技術資料

B₄C 制御材がシビアアクシデント時の炉心溶融過程および ヨウ素やセシウムの化学形に与える影響

日高 昭秀^{1,*†}

Effect of B₄C Absorber Material on Melt Progression and Chemical Forms
of Iodine or Cesium under Severe Accident Conditions

Akihide HIDAKA^{1,*†}

¹Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Agency,
2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

(Received August 5, 2014; accepted in revised form October 7, 2014; published online January 28, 2015)

Boron carbide (B₄C) used for BWR or EPR absorbers could cause phenomena that never occur in PWR with silver-indium-cadmium absorbers during a severe accident. B₄C would undergo a eutectic interaction with stainless steel and enhance core melt relocation. Boron oxidation could increase H₂ generation, and the change of liberated carbon to CH₄ could enhance the generation of organic iodide (CH₃I). HBO₂ generated during B₄C oxidation could be changed to cesium borate (CsBO₂) by combining it with cesium. This may increase cesium deposition into the reactor coolant system. There could be differences in the configuration, surface area, and stainless-steel to B₄C weight ratio between the B₄C powder absorber and pellet absorber. The present task is to clarify the effect of these differences on melt progression, B₄C oxidation, and the iodine or cesium source term. Advancement of this research field could contribute to further sophistication of prediction tools for melt progression and source terms of the Fukushima accident, and the treatment of organic iodide formation in safety evaluation.

KEYWORDS: B₄C powder absorber, B₄C pellet absorber, eutectic reaction, organic iodide, cesium borate, melt progression, iodine source term, cesium source term

I. はじめに

原子炉の制御材として、BWR、欧州加圧水型炉(EPR)、ロシア型加圧水型原子炉(VVER)等で使用されている B₄C は、シビアアクシデント時に、PWR で広く使用されている Silver-Indium-Cadmium (SIC) 制御棒材ではみられない現象を引き起こし、炉心の溶融過程、H₂ 発生量、ソースタム等に影響する可能性がある。

シビアアクシデント時には、原子炉の冷却機能が喪失し、崩壊熱等が十分に除去されなくなる結果、UO₂ 燃料棒や制御棒、周辺の炉内構造物の温度は上昇する。その際、異種の金属やセラミックス同士が接触していると、共

晶反応により、本来の融点より低い温度で液化が始まる。B₄C 制御棒の場合、ステンレス被覆管と B₄C (融点 2,620 K) が、共晶反応により、ステンレスの融点 (1,673~1,723 K) 以下で液化して流下する。その溶融物は、炉心下部で冷やされると、そこで固化して留まるが、一部は原子炉圧力容器の下部へさらに落下していく。また、1,500 K 前後から B₄C 自身の酸化によって反応熱と H₂ が発生する。

さらに温度が上昇すると、燃料被覆管や UO₂ 燃料も液化し、溶融物は燃料棒の周りを蠟燭が溶けるように流れ落ち(キャンドリング現象)、制御棒と同様に、炉心下部あるいは原子炉圧力容器の下部へ落下していく。そして、先に溶融している制御材や炉心構造物等も巻き込んで溶融デブリを形成する。溶融デブリ中に残留している放射性物質は、デブリ中の溶存酸素や制御材等と反応し、その化学形が変化して融点、沸点が変化する。

以上の理由から、制御材が変わると、炉心溶融過程や H₂ 発生量、環境中に放出される放射性物質の量や種類、

¹ (独)日本原子力研究開発機構 安全研究センター

* Corresponding author, E-mail: hidaka.akihide@jaea.go.jp

† 現在、(独)日本原子力研究開発機構 原子力人材育成センター (Nuclear Human Resource Development Center, Japan Atomic Energy Agency)

タイミング(ソースターム)にも影響してくる。

$$\Delta H = 197 \text{ kJ/mol} \quad (8)$$

こういった現象を調べる研究としては、1979年に米国で起きたTMI-2事故¹⁾以降、まず、PWRの炉心溶融進展への影響を調べることを目的とし、SIC制御材を用いた実験が国際的に数多く行われた²⁾。しかしながら、B₄C制御材を使用するBWRに関わる実験は、基数が少ないこともあり限定的であった。近年、EPRでB₄C制御材が使用されるようになると、シビアアクシデント時に燃料から放出されたヨウ素の化学形態に及ぼすB₄Cの影響が着目され、格納容器スプレイやフィルタ等では除去しづらく、被ばく評価上、重要なガス状ヨウ素(有機ヨウ素:CH₃I)生成との関係が欧州を中心に調べられた³⁾。

一方、東京電力福島第一原子力発電所事故⁴⁾で炉心溶融を起こしたのはBWRであり、今後、炉心からのデブリ取り出しや環境回復等に向け、炉心溶融進展過程やソースタームがさらに詳細に検討されていく過程で、B₄C制御材の影響の解明は重要と考えられる。こういった我が国における将来的なニーズを踏まえ、本報では、B₄Cに関わる化学反応、炉心溶融過程におけるB₄C制御材の影響を調べた代表的な既存実験の成果と残された課題、SIC制御棒との比較等をまとめることとした。

