

液体 CsIO₃ の UO₂ 多結晶固体表面との相互作用

石井 大翔^{1,*}, 大石 佑治¹, 牟田 浩明¹, 宇埜 正美², 黒崎 健^{2,3}

Interaction of Liquid CsIO₃ with a Polycrystalline UO₂ Solid Surface

Hiroto ISHII^{1,*}, Yuji OHISHI¹, Hiroaki MUTA¹, Masayoshi UNO² and Ken KUROSAKI^{2,3}

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan

²Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, 1-3-33 Kanawacho, Tsuruga-shi, Fukui 914-0055, Japan

³Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, 2 Asashiro-Nishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494, Japan

(Received November 27, 2019; accepted in revised form April 15, 2020; published online July 21, 2020)

Understanding the behavior of melted volatile fission products (FPs) on the fuel contributes to the precise assessment of the release behaviour during a severe nuclear accident. A previous study revealed that liquid CsI shows abnormally high wettability with measured contact angles of almost zero degrees against the polycrystalline UO₂ solid surface. [K. Kurosaki et al., Sci. Rep. 7, Article number: 11449 (2017)]. In this study, we focus on the melting behavior of CsIO₃ and revealed that liquid CsIO₃ also shows high wettability on the polycrystalline UO₂ solid surface. However, after melting, CsIO₃ decomposed and only Cs reacted with the polycrystalline UO₂ solid surface and I was only absorbed on the solid surface. When the CsI had melted on the polycrystalline UO₂ solid surface, both Cs and I were able to penetrate inside the UO₂ pellets. In short, when Cs and I exist as CsIO₃, Cs and I will be separately released during severe accidents. These findings suggest that the release mechanisms of Cs and I could be strongly affected by the chemical species in the irradiated fuels.

KEYWORDS: wettability, CsIO₃, UO₂, fission product, source term

I. 緒 言

2011年3月11日に発生した東日本大震災を発端として、東京電力福島第一原子力発電所で原子力シビアアクシデントが発生した¹⁻³⁾。事故を通じて、多量の放射性物質が環境中に放出されたが、中でも揮発性の核分裂生成物 (Fission Products : FPs) であるセシウム (Cs) とヨウ素 (I) は、周辺的环境汚染と公衆被ばくをそれぞれ引き起こした⁴⁾。これまでに、原子力シビアアクシデント時に放出される Cs や I の放出挙動を詳しく調べることを目的に大小様々な規模の試験が実施されてきている⁵⁾。しかしながら、事故時における Cs や I の燃料からの放出挙動は完全には明らかとなっていない。

我々のグループでは、FPs 放出挙動の解明に資する研究の新たな切り口として、これまでに着目されてこなかっ

た液体 FPs 化学種の燃料固体表面近傍でのふるまいに注目している。燃料内部で生成した FPs が燃料ペレット外部に放出される際には、燃料の表面が放出の経路となり得る。さらに、固体の表面や異相界面近傍では、銅-鉛溶融合金表面の鉛成分の濃化⁶⁾等の現象に代表されるように、固体の内部ではみられない特異な現象が報告されてきている。このような背景から、これまでの研究⁷⁾では、代表的な揮発性 FPs 化合物であるヨウ化セシウム (CsI) が、核燃料母相である二酸化ウラン (UO₂) の表面で溶融した際の挙動を詳しく調べてきている。その結果、液体 CsI が UO₂ 多結晶の表面で、その接触角が 0° と測定されるほどの極めて良好な濡れ性を示すだけでなく、液体 CsI の極めて良好な濡れ挙動を考慮することで、液体 CsI が想定よりも蒸発し難くなる可能性さえ示唆される結果が得られている⁷⁾。

しかしながら、液体 CsI の固体 UO₂ に対する特異な濡れ性は、Cs や I の放出に多大な影響を及ぼす可能性があるにも関わらず、過去には一切の調査がなされてこなかった。そこで、これまでの研究^{8,9)}では、液体 CsI の濡れのメカニズムを探ることを目的に、CsI と同じセシウムハラ

