

# デブリ性状に関する 研究開発の現状

日本原子力研究開発機構  
原子力基礎工学研究センター  
燃料高温科学研究グループ  
高野 公秀



# 内 容

1. 燃料デブリとは
2. TMI-2デブリの概要
3. 1Fデブリ性状で考慮すべき条件
4. 実験室での超高温加熱手法
5.  $(U,Zr)O_2$
6. 炉心のデブリ
7. MCCI生成物
8. デブリ水中挙動
9. 今後の計画

# 1. 燃料デブリとは

➤ “燃料デブリ” = 燃料成分を含有した、溶融・未溶融のかけら、塊、堆積物の総称

➤ デブリを構成する主要材料

- $\text{UO}_2$ ,  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , FP
- Zry (Zr, Sn)
- SUS (Fe, Cr, Ni, Si, Mo)
- $\text{B}_4\text{C}$  (BWR), Ag-In-Cd (PWR)
- コンクリート (主にSi-Ca-Al-O)

➤ 事故時の液相生成反応

- 融点 (固相線, 液相線)
- 共晶 ( $\text{Fe-B}_4\text{C}$ ,  $\text{Fe-Zr}$ 等)
- Zrによる $\text{UO}_2$ 還元

炉心構成成分の比較 (wt%) [1]

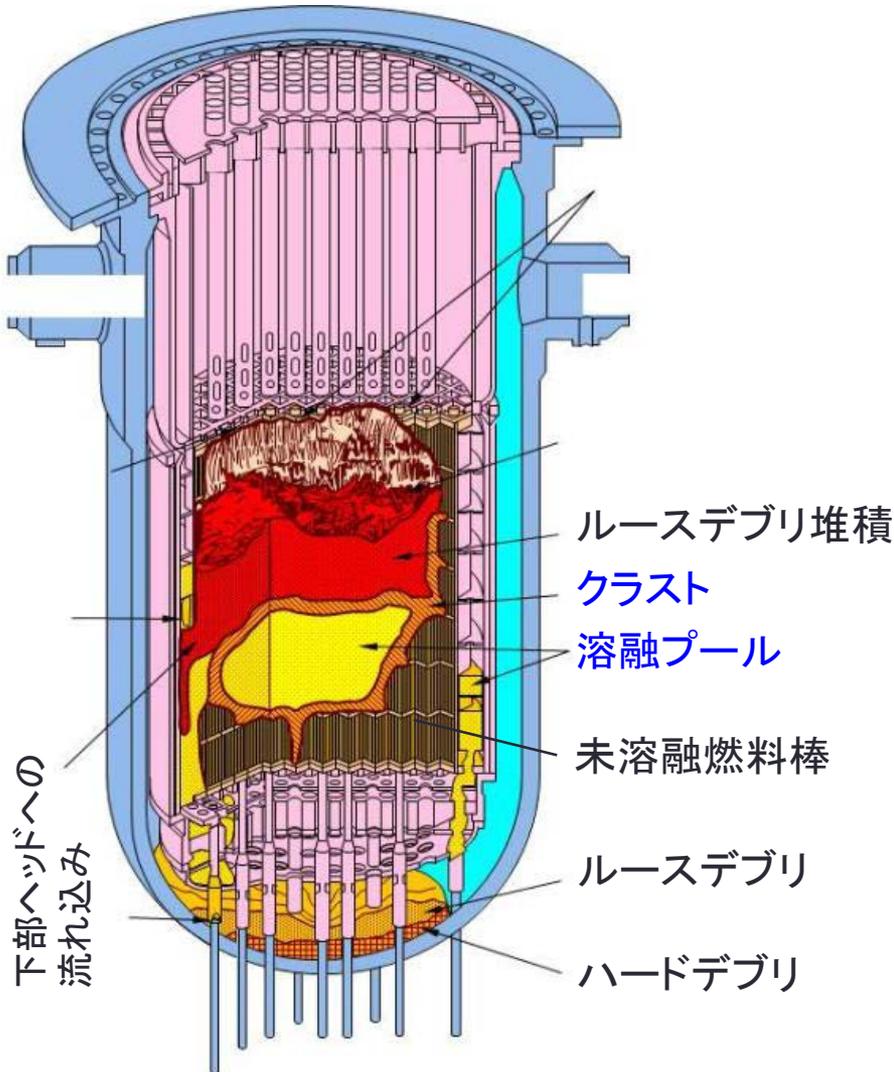
	1F 2/3 (B)	TMI-2 (P)
$\text{UO}_2$	63	76
Zry	26	19
Fe (SS)	10	3
Absorber	0.5	2
	$\text{B}_4\text{C}$ $\rho$ 2.5	Ag-In-Cd $\rho$ 9.3



Mk. I, 78万kW  
94 t-U (548体)

*BWRの方が金属成分比率が高い*

## 2. TMI-2デブリの概要



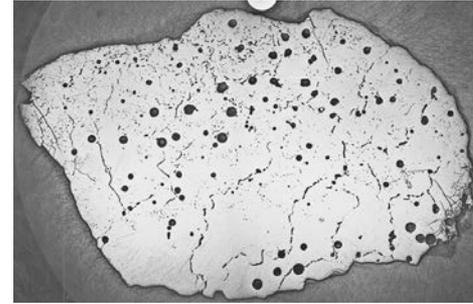
TMI-2事故炉心の最終状態 [2]

### TMI-2事故1979.3.28

- **ルースデブリベッド** (Loose debris bed)
  - 上部クラストの上に堆積した溶融/未溶融の小片の堆積
- **溶融プール** (Molten pool)
  - 燃料棒と制御棒が完全に融けた液溜まり部分
  - 表面のクラストが断熱層となり徐冷
  - $(U, Zr, Fe, Cr)O_2$ , Fe-Cr-Ni, Ag-In-Sn, Ni-Sn etc.
- **クラスト層** (Crust layer)
  - 溶融プール表面の殻状の層
  - 比較的急冷
  - 緻密な組織で硬い
- **下部ヘッド部**
  - 溶融プールから下部ヘッドに回り込んで固化
  - 緻密な層(ハードデブリ)と小片堆積層(ルースデブリベッド)

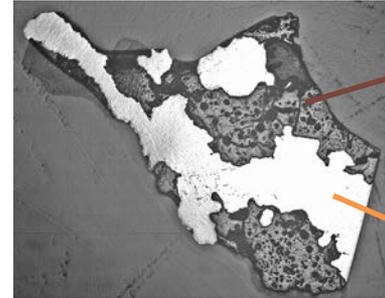
### JAEA 燃料試験施設で保管している試料の例 [4]

