

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

研究代表者 黒崎 健 国立大学法人大阪大学大学院工学研究科
参画機関 国立大学法人大阪大学、国立大学法人福井大学
研究開発期間 平成24年度～26年度

1. 研究開発の背景とねらい

平成23年3月、福島第一原子力発電所においてシビアアクシデントが発生し、燃料、被覆管をはじめとする炉心構成物及び燃料中の核分裂生成物（Fission Product、以下FPとする。）が高温水蒸気雰囲気下という特殊な環境にさらされた。その結果、炉心構成物は溶融し溶融燃料となり、FPは環境中に放出され、周辺環境を汚染するとともに公衆被ばくを引き起こした。事故後、事故の原因究明のための分析や発電所を安定化させるための対応が行われているが、これらの対策の中でも、とりわけ、揮発性の高い化学種を有するFPであるセシウム（Cs）とヨウ素（I）のシビアアクシデント時の溶融燃料からの放出挙動を評価することは、Csによる周辺環境汚染とIによる公衆被ばくの程度を評価するうえで、近々で解決すべき重要な研究課題とされている。

CsやIの溶融燃料からの放出挙動に関しては、1979年のスリーマイル島2号機（TMI-2）事故以降、シビアアクシデント時のソースターム評価として、国際協力研究や各国独自の研究として実施されている。しかしながら、従来研究においては、溶融燃料からFPが放出されるタイミングと量は評価されているものの、溶融燃料表面からFPが放出される際のFPの化学形態は完全には解明されていない。放出されるFPの化学形態は、放出後のFPの移行挙動や物性にダイレクトに影響を及ぼす。従って、溶融燃料からのFPの放出挙動の本質を理解し、既存のソースターム評価の高精度化につなげていくためには、溶融燃料の表面あるいは溶融燃料と異相との界面におけるFPの化学形態を正確に評価することが最優先課題となる。

このような背景のもと、本研究では、表面及び界面の効果を考慮した相状態評価を通して、溶融燃料の表面・界面近傍の揮発性FPの化学形態を正確に理解することで、既存のソースターム評価の高精度化に資することを目的とする。

2. 研究開発成果

2.1 実験体系の構築と模擬溶融燃料の作製並びに相状態評価

実験体系の構築と模擬溶融燃料の作製並びに相状態評価においては、超高温仕様の電気炉を用いて、溶融燃料の相状態評価試験が可能な実験体系を新たに構築した。構築した実験体系を用いて模擬溶融燃料を作製し、その中に含まれる相を同定した。今回は、表1に示すような福島第一原子力発電所2、3号機組成の模擬燃料デブリを作製した。各出発物質の粉末状試料を十分に混合したのちペレット状に成型した。これらの試料を超高温仕様の電気炉にて1273 K、1673 K、2073 Kと温度を変えて5時間保持することによって熱処理し、模擬燃料デブリ試料を作製した。また、CsとIの相状態を明確にするため、CsとIの量を50倍に増やした模擬燃料デブリを熱処理温度873 K及び1273 Kで作製した。作製した試料の元素分析結果より、Csの主な存在化学形態は、Csの酸化物とCsIであることが確認できた。なお、CsとIそれぞれの単体は、今回調べた限りでは

確認されなかった。従って、仮に Cs や I が単体として存在していたとしても、その存在量は元素分析測定を検出限界未満であるといえる。

2.2 熔融燃料中に含まれる FP 化合物の作製と熱力学量の評価

模擬熔融燃料中に含まれると同定された CsI に対し、実際に各種物性を評価するため、本研究においてホットプレス法により CsI バルク試料を作製した。作製した試料の低温比熱と融点を示差熱分析・熱重量測定と低温比熱測定で測定し、熱力学量を評価した。また、大阪大学で作製した FP 化合物を福井大学に送付して、室温以上の高温比熱を測定した。

融点の測定は、示差熱分析・熱重量測定 TG-DTA により行った。902 K において DTA の急激な吸熱反応が見られた。このことから、融点は 902 K であることがわかった。

低温比熱測定には PPMS を使用し、液体ヘリウム温度から室温までの CsI の比熱データを得た。比熱データから求めた CsI の標準モルエントロピーは、123.26 J/molK⁻¹ であった。この値は文献データとよく一致するものであった。また、福井大学において実施した室温以上の高温比熱測定結果も、過去の文献データとよく一致するものであった。高温比熱測定により求めた CsI の融点と融解熱は、それぞれ、903 K と 94.9 Jg⁻¹ であった。

本研究により得られた CsI バルク試料の比熱の温度依存性を図 1 と 2 に示す。また、本研究により得られた CsI の格子定数、融点、標準モルエントロピーの値を、文献データの値とともに表 2 に示す。

