

JAERI-Tech
2000-015



JP0050336



シビアアクシデント時の強放射能核分裂生成物 の挙動に関する研究

2000年3月

山脇道夫*・山口憲司*・小野双葉*・黄 錦涛*
原田雄平**・日高昭秀・杉本 純

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2000

編集兼発行 日本原子力研究所

シビアアクシデント時の強放射能核分裂生成物の挙動に関する研究

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター原子炉安全工学部

山脇 道夫*・山口 憲司*・小野 双葉*・黄 錦涛*

原田 雄平**・日高 昭秀・杉本 純†

(2000年2月1日受理)

軽水炉のシビアアクシデント時に破損燃料から放出された核分裂生成物(FP)は、その化学形に応じて大きく異なった移行・沈着挙動を示す。これは、その化学形に応じて蒸気圧が大きく変化し、ガス状またはエアロゾル状の形態となるからである。このため、シビアアクシデント時のソースタームを精度良く評価するにあたって、シビアアクシデント条件を模擬した水蒸気や水素を含む高温条件下でのFPの化学形および蒸気圧を精度良く知る必要がある。

$\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発挙動を Knudsen セル付き質量分析法により 1273 から 1573K の範囲で $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2$ 霧囲気下で調べた。本実験の平均温度である 1423Kにおいて、試料の Cs(g) 分圧は、真空中で 1.97Pa であり、酸素ポテンシャル測定値は -148.2 kJ/mol であった。 $\text{D}_2(\text{g})$ を導入すると、Cs(g) 分圧は徐々に増加し、2.26Pa に達した。また、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g})$ を導入すると、Cs(g) 分圧は 1.56Pa まで低下した。

同様に Cs_2UO_4 、 BaUO_3 、 SrUO_3 の蒸発挙動を質量分析法により調べた。

質量分析法で得られた実験結果は、シビアアクシデント時の環境状態に比べて狭い範囲である。そこで、計算機コード Chemsage を用いて、高 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ の湿潤条件や低 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ の還元条件、2500Kまでの高温条件、1MPaまでの高圧条件などについて計算した。実験結果および計算結果は、これらの環境条件が化合物の蒸発挙動に強く影響することを示した。

本研究成果である $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ 、 Cs_2UO_4 、 BaUO_3 、 SrUO_3 の蒸気圧の温度依存式は、原研が実施する照射済燃料からの FP 放出実験計画 (VEGA) の実験結果を評価する際に利用する予定である。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

+ 企画室

* 東京大学

** 三菱重工業(株)

Study on Fission Product Behaviors with Strong Radioactivity in Severe Accidents

Michio YAMAWAKI*, Kenji YAMAGUCHI*, Futaba ONO*, Jintao HUANG*,
Yuhei HARADA **, Akihide HIDAKA and Jun SUGIMOTO'

Department of Reactor Safety Research
Nuclear Safety Research Center
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 1, 2000)

The transportation behaviors of fission products (FP) released from the damaged fuel under severe accident conditions of Light Water Reactor (LWR), vary according to the chemical state of FP. This reason is that the vapor pressure significantly depends on the chemical state. The chemical state and the vapor pressure of FP under the atmosphere including steam and hydrogen at high-temperature simulated the severe accident conditions, therefore, are important in order to reduce the range of the uncertainty of the evaluation for the source term in hypothetical severe accidents.

The vaporization behavior of $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ was investigated by mass-spectrometry with the Knudsen-cell in the temperature range 1273-1573K in the atmosphere of $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2$. The partial pressure of $\text{Cs}(\text{g})$ of the $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ sample was 1.97Pa in vacuum and the measured value of the oxygen potential was -148.2 kJ/mol at the average experimental temperature of 1423K. The partial pressure of $\text{Cs}(\text{g})$ increased up to 2.26Pa with the $\text{D}_2(\text{g})$ introducing. Also the pressure of $\text{Cs}(\text{g})$ decreased down to 1.56Pa with the $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ introducing.

The vaporization behaviors of Cs_2UO_4 , BaUO_3 and SrUO_3 were investigated by mass-spectrometry in the same manner.

The range of the experimental results by mass-spectrometry was narrower than that of the environmental conditions in severe accidents. The effects of the atmosphere, that is, the wet atmosphere in the high $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ and the dry (reducing) atmosphere in the low $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, the temperature up to 2500K and the ambient pressure up to 1MPa on the vaporization behavior, were analyzed by using the Chemsage code. The experimental and analytical results show that the vaporization behaviors significantly depend on the environmental conditions.

The empirical equations as a function of temperature on the vapor pressure of $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$, Cs_2UO_4 , BaUO_3 and SrUO_3 obtained from present study, will be used for evaluation of the experimental results from JAERI's Verification Experiments of fission products Gas/Aerosol release (VEGA) project.

Keywords: Severe Accident, LWR, Transportation Behavior, Fission Product, Gas, Aerosol, Source Term, Chemical State, Vapor Pressure, Vaporization Behavior

* Office of Planning

* The University of Tokyo

** Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

目 次

1. はじめに -----	1
1.1 研究概要 -----	1
1.2 研究内容 -----	1
2. LWR シビアアクシデント模擬条件下における $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発特性 -----	4
2.1 序 -----	4
2.2 実験 -----	5
2.2.1 試料調製 -----	5
2.2.2 ガス導入装置付き質量分析計 -----	5
2.3 実験結果および考察 -----	7
2.3.1 真空中 1273K\leq1573K における $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発挙動 -----	7
2.3.2 $\text{D}_2(\text{g})$ あるいは $\text{D}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$ 導入 が $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発に与える影響 -----	10
2.3.3 検討： 過化学量論組成の UO_{2+x} によるバッファー効果の可能性 -----	14
2.4 結論 -----	15
3. 高温質量分析計を用いた Sr, Ba および Cs を含む UO_2 混合酸化物の 蒸気圧に及ぼす水素/水蒸気雰囲気の影響 -----	16
3.1 序 -----	16
3.2 実験 -----	17
3.3 実験結果及び考察 -----	19
3.3.1 Cs_2UO_4 の蒸気圧に及ぼす雰囲気の影響 -----	19
3.3.2 $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸気圧に及ぼす雰囲気の影響 -----	22
3.3.3 BaUO_3 および SrUO_3 に及ぼす雰囲気の影響 -----	25
3.4 Chemsage 計算機コードを用いた 高温、高圧におけるシビアアクシデント条件の模擬 -----	30
3.5 結論 -----	34
4. おわりに -----	36
参考文献 -----	38

Contents

1. はじめに

1. 1 研究概要

シビアアクシデント時に燃料から放出された FP は、その化学形に応じて大きく異なった移行挙動を示す。これは、その化学形に応じて蒸気圧が大きく変化することが、主な要因となっている。従って、シビアアクシデント時ソーススタームを精度良く評価するためには、シビアアクシデント条件を模擬した水蒸気や水素を含む高温条件での FP の化学形および蒸気圧を精度良く知る必要がある。

照射済燃料からの FP 放出実験 (VEGA) 計画では、実際に軽水炉で照射された燃料からの FP 放出挙動を調べる。この研究では、VEGA 計画の基礎実験として、燃料から放出された FP の捕集装置までの移行挙動、さらには実炉での挙動を評価するためのモデルの開発と検証を 3 年計画で行う。

1. 2 研究内容

シビアアクシデント時に燃料から放出された FP の高温水蒸気中および高温水素中での化学形と蒸気圧を、高温質量分析計を用いて調べる。実験では、FP を模擬した Cs, Ba, Sr 化合物をクヌッセンセルに導入し、水蒸気や水素の存在する高温雰囲気での FP の化学形と蒸気圧を実験的に求める。

シビアアクシデント時に燃料から放出される FP の移行挙動を最も強く支配する要因と考えられる FP の化学形を蒸発実験を実施することにより明らかにする必要がある。

平成 8 年度は、高温質量分析計による高放射能 FP—ウラン複合酸化物 (ペロブスカイト型化合物) の蒸発特性の定量的評価方法などを確立した。

平成 9 年度は、クヌッセンセルに水蒸気及び水素を導入するための装置の改

造を行い、スコーピング実験を開始し、ソースターム評価上特に重要な Cs, Ba, Sr 等について基礎的な知見を得た。さらに、より実際に近い条件で蒸発挙動を解明するために、雰囲気制御型 Knudsen セルをさらに改良し、従来単一ガスの導入しか行えなかつたのを、混合ガス ($H_2 + O_2$, $CO_2 + H_2$ など) の Knudsen セルへの導入が可能になるようにした。水素、水蒸気等の反応性ガスを直接セル内に注入することにより、上記化合物のこれら反応ガス雰囲気での蒸発特性を評価する手法の確立を行った。

また、この改良型雰囲気制御型高温質量分析計による強放射能 FP-ウラン複合酸化物の蒸発への水素、水蒸気雰囲気効果について測定し、測定結果の解析を行った。改良型雰囲気制御型高温質量分析計を用いることにより、Cs, Ba, Sr とウランの各複合酸化物の蒸発への複合的雰囲気効果を解明し、水素効果、水蒸気効果のほか酸素ポテンシャル効果等を明らかにした。それらの雰囲気下では各強放射能物質の蒸気圧は著しく変化することを実証した。

平成 10 年度は、高い酸素ポテンシャルのもとで生成されるソースターム評価上、特に重要な Cs と UO_2 の化合物の蒸気圧等を測定し、蒸気圧評価式を検証した。

照射中酸化物核燃料の中に生成するセシウムウラネートの中で、事故時の $Cs_2U_4O_{12}$ の挙動は原子炉安全解析において重要である。高温における $Cs_2U_4O_{12}$ の熱力学データは熱量計を用いて得られているが、この化合物の蒸発特性に関するデータは限られている。

のことから、平成 10 年度は、Knudsen-effusion 質量分析法を用いて $Cs_2U_4O_{12}$ の蒸発特性を調べた。酸化雰囲気下あるいは還元雰囲気下における $Cs_2U_4O_{12}$ の蒸発を調べるために、Knudsen セルにガス導入系を取り付けた。Knudsen セル内の分子流条件を壊さないようにするために、 $D_2(g)$ や $D_2(g) + O_2(g)$ の導入ガス流速を $10^{-5}m^3Pa$ 以下に制限した。Knudsen セル内の $D_2(g)$ や $D_2O(g)$ の絶対分圧は導入ガス流速と得られた反応生成物から決定した。本研究で測定を行った 1273 から 1573K の温度範囲において、 $D_2O(g)$ の分圧は、 $D_2(g)$ 導入の場合も $D_2(g) + O_2(g)$ 導入の場合も、どちらも 5Pa 以下であった。

さらに、最近では高燃焼度酸化物燃料を用いる傾向があるため、高燃焼度化に伴い形成される FP を含む化合物の基礎的挙動解析が未だ必要であることから、上記の揮発性の Cs とは別に、Ba や Sr などの FP もまた放出する可能性があり、人体へ悪影響を及ぼす可能性がある。そこで、 BaUO_3 や SrUO_3 のようなペロブスカイト化合物の蒸発挙動が、真空中、或いは水蒸気中、水素雰囲気中において、いくつかの手法で測定されてきた。残念ながら、Knudsen セルの内部の環境は、外部ガス溜めから導入するガスの量はある上限値を超えないため、比較的狭い範囲でしか制御できない。この欠点を克服するために、2500Kまでの高温や 1 MPaまでの高圧条件など、原子炉シビアアクシデント時のいくつかの典型的な環境条件における BaUO_3 、 SrUO_3 、 Cs_2UO_4 および $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発挙動の計算にコンピュータコードの Chemsage を適用した。Chemsage を用いて、高 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 比の湿潤条件や低 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 比の還元条件、2500Kまでの高温条件、1 MPaまでの高圧条件など原子炉シビアアクシデント時に起こりうる環境状態について計算した。実験結果および計算結果、双方とも環境条件はこれらの化合物の蒸発挙動に強く影響することを示した。

高温質量分析法とコンピュータコードとを併用することは単に実験結果と理論解析との比較を与えるばかりでなく、質量分析法の適用を原子力技術の広い範囲へ広げるものである。

本報告書は、平成 10 年度の研究成果を中心に 3 年間で実施した研究成果をまとめたものである。

2. LWR シビアアクシデント模擬条件下における $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発特性

2. 1 序

照射中酸化物核燃料の中に生成するセシウムウラネートの中で、 $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の存在が Kleykamp により報告 [1] されている。通常運転時におけるその生成は燃料内の局所的な高酸素ポテンシャルによると考えられていた。Ugajin ら [2] の最近の研究では、更に中間的な酸素ポテンシャルでも生成しうると結論している。最近、軽水炉において酸化物を燃料高燃焼度まで有効に利用しようとする傾向に伴って、事故時の $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の挙動は原子炉安全解析において重要な要素となってきた。高温における $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の熱力学データは熱量計を用いて得られている [3-4] が、この化合物の蒸発特性に関するデータは限られている。

本研究では、Knudsen-effusion 質量分析法を用いて $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発特性を調べた。酸化雰囲気下あるいは還元雰囲気下における $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発を調べるために、Knudsen セルにガス導入系を取り付けた。Knudsen セル内の分子流条件を壊さないようにするために、 $\text{D}_2(\text{g})$ や $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ の導入ガス流速を $10^{-5}\text{m}^3\text{Pa}$ 以下に制限した。Knudsen セル内の $\text{D}_2(\text{g})$ や $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ の絶対分圧は導入ガス流速と得られた反応生成物から決定した。本研究で測定を行った 1273 から 1573K の温度範囲において、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ の分圧は、 $\text{D}_2(\text{g})$ 導入の場合も $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 導入の場合も、どちらも 5Pa 以下であった。

2. 2 実験

2. 2. 1 試料調製

$\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の先駆物質である $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ は、 UO_3 と Cs_2CO_3 をモル比で 4:1 に混合し、 空気中 600°C で 16 時間保持することにより調製した。得られた $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ を更に Ar 中において 950°C で少なくとも 6 時間加熱することにより次のように分解させ、 $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ を得た。



