The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	酸化物個体表面における液体セシウム化合物の濡れ性
Author(s)	石井, 大翔
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76567
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

酸化物固体表面における
液体セシウム化合物の濡れ性

石　井　大　翔

2019 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　序論……1
1.1　東京電力福島第一原子力発電所事故の概要……1
1.2　原子力過酷事故解析研究の動向……3
1.3　FPs 放出挙動の検証に関する大規模試験の研究動向 ……5
1.3.1　Source Term Experiments Project (STEP) ……6
1.3.2　Annular Core Research Reactor - Source Term /Damaged Fuel relocation Experiment (ACRR-ST/DF) ……6
1.3.3　Power Burst Facility-Severe Fuel Damage (PBF-SFD) ……6
1.3.4　Phebus Fission Product Project……6
1.3.5　Oakridge National Laboratory (ORNL) HI (Horizontal Induction)/VI (Vertical Induction) ……7
1.3.6　HEVA-VERCORS Program ……7
1.3.7　Verification Experiments of radionuclides Gas/Aerosol release (VEGA) ……8
1.4　本研究の概要……10
1.4.1　FPs 放出挙動に関する研究の現状と本研究の着眼点…… 10
1.4.2　実験方法、実験装置……12
1.4.3　先行研究の成果……14
1.4.4　本研究の位置づけ……19
1.5　参考文献……21

第 2 章　酸化物固体表面に対する液体セシウムハライドの濡れ挙動……25
2.1　序言 ……25
2.2　液体セシウムハライドの YSZ 固体表面における濡れ挙動……26
2.2.1　液体 CsI の YSZ(100)面、YSZ(111)面、YSZ 多結晶固体表面での濡れ性…26
2.2.2　液体 CsCl、液体 CsBr の YSZ 単結晶、YSZ 多結晶固体表面に対する濡れ挙動 …… 34
2.2.3　液体 B_2O_3 の YSZ 固体表面に対する濡れ性……39
2.2.4　液体セシウムハライドと液体 B_2O_3 の YSZ 固体表面間の固液界面エネルギー σ_{LS} と付着仕事 W の評価……42
2.3　TiO_2、MgO 固体表面における液体セシウムハライドの濡れ性…… 44
2.3.1　TiO_2(100)面、MgO(100)面における液体セシウムハライドの濡れ性…… 44
2.3.2　ThO_2 多結晶固体表面における液体 CsI の濡れ性…… 49
2.4　結言 ……51
2.5　参考文献……51

第３章　UO_2多結晶固体表面に対するCs_2Te、$CsIO_3$の濡れ挙動……55
3.1　序言……55
3.2　液体Cs_2TeのUO_2多結晶固体表面に対する濡れ性……56
3.2.1　Cs_2Teに関する既往研究と基礎的な知見……56
3.2.2　Cs_2TeのUO_2多結晶固体表面での静滴法試験……60
3.3　液体$CsIO_3$のUO_2多結晶固体表面、YSZ単結晶固体表面との相互作用……64
3.3.1　$CsIO_3$に関する既往研究と基礎的な知見……64
3.3.2　$CsIO_3$のUO_2多結晶固体表面での静滴法試験……66
3.4　結言……72
3.5　参考文献……74

第４章　原子炉構造材(SUS)表面に対する液体CsIの濡れ挙動……77
4.1　序言……77
4.2　液体CsIのSi含有量の異なるSUS316多結晶固体表面に対する濡れ挙動……78
4.2.1　試験に用いたSUS316の相状態の同定……78
4.2.2　SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面での静滴法試験……81
4.2.3　SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面での静滴法試験……87
4.2.4　SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面での静滴法試験……93
4.3　結言……98
4.4　参考文献……100

第５章　結論……101
5.1　本研究のまとめ……101
5.2　参考文献……104

謝辞……105

研究業績リスト……106

第 1 章　序論

1.1　東京電力福島第一原子力発電所事故の概要

2011 年 3 月 11 日に東北地方太平洋沖地震が発生した。地震発生時、東京電力福島第一原子力発電所では沸騰水型原子炉(Boiling Water Reactor: BWR)の 3 機が稼働しており、1 号機は定格電気出力運転中、2 号機と 3 号機が定格熱出力運転中で、4~6 号機は定期検査中であった[1-1]。1 号機から 3 号機は地震発生時に制御棒が全挿入され自動停止したが、地震により計 6 回線の全ての外部電源が失われた状態となった[1-1]。その後に襲来した津波によって、6 号機の 1 台を除く全ての非常用ディーゼル発電機が停止し、6 号機を除いて全交流電源喪失の状態となった。1~3 号機は冷却機能を失った結果、炉心溶融に至った[1-1]。その際には、燃料被覆管のジルコニウムと水蒸気の化学反応により、多量の水素が発生した。また、燃料棒から放射性物質が原子炉格納容器内部に放出された[1-1]。その後、1 号機と 3 号機で生じた水素爆発等により、多量の放射性物質が環境中に放出されたことで、環境汚染、公衆被ばくを引き起こした[1-2, 3]。福島第一原子力発電所の各原子炉における事故推移を図. 1. 1 にまとめる。

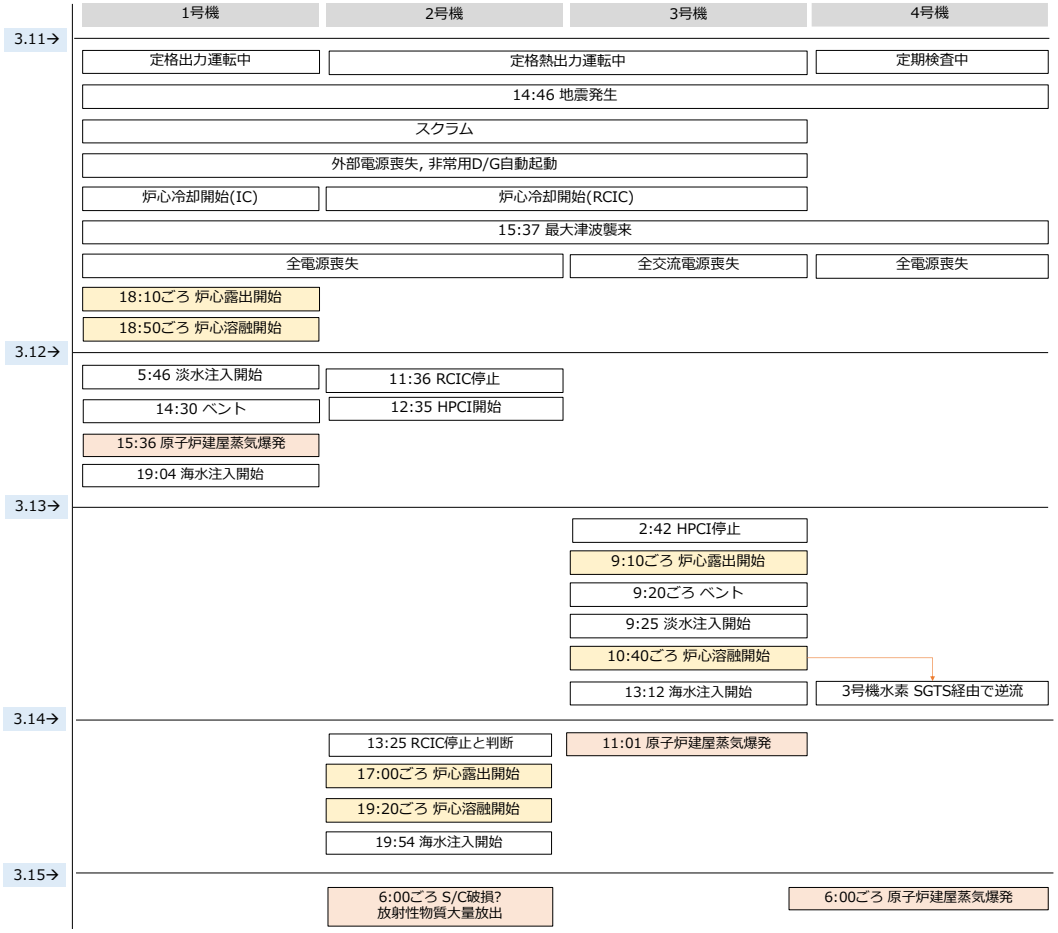


図 1.1. 福島第一原子力発電所事故の推移(文献を参考に再作成[1-4]).

福島第一原子力発電所事故は International Nuclear Event Scale (INES)において、1986 年に旧ソビエト社会主義共和国連邦(現ウクライナ)で発生したチェルノブイリ原子力発電所事故と同程度のレベル 7 と認定されており、事故で放出された放射性物質の総量は日本原子力研究開発機構(Japan Atomic Energy Agency: JAEA)の報告では ^{131}I は最大で 150 pBq、^{137}Cs は最大で 13 pBq にも及ぶことが参考文献[1-5]では述べられている。この量は、チェルノブイリ原子力発電所事故に放出された放射性物質の量の約一割に相当するとされている[1-4]。東京電力の報告書内でまとめられている各機関が行った事故時に放出された放射性物質の総量の推定を表 1.1[1-5]に示す。

表 1.1. 福島第一原子力発電所より放出された放射性物質の推定量まとめ[1-5].
(参考文献[1-5]中の表を再作成.)

機関	公表日	評価期間	放出量 (PBq)				
			希ガス	I-131	Cs-134	Cs-137	INES評価
日本原子力研究開発機構 原子力安全委員会	2011年4月12日 2011年5月12日	2011年3月11日- 2011年4月5日	-	150	-	13	670
日本原子力研究開発機構 原子力安全委員会	2011年8月22日	2011年3月12日- 2011年4月5日	-	130	-	11	570
日本原子力研究開発機構	2012年3月6日	2011年3月11日- 2011年4月10日	-	120	-	9	480
原子力安全保安院	2011年4月11日	-	-	130	-	6.1	370
原子力安全保安院	2011年6月6日	-	-	160	18	15	770
原子力安全保安院	2012年2月16日	-	-	150	-	8.2	480
フランス放射線防護 原子力安全研究所	2011年3月22日	2011年3月12日- 2011年3月22日	2000	200	30		-

事故後、事故の原因究明や発電所を安定化させることを目的として、シビアアクシデント総合解析コードを用いた解析[1-6, 7]、さらには溶け固まった炉心溶融物の物性評価[1-8, 9, 10]といった様々な研究が行われている。それらの中でも、とりわけ、揮発性の高い核分裂生成物(Fission Products: FPs)であるセシウム(Cs)とヨウ素(I)の燃料からの放出挙動の詳細を把握することは、原子力過酷事故時における Cs による周辺環境汚染と I による公衆被ばくの程度を評価するうえで、極めて優先度の高い重要な課題とされている。また、事故を起こした原子炉内には、事故時に放出された Cs 等が付着している可能性が示唆されており、炉内の線量評価や、廃炉作業を進めるために必要な炉内の除染をすすめるためにも、事故時における FPs の放出挙動の詳細な把握は重要な研究課題となりうる。

1.2　原子力過酷事故解析研究の動向

原子力事故時に放出される放射性物質の量や放射性物質の種類、化学的形態などはソースタームと称され、原子力過酷事故を評価する際の重要な指標因子となりうる。ソースターム評価に影響を与えうる FPs 元素の分類と核種、半減期と放射能量を表 1.2 にまとめる

表 1.2. 原子炉で生成する主な FPs のまとめ[1-11].
(参考文献[1-11]中の図を再作成.)

FPs の分類	核種	半減期	放射能量［Bq/tU］
揮発性 FPs	^{85}Kr	10.8y	4.8×10^{14}
	^{129}I	1.57	1.6×10^{9}
準揮発性 FPs	^{90}Sr	20.8y	3.5×10^{15}
	^{134}Cs	2.06y	2.4×10^{15}
	^{137}Cs	30.1y	4.9×10^{15}
非揮発性 FPs	^{95}Zr	64.0d	8.4×10^{9}
	^{95}Nb	35.0d	1.8×10^{10}
	^{99}Tc	2.11×10^{5}d	6.5×10^{11}
	^{106}Ru	1.02y	1.6×10^{15}
	^{125}Sn	129d	1.3×10^{10}
	^{125}Sb	2.76y	1.4×10^{14}
	^{144}Ce	285d	1.4×10^{15}
	^{147}Pm	2.62y	2.5×10^{15}
	^{151}Sm	90y	1.4×10^{15}
	^{154}Eu	8.95y	2.0×10^{15}
	^{155}Eu	4.76y	9.8×10^{15}

現在の原子力発電所の安全対策は、確率論的安全評価(Probabilistic Safety Assessment: PRA)[1-12]から導かれる事故シーケンスをもとに行われているが、事故事象が及ぼす想定される事故の程度を注意深く評価するためにもソースタームに関する情報を精度よく取得することの重要性は高い。ソースタームに関しての重要なパラメータや事故進展事象に関しては参考文献[1-13]によくまとめられている。参考文献[1-13]で述べられているところによると、想定される事故事象にもよるが、冷却材喪失事故(Loss of Coolant Accident: LOCA)であれば加圧水型原子炉(Pressurized Water Reactor: PWR)型原子炉であれば事故初期の 25 秒で、BWR 型の原子炉であれば事故初期の 13 秒で冷却材中に溶融していた微量の放射性物質が外界に放出される[1-13]。その後の 30 分から 1 時間の間に、燃料温度の上昇に伴いペレット被覆管ギャップ部にキセノン(Xe)やクリプトン(Kr)といったガス FPs や Cs や I が放出される[1-13]。この段階では、揮発性の低い大部分の FPs は燃料ペレット内部にとど

まったままであるが、その後 10 時間程度の時間で、炉心の溶融等のプロセスを経て、種々の FPs が放出されることが報告されている[1-13]。

1986 年 4 月に発生したチェルノブイリ原子力発電所事故、1979 年 3 月にアメリカ合衆国で発生したスリーマイル島原子力発電所事故等の過酷事故で放出された放射性物質が広域な環境汚染や公衆被ばくを引き起こした背景から、過酷事故時のソースタームを精度よく把握することへのニーズが高まり、大小様々なスケールでの実験を通じた FPs 放出挙動の把握のための研究が、各国で盛んに行われてきた。福島第一原子力発電所の事故後も、事故収束や事故を起こした原子炉の現状把握、また廃炉計画に資する知見の創出を目的に、多岐にわたる研究がこれまでになされてきている。1.3 節にこれまでに行われてきた原子力過酷事故の解析を目的とした代表的な大規模試験をまとめる。

1.3　FPs 放出挙動の検証に関する大規模試験の研究動向

原子力過酷事故時に放出される FPs の放出挙動を把握するための大規模な研究は、過酷事故進展を実機スケールで模擬した大規模総合試験と、FPs の放出挙動の個別事象にフォーカスした個別影響評価実験がある[1-14]。大規模試験においては、ホットセル内に試験用の専門設備を組み立て、実際の照射済燃料を様々な条件で加熱し、放出される FPs をガス分析装置やオンラインγ線検出器で計測する試みが行われている。図 1.2 に JAEA で行われた Verification Experiments of radionuclides Gas/Aerosol release (VEGA)試験に用いられた装置の外観を示す[1-15]。

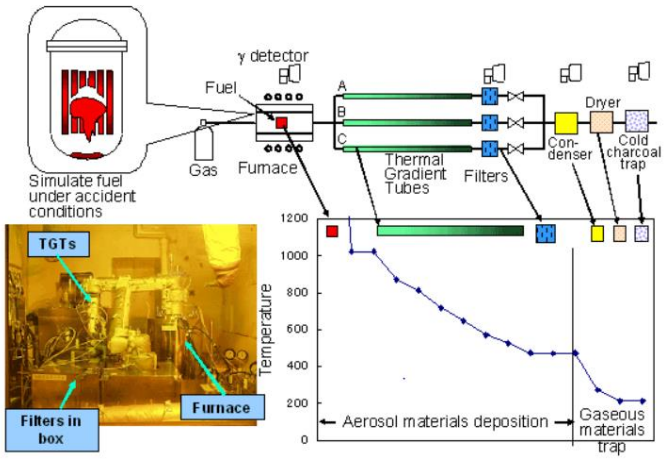


図 1.2. VEGA 試験に用いた装置の外観と説明[1-15].

VEGA 試験で使用された実験装置は、1.3.7 節でも述べるが、照射燃料を加熱し、放出される FPs をγ線検出器で測定するとともに、ガスやエアロゾルを温度勾配に接続し分析する仕組みになっている。表 1.3 に代表的な大規模総合試験、個別影響試験をそれぞれまとめる。1.3.1-1.3.7 節に、それぞれの試験の概要と主たる成果をまとめる。

表 1.3. これまでに行われた代表的な大規模 FPs 放出試験.

	プロジェクト名
総合試験	➢ Source Term Experiments Project (STEP) (米国) ➢ Annular Core Research Reactor - Source Term /Damaged Fuel relocation experiment (ACRR-ST/DF) (米国) ➢ Power Burst Facility-Severe Fuel Damage (PBF-SFD)(米国) ➢ Phebus Fission Product Project　(フランス)
個別影響評価実験	➢ ORNL HI/VI (米国) ➢ HEVA/VERCORS (フランス) ➢ Verification Experiments of radionuclides Gas/Aerosol release (VEGA) (日本)

1.3.1 Source Term Experiments Project (STEP)[1-16]

燃焼度 35,000 MWd/t 前後の BWR、PWR 照射燃料を水蒸気雰囲気で加熱した際に放出される FPs の放出挙動を評価した。収集されたエアロゾル中には、Cs と I が Cs/I≒1 で存在する四角形の粒子や、水酸化セシウム(CsOH)にヨウ素が付着したアモルファス状の粒が見つかったことを報告している。またテルル(Te)がセシウムテルライド(Cs_2Te)や三酸化セシウムテルライド(Cs_2TeO_3)として存在する可能性を示唆する結果が得られたことを報告した。加えて Cs が燃料から放出される際にはモリブデン(Mo)と酸化物を形成している可能性があること、放出されたエアロゾルにスズ(Sn)酸化物が含まれていたことが明らかとなった。しかしながら Sn の放出、移行挙動や放出された際の化学種の特定には至っていない。

1.3.2 Annular Core Research Reactor - Source Term /Damaged Fuel relocation experiment (ACRR-ST/DF)[1-17]

アメリカ合衆国の Sandia National Laboratory で設計された Annular Core Research Reactor (ACRR)で試験が実施された。燃料に急速に反応度が印加された際の燃料破損に関する事象の検証や、燃料の酸化や破損が FPs の放出に及ぼす影響が評価された。

1.3.3 Power Burst Facility-Severe Fuel Damage (PBF-SFD)[1-18]

アメリカ合衆国の Idaho National Laboratory で PWR 型軽水炉の事故事象の検証を目的に、燃料、制御棒の高温での挙動を評価した実験であり、ジルカロイの酸化、水素の発生、制御棒の脆化挙動、炉心溶融、FPs やエアロゾルの放出や移行・沈着の挙動が総合的に評価された。

1.3.4 Phebus Fission Product Project

フランス French Commissariat a I'Energie Atomique (CEA)で 1986-1989 年に実施されたプロジェクトでカナダ、日本、大韓民国、アメリカ合衆国等が参画し行われた[1-19]。燃料被覆管の酸化と水素発生に関するモデルの高精度化、燃料融点以下での燃料破損事象に関する現象の理解、事故時における FPs の放出・移行挙動の把握、事故時に放出された FPs が原子炉冷却系に移行した際の化学種の評価、原子炉の塗装や銀(Ag)と I の反応等が検討された[1-20, 21]。Phebus Project を通じて数多くの貴重な知見が報告されているが、炭化ホウ素(B_4C)が存在する場合には I がエアロゾルではなくガスとして放出されること[1-22]、2273 K 程度という高温でも Cs の一部が損傷した燃料内部に保持されること[1-23]などは特に重要な知見であると考えられている。また、Phebus 試験の結果は、FPs 放出モデルの構築にも役立てられている。図 1.3 に水蒸気雰囲気における FPs の放出挙動を調べた Phebus-FPT1 試験の結果[1-24]と、JAEA で原子力過酷事故時における FPs 放出挙動の把握を目的に開発が進められている CORSOR モデルの比較を示す。

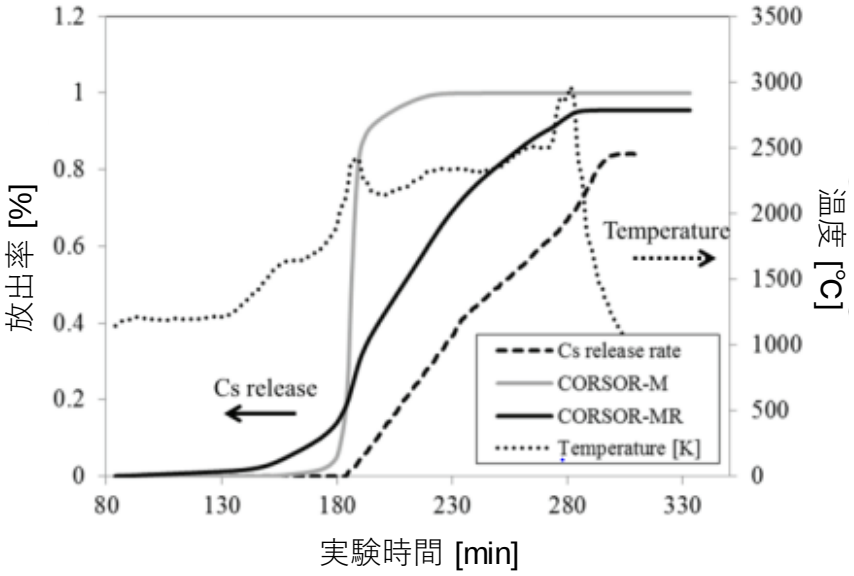


図 1.3. Phebus(FPT1)試験における Cs の放出挙動の測定結果と
CORSOR-M、CORSOR-MR モデルによる Cs 放出予測の比較.
(参考文献)[1-25]中の図を一部修正.】

図 1.3 より、CORSOR-MR モデルは、CORSOR-M モデルと比較して Phebus(FPT1)試験における Cs の放出挙動をよく再現できていることが見て取れる。参考文献[1-25]では、燃料の溶融や、燃料と原子炉構造材との反応などを加味することにより、CORSOR-MR モデルは更なる高精度化が期待できることを述べている。

1.3.5 Oakridge National Laboratory (ORNL) HI (Horizontal Induction)/VI (Vertical Induction)[1-26]

アメリカ合衆国 Oakridge National Laboratory で実施された試験であり、HI-1-6 試験では高温水蒸気雰囲気下で 1675-2275 K における FPs 放出挙動を検証した。Cs、I、アンチモン(Sb)を含む 21 の FPs で放出速度に関する知見が報告されている。

1.3.6 HEVA-VERCORS Program

PWR を対象とした原子力過酷事故時のソースターム評価の精度向上を目的としたプロジェクトで 1983 年よりフランスで進められた。28,000~55,000 MWd/t の燃焼度の燃料を、試験前に再照射することで、短半減期 FPs の放出を含めた包括的なデータの取得を目的とした。水蒸気雰囲気や H_2 を含むガスフロー条件下で 2600 K まで照射燃料を加熱した際の FPs 放出挙動を評価した。FPs の放出挙動はオンライン γ 線検出器で測定された。図 1.4 に燃料の昇温に伴う揮発性 FPs(Cs)、半揮発性 FPs(Ba)、低揮発性 FPs(Ru)、不揮発性 FPs(Zr)

の放出挙動を評価した代表的な VERCORS 試験の結果を示す[1-27]。

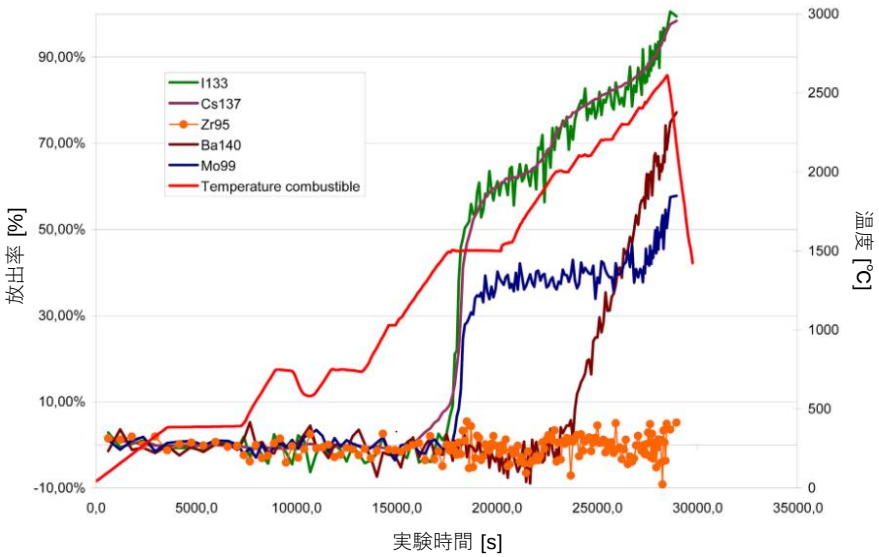


図 1.4. VERCORS 試験における FPs 放出試験の報告例[1-27].
(参考文献[1-27]中の図を一部修正.)

図 1.4 の結果からは、FPs 化学種が揮発性であるか否かで放出挙動が大きく異なることが見て取れる。その他さまざまな試験を通じて、2600 K までの燃料温度上昇時には Cs、I、Te、Sb といった揮発性 FPs のほぼ全量が放出されること、ガス FPs や揮発性 FPs 以外が、モリブデン(Mo)、ロジウム(Rh)、バリウム(Ba)の準揮発性 FPs、ルテニウム(Ru)、セリウム(Ce)、ネプツニウム(Np)、ストロンチウム(Sr)、ユーロピウム(Eu)の低揮発性 FPs、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、ランタン(La)、ネオジム(Nd)の難揮発性 FPs に分類されることを報告した[1-27, 28]。

1.3.7 Verification Experiments of radionuclides Gas/Aerosol release (VEGA)

過酷事故条件下で FPs の放出に及ぼす雰囲気、圧力、燃料の種類の違い等の影響を評価することを目的に、1999-2004 年に JAEA で行われた[1-29]。燃料の酸化、溶融が Cs の放出に与える影響[1-15]や、2800 K 以上の高温度域、及び燃料の溶融が FPs の放出率の増加の原因となりうること、また、高圧条件下で FPs の放出が減少する[1-30]などが報告された。図 1.5 に参考文献[1-30]に報告されている VEGA 試験における代表的な実験結果を示す。

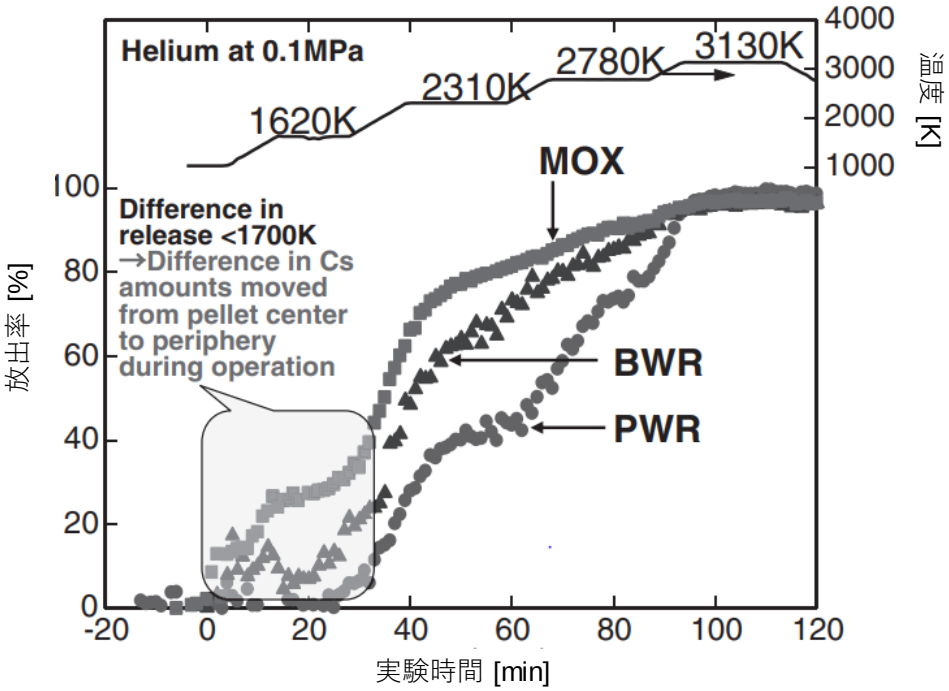


図 1.5. VEGA 試験における FPs 放出試験の報告例[1-30].
(参考文献[1-30]中の図を一部修正.)

図 1.5 は 0.1 MPa の圧力条件下における種類の異なる照射済み燃料からの Cs の放出挙動を報告した結果である。いずれの燃料からも、実験前に含まれていた Cs のほぼ全量が試験を通じて放出されることが確認されたが、1700 K 以下の Cs の放出挙動が燃料の種類によって異なることが明らかとなった。具体的には、BWR 燃料と MOX 燃料においては 1000 K 程度から Cs の放出が確認された一方で、PWR 燃料に関しては、Cs の放出が 1700 K まで放出が起きないことが確認された。

1.4　本研究の概要

1.4.1　FPs 放出挙動に関する研究の現状と本研究の着眼点

1.3 で述べた大規模総合試験や、個別影響評価実験を通じて、Cs や I の原子力過酷事故時の放出挙動は広く調査されてきている。しかしながら、シビアアクシデント時の Cs や I の放出挙動は、未だ完全に解明・理解されていない。例えば、参考文献[1-31]において詳しくまとめられているように、炉外試験においては、試験温度が高くなるほど、試験時間が長くなるほど、また、雰囲気に関しては、水素を含有するときのほうが、Cs と I の放出率は増加する傾向にある。また過酷事故時の雰囲気が CsI と Mo の放出に与える影響を評価した研究[1-32]では、下記の表 1.4 に示す条件で CsI と CsI+MoO_3 混合試料を加熱した際に放出される Cs、I、Mo の化学形を調査した結果を報告している。

表 1.4. 先行研究[1-32]で述べられている実験条件([1-32]中の表を再作成).

雰囲気	Cond. A	Cond. B	Cond. C
Steam (g/min)	0.2	0.2	0.2
Ar (l/min)	3.3	3.2	2.9
H_2 (l/min)	0	0.1	0.4

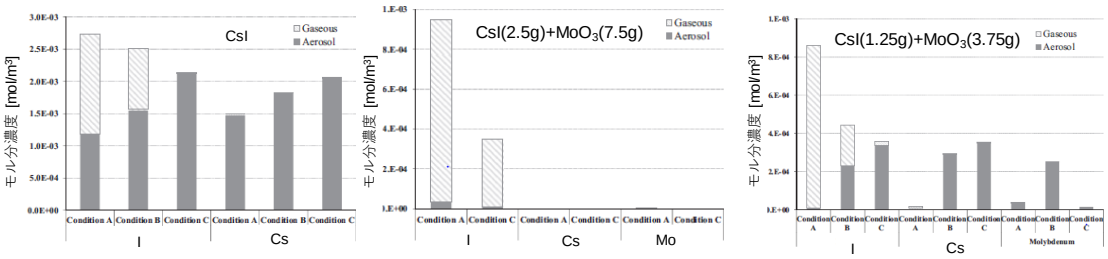


図 1.6. 表 1.4.中の CsI、CsI+MoO_3 混合試料の Cond. A-C における放出挙動の比較.
(参考文献[1-32]中の図を再作成.)

この研究[1-32]では、Cs と I の放出挙動に関して、CsI を用いて実験を行った際には、I は酸化雰囲気から還元雰囲気になるにつれてエアロゾルとして放出される割合が多くなること、CsI+MoO_3 の混合試料に関しては、I のみがガスとして放出されること、また Mo はエアロゾルとしてのみ放出されることを報告している。

また、様々な大規模試験や個別試験を通じて新たな知見は報告されつつあるが、温度や圧力、雰囲気等の試験パラメータと FP 放出率の間に、明確で定量的な相関は見出されてはいない。こうした現状の課題を解決し、過去に報告された現象をより深く考察するためにも、従来と異なる着眼点で FPs 放出という現象を捉える必要があると考えた。

このような背景のもと、本研究では、FPs 放出挙動の把握に資する研究の新たな切り口と

して、核燃料固体表面近傍における溶融した FPs 化合物の濡れ性や固液界面の状態が、その移行や蒸発の程度、さらに言うと、燃料からの Cs や I の放出挙動に、何らかの影響を及ぼすのではないかと考えた。通常燃料と比べて複雑な内部構造・外部形状を有する照射燃料では、FPs 放出の経路となる固体燃料と溶融した FPs 化学種の界面の割合が相対的に大きくなる。燃料内部で生成した FPs 化学種は、図 1.7 に示すように、燃料の表面を放出の経路として外部に放出されることが想定される。

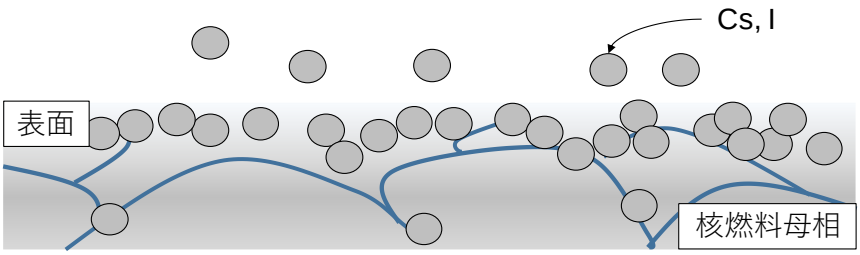


図 1.7. 燃料表面から放出される Cs や I のイメージ.

また、表面や異相との界面近傍においては、通常のバルクスケールでは見られなかった特異な現象も確認されている。例えば、銅－鉛溶融合金やスズー銀―銅表面の鉛成分と銅成分の濃化[1-33, 34]や各種金属ナノ粒子の融点低下[1-35]などが、表面や界面の影響で生じる代表的な現象として知られている。本研究では、これまでに着目されてこなかった溶融 FPs 化合物の酸化物固体表面近傍における挙動を評価することから、FPs 放出挙動の解明に資する知見を創出することを目的とした。

1.4.2　実験方法、実験装置

固体と液体の濡れ性を評価する手法の一つに静滴法がある。静滴法では、表面が十分平滑な固体上に液体を接触させた際の接触角を測定することで、濡れ性や固液界面エネルギーを評価する[1-36]。この手法を用いて、これまでに酸化マグネシウム(MgO)単結晶の結晶方位と溶融物の付着仕事との関係を明らかにした研究[1-37, 38]や、表面を種々の粗さに研磨したチタン合金の表面形態と水との接触角の測定から、固体の表面形態が固液界面の形成に及ぼす影響を評価した研究[1-39]等がある。一般に、静滴法において、固体基板上で液体試料が一定の接触角を持ち、かつ両者の間に化学反応が生じていないとみなせる場合、固体の表面エネルギー(σ_S)、液体の表面エネルギー(σ_L)、ならびに固液間の界面エネルギー(σ_{LS})の間には図 1.8 に示すようなつり合いが成立し、σ_S、σ_L、σ_{LS}の間には式(1)に示す Young の式が成り立つ[1-40]。

$$\sigma_S = \sigma_{LS} + \sigma_L cos\theta \quad (1)$$

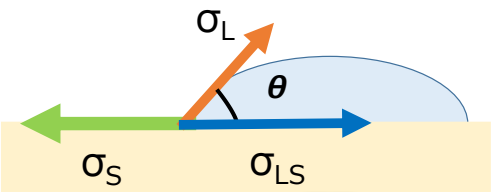


図 1.8. Young の式におけるつり合い.

ここで、θは固体上に存在する液体の接触角を表す。濡れに影響を与える因子としては、この他にも固体表面の粗さや平滑さといった表面形態、液滴の重量などがあげられる。先行研究[1-41]では、この接触角を直接観測・測定することで、固体 UO_2 における液体 CsI の固液界面エネルギー(σ_{LS})を評価した結果を報告している。以降では先行研究[1-41]の概要を示す中で本研究の位置づけを記す。

先行研究[1-41]は静滴法による液相の形状・接触角の観察を、図 1.9 に示す特別仕様のイメージ炉内で行った。

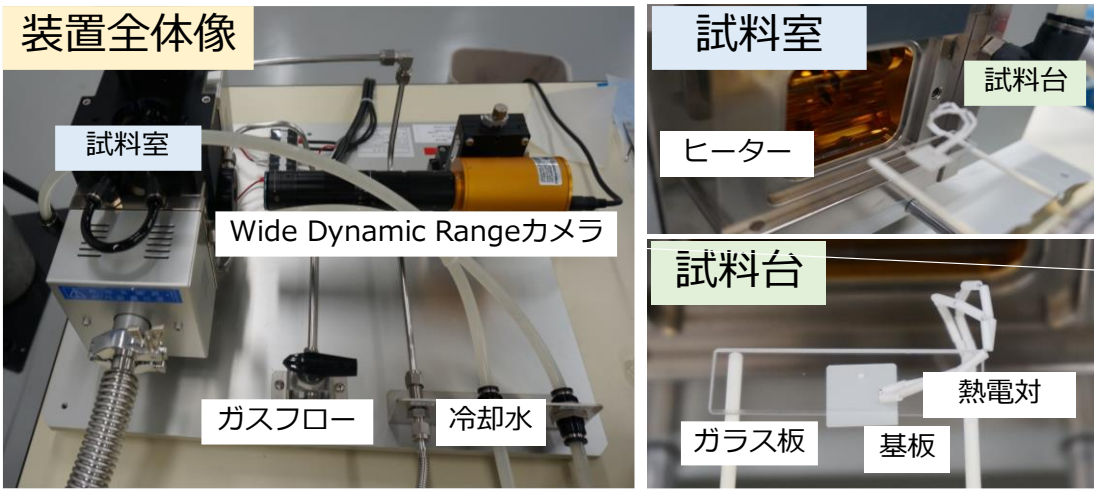


図 1.9. 実験装置の外観.

本装置は、赤外線による加熱装置の中心に設置された石英板上に試料（酸化物固体表面上に溶融挙動を観察するチャンク状の試料を設置したもの）をセットし、その真横から電気炉の側面に設置された窓を通じて、ズーム付き CMOS カメラで試料表面上の液滴の形状を観察する仕組みとなっている。カメラズームの最大倍率は 300 倍である。試料温度は、固体試料表面に設置する熱電対で測定する仕組みとなっている。

昇温速度は、室温から溶融温度より若干低い温度までは 20 K/min、融点付近では 1 K/min とした。試料が完全に溶融した状態からは温度一定とした。1 秒間に 10 枚程度撮影した連続写真から、代表的なものを選定し、接触角の測定に供した。本研究では、純度 99.999%のアルゴン(Ar)気流下で試験を行った。

1.4.3　先行研究の成果

ここでは、実際に UO_2 多結晶固体表面における液体 CsI の濡れ挙動を検証した研究[1-41]で使用された試薬について述べる。静滴法試験には原子燃料工業(株)社製の UO_2 ペレット（劣化ウラン、密度約 95 %T.D.）を用いた。直径約 9.5 mm、高さ約 7.5 mm の UO_2 ペレットから、静滴法試験用に縦 4 mm×横 4 mm×厚さ 2 mm 程度の板状の試験試料を切り出した。その後、その切り出した UO_2 表面を 2000 番の研磨シートで粗く研磨した後、マルトー(株)製のダイヤモンドシートを用いて 3.0 μm、1.0 μm、0.5 μm、0.1 μm の鏡面にまで研磨した。図 1.10 の(a)に試験に用いた UO_2 ペレットの外観、(b)に UO_2 ペレット切り出しのイメージ、(c)に研磨後試料の外観をそれぞれ示す。

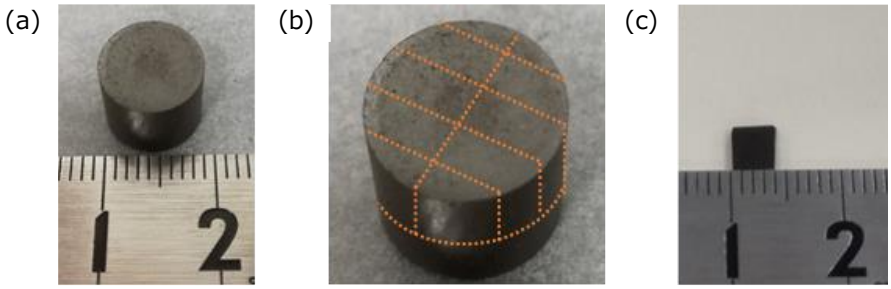


図 1.10. (a)試験に用いた UO_2 ペレットの外観、(b) UO_2 ペレット切り出しのイメージ. (c)静滴法試験に用いた UO_2 多結晶固体試料の外観.

