JAEA-Technology 2015-002



FP化合物平衡蒸気圧測定技術の開発

Development of Measurement Technique of the Equilibrium Vapor Pressure of Simulated Fission Products

> 高井 俊秀 中島 邦久 古川 智弘 Toshihide TAKAI, Kunihisa NAKAJIMA and Tomohiro FURUKAWA

> > 高速炉研究開発部門 大洗研究開発センター 高速炉技術開発部

Fast Reactor Technology Development Department Oarai Research and Development Center Sector of Fast Reactor Research and Development 日本原子力研究開発機構

March 2015

Japan Atomic Energy Agency

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構研究連携成果展開部研究成果管理課 〒319-1195茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Institutional Repository Section,

Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

 $\underline{\mathbb{C} \text{ Japan Atomic Energy Agency, } 2015}$

JAEA-Technology 2015-002

FP化合物平衡蒸気圧測定技術の開発

日本原子力研究開発機構 高速炉研究開発部門 大洗研究開発センター 高速炉技術開発部

高井 俊秀、中島 邦久、古川 智弘

(2015年1月7日 受理)

ソースターム評価手法の高度化への寄与を目指し、核分裂生成物等(FP)に係る基礎熱力学デ ータを拡充するため、模擬 FP 化合物の平衡蒸気圧測定技術の開発を試みた。測定技術の開発に あたって、ナトリウムと鉄の複合酸化物の平衡蒸気圧データ取得を目的に整備・使用されていた 既存の高温質量分析計について、高質量数の蒸気種測定と、試料充填・取出し時の変質防止の観 点から改造を行い、模擬 FP 化合物の平衡蒸気圧測定を可能とした。標準試料(銀)を用いた機 能確認、模擬 FP 試料(ルテニウム系試料)を使用した性能確認を実施した。模擬 FP 試料を使用 した試験結果を基に、固相の酸化ルテニウム(IV)の酸素の解離圧と標準生成エンタルピーを評価 した結果、文献値と一致することを確認した。これにより、今回整備した試験装置を用いて、高 精度の熱力学データの取得が可能であることを確認できた。

JAEA-Technology 2015-002

Development of Measurement Technique of the Equilibrium Vapor Pressure of Simulated Fission Products

Toshihide TAKAI, Kunihisa NAKAJIMA and Tomohiro FURUKAWA

Fast Reactor Technology Development Department, Oarai Research and Development Center, Sector of Fast Reactor Research and Development, Japan Atomic Energy Agency Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received January 7, 2015)

To contribute to the improvement of the evaluation technique of source term, the measurement technique of the equilibrium vapor pressure using a high temperature mass spectrometer is required to expand the thermodynamic database of the simulated FPs. Existing test apparatus, which was utilized for obtaining thermodynamic data of sodium-iron complex compounds, was adapted for this purpose. A mass spectrometer capable of measuring a wide mass number range and glove box for handling simulated FPs were installed for analyzing heavy FPs and preventing deterioration of simulated FPs in an air atmosphere, respectively. Function verification using standard sample (silver) and precision investigation using simulated FP sample were carried out. The oxygen dissociation pressure and standard enthalpy of formation of RuO₂(s) were evaluated, and it was confirmed these evaluated values were agreed with the calculated value from existing thermodynamic data and evaluation value written in the literature. Consequently, it was proven that high precision thermodynamic data was able to obtain by using this test apparatus.

Keywords: Source Term, Chemical Form, Equilibrium Vapor Pressure Measurement

目次

1.	はじめに	1
2.	高温質量分析法による蒸気圧測定	2
2	.1 クヌーセン法	2
2	.2 クヌーセンセル内の蒸気圧とイオン電流の関係	2
2	.3 イオン電流値から蒸気圧への換算	2
3.	試験装置の整備	4
3	.1 整備した試験装置の概要	4
	3.1.1 加熱炉	4
	3.1.2 質量分析計	4
	3.1.3 真空チャンバー及び真空ポンプ	4
	3.1.4 簡易グローブボックス	5
4.	標準試料を用いた機能確認	6
4	.1 クヌーセンセルと質量分析計との軸調整	6
4	.2 試験装置の温度校正	6
4	.3 クラウジングファクターの決定	6
5.	模擬 FP 試料を用いた性能確認	8
5	.1 性能確認に使用する模擬 FP 試料の選定	8
5	.2 試料調製	8
5	.3 Ru+RuO2二相試料を用いた試験結果	8
	5.3.1 高温質量分析	8
	5.3.2 試験試料のX線回折	9
6.	考察	10
6	.1 RuO2(s)の酸素解離圧の評価	10
6	.2 RuO ₂ (s)の標準生成エンタルピーの評価	10
	6.2.1 熱力学第2法則を用いる方法	10
	6.2.2 熱力学第3法則を用いる方法	11
	6.2.3 標準生成エンタルピーの評価結果	11
7.	まとめ	12
謝話	辛	12
参考	岑文献	13

