

福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく
FP・デブリ挙動の不確かさ低減と
炉内汚染状況・デブリ性状の把握（委託研究）

－令和 4 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－

Uncertainty Reduction of the FPs Transport Mechanism and
Debris Degradation Behavior and Evaluation of the Reactor Contamination of
Debris State on the Basis of the Accident Progression Scenario of
Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Unit 2 and 3 (Contract Research)
-FY2022 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター
東京工業大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Tokyo Institute of Technology

August 2024

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

福島第一発電所 2、3号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と
炉内汚染状況・デブリ性状の把握
(委託研究)

—令和4年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

東京工業大学

(2024年3月14日受理)

日本原子力研究開発機構 (JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター (CLADS) では、令和4年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 (以下、「本事業」という。) を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、令和3年度に採択された研究課題のうち、「福島第一発電所 2、3号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握」の令和4年度分の研究成果について取りまとめたものである。

本研究では、シールドプラグ下高線量の原因究明、事故時の Cs 移行経路や、Cs の構造材付着・堆積状態の解明及び先行溶落したと推定される金属リッチデブリ特性評価を行うため、事故進展最確シナリオ評価に基づく材料科学的アプローチを行っている。令和4年度は、3号機 RPV の炉心損傷進展において Mo や I を含んだ Cs 系化学種が気相安定条件、3号機 PCV では Cs とコンクリート成分の相互反応で形成する可能性のある Cs-Si-Al-O 系化合物の生成条件などを整理した。Cs 含有物質や金属デブリ模擬物質やコンクリートを用いた水蒸気雰囲気における熱分析試験を実施し、金属表面では Cr や Fe 系化合物が、酸化物表面では Si や Al などの成分を含む化合物が化学吸着する傾向があることが分かった。Cs を含有するエアロゾルに関して、Cs₂O-Fe₂O₃ 系融体の粘度測定を行い、生成浮遊機構解明を進めた。金属デブリの酸化変質挙動については、Fe-Ni-Zr 合金の Zr 活量測定を行い、Ni による安定化はあるものの炉内雰囲気ですらに酸化傾向を持つこと、ステンレス溶融物と酸化物 (ZrO₂) の混合体の粘度は大幅に増大し、流動に影響のあること、また水蒸気酸化試験の実施により、Fe-B 含有金属デブリでは Fe₃O₄ 形成、Zr を含む場合は ZrO₂ 形成が主反応となることが分かった。知見を総合的に評価し、CsOH と金属デブリの反応では Cs-Fe-O、Cs-Zr-O、Cs-Cr-O 化合物が形成される可能性、金属デブリ溶落挙動に関しては、未酸化 Zr がステンレス鋼と反応して低融点共晶液体金属を形成してから、ステンレス鋼をさらに溶解し、Fe 高濃度の金属プールを形成しながら RPV 破損に至った可能性を指摘した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東京工業大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Uncertainty Reduction of the FPs Transport Mechanism and Debris Degradation Behavior and Evaluation
of the Reactor Contamination of Debris State on the Basis of the Accident Progression Scenario of
Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Unit 2 and 3
(Contract Research)

— FY2022 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Tokyo Institute of Technology

(Received March 14, 2024)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2022.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2021, this report summarizes the research results of the “Uncertainty reduction of the FPs transport mechanism and debris degradation behavior and evaluation of the reactor contamination of debris state on the basis of the accident progression scenario of Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Unit 2 and 3” conducted in FY2022.

The present study aims to elucidate the cause of the high dosage under shield plug by clarification of to the cesium behavior of migration, adhesion to structure and deposition as well as evaluate the properties of metal-rich debris predeceasing melted through the materials science approach based on the most probable scenario of accident progression of Unit 2 and 3. In this fiscal year, the followings were achieved. Firstly, stable configuration of Cs compound including Mo and I in RPV as well as formation condition of Cs-Si-Al-O were evaluated. Steam oxidation test revealed dominant formation of Cr and Fe compound on metal and that of Si and Al compound on oxide. Formation mechanism of cesium aerosol was elucidated in viewpoint of viscosity of Cs₂O-Fe₂O₃ system. Secondly, metallic debris oxidation is found unavoidable according to zirconium activity in Fe-Ni-Zr, which greatly retards the fluxion of molten metal and ZrO₂ mixture proved to have high viscosity. Steam oxidation test found the formation of Fe₃O₄ for Fe-B debris and ZrO₂ for Zr containing debris. Totally evaluated, CsOH and metallic debris formed Cs-Fe-O, Cs-Zr-O and Cs-Cr-O and Zr in metallic debris reacted with stainless steel to form iron rich pool strongly damaging RPV.

Keywords: Fuel Debris, Cesium, Metallic Material, Oxidation, Fission Product, FDNPS

This work was performed by Tokyo Institute of Technology under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
5. 令和 3 年度 採択課題	10
6. 令和 4 年度 採択課題	12
付録 成果報告書	15

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
Appendix Result Report	15

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
- 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	産業技術総合研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島2・3号機ペダスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリア・エナジー
アパタイトセラミックスによるALPS沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (~R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1~)

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とティアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (~R2. 3. 31) 竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業 大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
 公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）
 令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）
 国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

5. 令和3年度 採択課題

令和3年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）
 令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）
 令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）、2 課題（日露）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英・日露共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

6. 令和4年度 採択課題

令和4年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 6 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和4年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と γ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
α 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学

課題名	研究代表者	所属機関
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和4年度分の研究成果について取りまとめたものである。

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所2、3号機の事故進展シナリオに基づくFP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録
成果報告書

This is a blank page.

令和 4 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

福島第一発電所 2、3 号機の

事故進展シナリオに基づく

FP・デブリ挙動の不確かさ低減と

炉内汚染状況・デブリ性状の把握

(契約番号 R04I036-1)

成果報告書

令和 5 年 3 月

国立大学法人東京工業大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東京工業大学が実施した「福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握」の令和 4 年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	viii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2. 1-1
2.1 全体計画	2. 1-1
2.1.1 Cs 分布評価の不確かさの低減に向けた評価	2. 1-1
2.1.2 金属デブリの酸化変質評価	2. 1-1
2.1.3 総合評価	2. 1-1
2.2 実施体制	2. 2-1
2.3 令和 4 年度の成果の目標及び業務の実施方法	2. 3-1
2.3.1 Cs 分布評価の不確かさの低減に向けた評価	2. 3-1
2.3.2 金属デブリの酸化変質評価	2. 3-1
2.3.3 総合評価（東京工業大学、連携先：原子力機構）	2. 3-2
2.3.4 研究推進	2. 3-2
3. 実施内容及び成果	3. 1-1
3.1 Cs 分布評価の不確かさの低減に向けた評価	3. 1-1
3.1.1 2、3 号機最確シナリオに基づいた RPV 内部の Cs 化学形熱力学評価 （連携先：原子力機構）【令和 3 年度～令和 4 年度】	3. 1-1
3.1.2 2、3 号機最確シナリオに基づいた PCV 内部の Cs 化学形熱力学評価 （連携先：原子力機構）【令和 3 年度～令和 4 年度】	3. 1-7
3.1.3 Cs 混入酸化物の高温物性評価（再委託先：九州大学） 【令和 3 年度～令和 4 年度】	3. 1-13
3.1.4 Cs 挙動確認試験（連携先：原子力機構）【令和 3 年度～令和 4 年度】	3. 1-19
3.1.5 まとめ	3. 1-46
3.2 金属デブリの酸化変質評価	3. 2-1
3.2.1 2、3 号機最確シナリオに基づいた酸化による変質評価 （連携先：原子力機構）【令和 3 年度～令和 4 年度】	3. 2-1
3.2.2 2、3 号機最確シナリオに基づいた変質酸化物と金属融体の 熱力学的安定性評価【令和 3 年度～令和 4 年度】	3. 2-9
3.2.3 2、3 号機最確シナリオに基づく酸化物析出成分を含む 金属デブリの粘度測定（再委託先：九州大学）【令和 3 年度～令和 4 年度】	3. 2-13
3.2.4 まとめ	3. 2-19
3.3 総合評価（東京工業大学、連携先：原子力機構）【令和 3 年度～令和 4 年度】	3. 3-1
3.4 研究推進	3. 4-1
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

事業代表者

国立大学法人東京工業大学

教授

小林 能直

特任助教

伊藤 あゆみ

再委託先

国立大学法人九州大学

准教授

齊藤 敬高

連携先

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

グループリーダー

プシェニチニコフ アントン

研究員

多木 寛

表一覧

表 3. 1. 1-1	Cs と着目元素 (I、Mo) との相互反応調査に関する熱力学計算条件	3. 1-6
表 3. 1. 3-1	粘度測定を試みた Cs ₂ O-Fe ₂ O ₃ 系融体の試料組成 (mass%)	3. 1-16
表 3. 1. 4-1	CsOH と酸化ステンレスに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真	3. 1-40
表 3. 1. 4-2	CsOH と Fe-B 系酸化デブリに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真	3. 1-41
表 3. 1. 4-3	CsOH と Fe-Zr 系酸化デブリに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真	3. 1-41
表 3. 1. 4-4	CsI と酸化ステンレスに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真	3. 1-42
表 3. 1. 4-5	CsI と Fe-Zr 系酸化デブリに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真	3. 1-42
表 3. 1. 4-6	CsI と Fe-B 系酸化デブリに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真	3. 1-43
表 3. 1. 4-7	各 Cs 化合物と模擬玄武岩系コンクリートに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真	3. 1-43
表 3. 1. 4-8	CsOH と酸化ステンレス、Fe-Zr 系酸化デブリ及び Fe-B 系酸化デブリとの相互反応後試料表面に関するラマン分光分析により同定された化合物	3. 1-44
表 3. 1. 4-9	CsI と酸化ステンレス、Fe-Zr 系酸化デブリ及び Fe-B 系酸化デブリとの相互反応後試料表面に関するラマン分光分析により同定された化合物	3. 1-44
表 3. 1. 4-10	各 Cs 化合物とコンクリートとの相互反応後試料表面に関するラマン分光分析より同定された化合物	3. 1-45
表 3. 2. 1-1	Fe-Zr 含有模擬デブリに関する水蒸気酸化試験の温度条件及び試験前後の試料写真	3. 2-8

図一覧

図 2. 2-1	実施体制図	...	2. 2-1
図 3. 1. 1-1	Cs-I 系における温度と生成させる化学種量の変化に関する Case 1 (水蒸気雰囲気)、Cs/I = 1 (0.1 mol/0.1 mol) の計算結果	...	3. 1-4
図 3. 1. 1-2	Cs-Mo 系における温度と生成させる化学種量の変化に関する Case 1 (水蒸気雰囲気)、Cs/Mo = 1 (0.1 mol/0.1 mol) の計算結果	...	3. 1-4
図 3. 1. 1-3	Cs-Mo 系における温度と生成させる化学種量の変化に関する Case 3 (水蒸気枯渇雰囲気)、Cs/Mo = 1 (0.1 mol/0.1 mol) の計算結果	...	3. 1-5
図 3. 1. 1-4	水蒸気雰囲気における CsOH と Fe との相互反応に関する擬 2 成分系状態図	...	3. 1-5
図 3. 1. 1-5	水蒸気雰囲気における CsOH と Zr との相互反応に関する擬 2 成分系状態図	...	3. 1-6
図 3. 1. 2-1	Case 1 (Cs/(Si+Al) = 90/10 [mol 比]) の場合の温度と各相量に関する計算結果	...	3. 1-9
図 3. 1. 2-2	Case 2 (Cs/(Si+Al) = 68/32 [mol 比]) の場合の温度と各相量に関する計算結果	...	3. 1-10
図 3. 1. 2-3	Case 3 (Cs/(Si+Al) = 35/65 [mol 比]) の場合の温度と各相量に関する計算結果	...	3. 1-11
図 3. 1. 2-4	各ケースにおける液相中の各成分割合	...	3. 1-12
図 3. 1. 3-1	回転法による酸化物融体の粘度測定原理図	...	3. 1-16
図 3. 1. 3-2	回転法による粘度測定装置の概略図	...	3. 1-17
図 3. 1. 3-3	1773 K において 30 min 保持した試料③の外観写真	...	3. 1-18
図 3. 1. 4-1	CsOH と酸化ステンレスとの反応後試料の光学像	...	3. 1-27
図 3. 1. 4-2	CsOH と Fe-B 系酸化デブリとの反応後試料の光学像	...	3. 1-27
図 3. 1. 4-3	CsOH と Fe-Zr 系酸化デブリとの反応後試料の光学像	...	3. 1-28
図 3. 1. 4-4	500 °C における CsOH と相互作用後の Fe-Zr 系酸化デブリ試料表面上の Cs ₂ CrO ₄ 針状単結晶	...	3. 1-28
図 3. 1. 4-5	500~1000 °C における CsOH との相互作用後の酸化ステンレス (SUS 316L) 表面に関する二次電子画像 (LED : Lower Electron Detector モード)	...	3. 1-29
図 3. 1. 4-6	900 °C における CsOH との相互作用後の酸化ステンレス試料断面の SEM-EDS 面分析結果	...	3. 1-29
図 3. 1. 4-7	500~800 °C における CsOH と酸化ステンレス試験後表面のラマンスペクトル	...	3. 1-30
図 3. 1. 4-8	630 °C 及び 700 °C における CsI との相互作用後の酸化ステンレス (SUS 316L) 表面に関する反射電子像 (BSE 像) 及び EDS 分析結果	...	3. 1-31
図 3. 1. 4-9	630 °C 及び 700 °C における CsI との相互作用後の Fe-Zr 系デブリの表面に関する反射電子像 (BSE 像) 及び EDS 分析結果	...	3. 1-31

図 3.1.4-10	800 °C及び900 °Cにおける CsI との相互作用後の Fe-Zr 系デブリの表面に関する反射電子像 (BSE 像) 及び EDS 分析結果	...	3.1-32
図 3.1.4-11	630 °Cにおける CsI との相互作用後の Fe-B 系デブリに関する反射電子像 (BSE 像) 及び EDS 分析結果	...	3.1-32
図 3.1.4-12	各温度 (試験前の状態、300 °C~1000 °C) における CsOH との相互作用後のコンクリート試料の外観	...	3.1-33
図 3.1.4-13	各温度 (600 °C~1000 °C) における CsI との相互作用後のコンクリート試料の外観	...	3.1-33
図 3.1.4-14	各温度 (600 °C~1200 °C) における Cs ₂ SiO ₃ との相互作用後のコンクリート試料の外観	...	3.1-34
図 3.1.4-15	試験前の模擬コンクリートに関する SEM-EDS マッピング (骨材の酸化ケイ素、アルバイト及びセメント Ca-Si-O-H)	...	3.1-34
図 3.1.4-16	900 °Cにおける CsOH と相互作用後の模擬コンクリートに関する SEM-EDS マッピング (反射電子像 (BSE 像) 及び元素強度マップ)	...	3.1-35
図 3.1.4-17	1000 °Cにおける CsOH とコンクリートとの試験後試料表面に関する反射電子像 (BSE 像) 及び EDS 分析結果	...	3.1-35
図 3.1.4-18	各温度 (試験前の状態、300 °C~1000 °C) における CsOH との相互作用後の模擬コンクリートの XRD 分析結果	...	3.1-36
図 3.1.4-19	各温度 (試験前の状態、600 °C~1000 °C) における CsI との相互作用後の模擬コンクリートの XRD 分析結果	...	3.1-37
図 3.1.4-20	各温度 (試験前の状態、600 °C~1200 °C) における Cs ₂ SiO ₃ との相互作用後の模擬コンクリートの XRD 分析結果	...	3.1-38
図 3.1.4-21	LEISAN 装置での試験後の Cs 充填シングルロッドの外観と試験温度履歴	...	3.1-39
図 3.1.4-22	バルーニング後の被覆管表面の外観と事故時の炉内構造物の劣化挙動を模擬した試験後試料の外観	...	3.1-40
図 3.2.1-1	示差熱・熱質量同時測定装置	...	3.2-4
図 3.2.1-2	CLADS-MADE-04 大型試験体から切り出した Fe-Zr 含有模擬デブリ試料	...	3.2-4
図 3.2.1-3	水蒸気雰囲気 (80 % Ar+20 % H ₂ O) での各温度 (800 °C、900 °C、1000 °C、1100 °C、1150 °C) における固体状態の Fe-B 含有模擬デブリの質量変化曲線	...	3.2-5
図 3.2.1-4	水蒸気雰囲気 (80 % Ar+20 % H ₂ O) での 1200 °C及び 1250 °C における Fe-B 含有模擬デブリ (液相状態) の質量変化曲線と 1120 °Cにおける Fe-B 含有模擬デブリ (固体状態) の質量変化曲線	...	3.2-5
図 3.2.1-5	水蒸気雰囲気 (80 % Ar+20 % H ₂ O) での各温度 (700 °C~1400 °C) における固体状態の Fe-Zr 含有模擬デブリの質量変化曲線	...	3.2-6

図 3.2.1-6	XRD による ZrO_2 (32.83°) と Fe_3O_4 (41.32°) の相対ピーク強度	...	3.2-6
図 3.2.1-7	1000 °C で 60 分間酸化した後の Fe-Zr 含有模擬デブリ BSE 像	...	3.2-7
図 3.2.1-8	ジルカロイ-4 と比較した Fe-B 含有模擬デブリ及び Fe-Zr 含有模擬デブリの逆温度に対する質量増加のアレニウスプロット	...	3.2-7
図 3.2.3-1	極低粘度まで検出可能なトルクセンサーを備えた 2023 K まで昇温及び雰囲気調整可能な電気炉外観	...	3.2-15
図 3.2.3-2	極低粘度まで検出可能なトルクセンサーを備えた 2023 K まで昇温及び雰囲気調整可能な電気炉模式図	...	3.2-16
図 3.2.3-3	ZrO_2 ロッドとトルクセンサーの測定治具の接続セットアップ概略図	...	3.2-17
図 3.2.3-4	シリコーンオイルの粘度とトルクの関係	...	3.2-17
図 3.2.3-5	1723 K の Ar 雰囲気下において溶融 SUS316L に 25 vol% の ZrO_2 ビーズを分散させた急冷試料の断面写真	...	3.2-18
図 3.3-1	初期燃料からの Cs 放出時に関するシールドプラグ移行ルート候補とその際の Cs 相互 (吸着) 反応に関する Cs ふるまい推定図	...	3.3-3
図 3.3-2	RPV 下部未溶融ペレットからの Cs 放出時に関するシールドプラグ移行ルート候補とその際の Cs 相互 (吸着) 反応に関する Cs ふるまい推定図	...	3.3-4
図 3.3-3	S/C の Cs 汚染水のペDESTAL への流出時に関するシールドプラグ移行ルート候補とその際の Cs 相互 (吸着) 反応に関する Cs ふるまい推定図	...	3.3-5
図 3.3-4	RPV 内再冠水による残留デブリからの Cs 放出時に関するシールドプラグ移行ルート候補とその際の Cs 相互 (吸着) 反応に関する Cs ふるまい推定図	...	3.3-6

略語一覧

CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science	廃炉環境国際共同研究センター
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社	
1F	: 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所	
RPV	: Reactor Pressure Vessel	原子炉圧力容器
PCV	: Pressure Containment Vessel	原子炉格納容器
D/W	: Drywell	ドライウェル
SC	: Suppression Chamber	サプレッションチャンバー
ADS	: Automatic Depressurization System	自動減圧システム
SA	: Severe Accident	過酷事故
OECD/NEA	: Organization for Economic Co-operation and Development/Nuclear Energy Agency	経済協力開発機構／原子力機関
SEM-EDS	: Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X線分光法
XRD	: X-ray Diffraction	X線回折
TG-DTA	: Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis	熱質量／示差熱分析
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer	誘導結合プラズマ発光分光分析法

概略

東京電力ホールディング株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」という。）の過酷事故から11年が経過した現在、各号機の炉内破損状況やデブリ分布に合致した方法で、燃料デブリ取り出し方策が検討されている。安全かつ可能な限り迅速な廃炉を行うための基礎データとして、炉内状況把握、事故シナリオの精緻化が期待されている。他方、1F内部調査や1Fサンプル分析の進捗で事故炉内部の状況が次第に明らかになるに伴って、従来想定していた以上に米国スリーマイル原発事故の解析に基づいて評価された「典型的な事故条件からの推定」と実際の1F炉内状況が異なっていることが分かってきている。従来実施されている事故進展解析コード等を用いた事故シナリオ解析「Forward Analysis」では、このような1F固有の炉内状況の理解を精緻化するのに限界が見えてきている。そこで、現場知見に立脚して、従来十分に検討されていなかった重要事故事象を抽出し、その現象の的確な把握・モデル化に取り組み、より精度の高い、そしてより適切なデータを材料実験で取得して検証するという「Backward Analysis」の必要性が示されている。本研究では、現状の1F炉内状況における喫緊課題として、次にあげる2課題に着目しBackward Analysisに取り組む。すなわち、1F 2、3号機のシールドプラグ下高線量の原因究明に向けた事故時のCs移行経路やCsの構造材付着・堆積状態の解明を目的とする研究課題“Cs分布評価の不確かさの低減”及び1F 2、3号機で、原子炉圧力容器（Reactor Pressure Vessel：以下、「RPV」という。）から原子炉格納容器（Primary Containment Vessel：以下、「PCV」という。）に先行溶落したと推定される金属リッチデブリ特性評価（溶落時の酸化特性の評価）に着目した研究課題“金属デブリの酸化変質評価”である。

【令和3年度の成果概要】

令和3年度は各実施項目を進める上で必要な基盤の整備及び予備実験などに着手するとともに、本研究で抽出したBackward Analysisの2個の課題（“Cs分布評価の不確かさの低減”及び“金属デブリの酸化変質評価”）について、Forward Analysis専門家との相互連携による現象理解と炉内状況把握精緻化の方針について検討した。研究課題“Cs分布評価の不確かさの低減”では、2、3号機事故進展の最確シナリオに基づくMAAP解析結果から、RPV及びPCV内の事故時化学環境と物質移行を評価し、Cs化学形態の変化を予備的に評価した。さらに、Cs含有試料を用いて、水蒸気雰囲気中で熱分析試験を行い、Csと鋼材等との反応傾向を予備的に調査した。また、燃料デブリ・コンクリート相互作用（Molten Core Concrete Interaction：以下、「MCCI」という。）過程で燃料デブリ中の残留Csがコンクリート成分含有酸化物融体の流動性に影響を及ぼしてCs放出挙動に与える影響を予測するために、高温で $\text{CeO}_2(-\text{ZrO}_2)-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系高温融体の粘度測定を試みるとともに、 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系エアロゾル形成現象解明のため、同融体の粘性を見積もった。これらにより、残留Csはわずかな量であってもコンクリート成分含有酸化物融体の粘性を劇的に低下させるが、同時に流動性の上昇によりCsは直ちに放出されるため、事故進展事象に与える影響は非常に限定的であることを示した。さらに、 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{FeO}$ 系は化学的に親和性が高く容易に融体化し、事故炉内条件によっては燃料デブリからの残留Csと溶融ステンレス鋼の反応によってこれまで想定されていなかったCs-Fe-O系エアロゾルが発生し、RPV上部の高線量状況に関与した可能性があることを示した。研究課題“金属デブリの酸化変質評価”では、模擬金属デブリの水蒸気雰囲気での熱分析試験により、その酸化時変質を予備的に評価した。金属溶融デブリと酸化物デブリの反応基礎となる溶融Fe-Zr系金属融体と ZrO_2 平衡の予備実験に着手し、RPV破損機構解明の重要因子である金属融体中の未酸化Zr反応寄与割合を定めるために必要なZr活量測定手法の妥当性を確認した。さらに、RPV破損時に流出する固液共存金属物質の流動予測に不可欠な金属デブリの粘度測定条件を決定した。これらにより、下部

プレナムで金属系デブリが再溶融して水蒸気によって酸化変質しながら鋼材を溶融し、RPV 破損に至る過程を解析するための要素パラメータを抽出・測定手法を確立した。

これらの予備的な評価結果に基づき、“総合評価”では、各実施課題における成果を総合的に勘案し、本研究で重点的に検討する事象の特定とシナリオを決定した。すなわち、現場で課題となっている高線量状況に至った Cs 移行挙動の不確かさを低減するためには、高温かつ水蒸気枯渇状態における Cs 反応及び燃料デブリからの放出時におけるエアロゾル形成過程に着目した RPV 上部への移行を重点的に調査していくこと及び金属系デブリの再溶融に伴う RPV 破損事象は、競合関係にある水蒸気による酸化変質（気液反応）及び鋼材溶融（固液反応）のそれぞれにおける要素反応を検証することが重要であることを示した。

【令和4年度の成果概要】

まず、“Cs 分布評価の不確かさの低減”では、令和3年度に実施した2、3号機事故進展の最確シナリオに基づく RPV、PCV 内の事故時化学環境の評価結果と熱力学解析による2号機の Cs 化学形態の評価結果を参照し、3号機の Cs 化学形態を熱力学的に解析評価した。その結果、3号機 RPV の炉心損傷進展において Mo や I を含んだ Cs 系化学種が気相に安定に存在しうる雰囲気や温度条件を整理し、炉心構造物や金属デブリ表面に吸着する可能性のある Cs 系化学種と、それらが吸着して安定化する温度条件を提示した。また、3号機 PCV においては、Cs とコンクリート成分の相互反応で形成する可能性のある Cs-Si-Al-O 系化合物の生成条件（温度、Cs/(Si+Al)比）や、MCCI で液相に移行する Cs 含有率の温度依存性を整理した。令和3年度と今年度実施した2、3号機における Cs 系化合物の熱力学的評価の妥当性を評価するために、Cs 含有物質や金属デブリ模擬物質やコンクリートを用いた水蒸気雰囲気における熱分析試験を実施した。その結果、Cs 系化合物の気相は、ステンレス鋼や金属デブリ模擬物質表面に対しては Cr や Fe などの成分を含む化合物、コンクリート系物質表面に対しては Si や Al などの成分を含む化合物として、それぞれ化学的に吸着する傾向があることが分かった。さらに、本業務では、Cs を含有するエアロゾルに関して、1F 事故最確シナリオにおいて炉心損傷の後期過程に発生すると考えられている、ステンレス系鋼材の溶融物と燃料デブリとの相互作用に着目した。その物理化学反応を通じて形成されると推定される Cs-Fe-O 系の溶融凝固型エアロゾルについて、形成条件を検討するために、Cs₂O-Fe₂O₃ 系融体の粘度測定と流動物性に関する知見を拡充した。この結果、金属デブリ溶融物に Cs 残留燃料デブリが浸漬するなどの状況で、Cs をはじめとする揮発性の高い FP ガスが溶融金属中を気泡として上昇する過程で液滴化して飛散する機構によって Cs-Fe-O 系エアロゾルが生成し炉内を浮遊移行する可能性があることが分かった。また、大型試験に向けて、CsOH 及び CsI が及ぼすステンレス鋼・金属デブリ・コンクリートへの吸着・再蒸発傾向（物理・化学吸着温度、化学吸着による Cs 生成物、Cs 化合物蒸発温度）の知見を拡充した。

次に“金属デブリの酸化変質評価”では、金属デブリ再溶融によるステンレス系構造物破損によって RPV 破損に至り、炉外に流出する過程で酸化変質が進行する、というシナリオ（2号機）を想定して、次の3要素について評価を進めている。すなわち、1) Zr を含む金属デブリが溶融する際に鋼材溶融と水蒸気による Zr 酸化のいずれかが安定的に進行するか（Zr 含有液体金属における Zr 活量）、2) 炉外流出時に部分的に凝固が進行して固液混合状態になった場合に流動性がどのように低下するか（液体金属粘度の固相率依存性）、3) 固化した金属デブリに対する酸化変質挙動、である。Zr 含有液体金属における Zr 活量については、ステンレス鋼に加え溶接等に用いられている Ni 合金混入の影響を 1873 K（ステンレス鋼の溶融が顕著になる温度）について実験的に評価した。その結果、この合金系での Zr 活量は極めて小さく（活量係数とし

ておよそ 0.01~0.05 の範囲)、Zr 金属が安定化することを示した。また、この合金系での Zr 濃度が 10 at%以下であれば、液相中においても Zr が安定的に存在する可能性を示した。さらに、Ni が混入する系では、Zr の活量が一層低下することを明らかにした。このことは、Ni が混入する金属デブリでは Zr がより金属状態で維持されやすいことを示唆している。また、令和 3 年度に構築した粘度測定装置を用いて、ステンレス溶融物に酸化物 (ZrO_2) を 10 vol%混合させた場合の粘度は 1.41 Pa·s であり、純液体合金 (SUS316L 系) の粘度 (5.24 ~ 7.8 mPa·s) に対して固相の混入によって粘度が大幅に増大することが分かった。さらに、金属デブリの酸化変質については、令和 3 年度で実施した Fe-B 含有金属デブリ模擬物質に加えて Zr を含有する模擬デブリ物質を準備し、水蒸気雰囲気における熱分析試験を実施した。その結果、水蒸気酸化反応に関して Fe-B 含有金属デブリについては Fe_3O_4 形成、Zr を含む場合は ZrO_2 形成がそれぞれ主要な酸化反応であることが分かった。また、大型試験に向けて、Cs 化合物吸着に影響する酸化反応に関する金属デブリ酸化速度式を算出し、まとめた。

各研究課題の要素試験や解析の結果から得られた知見に基づき、2、3 号機の事故シナリオにおける、Cs 化合物と金属デブリのふるまいについて、総合評価を行った。Cs 分布評価の不確かさの低減に関しては、Cs 化合物のうち CsOH はステンレス鋼及び金属系デブリと 1000 K 以下で反応して Cs-Fe-O、Cs-Zr-O、Cs-Cr-O 化合物が形成される可能性があり、特に、金属系デブリとの反応により RPV 下部で生成された Cs 含有デブリは、崩落に伴い PCV (ペDESTAL等) に移行した可能性があることを示した。一方、金属デブリ溶落挙動に関しては、未酸化 Zr がステンレス鋼と反応して低融点共晶液体金属を形成してから、ステンレス鋼をさらに溶解し Fe 高濃度の金属プールを形成しながら RPV 破損に至った可能性がある。本事業の成果から、2 号機のグレーチングを破損するあたりまでの金属デブリは固相割合が多くとも 1 割には達していないと推定される。つまり、酸化度が低く維持されていた可能性が高い。今後、実機寸法の流動解析と化学条件を組み合わせることによって、ある程度定量性を持った評価ができる可能性を示した。

前年度までの成果報告書：

JAEA-Review 2022-053

<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-053>

1. はじめに

1F 2、3号機の炉内状況把握における重要課題である、シールドプラグ下高線量の原因究明などのCs分布の理解の精緻化に向けて、事故進展時のCs移行経路や、Csの構造材への付着・堆積状態の解明に取り組む。また事故進展時にRPVからPCVに先行溶落したと推定される金属リッチデブリの特性、特に下部プレナムに先行的に崩落した金属系デブリが燃料からの崩壊熱によって再溶融する過程で水蒸気によって酸化されながら鋼材を溶融しRPV破損に至る過程に着目し、同現象の機構解明に必要な要素事象を抽出し、モデル化に必要なパラメータを実験的に取得する。これらの解析・評価のための材料科学的アプローチとして、最新の事故進展シナリオ解析結果に基づいて事故時の化学環境変化を推定し、それを参照したCs化学形解析と検証試験により、Cs蒸発・移行・吸着・脱離・堆積の1F事故条件でのメカニズムの理解を深化させる。それにより、過酷事故解析コードのFP移行モデルで考慮しきれていないCs移行シナリオを抽出し、現場における高線量状況の理解に資する仮説の提示を目指し、モデル化に向けたパラメータ及び境界条件の提示を行う。これらの研究で精緻化した反応メカニズム・モデルを事故進展解析にフィードバックし、事故解析（マクロな理解）と材料特性メカニズム（局所反応の理解）の観点で炉内状況推定精度を向上させる。これらの研究成果により、廃炉事業者による燃料デブリ取り出し方法の検討に対して基礎知見を提示することを目的とする。

2. 業務計画

2.1 全体計画

以下に示す要素課題について、本研究で取り組む Backward Analysis の結果を取りまとめる。本研究成果と既往の事故進展解析の結果 (Forward Analysis) を照らし合わせ、号機・領域ごとの事故時化学環境の変化と、そこから予測される Cs 移行プロセス及び金属系デブリの再溶解による RPV プロセスを評価し、炉内燃料デブリ・FP 推定図を更新するための知見を整備する。知見の整備にあたっては、Forward Analysis の検討結果を熟知した専門家を交えた専門家コアチームによる意見交換の結果を反映する。

2.1.1 Cs 分布評価の不確かさの低減に向けた評価

2、3号機のシールドプラグ下高線量は、事故時の Cs 移行経路や構造材への付着及び堆積状態が関与していると考えられる。これまでの PCV 内部調査や事故進展解析結果に基づいて、Cs 移行経路に影響を及ぼす炉内の化学状況変化という観点から事故進展最確シナリオを評価し、熱力学的解析及び検証実験によって RPV 上部への移行条件 (温度、水素/水蒸気比等) の範囲を明らかにするとともに、試験で得られた移行条件を事故進展解析にフィードバックし、Cs 移行経路の推定及び事故進展解析による事故時化学環境の推定結果の妥当性を検討する。

2.1.2 金属デブリの酸化変質評価

2、3号機では、RPV 破損時の最高到達温度が、従来、典型的事故条件で想定される温度よりも数百 K 低かったのではないかと推定されている。このため、融点が高い酸化物系デブリがまだ十分に溶解するよりも低い温度で、融点が高い金属系デブリが下部プレナムへ先行的に崩落・溶解したことが 1F 事故炉に固有の破損状態に関与している可能性がある。この事故シナリオでは、下部プレナムへ落下した際にいったん固化した金属系デブリが、主に酸化物デブリに由来する崩壊熱によって加熱され再溶解する過程で、周辺の燃料由来酸化物 (未溶解) 及び構造材由来ステンレス鋼 (金属系デブリに溶解する可能性) が反応に関与することが想定される。その反応メカニズムを調べるため、①金属系デブリが水蒸気によって酸化されてどのように変質するか、②金属系デブリが溶解した際に水蒸気との気液反応と鋼材を溶解する固液反応のどちらがより安定に進行するか、③酸化物の析出程度が流動性をどの程度低下させて溶解を妨げることになるか、という観点から要素事象を評価し、RPV 破損過程における金属デブリの変質特性を評価する。これらの評価と事故進展解析結果を照らし合わせ、2号機ペDESTALからの試験的燃料デブリ取り出しに向けて、金属デブリ特性 (再酸化可能性、U 金属残留可能性、等) に関する知見を提示する。

2.1.3 総合評価

上記実施項目で得られた知見に基づき、核燃料研究の専門家と事故進展挙動解析の専門家の連携による専門家コアチームを設け、号機・領域ごとの事故進展シナリオと Cs 分布及び RPV 破損過程における金属デブリ変質の高精度化を行う。得られた結果は、炉内推定図更新に資する基礎データとして整備し、本研究成果が公開された後に廃炉事業者や他の英知事業実施者などが閲覧できるようにする。