図 1.11 に静滴法試験用の UO_2 固体試料を切り出した際に生じた破片を粉砕し、粉末 X 線回折(X-Ray Diffraction: XRD)法で相同定をした結果と、得られた XRD パターンから算出された格子定数の文献値[1-40]との比較を示す。

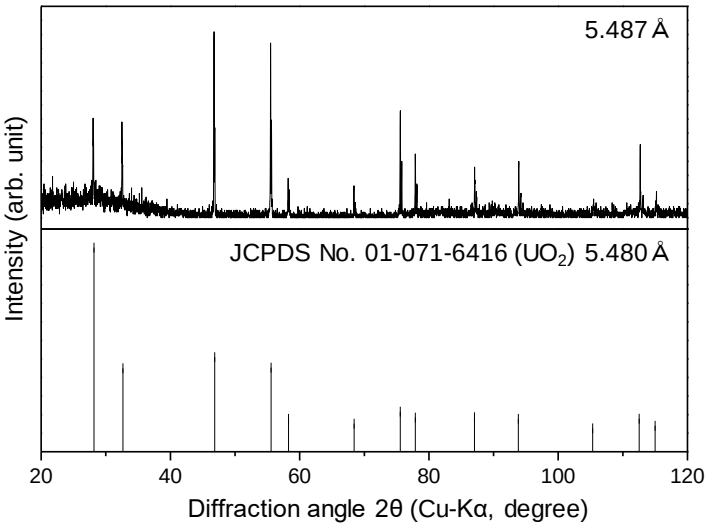


図 1.11. 静滴法試験に供した UO_2 ペレットの粉末 XRD パターンと格子定数の比較[1-42].

測定された XRD パターンから、試験に用いた UO_2 は立方晶の蛍石型構造の UO_2 単相であることが確認され、また、不純物等に起因する目立ったピークは確認されなかった。得られた XRD パターンから格子定数を算出したところ 5.487 Åm となり、過去に報告されている $UO_{2.00}$ の格子定数の値(5.480 Åm) [1-42]とよく一致した。

同様に試験に用いた CsI の粉末 XRD パターンを図 1.12 に示す。

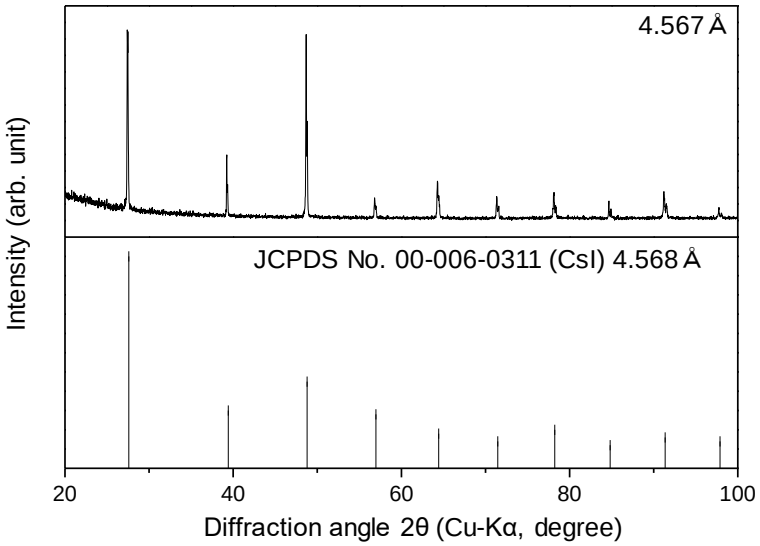


図 1.12. 静滴法試験に供した CsI の粉末 XRD パターンと格子定数の比較[1-42].

測定された CsI の XRD パターンのピーク強度、ピーク位置と、XRD パターンと結晶構造から算出される格子定数は、いずれも報告値[1-42]とよく一致しており、不純物等を含まない単相試料であることが確認された。

先の UO_2 多結晶ペレット表面にチャンク状 CsI 試料を設置して静滴法試験を行った。図 1.13 に固体 UO_2 多結晶表面で溶融する CsI の外観を示す[1-41]。溶融の外観は左から右に時系列で示している。

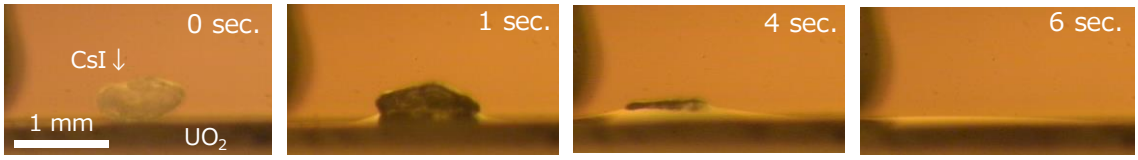


図 1.13. 固体 UO_2 多結晶固体表面で溶融する CsI の外観[1-41].

液体 CsI は、その融点近傍である 900 K 付近にて融解挙動を示し、その後固体 UO_2 上で極めて良好に濡れ拡がった。固体 UO_2 に対する液体 CsI の接触角はほぼ 0° であった。液体 CsI が固体 UO_2 に対してこれほどまでに良好に濡れ広がるという現象は過去に一切報

告・確認されていない。また、表面化学分野においても、同様の濡れ挙動は報告が限られており新規性の高い結果である。続いて、液体 CsI が濡れ広がった箇所を切断し、断面の微細組織を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM）で観察するとともに、エネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray spectrometry: EDX)により元素分布を評価した。結果を図 1.14 に示す。

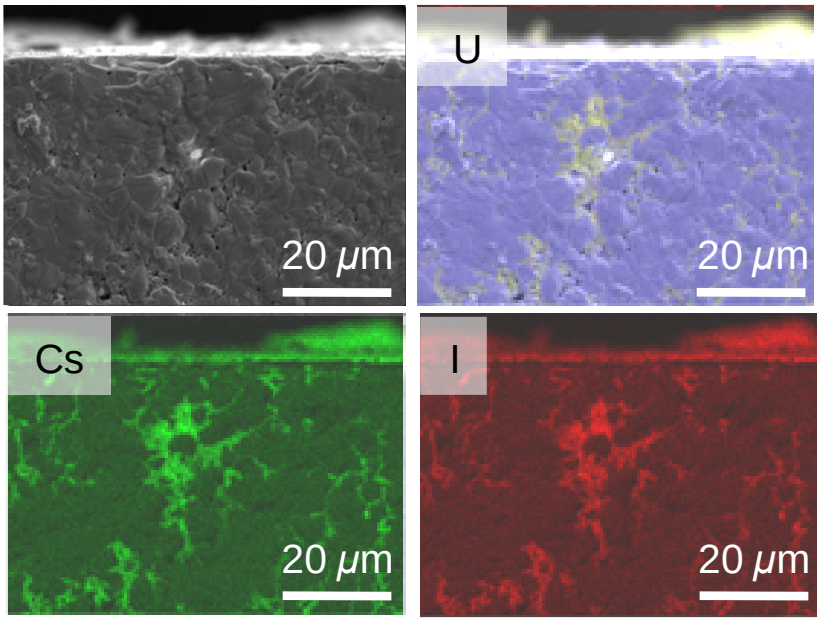


図 1.14. 固体 UO_2 と液体 CsI 間の静滴法試験後の試料の断面観察結果.

まず、CsI の融点近傍においては、UO_2 と CsI 間での化学反応は確認されない。次いで、試験に用いた固体 UO_2 の表面から内部数十マイクロメートルにわたって、Cs と I が存在していることが確認できる。固体 UO_2 に対する液体 CsI の濡れ性が極めて良好であるゆえに、固体 UO_2 上で溶融した CsI が、UO_2 多結晶体の奥深くにまで浸透したものと考えられる。このようなナノスケールでの液相の濡れ広がりは、毛細管現象によるカーボンナノチューブ内への溶融鉛の充填[1-43]のような形で実験的に確認されているが、極めて限定的なものである。更に、先行研究[1-41]では Young の式を用いて算出された液体 CsI と UO_2 間の固液界面エネルギー(σ_{LS})を用いて、熱力学平衡計算から液体 CsI が UO_2 多結晶固体表面で極限にまで薄く濡れ広がった際の液体 CsI の蒸気圧を評価した結果を報告している。その詳細を以下に示す。

まず、表面・界面の影響を考慮に入れた系全体の自由エネルギーは、液体 CsI と UO_2 固体表面間の固液界面エネルギー σ_{LS}、または UO_2 の固体の表面エネルギー σ_S に CsI 液体/UO_2 固体の界面積あるいは CsI 液体の揮発によって生じた UO_2 粒界の表面積を乗じた下記の式(2)によって表現される。

$$G = n_{CsI}^{g} \cdot G_{CsI}^{g} + n_{CsI}^{l} \cdot G_{CsI}^{l} + n_{UO_2}^{s} \cdot G_{UO_2}^{s} + \sigma_{LS} \cdot A_{CsI/UO_2} + \sigma_S \cdot A_{UO_2} \qquad (2)$$

上式において、添え字の g, l, s は、それぞれ、気相、液相、固相に対応しており、n_i^g（P: 相状態, i: 化学種)は各相中における化学種のモル数、G_i^Pはこれに対応する自由エネルギー、A_{UO_2}は UO_2 固体粒界の表面積、A_{CsI/UO_2}は CsI 液体/UO_2 固体の界面積を表す。したがって、(2)式においては、右辺第 1 項～第 3 項がバルクスケールでの自由エネルギーに、右辺第 4 項および第 5 項が表面・界面エネルギー項にそれぞれ対応する。一方で、物質量保存則として、以下の関係式が成り立つ。

$$n_{CsI}^{g} + n_{CsI}^{l} = const. = n_{CsI}^{Total}; \qquad (3)$$

$$n_{UO_2}^{s} = const. = n_{UO_2}^{Total}; \qquad (4)$$

$$A_{CsI/UO_2} + A_{UO_2} = const. = A_{Total}; \qquad (5)$$

ここでは閉じた系を考えており、かつ CsI と UO_2 の構成成分が互いに反応しないものと仮定していることから、系内に存在する各物質（CsI, UO_2）の存在量は常に一定である。ここでは固液界面の影響にフォーカスして評価を進めることを目的に、(2)において、単純化のために$n_{CsI}^{Total} = 1\ [mol]$、$n_{UO_2}^{Total} = 1\ [mol]$であるとし、1 モルの CsI 液体が占めることのできる UO_2 固体との総界面積を A [m^2]として、$A_{CsI/UO_2} = n_{CsI}^{l} \cdot A$, $A_{UO_2} = n_{CsI}^{g} \cdot A$と表す。さらに、CsI ガスの蒸気圧を$P_{CsI}$とすると、(2)式は(6)式のように書き直すことができる。

$$G = n_{CsI}^{g}\left(G_{CsI}^{0,g} + RTlnP_{CsI} + \sigma_S \cdot A\right) + n_{CsI}^{l}\left(G_{CsI}^{0,l} + \sigma_{LS} \cdot A\right) + G_{UO_2}^{0,s} \qquad (6)$$

なお上式において、$G_i^{0,P}$は相 P における化学種 i の標準自由エネルギーを表し、参考文献[1-41]をもとに作成された熱力学データベースより求めることができる。式(6)において、温度 T と、CsI 液体と UO_2 固体の総界面積 A を固定した場合には、未知数はn_{CsI}^{g}またはn_{CsI}^{l}と、P_{CsI}の 2 つである。したがってこの場合の化学平衡計算は、式(3)～(5)を満たしつつn_{CsI}^{g}およびn_{CsI}^{l}の値を変化させ、(6)式で表される系全体の自由エネルギーが最小化条件を満たす場合の CsI ガスの蒸気圧P_{CsI}を求めることと等しい。

先行研究[1-41]中に示されている σ_{LS} の値と、1 モルの CsI 液体が 1 原子層で薄く拡がるときの最大の表面積（モル表面積）を、$A_{0,CsI} = \left(\frac{V_{CsI}}{N_A}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot N_A = 158441$ [m^2/mol]（ここで、V_{CsI}は CsI 液体のモル体積、N_A はアボガドロ数を表す）の値を参考に、液体 CsI と UO_2 多結晶固体間における固液界面の形成が、蒸気圧に与える影響を評価した結果を図 1.15 に示す。

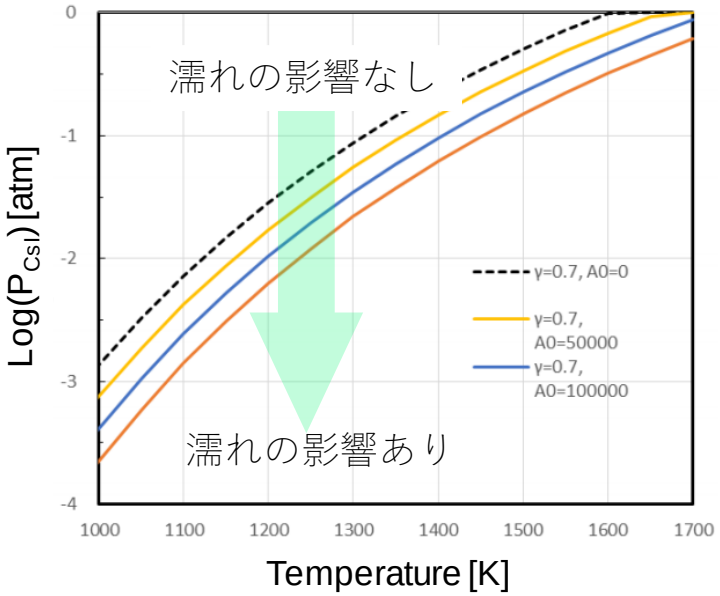


図 1.15. 液体 CsI /UO_2 固体の界面効果を考慮した CsI 蒸気圧曲線[1-41].

この結果、液体 CsI が蒸発する際には、液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面に対する濡れ性を考慮に入れる場合と、考慮に入れない場合とを比較すると、同じ温度における蒸気圧が最大で約 2 割程度、低減されることが明らかとなった。これは CsI の融点以上で CsI が想定よりも蒸発しにくくなっていることを意味する。

先行研究[1-41]においては、溶融した FPs 化合物と UO_2 多結晶の固液界面が原子力過酷事故時における FPs の放出に多大な影響を与える可能性を報告した。このことは、これまで注目されていなかった事故時における溶融 FPs 化合物の挙動を、詳しく調査することで、FPs の放出挙動をより詳細に評価できる可能性を示唆していると考えられる。しかしながら、溶融した FPs の核燃料母相に対する溶融挙動や、UO_2 多結晶に対する濡れ性はこれまでに調査されてきていない。

1.4.4　本研究の位置づけ

本研究は、液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面で報告された極めて良好な濡れのメカニズムを解明し、溶融した FPs の挙動を調査することから原子力過酷事故時における FPs の放出挙動の解明に資する知見を創出することを目的とした。過酷事故時における放射性物質の放出挙動は、これまでに大小様々な規模の試験を通じて調査がなされてきたが、完全には解明されていない。

Cs や I の放出挙動の解明に迫る新たな研究の切り口として、これまでの研究[1-41]では、UO_2 多結晶固体表面で溶融した液体 CsI の挙動に着目し、固体の表面や異相界面が、Cs や I の放出に及ぼす影響を報告した。実際に、事故時に放出される Cs や I の化学形は、雰囲気や事故時の状況にもよるが概ね CsI や水酸化セシウム(CsOH)という化学種をとることが報告されている[1-44, 45]。先行研究[1-41]では、液体 CsI が UO_2 多結晶固体表面において極めて良好な濡れ挙動を示し、液体 CsI の特異な濡れ挙動を考慮に入れた熱力学平衡計算の結果からは、表面・界面効果の影響を考慮に入れることで、CsI が想定よりも放出されにくくなる可能性が述べられている。しかしながら、液体 CsI を含む溶融した FPs 化学種の UO_2 多結晶固体表面における濡れ挙動は、Cs や I の放出に多大な影響を与える可能性があるにも関わらず、これまで調査がされてきていない。

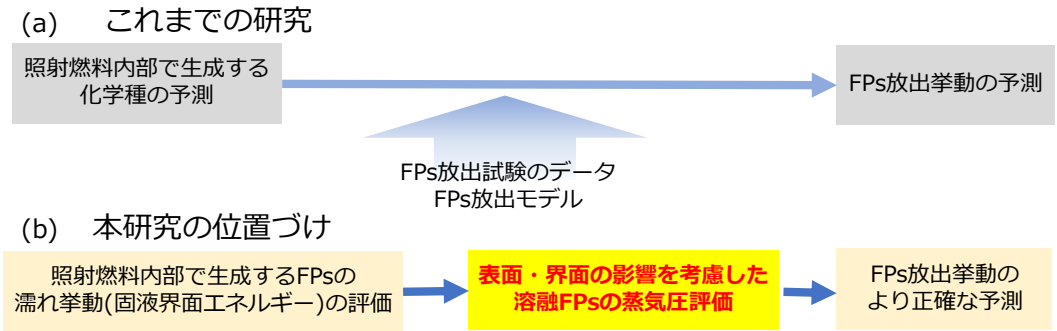


図 1.16. FPs 放出挙動の検証に関するこれまでの研究体系と本研究の位置づけ.

図 1.16 に本研究の位置づけを示す。本研究では、これまで検討されてこなかった事故進展に伴う燃料の温度上昇により溶融することが想定される揮発性 FPs 化学種の UO_2 固体表面での挙動を調査する。1.4.3 節で示したように、照射燃料内部で生成した FPs 化合物が溶融した際の固液界面エネルギーの評価は、溶融 FPs 化合物の蒸気圧に直接的に影響を及ぼす。また、溶融 FPs の蒸気圧は FPs の放出挙動を評価するうえで極めて需要な指標となりうる。そこで 2 章では、Cs や I の放出挙動に影響を与えうる UO_2 多結晶固体表面における液体 CsI の濡れのメカニズムを、まずは詳しく調べることを目的に、種々の酸化物固体表面における CsI を含む溶融したセシウムハライドの濡れ性を固液界面エネルギーと付着仕事から評価した結果を報告する。試験を通して得られた知見を踏まえて、3 章では、照射燃料内部で生成することが予想されている CsI 以外の Cs 化合物の UO_2 多結晶固体表面での溶

融挙動を実験的に評価した結果をまとめる。4 章では、実際に原子炉で用いられている構造材の一つであるステンレス鋼(SUS316)固体表面における液体 CsI の濡れ挙動を評価することで、事故進展に伴う Cs や I の具体的な放出・移行挙動の解明や、事故後に原子炉構造材に付着した Cs や I の化学形を評価した。

本研究の成果が、原子力過酷事故時における揮発性 FPs 化学種の燃料からの放出挙動の本質的な理解の促進に資するだけでなく、事故を起こした原子炉の炉内における線量評価や廃炉計画にも役立てられる知見となることを期待する。

1.5　参考文献

[1-1] 東京電力株式会社, “福島原子力事故調査報告書", 2012.

[2-2] International Atomic Energy Agency, “The Fukushima Daiichi Accident, Technical Volume 1/5, Description and Context of the Accident", 2015.

[1-3] 首相官邸 原子力災害対策本部, “原子力安全に関するＩＡＥＡ閣僚会議に対する日本国政府の報告書-東京電力福島原子力発電所の事故について-”, 2011.

[1-4] G. Steinhauser, A. Brandl, T. E. Johnson, “Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts”, *Sci. Total Environ.*, vol. 470-471, pp. 800-817, 2014.

[1-5] 東京電力株式会社, “福島第一原子力発電所事故における 放射性物質の大気中への放出量の推定について", 2012.

[1-6] J. M. Schwantes, C. R. Orton, and R. A. Clark, “Analysis of a nuclear accident: Fission and activation product releases from the fukushima daiichi nuclear facility as remote indicators of source identification, extent of release, and state of damaged spent nuclear fuel”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 16, pp. 8621–8627, 2012.

[1-7] D. L. Luxat, D. A. Kalanich, J. T. Hanophy, R. O. Gauntt, R. M. Wachowiak, “MAAP-MELCOR crosswalk phase 1 study”, *Nucl. Technol.,* vol. 196, no. 3, pp. 689–697, 2017.

[1-8] M. Takano, T. Nishi, and N. Shirasu, “Characterization of solidified melt among materials of UO_2 fuel and B_4C control blade”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 7-8, pp. 859–875, 2014.

[1-9] 岡田大輔, 石井大翔, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, “Fe_2Zr の熱的及び機械的性質”, *日本原子力学会和文論文誌*, vol. 18, pp. 37–42, 2019.

[1-10] 中森文博, 大石佑治, 熊谷将也, 牟田浩明, 黒崎健, 福元謙一, 山中伸介, “Fe_2B の機械的及び熱的物性”, *日本原子力学会和文論文誌*, vol. 15, no. 4, pp. 223–228, 2016.

[1-11] 森山裕丈, “核分裂炉における放射性物質の生成及び燃料サイクルの基礎”, *エネルギー・資源*, vol. 35, no. 2, pp. 87–92, 2014.

[1-12] International Atomic Energy Agency, “Probabilistic safety assessment”, *Saefty Series,* no. 75-INSAG-6, 1992.

[1-13] L Soffer, S. B. Burson, C. M. Ferrell, R. Y. Lee, J. N. Ridgely, “Accident source terms for light-water nuclear power plants”, *Final Report,* NUREG-1465, 1995.

[1-14] 三輪周平, 天谷政樹, 田中康介, 逢坂正彦永瀬文久, “化学形に着目した破損燃料からの核分裂生成物及びアクチニドの放出挙動評価のための研究―溶融被覆管と照射済 MOX 燃料の反応による相状態と FP 出挙動―”, *JAEA-Research*, 2013-022, 2013.

[1-15] T. Kudo, M. Kida, T. Nakamura, F. Nagase, "Effects of fuel oxidation and dissolution on volatile fission product release under severe accident conditions effects of fuel oxidation and dissolution on volatile fission", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 11, pp. 1428-1435, 2012.

[1-16] K. Mehboob, C. Xinrong, M. Ali, "Comprehensive review of source term analysis and experimental programs", *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.*, vol. 4, no. 17, pp. 3168–3181, 2012.

[1-17] L. F. Restrepo, "The annular core research reactor (ACRR) postulated limiting event initial and building source terms," *SANDIA REPORT*, vol. SAND91-057, 1992.

[1-18] D. A. Petti, Z. R. Martinson, R. R. Hobbins, R. R. Hobbins, D. J. Osetek, "Results from the power burst facility severe fuel damage test 1-4: A simulated severe fuel damage accident with irradiated fuel rods and control rods" , *Nucl. Technol.*, vol. 94, no. 3, pp. 313–335, 1991.

[1-19] P. von der Hardt, A. Tattegrain, "The phebus fission product project", *J. Nucl. Mater.,* vol. 188, pp. 115–130, 1992.

[1-20] B. Clément, N. Hanniet-Girault, G. Repetto, D. Jacquemain, A. V. Jones, M. P. Kissane, P. von der Hardt, "LWR severe accident simulation : synthesis of the results and interpretation of the first Phebus FP experiment FPT0", *Nucl. Eng. Des.*, vol. 226, pp. 5–82, 2003.

[1-21] B. Clément, R. Zeyen, "The objectives of the Phébus FP experimental programme and main findings", *Ann. Nucl. Energy*, vol. 61, pp. 4–10, 2013.

[1-22] N. Girault, F. Payot, "Insights into iodine behaviour and speciation in the Phébus primary circuit", *Ann. Nucl. Energy*, vol. 61, pp. 143–156, 2013.

[1-23] P. D. W. Bottomley, A. D. Stalios, J. Glatz, C. T. Walker, "Examination of melted fuel rods and released core material from the first Phebus-FP reactor accident experiment", *J. Nucl. Mater.,*vol. 278, no. 2-3, pp. 136–148, 2000.

[1-24] R. O. Gauntt, "Synthesis of VERCORS and Phebus data in severe accident codes and applications", *SANDIA REPORT*, SAND2010-1633, 2010.

[1-25] S. Miwa, S.Yamashita, A. Ishimi, M. Osaka, M. Amaya, K. Tanaka, F. Nagase, "Research program for the evaluation of fission product and actinide release behaviour, focusing on their chemical forms", *Energy Procedia,* vol. 71, pp. 168–181, 2015.

[1-26] M. F. Osborne, R. A. Lorenz, J. R. Travis, J. L. Colins, C. S. Webster, "Data summary report for fission product release test VI-7", *NUREG/CR-6318*, ORNL/TM-12937, 1995.

[1-27] Y. Pontillon, E. Geiger, C. Le Gall, S. Bernard, A. Gallais-During, P. P. Malgouyres, E. Hanus, G. Ducros,"Fission products and nuclear fuel behaviour under severe accident conditions part 1 : Main lessons learnt from the first VERDON test", *J. Nucl. Mater.*, vol. 495, pp. 363–384, 2017.

[1-28] Y. Pontillon, G. Ducros, "Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions: The VERCORS experimental programme—Part 2: Release and transport of fission gases and volatile fission products", *Nucl. Eng. Des.*, vol. 240, no. 7, pp. 1853–1866, 2010.

[1-29] T. Nakamura, A. Hidaka, K. Hashimoto, Y. Harada, Y. Nishino, H. Kanazawa, H. Uetsuka, J. Sugimoto,"Reserch program (VEGA) on the fission product release from irradiated fuel", *JAERI-Tech* 99-036, 1999.

[1-30] A. Hidaka, "Outcome of VEGA program on radionuclide release from irradiated fuel under severe accident conditions outcome of VEGA program on radionuclide release", *J. Nucl. Sci. Technol.*,vol. 48, no. 1, pp. 85-102, 2012.

[1-31] B. J. Lewis, R. Dickson, F. C. Iglesias, G. Ducros, T. Kudo, "Overview of experimental programs on core melt progression and fission product release behaviour", *J. Nucl. Mater.* 380, no.1-3, pp. 126-143, 2008.

[1-32] A.-C. Grégoire, J. Kalilainen, F. Cousin, H. Mutelle, L. Cantrel, A. Auvinen, T. Haste, S. Sobanskac,"Studies on the role of molybdenum on iodine transport in the RCS in nuclear severe accident conditions", *Ann. Nucl. Energy*, vol. 78, pp. 117–129, 2015.

[1-33] T. Tanaka, K. Hack, S. Hara, "Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tensions of molten alloys, salt mixtures and oxide mixtures", *Z. Met.*, vol. 87, no. 5, pp. 380–389, 1996.

[1-34] M. J. Bozack, M. J. Suhling, Y. Zhang, P. Lall, "Influence of surface segregation on wetting of Sn-Ag-Cu (SAC) series and Pb-containing solder alloys", *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 10, pp. 2093–2104, 2011.

[1-35] M. Takagi, "Electron diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films", *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 9, no. 3, pp. 359–363, 1954.

[1-36] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley, "Wetting and spreading", *Rev. Mod. Phys* ., vol. 81, pp. 739–805, 2009.

[1-37] K. Nogi, M. Tsujimoto, K. Ogino, N. Iwamoto, "Wettability of MgO single crystal by liquid pure Pb, Sn and Bi", *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, no. 5, pp. 1045–1050, 1992.

[1-38] H. Takeda, M. Takeda, K. Nogi, K. Ogino, "Surface observation of MgO single crystal with atomic force microstructure and crystallographic orientation

dependence of wettability of MgO by liquid metals". *Mater, Trans. JIM*, vol. 35, no. 7, pp. 446–472, 1994.

[1-39] L. Ponsonnet, K. Reybier, N. Jaffrezic, V. Comte, C. Lagneau, M. Lissac, C. Martelet, "Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour", *Mater. Sci. Eng. C,* vol. 23, no. 4, pp. 551–560, 2003.

[1-40] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids", *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.

[1-41] K. Kurosaki, M. Suzuki, M. Uno, H. Ishii, M. Kumagai, K. Anada, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, T. Tanaka, S. Yamanaka, "High wettability of liquid caesium iodine with solid uranium dioxide", *Sci. Rep.*, Article number: 11449, 2017.

[1-42] JCPDS Card Nos. 01-071-6416 (UO_2), 00-006-0311 (CsI) (XRD).

[1-43] P. M. Ajayan, S. Lijima, "Capillarity-induced filling of carbon nanotubes", *Nature*, vol. 363, pp. 333–334, 1993.

[1-44] 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構, "シビアアクシデント時ソースターム評価技術高度化", *平成 28 年度原子力規制庁委託成果報告書,* 2016.

[1-45] 日本原子力研究所, "炉心損傷事故解析及び研究の現状-炉心損傷事故調査解析タスクフォース報告書-", JAERI-M 84-055, 1984.

第 2 章　酸化物固体表面に対する液体セシウムハライドの濡れ挙動

2.1　序言

本章では、これまでの研究[2-1, 2]で報告した液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面における極めて良好な濡れ挙動のメカニズムを考察する。先にも述べたように、液体 CsI が UO_2 多結晶固体表面に対して、超親水性物質のように濡れ広がる現象は過去に報告されておらず、Cs や I の放出挙動に多大な影響を与える可能性があるにも関わらず、特異な濡れを引き起こすメカニズムは明らかとなっていない。そもそも、濡れという現象は固体表面と液体の相互作用で引き起こされる[2-3]。また濡れに影響を及ぼす固体表面の因子としては、固体の表面エネルギーや表面粗さが報告されており[2-4, 5]、更に固体の表面エネルギーは固体の結晶構造や結晶方位、表面形態（粗さや平滑さ）、表面活性、温度等で決定される[2-6]。

この章では、先行研究[2-1]と同じく静滴法を用いて性質の異なる複数の酸化物固体表面における液体セシウムハライドの濡れ挙動を検証した結果を報告する。まず結晶構造が UO_2 と同じ蛍石型の結晶構造をとり、セシウムハライドの融点近傍における固体の表面エネルギーが UO_2 とおおよそ同程度のイットリア安定化ジルコニア(Yttria-Stabilized Zirconia: YSZ)の単結晶、及び多結晶の固体表面における CsI を含むセシウムハライドの溶融挙動を報告する。ここで YSZ は UO_2 の代替物質として用いることで UO_2 多結晶固体表面で観察された液体 CsI の濡れ挙動の再現性を検証した。次いで、液体セシウムハライドの濡れに及ぼす固体表面の影響を評価することを目的に、UO_2 や YSZ と全く異なるルチル型の結晶構造をとる二酸化チタン(TiO_2)や塩化ナトリウム(NaCl)型の結晶構造をとる酸化マグネシウム(MgO)、更には UO_2 と同じ核燃料材料であり、UO_2 と同じ蛍石型の結晶構造をとるが UO_2 と違い、固体表面に酸素欠陥を極めて生じにくい二酸化トリウム(ThO_2)固体表面における液体 CsI の挙動を報告する。液体セシウムハライドの酸化物固体表面における濡れ挙動を調査した結果をもとに、UO_2 多結晶固体表面で観察された液体 CsI の極めて良好な濡れのメカニズムを考察する。

2.2　液体セシウムハライドの YSZ 固体表面における濡れ挙動

2.2.1 液体 CsI の YSZ(100)面、YSZ(111)面、YSZ 多結晶固体表面での濡れ性

UO_2 多結晶固体表面における液体 CsI の特異な濡れ挙動のメカニズムを考察するために、まずは液体 CsI の酸化物多結晶固体表面での濡れ挙動の再現性を検証することを考えた。そこで、結晶構造が UO_2 と同じ蛍石型の結晶構造をとり、CsI の融点(900 K)における固体の表面エネルギー(σ_S)がおおよそ同程度の YSZ の単結晶の(111)面と、(111)面と比較して σ_S が二倍程度大きい YSZ(100)面、及び単結晶と異なり結晶粒界を有する YSZ 多結晶の固体表面における液体 CsI の濡れ挙動を検証することとした。ここで YSZ は非放射性の物質であり扱いが容易であること、UO_2 単結晶を用いた実験が困難であったことから UO_2 の代替として用いた。YSZ の結晶構造を図 2.1 に示す。

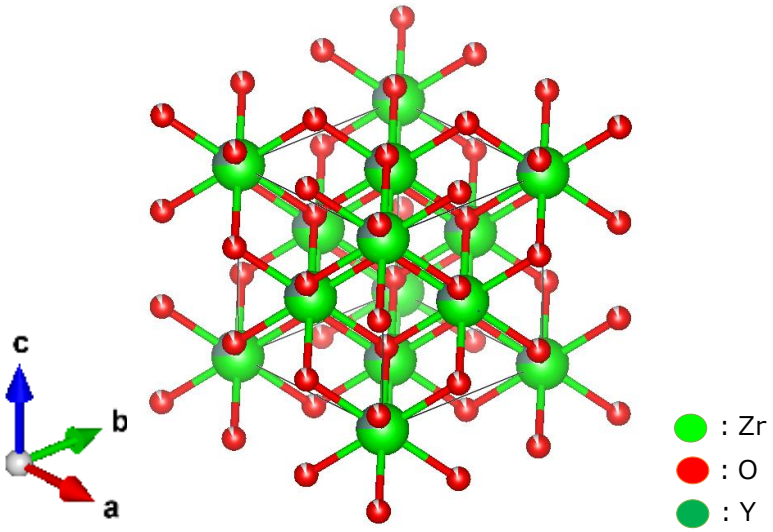


図 2.1. YSZ の結晶構造[2-7].

また本節では、液体 CsI の濡れ挙動に及ぼす固体の表面形態の影響を考察することを目的に、固体表面に結晶粒界が存在しない単結晶、YSZ (100)面、YSZ(111)面と併せて、参考文献[2-1]と同様に YSZ の多結晶を固体試料として用いた静滴法試験も併せて実施した。本研究で用いた YSZ 単結晶 (100)面、(111)面 (純度 99.99%, フルウチ化学(株))と、YSZ 多結晶(純度 99.99%, フルウチ化学(株))を、XRD 法を用いて同定した結果を図 2.2 に示す。

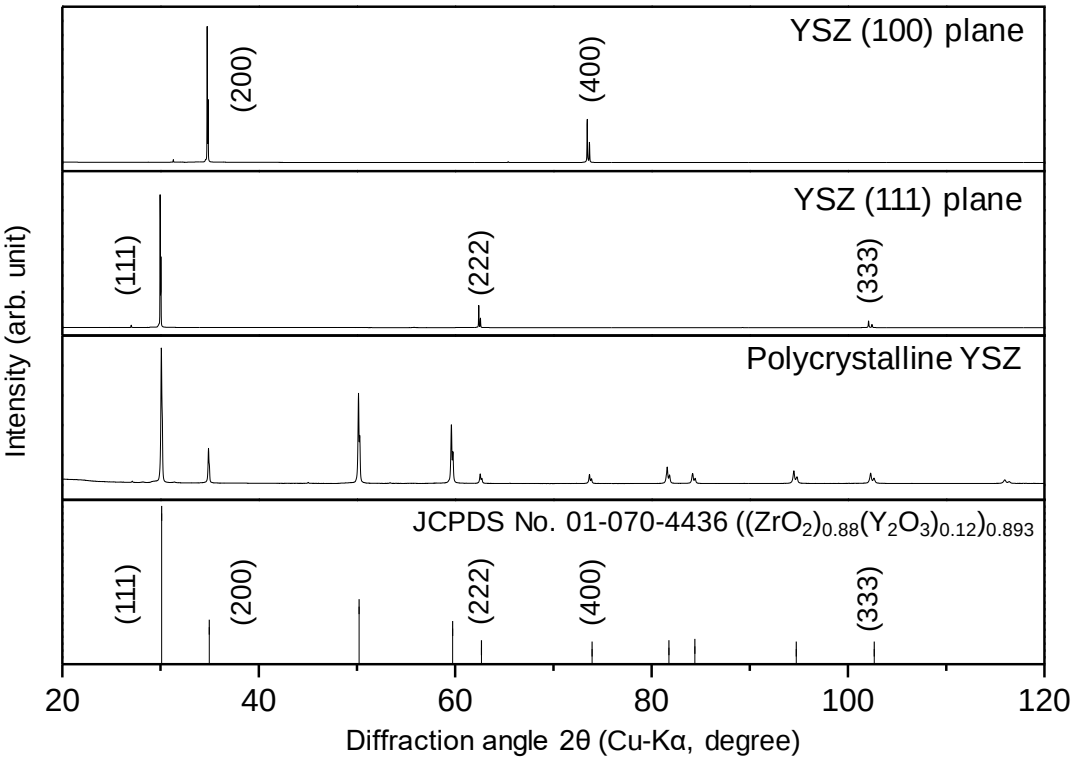


図 2.2. 試験に用いた YSZ 固体試料の XRD パターン[2-7].

ピーク位置、ピーク強度を文献データ[2-7]と比較した結果、結晶構造、結晶方位ともに適切なものであることを確認した。試験に用いた YSZ 固体試料の外観を図 2.3 に示す。図 2.3 中の(a)は YSZ(100)面に、(b)は YSZ(111)面に、(c)YSZ 多結晶にそれぞれ対応している。YSZ(100)固体試料と、YSZ(111)固体試料の大きさは縦 10mm×横 10mm×厚さ 1mm である。YSZ(100)面は無色透明である一方で、YSZ(111)面の外観が白色がかっている理由は、YSZ(100)面と YSZ(111)面の区別を容易にするために YSZ(100)面は両表面の研磨を、YSZ(111)面は片面のみの研磨を施した固体試料としたためである。研磨を施した面の表面状態は、YSZ(100)面と YSZ(111)面で同じである。YSZ 多結晶ペレットは、表面を 2000 番の研磨シートで粗く研磨した後、0.5 μm、0.1 μm、0.01 μm のアルミナ懸濁液を順に用いて、鏡面状態にまで仕上げた。これは参考文献[2-1]で述べられている UO_2 多結晶固体表面における液体 CsI の静滴法試験を行った際の表面状態と同じである。

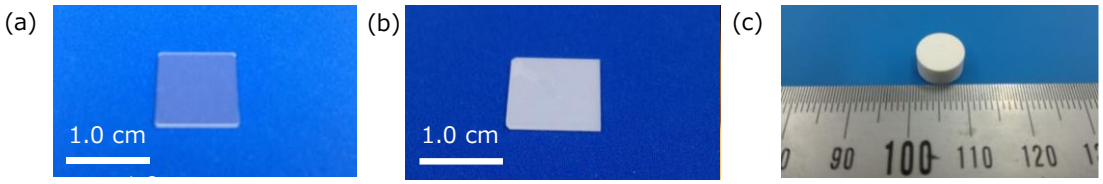


図 2.3. YSZ 固体試料の外観.
(a)YSZ(100)面, (b)YSZ(111)面, (c)YSZ 多結晶.

表 2.1.に CsI の融点(900 K)における YSZ 固体試料の σ_S と UO_2 多結晶固体表面の σ_S の値をまとめる。YSZ の σ_S の値は UO_2 多結晶の σ_S と比較して若干高いが、本試験の目的が液体 CsI の酸化物固体表面における濡れ挙動に関する知見を拡充し、UO_2 多結晶固体表面で観察された液体 CsI の特異な濡れ挙動の考察に資する知見を獲得することにあり、また、YSZ が非放射性物質であり扱いが容易であること、UO_2 単結晶を用いた実験が困難であったことから YSZ を用いて検証をすることとした。YSZ(100)面と YSZ(111)面における液体 CsI の濡れ挙動を比較することで、固体の表面エネルギーの大小関係が液体 CsI の濡れ性に与える影響を考察できると考えた。また、YSZ(100)面と YSZ(111)面での液体 CsI の挙動と、YSZ 多結晶固体表面での液体 CsI の挙動を比較することで固体の表面形態（粗さや平滑さ）が液体 CsI の濡れに与える影響を考察できると考えた。

表 2.1. CsI の融点(900 K)における YSZ 固体の表面エネルギー.