II. 化学反応式

B₄Cの酸化過程では、Zrの酸化反応と同様に、多量の反応熱やH₂が発生するだけでなく、ヨウ素の化学形に影響を与える可能性があるCO、CO₂、CH₄が生成される。主な化学反応式をZrの酸化反応式とあわせて以下に示す^{5,6)}。ただし、(1)～(9)式中の反応エンタルピは、参考文献7)の1,500 Kにおける生成エンタルピから算出した。

B₄Cの酸化⁵⁾

酸化ホウ素(B₂O₃)に関連する反応⁵⁾

CH₄の分解に関連する反応⁶⁾

Zrの酸化

B₄Cの酸化では、Zrと同様に、1,473 K前後から部分的に反応が起こり、1,543 K以上で急激に反応が進むとされている⁸⁾。また、上述の化学反応式から、B₄C(密度2.5 g/cm³)が酸化すると、同じ質量のZr(密度6.53 g/cm³)に比べて、反応熱は3～4倍、水素発生量は6～7倍になることが特筆される。

CH₃Iの生成については、(3)式のようなB₄Cの酸化、あるいは低温の原子炉冷却系における(7)、(8)式の逆反応⁵⁾(COまたはCO₂とH₂が反応)によって生成されるCH₄が、HIまたはI₂等と反応することによって生成されると考えられている⁹⁾。しかしながら、その詳細な反応過程については必ずしも解明されていない¹⁰⁾。なお、CH₄の分解に関する(7)、(8)式については、欧州で行われたB₄C酸化に関わる一連の個別効果実験において、CH₄の生成が少なかったことを示す理由の一例として記載した。

III. B₄C制御材の影響を調べた既存の実験研究

標記に関わる代表的な既存実験として、BWRの制御棒ブレードを対象とした米国サンディア国立研究所(SNL)のDF-4実験^{11,12)}とXR2-1実験¹³⁾、また、EPRのB₄Cペレット制御棒を対象とした、ドイツFZK(Forschungszentrum Karlsruhe)のCORR-16実験¹⁴⁾、QUENCH-07、QUENCH-09実験^{5,15)}、およびフランス放射線防護・原子力安全研究所(IRSN)のFPT-3実験^{9,16～18)}やBECARRE実験¹⁹⁾等が挙げられる。

1. DF-4実験(SNL)^{11,12)}

米国原子力規制委員会(USNRC)は、TMI-2事故後、1982～1992年に実施したSFD(Severe Fuel Damage)計画の中で、DF(Damaged Fuel)実験シリーズの4番目として、DF-4実験をSNLのACRR(Annular Core Research Reactor)を用いて1989年に行った。目的は、BWRシビアアクシデント初期の炉心損傷過程に関わる情報全般を得ることである。実験装置は、燃料棒14本(長さ0.5 m)とB₄C(粉末)制御棒+模擬チャンネルボックスからなり(Fig. 1参照)、模擬燃料部は、水蒸気雰囲気下にて核分裂により加熱される。計測項目は、熱電対(TC)による温度測定とCuOが還元されるときの発熱量に着目したH₂濃度の測定である。

主な結果としては、ステンレスは、B₄Cとの共晶反応でステンレスの融点以下の温度で液化し、B₄Cはステンレスの溶融物に取り込まれた状態で下方へ移行し、そこでCs

Fig. 1 DF-4 実験の炉心模擬部の断面と BWR 炉心形状との関係¹¹⁾

(アルカリ金属)や Sr(アルカリ土類金属)等と化学反応を起こす(下方へ移行する前にヨウ素と反応することはない)ことが観測されたことである。ただし、実験装置は小規模であり、得られた結果を実炉に適用するためにはさらに検証が必要とされた。

2. XR2-1 実験(SNL)¹³⁾

USNRC は、XR(Ex-Reactor)実験シリーズの 3 番目として、XR2-1 実験を SNL の FITS(Fully Instrumented Test Site)実験容器内に設置した装置を用いて 1996 年に実施した。BWR の原子炉冷却系が減圧された状態で短期全交流電源喪失が起きると、炉心部は乾燥状態 dry core (原子炉压力容器下部に冷却材が残っている状態であり、炉心を通ずる水蒸気流量はわずか)になると予想されるが、本実験では、その状況下での炉心溶融過程を調べることを目的とした。なお、原子炉冷却系が減圧されなかった TMI-2 事故では、炉心下部は冠水しており、崩壊熱により冷却材が沸騰して炉心上部に大量の水蒸気が供給され続ける wet core 状態となった結果、炉心下部に金属クラストが生成されてクラスト上に溶融物が保持されたと考えられている。

実験では、Fig. 2 および Fig. 3 に示すように、Ar ガスで不活性化した状態で、燃料棒 64 本(長さ 0.5 m)と B₄C (粉末)制御棒からなる試験体の上部から、ワイヤ状の Zr とステンレス・B₄C を高周波誘導で加熱することで生成した溶融物が落下された。

