

JAERI-Research

96-066



JMTR照射熱安定型混合炭化物燃料中での
プルトニウム及び核分裂生成物の挙動

1996年12月

岩井 孝・荒井康夫・中島邦久・木村康彦・助川友英・鈴木康文

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

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。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。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1996

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 株式会社原子力資料サービス

JMTR照射熱安定型混合炭化物燃料中でのプルトニウム
及び核分裂生成物の挙動

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

岩井 孝・荒井 康夫・中島 邦久・木村 康彦⁺

助川 友英⁺・鈴木 康文

(1996年11月15日受理)

JMTRにおいて平均燃焼度約4.4% FIMAまで照射した熱安定型ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料中のプルトニウム及びネオジウム、パラジウム、モリブデン、キセノン、セシウム等の核分裂生成物のふるまいを調べた。いずれの元素も燃料内の燃焼プロファイルに対応した径方向分布を示すことが確認された。また、プルトニウムについては、三二炭化物の析出に伴う偏析が観察されたほか、ネオジウム、パラジウム、モリブデン及びセシウムの一部については、偏析を示唆する結果が得られた。

Behavior of Plutonium and Fission Products in Thermally Stabilized
Mixed Carbide Fuel Irradiated in JMTR

Takashi IWAI, Yasuo ARAI, Kunihisa NAKAJIMA, Yasuhiko KIMURA⁺,
Tomohide SUKEGAWA⁺ and Yasufumi SUZUKI

Department of Chemistry and Fuel Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 15, 1996)

The behavior of plutonium and fission products such as neodymium, palladium, molybdenum, xenon and cesium in thermally stabilized uranium-plutonium mixed carbide fuel pellets irradiated up to the average burnup of about 4.4% FIMA in JMTR was investigated. It was confirmed that all elements mentioned above showed radial distributions corresponding to the burning profile in the pellet. The segregation of plutonium by the precipitation of the sesquicarbide was observed. Furthermore, it was suggested that some fraction of neodymium, palladium, molybdenum and cesium might be segregated in the carbide fuel.

Keywords: Uranium Carbide, Plutonium Carbide, Carbide Fuel, Irradiation, Segregation, Fission Product, Thermally Stabilized Pellet

⁺ Department of Hot Laboratories

目 次

1. はじめに	1
2. 試験方法	2
2.1 燃料ピンの製作	2
2.2 照 射	3
2.3 照射後試験	3
3. 試験結果及び考察	4
3.1 燃料組織	4
3.2 存在元素の同定	4
3.3 燃料構成元素のふるまい	5
3.4 核分裂生成物のふるまい	6
4. ま と め	8
謝 辞	9
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Fabrication of Fuel Pin	2
2.2 Irradiation	3
2.3 Post-irradiation Tests	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Fuel Structure	4
3.2 Identification of Elements	4
3.3 Behavior of Fuel Composition Elements	5
3.4 Behavior of Fission Products	6
4. Conclusions	8
Acknowledgment	9
References	10

1. はじめに

下北地区での再処理工場建設の進捗とともに、我が国におけるこれからのプルトニウムの利用についての議論が幅広く行われている。一方で新型転換炉の建設計画が中止されたり、高速増殖炉の開発が遅延する傾向がある。このような状況のなかで、軽水炉が当面の間原子力発電の主流になると位置づけられおり、プルトニウムを軽水炉で利用することも検討が進められている。しかし、長期的な視点にたつてエネルギー戦略を構築しようとした場合には、やはり高速増殖炉の導入が前提になると考えられる。将来の高速増殖炉の燃料サイクルについては様々な議論があるが、現在標準燃料として位置づけられている酸化物に替り得る先進的な燃料概念の検討も併せて進められている。

これまでに次世代の燃料概念として研究開発が進められてきたのは、炭化物や窒化物といった非酸化物セラミック燃料⁽¹⁾であり、また、金属燃料⁽²⁾である。このうち炭化物や窒化物燃料については、重金属密度が高い、熱伝導度が良好である、融点が高いという優れた核的及び熱的特性が注目され、高線出力運転を可能とし、かつ、長寿命燃料の実現が期待できると考えられている。また、最近では、熔融塩電解法を応用した高温化学再処理の適用性が明らかにされる等、先進的核燃料リサイクル技術の観点からも注目されるようになった。特に窒化物燃料は、最近の燃料製造技術の進歩と化学的安定性の点などから炭化物よりも優位にあると考えられ、関心が深まっている。

炭化物燃料は、1960年代から高速増殖炉用新型燃料として注目され、国内外で盛んに研究が進められた。このため、物性や照射挙動に関するデータは窒化物燃料よりもはるかに揃っている。炭化物及び窒化物燃料はともに NaCl 型立方晶構造をもち、相互に類似の挙動を示す。欧州などでは、炭化物と窒化物の固溶体、炭窒化物燃料の研究も行われた。従って、これから窒化物燃料の研究開発を進めていく上で、これまでに蓄積された炭化物燃料に関する情報は貴重な財産として役立てることができる。

原研では、1970年代半ばから大洗研究所の燃料研究棟においてウラン・プルトニウム混合炭化物燃料の研究に着手し、1980年代に入ってから JRR-2 及び材料試験炉(JMTR)を利用した照射試験を実施してきた⁽³⁻⁷⁾。これまでに最高燃焼度として 4.5%FIMA が達成され、照射された 9本の燃料ピンの全てで燃料破損がなく、その健全性が確認されているほか、FP ガス放出やスエリング等に関するデータの蓄積が進んでいる。併せて X 線微小分析等により炭化物燃料内におけるプルトニウム(Pu)や核分裂生成物(FP)の微視的ふるまいに関する試験が実施されてきた^(8,9)。

本試験は、燃料製造時に気孔形成剤を用いて人為的に大きな気孔を導入する一方で燃料マトリックスを高密度にした「熱安定型炭化物燃料ペレット」を用いた JMTR 照射試験(キャプセル名:87F-2A)において、X 線微小分析を実施して Pu や FP のふるまいを調べた結果をとりまとめたものである。この「熱安定型炭化物燃料ペレット」は、4.4%FIMA の平均燃焼度において、FP ガス放出率が 0.6%と極めて低い値に抑制されている等の優れた燃料挙動を示すことが

これまでに明らかにされている。このような「熱安定型ペレット」における X 線微小分析はこれまでに報告例がない。JMTR を利用した炭化物燃料の照射試験は、今回の 87F-2A キャプセルが最後となるが、現在動燃事業団との共同研究により混合炭化物及び窒化物燃料を「常陽」において照射中であり、今後はその結果と併せて解析して炭化物や窒化物燃料の評価に資するデータを提供していく予定としている。

2. 試験方法

2.1 燃料ピンの製作

今回の照射試験に使用したウラン・プルトニウム混合炭化物燃料ピンは、大洗研究所燃料研究棟において製作されたものである。この燃料ピンは 87F-2A キャプセルに装荷されて JMTR で照射された。

燃料ペレットは、 UO_2 、 PuO_2 及び黒鉛粉末の混合物圧粉体を真空中で約 1700 K に加熱して炭素熱還元により混合炭化物に転換し、その後ボールミルによって粉砕した上で成型・焼結することにより製造されたものである。Pu 富化度は約 20% である。なお、今回の燃料製造では、人為的に大きな気孔を導入するとともにニッケル(Ni)の作用により燃料マトリックスを高密度させた「熱安定型ペレット」を導入することとし、成型前に炭化物粉末に気孔形成剤とともに Ni 金属粉末を添加した。ここで、Ni 粉末は燃料マトリックスを高密度させるための焼結助剤として使用した。このため、製造された燃料ペレット密度は約 86%TD (TD:理論密度) の低密度であるにもかかわらず、燃料マトリックス自体の密度は約 95%TD の高密度となっている。なお、燃料製造時に添加された Ni は、焼結時に蒸発により除去されるため、最終製品に残留する Ni 量は僅かであると考えられる。

照射前の燃料ペレット組織を Photo.1 に示す。燃料マトリックスが高密度化している反面、数十 μm の球形の大きな気孔の分散が確認できる。白色析出相は三二炭化物、 $(U,Pu)_2C_3$ である。この燃料ペレットの炭素含有量は 5.09wt% であるが、不純物として 0.48wt% の酸素を含む。この酸素は主に焼結助剤として添加した Ni 粉末に吸着した水分等によって燃料内に取り込まれたものと推測され、通常の場合よりも酸素含有量が多い。この酸素が固溶することにより炭化物相中に取り込まれると仮定して求めた炭素当量、 C_{eq} は、5.45wt% であり、 C_{eq}/M ($M=U+Pu$) は 1.14 (原子比) と計算される。このため、燃料の組成は主相である一炭化物、 $(U,Pu)C$ に約 30% の三二炭化物相、 $(U,Pu)_2C_3$ を含むものとなる。燃料ペレットは、化学分析、寸法検査、金相試験等の確性試験の後、オーステナイト系ステンレス鋼(SUS316)被覆管に充填され、端栓溶接によって燃料ピンとし、キャプセル(87F-2A)に組み込まれた。

今回の照射試験用混合炭化物燃料ピンの概略仕様を Table 1 に示す。製作された燃料ピンの数は 1 本である。燃料ペレットの製造法及び燃料ピンの製作に関する詳細な説明については、別の報告書⁽¹⁰⁾を参照して頂きたい。

これまでに明らかにされている⁽⁷⁾。このような「熱安定型ペレット」における X 線微小分析はこれまでに報告例がない。JMTR を利用した炭化物燃料の照射試験は、今回の 87F-2A キャプセルが最後となるが、現在動燃事業団との共同研究により混合炭化物及び窒化物燃料を「常陽」において照射中であり、今後はその結果と併せて解析して炭化物や窒化物燃料の評価に資するデータを提供していく予定としている。

2. 試験方法

2.1 燃料ピンの製作

今回の照射試験に使用したウラン・プルトニウム混合炭化物燃料ピンは、大洗研究所燃料研究棟において製作されたものである。この燃料ピンは 87F-2A キャプセルに装荷されて JMTR で照射された。

燃料ペレットは、 UO_2 、 PuO_2 及び黒鉛粉末の混合物圧粉体を真空中で約 1700 K に加熱して炭素熱還元により混合炭化物に転換し、その後ボールミルによって粉砕した上で成型・焼結することにより製造されたものである。Pu 富化度は約 20% である。なお、今回の燃料製造では、人為的に大きな気孔を導入するとともにニッケル(Ni)の作用により燃料マトリックスを高密度させた「熱安定型ペレット」を導入することとし、成型前に炭化物粉末に気孔形成剤とともに Ni 金属粉末を添加した。ここで、Ni 粉末は燃料マトリックスを高密度させるための焼結助剤として使用した。このため、製造された燃料ペレット密度は約 86%TD (TD:理論密度)の低密度であるにもかかわらず、燃料マトリックス自体の密度は約 95%TD の高密度となっている。なお、燃料製造時に添加された Ni は、焼結時に蒸発により除去されるため、最終製品に残留する Ni 量は僅かであると考えられる。

照射前の燃料ペレット組織を Photo.1 に示す。燃料マトリックスが高密度化している反面、数十 μm の球形の大きな気孔の分散が確認できる。白色析出相は三二炭化物、 $(U,Pu)_2C_3$ である。この燃料ペレットの炭素含有量は 5.09wt% であるが、不純物として 0.48wt% の酸素を含む。この酸素は主に焼結助剤として添加した Ni 粉末に吸着した水分等によって燃料内に取り込まれたものと推測され、通常の場合よりも酸素含有量が多い。この酸素が固溶することにより炭化物相中に取り込まれると仮定して求めた炭素当量、 C_{eq} は、5.45wt% であり、 C_{eq}/M ($M=U+Pu$) は 1.14 (原子比) と計算される。このため、燃料の組成は主相である一炭化物、 $(U,Pu)C$ に約 30% の三二炭化物相、 $(U,Pu)_2C_3$ を含むものとなる。燃料ペレットは、化学分析、寸法検査、金相試験等の確性試験の後、オーステナイト系ステンレス鋼(SUS316)被覆管に充填され、端栓溶接によって燃料ピンとし、キャプセル(87F-2A)に組み込まれた。