上部クラスト



$C-(U,Zr,Fe,Cr)O_2$

溶融プール



$C,T-(U,Zr,Fe,Cr)O_2$   
Fe-Cr-Ni

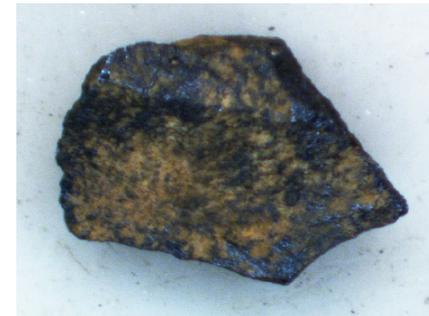
Ag-In-Sn, Ni-Sn

下部クラスト

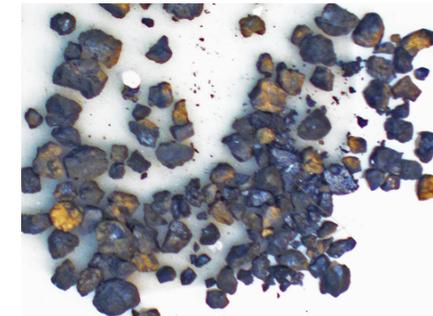
未溶融燃料  
(切株状燃料)



炉心上部ルースデブリ



下部ヘッド  
ハードデブリ



下部ヘッド  
ルースデブリ



ボーリングによるコア試料 [3]

### 3. 1Fデブリ性状で考慮すべき条件

➤ TMI-2デブリの知見からはわからない以下の点を明らかにする必要がある

- 析出海水塩と高温のデブリとの反応挙動・生成物
- デブリ中のホウ素(B)の化学形
- 炉心溶融物とコンクリートの反応生成物
- その他、Pu、Gd(BP)、水中浸漬挙動、FP化学形等

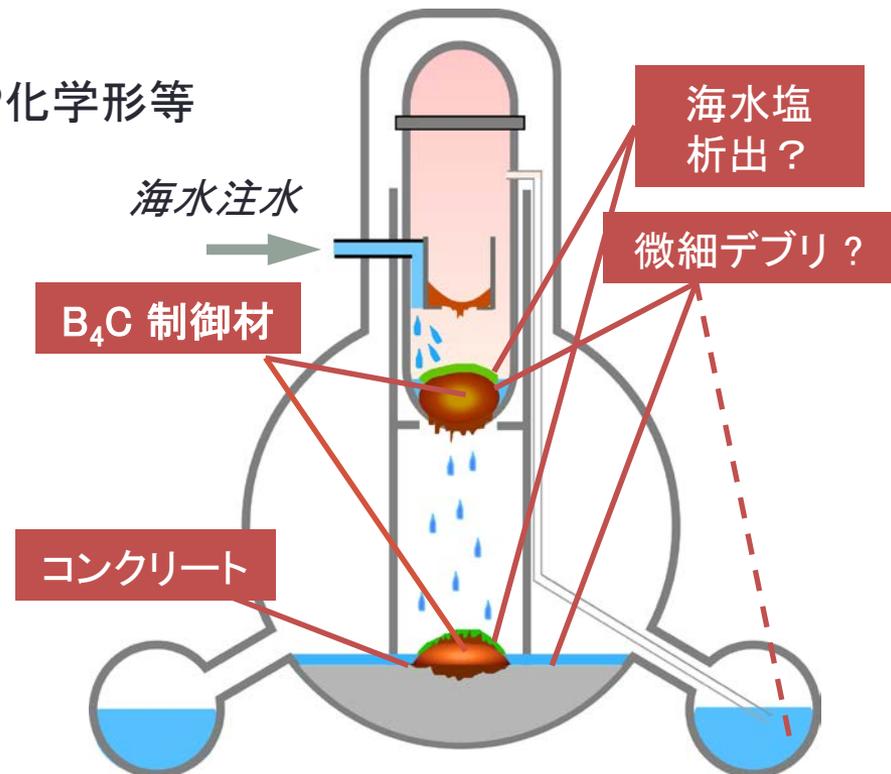


➤ 実験室規模で種々の模擬デブリを製作し、性状予測データを取得・整理



➤ デブリ取出し、臨界評価、収納・保管等の各Pjへデータ提供

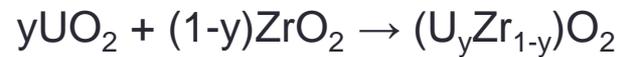
生成相(化合物)、組織(入り混じり)、  
機械特性、熱特性等



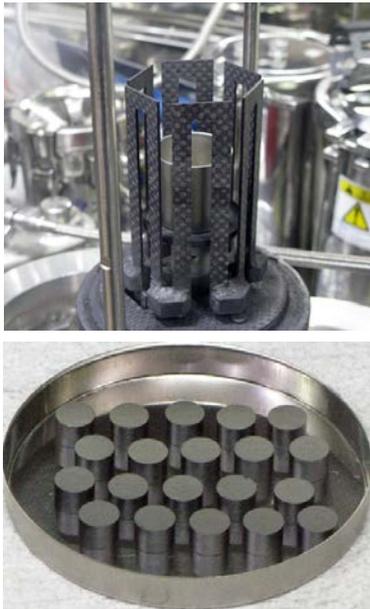
1F事故進展時の想定模式図

# 4. 実験室での超高温加熱手法

## (1) (U,Zr)O<sub>2</sub> 焼結



- 燃料ペレット調製と同様
- 混合、粉碎、成型、焼結 (Ar, ~1730°C)
- 添加物 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO
- 酸素分圧制御下で焼鈍



## (2) 混合物アーク溶解

- 全体を均熱溶融
- 金属成分必須 (導通)
- 炉心デブリ、MCCIデブリ
- 他の電気炉で焼鈍
- ~5 g/試料片



## (3) 集光加熱

- ランプ光を1点に集中
- 温度勾配下での溶融反応を再現 (階層構造)
- 任意の雰囲気ガス
- MCCIの小規模再現、(U,Zr)O<sub>2</sub>の溶融等



