

# プルトニウム－ウラン混合酸化物の 自己照射欠陥

—格子成長と熱回復—

( 研 究 報 告 )

2003年3月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2003

# プルトニウム - ウラン混合酸化物の自己照射欠陥

## 格子成長と熱回復

(研究報告)

加藤 正人<sup>1)</sup> 菅田博正<sup>2)</sup> 遠藤 秀男<sup>1)</sup>

### 要 旨

プルトニウム化合物は、プルトニウムからの  $\alpha$  線により格子欠陥が生成され、格子定数や熱伝導率などの物性値が変化することが知られている。本試験では、MOX 燃料の保管中の物性データ変化を評価するために、 $\alpha$  線損傷による格子膨張と熱回復挙動について調べた。試料は、焼結したプルトニウム - ウラン混合酸化物 (MOX) を粉末にし、約 2 年の間、大気中に保管して試験を行った。その結果、格子定数は、 $\alpha$  線照射量の関数で表すことができ、その飽和増加率は 0.23% となった。 $\alpha$  線による照射欠陥は、400 以下、400 ~ 800、800 以上の 3 段階の熱回復が観察され、全格子膨張のうち各回復の割合は、それぞれ、約 25%、55%、20% であった。また、各回復の活性化エネルギーは、0.14 eV、0.54 eV 及び 1.1 eV であった。

---

1) プルトニウム燃料センター 製造加工部 技術開発室

2) 検査開発株式会社

# Self - Radiation Damage in Plutonium and Uranium Mixed Dioxide

## Lattice Growth and Thermal Recovery

( Research Document )

Masato Kato<sup>1)</sup> Hiromasa Sugata<sup>2)</sup> and Hideo Endo<sup>1)</sup>

### Abstract

In Plutonium compounds the self-radiation induces expansion of lattice parameter and change in thermal conductivity. The expansion of the lattice parameter and thermal recovery of radiation damage in plutonium and uranium mixed dioxide (MOX) were studied in this paper. MOX powder had been kept in an ambient atmosphere for about two years. The lattice parameter of the powder was expanded up to about 0.23%. The change in lattice parameter was formulated as a function of amount of self-radiation. Three thermal recovery stage of radiation damage were observed in temperature ranges below 400 °C, 400-800 °C and above 800 °C. The recovery rate of three stages in total lattice expansion was about 25%, 55% and 20%, respectively, and activation energy in each recovery was estimated to be 0.14 eV, 0.54 eV and 1.1 eV.

---

1) Fuel Technology Engineering Section, Plutonium Fuel Fabrication Division, Plutonium Fuel Center

2) Inspection Development Corporation

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 試験方法 .....	2
2.1 試料調製 .....	2
2.2 熱回復試験 .....	2
2.3 X線回折測定 .....	2
2.4 He分析 .....	3
3. 結果 .....	4
3.1 格子膨張 .....	4
3.2 熱回復試験 .....	5
3.3 He放出試験 .....	5
4. 考察 .....	6
4.1 自己照射効果による格子膨張 .....	6
4.2 線損傷の熱回復挙動 .....	7
5. おわりに .....	10
参考文献 .....	11

## 表 目 次

表 1	同位体組成[同位体 / (Pu+Am) × 100]及び 崩壊の半減期と崩壊定数	13
表 2	格子定数測定結果	14
表 3	MOX ペレットからの放出ガス分析	15
表 4	定数 <sup>(1)</sup> A、B の比較	16
表 5	各回復ステージごとの活性化エネルギー	17
表 6	活性化エネルギーの比較	18
表 7	全格子膨張にしめる各格子欠陥による格子膨張の割合	19

## 図 目 次

図 1	30%Pu-MOX の回折パターン	20
図 2	40%Pu-MOX の回折パターン	21
図 3	45%Pu-MOX の回折パターン	22
図 4	50%Pu-MOX の回折パターン	23
図 5	回折パターンの保管時間に伴う変化(30%Pu-MOX)	24
図 6	回折パターンの保管時間に伴う変化(40%Pu-MOX)	25
図 7	回折パターンの保管時間に伴う変化(45%Pu-MOX)	26
図 8	回折パターンの保管時間に伴う変化(50%Pu-MOX)	27
図 9	格子定数の保管時間依存性	28
図 10	格子膨張の保管時間依存性	29
図 11	MOX の自己照射による格子膨張	30
図 12	熱回復率の比較	31
図 13	等温熱処理による格子定数の変化	32
図 14	自己照射による格子膨張率の比較	33
図 15	格子定数変化量と熱処理時間の関係	34
図 16	速度定数の温度依存性	35

## 1. はじめに

アクチニド化合物では、保管時間に依存して、格子定数や電気抵抗などの物性データが変化することが報告されている<sup>1) -4)</sup>。この保管時間に依存した変化は、アクチニド元素自身の崩壊によって引き起こされる結晶中の格子欠陥の蓄積に起因し、自己照射効果と呼ばれる。アクチニド酸化物の自己照射効果に関する研究は  $\text{PuO}_2$ 、 $\text{AmO}_2$ 、 $\text{CmO}_2$  などについて報告されているが、高速炉の燃料として用いられる MOX に関しては、自己照射効果による格子膨張や格子欠陥に関する報告はない。

アクチニド化合物の自己照射効果による格子欠陥は、約 5MeV のエネルギーを有する粒子によって生成される欠陥と約 90keV のリコイルイオンによって生成される欠陥があるとされている<sup>3),5),6)</sup>。粒子による欠陥は、結晶内に均一に酸素イオン及び金属イオンのフレンケル欠陥を生成し、1つの粒子により 1,000 ~ 1,500 個のフレンケル欠陥を生成するとされている。また、粒子は、結晶内に留まり He として存在して格子欠陥を形成する。リコイルイオンは、約 600nm の領域で局所的な欠陥を生成する。蛍石構造のアクチニド酸化物の自己照射効果による格子膨張は、単一の同位体を用いて  $^{238}\text{PuO}_2$ 、 $^{239}\text{PuO}_2$ 、 $^{240}\text{PuO}_2$ 、 $^{241}\text{AmO}_2$ 、 $^{244}\text{CmO}_2$  について測定され、格子定数の増加率は、0.24 ~ 0.38% で飽和することが報告されている<sup>1),3),5),7)-10)</sup>。一方、W. J. Weber は、 $\text{UO}_2$  の単結晶に外部から線を照射し、粒子のみによる欠陥の場合は、約 0.8% の格子膨張があると報告した<sup>11)</sup>。これらの格子膨張率の違いは、リコイルイオンにより生成した欠陥が、格子欠陥を回復するアニール効果を有するためとされている。

