

1～3号機格納容器内部調査関連サンプル等の分析結果

2020年11月26日

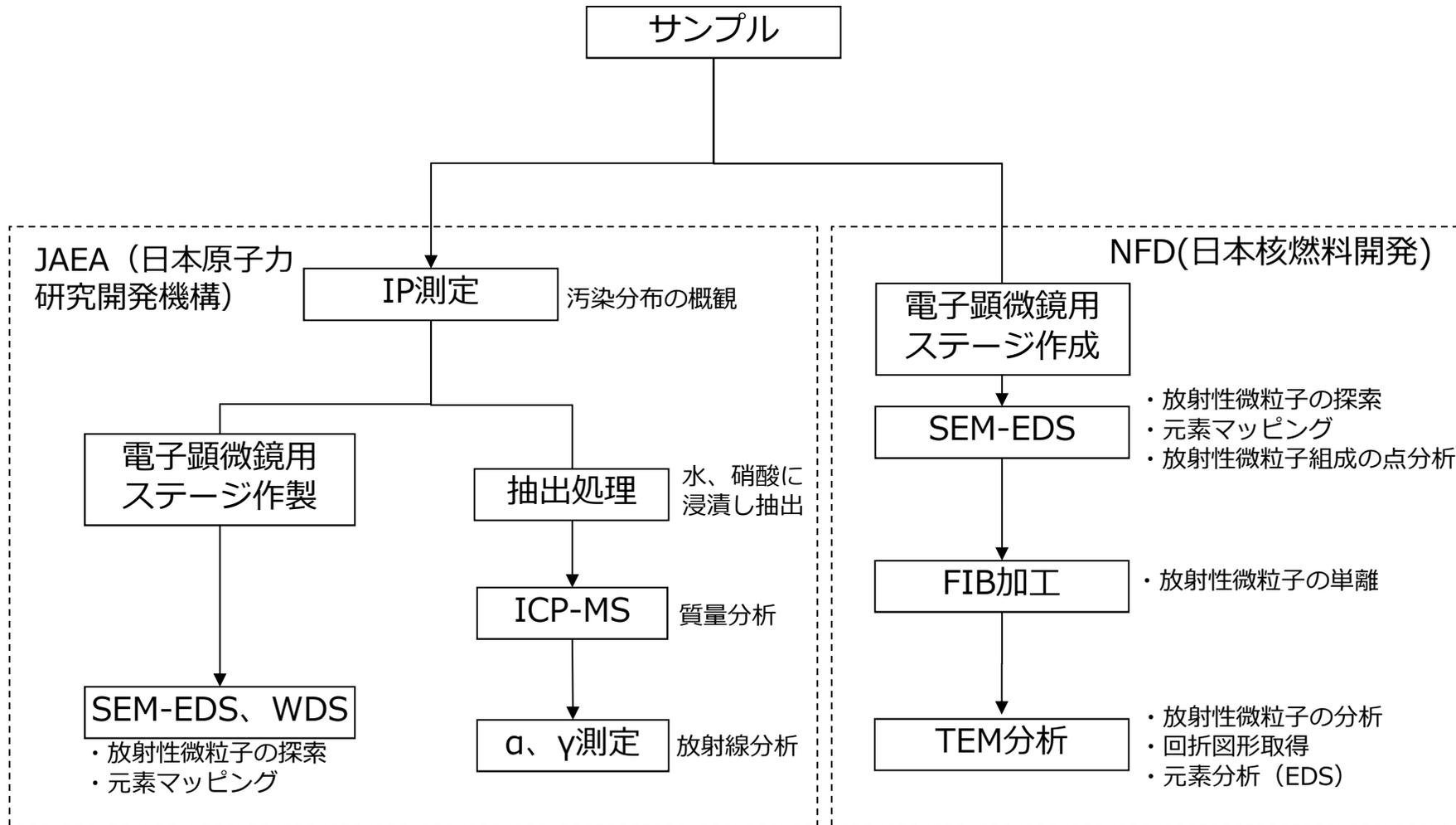
TEPCO

東京電力ホールディングス株式会社

- 福島第一原子力発電所では廃炉作業の進捗とともに、これまで高線量環境などの課題から取得が困難であった1～3号機原子炉格納容器（PCV）内からも、サンプルが取得されるようになってきている。
- これらのサンプルを詳細に分析することで得られる情報は、燃料デブリ分布や核分裂生成物（FP）の化学的特性に関する検討など、廃炉に役立つ知見となると考えられることから、東京電力HDは、廃炉・汚染水対策事業「総合的な炉内状況把握の高度化」、「燃料デブリの性状把握・分析技術の開発」と協働し、サンプル分析を進めてきた。
- これまでに、U含有粒子に着目して分析評価を進めることにより、微粒子の形成プロセスについて整理してきた。また、滞留水中に含まれるα線の主要因がフィルタにより取り除けるものであり、粒子によるものであることが示された。
- 本報告では、2019年度に実施した電子顕微鏡（SEM/TEM）による分析結果を中心に取りまとめた。

	サンプル	概要	採取時期
①	2、3号機トーラス室滞留水ろ過物	2号機原子炉建屋トーラス室深部滞留水ろ過物ろ紙 (0.1 μ mろ過物) 3号機原子炉建屋トーラス室滞留水ろ過物ろ紙 (0.1 μ mろ過物)	2019年5月
②	3号機 格納容器内部調査装置付着物	2017年7月に実施の3号機格納容器内部調査装置 (水中ロボット) の表面を拭き取り採取	2017年7月
③	1号機X-2ペネトレーション内堆積物	1号機X-2ペネトレーション内(外扉・内扉間)の 堆積物と接触した治具の表面をふき取り採取	2019年6月
④	1号機オペレーティングフロアウェル プラグスミア	ウェルプラグにはRPVトップヘッドフランジから 放出されたFPがトラップされている可能性	2019年7月 ~8月
⑤	2号機 原子炉建屋 オペレーティングフロア養生シート	建屋最上階の床面に敷かれていた養生シートを 採取	2014年3月

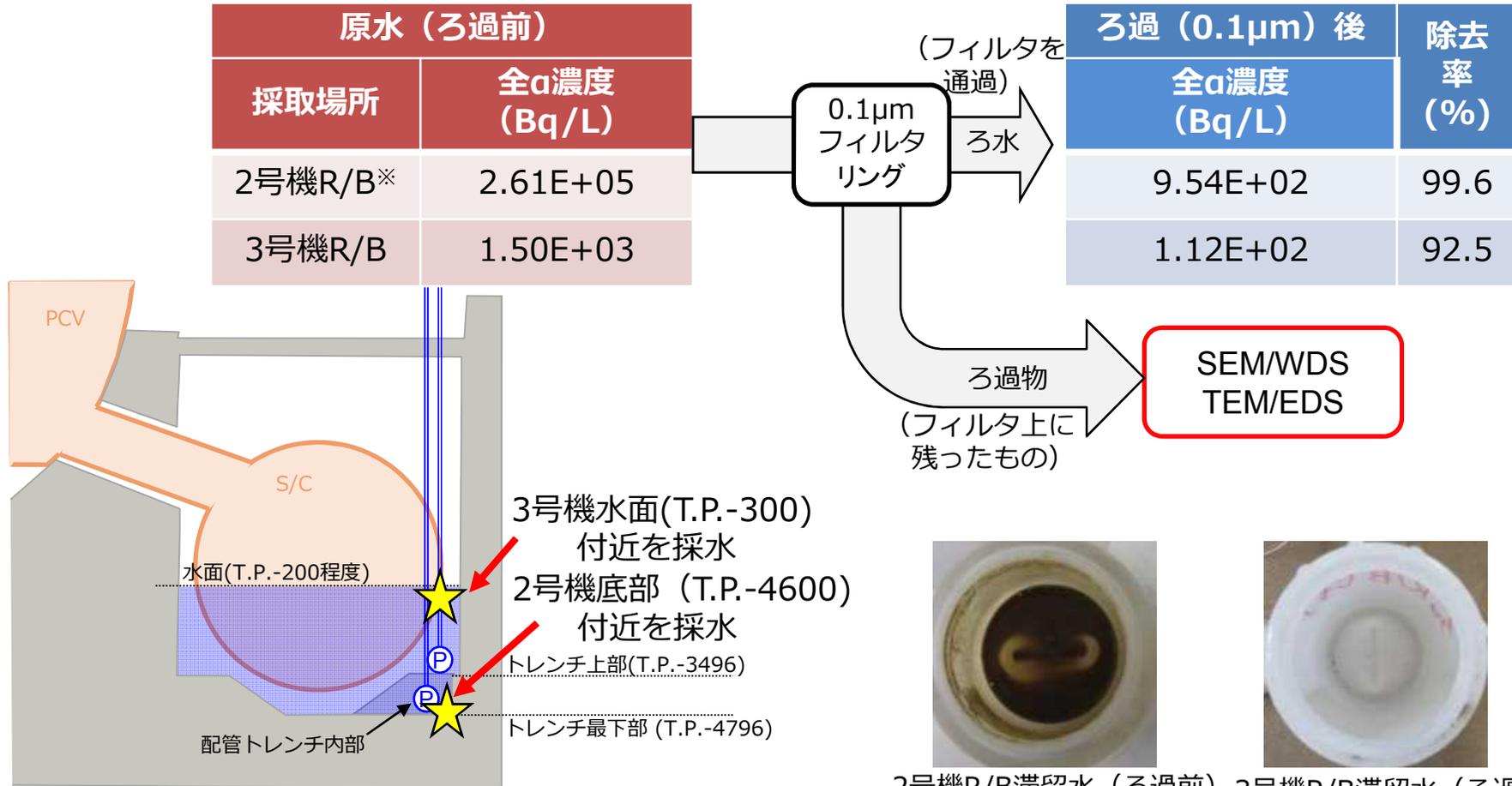
分析フローの例（固体微粒子対象）



※ IP: Imaging Plate(イメージングプレート)、 SEM: Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)、 EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (エネルギー分散型X線分光法)、 WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy (波長分散型X線分光法)、 TEM: Transmission Electron Microscope (透過型電子顕微鏡)、 ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析)、 FIB: Focused Ion Beam (集束イオンビーム)

試料①：2、3号機トーラス室滞留水ろ過物(1/3)

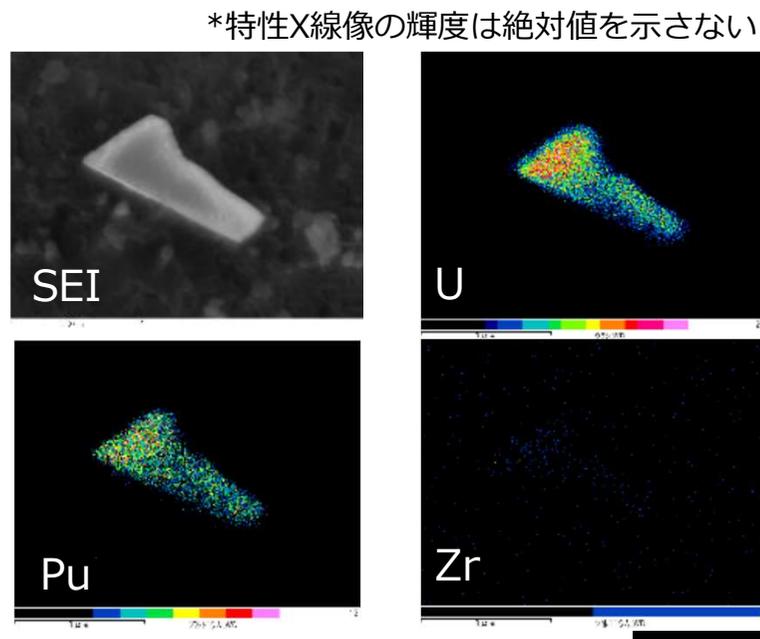
- 滞留水中のα核種は、0.1μmのフィルタにより90%以上除去できたことから、α核種の多くは粒子として存在することが確認された
- 粒子の化学的安定性を調べる目的で、SEM/WDS/EDS、TEM/EDSにより粒子の性状（組成、組織、結晶構造）を分析