試料は、粉末 X 線回折により单一相の $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ であると同定された。試料の回折パターンは ASTM/JCPDS ファイルの No.29-432 に極めて近かった。出発物質の UO_3 と CsCO_3 の全不純物量が約 30ppm であることから、得られた $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の不純物濃度は 100ppm 以下と推定された。

2. 2. 2 ガス導入装置付き質量分析計

著者らの研究室にある高温質量分析計 HT-12-90 は他の報告 [5] に記載されている。今回の分析では、Fig. 1 に示すように Knudsen セル内に $\text{D}_2\text{O}(g)$ 、 $\text{D}_2(g)$ および $\text{D}_2(g)/\text{O}_2(g)$ の混合ガスを導入することができるようガス導入系を改善した。

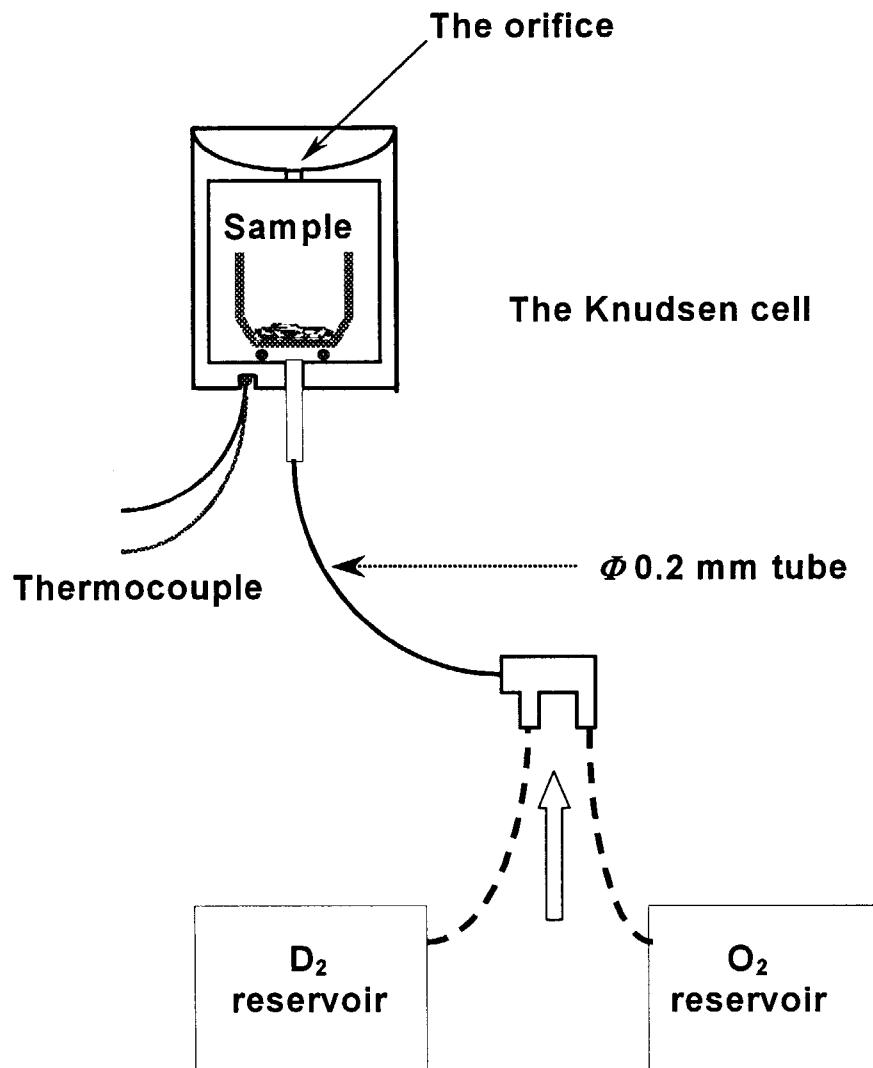


Fig. 1: Schematic diagram of the gas mixture inlet system

考えうるフラグメンテーションを分析するために、 Cs^+ のイオン化効率曲線(I.E.C)を測定した。真空中における $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の Cs^+ のイオン化効率曲線は、標準のイオン化曲線と近かった。 Cs^+ が主蒸気種であることが観測されたので、 CsO^+ や Cs_2O^+ からのフラグメンテーションの影響は無視しうる。Fig. 2にイオン化効率曲線の一例を示す。真空下と $\text{D}_2(\text{g})$ 導入時とで同様な結果が得られた。更に、得られた Cs^+ のイオン化効率曲線は、 $\text{CsOD}(\text{g})$ の存在の有無に拘わらず同じであった。これは、電子衝撃エネルギー(electron impact energy)が20eV以下のときには CsOD^+ のフラグメンテーションが生じていないことを示唆している。従って、 Cs^+ 、 CsOD^+ 、 D_2O^+ および O_2^+ の測定には20eVの電子衝撃エネルギーを選択した。しかしながら、 UO_3^+ の測定には、より高強度を得るために30eVを用いた。各蒸気種の分圧は、文献[6]に記載された方法を用いて計算した。

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 真空中 $1273 < T < 1573\text{K}$ における $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発挙動

真空中において、観測された $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の主蒸気種は、 $\text{Cs}(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ および $\text{UO}_3(\text{g})$ であり、 $\text{CsO}(\text{g})$ や $\text{Cs}_2\text{O}(\text{g})$ は検出されなかった。観測された UO_2^+ のシグナルは、熱力学的計算から親物質の $\text{UO}_3(\text{g})$ からのフラグメンテーションによるものと考えられる。これらの蒸気種の圧力-温度依存性を Fig. 3 に示す。

$\text{CsU}_4\text{O}_{12}$ に対する真空あるいは導入ガス種の違いによる蒸発ガス種の圧力-温度依存性の一覧を Table 1 に示す。

試料は室温まで冷却してから粉末X線回折を行った。結果を Fig. 4 に示す。 UO_2 と U_4O_9 の混合相が試料の上部から検出された。測定された UO_2 と U_4O_9 の格子定数(0.5474および0.5451nm)は、ASTMデータ(0.5471および0.5440nm)に近かった。このことは、過化学量論組成の UO_{2+x} がU-O系相図に従って形成されていることを示している。この結果は、Ugajinらの実験結果とも一致している。彼らは、1073Kにおける酸素ポテンシャルが-209から-260kJ/molの範囲

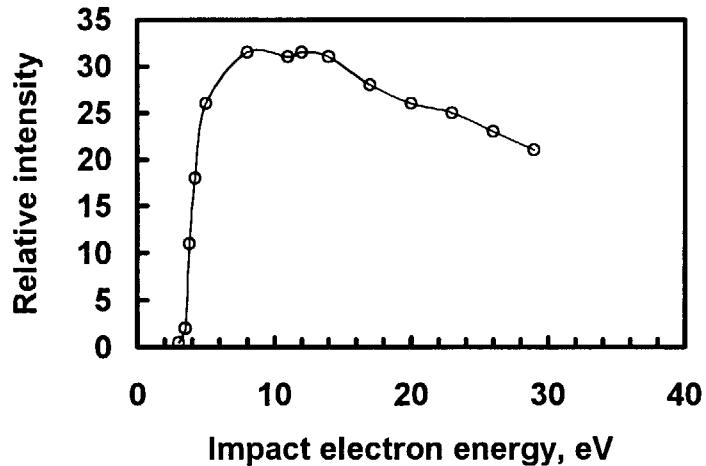


Fig. 2: I.E.C. of Cs^+ over $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$

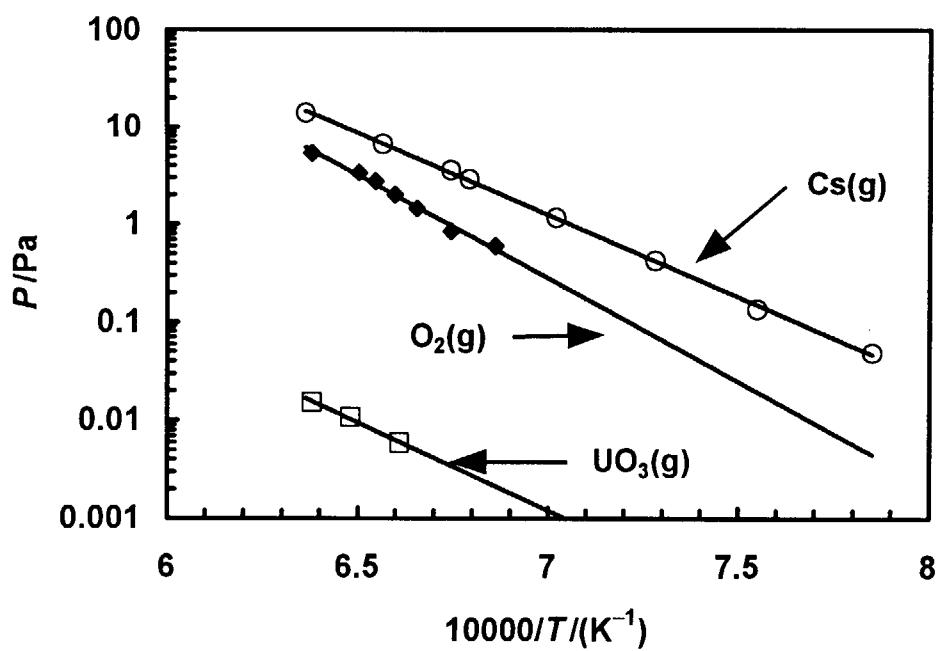


Fig. 3: Vapor pressures over $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ in vacuum

Table 1: Pressure-temperature relationships under various atmospheric conditions
in the form of $\ln p/\text{Pa} = a/T + b * \ln(T) + c * T + d$ of $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$

Vapor species	In vacuum	$\text{D}_2(\text{g})$ admission	D_2+O_2 admission
	$\ln p/\text{Pa} = a/T + b * \ln(T) + c * T + d$	$\ln p/\text{Pa} = a/T + b * \ln(T) + c * T + d$	$\ln p/\text{Pa} = a/T + b * \ln(T) + c * T + d$
Cs	a= -43888 b= -2.3410 c= -0.00095564 d= 49.326	a= 0.017802 b= -5.5102 c= -3444.7 d= 17.413	a= -38341 b= -4.0157 c= 0.0035361 d= 50.985
O_2	a= -42828 b= 8.6202 c= -0.0031792 d= -29.373	a= -0.058191 b= 5.7732 c= -172891 d= 160.37	a= -570.71 b= -6.0017 c= 0.018390 d= 17.320
CsOD	Not available	a= 0.013441 b= -9.0769 c= -4698.0 d= 46.797	a= -41564 b= -7.3020 c= -0.0052104 d= 85.912
D_2O	Not available	a= -0.010549 b= -2.9390 c= -21996 d= 52.808	a= -68059 b= 0.064728 c= -0.034316 d= 96.560
UO_3	a= -346790 b= 23.430 c= -0.14410 d= 270.55	a= 0.28022 b= -58.574 c= 510840 d= -338.21	a= 529946 b= -59.557 c= 0.28100 d= -344.41

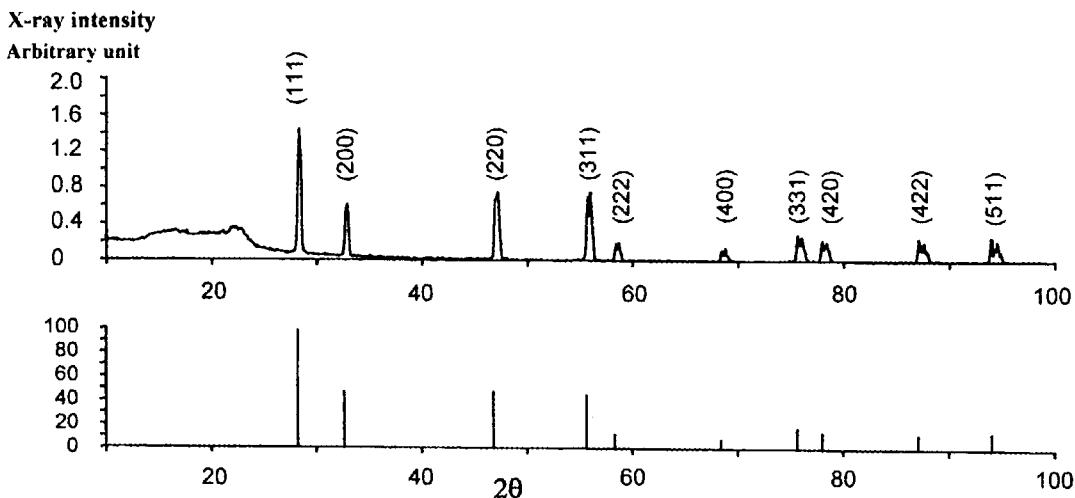
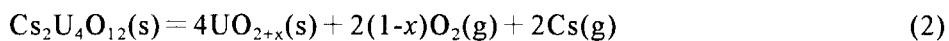


