



2012年10月15日

第六回溶融事故における核燃料関連の
課題検討ワーキンググループ

模擬デブリを用いた溶融燃料 の物性の研究

日本原子力研究開発機構
(核サ研福島特別Tm)

目次

1. はじめに
2. B_4C の特性と高温挙動(文献より)
3. ジルカロイの酸化挙動
4. UO_2 及びMOXデブリの特性
 - 融点, 冷却時の収縮・膨張、O/Mと相状態、
熱伝導率、結晶構造と密度
5. まとめ
6. 今後の展開



1. はじめに

- ◆ 事故進展挙動の評価のためのコード開発や、熔融燃料の取出・処理技術、計量管理技術の開発などを進めている。
- ◆ ヨーロッパを中心として熔融燃料の熱力学データベースの開発が国際協力の下で行われている。
- ◆ これらの技術開発に必要なとする基礎データは、PWR燃料組成を中心とした限られた範囲しかない。

制御棒、燃料の熔融挙動の評価及び、熔融燃料の状態図評価、温度解析などに必要とする基礎データを取得することを目的とする。

- ① 制御棒の熔融・高温挙動
- ② ジルカロイ(被覆管、チャンネルボックス)の熔融挙動
- ③ 燃料の熔融挙動
- ④ 熔融燃料(燃料デブリ)の基礎特性
(Pu, Gd, FP, B, O/Mの影響)

1. はじめに

軽水炉の炉心溶融事故; 炉内雰囲気の評価

・スリーマイル島(TMI)原子力発電所事故では、取り出したデブリ中に観察された相から、炉内の雰囲気解析されている。

Sn, Ni : 金属

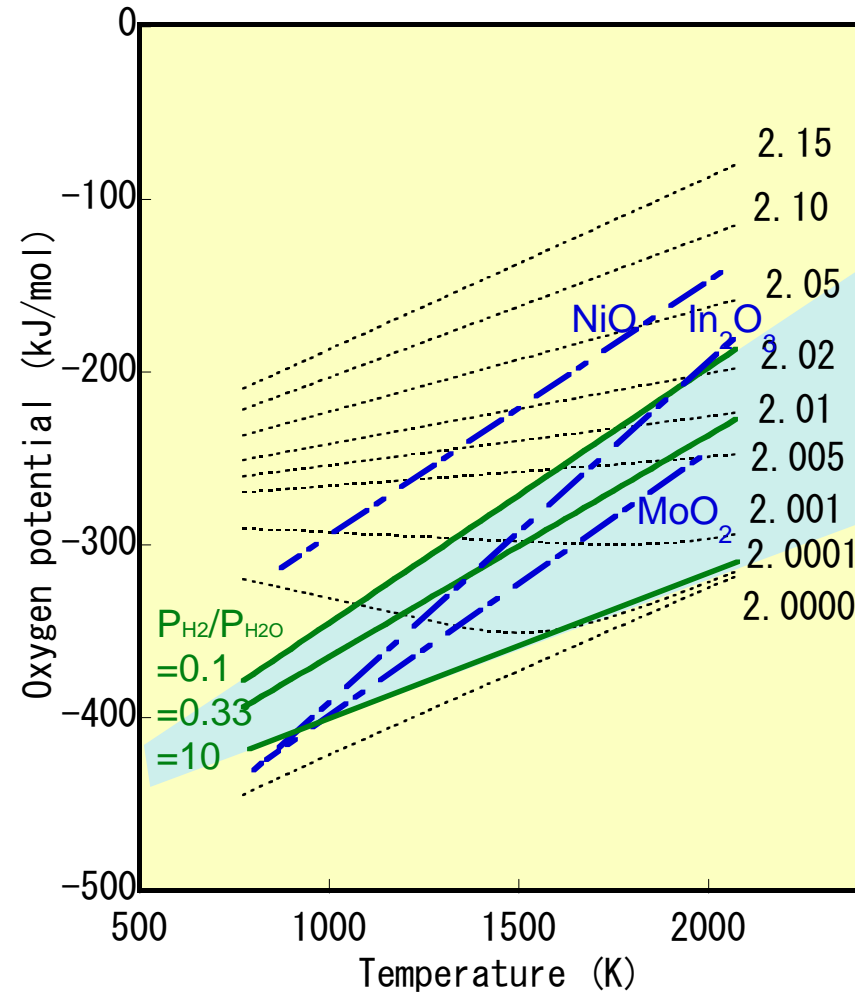
Mo, In : 金属/酸化物

Fe, Cr : 金属/酸化物



$P_{H_2}/P_{H_2O} = 0.1 \sim 10$

UO₂ではO/U: ~2.05となる雰囲気



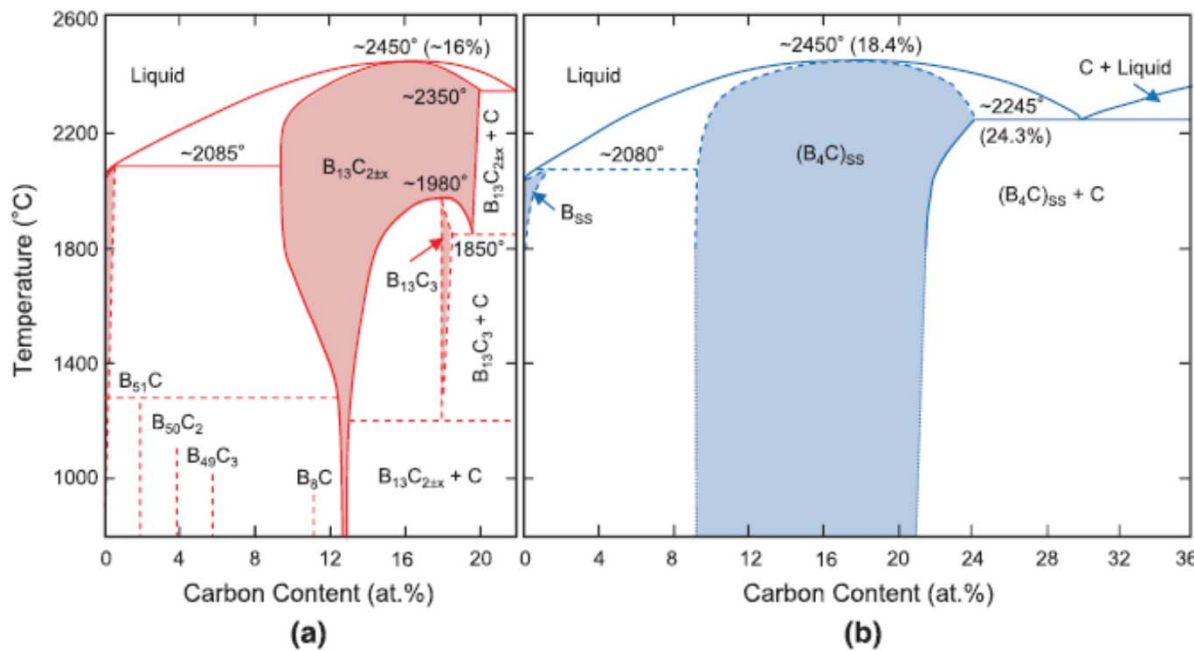
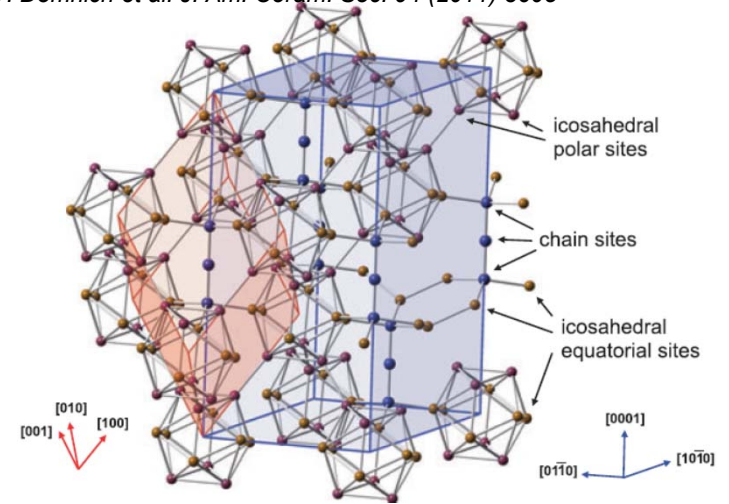
The crystal structures of boron carbide

