

## 表面・界面効果を考慮した溶融燃料中の揮発性核分裂生成物の挙動評価

受託者 国立大学法人大阪大学  
 研究代表者 黒崎 健 大学院工学研究科  
 再委託先 国立大学法人福井大学  
 研究開発期間 平成24年度～26年度

### 1. 研究開発の背景とねらい

平成23年3月、福島第一原子力発電所においてシビアアクシデントが発生し、燃料、被覆管をはじめとする炉心構成物及び燃料中の核分裂生成物（Fission Product、以下FPとする。）が高温水蒸気雰囲気下という特殊な環境にさらされた。その結果、炉心構成物は溶融し溶融燃料となり、FPは環境中に放出され、周辺環境を汚染するとともに公衆被ばくを引き起こした。事故後、事故の原因究明のための分析や発電所を安定化させるための対応が行われているが、これらの対策の中でも、とりわけ、揮発性の高い化学種を有するFPであるセシウム（Cs）とヨウ素（I）のシビアアクシデント時の溶融燃料からの放出挙動を評価することは、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、近々で解決すべき重要な研究課題とされている。

CsやIの溶融燃料からの放出挙動に関しては、1979年のスリーマイル島2号機（TMI-2）事故以降、シビアアクシデント時のソースターム評価として、国際協力研究や各国独自の研究として実施されている。しかしながら、従来研究においては、溶融燃料からFPが放出されるタイミングと量は評価されているものの、溶融燃料表面からFPが放出される際のFPの化学形態は完全には解明されていない。放出されるFPの化学形態は、放出後のFPの移行挙動や物性にダイレクトに影響を及ぼす。従って、溶融燃料からのFPの放出挙動の本質を理解し、既存のソースターム評価の高精度化につなげていくためには、溶融燃料の表面あるいは溶融燃料と異相との界面におけるFPの化学形態を正確に評価することが最優先課題となる。

このような背景のもと、本研究では、表面及び界面の効果を考慮した相状態評価を通して、溶融燃料の表面・界面近傍の揮発性FPの化学形態を正確に理解することで、既存のソースターム評価の高精度化に資することを目的とする。

### 2. 研究開発成果

#### 2. 1 Cs、I化合物の表面・界面エネルギーの評価

ここでは、界面エネルギーを評価するために、 $CeO_2$ や $UO_2$ と溶融した揮発性FP化合物との接触角を測定する。異相界面での表面エネルギーを求めるための接触角の測定方法としては、図1に示す2面角測定法と静滴法がある。

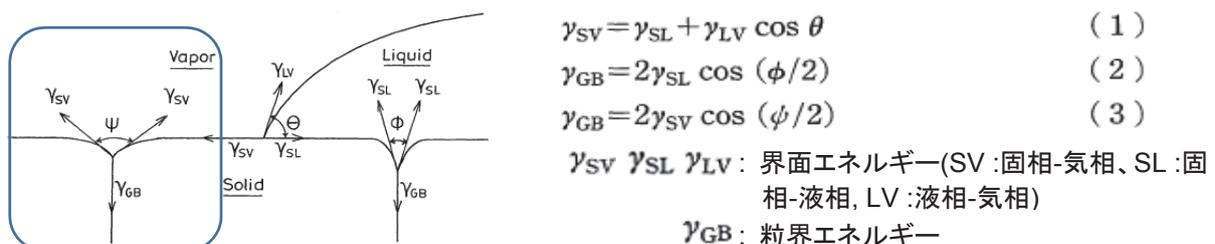


図1 2面角法（左）と静滴法（右）の原理

静滴法では、固体と熔融物が接触した際の接触角  $\theta$  を直接測定することにより  $\gamma_{SL}$  を直接評価する方法である。しかしそれには、高温での固液界面の顕微鏡観察が必要となる。この試験には特別な装置を要するため、まずは比較的簡単に実験できる2面角法を採用することとし、物質としては取り扱いの容易な  $CeO_2$  を模擬燃料として採用した。2面角法では、液相がない場合、すなわち固体とその気体種が接触している状態での接触角  $\phi$  と、液相と接触した後の接触角  $\phi$  を測定し、(1)～(3)式を用いて固体と液体の界面エネルギー  $\gamma_{SL}$  を評価する。従って、燃料と熔融FPとを接触させた時とさせない時の粒界面角を測定し、その差から界面エネルギーを評価することになる。