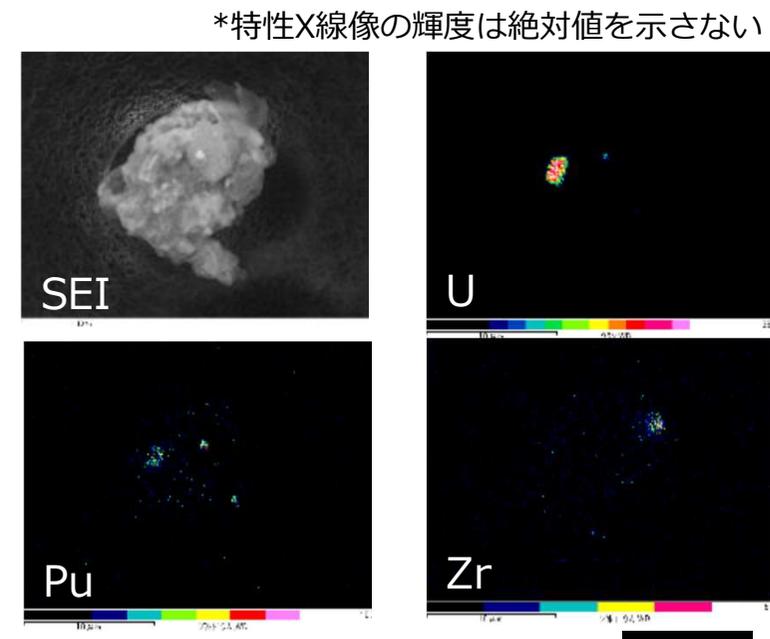
R/Bトーラス室断面図

2号機R/B滞留水（ろ過前） 3号機R/B滞留水（ろ過前）
 ※2号機R/Bの滞留水はトレンチ深部にて採取された滞留水であり、目視で底面のスラッジと想定される濁りあり。

- 目視で濁りが確認された2号機の試料では3~5 μm のU含有粒子を確認
 - α 濃度の低い3号機の試料では10 μm 程度の有機物粒子に微量のUが付着
- いずれの試料でも、Uの多くが**粒子で存在**していることを確認
 → 詳細を、TEM/EDSで分析



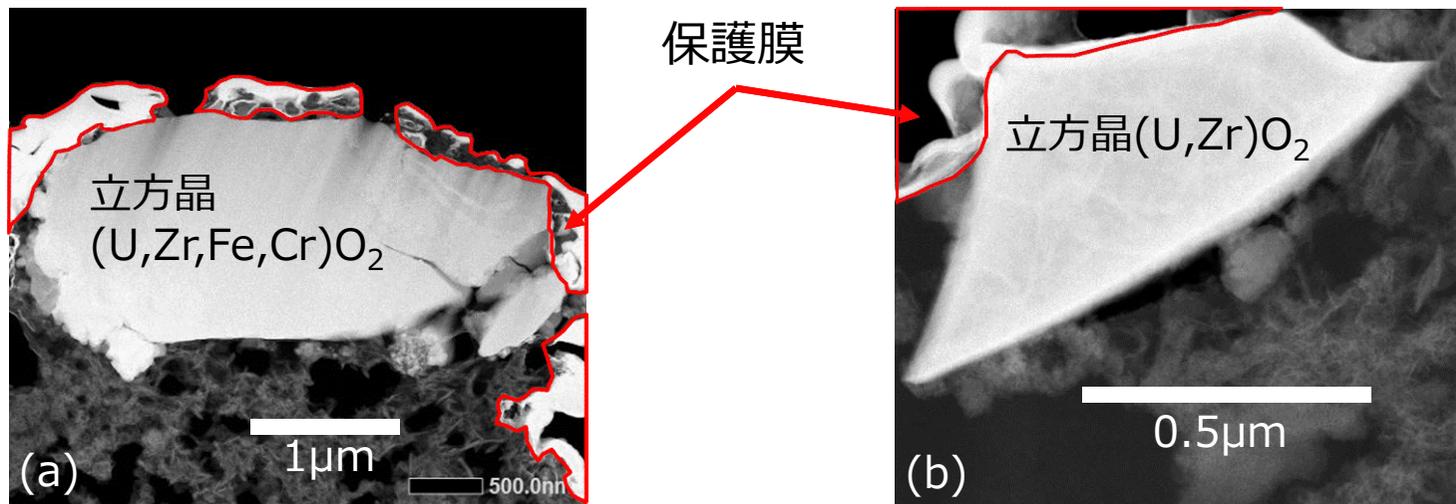
2号機トーラス室滞留水ろ過物 3 μm



3号機トーラス室滞留水ろ過物 10 μm

トーラス室滞留水ろ過物のSEM/WDS結果
 (SEI:SEM像、U、Pu、Zr：それぞれの元素の特性X線像)

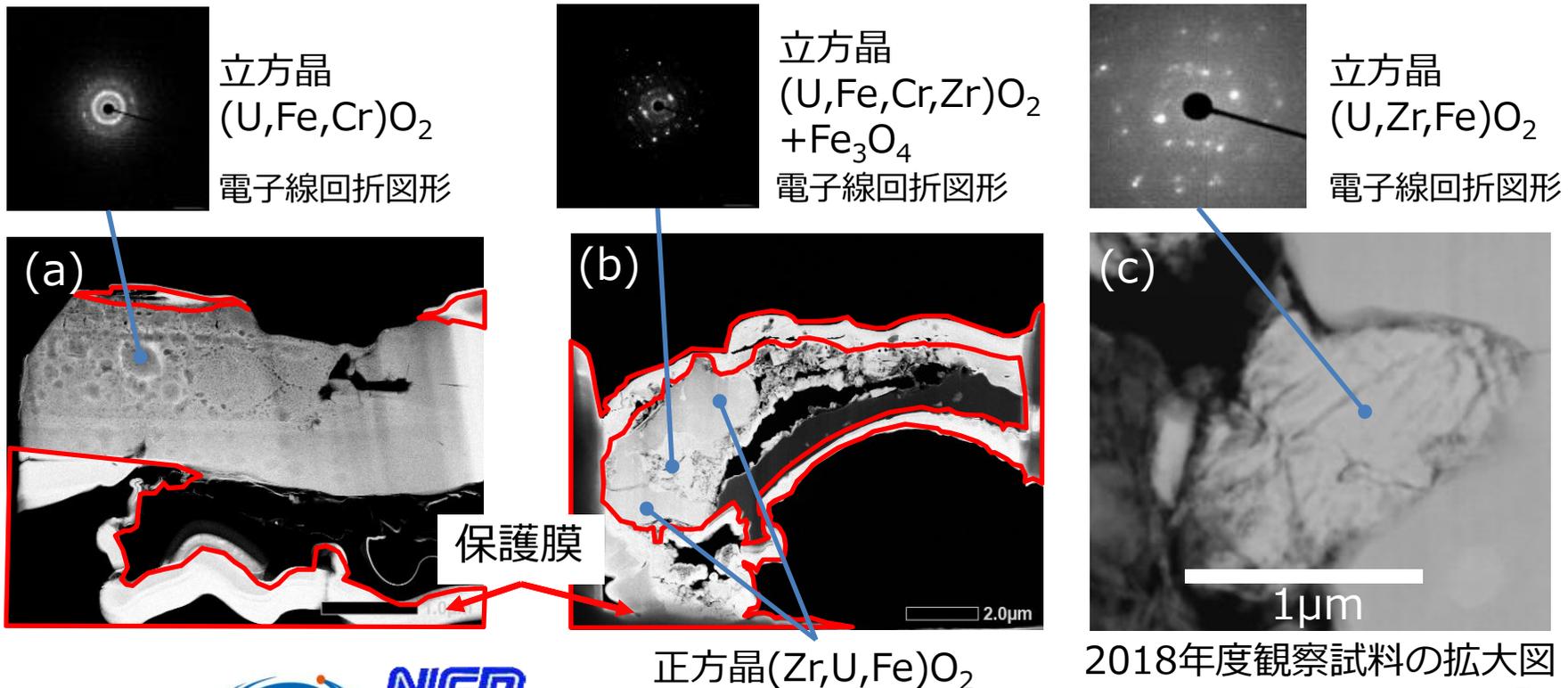
- TEM/EDS用ろ過物試料(通水量小) について、FE-SEM/EDSでU含有粒子を探索
 - 目視で濁りが確認された2号機滞留水のろ過物は、いずれもZr,Fe,CrあるいはZrを含む立方晶 UO_2 で、**化学的に安定**
 - * 回折像において析出物が確認されなかった場合は $(\text{U,Zr,Fe,Cr})\text{O}_2$ のように表現
 - これらは、溶融凝固過程により形成されたものと考えられる
 - 3号機滞留水(比較的低線量) のろ過物ではU含有粒子は未発見
- 滞留水中の **α 核種の殆どは、安定な酸化物**と考えられる



凸部の曲率から、直径約4 μm の粒子の破片と評価

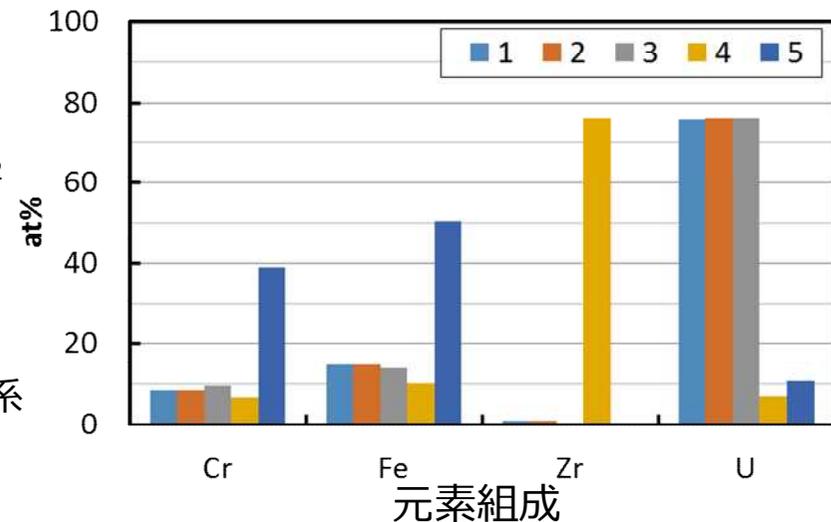
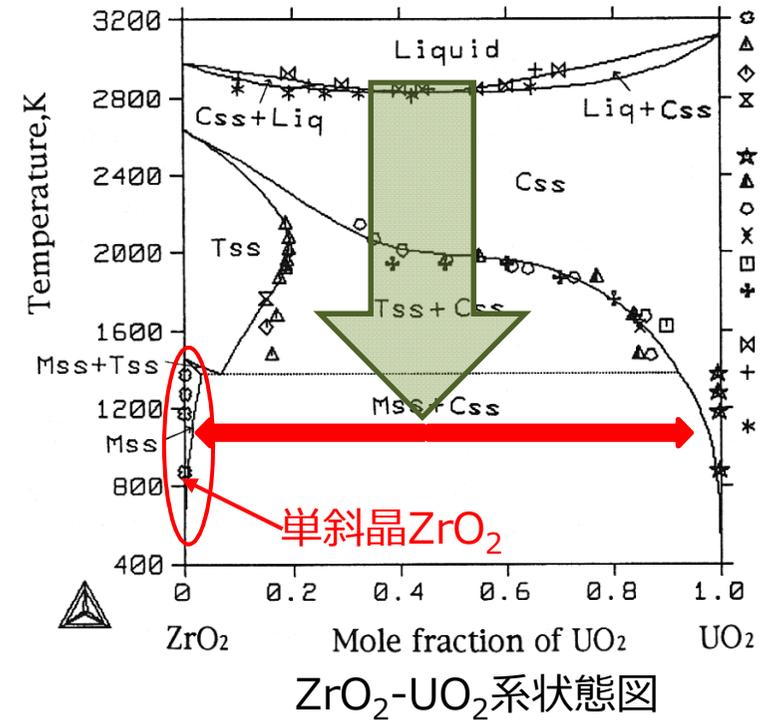
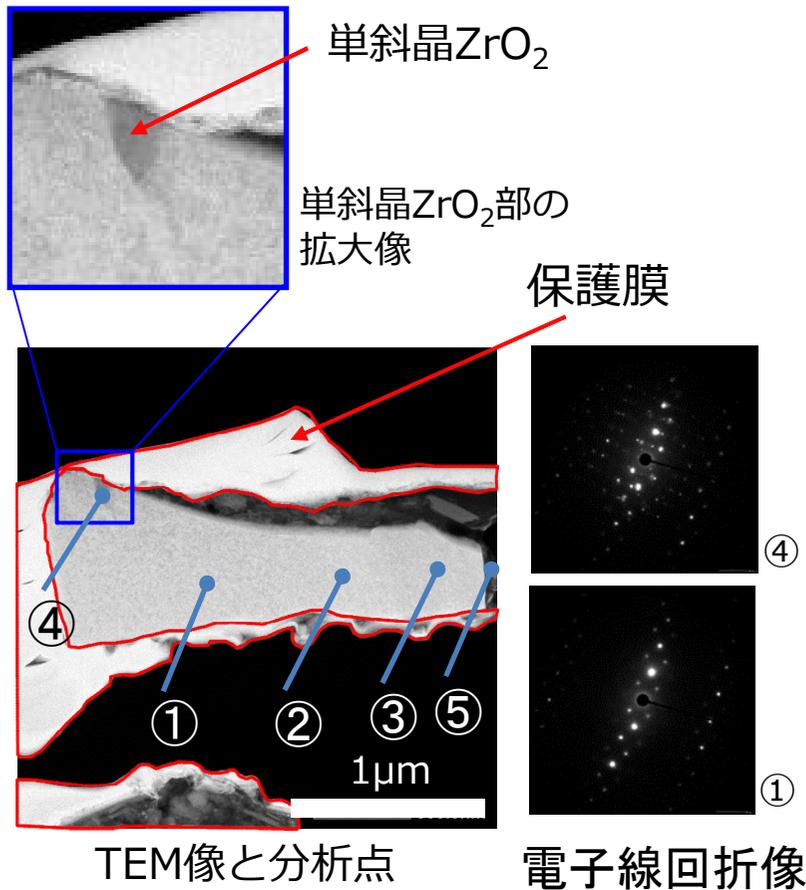
2号機試料のTEM/EDS分析結果