今回の照射試験用混合炭化物燃料ピンの概略仕様を Table 1 に示す。製作された燃料ピンの数は 1 本である。燃料ペレットの製造法及び燃料ピンの製作に関する詳細な説明については、別の報告書⁽¹⁰⁾を参照して頂きたい。

2.2 照射

87F-2A キャプセルは、JMTR の炉心外照射孔「O-9」に装荷され、第 83 サイクル(1988 年 1 月 12 日)から第 99 サイクル(1992 年 2 月 9 日)までの間、計 17 サイクル、延べ時間にして 8,924 時間照射された。17 サイクルの間の平均のピーク線出力は 64kW/m、平均線出力は 60 kW/m である。また、ピーク燃焼度は 4.67%FIMA(40,200MWd/t)、平均燃焼度 4.38%FIMA (37,700 MWd/t)となっている。

照射終了時及び照射後試験時における燃料組成を評価するため、ORIGEN コードにより燃焼計算を実施した。Table 2 には ORIGEN コードによって評価した主要元素の存在量を示す。なお、ここでは存在量が 1×10^{-4} gram · atoms 以上の元素について記載した。この結果を初回の試験燃料(84F-10A)⁽⁸⁾と比べると、燃焼度が増加したことによって FP の存在量も大幅に増加していることがわかる。また、アメリシウム(Am)については、照射中の核種変換による増加寄与は僅かであり、JMTR 装荷時までと照射後の保管中の期間で ^{241}Pu の崩壊によって生成したものが大部分であることが理解される。

照射終了後、本燃料は東海研究所燃料試験施設に運搬され、照射後試験が実施された。照射及び照射後試験の詳細については、別の報告書⁽⁹⁾を参照して頂きたい。

2.3 照射後試験

燃料中のアクチノイドや核分裂生成物の観察は、これまでの試験^(8,9)と同様に、TAP、LiF、PET 及び MYR 分光結晶を有した波長分散型の EPMA(Electron Probe Microanalyzer)を使用して実施した。観察用試料は、燃料ピンを輪切り状に細切断した後、ポリエステル系の樹脂に埋め込んで研磨を行い、観察面を鏡面に仕上げた。試料表面には、アルミニウム(Al)を真空蒸着した。燃料ピンの概略構造と観察用試料の取り出し位置を Fig. 1 に示す。

X 線微小分析では、主に加速電圧 25kV、吸収電流 1.5×10^{-7} A の分析条件で二次電子線(SE)像観察、点分析、面分析及び線分析を実施した。

3. 試験結果及び考察

3.1 燃料組織

X線微小分析の対象とした燃料ペレット断面マクロ写真を Photo. 2 に示す。大きな径方向のクラックとともに周方向の微細クラックが認められる。径方向クラックは、主に原子炉の起動時に燃料ペレットに作用する引張応力により発生したものと考えられる。試料の細断前に樹脂注入を行っているため、Photo. 2 ではクラック部に樹脂のにじみ出しが見られる。周方向の微細クラックは、燃焼が進むとともに多く発生するようになる。マクロ組織上では、製造時における燃料ペレットの特徴、すなわち、大きな気孔と高密度の燃料マトリックスは、照射後においても維持されているように見受けられ、クラックの発生以外に大きな変化は認められていない。

径方向を横断する形で撮影された SE 像写真を Photo.3 に示す。この写真からも基本的に燃料製造時の特徴が維持されていることがわかる。燃料中央部で僅かに気孔率の増加が認められるが、この燃料の FP ガス放出率が 0.6% であることからも理解されるように、気孔の連結等は観察されていない。このような燃料マトリックスの照射安定性には、Ni 添加による高密度化の効果があらわれたものと理解される。照射前と比較して特徴的な点は、既に報告されているように⁽⁷⁾、三二炭化物の析出状況である。なお、Photo.2 では明瞭にあらわれていないが、今回の試験では、燃料端面、気孔の周囲及びクラック部に三二炭化物が多く析出しているのが認められる。Ni を添加して製造した燃料では、Ni 残留量は小さいと考えられるものの、クリープ速度が大きいと報告されており、炭素の早い拡散があった可能性がある。

3.2 存在元素の同定

燃料中に存在する元素の確認は、燃料ペレット断面のなかでも最も燃焼が進んでいると考えられるペレット外周部を測定位置として選択し、TAP、LiF、PET 及び MYR の 4 種類の分光結晶を用いて定点分析を行うことによって実施した。2 個所で測定を行ったが、基本的に同様のスペクトルが得られている。定点スペクトル分析の結果は、Fig.2 から Fig.5 に示す。

X線微小分析では、燃料構成元素であるウラン(U)、Pu 及び炭素に加えて、主に ^{241}Pu の崩壊により生成した Am が認められている。一方、FP としては、ネオジウム(Nd)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、モリブデン(Mo)、セシウム(Cs)、ジルコニウム(Zr)、キセノン(Xe)、サマリウム(Sm)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、バリウム(Ba)及びテクネチウム(Tc)が確認された。これまでの試験^(8,9)と比較すると、燃焼度が増加しているため、同定できた元素の種類も多くなっている。この同定結果と Table 2 に示した ORIGEN コードによる存在元素量の評価結果とを比較すると、 1×10^{-3} gram·atoms の元素が同定できているほか、 1×10^{-4} gram·atoms オーダの元素も一部確認されている。ただし、ランタン(La)、ストロンチ

ウム(Sr)、テルル(Te)等については、生成量が 1×10^{-3} gram-atoms 前後であるにもかかわらずその存在が確認できていないが、他の特性 X 線との重複によるものと考えられる。そのほかには、不純物の酸素の存在も同定されている。なお、Al が同定されているが、試料表面に施した Al 蒸着膜によるものであり、また、イオウ(S)については、真空ポンプ油に起因するものである。これらの結果は、これまでの観察結果と基本的に同様である。

3.3 燃料構成元素のふるまい

燃料構成元素である Pu に関する径方向 X 線プロファイルを図 6 に示す。この Pu に関するプロファイルで特徴的なことは、燃料全体では Pu 濃度が燃料中心部で高く、周辺部で低くなっていること、及び、微視的には、細かい X 線強度の変動が挙げられる。これらの現象は、これまでも共通して観察されているものである^(8,9)。今回の照射試験は JMTR で実施しており、熱中性子照射量が支配的である。このため、燃料ペレット外周部でより燃焼が進行しており、この部分にある Pu が多く消費されることになる。また、燃料温度が低いため、Pu の径方向への移行も考えにくい。従って、図 6 に示されたプロファイルは、燃料中の Pu の燃焼を直接反映するものとなる。一方、燃料全域における微細な Pu 強度の変動については、一炭化物と三二炭化物が共存する場合、一炭化物に比べて三二炭化物の方が Pu 濃度が高くなることによるものであると推測され⁽¹¹⁾、当初から予想されたものである。この三二炭化物を含む炭化物燃料中における Pu の偏析に関しては、これまでの報告書⁽⁹⁾で既に検討を行っており、これを参照して頂きたい。なお、Pu の微細な X 線強度の変動に関して、図 6 では燃料中央部において、その幅が大きくなっているように見受けられる。三二炭化物の析出に伴う Pu の偏析については、温度と三二炭化物の存在量との関数となる。温度の影響については、温度上昇に伴い Pu の偏析は緩和される方向に作用し、試験結果と反対の効果をもつ。これに対して、炭化物中の炭素の再分配については、後述のように、燃料外周部への炭素の移行が報告されており、照射により三二炭化物は燃料外周部でより多く析出すると考えられる。燃料中央部で三二炭化物の析出量が相対的に小さくなることで三二炭化物中の Pu 濃度が高くなり、図 7 に示される大きな Pu 偏析に結びついたと推測される。

構成元素である U の径方向分布については、今回特に測定を実施していないが、これまでの観察結果^(8,9)と今回実施した Pu に関する面分析の結果から、三二炭化物の析出部を除いて、燃料全体で均一に分布していると推測される。また、燃料中の炭素及び酸素については検出精度の観点から測定を行わなかった。しかし、炭素については、照射後の燃料マイクロ組織写真から燃料内における三二炭化物相の析出分布が照射により変化していることが確認できる⁽⁷⁾。前述のように三二炭化物はペレット端面の間、気孔の周囲に析出していることが観察されており、このことは炭素の移行が顕著であったことを示している。

Am については、84F-10A キャプセル燃料の試験⁽⁶⁾において詳しく検討しており、今回は Am の挙動に関する測定は実施していない。

3.4 核分裂生成物のふるまい

X線微小分析によって観察されたFP元素については、その化学的性質から以下のように分類することができる。

希土類元素	Nd、Sm、Ce、Pr
白金族金属	Ru、Rh、Pd
アルカリ金属	Cs
アルカリ土類金属	Ba
遷移金属	Mo、Zr、Tc
希ガス	Xe

これらの元素のなかでNd、Pd、Mo、Xe及びCsについてペレット径方向に対して線分析を実施した。その結果をFig.7からFig.11に示す。また、面分析の結果についてはPhoto.4にSE像とPuのX線像、Photo.5からPhoto.9に各FP元素のX線像を示す。

希土類元素と炭素の化合物では、三二炭化物が安定であるが、低濃度の希土類元素がウランやプルトニウム炭化物中にある場合には一炭化物中に固溶すると考えられている。Fig. 7には希土類元素の代表例としてNdに関する線分析の結果を示すが、ペレット外周部で燃焼が進み、Nd濃度が高くなっていることが分かる。Ndの径方向分布は照射条件によって変化し、高線出力の場合にはNdが低温の燃料外側領域に移行するのに対して、線出力が94kW/m以下ではNdの移行が認められないとの報告がある⁽¹⁾。このため今回の照射条件から温度勾配を駆動力としてNdが大きく移動することはないものと推測される。この点については初期の炭化物燃料のX線微小分析の結果と同様である⁽⁶⁾。しかし、一部において強いNdピークが認められており、Ndの分布が必ずしも均一でないことを示している。このようなNdの不均一性については、今回の試験で初めて観察されたものである。このNdの不均一性を面分析によって観察することはできなかったが、Nd化合物が偏析している可能性が高いと考えられる(Photo.5参照)。現時点でNdの偏析については2つの理由が考えられる。第1点は、燃料中の三二炭化物相へNdが選択的に濃縮される場合であり、第2点は燃料中の酸素と結合して三二酸化物として析出する場合である。特に希土類元素の酸化物は低い酸素ポテンシャルを持つことから、Amに随伴して析出することがこれまでも指摘されている⁽¹²⁾。今回の燃料は通常よりも多くの酸素不純物量を含有していることから、これらの酸素と希土類元素が結合して析出することは十分に考えられることである。しかし、Amや希土類元素の酸化物は、低温部のクラックに析出すると報告されており、今回の試験でNdのピークが比較的燃料中心部で認められているのと対照的である。いずれにしても従来の欧米の照射条件と今回の試験における条件とでは、線出力等の点で大きな相違があるため、単純比較はできない。軽水炉燃料などではNdが燃焼度測定用の核種として利用されているが、仮に炭化物燃料でNdの偏析があるとすると燃焼度測定に使用できない。このため、Ndの偏析については今後の重要な検討課題である。SmやPr等の他の希土類元素についてもNdと同様の挙動を示す可能性があるが、今後確認する必要がある。

Pd の径方向分布については Fig. 8 に示されている。これから Nd の場合と同様に燃焼に伴って外周部でより Pd の蓄積が進んでいることが理解される。同時に局部的に Pd の強いピークが観察されており、Pd が不均一に分布していることが示唆される。これらの観察結果は、従来のもの^(8,9)と基本的に同じである。Pd は同じく白金族金属に分類される Ru や Rh と異なる挙動を示すことがこれまでに指摘されている。すなわち Ru や Rh は U や Pu と複合炭化物、 M_2RuC_2 あるいは M_2RhC_2 ($M=U, Pu$) を形成するのに対して、Pd は複合炭化物を形成せず、金属状か、あるいは PdTe の形で存在すると考えられている。Pd について面分析を実施した結果を Photo.6 に示すが、偏析を示す X 線像が得られている。しかし、Pd の偏析場所に他の元素が局在していることはこれまでに確認できておらず、Pd が単独かあるいは高濃度で析出している可能性がある。

