



# 京都大学 エネルギー理工学研究所

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄



## 模擬熔融デブリ中のホウ素の化学状態分布の取得に成功 - 福島第一原子力発電所の廃炉推進への貢献に期待 -

### 1. 研究の背景

原子炉の出力の制御に用いられる制御棒は、中性子をよく吸収する材料によって炉心における核分裂反応をゆっくりと継続的に起こさせるために必要であるとともに安全上重要な機器です。福島第一原子力発電所を含む商用原子炉の制御棒に広く用いられている炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) は優秀な中性子吸収材料であるとともに、 $2400^{\circ}C$ 以上の融点を持つ優れた材料です。しかし、 $400^{\circ}C$ 程度までの通常運転温度条件では安定な炭化ホウ素も、シビアアクシデント (過酷事故) 時においては高温に晒されることによって周囲のステンレス鋼材等と共晶反応を起こし、炭化ホウ素やステンレス鋼単体での融点よりも低い  $1150^{\circ}C$ 程度の温度で熔融してデブリを形成することが想定されます。熔融物が炉心の下部に移行する CANDU ドリングやリロケーションと呼ばれる現象が起こると、特にシビアアクシデントの初期過程において、炉心上部での制御材の不足を生じる可能性があります。加えて、高温水蒸気による酸化反応も生じると考えられます。これらの反応を通して、ホウ素は様々な化合物を形成しうるため、環境に放出される放射性物質の種類や量にも影響を及ぼすと考えられます。また、核燃料物質を含むデブリ中においては中性子をよく吸収するホウ素の存在位置が再臨界リスクの評価のために重要な情報となります。これらの観点から、制御材である炭化ホウ素と隣接するステンレス材料やジルコニウム合金との共晶反応を理解し、またその化学形態とともに空間分布を明らかにすることが求められます。

炭化ホウ素に含まれるホウ素の分析については、大型放射光施設を用いたエックス線分光法によって化学状態の詳しい情報が得られるものの、マイクロスケールでの空間分布の詳細を同時に得ることは困難です。一方、従来の走査型電子顕微鏡技術では波長分散型エックス線発光分光装置によってホウ素の位置情報は得られるものの化学状態の詳細な分析は困難です。

本研究では、最近開発された電子顕微鏡用軟X線発光分光装置 (EPMA-SXES) を用いることによって、これまで困難であった模擬熔融デブリ中のホウ素の化学状態を踏まえたマイクロスケールでの二次元分布解析に成功しました。

本成果は、2016年5月10日午後6時 (日本時間) に、英国科学誌『Scientific Reports』に掲載されました。

### 2. 研究手法・成果

本研究では、新たに開発された軟エックス線発光分光装置 (SXES) を走査型電子顕微鏡の一種である電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) に搭載した EPMA-SXES によって、従来

困難であったホウ素の化学状態とマイクロスケールでの二次元分布を同時に分析することが可能となりました。図1のEPMA-SXESによって取得したホウ素化合物単体のB-K $\alpha$ エックス線発光スペクトルが示すように、酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ )、炭化ホウ素 ( $B_4C$ )、ホウ化鉄 ( $Fe_2B$  および  $FeB$ ) がそれぞれ単体のホウ素 (B) とは異なるピーク形状を示しており、これらの違いによってホウ素化合物の種類を同定可能であることを示しています。本結果は、従来は大型放射光施設によってのみ可能であった高いエネルギー分解能でのSXESを、実験室規模の電子顕微鏡装置で実現できることを示しています。