Contents

1.	Introduction	- 1
2.	Equilibrium Vapor Pressure Measurement using a High Temperature	
	Mass Spectrometer	- 2
6	2.1 Knudsen Method	- 2
4	2.2 Relation between a Vapor Pressure inside Knudsen Cell and Ion Intensity	- 2
4	2.3 Conversion from Ion Intensity to Absolute Partial Vapor Pressure	- 2
3.	Development of a Test Apparatus	- 4
į	3.1 Outline of Adapted Test Apparatus	- 4
	3.1.1 Heating Part	- 4
	3.1.2 Mass Spectrometer	- 4
	3.1.3 Vacuum Chamber	- 4
	3.1.4 Glove Box	- 5
4.	Function Verification using Standard Sample	- 6
2	4.1 Alignment between Knudsen Cell and a Mass Spectrometer	- 6
2	4.2 Temperature Calibration of the Test Apparatus	- 6
2	4.3 Determination of Clausing Factor	- 6
5.	Precision Investigation using Simulated FP Sample	- 8
ł	5.1 Selection of Simulated FP Sample for Precision Investigation	- 8
ł	5.2 Sample Preparation	- 8
ł	5.3 Test Results using Ru(s) + RuO ₂ (s) Two Phase Sample	- 8
	5.3.1 Results of High Temperature Mass Spectrometry	- 8
	5.3.2 Results of X-ray Diffraction	- 9
6.	Consideration	-10
(6.1 Evaluation of the Oxygen Dissociation Pressure of RuO ₂ (s)	-10
(3.2 Evaluation of Standard Enthalpy of Formation of RuO ₂ (s)	-10
	6.2.1 The Second Law Treatment	-10
	6.2.2 The Third Law Treatment	-11
	6.2.3 Evaluation Result of Standard Enthalpy of Formation of RuO ₂ (s)	-11
7.	Summary	-12
Ac	knowledgements	-12
Re	ferences	-13

図リスト

Fig. 2.1	クヌーセン法概要図	14
Fig. 3.1	整備した雰囲気制御型高温質量分析計の概要図	14
Fig. 3.2	加熱炉概要図	15
Fig. 4.1	銀(¹⁰⁷ Ag)蒸気圧の温度依存性	16
Fig. 4.2	液相と固相の回帰式を仮定した時の残差の和	16
Fig. 4.3	クラウジングファクターを用いて評価した銀の蒸気圧と文献値との比較	17
Fig. 5.1	Ru(s)+RuO ₂ (s)上の蒸気圧温度依存性	17
	(既存の熱力学データを用いた推定値)	
Fig. 5.2	O2+(32m/z)イオン電流値の時間・温度依存性	18
Fig. 5.3	試験前試料(RuO2のみ)のX線回折結果	18
Fig. 5.4	試験後試料のX線回折結果	19
Fig. 6.1	Ru(s)+RuO ₂ (s)上の蒸気温度依存性と実験結果	19
	(既存の熱力学データを用いた推定値)	

写真リスト

Photo	3.1	整備した雰囲気制御型高温質量分析計の写真	20
Photo	4.1	クヌーセンセルと質量分析計の光学的軸調整後の写真	20

This is a blank page.

1. はじめに

東京電力㈱福島第一原子力発電所における燃料デブリ取出し準備や、事故時のソースターム評価の高精度化のためには、シビアアクシデント進展解析コードを高度化し、炉内放射性物質分布 状況評価精度の向上を図る必要がある。

現在、THALES-2 等のシビアアクシデント解析コードには、簡易的な FP 等放出モデルが導入 されており、FP 放出率係数 k は以下のアレニウス型の式により求められている¹⁾。

本式において、k₀は頻度因子係数、Q は活性化エネルギー、R は気体定数、T は温度であり、 頻度因子係数、活性化エネルギーといった係数は、過去の実験結果を(1)式にフィッティングする ことにより元素ごとに設定されている。また、放出後の化学形についても、例えば、ヨウ素は全 量セシウムと化合しヨウ化セシウムとなり、残りのセシウムは水酸化セシウムとなる等、あらか じめ定められた割合となるよう設定されている²⁾。

FP 等放出モデルの改良・高度化にあたっては、FP 放出挙動に与える化学形の影響を把握する ことが重要であり、事故時の雰囲気(水素、水蒸気、空気)や被覆管、制御棒材、海水成分等と の高温化学反応による化学形の変化を考慮して、前記の係数や、放出後の化学形を設定できるよ うにする必要がある。こうした雰囲気や高温化学反応による影響評価には、平衡条件下ではある が化学形が予測可能な熱力学解析が有益と考えられる。しかし、ソースターム評価において、重 要な FP 元素である Cs や I の系においても、新たな蒸気種 Cs₂IOH(g)の熱力学データが昨年報告 ³⁾されるなど、熱力学データはまだまだ十分でない。それを踏まえ、熱力学解析に必要となる FP 化合物等の熱力学データの拡充を目的として高温質量分析法による模擬 FP 化合物の平衡蒸気圧 測定試験を実施することとした。

試験実施にあたり、高速炉の安全基盤研究分野において活用してきた高温質量分析計を模擬 FP 試料測定用に改造し、試験装置各部の機能確認を行うとともに、本装置を用いて精度良いデータ を取得できることを確認した。本報告書では、今回整備した高温質量分析計と、模擬 FP 物質の 熱力学データ取得に先立って実施した試験装置の機能確認・性能確認結果について述べる。