主な結果は、燃料棒下部に TMI-2 事故でみられた大規模な金属クラストは生成されず、溶融物は既存の構造物間の間隙を通して継続的に下部プレナムに落下した。ただし、溶融物による小規模な閉塞は発生した。試験体には垂直方向に約 2,000 K/m の温度勾配があり、実験条件が変わると結果も変わる可能性が指摘された。

また、実験結果は、SNL で開発中の炉心溶融進展解析コード MERIS²⁰⁾を用いて解析されたが、コードは溶融物による炉心部の流路閉塞を予測し、実験で観測されたような溶融物の下部プレナムへの落下を予測できず、今後の課

Fig. 2 XR-2 実験の炉心模擬部の断面¹³⁾

題とされた。

3. CORA-16 実験(KfK)¹⁴⁾

ドイツのカーlsruhe 原子力研究センター (KfK、現在の FZK) は、EPR で設置予定のシビアアクシデント対策機器等の有効性評価のため、PSF 計画(原子力安全性研究計画)を 1992 年 1 月から開始した。同計画では、燃料集合体の損傷・溶融過程を調べる CORA 実験(炉外実験)と溶融炉心・コンクリート反応に関する BETA 実験が実施された。

CORA 実験の試験部は、発熱部長さ 1 m の電気ヒータ埋め込み型の模擬燃料棒と非加熱の模擬燃料棒および制御棒より構成されている。CORA 実験の全体成果としては、昇温過程で「キャンドリング」現象を見出したほか、再冠水過程では、直前の状態が水蒸気枯渇状態であったときに、上部燃料被覆管で酸化が促進すること、再冠水時の燃料破砕に伴い放射性物質の放出が増加すること等を見出す成果を上げた。

BWR 制御棒の影響は CORA-16 実験において調べられた。その主な結果は、B₄C はステンレスと 1,500 K 前後で共晶反応を起こして液化すること、その溶融物はチャンネルボックスを突き破って燃料被覆管と反応し、これにより、B₄C と水蒸気の反応や、HBO₂ の生成が抑制されること等である。ただし、B₄C は 1,920 K 以上でジルカロイとも共晶反応を起こして液化するため、さらなる検証が必要とされた。

4. QUENCH-07, QUENCH-09 実験(FZK)^{5,15)}

ドイツの FZK は、燃料棒再冠水時の H₂ 発生挙動を調べるため、CORA 実験の後継として QUENCH 実験を実施した。同実験装置の立面図を Fig. 4 に示す。模擬炉心部は、20 本の模擬燃料棒(長さ約 1 m)と中央に位置する 1 本の燃料棒または制御棒から構成される(Fig. 5 参照)。

Ex-Reactor Wire Melter and Wire Drive System

Fig. 3 既設の FITS(Fully Instrumented Test Site)実験容器を利用して設置した XR-2 実験装置¹³⁾

実験では、事前に 2,000 K に昇温した燃料棒の底部から水または水蒸気を注入して再冠水状態が模擬された。2001 年と 2002 年にそれぞれ実施した QUENCH-07 実験、QUENCH-09 実験で用いた模擬制御棒は、ステンレス被覆管とジルカロイ-4 案内管をもつ B_4C ペレットである。

実験では、 B_4C と Zr の共晶反応によって Zr の融点 (2,030 K) よりも低い温度 (1,520 K) でホウ素・炭素・Zr の溶融物が生成され、SIC 制御棒の場合に比べて炉心溶融が促進することが確認された (Fig. 6 参照)。また、飽和蒸気を燃料棒下部から注入した際、それらの溶融物の酸化に起因する H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 が生成されることが確認された。ただし、本実験で観測された CH_4 の生成はわずかであったが、より低温の原子炉冷却系配管で CO または CO_2 が H_2 と反応することにより CH_4 が生成する可能性が指摘された⁵⁾。

QUENCH-07 実験および QUENCH-09 実験における

B_4C 酸化割合は、それぞれ 20%、50% であり、それらが H_2 発生量全体に寄与した割合はそれぞれ 2.4%、2.2% であった。QUENCH-09 実験の H_2 発生量は 0.4 kg、QUENCH-07 実験のそれは 0.12 kg と差がみられたが、その原因として、QUENCH-09 実験では、再冠水前にテスト部に供給する水蒸気流量を 11 分間だけ 50 g/s から 3.3~0.4 g/s に減らして水蒸気枯渇状態を模擬しているが、QUENCH-07 実験ではそのような水蒸気供給の減少がなかったことを挙げている⁵⁾。その機構としては、酸化した燃料棒が水蒸気供給を減少させた状態に置かれると、それ以前に形成されていた被覆管外側の ZrO_2 層が減少し、再び十分な蒸気が供給された際に酸素を取り込みやすくなる結果、水素発生量が増加すると考えられている⁵⁾。