Mo の径方向プロファイルを図 9 に示す。他の FP と同じように燃焼分布に対応したプロファイルが得られている。なお、両端での高い X 線強度は、被覆管材に含まれる Mo によるものである。この Mo についても一部に局在を示唆する X 線ピークが観察されている。このような現象はこれまでの試験⁽⁶⁾でも認められており、燃料中心部に多く見られる点も共通している。今回の面分析(Photo.7 参照)では Mo の局在を示す結果は得られていないが、以前の試験では Mo の局在を示す X 線像も得られており、Mo の一部が偏析していることは確実に考えられる。Mo は、 MoC として一炭化物相に固溶するが、その固溶限界は小さく、固溶限界を超えると U や Pu とともに複合炭化物、 $UMoC_2$ や $PuMoC_2$ を形成することが知られている⁽¹³⁾。従って、今回の試験で観察された Mo の局在は、一炭化物相への固溶限界を超えた Mo が複合炭化物を形成して析出したものと考えられる。しかし、低燃焼度の炭化物燃料⁽⁶⁾と比較した場合、Mo の生成量が大幅に増加したにもかかわらず、析出状況には大きな変化がないことに注意を払う必要がある。

Xe の径方向プロファイルは Fig.10 に示されているが、ペレット内の燃焼分布に対応したプロファイルとなっており、不均一性も認められない。これまでの Xe に関する観察結果では、燃料ペレット中央部で有意の Xe の減少が認められている⁽⁶⁾。これは、高温部である燃料中心で組織再編が進み、気孔の成長等に伴って一部の Xe がプレナムへ放出されるためである。照射条件等については、今回の試験燃料もこれまでの燃料とほぼ同様であるが、相違点としては、今回は「熱安定型ペレット」を採用していることにある。燃料マトリックスは約 95%TD と高密度となっており、このため、FP ガス放出率は 0.6%と極めて低い値を示す⁽⁷⁾。熱安定型ペレットではなく、通常の方法で製造したペレットを用いたこれまでの照射試験においても、炭化物燃料の優れた熱特性のため、FP ガス放出率は約 4.5%FIMA で 10%前後に抑制できることが確認されている。しかし、今回の試験燃料では FP ガス放出を無視できるほど小さい。このため、燃料内に生成した希ガスは燃料マトリックス内にほぼ完全に閉じ込められていると考えることができる。従って、Xe は希ガスであるにもかかわらず、燃焼に対応したプロファイルが得られたものと結論することができる。

Cs は炭化物中において金属状あるいはヨウ化物、 CsI を形成すると考えられている。Cs の生成量に対してヨウ素(I)の生成量は少ないため、基本的には Cs は金属状で存在すると考えるのが妥当のように見える。いずれの化学形態をとると仮定しても Cs は準揮発性物質としてふ

るまうと予想され、これまでも Cs がプレナム部に沈着しているのが観察されている⁽⁶⁾。この Cs の径方向プロファイルを示すが、全体としては Xe と同じようなプロファイルを示す。しかし、Xe との相違は、偏析を示唆する鋭いピークが認められることである。これまでの試験⁽⁶⁾で Cs の偏析は観察されておらず、今回初めて確認された。このことは、Cs が金属あるいは CsI の形で局在していることを示唆するが、面分析ではこれらの析出は観察されていない (Photo.9 参照)。Cs は燃料内を比較的容易に移行することができると考えられることから、今回の面分析で Cs の偏析を確認することはできなかったが、局在して析出している可能性は十分にあると推測される。今回の試験で Cs の偏析が起こり得る理由として、高燃焼度化と燃料の高密化の 2 点が考えられるが、その判断は今後の試験と併せて議論する必要がある。

アルカリ土類金属である Ba については、検出されているものの、他の元素と比べて生成量が少ないため、今回測定を行わなかった。

4. まとめ

平均燃焼度として約 4.4%FIMA まで JMTR で照射した熱安定型ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料中における Pu や FP の分析などから以下の知見を得た。

- (1)燃料中には構成元素である U、Pu、Am、C のほか、FP として、Nd、Ru、Pd、Mo、Cs、Zr、Xe、Sm、Ce、Pr、Ba、Rh 及び Te が同定された。
- (2)Pu の X 線径方向プロファイルでは、三二炭化物の析出に伴う Pu の偏析を示す X 線強度の変動が認められたほか、燃料内の燃焼分布と対応して燃料周辺部で Pu 濃度が低下しているのが観察された。
- (3)希土類元素である Nd の径方向分布は、全体としては燃料内の燃焼分布とよく対応すると考えられるが、局部的に Nd の偏析を示唆する強い X 線強度が観察された。この偏析は低燃焼度の炭化物燃料では認められていないものである。なお、局在する Nd の化学形態については、酸化物の可能性もある。
- (4)これまでの観察結果と同様に Pd の偏析が観察された。Pd の偏析に随伴する他の元素の存在は確認されておらず、Pd が単独で析出している可能性がある。
- (5)Mo の径方向分布についても、同様に燃焼分布に対応していることが確認されたほか、複合炭化物と推定される偏析が観察された。
- (6)Xe に関する X 線径方向プロファイルは、燃料周辺部で強い強度を示し、燃焼分布とよく対応するものであった。従来の試験では、燃料中央部で燃焼分布以上の Xe 濃度の低下があり、有意の Xe のプレナムへの放出が認められていたが、今回の試験では「熱安定型ペレット」を採用して燃料マトリックスを高密度にしたため、Xe が燃料マトリックスに閉じ込められたものと考えられる。
- (7)準揮発性物質と考えられる Cs については、Xe と同様に Cs が燃料マトリックスに閉じ

るまうと予想され、これまでも Cs がプレナム部に沈着しているのが観察されている⁽⁶⁾。この Cs の径方向プロファイルを示すが、全体としては Xe と同じようなプロファイルを示す。しかし、Xe との相違は、偏析を示唆する鋭いピークが認められることである。これまでの試験⁽⁶⁾で Cs の偏析は観察されておらず、今回初めて確認された。このことは、Cs が金属あるいは CsI の形で局在していることを示唆するが、面分析ではこれらの析出は観察されていない (Photo.9 参照)。Cs は燃料内を比較的容易に移行することができると考えられることから、今回の面分析で Cs の偏析を確認することはできなかったが、局在して析出している可能性は十分にあると推測される。今回の試験で Cs の偏析が起こり得る理由として、高燃焼度化と燃料の高密化の 2 点が考えられるが、その判断は今後の試験と併せて議論する必要がある。

アルカリ土類金属である Ba については、検出されているものの、他の元素と比べて生成量が少ないため、今回測定を行わなかった。

4. まとめ

平均燃焼度として約 4.4%FIMA まで JMTR で照射した熱安定型ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料中における Pu や FP の分析などから以下の知見を得た。

- (1)燃料中には構成元素である U、Pu、Am、C のほか、FP として、Nd、Ru、Pd、Mo、Cs、Zr、Xe、Sm、Ce、Pr、Ba、Rh 及び Tc が同定された。
- (2)Pu の X 線径方向プロファイルでは、三二炭化物の析出に伴う Pu の偏析を示す X 線強度の変動が認められたほか、燃料内の燃焼分布と対応して燃料周辺部で Pu 濃度が低下しているのが観察された。
- (3)希土類元素である Nd の径方向分布は、全体としては燃料内の燃焼分布とよく対応すると考えられるが、局部的に Nd の偏析を示唆する強い X 線強度が観察された。この偏析は低燃焼度の炭化物燃料では認められていないものである。なお、局在する Nd の化学形態については、酸化物の可能性もある。
- (4)これまでの観察結果と同様に Pd の偏析が観察された。Pd の偏析に随伴する他の元素の存在は確認されておらず、Pd が単独で析出している可能性がある。
- (5)Mo の径方向分布についても、同様に燃焼分布に対応していることが確認されたほか、複合炭化物と推定される偏析が観察された。
- (6)Xe に関する X 線径方向プロファイルは、燃料周辺部で強い強度を示し、燃焼分布とよく対応するものであった。従来の試験では、燃料中央部で燃焼分布以上の Xe 濃度の低下があり、有意の Xe のプレナムへの放出が認められていたが、今回の試験では「熱安定型ペレット」を採用して燃料マトリックスを高密度にしたため、Xe が燃料マトリックスに閉じ込められたものと考えられる。
- (7)準揮発性物質と考えられる Cs については、Xe と同様に Cs が燃料マトリックスに閉じ

込められたプロファイルを示すが、同時に Cs の局在を示唆する X 線ピークを観察した。

JMTR を利用した一連の混合炭化物燃料の照射試験は、本 87F-2A キャプセル燃料で終了した。試験に供した燃料の平均燃焼度が 4.4%FIMA であり、高速炉燃料としては低燃焼度に当たることであって研究手段を十分に活かした試験を必ずしも行うことができなかった。しかし、これまで明らかにされていなかった新しい情報を多く見い出すことができた。新しく見出した事象についてその理由を十分に明らかにできず、今後検討課題を残す結果となったが、これまでの経験は、窒化物燃料に関する試験研究に活用されているほか、現在動燃事業団との共同研究により「常陽」で照射中の混合炭化物及び窒化物燃料の試験に活かされ、燃料内の FP の挙動を明らかにできることを期待したい。

謝 辞

本試験の遂行に当たっては、ホット試験室ホット試験技術課及び実用燃料試験課の皆様の並々ならぬご協力を頂いた。また、TRU 燃料研究室室員がそれぞれの役割分担を果たして研究に対応した。関係各位に深く感謝する。

また、本研究に当たり貴重な助言・指導を頂いた菊地章ホット試験室長、星三千男燃料研究部長及び安定化プルトニウム燃料・燃焼法研究特別チーム大道敏彦主任研究員に厚くお礼申し上げます。

込められたプロファイルを示すが、同時に Cs の局在を示唆する X 線ピークを観察した。

JMTR を利用した一連の混合炭化物燃料の照射試験は、本 87F-2A キャプセル燃料で終了した。試験に供した燃料の平均燃焼度が 4.4%FIMA であり、高速炉燃料としては低燃焼度に当たることもあって研究手段を十分に活かした試験を必ずしも行うことができなかった。しかし、これまで明らかにされていなかった新しい情報を多く見い出すことができた。新しく見出した事象についてその理由を十分に明らかにできず、今後検討課題を残す結果となったが、これまでの経験は、窒化物燃料に関する試験研究に活用されているほか、現在動燃事業団との共同研究により「常陽」で照射中の混合炭化物及び窒化物燃料の試験に活かされ、燃料内の FP の挙動を明らかにできることを期待したい。

謝 辞

本試験の遂行に当たっては、ホット試験室ホット試験技術課及び実用燃料試験課の皆様の並々ならぬご協力を頂いた。また、TRU 燃料研究室室員がそれぞれの役割分担を果たして研究に対応した。関係各位に深く感謝する。

また、本研究に当たり貴重な助言・指導を頂いた菊地章ホット試験室長、星三千男燃料研究部長及び安定化プルトニウム燃料・燃焼法研究特別チーム大道敏彦主任研究員に厚くお礼申し上げます。

参考文献

1. Matzke, H.J., "Science of advanced LMFBR fuels", North-Holland, Amsterdam (1986).
2. Chang, Y., "The fast integral reactor", J. Nucl. Technol., 88(1989)129.
3. 前多厚、笹山龍雄、岩井孝、相沢作衛、大和田功、相沢雅夫、大道敏彦、半田宗男、"ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料の低線出力(第1回)照射及び照射後試験"、JAERI-M 88-219 (1988).
4. 岩井孝、笹山龍雄、前多厚、相沢作衛、川崎公靖、相沢雅夫、半田宗男、"ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料の中線出力(第2回)照射及び照射後試験"、JAERI-M 89-186 (1989).
5. 荒井康夫、鈴木康文、笹山龍雄、岩井孝、関田憲昭、大和田功、新見素二、大道敏彦、"84F-10A ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料キャプセルの照射及び照射後試験"、JAERI-M 91-191 (1991).
6. 岩井孝、荒井康夫、前多厚、笹山龍雄、関田憲昭、野村勇、鈴木康文、"84F-12A ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料キャプセルの照射及び照射後試験"、JAERI-M 94-036 (1994).
7. 荒井康夫、岩井孝、笹山龍雄、中島邦久、野村勇、吉田武司、鈴木康文、"87F-2A ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料キャプセルの照射及び照射後試験"、JAERI-Research 94-027(1994).
8. 鈴木康文、前多厚、岩井孝、金沢浩之、三村英明、荒井康夫、"照射炭化物燃料中でのプルトニウムおよび核分裂生成物の挙動"、JAERI-M 91-192 (1991).
9. 岩井孝、荒井康夫、中島邦久、木村康彦、助川友英、鈴木康文、"JMTR 照射ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料中のプルトニウム及び核分裂生成物の挙動(84F-12A キャプセル)"、JAERI-Research 96-065 (1996).
10. 荒井康夫、岩井孝、前多厚、笹山龍雄、塩沢憲一、大道敏彦、鈴木康文、井上明彦、福島奨、半田宗男、"JMTR 照射キャプセル(84F-10A, 84F-12A, 87F-2A)用混合炭化物燃料ピンの製作"、JAERI-M 89-060 (1989).
11. Potter, P.E., Roberts, W.G., "Inhomogeneity in sintered uranium-plutonium carbide and oxycarbide", AERE-R 5661 (1968).
12. Kleykamp, H., "The chemical state of irradiated carbide fuel pins", Proc. on Advanced LMFBR fuels, Tucson, Oct. 10-13, 1977, p.166.
13. Chubb, W., "Ternary peritectics between tungsten, molybdenum, and uranium monocarbide", J. Nucl. Mater., 23(1967)336.

Table 1 Characteristics of carbide fuel pin irradiated in JMTR

Pin No.	87F-02	
Fuel pin		
Pin length	(mm)	389.7
Mixed carbide fuel length	(mm)	200.1
Outer diameter	(mm)	9.39
Fuel pellet		
Material		(U,Pu)C+(U,Pu) ₂ C ₃
C/(U+Pu) ratio		1.07
Ceq/(U+Pu) ratio		1.14
Pu/(U+Pu) ratio		0.196
Pellet diameter	(mm)	8.23
Pellet density	(%T.D.)	86
Smear density	(%T.D.)	83
Cladding tube		
Clad material		20%CW SUS316
Clad thickness	(mm)	0.51
Pellet-clad diameter gap	(mm)	0.15
Bonding material		He gas

Table 2 Build up of actinides and fission products in mixed carbide fuel after irradiation in JMTR

Elements	Concentration($\times 10^{-3}$ gram • atoms)		
	BOL	EOL	690 day cooling after discharge
Kr	—	0.33	0.33
Rb	—	0.27	0.27
Sr	—	0.74	0.70
Y	—	0.36	0.35
Zr	—	3.96	3.93
Mo	—	4.60	4.71
Tc	—	1.22	1.23
Ru	—	3.89	3.61
Rh	—	0.99	1.06
Pd	—	2.97	3.19
Ag	—	0.26	0.26
Cd	—	0.12	0.12
Sn	—	0.10	0.09
Te	—	0.78	0.77
I	—	0.43	0.41
Xe	—	5.26	5.27
Cs	—	3.33	3.29
Ba	—	1.39	1.42
La	—	1.17	1.17
Ce	—	2.35	2.16
Pr	—	0.99	1.01
Nd	—	3.16	3.35
Pm	—	0.21	0.13
Sm	—	0.77	0.85
Eu	—	0.12	0.11
²³⁵ U	2.85	2.47	2.48
²³⁸ U	3.94×10^2	3.93×10^2	3.93×10^2
²³⁹ Pu	7.42×10	4.90×10	4.90×10
²⁴⁰ Pu	2.02×10	2.26×10	2.26×10
²⁴¹ Pu	2.20	5.10	4.66
²⁴² Pu	0.66	1.05	1.05
²⁴¹ Am	1.08	1.39	1.83

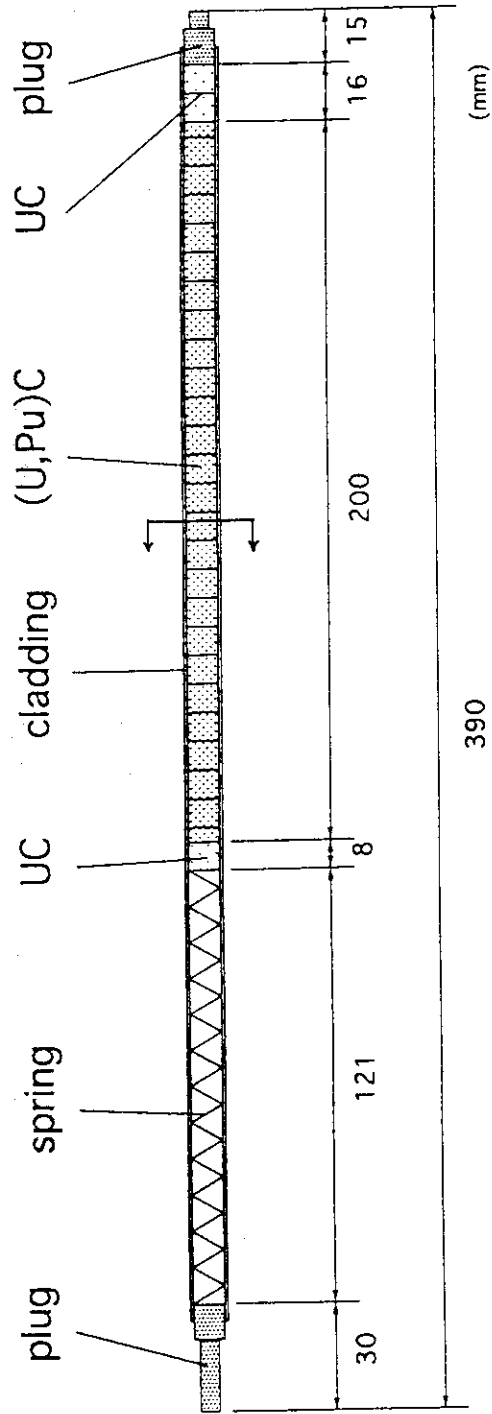


Fig. 1 Design of mixed carbide fuel pin examined in the present study.
Observed cross-section is shown by arrows.

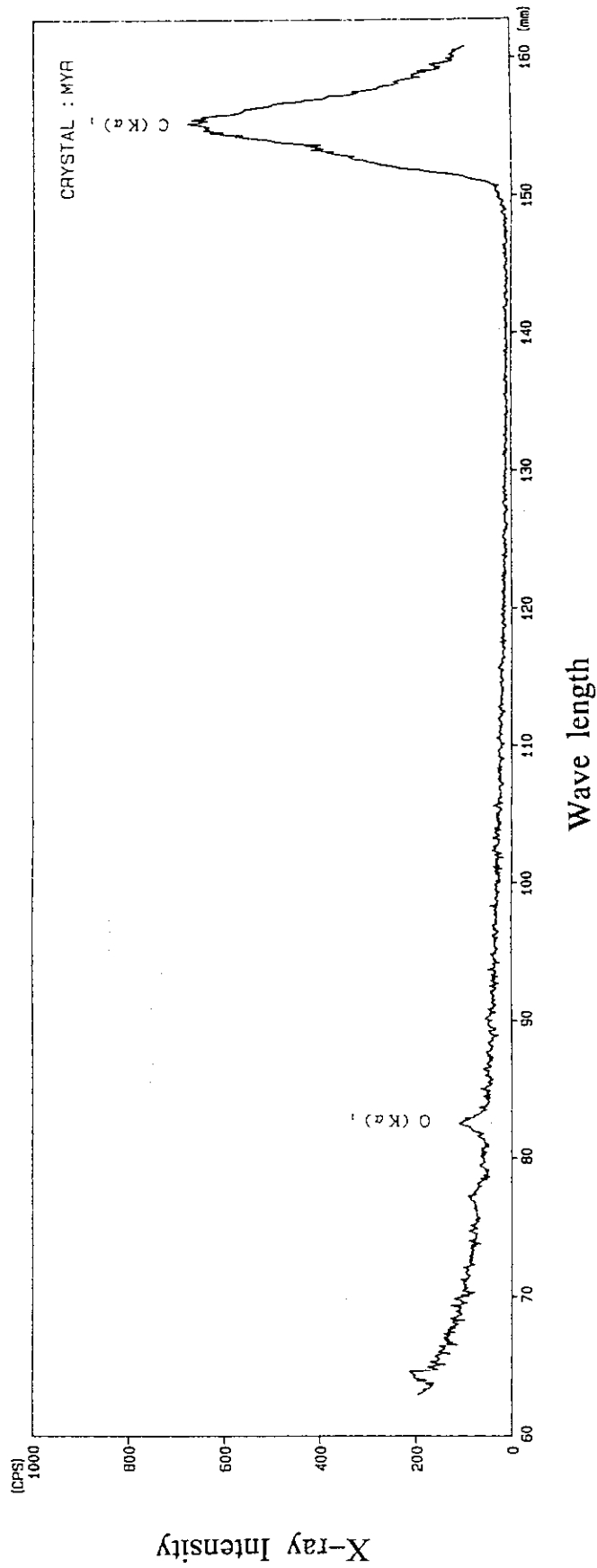


Fig. 2 X-ray spectra measured by using MYR crystal

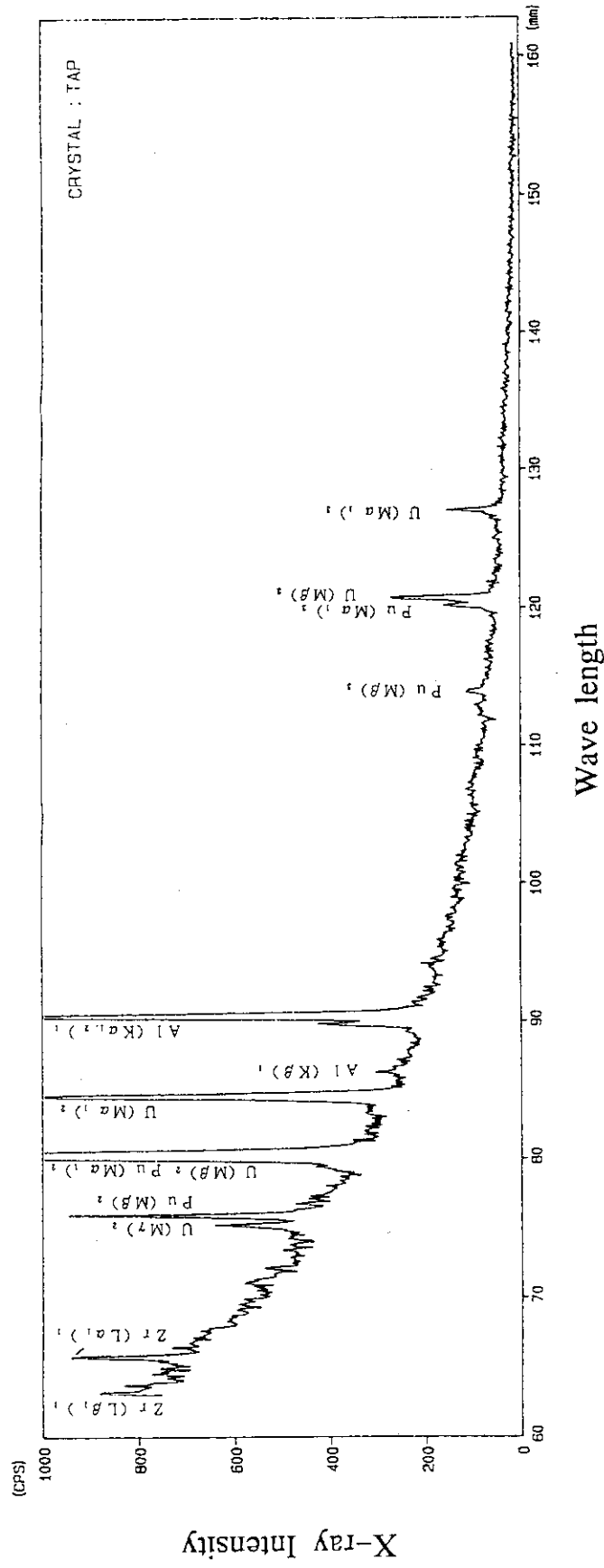


Fig. 3 X-ray spectra measured by using TAP crystal

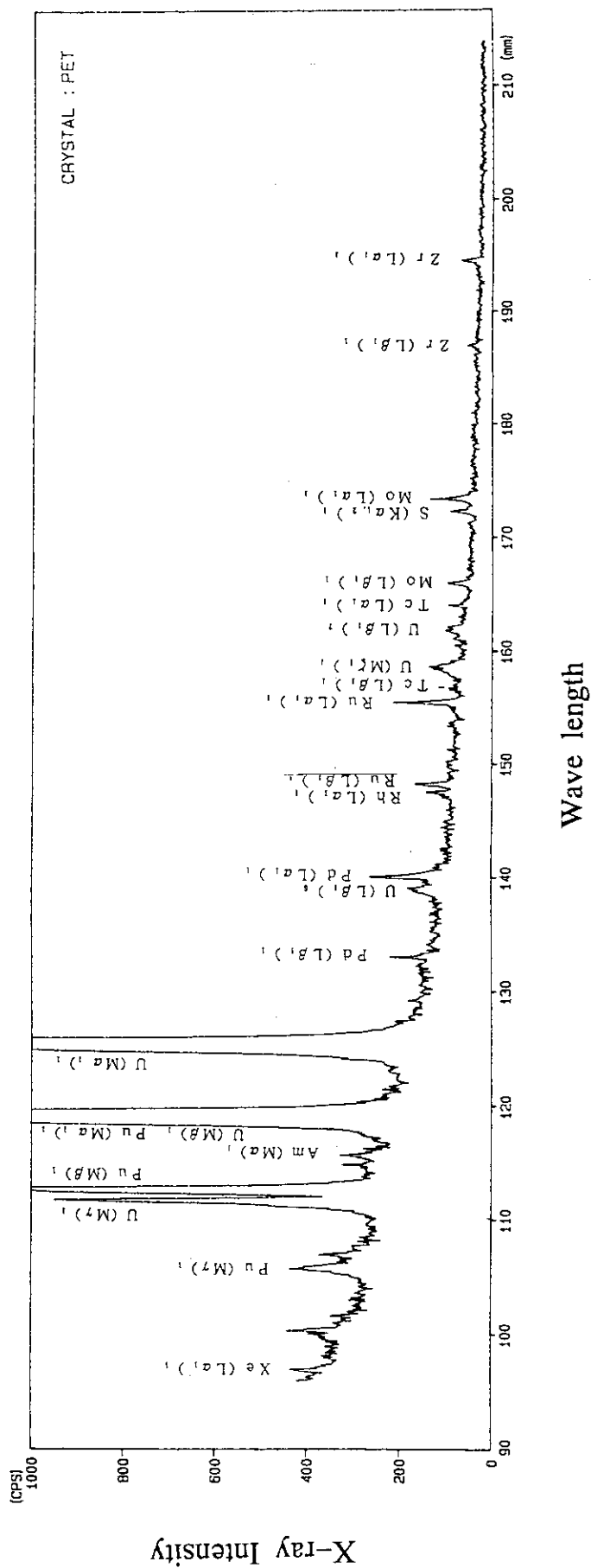


Fig. 4 X-ray spectra measured by using PET crystal

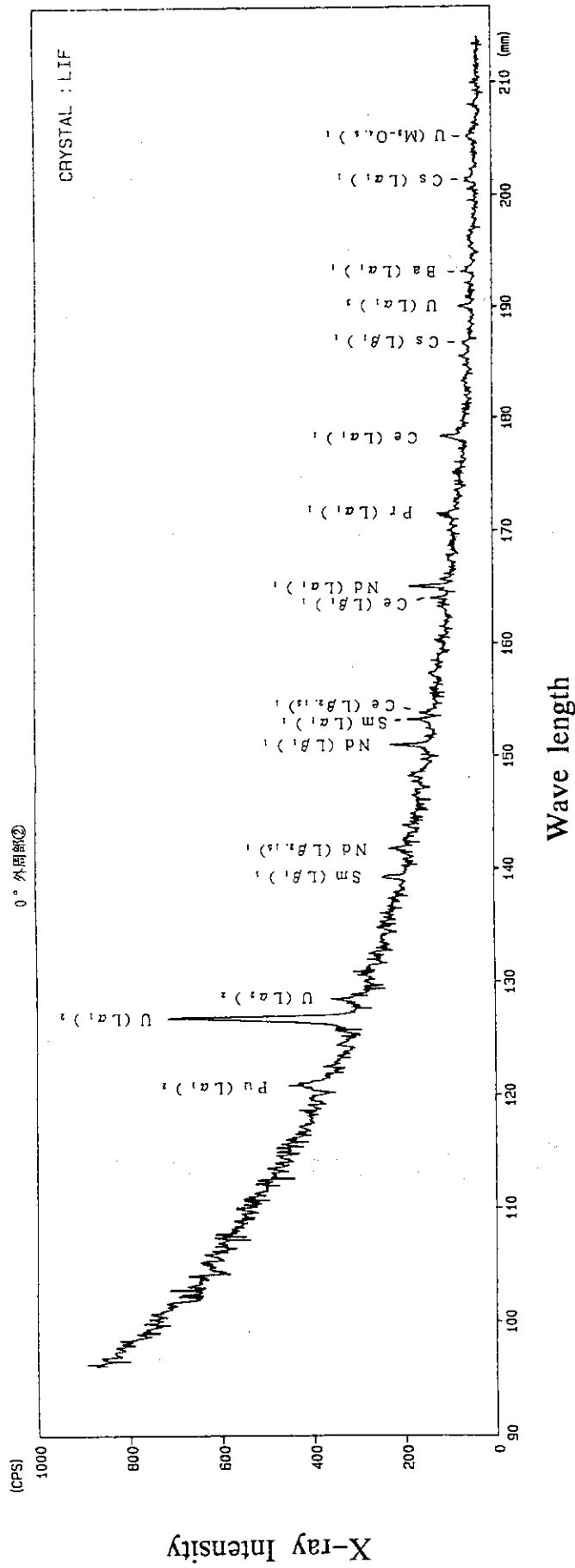


Fig. 5 X-ray spectra measured by using LiF crystal

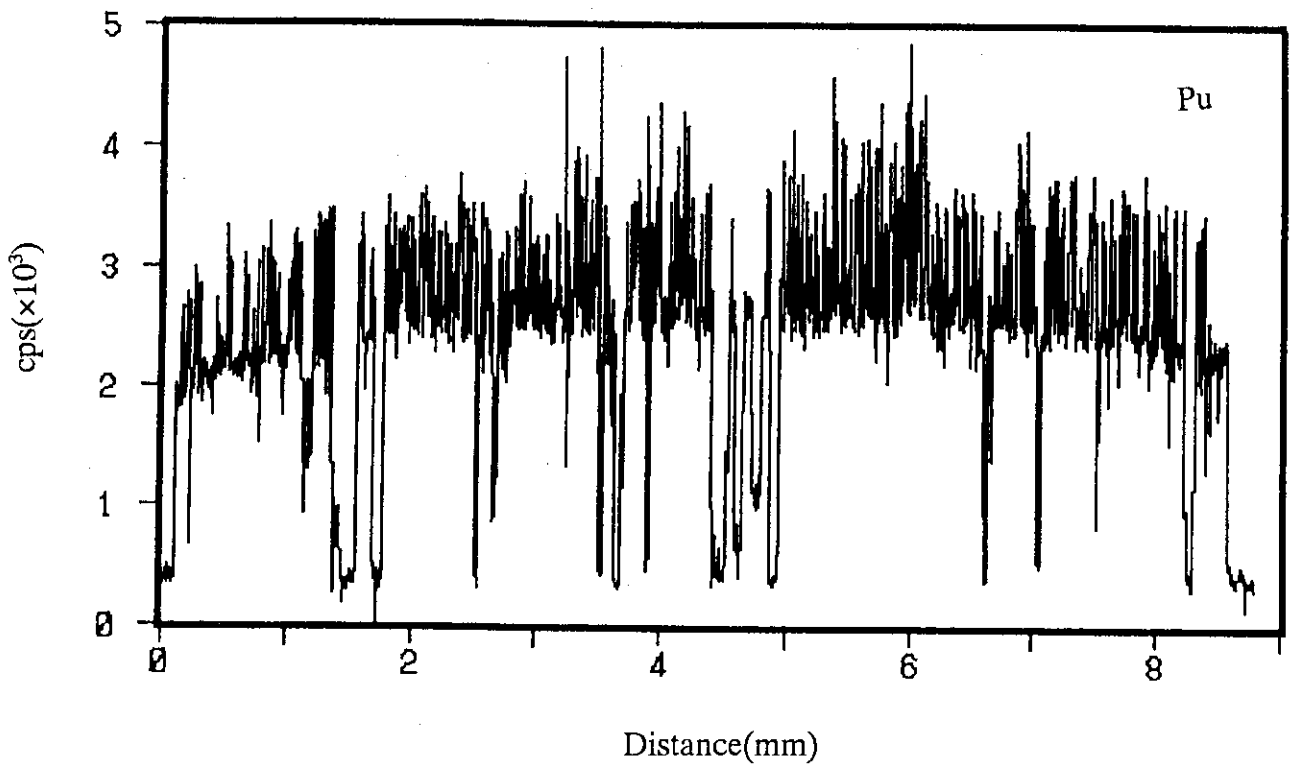


Fig. 6 Radial distribution of plutonium in irradiated mixed carbide pellet.

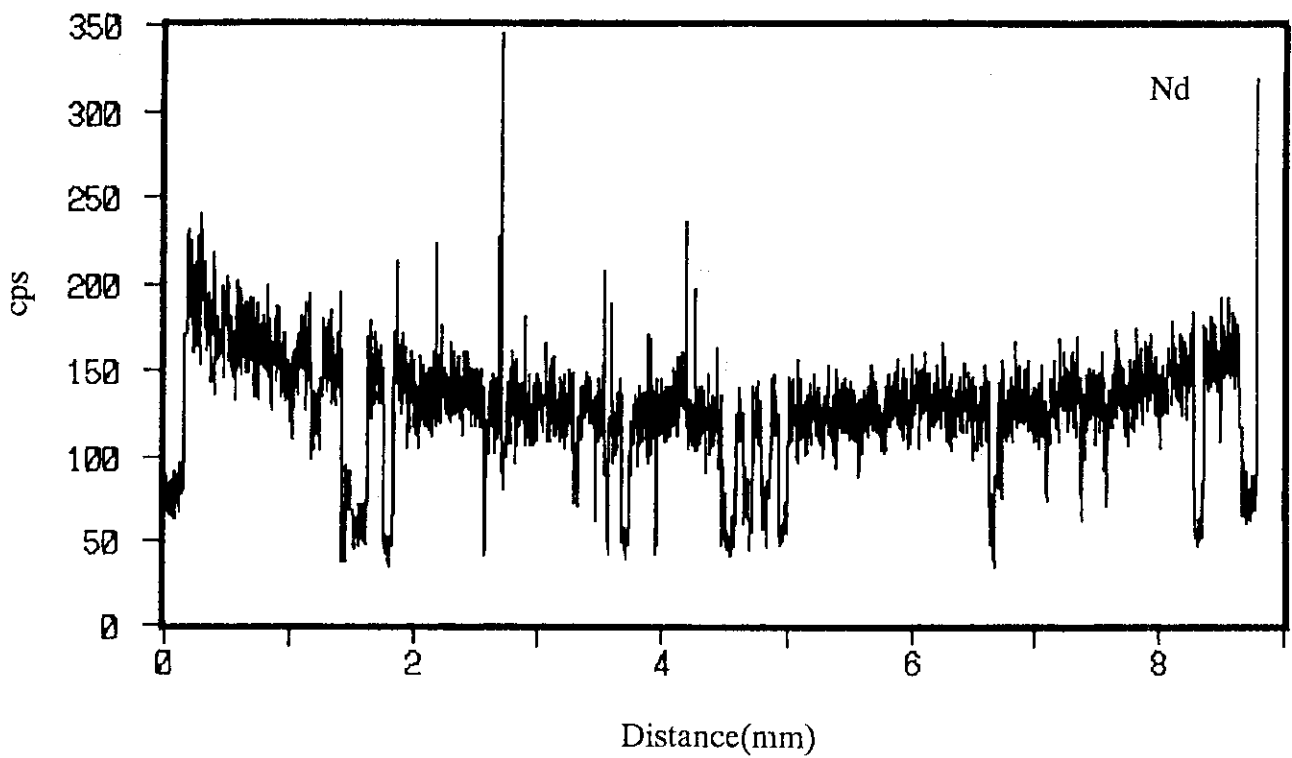


Fig. 7 Radial distribution of neodymium in irradiated mixed carbide pellet.

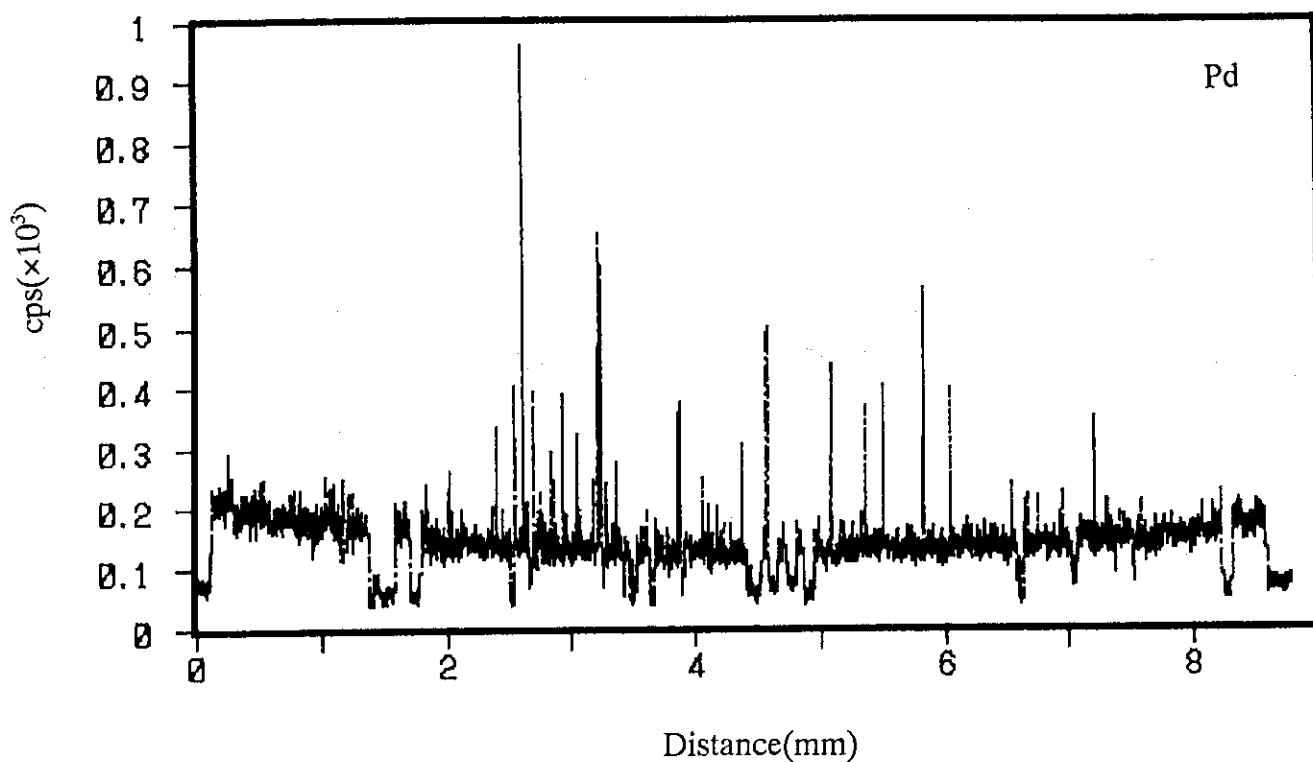


Fig. 8 Radial distribution of palladium in irradiated mixed carbide pellet.

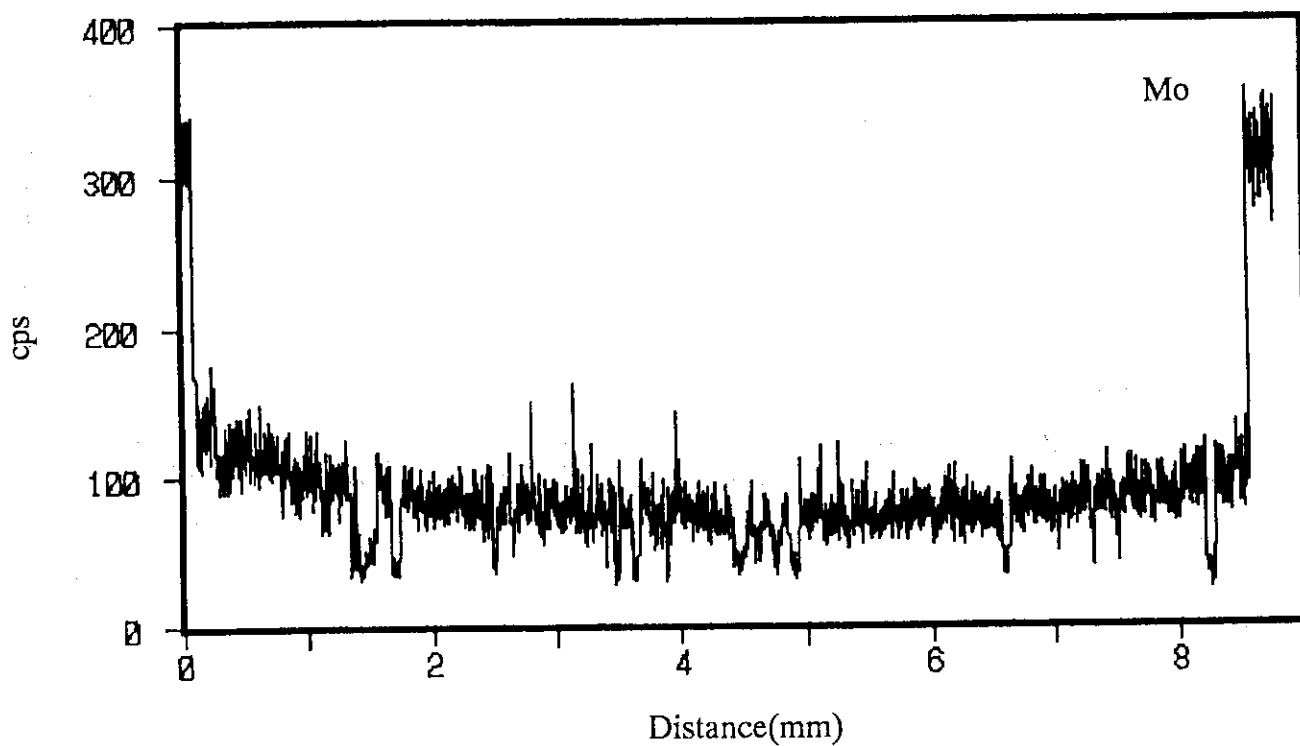


Fig. 9 Radial distribution of molybdenum in irradiated mixed carbide pellet.

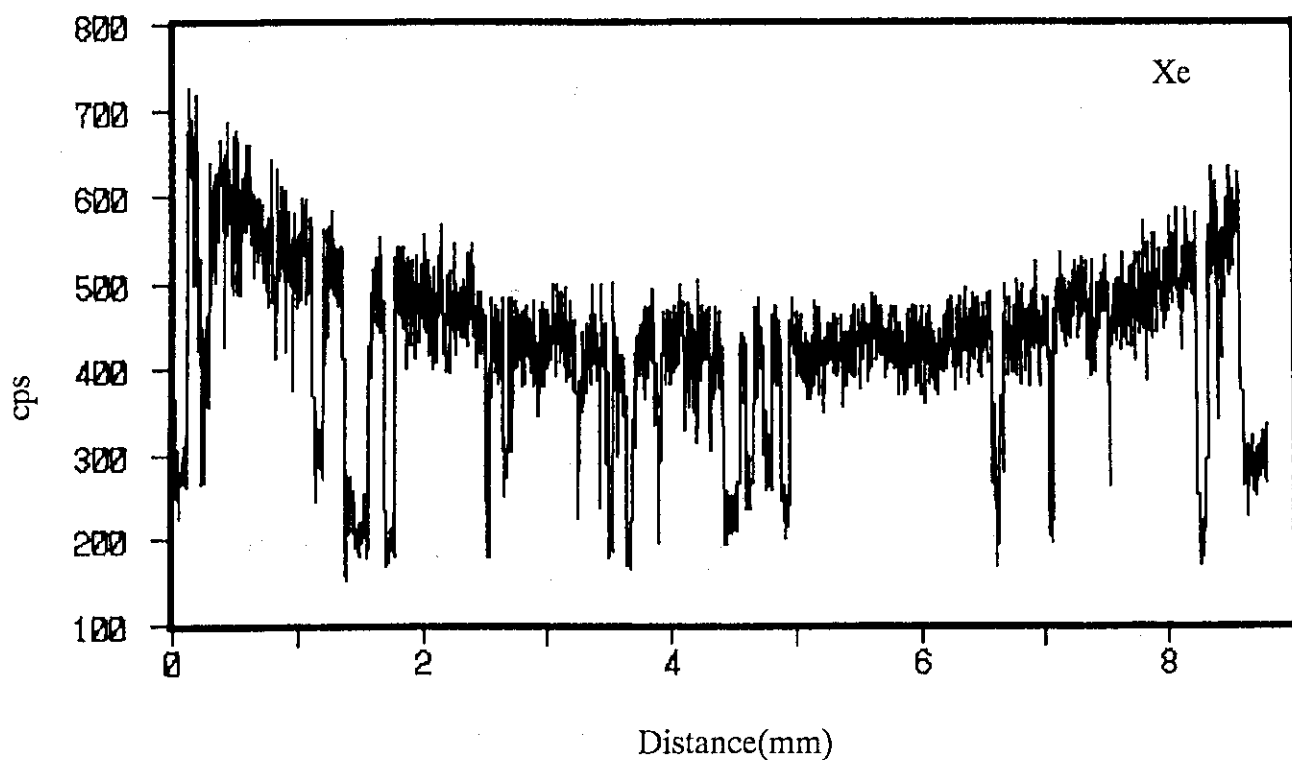


Fig.10 Radial distribution of xenon in irradiated mixed carbide pellet.

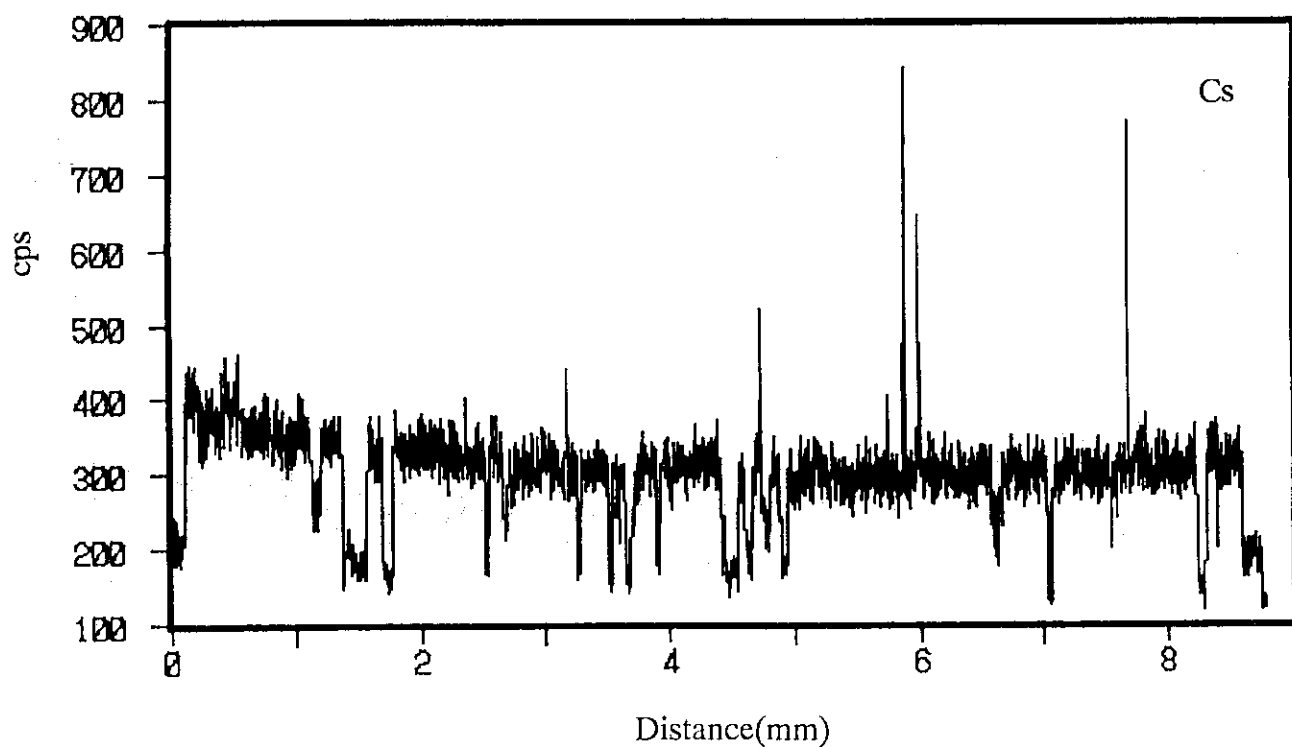


Fig.11 Radial distribution of cesium in irradiated mixed carbide pellet.

