



シビアアクシデント時の原子炉内におけるセシウム  
分布・性状の予測  
～Cs化学吸着生成物の化学形態評価～

鈴木恵理子<sup>1,2</sup>、中島邦久<sup>1</sup>、三輪周平<sup>1</sup>、逢坂正彦<sup>1</sup>、  
橋本直幸<sup>2</sup>、磯部繁人<sup>2</sup>、岡弘<sup>2</sup>

1 JAEA、2 北海道大学

# 背景・目的

- 燃料デブリ取出し時の被ばく評価、廃棄物処分方法検討に資するCsの分布と性状予測

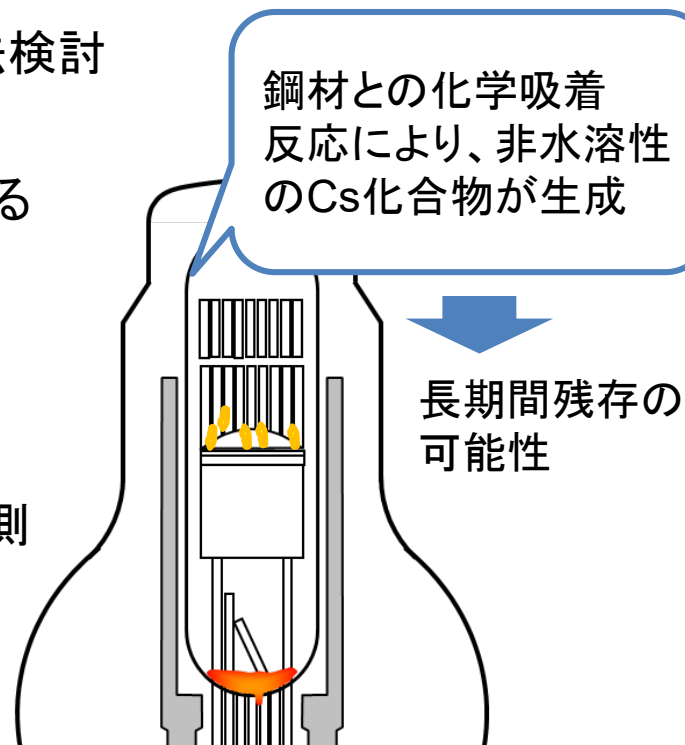
- 圧力容器内の鋼材への化学吸着により生成する非水溶性のCs化合物が残存する可能性
- 圧力容器内の実際の調査は困難



- シビアアクシデント(SA)解析コード等を利用した予測

## 課題

- ① 吸着量の不確かさ大
- ② 吸着生成物の水溶性が不明



## 研究全体目的

SA時の圧力容器内における鋼材へのCs化学吸着量分布と水溶性の予測手法を整備

従来、「非水溶性」として扱われていたCs化学吸着生成物に着目

# 研究概要

① 多様な事故条件変化の影響を解析可能な化学吸着モデルを開発

②-1 化学吸着生成物の化学形態解明、②-2 水溶性データの整備

②-2 吸着したCs化合物の水への溶解実験

化学形態

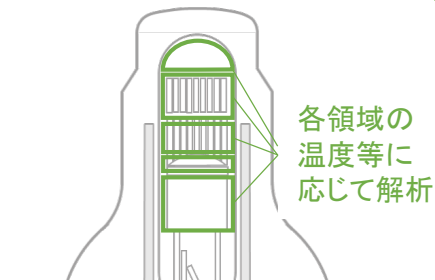
水溶性

①②-1 鋼材へのCsの化学吸着実験



再現実験装置

化学形態  
吸着速度

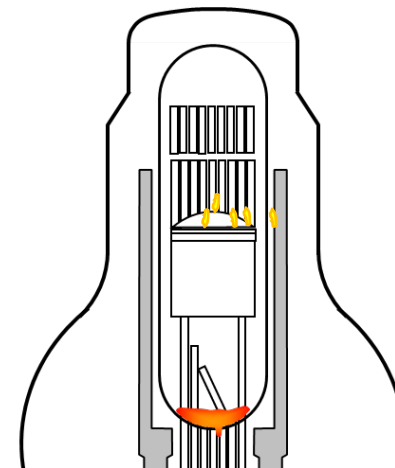


各領域の温度等に応じて解析

事故条件に応じて各事象を解析

SA解析コード「SAMPSON」

鋼材へのCsの吸着量・水溶性の分布



FP化学挙動データベース「ECUME」

目的

各知見を整理して、SA時の圧力容器内における鋼材へのCsの吸着量分布と水溶性の予測手法を整備

# 背景 —Cs化学吸着挙動、既存モデルの課題—

## 既存の実験的知見

米国の研究(SUS304へのCsOH化学吸着)

- 元素分析の結果、1023~1270KでCs-Si-O系化合物( $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )生成の可能性[1]

## 既存モデル(Bowsherモデル)の課題

- 単純な化学モデルのため、実験データの再現不可
- 化学吸着生成化合物の構成元素(Cs、Si)の濃度依存性に係る確認が不十分

### Bowsherモデル

$$N = v_d C_g, \ln v_d = -4880/T + 0.98$$

$N$  : Csの化学吸着速度 [ $\mu\text{g Cs}/\text{cm}^2/\text{s}$ ]