2面角測定実験のプロセスを図2に示す。焼成(1.)および再焼成(4.)は、1450 °C、20 hの条件とした。表面研磨(2.)は、研磨シート#2000 からダイヤモンドシート 0.1  $\mu m$  まで非常に細かく行なった。仮焼成(3.)は、研磨や切断によって生じる試料におけるストレスを除去するために800 °C、1 hの条件とした。最後の熱処理は、700 °C、10 hの条件とした。例として、CsIに浸漬していない  $CeO_2$  試料の測定部分のSEM観察像を図3に示す。図3の中で  $\theta$  と示した部分が測定した接触角である。なお、接触角の測定は、可能な限り2つの結晶粒界が直線(図3の写真では真下に伸びている部分)となる面で測定を行った。このような測定を1つのペレットから切り出した複数のサンプルについて行い、270点の測定データを合わせて統計処理した。

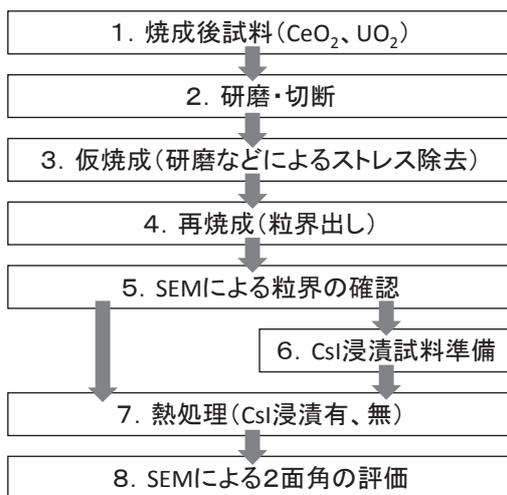


図2 2面角測定実験のプロセス

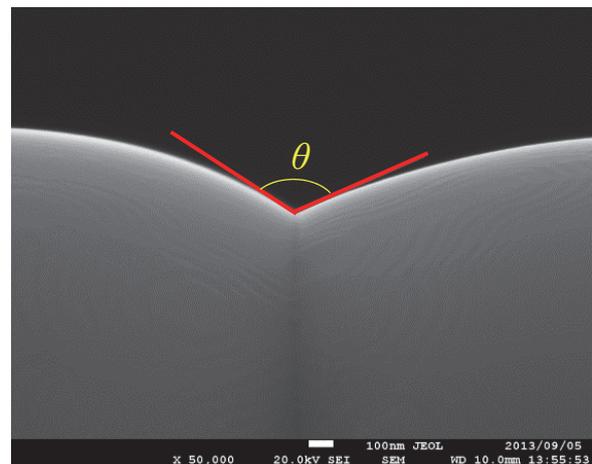


図3 CsI未浸漬  $CeO_2$  試料のSEM観察結果

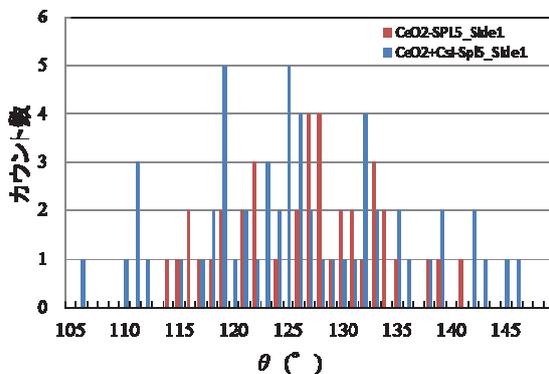


図4 接触角測定結果

結果の一例を図4に示す。CsI未浸漬および浸漬  $CeO_2$  の接触角は約 127° で、浸漬および未浸

	平均 $\theta$ 値 (°)
CeO <sub>2</sub>	126.7
CeO <sub>2</sub> +CsI (700°C_10h)	126.6

漬で有意な差は見られなかった。また、TEM 観察を行った結果、CsI の  $CeO_2$  結晶粒内の残存といった化学反応の痕跡は確認できなかった。以上より、 $CeO_2$  における 2 面角法による接触角測定では、CsI の浸漬の有無で、粒界角に優位な差がないことがわかった。