- (a): 層状および粗密の斑点を持つ構造で、Zrを含まない(U,Fe,Cr)O₂粒子からなり、蒸発蒸着過程により形成したものと考えられる
 - (b): (Zr,U,Fe)O₂粒子と (U,Fe,Cr,Zr)O₂ナノ粒子が凝集したような粒子で、溶融凝固過程、
或いは複合過程により形成と考えられる
 - (c): 2018年度観察試料においても、高U領域は微細な結晶子で構成
- 3号機水中ROV付着物の高U領域は、いずれも、化学的には**安定な酸化物**
- ただし、電子線回折図形はリングパターンを示しており、**微細な結晶子で構成**されていることを示唆

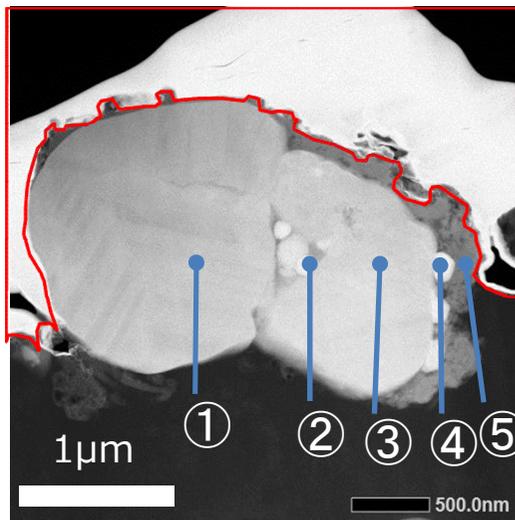


試料③：1号機X-2ペネトレーション内堆積物

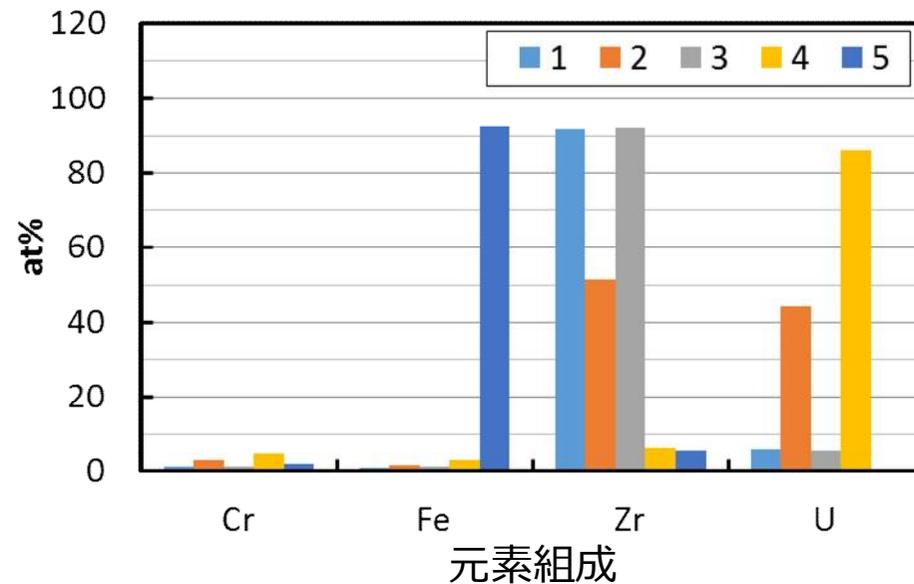
- 主相(①~③)は立方晶 (U,Fe,Cr)O₂
- 単斜晶ZrO₂の存在(④)は、相分離が生じるのに十分遅い冷却速度であることを示唆
- 溶融凝固過程により形成されたものと考えられる
- 事故進展解析におけるInputとなる炉内条件の一つ



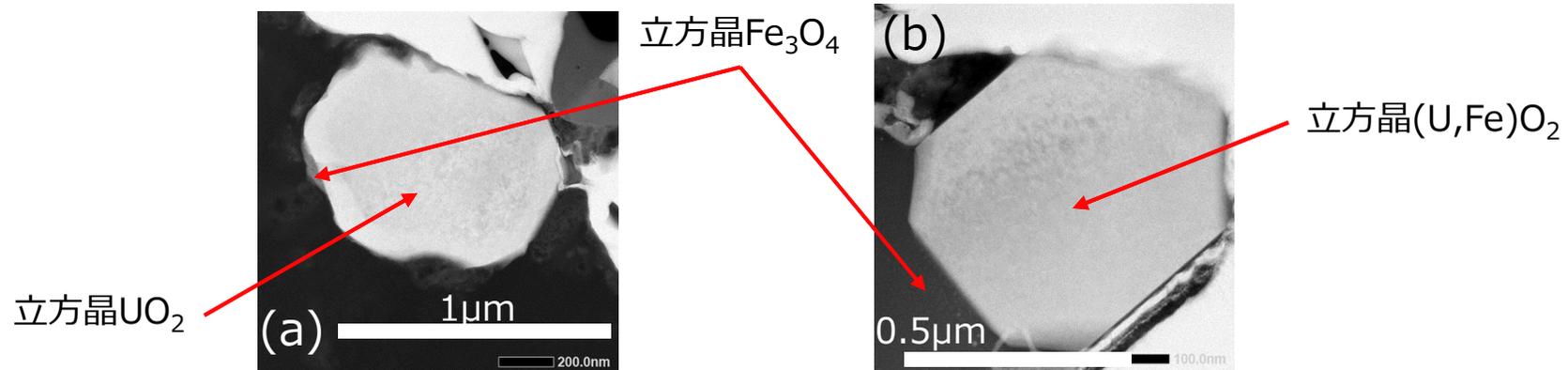
- 主相は複数の単斜晶 ZrO_2 粒子が凝集あるいは融着した粒子
- 1号機ドライ領域試料（X-2ペネトレーション試料）と同様の**単斜晶 ZrO_2 が形成**しており、**冷却速度が遅い**ことを示唆
- 立方晶 $(U,Zr)O_2$ 微粒が付着、或いは融着
- 溶融凝固過程により形成された複数粒子の凝集体と推定される
- 単斜晶 ZrO_2 が観察されたのは特徴的であり、**炉内条件を知る手掛かり**となりうるものと期待される



TEM像と分析点



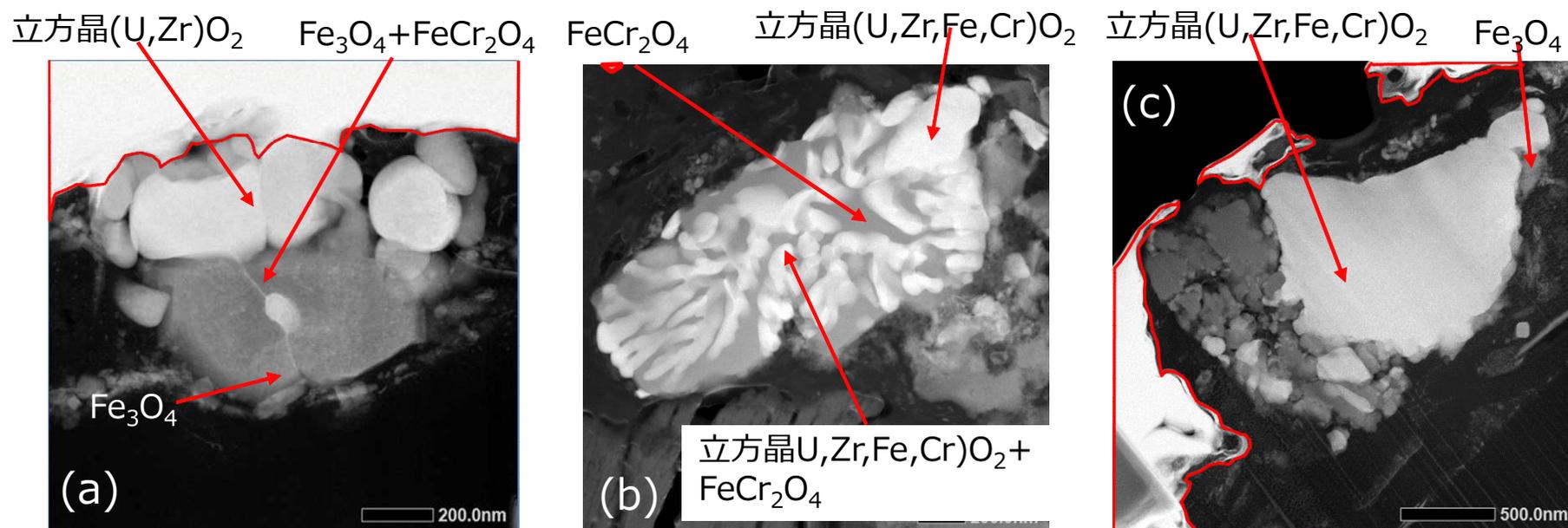
- (a): 殆どZrを含まない立方晶 UO_2 粒子で、蒸発凝縮過程で形成されたと考えられる (Fe+Cr濃度も金属元素の約6at%)
- (b): 金属元素の約20at%のFeを含み、Cr、Zrを含まない立方晶 $(U,Fe)O_2$ 粒子で、燃料とFe酸化物との溶融体が徐冷され析出した結晶と考えられる (周囲に Fe_3O_4 が存在) ただし、殆どZrを含まないことから、U-Fe-O系溶融体は蒸発凝縮による粒子の気中加熱か UO_2 とFe系材料との直接反応による溶融体形成が考えられる (今後の課題)
- **生成過程は従来通り**と考えられる (蒸発凝縮過程、溶融凝固過程)
- U-Fe-O系溶融体が形成され、結晶が析出していることから、**液相出現温度以上を経験し、徐冷**されたことを示唆 ⇒ **事故進展解析におけるInput**となる炉内条件の一つ



TEM/EDS分析結果

- (a): 6~7at%のFe+Crを含む複数の立方晶(U,Zr)O₂と、FeCr₂O₄析出部を含むFe₃O₄粒子が凝集し融着した粒子で、溶融凝固過程で形成された粒子が凝集したものと考えられる
- (b): 立方晶(U,Zr,Fe,Cr)O₂とFeCr₂O₄の混合相で構成された粒子で、U-Zr-Fe-Cr-O系溶融体が冷却過程で相分離した粒子と考えられる
析出物サイズが冷却速度に依存することから、**冷却速度の推定に役立つ可能性**がある
- (c): 約10at%のFe+Crを含む立方晶(U,Zr,Fe,Cr)O₂の粒子（周辺にFe₃O₄が存在）で、溶融凝固過程で形成したと考えられる
Fe系酸化物は、凝固過程で吐き出されたか、或いは凝集したものと考えられる