自己照射による格子膨張は、約 1,100 の熱処理で完全に回復することが報告された<sup>1),2)</sup>。W. J. Weber は、格子ひずみの熱回復は、3段階あり、200 - 250、400 - 600 及び 700 - 1,000 の温度領域で回復が起こることを示した<sup>12)</sup>。これらは、酸素イオン(アニオン)のフレンケル欠陥の回復、金属イオン(カチオン)のフレンケル欠陥の回復及び粒子が形成する He による欠陥の回復に起因するとしている。

本試験は、MOX 燃料の保管中の物性データ変化を評価するための基礎データを整備する目的で、物性データが変化の原因である自己照射効果に関し、線損傷に伴う格子膨張の測定を行い、線損傷の熱回復挙動について調べることである。

## 2. 試験方法

### 2.1 試料調製

試料として、Pu 富化度 29.7, 39.9, 45.0, 48.6wt%の MOX 焼結ペレットを調製した。原料には、 $UO_2$  及び 1:1 マイクロ波脱硝粉を用い、機械混合法により調製した。各試料は、同一の同位体組成からなる Pu を用いて製造されている。プルトニウムの同位体組成比と、各同位体の半減期及び崩壊定数を表 1 に示す。焼結ペレットは、Ar/5% $H_2$  ガス気流中で 1,700 °C × 2 時間の熱処理を施した後、O/M(酸素/金属比)を 2.00 に調整する条件でアニールを行った。アニールの条件は、850 °C で 5 時間、水分を加湿した Ar/5% $H_2$  気流中で実施した。炉のオフガスは、ジルコニア製の酸素センサーにより酸素分圧を測定し、O/M を 2.00 に調製するために  $\overline{Go_2}$  (酸素ポテンシャル) = -100kcal/mol になるように水分量をコントロールした。得られた試料は、オートラジオグラフィ及び X 線回折測定によりプルトニウムスポットがなく、fcc 構造単相の均質性の良い試料であることを確認した。また、X 線回折測定で得られた格子定数から、O/M はいずれの試料も 2.00 であることを確認した。

ペレットは、乳鉢により粉砕し、約 2 年間、室温、大気中にて保管した。熱処理終了後、2 日、37 日、82 日、124 日、244 日、300 日、377 日、626 日経過後に X 線回折により格子定数の測定を実施した。また、He 分析に供した 48.6wt%Pu の試料は、ペレットの状態にて保管した。

### 2.2 熱回復試験

熱回復の試験は、29.7%、39.9%及び 48.6%Pu - MOX について 200 ~ 1,200 °C の 100 間隔の各温度において、2 時間の熱処理を行った。また、48.6%Pu - MOX は、400, 600, 800, 1,000 °C の各温度で、最長 8 時間までの等温熱処理を行った。熱処理は、Ar/ $H_2$ / $H_2O$  ガスフロー中に行い、オフガスは、酸素センサーにより酸素分圧を測定し、各熱処理において O/M が  $2.00 \pm 0.005$  の範囲の酸素分圧になるように  $H_2$  及び  $H_2O$  を調整した。熱処理は示差熱天秤を用い、熱処理中に O/M の変化がないことを確認した。

### 2.3 X 線回折測定

X 線回折装置は、リガク製 RINT-1100 により、モノクロメータを通した  $CuK\alpha$  線により測定した。X 線回折測定は、 $2\theta = 110 \sim 145$  度の範囲で測定し、得られた回折パターンよりリートベルト解析により格子定数を求めた。リートベルト解析は、バックグランド、格子定数、半価巾及び尺度因子の各パラメータをフィティングし、それ以



外のパラメータは固定した。

#### 2.4 He 分析

大気中に保管された 48.6%Pu-MOX の焼結ペレットについて、He 放出温度の測定を行った。ペレットは、He を検出しやすくするために、真空中で 1,100 °C × 10min の加熱を行い、表面の吸着ガスを除去した。その後、700 °C、800 °C、900 °C、1,000 °C、1,100 °C の各温度で 30 分間保持した。各温度に保持している間に放出したガスについて質量分析計によりガス分析を行った。試験には真空理工製のガス分析装置を用いた。表面の吸着ガスを除去する目的で行った最初の熱処理では、熱処理は短時間であり、He は検出されなかった。

### 3. 結果

#### 3.1 格子膨張

##### (1) 回折パターン及び格子定数の変化

図 1 ~ 8 に X 線回折測定結果をしめす。各試料とも fcc 構造の単相の回折パターンであった。図 5 ~ 8 に示した(533)(622)の各回折ピークは保管時間とともに低角側にシフトしているのが観察できた。表 2 に X 線回折パターンより求めた格子定数を示す。図 9 に格子定数と Pu 富化度の関係を示した。熱処理 2 日後のデータは、ベガード則に従って変化しており、O/M が 2.00 の  $(U_{1-x}Pu_x)O_2$  に調製されていることがわかる。また、各試料の格子定数は保管時間とともに増加している。2 年間保管した試料について O/M を測定した結果、 $O/M=2.00 \pm 0.005$  であることを確認した。試料の保管中の O/M 変化はほとんどなく、保管時間に伴う格子定数の変化は、試料の酸化によるものではない。

##### (2) 格子膨張率の時間変化

図 10 に格子定数の変化率( $a/a_0$ )を保管時間に対してプロットした。各試料とも保管時間に対して  $a/a_0$  が増加している。また、Pu 富化度が高くなる程、格子定数の増加率が大きくなっている。これは、Pu 富化度が多い程、崩壊による格子欠陥が多いためである。アクチニド酸化物の自己照射による格子膨張の研究は、 $^{238}PuO_2$ 、 $^{239}PuO_2$ 、 $^{241}AmO_2$ 、 $^{243}CmO_2$  による単一同位体の蛍石構造で行われている。過去の報告において格子膨張率は、式で表すことができるとされている<sup>3),6),7),9)</sup>。

$$a/a_0 = A \cdot (1 - \exp(-B \cdot t)) \cdot \dots$$

A : 格子膨張率の飽和する値

B : 格子膨張速度に関する定数

: 崩壊定数 [ $s^{-1}$ ]

t : 保管時間 [s]

