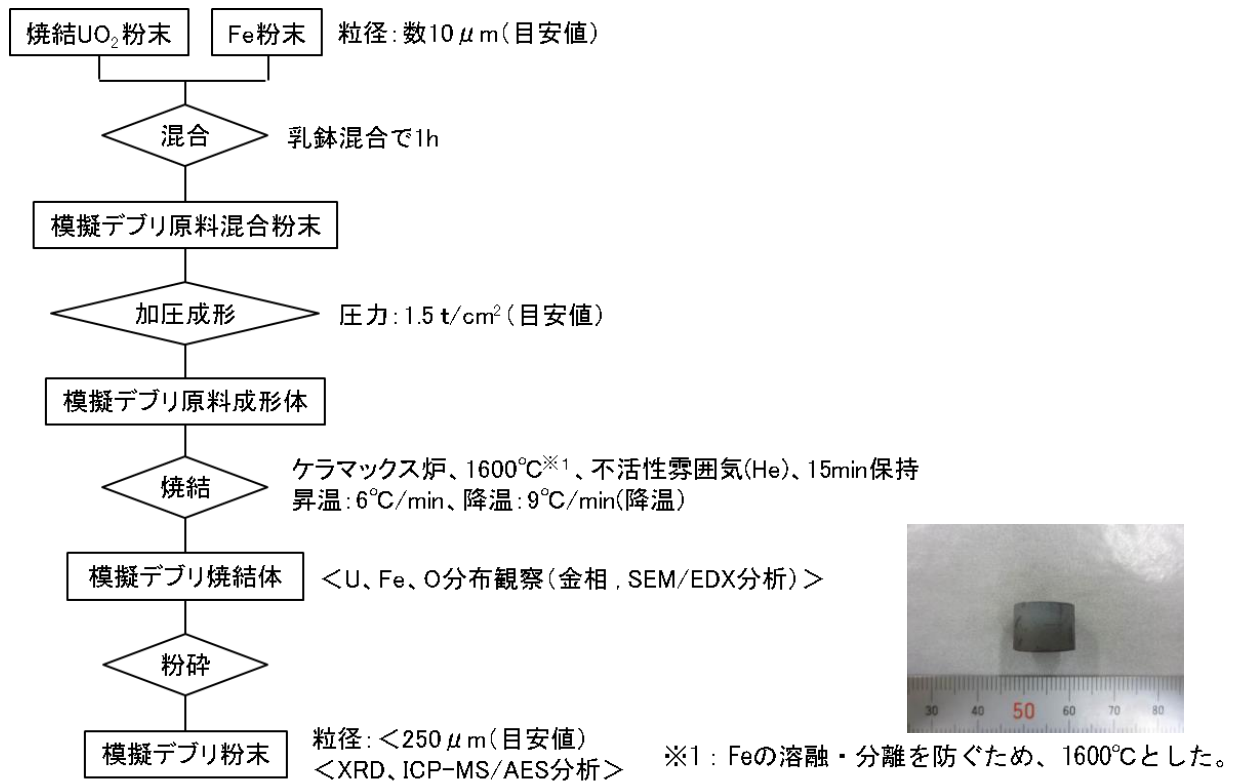


図 3. 1. 1. 4-1 UO<sub>2</sub>-Fe 模擬デブリ調製フロー

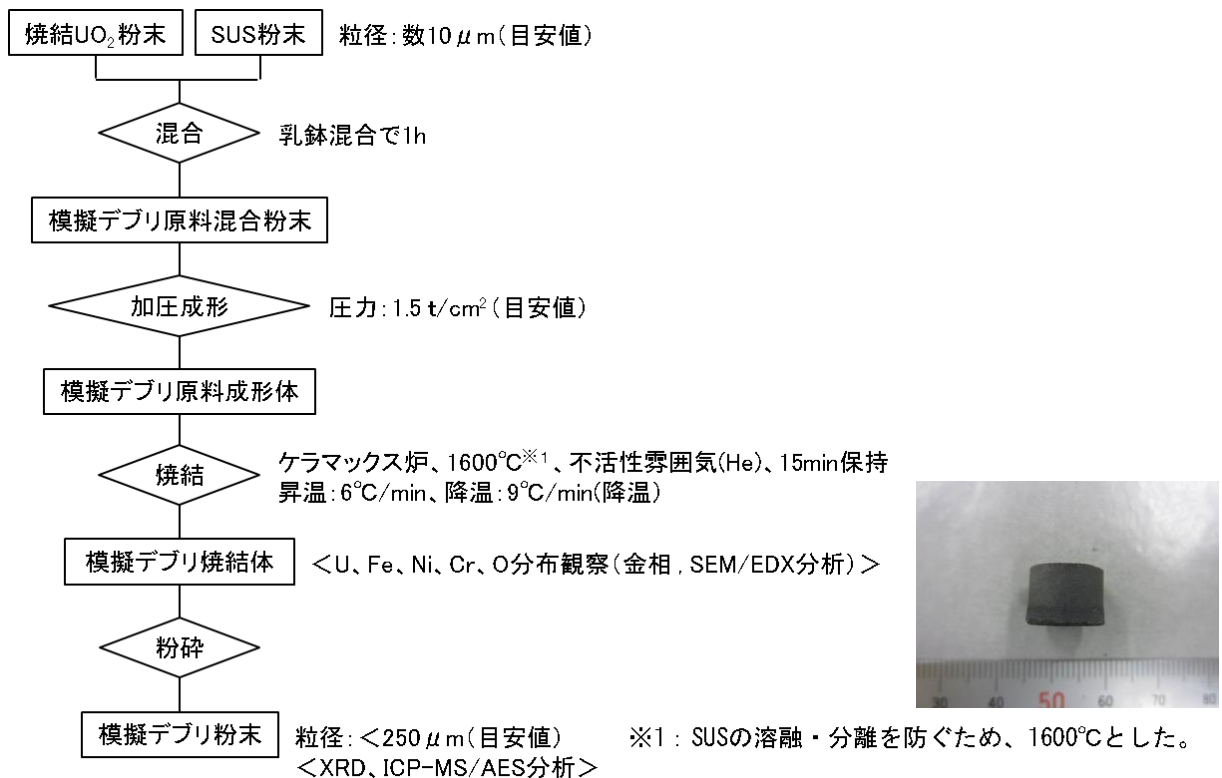


図 3. 1. 1. 4-2 UO<sub>2</sub>-SUS 模擬デブリ調製フロー

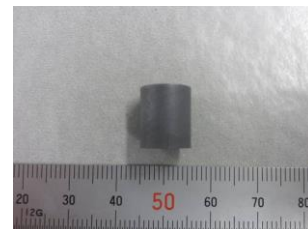
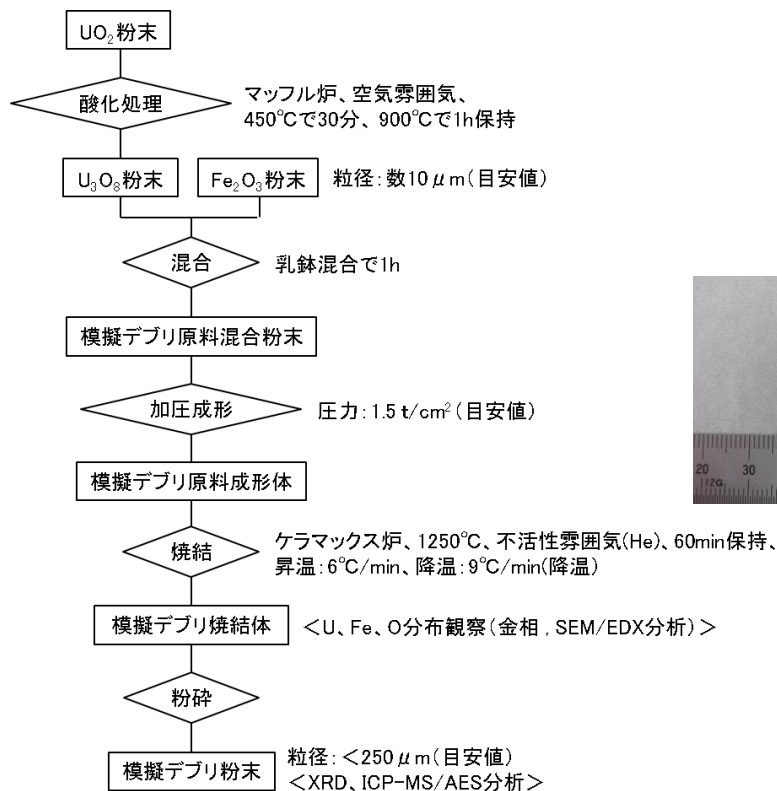
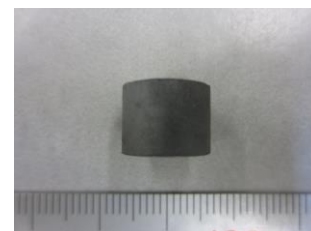
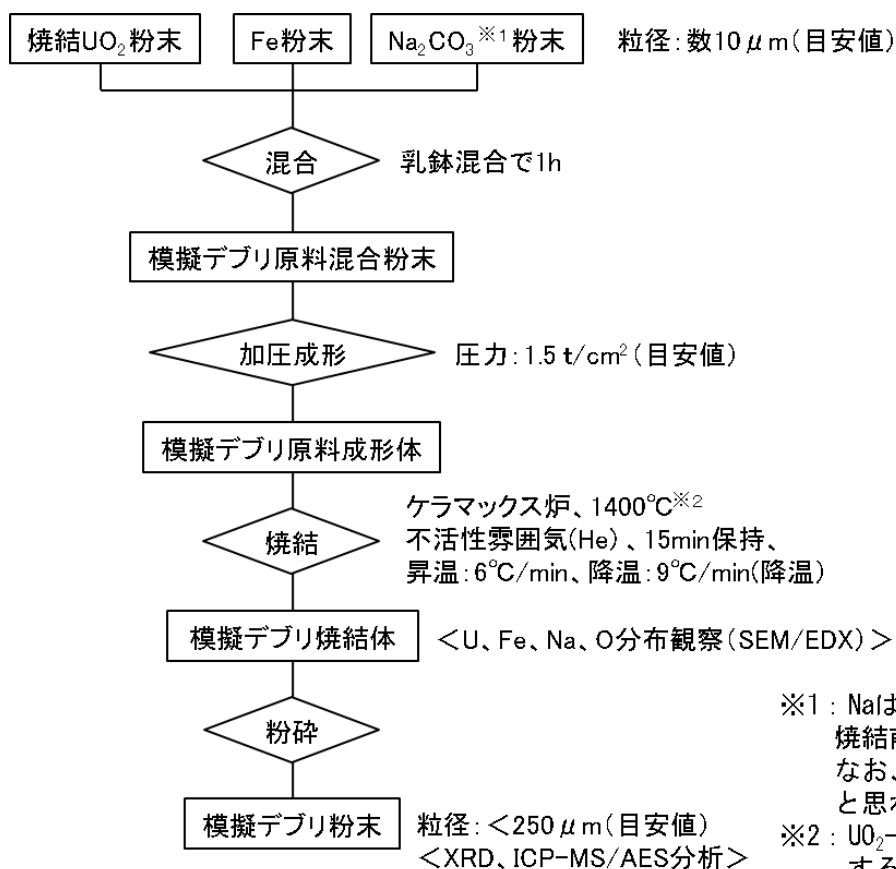


図 3. 1. 1. 4-3 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模擬デブリ調製フロー



※1: Naは実験上の取扱いの観点から、  
焼結前に混合可能なNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とした。  
なお、焼結により分解しNa<sub>2</sub>Oとなる  
と思われる。

※2: UO<sub>2</sub>-Feと同一の1600°Cとすると溶融  
するため、1400°Cとした。

図 3. 1. 1. 4-4 UO<sub>2</sub>-Fe-Na 模擬デブリ調製フロー

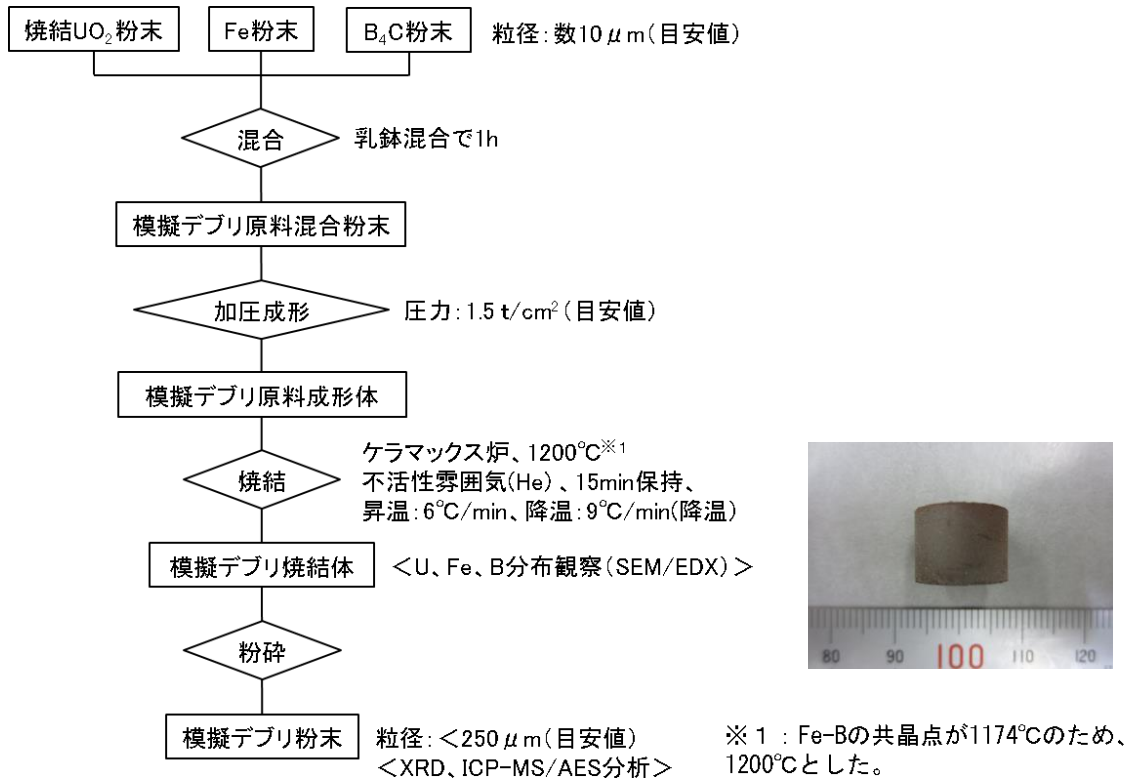


図 3. 1. 1. 4-5 UO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C 模擬デブリ調製フロー

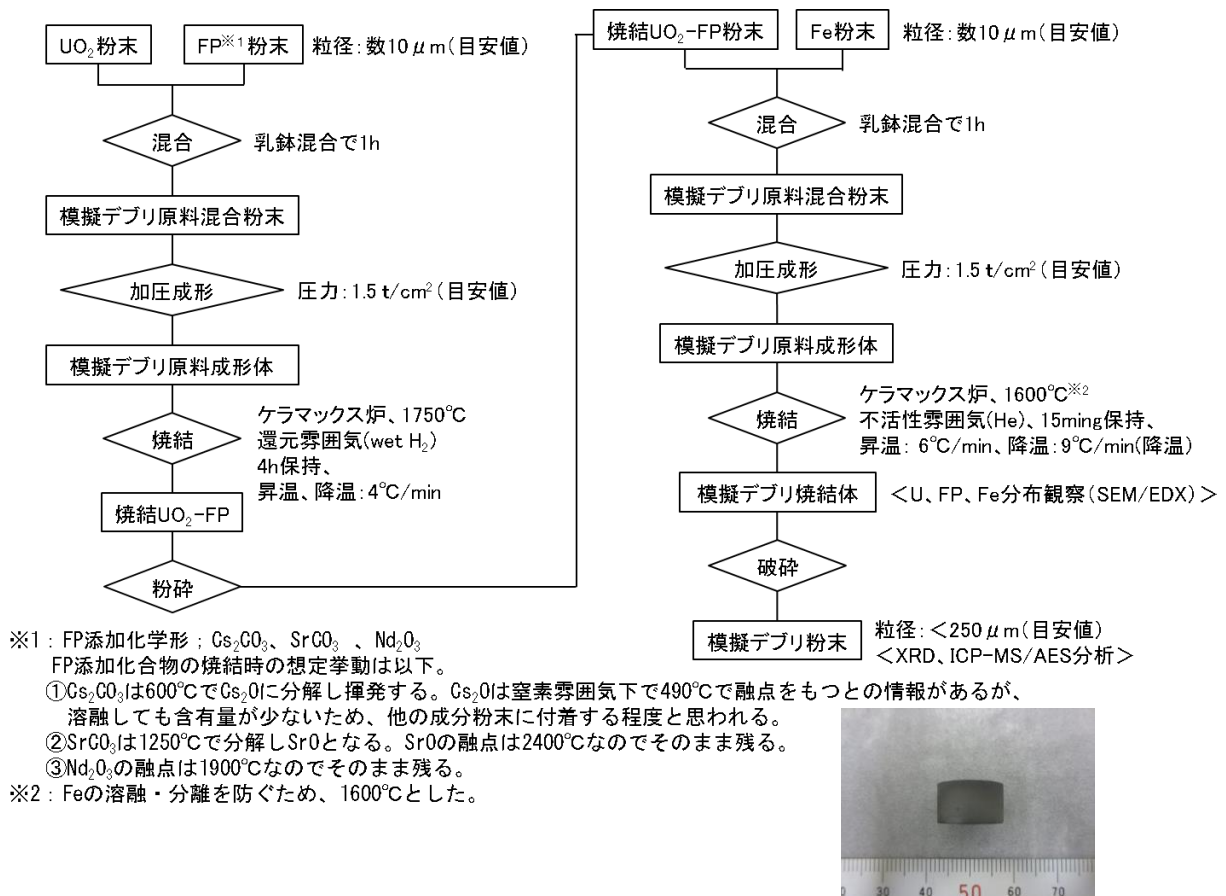


図 3. 1. 1. 4-6 UO<sub>2</sub>-Fe-FP 模擬デブリ調製フロー

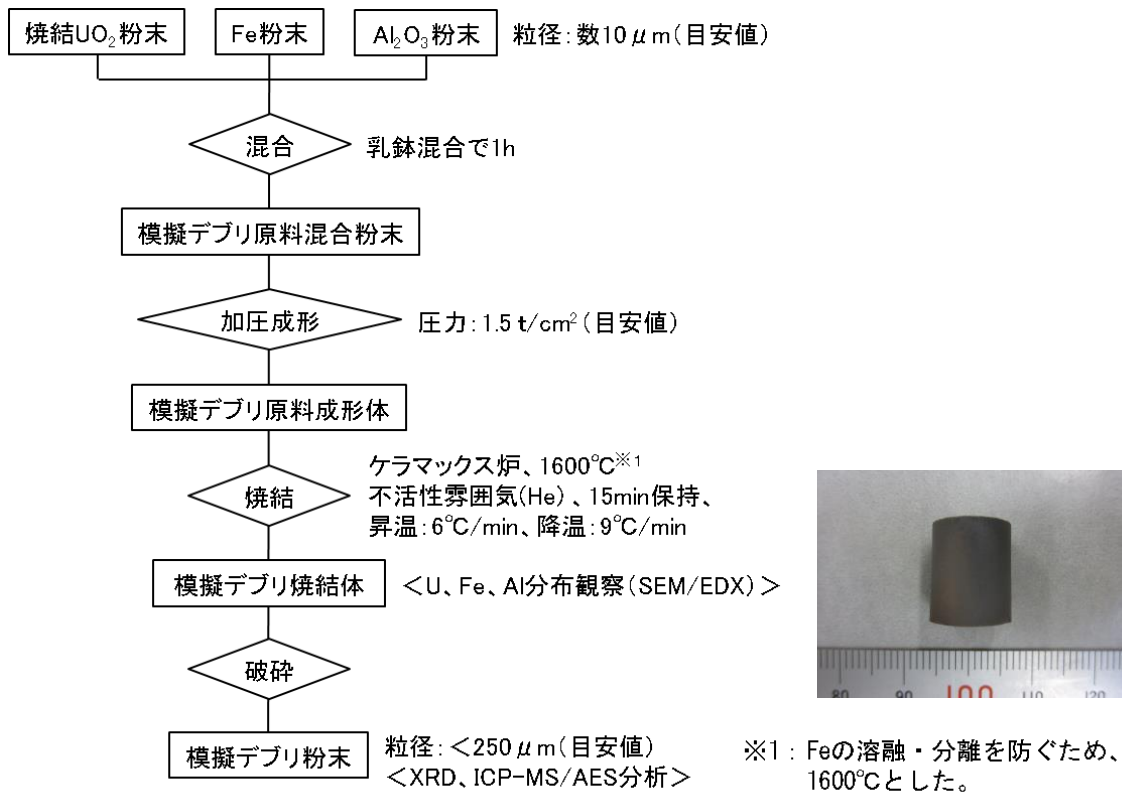


図 3. 1. 1. 4-7 UO<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模擬デブリ調製フロー

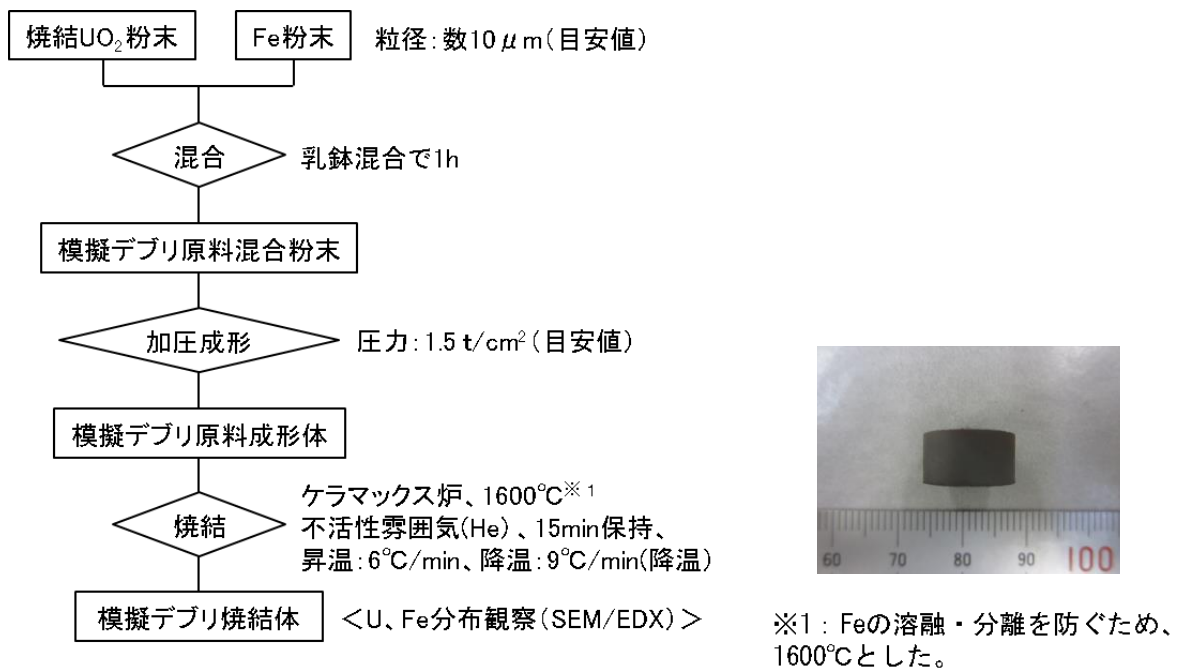


図 3. 1. 1. 4-8 UO<sub>2</sub>-Fe 塊状模擬デブリ調製フロー

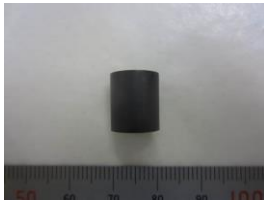
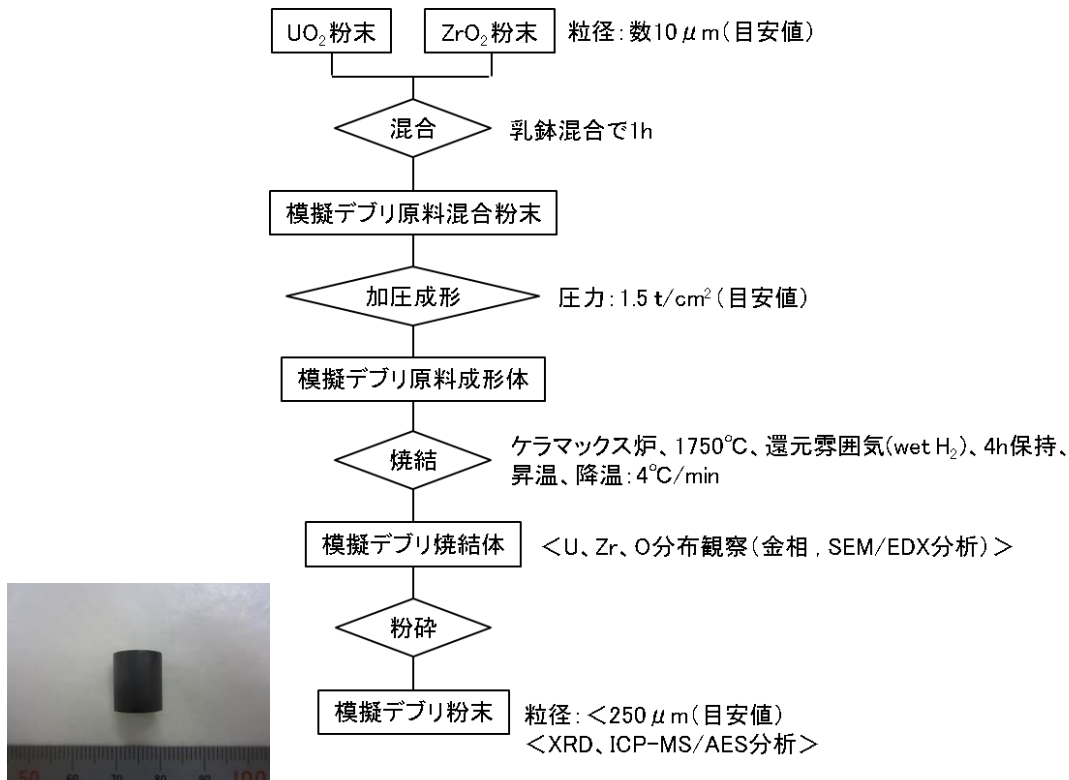
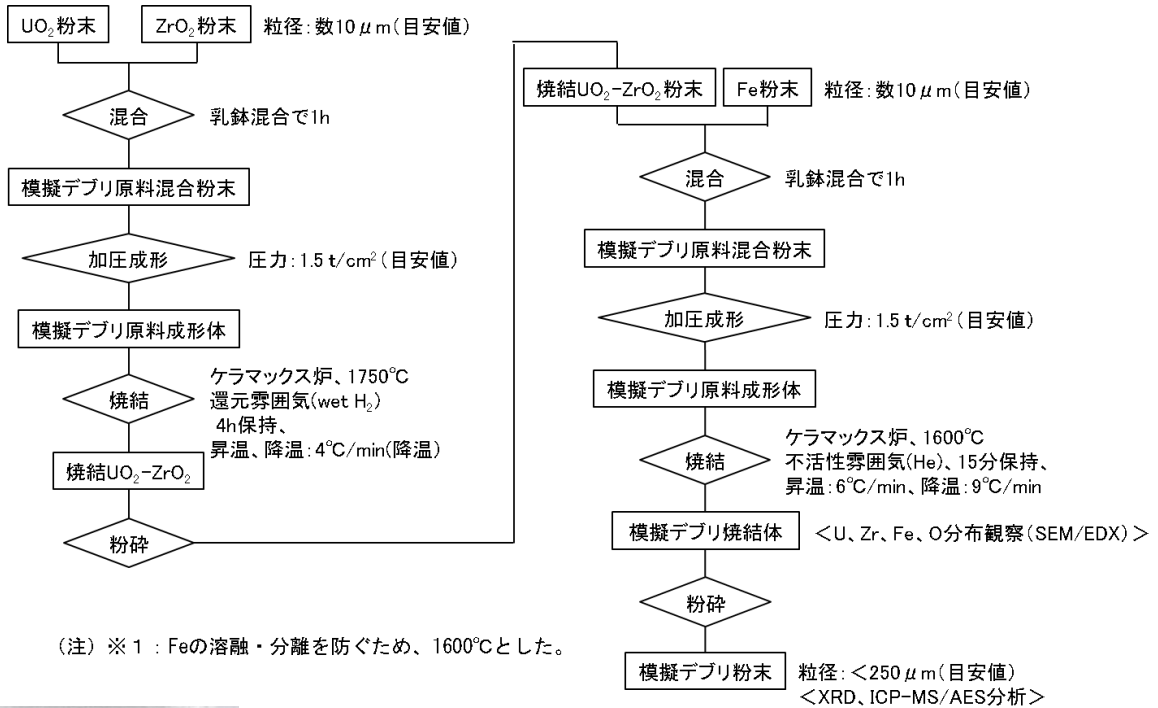


図 3. 1. 1. 4-9 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 模擬デブリ調製フロー



(注) ※ 1 : Feの溶融・分離を防ぐため、1600°Cとした。

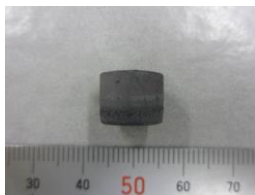


図 3. 1. 1. 4-10 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe 模擬デブリ調製フロー

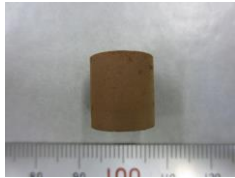
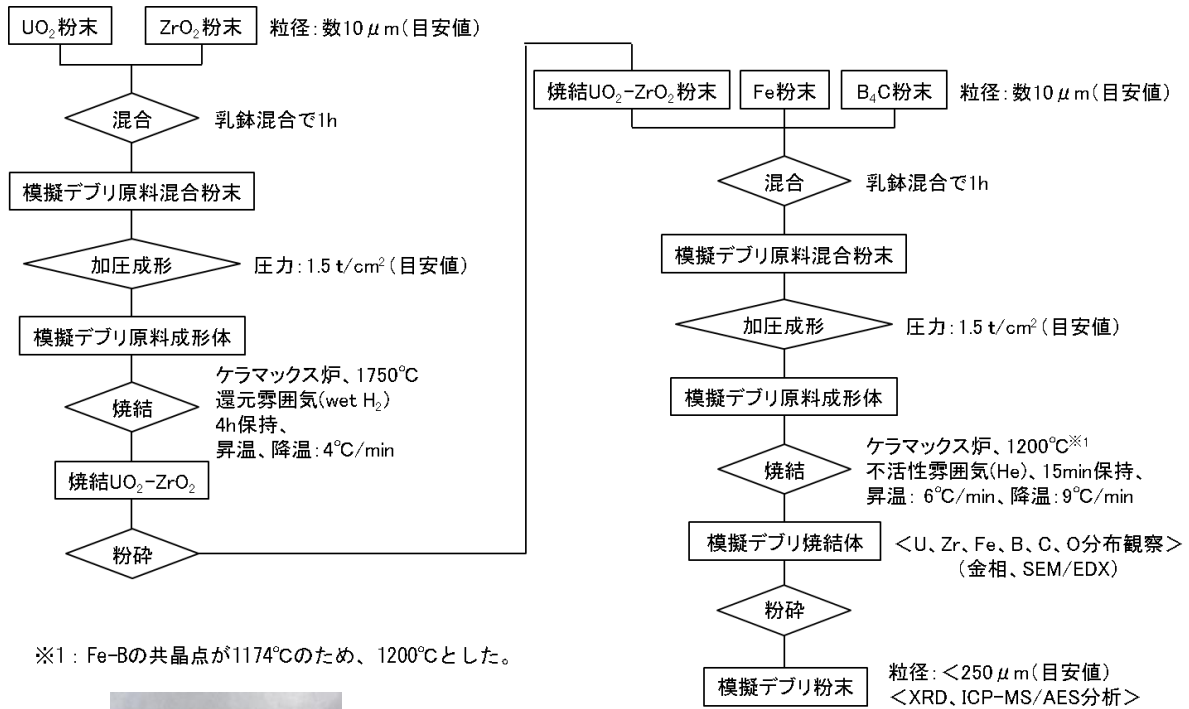


図 3. 1. 1. 4-11 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C 模擬デブリ調製フロー

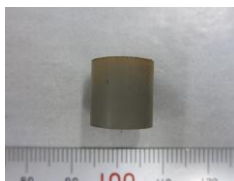
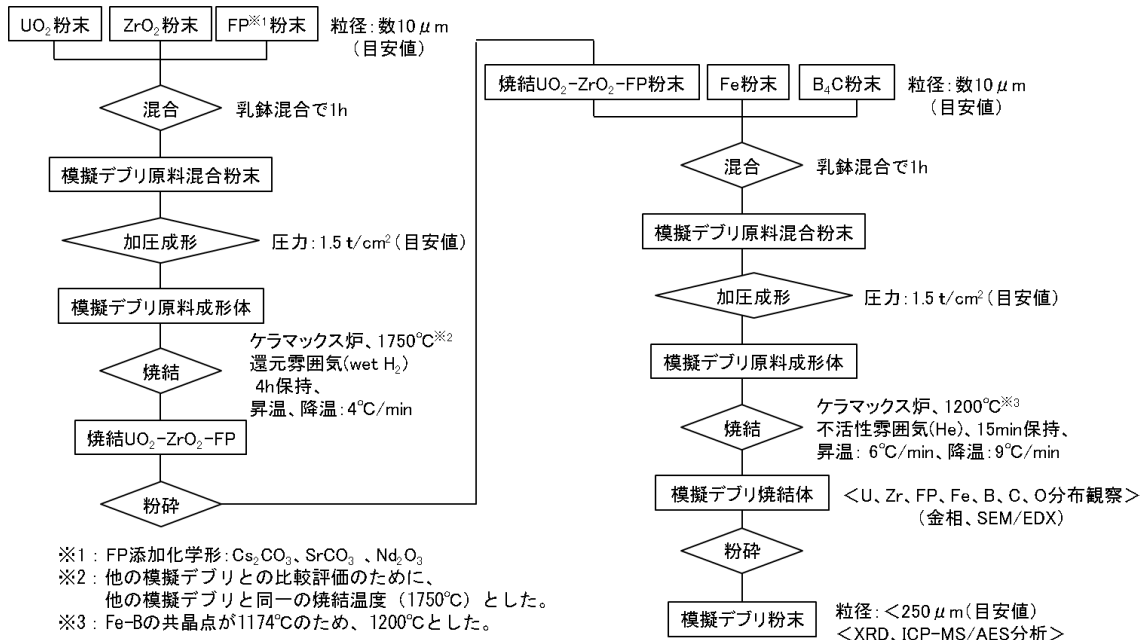


図 3. 1. 1. 4-12 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C-FP 模擬デブリ調製フロー

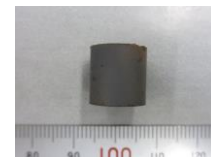
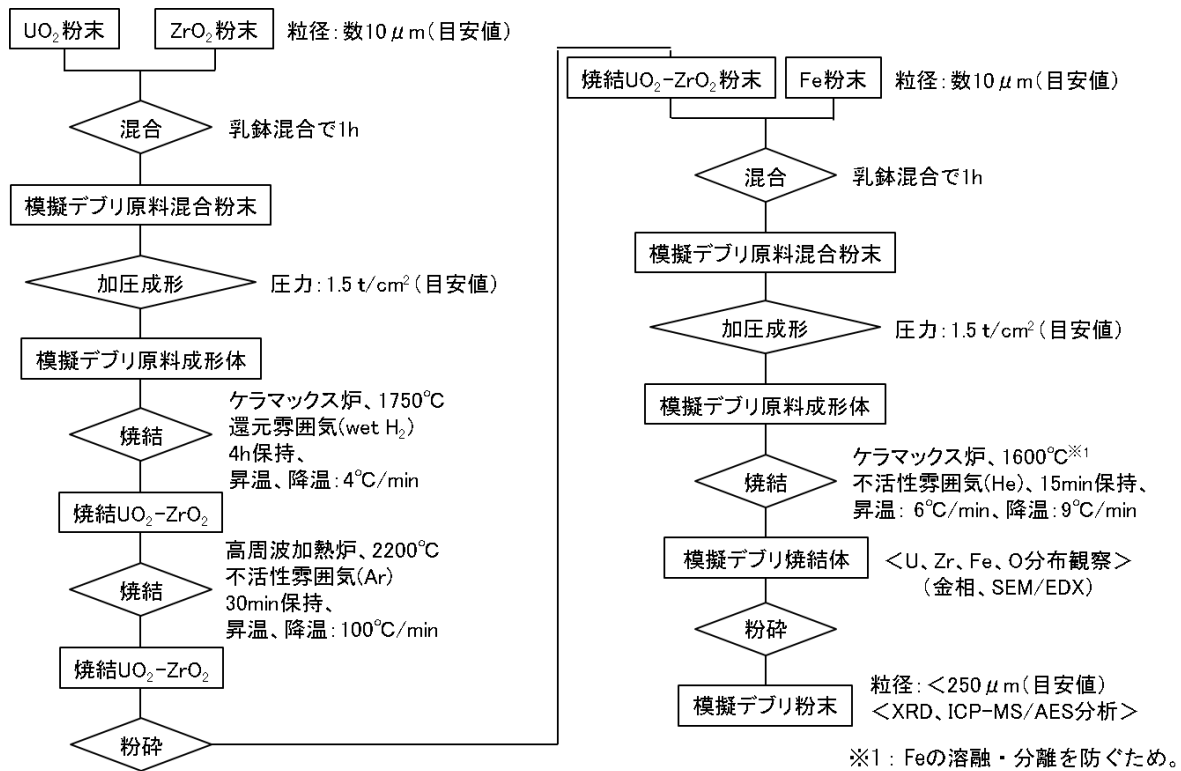


図 3. 1. 1. 4-13 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe (高温) 模擬デブリ調製フロー

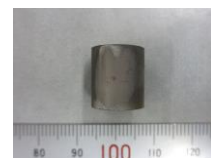
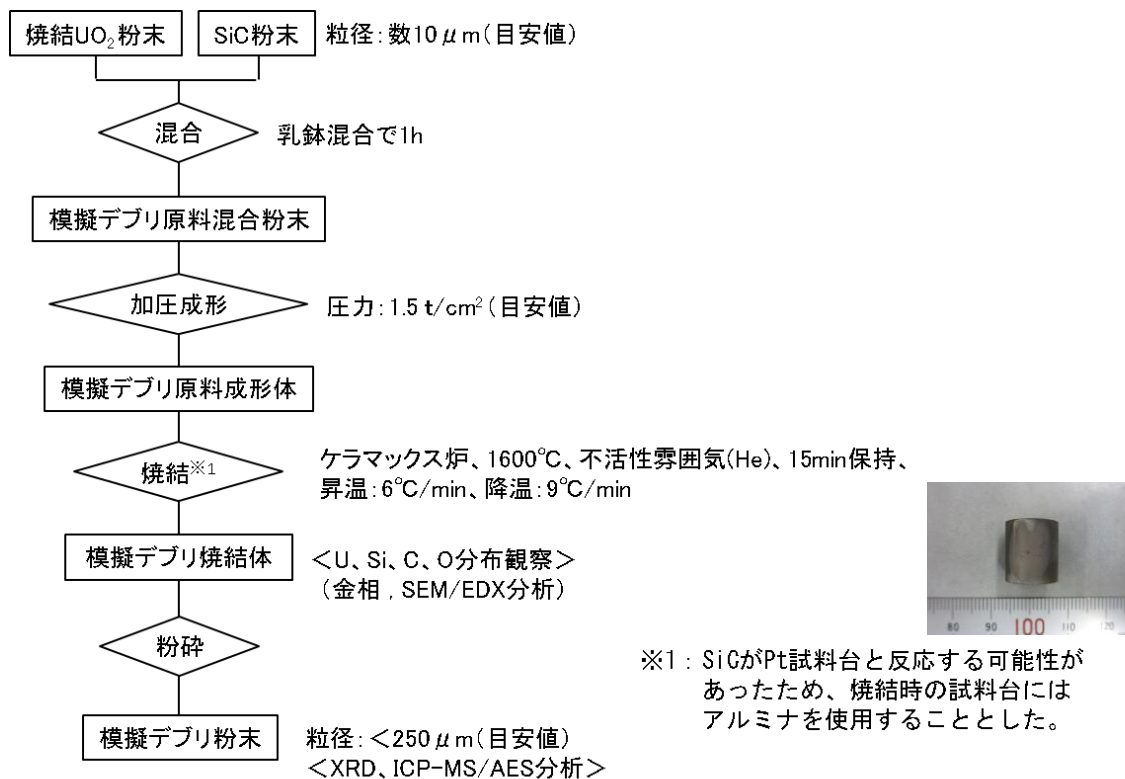


図 3. 1. 1. 4-14 UO<sub>2</sub>-SiC 模擬デブリ調製フロー

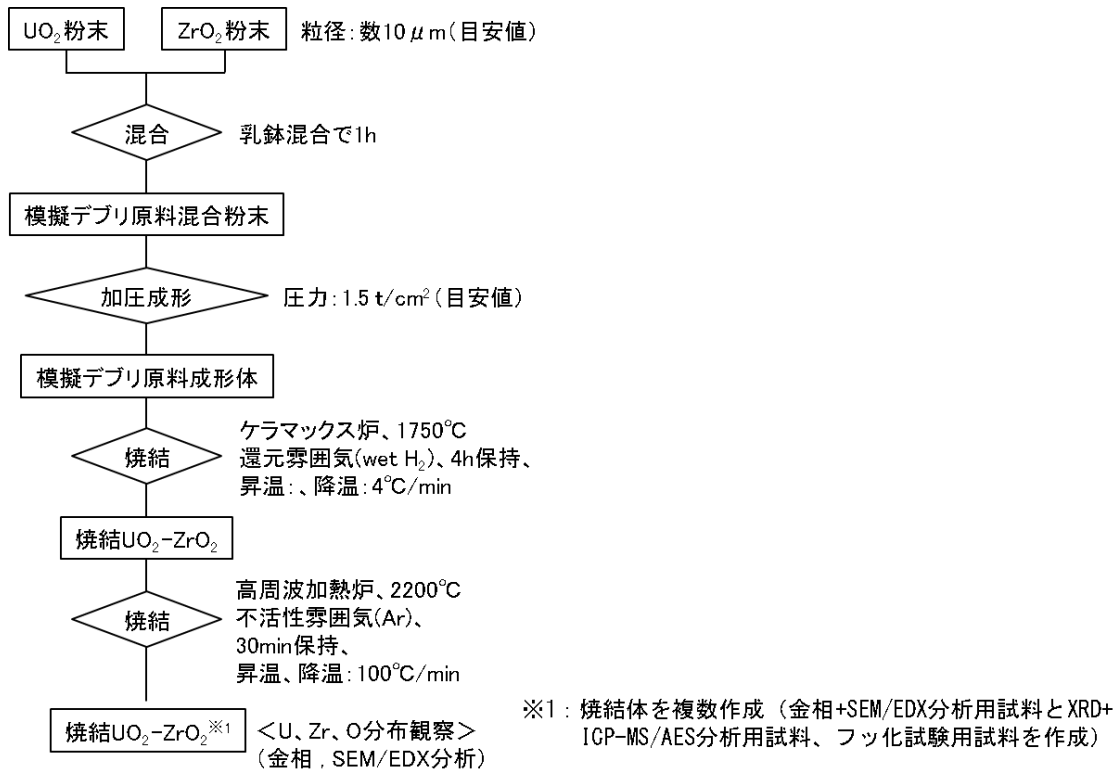


図 3. 1. 1. 4-15  $UO_2-ZrO_2$  (高温、塊状) 模擬デブリ調製フロー

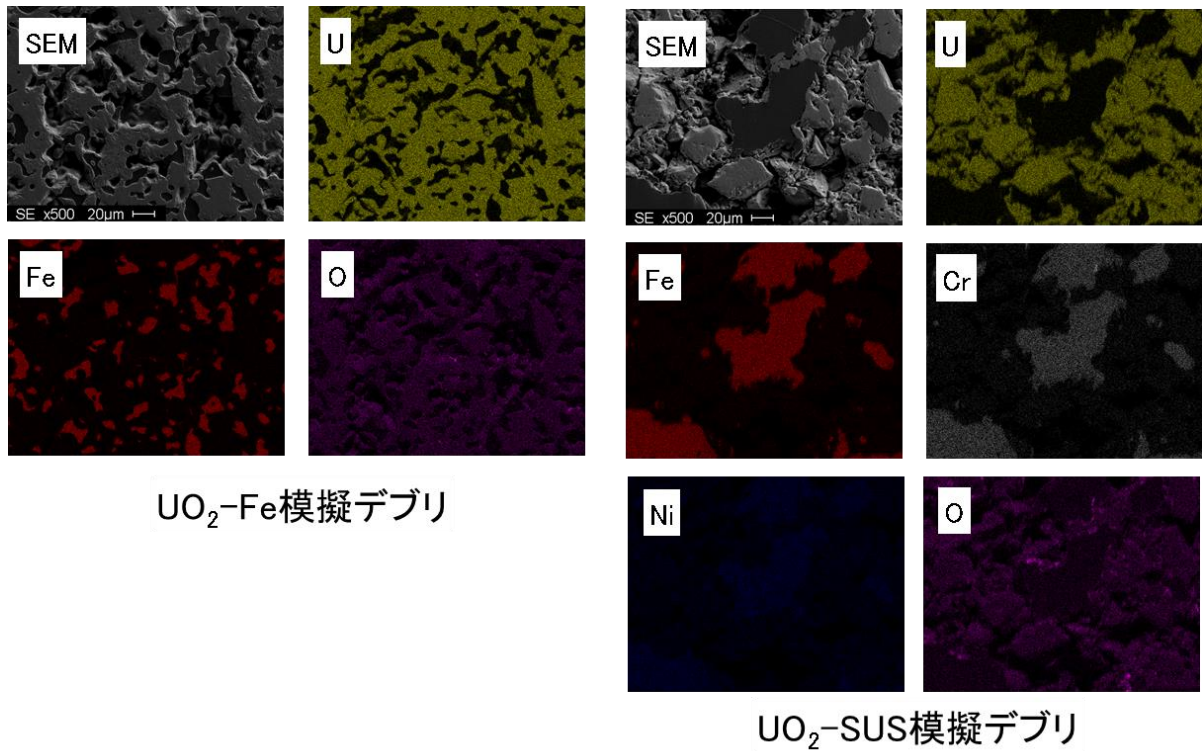


図 3. 1. 1. 4-16  $UO_2-Fe$  及び  $UO_2-SUS$  模擬デブリ SEM/EDX 分析結果



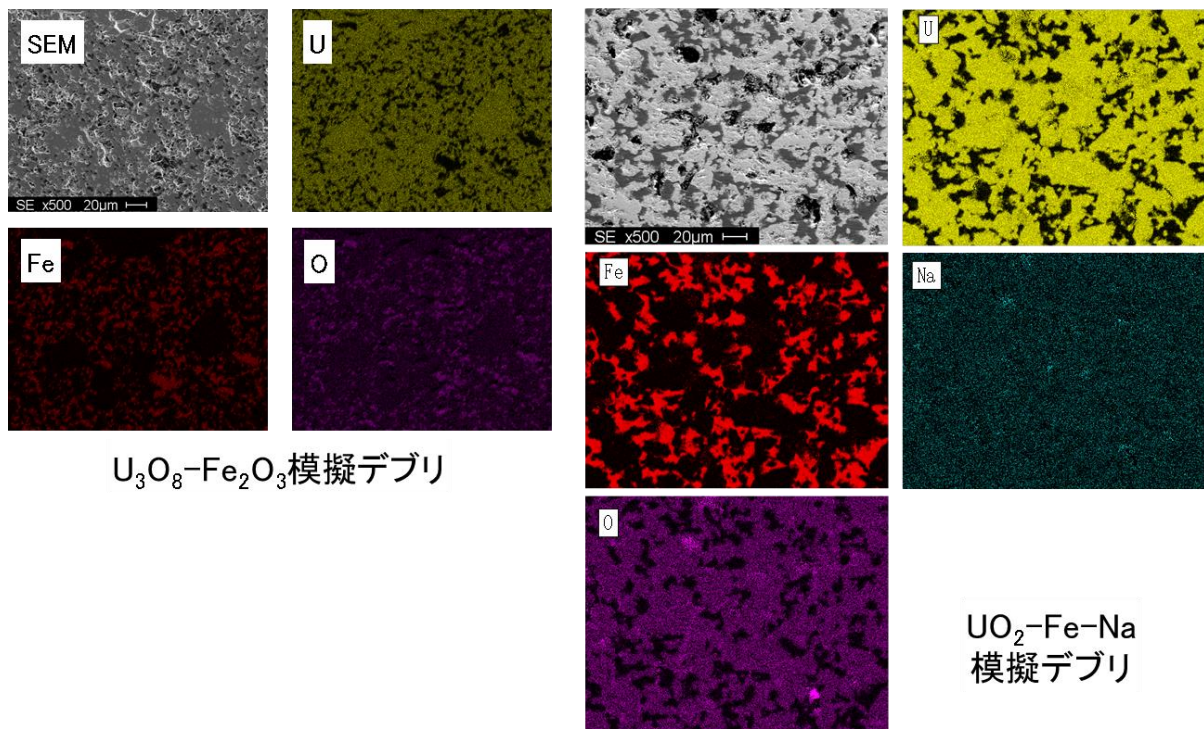


図 3. 1. 1. 4-17  $U_3O_8-Fe_2O_3$  及び  $UO_2-Fe-Na$  模擬デブリ SEM/EDX 分析結果

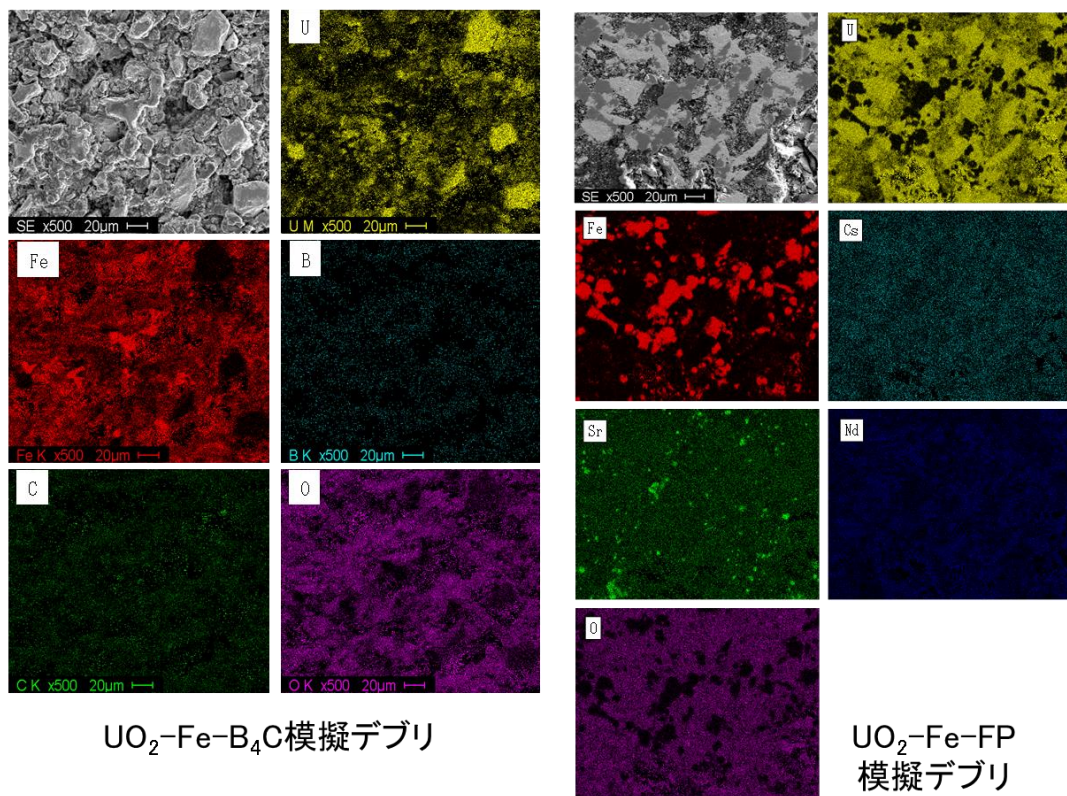


図 3. 1. 1. 4-18  $UO_2-Fe-B_4C$  及び  $UO_2-Fe-FP$  模擬デブリ SEM/EDX 分析結果



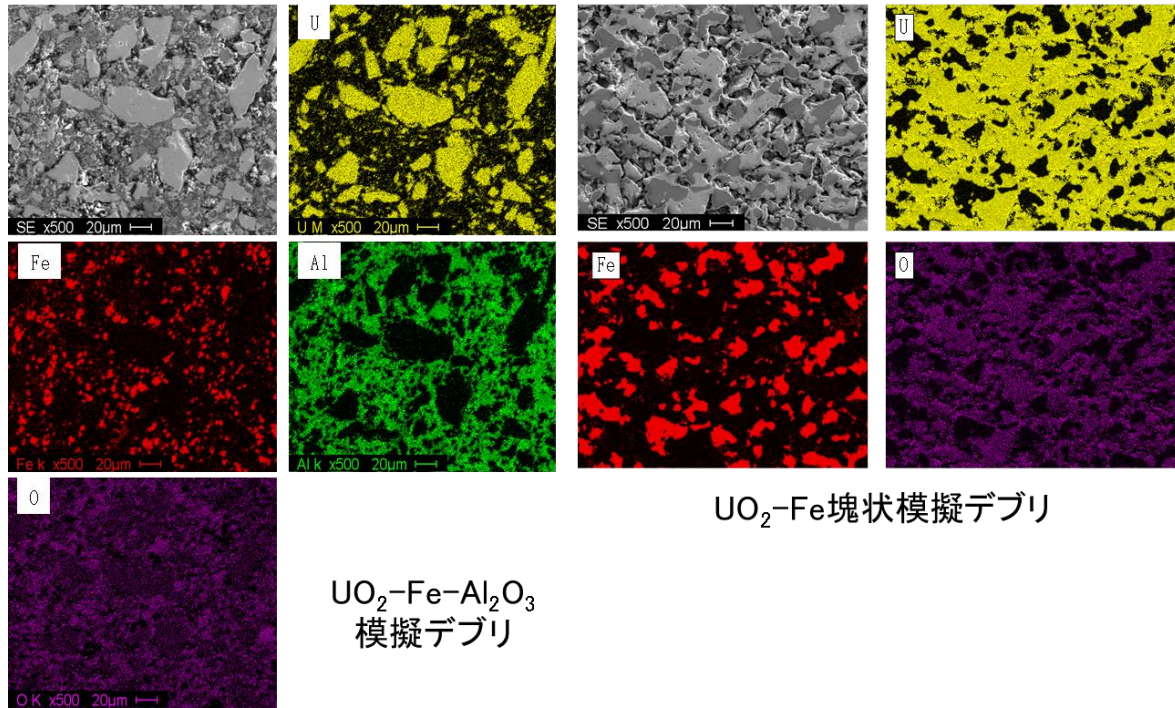


図 3. 1. 1. 4-19 UO<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び UO<sub>2</sub>-Fe 塊状模擬デブリ SEM/EDX 分析結果

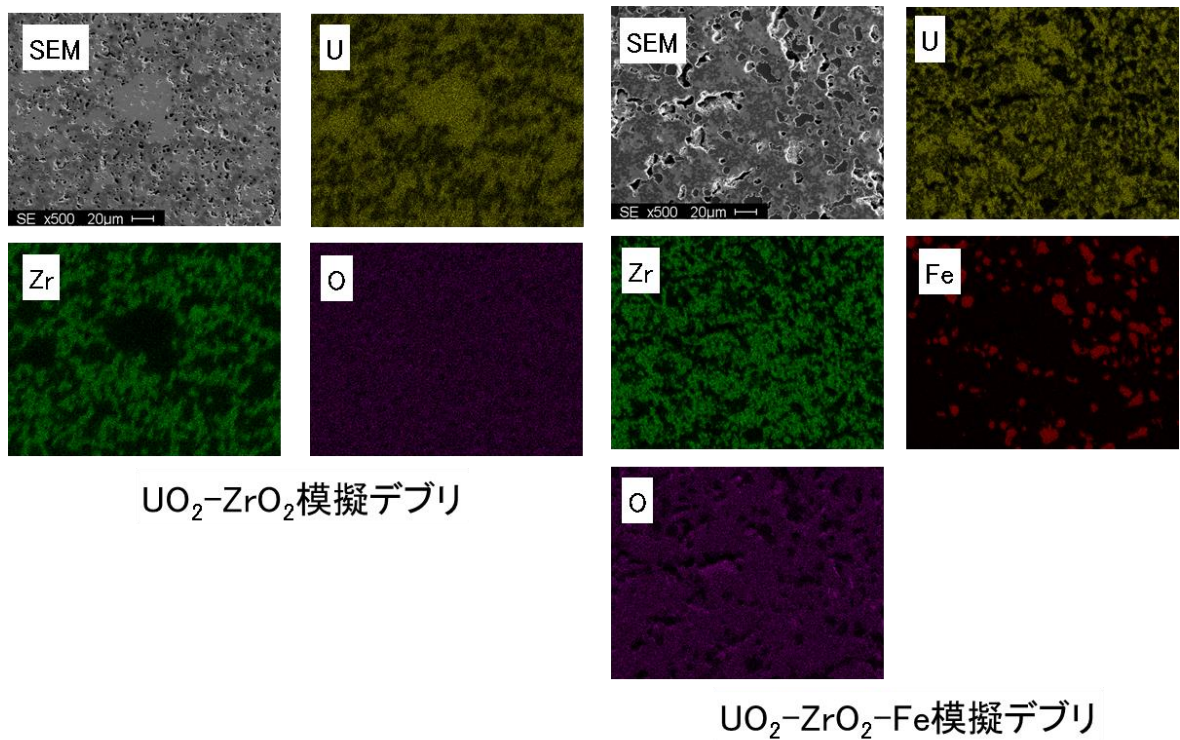


図 3. 1. 1. 4-20 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 及び UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe 模擬デブリ SEM/EDX 分析結果



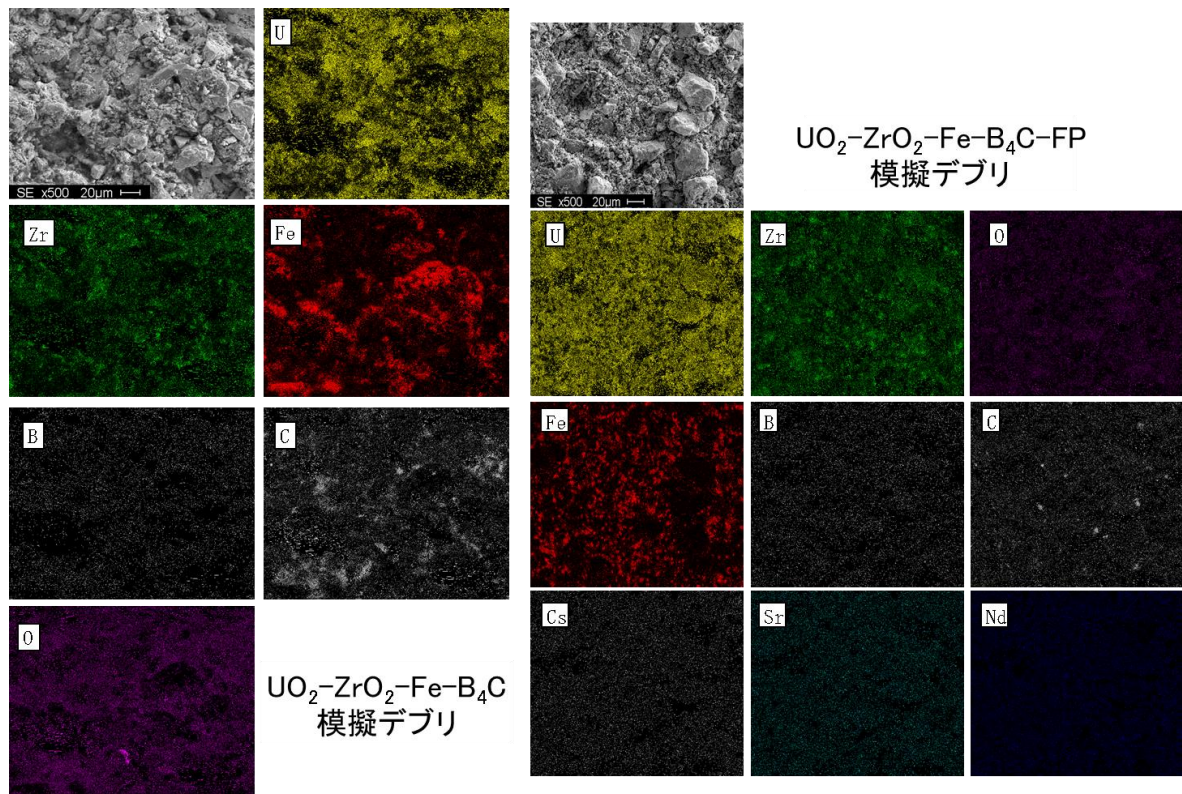


図 3. 1. 1. 4-21  $UO_2-ZrO_2-Fe-B_4C$  及び  $UO_2-ZrO_2-Fe-B_4C-FP$  模擬デブリ SEM/EDX 分析結果

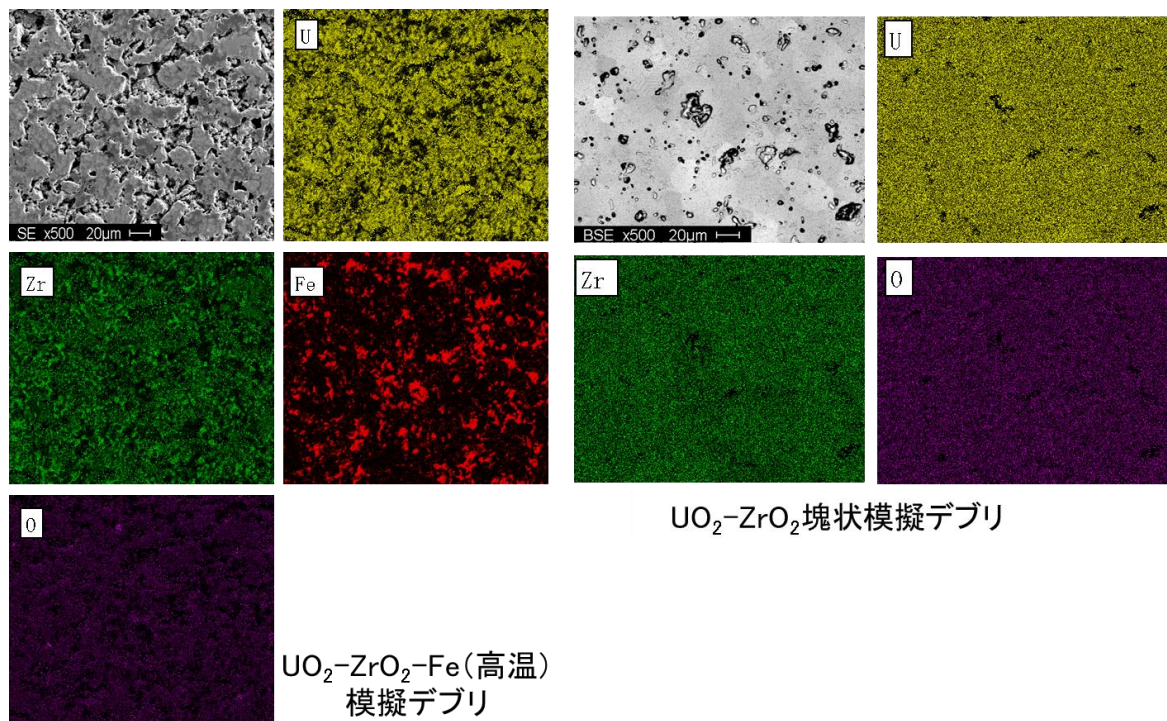


図 3. 1. 1. 4-22  $UO_2-ZrO_2-Fe$  (高温) 及び  $UO_2-ZrO_2$  (高温、塊状) 模擬デブリ SEM/EDX 分析結果

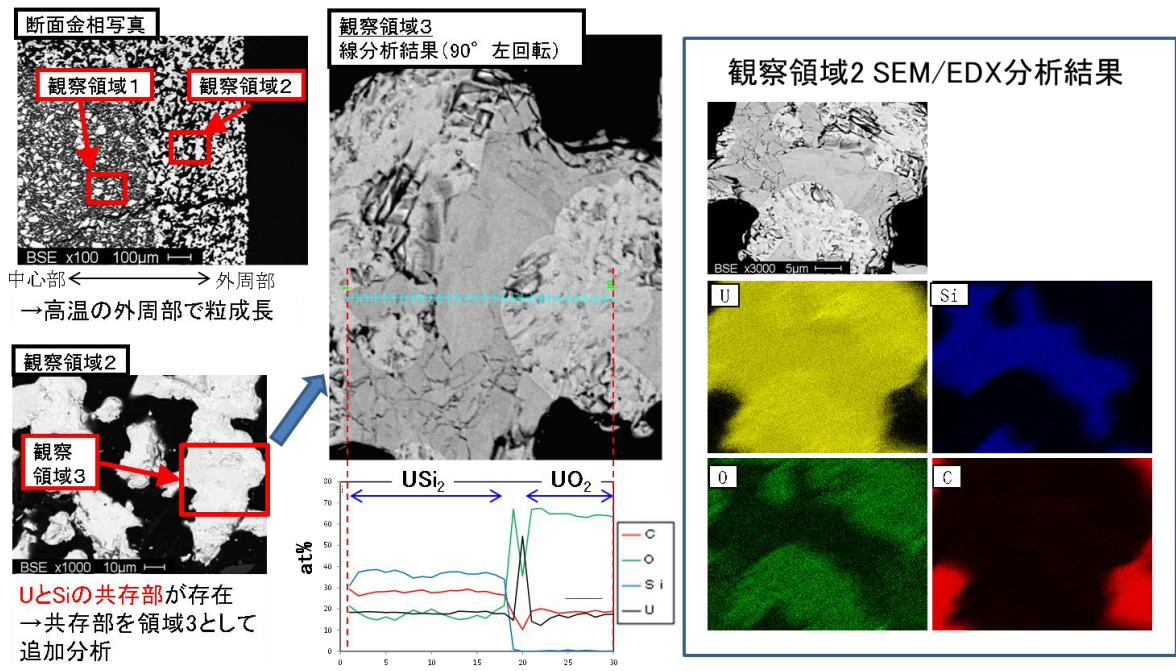
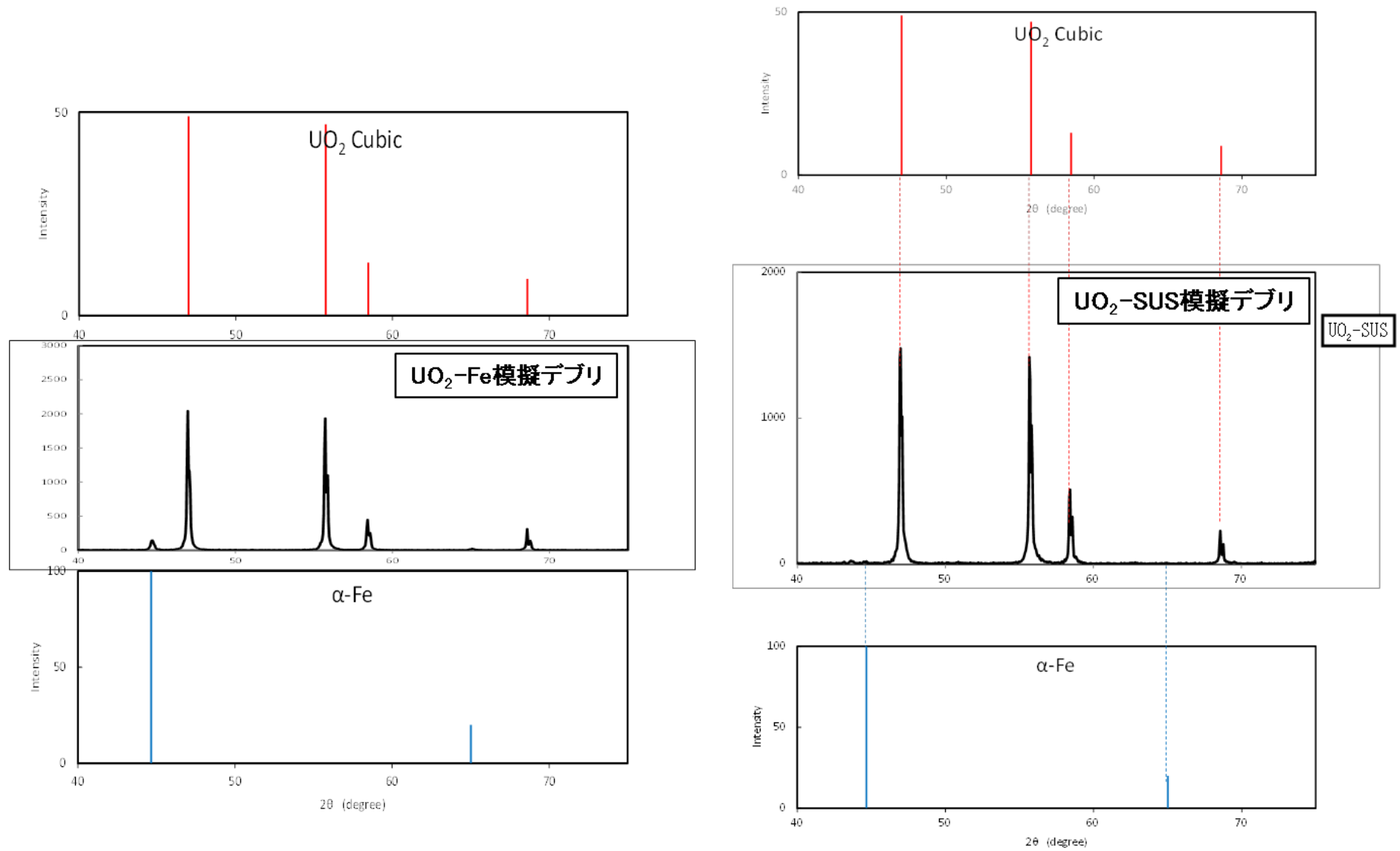


図 3. 1. 1. 4-23 UO<sub>2</sub>-SiC 模擬デブリ金相、SEM/EDX 分析結果

図 3. 1. 1. 4-24  $\text{UO}_2\text{-Fe}$  及び  $\text{UO}_2\text{-SUS}$  模擬デブリ XRD 分析結果

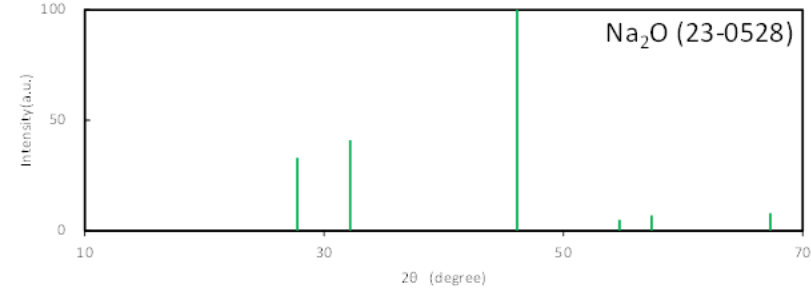
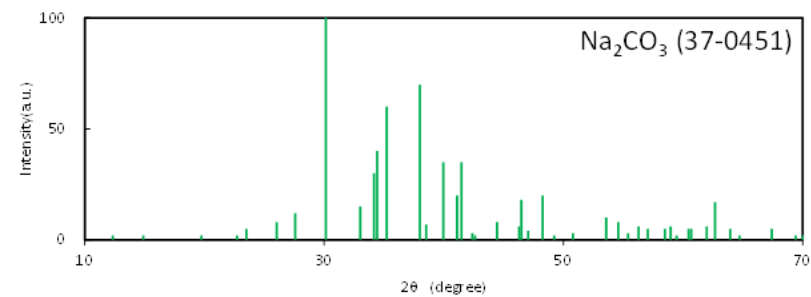
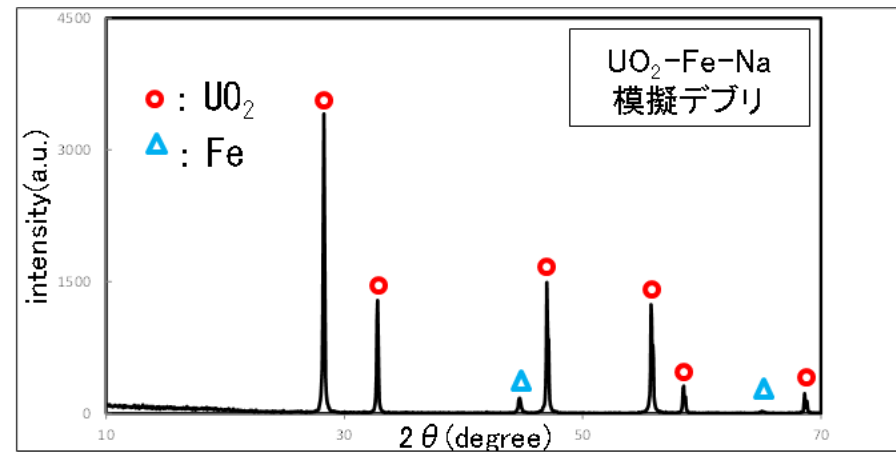
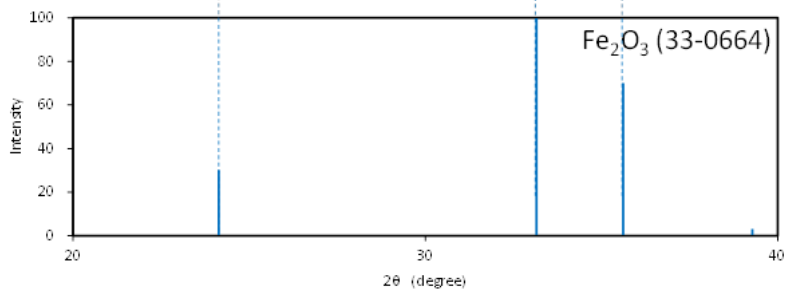
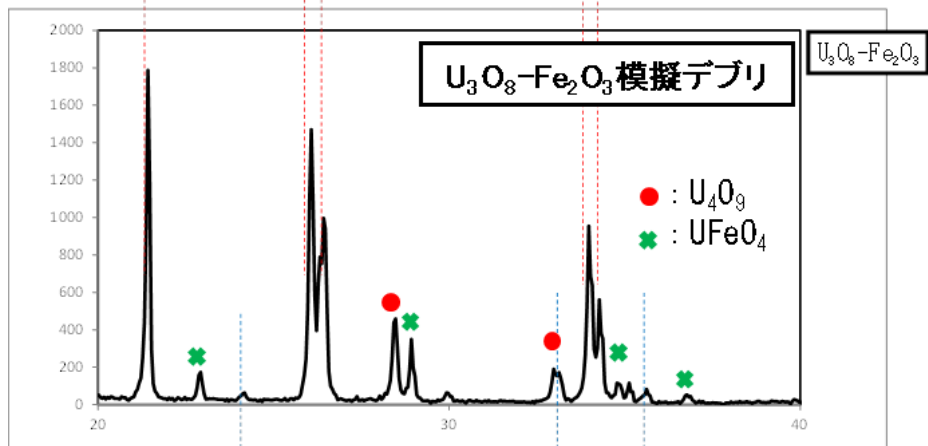
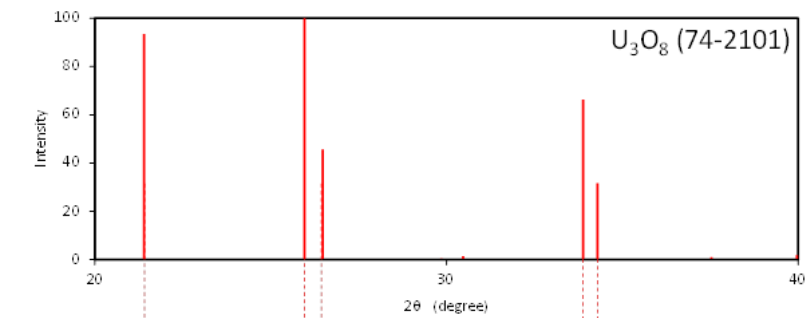


図 3. 1. 1. 4-25 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び UO<sub>2</sub>-Fe-Na 模擬デブリ XRD 分析結果



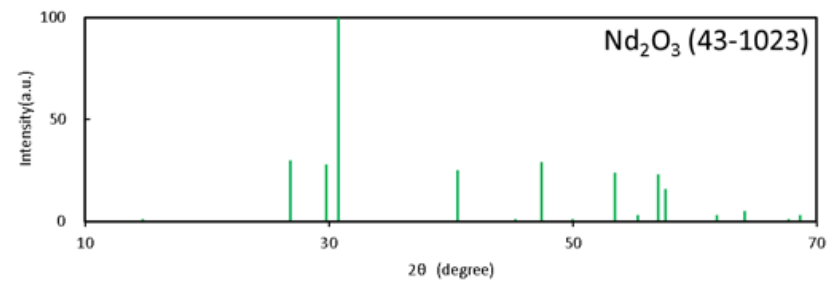
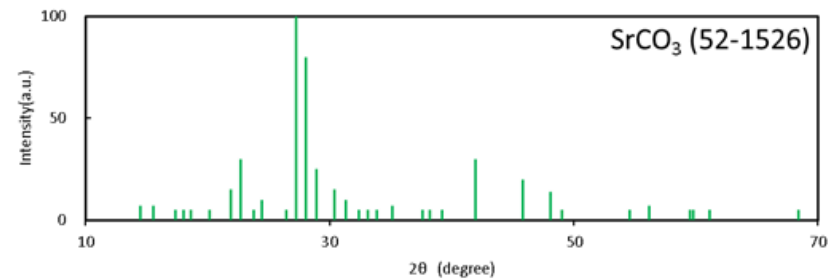
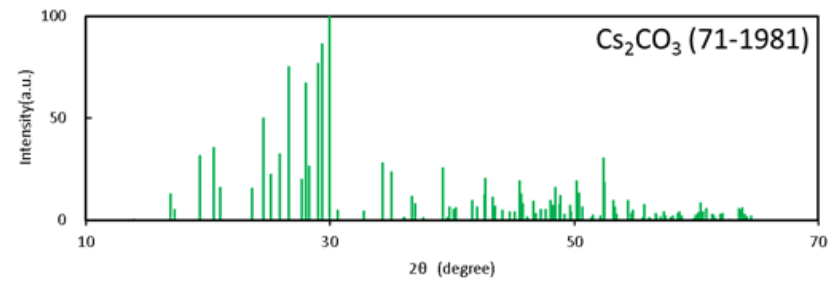
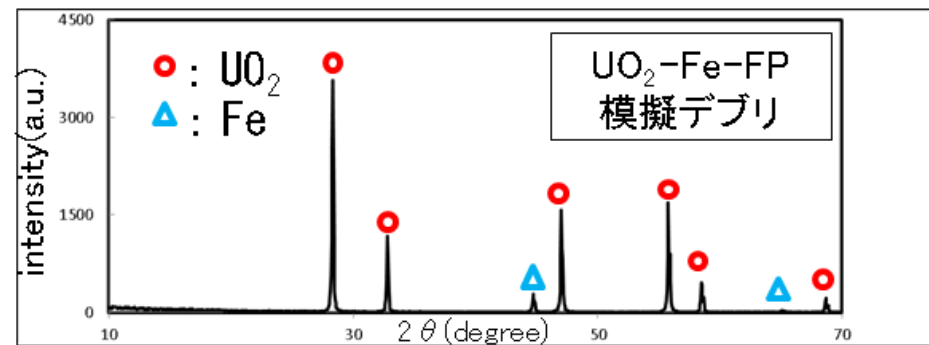
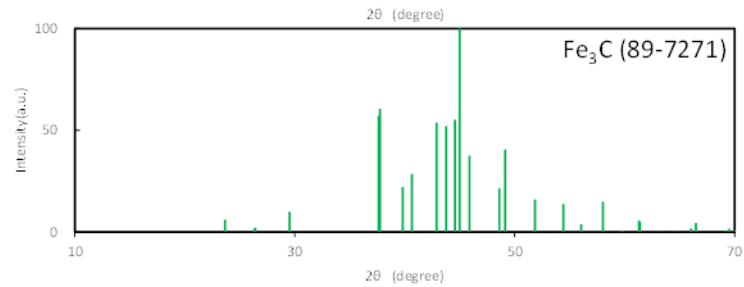
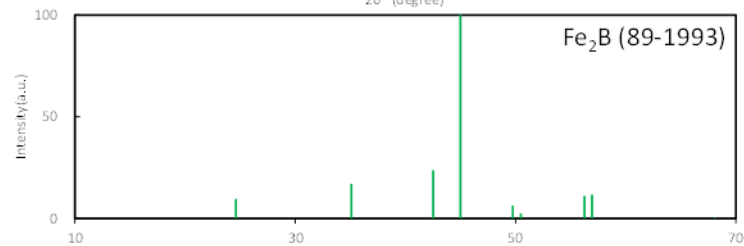
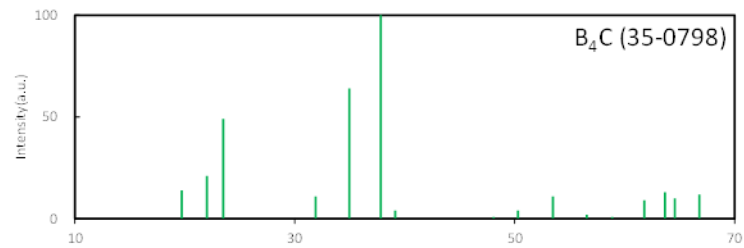
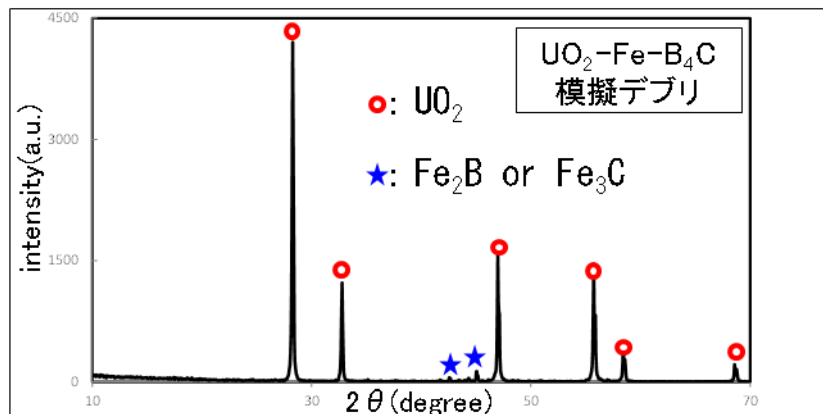


図 3. 1. 1. 4-26 UO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C 及び UO<sub>2</sub>-Fe-FP 模擬デブリ XRD 分析結果

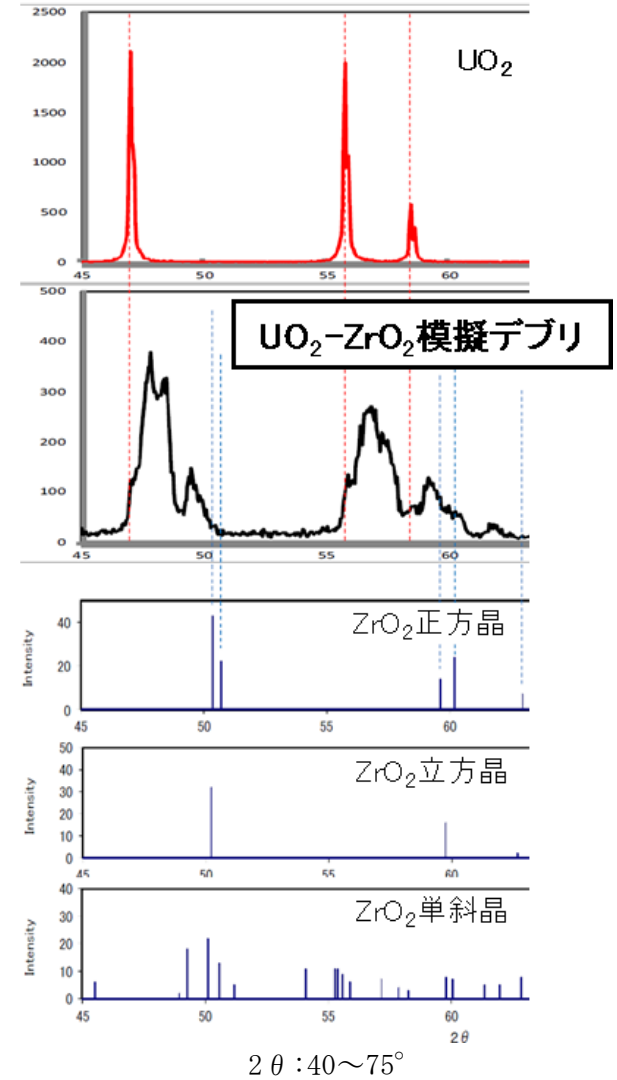
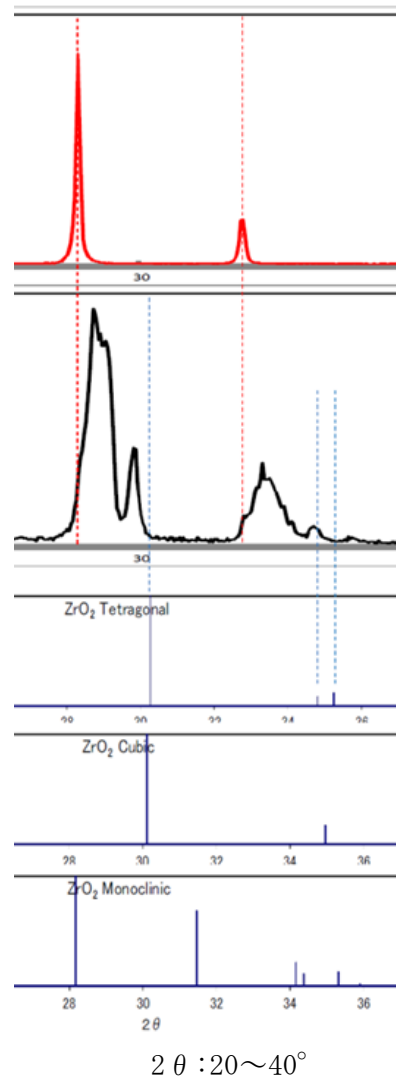
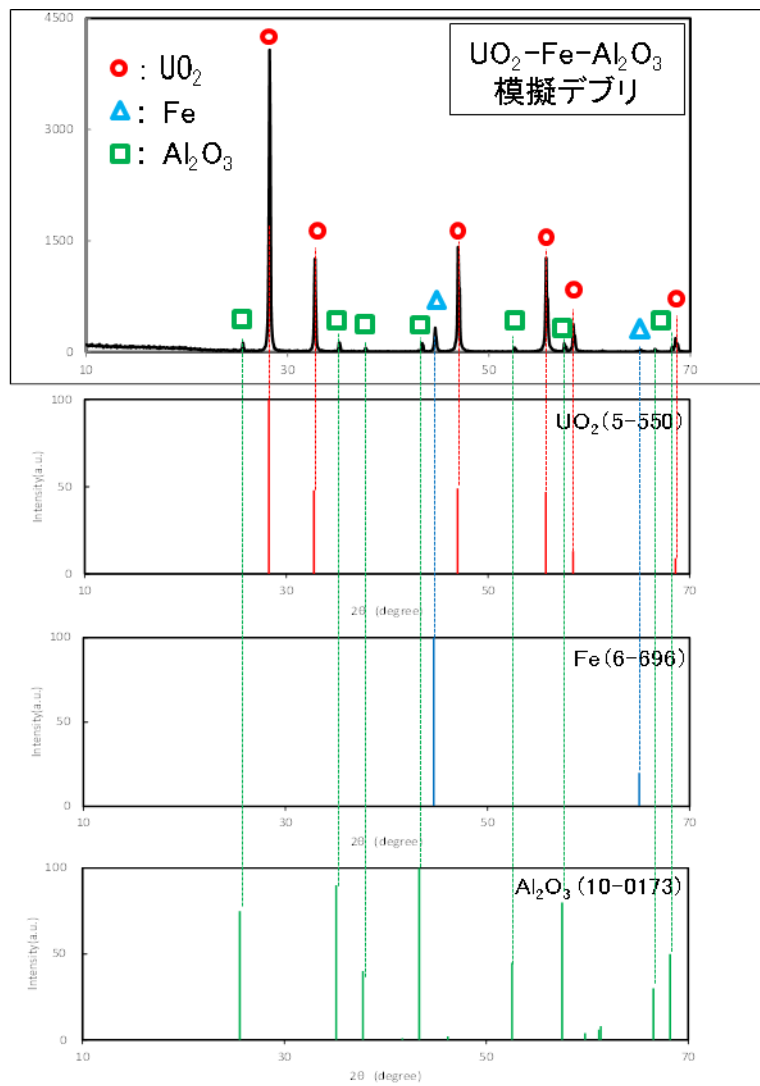


図 3. 1. 1. 4-27 UO<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 模擬デブリ XRD 分析結果



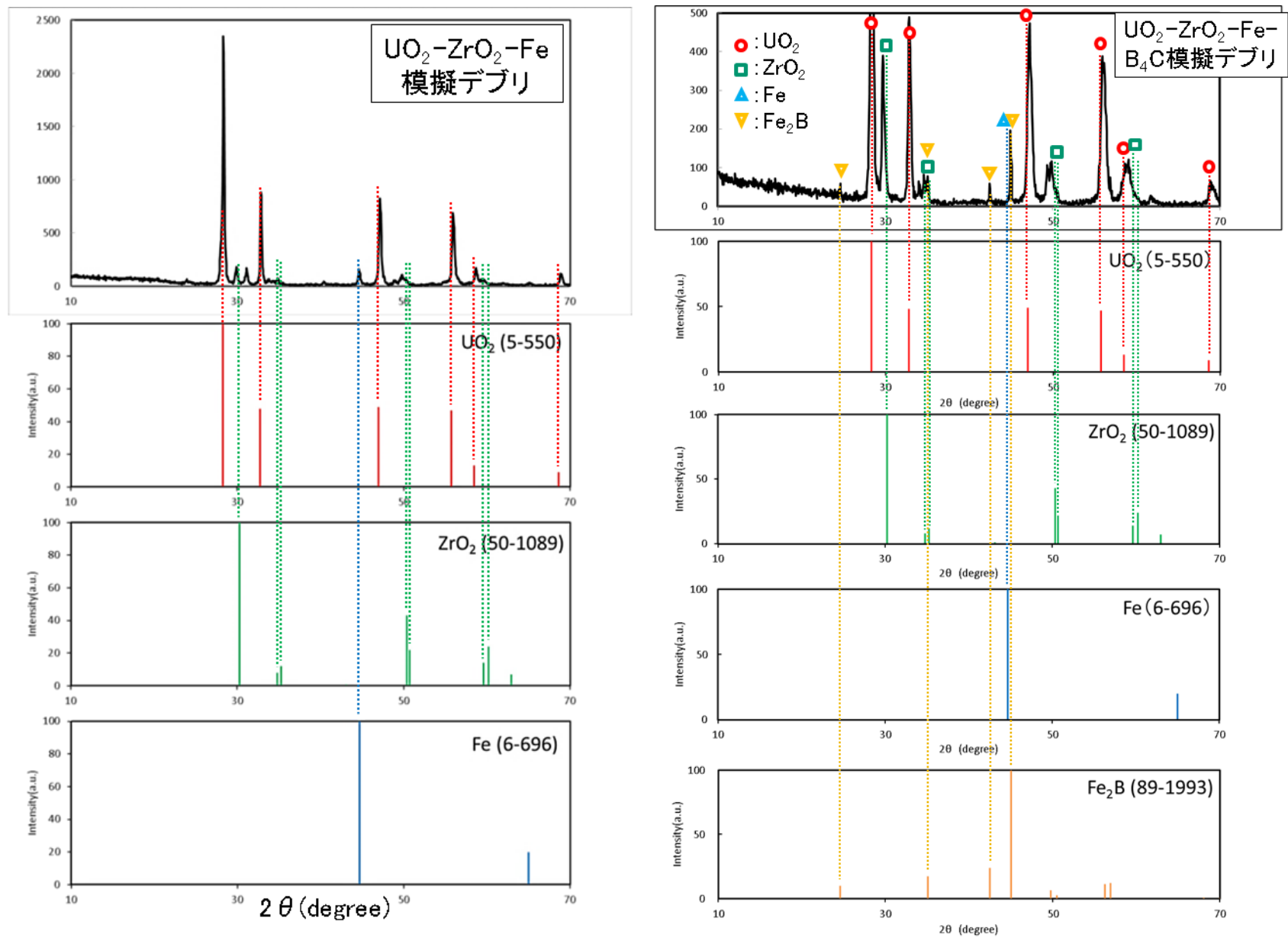


図 3. 1. 1. 4-28  $UO_2-ZrO_2-Fe$  及び  $UO_2-ZrO_2-Fe-B_4C$  模擬デブリ XRD 分析結果

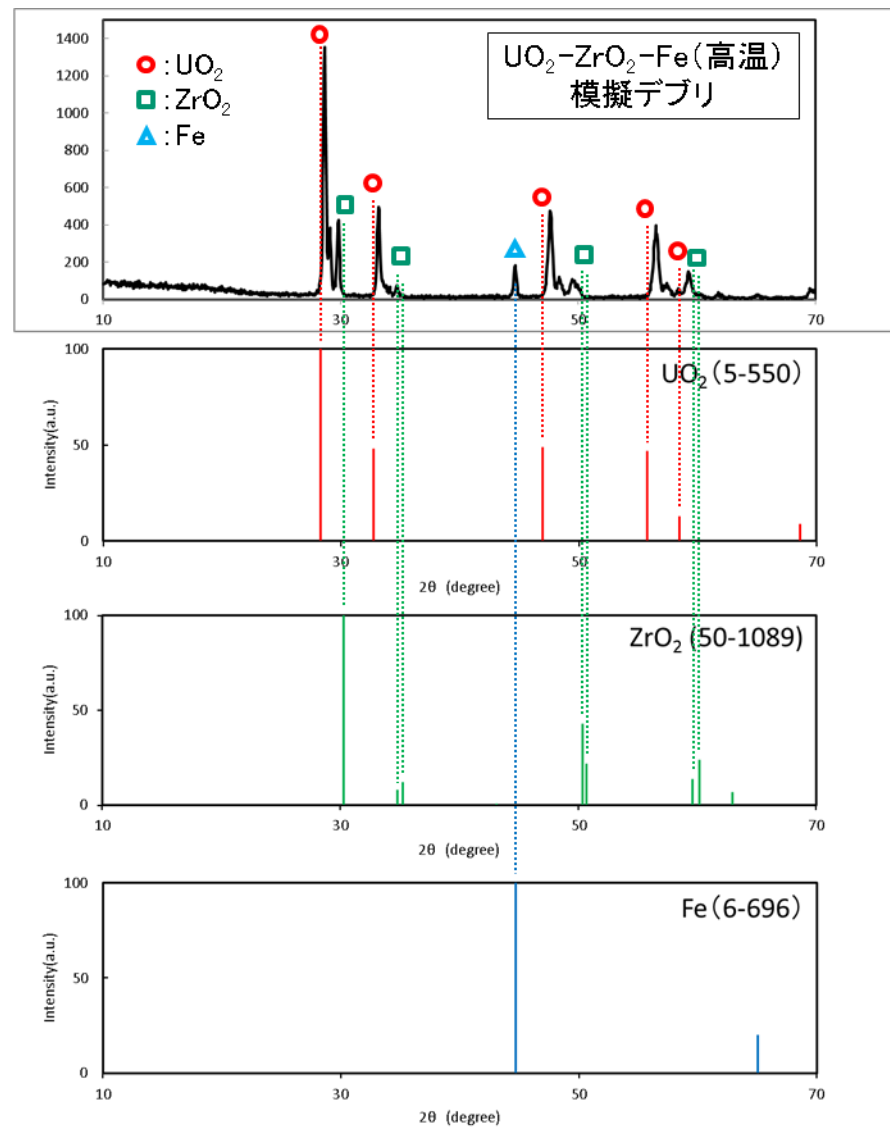
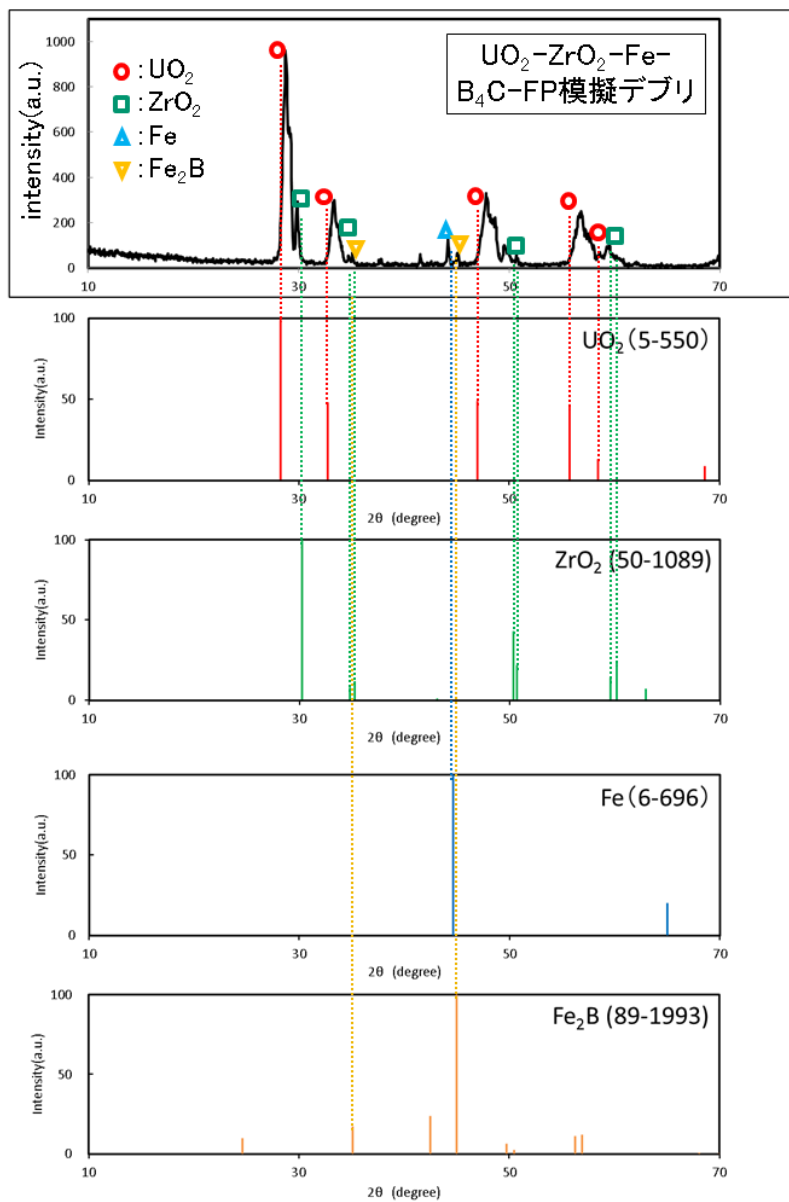


図 3. 1. 1. 4-29  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe-B}_4\text{C-FP}$  及び  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe (高温)}$  模擬デブリ XRD 分析結果

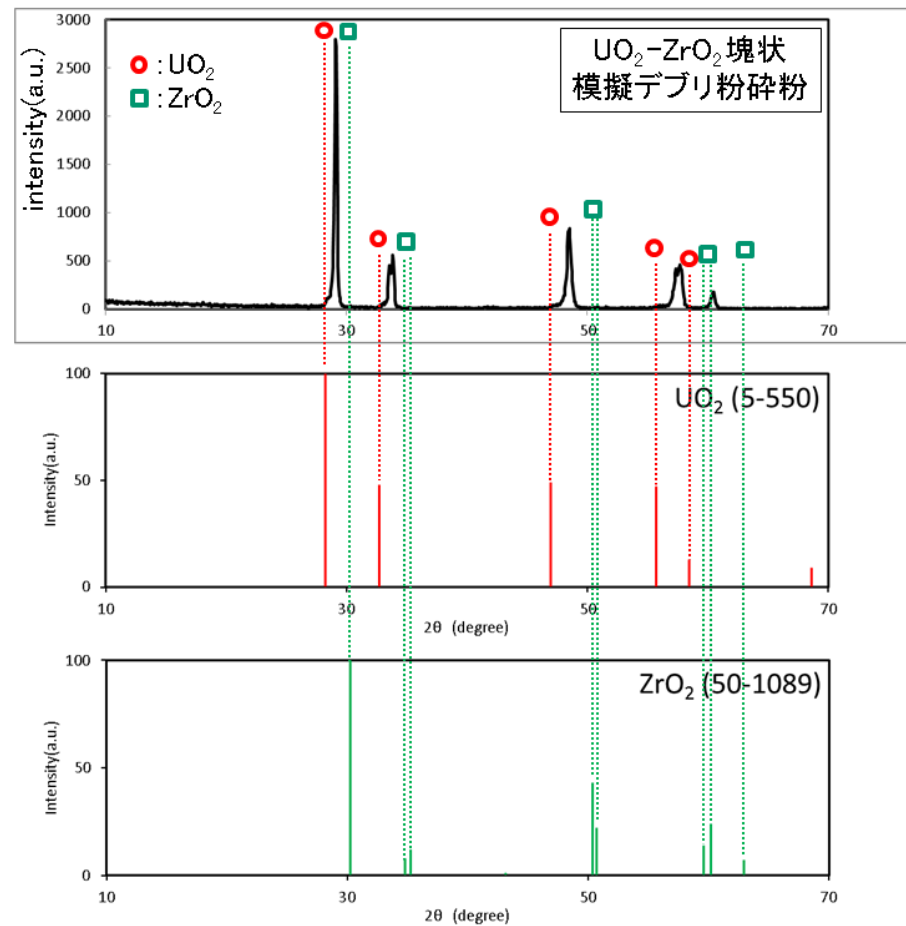
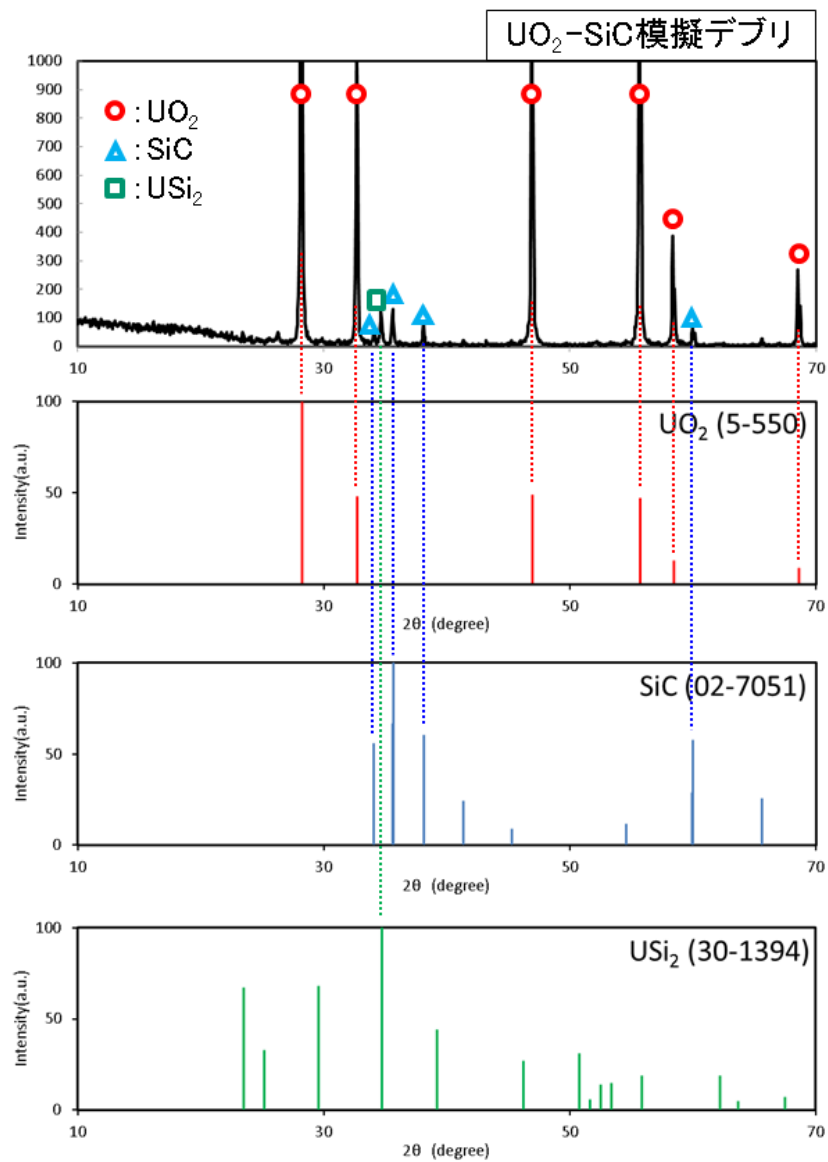


図 3. 1. 1. 4-30 UO<sub>2</sub>-SiC 及び UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (高温、塊状) 模擬デブリ XRD 分析結果

### 3.1.1.5 模擬デブリフッ化試験 (H27-H29)

#### (1) フッ化試験前準備 (フッ素ガスベーキング)

フッ化試験に先立ち、装置内に防食用のフッ素皮膜を形成させるため、前項 3.1.1.3 にて記載したフッ素ガスベーキングを、各フッ化試験前に実施した (試験手順は図 3.1.1.3-2 の「20%F<sub>2</sub> 充填、保持」フローを除外して実施した。)。いずれの場合もフッ素ベーキング中に異常な温度、圧力の変化は無かった。圧力保持時に炉内圧力が徐々に低下したが、フッ素ガスと金属との反応及びフッ素ガスの NaF への吸着により、フッ素ガスが消費されたためと考えられる。

#### (2) フッ化試験条件

フッ化試験の試験条件一覧表を表 3.1.1.5-1 に示す。平成 27 年度に実施したフッ化試験は UO<sub>2</sub>-Fe、UO<sub>2</sub>-SUS、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe、UO<sub>2</sub> の 6 試験[1]、平成 28 年度に実施した試験は UO<sub>2</sub>-Fe-Na、UO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C、UO<sub>2</sub>-Fe-FP、UO<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、UO<sub>2</sub>-Fe 塊状の 5 試験[2]、平成 29 年度に実施した試験は UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C-FP、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe (高温)、UO<sub>2</sub>-SiC、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (高温、塊状) の 5 試験である。

#### (3) 試験・分析方法

試験装置は、図 3.1.1.1-1 に示した構成と同一とし、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> トラップ、NaF トラップ-A、触媒塔はバイパスする。ニッケル反応塔の観察窓は、透明な CaF<sub>2</sub> 単結晶円板を用い、試験時の反応塔内部の様子を、前項で示した図 3.1.1.3-3 のように観察窓上部に配置したビデオカメラにより撮影した。試験中のニッケル反応塔内部温度は、図 3.1.1.3-3 に示す熱電対により計測した。模擬デブリフッ化試験の手順を図 3.1.1.5-1 に示す。

フッ化試験後は、装置を開放し、フッ化残渣及び CT 回収物をサンプリングし組成分析 (ICP-MS/AES) を実施し、各模擬デブリの構成成分のフッ化挙動を評価した。また、フッ化残渣については XRD 分析を実施し、フッ化残渣の化学形態を確認した。

#### (4) 試験結果

本試験における試験実施条件 (実績値) を表 3.1.1.5-2 に示すとともに、各試験結果を以下に述べていく。

##### ①UO<sub>2</sub>-Fe フッ化試験

- ・試験状況及び試験後外観：図 3.1.1.5-2 に UO<sub>2</sub>-Fe 粉末を試料ボートに装荷した状態の外観 (図中 a)、フッ素導入後の観察窓からビデオカメラで観察した試料ボート映像 (図中 b)、試験後のボート外観写真 (図中 c) を示す。試験後試料ボートには、薄緑色のフッ化残渣粉末が観察された。また、試験中の各部の温度を同図 d に示す。フッ素ガス導入後約 6 分程度で最大 650℃となり、約 30 分後に導入前温度 (605℃) 程度となった。フッ素ガス導入後 30 分程度で、反応がほぼ終了したと考えられる。
- ・試験後分析：フッ化残渣の XRD 分析結果を図 3.1.1.5-2e に示す。フッ化残渣の XRD 回折ピークは FeF<sub>3</sub> として存在していることが分かった。また、フッ化残渣及び CT 回収物の ICP-MS/AES 分析結果を表 3.1.1.5-3 に示す。「移行率」とは、回収試料中の元素量を試験前試

料中の元素量で除したものである。この移行率から、99.8%の U がフッ化揮発し CT にて 98.4%回収され、102.7%の Fe がフッ化残渣として試料ボート中に残存し、CT にて 1.6%回収されたことが分かった。Fe の残差への移行率が 100%を超えてしまったのは分析誤差が寄与していると考えられる。また、Fe が CT にて数%回収されたのは、CT 中の UF<sub>6</sub>回収時に添加した水により発生したフッ化水素が CT 材の SUS を腐食し、CT 回収物中に Fe が混入したためだと考えられる。

②UO<sub>2</sub>-SUS フッ化試験：図 3.1.1.5-3

- ・試験状況：フッ素ガス導入後約 6 分程度で最大 650°Cとなり、約 30 分後に導入前温度 (605°C) 程度となった。フッ素ガス導入後 30 分程度で、反応がほぼ終了したと考えられる。
- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄緑色であり、XRD 分析結果より FeF<sub>3</sub>として存在していることが分かった。また、ICP-MS/AES 分析より、99.9%の U がフッ化揮発し CT にて 97.6%回収され、101.2%の Fe がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。SUS 成分については、94.5%の Ni がフッ化物として試料ボートに残存したと考えられるが、Cr、Mo については一部が揮発し CT 側へ移行していることが分かった。

③U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フッ化試験：図 3.1.1.5-4

- ・試験状況：フッ素ガス導入後約 9 分程度で最大 640°Cとなり、約 30 分後に導入前温度 (609°C) 程度となった。フッ素ガス導入後 30 分程度で、反応がほぼ終了したと考えられる。
- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄緑色であり、XRD 分析結果より FeF<sub>3</sub>として存在していることが分かった。また、ICP-MS/AES 分析より、99.9%の U がフッ化揮発し CT にて 94.2%回収され、99.4%の Fe がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。

④UO<sub>2</sub>-Fe-Na フッ化試験：図 3.1.1.5-5

- ・試験状況：フッ素ガスを導入後約 9 分程度で最大 665°Cとなり、約 24 分後で導入前温度 (621°C) 程度となった。炉内温度はその後減少傾向を示したが、Ar ガスを導入すると炉内温度は導入前の温度に戻った。
- ・試験後分析：フッ化残渣は薄緑色であり、XRD 分析結果より FeF<sub>3</sub>として存在することが分かった。また、ICP-MS/AES 分析より、99.9%の U がフッ化揮発し CT にて 95.9%回収され、100.0%の Fe がフッ化残渣として試料ボート中に残存していた。Na はデブリ調製時に大部分が揮発しているため、分析誤差の寄与が大きくなり、移行率合計が 100%にならなかったと考えられる。

⑤UO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C フッ化試験：図 3.1.1.5-6

- ・試験状況：温度チャートが 2 山となっており、1 つ目のピークはフッ素ガス導入後約 5 分 (662°C)、2 つ目のピークは約 11 分後 (655°C) に現れていた。その後、炉内温度は約 34 分後に導入前温度 (616°C) 程度となった。導入後約 10~11 分にかけて、反応炉内で火花のようなものが発生しており、試料ボートの外側方向へ飛び散る様子が観察された。今回の試験では、温度チャートが 2 山になる場合とならない場合が観測されたが、その理由は試料の組成、形状、フッ化進行状況によって残渣が表面を覆って一時的に反応速度が遅くなると 2 山になるものと推測される。また、火花についても同様に発生する場合としない場合があるが、やはり試料の組成、形状、フッ化進行状況によってフッ化反応が局所的に激しく起こり、微粒子がフッ化 (燃焼) しながらはじけた (外部へ放出された。) ものと推測される。

- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄緑色であり、XRD 分析結果より  $\text{FeF}_3$  として存在していた。また、ICP-MS/AES 分析より、99.7%の U がフッ化揮発し CT にて 93.5%回収され、98.3%の Fe がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。B は CT 中に約 20%回収され、低揮発性 B フッ化物 ( $\text{BF}_2$  等) が CT 中で回収されたと考えられる。試験前分析より試料中に  $\text{Fe-B}_4\text{C}$  共晶物が存在していたが、以上の試験結果よりフッ化処理できることを確認した。

⑥  $\text{UO}_2\text{-Fe-FP}$  フッ化試験：図 3.1.1.5-7

- ・試験状況：温度チャートが 2 山となっており、1 つ目のピークはフッ素ガス導入後約 5 分 ( $655^\circ\text{C}$ )、2 つ目のピークは約 9 分後 ( $641^\circ\text{C}$ ) に現れていた。その後、炉内温度は約 22 分後に導入前温度 ( $620^\circ\text{C}$ ) 程度となった。
- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄緑色であり、XRD 分析結果より  $\text{FeF}_3$  及び  $\text{NdF}_3$  として存在していた。また、ICP-MS/AES 分析より、99.7%の U がフッ化揮発し CT にて 96.5%回収され、95.8%の Fe がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。FP 成分のうち、Nd、Sr はそれぞれ 99.4%、93.5%がフッ化残渣として試料ボート中に残存したのに対し、Cs はその一部が揮発した結果となったが、Cs はデブリ調製時にほぼ全量揮発しているため、分析誤差の寄与が大きく、残渣移行率が 70%程度になったと考えられる。

⑦  $\text{UO}_2\text{-Fe-Al}_2\text{O}_3$  フッ化試験：図 3.1.1.5-8

- ・試験状況：フッ素ガスを導入後約 7 分程度で最大  $668^\circ\text{C}$  となり、約 26 分後で導入前温度 ( $615^\circ\text{C}$ ) 程度となった。炉内温度はその後減少傾向を示したが、Ar ガスを導入すると炉内温度は導入前の温度に戻った。
- ・試験後分析：フッ化残渣は 3 層構造となっており、一番上 1 層目の残渣 (残渣 1) は、薄青緑色 (厚さ約 1mm、板状)、中央 2 層目の残渣 (残渣 2) は薄茶色 (厚さ約 1mm、板状)、最下層 3 層目の残渣は白色の小薄片と粉末の混合物となっていた。それら 3 つの残渣を分別回収し、XRD 分析を実施した結果、残渣 1 は  $\text{FeF}_3$  と  $\text{AlF}_3$  の反応生成物 (固溶体の可能性もある。)、残渣 2 及び 3 では  $\text{FeF}_3$ 、 $\text{AlF}_3$  の他、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が検出された。また、ICP-MS/AES 分析より、99.8%の U がフッ化揮発し CT にて 96.1%回収され、Fe 及び Al はどちらも 100%近くがフッ化残渣として試料ボート中に残存していることを確認した。

⑧  $\text{UO}_2\text{-Fe}$  塊状フッ化試験：図 3.1.1.5-9

- ・試験状況：温度チャートが 2 山となっており、反応が経過していくにつれて試料が崩れていく様子が観察された。その後、炉内温度は約 27 分後に導入前温度 ( $605^\circ\text{C}$ ) 程度となり、その後も減少傾向を示したが、Ar ガス導入後に導入前の温度に戻った。さらに、導入後約 5~7 分に反応炉内で火花のようなものが発生していた。
- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄緑色であり、XRD 分析結果より  $\text{FeF}_3$  として存在していることが分かった。また、ICP-MS/AES 分析より、99.7%の U がフッ化揮発し CT にて 95.3%回収され、100.9%の Fe がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。試験前試料は塊状であったが、以上の試験結果よりフッ化処理できることを確認した。

⑨  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  フッ化試験：図 3.1.1.5-10

- ・試験状況：フッ素ガスを導入後約 7 分程度で最大  $630^\circ\text{C}$  となり、約 30 分後で導入前温度 ( $600^\circ\text{C}$ ) 程度となった。導入後 30 分程度の時間で、反応がほぼ終了したと考えられる。

- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄白緑色であり、XRD 分析結果より  $ZrF_4$  として存在していることが分かった。また、ICP-MS/AES 分析より、99.3%の U がフッ化揮発し CT にて 91.7%回収され、96.1%の Zr がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。試験前試料では  $UO_2-ZrO_2$  固溶体が存在していたが、フッ化処理できることを確認した。

⑩  $UO_2-ZrO_2-Fe$  フッ化試験：図 3.1.1.5-11

- ・試験状況：フッ素ガスを導入後約 7 分程度で最大 650℃となり、約 32 分後で導入前温度 (607℃) 程度となった。導入後 30 分程度の時間で、反応がほぼ終了したと考えられる。
- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄緑色であり、XRD 分析結果より  $FeF_3$  及び  $ZrF_4$  として存在していた。また、ICP-MS/AES 分析より、99.6%の U がフッ化揮発し CT にて 95.4%回収され、Fe 及び Zr はそれぞれ 97.7%、98.9%がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。試験前試料では  $UO_2-ZrO_2$  固溶体が存在していたが、フッ化処理できることを確認した。

⑪  $UO_2-ZrO_2-Fe-B_4C$  フッ化試験：図 3.1.1.5-12

- ・試験状況：フッ素ガスを導入後約 9 分程度で最大 660℃となり、約 32 分後で導入前温度 (618℃) 程度となった。フッ素ガスを導入してから 30 分程度の時間で、反応がほぼ終了したと考えられる。また、一瞬ではあるが、試験中に火花のようなものが発生していた。
- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄緑色であり、XRD 分析結果より  $FeF_3$  及び  $ZrF_4$  として存在していた。また、ICP-MS/AES 分析より、99.5%の U がフッ化揮発し CT にて 97.3%回収され、Fe 及び Zr はそれぞれ 107.6%、89.6%がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。B は CT 中に約 30%回収されており、低揮発性 B フッ化物が CT 中で回収されたと考えられる。試験前試料では  $UO_2-ZrO_2$  固溶体が存在していたが、フッ化処理できることを確認した。

⑫  $UO_2-ZrO_2-Fe-B_4C-FP$  フッ化試験：図 3.1.1.5-13

- ・試験状況：フッ素ガスを導入後約 6 分程度で最大 658℃となり、約 27 分後で導入前温度 (613℃) 程度となった。フッ素ガスを導入してから 30 分程度の時間で、反応がほぼ終了したと考えられる。また、一瞬ではあるが、試験中に火花のようなものが発生していた。
- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄白緑色であり、XRD 分析結果より  $FeF_3$  及び  $ZrF_4$  として存在していた。また、ICP-MS/AES 分析より、99.7%の U がフッ化揮発し CT にて 95.3%回収され、Fe 及び Zr はそれぞれ 102.5%、83.0%フッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。B は CT 中に約 40%回収されており、低揮発性 B フッ化物が CT 中で回収されたと考えられる。FP 成分のうち、Nd、Sr はそれぞれ 98.5%、96.9%がフッ化残渣として試料ボート中に残存したのに対し、Cs は一部が揮発し CT で回収されるという結果になったが、Cs はデブリ調製時にほぼ全量揮発していることから、分析誤差の寄与が大きいと考えられる。試験前分析より試料中に  $Fe-B_4C$  共晶物及び  $UO_2-ZrO_2$  固溶体が存在していたが、フッ化処理できることを確認した。

⑬  $UO_2-ZrO_2-Fe$  (高温) フッ化試験：図 3.1.1.5-14

- ・試験状況：フッ素ガスを導入後約 7 分程度で最大 653℃となり、約 23 分後で導入前温度 (613℃) 程度となった。導入後 30 分程度の時間で、反応がほぼ終了したと考えられる。

- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は薄緑色であり、XRD 分析結果より  $\text{FeF}_3$  及び  $\text{ZrF}_4$  として存在していた。また、ICP-MS/AES 分析より、99.7%の U がフッ化揮発し CT にて 91.9%回収され、Fe 及び Zr はそれぞれ 104.0%、97.5%がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。試験前分析より試料中に  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体が存在していたが、フッ化処理できることを確認した。

⑭  $\text{UO}_2\text{-SiC}$  フッ化試験：図 3.1.1.5-15

- ・試験状況：フッ素ガスを導入後緩やかに温度が増加していき、約 17 分程度で最大 645℃となり、約 30 分後で導入前温度 (618℃) 程度となった。導入後 30 分程度の時間で、反応がほぼ終了したと考えられる。
- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は緑色であり、回収量が微量であったため、XRD 分析は実施できなかった。また、ICP-MS/AES 分析より、100%近くの U がフッ化揮発し CT にて 94.0%回収されたことを確認した。Si も U と同様にフッ化揮発し、CT には回収されず後段部へ移行した。試験前分析より試料中に  $\text{UO}_2$  と SiC の反応生成物が存在していたが、フッ化処理できることを確認した。

⑮  $\text{UO}_2$  フッ化試験：図 3.1.1.5-16

- ・試験状況：フッ素ガスを導入後約 6 分程度で最大 650℃となり、約 30 分後で導入前温度 (605℃) 程度となった。導入後 30 分程度の時間で、反応がほぼ終了したと考えられる。
- ・試験後分析：試料ボート中にフッ化残渣は見られなかった。また、ICP-MS/AES 分析より、100%近くの U がフッ化揮発し CT にて 92.4%回収されたことを確認できた。

⑯  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  (高温、塊状) フッ化試験：図 3.1.1.5-17

- ・試験状況：緩やかに温度が増加していき、約 10 分程度で最大 624℃となり、約 32 分後で導入前温度 (612℃) 程度となり、導入後 30 分程度の時間で、反応がほぼ終了したと考えられる。また、 $\text{UO}_2\text{-Fe}$  塊状試験のように、試験中に試料が崩れていく様子は観察できなかった。
- ・試験後分析：回収されたフッ化残渣は白色であり、試料が試料ボート縁部まで広がっていた。XRD 分析結果よりフッ化残渣は  $\text{ZrF}_4$  として存在していた。また、ICP-MS/AES 分析より、100%近くの U がフッ化揮発し CT にて 101.5%回収され、106.9%の Zr がフッ化残渣として試料ボート中に残存したことが分かった。どちらの移行率も 100%を超えており、分析誤差が影響していると考えられる。試験前試料は塊状であり、かつ試料中に  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体が存在していたが、フッ化処理できることを確認した。

## 参考文献

- [1] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 27 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書 (平成 28 年 3 月)
- [2] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 28 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書 (平成 29 年 3 月)



表 3.1.1.5-1 模擬デブリフッ化試験条件 (1/2)

試験条件			平成27年度実施分					平成28年度実施分		
			UO <sub>2</sub> -Fe	UO <sub>2</sub> -SUS	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> -Fe-Na	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C
模擬デブリ成分	化学形態	(-)	①UO <sub>2</sub> -Fe	②UO <sub>2</sub> -SUS	③U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	④UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	⑤UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe	UO <sub>2</sub>	④UO <sub>2</sub> -Fe-Na	⑤UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C
	性状	(-)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)
	装荷量	(g)	5	5	5	5	5	5	5	5
		(mol)	0.0307	0.0307	0.0250	0.0254	0.0334	0.0185	0.0318	0.0315
フッ化する設定反応条件	反応物分子量*1	(-)	162.94	162.94	200.36	196.63	149.70	270.03	157.34	158.63
	反応式	(-)	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + 9F <sub>2</sub> → 3UF <sub>6</sub> + 4O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3F <sub>2</sub> → 2FeF <sub>3</sub> + 3/2O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> Na + 1/2F <sub>2</sub> → NaF	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> B <sub>4</sub> C + 8F <sub>2</sub> → 4BF <sub>3</sub> + CF <sub>4</sub>
	反応F <sub>2</sub> 量/反応物1mol *1	(mol)	2.250	2.250	2.400	2.500	2.167	3.000	2.180	2.480
	F <sub>2</sub> 化学量論比 *2	(-)	10.8	10.8	12.5	11.7	10.3	13.4	10.8	9.5
F <sub>2</sub> 供給量 (@20℃)	流量	(ml/min)	300	300	300	300	300	300	300	300
		(mol/min)	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
	総量	(L)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
		(mol)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
フッ化時間	(min)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
Ar供給量	窓保護ガス	(ml/min)	30	30	30	30	30	30	30	30
	F <sub>2</sub> 濃度調整用	(ml/min)	0	0	0	0	0	0	0	0
F <sub>2</sub> 濃度 (平均)	(vol%)	91	91	91	91	91	91	91	91	91
フッ化炉出口の制御圧力	(kPa(abs))	100	100	100	100	100	100	100	100	100
機器・配管温度	F <sub>2</sub> 予熱器	(℃)	350	←	←	←	←	←	←	←
	Ni反応塔本体 *3	(℃)	600 *2	←	←	←	←	←	←	←
	観察窓フランジ部	(℃)	60	←	←	←	←	←	←	←
	フィルタ	(℃)	150	←	←	←	←	←	←	←
	コールドトラップA, B	(℃)	< -70 (ドライアイス+アルコール)	←	←	←	←	←	←	←
	NaトラップB *3	(℃)	80 *2	←	←	←	←	←	←	←
	配管ヒータ 1	(℃)	350	←	←	←	←	←	←	←
	配管ヒータ 2	(℃)	150	←	←	←	←	←	←	←
	配管ヒータ 3	(℃)	150	←	←	←	←	←	←	←
	配管ヒータ 4	(℃)	150	←	←	←	←	←	←	←
	配管ヒータ 5	(℃)	150	←	←	←	←	←	←	←
配管ヒータ 6	(℃)	150	←	←	←	←	←	←	←	
配管ヒータ 7	(℃)	150	←	←	←	←	←	←	←	
反応炉入口ヒータ	(℃)	350	←	←	←	←	←	←	←	

\*1: 構成金属元素合計mol数が1となる分子量を化合物組成比をもとに計算 \*2: F<sub>2</sub>化学量論比は上表の反応式をベースに算出 \*3: 機器の内部温度を設定

表 3.1.1.5-1 模擬デブリフッ化試験条件 (2/2)

試験条件			平成28年度実施分			平成29年度実施分				
			UO <sub>2</sub> -Fe-FP (Cs, Sr, Nd)	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> -Fe塊状	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP (Cs, Sr, Nd)	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe (高温)	UO <sub>2</sub> -SiC	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状)
横 単 子 成 分 リ	化学形態	(-)	⑥UO <sub>2</sub> -Fe-FP	⑦UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	⑧UO <sub>2</sub> -Fe(塊状)	⑩UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	⑫UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP	⑬UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe (高温)	⑭UO <sub>2</sub> -SiC	⑮UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状)
	性状	(-)	焼結体粉砕粉 ( <250 μm )	焼結体粉砕粉 ( <250 μm )	焼結ペレット ( φ12mm × 6mm )	焼結体粉砕粉 ( <250 μm )	焼結体粉砕粉 ( <250 μm )	焼結体粉砕粉 ( <250 μm )	焼結体粉砕粉 ( <250 μm )	焼結ペレット ( φ10mm × 8mm )
	装荷量	(g)	5	5	5	5	5	5	5	5
		(mol)	0.0307	0.0351	0.0307	0.0343	0.0338	0.0334	0.0322	0.0254
フ ッ 化 反 応 条 件	反応物分子量*1	(-)	163.07	142.61	162.94	145.92	148.14	149.70	155.07	196.63
	反応式	(-)	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> 0.22Cs + 0.04Sr + 0.74Nd + 2.52/2F <sub>2</sub> → 0.22CsF + 0.04SrF <sub>2</sub> + 0.74NdF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3F <sub>2</sub> → 2AlF <sub>3</sub> + 3/2O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> B <sub>4</sub> C + 8F <sub>2</sub> → 4BF <sub>3</sub> + CF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> B <sub>4</sub> C + 8F <sub>2</sub> → 4BF <sub>3</sub> + CF <sub>4</sub> 0.22Cs + 0.04Sr + 0.74Nd + 2.52/2F <sub>2</sub> → 0.22CsF + 0.04SrF <sub>2</sub> + 0.74NdF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> SiC + 4F <sub>2</sub> → SiF <sub>4</sub> + CF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>
	反応F <sub>2</sub> 量/反応物1mol *1	(mol)	2.210	2.500	2.250	2.400	2.270	2.170	3.500	2.500
	F <sub>2</sub> 化学量論比 *2	(-)	11.0	8.5	10.8	9.1	9.7	10.3	6.6	11.7
F <sub>2</sub> 供給量 (@20℃)	流量	(ml/min)	300	300	300	300	300	300	300	300
		(mol/min)	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
	総量	(L)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
		(mol)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
フッ化時間		(min)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
Ar供給量	窓保護ガス	(ml/min)	30	30	30	30	30	30	30	30
	F <sub>2</sub> 濃度調整用	(ml/min)	0	0	0	0	0	0	0	0
F <sub>2</sub> 濃度(平均)		(vol%)	91	91	91	91	91	91	91	91
フッ化炉出口の制御圧力		(kPa(abs))	100	100	100	100	100	100	100	100
機 器 ・ 配 管 温 度	F <sub>2</sub> 予熱器	(℃)	350	—	—	—	—	—	—	—
	Ni反応塔本体 *3	(℃)	600 *2	—	—	—	—	—	—	—
	観察窓フランジ部	(℃)	60	—	—	—	—	—	—	—
	フィルタ	(℃)	150	—	—	—	—	—	—	—
	コールドトラップA, B	(℃)	< -70 (ドライアイス+アルコール)	—	—	—	—	—	—	—
	NaFトラップB *3	(℃)	80 *2	—	—	—	—	—	—	—
	配管ヒータ 1	(℃)	350	—	—	—	—	—	—	—
	配管ヒータ 2	(℃)	150	—	—	—	—	—	—	—
	配管ヒータ 3	(℃)	150	—	—	—	—	—	—	—
	配管ヒータ 4	(℃)	150	—	—	—	—	—	—	—
	配管ヒータ 5	(℃)	150	—	—	—	—	—	—	—
	配管ヒータ 6	(℃)	150	—	—	—	—	—	—	—
	配管ヒータ 7	(℃)	150	—	—	—	—	—	—	—
反応炉入口ヒータ	(℃)	350	—	—	—	—	—	—	—	

\*1 : 構成金属元素合計mol数が1となる分子量を化合物組成比をもとに計算 \*2 : F<sub>2</sub>化学量論比は上表の反応式をベースに算出 \*3 : 機器の内部温度を設定

表 3.1.1.5-2 模擬デブリフッ化試験条件実績値 (1/2)

試験条件 / 試験項目			平成27年度実施分					平成28年度実施分		
			UO <sub>2</sub> -Fe	UO <sub>2</sub> -SUS	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> -Fe-Na	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C
模擬デブリ	化学形態	(-)	①UO <sub>2</sub> -Fe	②UO <sub>2</sub> -SUS	③U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	⑨UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	⑩UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe	UO <sub>2</sub>	④UO <sub>2</sub> -Fe-Na	⑤UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C
	性状	(-)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)	焼結体粉砕粉 (<250 μm)
	装荷量	(g)	5.0004	5.0005	5.0004	5.0005	5.0003	5.0003	5.0006	5.0003
F <sub>2</sub> 供給量 (@20°C)	流量	(ml/min)	300	300	300	300	300	300	300	300
		(mol/min)	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
	供給量	(L)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
		(mol)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	F <sub>2</sub> 化学量論比	(-)	10.8	10.8	12.5	11.7	10.3	13.4	10.8	9.5
	反応式	(-)	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + 9F <sub>2</sub> → 3UF <sub>6</sub> + 4O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3F <sub>2</sub> → 2FeF <sub>3</sub> + 3/2O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> Na + 1/2F <sub>2</sub> → NaF	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> B <sub>4</sub> C + 8F <sub>2</sub> → 4BF <sub>3</sub> + CF <sub>4</sub>
フッ化時間	(min)	60	60	60	60	60	60	60.0	60.0	
Ar供給量	窓保護ガス	(ml/min)	30	30	30	30	30	30	30	30
	F <sub>2</sub> 濃度調整用	(ml/min)	0	0	0	0	0	0	0	0
F <sub>2</sub> 濃度(平均)	(vol%)	91	91	91	91	91	91	91	91	91
フッ化炉出口の制御圧力	(kPa(abs))	100	100	100	100	100	100	100	100	100
機器温度	F <sub>2</sub> 予熱器	(°C)	350.7 ± 0.5 /【設定 350】	350.6 ± 0.5 /【設定 350】	350.9 ± 0.5 /【設定 350】	350.8 ± 0.5 /【設定 350】	350.7 ± 0.5 /【設定 350】	350.9 ± 0.6 /【設定 350】	351.0 ± 1.0 /【設定 350】	350.4 ± 0.5 /【設定 350】
	デブリフッ化反応炉 *1	(°C)	602.7 → 648.9 /【目標 600】	604.2 → 654.0 /【目標 600】	608.7 → 639.8 /【目標 600】	597.9 → 631.3 /【目標 600】	607.8 → 651.0 /【目標 600】	599.4 → 628.8 /【目標 600】	620.6 → 664.5 /【目標 600】	615.8 → 662.0 /【目標 600】
	観察窓フランジ部	(°C)	88.0 ± 2.6 /【設定 80~90】	87.2 ± 2.5 /【設定 80~90】	87.0 ± 2.4 /【設定 80~90】	85.9 ± 2.5 /【設定 80~90】	88.2 ± 3.1 /【設定 80~90】	85.5 ± 2.0 /【設定 80~90】	89.2 ± 1.8 /【設定 80~90】	90.5 ± 1.7 /【設定 80~90】
	フィルタ	(°C)	150.7 ± 0.3 /【設定 150】	150.6 ± 0.3 /【設定 150】	150.7 ± 0.3 /【設定 150】	150.7 ± 0.3 /【設定 150】	150.7 ± 0.3 /【設定 150】	150.8 ± 0.3 /【設定 150】	150.4 ± 0.5 /【設定 150】	150.1 ± 0.5 /【設定 150】
	コールドトラップ-A	(°C)	-77.5 ± 0.4 /【設定 < -70】	-77.1 ± 0.3 /【設定 < -70】	-77.2 ± 0.3 /【設定 < -70】	-77.5 ± 0.2 /【設定 < -70】	-77.4 ± 0.5 /【設定 < -70】	-77.2 ± 0.3 /【設定 < -70】	-77.1 ± 0.2 /【設定 < -70】	-77.7 ± 0.2 /【設定 < -70】
	NaFトラップ-B *1	(°C)	86.7 ± 0.9 /【設定 80】	106.3 ± 0.5 /【設定 80】	106.3 ± 0.5 /【設定 80】	86.7 ± 0.9 /【設定 80】	106.4 ± 0.5 /【設定 80】	106.3 ± 0.5 /【設定 80】	106.6 ± 0.5 /【設定 80】	106.5 ± 0.5 /【設定 80】
	活性アルミナ(上) *1	(°C)	21.3 ± 1.5 /【設定 < 40】	23.0 ± 5.4 /【設定 < 40】	19.5 ± 1.6 /【設定 < 40】	24.3 ± 3.8 /【設定 < 40】	27.8 ± 10.0 /【設定 < 40】	22.7 ± 4.4 /【設定 < 40】	20.6 → 179.6 /【設定 < 40】	20.8 → 254.7 /【設定 < 40】

\*1：機器の内部温度

表 3.1.1.5-2 模擬デブリフッ化試験条件実績値 (2/2)

試験条件		試験項目	平成28年度実施分			平成29年度実施分				
			UO <sub>2</sub> -Fe-FP (Cs, Sr, Nd)	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> -Fe(塊状)	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP (Cs, Sr, Nd)	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe(高温)	UO <sub>2</sub> -SiC	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状)
模 擬 単 元 成 分 リ	化学形態	(-)	⑥UO <sub>2</sub> -Fe-FP	⑦UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	⑧UO <sub>2</sub> -Fe(塊状)	⑪UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	⑫UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP	⑬UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe(高温)	⑭UO <sub>2</sub> -SiC	⑯UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状)
	性状	(-)	焼結体粉碎粉 (<250 μm)	焼結体粉碎粉 (<250 μm)	焼結ペレット (φ12mm×6mm)	焼結体粉碎粉 (<250 μm)	焼結体粉碎粉 (<250 μm)	焼結体粉碎粉 (<250 μm)	焼結体粉碎粉 (<250 μm)	焼結ペレット (φ10mm×8mm)
	装荷量	(g)	5.0005	5.0008	4.9406	5.0035	5.0013	5.0019	5.0027	4.9452
F <sub>2</sub> 供給量 (@20°C)	流量	(ml/min)	300	300	300	300	300	300	300	300
		(mol/min)	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
	総量	(L)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
		(mol)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	F <sub>2</sub> 化学量論比	(-)	11.0	8.5	10.9	9.1	9.7	10.3	6.6	11.9
	反応式	(-)	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> 0.22Cs + 0.04Sr + 0.74Nd + 2.52/2F <sub>2</sub> → 0.22CsF + 0.04SrF <sub>2</sub> + 0.74NdF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3F <sub>2</sub> → 2AlF <sub>3</sub> + 3/2O <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> B <sub>4</sub> C + 8F <sub>2</sub> → 4BF <sub>3</sub> + CF <sub>4</sub> B <sub>2</sub> C + 8F <sub>2</sub> → 4BF <sub>3</sub> + CF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> B <sub>4</sub> C + 8F <sub>2</sub> → 4BF <sub>3</sub> + CF <sub>4</sub> 0.22Cs + 0.04Sr + 0.74Nd + 2.52/2F <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> Fe + 3/2F <sub>2</sub> → FeF <sub>3</sub> SiC + 4F <sub>2</sub> → SiF <sub>4</sub> + CF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> + 3F <sub>2</sub> → UF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> + 2F <sub>2</sub> → ZrF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	
フッ化時間	(min)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	
Ar供給量	窓保護ガス	(ml/min)	30	30	30	30	30	30	30	30
	F <sub>2</sub> 濃度調整用	(ml/min)	0	0	0	0	0	0	0	0
F <sub>2</sub> 濃度(平均)	(vol%)	91	91	91	91	91	91	91	91	91
フッ化炉出口の制御圧力	(kPa(abs))	100	100	100	100	100	100	100	100	100
機 器 ・ 配 管 温 度	F <sub>2</sub> 予熱器	(°C)	350.5±0.5 /【設定 350】	350.9±0.6 /【設定 350】	350.0±0.4 /【設定 350】	351.1±1.3 /【設定 350】	350.7±1.1 /【設定 350】	351.0±1.0 /【設定 350】	350.9±1.2 /【設定 350】	351.1±1.2 /【設定 350】
	デブリフッ化反応炉 *1	(°C)	619.8→654.7 /【目標 600】	614.9→668.0 /【目標 600】	604.6→661.7 /【目標 600】	617.5→660.5 /【目標 600】	613.1→658.2 /【目標 600】	613.3→652.7 /【目標 600】	618.0→645.0 /【目標 600】	612.1→623.9 /【目標 600】
	観察窓フランジ部	(°C)	85.4±1.6 /【設定 80~90】	86.1±2.4 /【設定 80~90】	89.1±2.3 /【設定 80~90】	86.8±2.3 /【設定 80~90】	86.3±2.6 /【設定 80~90】	87.5±2.3 /【設定 80~90】	87.5±2.3 /【設定 80~90】	85.8±1.8 /【設定 80~90】
	フィルタ	(°C)	150.4±0.5 /【設定 150】	150.4±0.4 /【設定 150】	150.2±0.4 /【設定 150】	150.6±0.4 /【設定 150】	150.4±0.5 /【設定 150】	150.3±0.5 /【設定 150】	150.5±0.4 /【設定 150】	150.5±0.4 /【設定 150】
	コールドトラップ-A	(°C)	-76.8±0.2 /【設定 < -70】	-77.4±0.2 /【設定 < -70】	-77.5±0.2 /【設定 < -70】	-77.2±0.3 /【設定 < -70】	-77.4±0.3 /【設定 < -70】	-77.4±0.3 /【設定 < -70】	-77.3±0.3 /【設定 < -70】	-77.6±0.3 /【設定 < -70】
	NaFトラップ-B *1	(°C)	106.6±0.4 /【設定 80】	106.7±0.4 /【設定 80】	106.3±0.5 /【設定 80】	106.7±0.5 /【設定 80】	106.5±0.5 /【設定 80】	106.5±0.5 /【設定 80】	106.5±0.6 /【設定 80】	106.8±0.7 /【設定 80】
	活性アルミナ(上) *1	(°C)	20.6→185.9 /【設定 < 40】	20.3→163.3 /【設定 < 40】	20.1→37.9 /【設定 < 40】	20.5→30.4 /【設定 < 40】	21.3→131.9 /【設定 < 40】	21.5→146.9 /【設定 < 40】	20.9→49.5 /【設定 < 40】	19.6→59.7 /【設定 < 40】

\*1 : 機器の内部温度

表 3. 1. 1. 5-3 ICP-MS/AES 分析結果

模擬デブリ		フッ化試験後マスバランス(移行率)				
		元素	残渣	OT	計	
F B R 系	1	UO <sub>2</sub> -Fe	U	0.2	98.4	98.6
			Fe	102.7	1.6	104.2
	2	UO <sub>2</sub> -SUS	U	0.1	97.6	97.7
			Fe	101.2	2.0	103.2
			Cr	45.3	28.9	74.3
			Ni	94.5	2.2	96.6
			Mo	7.3	80.2	87.4
	3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	0.1	94.2	94.2
			Fe	99.4	2.2	101.7
	4	UO <sub>2</sub> -Fe-Na	U	0.1	95.9	95.9
			Fe	100.0	2.7	102.7
			Na	31.7	6.4	38.2
	5	UO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	U	0.3	93.5	93.8
			Fe	98.3	5.3	103.6
			B	~0	17.3	17.3
6	UO <sub>2</sub> -Fe-FP	U	0.3	96.5	96.9	
		Fe	95.8	4.6	100.4	
		Cs/Sr/Nd	71.7/99.4/93.5	~0/~0/~0	71.7/99.4/93.5	
7	UO <sub>2</sub> -Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	0.2	96.1	96.3	
		Fe	~100	3.5	~103.5	
		Al	~100	~0	~100	
8	UO <sub>2</sub> -Fe塊状	U	0.3	95.3	95.5	
		Fe	100.9	3.6	104.5	
L W R 系	9	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	U	0.7	91.7	92.4
			Zr	96.1	0.0	96.1
	10	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe	U	0.4	95.4	95.8
			Zr	97.7	~0	97.7
			Fe	98.9	2.2	101.1
	11	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C	U	0.5	97.3	97.8
			Zr	89.6	~0	89.6
			Fe	107.6	5.3	113.0
			B	~0	31.6	31.7
	12	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-B <sub>4</sub> C-FP	U	0.3	95.3	95.6
			Zr	83.0	~0	83.0
			Fe	102.5	7.5	109.9
			B	0.1	36.8	36.8
			Cs/Sr/Nd	58.5/98.5/96.9	74.7/0.4/~0	133.2/98.9/96.9
	13	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe(高温)	U	0.3	91.9	92.2
Zr			97.5	0.1	97.5	
Fe			104.0	6.4	110.3	
14	UO <sub>2</sub> -SiC	U	~0	94.0	94.0	
		Si	4.3	1.9	6.2	
16	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (高温、塊状)	U	~0	101.5	101.5	
		Zr	106.9	~0	106.9	
15	UO <sub>2</sub>	U	~0	92.4	92.4	

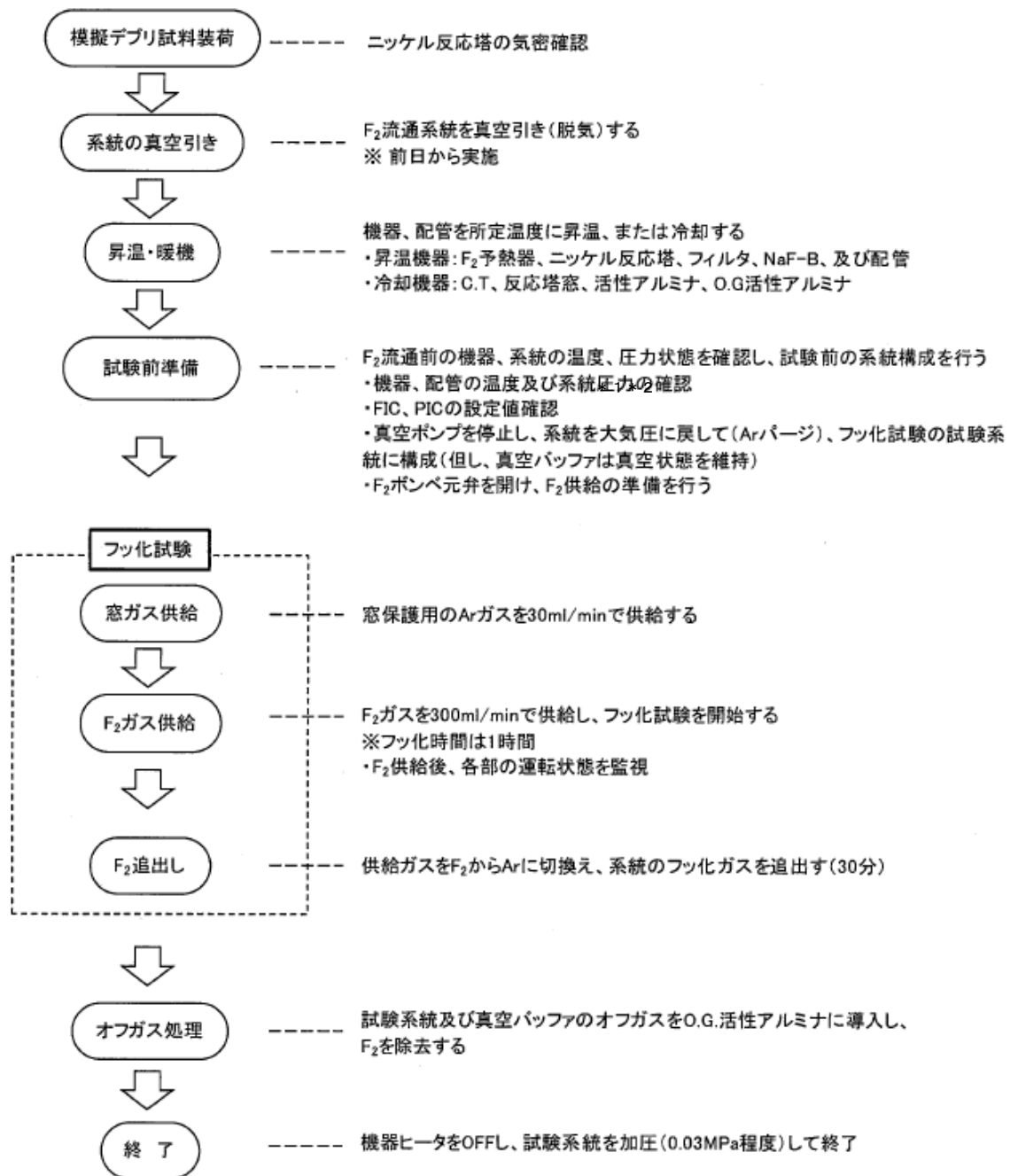
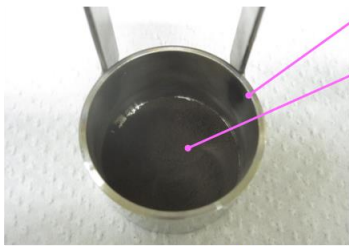


図 3. 1. 1. 5-1 模擬デブリフッ化試験の手順  
 (FIC(Flow Indication Control) : 流量指示制御、  
 PIC(Pressure Indication Control) : 圧力指示制御)

a. 試験前の試料外観



UO<sub>2</sub>, Fe 独立相

試料ポート  
(Ni製、内寸φ28×18.5mm)

UO<sub>2</sub>-Fe (初期質量 5.00g)



試料ポートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600°Cに昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入。

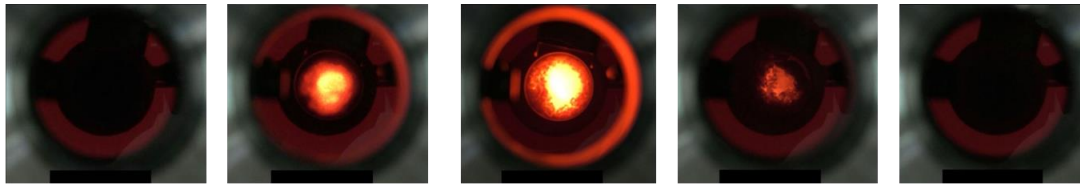
605→650°C@6分, RT30分  
RT: 反応時間

c. 試験後の試料外観



FeF<sub>3</sub>

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



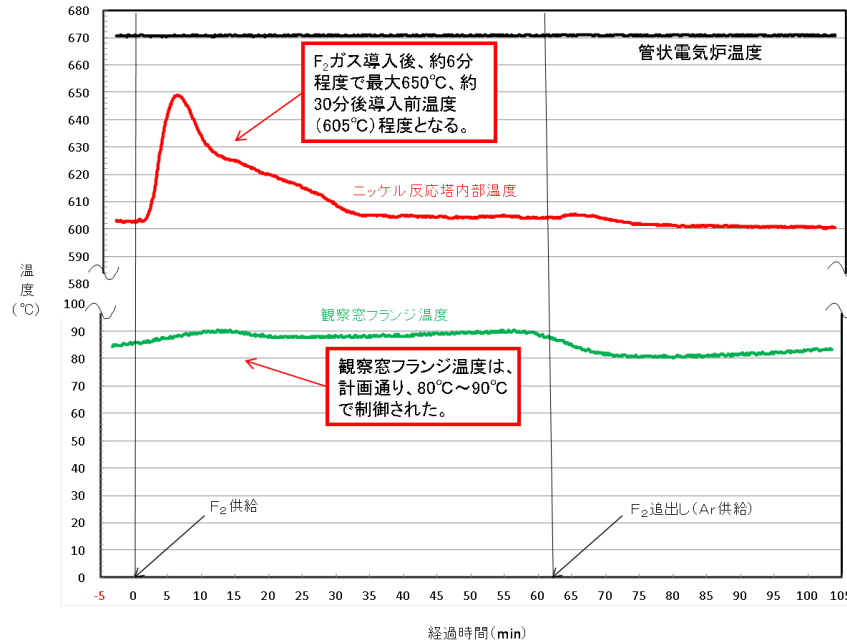
0分後

1分後

5分後

15分後

30分後



d. 温度変化  
チャート図

e. XRD 分析結果

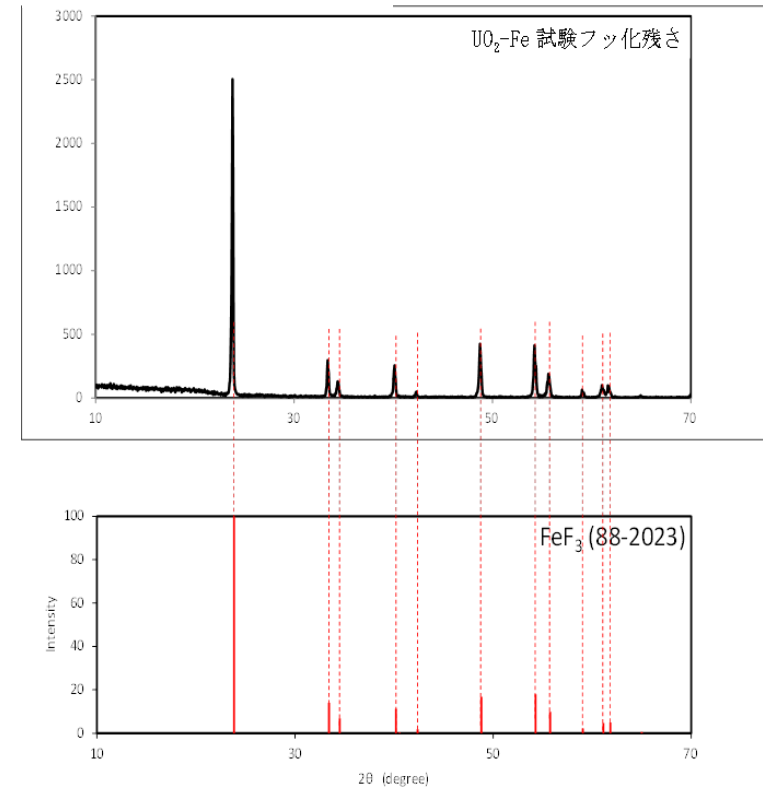


図 3. 1. 1. 5-2 UO<sub>2</sub>-Fe フッ化試験結果

a. 試験前の試料外観



UO<sub>2</sub>, Fe 独立相

試料ボート  
(Ni製、内寸 φ28×18.5mm)  
UO<sub>2</sub>-SUS(初期質量 5.00g)



試料ボートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600°Cに昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。

604→654°C@6分, RT32分

c. 試験後の試料外観

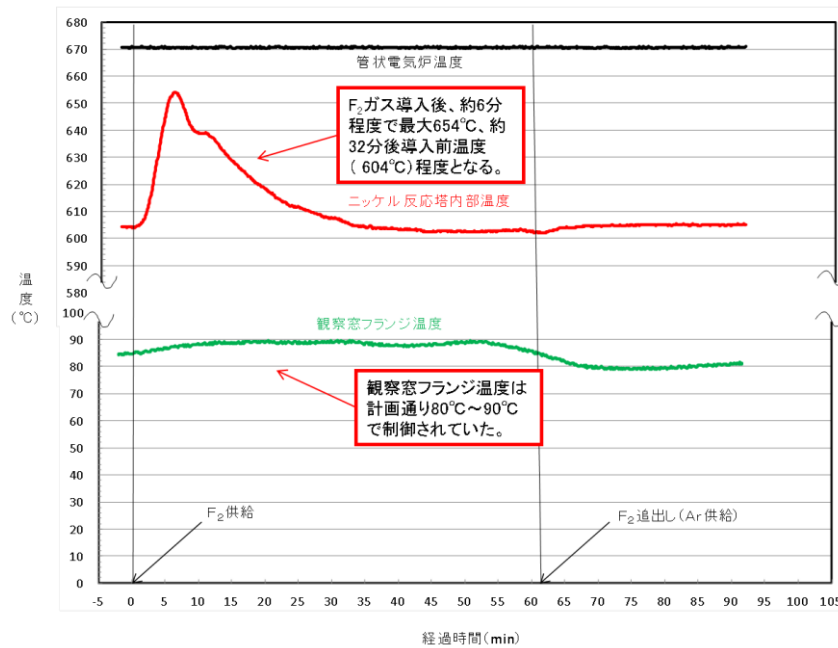


FeF<sub>3</sub>, NiF<sub>2</sub>

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



0分後      1分後      6分後      15分後      30分後



d. 温度変化  
チャート図

e. XRD 分析結果

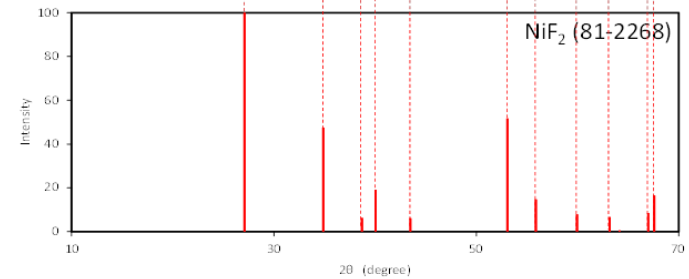
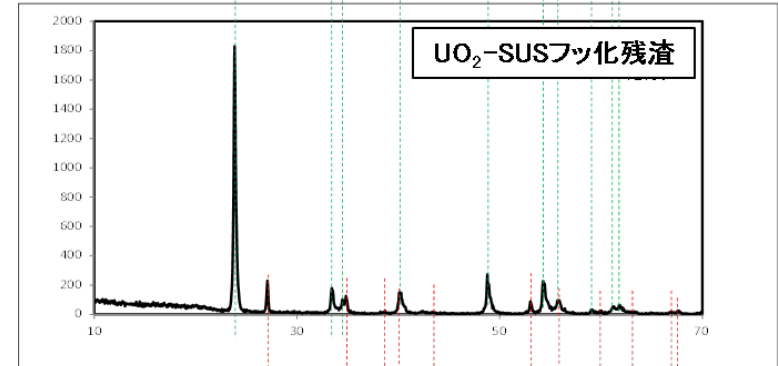
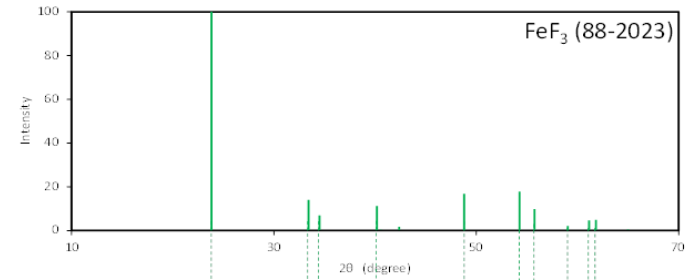
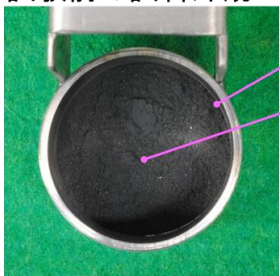


図 3. 1. 1. 5-3 UO<sub>2</sub>-SUS フッ化試験結果



a. 試験前の試料外観



試料ポート  
(Ni製、内寸φ28×18.5mm)

$U_3O_8-Fe_2O_3$  (初期質量 5.00g)



試料ポートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600°Cに昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。

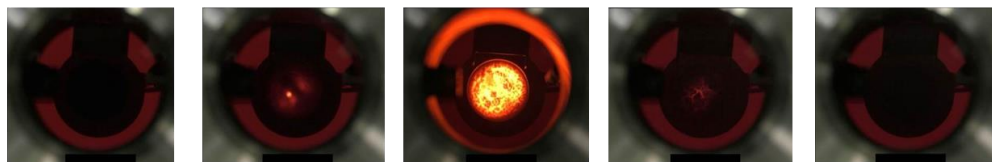
$U_3O_8, Fe_2O_3, U_4O_9, UFeO_4$  独立 609→640°C@9分, RT30分

c. 試験後の試料外観



$FeF_3$

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



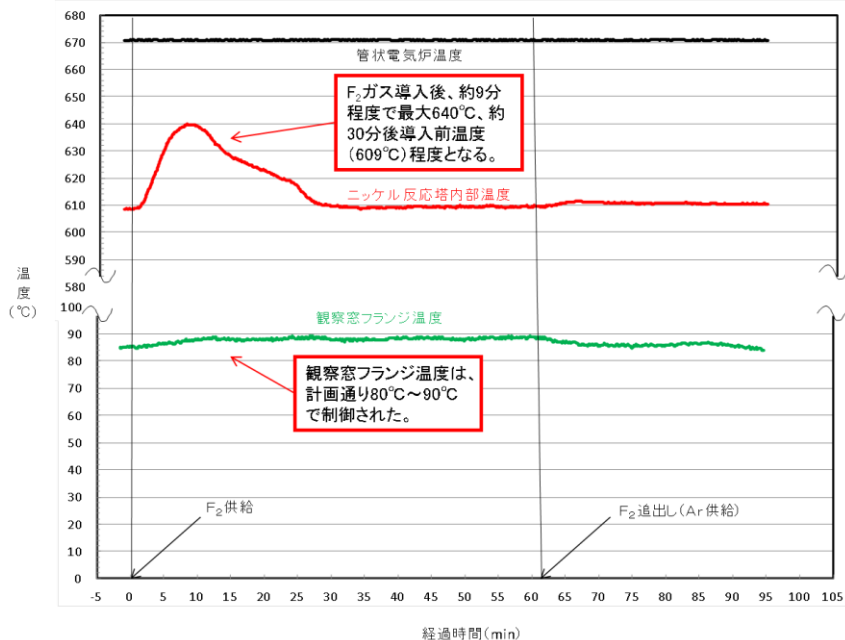
0分後

1分後

5分後

15分後

30分後



d. 温度変化  
チャート図

e. XRD 分析結果

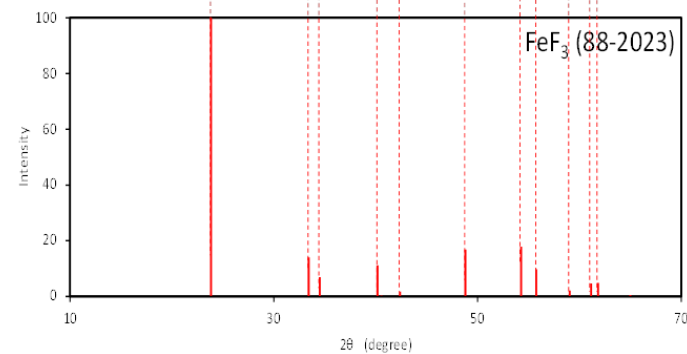
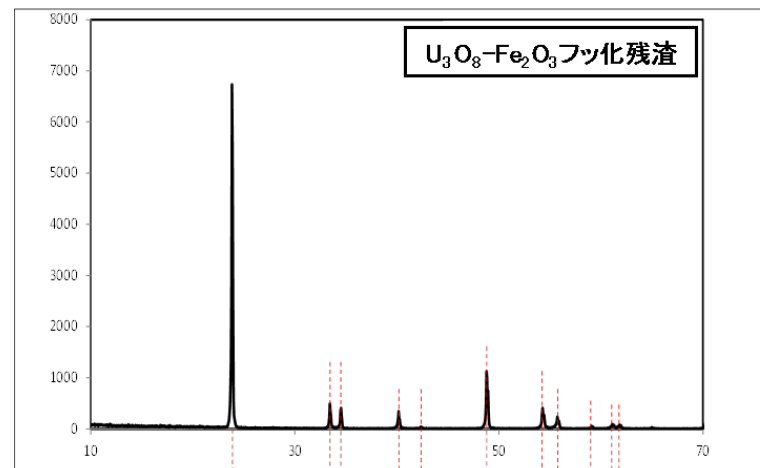


図 3. 1. 1. 5-4  $U_3O_8-Fe_2O_3$  フッ化試験結果

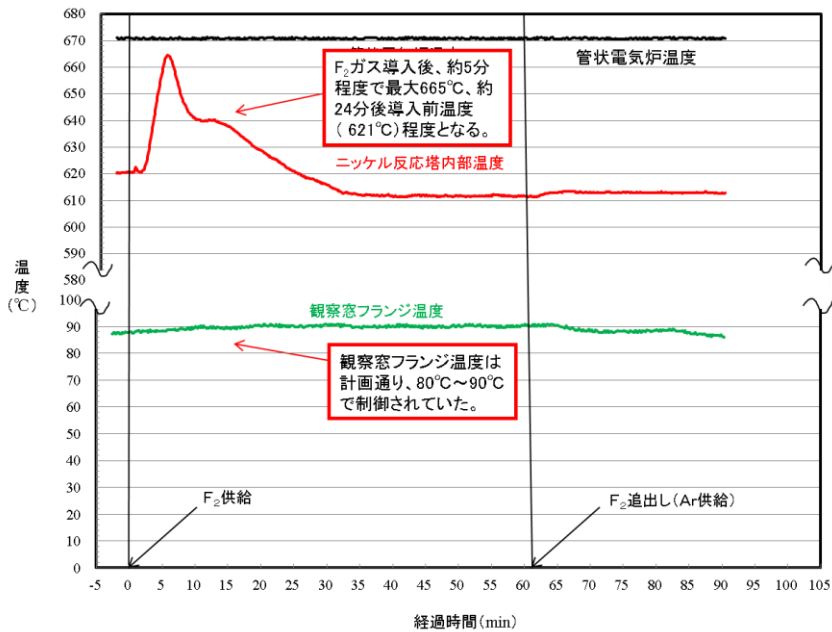
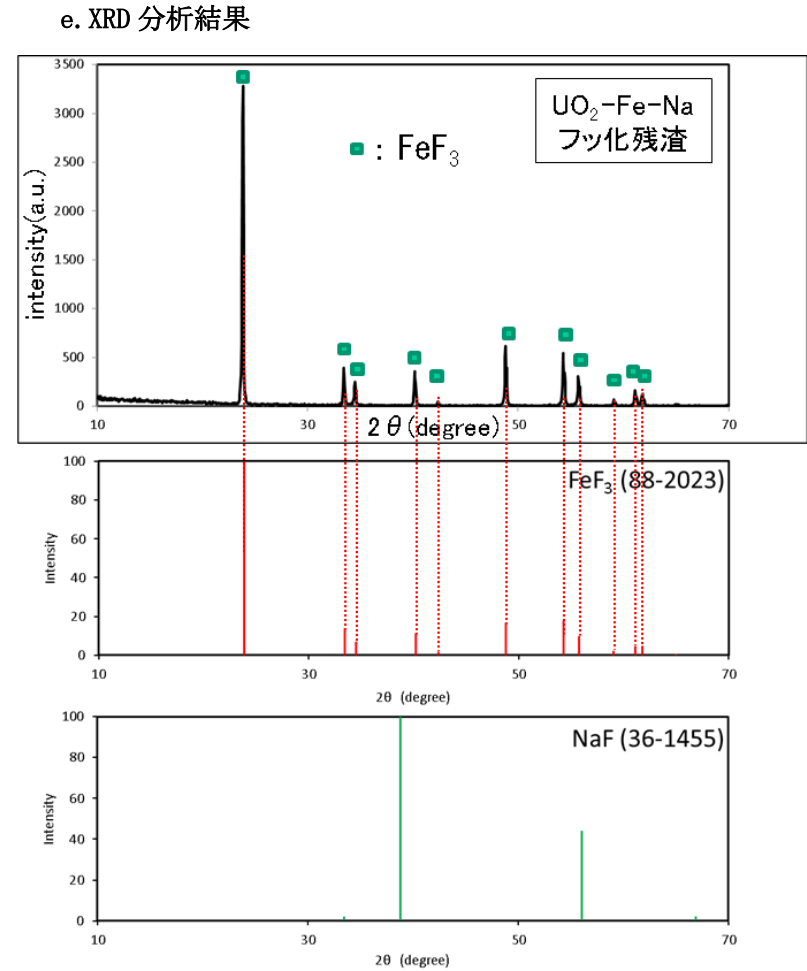
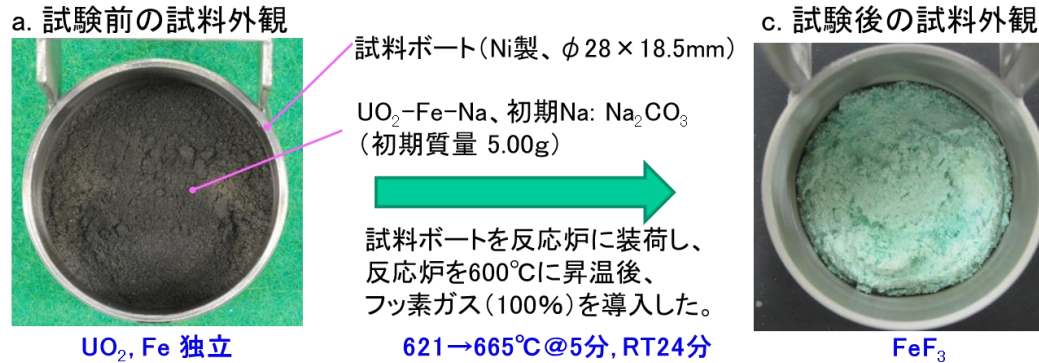


図 3. 1. 1. 5-5 UO<sub>2</sub>-Fe-Na フッ化試験結果

a. 試験前の試料外観



試料ポート(Ni製、φ28×18.5mm)

UO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C  
(初期質量 5.00g)



試料ポートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600℃に昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。

UO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B(Fe<sub>3</sub>C) 独立

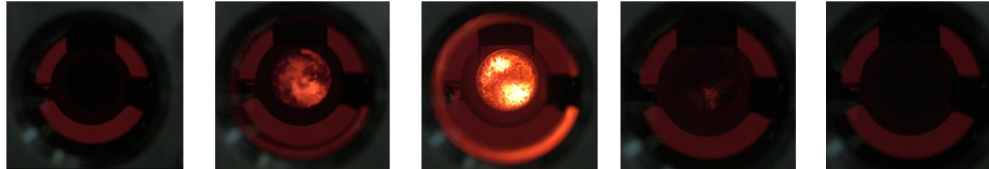
616—662℃@5分, RT34分

c. 試験後の試料外観



FeF<sub>3</sub>

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



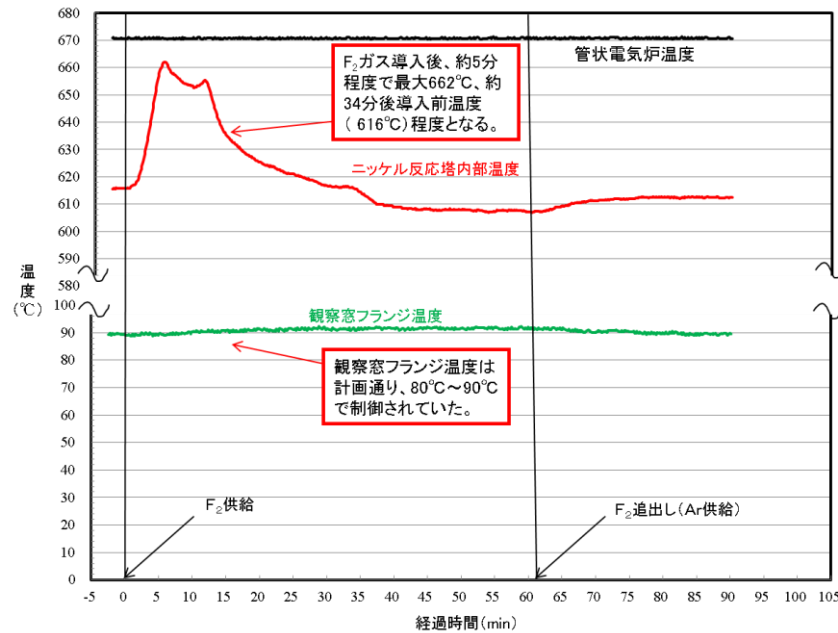
0分後

1分後

5分後

15分後

30分後



d. 温度変化  
チャート図

e. XRD 分析結果

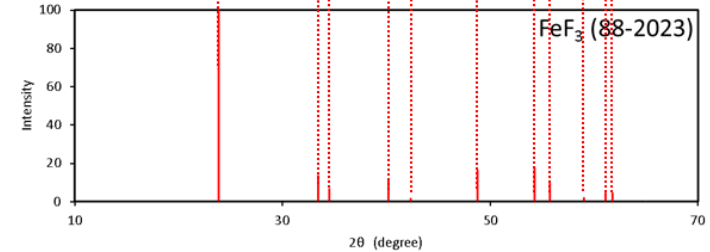
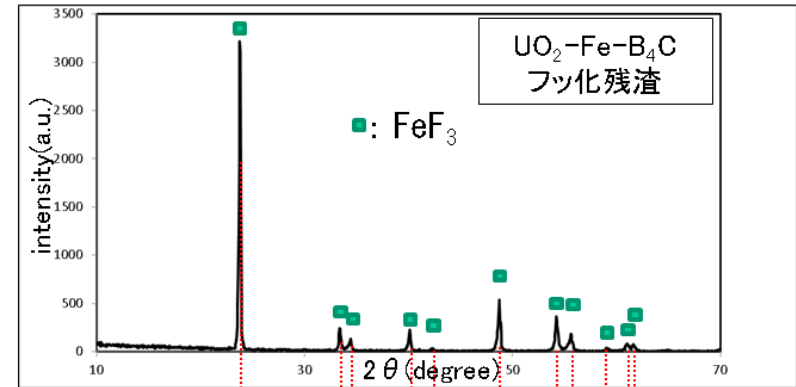
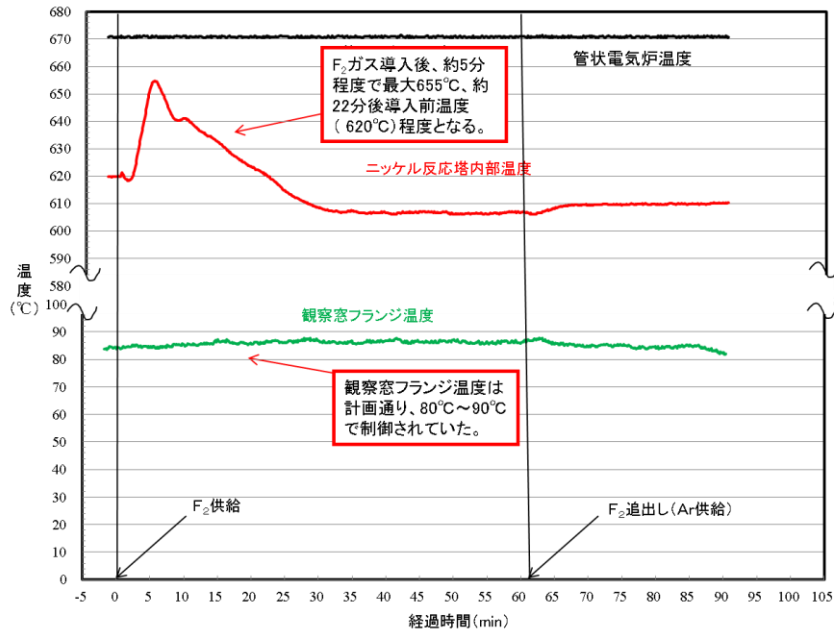
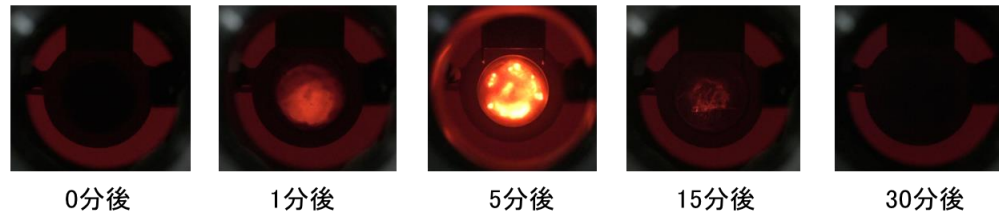


図 3. 1. 1. 5-6 UO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C フッ化試験結果



b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



d. 温度変化  
 チャート図

e. XRD 分析結果

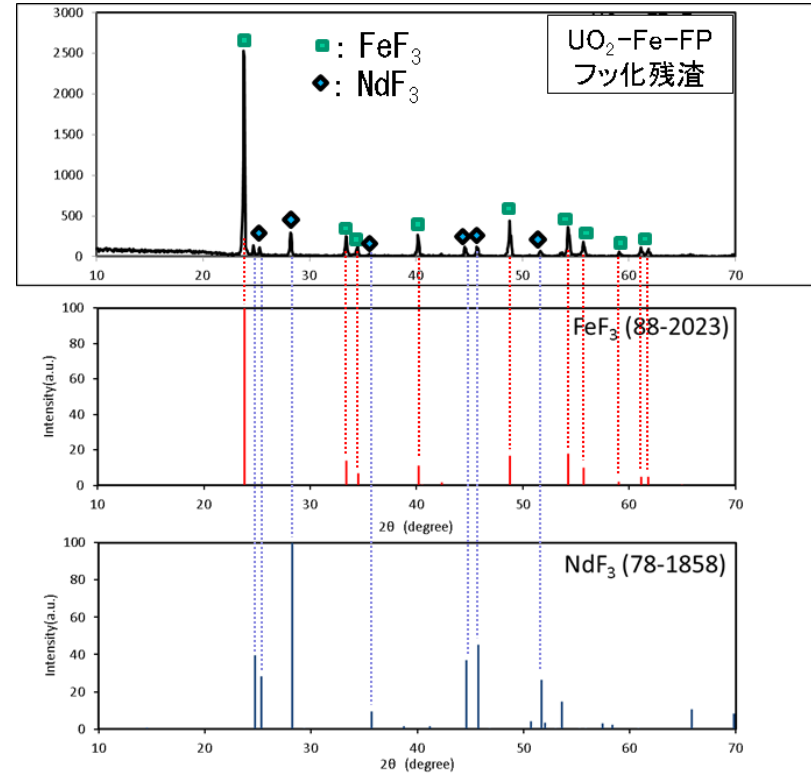


図 3.1.1.5-7  $UO_2$ -Fe-FP フッ化試験結果



a. 試験前の試料外観



試料ポート(Ni製、φ28×18.5mm)

UO<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(初期質量 5.00g)

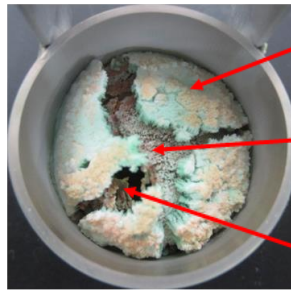


試料ポートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600℃に昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。

UO<sub>2</sub>, Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 独立

615→668℃@7分, RT26分

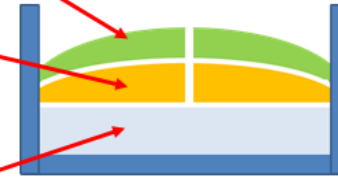
c. 試験後の試料外観



1層目  
(残渣1)

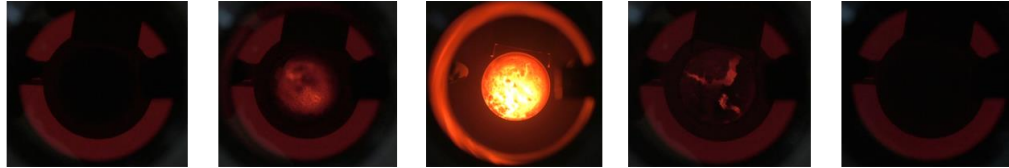
2層目  
(残渣2)

3層目  
(残渣3)



FeF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



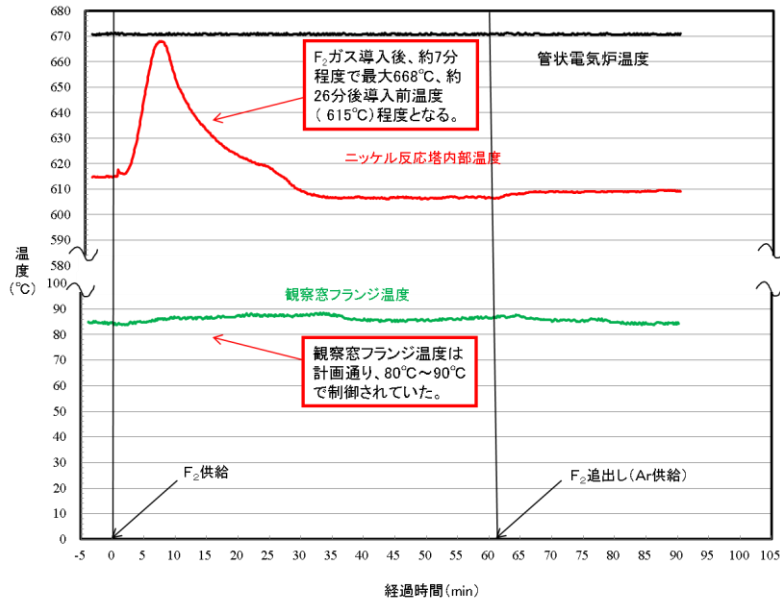
0分後

1分後

5分後

15分後

30分後



d. 温度変化  
チャート図

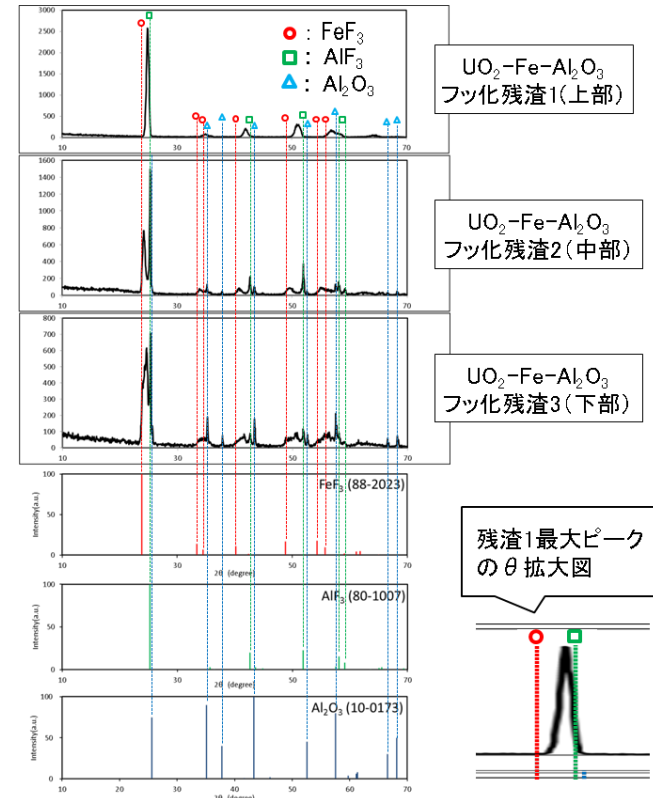
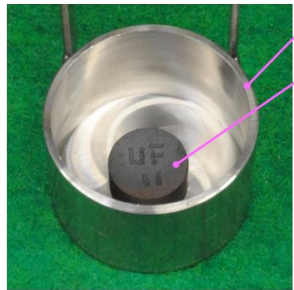


図 3.1.1.5-8 UO<sub>2</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フッ化試験結果

a. 試験前の試料外観



UO<sub>2</sub>, Fe 独立

試料ポート (Ni製、φ 28 × 18.5mm)  
 UO<sub>2</sub>-Fe (塊状)  
 (初期質量 4.94g、φ 12mm × 6mm)  
 (理論密度の約71%)



試料ポートを反応炉に装荷し、  
 反応炉を600°Cに昇温後、  
 フッ素ガス(100%)を導入した。

605→662°C@6分, RT27分

c. 試験後の試料外観

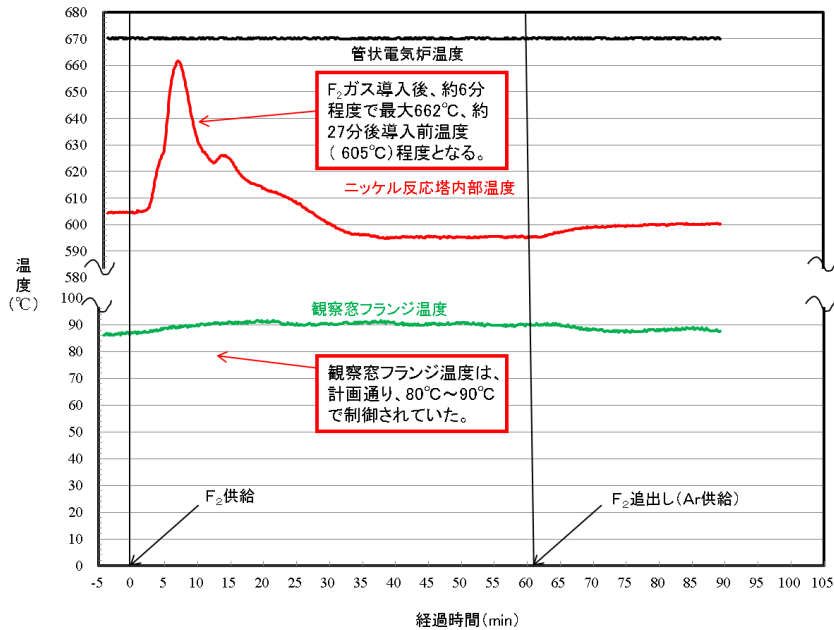


FeF<sub>3</sub>

b. 試験時の観察窓からの映像 (経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



0分後      1分後      5分後      15分後      30分後



d. 温度変化  
 チャート図

e. XRD 分析結果

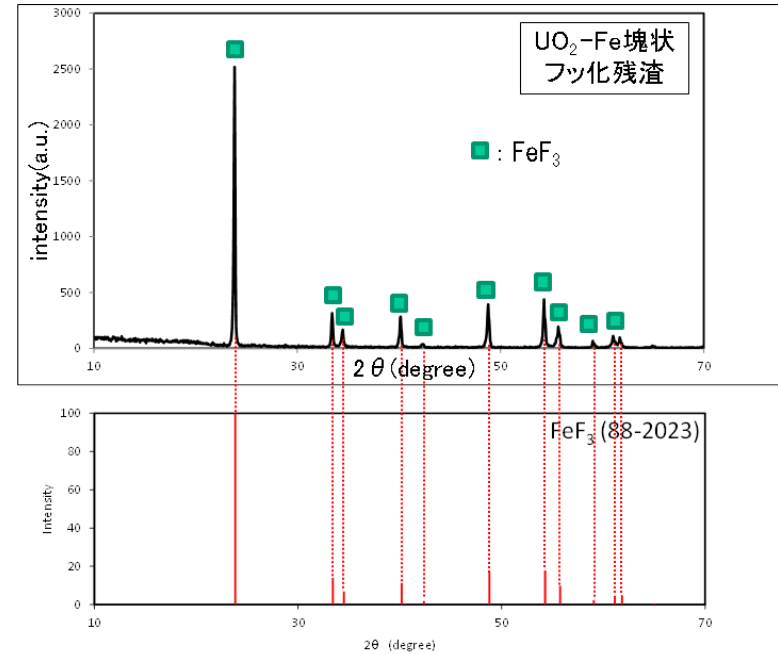
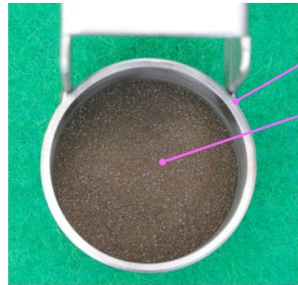


図 3. 1. 1. 5-9 UO<sub>2</sub>-Fe 塊状フッ化試験結果

a. 試験前の試料外観



UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 固溶化(2相)

試料ポート  
(Ni製、内寸φ28×18.5mm)  
UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (初期質量 5.00g)



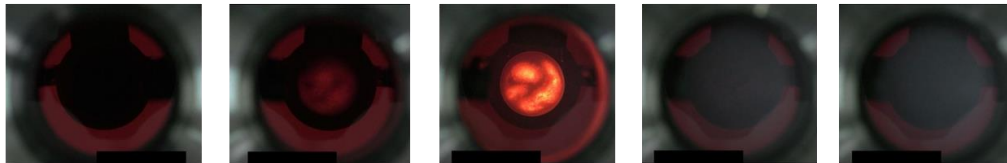
試料ポートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600℃に昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。  
600→630℃@7分、RT30分

c. 試験後の試料外観



ZrF<sub>4</sub>

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



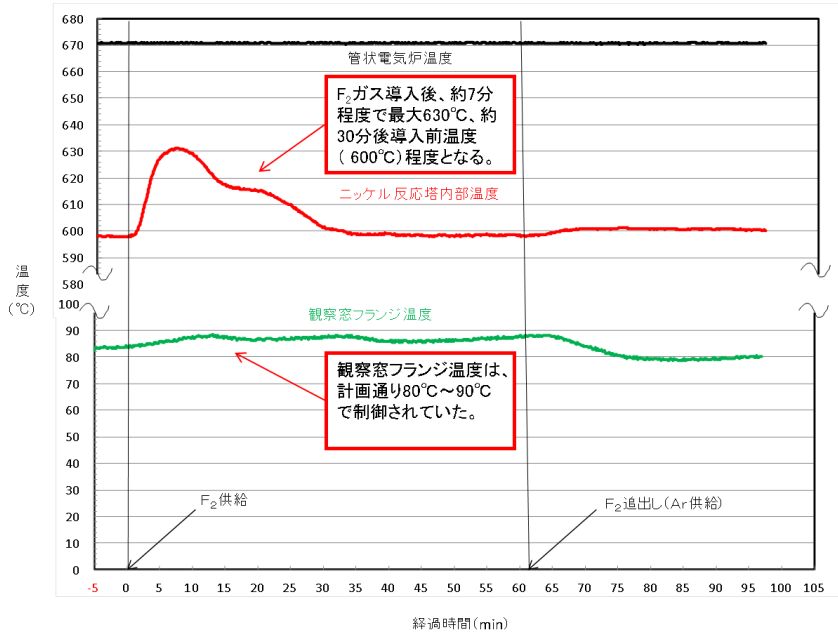
0分後

1分後

5分後

15分後

30分後



d. 温度変化  
チャート図

e. XRD 分析結果

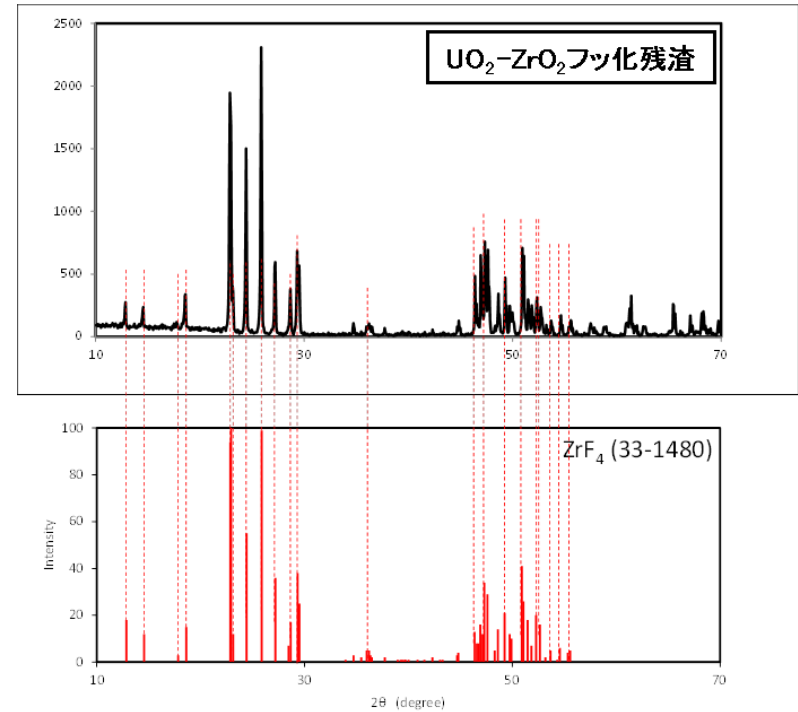


図 3. 1. 1. 5-10 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> フッ化試験結果

a. 試験前の試料外観



試料ポート  
(Ni製、内寸 φ 28 × 18.5mm)  
UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe (初期質量 5.00g)



試料ポートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600°Cに昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。

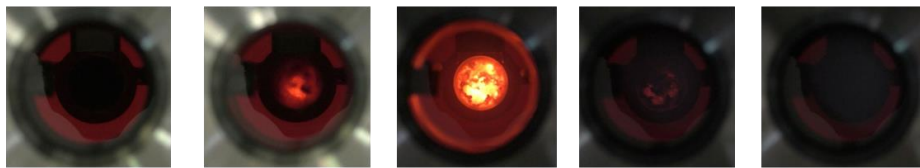
UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 固溶化(2相)?, Fe 607→650°C@7分, RT32分

c. 試験後の試料外観

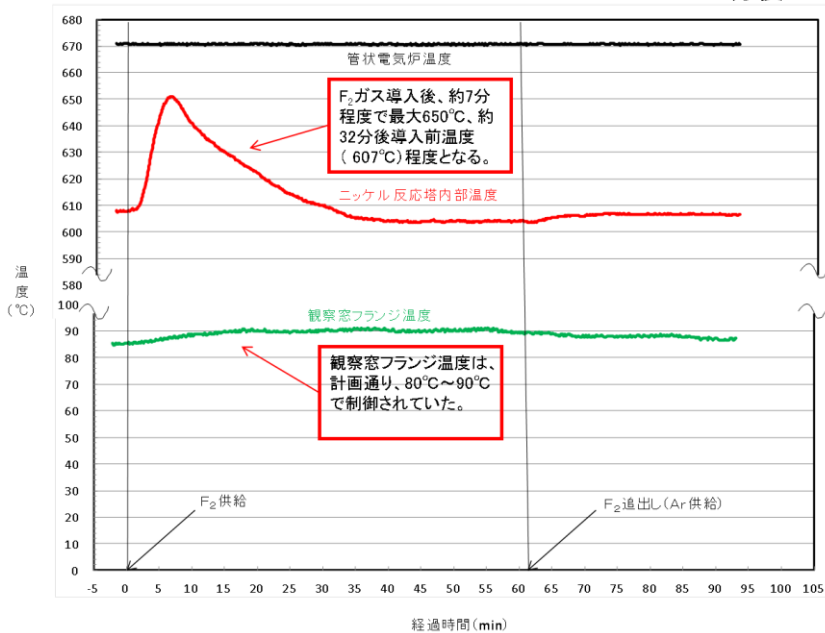


ZrF<sub>4</sub>, FeF<sub>3</sub>

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



0分後      1分後      5分後      15分後      30分後



d. 温度変化  
チャート図

e. XRD 分析結果

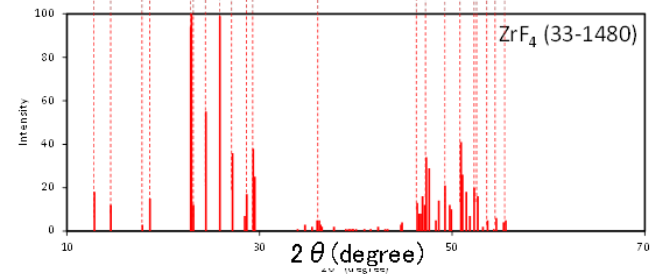
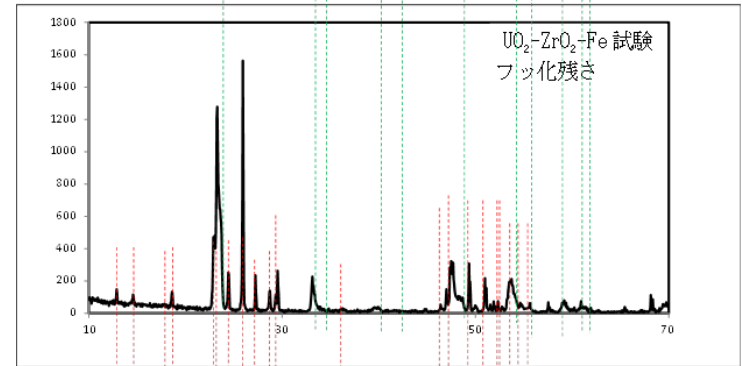
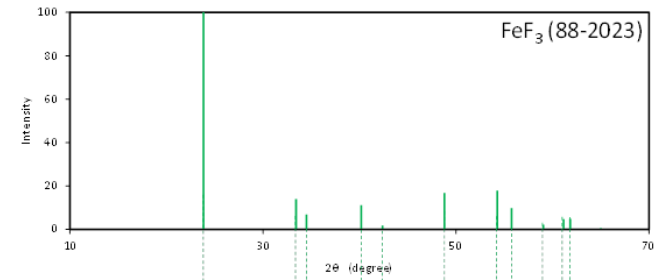
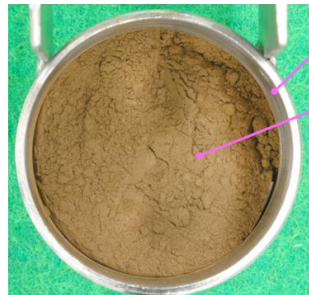


図 3. 1. 1. 5-11 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe フッ化試験結果



a. 試験前の試料外観



試料ポート (Ni製、φ28×18.5mm)

UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C  
(初期質量 5.00g)



試料ポートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600°Cに昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。

UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 固溶?, Fe, Fe<sub>2</sub>B

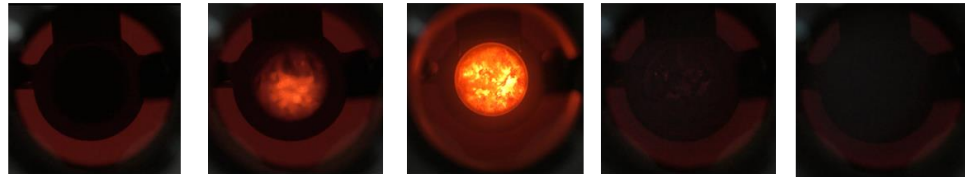
618→660°C@9分, RT32分

c. 試験後の試料外観



ZrF<sub>4</sub>, FeF<sub>3</sub>

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



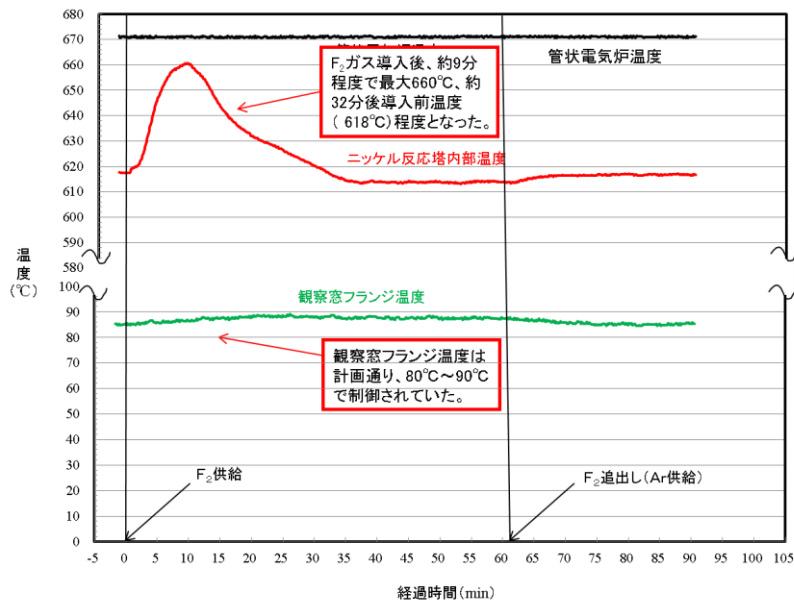
0分後

1分後

5分後

15分後

30分後



UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>Cフッ化試験中の主要機器温度

d. 温度変化

チャート図

e. XRD 分析結果

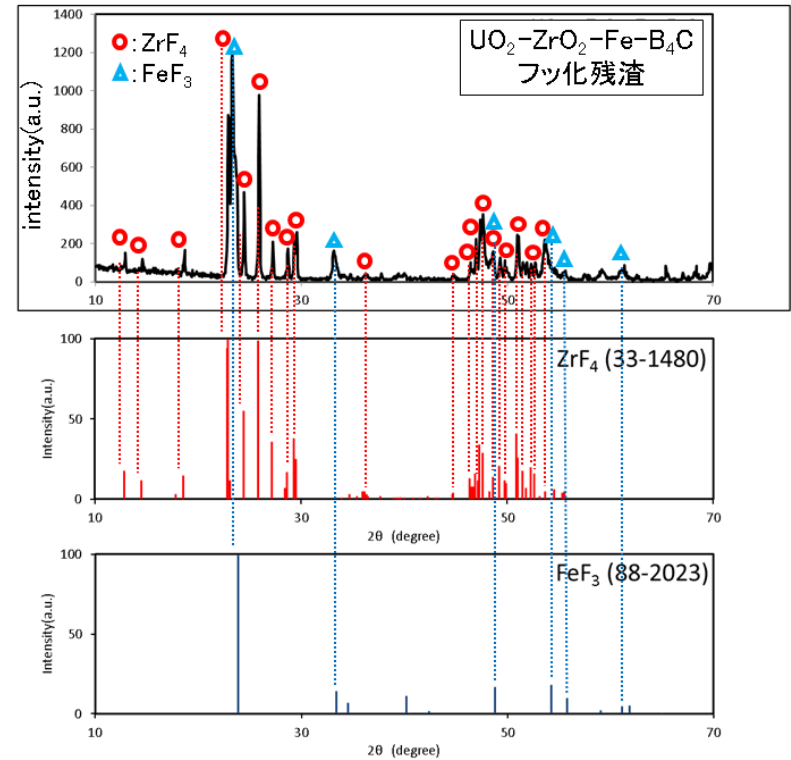
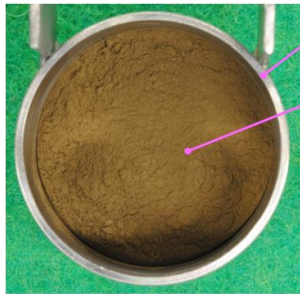


図 3. 1. 1. 5-12 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C フッ化試験結果

a. 試験前の試料外観



試料ポート(Ni製、φ28×18.5mm)

UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C-FP  
(初期質量 5.00g)

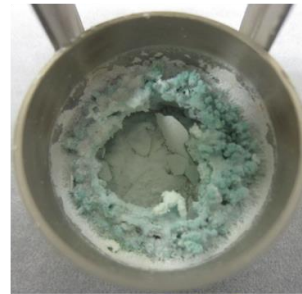


試料ポートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600°Cに昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。

UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 固溶?, Fe, Fe<sub>2</sub>B

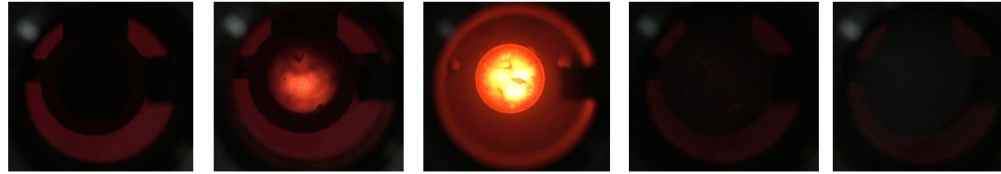
613→658°C@6分, RT27分

c. 試験後の試料外観



ZrF<sub>4</sub>, FeF<sub>3</sub>, 未知ピーク

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



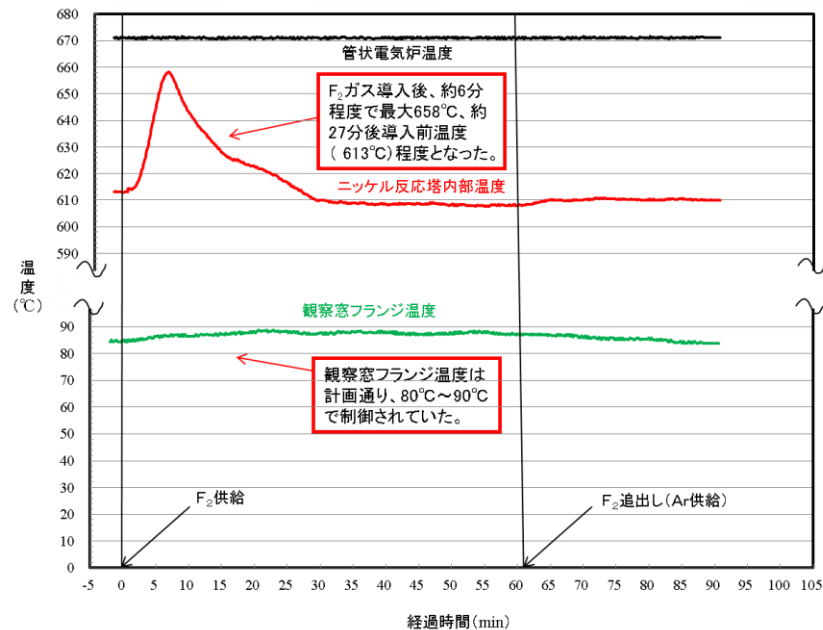
0分後

1分後

5分後

15分後

30分後



d. 温度変化  
チャート図

e. XRD 分析結果

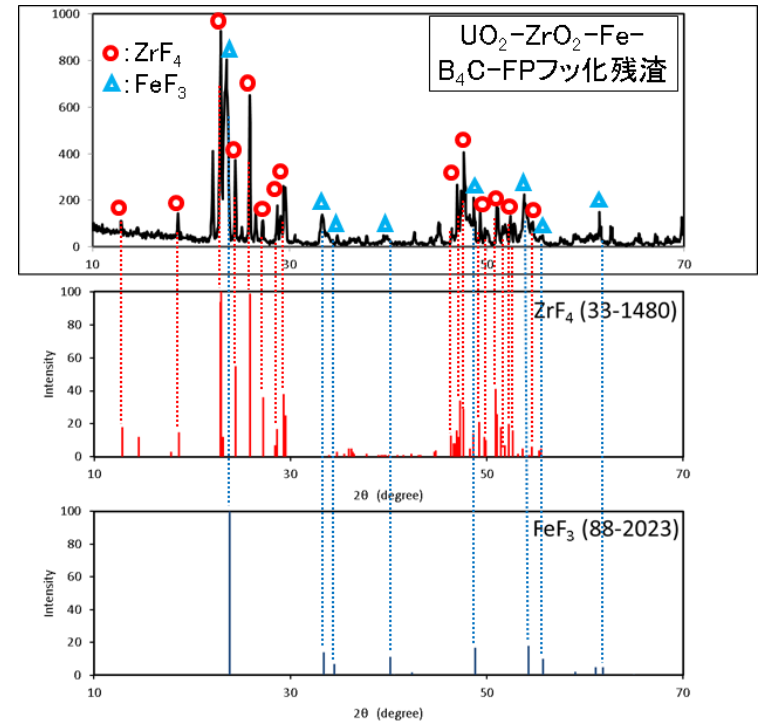


図 3. 1. 1. 5-13 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe-B<sub>4</sub>C-FP フッ化試験結果

a. 試験前の試料外観



UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 固溶?, Fe

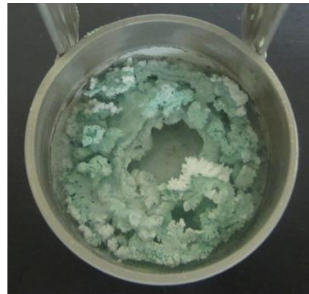
試料ボート(Ni製、φ28×18.5mm)  
UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe (高温)  
(初期質量 5.00g)



試料ボートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600°Cに昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。

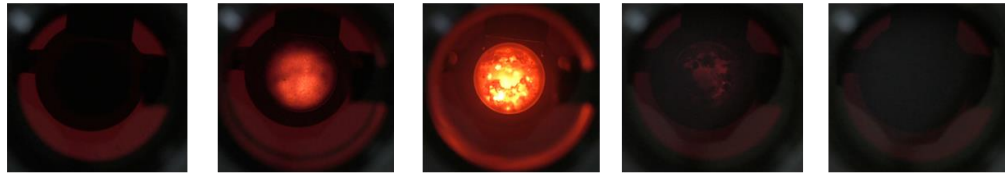
613→653°C@7分, RT23分

c. 試験後の試料外観



ZrF<sub>4</sub>, FeF<sub>3</sub>

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



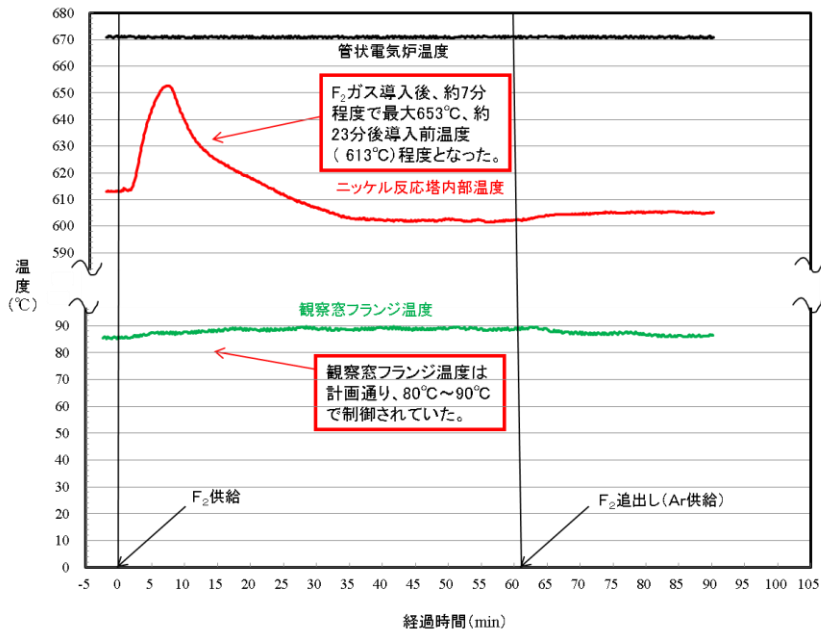
0分後

1分後

5分後

15分後

30分後



d. 温度変化  
チャート図

e. XRD 分析結果

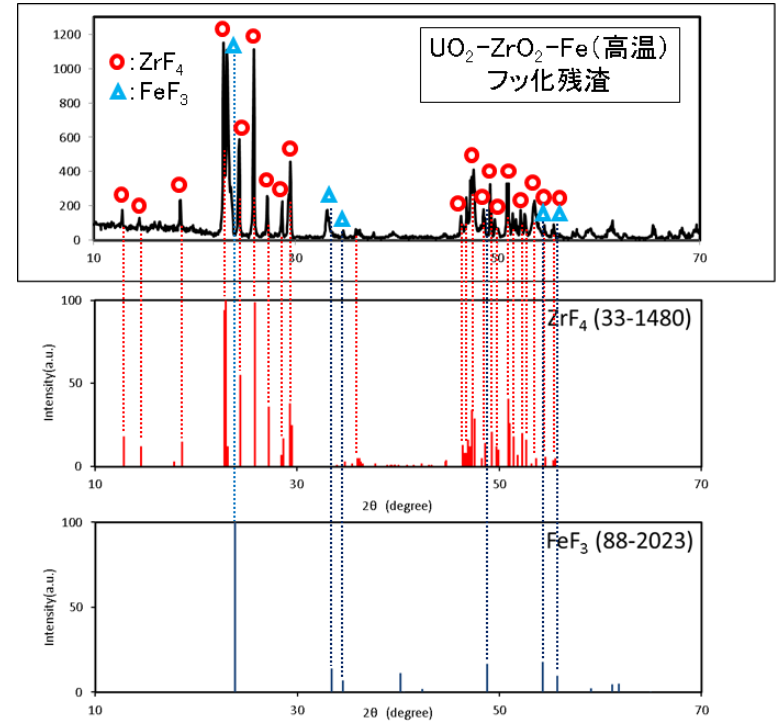
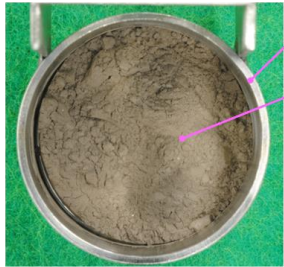


図 3. 1. 1. 5-14 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe (高温) フッ化試験結果

a. 試験前の試料外観



UO<sub>2</sub>, SiC, USi<sub>2</sub>

試料ボート(Ni製、φ28×18.5mm)

UO<sub>2</sub>-SiC  
(初期質量 5.00g)

試料ボートを反応炉に装荷し、  
反応炉を600°Cに昇温後、  
フッ素ガス(100%)を導入した。

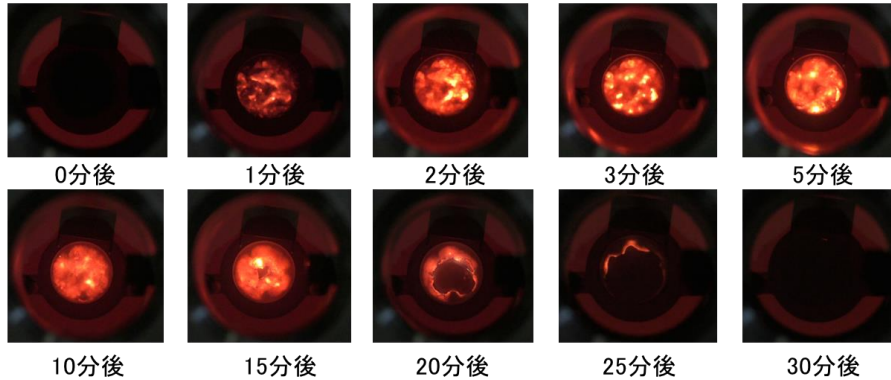
618→645°C@17分, RT30分

c. 試験後の試料外観



残渣量0.028g, 分析困難

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



d. 温度変化チャート図

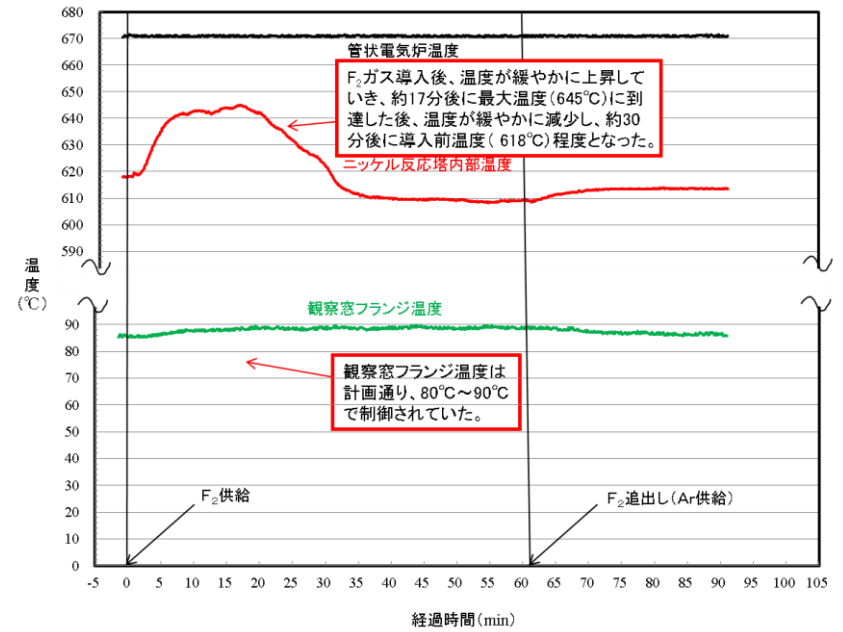
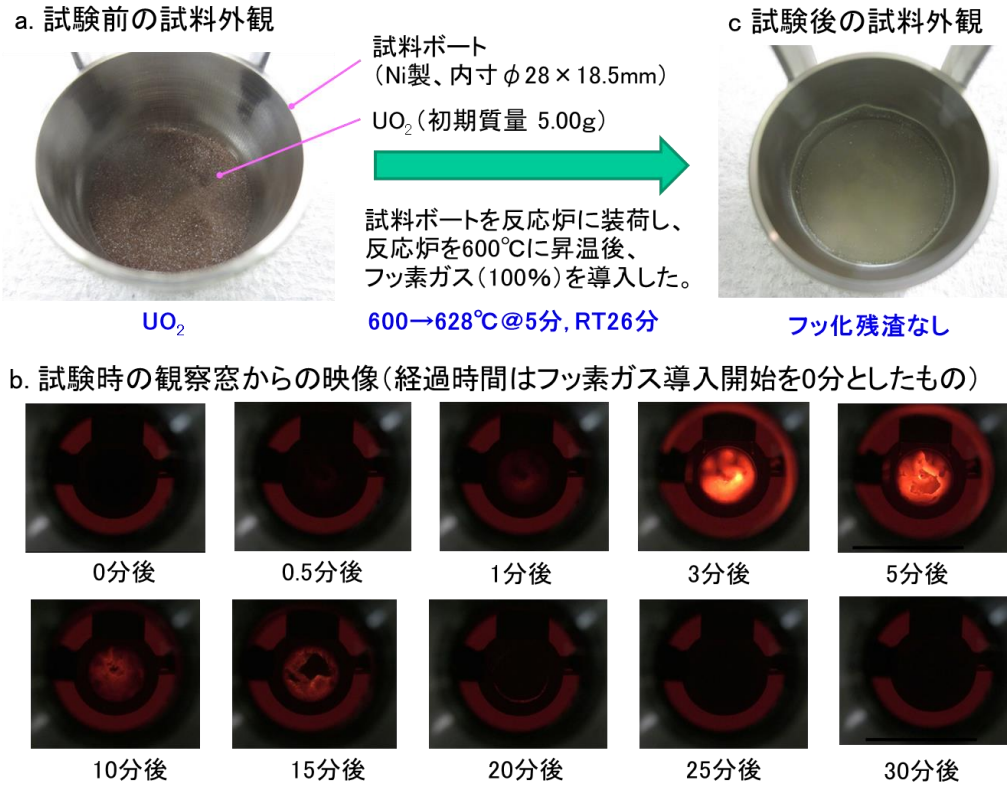


図 3. 1. 1. 5-15 UO<sub>2</sub>-SiC フッ化試験結果  
(フッ化残渣回収量が微量であったため XRD 分析は実施できず)





d. 温度変化チャート図

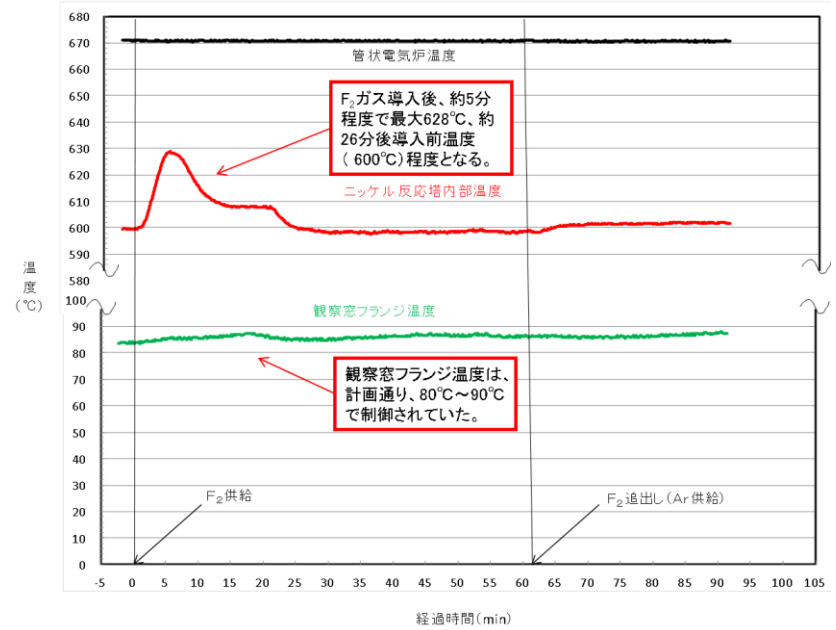
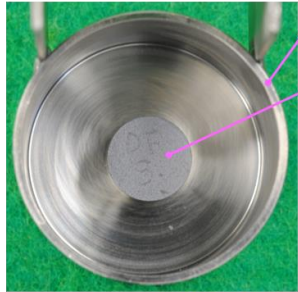
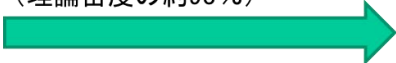


図 3. 1. 1. 5-16 UO<sub>2</sub>フッ化試験結果  
(フッ化残渣回収量が極微量であったため XRD 分析は実施できず)

a. 試験前の試料外観



試料ポート(Ni製、φ28×18.5mm)  
 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(塊状)  
 (初期質量 4.94g、φ10mm×8mm)  
 (理論密度の約93%)



試料ポートを反応炉に装荷し、  
 反応炉を600°Cに昇温後、  
 フッ素ガス(100%)を導入した。

UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 固溶(1相)

612→624°C@10分, RT32分

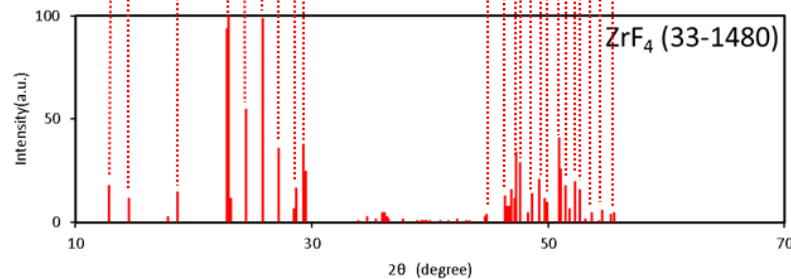
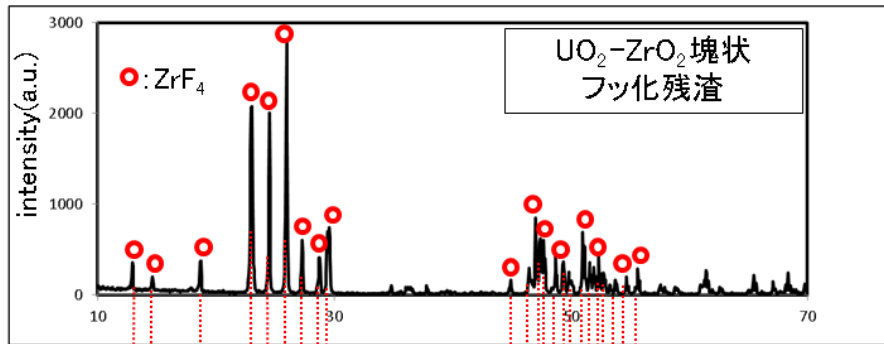
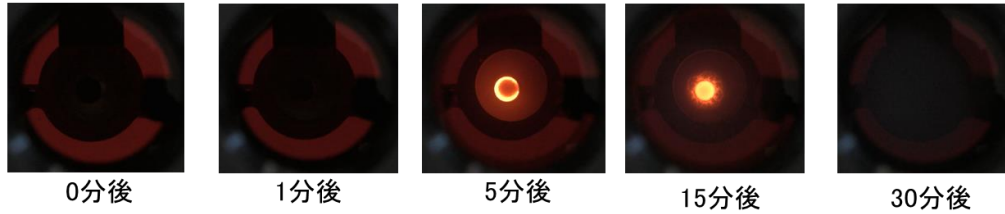
c. 試験後の試料外観



ZrF<sub>4</sub>

度(°C)

b. 試験時の観察窓からの映像(経過時間はフッ素ガス導入開始を0分としたもの)



d. 温度変化チャート図

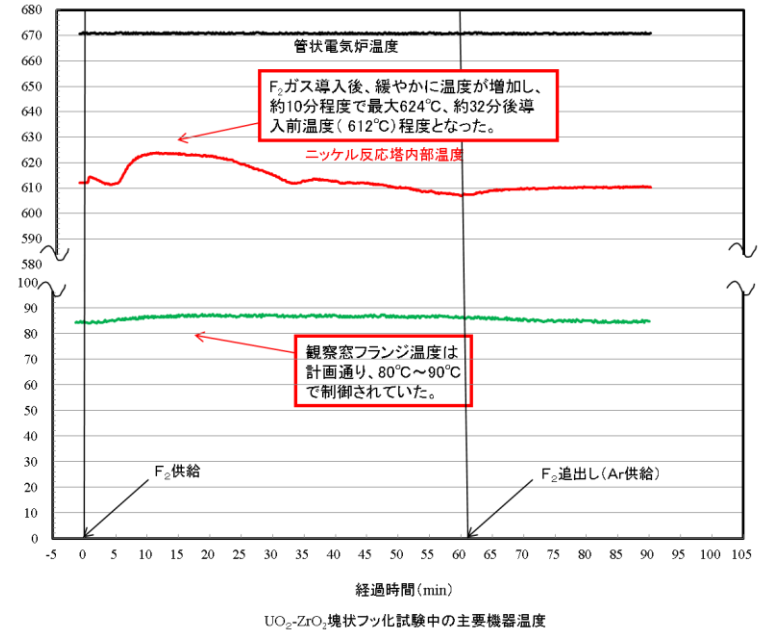


図 3. 1. 1. 5-17 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (高温、塊状) フッ化試験結果

e. XRD 分析結果

### 3.1.1.6 オフガス処理の検討 (H29)

デブリフッ化処理で扱う可能性のある非常に揮発性の高いガスとしては、 $F_2$ 、 $BF_3$ 、 $CF_4$ 、 $SiF_4$ 等がある。これらは、 $UF_6$ とは異なり CT では捕集されずに後段側に移行するため、環境放出防止用のオフガス処理方策について検討する必要がある。フッ化物ガスは、 $F_2$ 、 $BF_3$ 、 $SiF_4$ 等の酸(化)性ガスと  $CF_4$ 等のパーフルオロカーボン(Perfluorocarbon : PFC)に分類され、半導体等の一般産業分野ではそれぞれについて異なる処理方法が採用されている[1]。

#### (1) 酸性ガス処理法

酸性ガスの処理法としては、物理吸着法、化学吸着法、化学反応法がある。物理吸着法では、活性炭、モレキュラーシーブ、ゼオライト等が吸着剤として用いられる。化学吸着法では、物理吸着剤をアルカリ処理した吸着剤が用いられ、酸性ガスは物理吸着後に化学吸着に変化する。化学反応法では、物理吸着剤に Ca、Fe、Al 等の酸化物を付加(担持)した反応剤が用いられ、酸性ガスは反応により不揮発性の  $CaF_2$  や  $SiO_2$  等に変換され固定される。

吸着剤は概ね 1~5mm 程度の球、円柱、あるいは活性炭の場合は破碎粉であり、反応剤は 2mm 程度の円柱である。上記の処理法はいずれも室温で運転されるが、発熱反応であり、特に高濃度の酸性ガス処理時や可燃性の活性炭を用いる場合は注意が必要である。

#### (2) PFC 処理法

PFC 処理法としては、化学反応方式、触媒方式、燃焼方式、プラズマ方式がある。化学反応方式では、Ca 系無機酸化物を反応剤として PFC を  $CaF_2$  と  $CO/CO_2$  に分解する。大型化は困難であるが、排水処理が不要であることが最大の特長である。触媒方式では、Ni の酸化物を触媒として用い、PFC を加水分解させて HF を発生させる。触媒となる  $SiO_2$  に弱く、HF をアルカリや水のスクラバで吸収した後の処理が必要であるが、大型化が容易である。燃焼方式では、水共存下で PFC を高温燃焼し、HF の処理が必要であるが、高減容化が可能である。プラズマ方式では、室温で PFC を分解し、小容量で、HF 処理が必要である。

#### (3) 共通事項

上記処理法においては、共存する少量不純物ガスの影響は小さいが、固形分(微粉末)が存在すると固着、差圧上昇、閉塞の恐れがあるので、事前に除去することが望ましい。使用後の吸着剤や反応剤は、再使用せずに使い捨てであり、廃棄業者によって燃焼後コンクリートに添加されている。この際、発生するフッ素は、アルカリスクラバで吸収し、 $CaF_2$  として固化処理される。

#### 参考文献

[1] 昭和電工株式会社ホームページ、<http://www.sdk.co.jp/products/45/77.html>

### 3.1.1.7 まとめ (H29)

平成 25 年度に製作したフッ化試験装置を用いて、全 16 種の模擬デブリを調製し、フッ化試験を実施した。模擬デブリの調製試験結果及びフッ化試験結果を、次節 3.2 にて後述する残渣フッ化物の酸化物転換試験結果と併せてまとめた表を表 3.1.1.7-1 に示す。

#### (1) FBR 系模擬デブリフッ化試験

- $UO_2$  : 99.7%以上フッ化揮発し、93.5%以上 CT で回収
- Fe :  $FeF_3$  として 95.8%以上揮発せずに残存、CT 移行率 7.5%以下
- SUS : Ni は  $NiF_2$  として残存、Cr は約 55%、Mo は約 93%フッ化揮発
- $U_3O_8$  : フッ化揮発し、焼結で生成した  $U_4O_9$  もフッ化揮発
- $Fe_2O_3$  :  $FeF_3$  で残存、焼結で生成した  $UFeO_4$  の U は揮発、Fe は残存
- Na : 一部フッ化揮発 (デブリ調製時に約 90%揮発。)
- $B_4C$  : B はフッ化揮発し一部 CT で回収、焼結で生成した Fe- $B_4C$  共晶物の Fe は残存、B は揮発、C は分析困難
- FP : Cs は一部フッ化揮発 (デブリ調製時に約 99%揮発。)、Sr、Nd はフッ化揮発せずに残存
- $Al_2O_3$  :  $AlF_3$  で残存、また約 30%が未反応で残存

#### (2) LWR 系模擬デブリフッ化試験

- $UO_2$  : 99.3%以上フッ化揮発し、91.7%以上 CT で回収 ( $UO_2$  と  $ZrO_2$  は焼結の段階で固溶体を形成した可能性が高い。)
- $ZrO_2$  :  $ZrF_4$  として 83%以上揮発せずに残存、CT 移行率 0.1%以下
- Fe、 $B_4C$ 、FP :  $ZrO_2$  共存下でも FBR 系と同様の傾向
- SiC : ほぼ全量フッ化揮発、焼結で生成した  $UO_2$  と SiC の反応生成物  $USi_2$  もフッ化揮発

#### (3) まとめ

試料の物理的性状 (粉状、塊状)、化学的性状 (固溶体、化合物) に関わらず、U はほぼ全量フッ化揮発し、大部分の不純物を分離できる見通しを得ることができ、本技術の成立性を確認することができた。



表 3.1.1.7-1 U含有模擬デブリ調製試験結果及びフッ化試験結果のまとめ

模擬デブリ	組成比		焼結温度 (°C)	焼結状況	フッ化最高温度 (°C @min)	反応終了時間 (min)	フッ化後マスバランス (移行率*)				フッ化残渣形態	酸化物転換結果 (試薬)	備考	
	mol%	wt%					元素	残渣	CT	計				
FBR系	1	UO <sub>2</sub>	50	83	1600 (He)	UO <sub>2</sub> , Feは別相 (FeのXRDピーク小)	650 @6	30	U	0.2	98.4	98.6	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @400°C
		Fe	50	17					Fe	102.7	1.6	104.2	FeF <sub>3</sub>	
	2	UO <sub>2</sub>	50	83	1600 (He)	同上 (FeのXRDピークはさらに小)	654 @6	32	U	0.1	97.6	97.7	-	
		SUS316L	50	17					Fe	101.2	2.0	103.2	FeF <sub>3</sub>	
			Cr	45.3					28.9	74.3	?			
			Ni	94.5					2.2	96.6	NiF <sub>2</sub>			
			Mo	7.3					80.2	87.4	?			
	3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	50	84	1250 (He)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 以外にU <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , UFeO <sub>4</sub> が生成	640 @9	30	U	0.1	94.2	94.2	-	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	16	Fe					99.4	2.2	101.7	FeF <sub>3</sub>		
	4	UO <sub>2</sub>	48	82	1400 (He)	別相, Naは半分以上揮発? or Na <sub>2</sub> Oに分解?	665 @5	24	U	0.1	95.9	95.9	-	
		Fe	48	17					Fe	100.0	2.7	102.7	FeF <sub>3</sub>	
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	1					Na	31.7	6.4	38.2	?	
	5	UO <sub>2</sub>	48	82	1200 (He)	Feほとんど非検知 Fe <sub>2</sub> B, Fe <sub>3</sub> Cを検知	662 @5	34	U	0.3	93.5	93.8	-	
		Fe	48	17					Fe	98.3	5.3	103.6	FeF <sub>3</sub>	
		B <sub>4</sub> C	4	1					B	~0	17.3	17.3	-	
6		UO <sub>2</sub>	48	79					UO <sub>2</sub> +FP: 1750 (wet H <sub>2</sub> ) → +Fe: 1600 (He)	Csは大部分揮発, Sr, Ndはほぼ全量残存, UO <sub>2</sub> とNd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> は固溶化	665 @5	22	U	
Fe	48	16	Fe	95.8	4.6	100.4	FeF <sub>3</sub>							
	Cs, Sr, CO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O	4	4					Cs, Sr, Nd	71.7, 99.4, 93.5	~0, 0, 0	71.7, 99.4, 93.5	CsF, SrF <sub>2</sub> , NdF <sub>3</sub>	Cs, Sr, Nd 1100°C Sr: Fe, Zr共存で加速	
7	UO <sub>2</sub>	33	63	1600 (He)	それぞれ独立相	668 @7	26	U	0.2	96.1	96.3	-		
	Fe	33	13					Fe	~100	3.5	~103.5	FeF <sub>3</sub> 固溶化?		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	24					Al	~100	~0	~100	AlF <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @800°C
8	UO <sub>2</sub>	50	83	1600 (He)	独立相	662 @6	27	U	0.3	95.3	95.5	-		
	Fe	50	17					Fe	100.9	3.6	104.5	FeF <sub>3</sub>		
LWR系	9	UO <sub>2</sub>	50	69	1750 (露点 16°C-wet H <sub>2</sub> )	固溶化 (Uリッチ&Zrリッチの2相)	630 @7	30	U	0.7	91.7	92.4	-	ZrO <sub>2</sub> @500°C
		ZrO <sub>2</sub>	50	31					Zr	96.1	0.0	96.1	ZrF <sub>4</sub>	
	10	UO <sub>2</sub>	33	60	1750 (wet H <sub>2</sub> ) → +Fe: 1600 (He)	同上, ただし固溶化の程度は低い	650 @7	32	U	0.4	95.4	95.8	-	ZrO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 実残渣
		ZrO <sub>2</sub>	33	27					Zr	97.7	~0	97.7	ZrF <sub>4</sub>	
		Fe	33	12					Fe	98.9	2.2	101.1	FeF <sub>3</sub>	
	11	UO <sub>2</sub>	32	59	1750 (wet H <sub>2</sub> ) → +Fe, B <sub>4</sub> C 1200 (He)	UO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Fe, Fe <sub>2</sub> BのXRDピークを検出, UO <sub>2</sub> とZrO <sub>2</sub> は固溶化	660 @9	32	U	0.5	97.3	97.8	-	
		ZrO <sub>2</sub>	32	27					Zr	89.6	~0	89.6	ZrF <sub>4</sub>	
		Fe	32	12					Fe	107.6	5.3	113.0	FeF <sub>3</sub>	
		B <sub>4</sub> C	4	2					B	~0	31.6	31.7	-	
	12	UO <sub>2</sub>	32	59	UO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub> +FP: 1750 (wet H <sub>2</sub> ) → +Fe, B <sub>4</sub> C: 1200 (He)	UO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Fe, Fe <sub>2</sub> BのXRDピークを検出, UO <sub>2</sub> とZrO <sub>2</sub> は固溶化, Csは大部分揮発	658 @6	27	U	0.3	95.3	95.6	-	
		ZrO <sub>2</sub>	32	27					Zr	83.0	~0	83.0	ZrF <sub>4</sub>	
		Fe	32	12					Fe	102.5	7.5	109.9	FeF <sub>3</sub>	
		B <sub>4</sub> C	2	1					B	0.1	36.8	36.8	-	
		FP	2	2					Cs, Sr, Nd	58.5, 98.5, 96.9	74.7, 0.4, 0	133.2, 98.9, 96.9	?	
	13	UO <sub>2</sub>	33	60	1750 (wet H <sub>2</sub> ) → 2200 (Ar) → +Fe 1600 (He)	UO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , FeのXRDピークを検出, UO <sub>2</sub> とZrO <sub>2</sub> は固溶化	653 @7	23	U	0.3	91.9	92.2	-	
ZrO <sub>2</sub>		33	27	Zr					97.5	0.1	97.5	ZrF <sub>4</sub>		
Fe		33	12	Fe					104.0	6.4	110.3	FeF <sub>3</sub>		
14	UO <sub>2</sub>	50	87	1600 (He)	UO <sub>2</sub> , SiC以外にUSi <sub>2</sub> が生成	645 @17	30	U	~0	94.0	94.0	-		
	SiC	50	13					Si	4.3	1.9	6.2	-		
16	UO <sub>2</sub>	50	69	2200 (Ar) Ar ≥ 99.9995%	固溶体 (1:1一相)	624 @10	32	U	~0	101.5	101.5	-		
	ZrO <sub>2</sub>	50	31					Zr	106.9	~0	106.9	ZrF <sub>4</sub>		
15	UO <sub>2</sub>	100	100	1750 (wet H <sub>2</sub> )	リファレンス	628 @5	26	U	~0	92.4	92.4	-		

### 3.1.2 Pu 系試験 (H26-H29)

#### 3.1.2.1 試験方法の検討 (H26-H27)

本試験の目的は、Pu 含有模擬デブリを調製してフッ化試験を実施し、Pu の挙動を評価するとともに、フッ化挙動に及ぼす Pu の影響を評価することである。計画当初はロシア原子炉科学研究所 RIAR にて実施する予定だったが、ロシア国内規制強化により実施困難となってしまったため、代替機関としてチェコ共和国の原子力研究所 Rez にて試験を実施することとした。

##### (1) Pu 含有模擬デブリの調製方法

Pu 含有模擬デブリの組成を表 3.1.2.1-1 に示す。前項 3.1.1.4 にて調製した基本的な U 含有模擬デブリ ( $UO_2$ -Fe、 $UO_2$ -SUS、 $U_3O_8$ - $Fe_2O_3$ 、 $UO_2$ - $ZrO_2$ 、 $UO_2$ - $ZrO_2$ -Fe) に  $PuO_2$  を加えたものを選択し、 $UO_2$ -Fe- $PuO_2$ 、 $UO_2$ -SUS- $PuO_2$ 、 $U_3O_8$ - $Fe_2O_3$ - $PuO_2$ 、 $UO_2$ - $ZrO_2$ - $PuO_2$ 、 $UO_2$ - $ZrO_2$ -Fe- $PuO_2$  の 5 種類を Pu 含有模擬デブリとして選定した。表 3.1.2.1-1 の試料 No. 1~3 は FBR で発生する燃料デブリを想定し、No. 4~5 は LWR で発生する燃料デブリを想定しているため、Pu 負荷度 (Pu 比) を前者は約 10%程度、後者は数%程度に設定した。

模擬デブリの調製方法も、前項 3.1.1.4 で示した U 含有模擬デブリの調製方法に準ずることとした。すなわち、各組成の粉末を準備して均質に混合した後、ペレットに成型して焼結し、破碎してフッ化試験用試料として供することとした。

##### (2) Pu 含有模擬デブリのフッ化試験方法

Pu 含有模擬デブリのフッ化試験方法の概要を図 3.1.2.1-1 に示す。前項 3.1.1.5 の U 含有模擬デブリフッ化試験と同様に、調製した Pu 含有模擬デブリをフッ化反応炉内に供試し、約 600°C に加熱後、フッ素ガスを供給し、フッ化反応を進行させる。フッ化試験時に揮発した気体成分はトラップ類にて回収し、試料ポート内に残存したフッ化残渣とともに、性状・組成分析を実施し、各成分のフッ化挙動について評価することとした。

また、Pu 系試験を実施する前段階として、Rez でフッ化試験を実施できるか、日本のフッ化試験との整合性がとれるかどうかを確認するために、予備試験として Pu を含まない模擬デブリ ( $UO_2$ -Fe、 $UO_2$ - $ZrO_2$  の 2 種類) を別途調製し、それら模擬デブリのフッ化試験も実施した。

表 3. 1. 2. 1-1 Pu 含有模擬デブリの組成

No.	組成	モル比 (mol%)					重量比 (wt%)				
		UO <sub>2</sub>	Fe	PuO <sub>2</sub>	-	Pu比*	UO <sub>2</sub>	Fe	PuO <sub>2</sub>	-	-
1	UO <sub>2</sub> -Fe-PuO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Fe	PuO <sub>2</sub>	-	Pu比*	UO <sub>2</sub>	Fe	PuO <sub>2</sub>	-	-
		46	46	8	-	15%	72	15	13	-	-
2	UO <sub>2</sub> -SUS-PuO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Fe	PuO <sub>2</sub>	-	-	UO <sub>2</sub>	Fe	PuO <sub>2</sub>	-	-
		46	46	8	-	15%	72	15	13	-	-
3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PuO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PuO <sub>2</sub>	-	-	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PuO <sub>2</sub>	-	-
		39	39	22	-	16%	72	15	13	-	-
4	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub>	-	-	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub>	-	-
		49	49	2	-	4%	67	30	3	-	-
5	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Fe-PuO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	PuO <sub>2</sub>	-	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	PuO <sub>2</sub>	-
		33	33	33	2	5%	59	26	12	3	-

\*Pu比: Puと(U+Pu)のモル比

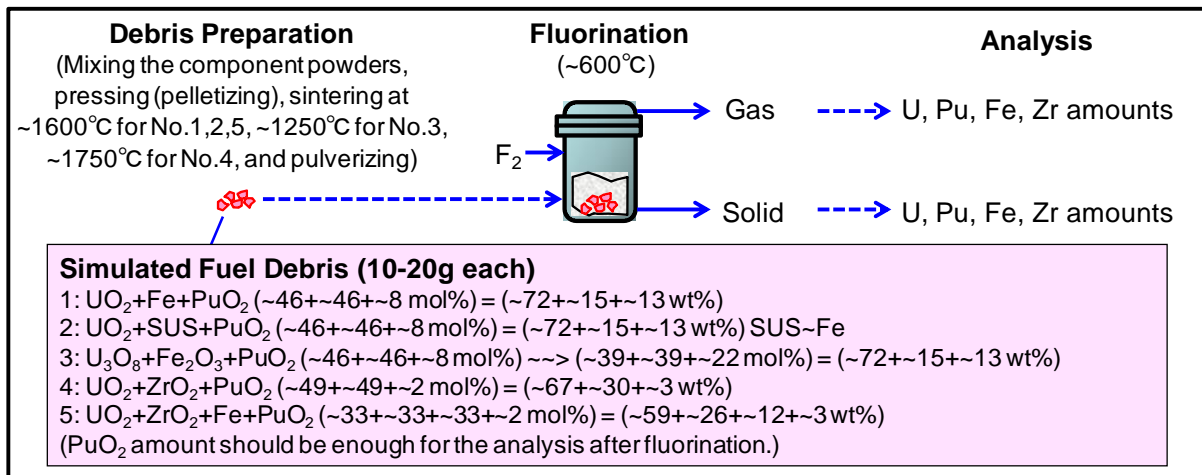


図 3. 1. 2. 1-1 Pu 系模擬デブリの調製方法及びフッ化試験方法

### 3.1.2.2 Pu系予備試験 (H28)

#### (1) 試験準備

##### ①模擬デブリ調製装置

模擬デブリ調製に用いる装置として、圧縮成型機、焼結炉、粉碎機（ボールミル、SUS製）、振動ふるい機を整備した。

##### ②フッ化試験装置

図 3.1.2.2-1 に Pu 系予備試験用に整備したフッ化試験装置を示す。装置構成は、日本のフッ化試験を参考に、F<sub>2</sub> ガス・N<sub>2</sub> ガス供給器—フッ化反応炉—コールドトラップ—NaF トラップ—真空バッファという構成となっている。反応炉、試料ポート、配管系の材質は Ni である。

##### ③模擬デブリ (UO<sub>2</sub>-Fe、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) 調製

模擬デブリ調製フローを図 3.1.2.2-2 に示す。この調製フローは日本のフッ化試験を参考にしている。得られた焼結体は粉碎後、種々の分析 (SEM/EDX、XRD 等) を実施した。以下に、各模擬デブリの性状を述べる。

- UO<sub>2</sub>-Fe : SEM/EDX 分析結果より、U 及び Fe が分散して存在しており、均質に混合されていることが分かった。また、XRD 分析結果 (図 3.1.2.2-3) より、試料中に UO<sub>2</sub>、Fe 相が独立して存在していることが分かり、日本の試験結果と同様の結果が得られた。なお、同図からは UO<sub>2</sub>、Fe 相の他に FeO 相が検出され、Fe が酸化される傾向を示した。
- UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> : SEM/EDX 分析結果より、試料中に U と Zr との共存部が存在していることが分かった。また、XRD 分析結果 (図 3.1.2.2-4) より、試料中に UO<sub>2+x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体、UO<sub>2.34</sub>、ZrO<sub>2</sub> が存在することが分かり、固溶体が形成されたのは日本の試験結果と同様の傾向であるが、Rez 調製試料においては U が酸化される傾向を示した。

##### ④フッ化試験前準備 (フッ素ガスベーキング)

フッ化試験に先立ち、装置内に防食用のフッ素皮膜を形成させるため、日本の試験と同様にフッ素ガスベーキングを、各フッ化試験前に実施した。実施手順は日本と同様であり、不活性ガス (N<sub>2</sub> ガス) で系統内の空気を除去した後、各装置を所定の温度に昇温・冷却後、N<sub>2</sub> ガス供給を停止し、フッ素ガスを導入した。

#### (3) 予備フッ化試験

##### ①フッ化試験条件

各機器を所定の温度まで昇温・冷却し、反応炉温度は 500℃、100%F<sub>2</sub> ガス流量は 250 ml/min として実験を行うこととした。

##### ②フッ化試験結果 (試験後外観、XRD)

- UO<sub>2</sub>-Fe : 図 3.1.2.2-5 に UO<sub>2</sub>-Fe フッ化試験の一連の流れ (同図 a) を示す。図 3.1.2.2-5 右下部に試験後のフッ化残渣を示す。残渣は白色であり、この残渣に対して XRD 分析を行ったところ (同図 b)、ZrF<sub>4</sub> 相のみが検出され、日本の試験と同一の結果が得られた。
- UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> : 同様に図 3.1.2.2-6 に UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> フッ化試験の一連の流れ (同図 a) を示す。試験後のフッ化残渣は白色であり、この残渣に対して XRD 分析を行ったところ (同図 b)、ZrF<sub>4</sub> 相のみが検出され、日本の試験と等しい結果が得ることができた。

##### ③フッ化試験結果 (マスバランス評価)

フッ化試験後に回収したフッ化残渣と CT 回収物の組成分析結果から求めたマスバランス評価を表 3.1.2.2-1 にまとめた。フッ化残渣については、SEM/EDX 分析より、 $UO_2$ -Fe フッ化残渣中に U が 0.3wt% 存在していたことが分かったので、 $UO_2$ -Fe フッ化残渣回収量の 0.3wt% が U 量であるとし、残りは  $FeF_3$  であるとした。一方で、 $UO_2$ - $ZrO_2$  フッ化残渣中には U が特定できなかったため、回収した残渣すべてが  $ZrF_4$  であるとした。

また、CT 回収物については、ICP 分析からは各元素の正確な絶対量を特定することができず、回収物中の U/Fe 比、あるいは U/Zr 比しか特定できなかった。そこで、CT 回収物中の各元素量を見積もるために、CT より前段部、あるいは後段部において  $UF_6$  の凝縮があり得るかどうかを  $UF_6$  の蒸気圧を基に検証した。その結果、Rez ではフッ化反応炉から出た揮発性物質が CT に直行する試験体系となっていることもあり、CT より前段部及び後段部で  $UF_6$  が凝縮する可能性は低いと考えられた。以上のことを踏まえて求められた移行率より、 $UO_2$ -Fe 及び  $UO_2$ - $ZrO_2$  模擬デブリの両者において、U が約 100% フッ化揮発し、CT で全量近く回収され、Fe、Zr は約 90% フッ化残渣として残存していたことを確認できた。従って、模擬デブリから U と不純物 (Fe、Zr) を分離できることが分かり、日本の試験と同様の結果を得ることができた。

#### ④まとめ

焼結粉末のフッ化試験結果を、他の類似組成の試験結果と併せて表 3.1.2.2-2 に示す。他の試験結果と同様の傾向を示し、U は 99% 以上フッ化揮発して大部分が CT で回収されること、Fe や Zr は 85% 以上揮発せずに残留し、数% 以下しか CT に移行しないことが明らかとなり、日本の試験と同様の結果を得ることができた。

表 3.1.2.2-1 模擬デブリフッ化試験マスバランス (装荷量と回収率、移行率)

模擬デブリ	元素	装荷量(g)	残渣回収(g)*1	CT 回収(g)*2	回収量合計 (g)	回収率
$UO_2$ -Fe	U	9.3218	0.0129	9.3088	9.3218	100%
	Fe	2.1660	2.0652	0.0966	2.1618	100%
$UO_2$ - $ZrO_2$	U	6.3317	0.0000	6.3317	6.3317	100%
	Zr	2.3891	2.0752	0.0046	2.0798	87%

模擬デブリ	元素	残渣移行率*1	CT 移行率*2	計
$UO_2$ -Fe	U	0.1%	99.9%	100.0%
	Fe	95.3%	4.5%	99.8%
$UO_2$ - $ZrO_2$	U	0.0%	100.0%	100.0%
	Zr	86.9%	0.5%	87.4%

\*1:  $UO_2$ -Fe フッ化残渣に U が 0.3wt% 存在、 $UO_2$ - $ZrO_2$  フッ化残渣には U 存在せず

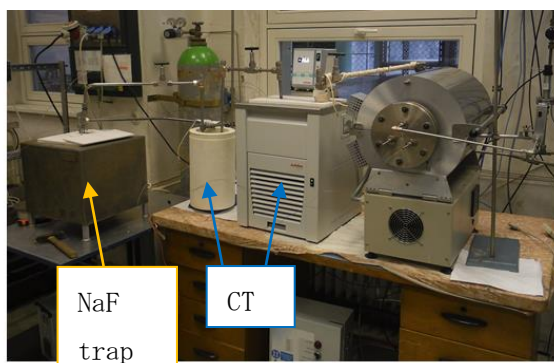
\*2: CT 中に U が全量回収されたとして Fe、あるいは Zr 量を算出した

$UO_2$ -Fe コールドトラップ回収物中の U:Fe=96.36:1

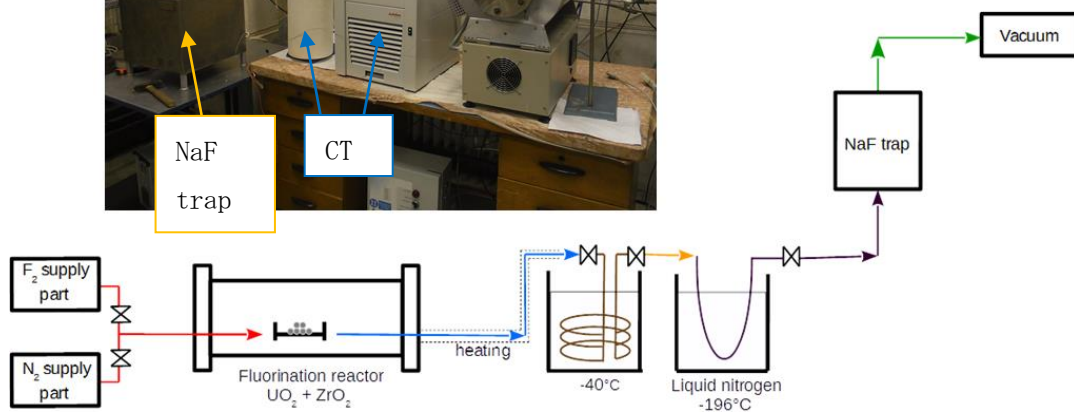
$UO_2$ - $ZrO_2$  コールドトラップ回収物中の U:Zr=1366:1

表 3.1.2.2-2 Pu 系予備試験結果まとめと U 系フッ化試験結果との比較

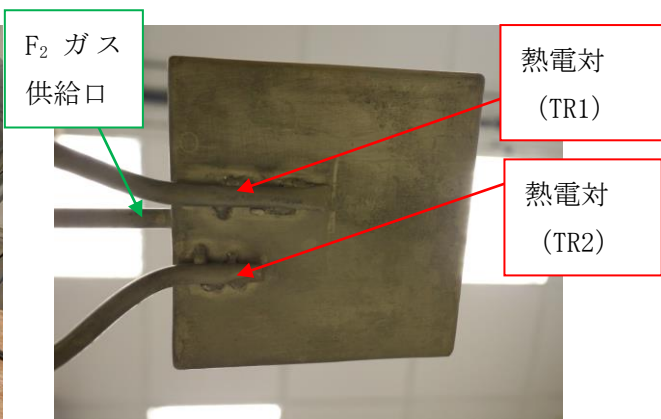
模擬デブリ		組成比		焼結温度 (°C)	焼結状況	フッ化最高温 度 (°C @min)	反応終 了時間 (min)	フッ化後マスバランス (移行率*)				フッ化 残渣 形態	
		mol%	wt%					元素	残渣	CT	計		
チ ェ コ	1	UO <sub>2</sub>	50	83	ペレット 1600 (He)	UO <sub>2</sub> , Feは別相 (FeのXRDピーク 小)	508→551@4	28	U	0.1	99.9	100	-
		Fe	50	17					Fe	95.3	4.5	99.8	FeF <sub>3</sub>
	9	UO <sub>2</sub>	50	69	ペレット 1600 (He)	固溶化 (Uリッチ &Zrリッチ2相?)	515→543@5	27	U	~0	~100	~100	-
		ZrO <sub>2</sub>	50	31					Zr	86.9	0.5	87.4	ZrF <sub>4</sub>
	0	UO <sub>2</sub>	100	100	粉	-	515→522@5	20	U	0.1	~99.9	~100	-
0 <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	100	100	粉	-	510→522@4	25	U	0.2	~99.8	~100	-	
N F D	1	UO <sub>2</sub>	50	83	ペレット 1600 (He)	UO <sub>2</sub> , Feは別相 (FeのXRDピーク 小)	650 @6	30	U	0.2	98.4	98.6	-
		Fe	50	17					Fe	102.7	1.6	104.2	FeF <sub>3</sub>
	9	UO <sub>2</sub>	50	69	ペレット 1750 (wet H <sub>2</sub> )	固溶化 (Uリッチ &Zrリッチ2相)	630 @7	30	U	0.7	91.7	92.4	-
		ZrO <sub>2</sub>	50	31					Zr	96.1	0.0	96.1	ZrF <sub>4</sub>
0	UO <sub>2</sub>	100	100	ペレット 1750 (wet H <sub>2</sub> )	リファレンス	628 @5	26	U	~0	92.4	92.4	-	



a. 試験装置外観と試験フロー図  
(CTは2段構成)

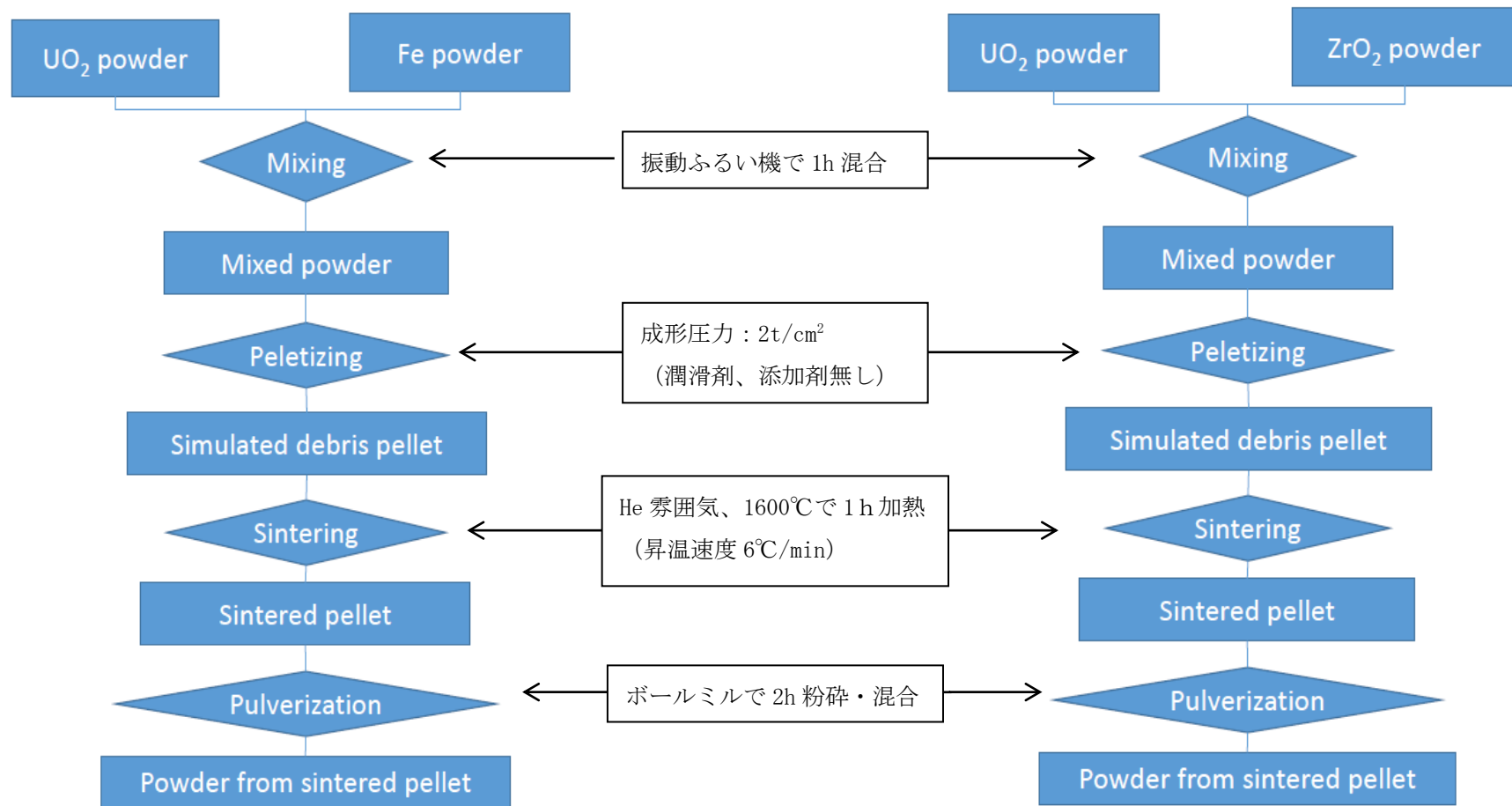


b. フッ化反応炉と試料ボート  
(横置型、観察窓無し)

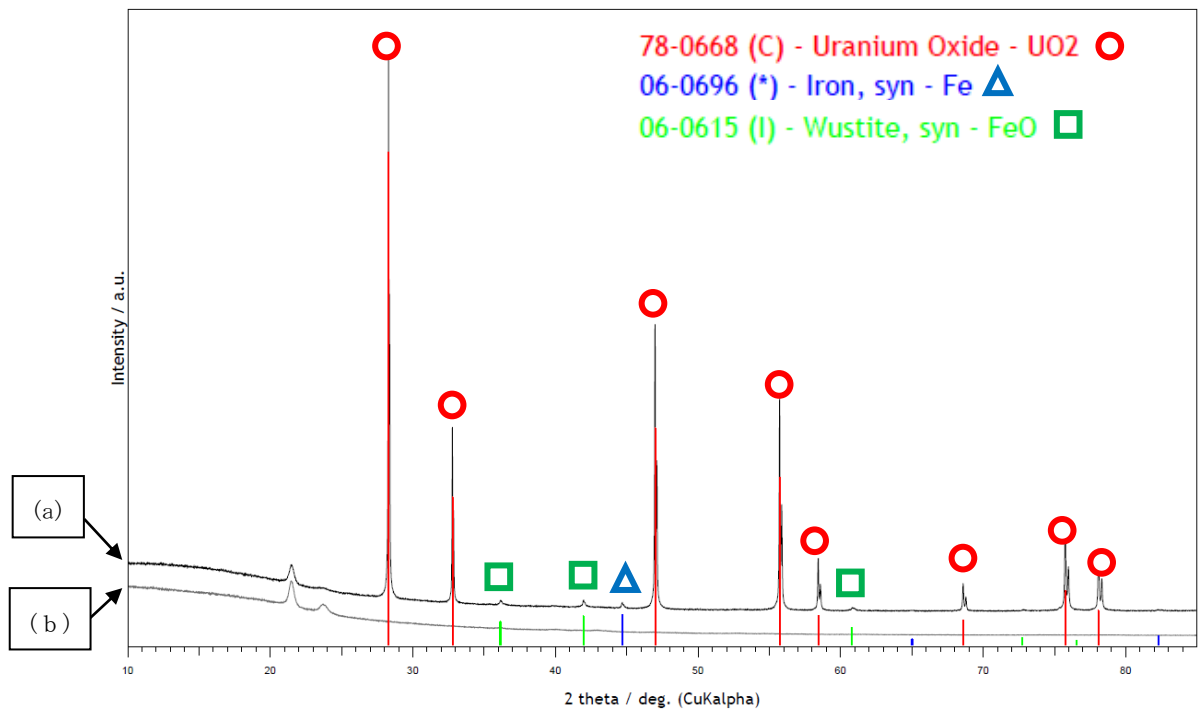


c. 試料ボート底

図 3.1.2.2-1 フッ化反応炉と試料ボート

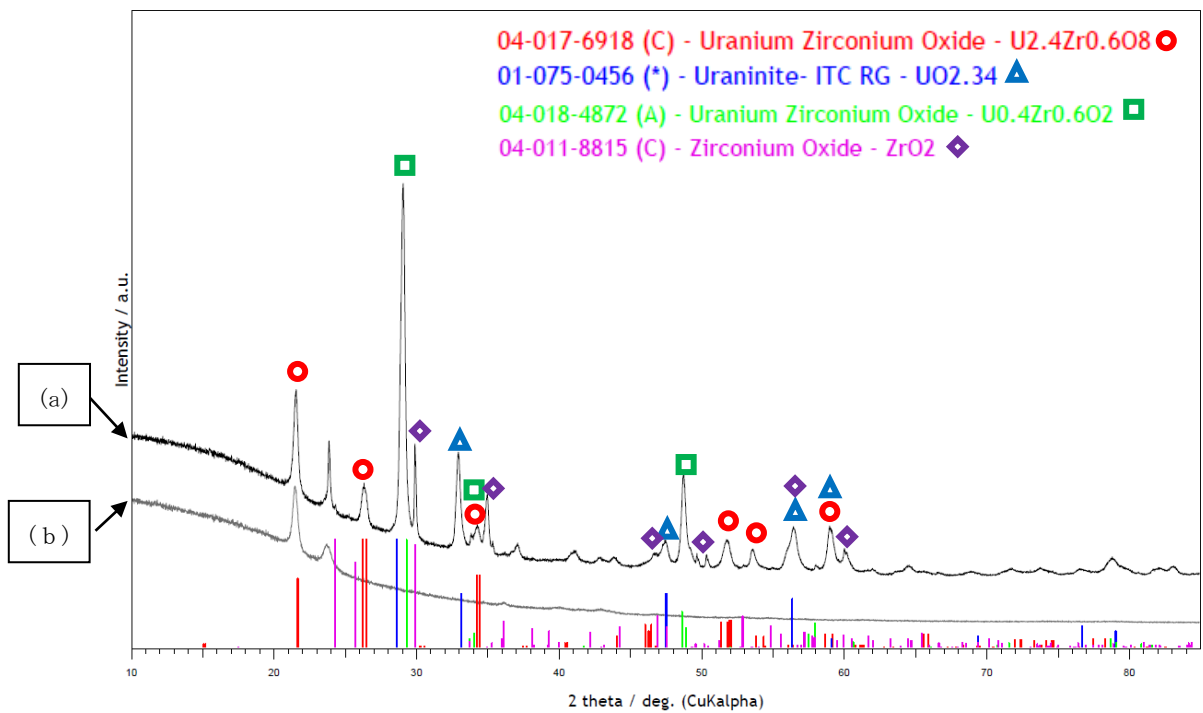
図 3.1.2.2-2 UO<sub>2</sub>-Fe 及び UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 模擬デブリ調製フロー