$CeO_2$  で行なった 2 面角測定実験の結果をもとに、 $UO_2$  を用いて図 2 に示したプロセスで同様の実験を行なった。粒界出しのために行なった再焼成後の SEM 観察結果を図 5 に示す。その結果、 $CeO_2$  と同様に 2 面角を測定できる程に粒界が現れていることが確認できた。

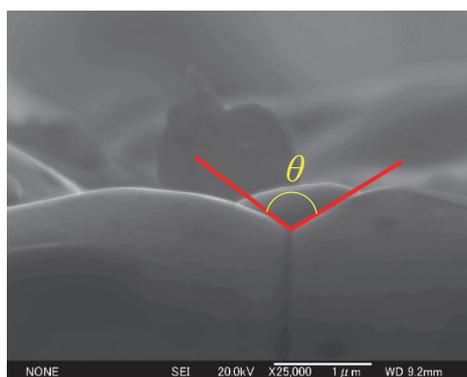


図 5 熱処理後の  $UO_2$  試料の SEM 観察結果（この図の場合、2 面角  $\theta=119.6^\circ$ ）

## 2. 2 表面・界面エネルギーの効果を考慮した化学平衡計算

本研究の目的は、表面・界面効果を考慮した熱力学平衡論に基づいて、シビアアクシデント時における熔融燃料中の FP（揮発性核分裂生成物）種の化学形態ならびに揮発挙動を精密に評価することである。昨年度の研究においては、H24 年度にて公開文献をベースに構築した、主要な FP 種を含む熔融燃料系（U-Zr-Cs-I-O-H-Fe-B-C）に対する初版熱力学データベースを用いて、多元系模擬燃料組成に対するシビアアクシデント条件下でのバルクスケール相平衡ならびに FP 種の揮発挙動の予測を試みるとともに、実験により別途評価した、FP 種（CsI）に対する熱力学的物性値データ等に基づき、熔融燃料系に対する改良型熱力学データベースの構築を行った。

本年度の研究においては、まず昨年度に構築した、熔融燃料系に対する改良型熱力学データベースを用いた化学平衡計算によって、シビアアクシデント条件下におけるバルクスケール相平衡および FP 種の揮発挙動の高精度な評価を試みることを、さらに CFE 法（Constrained Free Energy minimization method）に基づく、表面・界面効果を考慮した化学平衡計算によって、FP 種の化学形態、分布状態ならびに揮発挙動に及ぼす異相界面の影響を明らかにすることを目標に、種々の検討を行った。

まず、改良型熱力学データベースを用いたバルクスケール化学平衡計算について、表 1 に示す模擬デブリ燃料を対象とし、種々のシビアアクシデント条件下における相平衡ならびに FP 種を含む各種成分の揮発挙動の高精度評価を試みた。その結果、改良型熱力学データベースを用いた熔融燃料に対する相平衡の計算結果は、昨年度に得た、初版熱力学データベースを用いた場合の結果と基本的には同等であるが、熔融燃料に含まれる FP 種（Cs、I 等）の存在形態ならびに液相中への存在量について、従来よりも厳密な評価が可能であることがわかった。また、FP 種の揮発挙動について、改良型熱力学データベースの利用による従来よりも厳密な評価の結果、特に高  $H_2O$ 、高酸素雰囲気の場合（ $P_{H_2O} = 0.1 \text{ atm}$ ,  $P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$ ）には、これまで考慮していた CsI、Cs、 $I_2$ 、

CsOH 以外に CsBO<sub>2</sub>、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 等に対する蒸気圧が高く、シビアアクシデント条件下における FP 種の揮発挙動を厳密に評価する上で考慮すべき重要な因子になり得ることを見出した (図6)。