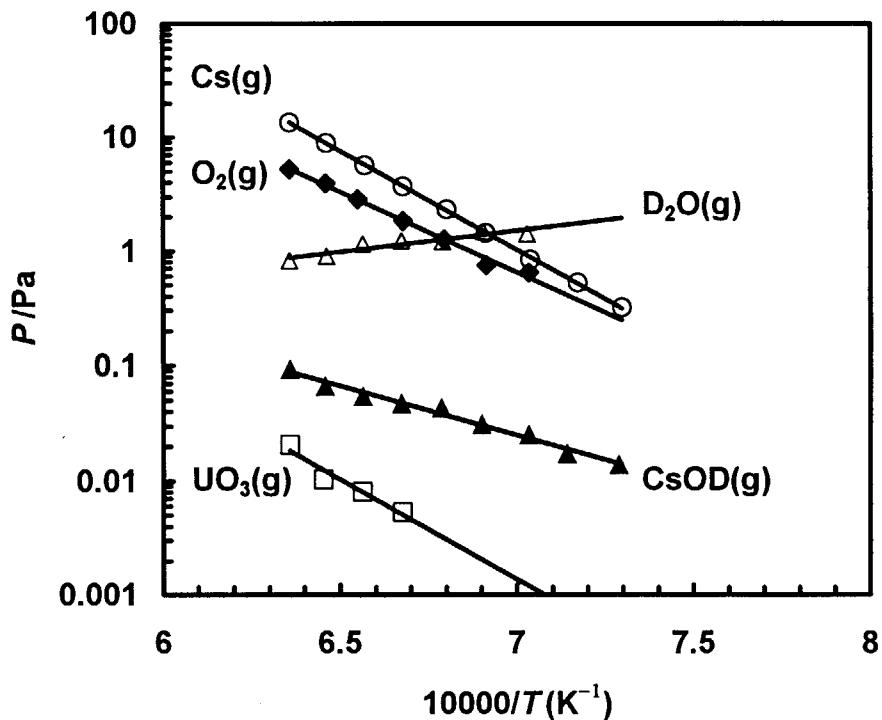
Fig. 4: X-ray diffraction pattern of the sample after mass spectrometry (top) as compared to ASTM/JSPDS reference of $\text{UO}_2(\text{s})$ (bottom)

にある場合、 UO_{2+x} が $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ と共に存することを見出した。本研究では、質量分析計により酸素分圧を直接測定した。Knudsen セル外の真空容器のバックグラウンド圧力は、約 $2 \sim 4 \times 10^{-5}\text{Pa}$ に維持した。Table 1 に示す 1273 から 1573K における酸素分圧の測定値を用いて、1073K における酸素ポテンシャルを外挿したところ、約 -215kJ/mol となった。このように、次の分解反応が生じていることが提案された。



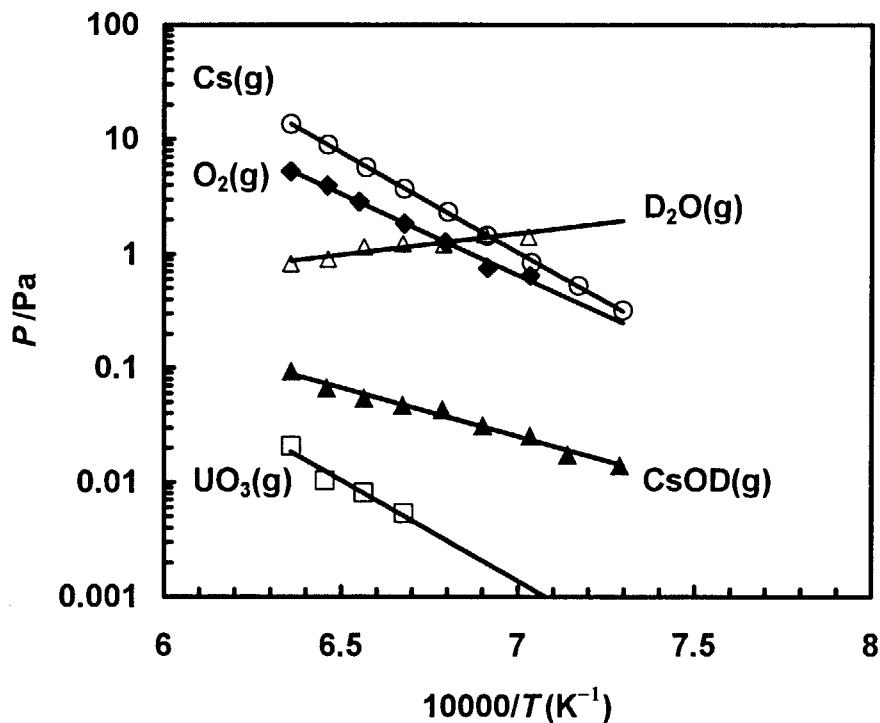
2. 3. 2 $\text{D}_2(\text{g})$ あるいは $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 導入が $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発に与える影響

$\text{D}_2(\text{g})$ を流速 $9.2 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{Pa/s}$ でセル内に導入すると、 $\text{D}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{D}_2\text{O}(\text{g})$ の反応により $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ 分圧は 1Pa 以上に達する。この条件下において検出された主蒸気種は、Fig. 5 に示すように $\text{Cs}(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CsOD}(\text{g})$ および少量の

Fig. 5: Vapor pressures over $Cs_2U_4O_{12}$ with $D_2(g)$ admission

$UO_3(g)$ であった。 $D_2(g)$ の分圧は質量分析計の検出限界以下となつたために検出できなかった。 $D_2(g) + 0.5O_2(g) = D_2O(g)$ の反応の熱力学計算から得られる 1500K における $D_2(g)$ の平衡分圧 ($10^{-3}Pa$) は、実験値と一致した。別の実験において、 $O_2(g)$ と $D_2(g)$ を Knudsen セルに同時に導入した。双方の導入ガスの流速は $5 \times 10^{-6} m^3 Pa/s$ で、酸素と重水素の比は Knudsen セルの入り口で 1 近傍に保った。

Knudsen セル内の $O_2(g)$ と $D_2(g)$ を測定した。この条件では、主蒸気種は $D_2(g)$ ガス導入時と同様であり、絶対分圧が Fig. 6 に示すように若干変化したのみであった。

Fig. 6: Vapor pressures over $Cs_2U_4O_{12}$ with $D_2(g)/O_2(g)=1$ admission

異なる実験条件下での $Cs(g)$ 壓の比較を Fig. 7 に示す。導入ガスの影響をガス導入と同時に Cs^+ の強度を測定することにより確認した。例えば、1273Kにおいて $D_2(g)+O_2(g)$ を導入するとすぐに Cs^+ 強度が 23% 低下した。一方、 $D_2(g)$ が導入されると、真空のときに比べて Cs^+ 強度は約 120% 増加した。しかしながら、この変化は、高温になるにつれて小さくなかった。 $Cs_2U_4O_{12}$ 酸素分圧の測定結果は、Table 2 に示すように、 $D_2(g)+O_2(g)$ の導入により、試料と平衡の酸素ボテンシャルが増加し、一方 $D_2(g)$ の導入により還元雰囲気となることを示した。更に、以前に観測された水素中と水蒸気中との Cs_2UO_4 の $Cs(g)$ 壓の大きな変化 [7] に比べると、雰囲気の違いによる $Cs_2U_4O_{12}$ の $Cs(g)$ 分圧の変化は小さいことがわかった。この違いの評価は次節で議論する。

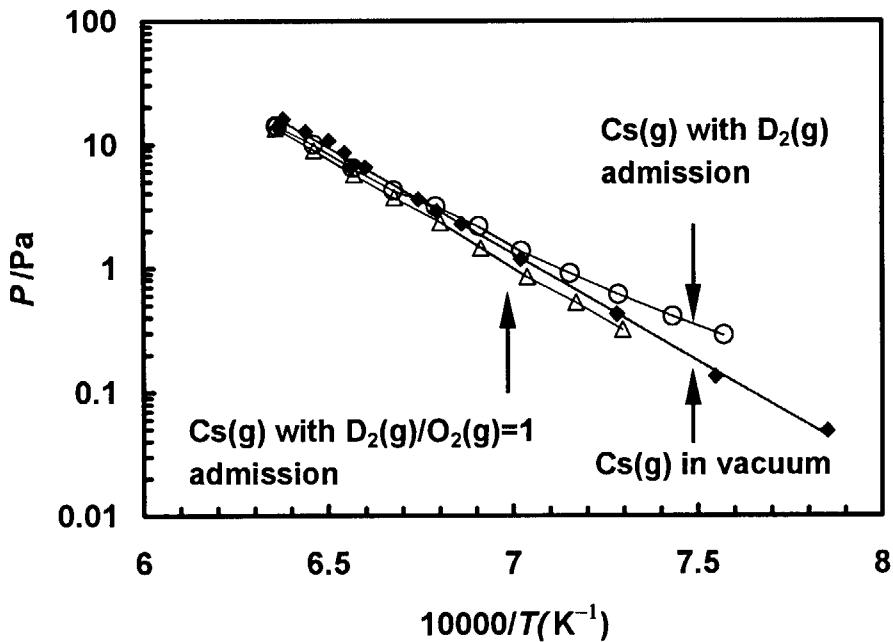


Fig. 7: Comparison of change in Cs pressure in different environments

Table 2: Comparison of environmental conditions at 1500K

Environment condition	$\text{D}_2(\text{g})$ inlet	In vacuum	$\text{D}_2(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})=1$ inlet
Oxygen pressures	0.98 Pa	1.34 Pa	1.73 Pa
Oxygen potentials	-144 kJ/mol	-140 kJ/mol	-137 kJ/mol
Cesium pressures	3.76 Pa	3.70 Pa	3.12 Pa

2. 3. 3 検討：過化学量論組成の UO_{2+x} によるバッファー効果の可能性

前節で述べたように、 $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発挙動に及ぼす $\text{D}_2(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})$ 導入の影響は、 Cs_2UO_4 のときに比べて著しく小さかった。このことについて、2つの説明が考えられる。まず、環境条件による顕著な影響を与えるには導入ガス量が少なすぎたことである。第二は、 $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ と UO_{2+x} とが共存していることに起因するものである。事実、 UO_{2+x} 中の x は、例えば 1400K で $0 < x < 0.23$ と、高温ではかなり広い範囲をとり得る。Blackburn の酸素ポテンシャル計算モデルを用いると、1473K における化学量論組成 UO_2 から過化学量論組成 $\text{UO}_{2.1}$ への二酸化ウランの組成変化は、 10^{-15}Pa から 10^{-1}Pa [8] への大きな酸素分圧の変化を引き起こす。（しかし、 $\text{UO}_{2.05}$ から $\text{UO}_{2.1}$ への変化は小さい。）蒸発の初期に観測された時間に伴う Cs^+ の著しい減少は、おそらく UO_2 から UO_{2+x} への酸化によるものであろう。結果として、Knudsen セル内の酸素ポテンシャルに及ぼす $\text{D}_2(\text{g})$ や $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 導入の影響が小さくなつた。 $\text{D}_2(\text{g})/\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ 導入による $\text{Cs}(\text{g})$ 、 $\text{CsOD}(\text{g})$ および $\text{UO}_3(\text{g})$ の分圧の変化への影響は、顕著には得られなかつた。これらの模擬条件では、 $\text{Cs}(\text{g})$ と $\text{CsOD}(\text{g})$ が依然 $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の気相におけるセシウムの主な化学形態である。実際の事故時に酸素ポテンシャルが十分に低くなると、 $\text{Cs}(\text{g})$ 分圧が大きく増加するであろう。

高温において UO_{2+x} であったものを冷却することにより、室温の試料に $\text{UO}_{2+\alpha}-\text{U}_4\text{O}_9$ が観測されると仮定すると、 UO_{2+x} の過化学量論組成が推定できる。粉末 X 線回折から、 $x=0.11$ が得られた。Blackburn モデルを用いると、本試験の酸素分圧測定結果から $x=0.15$ が算出された。この違いは、酸素分圧測定に起因するかもしれない。

Ugajin が [9] 報告している $\Delta_f H^\circ(\text{UO}_{2.10})$ の値や Cordfunke の熱力学テーブルを用いて、実験の平均温度における反応 2 のエンタルピー変化が算出できる。

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(1450\text{K}) &= 4 \times \Delta_f H^\circ(1450\text{K})|\text{UO}_{2+x} - \Delta_f H^\circ(1450\text{K})|\text{CsU}_4\text{O}_{12} \\ &= 1272\text{kJ/mol}\end{aligned}$$

一方、本試験において得られた 1450K における反応のエンタルピー変化は、

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(1450\text{K}) &= -2R(b_{\text{Cs}} + b_{\text{O}_2}) + x \times 2R\text{O}_2 \\ &= (1280 \pm 46)\text{kJ/mol}\end{aligned}$$

ここで、 b は Table 1 に示した圧力－温度曲線のそれぞれの傾きである。上記の検討から、本実験データは文献データからの計算結果と一致すると結論された。

2. 4 結論

真空中および $\text{D}_2(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})$ 混合ガス雰囲気下双方における $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発挙動を 1273 から 1573K の温度範囲で調べた。真空下では、 Cs_2UO_4 と同様、 $\text{Cs}(\text{g})$ が $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の主蒸気種であることがわかった。試料を室温まで冷却すると、 UO_2 と U_4O_9 の混合相が試料の上部において観測された。これは、高温での蒸発過程において $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ が UO_{2+x} へ分解することを示唆している。

$\text{D}_2(\text{g})$ あるいは $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ を Knudsen セルへ導入したときの主蒸気種は $\text{Cs}(\text{g})$ 、 $\text{CsOD}(\text{g})$ 、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ および $\text{O}_2(\text{g})$ であった。真空中での蒸発に比べて、 $\text{D}_2(\text{g})$ をセルに導入したとき $\text{Cs}(\text{g})$ 壓は少しだけ増加した。しかし、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ 雰囲気では、 $\text{Cs}(\text{g})$ の分圧は真空中に比べて僅かに減少した。

しかしながら、模擬的に実験した $\text{D}_2(\text{g})$ あるいは $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 雰囲気による $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発に及ぼす影響は、 Cs_2UO_4 に比べて顕著ではないことが示された。原子炉事故において水素還元雰囲気により酸素ポテンシャルが十分低くなったら、 $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ からの $\text{Cs}(\text{g})$ 壓が大きく増大することが予測される。

