

JAERI - M
90-113

二酸化ウランにおけるパラジウムの移行挙動

1990年7月

高田 実*・大橋 弘士*・諸住 高*
小川 徹・福田 幸朔

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 (株)原子力資料サービス

二酸化ウランにおけるパラジウムの移行挙動

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

高田 実*・大橋 弘士*・諸住 高*

小川 徹・福田 幸朔

(1990年6月18日受理)

パラジウム (Pd) は高温ガス炉燃料及び軽水炉燃料において注目される核分裂生成物の一つである。Pd は、高温ガス炉燃料において UO_2 燃料核から容易に放出され、被覆燃料粒子の SiC 層を腐食する作用がある。Pd は、また軽水炉燃料では UO_2 中で金属析出物を構成する元素の一つとなり、この析出物は再処理において不溶性残渣となる。本研究では、 UO_2 中での Pd の移行挙動を次の方法で調べた。まず、Pd を分散させた UO_2 及び Pd+Mo 添加の UO_2 を調製し、 $1800^\circ C$ で高温加熱することにより Pd 析出物の成長を EPMA 及び金相学的に調べた。また、 UO_2 表面に Pd を蒸着し、蒸着面をサンドイッチにして $1400^\circ C$ で長時間拡散加熱を施し、加熱後、縦断面方向での Pd の移行を EPMA により観察し、見掛けの拡散係数を求めた。Pd 析出物の成長実験においては、加熱時間とともに UO_2 中の単位体積あたりの析出物の数は減少し、その平均径は増大したが、Mo 添加の影響は認められなかった。また、Pd-Mo 析出物の組成は状態図から予想される平衡組成とは異なっていた。拡散実験では、 $1400^\circ C$ 、100 時間の加熱で表面から $400\ \mu m$ 以上の距離でも Pd が検出された。本研究において得られた Pd の見掛けの拡散係数は $\sim 10^{-10}\ cm^2/sec$ であった。

Migration Behavior of Palladium in UO_2

Minoru TAKADA*, Hiroshi OHASHI*, Takashi MOROZUMI*

Toru OGAWA and Kousaku FUKUDA

Department of Fuels and Materials Research

Tokai Research Establishment

Japan Atomic Energy Research Institute

Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 18, 1990)

Palladium (Pd) is one of the interesting fission products in both HTGR and LWR fuel technologies. It is easily released from UO_2 kernels in HTGR coated fuel particles and reacts with SiC coating layer. Also, Pd is one of the metal fission products composing the metallic precipitate in irradiated UO_2 , which is undissolvable residue in the reprocessing of LWR fuel. The present research is concerning the Pd migration in UO_2 which was studied as follows. UO_2 containing Pd and Pd+Mo was prepared, and heat-treated at 1800°C, followed by an electron probe microanalysis (EPMA) and a ceramography in order to observe growth of the Pd precipitates. Furthermore, Pd diffusion in UO_2 was studied in the method that Pd was physically vapour-deposited on the surface of UO_2 , and the diffusion couples of UO_2 were annealed at 1400°C, followed by observation by EPMA for determination of Pd diffusion coefficients. It was concluded in this study that number density of the Pd precipitate in UO_2 decreased with heating time, whereas mean diameter of the precipitate increased. Influence of Mo addition on growth of the precipitate was not recognized. Also, the composition of Pd and Mo measured in the precipitate was different from

* Hokkaido University

the equilibrium one of the Pd-Mo phase diagram. In the diffusion experiment Pd was detected at the point of 400 μm depth from the surface. The diffusion coefficient obtained in this study was about 10^{-10} cm^2/s .

Keywords: Palladium, Uranium Dioxide, Precipitate, Diffusion, EPMA, Ceramography

目 次

1. 序 論	1
2. 実 験	4
2.1 試料の調製とキャラクタリゼーション	4
2.2 炉外加熱実験	5
3. 結 果	13
3.1 試料のキャラクタリゼーション	13
3.2 加熱実験結果	14
4. 考 察	40
4.1 析出物の成長	40
4.2 UO ₂ 中でのPdの拡散係数	40
4.3 Pd析出物中のSi濃度	41
4.4 今後の課題	42
5. 結 論	45
謝 辞	45
参考文献	46

Contents

1. Introduction	1
2. Experiments	4
2.1 Preparation and characterization of the samples	4
2.2 Heating of the samples	5
3. Results	13
3.1 Characterization of the samples	13
3.2 Heating of the samples	14
4. Discussion	40
4.1 Growth of precipitates	40
4.2 Pd diffusion coefficient in UO ₂	40
4.3 Si concentration in Pd precipitate	41
4.4 Subjects in future	42
5. Conclusions	45
Acknowledgement	45
References	46

1. 序 論

被覆粒子燃料は、高温ガス炉用の燃料として米、西独、日本、ソ連、中国で開発されている。この燃料は、直径数百 μm の球状の燃料核の周りに数層の被覆をほどこした直径約 1 mm の被覆燃料粒子を、黒鉛マトリックス中に分散させて厚肉円筒状（燃料コンパクト）またはボール状に成形したものである。

燃料の基本構成単位である被覆燃料粒子の燃料核としては、開発初期の段階には高濃縮ウランを用いた燃料核が開発されてきたが、1977年の核不拡散政策による低濃縮化への移行を契機に、低濃縮ウランを用いた燃料核への切換えが行われた。被覆層の形式は数多くあるが、核分裂生成物保持の観点から、熱分解炭素層の間に炭化ケイ素層をはさんだ TRISO 被覆が盛んに開発されている。このようなことから、現在の被覆粒子の研究開発は、低濃縮ウラン UO_2 核 TRISO 被覆粒子が主流になっている。

低濃縮ウラン UO_2 核 TRISO 被覆粒子の断面を Fig. 1.1 に示す。TRISO 被覆粒子は 3 種類、4 層の被覆構造をとっている。被覆層の第一の役目は、燃料核より放出される核分裂生成物の放出を抑えることにある。第 1 層の低密度熱分解炭素層は緩衝層とも呼ばれ、燃料核からの核分裂片による損傷をくい止め、かつ核分裂生成物ガスだめの役目をする。炭化ケイ素層は、核分裂生成物、特に金属核分裂生成物の放出を抑制する働きをする。そして、高密度熱分解炭素層は、ガス状核分裂生成物を封じ込める圧力容器の役目をする。

このような低濃縮ウラン UO_2 核 TRISO 被覆粒子の研究が行われるにつれて、高濃縮ウラン燃料核粒子にはなかった問題が明らかになってきた。その主な原因は、低濃縮ウランは高濃縮ウランに比べて Pu の核分裂割合が大きく、核分裂生成物の収率が異なることである。Fig. 1.2 に ^{235}U と ^{239}Pu の核分裂収率¹⁾を示した。この収率の違いは低濃縮ウラン UO_2 核 TRISO 被覆粒子の照射挙動に以下のような影響をおよぼす。²⁾

① パラジウムと炭化ケイ素層との反応^{3), 4)}

低濃縮ウランでは、Fig. 1.2 に示すように貴金属核分裂生成物の生成割合が多いため、高濃縮ウランでは問題にならなかった貴金属核分裂生成物の挙動が注目されはじめた。特に、パラジウムは、炭化ケイ素層と反応し、腐食して炭化ケイ素層の核分裂生成物保持機能を低下させる。

② $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 放出

やはり貴金属で、低濃縮ウランにおいて核分裂収率の多い Ag の中で特に問題となるのは、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ （半減期：252日）で、これは熱分解炭素層、および炭化ケイ素層に保持され難い。

③ 酸素放出に伴うアマーバ効果

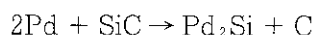
酸化物燃料核被覆粒子では、過剰酸素以外に、核分裂性原子と結合していた酸素の一部が放出され、熱分解炭素層中の炭素と結合して、 CO ガスとなり、被覆粒子内の圧力を上昇させる。他の酸素は Zr , Sr , Ba および希土類核分裂生成物と結合し酸化物として燃料核内に保持されるが、これらの核分裂生成物の ^{239}Pu の収率は、 ^{235}U のそれよりも少ないため、燃料核からの

酸素の放出割合は多くなる。このため、低濃縮ウラン UO_2 燃料核被覆粒子では、CO ガスが原因となる燃料核移動現象（アメーバ効果）が大きな問題となる。

以上は、いずれも低濃縮ウラン UO_2 燃料核被覆粒子の重要な開発課題であるが、本研究では、パラジウムと炭化ケイ素層との反応を引き起こすパラジウムの UO_2 中における移行挙動に着目した。

UO_2 燃料核中でパラジウムは、主に Mo-Tc-Ru-Rh-Pd 合金相に含まれる。炉内条件では、この合金上のパラジウムの平衡蒸気圧は比較的高く、パラジウムは UO_2 燃料核から放出されやすいものと考えられる。高密度熱分解炭素層中でのパラジウムの拡散係数⁵⁾から判断して、このパラジウムはほとんど保持されることなく透過し、炭化ケイ素層内面に到達し、ノジュール状に集積して炭化ケイ素層を侵食する。この侵食作用は反応領域を広げながら炭化ケイ素層の内面から外側に向けて進行して行く。

炉外実験の結果^{5,16)}によると、この反応は



と推定され、炭化ケイ素層へパラジウムが十分に供給されればきわめて速いことがわかっている。このことから、この反応は UO_2 燃料核からのパラジウムの放出によって律速されているものと考えられる。パラジウムの放出量は、燃料核からの反跳と拡散によって決定される。しかし、 UO_2 中のパラジウムの詳しい移行挙動、および拡散係数の信頼すべき実測値は未だ報告されていない。そこで本研究では、 UO_2 中でのパラジウムの拡散を含む移行挙動、および UO_2 燃料核中でパラジウムと金属介在物を形成するモリブデンの存在下でのパラジウムの挙動に対する影響を調べることを目的とした。

実験は、試料の調製、炉外加熱、試料中のパラジウムおよびモリブデンの分析の順で行った。

はじめに、3種類の試料、すなわち無添加 UO_2 （試料 A）、パラジウム添加 UO_2 （試料 B）、パラジウムおよびモリブデン添加 UO_2 （試料 C）を調製した。ここで、試料 A は表面にパラジウムを蒸着後、加熱して UO_2 内部へのパラジウムの拡散を調べるためのものである。試料 B と C は、加熱実験による試料中の析出物の移行挙動、パラジウムの析出・成長に対するモリブデンの影響を調べるためのものである。

次に、炉外実験として、添加試料を真空雰囲気下、1800℃で加熱し、試料中の析出物の移行挙動を調べた。続いて、無添加 UO_2 表面にパラジウムを蒸着後、Ar + 3% H_2 雰囲気下、1400℃で加熱し、 UO_2 内部へのパラジウムの拡散を調べた。実験後、それぞれの試料を、EPMA、SEM および金属顕微鏡を用いて試料中のパラジウムおよびモリブデンを分析した。

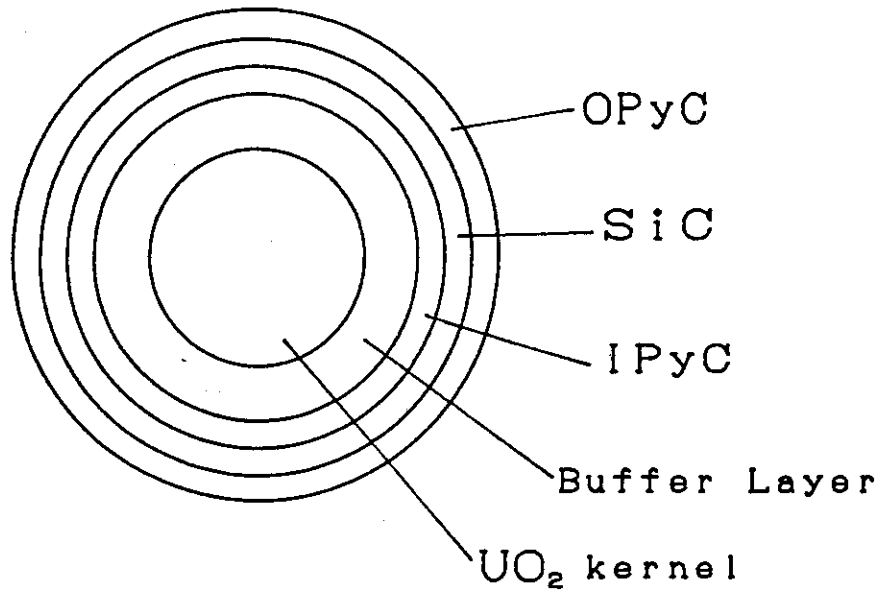


Fig. 1.1 TRISO 被覆燃料粒子

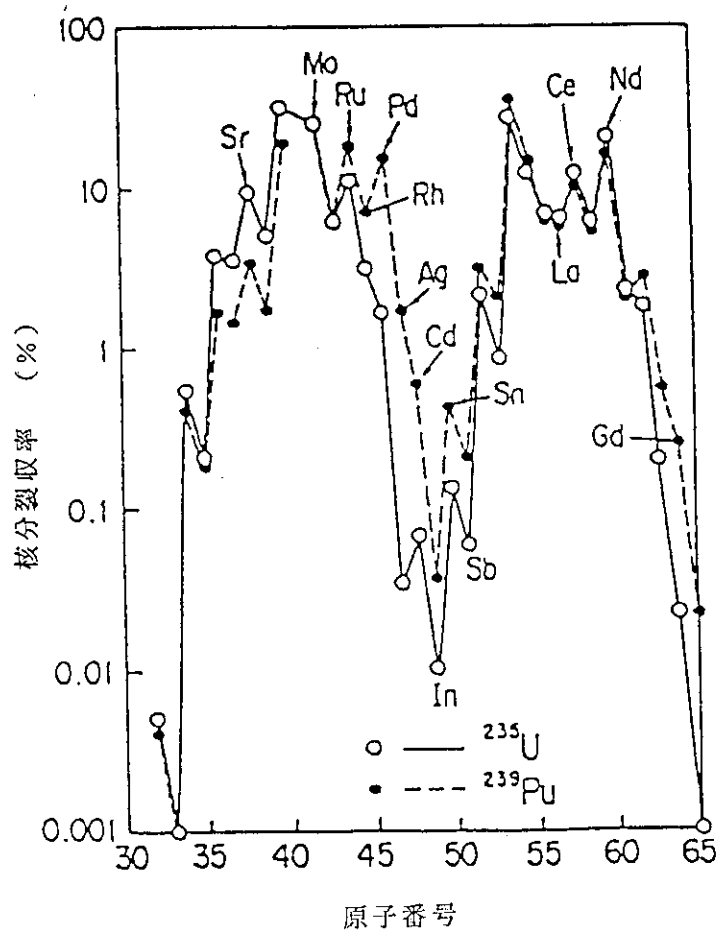


Fig. 1.2 ^{235}U と ^{239}Pu の核分裂生成物の収率

2. 実 験

2.1 試料の調製とキャラクタリゼーション

2.1.1 試料の調製⁶⁾

本研究では次の3種類の試料を調製した。

試料A：無添加 UO_2

試料B：1 at %パラジウム (Pd) 添加 UO_2

試料C：0.5 at %パラジウム (Pd) + 0.5 at %モリブデン (Mo) 添加 UO_2

試料は、硝酸ウラニルの精製、重ウラン酸アンモニウム (ADU) の製造、および UO_2 ペレットの製造の手順で調製した。

まず、硝酸ウラニルの精製は、硝酸ウラニル結晶を蒸留水に溶かし、3 mol/lの水溶液とした。不溶性不純物をろ過し、沈殿を除去して原液とした後、30 % TBP - 70 % ケロシンと原液を1 : 1で分液ロートにとりウランを有機相に抽出した。そして、分液ロートの水相を回収し、残りの有機相に蒸留水を混合しウランの逆抽出を行った。

次に3種類のADUを製造した。

試料Aの無添加ADUは、硝酸ウラニル水溶液を直接アンモニア水中に滴下することにより製造した。

試料B用ADUは、硝酸ウラニル水溶液に1 at % Pd相当分の硝酸パラジウムを添加しこれをアンモニア水中に滴加して製造した。

試料C用ADUは、硝酸ウラニル水溶液に0.5 at % Pd + 0.5 at % Mo相当分の硝酸パラジウムおよび金属モリブデン粉末を添加し、これをアンモニア水中に滴加して製造した。

試料B, C用のADUの製造では、硝酸パラジウムをそのまま硝酸ウラニル水溶液に溶かすと、かなりの量の不溶性残渣が残る。この不溶性残渣および金属モリブデン粉末が沈殿分離することを防ぐために、試料B, C用ADUの製造では、硝酸ウラニル水溶液に粘結材 (Hydroxypropyl methyl cellulose および Tetrahydrofurfuryl alcohol) を加えた。ただし、粘結材の混入は、上記添加物を硝酸ウラニル水溶液中に分散させた後に行った。先に粘結材を加えてしまうと添加物の分散が悪くなるためである。これらの試料A, B, C用のADU沈殿をそれぞれ乾燥器内において120℃で5時間保存することにより脱水、乾燥した。次に、これらのADUをさらに水素気流中において800℃で1時間加熱し、 UO_2 までの還元と有機物の除去を行った。得られた UO_2 粉末凝集体をメノウ乳鉢で粉碎し、この粉末を直径10mmのダイスに注入して、片押しプレスで1.5t/cm²の圧力で5分間、さらに裏返して同じ圧力で5分間プレスした。これを4% H_2 -Ar雰囲気中で1600℃において4時間焼結し、ペレットを得た。得られたペレットの大きさは、直径約8mm、高さ約4.5mmであった。

重ウラン酸アンモニウムの製造から試料ペレットの焼結までの過程を Fig. 2.1 に示す。

2.1.2 O/U 比および密度測定

試料 A ~ C の 3 種類のペレットから各 1 個ずつ O/U 比を測定した。測定は、McNeilly と Chikalla の方法⁷⁾ によった。すなわち、0°C で水蒸気を飽和させた Ar + 8% H₂ 気流中で、800°C、8h の加熱を行い、加熱前後の重量変化から二酸化ウランの定比性を求めるものである。0°C での水の平衡蒸気圧は、4.3 mmHg であるから

$$P_{H_2O} / (P_{Gas} + P_{H_2O}) = 4.3 / 760 \quad P_{H_2} = 0.08 P_{Gas}$$

$$\therefore P_{H_2} / P_{H_2O} = 13.2$$

Fig. 2.2⁸⁾ より、加熱雰囲気中の酸素ポテンシャルは約 -101 kcal/mol となる。したがって、加熱前後の重量の増減は、定比組成に到達する過程で試料が吸収あるいは放出した酸素量に相当する。

加熱前のペレット重量を W_i 、加熱後のペレット重量を W_f とすると、O/U 比は次式で表わされる。

$$O/U = \{(AtU + 32) \times W_i - AtU \times W_f\} / (16 \times W_f) \quad AtU = 237.998$$

