

Autoreferát disertační práce

1. Úvod

Předkládaná disertační práce spadá do oblasti bezpečnosti jaderných zařízení a vědy o materiálech. V případě těžké havárie jaderného reaktoru dochází k tavení aktivní zóny a tvorbě tzv. bazénu taveniny (corium). Takováto havárie nastala např. v elektrárně Three Miles Island, Pensylvánie, USA, kdy v roce 1979 došlo k roztavení cca. 50 tun reaktorové vsádky [1]. Zhruba 20 tun této taveniny proteklo do dolní hlavy reaktoru, kde reagovalo se zbytkem saturované vody. Tato nehoda naštěstí neměla vážné následky a únik radioaktivity byl minimální. Naproti tomu nehoda v jaderné elektrárně Černobyl v roce 1986 měla katastrofální následky. Hlavní příčinou destrukce jaderného reaktoru byly dvě exploze (parní výbuch a vodíková detonace) několik vteřin po sobě [2]. V nedávné době (březen 2011) nastala těžká havárie na čtyřech reaktorech elektrárny Fukushima Daiichi po devastujícím zemětřesení a vlně tsunami. Hodnoty z měřících zařízení naznačují, že na třetím reaktoru došlo k náhlému zvýšení tlaku v důsledku relokace taveniny a její interakce s chladivem [3].

Výzkum v oblasti těžkých havárií jaderných reaktorů se dělí do dvou základních fází: 1) Rané; 2) Pozdní jevy a procesy. Záleží tedy na časovém sledu událostí, jestli jsou spojeny s časným stavem nebo až s rozvinutou havárií. Dalším kritériem rozdělení fenoménů těžkých havárií souvisí s místem průběhu: 1) uvnitř; 2) vně reaktorové nádoby. Tématicky pak lze výzkum těžkých havárií rozdělit na: i) interakce taveniny s vodou; ii) interakce taveniny s betonem; iii) transport štěpných produktů; iv) hoření vodíku atd.

Board a Hall [4] studovali interakci tavenin s vodou a rozdělili tento proces do čtyřech hlavních po sobě následujících etap:

- 1) Přehřátá tavenina (až 3000 K) je nalita do vody. Tavenina se rozdrobí na větší kapky, okolo kterých se vytvoří film páry. Tato pára chrání kapky tavenin před kontaktem s kapalnou vodou a také omezuje tepelnou výměnu mezi taveninou a vodou.
- 2) Ochranný film páry může být nějakým externím (tlakový ráz) nebo vnitřním jevem destabilizován a tavenina se dostane přímého kontaktu s kapalnou vodou. Tato prudká interakce vyvolá další štěpení kapky na menší části.
- 3) Fragmentace kapky na menší zvyšuje povrch taveniny, přenos tepla do vody a tedy i produkci páry. Lokální zvýšení tlaku může vyvolat další štěpení okolních kapek a tato vlna proběhne celým objemem směsi tavenina/voda/pára.
- 4) Poté co vlna štěpení proběhne rychle objemem, je termální energie taveniny převedena na termální energii vody, která je pak transformována na mechanickou práci páry. V tomto momentu nastává objemová expanze páry a tvorba tlakového rázu, tedy exploze.

Ne vždy proběhnou všechny čtyři etapy parní exploze. Někdy je pouze tavenina rozdrobena na větší kapky, které zuhnou, a eskalace do parní exploze nenastane.

Experimentální program na zařízení KROTOS studující parní exploze pomocí prototypických tavenin $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ a tavenin oxidu hlinitého potvrdil, že parní exploze nastávají více často a s větší účinností v případě oxidu hlinitého než v případě směsi $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ [5]. Tyto i jiné výsledky [6,7] iniciovaly zájem o studium vlivu fyzikálně

chemických vlastností tavenin na výskyt a intenzitu parních explozí souhrnně nazývaného „materiálový efekt při interakci jaderného paliva s chladivem“.

2. Cíle práce

Práce si klade za cíl přispět k vysvětlení výše zmíněného „materiálového efektu při parní explozi“ a to na základě:

- 1) Předpovědi chemických reakcí probíhající mezi taveninou a párou-vodou za vysokých teplot pomocí simulací za termodynamické rovnováhy.
- 2) Analýzou termo-fyzikálních vlastností tavenin s důrazem na radiační vlastnosti v infračerveném oboru světla, jelikož radiace je dominantní mechanismus přenosu tepla za podmínek panujících při parních explozích.
- 3) Metalografickou a chemickou analýzou ztuhlé taveniny po experimentech simulujících parní exploze (MISTEE - KTH Švédsko a ECO, PREMIX – FZK Německo) pomocí neradioaktivních materiálů.
- 4) Metalografickou a chemickou analýzou ztuhlé taveniny po experimentech simulujících parní exploze (KROTOS - CEA Francie) pomocí prototypických radioaktivních materiálů.