2.2 実施体制

実施体制を図 2.2-1 に示す。

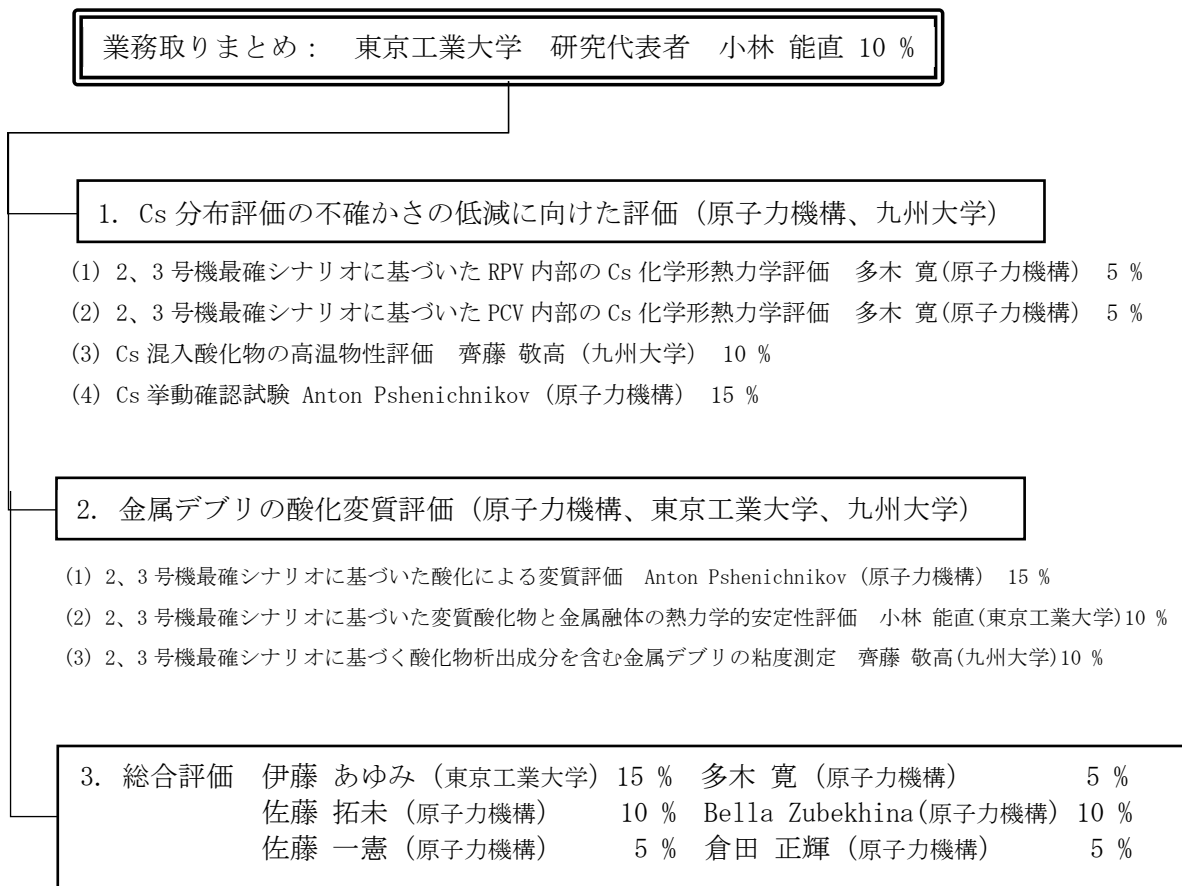


図 2.2-1 実施体制図

2.3 令和4年度の成果の目標及び業務の実施方法

2.3.1 Cs分布評価の不確かさの低減に向けた評価

(1) 2、3号機最確シナリオに基づいたRPV内部のCs化学形熱力学評価

(連携先：原子力機構)

令和3年度に実施した2、3号機事故進展の最確シナリオに基づくRPV内の事故時化学環境の評価結果と、熱力学解析による2号機のCs化学形態の評価結果を参照し、熱力学解析により3号機のCs化学形態を評価する。

(2) 2、3号機最確シナリオに基づいたPCV内部のCs化学形熱力学評価

(連携先：原子力機構)

令和3年度に実施した2、3号機事故進展の最確シナリオに基づくPCV内の事故時化学環境と、熱力学解析により評価した2号機のCs化学形態の評価結果を参照し、熱力学解析により3号機のCs化学形態を評価する。

(3) Cs混入酸化物の高温物性評価（再委託先：九州大学）

令和3年度の文献調査から得られた知見及び $\text{RO-Fe}_2\text{O}_3$ 系高温融体（R：アルカリ及びアルカリ土類）の粘度測定データを参照して、ルツボ回転法粘度測定装置を用いて $\text{Cs}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ 系高温融体の粘度測定を実施する。これにより、融体からのエアロゾル形成プロセスの理解に資する流動物性に関する知見を拡充する。

(4) Cs挙動確認試験（連携先：原子力機構）

上記の項目(1)(2)の熱力学解析や文献調査で評価した事故時のCs化学形に基づいてCs含有試料を準備し、水蒸気雰囲気中で熱質量・示差熱分析(Thermogravimetry Differential Thermal Analysis：以下、「TG-DTA」という。)試験と、令和5年度に予定している大型試験に向けた小規模予備試験を実施し、Csのふるまいに関わる知見を拡充する。

2.3.2 金属デブリの酸化変質評価

(1) 2、3号機最確シナリオに基づいた酸化による変質評価（連携先：原子力機構）

令和3年度で実施した原子力機構が従来試験で調製した模擬金属デブリ（FeとBを含有）の酸化時変質評価を参照して、従来試験試料からZrを含む模擬金属デブリを分取し、水蒸気雰囲気でのTG-DTA試験により、酸化時変質の原理的な相違を評価する。また、令和5年度に予定している大型試験に向けた小規模予備試験により、金属デブリの酸化時変質に関わる知見を拡充する。

(2) 2、3号機最確シナリオに基づいた変質酸化物と金属融体の熱力学的安定性評価

(東京工業大学)

炉心溶融物中で、酸化物溶融物と金属溶融物が共存して移行する挙動を評価するために、令和3年度で検討した実験条件を決定し、酸化物飽和状態における金属（鋼材含有成分）の平衡実験を行い、事故進展時に金属Zrが残留する化学的な条件を検討する。

(3) 2、3号機最確シナリオに基づく酸化物析出成分を含む金属デブリの粘度測定
(再委託先：九州大学)

令和3年度に設計した粘度測定装置のセットアップを行い、酸化物融体に比較して非常に小さいと予想される熔融金属の粘度測定に関する装置検定を、令和3年度に選定したコンタクトマテリアルを用いて行う。また、実際に酸化物析出成分を含む熔融金属を試作し、粘度測定を実施する。これにより、酸化物固相を巻き込んだ金属性デブリの流動理解に資する知見を拡充する。

2.3.3 総合評価（東京工業大学、連携先：原子力機構）

項目 2.3.1(1)～(4)のCs挙動確認評価結果から、現状の最確シナリオ熱水力条件下におけるCsが取りうる化学形態を提示する。項目 2.3.2(1)～(3)の金属デブリ酸化変質評価結果から、現状の最確シナリオ熱水力条件下における金属デブリが形成しうる条件を提示する。

2.3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science：以下、「CLADS」という。）等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議などを開催する。

3. 実施内容及び成果

3.1 Cs 分布評価の不確かさの低減に向けた評価

3.1.1 2、3号機最確シナリオに基づいたRPV内部のCs化学形熱力学評価

(連携先：原子力機構)【令和3年度～令和4年度】

(1) 令和3年度までの概要

2、3号機の事故進展最確シナリオ評価で得られたRPV内部の化学条件変化(温度、水素・水蒸気比等)からCsの移行挙動を予備的に推定し、Cs化学形の中でも特に重要なCs-I、Cs-Mo、Cs-B系について1500 Kにおける安定化合物の水素・水蒸気比依存性を熱力学解析によって評価した。その結果、2号機事故初期の水蒸気枯渇条件などにおいては、 $Cs_2MoO_4(g)$ の発生は制限されていた可能性が示唆される。また、 $CsI(g)$ 及び $Cs_2MoO_4(g)$ は水蒸気量の増加に伴い生成が抑制され、一方、 $CsBO_2$ は水蒸気量の増加に伴い生成が促進される傾向があるので、事故の進行に伴う水蒸気発生がCs安定相(化学種)に影響することが考えられる。

(2) 令和4年度実施内容及び成果

① はじめに

1Fの内部調査等により、炉内状況が少しずつ明らかになってきているが^[1]、事故時のCsのふるまい(化学形態や移行挙動、エアロゾル形成メカニズム)に関しては、未だに不確かさが大きいのが現状である。このために現在の炉内でのCs分布の不確かさが大きい。今後、本格的なデブリ取り出し作業を安全に実施するためには、Csのふるまいを解明し、炉内Cs分布評価をする必要があると考えられる。本実施項目では、事故記録、MAAP等による過酷事故(Severe Accident: 以下、「SA」という。)解析及び文献調査^{[2][3]}からRPV内の事故時化学環境と物質移行に関する2、3号機の事故進展最確シナリオ(事故発生から数日間)に基づき、令和4年度は3号機のRPV内のCs化学形態変化に関する予備的な熱力学解析を行い、解析で予想される気相中及び鋼材・金属デブリとの相互(吸着)反応におけるCsの安定相(化学種)の傾向を系統的に整理することを目的とした。

② RPV内における事故時のCs挙動の特徴

3号機のCs反応に関する特徴を、令和3年度に検討した2号機と比較して示す。

2号機

- ・Csが燃料から放出したと推測される時間帯(3/14 18:40頃～21:30頃)では、ガス雰囲気の変動した可能性が指摘できる。→雰囲気により移行するCs化合物が異なる可能性
- ・Csが燃料から放出される時間帯では、構造材温度は、場所によらず低温であったと推測される(約500 K)。→PCV内上部構造材に吸着・沈着した可能性
- ・RPV内箇所ごと(Upper head、Steam dryer等)に最高到達温度等に違いがあったと推測される(最高到達温度幅: 約625 K～1050 K)。→再蒸発傾向が異なる可能性
- ・RPV下部にて未溶融ペレットからCsが放出した可能性が指摘できる。→金属デブリに吸着反応

3号機

- ・水蒸気雰囲気中でCsが放出され、その後、自動減圧システム(Automatic Depressurization System: 以下、「ADS」という。)の作動により、発生したCs化合

物ガスとともにサプレッション チェンバー (Suppression Chamber : 以下、「SC」という。)に移行したと推測される。→RPV 内沈着は制限された可能性

- ・RPV 下部にて未溶融ペレットから Cs が放出した可能性が指摘できる。→金属デブリに吸着反応

RPV 内における Cs は放出後、主に気相中でその他物質 (水蒸気、揮発性核分裂生成物 (Fission Products : 以下、「FP」という。)、制御棒、構造材など) と反応し、2号機の場合は RPV 内構造材に沈着し、3号機の場合はガスとともに SC に移行したと考えられる。また、2、3号機 RPV 下部で未溶融ペレットからの Cs 放出による金属デブリとの反応が起こっていた可能性がある。そこで、令和4年度の本実施項目では、気相中の Cs 挙動に及ぼす温度の影響を熱力学平衡計算により予備的に評価した。また、Cs と鋼材・金属デブリとの反応挙動を予備的に評価した。

(3) 気相中での Cs 反応傾向に関する熱力学解析

① 解析手法

本研究では、熱力学データベースとして、OECD/NEA の国際プロジェクトで開発している TAF-ID^[4]を用いた。また、平衡計算ツールは化学平衡計算ソフトウェア Thermo-calc^[5]を用いた。表 3.1.1-1 に熱力学計算条件を示す。ガス雰囲気の影響を調査のために、水蒸気/水素比を変化させた3つのケースを設定した。Cs と相互反応を評価するために主要な FP であるヨウ素 (I) とモリブデン (Mo) を着目元素とし、Cs/Mo モル比及び Cs/I モル比を 2(0.1 mol/0.05 mol)、1(0.1 mol/0.1 mol)、2/3(0.1 mol/0.15 mol) と十分に化学的挙動が確認できる3つの条件を設定した。温度に関しては、500 K~1500 K に設定した。ここで、500 K は RPV 炉内圧力に対応する飽和温度 [max. 3.5 MPa 時、515 K] を参考に炉心上部構造物が到達しうる温度の最低値をある程度余裕を持って見積もった温度であり、1500 K は BWR-LOCA シナリオにおいて制御棒の溶融・崩落が始まると考えられている温度、かつ、FP が最も放出しうるであろう温度である。

② 熱力学解析結果

図 3.1.1-1 に、Cs-I 系の Case 1 (水蒸気雰囲気)、Cs/I 比=1 に関する計算結果を示す。熱力学解析では、Cs-I 系の全条件において同様の計算結果を示し、Cs 化合物として CsI が安定に存在し、約 850 K 以下で固体として安定する計算となった。次に、図 3.1.1-2 と図 3.1.1-3 に、Cs-Mo 系の Case 1 (水蒸気雰囲気) と Case 3 (水蒸気枯渇雰囲気)、Cs/I 比=1 に関する計算結果を示す。水蒸気雰囲気では Cs₂MoO₄ ガスが安定に存在し、約 1200 K 以下で固体として安定する計算結果となった。一方で、水蒸気枯渇条件では Cs₂MoO₄ ガスの生成が制限される計算結果となったが、1200 K 以下では固体として Cs₂MoO₄ が安定して存在する計算結果となった。

以上のことより、2号機事故初期の水蒸気枯渇条件などにおいては、Cs₂MoO₄(g) の発生は制限されていた可能性があるが、RPV 上部の低温雰囲気では、凝固して鋼材等に吸着した可能性が示唆される。また、Cs₂MoO₄(s) は CsI(s) や CsOH(g) と比較して高温でも固体として安定しており、再蒸発することなく、吸着し続けて RPV 炉内に残留している可能性が示唆される。

(4) Cs 物理吸着及び化学吸着時の反応に関する熱力学解析

① 解析手法

(2)と同様の計算データベースと計算ソフトウェアを用いて計算を行った。令和4年度は鋼材・金属デブリとの反応挙動を基礎的に評価するために、Cs 化合物として CsOH と CsI、対象物として Fe と Zr を想定した擬2成分系状態図の作成を実施した。雰囲気は水蒸気雰囲気を想定し、水蒸気及び水素濃度を $H_2O = 1000 \text{ mol}$ 、 $H_2 = 100 \text{ mol}$ とした。また、Cs 化合物と対象物を合わせて 0.1 mol に設定した。

② 熱力学解析結果

図 3.1.1-4 に、水蒸気雰囲気における CsOH と Fe に関する擬2成分系状態図を示す。赤色の領域は熱力学計算にて固体の Cs 化合物が安定して存在する領域を示している。約 900 K 以下で $CsFeO_2$ が安定して存在する計算結果となった。次に、図 3.1.1-5 に、水蒸気雰囲気における CsOH と Zr に関する擬2成分系状態図を示す。約 750 K 以下で Cs-Zr-O 化合物が安定して存在する計算結果となった。また、反応に関与する CsOH/Zr の比率に依存して Cs-Zr-O 系化合物の形態 ($Cs_4Zr_7O_{16}$ 、 $Cs_6Zr_7O_{17}$ の2つの形態) が異なることになっていた。CsI と対象物に関しては、相互反応による化合物が安定して存在する計算結果は得られなかった。これは、CsI(s)が Cs-Fe-O や Cs-Zr-O 系化合物より熱力学計算上安定であったことを意味している。CsI による鋼材・金属デブリへの化学吸着反応は制限されていた可能性が示唆される。令和4年度は Cs-Cr-O に関するデータがデータベースに格納されておらず、ステンレス鋼に関する計算が不十分になったが、令和5年度に格納予定であるので、ステンレスとの相互作用に関して計算を実施する予定である。

(5) まとめ

3号機の事故進展最確シナリオ評価で得られた RPV 内部の化学条件変化(温度、水素・水蒸気比、対象箇所等)から Cs の移行及び反応挙動を予備的に推定し、熱力学解析評価を行った。気相中反応に関しては、Cs 化学形の中でも特に重要な Cs-I、Cs-Mo 系について安定化合物の温度依存性を熱力学解析によって評価した。Cs-I 系ガス (CsI) は約 700 K 以上で安定して存在し、Cs-Mo 系ガス (Cs_2MoO_4) は水蒸気雰囲気では約 1000 K 以上で安定して存在し、水蒸気枯渇雰囲気ではその存在は制限される計算結果を示した。また、 Cs_2MoO_4 は CsOH や CsI と比較してより高温でも固体として安定して存在するという計算結果から、鋼材等に付着後、高温での吸着反応が発生した可能性がある。この結果、Cs-Mo 系化合物が炉内上部には残存している可能性が示唆される。また、3号機の場合、2号機と異なり Cs 発生時は水蒸気雰囲気だったことから、令和3、4年度の計算結果から水蒸気枯渇条件では生成が制限される Cs_2MoO_4 ガスが、より多く RPV 炉内に吸着している可能性が示唆される。鋼材・金属デブリ吸着反応に関しては、作成した CsOH と Fe 及び Zr の擬2成分系状態図から、Cs-Fe 系化合物は約 900 K 以下、Cs-Zr 系化合物は約 750 K 以下で安定して存在する計算結果を示し、CsOH と金属デブリの相互反応による化合物生成が可能であることが推定された。このことから、未溶融ペレットからの Cs 放出による金属デブリとの吸着反応が生じた可能性があり、これにより RPV 下部での Cs 含有デブリが生成され、崩落等により PCV に Cs が移行した可能性が示唆される。令和5年度は金属デブリへの吸着反応に関するより詳細な熱力学計算を実施し、Cs 含有金属デブリによる Cs 移行挙動メカニズムの評価を行う予定である。

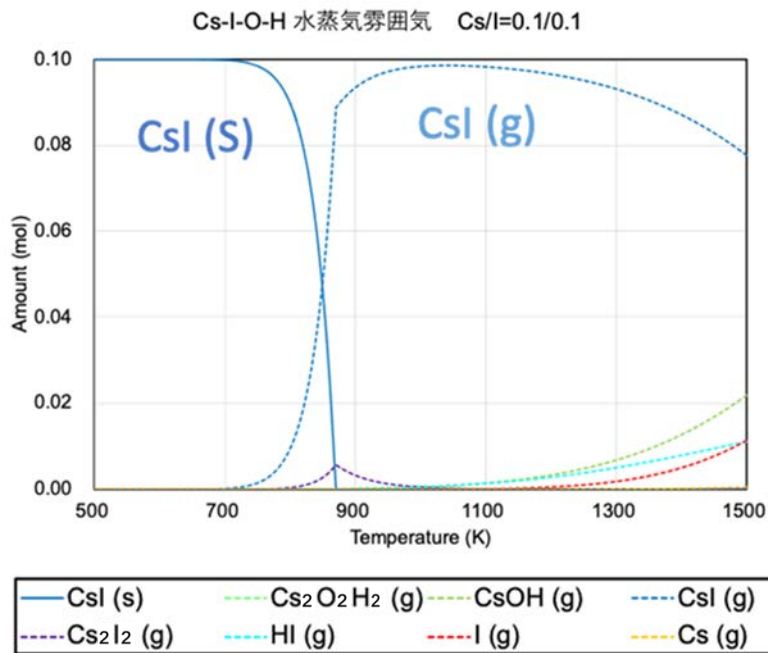


図 3. 1. 1-1 Cs-I 系における温度と生成させる化学種量の変化に関する Case 1 (水蒸気雰囲気)、Cs/I = 1 (0.1 mol/0.1 mol) の計算結果

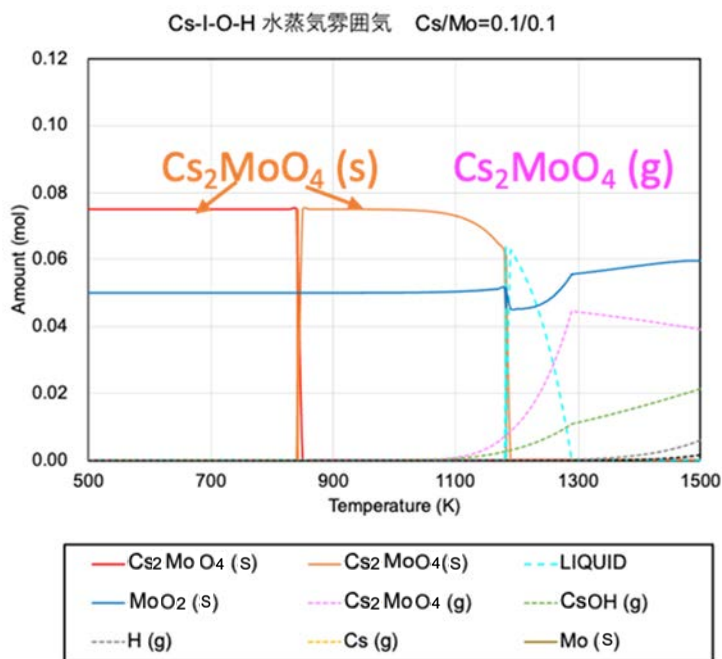


図 3. 1. 1-2 Cs-Mo 系における温度と生成させる化学種量の変化に関する Case 1 (水蒸気雰囲気)、Cs/Mo = 1 (0.1 mol/0.1 mol) の計算結果

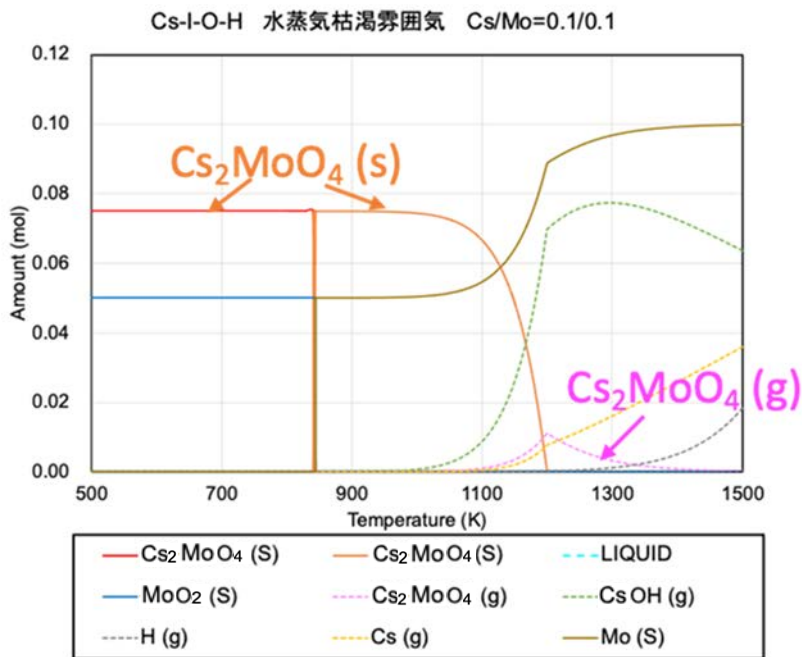


図 3.1.1-3 Cs-Mo 系における温度と生成させる化学種量の変化に関する Case 3 (水蒸気枯渴雰囲気)、Cs/Mo = 1 (0.1 mol/0.1 mol) の計算結果

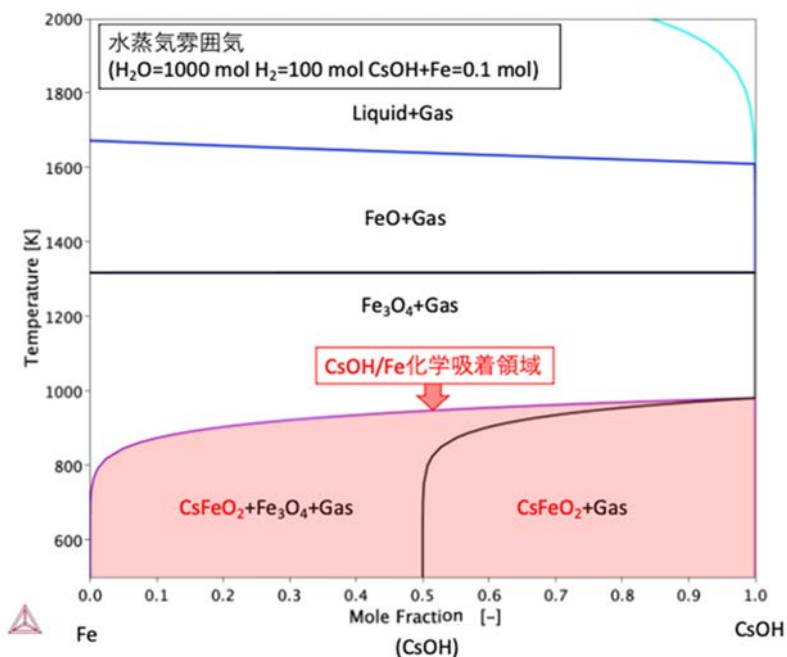


図 3.1.1-4 水蒸気雰囲気における CsOH と Fe との相互反応に関する 擬 2 成分系状態図

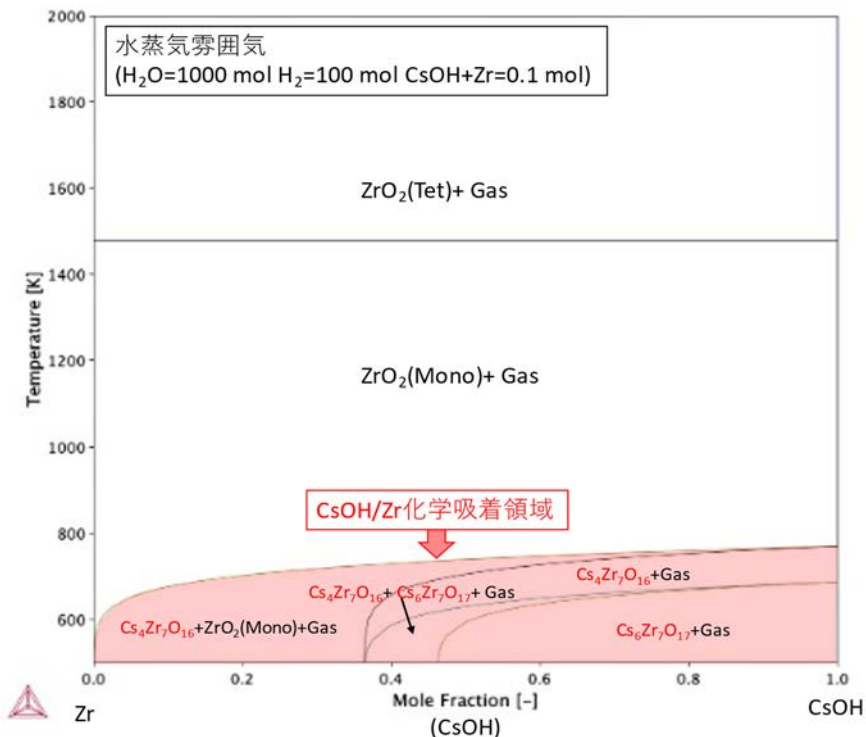


図 3.1.1-5 水蒸気雰囲気における CsOH と Zr との相互反応に関する擬 2 成分系状態図

表 3.1.1-1 Cs と着目元素 (I, Mo) との相互反応調査に関する熱力学計算条件

	成分 (mol)				圧力 (atm)	温度 (K)
	H ₂ O	H ₂	Cs	I, Mo		
Case 1 (水蒸気雰囲気)	1000	100	0.1	0.05,	1.0	500~1500
Case 2	550	550		0.1,		
Case 3 (水蒸気枯渇雰囲気)	100	1000		0.15		

3.1.2 2、3号機最確シナリオに基づいたPCV内部のCs化学形熱力学評価
 (連携先：原子力機構)【令和3年度～令和4年度】

(1) 令和3年度までの概要

2、3号機最確シナリオにおいて重要な評価因子となる事故時のPCV内の温度に関して、事故時のPCV内壁の温度測定データとペDESTAL内側領域の温度解析データがある1号機の事故シナリオに基づいて、Cs化学形態の予備的に評価した。その結果、事故時のPCV内箇所の温度の違いがCs安定相(化学種)の状態に影響することを確認した。特に、凝固途中の燃料デブリ近傍のような比較的高温領域(ペDESTAL内を想定)では、Cs₂MoO₄が吸着する可能性が示唆された。また、気相中のCsとコンクリート(及び鋼材)との反応及び安定化合物の特徴について、既往のデータベースを用いた予備的な熱力学解析を実施したが、既往データベースでは格納されているデータが不十分なため、定量的な知見を得ることができなかった。

(2) 令和4年度実施内容及び成果

① はじめに

2、3号機でのデブリ取り出しに向けた事故炉内でのCs分布の評価精度の向上がデブリへのアクセスルート構築、デブリ取り出し工程の設計等で喫緊の重要課題となっている。PCV内部でのCsのふるまいは、Cs化合物の水相を介した移行^{[6]~[8]}やCs化合物とコンクリート・鋼材との反応^[9]と様々なメカニズムが入り混じり、複雑になっていると考えられる。これらのメカニズムを1つ1つ解明し、主要因を特定することができれば、Cs炉内分布の精度向上に繋がると考えられる。令和4年度は、令和3年度に実施した2、3号機事故進展の最確シナリオに基づくPCV内の事故時化学環境と、熱力学解析により評価した2号機のCs化学形態の評価結果を参照し、3号機についての評価を行った。3号機に関するCs化合物がRPVからPCVに移行するアクセスルートとして推測されるものを示す。

- ・RPVからS/Cに移行時に経路の破損箇所等からPCVに流出
- ・S/CにトラップされなかったものがPCVに流出
- ・RPV内で形成されたCs含有デブリの崩落によるPCVへの移行
- ・S/Cにトラップされた汚染水がD/W圧力低下(時間記載)によりペDESTAL床へ流出

以上のことから、3号機におけるCsは、様々な温度でPCVに移行し、さらに、コンクリートと接触(吸着)した後、様々な温度に昇温されると予測される。

そこで令和4年度は、1Fで広く使用されている玄武岩コンクリートと主要なCs化合物であるCsOHとの相互反応について温度に関する感度解析を行い、その傾向を評価することを目的とした。

② 解析手法

3.1.1項と同じ熱力学データベースと計算ソフトを用いた。計算に用いたコンクリートの成分は、1Fで広く使用されている玄武岩系コンクリートの代表的な成分比を参照に、SiO₂:Al₂O₃:CaO = 79:7:14 (mol比)に設定した^[10]。計算条件に関しては、Cs/(Si+Al) (mol比)で場合分けをし、3つのケースを設定した(Case 1:Cs/(Si+Al) = 90/10 [CsOH/コンクリート mol比 = 0.8/0.2]、Case 2:Cs/(Si+Al) = 68/32 [CsOH/コンクリート mol比 = 0.5/0.5]、Case 3:Cs/(Si+Al) = 35/65 [CsOH/コンクリート mol比 = 0.8/0.2])。

計算温度は 700 K～2000 K で行った。ここで、700 K はコンクリートに関してデータベース上計算可能な最低温度であり、この温度範囲は、CsOH 吸着反応が生じるであろう温度範囲をカバーする条件を設定した。

③ 熱力学解析結果

図 3.1.2-1～図 3.1.2-3 に、温度と各相量の mol 比との関係に関する各ケースの計算結果を示す。すべてのケースで Cs-Si-O 化合物が安定して存在する温度域があり、その温度域は Case 1 ($Cs/(Si+Al) = 90/10$) の場合 1280 K 以下、Case 2 ($Cs/(Si+Al) = 68/32$) の場合 1215 K 以下で、Case 3 ($Cs/(Si+Al) = 35/65$) の場合 1140 K 以下であった。また、Cs 割合が増加すると安定相として存在する Cs-Si-O 化合物が多様化する結果となり、Case 1 の場合は Cs_2SiO_3 、 $Cs_4Si_3O_8$ 、 $Cs_2Si_2O_5$ が存在し、Case 2 の場合 $Cs_2Si_4O_9$ 、 $Cs_6Si_{10}O_{23}$ が存在し、Case 3 の場合 $Cs_2Si_4O_9$ が存在していた。さらに Case 1 と Case 2 の場合、Cs-Si-O 化合物は二相分離する結果を示していた。また、図 3.1.2-4 に、各ケースにおける液相中の各成分割合を示す。すべての条件において約 1950 K まで液相中に Cs が含有されている計算結果を示した。このことは、PCV 内が高温になったとしても、コンクリートと反応した Cs の一部は再蒸発せずに液体中に留まる可能性があることを示唆している。また、3.1.4 項の Cs 挙動確認試験の結果で確認された Cs-Si-Al-O 系化合物は、データが格納されていなかったため、熱力学解析ではこの化合物の挙動を評価することができなかった。コンクリートと Cs 化合物との相互反応をより詳細に評価するためにはこの Cs-Si-Al-O 系化合物データを取得して格納する必要があると考える。

(3) まとめ

3 号機において重要な評価因子となる事故時の CsOH と玄武岩系コンクリートとの反応及び安定化合物の特徴について、最新のデータベースを用いた予備的な熱力学解析を実施した。解析結果から、CsOH のコンクリートへの吸着を想定した場合、Cs-Si-O 化合物が生成され、その Cs-Si-O 化合物は反応に関与する Cs 割合により形態が異なる可能性が示唆された。また、解析では Cs は約 1950 K まで再蒸発せずに液相中に存在する結果となり、これは高温でもコンクリート中に Cs が残留している可能性が高いことを示唆している。