表 1 模擬燃料デブリ作製のための出発物質とその量 (単位:g)

出発物質	1号機	2,3号機
UO ₂	4.7525	4.7525
ZrO ₂	2.7812	2.7597
Fe ₂ O ₃	1.6288	1.6703
CsI	0.0520	0.0520
B ₄ C	0.0493	0.0494
Nd ₂ O ₃	0.0836	0.0836
SrCO ₃	0.0191	0.0191
Mo	0.0298	0.0298
Pd	0.0155	0.0155
合計	9.413846	9.4338

表 2 CsI の格子定数、融点、標準モルエントロピー

	実験値 (本研究)	文献値	参考文献
格子定数	$a = b = c = 4.571 \text{ \AA}$	$a = b = c = 4.567 \text{ \AA}$	(1)
融点	902 K (TG-DTA)	899 K	(2)
	903 K (比熱測定)	900 K	(3)
標準モルエントロピー S°	123.026 J/mol K ⁻¹	123±0.5 J/mol K ⁻¹	(4)

2.3 溶融燃料系の熱力学データベースの構築

本研究では、溶融燃料を構成する主要な元素であるウラン (U)、ジルコニウム (Zr)、FP 種の主要な構成元素である Cs、I 等を含む U-Zr-Cs-I-Fe-B-C-O-H 系に対して、各種温度・雰囲気条件における平衡相ならびに FP 種の化学存在形態、その揮発挙動を予測可能な熱力学データベースの構築を行う。とりわけ、これまでに構築された他のデータベースとは異なり、本事業で重視している Cs と I に特化して、これらの熱力学的情報を豊富に有する熱力学データベースの構築を目指している。

本事業において構築した溶融燃料系に対する熱力学データベースは、①公開文献に基づく溶融燃料系に対する既存の熱力学データベースに加えて、②ヨウ化物系データベース (UI3-UI4-ZrI2-Zr-I3-ZrI4-CsI-FeI2 系)、③Cs を含む酸化物系を対象としたデータベース (Cs20-Cs0-CsO2-B2O3-UO2-ZrO2-FeO-Fe2O3 系)、④ホウ素 (B) を含む金属系 (Fe-Zr-U-B-C 系) の4種類から構成される。これらのデータベースを同時に用いて熱力学計算を行うことによって、様々な条件下 (雰囲気、温度など) における溶融燃料中の平衡状態における構成相、特に Cs や I 等を含む FP 種について、溶融燃料からの揮発挙動を予測することができる。

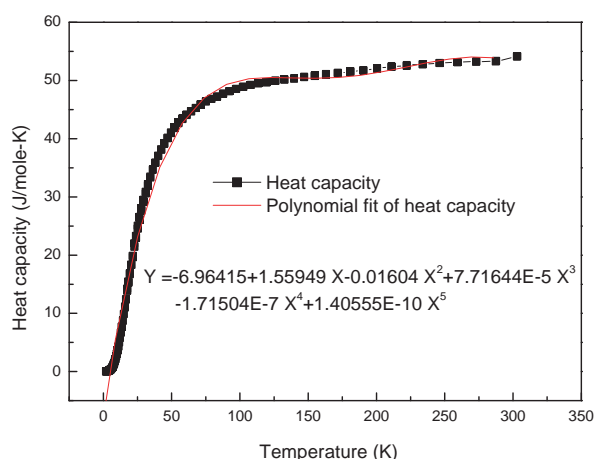


図1 CsI の比熱の温度依存性(大阪大学における低温比熱測定結果)

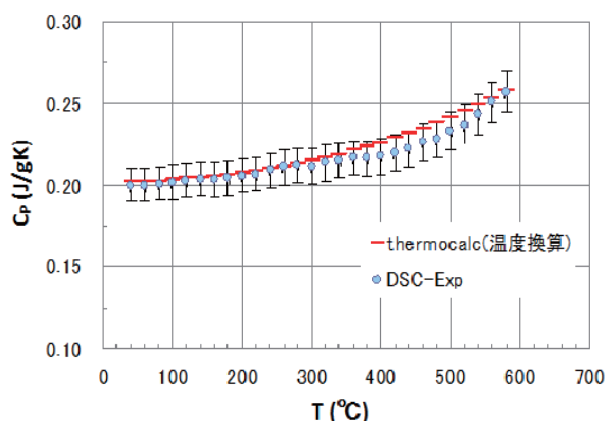


図2 CsI の比熱の温度依存性 (福井大学における高温比熱測定結果)