固体試料	σ_S Jm^{-2}	参考文献
YSZ (100)面	2.33	[2-8, 9]
YSZ (111)面	0.83	[2-8, 9]
YSZ 多結晶	1.55	[2-9]
UO_2 多結晶	0.76	[2-10]

CsI は塩化セシウム(CsCl)型の結晶構造をとるアルカリハライドの一種である。CsI の結晶構造を図 2.4 に示す。また、本研究で用いた CsI(純度 99.99%, フルウチ化学(株))の粉末 XRD パターンと算出され格子定数と文献値との比較を図 2.5 に示す。

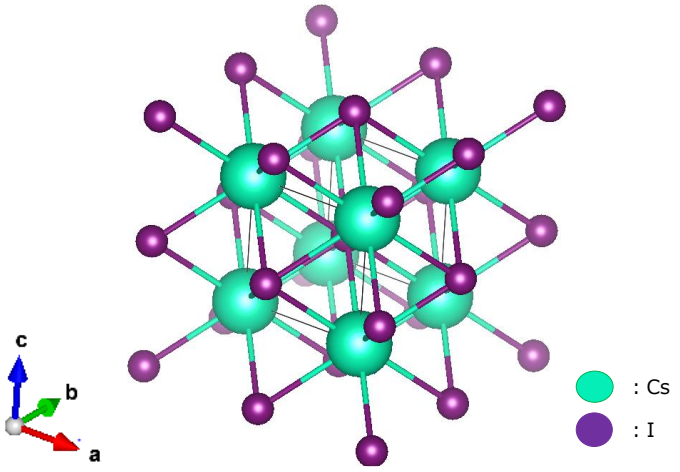


図 2.4. CsI の結晶構造[2-7].

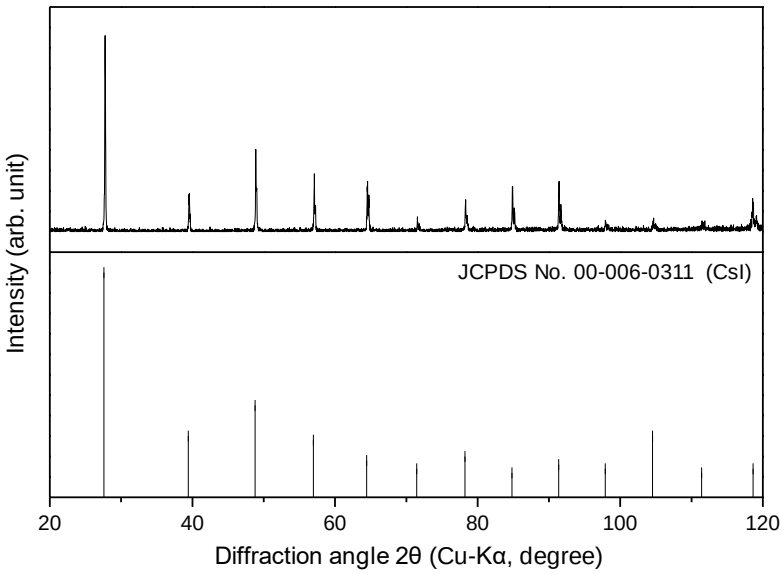


図 2.5. 試験に用いた CsI の粉末 XRD パターン[2-7].

ピーク位置、ピーク強度ともに文献データ[2-7]とよく一致しており、出発物質として適切なものであることを確認した。この CsI の融点を示差熱重量分析(Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis: TG-DTA)を用いて測定した。測定条件は昇温速度 20 K/min、Ar 気流下とした。結果を図 2.6 に示す。

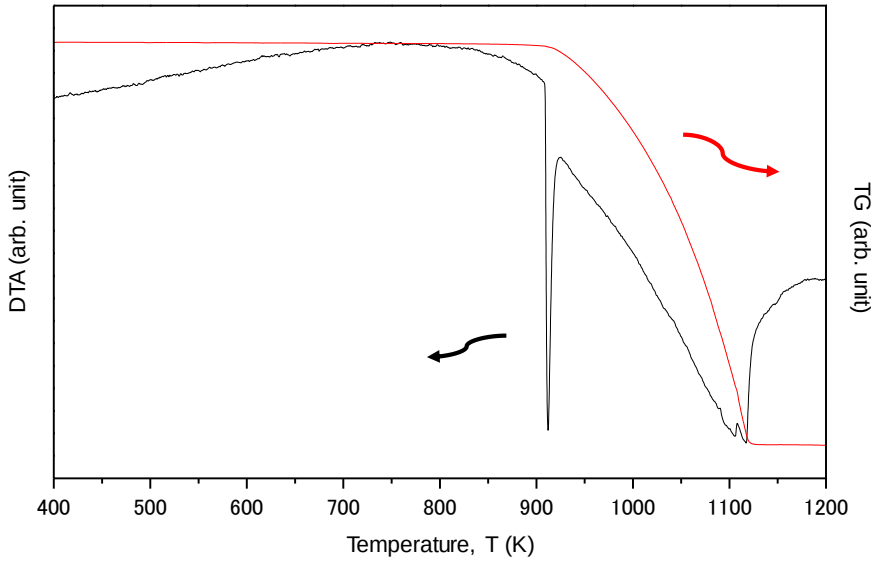


図 2.6. CsI の TG/DTA.

測定の結果、CsI の溶融に起因するとみられる DTA のピークが、CsI の融点である 900 K で観測された。図 2.5 に示した XRD パターンと、図 2.6 に示す TG/DTA による融点測定の結果から、試験に用いられた CsI が適切な試薬であることが確認された。

上記の CsI と YSZ 固体試料を用いて静滴法試験を行った。試験に用いた CsI は、溶融した際の重量の違いが、濡れ挙動に与える影響を可能な限り小さくするため、いずれも重さ 0.4 mg のチャンク状試料を用いた。図 2.7 に種々の YSZ 固体表面で溶融する CsI の外観を示す。実験装置、実験条件は 1.4.4 節で述べたものと同じとした。試験はいずれも、純度 99.999%の Ar ガス気流下で行った。

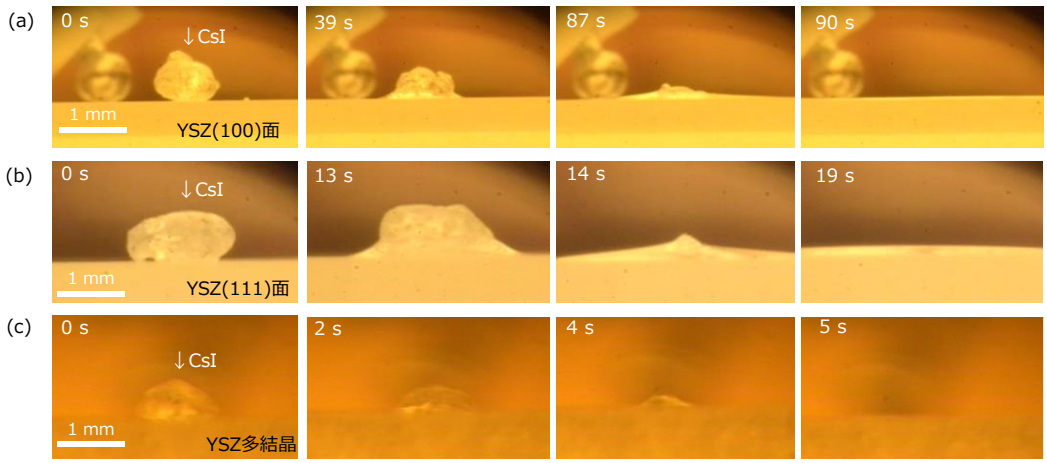


図 2.7. YSZ 固体表面で溶融する CsI の外観.
(a)YSZ(100)面, (b)YSZ(111)面, (c)YSZ 多結晶.

図 2.7 に示す YSZ 固体表面における CsI の溶融の外観は左から右に時系列で示されている。図 2.7 中の(a)は YSZ(100)表面、(b)は YSZ(111)表面、(c)は YSZ 多結晶表面に対応している。固体 CsI は、その融点近傍である 900 K 付近で融解挙動を示し、その後、YSZ(100)面と YSZ(111)面においては、それぞれの固体表面で極めて良好に濡れ広がった。YSZ 単結晶に対する液体 CsI の接触角は YSZ(100)、YSZ(111)のいずれの表面においてもほぼ 0° と測定された。一方、YSZ 多結晶表面では、液体 CsI は極めて良好な濡れ挙動を示しただけでなく、多結晶体内部に浸透するように濡れ広がる特異な挙動を示した。YSZ(100)面と YSZ(111)面で観察された液体 CsI の濡れ挙動は参考文献[2-1][2-2]中で報告している UO_2 多結晶固体表面における液体 CsI の濡れ挙動と同様の現象であると考えられる。CsI の融点における固体の表面エネルギー(σ_S)が YSZ(100)面と YSZ(111)面では 2 倍程度異なることから、YSZ 単結晶固体表面における液体 CsI の接触角(θ)は YSZ(100)面の方が YSZ(111)面での θ と比較して小さくなることが予想された。しかしながら、液体 CsI はいずれの固体表面に対しても同じように濡れ広がった。このことは、液体 CsI の酸化物固体表面での濡れ挙動には、σ_S の大小関係以外の要因が影響を及ぼしている可能性を示唆していると考えられた。

次に、YSZ 多結晶の表面で液体 CsI が浸透した箇所を切断し、その断面の微細組織を SEM で観察するとともに、EDX により元素分布を評価した。図 2.8 にその結果を示す。

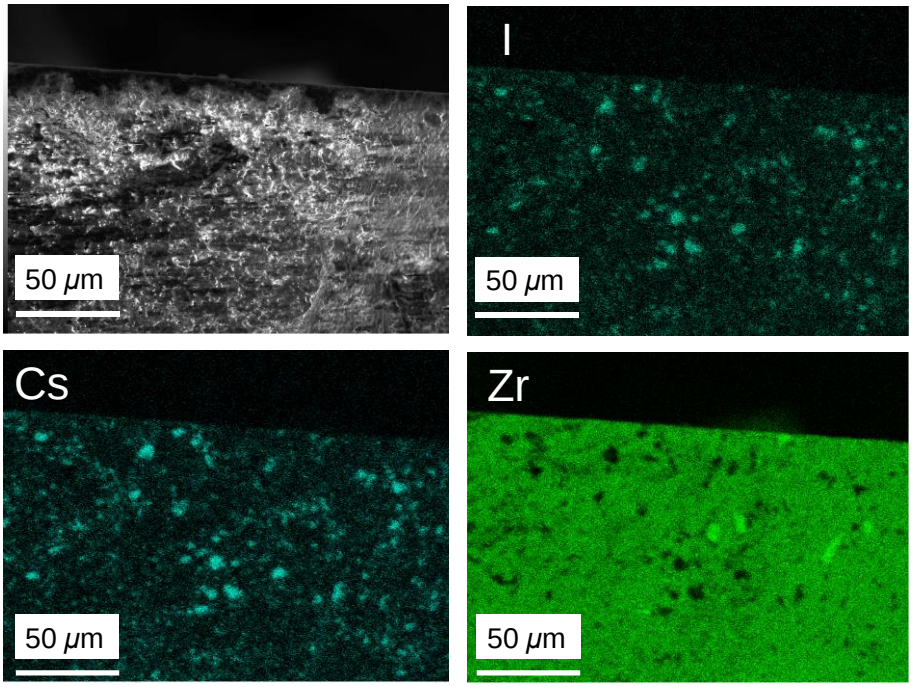


図 2.8. 静滴法試験後の YSZ 多結晶の SEM/EDX による断面観察.

これらの図から、YSZ 多結晶の表面から数十マイクロメートルの内部にまで、Cs と I が

存在していることが確認できた。液体 CsI の固体表面に対する濡れ性が極めて良好であるために、液体 CsI が YSZ 多結晶表面から多結晶体の奥深くにまで浸透したものと考えられる。また、Cs と I が EDX 画像中の同じ位置で観察されていることから、多結晶に浸透した後も CsI として存在していると想定される。このようなナノスケールでの液体の濡れ広がりは、多孔質酸化銅表面における液体ビスマス(Bi)の濡れ挙動[2-11]や、毛細管現象によるカーボンナノチューブ中への液体鉛(Pb)の浸透[2-12]といった形で報告されているが、極めて限定的なものである。液体 CsI に関してのこのような特異な濡れ挙動は報告されておらず、本研究結果の新規性は高い。以上の結果は、液体 CsI と固体 YSZ 間で試験中に化学反応が生じていないことが前提で示すことができる。TG/DTA 試験で、CsI と YSZ の反応性を確認した結果を図 2.9 に示す。昇温速度は 20 K/min、純度 99.999%の Ar ガス気流下で試験を行った。図 2.9 中の灰色の曲線は CsI のみの測定結果を、赤色の曲線は CsI と YSZ を重量比 1:1 で混合した粉末の測定結果に対応している。

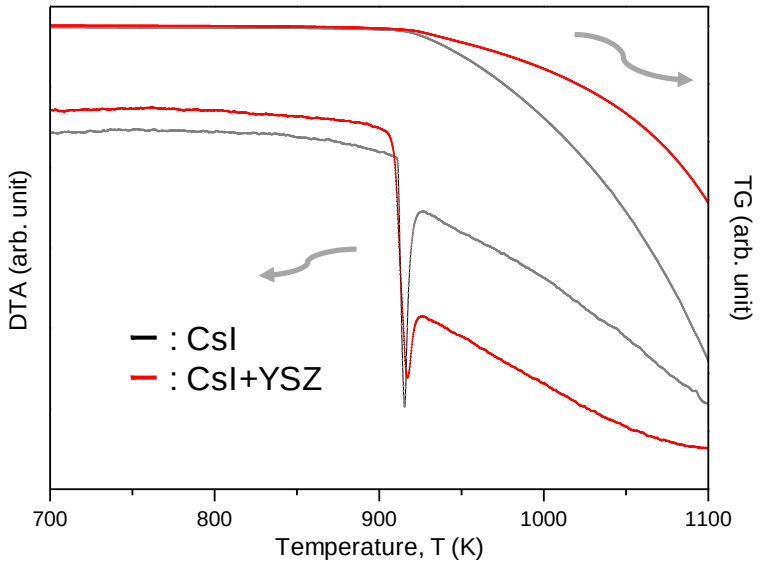


図 2.9. CsI と CsI+YSZ の TG/DTA 比較.

CsI と、CsI+YSZ の混合試料のいずれも、900 K で CsI の溶融に起因する DTA のピークが検出された。その後は CsI と、CsI+YSZ の混合試料のいずれも CsI の消失に起因する TG の重量減少が確認された。また、いずれの試料も CsI の融点である 900 K 以後は、新たな化合物の生成に起因する吸熱(凝固)等のピーク等は検出されず、同じ挙動を示していることが図 2.9 よりみてとれる。このことは、液体 CsI と固体 YSZ 間で化学反応を生じていないことを示していると考える。

この節では、固体 YSZ 上での液体 CsI の濡れ挙動を実験的に検証した。その結果、液体 CsI が固体 YSZ 上において、接触角がほぼ 0° という極めて良好な濡れ性を示すことを明

らかにした。本節で検証した限りでは、固体の表面エネルギー(σ_S)が液体 CsI の濡れ性に与える直接的な影響は確認されなかった。この結果より、液体 CsI の UO_2 及び YSZ 固体表面での濡れには、σ_S 以外の要因が影響を与えている可能性を考察した。YSZ 多結晶に対しては、液体 CsI は極めて良好な濡れ性を示しただけでなく、表面から多結晶体内部に浸透するように濡れ広がる特異な挙動を示した。これらの結果は、過去に我々のグループによって明らかにされた液体 CsI と固体 UO_2 間の挙動[2-1, 2]と完全に一致するものである。本研究により実証された液体 CsI の YSZ 並びに UO_2 に対する高い濡れ性は、複雑な内部構造を有する燃料から Cs や I が放出される際、放出の経路となる燃料固体表面が、その移行や蒸発の程度に多大な影響を及ぼす可能性があることを示唆している。本研究において得られた成果・知見は、核燃料からの揮発性 FP の放出挙動の本質的な理解と正確な評価につながるものであると考える[2-13]。

2.2.2　液体 CsCl、液体 CsBr の YSZ 単結晶、YSZ 多結晶固体表面に対する濡れ挙動

これまでの結果から液体 CsI は、UO_2 多結晶の固体表面と YSZ 多結晶の固体表面で極めて良好に濡れ広がることが明らかとなった[2-1, 13]。本節では酸化物固体表面における液体 CsI の濡れ挙動を、溶融物の化学的な性質から考察することを目的に、CsI と同じセシウムハライドである塩化セシウム(CsCl)、臭化セシウム(CsBr)の YSZ 固体表面における濡れ挙動を検証した結果を報告する。

CsCl、CsBr ともに立方晶 CsCl 型の結晶構造をとる。それぞれの結晶構造を図 2.10 に示す。

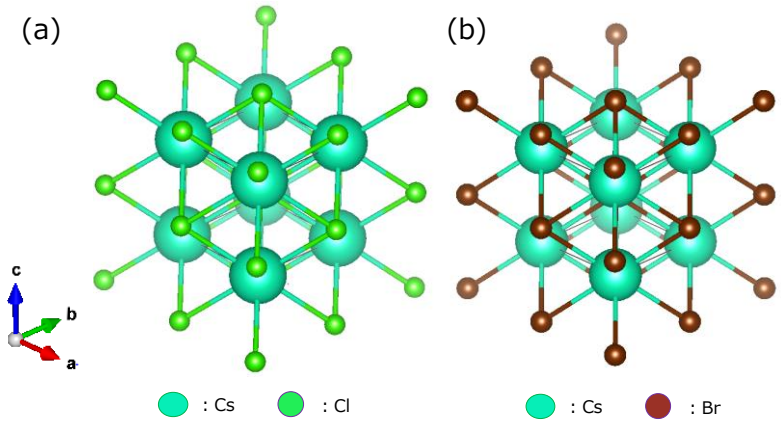


図 2.10. (a)CsCl, (b)CsBr の結晶構造.

本研究で用いた CsCl(純度 99.99%，フルウチ化学(株))、CsBr(純度 99.99%，フルウチ化学(株))の XRD パターンを図 2.11 に示す。

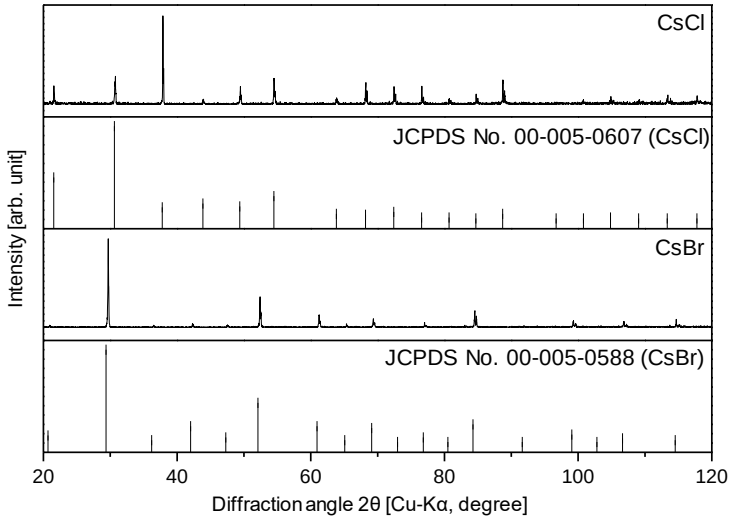


図 2.11. 試験に用いた CsCl, CsBr の XRD パターン[2-7].

測定された CsCl と CsBr の XRD パターンのピーク位置、ピーク強度はともに文献データ[2-7]とよく一致しており、出発物質として適切なものであることを確認した。また TG/DTA を用いて CsCl の融点を測定した結果と Cs-Cl 系状態図を図 2.12 に示す。

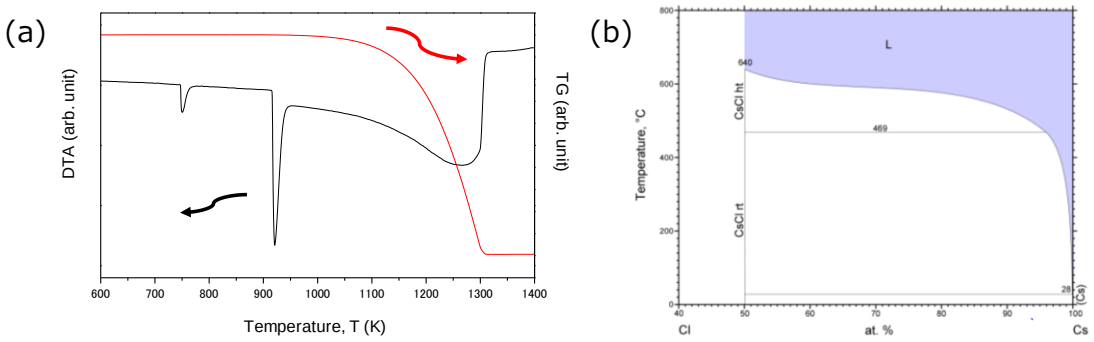


図 2.12. CsCl の(a)TG/DTA と(b)二元系状態図.

CsCl の TG/DTA 測定をしたところ 760 K と 910 K の二点で DTA のピークを検出した。この二点に関して、図 2.12(b)に示す状態図からは、相変態が 760 K 付近で起こり、溶融が 910 K で生じることが読み取れる。図 2.12(a)中で確認できる DTA の二つのピークが検出された温度はそれぞれ、状態図から読み取れる相変態の温度と溶融が起きる温度とよく一致する。図 2.12 に示す XRD パターンと TG/DTA の測定結果から CsCl が適切な試薬であることを確認した。

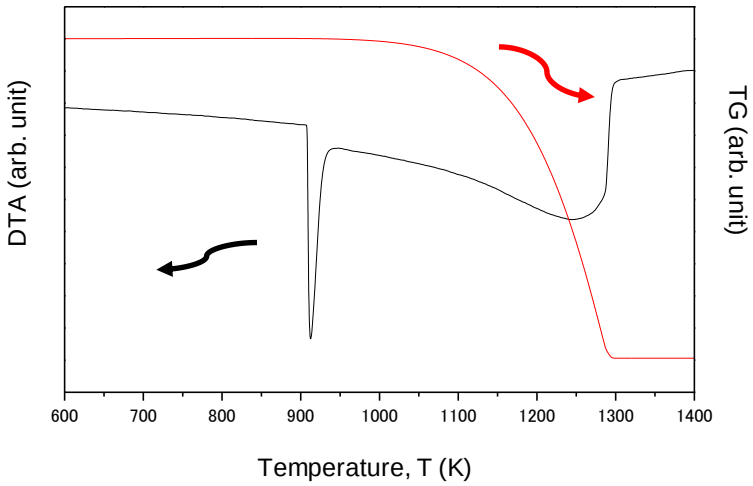


図 2.13. CsBr の TG/DTA.

図 2.13 に CsBr の TG/DTA 測定の結果を示す。910 K に溶融に起因するとみられる DTA のピークが検出された。CsBr の融点は 909 K であることから CsBr に関しても試験

に用いられた試薬は、XRD パターンと TG/DTA から適切な試薬であることが確認された。

静滴法試験に用いる YSZ 固体試料は 2.2.1 節での CsI の YSZ 固体表面の静滴法試験と同じものとした。また試験に用いた CsCl、CsBr はいずれも試料の重量が濡れ挙動に与える影響を極力小さくするため、2.2.1 節で示した液体 CsI の YSZ 固体表面における濡れ性を評価した際と同じく約 0.4mg の試料とした。図 2.14 に YSZ(111)面における CsCl、CsBr の静滴法試験の結果を、図 2.15 に YSZ(100)面における CsCl、CsBr の静滴法試験の結果をそれぞれ示す。

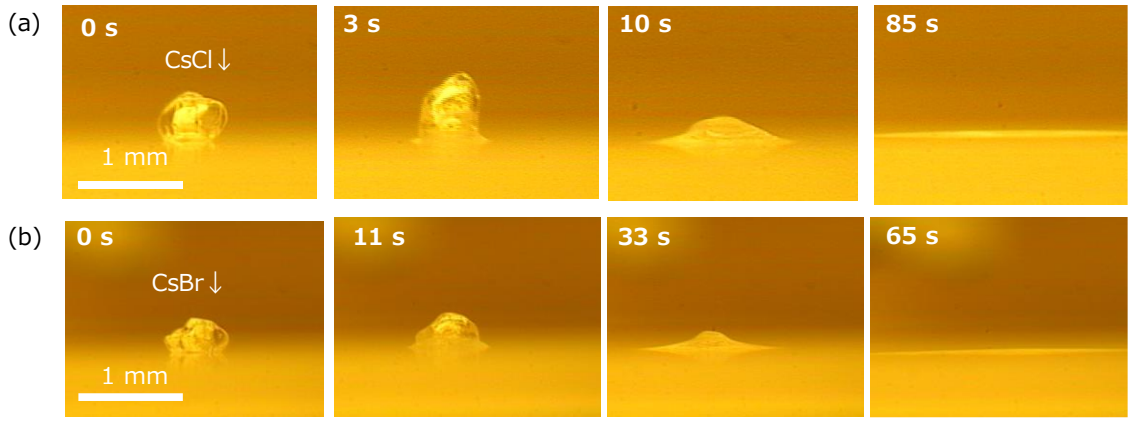


図 2.14. YSZ(111)面で溶融する(a)CsCl と (b)CsBr の外観.

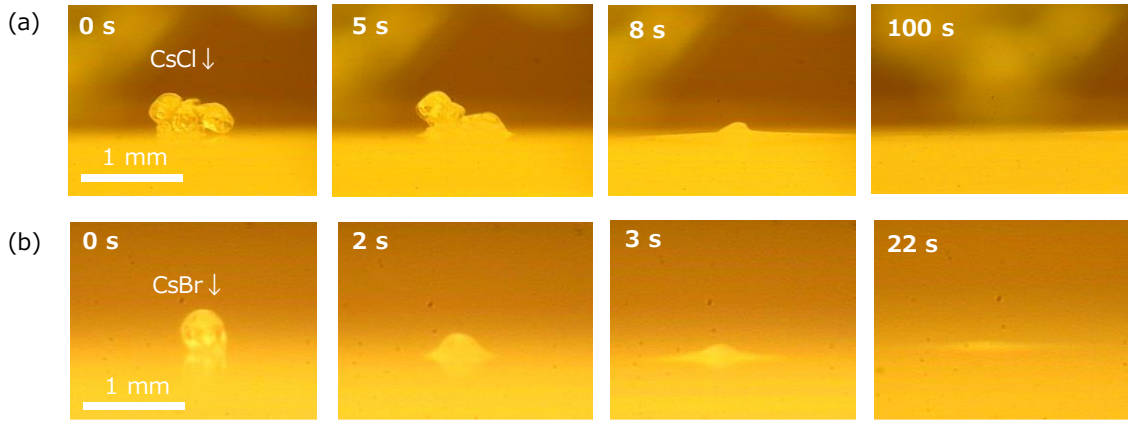


図 2.15. YSZ(111)面で溶融する(a)CsCl と (b)CsBr の外観.

図 2.14、図 2.15 のいずれの溶融挙動の外観も左から右に時系列で示している。図 2.14、図 2.15 中の(a)、(b)はそれぞれ CsCl、CsBr に対応している。CsCl、CsBr は UO_2 多結晶固体表面[2-1]や YSZ 単結晶固体表面[2-13]で報告した液体 CsI と同様に、溶融後に YSZ(100)面、YSZ(111)面のいずれの固体表面においても接触角がほぼ 0° と測定されるほどの極めて良好な濡れ挙動を示した。YSZ(111)面と YSZ(100)面における CsCl の濡

れ挙動と YSZ(111)面と YSZ(100)面における CsBr の濡れ挙動はいずれも YSZ 固体表面や UO_2 多結晶固体表面で観察された液体 CsI の挙動と同様である。液体 CsCl、液体 CsBr のいずれも結晶方位依存性(固体の表面エネルギー σ_S の影響)は、液体 CsI と同じく確認されなかった。

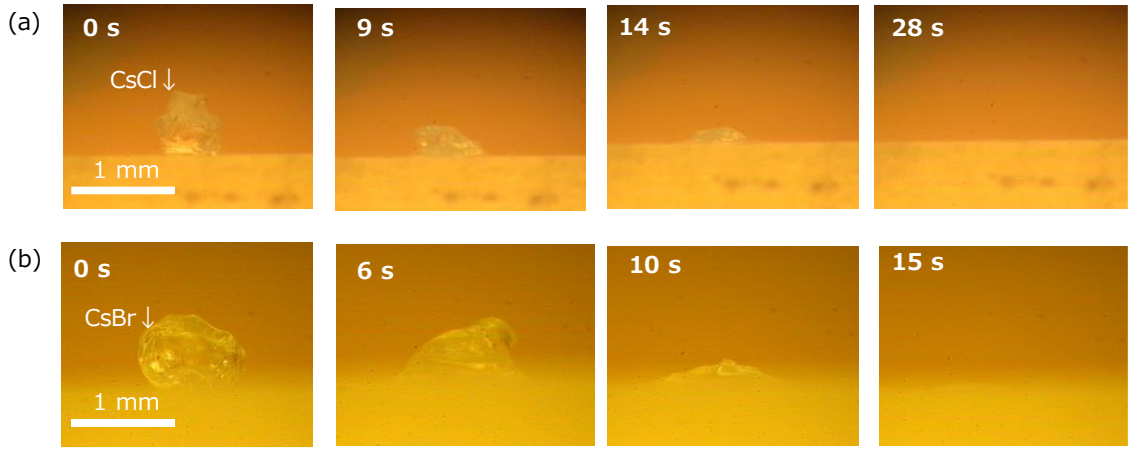


図 2.16. YSZ 多結晶固体表面で溶融する(a)CsCl と (b)CsBr の外観.

図 2.16 に YSZ 多結晶固体表面で溶融する CsCl と CsBr の外観をそれぞれ示す。液体 CsCl、液体 CsBr のいずれも YSZ 多結晶固体表面で極めて良好な濡れ挙動を示しただけでなく、多結晶体内部に浸透するように濡れ広がる特異な濡れ挙動を示した。この挙動は YSZ 多結晶固体表面で観察された液体 CsI の濡れと同様の挙動であると考えられる。図 2.17 に CsCl、CsBr と YSZ の反応性を検証するために CsCl、CsBr のそれぞれを YSZ と重量比 1:1 で混合した粉末試料を TG/DTA で分析した結果を示す。

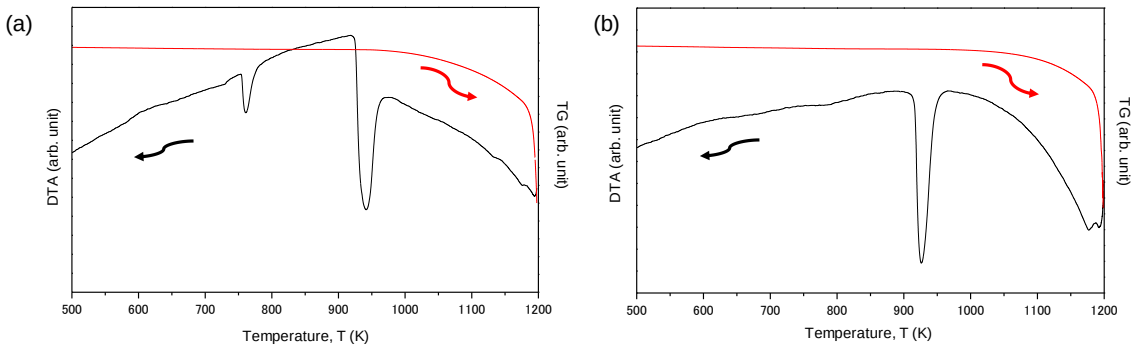


図 2.18. CsCl、CsBr と YSZ の反応性試験.
(a)CsCl+YSZ, (b) CsBr+YSZ.

図 2.18 中の(a) は CsCl+YSZ に、(b) CsBr+YSZ に対応している。(a)の CsCl+YSZ に

関しては、図 2.12 に示した CsCsl 単体の TG/DTA の結果と同じく、760 K で相変態に起因する DTA のピークが検出された。また 910 K に溶融に起因するピークが確認された。910 K より高温の CsCl が溶融している温度域においては YSZ と反応を生じないことが確認された。(b)に示す CsBr+YSZ 混合粉末では、910 K に溶融に起因するとみられる DTA のピークが検出され、これより高い温度域では、YSZ と反応した形跡が TG/DTA の結果からは確認されなかった。これらの挙動は図 2.9 に示す CsI と YSZ の混合粉末試料の TG/DTA の測定結果と同じである。以上の試験から CsI で確認された UO_2 や YSZ 固体表面における極めて良好な濡れ挙動はセシウムハライドに共通する現象であり、特異な濡れ挙動のメカニズムには液体セシウムハライドの化学的な性質が寄与している可能性が考察された。

2.2.3　液体 B_2O_3 の YSZ 固体表面に対する濡れ性

2.2.1 節と 2.2.2 節では CsI を含むセシウムハライドが YSZ 固体表面で溶融した際の挙動を評価することから、UO_2 多結晶固体表面で確認された液体 CsI の極めて良好な濡れ挙動の原因が液体セシウムハライドに共通する現象であることを見出した。本節では、固体の表面エネルギー(σ_S)と同じく、濡れを決定する重要なパラメータである液体の表面エネルギー(σ_L)に着目する。固体表面の濡れは 1 章の式(1)に示した Young の式[2-14]のつり合いに示されるように、σ_S と σ_L、そして固液の界面エネルギー(σ_{LS})のつり合いによって決定される。本節では、CsI と同じ原子力系材料であり、融点における σ_L の値が CsI と同程度である三酸化二ホウ素(B_2O_3)の YSZ 固体表面に対する濡れ挙動を検証することから σ_L が酸化物固体表面での濡れに与える影響を評価する。表 2.2 に 900 K における液体 CsI と液体 B_2O_3 の σ_L の比較を示す。

表 2.2. CsI の融点(900 K)における CsI と B_2O_3 の σ_L 比較.

固体試料	σ_L　Jm^{-2}	参考文献
CsI	0.072	[2-15]
B_2O_3	0.064	[2-16]

本研究で使用した B_2O_3(純度 99.99%, フルウチ化学(株))を XRD 法により同定した。結果を図. 2.19 に示す。

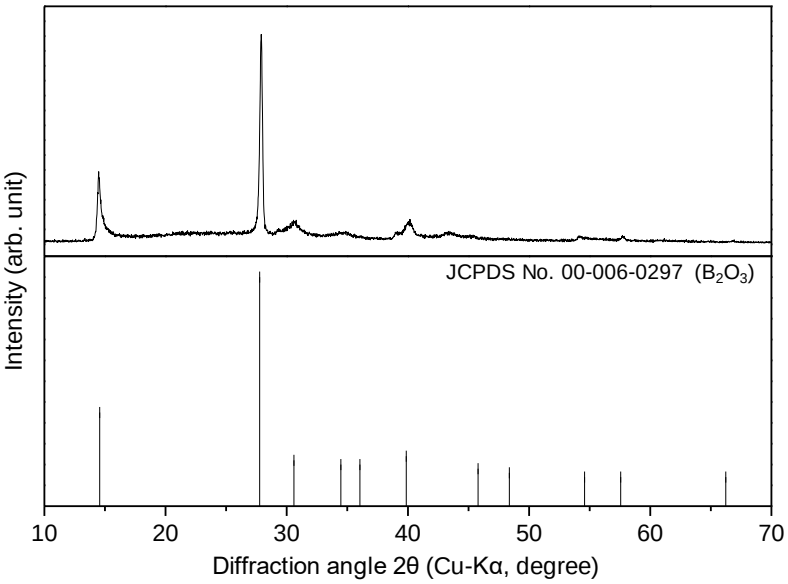


図 2.19. B_2O_3 の XRD パターン[2-7].

B_2O_3 の結晶性がそこまで高くないため、検出されたピークはややブロードになっている

が、ピークの位置、強度は参考文献[2-7]とよく一致しており、正しい試薬であることを確認した。この B_2O_3 を用いて YSZ(100)面、YSZ(111)面、YSZ 多結晶固体表面で静滴法試験を行った。試験に用いた B_2O_3 はいずれもこれまでの試験と同じく重さが約 0.4 mg のものとした。

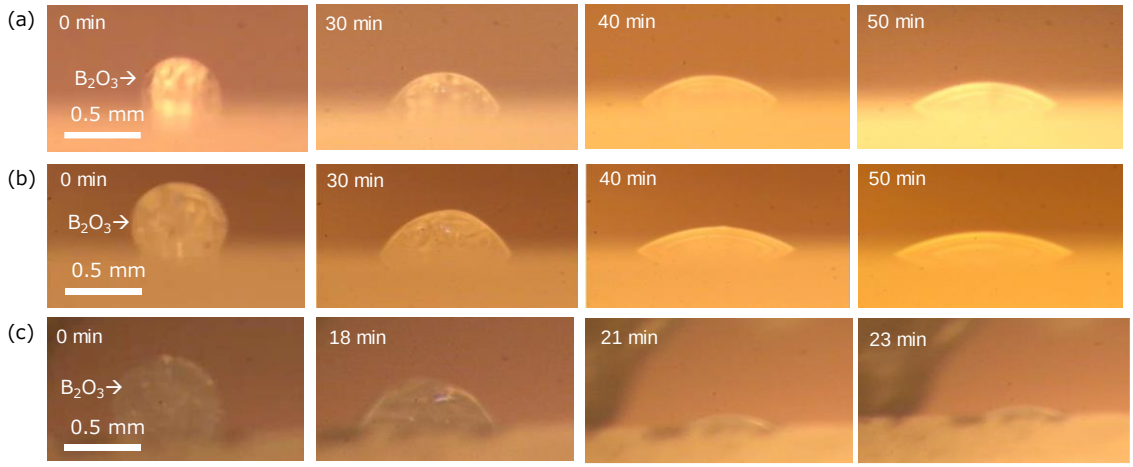


図 2.20. YSZ 固体表面で溶融する B_2O_3 の外観.
(a)YSZ(100)面, (b)YSZ(111)面, (c)YSZ 多結晶.

図 2.20 に YSZ 固体表面で溶融する B_2O_3 の外観を示す。(a)、(b)、(c)はそれぞれ YSZ(100)面、YSZ(111)面、YSZ 多結晶に対応している。CsI の場合と異なり、YSZ 単結晶上で B_2O_3 は融解後に徐々に半球状へ変化し、YSZ それぞれの固体表面に徐々に濡れ広がった。液体 B_2O_3 と液体 CsI の σ_L は同程度であるにもかかわらず、両者は明確に異なる濡れ挙動を示した。YSZ(100)面に対する液体 B_2O_3 の接触角は 21°、YSZ(111)面に対する液体 B_2O_3 の接触角は 23° であった。この接触角は各 YSZ 固体表面で液体 B_2O_3 の接触角が一定となることを確認した際の測定値である。多結晶表面においても、液体 B_2O_3 は YSZ 単結晶表面で観察されたのと同様に、溶融後に外観が徐々に半球状へ変化した。しかしながら、その接触角は単結晶の表面での場合よりも小さい 16° であった。一般に、表面に粗さを有する固体表面では、同じ物質であっても、平滑な固体表面と比較して液体の接触角が小さくなることが報告されており[2-17]、YSZ 固体表面での液体 B_2O_3 の接触角の測定結果は妥当なものであると考える。また、σ_L が同程度の液体 CsI と液体 B_2O_3 とで、YSZ 多結晶固体表面で濡れ広がるのに要する時間が明確に異なることが明らかとなった。この原因は液体 CsI と液体 B_2O_3 とで融体構造が異なることが原因であると考える。液体 CsI は溶融した際にアルカリハライド融体[2-18]となり、液体 B_2O_3 は共有結合性融体[19]となる。両者の融体構造の違いのイメージを図 2.21 に示す。

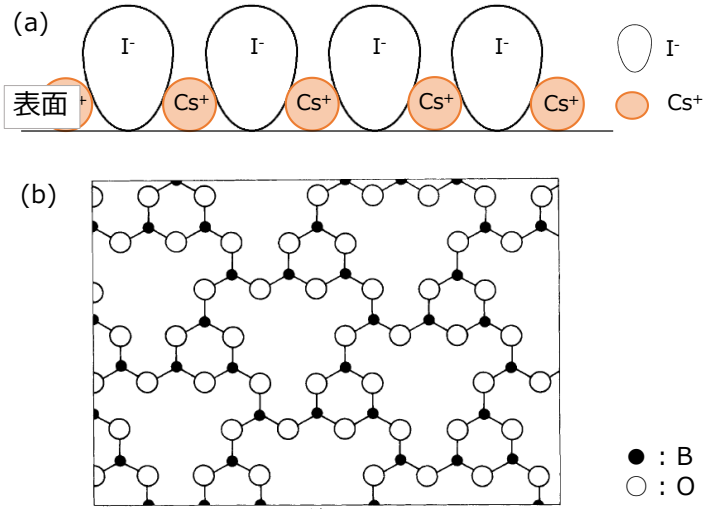


図 2.21. 液体 CsI と液体液体 B_2O_3 の融体構造の違い.
(a)CsI の融体構造のイメージ, (b) B_2O_3 の融体構造のイメージ[2-19].

