

## サンプル分析による事故状況の把握

## 1. はじめに

1F1~3号機 PCV 内外で採取したサンプルを分析すると、U を含む粒子が検出される。U 含有粒子は1~3号機の事故進展に由来するものと考えられ、粒子の組成や組織は生成当時の粒子近傍の情報を残している可能性があることから、現場サンプルを詳しく分析することで事故進展の理解に活用しうると考えられる。また、環境中ではCsを含有するシリカ粒子（不溶性セシウム粒子）が発見されており、こうした固体粒子も事故進展に関する情報を含む可能性がある。

図1は放射性微粒子や燃料デブリが事故の進展に伴い生成、移動する様子を表している。事故前の健全な状態から、冷却水の枯渇により燃料が過熱し、燃料および構造材が反応、熔融するに至った。その後事故の進展の過程で、熔融して落下した燃料は、冷えて固まり、压力容器下部や格納容器底部に燃料デブリとして分布している。燃料中のUの大半は燃料デブリを形成したと考えられるが、一部は压力容器内、格納容器内において、熔融物の飛沫から粒子を生成、またはUの蒸発凝縮により粒子を生成し、移行し、現在建屋内で広く $\alpha$ 汚染源となっている状況にある。図中では熔融凝固過程を経たU含有粒子を赤色の丸、蒸発凝縮過程を経たU含有粒子を橙色の丸としてその生成と拡散の様子を表した。また、粒子状の核分裂生成物（FP）について緑色の丸で記載した。こうした放射性微粒子は、生成時の炉内雰囲気や、粒子生成に至るまでの冷却状況に応じた異なる組成・組織を取ると考えられる。したがって、その組成や組織の特徴は、事故進展にかかる情報や燃料デブリの性状にかかる情報を含んでいると考えられる。

固体微粒子に関する1F構内のサンプルに関する詳細な分析は、補助事業「総合的な炉内状況把握の高度化」、「燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発」と協働して実施している。分析結果は、廃炉・汚染水・処理水対策チーム会合事務局会議[1-4]やJAEAと協働で整備している廃炉研究基盤データベース（debrisWiki）[5]、JAEAのレポート[6]として公開されている。本添付資料では、添付資料2における課題「共通-10 炉心損傷状況とデブリ位置について」に関連し、廃炉作業への重要なインプットであるデブリ位置に関する検討や事故進展の理解の観点から重要と考えられる内容について記載した。

なお、サンプル分析に関する取り組みは、号機固有の解釈だけでなく1~3号機を通じた解釈が効果的と考えられることや、材料、化学分野の内容を多く含む号機ごとの添付資料と馴染まないものであることから、1~3号機共通の添付資料として立項した。

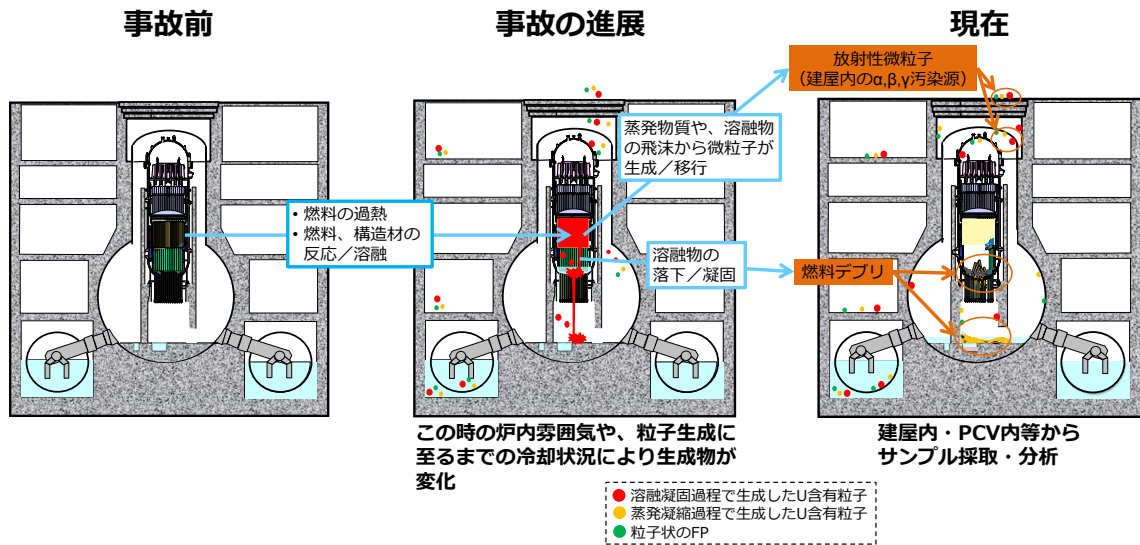


図 1 放射性微粒子、燃料デブリの性状と事故進展の関係

## 2. サンプル分析

### 2.1. 分析対象

本取り組みでは燃料デブリの性状推定や事故進展の理解に活用することを目的として、1Fの廃炉作業の過程を通じて得られる多くのサンプルの中から、どの号機に由来するかが明確で、比較的線量が高いものを主に分析対象とした。表1に取得サンプルの一覧、図2におおよその取得位置を示す。

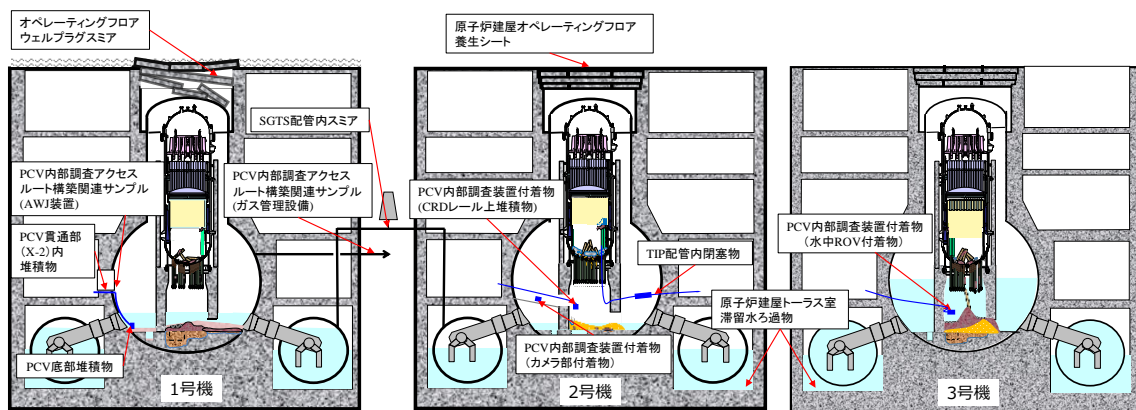


図 2 サンプル取得位置の概要

表 1 取得サンプル

号機	名称	採取時期
1	PCV 底部堆積物	2017年4月
1	PCV 貫通部(X-2)内堆積物	2019年6月
1	オペレーティングフロアウェルプラグスミア	2019年7月~8月
1/2	SGTS 配管内スミア	2020年5月
1	PCV 内部調査アクセスルート構築関連サンプル (AWJ 装置)	2020年3月
1	PCV 内部調査アクセスルート構築関連サンプル (ガス管理設備)	2019年6月
2	PCV 内部調査装置付着物(CRD レール上堆積物)	2017年2月
2	原子炉建屋オペレーティングフロア養生シート	2014年3月
2	TIP 配管内閉塞物	2013年7月
2	PCV 内部調査装置付着物(カメラ部付着物)	2018年1月
2	原子炉建屋トーラス室滞留水ろ過物	2019年5月
3	PCV 内部調査装置付着物(水中ロボット)	2017年7月
3	原子炉建屋トーラス室滞留水ろ過物	2019年5月

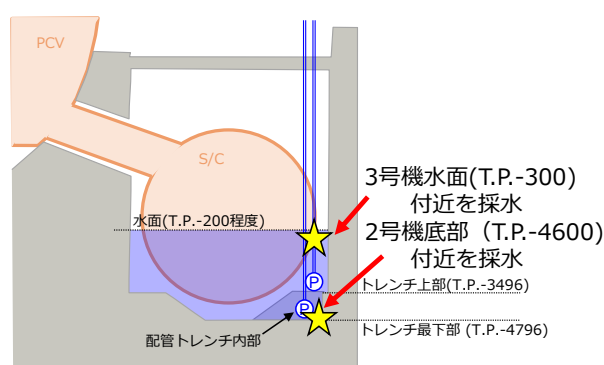
次章では、表 1 に示した試料のうち一部の試料の分析結果に基づき、デブリ分布や事故進展の理解の観点で検討した内容について述べる。以下 A)~D)に、取り上げたサンプルの取得状況等を記載する。なお、3.1 では A)の試料、3.4 では B)の試料、3.5 では C)の試料、そして 3.6~8 では D)の試料の結果を用いた。

#### A) 2、3号機 原子炉建屋トーラス室滞留水ろ過物[3]

2、3号機原子炉建屋滞留水には比較的高い $\alpha$ 核種濃度が確認されていることから、水処理を進めるにあたっての性状把握として、多くが粒子状で存在すると推定される $\alpha$ 核種がどの程度フィルターで除去できるかを確認するためのろ過試験を実施した。2019年5月に2、3号機の原子炉建屋トーラス室から採取した滞留水を $0.1\mu\text{m}$ のフィルターでろ過した。滞留水採取箇所の概要図を図3に、採取した滞留水の写真を図4に示す。2号機の滞留水はトレンチ深部で採取したことから、底面にスラッジと想定される濁りが見られた。ろ過前及びろ過後フィルターを通過した水中の全 $\alpha$ 濃度、そこから算出した除去率を表2に示す。滞留水中の全 $\alpha$ 濃度を測定したところ比較的高い濃度を確認したことから、一部は滞留水に残るものの、90%以上が除去できることが分かった。このろ過試験で除去された粒子等を分析するためにフィルターを試料とした。

表 2 2、3号機原子炉建屋トラス室滞留水ろ過試験結果

採取場所	原水（ろ過前）全α濃度 [Bq/L]	ろ過後（0.1 μ m）の濃度 [Bq/L]	除去率
2号機 原子炉建屋	$2.61 \times 10^5$	$9.54 \times 10^2$	99.6%
3号機 原子炉建屋	$1.50 \times 10^3$	$1.12 \times 10^2$	92.5%



R/Bトラス室断面図

図 3 2、3号機原子炉建屋トラス室滞留水採取箇所



2号機R/B滞留水（ろ過前） 3号機R/B滞留水（ろ過前）

図 4 採取した滞留水

## B) 1号機 PCV 底部堆積物[1,2]

2015年4月に実施したPCV内部調査後に常設監視計器を再設置した際に、PCV滞留水中の堆積物が舞い上がる様子が確認された。堆積物の同定や回収・処分方法の検討のため2017年4月にPCV貫通部(X-100B)からPCV底部に吸水ホースを垂らしポンプで吸い上げてPCV滞留水を採取した(図5)。採取時の映像から、PCV滞留水に加えてPCV底部に堆積している固い層の上にある浮遊性の物質を採取したと考えられる。

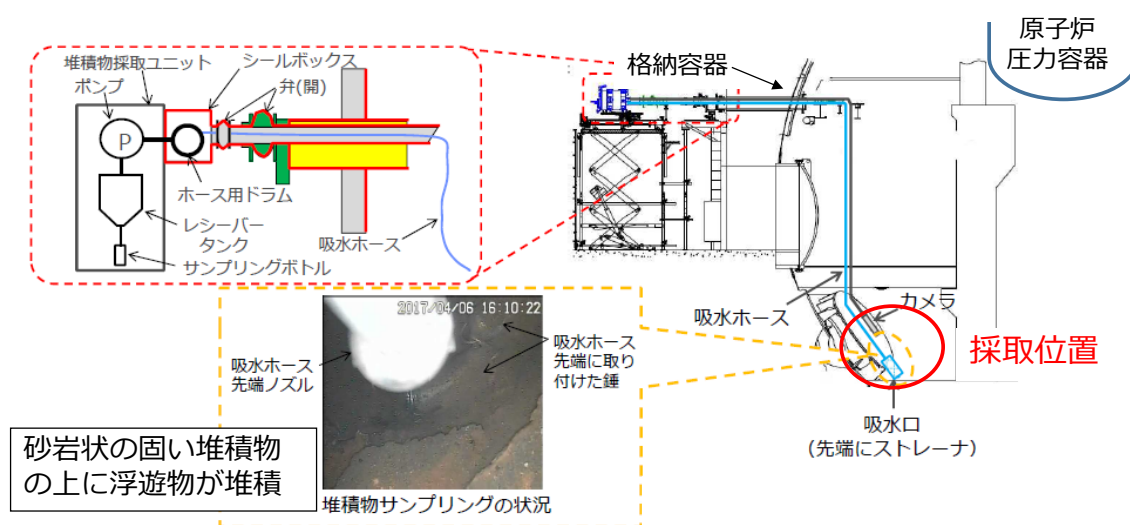
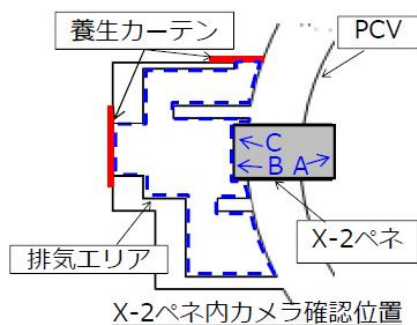