H. K. Clark and J. L. Hoard *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1943) 2115

V. Dornich et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3605

- ◆ Rhombohedral lattice constants : $a = 5.19 \text{ \AA}$, $\alpha = 66^\circ 18'$
- ◆ space group : $D_{3d}^5 - R3m$
- ◆ three stoichiometric B_4C molecules within the unit cell

- ◇ melting point : 2450°C
- ◇ boiling point : 3500°C



菱面体構造を有し、
2450°Cまで安定

2. B_4C の特性と高温挙動 ステンレスとの共晶

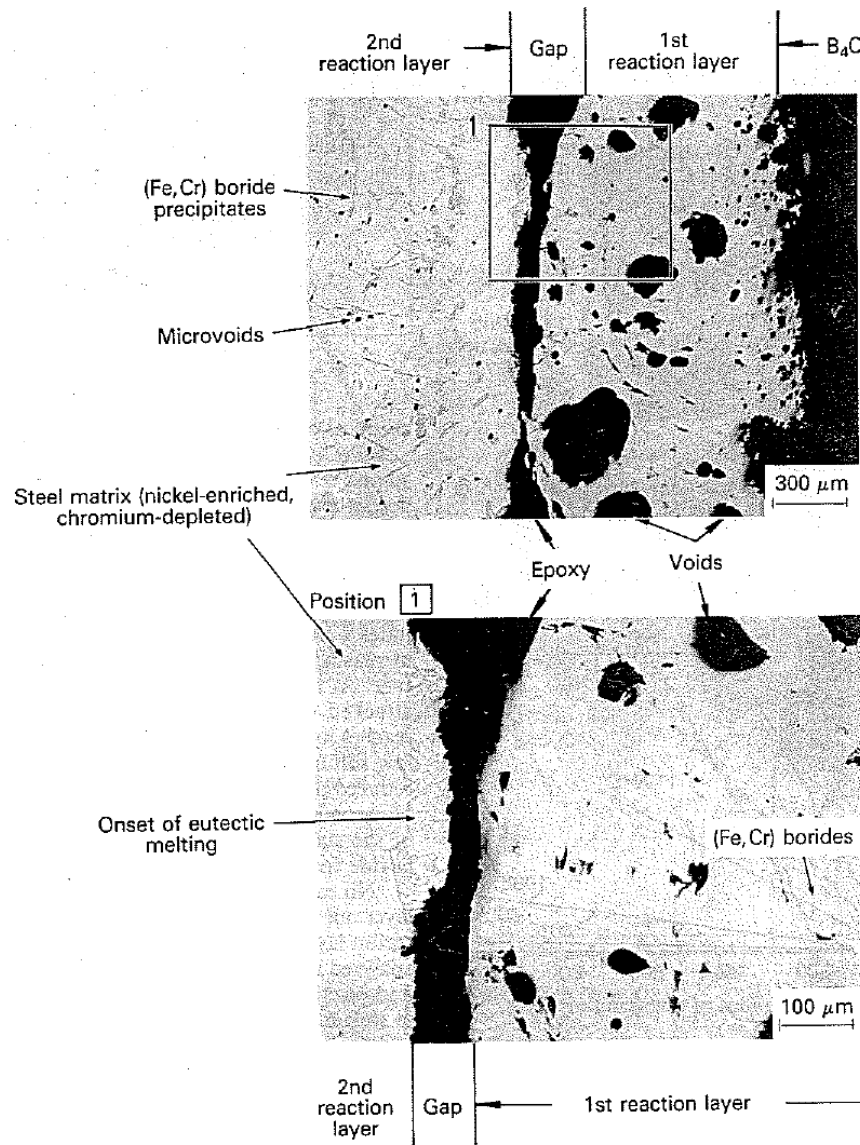
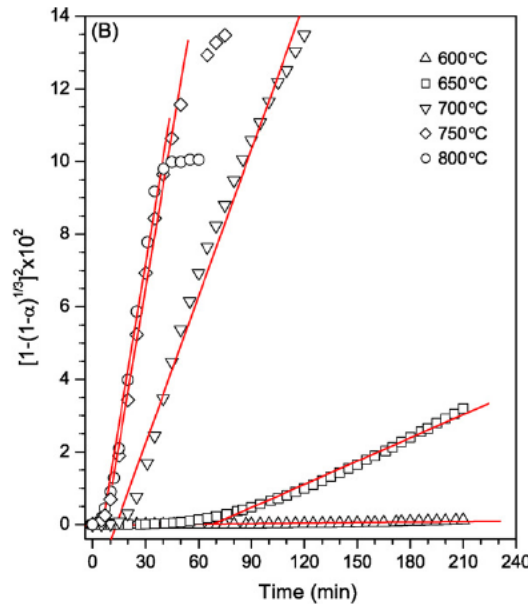
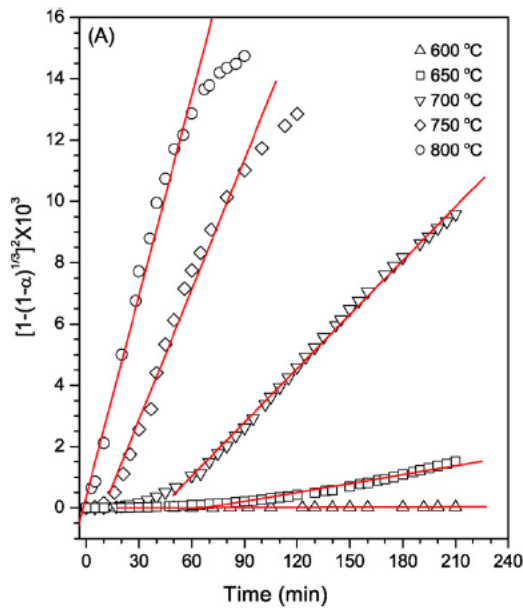


Fig. 3. B_4C /stainless steel reaction layers after 25 h at 1200°C.

- SUSの融点：約1500°C
- 約1200°Cにおいて、界面で共晶反応
- (Fe,Cr)ほう化物の析出

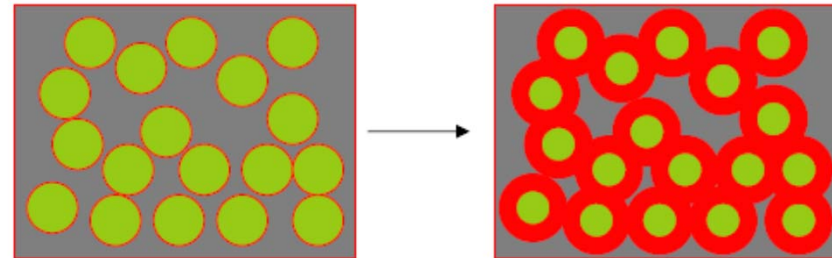
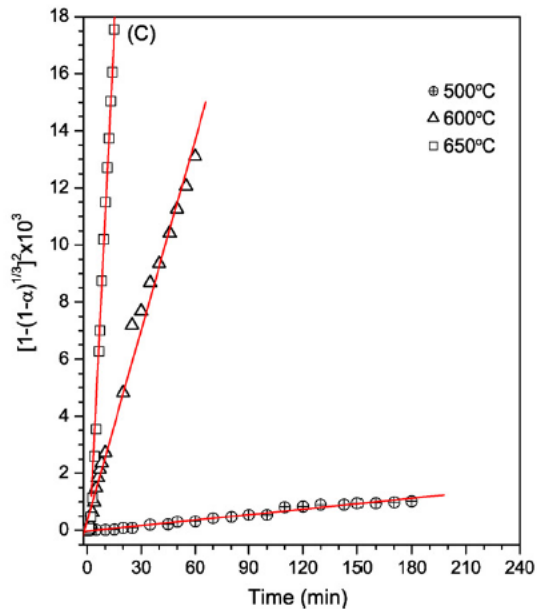
2. B_4C の特性と高温挙動 酸化