液体 CsI は図 2.21 中の(a)に示すように Cs^+イオンと I^-イオンが交互に並ぶような構造をとることが予想される一方で、B_2O_3 はネットワーク構造を形成し、溶融に伴い B 原子と O 原子の鎖状構造が徐々に変化することが報告されている[2-19]。このような融体構造の違いが、液体 CsI と液体 B_2O_3 とで σ_L が同程度であるにも関わらず、濡れ広がりに要する時間が大きく異なった原因であると考察された。次節では、液体セシウムハライド、液体 B_2O_3 と YSZ 間の σ_{SL} と付着仕事(W)をそれぞれ評価することで、濡れ挙動を定量的に考察した結果を示す。

2.2.4　液体セシウムハライドと液体 B_2O_3 の YSZ 固体表面間の固液界面エネルギー σ_{LS} と付着仕事 W の評価

液体セシウムハライドの YSZ 固体表面に対する接触角は、いずれもほぼ 0°と測定されたが、その場合でも Young の関係が成り立つものと仮定して、$\theta = 0°$ とし、式(1)より固液界面エネルギー σ_{LS} を求めた。また、B_2O_3 についても、先に示した接触角の値から、各固体と液体 B_2O_3 間の σ_{LS} を評価した。さらに、算出した σ_{LS} と σ_S、σ_L から溶融物の付着性を検討した。一般に、液体が固体に付着しているとき、その液体の付着仕事（W）は以下の式(2.1)で評価できる[2-20]

$$W = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{LS} \qquad (2.1)$$

Young の式から算出した固体 YSZ と液体セシウムハライドの σ_{LS}、W とを、表 2.3 から表 2.4 に、固体 YSZ と液体 B_2O_3 の σ_{LS}、W を表 2.6 にそれぞれまとめる。計算に用いた σ_S は参考文献[2-8, 9]より計算した。セシウムハライドの σ_L は参考文献[2-15]より、B_2O_3 の σ_L は参考文献[2-16]よりそれぞれ引用した。

表 2.3. YSZ 固体表面における液体 CsCl の σ_{LS} と W の評価.

	θ (deg.)	σ_S (Jm^{-2})	σ_{LS} (Jm^{-2})	W (Jm^{-2})
YSZ (100)面	≒0	2.31[2-8, 9]	2.22	0.19
YSZ (111)面	≒0	0.82[2-8, 9]	0.73	0.18
YSZ 多結晶	≒0	1.53[2-9]	1.44	0.18

（CsCl の融点における σ_L: 0.092 (Jm^{-2})[2-15] ）

表 2.4. YSZ 固体表面における液体 CsBr の σ_{LS} と W の評価.

	θ (deg.)	σ_S (Jm^{-2})	σ_{LS} (Jm^{-2})	W (Jm^{-2})
YSZ (100)面	≒0	2.31[2-8, 9]	2.23	0.16
YSZ (111)面	≒0	0.82[2-8, 9]	0.74	0.16
YSZ 多結晶	≒0	1.54[2-9]	1.46	0.16

（CsBr の融点における σ_L: 0.083 (Jm^{-2})[2-15] ）

表 2.5. YSZ 固体表面における液体 CsI の σ_{LS} と W の評価.

	θ (deg.)	σ_S (Jm^{-2})	σ_{LS} (Jm^{-2})	W (Jm^{-2})
YSZ (100)面	≒0	2.33[2-8, 9]	2.26	0.14
YSZ (111)面	≒0	0.83[2-8, 9]	0.76	0.14
YSZ 多結晶	≒0	1.55[2-9]	1.48	0.14

（CsI の融点における σ_L: 0.072 (Jm^{-2})[2-15] ）

表 2.6. YSZ 固体表面における液体 B_2O_3 の σ_{LS} と W の評価.

	θ (deg.)	σ_S (Jm^{-2})	σ_{LS} (Jm^{-2})	W (Jm^{-2})
YSZ (100)面	21	2.39[2-8, 9]	2.34	0.11
YSZ (111)面	23	0.90[2-8, 9]	0.84	0.12
YSZ 多結晶	16	1.62[2-9]	1.56	0.11

(B_2O_3 の融点における σ_L: 0.064 (Jm^{-2}) [2-16])

付着仕事 W は、液体セシウムハライドと固体 YSZ 間では、0.19-0.14 Jm^{-2} と計算された。一方、液体 B_2O_3 と固体 YSZ 間では 0.11-0.12 Jm^{-2} と計算された。W は固体表面に付着した液体を引き剥がすのに必要なエネルギーを意味する。この結果から、液体セシウムハライドは液体 B_2O_3 よりも固体 YSZ に対して付着性が大きい、つまり、液体を固体から引きはがすのにより多くのエネルギーを必要とする(引きはがしにくい) ことが評価された。この結果は、YSZ 固体表面で極めて良好に濡れ広がった液体セシウムハライドと、それほど濡れ広がらなかった液体 B_2O_3 の濡れ挙動の違いとも整合性がとれている。また、固体表面の液体が接触角を保持する系に関しては、固体の表面形態が液体の濡れに与える影響を、平滑な固体表面での接触角を θ、粗さを有する固体表面での接触角を θ' としたとき、下記の式(2.2)に示す Wenzel の式で評価できることが知られている[2-6]。

$$\cos\theta' = \mathrm{r}\frac{(\sigma_S - \sigma_{LS})}{\sigma_L} = r\cos\theta \qquad (2.2)$$

ここで r は粗さ係数である。ほとんどの系で r は 1 以上になること知られており、このことは θ が 90° 以下の系では、θ' が θ 以下になることを意味する。実際に YSZ 固体表面に対して、接触角を保持することが確認された液体 B_2O_3 と YSZ 固体表面において、平滑な面を YSZ(100)面と YSZ(111)面として r を評価したところ $r_{YSZ(100)\ plane}$=1.03、$r_{YSZ(100)\ plane}$=1.04 と計算された。これは、YSZ 多結晶の固体の正味の表面エネルギー(σs)が、YSZ 単結晶と比較して大きいことを意味している。この結果は、粗さの異なる固体表面における水の接触角が、粗さが増すほどに小さくなることを報告した先行研究[2-21]と同様の傾向である。

2.3　TiO_2、MgO 固体表面における液体セシウムハライドの濡れ性

2.3.1　TiO_2(100)面、MgO(100)面における液体セシウムハライドの濡れ性

2.2 節までは液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面における濡れのメカニズムを、液体セシウムハライドという切り口から考察した。本節では、濡れを決定する大きな要因の一つである固体表面に着目する。これまでに対象としてきた液体 CsI を含む液体セシウムハライドの YSZ や UO_2 と性質の異なる固体表面における挙動を評価することで、濡れのメカニズム、ひいては放出のメカニズムの解明に繋がる知見を得ることができると考えた。具体的には UO_2 や YSZ と全く異なるルチル型の結晶構造をとる二酸化チタン(TiO_2)の単結晶と、塩化ナトリウム(NaCl)型の結晶構造をとる酸化マグネシウム(MgO)の単結晶固体表面で液体セシウムハライドの濡れ挙動を検証した。TiO_2 と MgO の結晶構造をそれぞれ図 2.22 に示す。

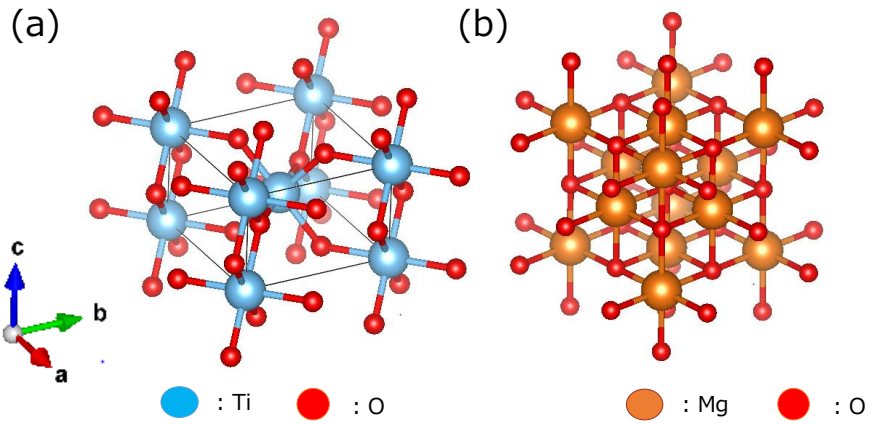


図 2.22. 静滴法試験に用いた固体試料の結晶構造.
(a)TiO_2(Rutile 型), (b)MgO(NaCl 型).

本試験では、TiO_2 単結晶 (100)面(純度 99.99%, フルウチ化学(株))、MgO 単結晶 (100)面(純度 99.9%, フルウチ化学(株))を用いた。固体試料の外観を図 2.23 に、それぞれの固体基板表面を XRD で同定した結果を図 2.24 にそれぞれ示す。

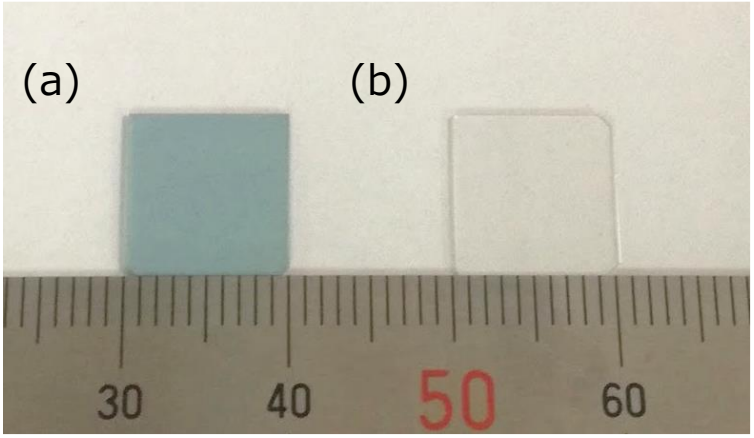


図 2.23. 静滴法試験に用いた固体試料の外観.
(a)TiO_2(100)面, (b)MgO(100)面.

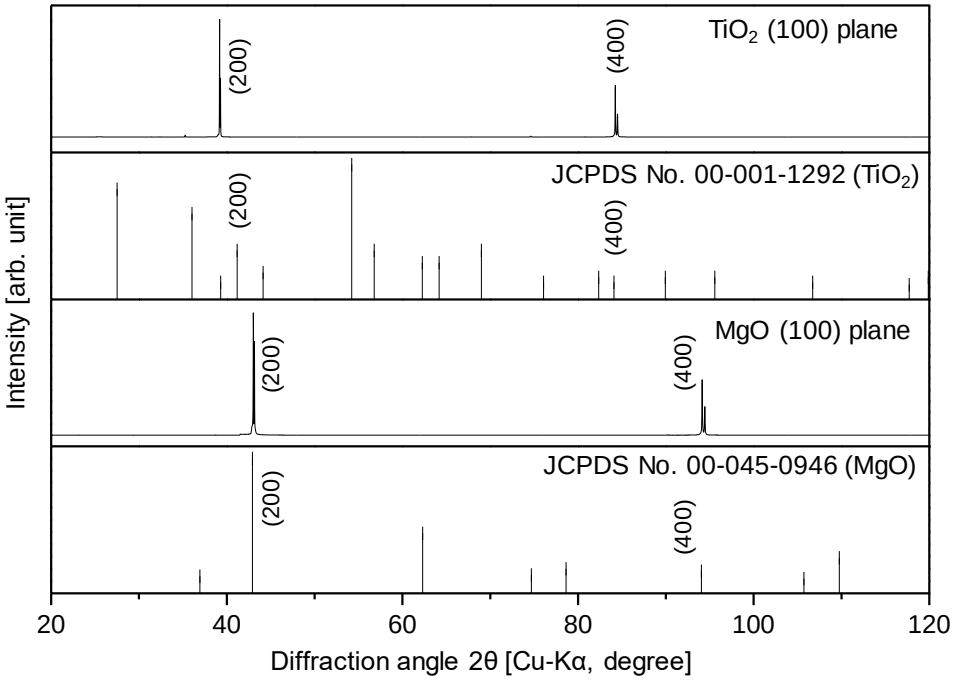


図 2.24. 静滴法試験に用いた固体試料の XRD パターン[2-7].

図 2.24 中に示すいずれの固体基板も、ピーク位置、ピーク強度、結晶方位ともに文献データ[2-7]とよく一致しており適切なものであることを確認した。TiO_2 (100)面、MgO(100)面における液体セシウムハライドの静滴法試験は 1.4.4 節に示すのと同じ実験装置を用いて、同じ実験条件で試験を行った。また本試験で用いた CsCl、CsBr、CsI はいずれもこれまでの試験で同定した試料と同じものを用いた。試験で用いたいずれのセシウムハライドのチャンクもこれまでの試験と同じく、重量が約 0.4 mg のものとした。

TiO_2 (100)単結晶基板上での CsCl、CsBr、CsI の溶融と濡れの様子を図 2.25 に示す。図 2.25 中の(a)、(b)、(c)はそれぞれ CsCl、CsBr、CsI に対応している。

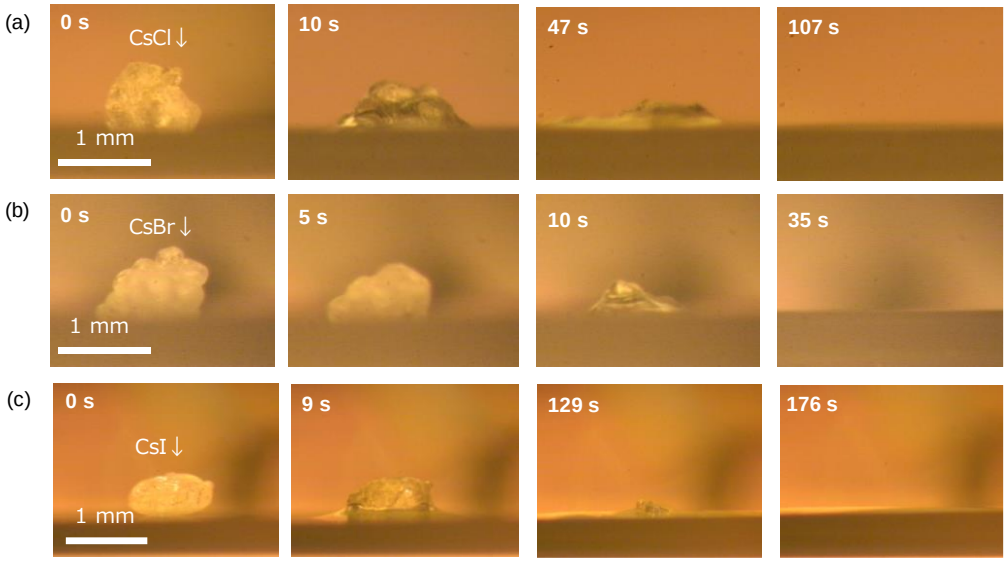


図 2.25. TiO_2(100)面で溶融する液体セシウムハライドの外観.
(a)CsCl, (b)CsBr, (c)CsI.

CsCl、CsBr、CsI のいずれも、それぞれの融点近傍で融解し、その後、単結晶基板上で極めて良好に濡れ広がった。この時の接触角は、CsCl、CsBr、CsI のいずれも、ほぼ 0° と測定された。今回観測された結果は、UO_2 多結晶固体表面[2-1]や YSZ 単結晶表面[2-13]で観測された液体 CsI の濡れ挙動とよく一致している。

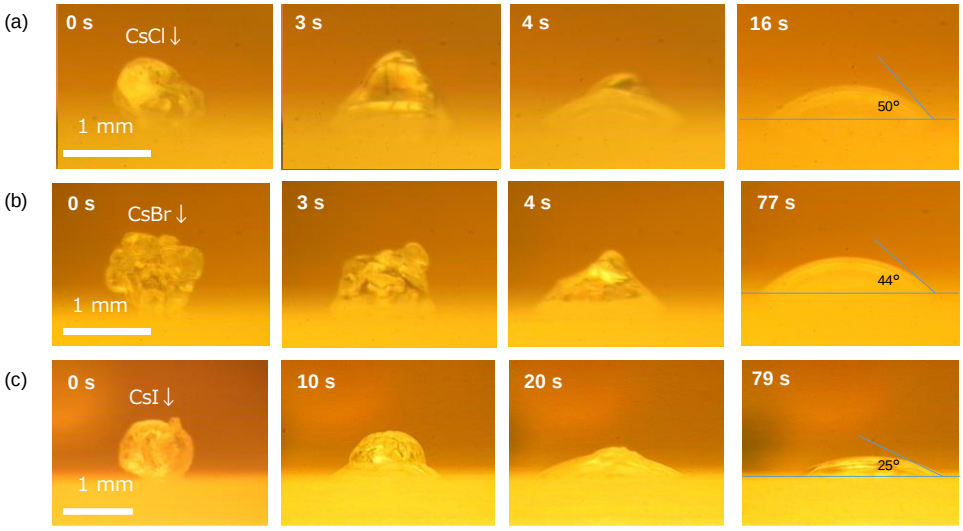


図 2.26. MgO(100)面で溶融する液体セシウムハライドの外観.
(a)CsCl, (b)CsBr, (c)CsI.

MgO(100)単結晶基板上での CsCl、CsBr と CsI の溶融と濡れの様子を、図 2.26 に示す。CsCl、CsBr と CsI のいずれもそれぞれの融点近傍で溶融する様子が観察されたが、MgO(100)面での溶融挙動は、YSZ や TiO_2 上での様子と異なり、いずれの液体セシウムハライドも溶融後に半球状の液滴に変化した。つまり、良好に濡れ広がらなかった。液体 CsCl、液体 CsBr、液体 CsI の MgO(100)表面に対する接触角は、それぞれ 50°、44°、25° と測定された。本研究により、CsI も含めたセシウムハライドは、YSZ や TiO_2 上では接触角がほぼ 0° となるほどの極めて高い濡れ性を示す一方で、MgO 上ではそれほどの高い濡れ性を示さないことが明らかになった。なお、液体セシウムハライドのいずれの酸化物単結晶基板に対する濡れ挙動に関しても再現性は確認されている。TiO_2 の表面が光学活性を有しており、紫外線の照射等によりその固体表面における水の接触角が容易に変化する、つまりは固体の表面エネルギー(σ_S)が容易に変化することが報告されている[2-22]ことから、固液界面エネルギー(σ_{LS})の評価が困難であることを踏まえて本節では、σ_S が報告されている MgO(100)面での液体セシウムハライドの σ_{LS} のみ評価を行った。結果を表 2.5 にまとめる。

表 2.7. MgO(100)面における液体 CsI の σ_{LS} の評価.

	θ (deg.)	σ_L (Jm^{-2})[2-15]	σ_{LS} (Jm^{-2})	W (Jm^{-2})
CsCl	50°	0.0916	1.371	0.15
CsBr	44°	0.0826	1.370	0.14
CsI	25°	0.0721	1.365	0.14

(σ_S: 1.43 (Jm^{-2}) at the melting temperature of CsI[2-23])

σ_{LS} を算出したところ、測定された接触角の値が最も小さかった液体 CsI と MgO(100)面間の σ_{LS} が最も小さく、接触角が最も大きく測定された液体 CsCl と MgO(100)面間の σ_{LS} が最も大きくなった。σ_{LS} は単位界面積を形成するために必要なエネルギーであり、σ_{LS} が大きいことは液体と固体の間で界面を形成しにくく、σ_{LS} が小さいことは液体と固体の間で界面を容易に形成する、つまりは濡れやすいことを意味する。算出された液体セシウムハライドと MgO(100)面間では、θ が小さくなるほど σ_{LS} が大きくなっており、整合性がとれている。

液体セシウムハライドの酸化物固体表面に対する濡れ挙動が、UO_2、YSZ[2-13]、TiO_2 と MgO で明確に異なる理由として、UO_2、YSZ、TiO_2 の固体の表面に生成した酸素欠陥[2-24][2-25]が、固体の表面エネルギーを増加させる要因となりうるのではないかと考えた。一般に、固体の表面形態や液滴の重量などが、固体上での液体の濡れ性に影響を及ぼす因子になりうることが報告されている[2-4]。ところが、本研究では、いずれも同程度の表面の平滑さを有する単結晶を固体基板として用いており、かつ、セシウムハライドチャンクの重量も各試験でほぼ同程度としている。本研究で対象とした UO_2、YSZ、TiO_2 は非化学両論

組成をとりうる酸化物であり、金属と酸素の比が固定されていない[2-26, 27, 28]。一方で、MgO は安定な化学量論組成の化合物であることが知られている。UO_2、YSZ、TiO_2 といった非化学量論性の酸化物では、周辺雰囲気の酸素ポテンシャルに応じて、固体内あるいは表面において酸素欠陥が容易に生じることが予想される。本研究で行ってきた静滴法試験では、UO_2、YSZ、TiO_2 を固体基板として Ar 気流下で加熱しているため、酸素欠陥が固体表面に存在しうるといえる。この酸素欠陥が、液体セシウムハライドの濡れを大きくする方向に作用したのではないかと考えている。この考察を検証することを目的に、次節では UO_2 と同じ核燃料材料であり、かつ結晶構造が同じ蛍石型の結晶構造であるが、非化学両論組成をとらない二酸化トリウム(ThO_2)多結晶の固体表面で、液体 CsI の濡れ挙動を評価した結果を報告する。

2.3.2　ThO_2 多結晶固体表面における液体 CsI の濡れ性

2.3 節では液体セシウムハライドの濡れに及ぼす固体表面の影響を評価した。その結果、これまでに試験を行った酸化物固体表面のうち、MgO の単結晶表面のみで、液体セシウムハライドが液滴形状を保持することが明らかとなった。本章では、2.3 節で考察した酸化物固体表面に形成された酸素欠陥が液体セシウムハライドの濡れに与える影響を考察することを目的に、UO_2 と同じ蛍石型の結晶構造をとる核燃料材料であり、4 価のみを価数としてとることから非化学両論組成の酸化物を生じない ThO_2 に注目する。ThO_2 多結晶固体表面では液体セシウムハライドが濡れ広がらず、液滴形状を保持するという予想のもと、液体 CsI の ThO_2 多結晶固体表面での濡れ性を検証した。試験に用いる ThO_2 粉末を XRD 法により同定した結果を図 2.27 に示す。

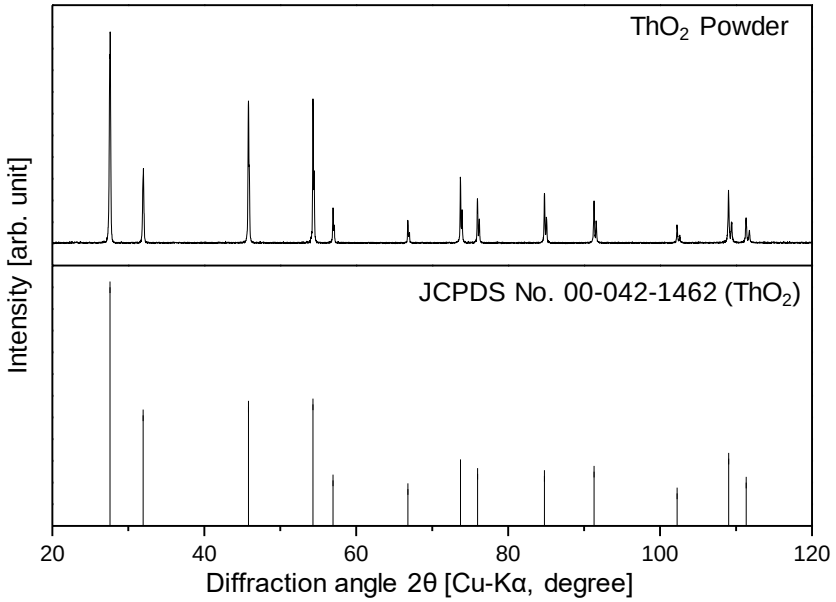


図 2.27. ThO_2 の粉末 XRD パターン[2-7].

測定された XRD パターンは文献値[2-7]の報告とよく一致しており、出発物質として適切な粉末であることを確認した。この粉末を、放電プラズマ焼結法(Spark Plasma Sintering: SPS 法)を用いて焼結した。SPS 法はジュール加熱により発生する熱を利用し、急速加熱、高圧焼結が可能な焼結手法である。本研究では、炭素製のダイスに充填した ThO_2 粉末を 1873 K、100 MPa、保持時間 10 分の条件で焼結し、相対密度 93.2%の焼結体を作製した。焼結中に生じた可能性のある酸素欠陥を取り除くことを目的に、1473K の大気中で 8 時間の熱処理を施した。この試料の表面を、1.4.3 節に示す参考文献[2-1]と同じ条件で研磨を施すことで CsI の静滴法に用いる多結晶固体試料とした。試験に用いた CsI はこれまでの試験と同じく、その重量が 0.4 mg のものとした。図 2.28 に ThO_2 多結

晶固体表面で溶融する CsI の外観を示す。

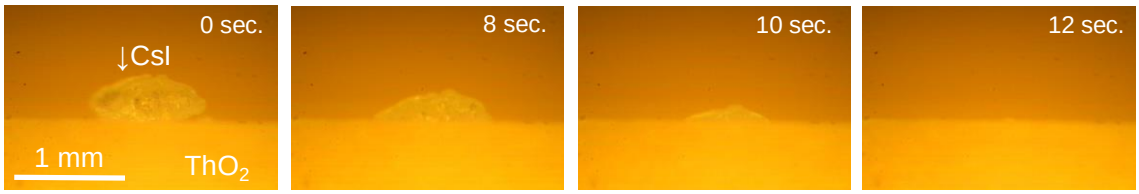


図 2.28. ThO_2 多結晶固体表面で溶融する CsI の外観.

CsI は、ThO_2 多結晶固体表面において、それほど濡れ広がらないと予想されたが、UO_2 多結晶固体表面[2-1]や、YSZ 多結晶固体表面[2-13]における液体 CsI の濡れ挙動と同様に、ThO_2 内部に浸透するように濡れ広がった。CsI が浸透した箇所を切断し、SEM におよる微細組織観察と EDX による元素分布を評価した。結果を 2.29 に示す。

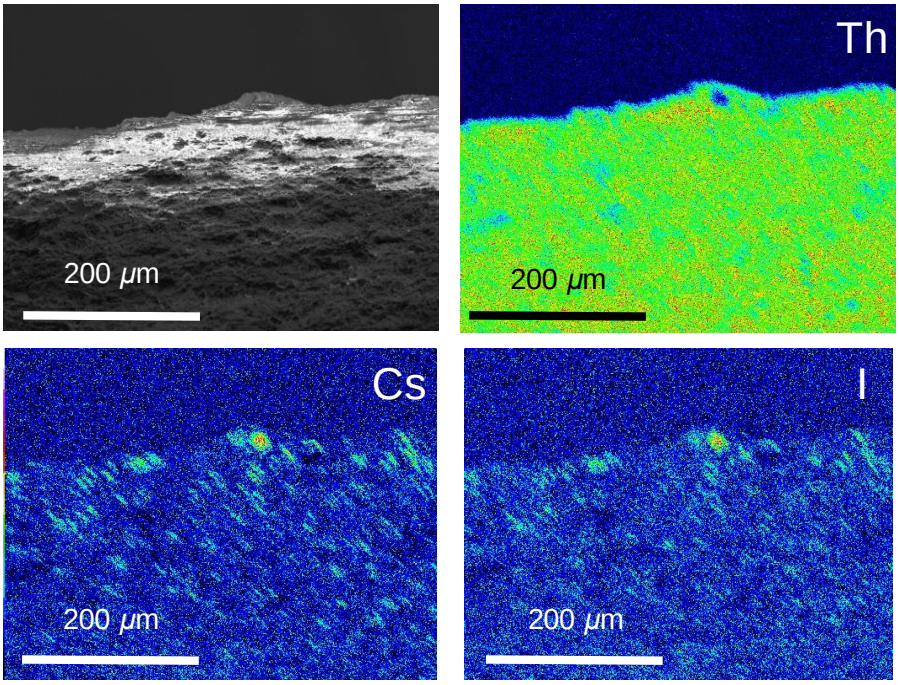


図 2.29. ThO_2 多結晶固体表面での液体 CsI の静滴法試験後試料の断面観察.

EDX による元素マッピングの結果、Cs と I が ThO_2 固体表面から内部に数百マイクロメートルにわたり浸透していたことが明らかとなった。この結果は UO_2 多結晶固体表面[2-1]や、YSZ 多結晶固体表面[2-13]における液体 CsI の濡れ挙動と非常によく一致する。これらの結果からは、酸化物固体表面に形成された酸素欠陥と液体 CsI の濡れの間には直接的な関係を見出すことはできなかった。

2.4　結言

本章では先行研究[2-1]中で報告された液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面における極めて良好な濡れ性のメカニズムを解明することを目的に、CsI を含むセシウムハライドと融点における液体の表面エネルギー σ_L が液体 CsI と同程度の B_2O_3 を対象に、酸化物固体表面における濡れ挙動を評価した。測定した種々の液体の各種固体表面における接触角を表 2.6 にまとめる。

表 2.8. 液体セシウムハライドの酸化物固体表面に対する接触角のまとめ.

	CsCl	CsBr	CsI	B_2O_3
UO_2 多結晶	≒0°	—	≒0°	46°
YSZ(100)面	≒0°	≒0°	≒0°	21°
YSZ(111)面	≒0°	≒0°	≒0°	23°
YSZ 多結晶	≒0°	≒0°	≒0°	16°
TiO_2(100)面	≒0°	≒0°	≒0°	—
MgO(100)面	50°	44°	25°	—
ThO_2 多結晶	≒0°	—	—	—

実験の結果、1. UO_2 多結晶固体表面で観察された液体 CsI の特異な濡れ挙動は、液体セシウムハライドの化学的な性質に起因する現象であること、2. 酸化物によっては液体セシウムハライドがそれほど濡れ広がらないことの二点が明らかとなった。液体セシウムハライドが濡れ広がるメカニズムは完全には解明でできていないが、液体セシウムハライドのもつ還元作用が原因ではないかと考察している。実際に、液体セシウムハライドのような溶融塩は強い還元作用をもつことが報告されており、TiO_2 の還元には溶融塩還元法が用いられている[2-29]。また、酸素が溶融物中に取り込まれることにより、溶融物が固体表面に対して濡れやすくなる現象[2-24]も報告されてきている。このような背景から、液体セシウムハライドは還元されやすい酸化物固体表面では極めて良好に濡れ広がり、MgO のように安定な(還元されにくい)酸化物の固体表面では、それほど濡れ広がらないのではないかと考えた。第 3 章ではこの仮説を検証すべく、CsI の酸化物であるヨウ素酸セシウム($CsIO_3$)の UO_2 多結晶固体表面での濡れ性を評価した結果を報告する。

2.5 参考文献

[2-1] K. Kurosaki, M. Suzuki, M. Uno, H. Ishii, M. Kumagai, K. Anada, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, T. Tanaka, S. Yamanaka, "High wettability of liquid caesium iodine with solid uranium dioxide", *Sci. Rep.*, Article number: 11449, 2017.

[2-2] H. Ishii, K. Kurosaki, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, "Wettability of liquid CsI on polycrystalline UO_2", *Proc. HOTLAB 2017*, Mito, Japan, Sep. 17–22, P–22, 2017.

[2-3] 荻野己, "高温界面化学(上)" .

[2-4] L. Ponsonnet, K. Reybier, N. Jaffrezic, V. Comte, C. Lagneau, M. Lissac, C. Martelet, "Relationship between surface properties roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour", *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 23, no. 4, pp. 551–560, 2003.

[2-5] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley, "Wetting and spreading", *Rev. Mod. Phys* ., vol. 81, pp. 739–805, 2009.

[2-6] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936.

[2-7] JCPDS Card Nos. 01-070-4436 ($(ZrO_2)_{0.88}(Y_2O_3)_{0.12})_{0.893}$, 00-006-0311 (CsI), 00-005-0607 (CsCl), 00-005-0588 (CsBr), 00-006-0297 (B_2O_3), 00-001-1292 (TiO_2), 00-045-0946 (MgO), 00-042-1462 (ThO_2)(XRD).

[2-8] X. Xia, R. Oldman, R. Catlow, "Computational modeling study of bulk and surface of yttria-stabilized cubic zirconia", *Chem. Mater.* vol. 21, no. 15, pp. 3576–3585, 2009.

[2-9] A. Tsoga, P. Nikolopoulos, "Surface and grain-boundary energies in yttria-stabilized zirconia (YSZ-8 mol%)", *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 20, pp. 5409–5413, 1996.

[2-10] R. O. A. Hall, M. J. Mortimer, D. A. Mortimer, "Surface energy measurements on UO_2 — A critical review", *J. Nucl. Mater.,* vol. 148, no. 3, pp. 237–256, 1987.

[2-11] N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka, L. Holappa, "Unusual wetting of liquid bismuth on a surface-porous copper substrate fabricated by oxidation-reduction process", *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 12, pp. 3126–3131, 2007.

[2-12] P. M. M. Ajayan, S. Lijima, "Capillarity-induced filling of carbon nanotubes", *Nature*, vol. 363, pp. 333–334, 1993.

[2-13] H. Ishii, K. Kurosaki, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, "Wettability of liquid cesium iodine and boron oxide on yttria-stabilized zirconia", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 8, pp.838–842, 2018.

[2-14] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids", *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.

[2-15] T. Ueda, T. Tanaka, S. Hara, "Thermodynamic evaluation of surface tension of

molten salt mixtures in alkali halides, nitrate, carbonate and sulfate systems", *Z. Met.*, vol. 90, no. 5, pp. 342–347, 1999.

[2-16] M. Nakamoto, T. Tanaka, L. Holappa, M. Hämäläinen, "Surface tension evaluation of molten silicates containing surface-active components (B_2O_3, CaF_2 or Na_2O)", *ISIJ Int.*, vol. 47, no. 2, pp. 211–216, 2007.

[2-17] R. N. Wenzel, "Surface roughness and contact angle", *J. Phys. Chem.*, vol. 53, no. 9, pp. 1466–1467, 1949.

[2-18] T. Tanaka, T. Kitamura, I. A. Back, "Evaluation of surface tension of molten ionic mixtures", *ISIJ Int.*, vol. 46, no. 3, pp. 400–406, 2006.

[2-19] M, Miyake, T. Suzuki, "Structural analysis of molten B_2O_3", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* 1, vol. 80, pp. 1925–1931, 1984.

[2-20] J. G. Li, L. Coudurier, N. Eustathopoulos, "Work of adhesion and contact-angle isotherm of binary alloys on ionocovalent oxides", *J. Mater. Sci.,* vol. 24, no. 3, pp. 1109–1116, 1989.

[2-21] J. I. Rosales-Leal, M. A. Rodríguez-Valverde, G. Mazzaglia P. J. Ramón-Torregrosa, L. Díaz-Rodríguez, O. García-Martínez, M. Vallecillo-Capilla, C. Ruiz, M. A. Cabrerizo-Vílchez, "Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 365, no. 1–3, pp. 222–229, 2010.

[2-22] N. Stevens, C. I. Priest, R. Sedev, J. Ralston, "Wettability of photoresponsive titanium dioxide surfaces", *Langmuir*, vol. 19, no. 8, pp. 3272–3275, 2003.

[2-23] A. B. I. Hartree-fock, "AB initio hartree-fock study of the MgO(001) surface", *Surf. Sci.*vol. 175, no. 3, pp. 551–560, 1986.

[2-24] N. Eustathopoulos, B. Drevet, M. L. Muolo, "The oxygen-wetting transition in metal/oxide systems", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 300, no. 1–2, pp. 34–40, 2001.

[2-25] C. Mrabet, N. Mahdhi, A. Boukhachem M. Amlouk, T. Manoubi, "Effects of surface oxygen vacancies content on wettability of zinc oxide nanorods doped with lanthanum", *J. Alloys Compd.,* vol. 688, no. A, pp. 122–132, 2016.

[2-26] R. Ngayam-Happy, M. Krack, A. Pautz, "Effects of stoichiometry on the defect clustering in uranium dioxide", *J. Phys. Condens. Matter,* vol. 27, no. 455401, 2015.

[2-27] A. Sinhamahapatra, J. P. Jeon, J. Kang, B. Han, J. S. Yu, "Oxygen-deficient zirconia (ZrO_{2-x}): A new material for solar light absorption", *Sci. Rep.* vol. 6, Article number: 27218, 2016.

[2-28] F. Millot, M-G. Blanchin, R. Tetot, J-F. Marucco, B. Poumellec, C. Picard, B. Touzelin, "High temperature nonstoichiometric rutile TiO_{2-x}", *Prog. Solid State Chem.*, vol. 17, pp. 263–293, 1987.

[2-29] R. Suzuki, K. Teranuma, K. Ono, "Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten $CaCl_2$", *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 34B, no. 3, pp. 287–295, 2003.

第 3 章　UO_2 多結晶固体表面に対する Cs_2Te、$CsIO_3$ の濡れ性

3.1　序言

これまでの章では、液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面で観察された極めて良好な濡れ挙動[3-1]のメカニズムを検証することを目的に、液体 CsI を含むセシウムハライドの種々の酸化物固体表面における濡れ挙動を検証した結果を報告した。2 章と同じ実験手法を用いて、本章では照射燃料内部で実際に生成することが予測されている CsI 以外のセシウム化合物の UO_2 多結晶固体表面での溶融挙動を調査した結果をまとめる。具体的には、Cs と同じ揮発性 FPs の一種であり、Cs と化合物を形成することが報告されているテルル(Te)の Cs との代表的な化合物であるセシウムテルライド(Cs_2Te)と、酸化条件で生成することが予測されるヨウ素酸セシウム($CsIO_3$)に着目する。特に Cs_2Te は燃料内部で生成する可能性が報告されているにも関わらず未解明な事柄が多い。

本章では、Cs_2Te と $CsIO_3$ に関する XRD や融点測定の結果を含む基礎的な情報から、UO_2 多結晶を固体表面での溶融、濡れの様子を評価した結果をまとめる。

3.2　液体 Cs_2Te の UO_2 多結晶固体表面に対する濡れ挙動

3.2.1　Cs_2Te に関する既往研究と基礎的な知見

Cs-Te 化合物に関する研究は、照射燃料内で生成する FPs 化合物に関する研究[3-2, 3, 4]や、光電陰極材料としての研究[3-5, 6, 7]が中心に行われてきている。Te は Cs と同じく揮発性 FPs に分類され、照射燃料の炉外加熱試験では、その放出挙動が調査されてきている。参考文献[3-8]中で示されている Cs、I と Te の放出挙動を検証した結果を図 3.1.に示す。

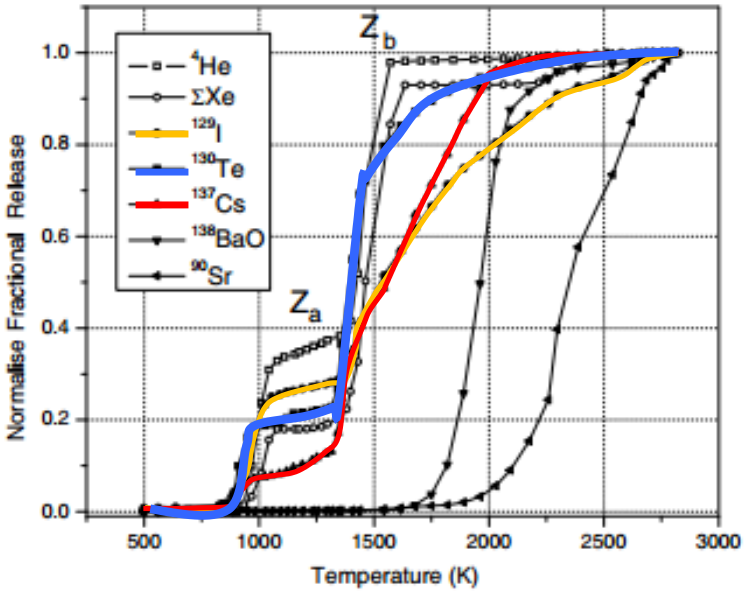


図 3.1.　照射済燃料の炉外加熱試験時に放出される FPs 化学種の放出挙動[3-8].
(参考文献[3-8]中の図を一部修正.)