MOX の場合、複数の同位体を含んでいるため、実効的な崩壊定数として、熱処理時の同位体組成をもとに式により  $\lambda'$  を求めた。 $\lambda \cdot t$  は、崩壊量であるため、式のように同位体組成平均とすることにより、MOX の崩壊量を表すことができる。各同位体から放出される粒子のエネルギーは、5.2 ~ 5.5 MeV であり、ほぼ同じであるため、各粒子により生成される格子欠陥量には大きな違いがないので式のような単純な同位体組成平均の崩壊定数を用いることよって、MOX の格子膨張量を表した。

$$\lambda' = C_{Pu} \cdot \lambda_{Pu} + C_i \cdot \lambda_i \cdot \dots$$

$C_{Pu}$  : Pu 富化度  $Pu / (Pu + U)$

$\lambda_i$  : 同位体 i の崩壊定数 [ $s^{-1}$ ]

$C_i$  : 同位体 i の Pu 中の組成比

同位体 i :  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  及び  $^{241}\text{Am}$

本試験で用いた試料の Pu 同位体組成比は同一であり,  $\lambda_i \cdot C_i$  は  $5.586\text{E-}12 (s^{-1})$  である。図 11 に式より求めた  $\Delta$  と保管時間  $t$  の積を横軸にとり格子膨張率の変化を示した。横軸の崩壊定数と保管時間の積は, 自己照射量と考えることができ、各 Pu 富化度の MOX は, 照射量に対して同一曲線上で変化している。式において崩壊する同位体として, 熱処理以降に生成される Am-241 の効果を見逃しているが, これらの  $\lambda$  に与える影響は 1%程度である。図 11 から格子膨張率と  $\lambda \cdot t$  の関係式として式を得た。MOX の室温, 大気中の保管では, 格子定数の膨張は 0.23%で飽和する。

$$a/a_0 = 2.3 \times 10^{-3} (1 - \exp(-20000 \lambda \cdot t)) \dots$$

### 3.2 熱回復試験

図 12 に熱処理温度と格子膨張の回復率の関係を示す。異なる試料を各温度で 2 時間の熱処理を施した後, 格子定数の測定を行った。回復率は, 保管した試料の格子定数と, 各温度での熱処理後の格子定数から求め, 全膨張量のうち熱処理によって回復した割合を示す。図を見ると, 29.7, 39.9, 48.6%Pu の MOX は同一曲線で変化し, Pu 富化度の依存性は観察できない。図 12 に文献のデータも示した。各データは, 熱処理時間が異なるため, 直接的な比較はできないが,  $\text{UO}_2$  及び  $(\text{U, Th})\text{O}_2$  は MOX より短時間,  $\text{PuO}_2$  は長時間の熱処理が行われている。

図 13 に 2~8 時間, 等温熱処理した場合の格子膨張率の変化を示す。600, 1,000 では, 8 時間の熱処理でもゆっくりと回復が進んでいるが, 400 及び 800 では格子定数の回復は, ほぼ飽和している。

### 3.3 He 放出試験

表 3 に各温度で放出したガス量とガスの種類を示す。検出されたガスは, 主に  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  である。表面の吸着ガスを除去する目的で行った 1,100  $\times$  10 分の熱処理では, He は観察されていない。その後の 30 分保持した熱処理では 900 以上の温度で急激にガス放出量が多くなるが, これは, この温度領域において,  $\text{H}_2$  ガスの放出量が増加するためである。試験は, 同一試料を用いて 700 から試験しており, 900 までは He は検出されず, 1,000 で検出されたが, 1,100 では検出されなかった。

## 4. 考察

### 4.1 自己照射効果による格子膨張

自己照射効果による格子膨張率は、図 11 より、各試料とも Pu 富化度に依存せずに約 0.23% で飽和することがわかった。48.6%Pu-MOX は、ほぼ格子定数が飽和する約 2 年間の保管で、保管期間における線の崩壊量は、約  $4.2 \times 10^{18}$  decay/cm<sup>3</sup> と見積もられ、線により生成されたフレンケル欠陥は、 $4 \sim 7 \times 10^{21}$  個/cm<sup>3</sup> に相当する。しかしながら、フレンケル欠陥は保管中に回復が起こるため、飽和する欠陥数は、もっと少ない数である。フレンケル欠陥数と格子定数が直線関係にあると仮定し、保管中に欠陥の回復が起こらなければ、図 11 において格子膨張率は直線的に増加すると考えられる。図 11 の保管直後のデータを点線で示すように直線で近似すると、飽和するフレンケル欠陥濃度は、 $2 \sim 3 \times 10^{21}$  個/cm<sup>3</sup> と見積もられる。

29.7%Pu と 48.6%Pu の MOX は、同じ保管時間内での線の崩壊量が、約 1.7 倍の違いがあるが、図 11 において各試料の格子膨張率の変化率は  $\Delta V/V \cdot t$  に対して同一曲線で示される。これは、自己照射による格子欠陥が、時間をかけて蓄積されても、短時間で蓄積されても格子膨張率及び膨張率の飽和量に与える影響がないことを示している。K.Mendelssohn ら<sup>3)</sup>は <sup>241</sup>AmO<sub>2</sub>、<sup>239</sup>PuO<sub>2</sub> 及び <sup>240</sup>PuO<sub>2</sub> の自己照射効果による格子膨張率の変化を測定し、各試料の格子膨張率は  $\Delta V/V \cdot t$  に対して同一曲線で示すことができ、単位時間当たりの自己照射量である照射速度は格子膨張の速度及び飽和量に影響がないことを示し、本試験結果と一致している。

図 14 には、本試験結果とこれまで報告されている膨張率の変化を比較した。定数  $A, B$  を文献値と比較して表 4 に示した。格子膨張率の時間に対する変化は、粒子により生成されるフレンケル欠陥の増加による格子定数の膨張と、リコイルイオンによる局所的な発熱によって起こる格子欠陥の回復によって一定の格子定数で飽和すると考えられている<sup>6)</sup>。定数  $A$  は、格子膨張率の飽和する値、定数  $B$  は、格子膨張の速度に関する定数であるが、MOX は、他の蛍石構造の酸化物に比べ、格子膨張率の飽和値（定数  $A$ ）は小さく、格子膨張の速度（定数  $B$ ）は大きい傾向である。