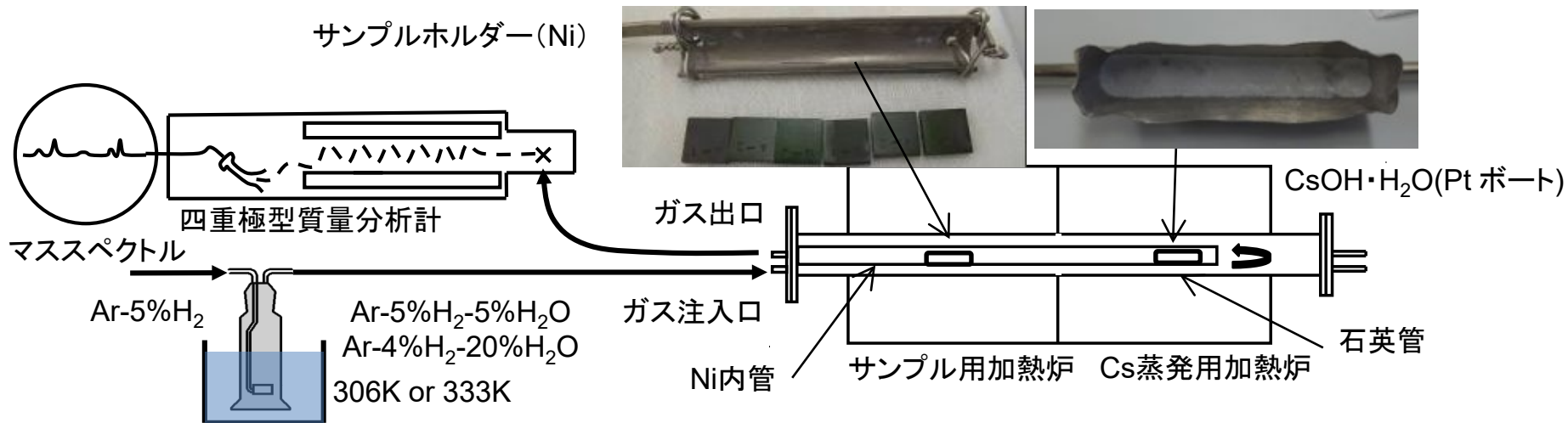
$v_d$  : 化学吸着速度定数 [ $\text{cm}/\text{s}$ ]

$C_g$  : 気相中のCsOH濃度 [ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ]

# Cs化学吸着実験

- Bowsherモデル構築の際に用いた実験と同じサイズの試験体系
- 2ゾーン式の管状炉を用いてサンプル温度と気相中のCsOH濃度を個別に制御
- 気相中のCsOH濃度や鋼材中に含まれるSi濃度はBowsher実験より広い濃度範囲で実施

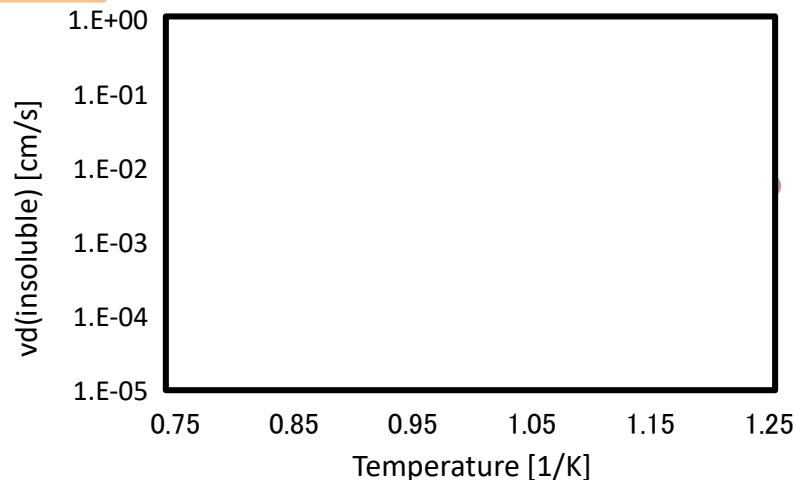
Chemisorption test	JAEA	Bowsher et al.



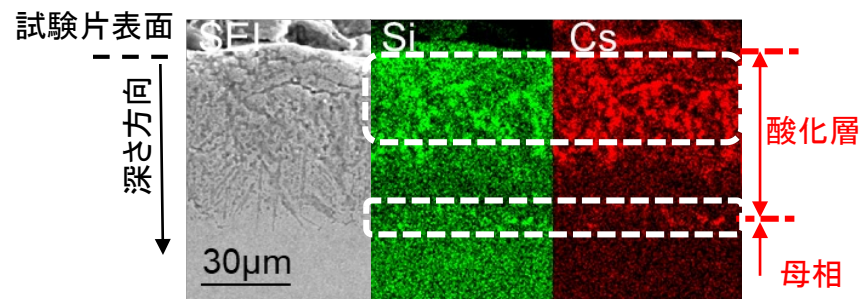
化学吸着実験用装置の模式図 (JAEA)

# 背景 —Cs化学吸着速度定数と主要な影響因子—

## 温度



SUS304への非水溶性Csの反応速度定数—温度依存性



Cs化学吸着試験片断面SEM/EDS観察結果  
(SUS304 (1.0wt%Si)、Ar-5% $H_2$ -5% $H_2O$ 、1000°C)