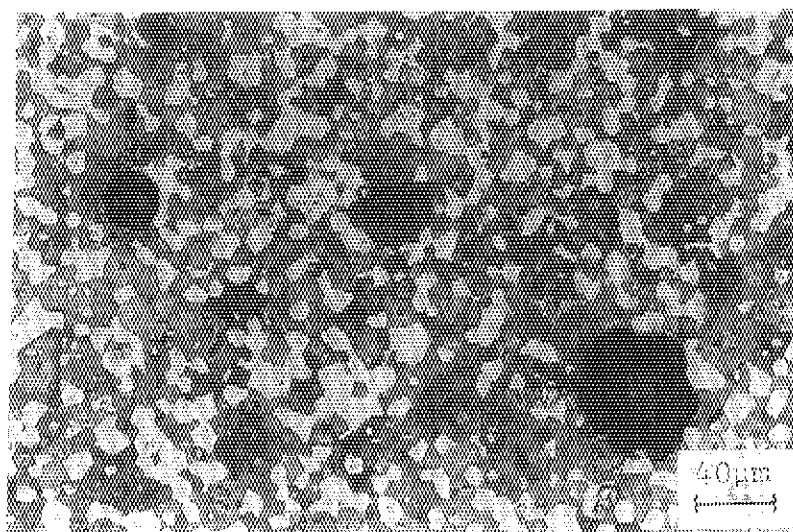


Photo. 1 Microstructure of mixed carbide pellet before irradiation

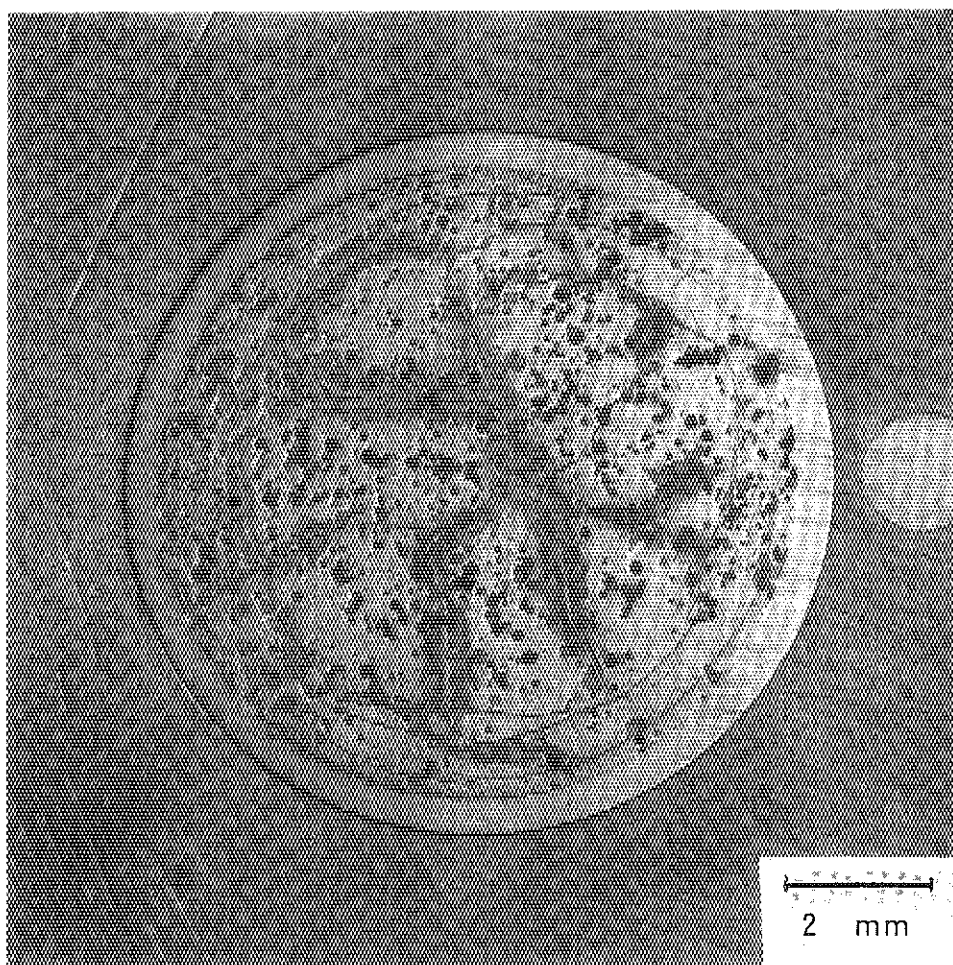
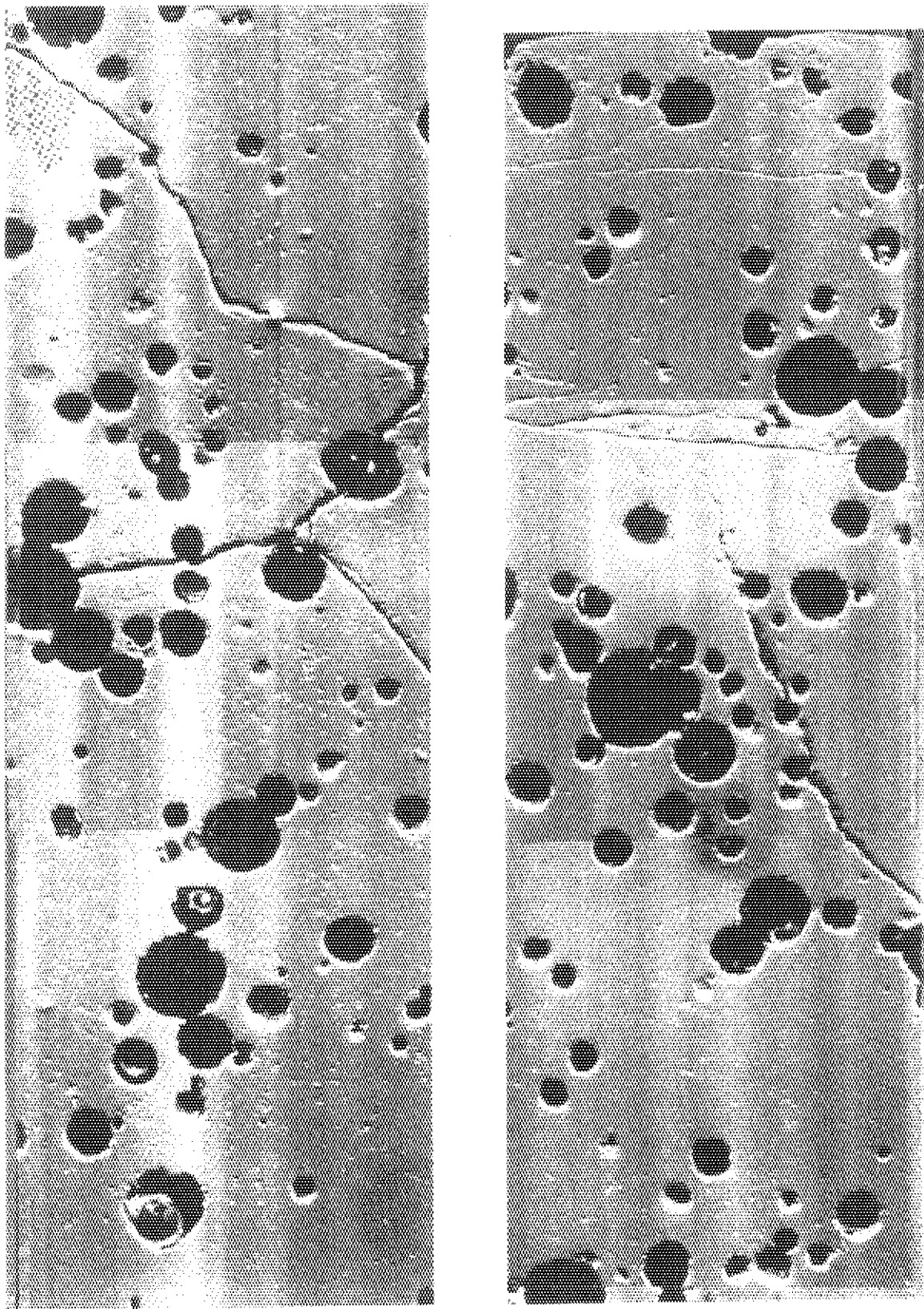


Photo. 2 Cross-section of mixed carbide pellet irradiated up to 4.4%FIMA at JMTR



200 μm

Photo. 3 Radial scanning SE image of irradiated mixed carbide pellet

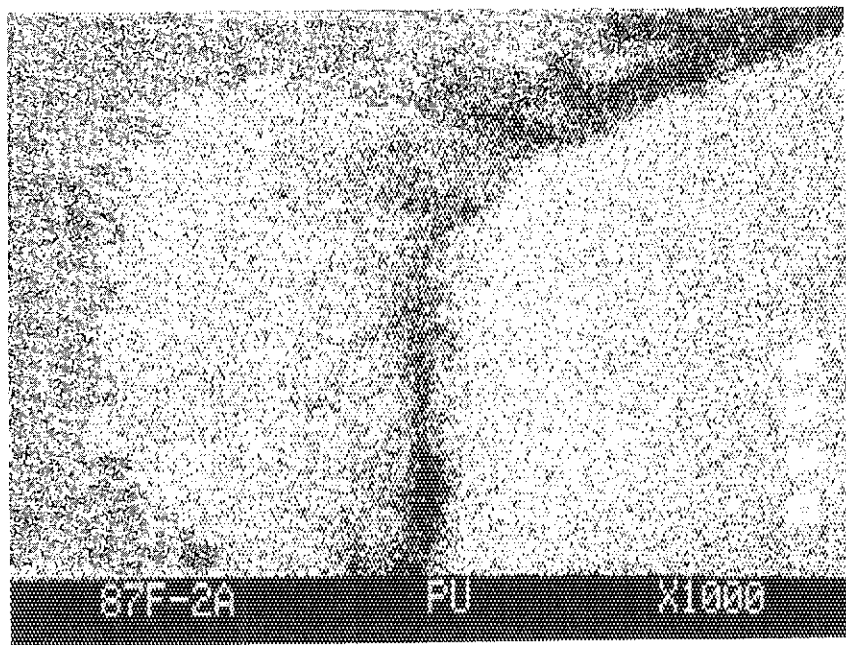
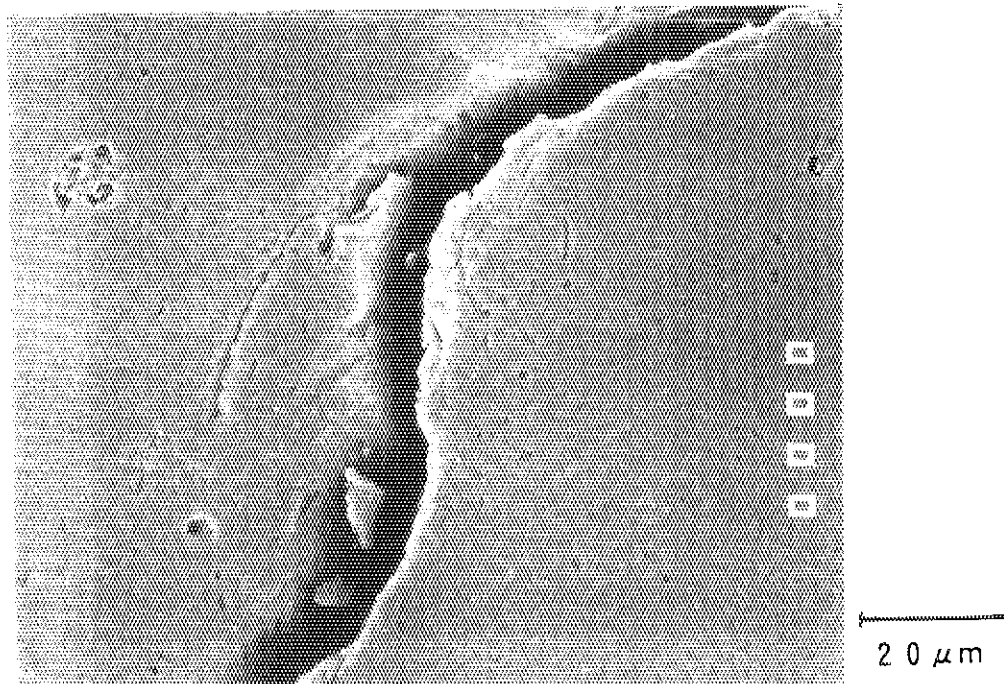