※(a) 模擬デブリ、(b) ブランク

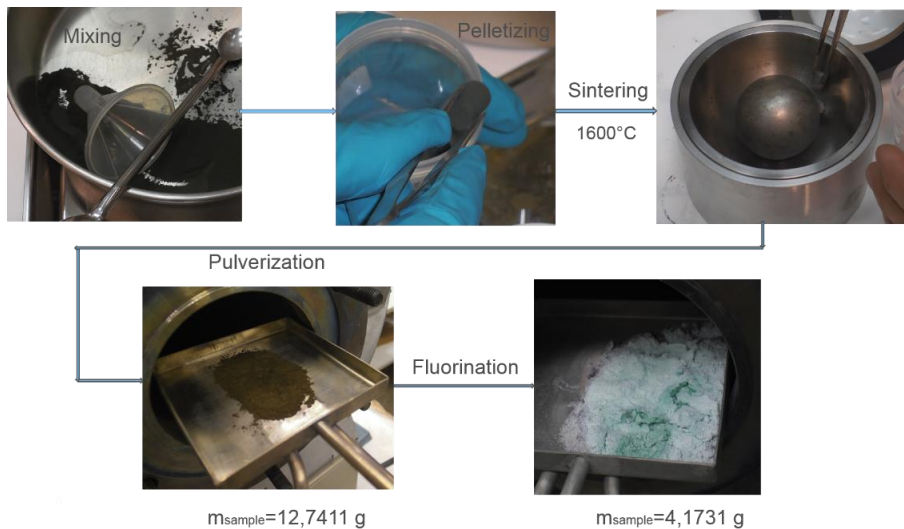
図 3. 1. 2. 2-3 UO<sub>2</sub>-Fe 模擬デブリの XRD 分析結果



※(a) 模擬デブリ、(b) ブランク

図 3. 1. 2. 2-4 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 模擬デブリの XRD 分析結果

a.  $UO_2$ -Fe フッ化試験の一連の流れ



b.  $UO_2$ -Fe XRD 分析結果 (①: 残渣、②: ブランク)

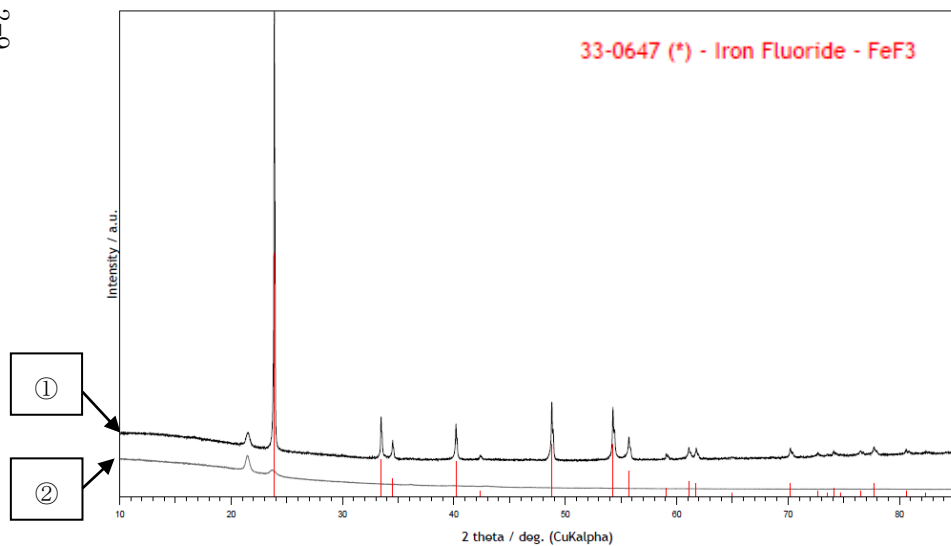
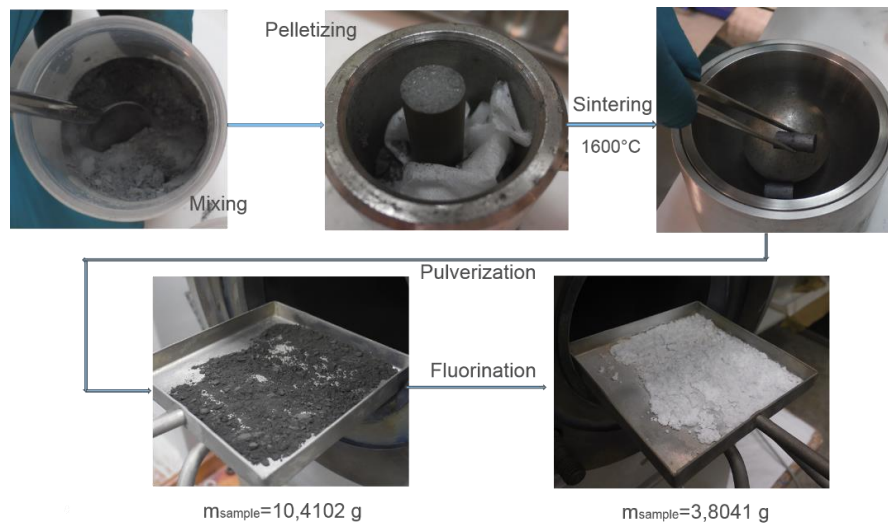


図 3. 1. 2. 2-5 Pu 系予備試験  $UO_2$ -Fe フッ化試験結果

a.  $UO_2$ - $ZrO_2$  フッ化試験の一連の流れ



b.  $UO_2$ - $ZrO_2$  XRD 分析結果 (①: 残渣、②: ブランク)

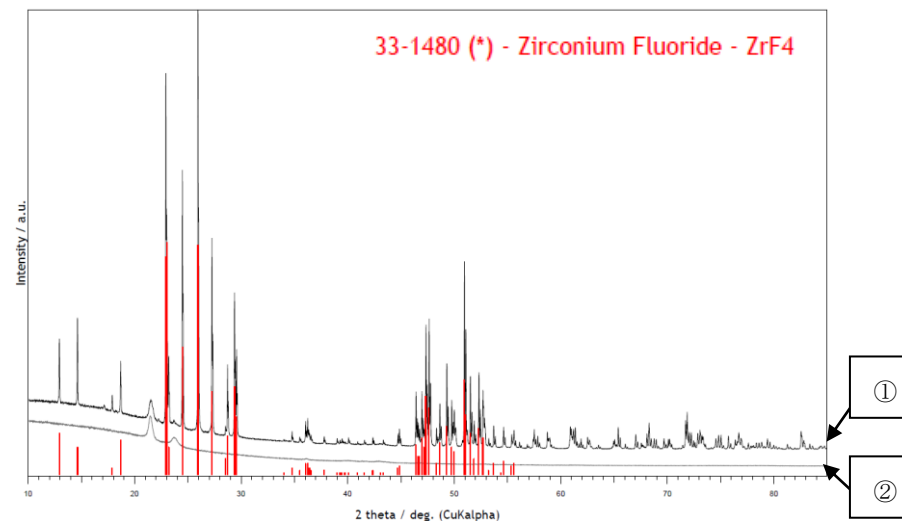


図 3. 1. 2. 2-6 Pu 系予備試験  $UO_2$ - $ZrO_2$  フッ化試験結果

### 3.1.2.3 Pu系フッ化試験 (H29)

前年度に使用したフッ化試験装置は、Pu 粉末取扱い上十分な安全性を確保できないため、新たにグローブボックス内に装置を組み上げた。試験装置を図 3.1.2.3-1 に示す。前項 3.1.2.2 と異なる点は、横型フッ化反応炉をグローブボックスに組み込むため縦型にしたこと、第一凝縮器 (CT) をそのままの状態で行分析するためテフロン製にしたことである。テフロン製にしたことにより、試験中・後に凝縮物の色を確認できるようになった。

また、平成 28 年度に調製した模擬デブリペレット焼結体は均質性に乏しく、再度ペレット成型及び焼結を試みたが、改善が見られず、また安全上 (被ばく) の問題も深刻であることが判明したため、各組成の粉末を均質に混合した状態で焼結することとした。UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> の系では、均質に混合した粉末を焼結した場合でも、均質混合粉末をペレットに成型加工してから焼結した場合と同様に、固溶体が生成することが知られており [1、2]、U 系試験の結果と比較評価できると考えられる。

Pu 系フッ化試験の手順を図 3.1.2.3-2 に示す。粉末焼結以外は U による予備試験と同じ手順で、表 3.2.1.1-1 の試料 No. 4→5→3→2→1 の順番に、フッ化試験を行った。No. 4、5、3、2、1 の試料の試験状況を、それぞれ図 3.1.2.3-3~7 に示す。図 3.1.2.3-7 から分かるように、No. 1 試料の試験状況は他と異なり、後で説明する。

焼結による粉末試料 No. 4、5、3、2 の外見上の変化はほとんど無いが、やや褐色がかっていたものがより黒色に近くなっていた。フッ化試験後の凝縮物は、試験毎に色が異なり No. 4 は淡黄色、No. 5 はオレンジ色、No. 3 と No. 2 は赤褐色を呈している。図 3.1.2.3-8 に、4 種類の凝縮物を並べて、候補物質の色とともに示す。色の違いは、U、Pu、不純物の形態 (化学形) や量に依存していると考えられる。これらの試験の試料ボート中に残留していた粉末はいずれも白色または薄青緑色であり、国内及びチェコの U 試験の結果から、FeF<sub>3</sub>、ZrF<sub>4</sub>、あるいは他の白色/淡色析出物であると推定される。

No. 1 試料については、図 3.1.2.3-7 に示すように、フッ化試験の途中で配管から漏えいが見られ、褐色の付着物が漏えい部近傍とグローブボックスの漏えい部直上の窓で観測された。また、他の 4 試料と異なり凝縮物が観測されなかった。これは、反応炉の下流側配管が閉塞してフッ化炉の内圧が上昇したことが原因と考える。ただし、試料 No. 5、3、2 の凝縮物と同様に褐色の付着物 (凝縮物質) が観測されたこと、グローブボックス窓部の付着物を外部から測定したところ U 単独の場合の凝縮物より線量率が高かったことより、U だけでなく Pu も一部フッ化揮発したものと考えられる。

焼結粉末のフッ化試験結果を、他の類似組成の試験結果と併せて表 3.1.2.3-1 に示す。本表においては、No. 1、2、3、4、5 の試料をそれぞれ No. 1+、2+、3+、9+、10+と表記している。U については、他の試験結果と同様の傾向を示し、99%以上フッ化揮発することが分かった。また、コールドトラップ (CT) に多量の析出物が見られたことより、揮発した U は大部分 CT で回収されたものと考えられる。Fe、Ni、Zr については、ほぼ 100%フッ化反応炉内に留まっており、良好な結果が得られた。Cr については、一部 CT へ移行するが、大部分フッ化反応炉に留まることが分かった。

Pu については、今回の試験条件において低い揮発率を示した。Pu は U よりも六フッ化物の揮発性が低い性質を有している一方、U と同様に温度が高く、フッ素量が多くなるほど揮発し

やすくなる傾向を示す。従って、反応温度、フッ素流量、反応時間を増大させることにより、Pu の揮発率を向上させることができる。試料 No. 3 (3+) の試験では、ほぼ 100% の Pu がフッ化反応炉内に残留した。この原因については、 $U_3O_8$  及び  $Fe_2O_3$  による過剰量の酸素が  $PuO_2$  を安定化させたためではないかと推測している。この推測が正しければ、上記と同様に反応温度、フッ素流量、反応時間を増大させることで Pu 揮発率を向上できる。Pu 揮発率向上策については、次のフェーズの研究開発で確認を試みる。5 試料の中で最後に実施した No. 1 試料の試験においては、揮発した  $PuF_6$  等の比較的不安定な揮発成分が、フッ化反応炉 (500°C 以上) から CT (-40°C) の間の配管内壁で凝縮、あるいは還元されて配管を閉塞したものと思われる。また、不揮発成分が粉末のまま飛散して付着した可能性も考えられる。さらに、これらの凝縮物や付着物は No. 1 試料以前の 4 試験により配管内にある程度蓄積していた可能性も考えられる。配管閉塞の原因究明及び対策検討も、次のフェーズの研究開発での課題となる。

以上、Pu 共存下でもフッ化揮発過程で U から大部分の不純物を分離できること、Pu 揮発率向上と配管閉塞対策が課題であることが分かった。

#### 参考文献

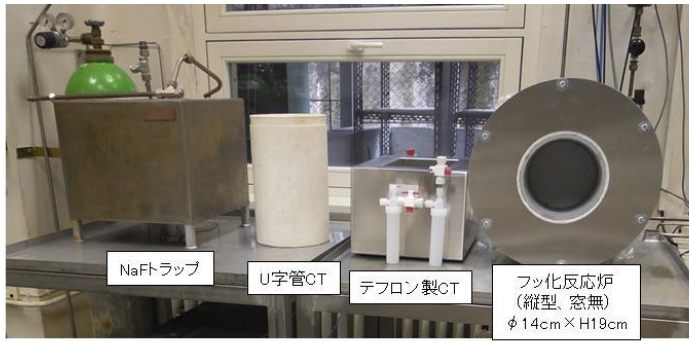
- [1] A. Kirishima, M. Hirano, T. Sasaki, N. Sato, “Leaching of actinide elements from simulated fuel debris into seawater”, J. Nucl. Sci. Technol., vol.52, pp.1240-1246 (2015)
- [2] A. Kirishima, M. Hirano, D. Akiyama, T. Sasaki, N. Sato, “Study on the leaching behavior of actinides from nuclear fuel debris”, J. Nucl. Mat., vol.502, pp.169-176 (2018)

表 3.1.2.3-1 Pu系フッ化試験結果のまとめとU系フッ化試験結果との比較

模擬デブリ	組成比		焼結温度 (°C)	焼結状況	フッ化最高温度 (°C @min)	反応終了時間 (min)	フッ化後マスバランス (移行率*1)				フッ化残渣形態	酸化物転換結果 (試薬)		備考	
	Mol%	Wt%					元素	残渣*2	CT*3	計		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実残渣		
チエコ	1+	UO <sub>2</sub>	46	72	粉 1600 (He)	ほとんど変化なし (若干褐色→黒色)	550	~30	U	未測定	系外a	-	-	/	a漏えい
		Fe	46	15					未測定	系外a?	-	?			
		PuO <sub>2</sub>	8	13					未測定	系外a	-	-			
	2+	SUS304	46	15	粉 1600 (He)	同上	563	~30	U	0.1	B	~100	-		
									Fe	~100	B	~100	白色		
									Cr	~90	B	~100			
									Ni	~100	B	~100			
	Pu	84	B	~100	-										
	3+	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PuO <sub>2</sub>	46 46 8	72 15 13	粉 1250 (He)	同上	553	~30	U	0.02	B	~100	-		
									Fe	~100	B	~100	白色		
									Pu	74	B	~100	?		
	9+	UO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> PuO <sub>2</sub>	49 49 2	67 30 3	粉 1600 (He)	同上	590	~30	U	0.04	B	~100	-		
									Zr	~100	B	~100	白色		
									Pu	~100	B	~100	-		
10+	UO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> Fe PuO <sub>2</sub>	33 33 33 2	59 26 12 3	粉 1600 (He)	同上	572	~30	U	0.3	B	~100	-			
								Zr	~100	B	~100	白色			
								Fe	~100	B	~100				
								Pu	75	B	~100		-		
NFD	1	UO <sub>2</sub>	50	83	ペレット 1600 (He)	UO <sub>2</sub> , Feは別相 (FeのXRDピーク小)	650 @6	30	U	0.2	98.4		98.6	-	/
		Fe	50	17					102.7	1.6	104.2	FeF <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	2	SU316L	50	17	ペレット 1600 (He)	同上 (FeのXRDピークはさらに小)	654 @6	32	U	0.1	97.6	97.7	-		
									Fe	101.2	2.0	103.2	FeF <sub>3</sub>		
									Cr	45.3	28.9	74.3	?		
									Ni	94.5	2.2	96.6	NiF <sub>2</sub>		
	3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50 50	84 16	ペレット 1250 (He)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 以外に U <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , UFeO <sub>4</sub> が生成	640 @9	30	Mo	7.3	80.2	87.4	?		
									U	0.1	94.2	94.2	-		
	9	UO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	50 50	69 31	ペレット 1750 (wet H <sub>2</sub> )	固溶化 (Uリッチ&Zr リッチの2相)	630 @7	30	U	0.7	91.7	92.4	-		
									Zr	96.1	0.0	96.1	ZrF <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
10	UO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> Fe	33 33 33	60 27 12	ペレット 1750 (wet H <sub>2</sub> ) → +Fe 1600 (He)	同上、ただし固溶化の 程度は低い	650 @7	32	U	0.4	95.4	95.8	-			
								Zr	97.7	~0	97.7	ZrF <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>		
								Fe	98.9	2.2	101.1	FeF <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	実残渣	
チエコ	1	UO <sub>2</sub>	50	83	ペレット 1600 (He)	UO <sub>2</sub> , Feは別相 (FeのXRDピーク小)	508→551@4	28	U	0.1	99.9	100	-	/	
		Fe	50	17					95.3	4.5	99.8	FeF <sub>3</sub>			
	9	UO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	50 50	69 31	ペレット 1600 (He)	固溶化 (Uリッチ&Zr リッチの2相?)	515→543@5	27	U	~0	~100	~100	-		
									Zr	86.9	0.5	87.4	ZrF <sub>4</sub>		
	3-0	UO <sub>2</sub> U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	100 100	100 100	粉 粉	- -	515→522@5 510→522@4	20 25	U	0.1 0.2	~99.9 ~99.8	~100 ~100	- -		
NFD	1	UO <sub>2</sub>	50	83	ペレット 1600 (He)	UO <sub>2</sub> , Feは別相 (FeのXRDピーク小)	650 @6	30	U	0.2	98.4	98.6	-	/	
		Fe	50	17					102.7	1.6	104.2	FeF <sub>3</sub>			
	9	UO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	50 50	69 31	ペレット 1750 (wet H <sub>2</sub> )	固溶化 (Uリッチ&Zr リッチの2相)	630 @7	30	U	0.7	91.7	92.4	-		
									Zr	96.1	0.0	96.1	ZrF <sub>4</sub>		
	0	UO <sub>2</sub>	100	100	ペレット	リファレンス	628 @5	26	U	~0	92.4	92.4	-		

\*1 移行率 (wt%) =  $\frac{\text{残渣} \cdot \text{Cr回収物中元素量}}{\text{模擬デブリ中元素量}} \times 100$

\*2 チエコのPu試験は炉壁分を含む \*3 途中配管分も含む推定値 (B: Balance)

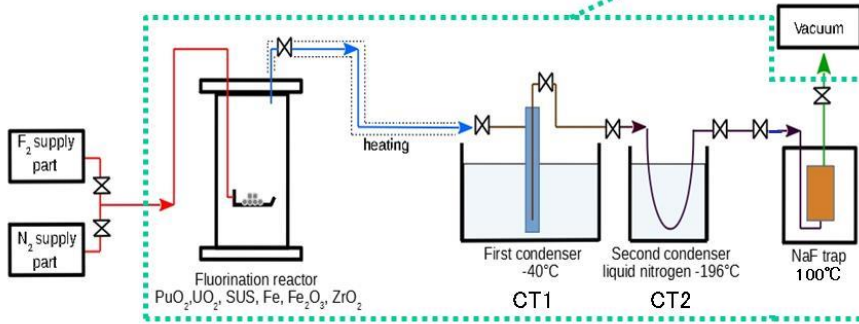


各機器の外観図

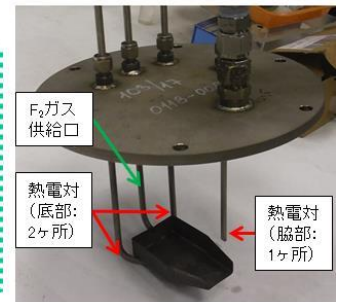


グローブボックス

グローブボックス内に収納



Pu試験装置の系統図



試料ポート(10cm×6cm)

図 3. 1. 2. 3-1 Pu系フッ化試験装置

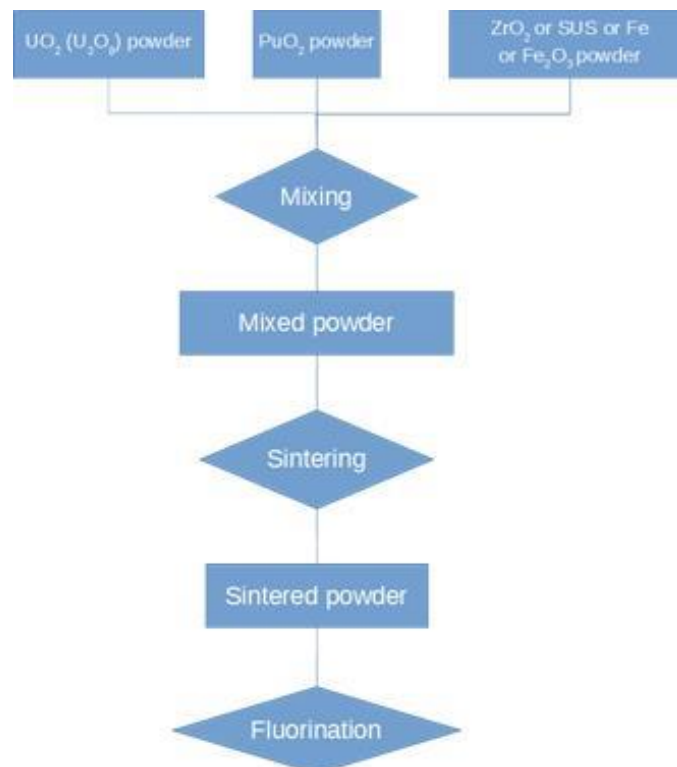


図 3. 1. 2. 3-2 Pu系フッ化試験の手順



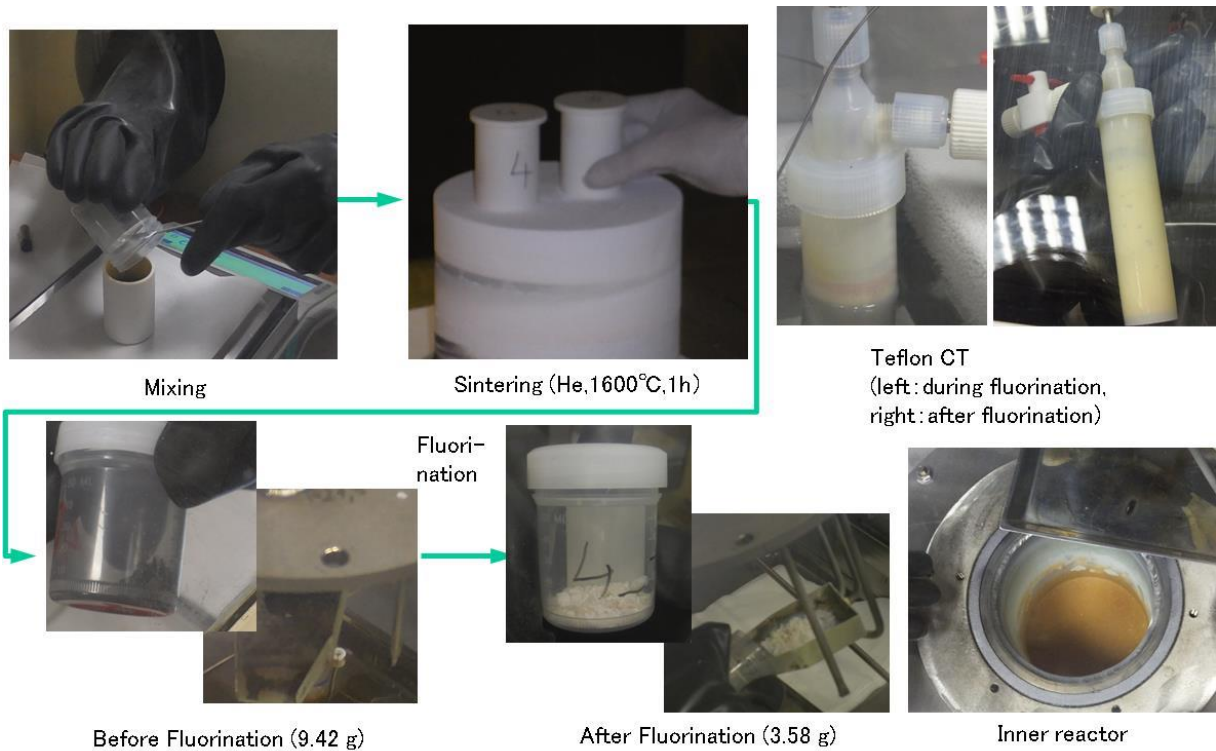


図 3. 1. 2. 3-3  $UO_2-ZrO_2-PuO_2$  (No. 4 試料) のフッ化試験状況

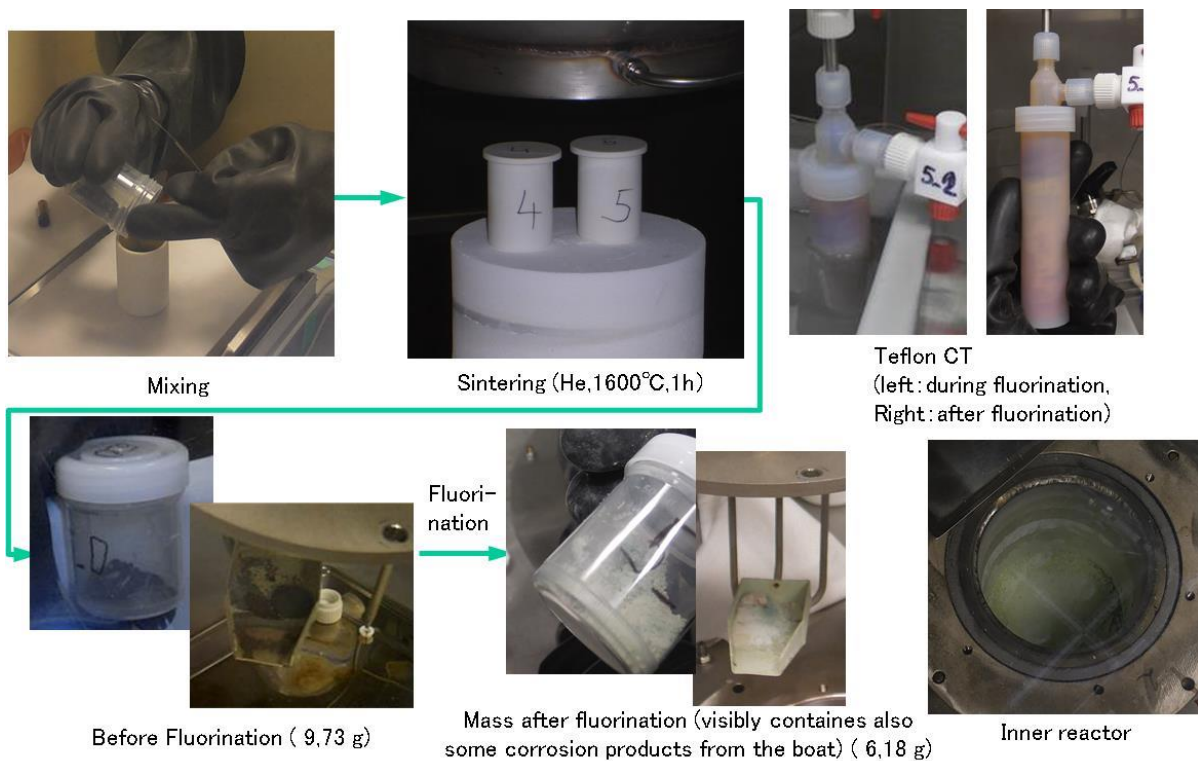


図 3. 1. 2. 3-4  $UO_2-ZrO_2-Fe-PuO_2$  (No. 5 試料) のフッ化試験状況

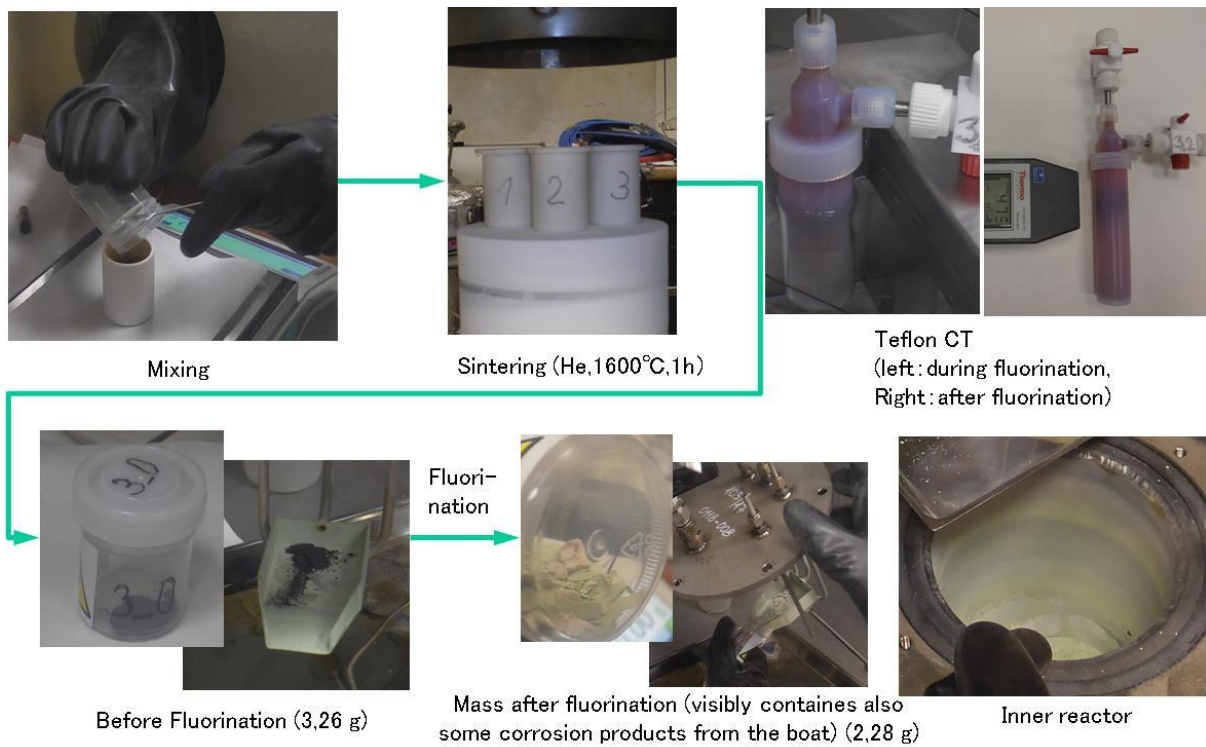


図 3. 1. 2. 3-5  $U_3O_8-Fe_2O_3-PuO_2$  (No. 3 試料) のフッ化試験状況

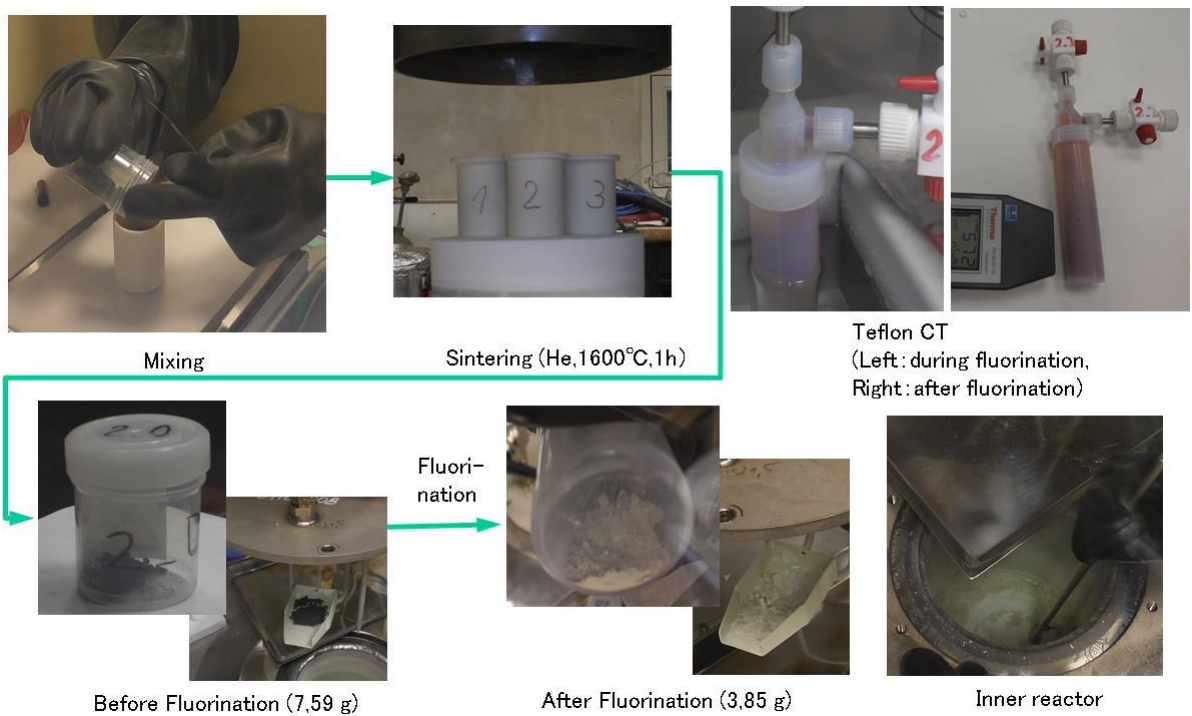


図 3. 1. 2. 3-6  $UO_2-SUS-PuO_2$  (No. 2 試料) のフッ化試験状況



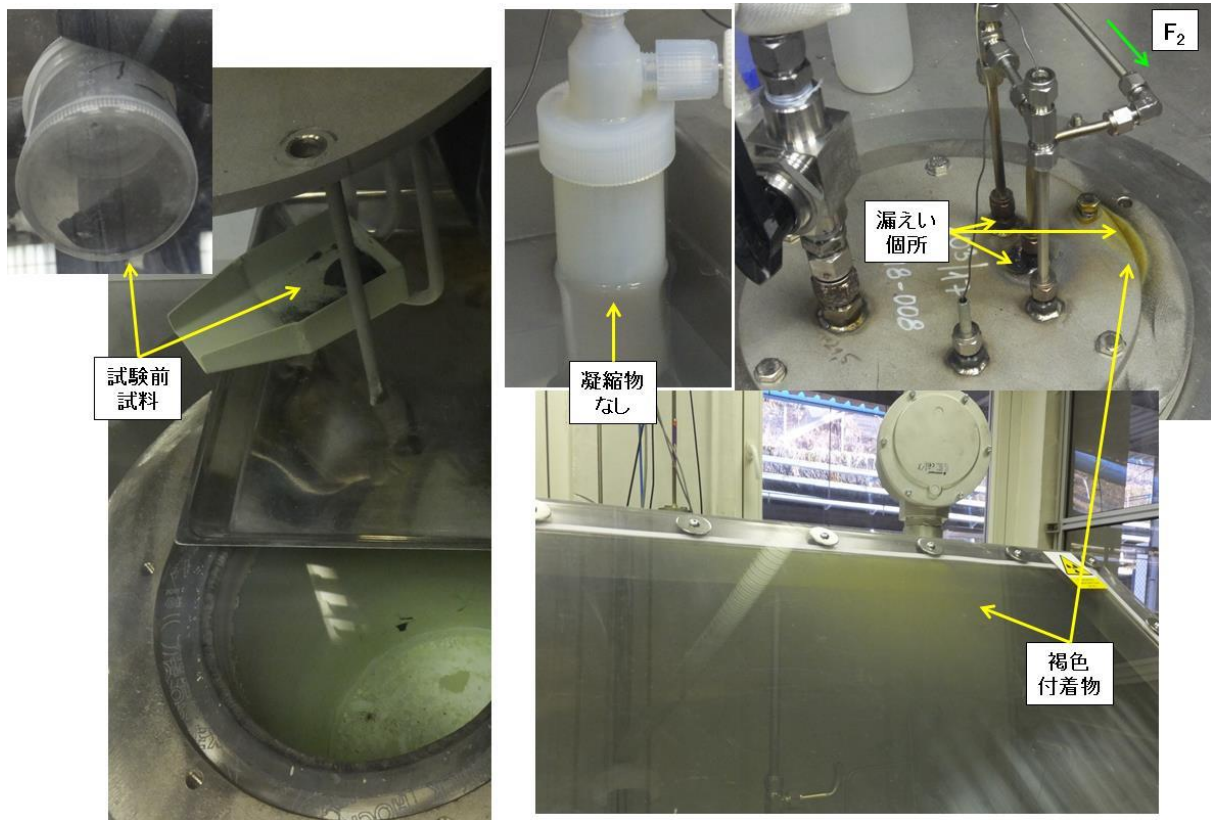


図 3.1.2.3-7 UO<sub>2</sub>-Fe-PuO<sub>2</sub> (No. 1 試料) のフッ化試験状況

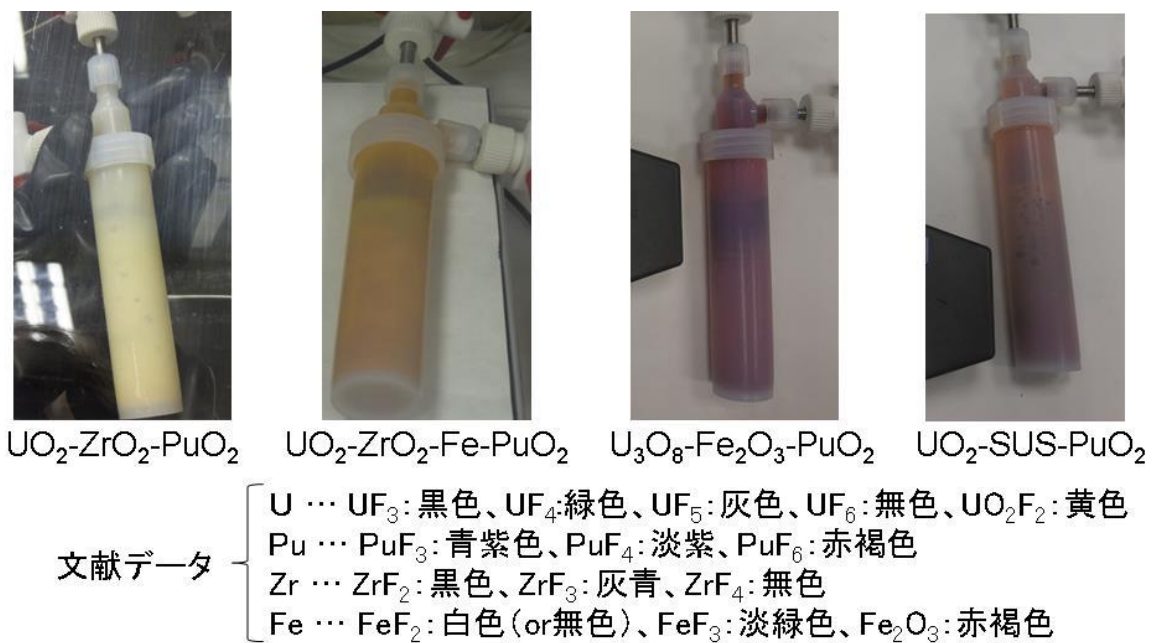


図 3.1.2.3-8 No. 4、5、3、2 試料の凝縮物と候補物質

#### 3.1.2.4 まとめ (H29)

Pu 系試験について、得られた成果を以下に示す。

- Pu 系模擬デブリ調製の準備及びフッ化試験装置の整備を行い、予備試験として 2 種類の模擬デブリ ( $UO_2$ -Fe、 $UO_2$ -ZrO<sub>2</sub>) を調製してフッ化試験を実施し、問題無くフッ化試験が実施できることを確認した。また、これら 2 種類の模擬デブリ中の構成成分のフッ化挙動は、NFD の試験結果と極めて類似しており、U から Fe、Zr を分離できることを確認した。
- 5 種類の Pu を含む模擬デブリ ( $UO_2$ -Fe-PuO<sub>2</sub>、 $UO_2$ -SUS-PuO<sub>2</sub>、 $U_3O_8$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PuO<sub>2</sub>、 $UO_2$ -ZrO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>、 $UO_2$ -ZrO<sub>2</sub>-Fe-PuO<sub>2</sub>) を再調製し、フッ化試験装置に供試し、フッ化試験を実施した。その結果、U は Pu 共存下でも大部分フッ化揮発し、Fe や Zr の不揮発性フッ化物から分離回収できることが明らかとなった。一方、Pu については、今回の試験条件に置いて低い揮発率を示し、また最後の試験でフッ化反応炉と CT の間の配管が閉塞した。従って、Pu の低揮発率に関する原因究明と揮発率向上策の検討、及び配管閉塞の原因究明と対策検討が課題であることが分かった。

### 3.2 残渣フッ化物の酸化物転換試験（再委託先：三菱マテリアル）

フッ化物揮発法を用いた燃料デブリの処理では、フッ化反応炉を用いてデブリに対してフッ素ガスを直接反応させることで、U、Pu の核燃料成分を揮発性フッ化物として分離回収する。一方、フッ化反応炉に残る不揮発性の残渣フッ化物については、酸化物転換工程において安定な酸化物に転換する。この不揮発性残渣フッ化物の酸化物転換性について把握するため、模擬フッ化物を対象にして酸化物転換試験を行い、反応性に関する基礎データを取得した。

#### 3.2.1 試験計画の検討（H25）

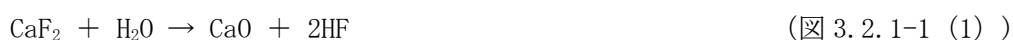
酸化物転換試験において試験対象とする残渣フッ化物形態を文献調査等から選定し、5 年間の試験計画及び試験方法について整理した。

##### (1) 対象フッ化物の選定

軽水炉（LWR）や高速増殖炉（FBR）の事故で生じるデブリの構成成分は、使用済燃料及び被覆管や構造材、海水等に由来する。デブリ成分となり得る元素と、そのフッ化物形態及び物性を表 3.2.1-1 の通り整理した[1、2]。これらフッ化物成分を対象に、酸化物転換に関する既存研究調査や熱力学的検討等を実施し、試験検討が必要な対象フッ化物の抽出を行った。

「BF<sub>3</sub>」「SiF<sub>4</sub>」「WF<sub>6</sub>」の沸点は極めて低いことから、前段のフッ化処理において核燃料成分とともに揮発分離される可能性が高く、残渣フッ化物として残存する可能性が低いいため、試験対象から除外する。また、「CsF」「SrF<sub>2</sub>」「NdF<sub>3</sub>」の酸化物転換挙動は既報[3、4]で検討されているため、試験対象から除外する。

上記の文献調査検討を経て残った「Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Zr」の各フッ化物について、熱力学データベース（MALT-II）を用いた平衡計算を実施し、酸化物転換反応（下記、例示）の自由エネルギー（ΔG）の温度依存性を取得した。計算結果の一例を図 3.2.1-1 に示す。



計算結果から、容易に酸化物転換される「FeF<sub>2</sub>」「CrF<sub>2</sub>」は試験対象から除外する。また、本検討では Fe、Ni、Cr 等で構成される SUS 成分の代表は Fe とし、「NiF<sub>2</sub>」は試験対象外とする。

以上の検討より、単成分フッ化物の酸化物転換の試験対象とするフッ化物は、「NaF」「MgF<sub>2</sub>」「AlF<sub>3</sub>」「KF」「CaF<sub>2</sub>」「FeF<sub>3</sub>」「ZrF<sub>4</sub>」の 7 成分とした。抽出結果を表 3.2.1-2 に示す。

##### (2) 全体試験計画

前述の 7 種類のフッ化物について、単成分毎の酸化物転換挙動データを取得した後に、その結果を基に、多成分混合系のフッ化物試料による試験を行う。多成分系においては、上記の 7 成分を基本に、FP 元素やコンクリート成分から代表的なフッ化物を選定し、混合系とした。

単成分系及び多成分混合系フッ化物に対する酸化物転換試験の 5 ヶ年の全体計画を表

3.2.1-3 に示す。平成 25～26 年度は、熱天秤による単成分フッ化物の酸化物転換挙動の確認を中心に、ボート炉試験の条件設定のための試験も行った。平成 27 年度は、ボート炉による単成分フッ化物の酸化物転換試験を行い、平成 28～29 年度においては、前項 3.1.1.5 にて実施したフッ化試験の実残渣を含む 4 ケースの多成分フッ化物を対象に酸化物転換試験を実施した。

### (3) 試験方法

熱天秤試験及びボート炉試験の 2 種類の酸化物転換試験を実施した。熱天秤試験では、高温水蒸気雰囲気下における各フッ化物の酸化物転換挙動の概略や転換温度等の基礎データを取得する。ボート炉試験では、熱天秤試験よりも試料量を多く扱えるため、酸化物転換後の化学形態や転換反応率、得られた転換粉の物性データ等を取得する。熱天秤試験及びボート炉試験について、各々の試験方法を以下に示す。

#### ① 熱天秤試験

##### 1) 装置仕様

熱天秤装置の仕様及び外観を、表 3.2.1-4 及び図 3.2.1-2 に示す。熱天秤装置全体は、熱重量測定 (TG : Thermogravimetry) 及び示差熱測定 (DTA : Differential Thermal Analysis) を備えた水平差動型の熱天秤本体、水蒸気供給系及び制御系から構成される。水蒸気の供給は、飽和湿潤状態の窒素ガスを定量供給することで行い、乾燥窒素ガスとの混合割合等で反応部の水蒸気濃度を制御することができる。

##### 2) 試験条件

熱天秤試験の試験条件を表 3.2.1-5 に示す。白金製の反応容器への装荷試料重量は 10～20 mg とした。温度条件は大きく 2 種類に分けて実施した。初めに、比較的低温でも速やかに反応が進行するフッ化物と、比較的高温になるまで反応が進行しないフッ化物を概略識別することを目的とし、室温から 1200℃まで一定速度で温度を上げる試験を実施した（「昇温試験」とする。）。次に、比較的高温になるまで反応が進行しないフッ化物を対象として、高温条件が維持された場合の反応の進行状況を把握するため、一定温度で保持する試験を実施した（「温度保持試験」とする。）。保持温度は、600～1200℃の範囲から対象フッ化物及び試験目的に応じて選定し（例えば、CaF<sub>2</sub>は 1000℃及び 1200℃で保持、多成分系フッ化物は一律 1200℃で保持。）、保持時間は最大で 6h とした。なお、熱天秤装置の最高使用温度は 1200℃である。加水分解に必要な水蒸気分圧は 0.3atm を基本とし、一部の試験では 0.5atm とした[5、6、7]。

#### ② ボート炉試験

##### 1) 装置仕様

ボート炉試験装置の仕様及び外観を表 3.2.1-6 及び図 3.2.1-3 に示す。ボート炉試験装置全体は横型電気炉を中心に、水蒸気供給系、オフガス処理系及び制御系から構成される。電気炉本体は炭化珪素製発熱体による環状型開閉式であり、炉心管材質は高温に対応する高純度アルミナセラミック製である。水蒸気の供給は、飽和湿潤状態の窒素ガスを定量供給することで行われ、反応オフガスはテフロン製アルカリ吸収瓶から成る水封ポットによって HF を回収した

後に排気される。ボート炉試験は一定温度で保持する条件とし、保持温度は熱天秤試験の結果に基づいて決定した。

## 2) 試験条件

ボート炉試験の試験条件を、表 3.2.1-7 に示す。白金製ボートへの装荷試料重量は 1mg とした。このことで、ボート内の試料粉体厚みは概ね 1mm 以下になる。酸化物転換処理は一定の温度で数時間保持する条件で行った。保持温度は、熱天秤試験で得られた酸化物転換挙動に基づき、400～1200℃の範囲で設定し（例えば、FeF<sub>3</sub> は 400℃、AlF<sub>3</sub> は 800℃、CaF<sub>2</sub> や多成分フッ化物は 1200℃。）、保持時間は 1h と 3h の 2 種類とした[7、8]。なお、ボート炉の最高使用温度は 1200℃である。水蒸気分圧はすべての試験で一律 0.3atm とした。

## 3) 観測・評価項目

ボート炉試験における主要な観測項目を以下に示す。

- ・化学形態

転換処理後粉を用いて X 線回折を行い、化学形態を同定

- ・転換反応率

転換処理後粉中の残留フッ素濃度を、蒸留分析法を用いて測定し、原料粉末のフッ素濃度（理論計算）との関係からフッ素除去率（酸化物転換率）を算定

- ・物性データ

- ▶ 酸化物転換前後の外観をマクロ撮影及び光学顕微鏡撮影し、マクロな色味の変化、凝集度合い、粉末形状等を観察

- ▶ 転換処粉末のかさ密度を測定（測定方法の詳細は既報[8]参照）

- ▶ 水への溶解度を測定（試験条件の詳細は既報[8]参照）

## 参考文献

- [1] 中原勝儼、無機化合物・錯体辞典、講談社（1997 年 6 月）
- [2] 社団法人日本化学会編集、第 4 版実験化学講座 16 無機化合物、丸善（1993 年 1 月）
- [3] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 16～19 年度文部科学省革新的原子力システム技術開発公募事業「フッ化技術を用いた次世代高経済性再処理法に関する技術開発」総合報告書（平成 20 年 3 月）
- [4] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 20～22 年度文部科学省原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた自在性を有する再処理法に関する研究開発」総合報告書（平成 23 年 3 月）
- [5] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 25 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書（平成 26 年 3 月）
- [6] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 26 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処

理に関する研究開発」成果報告書（平成 27 年 3 月）

[7] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 28 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書（平成 29 年 3 月）

[8] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 27 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書（平成 28 年 3 月）

表 3.2.1-1 デブリ構成成分に着目した酸化物転換試験の候補元素

元素	原子番号	構成成分の由来										フッ化物の形態	融点 (°C)	沸点 (°C)	融点及び沸点の引用文献		
		FP	FBR					LWR								海水	
			炉内構造物			炉外構造物	コアキャッチャ	炉内構造物		炉外構造物	コアキャッチャ						
			燃料集合体	一次冷却材	中性子吸収材	コンクリート		燃料集合体	中性子吸収材	コンクリート							
B	5			●				●		●		BF <sub>3</sub>	-127.1	-100.3	3		
Na	11		●								●	NaF	993	1704	3		
Mg	12					●				●	●	MgF <sub>2</sub>	1248	2260	3		
Al	13				●				●	●		AlF <sub>3</sub>	1040	1270	4		
Si	14				●				●	●		SiF <sub>4</sub>	-90.2	-95.7	3		
K	19										●	KF	860	1505	3		
Ca	20				●				●	●	●	CaF <sub>2</sub>	1403	2500	3		
Cr	24		●				●	●				CrF <sub>2</sub>	1100	>1300	4		
Fe	26		●				●	●			●	FeF <sub>2</sub> FeF <sub>3</sub>	1100 927	1837 --	4 4		
Ni	28		●				●	●				NiF <sub>2</sub>	1450	--	3		
Sr	38	●									●	SrF <sub>2</sub>	1400	2460	3		
Zr	40	●						●			●	ZrF <sub>4</sub>	932	--	3		
Cs	55	●										CsF	684	1250	3		
Nd	60	●										NdF <sub>3</sub>	1394	--	3		
W	74									●		WF <sub>6</sub>	1.9	17.08	3		

表 3.2.1-2 試験対象とするフッ化物の抽出結果

フッ化物	抽出判断の根拠	抽出結果※
BF <sub>3</sub>	沸点 (-127.1℃) が低く残渣フッ化物になり難い	×
NaF	難酸化性である	○
MgF <sub>2</sub>	難酸化性である	○
AlF <sub>3</sub>	一定温度 (約 840℃) 以上で△G 計算値が負の値に変わる △G の温度変化は比較的大きい (約 40kJ/mol/100deg)	○
SiF <sub>4</sub>	沸点 (-90.2℃) が低く残渣フッ化物になり難い	×
KF	難酸化性である	○
CaF <sub>2</sub>	難酸化性である	○
CrF <sub>2</sub>	△G 計算値から容易に酸化物転換すると推測される	×
FeF <sub>2</sub>	△G 計算値から容易に酸化物転換すると推測される	×
FeF <sub>3</sub>	一定温度 (約 700℃) 以上で△G 計算値が負の値に変わる △G の温度変化は比較的大きい (約 40kJ/mol/100deg)	○
NiF <sub>2</sub>	一定温度 (約 600℃) 以上で△G 計算値が負の値に変わる △G の温度変化は比較的小さい (約 15kJ/mol/100deg) SUS 構成成分は Fe で代表させる	△
SrF <sub>2</sub>	既存研究で酸化物転換試験を実施している	×
ZrF <sub>4</sub>	一定温度 (約 530℃) 以上で△G 計算値が負の値に変わる △G の温度変化は比較的大きい (約 25kJ/mol/100deg)	○
CsF	既存研究で酸化物転換試験を実施している	×
NdF <sub>3</sub>	既存研究で酸化物転換試験を実施している	×
WF <sub>6</sub>	沸点 (1.9℃) が低く残渣フッ化物になり難い	×

※抽出結果の分類

○：試験することが望ましい

△：試験の優先順位は低い

×：試験対象から除外する



表3. 2. 1-3 酸化物転換試験の全体計画

	対象フッ化物	熱天秤試験 (10mg 試料規模)	ボート炉試験 (1000mg 試料規模)
単成分	NaF	○、●	—
	KF	○、●	—
	MgF <sub>2</sub>	○、●	□
	CaF <sub>2</sub>	○、●	□
	FeF <sub>3</sub>	○、●	□
	AlF <sub>3</sub>	○	□
	ZrF <sub>4</sub>	○	●
多成分	試薬試験① FeF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub> (mol%:50-50)	■	■
	試薬試験② FeF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub> -CsF-SrF <sub>2</sub> -NdF <sub>3</sub> (mol%:35-35-10-10-10)	■	■
	試薬試験③ FeF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub> (mol%:33-33-33)	△	△
	フッ化炉残渣試験*1 FeF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub>	△	△

実施年度 ○：平成25年度、●：平成26年度、□：平成27年度、■：平成28年度、△：平成29年度

\*1：「3.1 模擬デブリのフッ化試験」を行った14種類の模擬デブリのうち、No. 10 (UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe) をフッ化処理した際の残渣フッ化物

表 3.2.1-4 熱天秤装置の仕様

項目	仕様
型式	SII 社製 TG/DTA6300 型
天秤方式	水平差動型
TG 範囲	±200mg
最高温度	1200°C
昇温速度	0.01~100°C/min
最大供給ガス流量	1L/min
水蒸気導入方式	飽和湿潤ガス
耐腐食性仕様	試料部と測定部のオリフィス遮蔽材による隔壁

表 3.2.1-5 熱天秤試験条件

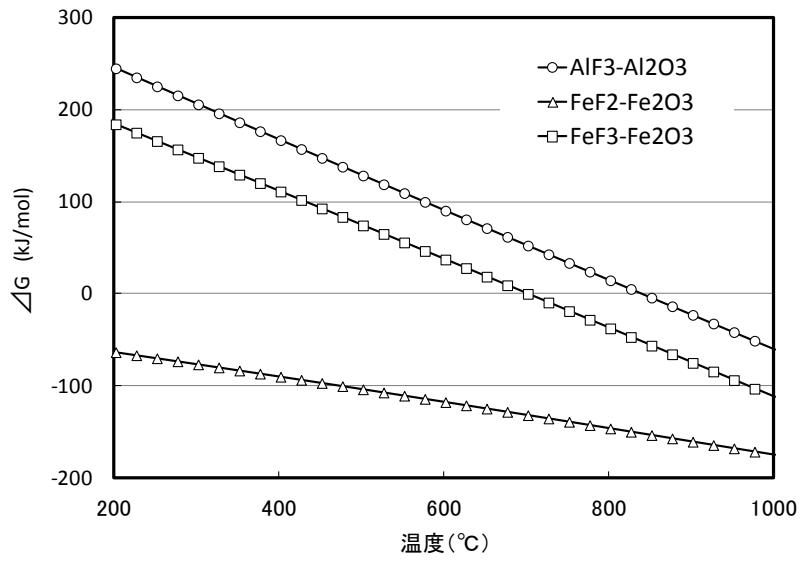
項目	条件
反応容器	円筒形オープン型 $\phi 5 \times H5\text{mm}$ (白金製)
試料重量	10~20mg
昇温試験	2°C/min、10°C/min→1200°C
定温試験	10°C/min→400~1200°C (400~1200°C) × (3h~6h)
水蒸気分圧	0.3、0.5atm/N <sub>2</sub> ガス

表 3.2.1-6 ボート炉試験装置の仕様

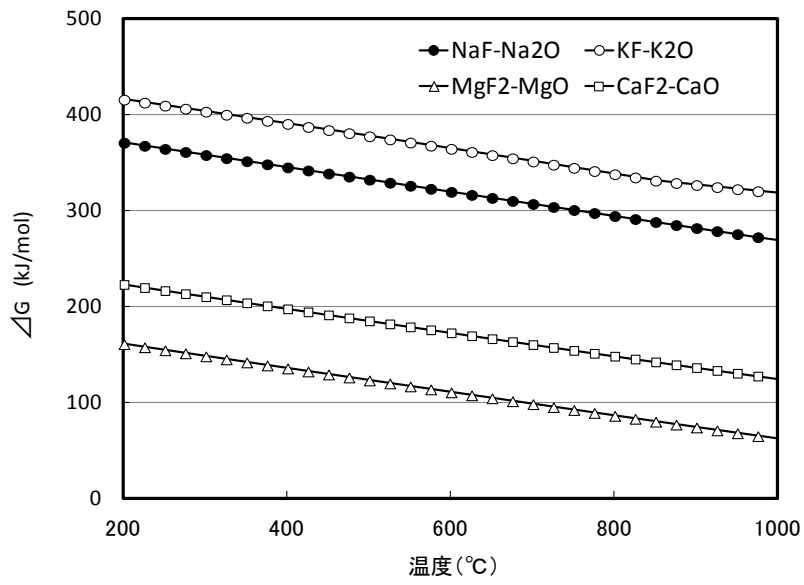
項目		仕様
型式		横型環状炉
加熱ヒータ		SiC 製 5kW
最高温度		1200℃
炉心管	材質	高純度アルミナセラミック
	サイズ	φ 50 / φ 42 × L730mm
水蒸気導入方式		飽和湿潤ガス

表 3.2.1-7 ボート炉試験条件

項目	条件
反応容器	ボート型 70L×10W×10H(mm) (白金製)
試料重量	1g
昇温速度	10℃/min
保持温度及び時間	温度：400～1200℃ 時間：1～3h 冷却：自然冷却
水蒸気分圧	0.3atm / N <sub>2</sub> ガス

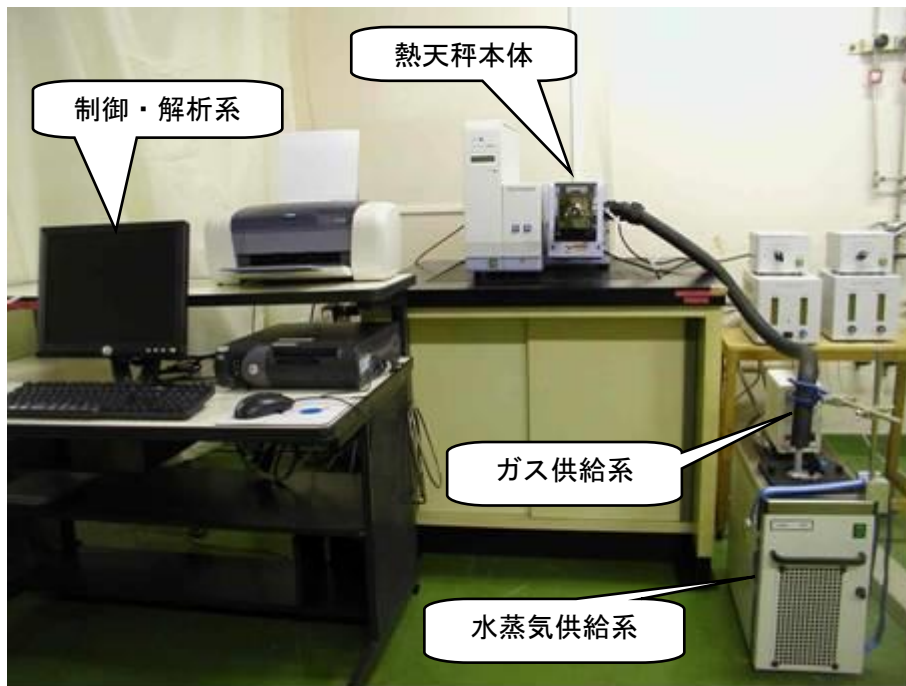


(1) Al、Fe

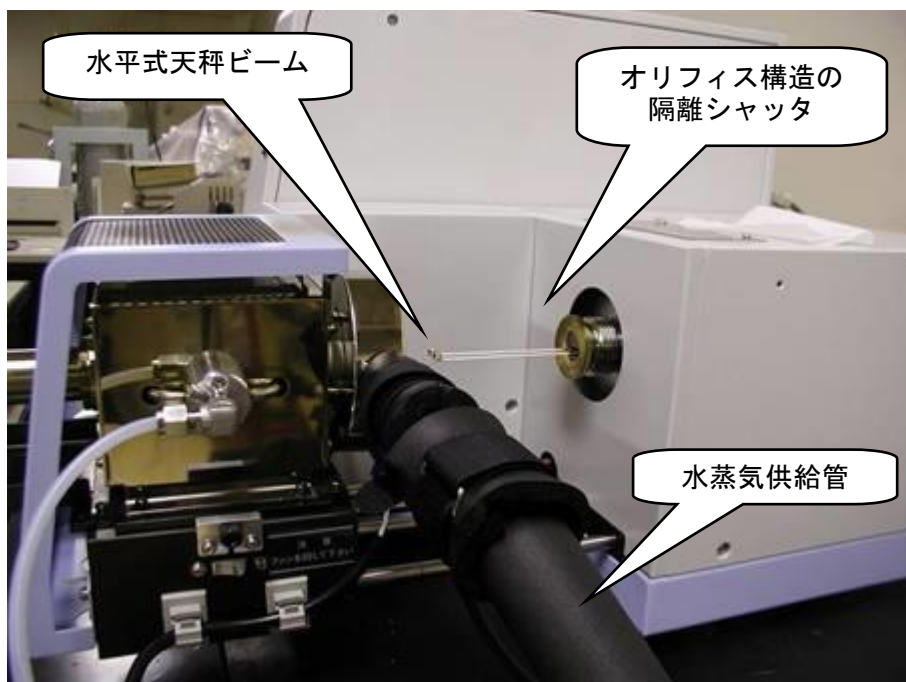


(2) Na、K、Mg、Ca

図 3.2.1-1 酸化物転換の反応自由エネルギー ( $\Delta G$ ) の平衡計算結果の例

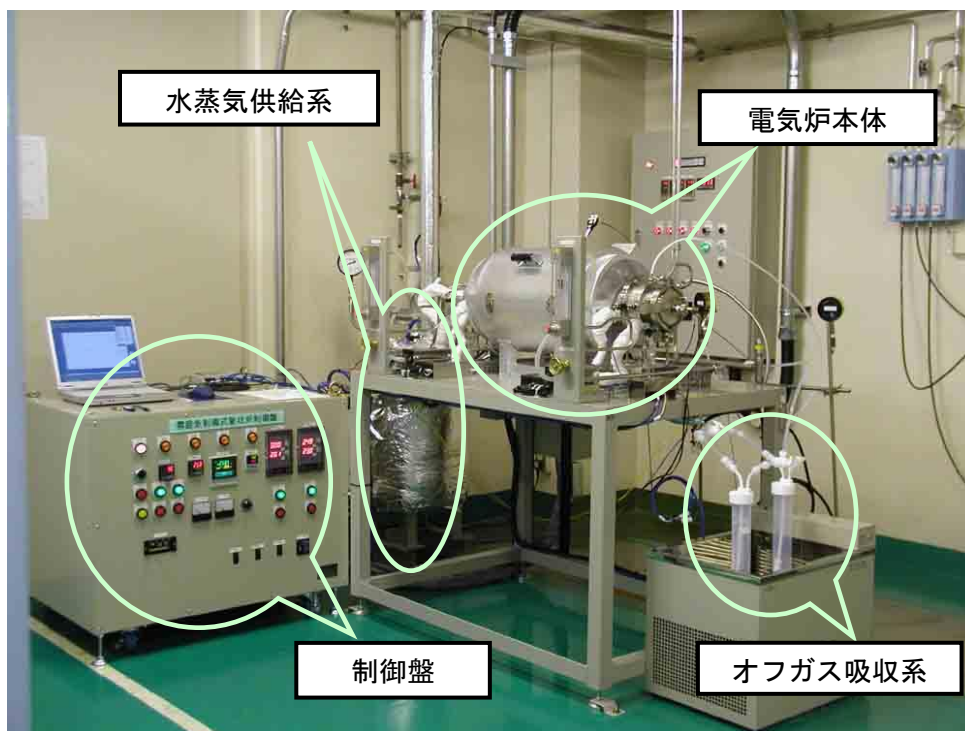


(1) 全体構成

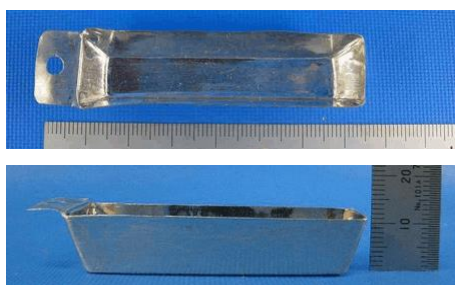


(2) 試料室周辺 (熱天秤本体の側面部)

図 3.2.1-2 熱天秤装置の外観



(1) 全体構成



L70mm×W10mm×H10mm

(2) 試料ボート

図 3. 2. 1-3 ボート炉試験装置の外観

### 3.2.2 単成分系フッ化物の酸化物転換試験 (H25-H27)

単成分系フッ化物試薬による試験結果を、熱天秤試験、ボート炉試験の順に以下に示す。

#### (1) 熱天秤試験

試験対象とした7つのフッ化物のうち、比較的容易に酸化物転換されると想定されたフッ化物群 ( $\text{AlF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{ZrF}_4$ ) から  $\text{FeF}_3$  を、酸化物転換し難いと想定されたフッ化物群 ( $\text{NaF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{CaF}_2$ ) から  $\text{NaF}$  及び  $\text{CaF}_2$  を例に、室温から  $1000^\circ\text{C}$  超までの昇温処理により得られた熱重量変化を図 3.2.2-1 に示す。