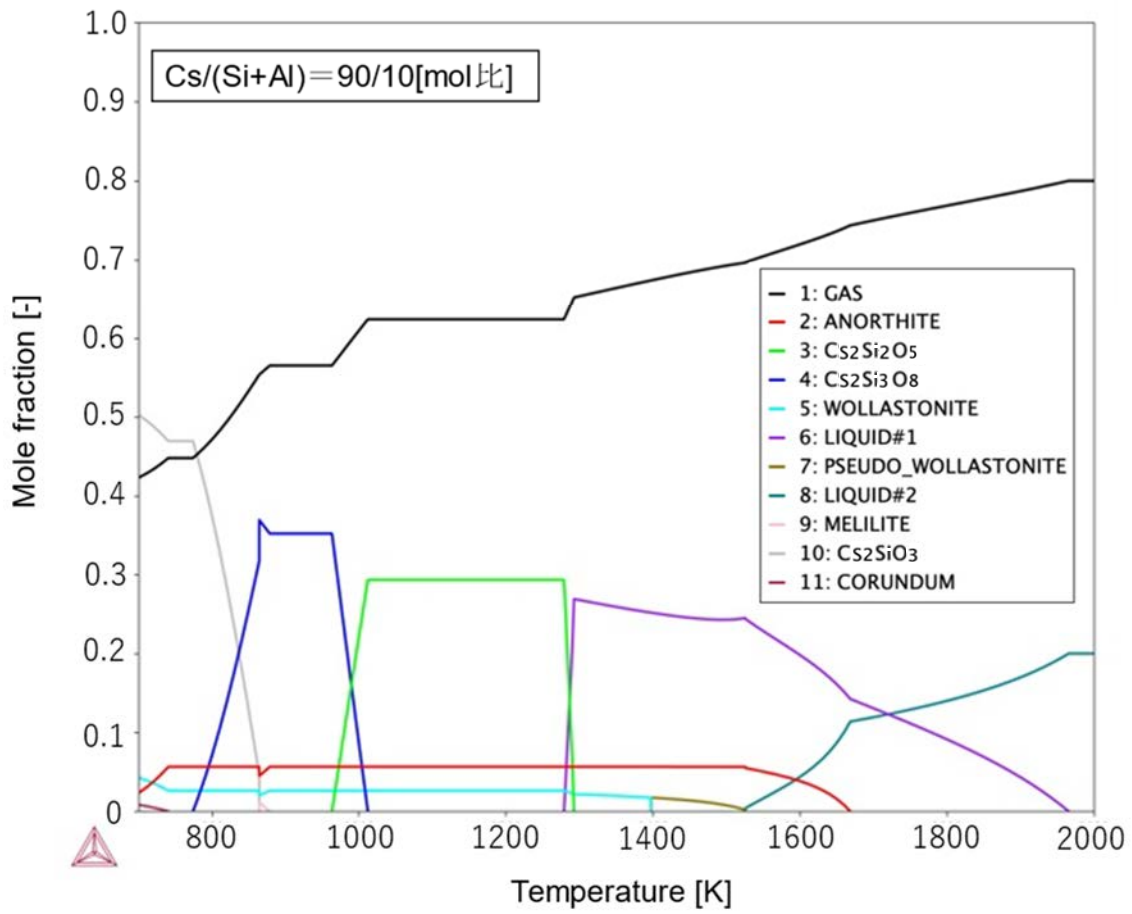


図 3.1.2-1 Case 1 (Cs/(Si+Al) = 90/10 [mol比]) の場合の温度と各相量に関する計算結果

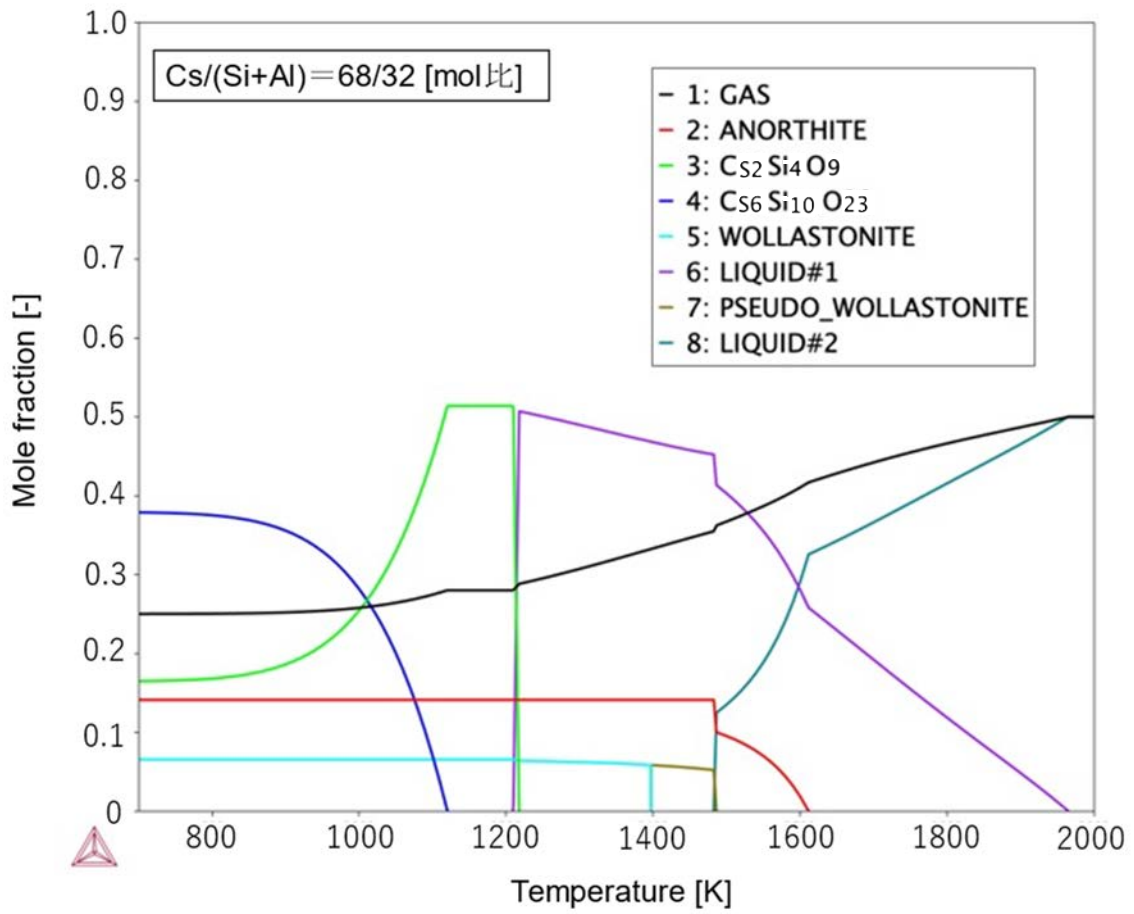


図 3.1.2-2 Case 2 ($Cs/(Si+Al) = 68/32$ [mol比]) の場合の温度と各相量に関する計算結果

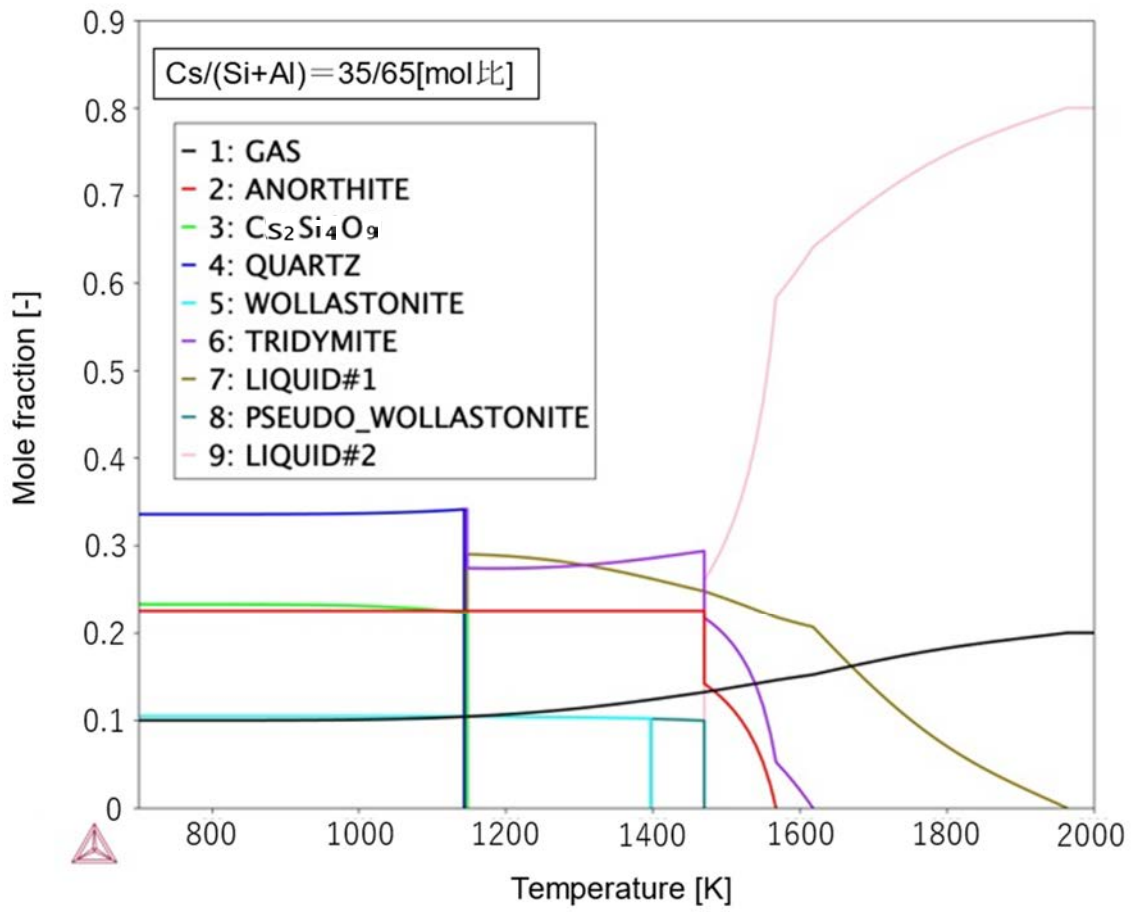


図 3.1.2-3 Case 3 ($Cs/(Si+Al) = 35/65$ [mol比]) の場合の温度と各相量に関する計算結果

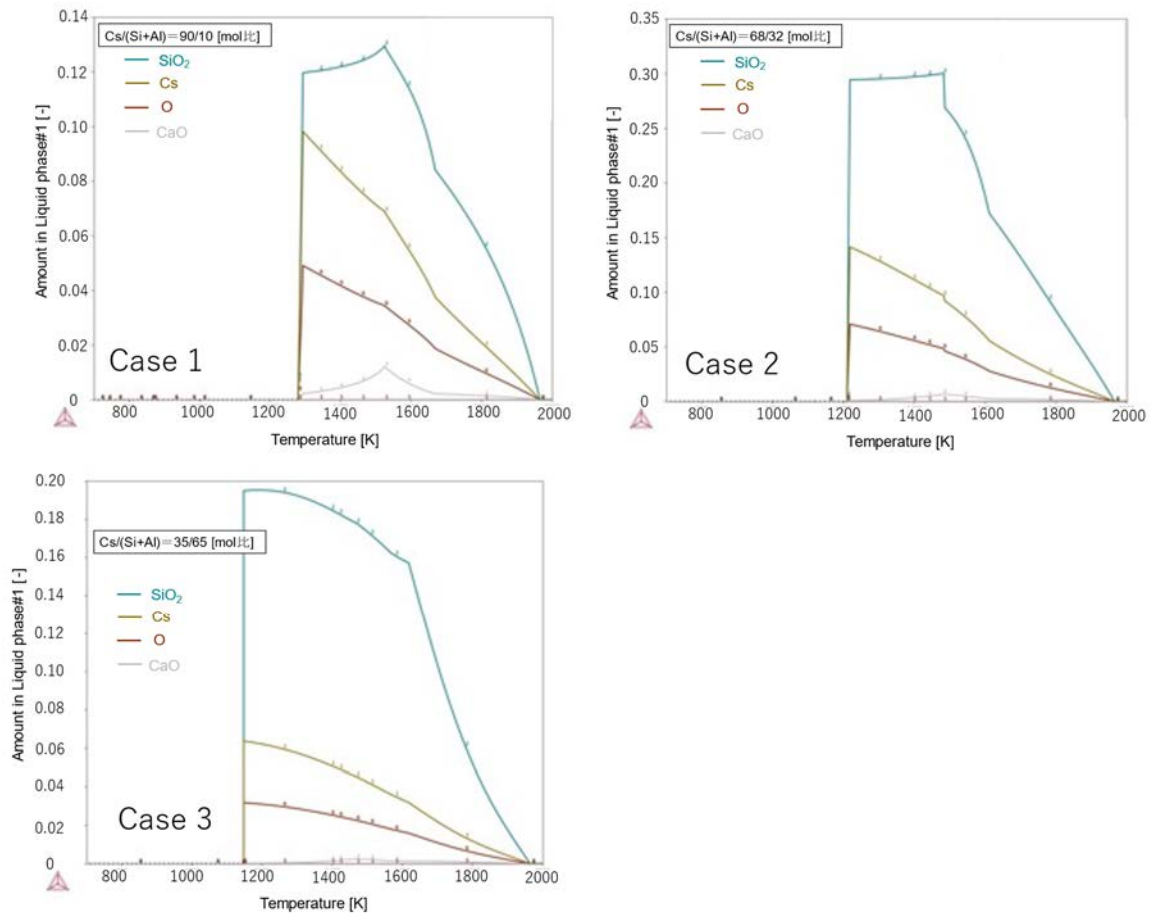


図 3.1.2-4 各ケースにおける液相中の各成分割合

3.1.3 Cs 混入酸化物の高温物性評価（再委託先：九州大学）【令和3年度～令和4年度】

(1) 令和3年度までの概要

令和3年度は、Cs₂O-Fe₂O₃系の物性を予見するため、R₀-Fe₂O₃系溶融酸化物（R：アルカリ、アルカリ土類）の粘性に関する文献調査を追加として行った。その結果、10⁻²～10⁻¹ Pa・s程度の粘度を有することが分かり、本系融体に対して精度良く粘度測定を行うことができた。

(2) 令和4年度実施内容及び成果

① はじめに

RPV内（in-vessel）条件にて、いったん蒸発したCsや燃料ペレット中に残留したCsが、構造材であるステンレス鋼表面に付着し、これと反応することによって、その表面にCs₂O-Fe₂O₃系融体を形成する可能性があることに着目した。具体的には、炉心溶融時においてステンレス鋼主体の制御棒が溶融することによって、燃料棒から放出されるCsと接した。また、下部プレナムに落下した燃料ペレットに残存したCsが、燃料棒またはステンレス鋼由来のデブリに接した。その後、事故進展に伴う温度上昇により、この融体からエアロゾルが形成・飛散すると考えられ、炉内でのCs移行・再凝縮に影響を与えると考えられる。

これによって、2、3号機のCs移行挙動の評価に必要なCs₂O酸化物系の粘度を精緻に測定することで、炉内Cs分布の評価精度向上に資する融体からのエアロゾル形成プロセス理解の一助となる流動物性に関する知見を拡充することを目的とし、Cs₂O-Fe₂O₃系融体の粘度に及ぼすCs₂O/Fe₂O₃比の影響を系統的に測定した。

② 実験方法

測定を行うCs₂O-Fe₂O₃系融体の試料組成を選定するために、Yamaguchiらが1Fから放出されたCsを含んだ放射性マイクロ粒子のSTEM-EDS解析を行った結果を参照した^[11]。その結果、Csを含んだ放射性マイクロ粒子のCs₂O/Fe₂O₃比（mass%）はそれぞれ0.40（Cs₂O/Fe₂O₃ = 3.4/8.6）及び0.46（Cs₂O/Fe₂O₃ = 3.3/7.2）であることが分かった。このCs₂O/Fe₂O₃比（mass%）を基準に選定したCs₂O-Fe₂O₃系融体の試料組成を表3.1.3-1に示す。また、粘度測定に用いるコンタクトマテリアルの選定及び測定条件の設定は令和3年度に行ったR₀-Fe₂O₃系溶融酸化物（R：アルカリ、アルカリ土類）の粘性に関する文献調査の結果、10⁻³～10⁻¹ Pa・s程度の粘度に対して精度良く粘度測定を行うことができる手法は回転法^[12]であり、コンタクトマテリアルとして酸化物融体に対して反応性が低く高温における強度を有するPt-20 mass% Rh合金製のルツボ及びロッド（回転モーメント；トルクを検出する測定子）を採用した。

図3.1.3-1に、回転法の測定原理図を示す。半径がR₁、R₂である無限長の共軸円筒間に粘度（η）の液体を満たし、外筒を角速度（ω）で回転させる時、内筒に生じるトルク（Torque）と粘度（η）の関係は(3.1.3-1)式で与えられる（ただし、試料融体が1)ニュートン流体であり、2)層流をなして流れ、3)器壁における滑りがない場合に限る）。

$$\eta = \frac{Torque}{4\pi\omega h} \cdot \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad \text{式(3.1.3-1)}$$

(3.1.3-1)式より、測定の幾何学条件が既知であればトルクの測定によって粘度を求めることができる。しかし、正確なトルク値を直接測定することは難しいため、本研究ではトルクに比例する量をトーションワイヤーのねじり弾性を利用して電位差として測定し、あらかじめ粘度既知のシリコンオイルを用いて作成した検量線に電位差を代入することにより見かけの粘度を算出した。その後、(3.1.3-2)式によりルツボ及びロッドの熱膨張による影響を補正して粘度を求めた。

$$\eta = \frac{\eta'}{(1 + \alpha T)^3} \quad \text{式(3.1.3-2)}$$

ここで、 η ：粘度、 η' ：見かけの粘度、 α ：線熱膨張係数、 T ：絶対温度である。

図 3.1.3-2 に、回転法による粘度測定装置の概略図を示す^[12]。Pt-20 mass% Rh 合金製のルツボ及びロッドの形状及び寸法は図 3.1.3-2(b)に示す通りである。試料融体を満たした外筒（ルツボ）に内筒（ロッド）を浸漬し、一定の角速度でルツボを回転させることによって、融体の粘性抵抗によってロッドにトルクが生じる。このトルクを図 3.1.3-2(a)に示す差動トランスを用いて、電位差に変換して検出した。また、差動トランス下部のオイルダンパーはロッドの水平を取り、変位角を素早く安定させる働きがある。加熱炉はU字型の MoSi₂ 製発熱体を 6 本配置することによって、最高 1873 K までの測定が可能である。

試料融体の温度検出は R-Type (Pt/Pt-13 mass% Rh) 熱電対をルツボの真横に設置して行った。また、回転は支持台をモーター (Oriental Motor、MSM425-402) に接続して行った。ダンパーオイルの粘度、モーターの回転数、ルツボの形状、ロッドの浸漬深さ、トーションワイヤーの径または長さ等については、粘度既知のシリコンオイルを用いて検定を行っており、高温での検定は SRM2 を用いて行った^[12]。

表 3.1.3-1 に示す組成に秤量混合した後に、混合粉末を Pt-20 mass% Rh 合金製のルツボに入れて炉内に設置し、1773 K まで昇温した。なお、Cs₂O-Fe₂O₃ 系融体の均一性確保と Cs₂O の歩留を考慮し、測定温度を 1773 K とした。ただし、Cs₂O は炭酸塩試薬 (Cs₂CO₃) を 973 K で 1 時間脱炭酸して得られた粉末を使用した。その後、1773 K において保持を行い、熔融を確認後、回転数 60 rpm によって、試料融体の粘性抵抗によって生じる電位差を測定した。この電位差をあらかじめ作成しておいた検量線の式に代入して見かけの粘度を求めた後、各温度における Pt-20 mass% Rh 合金製のルツボ及びロッドの熱膨張による影響を補正して粘度とした。なお、粘度測定は大気雰囲気にて行い、また、ロッド等の測定系を懸垂するトーションワイヤーは $\phi 0.30 \times L300$ mm を採用した。なお、高温下の粘度測定において Cs₂O が揮発することが考えられるため、急冷した試料についてエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: 以下、「EDS」という。) (島津製作所、EDX-7000) による組成分析を行い、Cs₂O の残留量を確認した。

③ 結果と考察

表 3.1.3-1 中①～③の組成を 1773 K で 30 分保持を行った結果、均一な融体を得られないことが分かった。図 3.1.3-3 に一例として、表 3.1.3-1 中③の組成を 1773 K で 30 分保持を行い、粘度測定装置より取り出した際の外観写真を示す。これより、大半の試料が未熔融であることがよく分かる。したがって、均一な熔融状態を確認できた高 Cs₂O 含有量 (45、50 及び 55 mass%) の組成でのみ粘度測定を実施した。その結果、Cs₂O 含

有量 45、50 及び 55 mass%の Cs₂O-Fe₂O₃系融体について、1773 Kにおける粘度はそれぞれ 23、25 及び 28 mPa・s であり、Cs₂O 含有量の増加に伴って上昇することが明らかとなった。融体中の Fe³⁺は、酸素 4 配位 4 面体の中心に位置し、FeO₄⁵⁻をモノマーとしたネットワーク構造を形成する Fe(tetr.)と、酸素 6 配位 8 面体の中心に位置し、陽イオンとして挙動する Fe(oct.)を取ると考えられる^[13]。また、FeO₄⁵⁻をモノマーとしたネットワーク構造は Cs⁺が電荷補償イオンとしての役割を担うことによって安定する。そのため、Cs₂O 量が増加するに伴い、Fe(tetr.)の存在比が増加したことによってネットワークが形成され、粘度が上昇したと考えられる。なお、急冷試料の EDS 分析結果から、Cs₂O 量(mass%)の残留量は初期組成の 84~91 %であった。

当初の業務計画に加えて、測定の結果得られた粘度を有する融体のエアロゾル形成メカニズムとして次の 2 つの機構を提案する。1) 形成されたとされる Cs₂O-Fe₂O₃系融体中に、燃料ペレットから放出される希ガス（主な核分裂生成物である Xe、Kr）の気泡が生成・破裂することで液滴が飛散した。2) その後、気泡の破裂によって気液界面が波打つことで液滴（Jet drop）が飛散した。1)の機構によって生じる液滴を Film droplet と言い、以下の計算によって Film droplet の数量及び液滴サイズを見積もることができる。まず、気泡が気液界面に接近することで生じる液膜は次の液膜厚さ (*h*) で破裂する^{[14][15]}。

$$h = R^{5/3} \rho^{4/15} \left(\frac{g}{1.23} \right)^{2/3} \left(\frac{J \eta}{\gamma} \right)^{2/5} \quad \text{式(3.1.3-3)}$$

ここで、R：気泡の直径、 ρ ：液体の密度、g：重力加速度、J：蒸発による単位時間の膜厚変化、 η ：液体の粘度、 γ ：表面張力である。

この液膜が破裂する時の厚さより、次の式に代入することで液滴のサイズ及び数量を見積もることができる^[14]。

$$\langle d \rangle \cong R^{3/8} h^{5/8} \quad \text{式(3.1.3-4)}$$

$$N \cong R^2 \left(\frac{\gamma}{\rho g} \right) \left(\frac{R}{h} \right)^{7/8} \quad \text{式(3.1.3-5)}$$

また、2 の機構によって生じる液滴を Jet drop と言い、一般的に生じる液滴数は 10 個未満であり、Film droplet の液滴数が数 100 個に比べ非常に少ないことが知られる。そして、Jet drop の液滴サイズは次の式により見積もることができる^[16]。

$$d = 0.22R \left(1 - \frac{\eta}{0.031 (\rho \gamma D)^{1/2}} \right)^{1/2} \quad \text{式(3.1.3-6)}$$

液滴サイズ及び液滴数ともに液体の粘度が低いほど大きく（多く）なることが分かった。ただし、(i) 密度は理想混合を仮定して算出する。(ii) 表面張力は 26CaO-74Fe₂O₃ の 677 mN/m を使用する。(iii) 蒸発による単位時間の膜厚変化は測定後の質量変化から算出する。上記の (i) 及び (ii) の試算は単一の気泡が破裂した場合であり、周囲に複数の気泡が存在する場合は未だ定量的に評価できる式は提案されておらず、結果が異なることが予想される。

(3) まとめ

Cs₂O-Fe₂O₃系高温融体の粘度を幅広い組成範囲にて測定するための条件設定を行った。その後、ルツボ回転法粘度測定装置（現有設備）を用いて 1773 K で Cs₂O-Fe₂O₃系高温融体の粘度測定を試みた。測定の結果、1773 K において 23~28 mPa・s の粘度を有しており、Cs₂O 量が増加するに伴い粘度も上昇する傾向が見られた。これらの粘度値はこれまでに測定例が全くなかったため、後述のような融体からのエアロゾル形成プロセスの理解に資する流動物性に関する知見を拡充できた。また、当初の事業計画に加えて、得られた粘度を基に融体中に気泡が生成・破裂することで生じる液滴の数量及びサイズを試算した結果、気泡サイズによっては μm オーダーの液滴が多量に発生することが予測された。これは、本項において推定している融体からのエアロゾル形成メカニズムが起こりうることを示唆していると思われる。

表 3. 1. 3-1 粘度測定を試みた Cs₂O-Fe₂O₃系融体の試料組成 (mass%)

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
Cs ₂ O	25	30	35	40	45	50	55
Fe ₂ O ₃	75	70	65	60	55	50	45

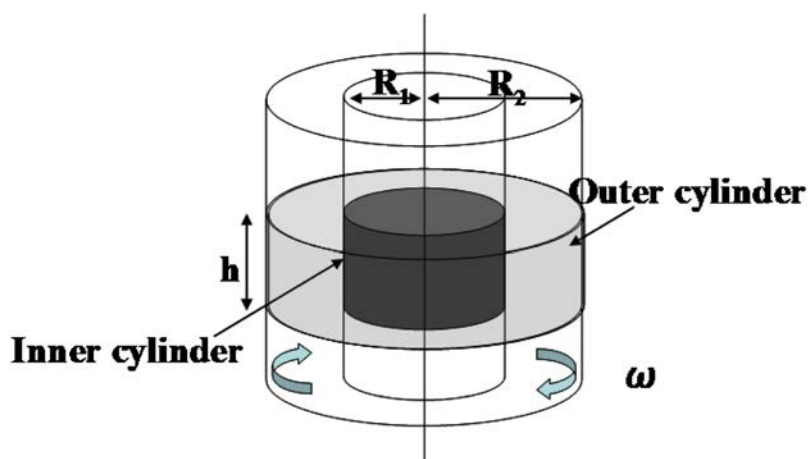


図 3. 1. 3-1 回転法による酸化物融体の粘度測定原理図

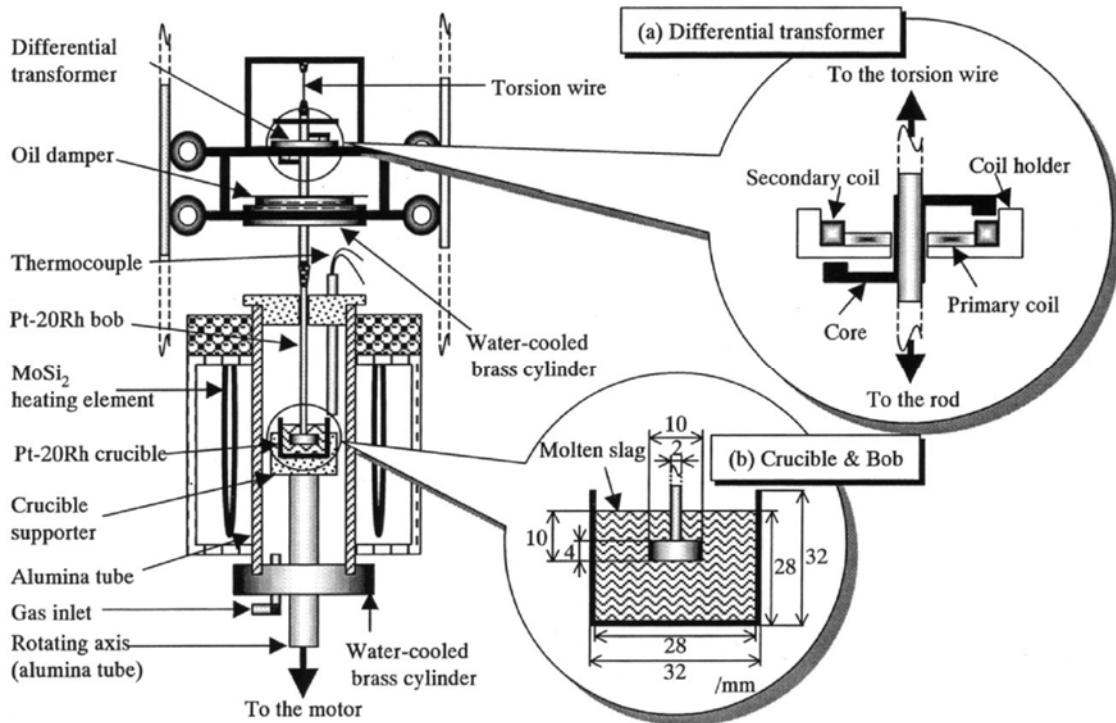


図 3.1.3-2 回転法による粘度測定装置の概略図
 (出典: Metallurgical and Materials Transactions B^[12])

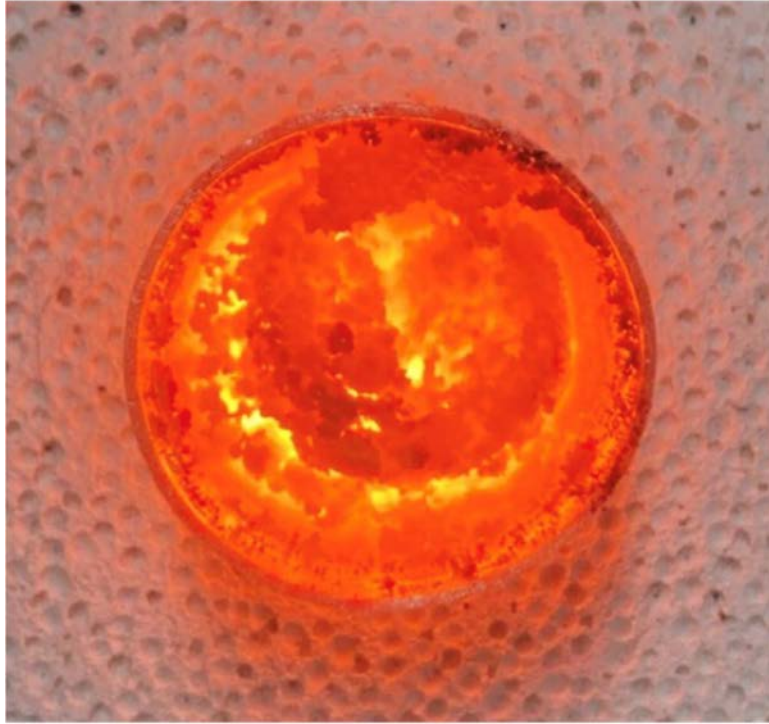


図 3.1.3-3 1773 Kにおいて 30 min 保持した試料③の外観写真

3.1.4 Cs 挙動確認試験（連携先：原子力機構）【令和3年度～令和4年度】

(1) 令和3年度までの概要

「酸化膜なしステンレス鋼」に対する CsOH との相互反応に関する Cs 挙動試験を実施した。500～600 °Cでは、物理吸着によりステンレス鋼材表面に CsOH が残留していることが確認された。この物理吸着傾向から、令和3年度の条件では加熱中にステンレス鋼表面の酸化が進展していないと推察した。このことは、水蒸気雰囲気中においても CsOH 液相層が表面に形成され、ステンレス鋼の酸化を抑制する方向に働く可能性を示唆している。CsOH は短時間の反応では、ステンレス鋼との化学吸着反応をすることはなかった。しかし、CsOH がステンレス鋼材上に長期的に付着する場合には、腐食が発生する可能性がある。700 °Cでは、ステンレス鋼の酸化膜表面クラックやその他の表面欠陥などの一部領域でごくわずかではあるが、CsOH の残留が確認された。また、800 °C及び900 °Cでは、表面での CsOH の残留は確認されなかった。令和3年度の試験条件では、「酸化膜なしステンレス鋼」表面への CsOH 吸着は物理吸着が支配的であったと示唆される。

(2) 令和4年度実施内容及び成果

令和4年度は、Cs 化合物とステンレス鋼、金属デブリ及びコンクリートとの相互作用を理解するための事故進展シナリオ、文献調査及び令和3年度熱力学予備解析結果を参考に、実験条件を設定して熱分析実験を実施した。また、制御棒ブレード破損試験装置 (Large-scale Equipment for Investigation of Severe Accidents in Nuclear reactors: LEISAN) を用いた小規模予備試験 (Cs 充填シングルロッド加熱試験) を実施し、令和5年度の大規模試験のために、Cs 充填燃料棒使用時の被覆管のバルーニングや破裂の状態確認及び加熱温度条件の設定を行った。

① 文献調査

1) CsOH とステンレス鋼との相互作用

500 °C以下での CsOH による腐食は非常に限られているが、それより高い温度では安定した Cs 化合物を形成すると報告されている^{[17]～[21]}。Götzmann らは表面からの Cs 浸透深さは、温度、露出時間及び Cs 蒸気分圧に依存すると報告している^[18]。

また、ステンレス鋼との相互作用ではクロム酸セシウム (Cs_2CrO_4) の生成は確認されているが^[22]、セシウムフェレート (CsFeO_2) の生成は確認されていない^[23]。しかし、Bowsher の研究^[24] では Cr が存在しない場合、 FeO エアロゾル粒子との反応が可能であり、 CsFeO_2 エアロゾルが形成されたとしている。Götzmann、Antill 及び Maiya の調査^{[17]～[20]}から、 Cs_2CO_3 、CsOH、 Cs_2CrO_4 などの事故中に形成されると考えられる化合物は鋼材との反応性が高い。ステンレス鋼内部への Cs の拡散に関しては、ステンレス鋼の酸化物層全体に Cs が浸透した場合でも非常に遅いと報告されている (数十 μm の拡散に 100 時間以上かかる)^[25]。したがって、事故進展の時間スケールでは、Cs が金属や合金を浸透する可能性が低いことを示唆している。Elrick らは、約 1000 °Cで酸化ステンレス表面を分析し、Cs 化合物が酸化物相にトラップされると Cs の蒸発が抑制される可能性があることを指摘した^[26]。Nakajima ら^[27]は Si 含有量が少ない場合、Cs-Si 化合物が存在しないが、Si 含有量が 5 %である合金の場合、Cs-Si-Fe-O ベースの化合物が約 800 °Cで生成されるということを確認した^{[28]～[30]}。

2) CsI とステンレス鋼との相互作用

Johnson らは、CsI は水蒸気-水素ガス混合ガス中で 200 °C~1000 °C に加熱されたパイプ内で予備酸化されたステンレス鋼との反応では、CsFeO₂ の形成は確認されなかったが、合金中の Cr または Mn は Cs と反応して Cs₂CrO₄ 及びセシウムマンガンナイトを形成すると報告している^{[31][32]}。日高らは、窒素ガス条件でのステンレス鋼管への CsI 吸着量について実験とシミュレーションを行い、実験結果から約 850 K で最も多量に吸着されると報告している^[33]。Miyahara らは、蒸発した CsI のステンレス鋼間への吸着傾向を調査し、700 K~850 K で Cs₂CrO₄ を形成することを観察した^[34]。Rizaal らは、ステンレス鋼表面に Cs₂CrO₄ が形成されることをラマン分光分析のスペクトルで観測したが、吸着物の形状は観察できなかった^[35]。

3) Cs 化合物とコンクリートの相互反応

コンクリートの主成分は Ca、Si、Al の化合物であり Cs と安定な化合物を生成する^[36]。ポルサイトと呼ばれるゼオライト相の 1 つは、Cs の長期固着を引き起こす可能性がある^[37]。Gallagher と McCarthy は、合成ポルサイトが 1200 °C まで安定であることを示し^[38]、一部のゼオライトが放射性 Cs 及び Sr 同位体を 1200 °C まで固着するというを示した^[39]。Yang らは、Cs がポルサイトの結晶構造と結合ガラス状マトリックスの両方の作用で強力に固着できることを示した^[37]。また、Cs は粘土鉱物に強く吸着することが知られており、コンクリート骨材の混合物になる場合がある^[40]。コンクリートによる Cs 吸着のもう 1 つの可能性は、特徴的な層状構造の破壊と断片化に伴って発生する珪酸カルシウム水和物 (Ca-Si-O-H) との反応である。これにより、ゼオライトや粘土からではなく、Ca-Si-O-H からの Cs の浸出が容易になる。Cs と C-S-H の相互作用は既に調査されている^[41]。Yamada らは、Cs がイオン交換反応を通じてコンクリート骨材中のセメント水和物または粘土と相互作用することを示した^[42]。

② Cs 挙動確認試験

1) 実験方法

実験材料は、Cs 化合物として、事故時の Cs 化学形態に基づいて、CsOH、CsI 及び Cs₂SiO₃、対象物として酸化ステンレス (SUS 316L)、Zr、Fe、Cr、Ni、B 含有酸化デブリ (以下、「Fe-Zr 系酸化デブリ」という。) 及び Fe、Cr、Ni、B 含有酸化デブリ (以下、「Fe-B 系酸化デブリ」という。)、模擬玄武岩系コンクリートを用いた。