- 1073～1273 Kと873～973 Kでは、反応速度定数の温度依存性の傾きが異なる
- 酸化層表面付近と内部では、存在状態(分布・化学形態)が異なる可能性

## 気相中Cs濃度

- 化学吸着速度定数 $v_d$ は気相中のCs濃度 $C_g$ に依存

## ステンレス鋼中のSi濃度

- ～873 K: Si濃度依存性なし
- $\geq 1073$  K: 化学吸着速度 $v_d$ はステンレス鋼中のSi濃度に依存

# 目的、実施内容

- ✓ 各温度及び酸化層深さにおけるCs化学吸着生成物の化学形態の同定に至っていない
- ✓ 実験温度条件間の化学形態の推移が不明



## 目的

Cs化学吸着試験片の分析及び熱力学平衡計算により、873~1273KにおけるCs化学吸着生成物の化学形態及び分布の把握

## 実施内容

- 873、973、1073、1273KでのCs化学吸着試験片のXRD、SEM/EDS、TEM/EDS、HAXPES分析

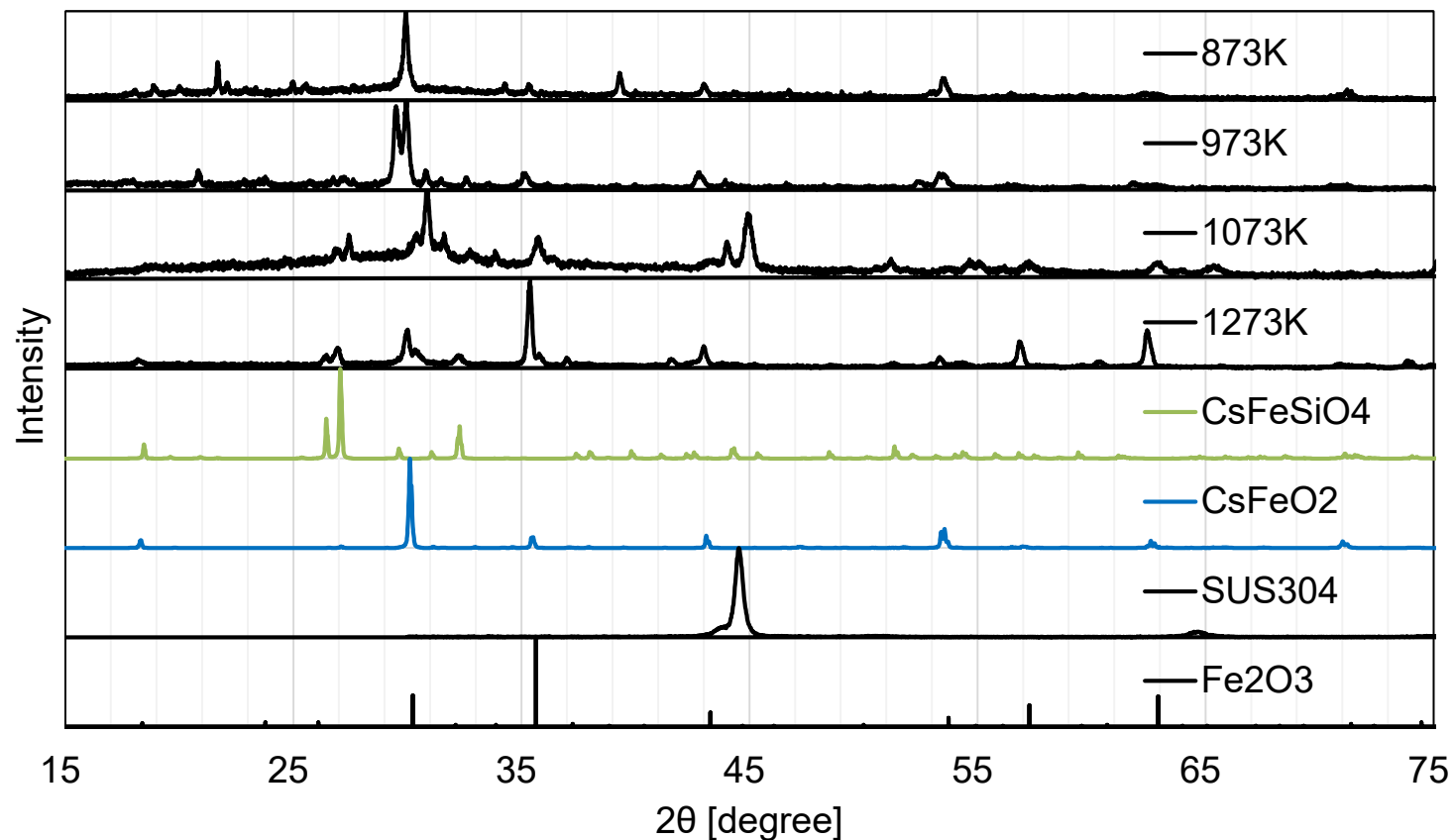
各温度及び酸化層表面からの深さにおける化学形態の同定

- Cs化学吸着生成物の熱力学データを用いた、873~1273Kにおける熱力学平衡計算

実験条件間の温度における安定な化学形態の評価

# 表面付近のCs化学吸着生成物: XRD分析

- XRD分析により、酸化層表面の主なCs化学吸着生成物の化学形態を同定



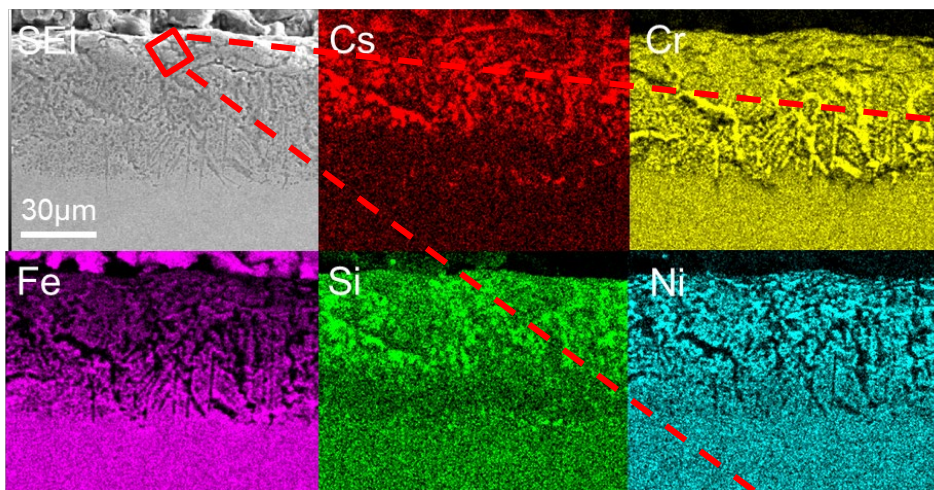
化学吸着したSUS304試験片表面のXRD測定結果及び文献値

- 973~1273 Kでは、 $\text{CsFeSiO}_4$ が主に生成
- 873~973 Kでは、 $\text{CsFeO}_2$ が主に生成



# 表面付近のCs化学吸着生成物: TEM/EDS観察

- FIBにより薄膜試料を作成し、TEM/EDS観察により酸化層深さ方向の局所領域の化学形態・微細組織を同定



電子線回折像、EDSスペクトル

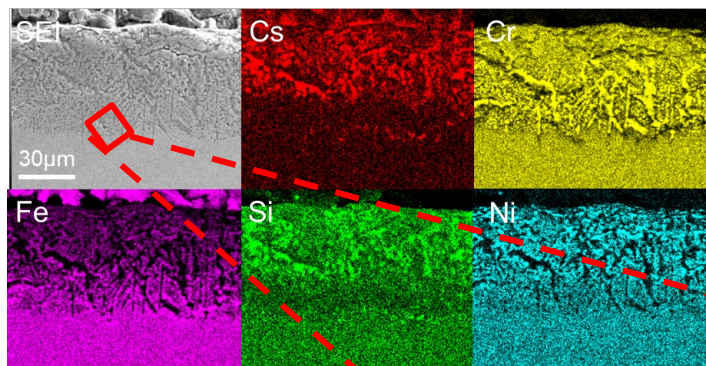
- ✓ 結晶性
- ✓  $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$   
(Cs:Si=1:2)

TEM明視野像

TEM/EDS観察結果

- 化学形態が表面XRDの結果( $\text{CsFeSiO}_4$ )と非整合の可能性
- Cs化合物が結晶性の粒として存在

## 酸化層内部のCs化学吸着生成物: TEM/EDS観察



断面のSEM/EDS像及びTEM/EDS観察位置(赤枠)

電子線回折像、EDSスペクトル

- ✓ 結晶性
- ✓  $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (Cs:Si=1:1)

TEM明視野像

TEM/EDS観察結果

- 化学形態が表面付近と酸化層内部とで異なる
- Cs化合物の結晶粒のサイズが表面付近よりも微細

## Cs化学吸着試験片分析のまとめ

873、973、1073、1273KでのCs化学吸着試験片に対して、SEM/EDS、XRD、HAXPES、TEM/EDS分析を実施

	873 K	973 K	1073 K	1273 K
表面付近	$\text{CsFeO}_2$	$\text{CsFeSiO}_4$ $\text{CsFeO}_2$	$\text{CsFeSiO}_4$ $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	$\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$
酸化層内部	$\text{CsFeO}_2$	$\text{CsFeSiO}_4$	$\text{CsFeSiO}_4$ $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Cs化学吸着反応速度定数の温度依存性の傾きが変化する温度付近で、Cs化学吸着生成物がCs-Fe-O系化合物からCs-Fe-Si-O系化合物へ変化

## Cs化学吸着生成物の熱力学データ: DFT計算

実験で確認されたCs-Si-O、Cs-Fe-Si-O系化合物の熱力学データが不足



Miradjiらにより報告された、比熱 $C_p$ の多項式をSSUB5データベースに組み込み、Cs化学吸着実験条件下での安定な化学形態を計算

多項式  $C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$  の係数

Substances	T range (K)	a J.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	b J.K <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup>	c J.K <sup>-3</sup> mol <sup>-1</sup>	d J.K mol <sup>-1</sup>
Cs <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	298-1000	1.639E+02	1.015E-01	-4.863E-05	-2.410E+06
Cs <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	298-1000	2.653E+02	1.840E-01	-8.868E-05	-5.344E+06
Cs <sub>6</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>23</sub>	298-1000	6.640E+02	5.153E-01	-2.462E-04	-1.141E+07
CsFeSiO <sub>4</sub>	298-1000	1.336E+02	8.513E-02	-4.316E-05	-2.025E+06
CsFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	298-1000	1.745E+02	1.208E-01	-5.807E-05	-3.060E+06
Cs <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	298-1000	3.213E+02	1.740E-01	-8.433E-05	-5.479E+06

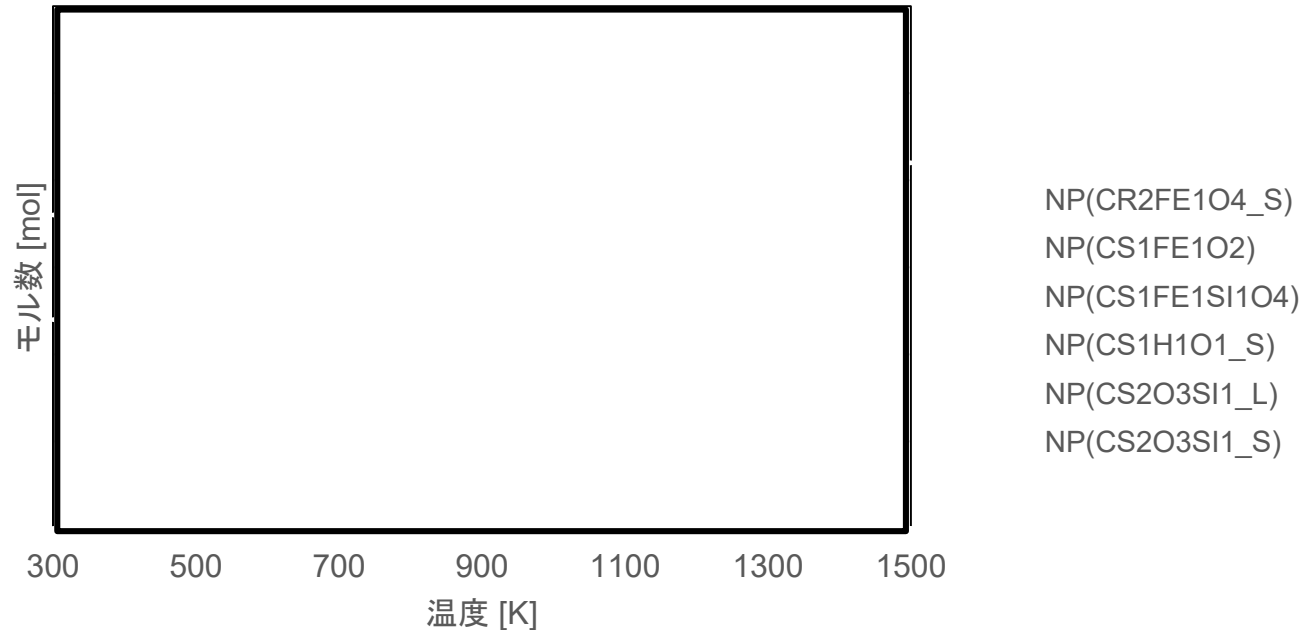


生成ギブスエネルギーの式に変換し、データベースに組み込み

### 計算条件

- 試験片構成元素: SUS304 (1.0%Si)
- 雰囲気: Ar-5%H<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O
- CsOH量: 10 μg/cm<sup>3</sup> × 3時間を初期量とする

## 熱力学的に安定なCs化学吸着生成物: Thermo-calc



各温度におけるCs化合物のモル存在量

- 約1000K以下ではCsFeO<sub>2</sub>が、約1053K以上ではCsFeSiO<sub>4</sub>(Cs-(Fe)-Si-O)が安定

酸化層表面付近は、Cs化学吸着試験片分析結果と概ね傾向が一致。

# 深さ方向における化学形態の変化

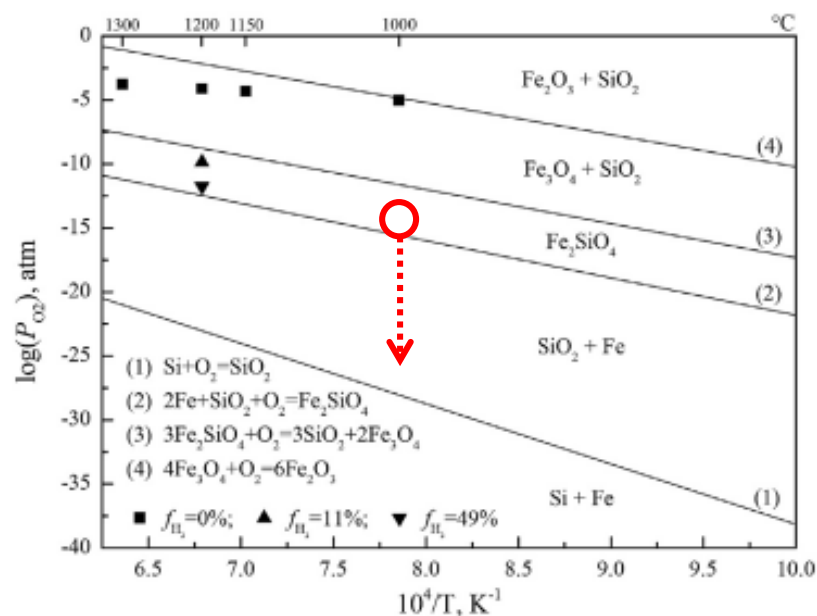
Cs化学吸着試験片分析の結果では、深さ方向で化学形態が異なっていた。



酸化層表面付近と酸化層内部とでは、酸素ポテンシャルが異なるためと考えられる。

- 酸素ポテンシャル高い場合(表面付近)、Fe-Si-Oが安定
- 酸素ポテンシャルが低い場合(内部)、Fe+SiO<sub>2</sub>が安定

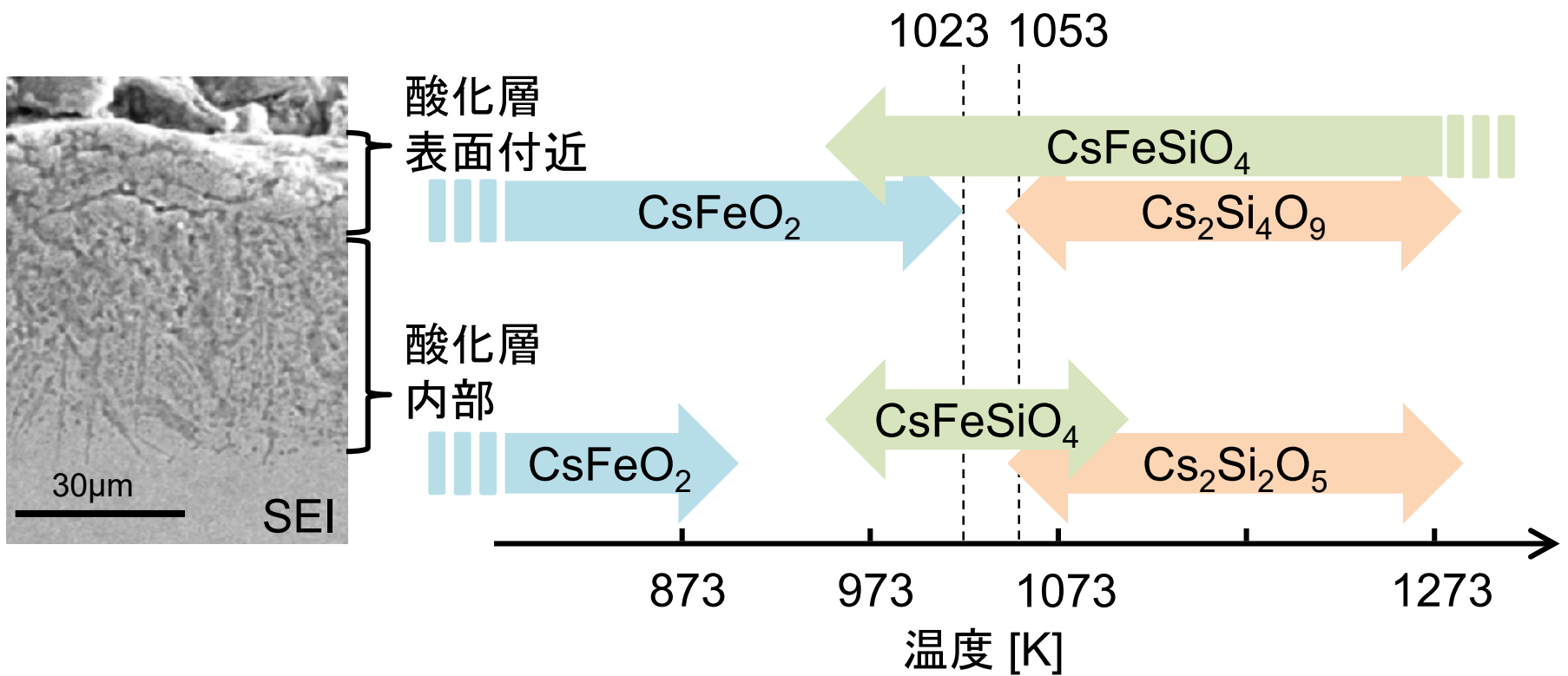
深さ方向における化学形態をより正確に予測するためには、酸素ポテンシャルの変化、ステンレス鋼酸化物の分布等を含めて検討する必要あり



Fe-Si合金における安定相の熱力学解析結果 [1]

# Cs化学吸着生成物の化学形態評価 まとめ

- ✓ Cs化学吸着試験片の分析及び熱力学平衡計算により、各温度及び表面からの深さにおける、Cs化学吸着生成物の化学形態に係る知見を得た。
- ✓ Cs化学吸着反応速度定数の温度依存性の傾きが変化する973~1023K付近で、主要な化学形態がCs-Fe-O系化合物からCs-Fe-Si-O系化合物へ変化することがわかった。



酸化層内部は、酸素ポテンシャルが酸化層表面付近とは異なること、反応に寄与するステンレス鋼酸化物の分布を考慮した熱力学平衡評価が必要

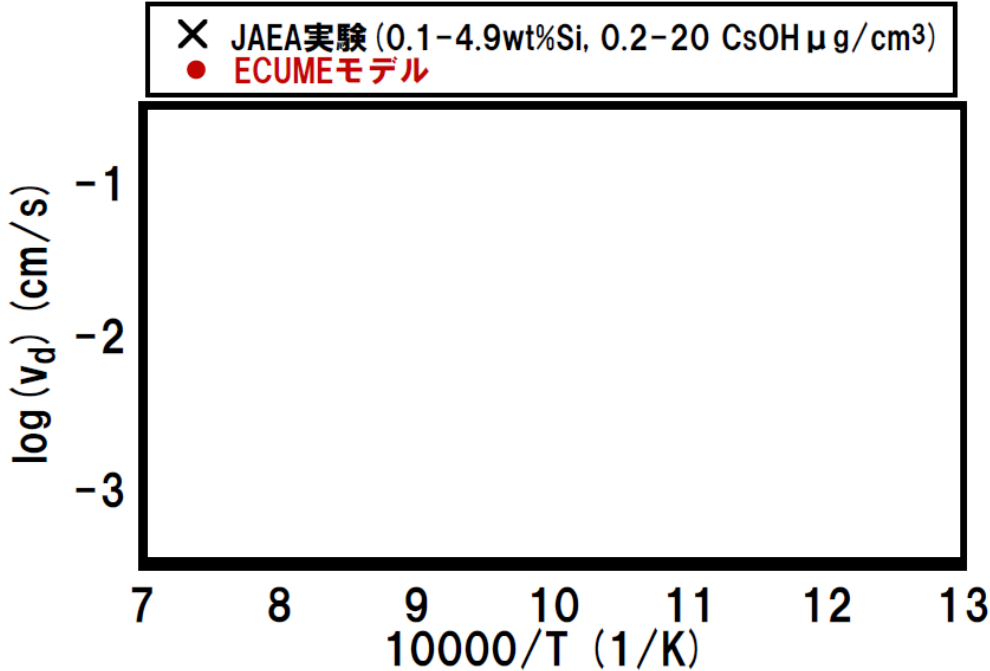
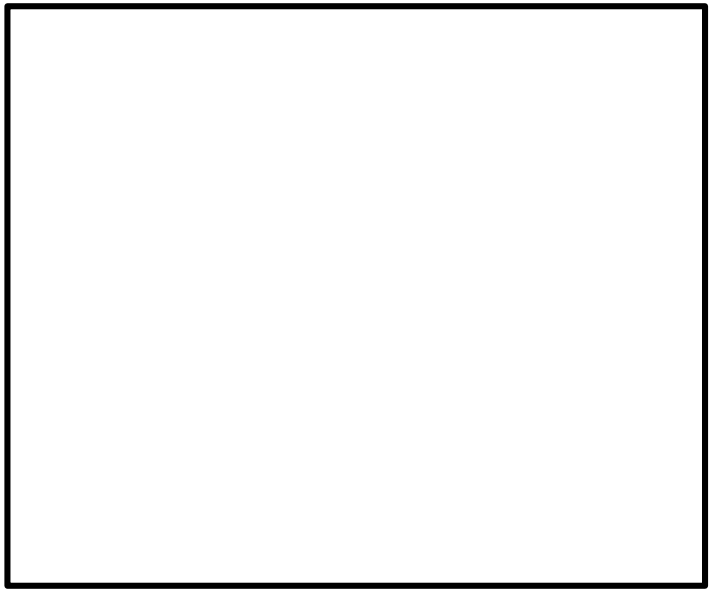
# 改良化学吸着モデル(ECUMEモデル)の構築

化学吸着したCsの主な生成化合物が温度の低下とともにCs-(Fe)-Si-O系からCs-Fe-O系に変化したことに起因して $v_d$ が上昇

⇒主な化合物の生成割合 $x$ が温度 $T$ に対して線形に変化するなどと仮定して、以下に示すECUMEモデルを構築

$$v_d(T) = x(\text{Cs-Fe-Si-O}, T) v_d(\text{high}) + x(\text{Cs-Fe-O}, T) v_d(\text{low})$$

決定したパラメータは以下のとおり



[1] K. Nakajima et al., Mech. Eng. J., Vol.7, No.3 (2020).

H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O雰囲気下、非水溶性Csに対する  $v_d$ の実験値とECUMEモデル計算値比較

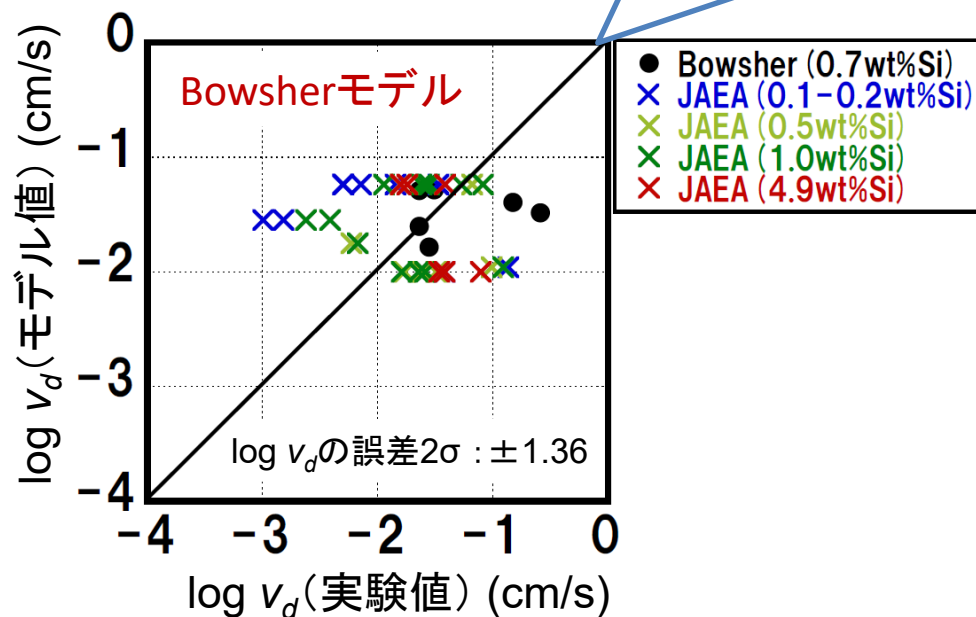
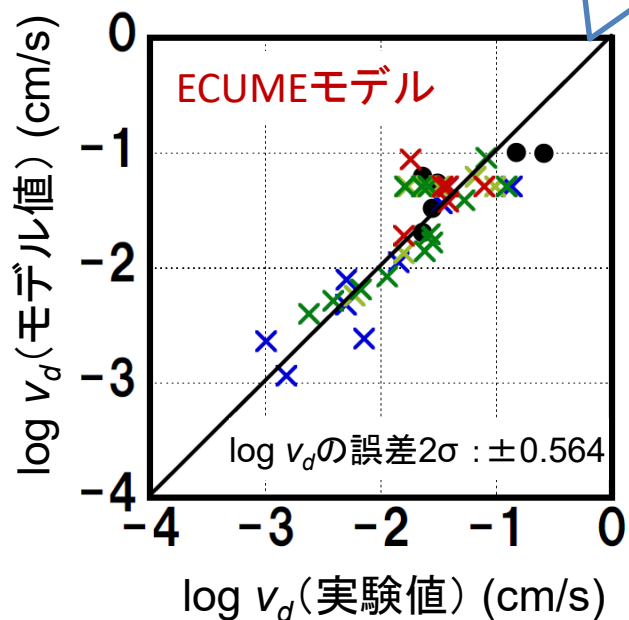


# ECUMEモデルとBowsherモデルとの比較

## 実験値とECUMEモデル及びBowsherモデル計算値比較

ECUMEモデル:  
Bowsherの実験値に  
対しても精度が高い

Bowsherモデル:  
様々な化学条件(Cs濃度やSi濃  
度)を考慮できていない



非水溶性Csの化学吸着速度定数 $v_d$ の実験値とモデルからの計算値との比較

改良したECUMEモデルはBowsherモデルよりも精度向上

# まとめ

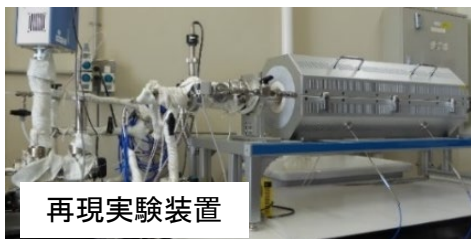
- ① 多様な事故条件変化の影響を解析可能な化学吸着モデルを開発
- ②-1 化学吸着生成物の化学形態解明、②-2 水溶性データの整備

②-2 吸着したCs化合物の水への溶解実験

化学形態

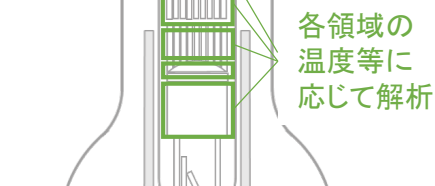
水溶性

①②-1 鋼材へのCsの化学吸着実験



再現実験装置

化学形態  
吸着速度

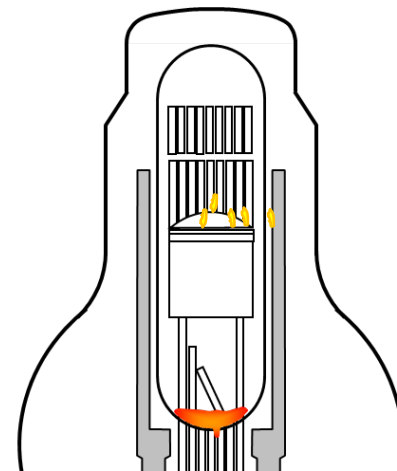


各領域の温度等に応じて解析

事故条件に応じて各事象を解析

SA解析コード「SAMPSON」

鋼材へのCsの吸着量・水溶性の分布



- ① Cs-Fe-Si-O系、Cs-Fe-O系ごとに、温度、CsOH蒸気種濃度の影響を考慮した反応速度定数(ECUMEモデル)を導出
- ②-1 温度に応じて変化するCsFeSiO<sub>4</sub>、CsFeO<sub>2</sub>等の化学形態を同定

FP化学挙動データベース「ECUME」