

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25289236

研究課題名(和文)冷却不良によるジルカロイ被覆管破損の模擬実験とZrO₂の変態温度通過時の酸化特性研究課題名(英文)Simulation experiments on failure of Zircaloy cladding due to a coolant loss, and oxidation behaviors of Zircaloy at temperatures through the transition temperatures of ZrO₂

研究代表者

金児 紘征 (Kaneko, Hiroyuki)

秋田大学・その他部局等・名誉教授

研究者番号：20006688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：福島原発事故で過酷事故に至る初期段階として、ジルカロイ被覆管破損事故があった。それに関連し、ジルカロイ管の冷却水損失による損傷のシミュレーション実験とジルカロイの水蒸気酸化実験を行った。

ジルカロイ管内に核燃料の代わりに発熱体を挿入した実験系を組み立て、冷却水の不良状態を模擬し、水素センサーを用いて水素の発生状況を調べた。有効なシミュレーション実験になりうることを確認した。また、ジルカロイの水蒸気酸化過程を水素センサー、酸素センサーで調べた。発生水素の状況を詳細に追跡できた。算出した酸化量は熱重量とよく一致した。この結果から新しく導入したセンサー法は測定法として極めて有効であることを立証した。

研究成果の概要(英文)：At an initial stage of the Fukushima nuclear accident, a Zircaloy cladding was destroyed and a hydrogen explosion occurred. To analyze this phenomenon, a simulation experiment and a steam oxidation experiment of the Zircaloy were carried out. An electric heating wire was inserted in a Zircaloy-4 tube instead of a nuclear fuel. Using a hydrogen sensor, hydrogen generation due to a coolant loss was successfully surveyed. The oxidation behavior of the metal was investigated at high temperatures in a flowing Ar-H₂O mixed gas using hydrogen and oxygen sensors. The sensor was useful for surveying hydrogen generation due to steam decomposition. The oxidation rate of the metal from generated hydrogen amount is in agreement with one measured thermogravimetrically. A change of oxidation rate was clearly detected at a monoclinic tetragonal transition temperature of ZrO₂. Above results show that the gas sensing method is useful to survey oxidation process of the metal due to steam water.

研究分野：高温酸化

キーワード：ジルカロイ 水蒸気酸化 酸素センサー 水素センサー 酸素ポンプセンサー

1. 研究開始当初の背景

福島原発事故では、過酷事故に至る初期段階として水素爆発があった。それは、冷却水損失により高温の水蒸気雰囲気中に曝された核燃料のジルカロイ被覆管が水蒸気酸化されて発生した水素によるものであった ($Zr+2H_2O \rightarrow ZrO_2+2H_2$)。この現象を解明することは、事故経過の解明と今後の原子炉の安全操業のためにきわめて重要であると考えられる。

既出の文献を調べたところ、原子炉の操業下におけるジルカロイの酸化特性についてはそれなりの知見は得られていたが、事故を想定した研究は極めて乏しいことがわかった。これまでの研究は実験のやりやすい 1200 程度までの条件に集中していたが、そもそもそのような温度では、長期でない限り深刻な状況にはなり得ない。また、生成 ZrO_2 の単斜晶→正方晶変態が Zr 共存下では 1205、純 ZrO_2 では 1170 と異なっているが、温度変動下ではこのことがジルカロイの酸化挙動にどのように影響するかの詳細は明らかになっていない。

また、深刻な状況が予想される 1500 以上のジルカロイの酸化に関する知見は、定常温度下における研究すら 2、3 件に過ぎない。ましてや、本研究で志向する生成 ZrO_2 の変態温度を考慮した非定常温度下の詳細は明らかでない。本研究はそのようなところに着目して進めることにした。

2. 研究の目的

福島原発の事故初期段階として、ジルカロイ被覆管破損があった。それを契機として、実際に冷却不良下ではジルカロイ被覆管はどのように酸化、破損するかを想定した研究の重要性を認識した。そこで

- (1) ジルカロイの高温水蒸気酸化を調べる。
 - (2) ジルカロイ被覆管の冷却水損失を模擬したシミュレーション実験をする。
- を研究課題とする。

具体的には、(1)については、 ZrO_2 の変態温度 (1205 の単斜晶 正方晶変態、1525 の正方晶 立方晶変態) 付近で温度振動させて熱重量、発生水素量および酸素分圧変化のその場測定をして酸化特性を調べる。(2)については、原子炉内装置を簡易的に模した実験系を組み立て、冷却不良状態を模擬して、ジルカロイの酸化、破損する過程をデモンストレーションする。