¹ 大阪大学大学院 工学研究科 環境・エネルギー工学専攻

² 福井大学附属国際原子力工学研究所

³ 京都大学複合原子力科学研究所

* Corresponding authors, E-mail: ishii-h@ms.see.eng.osaka-u.ac.jp, kurosaki.ken.6n@kyoto-u.ac.jp

イドである塩化セシウム(CsCl)や臭化セシウム(CsBr)が、酸化物固体表面で溶融した際の濡れ挙動を調査してきた。その結果、 UO_2 と同じ螢石型の結晶構造をとるイットリア安定化ジルコニア(Yttria-stabilized zirconia: YSZ)単結晶や、ルチル型の結晶構造を取る二酸化チタン(TiO_2)単結晶の表面においても、液体セシウムハライドが極めて良好に濡れ広がることが明らかとなった^{8,10)}。しかしながら、液体セシウムハライドは酸化マグネシウム(MgO)(NaCl型構造)単結晶の固体表面においては、それほど良好に濡れ広がらず、MgO単結晶固体表面で液滴の形状を保持するという全く異なる挙動を示すことがわかった⁹⁾。

我々は、これまでに報告した液体セシウムハライドの酸化物固体表面における濡れ挙動の違いが、液体セシウムハライドが対象とする酸化物固体表面を還元するに足る還元力を保持するか否かで決定されると考察している。実際に、液体セシウムハライドのような溶融塩は強い還元作用をもつことが報告されており、 TiO_2 の還元には溶融塩還元法が用いられている¹¹⁾。また、酸素が溶融物中に取り込まれることにより、溶融物が固体表面に対して濡れやすくなる現象¹²⁾も報告されてきている。このような背景から、液体セシウムハライドは還元されやすい酸化物固体表面では極めて良好に濡れ広がり、MgOのように安定な(還元され難い)酸化物の固体表面では、それほど濡れ広がらないのではないかと考えた。こうした背景から、本研究ではCsIの酸化物であり、酸化物固体表面からは酸素を取り込み難いと想定されるヨウ素酸セシウム(CsIO_3)の UO_2 多結晶固体表面での挙動を調査することで、液体CsIの濡れのメカニズムをより深く考察できると考えた。実際に、高放射線環境下においては IO_3^- イオンの生成が報告されており¹³⁾、このことは照射燃料内部、もしくは過酷事故条件下において CsIO_3 が存在する可能性を示唆していると考えられる。ここでは UO_2 多結晶固体表面における液体 CsIO_3 の挙動の再現性を検証する目的で、過去の研究⁸⁾と同様に、液体 CsIO_3 の融点における固体の表面エネルギーが UO_2 多結晶と同程度であり、表面が平滑なYSZの単結晶(111)面でも CsIO_3 の溶融時の挙動を検証した結果をあわせて報告する。

II. 実験方法

本研究では、液体 CsIO_3 の UO_2 多結晶固体表面とYSZ(111)面に対する濡れ挙動を、静滴法を用いて直接観察した。静滴法は、融体の表面エネルギーの測定や濡れ性の検証において広く用いられている手法である¹⁴⁾。実験の条件はこれまでの研究^{7~10)}と同じとした。実験条件をTable 1にまとめる。いずれの実験も純度99.999%のアルゴン(Ar)ガス雰囲気下で行った。

本研究で用いた、 CsIO_3 (純度99.9%,フルウチ化学(株))を粉末X線回折(X-ray diffraction: XRD)法で同定した。結果をFig. 1に示す。

測定された CsIO_3 のピーク位置、ピーク強度、Fig. 1中の格子定数はいずれも文献データ¹⁵⁾とよく一致しており、適切な試薬であることを確認した。

試験に用いた粉末 UO_2 とフルウチ化学(株)より購入したYSZ(111)面(組成 $(\text{ZrO}_2)_{0.81}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.19}$,純度99.99%)のXRDパターンをそれぞれFig. 2に示す。

粉末 UO_2 のピーク位置、ピーク強度とFig. 2中の格子定数、またYSZ(111)面の結晶方位のいずれも文献デー

Table 1 Experimental condition for the sessile drop tests

Heating velocity	20 K/min.
Atmosphere	Ar (Purity: 99.999%)
Shutter speed	10 pictures/sec.