図5 サンプルング装置の概要(1号機PCV底部堆積物)

## C) 1号機 PCV 貫通部 (X-2) 内堆積物[3]

2019年4月~5月、1号機PCV貫通部(X-2)からのPCV内部調査のためのアクセスルート構築作業の一環として外扉の穿孔を実施した。PCV貫通部(X-2)は所員用エアロックであり、建屋側の外扉、PCV側の内扉を持つ。このうち外扉を穿孔し内部を確認したところ内扉近傍の床面に堆積物が確認された(図6)。後段の内扉穿孔作業に支障がないように、2019年6月に堆積物の一部を治具を用いて除去した。この際に用いた治具の表面をスミアでふき取り試料とした。



X-2ペネ内扉の状況 (A方向から撮影)

図 6 貫通部内堆積物除去前の状況

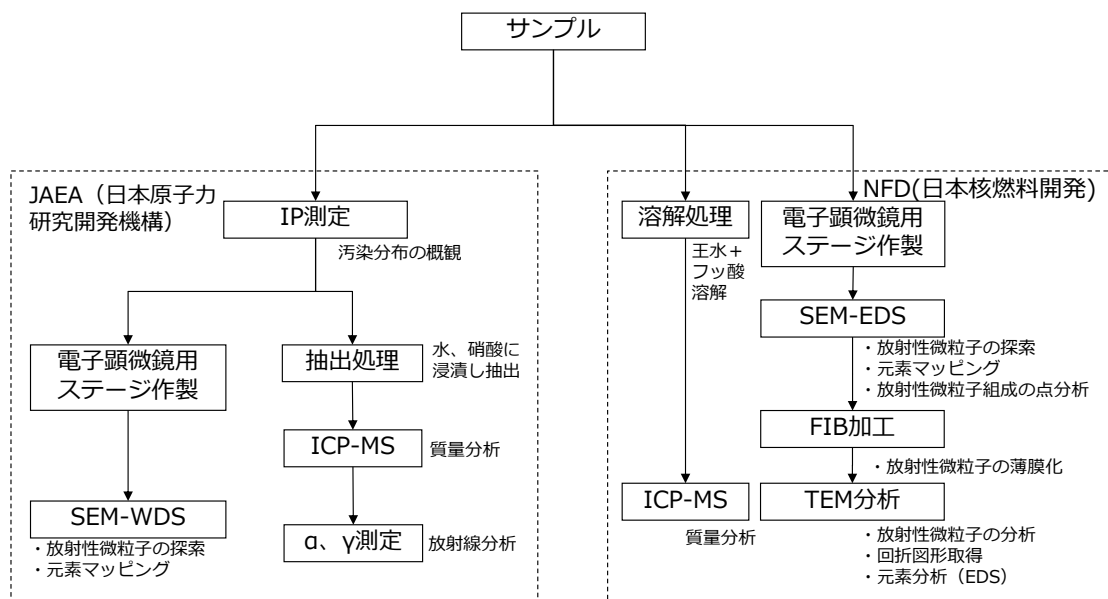
#### D) 2号機原子炉建屋オペレーティングフロア養生シート[1-3]

2号機原子炉建屋最上階（オペレーティングフロア）に事故以前から床養生の目的で敷かれていた難燃シートを、2014年3月にロボットで採取し試料とした。2号機では水素爆発が発生せず、原子炉建屋の天井や壁が大きく損傷していないことから、降雨や他号機の汚染の影響が小さいと考えられる。PCVの上蓋、その直上の遮蔽用のコンクリート製ウェルプラグ（シールドプラグ）を経て、建屋内に放出された放射性物質の経路上であることから、その形跡が残っていると考えられる。

#### 2.2. 分析の進め方

今回取り上げるサンプルの分析フローの例を図7に示す。サンプルは採取後に1F現場での測定・分析を経て、JAEA大洗及びNFDに所外輸送し分析した。JAEA大洗においてはICP-MSを用いた質量分析、 $\alpha$ ・ $\gamma$ スペクトル分析、電子顕微鏡を用いた分析としてSEM-WDSによる分析を実施した。NFDにおいてはSEM/TEM-EDSを活用したより詳細な分析を実施した。

図8は、図7のうち放射性微粒子の探索及び観察の方法をより具体的に示している。まずSEM-EDSにより比較的広範囲の元素分布（マッピング）を取得し、核燃料物質であるUや核分裂生成物であるCsなどに着目して濃縮箇所を探索する。見つかった濃縮箇所をSEM-EDSの倍率を上げより詳細に観察し、分析ニーズや採取可能性の観点からTEM分析用試料として適していると考えられる領域を選定する。その後選定した箇所について、FIBによりTEM分析用の薄膜試料に加工しTEM観察を行う。TEM観察では、TEM像の他、TEM-EDSを用いた元素分析や電子線回折も活用し詳細な分析を行うことにより、組織・組成・結晶構造の評価に活用する。



IP: Imaging Plate(イメージングプレート)、ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(誘導結合プラズマ質量分析)  
SEM: Scanning Electron Microscope(走査型電子顕微鏡)、EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(エネルギー分散型X線分光法)  
WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy(波長分散型X線分光法)、FIB: Focused Ion Beam(集束イオンビーム)、  
TEM: Transmission Electron Microscope(透過型電子顕微鏡)

図 7 サンプル分析フローの例

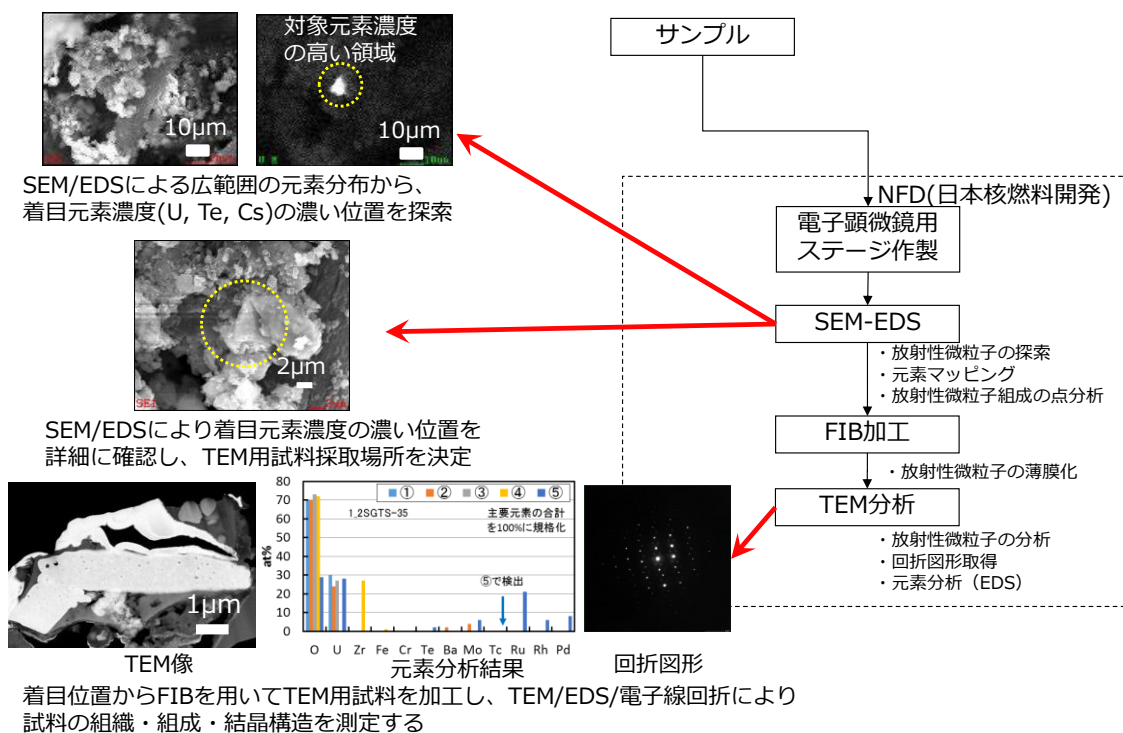


図 8 分析フローの例 (SEM/TEM-EDS 分析)

### 3. 放射性微粒子の生成プロセス推定

本章の各節では、分析施設におけるサンプル分析の結果を示した上で、事故進展やデブリ分布の理解の観点から重要と考えられる検討結果を述べる。

#### 3.1. 建屋内滞留水中の U 含有粒子

前述のとおり 2 号機原子炉建屋トラス室底部付近、3 号機原子炉建屋トラス室水面付近の水サンプルについて、 $0.1\mu\text{m}$  のろ紙でろ過すると全  $\alpha$  が 2 号機で 99.6%、3 号機で 92.5% 除去されるという結果が得られた。このことから、 $\alpha$  汚染源の多くは粒子状で存在すると考えられる。これらの粒子の存在状況を確認する目的で、ろ過に使用したろ紙を SEM-WDS で観察した。2 号機、3 号機の U、Pu、Zr の SEM-WDS マッピングを図 9、図 10 に示す。

2 号機では  $3\sim 5\mu\text{m}$  の U 含有粒子を確認した。二次電子線像 (SEI) で確認できる比較的密に詰まった粒子中に U 及び Pu が同一位置で分布している様子が観察できる。3 号機では  $10\mu\text{m}$  程度の有機物粒子に付着した U 濃縮領域が発見された。当該粒子では、U、Pu、Zr が粗大粒子中の異なる箇所が付着しているように見える。

図 11 は 2 号機の滞留水ろ過物上の U 含有粒子の TEM 像である。電子線回折、元素分析の結果いずれも Zr, Fe, Cr あるいは Zr を含む立方晶  $\text{UO}_2$  であった。

滞留水中の  $\alpha$  汚染源はその多くが粒子の形態で存在し、また 2 号機の TEM 観察結果からは U は  $\text{UO}_2$  の形で化学的に安定に存在していることを確認できたことから、経年変化の可能性は小さいと考えられる。



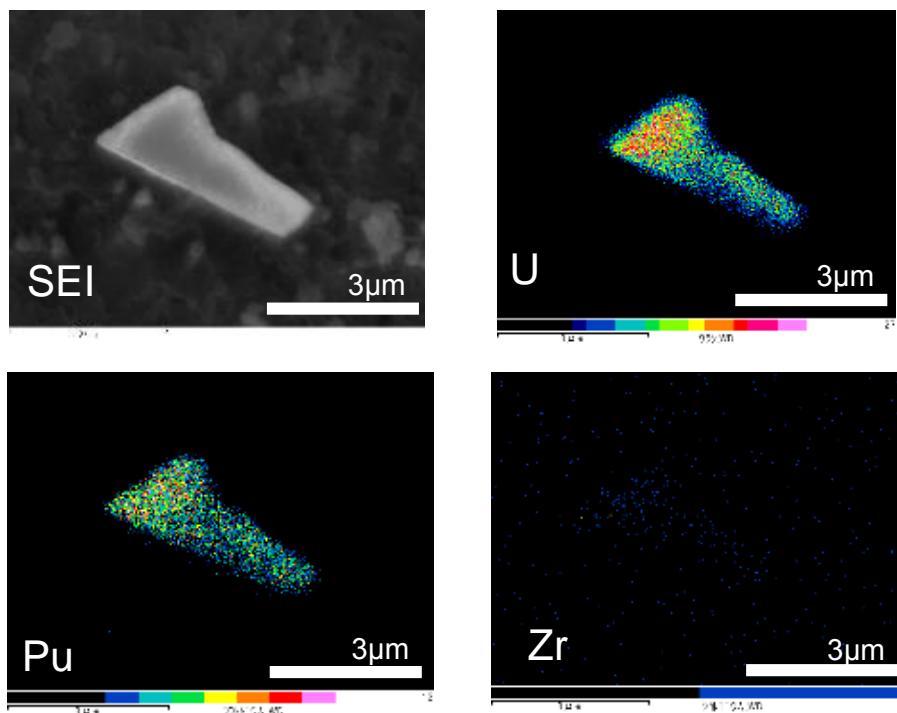


図 9 SEM-WDS 結果 (2号機トールス室滞留水ろ過物)