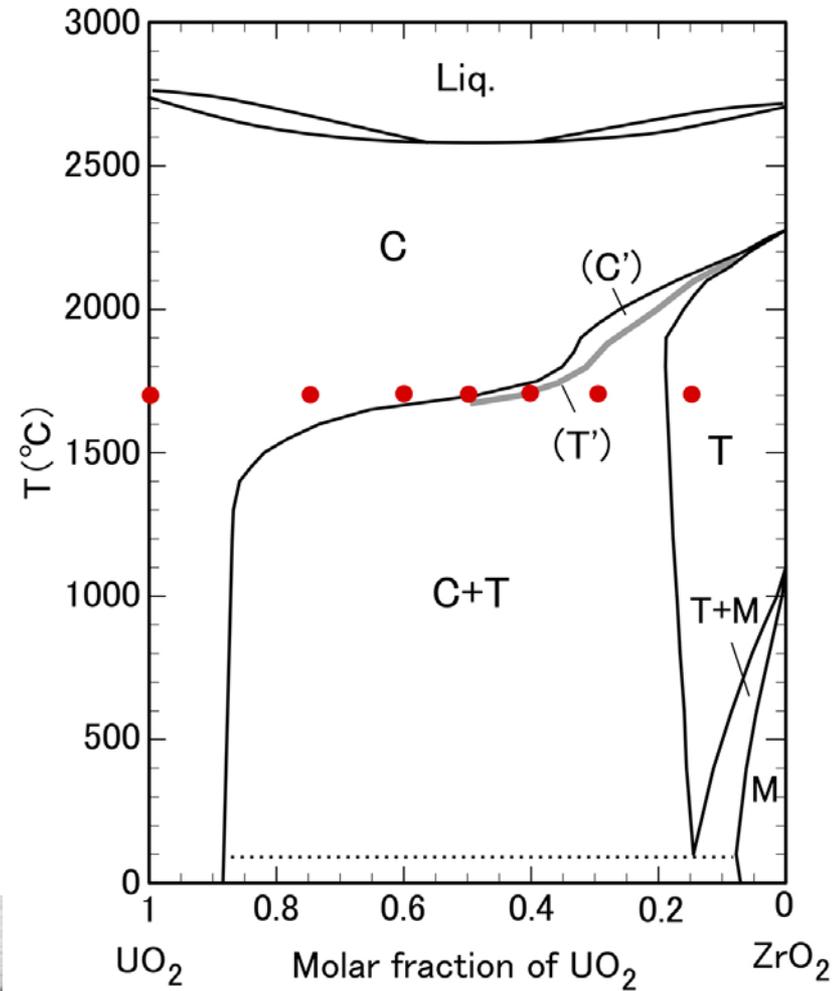
## 5. (U,Zr)O<sub>2</sub> – 物量的に主要成分

### ➤ (U,Zr)O<sub>2</sub> : UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体

- 酸化物セラミック質デブリの主要成分
- 約2000°C以下での相互固溶度は急激に低下  
(U-rich cubic + Zr-rich tetragonal)
- 焼結で作製した試料の相は状態図と一致
- RE, Fe, Cr, Ca, Al, Mg等の酸化物が固溶

### ➤ 冷却速度が重要な因子

- 急冷 → 高温相の立方晶が保持されやすい
- 徐冷(焼結、焼鈍等含む)  
→ 立方晶+正方晶への2相分離
- 液相から固相へなった後の冷え方が微細組織や機械特性に影響する



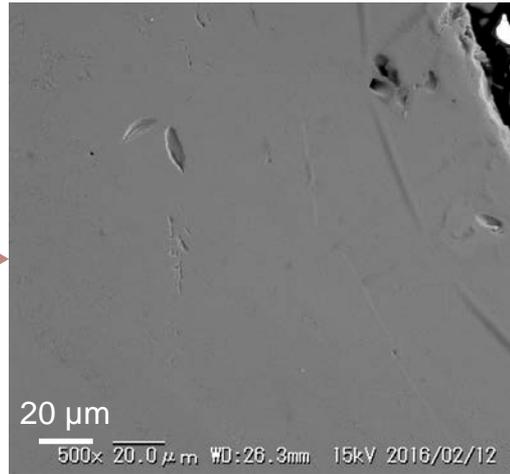
UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 疑二元系状態図  
(Cohen et al.,1963 [5])

➤ (U,Zr,Fe)O<sub>2</sub>の凝固組織の例～冷却速度の影響 [4]

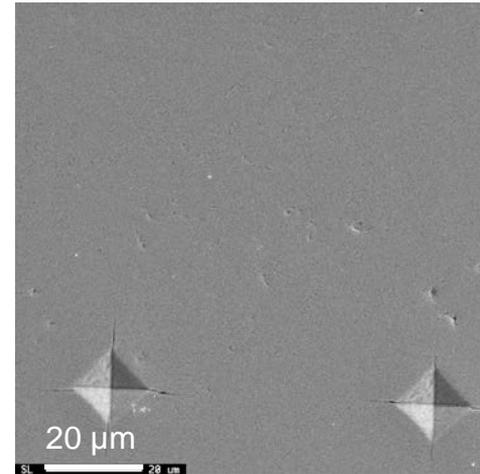


熔融状態から  
ランプオフ

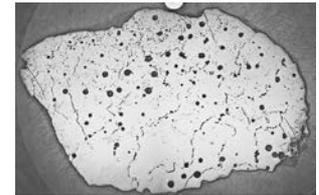
模擬デブリ



TMI-2 デブリ

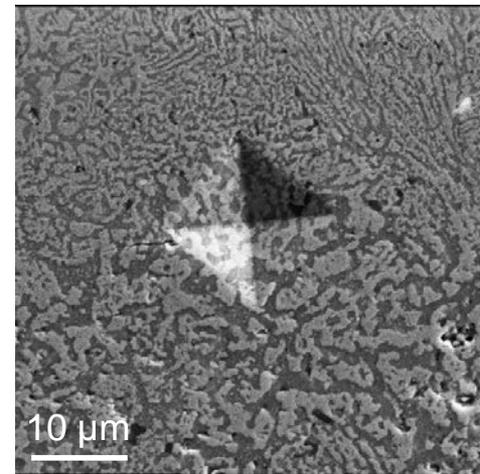
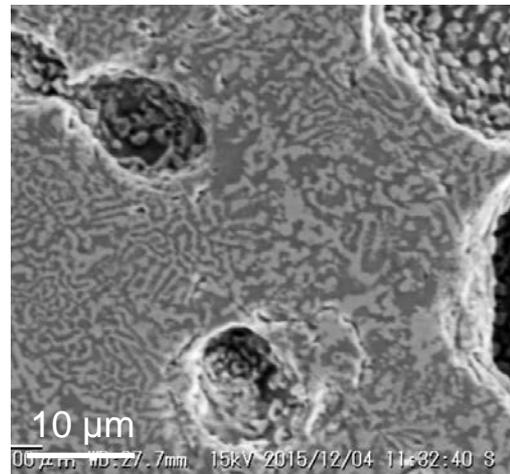


立方晶単相

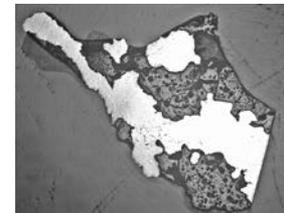


上部クラスト  
(急冷)

1600°Cで  
焼結



U-リッチ立方晶 + Zr-リッチ正方晶に相分離

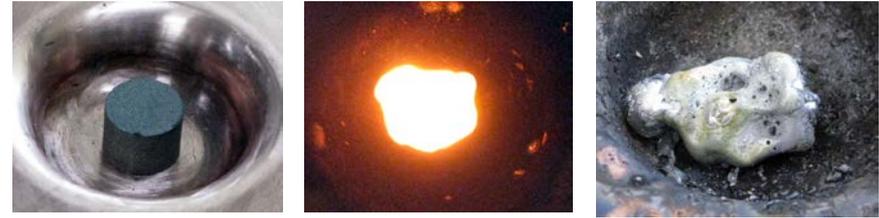


熔融プール  
(徐冷)