2. 高温質量分析法による蒸気圧測定

2.1 クヌーセン法

高温の模擬 FP 化合物の蒸気を得る方法として、クヌーセン法を採用した。このクヌーセン法 は、小さなオリフィス付の容器(クヌーセンセル)に試料を入れ、高真空中で加熱して試料を溶 解・蒸発させ、クヌーセンセル内で平衡となった蒸気種の一部を、オリフィスを通して原子・分 子流として真空中に放出させる方法である(Fig. 2.1 参照)。真空中に放出された原子・分子流は、 その直上に設置された質量分析計により測定され、放出蒸気種の同定を行うとともに、蒸気圧に 換算される。

2.2 クヌーセンセル内の蒸気圧とイオン電流の関係

オリフィスからの流出分子によって生じたイオン電流の大きさ *I* は、流出分子ビームの流束 u1 の大きさと、次のような関係がある。

$$I(t) = c \frac{\sigma s}{v(t)} u_1(t) = \frac{c \sigma s}{\sqrt{\frac{8RT(t)}{\pi M}}} u_1(t) \cdot \cdots \cdot \cdots \cdot (2)$$

ここで、c は蒸気原子・分子の種類に無関係な装置定数、o は蒸気原子・分子のイオン化断面積、 s はマスフィルタや二次電子増倍管といった検出器の相対感度計数、M は分子量、v は蒸気がこ の空間を通過する時の速度であり、Maxwell-Boltzmannの速さ分布の式で表すことができる。ま た、気体分子運動論から流速 un は、クヌーセンセル内の蒸気圧 pm と次のような関係がある。

ここで、NAはアボガドロ数、yは同位体存在比である。(2)、(3)式より次の関係式が導かれる。

本式よりイオン電流の大きさ I から蒸気圧 *p*m を計算するためには、不確定因子の c、σ、s を求める必要がある。

2.3 イオン電流値から蒸気圧への換算

試料を蒸発させ、その蒸発にかかる時間に対してイオン電流の積分値を求め、このイオン電流の 積分値と、加熱前後の試料の重量変化から蒸気圧に換算する方法を修正イオン電流積分法という。 クヌーセンセルからの流出により、試料の重量がΔw だけと減少したとすると、単位時間当たりの流出分子ビームの流束 u1 とは、次のような関係がある。

ここで、aはオリフィス断面積、Lはオリフィスのクラウジングファクター¹、 t_{end} は測定終了時間、N_Aはアボガドロ定数であり、 Σ は全ての同位体iについての和である。ここで、同位体間でイオン化断面積は等しいと仮定し、(5)式に(2)、(4)式を代入し整理すると、次のような関係となる。

つまり、ある同位体一種類のイオン電流積分値と試料の重量減少を測定すれば、不確定因子の c、o、sを使用せずに、イオン電流値から蒸気圧に換算することができる。ただし、本法ではクヌ ーセンセルの正確なオリフィス断面積やクラウジングファクターを知る必要があるため、蒸気圧 が既知の標準試料(銀など)を用いて同様の方法で測定を行い、次式からオリフィスの断面積と クラウジングファクターの積をあらかじめ求めておく必要がある。

$$a\mathbf{L}(t) = \frac{\sqrt{2\pi \,\mathbf{R}} \Delta \mathbf{W} I(t) T(t)}{p_{\mathrm{ref}}(T) \int_{0}^{t_{end}} I(t') \sqrt{T(t')} dt' \sum_{i} \gamma_{i} \sqrt{\mathbf{M}_{i}}} \cdot (7)$$

¹ Clausing factor $\rho = \rho \nabla \nabla \nabla \nabla \nabla \nabla \nabla \nabla \rho$

クヌーセンセル内で蒸発してオリフィスに入射した気体分子のうち、オリフィスを通過して真空 チャンバーに放出される確率の計算値で、気体分子の平均自由行程がその管径に比べて十分長い 分子流条件下で、 管壁における気体分子の反射が余弦則に従うことを仮定した値のこと。 この 値(K) は管の形状により異なり、 分子流領域における管の気体分子透過数(透過数=K・入射 数) やコンダクタンス(管のコンダクタンス=K・管の入口と同面積の孔のコンダクタンス)の 見積もりに便利で、クラウジングファクターと呼ばれる。

3. 試験装置の整備

3.1 整備した試験装置の概要

試験の実施にあたって、2000年から2005年にかけてナトリウムと鉄の複合酸化物の平衡蒸気 圧データ取得を目的に整備・使用されていた高温質量分析計⁴⁾を模擬 FP 化合物の平衡蒸気圧測 定用に改造した。第1段階としての改造箇所は、高質量数の蒸気種測定対応と、試料充填・取出 し時の変質防止対応の2点である。

試験装置は、加熱炉、質量分析計、真空チャンバー及び真空ポンプ、簡易グローブボックス等からなる(Fig. 3.1、Photo 3.1 参照)。以下これらについて述べる。

3.1.1 加熱炉

加熱炉は、クヌーセンセル内に入れた模擬 FP 試料を加熱し、溶融・蒸発させ、クヌーセンセル内で平衡となった蒸気種の一部を、オリフィスを通して原子・分子流として真空中に放出させるために設置されている(Fig. 3.2 参照)。加熱炉は、模擬 FP 試料を格納するクヌーセンセル、試料を加熱するヒータ、放熱を抑えるためのリフレクタからなる。

クヌーセンセルは、直径約 10mm、高さ約 17mm の白金製容器(内容積は約 0.7cm³)で、セ ル上部の蓋には直径 1mm のオリフィス、底部には雰囲気調整用ガス導入口(現在未使用)と温 度制御用の白金ロジウム(R型)熱電対が設けられている。ヒータには、グラファイトヒータが用 いられており、クヌーセンセルを最高 1200℃まで加熱できる。リフレクタはモリブデン製で、ク ヌーセンセル及びヒータの周囲に設置され、クヌーセンセル内を均一な温度に保てるようにして いる。

3.1.2 質量分析計

クヌーセンセルから放出された模擬 FP 試料の蒸気種を特定するため、従来機より高質量域ま で測定可能(1~410amu)なキャノンアネルバ製の四重極型質量分析計(M-401QA-MGHY:高 感度型、ガス導入型(箱型))に更新した。また、質量分析計とクヌーセンセルの軸合わせ時の調 整代を多く取れるよう、粗調整用の可動ステージを追加した。

3.1.3 真空チャンバー及び真空ポンプ

真空チャンバーは加熱炉及び質量分析計を収納するために設置されており、外部には真空チャンバー内を高真空(~10⁻⁶Pa)まで引けるようロータリーポンプ及びターボ分子ポンプが設置されている。これらのポンプについては長期間使われていなかったため、信頼性確保の観点から、 ロータリーポンプについては同型機(アルカテル社製 2012C2)、ターボ分子ポンプについては同 等の排気速度を有する機種(Pfeiffer Vacuum 社製 HiPace300)に更新した。

真空チャンバーには、壁面等に吸着した水蒸気等を除去できるようにするためベーキングヒー タと、試験時のバックグラウンド低減のため液体窒素冷却式のコールドトラップが設置されてい る。クヌーセンセルと質量分析計のイオン源の間には、オリフィスを通過してきた蒸気種からの 信号とバックグラウンド成分を区別できるようにするため真空チャンバー外部から開閉できるシ ャッターが設置されている。また、クヌーセンセルから放出される原子・分子流を高感度で測定 できるようにするため、真空チャンバーの下部に、クヌーセンセルのオリフィスと質量分析計の イオン源の位置関係を微調整できるよう加熱炉を3軸方向に調整できる微調整用の可動ステージ が設置されている。

3.1.4 簡易グローブボックス

加熱炉への試料充填・取出時に、試料の酸化・潮解等により試料の組成が変化しないようにす るため、真空チャンバー下部に簡易グローブボックスが設置されている。簡易グローブボックス は 10mmt のアクリル製で、使用時にはボックス内にアルゴンガスを流通させ、酸素濃度を 20ppm 未満まで低減させた状態で、加熱炉を簡易グローブボックス内に引き出して作業を行う。

4. 標準試料を用いた機能確認

4.1 クヌーセンセルと質量分析計との軸調整

クヌーセンセルから放出される原子・分子流を高感度で測定できるようにするためには、クヌ ーセンセルのオリフィスと質量分析計のイオン源との軸調整が重要である。軸調整は粗調整、微 調整の2段階に分けて実施した。第1段階では、真空チャンバー上部に光学カメラを設置して、 質量分析計のイオン源(内径約5mm)と、クヌーセンセルのオリフィス(内径約1mm)の位置 関係を観察しつつ、これらの軸が一致する配置となるよう、粗調整用可動ステージを移動させ調 整を行った(Photo 4.1参照)。第2段階では、クヌーセンセル内に標準試料(銀、Ag)を入れ最 高 870℃まで加熱し、真空チャンバー下部の微調整用可動ステージを X-Y 方向に調整してクヌー センセルから放出される原子・分子流のイオン電流測定値が最大となる位置に固定した。

4.2 試験装置の温度校正

模擬 FP 化合物の平衡蒸気圧は温度に依存するため、精度良いデータを取得するためには、試料の温度を正確に把握する必要がある。しかしながら、試験装置の構造上、試料の温度は直接測れず、クヌーセンセル下部に設置した熱電対出力から、試料温度を推定する必要がある。これを踏まえ、標準試料(Ag)を 800~1100℃まで加熱し、測定されたイオン電流値を基に温度校正をすることとした。具体的には、液相と固相では、若干蒸発熱が異なるため、測定されたイオン電流値と温度の積((3)式より、この値は圧力と比例関係にある)をアレニウスプロットし、傾きの変化する温度を求め、これが銀の融点(961.9℃⁵⁾)に等しいとして校正した。

温度校正時においては、クヌーセンセルを 800~1100℃まで 20℃ステップで昇温していき、降 温時には 1090~810℃まで 20℃ステップで降温し、各温度においてイオン電流値のデータを採取 した。なお、この際、バックグラウンドの影響を低減するため、温度ステップごとに数分間保持 し、シャッターを開閉した時のイオン電流値の差を求め、正味のイオン電流値とした。また、昇 温・降温時のグラフの傾きが同等であることをもって、測定時にクヌーセンセル内が平衡となっ ていることを確認した。Fig. 4.1 に銀(¹⁰⁷Ag) 蒸気圧の温度依存性を示す。本図からは明確な屈 曲点を判別できないため、融点を仮定して、当該温度以上(液相)・当該温度以下(固相)のデー タをそれぞれ回帰分析し、残差の和が最低となる温度を求めることによって屈曲点を求めた。Fig. 4.2 に液相と固相の回帰式を仮定した時の残差の和と温度の関係を示す。本図より、測定値が約 950℃の時に残差の和が最低となることから、この点が Ag の融点に相当するとして計測値を 10℃ 補正することにした。

4.3 クラウジングファクターの決定

加熱された試料はクヌーセンセル内で平衡となり、その一部分がオリフィスを通過して真空チャンバー内に放出される。しかしながら、オリフィスに到達した気体分子の全てがオリフィスを 通過できるわけではない。オリフィスに入射した気体分子のうち、オリフィスを通過して真空チャンバー内に放出される確率の計算値が第2.2.2項で述べたクラウジングファクターである。測 定されたイオン電流値を精度よく蒸気圧に換算するためには、正確なクラウジングファクターを 把握する必要がある。

温度校正時に標準試料である銀(Ag)を加熱した際の時刻 tにおけるイオン電流値 I(t)や温度 $T(t)、そして、加熱前後の試料を含むクヌーセンセルの重量減少量 <math>\Delta W$ (クヌーセンセル自体の質 量変化は無視)を基に、(7)式を用いてクラウジングファクターを算出することとした。今回は、 測定温度範囲の内、最高保持温度(約 1070°C)で銀の蒸気圧と一致するようにクラウジングファ クターを決定した。

このクラウジングファクターを用いて評価した銀の蒸気圧と文献値⁵とを比較した結果を Fig.4.3に示す。固相の傾きが大きく蒸発熱は1161Kで309.5kJ/molとなり、文献値(277.9kJ/mol) より高く見積もられたが、液相の蒸発熱(1287K で 265.3kJ/mol)については、ほぼ文献値 (266.6kJ/mol)と一致することが確認できた。

5. 模擬 FP 試料を用いた性能確認

5.1 性能確認に使用する模擬 FP 試料の選定

標準試料(銀、Ag)を用いた機能確認実施後、模擬 FP 試料を用いて、試験装置の性能確認を 実施することとした。この性能確認に使用する模擬 FP 試料として、以下の2つの理由により、 ルテニウム(Ru)を選定した。

① 精度の高い熱力学データが整備されている化合物の存在

ルテニウム酸化物のうち、固相の酸化ルテニウム(IV)(RuO₂)については、精度の高い熱力 学データが整備されており⁶⁾、酸素の解離圧を正確に評価できるため、試験装置の信頼性評価に 適している。

② シビアアクシデント評価上の高い重要性

様々なシビアアクシデント解析コードに用いられている簡易的なソースターム解析用の FP 放 出モデル (CORSOR モデル) においてルテニウムは最も不確かさが大きく⁷⁾、欧州におけるシビ アアクシデント研究においても最重要研究課題の一つ (EURSAFE プログラムにおける PIRT) ⁸⁾として取り上げられている。

また、ルテニウムは、従来、中・低揮発性FPと考えられてきた^{9),10),11)}が、シビアアクシデント 時の空気混入シナリオにおいて、蒸気圧の高いルテニウム高次酸化物(特に、低温まで気体である 酸化ルテニウム(VIII)(RuO₄))が生成される可能性が示唆されている^{12,13)}他、チェルノブイリ事故 時においては、実際に放射性ルテニウムが他国まで飛来していることが確認されている¹⁴⁾。

評価精度を向上させるためには、精度の高い熱力学データが必要となるが、ルテニウム高次酸 化物については、十分整備されているとは言い難いため、今後、本試験を通じて熱力学データを 拡充していく必要がある。

5.2 試料調製

試験時におけるクヌーセンセル内の酸素ポテンシャルを一定に保つため、今回、ルテニウム+酸化ルテニウム(IV)二相試料(以下、Ru+RuO2二相試料とする)を使用することとした。試験には概ね Ru:RuO2=1:9の比率で混合した二相試料を使用した。

既存熱力学データを用いて推定した Ru+RuO₂二相試料上の酸素及びルテニウム酸化物の蒸気 圧の関係を Fig. 5.1 に示す。現在の試験装置では、性能的に 10⁻⁷Pa 程度以上の蒸気圧を持つ蒸気 種を検出できると考えられることから、Ru+RuO₂二相試料を用いた場合、酸化ルテニウム(VI) (RuO₃)等のルテニウム高次酸化物の蒸気圧を測定できる可能性がある。

5.3 Ru+RuO2 二相試料を用いた試験結果

5.3.1 高温質量分析

Fig. 5.2 に試料計測時の酸素の放出履歴を示す。昇温開始後、クヌーセンセル温度が 300~400℃ 程度に達した際、多量の酸素の放出が確認された。その後、酸素の放出は一旦収まり、クヌーセ

ンセル温度が 800℃を超えるあたりで、再度酸素の放出が確認され、温度上昇に伴い酸素の放出 量が増えていく傾向が見られた。そしてクヌーセンセル温度が約 1000℃に達した頃に酸素の放出 は急速に減少し停止した。