3. 高温質量分析計を用いた Sr、Ba および Cs を含む UO₂ 混合酸化物の 蒸気圧に及ぼす水素／水蒸気雰囲気の影響

3. 1 序

原子炉の安全解析のために、この数十年の間に、原子炉シビアアクシデント時の核燃料、核分裂生成物（F P）、被覆管材料および冷却材間の反応機構に関する種々の研究が行われてきている。特に、燃料棒破損時に強い放射能強度を持った蒸気が放出されることについて強い関心が持たれている。最近では高燃焼度酸化物燃料を用いる傾向があるため、高燃焼度化に伴い形成される F P を含む化合物の基礎的挙動解析が未だ必要である。例えば、セシウム－ウラン系においては、多くの研究者が酸素ポテンシャルが低い比較的低燃焼度においては Cs₂UO_{3.56} および Cs₂UO₄ が形成されるであろうと指摘している [10-11]。燃焼度の増加に伴い、Cs₂U₄O₁₂ の形成が熱力学的に安定になるような酸素ポテンシャルに増加する。従って、筆者らは Knudsen effusion 質量分析法により Cs₂UO₄ および Cs₂U₄O₁₂ の水蒸気／水素雰囲気下での蒸発挙動を研究してきた。揮発性の Cs とは別に、Ba や Sr などの F P もまた放出する可能性があり、人体へ悪影響を及ぼす可能性がある。そこで、BaUO₃ や SrUO₃ のようなペロブスカイト化合物の蒸発挙動が、真空中、或いは水蒸気中、水素雰囲気中において、いくつかの手法で測定されてきた [12-14]。残念ながら、Knudsen セルの内部の環境は、外部ガス溜めから導入するガスの量はある上限値を超えないため、比較的狭い範囲でしか制御できない。この欠点を克服するために、2500K までの高温や 1MPa までの高圧条件など、原子炉シビアアクシデント時のいくつかの典型的な環境条件における BaUO₃、SrUO₃、Cs₂UO₄ および Cs₂U₄O₁₂ の蒸発挙動の計算にコンピュータコードの Chemsage [15] を適用した。高温質量分析法とコンピュータコードとを併用することは単に実験結果と理論解析との比較を与える

ばかりでなく、質量分析法の適用を原子力技術の広い範囲へ広げる。

3. 2 実験

準備した試料は全て、蒸発実験の前にアルゴン雰囲気中に注意深く保管した。X線粉末回折による相同定により、 $\text{BaUO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Cs}_2\text{UO}_4(\text{s})$ および $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}(\text{s})$ が単一相が形成されていることを確認した。試料中の不純物は初期反応物質の組成から、100ppm以下と推定される。純粋な $\text{SrUO}_3(\text{s})$ を得ることが困難であったため、 $\text{SrUO}_3(\text{s})$ と $\text{UO}_2(\text{s})$ の混合物を質量分析に用いた。

Fig. 8 に示すガス導入系を備えた改良 HT-12-90 高温試料分析系を本研究に用いた。白金は 1500°Cまで試料と安定であることがわかっているので、Knudsen セルとセル内の試料ホルダーは、双方とも白金で作製した。所定量の $\text{D}_2(\text{g})$ 、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 或いはそれらの混合ガスを外部ガス溜めから導入し Knudsen セル内の雰囲気を制御した。導入ガス量は Knudsen セルに接続されたガス溜めのそれぞれの圧力に依存する。異なった比の $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 混合ガスを加えることにより、異なった酸素ポテンシャルの水蒸気雰囲気を Knudsen セル内に確立することができる。この方法は、単に $\text{D}_2(\text{g})$ や $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ のみを導入するよりよく雰囲気を制御できる。導入 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ 量を制御することは困難だったので、 $\text{D}_2(\text{g}) + \text{D}_2\text{O}(\text{g})$ の組み合わせは選択しなかった。

蒸気種の絶対圧力は通常、銀の蒸気圧で較正した。他の手法として、外部ガス溜めの入り口部での Ar 流速と Knudsen セルのオリフィス [6] における Ar 流速とを等しくして消費された Ar の質量が保存されていることを測定する方法も利用した。各イオン種について、イオン化効率曲線 (I.E.C.) に基づき電子衝撃エネルギーを決定した。

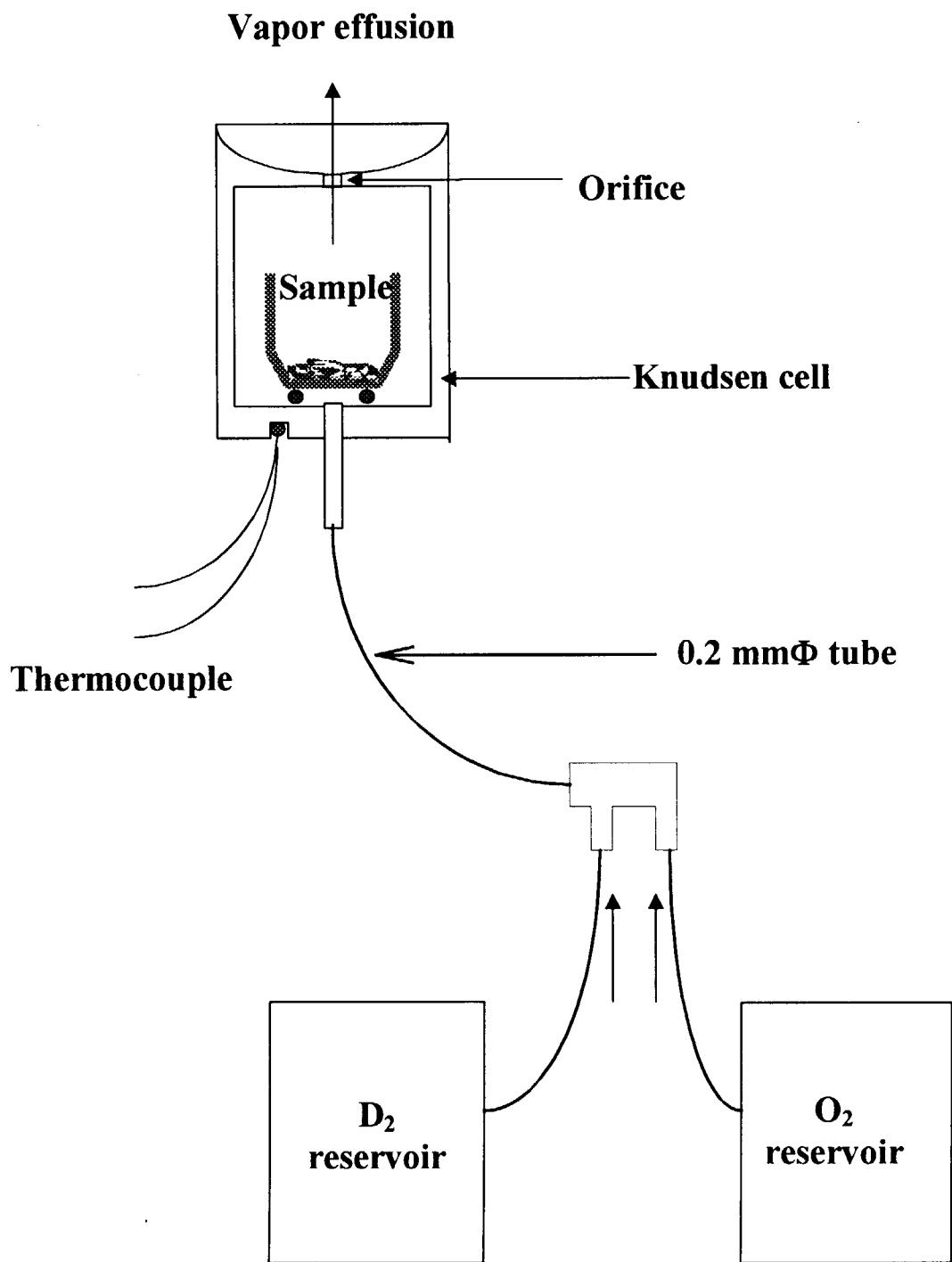


Fig. 8 : Schematic drawing of mass spectrometer with gas mixture inlet system

3. 3 実験結果及び考察

3. 3. 1 Cs_2UO_4 の蒸気圧に及ぼす雰囲気の影響

Cs_2UO_4 の測定には、所定量の $\text{D}_2(\text{g})$ あるいは、また $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{D}_2(\text{g}) : \text{O}_2(\text{g})$ が 2:1 あるいは 1:2 の $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 混合ガスまたは $\text{D}_2(\text{g})$ のみを導入して試験条件を確立した。 $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ガスが導入されると、 Cs 、 CsOD 、 O_2 、 D_2O 、 CsO および UO_2 が蒸気種として検出された。 $\text{D}_2(\text{g})$ の圧力は検出限界以下であった。Fig.9 に導入する $\text{D}_2(\text{g})$ の $\text{O}_2(\text{g})$ に対するモル比を 2:1 にしたときの実験結果を示す。これは、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ を直接加えたのと等価である。蒸発パターンは、別に行った $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ のみを導入したときの結果とほぼ等しかった。 $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 混合ガス中

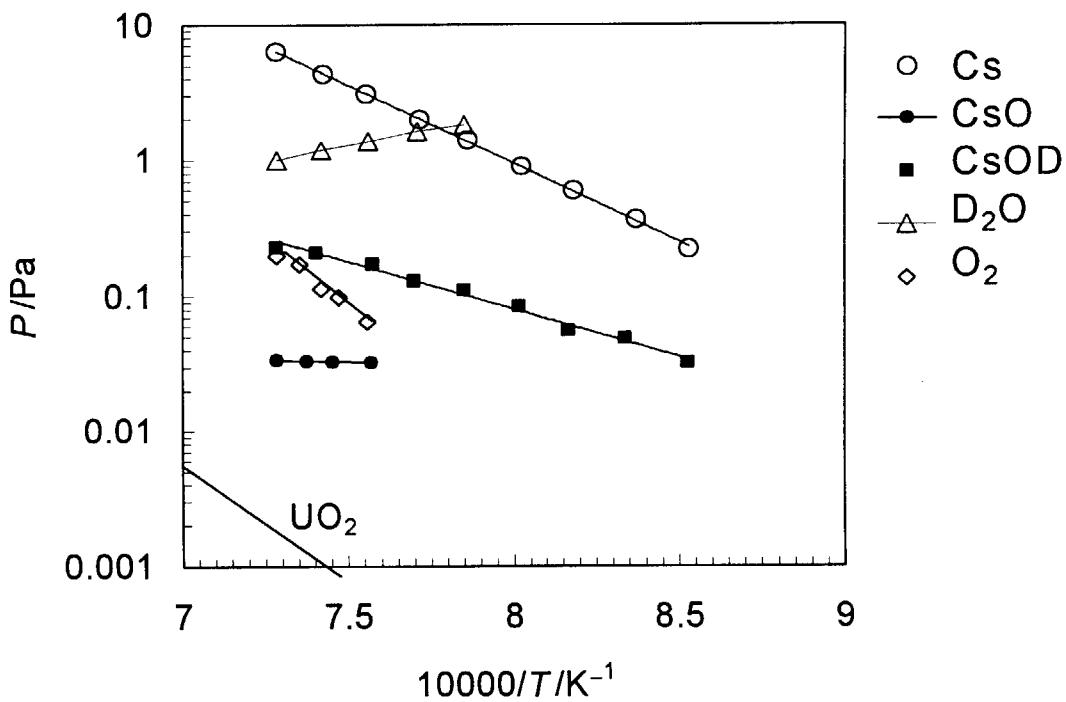
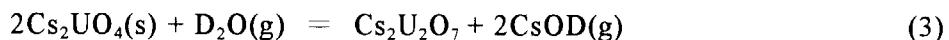


Fig 9 : Vapor pressures of Cs_2UO_4 with $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ admission
(Input condition: $\text{D}_2(\text{g}) : \text{O}_2(\text{g}) = 2:1$ mole fraction, equivalent to inlet of $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$)

の酸素分圧を増加させると、これらの蒸気種の分圧が変化した。これは、酸素ポテンシャルが平衡蒸気組成の決定に大きな役割を果たしているからである。D₂(g)を導入したとき、検出された蒸気種は Cs(g)、CsOD(g)、D₂O(g)およびUO₂(g)であった。D₂(g)の蒸気圧は依然低く、Fig. 10 に示すように検出できなかつた。Cs₂UO₄ の Cs(g)圧力は試料を白金セルに入れた真空中に比べて増加することがわかつた。

上記の雰囲気では、Cs₂U₂O₇(s)の形成がX線回折により確認され、次の反応が仮定される。



実験温度範囲の平均である 1300Kにおいて、上記反応のエンタルピー変化は対応する分圧から計算することができる。

3種類の導入ガスについて、

$$\sum \Delta_f H^\circ(1300\text{K}) = 364.5 \pm 13.5 \text{ kJ/mol, (D}_2\text{(g)} : \text{O}_2\text{(g)} = 2:1 \text{ を導入の場合)}$$