試料容器としては予め同雰囲気で熱処理を施した白金ルツボを用いた。これにペレットを入れ、やはり予め同雰囲気で熱処理を施したアルミナボードの上のせて測定を行った。また、重量測定は電子天秤 (Mettler 製 AE160 型、再現性標準誤差 0.1 mg) によった。

密度測定は、試料 A ~ C の 3 種類のペレットから各 2 個ずつのペレットについて、n-ブチルアルコールを用いたアルキメデス法によって行った。

2.1.3 不純物および添加物量分析

試料 B、C の各 1 つのペレットについて、実際に製造されたペレットに含まれている添加物の量を化学分析を用いて定量した。また、試料 A については不純物の量を分析した。

分析手法は、Si についてはモリブデンブルー光度法を用い、その他の元素については TBP 抽出分離後、ICP-AES で定量した。

2.1.4 金属顕微鏡、SEM および EPMA 観察

添加物を含んだ試料 B、C の研磨面について金属顕微鏡、SEM (Scanning Electron Microscope)、EPMA (Electron Probe Microanalyzer) を用いて、析出物の色、大きさ、組成等を観察、分析した。EPMA による分析では、試料の研磨面に炭素または白金を蒸着したもののについて、Pd の $L\alpha_1$ ($\lambda = 0.4368$ nm)、Mo の $L\alpha_1$ ($\lambda = 0.5407$ nm) の特性 X 線を用いて行った。

2.2 炉外加熱実験

本研究では、2 つの加熱実験を行った。まず、添加物を含んだ試料 B、C を真空雰囲気下、1800°C で加熱し、UO₂ 中での Pd の分散、析出状態の変化、それに対する Mo の影響を調べた。

次に、 UO_2 中で Pd の拡散移行を調べるために、試料 A (無添加 UO_2) の表面に Pd を蒸着後、 $\text{Ar} + 3\% \text{H}_2$ 雰囲気下、 1400°C で長時間加熱することにより、 UO_2 中への Pd の拡散を観察した。以下、2つの実験の詳細について述べる。

2.2.1 添加試料の加熱実験

添加物を含んだ試料 B, C をタングステンメッシュヒーター炉を用いて加熱した。試料 B, C をそれぞれ1つずつ Mo 容器 (直径: 約 2.5 cm, 高さ: 約 5 cm) に入れて、これを炉の中心に設置した。炉の底が深いため、Mo の空容器 (直径: 約 2.5 cm, 高さ: 約 5 cm) で底上げした。加熱中、電気炉内は、真空雰囲気 ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr) に保持した。昇温は約 $1500^\circ\text{C}/\text{hr}$ とし、 1800°C に到達後、所定時間加熱した。この条件で4回の炉外加熱 (2, 9, 25, 81 時間) を行った。

温度の測定は、電気炉上部の覗き窓を利用してパイロメータで測定した。ただし、本実験においては温度校正は行っておらず、経験的にパイロメータの測定値が真の温度よりも約 100°C 低いとして、パイロメータの測定値で $1700 \pm 10^\circ\text{C}$ の温度で加熱を行った。

加熱後、試料は Mo 容器から取り出し、樹脂に埋め込んだ後、ダイヤモンドカッターでディスク状に3つにカット (Fig. 2.3 参照) し、そのうち2つを EPMA 等による断面観察に、残りの1つを化学分析による添加物の定量に用いた。Fig. 2.4 に示すような手順で、自動研磨機を用いて切断面を研磨し、その研磨面について断面観察を行った。ただし、研磨は、樹脂の種類や埋め込んだ試料の硬度により、使用する研磨材・研磨時間を変える必要があるため、ここで示した手順は一応の目安に過ぎない。一般的には、 UO_2 試料ならばダイヤモンドディスクによる研磨の必要はなく、エメリー紙とダイヤモンドペーストによる研磨で十分である。

実験後、以下の分析を行った。

- (1) 金属顕微鏡, SEM および EPMA 観察
- (2) 化学分析による添加物の定量 (試料 B のみ)
- (3) 析出物の数密度, 体積比, 平均半径の算出

ここで、(3) は次のような方法⁹⁾¹⁰⁾によった。すなわち、ペレットの1つの研磨面に対して3枚の金属顕微鏡像を撮り、この上に OHP シートを載せて析出物の存在する位置、形状をペンで写しとり、これに Fig. 2.5 のような Point-count grid を載せ、線上及び grid 領域内の析出物の個数を数えた。これにより析出物の数密度、マトリックスと析出物の体積比、析出物の平均の大きさを求めた。析出物の形状を球形と仮定すれば、数密度、体積比、平均半径は次式で表わされる。

$$\text{数密度} = \pi/4 \cdot N_A^2 / N_L \quad N_A : \text{Number of inclusions in the unit area}$$

$$\text{体積比} = 8/(3\pi) \cdot N_L^2 / N_A \quad N_L : \text{Number of inclusions in the unit length}$$

$$\text{平均半径} = 2/\pi \cdot N_L / N_A$$

この手法は使用する Point-count grid によって得られる値が変化する。数種類の Point-count grid を用いた結果、メッシュ間隔の狭い grid を用いると、その grid の形状 (円, 長方形, 三角形など) によらずほぼ一定の値が得られた。ここでは、全領域 ($90 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$) を縦、横とも 5 mm 間隔で区切った Point-count grid を用いた。

2.2.2. Pd 拡散実験

Pd を表面に蒸着した UO_2 ペレットを加熱して、 UO_2 内部への Pd の拡散を調べた。

試料としては、試料 A (無添加 UO_2) の研磨面に Pd を蒸着したものをを用いた。Pd の蒸着は、真空蒸着装置のタングステン・フィラメントをルツボ状によじり、その中に Pd 片を入れて溶かし、 UO_2 ペレットの表面にスパッタ蒸着させた。ここで、 UO_2 ペレットの側面に Pd が蒸着されないように、ペレットの側面はアルミ泊で覆った。この Pd の蒸着膜の厚さを調べるために、 UO_2 ペレットと同時に、 UO_2 ペレット近傍に置いたガラス片にも Pd を蒸着し、その断面を金属顕微鏡を用いて観察した。Fig. 2.6 で白く光る線が Pd 膜である。金属顕微鏡の分解能では、その厚さを断定することはできないが、数百 nm 以下である。

加熱には、シリコユニット電気炉を用いた。この炉心管の中央 (熱電対の真下) に試料を設置した。試料は、Pd を片面に蒸着した 2 つの UO_2 ペレットを Pd 面をサンドイッチする形に合わせて拡散対とし、これをフタ付の Mo 容器にいれてフタでペレットを軽く押さえつけた。加熱の際には $\text{Ar} + 3\% \text{H}_2$ を約 200 cc/min の流量で流した。加熱温度は 1400 °C とし、等温状態で 100 時間および 250 時間の加熱を行った。

加熱後、試料を Mo 容器から取り出し、2 つの UO_2 ペレットを加熱状態のまま、つまり、Pd 面をサンドイッチしたままの状態を樹脂に埋め込み、Pd 面に対して垂直に切断した。その切断面を研磨後、EPMA を用いて Pd 侵入の深さ、および析出物の組成を調べた。

ただし、250 時間加熱した試料は、Mo 容器から取り出すときにペレットが 2 つに分離してしまったので、わずかながら 2 つのペレットが Pd 面を残して離れなかった場所を選び、切断、研磨して観察した。Fig. 2.7 に、その研磨面の金属顕微鏡像を示した。 UO_2 が相互拡散して、初期の Pd 面が消失しているため、EPMA および SEM を用いて分析する際には、外端のペレット境界部分を外挿して Pd 面とした。

この実験では、切断および研磨の際に拡散対の面上の Pd が研磨面上に散逸してしまう可能性がある。そこで、Pd を研磨面に蒸着した UO_2 ペレットを、Pd 蒸着面をサンドイッチする形でゴムで押さえつけるようにしてはさみ、これを樹脂に埋め込んで拡散実験試料と同様に切断、研磨して EPMA および SEM を用いて観察した。

これらの実験に際しての分析条件 (EPMA の設定値、 Pd_{std} のカウント数など) は後日、追実験をする上で重要であるので、それらを Table. 2.1 に示しておく。

Table 2.1 拡散実験における分析条件

加速電圧	25.0 kV
吸収電流 (Pd_{std})	5.0 nA
Pd_{std} カウント数	14000 cps
Time const.	0.5 sec
RANGE	200 cps
Profile gain	5