また、これまでの酸化研究は主として熱重量法で行われてきたが、水素の発生状況を追跡する直接的な方法ではない欠点があった。本研究では、水素センサー、酸素センサーを適用し、ジルカロイの酸化による雰囲気ガス組成の変化を直接的に検出する、新たな手法を適用する。このようにして、ジルカロイの水蒸気酸化現象を解明する。

3. 研究の方法

(1) 水素センサー、酸素センサーによるジルカロイの水蒸気酸化過程の解析

水蒸気雰囲気、酸素を含む水蒸気雰囲気中でジルカロイの高温酸化実験を行う。そして、水素の発生状況とジルカロイの酸化過程を水素センサー、酸素センサーで調べる。図1に装置の全体図を、図2にそれぞれ使用センサーの模式図を示す。

基材試料としてジルカロイ-4 を用い、縦型シリコニット電気炉内に試料を吊り下げて酸化実験を行った。そして電気炉の後段に管状水素センサー ($CaZr_{0.9}In_{0.1}O_3$ 製) および管状酸素センサー ($8 \text{ mol}\% Y_2O_3-ZrO_2$ 製) を設置し、排出されたガス雰囲気の水素分圧および酸素分圧の変化を測定した。反応ガスには $Ar+H_2O$ ガスのほか、さらに $O_2(0.05 \sim 10\%)$ を加えたガスを使用した。

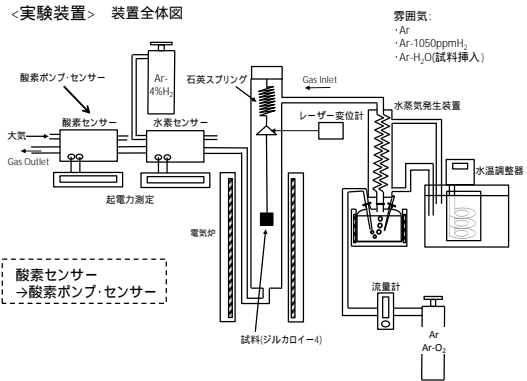


図1 装置全体図

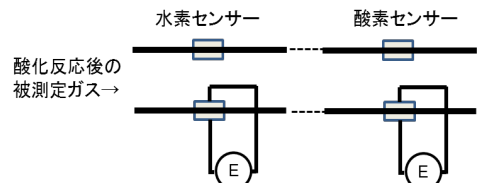


図2 水素センサー+酸素センサー

- (2) 炉内被覆管酸化シミュレーション試験
- 原子炉内簡易モデルとして、ジルカロイ管加熱 - 冷却装置とガス測定装置を組み込んだシステムを構築し、実験を行った。図3にシステムの構成を示す。

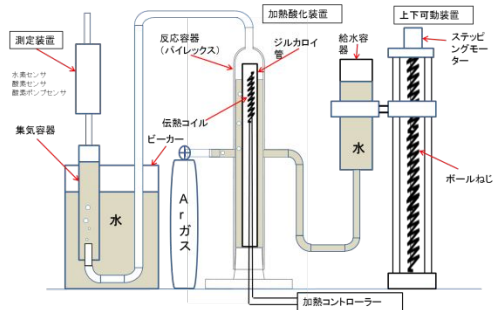


図3 システム構成図

ジルカロイ-4 管 (外径 9.5mm 板厚 0.5mm、長さ 180mm) 内部に電熱線 (ニクロムおよびカンタル線) と熱電対 (K 熱電対) を設置する。これを反応容器内に固定した後、容器内にイオン交換水を充填した。さらに水位を調整するために連通管と上下駆動させる昇降装置を取り付けた。電熱線によってジルカロイ管を加熱し、容器内の水を蒸発させて水蒸気を発生させることでジルカロイ管の水蒸気酸化を行った。発生したガスを水素センサー (CaZr_{0.9}In_{0.1}O₃) で測定した。

4. 研究成果

(1) 水素センサー、酸素センサーによる金属の水蒸気酸化過程の解析

(A) Ar-H₂O (50 飽和水蒸気) 混合ガス中実験

Ar-H₂O (50 飽和水蒸気) 混合ガス流体中でのジルカロイ-4 の酸化挙動を後段に設置した水素センサー、酸素センサーで調べ、このガス分析法の有効性を確かめた。900、1000、1250 における定温酸化実験、900 - 1250 間における熱サイクル実験を行った。結果を下記に示す。

() 水素センサーで連続的に測定した水素分圧から発生水素量を求め、酸化増量を算出したところ、実験前後に秤量した酸化増量とよく一致した。このことから、水素分圧測定法が金属の水蒸気酸化を調べる有効な方法であることが立証できた。

() 水素センサーによる連続水素分圧測定法では、換算して時々刻々の金属の酸化速度を求めることができ、積分量である酸化増量を求める熱天秤法よりも細かい解析ができることが立証できた。

() 等温酸化実験をした場合、一定温度に達するまでの昇温過程において水素分圧曲線に屈曲点が生じ水素発生状況が変化すること、また熱天秤法では難しいその間の微小な質量変化を算出することができた。

() 900 - 1250 で 4 サイクルの温度変動をさせた場合 (図 4 参照) 熱天秤法では信頼できる精度のよい測定はできなかったが、水素分圧測定法では各サイクルの発生水素量、換算酸化増量を求めることができた。各サイクルでは、図中に示したように 1100 を超えると急激に反応速度が増大した。そして、単斜晶 正方晶変態温度 (図中の矢印) で酸化速度が変化することを検知できた。

(B) Ar-O₂(0~10%)-H₂O (50 飽和水蒸気) 混合ガス中実験

Ar-O₂(0~10%)-H₂O (50 飽和水蒸気) 混合ガス流体中のジルカロイ 4 の酸化挙動を後段に設置した水素センサー、酸素センサーで調べ、温度設定条件の影響、および酸素濃度の影響について検討した。900 と 1250 で定温酸化実験を行った。また熱サイクル実験も行った。900 の実験結果を図 5 に示す。

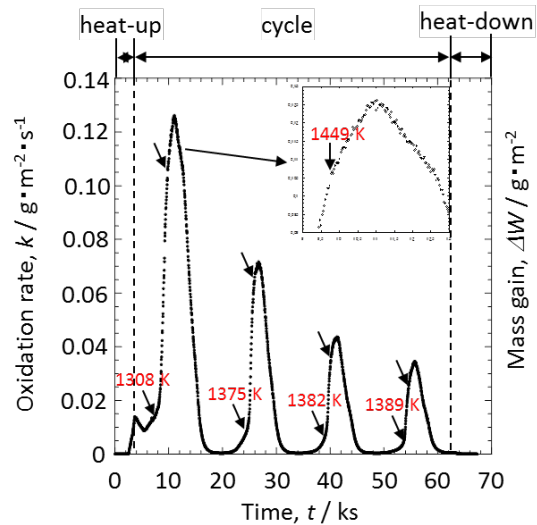


図 4 1173-1523K における熱サイクル実験

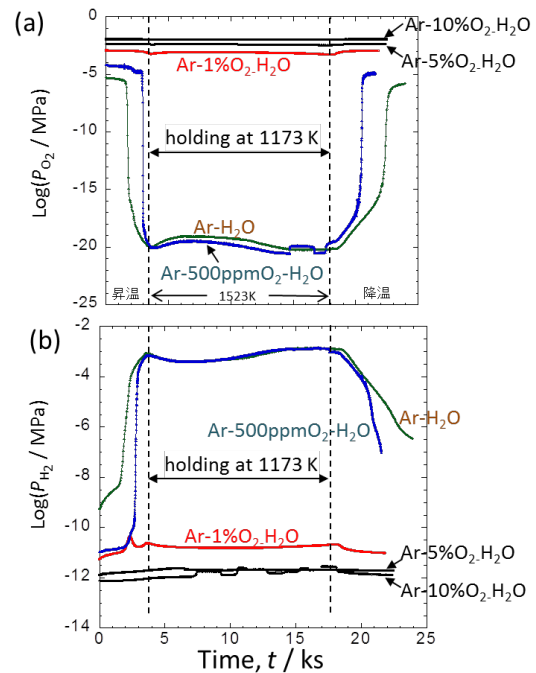


図 5 酸化試験結果 (1173K 4Hr 保持)

