

# 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

(受託者) 国立大学法人大阪大学

(研究代表者) 黒崎 健 大学院工学研究科

(再委託先) 国立大学法人福井大学

(研究期間) 平成24年度～26年度

## 1. 研究の背景とねらい

シビアアクシデント時における溶融燃料からの核分裂生成物 (FP) の放出挙動の本質を理解するためには、燃料表面あるいは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。なぜなら、物質の表面・界面近傍においては、系全体の自由エネルギーに対して表面及び界面における過剰エネルギーの寄与が相対的に大きくなり、通常のパルクスケールとは異なる相状態を示すようになるからである。本研究では、代表的な揮発性 FP であるセシウム (Cs) とヨウ素 (I) について、溶融燃料の表面・界面における相状態や熱力学的性質を正確に評価し、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。本研究で実施した研究項目とその目標を、表 1 に示す。

表 1 本研究で実施した研究項目とその目標

番号	研究項目	目標
①	溶融燃料中に含まれる FP 化合物の作製と熱力学量の評価	FP 化合物として CsI を取り上げ、その各種熱力学量を正確に測定・評価する。
②	溶融燃料系の熱力学データベースの構築とパルクスケール化学平衡計算	①で得られた CsI の熱力学量に関する実測データならびに溶融燃料体系に存在するとされる種々の化学種の熱力学量の最新情報を反映させた熱力学データベースを構築する。構築した熱力学データベースを用いてパルクスケール化学平衡計算を行い、データベースの有効性を確認する。
③	Cs、I 化合物と異相との界面エネルギーの評価	UO <sub>2</sub> 固体と CsI 液相間の界面エネルギーを、二面角法と静滴法という二つの方法で測定・評価する。
④	表面・界面効果を考慮した溶融燃料中の核分裂生成物の相状態評価	③で求めた界面エネルギーを考慮した化学平衡計算を実施し、UO <sub>2</sub> と CsI の系の熱力学特性、とりわけ、CsI の揮発特性に及ぼす表面ならびに異相界面の影響を定量的に明らかにする。
⑤	ソースタームコードの高度化に向けての検討	過去に研究されている FP の放出挙動評価を伴うシビアアクシデント事象進展研究の成果の概要をレビューするとともに、それを踏まえて、Cs と I の放出挙動に及ぼす表面・界面効果の影響を考察する。

## 2. これまでの研究成果

研究項目：① 溶融燃料中に含まれる FP 化合物の作製と熱力学量の評価

揮発性 FP である Cs と I からなる FP 化合物のうちヨウ化セシウム (CsI) を取り上げ、その融点、融解熱、標準モルエントロピー、比熱といった熱力学量を測定・評価した。比熱に関しては、大阪大学において室温以下の低温比熱を、福井大学において室温以上の高温比熱を測定し、両者が室温付近でよく一致することを確認した。

研究項目：② 溶融燃料系の熱力学データベースの構築とバルクスケール化学平衡計算

①で得られた CsI の熱力学量に関する実測データならびに溶融燃料体系に存在するとされる種々の化学種の熱力学データの最新情報を反映させた熱力学データベースを構築した (図 1)。また、このデータベースを用いて、簡略化した系における状態図を作成し、報告されている実験状態図と比較した (図 2)。結果、溶融燃料中の様々な系の実験状態図を計算によって精度よく再現できること、すなわち、ここで構築した熱力学データベースは有効であることを確認した。

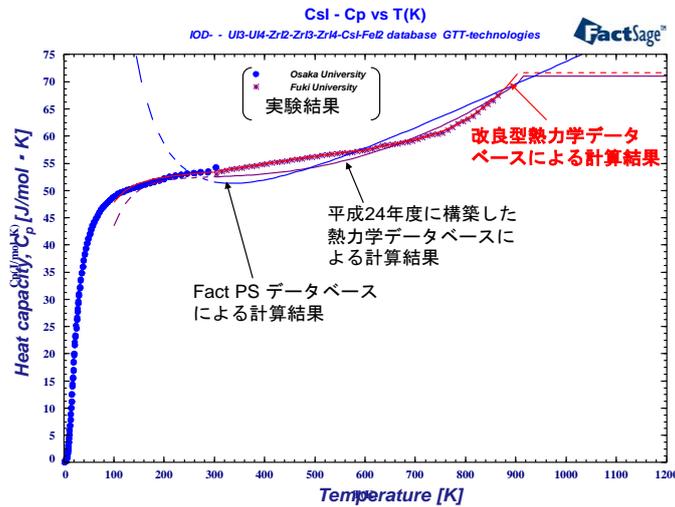


図 1 CsI の比熱の温度依存性 (本研究で得られた結過を再現するようにデータベースを構築した。)