## 6. 炉心のデブリ [6,7,8]

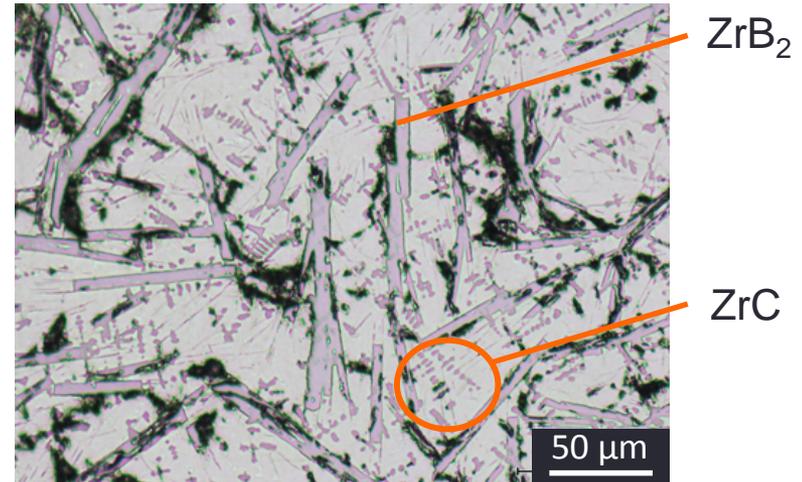
### ➤ 炉心材料混合物のアーク溶解

- $\text{UO}_2/\text{Zr}$  → 燃料棒
- $\text{B}_4\text{C}/\text{SUS}$  → 制御棒
- $\text{B}_4\text{C}/\text{SUS}/\text{Zr}$  → 制御棒+チャンネルボックス
- $\text{B}_4\text{C}/\text{SUS}/\text{Zr}/(\text{U},\text{Zr})\text{O}_2$  → 燃料集合体+制御棒



### ➤ $\text{B}_4\text{C}/\text{SUS}/\text{Zr}$ の例

- Zr-Fe-Cr-Ni-B-C 金属融体
- 固化母材:  $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ni})_2\text{Zr}$   
( $\text{Fe}_2\text{Zr}$ 型金属間化合物組成)
- ホウ化物  $\text{ZrB}_2$  (薄片状結晶)、 $\text{ZrC}$  (微粒子)
- BとFeが豊富にあれば $\text{Fe}_2\text{B}$ も生成

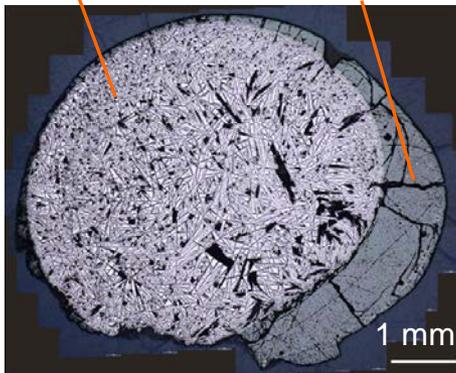


$\text{B}_4\text{C}/\text{SUS}/\text{Zr} = 5/45/50 \text{ wt}\%$

- $B_4C/SUS/Zr/(U,Zr)O_2$ の例  $B_4C/SS/Zr/(U,Zr)O_2 = 5/45/10/40$  wt%
- Fe-Cr-Ni-Zr-U-B-C-(Si-Mo) 金属融体 + U-Zr-O 酸化物融体 (溶融中に分離傾向)
  - 酸化物セラミック部分:  $(U,Zr)O_2$  (気孔率は低いが急冷でクラック)
  - 金属質部分:  $(Fe,Cr,Ni)_2(Zr,U)$  + Fe-Cr-Ni(緩衝剂的役割),  
 $ZrB_2$  +  $(Fe,Cr)_2B$  (←  $B_4C/Zr$  混合比の大きいとき)
- 酸化焼鈍  $1500^\circ C, pO_2 = 1 \times 10^{-3}$  atm (~水蒸気中の平衡酸素分圧に相当)
- 合金中のU, Zrは酸化 →  $(Zr,U)O_2$
  - $ZrB_2$ 中のZrは酸化、代わりに $(Fe,Cr)_2B$ が生成

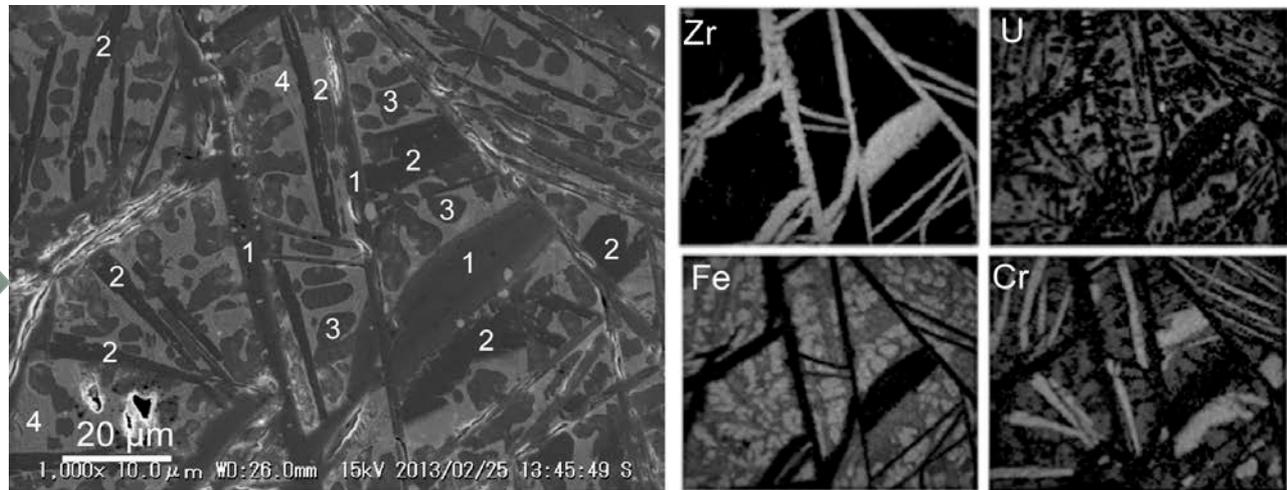
金属質部分  
(合金+ホウ化物)