3. Materiál a metodika

3.1 Termodynamické výpočty

Byly vybrány čtyři systémy pro simulaci chemických reakcí mezi taveninou a párou:

1) Fe-H₂O; 2) Al₂O₃-H₂O; 3) ZrO₂-H₂O; 4) UO₂-ZrO₂-H₂O. Program Gemini2 by použit jako minimalizátor Gibbsovy volné energie ve spojení s databází termodynamických vlastností sloučenin a fázových diagramů TD Nuclea (Thermodata).

3.2 Model radiačního přenosu tepla

1D model přenosu radiačního tepla z taveniny do vody byl napsán pomocí programovacího jazyku MATLAB[®] na základě modelu záření černého a reálného tělesa a teorie absorpce. Vliv emisivity na generování páry a povrchové teploty kapky materiálu byl studován také pomocí termo-hydraulického kódu MC3D.

3.3 Metalografické a chemické analýzy

Vzorky ztuhlých tavenin pocházejících z experimentů simulující parní exploze (ECO, PREMIX, MISTEE, KROTOS) byly studovány pomocí metod analýzy pevné fáze, mezi které patří optická a elektronová mikroskopie, prášková rentgenová difrakce, termická analýza, infračervená spektroskopie apod. Pro chemickou analýzu vzorků byla použita hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a také energeticky disperzní spektrometrie charakteristického rentgenového záření. Analýzy mikroskopických obrázků byly provedeny pomocí programu ImageJ [8].

4. Výsledky a diskuse

Disertační práce obsahuje soubor originálních vědeckých výsledků, které lze rozdělit do několika kategorií.

4.1 Termodynamické výpočty

Hlavním výsledkem termodynamických simulací reakcí tavenin s vodou/párou za vysokých teplot je rozdílné chování prototypických a simulačních tavenin. Směs $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ je parou oxidována a tvoří kyslíkově nadstechiometrické fáze. Těmto fázím zároveň s růstem obsahu kyslíku klesá hodnota teploty likvidu a solidu. Al_2O_3 a ZrO_2 jsou na druhou stranu inertní vůči oxidaci parou, Al_2O_3 ale reaguje za tvorby hydroxidů a oxo-hydroxidů, které mají odlišné thermo-fyzikální vlastnosti od původní taveniny. Podobné chování má i metalické železo, které je parou oxidováno a zároveň tvoří hydroxidy.

4.2 Model radiačního transferu tepla

Pomocí výpočtů ve vytvořeném 1D modelu (tavenina-pára-voda) bylo prokázáno, že účinnost přenosu tepla do vody silně závisí na spektrálních vlastnostech daného materiálu. UO_2 je v podstatě v celé teplotní škále silný zářič v infračerveném oboru spektra. Naproti tomu, Al_2O_3 ztrácí na intenzitě v blízkém infračerveném pásmu s klesající teplotou. Toto chování se projeví v hodnotě celkové energie absorbované molekulami vody v blízkosti zářiče. Bylo zjištěno, že snížení emisivity obecně zpomaluje tvorbu páry a udržuje s časem vyšší povrchovou teplotu kapky taveniny.

4.3 Strukturální analýzy materiálů po parním výbuchu

4.3.1 Experimenty s neradioaktivními materiály simulující roztavený reaktor

Byly podrobně charakterizovány vzorky pocházející z programu MISTEE, který používal roztavený cín. Byla popsána morfologie částic, které participují na parní explozi a které pouze ztuhly bez větší interakce s vodou. Byla objevena povrchová oxidace cínu ve formě mikro-krystalů.