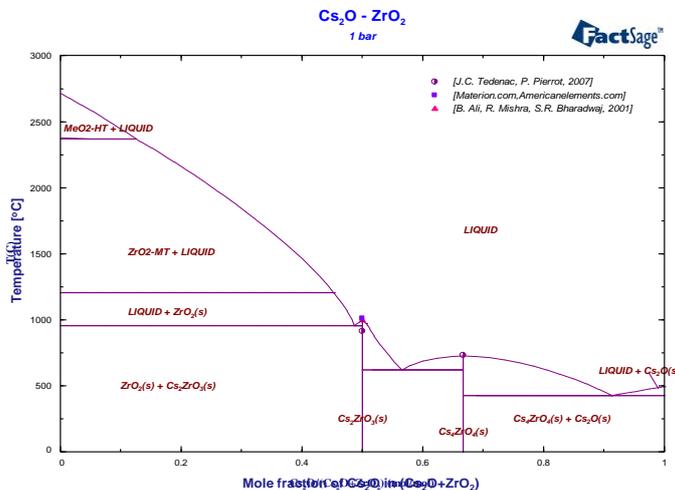


図 2 本研究で構築した熱力学データベースを用いて計算した代表的な状態図。ここでは一例として Cs<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>系に対する平衡状態図の計算結果を示している。過去に報告されている実験的に得られた点を状態図上にプロットしている。

研究項目：③ Cs、I 化合物と異相との界面エネルギーの評価

UO<sub>2</sub> 固体と CsI 液相間の界面エネルギーを、二面角法と静滴法という全く原理の異なる二つの方法で測定・評価した。二面角法試験 (図 3) は大阪大学で、静滴法試験 (図 4) は福井大学で、それぞれ実施した。静滴法試験の結果、CsI 液相は UO<sub>2</sub> 固体表面に極めて良好に濡れ広がる一方で、

CsI 液相と同程度の表面エネルギーを有する  $B_2O_3$  液相は  $UO_2$  に対して濡れ広がらないことを確認した。 $UO_2$  固体と CsI 液相間の界面エネルギーの値として、二面角法では  $0.72 \text{ Jm}^{-2}$ 、静滴法では  $0.69 \text{ Jm}^{-2}$  という値が得られた。

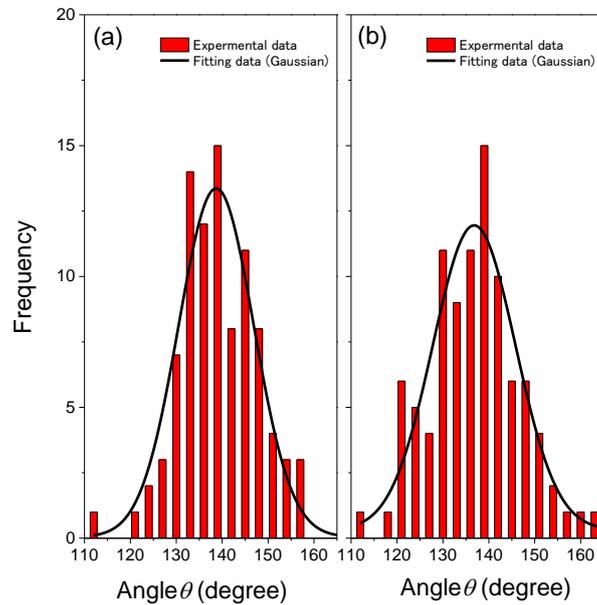


図 3 (a) CsI 浸漬  $UO_2$  試料および (b) CsI 未浸漬  $UO_2$  試料における 2 面角測定結果のヒストグラム (この結果から、 $UO_2$  固体と CsI 液体間の界面エネルギーを算出することができる。)

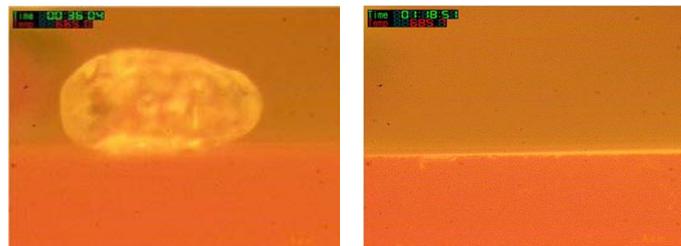


図 4 静滴法による CsI と  $CeO_2$  の接触角測定結果、 $CeO_2$  ペレット上に設置した CsI 固体 (左) と溶融後の液体 (右) (ここでは  $CeO_2$  に対しての結果を示しているが、 $UO_2$  に対しても同様の結果を得ている。固相と液相の接触角から、両者の界面エネルギーが算出できる。)