図 3.1 より Te は Cs や I と酷似した挙動で、照射燃料から放出されている様子が確認できる。Te の事故時の挙動に関しては、照射燃料を用いた炉外加熱試験においては報告がなされている一方で Te を含む FPs 化合物が昇温に伴い溶融した際の UO_2 との相互作用や、その様子を調査した研究はこれまでになく、本研究の新規性は高いと考える。

本節で着目している Cs_2Te は図 3.2 に示す Cs_2S 型の結晶構造をとる[3-9]。Cs は Te との間に、幾つかの化合物を形成することが報告されており、その詳細が調査されてきている[3-10, 11, 12]。図 3.3 に参考文献[3-10]で報告されている Cs-Te 系状態図を示す。この状態図から Cs と Te は、Cs_2Te 以外にも Cs_3Te_2、Cs_5Te_7 等様々な化学両論組成の化合物を形成することが読み取れる。また Cs_2Te の融点は 547 K(820℃)であることが分かる。

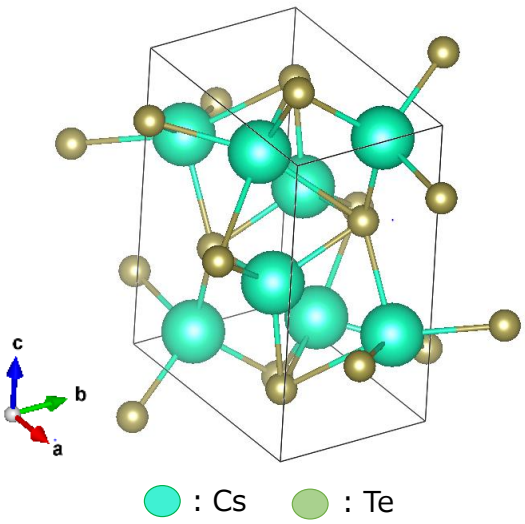


図 3.2. Cs_2Te の結晶構造[3-9].

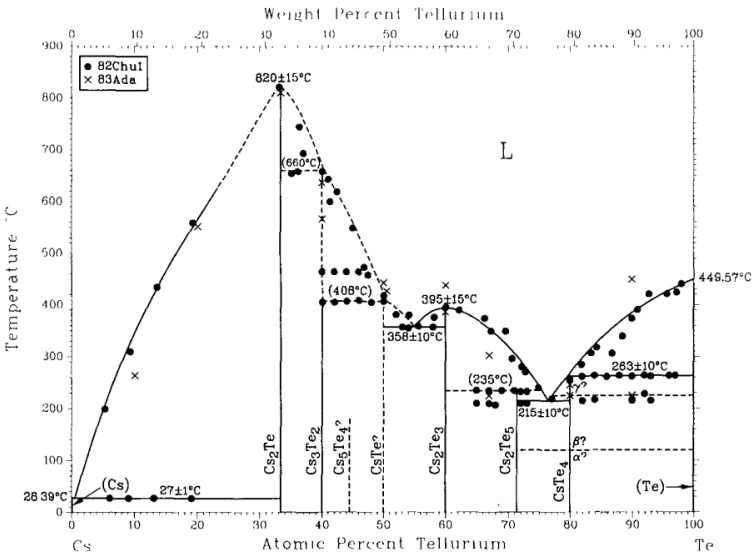


図 3.3. Cs-Te 系状態図[3-13].

本研究では Cs_2Te(純度 99.9%,高純度化学(株)社製)を用いた。実験に用いた Cs_2Te の XRD パターンを図 3.4 に示す。

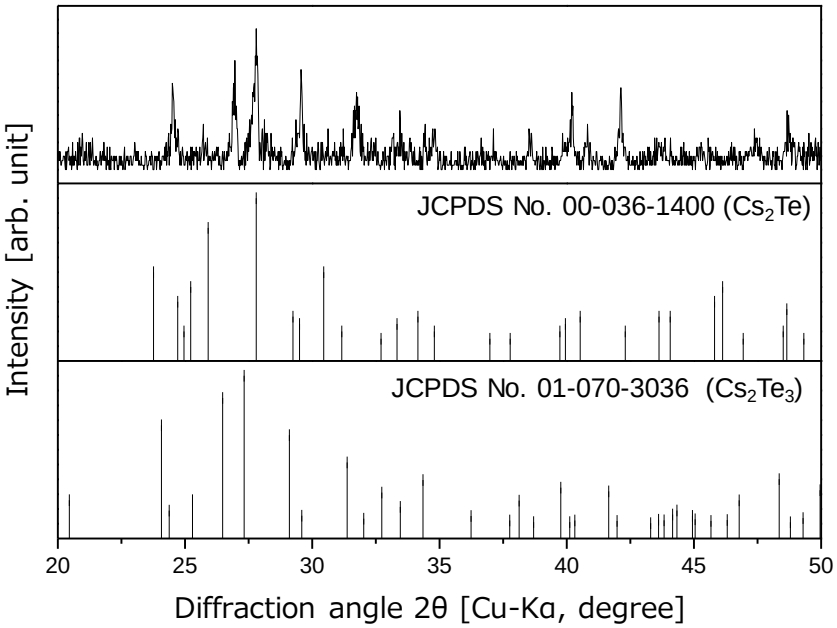


図 3.4. Cs_2Te の XRD パターン[3-9].

試薬の結晶性が低いこと、吸湿性が高いことから明確なピークを検出することができなかったが、測定されたピークから、試薬が概ね Cs_2Te と Cs_2Te_3 であることを確認した。この試薬の TG/DTA 測定を行った結果を図 3.5 に示す。測定条件は、昇温速度 20 K/min、Ar フローとした。

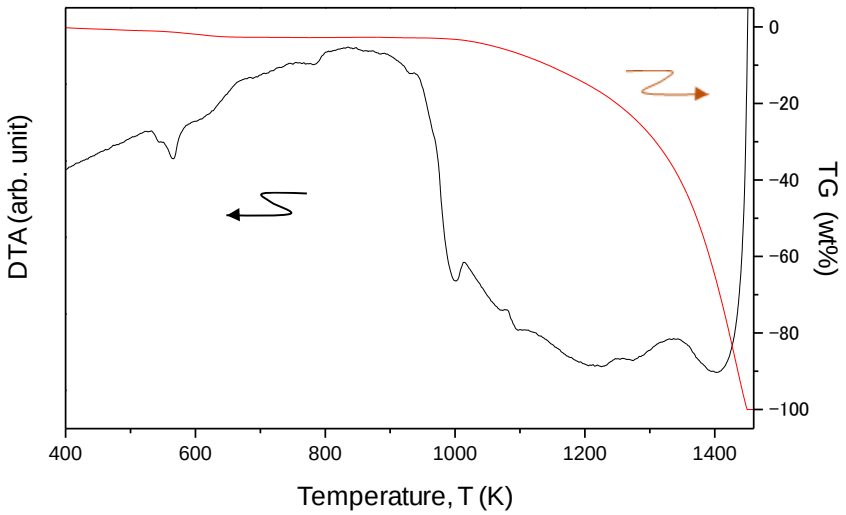


図 3.5. Cs_2Te の TG/DTA 測定.

Cs_2Te は 540 K 付近で溶融に伴うと思われるピークが検出された。この融点は Cs-Te の

相状態を調査した参考文献[3-13]で報告されている状態図から読み取れる融点の値と近しい。溶融した Cs_2Te は 1000 K より高温度域で徐々に蒸発し 1450 K 付近で完全に消失するといった挙動が観察された。

3.2.2　Cs_2Te の UO_2 多結晶固体表面での静滴法試験

1.4.2 節の図 1.9 に示したのと同じ装置を用いて静滴法を行った。実験条件は、昇温速度 20 K/min、純度 99.999%の Ar ガス気流下とした。試験に用いた Cs_2Te は 2 章で示したセシウムハライドの酸化物固体表面における静滴法試験と同様に重量が約 0.4 mg のチャンクとした。

試験に用いた UO_2 多結晶固体試料の作製手法を以下に述べる。図 3.6 に静滴法に用いる UO_2 多結晶固体試料の作製に用いた UO_2 の粉末 XRD パターンと、格子定数の値をそれぞれ示す。

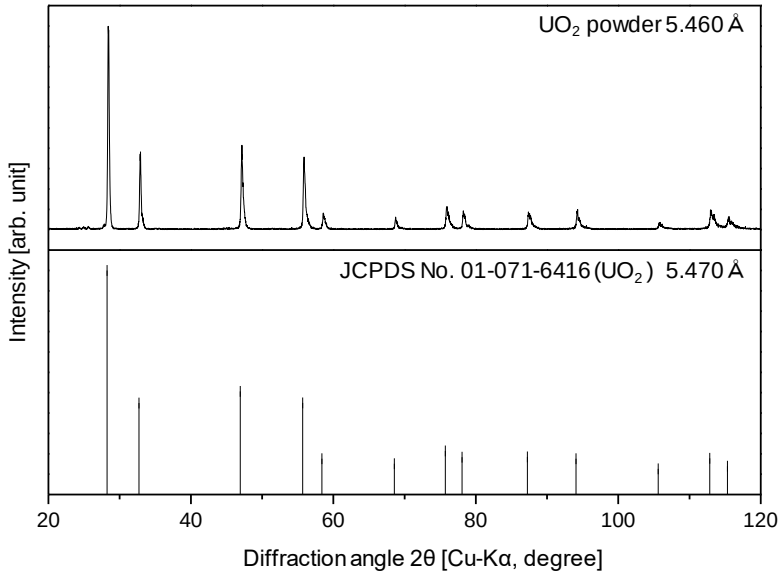


図 3.6. 試験に用いた粉末 UO_2 の XRD パターンと格子定数の比較[3-9].

測定された XRD パターンのピーク位置、ピーク強度、格子定数はいずれも文献データ[3-14]とよく一致しており、出発物質として適切なものであることを確認した。XRD 法で同定した UO_2 粉末を、コールドプレスを用いて 200 MPa で成形しグリーンペレットとした後、1873 K で 8 時間、Ar+$H_2$5%気流下で焼結した。作製した UO_2 多結晶の相対密度は 95%であった。UO_2 多結晶ペレットは、表面を 2000 番の研磨シートで粗く研磨した後、0.5 μm、0.1 μm、0.01 μm のアルミナ懸濁液を順に用いて、鏡面状態にまで仕上げた。

図 3.7 に UO_2 多結晶固体表面における Cs_2Te の静滴法試験の結果を示す。溶融の外観は左から右に時系列で示されている。

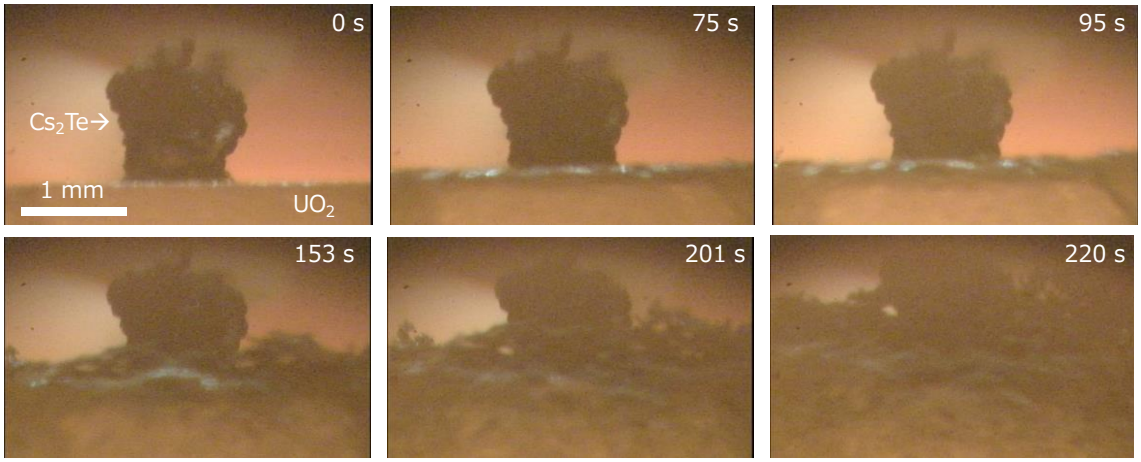


図 3.7. UO_2 多結晶固体表面で溶融する Cs_2Te の外観.

UO_2 多結晶固体表面で、Cs_2Te はその融点である 540 K 付近で溶融挙動を示した。その後、Cs_2Te は UO_2 多結晶固体との接触面付近から反応を生じた。時間が経過するごとに UO_2 多結晶固体側から Cs_2Te に向かって、黒色の綿状固体が堆積していく様子が観察された。反応開始から 220 秒ほどで電気炉の側面に設置された窓からは、Cs_2Te 全体が堆積物に覆われたことにより、以降の溶融の様子は観察ができなくなった。

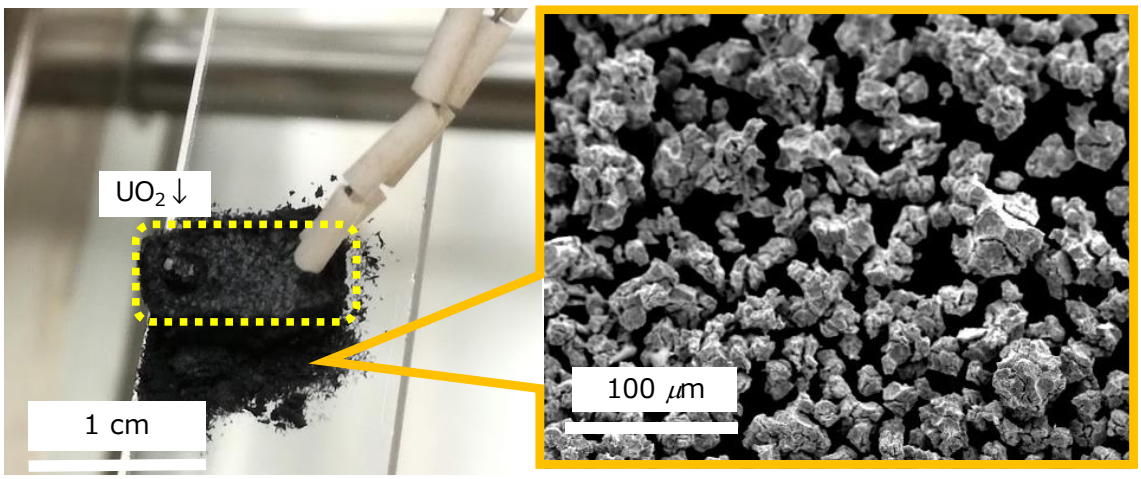


図 3.8. UO_2 多結晶-Cs_2Te の静滴法試験後試料の外観.

図 3.8 に試験後の電気炉内部に設置した試料台上での UO_2-Cs_2Te 静滴法試験後試料の外観と、採取した粉末の SEM 観察像を示す。UO_2 多結晶固体試料は、元の試料の形状が確認できないほどに黒色の粉末が付着している様子が観察できる。付着した粉末を採取し SEM 観察を行ったところ、付着した黒色の粉末は、粒径が数十マイクロメートルの粒状粒子であることが確認された。粉末の相状態を同定するために EDX を用いて元素分布を評価した。結果を図 3.9 に示す。

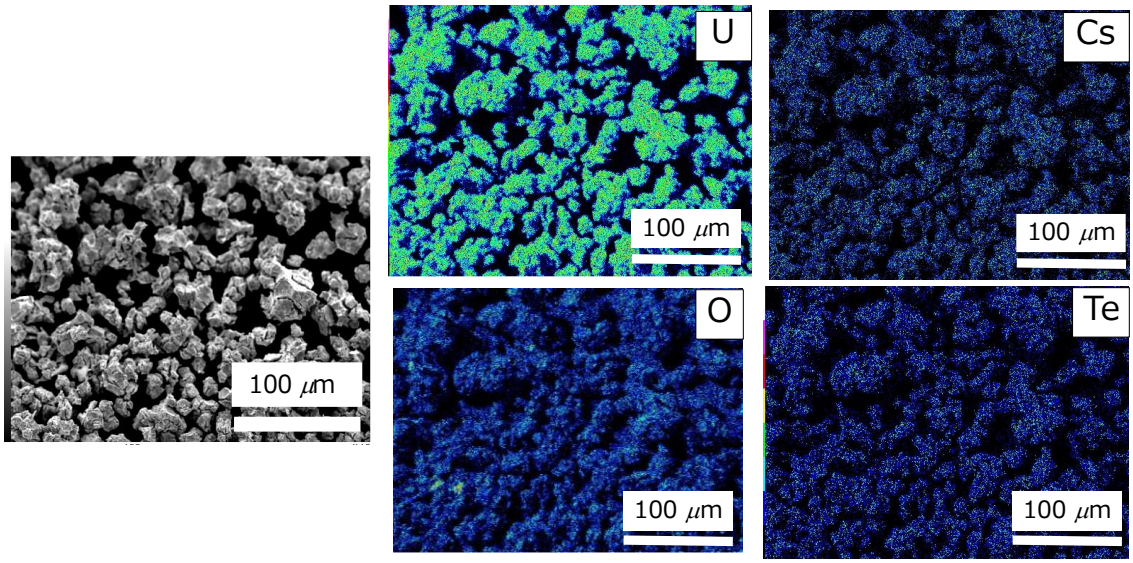


図 3.9. UO_2 多結晶-Cs_2Te の静滴法試験後試料に付着した粉末の EDX マッピング.

EDX マッピングの結果からは、静滴法試験後の試料に付着した粉末からは、U のみが検出され、Cs や Te は検出されなかった。一部に O が優位に検出される箇所がみられた。この結果は、Cs_2Te_UO_2 静滴法試験後の UO_2 多結晶固体に付着した粉末は、金属ウラン単体である可能性を示唆していると考える。この結果より、溶融した液体 Cs_2Te は UO_2 を還元するほどの非常に強い還元剤として作用することが明らかとなった。図 3.9 中の O が他の領域と比較して多く検出された箇所を対象に、点分析を行った。結果を図 3.10 に示す。

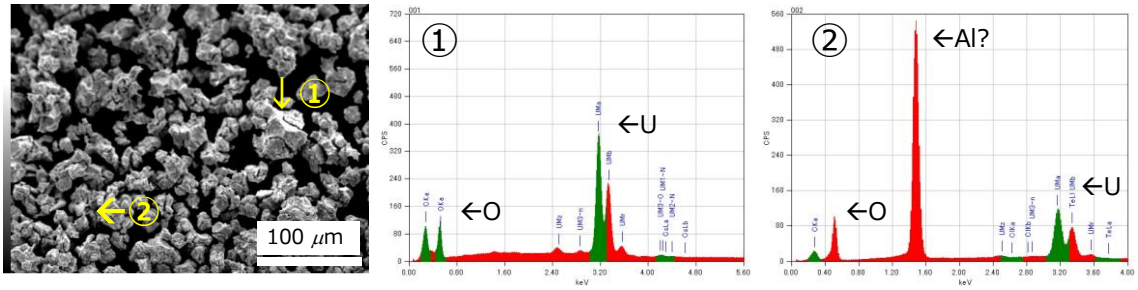


図 3.10. UO_2 多結晶表面での Cs_2Te の静滴法試験後試料に付着した粉末の点分析.

点分析の結果、EDX マッピングで O が相対的に多く検出された点①と点②の双方で、O と U に起因するピークが観察された。この箇所における O/M の同定には至っていないが、静滴法試験後の UO_2 多結晶固体に付着した粉末の一部には U の酸化物が取り込まれている可能性が示唆された。

図 3.11 に静滴法試験に用いた UO_2 多結晶固体試料の Cs_2Te が溶融した箇所を切断し、

その断面を SEM/EDX で観察した結果を示す。

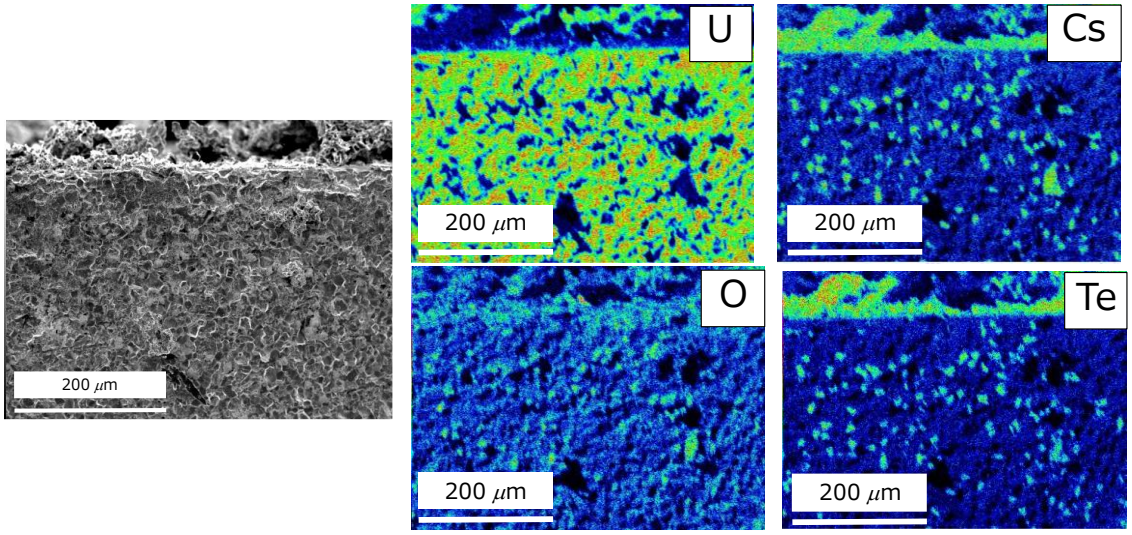


図 3.11. UO_2 多結晶表面と Cs_2Te 間の静滴法試験後の試料側面の SEM/EDX 観察.

断面観察の結果、U は多結晶母相と、UO_2 多結晶固体表面に付着している Cs_2Te の上部に検出された。この結果は、静滴法試験後の UO_2 多結晶固体表面で U 単体が検出された結果ともよく一致する。Cs、Te は、UO_2 多結晶固体表面における液体 CsI の静滴法試験後試料の断面観察の結果[3-1]と同様に、UO_2 多結晶内部に数百マイクロメートルにわたり浸透した様子が観察された。Cs と Te は、多結晶内部において同じ位置に検出されている。また O は UO_2 多結晶内部で、Cs と Te が検出された箇所で、UO_2 母相と比較して相対的に強い強度で検出されていることが分かる。このことは、溶融した Cs_2Te が溶融後に UO_2 多結晶中の O を取り込みながら濡れ広がった、つまりは、UO_2 を還元しながら濡れ広がったことを示唆していると考える。この結果は、先に述べた試験後試料の UO_2 多結晶の周辺に U 単体が付着していた結果ともよく一致する。過去の研究では Cs-Te-O 系化合物の生成エンタルピーを計算した研究[3-14]がある他、参考文献[3-15]中では照射燃料中の Cs-Te-O 系化合物が形成されることを述べている。

3.3　液体 $CsIO_3$ の UO_2 多結晶固体表面、YSZ 単結晶固体表面との相互作用

3.3.1　$CsIO_3$ に関する既往研究と基礎的な知見

原子力分野の研究で $CsIO_3$ は、放射性廃棄物処理施設から浸出した Cs や I が混入した水の物性を評価した研究[3-16]や、原子力事故や核実験を通じて放出された Cs や I の、土壌に対する沈着挙動の評価に関する研究で取り上げられてきている。報告書[3-17]のなかでは、I は他の金属イオンが介在することでの酸化・還元の影響を受けやすく、I_2 や IO_3^- といった化学形をとりうることや、放射場の影響で IO_3^- が生成すること[3-18]が報告されている。このことは照射燃料内部においても I が $CsIO_3$ という化学種で存在する可能性を示唆していると考える。しかしながら、原子力過酷事故解析研究の中ではこれまで、$CsIO_3$ という化学種を対象に行った研究は確認できておらず、本研究の新規性は高いと考えられる。他分野に目を向けると、$CsIO_3$ は非線形光学材料の分野で、ヨウ素イオン(I^{+5})がもつ孤立電子対が、IOx(x=3, 4)の形をとる際に、第二高調波発生を生じることから注目されている[3-19, 20]。また、2 章では UO_2 多結晶固体表面で観察された液体 CsI の極めて良好な濡れが、液体 CsI が還元剤として作用し、UO_2 を還元することを駆動力に濡れ広がる可能性を考察した。本節で CsI の酸化物である $CsIO_3$ が UO_2 多結晶固体表面で溶融した際には、UO_2 多結晶固体表面ではそれほど濡れ広がらないであろうという予想のもとで、その濡れ性を評価した。

$CsIO_3$ は図 3.12 に示す立方晶ペロブスカイト型の結晶構造をとることが報告されている[3-21]。試験には $CsIO_3$(純度 99.9%,高純度化学(株)社製)を用いた。図 3.13 に試験に用いた $CsIO_3$ を XRD 法を用いて同定した結果と、格子定数を示す。

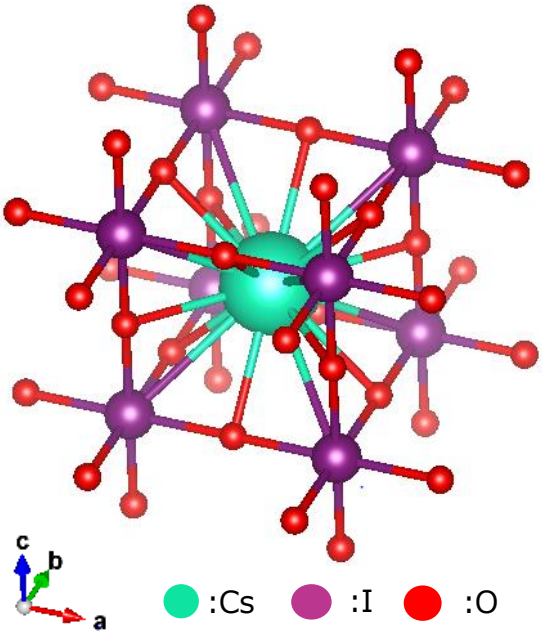


図 3.12. $CsIO_3$ の結晶構造[3-9].

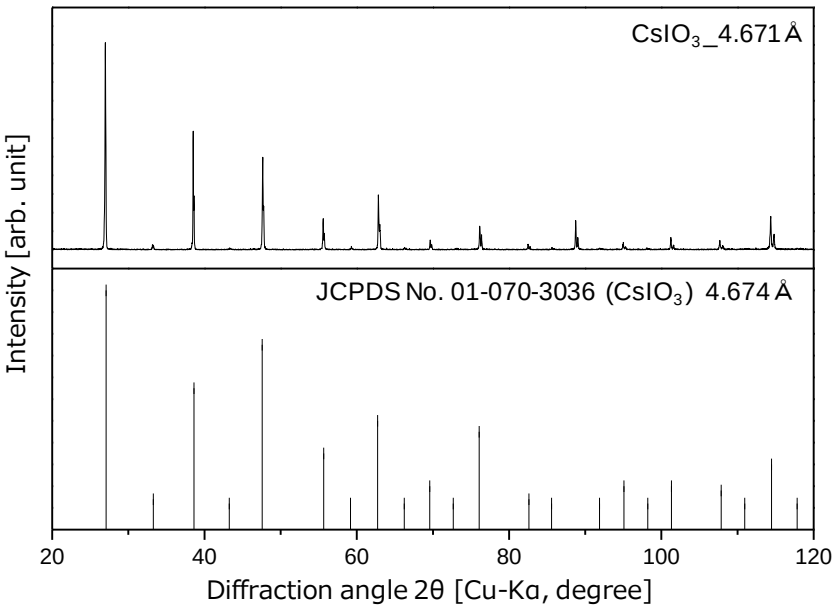


図 3.13. $CsIO_3$ の XRD パターンと格子定数の比較[3-9].

測定されたピーク位置と計算された格子定数はいずれも文献値[3-9]とよく一致しており、試薬として適切なものであることを確認した。$CsIO_3$ の融点と、室温以上での相状態の変化を調査することを目的に、不活性ガス雰囲気(Ar フロー)と大気中のそれぞれで TG-DTA 測定を行った。図 3.14 に Ar フロー下での TG-DTA の測定結果を、図 3.15 に大気中で TG-DTA を測定した結果をそれぞれ示す。試験はいずれも白金(Pt)製の皿を用いて行った。昇温速度は 20 K/min とした。

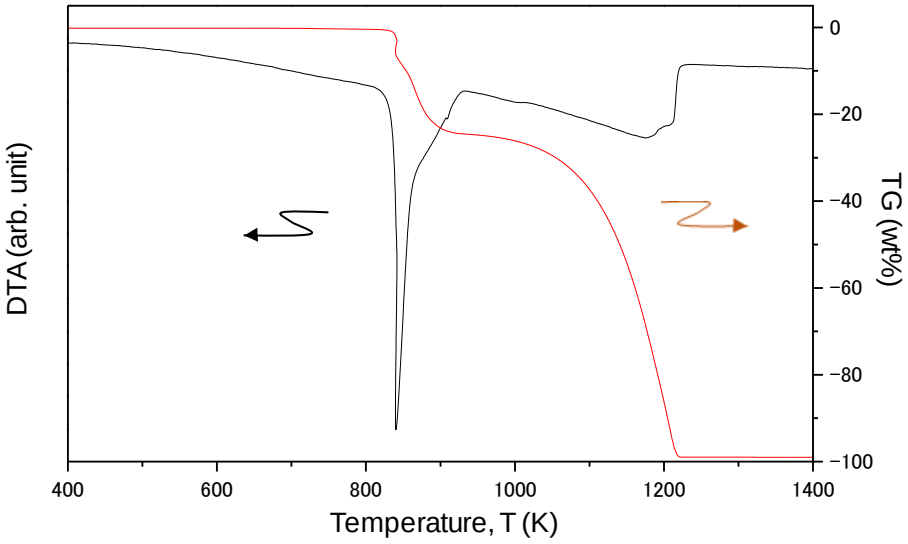


図 3.14. $CsIO_3$ の TG/DTA 測定(Ar フロー).

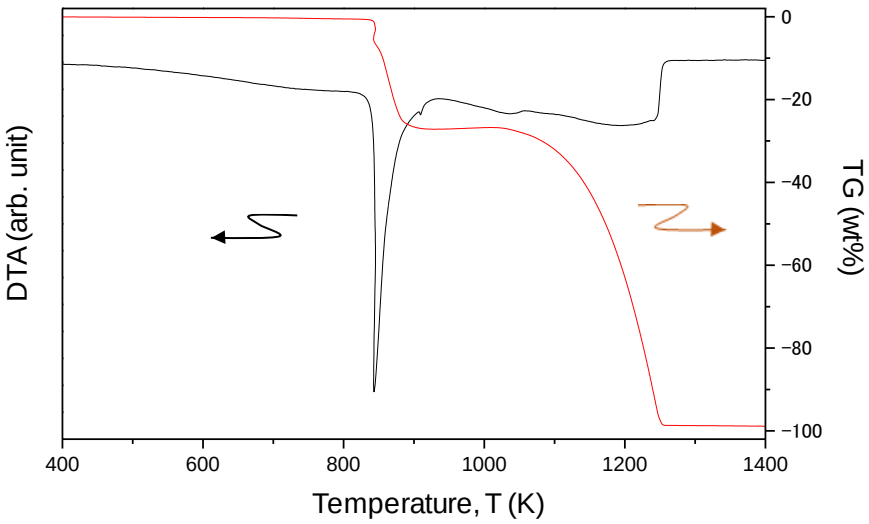


図 3.15. $CsIO_3$ の TG/DTA 測定(大気中).

実験より $CsIO_3$ の融点が 840 K であることを確認した。また Ar フローでの測定結果は文献[3-19]中で報告されている熱重量-示差熱同時測定装置(Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry: TG-DSC)で測定された結果とよく一致する。Ar フローと大気中での測定結果のいずれにおいても、$CsIO_3$ は融点より高い温度での重量増加や，発熱が検出されなかった。このことは $CsIO_3$ が溶融した状態であっても酸化物などの比較的安定な化学形として存在している可能性を示唆していると考える。また、アルカリハライドの融点とアルカリハライド酸化物の融点を表 3.1 にまとめる。他のアルカリハライドにおいても、アルカリハライド酸化物の融点が、アルカリハライドよりも低くなる傾向が確認できる。これは、$CsIO_3$ の融点が CsI の融点(900 K)よりも低く測定された結果ともよく一致する。

表 3.1. アルカリハライドとアルカリハライドの酸化物の融点比較.

アルカリハライド及びその酸化物	結晶構造	融点
NaI	NaCl 型	388 K
$NaIO_3$	Anti-Cementite 型[3-22]	152 K
KI	NaCl 型	408 K
KIO_3	Perovskite 型	287 K
RbI	NaCl 型	373 K
$RbIO_3$	Perovskite 型	-
CsI	CsCl 型	900 K
$CsIO_3$	Perovskite 型	840 K

3.3.2　$CsIO_3$ の UO_2 多結晶固体表面での静滴法試験

図 3.16 に UO_2 多結晶固体表面で溶融する $CsIO_3$ の外観を示す。溶融の様子は左から右へと時系列で示されている。図中のスケールバーは 1 mm に対応している。試験に用いた UO_2 多結晶固体試料は、3.3.1 節で述べた Cs_2Te の UO_2 多結晶固体表面における静滴法試験で用いたものと同じ条件で焼結し、表面研磨を施したものとした。実験条件、試験に用いた $CsIO_3$ の重量も、2 章及び 3.3.1 節で述べた静滴法試験の条件と同じとした。

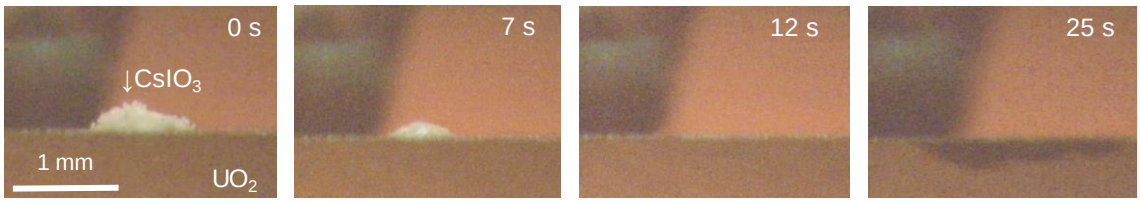


図 3.16. UO_2 多結晶固体表面で溶融する $CsIO_3$ の外観.

$CsIO_3$ は、その融点近傍である 840 K 付近で融解挙動を示し、その後 UO_2 多結晶固体表面上で気泡を放出しながら溶融し、その後 UO_2 多結晶内部に浸透していくような様子が観察された。UO_2 多結晶固体表面で観察された $CsIO_3$ の溶融挙動の再現性をとるために先の研究[3-23]と同様に、UO_2 と同じ蛍石型の結晶構造をとり、$CsIO_3$ の融点における固体の表面エネルギーが UO_2 多結晶と同程度で固体表面が平滑な YSZ 単結晶(111)面でも $CsIO_3$ の静滴法試験を行った。結果を図 3.17 に示す。

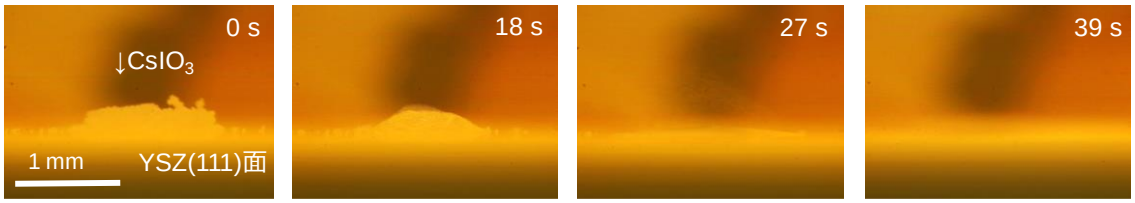


図 3.17. YSZ(111)面で溶融する $CsIO_3$ の外観.

YSZ(111)面においても、溶融した $CsIO_3$ は、気泡とガスを放出しながら、その固体表面上で濡れ広がる様子が観察された。この時の接触角は、ほぼ 0°　と測定された。溶融後に確認された気泡やガスの放出は、図 3.14、図 3.15 に示す TG/DTA の測定結果における TG の重量減少ともよく一致する。

試験に用いた UO_2 多結晶固体試料を切断し、その断面を SEM/EDX を用いて観察した結果を図 3.18 に示す。

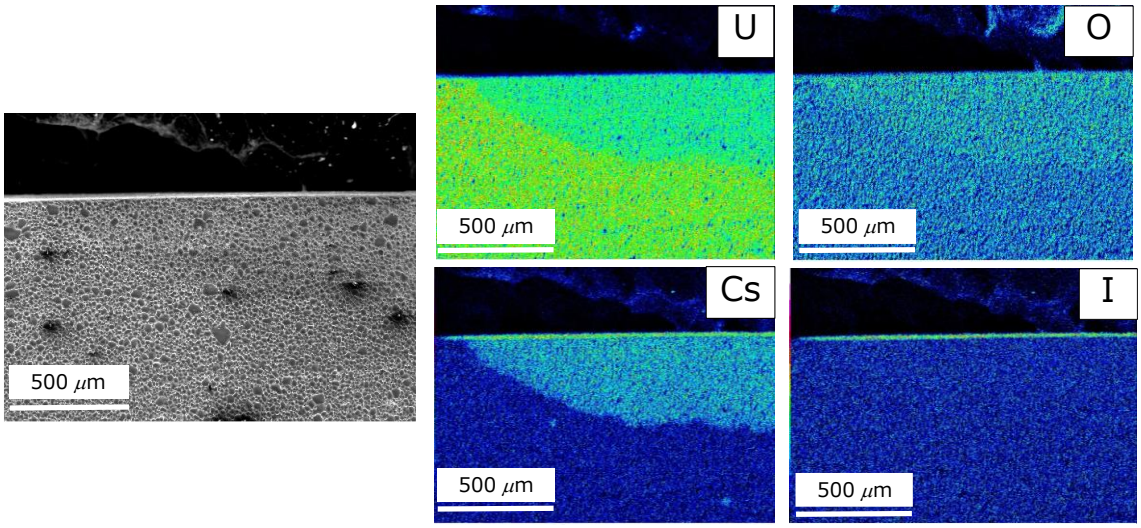


図 3.18. UO_2 多結晶表面と $CsIO_3$ 間の静滴法試験後試料断面の SEM/EDX 観察.