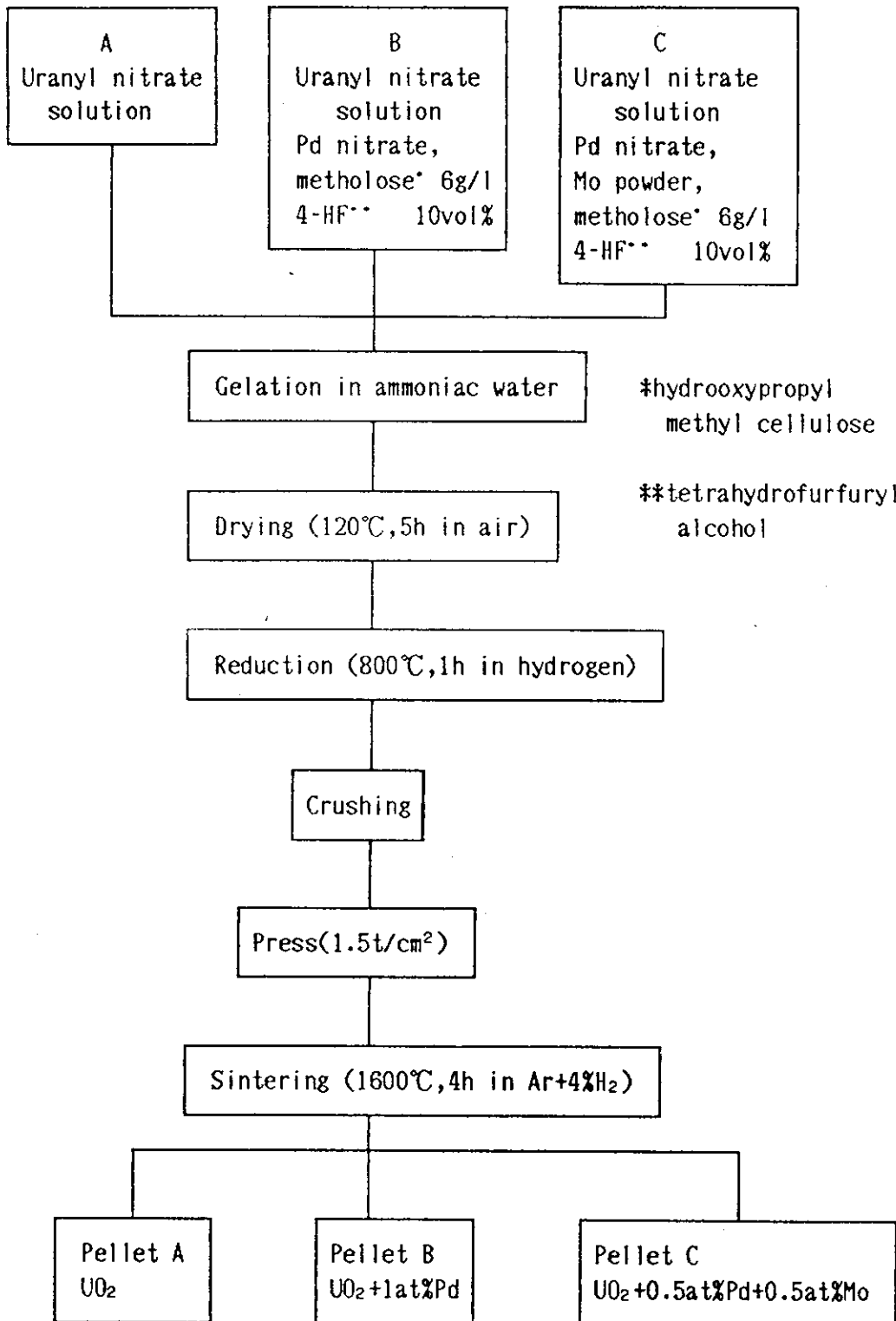


Fig. 2.1 試料ペレットの製造過程

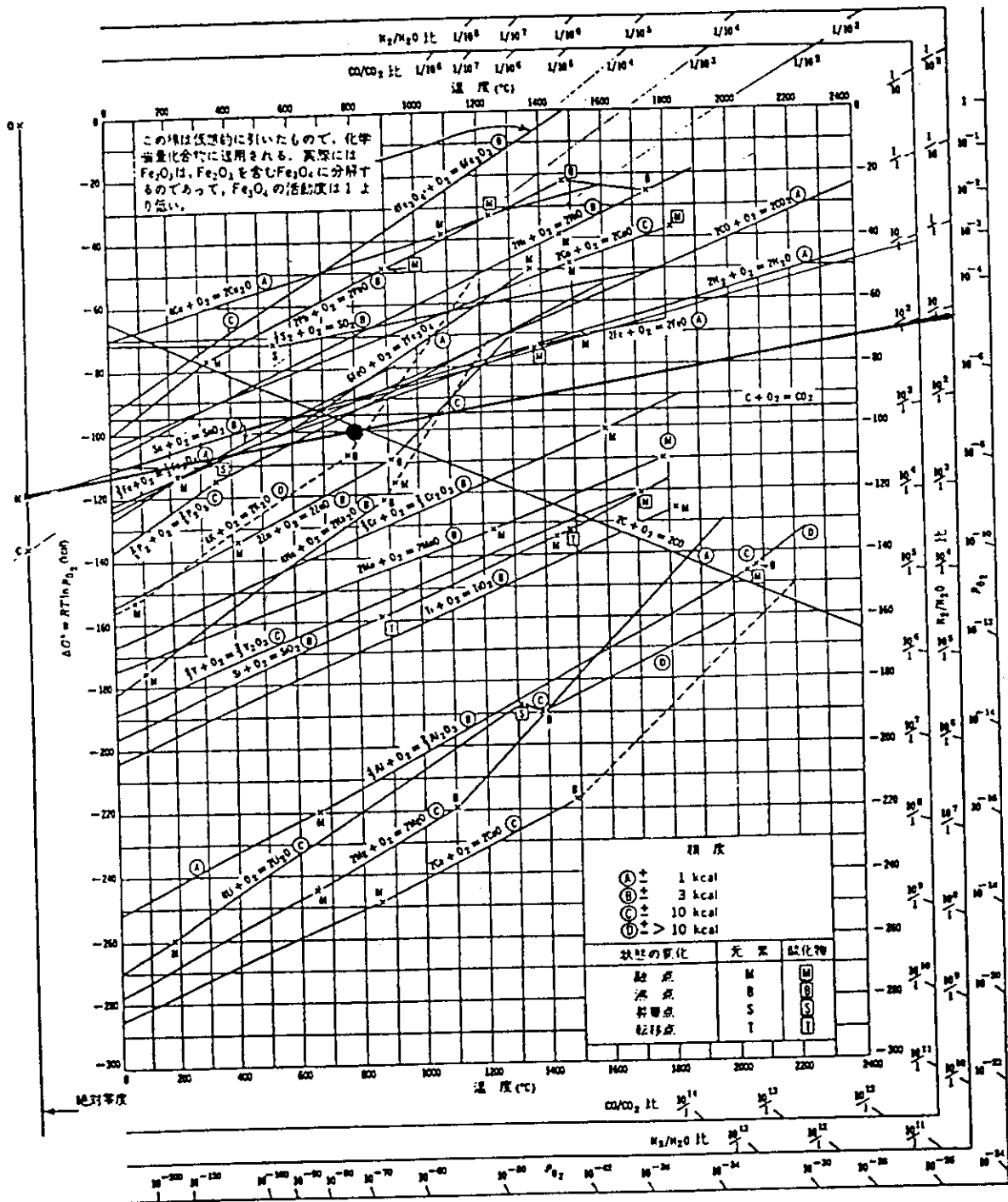


Fig. 2.2 酸化物生成の標準自由エネルギーと温度との関係

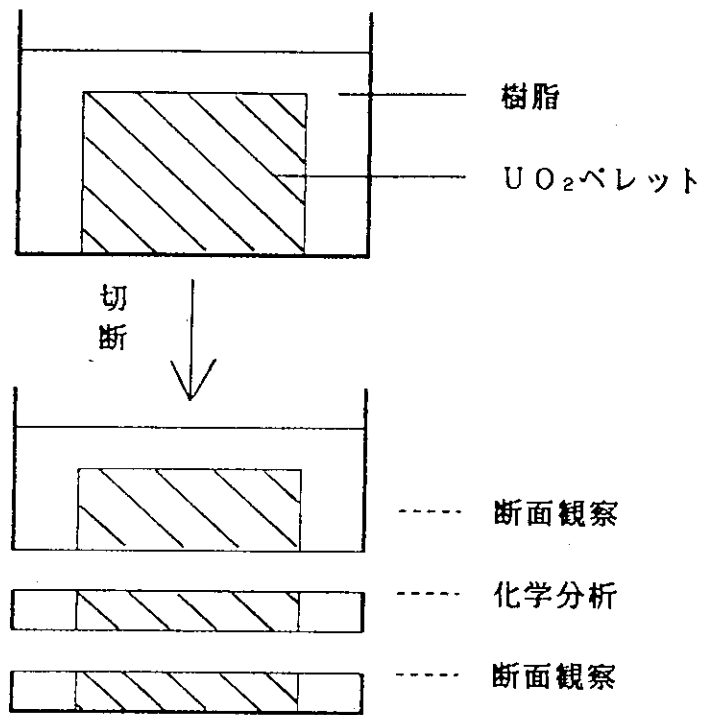


Fig. 2.3 試料の切断

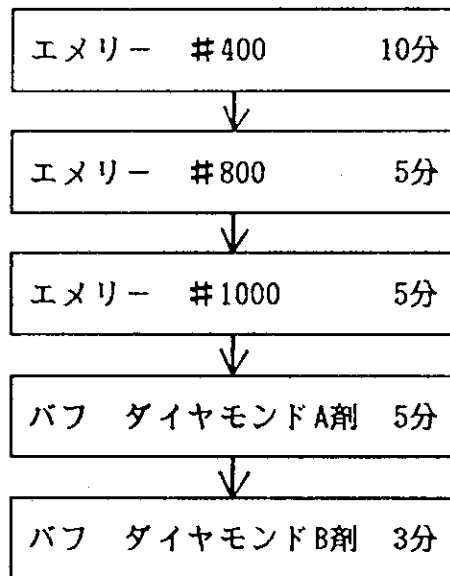


Fig. 2.4 UO₂ペレットの研磨手順

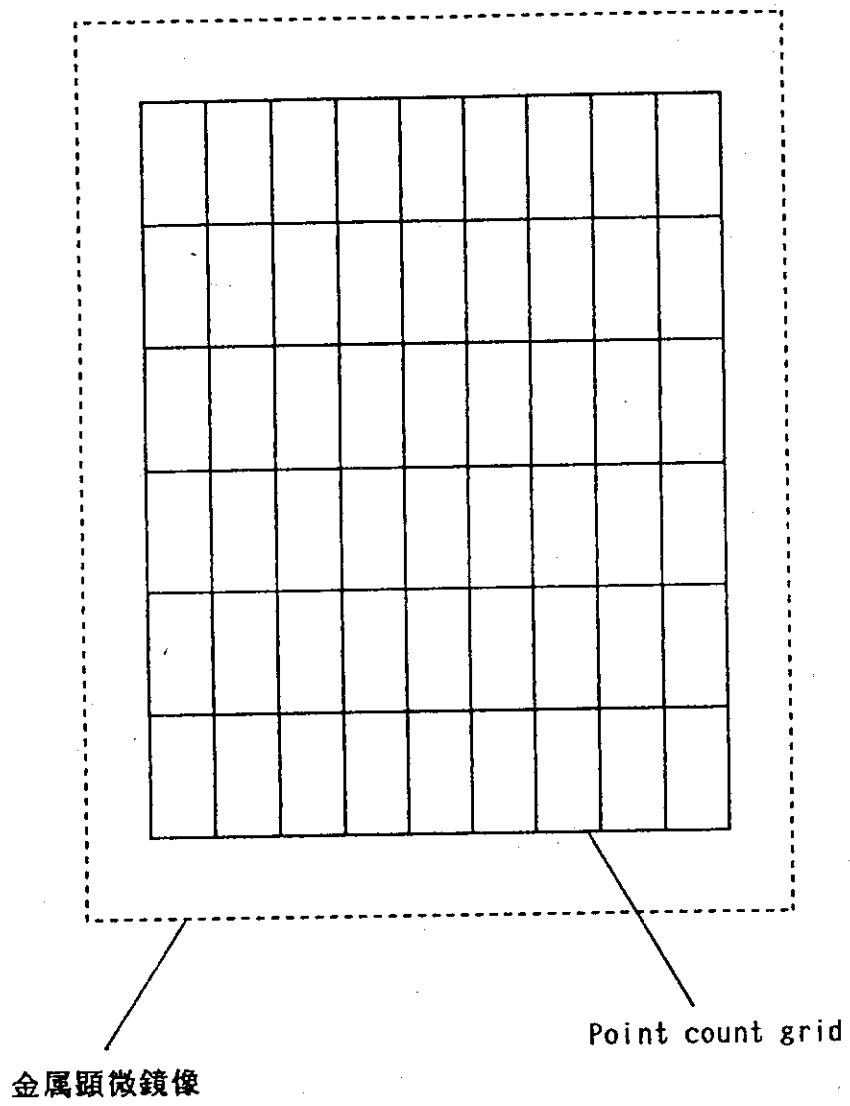


Fig. 2.5 Point count grid

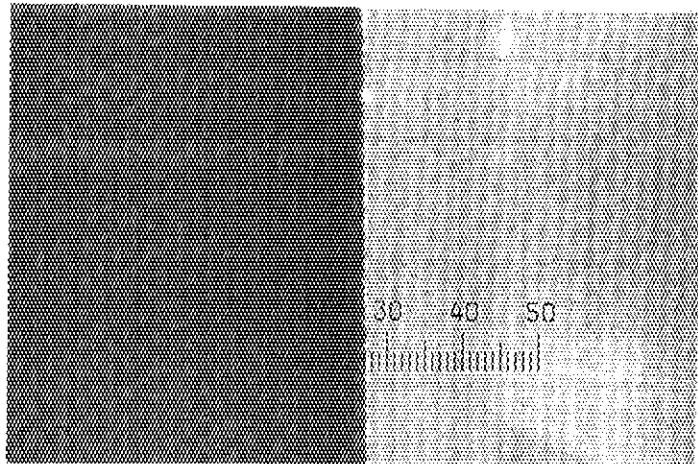


Fig. 2.6 Pd 蒸着後のガラス断面の金属顕微鏡像 (倍率 1000)

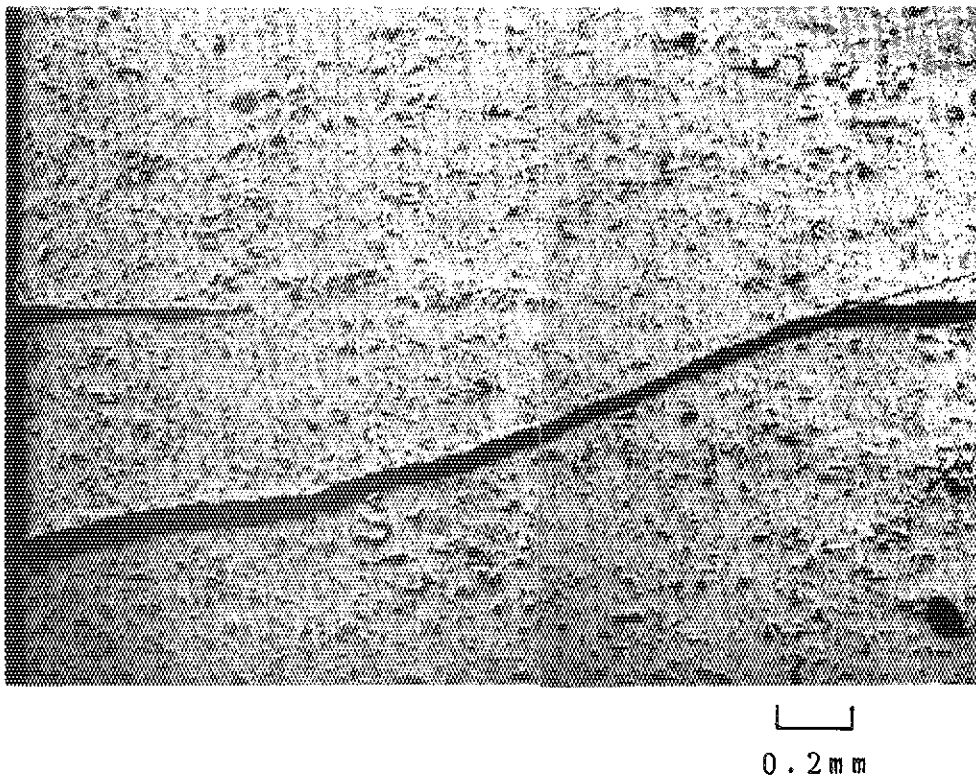


Fig. 2.7 Pd 拡散後の金属顕微鏡像 1400°C, 250 hr 加熱後

3. 結 果

3.1 試料のキャラクタリゼーション

3.1.1 O/U比および密度

試料 A~C の O/U 比, 密度を Table 3.1 に示す。O/U 比の測定において, 加熱後の重量変化はいずれも 1 mg 以下であり, 一律に 2.00 であったといえる。

密度は, いずれの試料も 90 % TD 以上であったが, 添加試料 B と C が無添加試料 A よりも若干高くなった。これは, 試料 B と C では, 添加物 (Pd および Mo) は焼結助剤になっているためではないかと考えられる。

3.1.2 不純物および添加物量

化学分析により, 試料中に含まれる不純物量, および添加物量を定量した。

Table 3.2 に試料 A 中に含まれる不純物量分析の結果を示した。特に目立って多い不純物はなかった。

Table 3.3 に試料 B および C 中の Pd および Mo の定量分析の結果を示した。試料 B と C とも実際に存在する添加物の量は, 製造時の添加量から予想される量よりも少なかった。

3.1.3 金属顕微鏡, SEM および EPMA 観察

Fig. 3.1 に試料の研磨面の金属顕微鏡像を示す。試料 B, C とも, 添加物が金属析出物として, すなわち約 5 μm 以下の白色スポットとして, ほぼ一様に分散しているのが観察された。ただし, 試料 C においては, Fig. 3.2 に示すように 10 μm 以上の大きな析出物 (塊) も, ペレット表面中に数ヶ所確認された。

Fig. 3.3 に Pd のみを含む試料 B の SEM 像と EPMA 線分析および面分析の結果を示す。線分析では, 中央の直線が測定場所を示しており, 下の線のピークが析出物の存在を示している。また, 面分析では白い点が集まっている場所が析出物の位置を示している。SEM 像では Pd の存在は確認できないが, 線分析および面分析から, Pd の存在, 分布状態が観察できた。

Fig. 3.4 に Pd と Mo を含む試料 C の研磨面の SEM 像および EPMA 面分析の結果を示した。SEM 像において析出物は, やや暗色のスポットとして確認された。また, Fig. 3.5 の線分析の結果より, Pd 単独および Mo 単独の析出物が確認された。これとは異なる場所 (Fig. 3.6) では, Pd と Mo の両方が共存している析出物が確認された。Fig. 3.6 の右側の析出物では, Pd と Mo の比は, およそ Pd : Mo = 1 : 10 である。

Fig. 3.7 に試料 C 中に金属顕微鏡で確認された 10 μm 以上の大きな析出物 (Fig. 3.2 参照) の SEM 像と EPMA 面分析の結果を示した。ただし, SEM 像は, 金属顕微鏡像の上下逆転像である。

面分析の結果から, この大きい析出物は, ほとんどが Mo であることがわかった。これは,

試料調製時に Mo 金属粉末として添加したため、十分に固溶せずに固まってしまったことが原因であると考えられる。また、このような塊は、個々のペレット間での添加物量の差の原因ともなっているものと考えられる。

3.2 加熱実験結果

3.2.1 添加試料の加熱実験結果

(1) 金属顕微鏡, SEM および EPMA 観察

Fig. 3.8 及び Fig. 3.9 に試料 B および C を 1800 °C で 2 hr, 9 hr, 25 hr および 81 hr 加熱した後、切断、研磨した面の金属顕微鏡像を示す。白色スポットとして観察される析出物は、金属顕微鏡像で見る限り、加熱時間とともに大きくなり、単位面積中に存在する析出物の個数は減少した。

Fig. 3.10 に試料 B の SEM 像, EPMA 線分析および面分析の結果を示す。加熱前と同様に、SEM 像では Pd の存在は確認できなかったが、線分析および面分析の結果より Pd の存在が確認された。

Fig. 3.11 に試料 C の EPMA 線分析および面分析の結果を示す。加熱前と同様に、Mo 単独および Pd 単独で存在する析出物, Pd と Mo が共存する析出物が確認された。

試料 C において、析出物中の Pd と Mo の比を EPMA を用いて分析した結果を Table 3.4 に示す。ここでは、単純に析出物が Mo-Pd のみの合金であると仮定し、析出物を EPMA 点分析することによって Mo と Pd とのおおよその比を測定した。ただし、吸収係数等を考慮した補正計算は行っていない。ほとんどが Mo 単独に近い析出物であるが、中には Pd と Mo が半々に近いもの、あるいは、Pd 単独に近いものが確認された。Mo 単独に近いものがほとんどである理由は、試料調製時に Mo が十分に均一に分散しなかったこと他に、SEM 像では Pd が検出しにくいことも原因である。というのは、分析にかける析出物の選定において、どうしても Mo 単独に近い析出物が選ばれ易いからである。いずれにしても、析出物の組成は、状態図 (Fig. 3.12) から予想されるような組成ではなく、加熱前も加熱後も一定ではないことが分かった。

(2) 金属顕微鏡像を用いた析出物の定量

(1) の金属顕微鏡像を用いて、金属組織学的手法を用いてペレット中に存在する析出物の数密度、析出物の UO_2 マトリックスに対する体積比、および析出物の平均半径を算出した。全ての金属顕微鏡像に対する結果を Table 3.5 に、加熱時間ごとの平均値を Table 3.6 と Fig. 3.13, 14, 15 に示す。ここで、析出物の形状は本来は複雑であるが、球形であると仮定して析出物の数密度、平均半径および体積比を算出した。そのため、求めた値はある程度の誤差を含むものと考えられるが、加熱時間に対して、個数密度、体積比および平均半径の変化の大略を知るには十分であると考えて球形という近似を行った。

Fig. 3.13, 14, 15 に示すように、金属顕微鏡像で観察された結果と同様に、加熱時間とともに数密度は減少し、平均半径は増加した。体積比については、1800 °C での Pd の平衡蒸気圧は 0.48 mmHg と相当高くなり、Pd が飛んでしまう可能性があるため、本来ならば漸減も

しくは横ばいであるはずであるが漸増傾向にある。これは、試料 B の加熱後試料の化学分析の結果 (Table 3.7) にもあるように、偶然にも加熱時間の長いものほど添加物の量が始めから多かったためであると考えられる。

この実験結果からは、加熱時間と数密度、体積比および平均半径との関係において、Mo の存在による影響はみられなかった。

3.2.2 パラジウムの拡散実験結果

(1) UO_2 中での Pd の拡散

拡散対である Pd 面に対して、垂直に切断した断面の研磨面について、SEM 観察およびそれに合わせて EPMA 線分析を行った。測定領域を Fig. 3.16 (a)(b) に、分析結果を Fig. 3.17, 3.18 に示す。ここでの分析は次のような手法で行った。すなわち、拡散対を含む領域 (深さ方向: 約 $50 \mu\text{m}$, 拡散対と平行方向: 約 $300 \mu\text{m}$) を 18 領域に分けて SEM 像を撮影した。この領域に合わせて拡散対に平行に約 $3 \mu\text{m}$ 間隔で拡散対から約 $500 \mu\text{m}$ 付近まで線分析を行い、Pd の存在を調べた。100 時間及び 250 時間加熱した試料とも、拡散対から $300 \mu\text{m}$ 以上離れた所にも、Pd が存在しているのが確認された。また、ここで検出された Pd が拡散対から切断または研磨によって移動し付着したものかどうかを調べるために、Pd 面をサンドイッチするようにして合わせた UO_2 ペレットを、加熱せずに樹脂に埋め込み、切断、研磨して上記と同様の方法で分析した結果を Fig. 3.19 に示す。切断、研磨によって移動し付着したものであれば、ポイドに落ちやすいが、SEM 像で黒く見えるポイドの中にも、また UO_2 マトリックス中にも Pd の存在は確認されない。したがって、Pd は研磨によって移動し付着したのではなく、拡散によって侵入したものであることが確認された。

(2) 析出物の組成分析

UO_2 中への拡散した析出物の組成を EPMA を用いて分析した。100 時間加熱した試料の拡散対から約 $5 \mu\text{m}$ 離れたところの析出物 (Fig. 3.20 (a)) について、全元素分析をしたところ、不純物として存在する Si のピークが確認された。そこで、100 時間および 250 時間加熱した試料の両方について、10 数個の析出物について EPMA 線分析を行った。

Fig. 3.20 及び Fig. 3.21 に EPMA 線分析の結果を示す。線分析は、Pd の $L\alpha_1$ ($\lambda = 0.4368 \text{ nm}$) と Si 線の $K\alpha_1$ ($\lambda = 0.7125 \text{ nm}$) について行った。界面付近などでは Fig. 3.20 (a) と (b), Fig. 3.21 (a) と (b) に示すように、Si 濃度がバックグラウンドよりも高い析出物も確認された。Fig. 3.20 (a) では Pd と Si のおおよその比は Pd : Si = 100 : 1.5, Fig. 3.21 (a) では、Pd : Si = 50 : 1 である。しかし、その他の多くの析出物 (Fig. 3.20 (c) と (d), Fig. 3.21 (c) と (d)) はバックグラウンド程度の濃度であった。

Table 3.1 O/U比および密度

試料	Wi (g)	Wf (g)	O/U比	密度 (Mg/m ³)
A	3.1335	3.1342	2.00	9.94 ± 0.01 (90.6 % TD)
B	2.9228	2.9234	2.00	10.34 ± 0.01 (94.3 % TD)
C	2.8428	2.8434	2.00	10.45 ± 0.01 (95.3 % TD)

Wi : 加熱前重量 Wf : 加熱後重量

Table 3.2 試料中の不純物量

元素	定量値 (weight, ppm)
Al	16
Co	4
Ca	35
Mo	5
Si	63
Cr, Cu, Fe, Mg, Ni等は < 1	

Table 3.3 試料B, C中の添加物量

試料	定量値 (weight, %)	
	Pd	Mo
B	0.753	0
C	0.346	0.23

Table 3.4 試料 C 中の析出物の組成

Pd(cps)	Mo(cps)	Mo(%)	Pd(cps)	Mo(cps)	Mo(%)
加熱前			1800 °C, 9 hr 加熱後		
67	4548	99	48	4252	99
73	4724	98	49	4337	99
56	3946	99	56	4329	99
66	4221	99	37	4396	99
513	619	52	46	3787	99
56	3349	99	24	4886	100
52	3349	99	26	5272	100
155	3507	96	27	5339	100
32	804	99	45	4099	99
51	3977	99	60	4308	99
64	4242	99			
1800 °C, 2 hr 加熱後			1800 °C, 25 hr 加熱後		
146	3624	96	451	3596	88
78	3546	98	50	3944	99
111	4164	97	41	3345	99
102	3619	97	51	4387	99
102	3565	96	49	3883	99
144	3635	97	41	4253	99
98	4492	98	52	3815	99
4248	10	0	50	4335	99
217	912	81	42	4528	99
96	3625	98	41	3702	99
111	4348	98			
109	4314	98			
82	4657	99			
117	4594	98			

Table 3.5(a) 試料Bの金属組織学的解析による結果

Temp (°C) t (hr)	数密度 ($10^6/\text{mm}^3$)	体積比 (10^{-3})	平均半径 ($10^{-4}/\text{mm}$)
加熱前	3.3	1.7	5.0
	5.4	1.9	3.9
	3.7	3.6	6.1
	8.3	0.84	2.9
	9.1	1.9	3.7
	6.6	5.4	5.8
	9.4	2.6	5.0
	7.1	2.9	4.6
	8.9	2.0	3.8
1800 °C 2 hr	4.9	4.6	6.1
	7.3	2.9	4.6
	8.5	3.9	4.8
	4.3	1.9	4.8
	8.1	4.0	4.9
	8.4	2.4	4.0
1800 °C 9 hr	2.6	7.8	9.0
	2.6	12.8	10.5
	4.3	9.3	8.0
	3.9	3.0	5.6
	5.4	9.0	7.3
	5.2	6.6	6.7
1800 °C 25 hr	1.6	14.3	13.0
	2.2	14.0	11.5
	4.2	3.4	5.8
	2.6	5.6	8.0
	2.9	2.4	5.8
	2.5	5.7	8.2
1800 °C 81 hr	0.81	8.8	14.8
	3.3	3.8	6.5
	2.7	6.1	8.1
	1.6	8.0	10.5
	0.8	12.7	15.6
	1.7	9.6	11.0