本試験は、熱分析装置 (NETZSCH STA 2500) を用いた。装置に試料を設置後、Ar 雰囲気中で試験温度まで 60 K/s で昇温し、温度安定化のために 5 分間保持した後、ガスを Ar から水蒸気 (80 % Ar + 20 % H₂O) に切り替えて、試験を行った。表 3.1.4-1~表 3.1.4-7 に各試料に関する試験温度、試験時間及び試験前後の試料外観を示す。試験時間に関しては、ルツボからの Cs 化合物の蒸発挙動に基づいて設定した。そのため、低温での一部試験においては、長時間 (最大 3 時間) の試験時間となっている。今回設定した試験条件は、事故時の 2、3 号機の RPV、PCV 及びコンクリートへの Cs 化合物の吸着、浸透及び再蒸発を想定して設定した。また、試験後試料は SEM-EDS (Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : 走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光法) 分析 (JEOL、JSM-7800F)、XRD (X-ray Diffraction : X 線回折) 分析 (リガク、SmartLab) 及びラマン分光分析 (Thermo Fisher Scientific、DXR 2xi) を行った。

2) 実験結果及び考察

(a) CsOH と酸化ステンレスと金属デブリの相互作用

図 3.1.4-1～図 3.1.4-3 に酸化ステンレス、Fe-B 系酸化デブリ及び Fe-Zr 系酸化デブリに関する試験前後の試料外観写真を示す。酸化ステンレスの場合（図 3.1.4-1）、500～600 °Cにて、 Cr_2O_3 と CsOH との反応により外観に変化が確認された。また、600 °C の試験時間 60 分と 180 分を比較すると、保持時間が長い試料表面で茶色部分の面積が大きいことが確認された。700 °C以上では、Cr 含有層が剥離し、 Fe_3O_4 （濃い灰色）が露出していた。900～1000 °Cの場合、表面は黒い相で均一に覆われ、他の相は確認されなかった。Fe-B 系酸化デブリの場合（図 3.1.4-2）、一般的な Cr_2O_3 の滑らかな外観ではなく、表面はこげ茶色であった。500 °Cの試料表面は、残留 CsOH の薄層で覆われていた。高温での試料外観は、ステンレスの場合と類似していた。

Fe-Zr 系酸化デブリの場合（図 3.1.4-3）、500～600 °Cの外観は Fe-B 系酸化デブリの場合とほぼ同様に残留 CsOH の薄層で覆われていた。700 °Cの場合、他の試料と異なり、表面上に橙色の変化を確認した。800～900 °Cでは、半分が黒く、半分が白く見えた。1000 °Cでは、表面は白灰色に見えた。

試料表面に関する SEM-EDS 点分析結果から、500～600 °Cのすべての試料において Cs_2CrO_4 と非常に近い組成の Cs 化合物が形成されていることが確認された。Fe-Zr 系酸化デブリの場合、 Cs_2CrO_4 の形状に関して 500 °Cでは針状であり、600 °Cでは様々な形状のものが確認された（図 3.1.4-4）。すべての試料にて、700 °C以上の場合、温度が高いほど表面の Cs 化合物の量は減少する傾向を示したが、1000 °Cにおいても Cs 化合物（不特定形態のもの）が検出された（例：図 3.1.4-5 の酸化ステンレス表面画像）。試料断面の元素マップから、Cs が酸化物層内部まで浸透していたが、合金内部への浸透は確認されなかった（図 3.1.4-6）。500～700 °Cにおける酸化物層は比較的薄く高密度であったため、CsOH とステンレス及び模擬金属デブリとの反応による Cs 化合物は主に表面や酸化物層の上部で生じており、 Cs_2CrO_4 の形成は表面でのみ発生していた。温度に関係なく、点分析結果から酸化物層に Cs 濃度が高い箇所があったが、その含有量は 0.5 wt%以下であり、吸着反応で生成された Cs 化合物ではないと考えられる。

表 3.1.4-8 に各試料の各温度におけるラマン分光分析の結果のまとめを示す。酸化ステンレスの場合、500～600 °Cでは大部分が Cr_2O_3 と同定され、700 °Cでは Cr_2O_3 が剥離するため、 Fe_3O_4 と Cr_2O_3 の混合物として同定された。800～1000 °Cでは、ほとんどが Fe_3O_4 として同定された（図 3.1.4-7）。また、CsOH は 500～700 °Cで表面において検出されたが、温度が上昇すると CsOH に関するピークは 1050 cm^{-1} から 1040 cm^{-1} にシフトしていた。Fe-B 系酸化デブリの場合にはステンレスと同様の挙動を示し、特定の B 含有相はラマン分光分析では検出されなかった。Fe-Zr 系酸化デブリの場合、500～600 °Cにて、大きな結晶の形成（最大 300 μm ）が確認された。700 °Cでは CsOH と Cs_2CrO_4 の両方を試料の一部の領域で同定した。700 °Cを超える温度では、 Fe_3O_4 と ZrO_2 のみが同定された。

また、 Cs_2CrO_4 は、 881 、 861 、 840 cm^{-1} 及び 380 、 340 cm^{-1} の 2 つのグループのピークとして、500～700 °Cにおいてすべての試料で検出された。しかし、800 °Cからは表面に Cs_2CrO_4 が検出されなくなった（図 3.1.4-7）。同時に 700 °Cでは、わずかに異なるグループ 880 、 830 、 810 cm^{-1} 及び 310 cm^{-1} のピークが出現し、すべての試料で 1000 °Cまで検出された。いくつかのピークは同定できず、令和 5 年度も継続して分析を行うが、Cs 吸着挙動の理解には差し支えないと考えている。

以上の結果から、これらの材料は水蒸気中での CsOH 吸着に関しては同様の挙動を示し、温度と形成された表面化合物によって、外観が異なる可能性が示唆される。ステンレスは、酸化中に Cr_2O_3 の表面層が剥離する傾向が確認された。したがって、700～1000 °C の水蒸気条件下では 1～3 時間経過した場合、酸化膜による保護機能が失われている可能性が考えられる。CsOH は、アルカリ性で反応性が高いため、上部 Cr_2O_3 層を破壊し、 Cs_2CrO_4 を形成する可能性がある。実際、表面 SEM-EDS 及びラマン分光法により、500～700 °C で、すべての試料表面に Cs_2CrO_4 が形成されることが確認された。ただし、750 °C が Cs_2CrO_4 の安定性にとって重要な温度であり、相転移によってラマンのピークシフトが確認された。SEM-EDS の結果と合わせると、Cs-Fe-O 系化合物が生成されていた可能性がある。

(b) CsI と酸化ステンレスと金属デブリの相互作用

令和 4 年度の TG-DTA 試験後のサンプル分析に関して、ラマン分析については酸化ステンレスと Fe-Zr 系酸化デブリはすべての試料で、Fe-B 系酸化デブリに関しては 630 °C のみ、実施した。さらに、ラマン分析結果から Cs 化合物や未知のラマンスペクトルピークが観測されたものに関して、SEM-EDS による分析を実施した。

表 3.1.4-4～表 3.1.4-6 に酸化ステンレス、Fe-Zr 系酸化デブリ及び Fe-B 系酸化デブリに関する試験前後の試料外観写真を示す。すべての試料に関して、試験後の形状の大きな変化は確認されなかった。酸化ステンレスに関しては、630 °C 及び 700 °C で表面に CsI との反応によるものであろう変化が確認された。Fe-Zr 系酸化デブリに関しては、630 °C、700 °C において、CsI の吸着による表面に大きな変化を確認した。Fe-B 系酸化デブリに関しては、700 °C において CsI の吸着による表面の変化が確認された。

表 3.1.4-9 に酸化ステンレス、Fe-Zr 系酸化デブリ及び Fe-B 系酸化デブリの表面により同定された化合物のまとめを示す。酸化ステンレス/CsI に関して、表面酸化物として、630 °C、700 °C において Fe_3O_4 と Cr_2O_3 を同定、800～1000 °C において Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 及び Fe_2O_3 を同定した。また、Cs 化合物として、630 °C、700 °C において Cs_2CrO_4 を同定した。さらに、630 °C において、未知のスペクトルピークパターン：749 cm^{-1} 、761 cm^{-1} 、775 cm^{-1} 、787 cm^{-1} (以下、X1 とする。) を確認した。Fe-Zr 系酸化デブリ/CsI に関しては、表面酸化物として、630 °C において Fe_3O_4 と Fe_2O_3 を同定、700 °C において Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 と ZrO_2 を同定、800 °C において Fe_3O_4 と ZrO_2 を同定、900～1000 °C において Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 と Cr_2O_3 を同定した。また、630～700 °C において、CsI を同定し、800～900 °C において、CsOH を同定した。さらに、630 °C、800 °C、900 °C において、X1 を確認した。Fe-B 系酸化デブリ/CsI に関しては、630 °C において、表面酸化物として Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 と Cr_2O_3 を同定し、Cs 化合物として Cs_2CrO_4 を同定した。

ラマン分光分析の結果から、令和 4 年度は、Cs 化合物が同定された酸化ステンレスの 630 °C、700 °C、Fe-Zr 系酸化デブリの 630 °C～900 °C、Fe-B 系酸化デブリの 630 °C に関して、SEM-EDS による分析を実施した。

図 3.1.4-8 に 630 °C 及び 700 °C の酸化ステンレスに関する反射電子 (Back Scattered Electrons : 以下、「BSE」という。) 像及び EDS 分析結果を示す。630 °C、700 °C とともに、表面酸化物としては $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ が同定され、Cs 化合物としては Cs_2CrO_4 が同定された。また、 Cs_2CrO_4 の形状に関して、630 °C は粒状であり、700 °C は液体が凝固したような形状をしていることが確認された。次に、図 3.1.4-9 に 630 °C 及び

700 °CのFe-Zr系デブリに関するBSE像及びEDS分析結果を示す。630 °C、700 °Cともに多くのCsIが表面に吸着していることが確認された。また、630 °Cにおいては、Cs-I-O系化合物 (Cs : I : O = 41.7 : 14.6 : 43.8 [at%])、Cs-Fe-O化合物が確認された。700 °Cにおいては、棒状のCs-Fe-Ni-Oからなるもの (Cs : Fe : Ni : O = 45.3 : 12.3 : 6.6 : 35.9 [at%]) が確認された。図 3.1.4-10 に 800 °C及び900 °CのFe-Zr系デブリに関するBSE像及びEDS分析結果を示す。800 °Cにおいて、表面酸化物としては、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 と $(\text{Fe}_{1.33}, \text{Zr})\text{O}_2$ が確認された。また、Cs-Cr-Fe-O化合物が確認された。900 °Cにおいて、表面酸化物は800 °Cと同様であったが、 Fe_3O_4 中に少量ではあるがCsが含有されていた。また、Cs化合物に関しては、Cs-I-Fe-O化合物 (Cs : I : Fe : O = 23.3 : 15.5 : 11.6 : 49.6 [at%]) とCs-Zr-Fe-O化合物 (Cs : Zr : Fe : O = 20.7 : 15.3 : 19.5 : 44.6 [at%]) が確認された。ここで、Cs-I-Fe-O化合物はラマン分光分析時のX1を測定した箇所と同位置に存在しており、Cs-I-Fe-O系の化合物がX1である可能性が示唆される。最後に、図 3.1.4-11 に 630 °CのFe-B系デブリに関するBSE像及びEDS分析結果を示す。表面は Fe_2O_3 が存在しており、Cs化合物が生成されることは確認されなかった。しかしながら、図 3.1.4-11 (1-b)及び(1-c)に示すように、板状・棒状 Fe_2O_3 には極微量のCsが含有されており、球状 Fe_2O_3 には少量のBとCsが含有されていることが確認された。

CsIのステンレス鋼への吸着反応に関しては、630 °Cから700 °Cで生じることが確認され、さらに、その際の吸着反応で生成されるCs化合物は Cs_2CrO_4 であることが確認された。この結果は、過去の文献結果と一致していた^{[34][35][43]}。この吸着傾向からRPV上部のスチームセパレーターなどのステンレス鋼材に吸着し、 Cs_2CrO_4 の形状で留まっている可能性が考えられる。また、本試験では、温度による形状の違いを確認した。この違いは、再蒸発挙動や炉内混合ガスに付随した移行などに影響する可能性が示唆される。Fe-B系酸化デブリとCsIとの吸着反応に関しては、630 °Cにおいて、ラマン分光分析では Cs_2CrO_4 が同定されたが、SEM-EDSでは確認できず、おそらく極少量であった可能性が考えられる。このことから、630 °C付近では、Fe-B系酸化デブリに関しては、CsIとの反応はあまり進行しないと考えられる。

(c) Cs化合物と模擬コンクリートとの相互作用反応

図 3.1.4-12 に、CsOHと模擬コンクリートとの相互作用反応後の試料外観を示す。300 °Cでは、コンクリートの外観の変化は確認されなかった。400~600 °Cでは、試料の至るところで亀裂が確認され、表面に白色相が確認された。700 °Cでは、試料の半分が白色相で覆われていたが、残りの部分はひびの入った骨材とセメントであった。800~1000 °Cの試料も同様な傾向を示したが、骨材外観の2種類の主要なものを明確に区別することができた (橙色のものと灰色のもの)。図 3.1.4-13 に、CsIと模擬コンクリートとの相互作用反応後の試料外観を示す。CsOHと割れ方はほぼ同様であったが、CsOHと異なり表面の白色相は確認されなかった。また、外観からは明確なCsIとの相互反応は確認できず、単にコンクリートが熱劣化したように見えた。図 3.1.4-14 に Cs_2SiO_3 の場合を示す。600~700 °Cにおいて橙色への変化が確認され、さらに、1200 °Cでコンクリート成分の部分熔融が確認された。

図 3.1.4-15 に、模擬コンクリートのSEM-EDS面分析結果を示す。反応前の骨材とセメントの組成を明確に確認することができ、骨材の初期相は石英とアルバイト (Albite: 曹長石) であった。また、珪酸カルシウム水和物 (Ca-Si-O-H)に関しては、

Ca のマップで確認できる。図 3.1.4-16 に、900 °C における CsOH とコンクリートとの反応後試料表面元素マップを示す。Cs は Ca リッチ領域を除いた箇所分布していた。表面の白色相は 700 °C までは CaCO_3 であり、それ以上の温度では CaO であることが確認された。黄色の楕円内に示すように Cs の濃縮箇所がいくつか検出されたが、基板とのオーバーラッピングのために化学組成に関する正確な情報を得ることができなかった。しかしながら、1000 °C ではオーバーラッピングが比較的小さく、明確な測定ができ、Cs 化合物としてポルサイトが、Cs 化合物以外は石英、アルバイト及び CaO が同定された(図 3.1.4-17)。また、CsI と Cs_2SiO_3 に関する SEM-EDS 分析結果も、CsOH と大きな違いはなく、同様の結果を示した。

XRD による分析(図 3.1.4-18~20) から、使用したコンクリートからは石英、 CaCO_3 、アルバイト、ポルトランダイトを同定した。試験後の試料に関しては、さらに、クリストバライト、Cs を含有する長石 $\text{Cs}(\text{AlSiO}_4)$ 相及びポルサイト $\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ 相を同定した。

ラマン分光分析の結果(表 3.1.4-10) から、非晶質か否かの判断や SEM-EDS 分析及び XRD 分析では明確に検出できなかった相を局所的に確認することができた。CsOH の場合、700 °C までは、 CaCO_3 が表面に存在することが確認された。CsI の場合、1000 °C にてオルトケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4) が同定された。また、CsI はコンクリートとはあまり反応しなかったが、CsI として表面に吸着し、1000 °C で反応してポルサイトの形成が生じるまで吸着し続ける傾向が確認された。

Cs_2SiO_3 の場合、700 °C から長石(橙色相)と少量ではあるがポルサイト(灰色相)を同定した。これは、 Cs_2SiO_3 が存在した場合、低温での $\text{Cs}(\text{AlSiO}_4)$ 形成を促進する作用がある可能性を示唆している。1000 °C 以上では、他の試料と同様に明確にポルサイト $\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ を同定した。1200 °C において、コンクリートの石英が部分的に熔融し、熔融しなかった石英はクリストバライトへ変態することが確認された。

主要な相に関してはラマン分光分析により識別ができたが、一部のマイナーな相に関しては識別が困難であった。しかしながら、それらマイナーな相は Cs 挙動の一般的な傾向に大きな影響を与えないものであると考える。

模擬玄武岩系コンクリートと CsOH、CsI、 Cs_2SiO_3 との相互作用において、調査したすべての Cs 化合物に関して、コンクリート損傷の一般的な特徴を示した。調査した各 Cs 化合物の主な違いは、坩堝からの蒸発温度とコンクリート表面の物理吸着傾向であった。その後、化学吸着反応が起こり、コンクリート表面に新しい Cs 化合物が形成されることが確認された。コンクリートとの化学吸着反応は、CsOH では約 500 °C から、CsI では約 1000 °C から、 Cs_2SiO_3 では約 700 °C から発生する。試験後に形成された新しい化合物は、長石 ($\text{Cs}(\text{AlSiO}_4)$) とポルサイトであった。約 1000 °C で形成されるポルサイトは、Cs の固着に関する指標になると考えられる。XRD データから SEM とラマンのデータを補完し、Cs を含む新しい相が非晶質ではないことを確認した。SEM 分析により試料表面上部に難水溶性の Cs 吸着物を確認した。このような物質は、デブリ処置中の Cs 移行または再蒸発のリスクを増加させる可能性がある。

(d) 考察

CsOH とステンレス鋼との相互作用反応物に関して、熱力学解析では Cs-Fe-O 系化合物(約 627 °C 以下)が安定に存在すると予測されたが、確認試験では 700 °C 以下で主に Cs_2CrO_4 が確認された。また、CsOH と金属デブリとの相互作用反応物に関しても同

様に熱力学解析では、Cs-Fe-O 系化合物、Cs-Zr-O 系化合物 (477 °C以下) が予測されたが、確認試験では 700 °C以下で主に Cs₂CrO₄ が確認された。CsI とステンレス鋼との相互作用反応物は、熱力学解析では生じない結果となっていたが、確認試験では 700 °C以下で Cs₂CrO₄ の生成が確認された。これらは、Cs-Cr-O 系データがデータベースに格納されていないためであった可能性があり、令和 5 年度にこのデータの格納が予定されているので、再度計算による比較検討を行う予定である。また、CsI と金属デブリとの相互作用反応物に関して、熱力学解析では生じない結果だったが、確認試験では Cs₂CrO₄ だけではなく、EDS の結果のみでの判断になるが Cs-I-O 系や Cs-I-Fe-O 系が生成された可能が示唆された。このことから、CsI と金属デブリ (特に Fe-Zr 系金属デブリ) に関する熱力学解析をより正確に行うためには、Cs-I-O 系データを格納する必要があると考えられる。

コンクリートと CsOH との相互作用反応物に関しては、熱力学解析では、Cs-Si-O 系化合物が安定に存在すると評価されたが、確認試験では、長石やポルサイトといった Cs-Si-Al-O 系化合物の生成が確認された。このことから、Cs-Si-Al-O 系化合物のデータ格納が必要であると考えられる。

③ LEISAN 装置を使用した Cs 充填シングルロッド試験 (模擬燃料棒劣化試験)

1) 試験方法

ロッド 1 m 当たりの Cs 量は JAEA が実施した ORIGEN による各コアインベントリの公開データに基づいて算出した^{[44][45]}。1F 2 号機を想定した場合、長さ 1.2 m の試験棒の Cs 量は 0.64 g となる (1 m 当たりの Cs 量は 0.534 g)。本試験では、Al₂O₃ ペレットを燃料ペレット模造物として使用した。温度が上昇すると、Cs 化合物が UO₂ ペレットと同様に Al₂O₃ ペレットに吸着される可能性があり、これは燃料棒からの放出傾向を模擬している。ここで、Al₂O₃ ペレットの吸着を考慮し、+50%の質量を追加することとし、合計で 0.96 g の Cs を試験被覆管内に充填することとした (CsOH を 0.5 g、CsI を 1.1 g 充填)。また、Cs 化合物充填は He 雰囲気グローブボックス内で行い、充填後、ロッドを密閉した。LEISAN 装置を用いて 85 % Ar+15 % H₂O 雰囲気シングルロッドに対して 1200 °Cまでの加熱試験を実施した。軸方向温度勾配は、被覆管上部は 1200 °C、中間部は 1100 °C、下部は 750 °Cとした。この温度に達した後、冷却段階で試験を終了した。

2) 試験結果

Cs 充填シングルロッド試験の温度履歴と試験後の外観を図 3.1.4-21 に示す。被覆管は高温で機械的安定性を失い、膨らみ、曲がりが生じていた。バルーニングに関しては、被覆管の表面にある軸方向に割れた酸化物の特徴的なパターンによって観察することができたが、破裂の発生は確認されなかった (図 3.1.4-22)。ゆえに、もし被覆管から Cs が放出されたとすれば、本試験では非常に極微量ではあり、密封箇所から放出された可能性が考えられる。しかしながら、Cs が付着した可能性がある試料について分析を実施したが、Cs 化合物は検出されなかった。本試験でのコンクリート劣化傾向は、Ar+水蒸気雰囲気と同様の劣化傾向を示した。

この試験の目的は、Cs 挙動を確認し、温度シナリオの正確性と、原子炉 RPV 及び PCV 構造を模擬したクーポンの適切な数を検証することであった。破裂開口部がなかったた

め、Cs が燃料棒被覆管から出たかどうかを直接確認することはできなかった。本試験の結果から、被覆管が破裂して Cs が放出されるように令和 5 年度実施の大規模試験の最高温度を 1400 °Cに見直し設定した。

(3) まとめ

2、3 号機で発生が予測される Cs 化合物とステンレス鋼、金属デブリ及びコンクリートとの相互反応に関して、想定される水蒸気条件における Cs 挙動確認試験を実施した。その結果、Cs 系の蒸気はステンレス鋼・金属デブリ物質表面には Cr/Fe などの金属成分を含む Cs 化合物が、コンクリート系物質表面には Si/Al などの成分を含む Cs 化合物が化学的に吸着する傾向があることを示した。ステンレス鋼への吸着に関しては、Cs-Cr-O 系化合物 (Cs_2CrO_4) が主な吸着反応物であり、Cs-Cr-O に関する熱力学データ不足の可能性を確認した (Cs-Cr-O データについては令和 5 年度に格納予定)。また、CsI と金属デブリとの吸着に関しては、試験結果から Cs-I-O 系や Cs-I-Fe-O 系化合物を形成する可能性を示唆し、より正確に CsI と金属デブリとの吸着反応を確認するには Cs-I-O 系データの格納不足の可能性を指摘した。コンクリートと CsOH との相互反応に関しては、試験結果から Cs-Si-Al-O 系化合物のデータの格納不足の可能性を指摘した。

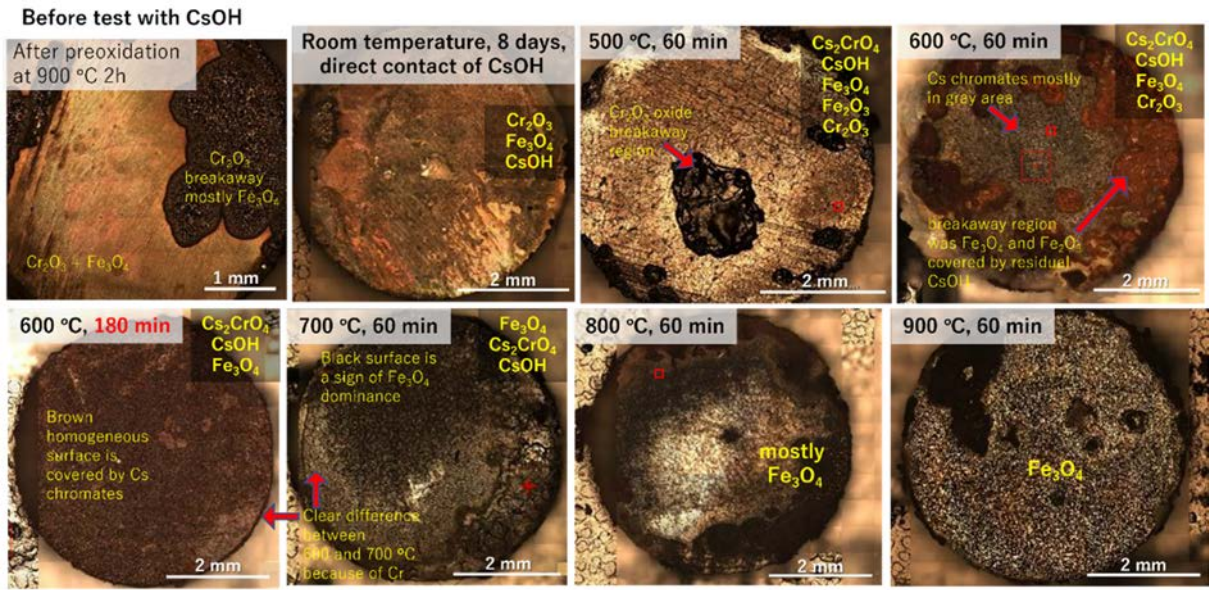


図 3. 1. 4-1 CsOH と酸化ステンレスとの反応後試料の光学像

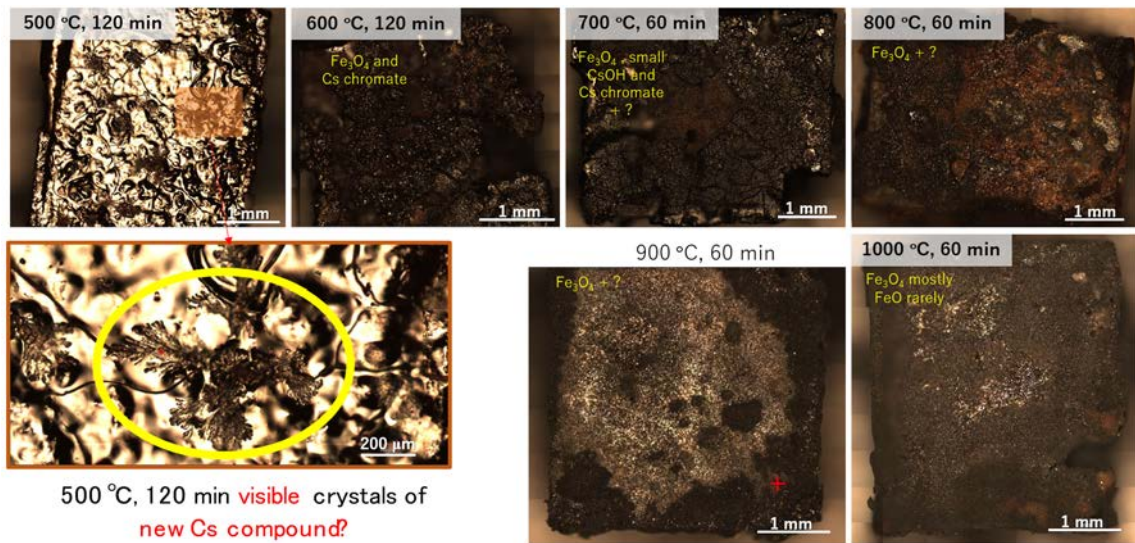


図 3. 1. 4-2 CsOH と Fe-B 系酸化デブリとの反応後試料の光学像

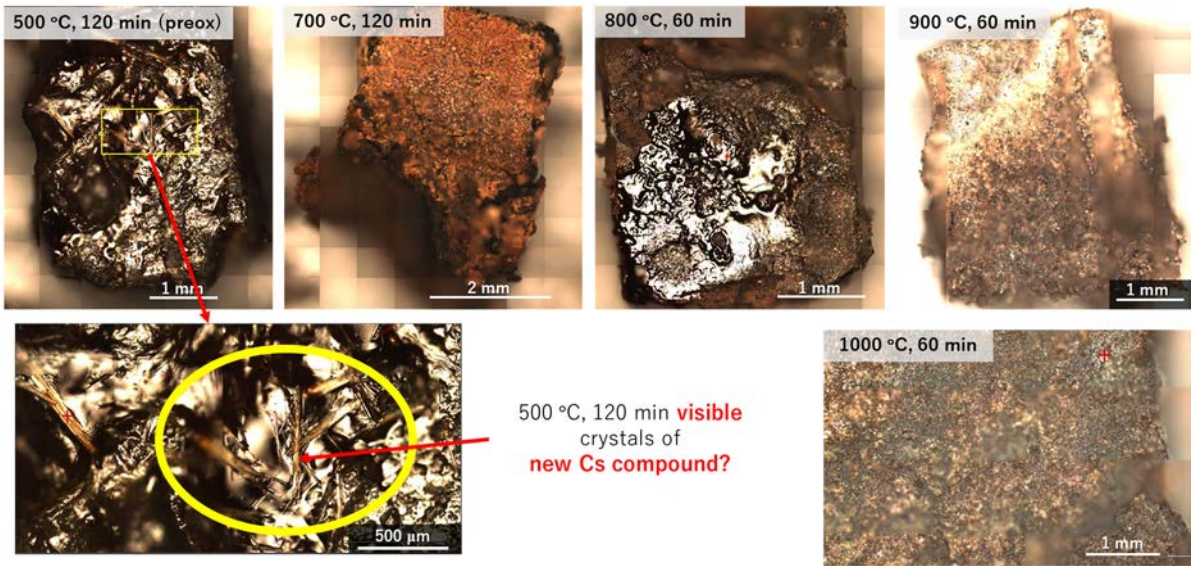


図 3.1.4-3 CsOH と Fe-Zr 系酸化デブリとの反応後試料の光学像

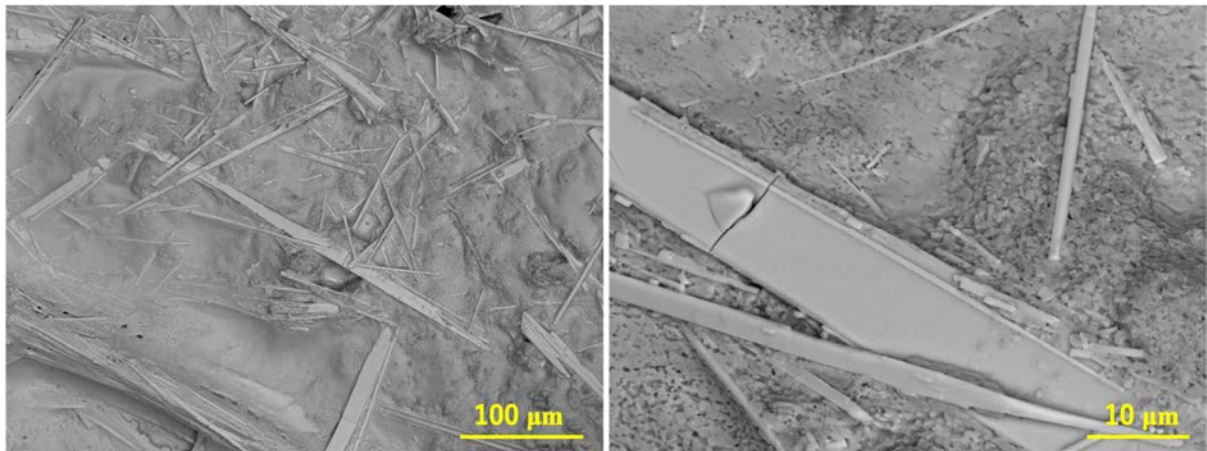


図 3.1.4-4 500 °Cにおける CsOH と相互作用後の Fe-Zr 系酸化デブリ試料表面上の Cs_2CrO_4 針状単結晶

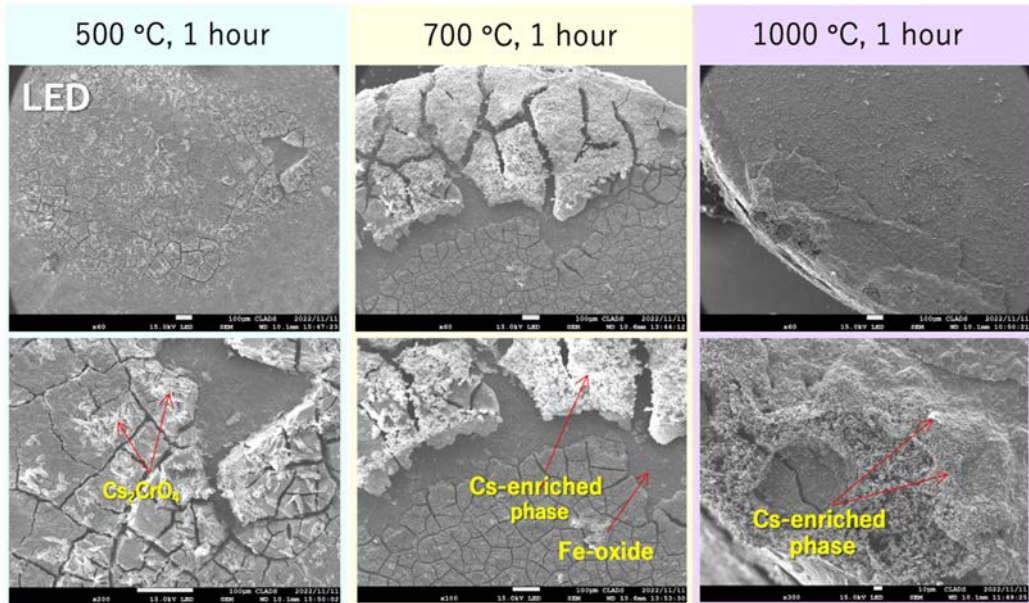


図 3.1.4-5 500～1000 °CにおけるCsOHとの相互作用後の酸化ステンレス (SUS 316L) 表面に関する二次電子画像 (LED : Lower Electron Detector モード)