➤ **事故進展解析におけるInput条件の一つ**



TEM/EDS分析結果

トーラス室滞留水中のα源の検討

- 2号機および3号機トーラス室滞留水のα核種は0.1μmフィルターによりそれぞれ99.6%および92.5%除去された
- 分析されたる過物は、**水中で安定な立方晶**の UO_2 および $(U,Zr,Fe,Cr)O_2$ であった
- 水中の試料として3号機格納容器内部調査装置(ROV)付着物をTEM観察した結果、高U濃度領域はいずれも回折図形においてリングパターンを示し、**微細結晶子で構成**されていることを示した

1号機気相移行粒子の分析

- 1号機オペレーティングフロアウェルプラグスミアおよびX-2ペネトレーション内堆積物において確認された粒子は、蒸発凝縮過程、溶融凝固過程で形成されたものと考えられ、**形成過程としては従来結果と同様**
- ただし、U-Fe-O系溶融物から析出したと考えられる結晶を検出し、U-Fe-O系溶融物形成過程の評価は今後の課題
- また、Uを含有する単斜晶 ZrO_2 を検出し、**冷却速度が遅かった**ことを示唆

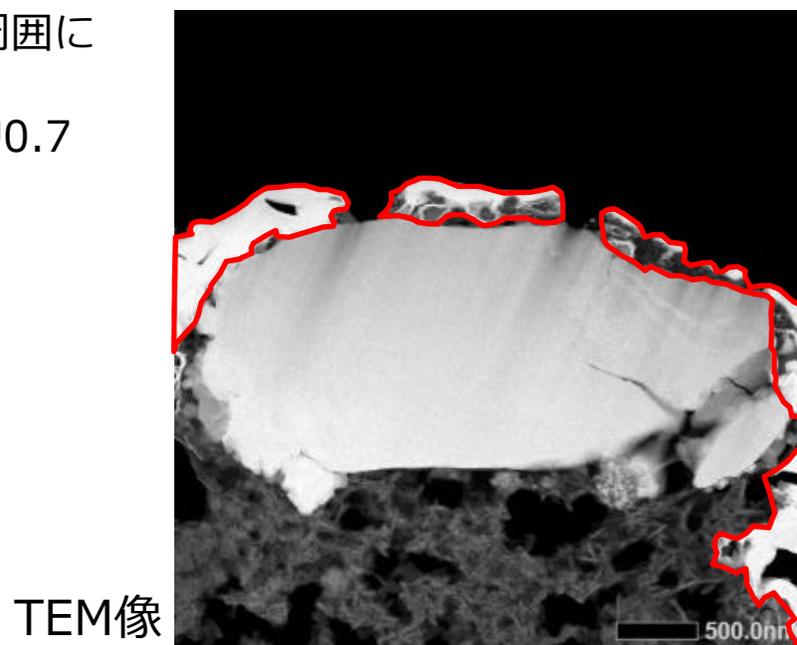
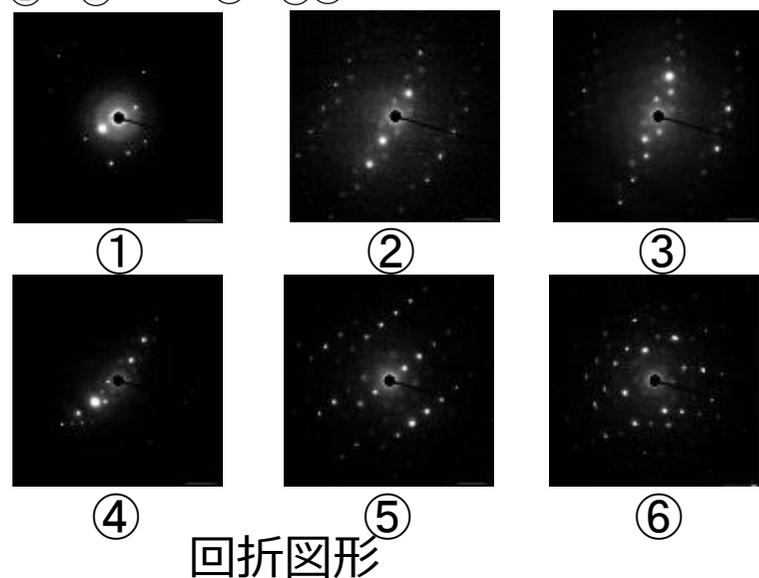
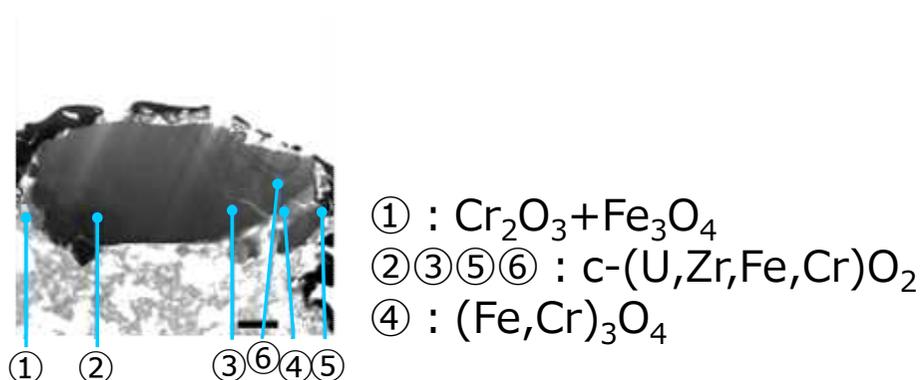
2号機気相移行粒子の分析

- 2号機原子炉建屋オペレーティングフロア養生シート上のU含有粒子は、溶融凝固過程により形成したものと考えられ、従来結果の延長上
- ただし、U-Zr-Fe-Cr-O系溶融体が冷却過程で相分離したと考えられる粒子の組成・組織情報は、粒子の**冷却速度(炉内温度状況)の推定に役立つ**ことが期待される

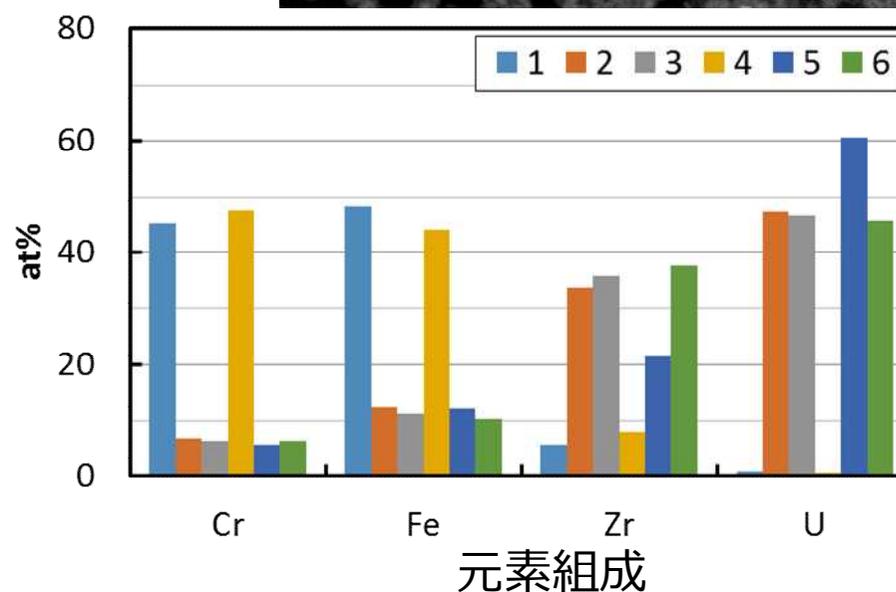
U含有粒子の分布に関する直接的な情報のほか、形成プロセスを推定する情報や事故進展解析におけるInput条件の一つを提供

以下、参考

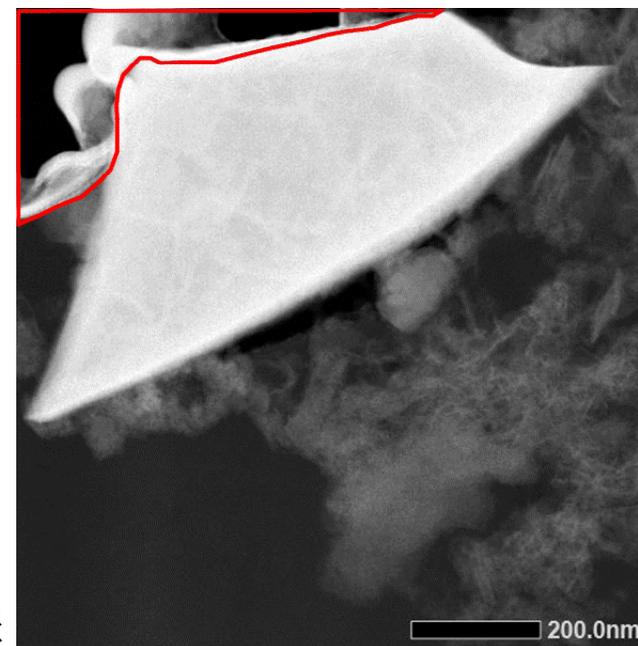
- 主相は立方晶 (U,Zr,Fe,Cr)O₂固溶体で、粒子の周囲に (Fe,Cr)₃O₄と六方晶Cr₂O₃が周辺に存在
- 大粒子のU/(U+Zr)比は約0.6で、小粒子(⑤)は約0.7
- (Fe+Cr)濃度は約18~19at%
- 熔融凝固過程



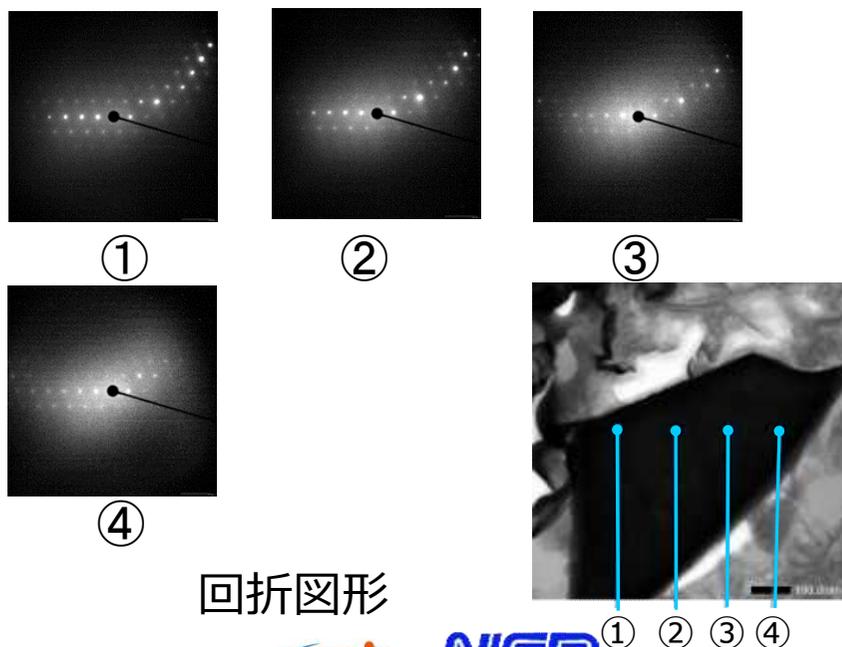
TEM像



- 主相は立方晶のUO₂固溶体
- 曲率から4μm程度の粒子からの破片と推定
- Zrの含有量は約5at%、
- Fe、Crの含有量は約2~4at%と示されている。ただし値の有意性については未確認
- 熔融凝固過程