また図 6 にそれぞれの反応後の試験片断面を示す。得られた結果を下記に示す。

() 酸素センサーで求めた酸素分圧変化から算出した酸化酸素消費量と、水素センサーで求めた水素分圧変化から算出した水蒸気の解離で発生する水素発生量をあわせて、全体の酸素消費量を算出できた。

() その結果、ジルカロイの酸化について、酸素消費型酸化と水蒸気解離型酸化の寄与の割合を算出できた。

() 酸化反応は、酸素消費型酸化が優先し、供給ガスに含まれた酸素が完全に消費されると、水蒸気解離による酸化が進行した。

() 等温酸化実験を行うと、900 では、1%以上の酸素雰囲気では酸素の消費による酸化のみで水蒸気酸化は進行しなかった。

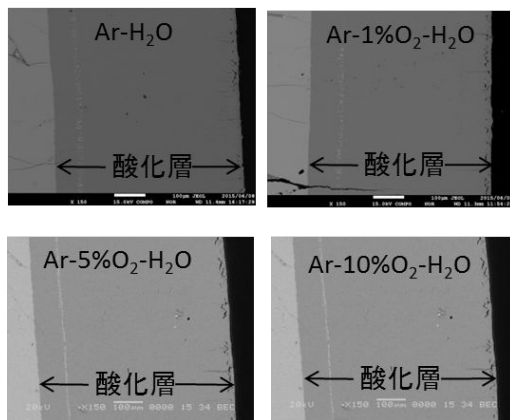


図6 試験後試験片断面(図5に対応)

1250 では、反応初期に酸素が激しく消費されるために、5%酸素では水蒸気の解離による酸化も進行した。

() 昇温酸化実験を行うと、1%酸素では1085 付近で酸素が完全に消費され、それ以上の温度で水蒸気の解離による酸化が進行した。5%、10%酸素では酸素のみの消費であったが、完全には消費されなかった。

(C) 1700 までの水蒸気酸化過程の解析

1700 まで昇温し、水素センサーを用いて水素の発生状況を調べた。図7に代表実験例を示す。ZrO₂の1525 の正方晶 立方晶変態に伴う水素発生状況の変化も微小であるが検出された。また、1600 以上では水素の発生速度はほとんど温度に依存せず、ほぼ一定であった。

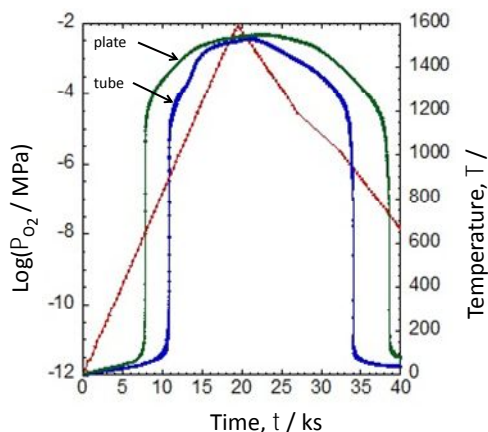


図7 酸化試験結果(1873Kまで昇温下温時)

(2) 炉内被覆管酸化シミュレーション試験

本試験では簡易的な炉内冷却不良状態を再現するため、加熱蒸発によって容器内の水が一定量減少したら注水を行って水位を回復させて加熱を続けるという「蒸発 水位低下 注水 蒸発」のサイクルを3回繰り返した。これは炉内での「冷却水供給停止による燃料被覆管加熱」→「冷却水供給」→「冷却水供給再停止」の繰り返しを簡易的に再現す

る試みである。この反応で発生したガスを後段に設置した水素センサーで測定した。

加熱開始直後と注水直前の管の状況を図8に示す。注水の直前では全体の半分程度の位置まで水位が下がっている。また管自体も赤熱するほど加熱されている。

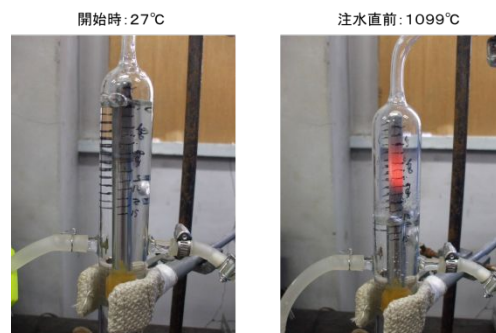


図8 実験状況写真

図9に測定結果を示す。水素センサーでガス中の水素電位の変化を検知し、そのデータから水素分圧の変化を算出した。水素分圧が大きく上昇しており、水蒸気酸化による水素発生が認められる。なお水素発生量は注水時に低下し、しばらくするとまた上昇している。これは注水時には温度が下がり水蒸気発生と酸化に必要な熱量が減って反応が抑制されるが、やがて温度が回復して再び水蒸気発生と酸化反応が活発になると考えられる。