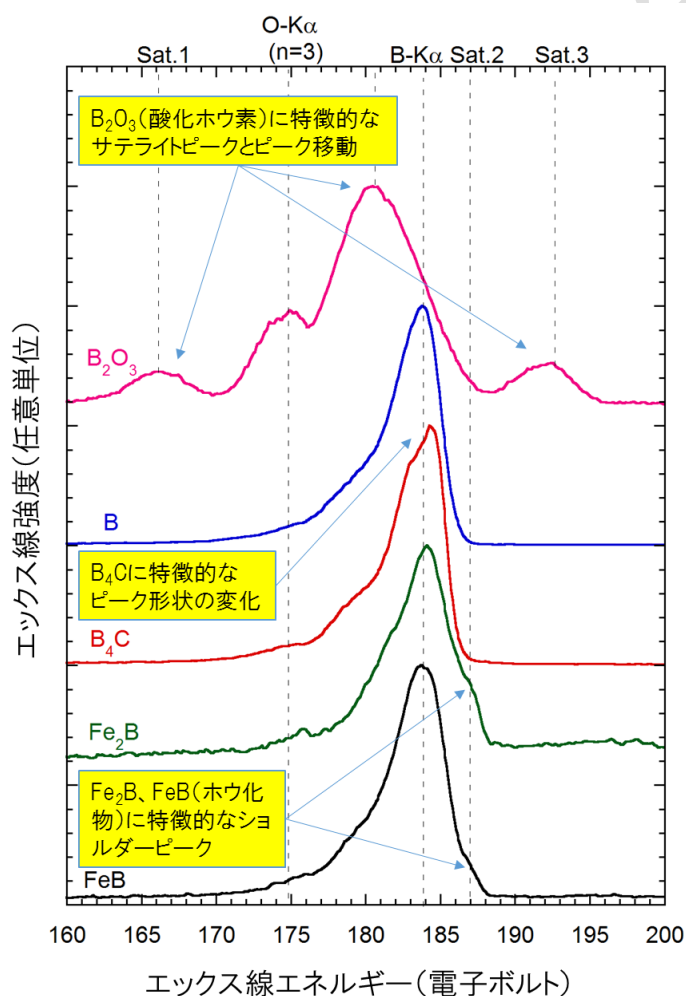


図1 EPMA-SXES によって取得したホウ素材料の軟エックス線発光スペクトル

次に、図2に示すような炭化ホウ素制御棒の模擬構造体を作製し、1250°Cの高温水蒸気環境下に30分保持したところ構造体は溶融しました。溶融物を冷却後に固化したのから切断した試料の断面に対して、EPMA-SXESを用いて分析した結果を図3に示します。溶融物には炭化ホウ素の粒が残存していることが確認されました。また、残存炭化ホウ素粒の周辺には溶融物が存在しており、得られた軟エックス線スペクトルに、図1で示したホウ化物に特



# 京都大学 エネルギー理工学研究所

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄



徴的なショルダーピークが見られることから、炭化ホウ素とステンレス鋼の共晶反応によって生じたホウ化物であることがわかります。一方、残存炭化ホウ素粒の周辺には酸素が存在するものの、酸化ホウ素に特徴的なピーク移動やサテライトピークが見られないため、この領域には酸化ホウ素は存在していないことを示しています。

本研究結果より、EPMA-SXES によって実験室レベルでホウ素の化学状態分布解析が可能であることを示しました。また、本手法を用いてシビアアクシデント模擬環境に置かれた炭化ホウ素制御棒におけるホウ素の化学状態分布を世界で初めて明らかにすることができました。