5. FPT-3 実験 (IRSN)^{9,16~18)}

FPT-3 実験は、シビアアクシデント時の燃料溶融、放

Fig. 6 B_4C が存在する場合としない場合の昇温実験後のQUENCH模擬炉心部の断面の比較⁹⁾

Fig. 7 PHEBUS/FP実験の模擬炉心部の断面と立面図¹⁶⁾

Table 1 PHEBUS/FP実験マトリックス

	新燃料+照射済燃料 +制御棒数	燃料燃焼度 (GWd/tU)	雰囲気	格納容器サンプ水条件	試験日
FPT-0	20+0+1SIC	0	水蒸気	pH 5, 非沸騰	12/2, 1993
FPT-1	2+18+1SIC	~23	水蒸気	pH 5, 非沸騰	7/26, 1996
FPT-2	2+18+1SIC	~32	還元雰囲気+ホウ酸	pH 9, 沸騰	10/12, 2000
FPT-3	2+18+1B4C	~24	水蒸気	pH 5, 沸騰	11/18, 2004
FPT-4	デブリベッド 制御棒無し	~38	水蒸気+H ₂	—	7/22, 1999

SIC : Silver Indium Cadmium.

(CsBO₂)の生成と配管沈着が原因であった可能性が高い⁹⁾。

6. BECARRE 実験(IRSIN)¹⁹⁾

BECARRE 実験は、フランス型の PWR がシビアアク

シデントを起こした場合の B_4C ペレットや B_4C -ステンレス共晶溶融物の酸化, B_4C 制御棒の崩壊過程, および FPT-3 実験の課題(B_4C 酸化による CH_4 の生成)等を調べることを目的とし, IRSIN の国際ソースターム計画

(ISTP: International Source Term Program)の枠組みの中で2005~2010年に実施された。BECARRE 実験装置のテスト部を Fig. 9 に示す。実験では、ステンレス被覆管とジルカロイ制御棒案内管から構成される長さ 0.6 m の B₄C ペレットが 1,953 K まで加熱された。

主な結果として、B₄C の酸化によって CO や CO₂ の発生量が増加し、これにより水蒸気中の酸素が消費された結果、ステンレス酸化による H₂ 発生量が減少した。しかしながら、CH₄ はほとんど観測されなかった。その原因を調べるために機構論的な検討を実施し、BECARRE 実験のような低圧条件 (2 bar) では CH₄ は生成しづらく、1,500 K、100 bar 以上で CH₄ が生成しやすくなることを見出して¹⁹⁾、同実験で CH₄ 生成がわずかであったことを裏付けた。

Table 2 PHEBUS/FP 実験の模擬格納容器内におけるガス状ヨウ素の(燃料から放出された量に対する)割合に関する測定値と SOPHAEROS 解析との比較¹⁸⁾

	Basic analysis	Experiment
Total volatile iodine (% i.b.i.) ^{a)}		
FPT-0	~2.6	≤2
FPT-1	~0.052	<1
FPT-2-case A ^{b)}	~0.03	<0.1
FPT-2-case B ^{b)}	~9	
FPT-3	~18	~27

^{a)} Released from the bundle, which reaches the containment in the gaseous (as HI) and vapour form (as SnI₂, SnI₄, I₂MoO₂ or others).

^{b)} Cases A and B correspond respectively to assumed non-limited and limited Cd release kinetics.

また、B₄C の酸化については、粘性が低い B₄C とステンレス被覆管の共晶溶融物が、制御棒被覆管内面と B₄C ペレット間を流下し、制御棒下部 (1,073~1,173 K) 付近で固化して、それより上部の未酸化 B₄C を覆ったのに加え、外側の Zr 制御棒案内管が未酸化 B₄C と水蒸気の接触を制限した結果、制御棒損壊直後の B₄C 酸化に伴う H₂ 発生量の増加はわずかとなったとの解釈を与えた¹⁹⁾。BECARRE 実験装置テスト部の昇温実験後の径方向断面写真を Fig. 10 に示す。

Fig. 9 BECARRE 実験装置のテスト部¹⁹⁾

Fig. 8 FPT-3 実験の模擬格納容器中で観測された無機ヨウ素と有機ヨウ素の割合の経時変化¹⁷⁾

Fig. 10 BECARRE 実験テスト部の下から 31.1 cm 部分の昇温実験後の径方向断面写真(四角で囲った部分は電子線マイクロアナライザ(EPMA)解析を実施した箇所)¹⁹⁾

7. その他の個別効果実験等

ドイツの FZK は、QUENCH-07 実験、QUENCH-09 実験、および EC プロジェクトとして IRSN の主導で FPT-3 実験を支援するために行われた COLOSS (Core loss during a severe accident) 計画²²⁾の中で、高温下の B_4C の酸化挙動を調べる BOX (Boron Carbide Oxidation) 実験を 1998 年から 2002 年に実施した^{8,23)}。