Table 3.5 (b) 試料 C の金属組織学的解析による結果

Temp (°C) t (hr)	数密度 ($10^6/\text{mm}^3$)	体積比 (10^{-3})	平均半径 ($10^{-4}/\text{mm}$)
加熱前	17.0	2.2	3.1
	10.0	9.7	6.1
	15.5	3.5	3.8
1800 °C 2 hr	11.7	6.6	5.1
	20.4	3.7	3.4
	14.2	5.1	4.4
	23.8	4.3	3.5
	23.4	1.8	2.7
	14.8	3.0	3.6
1800 °C 9 hr	2.6	4.9	7.7
	8.7	4.3	4.9
	4.4	2.3	5.0
	2.1	5.4	8.5
	3.7	6.7	7.6
	4.4	7.2	7.3
1800 °C 25 hr	5.0	3.1	5.3
	3.5	6.8	7.8
	2.8	3.7	7.1
	3.4	9.0	8.6
	2.8	5.4	7.6
	3.0	8.0	8.6
1800 °C 81 hr	2.6	5.6	8.0
	4.4	2.3	5.0
	5.0	12.8	8.5
	3.5	8.1	8.2
	2.4	18.8	12.4
	2.4	6.6	8.7

Table 3.6 金属組織学的解析結果
 -加熱時間ごとの平均値-

試料	Temp (°C)	t (hr)	数密度 ($10^6/\text{mm}^3$)	体積比 (10^{-3})	平均半径 ($10^{-4}/\text{mm}$)
B	0	0	6.9	2.4	4.4
B	1800	2	6.9	3.3	4.9
B	1800	9	4.0	8.1	7.9
B	1800	25	2.7	7.6	8.7
B	1800	81	1.8	8.2	10.9
C	0	0	14.2	5.1	4.4
C	1800	2	18.1	4.0	3.8
C	1800	9	4.3	5.1	6.8
C	1800	25	3.4	6.0	7.5
C	1800	81	3.4	9.0	8.5

Table 3.7 試料 B 中の添加物量

試料	加熱時間 (hr)	Pdの定量値(weight, %)
B	2	0.809
B	9	0.840
B	25	1.10
B	81	1.36

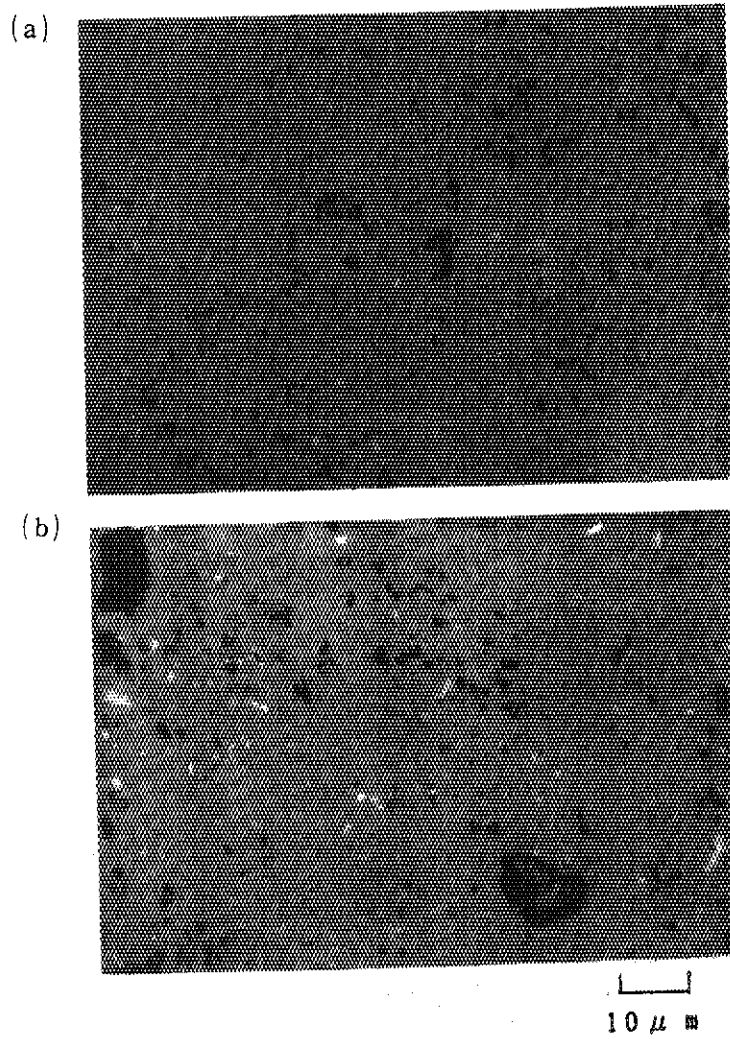


Fig. 3.1 添加試料の金属顕微鏡像 (加熱前)
(a) 試料 B
(b) 試料 C

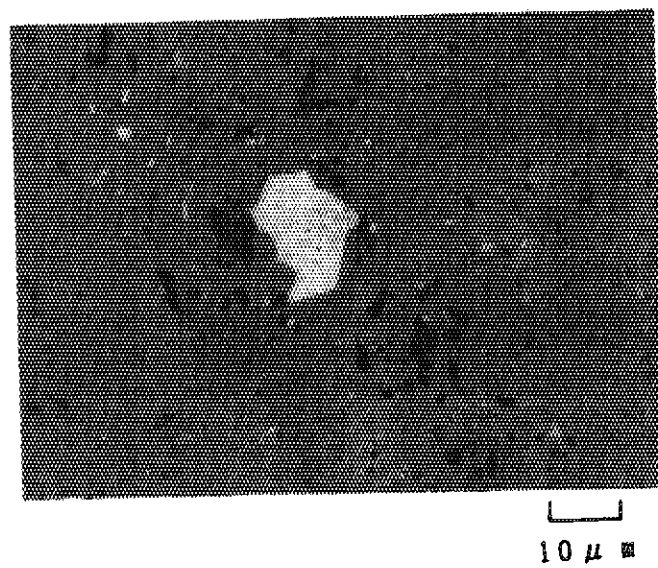


Fig. 3.2 試料C中析出物の金属顕微鏡像 (加熱前)

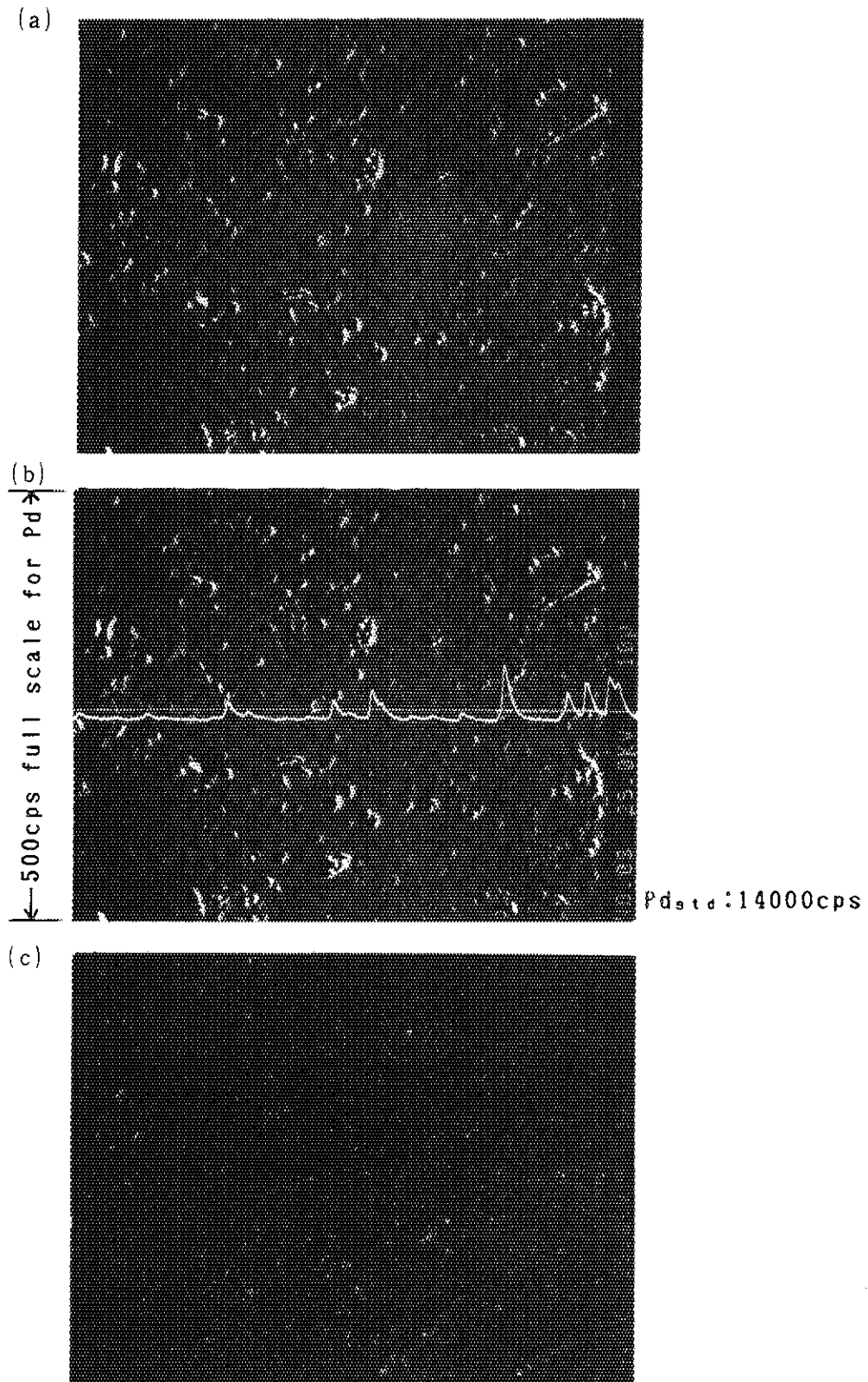


Fig. 3.3 試料 B (加熱前)

(a) SEM像

(b) EPMA 線分析 (Pd : $L\alpha_1$)

(c) EPMA 面分析 (Pd : $L\alpha_1$)

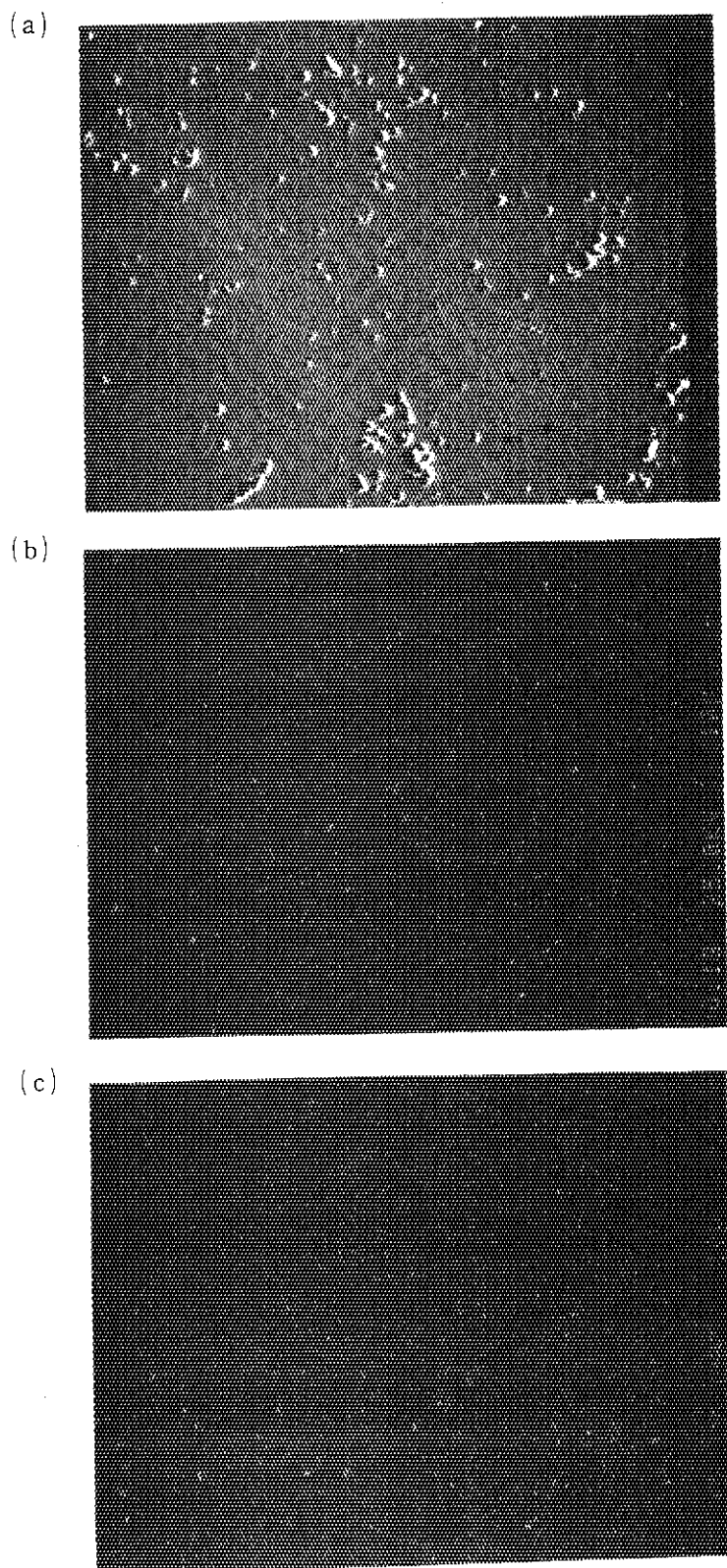


Fig. 3.4 試料 C (加熱前)
(a) SEM 像
(b) EPMA 面分析 (Mo : $L\alpha_1$)
(c) EPMA 面分析 (Pd : $L\alpha_1$)

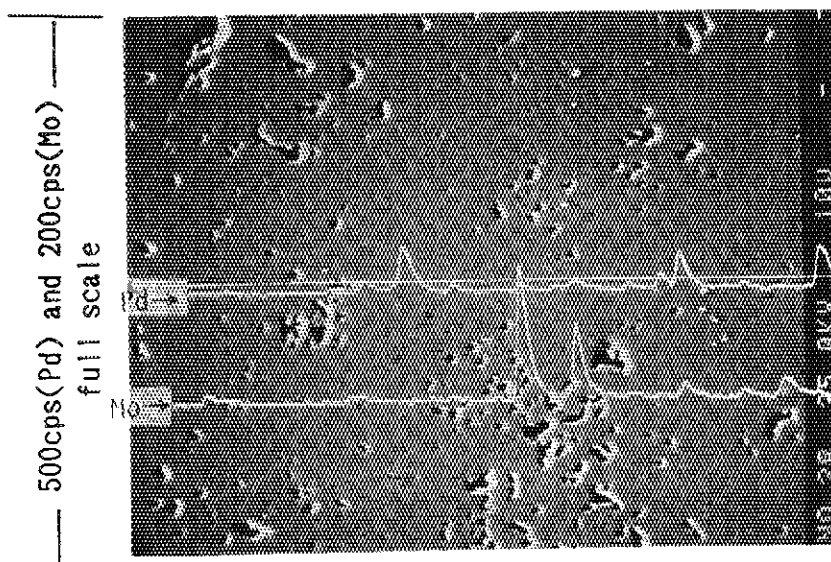


Fig. 3.5 試料C (加熱前) の EPMA 線分析

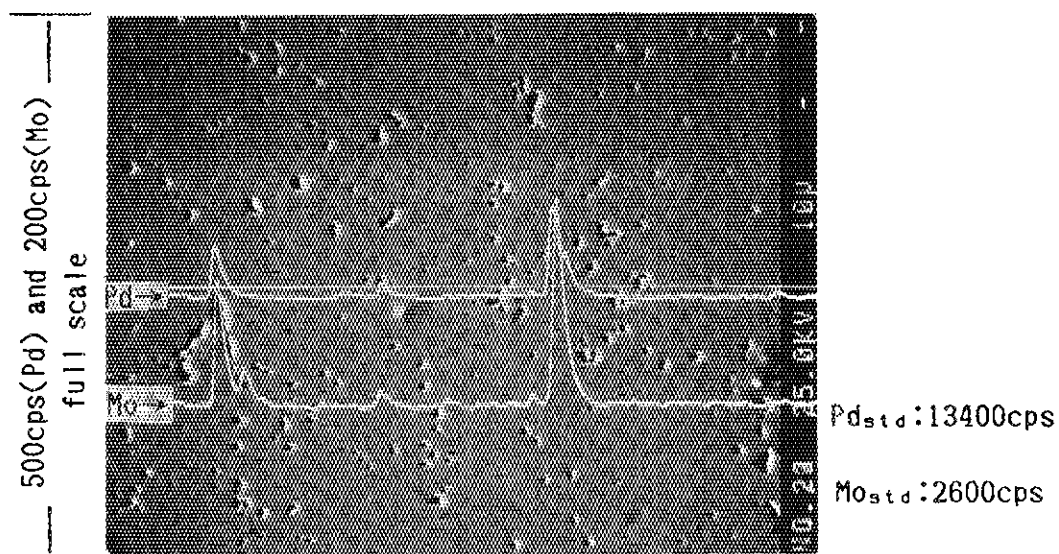


Fig. 3.6 試料C (加熱前) の EPMA 線分析

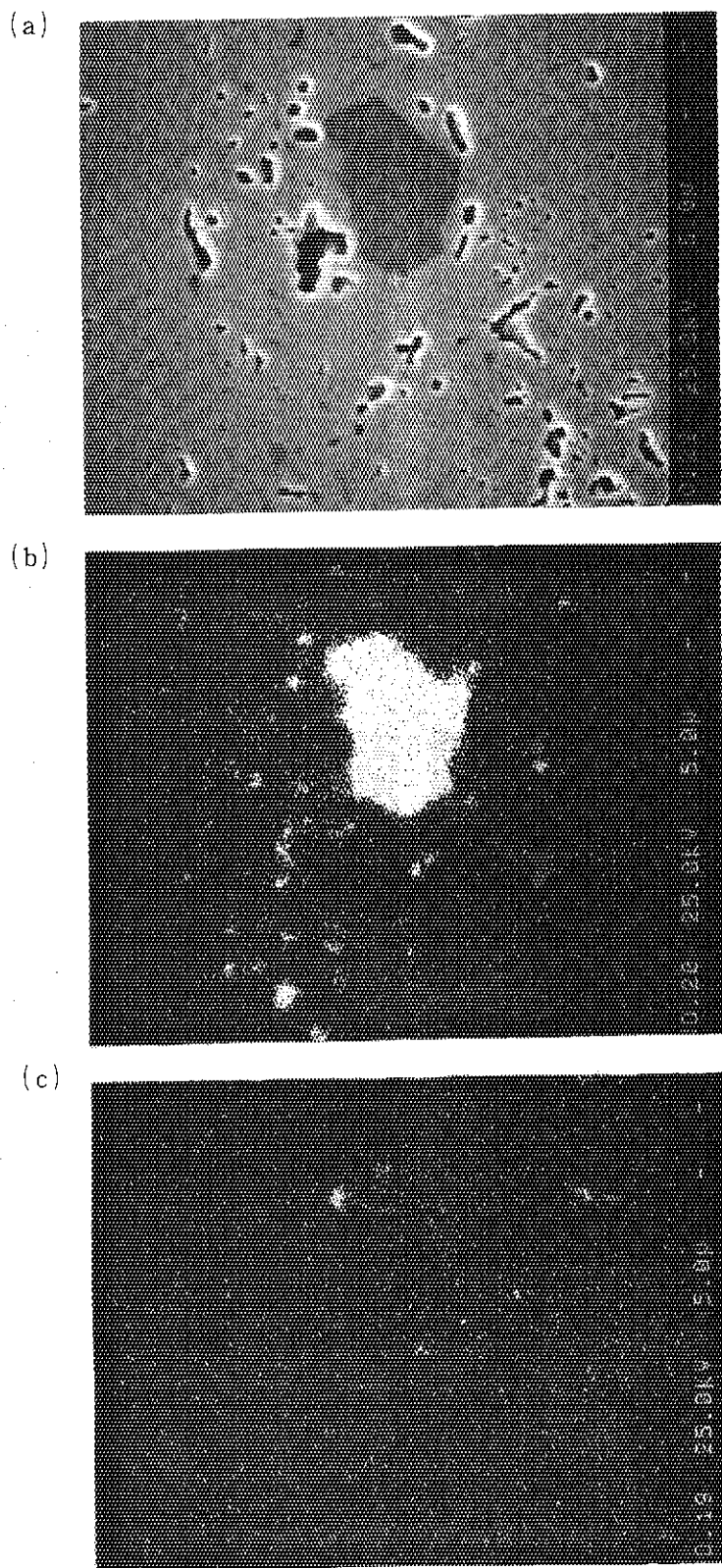


Fig. 3.7 試料 C 中の析出物

(a) SEM 像

(b) EPMA 面分析 (Mo : $L\alpha_1$)