図中のスケールバーは 500 μm に相当する。EDX による各元素のマッピングから、UO_2 多結晶の表面と、表面から数百マイクロメートルの内部にまで、Cs が存在していることが確認できた。一方で、I は UO_2 多結晶固体表面のみに検出されており、UO_2 多結晶内部には侵入していない様子が観察された。この挙動は、Cs と I のいずれもが固体内部に浸透した液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面における静滴法試験[3-1]や、YSZ 多結晶固体表面における液体 CsI の静滴法試験の結果[3-23]とは明確に異なる。このような酸化物固体表面で，特定の成分のみが反応し内部に取り込まれる現象は、類似の現象として，多孔質酸化銅表面における液体 Bi の濡れ挙動[3-24]や、鉄多孔質に対する液体 Ag の浸透[3-25]等が報告されている。しかし、$CsIO_3$ のようなセシウムハライド酸化物が、酸化物多結晶固体表面で溶融した際に分解し、特定の成分のみが限定的に固体内部に取り込まれる現象は、表面化学の分野においても報告はこれまでにされておらず、本知見の新規性は極めて高い。Cs が検出された箇所を高倍率で観察した結果を図 3.19 に示す。

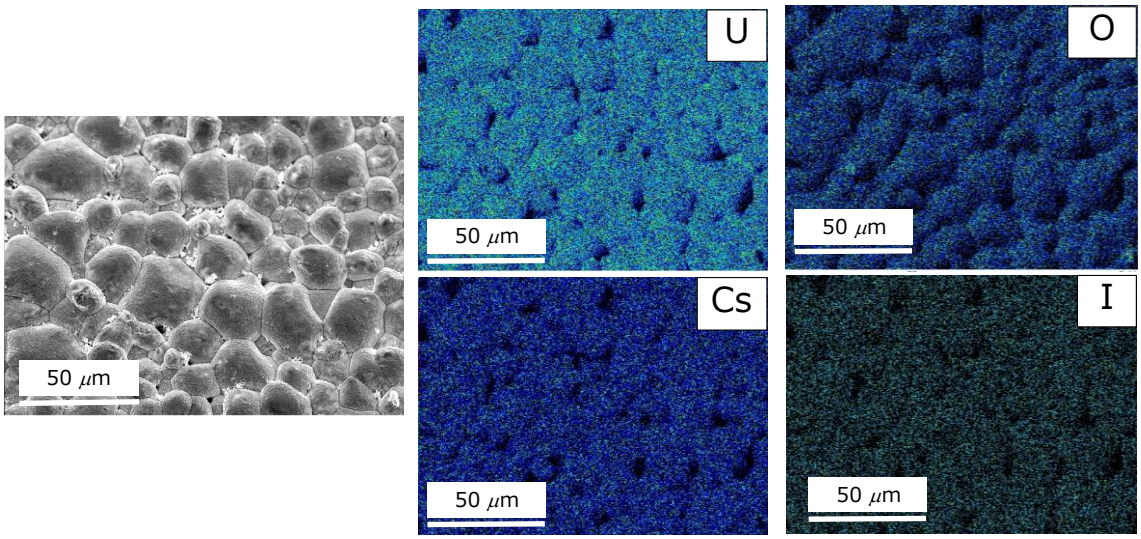


図 3.19.　UO_2 多結晶表面と $CsIO_3$ 間の静滴法試験後試料断面の SEM/EDX 観察_2.

EDX 観察において、Cs は観察した領域内では結晶粒界に偏析することなく均一に分布している様子が確認された。U-Cs-O 系の化合物は、高速炉用燃料の照射後に、Cs の偏析が確認された事象に関する研究[3-26, 27]などで研究が行われてきている。また Cs_2UO_4 や $Cs_2U_2O_7$ といった様々な化合物の形成[3-28, 29]が報告されてきている。図 3.20 に参考文献[3-30]に示されている Cs-U- O の状態図を示す。

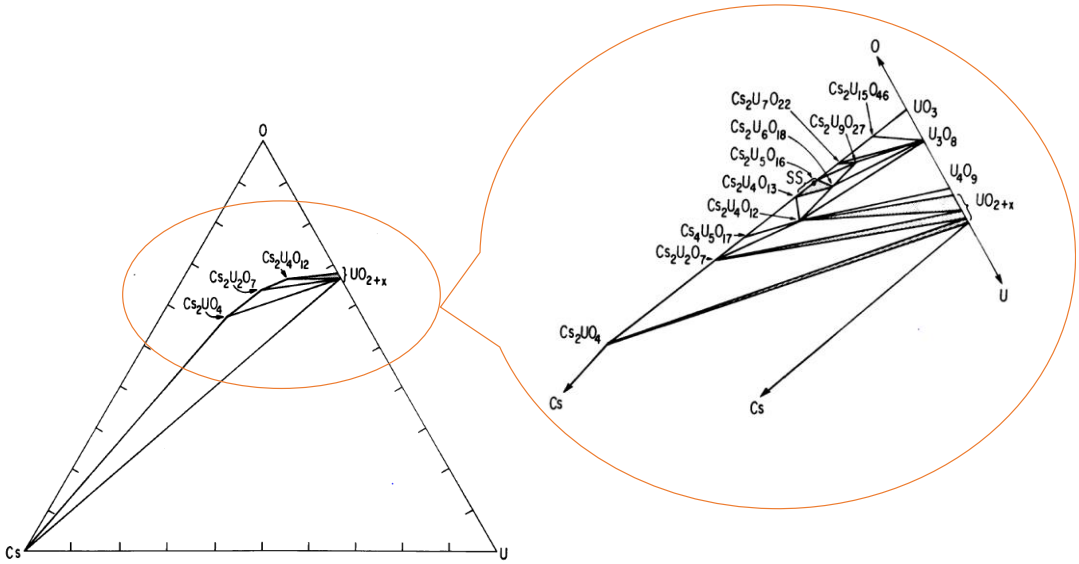


図 3.20. Cs-U-O 系状態図[3-30].

現段階では、UO_2 多結晶固体表面で溶融した $CsIO_3$ が溶融した後に生成した正確な化学種の同定には至っていないが、状態図からは確かに Cs-U-O は幾つかの化合物を形成する

ことが確認できる。

UO_2 多結晶固体表面における $CsIO_3$ の静滴法試験後試料の上部(試料の表面)を SEM/EDX で観察した結果を図.3.21 に示す。

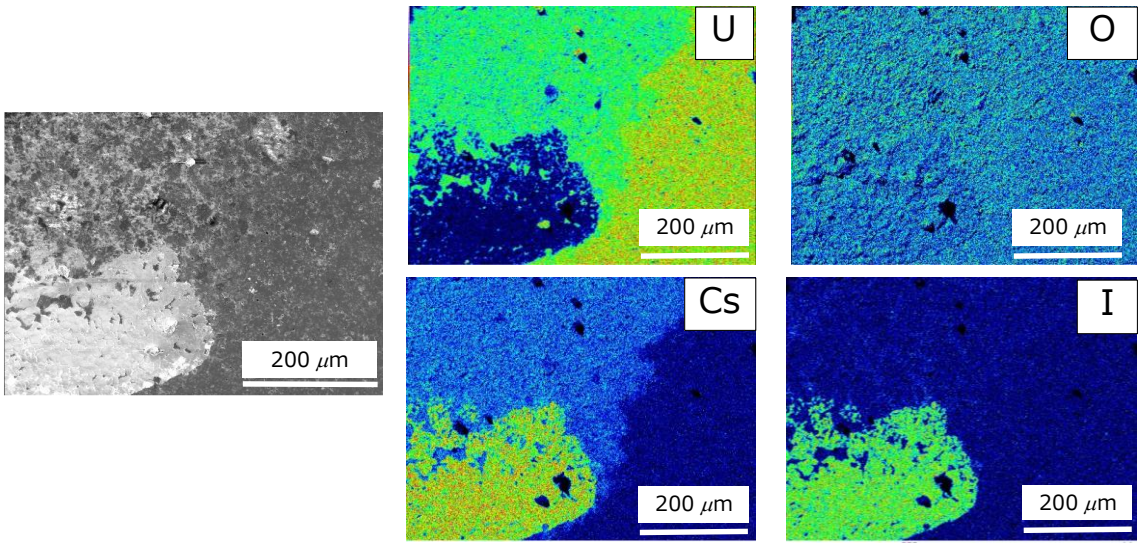


図.3.21. UO_2 多結晶と $CsIO_3$ の静滴法試験で用いた UO_2 多結晶固体の表面観察.

SEM/EDX 観察において、Cs は I と同じ箇所で検出された領域と、U と同じ個所で検出されている領域の大きく二つの性状で存在していることが明らかとなった。一方で、I は Cs が検出された領域のみで検出された。この結果は、$CsIO_3$ が溶融した UO_2 多結晶において、I は CsI として存在し、Cs は CsI と Cs-U-O 化合物として存在していることを示していると考える。静滴法試験後試料の表面における各元素の性状を詳しく調べるために、図.3.21 中の代表的な箇所を対象に点分析を行った結果を図 3.22 に示す。

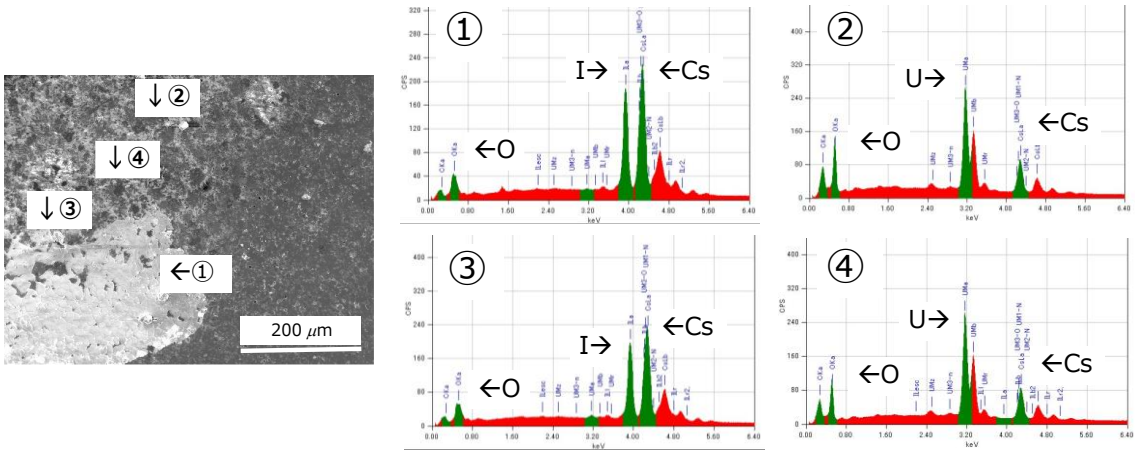


図 3.22. UO_2 多結晶と $CsIO_3$ の静滴法試験で用いた UO_2 多結晶固体の点分析.

Cs と I が同じ箇所で検出された図 3.21 中の領域①では Cs と I がほぼ同じ強度で検出されたことから、この領域で Cs と I は CsI として存在している可能性が示唆されたと考えられる。Cs と U が検出された図 3.21 領域②では、Cs、U、O のピークが検出された。ここでは既往研究でも報告されている Cs-U-O 系化合物が生成したと考えられる。領域③と領域④に関してもそれぞれ領域①と領域②と同様の結果が得られた。

得られた結果を考察するために TG/DTA で、$CsIO_3$+UO_2 の混合粉末と、CsI+UO_2 の混合粉末のそれぞれを分析した。測定条件は昇温速度 20 K/min、最高到達温度を 1473 K、Ar 雰囲気とした。$CsIO_3$+UO_2 混合試料と CsI+UO_2 混合試料は、$CsIO_3$、CsI と UO_2 粉末をそれぞれ重量比 1:1 で混合したものとした。結果を図 3.23 に示す。

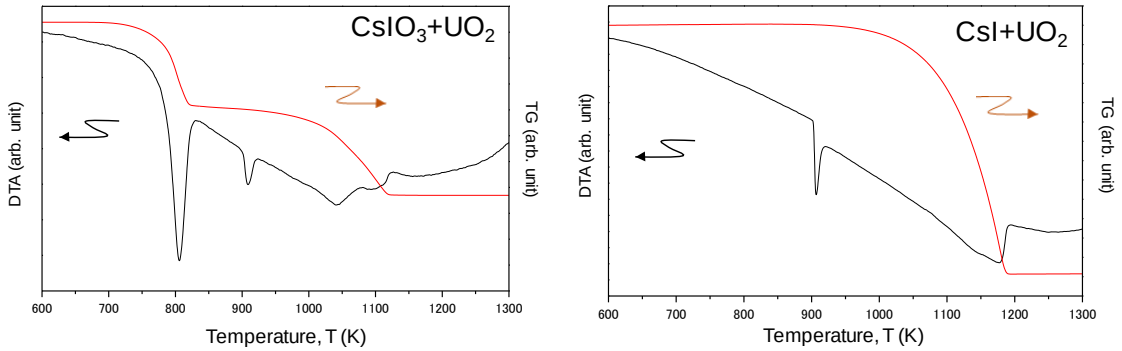


図 3.23. $CsIO_3$+UO_2 混合試料(左)と CsI+UO_2 混合試料(右)の TG/DTA の比較.

$CsIO_3$+UO_2 混合試料(図 3.23 左)と CsI+UO_2 混合試料(図 3.23 右)を比較すると、CsI+UO_2 混合試料では CsI の融点である 900 K 付近で CsI の溶融に起因する DTA のピークが検出された後は、液体 CsI が完全に蒸発するまで UO_2 と反応を生じないことが観察された。一方で $CsIO_3$+UO_2 混合試料では $CsIO_3$ が 840 K で溶融した後、UO_2 と反応を生じていることが確認できる。この結果は、本研究で確認された、液体 $CsIO_3$ が UO_2 多結晶固体表面溶融後に U-Cs-O 化合物を形成した結果とも一致すると考える。これらの結果は、照射燃料内部で様々な化合物の生成が予測されている Cs-U-O 系の化合物が生成するプロセスとして、$CsIO_3$ の UO_2 との反応経路が存在する可能性を示唆していると考えられる。

Cs_2UO_4 の熱膨張率は 973 K で 1.2%[3-31]と UO_2 の熱膨張率と比較して 70%も高いことが報告されている。本研究により、燃料内での Cs の性状によっては、Cs が容易に Cs-U-O 系化合物を形成することが明らかとなった。この結果は燃料の健全性評価等にも活用される知見となりうると考える。

3.4　結言

本章では、2 章と 3 章で検討した CsI 以外にも照射燃料内部で生成することが想定される Cs_2Te と $CsIO_3$ を対象として UO_2 多結晶固体表面との相互作用を検討した。本章で検証した Cs_2Te と $CsIO_3$ が UO_2 多結晶表面で溶融した際の特徴的な挙動と、その後生成した可能性のある化合物を、表 3.2 にまとめる。また先行研究[3-1]で報告された液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面における静滴法試験の結果を併せて示す。

表 3.2. UO_2 多結晶表面における Cs_2Te、$CsIO_3$ の静滴法試験の結果のまとめ.

	静滴法試験時の挙動		生成した可能性のある化合物
	濡れ挙動	試験後試料の観察	
Cs_2Te	UO_2 との接触面付近から反応 →黒色の綿状物質が生成し堆積	・UO_2 多結晶表面に付着した黒色の綿状物質 →U 単体 ・断面観察 →Cs と Te が UO_2 多結晶表面内部に侵入(O も Cs、Te と同じ箇所で検出)	U(単体) Cs-Te-O 化合物
$CsIO_3$	分解しながら溶融する過程でガスを放出 →Cs のみが UO_2 と反応	・断面観察、表面観察 →Cs : U-Cs-O 化合物もしくは CsI として UO_2 多結晶の表面と内部に存在 →I は CsI として UO_2 多結晶表面に沈着	I_2 ガス O_2 ガス CsI Cs-U-O 化合物
CsI	極めて良好な濡れ （接触角≒0°）	・断面観察 →Cs と I がともに UO_2 多結晶内部に浸透	―

UO_2 多結晶固体表面における溶融した Cs_2Te の挙動は本研究により初めて明らかとなった。液体 Cs_2Te は UO_2 を U に還元するほどの強い還元力をもち、U を析出させるという結果はこれまでに想定すらされてこなかった結果である。ここで得られた知見は、過酷事故時における燃料の温度上昇に伴う FPs の放出挙動や燃料ペレットの性状の変化を正確に把握することに資するだけではなく、通常運転時における燃料の健全性を評価する際にも役立てられる知見であると考える。

$CsIO_3$ の UO_2 多結晶固体表面における静滴法試験に関しては、先の研究[3-1]で明らかとなった液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面における濡れ性と比較を行う中で、Cs と I の事故時における放出挙動の正確な把握に資する知見の創出を試みた。その結果、液体 $CsIO_3$ は Cs

とＩがいずれも UO_2 多結晶内部に浸透した液体 CsI の挙動とは異なり、溶融後に分解し、Cs のみが UO_2 多結晶と反応し UO_2 と化合物を形成した。またＩは、UO_2 多結晶の表面に吸着された。このことは照射燃料内部において、Cs とＩがとりうる化学種によっては、過酷事故時に Cs とＩが別々に放出されることを示唆していると考える。この知見は、ソースターム評価の高精度化を目的とする Cs やＩの放出モデルの構築や、過酷事故解析研究には特に役立てられる知見であると考える。

3.4 参考文献

[3-1] K. Kurosaki, M. Suzuki, M. Uno, H. Ishii, M. Kumagai, K. Anada, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, T. Tanaka, S. Yamanaka, "High wettability of liquid caesium iodine with solid uranium dioxide", *Sci. Rep.*, Article number: 11449, 2017.

[3-2] H. Kleykamp, "The chemical state of the fission products in oxide fuels", *J. Nucl. Mater.*, vol. 131, no. 2–3, pp. 221–246, 1985.

[3-3] R.W. Grimes, C.R.A. Catlow, "The stability of fission products in uranium dioxide", *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A,* vol. 335, 2015.

[3-4] M. G. Adamson, E. A. Aitken, T. B. Lindemer, "Chemical thermodynamics of Cs and Te fission products interactions in irradiated mixed-oxide fuel pins", *J. Nucl. Mater.,* vol. 130, pp. 375–392, 1985.

[3-5] R. A. Powell, W. E. Spicer, G. B. Fisher, P. Gregory, "Photoemission studies of cesium telluride", *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 8, pp. 3987-3995, 1973.

[3-6] S. H. Kong, J. Kinross-Wright, D. C. Nguyen, R. L. Sheffield, "Photocathodes for free electron lasers", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, vol. 358, pp. 272–275, 1995.

[3-7] S. H. Kong, D. C. Nguyen, R. L. Sheffield, B. A. Sherwood, "Fabrication and characterization of cesium telluride photocathodes : A promising electron source for the Los Alamos Advanced FEL", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.,* vol. 358, no. 1-3, pp. 276–279, 1995.

[3-8] J.-P.Hiernaut, T. Wissa, J.-Y. Colle, H. Thiele, C. T. Walker, W. Goll, R. J. M. Konings, "Fission product release and microstructure changes during laboratory annealing of a very high burn-up fuel specimen", *J. Nucl. Mater.*, vol. 377, no. 2, pp. 313–324, 2008.

[3-9] JCPDS Card Nos. 00-036-1400 (Cs_2Te), 01-070-3036 (Cs_2Te_3), 01-071-6416 (UO_2), 01-070-3036 ($CsIO_3$)(XRD).

[3-10] R. de Boer. E. H. P. Cordfunke, "On the caesium-rich part of the Cs-Te phase diagram", *J. Alloy Compd.*, vol. 228, no. 1, pp. 75–78, 1995.

[3-11] K. Kurosaki, K. Tanaka, M. Osaka, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka,, "Chemical states of fission products and actinides in irradiated oxide fuels analyzed by thermodynamic calculation and post-irradiation examination", *Prog. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 5–8, 2011.

[3-12] T.-N. Pham Thi, J.-C. Dumas, V. Bouineau, N. Dupin, C. Guéneau, S. Gossé, P. Benigni, Ph. Maugis, J. Rogez, "Thermodynamic assessment of the Cs-Te binary system", *CALPHAD*, vol. 48, pp. 1–12, 2015.

[3-13] J. Sangster, A. D. Pelton, "The Cs-Te (cesium-tellurium) system", *J. Phase Equil.*,

vol. 14, no. 2, pp. 246–249, 1993.

[3-14] E. H. P. Cordfunke, W. Ouweltjes, G. Prins, "Standard enthalpies of formation tellurium compounds III. Cs_2TeO_3, $Cs_2Te_2O_3$, $Cs_2Te_4O_9$, and Cs_2TeO_4", *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 20, no. 5, pp. 569–573, 1988.

[3-15] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, "Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel: A thermochemical approach", *J. Nucl. Mater.,* vol. 152, no. 2-3, pp. 301–309, 1988.

[3-16] P. P. S. Saluja, J. C. Leblanc, "Heat capacity data for selected cesium- and iodine-containing electrolytes in water at elevated temperatures", *Atomic Energy of Canada Limited Report*, AECL-8370. 1985.

[3-17] J. A. Davis, P. M. Fox, "Redox and sorption reactions of iodine and cesium during transport through aquifer sediments", *United States Nucl. Regul. Comm., Protecting People and the Environment*, NUREG/CR-6977, 2009.

[3-18] K. Marimuthu, D. S. Mitragotri, A. R. Sundararajan, "Radiolysis of aqueous cesium iodide", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 131, no. 2, pp. 253–259, 1989.

[3-19] M. Zhang, C. Hu, T. Abudouwufu, Z. Yang, S. Pan, "Functional materials design via structural regulation originated from ions introduction : A study case in cesium iodate system", *Chem. Mater.,* vol. 30, pp. 1136-1145, 2018.

[3-20] X. Xu, C. L. Hu, B. X. Li, B. P. Yang, J. G. Mao, "α-AgI_3O_8 and β-AgI_3O_8 with large SHG responses: polymerization of IO_3 groups into the I_3O_8 polyiodate anion", *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 3219-3230, 2014.

[3-21] S. Körbel, M. A. L. Marques, S. Botti, "Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput ab initio calculations", *J. Mater. Chem. C,* vol. 4, pp. 3157–3167, 2016.

[3-22] C. Svensson,, K. Stahl, "The crystal structure of $NaIO_3$ at 293 K", *J. Solid State Chem.,* vol. 77, pp. 112–116, 1988.

[3-23] H. Ishii, K. Kurosaki, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, "Wettability of liquid cesium iodine and boron oxide on yttria-stabilized zirconia", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 8, pp. 838–842 (2018).

[3-24] T. Tanaka, K. Hack, S. Hara, "Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tensions of molten alloys, salt mixtures and oxide mixtures", *Z. Met.*, vol. 87, no. 5, pp. 380–389, 1996.

[3-25] N. Takahira, T. Tanaka, "Effect of iron substrates on reduced porous morphologies adequate for unusual wetting", *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 48, no. 8, pp. 2179–2185, 2007.

[3-26] J. R. Phillips, G. R. Waterbury, N. E. Vanderborgh, "Distributions of ^{134}Cs and

^{137}Cs in the axial UO_2 blankets of irradiated (U, Pu)O_2 fuel pins", *J. Inorg, Nucl. Chem,* vol. 36, pp. 17–23, 1974.

[3-27] J. R. Lindgren, S. Langer, R. M. Baciarelli, R. V Strain, L. A. Neimark, "Fast flux irradiation tests performed at high temperature", *Nucl. Eng. Des.*, vol. 40, no. 1, pp. 171–189, 1977.

[3-28] P. A. G. O'Hare, H. R. Hoekstra, "Thermochemistry of uranium compounds of cesium III . Standard enthalpy uranate (Cs_2UO_4) a of formation", *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 6, no. 3, pp. 251–258, 1974.

[3-29] D. C. Fee, C. E. Johnson, "Cesium thermomigration and reaction in nuclear fuels" , *J. Nucl. Mater.,* vol. 96, no. 1-2, pp. 71–79, 1981.

[3-30] D. C. Fee, C. E. Johnson, "Phase equilibria in the Cs-U-O system in the temperature range from 873 to 1273 K", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 40, 1375-1381 (1978).

[3-31] M. Takano, K. Minato, K. Fukuda, S. Sato, H. Ohashi, "Thermal expansion and thermal conductivity of cesium uranates thermal expansion and thermal conductivity of cesium uranates", *Nucl. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 7, pp. 485–493 (1998).

第 4 章　原子炉構造材(SUS)表面に対する液体 CsI の濡れ挙動

4.1　序言

これまでの 2 章と 3 章では液体セシウム化合物の様々な酸化物固体表面における濡れ挙動を検証することで、UO_2 多結晶固体表面で観察された液体 CsI の特異な濡れの原因を考察した。前章までの知見を踏まえて、本章では実際に CsI が燃料から放出され、原子炉圧力容器や格納容器内を移行する過程で、原子炉構造材に沈着する際の挙動を検証することとした。過酷事故時に核燃料より放出される Cs や I の原子炉圧力容器や格納容器内部での移行挙動・沈着挙動を把握することは、Cs や I が環境中に放出される際の化学種の同定や事故を起こした炉の廃止措置に向けた炉内の線量評価等、多岐にわたり活用されうる知見となりうることから、これまでにも様々な基礎的研究が行われてきている。特に、ステンレス合金に対する Cs や I といった FPs の化学吸着挙動が精力的に研究されてきている[4-1, 2, 3, 4]。先行研究[4-5]では、SUS304 の表面に $CsFeSiO_4$ や Cs-Si-O 系化合物が生成する可能性があることを報告している。またモリブデン（Mo）の濃度の異なる SUS316 表面に対して気体 CsOH の蒸着挙動を実験的に検証した先行研究[4-6]では、$CsFe(MoO_4)_3$ が生成する可能性が考察されており、事故進展に伴い原子炉内部の温度が上昇した際には、炉心構造物表面で生成した Cs-Mo-O 系化合物が再蒸発することでソースタームに影響を与える可能性を考察している。

本章では過酷事故時に照射燃料から放出された CsI が、代表的な原子炉構造材の一つである SUS316[4-7]多結晶固体表面に付着した際の挙動に注目する。具体的には、SUS316 表面での液体 CsI の挙動を 1-3 章と同様に静滴法で検証した結果を報告する。これまでに、ステンレス鋼と Cs の反応性を検証した既往研究[4-5]では、Cs-Fe-Si-O 系の化合物が試験後のステンレス鋼の表面に形成したことが報告されている。これを踏まえて、本章では SUS316 固体表面における液体 CsI の濡れ挙動を調査することと併せて、SUS316 中に含まれる Si が液体 CsI の濡れに与える影響を検証した。具体的には、Si 濃度が 0.2 wt%、1.0 wt%、4.9 wt%と異なる SUS316 固体試料の表面における液体 CsI の濡れ性、及び試験後 SUS316 試料の表面と試料の断面を観察することで Cs と I の性状を評価した。本試験に用いた SUS316 固体試料は JAEA 殿より御提供頂いた。

4.2　液体 CsI の Si 含有量の異なる SUS316 多結晶固体表面に対する濡れ挙動

4.2.1　試験に用いた SUS316 の相状態の同定

試験に用いた Si 含有量の異なる SUS316 試験片(10 mm×10 mm×2 mm)の外観を図 4. 1.に示す。また Si 含有量の異なるそれぞれの SUS316 試料の XRD パターンを図 4. 2 に示す。

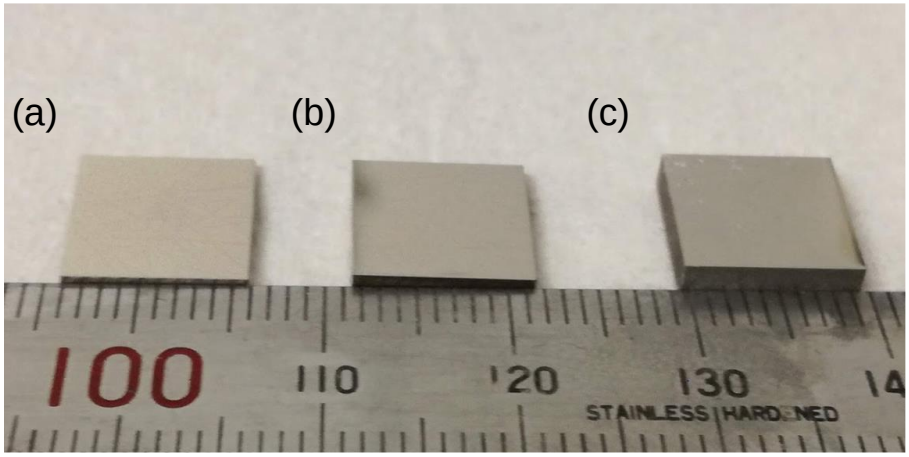


図 4. 1. 試験に用いた SUS316 固体試料の外観.

(a) SUS316(Si_0.2 wt%), (b) SUS316(Si_1.0 wt%), (c) SUS316(Si_4.9 wt%).

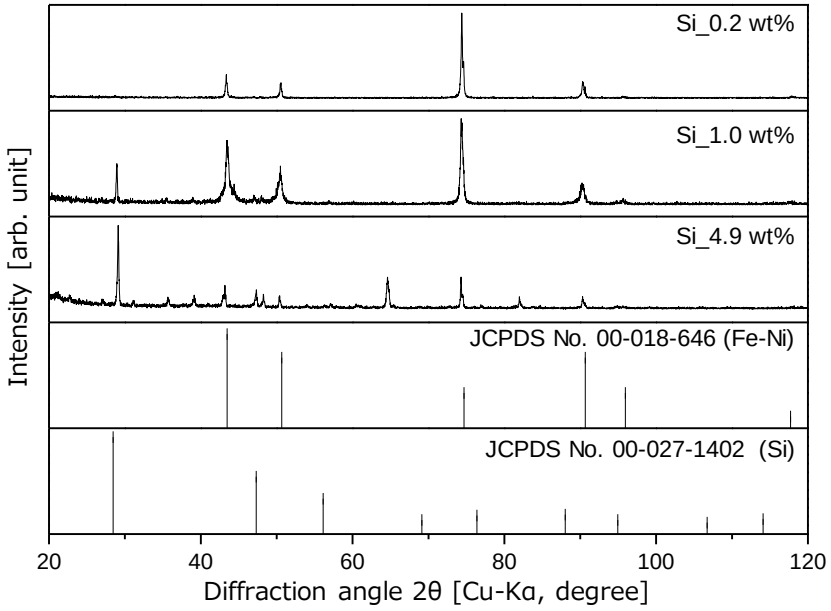


図 4. 2. 試験に用いた SUS316 固体試料の XRD パターン[4-8].

0.2 wt%の Si を含む試料のピークは Fe-Ni のピークと概ね一致した。SUS が Fe-Ni-Cr

の合金であることより、この測定結果は妥当であると考えられる。Si 含有率が 1.0 wt%と 4.9 wt%の試料に関しては、Si に起因すると思われるピークが 28 度付近に検出された。相状態を SEM/EDX を用いて詳しく調べることを目的に、それぞれの SUS 固体試料に対して機械研磨を施した。それぞれの SUS316 固体表面を 200 番から 2000 番までの研磨シートで順に粗く機械研磨した後、0.5 μm、0.1 μm、0.01 μm のアルミナ懸濁液を順に用いて鏡面状態にまで仕上げた。それぞれの SEM 観察像と EDX によるマッピングの結果を図 4. 3 から図 4. 5 に示す。

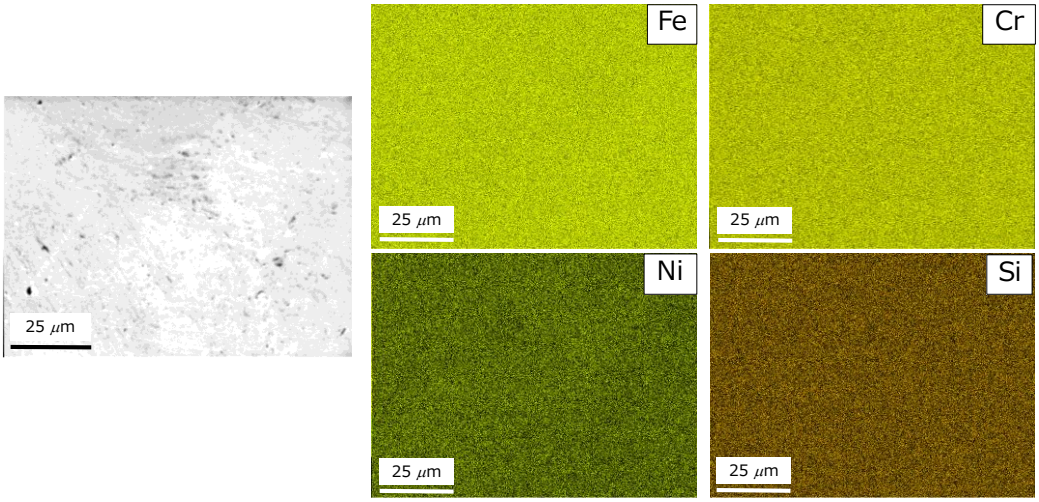


図 4. 3. 試験に用いた SUS316(Si_0.2 wt%)固体試料の表面観察.

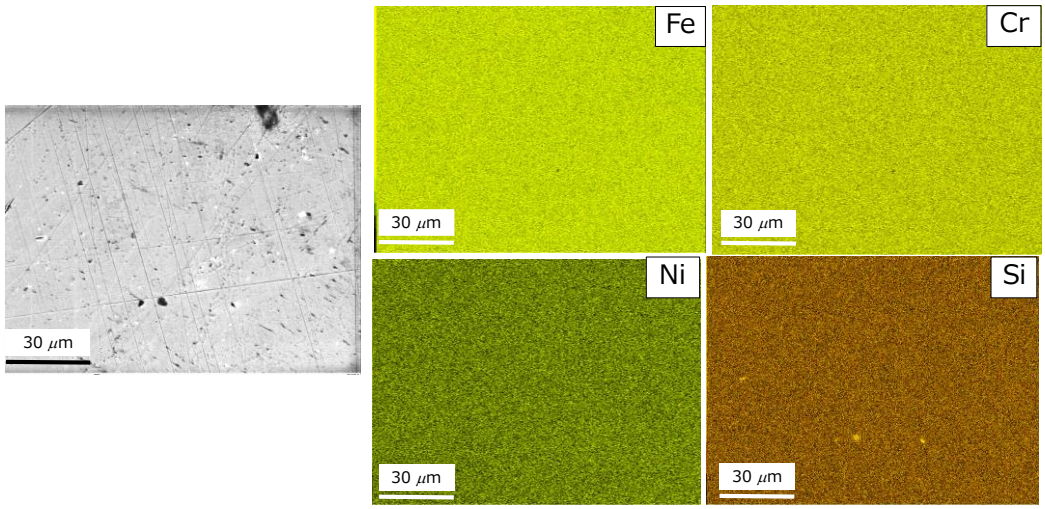


図 4. 4. 試験に用いた SUS316(Si_1.0 wt%)固体試料の表面観察.

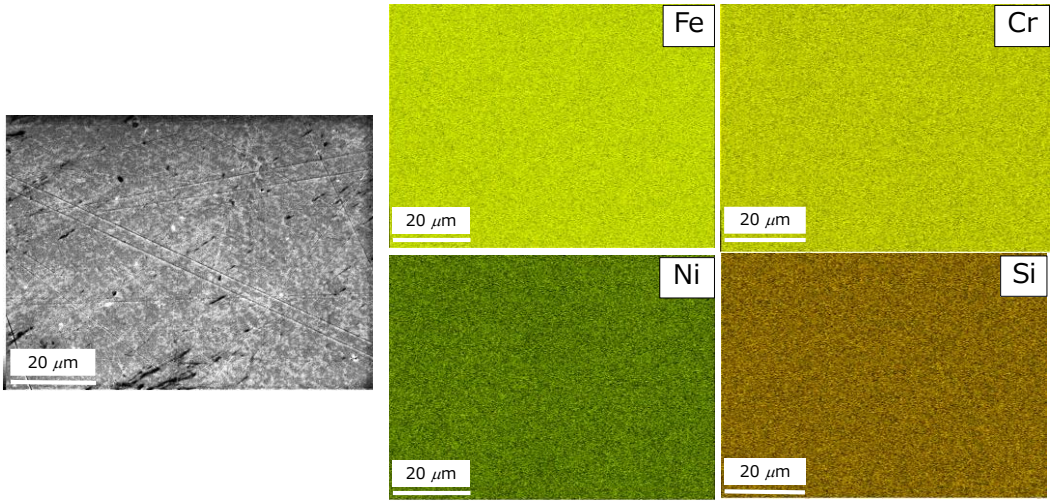


図 4. 5. 試験に用いた SUS316(Si_4.9 wt%)固体試料の表面観察.

いずれの SUS 固体試料の表面においても特定の元素の偏析等は観察されず、純粋な表面であることが確認された。これらの SUS 固体試料を用いて以降の試験を行った。

実験は、2-3 章で用いた装置と同じモトヤマ(株)製のスーパーイメージ炉を用いて実験を行った。それぞれの SUS316 固体表面に、2 章、3 章で用いたのと同じ CsI チャンク(重量：約 0.4 mg)を設置し試験試料とした。実験条件は、純度 99.999%の高純度 Ar 気流下、昇温速度 20 K/min とした。CsI の融点近傍では 1 K/min 程度の昇温速度で試料を加熱し、それぞれの SUS316 固体試料表面で溶融する CsI の外観を、炉の側面に設置された窓を通じて 20 枚/s 程度の撮影速度で撮影した。

4.2.2　SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面での静滴法試験

図 4. 6 に SUS316(Si_0.2 wt%)の固体表面で溶融する CsI の外観を示す。溶融の様子は左から右に時系列で示されている。

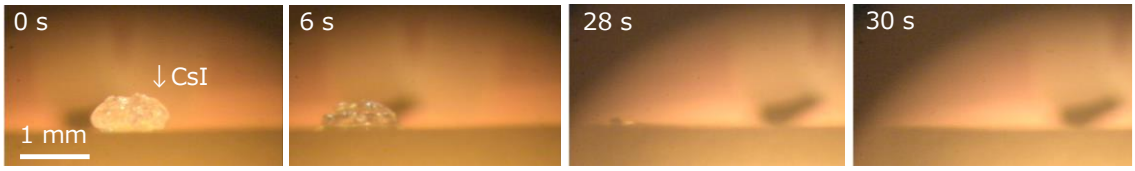


図 4. 6. SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面で溶融する CsI の外観.

CsI は、融点近傍で溶融挙動を示し、溶融開始から 30 秒で SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面に濡れ広がった。液体 CsI の SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面に対する接触角は、ほぼ 0°と測定された。この挙動は、2 章でまとめた酸化マグネシウム(MgO)以外の酸化物固体表面における液体セシウムハライドの濡れ挙動と同様の現象であると思われる。静滴法試験後の SUS316(Si_0.2 wt%)と、試験前の SUS316(Si_0.2 wt%)の外観の比較を図 4. 7 に示す。

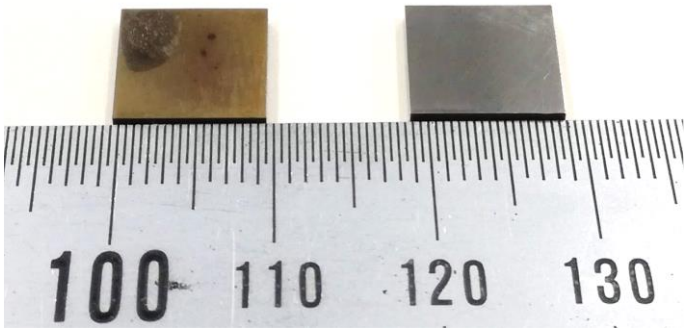


図 4. 7. SUS316(Si_0.2 wt%)_CsI 系の静滴法試験後試料と試験前試料の外観の比較.
（左）静滴法試験後の固体試料,（右）静滴法試験前の固体試料.