自己照射効果による格子膨張は、密度低下を引き起こす。保管中の重量変化はなく、自己照射効果による格子膨張はすべて体積変化に寄与すると仮定すると、保管時間  $t$  における密度  $\rho_t$  は、熱処理後の密度を  $\rho_0$  とすると式で求められる。

$$\rho_t = \rho_0 / (1 + \Delta V/V)^3 \quad \dots$$

自己照射効果により MOX の格子膨張が飽和したときの密度低下は、焼結試料の 0.7%TD（理論密度比）の低下に相当し、直径 6mm のペレットの場合、直径は約 10  $\mu$ m

増加すると予想される。しかし、約1年間保管したペレットについて、寸法測定を行ったが、有意なペレット寸法変化は観察できなかった。

#### 4.2 線損傷の熱回復挙動

図12において、MOXの回復率の熱処理温度に対する変化は、明確には現れていないが、本試験で行った熱処理時間はPuO<sub>2</sub>の文献値より短く、より長時間の熱処理を行うことによって、3段階の回復が観察できると予想される。図13に示した等温熱処理において、400及び800で回復がほぼ飽和することが観察された。この原因として、400以下、400～800及び800以上の各温度領域において回復する格子欠陥の種類が異なるためと考えられる。図12及び図13に示した試験結果より、格子膨張の熱回復は回復Ⅰ～Ⅲの3段階で、異なるメカニズムで起こっていると考え、各回復挙動の活性化エネルギーを求める。格子定数は、 $\Delta a/a$ の変化に対して直線関係にあるため、フレンケル欠陥濃度も格子定数と直線関係にあると考えられる。そのため、各回復の活性化エネルギーは、格子定数の変化量から求める。各回復における格子定数の変化( $a - a_s$ )は式に示す1次反応と仮定する。

$$\ln(a - a_s) = -K_i \cdot t + C \dots$$

$a$  : 格子定数

$a_s$  : 各回復における格子定数の飽和量

$K_i$  : 回復Ⅰの回復の速度定数

$t$  : 熱処理時間[s]

$C$  : 定数

図15に $\ln(a - a_s)$ を $t$ に対してプロットした。格子定数の変化は、400以下では回復Ⅰに起因する変化、400～800では回復Ⅱに起因する変化、800以上では回復Ⅲに起因する変化であると考えられるため、 $a_s$ は、400以下の格子定数の変化では400で飽和した格子定数を、400～800の変化は800で飽和した格子定数の変化量を、800以上のデータは格子欠陥が完全に回復した時の格子定数を用いた。図15の各直線の傾きは、式より反応速度 $K_i$ に等しい。 $K_i$ と熱処理温度 $T$ との関係は式で表すことができる。

$$K_i = A \exp(-E/T) \dots$$

$E$  : 活性化エネルギー[J]

$$= E / (1.602 \times 10^{-19}) \text{ [eV]}$$

: ボルツマン定数 [ $1.38066 \times 10^{-23}$  J/K]

A : 定数

T : 温度[K]

図 16 に  $\ln K_i$  と  $1/T$  の関係を示すが、各回復領域において直線に変化している。各回復における反応定数  $K_i$  は、熱処理温度の関数で ~ 式として得ることができた。

$$K_1 = 7.4 \times 10^{-3} \exp(-1600/T) \quad \dots$$

$$K_2 = 0.10 \exp(-6300/T) \quad \dots$$

$$K_3 = 2.1 \exp(-13000/T) \quad \dots$$

~ 式から、各回復反応の活性化エネルギーは、回復 ~ でそれぞれ 0.14eV、0.54eV、1.1 eV を得た。

表 5 に活性化エネルギーを他の文献と比較する<sup>5),7),10),14)</sup>。回復 の活性化エネルギーは、 $\text{PuO}_2$  で得られた値とよく一致しており、 $\text{UO}_2$  で得られた値より 1 桁低い。回復 及び回復 の活性化エネルギーは、 $\text{UO}_2$  の報告のみで、MOX の活性化エネルギーは  $\text{UO}_2$  に比べ低い値を示している。表 6 に  $\text{UO}_2$  中の点欠陥の回復における活性化エネルギーと移動の活性化エネルギーを示す<sup>15)-22)</sup>。 $\text{MO}_{2-x}$  について酸素空孔の移動の活性化エネルギーを 0.2 ~ 0.7eV と<sup>20)</sup>、490 以下で  $\text{UO}_2$  中の  $\text{U}_i$  (格子間ウランイオン) の移動の活性化エネルギーは 0.1 ~ 0.4eV と報告されている。これらの活性化エネルギーは、MOX の回復 I の活性化エネルギーとほぼ一致しているが、温度が 400 以下と低いことを考えると、酸素イオンのフレンケル欠陥の回復が支配的と考えられる。800 以下で金属イオンの拡散係数を測定した文献はなく、1,000 以上で金属イオンの移動の活性化エネルギーは、1 ~ 6eV と報告されている。また、He の移動の活性化エネルギーに関する報告はなく、活性化エネルギーの比較からでは、回復 と回復 に相当する回復現象が金属イオンか He による欠陥かは判断できない。

He ガス分析に用いたペレットは、約 2 年間保管しており、ペレット内に蓄積された He は、約 45  $\mu\text{l}$  と見積もられる。試験結果では、1,000 で約 0.07  $\mu\text{l}$  の He 放出が検出された。放出された He は、ペレット内に蓄積された He に比べごくわずかであり、ペレット内にまだ He が保持されていると推定できる。He の放出は、1,100 では観察できなかったが、この原因の可能性として、次のようにペレット内での He の保持形態が変わったことが考えられる。結晶内に格子欠陥として存在した He は、1,000 以上の温度に上昇したことにより He ガスとしてペレット中のポアなどに移動してペレット内に保持されており、1,000 で検出できた He は、ペレットの表面近傍に存在していたものが放出され、1,100 では、He がペレット内のポアに保持されているため、検出できなかったと考えられる。結晶内に均一に格子欠陥として存在する場合は、

格子定数の変化として X 線回折測定で測定できるが、ガスとしてポア中に存在する場合は、格子定数の変化として観察できない。熱回復の試験では、回復は 800 でほぼ回復が終了したが、He の放出は 900 以下で観察されなかった。結晶内での He の移動が約 1,000 で起こるとすると、回復が He の放出と関係があり、回復は、He による欠陥が回復されたためと推定できる。

