

平成 29 年度原子力規制庁委託成果報告書

原子力施設等防災対策等委託費
(シビアアクシデント時ソースターム評価技術高度化)
事業

国立研究開発法人
日本原子力研究開発機構
平成 30 年 9 月

本報告書は、原子力規制委員会原子力規制庁からの委託により実施した業務の成果をとりまとめたものです。

本報告書に関する問い合わせは、原子力規制庁までお願いします。

目次

1. はじめに	1-1
2. VERDON 実験	2-1
2.1 水蒸気雰囲気におけるホット実験	2-1
2.2 熱化学平衡計算による VERODON-5 実験結果の解釈・分析	2-4
3. FP 化学及び移行に係わる実験	3-1
3.1 不活性雰囲気におけるホット実験 (AGF 実験)	3-1
3.2 水素及び水蒸気雰囲気におけるコールド実験	3-15
4. FP 化学及び移行に係わる解析	4-1
4.1 熱力学平衡計算による FP 移行挙動の予測性能評価	4-1
4.2 化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデルの整備	4-4
4.3 FP 化学形予測のための代替統計モデルの改良	4-17
4.4 THALES2 コードの改造及び試解析	4-42
5. おわりに	5- 1
付録 A 出張報告	A- 1

1. はじめに

シビアアクシデント時におけるソースターム（環境中に放出される放射性物質の量や化学形、放出のタイミング）は、シビアアクシデントの影響評価、レベル 2 確率論的リスク評価（PRA：Probabilistic Risk Assessment）、レベル 3PRA、緊急時防護対策の検討等において不可欠な情報である。ソースタームは原子炉冷却系内や格納容器内における炉心溶融進展及び放射性物質の移行挙動に影響されるため、その評価においては、シビアアクシデントの進展を総合的に解析できる解析コードを用いる場合が多い。シビアアクシデント総合解析コードでは、図 1.1 に示すような放射性物質の多様な移行挙動が考慮される。これらの現象の多くは放射性物質の化学形に依存し得るが、現在のシビアアクシデント総合解析コードのほとんどは化学形を固定して解析を行う。ソースターム評価上重要な核分裂生成物（FP：Fission Product）であるヨウ素やセシウムについては、通常、主要な移行経路内において粒子状（エアロゾル）の形態を取るヨウ化セシウム（CsI）や水酸化セシウム（CsOH）が仮定される。

フランスで実施された PHEBUS-FP 計画の炉内実験及びその解析において、上記と異なる化学形のヨウ素及びセシウム化合物が原子炉冷却系内で形成され得ることが示された[1.1]。特に、炭化ホウ素（ B_4C ）の制御材が炉心に含まれる場合には、有意な割合の気体状ヨウ素が原子炉冷却系から模擬格納容器に移行するという結果が得られている。また、東京電力福島第一原子力発電所（1F）事故後のモニタリングでは、粒子状のヨウ素と合わせて、有意な量の気体状ヨウ素が観測されている[1.2, 1.3]。気体状ヨウ素化合物は、原子炉冷却系内で直接生成される場合やサブプレッションチャンバー（S/C）等の液相内における放射線場の化学反応により生成される場合が考えられる。原子力機構において整備しているシビアアクシデント総合解析コード THALES2/KICHE[1.4, 1.5]を用いた 1F3 号機のシビアアクシデント解析では、一旦 S/C の液相内に負イオンとして溶解したヨウ素が、液相内の化学反応により揮発性の高い分子状ヨウ素（ I_2 ）や有機ヨウ素（ CH_3I ）に変換され、格納容器ベントの作動に伴う気液間の物質伝達を通じて気体状ヨウ素の形で格納容器外に移行し得ることが示唆された[1.6]。

原子炉冷却系内における FP の化学形は、個々の化合物が有する物性に依存して直接的にソースタームに影響を及ぼし得る。また、それらが液相内に溶解した場合には、pH の変化をもたらして気体状ヨウ素の生成を著しく増大させる可能性がある。しかしながら、原子炉冷却系内で想定される熱水力や化学的条件下における FP 化学に関する技術的知見は十分に整備されていない。このような点と 1F 事故の知見を踏まえて、本事業においては、表 1.1 に示すスケジュールに基づいて、沸騰水型軽水炉（BWR）の原子炉冷却系内における FP（主にヨウ素及びセシウム）化学に及ぼす炭化ホウ素制御材の影響及び生成された化合物の移行挙動に着目した実験及び解析を実施し、規制判断に活用できる技術的知見を取得するとともに、シビアアクシデント時ソースターム評価手法の高度化を目指す。

本年度の事業においては、①照射済み燃料から放出される FP の化学形や移行挙動を明らかにするための総合的な実験の分析を行い、②上記①の実験を補完する基礎実験を実施す

るとともに、③ソースターム評価手法の高度化及びその手法を用いた実機事故条件に対する試解析を行った。より具体的には、以下を実施した。

- ① 照射済み燃料からの FP の放出、化学的特性及び移行挙動に関する総合的なデータを収集するため、フランス原子力・代替エネルギー庁（CEA）が中心になって実施する国際協力実験 VERDON-5 実験に参加した。平成 27 年度に実施された同実験では、研究炉照射により短半減期ヨウ素を蓄積させた高燃焼度 UO_2 燃料を水蒸気雰囲気下で加熱し、制御材の酸化生成物であるホウ酸 (H_3BO_3) を添加することで、FP の化学的挙動や気体状ヨウ素の生成挙動に及ぼすホウ素の影響に関するデータが取得された。本年度は同実験の情報に基づき原子炉冷却系内放射性物質移行挙動解析コード VICTORIA2.0 [1.7]を用いて温度勾配管（TGT：Thermal Gradient Tube）への FP 沈着に関する解析を実施した。また、最終報告書を入手するとともに、沈着した FP 及びホウ素の化学形や結晶構造を明らかにするための分析を CEA において開始した。
- ② VERDON-5 実験の結果を解釈するとともに、ソースターム評価手法に取り入れる物理モデルの構築に必要な基礎データを取得するため、原子力機構大洗研究所の照射燃料試験施設（AGF：Alpha Gamma Facility）ホットセル内に設置されている FP 放出移行試験装置（照射済み燃料試験片を加熱して FP 放出及び移行挙動を調べる装置）を用いて照射済み燃料の加熱試験を実施した。また、非放射性的ヨウ素、セシウム、ホウ素等を含む試料を用いた基礎的な高温化学実験（コールド実験）を同じく AGF 及び原子力機構原子力科学研究所の TeRRa（Test bench for FP Release and transport）装置において実施し、温度勾配管への沈着分布、生成された化合物の化学形や結晶構造等に関する実験データを拡充した。
- ③ 熱力学平衡計算に加えて化学反応速度を考慮できる解析手法を開発した。また、熱力学平衡計算により作成した FP 化学組成データベースに基づく代替統計モデルを改良し、THALES2/KICHE コードに導入するとともに、BWR の代表的なシビアアクシデントシーケンスを対象とした試解析を実施し、FP の原子炉冷却系から原子炉格納容器への移行量及び環境放出量を評価した。

本事業における実験及び解析から得られる技術的な知見は、図 1.2 に示すアプローチにより、THALES2/KICHE コードに集約する計画である。THALES2/KICHE コードに熱化学平衡理論を直接導入するのではなく、同コードが有する高速な計算機能を維持するために、熱化学平衡計算コードを用いて作成したデータベースに基づいて構築した代替統計モデルを導入することとした。平成 28 年度はノンパラメトリックベイズモデルの一つであるディリクレ過程混合モデル[1.8]を用いたが、本年度はデータベース拡充により比較的容易に精度向上が期待できる K 近傍法[1.9, 1.10]により代替統計モデルを構築した。

THALES2/KICHE コードの活用例を図 1.3 に示す。1F 事故の分析・評価等に用いるとともに、不確かさ解析手法、重要度解析手法、最適化解析手法やオフサイト事故影響解析コード OSCAAR[1.11]と連携することにより、多様なシビアアクシデントシーケンスのソースターム評価、PRA、緊急時防護対策の検討、シビアアクシデント対策の有効性評価等に活用することができる。

参考文献

- [1.1] N. Girault et al., “Towards a Better Understanding of Iodine Chemistry in RCS of Nuclear Reactors,” Nucl. Eng. Des., 239, 1162–1170, 2009.
- [1.2] 古田定昭 他, “福島第一原子力発電所事故に係る特別環境放射線モニタリング結果—中間報告 (空間線量率, 空气中放射性物質濃度, 降下じん中放射性物質濃度)—”, JAEA-Review 2011-035, 日本原子力研究開発機構, 2011 年 8 月.
- [1.3] T. Ohkura et al., “Emergency Monitoring of Environmental Radiation and Atmospheric Radionuclides at Nuclear Science Research Institute, JAEA Following the Accident of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant,” JAEA-Data/Code 2012-010, Japan Atomic Energy Agency, May, 2012.
- [1.4] M. Kajimoto et al., “Development of THALES-2, A Computer Code for Coupled Thermal-Hydraulics and FP Transport Analyses for Severe Accident at LWRs and Its Application to Analysis of FP Revaporization Phenomena,” Proc. International Topical Meeting on Safety of Thermal Reactors, Portland, OR, 584-592, 1991.
- [1.5] K. Moriyama, Y. Maruyama and H. Nakamura, “Kiche: A Simulation Tool for Kinetics of Iodine Chemistry in the Containment of Light Water Reactors under Severe Accident Conditions,” JAEA-Data/Code 2010-034, Japan Atomic Energy Agency, March, 2011.
- [1.6] J. Ishikawa, K. Kawaguchi and Y. Maruyama, “Analysis for Iodine Release from Unit 3 of Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant with Consideration of Water Phase Iodine Chemistry,” J. Nucl. Sci. Technol. DOI : 10.1080/00223131.2014.951417, September, 2014.
- [1.7] N. E. Bixler, “VICTORIA 2.0: A Mechanistic Model for Radionuclide Behavior in a Nuclear Reactor Coolant System under Severe Accident Conditions,” NUREG/CR-6131 SAND93-2301 R3, December, 1998.
- [1.8] N. L. Hjort, C. Holmes, P. Müller, S. G. Walker, Bayesian Nonparametrics (Cambridge Series in Statistical and Probabilistic Mathematics), Cambridge University Press, 2010.
- [1.9] R. J. Samworth, “Optimal weighted nearest neighbor classifiers,” Annals of Statistics, 40(5), 2733-2763, 2012.
- [1.10] N. S. Altman, “An introduction to kernel and nearest-neighbor nonparametric regression,” American Statistician, 46(3), 175-185, 1992.
- [1.11] T. Homma, K. Tomita and S. Hato, “Uncertainty and Sensitivity Studies with the Probabilistic Accident Consequence Assessment Code OSCAAR,” Nucl. Eng. Technol., 37(3), 245-258, 2005.

表 1.1 事業の実施スケジュール及び実施内容

	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度	平成31年度
実験	<ul style="list-style-type: none"> ● VERDON5実験 ● AGFコールド実験①② ● AGFホット実験の準備 	<ul style="list-style-type: none"> ● VERDON5実験(分析等) ● AGFコールド実験③④ ● AGFホット実験① 	<ul style="list-style-type: none"> ● VERDON2及び5試料分析 ● AGFコールド実験⑤⑥⑦ ● AGFホット実験①(分析等) ● AGFホット実験② ● TeRRa実験①② 	<ul style="list-style-type: none"> ● VERDON2及び5試料分析 ● AGFコールド実験⑧⑨⑩⑪ ● AGFホット実験②(分析等) ● TeRRa実験③④ 	<ul style="list-style-type: none"> ● TeRRa実験⑤⑥ ● 成果取りまとめ
解析	<ul style="list-style-type: none"> ● VICTORIA2.0コードによる解析準備及び実験解析 ● 化学平衡組成データベースの構築 ● THALES2コードへのFP放出モデル導入 	<ul style="list-style-type: none"> ● VICTORIA2.0コードによる実験解析 ● 化学平衡組成代替統計モデルの構築 ● THALES2コードへの代替統計モデル導入 	<ul style="list-style-type: none"> ● VICTORIA2.0コードによる実験解析 ● FP化学モデル開発 ● 化学平衡組成代替統計モデルの更新 ● THALES2コードによる実機ソーターム解析 	<ul style="list-style-type: none"> ● FP移行挙動解析コードへのFP化学モデル導入 ● THALES2コードのFP化学モデル高度化及び実機ソーターム解析 	<ul style="list-style-type: none"> ● THALES2コードによる実機ソーターム解析 ● 成果取りまとめ

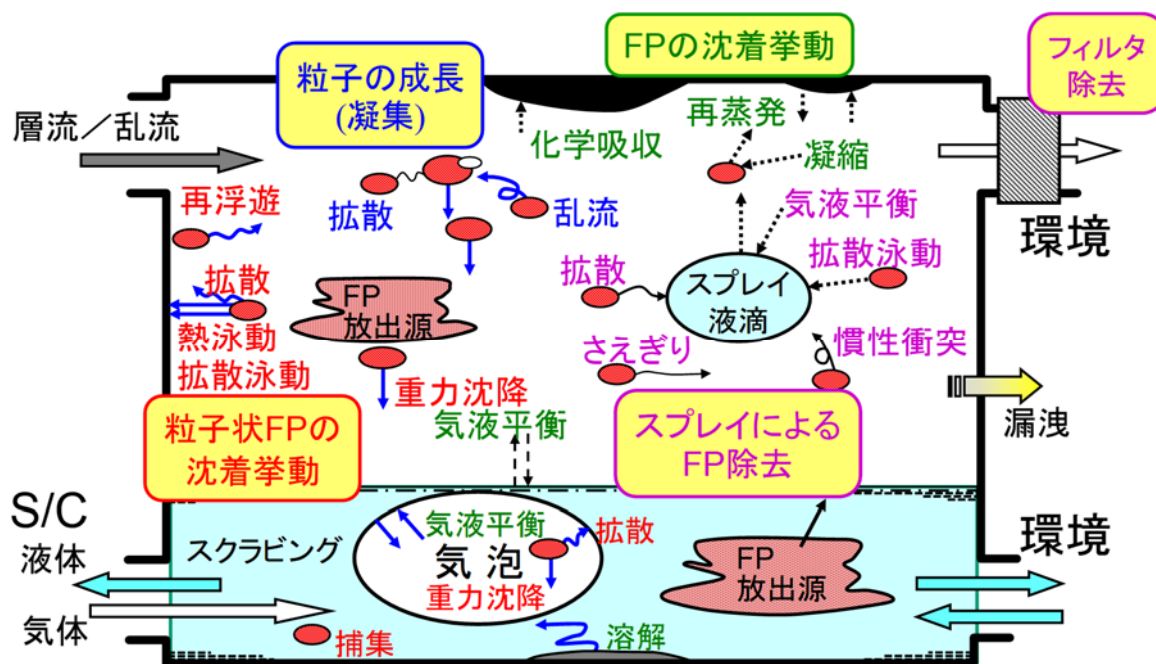


図 1.1 シビアアクシデント時に生じる放射性物質の移行挙動

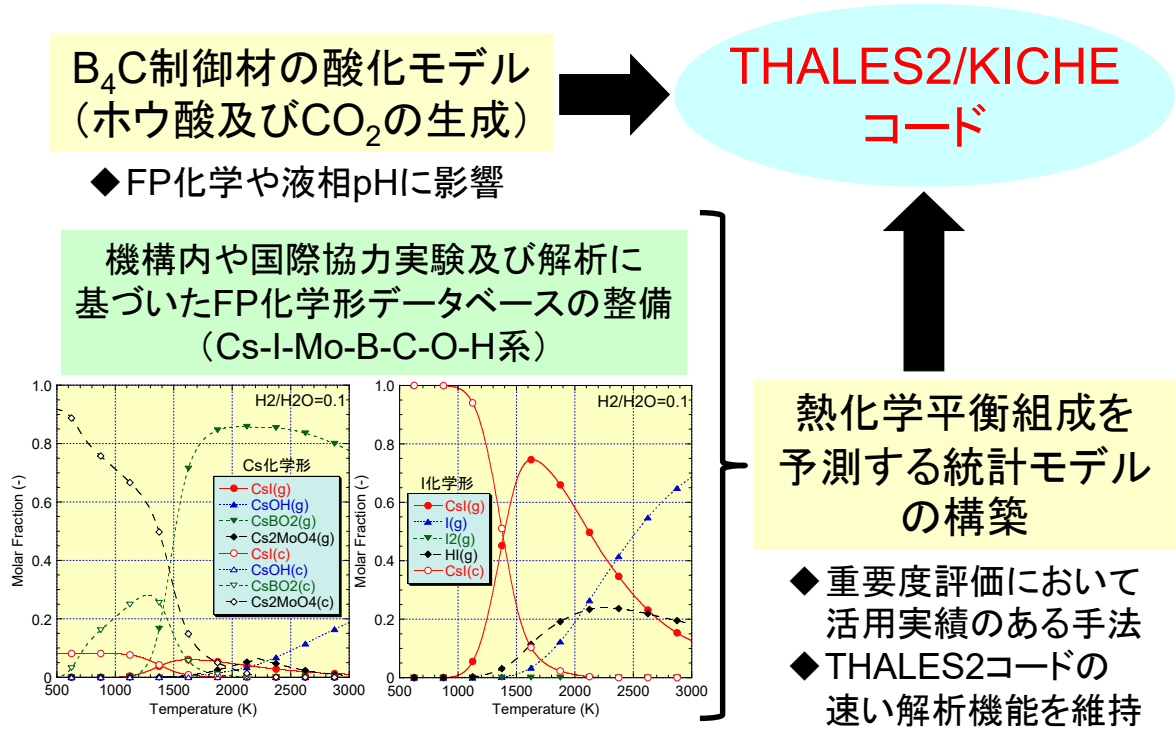


図 1.2 THALES2/KICHE コードの高度化 (原子炉冷却系内 FP 化学解析機能の導入)

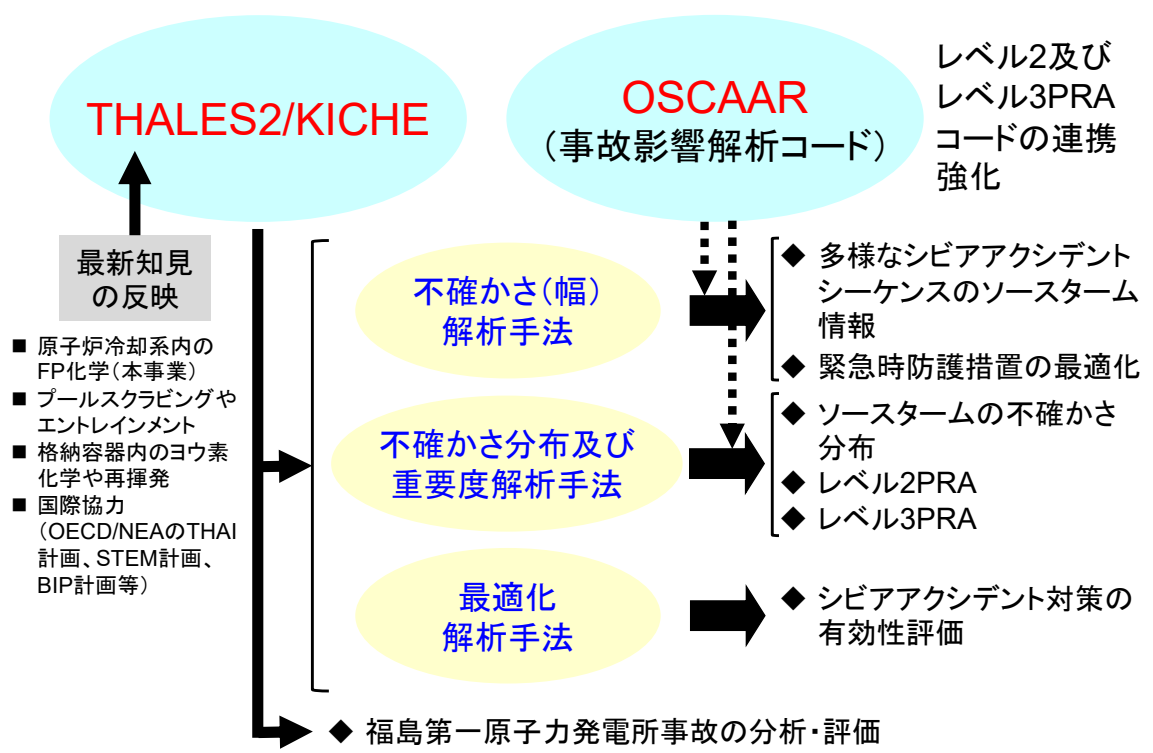


図 1.3 THALES2/KICHE コードの活用

2. VERDON 実験

2.1 水蒸気雰囲気におけるホット実験

2.1.1 VERDON 実験施設 [2.1.1]

VERDON 装置は仏国原子力・代替エネルギー庁 (CEA) のカダラッシュ研究所に設置された装置であり、多様な雰囲気下における核分裂生成物 (FP) の放出・移行時のシビアアクシデント条件を再現することが可能である。燃料熔融温度まで加熱可能な高周波誘導加熱炉、973 (上流) ~ 423 K (下流) で線形的に温度分布を付けた温度勾配管、エアロゾルフィルタ、ガス状ヨウ素を捕集する May-pack フィルタ、FP やホウ素 (B) 蒸気種を捕集するコンデンサー、ガス状のルテニウム (Ru) 酸化物を捕集する P4VP フィルタ、FP ガスを測定するためのガスクロマトグラフィ装置から構成される。 γ 線スペクトロメーターが加熱炉の燃料装荷部、エアロゾルフィルタ及び May-pack フィルタ (VERDON-5 実験において新たに設置) を対象に配置されており、それぞれ γ 線放出核種の放出速度、エアロゾルの沈着・再蒸発速度及びガス状のヨウ素 (I) の生成量のオンライン測定が可能となっている。また、実験後に温度勾配管を含む各部位の γ 線スペクトル計測を行うことにより、 γ 線放出核種量及びその分布を測定することが可能である。

2.1.2 VERDON-2 実験結果の概要 [2.1.2]

本事業では、FP の化学的挙動に対して BWR の炭化ホウ素 (B_4C) 制御材に含まれるホウ素が及ぼす影響を評価するために実施した VERDON-5 実験に着目するが、ホウ素がない場合の FP 挙動と比較するため、燃料仕様が異なるもののホウ素の有無以外はほぼ同じ加熱条件で実施された VERDON-2 実験を参照した。

VERDON-2 実験は、国際ソースタームプログラム (ISTP: International Source Term Program) の枠組みにおいて 2012 年 6 月に実施された。VERDON-2 実験の主な目的は、空気中における高燃焼度の混合酸化物 (MOX) 燃料からの FP、特に空気雰囲気において放出が促進されるルテニウムの放出・移行挙動を評価することにより、PWR におけるシビアアクシデント時に想定される空気混入シナリオにおけるソースタームに係わる実験データベースを拡充・改良することである。

加熱実験に供した燃料試料は、燃焼度約 60 GWd/t の被覆管付き MOX 燃料であり、燃料内に短半減期 FP を生成させるために、加熱実験直前に研究炉 OSIRIS において短期間の再照射を実施している。この MOX 燃料試料を水蒸気雰囲気で 1773 K まで加熱して被覆管を酸化させた後、2273 K で雰囲気を空気雰囲気に切り替えている。加熱実験中及び実験後の γ 線スペクトル測定により以下の結果が得られている。

- ・ セシウム、モリブデン (Mo) 及びバリウム (Ba) の放出速度は、過去の放出実験に比べ高い値を示した。
- ・ May-Pack フィルタの γ 線スペクトル測定により、従来の既往研究において実験的なデータが得られていなかったガス状のヨウ素化合物の測定データを得ることに成功した。
- ・ セシウムの沈着挙動は、水蒸気雰囲気から空気雰囲気への切り替えによってほとんど変

化は無かったが、ヨウ素の沈着挙動は大きく変化した。沈着したヨウ素は、空気雰囲気への切り替えにより再蒸発し、低温側に移行することが分かった。

- ・ ルテニウムの放出速度・割合は、空気雰囲気において非常に高くなることが分かった。ルテニウムは温度勾配管の低温側に沈着し、再蒸発はほとんど生じなかった。

2.1.3 VERDON-5 実験結果に基づく技術的知見の整理

空気雰囲気下で MOX 燃料において非常に高いルテニウム放出速度・割合となった VERDON-2 実験の結果を受け、VERDON-5 実験ではほぼ同加熱条件で高燃焼度のウラン酸化物 (UO₂) 試料を用いて試験を実施することで、MOX との対比に着目してルテニウム挙動に関するデータを拡充し、空気混入シナリオにおけるソースタームに関するデータベースを拡充・改良することを目的とした。

加えて、被覆管酸化のための水蒸気雰囲気下での加熱時に、ホウ素を添加して実験を行うことで、炭化ホウ素制御材の崩落が原子炉冷却系における FP の化学挙動に与える影響、またこれにより生成する可能性が考えられるガス状ヨウ素の生成挙動に関するデータ取得を目的とした。ホウ素がヨウ化セシウム (CsI) と反応することによりガス状ヨウ素が生成し得るという挙動については、熱力学的な解析研究や基礎実験等によりその可能性が示唆されているが[2.1.3, 2.1.4]、より事故時の条件に近い照射済み燃料及び VERDON 実験装置を用いて検証することにより、ソースターム上重要な挙動となり得るかの確認を行う。

VERDON-5 実験は 2015 年 11 月に実施された。研究炉 OSIRIS において短半減期 FP を生成させるために高燃焼度 UO₂ 燃料を短期照射した後に、燃料試料をカダラッシュ研究所に輸送し、加熱実験に供した。ホウ素は被覆管を酸化させるための水蒸気雰囲気下における加熱時においてホウ酸水として添加された。その後、ルテニウムを放出させるために、雰囲気を空気雰囲気に切り替えて高温にて加熱を実施した。γ 線放出核種の放出速度及びガス状のヨウ素化合物の生成量に関するデータ取得のために加熱実験中における燃料及び May-pack フィルタへの γ 線スペクトル計測を実施した。また、FP 流路中の γ 線放出核種量及びその分布に関するデータ取得のために加熱試験後に温度勾配管等への沈着物の γ 線スペクトル計測を実施した。加熱実験中及び実験後の γ 線スペクトル測定により以下のデータが得られている。

- ・ クリプトン (Kr)、キセノン (Xe) 等の FP ガスの放出履歴
- ・ セシウム、ヨウ素、モリブデン、バリウム、ルテニウム等の γ 線放出核種の放出履歴
- ・ 高温における水蒸気雰囲気から空気雰囲気への切り替えがセシウム、ヨウ素等の沈着挙動に及ぼす影響

上記のデータと VERDON-2 実験データを比較することにより、以下の項目に関してホウ素の有無や燃料の違いによる影響といった観点から技術的な知見が得られた。なお、VERDON-5 実験データの熱力学平衡計算を用いた分析により整理した主にホウ素の影響に関する技術的な知見は 2.2.3 (2)項に示す。

- ・ セシウム、ヨウ素等の揮発性 FP の放出開始温度
- ・ 酸化雰囲気におけるモリブデンの放出速度
- ・ 沈着 FP の再蒸発挙動に及ぼすホウ素の影響
- ・ バリウムの放出割合
- ・ ルテニウムの放出割合

これらの結果に加えて、ホウ素を含む沈着試料の化学形を同定することにより FP に与えるホウ素の影響を評価するため、VERDON-2 及び VERDON-5 実験で得られた FP 及びホウ素の沈着試料に対する X 線回折測定及びラマン分光測定の計画を策定し、CEA との契約を締結した。本契約に関して、本年度は、X 線回折測定及びラマン分光測定の実施の準備として温度勾配管を切断し、沈着試料に対する γ 線スペクトル計測を実施した。上記の VERDON-2 実験及び VERDON-5 実験における γ 線スペクトル計測結果との比較により、沈着物の剥落もなく温度勾配管を切断できていることを確認した。

参考文献

- [2.1.1] A. Gallais-During et al., “Performance and first results of fission product release and transport provided by the VERDON facility,” Nucl. Eng. Design, 277, 117-123, 2014.
- [2.1.2] A. Gallais-During et al., “Overview of the VERDON-ISTP Program and main insights from the VERDON-2 air ingress test,” Ann. Nucl. Energy, 101, 109-117, 2017.
- [2.1.3] K. Minato, “Thermodynamic analysis of cesium and iodine behavior in severe light water reactor accidents,” J. Nucl. Mater., 185, 154-758, 1991.
- [2.1.4] J. Kalilainen et al., “Chemical reactions of fission product deposits and iodine transport in primary circuit conditions,” Nucl. Eng. Design, 267, 140-147, 2014.

2.2 熱化学平衡計算による VERDON-5 実験結果の解釈・分析

2.2.1 目的

熱力学平衡計算機能を有する FP 移行挙動解析コード VICTORIA2.0 [2.2.1]を用いて VERDON-5 実験解析を実施し、2.1.3 項で示した VERDON-5 実験結果の詳細な解釈・分析を行った。さらに、ホウ素注入量をパラメータとした感度解析を実施することで、ホウ素含有雰囲気の影響に関する技術的な知見を得た。

2.2.2 VERDON-5 実験解析の条件

解析条件は、平成 28 年度に仏国原子力・代替エネルギー庁(CEA)より取得した VERDON-5 実験結果[2.2.2]を参考に決定した。解析に用いた装置体系を図 2.2.1 に示す。上流より加熱炉を 1 分割、700℃加熱部位を 1 分割、温度勾配管を 16 分割した。ここで、解析上で仮定した温度勾配管は、系の単純化のため実装置体系での 2 系統温度勾配管を 1 配管で模擬した[2.2.3]。また実装置体系と同様の軸方向を設定し、重力沈降の影響を考慮した。700℃加熱部位では VICTORIA2.0 コード内の 90° 曲管オプションを設定し、慣性沈着を考慮した。各ボリュームでの構造材は、加熱炉及び 700℃加熱部位では不活性、温度勾配管では Inconel-600 と仮定し、温度勾配管のみで FP—構造材の相互作用を考慮した。Inconel-600 の組成は、77%ニッケル、16%クロム、7%鉄であり、反応に寄与し得る構造材深さを 5 nm とした。本構造材の相互作用は、構造物との境界層における熱力学平衡計算により評価される。

各構造材温度は、実験データを参考に決定した。加熱炉での構造材温度は、各実験過程での昇温/加熱操作に対応して変化するが、その他装置部位の構造材温度は、解析中常に一定とした。各ボリュームでの気体温度及び流速は、層流を仮定した簡易熱伝達計算により決定した。

VICTORIA2.0 解析での実験過程は、VERDON-2 実験解析と同様に温度勾配管 1 (Tube 1) への沈着へ寄与するフェーズ 1～フェーズ 3 を対象とした。各フェーズでは、主に加熱炉の雰囲気温度と大気条件が異なる。フェーズ 1、2、3 では、それぞれヘリウムガスを用いた不活性雰囲気 (約 550℃)、ホウ素を含む水蒸気雰囲気 (550～1100℃) 及び水蒸気雰囲気+不活性雰囲気 (1100～1350℃) である。また、フェーズ 2 での燃料被覆管の酸化による H₂ 生成も同様に考慮した。なおフェーズ 2 及びフェーズ 3 は、次フェーズ移行に向けた準備フェーズであるフェーズ R とフェーズ 3' をそれぞれ含む。

燃料からの FP 放出傾向は、入力境界条件としている。なお、本解析で対象とする FP は、フェーズ 1～3 での放出量が顕著なセシウム、ヨウ素、モリブデン、バリウムである。また、速報版データとして CEA より提供がなかった FP の初期インベントリは、速報版データに記載される UO₂ 燃料の照射履歴を基に ORIGEN2 コード[2.2.5]による解析で推算した。

解析に用いた VICTORIA2.0 コードで使用するギブズ自由エネルギーのデータベースは、平成 27 年度事業で実施した商用熱力学データベース SSUB4 (SGTE Substances Database) [2.2.6]に基づくデータベース更新を反映させたものである。

さらに、VERDON-5 実験におけるホウ素の影響を評価するために、全くホウ素が注入されなかった場合について感度解析を行った。

2.2.3 VERDON-5 実験に関する VICTORIA2.0 解析結果

(1) VERDON-5 実験における FP 挙動

解析で得られた各装置部位での各 FP のモル質量に関する経時変化を図 2.2.2～2.2.6 に示す。まず、これらの傾向を用いて、温度勾配管 (TGT) 沈着に対する各実験フェーズの寄与を推定した。これは、詳細な化学分析が実施されている TGT での沈着傾向について実験結果と比較し理解する上での重要な情報となり得るからである。

セシウムは、フェーズ 2 における放出初期では解析体系外に流出する割合、TGT での沈着割合及び 700 °C 加熱部位に沈着する割合はそれぞれ同程度であった (図 2.2.2)。なお、解析体系外に流出した割合は、装置のフィルター等で捕集される量を示している。また、フェーズ 2 後期では、加熱炉内での沈着と系外へ流出が急増する。さらにフェーズ 3 では、加熱炉に沈着していたセシウムが装置系外へ徐々に流出していくことがわかる。TGT でのセシウム質量に着目すると、約 8 割がフェーズ 2 で移行した化学種の影響であることが推定された。

フェーズ 2～3 においてヨウ素は、大部分が装置系外に流出した (図 2.2.3)。TGT におけるヨウ素は、フェーズ 2 のみにおいてその存在量が増加した。

モリブデンは、フェーズ 2 において系外への流出、加熱炉、TGT の順に存在量が多い事がわかった (図 2.2.4)。フェーズ 3 では、加熱炉での存在量の減少とその他装置部位での存在量の増加によって、系外への流出、TGT、700 °C 加熱部位、加熱炉の順に存在量が多くなった。TGT への寄与は、約 6 割がフェーズ 2 によるものと推定される。

バリウムは、揮発性が低く、大部分はフェーズ 3 での放出によるものであることが図 2.2.5 よりわかる。その内訳は、大部分が系外に流出するものであり、その他の部位では、加熱炉、TGT、700 °C 加熱部位の順に存在量が減少している。

また、VERDON-5 実験パラメータとして注入したホウ素は、注入によって一部が TGT へと分配されていることがわかる (図 2.2.6 フェーズ 2)。その後、フェーズ 3 では、TGT に存在していたホウ素が、装置系外へ徐々に移行した。

次に、フェーズ 3 終了時における TGT での各 FP 沈着分布に関する解析結果を図 2.2.7 に示す。

セシウムの TGT における沈着に関して、約 900 K で極大値をもち、それ以降の低温領域に尾を引く分布が解析により得られた。一方で、実際の実験結果は約 1000、900 K にそれぞれ鋭いピークを有することが示されており、本解析結果と約 1000 K の明瞭なピークを得られていない点で大きく異なった。また、各フェーズ終了時の TGT 内 Cs 沈着分布についての解析結果に着目すると、フェーズ 2—3 間で沈着傾向が異なることが予想された (図 2.2.8)。フェーズ 2 における沈着は、約 900 K 極大値を持つような単一ピークにより表されるが、フェーズ 3 では約 1000 K と 800 K 以下の温度領域でセシウム質量が増加することにより、フェーズ 2 で得られた単一ピークが崩れる傾向にある。つまり、本解析においても、実験結果と同様に約 1000 K と 900 K 領域でのそれぞれの質量増加を評価していたことが予想される。実際に、壁面温度 976 K、822 K を持つ TGT 解析セルでのフェーズ 2 及び 3 終了時の

Cs 化学組成を見ると、フェーズ 2 での沈着が顕著な 822 K は CsBO₂ と CsI が含まれるのに対し、フェーズ 3 で沈着量が増加する 976 K では、Cs₂MoO₄ のみでそのピークが構成されており組成がそれぞれ異なる。なお、822 K の TGT 解析セルにおいて CsBO₂ 割合が少ない要因は、沈着している CsBO₂ が遅れて放出される中揮発性化学種 Mo と反応することにより、Cs₂MoO₄ に一部変化しているためである。この反応は、図 2.2.9 で示した 822 K の TGT 解析セルのフェーズ 2 の CsBO₂ がフェーズ 3 終了時には Cs₂MoO₄ に変化していることから容易に推測できる。したがって、VERDON-5 実験での特徴的な約 1000 K と 900 K 領域のピークはそれぞれ Cs₂MoO₄ と CsBO₂ によるものであり、VICTORIA 解析ではそれらの移行量や生成量比を正しく評価できていないため見かけの Cs 分布が実験結果と大きく異なると考えられる。特に、本解析では、VICTORIA での取り扱いセル数の上限により 700 °C 加熱部位と実験装置上のコールドスポットである 700 °C 加熱部位—TGT の接続部位をとりまとめて 1 つのセルで模擬し、コールドスポットの温度低下を加味した平均温度 (940 K) をそのセルに適応したため、約 1000~950 K の沈着に関する定量性に大きく影響していると考えられる。実際に、700 °C 加熱部位の解析セルでは沈着量が多い(図 2.2.2)。また、このセルにおいて沈着したセシウム化学種は、Cs₂MoO₄ であった。つまり、TGT の上流に位置する 700 °C 加熱部位の粗い解析セルによって本来 TGT 入り口に流入する Cs₂MoO₄ 量を過小評価したため、本解析では約 1000 K の明瞭なピークを得られなかった可能性がある。今後、熱流動や各部位での沈着量などの実験結果と併せて、これらの影響を検討していく必要がある。

また、ヨウ素の TGT における沈着分布 (図 2.2.7) は、800 K から尾を引くピーク形状を予想した。この解析結果は、平成 28 年度事業における VERDON-2 解析結果と同様に、実験よりも約 100 K 高温側にピークを予想していることとなる。ヨウ素の挙動評価では、今後の詳細な検討が必要である。

(2) FP 挙動に対するホウ素の影響

2.2.3 項の(1)で解析上ホウ素の影響が顕著に見られたセシウムの TGT 内沈着分布について、ホウ素の有無をパラメータとした解析を実施した結果を図 2.2.10 に示す。ホウ素を含まない系での沈着分布は、平成 28 年度事業で実施した VERDON-2 解析結果と類似した結果を示しており、約 1000 K と約 700 K にピークが見られている。したがって、解析系にホウ素が加わることにより、約 900 K に新たな沈着ピークが得られ、約 700 K の沈着ピークが消失していることがわかる。ここで約 900 K と 700 K のピークは、それぞれ CsBO₂、CsOH によるものである。つまり、ホウ素の含有によって移行化学種が CsOH から CsBO₂ に変化したことが示唆される。さらに、ホウ素の注入によって消失した 700 K の CsOH のピークが FP 放出の初期に形成されることを考慮すると、ホウ素は FP 放出初期におけるセシウム移行化学種に大きく影響を及ぼすことが予測される。また、FP 放出中期において中揮発性 FP であるモリブデンとの反応によって生成する Cs₂MoO₄ は、その特徴的な約 1000 K のピークについて定量的な変化は見られていない。そのため、FP 放出中期での移行化学種である Cs₂MoO₄ は、本実験系ではホウ素の影響をほとんど受けないものと考えられる。

以上より、熱力学平衡計算によってホウ素によるセシウム化学種変化に伴う移行挙動変

化を評価し得ることが示された。VERDON-5 実験での FP 放出初期では、水蒸気だけの雰囲気条件での主要な化学種である CsOH がホウ素注入によって CsBO₂ に変化し移行したと予測される。また、FP 放出中期からの主要な移行化学種 Cs₂MoO₄ であり、Cs₂MoO₄ へのホウ素に対する影響は無視できる。一方で、ヨウ素の挙動は、現状の熱力学平衡計算と併せた移行挙動解析でも評価が難しく、さらなる調査・検討が必要であることが示された。

参考文献

- [2.2.1] N. E. Bixler, “VICTORIA2.0, A Mechanical Model for Radionuclide Behavior in a Nuclear Reactor Coolant System under Severe Accident Conditions,” NUREG/CR-6131, 1998.
- [2.2.2] M. Vadon et al., “Quick Look Report VERDON-5 test: Fission product release and transport from UO₂ fuel under air ingress conditions,” NT DEN/CAD/DEC SA3C/LAMIR 16-003-Ind.0, 2016.
- [2.2.3] A. Gallais-During et al., “Overview of the VERDON-ISTP Program and main insights from the VERDON-2 air ingress test,” Ann. Nucl. Energy, 101, 109-117, 2017.
- [2.2.4] 平成 28 年度原子力施設等防災対策等委託費（シビアアクシデント時ソースターム評価技術高度化）事業成果報告書，日本原子力研究開発機構，平成 29 年 3 月．
- [2.2.5] A. G. Croff, A User’s Manual for the ORIGEN2 Computer Code, ORNL/TM-7175, 1980.
- [2.2.6] Thermo-Calc Software, SSUB SGTE Substances Database version 4 (Accessed 1 Apr. 2014).

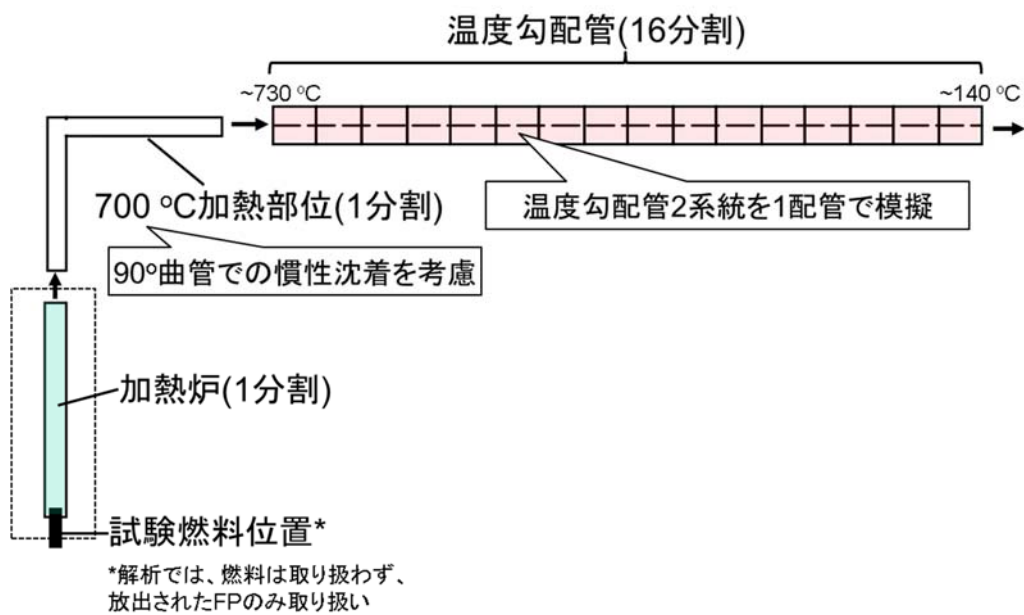


図 2.2.1 VICTORIA 解析における VERDON-5 実験体系

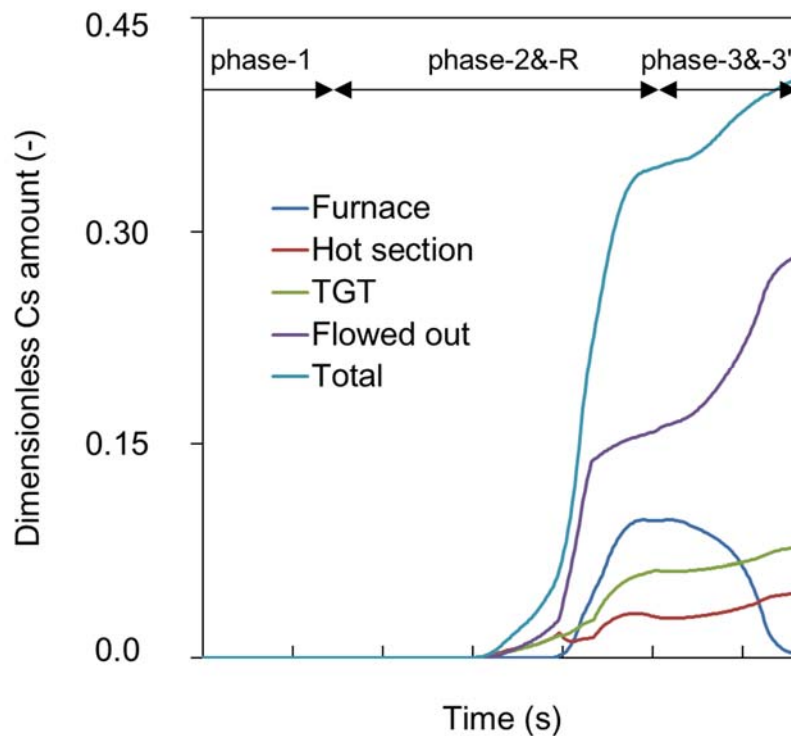


図 2.2.2 VICTORIA 解析で予測された Cs 挙動

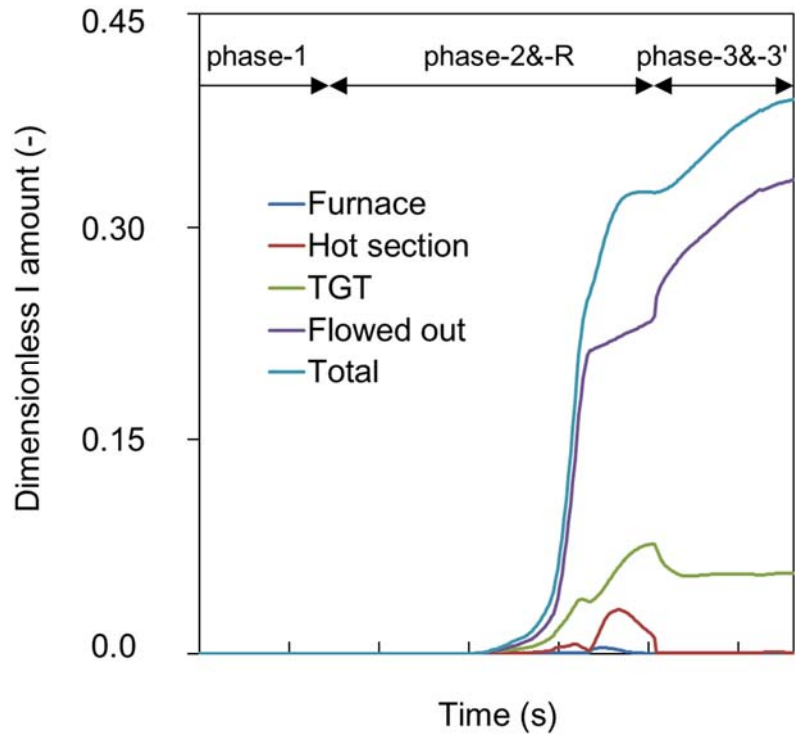


図 2.2.3 VICTORIA 解析で予測された I 挙動

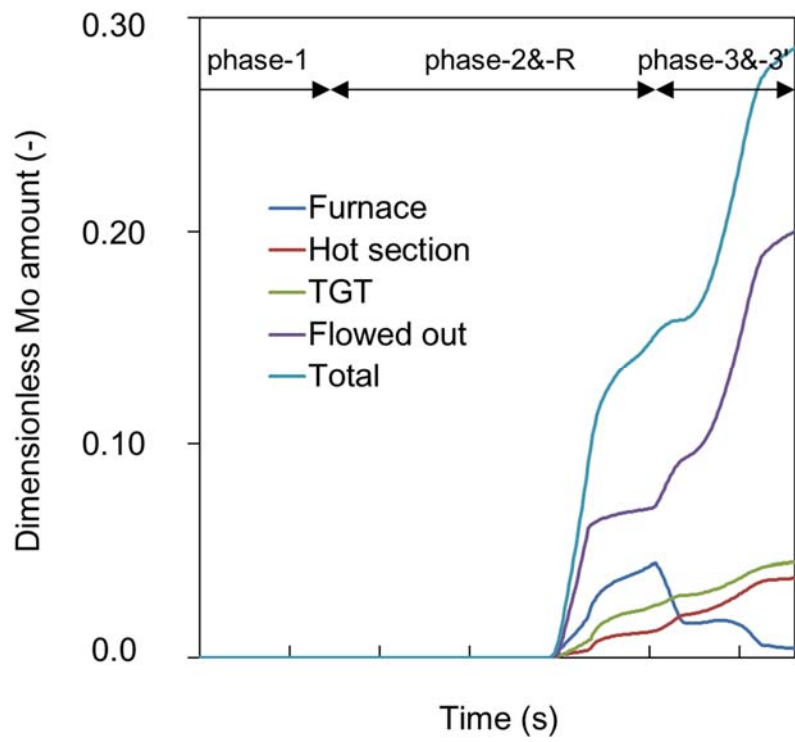


図 2.2.4 VICTORIA 解析で予測された Mo 挙動

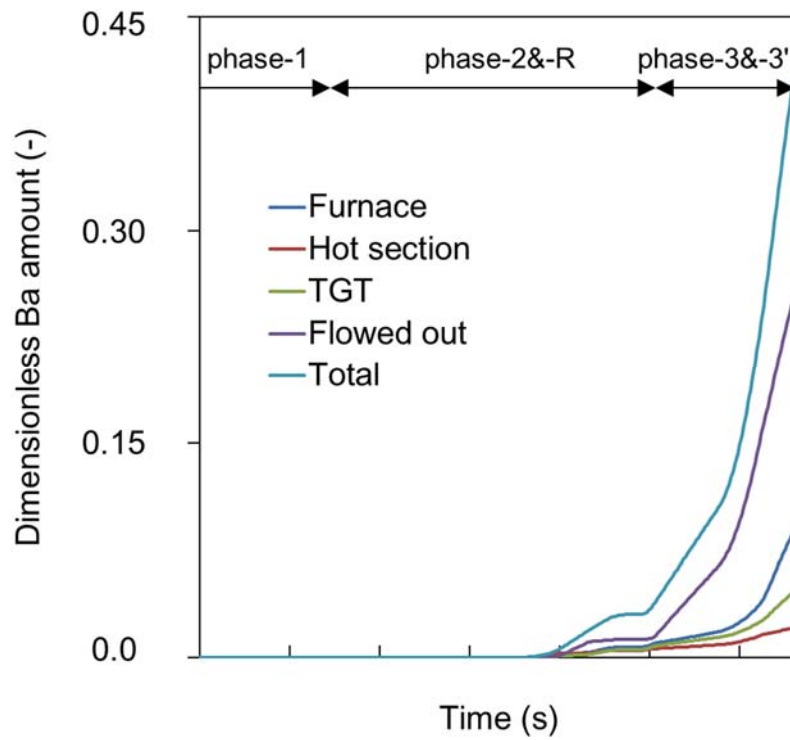


図 2.2.5 VICTORIA 解析で予測された Ba 挙動

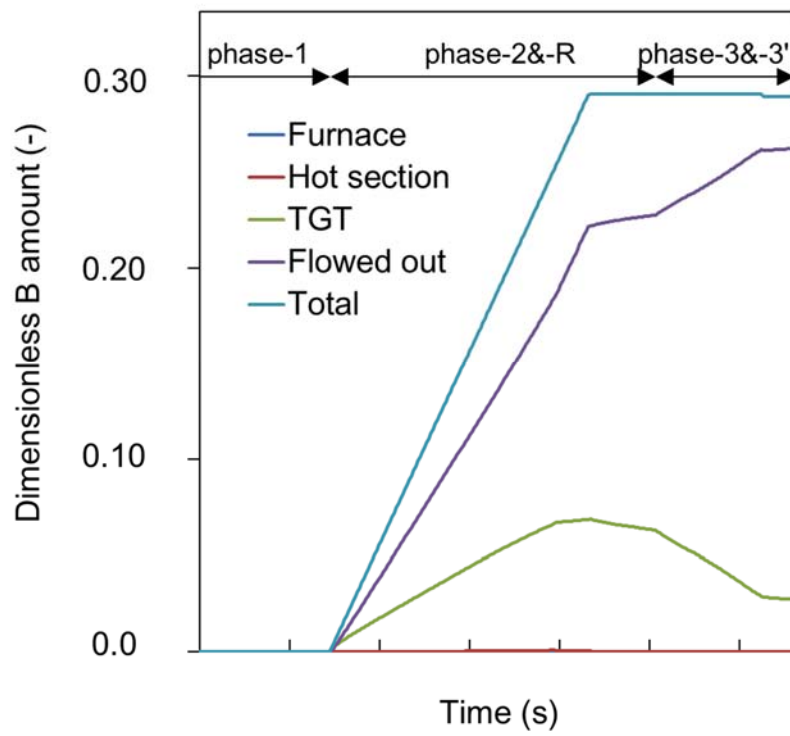


図 2.2.6 VICTORIA 解析で予測された B 挙動

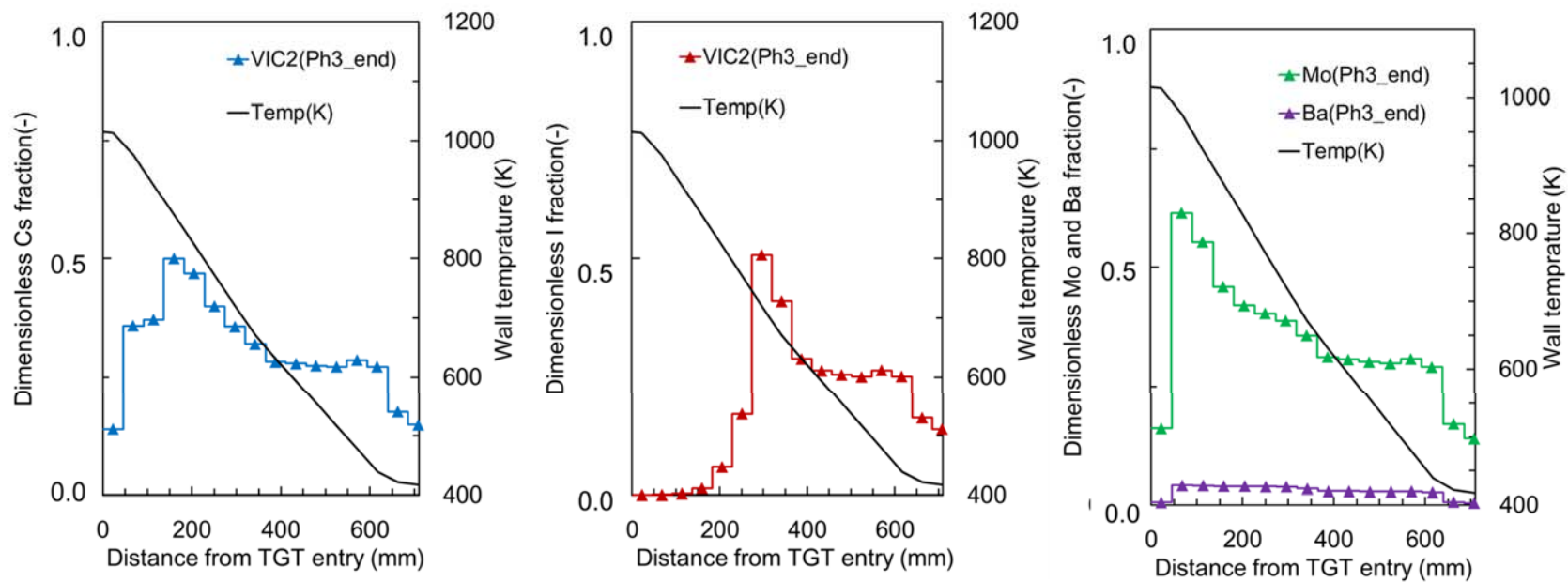


図 2.2.7 VICTORIA 解析で予測されたフェーズ 3 終了時での TGT 内 FP 沈着分布 (左から Cs、I、Mo+Ba)

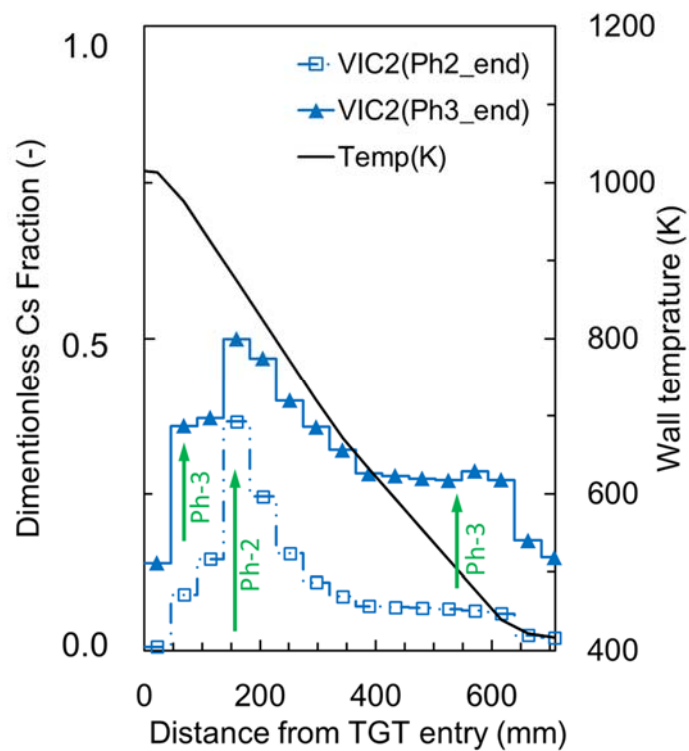


図 2.2.8 VICTORIA 解析で予測された各フェーズ終了時での TGT 内 Cs 沈着分布

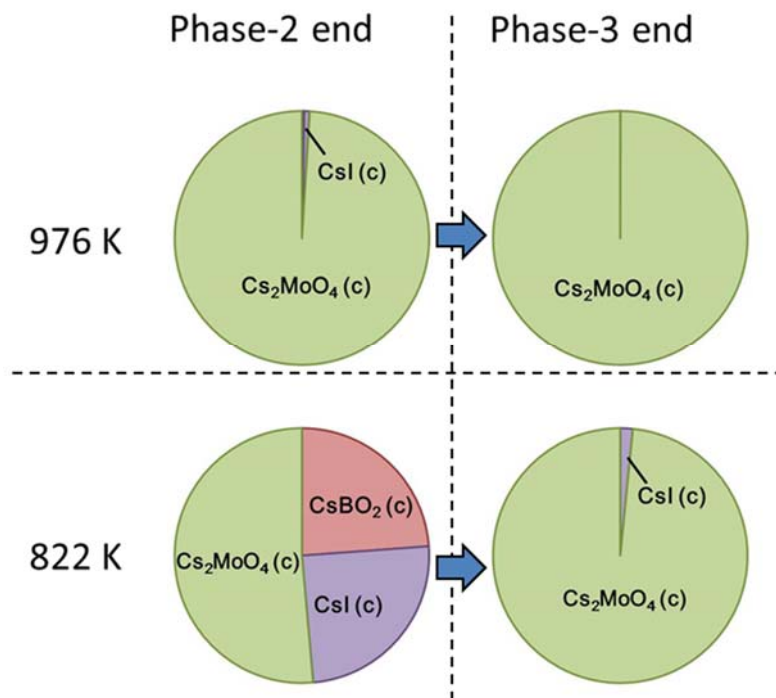


図 2.2.9 フェーズ 2 及び 3 終了時における TGT セル内の Cs 化学種割合 (上段 : 976 K TGT セル、下段 822 K TGT セル)

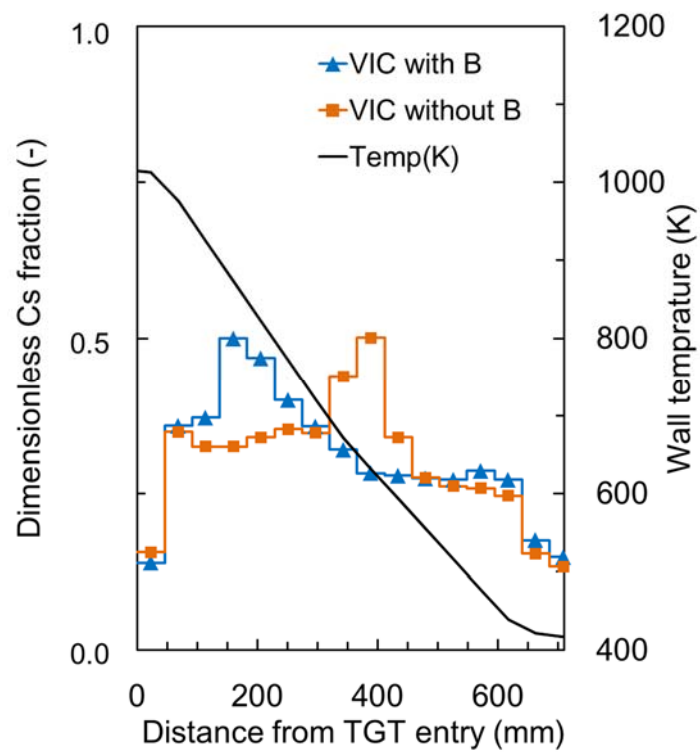


図 2.2.10 ホウ素の TGT 内 Cs 分布に対する影響

3. FP 化学及び移行に係わる実験

3.1 不活性雰囲気におけるホット実験（AGF 実験）

3.1.1 目的

シビアアクシデント解析コードに組み込まれる物理モデルの構築や改良に必要な基礎データを取得するために、照射済燃料とホウ素を含有する試料を用いて FP 移行時の系統内における高温化学反応を想定した実験を行い、生成された化合物の化学形や結晶構造等に関する基礎データを取得する。

本実験においては、照射済み燃料を高温まで加熱できること、BWR 制御材に含まれるホウ素の影響を考慮できること、VERDON-5 実験を補完する雰囲気組成を設定できることを条件として、照射済み燃料を用いたホット実験が可能な日本原子力研究開発機構 大洗研究所 照射燃料試験施設（AGF：Alpha-Gamma-Facility）のホットセル内に設置されている FP 放出移行試験装置[3.1.1, 3.1.2]を用いた。平成 28 年度では、不活性雰囲気において照射済燃料から放出されたセシウム、ヨウ素等の FP 蒸気種と BWR 制御材炭化ホウ素の酸化により生成する酸化ホウ素（ B_2O_3 ）蒸気種との気相中反応が再現できる条件を設定して加熱実験を実施した。本年度は、平成 28 年度に実施した加熱実験で捕集した試料に対して化学分析を実施し、化学形を評価するための組成に関するデータを取得した。また、ホウ素の影響を評価できるように平成 28 年度とは酸化ホウ素が無い以外は同条件で加熱実験を実施し、セシウム等の FP 放出速度（量）に関するデータを取得するとともに、化学分析のための試料を準備した。

3.1.2 実験方法

(1) 加熱実験装置

FP 放出移行試験装置の模式図及び外観をそれぞれ図 3.1.1 及び図 3.1.2 に示す。FP 放出移行試験装置は、加熱炉、温度勾配管、フィルタ、ガス供給システム、FP トラップシステム等から構成される。また、FP 等の放出速度等を計測するため、 γ 線スペクトロメーター、FP ガス等の捕集システム、ガスクロマトグラフィが設置されている。加熱炉は高周波誘導加熱を用いており、加熱雰囲気は不活性雰囲気に限定されるが、約 3000 K までの高温加熱が可能である。加熱炉上部に接続された温度勾配管は、1023 K（上流）～423 K（下流）の間で線形的に温度分布が付けられており、充填されたステンレス鋼（SS）304 製のサンプリング管（内径 4.2 mm × 30 mm：14 本）により FP の沈着物を捕集できる。この温度勾配管の他、温度勾配管の出口に配置されているメッシュの異なる SS 製焼結金属フィルタ（入口側からフィルタメッシュ：43 μ m、30 μ m、10 μ m、5 μ m、1 μ m）によりエアロゾル状の試料を捕集する。これらの FP 沈着物を捕集可能な温度勾配管及びフィルタは二系統（A 系統及び B 系統）を有しており、放出温度等、異なる条件で放出した FP を捕集することが可能である。

γ 線スペクトロメーター（セイコーEG & G 社製 GEM15P4-70PL）は A 系統の温度勾配管の出口に設置されている焼結金属フィルタを対象としており、 γ 線核種のフィルタへの沈着速度をオンラインで計測することが可能である。ガス捕集システムは、加熱により放出さ

れた FP ガスを最下流のグローブボックスに設置されているサンプリングボトルに捕集し、捕集したガスのガスクロマトグラフ分析（ヤナコ社製 G2800T）を行うことにより、ガスの定量分析を行うことが可能である。

本 FP 放出移行試験装置は VERDON 装置と試験体系や計測系についてはほぼ同等であることから、不活性雰囲気での実験により VERDON-5 実験を補完するデータの取得が可能と考えられる。

(2) 加熱実験条件

表 3.1.1 に平成 28 年度及び本年度の加熱条件を示す。加熱実験には新型転換炉原型炉「ふげん」で最高燃焼度を達成した集合体である PPFE09 (E09) にて照射された MOX 燃料（製造時プルトニウム (Pu) 富化度:3.01%）及び酸化ホウ素粉末（高純度化学研究所製、99.995%）を供した。「ふげん」は減速材に重水、冷却材に軽水をそれぞれ利用しており、燃料集合体が圧力管内に装荷された原子炉である。E09 は「ふげん」炉心の第 16 ～ 25 サイクルまで炉心中心位置で照射され、本加熱実験に供した中間層燃料棒の照射履歴中における最大線出力は 34.1 kW/m であり、最高約 45 GWd/t の燃焼度を達成している。平成 28 年度及び本年度の加熱実験に用いた試料は外層のほぼ同じ個所に装荷された MOX 燃料であり、燃焼度は約 41.6 GWd/t である。

外層燃料棒から試料重量が約 5 g になるように、ダイヤモンドホイールを用いて乾式にて輪切り切断を行い、燃料ペレットを取り出した。加熱時における燃料ペレットからの FP 放出量を促進させることを目的に、エリスモーターを用いて燃料ペレットを小片に粉砕した。

粉砕した燃料を装置に装荷するが、平成 28 年度の加熱実験においては、酸化ホウ素（融点：約 750 K）が蒸発前に燃料中の FP と反応することを防ぐために、図 3.1.3 の模式図に示すように小型のタングステン製のつぼを準備し、約 5 g の「ふげん」燃料と約 30 mg の酸化ホウ素試料を別々の加熱炉に装荷した。一方、本年度の加熱実験においては、平成 28 年度の加熱実験結果との比較によりホウ素の影響有無を評価するため、酸化ホウ素試料を装荷せずに空の小型タングステン製のつぼと約 5 g の「ふげん」燃料を装荷した。

加熱炉の温度 2173 K（昇温速度 3 K/s、保持時間 20 分）、温度勾配管の温度を 1023 K（上流）～ 423 K（下流）でアルゴン（Ar）ガスフロー（1 L/min）雰囲気下で試料を加熱し、温度勾配管に充填されている SS 製のサンプリング管、焼結金属フィルタ等にて放出した FP 及びホウ素化合物を捕集した。平成 28 年度においては、一回の加熱実験により燃料から放出した FP とホウ素を異なる割合で作用させたデータを取得するために、最高温度到達から 5 分後（加熱時間は A 系統：約 15 分、B 系統：約 15）において捕集流路の切り替え（A 系統から B 系統）を行った。また、本年度の加熱実験においても同様に捕集流路の切り替えを行った。

(3) 捕集試料の化学分析方法（平成 28 年度加熱実験試料の分析）

SS 製サンプリング管及びフィルタに沈着した FP 及びホウ素化合物を定量するため、SS 製サンプリング管及びフィルタを水溶液に浸漬し、FP 及びホウ素化合物を溶出させた後、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）により溶出した FP 及びホウ素化合物を定量した。

本試験において特に着目すべき FP はセシウム及びヨウ素であるため、ヨウ素の損失を抑制する浸漬条件（コールド実験と同条件）にて FP 及びホウ素化合物の溶出を行った。SS 製サンプリング管においては、テフロン製メスフラスコ内の 0.04 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 20 mL 中で約 16 時間浸漬を行った。その後、イオン交換水で 50 mL に定容した。また、フィルタの場合は、テフロン製ビーカ内の 0.04 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 20 mL 中で約 16 時間浸漬を行った。その後、イオン交換水で 50 mL に定容した。

ICP-MS においては、四重極型誘導結合プラズマ質量分析装置（アジレント・テクノロジー株式会社製 7500cx）を用いた。測定試料として、ヨウ素の検出を目的とした 0.001 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に調製した試料と、ヨウ素以外の元素の検出を目的とした 1 mol/L 硝酸溶液に調製した試料の 2 種類の試料を準備した。また、目的とする溶液組成に調製するよう、測定試料の濃度に応じて倍率を 20, 100 又は 1000 倍で希釈した。ヨウ素の測定においては、ヨウ化セシウム（高純度化学、99%）を 0.001 mol/L の水酸化ナトリウムを用いて溶解及び希釈し、ヨウ化セシウムを用いて濃度を 10 及び 20 µg/L に調製したものを標準試料とした。ヨウ素以外の元素の測定においては、汎用混合標準溶液（SPEX、XSTC-1, XSTC-7 及び XSTC-331、いずれも各元素 10 mg/L）、ICP-MS 用金属標準液（AccuStandard、ジルコニウム（Zr）、モリブデン及びタンゲステン（W）、いずれも 100 mg/L）又はホウ素 ICP 標準溶液（メルク、1000 mg/L）を 1 mol/L 硝酸溶液を用いて希釈し、各元素の濃度を 1, 2, 4, 5, 10, 25 又は 50 µg/L に調製したものを標準試料とした。

(4) FP 放出速度測定方法（平成 29 年度加熱実験）

加熱中に放出され、温度勾配管上部の焼結金属フィルタに沈着した FP については、オンラインにより γ 線スペクトル測定（1 計測当たり 60 秒間、変動係数 CV 値：3%）を実施した。また、放出量を定量するために加熱前後の燃料についても γ 線スペクトル測定を実施した。フィルタを通過した FP についてはホットセル外のサンプリングボトルに 1 分間で連続 10 本捕集し、加熱試験後にオフラインにてガスクロマトグラフ分析（最小検出濃度：He 0.5 ppm、Kr 10 ppm、Xe 10 ppm）を実施した。FP ガスの捕集は、加熱温度が約 625 K～2173 K における放出 FP を対象に捕集を行った。

3.1.3 捕集試料の化学分析結果（平成 28 年度加熱実験試料の分析）

ICP-MS 分析により取得した A 系統、B 系統それぞれのサンプリング管及び焼結金属フィルタの沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量を図 3.1.4～図 3.1.7 に示す。尚、これらの元素に関しては、ICP-MS 分析で得られた同位体量を足し合わせた結果を示している。

A 系統のサンプリング管への沈着物について、セシウムの元素量の分布は比較的ブロードで、そのピークは約 720 K であった。ヨウ素の元素量のピークは同じく約 720 K であったが、低温側の約 350 K における元素量はわずかに高い値を示した。一方、ホウ素に関しては、ほとんど沈着は見られなかったが、約 950 K でわずかに高い沈着量を示した。フィルタについては、メッシュサイズが小さくなるとともにセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量は低い値となる傾向を示した。ホウ素の元素量はサンプリング管では低い値を示したが、フィルタにおいて高い値を示した。

B 系統のサンプリング管への沈着物について、セシウムの元素量の分布は比較的ブロードで、そのピークは約 670 K と約 470 K であった。ヨウ素の元素量のピークは約 670 K であった。ホウ素に関しては、A 系統と異なり有意量沈着しており、ホウ素の元素量のピークは約 720 K と約 470 K であった。フィルタについては、メッシュサイズが小さくなるとともにセシウムの元素量は低い値となる傾向を示した。ヨウ素の元素量は低く、ホウ素に関しては 10 μm 以下で低い値を示した。

また、セシウム、ヨウ素及びホウ素以外で検出された核種量を図 3.1.8～図 3.1.11 に示す。FP 核種としてテルル (Te) 及びルビジウム (Rb) が有意量検出され、その他装置構成部材であるタングステンも検出された。A 系統のサンプリング管について、テルルの核種量のピークは約 850 K と約 560 K、ルビジウムの核種量のピークは約 720 K であった。フィルタについては、これらの核種量はメッシュサイズが小さくなるとともに低い値を示した。B 系統のサンプリング管について、テルルの核種量のピークは約 720 K と約 470 K、ルビジウムの核種量のピークは約 720 K と約 470 K であった。フィルタについては、これらの核種はメッシュサイズが小さくなるとともに低い値を示した。

3.1.4 化学分析のまとめ

FP 放出移行試験装置を用いて、不活性雰囲気において照射済燃料から放出されたセシウム、ヨウ素等の FP 蒸気種と BWR 制御材炭化ホウ素の酸化により生成する酸化ホウ素蒸気種との気相中反応が再現できる条件を設定して加熱実験を実施した。捕集した試料に対して化学分析を実施し、化学形を評価するためのデータを取得した。

過去実施されたホット実験である仏国における VERCORS 実験における温度勾配管へのセシウム等の沈着分布をまとめたものを表 3.1.2 に示す[3.1.3]。本実験と同様に水蒸気を含まない雰囲気で行われた実験 (VERCORS HT1 及び HT3) において、セシウムは約 900 K 及び約 700 K で沈着し、それぞれテルル及びヨウ素と同じ温度領域に沈着している。各実験で装置体系、加熱温度条件、流量条件等の違いはあるものの、本実験の A 系統においては、セシウムはブロードな分布を示しており、ヨウ素及びテルルと共存した結果が得られていることから、既往の実験結果と合わせて、本実験においてセシウムテルライド (Cs_2Te) やヨウ化セシウム (CsI) 等の化合物が形成した可能性が示唆されている。

一方、A 系統の約 950 K においてホウ素の沈着が見られ、また B 系統においてセシウムとホウ素の沈着ピークが一致しており、セシウムとホウ素が反応することにより、セシウムボレイト (Cs-B-O) 系化合物が生成した可能性を示している。ホウ素の影響を評価するためには、平成 29 年度の加熱実験試料の化学分析を実施し、本結果と比較検討することが必要である。

3.1.5 FP 放出速度測定結果 (平成 29 年度加熱実験)

(1) オンライン γ 線スペクトル測定

オンライン γ 線スペクトル測定の結果より得られたセシウム-137 の計数率変化を図 3.1.12 に示す。セシウムの放出は約 2100 K から開始しており、平成 28 年度に実施した同加熱温度条件の実験における放出開始温度とほぼ同じであった。一方、A 系統と B 系統の切

り替え時の焼結金属フィルタにおけるセシウム-137 の計数率は約 60 cpm であり、平成 28 年度の約 150 cpm と大きく異なった。加熱前後の燃料の γ 線スペクトル測定結果より算出した全放出は、数回の測定で約 0.76~0.83 となっており、平成 28 年度の 0.86 よりも低い傾向を示すものの、焼結金属フィルタにおける係数率の差ほど大きくはなかった。

(2) ガスクロマトグラフ分析

ガスクロマトグラフ分析の結果より得られたヘリウム (He)、クリプトン、キセノンの単位時間当たりの濃度を図 3.1.13 に示す。ヘリウム、クリプトン、キセノンの燃料からの放出はそれぞれ約 1200 K から開始し、ヘリウムに関しては約 1800 K で約 120 ppm、クリプトンに関しては、1900 K で約 35 ppm、キセノンに関しては約 2000 K で約 65 ppm の放出のピークを示した。これらのピーク温度及び濃度は、キセノンのピーク温度がわずかに高温側にシフトしているものの、ほぼ平成 28 年度の加熱実験結果と同じであった。これらの各 FP ガスの放出温度は、同燃料を用いた加熱実験結果[3.1.4]や欧州で実施された VERCORS 実験 [3.1.3]と同様な傾向を示している。

3.1.6 FP 加熱実験のまとめ (平成 29 年度加熱実験)

前項の結果より、加熱前後の燃料の γ 線スペクトル測定結果より算出したセシウムの全放出率、セシウム及び希ガスの放出開始温度、及び希ガスの濃度は、全放出率が低い傾向を示すものの概ね平成 28 年度の実験結果とほぼ同じ結果となった。これより、平成 28 年度の加熱実験の結果との比較によりホウ素の影響を評価するための化学分析等に供する試料として、ホウ素が無い条件でのシビアアクシデント時の原子炉冷却系の温度範囲を再現した温度勾配管やフィルタ等への沈着試料を準備できたものと考えられる。今後、サンプリング管や焼結金属フィルタに沈着したセシウム等の FP 量や分布を ICP-MS 分析により調査し、平成 28 年度の加熱実験結果との比較により、ホウ素の影響を検討する。一方、焼結金属フィルタにおける Cs-137 の計数率変化に関しては、平成 28 年度の結果のほぼ半分程度となっており、ホウ素が無いことによる違いが見られた可能性が考えられる。

参考文献

- [3.1.1] I. Sato et al., “Fission Products Release from Irradiated FBR MOX Fuel during Transient Conditions,” J. Nucl. Sci. Technol., 40 (2), 104-113, 2003.
- [3.1.2] K. Tanaka et al., “Effects of interaction between molten zircaloy and irradiated MOX fuel on the fission product release behavior,” J. Nucl. Sci. Technol., 51 (7-8), 876-885, 2014.
- [3.1.3] Y. Pontillon et al., “Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions The VERCORS experimental programme—Part 2: Release and transport of fission gases and volatile fission products”, Nucl. Eng. Design, 240, 1853-1866, 2010.
- [3.1.4] 田中康介, 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, JAEA-Research 2013-022, 2013.

表 3.1.1 平成 28 年度及び本年度の加熱実験条件

		加熱条件	
		平成 28 年度	平成 29 年度
照射燃料	照射炉	新型転換炉「ふげん」	新型転換炉「ふげん」
	Pu 富化度 (製造時:%)	3.01 (MOX 燃料)	3.01 (MOX 燃料)
	燃焼度 (GWd/t)	41.6	41.6
	装荷重量 (g)	5	5
ホウ素化合物	化学形	B ₂ O ₃	—
	装荷重量 (mg)	30	—
試料加熱	加熱温度 (K)	2173	2173
	昇温速度 (K/s)	3	3
	保持時間 (min)	20	20
	ガス雰囲気	Ar	Ar
	ガス流量 (L/min)	1	1
温度勾配管加熱	最高温度 (K)	1023	1023
	最低温度 (K)	423	423
	温度分布	線形	線形

表 3.1.2 過去実施された加熱実験における沈着分布

試験名	条件	沈着温度ピーク [K]				参考文献
		Cs	I	Te	Mo	
VERCORS HT1	UO ₂	900		900	1050	[3.1.3]
	水素	720	720			
VERCORS HT2	UO ₂	980			>1100	
	水蒸気	880		880		
		< 600	< 600			
VERCORS HT3	UO ₂	950		950	1000	
	水素	900				
		780				
		660	660			
AGF A-route	MOX 不活性	740	740	850		
				560		
AGF B-route	MOX 不活性	670	670	720	This study	
		450		470		

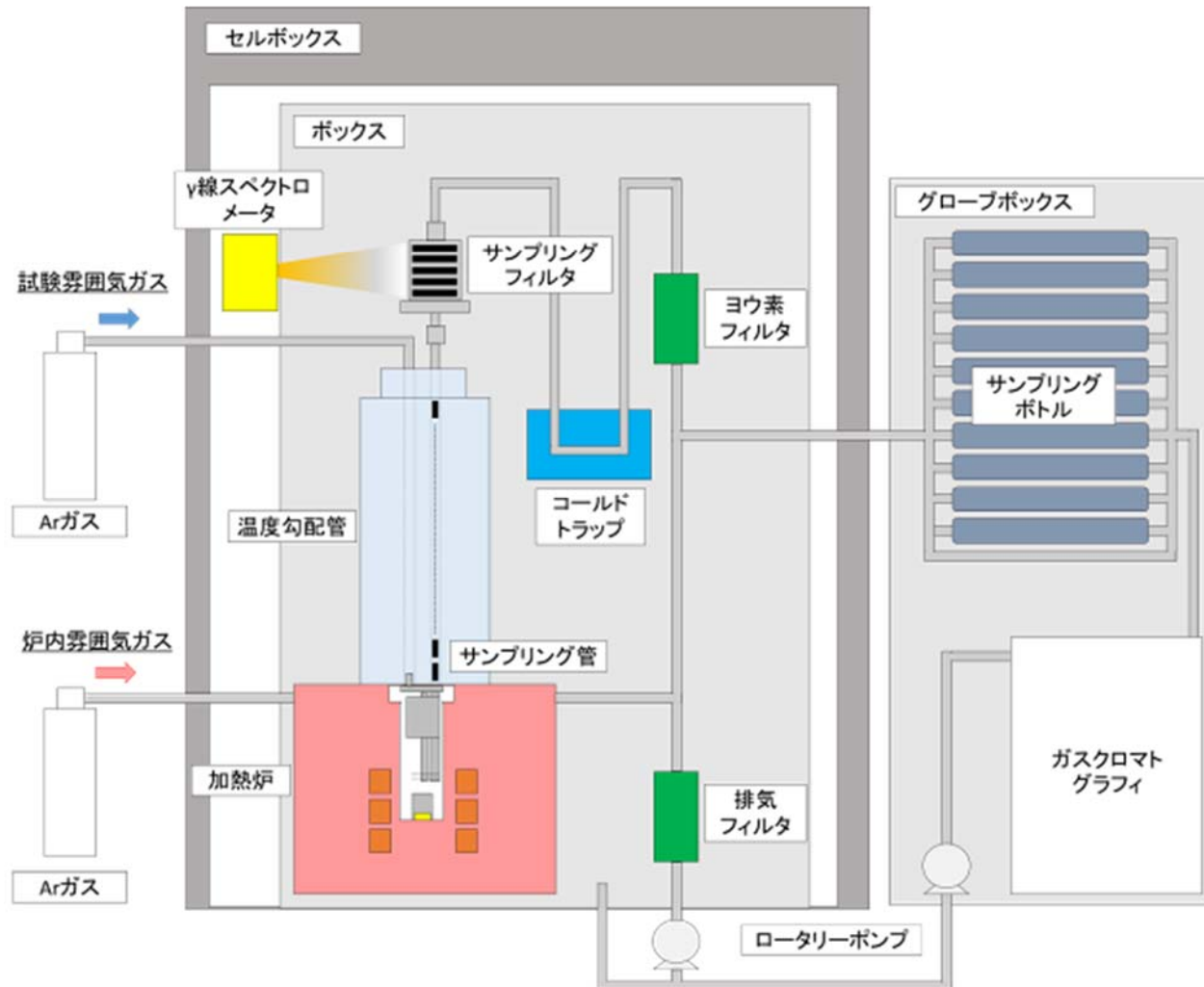


図 3.1.1 FP 放出移行試験装置模式図



図 3.1.2 FP 放出移行試験装置外観写真

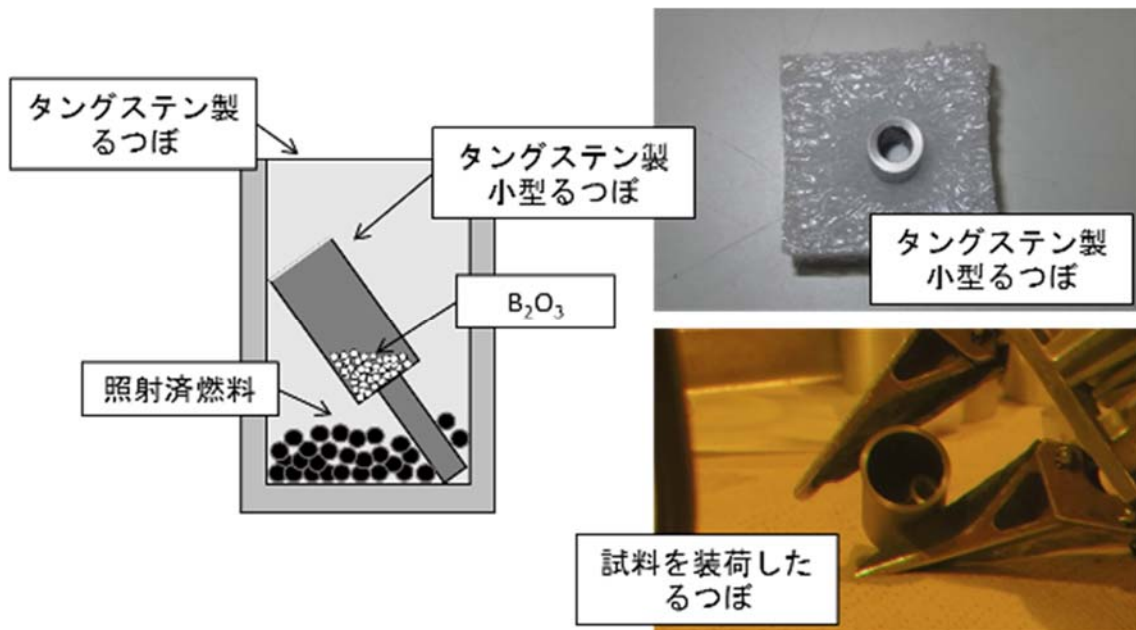


図 3.1.3 ホット実験試料模式図

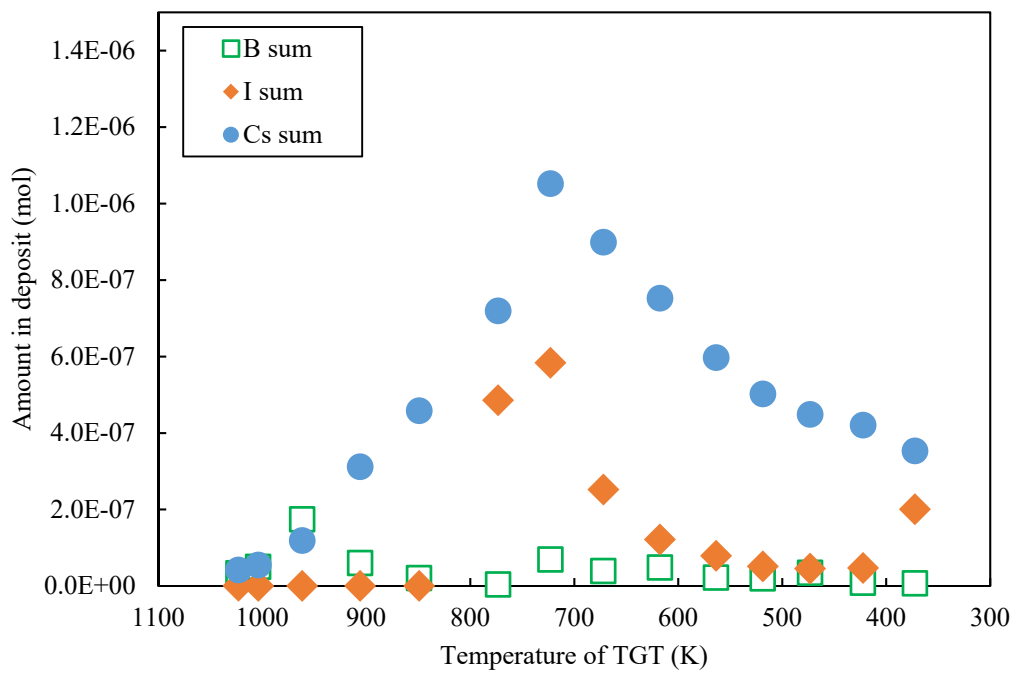


図 3.1.4 A 系統のサンプリング管沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量

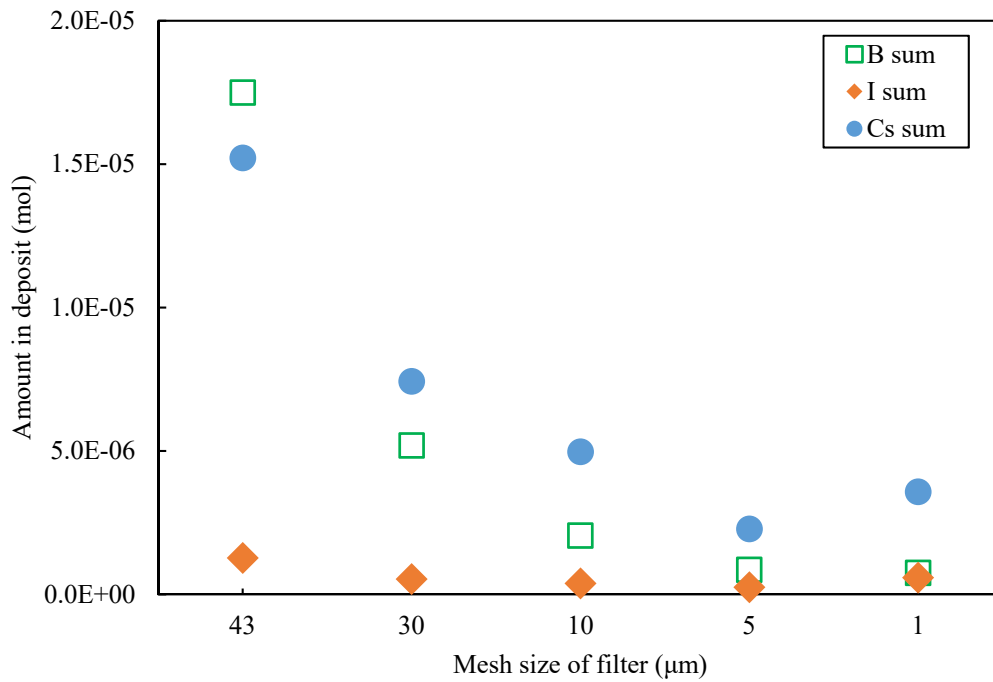


図 3.1.5 A 系統のフィルタ沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量

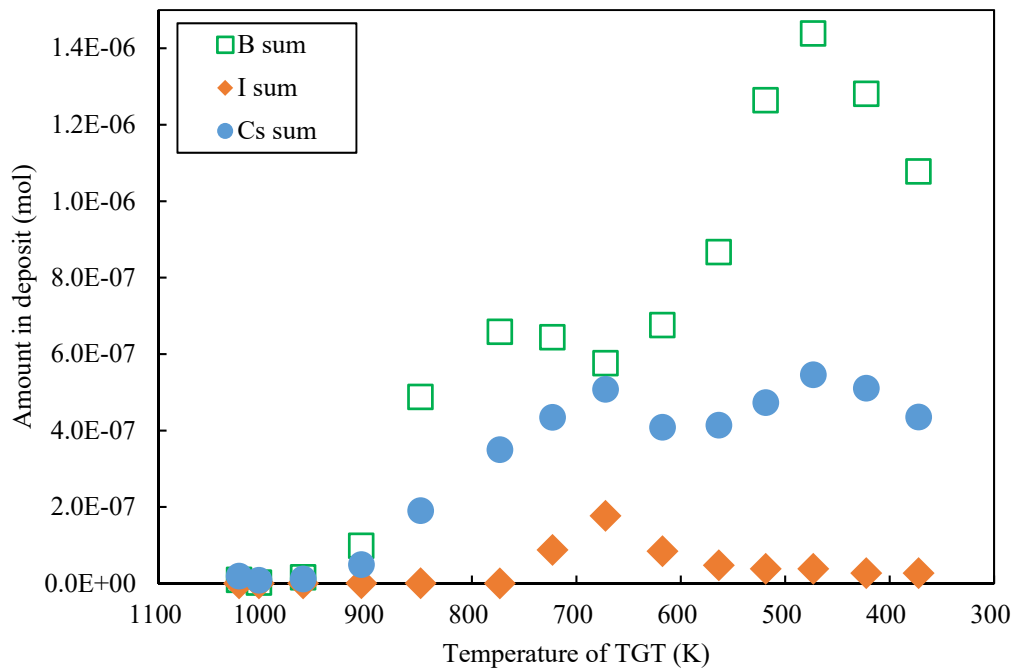


図 3.1.6 B 系統のサンプリング管沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量

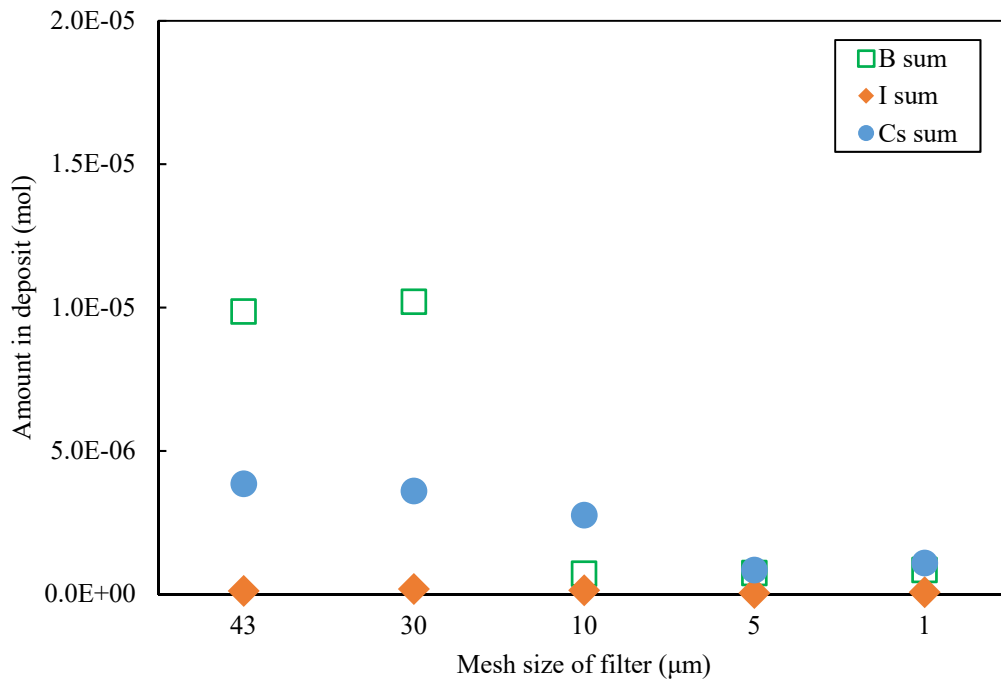


図 3.1.7 B 系統のフィルタ沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量

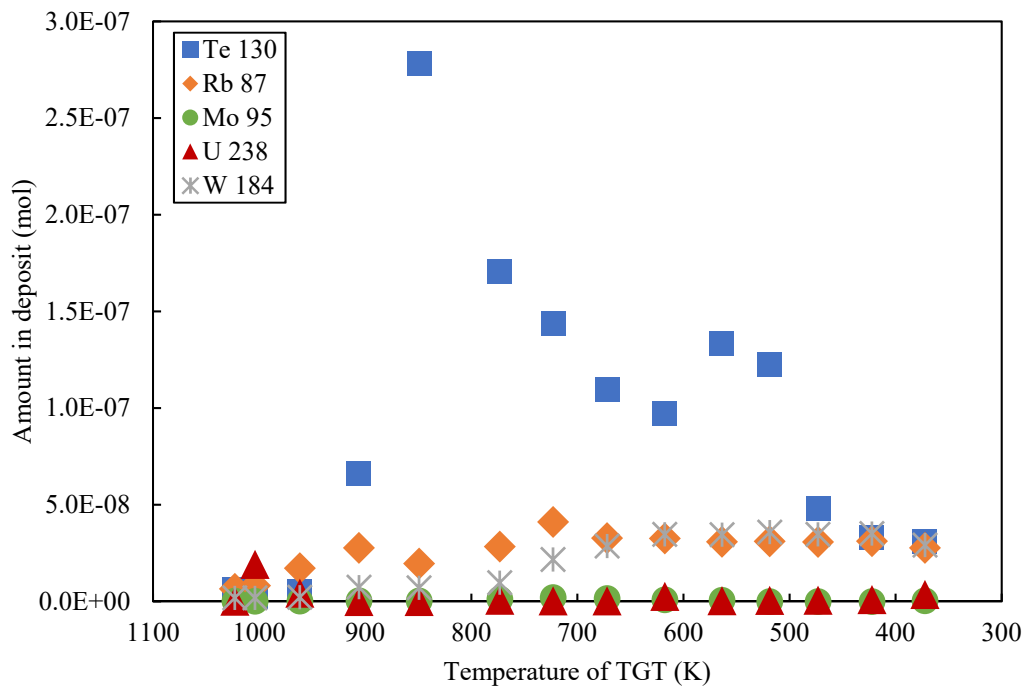


図 3.1.8 A 系統のサンプリング管沈着物中のその他 FP 等の元素量

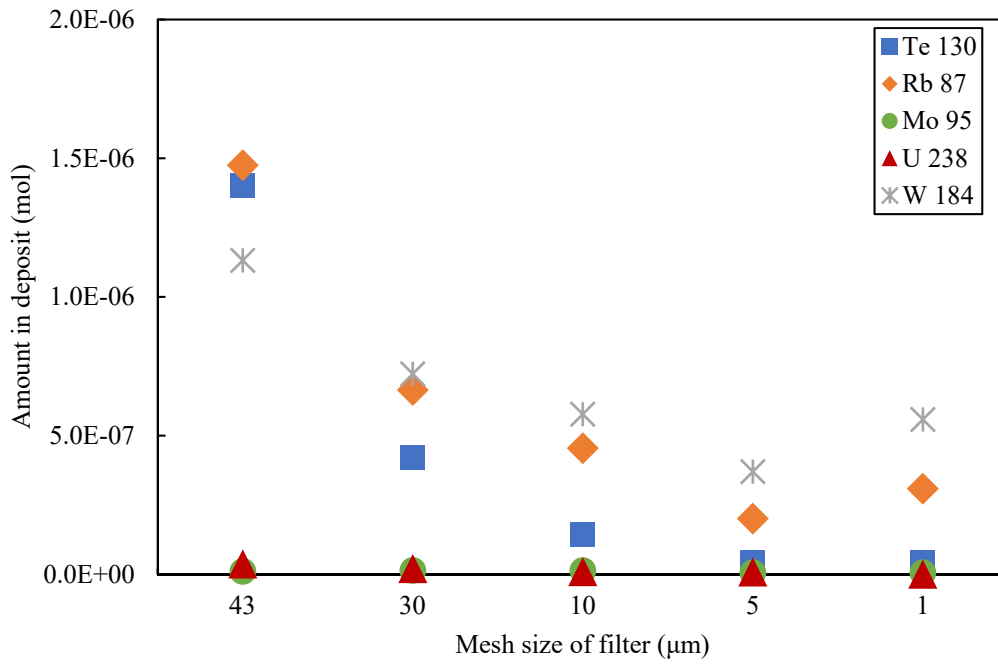


図 3.1.9 A 系統のフィルタ沈着物中のその他の FP 等の元素量

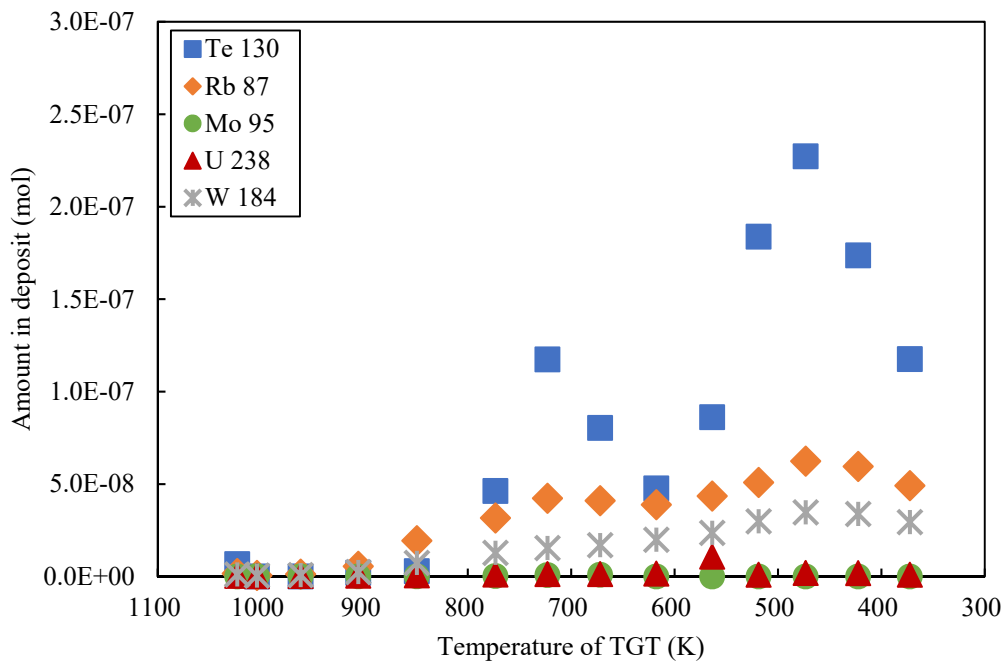


図 3.1.10 B 系統のサンプリング管沈着物中のその他の FP 等の元素量

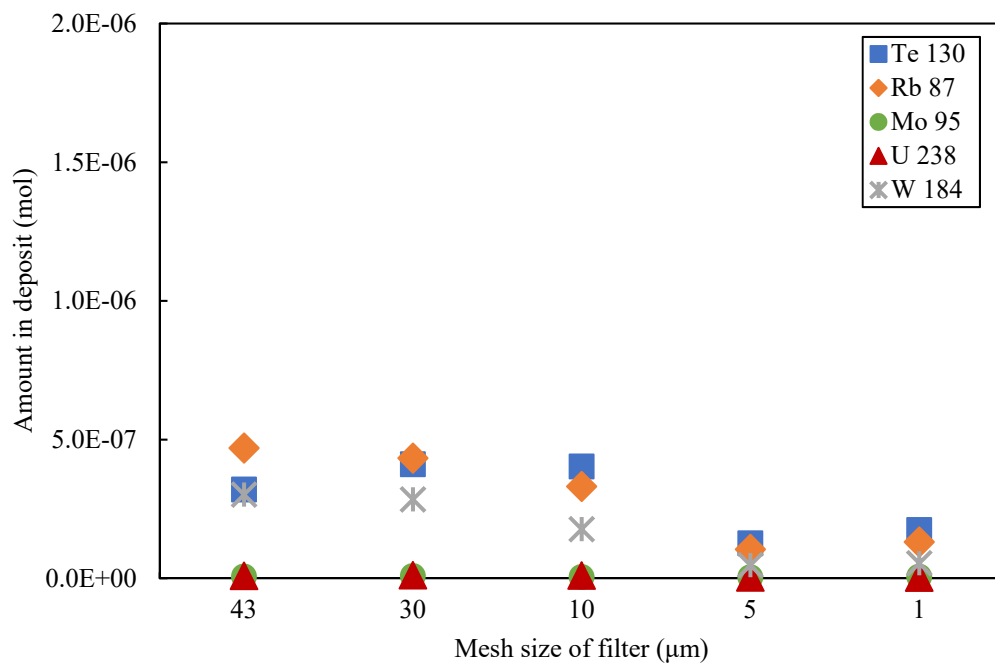


図 3.1.11 B 系統のフィルタ沈着物中のその他の FP 等の元素量

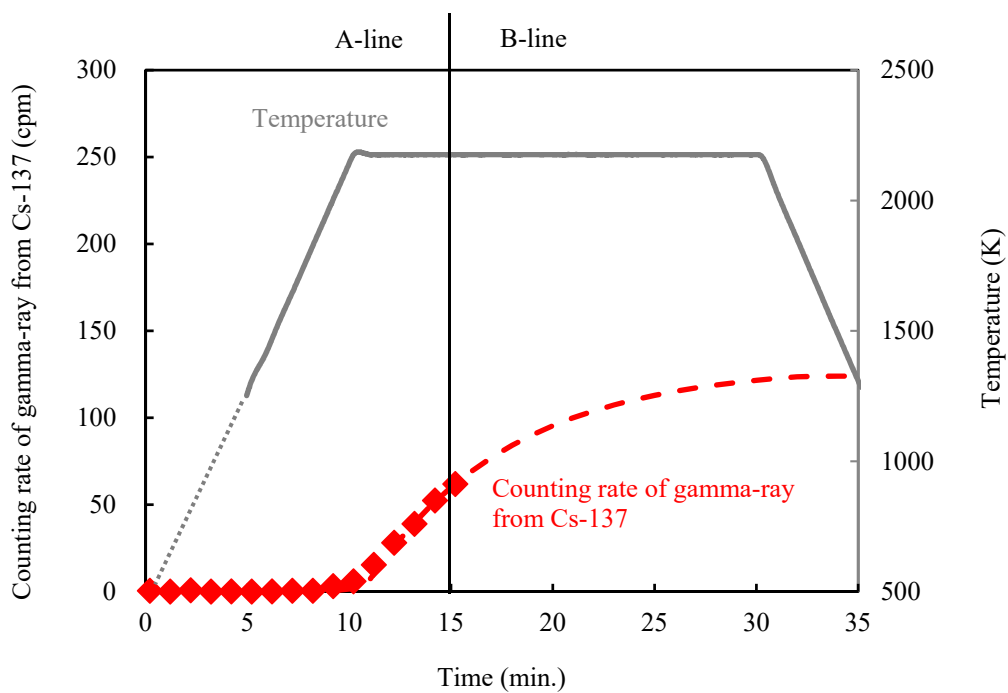


図 3.1.12 焼結金属フィルタにおける Cs-137 の計数率変化 (変動係数 CV 値 : 3%)

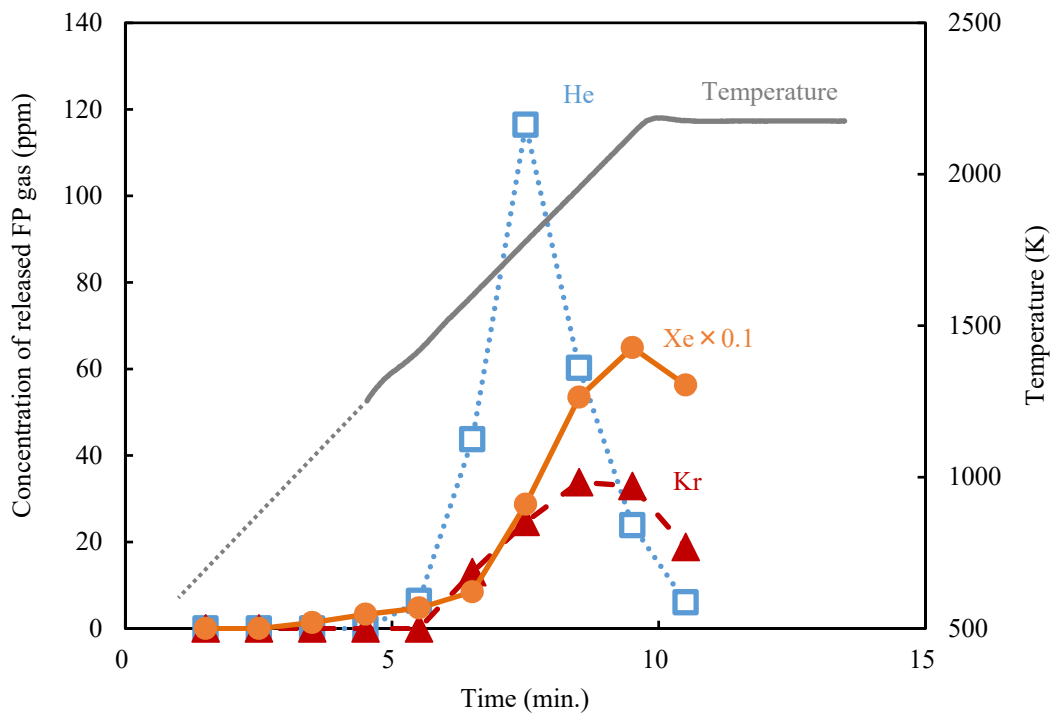


図 3.1.13 ヘリウム、クリプトン、キセノンの単位時間当たりのガス中の濃度
 (最小検出濃度 : He 0.5 ppm、Kr 10 ppm、Xe 10 ppm)

3.2 水素及び水蒸気雰囲気におけるコールド実験

3.2.1 目的

シビアアクシデント解析コードに組み込まれる物理モデルの構築や改良に必要な基礎データを取得するために、非放射性のセシウム、ヨウ素、ホウ素等を含む試料を用いて FP の炉内移行時における高温化学反応を想定した実験を行い、生成された化合物の化学形や結晶構造等に関する基礎データを取得する。放出時の主たるヨウ素の化学形として考えられているヨウ化セシウム [2.3.1] と BWR 制御材炭化ホウ素 (B_4C) の酸化により生成する酸化ホウ素 (B_2O_3) を供試材として、以下に示す雰囲気条件や想定する高温化学反応に着目した実験を実施した。

- (a) 水素雰囲気の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応
- (b) 水蒸気雰囲気の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応
- (c) 水素雰囲気の固相：ヨウ化セシウム沈着物-気相：酸化ホウ素蒸気種間における高温化学反応

実験は、シビアアクシデント時の原子炉冷却系までの温度範囲を再現した FP 移行挙動模擬試験装置（大洗研究所 AGF に設置、上記(a)及び(c)で使用）及び FP 放出移行挙動再現装置（TeRRa： **T**est bench for FP **R**elease and **t**Ransport、上記(b)で使用）を用いてヨウ化セシウム化合物と酸化ホウ素化合物を反応させ、温度勾配管中のサンプリング管、焼結金属フィルタ等に付着した生成物等を対象に化学分析、X 線回折、ラマン分光計測等を実施し、ホウ素の有無による沈着物性状の違いによりホウ素の影響を検討した。

3.2.2 実験方法

(1) 加熱実験装置

(a) AGF/FP 移行挙動模擬試験装置

FP 移行挙動模擬試験装置の模式図及び外観をそれぞれ図 3.2.1 及び図 3.2.2 に示す。本装置は、主に試料を蒸発させる加熱炉と放出された FP 等を捕集する温度勾配管等から構成される。試料の加熱は、高周波誘導加熱により行い、最高温度は 2273 K、最高昇温速度は 15 K/s である。加熱炉上部に接続された温度勾配管は、1023 K（上流）～423 K（下流）の間で線形的に温度分布が付けられており、充填された SS304 製のサンプリング管（内径 4.2 mm × 30 mm：14 本）により FP の沈着物を捕集できる。この温度勾配管の他、温度勾配管の出口に配置されているメッシュの異なる SS 製焼結金属フィルタ（入口側からフィルタメッシュ：43 μ m、30 μ m、10 μ m、5 μ m、1 μ m）、PTFE メンブレンフィルタ（0.1 μ m）によりエアロゾル状の試料を捕集する。また、これらの下流側に設置されたガス捕集瓶中の水酸化ナトリウム及びチオ硫酸ナトリウム溶液（0.2 mol/L NaOH + 0.02 mol/L $Na_2S_2O_3$ ）によりガス状の試料を捕集することが可能である。

(b) FP 放出移行挙動再現装置（TeRRa）

FP 放出移行挙動再現装置（TeRRa）の模式図及び外観をそれぞれ図 3.2.3 及び図 3.2.4 に

示す。本装置も上記の FP 移行挙動模擬試験装置と同様に試料を蒸発させる加熱炉と放出された FP 等を捕集する温度勾配管等から構成されるが、FP 流路が横型となっている。試料の加熱は、高周波誘導加熱もしくは電気抵抗炉により行い、最高温度はそれぞれ 2500 K 及び 1273 K である。加熱炉の下流に接続された温度勾配管は、1000 K（上流）～400 K（下流）の間で線形的に温度分布が付けられており、充填された SS304 製のサンプリング管（内径 39.4 mm × 100 mm : 13 本）により FP の沈着物を捕集できる。この温度勾配管の他、温度勾配管の出口に配置されている SS 製焼結金属フィルタ（メッシュサイズ：1 μm）、PTFE メンブレンフィルタ（0.3 μm）によりエアロゾル状の試料を捕集する。また、これらの下流側に設置されたガス捕集瓶中の水酸化ナトリウム及びチオ硫酸ナトリウム溶液（0.2 mol/L NaOH + 0.02 mol/L Na₂S₂O₃）によりガス状の試料を捕集することが可能である。

(2) 実験条件

(a) 水素雰囲気中のヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

加熱実験には、高純度のヨウ化セシウム粉末（高純度化学研究所製、99%）と酸化ホウ素粉末（高純度化学研究所製、99.995%）を供した。加熱試料の体系図を図 3.2.5 に示す。これらの蒸発温度が異なる物質を加熱容器の温度の異なる場所に装荷することによって、蒸発タイミングを合わせて気層中で反応させるようにした。表 3.2.1 及び図 3.2.6 にそれぞれ加熱条件及び加熱温度履歴を示す。ヨウ化セシウム粉末約 150 mg を加熱容器上部に、酸化ホウ素粉末約 300 mg を加熱容器下部のタングステン製のつぼに入れ加熱炉に装荷し、加熱炉の温度 1773 K（昇温速度 2 K/s、保持時間 120 分）、温度勾配管の温度を 1023 K（上流）～400 K（下流）（図 3.2.7）で Ar + 4%H₂ ガスフロー（1 L/min）雰囲気下で全量を蒸発させ、温度勾配管に充填されている SS 製のサンプリング管、焼結金属フィルタ等に沈着させた。加熱後、タングステン製のつぼ、サンプリング管、焼結金属フィルタの重量を電子天秤（メトラートレド社製 MS205DU、最小表示 0.01 mg、変動係数 CV 値：0.004%）により測定し、加熱前後の重量変化からセシウム、ヨウ素及びホウ素化合物の各箇所への沈着量を確認した。

重量測定の後、サンプリング管を二等分に輪切りし、一方は ICP-MS 分析に供し、沈着物中に含まれる元素量を定量した。その他、焼結金属フィルタ、下流側の配管内、メンブレンフィルタに沈着した試料やガス捕集液も ICP-MS 分析に供した。もう一方のサンプリング管は鉛直方向に二等分に縦割りし、それぞれ X 線回折測定及びラマン分光計測に供することにより、結晶構造や分子構造等に関するデータを取得し、元素分析の結果と合わせて化学形を評価した。

ICP-MS 分析（パーキンエルマージャパン社製 ELAN DRC-II）では、セシウム-133、ヨウ素-127、ホウ素-10 及びホウ素-11 を対象とした。SS 製サンプリング管等に沈着したセシウム、ヨウ素及びホウ素化合物を溶解させるため、サンプリング管等をテフロン製ビーカーに入れ、0.04 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 20 ml 添加後、18 時間室温で静置した。沈着物の溶解後、50 ml メスフラスコに回収し、イオン交換水を添加しメスアップを行って分析サンプルとした。なお、本装置を用いたセシウム-133、ヨウ素-127、ホウ素-10 及びホウ素-11

測定定量下限値はそれぞれ 0.11230 μg 、1.5044 μg 、1.6583 μg 及び 0.92080 μg であり、変動係数 CV 値は、それぞれ 1.2%、3.5%、1.4% 及び 2.0% であった。

X 線回折測定 (リガク社製 MiniFlex) は、Cu-K α 線を用いて、加速電圧 30 kV、電流 15 mA で実施した。ラマン分光計測 (日本分光社製 NRS-3100) は、不活性雰囲気において、レーザー波長 532 nm とした。測定温度はいずれも室温とした。

(b) 水蒸気雰囲気の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応 (使用装置: TeRRa)

加熱実験には、高純度のヨウ化セシウム粉末 (和光純薬工業製、99.9%) と酸化ホウ素粉末 (高純度化学研究所製、99.995%) を供した。ホウ素の影響を評価するため、比較としてヨウ化セシウムのみを蒸発・沈着させた場合 (CsI 実験) とヨウ化セシウムと酸化ホウ素を同時に蒸発させ、沈着させた場合 (CsI+B₂O₃ 実験) の 2 回の加熱実験を行った。表 3.2.2 及び図 3.2.8 にそれぞれ加熱条件及び加熱温度履歴を示す。ヨウ化セシウム粉末約 2.8 g 及び酸化ホウ素粉末約 1.4 g を、電気抵抗炉を 1273 K まで加熱した場合のそれぞれ 1050 K 及び 1150 K の位置にアルミナ製のつぼに入れて装荷した。電気抵抗炉の温度を 1273 K (昇温速度 10 K/min、保持時間 60 分)、温度勾配管の温度を 1023 K (上流) ~ 400 K (下流) (図 3.2.9)、雰囲気は、露点 60°C の水蒸気を含む Ar ガスフロー (2 L/min) 雰囲気下として加熱実験を行い、蒸発した試料を温度勾配管に充填されている SS 製のサンプリング管、焼結金属フィルタ等に沈着させた。加熱後、アルミナ製のつぼ、サンプリング管、焼結金属フィルタ等の重量を電子天秤 (メトラート社製 XS304、最小表示 0.1 mg、変動係数 CV 値: 0.04%) により測定し、加熱前後の重量変化からセシウム、ヨウ素及びホウ素化合物の沈着量とその分布を確認した。

焼結金属フィルタ、下流側の配管内、メンブレンフィルタに沈着した試料やガス捕集液とともに ICP-MS 分析に供し、沈着物中に含まれる元素量を定量した。また、サンプリング管中に設置したクーポン (約 1 cm²) により捕集した沈着物を二次電子像観察、X 線回折測定及びラマン分光計測に供することにより、微細組織、結晶構造、分子構造等に関するデータを取得し、元素分析の結果と合わせて化学形を評価した。

ICP-MS 分析 (パーキンエルマージャパン社製 ELAN DRC-II) では、セシウム-133、ヨウ素-127、ホウ素-10 及びホウ素-11 を対象とした。前項で示した方法と同様に SS 製サンプリング管等に沈着したセシウム、ヨウ素及びホウ素化合物を溶解させるため、サンプリング管等を、0.04 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に浸漬した後、18 時間室温で静置した。沈着物の溶解後、溶液をメスフラスコに回収し、イオン交換水を添加しメスアップを行って分析サンプルとした。

二次電子像観察 (JEOL 社製 JSM-7000F) は、加速電圧を 15 kV で実施した。X 線回折測定 (リガク社製 MiniFlex) は、Cu-K α 線を用いて、加速電圧 40 kV、電流 15 mA で実施した。ラマン分光計測 (日本分光社製 NRS-3100) は、不活性雰囲気において、レーザー波長 532 nm とした。測定温度はいずれも室温とした。

(c) 水素雰囲気での固相：ヨウ化セシウム沈着物-気相：酸化ホウ素蒸気種間における高温化学反応（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

加熱実験には、高純度のヨウ化セシウム粉末（高純度化学研究所製、99%）と酸化ホウ素粉末（高純度化学研究所製、99.995%）を供した。表 3.2.3 及び図 3.2.10 にそれぞれ加熱条件及び実験フローを示す。ホウ素の影響を評価するため、比較としてヨウ化セシウムのみを蒸発・沈着させた場合（CsI 実験）とヨウ化セシウムを蒸発・沈着させた後に酸化ホウ素を蒸発させ沈着物と作用させる場合（CsI+B₂O₃ 実験）の 2 回の加熱実験を行った。尚、本実験条件は、平成 27 年度に実施した実験と同条件であり、沈着したヨウ化セシウムが酸化ホウ素蒸気種との反応により揮発性のヨウ素化合物が再蒸発する傾向を示した結果を確認するための実験である

加熱実験においては、先ず約 80 mg のヨウ化セシウムをタングステン製のつぼに入れ加熱炉に装荷し、加熱炉の温度 2173 K（昇温速度 3 K/s、保持時間 60 分）、温度勾配管の温度を 1023 K（上流）～400 K（下流）（図 3.2.7）で Ar + 4%H₂ ガスフロー（1 L/min）雰囲気下で全量を蒸発させ、温度勾配管に充填されている SS 製のサンプリング管、焼結金属フィルタ等に沈着させた。加熱後、タングステン製のつぼ、サンプリング管、焼結金属フィルタの重量を電子天秤（メトラートレド社製 MS205DU、最小表示 0.01 mg、変動係数 CV 値：0.004%）により測定し、加熱前後の重量変化から CsI の蒸発量及び各箇所への沈着量を確認した。

重量測定の後、セシウム及びヨウ素化合物が沈着したサンプリング管、焼結金属フィルタ等を再び装置内に戻し、再加熱を実施した。再加熱時の条件は、CsI 実験ではタングステン製のつぼに試料は入れず、CsI+B₂O₃ 実験では 160 mg の酸化ホウ素をタングステン製のつぼに入れ、到達温度 2108 K（昇温速度 3 K/s、保持時間 60 分）、温度勾配管の温度を 1023 K（上流）～423 K（下流）（図 3.2.7）とし、最初の加熱雰囲気と同様に Ar + 4%H₂ フロー（1 L/min）雰囲気とした。加熱実験後、サンプリング管及び焼結金属フィルタの重量を電子天秤により測定し、沈着後再加熱でのセシウム、ヨウ素及びホウ素化合物の再蒸発及び沈着量を確認した。

重量測定の後、サンプリング管を二等分に輪切りし、一方は ICP-MS 分析に供し、沈着物中に含まれる元素量を定量した。その他、焼結金属フィルタ、下流側の配管内、メンブレンフィルタに沈着した試料やガス捕集液も ICP-MS 分析に供した。もう一方のサンプリング管は鉛直方向に二等分に縦割りし、それぞれ X 線回折測定及びラマン分光計測に供することにより、結晶構造や分子構造等に関するデータを取得し、元素分析の結果と合わせて化学形を評価した。

ICP-MS 分析（パーキンエルマージャパン社製 ELAN DRC-II）では、セシウム-133、ヨウ素-127、ホウ素-10 及びホウ素-11 を対象とした。前項で示した方法と同様に SS 製サンプリング管等に沈着したセシウム、ヨウ素及びホウ素化合物を溶解させるため、サンプリング管等をテフロン製ビーカーに入れ、0.04 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 20 ml 添加後、18 時間室温で静置した。沈着物の溶解後、50 ml メスフラスコに回収し、イオン交換水を添加しメスアップを行って分析サンプルとした。

X 線回折測定（リガク社製 MiniFlex）は、Cu-K α 線を用いて、加速電圧 30 kV、電流 15 mA

で実施した。ラマン分光計測（日本分光社製 NRS-3100）は、不活性雰囲気において、レーザー波長 532 nm とした。測定温度はいずれも室温とした。

3.2.3 実験結果

(1) 水素雰囲気中の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

(a) サンプル管、焼結金属フィルタ等への沈着物外観

温度勾配管内のサンプル管及び焼結金属フィルタへの沈着物の外観をそれぞれ図 3.2.11 及び図 3.2.12 に示す。サンプル管に関しては、高温領域（970 K）において SS 表面で変色が観察されたものの沈着物はほとんど観察されなかった。中温（724 K）及び低温（363 K）領域においては、サンプル管内表面において沈着物が観察されたが、沈着物の色は中温領域では黒色、低温領域では、白色の沈着物が観察された。フィルタに関しては、各フィルタで白色の沈着物が観察され、特に最も上流側である 43 μm メッシュのフィルタにおいて多量の沈着物が観察された。

(b) サンプル管、焼結金属フィルタ等の付着物重量

電子天秤により測定したサンプル管及び焼結金属フィルタの加熱実験後の重量変化を図 3.2.13 及び図 3.2.14 に示す。サンプル管への沈着物重量は、620 ~ 850 K 付近で高く、約 770 K で最も高くなった。フィルタへの沈着物重量は、上流側に配置されたメッシュサイズ 43 μm のフィルタで最も高くなった。

(c) サンプル管、焼結金属フィルタ等への付着物中の元素量

ICP-MS 分析により取得したサンプル管及び焼結金属フィルタの沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量をそれぞれ図 3.2.15 及び図 3.2.16 に示す。尚、サンプル管における値は、二等分したものの分析値を示す。サンプル管への沈着物についてホウ素の元素量は低温側ほど増加した。セシウム及びヨウ素に関しては、670 ~ 770 K でセシウムとヨウ素の元素量はほぼ同じであった。また、フィルタへの沈着物については、メッシュサイズ 43 μm のフィルタでセシウムの元素量に比べヨウ素の元素量が有意に減少した。装置流路内の付着物中の元素量の分析結果より算出したヨウ化セシウムの装荷量に対する各領域への沈着物の割合を表 3.2.4 に示す。ヨウ素に関しては有意量がガス捕集瓶で捕集されており、ガス状のヨウ素化合物が生成したことが分かった。

(d) サンプル管、焼結金属フィルタ等への付着物の結晶構造及び分子構造

X 線回折測定により得られたサンプル管の沈着物の X 線回折ピークを図 3.2.17 に示す。サンプル管材料である SS に起因するピークその他、770 K 以下においてヨウ化セシウムに起因するピークが得られた。また、616 K、454 K 及び 400 K において低角側にピークが見られた。これらの低角側のピークは、加熱容器材料のタングステンが酸化して沈着したものに起因すると考えられる。

ラマン分光測定により得られた各サンプリング管における沈着物のラマンスペクトルピーク位置を図 3.2.18 に示す。ヨウ化セシウムに起因するピークその他、酸化クロム (Cr_2O_3)、クロマイト (FeCr_2O_4) 等、SS の酸化に起因すると考えられるピークが得られた。

(e) 水素雰囲気中の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応のまとめ

CsI 蒸気種と B_2O_3 蒸気種が水素雰囲気中の気相中において反応することにより、CsI は異なる化学形に変化し、エアロゾル状の Cs 化合物とガス状のヨウ素が生成することが分かった。しかしながらサンプリング管及びフィルタへの沈着物に関しては、CsI 以外の化学形は検出されなかった。

(2) 水蒸気雰囲気中の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応 (使用装置 : TeRRa)

(i) CsI 実験

電子天秤により測定した CsI 実験におけるサンプリング管及び焼結金属フィルタの加熱実験後の重量変化を図 3.2.19 に示す。サンプリング管への沈着物重量は、700 ~ 900 K 付近で高く、約 800 K で最も高くなった。

(ii) CsI+B₂O₃ 実験

電子天秤により測定した CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管及び焼結金属フィルタの加熱実験後の重量変化を図 3.2.20 に示す。サンプリング管への沈着物重量は、CsI 実験と同様に、700 ~ 900 K 付近で高く、約 800 K で最も高くなった。

(c) サンプリング管、焼結金属フィルタ等への付着物中の元素量

(i) CsI 実験

ICP-MS 分析により取得した CsI 実験におけるサンプリング管への沈着物中のセシウム及びヨウ素の元素量を図 3.2.21 に示す。サンプリング管への沈着物については、950 K でセシウムの元素量に比べヨウ素の元素量がわずかに減少した。一方、800 K でヨウ素の元素量に比べセシウムの元素量がわずかに減少した。装置流路内の付着物中の元素量の分析結果より算出したヨウ化セシウムの蒸発量に対する各領域への沈着物の割合を表 3.2.5 に示す。水蒸気雰囲気においては、ヨウ化セシウムのみでの加熱試験においてもガス状のヨウ素化合物がわずかに生成していることが分かった。

(ii) CsI+B₂O₃ 実験

ICP-MS 分析により取得した CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管への沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量をそれぞれ図 3.2.22 に示す。サンプリング管への沈着物について、ホウ素の元素量は 800 ~ 900 K 付近で高く、850 K で最も高くなり、前項の水素雰囲気の結果とは異なる分布を示した。セシウム及びヨウ素の元素量は、850 K 及び 750 K でセシウムの元素量に比べヨウ素の元素量がわずかに減少した。ヨウ化セシウムの蒸発量

に対する各領域への沈着物の割合を表 3.2.5 に示すが、サンプリング管及びフィルタへの全沈着量は、CsI 実験に比べ有意に低くなった。セシウムに関しては、温度勾配管よりも上流の高温領域に有意量沈着したことが分かった。ヨウ素に関しては有意量がガス捕集瓶で捕集されており、ガス状のヨウ素化合物が生成したことが分かった。

(d) サンプリング管、焼結金属フィルタ等への付着物の微細組織観察、結晶構造及び分子構造

(i) CsI 実験

CsI 実験におけるサンプリング管への沈着物の二次電子像を図 3.2.23 に示す。960 K においてはセシウムのみを含む 1 μm 程度の沈着物、800 K においてはセシウム及びヨウ素を含む数 10 μm の沈着物、400 K においてはセシウム及びヨウ素を含む 1 μm 程度の球状の沈着物が観察された。これらはそれぞれヨウ化セシウムの高温での化学反応（水との反応や SS との反応）、ヨウ化セシウム蒸気種の SS への凝縮、ヨウ化セシウムエアロゾルの沈着の様相を示しているものと考えられる。

X 線回折測定により得られた CsI 実験におけるサンプリング管の沈着物の X 線回折ピークを図 3.2.24 に示す。サンプリング管材料である SS に起因するピークの外、800 K 以下においてヨウ化セシウムに起因するピークが得られた。

ラマン分光測定により得られた CsI 実験における各サンプリング管における沈着物のラマンスペクトルピーク位置を図 3.2.25 に示す。ヨウ化セシウムに起因するピークの外、酸化クロム、クロマイト等、SS の酸化に起因すると考えられるピークが得られた。

(ii) CsI+B₂O₃ 実験

CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管への沈着物の二次電子像を図 3.2.26 に示す。960 K においては 1 μm 程度の腐食孔（黒色像）が観察された。800 K においてはセシウム及びヨウ素を含む数 10 μm の沈着物が観察されたが CsI 実験とは異なる像が観察された。400 K においては CsI 実験と同様のセシウム及びヨウ素を含む 1 μm 程度の球状の沈着物が観察された。

X 線回折測定により得られた CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管の沈着物の X 線回折ピークを図 3.2.27 に示す。CsI 実験と同様にサンプリング管材料である SS に起因するピークの外、800 K 以下においてヨウ化セシウムに起因するピークが得られた。

ラマン分光測定により得られた CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管の沈着物のラマンスペクトルピーク位置を図 3.2.28 に示す。ヨウ化セシウムに起因するピークの外、酸化クロム、クロマイト等、SS の酸化に起因すると考えられるピークが得られた。また、600~700 cm^{-1} の領域において不明なピークが得られているが、これらはホウ酸 (HBO₂) やセシウムボレイト (Cs-B-O) 系化合物で該当するピークがあり、これらの化合物が沈着している可能性を示唆している。

(e) 水蒸気雰囲気中の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応のまとめ

ヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種が水蒸気雰囲気中の気相中において反応することにより、ヨウ化セシウムは異なる化学形に変化することが分かった。有意量のセシウム化合物が温度勾配管よりも高い温度で沈着したことから、凝縮性の高い化合物が高温で生成した可能性が考えられる。また、サンプリング管等においてセシウムとヨウ素の割合がほぼ同等であることから、この高温領域でのセシウムの化学反応によりガス状のヨウ素が生成したものと考えられる。

(3) 水素雰囲気中の固相：ヨウ化セシウム沈着物-気相：酸化ホウ素蒸気種間における高温化学反応（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

(a) サンプリング管、焼結金属フィルタ等への沈着物外観

(i) CsI 実験

CsI 実験における温度勾配管内のサンプリング管及び焼結金属フィルタへの沈着物の外観をそれぞれ図 3.2.29 及び図 3.2.30 に示す。サンプリング管に関しては、高温領域 (970 K) において SS 表面で変色が観察されたものの沈着物はほとんど観察されなかった。中温 (724 K) 及び低温 (363 K) 領域においては、サンプリング管内表面において沈着物が観察されたが、沈着物の色は中温領域では黒色、低温領域では灰色であった。フィルタに関しては、各フィルタで白色の沈着物が観察され、特に最も上流側である 43 μm メッシュのフィルタにおいて多量の沈着物が観察された。

(ii) CsI+B₂O₃ 実験

CsI+B₂O₃ 実験における温度勾配管内のサンプリング管及び焼結金属フィルタへの沈着物の外観をそれぞれ図 3.2.31 及び図 3.2.32 に示す。サンプリング管及び焼結金属フィルタへの沈着物の外観は、CsI 実験とほぼ同じであったが、サンプリング管の低温 (363 K) 領域において白色の沈着物が観察された。

(b) サンプリング管、焼結金属フィルタ等の付着物重量

(i) CsI 実験

電子天秤により測定した CsI 実験におけるサンプリング管及び焼結金属フィルタの加熱実験後の重量変化を図 3.2.33 及び図 3.2.34 に示す。重量測定の結果、1 回目の 2173 K での加熱において、タングステン製のつば内に装荷したヨウ化セシウムの全量が蒸発し、サンプリング管及び焼結金属フィルタにはほぼ全量が沈着していることを確認した。サンプリング管への沈着物重量は、620 ~ 850 K 付近で高く、約 770 K で最も高くなった。フィルタへの沈着物重量は、上流側に配置されたメッシュサイズ 43 μm のフィルタで最も高くなった。

2 回目の 2108 K での再加熱後、サンプリング管への沈着物の重量は 720 ~ 850 K 付近で有意量変化した。850 K 近傍において重量が減少し、770 K 以下の温度で重量が僅かに増加するという結果となった。フィルタへの沈着物重量もメッシュサイズ 43 μm のフィルタで僅かに増加した。

これらの 2 回の加熱実験による重量変化は平成 27 年度の結果とほぼ同じであった。

(ii) CsI+B₂O₃ 実験

電子天秤により測定した CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管及び焼結金属フィルタの加熱実験後の重量変化を図 3.2.35 及び図 3.2.36 に示す。CsI 実験と同様に 1 回目の 2173 K でのヨウ化セシウムの加熱においてタングステン製のつぼ内に装荷したヨウ化セシウムの全量が蒸発し、サンプリング管及び焼結金属フィルタにほぼ全量沈着していることを確認した。サンプリング管への沈着物重量も CsI 実験と同様に、620 ~ 850 K 付近で高くなり、約 770 K で最も高くなった。またフィルタへの沈着物重量は、上流側に配置されたメッシュサイズ 43 μm のフィルタで最も高くなった。

酸化ホウ素を装荷して 2 回目の 2108 K での加熱後、サンプリング管への沈着物の重量は 720 ~ 850 K 付近で有意な量で変化した。850 K 近傍において重量が減少し、770 K 以下の温度で重量が僅かに増加するという結果となった。サンプリング管の重量変化挙動は CsI 実験とほぼ同様であった。フィルタへの沈着物の重量は、メッシュサイズ 43 μm のフィルタで増加し、30 μm 以下のフィルタでは変化しなかった。

これらの 2 回の加熱実験による重量変化は平成 27 年度の結果とほぼ同じであった。

(c) サンプリング管、焼結金属フィルタ等への付着物中の元素量

(i) CsI 実験

ICP-MS 分析により取得した CsI 実験におけるサンプリング管（温度範囲：620 ~ 850 K）及び焼結金属フィルタ（メッシュサイズ：43, 30 μm）の沈着物中のセシウム及びヨウ素の元素量をそれぞれ図 3.2.37 及び図 3.2.38 に示す。サンプリング管及びフィルタへの沈着物について、セシウムの元素量とヨウ素の元素量はほぼ同じ割合であった。装置流路内の付着物中の元素量の分析結果より算出したヨウ化セシウムの装荷量に対する沈着物の割合を表 3.2.6 に示す。合わせて、同条件で実施した平成 27 年度の実験結果も合わせて示す。サンプリング管とフィルタへの沈着比は本年度と平成 27 年度でわずかに異なるものの、セシウムとヨウ素の元素量の割合は各沈着物ではほぼ同じであった。

(ii) CsI+B₂O₃ 実験

ICP-MS 分析により取得した CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管（温度範囲：360 K ~ 850 K）及び焼結金属フィルタ（メッシュサイズ：43, 30, 10 μm）の沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量をそれぞれ図 3.2.39 及び図 3.2.40 に示す。サンプリング管への沈着物についてホウ素の元素量は低温側ほど増加する傾向を示した。セシウム及びヨウ素に関しては、770 K 付近でセシウムの元素量に比べヨウ素の元素量が有意に減少していることが分かった。一方、フィルタへは、メッシュサイズ 43 μm のフィルタにおいては、ホウ素が多く沈着し、セシウムの元素量に比べヨウ素の元素量が低くなっていることが分かった。サンプリング管及び焼結金属フィルタにおいて減少したヨウ素に関しては表 3.2.6 に示すようにガス捕集瓶等では検出されなかった。

(d) サンプリング管、焼結金属フィルタ等への付着物の結晶構造及び分子構造

(i) CsI 実験

X線回折測定により得られた CsI 実験におけるサンプリング管の沈着物の X線回折ピークを図 3.2.41 に示す。サンプリング管材料である SS に起因するピークその他、770 K 以下においてヨウ化セシウムに起因するピークが得られた。

ラマン分光測定により得られた CsI 実験における各サンプリング管における沈着物のラマンスペクトルピーク位置を図 3.2.42 に示す。ヨウ化セシウムに起因するピークその他、酸化クロム、クロマイト等、SS の酸化に起因すると考えられるピークが得られた。

(ii) CsI+B₂O₃ 実験

X線回折測定により得られた CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管の沈着物の X線回折ピークを図 3.2.43 に示す。ヨウ化セシウムと同様にサンプリング管材料である SS に起因するピークその他、770 K 以下において CsI に起因するピークが得られた。

ラマン分光測定により得られた CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管の沈着物のラマンスペクトルピーク位置を図 3.2.44 に示す。ヨウ化セシウムに起因するピークその他、酸化クロム、クロマイト等、SS の酸化に起因すると考えられるピークが得られた。

(e) 水素雰囲気中の固相：ヨウ化セシウム沈着物-気相：酸化ホウ素蒸気種間における高温化学反応のまとめ

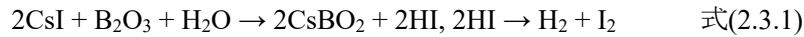
ヨウ化セシウム沈着物と酸化ホウ素蒸気種が水素雰囲気において反応することにより、沈着物からのヨウ素の再蒸発が促進されることが分かった。ガス状のヨウ素は生成していないことから、再蒸発したヨウ素はエアロゾルを形成したものと考えられる。これら結果は、平成 27 年度における同条件の結果を再現できており、ホウ素蒸気出によるヨウ素の沈着物からの再蒸発促進の影響を確認した。

3.2.4 まとめ

シビアアクシデント時の原子炉冷却系までの温度範囲を再現した AGF/FP 移行挙動模擬試験装置及び FP 放出移行挙動再現装置 (TeRRa) を用いて、下記の高温化学反応に着目した加熱実験を行い、温度勾配管中のサンプリング管、焼結金属フィルタ等で捕集した反応生成物の化学分析、X線回折、ラマン分光計測等を行った。B₂O₃ の有無による沈着物性状や分布の比較によりホウ素の影響を検討した。

- (a) 水素雰囲気中の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応 (使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)
- (b) 水蒸気雰囲気中の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応 (使用装置：TeRRa)
- (c) 水素雰囲気中の固相：ヨウ化セシウム沈着物-気相：酸化ホウ素蒸気種間における高温化学反応 (使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

(a)(b)の結果より、水素雰囲気及び水蒸気雰囲気において、ヨウ化セシウム蒸気種とホウ素蒸気種の主に気相化学反応によりガス状ヨウ素が生成することが分かった。水蒸気雰囲気においては高温において、以下の化学反応[3.2.1 - 3.2.3]が生じたものと考えられる。



一方、水素雰囲気においては、例えば、酸化ホウ素が水素により還元されることにより生成する可能性のある余剰酸素や Ar ガス中に微量に含まれる酸素や水蒸気により、セシウム化合物が酸化され、ガス状ヨウ素が生成した可能性が考えられる。

(c)の結果より、ヨウ化セシウム沈着物とホウ素蒸気種の固相-気相間の化学反応においても、気相中反応よりも影響は小さいもののセシウムとホウ素の反応により、余剰となったヨウ素が再蒸発することが分かった。

上記の化学反応における反応式を設定するためには、沈着物等の反応生成物を同定することが必要であるが、本年度の X 線回折測定やラマン分光計測の結果においては同定することができなかった。今後は、モデリングのための反応速度に関するデータを蓄積するとともに、反応量を多くする実験を行う等により上記の反応生成物を同定することが必要であると考えられる。

参考文献

- [3.2.1] K. Minato, "Thermodynamic analysis of cesium and iodine behavior in severe light water reactor accidents," J. Nucl. Mater., 185, 154-758, 1991.
- [3.2.2] B.R. Bowsher et al., "High Temperature Studies of Simulant Fission Products: Part 4, Interaction of Cesium Iodide with Boric Acid over the Temperature Range 400 to 1000 °C," AEEW-R 1973, 1985.
- [3.2.3] E.H.P. Cordfunke et al., "Recent Thermochemical Research on Reactor Materials and Fission Products," J. Nucl. Mater., 167, 205-212, 1989.

表 3.2.1 水素雰囲気中の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温度化学反応に着目した加熱実験条件（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

CsI+B ₂ O ₃ 実験			
試料	化合物	CsI	B ₂ O ₃
	装荷重量 (mg)	150	300
	試料装荷位置：温度勾配管からの距離 (mm)	CsI : 105、B ₂ O ₃ : 251	
	加熱温度 (K) (試料加熱温度)	1773 (CsI : 最高 1020、B ₂ O ₃ : 1773)	
	昇温速度 (K/s)	2	
試料加熱	保持時間 (min)	120	
	ガス雰囲気	Ar + 4%H ₂	
	ガス流量 (L/min)	1	
	蒸発速度 (mol/s) : 実験結果からの推定値	CsI : 2.1×10^{-8} 、 B ₂ O ₃ : 4.0×10^{-8}	
	B/Cs : 実験結果からの推定値	約 3.7	
	サンプリング管寸法	内径 6.2 mm × 30 mm : 14 本	
温度勾配管加熱	最高温度 (K)	1023	
	最低温度 (K)	423	
	温度分布	線形	

表 3.2.2 水蒸気雰囲気中の気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温度化学反応に着目した加熱実験（使用装置：TeRRa）

CsI+B ₂ O ₃ 実験			
試料	化合物	CsI	B ₂ O ₃
	装荷重量 (g)	2.8	1.4
	試料装荷位置：温度勾配管からの距離 (mm)	CsI : 226、B ₂ O ₃ : 186 (内径 : 38 mm、最高温度位置 : 146 mm)	
	加熱温度 (K) (試料加熱温度)	1273 (CsI : 1050、B ₂ O ₃ : 1150)	
	昇温速度 (K/min)	10	
試料加熱	保持時間 (min)	60	
	ガス雰囲気	Ar + 露点 60°C	
	ガス流量 (L/min)	2	
	蒸発速度 (mol/s) : 実験結果からの推定値	CsI : 2.6×10^{-7} 、 B ₂ O ₃ : 4.5×10^{-7} (CsI 実験、CsI : 3.2×10^{-7})	
	B/Cs : 実験結果からの推定値	約 3.5	
	サンプリング管寸法	内径 39.4 mm × 100 mm : 13 本	
温度勾配管加熱	最高温度 (K)	1000	
	最低温度 (K)	400	
	温度分布	線形	

表 3.2.3 水素雰囲気中の固相：ヨウ化セシウム沈着物-気相：酸化ホウ素蒸気種間における高温化学反応に着目した加熱実験条件（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

		CsI 実験		CsI+B ₂ O ₃ 実験	
		1 回目	2 回目	1 回目	2 回目
試料	化合物	CsI	-	CsI	B ₂ O ₃
	装荷重量 (mg)	80	-	80	160
試料加熱	加熱温度 (K)	2173	2108	2173	2108
	昇温速度 (K/s)	3	3	3	3
	保持時間 (min)	60	60	60	60
	ガス雰囲気	Ar + 4%H ₂	Ar + 4%H ₂	Ar + 4%H ₂	Ar + 4%H ₂
	ガス流量 (L/min)	1	1	1	1
温度勾配管加熱	最高温度 (K)	1023	1023	1023	1023
	最低温度 (K)	423	423	423	423
	温度分布	線形	線形	線形	線形

表 3.2.4 水素雰囲気中の気相中反応実験における沈着割合（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

		沈着割合
Cs	サンプリング管	0.27
	焼結金属フィルタ	0.67
	メンブレンフィルタ	0.00
	配管内	0.00
	ガス捕集瓶	0.00
I	サンプリング管	0.30
	焼結金属フィルタ	0.38
	メンブレンフィルタ	0.00
	配管内	0.02
	ガス捕集瓶	0.18

表 3.2.5 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験における沈着割合（使用装置：TeRRa）

		CsI 実験	CsI+B ₂ O ₃ 実験
Cs	電気抵抗炉（一部）	—	0.30
	サンプリング管	0.47	0.30
	焼結金属フィルタ	0.53	0.27
	配管内	0.01	0.00
	ガス捕集瓶	0.00	0.00
I	電気抵抗炉（一部）	—	0.00
	サンプリング管	0.52	0.26
	焼結金属フィルタ	0.45	0.29
	配管内	0.02	0.16
	ガス捕集瓶	0.01	0.09

表 3.2.6 水素雰囲気中の固相-気相反応実験における沈着割合
（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

		CsI 実験		CsI+B ₂ O ₃ 実験	
		平成 27 年度	本年度	平成 27 年度	本年度
Cs	サンプリング管	0.48	0.50	0.47	0.40
	焼結金属フィルタ	0.57	0.43	0.53	0.50
	メンブレンフィルタ	0.00	0.00	0.01	0.00
	配管内	—	—	—	0.00
	ガス捕集瓶	0.00	—	0.00	0.00
I	サンプリング管	0.44	0.49	0.33	0.36
	焼結金属フィルタ	0.57	0.42	0.36	0.41
	メンブレンフィルタ	0.00	0.00	0.00	0.00
	配管内	—	—	—	0.00
	ガス捕集瓶	0.00	—	0.00	0.00

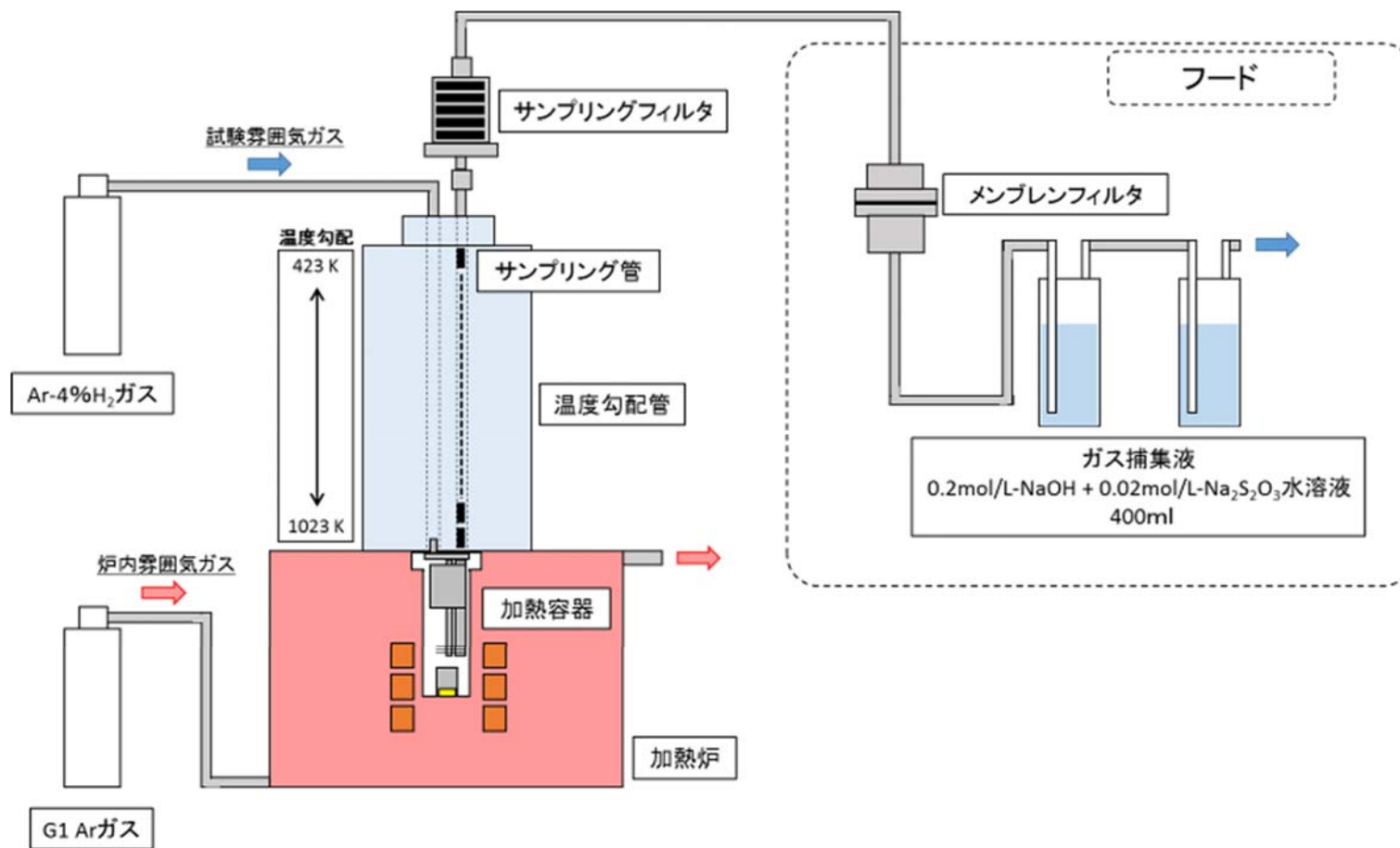


図 3.2.1 AGF/FP 移行挙動模擬試験装置 模式図

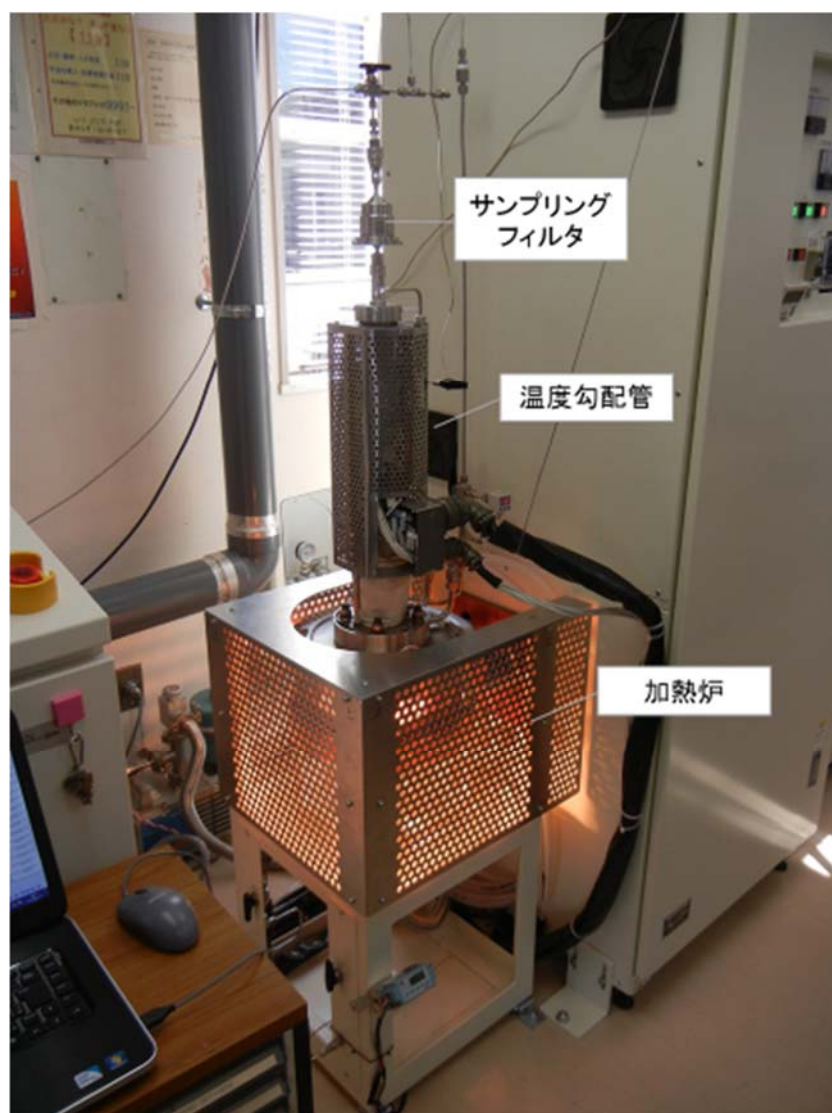


図 3.2.2 AGF/FP 移行挙動模擬試験装置 外観写真

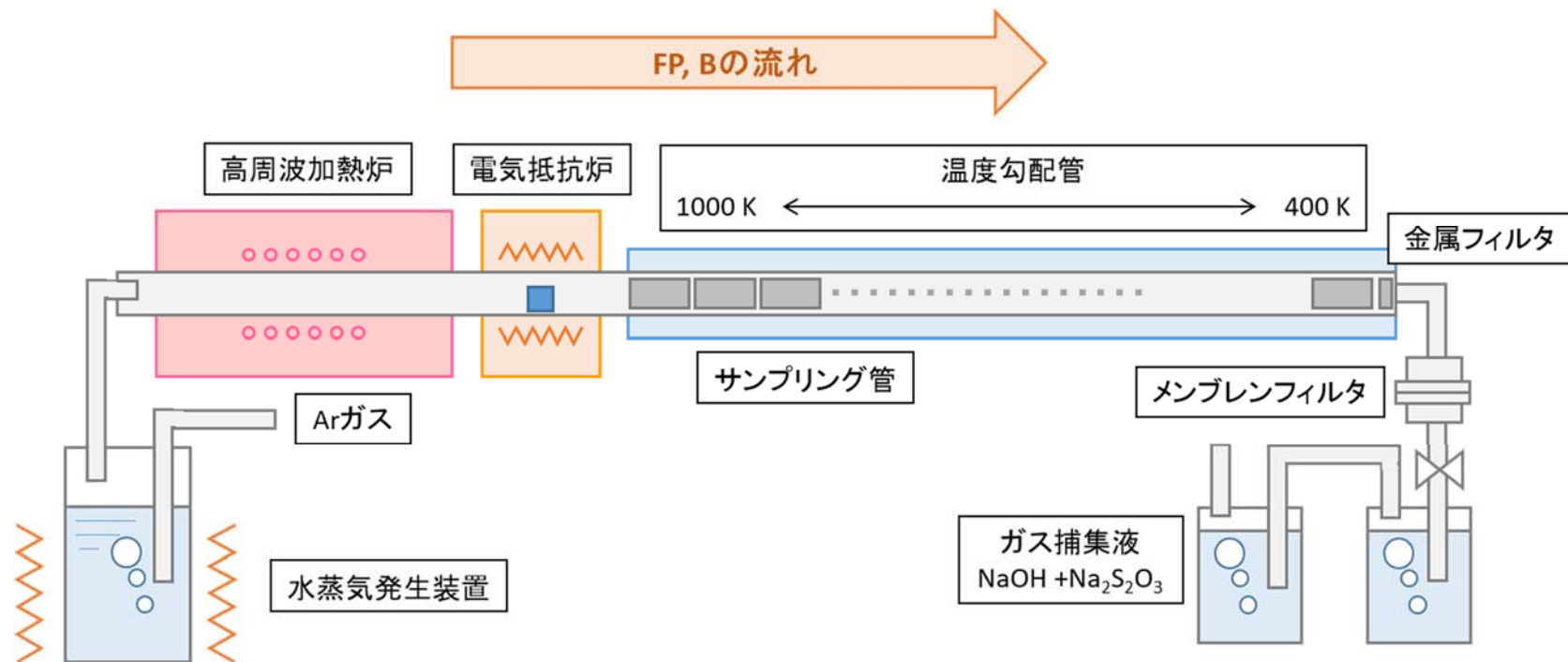


図 3.2.3 FP 放出移行挙動再現実験装置 (TeRRa) 模式図

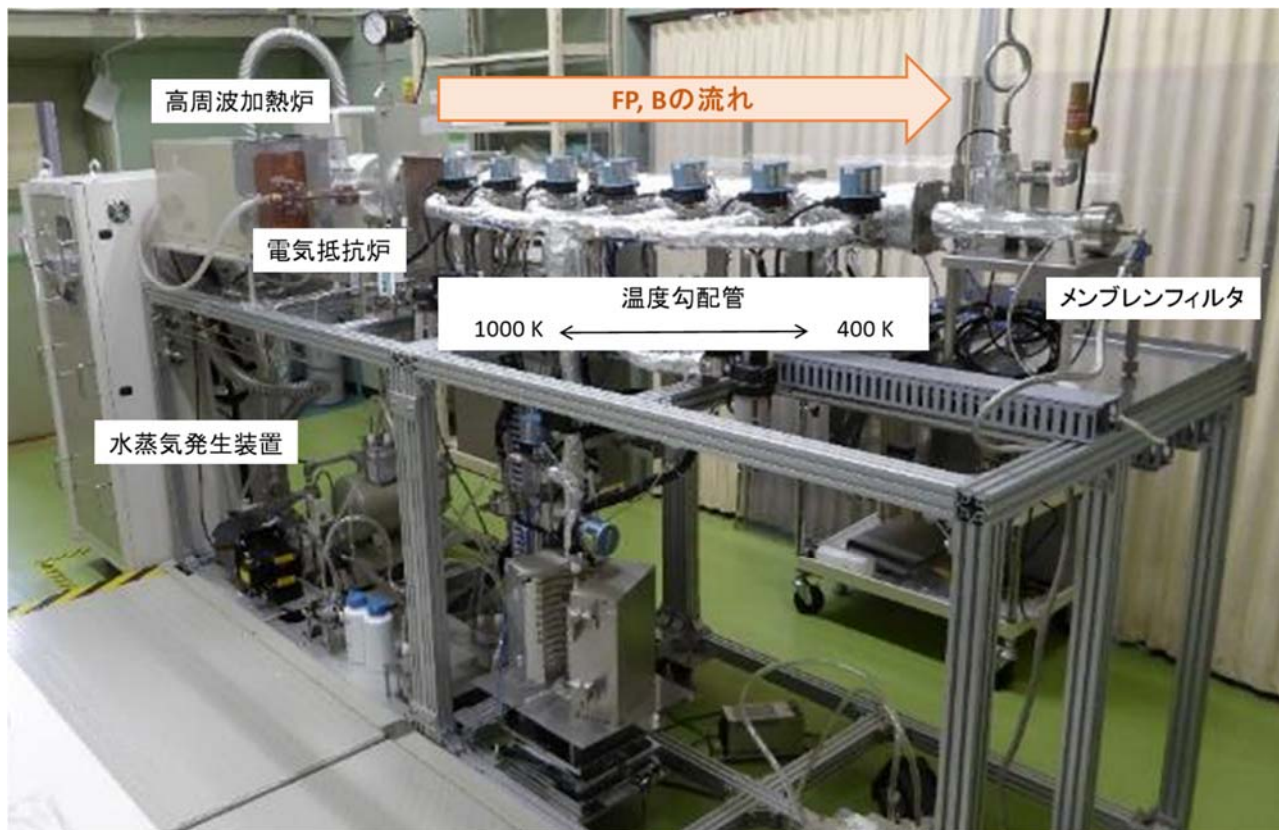


図 3.2.4 FP 放出移行挙動再現実験装置 (TeRRa) 外観写真

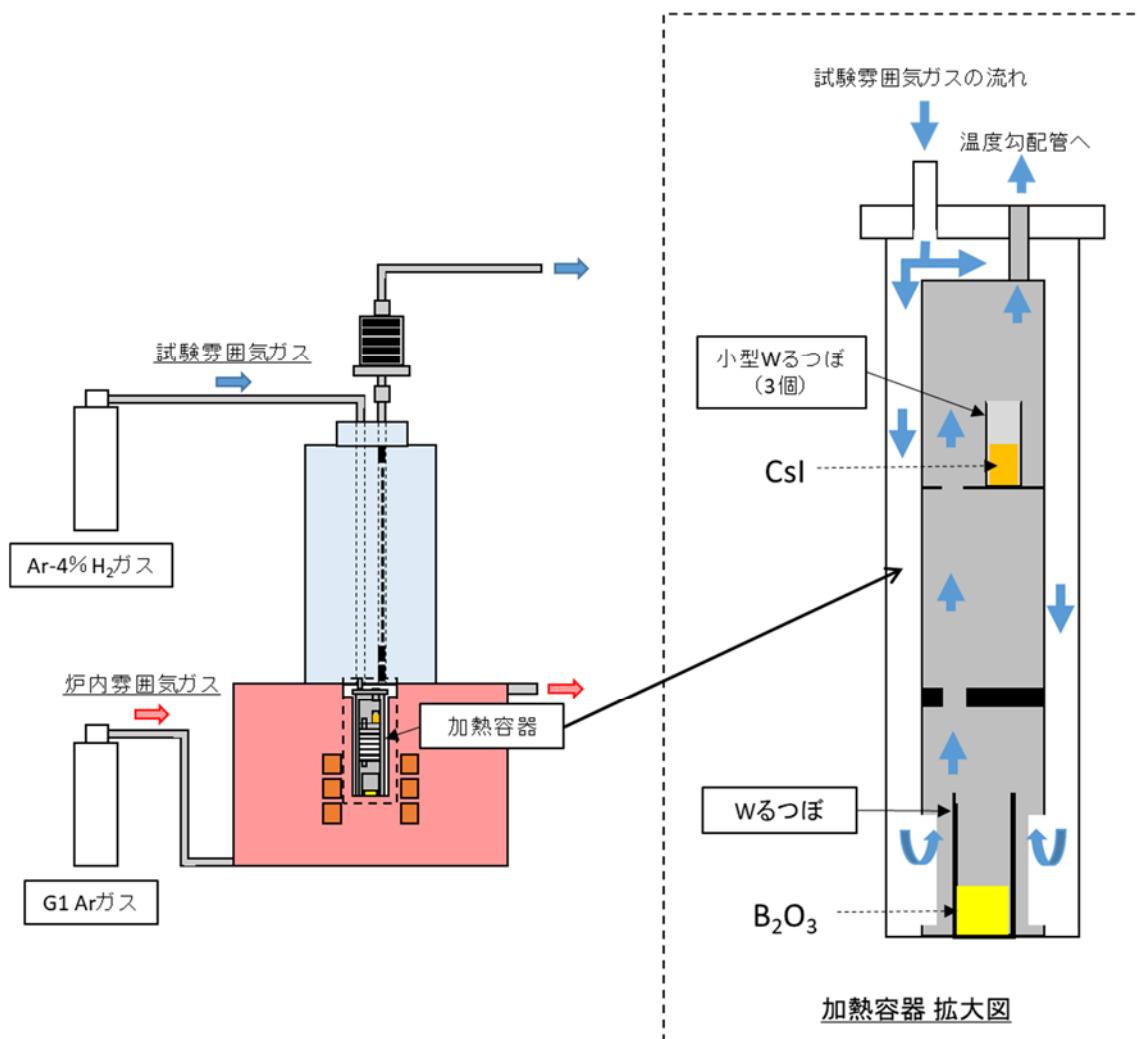


図 3.2.5 気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温度化学反応のための加熱試料体系図 (使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

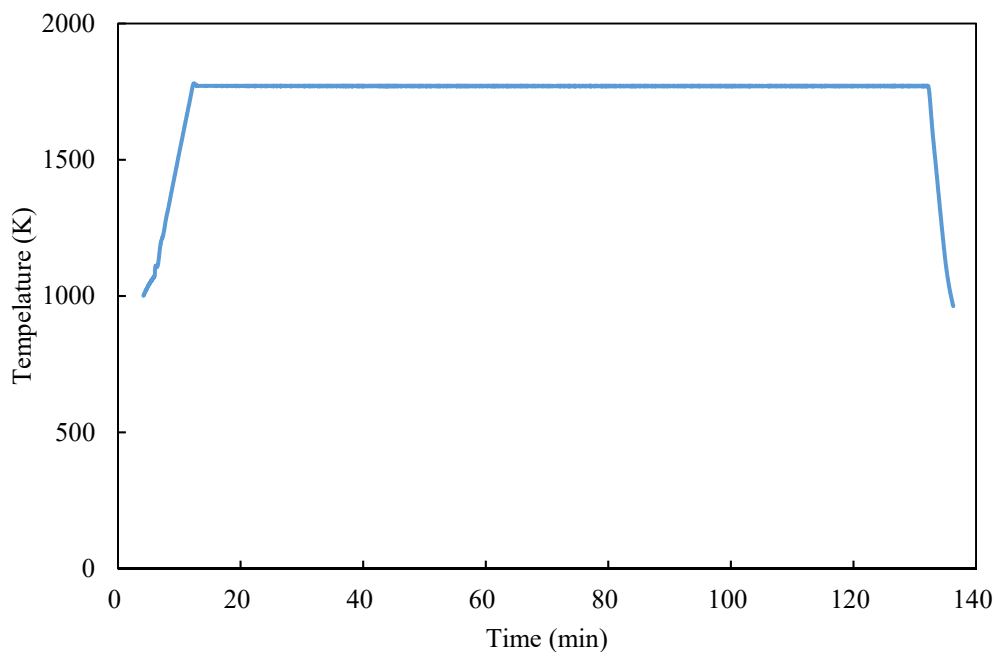


図 3.2.6 気相中におけるヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高温化学反応の加熱温度履歴（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

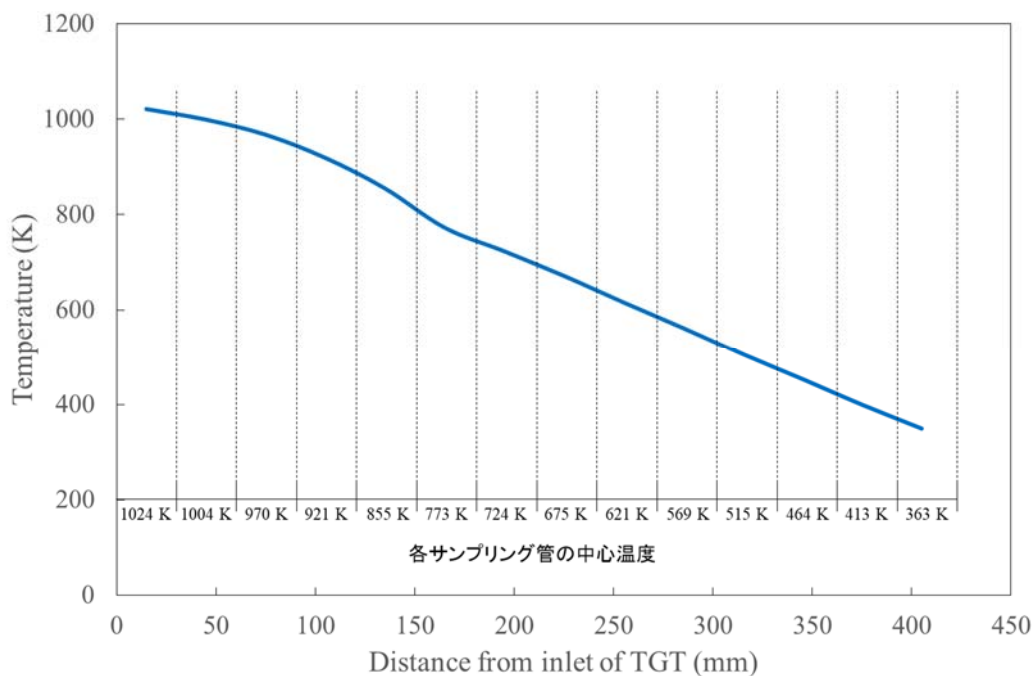


図 3.2.7 FP 移行挙動模擬試験装置の温度勾配管の温度分布（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

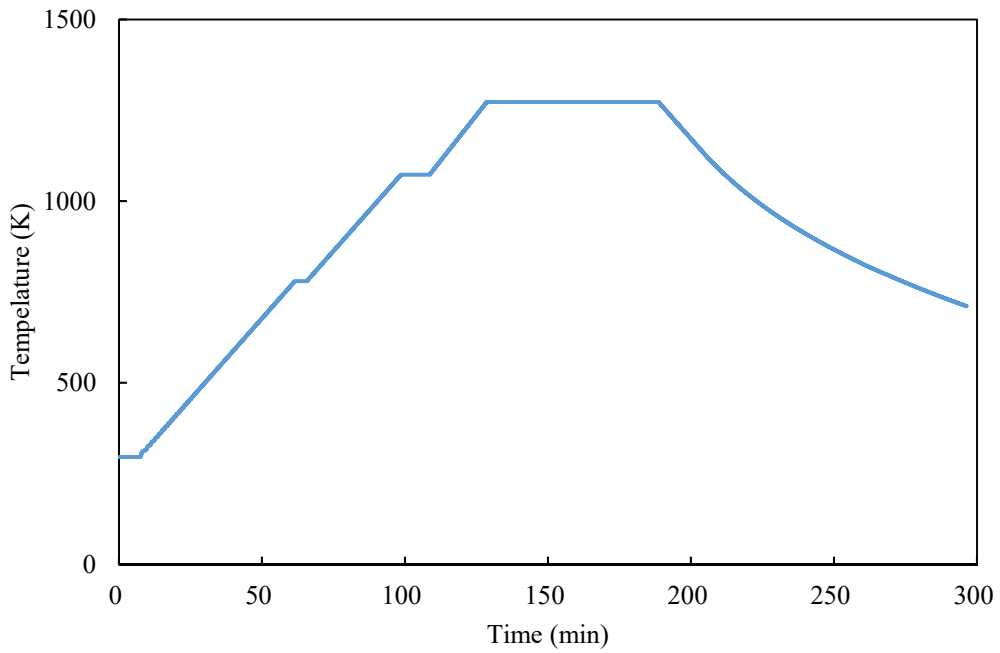


図 3.2.8 水蒸気雰囲気中のヨウ化セシウム蒸気種と酸化ホウ素蒸気種の高熱化学反応の加熱温度履歴（使用装置：TeRRa）

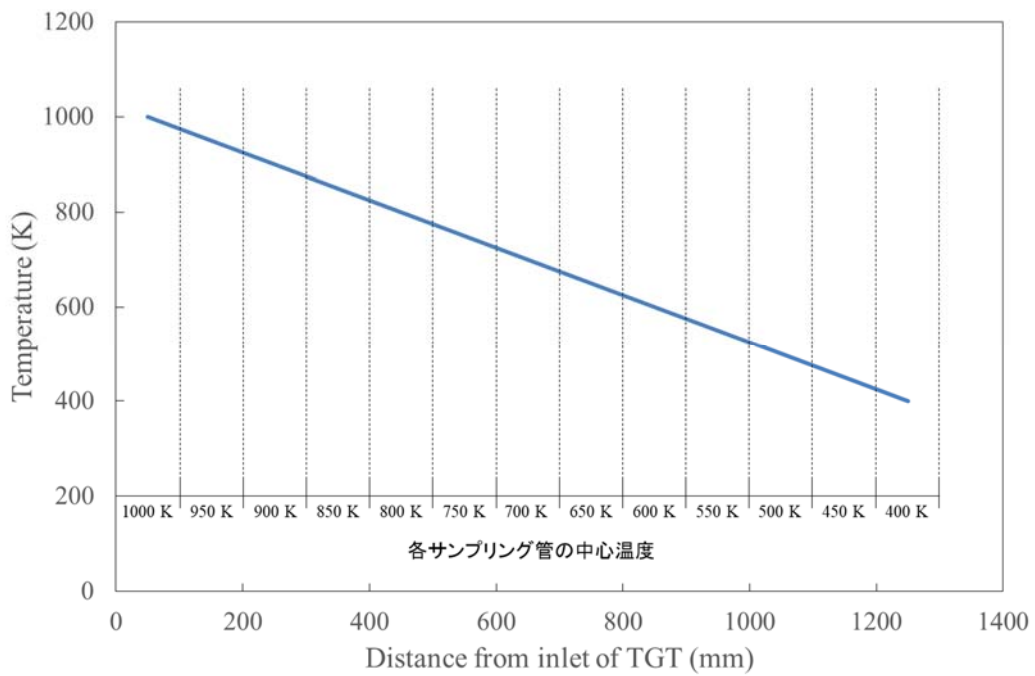


図 3.2.9 FP 移行挙動模擬試験装置の温度勾配管の温度分布（使用装置：TeRRa）

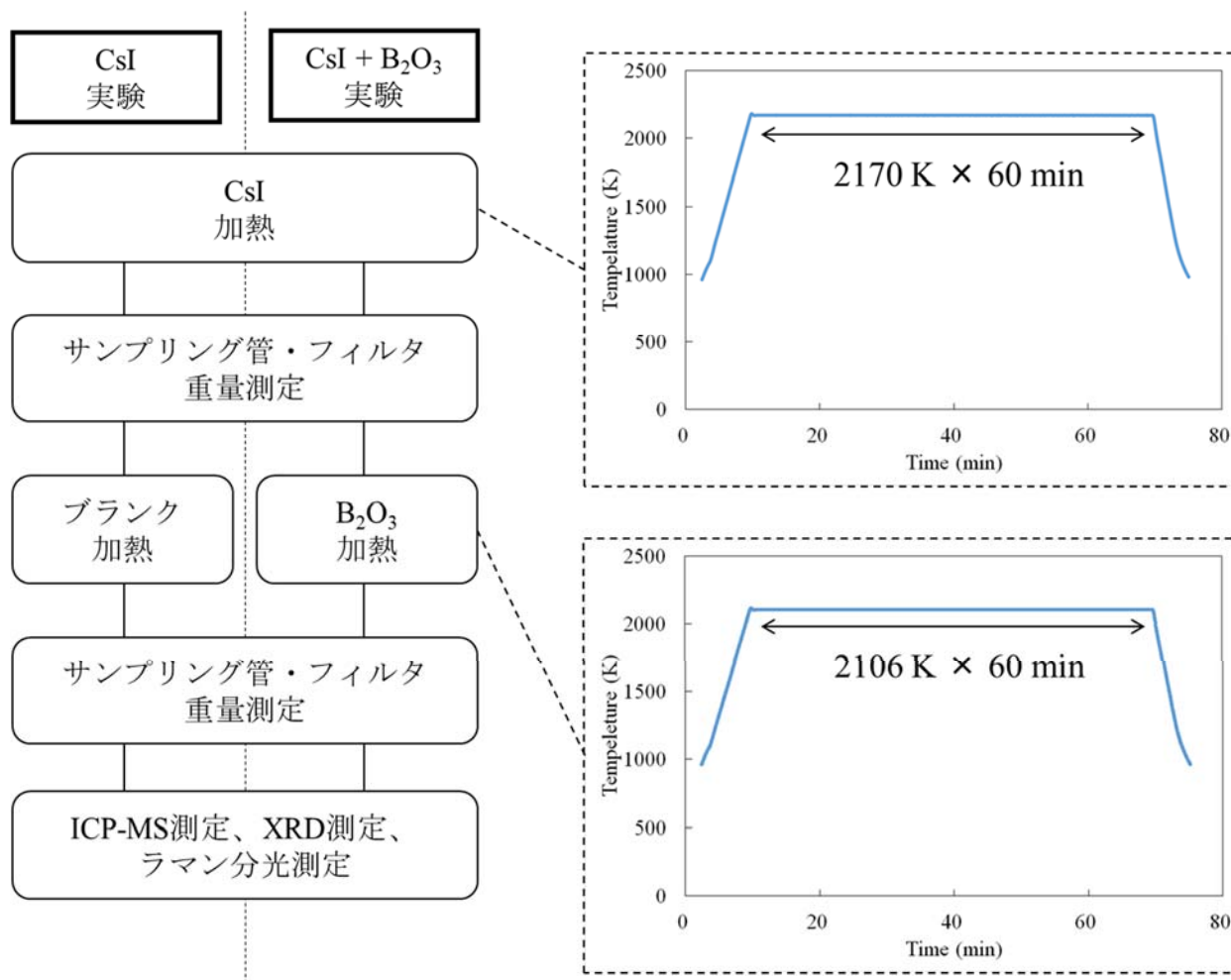


図 3.2.10 水素雰囲気中の固相：ヨウ化セシウム沈着物-気相：酸化ホウ素蒸気種間における高温化学反応に着目した加熱実験の実験フロー及び加熱履歴（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）





加熱試験前			
加熱実験後			
	363 K	724 K	970 K
温度勾配管温度			

図 3.2.11 水素雰囲気中の気相中反応実験におけるサンプリング管沈着物の外観写真
(使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

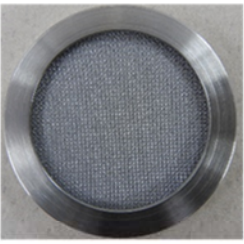
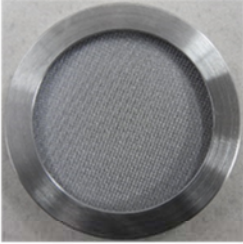
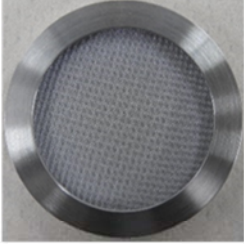
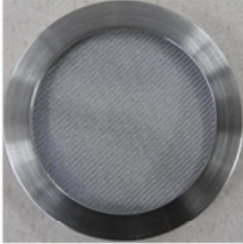
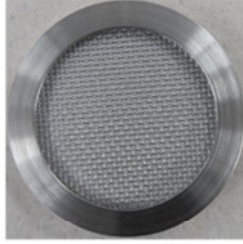


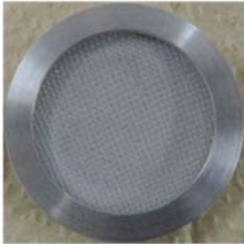


加熱実験前					
加熱実験後					
	43 μm	30 μm	10 μm	5 μm	1 μm
	フィルタ メッシュ寸法				

図 3.2.12 水素雰囲気中の気相中反応実験における焼結金属フィルタ沈着物の外観写真（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

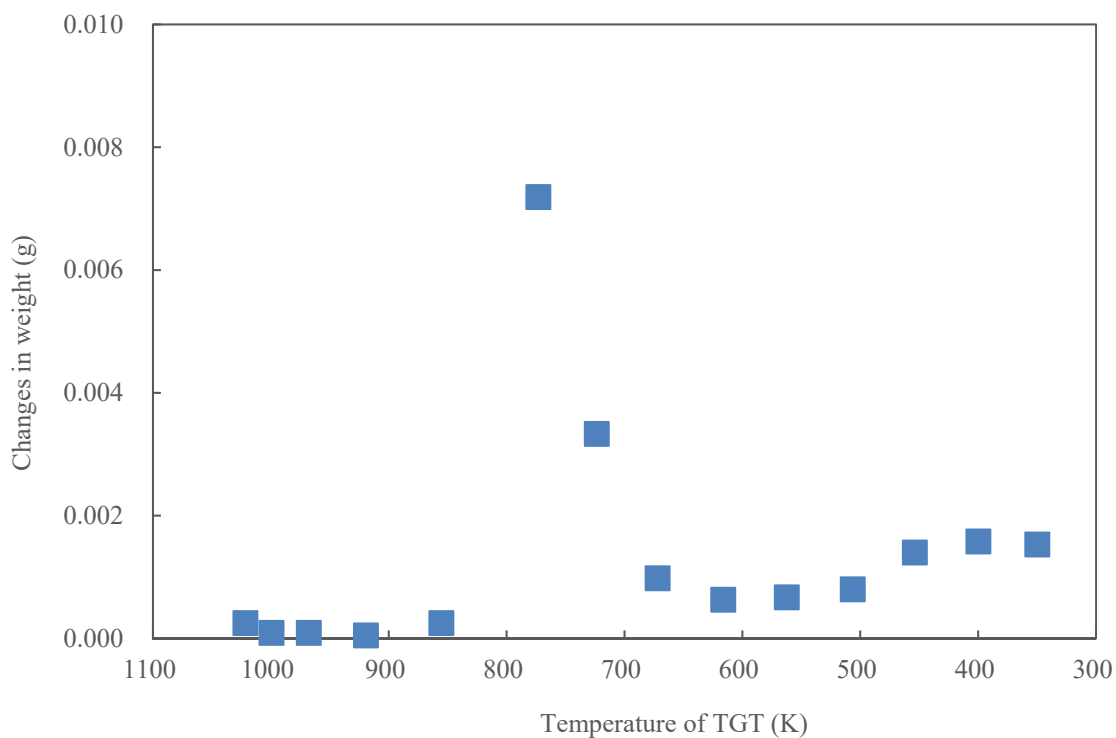


図 3.2.13 水素雰囲気中の気相中反応実験におけるサンプリング管の重量変化（変動係数 CV 値：0.004%）（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

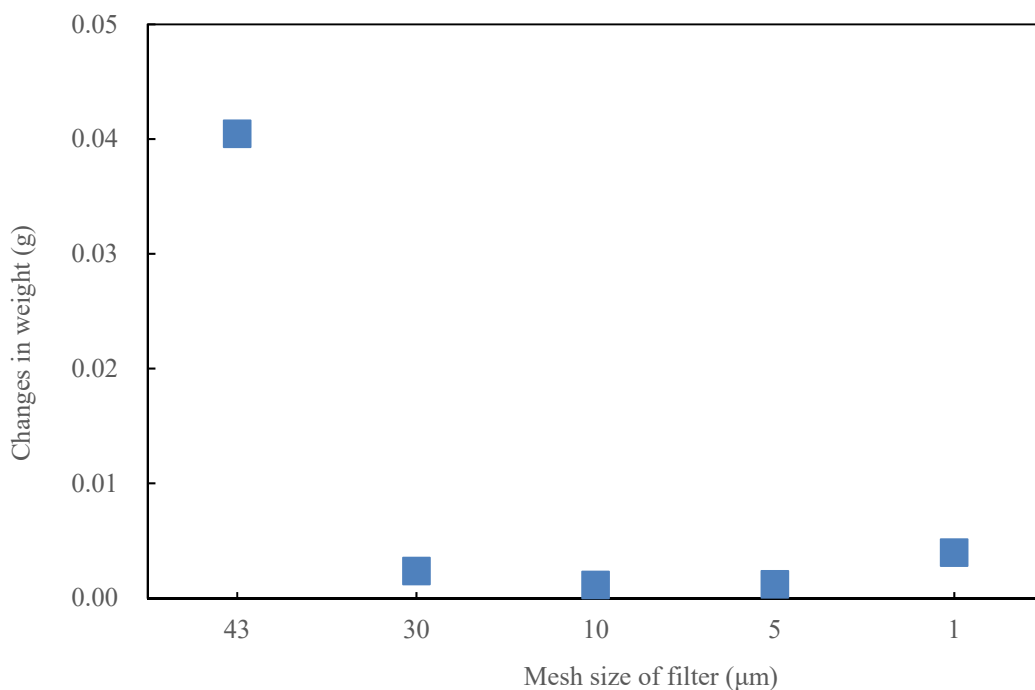


図 3.2.14 水素雰囲気中の気相中反応実験における焼結金属フィルタの重量変化（変動係数 CV 値：0.004%）（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

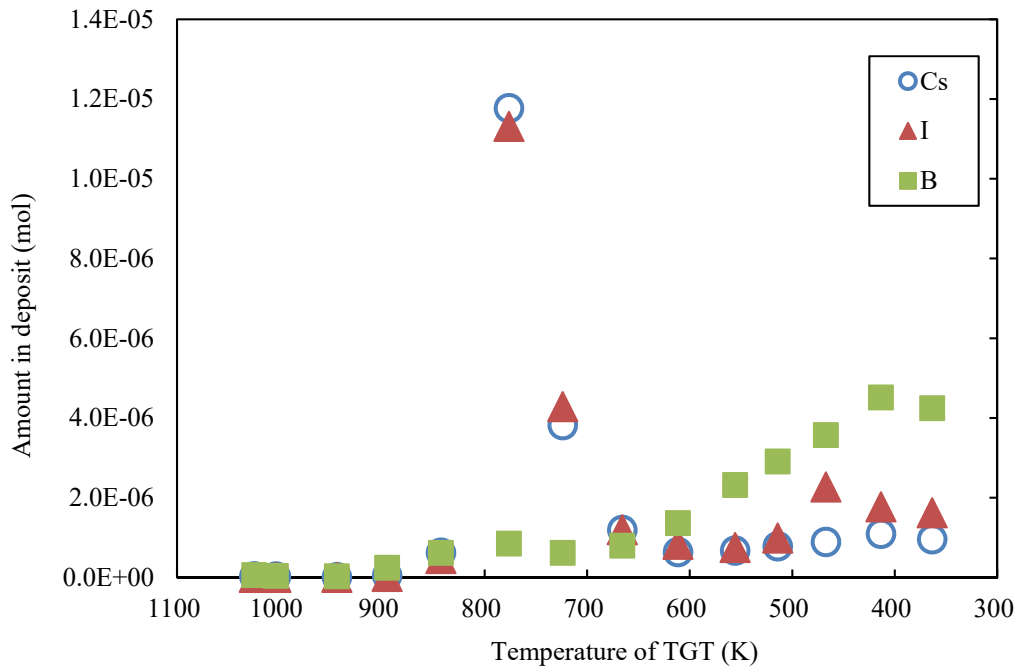


図 3.2.15 水素雰囲気中の気相中反応実験におけるサンプリング管沈着物中のセシウム及びヨウ素の元素量（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）
（変動計数 CV 値：Cs-133 1.2%、I-127 3.5%、B-10 1.4%、B-11 2.0%）

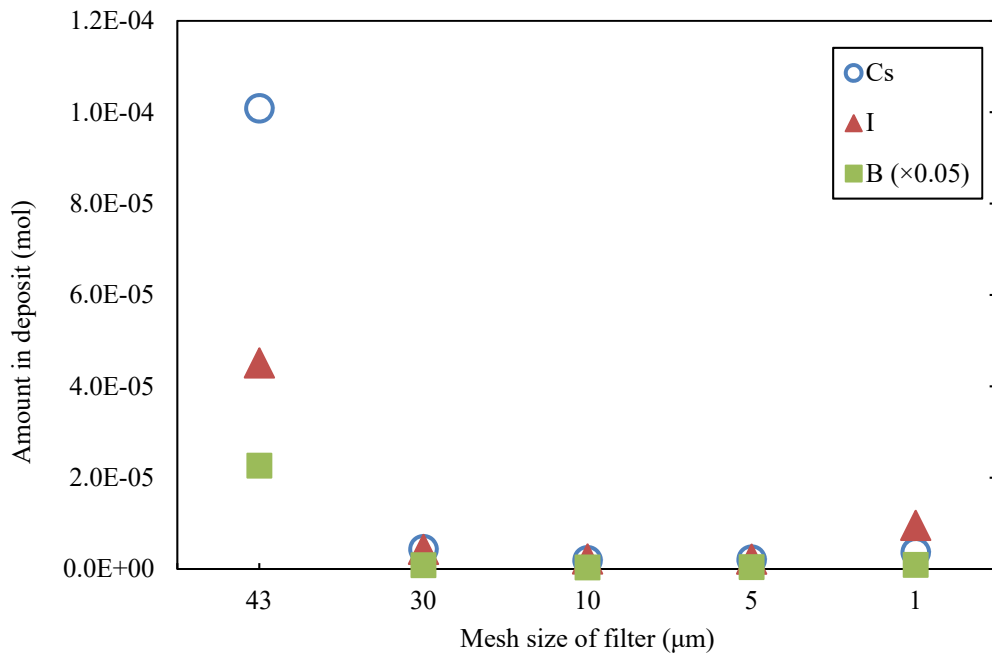


図 3.2.16 水素雰囲気中の気相中反応実験における焼結金属フィルタ沈着物中のセシウム及びヨウ素の元素量（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）
（変動計数 CV 値：Cs-133 1.2%、I-127 3.5%、B-10 1.4%、B-11 2.0%）

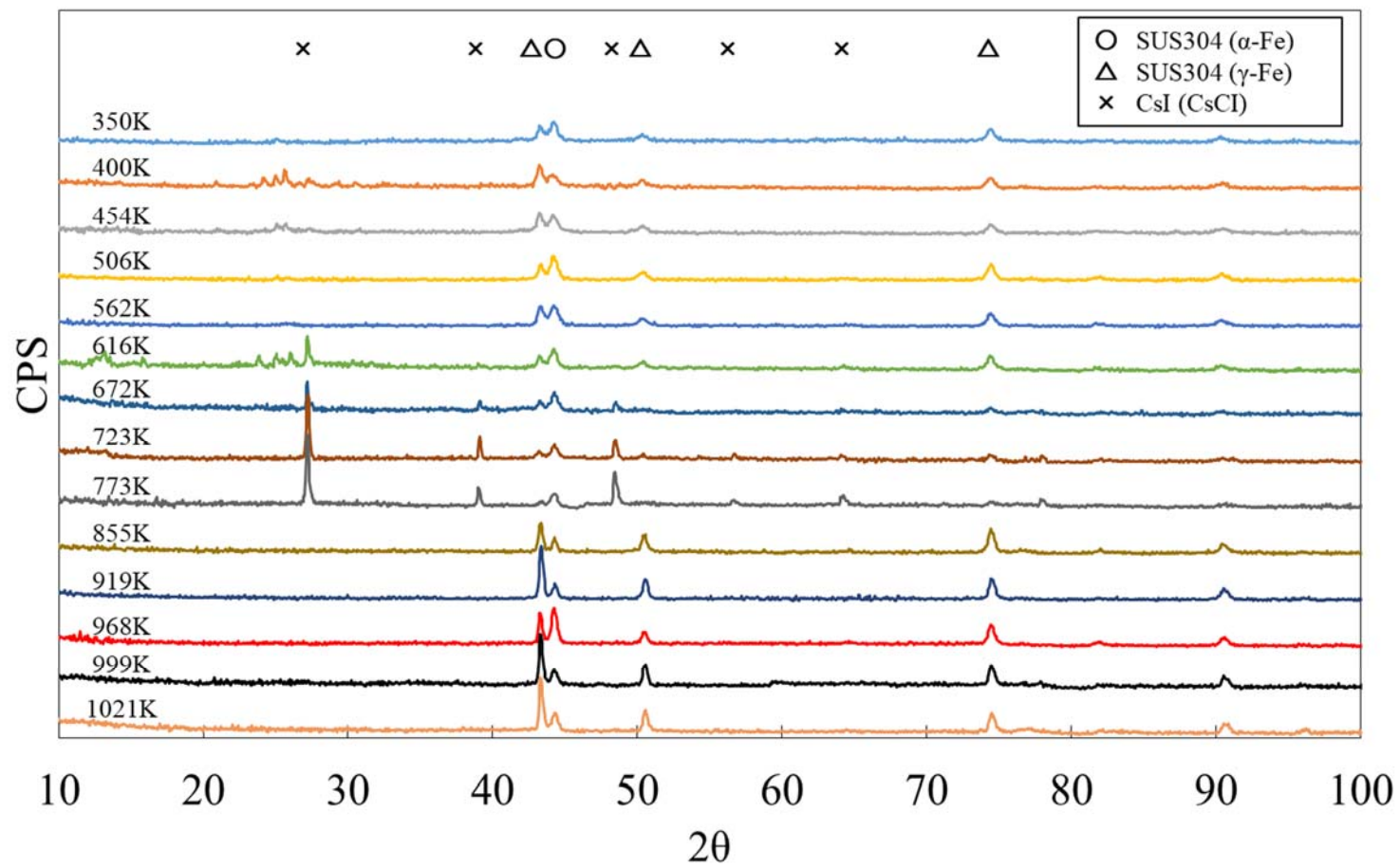


図 3.2.17 水素雰囲気中の気相中反応実験におけるサンプリング管沈着物の X 線回折ピーク (使用装置: AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

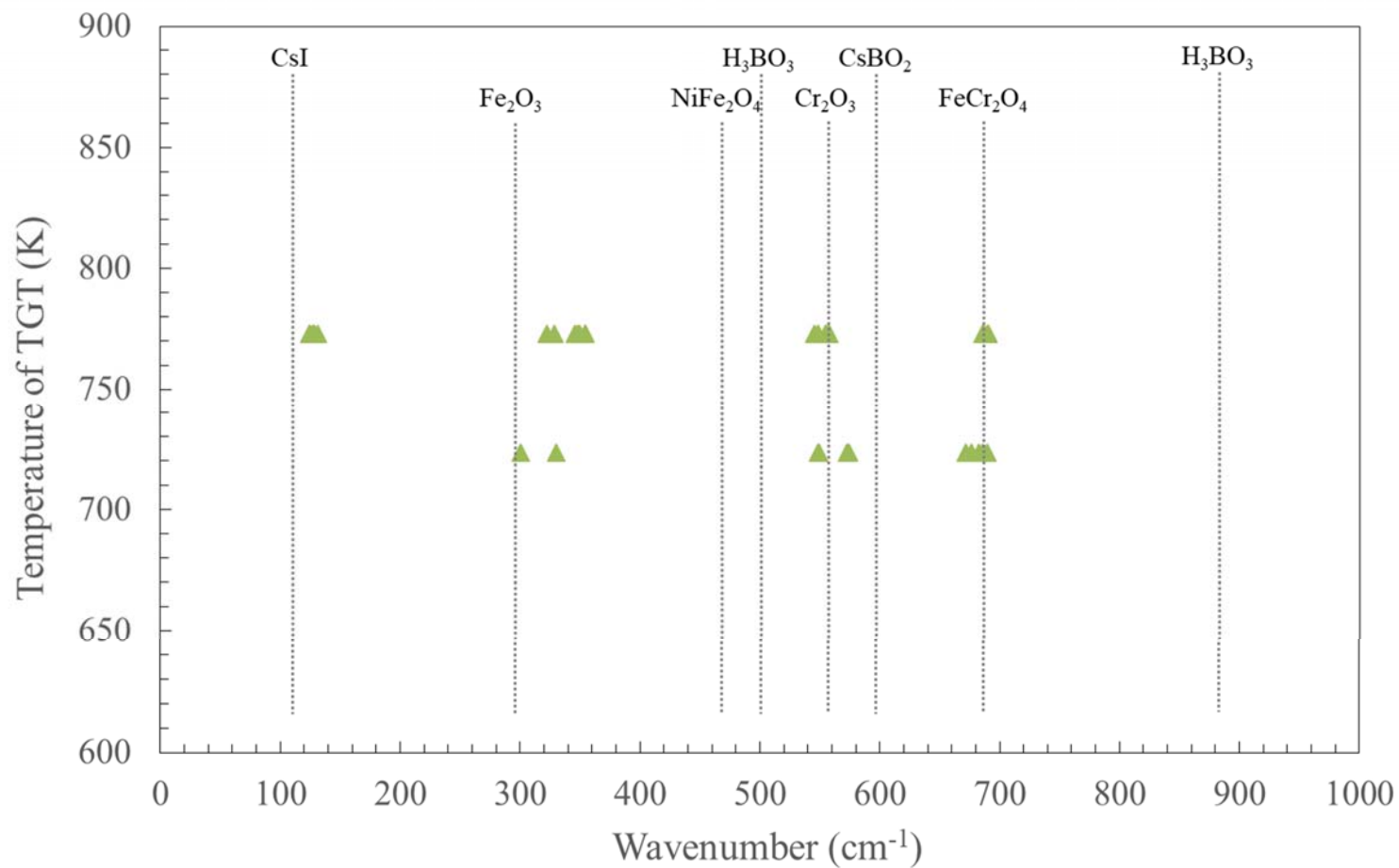


図 3.2.18 水素雰囲気中の気相中反応実験におけるサンプリング管沈着物のラマンスペクトルピーク位置
(使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

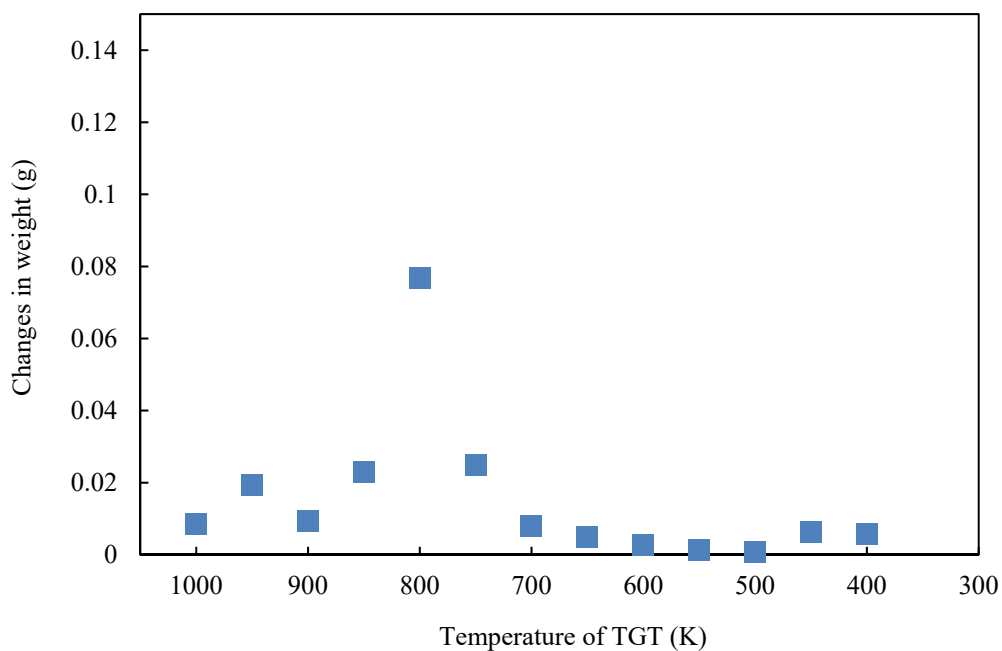


図 3.2.19 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管の重量変化 (変動係数 CV 値 : 0.04%) (使用装置 : TeRRa)

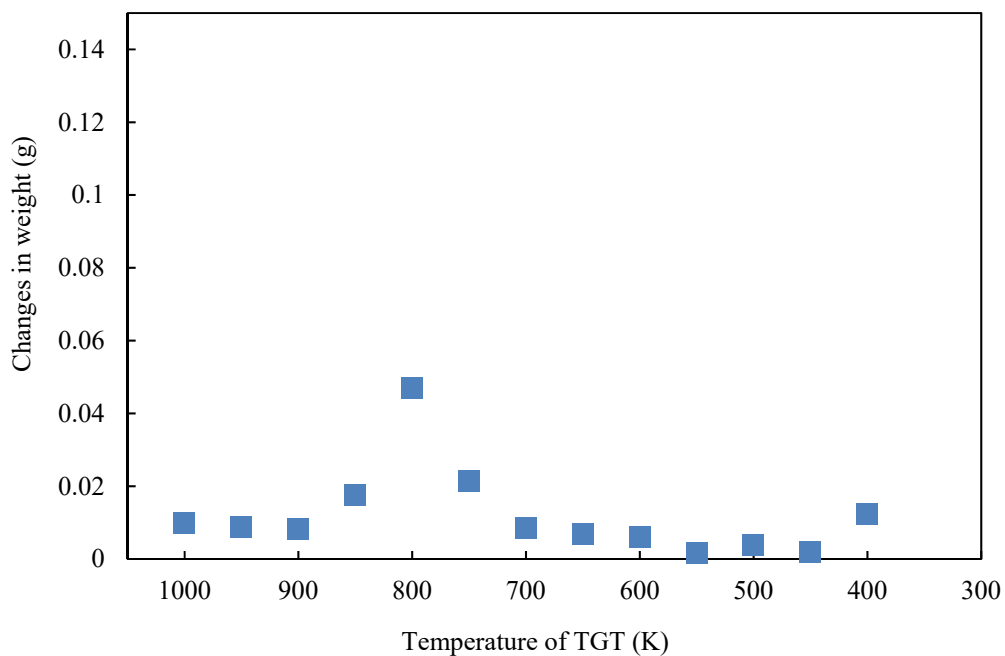


図 3.2.20 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験の CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管の重量変化 (変動係数 CV 値 : 0.04%) (使用装置 : TeRRa)

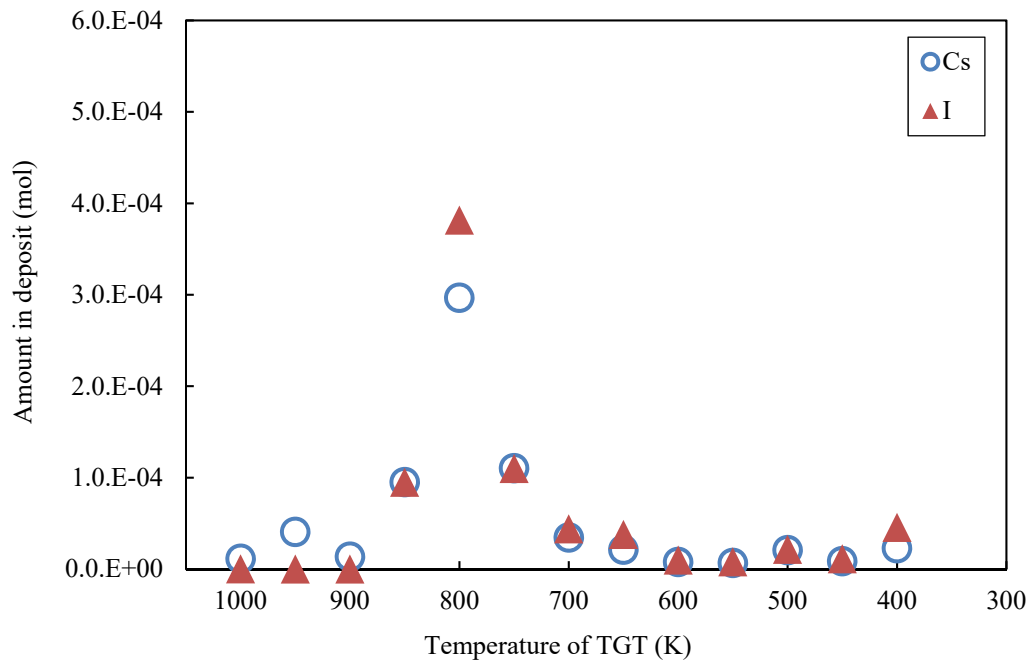


図 3.2.21 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管沈着物中のセシウム及びヨウ素元素量 (変動計数 CV 値 : Cs-133 1.2%、I-127 3.5%、B-10 1.4%、B-11 2.0%) (使用装置 : TeRRa)

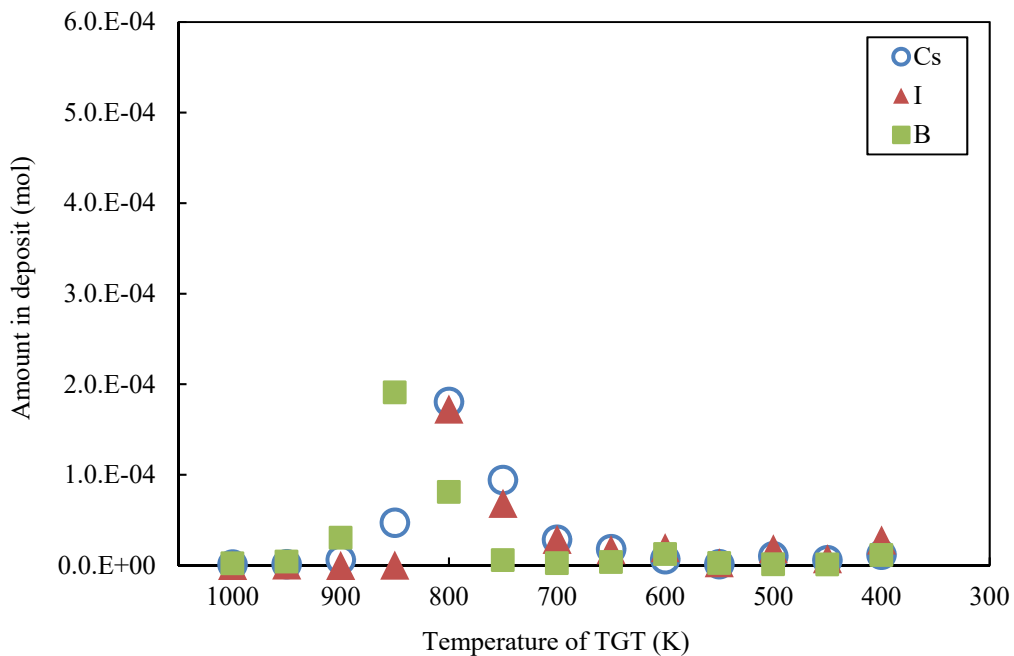


図 3.2.22 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験の CsI+B₂O₃ 実験における焼結金属フィルタ沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量 (変動計数 CV 値 : Cs-133 1.2%、I-127 3.5%、B-10 1.4%、B-11 2.0%) (使用装置 : TeRRa)

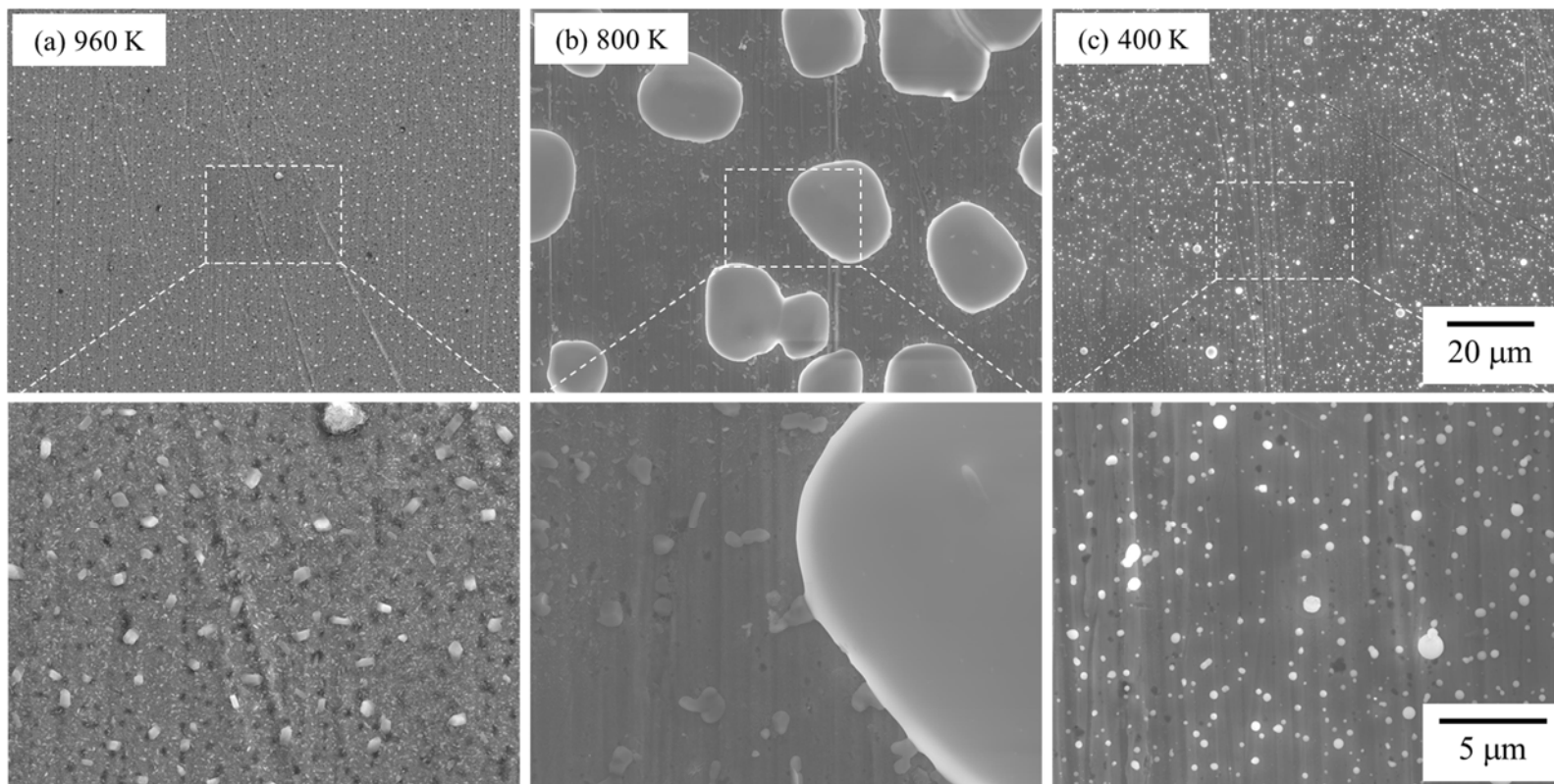


図 3.2.23 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管沈着物の二次電子像（使用装置：TeRRa）

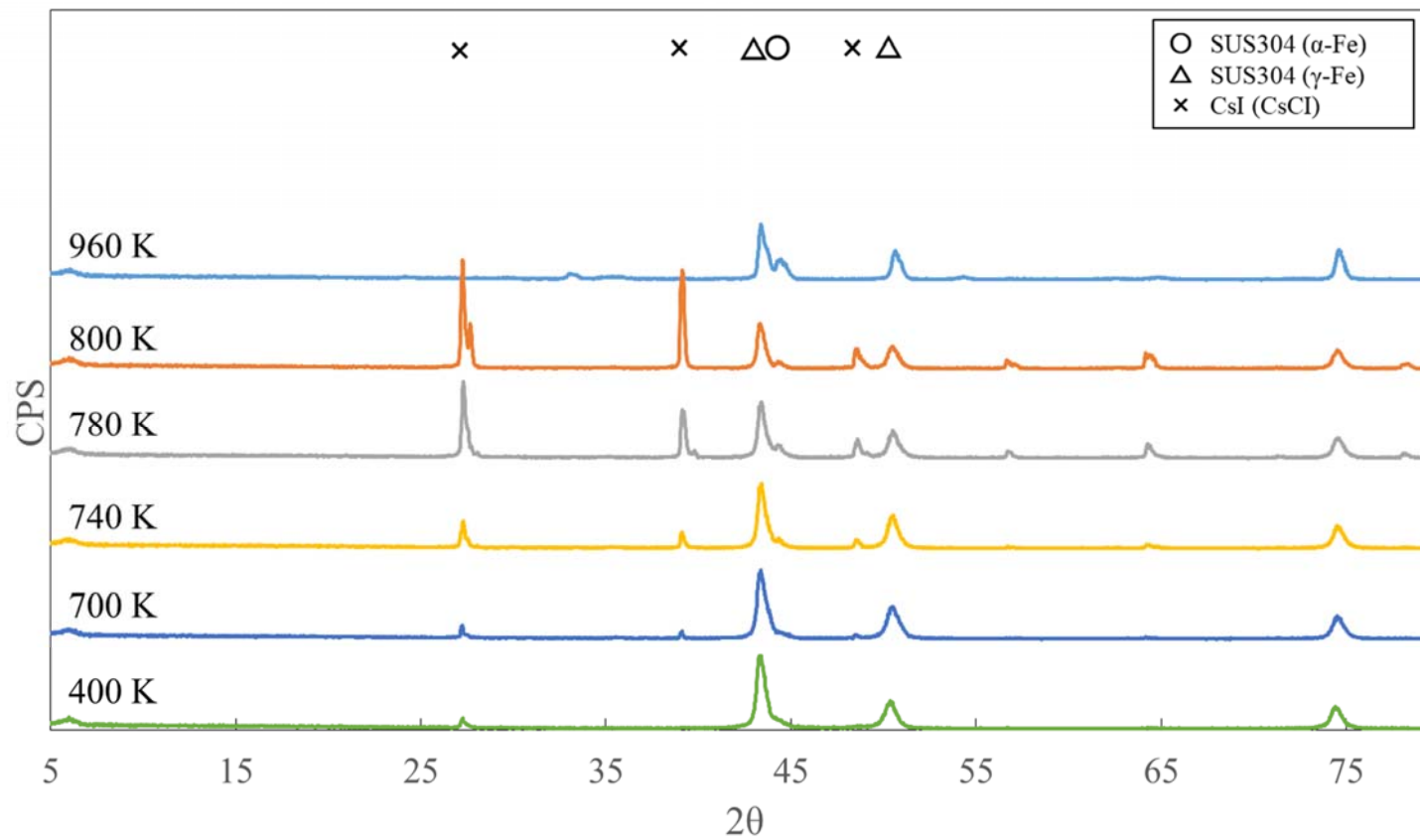


図 3.2.24 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管沈着物の X 線回折ピーク (使用装置: TeRRa)

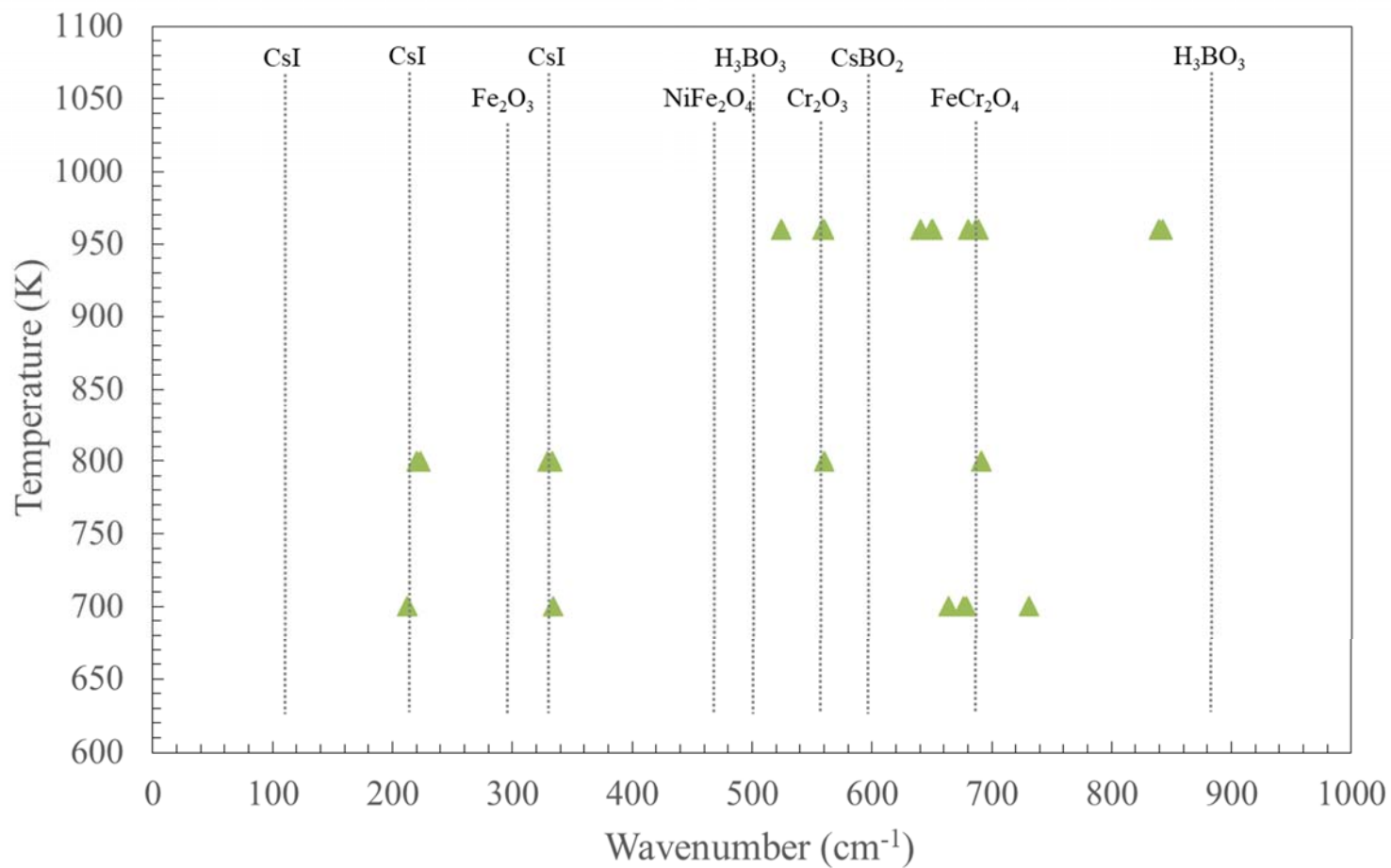


図 3.2.25 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管沈着物のラマンスペクトルピーク位置 (使用装置: TeRRa)

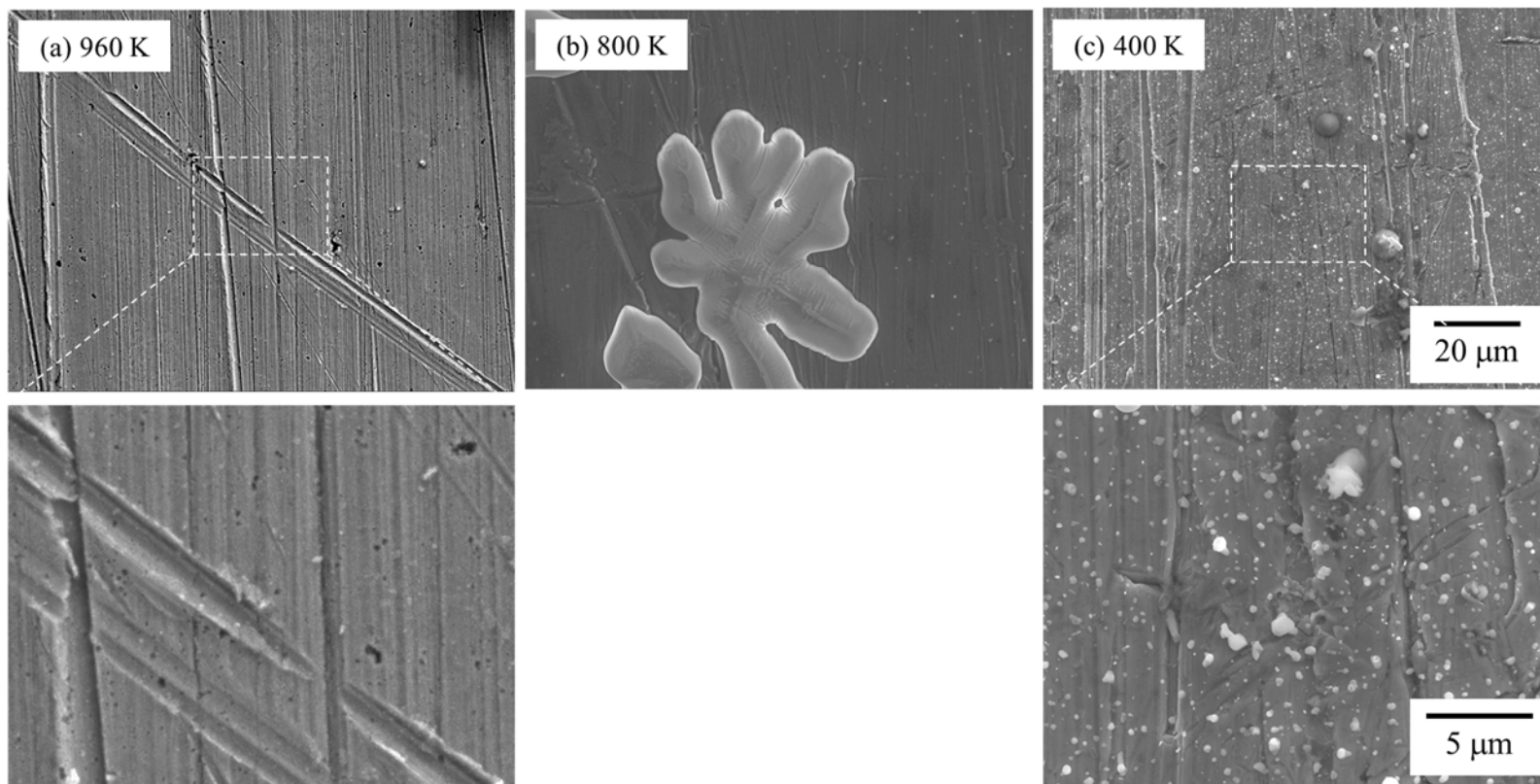


図 3.2.26 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験の $\text{CsI}+\text{B}_2\text{O}_3$ 実験におけるサンプリング管沈着物の二次電子像（使用装置：TeRRa）

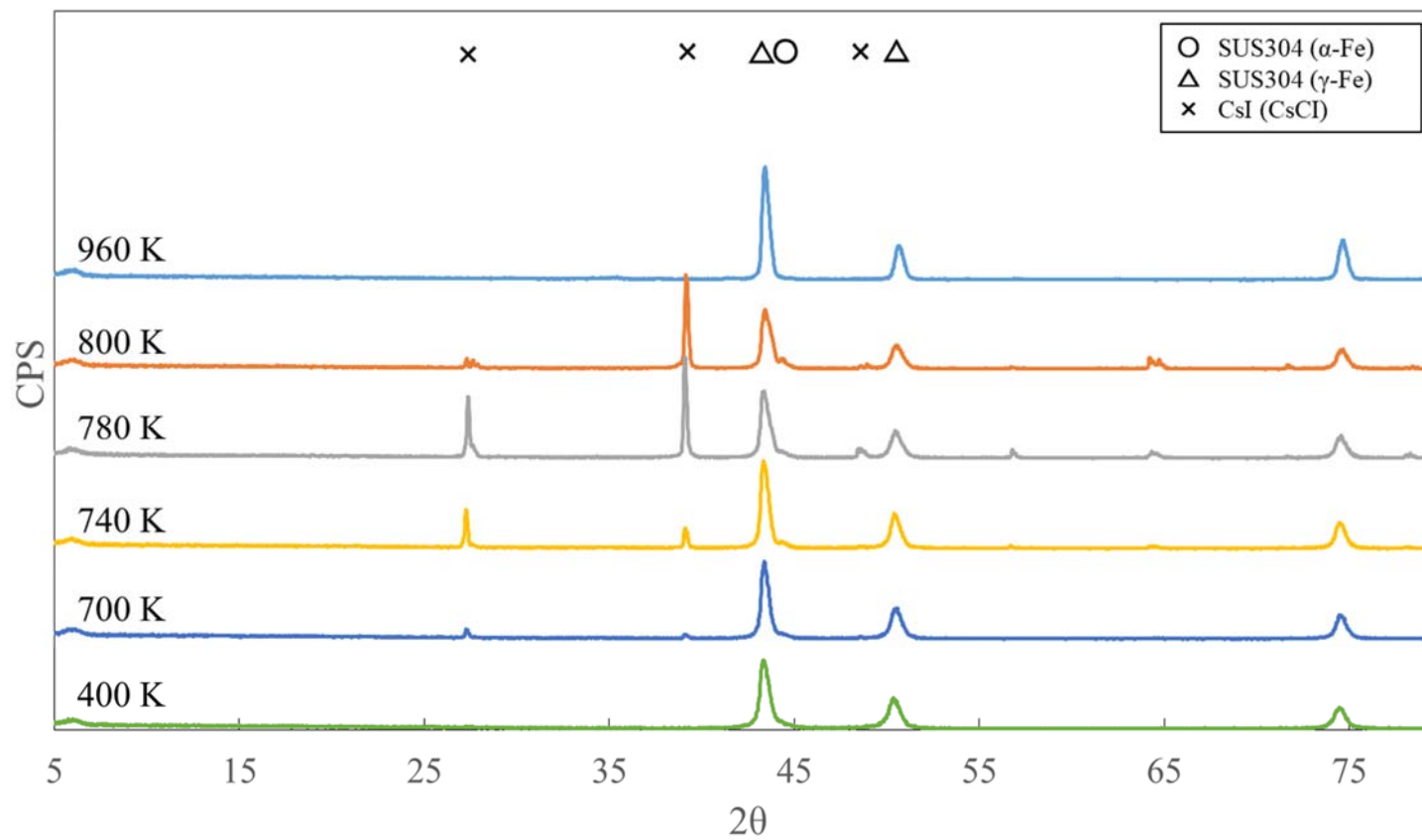


図 3.2.27 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験の $\text{CsI}+\text{B}_2\text{O}_3$ 実験におけるサンプリング管沈着物の X 線回折ピーク (使用装置: TeRRa)

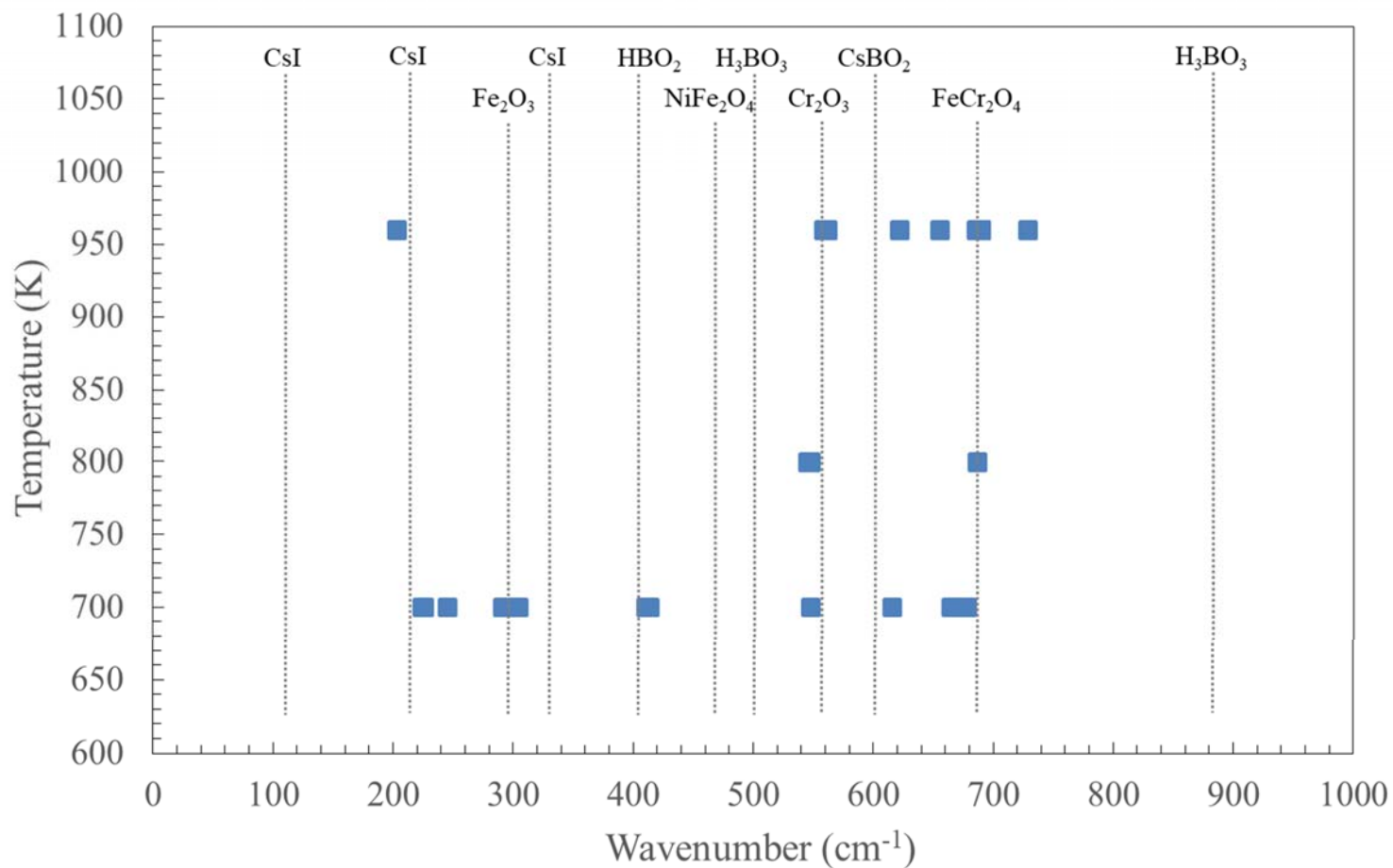


図3.2.28 水蒸気雰囲気中の気相中反応実験のCsI+B₂O₃実験におけるサンプリング管沈着物のラマンスペクトルピーク位置(使用装置:TeRRa)





加熱試験前			
CsI実験			
	363 K	724 K	970 K
	温度勾配管温度		

図 3.2.29 水素雰囲気中の固相-気相間反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管沈着物の外観写真（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

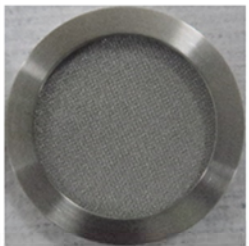
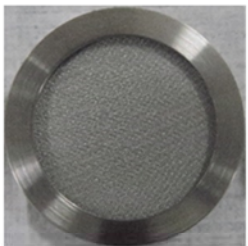
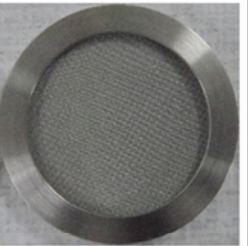
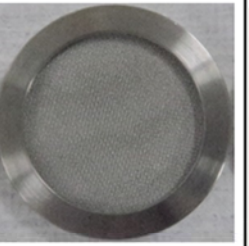
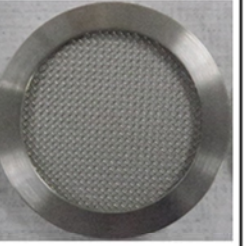










加熱実験前					
CsI加熱					
ブランク加熱					
	43μm	30μm	10μm	5μm	1μm
	フィルタ メッシュ寸法				

図 3.2.30 水素雰囲気での固相-気相間反応実験の CsI 実験における焼結金属フィルタ沈着物の外観写真
(使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)





加熱試験前			
CsI+B ₂ O ₃ 実験			
	363 K	724 K	970 K
	温度勾配管温度		

図 3.2.31 水素雰囲気中の固相-気相間反応実験の CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管沈着物の外観写真（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

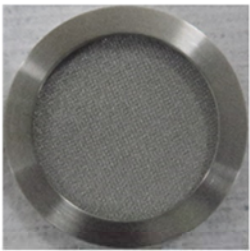
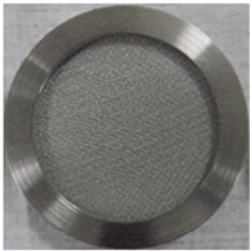
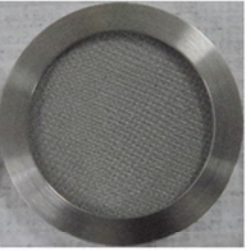
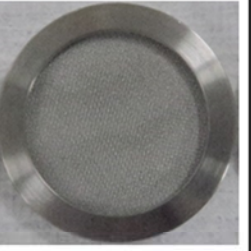
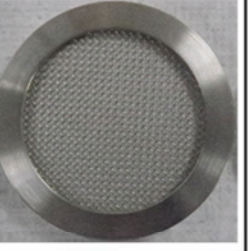


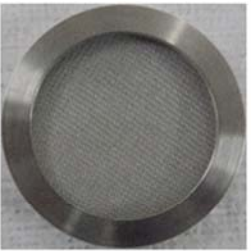





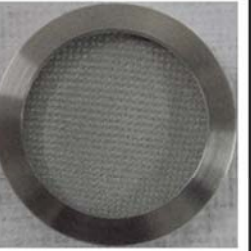
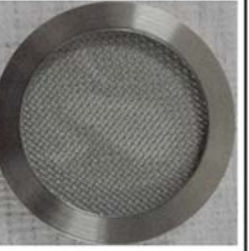
加熱実験前					
CsI加熱					
B ₂ O ₃ 加熱					
	43μm	30μm	10μm	5μm	1μm
	フィルタ メッシュ寸法				

図 3.2.32 水素雰囲気中の固相-気相間反応実験の CsI+B₂O₃ 実験における焼結金属フィルタ沈着物の外観写真
(使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

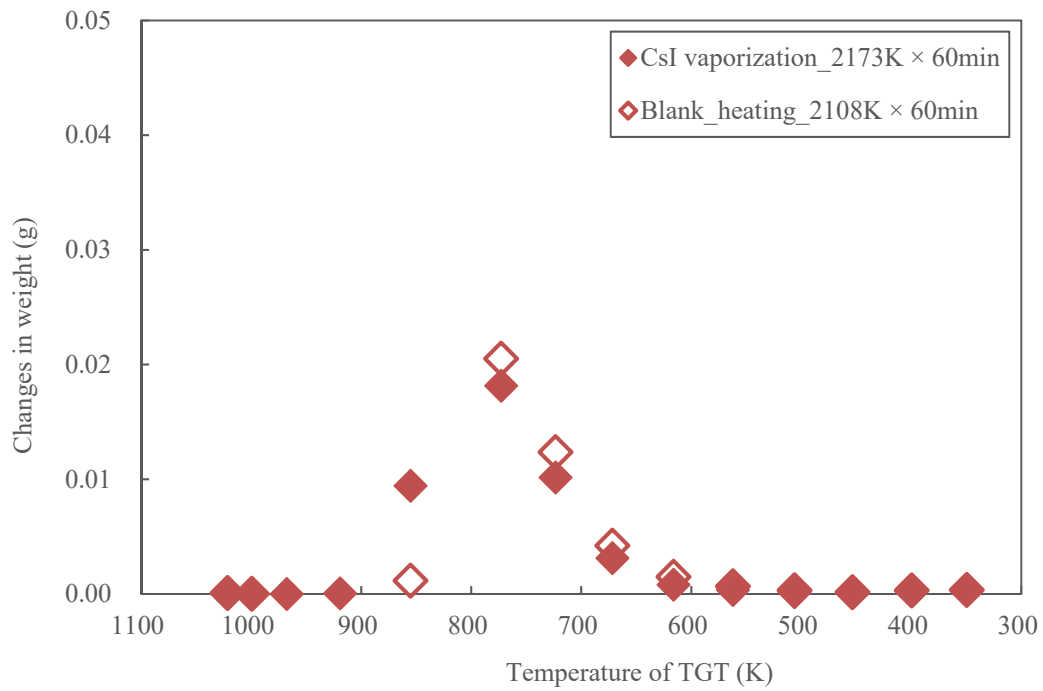


図 3.2.33 水素雰囲気での固相-気相間反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管の重量変化 (変動係数 CV 値 : 0.004%) (使用装置 : AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

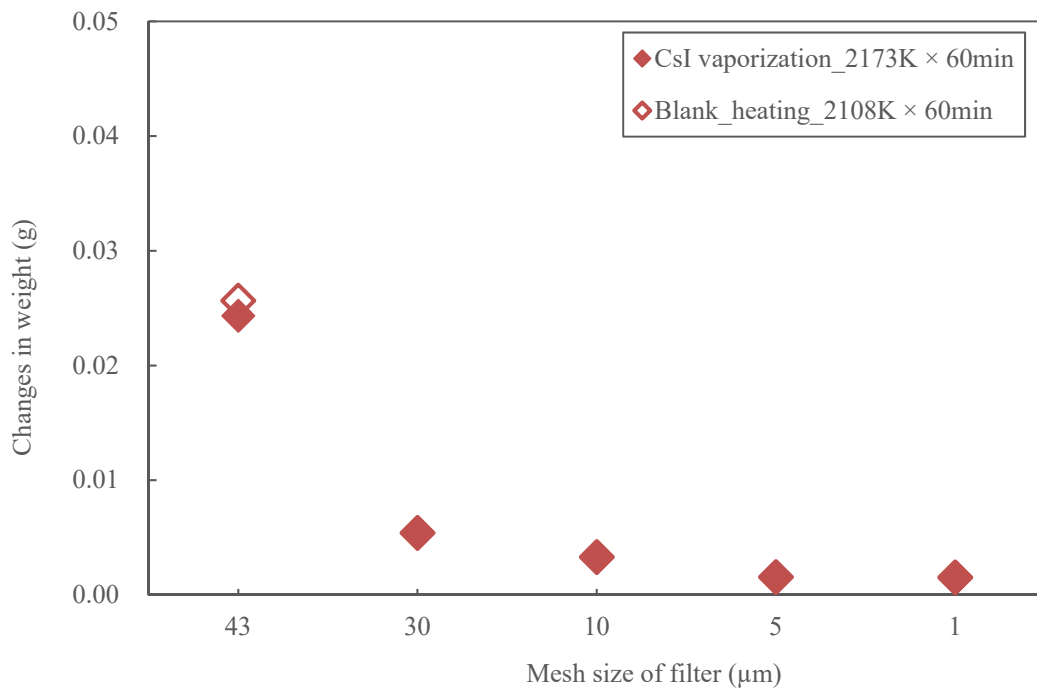


図 3.2.34 水素雰囲気での固相-気相間反応実験の CsI 実験における焼結金属フィルタの重量変化 (変動係数 CV 値 : 0.004%) (使用装置 : AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

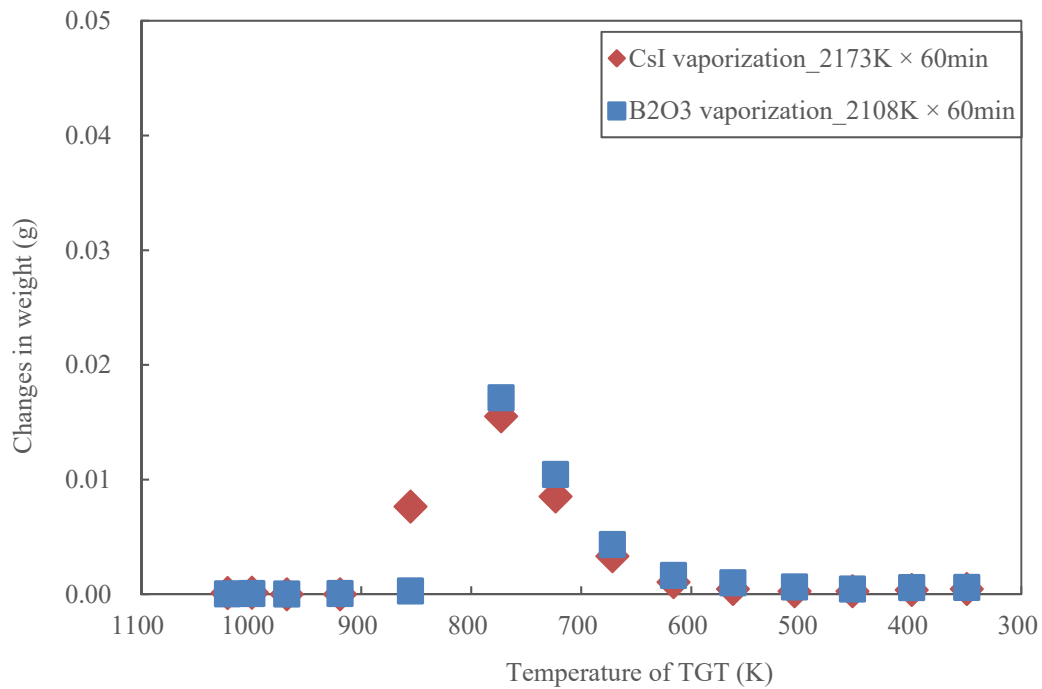


図 3.2.35 水素雰囲気での固相-気相間反応実験の CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管の重量変化（変動係数 CV 値：0.004%）（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

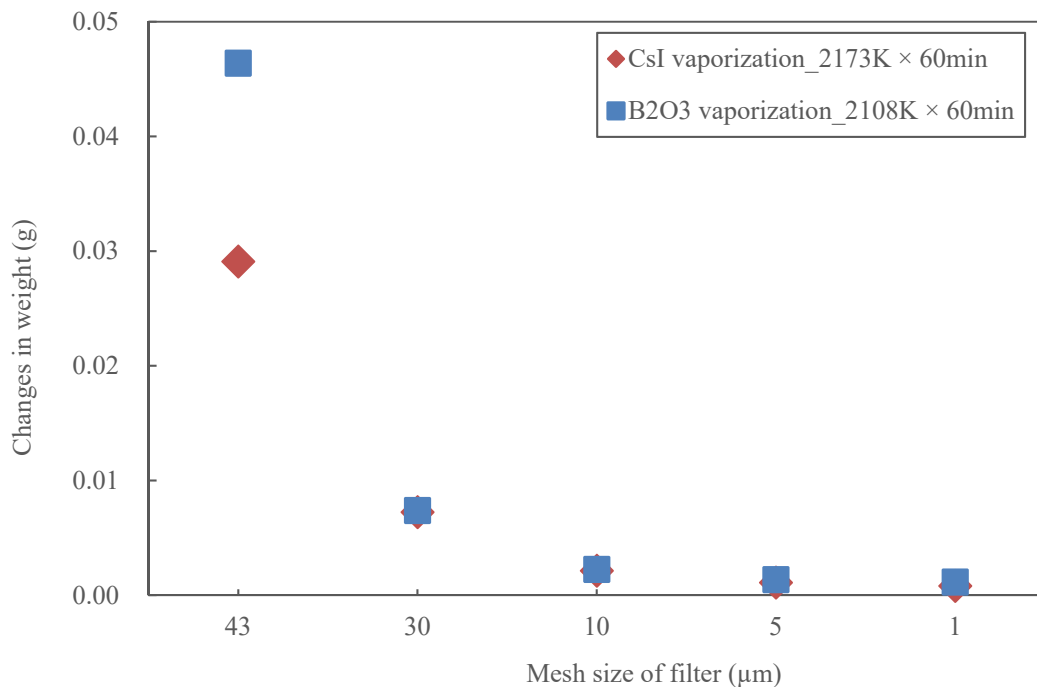


図 3.2.36 水素雰囲気での固相-気相間反応実験の CsI+B₂O₃ 実験における焼結金属フィルタの重量変化（変動係数 CV 値：0.004%）（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

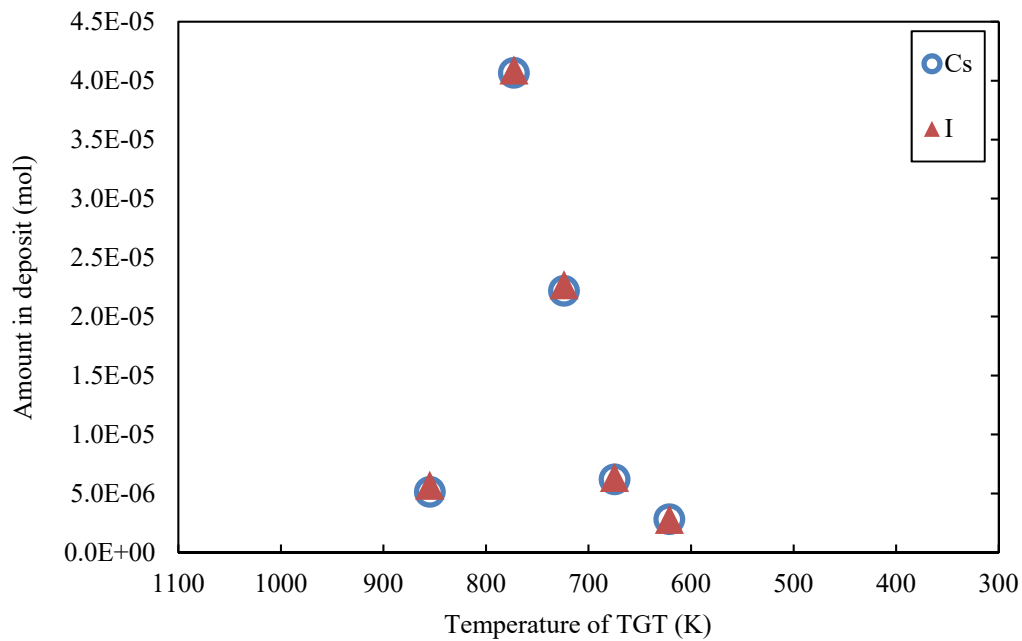


図 3.2.37 水素雰囲気での固相-気相間反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管沈着物中のセシウム及びヨウ素の元素量（変動計数 CV 値：Cs-133 1.2%、I-127 3.5%）（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

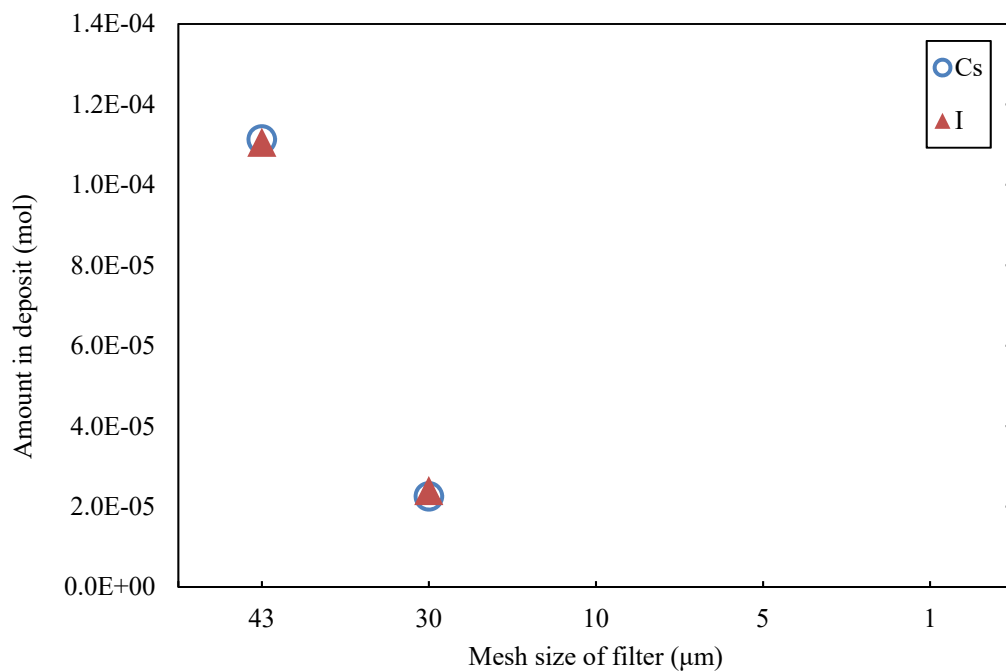


図 3.2.38 水素雰囲気での固相-気相間反応実験の CsI 実験における焼結金属フィルタ沈着物中のセシウム及びヨウ素の元素量（変動計数 CV 値：Cs-133 1.2%、I-127 3.5%）（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

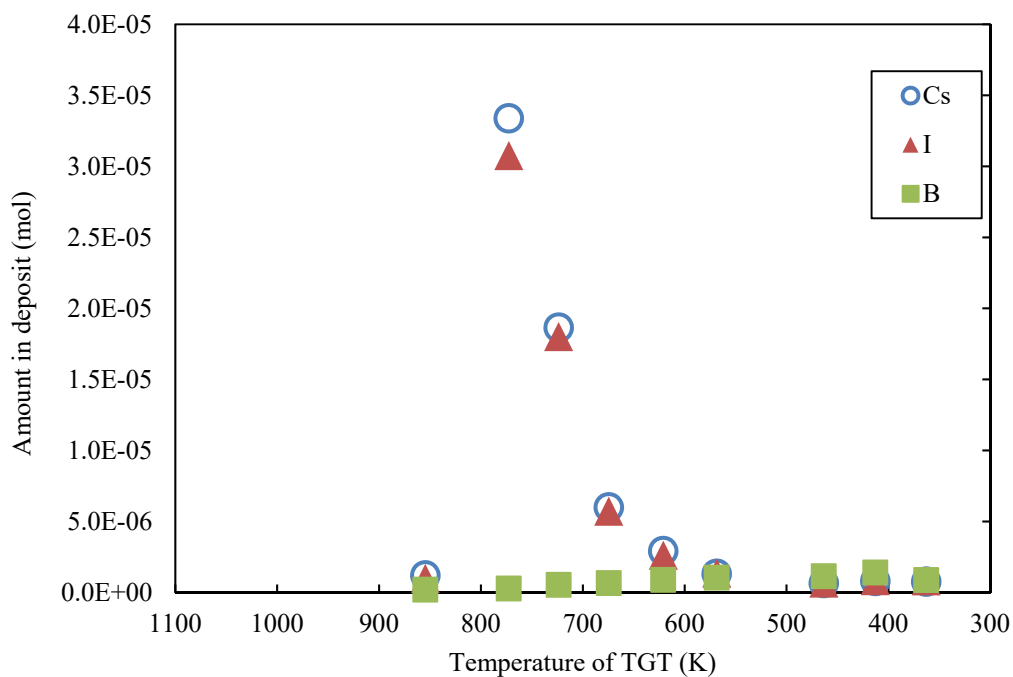


図 3.2.39 水素雰囲気中の固相-気相間反応実験の CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量（変動計数 CV 値：Cs-133 1.2%、I-127 3.5%、B-10 1.4%、B-11 2.0%）（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

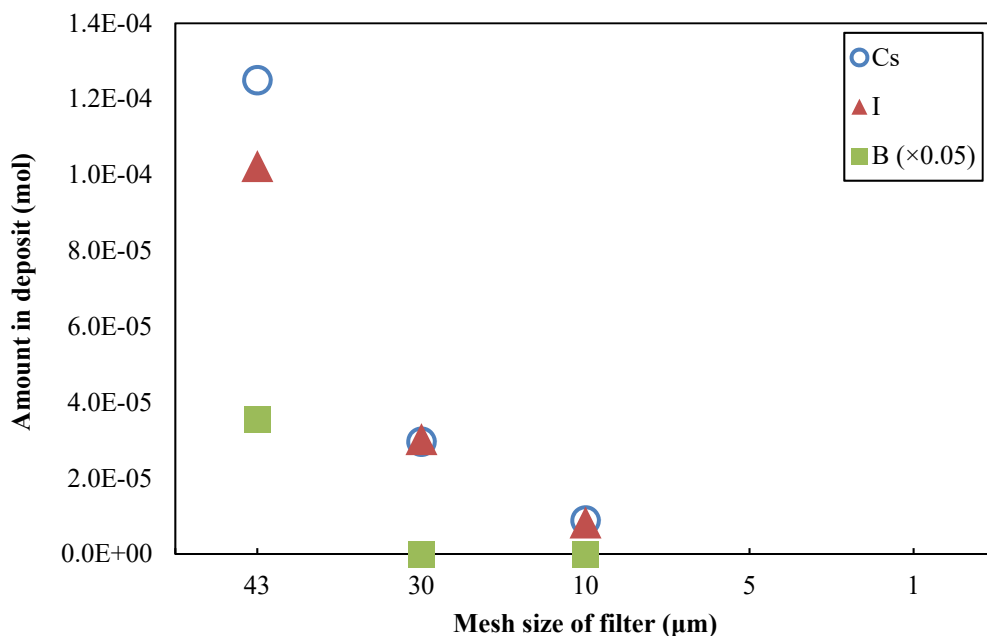


図 3.2.40 水素雰囲気中の固相-気相間反応実験の CsI+B₂O₃ 実験における焼結金属フィルタ沈着物中のセシウム、ヨウ素及びホウ素の元素量（変動計数 CV 値：Cs-133 1.2%、I-127 3.5%、B-10 1.4%、B-11 2.0%）（使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置）

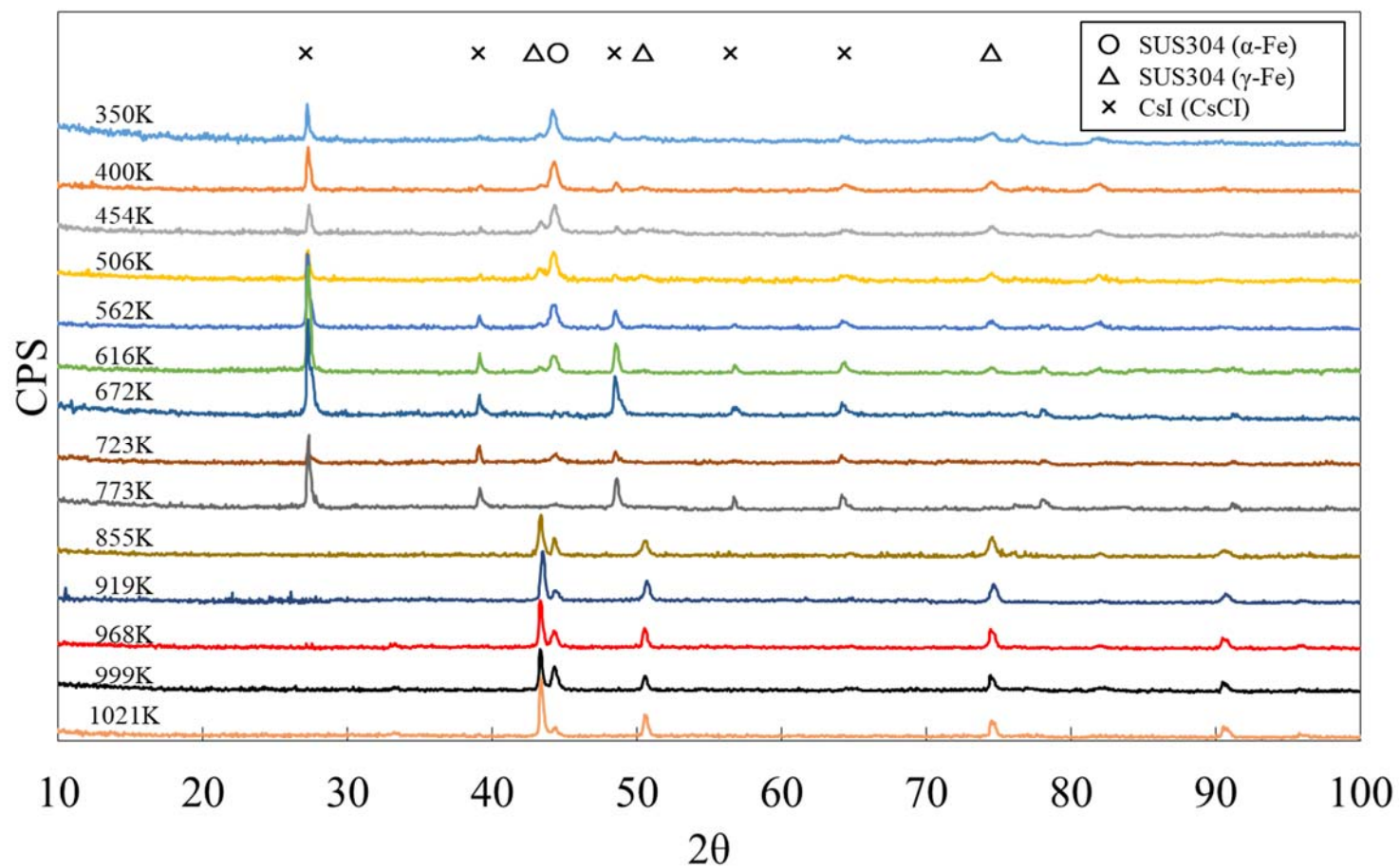


図 3.2.41 水素雰囲気での固相-気相間反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管沈着物の X 線回折ピーク
(使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

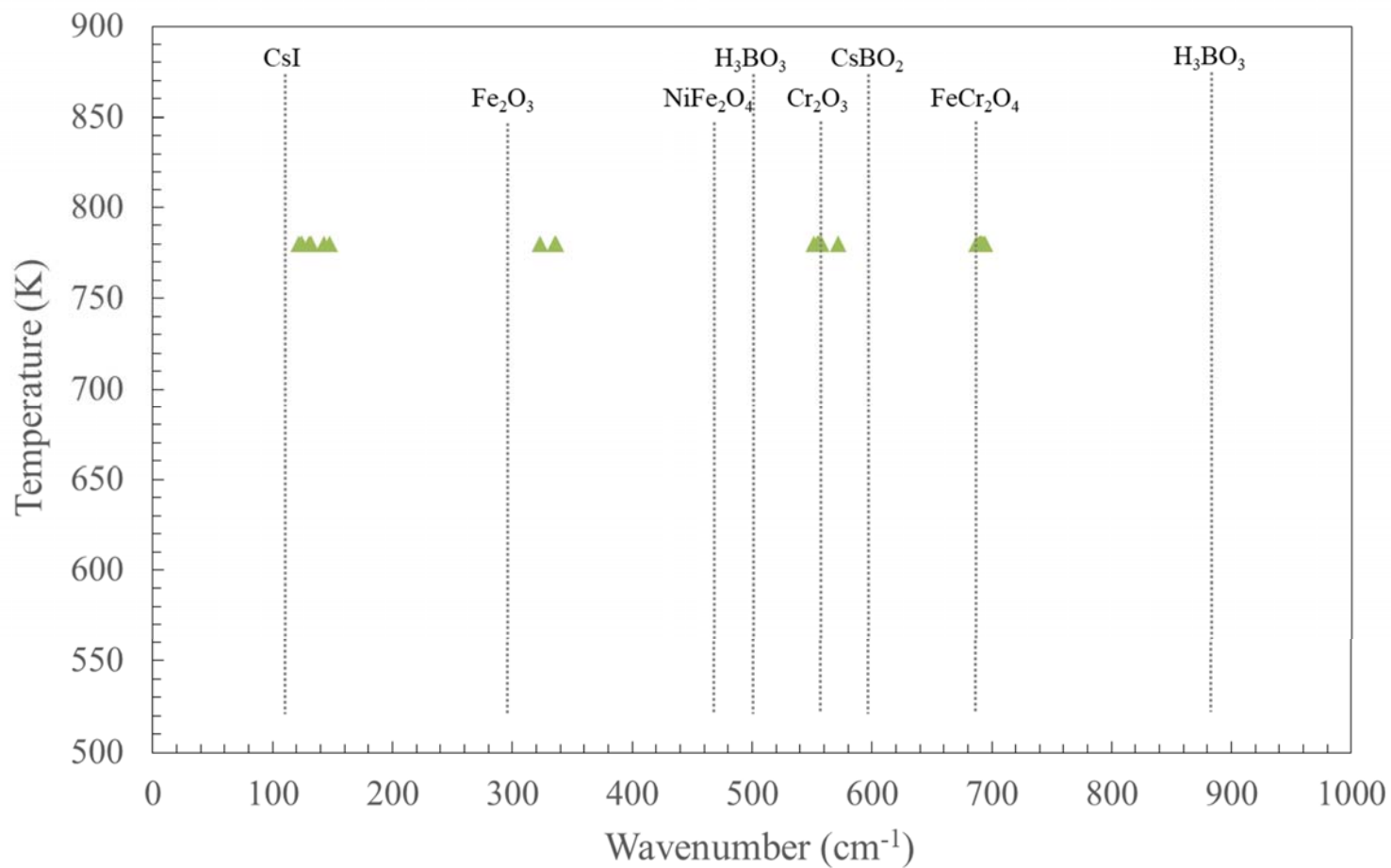


図 3.2.42 水素雰囲気中の固相-気相間反応実験の CsI 実験におけるサンプリング管沈着物のラマンスペクトルピーク位置
(使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

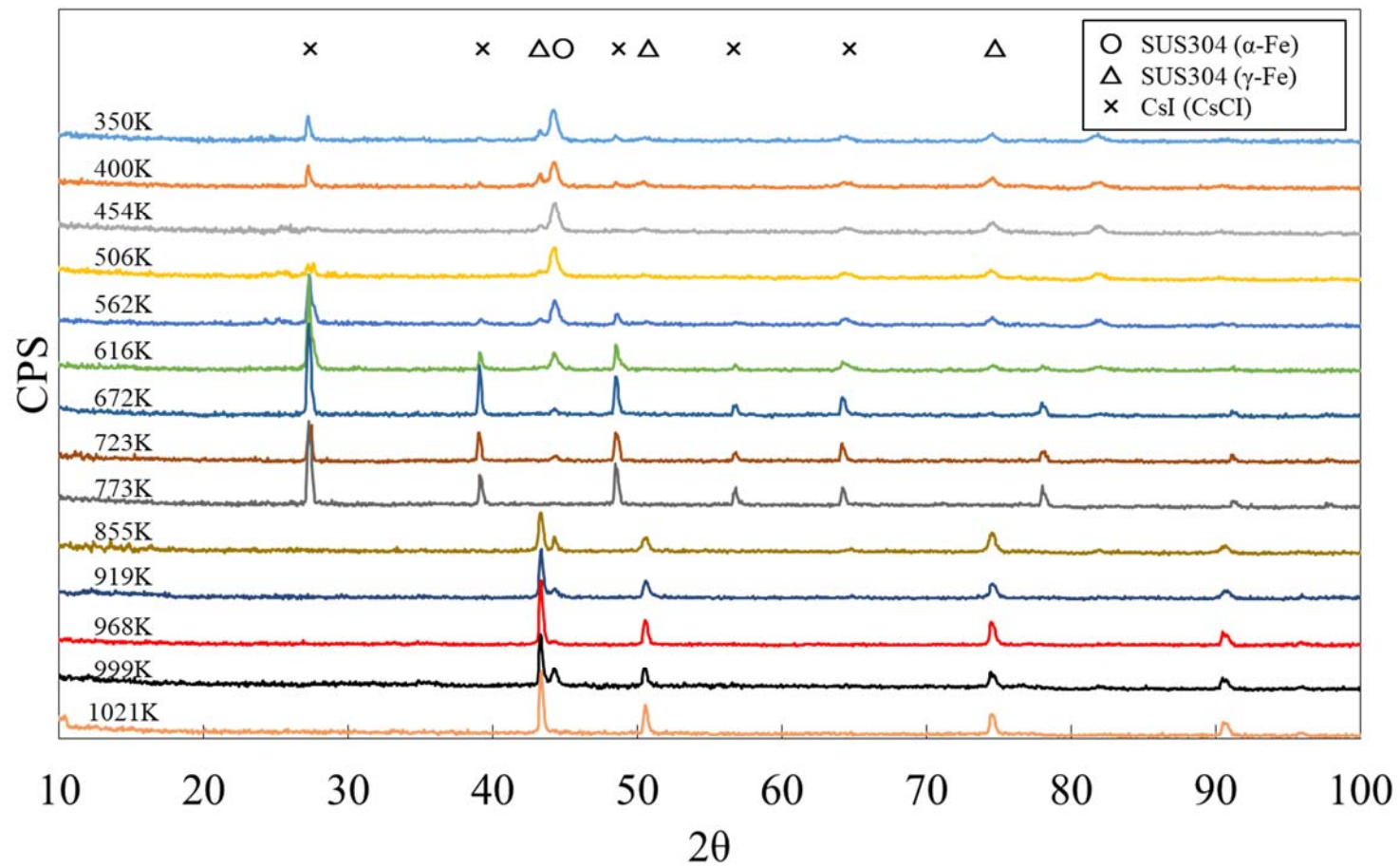


図 3.2.43 水素雰囲気での固相-気相間反応実験の CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管沈着物の X 線回折ピーク
(使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

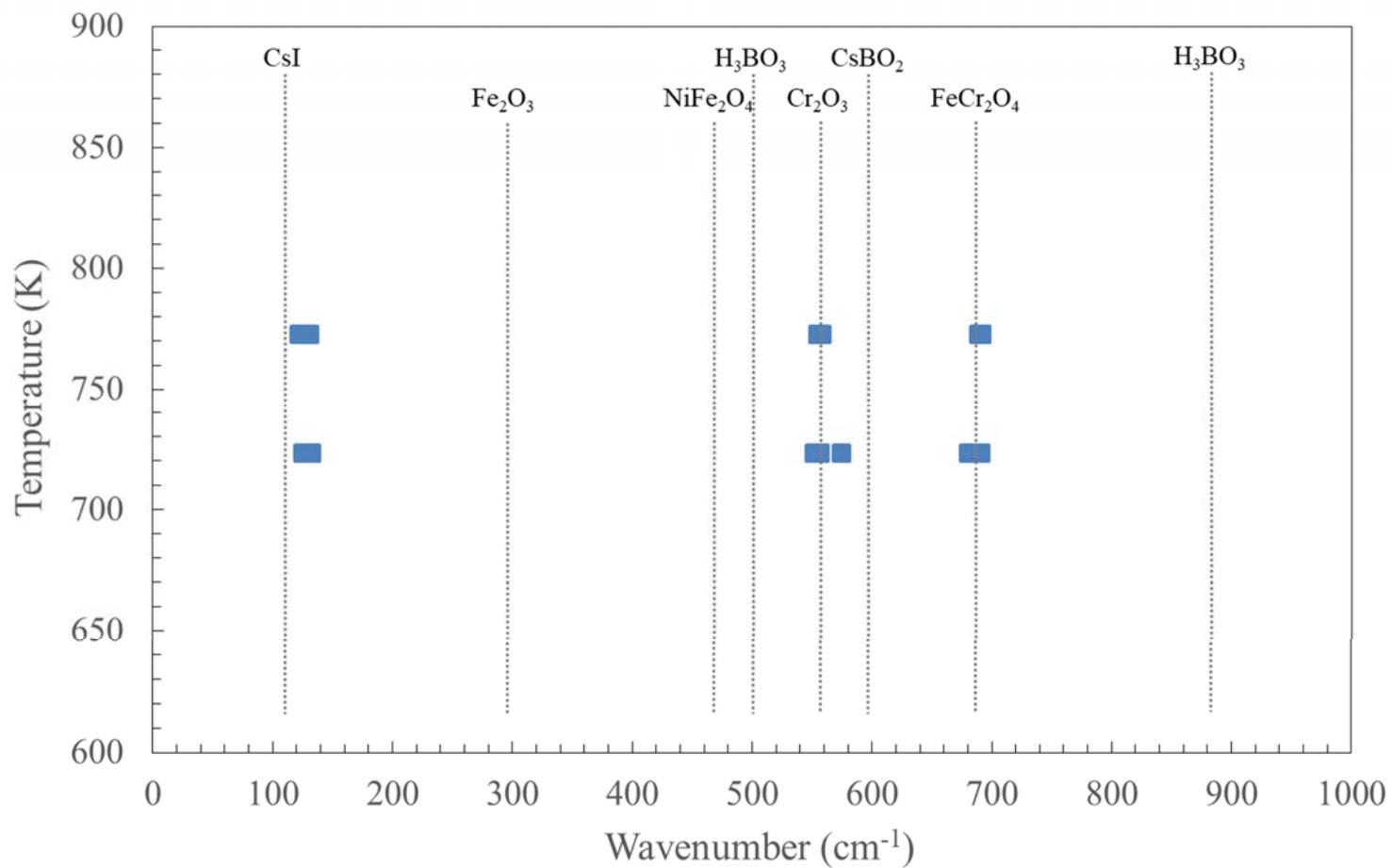


図 3.2.44 水素雰囲気中の固相-気相間反応実験の CsI+B₂O₃ 実験におけるサンプリング管沈着物のラマンスペクトルピーク位置
(使用装置：AGF/FP 移行挙動模擬試験装置)

4. FP 化学及び移行に係わる解析

4.1 熱力学平衡計算による FP 移行挙動の予測性能評価

4.1.1 VERDON-5 実験に関する FP 移行挙動の予測

本事業では、一般的な化学モデルである熱力学平衡計算機能を有するシビアアクシデント総合解析コードによる FP 移行挙動の予測性能を評価するために、B 含有条件の各実験に対する解析を実施している。本年度は、B 含有条件下における実燃料からの FP 放出・移行実験である VERDON-5 実験を対象とし熱力学平衡計算機能に基づく FP 移行挙動解析コードである VICTORIA2.0[4.1.1]を用いた解析を実施した。

2.2 節の VERDON-5 実験結果の分析・解釈に向けた VICTORIA 解析に示す通り、熱力学平衡計算を用いることで、B 含有条件においても Cs の移行挙動を定性的に評価できることが明らかにした。なお、B 含有水蒸気雰囲気での Cs 化学種は、FP 放出初期において CsBO₂ であり、FP 放出中期では Cs₂MoO₄ であると予測される。一方で、I の挙動は、実験で得られた沈着ピークよりも 100K 程度高温領域に沈着・凝縮温度を予測しており、現状の熱力学平衡計算と併せた移行挙動解析でも評価が難しことが明らかとなった。

4.1.2 熱力学平衡計算による FP 移行挙動の予測に関する知見の整理

本事業において、熱力学平衡計算による FP 移行挙動の予測性能評価に向けて実施した実験解析の定性的な結果を表 4.1.1 に示す。下記では、ソースターム評価で特に重要である Cs と I に着目してその知見を整理する。

平成 28 年度までの実験解析では、熱力学平衡計算により、水蒸気雰囲気において CsOH 及び Cs₂MoO₄ として移行する Cs の挙動は定性的に良く評価できることが明らかとなっていた。本年度実施したホウ素含有の水蒸気雰囲気の VERDON-5 実験解析(2.2 節及び、4.1.1 項)により、その予測精度は低下するものの、熱力学平衡計算により CsBO₂ としての定性的な移行挙動を評価できることが示されている。したがって、CsOH、Cs₂MoO₄、CsBO₂ として移行する Cs の移行挙動は、熱力学平衡計算により十分評価し得ると考えられる。

しかしながら、I に係る熱力学平衡計算による予測では、全ての実験解析において低い精度であった。また、予測精度が低下する条件はそれぞれ異なっており、熱力学平衡計算では I 移行に係る複数の現象を再現できていないと考えられる。まず、再現が難しい現象として、実燃料を使用した VERDON-2 および 5 で確認された、燃料から放出された気体状 I の凝縮及び沈着が挙げられる。この現象に関して、熱力学平衡計算では、実験で得られた沈着ピークよりも 100K 程度高温領域に沈着・凝縮温度を予測しており、気体状 I としての移行を過小評価している。次に、予測精度が低い現象として、B による CsI からの気体状 I の離脱促反応である。この反応は、熱力学平衡計算ではほとんど起きないものと計算されている。ヨウ素の移行挙動に関しては、反応速度が十分に早いと予測される高温領域においても HI 分解に係る律速反応[4.1.2]等が報告されており、反応速度論を用いた評価を実施し本実験解析におけるそれらの影響の検討が必要であると考えられる。

参考文献

- [4.1.1] N. E. Bixler, "VICTORIA2.0, A Mechanical Model for Radionuclide Behavior in a Nuclear Reactor Coolant System under Severe Accident Conditions," NUREG/CR-6131, 1998.
- [4.1.2] B. Xerri et al., "Ab initio calculation and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressurized water reactor in case of severe nuclear accident," Comput. Theor. Chem.; 990, 194-208, 2012.

表 4.1.1 本事業における熱力学平衡計算による FP 移行挙動予測結果

条件	VERDON-2	VERDON-5	AGF-コールド	AGF-ホット	TeRRa
	(2012-2013, CEA)	(2015-, CEA)	(2015-, JAEA)	(2016-, JAEA)	(2017-, JAEA)
試料	MOX	UO ₂	CsI (+B ₂ O ₃)	MOX	CsI (+B ₂ O ₃)
最大温度	2373 K	2373 K	2173 K	2100 K	2100 K
雰囲気	H ₂ O, Air	H ₂ O (+B), Air	Ar+ H ₂	Ar	Ar+H ₂ O
B 注入	×	○	○	○	○
再照射	○	○	—	×	—
対象元素	Cs, I, Ru, Mo	Cs, I, Ru, Mo, B	Cs, I, (B)	Cs, Mo, Ru	Cs, I, (B)
解析年	(2016)	(2017)	(2016)		
熱力学平衡計算 による予測結果	Cs	◎	○	◎	
	I	×	×	△	
	Mo	△	△	—	
	Te	△	—	—	
	B	—		×	

4.2 化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデルの整備

4.2.1 目的

本事業では、シビアアクシデントでの FP 化学組成・反応を評価する上で、解析手法が十分に確立され、十分な物性データベースが蓄積されている熱力学平衡計算（以降では、化学平衡論と称する）の適応を目指し、その予測性能を検証してきた。しかしながら、4.1 節に示す通り流動条件下において一部の FP 化学組成は、化学平衡計算と異なる結果を示すことが明らかとなっている。特にヨウ素は、化学平衡計算では凝縮性化学種 CsI を示すのに対し、反応速度を考慮した解析では HI 等の非凝縮性化学種として評価される場合があり、ソースターム評価における FP 移行挙動に与える影響も大きいと予想される。一方で、速度論解析を行う上で使用可能な反応速度データベースは、現状 I—O—H 系に限られており、実機条件でのソースターム評価に適応し得えない。そこで本節では、FP 組成評価における反応速度による不確かさの低減を目的とした化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデルの整備を行った。また、それら整備と同時に、反応速度論、化学平衡論をそれぞれ独立して実行可能なパッケージツールとしての整備を進めた。

4.2.2 数値解法

化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデルの数値解法の説明に先立ち、本モデルで取り扱う化学平衡論及び反応速度論の数値解法について(1)、(2)にそれぞれ示す。化学平衡論モデルでは、独自の数値解法の使用により計算コストの大幅な削減に成功した MPEC コード[4.2.1]を一部改良したものを用いた。なお MPEC コードは、平成 28 年度事業で使用した HORN コード[4.2.2]の化学モデルとしても採用されている。また、反応速度論モデルでは、陰解法による常微分方程式ソルバーである FCVODE[4.2.3]を用いた。両モデルの両立にあたっては、水圏での地球化学分野における Leal らが提案する「化学平衡論化学種」と「反応速度論化学種」の分類概念[4.2.4]を適応し、部分混合モデルを構築している。部分混合モデルの詳細について、(3)に示す。

(1) 化学平衡論モデル

系の平衡組成は、ギブズ自由エネルギー最小化することで容易に求まる。元素組成 \mathbf{b}_e からなる平衡論化学種組成 \mathbf{n}_e で系が構成される場合、系のギブズ自由エネルギー G_e は、化学種 i のモル数 n_i 及び、その化学種の化学ポテンシャル μ_i を用いて次のように表せる。

$$G_e := \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (4.2.1)$$

また、化学ポテンシャル μ_i は、標準化学ポテンシャル μ_i° 、系の温度 T 、気体定数 R 、平衡論化学種 i のモル数 n_i 、及び化学種 i を含む相 M （化学種の物理状態：気相、液相、固相）における全化学種のモル数 n_x より

$$\mu_i := \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln \frac{n_i}{n_X} \quad (4.2.2)$$

で与えられる。また、系内の元素組成 \mathbf{b}_e は常に保存されなければならないため、下記式で表される温度 T 、元素組成 \mathbf{b}_e を入力条件としギブズ自由エネルギー G_e が最小となる化学種組成 \mathbf{n}_e を探索する制約付き最小化問題を解法することとなる。

$$\min G_e(\mathbf{n}_e; T, \mathbf{b}_e) \text{ subject to } \begin{cases} \mathbf{W}_e \mathbf{n}_e = \mathbf{b}_e \\ \mathbf{n}_e \geq \mathbf{0} \end{cases} \quad (4.2.3)$$

ここで、 \mathbf{W}_e は、各化学種を構成する元素組成の行列である。

一般的に、式(4.2.3)はラグランジュ未定乗数法により最適な化学種組成 \mathbf{n}_e を得るが、本モデルで参考とする MPEC コードでは収束速度の向上のため、モル数 n_i を独立変数とする代わりに新たな独立変数 z_i を用いたラグランジュ方程式を構築している。

$$z_i \equiv \log_{10}(n_i) \quad (4.2.4)$$

上記手法によるラグランジュ方程式の導出については、内田のレポート[4.2.1]を参照のこと。

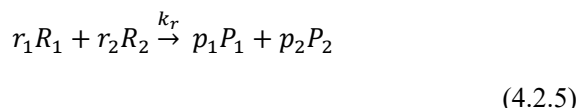
独立変数 z_i の導入は収束性の向上させる一方で、その収束性の高さから計算を開始する初期化学種組成 \mathbf{n}_e に依存して数値不安定化を生じる。そのため本モデルでは、式(4.2.2)の第二項のモル分率を無視した線型方程式に対する SIMPLEX 法によりあらかじめ最適解に近い初期化学種組成を推算することで、数値不安定化を防いでいる。

また、推定された初期化学種組成 \mathbf{n}_e' を用いた式(4.2.3)より求まるラグランジュ方程式の計算では、ギブズエネルギー最小化に係る収束計算の中できちんと微量または不適格な化学種は計算の対象から除外される。本除去機能により、未知数に対して方程式数が不足する場合が生じる。例えば、H と O が 2 : 1 で構成される系で H_2CO_3 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の 3 化合物を考えた時に、 H_2CO_3 が微量な(不適格な)化合物として除去されると $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の両割合が変化しても元素量保存条件には影響がなくなり、H と O 元素にかかる式が互いに独立とならない場合である。本対策として、従来の MPEC コードではユーザーがあらかじめ系を構成する元素組成比をずらした入力を作成する方法等が挙げられているが、適応先であるシビアアクシデント解析では事故進展によって多様な条件が考えられるため入力等で方程式の独立性を保つことは困難である。そこで、SIMPLEX 法で推定された初期化学種組成に乱数で発生させたごく微量の物質を加算し、複数回微量を変化させた初期化学種組成でギブズエネルギー最小化を行うことにより、自動的に構成方程式を独立に保つように改良を行っている。なお、加算した微量の影響を監視するために、微量の化学種組成

を変化させたときに繰り返し同じギブズエネルギーが得られているかを確認している。

(2) 反応速度論モデル

反応速度論モデルでは、複数の化学反応から構成される各化学種の濃度に対する常微分方程式を解くこと求めることができる。反応速度定数 k_r の反応 r が次式で示されるとする。



ここで、 r, p は、反応物/生成物に係る反応の量論係数であり、 R, P 、反応物/生成物である。このとき、反応物 R_1, R_2 と生成物 P_1, P_2 の濃度変化は、それぞれ下記で示される。

$$\frac{d[R_1]}{dt} = -r_1 k_r [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2}, \quad \frac{d[R_2]}{dt} = -r_2 k_r [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \quad (4.2.6)$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = p_1 k_r [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2}, \quad \frac{d[P_2]}{dt} = p_2 k_r [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \quad (4.2.7)$$

また反応速度定数 k_r は、頻度因子 A 、温度 T 、定数 n 、活性化エネルギー E 及び気体定数 R から構成される一般的な修正アレニウス式(4.2.8)である。

$$k = A T^n \exp(-E/RT) \quad (4.2.8)$$

したがって、 r 個の反応で定義される化学種 n_i の濃度変化 $d[n_i]/dt$ は、

$$\frac{d[n_i]}{dt} = \sum_r (-r_i k_r [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots [R_{mr}]^{r_{mr}}) + \sum_r (p_i k_r [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots [R_{mr}]^{r_{mr}}) \quad (4.2.9)$$

で示される。つまり、式(4.2.9)からなる常微分方程式より、反応時間 Δt において初期化学組成からその他化学種への物質量変化量を得ることができる。

常微分方程式の数値解法は、オープンソースである FCVODE ソルバー[4.2.3]を使用している。本ソルバーは、アダムス・モルトン公式や後退差分公式の解法を選択可能である。本モデルでは、時刻 t^n 及び t^{n+1} での情報に加えて、さらに過去の情報 (時刻 t^{n-1}, t^{n-2}, \dots)

も利用して時間進行を高次精度で制御する線形多段階法の一つである後退差分公式を選択している。なお本ソルバーによって制御される時間進行は、ユーザーが指定するタイムステップとは別にさらに細かな内部時間として扱われる。

(3) 化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデル

(1)及び(2)で述べた通り、両モデルはそれぞれ入力変数が異なる。特に、平衡論モデルでは系を構成する元素組成を入力するのに対し、速度論モデルでは系を構成する初期化学種組成を入力する点で大きく異なる。また速度論モデルでは、計算を開始する初期化学種組成に依存して大きく結果が異なるため、工学的判断もしくは化学平衡論を用いて慎重に初期化学種組成を決める必要がある。これら課題を解決策として、Leal らが提案する「化学平衡論化学種」と「反応速度論化学種」の分割概念[4.2.4]と類似のものを導入した(図 4.2.1)。本概念は、解析で対象とする系をあらかじめ平衡論モデルもしくは速度論が適応される系に分類し、平衡論系及び速度論系を含有する全体の系における質量保存のもと、平衡論モデルの入力条件である元素組成及び速度論モデルでの化学種組成を制御するものである。本分割概念は、各モデルの入力変数である「平衡論化学種に係る元素組成」と「速度論反応に係る初期化学種組成」を制御するだけであるため、各モデルの変更なしに統一的な計算スキームを用いることで対応することができる。

実際の計算スキーム例を図 4.2.2 に示す。まず、ユーザーが入力として与えた平衡論系を構成する元素組成より平衡論モデルを用いて時刻 t_0 の平衡論化学種組成を決定する(図 4.2.2 内ステップ 1)。その後、反応速度に寄与する化学種(決定された平衡論化学種組成及び速度論化学種組成)より時刻 $t_0 + \Delta t$ の平衡論化学種及び速度論化学種組成を速度論モデルにより決定する(図 4.2.2 内ステップ 2)。時刻 $t_0 + \Delta t$ において、生成もしくは消費された速度論化学種の構成元素を算出し、平衡論を構成する元素組成を補正する。これらの計算を繰り返すことで、時々刻々と変化する化学種組成を評価する。

4.2.3 検証解析

L.Cantrel らの実施した PHEBUS 試験の速度論解析[4.2.5]を対象に、本整備モデルの検証計算を行った。この論文では、正/逆反応の反応速度セットに加えて、逆反応の反応速度を推定する際に使用した平衡論データベースが公開されており、平衡論、速度論、混合モデルをそれぞれ検証する上で非常によい対象である。また、論文中では PHEBUS FPT0 及び FPT1 に対して解析が行われているが、本検証では元素組成などの境界条件の情報が最も多い FPT1 のみを解析した。

(1) 検証条件

解析では、燃料から放出された高温 FP プルームが PHEBUS 試験装置を通過し低温 FP プルームとなった際の化学組成変化を評価した。解析の対象となる試験装置は、燃料の加熱部位より下流に位置する水平温度勾配管であり、その中でも最上流の 1800 K から下流の 700 K の温度範囲である。図 4.2.3 に示すように、本解析における FP プルームの温度履歴は、参考論文と同様にステップ関数で与えおり、滑らかな温度勾配を模擬していない点で実際

の実験と異なる。FP プルームは、Cs-I-Te-Ag-In-Cd-H-O 系で構成されるとし、水平温度勾配管入り口での初期組成を $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 5.02×10^{-3} 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 7.53×10^{-5} 、 $\text{Ag}(\text{g})$ 2.22×10^{-6} 、 $\text{In}(\text{g})$ 1.38×10^{-7} 、 $\text{Cd}(\text{g})$ 2.38×10^{-7} 、 $\text{I}(\text{g})$ 5.02×10^{-8} 、 $\text{Cs}(\text{g})$ 7.53×10^{-7} 、 $\text{Te}(\text{g})$ $1.63 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。FP プルームの各試験装置部位での通過時間は、FP プルームの主成分である $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の体積流量及び試験中の圧力 ($1.9 \times 10^5 \text{ Pa}$) より決定した。なお本検証では解析体系の簡略化のため、FP プルーム移行中の気体化学種の凝縮は無視している。

上記に示した共通の境界条件を用いて、(a) 平衡論モデルのみ、(b) 速度論モデルのみ、(c) 平衡論及び速度論の部分混合モデルで解析を行った。それぞれ、(a) 平衡論モデルで使用する熱力学データベースでは、 $\text{H}(\text{g})$ 、 $\text{OH}(\text{g})$ 、 $\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{I}(\text{g})$ 、 $\text{I}_2(\text{g})$ 、 $\text{HI}(\text{g})$ 、 $\text{HOI}(\text{g})$ 、 $\text{Cs}(\text{g})$ 、 $\text{CsOH}(\text{g})$ 、 $\text{CsI}(\text{g})$ 、 $\text{Ag}(\text{g})$ 、 $\text{AgOH}(\text{g})$ 、 $\text{AgI}(\text{g})$ 、 $\text{AgTe}(\text{g})$ 、 $\text{In}(\text{g})$ 、 $\text{InOH}(\text{g})$ 、 $\text{InO}(\text{g})$ 、 $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{InI}(\text{g})$ 、 $\text{InTe}(\text{g})$ 、 $\text{In}_2\text{Te}(\text{g})$ 、 $\text{Cd}(\text{g})$ 、 $\text{CdOH}(\text{g})$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})$ 、 $\text{CdI}(\text{g})$ 、 $\text{CdI}_2(\text{g})$ 、 $\text{CdTe}(\text{g})$ 、 $\text{Te}(\text{g})$ 、 $\text{Te}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ 、 $\text{TeOH}(\text{g})$ 、 $\text{Te}(\text{OH})_2(\text{g})$ 、 $\text{TeI}(\text{g})$ 、 $\text{TeI}_2(\text{g})$ を対象としたギブズエネルギーセットである。(b) 速度論モデルでの解析では、表 4.2.1 に示した反応速度データベースを用いた。(c) 平衡論及び速度論の混合モデルによる解析では、(a) と (b) の解析で速度律速の影響が見られた化学種 $\text{InI}(\text{g})$ 、 $\text{AgI}(\text{g})$ 並びにそれら生成反応の前駆体 $\text{InOH}(\text{g})$ 、 $\text{AgOH}(\text{g})$ 、反応物 $\text{H}(\text{g})$ 、 $\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{OH}(\text{g})$ を速度論化学種として設定した。平衡論データベースは、(a) で使用したものから選定した速度論化学種を除いたものである。また、速度論データベースは、(b) で使用したものと同一ものを用いた場合と、遅い反応のみに絞った反応セットのデータベースを用いた場合で検証解析を実施した。

(2) 検証結果

(a) 平衡論モデルのみ

平衡論モデルのみを用いた解析により得られた FP プルーム中のヨウ素化学種の組成変化を図 4.2.4 (a) に示す。積算滞留時間が約 0.2 s 以下の高温 1800 K のにおいてヨウ素は、 $\text{I}(\text{g})$ 、 $\text{InI}(\text{g})$ 、 $\text{CsI}(\text{g})$ 、 $\text{HI}(\text{g})$ 、 $\text{AgI}(\text{g})$ の順に存在量が多い。一方で、下流の低温域に移行（積算滞留時間の増加）するにつれて、高温領域において主要成分であった $\text{I}(\text{g})$ 、 $\text{InI}(\text{g})$ 、 $\text{HI}(\text{g})$ は、 $\text{CsI}(\text{g})$ に変化した。 $\text{AgI}(\text{g})$ については、全温度領域において存在量の有意な変化は見られなかった。

(b) 速度論モデルのみ

速度論モデルのみを用いた解析により得られた FP プルーム中のヨウ素化学種の組成変化を図 4.2.4 (b) に示す。積算滞留時間が約 0.2 s 以下の高温 1800 K のにおいてヨウ素は、 $\text{I}(\text{g})$ 、 $\text{CsI}(\text{g})$ 、 $\text{InI}(\text{g})$ 、 $\text{HI}(\text{g})$ 、 $\text{AgI}(\text{g})$ の順に存在量が多い。一方で、下流の低温域に移行（積算滞留時間の増加）するにつれて、 $\text{I}(\text{g})$ 、 $\text{HI}(\text{g})$ は減少し、 $\text{CsI}(\text{g})$ 、 $\text{InI}(\text{g})$ は単調に増加した。また、 $\text{AgI}(\text{g})$ は、1600 K の温度領域で一時的に存在量が増加した後に、徐々に分解した。これらの傾向は、参考とした L.Cantrel ら(2003)と一致しており、妥当だと言える。

(c) 平衡論及び速度論の部分混合モデル

平衡論及び速度論の部分混合モデルの解析に先立ち、速度論系に含むべき化学種の選定

が必要となる。そこで、(a) 平衡論モデルのみ及び(b) 速度論モデルのみの結果を比較した。

まず、積算滞留時間 8 s の最終組成に着目すると、それぞれモデルで得られた組成は、ほぼ同じものである。これは、下流での低温域 700 K に至るまでに、十分に反応が進行し、平衡組成と見なせる状態にあることを示している。一方で、積算滞留時間が小さい領域では、温度が高いにも関わらず平衡組成と動的な組成が異なる。積算滞留時間が約 0.2 s 以下の高温 1800 K では、速度論で考慮した場合、InI (g) 生成がほとんど進んでおらず未反応の I (g) が多く存在することを示している。また AgI (g) は、積算滞留時間が小さい領域で平衡組成から予測される量よりも多く存在し、滞留時間が大きくなるにつれて平衡組成に近づいていく。これは、AgI (g) の生成反応に対し、その分解反応が遅いためだと推測される。

以上より、本部分混合モデルの検証計算では、速度律速の影響が見られた InI (g)、AgI (g) 並びにそれら生成反応の前駆体 InOH (g)、AgOH (g)、反応物 H (g)、O (g)、OH (g) を速度論化学種の候補とした。なお、その他の化学種は、全て平衡計算によってその化学組成が決定される。解析で得られた結果を図 4.2.4 (c) に示す。部分混合モデルでは、速度論のみに基づく解析と比較すると、InI (g) 及び AgI (g) の生成/消失の動的な変化がよく再現できていることがわかる。また、平衡論化学種として設定した HI (g) や CsI (g)、I (g) の化学種は、平衡論モデルの結果と類似した傾向を示している。速度論モデルのみ (図 4.2.4(b)) と部分混合モデル (図 4.2.4(c)) のそれぞれの解析結果を比較したところ、本検証解析で動的な扱いが必要な InI (g) 及び AgI (g) の相対誤差は、 $-0.04 \sim +0.2$ 、 $-0.7 \sim +0.2$ であった。なお、本相対誤差は、速度論のみの解析結果を真としている。したがって、本部分混合モデルの導入により、従来の平衡論評価に加えて、定量的にも問題ない精度で動的な化学反応を評価できる見通しを得た。

4.2.4 まとめ

FP 化学組成評価において、一般的な化学モデルである化学平衡論と反応速度論に基づく評価をそれぞれ独立して実行可能なパッケージツールの整備を行った。さらに、本パッケージでは、一般的な化学平衡モデルに、部分的に反応速度モデルを適応することにより、動的な考慮が必要な化学種の組成変化を評価する部分混合モデルも導入している。部分混合モデルに関する検証解析の結果、定量的にも問題ない精度で速度論化学種の反応速度及びその他の化学種の平衡組成を評価し得ることが示された。今後、本モデルの実機評価適応に向けて、部分混合モデル用の I-O-H 系の速度論データベースを構築すると共に、本モデルの I-O-H 系に関する実験的な検証が必要である。

参考文献

- [4.2.1] M. Uchida, "MPEC: Multi-Phase Equilibrium Chemical Code by Free Energy Minimization Method," JAERI-M 84-143, 1984. (in Japanese)
- [4.2.2] M. Uchida and H. Saito, "HORN: A computer code to analyze the gas-phase transport of fission products in reactor cooling system under severe accidents," JAERI-M 86-158, 1986.

- [4.2.3] A. C. Hindmarsh, P. N. Brown, K. E. Grant, S. L. Lee, R. Serban, D. E. Shumaker and C. S. Woodward, “SUNDIALS: suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers.” *ACM Trans. Math. Softw.* 31 (3), 363–396, 2005. <http://computation.llnl.gov/projects/sundials/cvode>.
- [4.2.4] A. M. M. Leal, M. J. Blunt and T. C. LaForce, “A chemical kinetics algorithm for geochemical modelling”, *Appl. Geochem.* 55, 46–61, 2015.
- [4.2.5] L. Cantrel and E. Krausmann, “Reaction Kinetics of a Fission-Product Mixture in a Steam-Hydrogen Carrier Gas in the PHEBUS Primary Circuit”, *Nucl. Technol.* 144, 2003.

Chemical Reaction for Equilibrium and Kinetics

$$0 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N \nu_{ji} \alpha_i \quad (j = 1, \dots, R)$$

ν_{ji} : Stoichiometry
 α_i : Species i

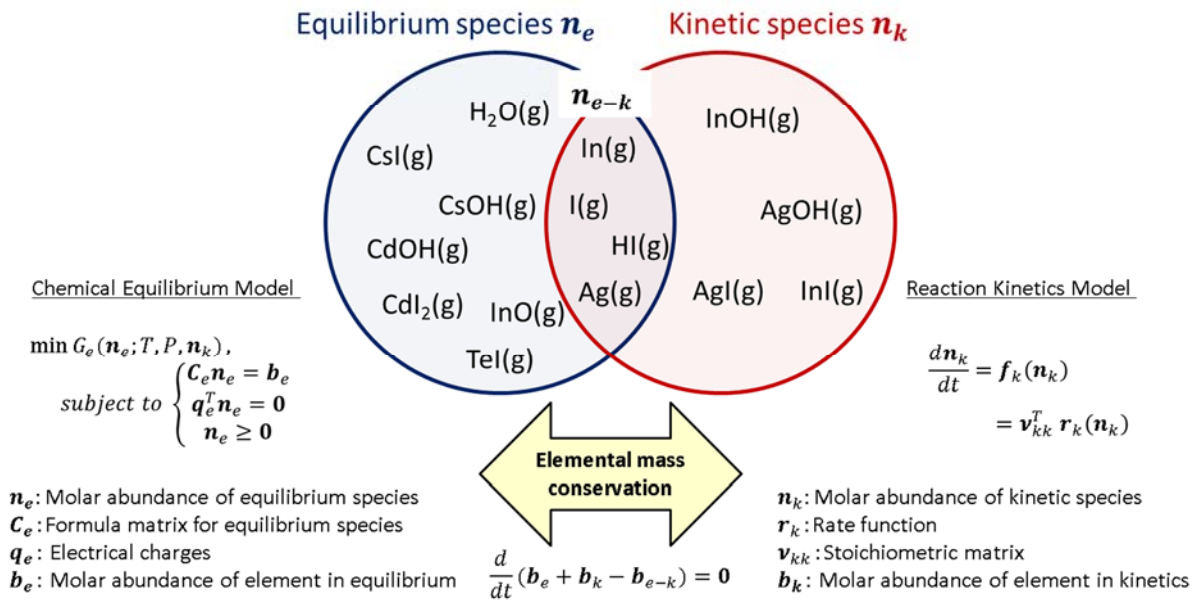


図 4.2.1 部分混合モデルにおける平衡論及び速度論の化学種に係る分類概念

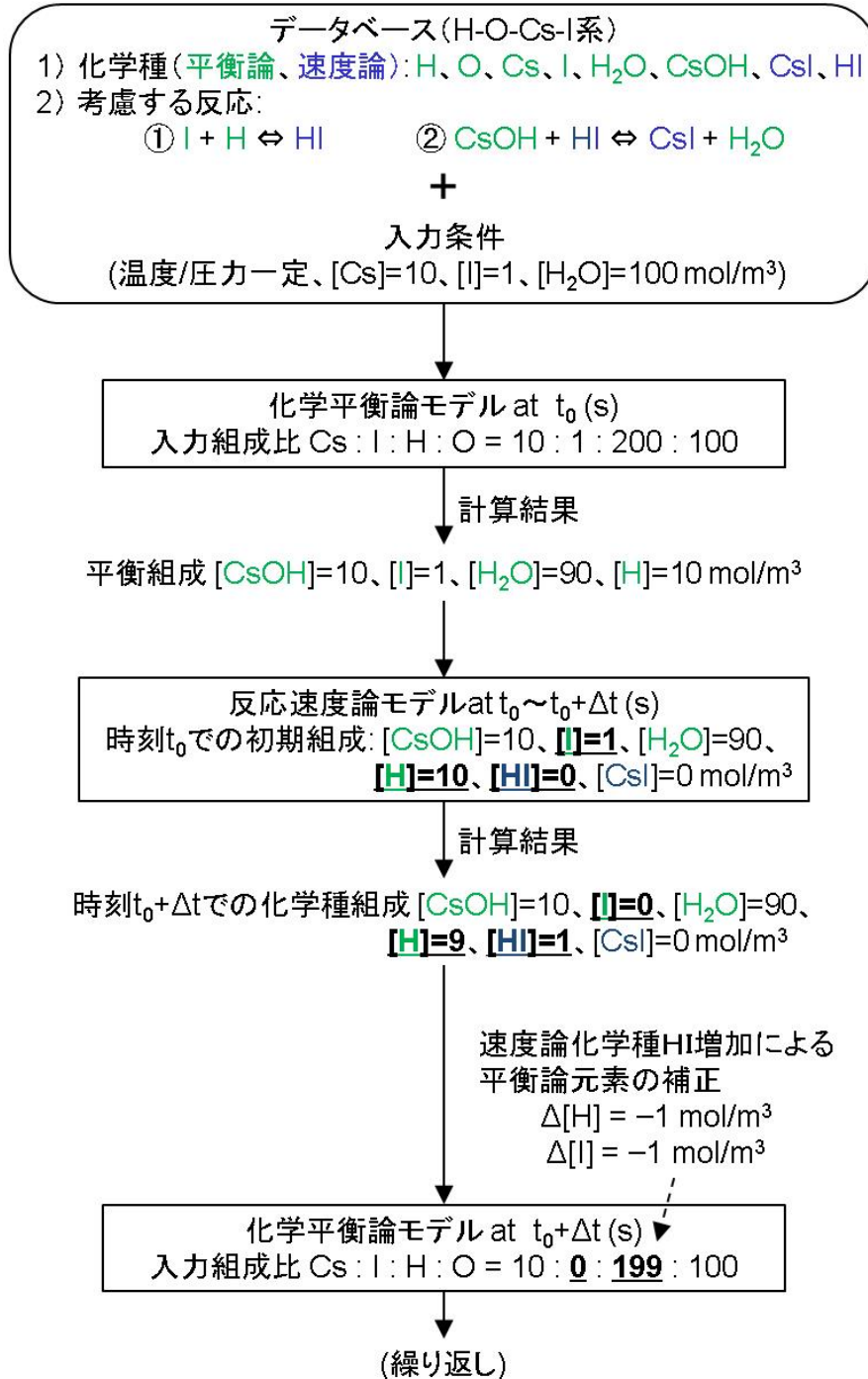


図 4.2.2 化学平衡論及び反応速度論の部分混合モデルの計算スキーム例

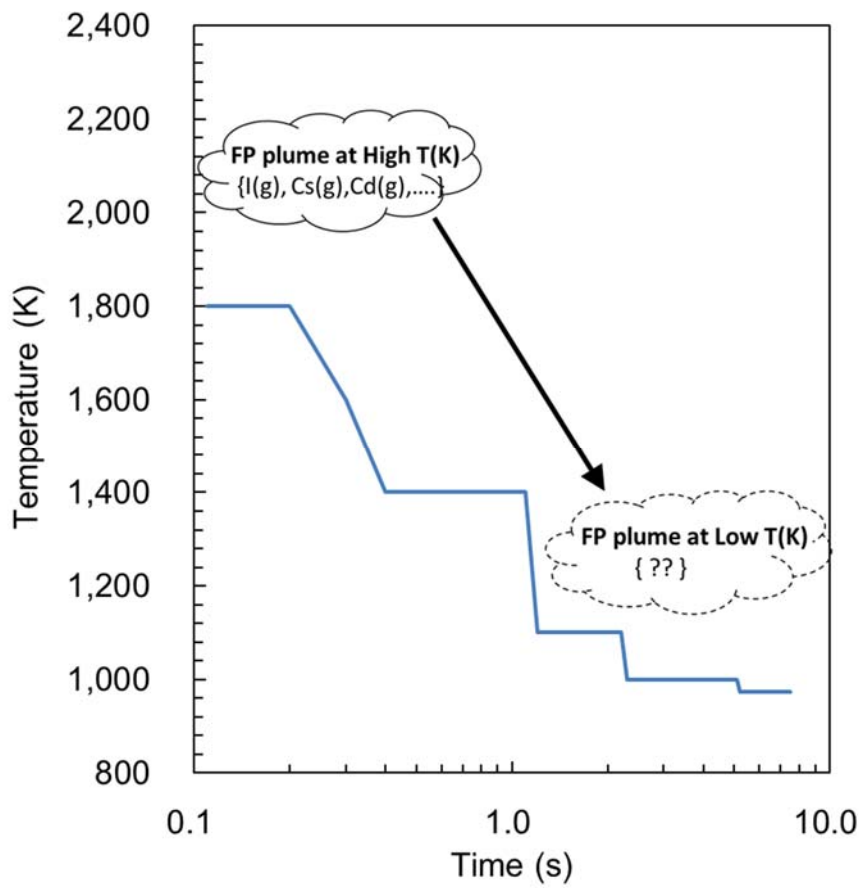


図 4.2.3 検証解析に用いた温度履歴

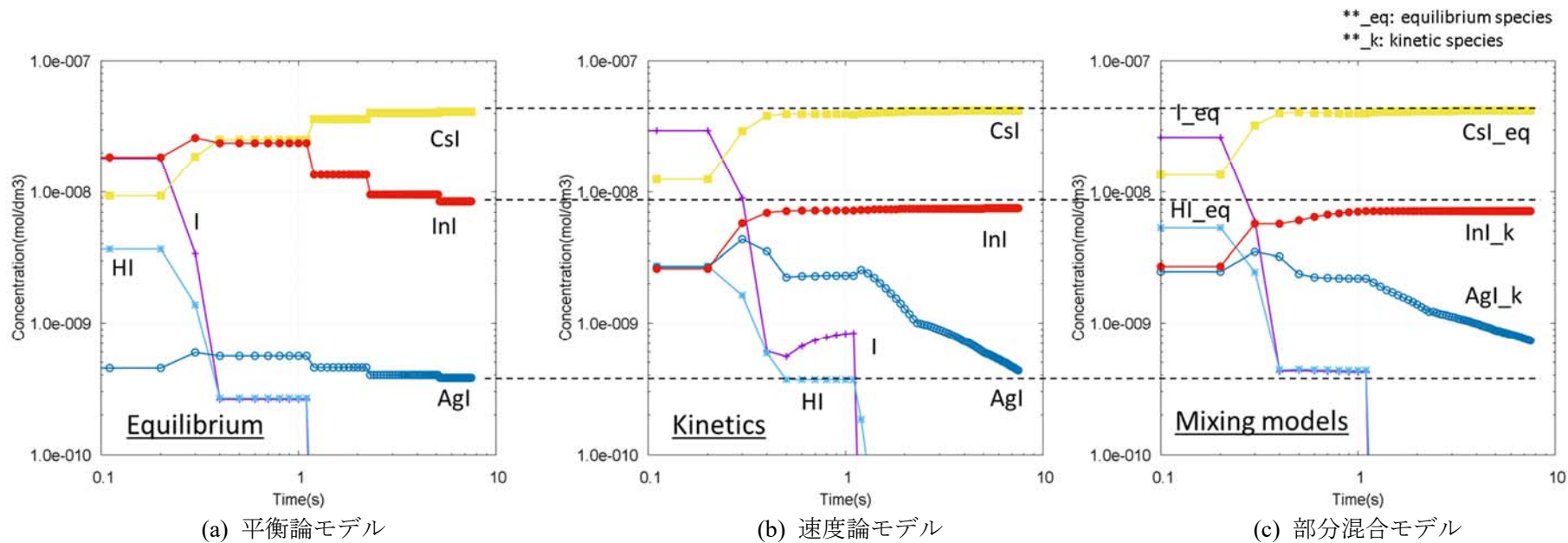


図 4.2.4 各化学モデルの解析によって得られたヨウ素化学種変化

表 4.2.1 速度論のみの検証解析で考慮した反応セット (1/2) [4.2.5]

1A	$[\text{H}_2(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$2[\text{H}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
1B	$[\text{I}_2(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$2[\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
1C	$[\text{HI}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{H}(\text{g})] + [\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
1D	$[\text{CsI}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Cs}(\text{g})] + [\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
1E	$[\text{AgI}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Ag}(\text{g})] + [\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
1F	$[\text{InI}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{In}(\text{g})] + [\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
1G	$[\text{CdI}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Cd}(\text{g})] + [\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
1H	$[\text{TeI}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Te}(\text{g})] + [\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
2G	$[\text{CdI}_2(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{CdI}(\text{g})] + [\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
2H	$[\text{TeI}_2(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{TeI}(\text{g})] + [\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
4B	$[\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{HOI}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$
4D	$[\text{Cs}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{CsOH}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$
4E	$[\text{Ag}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{AgOH}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$
4F	$[\text{In}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{InOH}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$
4G	$[\text{Cd}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{CdOH}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$
4H	$[\text{Te}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{TeOH}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$
5G	$[\text{CdOH}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$
5H	$[\text{TeOH}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Te}(\text{OH})_2(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$
6B	$[\text{I}(\text{g})] + [\text{H}_2(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{HI}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$
7	$2[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{H}(\text{g})] + [\text{OH}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
8	$2[\text{OH}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{O}_2(\text{g})] + [\text{H}_2(\text{g})]$
9	$2[\text{OH}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{O}(\text{g})] + [\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$
10B	$[\text{I}_2(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{I}(\text{g})] + [\text{HI}(\text{g})]$
10D	$[\text{CsI}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Cs}(\text{g})] + [\text{HI}(\text{g})]$
10E	$[\text{AgI}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Ag}(\text{g})] + [\text{HI}(\text{g})]$
10F	$[\text{InI}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{In}(\text{g})] + [\text{HI}(\text{g})]$
10G	$[\text{CdI}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Cd}(\text{g})] + [\text{HI}(\text{g})]$
10H	$[\text{TeI}(\text{g})] + [\text{H}(\text{g})]$	\Leftrightarrow	$[\text{Te}(\text{g})] + [\text{HI}(\text{g})]$

表 4.2.1 速度論のみの検証解析で考慮した反応セット (2/2)

11B	[HOI(g)]+[HI(g)]	⇌	[I2(g)]+[H2O(g)]
11D	[CsOH(g)]+[HI(g)]	⇌	[CsI(g)]+[H2O(g)]
11E	[AgOH(g)]+[HI(g)]	⇌	[AgI(g)]+[H2O(g)]
11F	[InOH(g)]+[HI(g)]	⇌	[InI(g)]+[H2O(g)]
11G	[CdOH(g)]+[HI(g)]	⇌	[CdI(g)]+[H2O(g)]
11H	[TeOH(g)]+[HI(g)]	⇌	[TeI(g)]+[H2O(g)]
!			
12	[In(g)]+[H2O(g)]	⇌	[InO(g)]+[H2(g)]
13	[InO(g)]+[H2O(g)]	⇌	[In(g)]+[O(g)]+[H2O(g)]
14	[InO(g)]+[In(g)]+[H2O(g)]	⇌	[In2O(g)]+[H2O(g)]
!			
15	[Te(g)]+[Te(g)]+[H2O(g)]	⇌	[Te2(g)]+[H2O(g)]
16	[H2(g)]+[Te(g)]+[H2O(g)]	⇌	[H2Te(g)]+[H2O(g)]
17	[Ag(g)]+[Te(g)]+[H2O(g)]	⇌	[AgTe(g)]+[H2O(g)]
18	[Cd(g)]+[Te(g)]+[H2O(g)]	⇌	[CdTe(g)]+[H2O(g)]
19	[In(g)]+[Te(g)]+[H2O(g)]	⇌	[InTe(g)]+[H2O(g)]
20	[In(g)]+[InTe(g)]+[H2O(g)]	⇌	[In2Te(g)]+[H2O(g)]

4.3 FP 化学形予測のための代替統計モデルの改良

4.3.1 K 近傍法による回帰解析

本研究に利用する K 近傍法による回帰解析では、予測する入力パラメータ値の最近傍にある K 個のデータ点を用いて線形回帰モデルを構築する[4.3.1]。よって、入力パラメータの値に応じて最適なデータを用いて解析結果を予測する。K 近傍法による回帰解析の考え方を図 4.3.1~4.3.4 に示す。図 4.3.1 は、考え方を示すために不確かさがある数学モデルで構築したデータベースであり、入力と出力の相関を示している。図 4.3.2 に示す X* に対する出力値を予測する場合、データベースのデータ点を全部利用するのではなく、図 4.3.3 に示すように、X* の最近傍の K 個のデータ（黄色で示す）を選定し、図 4.3.4 に示すような局所的な線形回帰モデルを構築して出力の予測値を計算する。

データベースに含まれる N 個のデータの入力 (X) と出力 (Y) の組を $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_N, Y_N)$ とする。本研究で取り扱う入力と出力はそれぞれが多次元であるため、X 及び Y はそれぞれ入力パラメータ数と出力パラメータ数の次元を持つベクトルとなる。予測する入力値 X* とデータ点 i の入力値 X_i の距離を $D(X_i, X^*)$ とすると、

$$\text{ユークリッド距離を使う場合：} D(X_i, X^*) = \sqrt{(X_i - X^*)^2}$$

$$\text{Log-Euclidean 距離を使う場合：} D(X_i, X^*) = \sqrt{(\log_{10} X_i - \log_{10} X^*)^2}$$

となる。本研究の化学組成データベース作成では対数スケールの一様分布でデータ点をサンプリングしたため Log-Euclidean 距離を用いる。

最近傍の K 個のデータは下記で判断する。

$$D(X_1, X^*) \leq D(X_2, X^*) \leq \dots \leq D(X_K, X^*) \leq \dots \leq D(X_N, X^*)$$

また、本研究における入力パラメータである Cs、I 等の元素濃度及び圧力は異なるオーダーの値を持つため、特定のパラメータだけで距離を判定することを避けるために、距離の計算に際しては各パラメータに重みを乗ずる[4.3.2]。

4.3.2 化学組成データベースに基づく予測モデルのパラメータ最適化

K 近傍法で代替統計モデルを構築するため、最適なパラメータを計算する必要がある。本モデルで重要なパラメータは、線形回帰に用いるデータ数 K と加重 Log-Euclidean 距離を求める際の重み変数である。各温度条件について 1000 ケースのデータを用い、交差検証で予測エラーが最小となるパラメータセットを求めることでパラメータの最適化を行った[4.3.3]。パラメータ最適化の流れを図 4.3.5 に示す。パラメータの変化量は、平均予測誤差と各パラメータの感度を利用して計算する。簡単なパラメータ最適化のアルゴリズムを表 4.3.1 の擬似コードに示す。各温度に対して最適化したパラメータを表 4.3.2~4.3.27 に示す。最適な結果に収束する効率が低いため、改良の余地がある。

4.3.3 代替統計モデルの妥当性

構築した代替統計モデルの妥当性を確認するため、全てのデータを利用し、交差検証を行った。例として、図 4.3.6~4.3.8 に 500K、1500K と 3000K の交差検証の結果を示す。平成 28 年度事業においてディリクレ過程で構築した代替統計モデルよりも予測性が向上した。平成 28 年度と本年度の代替統計モデルの比較を図 4.3.9 に示す。平成 28 年度はパラメトリック化した代替統計モデルを SA 解析コードに導入したが、本年度採用した K 近傍法では化学組成データベース自体を SA 解析コードに組み込む。よって、データベースの質の向上が代替統計モデルの予測性の向上に直結する。

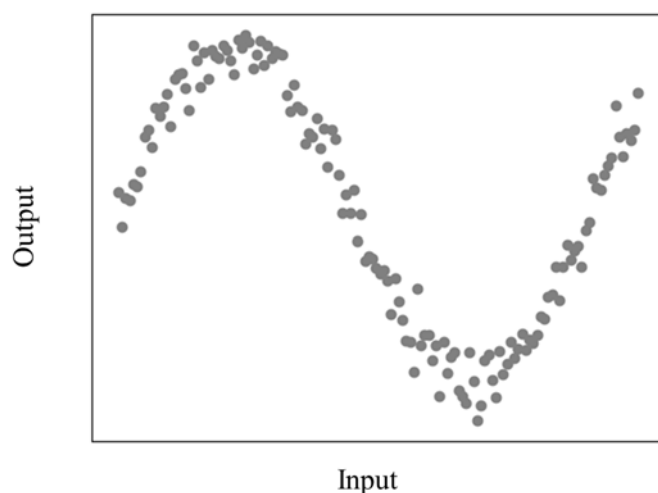


図 4.3.1 予測用のデータベース

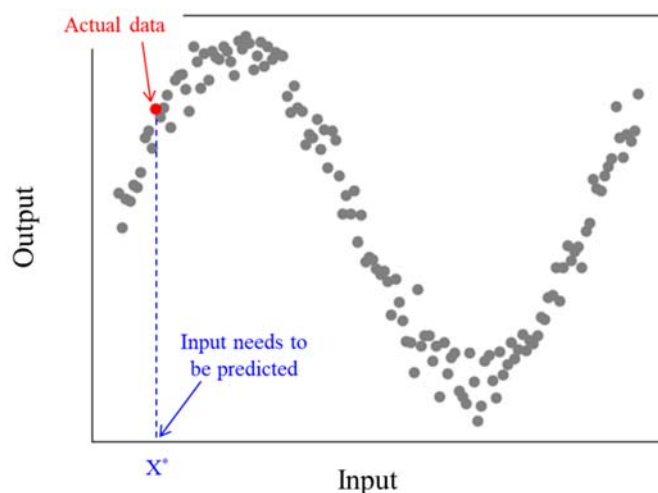


図 4.3.2 出力値を予測する入力 X^* を指定

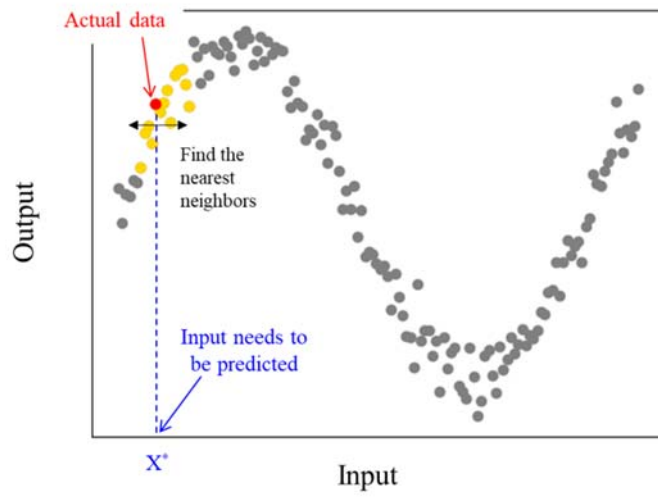


図 4.3.3 入力 X^* の最近傍にあるデータを距離関数で判断する

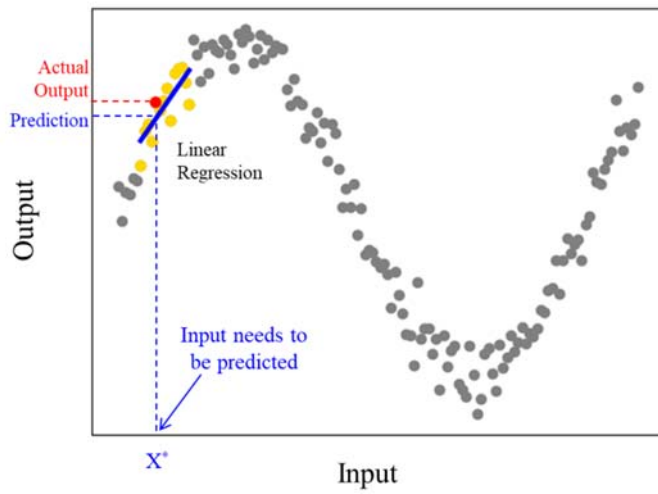


図 4.3.4 K 個の最近傍のデータを用いた線形回帰解析

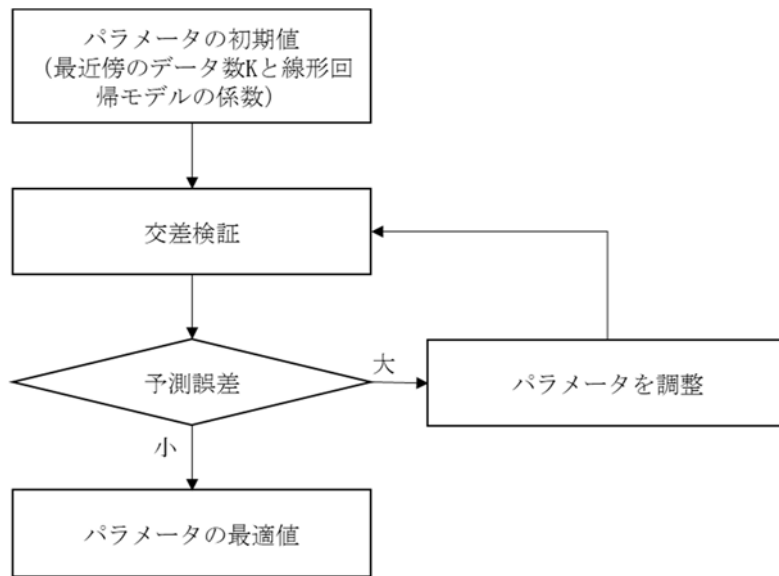


図 4.3.5 最適なパラメータを訓練する流れ

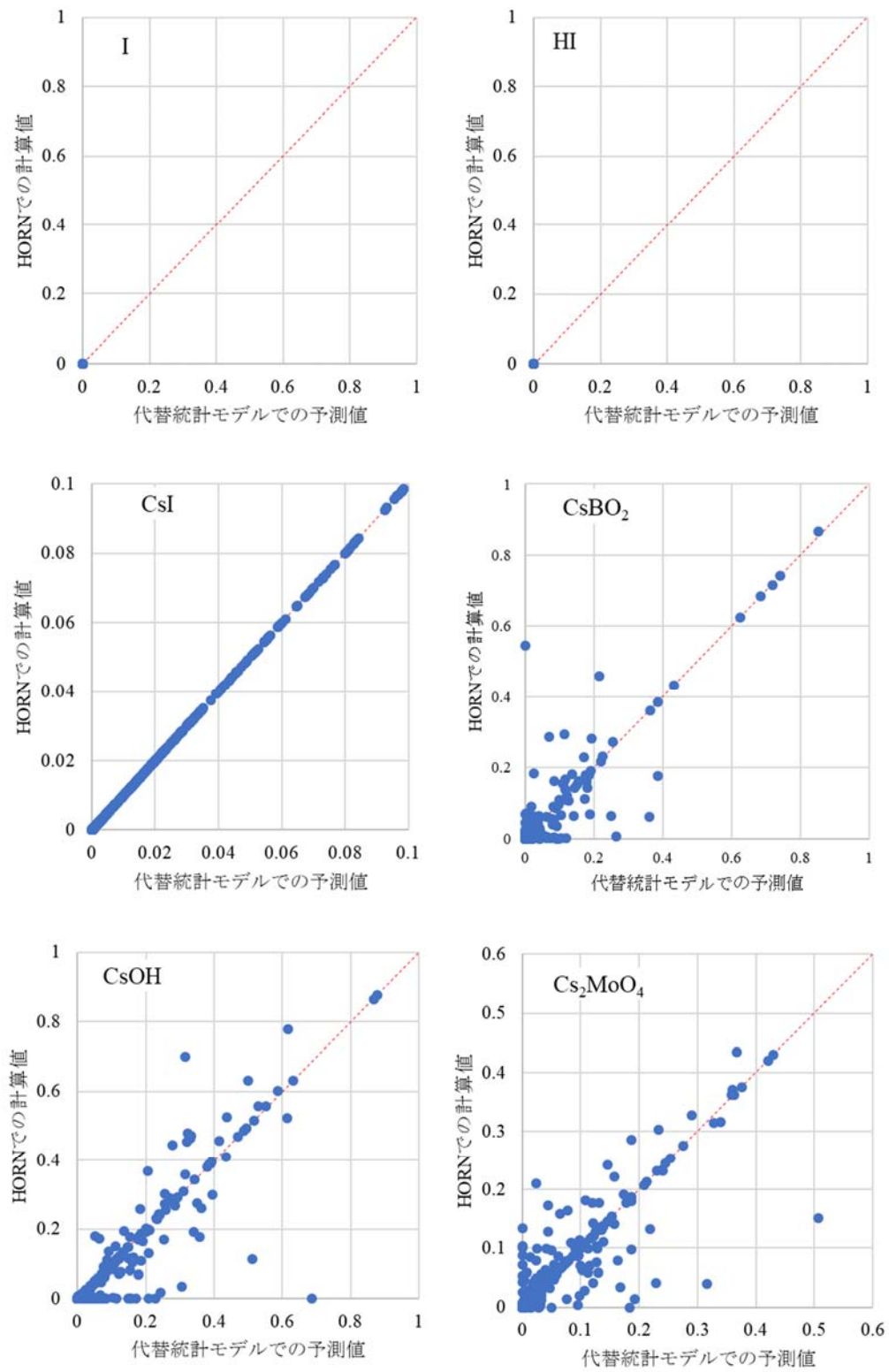


図 4.3.6 温度が 500K の時、各化学形の前測値と計算値の交差検証

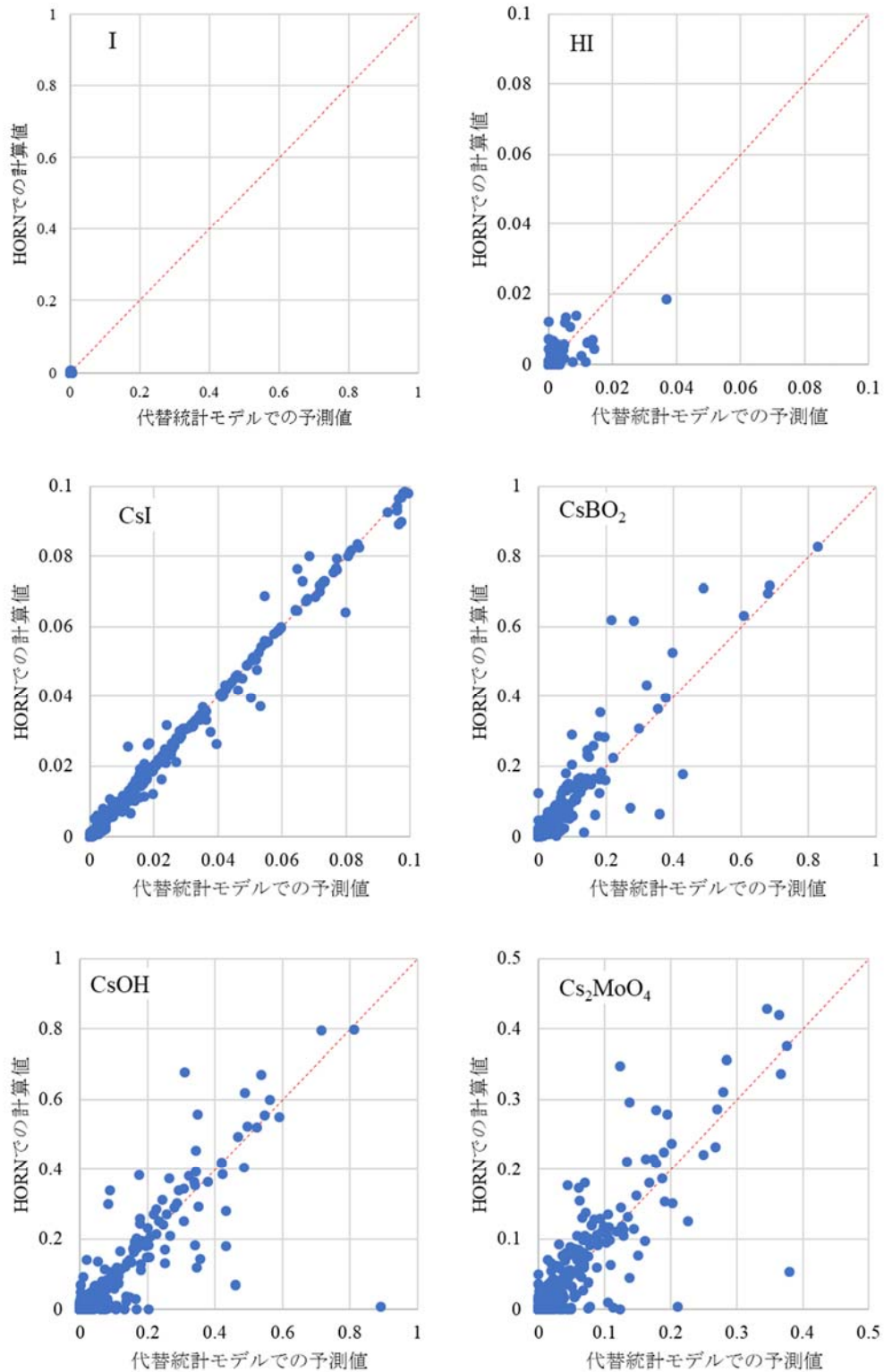


図 4.3.7 温度が 1500K の時、各化学形の前測値と計算値の交差検証

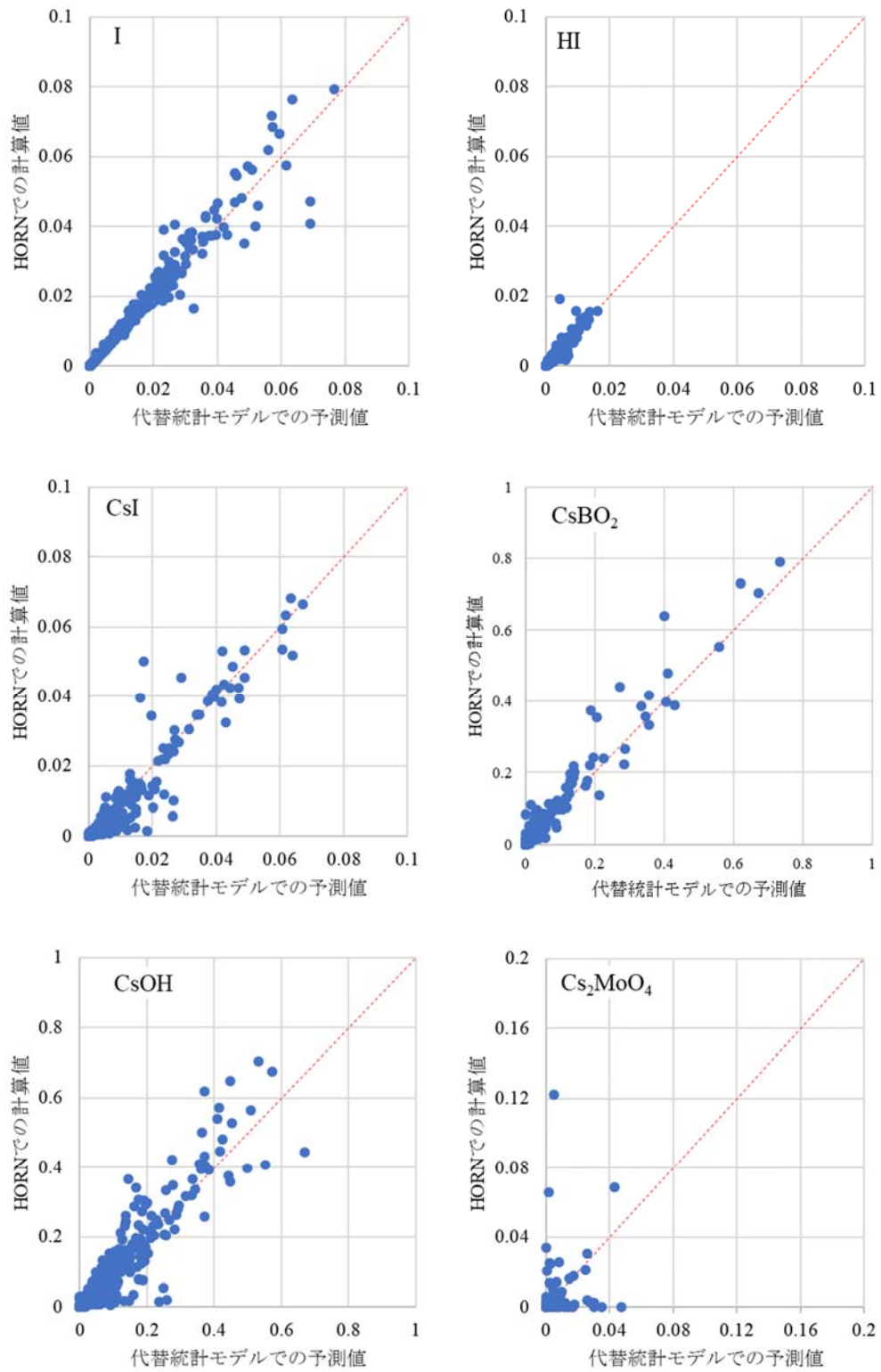


図 4.3.8 温度が 3000K の時、各化学形の前測値と計算値の交差検証

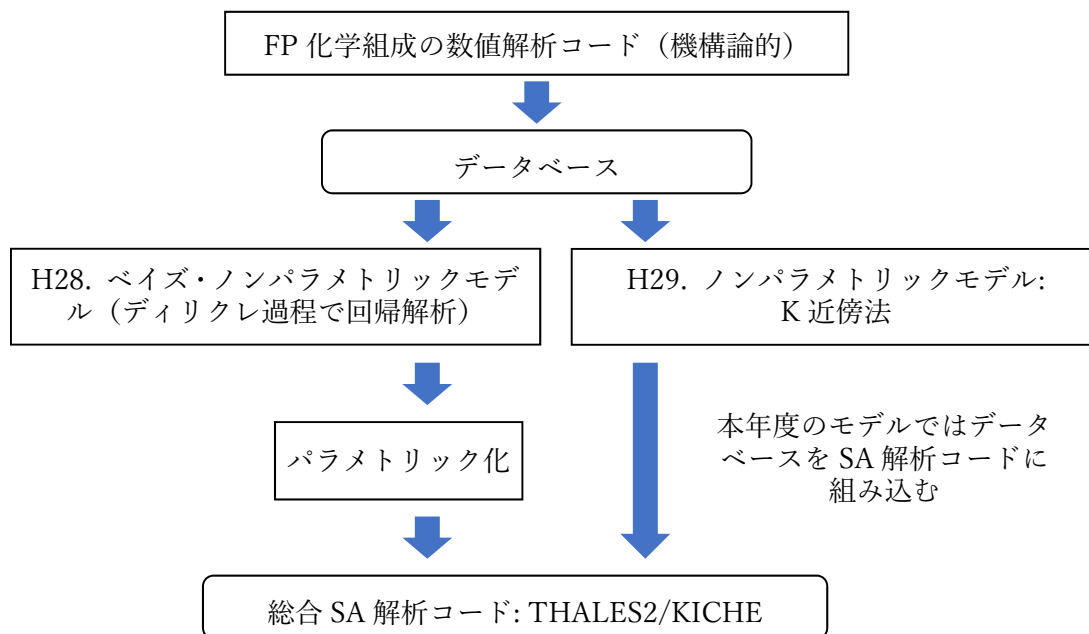


図 4.3.9 代替統計モデルの比較

表 4.3.1 K 近傍法のパラメータを最適化する擬似コード

<p>Initialize K and all weight (ω) parameters</p> <p>Do</p> <p> For each Training Example (TE) and All Other Data (AOD)</p> <p> Error = prediction with AOD – actual value of TE </p> <p> Update the average error for all currently computed predictions</p> <p> Compute ΔK and $\Delta\omega$</p> <p> Compute New Error with the updated $K + \Delta K$ and $\omega + \Delta\omega$</p> <p> Accept change (ΔK and $\Delta\omega$) if New Error < Error, otherwise reject change</p> <p> Until the average error is small enough</p> <p>Return K and ω</p>
--

表 4.3.2 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 500 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
500	I	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsI	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	15	9.47E+02	6.49E+00	2.19E+02	2.97E-01	2.73E+02	1.00E-01
	CsOH	23	5.16E+02	5.52E-01	7.34E+01	1.99E+02	5.72E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	24	3.01E+02	5.52E-01	1.32E+03	2.02E-01	5.05E-01	1.00E-02

表 4.3.3 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 600 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
600	I	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsI	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	22	2.14E+02	5.11E+00	4.26E+02	2.89E-01	4.97E+02	1.00E-01
	CsOH	21	5.24E+02	5.52E-01	9.21E+01	1.99E+02	5.16E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	33	5.28E+02	5.52E-01	1.02E+03	2.21E-01	5.63E-01	1.00E-02

表 4.3.4 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 700 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
700	I	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsI	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	21	6.01E+02	5.52E+00	3.52E+02	4.00E-01	5.97E+02	1.00E-01
	CsOH	23	5.26E+02	5.52E-01	7.63E+01	1.89E+02	5.74E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	27	5.91E+02	5.52E-01	9.46E+02	2.05E-01	5.78E-01	1.00E-02

表 4.3.5 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 800 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
800	I	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsI	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	7	3.15E+02	5.75E+00	4.20E+02	4.13E-01	1.20E+03	1.00E-01
	CsOH	17	5.82E+02	5.52E-01	7.89E+01	1.85E+02	5.03E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	27	5.64E+02	5.52E-01	1.02E+03	2.08E-01	6.00E-01	1.00E-02

表 4.3.6 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 900 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
900	I	20	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	18	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsI	21	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	36	2.36E+02	6.98E+00	7.09E+02	4.36E-01	4.33E+02	1.00E-01
	CsOH	23	5.42E+02	5.52E-01	9.98E+01	1.94E+02	4.43E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	34	5.85E+02	5.52E-01	1.44E+03	1.71E-01	5.59E-01	1.00E-02

表 4.3.7 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1000 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1000	I	22	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	23	7.03E+02	5.67E+02	7.59E+00	3.96E+02	4.67E+00	1.00E+01
	CsI	24	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	14	5.08E+02	5.52E+00	5.89E+02	3.79E-01	3.95E+02	1.00E-01
	CsOH	33	5.57E+02	6.21E-01	6.83E+01	1.92E+02	5.19E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	35	3.03E+02	5.36E-01	1.19E+03	1.91E-01	6.50E-01	1.00E-02

表 4.3.8 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1100 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1100	I	24	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	20	7.04E+02	5.69E+02	7.58E+00	3.93E+02	4.66E+00	1.00E+01
	CsI	14	7.05E+02	5.65E+02	7.61E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	10	5.16E+02	5.52E+00	6.98E+02	3.80E-01	5.62E+02	1.00E-01
	CsOH	19	3.53E+02	5.52E-01	7.42E+01	1.27E+02	1.15E+02	1.10E-01
	Cs ₂ MoO ₄	37	6.29E+02	5.52E-01	1.77E+03	2.00E-01	5.52E-01	1.00E-02

表 4.3.9 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1200 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1200	I	20	7.06E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.03E+02	4.68E+00	1.00E+01
	HI	38	7.30E+02	5.12E+02	8.13E+00	3.51E+02	5.04E+00	1.03E+01
	CsI	23	7.04E+02	5.65E+02	7.62E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	29	4.42E+02	4.64E+00	5.52E+02	4.72E-01	5.46E+02	1.00E-01
	CsOH	13	2.76E+02	5.52E-01	4.07E+01	1.76E+02	2.03E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	34	7.39E+02	5.52E-01	5.94E+02	1.63E-01	5.88E-01	1.00E-02

表 4.3.10 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1300 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1300	I	18	7.02E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.03E+02	4.70E+00	1.00E+01
	HI	21	6.21E+02	5.53E+02	9.32E+00	3.78E+02	4.33E+00	9.70E+00
	CsI	22	7.06E+02	5.65E+02	7.62E+00	4.00E+02	4.69E+00	9.99E+00
	CsBO ₂	25	5.58E+02	5.52E+00	7.44E+02	3.90E-01	6.67E+02	1.00E-01
	CsOH	20	4.14E+02	5.52E-01	6.43E+01	2.00E+02	5.96E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	17	6.12E+02	5.52E-01	1.11E+03	2.07E-01	5.09E-01	1.00E-02

表 4.3.11 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1400 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1400	I	24	7.05E+02	5.63E+02	7.58E+00	3.95E+02	4.75E+00	9.94E+00
	HI	10	7.04E+02	5.32E+02	7.50E+00	4.01E+02	3.99E+00	9.83E+00
	CsI	21	7.03E+02	5.64E+02	7.62E+00	4.01E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	32	5.35E+02	5.52E+00	6.49E+02	4.00E-01	6.33E+02	1.00E-01
	CsOH	38	5.64E+02	5.52E-01	7.19E+01	1.70E+02	5.63E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	5	3.93E+02	5.52E-01	8.98E+02	2.37E-01	4.18E-01	1.00E-02

表 4.3.12 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1500 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1500	I	41	5.59E+01	5.59E+01	7.36E+00	4.00E-06	5.15E-01	1.00E-06
	HI	17	6.84E+01	5.29E+01	7.13E+00	4.00E-06	4.56E-01	1.00E-06
	CsI	31	6.85E+01	5.24E+01	6.95E+00	4.00E-06	5.02E-01	1.00E-06
	CsBO ₂	52	6.63E+00	5.35E+00	6.55E+01	4.00E-06	4.87E+01	1.00E-06
	CsOH	19	6.47E+00	4.10E+00	1.20E+02	4.00E-06	3.62E+01	1.00E-06
	Cs ₂ MoO ₄	33	4.54E+00	4.52E+00	6.65E+01	4.00E-06	6.44E+01	1.00E-06

表 4.3.13 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1600 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1600	I	29	6.69E+02	5.39E+02	8.15E+00	3.49E+02	4.95E+00	1.01E+01
	HI	9	7.51E+02	5.69E+02	7.16E+00	3.93E+02	4.92E+00	9.85E+00
	CsI	8	7.08E+02	5.67E+02	7.58E+00	3.99E+02	4.67E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	18	5.20E+02	5.48E+00	7.53E+02	4.00E-01	5.79E+02	1.00E-01
	CsOH	20	5.04E+02	5.52E-01	7.53E+01	1.98E+02	5.53E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	34	4.63E+02	5.52E-01	7.52E+02	1.45E-01	1.36E+00	1.00E-02

表 4.3.14 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1700 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1700	I	14	6.95E+02	5.62E+02	7.67E+00	3.69E+02	4.71E+00	1.00E+01
	HI	25	7.33E+02	5.23E+02	8.16E+00	3.99E+02	4.62E+00	1.00E+01
	CsI	18	7.15E+02	5.72E+02	7.68E+00	3.98E+02	4.70E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	26	5.06E+02	5.52E+00	7.62E+02	4.00E-01	5.68E+02	1.00E-01
	CsOH	46	4.72E+02	5.52E-01	7.55E+01	1.94E+02	5.69E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	29	1.22E+00	8.72E-01	6.29E+02	2.26E-01	1.91E-01	1.00E-02

表 4.3.15 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1800 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1800	I	32	7.04E+02	5.45E+02	7.33E+00	3.88E+02	4.23E+00	9.90E+00
	HI	39	6.81E+02	5.84E+02	7.69E+00	4.20E+02	5.21E+00	9.53E+00
	CsI	26	6.91E+02	5.61E+02	7.74E+00	3.91E+02	4.79E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	30	4.95E+02	5.54E+00	7.66E+02	4.00E-01	5.76E+02	1.00E-01
	CsOH	18	5.04E+02	5.52E-01	7.66E+01	2.05E+02	5.74E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	22	6.05E+02	5.52E-01	2.00E+02	4.37E-02	1.23E-01	1.00E-02

表 4.3.16 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 1900 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
1900	I	40	6.90E+02	5.93E+02	7.31E+00	4.20E+02	4.62E+00	9.87E+00
	HI	23	6.43E+02	5.80E+02	7.29E+00	4.10E+02	4.36E+00	9.90E+00
	CsI	17	7.16E+02	5.63E+02	7.73E+00	3.88E+02	4.73E+00	9.96E+00
	CsBO ₂	19	4.92E+02	5.53E+00	7.53E+02	4.00E-01	5.73E+02	1.00E-01
	CsOH	18	5.21E+02	5.52E-01	7.76E+01	2.03E+02	5.59E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	17	2.74E+01	3.27E-01	8.53E+00	1.31E-02	2.15E-01	7.57E-03

表 4.3.17 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2000 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2000	I	26	6.91E+02	5.53E+02	7.52E+00	4.00E+02	4.75E+00	1.00E+01
	HI	40	6.39E+02	5.71E+02	7.41E+00	4.47E+02	4.81E+00	9.87E+00
	CsI	33	6.88E+02	5.56E+02	7.60E+00	3.94E+02	4.59E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	28	5.09E+02	5.52E+00	7.75E+02	4.00E-01	5.80E+02	1.00E-01
	CsOH	37	4.95E+02	5.52E-01	7.71E+01	1.98E+02	5.65E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	36	7.44E-01	3.65E+00	2.96E+02	8.89E-02	3.56E-01	7.54E-03

表 4.3.18 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2100 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2100	I	22	7.00E+02	5.65E+02	7.47E+00	4.02E+02	4.68E+00	1.00E+01
	HI	39	7.09E+02	5.62E+02	7.50E+00	3.97E+02	4.63E+00	9.96E+00
	CsI	16	6.86E+02	5.55E+02	7.60E+00	3.93E+02	4.63E+00	9.96E+00
	CsBO ₂	25	5.00E+02	5.52E+00	7.74E+02	4.00E-01	5.70E+02	1.00E-01
	CsOH	12	5.06E+02	5.52E-01	7.63E+01	1.98E+02	5.72E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	17	1.83E+01	1.52E-01	3.45E+00	1.45E-02	2.15E+01	7.32E-03

表 4.3.19 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2200 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2200	I	22	7.12E+02	5.66E+02	7.58E+00	3.99E+02	4.68E+00	1.00E+01
	HI	39	6.93E+02	5.60E+02	7.55E+00	4.07E+02	4.66E+00	9.97E+00
	CsI	14	6.87E+02	5.83E+02	7.70E+00	3.96E+02	4.59E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	16	4.92E+02	5.52E+00	7.78E+02	4.00E-01	5.77E+02	1.00E-01
	CsOH	27	5.06E+02	5.52E-01	7.68E+01	2.01E+02	5.74E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	20	1.44E+03	5.52E-01	5.06E+02	3.36E-01	2.23E-01	1.00E-02

表 4.3.20 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2300 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2300	I	18	7.09E+02	5.65E+02	7.55E+00	4.01E+02	4.66E+00	1.00E+01
	HI	25	7.02E+02	5.66E+02	7.59E+00	3.99E+02	4.70E+00	9.98E+00
	CsI	25	6.78E+02	5.75E+02	7.63E+00	4.03E+02	4.73E+00	9.99E+00
	CsBO ₂	20	5.00E+02	5.52E+00	7.78E+02	4.00E-01	5.75E+02	1.00E-01
	CsOH	32	5.03E+02	5.52E-01	7.72E+01	1.99E+02	5.72E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	10	2.32E+03	6.10E-01	2.32E+02	1.14E-01	3.34E-01	1.00E-02

表 4.3.21 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2400 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2400	I	21	7.06E+02	5.63E+02	7.60E+00	4.01E+02	4.68E+00	1.00E+01
	HI	25	7.04E+02	5.66E+02	7.56E+00	4.03E+02	4.72E+00	1.00E+01
	CsI	20	6.82E+02	5.72E+02	7.64E+00	4.13E+02	4.66E+00	1.01E+01
	CsBO ₂	14	4.96E+02	5.52E+00	7.64E+02	4.02E-01	5.75E+02	1.00E-01
	CsOH	18	5.03E+02	5.52E-01	7.69E+01	2.00E+02	5.69E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	26	5.29E+01	7.75E-01	3.35E+01	1.47E-01	3.02E-01	1.00E-02

表 4.3.22 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2500 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2500	I	22	7.05E+02	5.65E+02	7.61E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	16	7.07E+02	5.65E+02	7.60E+00	3.98E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsI	20	7.03E+02	5.67E+02	7.61E+00	3.94E+02	4.73E+00	9.94E+00
	CsBO ₂	22	4.91E+02	5.52E+00	7.66E+02	4.00E-01	5.70E+02	1.00E-01
	CsOH	13	5.02E+02	5.52E-01	7.69E+01	2.00E+02	5.72E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	22	5.28E+02	5.97E-01	9.38E+02	1.19E-01	2.30E-01	1.00E-02

表 4.3.23 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2600 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2600	I	14	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.01E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	29	7.03E+02	5.63E+02	7.59E+00	4.00E+02	4.70E+00	1.00E+01
	CsI	18	7.03E+02	5.60E+02	7.69E+00	3.90E+02	4.64E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	12	4.96E+02	5.52E+00	7.66E+02	4.00E-01	5.68E+02	1.00E-01
	CsOH	7	5.04E+02	5.52E-01	7.69E+01	1.99E+02	5.72E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	37	5.82E+02	5.52E-01	4.06E+02	1.40E-01	6.23E-01	1.00E-02

表 4.3.24 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2700 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2700	I	22	7.06E+02	5.65E+02	7.61E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	12	7.06E+02	5.64E+02	7.63E+00	3.99E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsI	24	7.27E+02	5.75E+02	7.58E+00	4.06E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	31	4.98E+02	5.52E+00	7.72E+02	4.00E-01	5.66E+02	1.00E-01
	CsOH	22	5.03E+02	5.52E-01	7.71E+01	2.00E+02	5.72E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	21	3.74E+02	5.35E-01	2.92E+03	2.06E-01	5.54E-01	1.00E-02

表 4.3.25 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2800 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2800	I	25	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	22	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.02E+02	4.68E+00	1.00E+01
	CsI	29	7.00E+02	5.62E+02	7.64E+00	3.99E+02	4.75E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	28	5.01E+02	5.52E+00	7.56E+02	4.00E-01	5.72E+02	1.00E-01
	CsOH	16	5.03E+02	5.52E-01	7.70E+01	2.00E+02	5.72E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	21	5.96E+02	5.52E-01	8.82E+02	1.73E-01	3.41E-01	1.00E-02

表 4.3.26 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 2900 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
2900	I	22	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	12	7.06E+02	5.65E+02	7.59E+00	3.99E+02	4.69E+00	1.00E+01
	CsI	16	7.09E+02	5.60E+02	7.56E+00	4.01E+02	4.70E+00	1.00E+01
	CsBO ₂	32	4.94E+02	5.52E+00	7.58E+02	4.00E-01	5.75E+02	1.00E-01
	CsOH	35	5.02E+02	5.52E-01	7.71E+01	2.01E+02	5.73E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	16	5.96E+02	5.52E-01	1.11E+03	2.14E-01	5.86E-01	1.00E-02

表 4.3.27 K 近傍法で FP 化学形を計算するための最適パラメータ (温度 3000 K)

温度 (Kelvin)	FP の化学形	最近傍のデ ータ数 K	重みのパラメータ					
			Cs	I	Mo	H ₂ O/H ₂	HBO ₂	Pressure
3000	I	25	7.05E+02	5.65E+02	7.60E+00	4.00E+02	4.69E+00	1.00E+01
	HI	27	7.01E+02	7.64E+02	7.61E+00	3.98E+02	4.68E+00	1.00E+01
	CsI	25	7.14E+02	5.64E+02	7.47E-01	3.97E+01	4.76E+00	1.00E-01
	CsBO ₂	19	5.02E+02	5.52E+00	7.71E+02	4.00E-01	5.72E+02	1.00E-01
	CsOH	41	4.84E+02	5.52E-01	7.56E+01	1.97E+02	5.52E+01	1.00E-01
	Cs ₂ MoO ₄	23	5.70E+02	5.52E-01	9.56E+02	2.06E-01	5.94E-01	1.00E-02

4.3.4 代替統計モデル作成に向けた化学組成データベースの改良

K 近傍法による化学組成の予測精度は、外部データベースに強く依存する。平成 28 年度事業で実施した VICTORIA2.0 コードによる化学組成データベース作成では、同コードの本来の仕様から外れた解析体系を用いる必要性に起因し、質量保存が保たれない結果が得られていた。そのため、代替統計モデル作成時の化学組成データベースがその予測手法に与える影響が排除しきれない。そこで、本年度は、4.1 節で整備した化学平衡に基づくモデルのみ（部分混合モデルではない）を使用し、化学組成データベースの構築した。本構築にあたっては、整備モデルの省計算コストを活かし、平成 28 年度の 10 倍のデータ点である 260000 ケース（26 温度×10000 元素組成セット）を格納する化学組成データベースとすることで、代替統計モデルに係るデータベース依存性を最小限のものとした。データベース構築に関する手法を下記に示す。

計算のパラメータは、Cs、I 濃度(mol/m³)、Cs 及び I への化学的な影響が懸念される化学・物理量である Mo、B、C、H₂O、H₂ 濃度(mol/m³)、並びに圧力(Pa)、温度(K)である。H₂O、H₂、I を除いた化学量は、それぞれ独立であると仮定し、対数スケールの一様分布でそれぞれの濃度を計算した。その範囲は、Cs : 10⁻⁴~10⁰、Mo : 10⁻³~10¹、B : 10⁻⁵~10¹、C : 10⁻⁵~10¹ mol/m³ である。I は、代替統計モデルの適応先である THALES2 の FP 放出モデル (CORSOR モデル)において Cs と同様の放出速度有するとの仮定により、シビアアクシデントでの原子炉冷却系における移行挙動中においても燃料中の初期インベントリ比 I/Cs =0.1 が保たれる傾向にある。したがって、本年度の化学組成データベースは、現 THALES2 に最も適したデータベース群を構築するため、I 濃度は Cs 濃度の 0.1 倍としている。今後、FP 放出モデルと共に化学組成データベースの更新が望まれる。また、H₂O 及び H₂ 濃度(mol/m³) は、対数スケールの一様分布により決定した圧力(1.0×10⁵~7.0×10⁶ Pa)及び H₂O/H₂ 比 (0.01~10000)より決定している。これら化学・物理量セットに対して、500~3000 K の温度範囲で 100 K ごとに化学組成を決定した。

計算では、上述した通り 4.1 節で整備した化学平衡論に基づくモデルを使用している。このモデルは、平成 28 年度事業における「3.2 熱力学平衡計算機能を有する数値解析コードの比較検討」作業で使用した HORN コード内化学平衡モデル MPEC に改良を加え、数値安定性を向上させたものである。計算に用いたギブズ自由エネルギーのデータベースは、同事業において平成 27 年度の商用熱力学データベース SSUB4 (SGTE Substances Database) [4.3.4]に基づく更新を行ったデータベースである。計算で得られたデータは、それぞれ代替統計モデルで予測を行う化学種 I、HI、CsI、CsBO₂、CsOH、Cs₂MoO₄ を対象にその濃度を抽出した。解析上では、それぞれの気相—液相—固相の物理状態も考慮した濃度が計算されるが、それらの物理状態の総和をその化学種の濃度としている。

構築したデータベースの傾向について、代表的なケースを図 4.3.10~4.3.12 に示した。構築したデータベースでは、Cs-I-Mo-B に比べて H₂O と H₂ 量が非常に大きいため、その変化による影響はほとんど見られない。以降では、Cs-I-Mo-B 比に着目して議論を進める。図 4.3.10 では、Mo の存在量が Cs、I、B よりも大きいケースにおける Cs 及び I 化学種の温度依存性を示している。Cs 化学種は、<1500 K では Cs₂MoO₄ を形成しており、>2000 K では CsOH となることを示している。一方で、ヨウ素は、<2000 K で CsI であり、それ以上の温

度では I や HI である。

二つ目のケースは、Mo/B 比が 10 程度であり、かつ Cs に対して Mo、B どちらの元素量も十分に存在する条件である (図 4.3.11)。この場合、 < 1000 K で Cs_2MoO_4 が生成され、 > 1000 K では CsBO_2 として予測される。また、 > 2500 K において CsBO_2 は、 CsOH への分解している。また、ヨウ素化学種は、ケース 1 と同様の傾向を示した。

また、Mo に対して B が十分に存在するケースでの Cs 及び I 化学種の温度依存性を図 4.3.12 に示した。Cs は、どの温度領域でも CsBO_2 として存在した。また、ヨウ素化学種は、ケース 1、2 と同様に低温での CsI 生成と高温での I、HI への分解を示した。

参考文献

- [4.3.1] N. S. Altman, “An introduction to kernel and nearest-neighbor nonparametric regression,” *American Statistician*, 46(3), 175-185, 1992.
- [4.3.2] R. J. Samworth, “Optimal weighted nearest neighbor classifiers,” *Annals of Statistics*, 40(5), 2733-2763, 2012.
- [4.3.3] Kevin P. Murphy, *Machine learning: a probabilistic perspective*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts (2012)
- [4.3.4] Thermo-Calc Software, SSUB SGTE Substances Database version 4 (Accessed 1 Apr. 2014).

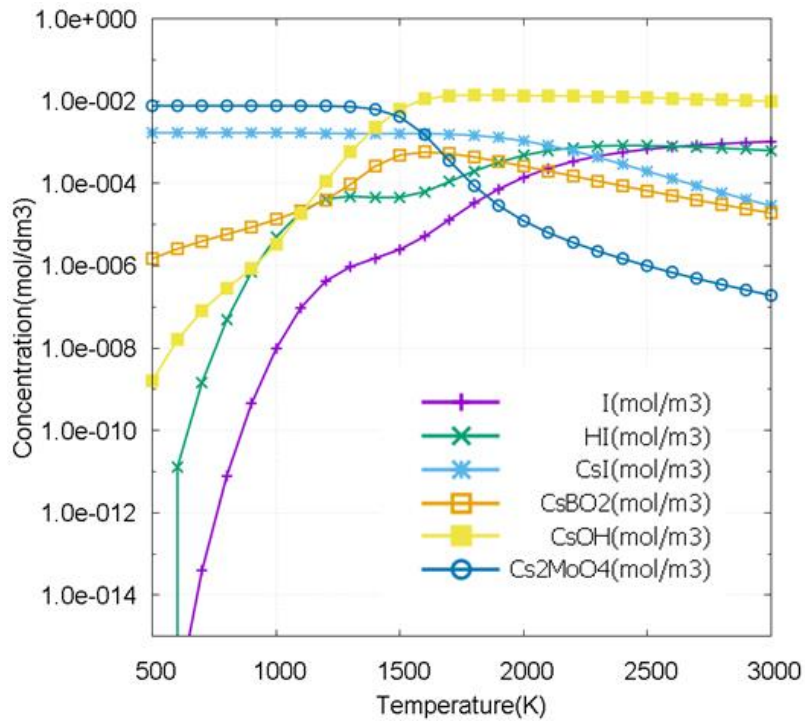


図 4.3.10 Cs 及び I 化学組成の温度依存性
(Cs:I:Mo:B= 0.016915:0.0016915:0.47271:0.00108、H₂O/H₂ = 0.3、4.9 MPa)

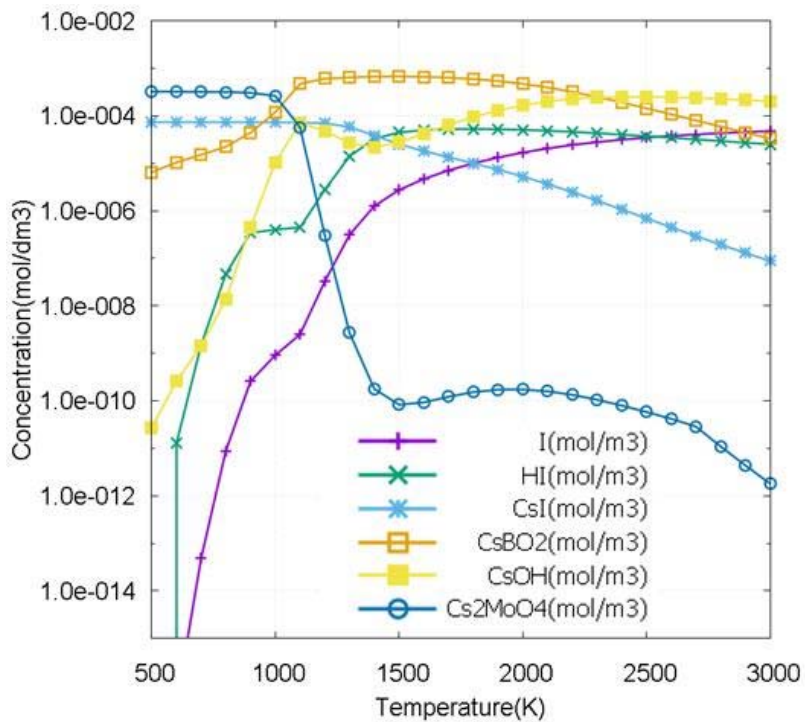


図 4.3.11 Cs 及び I 化学組成の温度依存性
(Cs:I:Mo:B= 0.00072224:0.000072224:0.003238:0.033329、H₂O/H₂ = 0.1、3.3 MPa)

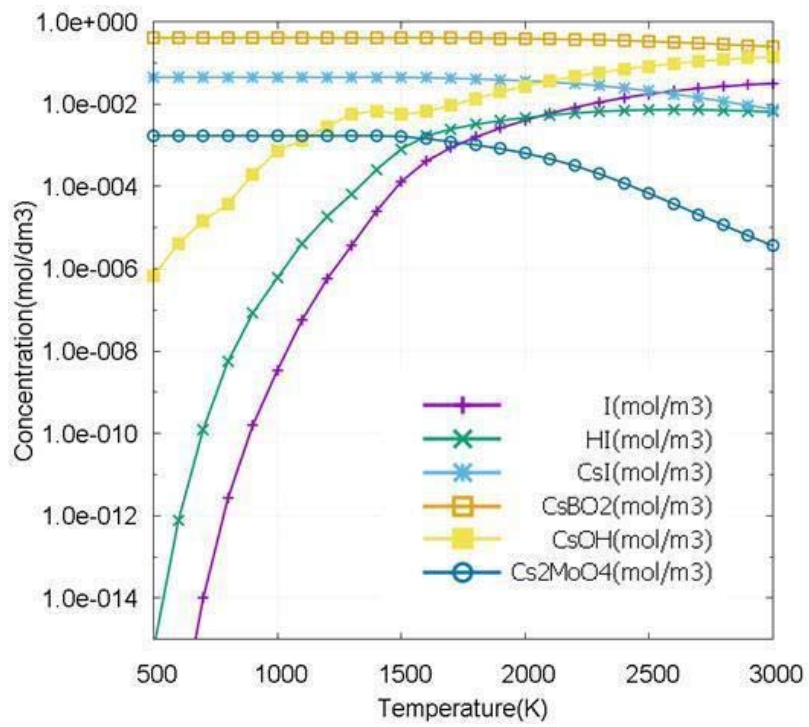


図 4.3.12 Cs 及び I 化学組成の温度依存性
 (Cs:I:Mo:B = 0.45369:0.045369:0.001705:0.71913、 $H_2O/H_2 = 1.5$ 、1.1 MPa)

4.4 THALES2 コードの改造及び試解析

軽水炉シビアアクシデント時の原子炉冷却系内の放射性物質の化学的挙動において、 B_4C 制御材を有する BWR プラントでは、ヨウ素及びセシウム化学種として、従来、想定してきた CsI や $CsOH$ とは異なる化学形で存在する可能性がある。格納容器に移行する際の化学形が異なることにより格納容器内のヨウ素化学反応において支配的なパラメータである pH が変化し、その結果、特にヨウ素のソースタームに影響を及ぼす。例えば、格納容器に移行する際のセシウムの化学形は $CsOH$ が支配的であると仮定される場合があるが、 Cs_2MoO_4 が支配的であった場合、強塩基からほぼ中性の化学種での移行となることで格納容器液相内 pH の増加が抑制され、ヨウ素化学反応により液相中のガス状ヨウ素(分子状ヨウ素及び有機ヨウ素)の生成と気相への放出が促進され得る。このような状況で格納容器の健全性が喪失した場合、環境へのヨウ素の放出が増大する可能性がある。しかしながら、THALES2 [4.4.1] や MELCOR [4.4.2] など一般的に利用されているシビアアクシデント総合解析コードでは、原子炉冷却系内 FP 化学を十分には考慮しておらずソースターム評価上の課題となっている。

本節では、原子炉冷却系内の放射性物質の化学を検討するために本年度に実施した改造の内容(4.4.1 原子炉冷却系内 FP 化学計算機能の導入、4.4.2 格納容器内 pH 計算機能の高度化)と 4.4.3 原子炉冷却系内 FP 化学に関わる試解析について述べる。

4.4.1 原子炉冷却系内 FP 化学計算機能の導入

シビアアクシデント総合解析コード THALES2/KICHE [4.4.1, 4.4.3]への原子炉冷却系内 FP 化学計算機能の導入を実施した。THALES2/KICHE に熱化学平衡理論を直接導入するのではなく、同コードが有する高速な計算機能を維持するために、熱化学平衡計算コードによる化学組成データベースに基づく代替統計モデルを用いた。本節ではその概要について述べる。

ヨウ素及びセシウム化学種は、比較的高温となる原子炉冷却系内では、FP 化学によって CsI 、 Cs_2MoO_4 、 $CsBO_2$ など様々な化学種に化学変化する可能性があるが、どの化学種の生成が有意となるかは、温度を含めた雰囲気条件(酸化・還元雰囲気)や Mo 及びホウ素など反応に関わる元素濃度が影響する。4.3 節に記載したように、熱化学平衡計算コードを用いた多ケース解析から原子炉冷却系内の化学組成の予測に必要なデータベースを構築し、それに活用した FP 化学組成予測モデル(代替統計モデル)を開発した。FP 化学組成予測モデルで想定した化学種を表 4.4.1 に示す。これら予測化学種は、熱化学平衡計算コードによる解析結果から組成比が有意となる化学種を抽出し選定した。ここで、セシウム化学種として、2000K 以上の高温域で存在量が増加する単体 Cs を新規に追加した。昨年度は、単体 Cs を他の Cs 化学種(Cs_2MoO_4)で代用していたが、格納容器 pH に影響する可能性があったことから、pH への影響が少ない単体 Cs で模擬することとした。

THALES2 における FP 化学計算の流れ(代替統計モデルの適用方法)を図 4.4.1 に示す。

まず、(1) 化学種の元素質量(I, Cs, Mo, B)を集計する。燃料から放出された FP は、原子炉冷却系内 FP 移行挙動の計算により、各化学種の存在量が表 4.3.2 に示す状態別に計算され

る。元素質量を集計する際には、雰囲気中のガスとエアロゾル(状態 1 及び状態 2)のみを対象とする。

次に、(2)FP 化学に関わる境界条件の整理において、代替統計モデルの入力となる元素(I, Cs, Mo, B)濃度、雰囲気(H₂O 及び H₂)濃度、雰囲気温度を整理し、(3)及び(4)において、代替統計モデルを用いた FP 化学によるヨウ素、セシウム化学種とその他(Org-I, HBO₂, Mo)の化学種組成の計算を行う。化学反応の前後では、ヨウ素、セシウム、モリブデン、ホウ素元素の総量 M_I^{tot} 、 M_{Cs}^{tot} 、 M_{Mo}^{tot} 、 M_B^{tot} は、(式 4.4.1)～(式 4.4.4)に示すように保存される。この総量に対して、FP 化学計算後の元素の化学種への振り分け比(ヨウ素の場合、 $F_I^{CsI} + F_I^{HI} + F_I^{I2} + F_I^{Org-I} = 1$) を代替統計モデルの結果に基づいて決定することで、(式 4.4.5)及び(式 4.4.6)により、(5)FP 化学による化学種質量を更新する。

$$\text{ヨウ素 I} \quad M_I^{tot} = M_I^{CsI} + M_I^{HI} + M_I^{I2} + M_I^{Org-I} \quad (\text{式 4.4.1})$$

$$\text{セシウム Cs} \quad M_{Cs}^{tot} = M_{Cs}^{CsI} + M_{Cs}^{Cs2MoO4} + M_{Cs}^{CsB2} + M_{Cs}^{CsOH} + M_{Cs}^{\text{単体Cs}} \quad (\text{式 4.4.2})$$

$$\text{モリブデン Mo} \quad M_{Mo}^{tot} = M_{Mo}^{Cs2MoO4} + M_{Mo}^{\text{単体Mo}} \quad (\text{式 4.4.3})$$

$$\text{ホウ素 B} \quad M_B^{tot} = M_B^{CsBO2} + M_B^{HBO2} \quad (\text{式 4.4.4})$$

FP 化学計算後の質量 (例：ガス状の CsI の場合)

$$\text{CsI 質量} = \text{I 元素合計}(M_I^{tot}) \times \text{CsI 振り分け比}(F_I^{CsI}) \times \text{質量換算 (I} \rightarrow \text{CsI)} \quad (\text{式 4.4.5})$$

FP 化学計算後の質量 (例：粒径分布を有するエアロゾル状 CsI の場合)

$$\text{CsI 質量} = \text{粒径区分への振り分け比} \times M_I^{tot} \times F_I^{CsI} \times \text{質量換算 (I} \rightarrow \text{CsI)} \quad (\text{式 4.4.6})$$

THALES2/KICHE 導入前の化学組成予測モデル(代替統計モデル)の検証作業の一環として、HORN コードと構築した代替統計モデルを用いて同一条件での解析を実施し、解析結果の比較を行った。検証計算は、全交流電源喪失シーケンスの事故条件を参考に、表 4.4.3 に示す 2 ケースを実施した。解析条件としてインベントリの関係から Cs 濃度はヨウ素の 10 倍とした基本ケースと、ホウ素濃度を 10 倍にした 2 ケースを実施した。

2 ケースの解析の比較図を図 4.4.2 及び図 4.4.3 に示す。本図は、ヨウ素及びセシウム化学種組成の温度依存性を示したものであり、4 つの図で 1 セットとなっている。上段 2 図がヨウ素化学種、下段図がセシウム化学種の図を表し、左側が HORN 解析結果、右側が代替統計モデルの結果を表している。本解析条件において、ヨウ素化学種は、低温域では CsI、高温では I の化学形が支配的となる。また、セシウム化学種については、低ホウ素濃度の条件(ケース 1)では、低温域では Cs₂MoO₄、高温域では CsOH が支配的となるが、高ホウ素濃度の条件(ケース 2)では高温域では CsBO₂ の化学形が支配的となる。本検証計算により、HORN 結果の傾向を代替統計モデルでも再現できることを確認した。本モデルを THALES2/KICHE コードへの導入を行った。

4.4.2 格納容器内 pH 計算機能の高度化

格納容器内 pH は、ヨウ素化学計算モジュールである KICHE の化学反応データベースを用いて計算される。原子炉冷却系内 FP 化学及び B₄C 制御材の酸化反応で想定される化学種について、液相溶解後の解離とその後の反応を追加し KICHE データベースを更新した (化学反応データベース 17a)。その化学反応及び平衡定数の算出に必要な標準反応エンタルピー ΔH と標準反応エントロピー ΔS を表 4.4.4 に示す。本表に示すように、Cs₂MoO₄、CsBO₂ を含む主要な化学種の解離及び炭酸関連の反応を追加し、KICHE の既存 pH 計算機能を高度化した。

4.4.3 実機試解析

FP 化学組成計算モデルを導入した THALES2/KICHE を用いて、BWR4/Mark-I プラントの全交流電源喪失シーケンス(TB)を対象に試解析を実施し、原子炉冷却系内 FP 化学を考慮することによる化学反応、格納容器 pH 及びソースタームへの影響について検討した。なお、本解析では、格納容器破損モードとして格納容器の過圧破損(破損圧：設計圧の 2 倍、サイズ：0.01m²)を仮定した。本解析では原子炉冷却系内 FP 化学によるヨウ素やセシウムの化学変化による格納容器内液相の pH への影響を検討するために、格納容器内のヨウ素化学を考慮した。

原子炉及び格納容器の圧力挙動、原子炉水位を図 4.4.4(a)及び(b)に示す。TB シーケンスは、事故開始後一定期間の間は、炉心で発生した蒸気を駆動とする原子炉隔離時冷却系による炉心への注水が可能である。その後、8 時間で直流電源が枯渇することで炉心への注水が停止し、原子炉水位が低下、事故開始後 13 時間程度で炉心損傷開始に至る(表 4.4.5 事象進展時刻を参照)。本事故シーケンスは制御用電源が枯渇しているため、運転員による原子炉の減圧操作もできないことから、原子炉は高圧状態で炉心損傷及び圧力容器破損に至る。更に、格納容器からの崩壊熱除去にも失敗するので、約 19 時間で格納容器は過圧により破損に至る。

原子炉冷却系内 FP 化学によってヨウ素及びセシウムは化学変化するが、本解析では原子炉冷却系内の全てのボリュームを対象に行うこととした。ウェットウェルに移行したヨウ素及びセシウム化学種を図 4.4.5 及び図 4.4.6 に示す。原子炉冷却系内 FP 化学を考慮することで、ヨウ素格納容器への移行化学種が変化する。本解析では、ウェットウェルに移行する化学形として、ヨウ素は CsI、セシウムは CsBO₂ と Cs₂MoO₄ の化学形が有意となった。格納容器 pH への影響を図 4.4.7 に示す。格納容器に移行する Cs 化学種が強塩基性の CsOH から弱塩基性の化学種に変化することで、格納容器液相の pH が低下する。本解析では、炉心損傷後、ウェットウェルへの移行が顕著となる 13 時間程度のタイミングで、原子炉冷却系内 FP 化学の考慮により、pH が 7.5 から 7 程度まで低下した。

ヨウ素及びセシウムの環境への放出割合とその化学種内訳を図 4.4.8 に示す。格納容器 pH の低下により、液相中のガス状ヨウ素(I₂、有機ヨウ素)の生成及び再放出を想定した本解析では、環境へのヨウ素の放出は増加する。ただし、セシウム化学種は、ヨウ素とは反対に減少する結果となった。これは、RCS 内 FP 化学の考慮することで CsOH から蒸気圧が低い

他の Cs 化学種に変化することで、移行経路での沈着が促進されることによる。

参考文献

- [4.4.1] 石川 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.
- [4.4.2] R. O. Gauntt, et al., MELCOR Computer Code Manuals, Vol. 1: Primer and User's Guide, Version 1.8.6. NUREG/CR-6119, Vol. 1, Rev. 3, Sandia National Laboratory, 2005.
- [4.4.3] K. Moriyama, et al., A Simulation Tool for Kinetics of Iodine Chemistry in the Containment of Light Water Reactors under Severe Accident Conditions, JAEA-Data/Code 2010-034, 2010.
- [4.4.4] N. E. Bixler, "VICTORIA2.0, A Mechanical Model for Radionuclide Behavior in a Nuclear Reactor Coolant System under Severe Accident Conditions," NUREG/CR-6131, 1998.
- [4.4.5] H. Shiotsu et. al., Parametric Study for Impact of In-Vessel Chemical Forms of Cesium and Iodine on Source Term and pH of Aqueous Phase, ICON23-2085, 2015.
- [4.4.6] Kitamura, A., et al., “JAEA Thermodynamic Database for Performance Assessment of Geological Disposal of High-level and TRU Wastes: Selection of Thermodynamic Data of Molybdenum,” JAEA-Review 2010-010, 2010.
- [4.4.7] Wagman, D. D., et al., “The NBS tables of chemical thermodynamic properties Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units,” J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 11, 1982.

表 4.4.1 原子炉冷却系内 FP 化学計算で想定した化学種

化学種	代表化学種
ヨウ素化学種 (RCS 内 FP 化学)	CsI、HI、I
セシウム化学種 (RCS 内 FP 化学)	CsI、CsOH、Cs ₂ MoO ₄ 、CsBO ₂ 、単体 Cs
ホウ素化学種	CsBO ₂ 、HBO ₂ *
モリブデン	Cs ₂ MoO ₄ 、単体 Mo
雰囲気	H ₂ O、H ₂

*B₄C 酸化からの生成化学種

表 4.4.2 THALES2 での FP の存在形態

状態	代表化学種
1	雰囲気中のガス
2	雰囲気中のエアロゾル(8 個の粒径区分別)
3	床沈着又は液相中に溶解
4	壁凝縮
5	壁へのエアロゾル付着(8 個の粒径区分別)
6	壁への化学吸着

表 4.4.3 検証計算の解析ケース

解析ケース	元素濃度(kmol/L)の比
ケース 1	Cs:I:Mo:B=0.1:0.01:0.1: 0.1、H ₂ O/H ₂ =100
ケース 2	Cs:I:Mo:B=0.1:0.01:0.1: 1.0、H ₂ O/H ₂ =100

表 4.4.4 格納容器内液相移行後の解離反応

化学種	化学反応
CsI	$\text{CsI} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{I}^-$
HI	$\text{HI} \rightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$
CsOH	$\text{CsOH} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{OH}^-$
Cs	$\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{e}^-$
Cs ₂ MoO ₄	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \rightarrow 2 \text{Cs}^+ + \text{MoO}_4^{2-}$ $\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HMoO}_4^-$ $2\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4$
CsBO ₂ (HBO ₂ は B ₄ C 酸化での生成物)	$\text{CsBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{B(OH)}_4^-$ $\text{H}^+ + \text{B(OH)}_4^- \rightleftharpoons \text{B(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B(OH)}_3$
CO ₂ 関連 (B ₄ C 酸化関連)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

化学反応	$\Delta\text{H} [\text{kJmol}^{-1}]$	$\Delta\text{S} [\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	文献
$\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HMoO}_4^-$	21	105	[4.4.5], [4.4.6]
$2\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4$	-27	-33	[4.4.5], [4.4.6]
$\text{B(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B(OH)}_4^-$	14.12	-129.7	[4.4.7]

表 4.4.5 事故進展時刻

イベント	時間(h)
ギャップ放出開始 ^{#1}	12.50
炉心損傷開始 ^{#2}	13.08
下部炉心支持板破損	14.17
圧力容器破損	17.46
格納容器破損	19.17

#1: 被覆管最高温度>1173K, #2: 被覆管最高温度>2098K

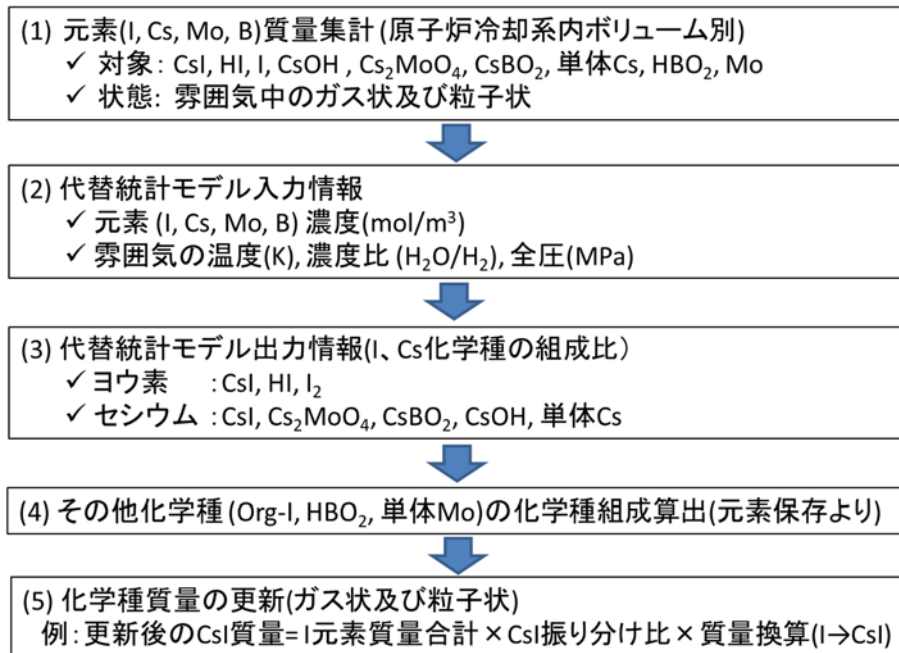


図 4.4.1 THALES2 における FP 化学計算の流れ

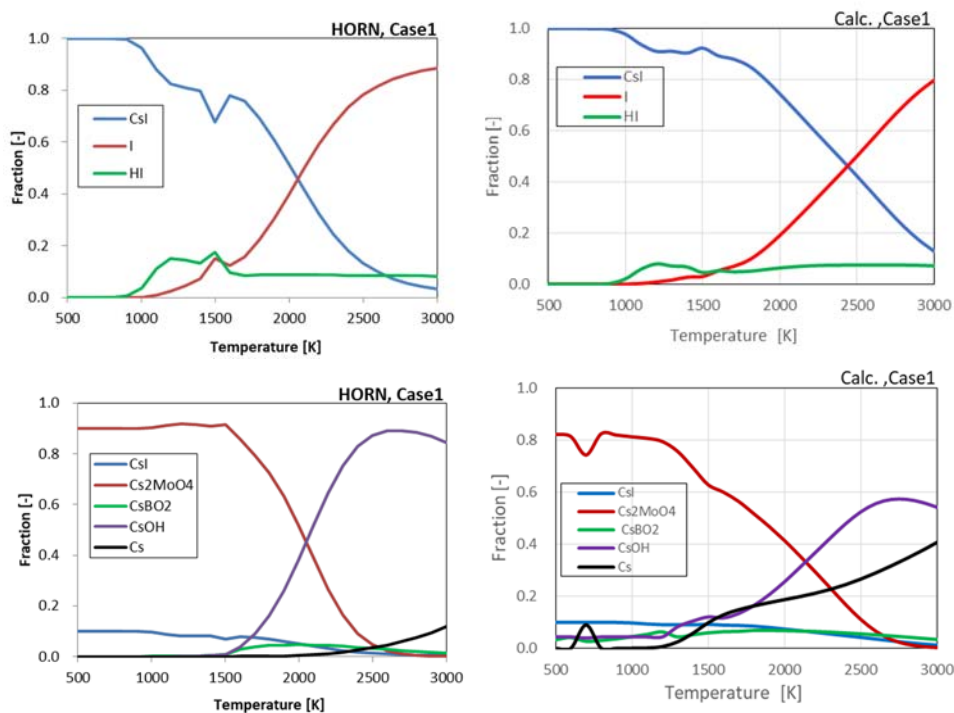


図 4.4.2 ヨウ素及びセシウム化学種組成に関わる結果比較 (ケース 1)
 (上段：ヨウ素化学種、下段：セシウム化学種、左：HORN 解析、右：代替統計モデル)

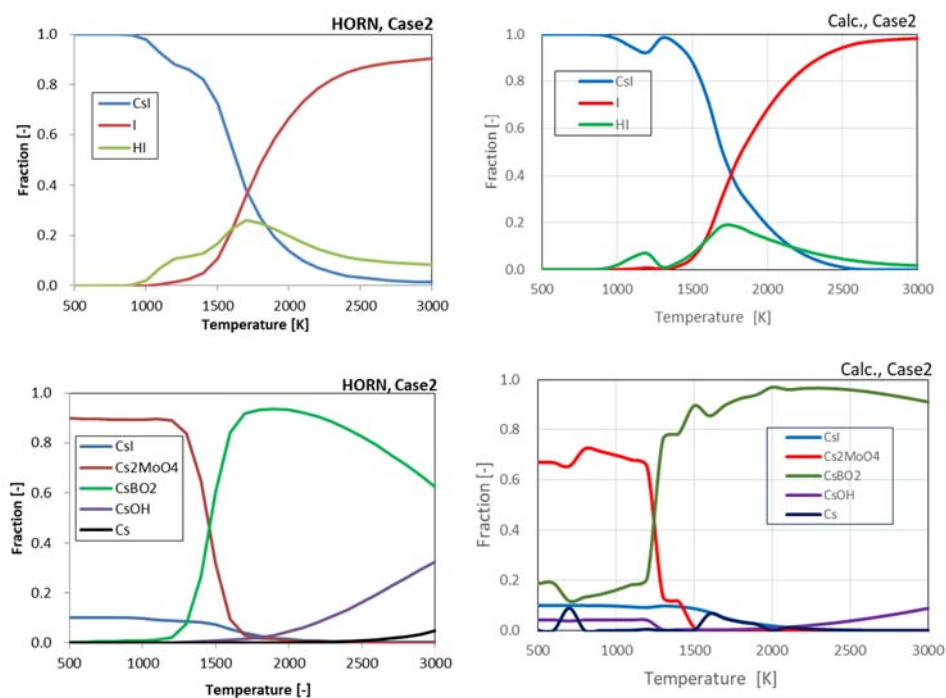


図 4.4.3 ヨウ素及びセシウム化学種組成に関わる結果比較 (ケース 2)
 (上段：ヨウ素化学種、下段：セシウム化学種、左：HORN 解析、右：代替統計モデル)

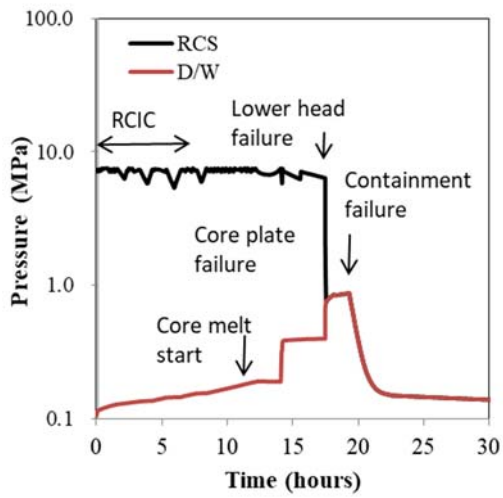


図 4.4.4(a) 原子炉及び格納容器圧力

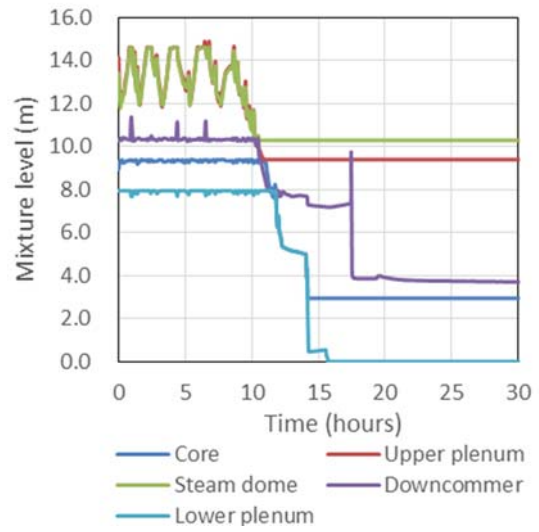
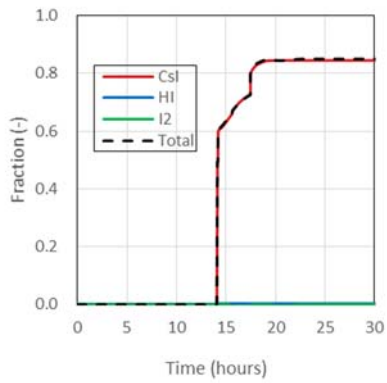


図 4.4.4(b) 原子炉水位



4.4.5(a) ウェットウェルに移行したヨウ素化学種 (FP 化学なし)

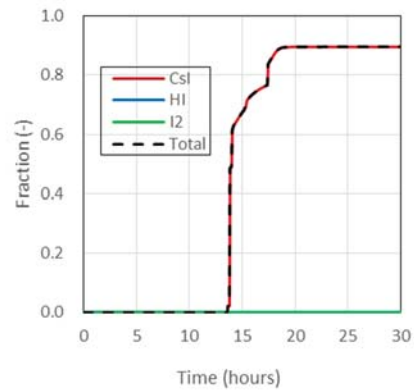


図 4.4.5(b) ウェットウェルに移行したヨウ素化学種(FP 化学あり)

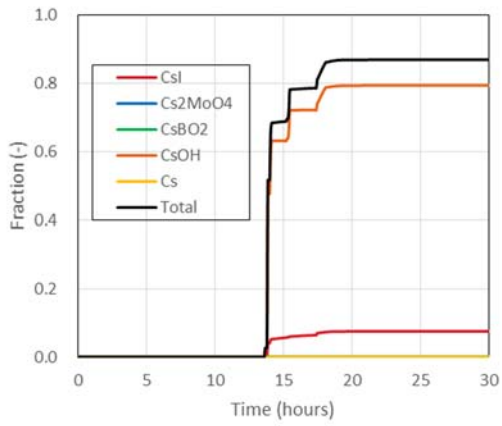


図 4.4.6 (a) ウェットウェルに移行したセシウム化学種 (FP 化学なし)

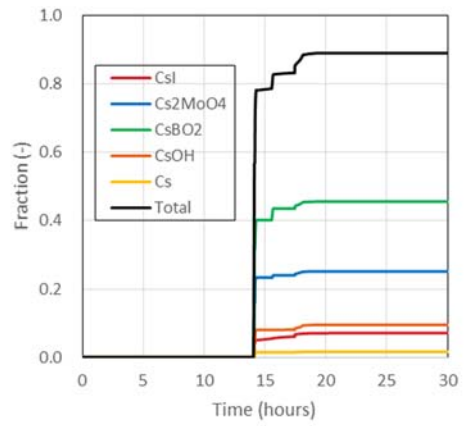


図 4.4.6 (b) ウェットウェルに移行したセシウム化学種 (FP 化学あり)

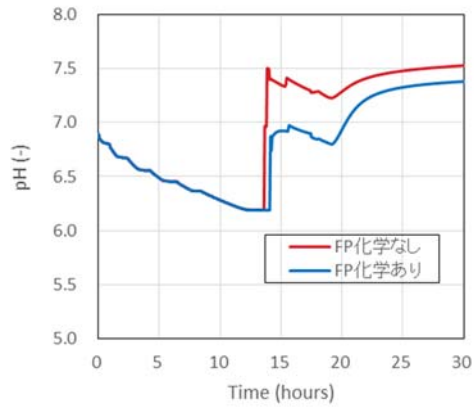


図 4.4.7 原子炉冷却系内 FP 化学の考慮の有無による pH への影響

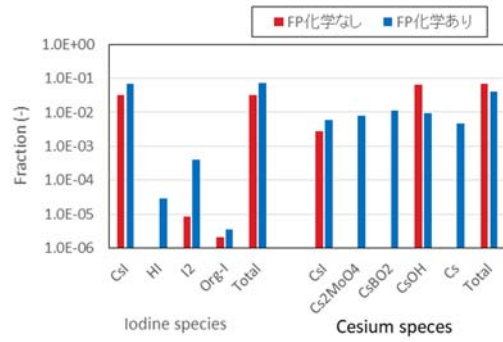


図 4.4.8 原子炉冷却系内 FP 化学の考慮の有無による環境放出への影響

5. おわりに

本事業においては、シビアアクシデント時ソースターム評価手法の高度化を図り、規制判断等に活用できる技術的知見を取得することを目的に、BWRの原子炉冷却系内におけるFP（主にヨウ素及びセシウム）化学に及ぼすB₄C制御材の影響や生成された化合物の移行挙動に着目した実験及び解析を実施する。本年度の事業では、照射済み燃料から放出されるFPの化学形や移行挙動に関する総合的な実験のデータを取得し、これを補完するために非放射性試料を用いた基礎実験を実施してデータを拡充するとともに、原子炉冷却系内のFP化学計算のための代替統計モデルを改良してTHALES2コードに導入し、実機事故条件に対する試解析を行った。主な成果は以下のとおりである。

5.1 照射済み燃料から放出されるFPの化学形及び移行挙動の分析

シビアアクシデント条件におけるFP放出・移行を再現することが可能なフランス原子力・代替エネルギー庁（CEA）のVERDON装置を用いて、FP放出・移行に係わる総合的な実験（VERDON-5実験）を平成27年度に実施した。この実験では、ホウ酸水を添加した水蒸気雰囲気下における高燃焼度UO₂燃料の加熱実験により、BWR制御材の酸化により生成されるホウ素化合物がFPの化学的挙動や気体状ヨウ素の生成挙動に与える影響に係わるデータが取得された。本年度は、ホウ素なしで実施されたVERDON-2実験の結果との比較を通して、VERDON-5実験結果に基づく技術的知見の整理を行うとともに、平成28年度に入手したデータに基づき原子炉冷却系内放射性物質移行挙動解析コードVICTORIA2.0を用いて温度勾配管へのFP沈着に関する解析を実施し、VERDON-5実験結果の詳細な解釈・分析を行った。さらに、VERDON-5実験の最終報告書を入手するとともに、VERDON-2及びVERDON-5実験で得られたFP及びホウ素の沈着試料に対するX線回折測定及びラマン分光測定の準備として、温度勾配管の切断及び沈着試料に対するγ線スペクトル計測を実施した。

5.2 FP化学及び移行に係わる基礎実験

シビアアクシデント解析コードに組み込むモデルの構築や改良に必要な基礎データを取得するために、日本原子力研究開発機構大洗研究所の照射燃料試験施設（AGF）ホットセル内において、不活性雰囲気条件下での照射済み燃料からのFP放出及び移行挙動に関する実験を実施した。また、同じくAGFのFP移行挙動模擬試験装置において、非放射性の試料を用いたCsIとB₂O₃の気相中反応及びCsI沈着物とB₂O₃蒸気種の固相-気相反応に着目した実験を水素雰囲気条件で実施するとともに、日本原子力研究開発機構原子力科学研究所のFP放出移行挙動再現装置（TeRRa）において非放射性の試料を用いたCsIとB₂O₃の気相中反応実験を水蒸気雰囲気条件で実施し、基礎的な高温化学反応に関するデータを拡充した。これらの実験結果はホウ素の添加によりガス状ヨウ素の生成が促進されることを示唆しており、ソースターム評価におけるFP化学挙動の重要性を改めて示した。

5.3 ソースターム評価手法の高度化及び実機解析への適用

熱力学平衡計算による FP 移行挙動の予測性能を評価した結果、セシウムの挙動は十分評価し得ると判断されたが、ヨウ素については移行に係る複数の現象を熱力学平衡計算では再現できていないことが示唆された。そこで、FP 化学組成評価における反応速度による不確かさの低減を目的として、平衡論及び反応速度論の両方を考慮できる部分混合モデルの整備を行った。

一方で、平成 28 年度に構築した FP 化学組成計算のための代替統計モデルの性能向上のため、熱力学平衡計算に基づく FP 化学組成データベースを大幅に拡充し、新たに導入した K 近傍法による代替統計モデルを整備した。平成 28 年度版よりもデータベースの再現性が向上した代替統計モデルを THALES2/KICHE コードに導入し、BWR の代表的なシビアアクシデントシーケンスを対象とした試解析により原子炉冷却系から原子炉格納容器への FP 移行量及び環境放出量を評価した。今回の解析は全交流電源喪失シーケンスのみを対象としたが、引き続き様々な事故シーケンス及び様々な FP 漏えい経路を想定した解析に適用し、SA 解析コードへの FP 化学計算機能の導入による効果を検証する。

付録 A 出張報告

国内出張 (1)

件名	日本原子力学会 2017 年秋の大会における口頭発表
出張先	北海道大学 (北海道札幌市)
期間	平成 29 年 9 月 13 日(水)～平成 29 年 9 月 15 日(金)
出張者	研究員 1 名
概要	<p>照射済み燃料からの FP 放出・移行挙動実験に対する数値解析の結果に基づき、FP 化学挙動に関する熱化学平衡論の適応性を検討した成果についてについて、日本原子力学 2017 年会秋の大会にて口頭発表を行った。</p> <p>[1B17] シビアアクシデントにおける Cs 及び I の化学挙動評価手法に関する検討 塩津 弘之、伊藤 裕人、石川 淳、杉山 智之、丸山 結 (原子力機構)</p>

国内出張 (2)

件名	「リスク評価の理解のために」2017年度第2回～技術者向け講習～ における情報収集
出張先	東洋海事ビル (東京都港区新橋 3-2-5)
期間	平成 29 年 10 月 13 日(金)
出張者	派遣労働者 1 名
概要	<p>本事業で推進するソースターム評価技術の高度化は原子炉施設のレベル 2 リスク評価に資するためのもので、事業成果はリスク評価において実際に役立つことが求められることから、リスク評価手法の基礎、活用及び課題に関する情報を収集するため、日本原子力学会標準委員会が開催した講習会に参加した。</p> <p>原子力発電所の安全性向上において様々な工学的知見等を総合的に活用するリスクインフォームドにより意思決定するためにレベル 2 リスク評価技術が必須であること、その一方で、リスクは本質的に不確かさ（大きくは、偶発的不確実さと認識論的不確実さの 2 種類）を有し、特に認識論的不確実さに属するモデルの不確実さはリスク評価論理モデルに直接反映できないため感度解析等で結果への影響を確認する必要があることなど、THALES コード等の高度化及び活用の方向性を決定する上で有用な知見を得た。</p>

国内出張 (3)

件名	IRSN-JAEA-S/NRA/R Scientific Seminar 2017 への参加
出張先	コンベンションルーム AP 東京八重洲通り (東京都中央区京橋 1-10-7)
期間	平成 29 年 11 月 20 日(月)~21(火)
出張者	研究主席 1 名、研究副主幹 2 名、研究員 3 名
概要	フランス放射線防護・原子力安全研究所 (IRSN)、原子力規制庁及び原子力機構の 3 機関で開催されたセミナーに参加し、ソースターム研究に関する情報交換を行うとともに、今後の研究及び協力について議論した。

外国出張 (1)

件名	THAI3 計画第 3 回技術検討会議及び運営会議等への出席
出張先	フランス パリ、ドイツ フランクフルト
期間	平成 29 年 6 月 15 日(木)～平成 29 年 6 月 23 日(金)
出張者	研究首席 1 名
概要	<p>OECD/NEA の国際協力研究計画である THAI-3 (Thermal-hydraulics, Hydrogen, Aerosols, Iodine project, Phase 3) 計画の第 3 回技術検討会議及び運営会議に原子力規制庁の担当者とともに参加し、同計画において実施されるシビアアクシデント時の水素挙動やソースタームに係わる実験について実験条件や結果に係わる技術的な検討等を行なうとともに情報収集を行った。今回の会合には、14 ヶ国の関係参加機関及び OECD/NEA 事務局から約 40 名が参加した (うち日本からの参加者は、原子力規制庁から 1 名、原子力機構から 1 名)。</p> <p>合わせて、ソースターム評価において重要となる格納容器健全性に係わる水素爆燃挙動に関する ETSO (European Technical Safety Organizations Network) の MITHYGENE ベンチマーク解析会合に、また、放射性物質のプールのスクラビングに係わる NUGENIA の IPRESKA 計画会合に参加し、情報収集を行った。</p>

外国出張 (2)

件名	OECD/NEA BIP3 及び STEM2 計画会議への出席
出張先	フランス OECD/NEA
期間	平成 29 年 10 月 23 日(月)～平成 29 年 10 月 27 日(金)
出張者	研究員 2 名
概要	<p>格納容器内のヨウ素挙動に関する OECD/NEA BIP3 (Behaviour of Iodine Project, Phase 3) 計画及びソースタームに関する同 STEM2 (Source Term Evaluation and Mitigation project, Phase 2) 計画の会議に出席し、FP 挙動に関する最新情報の収集を行った。また、STEM2 会議に付随して開催された解析ワークグループ (AWG) にて、BIP2 及び STEM 計画で実施されたガンマ線照射環境での有機ヨウ素生成・分解実験 (RAD-EPICUR-A1 および LD3) に対する原子力機構の解析結果を報告した。</p> <p>これらの会議には 7 カ国からの参加があった (うち日本からの参加者は、原子力規制庁から 1 名、原子力機構から 2 名)。</p>

外国出張 (3)

件名	MITHYGENE-ETSON ベンチマーク計画会合への出席
出張先	フランス パリ
期間	平成 29 年 11 月 21 日(火)～平成 29 年 11 月 24 日(金)
出張者	研究首席 1 名
概要	<p>ソースターム評価において重要となる格納容器健全性の評価技術に関する知見を得るため、欧州技術安全機関ネットワーク (ETSON: European Technical Safety Organizations Network) の下で実施されている水素爆燃時の火炎加速に係わる MITHYGENE-ETSON ベンチマーク解析計画の会合に参加した。安全研究センターシビアアクシデント評価研究グループが行なった解析について報告するとともに、計画参加諸機関における専門家による報告及び技術的な議論を通じて水素爆燃解析に係わる情報を収集した。</p>

外国出張（4）

件名	THAI3 計画第 4 回技術検討会議及び運営会議への出席
出張先	フランス パリ
期間	平成 30 年 1 月 14 日(日)～平成 30 年 1 月 18 日(木)
出張者	研究首席 1 名
概要	<p>OECD/NEA の国際協力研究計画である THAI-3 計画の第 4 回技術検討会議及び運営会議に原子力規制庁の担当者とともに参加し、同計画において実施されるシビアアクシデント時の水素挙動やソースタームに係わる実験について実験条件や結果に係わる技術的な検討等を行なうとともに情報収集を行った。今回の会合には、計画参加機関及び OECD/NEA 事務局から約 40 名が参加した（うち日本からの参加者は、原子力規制庁から 2 名、原子力機構から 1 名）。</p>

外国出張（5）

件名	OECD/NEA BSAF2 計画会議への出席
出張先	フランス OECD/NEA
期間	平成 30 年 1 月 21 日(日)～平成 30 年 1 月 27 日(土)
出張者	研究主席 1 名、研究副主幹 1 名
概要	<p>OECD/NEA の国際協力研究計画である福島第一原子力発電所（1F）事故ベンチマーク解析フェーズ 2（BSAF2）計画会合及び同会合に先立って行われた OECD/NEA の他研究プロジェクトとの共同会合に出席した。共同会合においては原子力機構（安全研究センター）が主導する予定の 1F 施設内情報分析（ARC-F）計画の提案内容を説明し、BSAF2 計画会合においては安全研究センターで実施した解析の結果を報告するとともに、1F 事故におけるソースターム評価に関する情報収集を行った。</p> <p>本会合には、出張者らに加えて、原子力機構廃炉国際共同研究センター（CLADS）、原子力規制庁、東京電力、原子力損害賠償・廃炉等支援機構（NDF）、国際廃炉研究機構（IRID）、エネルギー総合工学研究所（IAE）、電力中央研究所（CRIEPI）といった国内機関からの参加があった。</p>