$(U,Zr)O_2$  セラミック



断面全体像

1:  $ZrB_2$ , 2:  $(Fe,Cr,Ni)_2B$ , 3: Fe-Cr-Ni, 4:  $(Fe,Cr,Ni)_2(Zr,U)$

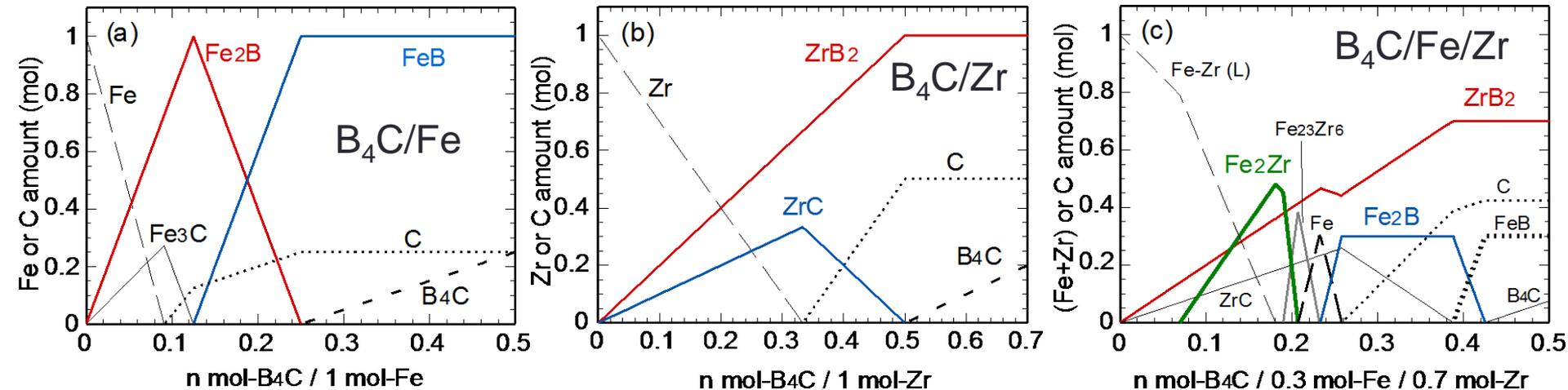


金属質部分のSEM像及び元素マップ像

➤ 炉心デブリ中の生成相の傾向 (低酸素分圧条件)

	大 ← $B_4C/Zr$ 初期混合比 → 小
酸化物セラミック	$(U,Zr)O_2$
金属質部分 (合金、ホウ化物 炭化物等)	$(Fe,Cr,Ni)_2(Zr,U) + Fe-Cr-Ni$ buffer
	$ZrB_2$
	$(Fe,Cr,Ni)_2B$ ..... $ZrC$

➤ 金属質部分に生成する相の熱力学平衡計算



$B_4C/Fe/Zr$  に簡略化した系 1400°C

# 7. MCCI生成物

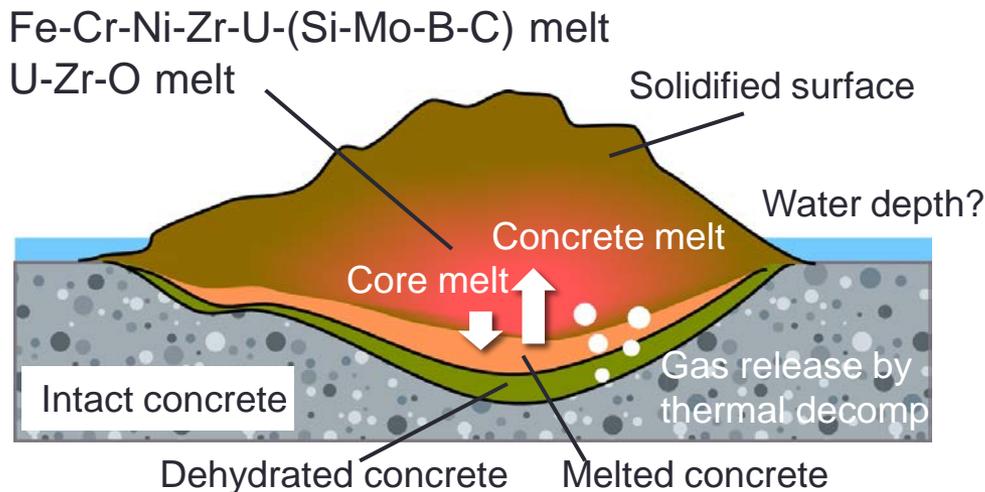
## ➤ 模擬MCCI試料の調製方法2種

堆積物内部の均熱溶融部

→ 炉心成分とコンクリートのアーク溶解

- 相関係/組織
- 各元素の酸化還元傾向

コンクリート片の調製: セメント/川砂/川砂利/水 = 1/2/3/0.6 (重量比)