大気中における B_4C 粉末の酸化は、Jander's equationに従う

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt$$

同じ径を有する粒子が媒質中に存在する。粒子表面の反応生成物厚さが放物線則に従い成長すると仮定。



B_4C の大気中での酸化特性は $\sim 800^\circ C$ まで測定。 B_2O_3 を生成

Oxidation of boron carbide at high temperatures

M. Steinbrück, J. Nucl. Mater. 336 (2005) 185

※試料はpellet

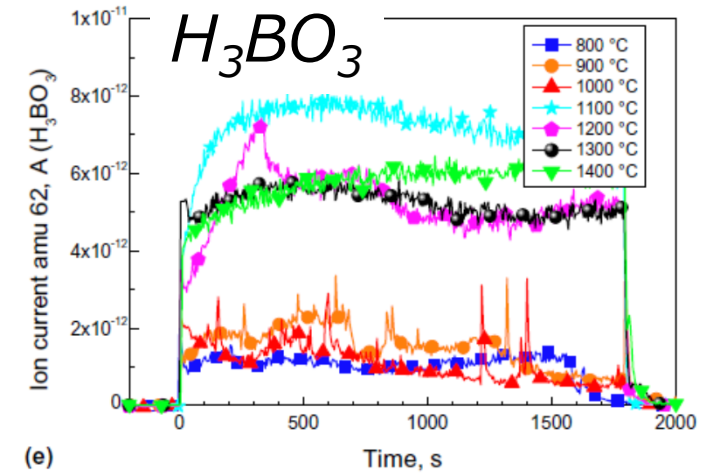
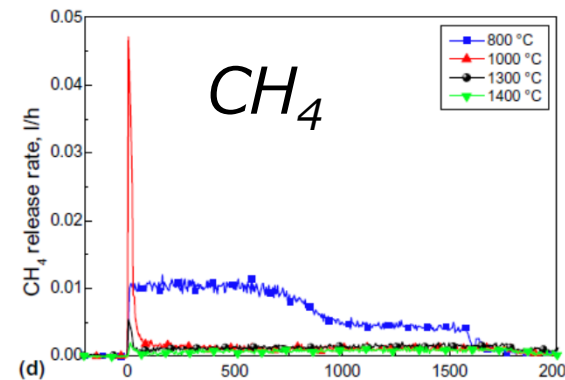
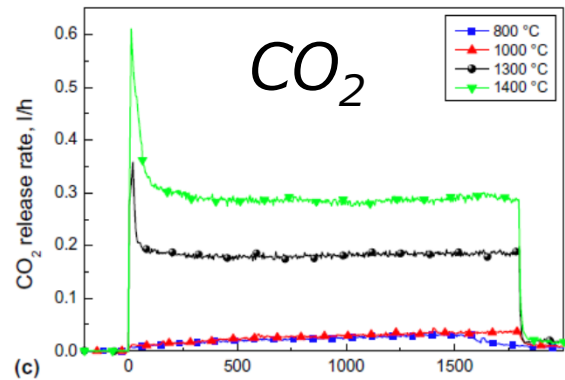
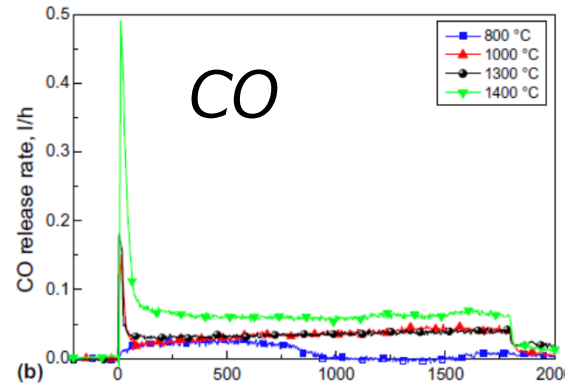
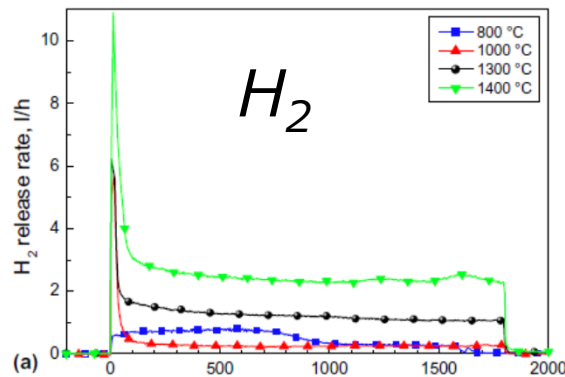
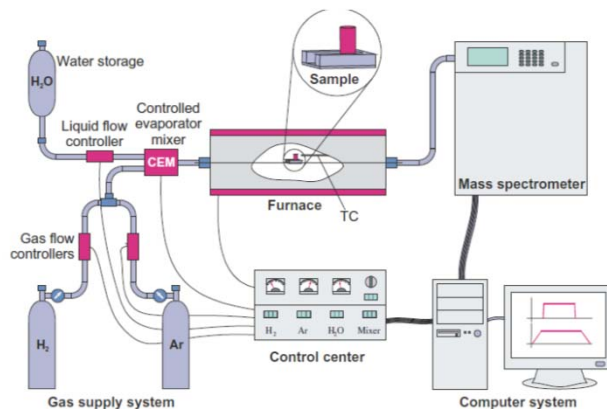
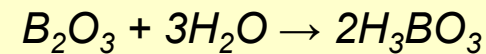
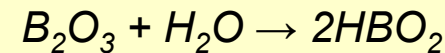


Fig. (e) indicates that an enhanced production of orthoboric acid H_3BO_3 starts at 1370 K (1097 °C).



1097°C以上で H_3BO_3 が生成。

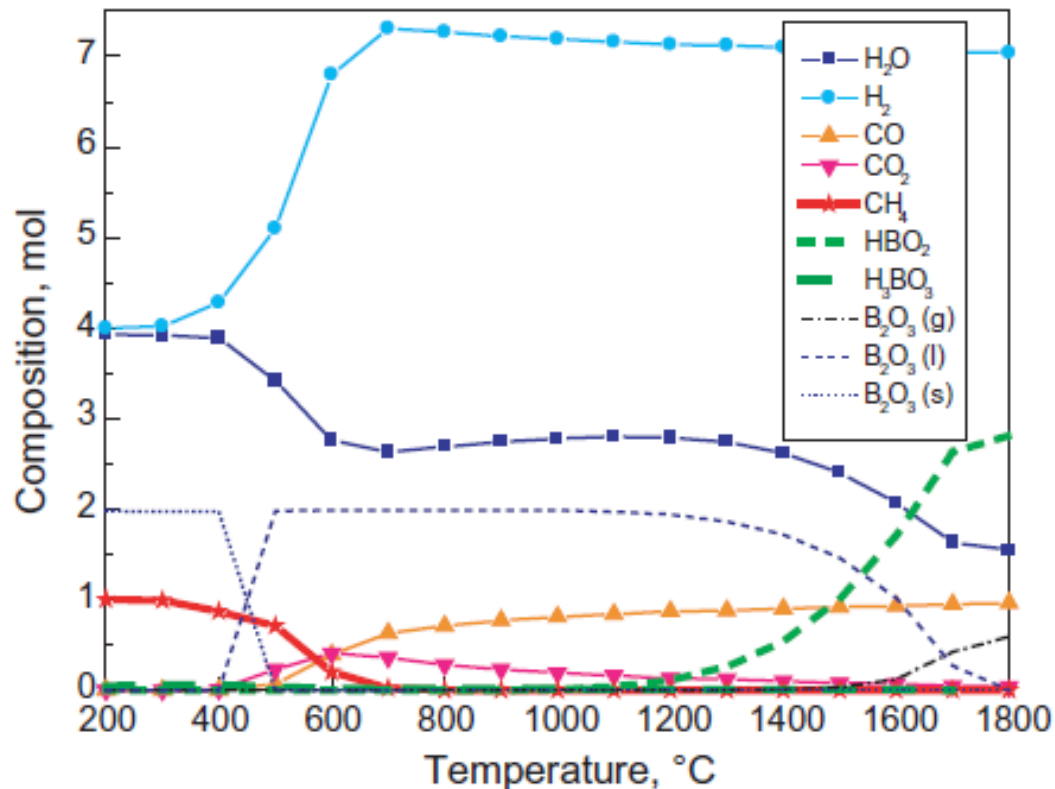


2. B_4C の特性と高温挙動 B_4C と水分の反応

The oxidation kinetics of B_4C in steam are supposed to be determined by two processes at least:

- (1) 液状の B_2O_3 が試料表面に形成され、それらが拡散障壁となるため酸化反応が阻害される。
- (2) B_2O_3 が水蒸気と反応し、 HBO_2 となって蒸発する。

Paralinear oxidation kinetics $\frac{dx}{dt} = \frac{K_p}{x} - K_l$



B_4C と水分との反応では

- 約500°C以上で B_2O_3 (l)が生成
- 約1100°C以上で HBO_2 が生成。
- 約1600°C以上で B_2O_3 (g)が生成。



2. 制御棒の溶融初期過程の推定

- ① 約1200°CでSUSと B_4C の共晶反応が起こる。
- ② 約1500°Cで制御棒の被覆管(SUS)が溶融。
- ③ B_4C は、水蒸気と反応し B_2O_3 (l)を生成。
- ④ 1100°C以上で、 HBO_2 (g) または H_3BO_3 (g)を生成
- ⑤ B_4C の多くは、 B_2O_3 として炉心下部に移行、または HBO_2 (g)などのガスとなって炉心内の低温部で凝固していると推定される。



3. ジルカロイの水蒸気酸化 モデル式の比較

Zrの特性

・変態点

hcp→bcc : 約860℃

・融点 : 約1852℃

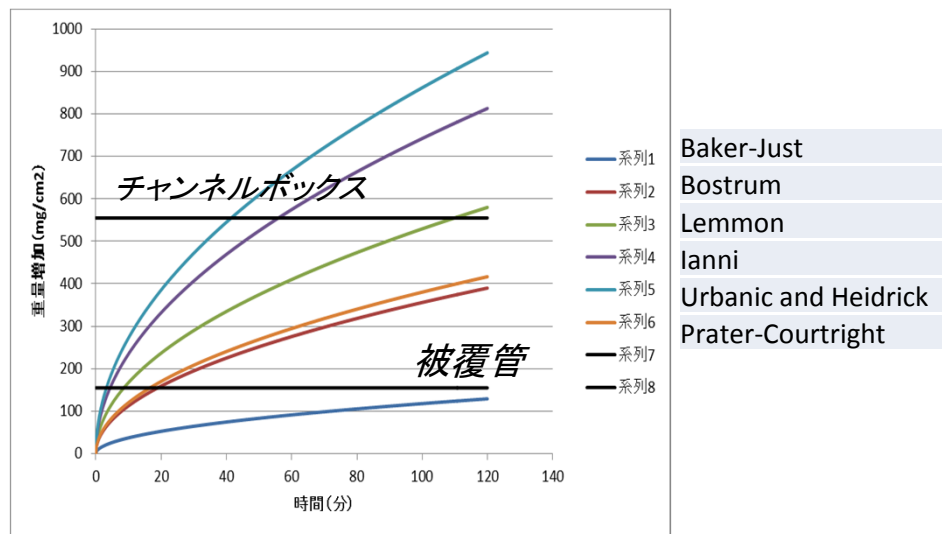
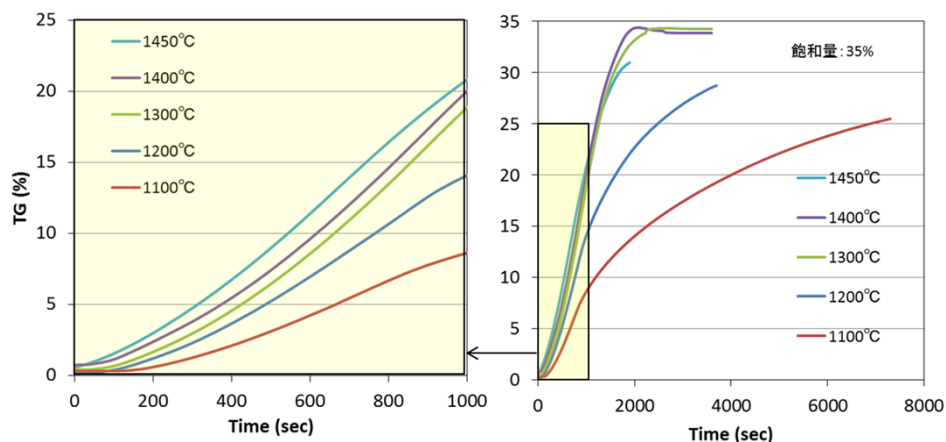
ZrO₂の特性

・変態点

mono.→tet. : 約1100℃

tet.→fcc : 約2200℃

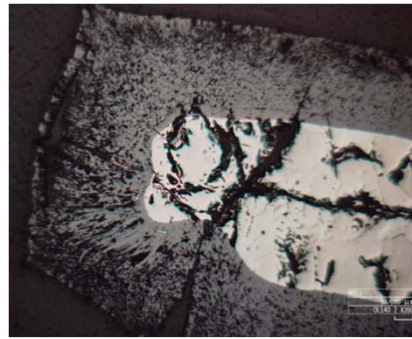
・融点 : 約2715℃



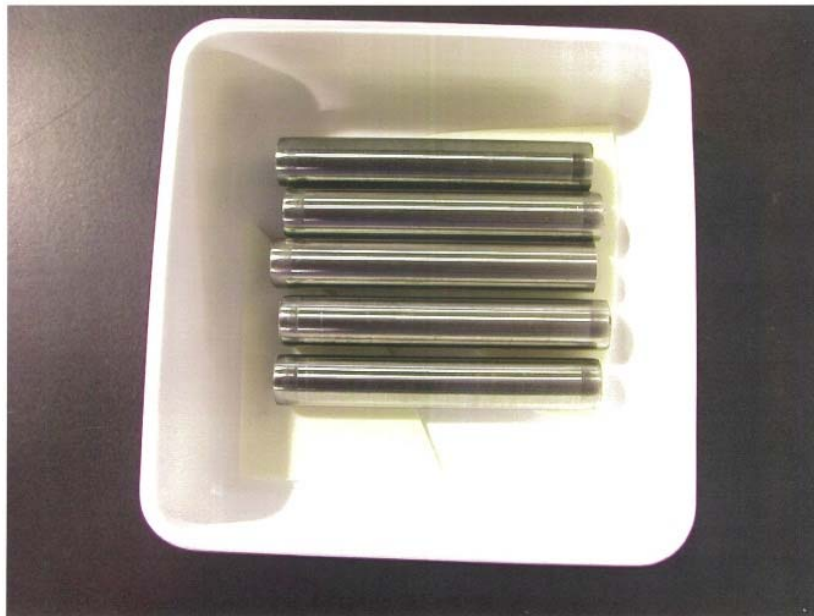
モデル式の比較 (1600℃)