Photo. 4 SE image and X-ray image of plutonium

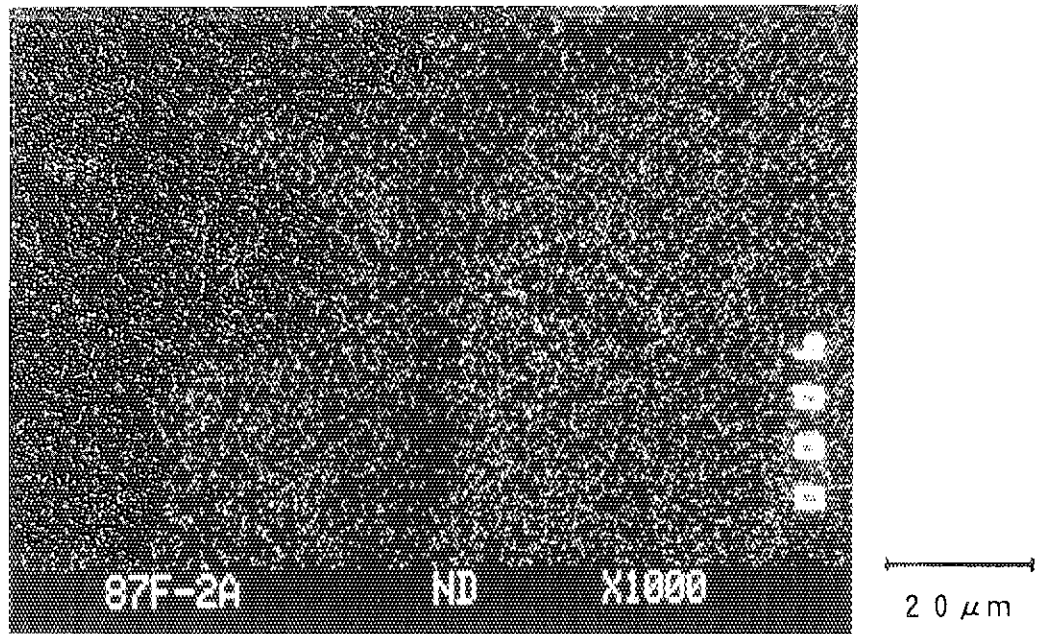


Photo. 5 X-ray image of neodymium

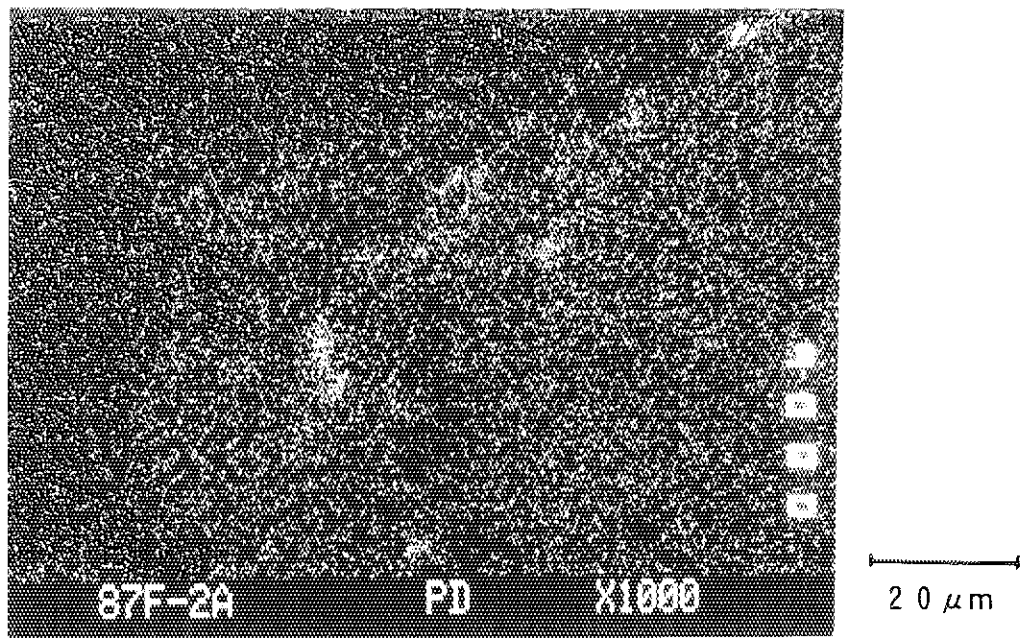


Photo. 6 X-ray image of palladium

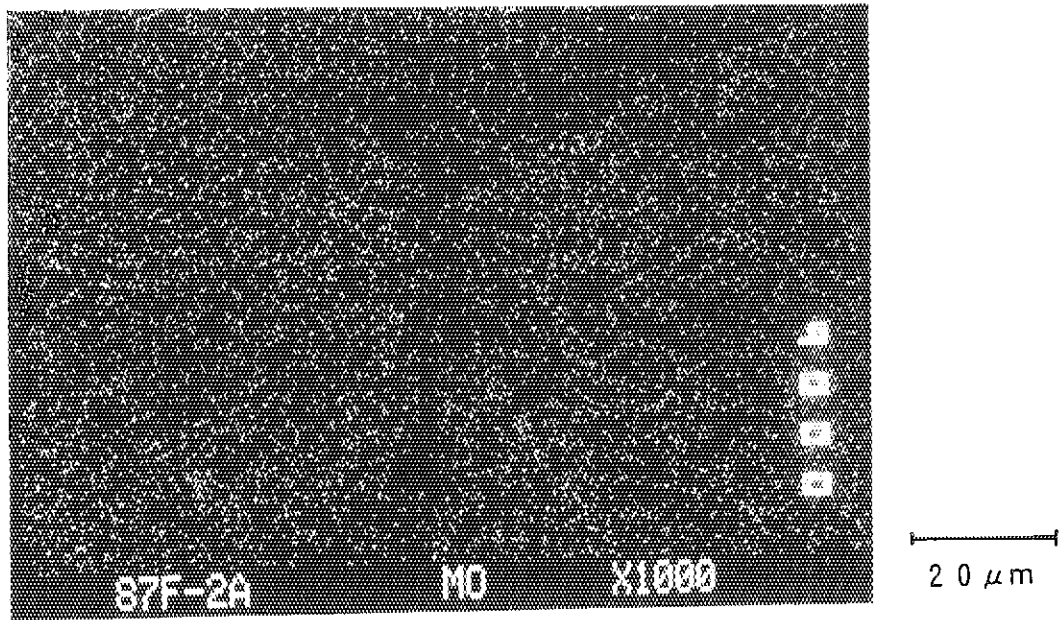


Photo. 7 X-ray image of molybdenum

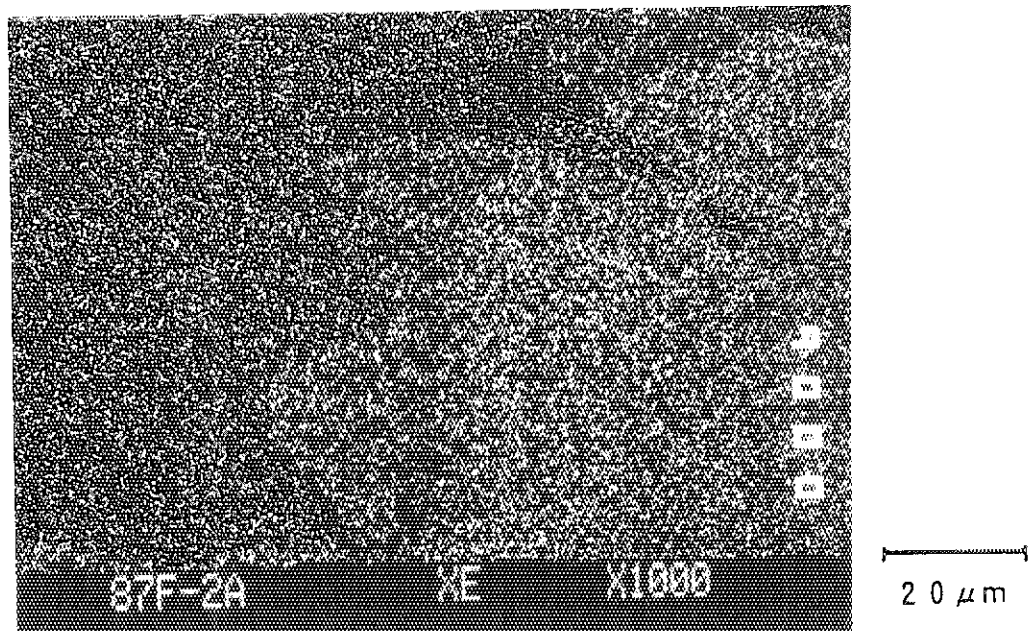


Photo. 8 X-ray image of xenon

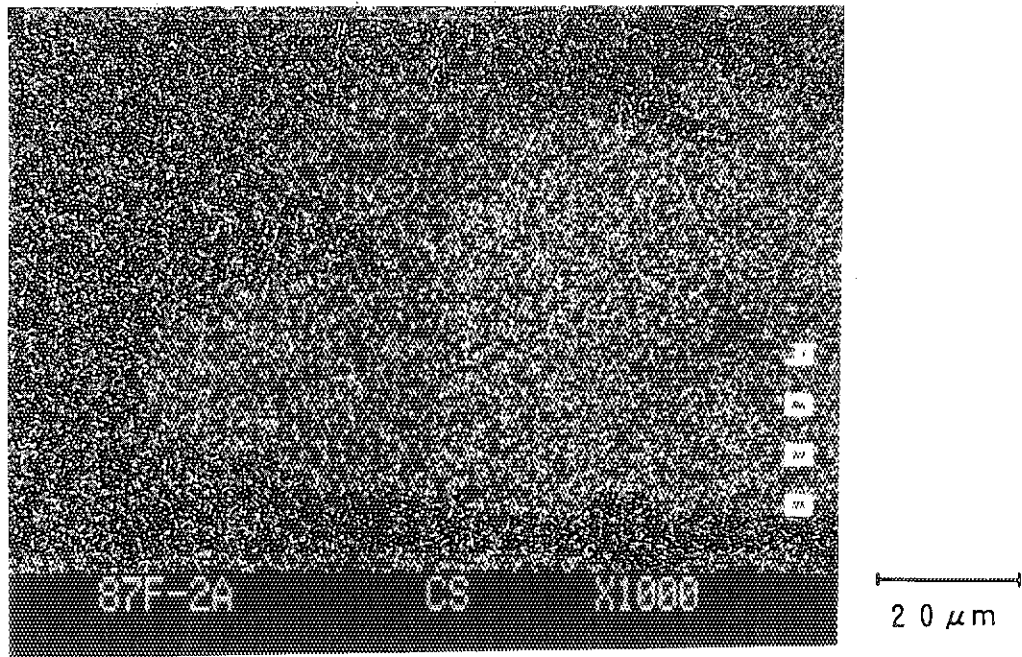


Photo. 9 X-ray image of cesium