Dále byly charakterizovány vzorky pocházející z programů PREMIX a ECO, které jako taveninu používaly směs 90 hm. % Al_2O_3 a 10 hm. % kovového Fe. Opět byla popsána morfologie částic a chemické složení. Hlavním výsledkem je, že téměř všechno železo bylo oxidováno a vytvořilo s oxidem hlinitým směsný spinel FeAl_2O_4 . Bylo prokázáno, že ztuhlá tavenina může obsahovat až 11,4 hm. % chemicky vázané vody, tedy ve formě hydroxidů a oxo-hydroxidů. Tento výsledek potvrzuje schopnost oxidu hlinitého vázat vodu i ve formě taveniny, což je vlastnost, která pravděpodobně vede k vyšší účinnosti parního výbuchu.

4.3.2 Experimenty s prototypickými radioaktivními materiály

Byli analyzovány vzorky ze tří experimentů na zařízení KROTOS, které používaly prototypické taveniny o složení: 1) 70 hm. % UO_2 , 30 hm. % ZrO_2 ; 2) 80 hm. % UO_2 , 20 hm. % ZrO_2 ; 3) 80,1 hm. % UO_2 , 11,4 hm. % ZrO_2 a 8,5 hm.% kovového Zr.

Pomocí analýzy obrázků z elektronové mikroskopie byly u všech tří experimentů popsány vlastnosti částic (cirkularita, solidita, porozita, kulatost). Byla stanovena morfologie částic, které participují na parní explozi a na základě toho byla vypočtena hmotnostní frakce taveniny, která přispěla k parní explozi. Dále bylo pro všechny tři experimenty určeno chemické složení finální ztuhlé taveniny. Pomocí práškové rentgenové difrakce bylo určeno krystalografické složení vzorků. U všech tří experimentů tavenina krystalovala do plošně centrované kubické mřížky, která svým rozměrem poukazovala na kysíkovou nadstechiometrii fáze. Práškové difraktogramy byly podrobeny metodě „whole pattern profile fitting“, která je obdobná Rietveldovskému upřesňování krystalové struktury. Na základě těchto výsledků bylo nepřímo vypočteno množství vodíku, které bylo vyprodukováno v průběhu reakce taveniny s vodou.

5. Závěry

Práce obsahuje bibliografickou analýzu v oblasti teorie parních výbuchů, dále pak zmiňuje hlavní současné experimentální programy v této oblasti.

Práce poskytuje analýzy v oblasti modelování chemických reakcí mezi taveninou a párou za termodynamické rovnováhy. Dále pak popisuje přenos energie pomocí záření v infračerveném oboru spektra pomocí 1D modelu.

Hlavní důraz je kladen na charakterizaci vzorků pocházejících z experimentální simulací parního výbuchu. Neradioaktivní i prototypické radioaktivní vzorky z různých experimentálních programů byly charakterizovány pomocí chemických a metalografických metod. Tyto výsledky poprvé vysvětlily i kvantifikovaly produkci vodíku při těchto experimentech. Dále pak potvrdili teorii, že ne všechna tavenina participuje na parní explozi. Množství taveniny, která se účastní interakce s vodou, bylo vypočteno na základě výsledků obrazové analýzy mikroskopických fotografií.

6. Použitá literatura

- [1] Journal of American Nuclear Technology, Nuclear Technology 87 (1989)
- [2] V. G. Snell and J. Q. Howieson: Chernobyl – A Canadian Perspective, AECL, 1991
- [3] F. Tanabe: Journal of Nuclear Science and Technology 49(1) (2012) 18-36
- [4] S. J. Board, R. E. Hall: Proc. Comm. Saf. Nucl. Install. Sodium-Fuel Interact, Fast Reactor, Tokyo, 1975, 249-293
- [5] I. Huhtiniemi et al.: Nuclear Engineering and Design 189 (1999) 379 – 389
- [6] D. Magallon, H. Hohmann: Nuclear Engineering and Design 155 (1995) 253-270
- [7] J. H. Song et al: Nuclear Engineering and Design 213 (2002) 97-110
- [8] ImageJ software, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA

Summary of the Ph.D. thesis

1. Introduction

Presented dissertation thesis falls in to the area of safety of nuclear installations and material science. In the case of nuclear reactor severe accident the active zone can melt and so-called melt pool can form. Example of such accident can be the Three Miles Island, Pennsylvania, USA, where in 1979 about 50 tons of reactor load melted [1]. About 20 tons relocated into the lower head, where it interacted with the rest of saturated water. This accident fortunately had no severe consequences and the release of radioactive fission products was minimal. On the other hand, the accident in Chernobyl power plant in 1986 had catastrophic consequences. The main cause of the reactor destruction lies in two consequent explosions (steam explosion and hydrogen combustion) with time gap of several seconds. Recently (march 2011), severe accidents passed in four reactors of the Fukushima Daiichi power plant after devastating earthquake and tsunami. The measuring devices imply that in the case of unit-3 a pressure spike was observed and the hypothesis of steam explosion cannot be excluded [3].