$\text{FeF}_3$  については、試料温度が  $150^\circ\text{C}$  を超えた時点で重量減少が始まり、約  $300^\circ\text{C}$  で重量は安定した。その重量減少率は約  $\Delta 30\%$  であり、フッ化物 ( $\text{FeF}_3$ ) が全量酸化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) に転換した場合の重量減少率  $\Delta 29.3\%$  と良く一致した (図 3.2.2-1(1))。  $\text{FeF}_3$  と同様に容易に酸化物転換すると想定された  $\text{AlF}_3$  及び  $\text{ZrF}_4$  についても、 $\text{AlF}_3$  は約  $700^\circ\text{C}$  までに、 $\text{ZrF}_4$  は約  $500^\circ\text{C}$  までに酸化物に転換されることを確認した[1]。

$\text{NaF}$  については、融点温度 ( $993^\circ\text{C}$ ) 付近から徐々に重量減少が始まり、 $1200^\circ\text{C}$  まで昇温した時点では全量が揮発した。熱平衡計算結果では、広い温度範囲で酸化物よりもフッ化物の方が安定に存在することを示しており、フッ化物形態のまま融解し揮発したものと考えられた (図 3.2.2-1(2))。  $\text{K}_2\text{F}$  についても  $\text{NaF}$  と同様の挙動を示し、酸化物転換反応は進行せず、フッ化物形態のまま全量が揮発した[1、2]。

$\text{CaF}_2$  については、 $1000^\circ\text{C}$  以上で徐々に重量減少が始まり、 $1200^\circ\text{C}$  では約  $12\%$  減少し、さらに重量減少する傾向を示した。熱力学計算によれば  $\text{CaF}_2$  の加水分解反応の  $\Delta G$  は少なくとも  $1500^\circ\text{C}$  以上で負の値になると考えられたが、その予想よりも低い温度で酸化物転換反応が進行する可能性が示唆された。これは、熱力学計算では閉じた系内で反応物が平衡状態にあることを前提にしているのに対し、熱天秤試験では反応生成物である  $\text{HF}$  が系内から速やかに除去されるため、酸化物転換反応が進行したものと考えられた (図 3.2.2-1(3))。  $\text{MgF}_2$  についても同様に、熱平衡計算による予想よりも低い温度で酸化物転換が進行し、約  $900^\circ\text{C}$  までに酸化物に転換されることを確認した[1、2]。以上の結果から単体フッ化物毎の酸化物転換挙動を整理したものを、表 3.2.2-1 に示す。

#### (2) ボート炉試験

ボート炉試験における処理温度条件は、熱天秤試験の結果を参考に設定した。 $\text{FeF}_3$  及び  $\text{CaF}_2$  を例に、試験結果を以下に示す。

$\text{FeF}_3$  を  $400^\circ\text{C}$  で 1h 保持した結果について、転換処理前後の粉体の外観及び酸化物転換率を図 3.2.2-2 に示す。転換生成粉の色味は、 $\text{FeF}_3$  の白色とは異なる赤茶色に変化し、 $\text{Fe}$  の酸化物が生成したことが示唆された。残留フッ素濃度の分析結果から算出した酸化物転換率は  $98.9\%$  になり、熱天秤試験で示唆された通り酸化物転換されたことを確認した。また、装荷重量と回収重量から計算される重量減少率は  $31.2\%$  になり、 $\text{FeF}_3$  が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に転換した場合の理論重量減少率  $\Delta 29.2\%$  と概ね一致した。転換処理前後の X 線回折結果を図 3.2.2-3 に示す。転換処理後には、 $\text{FeF}_3$  に由来するピークは消失し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  だけのピークとなった。

CaF を 1200°C で 3h 保持した結果について、転換処理前後の粉体の外観及び酸化物転換率を図 3.2.2-4 に示す。転換処理前後の粉体について、外観上の顕著な変化は無く、残留フッ素濃度の分析結果から算出した転換率は約 53.9% であった[3]。また、装荷重量と回収重量から計算される重量減少率は 12.5% であり、CaF<sub>2</sub> が CaO に転換した場合の理論重量減少率 28.2% には達していなかった。転換処理粉の化学形態は、X 線回折結果（図 3.2.2-5）により CaF<sub>2</sub> と CaO が混在していた。1200°C 保持の熱天秤試験においても、全量が酸化物転換されるのに 5h を要しており[2]、1200°C で 3h 保持のボート炉試験結果として整合性があるものと考えられた。その他、MgF、AlF<sub>3</sub>、ZrF<sub>4</sub> を含めたボート炉試験の結果を、表 3.2.2-2 に示す。

### (3) まとめ

対象とした 7 成分 (NaF、KF、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、FeF<sub>3</sub>、AlF<sub>3</sub>、ZrF<sub>4</sub>) について、熱天秤及びボート炉による試験を行って、単体フッ化物毎の酸化物転換挙動を把握した。その結果、NaF・KF は融点付近でフッ化物のまま揮発すること、MgF<sub>2</sub>・FeF<sub>3</sub>・AlF<sub>3</sub>・ZrF<sub>4</sub> は比較的低い温度で容易に酸化物転換されること、CaF<sub>2</sub> は一部が酸化物に転換されたものの全量を酸化物転換するのが難しいことを確認した。

### 参考文献

- [1] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 25 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書（平成 26 年 3 月）
- [2] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 26 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書（平成 27 年 3 月）
- [3] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 27 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書（平成 28 年 3 月）



表 3. 2. 2-1 単成分フッ化物の酸化物転換試験結果（熱天秤）

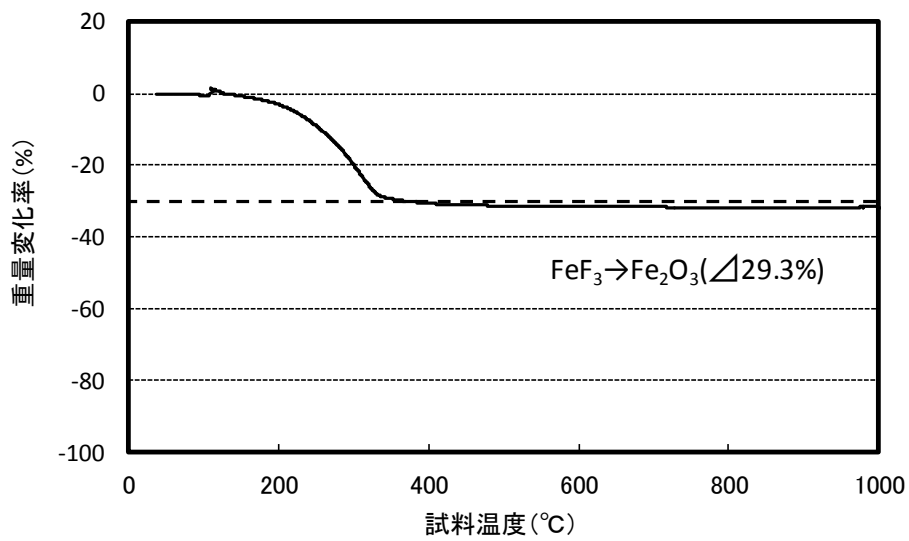
水蒸気分 圧 atm	昇温試験		定温試験			結果の概要
	0.3		0.1	0.3	0.5	
	1	2	—	—	—	
昇温速度 °C/min						
NaF	●	○	—	● 830°C 940°C	—	NaFの融点(993°C) 温度付近以上で、 NaF→NaOH(融点328°C)の進行も伴って揮発
KF	●	○	—	● 700°C 800°C	—	KFの融点(860°C) 温度付近以上で、 KF→KOH(融点360°C)の進行も伴って揮発
MgF <sub>2</sub>	—	○	● 800°C	○ 800°C 1000°C	● 800°C	600°Cから減量開始、870°C以上で36%減量安定 MgF <sub>2</sub> →MgOの理論重量変化(∠35.3%)と一致 1000°C、40分保持で減量安定 水蒸気濃度上昇により反応速度大
CaF <sub>2</sub>	—	○	—	○ 1000°C 1200°C	● 1000°C	1000°Cから減量開始、1200°Cでも減量継続中(∠12%) CaF <sub>2</sub> →CaOの理論重量変化(∠28.2%)に対して未達 1200°C、100分保持で減量安定(∠28%) 水蒸気濃度上昇により反応速度大
FeF <sub>3</sub>	—	○ ●	—	—	—	150°Cから減量開始、330°C以上で29%減量安定 FeF <sub>3</sub> →Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の理論重量変化(∠29.2%)と一致
AlF <sub>3</sub>	—	○	—	○ 600°C 800°C	—	570°Cから減量開始、700°C以上で35%減量安定 AlF <sub>3</sub> →Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の理論重量変化(∠39.3%)と一致 800°C、20分保持で減量安定
ZrF <sub>4</sub>	—	○	—	—	—	200°Cから減量開始、460°C以上で28%減量安定 ZrF <sub>4</sub> →ZrO <sub>2</sub> の理論重量変化(∠26.3%)と一致 ZrOFの理論重量変化(∠13.2%)に対応した変化も確認

実施年度 ○：平成25年度、●：平成26年度

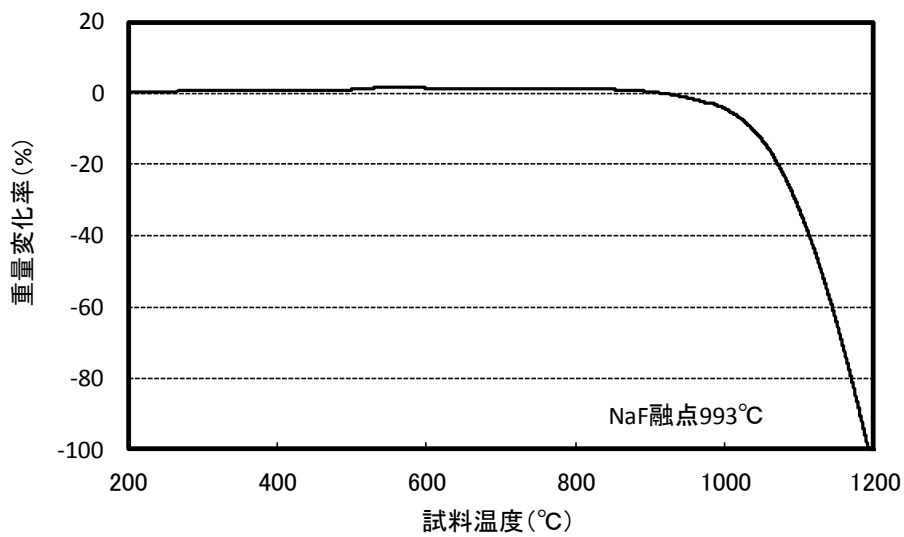
表 3.2.2-2 単成分フッ化物の酸化物転換試験結果（ボート炉）

フッ化物形態	試験温度	結果の概要
MgF <sub>2</sub>	□ 1000℃	MgO に転換 転換率：99.6% (3h 保持)
CaF <sub>2</sub>	□ 1200℃	CaO に一部転換、CaF <sub>2</sub> とて一部残留 転換率：53.8% (3h 保持)
FeF <sub>3</sub>	□ 400℃	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> に転換 転換率：98.7% (1h 保持)、98.9% (3h 保持)
AlF <sub>3</sub>	□ 800℃	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> に転換 転換率：99.7% (3h 保持)
ZrF <sub>4</sub>	● 500℃	ZrO <sub>2</sub> に転換 転換率：99.8% (3h 保持)

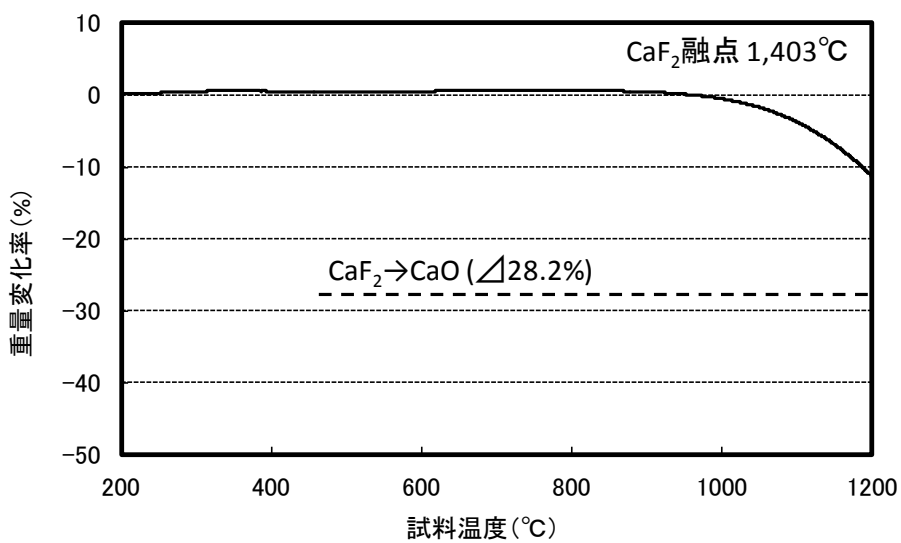
実施年度 ●：平成26年度、□：平成27年度



(1)  $\text{FeF}_3$



(2) NaF



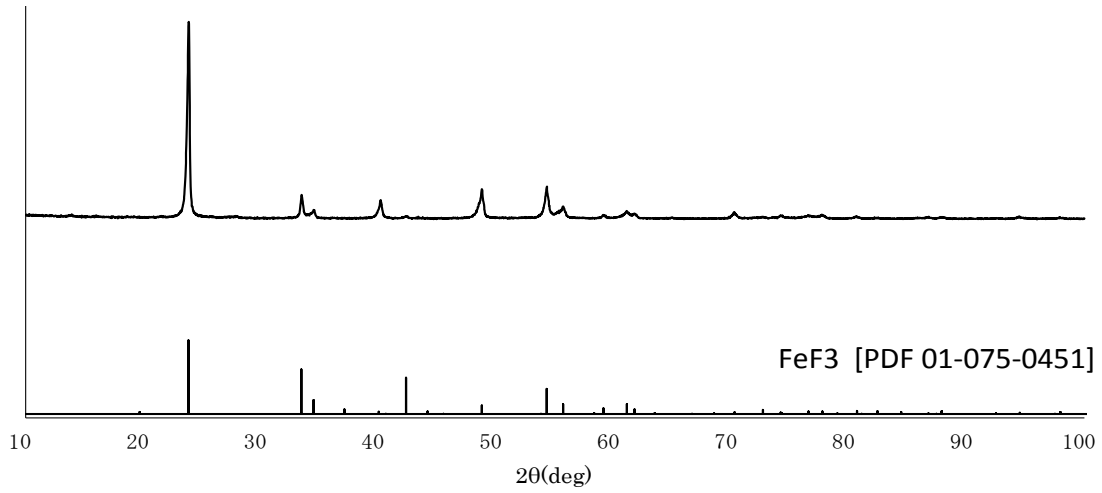
(3)  $\text{CaF}_2$

図 3.2.2-1 単成分フッ化物の昇温熱天秤結果の例

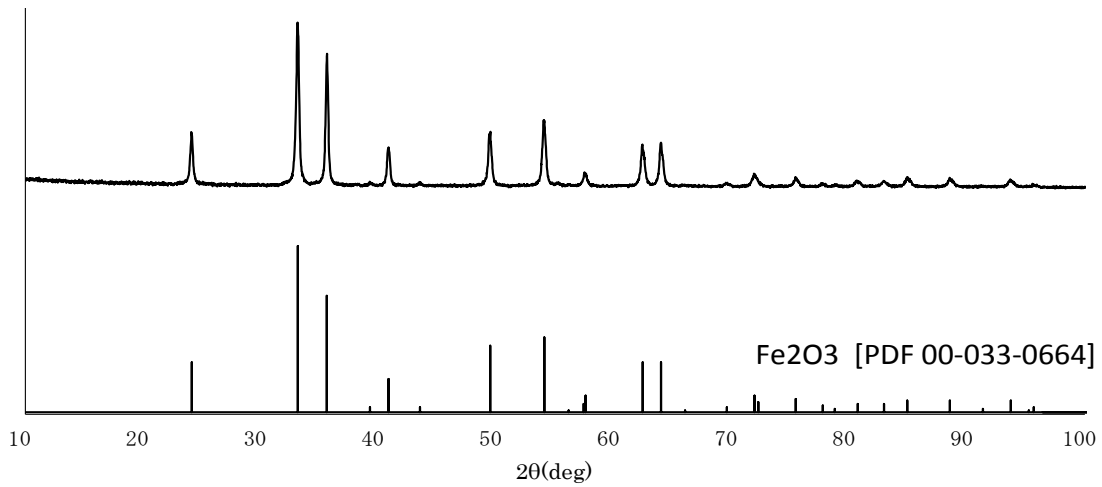


酸化物転換率 : 98.7%

図 3. 2. 2-2 FeF<sub>3</sub> の転換処理前後の外観及び酸化物転換率



(1) 転換処理前



(2) 転換処理後

図 3. 2. 2-3 FeF<sub>3</sub> の転換処理前後の X 線回折結果

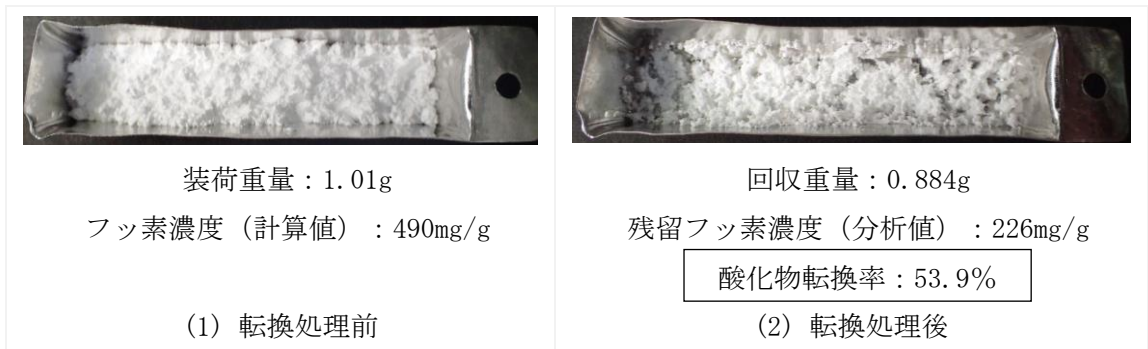


図 3. 2. 2-4 CaF<sub>2</sub> の転換処理前後の外観及び酸化物転換率

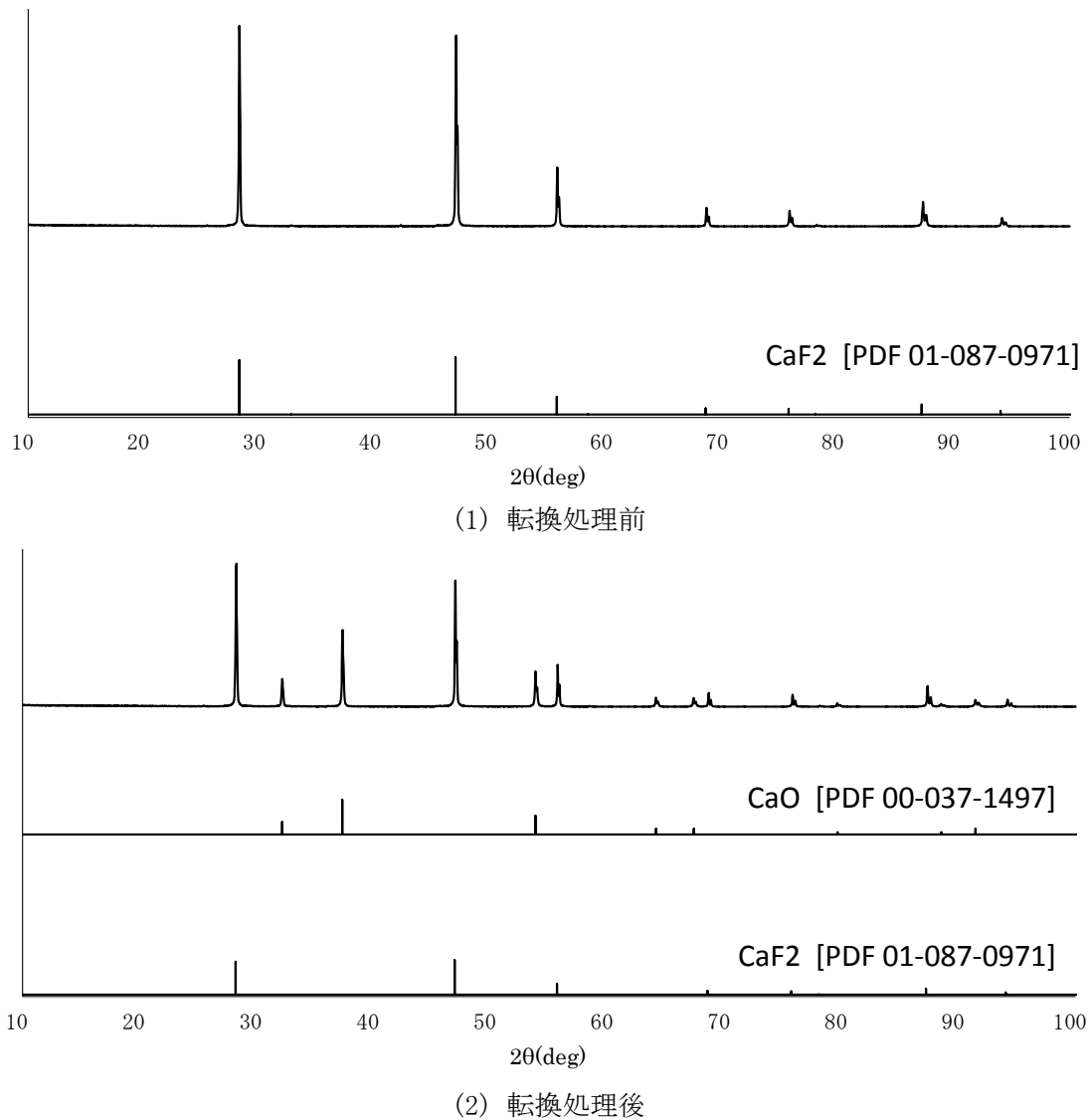


図 3. 2. 2-5 CaF<sub>2</sub> の転換処理前後の X 線回折結果

### 3.2.3 多成分系フッ化物の酸化物転換試験 (H28-H29)

対象とした多成分混合系試料は、以下の4条件(表3.2.1-3参照)であり、試料毎の試験結果を以下に示す。

- ・ 試薬試験① :  $\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4$  (デブリ特有の代表成分)、平成28年度実施
- ・ 試薬試験② :  $\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4\text{-CsF-SrF}_2\text{-NdF}_3$  (①+FP成分)、平成28年度実施
- ・ 試薬試験③ :  $\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4\text{-CaF}_2$  (①+コンクリート成分のうちの安定フッ化物)、平成29年度実施
- ・ フッ化炉残渣試験 :  $\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4$  ( $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}$  試料を対象にフッ化試験した後の残渣)、平成29年度実施

#### (1) 試薬試験①

$\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4$  の2成分混合系試料について、昇温熱天秤結果を図3.2.3-1に示す。熱天秤による昇温試験では、試料温度が200℃を超えた時点から重量減少が始まり、400℃程度で一旦重量減少が遅滞した後に、500℃程度で重量減少が無くなり、その後は1200℃まで一定重量で安定していた。500℃以降で安定した重量減少率は約28%であり、装荷2成分フッ化物( $\text{FeF}_3$ 、 $\text{ZrF}_4$ )の全量が、酸化物( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ )に転換した場合の理論重量変化率 $\geq 28.4\%$ と一致した。これらの結果は、単成分毎の結果と一致している[1]。

ポート炉試験では、2hで1200℃まで昇温し、その後に3h定温保持した。転換処理前後の外観及び酸化物転換率を図3.2.3-2に示す。試料の外観においては、原料フッ化物の $\text{FeF}_3$ 及び $\text{ZrF}_4$ の白色から、転換処理後は茶系色に変化しており、主として $\text{FeF}_3$ の酸化に由来する色の変化と想定される。転換処理後の残留フッ素濃度から計算された転換率は約99.9%になり、熱天秤試験で想定された通り、完全に酸化物転換されたことを確認した。X線回折結果(図3.2.3-3)からも、転換粉の化学形態は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 及び $\text{ZrO}_2$ と同定された[1]。

#### (2) 試薬試験②

$\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4\text{-CsF-SrF}_2\text{-NdF}_3$  の5成分混合系試料について、昇温熱天秤結果を図3.2.3-4に示す。400℃程度で一旦重量減少が遅滞した後に、約600℃から800℃にかけて次の重量減少があり、約800℃以降は緩やかな重量減少が続いた。400℃程度で一旦落ち着いた際の重量減少率は20%程度であり、 $\text{FeF}_3$ 及び $\text{ZrF}_4$ が全量酸化転換した場合の理論重量変化率 $\geq 18.4\%$ と良く一致した。約600℃から800℃にかけて重量減少は、CsF(融点:684℃)が全量揮発した場合の重量変化率 $\geq 10\%$ と考えられた。さらに、1200℃までの昇温による重量変化は、 $\text{SrF}_2$ 及び $\text{NdF}_3$ が全量酸化し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ へ酸化した場合の理論重量変化率 $\geq 4.5\%$ と一致した。すなわち、1200℃に到達した際の全重量減少率は $\geq 33\%$ 程度であり、CsFは融点により揮発し、その他の4成分がそれぞれ単体で酸化物に転換されたと想定される理論重量変化率 $\geq 32.9\%$ と一致した。ここで $\text{SrF}_2$ は、単体では難酸化性の安定フッ化物であるが、他成分と共存したことで、 $\text{SrF}_2$ の酸化反応が促進されたものと考えられた[1]。

ポート炉試験における転換処理前後の外観及び酸化物転換率を図3.2.3-5に示す。試料の外観においては、転換処理前の白色から、処理後は茶系に変化しており、試薬試験①と同様であ

った。分析値から計算された酸化物転換率は約 99.9%になり、熱天秤試験の結果で想定された通り、Sr も含めてほぼ完全に酸化物転換されたことを確認した。転換処理前後の X 線回折結果を図 3.2.3-6 に示す。Cs を含む化合物は同定されず、ほぼ全量が揮発したものと推定された。NdF<sub>3</sub>は Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に転換された。FeF<sub>3</sub>及び ZrF<sub>4</sub>は、各々の単体酸化物に加えて、Sr との複合酸化物 (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>、SrZrO<sub>3</sub>) が同定され、単体では熱的に安定な SrF<sub>2</sub>が、FeF<sub>3</sub>及び ZrF<sub>4</sub>との共存によって複合酸化物に転換されたことを確認した[1]。

このような共存系における酸化物転換反応の促進効果については、過去に行ったフッ化技術を用いた使用済燃料再処理技術の開発においても見られており、SrF<sub>2</sub>に対して U が共存する系では、複合酸化物 (SrUO<sub>4</sub>) を生成することで、SrF<sub>2</sub> の酸化物転換反応を促進することが報告されている[2]。これらと同類の反応機構は既報[3、4]においても、アルカリ土類及びアルカリ金属フッ化物に対して、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 及び WO<sub>3</sub> の共存が加水分解促進効果を生じることが知られており、ここでは、SrF<sub>2</sub> に対して、FeF<sub>3</sub> 及び ZrF<sub>4</sub> が、それと同様の反応が生じたものと考えられた。

### (3) 試薬試験③

FeF<sub>3</sub>-ZrF<sub>4</sub>-CaF<sub>2</sub> の 3 成分混合系試料について、定温熱天秤結果を図 3.2.3-7 に示す。試料温度が 150°C前後から重量減少が始まり、一時的に約 400°Cで重量減少が低下し、約 450°Cから 800°Cにかけて重量減少が停滞したが、800°Cを超えた辺りから重量減少が再開した。800°C前後における重量減少率は 20~22%であり、多成分フッ化物 (FeF<sub>3</sub>、ZrF<sub>4</sub>、CaF<sub>2</sub>) の FeF<sub>3</sub> 及び ZrF<sub>4</sub> が酸化物 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>) に転換した場合の理論重量減少率△21.5%と一致した。また、1200°C保持後に重量減少率は約 29%で安定し、これは、装荷したフッ化物の全量が酸化物へ転換した場合の理論重量変化率△28.4%と一致した。これらより、SrF<sub>2</sub>と同じアルカリ土類金属である CaF<sub>2</sub>についても、Fe あるいは Zr の酸化物と共存することで高温加水分解が促され、さらに、生成した複合酸化物は 1200°Cにおいても熱的に安定であることが示唆された。

ポート炉試験における転換処理前後の外観及び酸化物転換率を図 3.2.3-8 に示す。酸化物転換率は約 99.6%になり、熱天秤試験結果から想定された通り、ほぼ完全に酸化物転換されることを確認した。転換処理前後の X 線回折結果を図 3.2.3-9 に示す。FeF<sub>3</sub> 及び ZrF<sub>4</sub> は、各々の単体酸化物に加えて、Ca との複合酸化物 (Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaZrO<sub>3</sub> 等) が同定されたことから、試薬試験②の SrF<sub>2</sub> と同様の反応が生じていることを確認した。なお、この反応を検証するために、CaF<sub>2</sub> に対して、FeF<sub>3</sub> または ZrF<sub>4</sub> を各々添加した 2 成分系の熱天秤試験を行ったところ、CaF<sub>2</sub> は FeF<sub>3</sub> あるいは ZrF<sub>4</sub> のどちらか一方と共存することで、複合酸化物を生成することを確認した。さらには、転換処理後粉の水への溶解性を測定した結果から、Ca と Fe 及び Zr の複合酸化物 (Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaZrO<sub>3</sub>) の水への溶解性が低いことも確認した。

### (4) フッ化炉残渣試験

前項 3.1.1.5 において、模擬デブリ (組成 : UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe) をフッ化処理した後の残渣フッ化物の定温熱天秤結果を、図 3.2.3-10 に示す。残渣フッ化物中にはほぼ U は含まれておらず、試薬試験①と同組成である。そのため、比較のために試薬試験①の結果も併せて示す。

フッ化炉残渣と試薬試験①は、ほぼ同様の熱重量変化を示した。ただし、フッ化炉試験残渣の場合、100～200℃での重量減少が試薬試験①と比べて顕著であり、これに起因する形で最終的な重量減少率が試薬試験①と比べて約 1.5%大きい。これはフッ化炉残渣 ( $\text{FeF}_3$ 、 $\text{ZrF}_4$ ) の一部が経年変化により含水塩となっていたことが要因と推定された。

転換処理前後の外観及び酸化物転換率を図 3.2.3-11 に示す。転換生成粉の外観変化も、試薬試験①と同様であった。酸化物転換率は約 99.9%になり、試薬試験①の結果と同様に、完全に酸化物転換されることを確認した。転換処理前後の X 線回折結果を図 3.2.3-12 に示す。フッ化炉試験残渣 (転換処理前) からは  $\text{FeF}_3$  及び  $\text{ZrF}_4$  に加え、これらの水和物 ( $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) も同定され、熱天秤試験で示唆された水和水が確認できた。転換処理後粉の化学形態は、試薬試験①と同様に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及び  $\text{ZrO}_2$  と同定された。すなわち、フッ化炉残渣においても、これまでの試薬調製の試料を使った試験結果と同様の結果を示したことが確認された。

## (5) まとめ

多成分系フッ化物の酸化物転換試験結果のまとめを表 3.2.3-1 に示す。

燃料集合体の構成材料の主要成分である Fe と Zr のフッ化物が共存しても、各々の単体フッ化物の熱天秤試験の結果と同様に、各々個別に酸化物転換されることを確認した。また、 $\text{CaF}_2$  及び  $\text{SrF}_2$  等のアルカリ土類金属のフッ化物は、単体フッ化物としては酸化物転換が困難であったのに対し、Fe や Zr と共存することで複合酸化物 ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{SrZrO}_3$ ) を生成することで、酸化物転換反応が促進されることが分かった。また、生成した複合酸化物は 1200℃において熱的に安定であり、水へ難溶性であることも確認された。

模擬デブリをフッ化処理した際のフッ化炉実残渣は、主要成分が  $\text{FeF}_3$  及び  $\text{ZrF}_4$  であり、その酸化物転換挙動は、フッ化物試薬を混合した試料を用いた試験と同様であることを確認した。

## 参考文献

- [1] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 28 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」成果報告書 (平成 29 年 3 月)
- [2] 日立GEニュークリア・エナジー株式会社、平成 16～19 年度文部科学省革新的原子力システム技術開発公募事業「フッ化技術を用いた次世代高経済性再処理法に関する技術開発」総合報告書 (平成 20 年 3 月)
- [3] J. C. Warf, W. D. Cline, R. D. Tavebaugh, “Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides”, *Anal. Chem.*, vol.26, pp.342-346 (1954)
- [4] R. H. Powell, O. Menis, “Separation of fluoride from inorganic compounds by pyrolysis”, *Anal. Chem.*, vol.30, pp.1546-1549 (1958)



表 3. 2. 3-1 多成分フッ化物の酸化物転換試験結果

項目		試薬試験① FeF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub>	試薬試験② FeF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub> -CsF- SrF <sub>2</sub> -NdF <sub>3</sub>	試薬試験③ FeF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub>	フッ化炉残渣試験 FeF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub>
試験 条件	温度条件	昇温 10°C/min⇒温度保持 1200°C×3h			
	導入ガス	0. 3atm-H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>			
残渣 形態	主要化学 形態 (X線 回折)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub> SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> SrZrO <sub>3</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CaZrO <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub>
酸化物 転換率	フッ素含有 率より	99. 9%	99. 9%	99. 6%	99. 9%

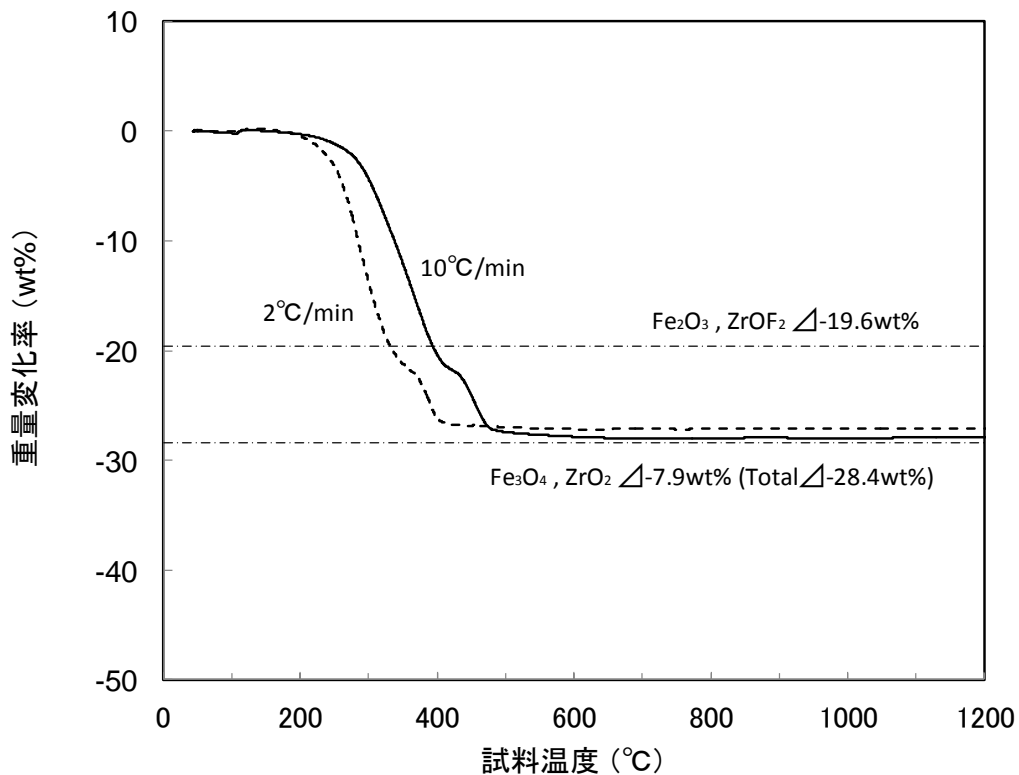


図 3. 2. 3-1 試薬試験①の昇温熱天秤結果



図 3.2.3-2 試薬試験①の転換処理前後の外観及び酸化物転換率

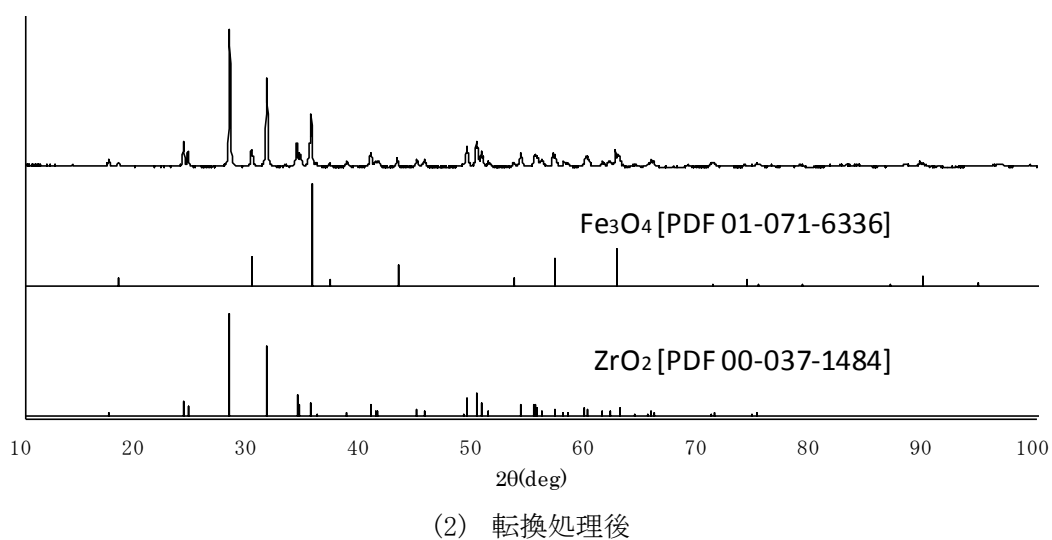
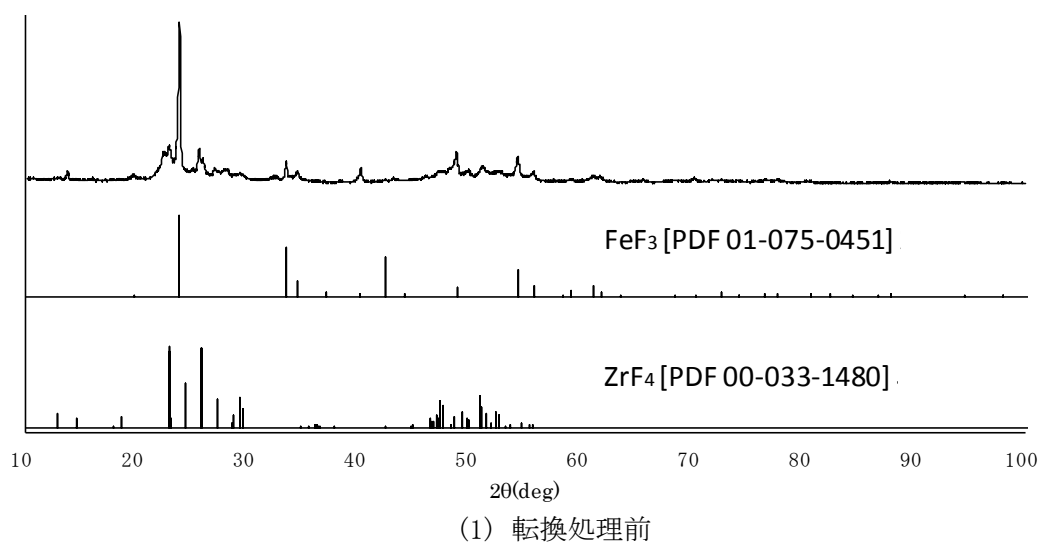


図 3.2.3-3 試薬試験①の転換処理前後の X 線回折結果

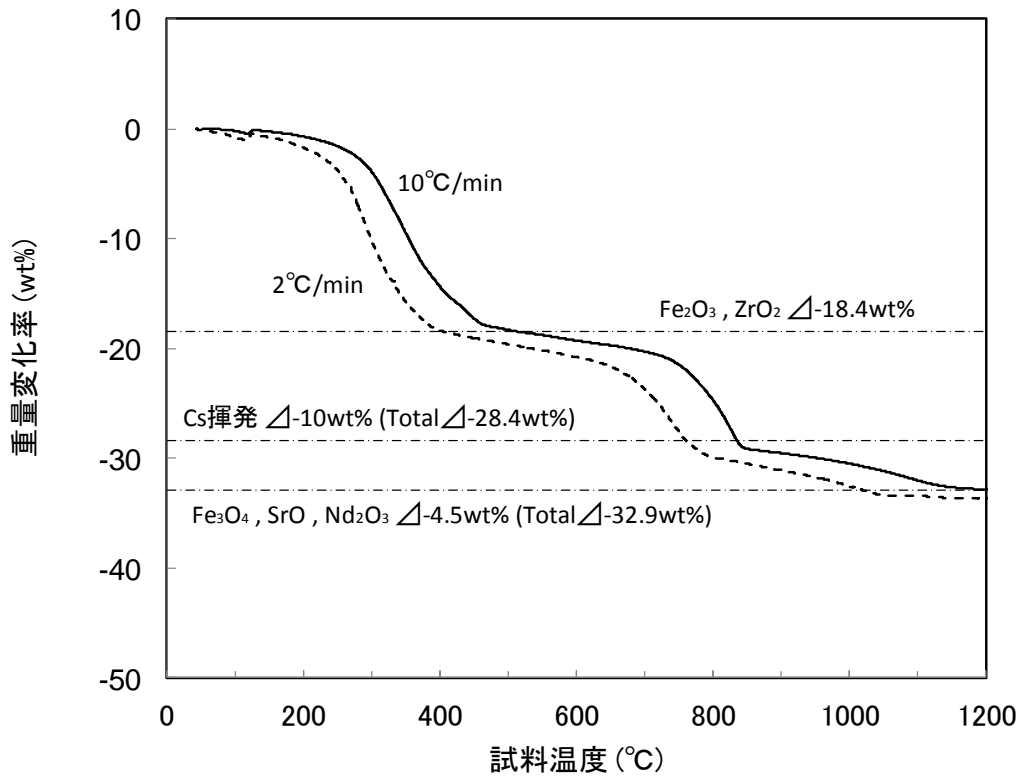
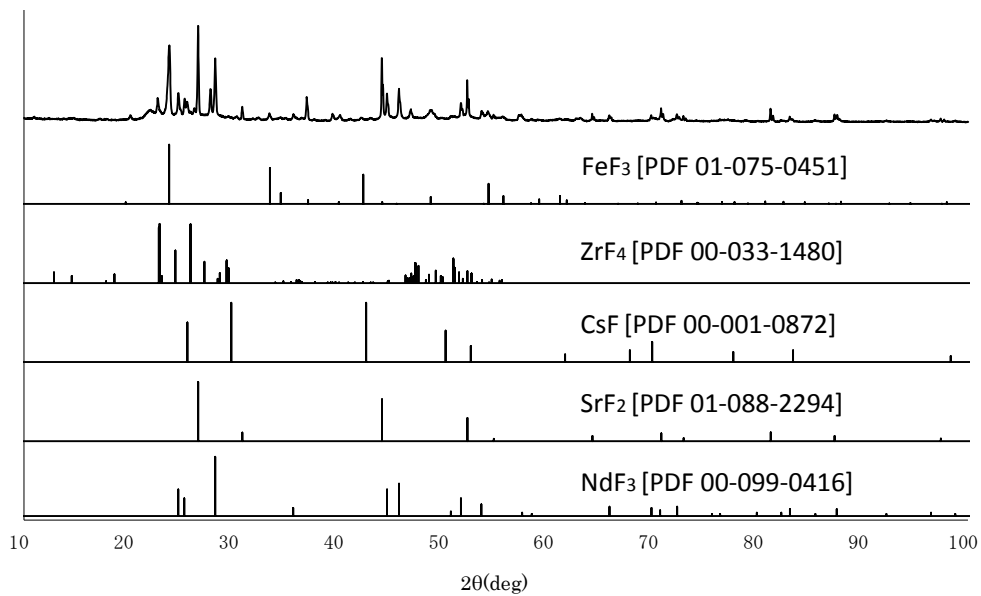


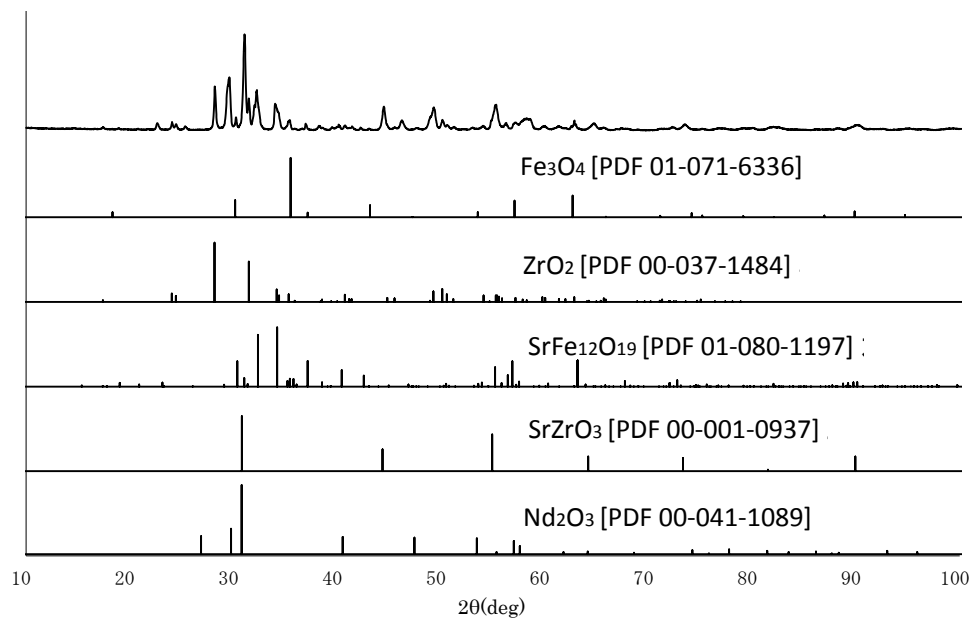
図 3. 2. 3-4 試薬試験②の昇温熱天秤結果



図 3. 2. 3-5 試薬試験②の転換処理前後の外観及び酸化物転換率



(1) 転換処理前



(2) 転換処理後

図 3. 2. 3-6 試薬試験②の転換処理前後の X 線回折結果

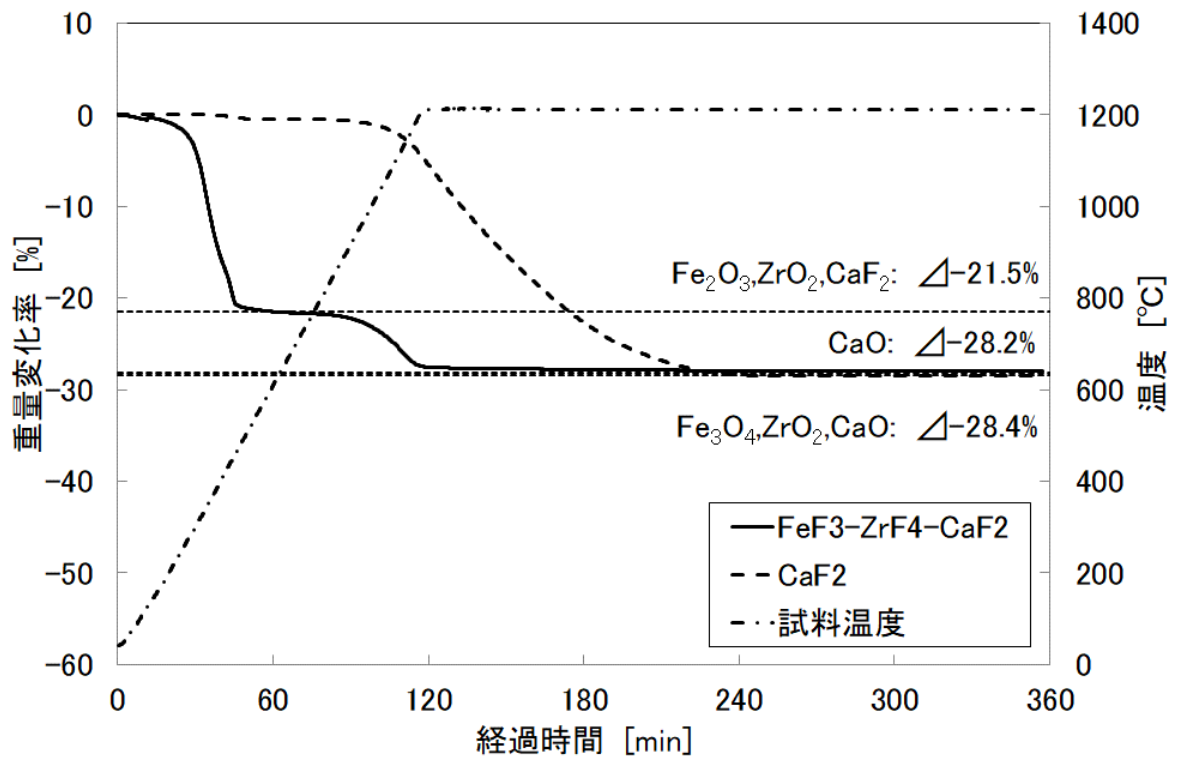
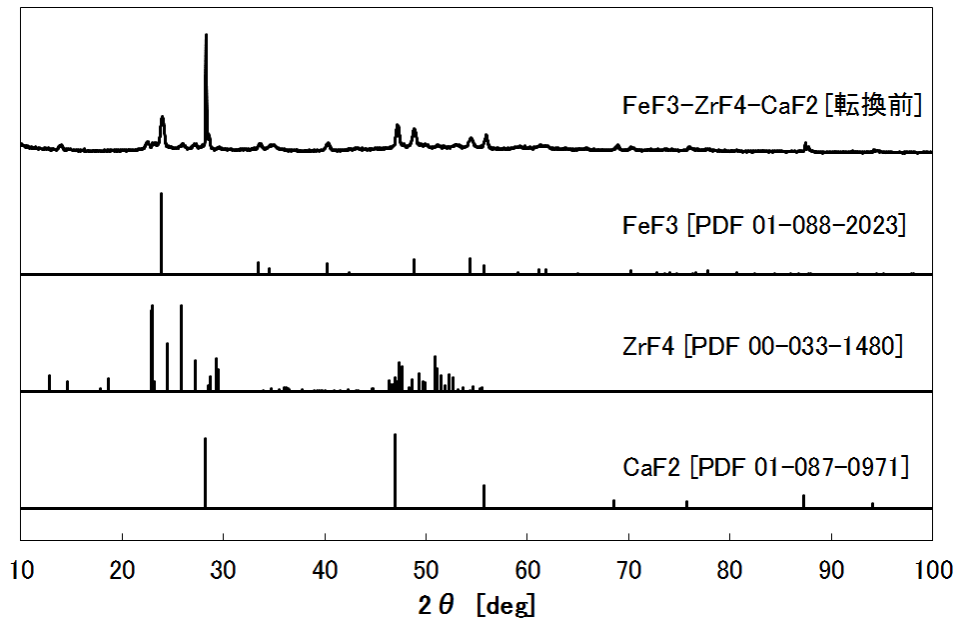


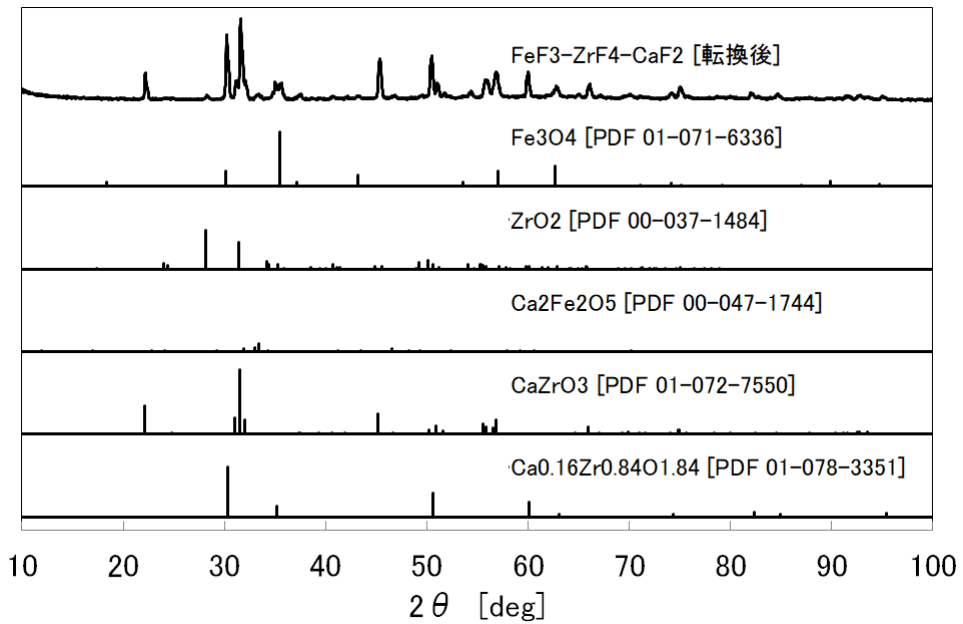
図 3.2.3-7 試薬試験③の定温熱天秤結果



図 3.2.3-8 試薬試験③の転換処理前後の外観及び酸化物転換率



(1) 転換処理前



(2) 転換処理前

図 3.2.3-9 試薬試験③の転換処理前後の X 線回折結果

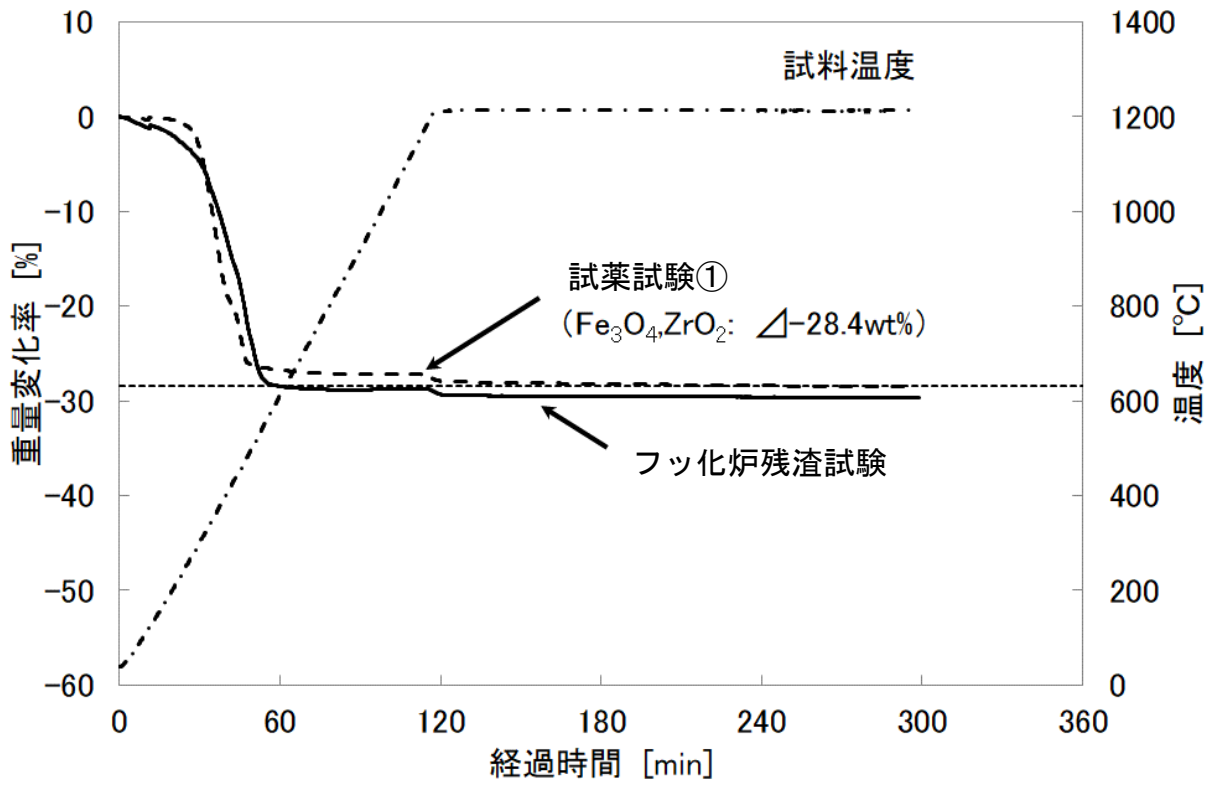
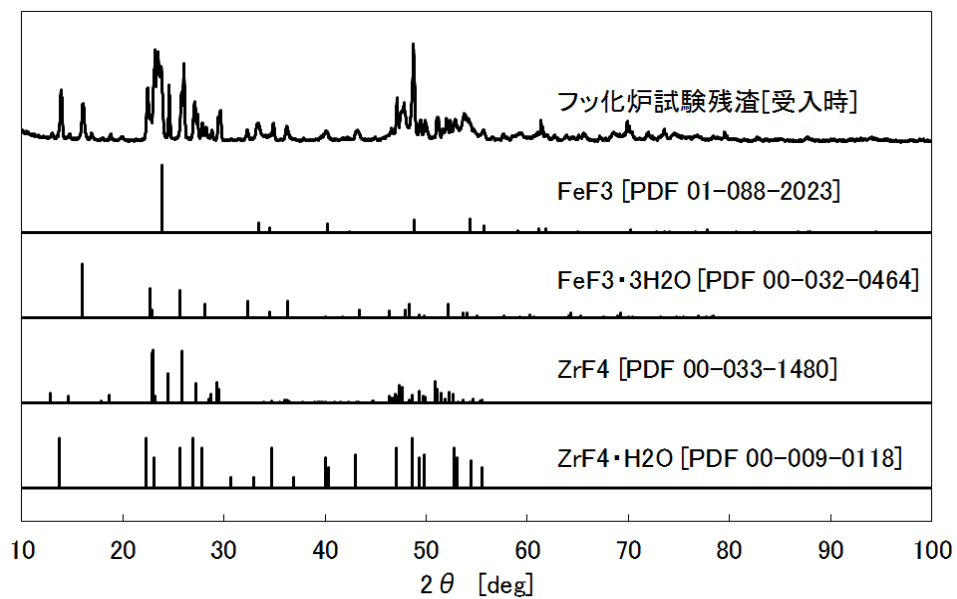


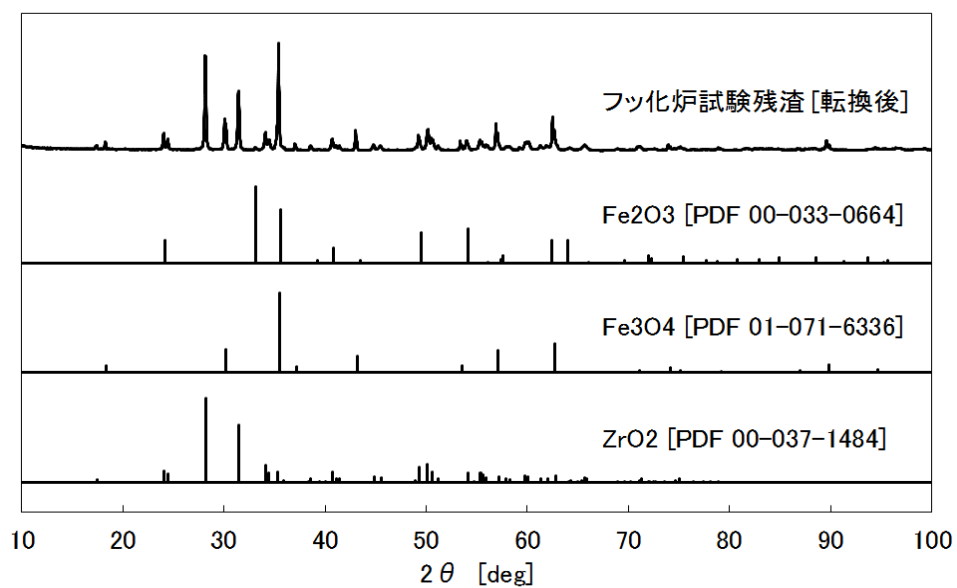
図 3. 2. 3-10 フッ化炉残渣試験における定温熱天秤結果



図 3.2.3-11 フッ化炉残渣試験における転換処理前後の外観及び酸化物転換率



(1) 転換処理前 (受入時)



(2) 転換処理後

図 3.2.3-12 フッ化炉残渣試験における転換処理前後の X 線回折結果



### 3.2.4 まとめ (H29)

酸化物転換試験結果のまとめを表 3.2.4-1 に示す。

燃料デブリをフッ化処理した際に、不揮発性残渣として残留するフッ化物を対象に高温加水分解法による酸化物への転換挙動を調査した。

対象とした 7 成分 (NaF、KF、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、FeF<sub>3</sub>、AlF<sub>3</sub>、ZrF<sub>4</sub>) を基本に、熱天秤及びボート炉による試験を行って、単体毎及び多成分混合系による酸化物転換挙動データを取得した。その結果、容易に酸化物転換されるフッ化物、酸化物転換されずに揮発するフッ化物、熱的に安定で酸化物転換が困難なフッ化物に分類された。また、熱的に安定で酸化物転換が困難なフッ化物である CaF<sub>2</sub> 及び SrF<sub>2</sub> について、Fe または Zr との共存によって、複合酸化物に転換されることを明らかにした。

以上のように、残渣フッ化物から酸化物への転換反応に関する基礎データを蓄積した。今後は、さらにデブリ処理全体のプロセス最適化に資するデータの拡充が望まれる。

表 3.2.4-1 酸化物転換試験のまとめ

元素	酸化物転換反応
NaF、KF	融点付近で揮発する (800~1000℃)。
FeF <sub>3</sub> 、ZrF <sub>4</sub> 、MgF <sub>2</sub> 、AlF <sub>3</sub>	全量が酸化物に転換される (400~1000℃)。
CaF <sub>2</sub> (SrF <sub>2</sub> )	単体では熱的に安定で全量を酸化物転換するのは困難だが、Fe または Zr との共存によって、複合酸化物に転換される (1200℃)。

### 3.3 熱力学的評価（再委託先：東北大学）

#### 3.3.1 試験方法の検討（H25）

フッ化基礎挙動評価試験の計画・準備として、U/Zr比を変えた $UO_2$ - $ZrO_2$ 固溶試料組成、U-Zr-O系状態図からの加熱処理方法、MAやFPを添加した模擬デブリ試料の調製方法等、模擬デブリ調製法の検討を実施した。

1986年に発生した米国スリーマイルアイランド原発事故では、燃料デブリについて分析している。圧力容器中央部に厚さ1.2mの漏斗状の炉心溶融領域があり、溶融後固化した（U、Zr） $O_2$ 混合酸化物が存在していた。混合酸化物についてはU濃度が高い部分とZr濃度が高い部分の2つの相が混在しており、溶融燃料が徐冷されたことを示していた。周辺及び下部には未溶融の燃料があった。また、ニッケル基合金やステンレス製部品が低温にて溶融し、ジルカロイ被覆管と反応して、Zr-Fe-NiやZr-Fe-Crといった合金相を炉心下部に形成していた。この溶融合金相中に $UO_2$ 燃料が溶解し、金属Zrにより還元されて生成した金属U、U-Zr(O)合金相も存在していた。炉心下部からのデブリでは、 $U_3O_8$ 相は検出されず、燃料内部が還元雰囲気であったことが分かる。さらに、FPについては、高温にて溶融した燃料では、合金相中に濃縮され、未溶融のデブリでは酸化物相に留まっていた。

まず、 $UO_2$ - $ZrO_2$ 系について検討する。 $UO_2$ は螢石型結晶構造をとるが、 $ZrO_2$ は立方晶、斜方晶、正方晶をとるので、温度、組成によりいくつかの相が存在する。図3.3.1-1にCohenらの $UO_2$ - $ZrO_2$ 擬二元系状態図を示す[1]。炉心内部に $UO_2$ 及び $ZrO_2$ が高温で共存する場合には、 $UO_2$ - $ZrO_2$ 固溶体を形成し、それが急冷されるとその組成の固溶体がデブリに残る。また、 $UO_2$ - $ZrO_2$ 固溶体が徐々に冷却されると、例えば $UO_2$ - $ZrO_2$ の1対1固溶体であれば、1700℃を下回った辺りから状態図のように $UO_2$ が多い面心立方相と $ZrO_2$ が多い正方晶の2つの固溶体に相分離し、デブリでは混合相となる。混合相における面心立方相と正方晶の割合は、 $UO_2$ と $ZrO_2$ の比率に依存する。一方、 $UO_2$ に比べ、 $ZrO_2$ 濃度が高い場合は、正方晶が主になる場合や、正方晶と単斜晶の混合の場合、単斜晶の場合が生じる。このため、海水中への核分裂生成物及び燃料成分の溶解や、さらにはデブリ処理において硝酸等への溶解性に影響することを考慮する必要がある。

次に、燃料デブリが高温あるいは海水等に接触した場合、 $ZrO_2$ は単斜晶から正方晶へ変化する。一方、U酸化物は温度及び雰囲気により大きく相変化する。図3.3.1-2にU-O二元系状態図を示す[2]。U酸化物としては、 $UO_2$ 、 $U_4O_9$ 、 $U_3O_8$ 、 $UO_3$ が存在する。 $UO_2$ は高温領域において酸素不定比性が現れ、 $UO_{2-x}$ 及び $UO_{2+x}$ といった酸化物を生成する。このため、使用済燃料中の核分裂生成物（FP）のうち、Ⅱ価、Ⅲ価及びⅣ価の金属イオンは $UO_2$ と反応して固溶体を生成する。このことは、FPが増加しても、燃料構造自体は大きく変わらないことを意味している。