・酸化速度のモデルは多くのデータあり。バラツキが大きく、表面状態等により影響を受けやすいと考えられる。

3. ジルカロイの水蒸気酸化 試験



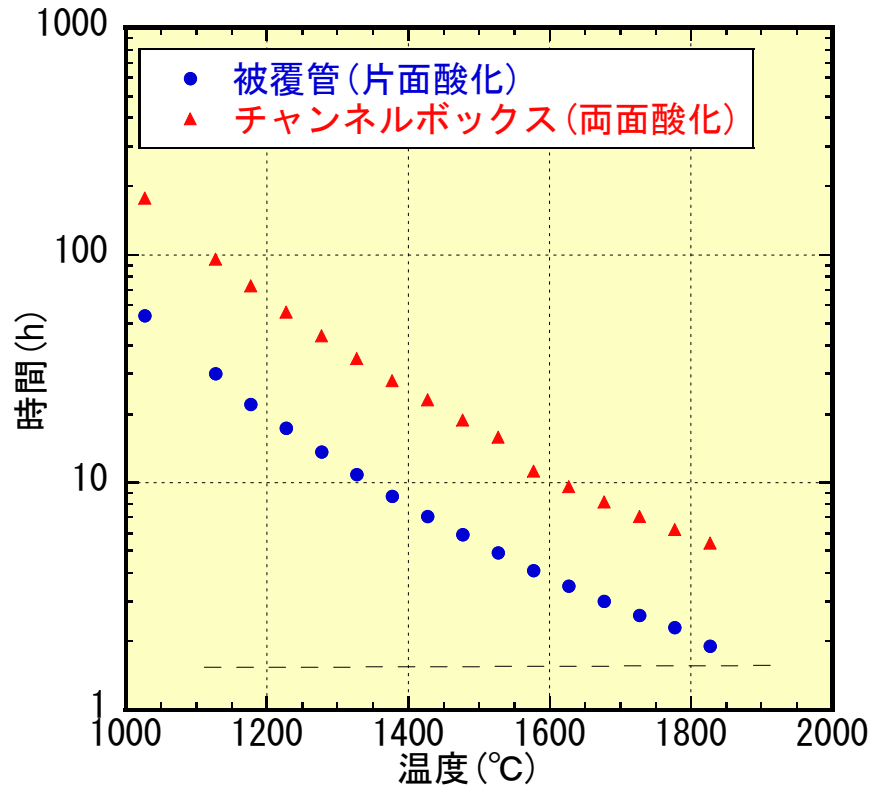
金相写真(左:1100°C×2時間、右:1400°C×1時間)



外観 1200°C×5時間

- ・酸化は表面から均一に酸化が進み、大きな体積膨張が起こる。

3. ジルカロイの水蒸気酸化 酸化速度の評価



・等温酸化の場合の被覆管及びチャンネルボックスが完全に酸化するまでの時間を評価。

at 1827°C

約1.9h (被覆管片面酸化)

約5.4 h(チャンネルボックス両面酸化)

・福島事故では、約1.5hで最高温度に到達。

・ジルカロイの多くは金属で溶融？

酸化温度と酸化終了までの時間の関係

・ジルカロイの多くは、金属で溶融したと予想される。

3. ジルカロイと燃料の反応

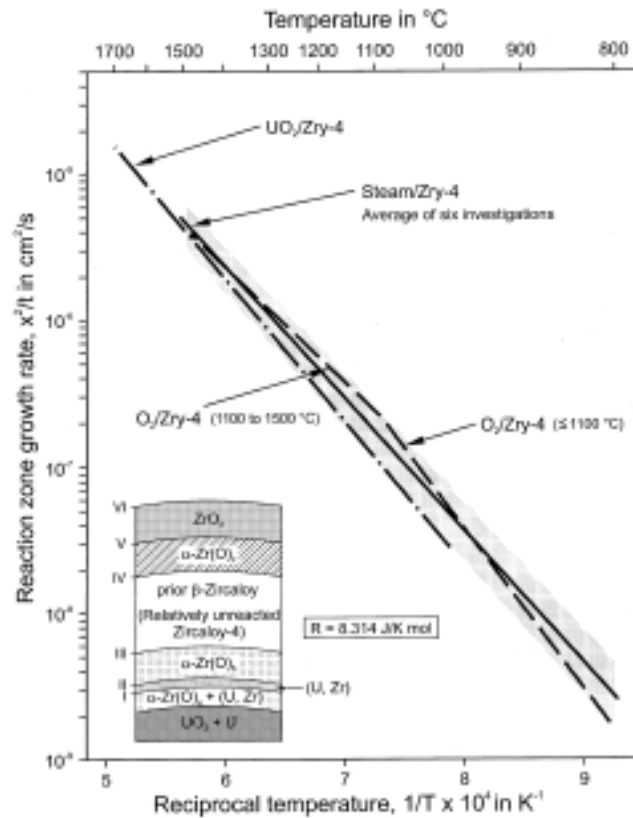


Fig. 3. Reaction zone growth rates for Zircaloy cladding oxidation reactions by UO_2 fuel, steam and oxygen.

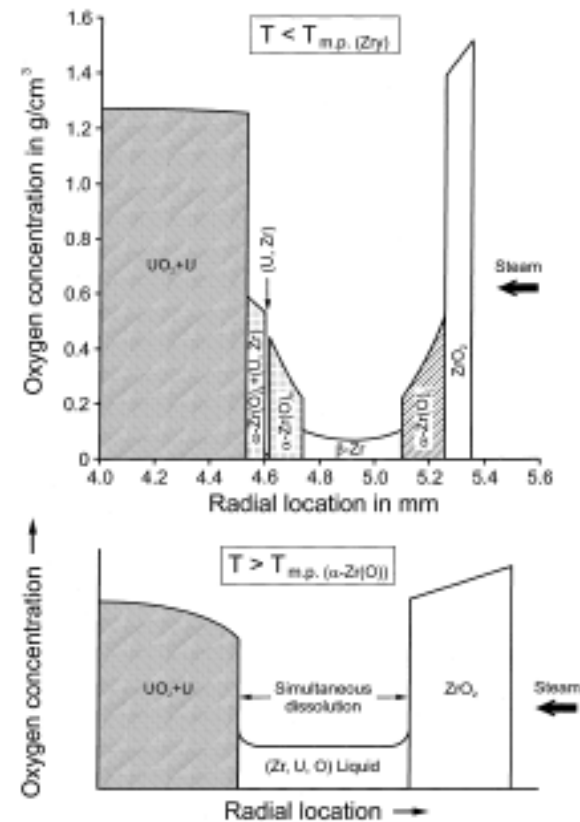


Fig. 4. Formation of various reaction layers and oxygen distribution for simultaneous interactions of solid or liquid Zircaloy with UO_2 and steam.

- ・ 被覆管と燃料の界面では、ジルカロイは UO_2 の酸素によって酸化が進み、U (I)または (Zr,U,O)の液相が現れる。



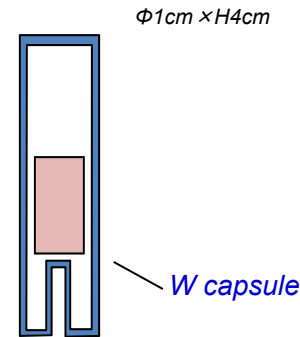
3. ジルカロイの溶融初期過程の推定

- ①燃料はジルカロイのbccへの変態点付近で破損。
(約860°C)
- ②表面から水蒸気との反応により酸化が進行
- ③燃料内面では、燃料との反応により液相を形成。
- ④約1850°Cでジルカロイ(金属)は溶融。
- ⑤チャンネルボックスの多くはジルカロイとして溶融と推定。被覆管は、内面では(ZrUO)₂(I)を形成、外表面は酸化物を形成。(約1900°C)
- ⑥2500°C以上で炉心溶融

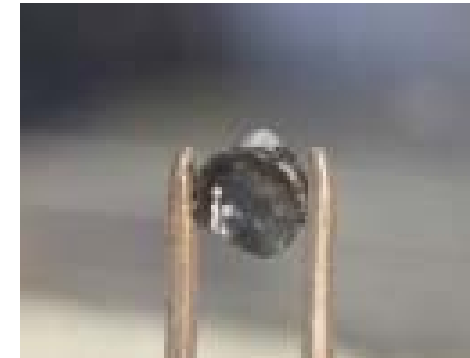
試料のリスト

	Zr含有率 [%]	調製後の試料の組成
Zry-2酸化物	100	(Zr _{0.98} M _{0.02})O ₂
UO ₂ -Zry ₂	25	(U _{0.75} Zr _{0.243} M _{0.007})O ₂
	50	(U _{0.50} Zr _{0.49} M _{0.01})O ₂ (U _{0.50} Zr _{0.49} M _{0.01})O _{2.01} (U _{0.50} Zr _{0.49} M _{0.01})O _{2.04}
	75	(U _{0.25} Zr _{0.735} M _{0.015})O ₂
4%MOX	25	(U _{0.72} Pu _{0.03} Zr _{0.25})O ₂
	50	(U _{0.48} Pu _{0.02} Zr _{0.50})O ₂
	75	(U _{0.24} Pu _{0.01} Zr _{0.75})O ₂
8%MOX	25	(U _{0.69} Pu _{0.06} Zr _{0.25})O ₂
	50	(U _{0.46} Pu _{0.04} Zr _{0.50})O ₂
	75	(U _{0.23} Pu _{0.02} Zr _{0.75})O ₂