The nuclear reactor severe accident research can be divided into two basic directions: 1) Early; 2) Late phase phenomena. It is important then, if the processes pertinent to the early or developed accident state. Another criterion is related to the location of the accident: 1) In-vessel; 2) Ex-vessel scenario. Thematically the severe accident research can be divided in numerous topics, for example: i) Fuel – coolant interaction; ii) Melt – concrete interaction; iii) Fission products transport; iv) Hydrogen combustion; etc.

Board and Hall [4] studied the Fuel – Coolant Interaction (FCI) and divided it into four consequent stages:

- 1) Premixing – Over-heated melt (up to 3000 K) is poured into a water pool. The melt is coarsely fragmented into large droplets, around which a steam film is formed. This steam film prevents the melt drop from contact with liquid water and limits the heat transfer as well.
- 2) Triggering – The protective steam film can be destabilized by some external (pressure spike) or internal event and the melt can come into the contact with liquid water. This violent interaction causes further fine (thermal) fragmentation of the melt droplets.
- 3) Propagation – The melt fine fragmentation increases its surface area, the heat transfer and steam production. This event can extend to neighbor droplets and later propagate through the premixed volume.
- 4) Expansion – After the propagation of fine fragmentation wave the melt thermal energy is transferred into water thermal energy and consequently into

mechanical work of the steam. This time the steam spatial expansion causes the pressure escalation and explosion

Not always the process goes through all the four stages. The melt can be only coarsely fragmented and quenched without steam explosion.

Experimental program in the KROTOS facility, devoted to the steam explosion studies using prototypic $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ and simulant alumina melts, confirmed that steam explosion are more probable and have higher efficiency in the case of alumina melts [5]. These and other results [6,7] initiated an interest of studying the role of the melt physico-chemical properties on the steam explosion occurrence and intensity, collectively called “material effect in the fuel – coolant interaction”.

2. Aims of the study

The focus of this thesis is to advance the better understanding of the above-mentioned “material effect in the fuel – coolant interaction”. Several aims were established:

- 1) Prediction of the thermodynamically possible chemical reactions between the melt and steam at high temperatures.
- 2) Analyses of the melt thermo-physical properties with accent on the radiation properties in the near-infrared spectral area, because thermal radiation is the dominant heat transfer mechanism at such conditions.
- 3) Metallographic and chemical analysis of the steam explosion debris coming from experiments using non-radioactive simulant melts (MISTEE – KTH, Stockholm Sweden, PREMIX and ECO – FZK, Karlsruhe, Germany).
- 4) Metallographic and chemical analysis of the steam explosion debris coming from experiments using prototypic radioactive melts (KROTOS – CEA Cadarache, France).

3. Material and methods

3.1 Thermodynamic calculations

Four systems were selected for the simulation of thermodynamically possible chemical reaction between the melt and vapor: 1) $\text{Fe-H}_2\text{O}$; 2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$; 3) $\text{ZrO}_2\text{-H}_2\text{O}$; 4) $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-H}_2\text{O}$. The Gemini2 software, coupled with TD Nuclea thermodynamic database (Thermodata), was used as a Gibbs energy minimizer.

3.2 Radiation heat transfer model

1D model of radiation heat transfer from melt to water was written using MATLAB[®] programming code based on the theory of black and real body radiation. The effect of emissivity on the steam generation and droplet surface temperature was studied using thermo-hydraulic code MC3D.

3.3 Metallographic and chemical analyses

The samples of solidified melts coming from steam explosion experiments simulating steam explosions (ECO, PREMIX, MISTE, KROTOS) were studied by solid-state analytical methods, namely optical and electron microscopy, X-ray powder diffraction, thermal analysis and infrared spectroscopy. For chemical analyses we used the inductively coupled plasma mass spectroscopy and energy dispersive X-ray spectrometry. The image analyses of micrographs were performed using ImageJ open-software [8].

4. Results and discussion

Presented thesis contains number of original scientific findings, which can be divided into several parts.