なお、本試験においては、Ru+RuO2 二相試料を最高 1100℃まで加熱したが、ルテニウム含有 蒸気種は検出されなかった。

5.3.2 試験試料のX線回折

分取してアルゴンガス雰囲気グローブボックス内に保管しておいた試験前試料(Ru、RuO₂)、 試験後試料について、試験後にまとめてX線回折を行った。

試験前試料については、ルテニウムは JCPDS カードと同様の回折ピークが得られたが、RuO2 ついては結晶性が乏しくブロードな曲線となった。この原因として、不純物混入の影響が考えら れたことから、高温質量分析時に多量の酸素の放出が確認された 400℃の熱処理を実施後、再度 X線回折を行ったところ、カードの回折ピークと一致することを確認した(Fig. 5.3 参照)。

試験後試料については、ルテニウムの回折ピークしか検出されなかった(Fig. 5.4 参照)。

6.考察

6.1 RuO₂(s)の酸素解離圧の評価

第5.3.1項で述べた高温質量分析結果及び第5.3.2項で述べた X 線回折の結果より、Fig.10の クヌーセンセル温度 300~400°Cにおける酸素の放出は、RuO₂試料に含まれる不純物に起因する と考えられる。よって、多量の酸素の放出が一旦収束した 400°C以上の状態では、試験試料中の 不純物は放出され純粋な Ru+RuO₂二相試料になっていたと想定される。このことから 2 回目の 酸素の放出は、純粋な Ru+RuO₂二相試料からの酸素の放出挙動によるものと考えられる。

一方、試験後試料のX線回折結果からはルテニウムの回折ピークしか検出されないことから考 えると、この2回目の酸素の放出は、RuO2からの酸素の解離反応の結果を示していると考えられ ることから、固相RuO2の解離によって生成される酸素の分圧(酸素の解離圧)の評価を行った。

高温質量分析測定前後の試料の重量減少量から酸素の放出量 $\Delta W(O_2)$ を見積り、Fig. 5.2 に示す酸素のイオン電流値の温度依存性データを用い、(7)式より酸素の解離圧 p_m を評価した(ここでクラウジングファクターLは、前述した銀を用いた試験から得られた値を用いた)。その結果、これまでに報告されている RuO₂(s)の熱力学データから予想される酸素の解離圧とほぼ一致することが分かった(Fig. 6.1 参照)。これにより、雰囲気制御下で試験を実施するのに必要なイオン電流強度と酸素分圧の関係を示す基礎データが取得できた。

6.2 RuO₂(s)の標準生成エンタルピーの評価

酸素の解離圧を精度よく測定できていると考えられたため、次のステップとして RuO₂(s)の標準 生成エンタルピーの評価を行った。この標準生成エンタルピーを求める方法としては、熱力学第 2 法則を用いる方法と、熱力学第3法則を用いる方法の2つがある。

6.2.1 熱力学第2法則を用いる方法

RuO₂(s)→Ru(s)+O₂(g)の反応を考えた場合、平衡定数 K は以下のように表される。

ここで a は活量(二相共存状態であれば、 $a_{Ru}=a_{RuO_2}=1$)、p は分圧である。一方、ファント・ホッフ(van't Hoff)の式より、平衡定数 K と標準エンタルピー変化 ΔH^0 の関係は以下のようになる。

ここで、
$$\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}$$
であるから、(9)式は次のように表される。

(8)、(10)式より、酸素の解離圧 p_{0_2} を 1/T に対してプロットすると(Fig.6.1 参照)、その勾配が- $\Delta H^0/R$ となり、- ΔH^0 が求められる。また、- ΔH^0 (298)は、以下のように表される。

$$\Delta H^{0}(T) = \Delta H^{0}(298) + \int_{298}^{T} \Delta C p dT = \Delta H^{0}(298) + \Delta (H^{0}(T) - \Delta H^{0}(298)) \cdot \cdot \cdot (11)$$

ここでΔ(*H*⁰(*T*)-*H*⁰(298)) については、熱力学データ集に記載の熱容量の差 *H*⁰(*T*)-*H*⁰(298) の値を用いて求められる。

6.2.2 熱力学第3法則を用いる方法

温度 Tにおける自由エネルギー関数(fef)は以下のように表される。

これより、ΔH⁰(298)は、以下のように表される。

$$\Delta H^{0}(298) = \Delta G^{0}(T) - T \cdot \Delta \operatorname{fef}(T) = -T \{ \operatorname{Rln} \mathrm{K} + \Delta \operatorname{fef}(T) \} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (14)$$

自由エネルギー関数(fef)については、熱力学データ集に記載の値を用いて求められる。

6.2.3標準生成エンタルピーの評価結果

第 6.2.1 項~第 6.2.2 項に述べた方法を用いて RuO₂(s)の標準生成エンタルピーを評価した。 その結果、それぞれ-316.9±6.3kJ/mol(第 2 法則処理)、-319.1±6.5kJ/mol(第 3 法則処理)とな り、文献値⁶⁾(-314.2±0.5kJ/mol)と誤差の範囲で一致することを確認した。これより、今回整 備した装置を使用して、高精度の熱力学データ取得が可能なことを確認した。