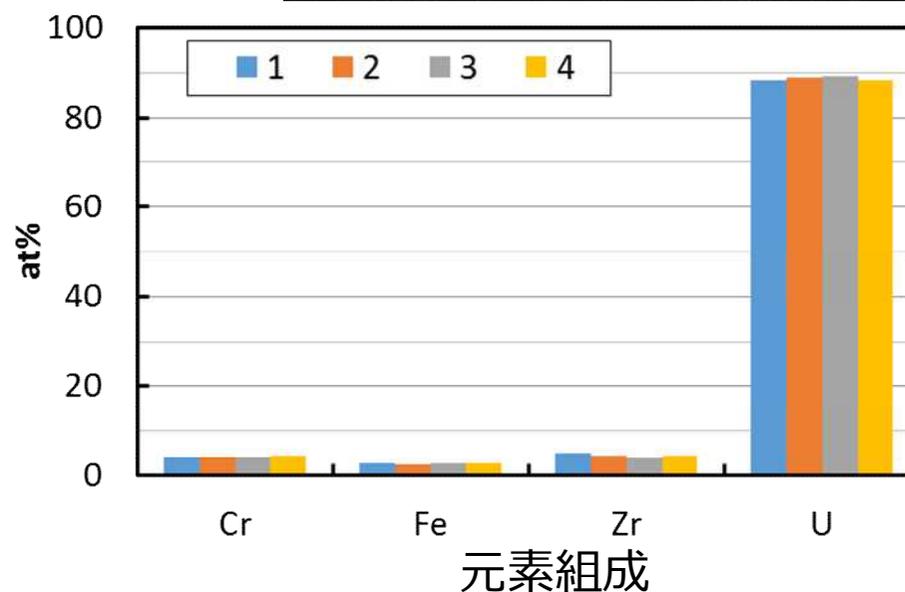


①~④ : c-(U,Zr)O₂

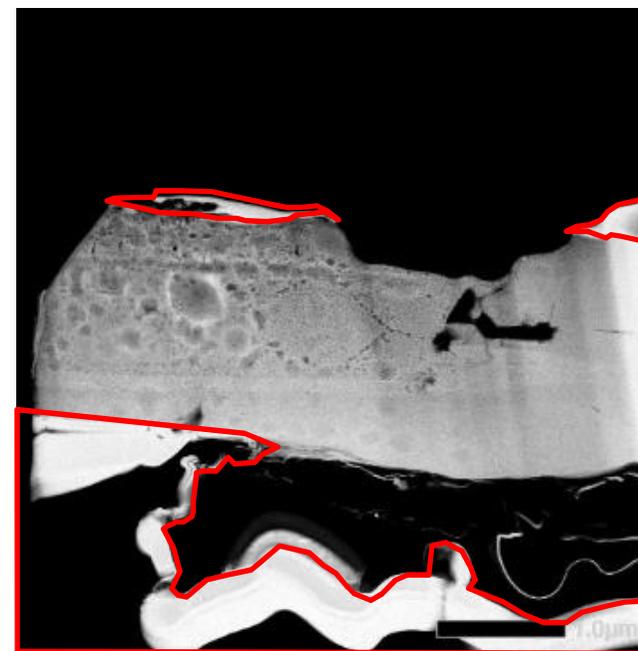


回折図形

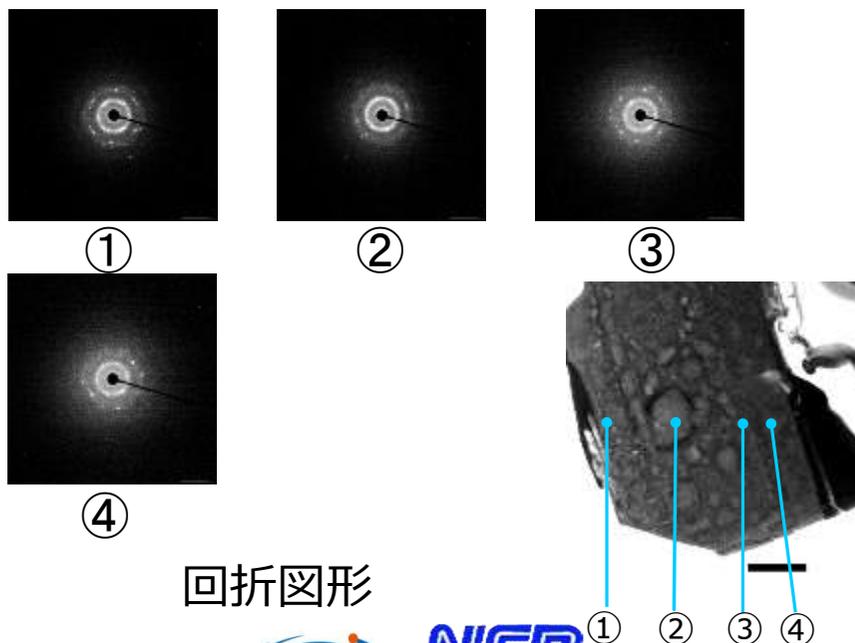
TEM像



- 主相は立方晶の(U,Fe,Cr)O₂固溶体で、Zrは含まない
- (Fe+Cr)濃度は約18%
- Cr/Fe比は約0.45
- 回折図形はリングパターンを示し、微小結晶子で形成されていることを示唆
- 蒸発凝縮過程

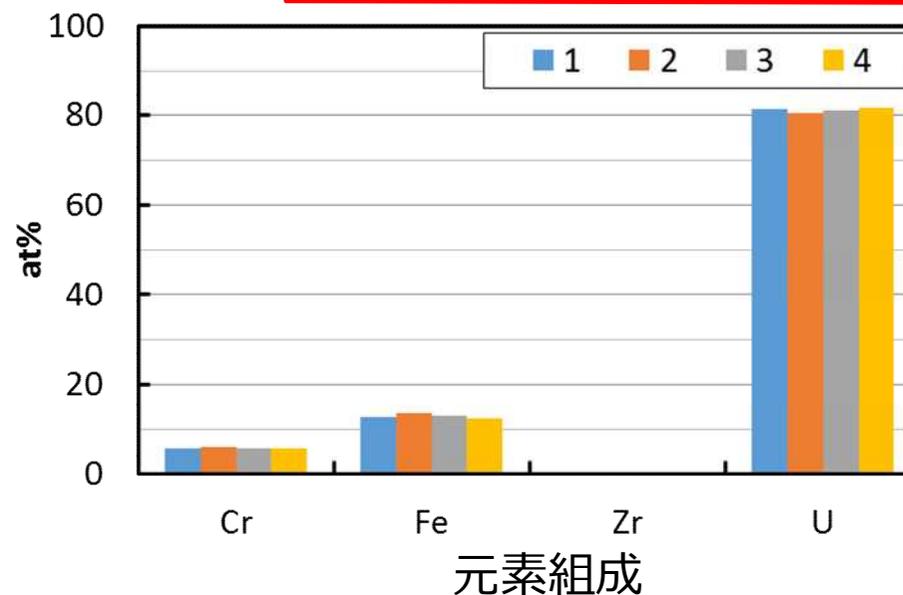


①②③④ : c-(U,Fe,Cr)O₂

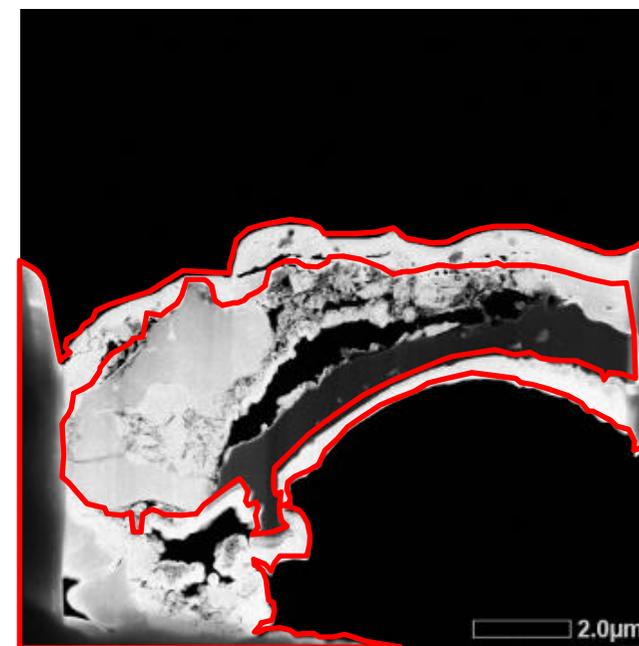


回折図形

TEM像



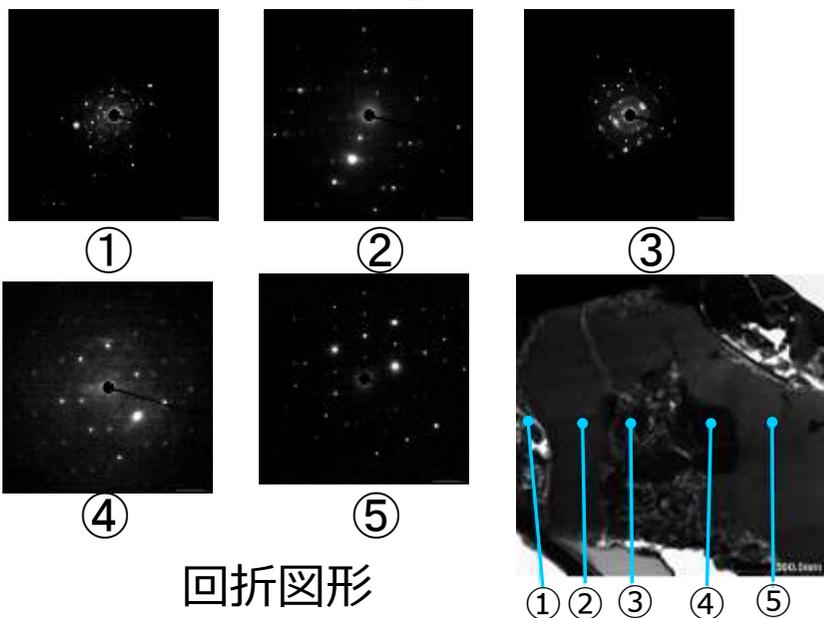
- 立方晶の $(U,Fe,Cr,Zr)O_2$ 固溶体と正方晶の $(Zr,U,Fe)O_2$ 並びに立方晶 Fe_3O_4 の凝集物
- $(U,Fe,Cr,Zr)O_2$ 固溶体中の $Fe+Cr$ 濃度は20~25at%
- 高U濃度領域 (①、③、④) の回折図形でリングパターンが見られ、微小結晶子で形成されていることを示唆
- 溶融凝固過程



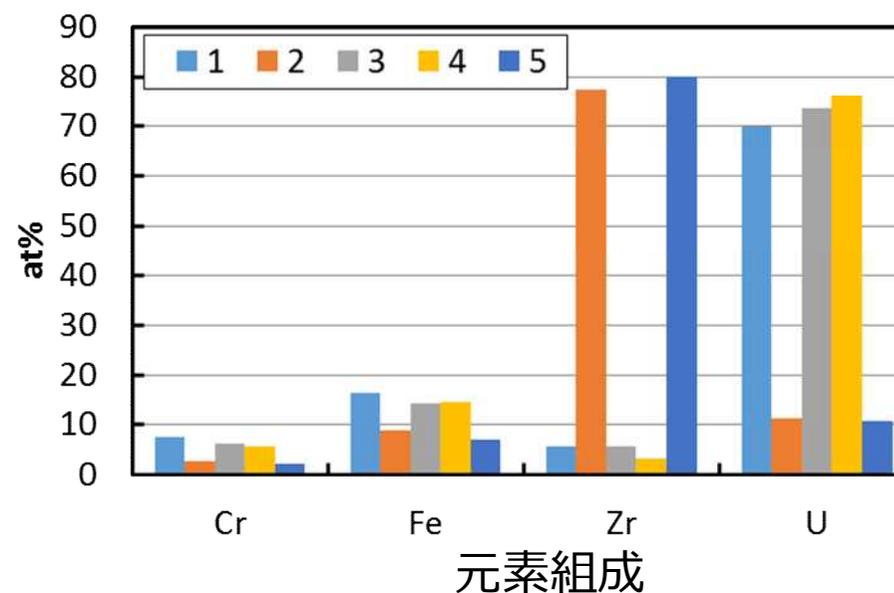
①③: c- $(U,Fe,Cr,Zr)O_2+Fe_3O_4$

②⑤: t- $(Zr,U,Fe)O_2$

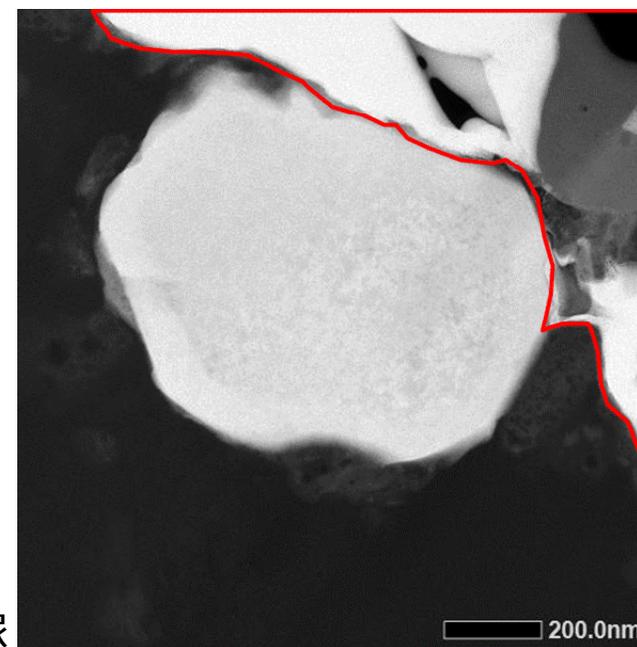
④ : c- $(U,Fe,Cr,Zr)O_2$



TEM像

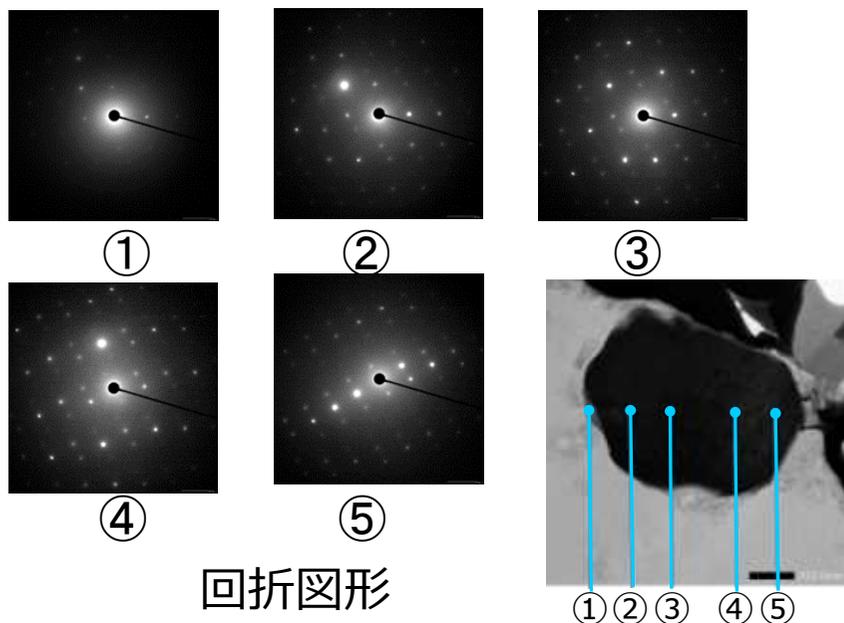


- 主相はZrを含まない立方晶の UO_2
- 立方晶 UO_2 中のFe、Cr濃度は、約1.5at%以下で、値の有意性については未確認
- 外周部に立方晶の Fe_3O_4
- 蒸発凝縮過程



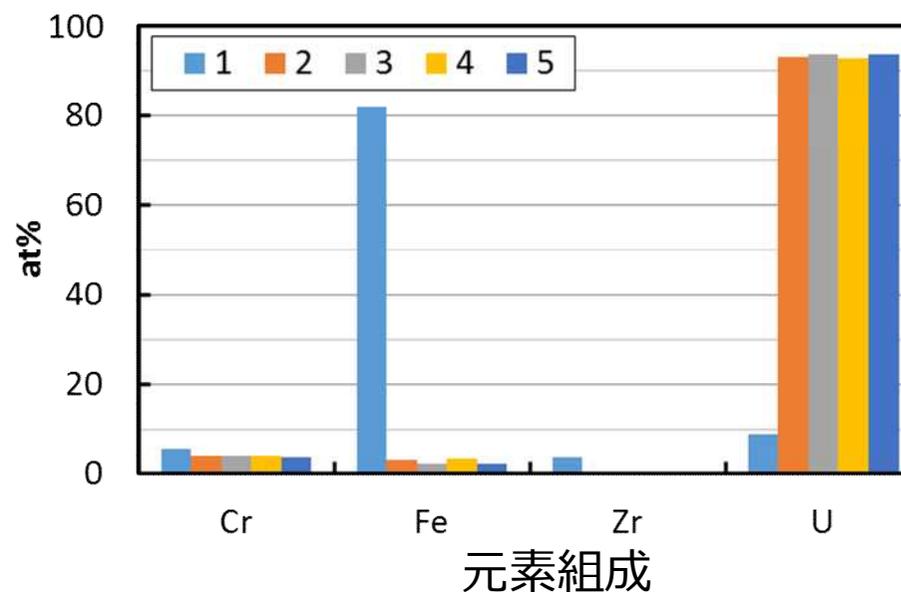
① : $UO_2+Fe_3O_4$

②~⑤ : c- UO_2



回折図形

TEM像

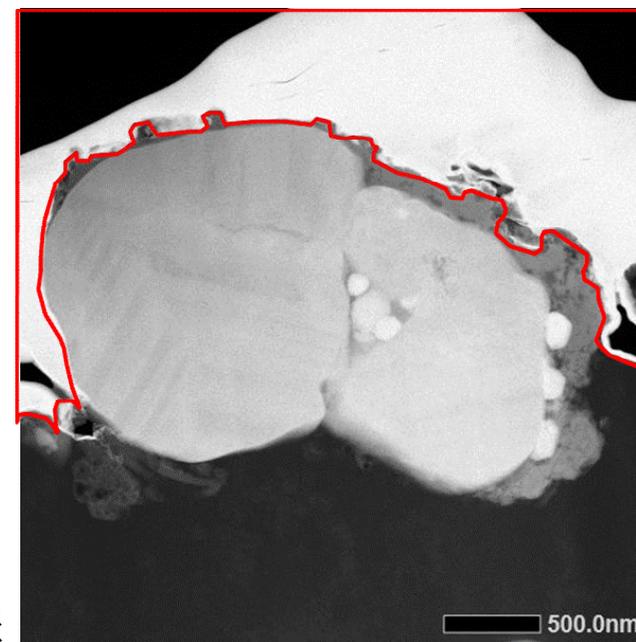


- Uを約6at%含む単斜晶の ZrO_2 、立方晶の $(Zr,U)O_2$ 固溶体、立方晶の $(U,Zr)O_2$ の凝集物
- 単斜晶の ZrO_2 中の $U/(U+Zr)$ 比は約0.05、立方晶 $(U,Zr)O_2$ 中の $U/(U+Zr)$ 比は約0.95
- 分析点②の値は周囲情報を含んでいる
- 溶融凝固過程

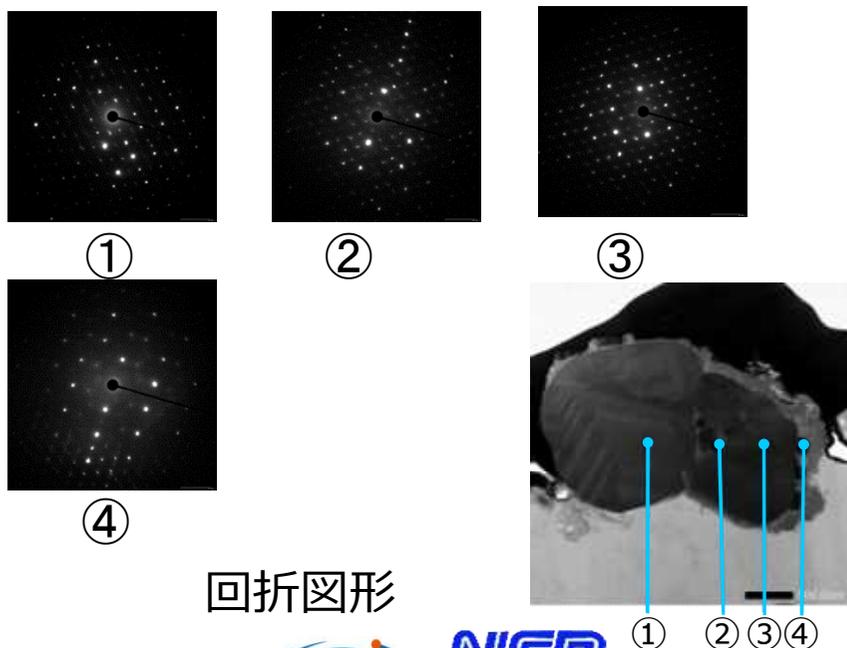
①③ : $m-ZrO_2$

② : $c-(Zr,U)O_2 + m-ZrO_2$

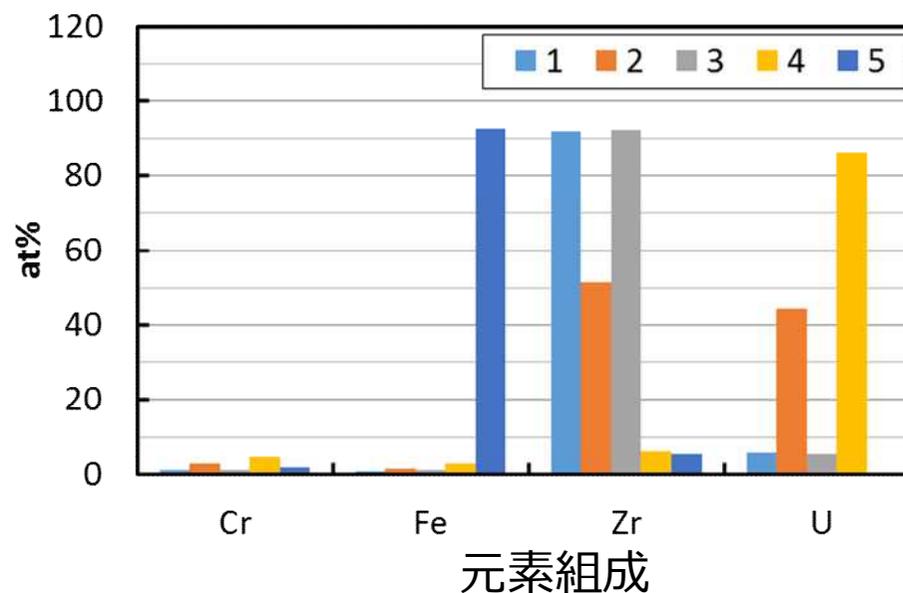
④ : $c-(U,Zr)O_2$



TEM像

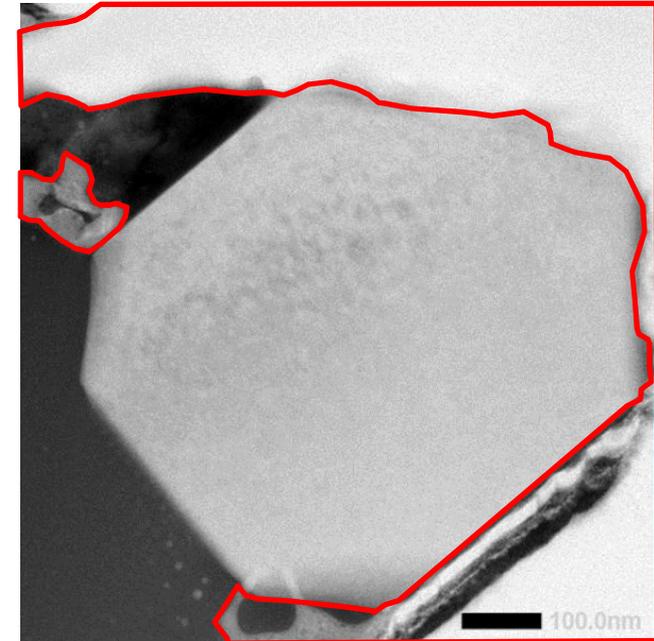


回折図形

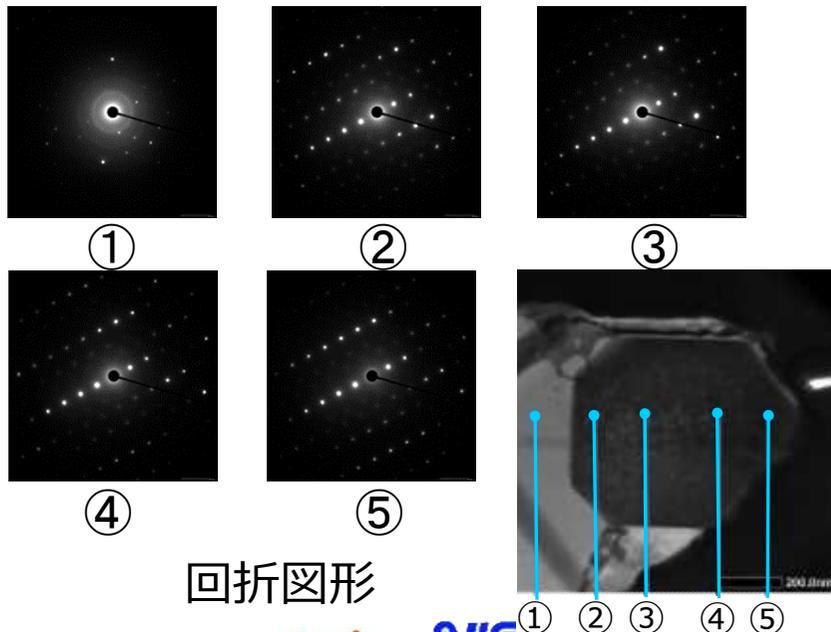


- 立方晶の(U,Fe)O₂固溶体で、周囲に立方晶のFe₃O₄
- (U,Fe)O₂固溶体中のFe濃度は約20at%
- 単結晶微粒子が液相過程で成長したものである
- 溶融凝固過程
 - U-Fe-O系溶融体の形成過程については要検討
 - ✓ 蒸発凝集過程によりU-Fe-O凝集体が形成されたのち、加熱されU-Fe-O系溶融体を形成
 - ✓ UO₂-SUS（あるいは鋼材）との直接反応によりU-Fe-O溶融体を形成
 - ✓ U-Zr-Fe-O系溶融体からU-Fe-O系溶融体が分離