(c) EPMA 面分析 (Pd : $L\alpha_1$)

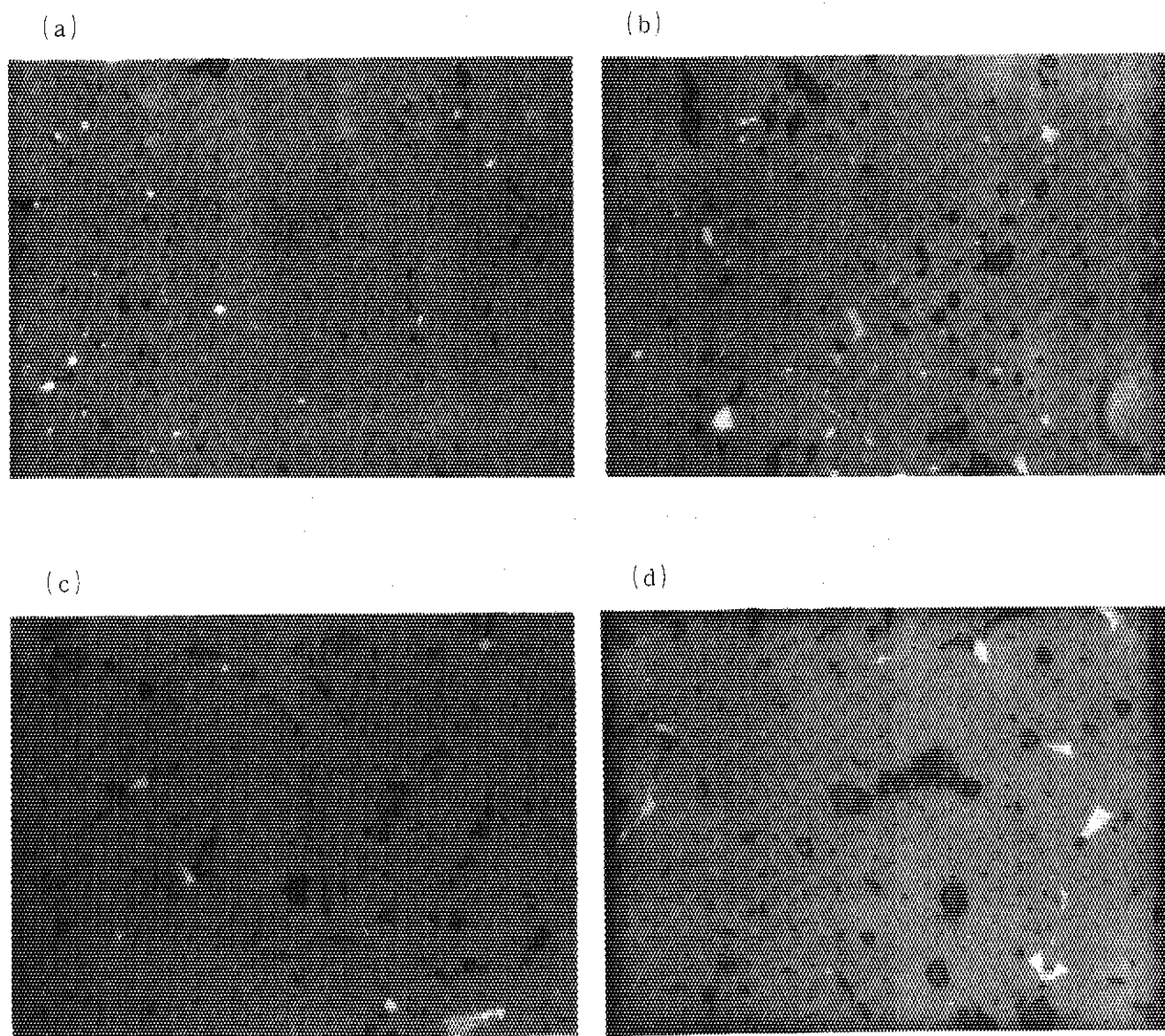


Fig. 3.8 試料 B の金属顕微鏡像

(a) 2 hr 加熱後

(b) 9 hr 加熱後

(c) 25 hr 加熱後

(d) 81 hr 加熱後

加熱温度 : 1800 °C

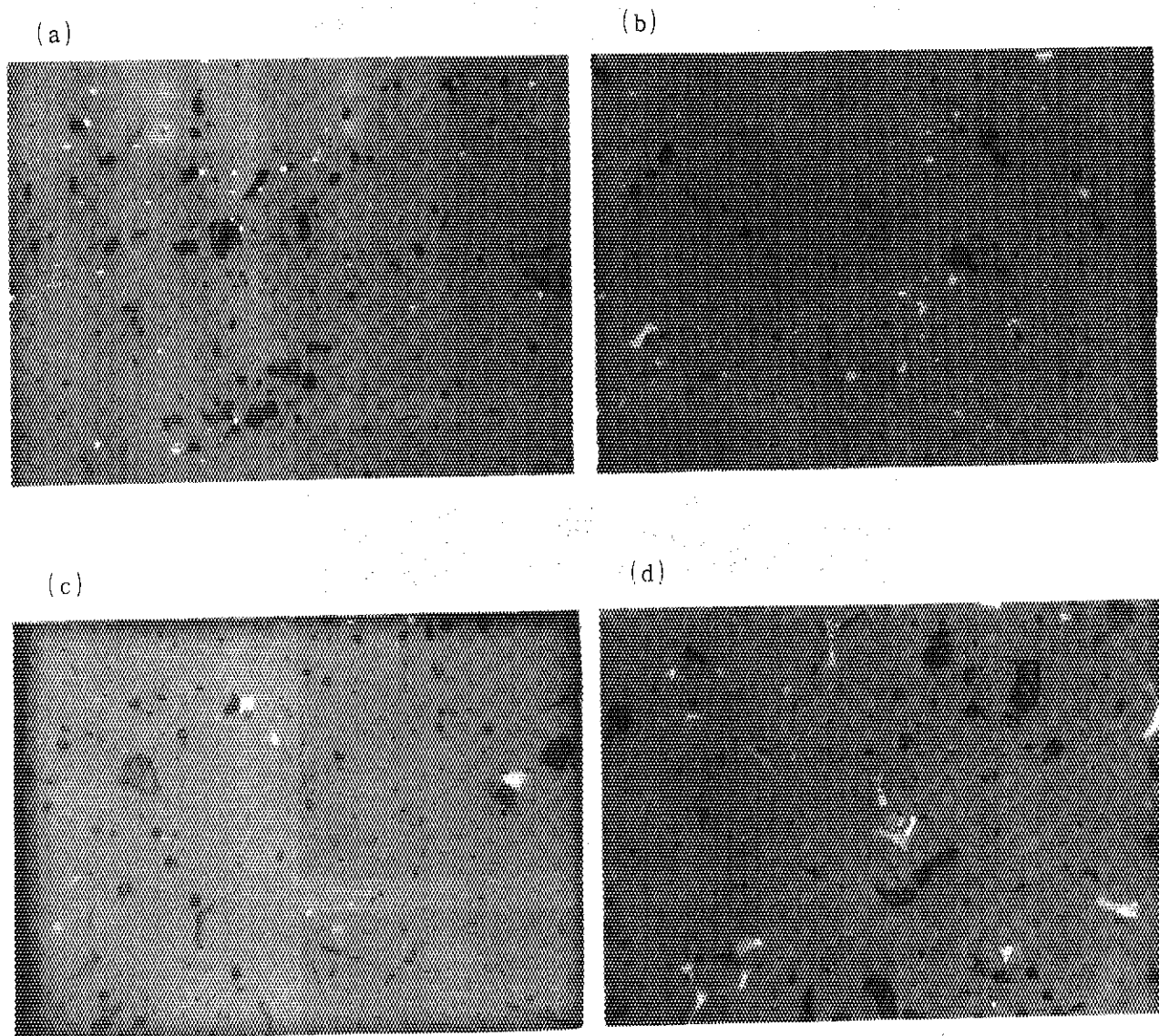


Fig. 3.9 試料 C の金属顕微鏡像
(a) 2 hr 加熱後
(b) 9 hr 加熱後
(c) 25 hr 加熱後
(d) 81 hr 加熱後
加熱温度 : 1800 °C

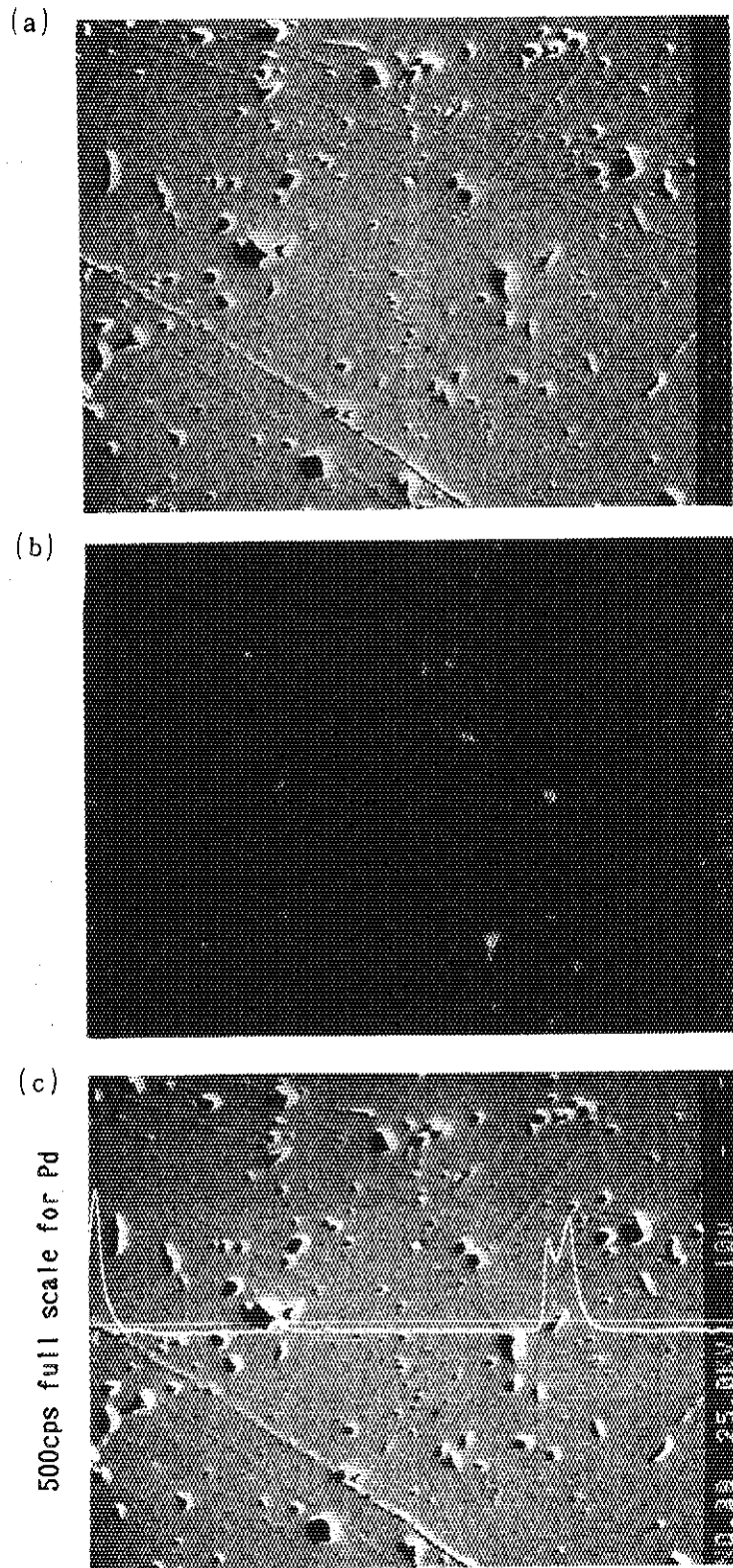


Fig. 3.10 試料 B (1800°C, 81 hr 加熱後)

(a) SEM 像

(b) EPMA 面分析 (Pd : $L\alpha_1$)

(c) EPMA 線分析 (Pd : $L\alpha_1$)

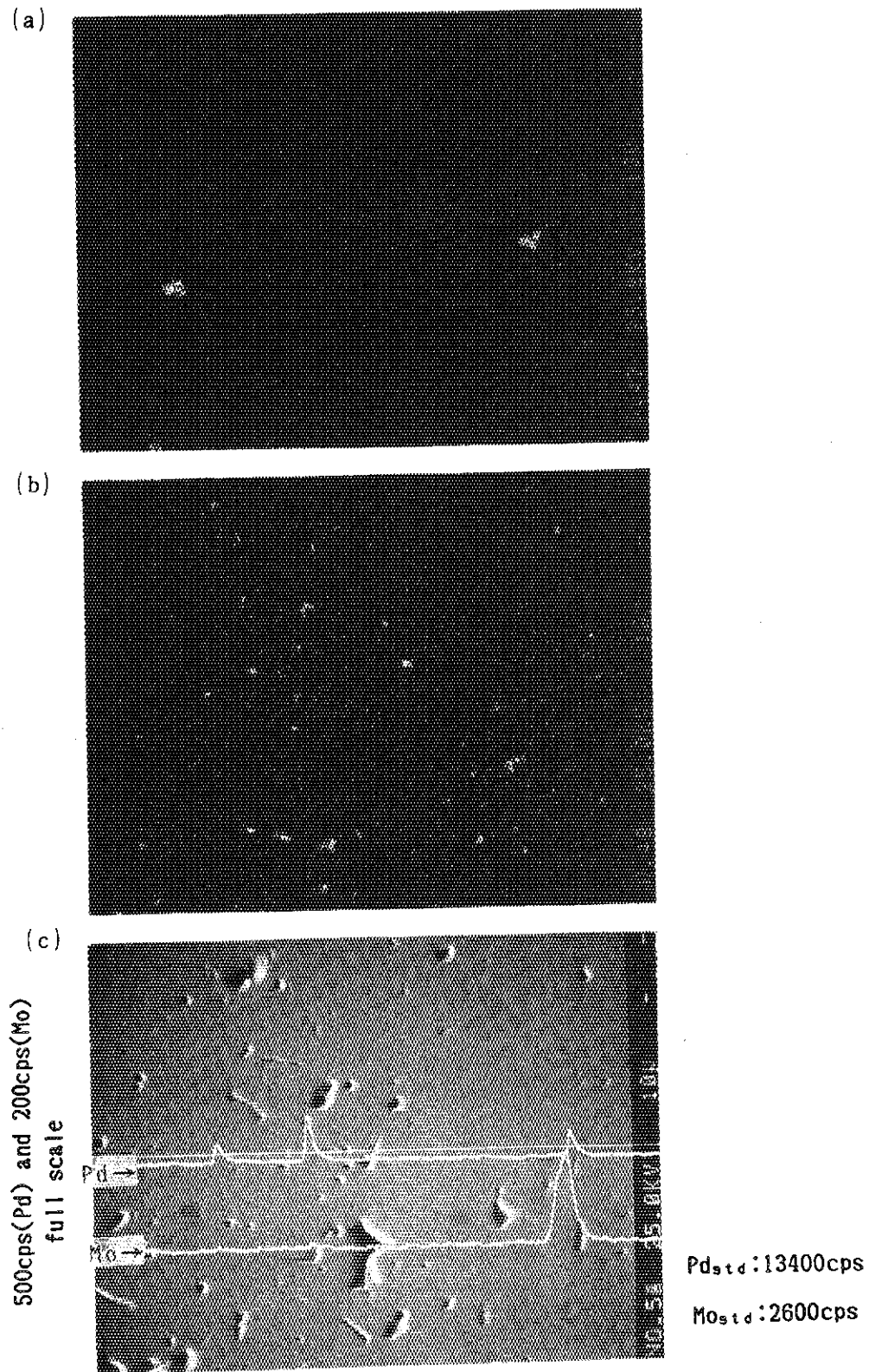


Fig. 3.11 試料 C (1800℃, 81 hr 加熱後)
 (a) EPMA 面分析 (Mo : $L\alpha_1$)
 (b) EPMA 面分析 (Pd : $L\alpha_1$)
 (c) EPMA 線分析 (Pd : $L\alpha_1$)
 (Mo : $L\alpha_1$)

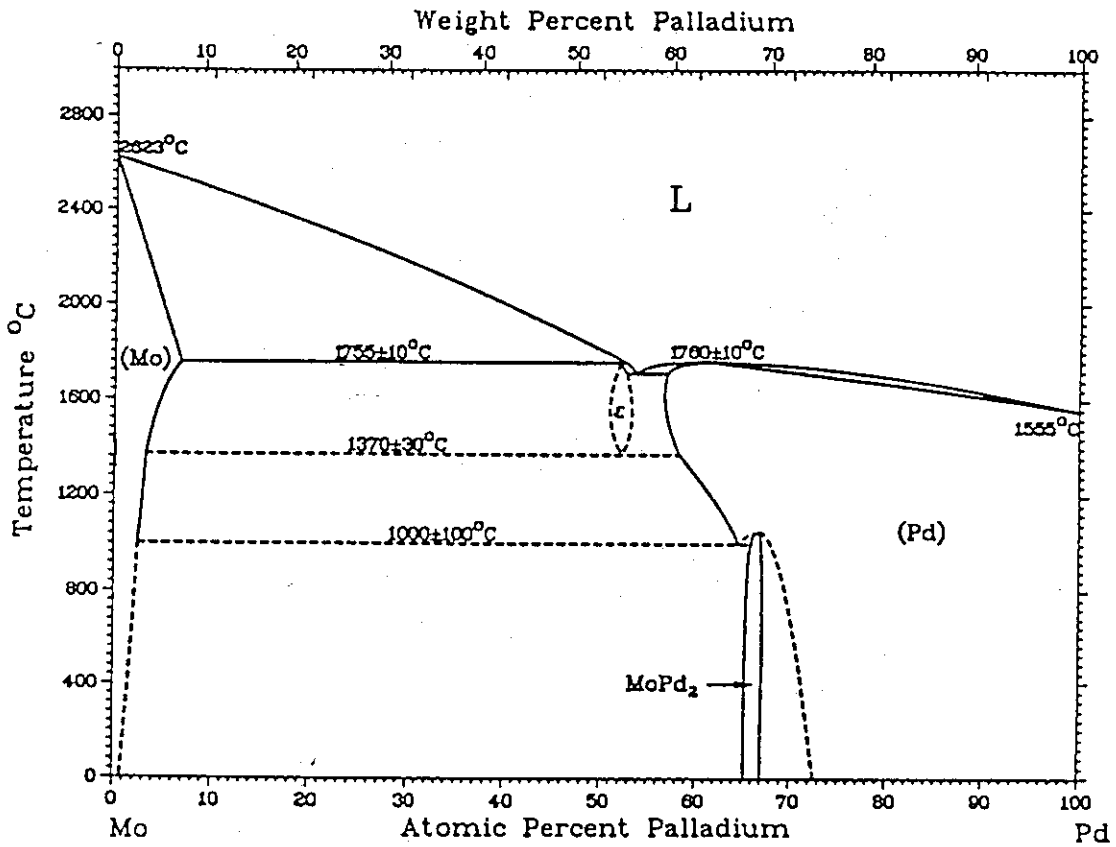


Fig. 3.12 Pd-Mo 状態図

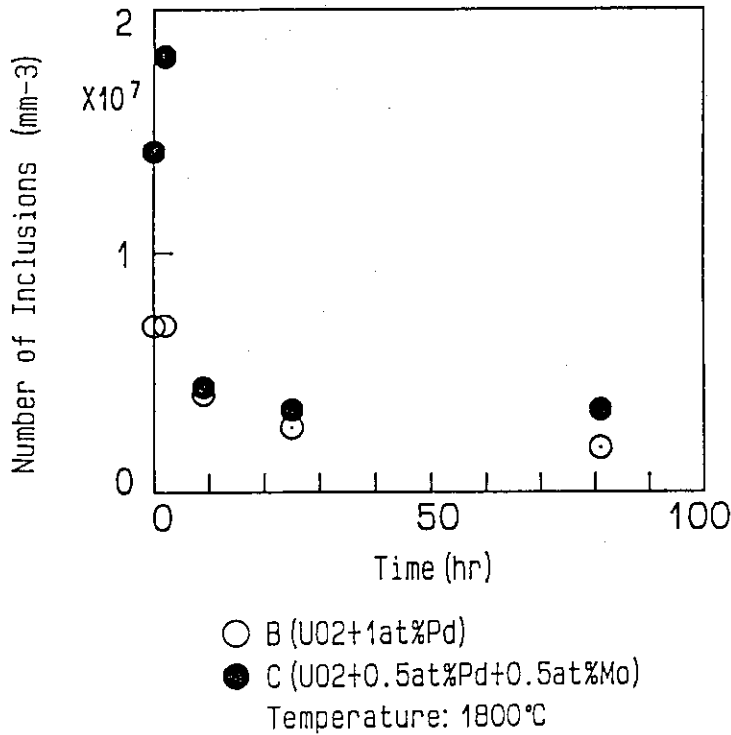


Fig. 3.13 析出物の数密度

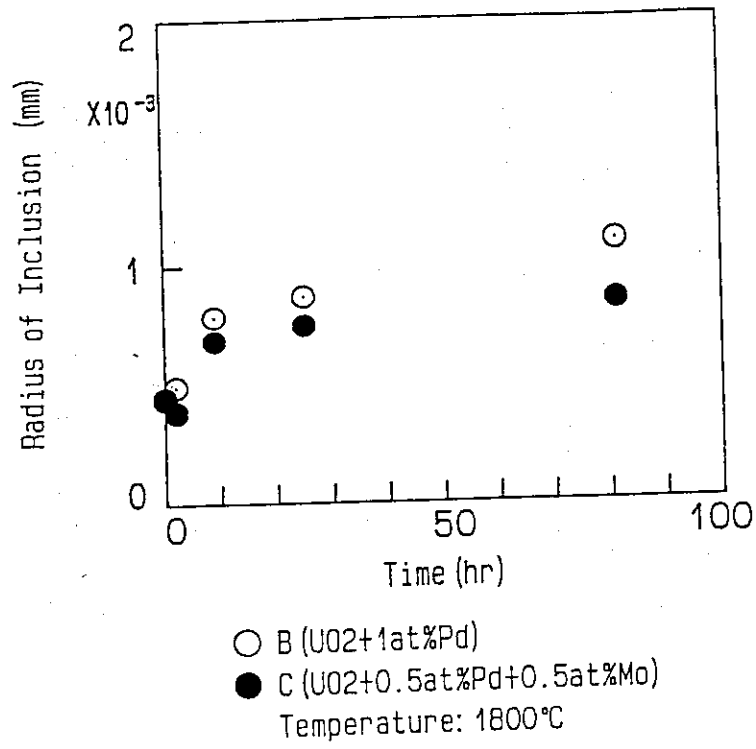


Fig. 3.14 析出物の平均半径

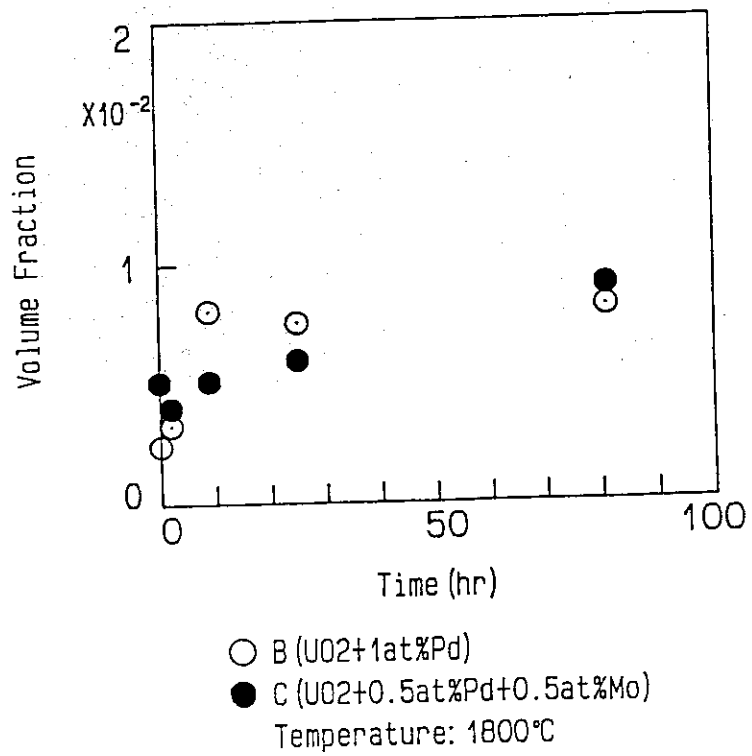


Fig. 3.15 析出物のUO₂マトリックスに対する体積比

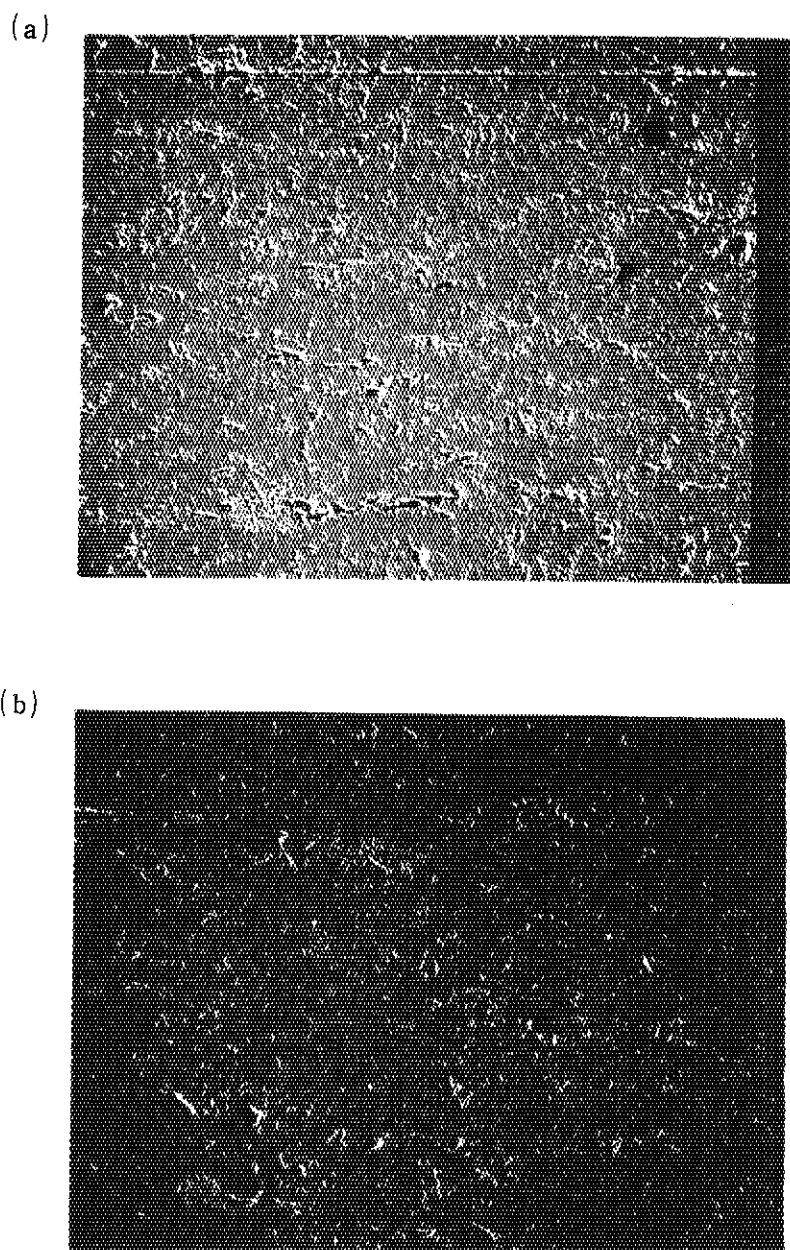


Fig. 3.16 Pd 拡散実験における EPMA 線分析測定領域
(a) 1400 °C, 100 hr 加熱後
(b) 1400 °C, 250 hr 加熱後

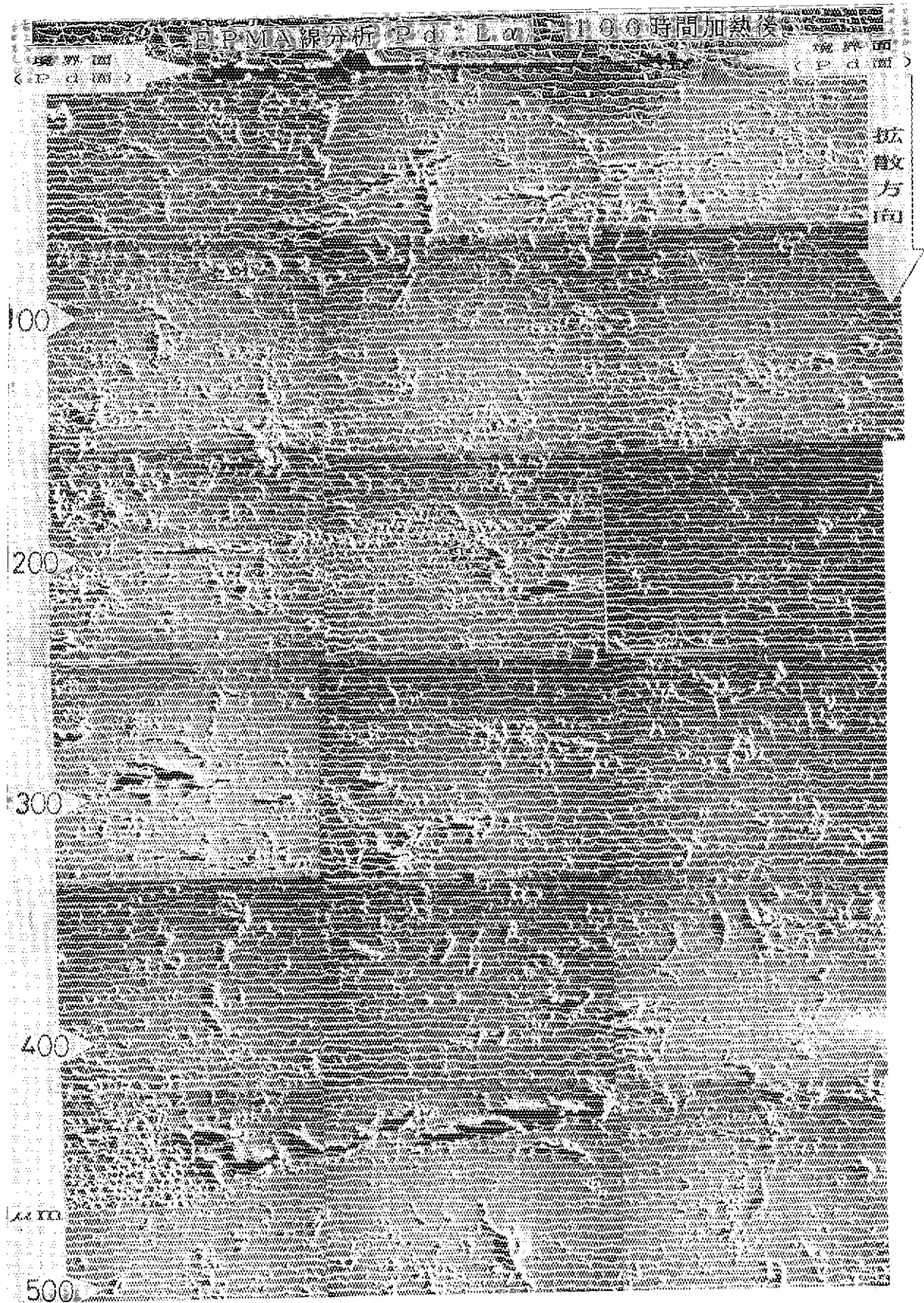


Fig. 3.17 Pd拡散実験におけるEPMA線分析 (Pd : L α_1)
1400°C, 100 hr 加熱後

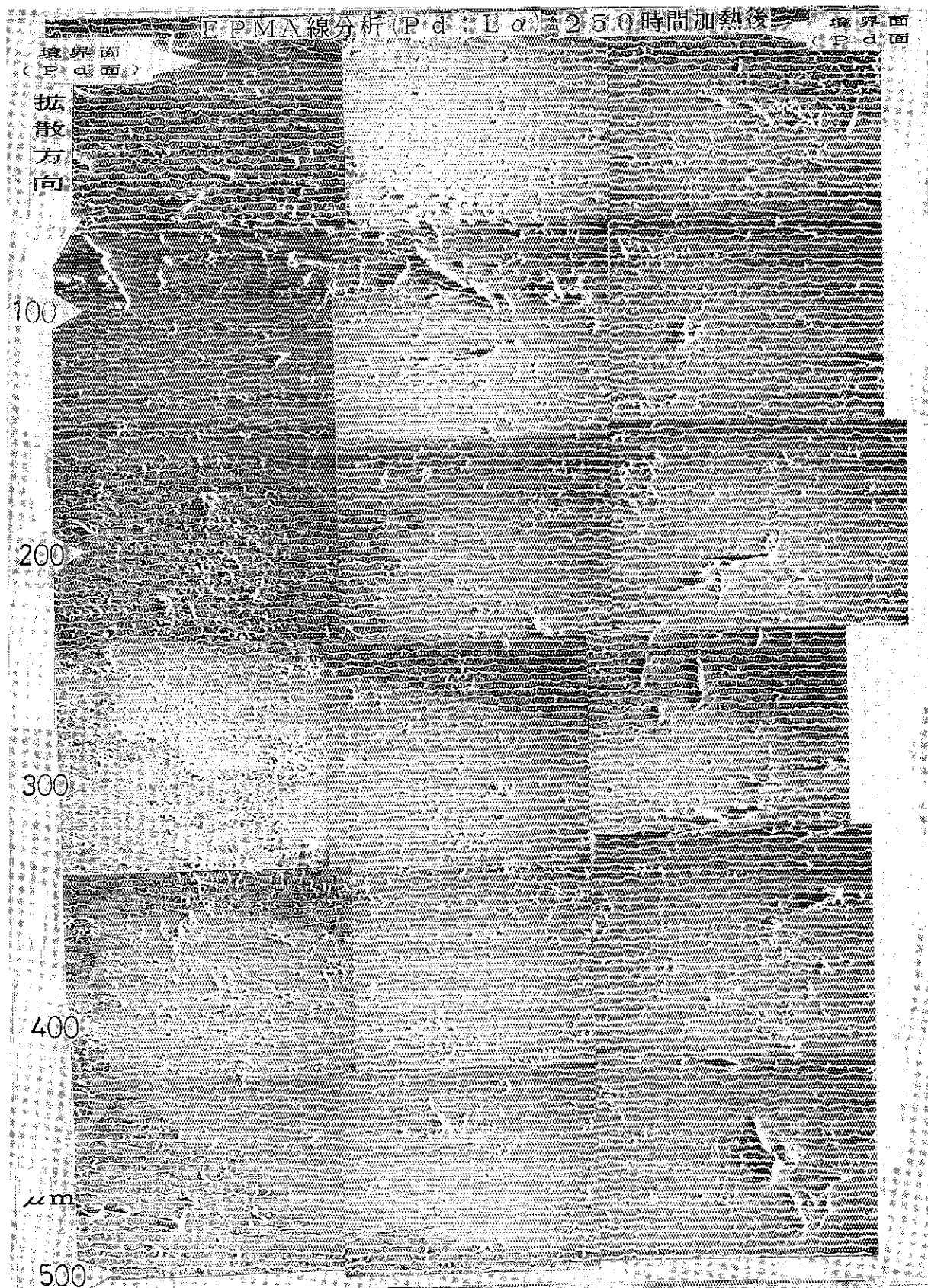


Fig. 3.18 Pd拡散実験におけるEPMA線分析 (Pd : L α_1)
1400 °C, 250 hr 加熱後

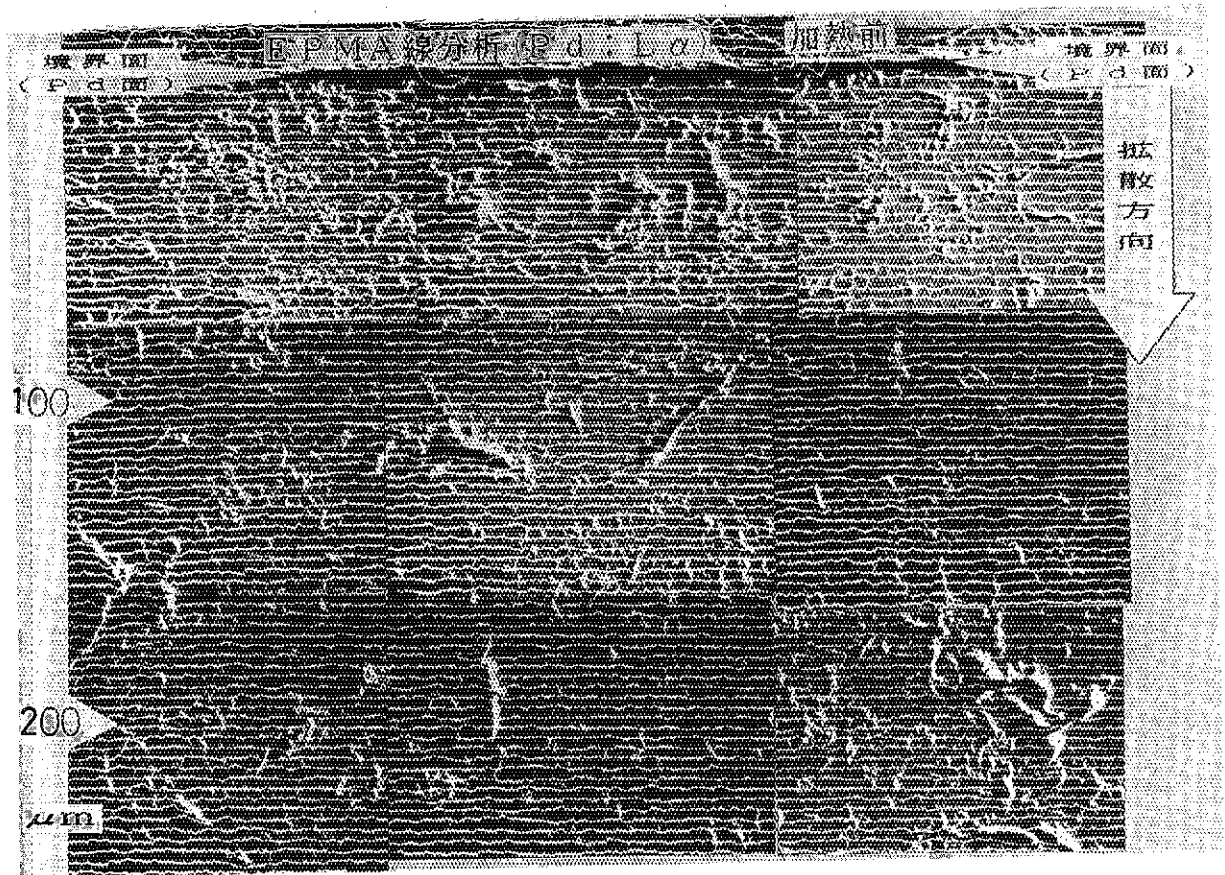


Fig. 3.19 Pd拡散実験におけるEPMA線分析 (Pd : La₁)
加熱前

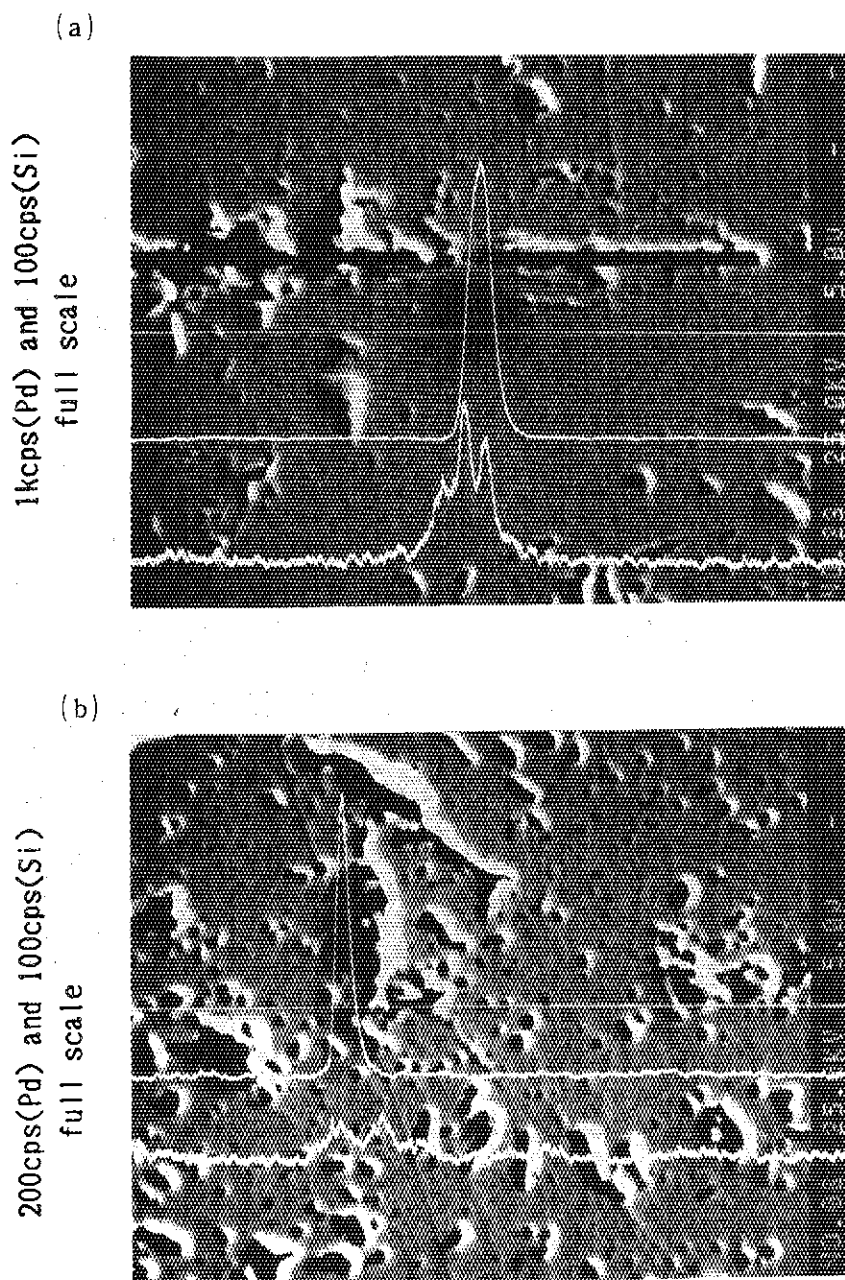


Fig. 3.20 Pd 拡散実験により, UO_2 中へ拡散・析出した析出物の EPMA 線分析
 1400 °C, 100 hr 加熱後
 (a) 拡散対から約 5 μm 付近の析出物
 (b) 拡散対から約 100 μm 付近の析出物
 上線 : Pd - $L\alpha_1$, 下線 : Si - $K\alpha_1$
 $Pd_{std} = 21500 \text{ cps}$, $Si_{std} = 5300 \text{ cps}$

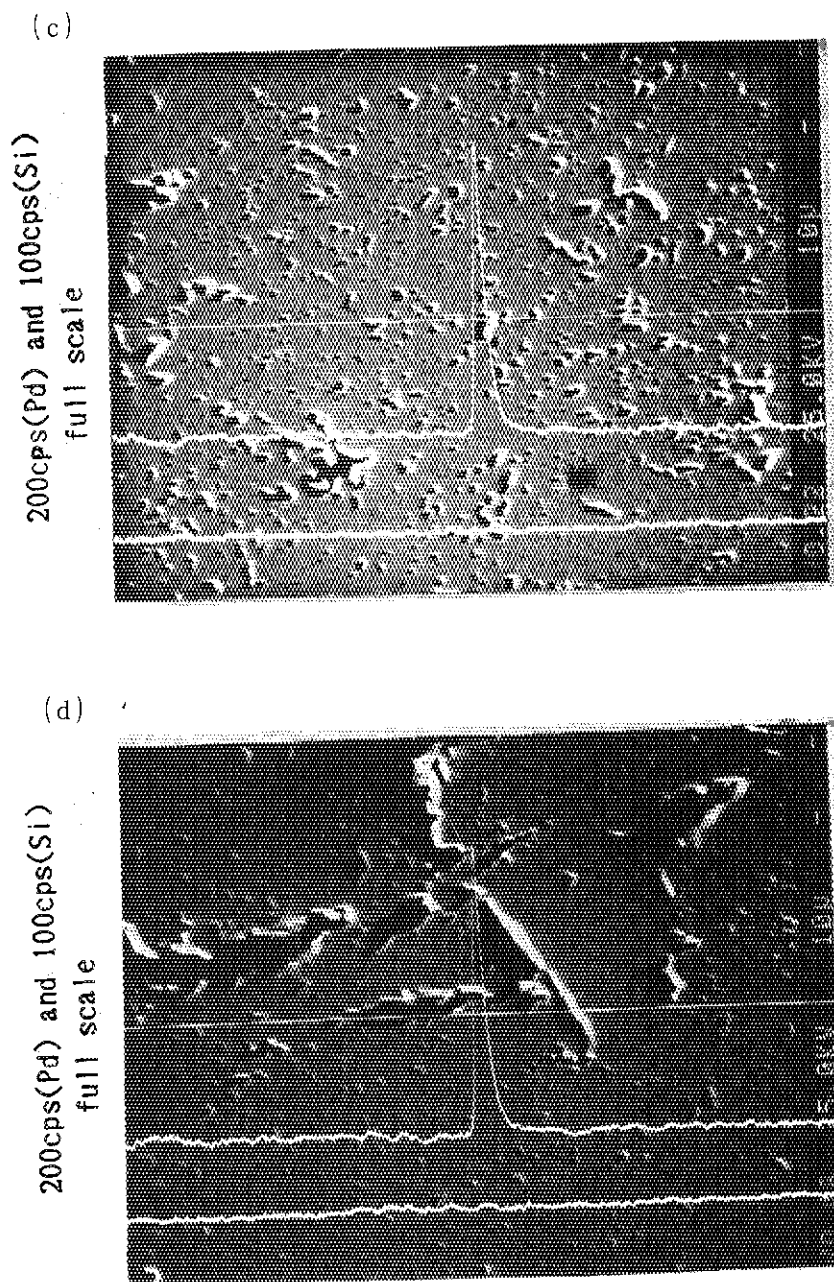


Fig. 3.20 (続 き)
 (c) 拡散対から約 $150 \mu\text{m}$ 付近の析出物
 (d) 拡散対から約 $200 \mu\text{m}$ 付近の析出物
 上線 : Pd- $L\alpha_1$, 下線 : Si- $K\alpha_1$
 $\text{Pd}_{\text{std}} = 21500 \text{ cps}$, $\text{Si}_{\text{std}} = 5300 \text{ cps}$

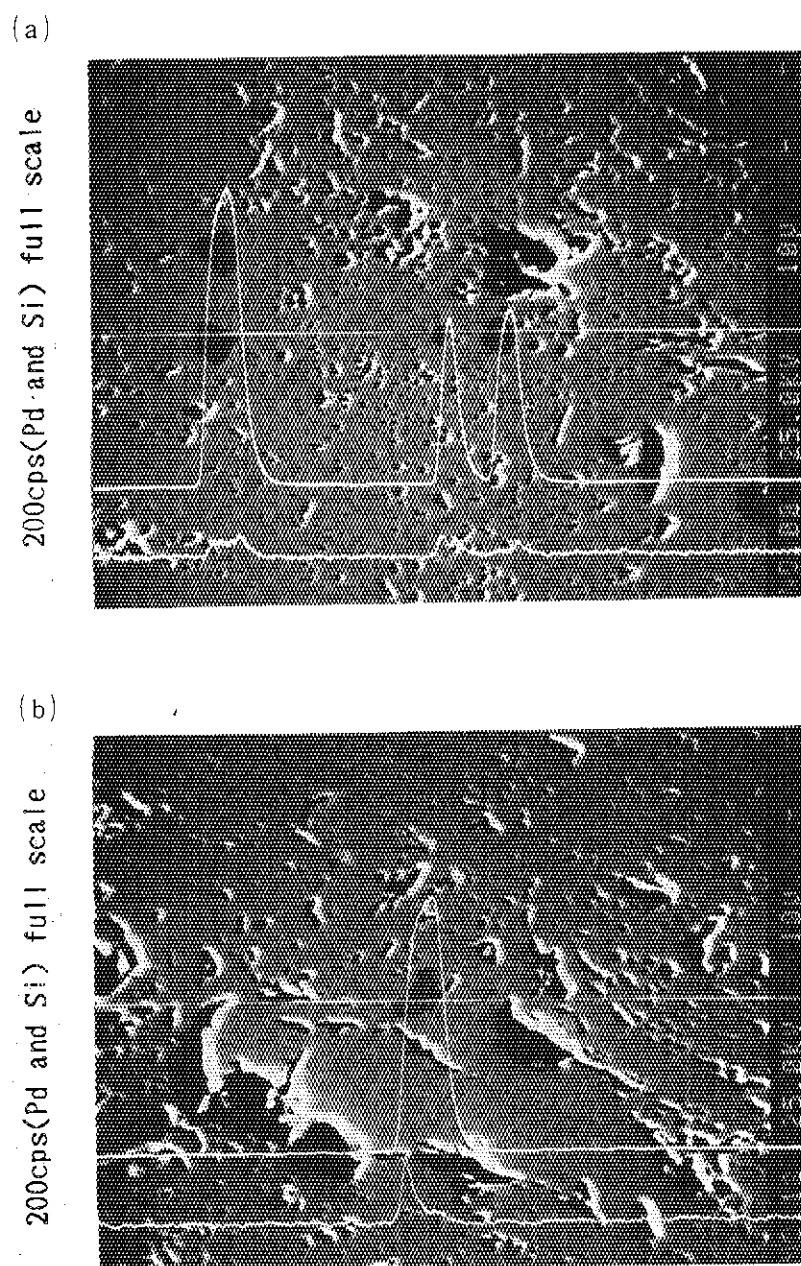


Fig. 3.21 Pd 拡散実験により, UO_2 中へ拡散・析出した析出物の EPMA 線分析
 1400°C, 250 hr 加熱後
 (a) 拡散対付近の析出物
 (b) 拡散対付近の析出物
 上線 : Pd - $L\alpha_1$, 下線 : Si - $K\alpha_1$
 $Pd_{std} = 21500 \text{ cps}$, $Si_{std} = 5300 \text{ cps}$

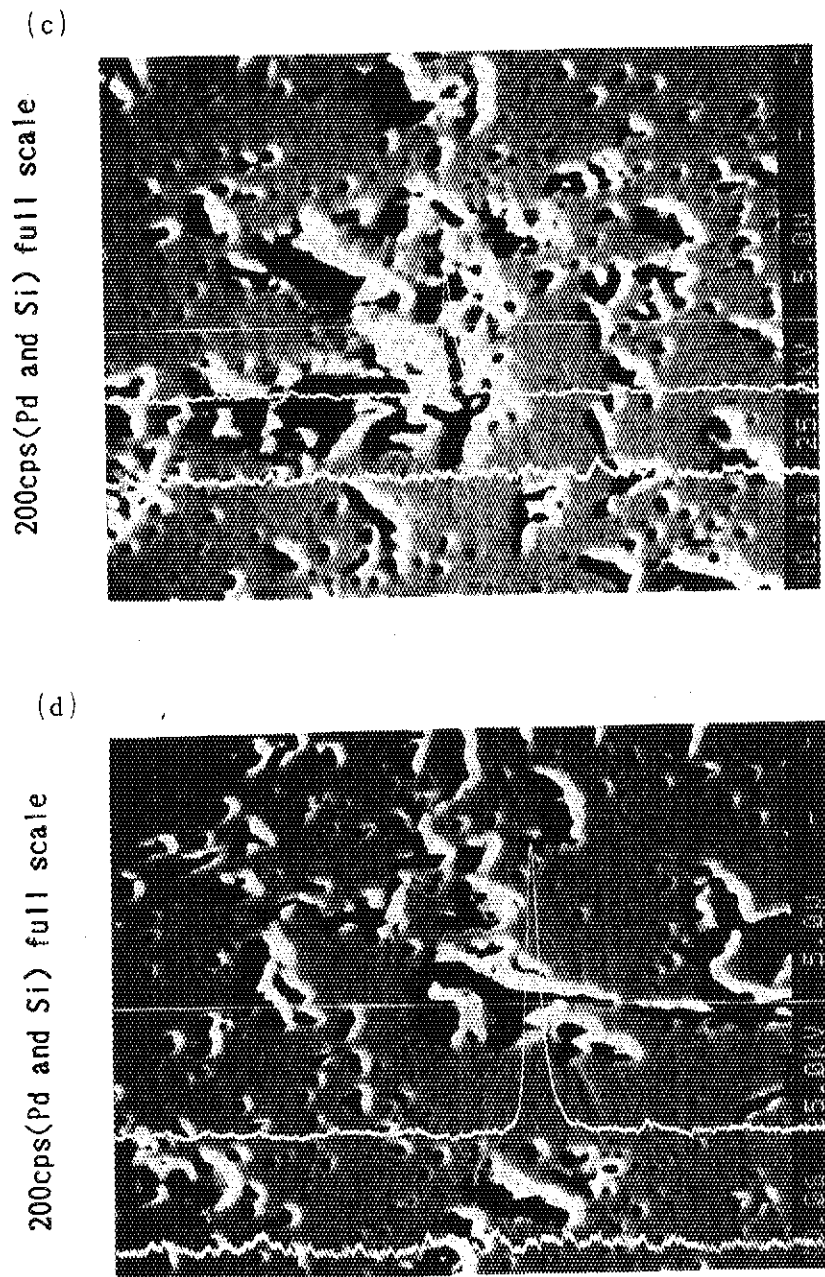


Fig. 3.21 (続 き)