M: Zry-2中の合金元素



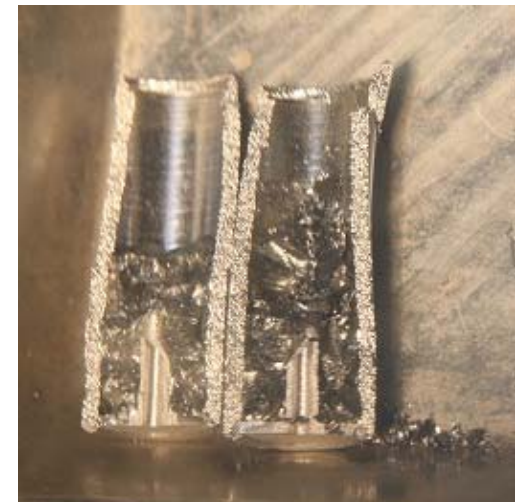
タングステン
カプセル



溶融後の模擬ウランデブリ



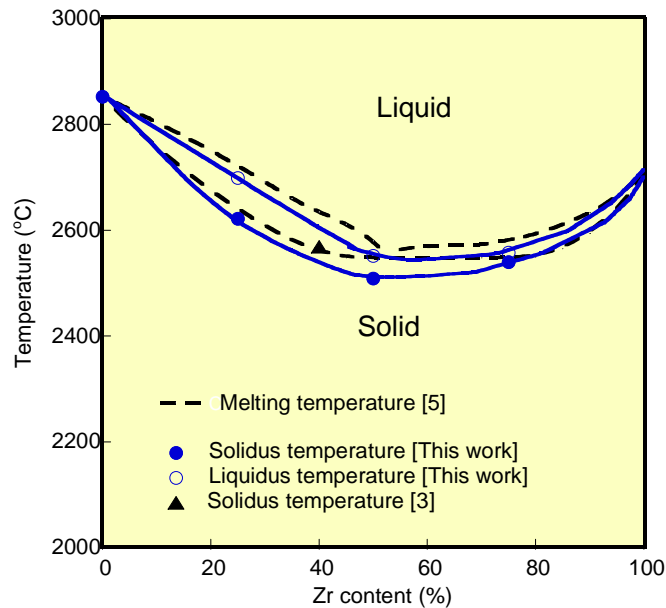
焼結後試料



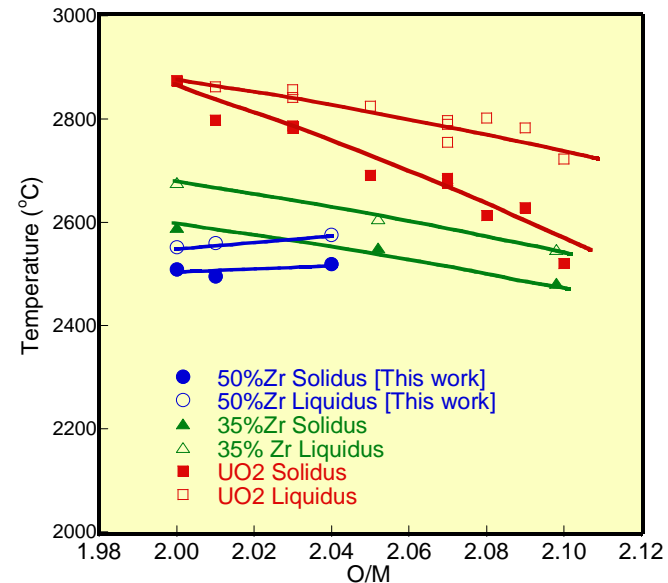
溶融後模擬MOXデブリ

4. UO_2 及び MOX デブリの特性

UO_2 デブリの融点



Zr依存性

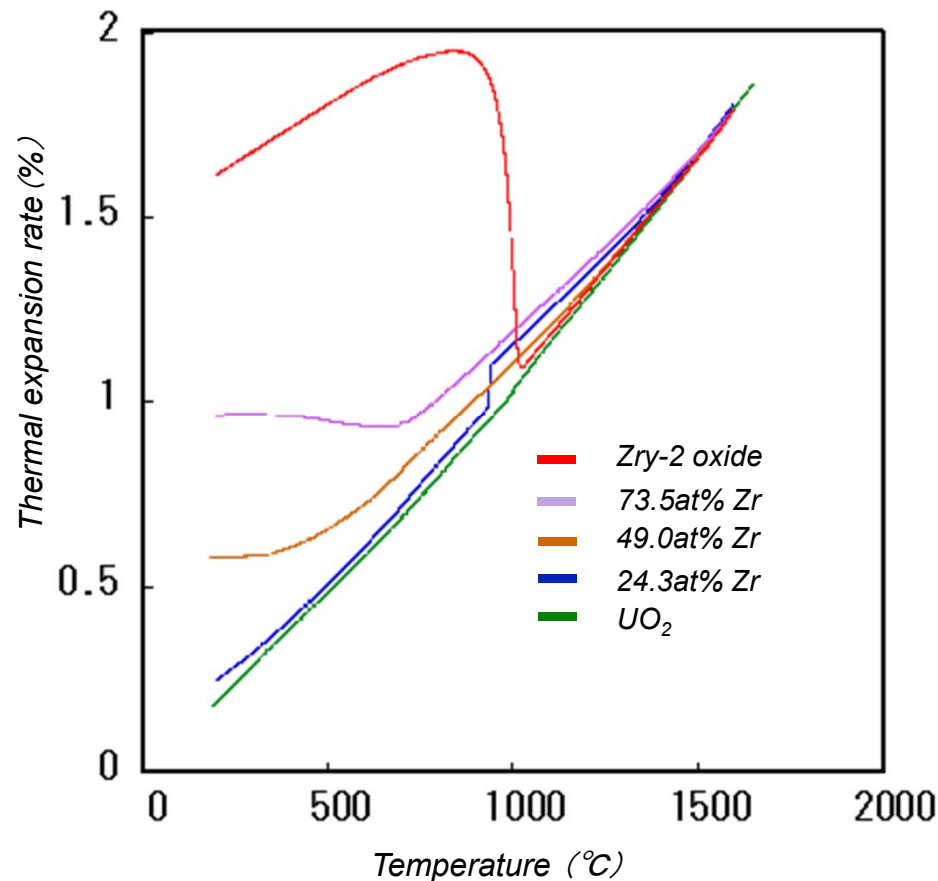


O/M依存性

- O/M=2.0では、約50%のZr含有率で融点は最小値をとる。
- 約50%のZrを含む試料は、O/Mの増加で融点が上昇する傾向。
- ウラン燃料の溶融温度は、被覆管のジルカロイが完全に酸化した場合、最も低い場合で約2500°Cと予想される。