$UO_2$ とⅡ価及びⅢ価、Ⅳ価をとる核分裂生成物（FP）との反応に関しては、以下のことが分かっている。

- 1) Ⅱ価元素は固溶体を生成するものの、低い固容量である。
- 2) Ⅲ価元素は固溶体を生成し、高い溶解度を示す。
- 3) Ⅳ価元素は $UO_2$ と全率固溶する。

一方、高速炉においてはSUS製被覆管が使用されており、事故時においては還元雰囲気では金属Feと $UO_2$ との反応、酸化雰囲気では $U_3O_8$ とFeO、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ 等とのフッ化反応について考慮する必要がある。

以上を総括すると、燃料デブリが原子炉内において高温及び海水等との接触により酸化されてできる種々の高次酸化物をフッ化の検討対象とすべきことが分かる。

そこで、本試験では還元雰囲気だけでなく酸化雰囲気でも処理された $UO_2$ -Zr試料及び $UO_2$ - $ZrO_2$ 試料のフッ化挙動を調べるとともに、 $UO_2$ - $ZrO_2$ 試料については、 $UO_2$ - $ZrO_2$ 系状態図を基に $ZrO_2$ 濃度を10、50、90mol%とする試料を作製し、各々の試料についてフッ化挙動を調べた。また、高速炉への対応については、 $UO_2$ と金属FeやFe酸化物等を用いたフッ化試験を行い、反応挙動を調べた。

#### 参考文献

- [1] I. Cohen, B. E. Schaner, “A metallographic and X-ray study of the  $UO_2$ - $ZrO_2$  system”, J. Nucl. Mat., vol.9, pp.18-52 (1963)
- [2] C. Gueneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman, “Thermodynamic assessment of the uranium-oxygen system”, J. Nucl. Mat., vol.304, pp.161-175 (2002)

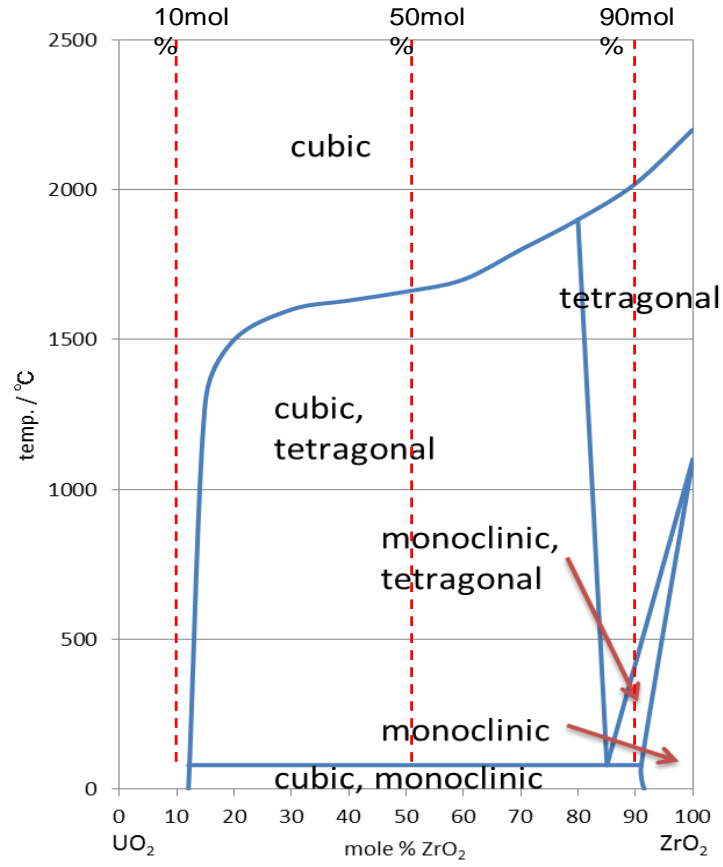


图 3.3.1-1  $UO_2-ZrO_2$  拟二元系状态图

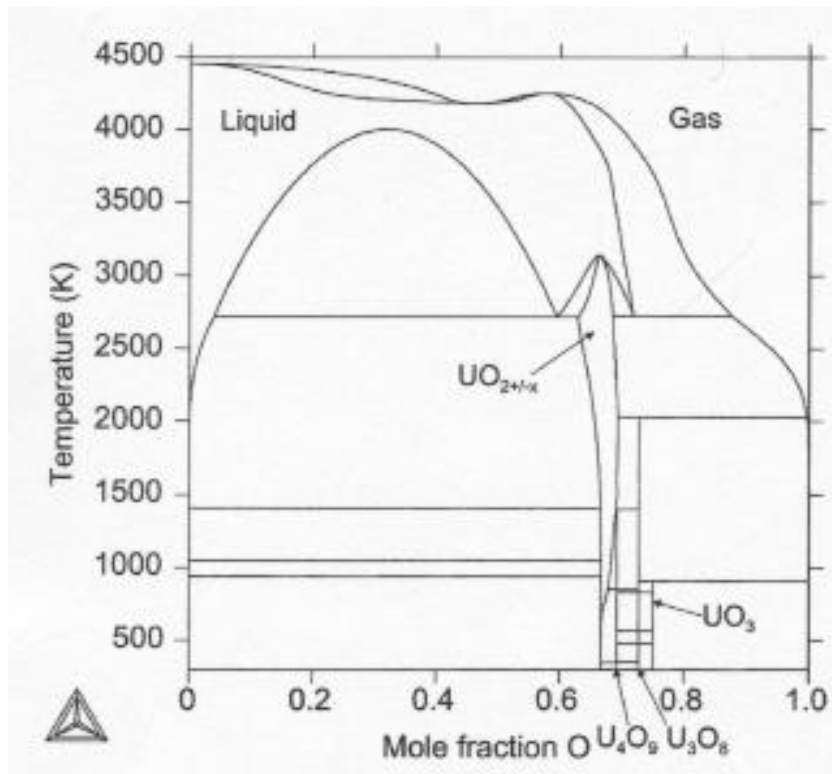


图 3.3.1-2 U-O 二元系状态图

### 3.3.2 試験準備 (H25)

Zrの酸化物のフッ化反応及び模擬デブリとフッ化剤の反応条件を検討して、模擬デブリのフッ化反応解析の準備を行い、フッ化試験装置として、反応装置、真空-ガス置換システム、フッ素ガス供給設備を整備した。フッ化試験装置には中央部にニッケル製反応管と加熱するための開閉式電気炉があり、フッ素ポンプから、反応管までガス供給ラインを通じてマスフローコントローラーにより一定量の反応ガスを反応管内部へ送ることができる。流量計は耐食性の5800シリーズを使用した。実験では、付属する真空ポンプにより系内を真空排気し、その後、アルゴンガス置換する。フッ素は太陽日酸製He-5%F<sub>2</sub>ポンプを使用している。反応後の排ガス系には、フッ素吸着剤としてアルミナを使用し、かつ空気混入を防ぐためにテフロンオイルを入れたトラップを設けた。

次に、フッ化挙動評価試験に必要なグローブボックスを整備した。既存のグローブボックスに同じサイズの拡張部を増設し、内部においてフッ化試験ならびにTG-DTAによるフッ化挙動評価試験を行うことができるようにした。また、購入後10年が経過した脱水及び脱酸素用触媒も交換した。拡張後、アルゴン置換及びAr-10%H<sub>2</sub>ガスを供給して、酸素及び水分とも低レベルで制御できることを確認した。

また、TG-DTA装置の保守、天秤部保護板交換等も同時に実施した。図3.3.2-1にはグローブボックス内に設置しているリガク製TG-DTA装置外観を示した。中央部に試料保持の天秤部が見られる。ここには2本の試料ホルダーが取り付けられており、先端部の白金製の試料及び参照セルと熱電対による示差熱測定と、ホルダー間の位置変化を差動トランスにより検出する重量変化測定を行っている。天秤部の著しく腐食していた保護板及びねじ部分を交換し、装置の性能を確認した。

さらに、Uの定量評価のために、 $\alpha$ 線スペクトル測定システムを構築し、 $\alpha$ 線スペクトロメトリによる放射性核種測定の定量性を評価した。

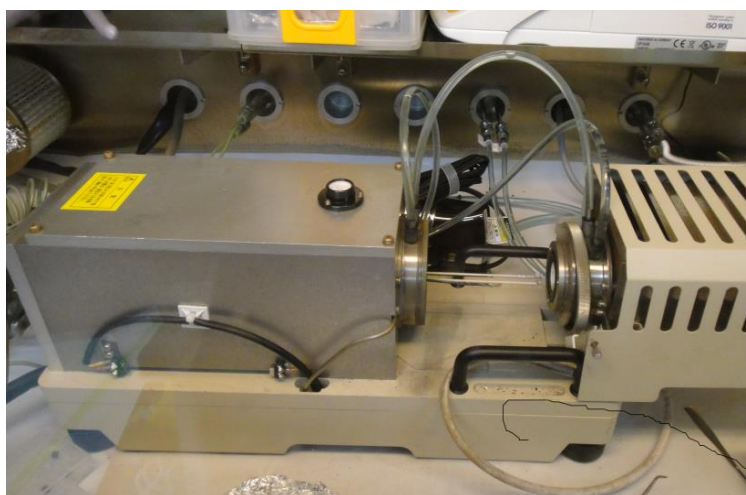


図 3.3.2-1 グローブボックス内の TG-DTA 装置外観

### 3.3.3 熱力学的試験 (H26-H29)

#### 3.3.3.1 U 酸化物と Fe 及び Zr の反応性評価 (H26-H28)

本節では、燃料物質である  $UO_2$  と高速炉用被覆管材料である SUS314L を模擬した Fe、軽水炉用被覆管材料であるジルカロイを模擬した Zr を対象とし、それぞれ  $UO_2$  と Fe 及び  $UO_2$  と Zr との高温における反応性を調べた。原子炉内は不活性雰囲気であるが、重大事故時の炉心においては水素発生によっては還元雰囲気となり、また、外部からの空気導入によっては酸化雰囲気となり得る。そこで、本試験では、 $UO_2$  と Fe あるいは Zr との混合物について、高温での相関係を調べるために、還元雰囲気及び酸化雰囲気において加熱処理を行い、生成物の相関係を XRD により解析した。

##### (1) U 酸化物と Fe の反応

図 3.3.3.1-1 に還元雰囲気において  $UO_2$ -Fe (1:1) 試料を  $1200^{\circ}C$ 、2 時間加熱処理した時の出発物質及び生成物の XRD 分析結果を示す。比較のため、 $UO_2$  及び Fe の文献値の回折パターンも示してある。この結果を見ると、加熱前後においてどちらの試料も同様の回折パターンを示していることが分かる。このことは、 $UO_2$  と Fe の混合物を還元雰囲気において加熱しても、 $1200^{\circ}C$  まではそれぞれの相が安定であることが分かった。

次に、図 3.3.3.1-2 に酸化雰囲気において  $UO_2$ -Fe (1:1) 試料を  $1200^{\circ}C$ 、2 時間加熱処理した時の出発物質及び生成物の XRD 分析結果を示す。加熱前は  $UO_2$  と Fe との各々の回折パターンに相当するピークを示したが、加熱後においてはこれらのピークは消失し、代わって  $U_3O_8$  と  $Fe_2O_3$  の回折パターンを示していることが分かる。このことは、 $UO_2$  と Fe の混合物を酸化雰囲気において加熱した場合、 $UO_2$  と Fe はそれぞれ、次式のようにして酸化されて  $U_3O_8$  と  $Fe_2O_3$  を生成し、かつ  $1200^{\circ}C$  までは酸化された相が安定であることが分かった。



以上の結果から、模擬デブリのフッ化挙動を調べる試験としては、U の場合には、 $UO_2$  と  $U_3O_8$  について、また、Fe の場合には、金属 Fe 及び種々の Fe 酸化物についてフッ化試験を行うこととした。フッ化試験としては TG-DTA 試験を行い、必要に応じてフッ化炉を用いた Fe のバルク試験を行い、生成相を調べ、TG-DTA 試験の結果と比較して、フッ化挙動を評価した。

##### (2) U 酸化物と Zr の反応

燃料物質である  $UO_2$  と軽水炉用被覆管材料であるジルカロイを模擬した Zr を対象とし、 $UO_2$  と Zr との反応性を調べた。本試験では、 $UO_2$  と Zr との混合物の他、 $UO_2$  と  $ZrO_2$  との混合物について、高温での相関係を調べるために、還元雰囲気及び酸化雰囲気において加熱処理を行い、生成物の相関係を XRD により解析した。

図 3.3.3.1-3 (a) に出発物質の XRD 分析結果を示す。比較のため、 $UO_2$  及び Zr の文献値の回折ピーク位置も示してある。図 3.3.3.1-3 (b) は還元雰囲気において  $UO_2$ -Zr (1:1) 試料を  $1200^{\circ}C$ 、2 時間加熱処理した時の生成物の XRD である。両者を比較すると加熱前後においてど

これらの試料も同様の回折パターンを示していることが分かる。このことから、UO<sub>2</sub>と Zr の混合物を還元雰囲気において加熱しても、1200℃まではそれぞれの相が安定であることが分かった。

次に、図 3.3.3.1-3 (c) に酸化雰囲気において UO<sub>2</sub>-Zr (1:1) 試料を 1200℃、2 時間加熱処理した時の出発物質及び生成物の XRD 分析結果を示す。同様に図 3.3.3.1-3 (a) と比較すると、加熱前には UO<sub>2</sub> と Zr の回折パターンに帰属できるピークがあったが、加熱後においては、これらのピークは消失し、代わって U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と ZrO<sub>2</sub> の回折パターンを示していた。このことから、UO<sub>2</sub>と Zr の混合物を酸化雰囲気において加熱した場合、UO<sub>2</sub>と Zr はそれぞれ、式 3-1 及び式 3-3 のようにして酸化されて U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>と ZrO<sub>2</sub>を生成し、かつ 1200℃までは U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>と ZrO<sub>2</sub>が安定であることが分かった。

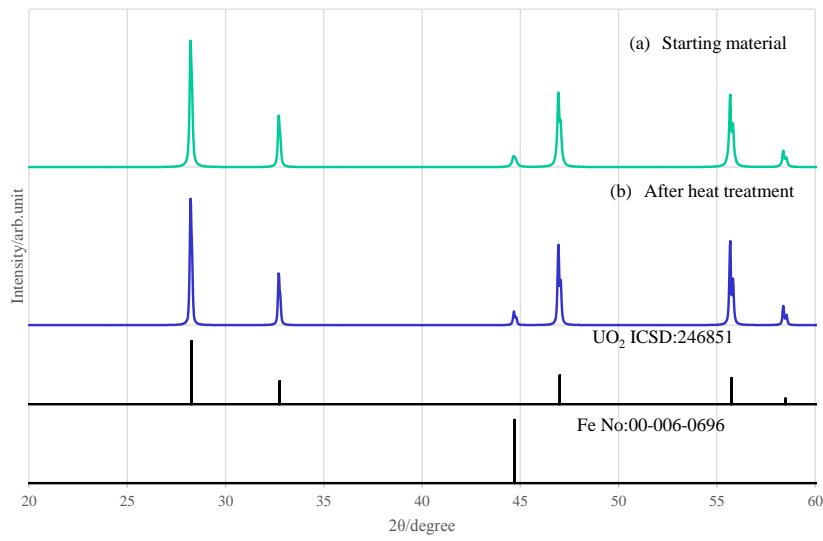


さらに、UO<sub>2</sub>-Zr 試料の加熱処理における加熱時間の影響を調べた。図 3.3.3.1-4 に Ar 雰囲気において UO<sub>2</sub>-Zr (1:1) 試料を 1200℃、加熱時間を 1 時間、2 時間、4 時間として加熱処理した時の出発物質及び生成物の XRD 分析結果を示す (縦軸：相対強度、横軸：2θ/degree)。1 時間加熱後の試料 (b) では出発物質 (a) である UO<sub>2</sub>がそのまま存在しているが、金属 Zr である α-Zr 相は消失している。さらに、Zr が酸化された形態の ZrO や m-ZrO<sub>2</sub>、t-ZrO<sub>2</sub>が生成され、UO<sub>2</sub> の固溶体が確認された。これらは、Ar ガス中に存在する 0.1ppm 未満の酸素によって酸化されていることを示している。微量の酸素が存在する 1200℃の条件では、UO<sub>2</sub>の中に Zr が溶け込み、固溶体を作成していると考えられる。また、2 時間加熱後試料 (c) は、(b) で確認された ZrO が消失し、m-ZrO<sub>2</sub>や t-ZrO<sub>2</sub>が成長していることが分かる。また、(b) で確認された UO<sub>2</sub>の固溶体の他、さらにピーク位置が異なる UO<sub>2</sub> (図中では UO<sub>2.s.s.2</sub>と表記。) も確認された。これらのことから、加熱時間 1 時間よりも酸化が進行していることが分かる。最後に、4 時間加熱後試料 (d) では UO<sub>2</sub>は消失し、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>や各々の UO<sub>2</sub>の固溶体へと変化している。また、m-ZrO<sub>2</sub>や t-ZrO<sub>2</sub>の成長も見られていることから、さらに酸化が進行していると言える。

最後に、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:9) 試料について、加熱処理後の酸化処理の影響について調べた。図 3.3.3.1-5 に Ar 雰囲気において UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:9) 試料を 1200℃、1 時間加熱処理した後、さらに空气中で 1000℃、1 時間加熱処理した時の XRD 分析結果を示す (縦軸：相対強度、横軸：2θ/degree)。Ar 雰囲気での 1 時間加熱後試料 (a) では m-ZrO<sub>2</sub>がメインの相であり、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>や UO<sub>2</sub>の固溶体が確認された。(a) の試料をさらに酸化処理した (b) では、m-ZrO<sub>2</sub>には変化は見られなかったが、UO<sub>2</sub>の固溶体は消失し、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のピークの成長が見られたことから、次式のように固溶相の U が酸化されて、別相になったと考えられる。

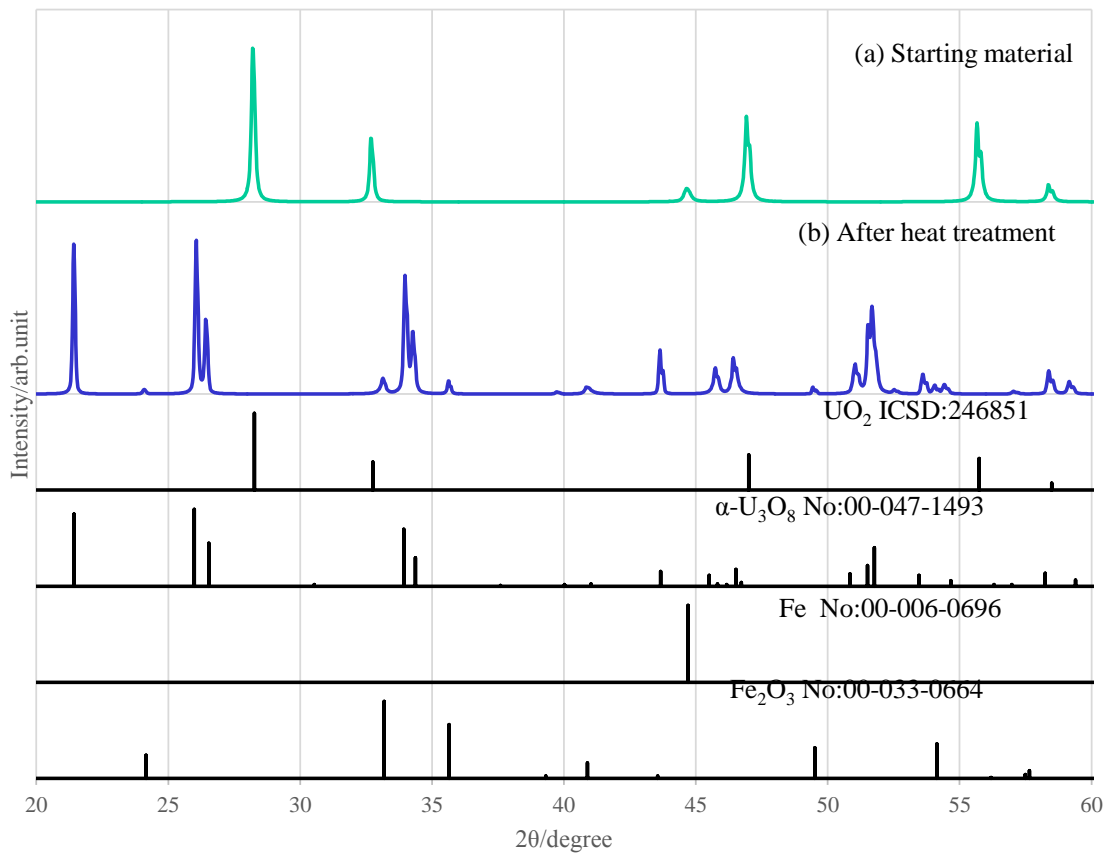


以上の結果から、模擬デブリのフッ化挙動を調べる試験としては、UO<sub>2</sub>-Zr 試料の場合には、Ar 雰囲気において加熱時間を変えて調製した試料についてフッ化試験を行うこととし、また、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:9) の場合には、加熱処理後に酸化処理を行った試料についてフッ化試験を行うこととした。フッ化試験としては TG-DTA 試験を行い、フッ化挙動を評価した。



※試験条件:Ar+10% $H_2$ 、1200°C、2h

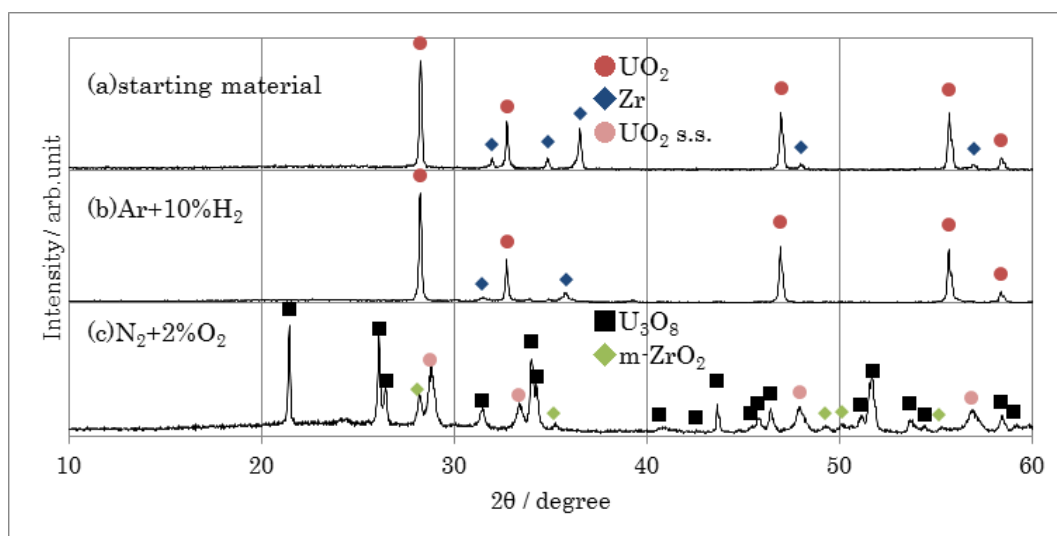
図 3.3.3.1-1  $UO_2-Fe$  (1:1) 試料の還元雰囲気加熱処理前後の XRD 分析結果



※試験条件:Ar+2% $O_2$ 、1200°C、2h

図 3.3.3.1-2  $UO_2-Fe$  (1:1) 試料の酸化雰囲気加熱処理前後の XRD 分析結果

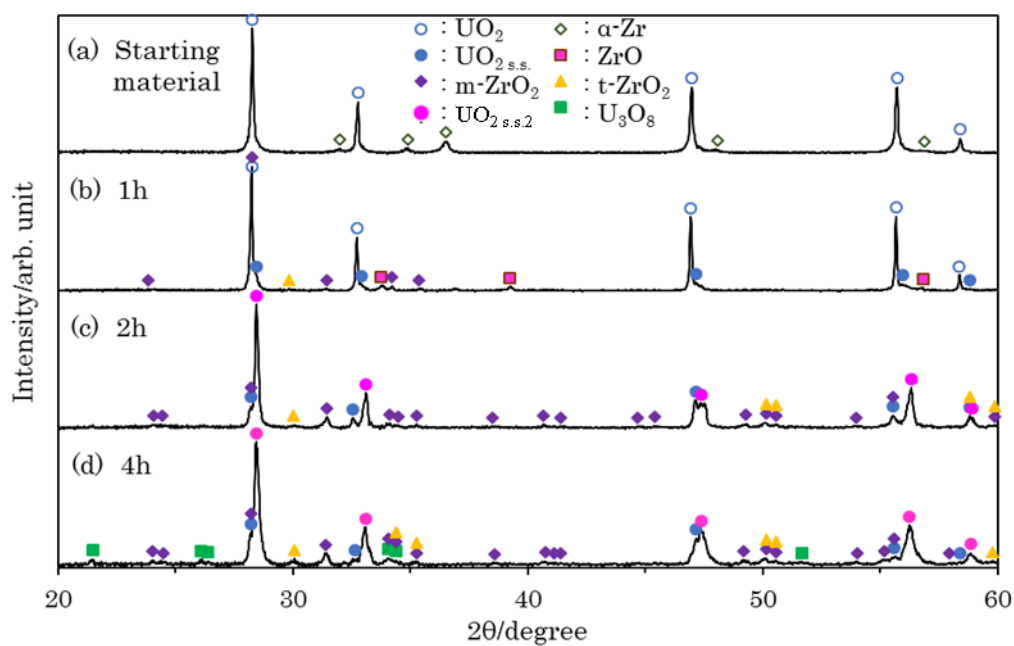




※ (a) 加熱処理前、 (b) 還元雰囲気加熱処理: Ar+10% $H_2$ 、1200°C、2h、

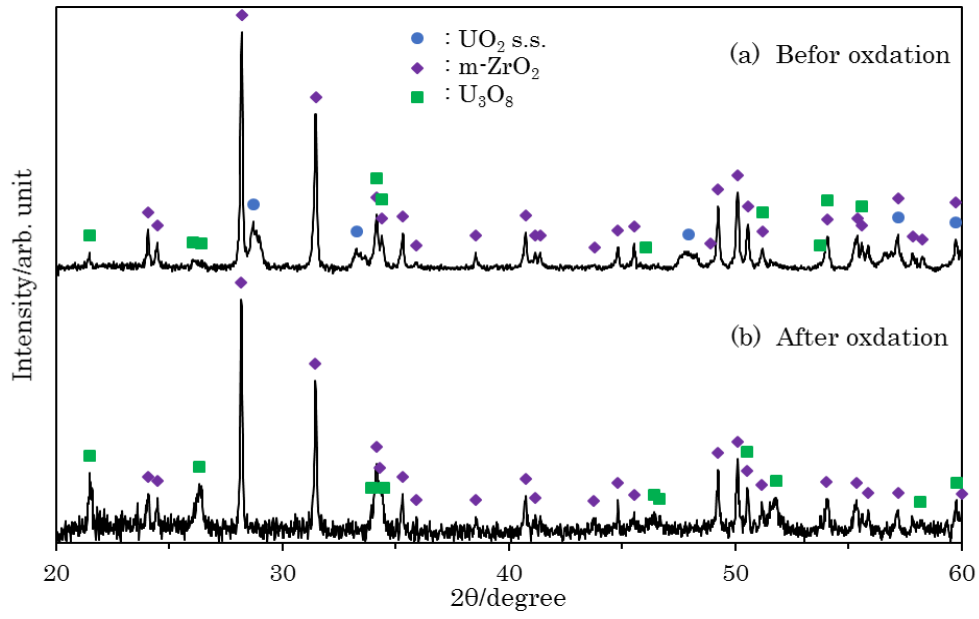
(c) 酸化雰囲気加熱処理:  $N_2+2\%O_2$ 、1200°C、2h

図 3.3.3.1-3  $UO_2-Zr$  (1:1) 試料の還元及び酸化雰囲気加熱処理前後の XRD 分析結果



※試験条件: (a) starting material、 (b) 1h、 (c) 2h、 (d) 4h

図 3.3.3.1-4  $UO_2-Zr$  (1:1) 試料の Ar 雰囲気加熱処理における加熱時間の影響



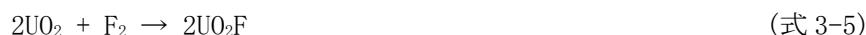
※試験条件: (a) Ar、1200°C、1h で加熱処理、 (b) 空気雰囲気、1000°C、1h でさらに酸化処理

図 3. 3. 3. 1-5  $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (1:9) 試料の Ar 雰囲気加熱処理及び酸化処理後の XRD 分析結果

### 3.3.3.2 F<sub>2</sub>雰囲気におけるU酸化物の熱天秤試験 (H26)

#### (1) UO<sub>2</sub>のフッ化試験

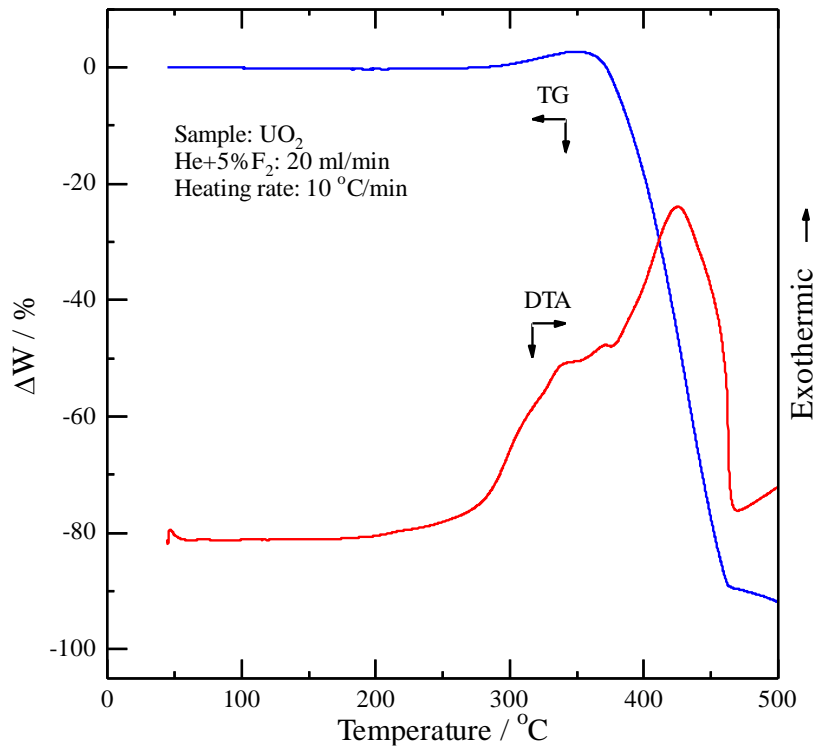
UO<sub>2</sub>のF<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定結果を図3.3.3.2-1に示す。試料は15mg、He-5%F<sub>2</sub>の流量は30ml/minで、昇温速度10°C/minの条件であった。250°Cまでは緩やかに重量が増加しているが、250°C付近で発熱を伴う重量増加が見られた。その後、300°C付近で小さな吸熱ピークが見られた後、大きな発熱を伴う急激な重量減少が起こり、試料はすべて揮発していた。附着水等の蒸発による重量減少は見られなかった。UO<sub>2</sub>とF<sub>2</sub>との反応については、次式のような反応が考えられる。UO<sub>2</sub>のUはIV価であり、これから、順次V価、VI価へと酸化され、最後に酸素とフッ素が置換されてUF<sub>6</sub>を生成し、揮発したものと考えられる。従って、F<sub>2</sub>が共存すれば、UO<sub>2</sub>からUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>を生成することは可能であるものの、Puトラップとして考えられている150°C付近では、フッ化反応が進行せず、250°C付近までの温度が必要となる。



#### (2) U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のフッ化試験

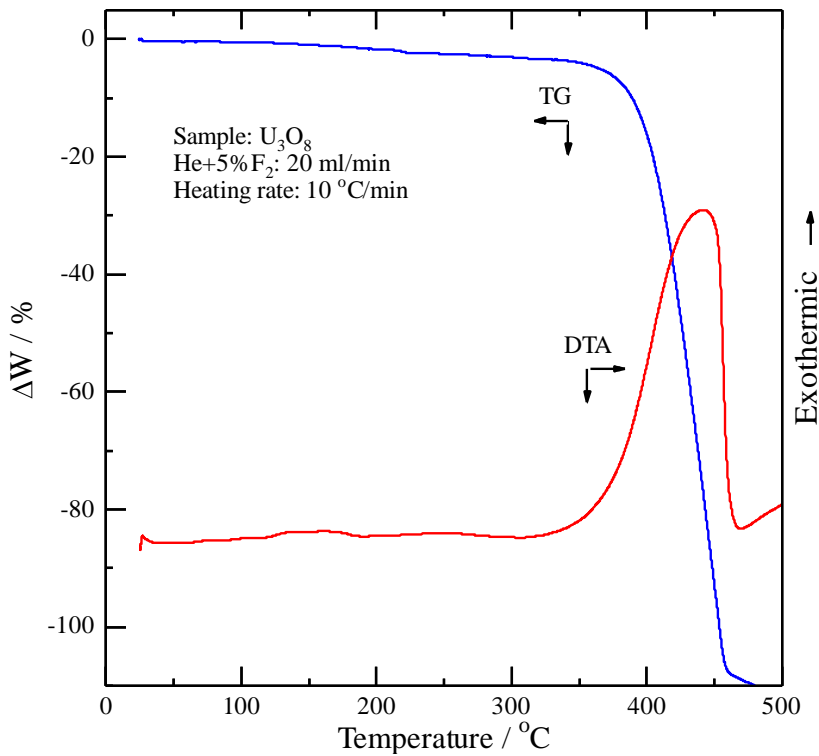
次に、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のF<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定結果を図3.3.3.2-2に示す。試料量、試験条件はUO<sub>2</sub>試験と同一である。ここでは、UO<sub>2</sub>のフッ化の際に見られたような250°C付近での重量増加は見られなかった。その後、350°C付近で大きな発熱を伴う急激な重量減少が起こり、試料はすべて揮発した。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>とF<sub>2</sub>との反応については、次式のような反応が考えられる。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のU平均原子価はV価とVI価の間にあるが、重量曲線上では、VI価へと酸化による重量増加は特に見られない。従って、酸素とフッ素の置換が進行し、UF<sub>6</sub>を生成し、揮発したものと考えられる。





※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 2-1 UO<sub>2</sub> 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果



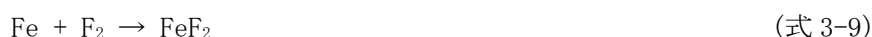
※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 2-2 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果

### 3.3.3.3 F<sub>2</sub>雰囲気におけるFe及びFe酸化物の熱天秤試験 (H26)

#### (1) 金属Feのフッ化試験

原子炉の圧力容器やその他構造材として使用されている鋼の主成分であるFeについて、フッ化反応挙動を調べた。ここでは、金属Fe及びそれが種々の条件下で生成され得るFe酸化物を対象とした。図3.3.3.3-1に金属FeのF<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定結果を示す。試料は10mg、He-5%F<sub>2</sub>の流量は30ml/minで、昇温速度10°C/minの条件であった。200°C付近から350°Cまでは緩やかに重量が増加しているが、350°C付近からさらに急激な重量増加が見られ、500°Cでは90%に達していた。また、200°C及び400°C付近に発熱反応のピークが見られたものの、試料重量は減少せず、増加していた。付着水等の蒸発による重量減少は見られなかった。FeとF<sub>2</sub>との反応については、次式のような反応が考えられる。FeF<sub>2</sub>のFeの原子価はⅡ価であり、この時の重量増加の計算値は68.04%である。また、Ⅲ価のFeF<sub>3</sub>を生成する場合の重量増加は102.06%となる。従って、TG-DTAの結果からは、400°C付近まででFeF<sub>2</sub>が生成し、その後、さらにフッ化反応が進行してFeF<sub>3</sub>を生成したと考えられる。



#### (2) ウスタイト (FeO) のフッ化試験

次に、金属Feの代わりにFeOを用いて同様の試験を行った。FeOのF<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定結果を図3.3.3.3-2に示す。実験条件はFe試験と同一である。まず、250°Cまでは顕著な重量変化は見られなかった。その後、300°C付近より小さな吸熱ピークとともに、急激な重量増加が起こり、500°Cでは13%に達した。FeOとF<sub>2</sub>との反応については、FeF<sub>2</sub>及びFeF<sub>3</sub>を生成する次式のような反応が考えられる。この場合、フッ化物が酸化物より安定であり、酸素が放出される。FeF<sub>2</sub>生成における重量増加の計算値は30.62%であり、FeF<sub>3</sub>を生成する場合の重量増加は57.06%となる。500°Cまでの重量増加は13%程度であり、FeF<sub>2</sub>を生成するものの、FeF<sub>3</sub>の生成には至っておらず、金属Feのフッ化と比べると、FeOが安定であり、フッ化反応が抑制されていることが分かる。



#### (3) マグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) のフッ化試験

ここでは、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を試料に用いて、上記と同様にF<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定を行った。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のF<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定結果を図3.3.3.3-3に示す。実験条件はこれまでと同一である。300°C付近より発熱を伴う緩やかな重量増加が見られた。その後、400°C付近より発熱を伴う急激な重量増加が見られ、500°Cでは23%程度となった。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のフッ化物生成反応としては、次式のようなものが考えられる。それぞれの重量増加の計算値は21.60%及び46.22%であり、実験値と比較すると、500°Cにおいては、FeF<sub>2</sub>を生成したと考えられる。



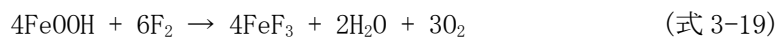
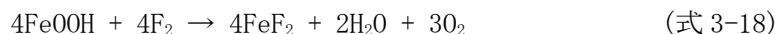
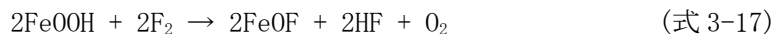
#### (4) ヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) のフッ化試験

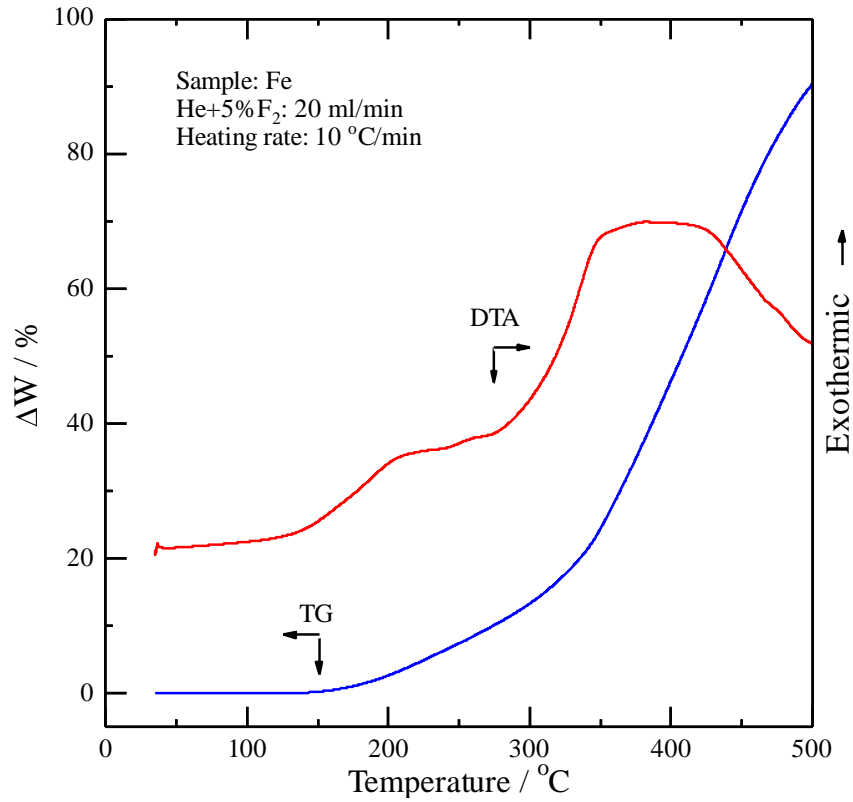
ここでは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を試料に用いて、上記と同様に  $\text{F}_2$  雰囲気における TG-DTA 測定を行った。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の  $\text{F}_2$  雰囲気における TG-DTA 測定結果を図 3.3.3.3-4 に示す。実験条件はこれまでと同一である。熱量変化曲線は低温でははっきりしていないが、 $350^\circ\text{C}$  付近より発熱を伴う急激な重量増加が見られ、 $500^\circ\text{C}$  では 17% 程度となった。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のフッ化物生成反応としては、次式のようなものが考えられる。それぞれの重量増加の計算値は 17.53% 及び 41.18% であり、実験値と比較すると、 $500^\circ\text{C}$  における 17% の重量増加と対応しており、 $\text{FeF}_2$  を生成したものと考えられる。



#### (5) ゲイサイト ( $\text{FeOOH}$ ) のフッ化試験

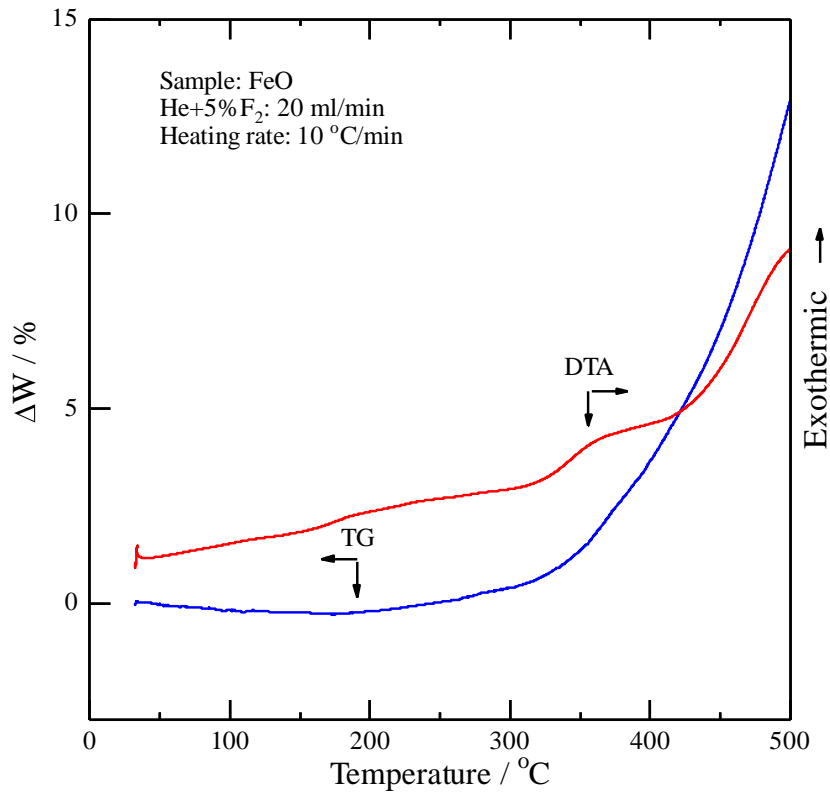
最後に、金属 Fe が海水等へ溶解し、水酸化物イオンと反応して  $\text{FeOOH}$  を生成した場合を想定し、 $\text{FeOOH}$  を試料に用いて、上記と同様に  $\text{F}_2$  雰囲気における TG-DTA 測定を行った。 $\text{FeOOH}$  の  $\text{F}_2$  雰囲気における TG-DTA 測定結果を図 3.3.3.3-5 に示す。実験条件はこれまでと同一である。まず、常温から急激な発熱を伴う急激な重量増加が見られ、およそ 10% の重量増加で緩やかになった。その後、 $250^\circ\text{C}$  付近より発熱を伴う急激な重量増加が見られ、 $500^\circ\text{C}$  では 26% 程度となった。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のフッ化物生成反応としては、次式のような 3 つの反応が考えられる。最初の反応はフッ化物ではなく、酸素の一部がフッ素に置換したオキシフッ化物の生成である。それぞれの重量増加の計算値は 2.25%、10.56%、27.00% である。実験値と比較すると、 $200^\circ\text{C}$  までのフッ化反応は  $\text{FeF}_2$  生成を示唆し、また、 $500^\circ\text{C}$  までには  $\text{FeF}_3$  を生成していることが分かった。このように、 $\text{FeOOH}$  の場合は、水酸基の分解とともに反応性が高まるものと考えられる。





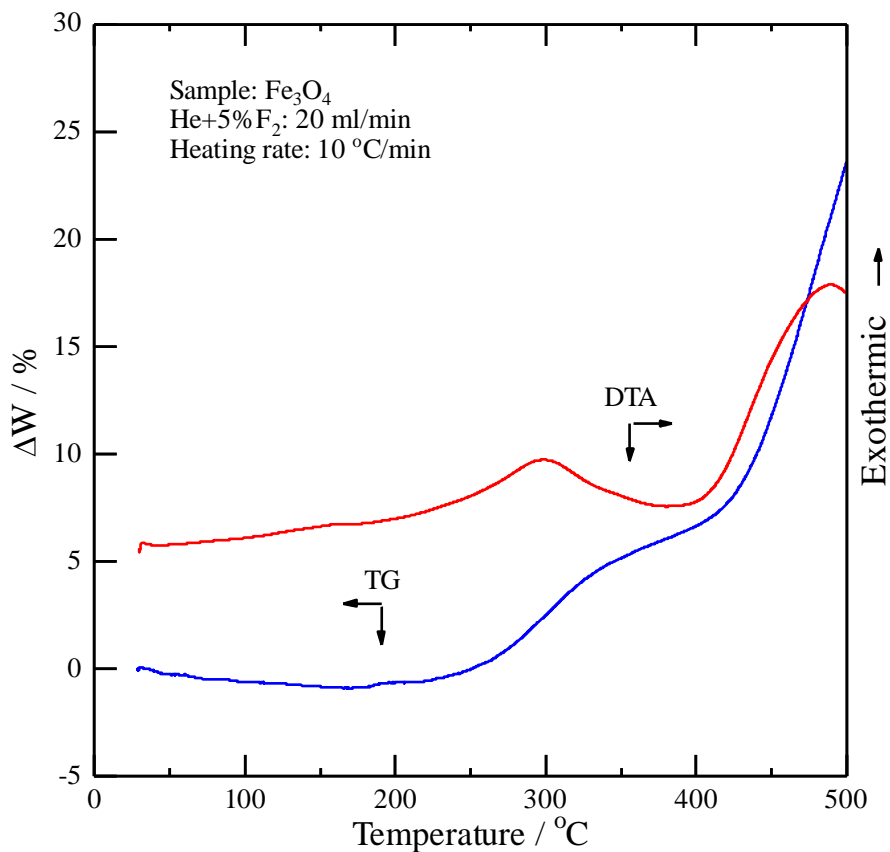
※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 3-1 Fe 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果



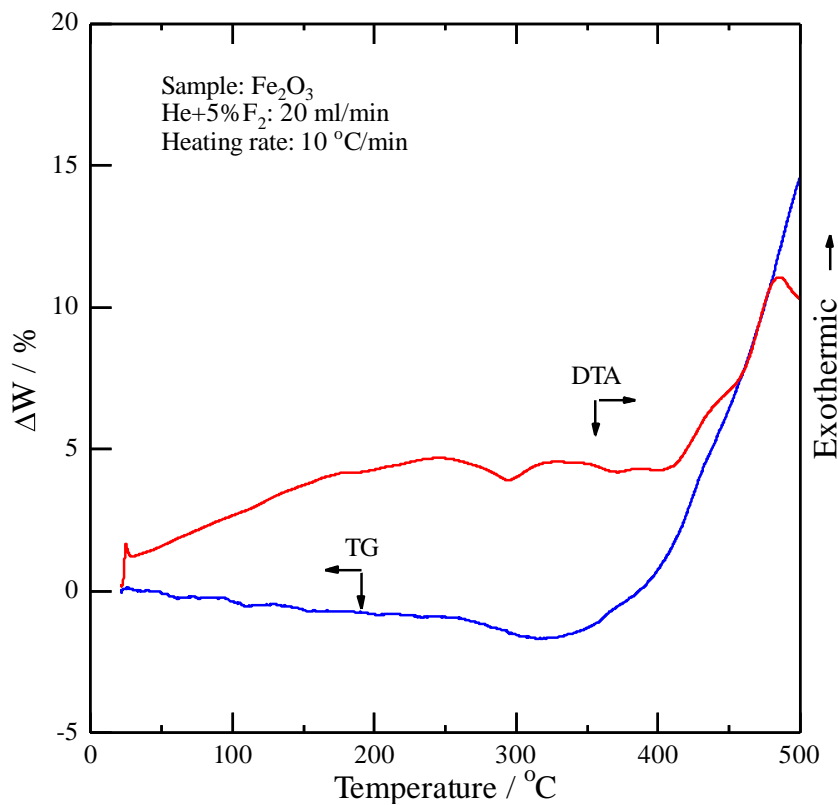
※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 3-2 FeO 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果



※試験条件:He+5% $\text{F}_2$ 、10°C/min

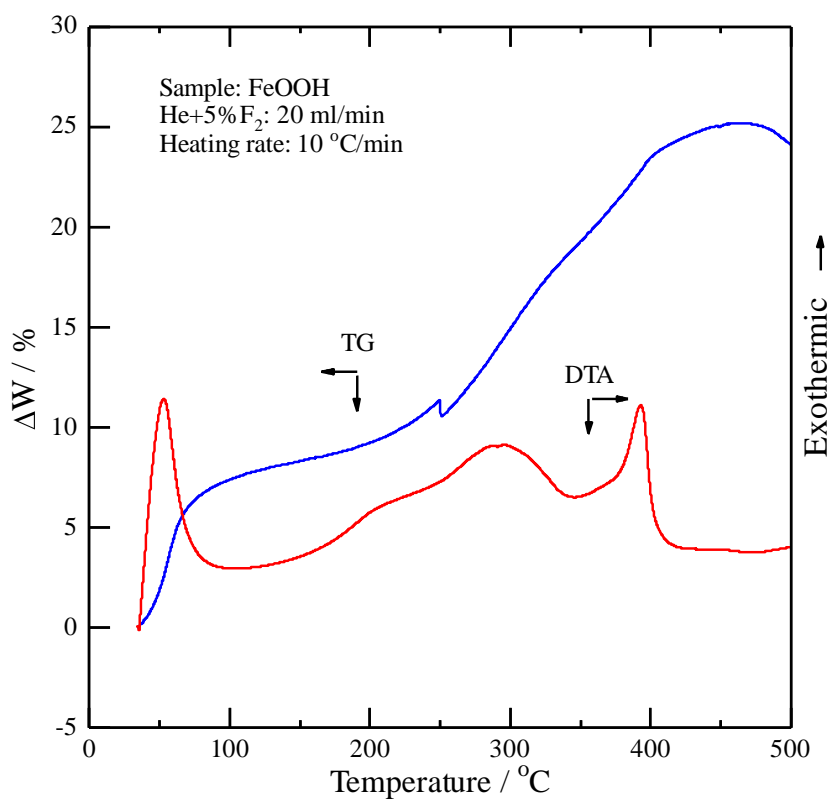
図 3. 3. 3. 3-3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  試料の  $\text{F}_2$  雰囲気下における TG-DTA 試験結果



※試験条件:He+5% $\text{F}_2$ 、10°C/min

図 3. 3. 3. 3-4  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料の  $\text{F}_2$  雰囲気下における TG-DTA 試験結果





※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

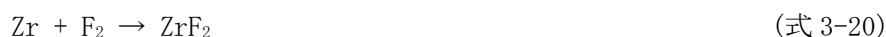
図 3. 3. 3-5 FeOOH 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果

### 3.3.3.4 F<sub>2</sub>雰囲気における Zr 及び Zr 酸化物の熱天秤試験 (H27)

#### (1) 金属 Zr のフッ化試験

原子炉の燃料棒の被覆管やチャンネルボックス等の構造材として使用されているジルカロイの主成分である Zr について、フッ化反応挙動を調べた。ここでは、金属 Zr 及びそれが種々の条件下で生成され得る Zr 酸化物を対象とした。

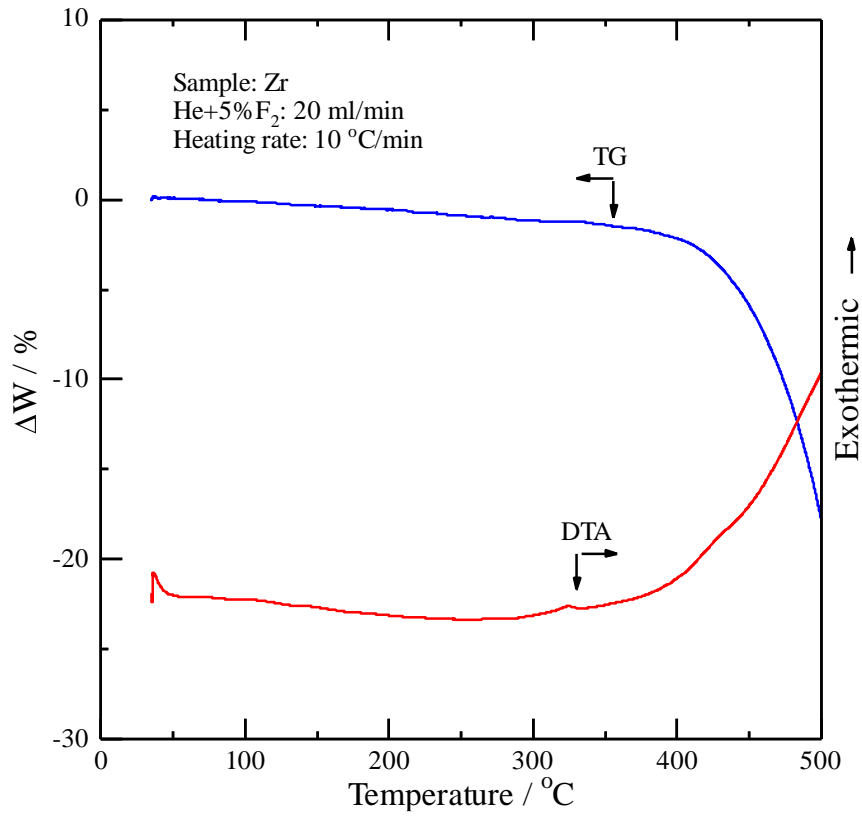
まず、Zr 試料を用いて F<sub>2</sub> 雰囲気における TG-DTA 測定を行い、反応性について調べた。図 3.3.3.4-1 に金属 Zr の F<sub>2</sub> 雰囲気における TG-DTA 測定結果を示す。試料は 10mg、He-5%F<sub>2</sub> の流量は 20ml/min で、昇温速度 10°C/min の条件であった。付着水等の蒸発による重量減少は 350°C までは見られず、顕著な重量及び熱量変化も見られなかった。しかし、350°C 付近から発熱反応のピークとともに、重量減少が見られ、500°C では 20% に達していた。Zr と F<sub>2</sub> との反応については、Zr の原子価に対応して次のような反応が考えられる。蒸気圧が低く揮発性の II 価、III 価のフッ化物である ZrF<sub>2</sub> 及び ZrF<sub>3</sub> が生成した場合には重量増加となる一方、IV 価のフッ化物である ZrF<sub>4</sub> を生成する場合は、重量増加の計算値は 83.30% であるが、温度上昇とともに蒸気圧が高くなり、TG-DTA 試験のように試料ポートが小さく流体ガスがある場合には、揮発した ZrF<sub>4</sub> が試料ポート外に徐々に抜けていくため、重量減少を示すことが考えられる。従って、TG-DTA 結果からは、350°C 付近まででは低級フッ化物の生成が見られず、350°C 付近よりフッ化反応により ZrF<sub>4</sub> が生成し、一部揮発したために重量減少したものと考えられる。



#### (2) Zr 酸化物のフッ化試験

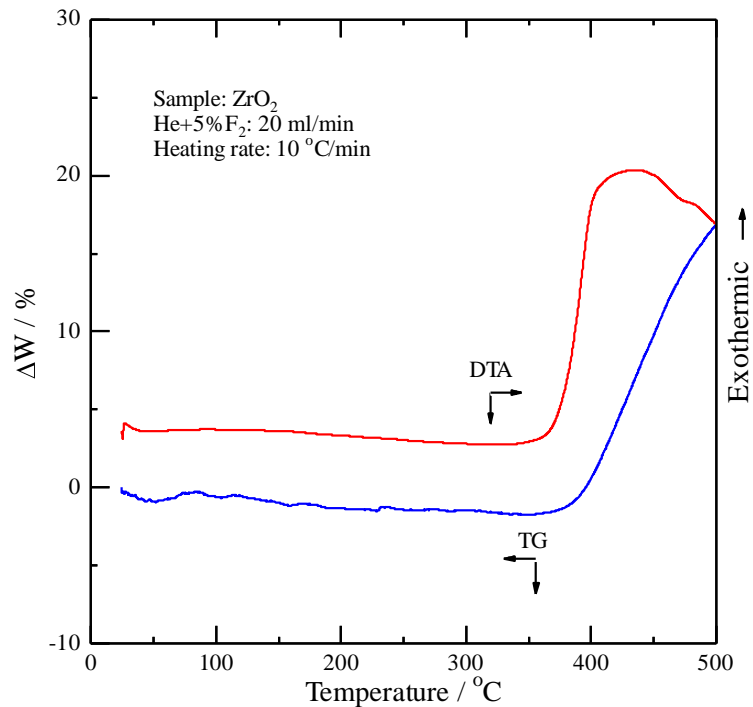
Zr の場合、ZrO<sub>2</sub> が安定であるため、ここでは ZrO<sub>2</sub> を試料に用いて、上記と同様に F<sub>2</sub> 雰囲気における TG-DTA 測定を行った。ZrO<sub>2</sub> の F<sub>2</sub> 雰囲気における TG-DTA 測定結果を図 3.3.3.4-2 に示す。実験条件は金属 Zr 試験と同一である。熱量変化曲線は低温ではあまり変化していないが、370°C 付近より発熱を伴う重量増加が見られる。この重量増加は 500°C において 17% に達している一方で、発熱ピークは 450°C 付近より減少しており、反応が終わりつつあることを示している。ZrO<sub>2</sub> から ZrF<sub>4</sub> のフッ化物生成反応としては、次式のように、ZrO<sub>2</sub> からオキシフッ化物 ZrOF<sub>2</sub> を経由して ZrF<sub>4</sub> となる反応が考えられる。それぞれの反応の重量増加の計算値は 17.85% 及び 35.70% である。実験結果と比較すると、500°C における 17% の重量増加はオキシフッ化物生成の値に近く、オキシフッ化物の生成反応が 500°C 過ぎまでで終わり、その後、ZrF<sub>4</sub> の生成反応が起こるものと考えられる。このように、金属 Zr のフッ化の場合には、揮発性の ZrF<sub>4</sub> を生成したが、酸化物のフッ化反応ではオキシフッ化物を経由するため、揮発が抑制されることが特徴である。このことは、U のフッ化揮発において、ZrO<sub>2</sub> の選択的な分離の可能性を示唆している。





※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 4-1 金属 Zr 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果



※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 4-2 ZrO<sub>2</sub> 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果

### 3.3.3.5 F<sub>2</sub>雰囲気におけるU及びZr酸化物の熱天秤試験 (H27-H28)

#### (1) U過剰UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (9:1) 試料のフッ化試験

U過剰試料 (UO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=9:1) のF<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定結果を図3.3.3.5-1に示す。実験条件はこれまでと同一である。まず、250℃までは緩やかに重量が増加しているが、250℃付近で発熱を伴う重量増加が見られた。その後、300℃付近で小さな吸熱ピークが見られた後、370℃付近から大きな発熱を伴う急激な重量減少が起こり、500℃までにかけて100%近くの重量減少となっている。この間、発熱は450℃付近で鋭い発熱ピークを示し、その後減少している。この450℃のピークに対応するように、およそ半分程度の重量減少の位置でわずかな重量減少の変化にショルダが見られている。本試料の場合には、U過剰であるため試料はUO<sub>2</sub>にZrO<sub>2</sub>が固溶したUO<sub>2</sub>固溶体であり、UO<sub>2</sub>のフッ化挙動に類似していると言える。続いて、ZrO<sub>2</sub>もフッ化されてZrF<sub>4</sub>として揮発したものと考えられる。

#### (2) UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:1) 試料のフッ化試験

次に、同量のU及びZrを含む試料 (UO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=1:1) のF<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定結果を図3.3.3.5-2に示す。この場合には、低温での重量増加は見られず、370℃付近より緩やかな重量減少とその後の急激な重量減少が40%まで見られた。熱量変化曲線では鋭いピークに続いて、緩やかなピークが観察されている。この場合には、面心立方晶のUO<sub>2</sub>固溶体 (U過剰) と、正方晶のZrO<sub>2</sub>固溶体 (Zr過剰) が混在し、UO<sub>2</sub>固溶体が主に反応し、フッ化揮発したものである。

#### (3) Zr過剰UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:9) 試料のフッ化試験

最後に、Zr過剰試料 (UO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=1:9) のF<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定結果を図3.3.3.5-3に示す。これまでの結果と異なり、重量及び熱量変化曲線において顕著な変化は見られなかった。図3.3.3.4-2に示したように、ZrO<sub>2</sub>試料の場合には、単斜晶でありフッ素と反応していたが、この場合の試料は正方晶のZrO<sub>2</sub>固溶体であり、Uが固溶することにより高温相である正方晶が安定となり、このことがフッ素に対して反応しなかった要因だと考えられる。本試験ではフッ素濃度が5%と低いため、高いフッ素分圧やより高温で反応させることにより、正方晶の固溶体でも反応する可能性はあると思われる。あるいは、事前酸化処理により、固溶体をU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>とZrO<sub>2</sub>に相分離することにより、それぞれのフッ化揮発処理を行うことも可能であると考えられる。

#### (4) UO<sub>2</sub>-Zr (1:1) 試料の加熱処理後におけるフッ化試験

UO<sub>2</sub>-Zr試料について、試料の加熱処理がフッ化反応に及ぼす影響を調べるために、前項3.3.3.1(2)においてUO<sub>2</sub>-Zr (1:1) 試料をAr雰囲気、1200℃、加熱時間を1時間、2時間、4時間として処理した試料を用いて、F<sub>2</sub>雰囲気におけるTG-DTA測定を行った。TG-DTA測定結果を図3.3.3.5-4~6に示す。試料は10mg程度、N<sub>2</sub>-5%F<sub>2</sub>の流量は20ml/minで、0~500℃において昇温速度10℃/minの条件で行った。

図3.3.3.5-4のAr雰囲気、1200℃にて1時間加熱処理して得たUO<sub>2</sub>-Zr試料のフッ化試験では、200℃付近から発熱を伴う微量の重量増加が見られ、500℃までに10%を超える程度の増

加があった。また、150℃付近と 350℃を過ぎてから発熱ピークが見られ、430℃付近にも小さい発熱ピークが見られた。図 3.3.3.5-5 の 2 時間加熱処理した  $UO_2$ -Zr 試料のフッ化試験では、加熱温度範囲において顕著な重量変化は見られず、470℃付近から小さな発熱ピークが見られたのみである。さらに、図 3.3.3.5-6 の 4 時間加熱処理した  $UO_2$ -Zr 試料のフッ化試験では、380℃付近で発熱を伴う重量減少が見られた。これまでの結果から  $UO_2$  や  $U_3O_8$  と  $F_2$  との反応については、式 3-5～式 3-8 に示す通りであり、また、Zr や  $ZrO_2$  と  $F_2$  との反応については、式 3-23～式 3-25 に示す通りである。

ここで、 $UO_2$  のフッ素によるフッ化で、オキシフッ化物  $UO_2F$  を生成し、それによる重量増加が見られるが、さらにフッ化されて  $UO_2F_2$  を生成すると、 $UO_2F_2$  から  $UF_6$  への反応は速く、 $UF_6$  の揮発による重量減少となる。一方、Zr の場合は、フッ化による発熱と重量増加を経由しながら、 $ZrF_4$  を生成するが、500℃においては  $ZrF_4$  が揮発性を示し、フッ化による重量増加と揮発による重量減少が混合した状態も現れる。さらに、 $ZrO_2$  を出発物質とする場合には、一旦、 $ZrOF_2$  を生成し、その後、オキシフッ化物のフッ化による  $ZrF_4$  の生成となるが、2 段目の反応が遅いために、 $ZrF_4$  の生成と揮発による重量減少は Zr 試料の場合ほど、顕著には見られない。TG で見ている重量はこれらの合算のものであることから、複雑な熱量変化や重量変化が見られると考えられる。

図 3.3.3.5-4 の 1 時間加熱処理した  $UO_2$ -Zr 試料のフッ化試験では、 $UO_2$  と Zr が別相であり、それぞれのフッ化反応、すなわち、200℃から 300℃での  $UO_2$  のフッ化—揮発の状況と、300℃付近からの Zr のフッ化挙動が現れているものと考えられる。これに対し、加熱時間が長くなると、Ar 中の微量酸素により  $UO_2$  が  $U_3O_8$  へ、また、Zr が  $ZrO_2$  へ酸化されるので、フッ化反応も出発物質の状態により変化する。従って、長時間加熱処理した  $UO_2$ -Zr 試料のフッ化試験では、 $UO_2$  のフッ化に相当する低温部の変化が無くなり、300℃以降の高温部におけるフッ化反応が顕著となる。2 時間加熱処理の場合には、U 及び Zr 酸化物が安定な固溶体のような状態となり、フッ化反応が抑制されている印象を受けるが、4 時間加熱処理となると、このような相が  $U_3O_8$  や  $ZrO_2$  へ相分離し、それぞれのフッ化挙動を示すようになったものと考えられる。このように、 $UO_2$ -Zr 試料の場合、フッ化前の試料の加熱処理状況により、フッ化挙動に影響を与えることが分かった。