7. まとめ

以下の結果より、今回整備した試験装置を用いて、高精度の熱力学データの取得が可能である ことを確認した。

- ① ナトリウムと鉄の複合酸化物の平衡蒸気圧データ取得を目的に整備・使用されていた既存の高 温質量分析計を、模擬 FP 化合物の平衡蒸気圧測定用に改造した。
- ② 標準試料(銀、Ag)を用いた温度校正、クラウジングファクターの算出を行い、液相の蒸発 熱については文献値と一致することを確認した。
- ③ Ru+RuO2 二相試料を用いた試験を実施し、RuO2(s)の酸素の解離圧を評価した結果、既存熱 力学データを用いて評価された酸素の解離圧と一致することを確認した。また、RuO2(s)の標 準生成エンタルピーを評価した結果、文献値と一致することを確認した。

謝辞

本研究を行う上で、鴨川浩一氏、冨田正人氏にはX線回折に関する知見について貴重なご意見 をいただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) Kuhlman, M. R. et al. :"CORSOR User's Manual", NUREG/CR-4173, (1985).
- 石川淳他: "THALES-2 コードによる BWR Mark-II を対象としたレベル 3PSA のための系 統的なソースターム解析", JAERI-Research 2005-021, (2005), 133p.
- 3) F. Z. Roki et al. :"Knudsen cell mass spectrometric study of the Cs₂IOH(g) molecule thermodynamics", Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 40, pp. 247-264, (2013).
- 4) J. Huang et al. :"Thermodynamic study of sodium-iron oxides Part I. mass spectrometric study of Na-Fe oxides", Thermochemica Acta, vol. 405, pp. 61-66, (2003).
- 5) 森野米三他:"改訂2版 化学便覧 基礎編 I", 丸善, (1975).
- 6) E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings (Eds.) :"Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products", North Holland, Amsterdam, (1990).
- R.A. Lorenz et al. : "A Summary of ORNL Fission Product Release Tests With Recommended Release Rates and Diffusion Coefficients", NUREG/CR-6261, ORNL/TM-12801, (1995).
- D. Magallon et al. :"European expert network for the reduction of uncertainties in severe accident safety issues (EURSAFE)", Nuclear Engineering and Design, Vol. 235, pp. 309– 346, (2005).
- 三輪周平他: "化学形に着目した破損燃料からの核分裂生成物及びアクチニドの放出挙動評価のための研究", JAEA-Review 2013-034, (2013), 42p.
- T. Haste et al. : "Transport and deposition in the Phébus FP circuit", Annals of Nuclear Energy, Vol. 61, pp. 102-121 (2013).
- 11) Y. Pontillon et al. : "Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions VERCORS experimental programme—Part 1: General description of the programme", Nuclear Engineering and Design, Vol. 240, pp. 1843-1852 (2010).
- 12) Vér, N. et al. "Influence of fission products on ruthenium oxidation and transport in air ingress nuclear accidents", Journal of Nuclear Materials, vol. 396, pp. 208-217, (2010).
- C. Ronneau et al. "Oxidation-Enhanced Emission of Ruthenium from Nuclear Fuel", Journal of Environment Radioactivity, vol. 26, pp. 63-70, (1995).
- 14) 古賀妙子他: "チェルノブイリ原子力発電所事故による琵琶湖生態圏における放射性核種の挙動と分布",近畿大学原子力研究所年報, Vol. 44, (2007), pp.7-20.



Fig. 2.1 クヌーセン法概要図



Fig. 3.1 整備した雰囲気制御型高温質量分析計の概要図



Fig. 3.2 加熱炉概要図



Fig. 4.1 銀(¹⁰⁷Ag)蒸気圧の温度依存性



Fig. 4.2 液相と固相の回帰式を仮定した時の残差の和



Fig. 4.3 クラウジングファクターを用いて評価した銀の蒸気圧と文献値との比較



(既存の熱力学データを用いた推定値)



Fig. 5.2 O₂+(32m/z)イオン電流値の時間・温度依存性



Fig. 5.3 試験前試料 (RuO2のみ)のX線回折結果



Fig. 5.4 試験後試料のX線回折結果



 Fig. 6.1
 Ru(s)+RuO₂(s)上の蒸気圧温度依存性と実験結果

 (既存の熱力学データを用いた推定値)



Photo 3.1 整備した雰囲気制御型高温質量分析計の写真



Photo 4.1 クヌーセンセルと質量分析計の光学的軸調整後の写真

表 1. SI 基本単位					
甘大昌	SI 基本単位				
盔半里	名称	記号			
長さ	メートル	m			
質 量	キログラム	kg			
時 間	秒	s			
電 流	アンペア	Α			
熱力学温度	ケルビン	Κ			
物質量	モル	mol			
光 度	カンデラ	cd			