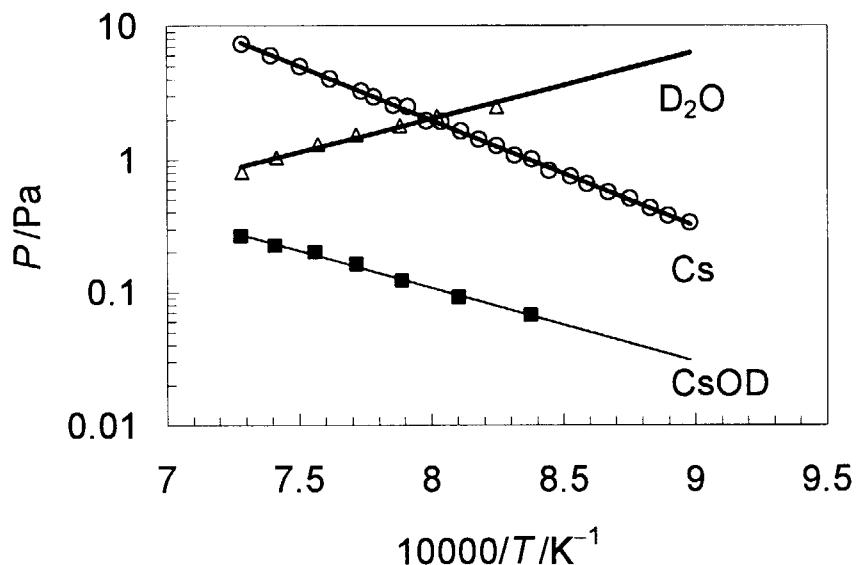
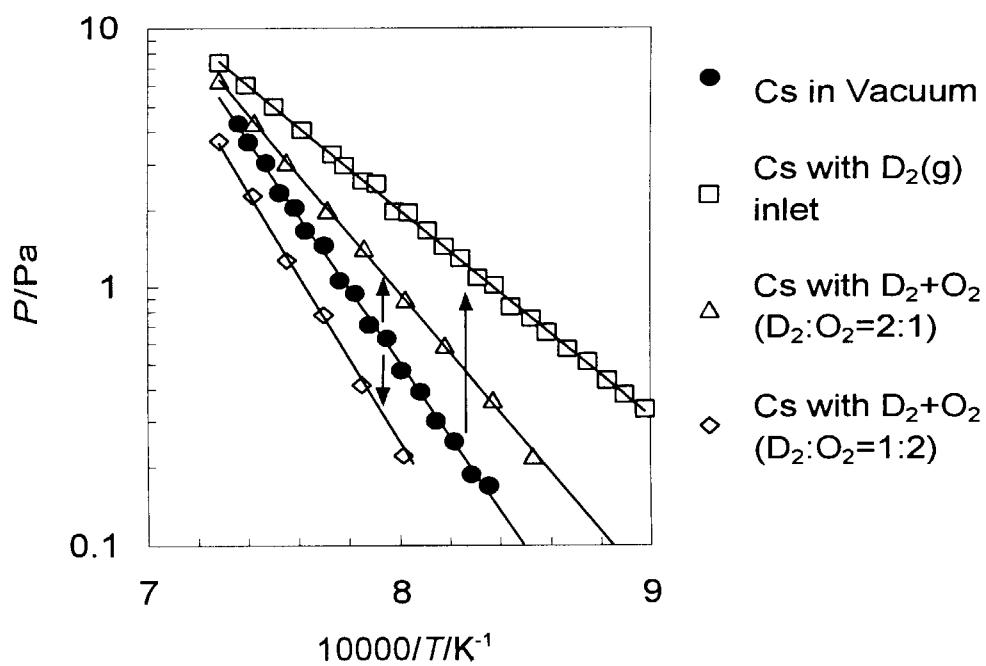
$$\sum \Delta_f H^\circ(1300\text{K}) = 444.2 \pm 90.5 \text{ kJ/mol, (D}_2\text{(g)} : \text{O}_2\text{(g)} = 1:2 \text{ を導入の場合)}$$

$$\sum \Delta_f H^\circ(1300\text{K}) = 308.5 \pm 14.2 \text{ kJ/mol, (D}_2\text{(g)} \text{を導入の場合)}$$

$$\sum \Delta_f H^\circ(\text{average}) = 372.4 \pm 47.9 \text{ kJ/mol}$$

一方、上記反応について Cordfunke の文献から計算される理論エンタルピー変化は、 $\sum \Delta_f H^\circ(1300\text{K}) = 366.2 \text{ kJ/mol}$ であった。理論値と実験値の差は約 1.7% である。

異なった雰囲気下では、Cs(g)圧は著しく異なり、異なった雰囲気条件の影響を示した。雰囲気が Cs(g)圧に与える影響を比較して Fig. 11 に示した。Cs(g)圧は白金セルの場合に比べ、D₂(g)あるいは D₂O(g)を Knudsen セルに外部から導入したときに増加した。特に、酸素ポテンシャルが低い D₂(g)を導入した場合、1073Kにおける Cs(g)圧は真空中の Cs₂UO₄のときに比べて約 10 倍高かつた。

Fig. 10 : Vapor pressures over Cs_2UO_4 with $D_2(g)$ admissionFig. 11 : Comparison of $Cs(g)$ pressure over Cs_2UO_4 in different conditions

その結果は、 Cs_2UO_4 の Cs 分圧が還元雰囲気下で増加することを確認するばかりでなく、異なる水蒸気圧における変化の拡張を与えている。それは軽水炉においてシビアアクシデントが生じた場合の放射性 Cs(g)の放出割合を解析するのに役立つであろう。

我々は、Bharadwaj ら [16] が $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が 369、1228 あるいは 2333Pa のときの水蒸気雰囲気下で Cs_2UO_4 から生じる唯一の分解生成物として $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{s})$ を見出したことに注意しなければならない。しかし、本質量分析実験後の最終生成物を X 線回折により分析したところ、少量の $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{s})$ しか検出されなかった。これは、本実験では、Knudsen セル内で約 0.1~1Pa の $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ しか成立せず、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ 圧が低かったためと考えられる。このように、分解反応は完全には終了していなかったのだろう。水素或いは水蒸気が存在するために、 CsOD は見られたがその分圧は本試験条件下では Cs(g) のそれよりも低かった。Cs(g) の分圧は他の Cs を含む蒸気種の中で最も高かった。

3. 3. 2 $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸気圧に及ぼす雰囲気の影響

$\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ 試料の測定について、ある量の $\text{D}_2(\text{g})$ をセルに導入したとき $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ の分圧が 1Pa 以上となった。その条件下で検出された主な蒸気種は、Fig.12 に

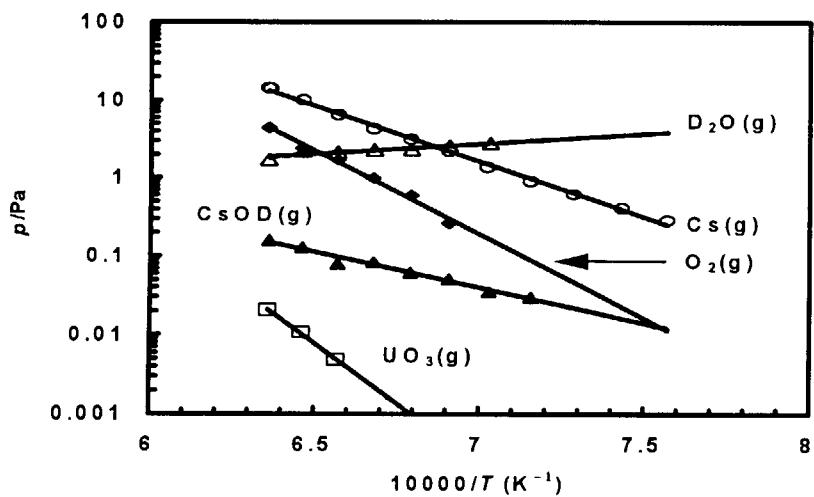


Fig. 12 : Vapor pressures over $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ with $\text{D}_2(\text{g})$ admission

示すようにわずかな $\text{UO}_3(\text{g})$ に加えて、 $\text{Cs}(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ および $\text{CsOD}(\text{g})$ であった。 $\text{D}_2(\text{g})$ の分圧は質量分析計の検出限界以下に減少したため検出できなかった。実験の second RUN では、 $\text{D}_2(\text{g})$ と $\text{O}_2(\text{g})$ の混合ガスをセルに導入した。ここで、外部ガス溜めのそれぞれの初期圧力は 800 および 1333 Pa であった。得られた導入ガス組成は、別途行った較正試験結果からモル割合で約 $\text{D}_2(\text{g}) : \text{O}_2(\text{g}) = 1 : 1$ と推定された。この条件において、主蒸気種は $\text{D}_2(\text{g})$ を導入したときと同様のままであったが、蒸気圧の絶対値は Fig. 13 に示すように或程度変化した。

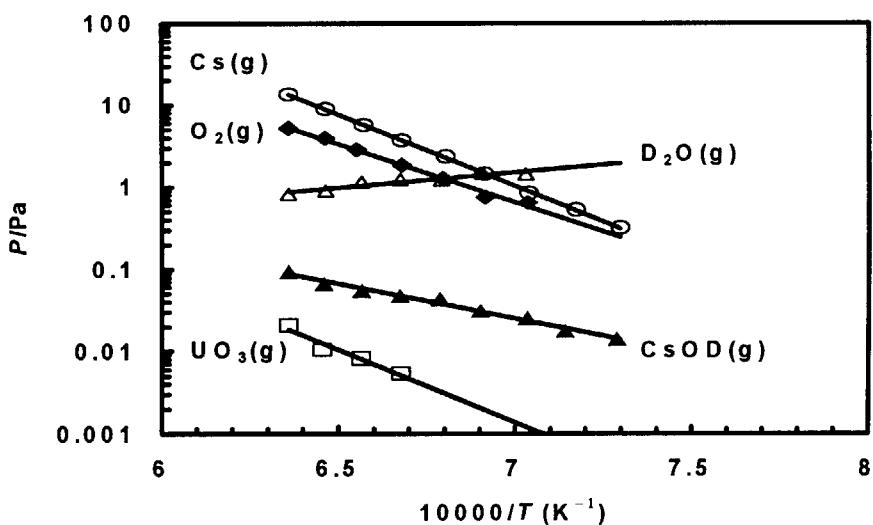
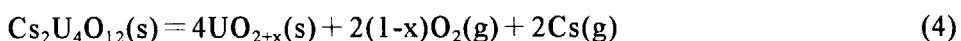


Fig. 13 : Vapor pressures over $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ with $\text{D}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$ admission

異なる実験条件下での $\text{Cs}(\text{g})$ の比較を Fig. 14 に示す。真空下での蒸発に比べ、 $\text{D}_2(\text{g})$ あるいは $\text{D}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$ のいずれを導入した場合にも、 $\text{Cs}(\text{g})$ 圧にわずかな変化があるのみであった。また、導入ガスに $\text{O}_2(\text{g})$ を加えることにより、Knudsen セル内の酸素ポテンシャルが増加し、次の反応にしたがって $\text{Cs}(\text{g})$ 圧がわずかに減少した。



我々は、更にもし $\text{D}_2(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})$ が 2:1 であるような $\text{D}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$ 混合ガスを導入したのと同等な $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ がセルに導入されたら、蒸発パターンは $\text{D}_2(\text{g})$ を導入

したときと $D_2(g) + O_2(g)$ ($D_2(g):O_2(g) = 1:1$) を導入したときの中間となるであろうと結論した。更に Fig. 14 に示すように、異なる雰囲気下での $Cs(g)$ 壓の変化は Cs_2UO_4 の $Cs(g)$ 壓が水素や水蒸気雰囲気下どちらにおいても著しく増加する (Fig. 10) のに比べて比較的小さいことがわかる。

上述したように、 $D_2(g)/O_2(g)$ を導入することによる $Cs_2U_4O_{12}$ の蒸発挙動に与える影響は Cs_2UO_4 の蒸発挙動に比べて顕著ではない。その一つの説明は $Cs_2U_4O_{12}$ と UO_{2+x} の共存によるものであろう。事実、 UO_{2+x} 中の x の範囲は高温ではかなり広い。反応生成物である UO_{2+x} の酸素含有率は、 $D_2(g)$ や $D_2O(g)$ 雰囲気のような雰囲気の変化に対応して変化する。結果として、導入ガスの変化により生じる Knudsen セル内の酸素ポテンシャルの変化は $Cs_2U_4O_{12}$ の蒸発挙動に顕著な影響を与えるほど大きくなかった。このような模擬条件では、依然 $Cs_2U_4O_{12}$ の気相中セシウムの主な化学形態は $Cs(g)$ のままであり、また $CsOD(g)$ も形成された。実際の原子炉事故発生時に酸素ポテンシャルが十分に低いならば、 $Cs(g)$ 壓は著しく増加するかもしれない。

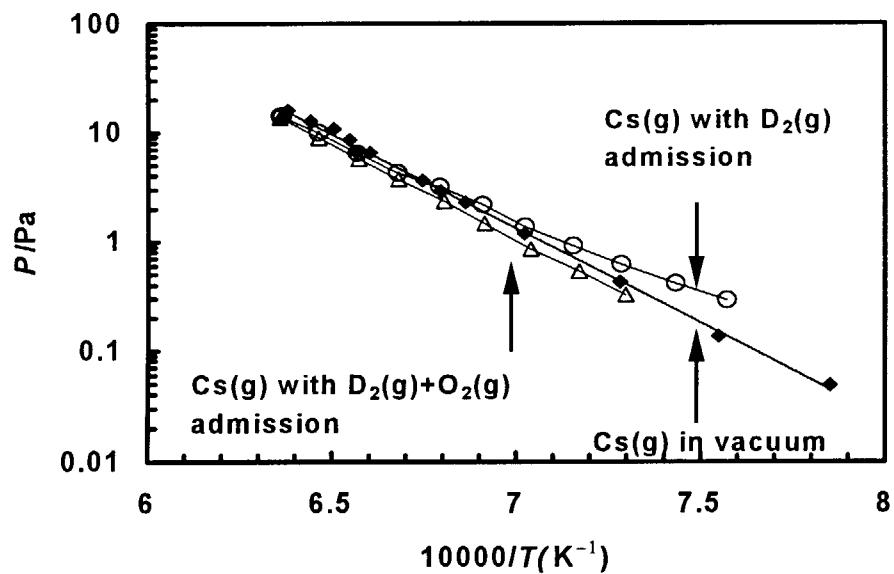


Fig. 14 : Comparison of change in $Cs(g)$ pressure over $Cs_2U_4O_{12}$ in different environments

$D_2(g)$ の導入により生じる UO_{2+x} の過化学量論組成は、粉末X線回折データから $UO_{2.11}$ と推定された。Ugajin ら [2] の結果から、 $UO_{2.10}(s)$ の 1300K における Gibbs の生成エネルギーを得ることができる。そこで、実験の平均温度における反応 2 に対するエンタルピー変化は、Cordfunke および Koning の熱力学のデータ [3] を用いて計算することができる。

$$\begin{aligned}\sum \Delta_f H^\circ(1450K) &= 4 \times \Delta_f H^\circ(1450K)|_{UO_{2+x}} - \Delta_f H^\circ(1450K)|_{Cs_2U_4O_{12}} \\ &= 1272 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

ここで、1450K における反応のエンタルピー変化の実験値は、

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(1450K) &= -2R(b_{Cs} + b_{O_2}) + x \times 2Rb_{O_2} \\ &= 1280 \pm 46 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

ここで、 b は対応する圧力-温度曲線の傾きである。

上述の検討から、本実験データは文献データから計算される値と矛盾がないと結論された。 UO_{2+x} が Knudsen セル内の酸素ポテンシャル変化のバッファーとなり、 $D_2(g)$ や $O_2(g)$ の導入が $Cs(g)$ 分圧に顕著な影響を及ぼさなかった。

3. 3. 3 $BaUO_3$ および $SrUO_3$ に及ぼす雰囲気の影響

水蒸気雰囲気を模擬するために、 $D_2O(g)$ を選定した。 $D_2O(g)$ を外部から Knudsen セル内に導入したとき、 $SrUO_3+UO_2$ の $Sr(g)$ 、 $SrO(g)$ 分圧および $BaUO_3$ の $BaO(g)$ 、 $Ba(g)$ 分圧はいずれも、Fig. 15 及び Fig. 16 に示すように、白金セルの場合に比べて減少した。 $D_2O(g)$ 雰囲気下での質量分析試験の後、X線回折を行った。 $SrUO_3$ 試料の中央部において、 $SrUO_{3.597}$ および $SrUO_3$ の 2 相が検出された。これらの回折パターンは、ASTM/JCPDS ファイルのデータと一致した。

$BaUO_3$ 試料の格子定数も 0.441609nm から 0.438254nm へ減少していることがわかった。これは、 $BaUO_3$ から $BaUO_{3.3}$ へ変化していることを示唆している。すなわち、 $D_2O(g)$ 雰囲気中の $BaUO_3$ と $SrUO_3$ は酸化され、次のようにして高い酸素含有率を有するようになる。

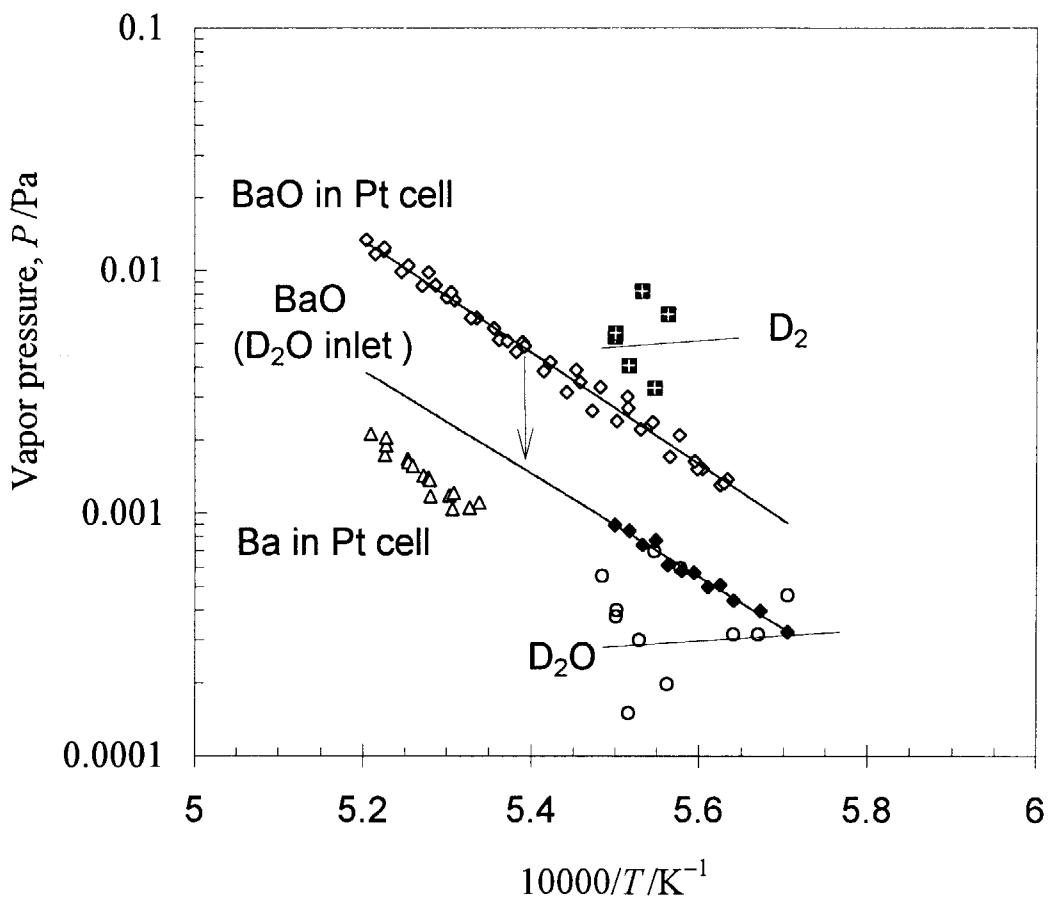


Fig. 15 : Vapor pressures of $\text{BaUO}_3(\text{s})$ with admission of $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$

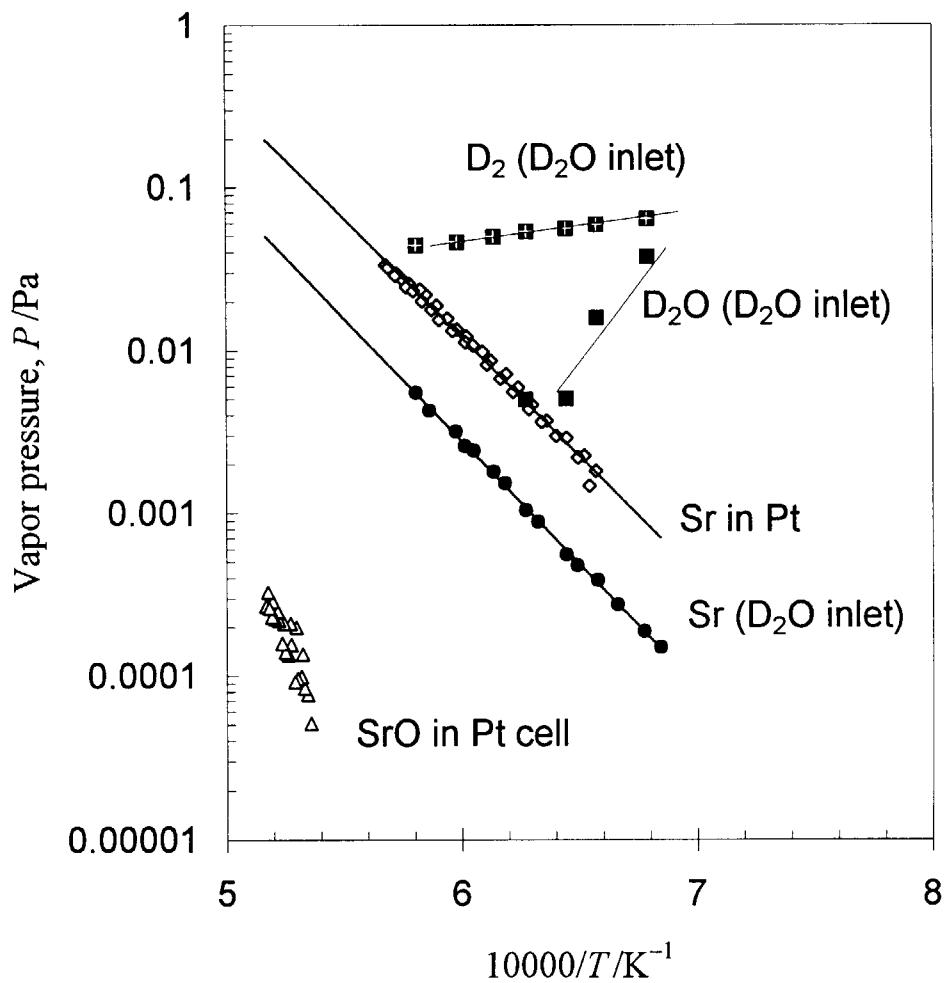
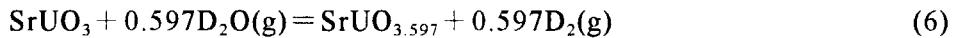
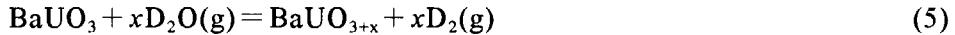


Fig.16 : Vapor pressures of $\text{SrUO}_3(\text{s})$ with admission of $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$



水蒸気雰囲気下で主要蒸気種の蒸気圧が減少することから、これらの 2 つの化合物は、その組成の酸素含有率が増加するほど蒸気圧が低くなることが示唆される。そのことは、Fig. 17 に示すように、Chemsage プログラムによる $\text{BaUO}_3(\text{s})$ と $\text{BaUO}_4(\text{s})$ の平衡蒸気圧パターンについての理論計算と一致する。Fig. 17 に示すように、 BaUO_3 の BaO(g) 、 Ba(g) 分圧は、 BaUO_4 のそれらの分圧より全て高い。これは、 $\text{BaUO}_4(\text{s})$ の Gibbs 生成エネルギーが $\text{BaUO}_3(\text{s})$ のそれよりも低いことに起因している。このように、過化学量論組成のバリウムウラネートは、低い分圧を有する。過化学量論組成のストロンチウムウラネートについても同様である。

ここで、 $\text{Ba(OD)}_2\text{(g)}$ や $\text{Sr(OD)}_2\text{(g)}$ 等他の蒸気種については観測されなかったことに注意すべきである。次の反応を考慮すると、



1600K における Ba(OD)_2 および Sr(OD)_2 の分圧を計算すると約 10^{-7}Pa となり、質量分析計の測定限界より遥かに低い。

水素雰囲気下でのそれらの蒸発特性は Knusen セル内に $\text{D}_2\text{(g)}$ を導入することにより測定できる。しかし、 $\text{D}_2\text{(g)}$ を導入するか $\text{D}_2\text{O(g)}$ を導入するかによらず、蒸発特性に大きな差は見られなかった。測定温度範囲において、いずれの場合においても $\text{D}_2\text{(g)}$ の分圧は $\text{D}_2\text{O(g)}$ の分圧よりいつも高かった。そのため $\text{D}_2\text{(g)}$ 雰囲気下での結果は $\text{D}_2\text{O(g)}$ 雰囲気下での結果と非常に近くなったと思われる。

Cordfunke の推定相図 によると、 BaUO_3 あるいは SrUO_3 は非常に低い酸素ボテンシャルにおいてのみ存在しうる。それらは質量分析試験において白金セル中で高温においては安定でないことがわかった。白金セル中の質量分析試験後に X 線回折による分析を行った結果、これら双方とも $\text{BaUO}_{3.12}$ や $\text{SrUO}_{3.1}$ のようなより高い酸素含有率の物質へと酸化していることが示された。 $\text{D}_2\text{(g)}$ をセル

に導入したときでさえ、 BaUO_3 や SrUO_3 試料は、それぞれ、 BaUO_{3+x} や SrUO_{3+x} へと若干酸化された。導入水素分圧が 1 気圧程度に十分高ければ、これらの 2 つの化合物は化学量論組成を保つであろう。しかしながら、セルへの導入ガスは、セル内の平衡状態を大きく壊さないように、分子流状態を維持しなければならない。このことは、導入ガス量を著しく制限している。

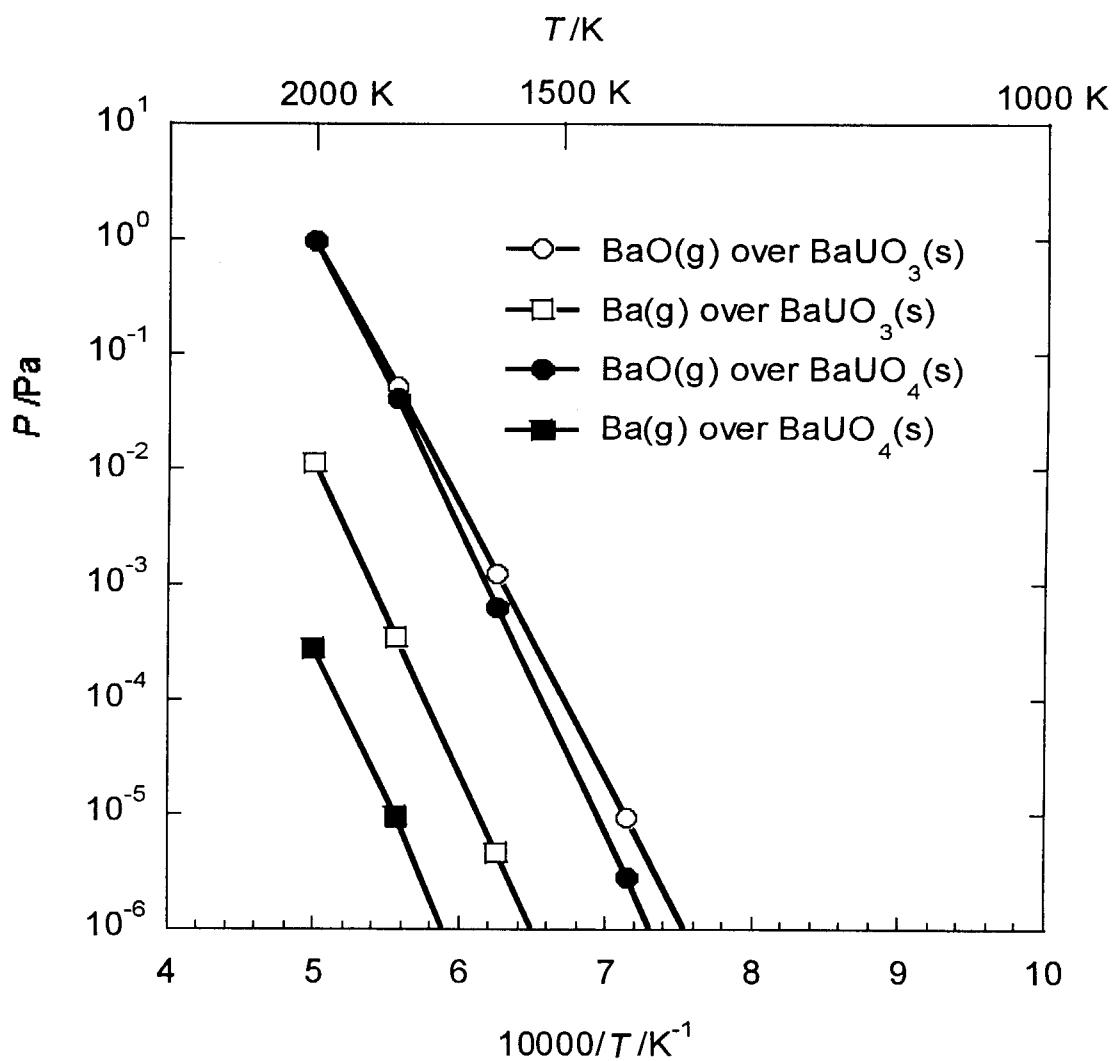


Fig. 17 : Comparison of BaO(g) and Ba(g) vapor pressures over BaUO_3 and those over BaUO_4 calculated by Chemsage

3. 4 Chemsage 計算機コードを用いた 高温、高圧におけるシビアアクシデント条件の模擬

上述のように、 $D_2(g)$ や $D_2O(g)$ の導入ガス量は、非常に限られているため、高 $D_2O(g)/D_2(g)$ 比の湿潤雰囲気の影響は質量分析計で試験することができない。低 $D_2O(g)/D_2(g)$ 比の還元雰囲気や、1気圧を超える高圧や 2500K を超える高温のような厳しい条件においても同様である。そこで、計算機コード Chemsage を用いて模擬を行った。この計算機コードは、Gibbs の自由エネルギーを最小にする平衡状態を与える。 $(Ba, Sr, Cs)-U-O-H$ 系における蒸気種と凝縮相の双方が考慮される。それらのほとんどの熱力学データは Cordfunke および Konings のデータブック [3] から取られている。そこにはないものについては、Barin のデータブック [17] も適応した。 $CsUO_{3.56}$ のデータについては Fee および Johnson の結果 [18] を採用した。 $BaUO_3$ や $SrUO_3$ のデータは、著者らのこれまでの結果に基づいて評価した。典型的な計算条件を次に示すように考えた。

試験圧力 : 1 気圧

温度範囲 : 500 から 2500K

湿潤雰囲気条件 : $H_2O(g) : H_2(g) = 100:1$

還元雰囲気条件 : $H_2O(g) : H_2(g) = 1:100$

Fig. 18 および Fig. 19 に示すように、 Cs_2UO_4 および $Cs_2U_4O_{12}$ を高 $H_2O(g)/H_2(g)$ 比および低 $H_2O(g)/H_2(g)$ 比のいずれの雰囲気下に置いた場合でも、 $Cs(g)$ と $CsOH(g)$ が Cs を含む主な蒸気種であることを計算は示した。熱力学的な観点から、 Cs を含む蒸気種の分圧が高いことは、種々の事故条件においてセシウムが放出される傾向が高いことを示唆している。この結果は、Osborne および Lorenze により報告 [19] された核分裂生成物の放出測定とよく一致している。彼らは、雰囲気に関係なく揮発性元素の Cs のほぼ 100% が放出されることを見出した。

バリウムウラネートの蒸発挙動について、Fig. 20 および Fig. 21 に示すように、還元雰囲気下での Ba を含む蒸気種の分圧が湿潤雰囲気の場合に比べて非

常に高い。この結果も、Ba は酸化雰囲気よりも還元雰囲気の方がより放出されやすい傾向を持っているとした ORNL [19] の実験結果と良く一致した。

一方、計算によると、ストロンチウムウラネートの蒸発パターンはバリウムウラネートの挙動と反対の挙動を示す。Sr を含む蒸気種の分圧は、Fig. 22 および Fig. 23 に示すように、湿潤雰囲気下の方が還元雰囲気下よりも高い。この我々の模擬と ORNL における実験結果との違いは、Sr-U-O 系の熱力学データの欠如に起因すると思われる。Sr₂UO₅、Sr₃UO₆、SrU₄O₁₃ および Sr₂U₃O₁₁ のようなストロンチウムウラネートのデータの多くは、対応する 2 元系のデータからの推定値である。更に、分圧は核分裂生成物の蒸発速度を決定する因子の一つにすぎない。他の重要な因子は、拡散、照射損傷、焼鈍など、燃料中の移動過程の速度である。しかしながら、本論文中で行った模擬は、熱力学的見地からウラネートの基礎的な蒸発挙動を与えるものである。得られた水蒸気および水素雰囲気下での各蒸気種の分圧は、核分裂生成物放出機構のよりよい理解に役立つであろう。

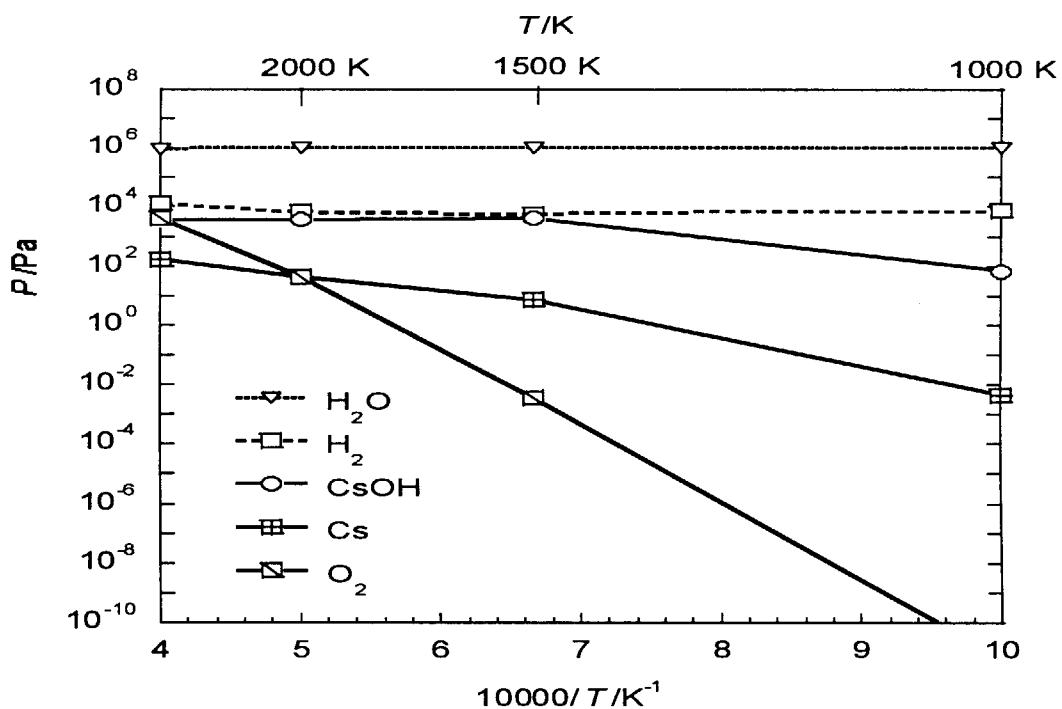


Fig. 18 : Vaporization of cesium uranates in oxidation atmosphere

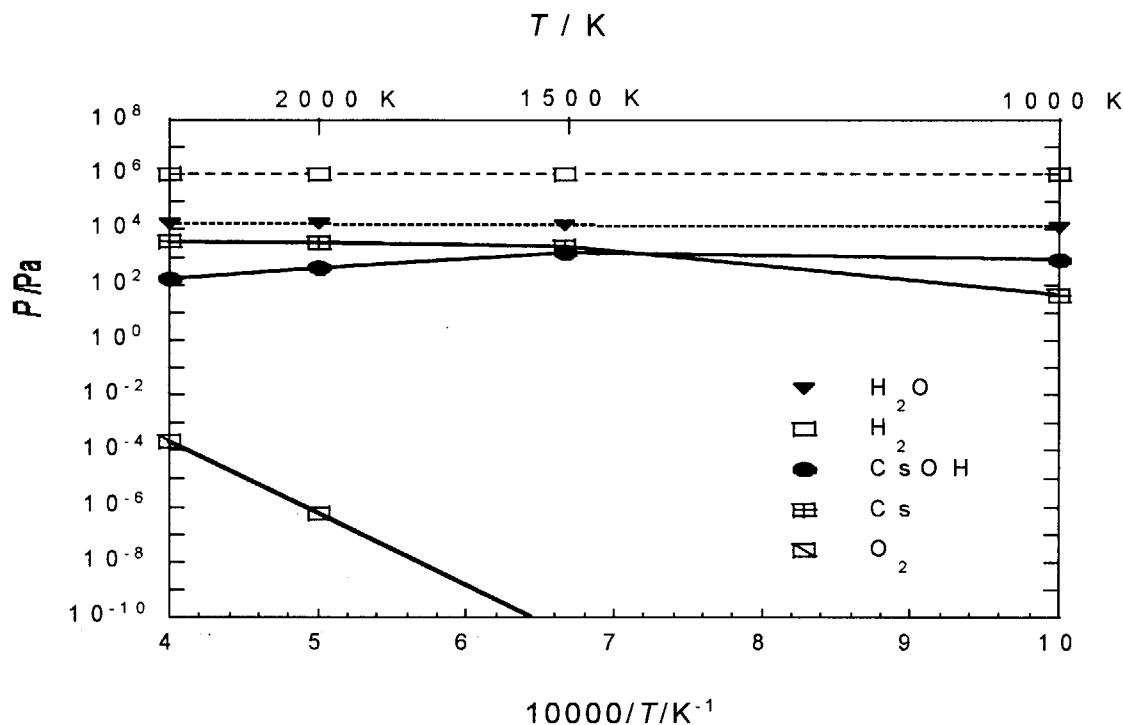


Fig. 19 : Vaporization of cesium uranates in reducing atmosphere

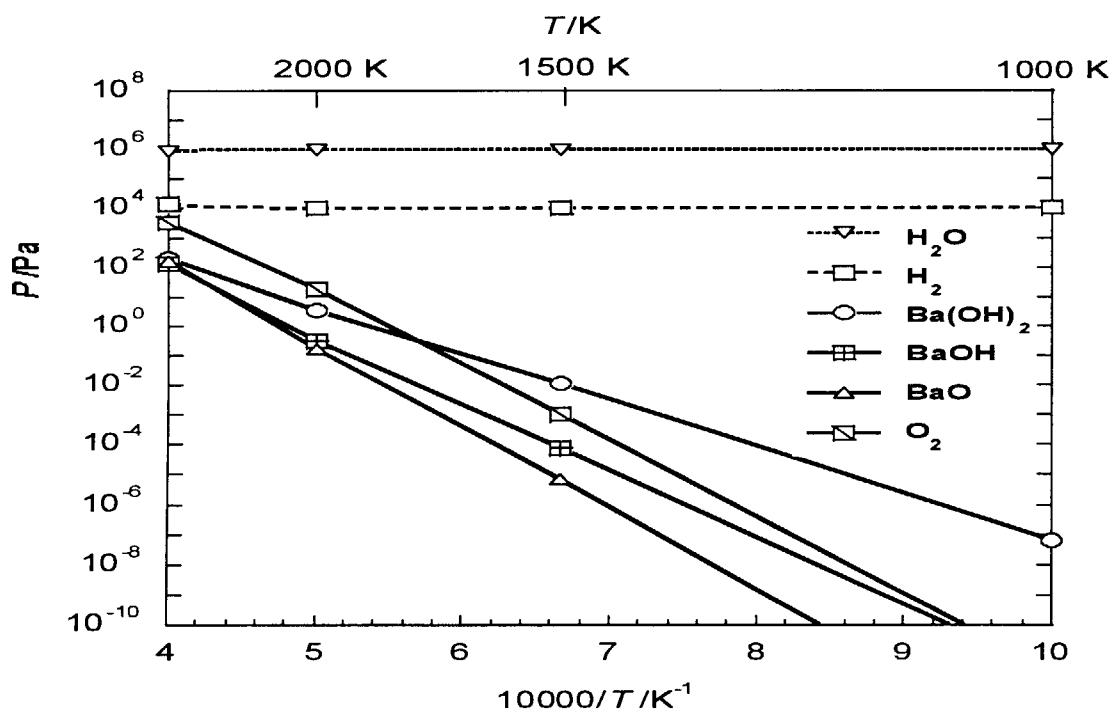


Fig. 20 : Vaporization of barium uranates in oxidation condition

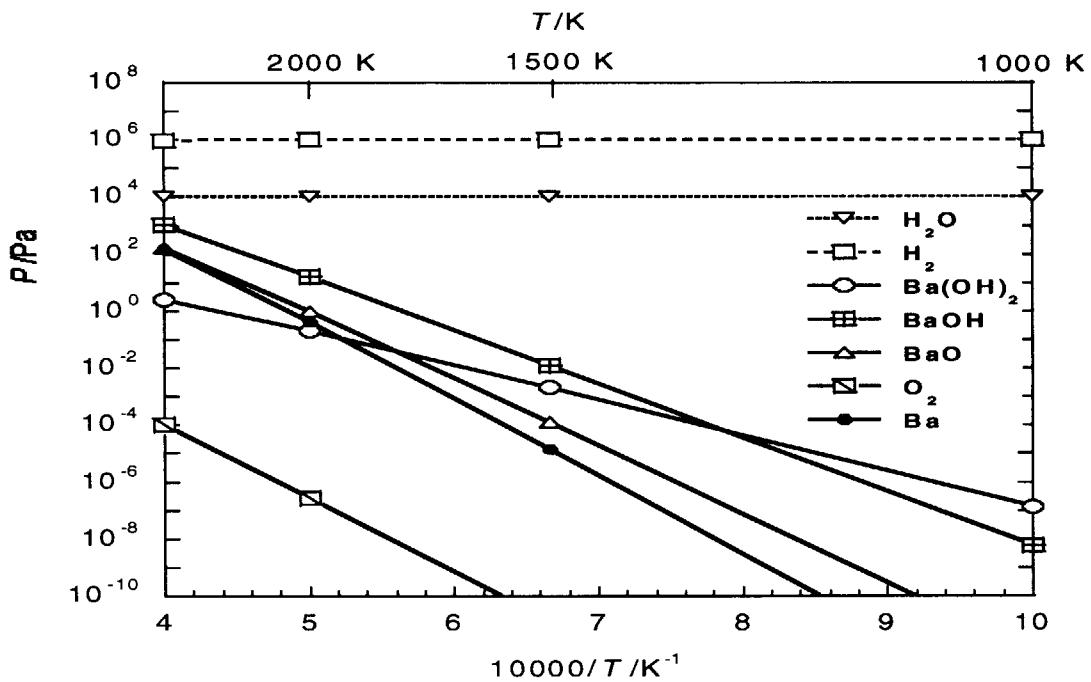


Fig. 21 : Vaporization of barium uranates in reducing condition

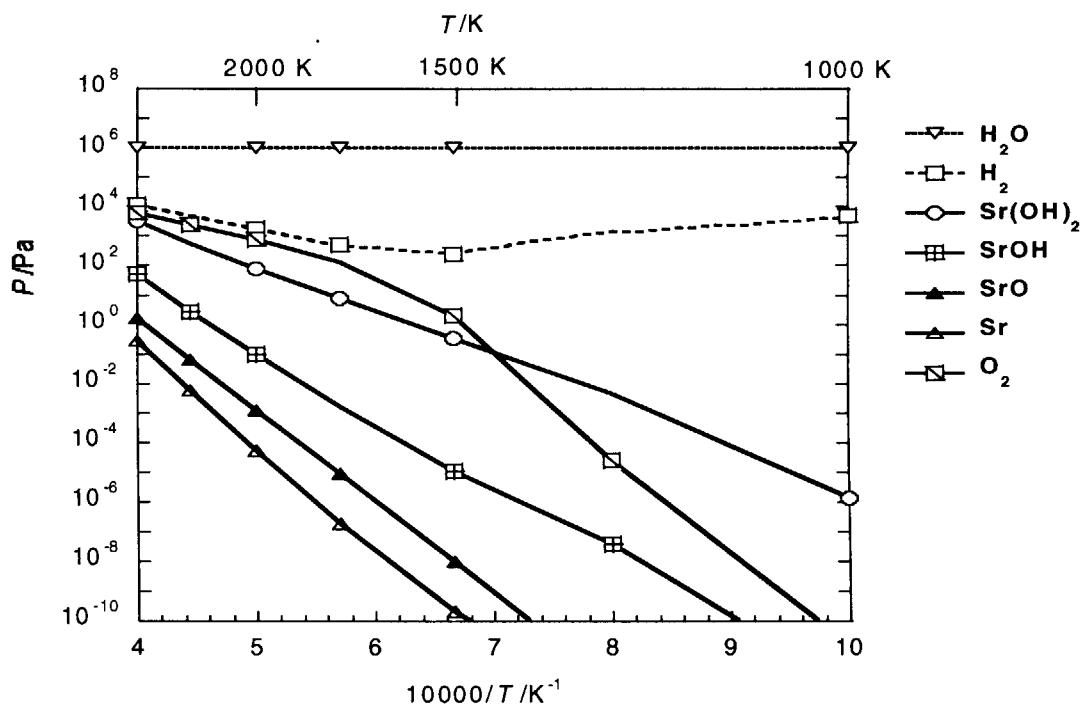


Fig. 22 : Vaporization of strontium uranates in oxidation condition

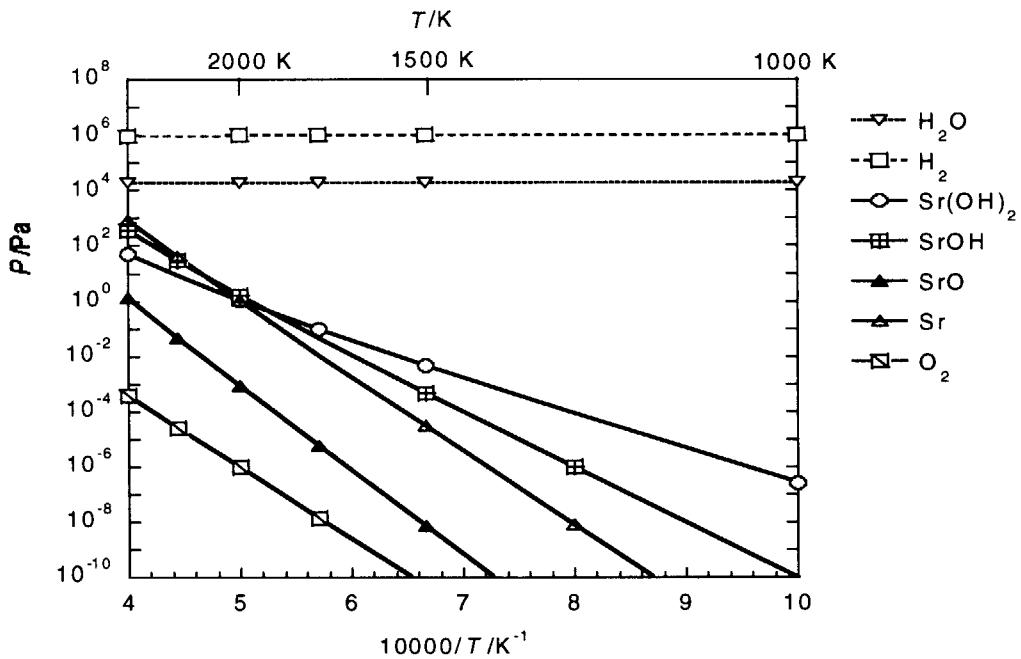


Fig. 23 : Vaporization of strontium uranates in reducing condition

3. 5 結論

ガス導入システムを有した質量分析計を Cs、Ba、Sr など強い放射性を持った核分裂物質とウラニウム酸化物との複合酸化物の蒸発挙動分析に適応した。軽水炉のシビアアクシデント下で燃料棒が破損した場合の核分裂生成物放出を解析するために、化合物の蒸発挙動に及ぼす水蒸気および水素雰囲気の影響を調べた。Knudsen セル内の雰囲気は、ガス溜めから所定量の $D_2O(g)$ 、 $D_2(g)$ 、 $O_2(g)$ およびそれらの混合ガスを導入することにより模擬した。質量分析計の条件において、セシウムウラネートの $Cs(g)$ 分圧は還元雰囲気下で増加する傾向が見られた。一方、 $SrUO_3+UO_2$ の $Sr(g)$ 、 $SrO(g)$ および $BaUO_3$ の $BaO(g)$ 、 $Ba(g)$ の分圧は、真空下での値に比べて減少した。

原子炉のシビアアクシデントにおける条件下での蒸発挙動を調べるために、コンピューターコード Chemsage を用いて種々の雰囲気 1MPa 下で 2500K まで

の模擬計算を行った。ウラネートの Cs(g)を含む蒸気種の分圧は、広い温度範囲において、水蒸気、水素雰囲気に拘わらず、常に高かった。バリウムウラネートの蒸発挙動とストロンチウムウラネートの蒸発挙動の間に差異が存在した。還元雰囲気下におけるウラネートの Ba を含んだ蒸気種は、高 $H_2O(g)/H_2(g)$ 比の酸化雰囲気下に比べて高い分圧を持つ。反対に、Sr を含む蒸気種は、湿潤雰囲気において高い蒸気圧を持つ傾向がある。

4. おわりに

本報告の研究成果を以下にまとめる。

(1) $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発挙動を Knudsen effusion 質量分析法により 1273 から 1573K の範囲で測定した。軽水炉のシビアアクシデントにおける $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発特性を明確にするために、 $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2$ 混合雰囲気下で分圧測定を行った。Knudsen セル内の $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2$ 雰囲気は、Knudsen セルの底部に取り付けた細い白金製のチューブを通して $\text{D}_2(\text{g})$ あるいは $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ガスをセル内に導入することにより得た。セシウム蒸気 $\text{Cs}(\text{g})$ が真空および模擬雰囲気下のいずれの場合にも、この化合物の主蒸気種として観測された。本試験の平均温度である 1423Kにおいて、試料の $\text{Cs}(\text{g})$ 分圧は、真空下で 1.97Pa であり、酸素ポテンシャル測定値は -148.2kJ/mol であった。 $\text{D}_2(\text{g})$ を導入すると、 $\text{Cs}(\text{g})$ 分圧は徐々に増加し、2.26Pa に達した。また、 $\text{D}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ を導入すると、 $\text{Cs}(\text{g})$ 分圧は 1.56Pa まで若干低下した。

(2) 原子炉シビアアクシデントにおける FP の放出や移動を解析するためには、 BaUO_3 、 SrUO_3 、 Cs_2UO_4 および $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の蒸発挙動を Knudsen effusion 高温質量分析計を用いて調べた。原子炉シビアアクシデント時の水蒸気や水素環境を模擬するために、Knudsen cell 内の雰囲気を $\text{D}_2(\text{g})$ 、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ およびそれらの混合ガスを所定量セル外のガス溜めから導入し、制御した。しかし、Knudsen cell 内で成り立っている熱力学的平衡を維持するために、導入ガスの量はあまり大きくできなかった。したがって、質量分析法から得られた実験結果は、実際の原子炉シビアアクシデント時の環境状態に比べて狭い範囲にしか適応できない。そこで、コンピュータコードの Chemsage を用いて、高 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 比の湿潤条件や低 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 比の還元条件、2500K までの高温条件、1MPa までの高压条件など、他の起こりうる環境状態について計算した。実験結果および

計算結果、双方とも環境条件はこれらの化合物の蒸発挙動に強く影響することを示した。

本報告は、平成10年度に行った実験結果の検証・評価およびコンピュータコード Chemsage を用いて3年間に得られた全ての実験結果について評価したものである。

本報告における3年間の委託研究成果は、日本原子力研究所において進められている V E G A (Verification Experiments of radionuclides Gas/Aerosol release) 計画の基礎データに提供される予定である。

参考文献

- [1] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 131(1985)221-246.
- [2] M. Ugajin et al., J. Nucl. Mater., 230(1996)195-207.
- [3] E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, in Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products(Elsevier Amsterdam 1990).
- [4] V. Venugopal et al., J. Nucl. Mater., 199(1992)29-42.
- [5] M. Yamawaki, et al., J. Nucl. Mater., 223(1995)80-83.
- [6] A. Suzuki at al., J. Nucl. Mater., 248(1997)111-115.
- [7] J. Huang et al., J. Alloys and Compounds, 221-273(1998)625-628.
- [8] P.E. Blackburn, J. Nucl. Mat., 46(1973)244-252.
- [9] M. Ugajin et al., J. Nucl. Mater., 116(1983)175.
- [10] J. Huang, M. Yamawaki, et al., J. Alloys Compounds, 271-273(1998)625-628.
- [11] J. Huang, M. Yamawaki, et al., J. Nucl. Mater., 1998, to be published.
- [12] M. Yamawaki, J. Huang, et al., J. Nucl. Mater., 231(1996)199-203.
- [13] J. Huang, M. Yamawaki, et al., J. Nucl. Mater., 247(1997)17-20.
- [14] J. Huang, M. Yamawaki, et al., J. Nucl. Mater., 248(1997)257-261.
- [15] G. Eriksson and K. Hack, Metallurgical Transactions B, 21B(1990)1013-1023.
- [16] S. Bharadwaj et al., J. Nucl. Mater., 114(1983)344-346.
- [17] I. Barin, Thermochemical Data for Pure Substances,(VCH Verhagsgesellschaft Weinheim 1989).
- [18] D. C. Fee and C. E. Johnson, J. Nucl. Mater., 99(1981)107-116.
- [19] M. F. Osborne and R. A. Lorenze, NUREG/CR-6261, 1995

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	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	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジユール	J	N·m
上率、放熱束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名 称	記 号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

1. 表1—5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。

2. 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。

3. barは、JISでは液体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。

4. EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.44822	0.453592	1	

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)}(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)}(\text{cm}^2/\text{s})$$

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ⁴	145.038
0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233	
0.101325	1.03323	1	760	14.6959	
1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²	
6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1	

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)
1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	= 4.184 J(熱化学)	
9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	= 4.1855 J(15 °C)	
3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	= 4.1868 J(国際蒸気表)	
4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)	
1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s	
1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W	
1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1		

放射能	Bq	Ci
1	2.70270 × 10 ⁻¹¹	
3.7 × 10 ¹⁰	1	

吸収線量	Gy	rad
1	100	
0.01	1	

照射線量	C/kg	R
1	3876	
2.58 × 10 ⁻⁴	1	

線量当量	Sv	rem
1	100	
0.01	1	

(86年12月26日現在)

シミュレーション時の強放射能核分裂生成物の挙動に関する研究