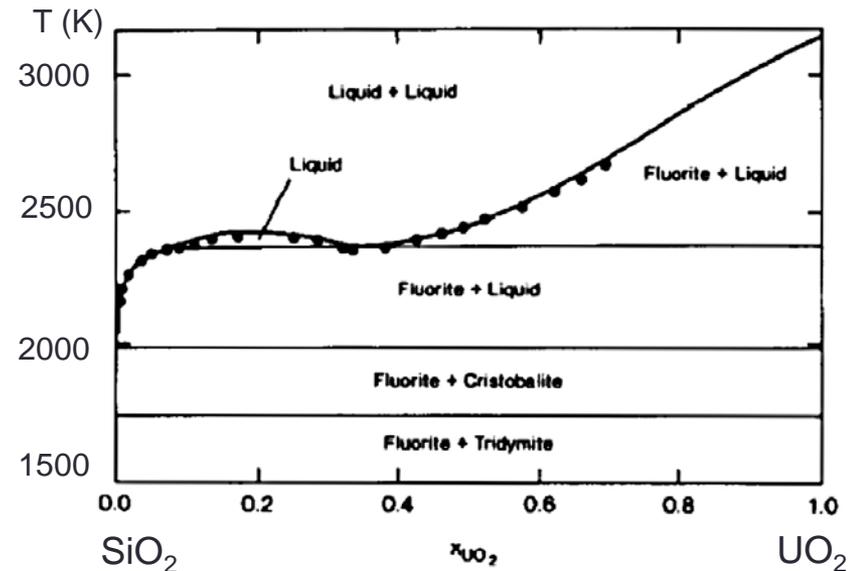


コンクリート上に堆積したMCCI生成物堆積のイメージ

溶融界面付近の温度勾配下の階層構造

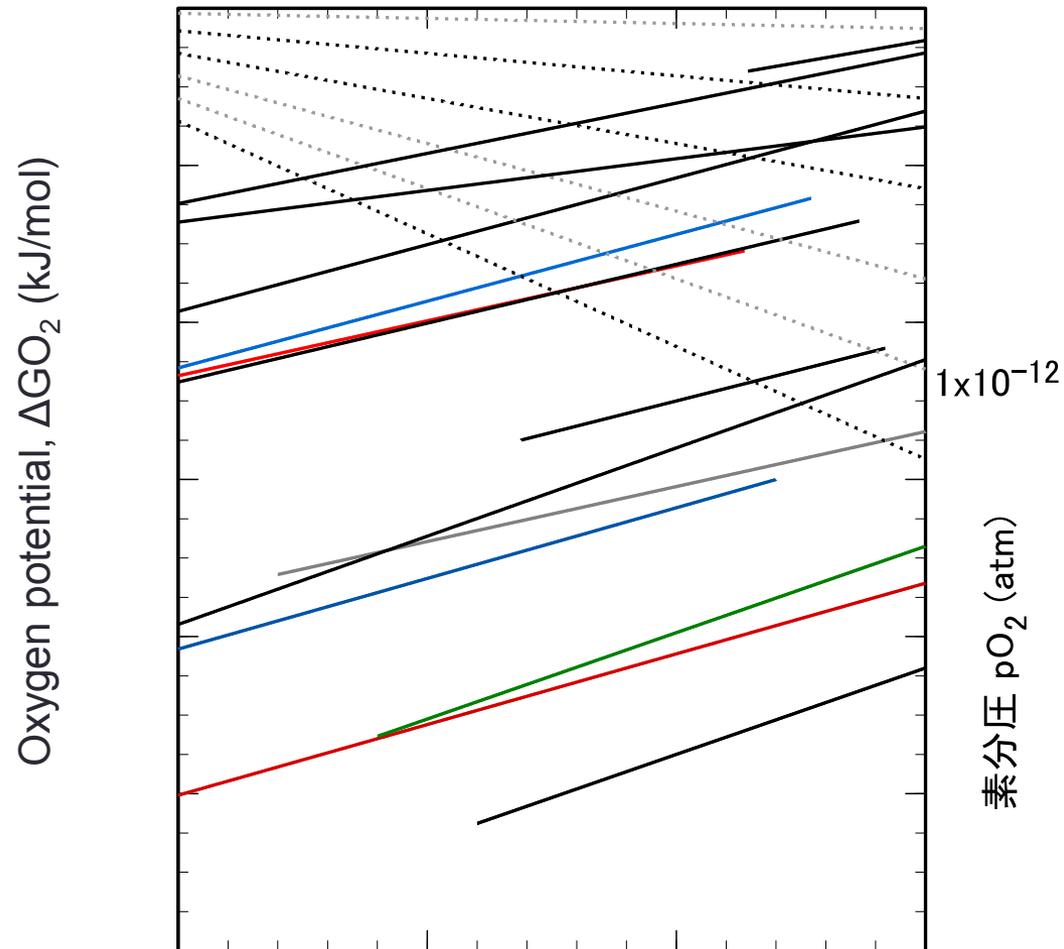
→ コンクリート片上で炉心成分を集光加熱

- 到達温度と生成相の関係
- Uの浸入深さと化学形



UO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 疑二元系状態図の例 [9]

- MCCIIに係わる酸化還元傾向  
～エリンガム図で概ね説明可
  - 還元剤: 金属Zr
  - 酸化剤: コンクリートからの脱水
- 生成相の相関には、未酸化のZr量が最も重要な因子
  - コンクリート成分では $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ が還元されて合金相へ
  - ステンレス鋼成分はコンクリート成分を還元しない
  - 合金相中にZrが残存している状況では、SUS成分は酸化しにくい

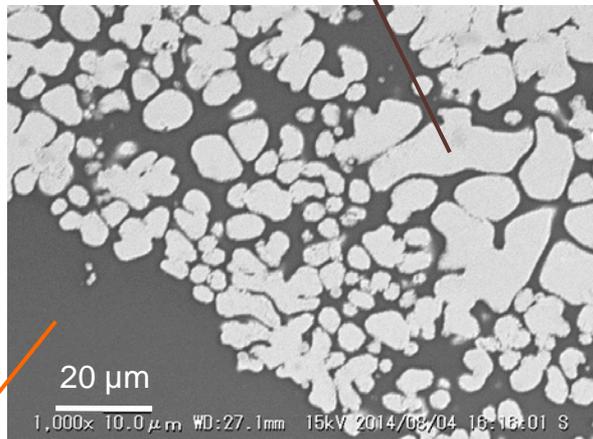
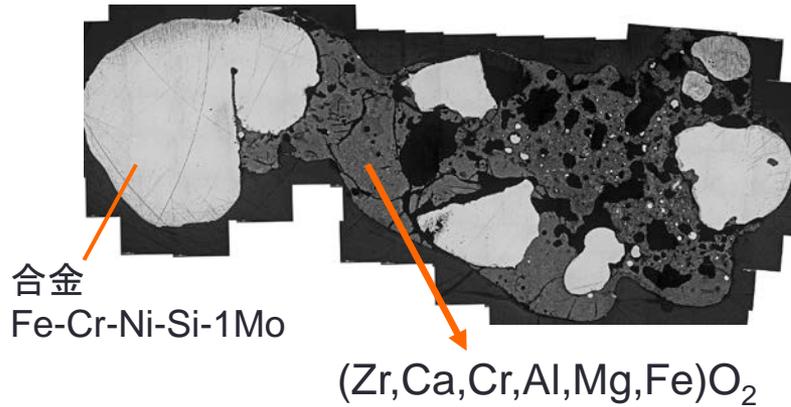


$$*\Delta G_{O_2} = RT \cdot \ln(pO_2/\text{atm})$$

MCCIIに係わる金属元素酸化のエリンガム図 [10,11]

## ➤ アーク溶解による模擬MCCI生成物中の生成相 [12]

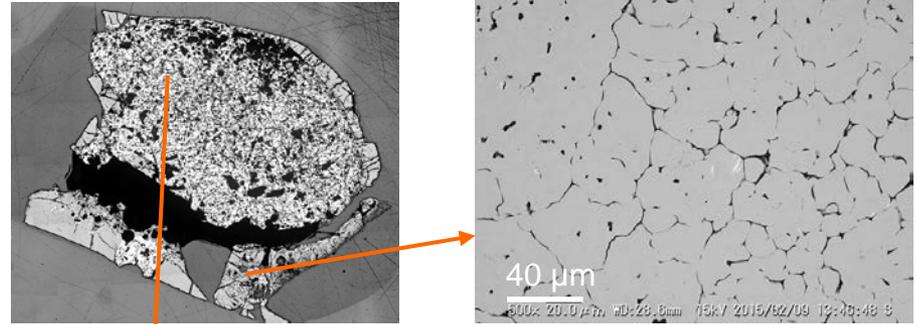
✓ 低Zr条件.  $\text{con/SUS/Zr} = 30/50/20$  wt%



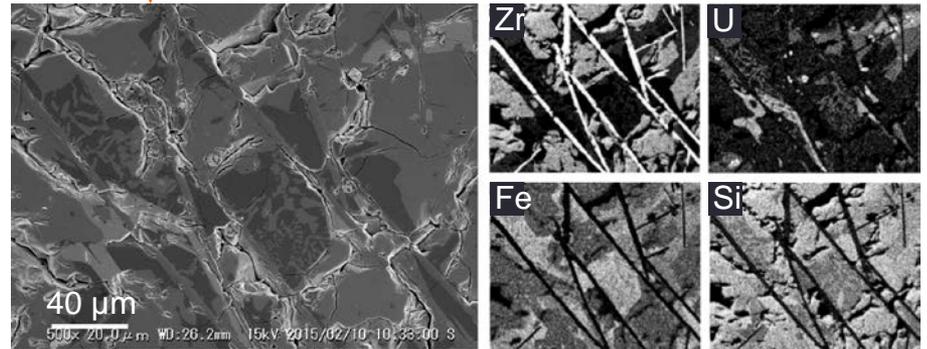
- 金属Zrはすべて酸化、CrとFeも一部酸化
- コンクリート成分ではCaOが $\text{MO}_2$ に固溶しやすい