実験では、 B_4C 試料(仏 FRAMATOME 製ペレット、ハンガリー CODEX 製ペレット、独 ESK 製ペレット、独 ESK 製粉末)を不活性雰囲気下で昇温し、目標温度に到達後、水蒸気を流入させ、発生するガス(H_2 , CO , CO_2 , CH_4)を測定した。発生量は $H_2 > CO_2 > CO > CH_4$ となった。ペレット状よりも粉末状の方がガス発生量は増大した。800 ~ 1,400℃では、 H_2 発生量が温度に比例して増加し、逆に CH_4 発生量は 800℃で最大となった。熱力学的化学平衡計算によると、700℃以下で CH_4 の生成が促進し、それ以上の温度では CO , CO_2 の生成が卓越となった。 CH_4 発

生卓越から $CO + CO_2$ 発生卓越に変化する遷移温度は、酸素ポテンシャルに依存し、 H_2 濃度が上昇するほど高温側にシフトした。また、1,200℃以上でガス状の HBO_2 と B_2O_3 の発生量が増加した。

旧日本原子力研究所の永瀬らは、1,073~1,623 K の温度範囲で粉末状またはペレット状の B_4C とステンレス (SUS304) との共晶反応について実験研究を行った²⁴⁾。その結果、 B_4C (融点 2,620 K) と SUS304 (融点 1,673~1,723 K) の反応速度はほぼアレニウス型に従うこと、1,473 K と 1,498 K 間の反応速度は B_4C と SUS304 の接触面に液層を形成することに起因して不連続になること、1,498 K 以上では接触面近傍での液化が著しく進行すること、反応速度はペレット状 B_4C よりも粉末状 B_4C の方が大きくなること等を見出した。

また、湊は、シビアアクシデント時の原子炉冷却系内のヨウ素および Cs の化学形について熱力学的化学平衡計算を行い、 $CsBO_2$ の生成を予測する²⁵⁾とともに、柴崎らは、配管信頼性実証試験 WIND (Wide Range Piping Integrity Demonstration) の中で、ホウ酸が存在すると CsI は、 CsI よりも蒸気圧がやや低い $CsBO_2$ となり、ホウ酸が存在しない場合よりも配管等への沈着量が増加することを実験で確認した²⁶⁾。

IV. SIC 制御材の影響を調べた実験研究

SIC 制御材の場合、シビアアクシデント時には、制御棒被覆管が破損する前に内部で Cd (融点 594 K, 沸点 1,040 K) は気化、In (融点 430 K, 沸点 2,346 K) は液化し、制御棒の被覆管が破損(1,550~1,620 K)するとともに、それらがエアロゾルとして吹き出す可能性が高い²⁾。なお、Ag (融点 1,235 K, 沸点 2,483 K) は融点がやや高いため、少し遅れて放出するとされている²⁾。SIC 制御棒の被覆管破損に伴って噴き出した SIC が模擬燃料バンドルの下部で固化した様子(QUENCH-13 実験で観測)を Fig. 11 に示す。エアロゾル状態で炉内に放出された Ag, In, Cd は、放射性物質を取り込んで粒成長し、原子炉冷却系配管等への沈着を増加させると考えられる。

ヨウ素との関係では、Cd は CdI_2 となり、蒸気発生器

Fig. 11 SIC 制御棒の被覆管破損に伴って噴き出した Ag, In, Cd が模擬燃料バンドルの下部で固化した様子(QUENCH-13 実験で観測)²⁾

Table 3 SIC 制御材と B₄C 制御材が炉心溶融過程等に及ぼす影響の比較

	PWR(SIC 制御棒)	BWR(B ₄ C 制御棒)
制御棒の破損温度	1,550~1,620 K	1,520 K
破損直後の制御材の挙動	制御棒被覆管の破損前に内部で Cd(融点 594 K, 沸点 1,040 K)は気化, In(融点 430 K, 沸点 2,346 K)は液化し, 制御棒の被覆管破損とともにエアロゾルとして吹き出す。Ag(融点 1,235 K, 沸点 2,483 K)は少し遅れて放出する。	B ₄ C(融点 2,620 K)とステンレス(融点 1,673~1,723 K)からなる制御棒は, それらの共晶反応により融点以下の温度から液化し, 崩落し始める。B ₄ C が粉末状かペレット状かでステンレスとの重量比率が変わり, 水蒸気による酸化挙動が影響を受ける。
ソースタームへの影響	Ag, In, Cd はエアロゾル状態で炉内に放出され, FP を取り込んで粒成長し, 冷却系配管等への沈着を促進する。ヨウ素との関係では, Cd は CdI ₂ となり, 蒸気発生器で凝縮する。Ag は不溶性の AgI を形成して格納容器内での揮発性ヨウ素生成を抑制する。	B ₄ C の酸化によって生成された HBO ₂ は Cs と結合して CsBO ₂ を生成し, Cs 沈着量を増加させる。また, B ₄ C の酸化, または CO, CO ₂ , と H ₂ の反応によって生成された CH ₄ は, HI または I ₂ と反応して有機ヨウ素(CH ₃ I)となり, ソースタームを増加させる。(ヨウ素揮発化を抑制する Ag が無いことが一因)。
主な化学形	AgI, CdI ₂ , Cs ₂ MoO ₄ , CsI	CsBO ₂ , CH ₃ I, CsI, HI ¹⁸⁾

伝熱管内で凝縮するとともに, Ag は不溶性の AgI を形成し, 格納容器サンプ水等でのヨウ素の再揮発化を抑制するとされている。また, 核分裂で生成された Mo は, まず Cs₂MoO₄ を形成して Cs の配管への沈着量を増加させる。さらに, Cs₂MoO₄ は水と反応することにより, 従来から Cs の代表的な化学形とされてきた CsOH を生成する可能性が示された²⁷⁾。一方, B₄C 制御棒の場合, Cs は CsBO₂ 生成によって消費される結果, Cs₂MoO₄ はあまり生成されないと考えられている¹⁸⁾。

III 章および IV 章で調べた SIC 制御材と B₄C 制御材が炉心溶融過程等に及ぼす影響の比較を **Table 3** に示す。

V. 考 察

1. B₄C とステンレスの重量比

粉末状 B₄C を充填した BWR 制御棒ブレードの崩壊に関する米国の DF-4 実験では, 制御棒崩壊後も, B₄C が酸化されずに, その大部分が炉心の下方へ移行しており, 移行前にヨウ素と反応するという事はなかった。これは, B₄C がステンレスとの共晶反応で完全に融解し, ステンレスに取り込まれた状態で高温部から低温部(下方)へ移行したことによると考えられる。BWR の炉心では, 制御棒ブレード中の B₄C に対するステンレスの割合が高く, B₄C 制御棒を模擬した FPT-3 実験で観測されたような有機ヨウ素の大量発生は起きない可能性が高い。

ペレット状 B₄C 制御棒または粉末状 B₄C 制御棒ブレードの崩壊過程において重要なことは, B₄C とステンレスの重量比である可能性が高い。FPT-3 実験および EPR では B₄C(密度 2.5 g/cm³)に対するステンレス(密度 7.8 g/cm³)の比が約 3.5(両者の体積比はほぼ同じ)であるのに対し, GE 社製の BWR5 では約 10 となっている。ステンレスの割合が大きい場合は, DF-4 実験の経験から, ほとんどの B₄C はステンレス中に共晶反応で融解し, その状態で下方の低温部に移行する。FPT-3 実験のように小さな比率の

場合は, 炉心部において大部分の B₄C の健全性が維持され, 水蒸気によって酸化される可能性が高い。また, その酸化過程では, ヨウ素や Cs の放出がほぼ同時期に起きており, その影響も考慮する必要がある。なお, BECARRE 実験において B₄C ペレットがあまり酸化されなかったのは, 最高温度が 1,953 K であり, FPT-3 実験のそれに比べて低かったことに加え, FPT-3 実験のように周囲に燃料棒等がなかったためと考えられている¹⁹⁾。

このように, 現時点では, 粉末状とペレット状 B₄C の実験から得られた知見は異なっており, 結果を互に流用する際に細心の注意が必要である。さらに, ホウ素を水蒸気中に混入させた FPT-2 実験では, ガス状ヨウ素の生成が観測されておらず, そのこともあわせて, 今後, 詳細な検討が必要である。

2. 有機ヨウ素の生成割合

PHEBUS/FPT-3 実験の結果はまだすべて公開されていないが(2014 年 10 月現在), Table 2 の情報と FPT-0 実験においてほぼ 100% のヨウ素が燃料から放出されたこと等を根拠とし, シビアアクシデント条件下の格納容器内のガス状の無機ヨウ素と有機ヨウ素の割合を試算してみた。FPT-3 実験の燃料からのヨウ素の放出割合を 100% と仮定すると, Table 2 から格納容器内のガス状ヨウ素の割合は炉心インベントリの 27% であり, そのうち有機ヨウ素の割合は, Fig. 8 から約 30% である。したがって, FPT-3 試験の格納容器内には, 最大で 27%×0.3=約 8% の有機ヨウ素と, そのとき, 約 19% の無機ヨウ素が存在していたと評価される。

我が国における「安全評価指針(仮想事故, 原子炉冷却材喪失条件)」²⁸⁾との比較を **Table 4** に示す。FPT-3 実験をもとにした評価結果との比較から, 現行の「安全評価指針」における有機ヨウ素の割合は過大ではなくやや過小になっている。ただし, V-1 節での議論もあり, この結果

Table 4 格納容器内のヨウ素の形態に関する「安全評価指針(仮想事故, 原子炉冷却材喪失条件)」²⁸⁾と FPT-3 実験結果との比較

安全評価指針(仮想事故, 原子炉冷却材喪失条件)	FPT-3 実験
格納容器内に放出されるヨウ素の割合: 50%	燃料からの放出割合 100% ^{a)}
無機ヨウ素: 50% (放出割合) × 0.9 = 45%	非公開
45% × 0.5 (格納容器内での沈着割合) = 22.5%	格納容器内沈着割合: 非公開
ガス状無機ヨウ素	
22.5% ÷ 100 (気液分配係数) = 0.225%	約 19%
有機ヨウ素: 50% (放出割合) × 0.1 = 5%	約 8%
ガス状ヨウ素合計: 0.225% + 5% = 5.23%	約 27%

^{a)} FPT-3 実験における燃料からのヨウ素放出割合は, 2014 年 10 月現在, まだ非公開のため, FPT-0 試験の 100% を参考値として使用.

をなんらかの判断の根拠とするのは時期尚早と考える。

近年, 旧原子力安全委員会の立地指針等検討小委員会では, ガス状ヨウ素中の有機ヨウ素の割合はおおむね 1% 以下という参考文献 10) の知見, USNRC の新ソースタム NUREG-1465²⁹⁾ の知見 (有機ヨウ素は無機ヨウ素の 3%) 等を参考に, 格納容器内に放出されたヨウ素中の有機ヨウ素の割合を 10% から 1% へ変更する議論がなされてきた³⁰⁾。しかしながら, この変更は PWR に対しては適切かもしれないが, BWR に対してはさらに詳細な検討が必要と考える。

VI. ま と め

原子炉の制御材として BWR, EPR, VVER 等で使用されている B₄C は, PWR で広く使用されている Ag-In-Cd 制御棒材ではみられない現象をシビアアクシデント時に引き起こし, 炉心の溶融過程, H₂ 発生量, ソースタム等に影響する可能性がある。既存の実験研究から以下のような知見が得られている。

- 炉心の溶融過程では, B₄C はステンレス被覆管と共晶反応を起こし, 融点以下でステンレスを液化させて炉心溶融を促進する。
- B₄C が酸化すると, Zr の酸化反応と同様に, 反応熱と H₂ が発生する。また, 遊離した C の大部分が CO, CO₂ となり, 一部が CH₄ となる。個別効果実験で観測された CH₄ の生成はわずかであったが, 総合実験の FPT-3 実験では CH₄ とヨウ素 (HI または I₂) が結合することにより, 無視できない量の有機ヨウ素 (CH₃I) が観測された。現時点では, CH₄ の生成過程や, B₄C 酸化とヨウ素放出が同時に起きる時の CH₃I の生成過程が十分に解明されていない。
- B₄C の酸化過程で生じたメタホウ酸 (HBO₂) は, ホウ酸セシウム (CsBO₂) を生成させ, 原子炉冷却系内

への Cs 沈着量を増加させる。

このように個々の現象については知見が蓄積されてきているが, 実機規模におけるマクロな挙動についてはまだ必ずしも十分に解明されていない。PWR と BWR を所有する我々の当面の課題は, 粉末状の B₄C 制御棒ブレードとペレット状の B₄C 制御棒では, 形状や表面積, B₄C とステンレスとの重量比等に差があり, そのことが実際の溶融進展や B₄C の酸化挙動, あるいは放射性物質の化学形や環境中への放出にどのように影響するのかを調べることを考える。今後, この分野の研究をさらに進展させることにより, 福島事故における炉心溶融進展やソースタム予測の不確かさの低減, 安全評価における有機ヨウ素割合の設定等に有用な知見を提供すると期待される。

筆者は, 粉末状の B₄C 制御棒ブレードとペレット状の B₄C 制御棒の溶融挙動の違いに関して, 有益な助言・コメントを頂いた米国サンディア国立研究所 (SNL) の Dana Auburn Powers 博士およびフランス放射線防護・原子力安全研究所 (IRSN) の Bernard Clément 博士に感謝する。

— 参考文献 —

- 1) 原子力安全委員会, 「米国原子力発電所事故特別委員会第 3 次報告書」1981 年 5 月。
- 2) R. Dubourg, H. Austregesilo, C. Bals *et al.*, “Understanding the behavior of absorber elements in silver-indium-cadmium control rods during PWR severe accident sequences,” *Prog. Nucl. Energy*, **52**, 97-198 (2010)。
- 3) D. Magallon, A. Mailliat, J.-M. Seiler *et al.*, “European expert network for the reduction of uncertainties in severe accident safety issues (EURSAFE),” *Nucl. Eng. Des.*, **235**, 309-346 (2005)。
- 4) 原子力災害対策本部, 「原子力安全に関する IAEA 閣僚会議に対する日本国政府の報告書—東京電力福島原子力発電所の事故について—」2011 年 6 月。
- 5) L. Sepold, G. Schanz, M. Steinbrück *et al.*, “Results of the QUENCH-09 experiment compared to QUENCH-07 with incorporation of B₄C absorber,” *Nucl. Technol.*, **154**, 107-116 (2006)。
- 6) G. Repetto, O. de Luze, N. Seiler *et al.*, “B₄C oxidation modelling in severe accident codes: Applications to PHEBUS and QUENCH experiments,” *Prog. Nucl. Energy*, **52**, 37-45 (2010)。
- 7) L. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft, Weihelm, Germany (1989)。
- 8) M. Steinbrück, A. Meier, U. Stegmaier *et al.*, “Oxidation of B₄C at high temperatures,” *11th Int. Conf. on Nucl. Eng. (ICONE11)-36063*, Tokyo (2003)。
- 9) T. Haste, F. Payot, C. Dominguez *et al.*, “Study of boron behavior in the primary circuit of water reactors under severe accident conditions: A comparison of Phebus FPT3 results with other recent integral and separate-effects data,” *Nucl. Eng. Des.*, **246**, 147-156 (2012)。
- 10) E. C. Beahm, C. F. Weber, T. S. Kress *et al.*, *Iodine Chemical Forms in LWR Severe Accidents*, NUREG/CR-5732