4. 4.UO₂及びMOXデブリの特性

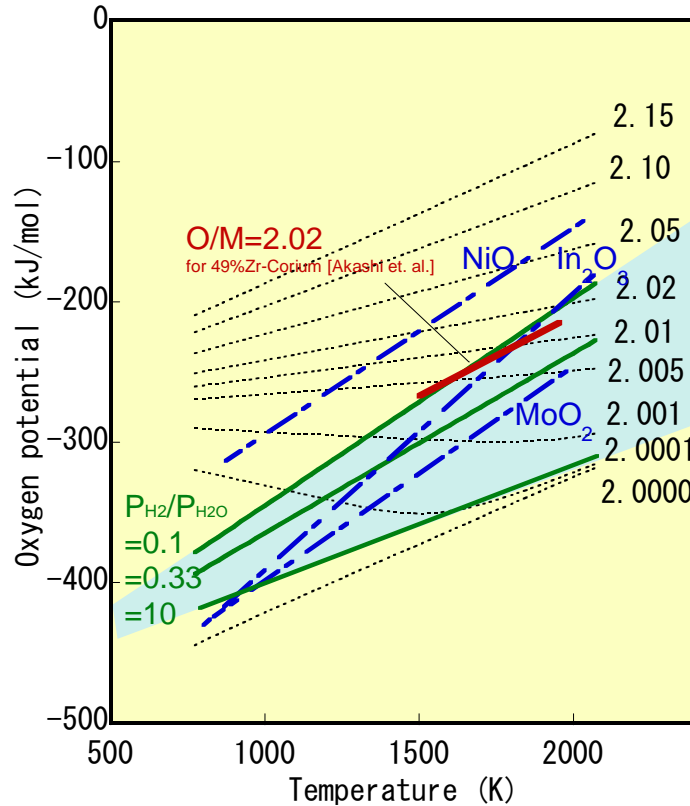
UO₂デブリの冷却時の収縮・膨張挙動



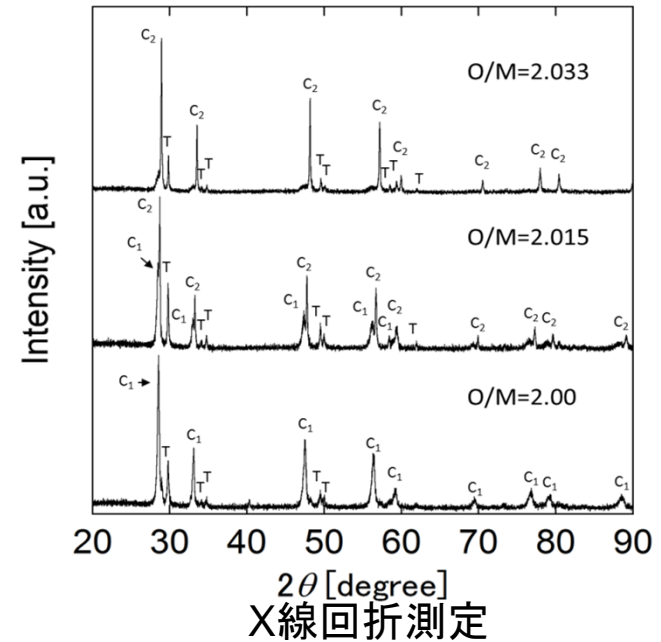
冷却時の熱収縮・膨張挙動

- Zry-2の酸化物では、約1100°CにZrO₂の正方晶から単斜晶への相変態があり、冷却時には約6%の体積膨張が起こる。
- 模擬でデブリにおいても、相変態による変化が観察され、Zr含有率の減少により、膨張量は少なくなる。
- 相変態は、クラックの発生を引き起こすと考えられる。

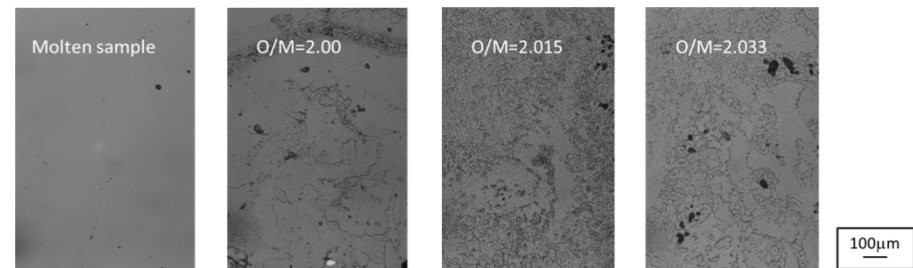
UO_2 デブリの O/M と酸素ポテンシャル



O/M と酸素ポテンシャルの関係



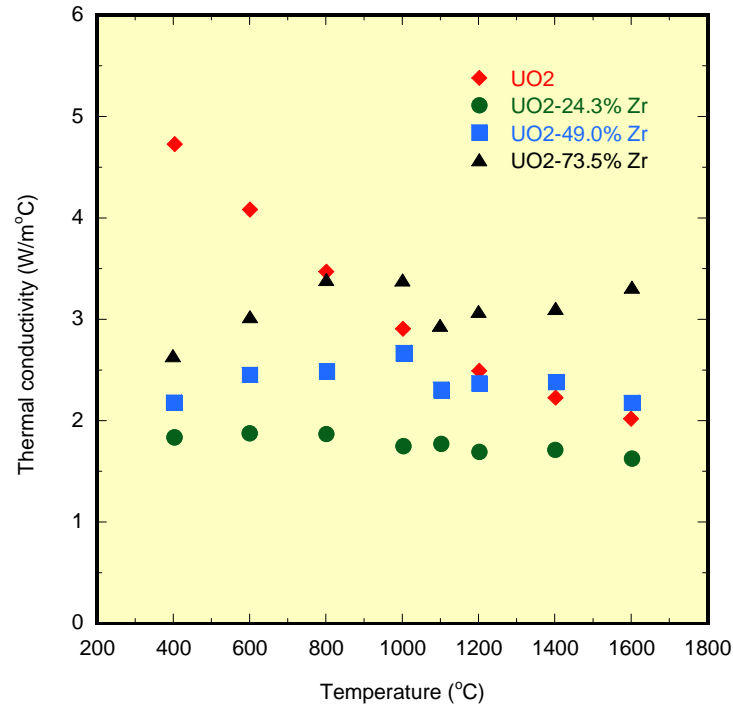
X線回折測定



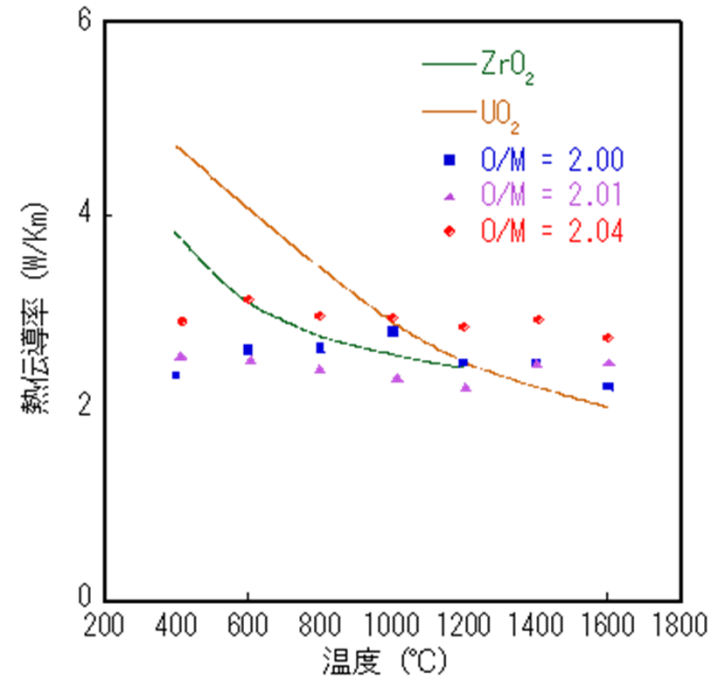
光学顕微鏡による組織観察

- TMI デブリの分析結果、炉内は水素/水分比は 0.1 ~ 10 の範囲と評価された。この範囲で 50% Zr のウランデブリは、 $O/M=2.00 \sim 2.02$ の範囲と考えられる。
- 酸化により、格子定数の異なる FCC 構造の相が析出することが観察された。