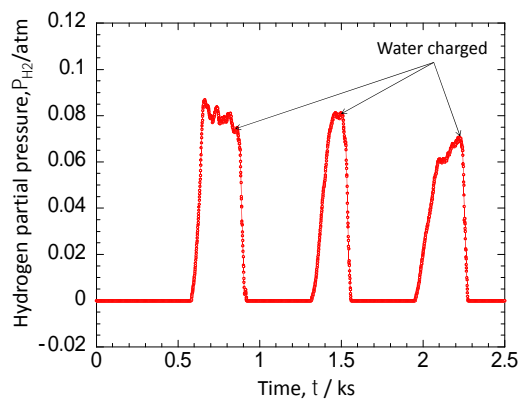


図9 水素の発生状況

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

- (1) Michihisa Fukumoto, Hiroshi Sonobe, Motoi Hara, Hiroyuki Kaneko: Analysis of Water Vapor Oxidation of Metals by Measuring the Partial Pressures of Hydrogen and Oxygen, Oxidation of Metals. (印刷中) 査読有
- (2) 福本倫久、園部 博、原 基、金児紘征: 水素センサーおよび酸素センサーを用

いた酸素を含む水蒸気雰囲気中でのジルカロイの水蒸気酸化挙動の検討、日本金属学会、Vol.80(No.4)、pp.231-239 (2016)、査読有

- (3) 福本倫久、櫻庭拓也、原基、金児紘征：水素センサーおよび酸素センサーを用いたジルカロイの水蒸気酸化過程における水素発生を検出と酸化増量の解析、日本金属学会誌、Vol.79(No.7)、pp.362-371(2016)。(2016年度、日本金属学会論文賞)査読有

〔学会発表〕(計 9 件)

- (1) 福本倫久、櫻庭拓也、原基、金児紘征「水素センサー、酸素センサーを用いたジルカロイの水蒸気酸化挙動の検討」(日本金属学会春期大会、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)、3月22日)
- (2) 福本倫久、原基、金児紘征「Ar-H₂O-O₂中における水蒸気酸化の研究」日本金属学会秋期大会、名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市)、9月25日)
- (3) 福本倫久、原基、金児紘征、「水素センサーおよび酸素センサーを用いたジルカロイの水蒸気酸化に及ぼす温度変化の検討」(日本金属学会春期大会、東京大学駒場キャンパス(東京都目黒区)、3月19日)
- (4) 金児紘征、福本倫久、園部博、原基「酸素ポンプ・センサーによる金属の水蒸気酸化過程の解析」(日本金属学会秋期大会、九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市)、9月17日)
- (5) 福本倫久、赤堀昂太、園部博、原基、金児紘征「水素センサーおよび酸素センサーを用いた Fe-Cr 合金の水蒸気酸化挙動」(日本金属学会春期大会、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区)、3月24日)
- (6) 金児紘征、福本倫久、園部博、原基「900 以下におけるジルカロイの水蒸気酸化過程の解析」(日本金属学会春期大会、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区)、3月24日)
- (7) 福本倫久、園部博、原基、金児紘征「水素センサーおよび酸素センサーを用いた Ni-Cr 合金の水蒸気酸化挙動」(日本金属学会秋期大会、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)、9月22日)
- (8) 金児紘征、福本倫久、園部博、原基「酸素ポンプ・センサーを用いる金属の高温酸化研究」(日本金属学会秋期大会、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)、9月22日)
- (9) 福本倫久、川森康雅、園部博、原基、金児紘征「水素センサーおよび酸素ポンプ・センサーを用いた Ni 基合金の水蒸気酸化挙動の検討」(日本金属学会春季大会、首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市)、3月15日)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金児 紘征 (Kaneko Hiroyuki)
秋田大学・その他部局等・名誉教授
研究者番号：20006688

(2) 研究分担者

福本 倫久 (Fukumoto Michihisa)
秋田大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：20343064

原 基 (Hara Motoi)
秋田大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：50156494

(3) 連携研究者

()

研究者番号：