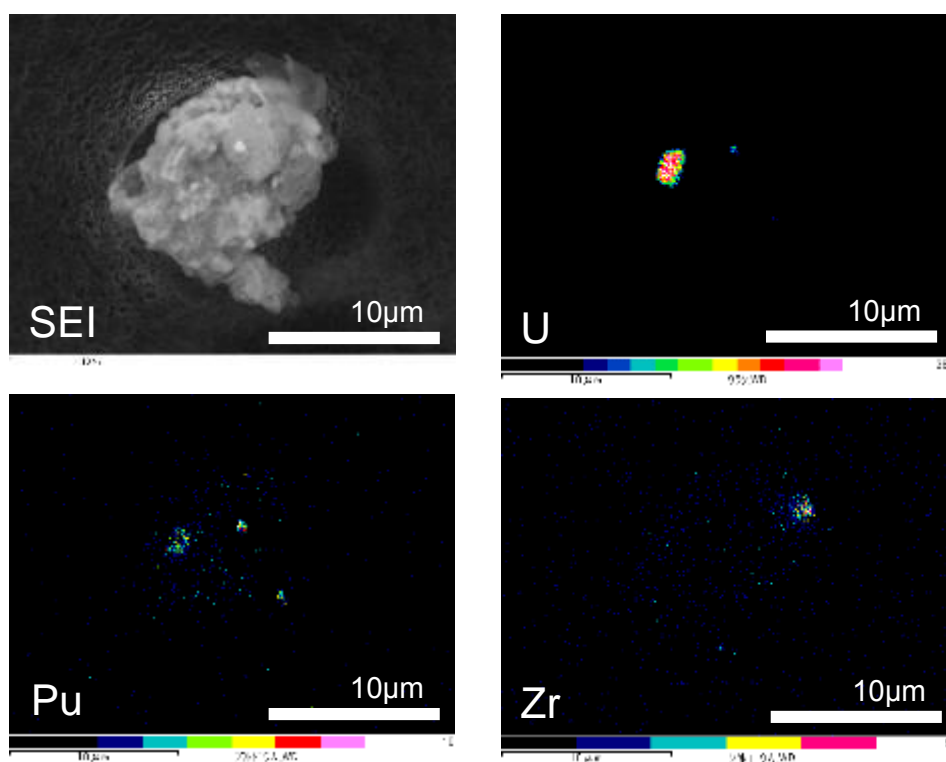


図 10 SEM-WDS 結果 (3号機トールス室滞留水ろ過物)

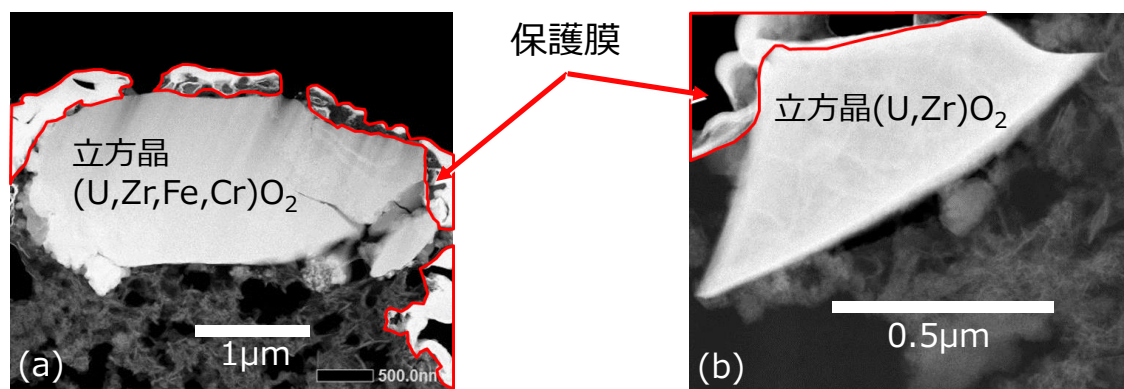


図 11 TEM 分析結果

### 3.2. U 同位体比の分布評価

燃料中の U 同位体比 ( $U^{235}/(U^{235}+U^{238})$ ) は、新燃料の段階で意図的に位置的な分布がつけられている。同位体比の分布は、原子炉出力運転時の燃焼の結果によっても変化する。つまり、事故直前の状況において 1～3 号機の燃料には U 同位体比に分布が存在していたことになる。U 同位体比は臨界性等を検討する際の重要な指標であるほか、事故進展に伴い U がどの程度混じり合ったかの指標にもなり得ることから、ICP-MS による核種分析を実施し同位体比を求めた。

図 12 は 1～3 号機で取得した汚染物サンプルの ICP-MS 分析結果から算出した U 同位体比を号機ごとに示したグラフである。図中では、SEM-EDS 又は WDS 分析で U 濃度が高い領域が見つかったサンプルについて○で、見つからなかったサンプルについて×で示している。また、比較対象として、天然 U 同位体比及び解析コードを用いて計算した 1～3 号機の炉心平均 U 同位体比を併記した。

U 濃度が高い領域が見つかったサンプルについては、解析コードによる平均値に近いものが多く認められた。また、天然同位体比近傍のものが認められた。事故時には高温による拡散や熔融混合が生じることから、生成物の U 同位体比の分布の幅は小さくなると考えられ、その影響により平均値近傍のものが多く存在する可能性が考えられる。

一方、U 濃度が高い領域が見つからなかったサンプルについては、見つかったサンプルに比較して分布の幅が大きく、天然 U 近傍～3%強まで分布している。これは SEM-EDS/WDS で U 濃縮領域が見つからない程度に U 含有量が少ないことによる分析精度の影響、局所的な影響の可能性等が考えられる。



## ② 蒸発凝縮過程

十分な水蒸気存在下では、Zr 酸化物の蒸気圧は他の酸化物の値に比べて非常に低いことから、Zr を含まない粒子は、基本的に蒸発凝縮過程により形成した粒子と分類した。なお、微小な粒子が凝集し、球状に近い形状を持つことがあることがある。

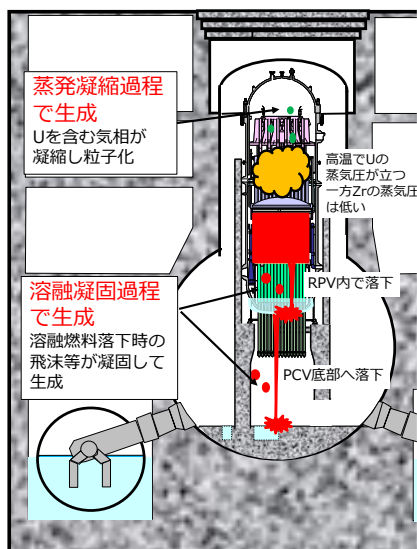


図 13 U 含有粒子生成プロセスのイメージ

### 3.4. $\alpha$ -Zr(O)相を含む U 含有粒子

1号機 PCV 底部堆積物で検出された U 含有粒子の TEM 分析結果として、図 14 に Z-コントラスト像、図 15 に U 及び Zr についての EDS マッピング、図 16 に元素分析結果（点分析）を示す。約  $2\mu\text{m}$  の角張った外形を持った粒子であった。EDS マッピングからは、U 濃度が高い領域中に Zr 濃度が高い領域が点在していることが認められた。電子線回折及び元素分析の結果から分析点①、③、④、⑤を含む U 濃度が高い領域は  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  相であると考えられ、Zr 濃度が高い領域中の分析点②は  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  と  $\alpha$ -Zr(O) が共存していると推定された。

以上の分析結果から U 含有粒子が生成したプロセスについて検討する。 $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  相が存在し U と Zr が共存していること、また角張った外形から、熔融凝固過程により形成されたと推定される。 $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  相中に認められる  $\alpha$ -Zr(O) は高温の熔融 U-Zr-O が凝固する過程で母相 ( $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  相) 中に析出したと考えられる。粒子が凝固する際に水蒸気が多い場合、Zr も酸化され  $\text{ZrO}_2$  の形をとる可能性があり、この粒子が凝固する前のタイミングでは比較的水素が多い状況であった可能性がある。

上で述べた  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  相中に認められる  $\alpha$ -Zr(O) が析出する過程のイメージを

$\alpha$ -Zr(O)と  $\text{UO}_2$  の擬二元系状態図[7]上に表したものを図 17 に示す。高温で熔融した  $\text{U-Zr-O}$  の液相 (1 相、または 2 相共存) は、約  $2400^\circ\text{C}$  以下に冷却されると比較的融点の高い  $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$  が固体として析出する。さらに冷却されると約  $1900^\circ\text{C}$  以下で  $\alpha$ -Zr(O)が析出し  $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$  と共存する。なお、組成も含めた詳細・厳密な議論のためには  $\text{U-Zr-O}$  系の 3 元状態図等を参照することが必要であるが、ここでは簡易な説明のため擬二元系状態図を用いた。

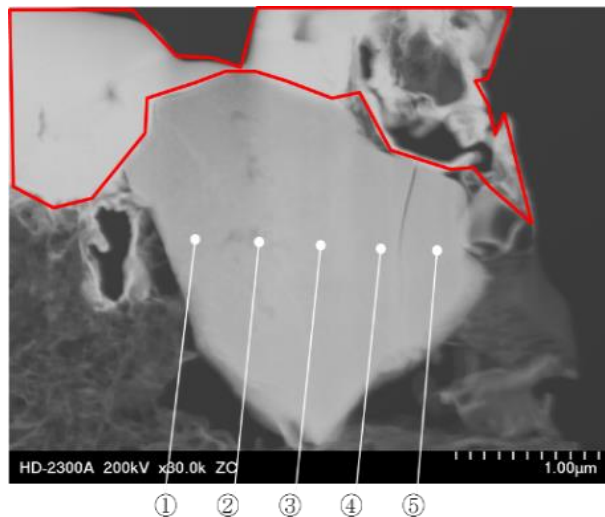


図 14 TEM 分析結果 Z-コントラスト像  
(赤枠で囲んだ部分は保護層)

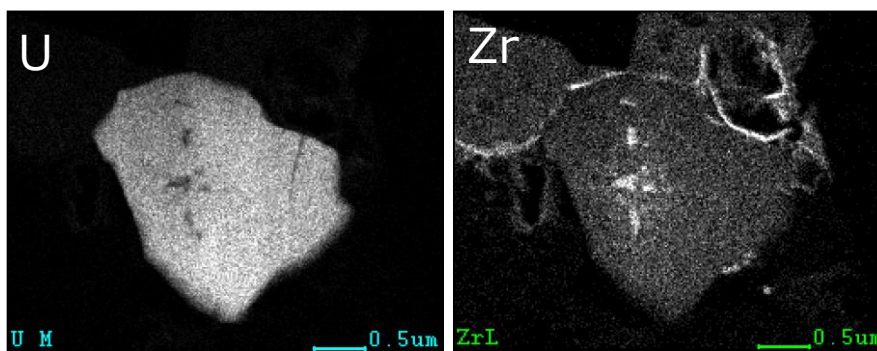


図 15 TEM-EDS マッピング

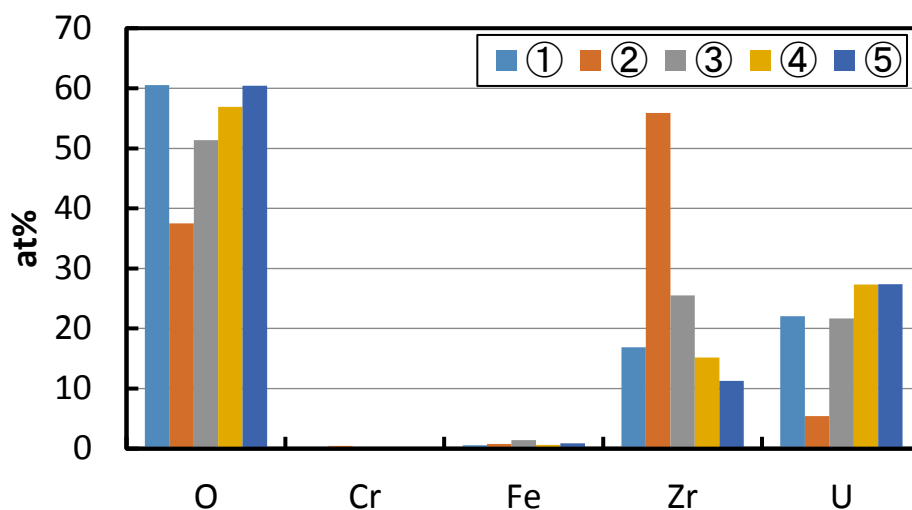


図 16 元素点分析

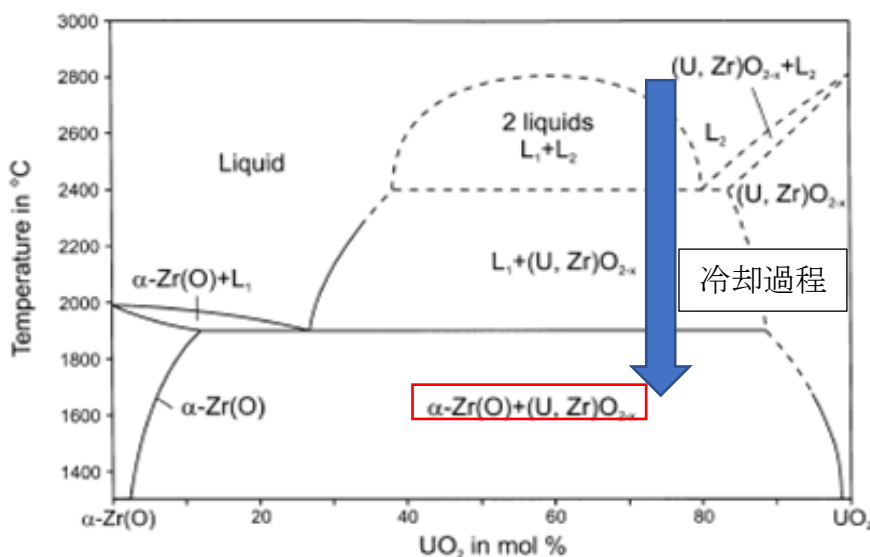


図 17  $\alpha$ -Zr(O)-UO<sub>2</sub> 擬二元系状態図[7]  
(一部加筆)

### 3.5. 単斜晶 ZrO<sub>2</sub> 相を含む微粒子

1号機 PCV 貫通部(X-2)堆積物サンプルで検出された単斜晶 ZrO<sub>2</sub> 相を含む U 含有粒子の Z コントラスト像を図 18、U 及び Zr の EDS マッピングの結果を図 19、点分析結果を図 20 に示す。電子線回折とその他の分析結果を踏まえ母相(図 18 の点①~③を含む領域)は立方晶 (U,Fe,Cr)O<sub>2</sub>、④は単斜晶 ZrO<sub>2</sub> と推定された。

当該粒子は **Zr** を含有していることから、溶融凝固過程により形成されたと推定した。また、この粒子は立方晶  $(\text{U,Fe,Cr})\text{O}_2$ 、④に示す単斜晶  $\text{ZrO}_2$  が共存しており、相分離により生成したと考えると図 21 の  $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$  系擬二元系状態図 [8] を踏まえ、次のプロセスが考えられる。まず高温で液相状態であった  $\text{U-Zr-O}$  は冷却されると立方晶  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  に変化する。その後の冷却過程で立方晶  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ 、正方晶  $(\text{Zr,U})\text{O}_2$  に分離したと考えられる。その後、正方晶から単斜晶  $\text{ZrO}_2$  に変化したものと考えられる。

立方晶  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  と正方晶  $(\text{Zr,U})\text{O}_2$  の分離が生じる程度にゆっくりと冷えたと考えられ、1号機で落下した燃料デブリの熱量が大きいことや注水が長期間なされなかったことと関連している可能性がある。

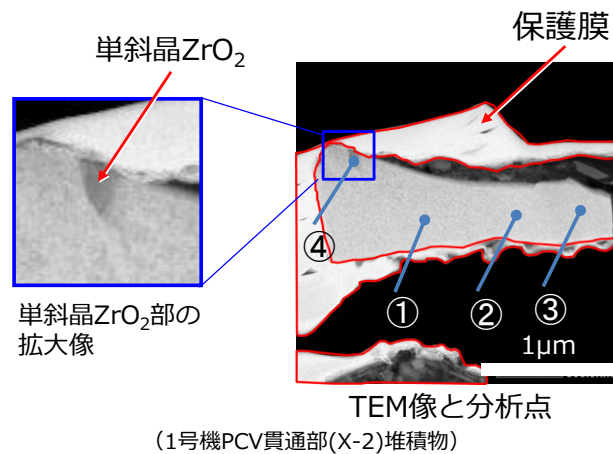


図 18 Z コントラスト像  
(1号機 PCV 貫通部(X-2)堆積物上微粒子)

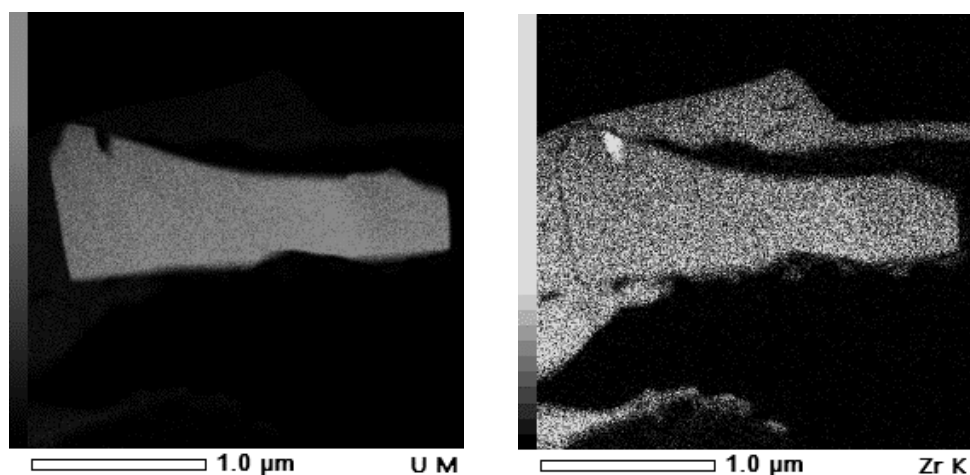


図 19 EDS マッピング  
(1号機 PCV 貫通部(X-2)堆積物上微粒子)

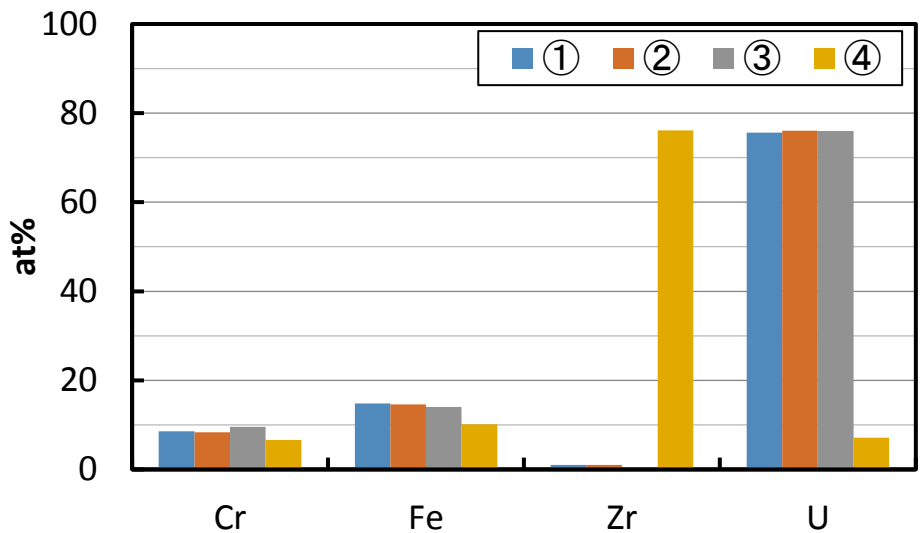


図 20 点分析結果  
(1号機 PCV 貫通部(X-2)堆積物上微粒子)

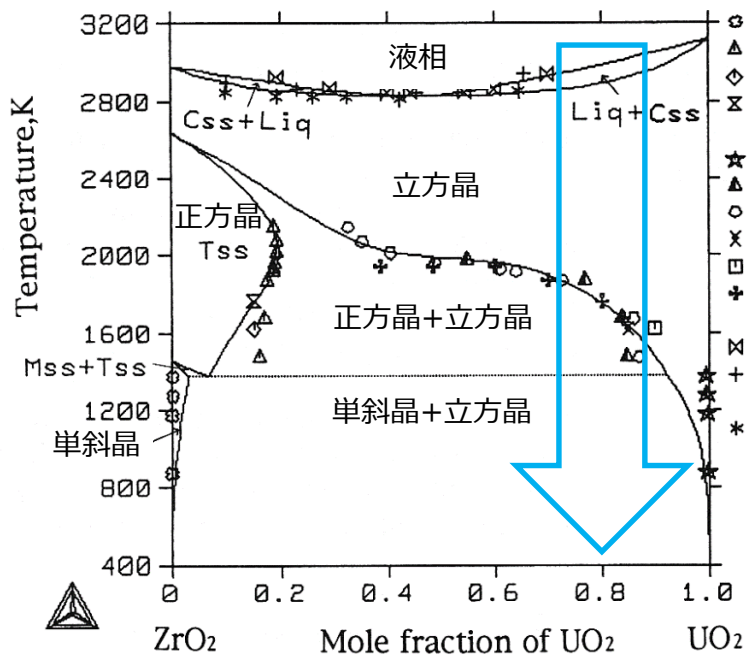


図 21  $ZrO_2$ - $UO_2$ 系擬二元系状態図[8]  
(一部加筆)



### 3.6. 燃料棒成分と鋼材成分が溶け合った多成分の粒子

2号機オペレーティングフロア上では、鋼材成分(Fe,Cr)と燃料棒成分(U,Zr)が溶け合った粒子が見つかった。図 22 に TEM 像を示す。電子線回折と元素分析の結果、TEM 像で白く見える立方晶(U,Zr,Fe,Cr)O<sub>2</sub>と灰色の FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の混合相で構成されていることが分かった。

この粒子は Zr を含有することから熔融凝固のプロセスで生成したと考えられる。また、立方晶(U,Zr,Fe,Cr)O<sub>2</sub>と FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とが数十 nm の領域で入り組んで混在していることが特徴的である。これは U-Zr-Fe-Cr-O 系溶融体が冷却される過程で相分離したものと考えられ、燃料が鋼材を巻き込んで燃料デブリを形成したという既存の知見と整合している。

なお、析出物サイズは冷却速度に依存することから、析出物サイズと冷却速度の関係が試験等で明らかになれば、粒子生成時の冷却速度の推定に役立つ可能性がある。

FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>      立方晶(U,Zr,Fe,Cr)O<sub>2</sub>

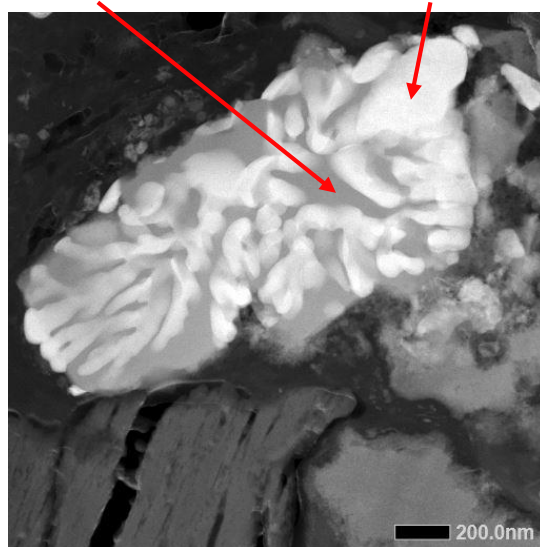


図 22 TEM 分析結果

(燃料棒成分と鋼材成分が溶け合ったように見える粒子)

### 3.7. 蒸発凝縮過程により生成した粒子

汚染物試料分析では、熔融凝固過程を経たと推定される粒子の他に、蒸発凝縮過程を経たと推定される粒子も確認されている。図 23 は 2号機原子炉建屋オペレーティングフロア上で見つかった粒子の TEM 像である。いずれも直径数  $\mu\text{m}$  で丸みを帯びた形状であり、Zr をほとんど含まない U 含有粒子であることから、蒸発凝縮過程を経たと推定した。粒子 A は全体としては球状であるが、細部を見ると直径約 100nm の U 酸化物粒子が凝集したような組織を持ち、その

隙間に Fe 酸化物が存在する。粒子 B は粒子 A と比較して比較的緻密な組織を持つ球状の粒子である。また、球状の U 含有粒子の周囲に暗い灰色に見える Fe 酸化物が存在している。

以上の観察結果から粒子 A、B は次のような過程で生成した可能性がある。すなわち、事故時の高温により燃料中の U 成分の蒸気圧が高くなり、一部が蒸発するが直ちに凝固し  $\text{UO}_2$  の微小粒子を生成する。これら微小粒子が Fe 酸化物等を巻き込みながら凝集したものと考えられる。その後、粒子 B においては Fe 酸化物を掃き出しながら凝集粒子が結晶成長したと推定される。

C の粒子（立方晶  $\text{UO}_2$ ）は結晶成長の観点では、A、B の中間的な状態のように考えられる粒子であるが、立方晶  $\text{UO}_2$  の弓形の粒子の近傍に非晶質  $\text{SiO}_2$  粒子が存在する点が異なっている。その形状から非晶質  $\text{SiO}_2$  の球状粒子の表面に立方晶  $\text{UO}_2$  が蒸着されたものが、後に分離し生成した可能性がある。

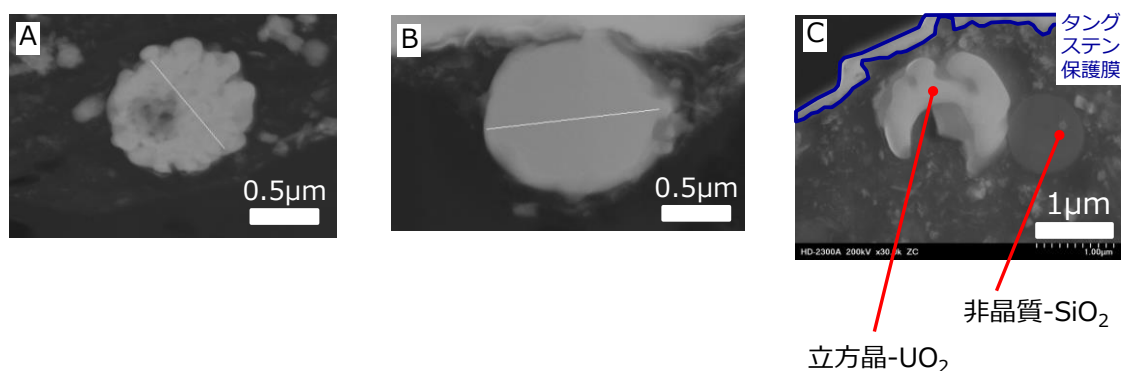


図 23 蒸発凝縮過程を経たと推定した粒子

### 3.8. 鉄を主成分とした微粒子

燃料成分である U や Zr の他に、炉内構造物等の成分である鉄に着目した分析を通じて事故進展に関する情報が引き出せる可能性がある。

2 号機オペレーティングフロア上の養生シートで見つかった U を少量含有する鉄を主成分とした球状の粒子を図 24 に示す。TEM-EDS、電子線回折の結果から体心立方晶の純 Fe とスピネル構造の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が隣接して存在していることが分かった。

この粒子は球形であることから熔融を経験していると考えられる。この場合、高温で熔融した液相 Fe-O が、冷却され FeO 固相となり、さらに冷却される過程で Fe と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に相分離したと考えられる。図 25 に示す Fe-O 系の酸素ポテンシャル-温度関係を参照すると、凝固時に FeO 固相となりうるのは、水素、水蒸気 の分圧比  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$  が 0.02~1 の範囲である。厳密には不純物等の影響も

考慮する必要があるが、凝固時には水蒸気分圧が水素分圧より高い雰囲気であったと考えられ、本粒子生成時の炉内状況は完全に水素ばかりの環境ではなく、水蒸気が豊富に存在したと考えられる。

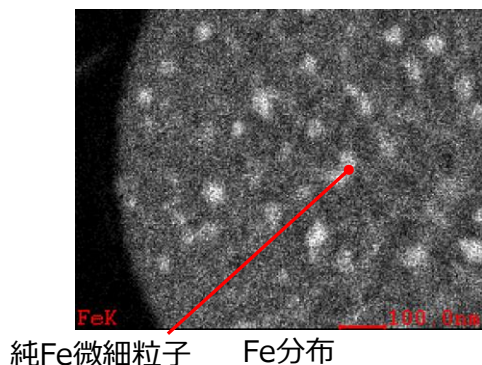


図 24 鉄を主成分とした微粒子

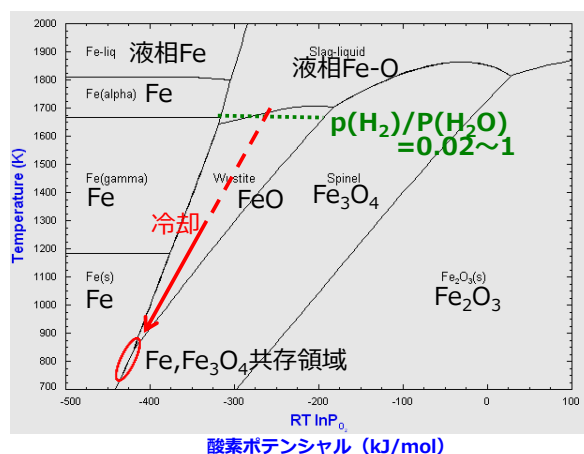


図 25 Fe-O 系の酸素ポテンシャル-温度図

### 3.9. 環境中の不溶性 Cs 粒子に関する検討

発電所構外の環境中で非晶質 SiO<sub>2</sub> を母材とし放射性 Cs を含有する 1~10 μm の球状の不溶性 Cs 粒子 (タイプ A) が発見されている (図 26)。なお、Cs 濃度は低いものの同様の球状 Si 粒子が 2 号機オペレーティングフロアの試料中からも見つかっている (図 27)。U 含有粒子と同じように不溶性 Cs 粒子 (タイプ A) も事故時に生成したものであり、その粒子の生成プロセスを検討することによって事故進展の検討に役立つと考えられる。当時の気象状況や、構成元素の起源を踏まえると、不溶性 Cs 粒子 (タイプ A) は 2 号機由来と考えられる。

2 号機の原子炉圧力及び格納容器圧力の推移をエラー! 参照元が見つかりません。に示す。事故進展を踏まえると、RPV 内で Si と Cs が反応して粒子化し、

PCV 圧力が上昇しているタイミングで PCV に移行し、急冷過程を経て、環境中に放出されたと考えられる。ある程度の高温になると燃料から Mo が放出される。このような状況では、Cs と Mo の親和性が高く、生成される SiO<sub>2</sub> 粒子に Cs が含まれないと考えられる。したがって粒子が PCV に移行した際の温度、雰囲気の状態は、SiO<sub>2</sub> の液化温度以上、燃料からの Cs 放出温度以上、Mo 放出温度以下(雰囲気依存)、つまり水素が多く 1500~2300℃の温度領域にあった可能性がある (詳細については添付資料 5 別紙 1 を参照)。

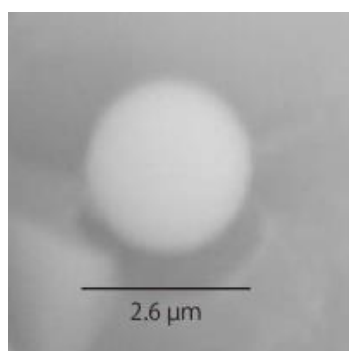


図 26 不溶性 Cs 粒子 (タイプ A) [9]

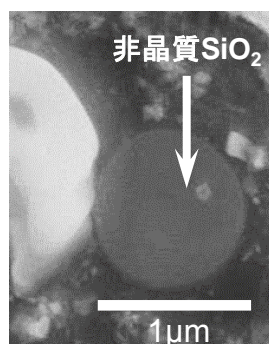


図 27 2号機オペレーティングフロアで見つかった非晶質 SiO<sub>2</sub> 粒子

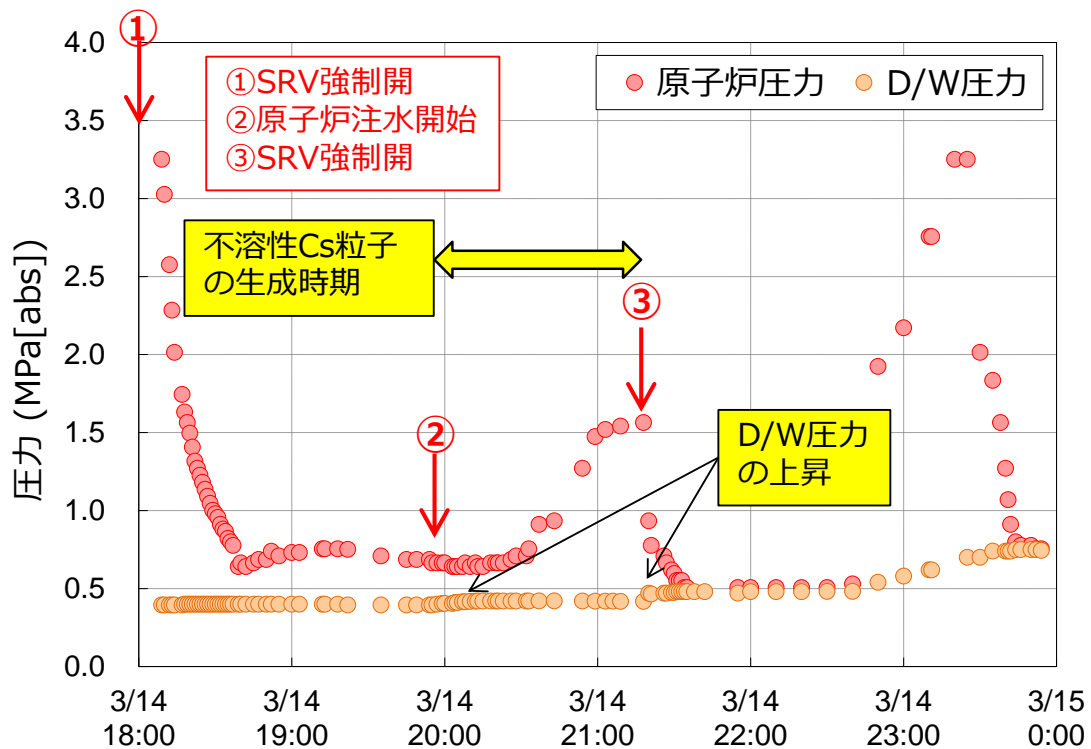


図 28 2号機の原子炉圧力及び格納容器圧力

#### 4. まとめ

1F 構内のサンプルの分析結果や、環境中で観測された不溶性 Cs 粒子の報告をもとに、燃料デブリの状態や事故進展の理解に役立つ知見を引き出すことを目的とした検討を行った。その結果以下のようなことが分かった。

<燃料デブリの状態にかかる知見>

- ・ 滞留水中の  $\alpha$  汚染源の多くは粒子状で存在し、ろ紙で 9 割以上除去できるものであった。U は立方晶  $UO_2$  の形で化学的に安定であり、経年で変化する可能性は小さい。
- ・ 試料中の U 同位体比 (U235/全 U) にかかる分析の結果から、燃料溶融により U 同位体の混合が進んだものと考えられる。

<事故進展にかかる知見 (放射性微粒子の生成プロセス評価より) >

RPV/PCV 内の化学的環境 (水素/水蒸気比等) が時間や場所に応じて変化したと考えられる結果を得た。

- ・ 1号機では水素が多い環境で生成したと考えられる粒子を確認しており、当該粒子は事故初期原子炉への注水が十分でなかったことと関連する可能性がある。

- ・ 2号機では水蒸気が多い環境で生成したと考えられる粒子と、水素が多い環境で生成したと考えられる粒子を確認。不溶性 Cs 粒子の生成時期は、燃料の温度上昇初期と考えられ、生成時の RPV 内環境の手がかりになると考えている。

## 5. 参考文献

- [1] 東京電力, “廃炉・汚染水対策チーム会合 第 56 回事務局会議 資料 3-3 燃料デブリ取り出し準備, 1~3 号機原子炉格納容器内部調査関連サンプル等の分析結果”,  
[https://www.tepco.co.jp/decommission/information/committee/roadmap\\_progress/pdf/2018/d180726\\_08-j.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/information/committee/roadmap_progress/pdf/2018/d180726_08-j.pdf) (2018 年 7 月 26 日)
- [2] 東京電力, “廃炉・汚染水対策チーム会合 第 66 回事務局会議 資料 3-3 燃料デブリ取り出し準備, 福島第一原子力発電所の原子炉格納容器内等で採取された試料の分析”,  
[https://www.tepco.co.jp/decommission/information/committee/roadmap\\_progress/pdf/2019/d190530\\_07-j.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/information/committee/roadmap_progress/pdf/2019/d190530_07-j.pdf) (2019 年 5 月 30 日)
- [3] 東京電力, “廃炉・汚染水対策チーム会合 第 84 回事務局会議 資料 3-3 燃料デブリ取り出し準備, 1~3 号機格納容器内部調査関連サンプル等の分析結果”,  
[https://www.tepco.co.jp/decommission/information/committee/roadmap\\_progress/pdf/2020/d201126\\_08-j.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/information/committee/roadmap_progress/pdf/2020/d201126_08-j.pdf) (2020 年 11 月 26 日)
- [4] 東京電力, “廃炉・汚染水・処理水対策チーム会合 第 101 回事務局会議 資料 3-3 燃料デブリ取り出し準備, 福島第一原子力発電にて取得した試料の分析”,  
[https://www.tepco.co.jp/decommission/information/committee/roadmap\\_progress/pdf/2022/d220427\\_08-j.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/information/committee/roadmap_progress/pdf/2022/d220427_08-j.pdf) (2022 年 4 月 27 日)
- [5] 東京電力/JAEA 「debrisWiki」 <https://fdada-plus.info/wiki/>
- [6] 仲吉ら, “平成 29, 30 年度福島第一原子力発電所の炉内付着物の分析; 平成 28 年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金」(燃料デブリの性状把握・分析技術の開発)”, <https://doi.org/10.11484/jaea-data-code-2021-011>, JAEA (2022)
- [7] A. Skokan, High-temperature phase relations in the U-Zr-O system, 5th Int. Meeting on Thermal Nuclear Reactor Safety, Karlsruhe, FRG (1984).
- [8] M. Yamashita, et al., J. Amer. Ceramic Soc., 79 (1996) 521.
- [9] Adachi, Kouji, et al. "Emission of spherical cesium-bearing particles

from an early stage of the Fukushima nuclear accident." Scientific reports 3.1 (2013): 1-5.

## 不溶性セシウム粒子タイプ A の生成メカニズムに関する現象論的考察

本資料は、当初論文投稿用に準備された。しかしながら、既知情報から事故時における FP の挙動を理解するために適用できる情報を導く議論であるため、本資料としてまとめることが適当と判断した。

## 1. はじめに

2011 年の福島第一原子力発電所事故後、福島地区や首都圏において広く放射性セシウムを含む微粒子が発見され、環境科学者らによりその組成や構造が報告されている[1]~[10]。これらの粒子は、タイプ A とタイプ B とに大別され、タイプ A は、比較的球形で比放射能が高く、直径約 1~10 $\mu\text{m}$  のガラス質の  $\text{SiO}_2$  ベースを母材に持っている特徴づけられており、タイプ B は比放射能が比較的 low、数百  $\mu\text{m}$  の非球形の形状をした大粒子と特徴づけられている[3]。

タイプ B は Cs-134/Cs-137 比等から 1 号機から生成したものと評価され、その不定形な形状、および分布域から爆発時に放出したと推定されている[3]。一方、タイプ A に関しては、Cs-134/Cs-137 比から 2 号機か 3 号機から生成し、その球状の形態から  $\text{SiO}_2$  が溶融する高温領域で形成したと推定されている[3]。

ここで、これらの不溶性 Cs 粒子の形成過程を推定することは、不溶性 Cs 粒子の環境への影響を評価する上で重要である。形成過程については圧力容器内過程 (In-RPV 過程)、溶融炉心コンクリート反応過程 (MCCI 過程)、フィルター火災過程などが提唱されているが、まだ明確になっていない。不溶性 Cs 粒子の形成過程を検討する上で、プラント情報と粒子内部の分析結果 (粒子表面の分析結果は、表面の付着元素やコンタミなどの情報が強調されるため、粒子の本来の情報を示していない) が重要である。

上述の 3 つの形成過程のうち、非常用ガス処理系 (SGTS) のフィルター火災による形成過程が報告されている[11]。しかしながら、SGTS フィルタートレインの現地調査の結果、損傷がないことが確認され[12]、この仮説は明確に否定された。すなわち、不溶性 Cs 粒子は、In-RPV 過程か MCCI 過程により形成されたものと考えられる。MCCI 過程で形成された場合、 $\text{SiO}_2$  の起源はコンクリートと考えられ、球状という形状を考えると融体が固化したと考えるのが妥当であり、コンクリート融体が気相へ移行する際の構成元素の変化は小さいと考えられる。したがって、MCCI 過程と仮定する場合、不溶性 Cs 粒子は Ca や Al などのコンクリート構成元素を相当量含んでいるべきと考えられる。一方、In-RPV 過程の場合、炉内にこれらの元素を含む構成物がないことから、これらの元素はほとんど含まないと考えられる。

タイプ A の不溶性 Cs 粒子の組成に関する報告値[4],[5]を表 1 に示す。い



れも、組成がほぼ等しく、約 70wt%のシリカベースに約 10wt%の亜鉛酸化物および鉄酸化物、3~10wt%のセシウム酸化物、1~3wt%程度のスズ酸化物、ルビジウム酸化物、カリウム酸化物並びに塩素を含んでいる一方、タイプ B にみられるような Ca や Al はほとんど含まれないか、ごく微量含む試料が僅かに示されている程度であり、SiO<sub>2</sub>に対する Ca や Al の量は、コンクリート中の組成に比べて明らかに低い。このことは、おそらくタイプ A とタイプ B のシリカの起源が異なっていることを示しているが、これらの起源は明確でない。すなわち、起源が明確でない Si をはじめ、Zn や K、Cl の起源を知ることは、不溶性 Cs 粒子の生成場所や条件の絞り込みに役立つと期待され、その生成メカニズム検討において重要であると考えられる。

ここでは、福島第一原子力発電所事故における不溶性 Cs 粒子のうち、タイプ A に分類される球状の不溶性 Cs 粒子の形成メカニズムに着目し、報告された粒子の組成と粒子が形成したと想定される領域に存在する元素などのプラント情報に基づく形成元素とを比較することにより、その形成場所、形成過程を評価し、事故時においてその過程で形成された粒子の量を評価した。

## 2. 現象論的形成メカニズムの考察

### 2.1. In-RPV 過程対 MCCI 過程

不溶性 Cs 粒子がガラス状シリカをベースとする粒子であることから、シリカガラス球が形成する過程を検討する。高温においてシリコンが蒸発し、シリカガラス球の形成を仮定するメカニズムとして二つの可能性がある。一つは RPV 内で形成するメカニズム (In-RPV 過程) であり、もう一つは MCCI によるもの (MCCI 過程) である。ここで、試料の捕獲時刻が明確な試料の情報は次のようにまとめられる。

- 1) つくばでの不溶性 Cs 粒子捕獲時刻が 2011 年 3 月 14 日の 21:10 から 3 月 15 日の 9:10、世田谷区で 3 月 15 日 0:00 から 16:00 であり、3 月 14 日の夜に放出されたものと評価されている[1],[10]
- 2) 2 号機における燃料溶融開始時期は 3 月 14 日夜と評価されている(添付資料 2-4、添付資料 3 参照)
- 3) 3 号機のドライウェル (D/W) の CAMS 指示値の変化から、3 号機の燃料は 3 月 14 日 4 時 10 分時点で格納容器に落下していた可能性が考えられる。

したがって、不溶性 Cs 粒子は In-RPV 過程であれば 2 号機において、MCCI 過程であれば 3 号機において生じたものと考えられる。表 2 に環境研究で見られている主な知見とそれらに対するギャップを想定メカニズム (In-RPV 過程並びに MCCI 過程) 毎にまとめた。これらの形成過程に関する仮定の妥当性を示す

ためには、それぞれの機構において、次項以降に示すような元素、化合物の存在/不在を検討する必要がある。

## 2.2. 起源が不明確な元素に関する検討

タイプ A の不溶性 Cs 粒子は、表 1 に示すように、約 70wt%-SiO<sub>2</sub> の SiO<sub>2</sub> ガラスの母材からなり、Al や Ca などの他の天然由来元素は含んでいない。コンクリートが Si の起源であると仮定すると、3 章に示すように、蒸発凝縮過程あるいは MCCI 過程における濃縮過程において、粒子から Ca などが失われる機構を説明することは困難であり、Al についても同様と推定される。一方、Si が SUS 中に添加されている Si (1wt%以下含有) 起源であると仮定すると、Si の蒸気圧が低いことから、SUS 等の融点よりも高い温度まで加熱する幾何学構成を仮定する必要があると思われる。

表 1 タイプ A の不溶性 Cs 粒子の組成

	unit: wt%						
	Yamaguchi, et al.		Kogure, et al.				
	NWC-1	CB-8	P6-6 (ave.)	G3-8 (ave.)	W-01 (ave.)	P6-6 (Center)	P6-6 (Cs-max)
SiO <sub>2</sub>	69.3	73.3	72.7	64.8	61.3	80.5	65.9
Cl	1.4	0.7	0.5	1.1	1.0	0.3	0.7
K <sub>2</sub> O	1.9	1.4	1.2	1.2	0.8	1.6	0.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.6	7.2	7.2	7.8	9.1	6.6	7.5
ZnO	11.0	11.4	7.9	12.0	12.0	6.7	9.0
Rb <sub>2</sub> O	1.3	1.2	1.4	1.4	1.2	1.4	1.0
SnO <sub>2</sub>	1.4	1.5	2.0	3.3	3.0	1.3	2.8
Cs <sub>2</sub> O	3.4	3.3	7.2	8.5	11.7	1.6	12.4

(酸素を除く元素の合計を100at%に規格化)

	Yamaguchi, et al.		Kogure, et al.				
	NWC-1	CB-8	P6-6 (ave.)	G3-8 (ave.)	W-01 (ave.)	P6-6 (Center)	P6-6 (Cs-max)
Si	75.7	78.9	79.8	73.0	70.7	84.7	75.5
Cl	2.6	1.3	0.9	2.1	2.0	0.5	1.4
K	2.6	1.9	1.7	1.7	1.2	2.1	1.0
Fe	7.1	5.8	5.9	6.6	7.9	5.2	6.5
Zn	8.9	9.1	6.4	10.0	10.2	5.2	7.6
Rb	0.9	0.8	1.0	1.0	0.9	0.9	0.7
Sn	0.6	0.6	0.9	1.5	1.4	0.5	1.3
Cs	1.6	1.5	3.4	4.1	5.8	0.7	6.1

亜鉛に関しては、1Fでは、冷却水に亜鉛は注入されておらず、また燃料や炉心構成材料には亜鉛を含んだ合金は使われていない。したがって、In-RPV過程において通常運転時の亜鉛源のみから亜鉛の存在を説明することは困難である。一方、亜鉛コートを施した炭素鋼はPCVのペデスタル内のグレーチングに用いられている。これがMCCI過程により生じた場合の根拠となりうるものと考えられる。

さらに、タイプAの粒子がKおよびClを含有することも不可解である。これらの元素は通常、原子炉材料設計において存在しない。これらは海水注入による可能性も否定できないが、NaやMgが含まれないことから、海水注入の影響は小さいものと考えられる。

表 2 想定メカニズムと組成・組織に関する不可解

環境研究で得られた 主要な知見		想定メカニズム（材料化学に関する不明点）	
		高温気相反応 (2号機RPV)	溶融燃料- コンクリート反応 (3号機MCCI)
粒子の観測状況		首都圏での捕獲時刻(つくばにおいて3/14 21:10-3/15 9:10)は2号機3/14夜の放出事象と対応	3号機オペフロダストフィルター調査でCs含有粒子を確認(不溶性Cs粒子かどうかは未確認)
組成 および 組織 の特徴	主成分はSiO <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ~70wt%)	•SiO <sub>2</sub> の起源は鋼材添加元素? •鋼材融点では低蒸気圧	•SiO <sub>2</sub> の起源はコンクリート? •Al, Ca排除の説明性
	高濃度Zn含有 (ZnO~10wt%)	•冷却水へのZn注入せず •亜鉛塗料の可能性	•グレーチング溶融亜鉛メッキの可能性
	Fe含有、Cr不在 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~10wt%)	•腐食生成物(クラッド)の可能性	•グレーチング母材(炭素鋼)の可能性
	FP成分の含有率 (Cs/Rb>Ba/Mo)	•FP構成の説明性	•同左
	特異成分含有 (K, Cl)	•海水成分由来ならNaは?	•同左
	Bの不在?	•B <sub>4</sub> C制御材挙動の説明性	•同左
	多成分球形ガラス	•RPV高温下での蒸発凝固	•MCCIによる高温下での蒸発凝固
	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 相分離	•相分離抑制;急冷却? •急冷却のタイミングはS/C移行時等	•ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ナノ結晶の成因は?

### 2.3. フランクリナイト組成の形成

Zn、Fe が観察されているタイプ A の不溶性 Cs 粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察において、完全なガラス構造を示す報告[4]と、粒子内にフランクリナイト ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) 分離相の存在を示す報告[6]がある。これらの二つの異なる TEM 観察結果について、形成過程は単一で、僅かな温度や冷却速度の違いにより生じたものと考えている。また、完全なガラス構造の粒子を  $900^\circ\text{C}$  で加熱したところ、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  分離相が出現したという報告[13]や TEM 観察における電子線による損傷により  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  分離相が出現したという報告[8]があることから、観察時の試料温度上昇により試料内に  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  分離相が出現した可能性も考えられる。

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の分離挙動を確認するために、タイプ A の不溶性 Cs 粒子と同じ組成となるように調製した試料を Pt りつぼに入れて加熱、熔融し、りつぼごと水冷により急冷した試料を TEM により観察した結果が報告されている [14],[15]。これによると、冷却し難い試料中央部では、図 1 に示すように、ガラス質母材中に直径 10-50

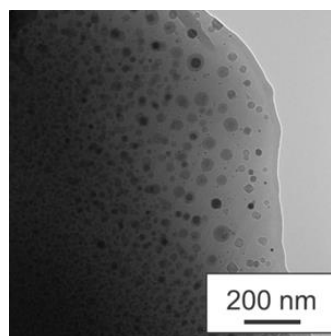


図 1 不溶性 Cs 粒子模擬試料中のフランクリナイト析出試験結果[15]

nm サイズの  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  のナノ析出物が観測された。Zn や Fe が存在する状態で完全なガラス相を形成するには、主蒸気逃がし安全弁 (SRV) が開いたタイミングに RPV からサプレッションチャンバー (S/C) に高圧ガスが放出されるような、高温からの急冷が必要である。

### 2.4. 無機亜鉛含有塗料

上述のように、全体がガラス構造の粒子は高温領域を持つ RPV 内で形成され、SRV が開くことにより急激に冷却されたと考えられる一方、亜鉛を使用した材料は RPV 内には存在せず、また冷却水にも亜鉛は含まれていない。そこで、RPV につながる系統のどこかに亜鉛を含む材料が存在するか調査した結果、建設記録に無機亜鉛を多く含む塗料が、福島第一の 1 号機から 3 号機のサプレッションチャンバー (S/C) 内壁に塗布されていることを見出した。建設記録に基づいて調製された表 3 に示す亜鉛含有塗料コーティング試料を用いた  $140^\circ\text{C}$  における 30 時間の溶出試験結果[16]によると、約 5~6wt% の Zn、8~12wt% の Si が、15~25wt% の K が、92~93wt% の Cl が溶出することが示されている。したがって、原子炉隔離時冷却系 (RCIC) の水源を復水貯蔵タンク (CST) から S/C に切り替えた 2 号機では (他号機と異なり)、RCIC 稼働中に RPV 内の沸騰表面

に上記元素が沈着したものと推定した。この機構を仮定すると、タイプ A の不溶性 Cs 粒子構成元素の Si、Zn、K および Cl の存在を説明することができる。

表 3 S/C 内面の亜鉛含有模擬塗膜の組成と溶出率

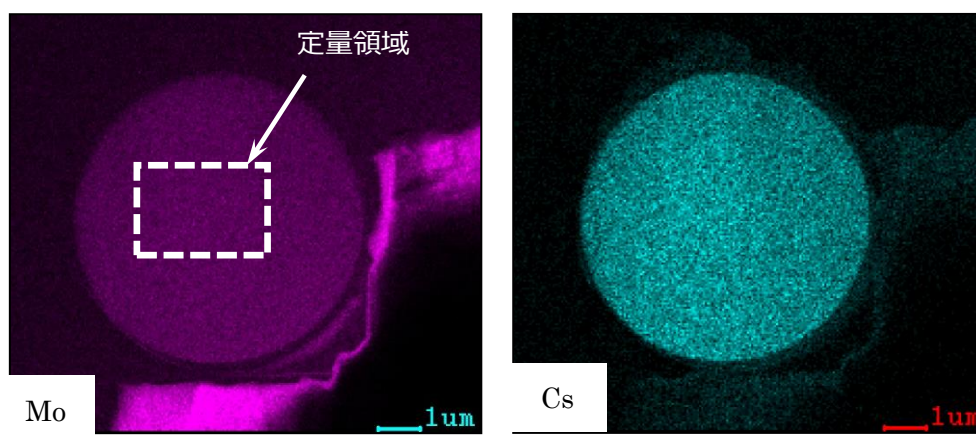
		Sample No.	Zn	Si	K	Mg	Ti	Al	Cl
塗料組成 [15, 17] (wt%)	実験前	1	79	4.3	0.13	0.03	0.06	1.4	0.17
		2	78	4.0	0.16	0.03	0.07	1.6	0.13
	実験後	1	74	3.8	0.11	0.01	0.05	1.4	0.012
		2	74	3.7	0.12	0.01	0.05	1.4	0.010
溶出率(%)		1	6	12	15	67	17	0	93
		2	5	8	25	67	29	13	92
		ave.	6	10	20	67	23	6	93

### 3. セシウム化学の検討

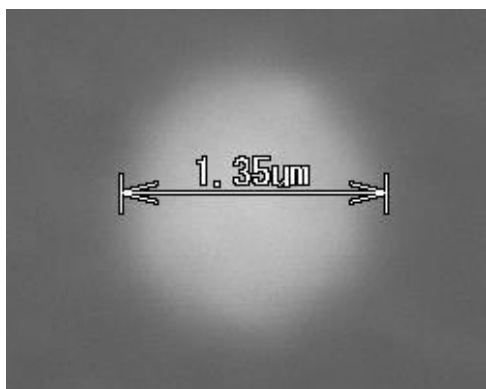
FP は一般に蒸発特性により 4 つのグループに分類される[17],[18]。第一グループは、Xe、Kr、Cs、I、Te、Sb、Ag、Cd および Rb のような揮発性 FP であり、第二グループは Ba、Mo、Tc、Rh および Pd などのような難揮発性 FP、第三グループは Ru、Ce、Sr、Y、Eu、Nb および La などのような低揮発性 FP、第四グループは Zr、Nd および Pr のような不揮発性 FP である。この蒸発挙動の違いにより、粒子形成時の RPV 内の蒸気相組成が Cs>>Ba であったと思われる。他方、タイプ A の不溶性 Cs 粒子は Cs と Rb を含んでいるが、Ba の含有はほとんどないか TEM/EDS の検出限界以下であり、タイプ A の不溶性 Cs 粒子内の FP 組成も Cs>>Ba である。このように、タイプ A の不溶性 Cs 粒子内の組成と RPV 内の蒸気相組成とが整合している。また、酸化物燃料からの Cs の放出は約 1500°C から顕著となり[18],[19]、Ba の放出は 2300°C 程度の温度が必要となる[18]。このように、タイプ A の不溶性 Cs 粒子は、2 号機の RPV 内において、燃料温度約 1500~2300°C の範囲で形成したと考えられる。この温度領域ではセシウムシリケートよりも熱力学的に安定なセシウムモリブデートを形成することにより不溶性 Cs 粒子の形成を抑制する Mo の放出も少ない。

Mo の存在が不溶性 Cs 粒子の形成を抑制することは、実験的にも確認されている。SiO<sub>2</sub> を母材とする不溶性 Cs 粒子形成メカニズム把握のための模擬試験法[14]を用いて、Mo 蒸発源を加えた試験を行った結果、図 2(a)に示すように Si をわずかにしか含まない Mo-Cs-O 粒子が形成された[14]。Mo が金属状態である雰囲気下で 1500~2300°C の温度範囲では、Cs は酸化物燃料から放出されるが Mo の蒸気圧は低く、Cs-Si-O が形成され、さらに温度が上昇し、Mo 蒸気圧

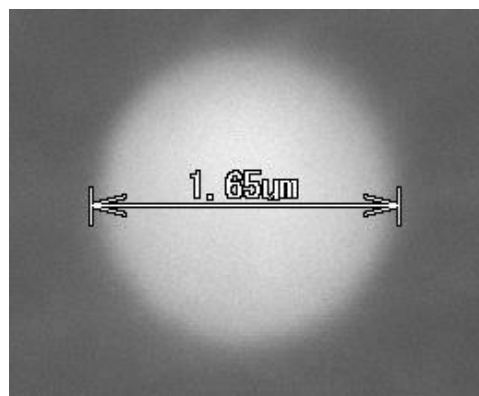
が高くなると Cs-Si-O の形成が抑制される、あるいは Cs-Si-O から Cs-Mo-O に変化するものと考えられる。また、Cs-Si-O 発生源に無機亜鉛含有塗膜やコンクリートの影響を想定して蒸発源に Zn や Ca を加えた実験を行った結果、図 2(b) および(c)に示すように、Cs-Si-O 粒子中に Zn、および Ca が含まれることが示されている[14]。すなわち、首都圏で観測されたタイプ A の不溶性 Cs 粒子中に Ca が観察されていないことから、この粒子の発生機構として発生源に Ca を含有する MCCI 過程の可能性は低いと判断される。



(a) Mo and Cs distribution on cross section of generated Mo-Cs-O particle with TEM  
(Mo:46%, Cs:53%, Si:1%)



(b) SEM image of Zn containing Cs particle  
(Si:56%, Cs:17%, Zn:22%)



(c) SEM image of Ca containing Cs particle  
(Si:69%, Cs:29%, Ca:1%)

(単位 : at%-金属元素)

図 2 不溶性 Cs 粒子形成に及ぼす Mo、Zn および Ca の影響[15]

この他、事故時に炉内に存在する重要な元素として、Cs-Si-O や Cs-Mo-O よりも熱力学的に安定な Cs-B-O を形成する[20] B が挙げられる。B の挙動に関

しては、通常二つの過程がある。一つは制御棒における  $B_4C$ -SUS 反応による溶解過程であり [21]、一つは制御棒溶解後の  $B_4C$ -水蒸気反応により形成した  $HBO_2$  としての蒸発である。燃料溶解初期の還元雰囲気においては、 $B_4C$ -SUS 反応が支配的であると考えられ、B は  $Cs$ - $Si$ - $O$  の形成には関与しないと考えられる。一方、水蒸気雰囲気が強くなり、 $B_4C$ -水蒸気反応による蒸発が支配的な場合は  $Cs$ - $B$ - $O$  が形成し、 $Cs$ - $Si$ - $O$  の形成が抑制される。

これらのことから、首都圏で観測されたタイプ A の不溶性 Cs 粒子は、2号機における燃料溶解初期に In-RPV 過程により形成した可能性が高いと判断される。

#### 4. 2号機における材料挙動の推定

上述のように、首都圏で観測されたタイプ A の不溶性 Cs 粒子が 2号機の RPV 内で形成した可能性が高いと考えられる。そこで、2号機における材料挙動の経緯を以下にまとめる。

通常運転時には、Cs のほとんどは、燃料結晶粒内に保持され、一部結晶粒界に析出する。鉄 CRUD は、炭素鋼配管の腐食、並びに腐食生成物の冷却水流による RPV への移行、被覆管沸騰表面での析出により生じる。

2011年3月11日14:46の震災の後、RCICは稼働しており、冷却水の供給源として CST が当初使われていたが、2号機のみ CST から S/C へ切り替えている。また、2号機の RCIC 稼働中、S/C 水温が約  $140^{\circ}C$  に上昇したと推定される。これにより、S/C 内壁に塗布された無機 Zn 含有塗膜から Si、Zn、K、および Cl のような元素が S/C 水中に溶出し、冷却水とともに RPV に移行し、被覆管沸騰表面に沈着したものである。

RCIC は 3月14日の9時ごろ停止し、RPV 圧が上昇し始めた。その後、RPV の強制減圧が 3月14日の18時に行われ、炉心過熱が開始した。図 3 は 2号機強制減圧後の圧力測定データを示す。図中、(1)で SRV 強制開 (18:02)、(4)で注水再開 (19:54)、(5)で SRV 閉鎖 (20:15 頃)、(6)で炉内蒸気、水素発生 (20:15 ~ 21:20 頃)、(7)で SRV 強制開 (21:20 頃) と評価されている。このうち、RPV 圧と PCV 圧が上昇している 20:00 ~ 21:20 の間 ((4) ~ (7)) はタイプ A の不溶性 Cs 粒子の形成時期と考えられ、次のような現象が生じたものと推定される。

- ・ 燃料棒内圧や材料間反応による被覆管の破れ (Cs、Rb などの FP の放出経路の形成)
- ・ 被覆管からの鉄 CRUD の蒸発 (Fe 源の気相への移行)
- ・ 被覆管表面に沈着した塗膜成分の被覆管からの蒸発 (Si、Zn、K 及び Cl 源の気相への移行)
- ・ 被覆管成分の蒸発 (Sn 源の気相への移行)

- ・ 揮発性 FP の放出 (Cs および Rb 源の気相への移行)
- ・ 多元系蒸気相の反応、凝縮、SiO<sub>2</sub> ガラスを母材とする Cs 含有液相緻密化 (完全ガラス微細粒子の形成)
- ・ 3月14日 21:20 頃の SRV 開における大量の水蒸気と非凝縮ガスを伴った微細粒子の S/C への放出 (RPV 内の高温ガス相から S/C 内の低温水相への数秒間での移動による微細粒子の急冷)

球状の SiO<sub>2</sub> を母相に持ち、Zn 及び Fe を含むにも拘らず ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 析出物がなく、K や Cl を含有し、Ca を含有しないタイプ A の不溶性 Cs 粒子は、上述の過程で形成されたと推定される。

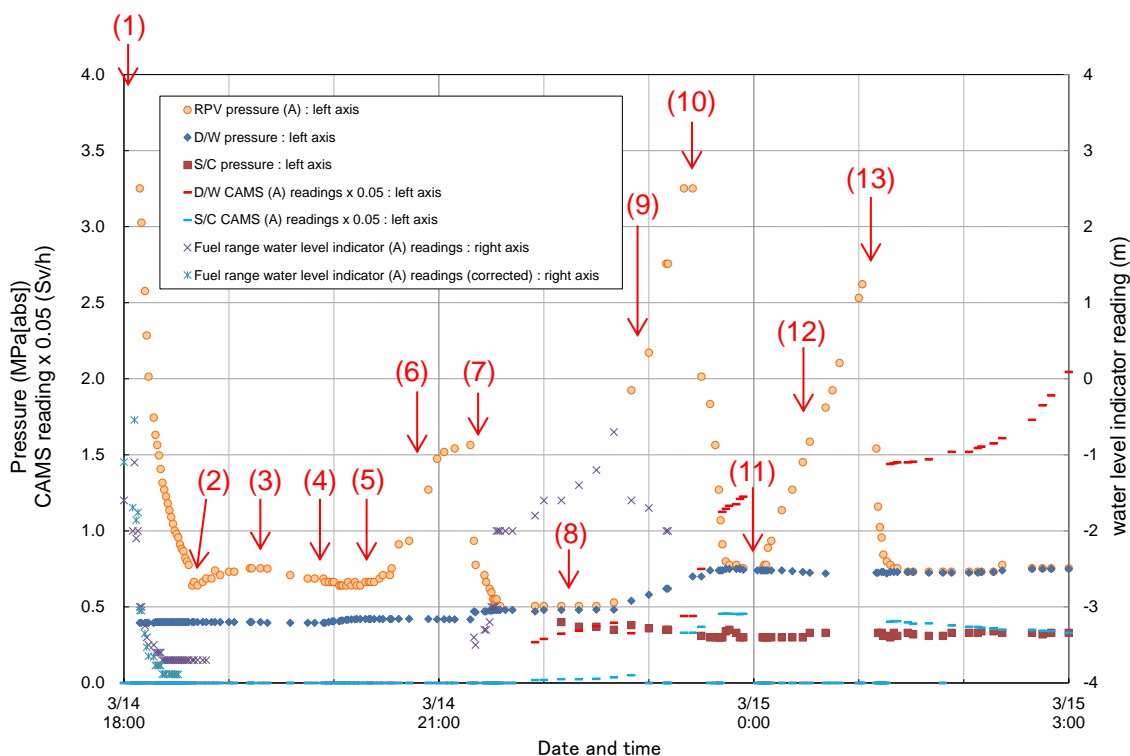


図 3 2号機強制減圧後の炉内圧力等測定データ

## 5. 考察

上述のように、タイプ A の不溶性 Cs 粒子の形成過程として In-RPV 過程を仮定すると、その粒子を構成する Si、Zn、K および Cl の材料起源が説明できるだけでなく、生成場所と時期を特定できる一方、MCCI 過程を仮定すると、コンクリート構成材料の一部である Ca や Al、海水成分の Na など、他の天然鉱物元素が適切な割合で存在しない理由が説明できない。ただし、不溶性 Cs 粒子中に Na の存在が見られたとの報告があり [22]、その影響について次のように評価