特にヨウ化物系、Cs を含む溶融酸化物系、B を含む一部の金属系 (U-Zr-Fe-B-C) については、これらを詳細に取り扱い可能な他のデータベースが存在しないため、本研究において初めて取り組んだものであるが、公開文献による実験的情報が不足していた。従って、本年度の研究では、まず、公開文献データに基づき、不足している部分については理想混合 (系を構成している各種成分の間で相互作用を考慮しない混合状態) を仮定した初版の熱力学データベースを構築した。

本事業で構築した熱力学データベースを利用して得られる状態図計算の結果の一例を、図3に示す。ここでは、CsI-XI₃系 (X=U, Zr) に対する平衡状態図を示しており、液相についてはCsI, UI_n (n=1, 2, 3, 4), ZrI_m (m=2, 3, 4)により構成される。また、気相については、物質保存を保つために、CsI と UI₃ のみが気相を構成すると仮定している。なお、CsI-ZrI₃系の気相を含む場合の計算については今後行う方針である。これらのヨウ化物系については、2元系以上に対する熱力学的情報が乏しいことから、液相については理想混合を仮定しているが、状態図を構成

する純物質 (CsI, UI_3 , ZrI_3) の熱力学的性質については、実験値と計算結果が良く一致することを確認している。また、本研究で描いた他の状態図についても、過去に報告されている実験結果を精度良く再現できることを確認した。

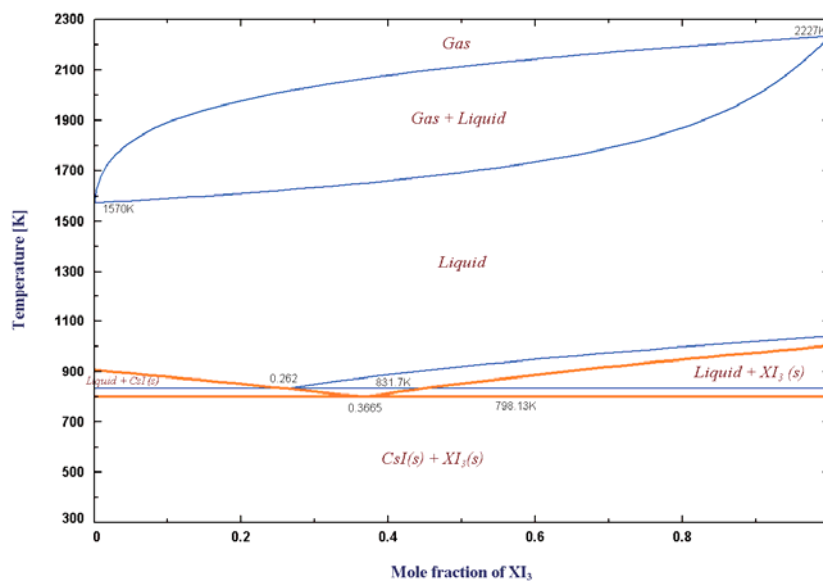


図3 CsI- XI_3 系 ($X = U, Zr$) に対する平衡状態図の計算結果 (青線 : CsI- UI_3 、橙線 : CsI- ZrI_3)

3. 今後の展望

平成24年度に構築した熱力学データベースを用いて、平成25年度以降に代表的なシビアアクシデント条件下で多元系化学平衡計算を実施する。これにより、シビアアクシデント時のFP及び炉心構成物の存在化学形態を評価する。加えて、平成25年度以降に、我々のグループで確立している固体-液体界面エネルギー測定手法としての静滴法や2面角法に基づく実験体系を新たに構築し、熔融燃料中の各種Cs、I化合物の表面張力等の表面物性を取得する。各種分析は大阪大学にて実施するが、透過型電子顕微鏡観察は福井大学にて実施する。平成26年度には、実験的に得られた表面物性データをもとに精密化した熱力学データベースを用いて、表面・界面効果を考慮した化学平衡計算を実施し、熔融燃料の表面・界面近傍における揮発性FPの化学形態を評価する。これらの研究によって、表面・界面効果を考慮した熔融燃料からのFP種の揮発挙動を従来よりもさらに正確に評価できる体制を構築することが本研究の主たる目的であり、この体制が整い次第、揮発後のFP種の形態についても今後検討していく方針である。

4. 参考文献

- (1) Agrawal, B.S., Hardy, J.R., Solid State Communications 14 (3), pp. 239-244 (1974).
- (2) E. R. Buckle, J. Aerosol Sci., Vol. 22, No.2, p. 145 (1991).
- (3) T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, (The Materials Information Society, 1992), p. 1370.
- (4) E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products, (North-Holland, 1990), p. 110-112.