UO_2 デブリの熱伝導率



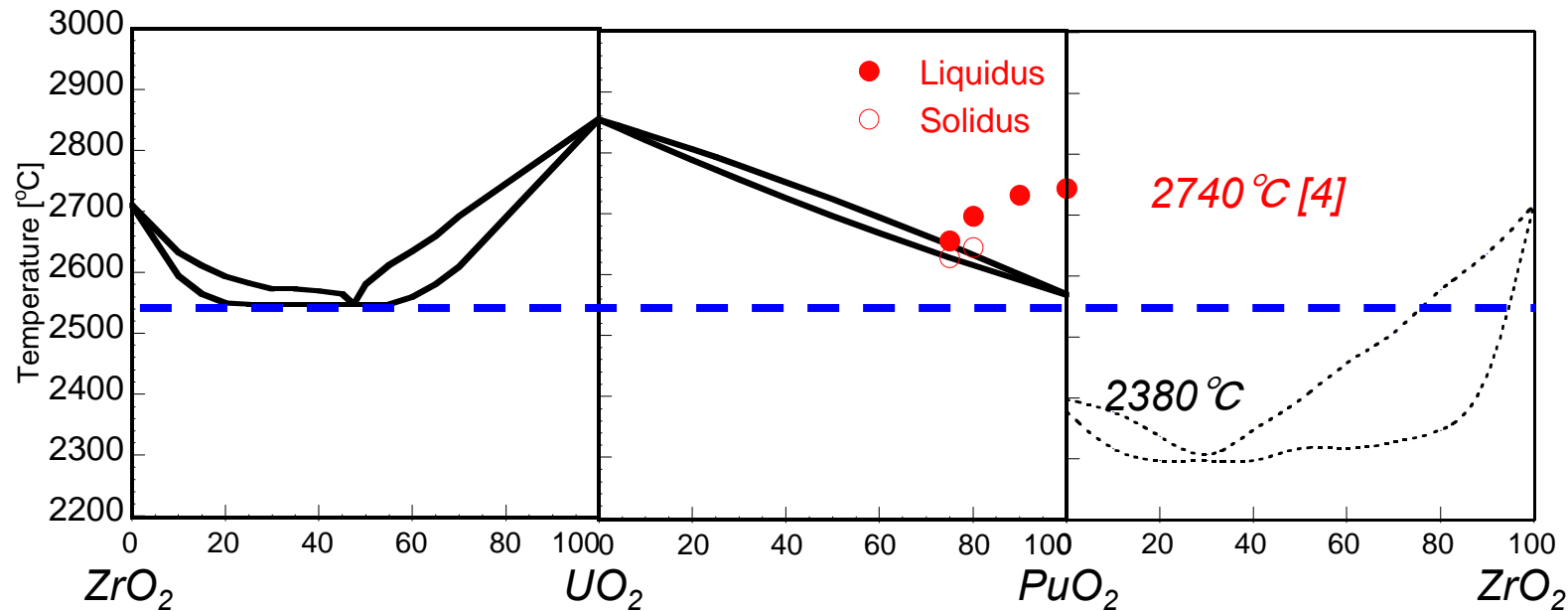
Zr依存性



O/M依存性

- UO_2 に比べ 1000°C 以下の低温領域でも低い熱伝導率を示した。
- Zr含有は、低温領域で熱伝導率を大きく低下させる。
- O/Mの上昇は、熱伝導率への影響は小さい。

Pu含有率の増加に伴う融点の上昇について



・熱力学計算による ZrO_2 - PuO_2 の状態図[3]

→ PuO_2 の融点測定にタングステンカプセルを使用したデータを用いており、融点を低く見積もっている。

・ PuO_2 の融点は $2740\text{ }^\circ\text{C}$ であるという報告もあり、 ZrO_2 - PuO_2 系の融点はさらに高い可能性が考えられる。

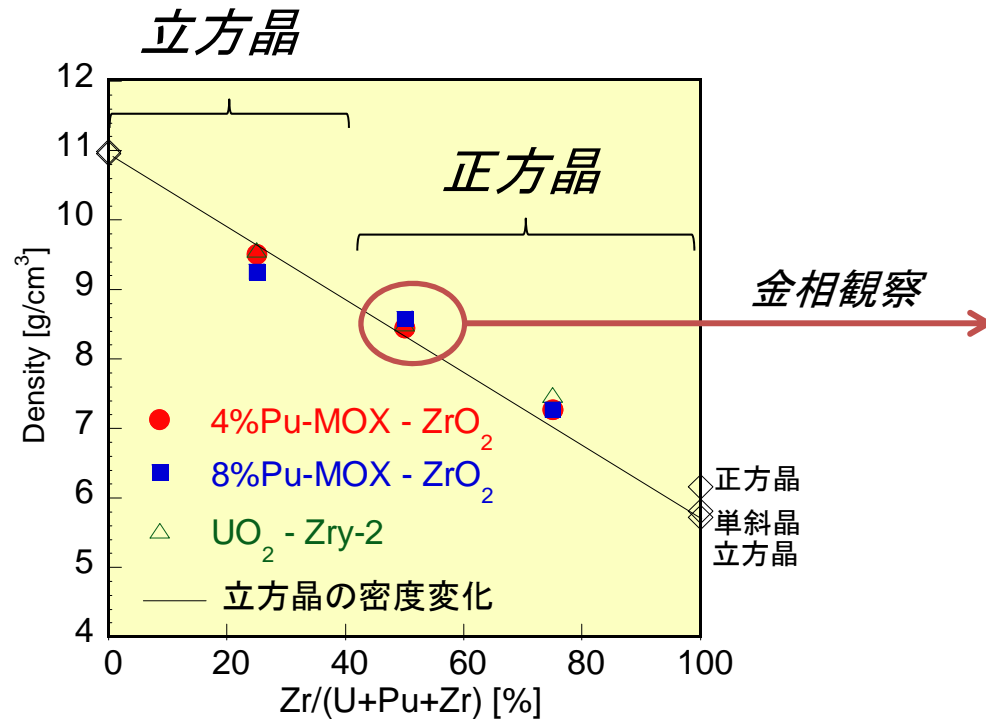
→ UO_2 - ZrO_2 系の融点が最も低いため、Pu含有率の増加に伴い、融点は上昇している可能性が考えられる。

[3] NUCLEAR THERMODYNAMIC DATABASE <MOX-TDB> hal-00160137, ver.1-5 Jul 2007

[4] F.D. Bruycker et al, JNM 419 (2011) 186-193

4. UO_2 及び MOX デブリの特性

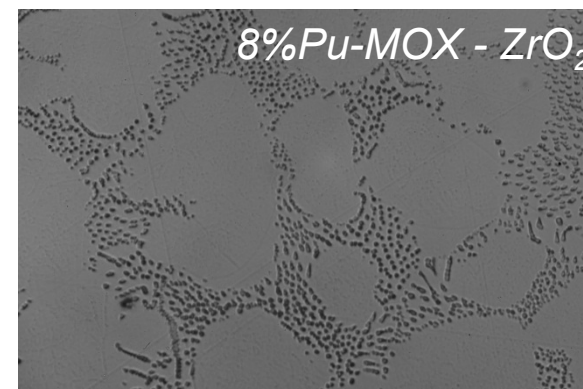
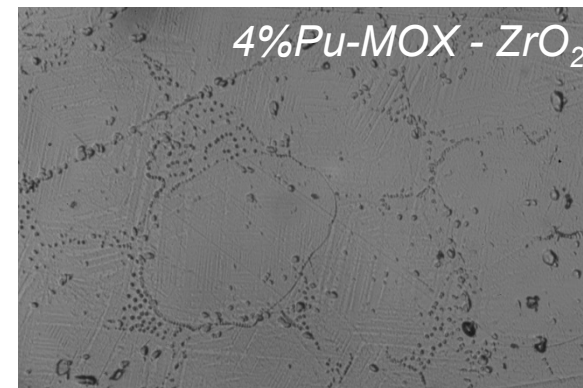
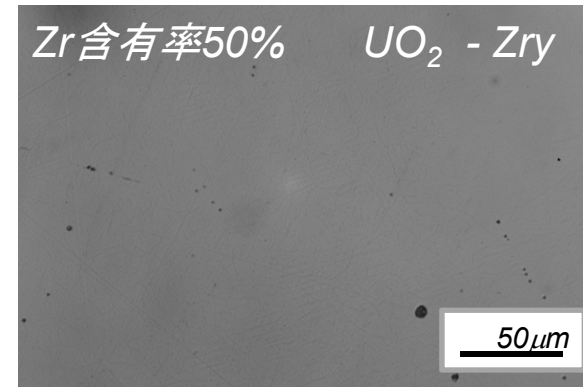
熔融試料の密度の評価



Zr含有率による密度の変化

熔融状態からの冷却中に生成される相は立方晶と正方晶であった。

ただし、Pu含有率の増加に伴い、組成の異なる組織が生成している可能性がある。





5. まとめ

溶融燃料の特性試験 進捗状況

- UO_2 の模擬デブリを調製し、Zr含有率、O/Mをパラメータとして融点、熱伝導率、相状態などの特性を評価した。
- MOXの模擬デブリを調製し、融点、密度などの特性を評価した。
- 取得データは、SA研究、取り出し時のデブリの評価、キャスク保管時の温度解析などに反映する。
- 取得した基礎データは、国際会議・論文発表を通して、データの信頼性、妥当性を確認しつつ、拡充していく。