4.1 Thermodynamic calculations

The main result of the thermodynamic simulations lies in the different behavior of prototypic and simulant melts. The $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ mixture can be oxidized by vapor producing melt having oxygen over-stoichiometry. The solidus and liquidus point of these melts decreases with increasing content of oxygen. Alumina and ZrO_2 are on the other hand inert to the oxidation by vapor. However, Al_2O_3 in reaction with vapor can form hydroxides or oxo-hydroxides, which have thermo-physical properties different from the initial melt. Iron can be easily oxidized by vapor to iron oxides and form hydroxides as well.

4.2 Model of radiation heat transfer

According to the results of radiation heat transfer model (melt/vapor/water) it was demonstrated that the efficiency of heat transfer by radiation depends on the spectral properties of given material. Uranium dioxide is a powerful radiator in the infrared spectral range going through the temperature scale. On contrary, alumina loses the spectral emissivity in the near infrared region with decreasing temperature. This behavior can be evinced on the value of the total absorbed energy by the water molecules close the radiation body. It was founded that decrease of the emissivity leads to the slower production of vapor and preservation of high droplet surface temperature.

4.3 Structural analyses of steam explosion debris

4.3.1 Experiments with non-radioactive simulant materials

Tin debris coming from MISTEE facility was carefully characterized by common solid-state techniques. Morphology of particles participating to the steam explosion and particles quenched without significant interaction was described. A surface oxidation of the metallic tin in the form of microcrystals was observed.

Further, debris coming from the ECO and PREMIX research programs were characterized. The melt initial composition corresponded to 90 w. % Al_2O_3 and 10 w. % Fe. Again, the debris morphology and chemical composition were described. The results show that most of the iron was oxidized and formed with alumina a spinel oxide FeAl_2O_4 . It was observed that the melt can contain up to 11.4 w. % of

chemically bonded water molecules in (the form of hydroxides or oxo-hydroxides). This result confirms the ability of alumina to sorb water in liquid state. This characteristic can probably contribute to higher efficiency of the steam explosion.

4.3.2 Experiments with prototypic radioactive materials

Debris coming from three experiments in the KROTOS facility was analyzed, the melt initial composition was: 1) 70 w. % UO_2 , 30 w. % ZrO_2 ; 2) 80 w. % UO_2 , 20 w. % ZrO_2 ; 3) 80,1 w. % UO_2 , 11,4 w. % ZrO_2 and 8,5 w. % metallic Zr. According to the image analyses of the electron micrographs the morphology of the particles (circularity, solidity, roundness, porosity) was calculated. The morphology of debris participating to the steam explosion was provided and using this characteristic the amount of melt participating to the steam explosion was described. Moreover, the debris composition was measured by different techniques. The crystallographic composition was determined by powder X-ray diffraction. The melt solidified to face-centered cubic phase in all three experiments. The powder diffractograms were treated by “whole pattern profile fitting” method (similar to Rietveld structure refinement). On the basis of these results the amount of hydrogen formed during the reaction of melt and water was calculated.

5. Conclusions

The thesis provides bibliographic analysis of the steam explosion theory. Further, it covers the results of recent experimental programs devoted to this field of interest.

The work provides the analyses of the simulation of the chemical reaction between the melt and water vapor. It describes the energy transfer from melt to water by thermal radiation in the near infrared spectral region using 1D model.

The main accent is given to the characterization of the steam explosion debris. Non-radioactive simulant and prototypic radioactive debris was characterized by chemical and metallographic techniques. These results firstly describes and quantifies the production of hydrogen by chemical reaction of melt and water. Further, the results confirmed the theory that not all the melt mass participates to the steam explosion. The amount of melt participating to the steam explosion was calculated on the basis of image analysis of the debris micrographs.

6. References

- [1] Journal of American Nuclear Technology, Nuclear Technology 87 (1989)
- [2] V. G. Snell and J. Q. Howieson: Chernobyl – A Canadian Perspective, AECL, 1991
- [3] F. Tanabe: Journal of Nuclear Science and Technology 49(1) (2012) 18-36
- [4] S. J. Board, R. E. Hall: Proc. Comm. Saf. Nucl. Install. Sodium-Fuel Interact, Fast Reactor, Tokyo, 1975, 249-293
- [5] I. Huhtiniemi et al.: Nuclear Engineering and Design 189 (1999) 379 – 389

- [6] D. Magallon, H. Hohmann: Nuclear Engineering and Design 155 (1995) 253-270
- [7] J. H. Song et al: Nuclear Engineering and Design 213 (2002) 97-110
- [8] ImageJ software, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA