

高速炉燃料物性研究会報告

1967 年 10 月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所は、研究成果、調査結果の報告のため、つぎの3種の研究報告書を、それぞれの通しナンバーを付して、不定期に公刊しております。

- | | | |
|---------|----------------------------------|-----------------|
| 1. 研究報告 | まとまった研究の成果あるいはその一部における重要な結果の報告 | JAERI 1001-3999 |
| 2. 調査報告 | 総説、展望、紹介などを含め、研究の成果、調査の結果をまとめたもの | JAERI 4001-5999 |
| 3. 資料 | 研究成果の普及、開発状況の紹介、施設共同利用の手引など | JAERI 6001-6999 |

このうち既刊分については「JAERI レポード一覧」にタイトル・要旨をまとめて掲載し、また新刊レポートは「原研びふりお」でその都度紹介しています。これらの研究報告書に関する頒布、版權、複写のお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あてお申し越しください。

Japan Atomic Energy Research Institute publishes the nonperiodical reports with the following classification numbers:

1. **JAERI 1001-3999** Research reports,
2. **JAERI 4001-5999** Survey reports and reviews,
3. **JAERI 6001-6999** Information and Guiding Booklets.

Any inquiries concerning distribution copyright and reprint of the above reports should be directed to the Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高速炉燃料物性研究会報告

要 旨

1967年2月13日、日本都市センター（東京）において開催された、高速炉燃料物性に関する研究会（第1回）の報告である。この研究会には、日本原子力研究所内外から燃料専門家のほか、炉設計、炉工学、セラミックス、固体物性、化学など諸分野から120余名が参加した。本研究会は、高速炉燃料として現在有望視されているセラミックス燃料の物性に関する研究の情報を広い視野にたつて交換し、また討論してゆくことを通じて、高速増殖炉開発の一助にしようとして企画された。本報告は高速炉燃料設計上の問題点、酸化物、炭化物燃料の物性、セラミックス一般の物性および燃料製造についての講演5編とその討論とをまとめたものである。

1967年4月

日本原子力研究所
燃料開発部
動力炉開発部

Proceedings of the Seminar on Physical
Properties of Fast Reactor Fuels

Summary

The report of a seminar on physical properties of fast reactor fuels, which was held at Nippon Toshi Center (Tokyo) on February 13, 1967, is presented. Total number of participants is about 120 which includes nuclear engineers, ceramics scientists, solid state physicists and chemists in addition to nuclear fuel engineers. The seminar has the aim to contribute to the development of fast breeder reactor, through the exchange of informations among them about physical properties of ceramics fuels from an extended viewpoint. Five articles, remarks on the design of fast reactor fuels, physical properties of oxide and carbide fuels, the ceramics general, and the fabrication of ceramics fuels were presented. This proceeding is a collection of these papers and the records of discussions among the participants in the seminar.

April, 1967

Division of Fuel Research and Development
and Division of Power Reactor Development
Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

まえがき：原研 能沢正雄	1
あいさつ：原研 上田隆三	2
講演 1. 高速増殖炉と燃料設計：原研 能沢正雄	3
講演 2. セラミックスの高温物性——(i)熱伝導——：東工大原子炉研 鈴木弘茂	6
講演 3. 酸化物燃料の高温物性：原燃 小泉益通	14
講演 4. 高速炉燃料（炭化物）の物性：阪大工 井本正介	27
講演 5. セラミック燃料の製造について：三菱原子力研究所 山本一雄	32
座長あいさつ：阪大工 佐野忠雄	42
討論 1.	42
討論 2.	47
討論 3.	47
討論 4.	49
討論 5.	49
あとがき	51
参加者名簿	51

Contents

Forword: M. Nozawa (JAERI)	1
Opening address: R. Ueda (JAERI)	2
1. Fast breeder reactor and its fuel design: M. Nozawa (JAERI)	3
2. Physical properties of ceramics at high temperature: H. Suzuki (Tokyo Institute of Technology)	6
3. Physical properties of oxide fuel at high temperature: M. Koizumi (AFC)	14
4. Physical properties of fast reactor fuel (carbide): S. Imoto (Osaka University)	27
5. Fabrication of ceramic fuel: K. Yamamoto (MAPI)	32
Discussion, Chair man notice: T. Sano (Osaka University)	42
Discussion 1.	42
Discussion 2.	47
Discussion 3.	47
Discussion 4.	49
Discussion 5.	49
Notes by the editors	51
List of participants	51

ま え が き

(高速炉燃料物性研究会趣意書)

原研 能 沢 正 雄

高速増殖炉の開発は将来のエネルギー源を確保し、日本のエネルギー産業を海外の支配より守る意味で非常に重要視されています。現在のところ、高速増殖炉の実用化は約10年ないし15年将来のこととみられています。この長期に至る開発を「いきぎれ」することなく進めるには、基礎研究から実用に至る広範な研究開発活動が必要と考えられています。

高速増殖炉の燃料として、現在有望視されていますのは酸化物、炭化物などのいわゆるセラミックス系統のものが高温状態での長期使用に耐えうるものとして対象にされています。しかし、高速増殖炉の燃料を設計してゆく上での種々の物性値は必ずしも充分知られているわけではありません。たとえば混合 ($\text{PuO}_2\text{-UO}_2$) 酸化物の熱伝導度、熱膨張係数、高温での蒸気圧、機械的な強度や弾性値、高温での熱力学的性質などが研究者によって非常に違った値が報告されていたり、全くデータが存在しなかったりするものが現状です。

本研究会では、これらの物性に関する研究の情報を交換し、より高温状態での種々のデータの測定法、より正

確なデータ、新しい分野の期待し得る物性値の方向、原子炉を使った測定法の可能性、速中性子照射ということによる現象とその解析法、……など単に Pu-U 系に限らず、広いバックグラウンドのもとでこの方面の研究をみてゆこうとするものです。

高速炉燃料では Pu-U を含むセラミックスというものが対象ではありますが、その研究方策としてはその他のセラミックスにおいて適用されている測定法、解析法に多くのヒントを得ることが有効であろうと考えられます。また Pu-U 系のセラミックスの研究が他の物質の研究に示唆を示してくれる可能性も考えられます。

この研究会は以上のことを意図して、毎年1回関連研究分野の研究者が集って情報交換ないしは研究連絡の場としたいわけであり、もし特定の研究 item を push することが皆さんの同意によって決まりますならば、これは予算を実行(執行)しうる組織が担当すべきであろうと思われませんが、この研究会の精神的な support は重要でありましょう。

あ い さ つ

原 研 燃 料 開 発 部 長

上 田 隆 三

本日、中井所長が御挨拶する予定でございましたけれども、ちょっと所用のために出席できませんので、私から御挨拶申し上げたいと思います。

高速炉の研究開発がいよいよ軌道に乗ってきまして、実験炉それに引き続いて原型炉が作られる予定になっております。高速炉燃料の主体はやはりセラミック燃料でありまして、Mixed Oxide、あるいは Carbide、将来は Nitride その他のものがありますが、燃料自体のいろいろの物性というものがまだなかなか判っていないのが現状であるかと思えます。UO₂ につきましては、ここ7~8年非常に研究が発達しまして種々の物性がはっきりしてきたのでございます。それにプルトニウムの入った高速炉用の燃料についてはまだ判らない点が多いためではないかと思えます。それが燃料の設計の上からも、あるいは燃料の安全性、原子炉の安全性というものに非常に密接な関係がありまして、ぜひこれらの研究を進めてゆかなければならないわけでございます。高速炉というものが本当に実用化されるのは15年ないし20年後くらいになるかと思えますけれども、非常に気の長い

研究を必要とするわけでございまして、そういう点に關しまして、本日お集りいただきました皆様方に、いろいろ本日の講師の方々の講演を中心にご討議いただいて、今後の研究開発の方針なりディスカッションの場をつくっていただければ非常に幸いだと存じておる次第でございまして。

燃料の被覆管につきましては、昨年2回勉強会をいたしましたので、非常に多くの方にご参集いただきまして成果をあげたわけでございますけれども、燃料の物性自体につきましては本日まで阪大の佐野先生はじめ世話人の方々にお世話いただきましてこういう研究会を持ったことを非常に喜んでおります。

本日は最初に原研の能沢氏から高速炉開発研究——燃料設計についてお話を願ひ、あと午後から鈴木先生、原燃の小泉さん、阪大の井本先生、三菱原子力の山本さんにお話をいただいて、討論を進めてゆく予定になっております。どうか一つ活発な御討論をいただきたいと思ひますのでよろしく願ひいたします。

簡単でしたがご挨拶にかえます。

講演 1. 高速増殖炉と燃料設計

原研 能 沢 正 雄

1.1 高速増殖炉の特徴

高速増殖炉は簡単に高速炉とも呼ばれている。これは一連の原子炉の形態をさすものであって、燃料の物質や冷却材にいろいろなものがえらびうる増殖炉のことである。電気を供給しながら天然ウランやトリウム親物質をプルトニウムやウラン-233 のような燃料に変換する、つまりはじめに使用した燃料核の量を 10 年前後で倍増生産することができることを特徴としている。

高速炉のこの特性は、その名の由来するとおり、高速中性子を原子炉の連鎖反応の媒体として利用していることからきている。

高速炉が外国で開発に着手された当初、減造能の低い冷却材ということで液体金属である Hg が選ばれたが、熱的な特性が良いことからナトリウムがこれに変わった。高速中性子炉であればよいので、Na 以外にも、CO₂ や He のようなガスによる冷却、H₂O の蒸気による冷却も考えることができ、現に西独の計画では水蒸気冷却の高速炉が大々的に取り上げられている。米国内でも過去の経験を活かすということで、GE、GA や B&W が水蒸気冷却、炭酸ガス冷却の高速炉の開発を目指している。

これら三つに大別できる高速炉では、Na 冷却、ガス冷却、水蒸気冷却の順に増殖比が下ってくるものと考えられている。しかし現在建設中または稼働中の高速炉はすべて Na または NaK 冷却である。

水蒸気冷却の高速炉が考慮の対象になった主な理由は、工学的に人類が長い経験をもっているのだから、これを利用したいことと、直接サイクルが可能なので固定資本費が安くなる見込みがあることなどである。水蒸気冷却の高速炉の問題点は、運転を安定におこなうための動特性に不明な点が多いこと、燃料の被覆材がより高温に耐える必要があること、燃料取りかえに際して安全性に非常に注意を要すること、酸化物燃料以外は使えそうにないことなどである。

高速炉では、熱中性子炉にくらべて高濃縮の燃料を必要とするので、高出力密度が要求される。現在考えられているそれは、軽水炉などの約 10 倍に相当するリットル当りにして平均 0.3 MW~0.8 MW となっている。このような高出力密度の招来するものは、燃料の設計として高温、高熱流速に耐えるロッドというよりは細いピンというべき燃料形態である。また燃焼の進む速度がはやいので、燃料取りかえ期間を適当な値たとえば半年とか 1 年とかにするためには、高燃焼度にまでその健全

性を維持する燃料が必要である。ここでいう高燃焼度としては、ほぼ 100,000 MWD/T を意味している。

高速中性子による燃料の照射は、燃料ピン内での半径方向の核分裂分布をフラットとなさしめている。これは熱中性子炉のときのように周辺部で分裂数が多く、中心部で少ないといういわゆる flux depression の現象をなくしている。したがってこの点での核設計での苦労はないといってよい。放射線損傷に関しては、熱中性子束にくらべて高速中性子束の方がきびしい条件となろう。

安全性に関する高速炉の特徴は、むしろ困難な面が多い。通常臨界状態、つまり遅発臨界のときの制御については熱中性子炉と変わることはない。しかし、即発臨界に達するほどの反応度が原子炉に挿入されると、連鎖反応が減速なしでおこなわれるために非常に (10⁴ 倍ほど) 速く出力が上昇してしまう。このため、即発臨界を越えないよう、炉心設計には細心の注意を払う。温度係数や出力係数は、これを負ならしめることが必要であり、炉心設計上での最大の問題の一つである。

高速炉の場合、Pu 燃料が本命とされている。U 燃料とくらべて遅発中性子が少ないので、前述の遅発臨界から即発臨界までの余裕が反応度にして約半分となってしまう。このことも Pu を使うとき不便なことの一つといえよう。

よくいわれている Na 係数とドップラー係数についてここで簡単に説明してみることにする。炉心が小型であれば、冷却材である Na の温度上昇は密度の減少をまねき、これは単に炉心から中性子の洩れの増大をきたすのみであるので反応度としては減少する。つまり反応度係数としては負になるわけである。しかし炉心が大型になると、上記の Na の密度減少はやはり炉心表面からの中性子の外部 (ブランケット側) への洩れを増大させるけれども、密度減少による減速 (高速炉でも Na は軽い物質なのでこれによる減速は生じている) 過程の減りが中性子束のエネルギー分布を硬い (高い) 方へ片寄らせるので総合効果としては反応度を増加する方向に向かわせるようになる。このため、実用炉規模の炉心ではたいいてい Na 係数は正になると考えられている。もちろん小型炉心の集合によって大容量の原子炉を作る場合には、Na 係数の正になることはさげえられる。これがいわゆるモジュラー炉心である。しかし、Na 係数が少々正であっても、次に述べるドップラー係数が負であれ

ば、総合して反応度係数は負とすることが可能である。ドップラー係数は、燃料物質の温度上昇によって原子の熱運動が盛んになり、その結果として ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{238}U などが原子炉の中の中性子との相対速度が変化する現象からくる係数である。つまり入射中性子に向って運動する場合は、エネルギーが高くなり、同じ方向に動いている場合は原子核へ入射する中性子のエネルギーが低くなったことに対応する。実際の炉内では、中性子はある程度減速過程を受けているので、このことを考慮すると燃料の温度によって（中性子との相対速度が異なるので）共鳴曲線の変化が見掛け上起り、吸収確率や分裂確率が変化する。このため、共鳴曲線が分れている共鳴領域、すなわち 10 keV 以下の中性子エネルギー領域でドップラー効果が主として生じている。現在の実験事実からみると、 ^{239}Pu はほとんど零のドップラー係数を示し、 ^{238}U は負の係数を示している。 ^{238}U の場合、低いエネルギー側では分裂を起さないため負のドップラー係数であることは理論的にも予測されうることである。以上をまとめると、小型高速炉心では Na 係数は負で、中性子のエネルギースペクトルが硬いためドップラー係数はほとんど零の値を示し、一方大型高速炉心では Na 係数は、正になりがちだが、燃料の中の ^{238}U の量が ^{239}Pu の 7~9 倍となって、かつスペクトルが軟化するため負のドップラー係数が期待できるということである。

高速炉特有の事故解析として要求される再臨界事故は、炉心内の冷却材および構造材（主として被覆管）が抜け落ちて燃料ばかりが残って、熔融し再び集合体を作

るとの仮定に立っている。これは仮想事故として、これまで米国の高速炉開発では何時も問題となってきたものである。最近の英国の P. F. R. (原型炉) の設計ではこの仮定をとらないことにしたとのことである。

Na 冷却の場合、Na の空気中への逸出による Na 火災も上記再臨界事故と同じようなコンテナを要求する事故原因である。今までのところこれらは二重格納容器によって封じ込めることができるとされている。

この節の最後に Na 冷却高速炉のとき、燃料形態が増殖比にどのような関係をもっているかについて述べたい。臨界に必要な燃料の量は、冷却材/燃料/構造材の比が一定なら酸化物、炭化物、合金の順に多くなっている。増殖比は、燃料の密度が高いほど高くなっていて次表の値が常識的なものであろう。

燃 料	増 殖 比*
合金燃料	1.6~1.8
炭化物燃料	1.4~1.6
酸化物燃料	1.2~1.4

* ただし Pu-U 燃料サイクルの場合

ただし、設計によって、これらの増殖比は左右される。概して安全性を重視した設計では悪くなり、経済性を重視すれば良くなるといえそうである。Doubling Time (倍增期間) は出力密度によっても左右されるので、以上述べた 3 種類のうち炭化物燃料が熱伝導度がよいので、高出力密度をとることが許され Doubling Time としては最も短くなり、5 年という値も無理ではないとみられる。

1.2 高速炉用燃料

高速炉燃料の当面の本命は Pu 燃料である。すなわち高速炉本来の特徴である増殖炉としての特性は Pu-U サイクルの場合に最も良いからである。しかし、 ^{235}U も fissile material として特に悪いということはなく、 ^{233}U も将来蓄積されてくれば使うことも充分利点はある。 ^{235}U , ^{233}U の fissile であっても、また fertile material (親物質) としては ^{238}U も ^{232}Th も使いえて、新型転換炉よりは燃料の海外からの自立に貢献するところは大きいとみられている。しかし、高速炉の技術的問題の解決には、設計、建設、運転、保守の経験にまたねばならないので、実用化の時期は早くとも 1975 年以降だとされている。これとても、開発努力の集中的な積上げは現在進行中であり、将来とも続けられるとて話であることは注意する必要がある。

現在、世界中で稼働中の高速炉の燃料は、E. Fermi 炉の U-Mo 合金、DFR の U-Mo 合金、EBR-II のフィシウム合金、BR-5 の UC などで、ソ連を除いてはみんな合金燃料を用いている。しかしながら、これらの合金燃料は高燃焼度を達成するにはスエリングがひどくて、開発の余地は少ないとみるのが一般的である。ただし米

国の ANL は独自の見解をとって今後とも合金燃料系を高速炉用に開発したいとしている。

現時点では、セラミックス系でもとくに酸化物系の燃料がまず実用化され、その後に炭化物系燃料時代がくるという見方が多い。

高速炉燃料の設計で基本的な思想は、与えられた苛酷な使用条件で約 100,000 MWD/T に至る長期燃焼時における健全性の保持である。これには被覆管の役割は非常に大きい。これに与える条件は外部からは冷却材の浸食などがあり、内部的には燃料中味の挙動による効果である。

また定常運転時のみならず、事故解析で想定されるある程度の過渡現象にも耐えることが必要である。これは結果としては、短時間の温度上昇としてあらわれる。

熱設計、構造的設計で考慮すべきセラミックスの物性値は、O/M 比や C/M 比との関連において、また各温度においての融点、熱伝導度、熱膨張係数、スエリング、F. P. 放出率、被覆材との両立性、ミクロ的な特性などの詳細である。

次に原研で現在設計中の 100 MWt 高速実験炉の設計

概要を TABLE 1 に示す. TABLE 2 は原研でおこなった 100 万 kWe の高速増殖炉プラント設計研究特性表で, Fig. 1.1 はこの場合の燃料における温度分布である.

TABLE 1 100 MWt 高速実験炉の主要特性

1967/3/15	
原子炉出力 MWt	100
炉心出力 MWt	92
ブランケット出力 MWt	8
原子炉入口 Na 温度 °C	350
原子炉出口 Na 温度 °C	500
炉心 Na 流速 m/sec	6
炉心容積 l	200
燃料集合体ピッチ mm	80
燃料ピンピッチ mm	7.7
被覆管 外径/内径 mm	6.3/5.6
燃料ペレット直径 mm	5.5
炉心高さ mm	600
軸方向ブランケット高さ mm	400×2
半径方向ブランケット高さ mm	1400
ガス溜めの長さ mm	200
燃料/ブランケット物質	PuO ₂ -UO ₂ /UO ₂
炉心燃料濃縮度 a/o	²³⁹ Pu/Pu+U: 30
被覆管材質	SUS-32
炉心物質組成 燃料/Na/SUS	38/38/23
炉心燃料密度 g/cc	10
炉心平均出力密度 MW/l	0.45
炉心燃料集合体数	55
制御棒数	12
半径方向ブランケット集合体数	257
集合体当たりピン数 燃料/ブランケット	88/19
燃料ピンの最大単位長出力 W/cm	500
炉心最高/平均出力比	1.6
最高熱流束 (ピン) W/cm ²	250
被覆材最高表面温度 °C	580
燃料最高温度 (中心) °C	2300
最大燃焼度	5

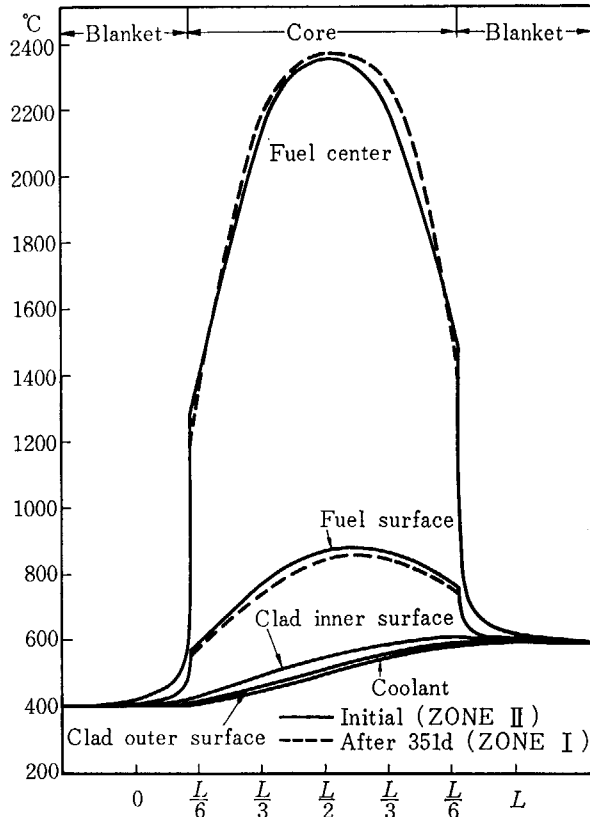


Fig. 1.1 最高出力炉心軸方向温度分布*

* Na 冷却 1000 MWe 高速増殖炉設計 (第1次) より

TABLE 2 設 計 要 目*

原子炉熱出力 MW	2,500	炉心燃料組成 (濃縮度) (2領域)	PuO ₂ (10.5, 14.8)-UO ₂
電気出力 MW	1,000	炉心燃料密度 % TD	90
タービン入口蒸気温度 °C (圧力: kg/cm ²)	500(246)	被覆外径 mm	6.4
原子炉入口冷却体温度 °C	400	被覆厚 mm	0.275
原子炉出口冷却体温度 °C	550	燃料径 mm	58
1次冷却系圧力損失 kg/cm ²	10	炉心部長 mm	800
炉心出力 MW	2,200	軸方向ブランケット長 mm	400×2
炉心容積 l (含制御棒, 安全棒)	4,400	ガスリザーバ長 mm	600
炉心平均出力密度 MW/l	0.50	燃料ピン単位長最高出力 W/cm	500
炉心構成比 Fuel/Na/Clad	44/39/16	炉心最高/平均出力比	1.6
炉心 Na 流速 m/s	8	最高熱流束 W/cm ²	250
制御棒数	12	被覆表面最高温度 °C	600
炉心 (ブランケット) 燃料集合体数	337(234)	燃料最高温度 °C	2,400
集合体ピッチ (3角) mm	135	平均中性子エネルギー keV	180
炉心燃料ピン数/集合体	265	平均中性子束 n/cm ² s	4×10 ¹⁵
炉心ピッチ (3角) mm	7.7	増殖比	1.44
炉心燃料被覆材	SUS-32	最高燃焼度 a/o	10
燃料取換期間 日	350	²³⁹ Pu+ ²⁴¹ Pu	1,930 kg
		炉心インベントリー Pu 全量	2,350 kg

* Na 冷却 1,000 MWe 高速増殖炉設計 (第1次) JAERI -memo 2244 より

講演 2. セラミックスの高温物性

— (i) 熱 伝 導 —

東工大, 原子炉研 鈴木 弘 茂

は じ め に

高速炉用燃料における問題点は多数あるが, UO_2 - PuO_2 系, UC - PuC 系などセラミック系燃料体についての熱伝導度 (被覆材との間の熱伝達係数を含む), 熱膨張率, 空隙の発生, F.P. の収率と放出, swelling, creep などに関する精確なデータを得ることもその1つである。さらに hazard analysis のためには融点 (液相および固相線温度), 比熱, 蒸気圧などのデータが望まれる。しかもこれらは燃焼の進行に伴って生成する F.P. の影響を考慮したものでなければならない。

実際の核燃料物質の基礎的な物性については次に別の講師から詳細な話があるはずであるから, ここでは主としてその他のセラミックスを狙上において, 高温における物性 (ここでは物理的性質の意, 以下同じ) の代表として, まず熱伝導に焦点を合わせ, 主として純度, 構造, 組織などの影響を考えながら話をすすめて今後における問題点に言及したいと思う。

セラミックスの性質を考えるのに, 多くの場合それが単結晶ではなくて微細な結晶の集合体からなり, かつ一般に相当の気泡, 空隙を含むものであることを忘れることはできない。たとえ化学的な組成が同一であっても結晶の大小, 形状, 空隙の分布状態などいわゆる組織が変動することによって強度はもとより, 熱伝導度, creep, swelling など多数の性質がかなりの程度 (ときに桁の程度) で変化する。これらを用途に応じた適当な状態にすることが元来セラミック工業における技術的な仕事の大きな部分を占めてきたゆえんである。組織と物性の関係

を解明することはこのようにして, きわめて大切であるが, 熱伝導に関するこの方面の理論的な扱いは最近かなり発展してきているが, まだ不完全で実験にたよらねばならないところも少なくない。

原子炉燃料体のように中心部がきわめて高い温度に達し, 大きな温度勾配を生じかつ放射線による損傷や F.P. が蓄積されてくるような特別な材料においては, 使用中に純度や組織が刻々変化していくからそれに対する物性値の変化を完全に正確に予知することはきわめて困難である。しかしその方向を見定めて, まず定性的であってもその程度を推測し対策を講じておくことが望ましく, その線に沿って以下話を進める。

固体では構成原子の結合様式によって伝熱の機構が異なり, たとえば phonon, photon, exciton, electron その他による寄与が知られている。

セラミックスのうちで最も研究が進んでいるのは酸化物であり, そこで伝熱の主役を演ずるのは非調和格子波の伝播によるとする phonon 機構である。この機構はいずれの材料でも重要であるが, しかし炭化物や窒化物の中には金属結合的な性質の強いものもあり, これらでは電子による熱の伝導が多くなる。

まず phonon 伝導に注目し, 熱伝導度に及ぼす温度, 粒度 (粒界), 構造, 不純物, 欠陥などの影響を述べ, つぎに photon 伝導および多相混在の問題, さらに電子による伝導に及ぼしてゆきたいと思う。

2.1 Phonon 伝 導

イオン結合あるいは共有結合からなる固体においては熱の大部分は格子の熱弾性波 (phonon) の伝播によって運ばれ, それによる熱伝導度 k_p は一般に次式であらわされる。

$$k_p = \frac{1}{3} C v_p l_p \quad (1)$$

ただし, C は単位体積当りの熱容量, v_p は格子波の伝播速度, l_p はその平均自由行程である。

2.1.1 k_p の温度による変化

ほとんど完全に調和した欠陥のない巨大な結晶中では

低温で l_p はきわめて大きいはずであるが, 実際の有限の大きさの結晶では粒界あるいは試料表面により制限される。したがって極低温では k_p は C (および v_p) によって定まり $k_p \sim T^3$ の関係が成立する。デバイ特性温度以上で C が一定となると k_p は l_p に依存し, その重要性が増す。 l_p は phonon-phonon の相互作用 (Umklapp process) を主として, また格子欠陥による散乱等により制限され, 温度上昇に伴って急減する。各種の格子欠陥による散乱の影響¹⁾ はきわめて興味深いものがあるが, これは比較的低温域において大きくあらわれ原子炉のような比較的高温域が問題になる場合には二, 三の半導体

を除き無視できる。 l_p の値については Fig. 2.1 に示すような推測値が報告されており、 $200 \sim 4 \text{ \AA}$ 程度である。構成元素の種類²⁾、その原子量^{3),4)} や原子価の差、歪の存在、結晶構造の複雑化などにより、たとえ純粋な材料においても l_p は小さくなる。したがって、これらにより k_p は低下する。 $v = \sqrt{E/\rho}$ で求められるがこのうちで弾性定数 (E) は、融点、硬度、熱膨張率など^{2),4)} ともある種の関係があるが、しかし l_p の絶対値の理論的計算

は現在まだ困難であり、熱伝導度を計算的に予知することは危険が多い。このことは熱膨張の場合と同様である。

話を本題にもどし、 l_p の温度変化を見ると、いま問題の高温域 (デバイ温度以上) では $l_p \sim 1/T_1$ 、したがって $k_p \sim 1/T$ となる。しかし l_p は一応結晶の格子面間距離と同じ桁になるとそれよりは小さくならないから、これ以上の温度で k_p はほとんど一定となり温度により変化しなくなる。

実際多くのセラミックスについて測定された熱伝導度を見ると Fig. 2.2 のようであり、これを $1/T$ を横軸として見ると Fig. 2.3 のようになる。このように上述の関係は大体成立するが完全には一致しない。その原因は

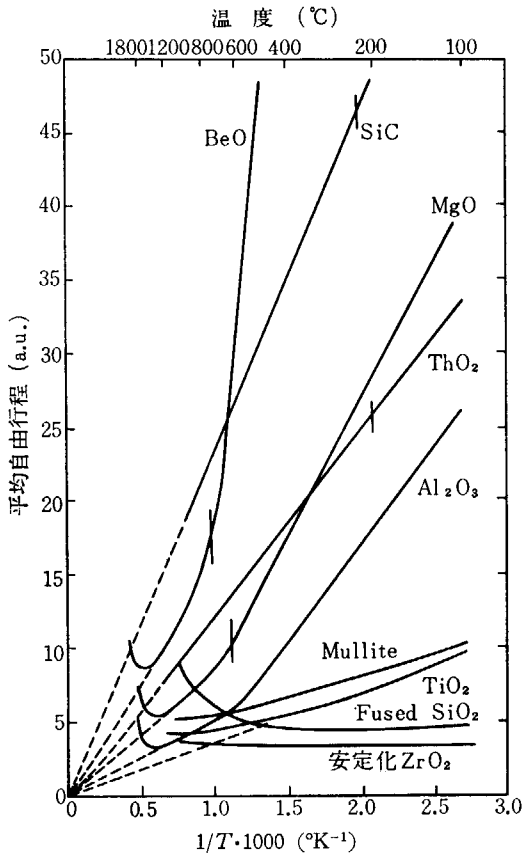


Fig. 2.1 幾つかのセラミックスの phonon 平均自由行程 (縦線はデバイ特性温度)

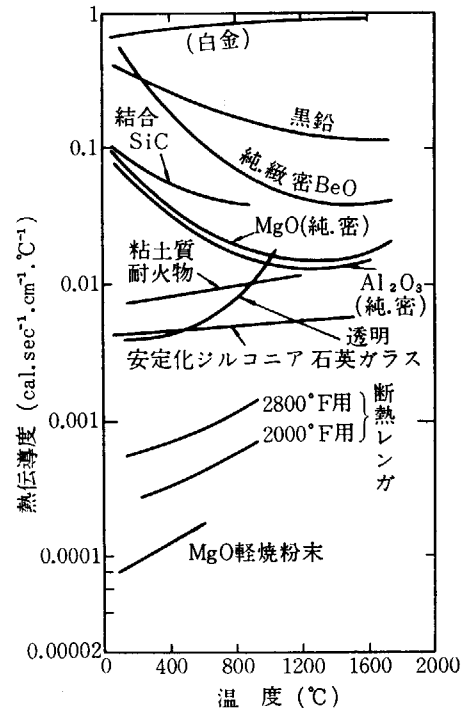


Fig. 2.2 各種セラミックスの熱伝導度

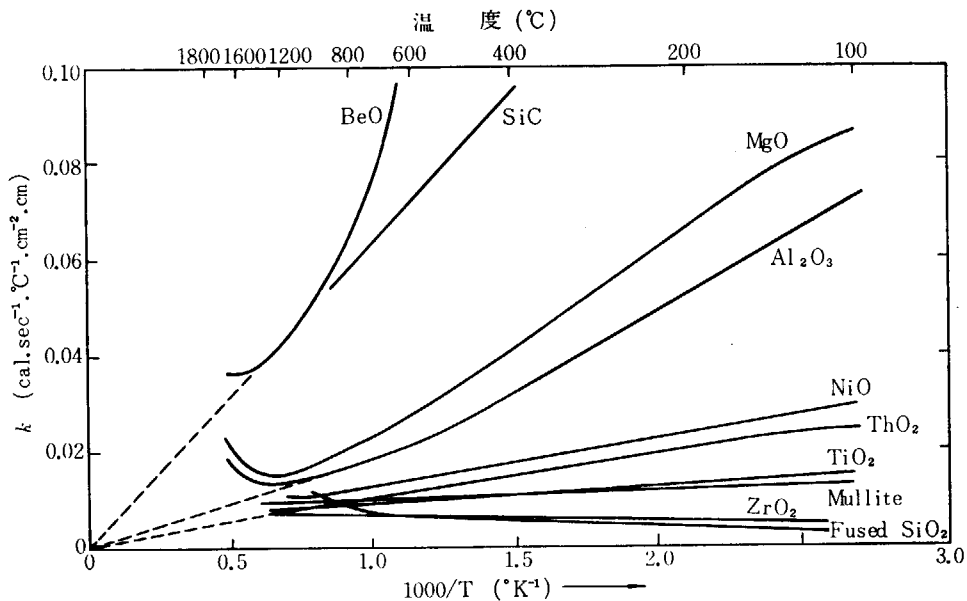


Fig. 2.3 $1/T$ による熱伝導度の変化 (W.D. KINGERY)

種々考えられるが、高温域で最大のものは後述するように photon の寄与によるものが第一^{5)a}に考えられている。一部半導体においては exciton などの影響^{5)b}も考えられている。

2.1.2 結晶粒度 (粒界) の影響

セラミックスは前に述べたように微細な結晶の集合した多結晶体が大部分である。その結晶の大きさ、形状は多種多様でその程度にはかなりの幅がある。たとえば $0.1 \sim 1 \mu$ の程度のものから数 $100 \sim$ 数万 μ の大きさに及ぶものまである。UO₂ 燃料体においても同様で、とくに中心付近に発達する大きな柱状晶の熱伝導に及ぼす影響はしばしば論議されている。

Phonon 伝導でも格子波が粒界で散乱されることにより粒度が問題となる。しかし前述のように一般の条件では l_p は相当小さく \AA のオーダーで、多結晶体を構成する結晶粒の大きさより格段に小さいから粒界の l_p に及ぼす影響は無視しうる。しかし十分低い温度で l_p がきわめて大きくなる場合、あるいは結晶がきわめて微細な場合にはその影響は著しく大となる。たとえばカーボンブラックやシリカゲルのようにきわめて小さな結晶よりなる材料の k_p はこのために非常に小さい値に押えられる。ガラスなどの熱伝導率の小さいのもこれと類似した影響によると見なされる。

一般的な多結晶セラミックスとその単結晶との熱伝導度の測定値⁶⁾を比較すると、たとえば Fig. 2.4 のように常温付近ではほとんど差は見出されない。高温域で単結晶の k が大きくなるのはやはり photon の寄与と考えられている。このように粒度の影響は phonon よりもむしろ後述する photon 伝導で重要になる。粒界には気泡をはじめ不純物などによる異相が析出しやすいからである。このような場合には一般に熱伝導度はかなり著しく低下するが、これについては多相系の組織の影響として

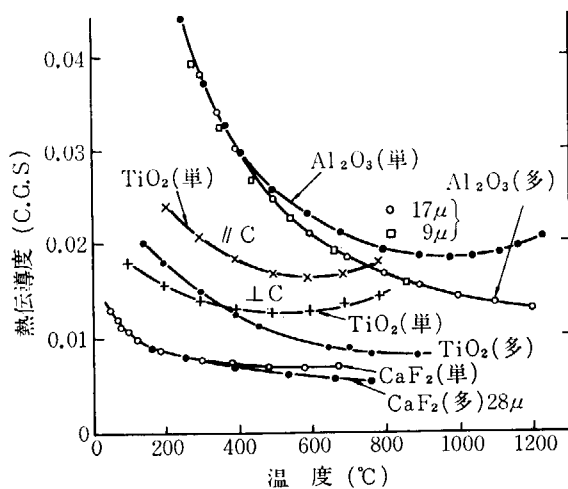


Fig. 2.4 熱伝導度の温度変化と結晶粒の大きさ (単): 単結晶, (多): 多結晶, μ : 粒子径

考えるべきで、やはり後述する。

2.1.3 不純物の影響

単純な化合物であると複雑な化合物であるとを問わず、それ以外の成分が混合あるいは固溶してくると格子振動の非調和性が増加して熱伝導度は減少する。このように第3成分が不純物としてはいつてくると、その場所における前後の質量差、結合力の差、まわりの弾性的歪などにより格子波の散乱がおこり l_p が減少するからである。極低温ではこの散乱は昇温とともに増加するが、デバイ温度の $1/2$ 以上になると温度は無関係^{2), 7), 10)}となる。 l_p が不純物中心の大きさと同程度以下になるためと考えられる。このように不純物の影響は温度によって異なり、低温で大きく高温で小さい。またもとの結晶構造に比し、それが単純な場合に大きく、複雑な場合には小さくなる。固溶不純物の量と熱伝導度との関係は、量が少ない範囲では比例関係がなりたつが、量が多くなると飽和する傾向がある (Fig. 2.5)。

非化学量論的物質における組成的变化の影響⁷⁾や照射に伴う各種欠陥や F.P. 生成の影響なども類似の現象として認識される。すなわち、これらはいずれも k_p の減少の方向に働く(構造の調和性が増さないかぎり)。いろいろ異なる過程による l_p の逆数には加成性が認められているが、しかしそれらを用いて熱伝導度への影響を正確に計算しうるまでの基礎的データはまだ得られていない。原子炉材料では問題となる温度が比較的高いことと、不純物の影響が比較的速く飽和することはせめてもの幸いであろう。

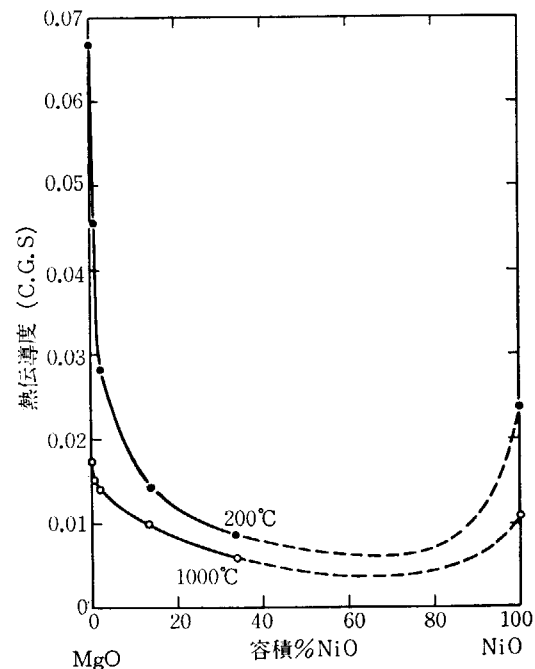


Fig. 2.5 MgO-NiO 固溶体系の熱伝導度⁷⁾

2.2 Photon 伝導

共有結合およびイオン結合固体における熱伝導の第2の機構は photon 伝導と呼ばれるものである。光（可視部および近赤外部にスペクトルをもつ電磁波）の形でエネルギーが物体中を透過あるいは吸収と再放射によって伝播することによりおこる。したがって光を全く通さない材料ではこの機構は問題とならない。

ガス中の分子による熱移動を扱う際に用いられる平均自由行程の概念が、phonon 伝導の場合に有効に用いられるように photon 伝導においてもこれを用いると都合がよい。

Photon が媒体中で吸収（あるいは散乱）され減衰してゆく際の減衰率の逆数をその平均自由行程 l_r と定義すると、photon にもとづく単位体積の熱容量 C_r は、

$$C_r = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 16 \sigma \cdot n^3 \cdot T^3 / c \quad (2)$$

Photon の速度 v は c/n であるから phonon の場合と同様に扱い

$$k_r = \frac{16}{3} \sigma \cdot n^2 \cdot T^3 \cdot l_r \quad (3)$$

となる。ただし σ : Stefan-Boltzmann 定数, c : 光の速度である。この式は近似式にすぎないが、関係因子の影響を考えるのには便利である。実際には減衰率は媒体の性質のみによって決まらず、入射エネルギーの波長分布および媒体の温度によって変わるから、問題はやや複雑になる。これに対する取扱い方法は種々⁹⁾ あるが、たとえば全体の減衰率は温度 T において全波長にわたって

積分されたものとして次式⁹⁾ で示される積分平均自由行程を用いる。減衰率を ε とすれば、

$$l_r = \frac{\int_0^\infty 1/\varepsilon(\lambda, T) E(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^\infty E(\lambda, T) d\lambda} \quad (4)$$

ここで $E(\lambda, T)$ は黒体放射、 $\int_0^\infty E(\lambda, T) d\lambda$ は σT^4 となる。多くのセラミックスはとくに単結晶になると可視光線および近赤外線に対し非常に良い透明度をもつ。紫外域では電子の励起がおこり不透明となり、赤外部では原子的振動現象の結果吸収がおこる。また遷移元素イオンは可視部に大きな吸収を示す。黒体放射スペクトルのピークは $700 \sim 1,500^\circ\text{C}$ で $2 \sim 3 \mu$ 間にあるが、温度がさらに上昇すると低波長側に移るから l_r の有効値は高温になるほど増加する。この結果 photon 伝導度は高温で T^3 に比例するという(3)式よりもさらに急速に増加することとなる。実際 $T^{3.5 \sim 5}$ に比例するという報告¹¹⁾もある。

Phonon と photon との両方の寄与による熱伝導度の温度変化を概念的に図示すると Fig. 2.6 のようになる。この過程で重要である l_r の温度依存性と、この過程で特徴的ともいふべき気孔や形状寸法の影響^{5), 6)} についてさらに以下簡単に説明する。

2.2.1 Photon の積分平均自由行程とその温度変化

主なセラミックスの photon の平均自由行程の例として(4)式から計算されたものを Fig. 2.7(a) に示す。こ

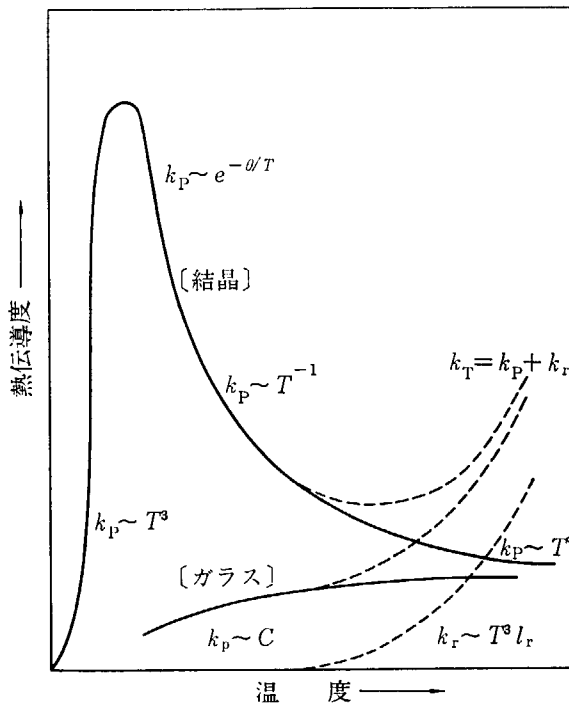


Fig. 2.6 結晶とガラスにおける phonon と photon の伝導の温度変化

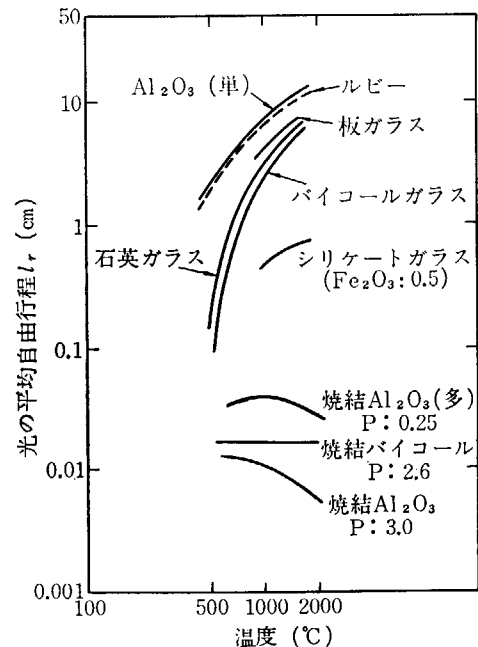


Fig. 2.7(a) 2.3 のセラミックスの積分 l_r の温度依存性
気孔率の影響
(計算値, 精度: $\pm 100\%$)
(P: 気孔率, %)

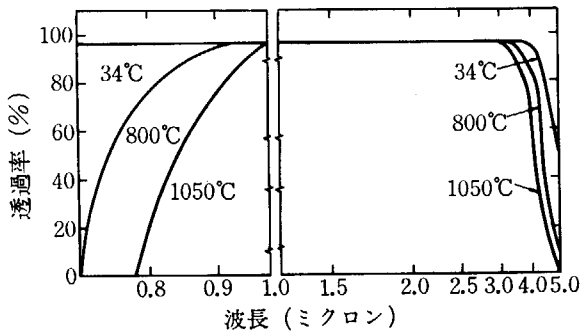


Fig. 2.7(b) ルビー単結晶の赤外線透過率と温度依存性 (Cr₂O₃ 1.10 Vol %)

れからわかるように、当然ながらキレイな単結晶や泡のないガラスでは l_r は非常に大きく、かつ温度とともに指数関数的に増大する（これは、たとえば Fig. 2.7(b) のように、1~3 μ における透過率がきわめて大きいことである）が気孔を含む多結晶体などではこれがきわめて小さくなる。

l_r は光の吸収と散乱により決定あるいは制限される（散乱はエネルギーの伝播そのものには役立たないことに注意）。それで l_r を計算するためには試料の透過率と散乱率を波長が 0.7~5 μ の光を用いて測定されているが、詳しいデータは紙面の都合で省略する。重要なことは気孔が強力な散乱中心となることでその数と大きさが問題となる。

気泡などのような散乱中心を有する多結晶セラミックスの l_r は

$$\frac{1}{l_r} = \frac{1}{l_a} + \frac{1}{l_s} \quad (5)$$

ただし、 l_a は吸収、 l_s は散乱による平均自由行程である。 l_a は前述のように温度とともに増大するが、 l_s は逆に減少しやすいので、 l_r に極大点ができることがある。そしてそれは気孔の小さいときに高温側に移動する傾向がある。

2.2.2 境界条件の影響^{5) a}

透明性の大きなセラミックスの単結晶では前述のように高温で l_r が数センチメートル以上に達する。こんなときには試料の厚さがそれより薄くなるものがしばしばおこるが、そのような条件では k_r は直接試料の厚さに

2.3 多相からなるセラミックスの熱伝導

不純物、固溶体、気孔などの影響についてこれまでにかなり述べてきた。しかしそれら（第2相）の割合がさらに増してくると組織を考慮に入れなければならない。

2.3.1 2 固相共存の場合

現在考えられている高速炉用燃料のあるもの、たとえば UO₂-PuO₂ 系、サーメット系などもこの範ちゅうに入り、実際上きわめて重要である。

比例し、 l_r に反比例するようになる。そして測定値は境界面の放射率に比例する。試料の厚さを d とし $d/l_r \ll 1$ のとき全熱伝導度 k_t は

$$k_t = k_p + \frac{4\sigma n^2 T^3 d}{2-e} \quad (6)$$

ただし e は全放射率である。ここで右辺の第2項を k_b とすると、これが境界条件による伝導度となる。 k_b と十分厚い試料で測った場合の伝導度 k_r との比 p を二、三のセラミックスにつき測定した結果は Fig. 2.8 のようである。

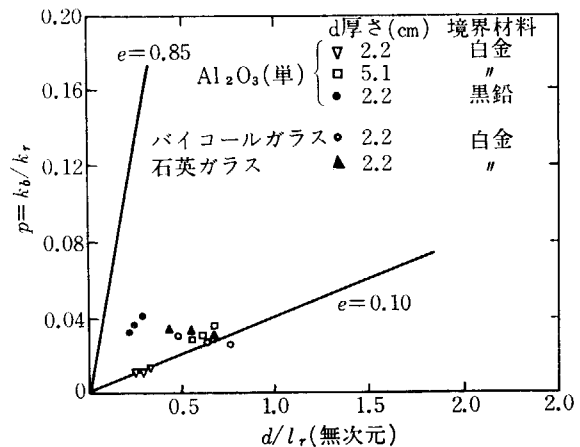


Fig. 2.8 境界材料間の直接放射交換による photon 伝導度の割合に対する試料厚さおよび境界材料の放射率 (e) の影響 (d/l_r : 光学的厚さ)

$$p = \frac{3}{4} \cdot \frac{e}{2-e} \cdot \frac{d}{l_r}$$

となり、 d/l_r (光学的厚さ) が重要な意味をもつことがわかる。

これから試料が薄いと p が非常に小さく、かつ境界の材料の放射率 e によりそれが著しく変わることがわかる。

UO₂ 燃料などは中心部で単結晶に近い柱状晶が発達することはよく知られている。このものの l_r は高温で相当大きくなるのが期待される。しかし、一方原子燃料のように細い材料ではこのような境界条件の影響で、せつかく増加する $l_r(k_r)$ の寄与が大きく減殺される可能性がある。

ここでは簡単のために相の数は2とし、典型的な組織についてのみ扱う。それは Fig. 2.9 のように3つがある。

I の場合はいわゆる積層構造で方向性に注意しなければならない。

A の方向では

$$k_m = v_1 k_1 + v_2 k_2 \quad (7)$$

B 方向では

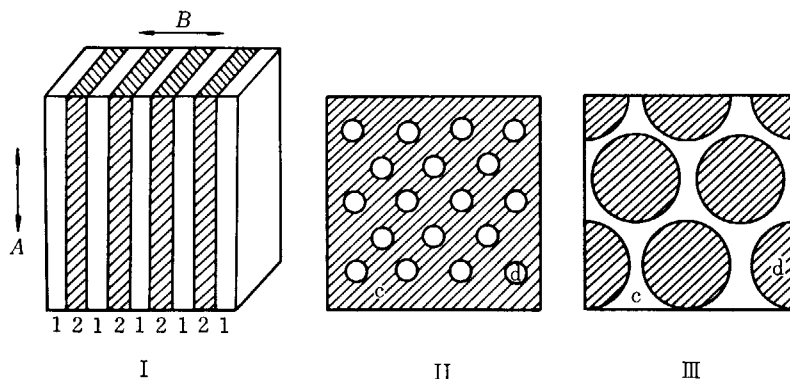


Fig. 2.9 2相系における代表的な組織の概念図 (c: 連続相, d: 分散相)

$$\frac{1}{k_m} = \frac{v_1}{k_1} + \frac{v_2}{k_2} \quad (8)$$

ただし, v_1, v_2 は各成分の容積分率, k_1, k_2 はそれぞれの熱伝導度, k_m は全体としての熱伝導度である.

II と III の場合は本質的には差はない. c, d の添字はそれぞれ連続相と分散相を示すものとすれば

$$k_m = k_c \frac{1 + 2v_d(1 - k_c/k_d)(2k_c/k_d + 1)}{1 - v_d(1 - k_c/k_d)(k_c/k_d + 1)} \quad (9)$$

ただし

$$k_c \gg k_d \text{ ならば } k_m \doteq k_c \left\{ \frac{1 - v_d}{1 + v_d/2} \right\} \quad (10)$$

$$k_d \gg k_c \text{ ならば } k_m \doteq k_c \left\{ \frac{1 + 2v_d}{1 - v_d} \right\} \quad (11)$$

となる. MgO-MgSiO₄ 系についての実測値を Fig. 2.10 に示す. 実際にはモデルのように連続相とならない範囲がありその影響に興味がある. フォルステライト (Mg-SiO₄) が 40% 以上になるとこれが連続相となり, ベリクレス (MgO) はその中に分散した形となる. この範囲では連続相の寄与が大きく計算値とよく合うことがわかる.

実際上よく起ることは数%の不純物の共存により粒子界面にガラス相が生成しやすいことで, たとえばコランダムにガラス相が約 9 vol % 生成するとそれは連続相と

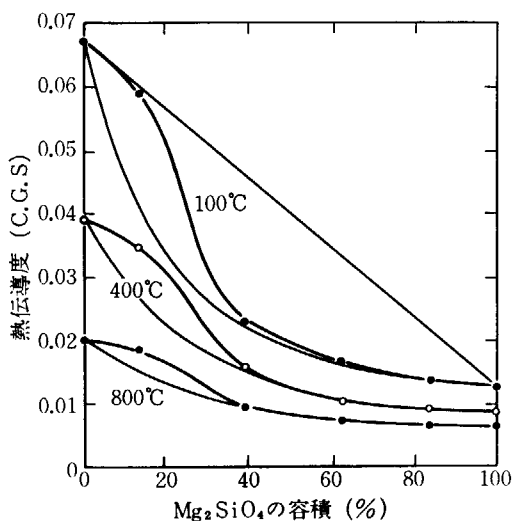


Fig. 2.10 MgO-Mg₂SiO₄ 系の熱伝導度 (線は端成分が連続相となる時の計算値)

なり, これによって総合的熱伝導度が大方決まってしまう. すなわちガラスの熱伝導度は非常に小さいので, 全体としての k_m も小さくなる. これに反しサーメットでは数%の金属マトリックスにより熱伝導度が非常に大きくなる.

2.3.2 気孔の影響

セラミックスにおいて一つの重要な構成要素として気孔を忘れることはできない. それは大抵いつでも存在するからである. それは photon の散乱中心となり, きわめて小さな気孔率でも l_r を強く減少させることは前に述べたとおりである.

まず, 30% 程度までの気孔率が phonon 伝導におよぼす影響については, 多数の人々¹²⁾により研究されており, 次のような RUSSELL の式が最も実験結果とよく合うようである.

$$k_m = k_c \frac{v_p^{2/3} + (k_c/k_p)(1 - v_p^{2/3})}{v_p^{2/3} - v_p + (k_c/k_p)(1 - v_p^{2/3} + v_p)} \quad (12)$$

添字 p は気孔に関するもので, v は容積分率である.

概して言えば気孔はあらゆる固体よりも熱伝導度が小さいから, 低温域では気孔率の増加にそのまま比例¹²⁾して気孔を含む物体の熱伝導度は低下する. 細かく見ると気孔径が小さい方が熱伝導度が小さく (断熱性が増し), それが大きくなるととくに高温域で放射伝熱の寄与が加わって熱伝導への影響が増加する (Fig. 2.11). もし周りの固相の放射率が十分大きければこの効果は一層増大する (Fig. 2.12). 逆に高度に透明な物体では気孔の影響は放射伝熱に関しては非常に少なくなる.

組織の影響として当然であるが, 粉状かセシイ状固体を充填したような状態では, その固体の容積分率を十分高くしても, もしその間に焼結現象がおこらない場合には, 気相が連続相となるために熱伝導度は非常に小さくなる. そのとき低温では気相の種類 (したがって熱伝導度), 圧力に依存し, 高温あるいは真空下では光による伝達が重要となる.

なお, さらに多相組織の場合には両相の境界に熱膨張差に基づくわずかな亀裂が発生する (加熱冷却を繰り返す場合にいっそう発生しやすい) ことがあり, それがで

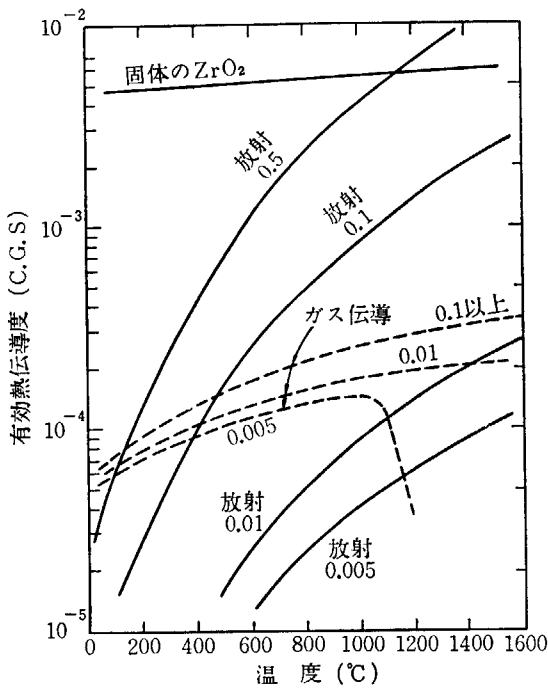


Fig. 2.11 伝導および放射熱伝達に対する気孔空間の有効熱伝導度 (数字は気孔の直径, cm)

きると熱伝導度は著しく低下する。その例はマグネシアとスピネル、コランダムとジルコニアなどの二成分系で観測されている (Fig. 2.13)。もっともこのような亀裂は高温度に再加熱して再接着することも少なくない。

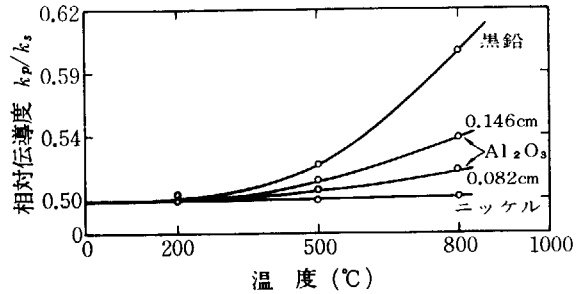


Fig. 2.12 多孔質体の熱伝導度に対する固相の放射率, 気孔の大きさの影響

k_p : 多孔質体, k_s : 無気孔体の熱伝導度
いずれの試料も断面気孔率は 50% で一定。
黒鉛, ニッケルとも同形同大の気孔をもつ試料

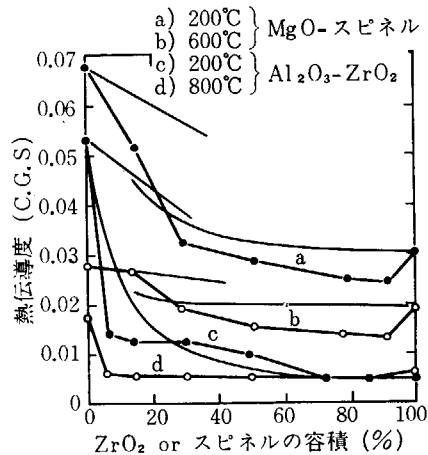


Fig. 2.13 MgO-MgO-Al₂O₃ と Al₂O₃-ZrO₂ 2 相系の熱伝導度 (注: これらは粒界に亀裂が発生する)

2.4 電子熱伝導

セラミック半導体の中でも、十分に電気抵抗が小さく金属的性質の濃い材料には、比較的熱伝導度が大きく、かつそれが正の温度係数を持つというきわめて興味深いものがある。遷移元素に属する Zr や Ti の炭化物や窒化物がこの例に該当¹³⁾⁻¹⁵⁾する。UC, PuC, UN, PuN などにもこれに類することはすでによく知られている。

この場合、熱は格子振動で運ばれるとともに多くの割合が電子により運ばれるという点で、これまでに述べた誘電体における場合と機構的に大きく異なる。最近このような材料の伝熱の機構がかなり解明されてきたが、なお仮説の域を脱しない点も少なくない。以下問題点につき紙面の残りが少ないので、ごく簡単に触れておく。そのまえに問題の材料の高温における k_e の測定値を Fig. 2.14 に示しておく。

これら材料の電気抵抗を各温度で測定し Wiedemann-Franz 則がなりたつとして、電子による熱伝導度 k_e を求め、それを差引くと残りは phonon による寄与に相当することとなるが、これがほとんど温度的に変化しないことが問題となった。すなわち正規の金属では k_e が大体一定となり、 k_p はちゃんと $1/T$ に比例する。

このために何か新しい機構があるのではあるまいかという考えもかなりなされたが、今のところその必要はなく、 k_e の (Polar 散乱により Lorenz number L が小さくなる) 計算方法の補正やこれらの材料の中に存在する非金属空孔¹⁶⁾(点欠陥)、伝導電子あるいは磁気イオン不整などによる散乱により、Umklapp 過程の温度依存性が低下し、 T^{-1} より少なくなる、などの扱いにより説明¹⁷⁾できるとされている。

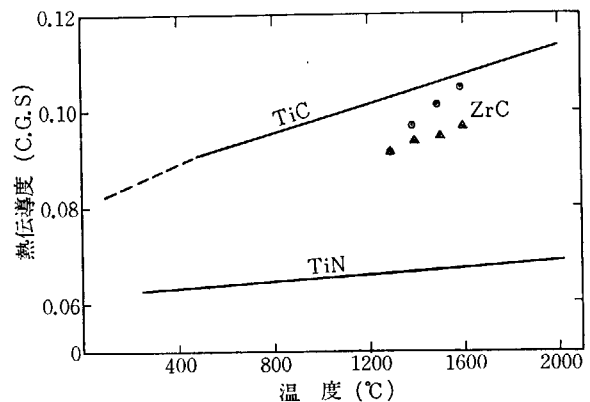


Fig. 2.14 TiC, TiN および ZrC の熱伝導度

まとめと今後の問題

Phonon, photon および electron による伝熱の機構を経とし、不純物、欠陥、組織を緯として、主として高温域におけるセラミックスの熱伝導性について説明した。exciton その他による寄与も提唱されているが、異論もあるので省略した。

高温における結晶成長（柱状晶など）とそれに伴う photon contribution の増加、 l_r の増加に対する境界状態の影響などが UO_2 燃料体の熱伝導度の高温における up-turn 現象と関連して興味深いのであるが、実際には F. P. の生成等の影響がはいつてきて未解決な課題を多数残しているものと考えられる。また Carbide や Nitride 以外の Oxide その他にも、きわめて高温では電気

抵抗が非常に小さくなるものが知られているが、一部の半導体における electronic contribution に関連する問題が、完全に解明されていないことと相まって、これらの高温における熱伝導機構に関してはなお一層の研究が必要であると思う。理論は相当発展してきているが、本文中に述べたように定量的にはまだ実測に待たねばならない点にはなほ少なくない。炉内条件を反映させた精度の高い測定技術の開発が進めらるべきである。

いそいで書いたために推こが不十分で、とくに冗長となったところ、簡略にすぎたところなどあって読者に申し訳ないと思っている。また筆者の浅学のため誤りもないとはいえない。後日ご叱正を賜わらば幸いである。

文 献

- 1)-a W. D. KINGERY, J. D. KLEIN and M. C. MCQUARRIE: *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, **80**, 705 (1958)
- 1)-b W. S. WILLIAMS: *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (3), 156 (1966)
- 2) A. EUCKEN and G. KUHN: *Z. Physik. Chem.* **134**, 193 (1928)
- 3) R. BERMAN, E. L. FOSTER, and J. M. ZIMAN: *Proc. Roy. Soc.*, London A **237**, 344 (1956)
- 4)-a J. S. DUGDALE and D. K. C. McDONALD: *Phys. Rev.* **98**, 1751 (1955)
- 4)-b W. D. KINGERY: *Property Measurements at Elevated Temp.*, John Wiley, New York (1959)
- 5)-a D. W. LEE and W. D. KINGERY: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** (11), 594 (1960)
- 5)-b J. C. JAMIESON and A. W. LAWSON: *J. Appl. Phys.*, **29** (9), 1313 (1958)
- 6) F. R. CHARVAT and W. D. KINGERY: *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 306 (1957)
- R. BERMAN: *Proc. Roy. Soc.*, London, A **65**, 1029 (1952)
- 7) W. D. KINGERY: *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 617 (1959)
- 8) P. G. KLEMENS: *Solid State Physics*, vol. **7**, 1-99, Academic Press, N. Y. (1958)
- 9) M. CZERY, L. GENZEL, and G. HEILMANN: *Glastech. Ber.*, **28** (5), 185 (1955)
- R. D. MAURER: *Report No. R-107*, Corning Glass Works (1954)
- 10) G. A. SLACK: *Phys. Rev.*, **105**, 829, 832 (1957)
- 11) W. D. KINGERY: *Progress in Ceramic Science*, vol. **2**, 213, Pergamon Press (1962)
- 12)-a H. W. RUSSELL: *J. Am. Ceram. Soc.*, **18**, 1 (1935)
- 12)-b A. L. LOEB: *ibid.*, **37**, 96 (1954)
- 13) R. E. TAYLOR: *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 525 (1961), *ibid.* **45**, 353 (1962)
- 14) R. E. TAYLOR and J. MORREALE: *ibid.*, **47**, 69 (1964)
- 15)-a W. S. WILLIAMS: *Bull. Am. Phys. Soc.*, **10**, 323 (1965)
- 15)-b W. S. WILLIAMS: *Phys. Rev.*, **135** (2 A), 505 (1964)

講演 3. 酸化物燃料の高温物性

原燃 小 泉 益 通

高速炉燃料の開発に関して、現在各方面で相当の努力が払われているが、当面の燃料設計に必要な基礎データにしても、まだ不十分なものが多い。高速炉燃料として現在まず考えられる $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 燃料の高温物性に関して、最近のデータのまとめと、昨年末ウィーンでの IAEA の熱力学パネルで論じられた内容を合わせて述べたい。

内 容:

1. 状態図 Pu-O 系, Pu-U-O 系

2. 結晶構造と熱力学的データ
3. Melting point
4. 溶融潜熱と蒸発潜熱
5. 蒸気圧
6. 高温における比熱
7. 熱膨張
8. Hypostoichiometric oxides と平衡酸素分圧および oxygen vacancies

3.1 状 態 図

3.1.1 Pu-O phase diagram¹⁾ (Fig. 3.1, Fig. 3.2)

Pu-O 系の完全な phase diagram はまだ publish されていない。現在存在していると考えられる phases, Melting behavior と 1,000°C 以下での $\text{PuO}_{1.5}\sim\text{PuO}_2$ の間の領域に分けることができる。

a) Phases

4つの酸化物が存在し、hexagonal Pu_2O_3 , cubic $\text{PuO}_{1.52}$, cubic $\text{PuO}_{1.61}$ と PuO_2 である。PuO (solid) は、安定な phase として生じないが、Pu-metal の表面に薄膜として存在する可能性があり、gas 状では存在する。

300°C 以下では alternative construction の領域がある。共折反応 $\langle \text{PuO}_{1.61} \rangle = 0.805 \langle \text{PuO}_{1.52} \rangle + 0.195 \langle \text{PuO}_{1.98} \rangle$ に相当する 300°C の水平線は、 $\text{PuO}_{1.52}$ と $\text{PuO}_{1.61}$ が 300°C 付近の狭い温度範囲で酸素含有量が連続的に変化している同一の相とすればよく説明がつく。 $\text{PuO}_{1.52}$ が $\langle \text{Pu}_2\text{O}_3 \rangle_{\text{hex}}$ より少し多くの酸素を含むということで書かれているが、rare earth oxides の構造によく似ているので $\langle \text{Pu}_2\text{O}_3 \rangle_{\text{hex}}$ の低温型の可能性もある。

b) Melting behavior

3つの phases の m.p. が Fig. 3.1 に示されているが

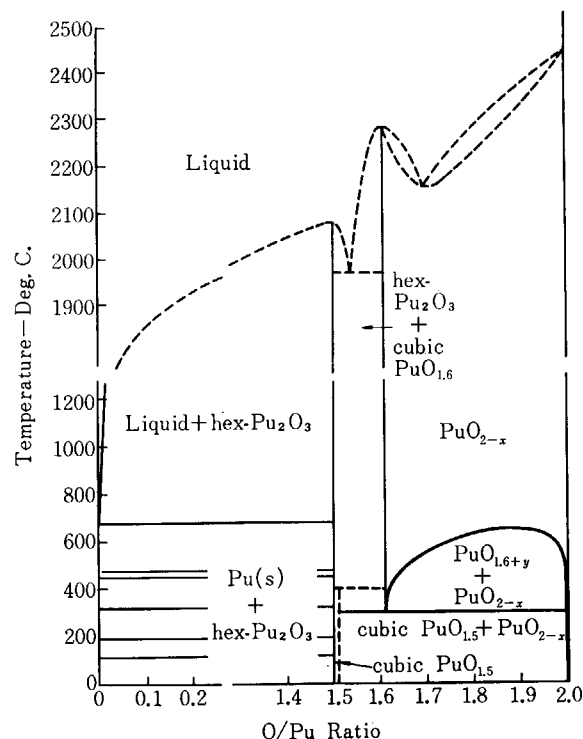


Fig. 3.1 プルトニウム-酸素状態図 (暫定的)

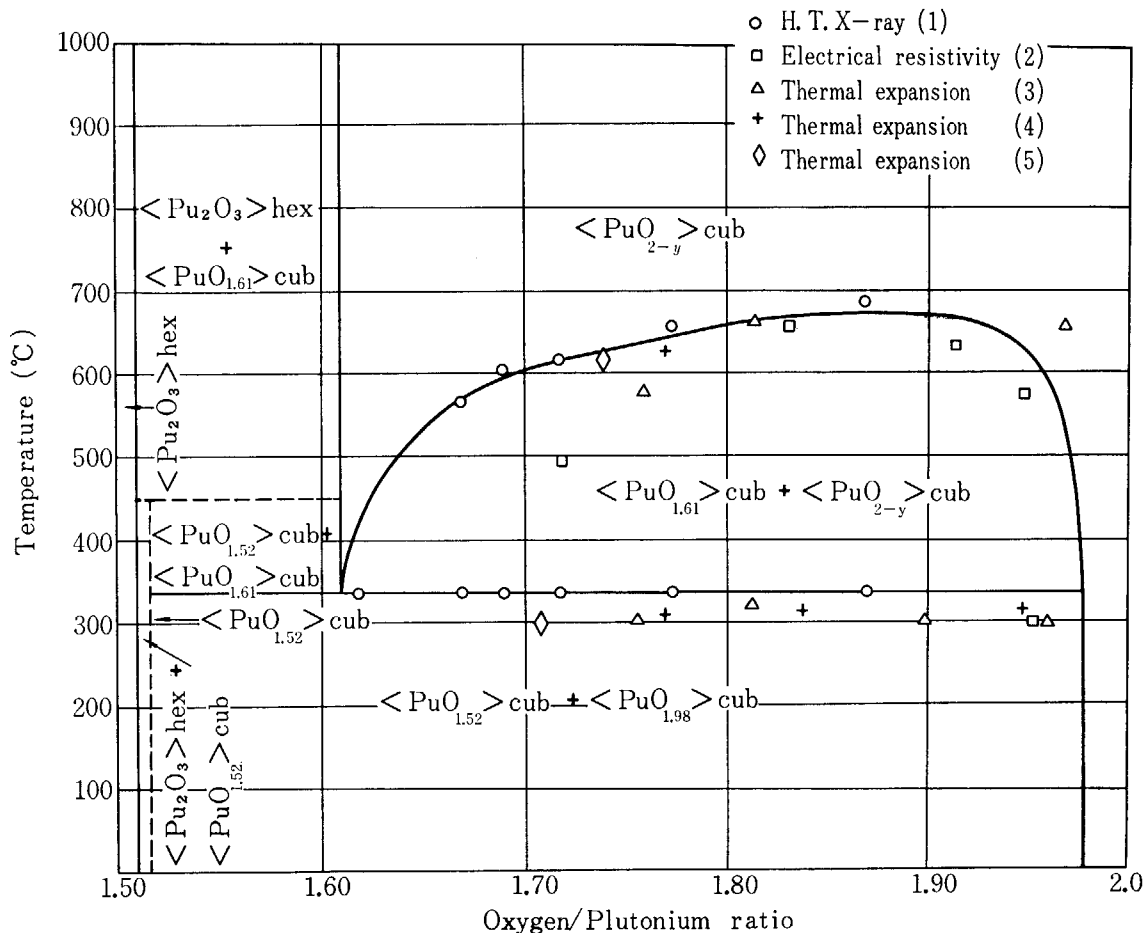


Fig. 3.2 プルトニウム-酸素状態図

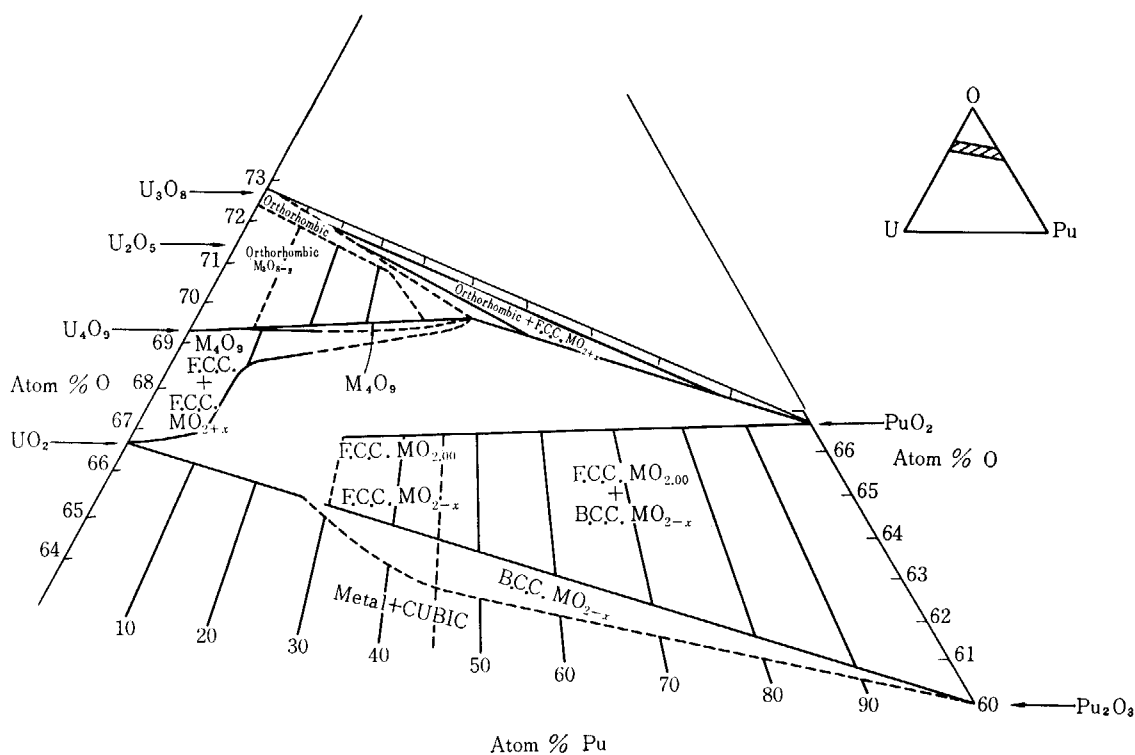


Fig. 3.3 U-Pu-O 3元状態図 (室温 20°C)

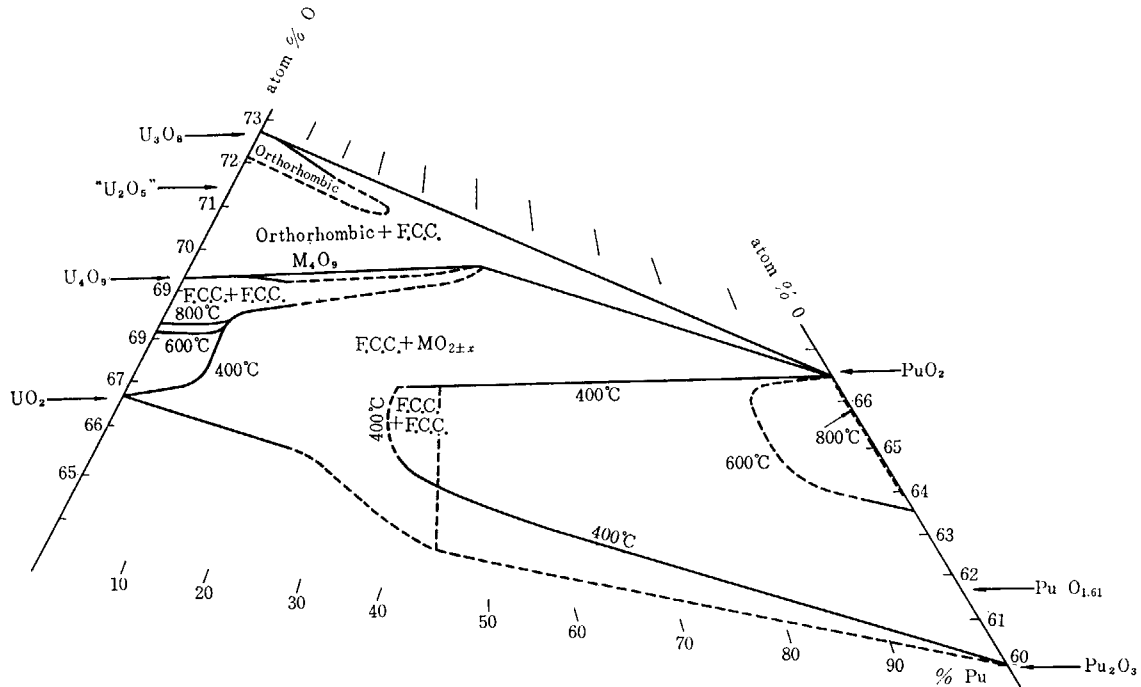
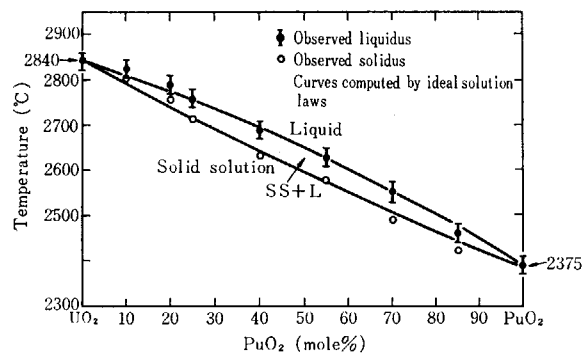


Fig. 3.4 3元状態図

liquidus-solidus 曲線は仮想されたものである。M. P. の測定は真空中でされており、測定温度が高いので蒸発が著しく、蒸発による O/M の変化が重要な因子となる。PuO₂ と PuO_{1.5} の領域での liquidus 曲線はほとんどが 2,000~2,300°C にあり、PuO₂ の近くになると 2,400°C あるいはそれ以上になる。

3.1.2 Pu-U-O phase diagram¹⁾ (Fig. 3.3, Fig. 3.4)

1,000°C までの Pu-U-O phase diagram は主として高温 X 線、emf 測定による \bar{G}_{O_2} から導かれた予察的なもので、金相試験は高温の評価に役立った。stoichiometric PuO₂-UO₂ は連続固溶体を作り stoichiometric composition は Vegard's law に従う²⁾ (Fig. 3.5)。高速炉燃料として当面考えられる (10~30% Pu-U) O_{2-x} は室温

Fig. 3.5 UO₂-PuO₂ 系の状態図

から高温にかけて MO_{2±x}(FCC) の single phase と考えられる (Fig. 3.3, Fig. 3.4)。

3.2 結晶構造¹⁾ と熱力学的データ¹⁾

3.2.1 結晶構造

a) Hexagonal Pu₂O₃: これは lowest oxide で Pu-metal と contact した状態で安定であり、La₂O₃ 型で hexagonal, $a=3.841 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $c=5.958 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 理論密度は 11.47 g/cm³ である。

b) Cubic PuO_{1.52}: body-centered cubic で $a=11.047 \sim 11.050 \text{ \AA}$ bixbyite 型, 理論密度は 10.2 g/cm³ で 300°C 以下でのみ存在する。しかしながら PuO_{1.52} が Pu₂O₃ の低温度で修正されたものかどうか、現在 open question である。

c) Cubic PuO_{1.61}: structure はまだ同定されていない。

PuO_{1.52} の structure に近い。したがって予察的に述べると $a=11.00 \sim 11.03 \text{ \AA}$ である。これは 300°C 以上で安定で、多分 body-centered cubic であろう。

d) PuO₂: face-centered cubic で ThO₂, UO₂, AmO₂, CmO₂ 型。 $a=5.3960 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ で理論密度は 11.46 g/cm³ であり、これ以上の酸化物は存在しない。

3.2.2 Tabulation of thermo chemical data

この data は RAND³⁾ によって得られた C_p および transformation data から得られたものである。TABLE 3.1 参照。

TABLE 3.1

 $\langle \text{Pu} \rangle \Delta H_f^\circ = 0; S_{298}^\circ = 13.2 \text{ e.u.}$

T (°K)	C_p (e.u.)	$H_T - H_{298}$ (cal)	$S_T - S_{298}$ (e.u.)	$-(G_T - H_{298})/T$ (e.u.)
298.15	7.67	0	0	13.20
400	8.14	1,611	4.36	13.54
600	9.00	3,601	8.36	15.55
800	8.4	5,832	11.52	17.43
1,000	8.5	8,191	14.13	19.14
1,200	8.5	9,891	15.68	20.64
1,400	8.5	11,591	16.99	21.91
1,600	8.5	13,291	18.12	23.02
1,800	8.5	14,991	19.13	24.00
2,000	8.5	16,691	20.08	24.87

 $\langle \text{Pu}_2\text{O}_3 \rangle \text{ hex } \Delta H_f^\circ = -408.7 \text{ k cal}; S_{298}^\circ = 34.0 \text{ e.u.}$

T (°K)	C_p (e.u.)	$H_T - H_{298}$ (cal)	$S_T - S_{298}$ (e.u.)	$-(G_T - H_{298})/T$ (e.u.)	$-\Delta G_f^\circ$ (k cal)
298.15	31.23	0	0	34.00	398.0
300	31.31	57	0.19	34.00	
400	34.35	3,360	9.67	35.27	382.4
500	35.92	6,880	17.52	37.76	
600	36.92	10,525	24.17	40.62	369.0
700	37.64	14,255	29.91	43.55	
800	38.22	18,049	34.98	46.42	356.0
900	38.72	21,896	39.51	49.18	
1,000	39.16	25,790	43.61	51.82	343.1
1,100	39.57	29,727	47.36	54.34	
1,200	39.96	33,703	50.82	56.74	330.4
1,300	40.32	37,717	54.04	59.02	
1,400	40.68	41,768	57.04	61.20	318.0
1,500	41.03	45,854	59.86	63.29	
1,600	41.37	49,974	62.52	65.28	306.0
1,700	41.71	54,128	65.03	67.19	
1,800	42.04	58,316	67.43	69.03	294.2
1,900	42.37	62,537	69.71	70.79	
2,000	42.70	66,790	71.89	72.50	282.8

 $\Delta G_f^\circ = -406,700 + 62.71 T \text{ cal}$

(298 to 2,000°K)

Standard deviation = 955 cal

 $\langle \text{PuO}_{1.52} \rangle \text{ cub } \Delta H_f^\circ = -206.3 \text{ k cal}; S_{298}^\circ = 17.2 \text{ e.u.}$

T (°K)	C_p (e.u.)	$H_T - H_{298}$ (cal)	$S_T - S_{298}$ (e.u.)	$-(G_T - H_{298})/T$ (e.u.)	$-\Delta G_f^\circ$ (k cal)
298	15.57	0	0	17.20	196.4
300	15.61	28	0.10	17.20	
400	16.97	1,667	4.80	17.83	193.0
500	17.61	3,400	8.67	19.06	
600	17.96	5,180	11.91	20.48	186.3
700	18.17	6,987	14.70	21.91	
800	18.31	8,812	17.13	23.32	179.6
900	18.41	10,648	19.29	24.66	
1,000	18.48	12,492	21.24	25.94	173.0
1,100	18.53	14,343	23.00	27.16	
1,200	18.58	16,199	24.62	28.32	166.4
1,300	18.61	18,058	26.10	29.41	
1,400	18.64	19,921	27.48	30.45	160.0
1,500	18.67	21,786	28.77	31.45	
1,600	18.69	23,654	29.98	32.39	153.7
1,700	18.71	25,524	31.11	33.30	
1,800	18.72	27,395	32.18	34.16	147.4
1,900	18.74	29,268	33.19	34.99	
2,000	18.75	31,142	34.15	35.78	141.3

 $\Delta G_f^\circ = -205,760 + 32.49 T \text{ cal}$

(298 to 2,000°K)

Standard deviation = 300 cal

〈PuO_{1.61}〉 $\Delta H_f^\circ = -213.9 \text{ k cal}$; $S_{298}^\circ = 19.2 \text{ e.u.}$

T (°K)	C_p (e.u.)	$H_T - H_{298}$ (cal)	$S_T - S_{298}$ (e.u.)	$-(G_T - H_{298})/T$ (e.u.)	$-\Delta G_f^\circ$ (k cal)
298	15.79	0	0	19.20	203.9
300	15.83	29	0.10	19.20	
400	17.27	1,603	4.88	19.84	200.5
500	17.98	3,459	8.81	21.09	
600	18.40	5,280	12.13	22.53	193.7
700	18.69	7,135	14.99	24.00	
800	18.90	9,015	17.50	25.43	187.0
900	19.07	10,915	19.74	26.81	
1,000	19.22	12,829	21.76	28.13	180.4
1,100	19.35	14,758	23.59	29.38	
1,200	19.47	16,699	25.28	30.57	173.8
1,300	19.57	18,651	26.85	31.70	
1,400	19.68	20,613	28.30	32.78	167.4
1,500	19.78	22,586	29.66	33.80	
1,600	19.87	24,568	30.94	34.78	161.1
1,700	19.96	26,560	32.15	35.72	
1,800	20.05	28,561	33.29	36.62	154.9
1,900	20.14	30,571	34.38	37.49	
2,000	20.23	32,589	35.41	38.32	148.8

$\Delta G_f^\circ = -213,240 + 32.51 T \text{ cal}$

(298 to 2,000°K)

Standard deviation=358 cal

〈PuO₂〉 $\Delta H_f^\circ = -252.8 \text{ k cal}$; $S_{298}^\circ = 19.7 \text{ e.u.}$

T (°K)	C_p (e.u.)	$H_T - H_{298}$ (cal)	$S_T - S_{298}$ (e.u.)	$-(G_T - H_{298})/T$ (e.u.)	$-\Delta G_f^\circ$ (k cal)
298	16.66	0	0	19.70	240.1
300	16.70	30	0.10	19.70	
400	18.21	1,786	5.14	20.38	235.8
500	19.00	3,650	9.30	21.70	
600	19.50	5,576	12.81	23.22	227.1
700	19.86	7,545	15.84	24.76	
800	20.15	9,546	18.52	26.28	218.6
900	20.40	11,574	20.90	27.74	
1,000	20.62	13,625	23.06	29.14	210.0
1,100	20.82	15,697	25.04	30.47	
1,200	21.02	17,789	26.86	31.73	201.5
1,300	21.20	19,900	28.55	32.94	
1,400	21.38	20,030	30.13	34.09	193.2
1,500	21.56	24,176	31.61	35.19	
1,600	21.73	26,341	33.00	36.24	185.0
1,700	21.90	28,522	34.33	37.25	
1,800	22.06	30,720	35.58	38.22	176.9
1,900	22.23	32,934	36.78	39.15	
2,000	22.39	35,156	37.92	40.04	168.8

$\Delta G_f^\circ = -252,340 + 42.02 T \text{ cal}$

(298 to 2,000°K)

Standard deviation=334 cal

3.3 Melting point

3.3.1 UO₂ の melting point (m.p.)

a) UO₂ の m.p. と O/U

m.p. の測定方法として、V字型のWフィラメント上にサンプルをのせ、真空またはArガス中で加熱し、m.p. を optical pyrometer で測定する場合と、熱分析法と同様にW-capsule に封じ込み、thermocouple を挿入して測定する方法が取られている。前者の場合は hypostoichiometry になるので m.p. が変化してくる。また後者の場合 stoichiometry で幾分 m.p. が高い (m.p.=2840°C±20°C)。UO₂ は高温で (真空または還元雰囲気)

UO_{2-x} になる⁴⁾が、O/U がある程度さざると m.p. は上昇し、再び低下する (Fig. 3.6)。

b) 燃料内の温度傾斜と O/U

実際に炉内では燃料の中心部と外側とでは著しい温度差 (1,000~2,000°C) があり、Thermo EMF を生じるし、著しい蒸発組成の違いがある (蒸発の項参照)。中心部 2,000°C 外側 1,000°C の温度勾配で UO₂ に関し約 1 volt の起電力が計算され⁵⁾、O⁻² イオンは + 側の低温側へ、U⁺⁴ イオンは高温側へ移動すると考えられる。また高温における蒸発組成の考察からも高温領域になるに

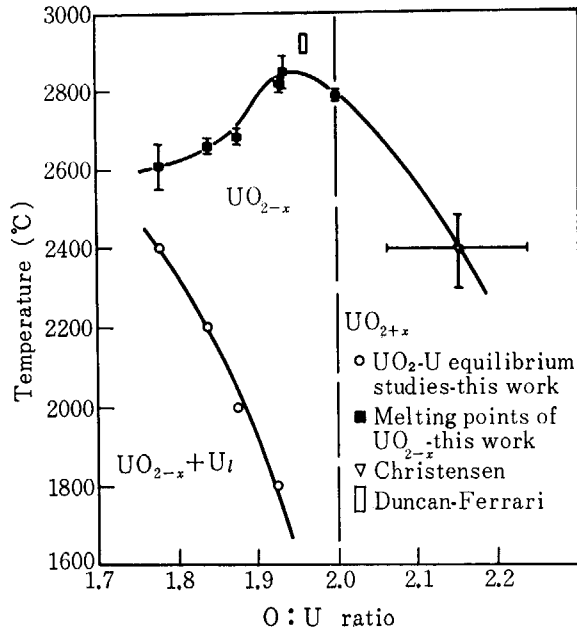


Fig. 3.6 O/U 比と融点 (BNWL-91)

したがって O/U は小さくなる。実際 BNWL でおこなった実験⁶⁾では、1,500°C で 12 時間 UO_2 を加熱し同時に 2 volt/cm の電圧をかけたとき + 側に多くの空孔を生じ、- 側に U-metal の析出が多くみられた。しかしながら UO_2 のみで考えた場合 O/U が 2.1~1.8 の間で変化しても m.p. の変化はせいぜい 100°C くらいと考えられる。

さらに核分裂生成物の増加も考えられるが (後述), Kr, Xe ガスの増加による燃料被覆管内の圧力増加の影響も考えられる。クラウジウスクラペイロンの式から計算すると、100 atm で 1.2°C の m.p. の上昇になるので問題はない。むしろガス気泡 (数千気圧) により圧力をおよぼされている領域の m.p. の増加は数 10°C になるだろう。

3.3.2 PuO_2-UO_2 固溶体の m. p.

a) PuO_2 濃度と m.p. の変化

PuO_2-UO_2 固溶体の m.p. の測定はさきに CHIKALLA⁷⁾ により測定されているが、V 字型 W フィラメント-真空加熱法のため hypostoichiometry になったことが想像される。興味あることは 10% PuO_2-UO_2 付近で m.p.

Mole %		
PuO_2	O/M ratio	m.p. °C
0	2.00	2,840±20
10	2.00	2,825±20
20	2.00	2,795±20
*20	*1.972	*2,880±20
25	2.00	2,760±20
40	2.00	2,690±20
55	2.00	2,630±20
68	2.00	2,555±20
85	2.00	2,460±20
100	2.00	2,375±20

の max-curve が得られることだが、200 lbs の Ar 中でおこなうと 5% PuO_2-UO_2 で max-curve が得られる (後述)。その後 hypostoichiometry の影響を防ぐために、W-capsule に封じ込み熱分析法により、BAILEY²⁾ らが測定した (Fig. 3.5)。この測定では max-curve は現われなかった。O/M=1.972 では O/M=2.00 より 85°C m. p. が高い。この solidus-liquidus curve から ideal solution に近いと考えられる。

b) $(Pu-U)O_{2+x}$: O/M と m.p.

BAILEY⁸⁾ によれば O/M が 2.06~1.97 に減少するにしたがって m.p. が上昇し、最も著しい増加は O/M が 1.985~1.97 の間でみられる。この測定は V 型 W フィラメント加熱方式を用い、200 lbs/in² の Ar 下で測定されたものである。この方法によれば、さきに CHIKALLA が指摘した 10% PuO_2-UO_2 stoichiometry での max-m.p. が 5% PuO_2-UO_2 stoichiometry で見出され max-m.p. が移動したと考えられる。一般に真空、または Ar 圧下では m.p.-curve は W-capsule で封じられた平衡下での測定-curve より低い値を示す。このことは m.p.-curve が shift していることになる。W-capsule で封じた O/M=1.972 の m.p. は 2,880°C で、Ar 200 lbs/m² 下での測定値より約 100°C 高い。

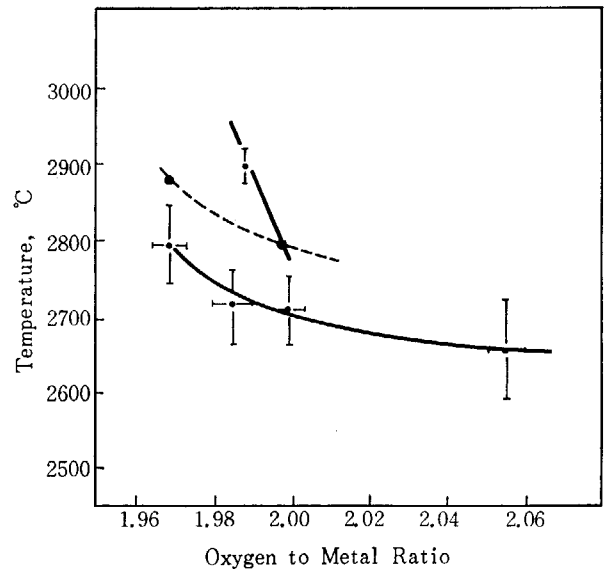


Fig. 3.7 Change in mixed-oxide melting point as a function of stoichiometry

c) Burn-up の増加にしたがい核分裂生成物が蓄積するが、このうち Gas 状の Kr, Xe と、蒸発 (1,200°C 以上) し低温部に凝着する Cs, Rb, Cd, I と、 UO_2 または ZrO_2 と perovskite を作る Sr, Ba, ……、 UO_2-PuO_2 と固溶体を作る Y, La, Nd, rare earth elements および安定で化合物を作らない Mo, Ru, …… に分けられる。特に固溶体および perovskite を作る核分裂生成物は m.p. に変化を与えるし、また生成物との酸素のやり取りがあり、全般に O/M は減少すると考えられる。照射した UO_2 について m.p. が実測⁹⁾されたが、0.05% burn-up

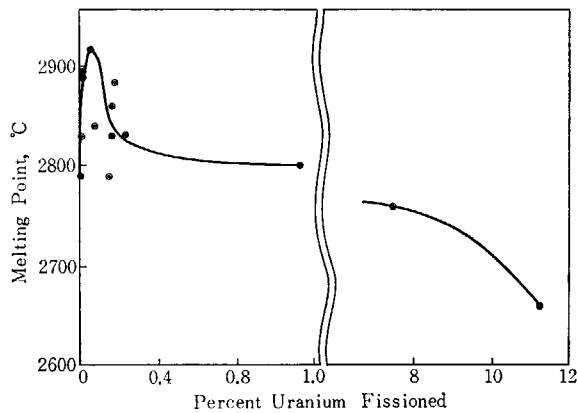


Fig. 3.8
Melting point vs in-reactor exposure for irradiated UO_2

で急上昇し, 0.09% burn-up で max-m.p. を示し, 2,930°C である。

その後徐々に減少し, ほとんど水平で 2,800°C にとどまり, 8.4a/o, 11.3a/o burn-up のとき m.p. がそれぞれ 2,760 および 2,660°C に下り, 7.5a/o ではさらに急速に低下する。その後同じサンプルを4年間空气中で放置したものについての測定結果¹⁰⁾ではさきに見出された max-curve は見出されず burn-up に伴い徐々に m.p. が減少している。初期の max-curve は hypostoichiometry に由来すると考えられ, air 中放置により stoichio- or superstoichiometry になったと考えられる。その後のゆっくりした m.p. の変化は固溶化する核分裂生成物の増加の影響であろう。

3.4 溶融潜熱 ΔH_F と蒸発潜熱 ΔH_S

燃料の一時的温度上昇に伴う燃料の溶融, 蒸発に関する ΔH_F , ΔH_S は燃料設計, 安全解析から重要な因子である。

3.4.1 UO_2 , PuO_2 および PuO_2-UO_2 固溶体の ΔH_F

UO_2 , PuO_2 の信頼すべき ΔH_F はまだ publish されていない。The thermochemical properties of oxides, fluorides and chlorides to 2,500°K (ANL-5750) によれば (評価手段は明らかでない),

$$\Delta H_{F, PuO_2} = 15 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S_{F, PuO_2} = 6.2 \text{ (e.u.)}$$

$$\Delta H_{F, ThO_2} = 18 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S_{F, ThO_2} = 5.6 \text{ (e.u.)}$$

したがって $\Delta S_{F, UO_2} = 6 \pm 0.6$ と仮定すれば,

$$\Delta S_F = \Delta H_F / T_{m.p.}$$

より

$$\Delta H_{F, UO_2} = 18.7 \pm 2 \text{ kcal/mole}$$

と考えられる。ところで最近 BAILEY らの測定した PuO_2-UO_2 の liquidus-solidus 曲線から, ideal solution と

みなして熱力学的に導くと,

$$\ln X_A^s / X_A^l = \Delta H_{F, A} / R(1/T - 1/T_{Am.p.})$$

より

$$\Delta H_{F, PuO_2} = 12.3 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S_{F, PuO_2} = 4.6 \text{ (e.u.)}$$

$$\Delta H_{F, UO_2} = 18.8 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S_{F, UO_2} = 6.2 \text{ (e.u.)}$$

となる。 UO_2 に関して比較的近い値を示す。 PuO_2 に関しては差があるが, ANL-5750 に示す値は m.p. = 2,400°K としているので ΔS_F は大きい値となる。したがって導いた計算値は一応 reasonable なものと思われる。また ideal solution の取扱いかから, 20% PuO_2 -80% UO_2 の $\Delta H_F = 17.5 \text{ kcal}$ or 64.8 kcal/kg , 40% PuO_2 -60% UO_2 の $\Delta H_F = 16.2 \text{ kcal/mole}$ or 60.0 kcal/kg が導かれる。

3.4.2 UO_2 , PuO_2 の ΔH_S

$$\Delta H_{S, UO_2} = 137.4 \text{ kcal/mole at } 1,800^\circ\text{C}^{11)}$$

$$\Delta H_{S, PuO_2} = 139.1 \text{ kcal/mole at } 1,900^\circ\text{C}^{11)}$$

3.5 蒸 気 圧

蒸気圧測定法として, transpiration measurement¹²⁾ と effusion 法¹³⁾があるが, 主に effusion 法によっている。測定温度範囲は $\sim 2,400^\circ\text{K}$ で, effusion 法の場合 Knudsen cell の材料によって測定値が左右され, 特に PuO_2 の場合は T_a を用いると還元され著しい影響をうける。

3.5.1 UO_2 の蒸気圧

ACKERMAN ら¹³⁾の effusion法によれば,

$$\log P(\text{mmHg}) = -33115/T - 4.026 \log T + 25.686 \text{ (1,600} \sim \text{2,000}^\circ\text{K)}$$

が得られた。この場合 U, UO , UO_2 と UO_3 ガスが生ずるが, 上式はこれらの total として UO_2 ガスにおきかえて表わしたものである。mass spectrometric effusion¹¹⁾ によれば温度の上昇にしたがって U, UO , UO_3 ガスは増加する。

UO_2 の total pressure の温度関数から

$$\partial \ln \left(\frac{P_{UO_2}}{T} \right) / \partial \left(\frac{1}{T} \right) = \Delta H_S$$

より

$$\Delta H_{S, UO_2} = 137.4 \text{ kcal/mole}$$

が得られる。

Ion intensities* of vapor species over stoichiometric UO₂ as a function of temperature and ionizing energy

Energy (ev)	Temp. (°K)	Order of measurement	I _U	I _{UO}	I _{UO₂}/I_{UO}}	I _{UO₂}	I _{UO₂}/I_{UO₂}}	I _{UO₂}
11	2,413	1	1	174	15.2	2,650	106	25
11	2,375	3	1	126	12.7	1,596	145	11
11	2,316	5	—	71	11.9	847	165	5
11	2,254	7	—	37	10.5	388	194	2
11	2,196	6	—	15	11.0	163	163	1
11	2,116	4	—	4	13.0	51	—	—
11	2,060	2	—	2	13.0	24	—	—
9	2,411	1	—	24	41.6	998	—	—
9	2,254	2	—	3	51.0	153	—	—
9	2,195	4	—	1	62.0	62	—	—
9	2,100	3	—	—	—	18	—	—

* All ion intensities are reported in amperes multiplied by 10.

3.5.2 PuO₂ の蒸気圧

PuO₂ の蒸気圧の測定値については, ACKERMAN¹⁾, OHSE²⁾, PASCARD³⁾ らによって測定された. 主に effusion 法によったが Knudsen cell の材料に何を用了かにより値が異なり, W-cell と Ta-cell では後者は前者の 10 倍も高い蒸気圧を与えた. 蒸気圧を測定した後の残渣の O/Pu は 1.66~1.93 で, 冷却したものは PuO_{1.98} (f.c.c.) と PuO_{1.52} (b.c.c.) であった. これは蒸発していくにしたがって固体中の oxygen が減少していくことを意味する. 三者による PuO₂ の蒸気圧は,

$$\log P(\text{atm}) = 3.7 \pm 1.64 - 23300 \pm 3100/T$$

(1,770~2,060°K)

$$\log P(\text{atm}) = 8.667 - 3.121 \times 10^4/T$$

(1,700~2,300°K) by OHSE¹⁾ (Fig. 3.8)

$$\log P(\text{atm}) = 7.47 - 28700/T$$

(1,600~2,400°K) by PASCARD¹⁾

この場合 Pu, PuO, PuO₂ ガスを生ずるが, molecular mass は PuO₂ と変らないとし, PuO₂ ガスにおきかえ PuO₂ の total ガスとした. ACKERMAN は total pressure および PuO_{2-x} の平衡酸素分圧等から熱力学的考察をお

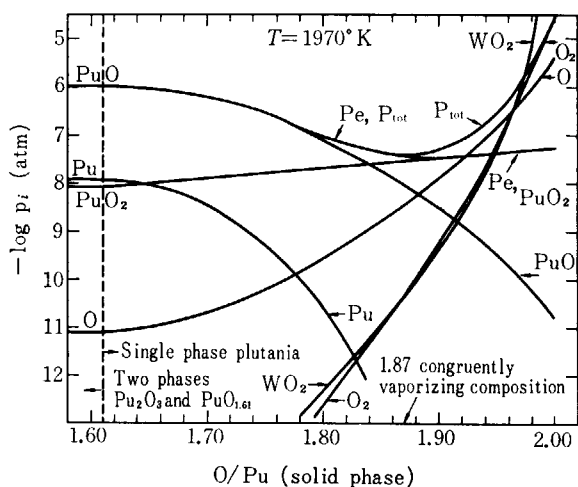


Fig. 3.9 PuO_{2-x} の平衡ガス組成

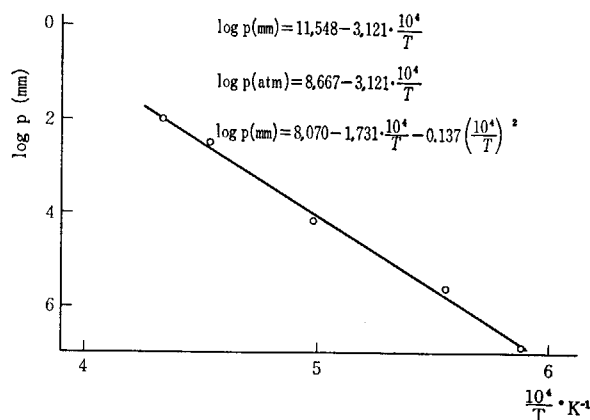


Fig. 3.10 PuO₂ の蒸気圧, log P の 1/T プロット

こなって, PuO_{2-x} から蒸発する平衡ガス組成を推定しているが, さらに各ガスについての mass spectrometer による解析が重要であろう¹⁾ (Fig. 3.9).

PuO₂ は高温で oxygen deficient になりやすいので蒸気圧を測定中に O/Pu は減少していくが同時に蒸気圧は増加する (Fig. 3.11).

O/Pu	total pressure mmHg	方法
2	8.5 × 10 ⁻⁶	Transpiration
1.92	5.6 × 10 ⁻⁵	Effusion W-cell
1.87	7.1 × 10 ⁻⁵	Effusion W-cell

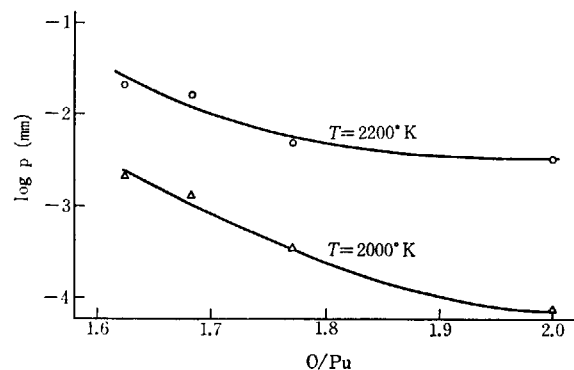


Fig. 3.11 O/Pu の関数としての蒸気圧

PuO₂ は UO₂ よりも oxygen を atomic または molecular oxygen として選択的に失いやすい。平衡酸素分圧は UO₂ に比較し著しく大きい。これは W, Rh との観察された反応を説明しやすい。高温で UO₂ から UO₃ ガスが優勢に多く出るが PuO₃ ガスは存在しない。

3.5.3 PuO₂-UO₂ の蒸気圧

PuO₂-UO₂ の mixed solid solution の蒸気圧の測定は、solution の ideality を検討するのに興味深い。PASCARD¹⁾ は 10.20 と 25% PuO₂-UO₂ solid solution を用いてそれぞれの PuO₂-UO₂ の分圧の測定をおこなった。結論として分圧は ideal solution law に従うことが判った。この実験では P_{UO₂} に関して良い結果を示したが、P_{PuO₂} に関しては期待した値より 2~3 倍高い分圧を示した (Fig. 3.12)。これは PuO₂ in solid の activity が positive に

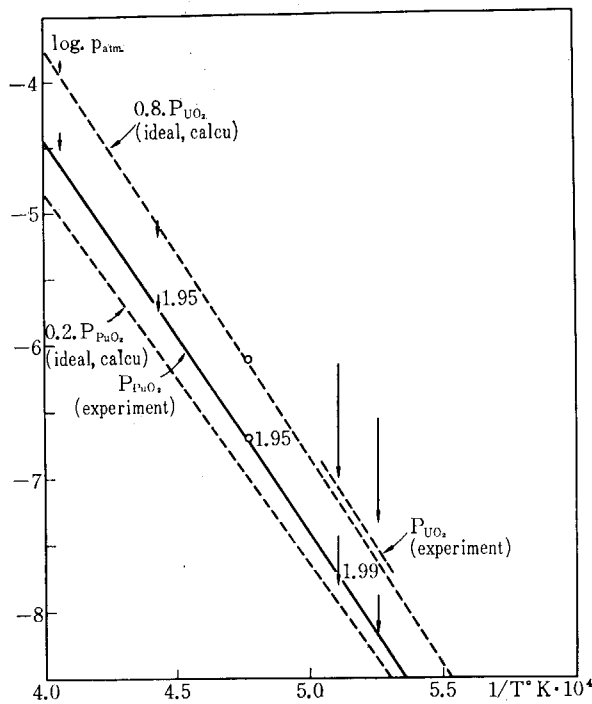


Fig. 3.12 UO₂-20% PuO₂ の UO₂ 分圧と PuO₂ 分圧

なったわけではなく、高温で hypostoichiometry になったため蒸気圧が上がったためである。したがって、pure PuO_{2-x} の蒸気圧と比較するとほぼ良く一致するだろう。(Pu-U)O_{2-x} の場合、stoichiometry UO₂ と hypostoichiometry PuO_{2-x} の solid solution と考えられる。

3.5.4 蒸発による燃料中の void の移動と組織変化

高速炉用燃料として high burn-up が要望され、熱膨張, swelling などを考慮しなければならないので、Low

3.6.1 PuO₂ の C_p

I. A. E. A. (1966) での thermodynamic properties of Pu-oxides に関するパネルの報告では、高温領域での C_p

density pellet (85~90% Th. D) が要求されている。したがって含まれる人工的空孔の挙動は重要な役割をし、燃料中心に向かって著しい温度勾配があると、小さな空孔の両壁にわずかな温度差が生ずる。この温度差により高温側から低温側へ、蒸発→凝着して空孔は中心へ移動する。移動速度は温度、温度勾配、空孔内の圧力に依存する¹⁵⁾。一般に初期の空孔移動速度は 10⁻³~10⁻² cm/day の order で、空孔が中心に集中してくると columnar grain が生じ、density の変化が局部的におこり、かつ中心空孔を形成する¹⁶⁾ (Fig. 3.13)。

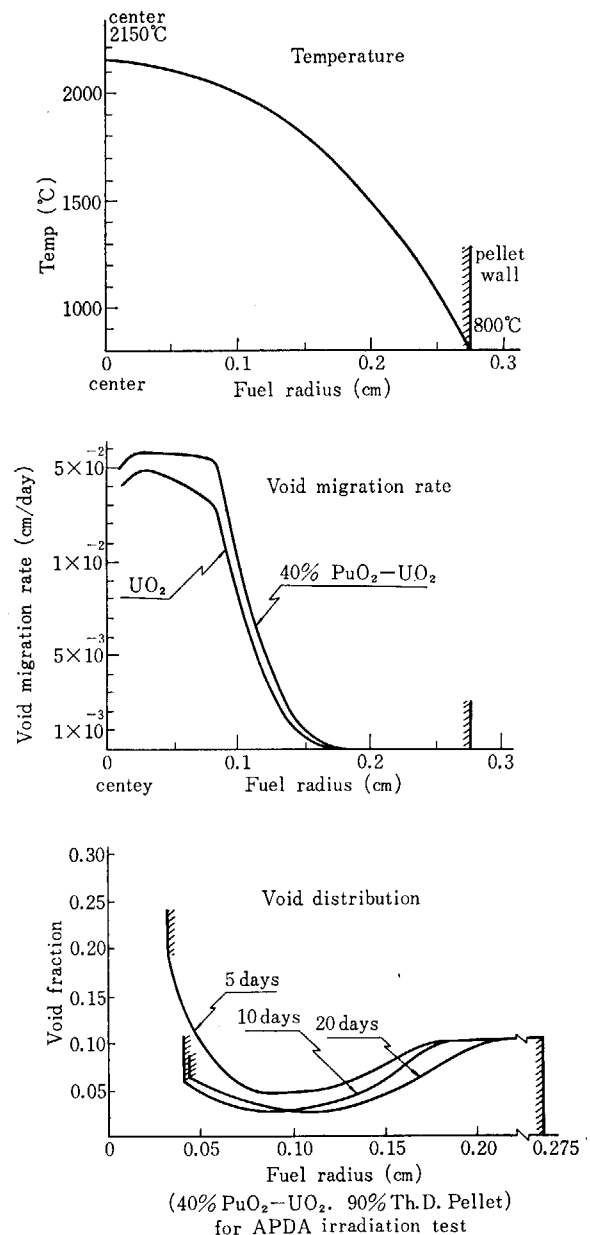


Fig. 3.13 燃料中心の空孔形成

3.6 高温における比熱

の報告はなされていないが、RAND¹⁾ が Brussels¹⁷⁾ でなされた仕事にもとづいて次式を suggest している。

$$C_p = 19.34 + 1.56 \times 10^{-3} T - 2.8 \times 10^5 T^{-2} \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

温度範囲は 300~1,000°K で 300°K の値は SANDENAW¹⁸⁾ の値 ($C_p=16.5 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ at 300°K) と良く一致する。

3.6.2 UO_2 の C_p

CONWAY ら¹⁹⁾が enthalpy の値から導いて 900~2,000°C

までの値を得たが, KELLY ら²⁰⁾ の得た 900~1,200°C の値とは良く一致しない。

$$C_p = 0.071 + 6.10 \times 10^{-6} T - 1466 \times T^{-2} \text{ cal/g}^\circ\text{K}$$

(0~1,200°C) by KELLY

高温での C_p を得るためには adiabatic techniques が必要であろう。

3.7 Thermal expansion

3.7.1 UO_2 の thermal expansion

Dilatometer によって測定されてきたが, 1,000°C 以上になるとサンプルの holder, pushrod 等の材料の問題で困難が多く, thoria は 1,550°C 以下でも不安定で連続的な shrinkage がおこり, さらに焼結がおこるものと考えられる。 Al_2O_3 は熱ショックに弱く, さらに温度を上げるために (to 1,800°C), W にかえられている (at BNWL)。

CHRISTENSEN²¹⁾ は, 単結晶 UO_2 (1/8 in ϕ , 1 in long) を W capsule に封じて加熱し, 膨張率を ^{60}Co -100 curie を用いて写真乾板にうつし測定した。 m.p. における solid UO_2 の密度は 9.67 g/cm^3 , liquid UO_2 の密度は 8.74 g/cm^3 で密度の減少は 9.6% であった (Fig. 3.14)。

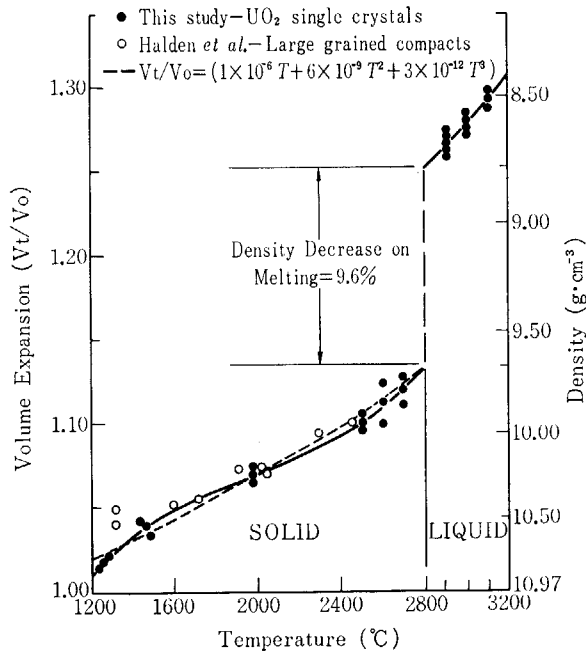


Fig. 3.14 UO_2 の体積密度変化

0°C~2,800°C までの測定値

$$V_T = V_0(1 + 9 \times 10^{-6} T + 6 \times 10^{-9} T^2 + 3 \times 10^{-12} T^3)$$

V_T = specific volume (cm^3/g) at $T^\circ\text{C}$

V_0 = specific volume (cm^3/g) at $T^\circ\text{C}$

2,800°C (m.p.)~3,100°C

$$\text{coefficient of volume expansion} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ C}^{-1}$$

3.7.2 PuO_2 の thermal expansion

PuO_2 および PuO_{2-x} の dilatometric curve を Fig. 3.13

に示す²²⁾。 さきに示した Pu-O の phase diagram (Fig. 3.2) を参照すると $\text{PuO}_{2.00}$ 以外はいずれも 350°C および 600~700°C の間で curve が break して良いのであるが明らかでない部分がある。 いずれも hypostoichiometry PuO_{2-x} は thermal expansion coeff. は増加する。

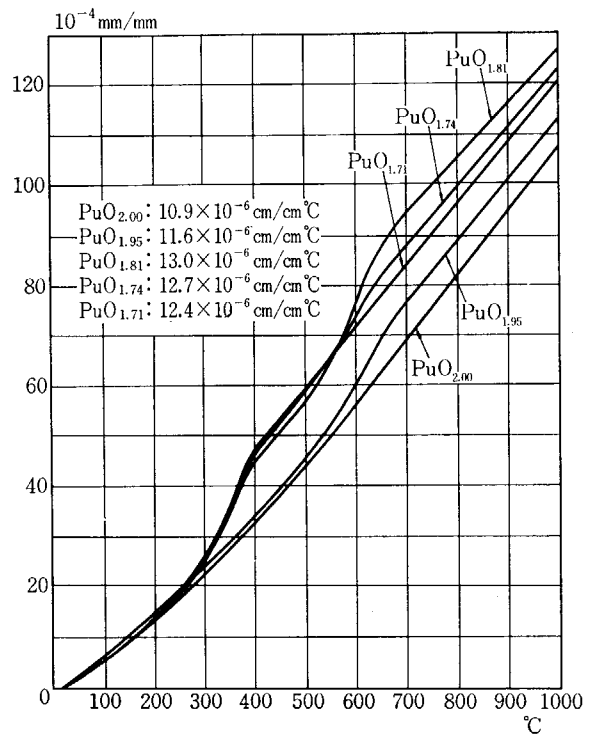


Fig. 3.15 $\text{PuO}_{2.00}$ および PuO_{2-x} の熱膨張曲線

3.7.3 $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ の thermal expansion

$\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ の dilatometric curve を Fig. 3.14 に示す²²⁾。 また Numec²³⁾ で測定された 0°C~125°C の, それぞれの PuO_2 濃度の thermal expansion の実験値を示す。

5% $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$

$$a_0 = 10.9464 \times 10^{-9} t^2 + 5.2001 \times 10^{-5} t + 5.4637$$

(26~1,258°C)

$$\text{calculated coefficient} = 11.98 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

12.5% $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$

$$a_0 = 7.3535 \times 10^{-9} t^2 + 4.9199 \times 10^{-5} t + 5.4559$$

(24~1,318°C)

$$\text{calculated coefficient} = 10.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

20% PuO₂-UO₂

$$a_0 = 2.5426 \times 10^{-8} t^2 + 3.2822 \times 10^{-5} t + 5.4497$$

(25~1, 364°C)

calculated coefficient = $11.85 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

35% PuO₂-UO₂

$$a_0 = 1.3299 \times 10^{-8} t^2 + 4.2010 \times 10^{-5} t + 5.4431$$

(24~1, 304°C)

calculated coefficient = $10.77 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

いずれの実験も Pu-U-O phase diagram (Fig. 3.3, Fig. 3.4) の領域での single phase を support する。

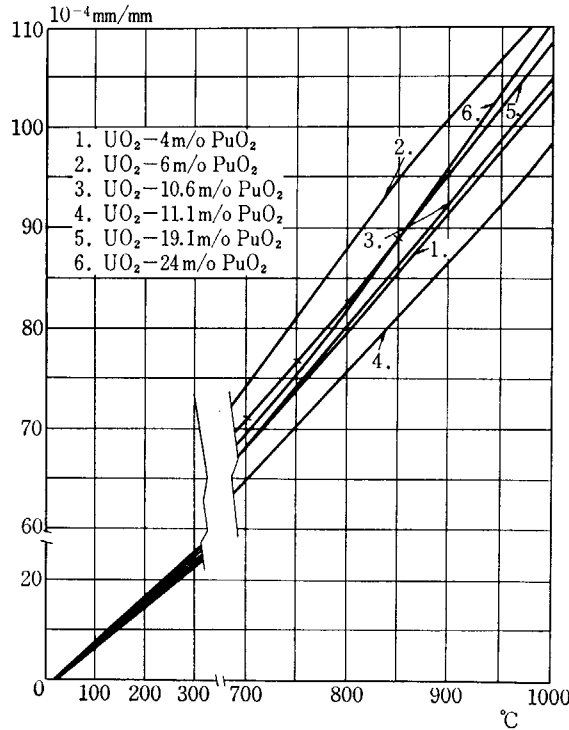


Fig. 3.16 UO₂-PuO₂ の熱膨張曲線

3.8 Hypostoichiometric oxides と平衡酸素分圧

3.8.1 UO_{2-x}, PuO_{2-x} と平衡酸素分圧

高温と還元雰囲気では, UO₂, PuO₂, PuO₂-UO₂ は hypo-stoichiometry になる. UO_{2-x} に関しては AITKEN ら⁴⁾ の高温における実験結果があり, H₂O/H₂ ガスを W-heater の中にある UO₂ に flow し, 平衡になった O/U を測定した (Fig. 3.17).

UO_{2-x} と平衡酸素分圧

Temp (°C)	O/U	log P _{O₂} (atm)	G _{O₂}
2,000	1.975	-11.08	-115.4
	1.96	-12.27	-127.8
	1.92	-13.66	-142.3
2,200	1.96	-10.15	-115.0
	1.925	-11.35	-128.6
	1.88	-12.75	-144.5
2,400	1.96	-9.38	-114.9
	1.91	-10.57	-129.5
	1.88	-11.96	-146.5
2,600	1.94	-8.70	-114.6
	1.90	-9.90	-130.4
	1.87	-11.30	-148.8

PuO_{2-x} に関する平衡酸素分圧の測定実験として, ATLAS ら²⁴⁾ による H₂O/H₂ ガスの flow 法による実験

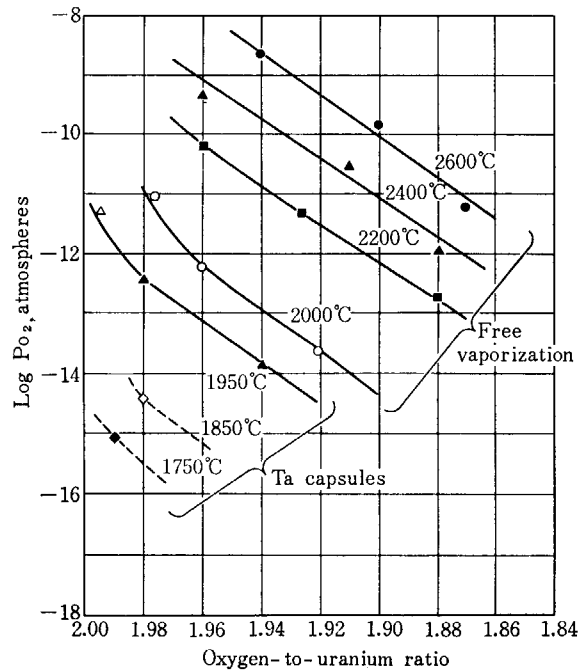


Fig. 3.17 UO_{2-x} の平衡酸素分圧

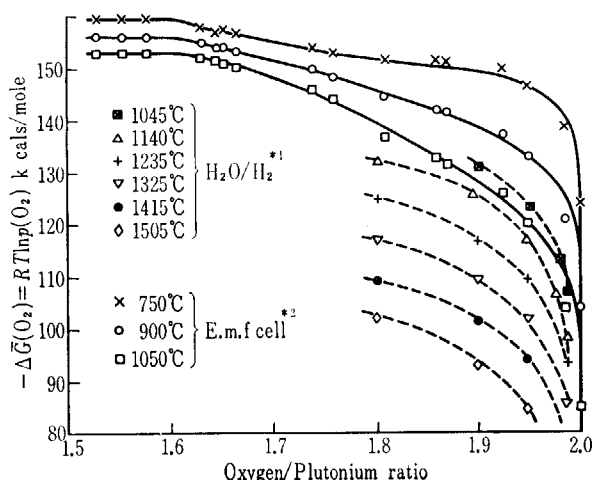


Fig. 3.18 $\Delta\bar{G}(O_2)$ と O/Pu 比

*1 L. M. ATLAS & SCHLEIMAN: 3rd Int. Conf. on Pu, London, 22-26th Nov., 1965

*2 T. L. MARKIN ら:

1. UKAEA. rept. AERE-R 4724
2. Thermodynamics Proceedings of the Symposium, Vol. 1, Vienna, 22-27th July, 1965, p. 145
3. 3rd Int. Conf. on Pu, London, 22-26th Nov., 1965

と MARKIN ら²⁵⁾による e.m.f. による実験がある (Fig. 3.18).

これらの実験から明らかのように UO_2 は PuO_2 に比較してきわめて hypostoichiometry になりやすく、 PuO_2 は oxygen を奪われやすい。一般の焼結温度 1,600°C で O/U=1.98 にする場合酸素分圧を 10^{-17} atm (推定) 以下、O/Pu=1.98 にする場合 10^{-8} atm (推定) 以下にする必要があり、 10^{10} 近くの差を生ずる。

3.8.2 (Pu-U) $O_{2\pm x}$ と平衡酸素分圧と oxygen vacancies²⁵⁾

(Pu-U)oxide の興味ある点は、excess oxygen を吸収し、U を酸化 ($U^{IV} \rightarrow U^V$ or U^{VI}) して、interstitial position に入り込む。一方、還元される場合は Pu が還元され ($Pu^{IV} \rightarrow Pu^{III}$) 格子の中に oxygen vacancies を作る。

(Pu-U) $O_{2\pm x}$ に関する熱力学的データは、さきに述べ

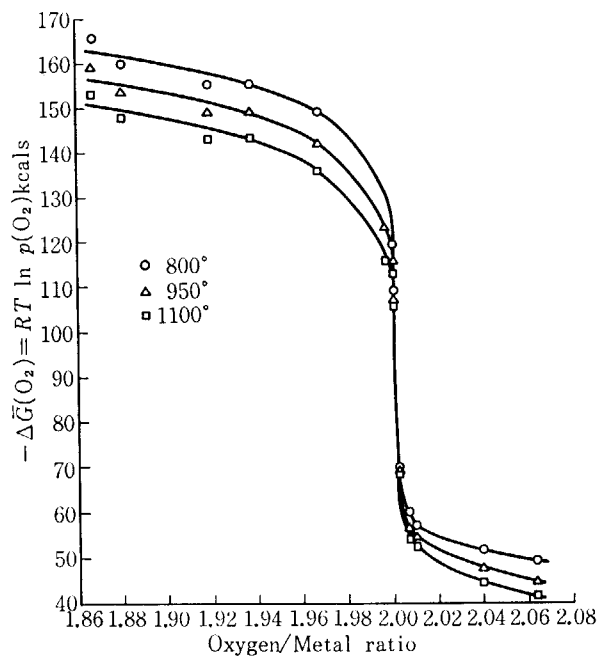


Fig. 3.19 $U_{0.70}Pu_{0.30}O_{2\pm x}$ の O/M 比と $\Delta\bar{G}(O_2)$

たように MARKIN ら²⁵⁾の e.m.f. による測定により、750~1,100°C の温度範囲の (30% Pu-U) $O_{2\pm x}$ 、(11% Pu-U) $O_{2\pm x}$ についての partial molar free energy of oxygen in solid solution ($\Delta\bar{G}_{O_2}$) が測定された (Fig. 3.19)。 $MO_{1.99}$ から $MO_{2.01}$ の間で著しい $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の変化があり、stoichiometric composition の $\Delta\bar{G}_{O_2}$ は -100 kcal/mole に近いと思われる。

さらに、これらの実験条件範囲では、(Pu-U) O_{2-x} 中の PuO_{2-y} と純粋な PuO_{2-y} とはほぼ同じ平衡酸素分圧を示し、(Pu-U) O_{2+x} 中の UO_{2+y} と純粋な UO_{2+y} の平衡酸素分圧もほぼ同じ値を示す。したがって hypostoichiometry のときは Pu のみ還元され、superstoichiometry のときは U のみ酸化されると考えられる。Hypostoichiometry の oxygen vacancies は、MARKIN & ROBERTS²⁶⁾ によれば、安定な酸化物の構造を有する部分を作るために局部的に集合していると考えている。Oxygen が抜け出る位置は、2つの Pu atom にはさまれた位置である。

参 考 文 献

- 1) The thermodynamic properties of Pu oxides, I. A. E. A. Vienna, Oct. 1966
- 2) W. L. LYON and W. E. BAILY (GE): ANS Meeting in Washington, D. C., Nov., 1965
- 3) RAND, M. H.: Atomic Energy Review, Vol. 4, Special Issue 1, Chapter 1, I. A. E. A., Vienna (1966)
- 4) E. A. AITKEN, H. C. BRASSFIELD, R. E. FRYXELL (GE): Thermodynamic behavior of hypostoichiometric UO_2 SM-66-83
- 5) 小泉, 金子: 原燃主研会議資料 (41年) 資料 No. 6
- 6) J. L. BATES: Ionic transport in UO_2 , BNWL-150
- 7) T. CHIKALLA: HW-69832, June, 1961
- 8) W. E. BAILY: The m.p. of Pu-U mixedoxides, Trans. Amer. Nuclear. Soc. 8, Nov., 1965
- 9) J. A. Christensen: Irradiation effects ON UO_2 melting, HW-69234, March, 1962
- 10) J. L. BATES and J. L. DANIEL: Irradiation damage in UO_2 , BNWL-91, Jan.-March, 1965
- 11) ANL-6900, Jan.-June, 1964
- 12) BMI-1591, Aug., 1962 or J. Am. Ceramic. Soc., 47 (1964), 610
- 13) ANL-5482
- 14) J. Am. Ceramic. Soc., 47 (1964), 610 or BMI-1951
- 15) D. R. DEHALAS and G. R. HORN: Evaluation of UO_2 structure during irradiation of fuel rods, J. Nucl. Mat. 8, No. 2 (1963), 207-220
- 16) 小泉, 金子: 原燃 Pu-lab report, Oct., 1966
- 17) EURAEC-307 (1960)

- 18) SANDENAW: *T. A. J. Nucl. Mat.*, **10**, 165 (1963)
- 19) CONWAY, J. B.: USAEC Rpt. TM, 63-6-6 (1963)
- 20) KELLEY, K. K.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **69** (1947)
- 21) CHRISTENSEN, J. A.: HW-75148, Oct., 4, 1962 or *J. Amer. Ceramic. Soc.*, Dec., 1963
- 22) J. M. LEBLANC and H. ANDRIESEN: Etude sur la pila-tion thermique de, PuO_2 et $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$, Report N° BN-6206-01/Blg. 101, Belgo Nucléaire and Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire, Bruxelles (1962)
- 23) Numec-2389-4
- 24) ATLAS, L. M. and SCHLEHMAN: 3rd Int. Conf. on Pu, London, 22-26th Nov., 1965
- 25) MARKIN, T. L.:
 1. AERE-R 4724
 2. Thermodynamics. Proceedings of the symposium, Vol. 1, Vienna, 22-27th July (1965), **145**
 3. 3rd Int. Conf. on Pu. London, 22-26th, Nov., 1965
- 26) MARKIN, T. L.: Thermodynamics of ceramic systems, London, May, 1966 to be published in *J. Brit. Ceramic Soc*

講演 4. 高速炉燃料 (炭化物) の物性

阪大工 井 本 正 介

炭化物系の高速炉燃料として、現在ヨーロッパおよびアメリカで考えられているのは、UC-PuC の mixed carbide であって、その成分は PuC が 10~20% のものが

多いようである。ここではこの付近の成分の mixed carbide のみを取り上げる。

4.1 U-Pu-C の 状態 図

UC と PuC とは全率固溶をする¹⁾。ここで PuC は Pu と C とが 1:1 の割合のものではなく、MULFORD の状態図²⁾(Fig. 4. 1) に見られるように Pu-46% C であり、630°C 付近では 6 a/o C ばかりの固溶度の幅を持っている。一方 UC は 1,000°C 以下ではほとんど stoichiometric である (Fig. 4. 2)。DALTON³⁾ によれば、UC から $U_{0.3}Pu_{0.7}C$ までくらは C の固溶の幅は小さいそうであるから、上述の高速炉燃料の成分のものでは (U+Pu)/C はほぼ 1 と考えてよいであろう。また PuC は 1,654°C 以上では²⁾ 包晶反応によって液体と Pu_2C_3 とに分解する。したがって UC-PuC の融点は実質的には PuC の量の増加とともに低下するが、これも 20% PuC くらいまでは顕著な低下は起らない。

U_2C_3 と Pu_2C_3 とが全率固溶することも知られている³⁾ (1,760°C 以下)。U-C 系に Pu が加わると、相対的に三二化合物が安定化される³⁾。U-C 系では U_2C_3 は 1,760°C 以上では UC+ UC_2 に分解するが、この温度は

Pu の添加とともに上昇し、 $(U_{0.9}Pu_{0.1})-C$ ではすでに、この分解温度は固相線以上になるものと思われる。したがって $(U_{0.9}Pu_{0.1})-C$ よりも Pu の量の多いものでは C-rich の側で (U, Pu)C と共存するものは (U, Pu) $_2C_3$ と考えてよいであろう。

U-Pu-C 系の液相面をシエマティックに書いたものが Fig. 4. 3 である。この図のもとになる、測定された融点は TABLE 4. 1 の通りである³⁾(一部)。

Fig. 4. 3 から見られるように、(U, Pu)C と (U, Pu) $_2C_3$ との間で、液相面が共晶のようにすこしおちこんでいる。この共晶様の点の組成はほぼ 53 a/o C である。した

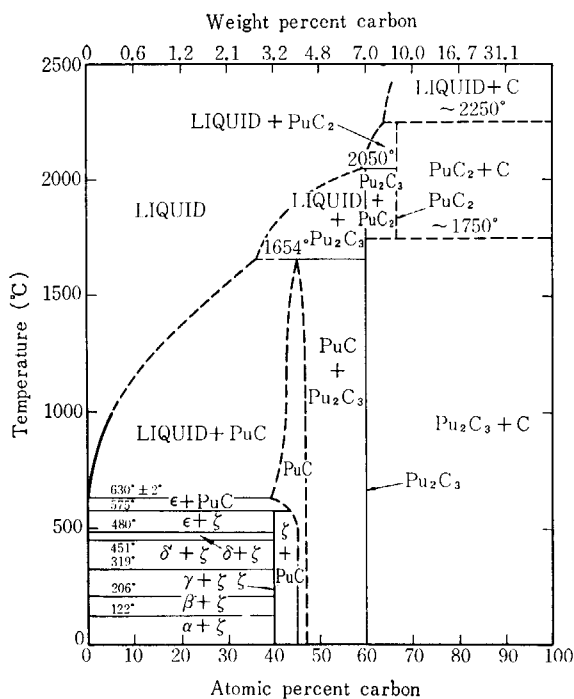


Fig. 4.1 Pu-C 系状態図

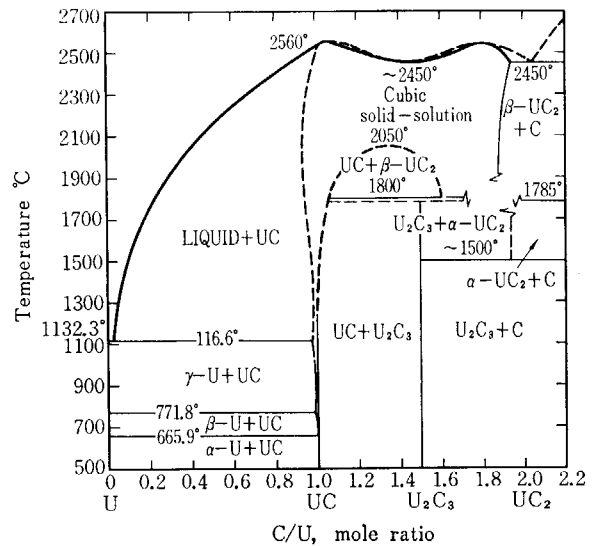


Fig. 4.2 U-C 系状態図

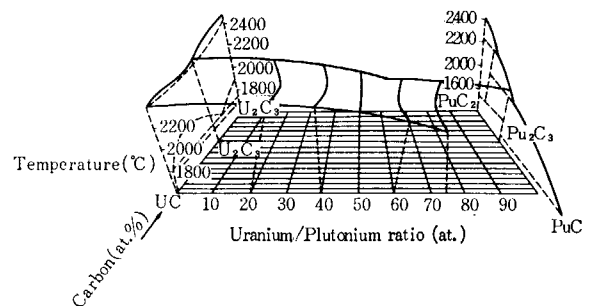


Fig. 4.3 U-Pu-C の液相面

TABLE 4.1 U-Pu-C 合金の融点

U/P 比		Carbon a/o	Temp (°C)	
U a/o	Pu a/o		固相線	液相線
100	0	59.97	2315	2400
95	5	61.09	—	2320
90	10	61.34	—	2305
85	15	59.37	2290	2340
85	15	61.48	—	2208
80	20	55.85	—	2220
80	20	59.86	—	2210

がって液体状態からの冷却の際、これより C 量の少ないものでは一炭化物が先に凝固し、三二炭化物があとに残る。先に凝固する方はウランに富んでいるので、結局この場合にはウランに富んだ (U, Pu)C がまず dendrite

TABLE 4.2 融点

組成	融点 (°C)
(U _{0.8} Pu _{0.2})C _{0.95}	2,480
"	2,430 (多分固相線)
(U _{0.95} Pu _{0.05})C _{0.98}	2,500

状に凝固し、そのあとにプルトニウムに富んだ (U, Pu)₂C₃ が凝固することになる。このような偏析は 1,800°C に加熱することによって除かれるが、この際、4.7 に見るように Pu の蒸発が起って、組成が変化する。一方、C が 50 a/o よりも少ないものでは (U, Pu)C が U/Pu の比に応じて、いろいろの U-Pu 合金と共存する。単相の (U, Pu)C の融点については TABLE 4.2 のようなデータがある⁵⁾。これは HARWELL のデータと 100°C ばかりくいちがっている。

4.2 格子定数

UC, PuC はともに NaCl 型の結晶構造を持ち、その格子定数は C-rich の側で、それぞれ 4.961 Å, 4.974 Å で、その差は小さい。(U, Pu)C 固溶体では格子定数は、ほぼ VEGARD の法則に従うものと考えてよい。もっとも UC と (U_{0.85}Pu_{0.15})C との間には、ほんの小さな差しかなかったという人もいるが…。(P. PASCARD)

55 a/o C を含む (U, Pu)-C 系にあらわれる三二炭化物の格子定数もほぼ Vegard の法則に従う³⁾。U₂C₃, Pu₂C₃ はともに体心立方晶系に属し、単位セルに 8 個の U₂C₃, または Pu₂C₃ を含んでいる。格子定数は U₂C₃ が 8.088 Å, Pu₂C₃ は 8.135 Å である。

理論密度は格子定数から計算される。

4.3 熱膨張係数

アーク溶解でつくられ、45.8 a/o C を含む単相の U_{0.87}Pu_{0.13}C (a₀=4.97 Å) の熱膨張は次の式であらわされている⁶⁾。

$$\Delta l_{259-900^\circ\text{C}} = l(-3.8 \times 10^{-4} + 8.7 \times 10^{-6}t + 3.0 \times 10^{-9}t^2)$$

これによれば平均の熱膨張係数は $11.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。

この HARWELL からの報告と別に、United Nuclear Cooperation からの報告があり、これは TABLE 4.3 の通りである⁵⁾。HARWELL のものとよく一致している。なお、これ以前のデータについては 6) の参考文献を参照されたい。

TABLE 4.3 熱膨張係数

試料	組成	(U _{0.95} Pu _{0.05})C _{0.98}		(U _{0.8} Pu _{0.2})C _{0.95}		
		単に焼結	0.1 w/o Ni と焼結	単に焼結	0.1 w/o Ni と焼結	
密度	密度	11.8	13.2	12.0	12.8	
	C w/o	4.69	4.81	4.76	4.69	
	相	(U, Pu)C 単相 a ₀ =4.9607	(U, Pu)C a ₀ =4.962 (U, Pu) ₂ C ₃ 僅か	(U, Pu)C a ₀ =4.961 (U, Pu) ₂ C ₃ 僅か	(U, Pu)C a ₀ =4.9662 (U, Pu) ₂ C ₃ 少し a ₀ =8.0947	
熱膨張係数	25~200(°C)	9.9	8.6	8.6	9.0	
	25~400	10.0	10.2	9.7	9.8	
	25~600	10.8	10.9	10.5	10.5	
	25~800	11.5	11.4	11.1	11.0	
	25~1000	12.0	11.9	11.6	11.5	
	10 ⁻⁶ /°C	25~1200	12.4	12.1	11.9	11.9
	25~1400	12.6	12.2	12.2	12.3	

4.4 熱 伝 導 度

(U, Pu)C の熱伝導度が標準的な axial heat flow comparison 法で測定されている⁴⁾。これによれば熱伝導度は温度の関数として $k=A+BT$ の形であらわすことができ、 A, B の値は TABLE 4.4 の通りである (k は cal/cm sec °C, T は °C であらわす)。これを図で示せば Fig. 4.4 および Fig. 4.5 のようになる⁴⁾。照射中の熱伝導度については $(U_{0.8}Pu_{0.2})C_{0.95}$ および $(U_{0.8}Pu_{0.2})C_{0.95}+$

0.1 w/o Ni がともに 700~1,010°C の範囲で 0.029~0.059 (平均して 0.046 cal/sec, cm°C) の熱伝導度を持っていたことが報告されている⁵⁾。

TABLE 4.4 熱伝導度

成 分	温度範囲(°C)	A	B×10 ⁶
UC	300~460	0.0512	7.3
(U _{0.9} Pu _{0.1})C	265~400	0.0426	18.0
(U _{0.8} Pu _{0.2})C	200~400	0.0340	20.0
(U _{0.7} Pu _{0.3})C	200~400	0.0220	35.0
PuC _{0.87}	200~400	0.0155	38.5

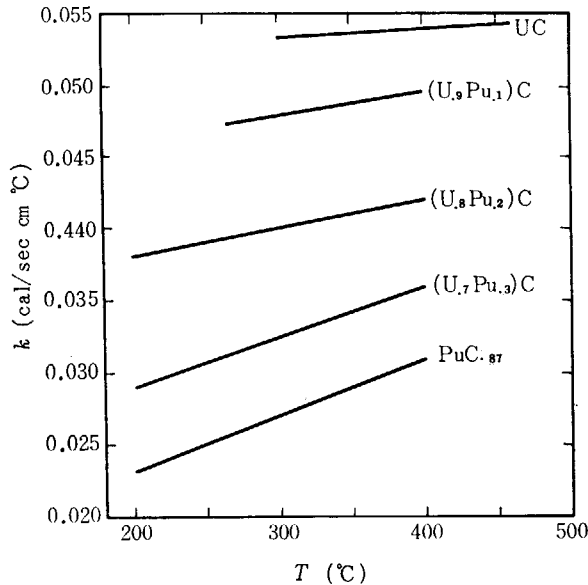


Fig. 4.4 (U, Pu)C の熱伝導度の温度変化

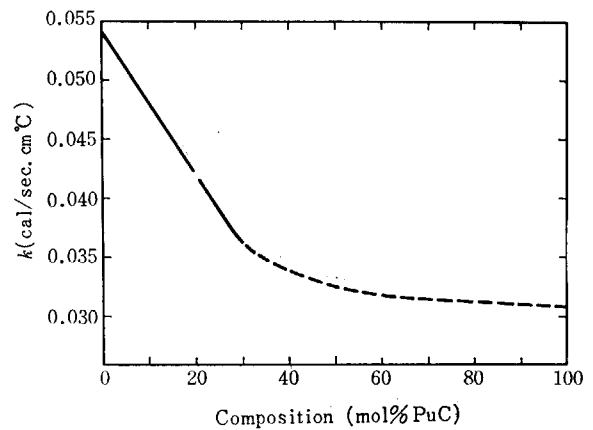


Fig. 4.5 UC-PuC 系の 400°C における熱伝導度

4.5 電 気 抵 抗

(U, Pu)C 系の電気抵抗は Fig. 4.6 の通りである⁴⁾。UC, $(U_{0.8}Pu_{0.2})C$ はともに金属伝導体であるが、 $PuC_{0.87}$ は半導体のようなふるまいをする（これは磁性との関係だという人もいる）。熱伝導度と電気抵抗とが知られて

いるから、Lorenz 数 $k\rho/T$ が計算できる。これによれば⁴⁾ UC では 3.30 (c.g.s., $\times 10^{13}$), $(U_{0.8}Pu_{0.2})C$ では 3.92, $PuC_{0.87}$ では 5.77 である。これらの値はいずれも純電子伝導に対する値 2.72 よりも大きい。

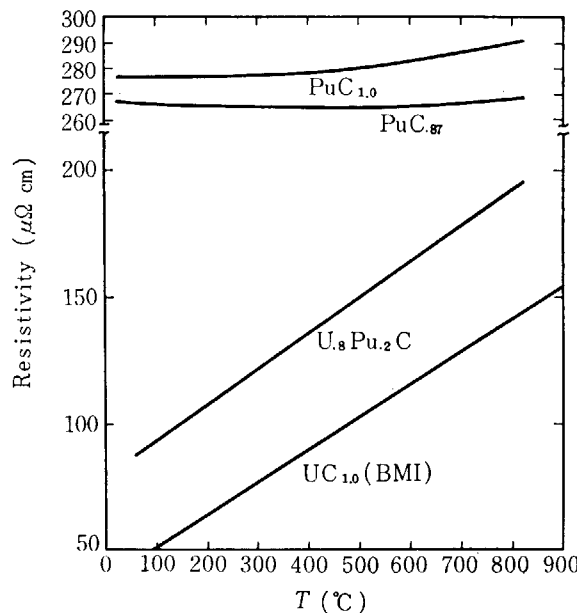


Fig. 4.6 (U, Pu)C の電気抵抗

4.6 機械的性質

TABLE 4.5 が第3回ジュネーブ会議で報告されている⁷⁾。この硬度は (U, Pu)C のものと思われるが、これに対して (U, Pu)₂C₃ の硬度ははるかに大きく、1,500 VPN 程度であるといわれている⁸⁾。UC のクリープ強度についてはかなり実験がおこなわれているが、(U, Pu)C についてはまだ報告されていないようである。

TABLE 4.5 圧縮強さと硬度

組成 (w/o)	圧縮強さ (tsi)	硬度 (DPN)		
		室温	500°C	900°C
U-13.3 Pu-4.72 C	62~92	635	195	55
U-13.8 Pu-4.72 C	—	630	200	60
U-5.1 C	10~30	680	490	320

4.7 蒸発性

54.8% C を含む (U_{0.5}Pu_{0.5})C を 1,800°C で 170 時間真空中で加熱したところ、Pu 量は 46.2 w/o から 42.6 w/o に落ち、逆に C 量は 54.6 a/o から 56.0 a/o に上った⁹⁾。これは Pu が蒸発したためである。

ANSELIN と PASCARD⁸⁾ も (U_{0.7}Pu_{0.3})C が 2,000°K 付近で Pu が蒸発し、U は失われていないことを述べている。その成分がすべて Pu であると仮定して、蒸気圧の上限は次の式で与えられるとしている。

$$\log P_{Pu} (\text{atm}) = 5.47 - \frac{105,000}{2.3RT}$$

一方、UNC でおこなわれた (U_{0.8}Pu_{0.2})C_{0.95} の蒸気圧の測定結果⁵⁾によれば (U, Pu)C の蒸気圧は UC の蒸気圧に比べて大きい、Pu の圧力は U の圧力と同程度か、または小さくなっており、蒸発成分が主として Pu という上の結果と反している。UNC の結果は Fig. 4.7 の通りである。いずれにしてもこの蒸気圧は PuC そのものの蒸気圧、

$$\log P = 22.3 - 51,000/T$$

に比べるとはるかに小さい。

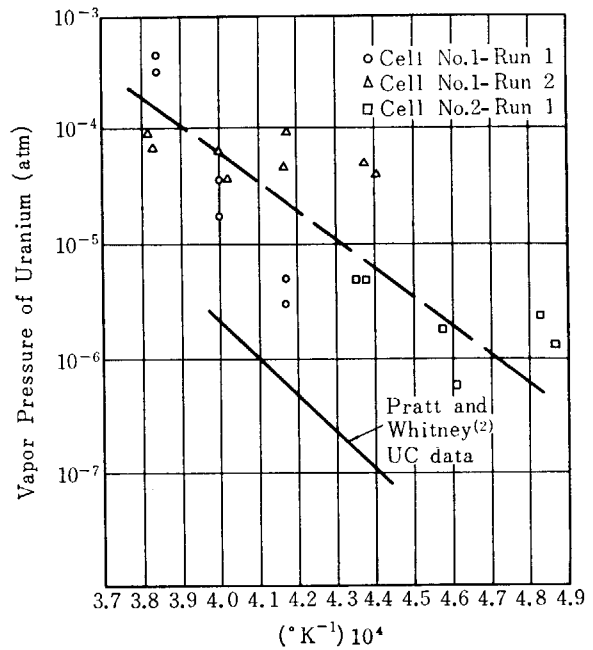


Fig. 4.7 (U_{0.8}Pu_{0.2})C_{0.95} の蒸気圧

4.8 酸素の固溶

BRETT *et al.*⁹⁾ により (U_{0.85}Pu_{0.15})C 中の C は酸素によって置換され、(U, Pu)C_{1-x}O_x をつくるのが調べられている。格子定数の測定から、x の最大値は 0.5 と

されている。これは彼らが UC_{1-x}O_x について測定した最大値 0.35 よりも大きい。

4.9 水素還元

(U_{0.85}Pu_{0.15})C と (U_{0.85}Pu_{0.15})₂C₃ との混合物を水素気流中で 1,000°C で加熱したところ、(U, Pu)₂C₃ はすべて (U, Pu)C に還元された¹⁰⁾。得られた (U_{0.85}Pu_{0.15})C の X 線回折線はシャープであり、その格子定数は

4.962 Å であったと報告されている。水素による還元(脱炭素)は UC₂, Pu₂C₃ についても起り、それらはそれぞれ UC, PuC になる。

4.10 Compatibility

816°C, 4,000 h のテストでは (U, Pu)C と SS-316, 2½Cr-1 Mo 鋼, Nb, Nb-1 w/o Zr, V との間には大して反応は起らなかった⁵⁾。より大きな反応が起ったのは Inconel X と Zircaloy 2 とに対してで、Zircaloy 2 では

テスト後、(U, Pu)C とくっついて離れなかった。DOUNREY においても compatibility が調べられている¹¹⁾。試料は (U_{0.85}Pu_{0.15})C で、このうち 4.7 w/o C を含む stoichiometric なものは 800°C, 2,100 h までのテストでは SS-

316 L, Nimonic 80 A, Nimonic PE 16, および Mo と反応または炭化を示さなかった。しかし 5.3~5.7 w/o C のものは同じ条件では、316 L に対してはすこし炭化が起り、(650°C の方が 800°C よりも炭化が大きい)。

Nimonic 80 A と PE 16 とでは反応は見られないが、境界に析出が起り、Mo に対しては反応がおこらなかったと報告されている。

参 考 文 献

- 1) R. PASCARD: Powder Metallurgy in the Nuclear Age (1962), 387
- 2) R. N. R. MULFORD et al.: Plutonium (1960), 301
- 3) J. T. DALTON: Carbides in Nuclear Energy (1964), 77
- 4) J. A. LEARY, R. L. THOMAS, A. E. OGARD and G. C. WONN: *ibid.*, 365
- 5) D. STAHL and A. STRASSER: *ibid.*, 373
- 6) A. E. OGARD, C. C. LAND and J. A. LEARY: *J. Nucl. Mat.*, 15 (1965), 43
- 7) L. E. RUSSEL et al.: *Proc. 3rd ICP UAE*, 11 (1965), 300 P/154
- 8) F. ANSELIN and R. PASCARD: *C. R.*, 255 (1962), 698
- 9) N. H. BRETT, E. A. HARPER, H. J. HEDGER, and J. S. POTTINGER: Carbides in Nuclear Energy (1964), 162
- 10) R. G. SOWDEN, N. HODGE, M. J. MORETON-SMITH and D. B. WHITE: *ibid.*, 297
- 11) W. BATE, K. BOLTON, D. M. DONALDSON and G. YATES: *ibid.*, 392

講演 5. セラミック燃料の製造について

三菱原子力 山 本 一 雄

5.1 ま え が き

本研究会の世話人の内藤先生より、セラミック燃料の製造について講演してもらいたいと、御依頼を受けたのですが、私は高速炉燃料としての Pu-U 系混合セラミック燃料については、製造研究の経験はなく、また特別な研究調査もしておりませんので、ご辞退申し上げたところ UO₂ 燃料に限ってもよいとのことで、ご引受した次第です。

したがって本日は主として軽水炉用燃料としてすでに実用に供されている UO₂ ペレットの製造技術上の問題

点について述べます。その外いまだ実用の段階ではありませんが、多くの製造研究が発表され、有機冷却、液体金属冷却炉に有望視されておりますウランカーバイドペレットの製造についても、少しばかり述べます。

UO₂, UC ペレットの製造は、高速炉燃料として有望視されている UO₂-PuO₂, UC-PuC ペレットの製造と、製造技術上類似している点が多いと思いますので、この講演が高速炉燃料の製造に少しでも役立てば幸いです。



5.2 UO₂ ペレットの製造

1) UO₂ ペレットの仕様

現在軽水動力炉用として、どのような仕様の UO₂ ペレットが要求されているかといいますと、1 例として TABLE 5.1 に示すようなものです。

仕様のうち、重要なものは寸法精度、密度、組成の 3 つです。直径は炉の種類により異なりますが、精度は、熱伝導度の上からクラディングとの間隙を厳密にコントロールする必要がありますので、±0.01 mm と高精度

TABLE 5.1 UO₂ ペレットの仕様

外 形	直径 D	9~13±0.01 mm					
	高さ H	1.5~2 D ±0.5 mm					
				(dish pellet)			
	端面カケ	10% 以下					
	クラック	限度見本					
	直 角 度	0.1 mm 以下					
密 度	93~96±1.5% T. D.						
O/U	2.02 以下						
U 分	87.7% 以上						
水 分	75 ppm 以下						
不 純 物	Al	300.0 ppm 以下	Eu	0.03 ppm 以下	Pb	20.0 ppm 以下	
	B	1.5 "	F	25.0 "	Si	500.0 "	
	Bi	2.0 "	Fe	500.0 "	Sm	0.1 "	
	C	100.0 "	Gd	0.3 "	Sn	5.0 "	
	Ca	100.0 "	In	3.0 "	Ti	40.0 "	
	Cd	0.3 "	Mg	50.0 "	V	1.0 "	
	Co	6.0 "	Mn	10.0 "	W	50.0 "	
	Cr	500.0 "	Mo	150.0 "	Zn	20.0 "	
	Cu	50.0 "	N	75.0 "			
	Dy	0.1 "	Ni	300.0 "			
	不純物 全熱中性子 (2,200 m/sec) 吸収断面 $70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以下						

が要求されます。高さは個々のペレットについて規制するより、スタック長さとして規定されることが多く、個々のペレットの高さは、さほど精度を要しません。

密度は、精度としては±1.5%程度で、ウラン濃度を規定しております。UO₂ペレットの製造初期においては、製造技術上高密度のペレットを量産することが困難であったため、93%付近の比較的低密度のものでした。製造技術の進歩とともに、96%付近の高密度のペレットが用いられるようになりました。しかし最近の動力炉は燃焼率が高くなる傾向にあるので、高密度のペレットでは核分裂ガスを保持するポイドが少ないため、スウェリングが起り、これがクラッキングの破損を招くおそれがあります。したがって、高燃焼率の炉には、93%程度の比較的低密度のペレットが使用される傾向にあります。

組成は、不純物として熱中性子の吸収断面積の多いもの

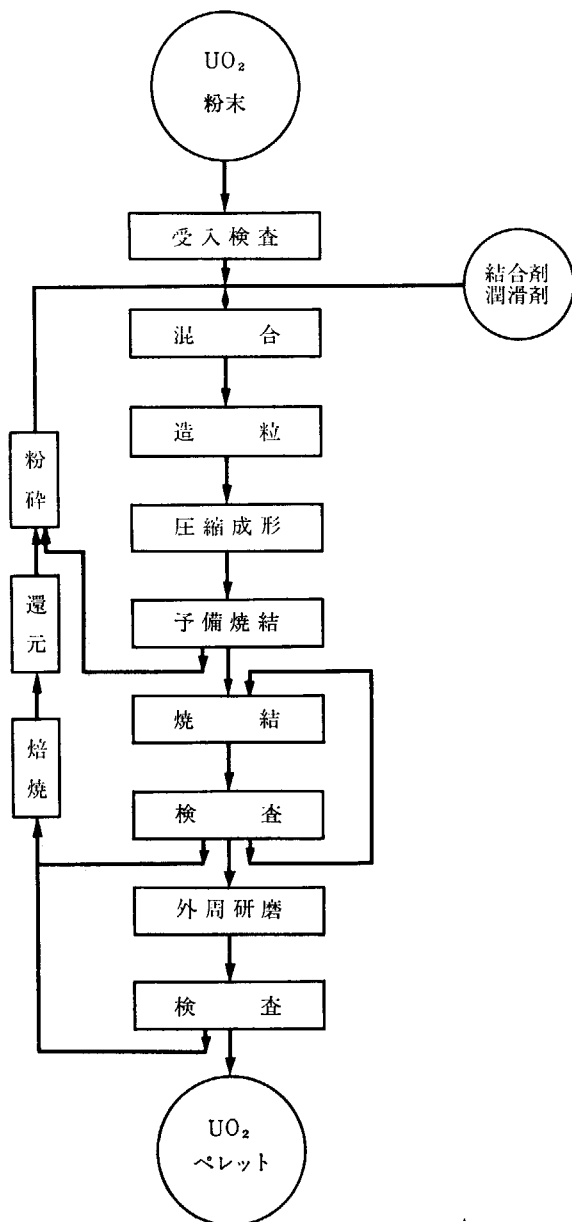


Fig. 5.1 UO₂ペレットの製造工程

および内圧上昇の原因となるN₂, Cなどの量を規制しております。また個々の不純物の量を規制するとともに、これら不純物の熱中性子吸収断面積の合計量でも規制しております。

2) 製造工程の概要

UO₂ペレットの量産は、Fig. 5.1に示すような一般の粉末冶金的な常温圧縮焼結法により、製造されております。

動力炉に使用されるUO₂は3%前後の低濃縮ではあるが、濃縮ウランで価格が非常に高いので、スクラップは可能な限り繰返し使用し、また研削代をできるだけ少なくし、品質ばかりでなく、歩留の向上に留意することも重要なことです。

3) UO₂粉末の受入検査

受入したUO₂粉末がTABLE 5.2に示したような仕様に合格しているか否かを検査します。

この仕様の内、見掛密度、タップ密度、フィッシュ法による平均粒径などは、大概の場合参考値として示されております。粉末の性質とくに焼結性を表わすには、BET法による比表面積の値が最も適していると思われ

ます。不純物は、仕様に決められた組成のUO₂ペレットを作るため、原料粉末についても当然規制されます。UO₂ペレットに比べ、製造工程中に増加する可能性のあるものは少ない値で、また変化がないか減少する傾向のあるものは、同程度か、多い値で規定されております。

さらにUO₂ペレットの場合と同様、不純物の熱中性子吸収断面積の合計量でも規制しております。

なお、受入検査で、TABLE 5.2に示すような仕様に合格した粉末でも、往々にして焼結性を異にし、製造上面倒な問題となることがあります。したがって実際の製造と同一条件で焼結特性を調べ、確認することが必要です。

4) 結合剤および潤滑剤の混合

UO₂粉末に結合剤および潤滑剤を添加混合する目的は、その圧縮成形性を改善し、クラックや密度のばらつきのない良好な圧粉体を得ることです。またこれら添加剤は後の予備焼結工程で、容易に蒸発逸散し、たとえ一部が残留し不純物として混入しても、仕様に決められたペレットの純度を充分満足するものでなければなりません。このためには高純度の有機物が適しております。

Fig. 5.2に各種添加剤の特性を調べた結果を示します。圧粉体の圧縮強度は結合力、抜出圧力は潤滑性の目安になると思います。MW(マイクロワックス、ワックスを懸濁液として水に分散させたもの)、PW(パラフィンワックス)などは結合力が強いが、潤滑性は良くない。またSA(ステアリン酸)、PEG(ポリエチレングリコール)は結合力が弱い、潤滑性が良好であります。一般に結合力が強いものは潤滑性が悪く、潤滑性の良好なものは結合力が弱いという傾向があります。

TABLE 5.2 UO₂ 粉末の仕様例

見掛密度	0.7~2.0±0.3 g/cc			} 参考値			
タップ密度	1.5~3.0±0.3 g/cc						
平均粒径 (Fisher 法)	0.5~1.5±0.3 μ						
有孔度 (Fisher 法)	0.6~0.8						
比表面積 (BET 法)	2~5±0.3 m ² /g						
o/u	2.05~2.15						
U 分	87.37~87.89%						
水分	0.5% 以下						
不純物	Ag	0.3 ppm 以下	Cu	25.0 ppm 以下	N	75.0 ppm 以下	
	Al	35.0 "	Dy	0.1 "	Ni	100.0 "	
	As	40.0 "	Eu	0.03 "	Pb	20.0 "	
	B	1.0 "	F	380.0 "	Sb	5.0 "	
	Bi	2.0 "	Fe	100.0 "	Sc	0.3 "	
	C	80.0 "	Gd	0.3 "	Si	160.0 "	
	Ca	75.0 "	Hg	10.0 "	Sm	0.1 "	
	Cd	0.5 "	In	2.0 "	Sn	5.0 "	
	Cl	100.0 "	Li	0.1 "	Ti	40.0 "	
	Co	6.0 "	Mg	40.0 "	V	1.0 "	
	Cr	100.0 "	Mn	10.0 "	W	50.0 "	
	Cs	5.0 "	Mo	10.0 "	Zn	20.0 "	
	不純物 全熱中性子 (2,200 m/sec) 吸収断面 70×10 ⁻⁵ cm ² /cm ³ 以下						

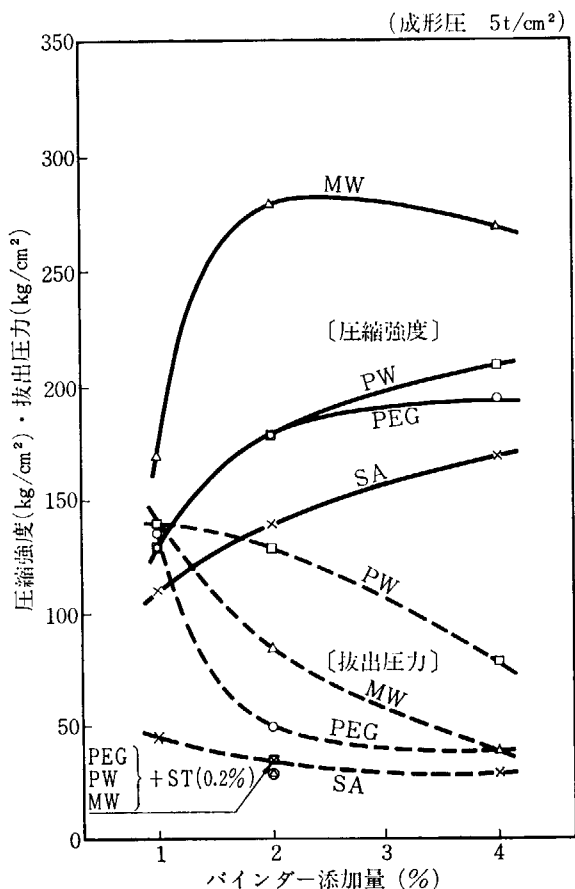


Fig. 5.2 各種バインダーの添加量の相違による UO₂ 圧粉体の抜出圧力および圧縮強度の変化

添加剤の量と圧粉体の密度との関係は、Fig. 5.3 に示すように、一般に添加量が2% 付近までは、圧粉体密度は同程度か多少上昇しますが、添加量がそれ以上になると密度が低下する傾向があります。

焼結体密度は Fig. 5.4 に示すように、いずれも添加量の増加と共に低下する傾向があります。したがって高密度の焼結体を得るためには添加量を最少限にする必要があります。

圧縮成形性については TABLE 5.3 に示すように、添加量が多いほど、クラックの発生が少なくなる傾向があります。また添加剤は一種類のみでなく、結合性の添加剤の外に少量の潤滑性の添加剤を加えた方が良い結果がえられます。

以上の結果を総合すると、添加剤の種類と量は、使用する UO₂ 粉末の性質、とくに表面積により異なり、実験的に決めなければなりません。一般的には、添加剤は一種類のみでなく、結合性の添加剤の外に潤滑性の添加剤も加えた方が良く、添加量は結合力、焼結性などを総合的に考慮すると2% 以下が望ましい。またこれら添加剤を均一に混合するためには、湿式混合が適していると思われます。

5) 造粒

UO₂ 粉末に結合剤および潤滑剤を添加混合後、粉末の流動性、充填性を良好にし、自動圧縮成形を容易にするため、造粒機により 20~50 メッシュ程度の大きさに造粒します。造粒機には、いくつかの種類があります

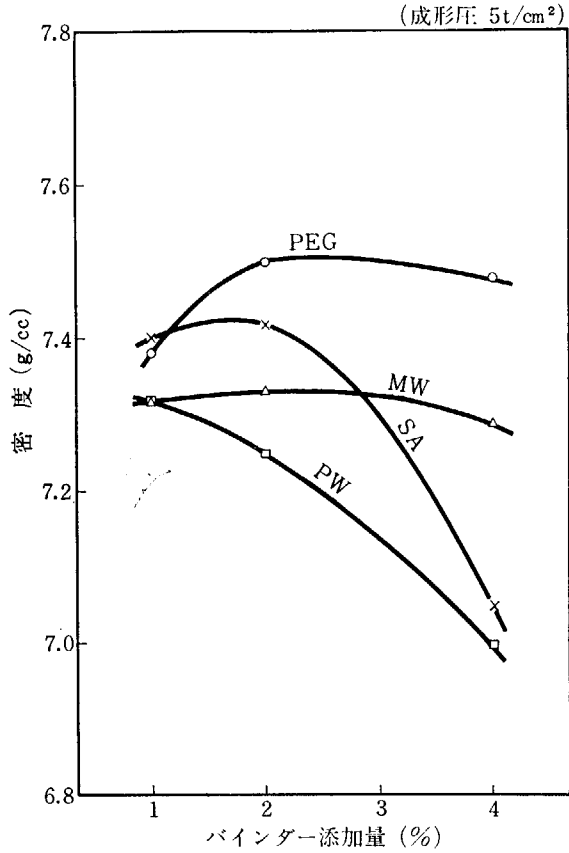


Fig. 5.3 各種バインダーの添加量の相違による UO₂ 圧粉体の密度の変化

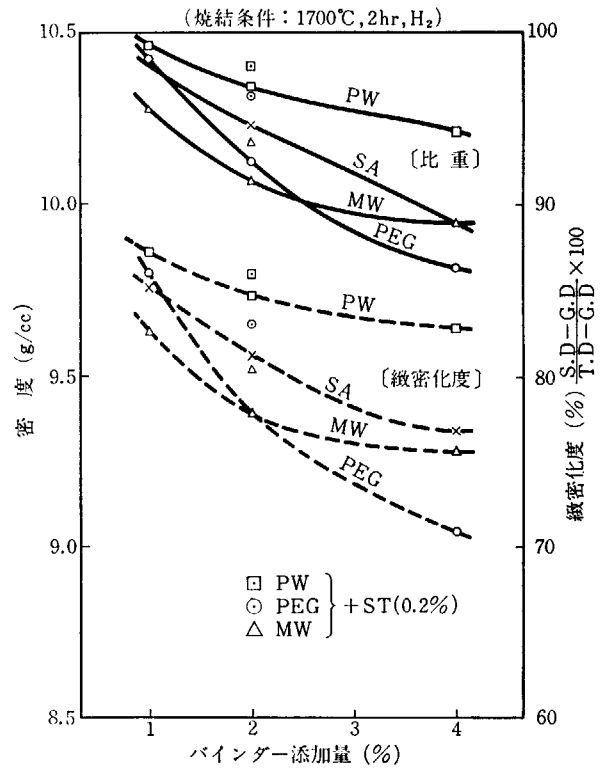


Fig. 5.4 各種バインダーの添加量の相違による UO₂ 焼結体の密度および緻密化度の変化

TABLE 5.3 バインダーおよびルブリカントの相違による UO₂ 粉末の圧縮性の比較

(圧粉体の切削 クラック試験)

種 類	バ イ ン ダ ー		*ルブリカント (ステロテックス) 添加量 (%)	成 形 圧		
	添 加 方 法	添 加 量 (%)		3 t/cm ²	5 t/cm ²	7 t/cm ²
ステアリン酸	5% ベンゾール溶液	1	0	⊗	×	×
		2	0	○	○	⊗
		4	0	○	○	○
パラフィンワックス	5% CCl ₄ 溶液	1	0	○	⊗	×
		2	0	○	○	⊗
		4	0	○	○	○
		2	0.2	○	○	○
マイクロワックス	10% 懸濁液	1	0	○	⊗	⊗
		2	0	○	○	○
		4	0	○	○	○
		2	0.2	○	○	○
ポリエチレングリコール 2000	10% 水溶液	1	0	○	⊗	×
		2	0	○	○	○
		4	0	○	○	○
		2	0.2	○	○	○

* ルブリカンとしてはステロテックスの 5% CCl₄ 溶液を添加した。
原料: NUMEC UO₂, A. D. 2.38 g/cc, T. D. 4.54 g/cc,
o/u 2.06, 平均粒度 0.7 μ (Fisher)

○ クラック無し
⊗ 内部クラック 小, 外部クラック無し
× 内部クラック 大, 外部クラック有り

が、一般には上記添加剤と共に溶剤で適当な湿りを持たせた状態で、適当な目の金網あるいは目皿にこすりつけながら強制的に通過させる方式のものを用いております。

6) 圧縮成形

造粒粉を金型を用いて加圧し、シリンダー状のペレットに成形するのに、金型の寸法、形状、加圧力、加圧方法などを決める必要があります。仕様に決められた寸法、密度の完成ペレットを得るためには、圧粉体の寸法、密度も規制する必要があります。

仕様に決められた完成ペレットの直径に研磨代を加えた値が焼結ペレットの直径になります。また焼結体の密度が規定されていますので、圧粉体の密度が決まれば Fig. 5.5 に示すような簡単な式により圧粉体の直径を求めることができます。圧粉体の直径が決まれば圧縮成形後金型から抜き出すさいのスプリング、バックの量を補正してダイの内径が決まります。なお圧粉体の適正な密度は、 UO_2 粉末の性質により異なり、予め実験的に決める必要があります。

ダイの外径は、ダイの内径が決まれば、Fig. 5.5 に示

ダイ内径	ダイ外径
$d_g = \left[\frac{D_t}{D_g(1-W_t)} \right]^{1/3}$	$D = d \sqrt{\frac{S+P\mu}{S-P\mu}}$
d_g : 圧粉体の直径	D : ダイ外径
d_t : 焼結体の直径	d : ダイ内径
D_t : 焼結体の密度	S : ダイ材の弾性限
D_g : 圧粉体の密度	P : 成形圧力
W_t : 圧粉体の焼結後の重量減	μ : ポイゾン比 (0.3)
ダイ内径 = $d_g - S.B.$ (スプリングバック)	上下パンチ直径 $d - \alpha$

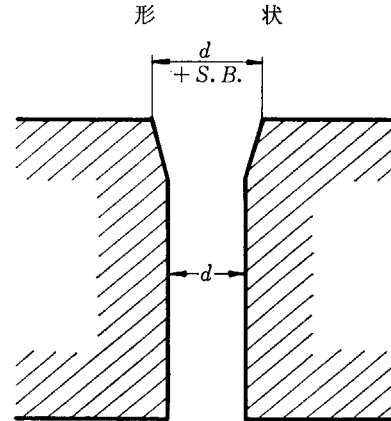


Fig. 5.5 金型の選定

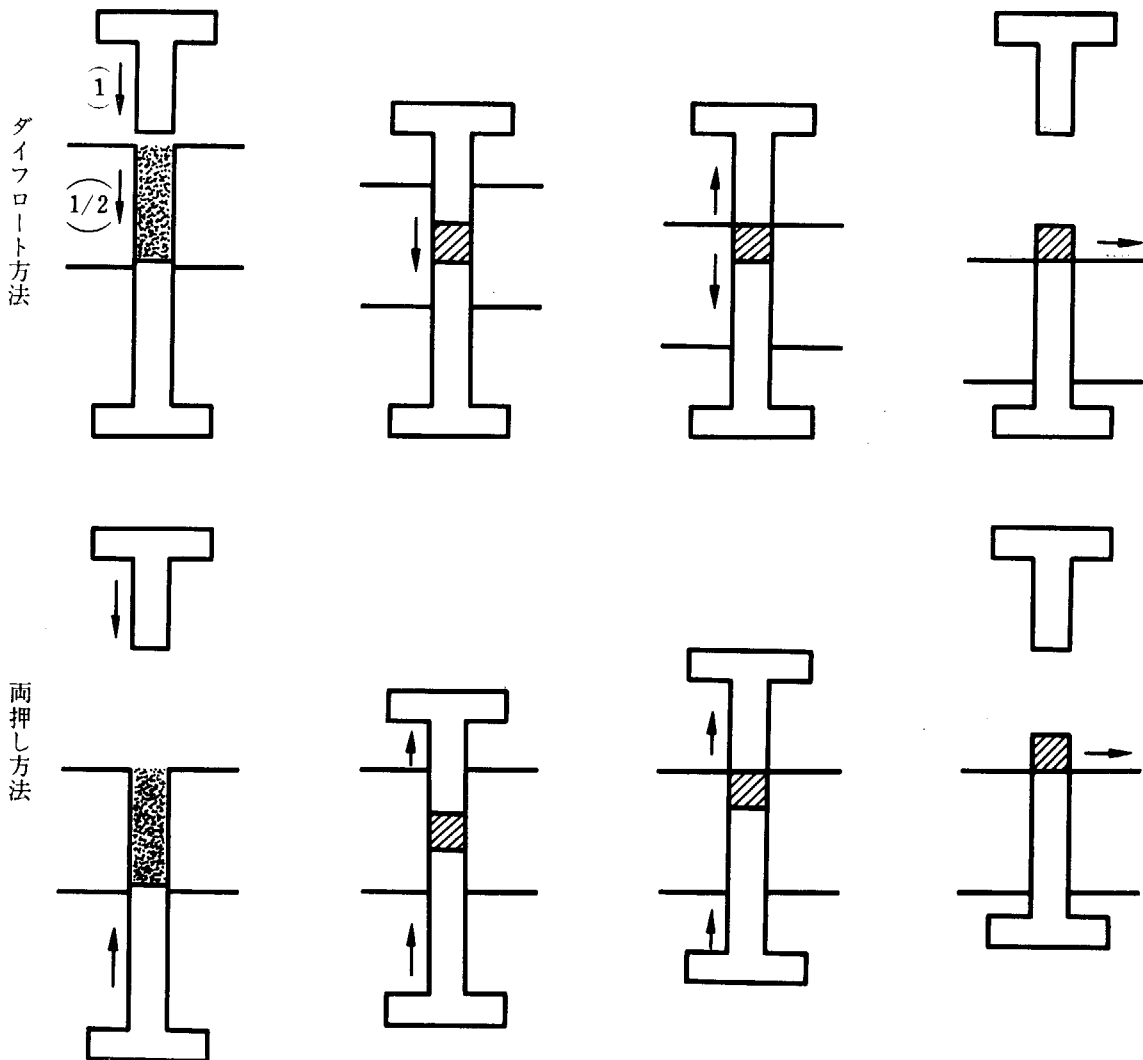


Fig. 5.6 粉末の圧縮成形方法

すような式により、成形圧力とダイの材質から求められます。粉末の場合、液体と異なり、粉末間および粉末とダイ壁間の摩擦により、加圧力がそのままダイに加わらないので補正する必要があります。その値はポイズン比などといわれ、0.3 付近の値が用いられています。

上下パンチの直径は、ダイ内径より当然小さくなりますが、その差は成形速度、粉末の性質などにより異なり、成形速度が早く、また粉末に吸着ガスの多い場合には、大き目にした方がよいと思います。一般に 0.02~0.1 mm 程度の差にしております。

ダイの形状は、一般には、抜出のさい層状のクラックの発生を防止するため、Fig. 5.5 に示すように、スプリング、バックに見合う程度、上部にテーパをつけております。

圧縮成形方法には、大別すると Fig. 5.6 に示すように、2つの方法があります。ダイフロート方法は下パンチの位置を固定し、ダイを上パンチの1/2の速度で降下させ、上下パンチより均一な圧力が加わるようになっております。両押し方法は、ダイの位置を固定し、上下パンチにより同圧力で加圧する方法です。両者の差は、ダイフロート方法では、粉末とダイ間の相対的位置は、どの場所でも移動しているが、両押し方法では、ダイの中間の粉末の位置は移動しません。したがって両押し方法は、ダイフロート方法にくらべ、圧粉体の中心部の密度が他の部分より低くなる傾向があります。

ダイフロート方法を採用するには、機械圧縮機では困難で、液圧縮機を用いますが、両押し方法には、機械圧縮機、液圧縮機のいずれも容易に用いることができます。

機械圧縮機は液圧縮機にくらべ成形速度が5~10倍早く、生産性が優れておりますが、上下パンチの位置により間接的に成形圧を規制するため、圧粉体ごとの密度のバラツキが生じやすいという欠点を有します。

機械圧縮機と液圧縮機の長所をとり入れた Fig. 5.7 に示すような油圧結合カム圧縮機が最近使用されるようになりました。この圧縮機は上下パンチをカムで作動し、圧力を油圧で規制する方式を用いておりますので、成形速度は早く、圧粉体ごとの密度のバラツキも単独の油圧機を用いた場合とほとんど差がありません。

7) 予備焼結

圧粉体に含まれている圧縮成形性を改善するための有機添加剤を除去すると共に、焼結工程のハンドリングが容易な程度の強度をもたすため、本焼結に先立ち予め加熱処理を行ないます。

加熱雰囲気としては、 H_2 、真空、 CO_2 、Ar などの還元あるいは中性雰囲気が用いられます。

上記有機添加剤は単独で加熱しますと、いずれの雰囲気でも 400~500°C 以上ではほとんど完全に蒸発逸散してしまいが、 UO_2 と共存すると、その一部がクラックし、C として混入する傾向があります。この C の量は

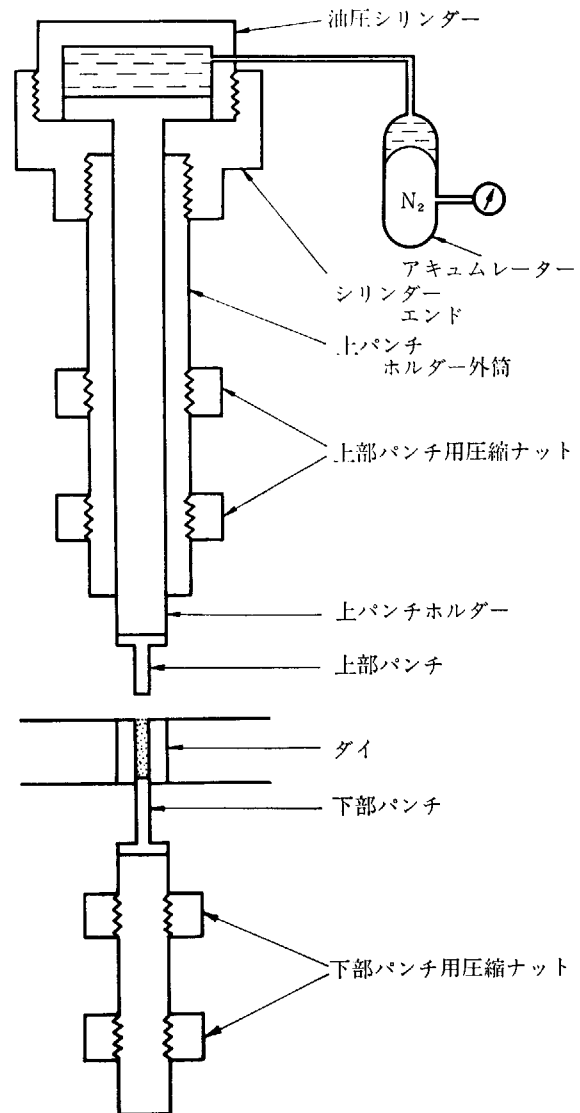


Fig. 5.7 油圧結合カム圧縮機

Fig. 5.8 に示すように、加熱雰囲気および温度により異なります。予焼体に残留する C の量が多い場合には、焼結性が阻害されるばかりでなく、焼結過程でも C は完全に除去されない恐れがあります。また焼結体に含有する C は、燃焼中に UO_2 と反応してガス化し、内圧上昇の原因となります。したがって予焼体中の C 量はできるだけ少なくすることが望ましく、このためには予焼雰囲気として CO_2 が最も適していると思われれます。

8) 焼結

焼結工程で最も重要なことは、焼結体の密度を仕様で決められた範囲に規制することです。

焼結体の密度は Fig. 5.9 に示すように、焼結雰囲気および温度により異なります。同一温度で焼結しても、真空、 $96 H_2 + 4 H_2O$ 、 H_2 雰囲気の順で焼結密度が高くなり、焼結雰囲気の相違により、焼結の進行性が異なります。水素焼結の場合、規定密度の焼結体を得るために一定温度で焼結しても、水素の純度が一定でなく、水分が混入すると、焼結体の密度に差を生じます。したがって水素焼結で規定密度の焼結体を得るためには、焼結温度

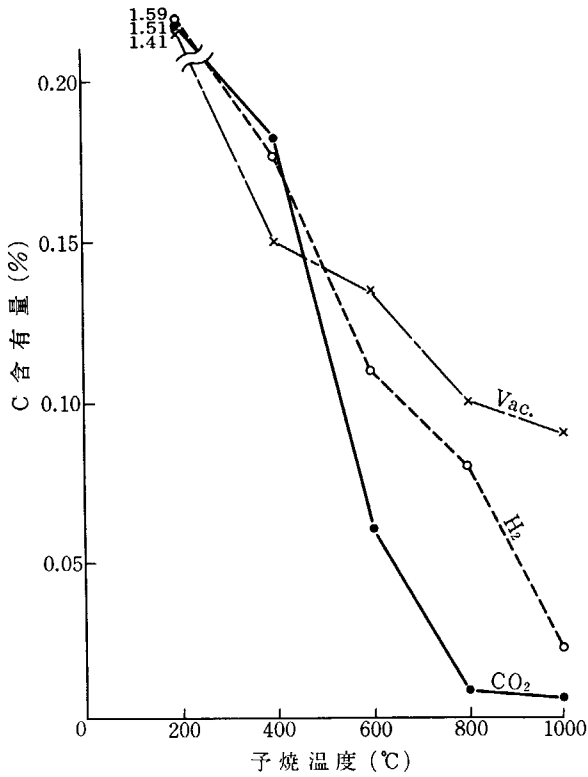


Fig. 5.8 予焼雰囲気の違いによる UO_2 予焼体の C 含有量の変化

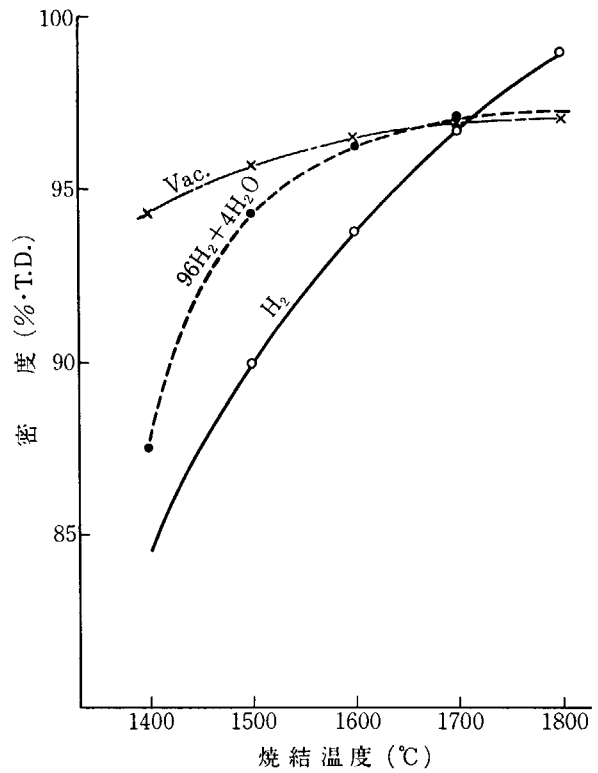


Fig. 5.9 焼結雰囲気および焼結温度の違いによる UO_2 焼結体の密度の変化

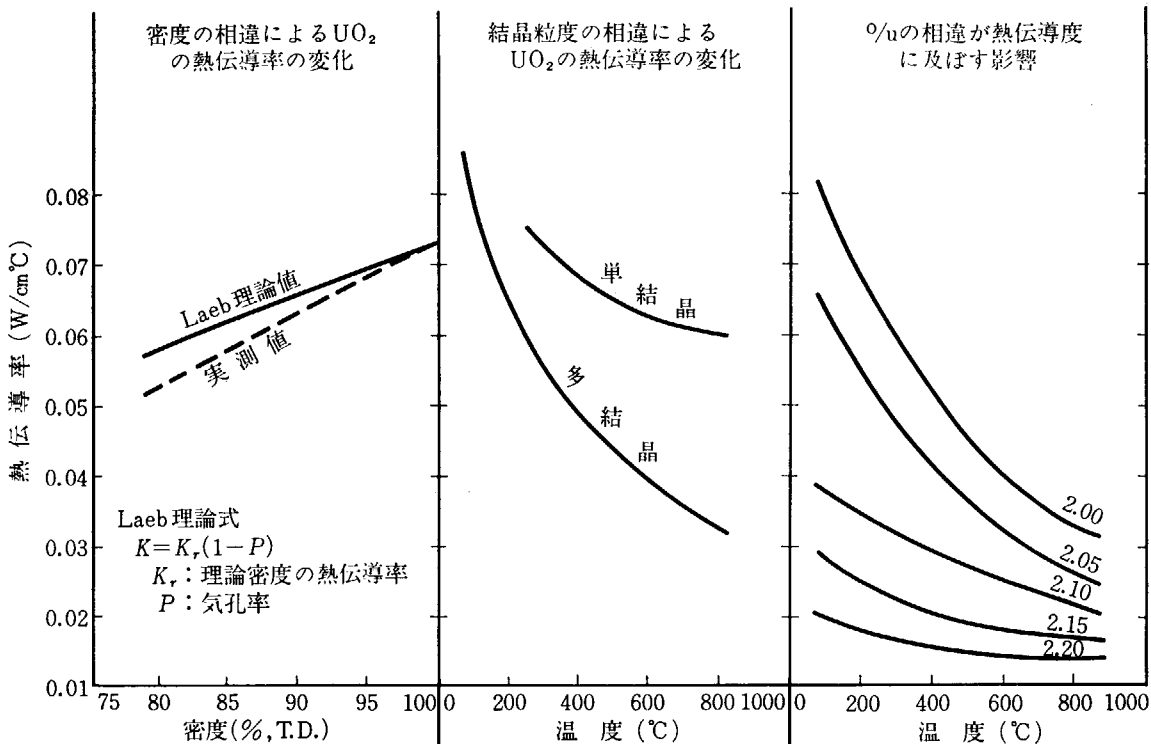


Fig. 5.10

のみならず、水素の純度も規制しなければなりません。

Fig. 5.10 に示すように、焼結体の密度、結晶粒度、O/U などは、その熱伝導度に影響を与えます。密度は仕様で規定されており、また結晶粒度については、多結晶と単結晶とでは、熱伝導度の差がかなりありますが、多結晶焼結体では多少の結晶粒度の差があっても、その

差はほとんどないようで、結晶粒度は一般には仕様にも規定されておりません。O/U 値は仕様でも 2.02 以下と規定され、焼結体の熱伝導度を良好にするためには、焼結過程で、できるだけ 2.00 に近い値にしなければなりません。

各焼結雰囲気についての焼結前の予焼体の O/U と焼

結体の O/U との関係は、Fig. 5.11 に示すように、Ar など中性雰囲気では、焼結過程で O/U はほとんど変化しません。真空雰囲気では、焼結温度が高く、1,500°C 以上の場合には、過剰酸素が解離し、焼結体の O/U はほとん

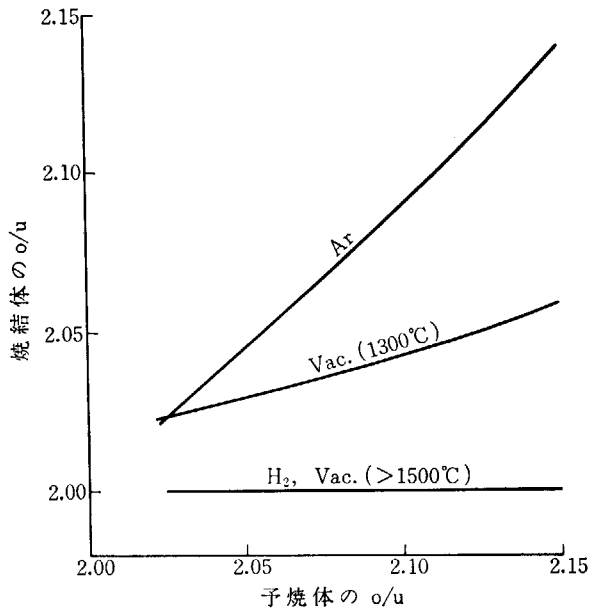


Fig. 5.11 焼結雰囲気の相違による UO₂ 焼結体の O/U の変化

ど 2.00 になりますが、焼結温度が低く、1,300°C 以下の場合には過剰酸素の解離が不十分で、焼結体の O/U は、予焼体の O/U が 2.00 でない限り、2.00 にはなりません。水素焼結では、予焼体の O/U が多少高くとも、焼結過程で還元により、過剰酸素が除去され、焼結体の O/U はほとんど 2.00 になります。したがって焼結体の O/U を 2.00 に近くするには水素雰囲気の焼結が最適であります。

9) 外周研磨

完成ペレットの直径の寸法精度は ±1/100 mm に規定されておりますが、量産では焼結体のままで、この精度にすることは不可能で、外周の仕上研磨工程が必要になります。

外周研磨機としては、自動供給装置を取り付けたセンターレス研磨機が使用されております。センターレス研磨には、砥石研磨とベルト研磨との2つの方式がありますが、精度の点では砥石研磨機が優れております。

外周研磨で処理能率を上げるには、焼結体の寸法管理を厳密にし、研磨代をできるだけ少なくして、一回通過で仕上げるようにすべきであります。また研磨代を少なくすることは、ロス減少にも有効であるばかりでなく、再精錬を要するスクラップの量も減少するので、コスト低減に効果的であります。

5.3 ウランカーバイドペレットの製造

1) 製造工程の概要

ウランカーバイドペレットの製造方法としては、現在まで、Fig. 5.12 に示すように、いくつかの方法が発表されております。

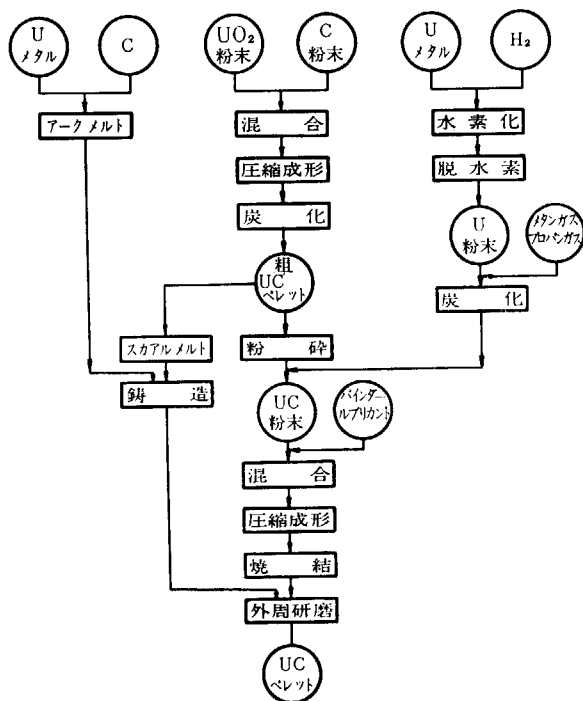


Fig. 5.12 UC ペレットの製造工程

大別すると、溶解法と UO₂ ペレットの場合と同様な粉末冶金的な常温圧縮-焼結法となります。溶解法には、米国の B.M.I などによって発表されている、炭素とウラン金属をアルゴンガス中でアーク溶解した後、黒鉛鑄型に鑄造して外周を仕上研磨する方法と、西独の NUKEM で開発した方法で、UO₂ 粉末と C 粉末を混合し、圧縮成形後真空中で加熱炭化して低密度のペレットを作り、これをアルゴンガス中でスカウル溶解し、前者と同様鑄造、仕上研磨する方法とがあります。また粉末冶金的な方法には、われわれなどが発表した方法で、UO₂ 粉末と C 粉末とを混合し、圧縮成形後、真空中で加熱炭化して低密度のペレットを作り、これを粉砕して原料粉末とし、後は UO₂ ペレットの場合と同様な結合剤添加、圧縮成形、焼結、外周研磨の方法と、阪大の佐野先生などが発表された方法で、ウラン金属に水素を反応させて水素化物を作り、これを真空中で加熱して脱水素し、活性なウラン粉末とし、これにメタンあるいはプロパンガスなどを反応させてウランカーバイド粉末を作り、後は前者と同様な工程による方法とがあります。

これらの方法は、それぞれ製造技術上、一長一短があり、未だ工業的にいずれの方法が有利であるか決められないと思いますが、われわれの実験しました UO₂ 粉末より真空炭化により原料粉末を作り、これを焼結する方法について簡単に報告させていただきます。

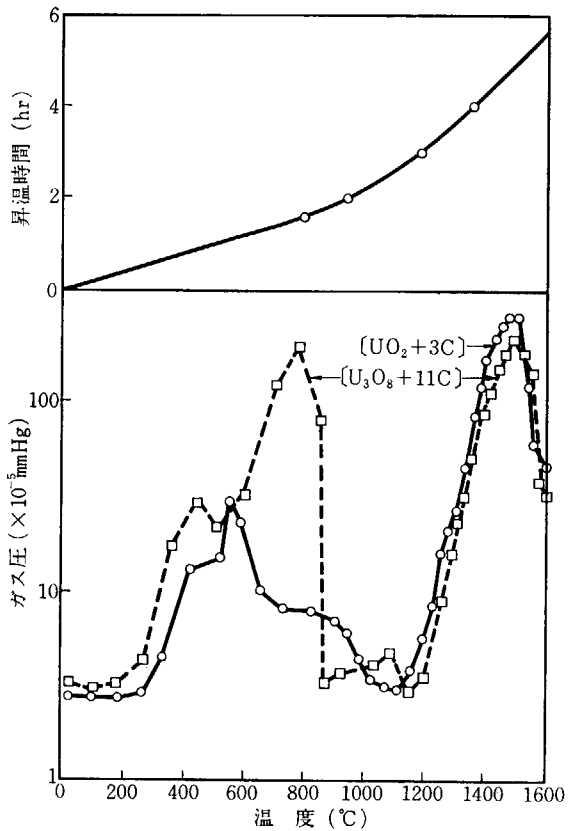


Fig. 5.13 一定排気速度における [UO₂+3C] および [U₃O₈+11C] の反応温度とガス圧との関係

2) カーバイド粉末の製造

UO₂ 並びに U₃O₈ 粉末に C 粉末を当量混合した圧粉体を、真空中で加熱炭化するさいの反応を、ガス圧の変化より調べたところ Fig. 5.13 に示すような結果を得ました。すなわち、U₃O₈ は、加熱中に一旦還元反応が 600°C 付近より始まり 800°C 付近で完了し、UO₂ になるが、さらに加熱温度が高くなると、(UO₂+3C) 圧粉体の場合と同様に、1,150°C 付近より炭化反応が始まり、その反応は 1,550°C 付近で完了することが分ります。

したがって UO₂ および U₃O₈ より UC を作るには、C を当量混合し、圧縮成形して真空中で 1,500~1,600°C にて 1 hr 程度加熱すれば充分であるといえます。UC₂ を製造する場合には、結合炭素量を多くするために UC の場合よりも炭化温度を高くし、1,900~2,000°C 付近で加熱した方が好結果がえられます。

原料粉末として U₃O₈ 粉末を用いた場合には、反応途中で、比較的低温で一旦 UO₂ になり、そのさい発生するガスは CO の外に CO₂ が混入しますので、U₃O₈+11C=3UC+8CO 反応式により当量混合すると、C が過剰になり、生成 UC には少量の UC₂ が混入します。したがって C 配合量の補正值を実験的に求めなければならず、当量組成の UC を作ることは難しくなります。

UO₂ を用いる場合には、O/U が 2.00 に近いものを使用することが望ましいが、多少の過剰酸素があっても、UO_{2+x}+(3+x)C=UC+(2+x)CO 反応式により当量混

TABLE 5.4 生成ウランカーバイド粉末の性質

種 別		UC 粉末	UC ₂ 粉末
平均粒度 (電顕) (μ)		約 0.5	約 0.3
X 線 回 折		UC 相のみ	UC ₂ 相大部分 UC 相微量
比 重 (g/cc)		13.53	11.62
C 量 (分析値 %)	Total C	4.81	9.24
	Free C	0.03	0.61

合すれば、ほとんど当量組成の UC がえられます。

UO₂ 粉末に C 粉末を当量混合した圧粉体を真空中で炭化した後、ヘキサン溶液中で、ボールミル粉碎し、真空乾燥して焼結用の原料粉末とします。これらカーバイド粉末の性質は TABLE 5.4 に示すように、UC は当量組成に近い高純度のものですが、UC₂ は微量の UC を混入し、しかもその結合炭素量は当量組成よりも低く、約 8.7% 以上にすることは困難です。

3) 焼 結

上記、UC および UC₂ 粉末にパラフィンを添加し、造粒後圧縮成形した圧粉体を、真空中で焼結した結果を Fig. 5.14 に示します。

いずれも 1,750°C 以上の温度で焼結すると理論密度の 90% 以上の高密度の焼結体がえられます。UC の場合は 2,000°C で焼結しても、約 93% の密度にしかならないが、UC₂ の場合は約 97% の密度まで上り、UC₂ の方が高密度の焼結体を作りやすいといえます。また成形圧の相違による焼結体の密度の変化は、ほとんど認められません。

1,900~2,000°C で 1 hr、真空焼結した UC および UC₂ ペレットの性質を TABLE 5.5 に示します。

UC ペレットは当量組成に近い、高純度のものでありますが、UC₂ ペレットは、UC より密度は高いが、微量

TABLE 5.5 ウランカーバイド焼結ペレットの性質

種 別		UC ペレット	UC ₂ ペレット
比 重	(%)	91~93	95~97
	(g/cc)	12.4~12.7	11.1~11.6
気孔率 (%)	開気孔	0~0.5	0~0.5
	閉気孔	7~9	3~5
C 量 (%)	Total C	4.78	8.40
	Free C	0.01	0.04
X 線 回 折		UC 相のみ	UC ₂ 相大部分 UC 相微量
硬 度 (V. H. N.)		750~800	550~600
抗折力 (kg/mm ²)		15~30	15~30
熱伝導度 (cal/sec/°C/cm)		0.05(200~400°C)	0.02(200~400°C)
顕 微 鏡 組 織		粒度 50~100 μ 多角形	粒度 50~100 μ ラメラ状

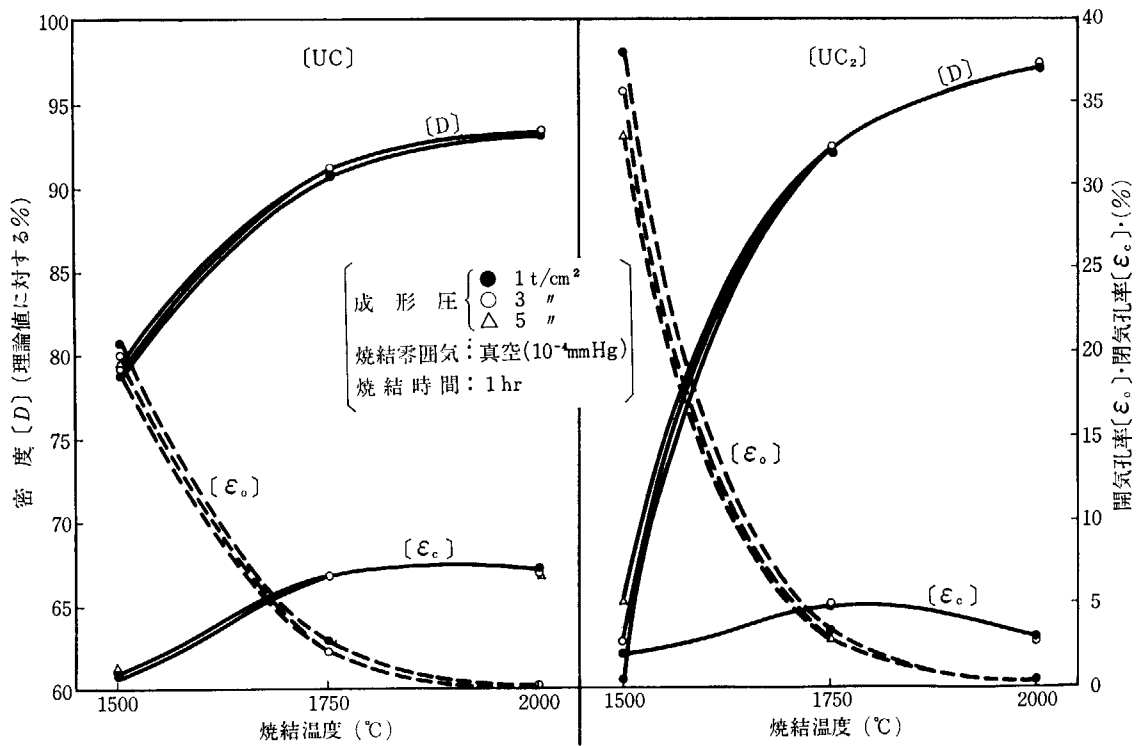


Fig. 5.14 焼結温度の相違による UC および UC₂ ペレットの性質変化

の UC を混入し、しかも結合炭素量が当量組成よりも低いものしかえられませんでした。

UC ペレットの製造にさいし、製造技術上最も重要な問題は、いかにして、C 量のばらつきの少ない当量組成

に近い UC を作るかということです。この点、粉末冶金的な方法により、少なくとも実験室的には、C 量が ±0.05% 範囲のほとんど当量組成の UC ペレットを作ることとは可能だといえます。

討 論

討論は各講演終了直後の他、全講演終了後総括的にもおこなわれた。各関連講演ごとに以下にそれらの討論を一括して記載する。また研究会当日消化しきれなかった質問状とその回答および追加討論などが一部ふくまれる。

座長 佐野 忠雄

(講演 1. 天沼 暲, 講演2, 3. 菊池武雄, 講演 4, 5. 桐原朝夫)

座 長 あ い さ つ

佐野 忠雄

今日予定していました5人の講師の方のお話は終わりましたが、ここで一言ご挨拶させていただきますと、私は世話人代表となっていますが、この会は菊池さんはじめ主として原研の方がおやりになっていることでございまして、私はお手伝いできればと考え、お話があったので簡単に引き受けてしまったわけです。

私自身考えてみますに、この会はあまり政治的なものを考慮しないで、お互いにとにかく、目で見、口で尋ね、耳で聴き、キタンなく discuss し、高速炉燃料につきまして新しい知識を得まして、お互いに学問的に交流していけましたらと思うわけです。

これから核燃料の研究をしようと思うならば、この会というものを外すことはできないということまで、この会の雰囲気の高まることを期待しています。どうぞご

協力をお願いいたします。

今日は講師の方から本当に新しいいろいろなことを教えてもらいまして、大変有意義であったと思います。とにかく、これを機会に色々考察してみようという人も出てまいりましょう。外国のデータをそのまま信用するのではなく、おかしいじゃないかと思われるところがありますれば、今後キタンなく discuss して設計の方に知っていただきたいと思います。

今日のお話の全体につきまして質問がありましたら、その質問をここでゆっくりしていただきたいと思っております。本来ならば一つ一つの物性について discuss するのが当然と思いますが、何しろ今日は最初のことですので、全体をひっくるめて質問していただければ結構だと思います。

討 論 1.

矢島 (東北大, 金研): 高速炉燃料の場合、10 ないし 20% の濃縮度を用いるという話であったが、これはやはり核物理的にそういうことになるのですか？

能沢 (原研, 動): 高速炉の場合、炉心の大きさによって濃縮度をかえないといけないのです。高速実験炉の場合 30% といったのは、200 l の core の場合の濃縮度です。100 万 kW 級になると、その容積が 4,000 から 5,000 l くらいの容積になります。それくらいになると、同じ燃料ピンを使っても、幾何学的な形体を大きくしただけで、濃縮度としては変ってくる。熱中性子炉の場合でも homogeneous の体系を考えれば容積の関数でかえなくてはいけませんが、高速炉の場合は特にその効果が著しくて、非常に小さい場合だとよく御存じの爆弾のような場合ですが、濃縮度 100% で大体 10 kg くらいで critical になるわけです。今の場合、200 l の core ですと 30% くらいに下って、それをもっと大きくしてゆ

くと 4,000 l ないし 5,000 l で 15~10% くらいになります。それからまた同じ炉心体積でも、たとえば直円筒であるか扁平であるかによって異ってきます。球状炉心、直円柱が少なくして扁平になると増えてきます。

矢島: つまり熱中性子炉の場合よりは濃縮度をあげないと critical になりにくいということですか？

能沢: はい。むしろならないといえます。

矢島: もう一つ。プルトニウムの mix の燃料で、固溶体を作るような燃料はないのですか。今のドプラー係数などに関連して。

能沢: はい。ただ mechanical blend でやった方がやすくつくということであれば、そのときに blending の粉にあまり大きなものを使うとドプラー効果の時間遅れというやっかいな問題が出てくる。そういう意味で申しました。

矢島: 固溶体では、技術的にも面倒だということ

すか。

能沢: Cost——最終的には cost の問題だと思う。そういう点で mechanical blending の方がそのプルトニウムだけ別に処理をすることが可能ですが、プルトニウムの入ったものは全部プルトニウム障害を考慮した処理をしないといけないわけです。そうすると取扱量が増えます。mechanical blending だと、——これは公社の方が詳しいのですが——プルトニウムだけあつめて粉にしておいて、全体に対して8対1または7対1まぜるわけですから、後でうまくまぜてやればよいわけです。最後段階でプルトニウムの濃縮度を与えてやればよい。一方、始めから、プルトニウムを再処理して全部扱っていますと、非常に cost としては上る傾向にある。そういう意味で、たとえば mechanical blending の場合ですと有利だと考えられます。

矢島: もう一つ。今の blending で酸化物の場合 Na が使えないのですか？

能沢: はい。Na を使うとたいいていやられてしまうのです。その原因は一寸私今おぼえていません。

矢島: 何がやられるのか？

能沢: 被覆管全部がやられる。勿論、oxide がやられて、それが pressure をおしあげて被覆管を破るらしい。

矢島: それは paper が発表されているか？

能沢: ええ。そういうのは一応発表されていると思う。たとえばフランスなどで一所懸命に Na を使おうとやっておりました。Thermal reactor であぶって破れて、どうしてもあきらめざるを得なかったということです。

管野 (東大, 工): 高速炉のセラミック燃料としては oxide carbide のデータが多いと思いますが, nitride とか Sulfide の系統は炉物理的にみて何か欠点があるのでしょうか？

能沢: いいえ、炉物理的にみますと、nitride とか sulfide は増殖比も carbide よりは metal に近くなる。Density が大きいから炉物理的には、増殖比の点で有利になります。

管野: 熱中性子炉の場合のように化合している N とか S などの中性子吸収断面積が O や C よりも大きくて不利になりませんか？

能沢: そういう心配はありません。ですからたとえば——これはどうしてやめたのか知りませんが——ドイツでは oxide の conductivity をあげるという意味で、モリブデンを入れる研究をやったようです。これなども吸収断面積をそんなに気にしなくてもよいことからきています。

しかし、大型の高速炉心を考えるときに、燃料密度が上ると正の Na ボイド係数が強く現われてきます。つまり密度の大きな燃料を使うと反応度係数や温度係数としては少し悪くなる。つまり危険サイドになる——今の oxide や carbide よりは、この現象を逃げるためには偏

平円柱炉心などにする必要があります。しかし偏平になればなる程同じ出力の炉心では濃縮度が上る傾向になり、ひいては燃料所要量が大きくなるという欠点があります。それでも増殖比が上ればある程度 compensate しますから、私は nitride, sulfide は炉物理的に面白い——意義があると思います。ただし、高出力密度、高燃焼度達成が鍵でしょう。炉物理的な面の検討はしてみます。

鈴木 (東工大, 炉研): 被覆管の肉厚を非常にうすくっておられるが、その理由は？

能沢: 0.35 mm ということですか？

鈴木: もっと厚くはなりませんか？ swelling などに耐えられるように。

能沢: 厚くてもよいが、0.4 mm 位まではよい。それ以上やると、thermal stress——熱流束が今いったように非常に大きいですから thermal stress のために、かえって悪くなる。そのへんで厚くはできないわけです。

本田 (三菱原, 研): 燃料棒を装荷して運転している場合に起るスランピングという言葉がありますが、この現象と燃料密度との関係はどうですか？

能沢: あります。燃料ピンの中へ入っている燃料物質が、温度上昇その他で縮少してくることを言っているようです。このような縮少とか、ピンの内部での燃料の密度増加が問題となりますのは、その原子炉にとって反応度増加をもたらすからです。

いまたとえば、理論密度の 80% といった燃料がピンにつままっているとします。温度が上り焼結などが進みますと、ピン内での燃料が縮少するわけです。これは原子炉での中性子の連鎖反応が、炉心からの中性子のもれと炉心で生れる中性子とで平衡を保っておこなわれているのに、燃料の縮少は簡単にいいますと表面積の減少、つまりは中性子のもれの減少となって反応度の上昇につながります。この現象は非常にゆっくり進行する場合は制御棒その他で対処することができますが、もし急激に生じますと困ります。何か事故があって急な反応度増加→燃料の温度上昇→燃料の縮少→反応度増加という過程が起るのが恐しいわけです。これをスランピングといって警戒しています。

しかし一方、スウェリング効果を少なくしようとすると、低密度の燃料の方がよいとされていますので、この辺が難しいところです。

天沼 (原燃): 先程配られた図 (高速炉燃料の温度分布図—Fig. 1.1) で、結晶構造の照射中の変化、すなわち柱状晶、クラックの発生などをどのように考えていますか？ またたとえば、F.P. など蓄積の影響というものをどのように考えているのでしょうか。この場合の PuO_2 の量はどのくらいで、その熱伝導度をいくらとしていますか？

能沢: それについては、この会の世話人の一人として努力された迫氏が会場におられるので、その計算を担当された立場から話してもらおうのが適当だと思いますが、私からも簡単にお答えします。お配りした図は、昨年原研で行ないました百万 kW 電気出力の高速増殖炉の設計研究からの引用でして、この設計研究の要約は原子力学会誌の本年1月号に載っていますので、それを参照して下さいをお願いします。この要約をみて下さると高速炉の全般的な概念をおつかみになれるかと思えます。

対象となった燃料ピンの寸法は、被覆管(SUS-32)の外径 6.4 mm, 肉厚 0.275 mm で PuO₂-UO₂ ペレットは外径が 5.8 mm の 90% 理論密度のものを使い、炉心部の燃料が入っている長さは 800 mm, 上下に各 400 mm ずつの UO₂ だけのブランケット部になっています。燃料集合体は一辺約 135 mm の 6 角形をしていて、ピンは 265 本入っています。

計算に使った熱伝導率の値は 800°C から 2,300°C くらいの値として約 0.03 W/cm°C をとったと思います。

迫 (原研, 動): $\int kd\theta$ のグラフから読みとっています。出典は GEAP-4418 という米国 GE 社の 1,000 MWe 高速炉設計研究報告書からとりました。燃焼による効果はよく判らないので、この計算では熱伝導度を 10% 低くなるものとして、計算しています。

能沢: 実際問題としては天沼さんの御質問にありましたように、ペレットの燃焼による変化を考えますと、GE 社のように中心熔融を許しているのだから孔があく設計のものもあります。また融点以下で使うとしても、中心部の温度の高い所では半径方向に放射線に結晶が生長する柱状晶 (columnar grain growth 部分) ができまして、その周辺部は結晶粒の少し大きいところ、あとの低温部といいますが、ペレットの円周部は結晶粒が変わらないという状態になってくると思います。ですから設計としてはこれらの変化を取り入れなければならないのであり、それをどういうふうに加味するかが問題になってくると思います。今のところ conservative に設計するということにしておこうということになります。しかし、optimum design にもってゆこうとすれば、F.P. の蓄積とともにどう変るか、結晶粒の生長とともにどう変るか、ということをちゃんと考慮しなければならないと思う。それが第1の答えです。

濃縮度 (PuO₂ の含有量) については、百万 kW 高速炉設計 (第1次) での炉心容積は 4,400 l を取って、これを上からみますと 2 領域に分けています。半径方向での中心側の第1領域と、周辺側の第2領域とはほぼ等しい容積になるように分けられていて、中側の部が 10.5%, 外側の部分が 14.8% となっています。

桐原 (名大, 工): 高速炉で ²³³U-²³²Th 系を使うと

ということはいかがですか? UC や ThC は状態図的に見て近く、相互に補う性質があると考えられます。ThC はまた UC と違って、モノカーバイトのところ幅があるのでよいと思いますが。

能沢: ところが先程の話でも申し上げましたように、高速炉の意義づけまたは位置づけという問題があります。電力需要の伸びは世界的にみて約 10 年で 2 倍となっています。先進国では、エネルギー消費量全体の伸びはそれほどありませんが、電力だけをとってみますと、英国でも過去 20 年間では以上述べたことがあてはまります。したがって、ウェスチングハウス社の WRIGHT 氏の講演にもありましたように、高速炉の場合 doubling time が 10 年以下でないと本来の特徴が活かせないわけですね。

Doubling time に効きますのは、臨界質量 (M_c), 増殖比 (BR), 出力密度 (P), その他の比例係数 (K) として、

$$D. T. \propto \frac{M_c}{K \cdot (BR - 1) \cdot P}$$

といった関係があります。ですから、増殖比 (BR) が大きくなると、D.T. としては短くならないわけですね。ただし、他の因子は変らないとしてです。

²³⁹PuC-²³⁸UC 系の BR は大体 1.5~1.6 とれますが、²³³UC-²³²ThC 系の方は同じ程度の出力密度の設計で ²³³U を燃料とし、²³²Th を親物質として、 BR は 1.25 前後ということになります。この点で現在 ²³³U を使うことは本気で考えているところはないようです。これらの理由の他に重要なことは、U-Pu 系ではこれを扱う工業的な技術が一応確立しています。つまり、原爆以来莫大な研究費が投下され償却されたような形でわれわれの手にあるわけですね。これに対して ²³³U-Th 系については、扱う放射線の性質とか、その強さの問題などで、これから開発すべき課題が多いといえるでしょう。

将来、これらの取扱い技術が進歩すれば当然 ²³³U-²³²Th の方の可能性もでてくるでしょう。そしてこの系でも高速炉にとって都合のよい性質のあることが知られています。今日は話を省略しましたが、Na 係数という炉物理的な性質によい点があるのです。Na 係数を簡単に説明しますと、炉心内の Na 冷却材が何か出力の上昇とか沸騰現象などのために減少すると反応度が上がる現象のことで、高速炉では設計者が苦労するところですね。通常これはドップラー係数というもので押えるわけですね。ところが ²³³U-²³²Th 系統では Na 係数が小さくなるというか、零に近くなるので安全性の面で利点があります。ですから将来は使えるようになると思えます。

打越 (三菱原, 研): ドップラー係数の効き方で正と負の時間遅れの現象を防ぐ見地から PuO₂ の粒子の大きさをある値におさえないとの話があった。これは PuO₂ 100% のまわりに、UO₂ があるとき、機械的混合

の場合に適用されて、それが 20μ くらいといわれた。 $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ contact が充分であるとして、原子的な contact に対応する熱伝導があると仮定しての話だと思う。しかし、現実として機械的な混合なら contact してないだろう。また原子炉の中では solid solution の方向が(能沢——焼結が進むということですね)、一方ペレットの密度を低くしようということもあって、実際の焼結条件では ideal でなくて、つまり ideal solid solution になりかけの状態というような具合で、機械混合と ideal solid solution との中間的な状態のものが大部分だと思う。

現実的な上に述べた中間の混合物系の particle size に対して、Doppler 係数からの要請の specification の傾向はいかなるか? particle size は大きくてもよいと考えるが、直観的な御説明をしていただけませんか?

能沢: Back ground を分けてお話ししましょう。まず、 20μ くらいがよいといった根拠は、 UO_2 などで F.P. の fragment の mean free path というか行程は約 10μ だということが判っています。 20μ の粒子だと正反対に飛ぶ二つの fragments が粒内に止まるのは、中心付近で分裂が生じた場合のものだけで大部分の F.P. fragment の少くとも片一方は粒外に飛び出して、その付近を熱することになります。したがって、結晶粒同士が分子的に結ばれていれば問題なく周囲もすぐ温まるということもありましようが、以上が 20μ という値の一つの根拠です。だから 30μ で急に事態が悪くなるとはいえません。

ドップラー効果というのは、Pu や U の原子が熱運動によって、その中に含まれるそれぞれの原子核が、入射してくる中性子に対しての前後の相対速度が速くなる現象に基づいて生じます。ところが ^{239}Pu のドップラー効果は正で ^{238}U のそれは負なのですが、先ほども申しましたように、高速炉燃料では将来の大型炉については ^{238}U の全量が ^{239}Pu の 7~10 倍です。したがって全体が一様に熱せられれば全体としてのドップラー係数(効果)は負となってくれるわけです。

では、熱の伝わり方が遅いとどうなるかを考えてみます。もし、 ^{239}Pu のみが熱せられる(高速炉では ^{238}U も分裂するが、 ^{239}Pu の方がその 5~7 倍くらい多いはずです)とドップラー係数は正なのですから、過渡状態ではさらに出力が上ることになります。この出力の上る速さのオーダーは即発臨界になれば 10^{-5} sec ごとに e 倍(高速炉の場合)と考えて戴ければよいかと思います。もし熱の伝わり方が早くて、熱の拡散が 10^{-7} sec 以下の小さい時定数でおこなうならば(たとえばその温度が 10^{-7} sec で $1/e$ になるような) ^{239}Pu が先に熱せられても問題はないといえましよう。原研の小幡さんの見積りですと、solid solution になっていれば、この熱の拡散する時定数が 10^{-10} sec であろうとのことです。この場合にはあまり心配する必要もなさそうです。

もう一つの問題は、 ^{239}Pu のドップラー効果の大きさ

の定量的な把握です。それが正であっても、非常に小さいと最近いわれていますが、そうであれば一つの心配は減ります。あとは熱の伝わり方の定量的な把握で、将来これらの値がはっきりしますと size 粒子の方もいくらまでよいといったことがはっきりしましよう。

鈴木(東工大, 炉研): いわゆる燃料のミートと被覆材の間の関係は、free standing のような形ですか? その場合に考えられる問題点は?

能沢: 燃料の中味として、ペレットを使う場合を考えますと、ペレットと被覆管の間にはガスギャップがある形で使います。考慮すべき現象は、F.P. の蓄積によってこのギャップの性質がどう変るかとか、F.P. のガス圧やペレットのスウェリングで被覆管がやられるかどうかで、炉心における圧力は大体 10 気圧以下と考えて下されればよいと思います。その他の問題としては、燃料ペレットは被覆管の中で中心対称としておさまるかどうかの事があります。熱計算では、大抵の場合中心対称として考えていますが、実際には、ギャップがあると偏心して位置すると考えたほうがよいわけです。この点の吟味は、当方で済んでおります。偏心すれば熱流束は片寄るが、ペレット中での最高温度は下るという結果が出ています。熱流束の偏よりは、恐らく炭化物燃料を使うときに問題になるでしょう。炭化物燃料の特性を活かすには、先程も高橋修一郎さんも指摘されたように、熱流束を全体として上げて使用するのがよいわけです。また炭化物の場合、ペレットと被覆管の間に熱ボンドとして Na を入れることが可能とみられています。この場合、F.P. のガスが特定の部分に溜ってしまうと、その部分の熱伝達が悪くなる、また偏心による熱流束の分布も非常に歪んでくることが予想されます。この熱流束の最大の所では、被覆管の外側の冷却材 Na の熱を取りきれなくて、一種のバーンアウトの現象が起きてくるのではないかと、このようなことを心配しております。振動充填の燃料についてはちょっと事情が異なってくると思いますが、一応以上のべましたようなことで free standing といえると思います。

ピンの支え方は、20 cm おきくらいに格子板を入れて外側の六角形状のチューブに固定するとか、ピンの外側にワイヤを巻いてたばねる方法をとっております。

鈴木: 日本での高速炉計画を承りますと、みんな燃料の中心 melt を極力さけるようにやっておられる。しかし外国の設計例では、全部とはいえないにしてもかなり中心部は melt している例があります。中心の melt を避けた理由をうかがいたい。

能沢: 一つの理由は、先程お話ししたと思いますが、たとえば燃料装荷中に取り落とすとか、制御棒が暴走するとか、異常時を考慮した安全解析、事故解析が必要です。つまり、何かの事情で過出力状態になったときに原子炉としてどういう挙動を示すかが問題です。このとき、燃

料の軸方向の熱膨張が反応度の上昇を押えてくれるので、膨張を気にしているわけです。

もう一つ、急に融けてスランピングのようなことが恐ろしい。そのため 10% や 20% くらい出力が異常に上昇しても燃料中心が melt しない設計をやっています。この melt とか中心孔が徐々にでき、かつ予測できるものでしたら対策の立てようはあるわけですが、過渡状態の挙動を考慮しますと、現在の所われわれとしては、中心温度を低くおさえるという考え方をとらざるを得ないのではないかということです。

天沼: 高速炉における開発の問題点の 1 つは、よい被覆材の開発にあると考える。

- ① わが国におけるこの開発には、どのような体制でおこなうべきか。
- ② 現時点における開発状況はどうか。
- ③ たとえば V 合金など、フランスではよいとされているようであるがどうか。

能沢: ① 私がこの御質問に答えるべき適当な人間であるかどうかは問題だと思いますが、私なりの私見を述べさせて戴きます。

原研が、熱的条件、構造強度的条件、核的条件などを総合の見地からとらえて、まずそれぞれの条件を明らかにする必要があります。つまり総合設計で、目標を固めると同時に、各条件の水準向上と高速炉の性能との関係をだすことだと思います。

これらの条件が与えられた時、原子燃料公社、金属材料技術研究所、原研の研究部門が、それぞれの専門ないしは、持っている機能を活かして協力してアタックするのがよいと思います。一方、製作技術の向上も見のがせないで、メーカーでの試作を数多くやっていくことも必要だと思います。

② 現時点では、SUS-32 を一応の実験炉用被覆材として選んで、試作、各種テスト、集合体としての組立てあとの特性試験などをおこなっております。また DFR や E. Fermi 炉を使った照射実験が計画されていますし、熱中性子ではありますが、JRR-2 でも今年中に照射が、現在の実験炉の仕様に従ってはじめられようとしています。問題点は、高温 (650°C 付近) におけるクリープ特性とダクティリティのよいものがほしいのにこの両者は両立しそうなものないということ、および高温 Na 中での挙動の問題だと思います。また放射線による劣化もよくは判っていません。10²³ nvt のデータがほしいのに、世界的にみても少ない現状です。

③ ステンレス系統のものを使う時の限界は、高速中性子の入射による (n, p), (n, α) 反応でできる反応生成物だといわれております。この反応は、Fe, Cr, Ni すべてについて起りますし、また不純物として入ってきま

す。B も関係があります。ただし B の影響は、熱中性子炉の場合ほどはひどくはありません。このことを考えますと、V (バナジウム) は、(n, p), (n, α) とともに起りやすいので将来性があるようです。ただし炉物理的に申しますと、Na 係数を悪くする傾向があるようです。

V-Ti 合金など、ANL なども金属燃料の被覆として使いたい模様です。

天沼: PuO₂-UO₂ mixed oxide の場合、PuO₂ 粒子の大きさはドプラーの関係から 20~30 μ 以下がよいということについて、PuO₂ 粉末は特別な方法でなければ普通の製法では粉末自体は μ ないし sub μ オーダであるから (UO₂ 粉末も同様)、これがよく分散するように混合すればよい。普通このような μ オーダの oxide 粉末は凝集して大きい 2 次粒子をつくっている (その大きさは 30~50 μ くらい?)。このような点からいえば凝集粒子をほぐすような効果のある、たとえば振動ミルなどが適しているかと思われる。

能沢: 今朝の話で、高速炉における core melt down のことを申しました。この事故の評価をするには、仮定として 1) 炉心の温度が上り 2) 冷却材も、3) ステンレス被覆材も全部抜けて残ったものは PuO₂-UO₂ のかたまりが急激に形成されると考えます。急激といえますのは、炉心上部のものが、がさっと落ちてきて、急に反応度が上ると考えるわけです。この状態で核分裂反応が急に進行し、それにつれて温度が上ると、melting point 以上で蒸気圧のために、この塊、つまり集合体が分解してしまって反応は終了するとしています。ですから、UO₂-PuO mixture の melting point 以上での蒸気圧がほしいのです。

高速実験炉の場合、この事故による爆発は TNT 相当で 20 kg 程度と推算されていますが、本当は 1 kg くらいかも知れない。ですから正確な蒸気圧の値が知れていれば計算がもっと正確にやれて、あんまり頑丈な建家を作らなくてもよいのかも知れません。いかがでしょうか?

小泉 (原燃): 一例として、20% PuO₂-UO₂ の m.p. 以上の蒸気圧は実測も推定もされていないようです。実測値は約 2,100°C くらいまで信頼できます。しかし m.p. までの外挿は可能であって、20% PuO₂-UO₂ (Solid) の m.p.=2,735°C における蒸気圧は 5 mmHg ならずです。問題は融解後に急速に蒸気圧が増加することですが、問題の一つは、boiling point です。想像の域を出ませんが、多分 3,000°C 付近に b.p. があるとするとこの温度付近で 1 気圧になります。測定をおこなうとすると、3,000°C 以上に耐える料質ということで特殊な高温装置を考えねばならず、むずかしくなります。

討 論 2.

那須 (原研, 燃): ガラスの場合, phonon という言葉があるのですか? ガラスは無定形ですが。

鈴木 (東工大, 炉研): ええ, ですからかりに phonon theory をガラスにあてはめると, phonon mean free path に相当するものはきわめて少くなると考えられると申したわけです。ガラスの構造については不規則網目

構造説と微晶子説とがあり, 現在どちらが正しいともいえません。おそらくどちらも正しいのでしょう。後者からすれば phonon を考えてもよろしいわけで, 結晶子のきわめて小さな無定形炭素, カーボンブラック等の熱伝導度の非常に小さいのはこれらの phonon の M. F. P. が小さいとして説明されています。

討 論 3.

佐野 (阪大, 工): PuO_{2-x} の $2-x$ は状態図でみると 1.62 くらいのところまでいくのですか?

小泉 (原燃): 温度に依存しますが, 700°C 以上では $\text{PuO}_{1.62}$ 近くまで hypostoichiometry になります。Pu-O phase diagram では, この curve O/Pu: 1.62 で 33°C に下がっていますが, まだ明らかでなく, 逆に Curve は上るような意見であります。

佐野: 最高は 2 ですか?

小泉: 2 です。

佐野: それはちょうど 2 のところにくるのですか。

小泉: Higher oxides ということになりますが, UO_2 と同じように interstitial に oxygen が入らず, O/Pu は 2 を越すことがないようです。PuO₂ の O₂ ガス (700atm) 中で 400°C に加熱, または $\text{PuO}_2\text{-(NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の controlled ignition 等を試みた結果でも, 高酸化物は得られておりません。Brewer は熱力学的考察から PuO₂ より酸素の多い酸化物は不安定で存在しないと述べています。PuO₂ を作る過程でわずかな superstoichiometric PuO₂ が観察されていますが, これは酸化というより表面の酸素の吸着です。

佐野: そうしますと, Pu の $2-x$ というその oxide はどういうものですか? 酸素の vacancy ですか。

小泉: 酸素の vacancy だと思います。

佐野: しかし, そうではないという実験も沢山あるわけですね。

小泉: その辺は私もよく判らない。その検討は ANL の方で統計熱力学的な検討を現在進めています。

栗原 (原研, 燃): ANL の実験では PuO_{2-x} は電気抵抗の測定によって $\text{Pu}^{4+} + \text{Pu}^{3+}$ の混合イオン形成による欠陥平衡であることが判った。しかし, それが金属イオンの格子間侵入か, あるいは酸素の空格子点であるか結論づけられなかった。最近 (*J. Am. Cer. Soc.* No. 11 1966) の報告では ATLAS らは高温の密度測定をおこない, その結果から酸素空格子点の存在を明らかにしている。

佐野: この点ですが, 栗原さんは酸素 vacancy といっ

数からの計算の比重と実験による実際が違っていて, それだけかどうか考えてみる必要があると思ったのです。

栗原: Heat of fusion の計算で, エントロピーを 5~7 とおいた根拠はなにによるものか?

小泉: 根拠ですか, これは, 根拠については Richard の法則によってあるものは 2 だという傾向はあるが, これには一応酸化物としての傾向があると思います。それで出した値というのは ANL で出された熱力学的なデータがあって (ANL-5750), これについて, 一応 Th について, そういう似かよったものの ΔS_f の値が出されているわけです。それが一応 5~7 の間に入るだろう。したがって, U もまたこの間に入るのではないかというそういう見解からとったわけで, それ以上突っ込まれてもデータの説明はありません。これにはそういうような値として UO_2 は出ていないが, ThO_2 について実際の推定値があり, これですと 6.2 くらいでも近辺に入ります。そういうことから推定しても 5~7 の間に入るだろうと推定したわけです。

栗原: この値 (heat of fusion) を使って $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 系の固・液相線を計算されましたか?

小泉: まだやっていません。(その後の計算では,

$$\Delta H_{f,\text{UO}_2} = 18.8 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S_{f,\text{UO}_2} = 6.2 \text{ (e.u.)}$$

$$\Delta H_{f,\text{PuO}_2} = 12.3 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S_{f,\text{PuO}_2} = 4.6 \text{ (e.u.)}$$

を得た。)

打越 (三菱原, 研): Pu-O の phase diagram を示されて大体ウィーンパネルでこまかい discussion ではあったけれども, このようになったというわけで右側が Pu, 100%, 左側が O₂ での図面で, PuO₂ の hypostoichiometry の方になったとき, その melting points は点線でしたけれども下っていた。UO₂ の場合には, hypo-になると melting points が 100°C くらい上る傾向, 一方, PuO₂ が 20% 入っている UO₂-PuO₂ 系でも 1.95 くらいで melting points が上るデータがありますが, そういうものはウィーンパネルで authorize されましたか?

小泉: ウィーンパネルでは, 高温の領域についてはあまり論じられず, むしろ $1,000^\circ\text{C}$ 以下の phase diagram

について検討されたように思います。ACKERMAN が tentative な Pu-O phase diagram を propose していますが、彼の説明によれば O/Pu が 2 付近で高くなる。しかし測定中に O/Pu ratio が下がってくるので測定はむずかしいといっています。UO₂ あるいは 20% PuO₂-UO₂ での hypostochiometric composition の m.p. は stoichiometric composition のものよりも高い m.p. が測定されていますが、PuO_{2-x} については判りません。

座長 (佐野): これよろしいですか。

打越: 仕方がないですね。実験データが少ないということですか? みんなが納得するようなデータが。

小泉: 現在 1,000°C 以上のものについては充分なデータはありません。特に PuO_{2-x} に関しては信頼する m.p. の測定値はありません。V 字型の W フィラメントによる加熱方法ですと、特に PuO_{2-x} からは oxygen が出て hypostochiometric になり、かつ蒸発が激しいので、W-Capsule に封じて熱分析法手段で測定することが必要だと思えます。

好村 (原研, 燃): 私は原研で中性子回折の実験をやっている者でございますけど、その立場からちょっとお聞きしたいと思います。前に oxygen の含量の分析についてうかがったのですが、分析の方法によっていろいろ値がことなるそうです。たとえば酸化重量法とポーラログラフの方法では、ペレットの場合に対して特に、いつも酸化重量法の方が % の値が大きくなるそうです。最近 UO₂ に関して、中性子回折の実験がおこなわれまして、ちょうど oxygen が stoichiometry の 2 のところで、この物質は反強磁性体になるわけですが、その磁気能率の大きさとして 1.8 Bohr magneton という値が得られたわけです。その Oxygen がふえますと、この Bohr magneton 数はだんだん減少する。oxygen が約 2% ほどふえますと、Bohr magneton は約 7% 減少するということが判っています。このような現象を、たとえば O/U の値の物理分析の方法に使った場合、今までのような直接の方法ではございませんが、少なくとも今までの酸化重量法などに匹敵する程度の分析ができるのではないかと思ったわけです。この方法がもし確立された場合の利点としては、ペレットならペレットの形状そのまま、全然非破壊で分析ができるといった利点があるわけです。そういったものがいまの UO₂ の物性その他に関して、非常に有益な information を与えるものであれば、そういうことをやる意味がでてくると思うのです。そういったことに関して、現状はどうなっているか、他の分析法との比較において、どんなものであるかうかがいたいと思います。

小泉: ええ、とにかく hypostochiometry の場合でも、O/M の測定に問題がありまして、そして、一応 hypostochiometry の場合には、現段階では重量法を使っています。これは非常に問題があるので、フランスの Pascard

などではそれを非常に精密にはかるので、その sample 量を 10 gr か 20 gr の order とっているわけですが、まあそういうような物性的な物理的な測定法をやるということについては、私はきいてなかったのですが、そういう方法があれば非常に好ましいと思います。それからここに打越さんのおいでになるのですが、hypostochiometry を格子常数の方で出すという方法も高温の単相の MO_{2-x} が、単相のまま室温に冷却されれば可能性があります。まあ一応そのくらいの測定法が現段階では考えられているのではないかと思います。

高橋 (三菱原子力, 研): 今その原研の中性をやっている方のお話、非常にありがたいと思います。今のデータは全部 % 比といってもいろんなデータがございますけど、皆 massive に測っていて、そのペレットにしても、中に metal が deposit しても全部 massive にやっていて、実は重量法でしか測定できませんで、それでいろいろな性質を比較しているのです。実はナンセンスなのです。その測定法のどちらかにナンセンスの method を使っているのです。結局われわれとしては現在、X 線の lattice parameter を測定する方法があるのですが、これは linear に変化するので有効であります。sensitivity がございませんので、畢竟 structure sensitive な methods がほしいわけです。一つは、たとえば電気抵抗が structure sensitive であるのですが、今の卑近な性質をおうかがいしまして、非常にこれは有力な方法であると思うので、私としましてはぜひ推奨したいと思いますし、われわれとしましてはなるべく今後協力したいと思います。非常に有力だと思えます。

内藤 (原研, 研): 磁気的な性質を % 比をはかるのに利用することは、私共が前から考えているのでございますが、感度の点で問題があるのではないのでしょうか。常識的に考えますと、決して磁気的な性質は組織変化に対して sensitive ではありません。たとえば強磁性物質に対しましては非常に sensitive な方法ですが、常磁性物質に対しては必ずしも感度はよくありません。逆にウランの化合物の場合ですと、たとえば鉄族が入っておりますと、その強磁性による妨害の方が大きいというのが実状です。一般的にいいますと、感度の点でどうかということになります。

好村: 感度の点でございますけど、neutron で測定する場合、反強磁性体ですから、温度をさげますと、もちろんヘリウム温度までさげないといけないのですが、さげれば全然今までピークのないところにピークが現われてくる。その強度を測定することになるわけです。その強度をだいたいどれくらいの精度で測定できるかといいますと、たとえば私はクロムの反磁性体の磁気能率を測ったわけですが、それだと大体大きさが 0.4 Bohr magneton であり、その精度を大体 ±0.02 Bohr magneton の精度で測定できるわけです。それにくらべますと、この UO₂ の場合ですと、Bohr magneton 数は 1.8 Bohr

magneton ですね。しかも neutron 強度というものは、Bohr magneton 数の2乗に比例しますから、そういう意味ではさっきの0.4の2乗と1.8の2乗を比較しますと、約20倍くらいのちがいがあられるわけですね。特に非常にはかりやすいということがいえると思います。ですから1.8 Bohr magneton 数に対して0.01 Bohr magneton の精度で測定することが原理的にできるわけです。そういうことは大体、今の酸化重量法の精度で2.00という数字、すなわち有効数字3桁まで求めることができる。したがって精度で充分いいと思うのです。しかしその試料として2相であるとか、そういったいろいろな問題の

ある場合には、いろいろ考察しなければならない問題があると思いますけど、原理的にはこのことが可能であると思います。

内藤：今の好村さんの話は、 UO_2 の反強磁性の領域でのお話ですね。それならば理解できます。私が先程申し上げたのは常磁性体領域の磁気能率から組成比をきめる場合です。

好村：むしろ、技術的には液体ヘリウム温度で測定することに問題があると思いますけど、これは不可能ではありません。

討 論 4.

矢島 (東北大, 金研)：プルトニウム、ウランの carbide の燃料を実際につかう場合に、C の hypo-と hyper-の幅はどのくらい許されるのか？

井本 (阪大, 工)：よく知らない。しかし、C の含量が50%より小さい場合 U, Pu との合金との平衡が起って面倒なことが起って、むしろ sesquicarbide が出る方が良いでしょう。この辺のところは照射してみてもどの辺の stoichiometric な成分がよいかを決めないとわからないと思います。

矢島：酸素が入った場合の4元素では炭素は stabilize されると話にあったが、その場合は被覆材との反応は安定されるのか？

井本：私が話したのは被覆材との反応ではなくて、酸素と固溶した場合、すなわち炭素を酸素におきかえたときどのくらいとけるか全く熱平衡の問題でした。

矢島：「フランス原子力」に、酸素の代わりにチッ素を入れたとき、成分に多少の幅があっても、carbide は安定化されるという報告があるが。

井本：Pu, U(C, N) というこの cubic な structure は安定化されるであろう。酸素の場合は安定化されるか、不安定化されるか、酸素が固溶しなくなる限界で不安定になる。よくわからない。

矢島：C, N, O を含んだ4元素についての研究はまだあまりおこなわれていないということか？

井本：いや、かなり良くおこなわれており、フランスのフォンテノローズのパスカルたちのグルノーブルなどでおこなわれている。

討 論 5.

吉岡 (原燃)：グリーンペレットの圧縮強度はどのようにしてはかっておられますか？

山本 (三菱原子力, 研)：圧縮強度のはかり方は確かに難しく、われわれのところでもやりましたのは、ほんの目やす程度で、結局比較値のみでした。簡単にいいますと、上下にゴムをはさみ、大体比較してなんとかはかり有意差がでるかどうかという程度の測定しかやっ

高橋 (三菱原子力, 研)：先程、能沢さんが fact breeder に対して doubling time が重要であるという式を書いて下さいましたが、あのとき、重要な要素として breeding ratio の高いことがございますが、もう一つ、specific power があります。普通 UC や UN が高速炉に有効であるというとき、breeding ratio を主としていますが、実はもっと効くのは specific power です。それというのは、conductivity が非常にあがっていますから、specific power を大きくとれます。現在、外国で設計しているのは UC を使うとき、約1,200°C くらいを想定して、現在の proven のデータだけで安全に効くという設計になっています。これがもう少しあがると、非常に有利になります。私が知りたいのは、たとえば N を入れて U(C, N) にして stabilize させることができるのでないかとも考えられますが、U(C, O) にしたときの conductivity の変化というものが、もし欧米を御視察なさったとき、および communication なされたときに御存じでしたら教えていただきたいと思います。

井本：U(C, N) とか U(C, O) の conductivity は、多分はかられてないと思います。私はそのようなデータを知りません。いわゆる、昔はかられていた UC や UN のデータはおそらく U(C, N) や U(C, O) でないかといわれております。

座長 (佐野)：高橋さん、はかってみて下さい。

高橋：はかられていないのでしたら、やってみる必要があると思います。

ておりません。あまり厳密な値を求めるということはやっております。明らかにバインダーの種類の違いがあればそれによろしいと、目やすにやっているにすぎませんでした。

西島 (東芝, 中研)：ウランカーバイトの場合、free carbon はどのようにして確認しておられますか？

山本: ウランカーバイトの場合は、簡単に酸に溶けてしましますから、普通のカーバイトの測定法と同じで残渣を分析します。たとえば、タングステンカーバイトなどと同じ方法でやります。

西島: X線ではないのですか？

山本: X線では free carbon の量がちょっと多くないと精度上無理です。

西島: 研磨の冷却液は UO_2 と UC, UC_2 の場合とでどのように違いがありますか？

山本: 密度が高い場合は、ほとんど UC, UC_2 でも水をかけています。密度が低い場合には水をかけますと、後で乾燥する場合、崩壊することが多いです。密度が高いものについては、それほど気にしなくても研磨できます。

西島: 砥石はどのようなものがよいですか？

山本: G. C. 砥石です。

西島: UO_2 に比べては？

山本: UO_2 に比べては、多少やわらかめの方がよろしいのではないかと思います。

天沼 (原燃): 水素雰囲気中で Oxide ペレットを焼結されましたときに焼結体に後で水素が幾分入ってくると思うが、その点はいかがですか？

山本: 私は直接検討したことがないので、あまりよく

わかりません。他にそういうことを調べたものがありますので、後でお知らせします。

“水素焼結した UO_2 ペレットの水素量について”

H_2 焼結 UO_2 ペレットにおける蒸発性不純物ガスの測定 (1,700°C × 30 min Vac. 中) では全放出ガス (約 15 ml/g) の 40~60% が水素であった。しかし、この測定では加熱中に水素が反応し水分となったものについては測定できないので、上記以上の水素が UO_2 ペレット中に存在するものと考えられる。また UO_2 ペレットの水分測定で 500°C 以上空気流下の chemical crushing により水分を定量しているが、当所において上記と同じ条件で UO_2 粉末を加熱し、空気流下中に一定量の水素を添加した場合、水素はほとんど水分として検出されることから chemical crushing による方法は (焼結体表面に吸着している水分を除くと) 焼結体中の水素を測定しているものとする。この場合の水分は 30 ppm 程度である (H_2 とすれば約 37 ml/g)。しかし、chemical crushing 法では測定中に水素が hydrocarbon となった場合には定量されないため、水分測定により水素を定量する場合には hydrocarbon の燃焼装置を取付ける必要があるものとする。以上のことから水素焼結体中にはかなりの水素が分子状で存在しているものとする。

あ と が き

高速増殖炉の開発にあたって、高速炉燃料の物性に関する研究と調査とが、重要なものの一つとして指摘され、その研究会の開催が企画されようとしたのはほぼ一年前のことである。その後、昨年末来その具体化の検討が所内においてすすめられ、本年一月、佐野教授の他、所内外の世話人が数名東京原研本部に集まって研究会のすすめ方について討論、打合せをおこなって、まず第1回の研究会の計画がたてられた。本年2月13日、日本都市センター（東京）においてこの第1回研究会が開催された。燃料専門家の他、炉設計、炉工学、セラミックス、固体物性、化学など広範囲にわたる専門家がこれに参加されて、相互に活発な討論がすすめられた。問題点

の把握、各分野の情報交換など、所期の目的の幾分かは達成されたと思われる。この成果は特に短かい準備時間の間に調査研究をまとめられた講師5氏の熱意によるところが多い。

この報告は、各講師の講演原稿、録音再生とその補筆などをもとにしてまとめられたものである。討論、あいさつなどの文責は編集者にある。

おわりに、講師の方々にあらためて謝意を述べるとともに、特に各大学、各機関の世話人の方々にあつく感謝の意をささげたい。

1967年4月20日

菊池武雄、迫 淳

参 加 者 名 簿

50 音順、○印は世話人、◎は世話人代表

○青 木 重 夫	古河電工	大 内 信 平	原研, 材料試験炉部
青 木 利 昌	原燃	大 沢 安 隆	三菱原子力
青 山 功	原研, 材料試験炉部	小 沢 国 夫	原研, 燃料開発部
吉 勝 常 勲	" 研究部	大 西 寛	" 研究部
○秋 元 勇 己	三菱金属鉱業	○小 幡 行 雄	" 燃料開発部
安久津 英 男	原燃	大 道 敏 彦	" 燃料開発部
阿 部 治 郎	原研, 燃料開発部	大 森 貞 之	日立, 日研
阿 部 康 宏	" 動力炉開発部	○笠 松 利 夫	住友電工
○天 沼 惊	原燃	金 子 洋 光	原燃
○石 野 栗	東大工	川 田 俊 行	東芝, 中研
石 森 富太郎	原研, 研究部	○菅 野 昌 義	東大, 工
井 爪 昭 忠	原研, 動力炉開発部	菊 地 章	原研, 燃料開発部
井 上 清	日立, 中研	◎菊 池 武 雄	" "
今 井 久	原研, 研究部	北 原 種 道	" 研究炉管理部
○井 本 正 介	阪大工	木 村 脩 七	東工大
岩 崎 皓 二	原燃	○桐 原 朝 夫	名大工
岩 崎 又 衛	原研, 研究部	栗 原 正 義	原研, 燃料開発部
岩 本 多 実	" 燃料開発部	黒 田 康 雄	三菱金属鉱業
上 田 隆 三	" 燃料開発部	下 司 和 男	原研, 燃料開発部
上 野 馨	" 研究部	○小 泉 益 通	原燃
宇賀神 光 弘	" 燃料開発部	好 村 滋 洋	原研, 燃料開発部
打 越 肇	三菱原子力(原燃)	小 畑 直 己	名大工
内 田 正 明	原研, 燃料開発部	近 藤 達 男	原研, 燃料開発部
大 井 昇	東芝, 中研	斎 藤 伸 三	" 動力炉開発部
大 内 金 二	原研, 研究部	斎 藤 安 俊	東北大, 工

◎迫	淳	原研, 動力炉開発部	中山	康敬	原研, 燃料開発部
笹尾	信之	原燃	那須	昭一	" "
佐々木	泰一	原研, 研究部	二木	俊彦	日本原子力事業
笹山	竜雄	" 燃料開発部	○西島	寅次	東芝, 中研
佐多	敏之	東工大	○能沢	正雄	原研, 動力炉開発部
佐藤	寛	原燃	野村	真三	" 研究部
佐藤	千之助	原研, 燃料開発部	野呂	謙司	東芝, 中研
佐藤	務	古河電工 (原研)	林	悌二	原研, 研究炉管理部
◎佐野	忠雄	阪大, 工	林	洋	日立, 中研
佐野川	好母	原研, 動力炉開発部	○広瀬	保男	日立, 日研
塩沢	憲一	" 燃料開発部	福島	奨	原研, 燃料開発部
志賀	健一郎	原燃	福田	健	" "
柴	是行	原研, 燃料開発部	星野	幸二	古河電工
○鈴木	弘茂	東工大, 原子炉研	本多	敏雄	原研, 研究炉管理部
芹沢	道哉	日立, 中研	本田	裕	三菱原子力
高田	義彦	三菱原子力 (原研)	前川	耕朗	日本碍子
高橋	一郎	原研, 燃料開発部	丸谷	和夫	三菱原子力
○高橋	修一郎	三菱原子力	水田	三千雄	三菱原子力
高橋	正	原研, 燃料開発部	三田村	孝	東大
高橋	洋一	東大, 工	宮本	喜晟	原研, 動力炉開発部
田川	博章	原研, 研究部	武藤	正	原燃
竹村	達也	原燃	村尾	良夫	原研, 動力試験炉管理部
田下	昌紀	東大, 工	村林	真行	東大, 工
田中	広吉	無機材研	○矢島	聖使	東北大
田鍋	一樹	東大, 工	矢幡	胤昭	原研, 研究部
○谷口	薫	日立, 中研	八劍	達雄	" 研究炉管理部
田村	鉄男	原研, 動力炉開発部	山本	一雄	三菱原子力
都竹	卓郎	日大, 理工	山脇	道夫	東大工
土井	彰	日立, 中研	吉岡	一彦	原燃
○内藤	奎爾	原研, 研究部			
中井	英一郎	東大, 工	大杉	茂治	原研, 動力炉開発部 (事務局)
中山	康治	原燃			