以上のことから MOX について観察された 3 段階の回復は、回復 ~ について、それぞれ、酸素イオンのフレンケル欠陥の回復、金属イオンのフレンケル欠陥の回復、He により形成される格子欠陥の回復に起因すると推定できる。これは、 $UO_2$  及び  $(U,Th)O_2$  による試験で報告<sup>12),13)</sup>されている熱回復メカニズムと一致している。

図 12 に  $UO_2$ 、 $(U,Th)O_2$ 、 $PuO_2$ 、MOX の熱回復の温度依存性を比較した<sup>7),10),12),13)</sup>。熱回復は、回復 I ~ の 3 つのメカニズムで起こっており、各回復ステージの回復量は、それぞれのメカニズムによって生じる格子ひずみ量に一致する。 $PuO_2$  については、回復に相当する 800 以上の高温の熱回復については、議論されておらず、He による格子欠陥の回復は報告されてない。しかし、図 12 から  $PuO_2$  の熱回復についても、約 800 以上の高温では 3 番目の回復を確認することができる。表 7 に図 12 の各回復量から見積もった全体の格子膨張量に占める各欠陥の格子膨張の割合を示した。MOX は、酸素イオンのフレンケル欠陥の効果、金属イオンのフレンケル欠陥の効果及び He による格子欠陥による効果は、それぞれ、およそ 25%、55%及び 20%である。一方、 $UO_2$ 、 $(U,Th)O_2$  及び  $PuO_2$  は、ほぼ同じ割合で、40%、40~45%、15~20%である。MOX の格子膨張は、他の酸化物に比べ、酸素イオンのフレンケル欠陥の効果が小さく、金属イオンのフレンケル欠陥の効果が大きくなっている。

フレンケル欠陥による格子定数の変化は、空孔の増加による格子定数の減少と格子間イオンによる格子定数の増加が考えられるが、格子間イオンの効果が大きいいため、結果的にフレンケル欠陥の増加により格子定数が増加する。Pu と U は、価数が変化しやすく、Pu は +4 価から +3 価に、U は +4 から +6 価に変化する可能性がある。このような変化は、イオン半径の変化により格子定数にも影響を与える。MOX の場合、格子欠陥周りで U 及び Pu の両方の価数が変化することによって電氣的に中性を保つことができ、このような価数変化が起こることによって、各欠陥の格子膨張への効果に影響を与えることが考えられる。

## 5. おわりに

O/M を 2.00 に調製した 29.7 ~ 48.6%Pu の MOX について、2 年間の保管を行い格子定数の変化を調べた。更に、格子膨張の熱回復試験を行い、以下の結果を得た。

格子膨張率と自己照射量の関係を整理し、崩壊定数の同位体組成平均と保管時間の関数の式を得た。格子膨張率は約 0.23% で飽和し、0.7% の理論密度低下があると予想される。自己照射効果による 0.7% の密度低下により、ペレットの直径は約 10  $\mu\text{m}$  増加すると予想される。

格子膨張の熱回復は 3 段階あり、それぞれの活性化エネルギーは、0.14eV、0.54eV 及び 1.1eV と得た。各回復は酸素イオンのフレンケル欠陥の回復、金属イオンのフレンケル欠陥の回復及び He による格子欠陥の回復と考えられる。全格子膨張量に占める各欠陥の効果は、酸素イオンの欠陥が約 25%、金属イオンの欠陥が約 55%、He による欠陥が約 20% と見積もった。MOX 中の格子欠陥の存在は、金属イオンの価数を変化させるため、 $\text{UO}_2$  や  $\text{PuO}_2$  の格子膨張に比べ、酸素の格子欠陥の効果が小さく、金属イオンの格子欠陥の効果が大きい。

なお、約 1 年間保管したペレットでは、ペレットの寸法変化は観察できなかった。また、格子膨張が起こった燃料を炉内に装荷しても、照射初期の熱回復によりほとんどの格子欠陥は回復し、照射挙動上は、照射中の格子欠陥の方が大きいため問題にならないと考えられる。



### 参考文献

- 1) M.H.Rand, et al.: " RADIATION SELF-DAMAGE IN PLUTONIUM COMPOUNDS " , Nature 196 (1962)
- 2) R.O.Elliot, C.E.Olsen: " Comparison of Self-Irradiation Effects in Alpha Plutonium Enriched and Unenriched in  $^{238}\text{Pu}$  " , Journal of Appl. Phy., Vol.35,6(1964)
- 3) K.Mendelssohn, et al.: " Self irradiation damage in transuranic elements and compounds " , Plutonium 1965
- 4) J.Leteurtre, Y.Quere : " SELF- IRRADIATIONS " , Irradiation Effects in Fissile Materials (1972)
- 5) T.D.Chikalla, R.P.Turcotte: " SELF- RADIATION DAMAGE INGROWTH IN  $^{238}\text{PuO}_2$  " , Radiation Effects Vol.19(1973)
- 6) W.J.Nellis: " THE EFFECT OF SELF- RADIATION ON CRYSTAL VOLUME " , Inorg.Nucl.Chem.Letters, Vol. 13, (1977)
- 7) M.Noë, J.Fuger: " SELF-RADIATION EFFECTS ON THE LATTICE PARAMETER OF  $^{238}\text{PuO}_2$  " , Inorg. Nucl. Chem.Letters, Vol. 10, (1974)
- 8) W.C.Mosley: " Self-Radiation Damage in Curium-244 Oxide and Aluminate " J. Amer. Cera. Soc., Vol.54 (1971)
- 9) C.Hurtgen, J.Fuger: " SELF-IRRADIATION EFFECTS IN AMERICIUM OXIDES " , Inorg. Nucl. Chem. Letters, Vol.13 (1977)
- 10) R.P.Turcotte: " ALPHA RADIATION DAMAGE IN THE ACTINIDE DIOXIDES " , Plutonium and Other Actinides 1975
- 11) W.J.Weber: " INGROWTH OF LATTICE DEFECTS IN ALPHA IRRADIATED  $\text{UO}_2$  SINGLE CRYSTALS " , Journal of Nucl. Mater. 98 (1981)
- 12) W.J.Weber: " THERMAL RECOVERY OF LATTICE DEFECTS IN ALPHA-IRRADIATED  $\text{UO}_2$  CRYSTALS " , J. Nucl. Mater., 114(1983)213
- 13) R.Evron, et al.: " Thermal recovery of self-radiation damage in uraninite and thorianite " , J.Nucl.Mater. 217 (1994)
- 14) I.I.Kpshukov, et al.: " ACTIVATION ENERGY OF THE FIRST STAGE OF ANNEALING OF IRRADIATED  $\text{Pu}^{238}\text{O}_2$  " Soviet Physics-Solid State, 12, 7 (1971)
- 15) J.Souillard: " CONTRIBUTION A L`ETUDE DES DEFAUTS DE STRUCTURE DANS LE BIOXYDE D`URANIUM " , French Commissariat al ' Energie Atomique Report, CEA-R-4882

(1977)

- 16)H.Blank: " CONCLUDING REMARKS OF SESSION CHAIRMAN " ,Plutonium and Other Actinides, (1976)
- 17)D.Vollath: " RECOVERY PROCESSES IN QUENCHED AND NEUTRON IRRADIATED URANIUM DIOXIDE " , Plutonium and Other Actinides, (1976)
- 18)P.Nagels, et al.: " MIGRATION AND RE-ORIENTATION OF OXYGEN INTERSTITIALS, AND MIGRATION AND SELF- DIFFUSION OF URANIUM IN  $UO_2$  " , Thermodynamics, Vol.II(1966)311
- 19)W.Breitung: " OXYGEN SELF AND CHEMICAL DIFFUSION COEFFICIENTS IN  $UO_{2\pm x}$  " , J. Nucl. Mater., 74(1978)
- 20)F.Dannucci, C.Sari: " OXYGEN DIFFUSION IN URANIUM-PLUTONIUM OXIDE FUELS AT LOW TEMPERATURES " , J.Nucl.Mater., 68 (1977)
- 21)A.s.Bayoglu, R.Renzelli, Solid State Ionics 12(1984)53
- 22)R.Lindner et al.: " DIFFUSION IN MIXED U/Pu OXIDES " , Plutonium as a Reactor Fuel, (1967)

表1 同位体組成[同位体 / (Pu+Am) × 100]及び崩壊の半減期と崩壊定数

	同位体の割合[%]		半減期(年)	崩壊定数( $S^{-1}$ )
	1999.4.7 (分析日)	1999.9.17 (熱処理した日)		
Pu-238	1.12	1.07	87.74	$2.505 \times 10^{-10}$
Pu-239	60.36	60.42	24,110	$9.116 \times 10^{-13}$
Pu-240	25.31	25.34	6,563	$3.349 \times 10^{-12}$
Pu-241	6.30	6.14	$3.2 \times 10^5$	$6.869 \times 10^{-14}$
Pu-242	4.31	4.31	$3.733 \times 10^5$	$5.888 \times 10^{-14}$
Am-241	2.60	2.73	432.1	$5.086 \times 10^{-11}$

表 2 格子定数測定結果

保管日数	29.7%Pu-MOX	39.9% Pu-MOX	45% Pu-MOX	48.6% Pu-MOX
2 day	5.4482	5.4402	5.4366	5.4341
37 day	5.4495	5.4420	5.4381	5.4356
87 day	5.4507	5.4442	5.4400	5.4372
124 day	5.4518	5.4450	5.4416	5.4386
224 day	5.4539	5.4478	5.4445	5.4419
300 day	5.4557	5.4491	5.4461	5.4432
377 day	5.4568	5.4502	5.4467	5.4435
626 day	5.4592	5.4523	5.4487	5.4460

表 3 MOX ペレットからの放出ガス分析

温度	1,100	700	800	900	1,000	1,100
保持時間	10min	30min	30min	30min	30min	30min
放出ガス量	38.41 $\mu$ l	0.7 $\mu$ l	1.0 $\mu$ l	1.5 $\mu$ l	4.1 $\mu$ l	6.5 $\mu$ l
放出ガスの種類	H	H	H	H	H	H
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> He	H <sub>2</sub>
	N	N				
	O	O				
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
	CO	CO	CO	CO	CO	CO
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>				

表4 定数<sup>(1)</sup>A、Bの比較

	A	B
This Work	2.30E-03	2.00E+04
<sup>238</sup> PuO <sub>2</sub> [7]	2.83E-03	1.08E+04
<sup>238</sup> PuO <sub>2</sub> [4]	3.20E-03	1.11E+04
<sup>239</sup> PuO <sub>2</sub> [1]	3.90E-03	0.87E+04
<sup>239</sup> PuO <sub>2</sub> <sup>238</sup> PuO <sub>2</sub> [3] <sup>241</sup> AmO <sub>2</sub>	3.38E-03	1.23E+04
<sup>241</sup> AmO <sub>2</sub> [9]	2.39E-03	1.34E+04
(U,Th)O <sub>2</sub> [13]	8.4E-3	-
U O <sub>2</sub> <sup>(2)</sup> [11]	4.5 ~ 7.9E-3	-

(1)  $a/a_0 = A(1 - \exp(-B \cdot t))$

(2) 外部照射

[ ] 参考文献

表5 各回復ステージごとの活性化エネルギー

	回復	回復	回復
MOX [This Work]	0.14eV	0.54eV	1.1eV
<sup>238</sup> PuO <sub>2</sub> [14]	0.15eV ± 0.05	-	-
PuO <sub>2</sub> [5]	0.20eV	-	-
PuO <sub>2</sub> [7]	0.23eV	-	-
UO <sub>2</sub> [10]	1.5eV	2.2eV	3.1eV

[ ] 参考文献

表6 活性化エネルギーの比較

	温度	活性化エネルギー	参考文献
試験結果			
回復	~ 400	0.14 eV	[This Work]
回復	400 ~ 800	0.54 eV	
回復	800 ~ 1,200	1.1 eV	
点欠陥の回復試験			
U <sub>i</sub> (格子間ウラン) in UO <sub>2</sub>	~ 490	0.1 ~ 0.4 eV	[15]
V <sub>u</sub> (ウラン空孔) in UO <sub>2</sub>	580 ~ 750	2.0 ~ 2.4 eV	[16], [17], [18]
O <sub>i</sub> (格子間酸素) in UO <sub>2</sub>	100 ~ 400	0.9 ~ 1.4 eV	[16], [17], [18], [19]
V <sub>o</sub> (酸素空孔) in UO <sub>2</sub>	700 ~ 800	1.7 ~ 2.8 eV	[16], [17]
拡散の試験			
O in MO <sub>2±x</sub>	200 ~ 1,000	0.2 ~ 0.7 eV	[20]
U in MO <sub>2±x</sub>	900 ~ 1,600	1.6 eV	[21], [22]
Pu in MO <sub>2±x</sub>	900 ~ 1,600	1.42 eV	[21], [22]