表2.基本単位を用いて表されるSI組立単位の例						
SI 基本単位						
名称	記号					
面 積平方メートル	m ²					
体 積 立法メートル	m ³					
速 さ , 速 度 メートル毎秒	m/s					
加 速 度メートル毎秒毎秒	m/s ²					
波 数 毎メートル	m ⁻¹					
密度,質量密度キログラム毎立方メートル	kg/m ³					
面積密度キログラム毎平方メートル	kg/m ²					
比体積 立方メートル毎キログラム	m ³ /kg					
電 流 密 度 アンペア毎平方メートル	A/m ²					
磁 界 の 強 さアンペア毎メートル	A/m					
量 濃 度 ^(a) , 濃 度 モル毎立方メートル	mol/m ⁸					
質量濃度 キログラム毎立法メートル	kg/m ³					
輝 度 カンデラ毎平方メートル	cd/m ²					
屈 折 率 ^(b) (数字の) 1	1					
比 透 磁 率 (b) (数字の) 1	1					
(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野で	は物質濃度					
(substance concentration) ともよげれろ						

(b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

	SI 祖立单位			
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方
平 面 負	自 ラジアン ^(b)	rad	1 (в)	m/m
立 体 自	コステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 (b)	$m^{2/}m^2$
周 波 数	なヘルツ ^(d)	Hz	-	s ⁻¹
力 力	ニュートン	Ν		m kg s ⁻²
压力,応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー,仕事,熱量	± ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$
仕事率, 工率, 放射,	ミワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷、電気量	と クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ゴボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-1}$
静電容量	コアラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵抗	1オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$
コンダクタンス	、ジーメンス	s	A/V	$m^{-2} kg^{-1} s^3 A^2$
磁 身	E ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^1$
磁東密厚	E テスラ	Т	Wb/m ²	$\text{kg s}^{2} \text{A}^{1}$
インダクタンス	ペーンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^{-2} A^{-2}$
セルシウス温厚	モ セルシウス度 ^(e)	°C		K
光 剪	ミ ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照月	E ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2 s^{-2}$
線量当量,周辺線量当量,方向 性線量当量,個人線量当量) シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	$m^2 s^{-2}$
酸素活性	も カタール	kat		s ⁻¹ mol

酸素活性(カタール) kat [s¹ mol
 (a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや ュヒーレントではない。
 (b)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (a)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (a)へルツは周頻現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (a)やレシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。やレシウス度とケルビンの
 (b)からさは同一である。したがって、温度差や理慮問摘を決す数値はどもらの単位で表しても同じである。
 (b)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205) についてはCIPM動音2 (CI-2002) を参照。

表4.単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	SI 組立単位			
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方	
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹	
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²	
表 面 張 九	リニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²	
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹	
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$	
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg s ⁻³	
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$	
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$	
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 s^{-2}$	
熱伝導率	「ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹	
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²	
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹	
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA	
表 面 電 荷	「クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA	
電 束 密 度 , 電 気 変 位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² sA	
誘 電 卒	「ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$	
透 磁 率	ミ ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²	
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$	
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^2 K^1 mol^1$	
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA	
吸収線量率	ダレイ毎秒	Gy/s	$m^2 s^{-3}$	
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{2} kg s^{3}=m^2 kg s^{3}$	
放 射 輝 度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³	
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	$m^{-3} s^{-1} mol$	

表 5. SI 接頭語					
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	э 9	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピ _コ	р
10^{6}	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^{3}	+ 1	k	$10^{.18}$	アト	а
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z
10^{1}	デ カ	da	$10^{.24}$	ヨクト	v

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位				
名称	記号	SI 単位による値		
分	min	1 min=60s		
時	h	1h =60 min=3600 s		
日	d	1 d=24 h=86 400 s		
度	•	1°=(п/180) rad		
分	,	1'=(1/60)°=(п/10800) rad		
秒	"	1"=(1/60)'=(п/648000) rad		
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²		
リットル	L, 1	1L=11=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³		
トン	t	$1t=10^{3}$ kg		

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

表される皴値が実験的に得られるもの							
名称				記号	SI 単位で表される数値		
電	子 치	ドル	ŀ	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J		
ダ	ル	ŀ	\sim	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg		
統-	一原子	質量単	〔位	u	1u=1 Da		
天	文	単	位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m		

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海 里	M	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{-12} \text{ cm})2=10^{-28} \text{m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーバ	Np	の単位しの教徒的な関係は
ベル	В	対数量の定義に依存。
デジベル	dB -	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値			
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J			
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N			
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s			
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$			
スチルブ	sb	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd } \text{ cm}^{\cdot 2} = 10^4 \text{ cd } \text{ m}^{\cdot 2}$			
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx			
ガ ル	Gal	1 Gal =1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²			
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$			
ガウス	G	$1 \text{ G} = 1 \text{Mx cm}^{-2} = 10^{-4} \text{T}$			
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≙ (10 ³ /4π)A m ⁻¹			
(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ≦ 」					

は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例					
	名	称		記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ	IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
$\scriptstyle u$	ン	トゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ			ド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
$\scriptstyle u$			L	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		\sim	7	γ	1 γ =1 nT=10-9T
フ	T.	ル	"		1フェルミ=1 fm=10-15m
メー	ートル	系カラ	ット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
ŀ			N	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大 気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
力		IJ	ļ	cal	1cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J (「IT」カロリー) 4.184J(「熱化学」カロリー)
3	カ	17	~		$1 = 1 = 10^{-6} m$