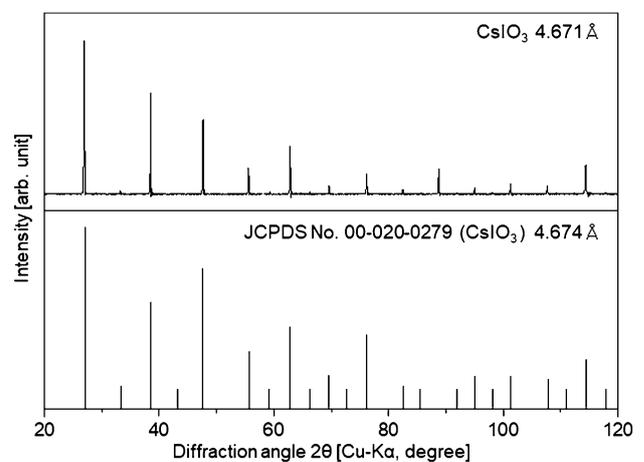


Fig. 1 Powder XRD pattern of CsIO_3 used for the sessile drop tests

The lattice parameters of measurement CsIO_3 powder and reference data¹⁵⁾ are shown in the figure. (The $\text{K}\alpha_2$ peaks were stripped.)

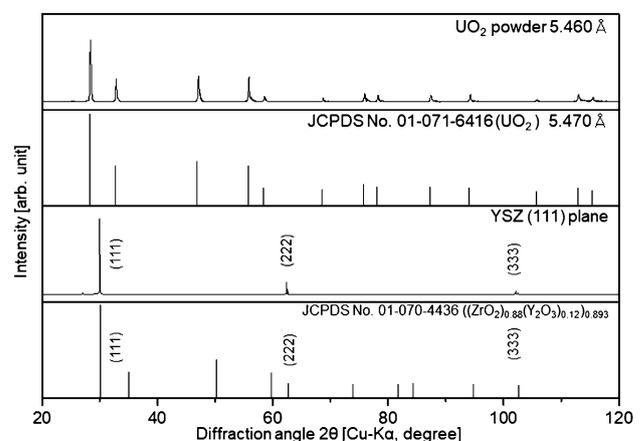


Fig. 2 XRD patterns of UO_2 powder and single crystalline YSZ used for the sessile drop tests

The lattice parameters of measurement UO_2 powder and reference data¹⁵⁾ are shown in the figure. (The $\text{K}\alpha_2$ peaks were stripped.)

タ¹⁵⁾とよく一致しており適切なものであることを確認した。XRD法により同定されたUO₂粉末を、コールドプレスを用いて200 MPaで成形しグリーンペレットとした後、Ar+水素(H₂) (5.0%)ガスフロー、1,873 Kで8時間焼結し、相対密度95%の焼結体を作製した。得られたUO₂焼結体の表面を2,000番の研磨シートで粗く研磨した後、0.5 μm, 0.1 μm, 0.01 μmのアルミナ懸濁液を順に用いて、鏡面状態にまで仕上げることで静滴法試験に用いるUO₂多結晶固体試料とした。

III. 結果と考察

UO₂多結晶固体表面とYSZ(111)面上でのCsIO₃の溶解と濡れの様子を、Fig. 3(a)と(b)にそれぞれ示す。

溶解の様子は、左から右に時系列で示されている。CsIO₃は、UO₂多結晶固体表面とYSZ(111)面のいずれの固体表面においても、その融点(830 K)¹⁶⁾近傍で融解挙動を示した。溶解したCsIO₃は液体CsIと比較して、それぞれの固体表面で、それほど濡れ広がらないと予想されたが、いずれの固体表面においても極めて良好に濡れ広がった。YSZ(111)面では、溶解したCsIO₃が、気泡とガスを放出しながら濡れ広がる様子が顕著に観察された。このときの接触角は、UO₂多結晶固体表面とYSZ(111)面のいずれの固体表面でも、ほぼ0°と測定された。これらの挙動は、UO₂多結晶固体表面やYSZ固体表面で観察された液体CsIの濡れ挙動^{7,8)}と極めて近い。次に、UO₂多結晶の表面で液体CsIO₃が溶解し濡れ広がった箇所を切断し、その断面の微細組織を走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM)で観察するとともに、エネルギー分散型X線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry: EDX)により元素分布を評価した。結果をFig. 4に示す。

EDXによる各元素のマッピングから、UO₂多結晶の表面と、表面から数百マイクロメートルの内部にまで、Csが存在していることが確認できた。一方で、IはUO₂多結晶固体表面のみに検出されており、UO₂多結晶内部には侵入していない様子が観察された。この挙動は、Csと

Iのいずれもが固体内部に浸透した液体CsIのUO₂多結晶固体表面における静滴法試験⁷⁾や、YSZ多結晶固体表面における液体CsIの静滴法試験⁸⁾の結果とは明確に異なる。このようなナノスケールでの液体の濡れ広がり、多孔質酸化銅表面における液体ビスマスの濡れ挙動¹⁷⁾や、鉄多孔質に対する液体銀の浸透¹⁸⁾等が報告されているが、CsIO₃のようなセシウムハライド酸化物が、酸化物多結晶固体表面で溶解した際に分解し、特定の成分のみが限定的に固体と反応する現象は、表面化学の分野でも報告はこれまでにされておらず、本知見の新規性は極めて高い。なお、酸素はFig. 4中に示す試験後試料の断面で、ほぼ均一に分布していることを確認している。UO₂多結晶固体表面におけるCsIO₃の静滴法試験後試料の上部(試料の表面)をSEM/EDXで観察した結果をFig. 5に示す。

EDXによるマッピングから、CsはFig. 4で確認されたようにUと同じ位置で検出される領域①と、Iとともに検出される領域②の2つの箇所で見出された。Fig. 4に示したSEM/EDXによる試験後固体試料の断面観察とFig. 5に示す表面観察の結果から、領域①ではCsがCs-U-O化合物として存在し、また領域②では、CsIとして

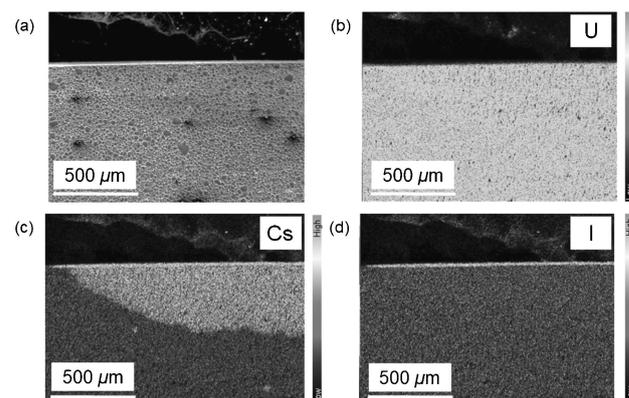


Fig. 4 Cross-sectional observation results after the sessile drop test for liquid CsIO₃ on polycrystalline UO₂ (a) SEM image and (b, c, and d) EDX mapping images for U, Cs, and I, respectively.

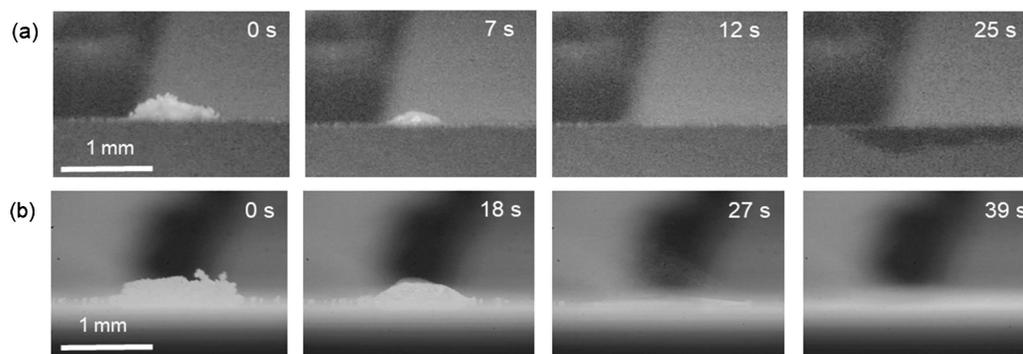


Fig. 3 Melting behavior of CsIO₃ on solid surfaces (a) polycrystalline UO₂, and (b) YSZ(111) plane.