純度 99.999%の Ar ガス雰囲気で試験を行ったが、静滴法試験後の固体試料は、静滴法試験前の固体試料の外観と比較して黒ずんでいることが分かる。これは試験中に固体試料の表面が酸化したためと考えられる。2 章でも考察をしたが、液体 CsI のような溶融塩は非常に強い還元剤として作用すること[4-9]が報告されている。SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面で液体 CsI が極めて良好に濡れ広がったメカニズムとして、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面で、昇温中に酸化膜が形成された後に、CsI が融点で溶融し、液体 CsI が SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面に形成された酸化膜を還元することを駆動力として、良好な濡れが生じたと考察された。実際に液体 CsI が濡れ広がった箇所は、液体 CsI が接触していない箇所と比較して金属光沢が残っていることが図 4.7 でも確認できる。静滴法試験後の SUS316(Si_0.2

wt%)固体表面における Cs の性状を調査することを目的に、SEM/EDX を用いて表面観察、および元素マッピングを行った。結果を図 4. 8 に示す。

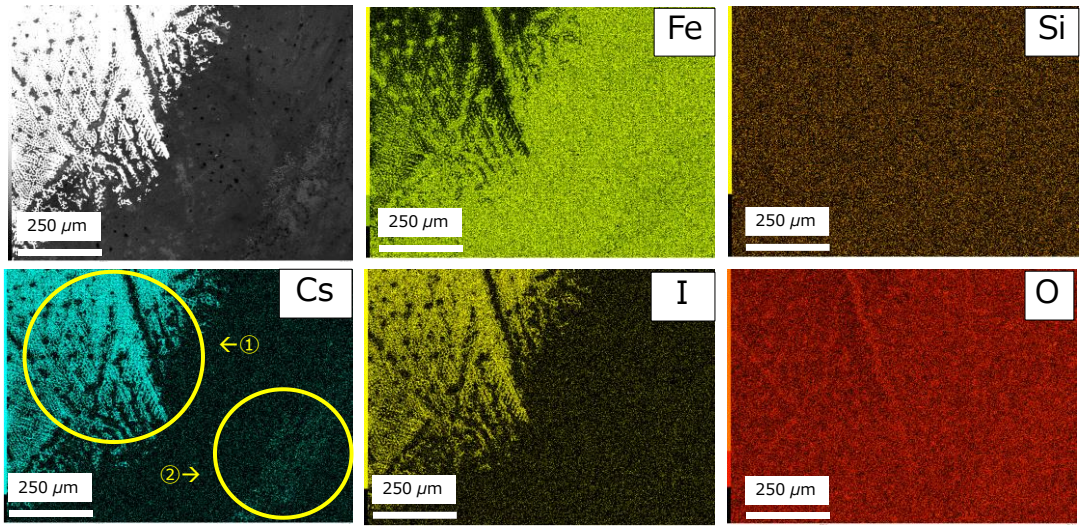


図 4. 8. CsI_SUS316(Si_0.2 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_1.

SEM/EDX 分析より溶融した CsI は広範囲に濡れ広がっていたことが確認された。Cs は EDX マッピングより図 4. 8 中の①の箇所では、I と同じ位置で検出されたことから、CsI として存在していることが示唆された。また Cs は、I が検出されていない図 4. 8 中の②の領域でも検出された。図 4. 8 中の①と②における Cs と I の性状を、SEM/EDX を用いて、更に詳しく調べた結果を図 4. 9 以降に示す。

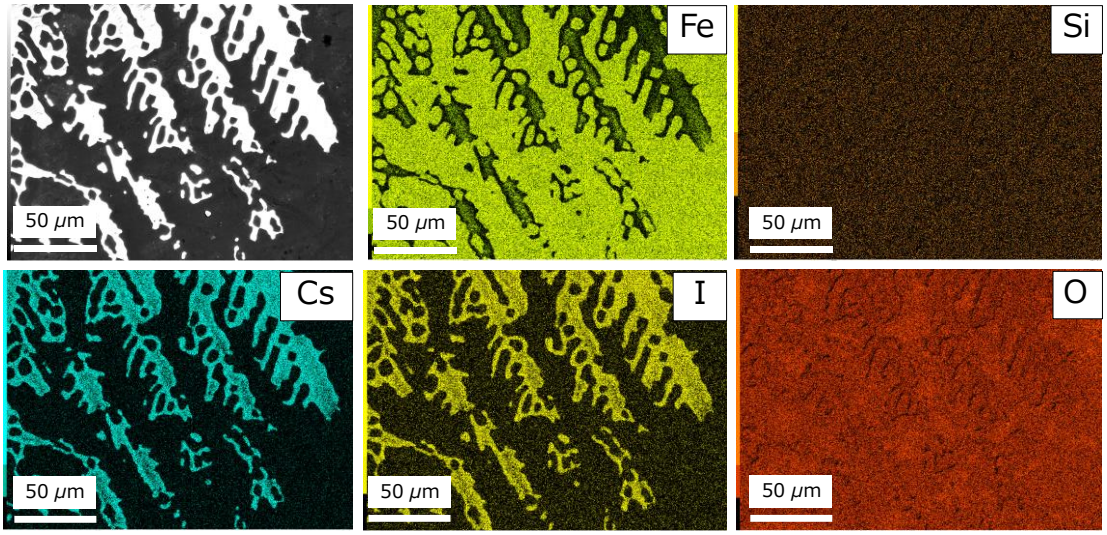


図 4. 9. CsI_SUS316(Si_0.2 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_2.
(図 4. 8 中の領域①.)

図 4. 9 に図 4. 8 中の領域①を拡大して観察した結果を示す。SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面で液体 CsI は、筋状に濡れ広がっていた様子が確認された。また、O のマッピングから、O は Cs と I が検出された領域では検出される強度が他の領域と比較して低かった。この結果は、液体 CsI が酸化した SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面を還元することを駆動力として濡れ広がった可能性があるという先の考察とも通ずると考える。なお、Cs と I は液体 CsI が SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面で濡れ広がったことによる Si の表面への局所的な偏析は確認できなかった。

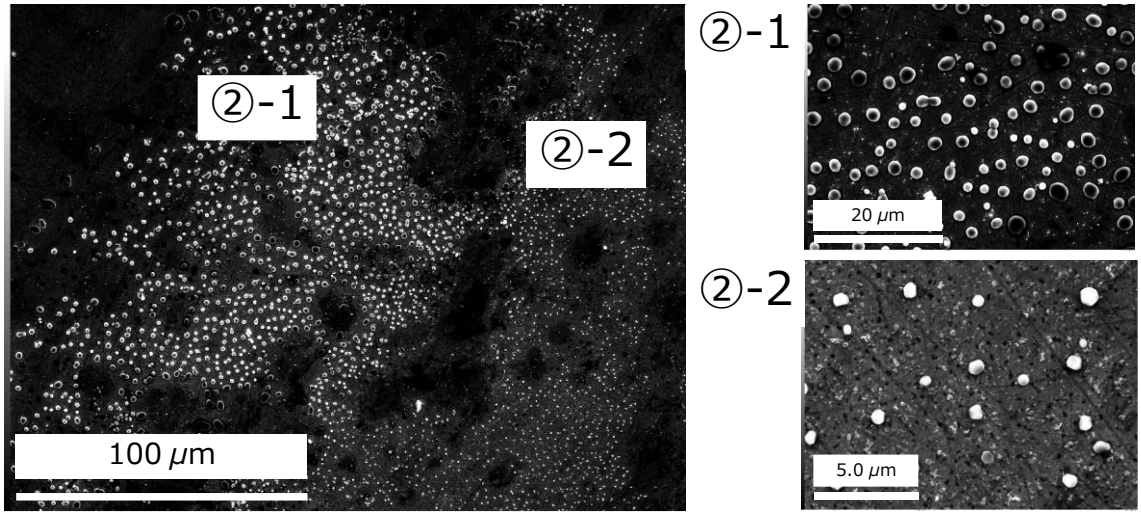


図 4. 10. CsI_SUS316(Si_0.2 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_3.
(図 4. 8 中の領域②.)

図 4. 10 に図 4. 8 中の領域②で Cs が観察された箇所を拡大して観察した SEM 観察像を示す。SEM 観察像より、静滴法試験後の SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面には、図 4. 8 中の領域②において、図 4. 10 中の②-1 に示す数マイクロメートル程度の粒状粒子と、数百ナノメートル程度の粒状粒子の二種類の性状で、Cs を含む粒子が存在していることが確認された。また、CsI と SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面が著しく反応した痕跡は確認できなかった。図 4. 10 中で観察された②-1 と②-2 の粒子をさらに詳しく調べることを目的に、図 4. 10 中の②-1 で観察された代表的な粒子に対して SEM/EDX 観察と点分析を、図 4. 10 中の②-2 で観察された粒子を対象に点分析を行った。結果を図 4. 11-13 にそれぞれ示す。

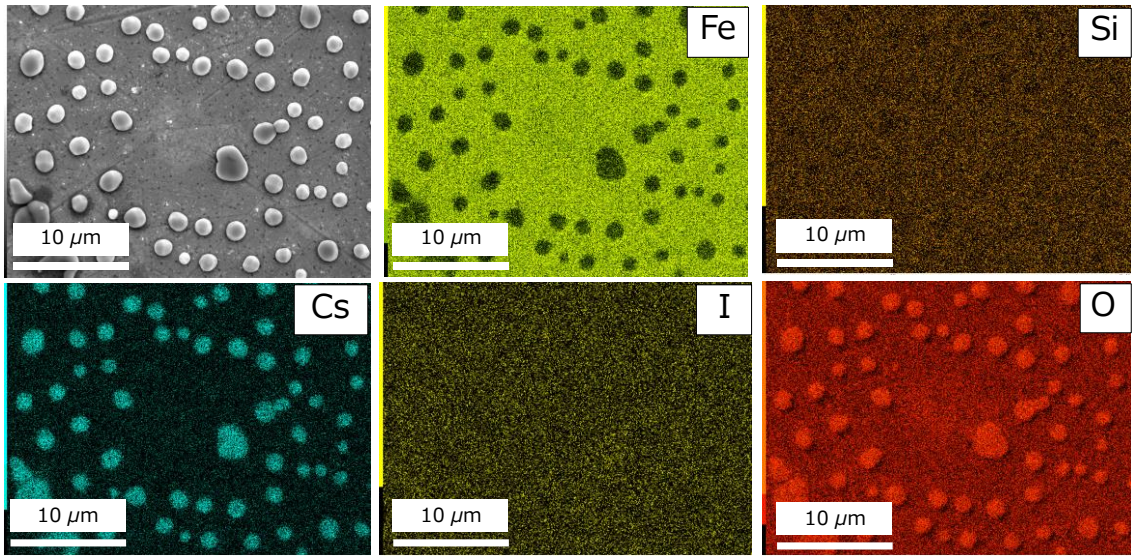
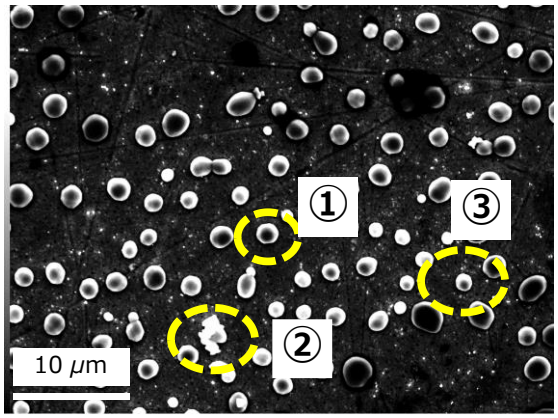


図 4. 11. CsI_SUS316(Si_0.2 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_4.
(図 4. 10 中の領域②-1.)

図 4. 11 に図 4. 10 中の領域②-1 で観察された数マイクロメートルオーダーの粒状粒子を対象に SEM/EDX 観察を行った結果を示す。EDX による元素マッピングの結果、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面に付着していた粒子からは、Cs と O が顕著に検出された。一方で、これらの粒子からは I は検出されなかった。このことは、過酷事故時に CsI として放出された Cs と I が原子炉構造材である SUS316 表面に付着した際には、I のみが放出され、Cs は Cs 酸化物として構造材に CsI の融点(900 K)近傍においては付着し続ける可能性を示唆していると考えられる。このことは、Cs と I がそれらの移行挙動によっては別々に放出されることを意味する。本知見は、ソースターム評価における各 FPs 元素の移行挙動を正確に評価する際には、特に重要な知見となりうると考える。

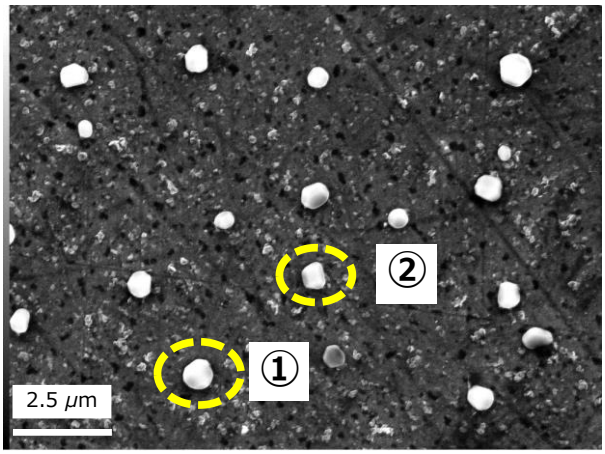


	①	②	③	母相
Fe	18.3	10.1	18.3	67.3
Cr	13.4	13.6	13.4	17.2
Ni	3.0	1.7	3.0	12.9
Si	0.1	0.1	0.1	0.4
Cs	43.8	54.0	43.8	0
I	5.5	6.3	5.5	0
O	16.0	14.1	16.0	2.0

単位：wt%

図 4. 12. CsI_SUS316(Si_0.2 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_5.
(図 4. 10 中の領域②-1 における点分析.)

図 4. 12 に、図 4. 10 中の領域②-1 の粒子を対象に点分析を行った結果を示す。対象とした 3 点からは、いずれも Cs と O が顕著に検出された。I は微量に検出されたが、これは EDX で Cs の検出に用いた La ピークと、I の Lb ピークが近いため、I のピークが Cs のピークと重複して検出されたためと考えられる。また SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面に付着していた粒子からは Cr と Fe も検出された。参考文献[4-5]では、SUS 表面に形成された Cr_2O_3 の酸化被膜が、Cs-Cr-O 化合物の生成に寄与する可能性を考察している。Cr が母相で検出された割合と比較して Cs 粒子中では相対的に多く検出された結果は、報告されている知見とよく一致する。



	①	②	母相
Fe	37.2	46.3	67.3
Cr	16.4	16.4	17.2
Ni	6.0	7.9	12.9
Si	0.2	0.2	0.4
Cs	23.8	16.7	0
I	2.8	1.9	0
O	13.5	10.6	2.0

単位：wt%

図 4. 13. CsI_SUS316(Si_0.2 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_6.
(図 4. 10 中の領域②-2 における点分析.)

図 4. 13 に、図 4. 10 中の領域②-2 の粒子を対象に点分析を行った結果を示す。点分析の結果から、領域②-2 の粒状粒子からは Cs、O、Fe、Cr が顕著に検出された。この結果は、図 4. 12 に示した図 4. 10 中の領域②-1 の粒子を対象とした点分析の結果と同様の結果である。図 4. 13 中の粒状粒子は、図 4. 10 中の領域②-1 で観察された粒子と比較して、粒径が 10 倍程度小さいにも関わらず、粒子の組成に大きな違いがないことが明らかとなった。今後、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面で形成することが確認された Cs 酸化物と Cs-Fe-Cr-O 化合物の生成プロセスの検討、粒子を対象とした透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)観察や ICP-MS（ICP-Mass Spectrometry: ICP 質量分析）で組成を明らかにすることが、過酷事故時に燃料から放出されて、原子炉構造材に付着した Cs の炉内における性状把握のためにも必要であると考える。

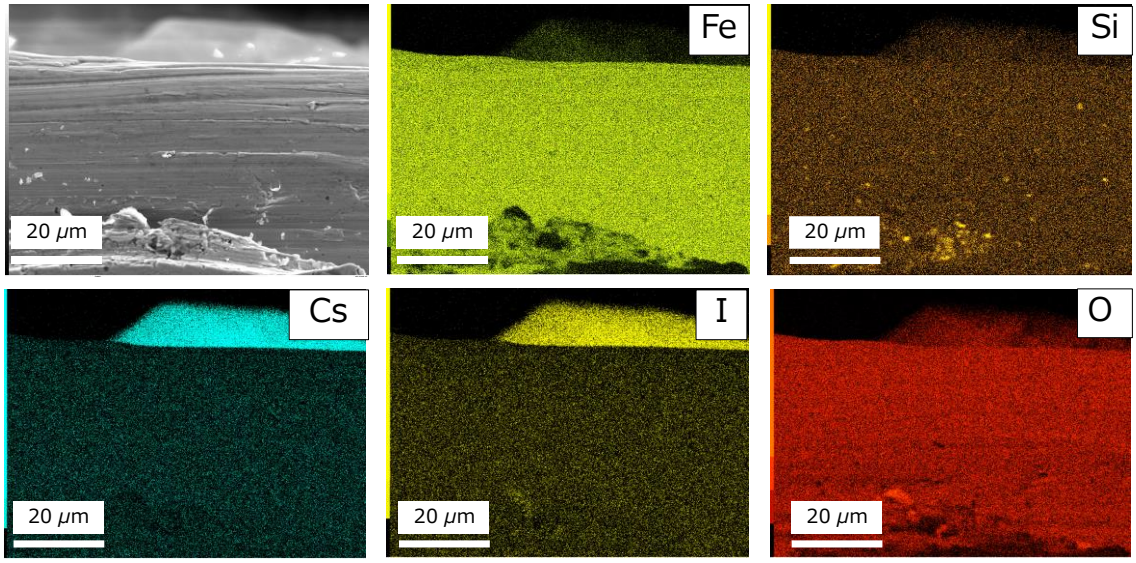


図 4. 14. CsI_SUS316(Si_0.2 wt%)系における静滴法試験後の断面観察.

図 4. 14 に CsI_SUS316(Si_0.2 wt%)系の静滴法試験後試料において、液体 CsI が濡れ広がった箇所を切断し、SEM/EDX を用いて断面観察を行った結果を示す。断面観察の結果から、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面には、確かに Cs と I が付着している様子が観察された。また Cs、I が観察された SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面には O と微量の Si、Fe が併せて検出された。このことは液体 CsI が SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面で濡れ広がる過程で、SUS316(Si_0.2 wt%)表面近傍の O や Si、母相である Fe を取り込みながら濡れ広がったことを示唆していると考える。

4.2.3　SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面での静滴法試験

SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面における液体 CsI の静滴法試験を行った。実験の条件は、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面で静滴法試験を行った際と同じとした。結果を図 4. 15 に示す。溶融の様子は左から右に時系列で示されている。

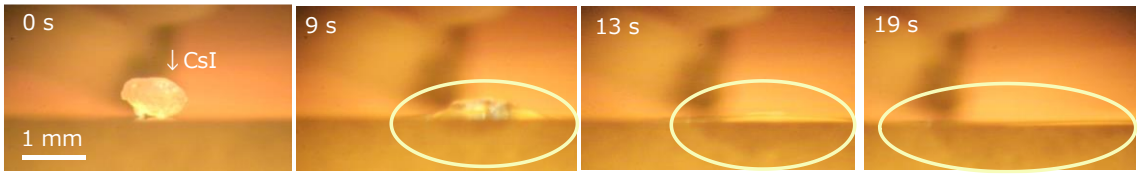


図 4. 15. SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面で溶融する CsI の外観.

融点に達した CsI は融点付近で溶融挙動を示し、20 秒で SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面に濡れ広がった。完全に溶融した液体 CsI は、SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面に対する接触角がほぼ 0° と測定されるほどの極めて良好な濡れ挙動を示した。この挙動は、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面における液体 CsI の挙動と同様であると考えられる。また 2 章と 3 章で検証した MgO 単結晶以外の酸化物固体表面における液体セシウムハライドの濡れ挙動とも極めて近しい。また、溶融した CsI の一部が SUS316(Si_1.0 wt%)固体内部に浸透していくような様子が、試料の側面で併せて観察された。

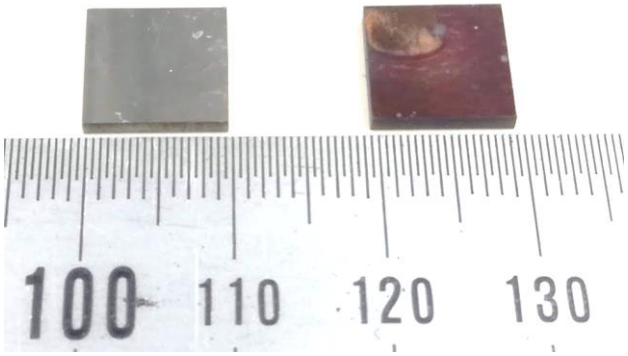


図 4. 16. SUS316(Si_1.0 wt%)_CsI 系の静滴法試験後試料と試験前試料の外観の比較.
（左）静滴法試験前の固体試料,（右）静滴法試験後の固体試料.

図 4. 16 に静滴法試験前後での SUS316(Si_1.0 wt%)固体試料の外観比較を示す。試験後試料は全体的に黒ずみがかっており試験中に酸化が生じた可能性が示唆された。本試験でも 99.999%の超高純度 Ar ガスを用いて実験を行ったのに加えて、電気炉内の残存酸素を取り除くことを目的に、大きさ 2 mm 程度のチャンク状 Ti を数グラム設置して試験を行ったが、SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面の酸化を防ぐことはできなかった。SUS316(Si_0.2wt%)

と SUS316(Si_1.0 wt%)の固体表面における CsI の静滴法試験から SUS316(Si_0.2wt%-1.0 wt%)固体表面は CsI の融点である 900 K 程度の温度においても、その表面は非常に酸化が生じやすいことが明らかとなった。このことは、過酷事故時の高温かつ高温水蒸気に晒された際には、SUS316 を用いている原子炉構造材の表面には酸化膜が形成されている可能性を示唆していると考えられた。

また、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面での CsI の静滴法試験の際と同じく液体 CsI が濡れ広がった箇所には、液体 CsI が濡れ広がっていない領域と比較して金属光沢が残っている様子が観察された。4.2.1 での考察と同じであるが、液体 CsI の還元作用により試験中に酸化が生じた SUS316(Si_1.0 wt%)の固体表面のうち液体 CsI が濡れ広がった一部は還元されたと考えられる。

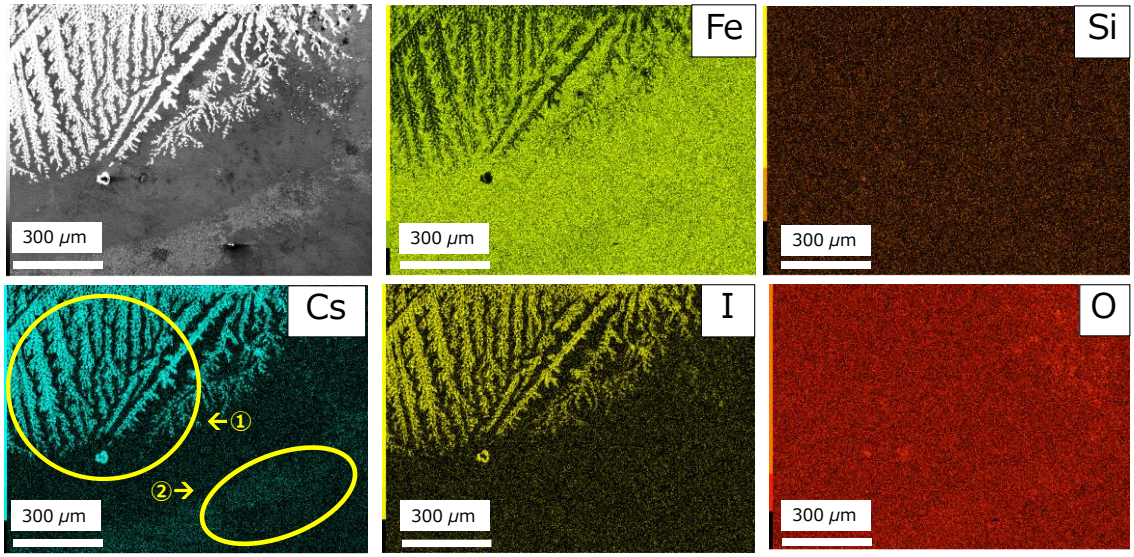


図 4. 17. CsI_SUS316(Si_1.0 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_1.

SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面で液体 CsI が濡れ広がった箇所の SEM 観察像と EDX による元素マッピングの結果を図 4. 17 に示す。Cs と I が EDX マッピングで同じ位置に検出された領域は液体 CsI が濡れ広がった箇所と思われる。SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面と比較して、直線的な凝固の仕方をしている点が特徴的である。液体 CsI の濡れ広がりと凝固した際の性状には、SUS316 中に含まれる Si の量や SUS316 表面の酸化膜などが影響していると考えるが、現時点でそのメカニズムは分かっていない。SUS316 表面に付着しうる Cs の量を正確に見積もるためにも、今後詳しい調査が必要な点であると考えられる。SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面での Cs は、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面と同様に、Cs と I が同じ箇所に検出される領域のほかに、図 4. 17 中の②に示す Cs のみが相対的に強い強度で検出される領域が確認された。また、O が強い強度で検出される箇所では Cs と I も同じ箇所で検出された。図 4. 17 中の①と②を、それぞれ高倍率で観察をした結果を図 4. 18 か

ら図 4. 20 に示す。

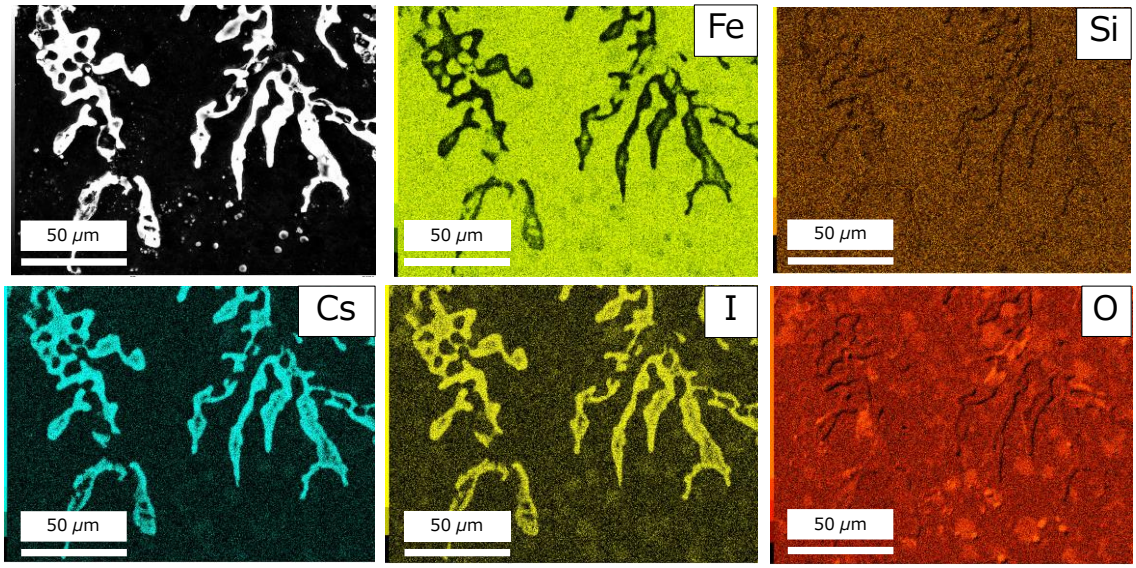


図 4. 18. CsI_SUS316(Si_1.0 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_2.
(図 4. 17 中の領域①.)

図 4. 17 中の領域①を拡大し観察したところ、確かに Cs と I が同じ位置に検出された。一方で、SUS316(Si_0.2 wt%)と同様に、Cs と I が強い強度で検出される箇所では、O が検出された強度が相対的に低かった。液体 CsI と SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面が接触するか否かで、SUS316(Si_1.0 wt%)表面の酸化の程度が異なる可能性が示唆された。また O が所々に偏析していることが EDX のマッピングから明らかとなった。O の偏析は SUS316(Si_0.2 wt%)での液体 CsI の静滴法試験後試料の固体表面では検出されなかった事象である。更に、O が偏在している箇所には I も同様に検出されていることが分かる。またこの箇所には微量の Cs も検出されていることが確認できる。この現象は、SUS316 固体表面に形成される酸化膜や、酸化の状態によっては、I は放出されることなく、SUS316 固体表面に吸着された状態で CsI の融点(900 K)程度までなら存在するという全く新しい知見であると考える。今後 SUS316 固体表面に、Cs や I といった揮発性 FPs が吸着された際の化学種の同定に本知見が役立てられることを期待する。なお、液体 CsI が濡れ広がった箇所でも Si の SUS316(Si_1.0 wt%)表面への局所的な偏析は確認できなかった。

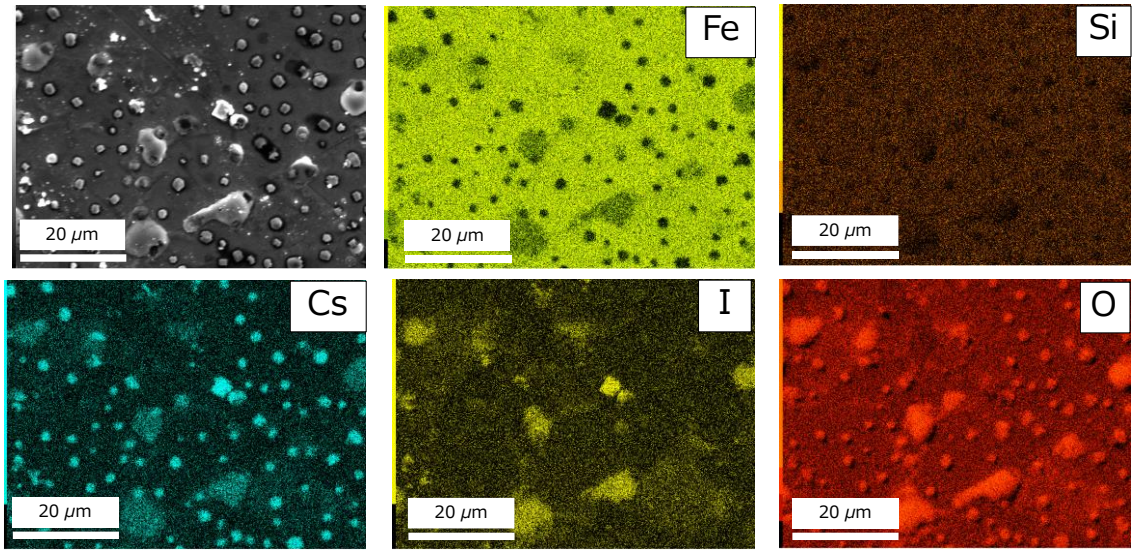
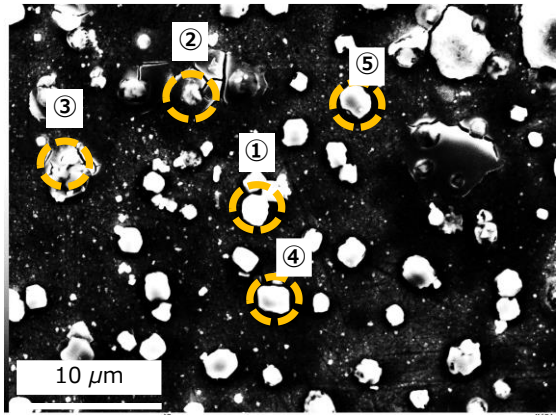


図 4. 19. CsI_SUS316(Si_1.0 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_3.
(図 4. 17 中の領域②.)

図 4. 19 に図 4. 17 中の領域②を高倍率で観察した結果を示す。SEM 観察像からは SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面における CsI の静滴法試験を行った際と同様に、粒径が数百ナノメートルオーダーの粒状の粒子が観察された。これと併せて、粒径が 10 μm 程度の付着物が観察された。EDX マッピングをみてみると、SEM 観察像で確認された二種類の付着物にはいずれも Cs が含まれていることが確認された。また数百ナノメートルオーダーの粒状の粒子には Cs と O が同じ位置で検出されていることがみてとれる。この粒状の粒子に関しては、図 4. 10 に示した SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面で観察された粒子と同様のものであると考えられる。一方で、粒径が 10 μm 程度の付着物に関しては、Cs と I と O が同じ個所で検出された。この結果は、CsI が付着した SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面には、Cs-I-O 系の化合物が形成している可能性を示唆していると考えられる。I が CsI の融点である 900 K 程度の温度であれば SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面に、Cs-I-O 系の化合物として存在する可能性があることは、これまでにも報告がなく、この知見に関する新規性は極めて高い。



	①	②	③	④	⑤	母相
Fe	8.0	35.0	15.7	6.8	11.7	62.6
Cr	12.0	15.1	5.5	11.5	11.8	17.0
Ni	1.3	6.0	2.1	0.8	1.7	9.6
Si	0.1	0.5	0.3	0.1	0.2	0.9
Cs	53.0	8.9	31.8	54.7	50.1	-
I	4.9	7.7	35.3	5.6	4.7	-
O	21.0	26.3	9.1	20.4	20.0	8.7

単位：wt%

図 4. 20. CsI_SUS316(Si_1.0 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_4.
(図 4. 17 中の領域②における点分析の結果.)

図 4. 20 に、図 4. 17 中の領域②における代表的な箇所を対象に点分析を行った結果を示す。4 点を対象に点分析を行ったが、いずれの点においても Cs、O が顕著に検出された。また SUS316(Si_0.2 wt%)表面での CsI の静滴法試験後試料の表面観察と同様に、Cr が SUS316(Si_1.0 wt%)の母相中の割合を考えた際には、粒状の粒子では相対的に多く検出された。図 4. 20 中の①②④⑤と形状の異なる③に関しては、I が多く検出された。このことは、図 4. 19 の結果からも考察された SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面において、I が Cs や O と共に EDX マッピングで検出された結果ともよく一致する。

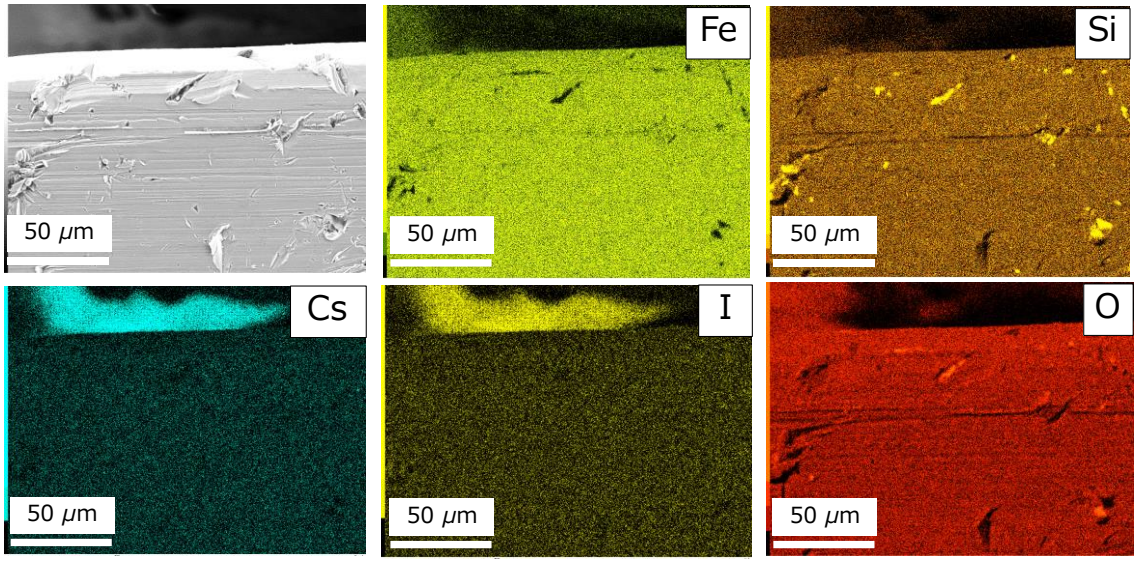


図 4. 21. CsI_SUS316(Si_1.0 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の断面観察.

図 4. 21 に SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面における CsI の静滴法試験後試料の液体 CsI が濡れ広がった箇所を切断し、その断面を SEM/EDX で観察した結果を示す。SEM 観察像と

EDX による元素マッピングから SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面に Cs と I が付着していることが確認できる。また Cs と I が検出された SUS316(Si_1.0 wt%)の固体表面では、O と微量の Fe、Si が併せて検出された。図 4.4 に示す静滴法試験前の SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面の SEM/EDX 観察では、Fe や Si の偏析はないことが確認されていることから、SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面においても液体 CsI は、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面と同様に、固体表面で液体 CsI が濡れ広がる過程で、SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面から Fe や Si、O を取り込んだと考えられる。現在 JAEA の研究者らによって、過酷事故時に放出される Cs の炉心構造材に対する化学吸着挙動のモデリング[4-10]が検討されている。その中にも Cs-Fe-Si-O 化合物の生成が組み込まれている。今後の研究で、Cs-Fe-Si-O 化合物の生成や I_2 ガスの放出、更には Cs-I-O 系化合物の生成と放出プロセスなどが詳しく検証されることで、過酷事故解析モデルの高精度化、ひいては事故を起こした原子炉の線量評価や除染計画に役立てられる基礎的な知見となりうると考える。

4.2.4　SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面での静滴法試験

SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面で液体 CsI の静滴法試験を行った。実験条件は、SUS316(Si_0.2 wt%)、SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面で液体 CsI の静滴法試験を行った際と同じとした。結果を図 4. 22 に示す。CsI の溶融の様子は左から右に時系列で示されている。

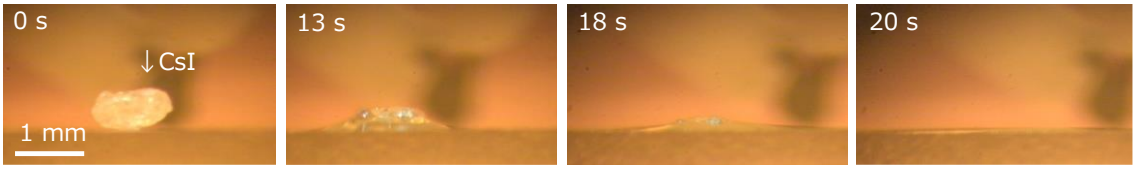


図 4. 22. SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面で溶融する CsI の外観.

SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面で、CsI は融点近傍で溶融挙動を示し、SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面、SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面と同様に接触角が測定できないほど(接触角=0°)極めて良好に濡れ広がった。これらの結果から、液体 CsI は SUS316 中に含まれる Si の濃度には関係なく、SUS316 固体表面に対して極めて良好に濡れ広がることが明らかとなった。静滴法試験前後の SUS316(Si_4.9 wt%)固体試料の外観比較を図 4. 23 に示す。

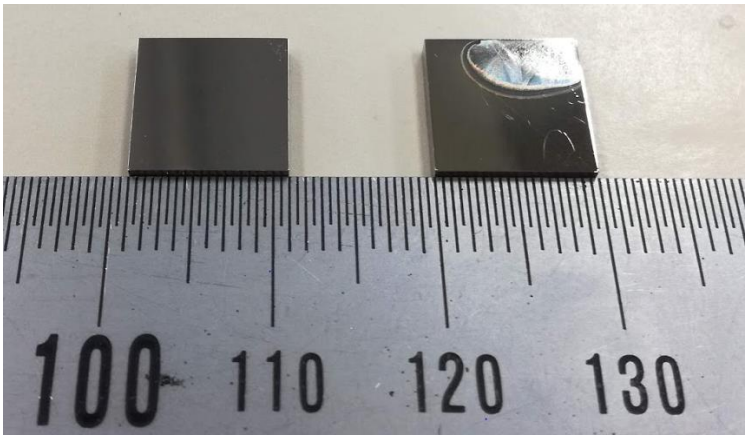


図 4. 23. SUS316(Si_4.9 wt%)_CsI 系の静滴法試験後試料の固体試料の外観.
（左）静滴法試験前の固体試料,（右）静滴法試験後の固体試料.