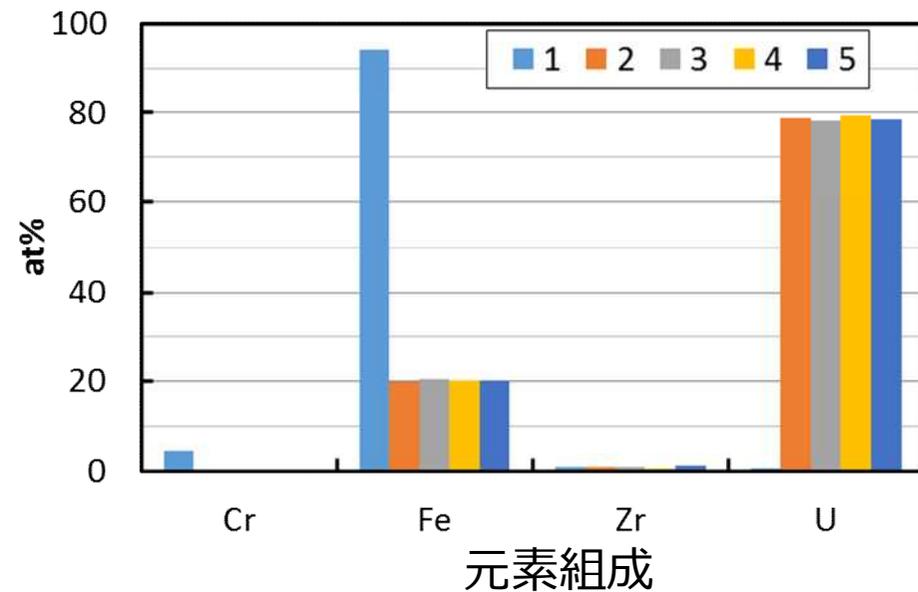
① : c-Fe₃O₄
 ②~⑤ : c-(U,Fe)O₂



TEM像



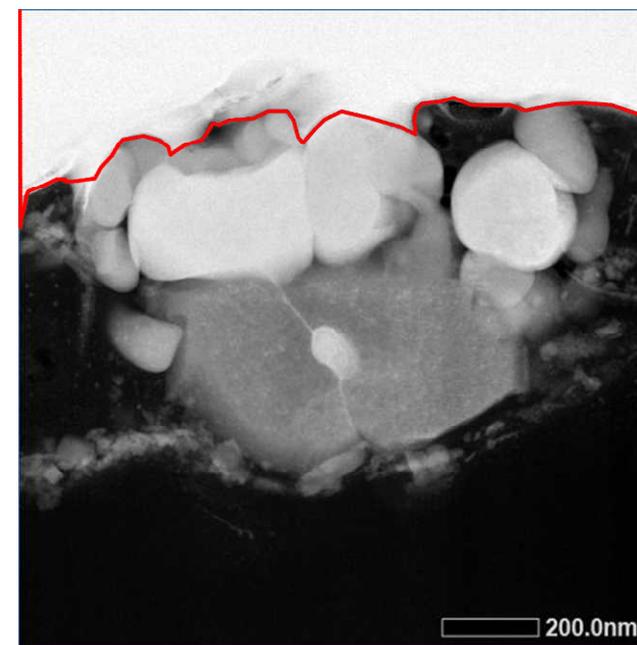
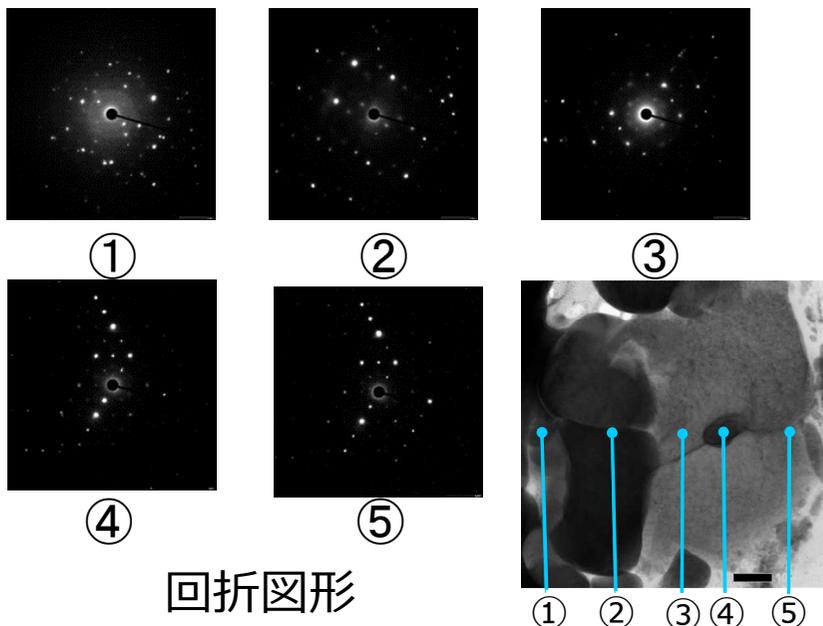
回折図形



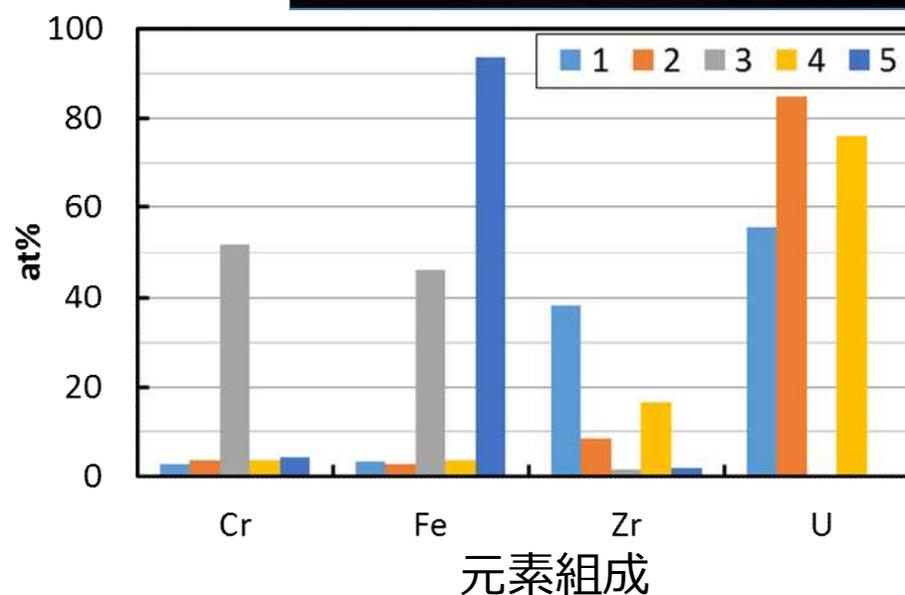
元素組成

- Fe+Cr濃度が6~7at%の立方晶(U,Zr)O₂、及び正方晶(Zr,U)O₂の粒子と、立方晶Fe₃O₄、立方晶(Fe,Cr)₃O₄からなる粒子の凝集物
- 熔融凝固過程+凝集

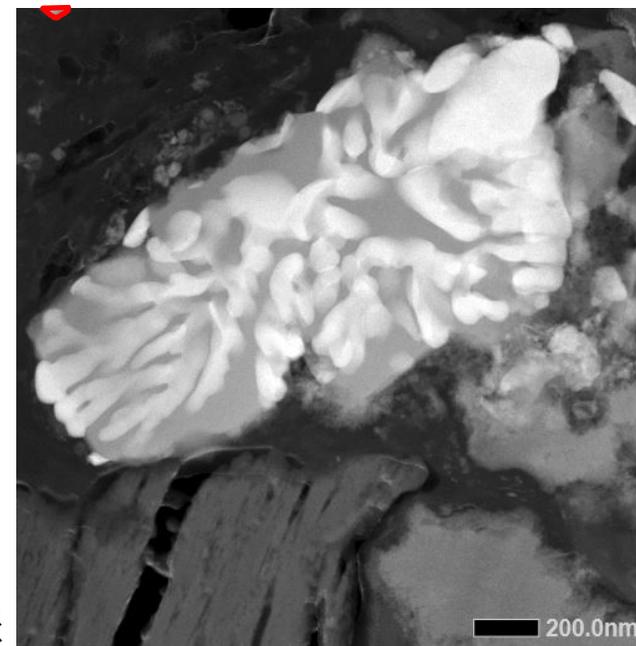
- ① : c-(U,Zr)O₂ + t-(Zr,U)O₂
- ② : c-(U,Zr)O₂
- ③ : Fe₃O₄+FeCr₂O₄
- ④ : c-(U,Zr)O₂+Fe₃O₄
- ⑤ : Fe₃O₄



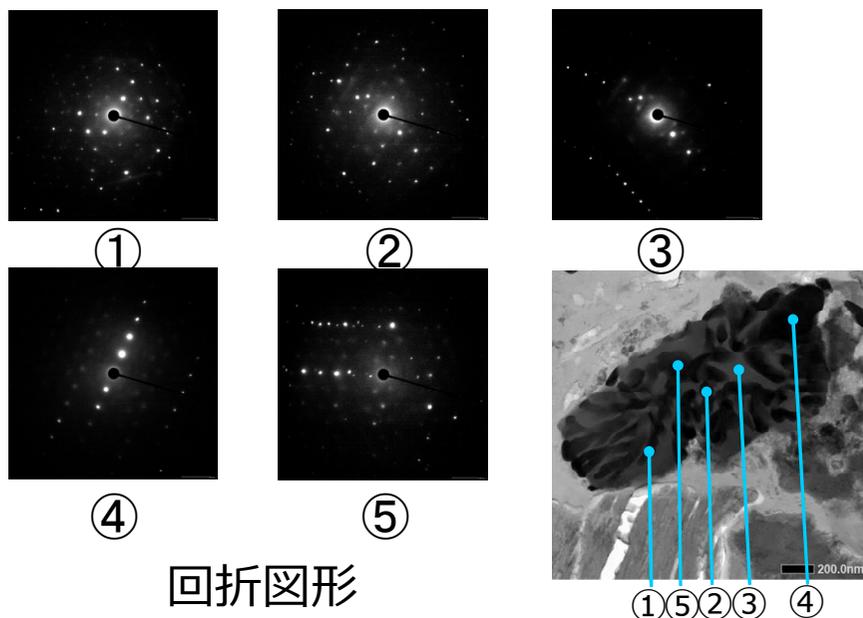
TEM像



- (U,Zr,Fe,Cr)O₂と(Fe,Cr)₃O₄の混相
- U-Zr-Fe-Cr-O系酸化物融体が冷却過程で相分離したものと考えられる。
- U/(U+Zr)比は約0.6
- ほぼ(Fe,Cr)₃O₄単相と思われるポイント③のCr/Fe比は約1.8であり、概ねFeCr₂O₄スピネルの組成に近い。
- 熔融凝固過程