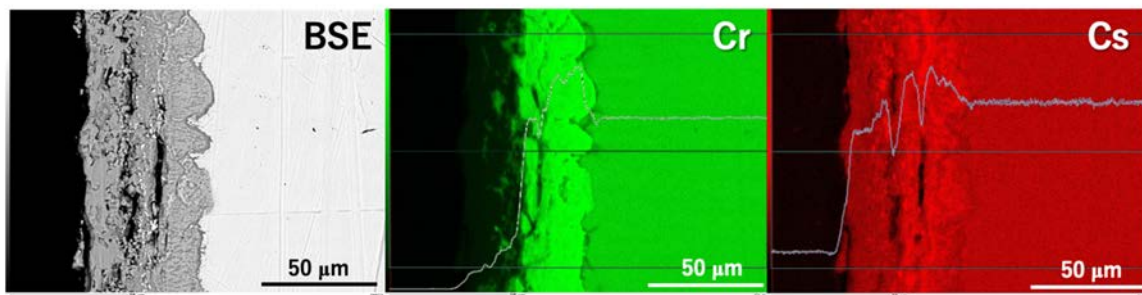


図 3.1.4-6 900 °CにおけるCsOHとの相互作用後の酸化ステンレス試料断面のSEM-EDS 面分析結果

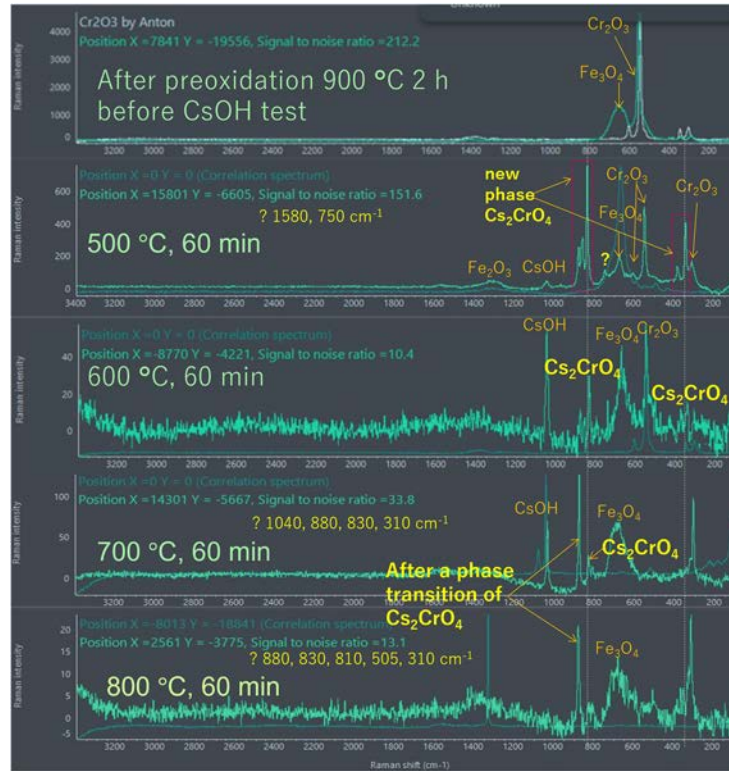


図 3.1.4-7 500～800 °Cにおける CsOH と酸化ステンレス試験後表面のラマンスペクトル

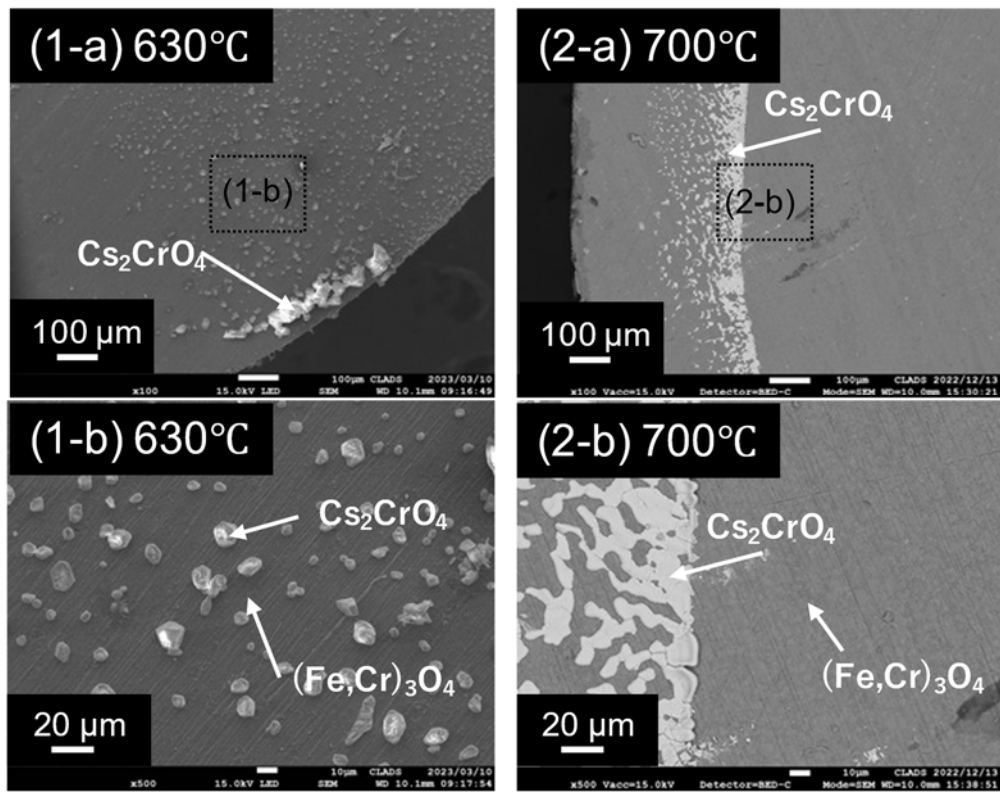


図 3.1.4-8 630 °C及び700 °CにおけるCsI との相互作用後の酸化ステンレス (SUS 316L) 表面に関する反射電子像 (BSE 像) 及び EDS 分析結果

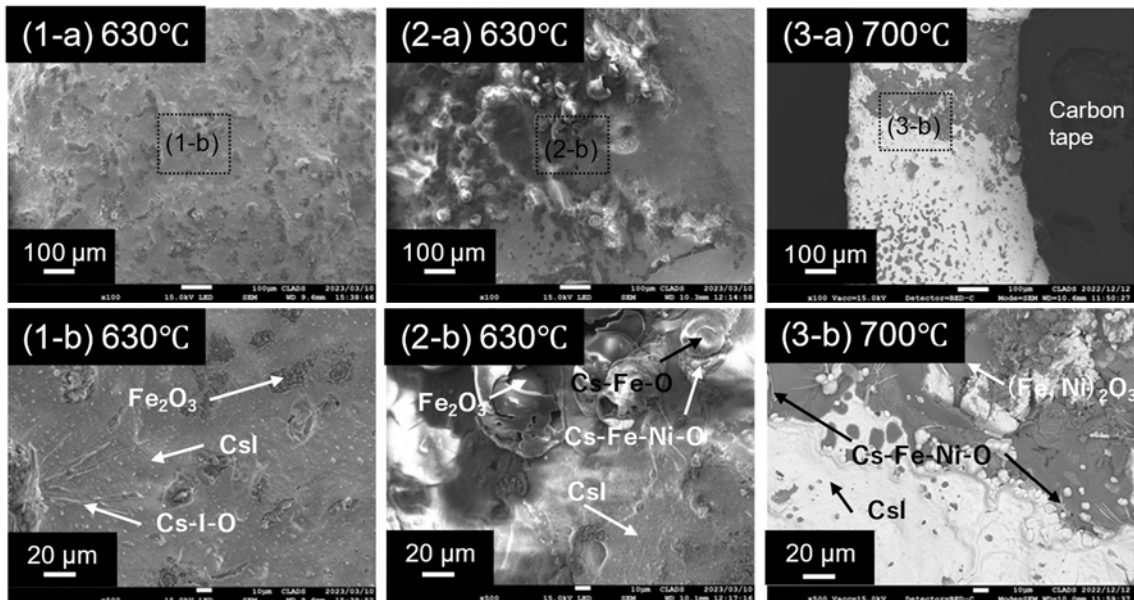


図 3.1.4-9 630 °C及び700 °CにおけるCsI との相互作用後のFe-Zr システムの表面に関する反射電子像 (BSE 像) 及び EDS 分析結果

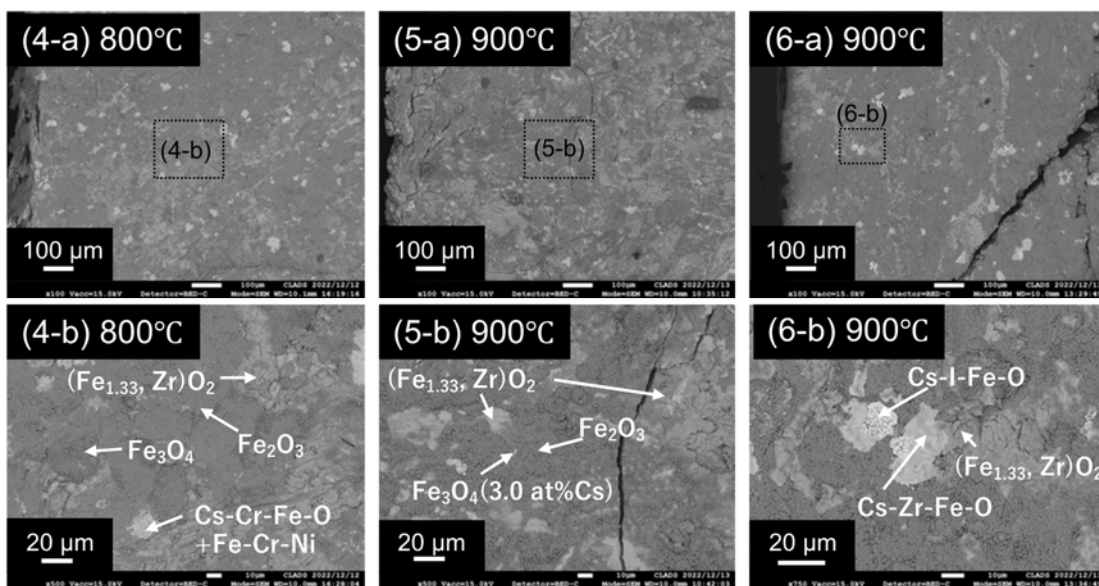


図 3.1.4-10 800 °C及び900 °CにおけるCsI との相互作用後のFe-Zr系デブリの表面に関する反射電子像（BSE像）及びEDS分析結果

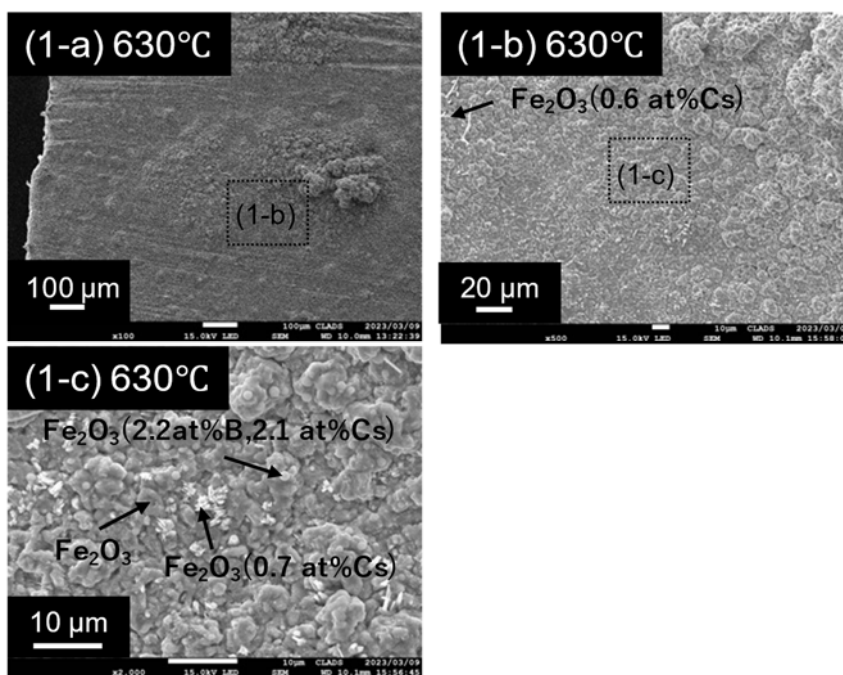


図 3.1.4-11 630 °CにおけるCsI との相互作用後のFe-B系デブリに関する反射電子像（BSE像）及びEDS分析結果

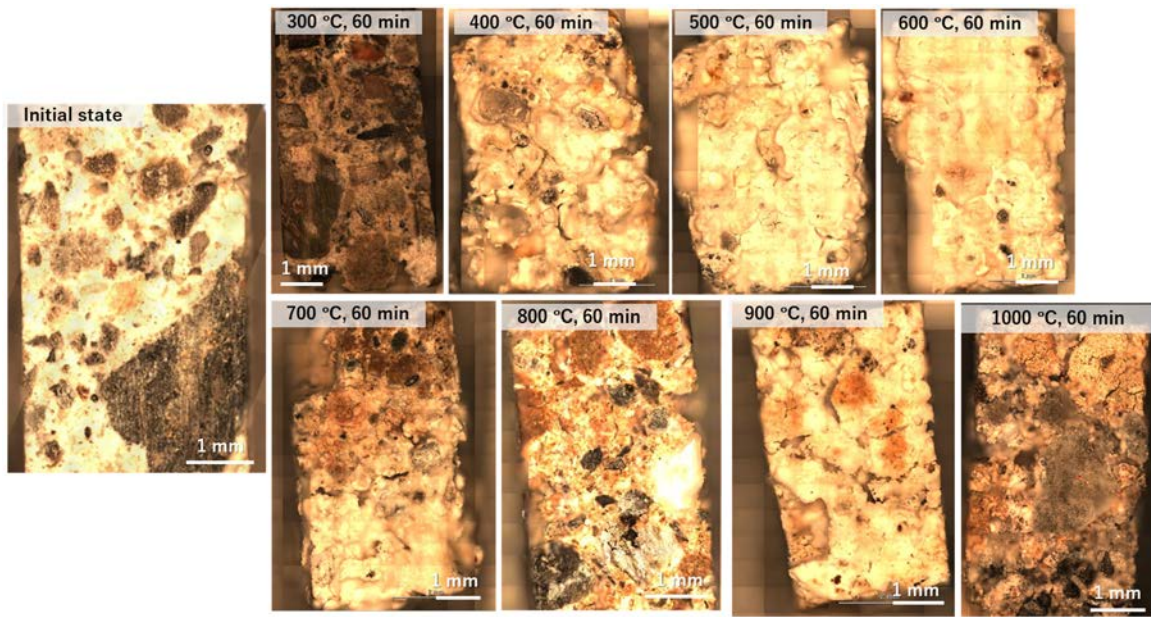


図 3.1.4-12 各温度（試験前の状態、300 °C～1000 °C）における CsOH との相互作用後のコンクリート試料の外観

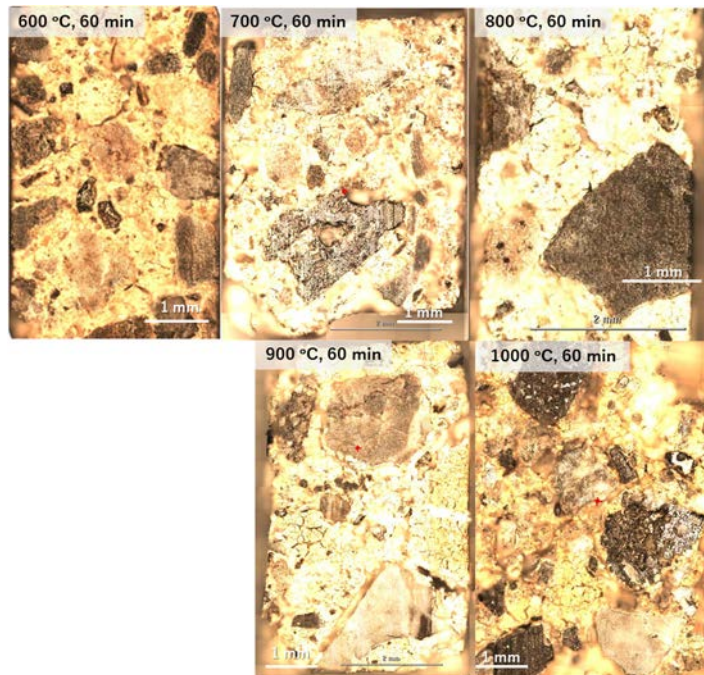


図 3.1.4-13 各温度（600 °C～1000 °C）における CsI との相互作用後のコンクリート試料の外観

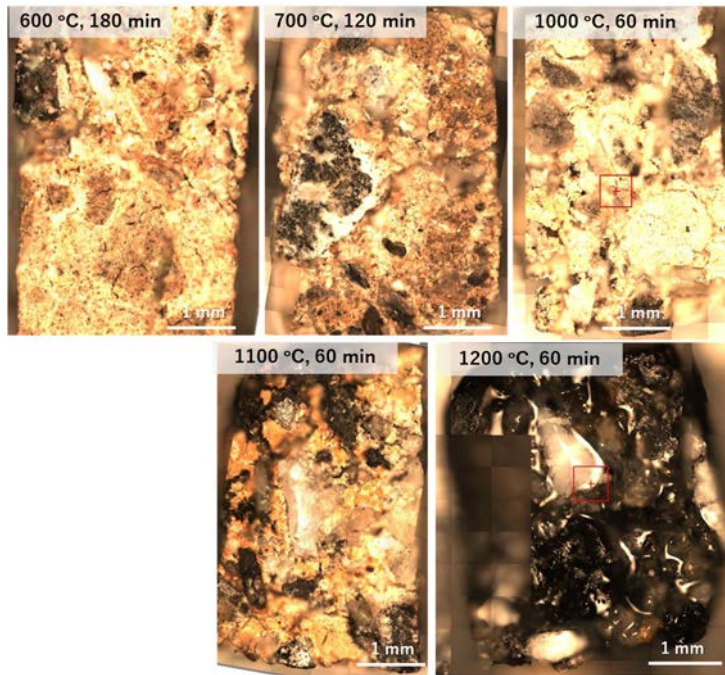


図 3.1.4-14 各温度（600 °C～1200 °C）における Cs_2SiO_3 との相互作用後のコンクリート試料の外観

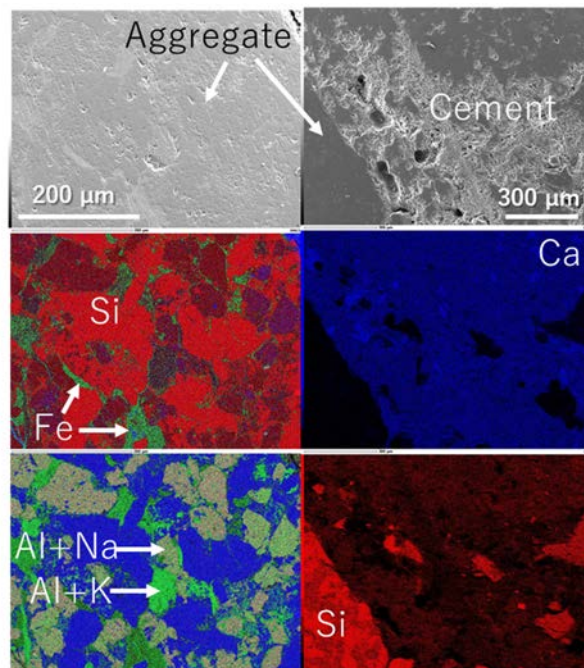


図 3.1.4-15 試験前の模擬コンクリートに関する SEM-EDS マッピング（骨材の酸化ケイ素、アルバイト及びセメント Ca-Si-O-H）

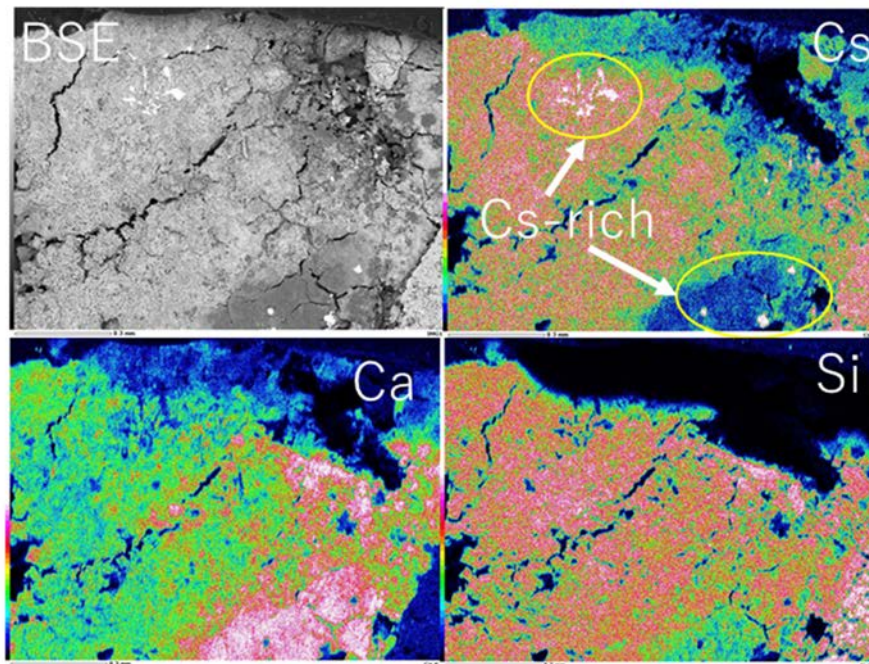


図 3. 1. 4-16 900 °Cにおける CsOH と相互作用後の模擬コンクリートに関する SEM-EDS マッピング
(反射電子像 (BSE 像) 及び元素強度マップ)

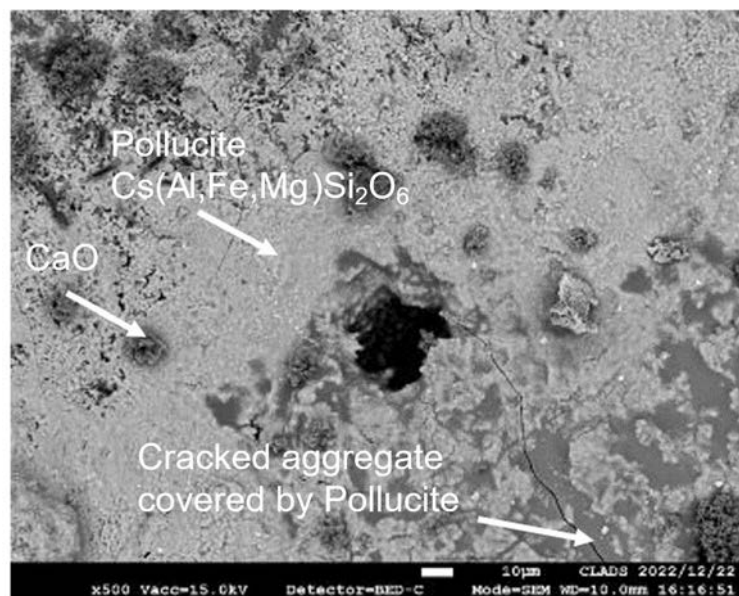


図 3. 1. 4-17 1000 °Cにおける CsOH とコンクリートとの試験後試料表面に関する 反射電子像 (BSE 像) 及び EDS 分析結果

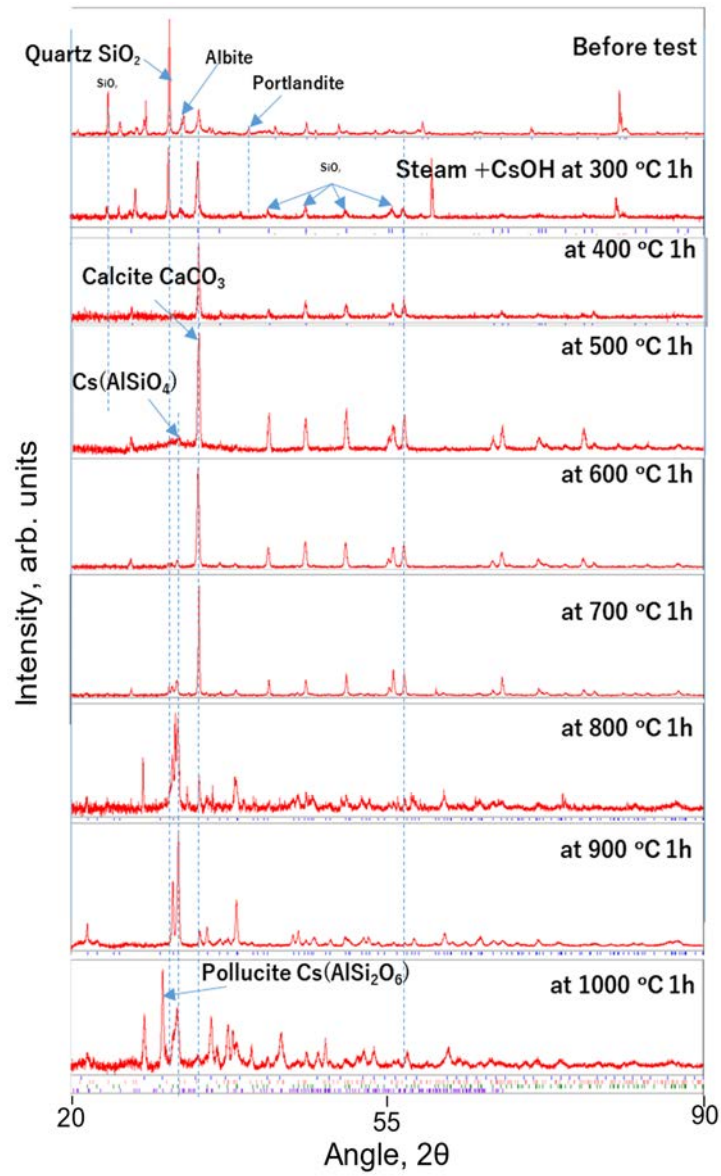


図 3.1.4-18 各温度（試験前の状態、300 °C～1000 °C）における CsOH との相互作用後の模擬コンクリートの XRD 分析結果

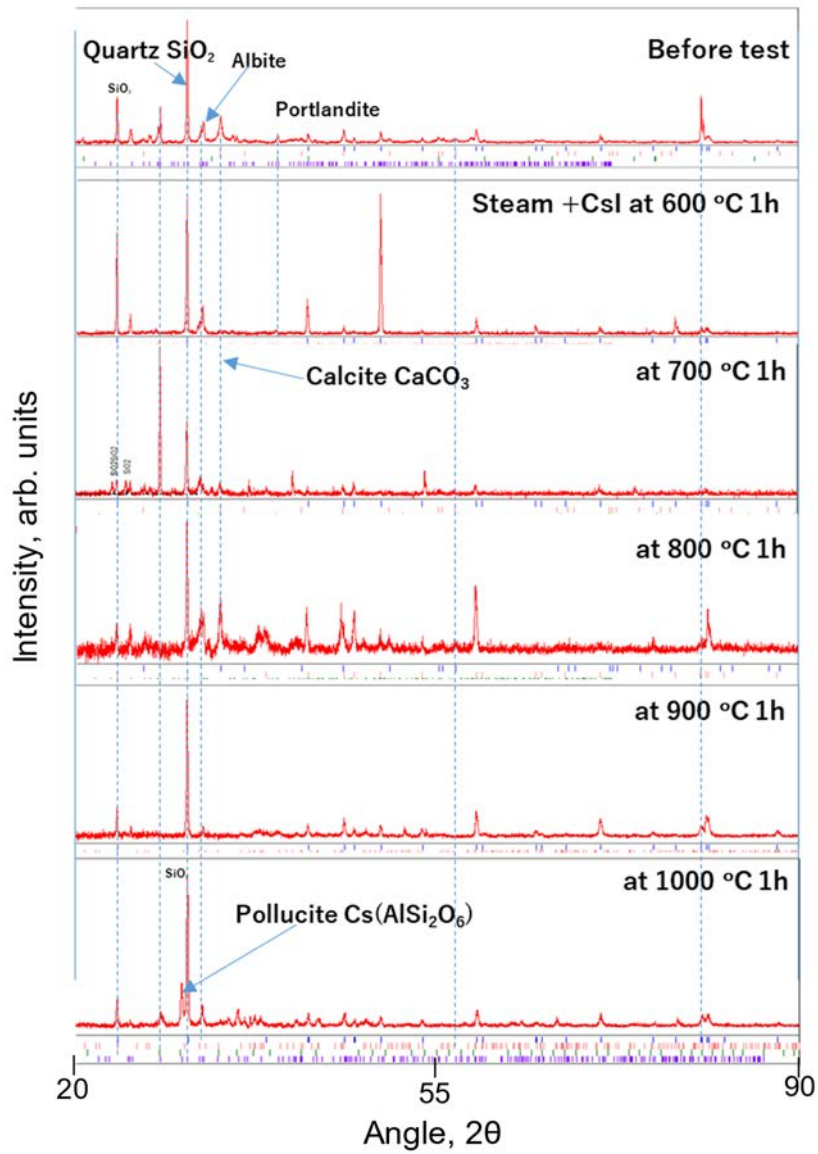


図 3.1.4-19 各温度（試験前の状態、600 °C～1000 °C）における CsI との相互作用後の模擬コンクリートの XRD 分析結果

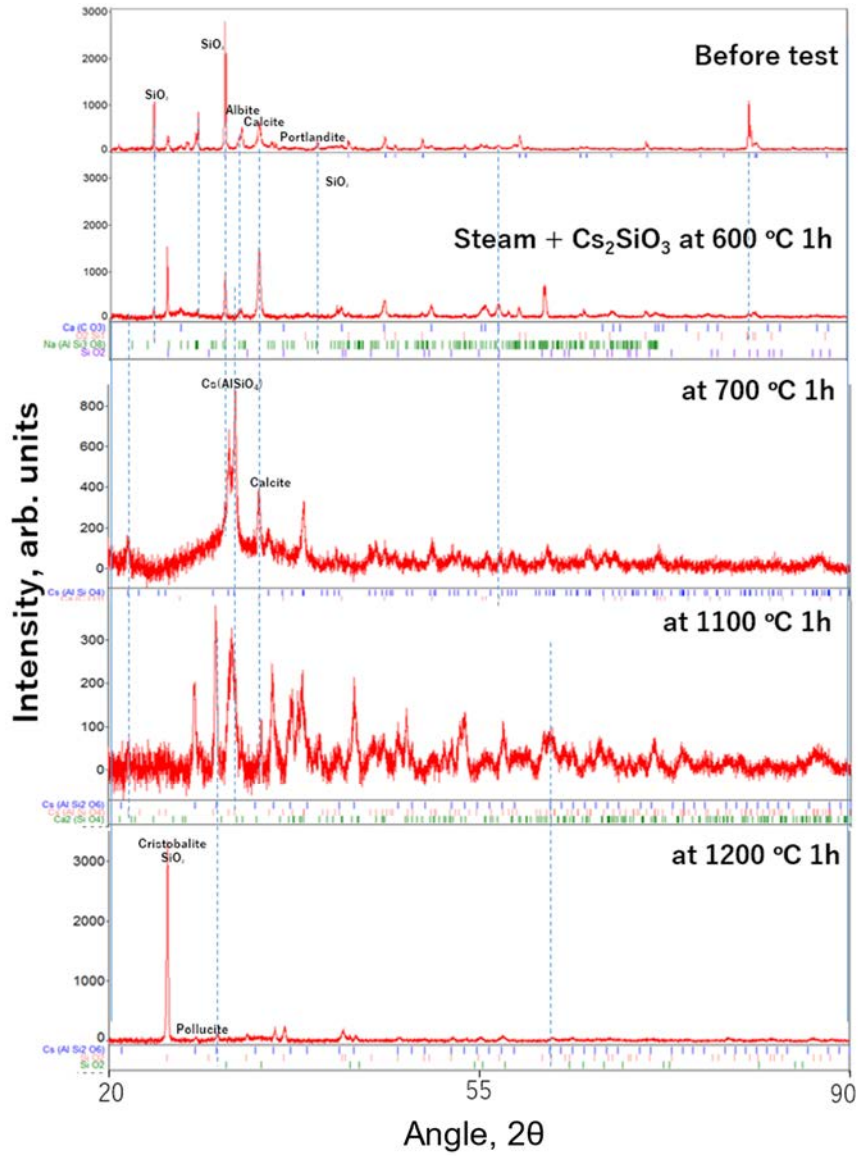


図 3.1.4-20 各温度（試験前の状態、600 °C～1200°C）における Cs_2SiO_3 との相互作用後の模擬コンクリートの XRD 分析結果

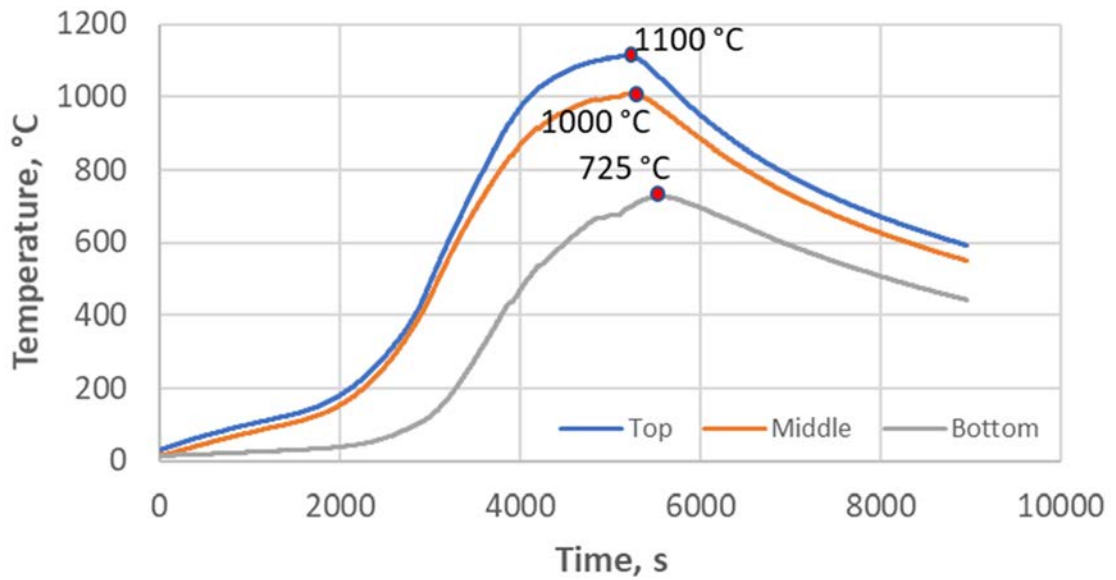
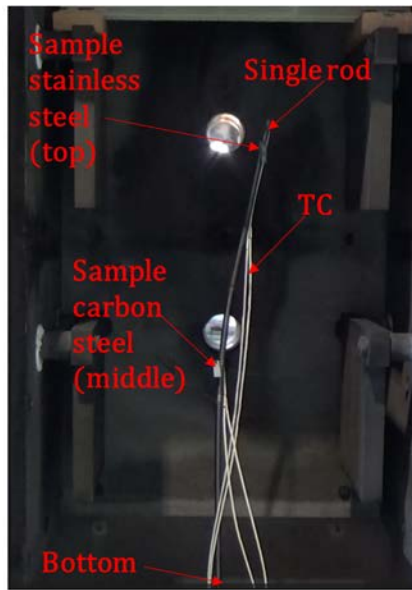


図 3.1.4-21 LEISAN 装置での試験後の Cs 充填シングルロッドの外観と試験温度履歴

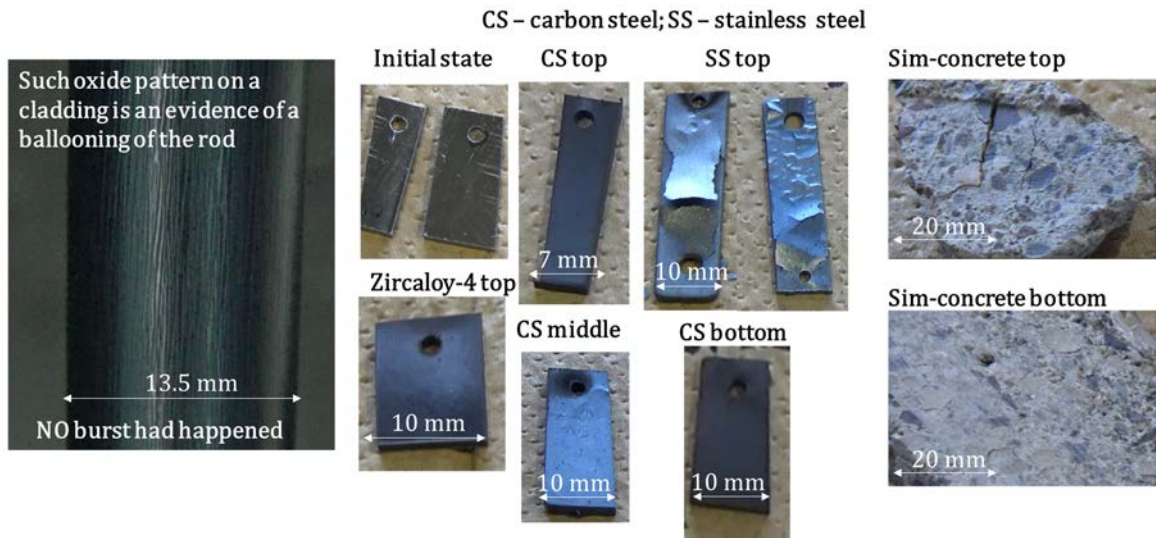


図 3.1.4-22 バルーン後の被覆管表面の外観と事故時の炉内構造物の劣化挙動を模擬した試験後試料の外観

表 3.1.4-1 CsOH と酸化ステンレスに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真

Temperature, °C	Time, min	Atmosphere	Before test	After
500	60	Vapor + Ar + CsOH		
600	60	Vapor + Ar + CsOH		
600	180	Vapor + Ar + CsOH	—	
700	60	Vapor + Ar + CsOH		
800	60	Vapor + Ar + CsOH		
900	60	Vapor + Ar + CsOH		
1000	60	Vapor + Ar + CsOH	—	