研究項目：④ 表面・界面効果を考慮した溶融燃料中の核分裂生成物の相状態評価

今回、世界で初めて、表面・界面効果を考慮した熱力学計算を核燃料・原子力材料分野に適用した。具体的には、③で求めた界面エネルギーを考慮した化学平衡計算を実施し、 $UO_2$  と CsI の系の熱力学特性に及ぼす表面ならびに異相界面の影響を評価した。その結果、 $UO_2$  固体表面から CsI 液体が蒸発する際、 $UO_2$  固体と CsI 液体間の界面効果によって、CsI の蒸気圧が通常のパルク状態と比べて最大で約二割にまで低減する、つまり、蒸発しにくくなることを見出した (図 5)。これだけの蒸気圧の低下は、沸点に置き換えると約 300 K の増加に相当する。

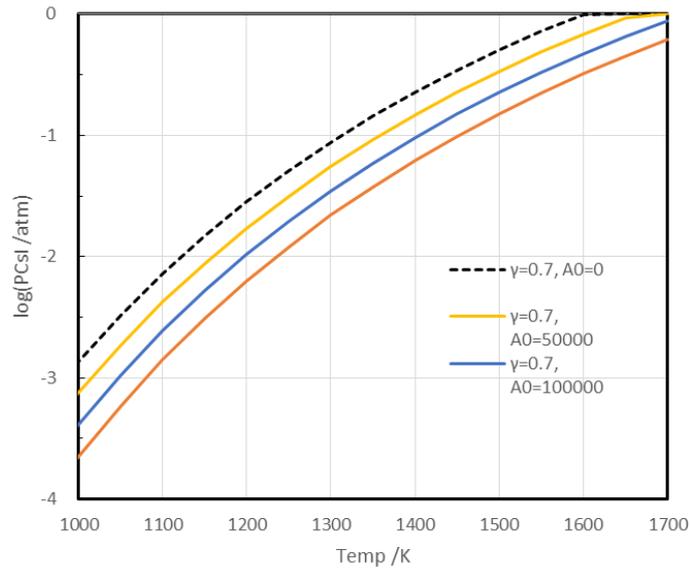


図 5 CsI 液体/UO<sub>2</sub> 固体の界面効果を考慮した CsI 蒸気圧曲線

(点線：表面・界面効果を考慮しない場合の結果、実践：表面・界面効果を考慮した場合の結果)

研究項目：⑤ ソースタームコードの高度化に向けての検討

過去に研究されている FP の放出挙動評価を伴うシビアアクシデント事象進展研究を踏まえて、Cs と I の放出挙動に及ぼす表面・界面効果の影響を考察した。溶融燃料からの FP の放出挙動を明らかにするために行われてきた様々な炉外試験の結果をレビューしたところ、通常であれば Cs や I が完全に放出されるような条件下でも、これらの全量が放出されないという事例が多く存在することを確認した。この理由については未だ明確な解は与えられていないが、本研究によってその存在が実証された物質の熱力学的性質に及ぼす表面・界面の効果は、その候補の一つになりうることを確認した。つまり、FP の放出挙動に及ぼす表面・界面効果を考慮・反映することは、既存のソースタームコードの高度化に対して極めて有効であることを確認した。

### 3. 今後の展望

本研究において、溶融燃料系に存在する多種多様な化学種の熱力学データの最新状況を反映・格納した「溶融核燃料系改良型熱力学データベース」を構築することができた。これを用いることで、様々な条件下における溶融燃料の相状態や熱力学的性質を、これまで以上に高い精度で計算できるようになった。加えて、核燃料分野において、世界で初めて表面・界面効果を考慮した化学平衡計算を適用し、結果、代表的な揮発性 FP 化学種である CsI の蒸気圧が、UO<sub>2</sub> 固相表面の影響を受けることで、通常のパルク状態と比べて最大で約二割にまで小さくなることを見出した。これほどの影響の大きさは、当初の想定以上のものであり、かつ、このような現象の発見は、国内はもとより世界的に見ても前例はない。さらに、本研究は、物質の熱力学量に及ぼす表面・界面効果を定量的に評価した世界で初めての成果であり、これは、原子力分野のみならず、表面・界面における物質の諸特性の理解・制御及びそれらを利用した材料創製といった幅広い材料科学分野全般に対して、大きな波及効果を及ぼすものである。