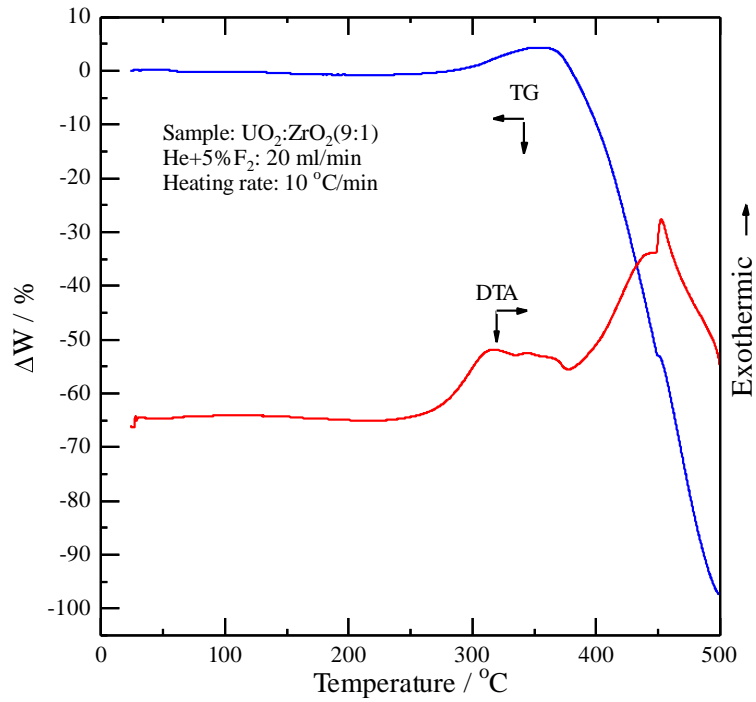
#### (5) $UO_2$ - $ZrO_2$ (1:9) 試料の加熱処理及び酸化処理後におけるフッ化試験

$UO_2$ - $ZrO_2$  試料について、 $UO_2$ - $ZrO_2$  試料の U:Zr 比が 1:9 の場合にはフッ化反応が抑制されることが前項 3.3.3.5(3) より把握できた。これは安定な固溶体相の生成に起因するものと考えており、その場合には酸化処理により、U を酸化させて  $U_3O_8$  のような高酸化状態の別相とすることで、フッ化されやすくなることを前項にて検討した。そこで、 $UO_2$ - $ZrO_2$  (1:9) 試料において、加熱処理後の酸化処理がフッ化反応に及ぼす影響を調べるために、3.3.3.1(2)において  $UO_2$ - $ZrO_2$  (1:9) 試料を Ar 雰囲気中で加熱した試料及び加熱処理後に酸化処理を行った試料を用いて、 $F_2$  雰囲気における TG-DTA 測定を行った。TG-DTA 測定結果を図 3.3.3.5-7、図 3.3.3.5-8 に示す。試料は 10mg 程度、 $N_2$ -5% $F_2$  の流量は 20ml/min で、昇温速度 10℃/min の条件で行った。

図 3.3.3.5-7 の Ar 雰囲気、1200℃、加熱 1 時間後の試料のフッ化の場合、350℃付近からかなりの重量増加と発熱を伴うピークが見られ、450℃付近から急激な重量増加が見られる。

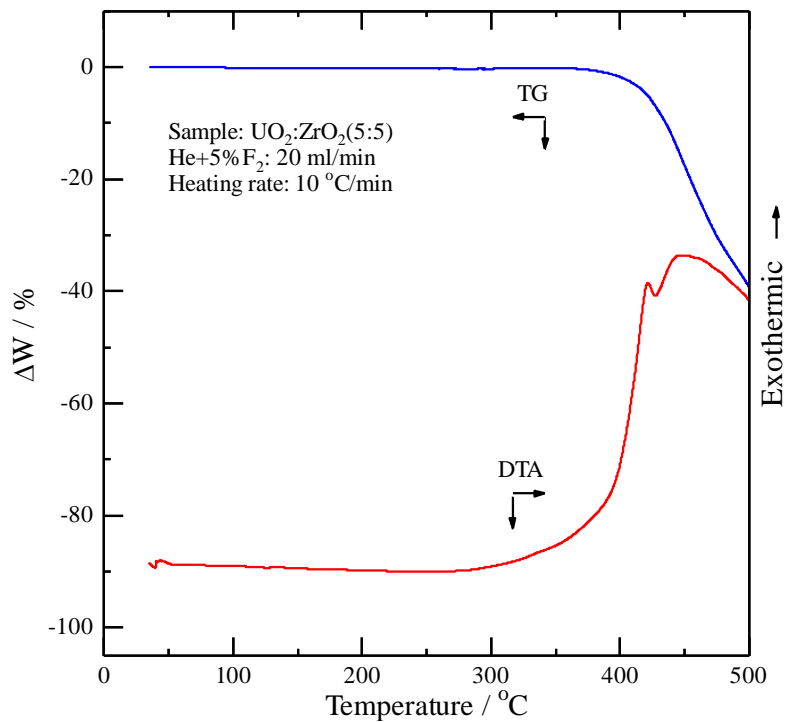
また、380°C付近から急激な発熱を伴うピークが発生し、400°Cで一旦平衡状態になるが、その後430°C付近に極大を持つピークが見られた。これらは、式3-5～式3-7及び式3-23～式3-24の反応が考えられる。メカノケミカル処理により調製したUO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:9) 試料を用いたフッ化試験ではTG及びDTAに顕著な変化が見られなかったことが分かっているが、加熱処理により調製した試料では、5%F<sub>2</sub>条件でもある程度高温にて反応し、重量増加等が確認された。

これに対し、酸化処理を行った試料について、図3.3.3.5-8のフッ化試験結果を見ると、重量は顕著な変化が見られず、420°C付近から緩やかに発熱のピークが生じている。UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:9) 試料のフッ化において、①UO<sub>2</sub>は全量UF<sub>6</sub>として揮発し、ZrO<sub>2</sub>はZrOF<sub>2</sub>となった場合は5.2%の重量減少となる。これに対し、②UO<sub>2</sub>はフッ化揮発せずに残った場合には14.4%の重量増加となる。図3.3.3.5-7の試験結果では、500°Cにおいて14%程度の重量増加を示しており、②の場合のようにUO<sub>2</sub>のフッ化揮発が抑制されていると考えられる。一方、酸化処理後のフッ化試験では図3.3.3.5-8のように350°C付近では数%の重量減少を示しており、①の場合のUO<sub>2</sub>のフッ化揮発が起きていると思われる。このように、酸化処理により、Uを選択的にフッ化揮発できる可能性が示された。



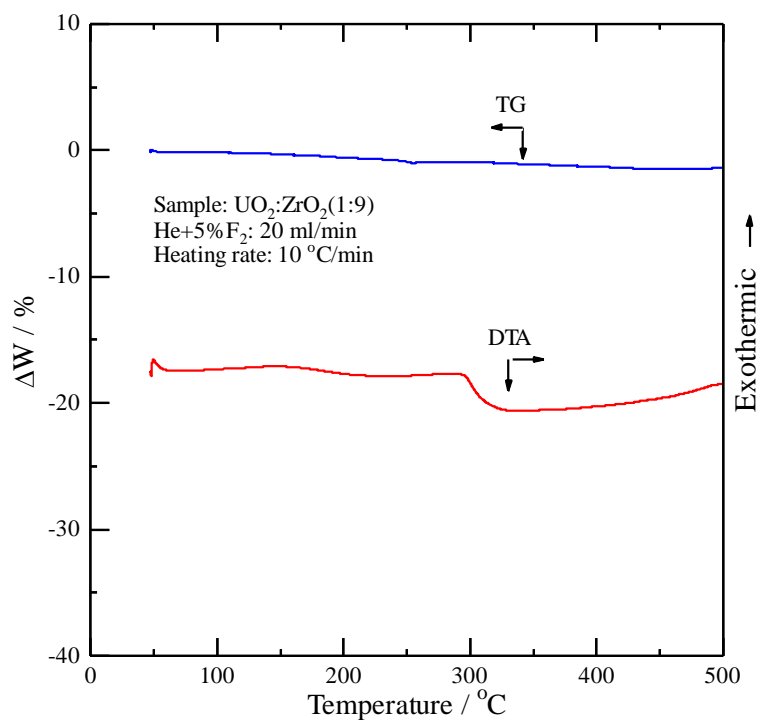
※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 5-1 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (9:1) 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気気下における TG-DTA 試験結果



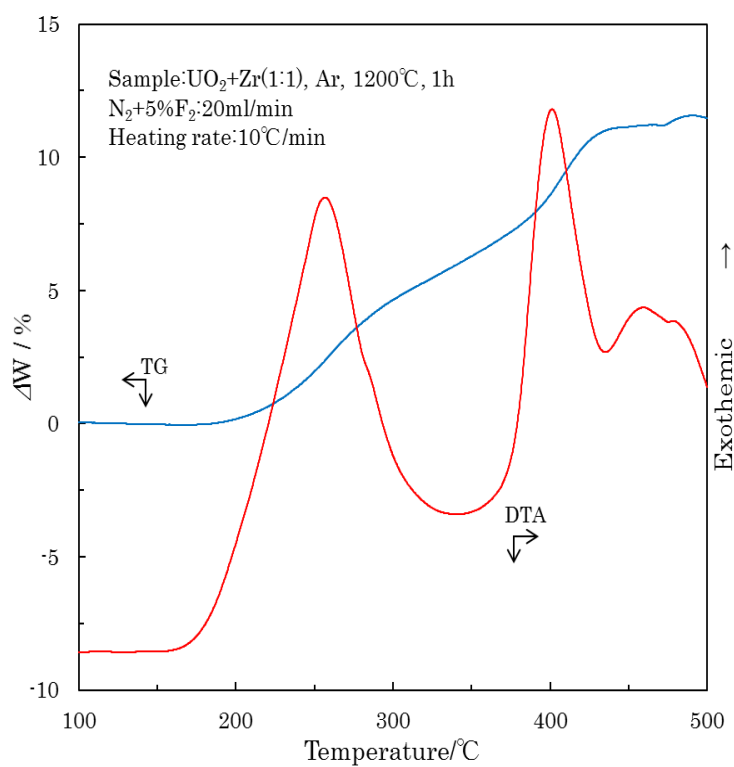
※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 5-2 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:1) 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気気下における TG-DTA 試験結果



※試験条件:He+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

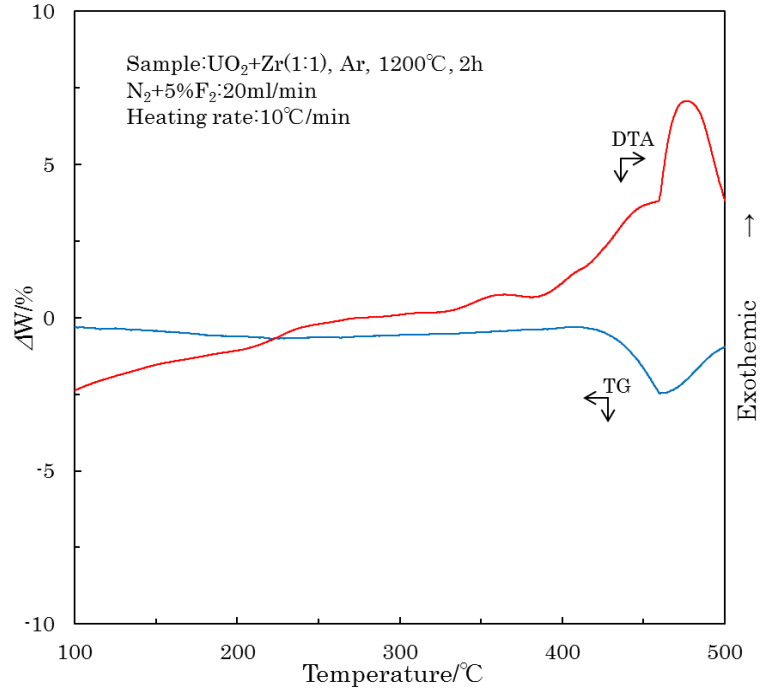
図 3. 3. 3. 5-3 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:9) 試料の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果



※加熱処理条件:Ar、1200°C、1h、TG-DTA 条件:N<sub>2</sub>+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

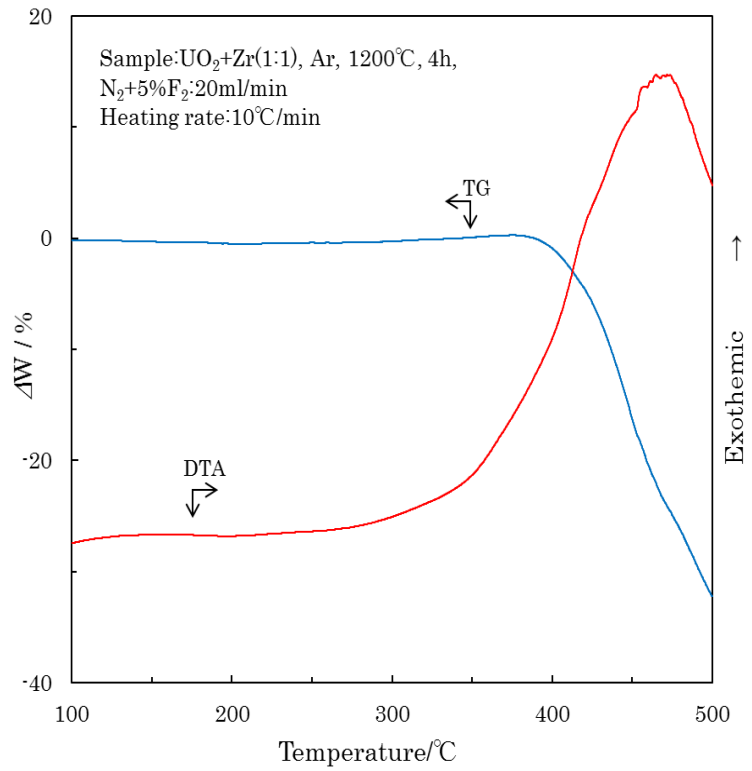
図 3. 3. 3. 5-4 UO<sub>2</sub>-Zr (1:1) 試料の 1h 加熱処理後の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果





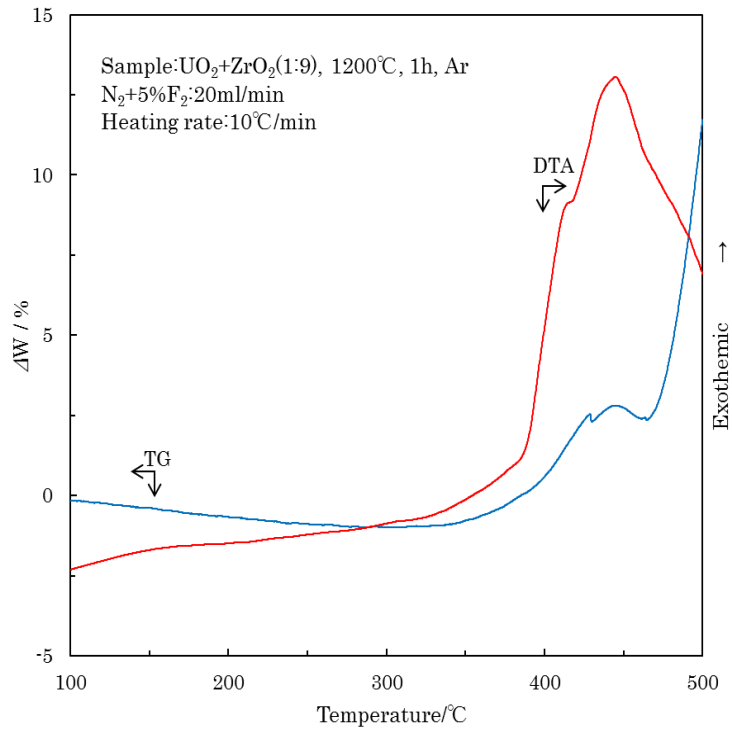
※加熱処理条件:Ar、1200°C、2h、TG-DTA 条件:N<sub>2</sub>+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3.3.3.5-5 UO<sub>2</sub>-Zr (1:1) 試料の 2h 加熱処理後の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果



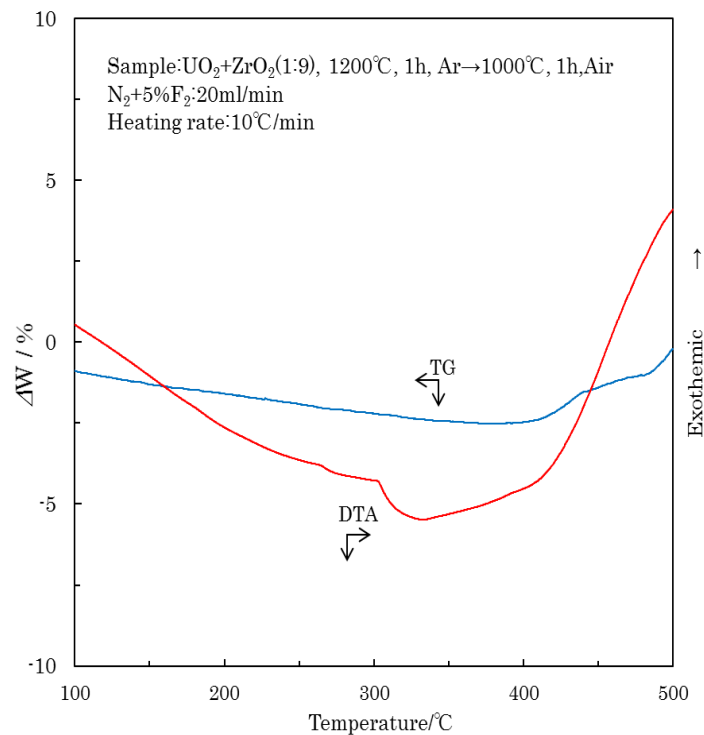
※加熱処理条件:Ar、1200°C、4h、TG-DTA 条件:N<sub>2</sub>+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3.3.3.5-6 UO<sub>2</sub>-Zr (1:1) 試料の 4h 加熱処理後の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果



※加熱処理条件:Ar、1200°C、1h、TG-DTA 条件:N<sub>2</sub>+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 5-7 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:9) 試料の Ar 雰囲気加熱処理後の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果



※加熱処理条件:Ar、1200°C、1h→Air、1000°C、1h、TG-DTA 条件:N<sub>2</sub>+5%F<sub>2</sub>、10°C/min

図 3. 3. 3. 5-8 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:9) 試料の Ar 雰囲気加熱処理後さらに酸化処理した後の F<sub>2</sub> 雰囲気下における TG-DTA 試験結果

### 3.3.3.6 ギブス自由エネルギーによるフッ化反応の評価 (H26-H27)

#### (1) U 酸化物のフッ化の自由エネルギー変化

U 酸化物がフッ素 1mol と反応する際のギブス自由エネルギー変化を計算し、図 3.3.3.6-1 にその計算結果を示す。これを見ると、いずれの反応も該当する温度範囲内において負の値を示しているため、反応は進行する。すなわち、酸化物よりフッ化物が安定であることが分かる。また、UF<sub>6</sub> よりも、UF<sub>4</sub> あるいは UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> を生成する反応が優先して起こり、出発物質として U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> より UO<sub>2</sub> を用いた方が反応は進行しやすいと考えられる。

#### (2) Fe 及び Fe 酸化物のフッ化の自由エネルギー変化

Fe 及び Fe 酸化物がフッ素 1mol と反応する際のギブス自由エネルギー変化を計算し、図 3.3.3.6-2 にその計算結果を示す。これを見ると、いずれの反応も該当する温度範囲内において負の値を示しているため、反応は進行することが分かる。次に、金属 Fe からは FeF<sub>3</sub> の方が FeF<sub>2</sub> より生成しやすいと言える。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のような高級酸化物よりは、FeO の低級酸化物の方が反応しやすいことが分かる。

FeO の場合、TG-DTA の結果からは、500°C 付近までのフッ化では FeF<sub>2</sub> の生成反応が進行し、FeF<sub>3</sub> の生成は見られなかったが、FeF<sub>3</sub> のフッ化反応のギブス自由エネルギー変化は負の値をとるので、この場合には、さらに高温においてフッ化反応が進行し、FeF<sub>3</sub> を生成するものと考えられる。熱力学データが無いため、この図には入っていないが、ゲイサイト (FeOOH) のような水酸基を持つ場合、低温で分解するので、その時に反応する可能性がある。これに関しては、実際の試験においても室温から反応することが分かっている。

#### (3) Zr 及び Zr 酸化物のフッ化の自由エネルギー変化

Zr 及び Zr 酸化物がフッ素 1mol と反応する際のギブス自由エネルギー変化を計算し、図 3.3.3.6-3 に計算結果を示す。これを見ると、いずれの反応も該当する温度範囲内において負の値を示しているため、反応は進行することが分かる。次に、金属 Zr からは、低温では ZrF<sub>2</sub> の方が生成しやすく、高温では ZrF<sub>4</sub> が生成しやすいと言える。また、酸化物からは、ZrF<sub>4</sub> が生成しやすいことが分かる。さらに、酸化物より金属の方が、反応が起こりやすいことも分かる。ただ、オキシフッ化物に対する熱力学データが無いため、この図には入っていないが、酸化物を出発物質とする場合には、酸化物からオキシフッ化物の生成や、オキシフッ化物からフッ化物の生成が、ZrF<sub>4</sub> 生成に対して影響することが考えられるので、実際の試験においてもこれらの反応に対して検討する必要がある。

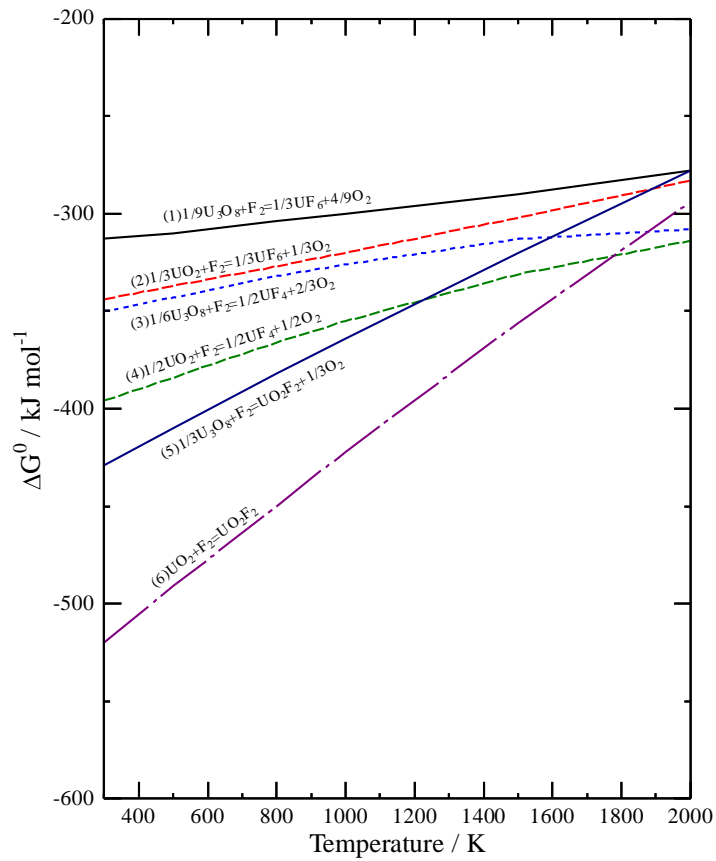


図 3.3.3.6-1 U 酸化物のフッ素によるフッ化の自由エネルギー変化

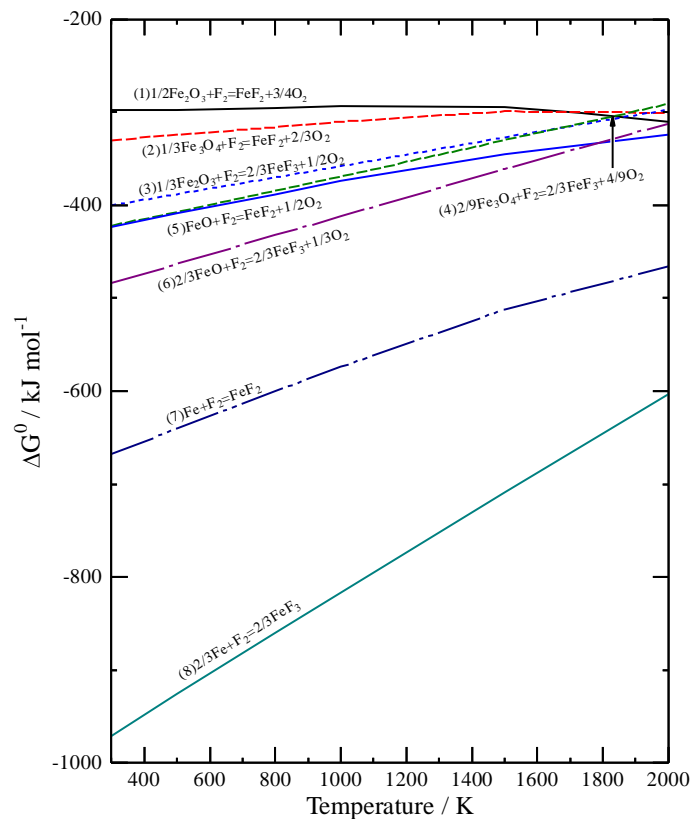


図 3.3.3.6-2 金属 Fe 及び Fe 酸化物のフッ素によるフッ化の自由エネルギー変化

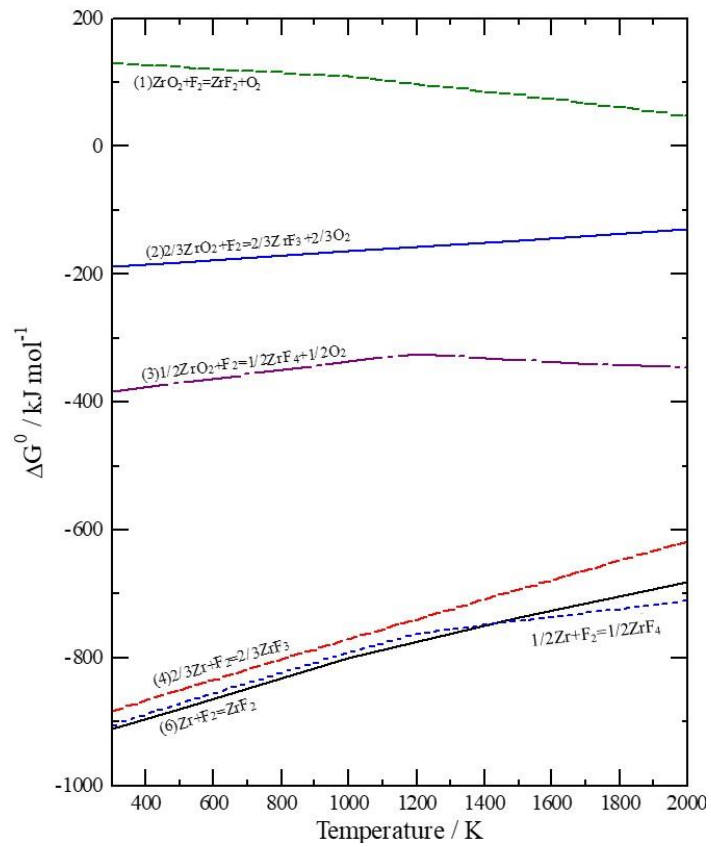


図 3. 3. 3. 6-3 金属 Zr 及び Zr 酸化物のフッ素によるフッ化の自由エネルギー変化

### 3.3.3.7 ポテンシャル状態図によるフッ化反応の評価 (H28-H29)

#### (1) U 及び Fe のフッ化反応の評価

ここでは、U 及び Fe とフッ素との反応について、ポテンシャル状態図を用いて検討した。図 3.3.3.7-1 に熱力学計算ソフト Malt for Windows (科学技術社) を用いて作成した、500°C (773K) における U-F<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 及び Fe-F<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 系のポテンシャル状態図を示す。U の場合、フッ素ポテンシャル (logPF<sub>2</sub>) の増加とともに、UF<sub>3</sub>、UF<sub>4</sub>、UF<sub>5</sub> の固相及び UF<sub>6</sub> の気相が存在する。また、酸素ポテンシャル (logPO<sub>2</sub>) が増加すると、UO<sub>2</sub>、U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 及び UO<sub>3</sub> の固相が存在する。両者の境界に VI 価のオキシフッ化物 (UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) がある。UO<sub>2</sub> をフッ素によりフッ化すると、logPF<sub>2</sub> の上昇とともに、酸化数も上昇する。フッ化物と酸化物の境界には、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の他に、UOF<sub>2</sub> や UO<sub>2</sub>F があり得るが、TG-DTA 試験では、UO<sub>2</sub>F の生成が見られており、フッ化反応は境界付近を UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 領域まで進み、その後、logPF<sub>2</sub> が高まり、UF<sub>6</sub> 領域へ進み、揮発していくものと考えられる。これに対し、Fe の場合には、FeF<sub>2</sub> 及び FeF<sub>3</sub> と、酸化物では FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が安定であり、フッ化物と酸化物の境界には、オキシフッ化物 (FeOF) の領域の可能性があるが、データは無い。そこで、金属 Fe の場合には、直接 FeF<sub>2</sub> あるいは FeF<sub>3</sub> を生成するが、酸化物の場合には、酸素がフッ素と置換して、FeF<sub>2</sub> 及び FeF<sub>3</sub> を生成することになる。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の場合には II 価と III 価が混在しており、フッ化の程度により Fe<sub>3</sub>O<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> のようなオキシフッ化物が生成する可能性はあるが、フッ化条件においては、II 価は III 価へ酸化され、最終的に FeF<sub>3</sub> となり、UF<sub>6</sub> を生成する U を選択揮発できることになる。

#### (2) U 及び Zr のフッ化反応の評価

次に、U 及び Zr とフッ素との反応について、ポテンシャル状態図を用いて検討した。図 3.3.3.7-2 に熱力学計算ソフト Malt for Windows を用いて作成した、500°C (773K) における U-F<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 及び Zr-F<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 系のポテンシャル状態図を示す。U の場合は、図 3.3-29 の場合と同様であり、フッ化物は UF<sub>3</sub>、UF<sub>4</sub>、UF<sub>5</sub> の固相及び UF<sub>6</sub> の気相が存在し、酸化物では UO<sub>2</sub>、U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 及び UO<sub>3</sub> の固相が存在する。両者の境界に VI 価のオキシフッ化物 (UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) があり、UO<sub>2</sub> をフッ素によりフッ化すると、オキシフッ化物を経由して UF<sub>6</sub> 領域へ進み、揮発していくものと考えられる。これに対し、Zr の場合には、ZrF<sub>3</sub> 及び ZrF<sub>2</sub> と、ZrO<sub>2</sub> が安定であり、フッ化物と酸化物の境界には、オキシフッ化物 (ZrOF<sub>2</sub>) の領域があると思われる。金属 Zr の場合には、ZrOF<sub>2</sub> 領域を経由せず直接 ZrF<sub>4</sub> を生成するが、ZrO<sub>2</sub> の場合には、ZrOF<sub>2</sub> を経由することになる。このことが、UO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> が還元及び酸化雰囲気において固相反応により固溶体のような化合物を生成した際に、それらのフッ素に対する反応性に影響を与える要因となる。また、酸化処理等により U 酸化物と Zr 酸化物を別相に相分離できれば、個々のフッ化反応が進行し、U を選択揮発できることになる。

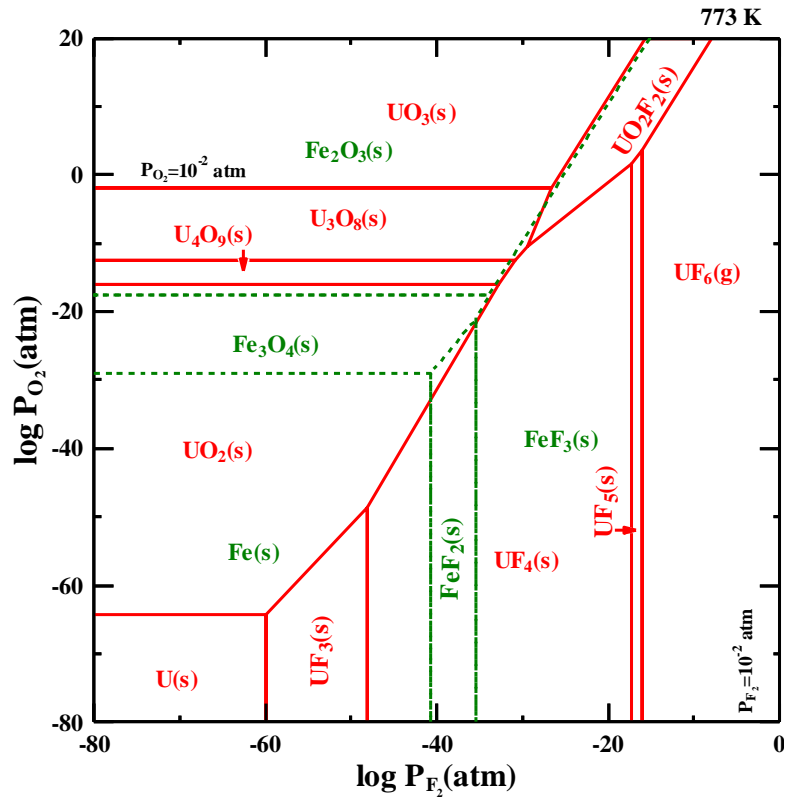


図 3.3.3.7-1 U-F<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>系及びFe-F<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>系のポテンシャル状態図 (773K)

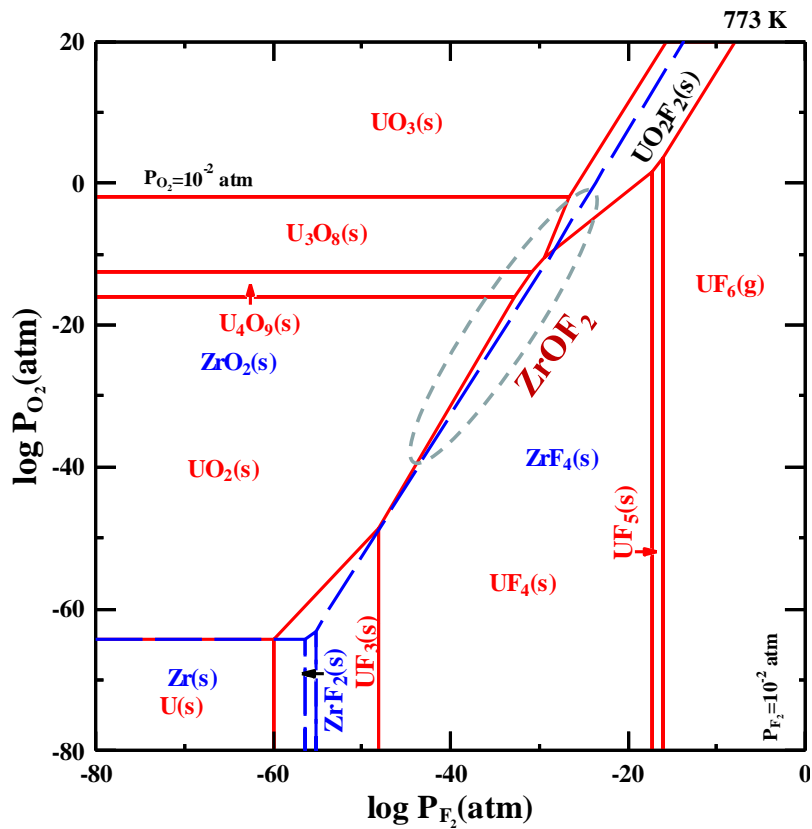


図 3.3.3.7-2 U-F<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>系及びZr-F<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>系のポテンシャル状態図 (773K)

### 3.3.3.8 $\alpha$ 線スペクトロメトリによるU中の核種組成の確認 (H28)

前項までの試験では、東北大学の所有する  $UO_2$  を初期物質として用いた。大学所有の U はかなり古いため、娘核種が成長している可能性がある。娘核種のうち U 以外の元素が含まれていると U のフッ化挙動に影響を及ぼすので、念のため娘核種の存否と存在量を把握する必要がある。本節ではフッ化試験に用いた U 中の核種組成を確認するために  $\alpha$  線スペクトロメトリを実施した。

試料調製では  $UO_2$  を分取し、硝酸にて溶液化し、これを水酸化サマリウムと共沈させフィルタ上に回収し、 $\alpha$  線スペクトロメトリ用試料とした。この分析方法は水酸化サマリウム共沈法と呼ばれ、共沈剤として用いた天然組成のサマリウムに 15% 含まれる  $\alpha$  放射能である  $^{147}\text{Sm}$  を  $\alpha$  線計数効率及びエネルギー校正用の内部標準物質として利用する。この試料を図 3.3.3.8-1 に外観を示した  $\alpha$  線用半導体検出器を用いてスペクトル測定した。得られた  $\alpha$  線スペクトルを図 3.3.3.8-2 に示す。図には 2240keV、4200keV、4780keV に明瞭な  $\alpha$  線ピークが見られる。これはそれぞれ、 $^{147}\text{Sm}$  (2248keV)、 $^{238}\text{U}$  (2402keV 等)、 $^{234}\text{U}$  (4775keV) の  $\alpha$  線に相当するピークである。また、4400keV に微小なピークが見られるが、これは  $^{235}\text{U}$  (4397 keV 等) に対応するピークである。まず、試料中の含有量が 0.063Bq と既知である  $^{147}\text{Sm}$  のカウント数より、この測定の  $\alpha$  線計数効率を求めたところ、11.7%であった。これを基に、 $^{238}\text{U}$  と  $^{234}\text{U}$  の放射エネルギーを計算したところ、それぞれ、5.83Bq と 5.76Bq とほぼ等しい放射エネルギーであった。ここから、本試験に用いた U は  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$  の永続平衡が成立している天然 U であることを確認した。また、強度が非常に弱く放射エネルギーの定量はできなかったが、 $^{235}\text{U}$  の存在も確認でき、これは天然存在度の 0.7% 存在しているものと見られる。最後に、試験に用いた溶液中の U 濃度は 0.0384mol/L と定量された。以上より、U 核種以外の娘核種は存在しないことが分かり、U のフッ化挙動には影響しないことを確認できた。





図 3.3.3.8-1 α線用半導体検出器の外観

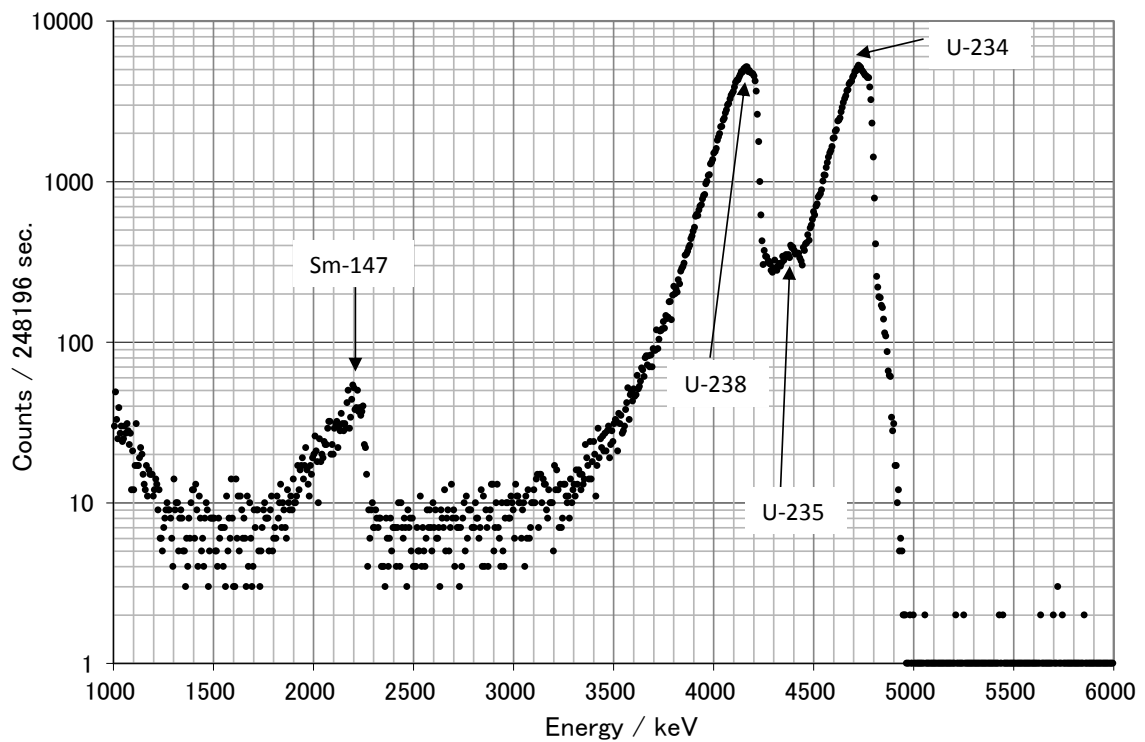


図 3.3.3.8-2 試験に使用したUのα線スペクトル

### 3.3.4 まとめ (H29)

以上、5年間の成果をまとめると以下ようになる。

- (1) 模擬デブリの状態評価に関して、加熱処理による酸化物及び金属相の相関係は、1200°Cまでは、還元雰囲気下ではUO<sub>2</sub>とFe、Zrは別相となり、一方、酸化雰囲気ではU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合相を生成するか、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体を生成する可能性がある。
- (2) U-Fe系のフッ化挙動において、UO<sub>2</sub>はUO<sub>2</sub>F<sub>x</sub>を経由して、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>は一段反応でUF<sub>6</sub>として揮発する一方、Fe、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOOHはFeF<sub>2</sub>を経由してFeF<sub>3</sub>を生成し、不揮発となる。
- (3) U-Zr系のフッ化挙動においては、UF<sub>6</sub>及びZrF<sub>4</sub>を生成するものの、揮発分離が可能である。さらに、UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の場合ZrOF<sub>2</sub>や固溶体生成によりフッ化揮発を抑制する傾向が見られたものの、酸化処理により相分離してUF<sub>6</sub>をフッ化揮発できる。

### 3.4 研究推進

各年度において、研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、広く意見を聴きながら研究を進めるため技術評価委員会を開催した。

研究項目間連携については、連携機関である三菱マテリアル、東北大学と実施内容や予算等に関して、電話、メール、会合等を利用して密接に連携し、研究開発、試験を進めた。また、同様に、協力/請負機関である日本核燃料開発、国外機関と連携し、特に日本核燃料開発とは頻繁に会合を重ねてバッチ式反応炉試験を行った。

技術評価委員会は、表 3.4-1 に示すように、大学、原子力研究開発機構、電力会社等の有識者から構成され、本事業内で計 9 回開催して、本研究開発の計画や成果について審議・助言してもらった。技術評価委員会の役割を以下に示す。

- ・ 研究開発計画、試験結果、成果に対する評価及び提言
- ・ 革新炉（特に Na 冷却高速炉）における安全確保の考え方、安全強化策に関する助言
- ・ 革新炉及び軽水炉の炉心溶融事故・溶融燃料(デブリ)想定 の 妥当性 検討
- ・ 燃料と材料の反応性、デブリのフッ化処理技術の科学的工学的評価
- ・ 福島第一原子力発電所に関する研究開発、特にデブリ処置技術開発研究との連携（成果の相互反映）

委員会でのコメントについては、実施計画や報告書等に反映するとともに、本事業で対応困難なものは将来の開発課題とした。得られたコメントの詳細は各委員会の議事録に記載されており、平成 28 年度までは各年度の報告書に添付されているので、本報告書では平成 29 年度に開催した 2 回の委員会の議事録を添付する。

表 3.4-1 技術評価委員会の委員リスト

	氏名	所属 役職	ご指導・ご助言を期待する分野・観点
1	天本 一平	日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所 再処理技術開発センター ガラス固化技術開発部 ガラス固化技術課 嘱託	フロントエンド(ウラン転換・再転換)、原子力フッ素化学・工学
2	池田 泰久	東京工業大学 名誉教授	再処理全般、再処理シビアアクシデント(SA)、化学反応機構
3	大本 正人	関西電力株式会社 原子燃料サイクル室 計画グループマネジャー	FBRサイクル、PWR
4	倉田 正輝	日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター 研究主席、燃料高温科学研究グループリーダー	燃料、燃料デブリ生成過程、事故進展過程解析プロジェクト対応
5	黒崎 健	大阪大学 大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 准教授	燃料、燃料デブリ、燃料組織学、照射挙動
6	小山 正史	電力中央研究所 原子力技術研究所 研究参事	乾式再処理、高温化学・工学、福島対応
7	高木 直行	東京都市大学 大学院共同原子力専攻 工学部原子力安全工学科 教授	原子炉全般、FBR、革新炉、計量管理、臨界管理
8	手塚 英志	東京電力ホールディングス株式会社 経営技術戦略研究所 技術開発部 材料・化学エリアリーダー	材料、BWR
9	中島 剛	愛知工業大学 名誉教授	一般的なフッ素化学・工学、化学工学
10	本間 俊司	埼玉大学 大学院理工学研究科 物質科学部門 准教授	再処理、化学工学、モデリング、シミュレーション
11	松本 史朗	埼玉大学 名誉教授	原子力全般、再処理、廃棄物処理、粒子工学、原子力安全
12	山口 彰	東京大学 大学院工学系研究科 原子力専攻 教授	安全全般、FBR安全、伝熱流動、システム工学、福島事故対応
13	鷺谷 忠博	日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 廃炉国際共同研究センター 燃料デブリ取扱・分析ディビジョン長	湿式再処理、燃料デブリ処理、デブリ性状把握プロジェクト対応

「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」  
第8回技術評価委員会 議事録

1. 日時 2017年8月9日(水) 10:00~12:00
2. 場所 東京・秋葉原ダイビル18階 第3会議室
3. 出席者(敬称略)
  - 3.1 委員  
大本(関西電力)、倉田(JAEA)、黒崎(阪大)、小山(電中研)、高木(東京都市大)、中島(愛知工業大)、松本(埼玉大)、山口(東大)、鷺谷(JAEA)
  - 3.2 研究従事者  
深澤、笹平、星野(日立GE)、近沢(MMC)
  - 3.3 オブザーバ  
澤田(P0)、藤崎(原安協)、松島(NFD)
4. 配付資料
  - (1)第7回技術評価委員会 議事録
  - (2)第8回技術評価委員会 資料
5. 議事(敬称略)
  - 5.1 本公募研究の全体計画、これまでの成果概要と今年度計画の審議
    - (1)今回9名の委員出席。松本委員の司会で議事を進行。
    - (2)深澤より配付資料(2)に基づき説明。主要な議論内容を以下に示す。
      - (3)p.13の移行率の合計は、理論上は100%になるのか?(山口)  
→残渣とCTしか分析しておらず、配管等への付着や後段側への移行もありますので、通常100%以下となります。Feについては100%以上となっていますが、CTを希硝酸で洗浄して凝縮物を回収した際、CT材質(SUS)のFeが溶出したためと考えられます。(日立GE)  
→BがCTで17%回収されているのはなぜか?(山口)  
→Bはp.5に示すように高揮発性のためCTでは回収されないはずですが、CTで回収されたUF<sub>6</sub>に混入したためと考えられます。(日立GE)  
→以上の考察より、ほぼ想定通りの結果が得られているということか?(山口)  
→そう考えています。(日立GE)
      - (4)p.45にあるUSi<sub>2</sub>が問題となる可能性は無いか?(山口)  
→今年度フッ化試験を実施し、確認します。(日立GE)  
→事故耐性燃料(SiC被覆管)として、問題となることは無いか?(澤田)  
→既往の研究では、1500℃以上となるとUO<sub>2</sub>とSiCが反応しUSi<sub>2</sub>等の化合物が形成されるが、1500℃以下では反応は進まないという報告があります。本事業の目的には、デブリ形成過程に関する評価も含まれていますので、本事象についても試験評価結果をまとめることとします。(日立GE)

(5) 実プロセス、マスバランスを想定した上で、試験・評価の前提条件をまとめるべきではないか？(倉田)

→実デブリの情報等が限られているため、本事業では基礎的な挙動評価をすることを考慮した条件としています。(日立GE)

⇒基礎的な評価としても、最低限、想定している対象物のマスバランスは見ておくべき。例えば、Sr が Zr と共存すると酸化物転換しやすいという説明だったが、ここでの対象物が常に Sr に対し Zr リッチなのか、そうでないことがあり得るかを、対象とするデブリに応じて場合分けし、これがクリティカルな課題であるのかそうでないかを議論しておくこと、本成果の厚みが増すと考える。(倉田)

→了解しました。後日確認したところ、軽水炉内存在量からは Sr に対し Zr リッチですが、そうでない場合もあり得ますので、対応策をその要否も含めて検討しておきます。(日立GE)

(6) 事故耐性燃料として U-Si 系は安定であることが知られており、 $USi_2$  以外の化合物もある。後日関連する資料を送付する。(倉田)

→今後の評価の参考とさせていただきます。なお、XRD データのある  $U_3Si_2$ 、 $U_3Si_2C_2$ 、UC のピークについては、 $UO_2$ -SiC 模擬デブリの XRD には見られませんでした。(日立GE)

⇒U-Si 系は熱力学的に安定なため、フッ化反応性が低い可能性がある。(倉田)

→今年度フッ化試験を実施し、確認します。(日立GE)

(7) チェコ試験のフッ化反応炉の大きさは、どの程度か？(中島)

→長さ 50cm 程度、内径は 10cm 角の試料ポートが入る程度です。試料ポートの底に熱電対が 2カ所設置されています。(日立GE)

(8) 5 種の Pu 含有模擬デブリのフッ化試験が計画されているが、マスバランスは評価するのか？また、昨年度実施の U 試験結果についてもマスバランスを評価すべき。(山口)

→U 試験のマスバランスは得られているので提示します。また、Pu 試験についても、マスバランスの観点で試験結果をまとめることにします。後日 U 試験のマスバランスを確認したところ U のフッ化揮発率は 99.9wt% 以上、CT の U への Fe の混入率は 4.5wt%、Zr の混入率は 0.5wt% でした。(日立GE)

(9) フッ化残渣に 0.7% 以下であるが U が含まれている。これが廃棄物処分に当たって問題となることは無いか？(中島)

→本事業は、燃料デブリの計量管理を容易にするための処理技術開発を目的としています。廃棄物処分に向けては、今後の福島廃棄物の処理処分の動向を踏まえて、どのようなプロセスが望ましいか検討する必要がありますが、一旦分離したものを一括して処分することも考えられます。(日立GE)

(10) 本事業では、まず燃料デブリに含まれる成分の挙動評価が重要であり、そのことを分かりやすく説明する必要がある。(松本)

→拝承。(日立GE)

(11) 本事業最終年度として、処理プロセスとマスバランスをどのようにまとめるのか？(小山)

→p. 4 記載のプロセスにおいて、どこにどの成分がどの程度移行するかをまとめる予定です。(日立GE)

(12) p. 54 にまとめが記載されているが、個別の成果だけでなく、5 年間の成果をまとめる必要が

ある。良い知見が得られているのでそれを今後に生かすようにまとめて欲しい。(山口)

成果をまとめた上で、課題があれば、課題と対応策を示すことが重要。(黒崎)

本事業で得られた成果をまとめて、課題を明確化することが必要。(松本)

→拝承。(日立GE)

(13)p. 21 の  $\text{SrF}_2$  の他成分共存による酸化物転換促進について、加水分解反応に使われる  $\text{H}_2\text{O}$  はどこから来るのか？複合酸化物の方が安定なため単成分の場合より酸化物化が促進されたのではないか？(黒崎)

→フッ化物の酸化物転換に水蒸気を使用しています。ご指摘の通り、より安定な複合酸化物の生成により、酸化物転換が促進されたと考えています。(MMC)

(14) 日本試験よりもチェコ試験の方がフッ化試験の供試量が多いが、スケーリング効果等を評価可能か？(大本)

→2 倍程度なのでスケーリング効果の評価は厳しいと考えています。実用化に向けたスケーリング評価については今後の課題と考えています。(日立GE)

(15) チェコ試験の CT は、日本試験に比べて最適化が図られているというのは、どういう意味か？(大本)

→日本試験の CT は 2 段で両方ともに設定温度は $-70\sim-80^\circ\text{C}$ となっていますが、チェコ試験では 1 段目と 2 段目の設定温度を変えており、2 段目は $-196^\circ\text{C}$ でより U を回収できる設定となっています。(日立GE)

(16) チェコ試験の結果はいつごろ出てくるのか？(黒崎)

→試験装置・条件の改善が必要で、秋か冬頃と考えています。5 種の模擬デブリのフッ化試験結果はその都度入手する予定です。(日立GE)

(17) チェコ試験の条件は、試験結果を見て変えるのか。(中島)

→基本的には、日本試験と同様の条件で実施する予定です。ただし、試験結果が相当悪い場合は、見直す可能性もあります。(日立GE)

以上

「フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発」  
第9回技術評価委員会 議事録

1. 日時 2018年3月14日(水) 10:00~12:00
2. 場所 東京・秋葉原ダイビル20階 第7会議室
3. 出席者(敬称略)
  - 3.1 委員  
天本(JAEA)、池田(東工大)、大本(関西電力)、黒崎(阪大)、小山(電中研)、高木(東京都市大)、手塚(東京電力)、中島(愛知工業大)、松本(埼玉大)、山口(東大)
  - 3.2 研究従事者  
深澤、笹平、星野、遠藤(日立GE)、近沢(MMC)
  - 3.3 オブザーバ  
藤崎(原安協)、松島(NFD)、峯、井上(日立GE)
4. 配付資料
  - (1)第9回技術評価委員会 資料
  - (2)第8回技術評価委員会 議事録
  - (3)平成28年度成果報告書 CD-R
5. 議事(敬称略)
  - 5.1 本公募研究の全体計画と5年間の研究成果について審議
    - (1)今回10名の委員出席。松本委員長の司会で議事を進行。
    - (2)深澤より配付資料(1)に基づき説明。主要な議論内容を以下に示す。
      - (3)ICP分析について、 $UO_2$ -SiCフッ化試験の残渣は分析したのか?(池田)  
→装置故障により、まだ分析しておりません。(日立GE)  
→ $UO_2$ リファレンスのCT移行率について、NFDでは92.4%だったのに対し、チェコでは100%近い値が出ている。この違いは何か?(池田)  
→日本側とチェコ側の装置体系を比較すると、フッ化反応炉からCTまでの配管長さが異なります。日本ではFLOUREX開発時の装置を流用したため配管が長いですが、チェコでは短いため途中で $UF_6$ がトラップされること無く、ほぼ全量がCTに移行したことにより100%近い値になったものと考えております。(日立GE)  
→フッ化試験でのUの移行率が気になる。分析誤差等を考慮すれば残渣及びCT移行率は合わせて100%になるのではないか?(池田)  
→配管にトラップされたUを分析すれば100%近い値になると思います。また、分析誤差については正確には評価しておりませんが、数%の誤差が生じていると思われます。(日立GE)
    - (4)実際のフッ化試験結果と説明資料 p.7の表を比較すると、かなり整合性がとれており、非常に感心した。また、塊状試料でも問題無くフッ化処理できることを確認でき、実際のデブリ処

理方法への適用の可能性を感じた。(小山)

(5) 実用化に向けてフッ化装置の材料が問題となってくると思うが、装置の材料として使用している Ni は No. 2 の試験以外でも検出されたか？(小山)

→分析は行っておりませんが、試験後の試料ボートに多少の染みが見られただけで、重量変化はほとんどありませんでした。また、No. 2 の試験でも Ni の増量は見られず、ほぼ SUS に起因するものと考えられます。(日立GE)

→p. 7 の熱力学的評価について、MOX 系のところが「データ無し」となっているが、MOX 中の Pu 酸化物の蒸気圧データがあるはずなので、熱力学的評価ができると思う。(小山)

→FLOUREX 開発時に実際の使用済燃料を使ってフッ化できることを確認済ですが、データがあれば後日計算してみたいと思います。(日立GE)

→また、処理体系として気体系と液体系を比較した際、気体系の方が平衡に到達しやすく、反応時間が短くできるという利点がある。良いデータがとれており、素晴らしい実験だと思う。

(小山)

→気体系の場合はチェコ試験のように揮散する危険性がありますので、安全上の管理が非常に重要になってくると思います。(日立GE)

(6) フッ化試験時間が約 1 時間/回であるということと、材料温度が 700°C 程度であるということ(\*1)を考慮すると、純 Ni はフッ化反応によってそこまで腐食されることは無いと思う。(中島)

→装置材料の腐食性については、今後検証する予定です。(日立GE)

\*1：実際の材料(試料ボート)温度は測定していないが、熱伝導性を考慮すれば試料ボート台底部の熱電対での測定温度は試料ボート温度とほぼ同程度であると考えられる。

→今まではバッチ式で試験を行ってきたと思うが、今後フロー系でやることは考えているのか？(中島)

→実際に取り出した燃料デブリの性状に依存すると思います。フロー系では塊状のまま処理することは難しいので、新たに粉碎工程を設ける必要がありますし、また粉末飛散の問題等もありますので、バッチ式とフロー式のどちらが良いのかは今後検討する必要があります。(日立GE)

→同じ気体系でも F<sub>2</sub> ガスと Cl<sub>2</sub> ガスを用いる場合、反応性や腐食、オフガス処理等の観点から Cl<sub>2</sub> ガスの方が遥かに扱いが困難である。F の性質を良く理解していない科学者に対して、分かりやすい表現で今後説明していく必要がある。(中島)

(7) F<sub>2</sub> ガスを取扱う際、装置の素材は純 Ni よりも Ni-Cu 合金(モネル)の方が良いのか？(天本)

→低温(約 400°C 以下)のフッ化反応であればモネルでも使用可能と思われるが、高温ではやはり高純度 Ni を用いるべきである。強度の観点からも、高純度 Ni の方が優れている。モネルは軟らかい。Ni の腐食性については、以前河村氏に説明したが、温度が 700°C 以下であり、この試験条件であれば十分耐えられる。(中島)

→材料の腐食性については、実際の腐食データを以前日立の河村氏に渡したので、それを参考にしてほしい。(天本)

→拝承。後日確認します。(日立GE)

(8) 今後のシステム化と本処理法で発生する廃棄物(フッ化残渣、CT 回収物)の処理方法について



教えてほしい。(山口)

→燃料デブリ自体が廃棄物だと言う専門家もいますので、状況によっては本処理法でデブリから分離した U、Pu もガラス固化等の工程に持っていくことも考えられます。U、Pu をガラス固化できるかどうかは現時点では不明ですが、使用済燃料の直接処分と比較しながら検討していきたいと思います。また、オフガス処理系については、一般産業で用いられている方法を適用できると考えていますが、安全管理等の課題は今後検討する必要があります。なお、本処理法の主目的は計量管理容易化です。(日立GE)

→本処理法の目的が計量管理であるならば、わざわざフッ化せずに直接分析する方が良いのではないか?(山口)

→燃料デブリを直接計量管理しようとするすると約 20%の誤差が生じると言われております。(日立GE)

(9) 今後の実用化に向けて、装置の材料や制御方法が問題となってくると思うが、それらについてはどのように整理しているのか?(山口)

→フッ化反応は発熱反応ですので、温度上昇に注意が必要ですが、F<sub>2</sub> ガス供給量を制御すれば温度上昇も制御できることを本事業の中で確認済みです。また、チェコ試験で実際に起こった配管の閉塞も問題だと考えており、揮発成分の凝縮だけでなく、フッ化残渣のエアロゾルによっても閉塞する可能性はありますので、エアロゾルの挙動を今後把握していくとともに、その対策等も考えていきたいと思います。(日立GE)

(10) 今回の試験では、調製した試料をフッ化した際にどの箇所に何%回収されるかというところに焦点を当てていると思う。次フェーズでは、フッ化反応速度をどのように制御すれば何がフッ化・揮発するのかを調べるのが主題になってくると思う。(松本)

→測定した反応炉温度変化から察するに、フッ化反応はおそらく約 30 分で終了すると考えていますが、実際のフッ化反応がどこで終了したのかは不明です。また、実際の試料温度を測定できていないので、詳細なフッ化・揮発挙動を把握できておりません。(日立GE)

→試料温度に関しては、熱移動のモデルを作成してみて、それを実際のフッ化反応に適用すれば良いと思う。(松本)

→実際のフッ化試験では、試験時間 1 時間で化学当量の 10 倍の F<sub>2</sub> ガスを供給していますので、F<sub>2</sub> ガス供給律速とフッ化反応律速の境目辺りで反応が起きていると考えられます。従って、F<sub>2</sub> ガス供給流量を調製することで反応を制御することが可能であり、次フェーズではその評価を詳細に行うことも視野に入れております。(日立GE)

(11) LWR 系デブリと FBR 系デブリのフッ化挙動の違いはほとんど無いという理解で良いか?(山口)

→その通りです。違いがあるとすると、金属 Fe が含まれていると温度が高くなりやすいということぐらいで、ほとんど違いはありません。(日立GE)

(12) 実際のデブリは性状が不明でどのような化合物が含まれているか分からないが、今回のデータから言えばどんな化合物が含まれていてもある程度フッ化できるという理解で良いか?(池田)

→その通りですが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の系では一部フッ化できなかったという結果が得られておりますので、今後 MCCI を模擬した試料のフッ化試験を実施し、そのフッ化挙動について調べていきたいと

考えております。(日立GE)

→また、実際のデブリのサンプルが採取できれば、その試料を用いた試験も実施したいとは考えておりますが、JAEA や NFD では実施困難です。海外ではロシアのフローピン研がチェルノビルのデブリを保有しておりますが、国の法律で F<sub>2</sub> ガスの輸送ができないと聞いています。

(日立GE)

(13) 廃棄物処理に関して、処理前の燃料デブリとフッ化処理した廃棄物との体積はどれくらい変わるのか？(手塚)

→処理する対象によって異なりますが、体積的にはほとんど変わらないと考えております。(日立GE)

→これら廃棄物を最終的に再処理しなければ減容化にならないということは無いのか？(手塚)

→基本的に燃料デブリから揮発成分が除かれるので、そのようなことは無いと思われまます。(日立GE)

→廃棄物管理の容易さから言えば、本処理法ではフッ化物は後に酸化物に転換されるので、燃料デブリをそのまま保管するよりは廃棄物管理がしやすいと思います。(日立GE)

(14) ICP 分析結果の中で Fe 移行率が 100%を超えているのはなぜか？(手塚)

→分析誤差が寄与しているので、今後詳細に評価を行うつもりです。また、CT への移行率に関しては、UF<sub>6</sub>回収時に添加した水で発生した HF が CT 材の SUS を腐食したため、Fe の量が増加したものだと思われまます。(日立GE)

(15) 5 年間の成果を踏まえながら、次フェーズの研究開発では別の視点で開発を進めながら結果を出していくことを期待している。(松本)

→今まで頂いたコメントを踏まえて、今後の研究開発に活かしていきたいと思ひます。5 年間の間、ご指導いただきありがとうございます。(日立GE)

以上

#### 4. 結言

本研究開発の目的は、革新的原子力システム及び軽水炉等の既存原子力システムに共通する安全基盤の確保を目指して、フッ化技術を用いたデブリの安定化処理技術を開発することである。フッ化技術により、デブリの減容、計量管理容易化、安定化、硝酸溶解可能化を図り、将来の長期保管、処理、処分のいずれのシナリオにも柔軟に対応できる。本目標達成のため、模擬デブリのフッ化試験(バッチ式反応炉試験、Pu 系試験)、残渣フッ化物の酸化物転換試験、熱力学的評価及び研究推進を実施した。

模擬デブリのフッ化試験のバッチ式反応炉試験では、初年度に整備したフッ化反応試験装置を用い、機能確認のための予備試験を行い、前年度に調製した模擬デブリの 600℃におけるフッ化試験を行った。FBR と LWR の重大事故で生成すると考えられる 14 種類の U 含有模擬デブリのフッ化試験により、99%以上の U が  $UF_6$  となって揮発して 91%以上コールドトラップ (CT) で回収されること、主要不純物である鉄 (Fe) やジルコニウム (Zr) のフッ化物は不揮発性で 7.5%以下しか CT へ移行しないことが明らかとなった。その結果、U から大部分の不純物を分離できる見通しが得られた。

Pu 系試験では、試験機関調整を含む試験準備を行った後、U 含有模擬デブリを用いた予備試験に続いて Pu 含有模擬デブリのフッ化試験を行った。その結果、U 試験については①と同様の結果が得られること、Pu 試験からは Pu 共存下でもフッ化揮発過程で U から大部分の不純物を分離できること、Pu 揮発率向上と配管閉塞対策が課題であることが分かった。

残渣フッ化物の酸化物転換試験では、デブリをフッ化処理後の不揮発性残渣を対象に、高温加水分解法による酸化物への転換挙動を把握した。その結果、NaF、KF は融点付近(800~1000℃)で揮発すること、 $MgF_2$ 、 $FeF_3$ 、 $AlF_3$ 、 $ZrF_4$  は 800~1000℃で全量酸化物に転換されること、 $CaF_2$ 、 $SrF_2$  は単独では全量酸化物転換が困難だが、Fe や Zr が共存すると 1200℃で混合酸化物に転換されることが分かった。

熱力学的評価では、熱天秤による基礎試験も同時に行い熱力学的評価を実施した。U-Fe 系のフッ化挙動については、 $UO_2$  は  $UO_2F_x$  経由で、 $U_3O_8$  は一段反応で  $UF_6$  として揮発すること、Fe、Fe 酸化物、Fe 水酸化物は  $FeF_2$  経由で  $FeF_3$  を生成することが分かった。また、U-Zr 系については、 $ZrF_4$  も揮発する傾向を示すこと、 $UO_2$ - $ZrO_2$  は  $ZrOF_2$  や固溶体生成によりフッ化揮発が抑制されるが、酸化による相分離でフッ化揮発する可能性が示された。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究計画や研究結果に関して広く意見を聴きながら研究を進めるため 13~14 名の外部有識者から成る技術評価委員会を 2 回/年の頻度で開催した。

以上、5 ヶ年の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

今後、今回基礎的な成立性を確認できたので、課題として抽出された、 $ZrO_2$  リッチ模擬デブリや MCCI 模擬デブリのフッ化試験、Pu 揮発率向上策と配管閉塞対策の検討・確認、装置・試料スケールアップ、実機全体システムの設計及びマスバランス評価等を行い、実現性の高いプロセス、システムを構築していく。