表 3.1.4-2 CsOH と Fe-B 系酸化デブリに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真



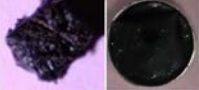


















Temperature, °C	Time, min	Atmosphere	Before test	Appearance after (* with crucible)
500	120	Vapor + Ar + CsOH		
600	120	Vapor + Ar + CsOH	—	
700	60	Vapor + Ar + CsOH		
800	60	Vapor + Ar + CsOH		
900	60	Vapor + Ar + CsOH		
1000	60	Vapor + Ar + CsOH		

表 3.1.4-3 CsOH と Fe-Zr 系酸化デブリに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真

Temperature, °C	Time, min	Atmosphere	Before test	Appearance after (* with crucible)
500	120	Vapor + Ar + CsOH		
600	120	Vapor + Ar + CsOH		
700	120	Vapor + Ar + CsOH		
800	60	Vapor + Ar + CsOH		
900	60	Vapor + Ar + CsOH		
1000	60	Vapor + Ar + CsOH		

表 3.1.4-4 CsI と酸化ステンレスに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真

Temperature, °C	Time, min	Atmosphere	Before test	Appearance after
630	180	20% H ₂ O/Ar		
700	120			
800	60			
900				
1000				














表 3.1.4-5 CsI と Fe-Zr 系酸化デブリに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真

Temperature, °C	Time, min	Atmosphere	Before test	Appearance after
630	180	20% H ₂ O/Ar		
700	120			
800	60			
900				
1000				




表 3.1.4-6 CsI と Fe-B 系酸化デブリに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真

Temperature, °C	Time, min	Atmosphere	Before test	Appearance after
630	120	20% H ₂ O/Ar		
700	60			
800				
900				
1000				

表 3.1.4-7 各 Cs 化合物と模擬玄武岩系コンクリートに関する水蒸気吸着試験前後の試料外観写真

CsOH	CsI	Cs ₂ SiO ₃
⇒300 °C, 1h⇒	n/a due to low evaporation	n/a due to low evaporation
⇒400 °C, 1h⇒	n/a due to low evaporation	n/a due to low evaporation
⇒500 °C, 1h⇒	n/a due to low evaporation	n/a due to low evaporation
⇒600 °C, 1h⇒	⇒600 °C, 1h⇒	⇒600 °C, 3h⇒
⇒700 °C, 1h⇒	⇒700 °C, 1h⇒	⇒700 °C, 2h⇒
⇒800 °C, 1h⇒	⇒800 °C, 1h⇒	⇒800 °C, 2h⇒
⇒900 °C, 1h⇒	⇒900 °C, 1h⇒	⇒900 °C, 1h⇒
⇒1000 °C, 1h⇒	⇒1000 °C, 1h⇒	⇒1000 °C, 1h⇒
n/a due to strong evaporation	n/a due to strong evaporation	⇒1100 °C, 1h⇒
n/a due to strong evaporation	n/a due to strong evaporation	⇒1200 °C, 1h⇒

表 3.1.4-8 CsOH と酸化ステンレス、Fe-Zr 系酸化デブリ及び Fe-B 系酸化デブリとの
相互反応後試料表面に関するラマン分光分析により同定された化合物

Materials	Temperature, ° C					
	500	600	700	800	900	1000
preoxidized SUS 316L	Cs ₂ CrO ₄ , CsOH, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	Cs ₂ CrO ₄ , CsOH, Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	Cs ₂ CrO ₄ , CsOH, Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
preoxidized Fe, Cr, Ni, B	Cs ₂ CrO ₄ , CsOH, Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	Cs ₂ CrO ₄ , Fe ₃ O ₄	Cs ₂ CrO ₄ , CsOH, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ , CsOH	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ , FeO
preoxidized Zr, Fe, Cr, Ni, B	Cs ₂ CrO ₄ , CsOH, ZrO ₂ , Fe ₃ O ₄	Cs ₂ CrO ₄ , CsOH, ZrO ₂ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , FeO	Cs ₂ CrO ₄ , CsOH, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	ZrO ₂ , Fe ₃ O ₄	ZrO ₂ , Fe ₃ O ₄	ZrO ₂ , Fe ₃ O ₄ , FeO

表 3.1.4-9 CsI と酸化ステンレス、Fe-Zr 系酸化デブリ及び Fe-B 系酸化デブリとの
相互反応後試料表面に関するラマン分光分析により同定された化合物

Materials	Temperature, ° C				
	630	700	800	900	1000
preoxidized SUS 316L	Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , Cs ₂ CrO ₄ , X1 [*]	Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , Cs ₂ CrO ₄	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
preoxidized Fe, Cr, Ni, B	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Cs ₂ CrO ₄	-	-	-	-
preoxidized Zr, Fe, Cr, Ni, B	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , CsI, X1 [*]	Fe ₃ O ₄ , ZrO ₂ , Cr ₂ O ₃ , CsI, Cs ₂ CrO ₄	Fe ₃ O ₄ , ZrO ₂ , CsOH, X1 [*]	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Cr ₂ O ₃ , CsOH, X1 [*]	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Cr ₂ O ₃

※X1：未知の化合物（スペクトルピークパターン：749 cm⁻¹、761 cm⁻¹、775 cm⁻¹、787 cm⁻¹）

表 3.1.4-10 各 Cs 化合物とコンクリートとの相互反応後試料表面に関する
ラマン分光分析より同定された化合物

Materials	Temperature, ° C										
	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	
Concrete + CsOH	SiO ₂ , Albite, Calcite, Fe ₃ O ₄ precipitates	SiO ₂ , Calcite	SiO ₂ , Calcite, Cs(AlSiO ₄)	SiO ₂ , Calcite, Cs(AlSiO ₄)	SiO ₂ , Calcite, Cs(AlSiO ₄)	SiO ₂ , Calcite, Cs(AlSiO ₄) & X2	SiO ₂ , Calcite, Cs(AlSiO ₄) & X2	SiO ₂ , Pollucite, Fe ₃ O ₄ precipitates & X2	SiO ₂ , Pollucite & X2	-	-
CsI	-	-	-	SiO ₂ , Albite, Calcite, CsI	SiO ₂ , Albite, Calcite, CsI & X2	SiO ₂ , Albite, Calcite, CsI & X2	SiO ₂ , Albite, Calcite & X2	SiO ₂ , Albite, Pollucite, Ca ₂ SiO ₄ & X2	-	-	
Cs ₂ SiO ₃	-	-	-	SiO ₂ , Albite, Calcite	SiO ₂ , Calcite, Cs(AlSiO ₄)	SiO ₂ , Calcite, Cs(AlSiO ₄)	SiO ₂ , Calcite, Cs(AlSiO ₄)	SiO ₂ , Calcite, Pollucite	SiO ₂ , Pollucite & X2	SiO ₂ (both quartz & cristobal ite), Pollucite & X2	

※X2：ラマン分光法では正確に特定できなかつた 0.2 μm 以下の分離析出したマイナー相

3.1.5 まとめ

(1) 2、3号機最確シナリオに基づいたRPV内部のCs化学形熱力学評価

令和3年度に実施した2、3号機事故進展の最確シナリオに基づくRPV内の事故時化学環境の評価結果と、熱力学解析による2号機のCs化学形態の評価結果を参照し、熱力学解析により3号機のCs化学形態を評価した。気相中反応に関しては、 Cs_2MoO_4 はCsOHやCsIと比較してより高温でも固体として安定して存在するという計算結果から、鋼材等に付着後、高温での吸着反応が発生した可能性がある。この結果、Cs-Mo系化合物が炉内上部には残存している可能性が示唆される。鋼材・金属デブリ吸着反応に関しては、作成したCsOHとFe及びZrの擬2成分系状態図から推定すると、未熔融からのCs放出による金属デブリとの吸着反応が生じた可能性があり、これによりRPV下部でのCs含有デブリが生成され、崩落等によりPCVにCsが移行した可能性が示唆される。

(2) 2、3号機最確シナリオに基づいたPCV内部のCs化学形熱力学評価

3号機において重要な評価因子となる事故時のCsOHと玄武岩系コンクリートとの反応及び安定化合物の特徴について、最新のデータベースを用いた予備的な熱力学解析を実施した。解析結果から、CsOHのコンクリートへの吸着を想定した場合、Cs-Si-O化合物が生成され、そのCs-Si-O化合物は反応に関与するCs割合により形態が異なる可能性が示唆された。また、解析ではCsは約1950 Kまで再蒸発せずに液相中に存在する結果となり、これは高温でもコンクリート中にCsが残留している可能性が高いことを示唆している。

(3) Cs混入酸化物の高温物性評価

$\text{Cs}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ 系高温融体の粘度を幅広い組成範囲にて測定するための条件設定を行った。その後、ルツボ回転法粘度測定装置（現有設備）を用いて1773 Kで $\text{Cs}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ 系高温融体の粘度測定を試みた。測定の結果、1773 Kにおいて23~28 mPa·sの粘度を有しており、 Cs_2O 量が増加するに伴い粘度も上昇する傾向が見られた。当初の業務計画に加えて、得られた粘度を基に融体中に気泡が生成・破裂することで生じる液滴の数量及びサイズを試算した結果、気泡サイズによっては μm オーダーの液滴が多量に発生することが推測された。これは、本項において推定している融体からのエアロゾル形成メカニズムが起りうることを示唆していると思われる。

(4) Cs挙動確認試験

熱力学解析及び文献調査の結果に基づいてCs含有試料を準備し、熱分析装置を用いて水蒸気雰囲気500~1000 °Cにおけるステンレス鋼、金属デブリ模擬物質及びコンクリートに対するCs吸着挙動を評価した。ステンレス鋼への吸着に関しては、Cs-Cr-O系化合物(Cs_2CrO_4)が主な吸着反応物であり、Cs-Cr-Oに関する熱力学データ不足の可能性を確認した(Cs-Cr-Oデータについては令和5年度に格納予定)。また、CsIと金属デブリとの吸着に関しては、試験結果からCs-I-O系やCs-I-Fe-O系化合物を形成する可能性を示唆し、より正確にCsIと金属デブリとの吸着反応を確認するにはCs-I-O系データの格納不足の可能性を指摘した。コンクリートとCsOHとの相互反応に関しては、試験結果からCs-Si-Al-O系化合物のデータの格納不足の可能性を指摘した。

3.2 金属デブリの酸化変質評価

3.2.1 2、3号機最確シナリオに基づいた酸化による変質評価（連携先：原子力機構）

【令和3年度～令和4年度】

(1) 令和3年度までの概要

ステンレス鋼板材と模擬金属デブリ（ステンレス鋼と B_4C を含有）の水蒸気雰囲気での水蒸気酸化試験を実施した。ステンレス鋼と B_4C との反応により生成した模擬金属デブリでは、酸化による成分の再分布が生じていた。特に金属デブリ中で Cr と B は凝集し、析出物を形成していた。この析出物が模擬金属デブリの酸化挙動に影響を及ぼすことが確認された。模擬金属デブリの酸化は、見かけ上拡散律速であり、反応速度は双曲線で近似が可能であった。

(2) 令和4年度実施内容及び成果

① はじめに

令和4年度は、Zr を含む模擬金属デブリ試料を作製し、水蒸気雰囲気での熱分析試験により酸化時変質評価を行う。さらに、令和3年度に実施した模擬金属デブリ（Fe と B を含有）の酸化時変質と比較を行い、原理的な相違を評価する。また、令和5年度に予定している大型試験に向けた金属デブリの酸化時変質に関わる小規模予備試験を実施し、知見を拡充する。令和3年度に検討した最確シナリオから、2、3号機ともに RPV から崩落した高温の金属溶融物は PCV で広がり、酸化反応表面積が増加、凝固した金属デブリは燃料デブリの余熱により高温となるためにさらに酸化が進行し、物性が変化する可能性がある。Zr を含有するデブリの酸化挙動は、Zr 量に大きく依存する可能性が示唆される。また、制御棒ブレード溶融物の酸化挙動は、B 溶融物の表面へ拡散に強く依存する可能性がある。これらの可能性を考慮した酸化挙動を解明する上で、ステンレス鋼、 B_4C 及び Zr との相互作用後（LEISAN 試験装置を使用したシミュレーションテスト後）の金属デブリの酸化挙動を取得することは非常に重要である。これらを踏まえて、本研究では、CLADS-MADE 大型試験体^[46]から Zr、Fe、Cr、Ni、B を含む模擬金属デブリを準備し、酸化挙動の特徴を理解するために熱分析装置を使用した水蒸気酸化試験を実施した。

② 実験方法

模擬金属デブリに関する水蒸気酸化試験は、示差熱・熱質量同時測定装置（TG-DTA NETZSCH STA 2500 Regulus : Selb）を用いて行った（図 3.2.1-1）。試験に際しては、Fe や Zr と相互作用が生じないアルミナルツボを使用した。Zr、Fe、Cr、Ni、B を含む CLADS-MADE-04 大型試験体^[47]から Fe-Zr 含有模擬デブリ試料（Zr、Fe、Cr、Ni、B を含む）を切り出し（図 3.2.1-2）、表 3.2.1-1 に記載の温度条件（700～1400 °C）で水蒸気酸化試験を実施した。試料をルツボに装荷し、Ar（純度 99.99 %）雰囲気ですべての温度まで昇温し、その後、ガスを Ar から Ar-20 % H_2O （室温）に切り替えて実施した。目的温度にて 60 分間保持した後、ガスを Ar に切り替えて冷却した。また、エアロゾル形成に関しては、装置の排気ラインの低温領域への付着によって確認した。試験後試料の表面について SEM-EDS 装置（JEOL、JSM-7800F）を用いて組織観察を実施し、XRD 分析（リガク、SmartLab）を用いて相同定を行った。

③ 結果と考察

令和3年度に実施した酸化の速度論的な評価を令和4年度の実施結果に統合するため、まず、令和3年度に実施したFe、Cr、Ni及びBを含有する模擬デブリ（以下、「Fe-B含有模擬デブリ」という。）とFe-Zr含有模擬デブリの水蒸気酸化試験に関する考察を示す。Fe-B含有模擬デブリの微細構造は主に $(\text{Fe, Cr})_2\text{B}$ とBを固溶した (Fe, Cr, Ni) 合金の2相から成っていた。酸化試験時間に対する質量増加曲線は800℃～1100℃では、放物線状を示しており、 Fe_3O_4 の安定な酸化物層が表面に形成していた（図3.2.1-3）^{[48]～[51]}。Crはホウ化物相へ固溶し、デブリ表面へのCr拡散が制限されるため、デブリ表面の酸化はFe主体になったと考えられる。1150℃では、酸化反応が不安定になり、質量増加曲線は放物線状から異なる形状になり、酸化度が減少する傾向を示した。これは、1180℃～1220℃の間に模擬デブリが共晶熔融し、酸化反応表面積が減少したため、酸化度が減少したことが示唆される。1200℃及び1250℃（液化したFe-B含有模擬デブリ）における酸化度に関しては、1120℃の固体状態の場合とほぼ同じであったが、質量曲線の放物線状の特徴は確認されなかった（図3.2.1-4）。液体状態での酸化は試験時間45分後から飽和し、さらに、固体状態よりも質量増加率が低下していた。Bは水蒸気雰囲気下で酸化物から拡散してホウ酸（ H_3BO_3 ）を形成することが知られており^{[49][50][52]}、酸化中に表面からBが放出されたため質量増加率が低下したと示唆される。本試験において、エアロゾル（ H_3BO_3 ）の白い結晶が排気ラインで確認されたこと、さらに、酸化試験後試料に関するSEM-EDS分析において、Bが酸化物相ではなく、主に金属相で検出されたことから、表面酸化物相からBが放出されたことが示唆される。

図3.2.1-5にFe-Zr含有模擬デブリの酸化挙動の質量曲線（時間の逆二乗に対する質量増加）の結果を示す。基本的に質量増加曲線は拡散律速型の直線を示した。700～1100℃の曲線と1200～1400℃の曲線との間には明確な違いがあり、1200～1400℃の場合は初期酸化速度が非常に速く、早い段階で700～1100℃の酸化度より大きい酸化度を示す。酸化の違いを理解するために、XRD分析による表面酸化物の測定を試みた。図3.2.1-6から分かるように700～1400℃において、酸化物層は ZrO_2 （立方晶・単斜晶）だけではなく、 Fe_3O_4 が同定された（比較のベースとして、両方のフェーズの最も強いピークの2つを採用した。サンプルの Fe_3O_4 相が多いほど、最も強いピークの相対強度が高くなる。例として、1100℃での Fe_3O_4 と ZrO_2 の比率は、各酸化物ピークの相対強度から、ほぼ50：50であることが確認された）。このような不均一な酸化物の場合、滑らかな放物線状の曲線になることが困難になる。図3.2.1-7の1000℃における断面二次電子像（BSE）上の点分析結果からも分かるように、試料表面付近にCr高濃度の $(\text{Zr, Cr, Mn})\text{O}_2$ や $(\text{Zr, Fe, Cr, Ni})\text{O}_2$ が局所的に存在しており、 ZrO_2 層においても不均一であったことが分かる。

Fe-B含有模擬デブリとFe-Zr含有模擬デブリの比較のために酸化速度式を算出した。図3.2.1-8に、ジルカロイ-4と比較したFe-B含有模擬デブリ及びFe-Zr含有模擬デブリの、温度の逆数に対する質量増加分のアレニウスプロットを示す。Fe-B含有模擬デブリの酸化は主に Fe_3O_4 形成によって起こり、式(3.2.1-1)で表すことができる。

$$X = 6.93 \times 10^6 \sqrt{t} \times \exp\left(-\frac{3.03 \times 10^4}{T}\right) \quad \text{式(3.2.1-1)}$$

ここで、 X は単位面積当たりに酸化された材料の質量 (g/cm^2)、 t は時間 (s)、 T は温度 (K) を示している。

Fe-Zr 含有模擬デブリの酸化速度式は、図 3.2.1-8 から分かるように、水蒸気中のジルカロイ-4 に関する Leistikow-Schanz の酸化速度式によって近似が可能であるが、今回の試験結果からの酸化速度式を式(3.2.1-2)に示す。

$$X = 7.38 \times 10^{-1} \sqrt{t} \times \exp\left(-\frac{1.07 \times 10^4}{T}\right) \quad \text{式(3.2.1-2)}$$

Fe-B 含有模擬デブリと同様に Fe-Zr 含有模擬デブリにおいても、熔融による酸化速度現象を示した。また、Fe-Zr 含有模擬デブリの場合、800～1100 °Cにおいて、表面の Fe_3O_4 割合が増加に伴い酸化速度の低下が確認され、1200～1400 °Cにおいて ZrO_2 の酸化保護機能に依存し、Leistikow-Schanz 酸化挙動と同じ傾向を示した。このように、Fe-Zr 含有模擬デブリはどの温度でも酸化が進行しにくい機構を有していることが分かった。

(3) まとめ

過去に原子力機構にて実施した大型試験で得られた模擬金属デブリから Zr を含む部分を採取し、水蒸気雰囲気中で熱分析試験を行い、酸化反応の速度論的な評価を実施した。その結果、Zr を含む金属デブリの場合、Zr の酸化が選択的に起こる傾向が確認された。一方で、Fe-B 系の金属デブリでは Fe の酸化が選択的に起こる傾向が確認された。大型試験において、Cs 化合物の吸着挙動に影響する酸化挙動に関して、本試験で算出した酸化速度式を反映して評価する。

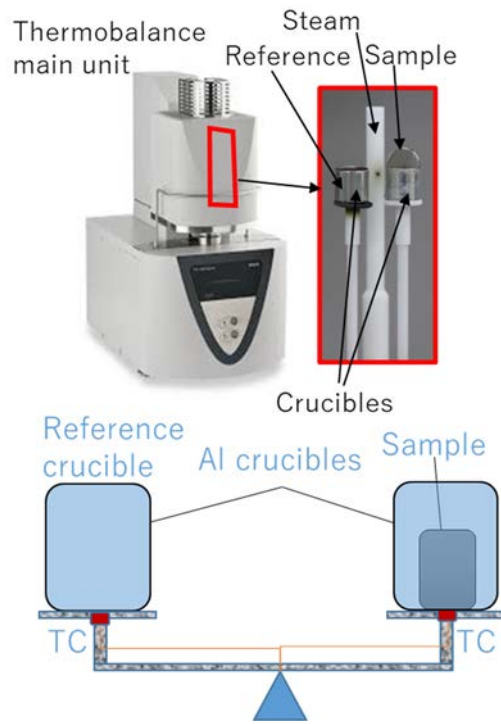


図 3. 2. 1-1 示差熱・熱質量同時測定装置

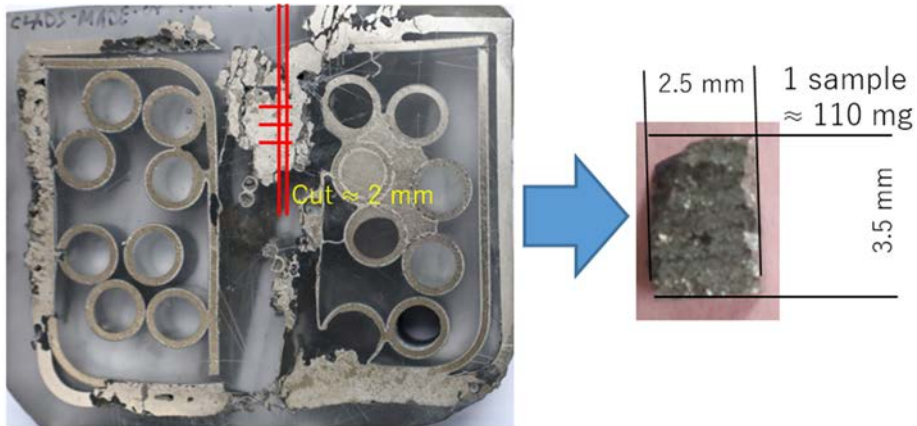


図 3. 2. 1-2 CLADS-MADE-04 大型試験体^[47]から切り出した Fe-Zr 含有模擬デブリ試料

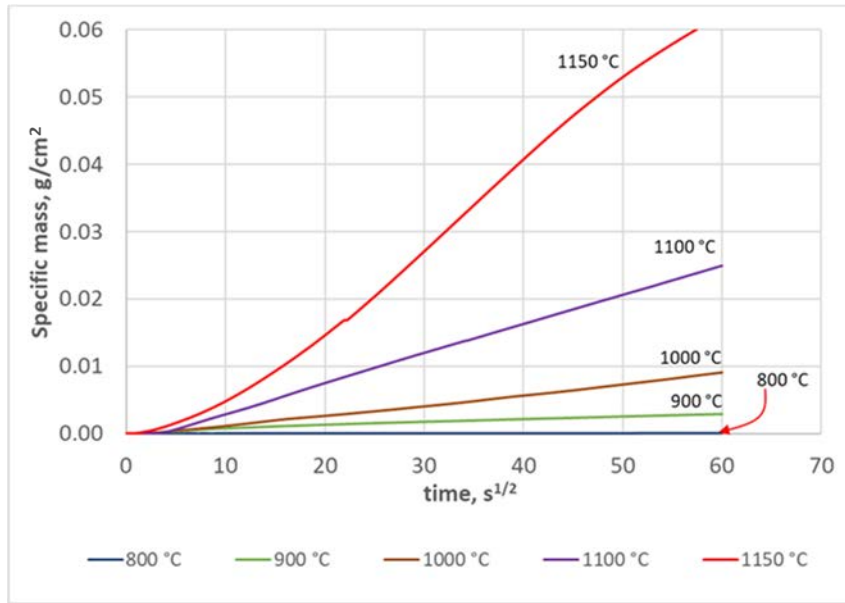


図 3.2.1-3 水蒸気雰囲気 (80 % Ar+20 % H₂O) での各温度 (800 °C、900 °C、1000 °C、1100 °C、1150 °C) における固体状態の Fe-B 含有模擬デブリの質量変化曲線

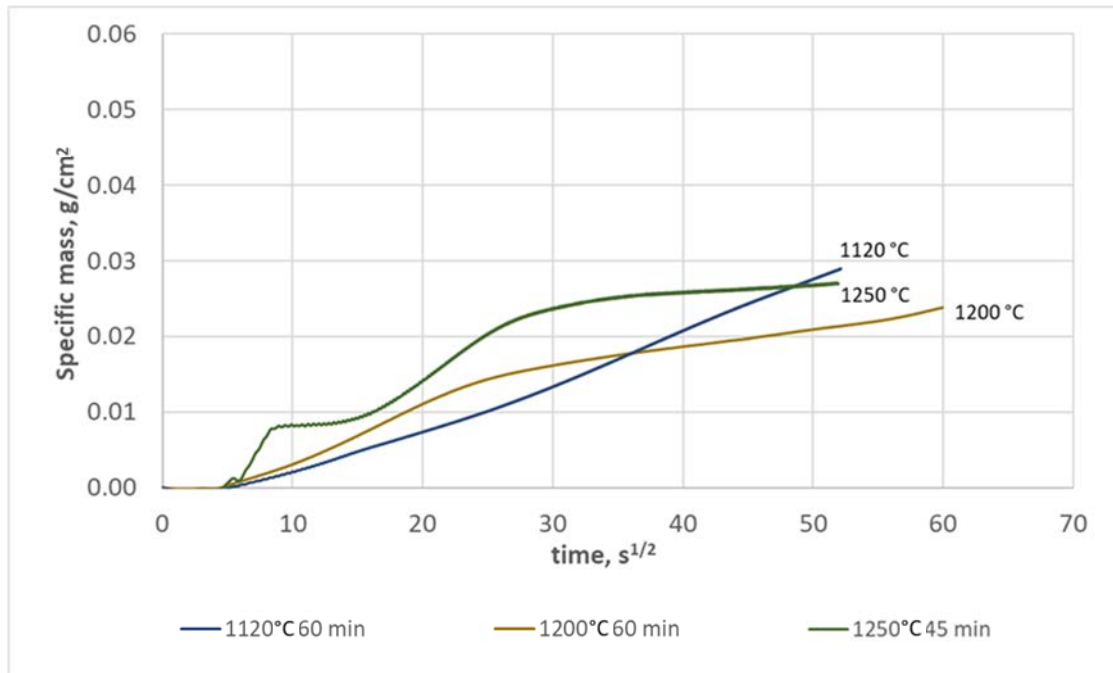


図 3.2.1-4 水蒸気雰囲気 (80 % Ar+20 % H₂O) での 1200 °C及び 1250 °Cにおける Fe-B 含有模擬デブリ (液相状態) の質量変化曲線と 1120 °Cにおける Fe-B 含有模擬デブリ (固体状態) の質量変化曲線

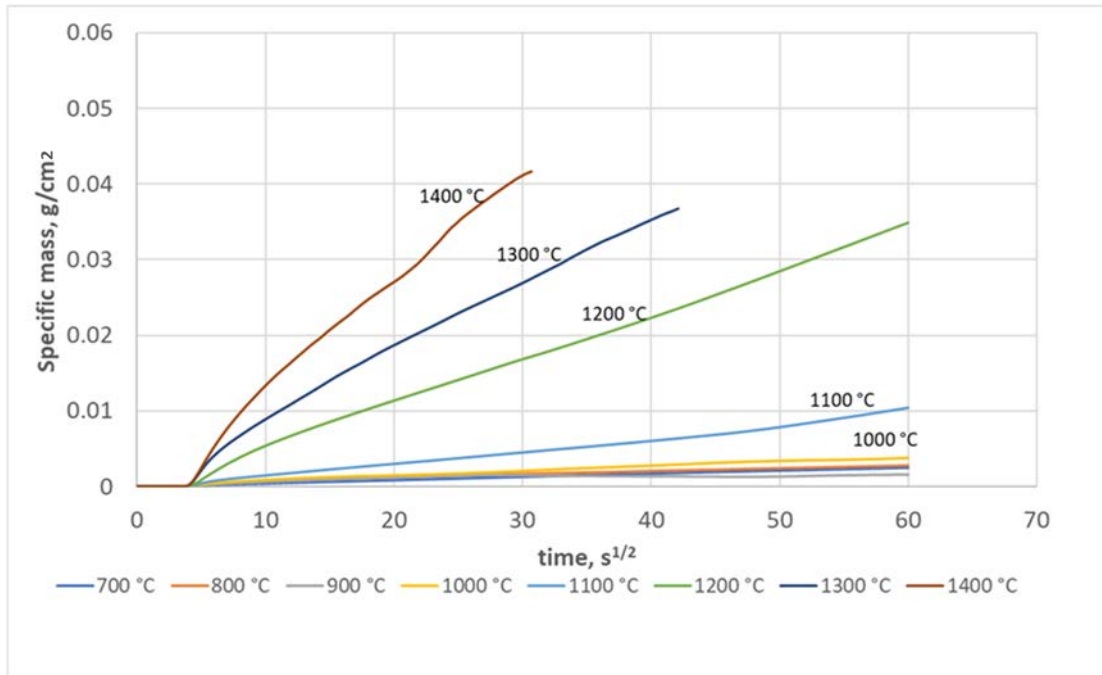


図 3.2.1-5 水蒸気雰囲気 (80 % Ar+20 % H₂O) での各温度 (700 °C~1400 °C) における固体状態の Fe-Zr 含有模擬デブリの質量変化曲線

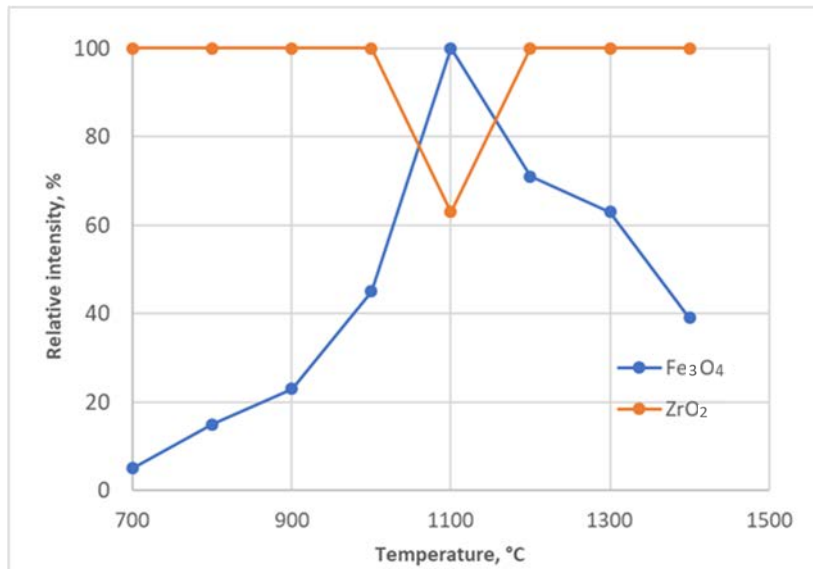


図 3.2.1-6 XRD による ZrO₂ (32.83°) と Fe₃O₄ (41.32°) の相対ピーク強度

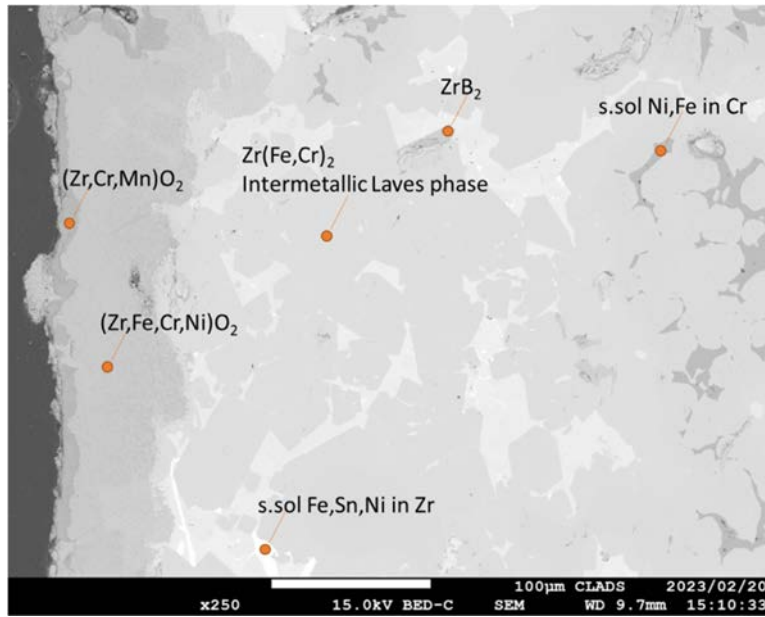


図 3. 2. 1-7 1000 °Cで 60 分間酸化した後の Fe-Zr 含有模擬デブリ BSE 像

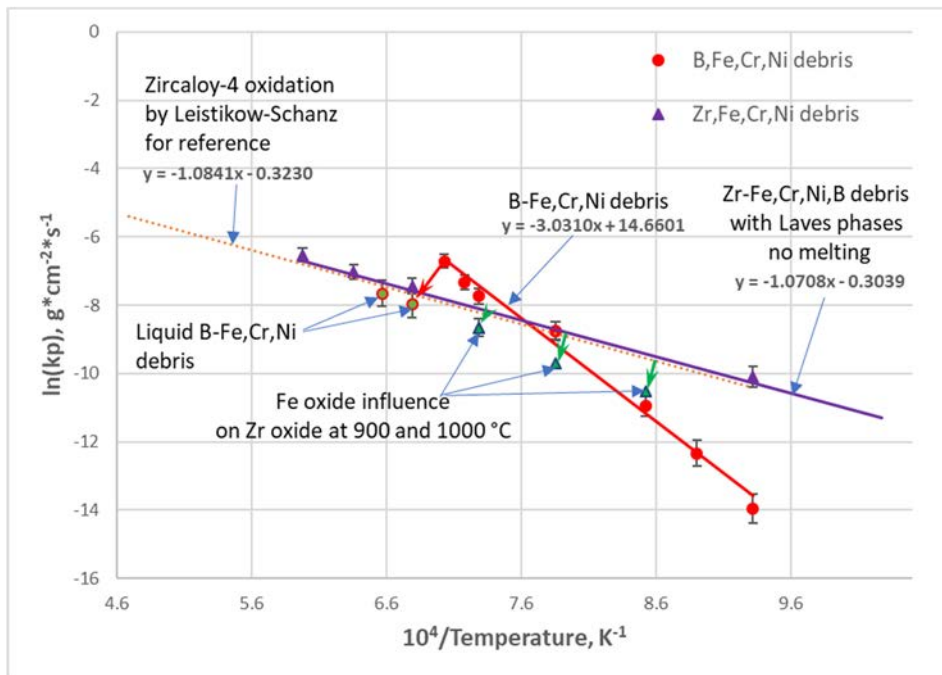


図 3. 2. 1-8 ジルカロイ-4 と比較した Fe-B 含有模擬デブリ及び Fe-Zr 含有模擬デブリの逆温度に対する質量増加のアレニウスプロット

表 3.2.1-1 Fe-Zr 含有模擬デブリに関する水蒸気酸化試験の温度条件及び試験前後の試料写真

Temperature, ° C	Before test	After test
700		
800		
900		
1000		
1100		
1200		
1300		
1400		