- (1992).
- 11) R. O. Gauntt, R. D. Gasser, L. J. Ott, *The DF-4 Fuel Damage Experiment in ACRR with a BWR Control Blade and Channel Box*, NUREG/CR-4671 (1989).
 - 12) R. O. Gauntt, R. D. Gasser, "Results of the DF-4 BWR control blade-channel box test," *Proc. Eighteenth Water Reactor Safety Information Meeting*, NUREG/CP-0114, **2**, 25-40 (1990).
 - 13) R. O. Gauntt, L. L. Humphries, *Final Results of the XR2-1 BWR Metallic Melt Relocation Experiment*, NUREG/CR-6527 (1997).
 - 14) P. Hofmann, M. Markiewicz, J. Spino, "Reaction behavior of B₄C absorber material with stainless steel and zircaloy in severe LWR accidents," *Nucl. Technol.*, **90**, 226-244 (1990).
 - 15) A. Miassoedov, C. Homann, G. Schanz *et al.*, "Results of the QUENCH-09 experiment on the investigation of the cool down behavior of the fuel rod simulators," *11th Int. Conf. on Nucl. Eng. (ICONE11)-36035*, Tokyo (2003).
 - 16) B. Clément, N. Girault, G. Repetto *et al.*, "LWR severe accident simulation: synthesis of the results and interpretation of the first Phebus FP experiment FPT0," *Nucl. Eng. Des.*, **226**, 5-82 (2003).
 - 17) F. Payot, P. March, B. Biard *et al.*, *Phebus FPT3: Main Relevant Results Likely to Impact Safety*, EUROSAFE, http://www.eurosafe-forum.org/files/seminar1_01_2007.pdf.
 - 18) N. Girault, C. Fiche, A. Bujan *et al.*, "Towards a better understanding of iodine chemistry in RCS of nuclear reactors," *Nucl. Eng. Des.*, **239**, 1162-1170 (2009).
 - 19) O. de Luze, "Degradation and oxidation of B₄C control rod segments at high temperatures. A review and code interpretation of the BECARRE program," *Nucl. Eng. Des.*, **259**, 150-165 (2013).
 - 20) R. C. Schmidt, *MERIS: A Model for Melt Relocation in Core Structures of Nuclear Reactors during Severe Accident Conditions*, NRC FIN L-2452, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, Oct. 1993.
 - 21) A. Bujan, L. Ammirabile, J. Slaby, "ASTEC V2.0 computational evaluation of source term and its chemical forms under accidental conditions during mid-loop operation," *Prog. Nucl. Energy*, **53**, 438-448 (2011).
 - 22) B. Adroguer, F. Bertrand, P. Chatelard *et al.*, "Core loss during a severe accident (COLOSS)," *Nucl. Eng. Des.*, **235**, 173-198 (2005).
 - 23) M. Steinbrück, A. Meier, U. Stegmaier *et al.*, *Experiments on the Oxidation of Boron Carbide at High Temperatures*, FZKA 6979 (2004).
 - 24) F. Nagase, H. Uetsuka, T. Otomo, "Chemical interactions between B₄C and stainless steel at high temperatures," *J. Nucl. Mater.*, **245**, 52-59 (1997).
 - 25) K. Minato, "Thermodynamic analysis of cesium and iodine behavior in severe light water reactor accidents," *J. Nucl. Mater.*, **185**, 154-158 (1991).
 - 26) H. Shibasaki, Y. Maruyama, T. Kudo *et al.*, "Revaporization of a CsI aerosol in a horizontal straight pipe in a severe accident condition," *Nucl. Technol.*, **134**, 62-70 (2001).
 - 27) M. P. Kissane, I. Drosik, "Interpretation of fission-product transport behaviour in the Phebus FPT0 and FPT1 tests," *Nucl. Eng. Des.*, **236**, 1210-1223 (2006).
 - 28) 原子力安全委員会, 「発電用軽水型原子炉施設の安全評価に関する審査指針」1990年8月30日決定, 2001年3月29日一部改訂.
 - 29) U. S. Nuclear Regulatory Commission, *Accident Source Terms for Light-Water Nuclear Power Plants*, NUREG-1465 (1995).
 - 30) 原子力安全基準・指針専門部会, 立地指針等検討小委員会「原子炉立地審査指針及びその適用に関する判断のめやすについて」及び関連する安全審査指針類の改訂〔調査審議状況の中間とりまとめ〕2010年3月30日.