✓ 高Zr条件

$\text{con/B}_4\text{C/SS/Zr}/(\text{U,Zr})\text{O}_2 = 20/1/10/30/39$  wt%



$(\text{U,Zr,Ca,Al})\text{O}_2$ 粒界にAl-Ca-O

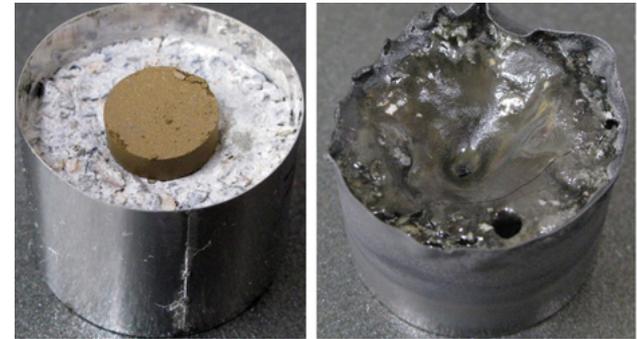


金属質部分: SS-Si-Zr, SS-Si, SS-Si-Al, SS-Si-(U,Zr),  $\text{ZrB}_2$

- 全ての $\text{SiO}_2$ と一部の $\text{Al}_2\text{O}_3$ がZrに還元されて合金相へ

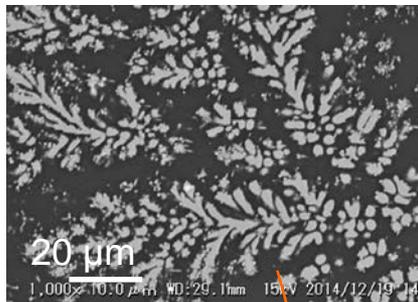
## ➤ 炉心溶融物/コンクリート界面付近の階層構造 [13]

- 完全溶融部 (>2000°C)～ケイ酸ガラス中に  
(U,Zr,Ca)O<sub>2</sub> が析出
- U, Zr, Fe, Cr等の炉心成分酸化物がケイ酸ガラス  
に少量溶け込む
- 熱劣化コンクリート部は脆く、取出し作業時に汚染  
水が浸透しやすい(Caが溶出して高pH)