3.2.2 2、3号機最確シナリオに基づいた変質酸化物と金属融体の熱力学的安定性評価

【令和3年度～令和4年度】

(1) 令和3年度までの概要

令和3年度は、下部プレナムへ先行的に崩落したと考えられている金属系デブリが構造材由来のステンレス鋼を巻き込んで再熔融する際の、酸化物共存環境における金属デブリ熔融反応の熱力学的安定性を系統的に評価することを目的として、ZrO₂飽和状態におけるFe-Zr系液相のZr活量を測定する実験的手法を確立し、その妥当性を確認した。

(2) 令和4年度実施内容及び成果

① はじめに

令和4年度は、令和3年度に確立した実験手法（化学平衡法）を用いて、酸化物と金属熔融物が共存する環境における金属系デブリ熔融物の熱力学的安定性及びZr酸化による移行挙動を評価することを目的として、ZrO₂飽和状態のステンレス鋼主成分Fe-Zr金属液相におけるZr活量を測定するための平衡実験を行った。さらに、実際のRPV内ではステンレス製構造物の溶接部やスタブチューブにNi合金が用いられており、RPV破損においてはNi混入の影響を無視できないことから、Fe-Zr金属中のZr活量に及ぼすNi添加の影響を併せて評価した。BWRの下部プレナム貫通部には大量のステンレス鋼が存在しているため、RPV破損における金属熔融はFe高濃度で起こる可能性が高いことから、本研究ではFe-Zr系におけるFe高濃度側の共晶組成を中心に組成を変化させてNiを添加した場合のZr活量を評価することを目的とする。

② 実験方法

1) 実験原理

化学平衡法は、多成分多相系において平衡状態ではすべての相の化学ポテンシャルが等しくなることを利用し、活量の温度・組成依存性が既知であるような物質を参照物質として系内に共存させて物質の目的元素の化学ポテンシャルから実験的に目的元素の活量を測定するものである。本研究における目的元素はZr、参照物質はAgである。AgはFe、Niをほとんど溶解しないため、次に示すように二元系システムの正則溶体モデルを利用してAg中のZr活量を求めることが可能である。

一般にA-B二元系システムを正則溶体モデルで近似する時、系のモルギブスエネルギーは次の式で与えられる。

$$G_m = \sum_{i=A,B} x_i G_m^i + RT \sum_{i=A,B} x_i \ln(x_i) + \sum_{i=A,B} \sum_{j>i} x_i x_j \Omega_{i,j} \quad \text{式(3.2.2-1)}$$

式(3.2.2-1)で右辺第3項は構成元素A、B間の相互作用によって与えられる過剰ギブスエネルギーである。正則溶体モデルでは、実在溶体の過剰ギブスエネルギーを再現するのに相互作用パラメータ $\Omega_{i,j}$ が濃度依存性を持つとして次式のRedlich-Kister (R-K)級数が用いられている。

$$\Omega_{i,j} = \sum_{n=0}^v L_{i,j}^{(n)} (x_i - x_j)^n \quad \text{式(3.2.2-2)}$$

R-K 級数係数 $L_{i,j}^{(n)}$ は次のような温度依存性を持つ。

$$L_{i,j}^{(n)}(T) = a + bT + cT \ln T + \dots \quad \text{式(3.2.2-3)}$$

ここで、 a 、 b 、 c は定数であり、種々の実験値を最もよく再現できるように最適化され、文献化されている。

ある組成における化学ポテンシャルはモルギブスエネルギーの組成に関する一次微分で与えられることから、二相平衡にある状態の構成元素の化学ポテンシャル μ_A 、 μ_B はそれぞれの相のモルギブスエネルギーの共通接線と A、B 両軸が交わる点によって与えられて、次式によって求めることができる。

$$\mu_A = G_m - x_B \left(\frac{dG_m}{dx_B} \right)_{T,P,N} \quad \text{式(3.2.2-4)}$$

$$\mu_B = G_m + x_A \left(\frac{dG_m}{dx_B} \right)_{T,P,N} \quad \text{式(3.2.2-5)}$$

一方、活量の定義から

$$\mu_i = G_m^i + RT \ln(a_i) \quad \text{式(3.2.2-6)}$$

であるから、相互作用係数が一次の R-K 級数として $\Omega_{A,B} = L^{(0)} + (x_A - x_B)L^{(1)}$ で与えられる場合、A-B 二元系における元素 B の活量は式(3.2.2-1)を式(3.2.2-5)に代入し、式(3.2.2-6)と比較することによって次のように求めることができる。

$$a_B = x_B \exp \left(\frac{x_A^2 (L^{(0)} + (x_A - x_B)L^{(1)}) - 2x_A^2 x_B L^{(1)}}{RT} \right) \quad \text{式(3.2.2-7)}$$

本実験において Fe-Zr 合金液相と参照物質 Ag 液相が相平衡に至ると、各相における化学ポテンシャルは等しい値になるので、Ag 中 Zr 活量は Fe-Zr 中 Zr 活量に等しくなる。Ag-Zr 二元系における相互作用係数の R-K 級数は文献値から次式で表される^[53]。

$$\begin{aligned} L_{\text{Ag,Zr}}^{(0)} &= -23481.8 + 16.7326 \times T \\ L_{\text{Ag,Zr}}^{(1)} &= +16991.4 + 1.8009 \times T \end{aligned} \quad \text{式(3.2.2-8)}$$

式(3.2.2-8)を式(3.2.2-7)に代入し、測定した Ag 中の Zr 濃度を用いることによって Zr 活量を得る。

2) 材料準備

本研究では、液体金属中の Zr に対する参照物質として Ag ショット（ニラコ、純度 99.99 %）、合金材料として電解鉄（東亜、純度 99.99 %以上）、Zr 片（イーメタルズ、純度 99.9 %）、Ni ショット（高純度化学、純度 99.99 %）を用いた。秤量した金属をアーク溶解炉（大亜真空、SCM-01）にセットし、高純度 Ar（99.9999 %）30 mHg にてプラズマ熔融させた。試料は水冷された銅製装荷部に設置されているため熔融後は水冷によ

って急冷凝固する。冷却後アーク溶解炉から試料を取り出し、赤外線吸収法分析装置 (LECO, ONH-864) を用いて残留酸素を測定したところ、いずれの試料においても 100 ppm 未満であった。また、金属元素 (Fe、Ni、Zr) の濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer : 以下、「ICP-OES」という。) (日立、PS7800) を用いて測定したところ、秤量組成に対する収率はいずれの試料においても 99.9 % 以上であった。なお、当該装置を用いた酸素・金属元素の評価精度は 0.1 ppm 程度である。酸化物 (ZrO₂) 飽和にするため、ルツボに 8 mol% イットリア安定化ジルコニア (YSZ、ニッカトー、□17~21×50 mm) を用いた。系内への酸素汚染を回避するために、Ti ルツボ (オーファ) に YSZ を二重に装荷した。その際、Ti ルツボ内部をいったん真空排気した後、Ar ガスを 0.21 atm 封入して溶接密閉した。

3) 実験方法

令和 3 年度に実験条件を検討し決定したように、あらかじめ 1873 K に昇温して熱平衡させた電気抵抗炉に試料をセットした Ti ルツボを装荷し、Ar フロー (200 ml/min) にて一定時間 (4、6、12、18 時間) 保持したのち、取り出して水冷した。冷却した Ti ルツボを切断して合金を取り出し、SEM/EDS (JEOL、JCM-7000) を用いて断面の組織観察を実施して Ag と合金の相分離を確認した。その後、合金と Ag を 0.1 g 切り出して、フッ酸 1 ml (HF 46.0~48.0 mass%)、硝酸 (HNO₃ 60 mass%) 10 ml を用いて溶解し、100 ml に希釈したものをサンプルとして ICP-OES によって Fe、Ni、Zr の濃度を測定した。

4) 結果と考察

(a) 平衡時間の決定

Fe-10 Zr (at%) 合金試料に対して 4、6、12、18 時間の高温反応実験を行って平衡時間を決定した。合金中の Zr 濃度は時間の経過とともに減少し、18 時間では一定値に到達している。逆に Ag 中の Zr は時間の経過とともに増加し、やはり 18 時間では一定値に到達している。これらの結果から、18 時間は平衡時間として十分であることが分かったため、他の試料を用いた実験の平衡時間を 18 時間とした。また、18 時間における Fe-Zr 合金と Ag の界面近傍を示す BSE 像と EDS 分析結果から、合金と参照物質は完全に分離しており、界面における濃度勾配は見られないことから、組織観察からも平衡状態に到達していることを確認した。

(b) Zr 活量測定結果

平衡時間 (18 時間) 反応後試料の Ag 中 Zr 濃度と式 (3.2.2-7) を用いて Zr 活量を求めた。活量を濃度で除した値を活量係数 ($\gamma_{Zr} = \frac{a_{Zr}}{X_{Zr}}$) と呼ぶが、この活量係数には対象とする元素の系における安定性が反映される。すなわち、活量係数が 1 より小さい場合は「安定」を示し発熱反応的、逆に 1 より大きい場合は「不安定」を示し吸熱反応的なふるまいを呈する。本研究で得られた Zr 活量係数の系の Ni 濃度 (モル分率) 依存性から、純粋な Fe-Zr 系であっても γ_{Zr} は 0.04 と十分 1 より小さく「安定的」であるが、Ni を添加すると、その傾向はより顕著となることが分かった。このことは、系への Ni 混入は Zr をより液相に安定的に存在させることを意味しており、Zr 濃度一定であっても化学ポテンシャルに勾配が生じて Ni/(Fe+Ni+Zr) が 0.3~0.6 に向かって物質移動が誘発されることを示唆している。

(c) 鋼材溶融反応に Ni 合金が混入する場合の影響について

2号機のPCV内部調査で撮影されたCRD（Control Rod Drive：制御棒駆動機構）ハウジングへの付着物やペデスタル堆積物の状況から、RPV破損時に流出した溶融物の温度及び粘度がともに低かったことが窺われ、そのため金属濃度の高い金属デブリが破損の原因となった可能性が指摘されている。最確シナリオによると下部プレナムでのドライアウト、デブリ再溶融時に未酸化 Zr がステンレス鋼と反応して早い段階で溶融し（～1200 K、Fe-Zr 共晶温度近傍）、Fe-Zr 系液体金属への鋼材溶融によって金属溶融プールのようなものが形成され、RPV 貫通部の破損に至ったと考えられる。この際、Fe-Zr 系金属にステンレス鋼が溶融すると Fe 濃度が上昇して融点上がるが、熱源（崩壊熱）が共存していることからステンレス鋼が溶融し続けられる化学的条件は成立したと考えるのは妥当である。このようにして Fe 高濃度な Fe-Zr 系液相となると、液相中の Zr 活量は十分低くなり、雰囲気による酸化が抑制される。また、CRD 貫通部はスタブチューブや溶接に Ni 合金が用いられており、前項の結果を踏まえると、 $Ni/(Fe+Ni+Zr)$ が 0.3～0.6 程度までは Zr 濃度一定であっても Ni 溶解が進行する化学条件となる。すなわち、CRD 貫通部を支持する構造物の溶融が促進される。したがって、今年度測定した Zr 活量の傾向を考慮すると、着目する系に対して $Zr/(Fe+Ni+Zr)$ が 0.1 以下である状況では、水蒸気による酸化を無視して Zr 全量が残留して金属溶融反応に寄与すると仮定しても良いと考えられる。

(3) まとめ

炉心溶融物中で、酸化物溶融物と金属溶融物が共存して移行する挙動を評価するために、令和3年度で検討した実験条件を決定し、酸化物（ ZrO_2 ）飽和状態における Fe-Ni-Zr 金属（鋼材含有成分）の平衡実験を行った。その結果、この合金系での Zr 活量は極めて小さく（活量係数としておよそ 0.01～0.05 の範囲）、Zr 金属が安定化することを示した。また、この合金系での Zr 濃度が 10 at%以下であれば、液相中においても Zr が安定的に存在する可能性を示した。さらに、Ni が混入する系では、Zr の活量が一層低下することを明らかにした。このことは、Ni が混入する金属デブリでは Zr がより金属状態で維持されやすいことを示唆している。

3.2.3 2、3号機最確シナリオに基づく酸化物析出成分を含む金属デブリの粘度測定

(再委託先：九州大学)【令和3年度～令和4年度】

(1) 令和3年度までの概要

令和3年度は、2023 K まで昇温及び雰囲気調整可能な電気炉の基本仕様・設計を完了した。また、熔融 Fe-Cr-Ni 系金属と反応性が低い ZrO_2 をコンタクトマテリアル（試料融体と接触するルツボ等）として選定した。

(2) 令和4年度実施内容及び成果

① はじめに

事故後これまでに行われた RPV の内部調査において、ペDESTAL 堆積物の外観や構造物の残存状態から燃料デブリは酸化物熔融する温度域まで到達しておらず、構造材や未酸化 Zr、制御材などを多く含む金属リッチなデブリであり、先行溶落した可能性が指摘されている。また、この金属デブリは均一な融体ではなく、酸化・変質を経ることによって析出した酸化物を含む固液共存融体を形成していると考えられるため、その流動挙動を理解するためには非ニュートン性の挙動を示す粘度を系統的に評価することが必要である。そこで、本項においては Fe-Cr-Ni 系金属の固液共存状態の粘度測定手法を確立し、酸化物析出物を含む金属デブリの粘度測定を行う。Fe-Cr-Ni 系金属の固液共存状態の粘度測定装置のセットアップに必要な文献調査及びコンタクトマテリアルの選定は既に令和3年度に実施しており、本年度では粘度測定装置のセットアップ及び検定を行った。また、Fe-Cr-Ni 系熔融金属の見かけ粘度に及ぼす酸化物固体の影響を評価した。

② 実験方法

令和3年度に設計を行い、本年度導入された 2023 K まで昇温及び雰囲気調整可能な電気炉の外観図を図 3.2.3-1 に、模式図を図 3.2.3-2 に示す。極低粘度まで検出可能なトルクセンサー（Anton Paar 社製、DSR502）を電気炉上部に設置しており、電気炉内部で熔融させた試料中において回転させたロッドに生じるトルク（回転モーメント）を検出することができる。トルク検出を行うロッドとして熔融 Fe-Cr-Ni 系金属と反応性が低いと考えられる ZrO_2 （ZR-11：93 % ZrO_2 -5.5 % CaO）の丸底保護管をロッドとし、トルクセンサーの測定治具と接続した。図 3.2.3-3 に、セットアップの概略図を示す。これは、既存品のトルクセンサーの測定治具を切断・加工したものに SUS310S 製の円筒を接続、さらに SUS 円筒と ZrO_2 ロッドをセラマボンド（耐熱接着剤）で接着した機構である。ここで、トルクセンサー及びロッドの回転中心軸が一致していない場合、粘度測定時（回転時）に偏心することが考えられる。そこで、図 3.2.3-3 に示すようにトルクセンサー及びロッドの回転軸を直線上に固定する治具を用いることによって、偏心を可能な限り小さくする試みを行った。この治具を用いることによって検出されるトルクの標準偏差は小さくなり、粘度既知のシリコンオイル（粘度：1～50 mPa·s）を用いた場合、シリコンオイルの粘度と検出されたトルクの相関係数は 0.9997 であった。得られたシリコンオイルの粘度とトルクの間接関係を図 3.2.3-4 に示す。これより、非常に良い直線関係が得られていることが分かった。

③ 結果と考察

ロッドの下端面とルツボ底面間の距離及び回転数を系統的に変化させて、検出されるトルクの標準偏差を評価することによって、最も標準偏差の小さい測定条件を選定した。

具体的には、ロッドの下端面とルツボ底面間の距離を 5～15 mm、回転数を 7.7～46.2 rpm と変化させた。その結果、ロッドの下端面とルツボ底面間の距離を 10 mm、回転数を 38.5 rpm とした場合、最も標準偏差が小さくなることが分かった。なお、回転法を用いて精度良く粘度を測定可能な固相率は最大 60 vol%程度である。

また、実際の粘度測定に先立ち、酸化物固体を分散させた熔融金属の予備溶製実験として、直径 0.5 mm の ZrO_2 ビーズ (95 % ZrO_2 -4.8 % Y_2O_3) を SUS316L に分散させた試料の調製を行った。図 3.2.3-5 に、1723 K の Ar 雰囲気下において溶製した熔融 SUS316L に 25 vol% の ZrO_2 ビーズを分散させた急冷試料の断面写真を示す。これより、SUS316L 中に ZrO_2 ビーズが均一に分散した粘度測定に適した試料が得られていることが分かった。

回転法を用いて 1773 K の Ar 雰囲気下において、溶製した熔融 SUS316L に 10 vol% の ZrO_2 ビーズを分散させた試料の見かけ粘度測定を行った結果、 $1.41 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を示すことが分かった。なお、熔融 SUS316L の均一性確保と ZrO_2 ビーズの分散性を考慮し、測定温度を 1773 K とした。令和 3 年度に行った文献調査の結果から、SUS316L 系溶融合金は 1733～1823 K において $5.24\sim 7.8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の極低粘度を示すことが分かっている^[54]。したがって、10 vol% の ZrO_2 が熔融 SUS316L に分散することによって、見かけ粘度が非常に増大することが明らかとなった。これは、熔融金属中に分散した固相粒子の相互作用により、ずり回転によって流体に発生するずり応力が大きくなったことに起因する。

(3) まとめ

粘度測定の対象とする熔融 Fe-Cr-Ni 系金属は $\text{mPa}\cdot\text{s}$ オーダーであることから、トルクの検出が困難であるので、より低粘性領域においても精度良く粘度測定が可能と考えられるトルクセンサー（現有設備）による粘度測定装置のセットアップを行った。しかしながら、試料融体に直接接触するロッドに ZrO_2 焼結体を用いることから、粘度測定時における回転偏心を小さくする必要があり、トルクセンサー及びロッドの回転軸が直線上に固定できる治具を考案することによって、高精度の粘度測定が可能となった。また、ロッドの下端面とルツボ底面間の距離及び回転数を系統的に変化させて、検出されるトルクの標準偏差を求めることによって、最も検出されるトルクの標準偏差が小さい測定条件を選定した。なお、回転法を用いて精度良く粘度を測定可能な固相率は最大 60 vol%程度である。さらに、体積率 10 vol% の ZrO_2 ビーズを熔融 SUS316L 中に分散させた試料の粘度を 1773 K において測定した。その結果、固相が熔融金属に分散することによって、粘度が増大することが明らかとなったが、これは分散した固相粒子間の相互作用により、流体に発生するずり応力が大きくなったことに起因する。



図 3.2.3-1 極低粘度まで検出可能なトルクセンサーを備えた 2023 K まで昇温及び
雰囲気調整可能な電気炉外観

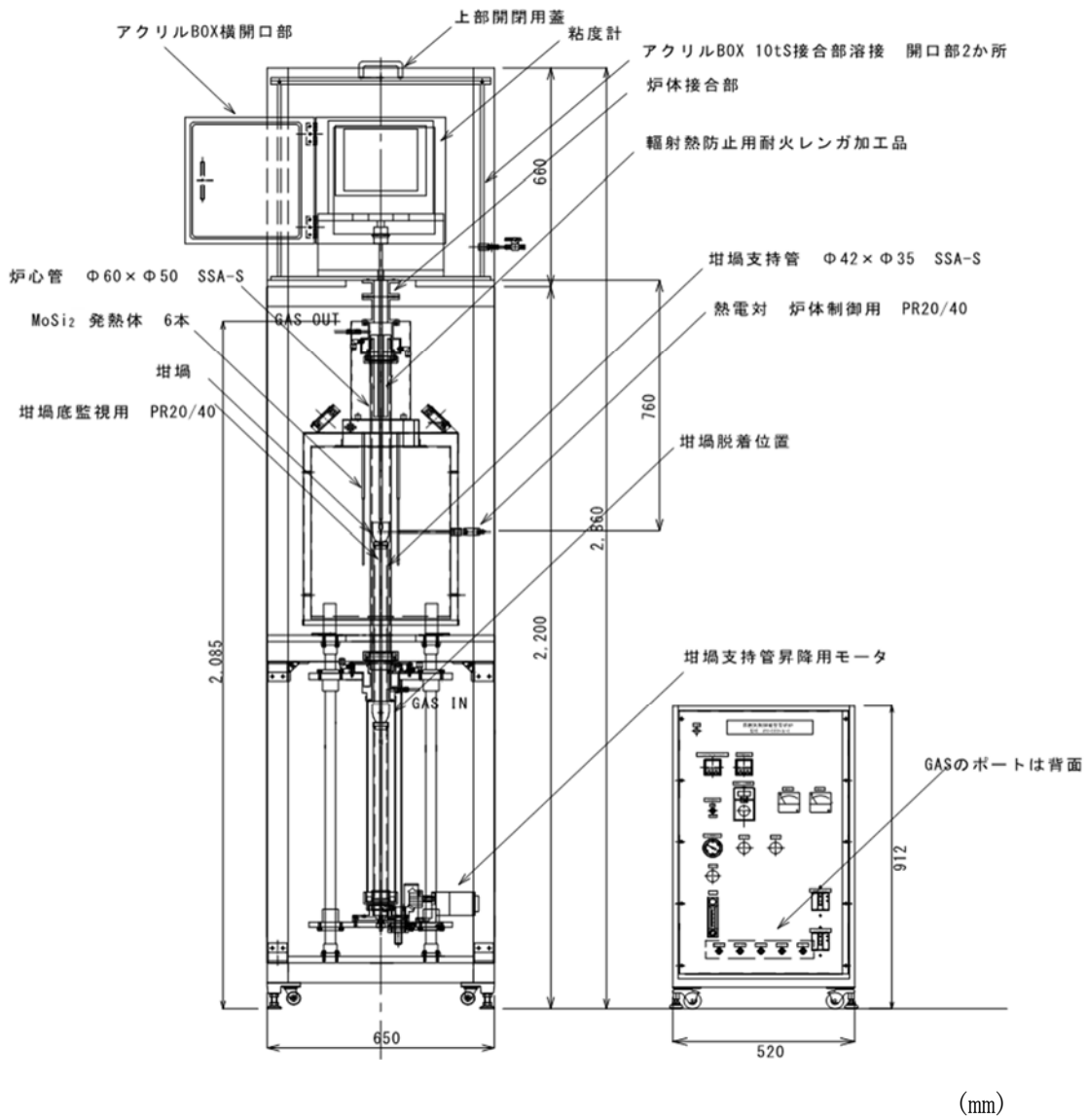


図 3.2.3-2 極低粘度まで検出可能なトルクセンサーを備えた 2023 K まで昇温及び
雰囲気調整可能な電気炉模式図

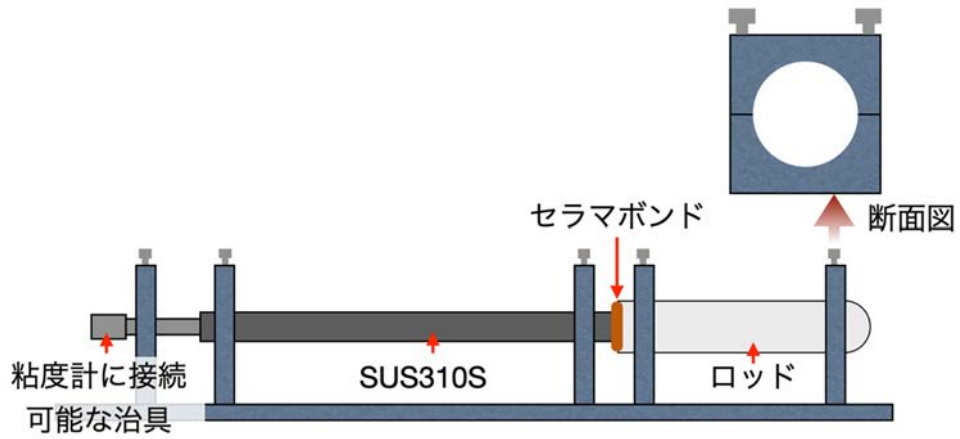


図 3.2.3-3 ZrO₂ ロッドとトルクセンサーの測定治具の接続セットアップ概略図

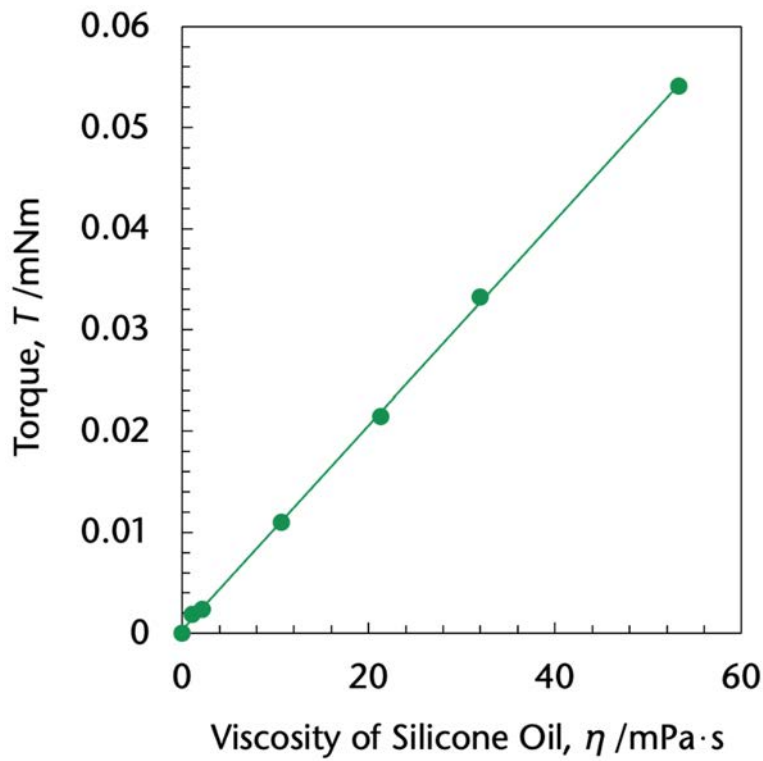


図 3.2.3-4 シリコンオイルの粘度とトルクの関係

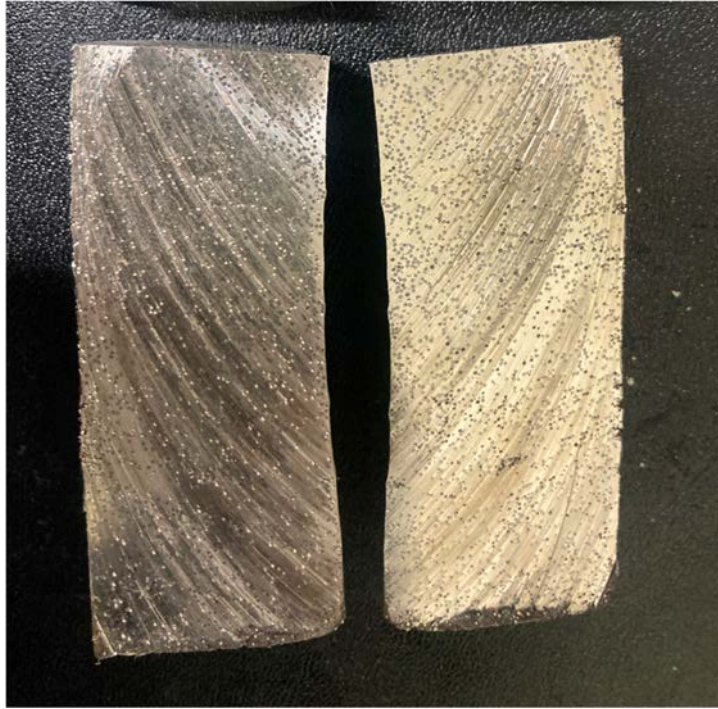


図 3.2.3-5 1723 K の Ar 雰囲気下において溶融 SUS316L に 25 vol% の ZrO_2 ビーズを分散させた急冷試料の断面写真

3.2.4 まとめ

(1) 2、3号機最確シナリオに基づいた酸化による変質評価

過去に原子力機構にて実施した大型試験で得られた模擬金属デブリから Zr を含む部分を採取し、水蒸気雰囲気中で熱分析試験を行い、酸化反応の速度論的な評価を実施した。その結果、Zr を含む金属デブリの場合、Zr の酸化が選択的に起こる傾向が確認された。一方で、Fe-B 系の金属デブリでは Fe の酸化が選択的に起こる傾向が確認された。大型試験において、Cs 化合物の吸着挙動に影響する酸化挙動に関して、本試験で算出した酸化速度式を反映して評価する。

(2) 2、3号機最確シナリオに基づいた変質酸化物と金属融体の熱力学的安定性評価

炉心溶融物中で、酸化物溶融物と金属溶融物が共存して移行する挙動を評価するために、令和3年度で検討した実験条件を決定し、酸化物 (ZrO_2) 飽和状態における Fe-Ni-Zr 金属 (鋼材含有成分) の平衡実験を行った。その結果、この合金系での Zr 活量は極めて小さく (活量係数としておよそ 0.01~0.05 の範囲)、Zr 金属が安定化することを示した。また、この合金系での Zr 濃度が 10 at%以下であれば、液相中においても Zr が安定的に存在する可能性を示した。さらに、Ni が混入する系では、Zr の活量が一層低下することを明らかにした。このことは、Ni が混入する金属デブリでは Zr がより金属状態で維持されやすいことを示唆している。

(3) 2、3号機最確シナリオに基づく酸化物析出成分を含む金属デブリの粘度測定

粘度測定の対象とする溶融 Fe-Cr-Ni 系金属は $mPa \cdot s$ オーダーであることから、トルクの検出が困難であるので、より低粘性領域においても精度良く粘度測定が可能と考えられるトルクセンサー (現有設備) による粘度測定装置のセットアップを行った。また、回転法を用いて精度良く粘度を測定可能な固相率は最大 60 vol%程度である。体積率 10 vol% の ZrO_2 ビーズを溶融 SUS316L 中に分散させた試料の見かけ粘度を 1773 K において測定した。その結果、溶融金属中に酸化物固相が分散することによって粘度が増大することが分かったが、これは分散した固相粒子間の相互作用により、流体に発生するずり応力が大きくなったことに起因する。

3.3 総合評価（東京工業大学、連携先：原子力機構）【令和3年度～令和4年度】

(1) 令和3年度までの概要

令和3年度は、従来の過酷事故解析結果とPCV内部調査結果とのギャップに着目して、最確シナリオの評価及び着目事象の明確化を行った。その結果、Cs分布評価の不確かさの低減においては事故事象進展におけるCs化合物の鋼材及びコンクリートへの付着挙動、そして、金属デブリの酸化変質についてはRPV破損時における金属デブリプールの流出挙動と金属デブリの酸化挙動の重要性について示した。

(2) 令和4年度実施内容及び成果

令和4年度は、令和3年度に実施した2号機事故シナリオにおけるCsふるまいの熱力学解析及び予備的に実施したCs化合物や金属デブリの熱分析試験や流動性試験の結果に加え、今年度実施した2、3号機最確シナリオに基づいたRPV内部のCs化学形熱力学評価、2、3号機最確シナリオに基づいたPCV内部のCs化学形熱力学評価、Cs混入酸化物の高温物性評価、Cs挙動確認試験、2、3号機最確シナリオに基づいた酸化による変質評価、2、3号機最確シナリオに基づいた変質酸化物と金属融体の熱力学的安定性評価、2、3号機最確シナリオに基づく酸化物析出成分を含む金属デブリの粘度測定に基づき、注目する各課題についての知見をまとめる。

はじめに、Cs分布評価の不確かさの低減においては、最確シナリオから推定される炉内温度域においてステンレス鋼または金属系デブリへのCs化合物の吸着可能性について熱力学解析を用いて評価した。また、並行して熱分析実験を行うことにより解析結果との差異を確認した。Cs化合物気相のうち、最も放出量が多いCsOHについてはステンレス鋼や金属デブリと750～900 Kの温度範囲で反応して化合物(Cs-Fe-O、Cs-Zr-O)を形成する解析結果が示された。一方、熱分析実験においては、CsOH蒸気と金属との反応によってそのような化合物は確認されず、723～973 Kの反応試験後試料からCs₂CrO₄が検出された。解析に用いたデータベースにはCs-Cr-Oシステムが対応していないため、当該温度域での相安定性が熱力学モデルと実際の材料で異なる可能性がある。また、文献調査からは、やや高い温度域(1000～1273 K)でCs-Fe-O系化合物が形成されるという知見もあることから、温度域によってはCs-Fe-O化合物が形成されやすい可能性もある。一方、CsIとステンレス鋼または金属系デブリとの相互作用については、化学反応ではなく850 K以下における表面への凝縮が支配的となるという解析結果が示され、熱分析実験においても903～973 Kの試験後試料について同様の現象が確認された。実験結果は解析結果よりも若干高温であるが、おおむね熱力学モデルによる予測を評価に用いることができると考える。Cs化合物のコンクリートへの付着挙動については、実験で得られたCs化合物が非常に複雑で、熱力学モデルが完全に対応しきれていない様子であり、熱力学データベースの高度化が求められる。

図3.3-1～図3.3-4に①初期燃料からのCs放出時(RPV下部デブリ崩落前)、②RPV下部未溶融ペレットからのCs放出時(RPV下部デブリ崩落前後)、③S/CのCs汚染水のペDESTアルへの流出時(3号機の場合のみ/RPVドライアウト以降)及び④RPV内再冠水による残留デブリからのCs放出時に関するシールドプラグ移行ルートとその際のCs相互(吸着)反応に関するCsふるまい推定図を示す。シールドプラグ下高線量の原因究明のために、現在推定している移行ルート候補を以下に示す(図3.3-1～図3.3-4)。

- 1) RPVからS/Cに移行時に経路の破損箇所等からPCVに流出→シールドプラグへ
- 2) S/CにトラップされなかったものがPCVに流出→シールドプラグへ

- 3) RPV 内で形成された Cs 含有デブリの崩落による PCV への移行→再蒸発してシールドプラグへ
- 4) S/C にトラップされた汚染水が D/W 圧力低下（時間記載）によりペDESTAL 床へ流出→再蒸発してシールドプラグへ（3号機の場合のみ）
- 5) RPV 内残留デブリから再冠水により Cs が放出され、D/W に漏洩→再蒸発してシールドプラグへ

本業務で実施した熱力学解析と熱分析試験により、以下の Cs ふるまい傾向について、その蓋然性が高いことが示された。

- ・Cs 放出による RPV 上部鋼材への吸着反応（物理吸着、化学吸着）
- ・RPV 下部における未熔融ペレットからの Cs 放出による金属デブリへの吸着反応
→移行ルート候補 3) が生じる可能性の提示
- ・Cs 化合物とコンクリートとの相互作用反応

現在、シールドプラグ移行に関しては、3号機は Cs 移行ルート候補 4) により、多くの Cs がシールドプラグに移行したと推測している。一方で、2号機に関しては、未だ不確かさが大きく、現状では 1)、2)、3)、5) と候補を絞り切れない段階であり、推測までには至っていない。しかしながら、本業務での金属デブリへの Cs 化合物の吸着・沈着傾向の調査は、候補 3) が生じる可能性の提示に繋がっていると考えられる。