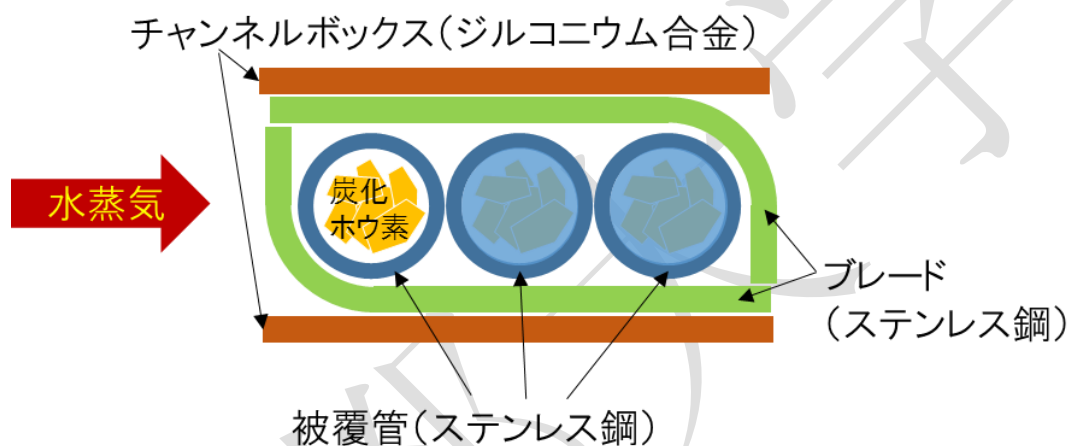


図2 炭化ホウ素制御棒の模擬構造体の概要図

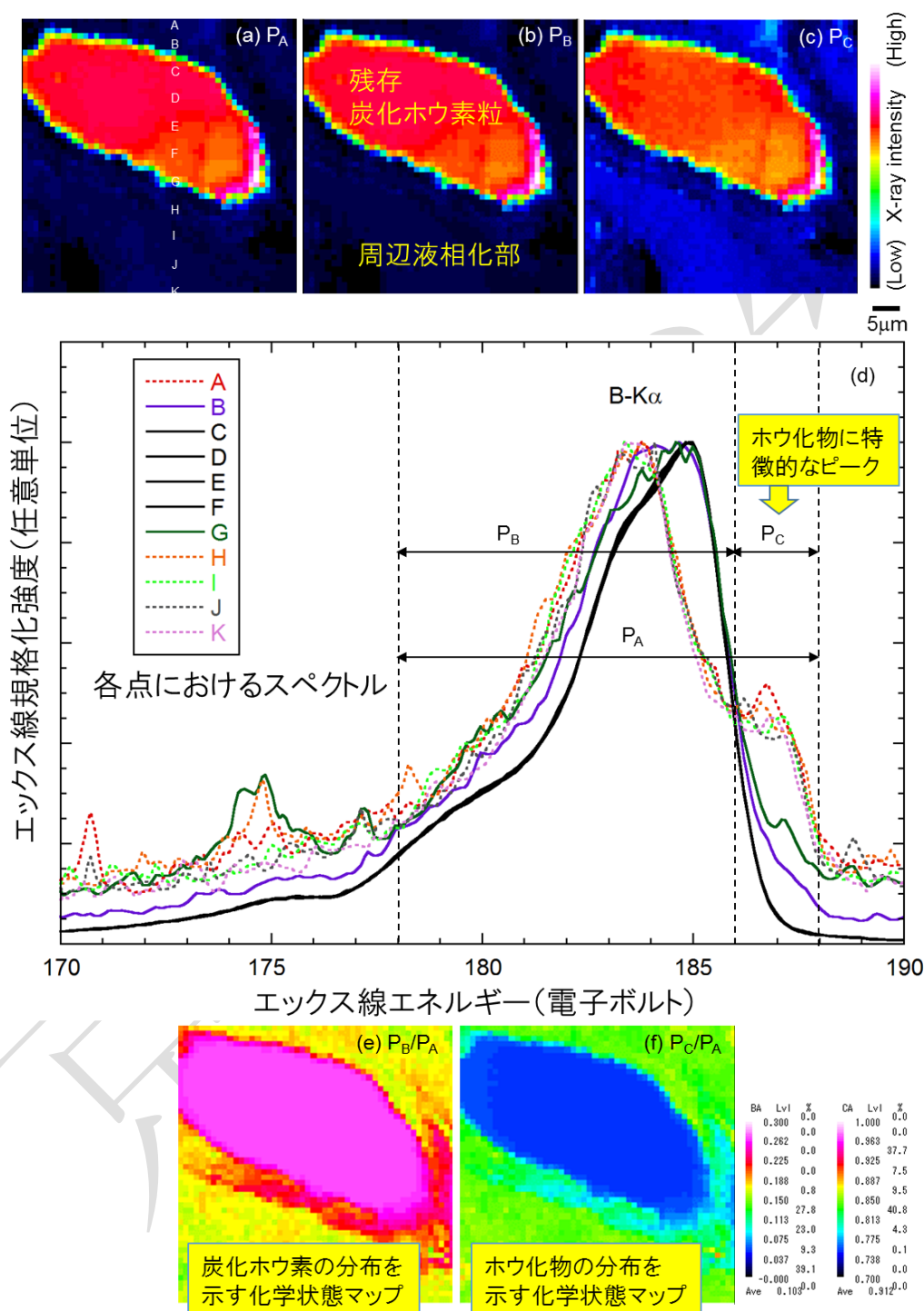
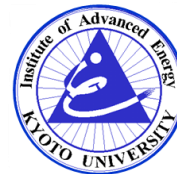


図3 シビアアクシデント環境下におかれた炭化ホウ素制御棒の模擬構造体の EPMA-SXES 分析結果。



# 京都大学 エネルギー理工学研究所

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄



### 3. 波及効果

本研究によって、シビアアクシデント時の熔融デブリ形成過程の解明が促進され、福島第一原子力発電所の廃炉の推進に繋がることが期待できます。また、従来のエックス線発光分光装置では困難であったリチウムやベリリウムのような軽元素の化学状態分析も可能であるため、様々な材料研究開発への応用も期待されます。