存在している可能性が示唆されたと考えられる。実際の照射燃料中では、Cs-U-O 系化合物¹⁹⁻²¹⁾や CsI^{22,23)}が存在していることが報告されていることから、本結果は妥当なものであると考えられる。

得られた結果を考察するために示差熱重量分析法 (Thermogravimetric and differential thermal analysis : TG/DTA) で、CsIO₃ の単体、CsIO₃ と UO₂ の混合粉末、CsI と UO₂ の混合粉末試料のそれぞれを分析した。測定条件は昇温速度 20 K/min, 最高到達温度を 1,473 K, Ar 雰囲気とした。CsIO₃ + UO₂ 粉末試料と CsI + UO₂ 粉末試料は、CsIO₃, CsI と UO₂ 粉末をそれぞれ重量比 1 : 1 で混合したものとした。CsI は先の研究⁷⁻⁹⁾ で用いたものと同じ粉末を用いた。結果を Fig. 6 に示す。

図中の (a) は CsIO₃ 単体に、(b) は CsIO₃ + UO₂ 粉末に、(c) は CsI + UO₂ 粉末の測定結果にそれぞれ対応する。(a) では、溶融に起因すると思われる DTA のカーブが CsIO₃ の融点である 840 K¹⁶⁾ で確認された。また、TG の重量減少が二段階で生じていることがわかる。840 K から 1,050 K で検出された初期の重量減少は、CsIO₃ 中で Cs と I が化学両論比で 1 : 1 であるにも関わらず、Cs が I と比較して Fig. 4 と Fig. 5 に示した SEM/EDX 観察からは相対的に多く試験後試料に残存していること、Fig. 3 に示したように CsIO₃ が溶融する際に、ガスが放出される様

子が観察されたことから、I や O が放出されたことに起因するものとする。1,050 K 以上の温度での TG の重量減少は、Cs 化合物の消失に起因するものであると推察している。Fig. 6 中の (b) と (c) を比較すると、(c) では CsI の融点である 900 K 付近で CsI の溶融に起因する DTA のピークが検出された後は、液体 CsI が完全に蒸発するまで UO₂ と反応を生じないことが観察された。一方で (b) では CsIO₃ が 840 K で溶融した後、UO₂ と反応を生じていることが確認できる。この結果は、本研究で確認された、液体 CsIO₃ が UO₂ 多結晶固体表面で濡れ広がったのちに、U-Cs-O 化合物を形成した結果とも一致すると考える。これまでの研究では Cs-U-O 系には複数の化学両論組成の化合物が存在することが報告されている²⁴⁾。また、先行研究²⁵⁾ では酸化セシウム (Cs₂O) と UO₂ の反応性を検証した結果、反応試験後の粉末 XRD パターンから Cs₂UO₄ と Cs₂U₂O₇ が 773 K と 1,373 K のそれぞれで生成することを報告している。現時点で、本試験で確認された Cs-U-O 化合物の組成は明らかとなっていないが、本試験は 840 K で試験を行っていることから、UO₂ 表面で溶融した CsIO₃ からは I₂ が分離・放出された後に、Cs₂UO₄ や Cs₂U₂O₇ 等が生成している可能性があるのではないかと考えている。これらの結果は、照射燃料内部で様々な化合物の生成が予測されている Cs-U-O 系の化合物が生成するプロセスとして、CsIO₃ の UO₂ との反応経路が存在する可能性を示唆していると考えられる。

IV. 結 言

本研究では、UO₂ 多結晶表面と YSZ(111) 面での液体 CsIO₃ の濡れ挙動を実験的に検証した。その結果、CsI の酸化物である CsIO₃ は UO₂ 多結晶固体表面では、それほど濡れ広がらないと予測されたが、実際には液体 CsIO₃ が UO₂ 多結晶表面と YSZ(111) 面のいずれの固体表面においても、接触角がほぼ 0° という極めて良好な濡れ性を示すことが明らかになった。また、液体 CsIO₃ が UO₂ 多結晶に対しては、表面で Cs のみが限定的に UO₂ と反応し、I は UO₂ 多結晶表面に吸着されるという特殊な挙動を示すことが明らかとなった。このことは、燃料内で取り得る化学種によっては、原子力シビアアクシデント時に燃料から Cs と I が別々に放出される可能性を示唆してい

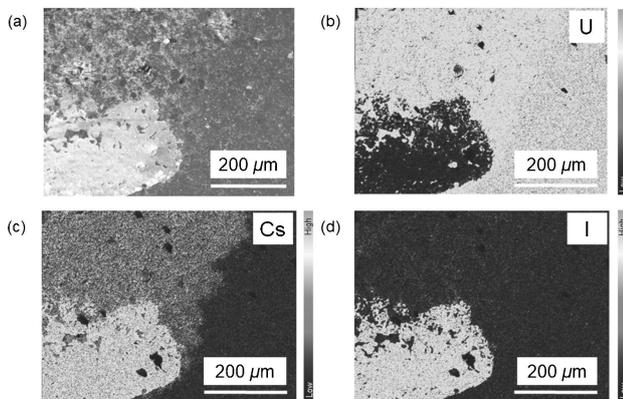


Fig. 5 Surface observation results after the sessile drop test for liquid CsIO₃ on polycrystalline UO₂. (a) SEM image and (b, c, and d) EDX mapping images for U, Cs, and I, respectively.

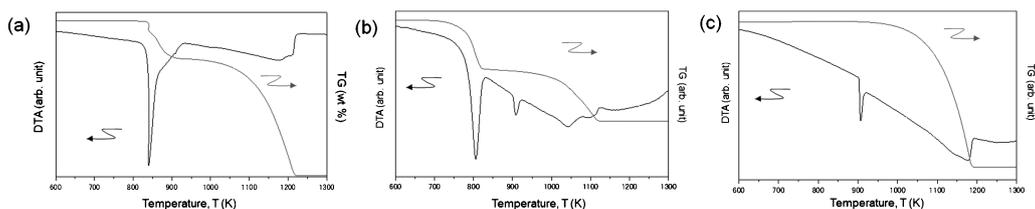


Fig. 6 Thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) measurement curves (a) CsIO₃ powder, (b) CsIO₃ powder + UO₂ powder, and (c) CsI powder + UO₂ powder.

ると考えている。本研究の成果は、Cs や I のシビアアクシデント時における放出・移行挙動の本質的な理解と今後の基礎的な研究に貢献する知見であると考えられる。

本研究の一部は、文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施された「表面・界面効果を考慮した溶融燃料中の揮発性核分裂生成物の挙動評価」の成果である。また、本研究を行うに当たり貴重な御助言を頂いた大阪大学大学院 工学研究科、田中敏宏教授、鈴木賢紀准教授、日本原子力研究開発機構、逢坂正彦氏、三輪周平氏にこの場を借りて感謝の意を表す。

— 参考文献 —

- 1) Y. Funabashi, K. Kitazawa, “Fukushima in review: A complex disaster, a disastrous response,” *Bull. At. Sci.*, **68**, 9-21 (2012).
- 2) G. Steinhauser, A. Brandl, T. E. Johnson, “Comparison of the chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts,” *Sci. Total Environ.*, **470-471**, 800-817 (2014).
- 3) G. L. Petit, G. Douysset, G. Ducros, P. Gross, P. Achim, M. Monfort, P. Raymond, Y. Pontillon, C. Jutier, X. Blanchard, T. Taffary, C. Moulin, “Analysis of radionuclide releases from the Fukushima Dai-Ichi nuclear power plant accident Part I,” *Pure Appl. Geophys.*, **171**, 629-644 (2012).
- 4) M. Chino, H. Nakayama, H. Nagi, H. Terada, G. Katata, H. Yamazawa, “Preliminary estimation of release amounts of ¹³¹I and ¹³⁷Cs accidentally discharged from the Fukushima Daiichi nuclear power plant into the atmosphere,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **48**, 1129-1134 (2011).
- 5) S. Miwa, S. Yamashita, A. Ishimi, M. Osaka, M. Amaya, K. Tanaka, F. Nagase, “Research program for the evaluation of fission product and actinide release behaviour, focusing on their chemical forms,” *Energy Procedia*, **71**, 168-181 (2015).
- 6) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida, S. Hara, “Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tensions of molten alloys, salt mixtures and oxide mixtures,” *Z. Met.*, **87**, 380-389 (1996).
- 7) K. Kurosaki, M. Suzuki, M. Uno, H. Ishii, M. Kumagai, K. Anada, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, T. Tanaka, S. Yamanaka, “High wettability of liquid caesium iodine with solid uranium dioxide,” *Sci. Rep.*, **7**, 11449 (2017).
- 8) H. Ishii, K. Kurosaki, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, “Wettability of liquid cesium iodine and boron oxide on yttria-stabilized zirconia,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **55**, 838-842 (2018).
- 9) H. Ishii, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, K. Kurosaki, “Wettability of liquid cesium halides on oxide single crystals,” *J. At. Energy Soc. Jpn.*, **18**, 1-5 (2018), [in Japanese].
- 10) H. Ishii, K. Kurosaki, Y. Murakami, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, “Wettability of liquid CsI on polycrystalline UO₂,” *Proc. HOTLAB 2017*, Mito, Japan, Sep. 17-22, 2017, (2017) P-22.
- 11) R. O. Suzuki, “Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl₂,” *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 461-465 (2005).
- 12) M. L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone, D. Passerone, “Oxygen influence on ceramics wettability by liquid metals: Ag/ α -Al₂O₃—Experiments and modelling,” *Mater. Sci. Eng. A*, **495**, 153-158 (2008).
- 13) K. Marimuthu, D. S. Mitragotri, A. R. Sundararajan, “Radiolysis of aqueous cesium iodide,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **131**, 253-259 (1989).
- 14) D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley, “Wetting and spreading,” *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 739-805 (2009).
- 15) JCPDS Card Nos. 00-020-0279 (CsIO₃), 01-071-6416 (UO₂), 01-070-4436 ((ZrO₂)_{0.88}(Y₂O₃)_{0.12}) (XRD).
- 16) M. Zhang, C. Hu, T. Abudouwufu, Z. Yang, S. Pan, “Functional materials design *via* structural regulation originated from ions introduction: A study case in cesium iodate system,” *Chem. Mater.*, **30**, 1136-1145 (2018).
- 17) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka, L. Holappa, “Unusual wetting of liquid bismuth on a surface-porous copper substrate fabricated by oxidation-reduction process,” *Mater. Trans.*, **48**, 3126-3131 (2007).
- 18) N. Takahira, T. Tanaka, “Effect of iron substrates on reduced porous morphologies adequate for unusual wetting,” *Mater. Trans.*, **48**, 2179-2185 (2007).
- 19) D. C. Fee, C. E. Johnson, “Cesium thermomigration and reaction in nuclear fuels,” *J. Nucl. Mater.*, **96**, 71-79 (1981).
- 20) P. A. G. O’Hare, H. R. Hoekstra, “Thermochemistry of uranium compounds of cesium III. Standard enthalpy of formation of cesium uranate (Cs₂UO₄),” *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 251-258 (1974).
- 21) C. T. Walker, C. Bagger, M. Mogesen, “Observations on the release of cesium from UO₂ fuel,” *J. Nucl. Mater.*, **240**, 32-42 (1996).
- 22) H. Kleykamp, “The chemical state of the fission products in oxide fuels,” *J. Nucl. Mater.*, **131**, 221-246 (1985).
- 23) R. W. Grimes, C. R. A. Catlow, “The stability of fission products in uranium dioxide,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, **335**, 609-634 (1991).
- 24) D. C. Fee, C. E. Johnson, “Phase equilibria in the Cs-U-O system in the temperature range from 873 to 1,273 K,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1375-1381 (1978).
- 25) J. G. Kim, E. Jang, Y. Park, Y. K. Ha, K. Song, “Study on the formation of Cs-U-O from the reaction between Cs₂O and UO₂,” *Asian J. Chem.*, **25**, 7034-7036 (2013).