また、表面・界面効果を考慮した溶融燃料中 FP 種の挙動評価のために、最新版の熱力学プロセスシミュレーションソフト SimuSage を、本プロジェクト専用の化学平衡計算用ワークステーションへ導入し、まずヨウ化セシウム (CsI) と種々の模擬デブリから成る異相界面を対象とした基本的な系について、CFE 法に基づく界面効果を考慮した FP 種化学形態評価計算の準備を現在進めている。なお、これに先立ち、FP 種を含む液相 (CsI) と、種々のデブリ構成材料の反応性について、改良型熱力学データベースを用いてバルクスケール化学平衡計算を行った結果、CsI 液相中への固相成分 (U, Zr) の溶解度は僅かであるが、一方で Cs および U または Zr から成る複合酸化物が、微量ではあるものの形成される可能性が見出された。そこで、これらの複合酸化物の生成挙動ならびに FP 種の分配・揮発挙動へ及ぼす異相界面の効果を調査するために、ヨウ化セシウム (CsI) / 固体 UO<sub>2</sub> または ZrO<sub>2</sub> 間の界面エネルギーを考慮した、CFE 法に基づく化学平衡計算を今後試みる方針である。

表 1 熱力学平衡計算を行った模擬デブリ燃料の初期組成

	投入量 [g]						
	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CsI	B <sub>4</sub> C	SrCO <sub>3</sub>	Mo
Sample 1	4.7525	2.7812	1.6288	0.052	0.0493	0.0191	0.0298

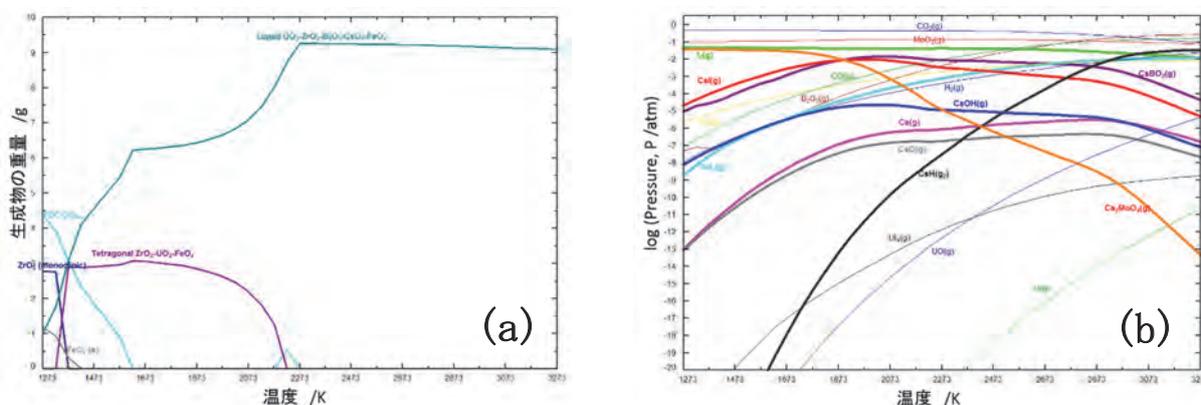


図 6 溶融燃料系に対する改良型熱力学データベースを用いた熱力学計算による、模擬デブリ組成に対する (a) ガス相を除く平衡相、(b) FP 種を含む揮発種の蒸気圧、の計算結果

### 3. 今後の展望

UO<sub>2</sub> の 2 面角測定においては、CsI 浸漬試料および未浸漬試料に対して適切な熱処理を行う。熱処理後の 2 面角を測定することで CsI が UO<sub>2</sub> の 2 面角に与える影響を評価する。また、高温観察ユニット付イメージ炉を用いた静滴法による UO<sub>2</sub> の接触角測定を行う。これらの結果をもとに、UO<sub>2</sub>、Cs、I 化合物の表面・界面エネルギーの正確な評価を行う。一方、熱力学計算に関しては、ヨウ化セシウム (CsI) / 固体 UO<sub>2</sub> 間の実験から得られた界面エネルギーを考慮した、CFE 法に基づく化学平衡計算を行う。