した。表 4 に、タイプ A の不溶性 Cs 粒子中の Cl に対する各元素割合[4],[5]を示す。タイプ A 中の K/Cl 比は約 1~4 であるのに対し、海水中の K/Cl 比は二けた以上低い。このことから、海水が当該の不溶性 Cs 粒子組成に与える影響は小さいと考えられる。

表 4 タイプ A の不溶性 Cs 粒子中の Cl に対する各元素割合  
Yamaguchi ら[4]、および Kogure ら[5]の文献から算出

Atomic ratio to Cl (-)

	Yamaguchi, et al. [4]		Kogure, et al. [5]					Sea water
	NWC-1	CB-8	P6-6 (ave.)	G3-8 (ave.)	W-01 (ave.)	P6-6 (Center)	P6-6 (Cs-max)	
Si/Cl	29.2	61.8	85.8	34.8	36.2	158.3	55.5	
K/Cl	1.0	1.5	1.8	0.8	0.6	4.0	0.8	0.019
Fe/Cl	2.7	4.6	6.4	3.1	4.0	9.8	4.8	
Zn/Cl	3.4	7.1	6.9	4.8	5.2	9.7	5.6	
Rb/Cl	0.4	0.7	1.1	0.5	0.5	1.8	0.5	
Sn/Cl	0.2	0.5	0.9	0.7	0.7	1.0	0.9	
Cs/Cl	0.6	1.2	3.6	1.9	2.9	1.3	4.5	

この仮定に基づき、タイプ A の不溶性 Cs 粒子の生成量を供給可能な K 量を用いて次のように評価することができる。評価結果を表 5 に示す。

2号機の S/C の内壁に塗布された無機亜鉛含有塗料の全量は約 2600 kg であった。この中に含まれる K は約 0.12 wt% であるので、3.12kg-K あるいは 3.76kg-K<sub>2</sub>O である。実験室での溶出試験結果から、約 20% の K が溶出することから 0.752kg-K<sub>2</sub>O が 3000m<sup>3</sup> の S/C 水中に溶出する。もし、500m<sup>3</sup> の水が RPV 内で RCIC 稼働中に蒸発したとすると、0.125kg-K<sub>2</sub>O が沸騰表面上に析出する。タイプ A の不溶性 Cs 粒子内の K<sub>2</sub>O の存在割合は 1wt% であることから、12.5kg の粒子がこの K<sub>2</sub>O 析出物から形成しうると評価された。タイプ A の粒子に含まれる Cs 量は高々 10 wt% であることからタイプ A として放出された Cs 量は 1 kg オーダーと評価される。これは、事故時に炉心内に存在した Cs 量の約 200 kg に比べてはるかに少ない量である。ここで、12.5kg のタイプ A の不溶性 Cs 粒子を形成するために必要な SiO<sub>2</sub> 量は、表 1 に示すように粒子重量の約 70wt% であることから、約 8.8kg であり、Si 量としては約 4kg である。一方、不溶性 Cs 粒子を形成する Si が S/C 内面に塗布された無機 Zn 含有塗膜から RPV 内に供給されたとすると、塗膜中に含まれる Si 量 (4~4.3wt%) と水中への Si 浸出量 (0.08~0.12) 等を用いて、供給可能な Si として約 2kg と評価される。この値は、12.5kg の不溶性 Cs 粒子を形成するのに必要な Si 量に比べて少ない。残りの Si については、鋼材からの供給が示唆される。

表 5 供給可能な K 量と不溶性 Cs 粒子生成量評価結果

Item	Evaluated value
coated area	8,566 m <sup>2</sup>
flat part fraction of coating film	0.8 m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>
coating film thickness	100 μm
theoretical density of coating film	3.8 g/cm <sup>3</sup>
total amount of coating film	2,600 kg
content of K in coating film	0.12 wt%
K in coating film	3.12 kg
K <sub>2</sub> O in coating film	3.76 kg
dissolved fraction of K into H <sub>2</sub> O at 140 °C	20 wt%-K
dissolved K <sub>2</sub> O into S/C water	0.752 kg
water supplied into RPV	3,000 m <sup>3</sup>
evaporated water	500 m <sup>3</sup>
K <sub>2</sub> O into RPV	0.125 kg
K <sub>2</sub> O content in a particle	1 %
weight of Cs particles	12.5 kg

## 6. まとめ

福島第一原子力発電所事故により環境中に放出され、福島内並びに首都圏において広く観測されたタイプ A の不溶性 Cs 粒子について元素の起源および形成メカニズムを現象論的に議論した。タイプ A の不溶性 Cs 粒子は、高温からの急冷が必要となるガラス構造を全体的に持っており、Ca などコンクリート成分を含んでいないことから RPV 内で形成したものと考えられる。また、その組成には Si、Zn、K および Cl のような S/C 内面に塗布された塗料に含まれる元素が存在しており、高温となった S/C 水が RPV 内に導入された 2 号機の RPV 内で生成したと考えられる。

この粒子は、燃料温度が 1500°C から 2300°C の範囲において FP 組成が Cs>>Ba の条件下で生成したものと推定される。2 号機の RPV 圧力測定データとの関係から、この粒子の形成過程として、S/C に高温粒子が突入するような急冷を経験しているものと評価され、2011 年 3 月 14 日の 21:00 頃に生成し、同日 21:20 頃に SRV が開いたタイミングで S/C に放出され、急冷されたという過程が一つの有力な候補と考えられる。供給源となったと考えられる塗料の K 量から、約 10 kg オーダーの粒子、あるいは 1 kg-Cs<sub>2</sub>O が生成したと評価された。これは、全 Cs 量である約 200 kg に比べて非常に少ない量である。

## 謝辞

Cs 含有粒子の化学および、福島第一発電所事故における高温下での燃料、核分裂生成物および炉心材料の熱化学挙、並びに動事故進展評価に関する貴重な議論をいただいた佐藤幸彦氏、宇根勝己氏、逢坂正彦氏、小林能直氏、曳田史朗氏、野崎謙一郎氏に感謝する。

本研究は、経済産業省「平成 27 年度補正予算廃炉・汚染水対策事業費補助金(総合的な炉内状況把握の高度化)」の研究の一部を含む。

## 参考文献

- [1] K. Adachi, M. Kajino, Y. Zaizen and Y. Igarashi, Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident, *Scientific Reports*, 2013; 3:2554: 1 - 5 ; DOI: 10.1038/srep02554.
- [2] Y. Abe, Y. Iizawa, Y. Terada, et al., Detection of Uranium and Chemical State Analysis of Individual Radioactive Microparticles Emitted from the Fukushima Nuclear Accident Using Multiple Synchrotron Radiation X-ray Analyses, *Analytical Chemistry*, 86(17) (2014) 8521 - 8525 ; dx.doi.org/10.1021/ac501998d.
- [3] Y. Satou, K. Sueki, K. Sasa, et al., Analysis of two forms of radioactive particles emitted during the early stages of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station accident, *Geochemistry Journal*, 52 (2018) 137 - 143 ; DOI:10.2343/geochemj.2.0514.
- [4] N. Yamaguchi, M. Mitome, et al., Internal structure of cesiumbearing radioactive microparticles released from Fukushima nuclear power plant, *Scientific Reports*, 6:20548 (2016) 1 - 6 ; DOI: 10.1038/srep20548.
- [5] T. Kogure, N. Yamaguchi, H. Segawa, et al., Constituent elements and their distribution in the radioactive Cs-bearing silicate glass microparticles released from Fukushima nuclear plant, *Microscopy*, 2016, 1 - 9 ; DOI: 10.1093/jmicro/dfw030.
- [6] G. Furuki, J. Imoto, A. Ochiai, et al., Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, *Scientific Reports*, 7:42731 (2017) 1 - 10 ; DOI: 10.1038/srep42731.
- [7] Y. Takahashi, H. Qin, C.M. Yeager and Q. Fan, Fukushima Review II on Migration of radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, *Geochemical Journal*, 52 (2018) 81 - 83 ;

DOI:10.2343/geochemj.2.0525.

- [8] T. Okumura, N. Yamaguchi, T. Dohi, et al., Inner structure and inclusions in radiocesium-bearing microparticles emitted in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, *Microscopy*, 68(3) (2019) 234 - 242 ; DOI: 10.1093/jmicro/dfz004.
- [9] K. Adachi, Shapes and Compositions of Insoluble Radioactive Particles from the Nuclear Accident, *Eurozoru Kenkyu*, 32(4) (2017) 255 - 260 (in Japanese) ; DOI: 10.1093/jmicro/dfz004.
- [10] S. Utsunomiya, G. Furuki, A. Ochiai, et al., Caesium fallout in Tokyo on 15th March, 2011 is dominated by highly radioactive, caesium-rich microparticles, arXiv: 1906.00212 (2019)
- [11] A. Hidaka, Formation mechanisms of insoluble Cs particles observed in Kanto district four days after Fukushima Daiichi NPP accident, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 56(9-10) (2019) 831 - 841 ; DOI: 10.1080/00223131.2019.1583611.
- [12] Nuclear Regulation Authority, Progress of SGTS room inspection of units 1 to 4, 27 November, 2020, (in Japanese).  
<https://www.nsr.go.jp/data/000334477>.
- [13] T. Okumura, N. Yamaguchi, T. Dohi, et al., Loss of radioactivity in radiocesium-bearing microparticles emitted from the Fukushima Daiichi nuclear power plant by heating, *Scientific Reports*, 10:1038 (2018) 1 - 8 ; DOI:10.1038/s41598-018-28087-5.
- [14] IRID and IAE, Upgrading for Identifying Conditions Inside the Reactor, June, 2018 (from IRID home page, in Japanese):  
[https://irid.or.jp/\\_pdf/20170000\\_01.pdf](https://irid.or.jp/_pdf/20170000_01.pdf)
- [15] Y. Ohishi, F. Nakamori, H. Muta et al., Investigation of in-reactor cesium chemical behavior in TEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident (6) Simulation study on microstructure of Cs-bearing particle, 2018 Annual meeting of AESJ., Osaka (2018), 2M16 (in Japanese).
- [16] F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta et al., Investigation of in-reactor cesium chemical behavior in TEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident (7) Leaching behavior of Zn, Si and other elements from inorganic Zn-rich paint, 2018 Annual meeting of AESJ., Osaka (2018), 2M17 (in Japanese).
- [17] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, J.

- Nucl. Mater, 131(2-3) (1985) 221 - 246 ;  
doi.org/10.1016/0022-3115(85)90460-X.
- [18] Y. Pontillon and G. Ducros, Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions: the VERCORS experimental programme - Part 2: release and transport of fission gases and volatile fission products, Nucl. Eng. Des., 240 (2010) 1853 - 1866 ;  
doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.06.024. C.R. Martial, J. Sercombe and Y. Pontillon, TopFuel 2018 A0139.
- [19] K. Une and S Kashibe, Fission Gas Release during Post Irradiation Annealing of BWR Fuels, J. Nucl. Sci. Technol., 27(11) (1990) 1002 - 1016 ; DOI: 10.1080/18811248.1990.9731285.
- [20] JAEA, FY2016 Report on the Results of the Project commissioned by Nuclear Regulation Authority, Advanced source term evaluation technology during sever accidents, 2017 (from NRA home page, in Japanese): <https://www.nsr.go.jp/data/000210758.pdf>
- [21] M. Steinbrück, B<sub>4</sub>C Control Rod Behavior during Severe Accident Sequences, International Conference, Nuclear Energy for Central Europe 2003, Portorož, Slovenia, September 8 - 11, 2003.
- [22] T. Okumura et al., Reactor environment during the Fukushima nuclear accident inferred from radiocaesium-bearing microparticles, Scientific Reports (2020) 10:1352: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58464-y>.