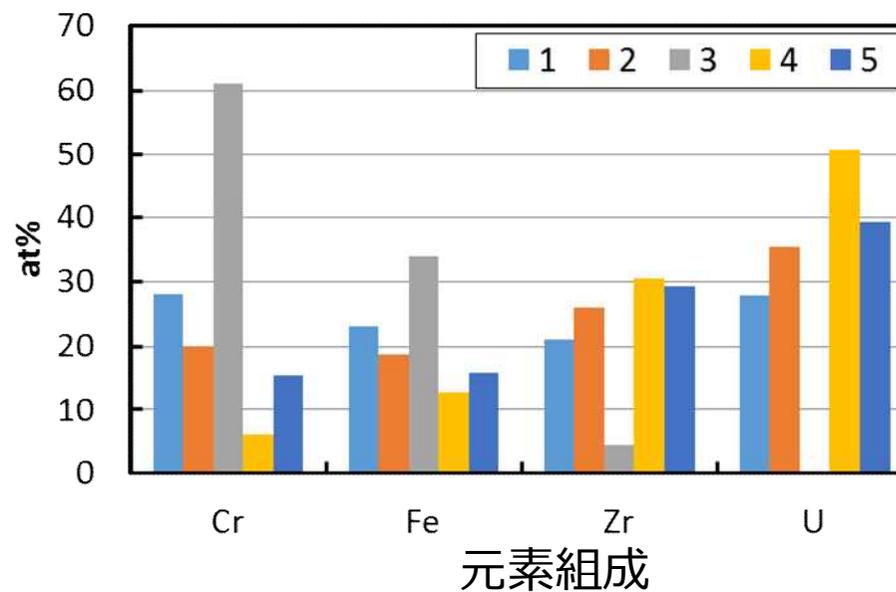


- ①②⑤ : c-(U,Zr,Fe,Cr)O₂+(Fe,Cr)₃O₄
- ③ : FeCr₂O₄
- ④ : c-(U,Zr,Fe,Cr)O₂

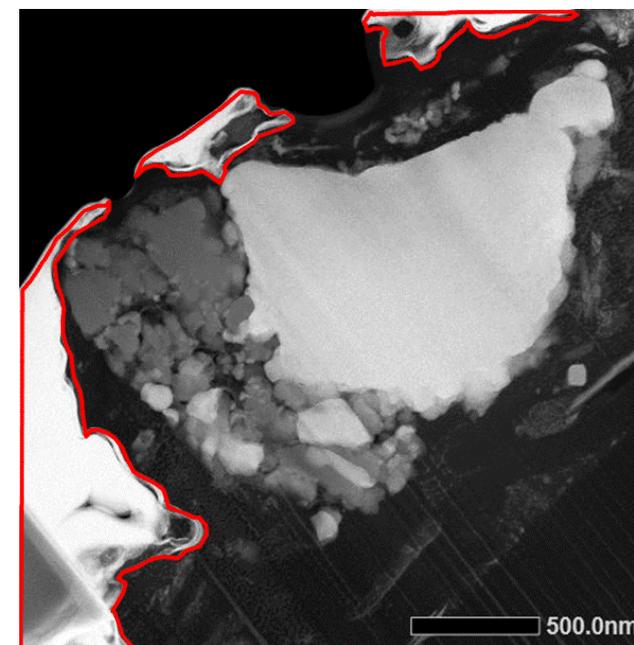


回折図形

TEM像

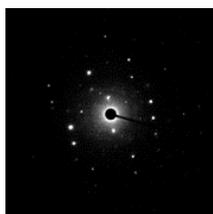


- 主相は立方晶の(U,Zr,Fe,Cr)O₂固溶体
- 外周に立方晶のFe₃O₄
- Fe-Cr系酸化物、およびU-Zr系酸化物の微粒子も凝集
- 立方晶(U,Zr,Fe,Cr)O₂固溶体中のU/(U+Zr)比は約0.55~0.6と一定、Fe+Cr濃度は約10at%
- 溶融凝固過程

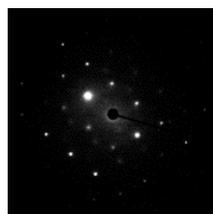


①②③ : c-(U,Zr,Fe,Cr)O₂

④ : Fe₃O₄



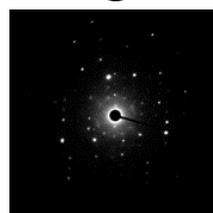
①



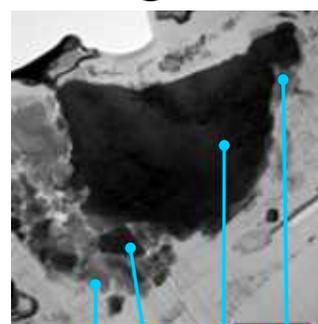
②



③



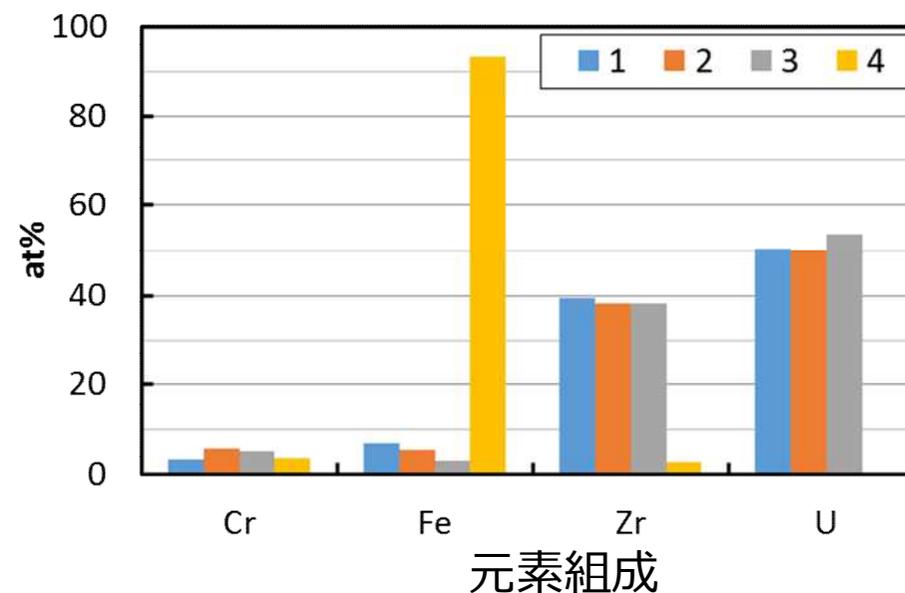
④



① ② ③ ④

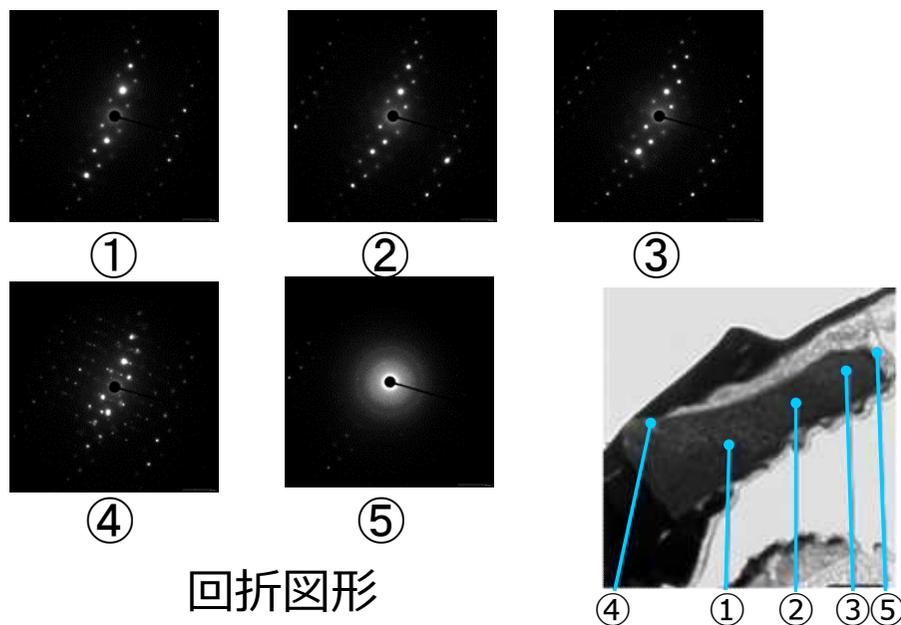
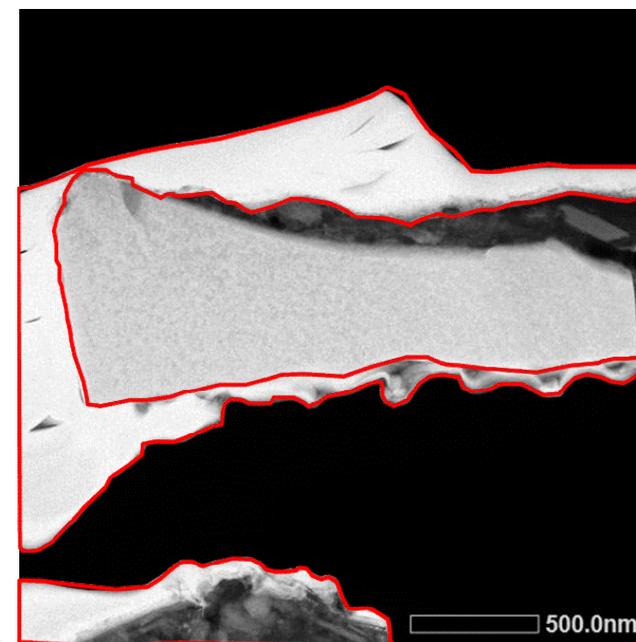
回折図形

TEM像



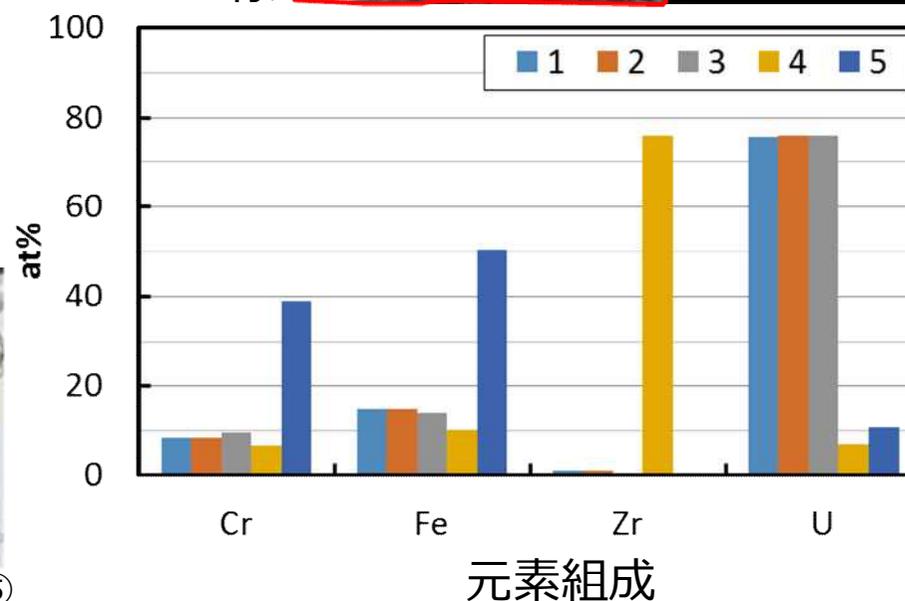
- 主要部は立方晶の(U,Fe,Cr)O₂固溶体で、(Fe,Cr)₃O₄の回折スポットはみられない
- 一部(④)に単斜晶ZrO₂
- 立方晶(U,Fe,Cr)O₂中のFe+Cr濃度は約20~25at%
- 溶融凝固過程
 - U-Fe-Cr-O系溶融体の形成過程については要検討

- ①~③ : c-(U,Fe,Cr)O₂
- ④ : m-ZrO₂ + c-(U,Fe,Cr)O₂
- ⑤ : (Fe,Cr)酸化物を含む相



回折図形

TEM像



1号機		2号機				3号機	
			<p>Type1 : 溶融凝固過程</p> <p>Type2 : 蒸発凝縮過程</p>				