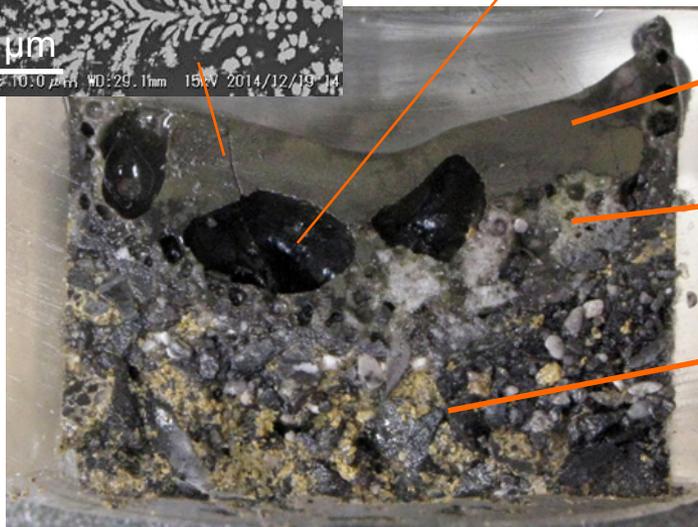
集光加熱による溶融反応前後の外観

成形体: (U,Zr)O<sub>2</sub>/SS/Zr = 90/10/10 wt%

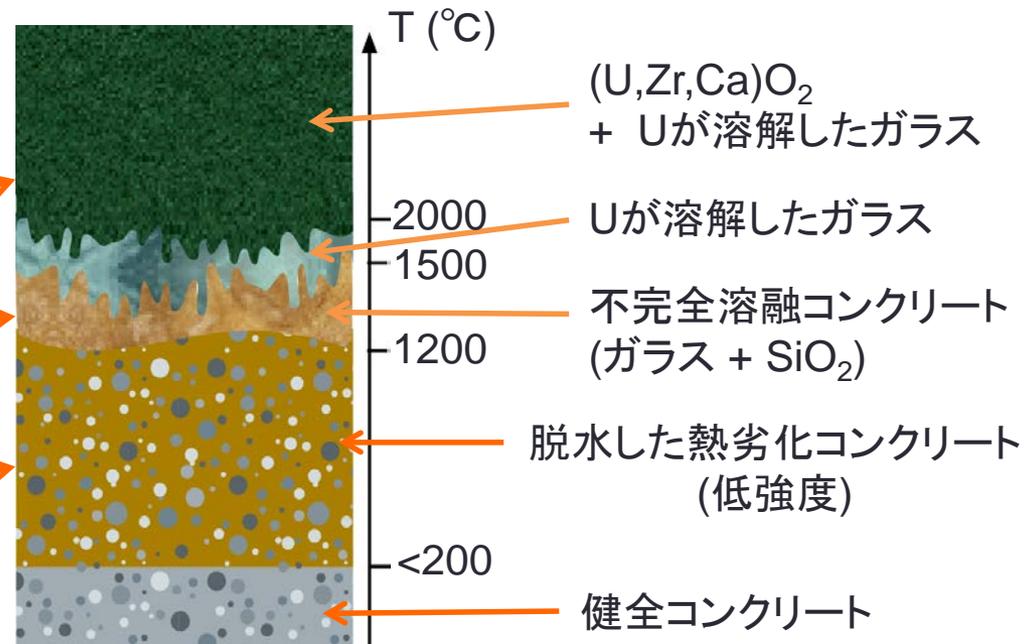


(U,Zr,Ca)O<sub>2</sub> がガラス中に  
デンドライト様に固化

溶融中のガス溜まり



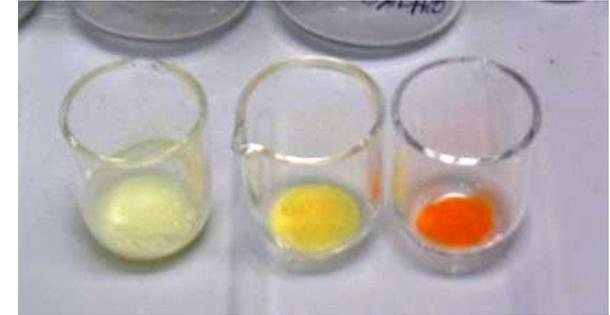
溶融反応試験後の鉛直切断面



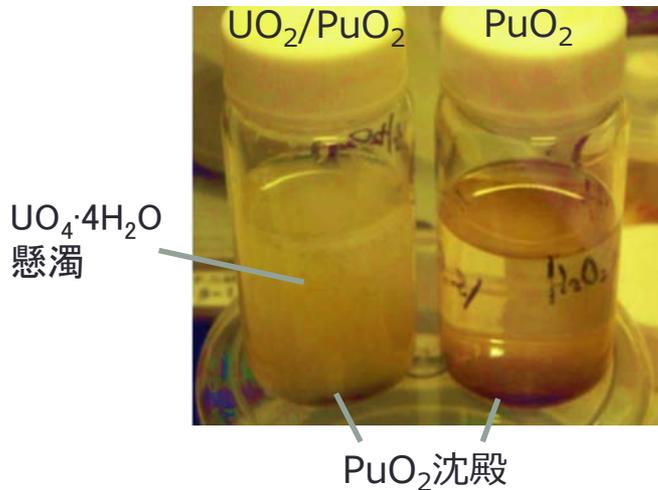
階層構造イメージ

# 8. デブリ水中挙動 [8,14]

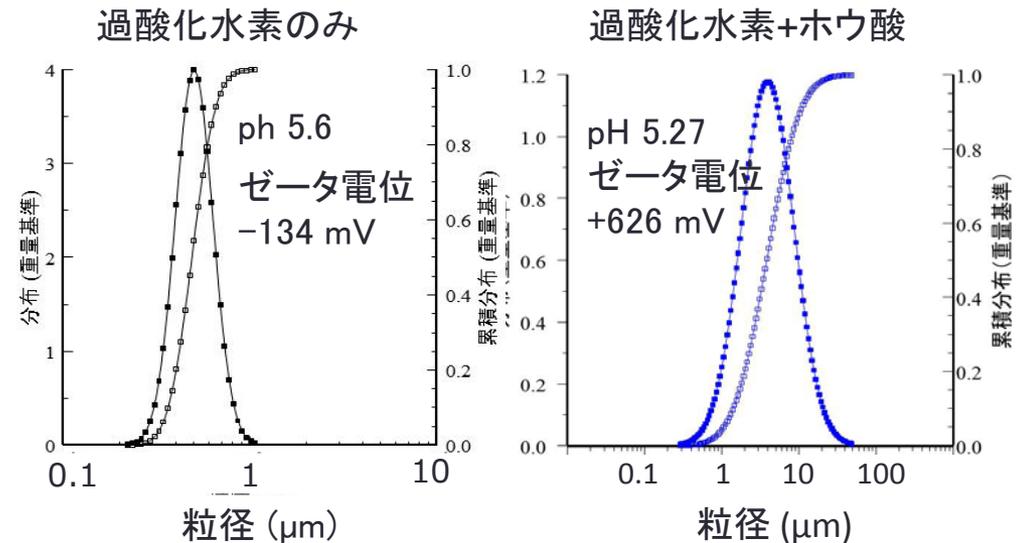
- 水中での微細なデブリの生成過程
  - 急冷の熱衝撃による微細化
  - 酸化状態変化によるコロイド化
  - 取出し作業時の切削・破碎粉
- 水中浸漬時の過酸化水素、ホウ酸等の化学的影響について、基礎実験を実施
- 過酸化水素(水の放射線分解)により  $UO_2$  から微細な過酸化ウラン酸生成



過酸化水素水への  $UO_2$  浸漬で生じた  $UO_4 \cdot 4H_2O$  の懸濁液(左)と回収・加熱による変化



$UO_2$  と  $PuO_2$  の水中挙動の相違



$UO_2$  の水中浸漬で生じた  $UO_4 \cdot 4H_2O$  の粒度分布

## 9. 今後の計画

### ➤ 固体化学・物理的観点から

- デブリ中生成相の熱力学データ取得(エンタルピー、比熱)
  - 熱力学平衡計算による生成相評価精度の大幅向上
- デブリ中生成相の熱物性データ取得(特に熱伝導率)
  - 保管時の冷却性評価に必要

### ➤ “水化学”に係わるもの

- デブリ水中浸漬時のU・FP溶出挙動～FP元素を添加した模擬デブリ
  - 水中での取出し(切削)時に様々なものが溶け出す可能性あり
- デブリ脱水挙動
  - 保管前に乾燥させることが望ましい(水素発生抑制)

## 参考文献

- [1] F. Tanabe, Analysis of core melt accident in Fukushima Daiichi-Unit 1 nuclear reactor, J. Nucl. Sci. Technol. 48 (2011) 1135-1139.
- [2] J.M. Broughton, P. Kuan, D.A. Petti et al., A scenario of the Three Mile Island Unit 2 accident, Nucl. Technol. 87 (1989) 34-53.
- [3] C.S. Olsen, S.M. Jensen, E.R. Carlson et al., Materials interactions and temperatures in the Three Mile Island Unit 2 Core, Nucl. Technol. 87 (1989) 57-94.
- [4] 高野, 小野澤, 鈴木, 小畑, “燃料デブリの性状把握(27’A) : (9) 模擬燃料デブリとTMI-2デブリの微小硬さ”, 日本原子力学会2015年秋の大会 G39 (2015).
- [5] I. Cohen, B.E. Schaner, A metallographic and X-ray study of the  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  system, J. Nucl. Mater. 9 (1963) 18-52.
- [6] M. Takano, T. Nishi, N. Shirasu, Characterization of solidified melt among materials of  $\text{UO}_2$  fuel and  $\text{B}_4\text{C}$  control blade, J. Nucl. Sci. Technol. 51 (2014) 859-875.
- [7] M. Takano, T. Nishi, High temperature reaction between sea salt deposit and  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  simulated corium debris, J. Nucl. Mater. 443 (2013) 32-39.
- [8] 東京電力福島第一原子力発電所における燃料デブリ特性把握・処置技術開発-平成24年度研究開発成果報告書, JAEA-Review 2013-066, 2014年3月.
- [9] R.G.J. Ball, M.A. Mignanelli et al., The calculation of phase equilibria of oxide core-concrete systems, J. Nucl. Mater. 201 (1993) 238-249.
- [10] Univ. Cambridge, DoITPoMS, TLP Library; The interactive Ellingham diagram, [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham\\_diagrams/interactive.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php).
- [11] T.B. Lindmer, T.M. Besmann, Chemical thermodynamic representation of  $\text{UO}_{2+x}$ , J. Nucl. Mater. 130 (1985) 473-488.
- [12] 高野, 小野澤, 須藤, “模擬 MCCI 生成物の調製と性状評価 (1) アーク溶解による溶融固化試料中の生成相と微小硬さ”, 日本原子力学会 2015 年春の年会予稿集 B36 (2015).
- [13] 須藤, 小野澤, 高野, “模擬 MCCI 生成物の調製と性状評価 (2) コンクリートの界面付近の性状”, 日本原子力学会 2015 年春の年会予稿集 B37 (2015).
- [14] H. Otobe, Y. Kitatsuji, M. Kurata, M. Takano, Corrosion of Uranium and Plutonium Dioxides in Aqueous Solutions, in proc. NPC 2014, Oct.26-31, 2014, Sapporo, Paper No. 10173.

本講演資料は、IRIDが資源エネルギー庁から受託した「平成25年度発電用原子炉等廃炉・安全技術基盤整備事業(燃料デブリ性状把握・処置技術の開発)」の成果、IRIDが補助事業者として実施した平成25年度「廃炉・汚染水対策事業費補助金(燃料デブリ性状把握・処置技術の開発)」及び平成26年度「廃炉・汚染水対策事業費補助金(燃料デブリの性状把握)」に係る補助事業の成果を含みます。無断転載、二次使用を禁じます。