### 4. 今後の予定

本研究により、シビアアクシデント環境におかれた炭化ホウ素制御棒の模擬熔融デブリ中のホウ素の化学状態分布を調べることが可能になりました。今後は、場所によって異なる複雑な組織と元素分布を有している熔融デブリの全体像を把握するための基礎データの取得を進め、シビアアクシデント解析や再臨界リスクの検討において重要なホウ素の存在状態に関する基盤的知見の構築に貢献します。

### 5. 謝辞

本研究は、京都大学エネルギー理工学研究所が進める文部科学省先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業「イオン加速器とマルチスケール材料評価装置群による産業支援 (ADMIRE 計画)」の支援等によって行われました。装置の共用について、木村晃彦教授、松井秀樹特任教授の支援を頂きました。小西哲之教授には、制御棒の反応についての議論を通して有益なコメントを頂きました。EPMA-SXESの開発者の一人である日本電子株式会社の高橋英之氏に解析方法に関する有益なアドバイスを頂きました。

#### <用語解説>

##### 制御棒

原子炉の出力を調整するために、核分裂反応で生成する中性子数をよく吸収する物質を含む機器である。一定以上の制御棒が炉心に挿入されている状態では核分裂反応が連鎖的に生じる臨界状態にならない。原子炉の起動時には、制御棒を徐々に引き抜くことによって、反応を進ませ臨界状態となり定格出力に到達する。中性子吸収材として、沸騰水型発電用原子炉や高速炉では炭化ホウ素が用いられる。加圧水型発電用原子炉では銀-インジウム-カドミウム合金が用いられている。

##### 炭化ホウ素 (B<sub>4</sub>C)

ホウ素と炭素からなる非常に硬いセラミックス。ホウ素の同位体である <sup>10</sup>B が (n, α) 反応によって中性子をよく吸収するため、沸騰水型発電用原子炉の制御棒の中性子吸収材として広く用いられている。高速炉では、<sup>10</sup>B の濃度を高めた炭化ホウ素が用いられている。





# 京都大学

## エネルギー理工学研究所

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄



### シビアアクシデント (過酷事故)

機器等の設計時に想定した事象（設計基準事象）を大幅に越える事象である。特に原子力分野において、福島第一原子力発電所に発生したような炉心の重大な損傷を伴うような重大事故を示す。

### 共晶反応

合金系において、昇温時には異なる固相と固相が反応してそれぞれの融点よりも低い温度で液相となる反応。

### (熔融) デブリ

シビアアクシデント時に熔融した炉心によって生成される生成物が熔融固化した物質。福島第一原子力発電所の炉心では、燃料ペレットのウラン酸化物、燃料被覆管のジルコニウム合金、炉内構造物のステンレス鋼、制御棒の炭化ホウ素、原子炉圧力容器の低合金鋼等が複雑に入り混じったものになっていると予想され、シビアアクシデント模擬試験等を通して性状の把握が進められている。

### 電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)

加速した数キロボルトから数 10 キロボルトに加速した電子線を物質に照射することによって発生した物質固有の特性エックス線を分光器によって測定し、構成元素の同定や検量に用いる装置。電子線を走査することによって二次電子象や反射電子像と合わせて元素分布も取得することができるため、走査型電子顕微鏡の一種とも言える。通常の EPMA にはエックス線分光装置として、波長分散型エックス線発光分光装置 (WDS) やエネルギー分散型エックス線発光分光装置 (EDS) が付属している。

### 軟エックス線発光分光装置 (SXES)

EPMA や走査型電子顕微鏡用に新たに開発された高いエネルギー分解能を有するエックス線分光装置。従来の WDS を凌駕する高いエネルギー分解能によって化学状態分析が可能であるとともに、同時に複数元素の化学状態分析が可能である。

<論文タイトルと著者>



京都大学  
エネルギー理工学研究所  
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄



Chemical State Mapping of Degraded B4C Control Rod Investigated with Soft X-ray  
Emission Spectrometer in Electron Probe Micro-analysis

R. Kasada, Y. Ha, T. Higuchi, K. Sakamoto

Scientific Reports 6, Article number: 25700 (2016)

Published: 10 May 2016

doi:10.1038/srep25700

京都大学