金属デブリの酸化変質においては、ステンレス系液体金属中に ZrO_2 が混入すると 1 割程度であっても粘度が大幅に増大することが実験的に確認されたことから、2号機 PCV 内部の様子と合わせて考えると、RPV 底部から少なくともグレーチングのあたりまではほぼ液体金属に近い状態で流動した可能性が示唆される。ペDESTAL のステンレス製ケーブルトレイに変形がなかったことから堆積物温度はステンレス融点より低かった可能性があり、粘性が低く保たれる目安として固相割合が 1 割未満であることと合わせると、1 つの可能性として次のようなシナリオが考えられる。すなわち、RPV 破損は未酸化 Zr とステンレス鋼の反応によって低温（Fe-Zr 最低共晶温度～1200 K）で熔融した金属がきっかけとなって始まる。燃料デブリからの崩壊熱の伝熱によりステンレス鋼や Ni 合金が熔融し続けると Zr 活量が相対的に低下し、水蒸気酸化されずに鋼材熔融が進行する。ステンレス鋼融点近傍では、 $Zr/(Fe+Ni+Zr) \leq 0.1$ (at%比) の条件が満たされる限り熔融金属デブリ中の Zr 活量が低く維持される（化学的安定性が高い）ため、Zr の酸化が大きく抑制される可能性が示唆される。炉外に流出すると温度差によって凝固が進行するが、流出物における凝固の進行程度は流出面積、速度、物量によって大きく異なる。令和 4 年度に得られた液体金属の物性値（Zr 活量及び固液共存時の粘性）を金属流体の力学的ふるまい評価に活用することにより、実機寸法でステンレス融点近傍の Fe-Ni-Zr 液体金属が流動性を維持する条件が得られる可能性がある。

(1)初期燃料からのCs放出時
(RPV下部デブリ崩落前)

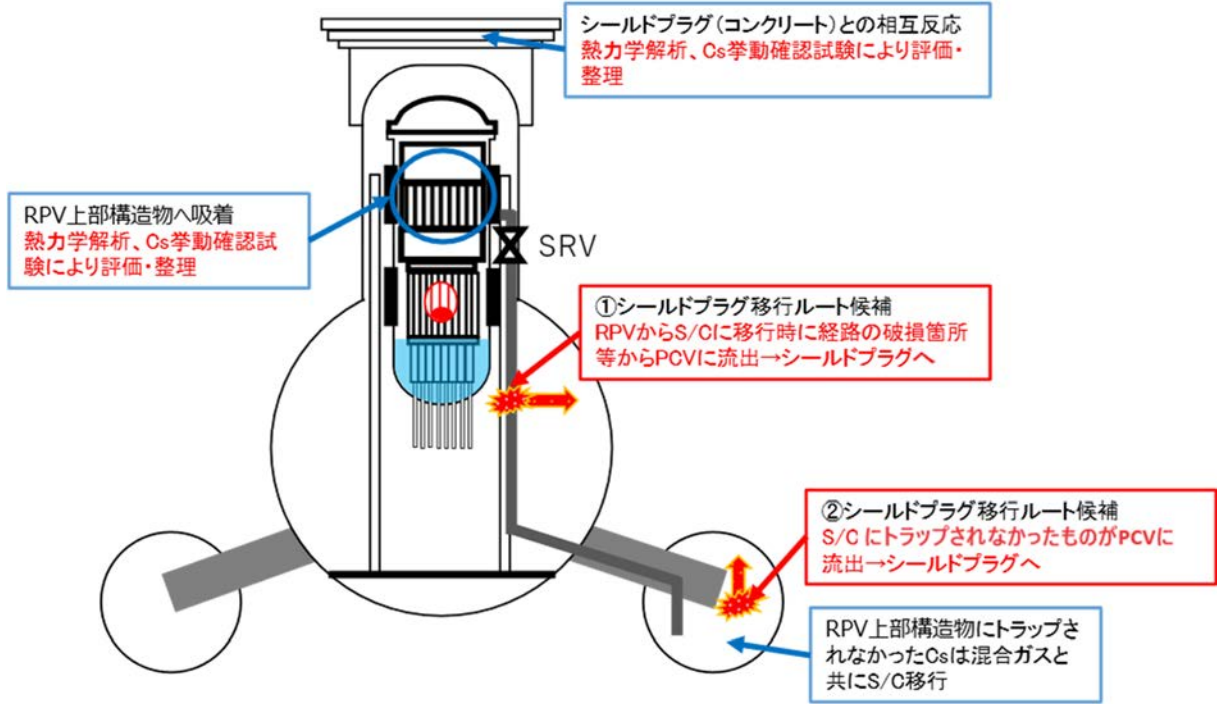


図 3.3-1 初期燃料からのCs放出時に関するシールドプラグ移行ルート候補とその際のCs相互(吸着)反応に関するCsふるまい推定図

(2)RPV下部未溶融ペレットからのCs放出時
(RPV下部デブリ崩落前後)

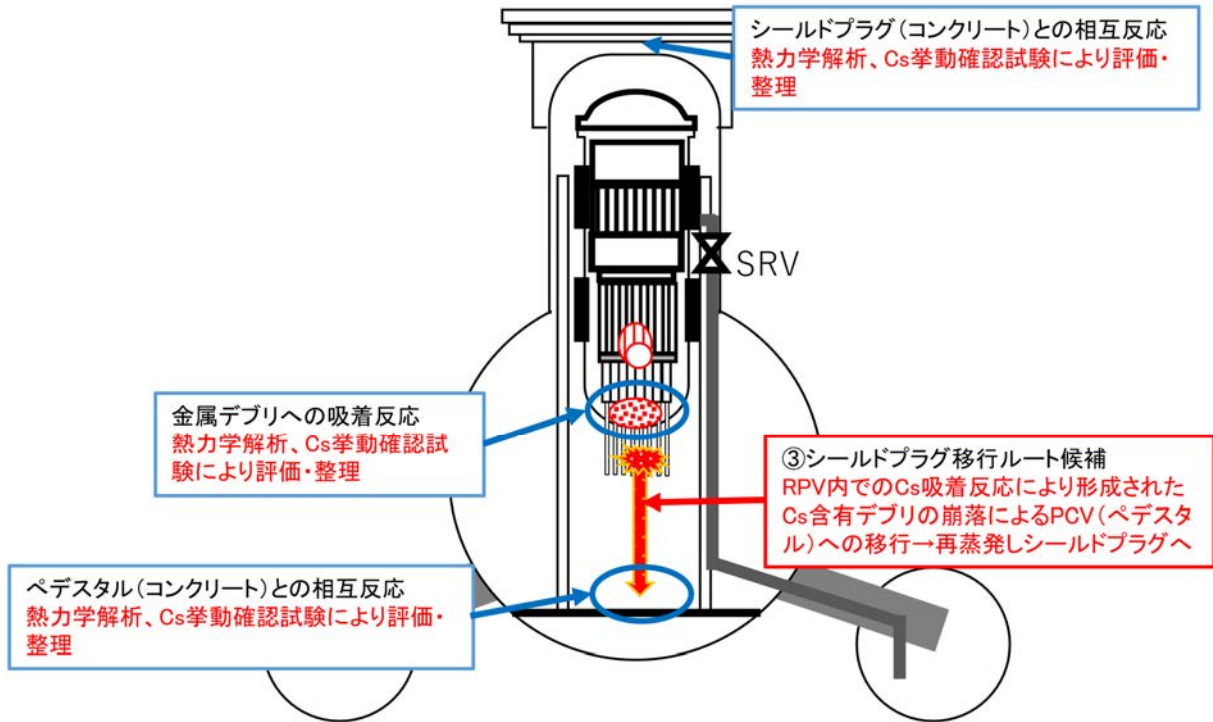


図 3.3-2 RPV 下部未溶融ペレットからの Cs 放出時に関するシールドプラグ移行ルート候補とその際の Cs 相互（吸着）反応に関する Cs ふるまい推定図

(3) S/CのCs汚染水のペDESTALへの流出時
(3号機の場合のみ/RPVドライアウト以降)

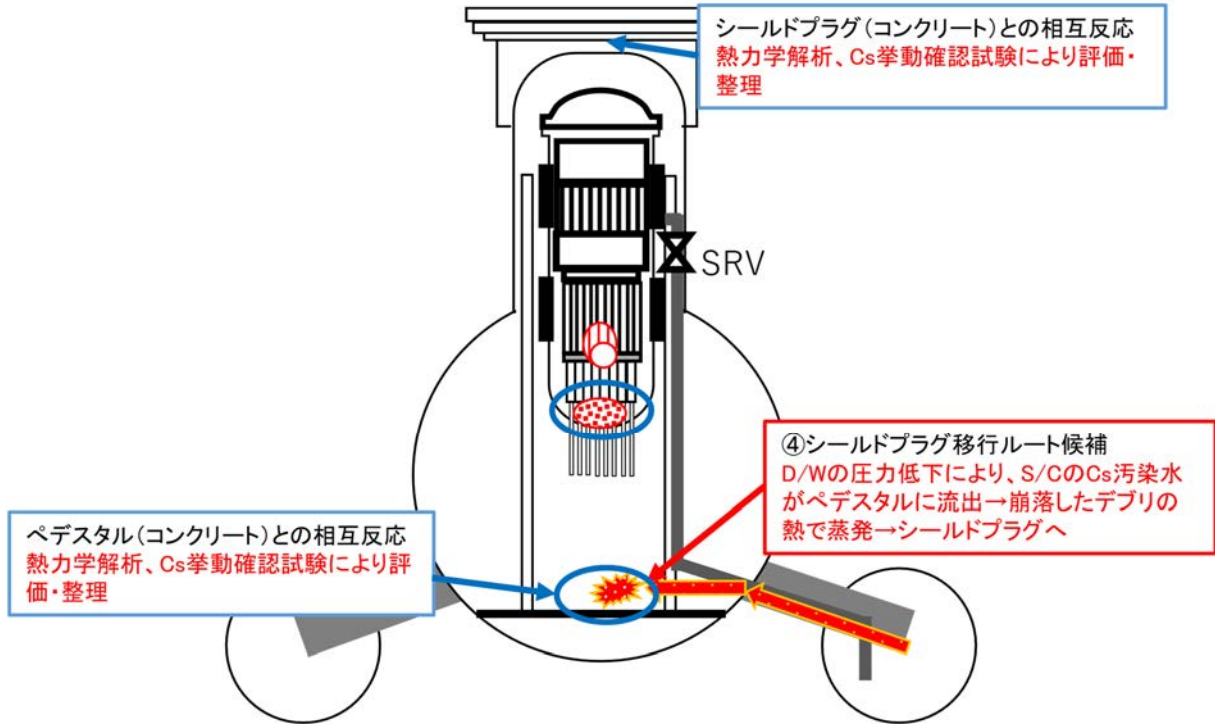


図 3.3-3 S/C の Cs 汚染水のペDESTALへの流出時に関するシールドプラグ移行ルート候補とその際のCs相互（吸着）反応に関するCsふるまい推定図

(4) RPV内再冠水による残留デブリからのCs放出時

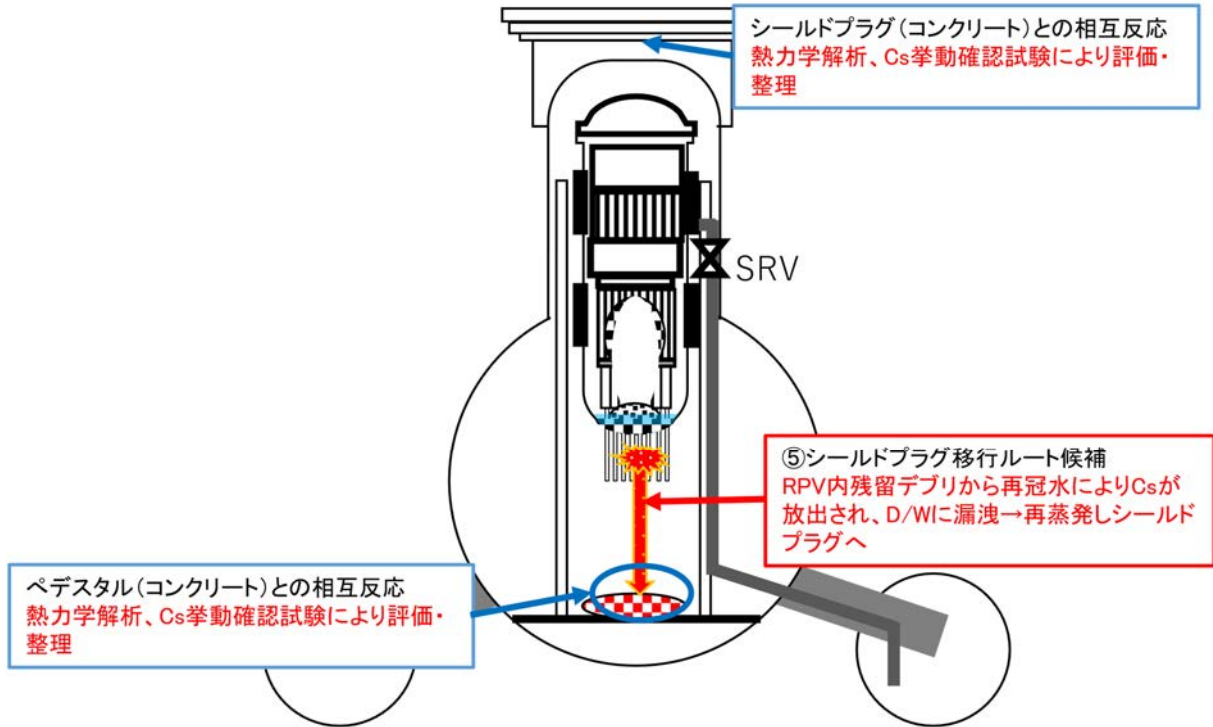


図 3.3-4 RPV 内再冠水による残留デブリからの Cs 放出時に関するシールドプラグ移行ルート候補とその際の Cs 相互（吸着）反応に関する Cs ふるまい推定図

3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議などを開催した。研究推進委員会を、令和 4 年 6 月 30 日、令和 4 年 11 月 25 日、令和 5 年 3 月 29 日、の 3 回にわたって実施し、本業務の試験結果について議論した。連携 3 機関の研究者による 3 回（令和 4 年 6 月 2 日、9 月 14 日、11 月 18 日）のオンライン会議にて、本業務を実施するにあたり重要な概念となる、Forward Analysis・Backward Analysis の定義と位置付け及び相互の関連による現象理解と炉内状況予測の高精度化に向けての方針の検討を行った。その結果、事故進展最確シナリオを参照して、デブリと Cs の化学状態変化と移行経路について認識を共有した。さらに、原子力機構が開催する 1F 事故進展基盤研究に係る分科会で、本業務の概要を廃炉事業者や大学・プラントメーカー・研究機関等の 1F 事故解析の専門家に報告し、意見交換を進めた。また、令和 5 年 3 月に開催された日本金属学会において下記題目で発表した。

W. Yang, A. Itoh, S. Yasui and Y. Kobayashi, Thermodynamic Investigation of Ni Addition Influence on the Activity of Zr in Fe-Zr Liquid Phase at 1600°C, 172th JIMM Meeting, Tokyo, Japan, 7-9th March, 2023.

4. 結言

4.1 Cs 分布評価の不確かさの低減に向けた評価

4.1.1 2、3号機最確シナリオに基づいた RPV 内部の Cs 化学形熱力学評価

(連携先：原子力機構)

令和4年度は3号機の事故条件における気相を介したCs化合物挙動評価及びCs化合物と鋼材・金属デブリの吸着挙動評価のための熱力学解析を実施した。気相中反応に関しては、3号機の場合、Cs発生時は水蒸気雰囲気だったことから、 Cs_2MoO_4 ガスが2号機より多くRPV炉内に吸着し、固体 Cs_2MoO_4 の高温での安定性から多くが炉内上部には残存している可能性が示唆される。また、鋼材・金属デブリ吸着反応に関する結果から、未熔融からのCs放出による金属デブリとの吸着反応が生じた可能性があり、これによりRPV下部でのCs含有デブリが生成され、崩落等によりPCVにCsが移行した可能性が示唆される。

4.1.2 2、3号機最確シナリオに基づいた PCV 内部の Cs 化学形熱力学評価

(連携先：原子力機構)

令和4年度は3号機において重要な評価因子となる事故時のCsOHと玄武岩系コンクリートとの反応及び安定化合物の特徴について予備的な熱力学解析を実施した。CsOHのコンクリートへの吸着を想定した場合、Cs-Si-O化合物が生成され、そのCs-Si-O化合物は反応に関与するCs割合により形態が異なる可能性が示唆された。また、コンクリートと相互作用反応が生じたCsは約1950 Kまで再蒸発せずに液相中に存在する可能性が解析結果から示された。これは高温でもコンクリート中にCsが残留している可能性が高いことを示唆している。

4.1.3 Cs 混入酸化物の高温物性評価 (再委託先：九州大学)

令和4年度は炉内Cs分布の評価精度向上に資する融体からのエアロゾル形成プロセス理解の一助となる流動物性に関する知見を拡充することを目的とし、 $\text{Cs}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ 系融体の粘度に及ぼす $\text{Cs}_2\text{O/Fe}_2\text{O}_3$ 比の影響を系統的に測定した。1773 Kで $\text{Cs}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ 系高温融体の粘度測定(Cs_2O 25~55 mass%)を実施し23~28 mPa・sの粘度を有していることを示した。また、この粘度範囲において、融体中に気泡が生成・破裂することで生じる液滴の数量及びサイズを試算した結果、気泡サイズによっては μm オーダーの液滴が多量に発生することを推測した。

4.1.4 Cs 挙動確認試験 (連携先：原子力機構)

令和4年度は、事故条件におけるCs化合物と鋼材及びコンクリートの相互作用を理解するために、熱力学解析及び文献調査の結果に基づいてCs含有試料を準備し、熱分析装置を用いて水蒸気雰囲気500~1000°Cにおけるステンレス鋼、金属デブリ模擬物質、及びコンクリートに対するCs吸着挙動を評価した。その結果、Cs化合物蒸気はステンレス鋼、金属デブリ模擬物質表面にはCrやFeなどの金属成分を含むCs化合物として、コンクリート表面にはSiやAlなどの成分を含むCs化合物として化学的に吸着する傾向があることを示した。実機における現象を要素実験の和集合によって解釈可能かどうかについて、総合的な試験によって検証する必要がある。

4.2 金属デブリの酸化変質評価

4.2.1 2、3号機最確シナリオに基づいた酸化による変質評価（連携先：原子力機構）

令和4年度は、令和5年度に予定している大型試験に向けた金属デブリの酸化時変質に関する知見を拡充することを目的とし、Zrを含む模擬金属デブリ試料を作製して水蒸気雰囲気での熱分析試験により酸化時変質評価を行った。その結果、酸化挙動は未酸化Zr量に大きく依存することが分かった。得られた結果を、令和3年度に実施したFeとBを含む模擬金属デブリに対する酸化反応速度評価と併せて、金属デブリに対する水蒸気酸化反応式を整備した。

4.2.2 2、3号機最確シナリオに基づいた変質酸化物と金属融体の熱力学的安定性評価（東京工業大学）

令和4年度は、令和3年度に確立した実験手法（化学平衡法）を用いて、酸化物と金属溶融物が共存する環境における金属系デブリ溶融物の熱力学的安定性を評価することを目的として、ZrO₂飽和状態のステンレス鋼主成分Fe-Zr金属液相におけるZr活量を測定した。さらに、実現象ではステンレス製構造物の溶接部やスタブチューブにNi合金が用いられており、RPV破損においてはNi混入の影響を無視できないことから、Fe-Zr金属中のZr活量に及ぼすNi添加の影響を併せて評価した。その結果、この合金系でのZr活量は極めて小さく（活量係数としておよそ0.01～0.05の範囲）、Zr金属が安定化することを示した。また、この合金系でのZr濃度が10 at%以下であれば、液相中においてもZrが安定的に存在する可能性を示した。さらに、Niが混入する系では、Zrの活量が一層低下することを明らかにした。このことは、Niが混入する金属デブリではZrがより金属状態で維持されやすいことを示唆している。

4.2.3 2、3号機最確シナリオに基づく酸化物析出成分を含む金属デブリの粘度測定（再委託先：九州大学）

令和4年度は、金属デブリ融体中の固相形成による粘度変化を評価する基礎データを得ることを目的として、Fe-Cr-Ni系金属の固液共存状態の粘度測定手法を確立し、酸化物析出物を含む金属デブリの粘度測定を行った。その結果、実験装置の改良（トルクセンサー及びロッドの回転軸が直線上に固定できる治具を考案）によって高精度の粘度測定が可能となり、体積率10 vol%のZrO₂ビーズを溶融SUS316L中に分散させた試料の見かけ粘度を1773 Kにおいて測定した。その結果、溶融金属中に1割程度の酸化物固相が分散することによって粘度が大幅に上昇することが分かった。

参考文献

3.1.1 2、3号機最確シナリオに基づいたRPV内部のCs化学形熱力学評価

- [1] debriWiki [in Japanese], <https://fdada-plus.info>, (参照：2022年4月8日) .
- [2] Madokoro, H. and Sato, I., Estimation of the core degradation and relocation at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Unit 2 based on RELAP/SCDAPSIM analysis, *Nuclear Engineering and Design* vol.376, 2021, 111123.
- [3] Sato, I. et al., Evaluation of core material energy change during the in-vessel phase of Fukushima Daiichi Unit 3 based on observed pressure data utilizing. GOTHIC code analysis, *J. Nucl. Sci. Tech.*, vol.58, no.4, 2021, pp.434-460.
- [4] Gueneau, C. Dupin, N. Kjellqvist, L. Geiger, E. Kurata, M. Gosse, S. Corcoran, E. Quaini, A. Hania, R. Smith, A.L. Piro, M.H.A. Besmann, T. Turchi, P.E.A. Dumas, J.C. Welland, M.J. Ogata, T. Lee, B.O. Kennedy, J.R. Adkins, C. Bankhead, M. and Costa, D. TAF-ID : An international thermodynamic database for nuclear fuels applications, *Calphad*, vol.72, 2021, 102212.
- [5] Andersson, J.O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P.F., and Sundman, B., Thermo-Calc & DICTRA, Computational tools for materials science, *Calphad*, vol.26, no.2, 2002, pp.273-312.

3.1.2 2、3号機最確シナリオに基づいたPCV内部のCs化学形熱力学評価

- [6] 日本化学会, 化学便覧, 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993.
- [7] Dean, J. A. and Lange, N. A. Lange 's Handbook of Chemistry Fifteenth Edition, McGraw-Hill, Inc., 1999.
- [8] 井元純平他, ヨウ化セシウム及びモリブデン酸セシウムの室温近傍における水への溶解度に関する研究, *日本原子力学会和文論文誌*, vol.20, no.4, 2021, pp.179-187.
- [9] Suzuki, E. et al., Experimental study on Cs chemisorption behaviour onto Stainless steel at around 873 K, *Proceedings of FDR2019*, FDR2019-1068.
- [10] Cole, R.K.Jr., Kelley, D.P. and Ellis, M.A. CORCON-MOD2: A Computer Program for Analysis of Molten-Core Concrete Interactions, Sandia National Laboratories, NUREG/CR-3920, SAND84-1246 (October 1984).

3.1.3 Cs混入酸化物の高温物性評価

- [11] Yamaguchi, N. Mitome, M. Kotone, A-H. Asano, M. Adachi, K. and Kogure, T. Internal structure of cesium-bearing radioactive microparticles released from Fukushima nuclear power plant, *Scientific Reports*, vol.6, no.1, 2016, 20548, <https://doi.org/10.1038/srep20548>
- [12] Saito, N. Hori, N. Nakashima, K. and Mori, K. Viscosity of Blast Furnace Type Slags, *Metall. Mater. Trans. B*, vol.34, no.5, 2003, pp.509-516, <https://doi.org/10.1007/s11663-003-0018-9>
- [13] 角田成夫, 三森隆, 森永健次, 柳ヶ瀬勉, Fe₂O₃を含むスラグの粘度, *日本金属学会誌*, vol.44, no.1, 1980, pp.94-99. https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.44.1_94

- [14] Lhuissier H. and Villiermaux, E. Bursting bubble aerosols, *J. Fluid Mech*, vol.696, 2012, pp.5-44, <https://doi.org/10.1017/jfm.2011.418>
- [15] Jonas, M. Marina, P. Florence, R. Yuan, F., and Emmanuelle, R. Stability of big surface bubbles: impact of evaporation and bubble size, *Soft Matter*, vol.16, no.4, 2020, pp.1082-1090, <https://doi.org/10.1039/C9SM01490J>
- [16] Francisco, J. B. -R. and Gordillo, J. M. On the jets produced by drops impacting a deep liquid pool and by bursting bubbles, *J. Fluid Mech.*, vol.916, 2021, A37, <https://doi.org/10.1017/jfm.2021.207>

3.1.4 Cs 挙動確認試験

- [17] Götzmann, O., Hofmann, P., and Thümmeler, F., Attack upon the Cladding of Oxide Fuel Pins by Fuel and Fission Products, *Journal of Nuclear Materials*, vol.52, no.1, 1974, pp.33-50.
- [18] Götzmann, O., Johnson, C. E., and Fee, D. C., Attack of Stainless Steel by Liquid and Vaporized Cesium Hydroxide, *Journal of Nuclear Materials*, vol.74, no.1, 1978, pp.68-75.
- [19] Antill, J. E., Peakall, K. A., and Smart, E. F., Corrosion of Stainless Steel in the Presence of Caesium, *Journal of Nuclear Materials*, vol.56, no.1, 1975, pp.47-60.
- [20] Maiya, P. S. and Busch, D. E., Grain-Boundary Penetration of Type 316 Stainless Steel Exposed to Cesium or Cesium and Tellurium, *Metallurgical Transactions A*, vol.6, no.2, 1975, pp.409-415.
- [21] Chang, S. J., Furuya, H., Fujii, T., and Idemitsu, K., Corrosion of Austenitic Stainless Steel in Steam Containing Cesium Hydroxide, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.29, no.8, 1992, pp.753-761.
- [22] Hofmann, P., Thümmeler, F., and Wedemeyer, H., Compatibility Investigations with Simulated Fission Products on Stainless Steel and Molybdenum, with and without the Presence of UO₂, 1969, KFK-979, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Germany.
- [23] Maiya, P. S. and Busch, D. E., Grain-Boundary Penetration of Austenitic StainlessSteel by Cesium Oxide, *Journal of Nuclear Materials*, vol.44, no.1, 1972, pp.96-98.
- [24] Bowsher, B. R., Fission-Product Chemistry and Aerosol Behaviour in the Primary Circuit of a Pressurized Water Reactor under Severe Accident Conditions, *Progress in Nuclear Energy*, vol.20, no.1, 1987, pp.199-233.
- [25] Matzke, H. and Pickering, S., Diffusion of Cesium in Stainless Steel and Possible Implications for Chromium Depletion and Mobility, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.20, no.3, 1983, pp.237-245.
- [26] Elrick, R. M., Sallach, R. A., Ouellette, A. L., and Douglas, S. C., Reaction between Some Cesium-Iodine Compounds and the Reactor Materials 304 Stainless Steel, Inconel 600 and Silver. Volumel: Cesium Hydroxide Reactions, 1984, NUREG/CR-3197 1 of 3, SAND83-0395, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA.

- [27] Nakajima, K., Nishioka, S., Suzuki, E., and Osaka, M., Study on Chemisorption Model of Cesium Hydroxide onto Stainless Steel Type 304, *Mechanical Engineering Journal*, vol.7, no.3, 2020, 19-00564, 14p.
- [28] Di Lemma, F. G., Nakajima, K., Yamashita, S., and Osaka, M., Surface Analyses of Cesium Hydroxide Chemisorbed onto Type 304 Stainless Steel, *Nuclear Engineering and Design*, vol.305, 2016, pp.411-420.
- [29] Nishioka, S., Nakajima, K., Suzuki, E., and Osaka, M., An Experimental Investigation of Influencing Chemical Factors on Cs-Chemisorption Behavior onto Stainless Steel, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.56, no.11, 2019, pp.988-995.
- [30] Miradji, F., Suzuki, C., Nishioka, S., Suzuki, E., Nakajima, K., Osaka, M., Barrachin, M., Do, T. M. D., Murakami, K., and Suzuki, M., Modelling of Cesium Chemisorption under Nuclear Power Plant Severe Accident Conditions, *Proceedings of the 9th European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR2019)*, Prague, Czech Republic, 2019, Paper No. : 047.
- [31] Johnson, I., Farahat, M. K., Settle, J. L., Arntzen, J. D., and Johnson, C. E., *Downstream Behavior of Volatile Iodine, Cesium, and Tellurium Fission Products*, EPRI NP-6182, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA, 1989.
- [32] Johnson, I., *Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Cesium and Sodium Molybdates*, *The Journal of Physical Chemistry*, vol.79, no.7, 1975, pp.722-726.
- [33] Hidaka, A., Igarashi, M., Hashimoto, K., Sato, H., Yoshino, T., and Sugimoto, J., *Experimental and Analytical Study on the Behavior of Cesium Iodide Aerosol/Vapor Deposition onto Inner Surface of Pipe Wall under Severe Accident Conditions*, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.32, no.10, 1995, pp.1047-1053.
- [34] Miyahara, N., Miwa, S., Gouëllou, M., Imoto, J., Horiguchi, N., Sato, I., and Osaka, M., *Experimental Study on Transport Behavior of Cesium Iodide in the Reactor Coolant System under LWR Severe Accident Conditions*, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.57, no.12, 2020, pp.1287-1296.
- [35] Rizaal, M., Miwa, S., Suzuki, E., Imoto, J., Osaka, M., and Gouëllou, M., *Revaporization Behavior of Cesium and Iodine Compounds from Their Deposits in the Steam-Boron Atmosphere*, *ACS Omega*, vol.6, no.48, 2021, pp.32695-32708.
- [36] Sanchez-Valle, C., Chio, C. -H., and Gatta, G. D., *Single-Crystal Elastic Properties of (Cs, Na) AlSi₂O₆ · H₂O Pollucite: A Zeolite with Potential Use for Long-Term Storage of Cs Radioisotopes*, *Journal of Applied Physics*, vol.108, no.9, 2010, Paper No. 093509.
- [37] Yang, J. H., Park, H. -S., and Cho, Y. -Z., *Immobilization of Cs-Trapping Ceramic Filters within Glass-Ceramic Waste Forms*, *Annals of Nuclear Energy*, vol.110, 2017, pp.1121-1126.
- [38] Gallagher, S. A. and McCarthy, G. J., *Preparation and X-Ray Characterization of Pollucite (CsAlSi₂O₆)*, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol.43, no.8, 1981, pp.1773-1777.

- [39] Liguori, B., Caputo, D., Iucolano, F., Aprea, P., and De Gennaro, B., Entrapping of Cs and Sr in Heat-Treated Zeolite Matrices, *Journal of Nuclear Materials*, vol.435, nos. 1-3, 2013, pp.196-201.
- [40] Ito, M., Norota, M., Ishikawa, N., Ito, A., and Umita, T., Sorption of cesium in controlled landfill leachate by natural minerals: zeolite, illite, and vermiculite, *Journal of Japan Society of Civil Engineers*, Ser.G(Environmental Research), vol.72, no.7, 2016, pp.Ⅲ_429-Ⅲ_436.
- [41] Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Mingarro, M., and Alonso, U., Comparison between Cesium and Sodium Retention on Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Phases, *Applied Geochemistry*, vol.98, 2018, pp.36-44.
- [42] Yamada, K., Igarashi, G., Osawa, N., Kiran, R., Haga, K., Tomita, S., and Maruyama, I., Experimental Study Investigating the Effects of Concrete Conditions on the Penetration Behaviors of Cs and Sr at Low Concentration Ranges, *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol.19, no.6, 2021, pp.756-770.
- [43] Rosenberg, H. S., Cremeans, G. E., Genco, J. M., Berry, D. A., Rosenberg, H. S., and Morrison, D. L., Fission-Product Deposition and Its Enhancement under Reactor Accident Conditions: Deposition on Reactive Coatings. One of Three Separate Final Reports on Task 3, 1969, BMI-1874; EURAEC-2133, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, United States.
- [44] 西原健司, 岩元大樹, 須山賢也, 福島第一原子力発電所の燃料組成評価, Estimation of Fuel Compositions in Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, JAEA-Data/Code 2012-018, 2012, 190p.
- [45] Nakahara, Y., Suyama, K., Inagawa, J., Nagaishi, R., Kurosawa, S., Kohno, N., Onuki, M., and Mochizuki, H., Nuclide Composition Benchmark Data Set for Verifying Burnup Codes on Spent Light Water Reactor Fuel, *Nuclear Technology*, vol.137, no.2, 2002, pp.111-126.
- 3.2.1 2, 3号機最確シナリオに基づいた酸化による変質評価
- [46] Pshenichnikov, A., Kurata, M., Bottomley, D., Sato, I., Nagae, Y., and Yamazaki, S., New Research Programme of JAEA/CLADS to Reduce the Knowledge Gaps Revealed after an Accident at Fukushima-1: Introduction of Boiling Water Reactor Mock-up Assembly Degradation Test Programme, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.57, no.4, 2020, pp.370-379.
- [47] Pshenichnikov, A., Kurata, M., Nagae, Y., and Yamazaki, S., The Behaviour of Materials in Case of Solidified Absorber Melt - Oxidized BWR Channel Box Interaction Revealed after CLADS-MADE-01 Test, *Proceedings of FDR2019 International Topical Workshop on Fukushima Decommissioning Research*, Naraha, Fukushima, Japan, 2019, Paper No. FDR2019-1058.

- [48] Pshenichnikov, A., Kurata, M., and Nagae, Y., An Investigation of the Microstructure and Phase Composition of the Zr Bearing Metallic Debris in a Bypass Channel of a BWR Fuel after the Exothermic Reaction in the CLADS-MADE-04 Test, Proceedings of FDR2022 International Topical Workshop on Fukushima Decommissioning Research, Naraha, Fukushima, Japan, 2022, Paper No.: FDR2022-1047.
- [49] 福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握 (委託研究), 令和 3 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, 廃炉環境国際共同研究センター, 東京工業大学, JAEA-Review 2022-053, 2023, 89p.
- [50] Pshenichnikov, A., Nagae, Y., and Kurata, M., On the Degradation Progression of a BWR Control Blade under High-Temperature Steam-Starved Conditions, Mechanical Engineering Journal, vol.7, no.3, 2020, 19-00503, 10p.
- [51] Pshenichnikov, A., Kurata, M., and Nagae, Y., A BWR Control Blade Degradation Observed in Situ during a CLADS-MADE-02 Test under Fukushima Dai-Ichi Unit 3 Postulated Conditions, Journal of Nuclear Science and Technology, vol.58, no.9, 2021, pp.1025-1037.
- [52] Pshenichnikov, A., Yamazaki, S., Bottomley, D., Nagae, Y., and Kurata, M., Features of a Control Blade Degradation Observed in Situ during Severe Accident Conditions in Boiling Water Reactors, Journal of Nuclear Science and Technology, vol.56, no.5, 2019, pp.440-453.
- 3.2.2 2、3 号機最確シナリオに基づいた変質酸化物と金属融体の熱力学的安定性評価
- [53] Hsiao, H.-M., Liang, S.-M., Schmid-Fetzer, R., and Yen, Y.-wen, 'Thermodynamic assessment of the Ag-Zr and Cu-Zr binary systems, Calphad, vol.55, part 2, 2016, pp.77-87.
- 3.2.3 2、3 号機最確シナリオに基づく酸化物析出成分を含む金属デブリの粘度測定
- [54] 小久保宏紀, 西剛史, 太田弘道, 山野秀将, ステンレス鋼-B₄C 溶融混合物の系統的な粘度測定を目指したニッケル及びステンレス鋼の粘度測定, 日本金属学会誌, vol.82, no.10, 2018, pp.400-402, <https://doi.org/10.2320/jinstmet.JAW201812>