(c) 拡散対から約 100 μ m 付近の析出物
 (d) 拡散対から約 100 μ m 付近の析出物
 上線 : Pd - $L\alpha_1$, 下線 : Si - $K\alpha_1$
 $Pd_{std} = 21500$ cps, $Si_{std} = 5300$ cps

4. 考 察

4.1 析出物の成長

添加試料の加熱実験では、加熱時間とともに試料中の析出物の数密度は減少し平均半径は増大した。この現象は、小さい析出物が表面エネルギーの違いにより、大きい析出物に食われていく現象（オストワルドの成長）でと考えられる。この場合は、小さい析出物が再固溶して大きい析出物に吸収されると過程を経なければならないが、析出物の数密度が減少し、平均半径が増大するという実験結果は、間接的にこの過程を支持するものであると考えられる。

4.2 UO_2 中で Pd の拡散係数

Fig. 3.17 及び Fig. 3.18 における Pd ピークの面積は、そこでの析出物の大きさ、Pd 濃度に比例している。拡散対から深さ方向に $100 \mu m$ ごとに領域内に存在するピーク面積を Table 4.1 に示す。ここで、Pd ピークの面積は、三角形近似で求めた。また、Table 4.1 に示したのは、三角形の底辺×高さであり、面積の 2 倍の値である。また、領域ごとのピーク面積（の 2 倍）の和を拡散対からの距離に対してプロットしたものを Fig. 4.1 に示す。ここで、拡散距離は領域ごとの中間値（ $0 \sim 100 \mu m$ の領域では、 $50 \mu m$ ）とした。濃度 C （ピーク面積の和）は、Pd 濃度に比例する量であって、濃度そのものではない。測定点は、かなりばらついている。これは、EPMA による分析範囲が狭く、データの量が不足していること、また、析出物の Pd 濃度が（周囲の U 濃度に比べて）低いため、分析・検出が難しいことなどが理由である。

この拡散プロファイルからは、拡散モデルに対する適合性を論じることは必ずしも妥当とは言えないが、それでも近似的単純拡散モデルを用いて、おおよその拡散係数を推定することは可能と思われる。そこで、単純拡散モデルを用いて UO_2 中での Pd の拡散を解析した。

拡散係数 D が位置によらず一定ならば、濃度 C は、拡散距離 X および加熱時間 t を用いて次のように表わされる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} \quad (1)$$

ここで、拡散対の厚さが拡散距離に対して無視し得るほど薄いならば、(1) 式の解は次のようになる¹¹⁾。

$$C = \alpha / 2\sqrt{\pi Dt} \cdot \text{EXP}(-X^2/4Dt) \quad (2)$$

(2) 式の両辺の対数をとれば、

$$\ln C = -X^2/4Dt + k \quad (k = \ln(\alpha/2\sqrt{\pi Dt}))$$

すなわち、 X^2 に対して $\ln C$ をプロットすれば、傾き $-1/4Dt$ の直線が得られる。 X^2 に対し

て $\ln C$ (ここでは、縦軸 > 0 とするために、 $\ln C$ vs X^2 とした) をプロットしたものを Fig. 4.2 に示す。また、同図上に最小自乗フィットにより求めた直線も示す。この直線の傾きは加熱時間が 100 hr, 250 hr の場合について、それぞれ次のようになった。

$$-1.1 \times 10^3 \text{ (cm}^{-2}\text{) 100 hr}$$

$$-2.8 \times 10^3 \text{ (cm}^{-2}\text{) 250 hr}$$

この値から、見かけの拡散係数 D を求めると次のようになる。

$$D = 6 \times 10^{-10} \text{ (cm}^2\text{/sec) 100 hr}$$

$$D = 1 \times 10^{-10} \text{ (cm}^2\text{/sec) 250 hr}$$

この拡散係数は、データの制度からみてかなりの誤差を含むと考えられるが、 UO_2 中で Pd は、 1400°C で約 $10^{-10} \text{ cm}^2\text{/sec}$ の拡散係数をもつものと推定される。

この拡散係数を UO_2 中での U, O の自己拡散係数と比較してみる。O の自己拡散係数は数多く調べられている^{12), 13)}。それらによれば、 1400°C で少なくとも $10^{-9} \text{ cm}^2\text{/sec}$ のオーダーに達している。U の自己拡散係数は、Matzke¹⁴⁾ によると、 1400°C で $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2\text{/sec}$ であり、本実験で得られた Pd の見かけの拡散係数よりも 6 桁程小さい。

次に、Pd-SiC 反応との関連について述べる。

Pd と SiC 層との反応は、2 つの機構が考えられている。

- 1) Pd を含む貴金属ノジュールが SiC 結晶粒界で、ノジュール前方では SiC を溶解し後方では再結晶させて進行して行く。反応の度合は、温度にのみ依存する。(Lauf ら¹⁵⁾)
- 2) Pd と SiC との反応は極めて迅速に進行するので、腐食反応がこの部分で律速されるとは考えられない。反応は SiC の内面への Pd の供給量によって律速される。(小川ら¹⁶⁾)

Pd と SiC の反応の機構は未だに解明されてはいないが、炉外実験の結果^{5, 16)}からは 2) の反応が生じているものと考えられる。この反応は、Pd と SiC 層への供給によって律速されるが、Pd の PyC 層中の拡散係数⁵⁾ (1300°C で約 $10^{-8} \text{ cm}^2\text{/sec}$) は非常に大きく、Pd のバリアとしては働かないため、 UO_2 核からの Pd の放出によって律速されていると考えられる。今回の実験で得られた UO_2 中での Pd の拡散係数 (1400°C で約 $10^{-10} \text{ cm}^2\text{/sec}$) は、PyC 中の拡散係数より明らかに小さいが、拡散実験で Pd が示した挙動は $400 \mu\text{m}$ 以上に達しており、これは燃料核の半径 (約 $300 \mu\text{m}$) に比べると大きい。また、実際の燃料核中では、Pd は主に Mo-Tc-Ru-Rh-Pd 合金中に存在しており、これらの元素と同時に存在する場合の挙動は興味深い。今回、Mo 存在下での加熱実験からは、Pd の析出・成長・挙動に対する Mo の影響はみられなかったが、Mo が同時に存在する場合の拡散係数の測定などにより、さらに詳しく調べる必要がある。

4.3 Pd 析出物中の Si 濃度

拡散実験において、Pd 拡散対から拡散し、析出した析出物の中には、Fig. 3.20, Fig. 3.21 に示すように、不純物として試料中に存在する Si がバックグラウンドよりも多く検出された析出物

も存在した。これらの析出物中の Si の線分析では、Si ピークのカウント数は、多いところでも 30 cps 程度である。一方、 UO_2 マトリックス中の Si のバックグラウンドは、 ~ 6 cps であり、析出物中の Si 濃度は、多いところではバックグラウンドの約 5 倍になり、その析出物中に Si は UO_2 マトリックス中よりも多く存在しているといえる。しかしながら、Pd と Si の比は、多いところでさえ Pd : Si = 50 : 1 程度しかない。したがって、Si が Pd 析出物中の局所的な部分で Pd と金属介在物を形成している可能性はあるものの、Pd の析出・挙動に関して大きい役割を演じているとは考えられない。Si は、Pd が凝集する過程で、その動きに引きずられるようにして集まったものと考えるのが妥当であろう。

4.4 今後の課題

(1) 今後の実験

本研究では、Pd 拡散実験として 1400°C で Pd を拡散させ、 UO_2 中での Pd の拡散係数のおおよその値を得た。今後は、温度を変えて拡散係数を測定し、それにより、活性化エネルギーを決定すべきである。また、拡散試料のエッチングにより析出物の存在する場所、粒界の幅などを測定し、活性化エネルギーと合わせて考察して、拡散の機構について論じる必要がある。その際、Yang と Olander¹⁷⁾ の UO_2 中での Ru の挙動に対する考察は参考になるであろう。

次に、Pd は、実際の燃料核中では、主に Mo-Tc-Ru-Rh-Pd 合金中に存在しており、これらの元素と同時に存在する場合の挙動、および（見かけ上の）拡散係数の変化を調べることは興味深い。このような実験をする際には、Pd とその他の元素との状態図や蒸気圧に関する考察を考慮して進めるべきであろう。

添加試料の加熱においては、Pd の成長に対する Mo の影響は観察されなかったがこの試料には、EPMA および SEM による分析、観察からわかるように、Mo の大きな塊も存在し、また Pd-Mo 系での析出物の組成もかなりばらついている。したがって、このような加熱実験を続けるのであれば、試料の作り直しを検討すべきであろう。

(2) 拡散実験の方法

今回、Pd 拡散実験の解析により得られた拡散係数は、精度の高いものではない。その原因は、データ量の不足および EPMA による分析方法（線分析での Pd のピークの面積をもとめる）の精度不足が挙げられる。EPMA を用いた分析方法については、1) ビーム径を広げて（約 $10\ \mu\text{m}$ ）広い範囲を走査し、その範囲での平均的な Pd 濃度を求める、2) ビーム径をしぼって（約 $1\ \mu\text{m}$ ）、ある領域について点分析を一定間隔で行い（マッピング）、分析値の平均値から、その領域における Pd の平均濃度を求める、などの分析方法も検討したい。しかし、1) の方法では、広い領域の平均的濃度では U の濃度に比べ Pd の濃度が非常に低いため、EPMA の分解能では Pd 濃度を測定することはできない。2) の方法では、 UO_2 中で Pd は局所的に析出しているので、点分析では確率的に考えて、そこにビームが当たる確率は低くなる。この方法で正確な測定をするには、ほとんど隙間なく点分析をする必要があり、分析時間との関連からほとんど不可能であろう。したがって、本実験では、拡散対に平行に線分析することにより Pd 析出物を検出し、Pd のピークの面積から濃度 [に比例する量] を求める、という

方法を用いた。この方法は、比較的広い範囲にわたってPdの存在を調べることができるが、拡散距離に対する濃度分布をだすためには、かなりの量のデータを収集する必要があり、相当広範囲にわたって分析する必要がある。本実験では、約 $500\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ の領域について行ったが、これでは明らかにデータ不足である。さらに、同じ面の別の領域、あるいはもう一度研磨して、その研磨面について分析しデータを収集する必要がある。このような分析を行えば、得られた拡散プロファイルについて、なんらかの拡散モデルに対する適合性を論じることができるであろう。

次に、拡散対の形態についてであるが、今回は、拡散対としてPdの蒸着膜を用いた。しかし、250 hr加熱した試料では、 UO_2 が相互拡散して、拡散対を見かけ上、喪失させている。このことから、拡散対としては、Pd板を用いた方が良いと考えられる。蒸着膜を拡散対とした今回の実験においても、PdはEPMAによって十分観察可能ほど拡散しており、拡散対を板にして長時間加熱すれば、今回以上に拡散することも考えられ、そうなれば、きれいな拡散プロファイルを得ることができるであろう。

Table 4.1 Pd ピーク面積の和

	各領域中の Pd ピークの面積の和 (cnt)				
	0 ~100 (μm)	100 ~200 (μm)	200 ~300 (μm)	300 ~400 (μm)	400 ~500 (μm)
100 hr 加熱試料	7.25	3.38	0.66	0.40	0.67
250 hr 加熱試料	3.16	0.48	1.74	0.06	なし

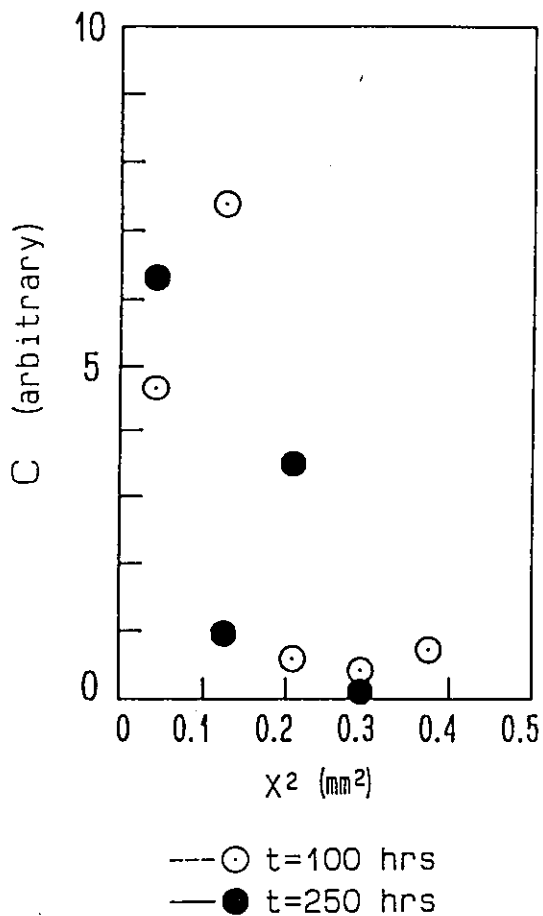


Fig. 4.1 拡散距離と Pd 濃度

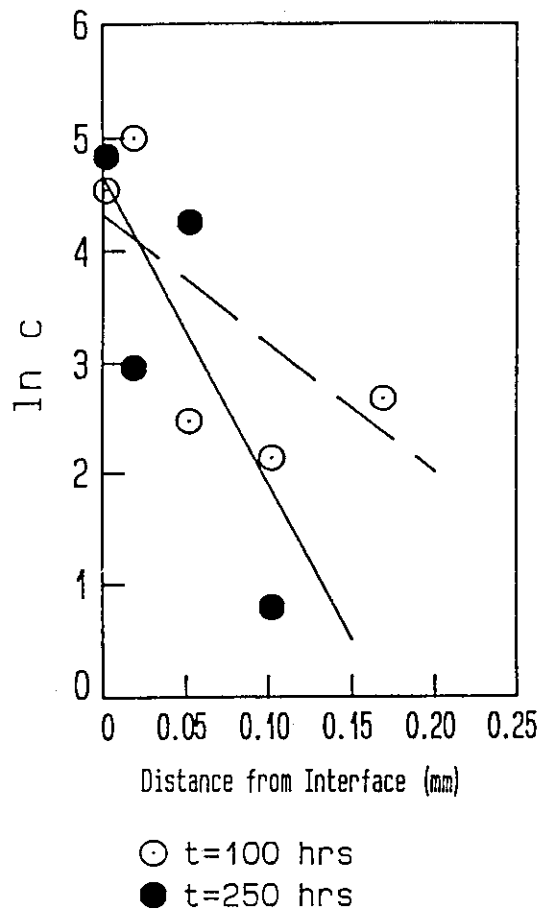


Fig. 4.2 拡散距離の自乗と Pd 濃度の対数

5. 結 論

本研究では、Pd 添加 UO_2 および Pd と Mo を添加した UO_2 の加熱実験、ならびに UO_2 中での Pd 拡散実験を行い、以下に示す結果を得た。

- 1) 添加試料の加熱実験において、Pd-Mo 系での析出物の組成は、状態図から予想されるような組成にはならなかった。
- 2) 添加試料の加熱実験において、加熱時間とともに試料中の析出物の数密度は減少し、平均半径は増大した。また、Pd の挙動に対する Mo の影響は観察されなかった。
- 3) Pd 拡散実験において、Pd は UO_2 中で 1400°C で、拡散対から $400\ \mu\text{m}$ 以上離れた所でも検出された。また、単純拡散モデルで解析したところ、Pd は UO_2 中で 1400°C で約 $10^{-10}\ \text{cm}^2/\text{sec}$ の拡散係数をもつものと推定された。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、燃料・材料工学部燃料開発研究室の伊藤昭憲氏には EPMA の観察において、分析センターの武石秀世氏には化学分析において、それぞれ多大なご協力を賜りました。また、本研究を実施するにあたって燃料・材料工学部 近藤達男部長に激励を賜りました。さらに、北海道大学工学部原子工学科 佐藤正知助教授及び水野忠彦助手に結果や考察について有意義な助言をしていただきました。これらの諸氏に深くお礼申し上げます。

5. 結 論

本研究では、Pd 添加 UO_2 および Pd と Mo を添加した UO_2 の加熱実験、ならびに UO_2 中の Pd 拡散実験を行い、以下に示す結果を得た。

- 1) 添加試料の加熱実験において、Pd-Mo 系での析出物の組成は、状態図から予想されるような組成にはならなかった。
- 2) 添加試料の加熱実験において、加熱時間とともに試料中の析出物の数密度は減少し、平均半径は増大した。また、Pd の挙動に対する Mo の影響は観察されなかった。
- 3) Pd 拡散実験において、Pd は UO_2 中で 1400°C で、拡散対から $400\ \mu\text{m}$ 以上離れた所でも検出された。また、単純拡散モデルで解析したところ、Pd は UO_2 中で 1400°C で約 $10^{-10}\ \text{cm}^2/\text{sec}$ の拡散係数をもつものと推定された。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、燃料・材料工学部燃料開発研究室の伊藤昭憲氏には EPMA の観察において、分析センターの武石秀世氏には化学分析において、それぞれ多大なご協力を賜りました。また、本研究を実施するにあたって燃料・材料工学部 近藤達男部長に激励を賜りました。さらに、北海道大学工学部原子工学科 佐藤正知助教授及び水野忠彦助手に結果や考察について有意義な助言をしていただきました。これらの諸氏に深くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) R.L. Peason, et al., ORNL/TM-6691 (1980).
- 2) 福田 幸朔, 日本原子力学会誌 28 (1986) 312.
- 3) T.N. Tieg, Nucl. Technol., 57 (1982) 389.
- 4) Kazuo MINATO, et al., JAERI-M 84-002 (1984).
- 5) 難波 隆司 他, JAERI-M87-218 (1987).
- 6) 村上 裕彦 他, JAERI-M89-092 (1989).
- 7) C.E. McNEILLY, et al., J. Nucl. Mater 39 (1971) 77.
- 8) R.A. Swalin 固体の熱力学 コロナ社.
- 9) Jhon E. Hilliard, et al., Trans. Metal. Soc. AIME, 221 (1961) 344.
- 10) R.L. Fullman, J. Metals MARCH (1953) 447.
- 11) J. Crank, "MATHEMATICS OF DIFFUSION" second edition, Clarendon Press 1975.
- 12) N. Breitung, J. Nucl. Mater., 74 (1978) 10.
- 13) G.E. Munch and R.J. Thorn, J. Nucl. Mater., 71 (1978) 219.
- 14) HJ. Matzke, J. Nucl. Mater., 114 (1983) 121.
- 15) R.J. Lauf, et al., J. Nucl. Mater 120 (1984) 6.
- 16) T. Ogawa and K. Ikawa, High Temp. Sci., 22 (1986) 179.
- 17) R.L. Yang, et al., Nucl. Technol 54 (1981) 223.