SUS316(Si_0.2 wt%) と SUS316(Si_1.0 wt%)の試験後試料のと比較して、SUS316(Si_4.9 wt%) の固体表面は、そこまで酸化が生じないことが明らかとなった。SUS316(Si_0.2 wt%)と SUS316(Si_1.0 wt%)と同様に液体 CsI が濡れ広がった箇所には顕著に金属光沢が残っている様子が確認できる。静滴法試験後試料の表面を SUS316(Si_0.2 wt%) と SUS316(Si_1.0 wt%)と同じく SEM/EDX で表面観察した結果を以下に示す。

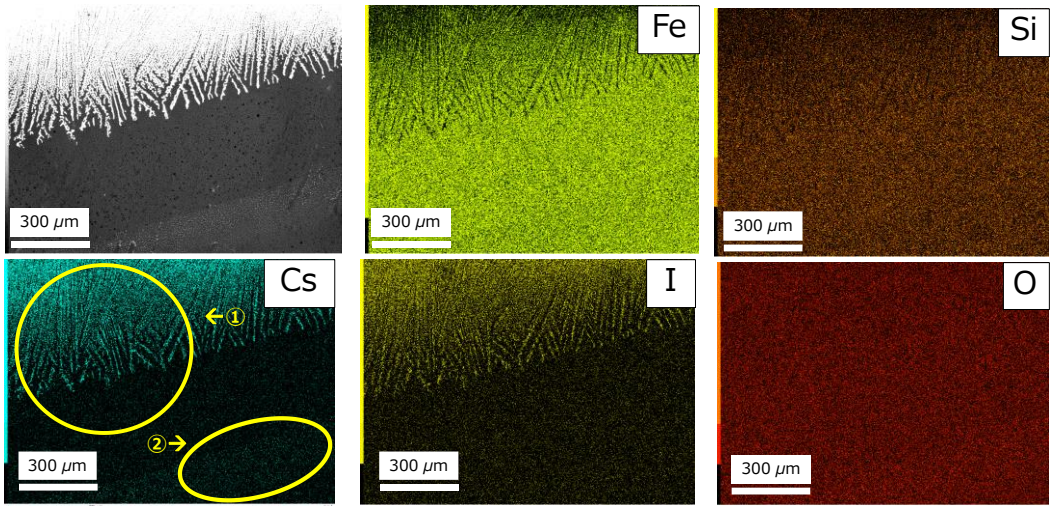


図 4. 24. CsI_SUS316(Si_4.9 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_1.

SUS316(Si_4.9 wt%) 固体表面における液体 CsI の静滴法試験後試料の表面を SEM/EDX 観察した結果を図 4. 24 に示す。SEM 観察像と、EDX のマッピングを見比べると、SUS316(Si_0.2 wt%) と SUS316(Si_1.0 wt%)のそれぞれの固体表面での液体 CsI の静滴法試後試料の表面と同様に、Cs は I と同じ位置で検出されている領域①と Cs のみが検出される領域②の二か所に存在していることが確認された。Cs は領域①で CsI として存在していると考えられる。領域①と②のそれぞれを高倍率で観察した結果を、図 4. 25 から図 4. 27 に示す。

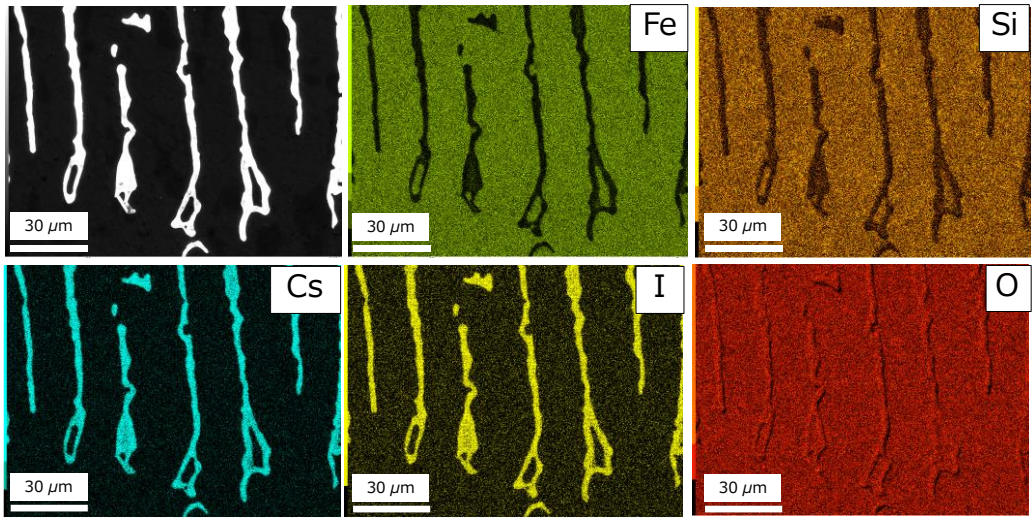


図 4. 25. CsI_SUS316(Si_4.9 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_2.
(図 4. 24 中の領域①.)

図 4.25 に図 4.24 中の領域①を高倍率で観察した結果を示す。EDX によるマッピングか

ら、確かに Cs と I が同じ場所に存在することが確認された。溶融後に凝固したと思われる CsI の性状は、SUS316(Si_0.2 wt%) と SUS316(Si_1.0 wt%)と SUS316 中に含まれる Si の量が多くなるにつれて直線的に濡れ広がることが明らかとなった。このことから、液体 CsI の濡れ広がり方、つまりは SUS316 固体表面への付着挙動は、SUS316 中に含まれる Si の量に影響される可能性が示唆された。O は EDX マッピング中で直線的に検出されない箇所が確認されたが、これは、Cs と I が検出された箇所と一致する。この結果は、SUS316(Si_0.2 wt%) と SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面での液体 CsI の静滴法試験後試料の表面観察の結果と同じ傾向であると考える。液体 CsI が濡れ広がった箇所で生じる SUS316 固体表面の部分的な還元は、Cs や I の放出挙動に何らかの影響を与えていると考えられるが、その詳細な評価は今後の研究課題となりえる。

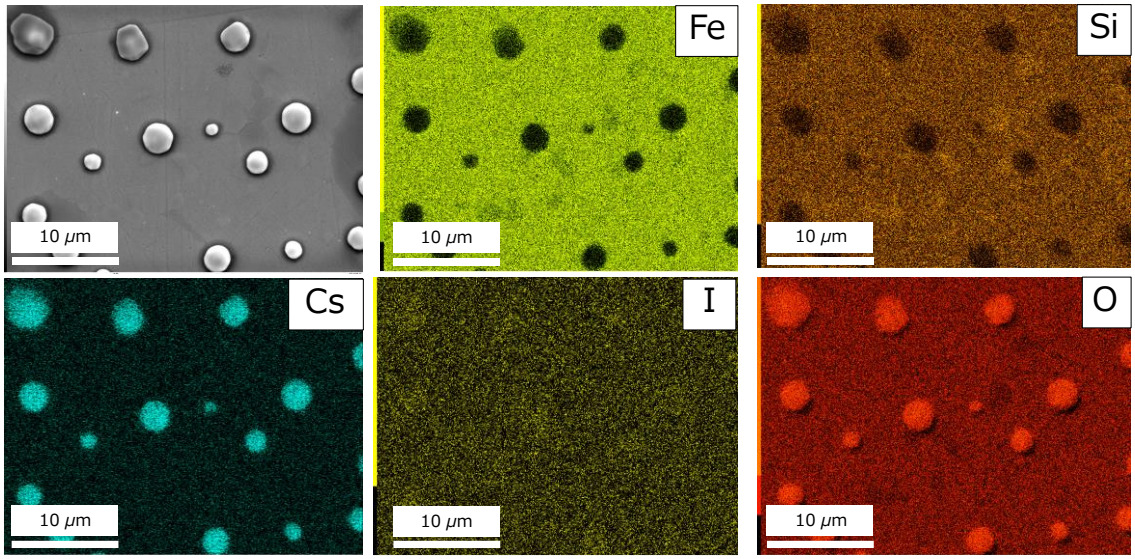
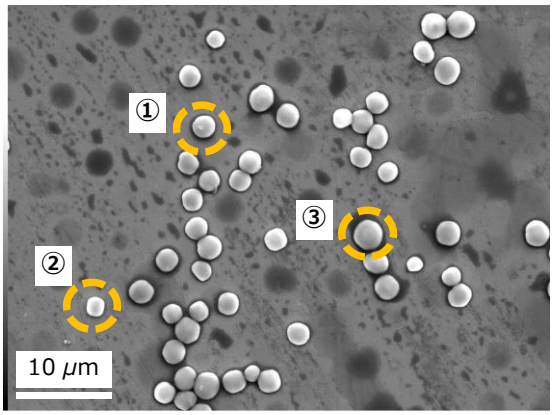


図 4. 26. CsI_SUS316(Si_4.9 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_3.
(図 4. 24 中の領域②.)

図 4.26 に図 4.24 中の領域②を詳しく観察した結果を示す。SEM 観察像から粒径が数百ナノメートルから 5.0 マイクロメートル程度の球状の粒子が SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面に付着している様子が観察された。この状態は、数百ナノメートルの粒状粒子と数マイクロメートル程度の粒状粒子がそれぞれ別の領域で観察された SUS316(Si_0.2 wt%)固体表面と、10 マイクロメートル程度の様々な形状の粒子が付着していた SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面とは異なる。EDX マッピングでは Cs と O が SEM 観察像中の球状粒子と同じ位置に検出されていることから、Cs は Cs_2O といった酸化物として SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面に付着している可能性が示唆されたと考える。CsI が付着し、溶融した SUS316 固体表面では、Cs が酸化物として存在するという結果は、SUS316(Si_0.2 wt%)と SUS316(Si_1..0 wt%)における液体 CsI の静滴法試験の結果と同じである。現在、過酷事故時における I の放出移行

挙動が精力的に研究されてきている[4-11, 12, 13]。Si 濃度が相対的に高い SUS316 固体表面では、Cs と I が CsI として付着し溶融した際に、Cs のみが酸化物として存在するという知見は、I の移行挙動の詳細な把握にも貢献すると考えられる。



	①	②	③	母相
Fe	8.2	11.0	7.0	63.8
Cr	12.8	13.7	12.5	16.8
Ni	1.5	2.1	1.0	13.1
Si	0.7	0.9	0.3	5.0
Cs	52.9	50.0	55.0	-
I	4.6	4.2	4.5	-
O	19.5	18.1	20.0	1.0

単位：wt%

図 4. 27. CsI_SUS316(Si_4.9 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の表面観察_4.
(図 4. 24 中の領域②における点分析箇所と点分析の結果.)

図 4. 27 に、図 4. 24 中の領域②で観察された粒状粒子を対象に点分析を行った結果を示す。図 4. 27 中の①-③に示す 3 点で点分析を行ったところ、いずれの点においても Cs が最も多く検出された。また O も母相と比較して多く含まれていることが明らかとなった。SUS316(Si_0.2 wt%)、SUS316(Si_1.0 wt%)と同様に、母相と比較して粒状粒子内には、Cr を多く含有していることが明らかとなった。

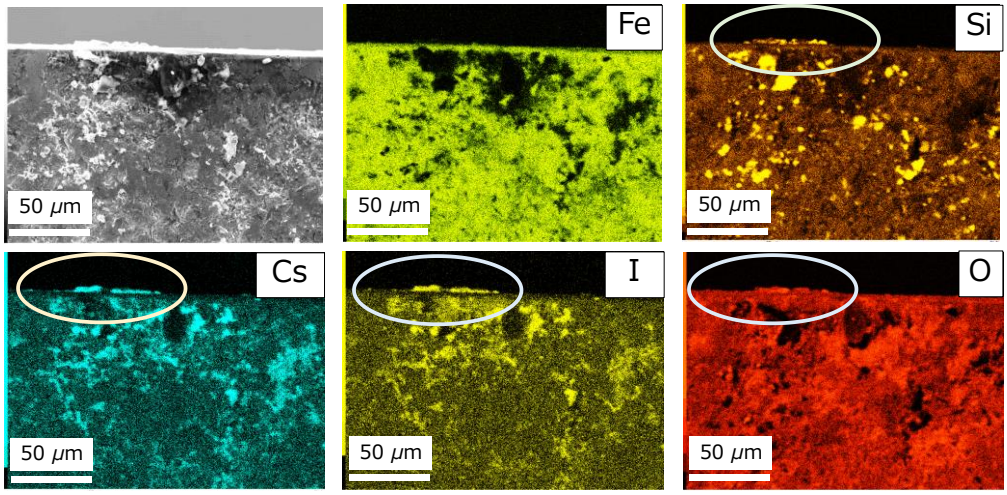


図 4. 28. CsI_SUS316(Si_4.9 wt%)系における静滴法試験後の固体試料の断面観察.

図 4. 28 に SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面における液体 CsI の静滴法試験を行った試料の

液体 CsI が濡れ広がった箇所を切断し、断面観察した結果を示す。SEM 観察像と EDX によるマッピングから SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面には Cs と I が付着している様子が確認できる。また、SUS316(Si_4.9 wt%)固体表面で Cs と I が検出された場所と同じ箇所で O と Si が併せて存在していることが明らかとなった。同様の現象は、SUS316(Si_0.2 wt%)と SUS316(Si_1.0 wt%)固体表面における液体 CsI の静滴法試験後試料の断面観察においても確認されたが、Si と O が CsI に溶け込んでいる様子は、SUS316(Si_4.9 wt%)試料の断面観察で最も顕著に観察された。

4.3　結言

本章では、過酷事故時に燃料から放出された CsI が原子炉構造材として用いられている SUS316 固体表面に付着した際の挙動に注目した。試験の結果、液体 CsI は SUS316 固体中に含まれる Si の量には影響されることなく、SUS316 固体表面で極めて良好に濡れ広がることが明らかとなった。一方で、SUS316 中に含まれる Si 濃度によって、SUS316 表面に液体 CsI が濡れ広がった後に、SUS316 固体表面に吸着される Cs の性状に違いがみられた。表 4.1 に試験に用いた種々の SUS316 固体表面における Cs と I の性状をまとめる。

表 4.1. 種々の SUS316 固体表面における液体 CsI の静滴法試験後の Cs、I の性状.

<table>
<tr><th>SUS 固体試料の種類</th><th>Cs の性状</th><th>I の性状</th></tr>
<tr><td rowspan="2">SUS316(Si_0.2 wt%)</td><td colspan="2">➢ 液体 CsI が濡れ広がった箇所に関しては概ね CsI として存在する。
➢ 濡れ広がった CsI にはO、Fe、Si が取り込まれて Cs-I-O-Fe-Si 化合物を形成している可能性がある。</td></tr>
<tr><td>➢ 数マイクロメートル程度の粒状粒子→Cs 酸化物、もしくは Cs-Fe-Cr-O 化合物として存在する可能性がある。
➢ 数百ナノメートル程度の粒状粒子→ Cs 酸化物、もしくは Cs-Fe-Cr-O 化合物として存在する可能性がある。</td><td>—</td></tr>
<tr><td rowspan="2">SUS316(Si_1.0 wt%)</td><td colspan="2">➢ 液体 CsI が濡れ広がった箇所に関しては概ね CsI として存在する。
➢ 濡れ広がった CsI にはO、Fe、Si が取り込まれることで Cs-I-O-Fe-Si 化合物を形成している可能性がある。
➢ 粒径が 10 μm 程度の付着物→Cs-I-O 化合物、Cs-Fe-Cr-I-O 化合物として存在する可能性がある。</td></tr>
<tr><td>➢ 数百ナノメートル程度の粒状粒子→ Cs 酸化物、もしくは Cs-Fe-Cr-O 化合物として存在する可能性がある。</td><td>微量の I は Cs を含む粒状粒子内に存在する可能性がある。</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

<table>
<tr><td rowspan="2">SUS316(Si_4.9 wt%)</td><td colspan="2">➢ 液体 CsI が濡れ広がった箇所に関しては概ね CsI として存在する。
➢ 濡れ広がった CsI にはO、Fe、Si が取り込まれて Cs-I-O-Fe-Si 化合物を形成している可能性がある。</td></tr>
<tr><td>➢ 数マイクロメートル程度の粒状粒子→ Cs 酸化物、もしくは Cs-Fe-Cr-O 化合物として存在する可能性がある。</td><td>—</td></tr>
</table>

このように、SUS316 固体表面においては、表面に形成された酸化膜の状態や、Si が含有率の微妙な違いが、Cs や I の付着、もしくは放出される Cs や I の化学種に大きく影響することが明らかとなった。本章の成果は、原子炉構造材として用いられる SUS316 表面の性状が、炉内における Cs や I の移行、沈着挙動だけでなく、ソースタームをより詳しく評価する際には重要となる可能性が示唆された点にあると考える。SUS316 固体表面で生成する Cs、I と Fe、Cr、Si、O との化合物に関しては今後、熱力学平衡計算を用いた生成する可能性のある化学種の予測や、静滴法試験後試料表面の更に詳しい分析が必要になると考える。

4.4 参考文献

[4-1] R. Viswanathan, "Fuel clad chemical interactions in fast reactor MOX fuels", *J. Nucl. Mater.*, vol. 444, no. 1–3, pp. 101–111, 2014.

[4-2] K. Sasaki, T. Tanigaki, M. Matsuyama, K. Fukumoto, M. Uno, "Cesium corrosion process in Fe - Cr steel", *J. Nucl. Mater.*, vol. 441, no. 1–3, pp. 315–323, 2013.

[4-3] G. C. Allen, B. R. Bowsher, S. Dickinson, G. M. Fotios, A. L. Nichols, "Surface studies of the interaction of cesium hydroxide vapor with 304 stainless steel", *Oxid. Met.,* vol. 28, no. 1–2, pp. 33-59, 1987.

[4-4] K. Moriyama, H. Furuya, "Thermochemical prediction of chemical form distributions of fission products in LWR oxide fuels irradiated to high burnup", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 9, pp. 900–908, 1997.

[4-5] M, Osaka, S, Miwa, K, Nakajima, F. G. D. Lemma, C. Suzuki, N. Miyahara, M. Kobata, T. Okane, E. Suzuki, "Results and progress of fundamental research on fission product chemistry - Progress report in 2015 -", *JAEA-Review*, DOI:10.11484/jaea-review-2016-026, 2016.

[4-6] F. G. D. Lemma, K. Nakajima, S. Yamashita, M. Osaka, "Experimental investigation of the influence of Mo contained in stainless steel on Cs chemisorption behavior", *J. Nucl. Mater.,* vol. 484, pp. 174–182, 2017.

[4-7] S. Suzuki, K. Takanori, K. Kumagai, S. Ooki, T. Fukuda, H. Yamashita, T. Futami, "Evaluation of SCC morphology on L-grade stainless steels in BWRs", *J. High Press. Inst. Jpn.*, vol. 42, no. 4, pp. 188–198, 2004.

[4-8] JCPDS Card No. 00-018-646 (Fe-Ni), 00-027-1402 (Si).

[4-9] R. Suzuki, K. Ono, "Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten $CaCl_2$", *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 34, no. 3, pp. 287–295, 2003.

[4-10] F. Miradji, C. Suzuki, S. Nishioka, E. Suzuki, K. Nakajima, M. Osaka, "Modeling of cesium chemisorption under nuclear power plant severe accident conditions", *The 9TH European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR2019),* Clarion Congress Hotel, Prague, Czech Republic, March 18-20, 2019, Log Number: 047, 2019.

[4-11] J. Ishikawa, K. Kawaguchi, Y. Maruyama, "Analysis for iodine release from unit 3 of Fukushima Dai-ichi nuclear power plant with consideration of water phase iodine chemistry", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 3, pp. 308–314, 2015.

[4-12] K. Moriyama, Y. Maruyama, H. Nakamura, "Kiche: A simulation tool for kinetics of iodine chemistry in the containment of light water reactor", *JAEA-Data/Code*, 2010-034. 2010.

[4-13] S. Tashiro, H. Abe, "Study on Release Behavior of Radioiodine from Fuel Solution

under Criticality Accident Condition", *JAEA-Technology* 2015-044. 2015.

第 5 章　結論

5.1　本研究のまとめ

本研究では、表面化学分野の実験手法である静滴法を原子力過酷事故解析研究に適用することから、代表的な揮発性 FPs である Cs と I の原子力過酷事故時における放出挙動の把握に資する知見の創出を試みた。

1 章では、原子力過酷事故時における FPs 放出挙動の研究動向をまとめる中で、現状の課題を分析し、本研究の位置づけを記した。先行研究[5-1]で明らかとなった UO_2 多結晶固体表面で CsI が溶融した際に、その固体表面に対して吸着されるように濡れ広がる特異な挙動が、Cs や I の放出に与えうる影響を考察した。とりわけ、固体表面における溶融 FPs 化合物の固液界面エネルギーと濡れ面積の評価が、溶融した FPs 化学種の蒸気圧に与える影響を議論した。これに基づき章末では、液体 CsI で報告された特異な濡れのメカニズムを詳しく調査することが、Cs や I の事故時における放出挙動の理解の促進に繋がる知見となりうることを考察した。

2 章では、一般的に濡れという現象が固体表面と液体の相互作用で決定されることに注目し、液体 CsI の UO_2 多結晶固体表面での濡れのメカニズムを、CsI を含むセシウムハライドを、YSZ、TiO_2、MgO、ThO_2 といった種々の酸化物固体表面で溶融させた際の挙動を評価した[5-2, 3, 4]。溶融した際の液体の表面エネルギー(表面張力)の値が CsI と同程度の B_2O_3 を用いた比較試験により、液体セシウムハライドの酸化物固体表面での良好な濡れ性が固液界面エネルギー、及び付着仕事の評価により定量的に説明された。また液体セシウムハライドが特定の酸化物固体表面で極めて両良好に濡れ広がるメカニズムに関しては、液体 CsI を含む液体セシウムハライドのもつ非常に強い還元力が、酸化物固体表面を還元することを駆動力として発現する可能性を見出した。一方で、濡れに影響を与える因子としては、本研究で検証した固体の表面エネルギーや、液体の表面エネルギー、固体の表面粗さ以外にも液体の重量や酸素ポテンシャル等も影響を及ぼすことが知られている[5-5]。今後、酸化物固体表面における液体セシウムハライドの濡れ性を更に詳しく評価していく際には、本研究で評価が及ばなかったパラメータにおいても検証がなされることが期待される。また、原子力過酷事故時に放出されるセシウムの化学種としては CsI 以外にも CsOH が想定されている[5-6, 7]。今後、同様の研究が CsOH を対象としても行われることで、溶融セシウム化合物の挙動を考慮した精度の高い原子力過酷事故時の Cs の放出挙動の評価が達成されると考えられる。

3 章では 2 章までで得られた知見をもとに、照射燃料内部で生成することが想定される CsI 以外のセシウム化合物の UO_2 多結晶固体表面における濡れ挙動を評価した。ここでは CsI の酸化物である $CsIO_3$ と、Cs や I と同じ揮発性の FPs の一種である Te と Cs の化合物である Cs_2Te の濡れ性を実験的に調査した結果をとりまとめた。本章の成果として、溶融した $CsIO_3$ は UO_2 多結晶固体表面で溶融した際に分解し、Cs のみが UO_2 と反応し多結晶内部に取り込まれるが、I は UO_2 多結晶表面に吸着されるという特異な挙動を示すことが

明らかとなった。この結果は、Cs と I が共に UO_2 多結晶内部に浸透した液体 CsI の濡れ挙動[1]とは明確に異なり、Cs や I の照射燃料内部における化学形によって、事故時に放出される Cs と I の挙動が大きく異なることを示唆していると考える。CsI と $CsIO_3$ とで溶融後の挙動が明確に異なるという報告は過去には一切なく、本研究により初めて見出された。また、UO_2 多結晶固体表面で溶融した Cs_2Te は、UO_2 を U 単体に還元し高密度多結晶の外観を大きく変化させるほどの反応を生じることが明らかとなった。これらの結果から、照射燃料内で生成することが想定される Cs 化合物が実際の事故進展に伴い溶融した際の、UO_2 との相互作用を詳しく検証していくことが、原子力過酷事故時における Cs や I の放出挙動の詳細を明らかにするためには必要である可能性が示唆されたと考えている。

4 章では、実際の事故で燃料から放出された CsI が、原子炉構造材に付着した際の挙動を調査した。具体的には、放出された CsI が原子炉構造材の 1 つであるステンレス鋼(SUS316)固体表面に付着した際の挙動を検証した。液体 CsI の SUS316 固体表面に対する濡れ性と、溶融後の性状を評価した結果、SUS316 表面に付着した CsI は、Cs 酸化物として存在し、また、I は SUS316 表面の酸化の程度によっては、通常では完全に放出される温度においても、その表面に O 原子と共にとどまっていることが確認された。

本研究の成果と従来の研究との比較を図 5.1 に示す。

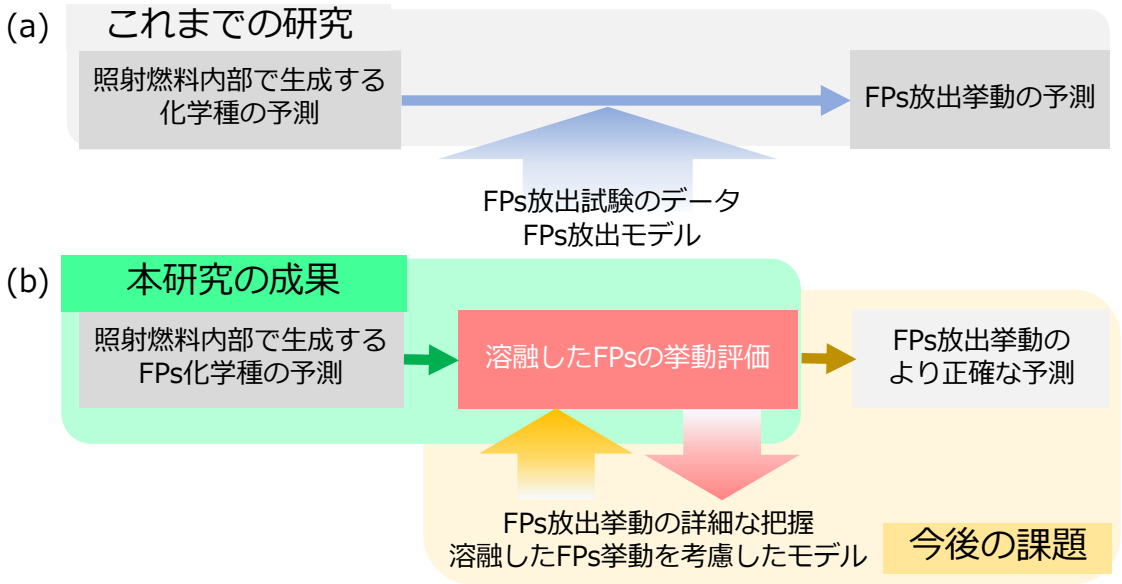


図. 5.1. FPs 放出挙動の解析に関するこれまでの研究と，本研究の成果.
(a)これまでの研究フロー, (b)本研究の成果を踏まえた FPs 放出挙動の解析の高精度化.

本研究は、これまでの研究では注目されてこなかった溶融した FPs 化合物が溶融した際の挙動に着目することにより、原子力過酷事故時における FPs の放出挙動を精度よく評価するための基礎的な知見を得た。本研究で得られた知見を踏まえて、照射燃料内部で生成す

ることが予想されている CsI、Cs_2Te、$CsIO_3$ 以外のセシウム化合物の UO_2 に対する濡れ挙動、及び表面・界面の影響を考慮に入れた蒸気圧の評価が進むことによる新たな FPs 放出モデルの構築、ひいてはソースタームの高精度化が達成されると考える。また 4 章で述べたように原子炉構造材におけるセシウム化合物の付着挙動の検証の成果は事故を起こした原子炉内の現状予測や廃炉の計画に役立てられると考えられる。加えて表面化学分野においても、セシウムハライドの酸化物表面における濡れ性を調査した基礎的な知見として役立てられることを期待する。

5.2　参考文献

[5-1]　K. Kurosaki, M. Suzuki, M. Uno, H. Ishii, M. Kumagai, K. Anada, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, T. Tanaka, S. Yamanaka, “High wettability of liquid caesium iodine with solid uranium dioxide”, *Sci. Rep.,* Article number: 11449, 2017.

[5-2]　H. Ishii, K. Kurosaki, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, “Wettability of liquid cesium iodine and boron oxide on yttria-stabilized zirconia”, *J. Nucl. Sci. Technol.,* vol. 55, no. 8, pp.838–842, 2018.

[5-3]　H. Ishii, K. Kurosaki, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, “Wettability of liquid CsI on polycrystalline UO_2", *Proc. HOTLAB 2017*, Mito, Japan, Sep. 17–22, 2017, P–22.

[5-4]　石井大翔，村上幸弘，大石佑治，牟田浩明，宇埜正美，黒崎健, “液体セシウムハライドの酸化物単結晶表面に対する濡れ性”，*日本原子力学会和文論文誌*, vol. 18, no. 1, pp. 1–5, 2018.

[5-5]　L. Ponsonnet, K. Reybier, N. Jaffrezic, V. Comte, C. Lagneau, M. Lissac, C. Martelet, “Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour”, *Mater. Sci. Eng. C,* vol. 23, no. 4, pp. 551–556 (2003).

[5-6]　国立研究開発法人日本原子力研究開発機構, “シビアアクシデント時ソースターム評価技術高度化”，*平成 28 年度原子力規制庁委託成果報告書,* 2016.

[5-7]　日本原子力研究所, “炉心損傷事故解析及び研究の現状-炉心損傷事故調査解析タスクフォース報告書-”, JAERI-M 84-055, 1984.

謝辞

本研究を遂行するにあたって、御懇篤なる御指導と御助言を賜りました京都大学複合原子力科学研究所 黒崎 健 教授に厚く御礼申し上げます。ありがとうございました。本論文の主査であり、私が大阪大学 大学院工学研究科の博士前期課程に入学して以来、約 5 年間の御指導くださいました大阪大学 大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 牟田 浩明 准教授に深甚なる謝意を表します。また，原子力工学の基礎から、実験技術、更には研究発表の術を御教示くださいました大阪大学名誉教授 山中 伸介 先生、大阪大学 大学院工学研究科 グローバル若手研究者フロンティア研究拠点 大石 佑治 助教に深謝致します。本論文の副査として大変有益な御助言をいただきました大阪大学 大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 村田 勲 教授、佐藤 文信 教授には，心より感謝の意を表します。研究を遂行するにあたり、実験の御指導や貴重な御助言を頂けました福井大学附属 国際原子力工学研究所長 宇埜 正美 教授、村上 幸弘氏、日本原子力研究開発機構 逢坂 正彦氏、三輪 周平氏、中島 邦久氏、鈴木 恵理子氏に感謝の意を表します。また、これまで数々の御討論をしていただいた牟田研究室(旧山中研究室)の卒業生、在籍中の皆様に心より感謝いたします。

本研究期間中、博士課程教育リーディングプログラム 大阪大学超域イノベーション博士課程プログラム、独立行政法人 日本学術振興会 特別研究員（DC2）として経済的援助を受け、研究活動に専念することができました。ここに感謝致します。最後に、私の研究活動に理解を示し、多大な御支援をいただきました家族に深く感謝いたします。

2019 年 12 月

大阪大学 大学院工学研究科

環境・エネルギー工学専攻

石井　大翔

研究業績リスト

[本論文に関わる研究業績]

1. 学術論文

1) Ken Kurosaki, Masanori Suzuki, Masayoshi Uno, **Hiroto Ishii**, Masaya Kumagai, Keito Anada, Yukihiro Murakami, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Toshihiro Tanaka, Shinsuke Yamanaka, "High wettability of liquid caesium iodine with solid uranium dioxide", *Scientific Reports*, Article number: 11449, 2017.

2) **Hiroto Ishii**, Ken Kurosaki, Yukihiro Murakami, Yuji Ohishi, Hiroaki. Muta, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Wettability of liquid CsI on polycrystalline UO_2", *Proceedings. HOTLAB 2017*, Mito, Japan, Sep. 17–22, 2017, P–22.

3) **Hiroto Ishii**, Ken Kurosaki, Yukihiro Murakami, Yuji Ohishi, Hiroaki. Muta, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Wettability of liquid cesium iodine and boron oxide on yttria-stabilized zirconia", *Journal of Nuclear Science and Technology,* vol. 55, no. 8, 838–842 2018.

4) **石井大翔**, 村上幸弘, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 黒崎健, "液体セシウムハライドの酸化物単結晶表面に対する濡れ性", *日本原子力学会和文論文誌*, vol. 18, no. 1, 1-5 2019.

5) **石井大翔**, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 黒崎健, "液体 $CsIO_3$ の UO_2 多結晶固体表面との相互作用", *日本原子力学会和文論文誌* (査読中).

2. 国際会議発表

1) **Hiroto Ishii**, Ken Kurosaki, Yukihiro Murakami, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka,"Observation of molten CsI behavior on yttria-stabilized zirconia single crystals", The Nuclear Materials Conference 2016, Poster, Montpelier, France, November 7-10, 2016.

2) **Hiroto Ishii**, Ken Kurosaki, Yukihiro Murakami, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka,"Behavior of liquid caesium halides on solid uranium dioxide", ACTINIDE 2017, Poster, Sendai, Japan, July 9-14, 2017.

3) **Hiroto Ishii**, Ken Kurosaki, Yukihiro Murakami, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Wettability of liquid CsI on polycrystalline UO_2", HOTLAB2017, Poster, Mito, Japan, September 17-22, 2017.

4) **Hiroto Ishii**, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Ken Kurosaki, "Wettability of liquid-state caesium halides (CsCl, CsBr, CsI) on single crystalline oxides (YSZ, TiO_2, MgO)", The Nuclear Materials Conference 2018, Poster, Seattle, United States of

America, October 14-18, 2018.

5) Hiroto Ishii, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Ken Kurosaki, "Wettability of liquid CsI on metal-oxide polycrystalline surfaces", International Topical Workshop on Fukushima Decommissioning Research, Oral, Fukushima, Japan, May 24-26, 2019.

6) Hiroto Ishii, "Effect of oxygen defects formed on metal-oxides polycrystalline solid surfaces on liquid CsI wettability", Materials Science for Severe Accident and Fukushima-Daiichi Decommissioning Workshop 2019, Poster, Fukushima, Japan, July 10-12, 2019.

7) Hiroto Ishii, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Ken Kurosaki, "Wettability of liquid phase caesium compounds against metal oxides including UO_2 and ThO_2", The Minerals, Metals and Materials Society 2020, Poster, SanDiego, United States of America, February 23 -27, 2020.(発表予定).

3. 国内会議発表

1) 石井大翔, 黒崎健, 村上幸弘, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 山中伸介, "イットリア安定化ジルコニアと CsI の相互作用ならびに CsI の溶融状態観察", 日本原子力学会 2016 年春の年会, 口頭, 2016 年 3 月.

2) 石井大翔, 黒崎健, 村上幸弘, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 山中伸介, "CsI の溶融に及ぼす固体表面の影響と評価", 第 30 回核燃料部会夏期セミナー, ポスター, 2016 年 7 月.

3) 石井大翔, 黒崎健, 村上幸弘, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 山中伸介, "CsI の溶融物性に及ぼす固体表面形態の影響", J-Actinet 研究会「核燃料・アクチニド研究の将来を担う学生・若手・中堅研究者」, ポスター, 2016 年 12 月.

4) 石井大翔, 黒崎健, 村上幸弘, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 山中伸介, "イットリア安定化ジルコニアの単結晶表面における CsI の溶融状態観察", 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 口頭, 2016 年 9 月.

5) 石井大翔, 黒崎健, 村上幸弘, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 山中伸介, "CsI の溶融物性に及ぼす固体表面形態の影響", 日本原子力学会 2016 年秋の大会, ポスター, 2016 年 9 月.

6) 石井大翔, "液相 CsI のイットリア安定化ジルコニア固体表面での挙動", 第 3 回原子力関係科学技術の基礎的研究の動向調査委員会, 関西原子力懇談会, 口頭, 2017 年 1 月.

7) 石井大翔, 黒崎健, 村上幸弘, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 山中伸介, "イットリア安定化ジルコニアの固体表面におけるセシウムハライドの濡れ性", 日本原子力学会 2017 年春の年会, 口頭, 2017 年 3 月.

8) 石井大翔, 黒崎健, 村上幸弘, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 山中伸介, "固体表面における液体 CsI の濡れ挙動の検証", 第 31 回核燃料部会夏期セミナー, ポスター, 2017 年 7 月.

9) 石井大翔, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 山中伸介, 黒崎健, “液体セシウムハライドの酸化物単結晶表面に対する濡れ性”, 日本原子力学会 2018 年春の年会, 口頭, 2018 年 3 月.

10) 石井大翔, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 黒崎健, “液体 CsI の酸化物固体表面に対する濡れ挙動の評価”, 次世代イニシアティブ廃炉技術カンファレンス(NDEC3), ポスター, 2018 年 3 月.

11) 石井大翔, “酸化物固体表面に対する液体セシウム化合物の濡れ挙動”, IRID シンポジウム 2019 in いわき, 口頭, 2019 年 8 月.

12) 石井大翔, 大石佑治, 牟田浩明, 宇埜正美, 黒崎健, “液体ヨウ化セシウムの酸化物多結晶固体表面に対する濡れ性”, 日本原子力学会 2019 年秋の大会, 口頭, 2019 年 9 月.

13) 石井大翔, 大石佑治, 牟田浩明, 鈴木恵理子, 中島邦久, 三輪周平, 逢坂正彦, 宇埜正美, 黒崎健, “SUS316 固体表面における液体 CsI の濡れ性”, 日本原子力学会 2020 年春の年会, 口頭, 2020 年 3 月. (発表予定)

4. 受賞歴

1) 第 30 回核燃料部会夏期セミナー, ポスター発表, 最優秀ポスター賞
2) J-Actinet 研究会「核燃料・アクチニド研究の将来を担う学生・若手・中堅研究者」, ポスター発表, 優秀発表賞
3) 日本原子力学会 2016 年秋の大会, ポスター発表, 社会的インパクト賞
4) 第 31 回核燃料部会夏期セミナー, ポスター発表, 最優秀ポスター賞
5) IRID シンポジウム 2019 in いわき, 口頭発表, 優秀発表賞
6) 日本原子力学会, 核燃料部会 2019 年度学会講演賞（予定）

5. 研究資金の採択

1) 平成 28 年度 大阪大学博士課程教育リーディングプログラム 独創的な教育研究活動経費
2) 平成 29 年度 大阪大学博士課程教育リーディングプログラム独創的な教育研究活動経費
3) 公益財団法人 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団, 2018 年度第 2 回国際交流活動［研究者海外渡航］の助成
4) 独立行政法人 日本学術振興会 特別研究員(DC2)

[その他の研究業績]

6. 学術論文

1) 高松佑気, 石井大翔, 大石佑治, 牟田浩明, 山中伸介, 鈴木恵理子, 中島邦久, 三輪周平,

逢坂正彦，黒崎健, “CeO_2を母材とする CsI 含有模擬燃料の作製と性状評価”，*日本原子力学会和文論文誌*, vol. 17, pp. 106-110 (2018).

2） 岡田大輔，**石井大翔**，大石佑治，牟田浩明，黒崎健, “Fe_2Zr の熱的及び機械的性質”，*日本原子力学会和文論文誌*, vol. 18, pp. 37-42 (2019).

7. 国際会議発表

1） Shiho Watanabe, **Hiroto Ishii**, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, “Chemical states estimation of plutonium and gadolinium in fuel debris under oxidized conditions”, The Nuclear Materials Conference 2018, Poster, Seattle, United States of America, October 14-18, 2018.

8. 国内会議発表

1） 高松佑気，黒崎健，**石井大翔**，逢坂正彦，中島邦久，三輪周平, F. G. Di Lemma，大石佑治，牟田浩明，山中伸介, “Cs 及び I の放出挙動評価を目的とした CsI-CeO_2 模擬燃料の作製”，日本原子力学会 2016 年秋の大会，口頭, 2016 年 9 月.

2） 渡部志保，高松佑気，**石井大翔**，大石佑治，牟田浩明，黒崎健, “燃料デブリ中のプルトニウム・ガドリニウムの化学形態”，次世代イニシアティブ廃炉技術カンファレンス (NDEC3)，ポスター, 2018 年 3 月.

3） 渡部志保，**石井大翔**，大石佑治，牟田浩明，黒崎健, “燃料デブリ中のプルトニウムとガドリニウムの化学形態”，日本原子力学会 2018 年秋の大会，口頭, 2018 年 9 月.