表 7 全格子膨張にしめる各格子欠陥による格子膨張の割合

		UO <sub>2</sub> [12]	(U,Th)O <sub>2</sub> [13]	PuO <sub>2</sub> [10]	PuO <sub>2</sub> [7]	MOX [This Work]
飽和格子膨張率		0.84%	0.55%	0.338%	0.315%	0.23%
酸素イオンの 欠陥	回復	34%	46%	45%	40%	25%
金属イオンの 欠陥	回復	36%	39%	38%	45%	55%
He による欠陥	回復	30%	15%	17%	15%	20%

[ ] 参考文献

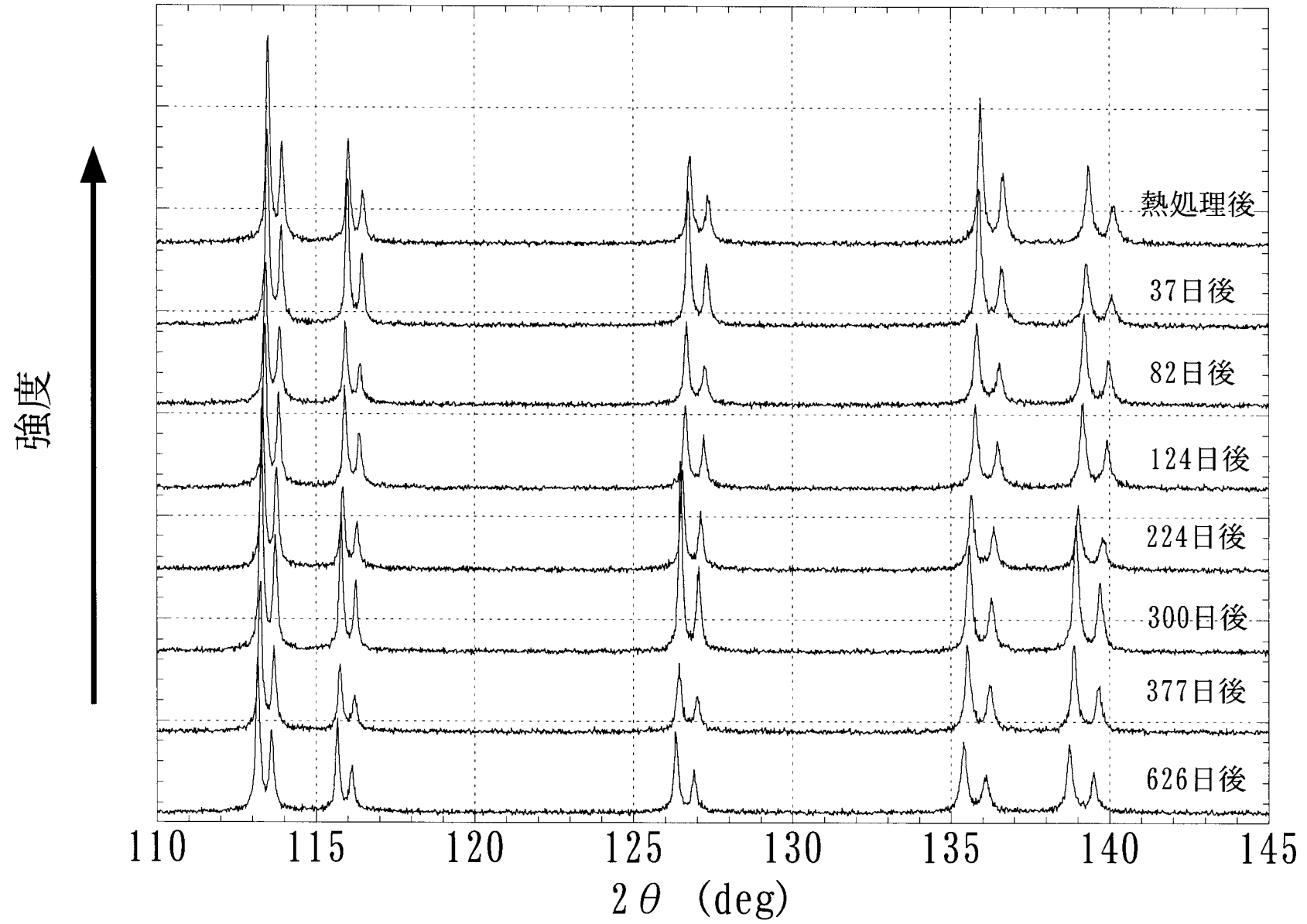


図1 30%Pu-MOXの回折パターン

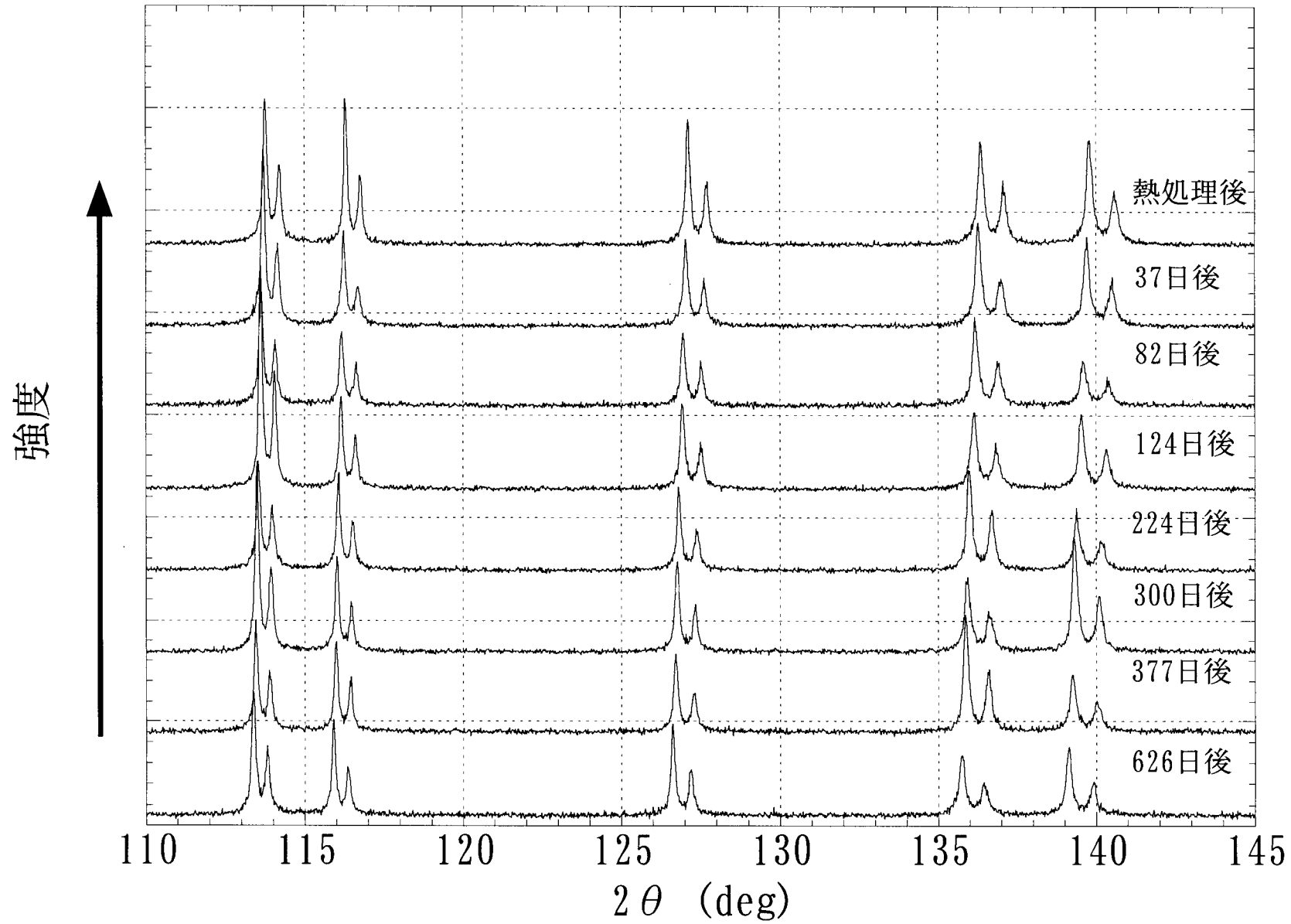


図2 40%Pu-MOXの回折パターン

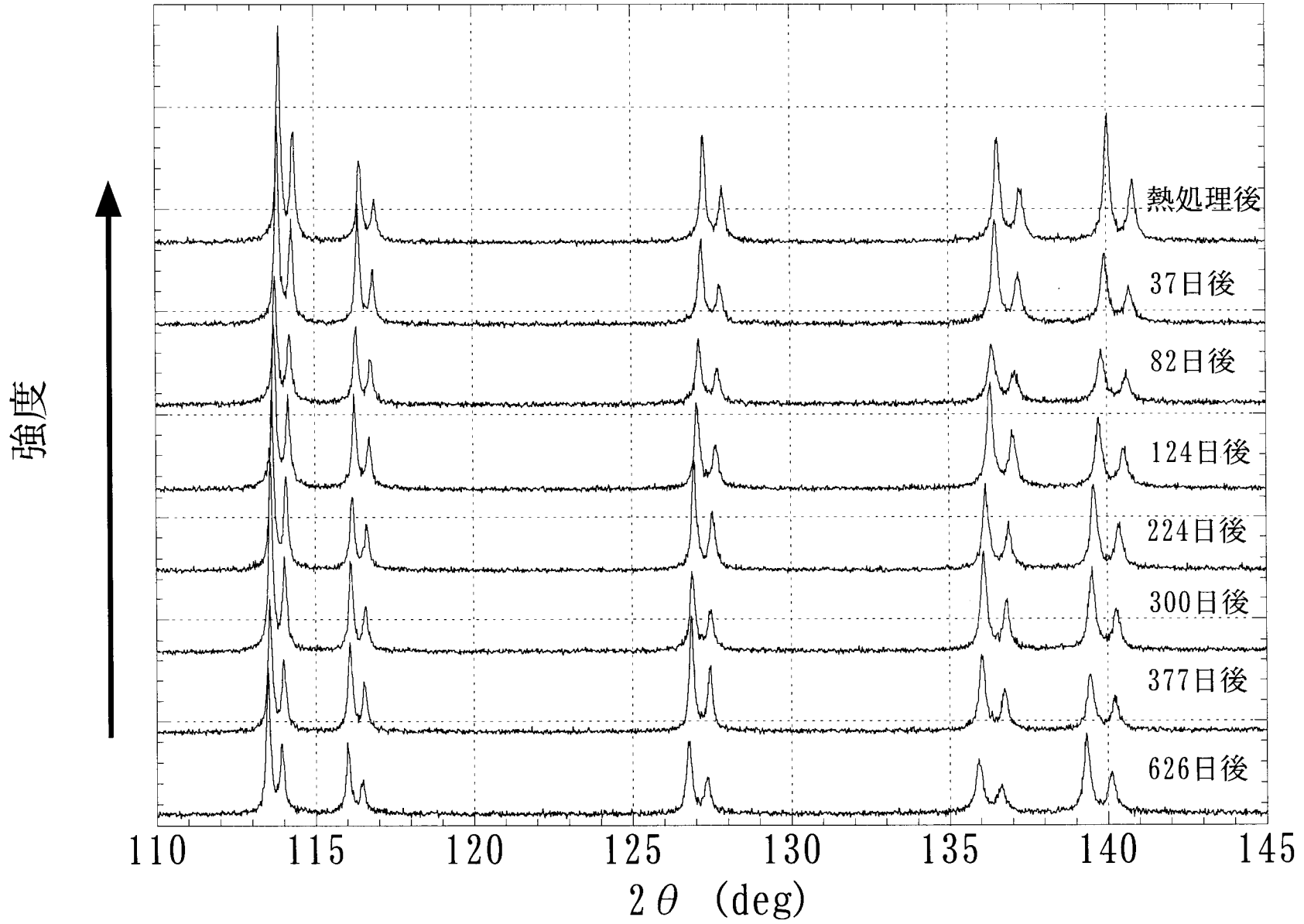


図3 45%Pu-MOXの回折パターン

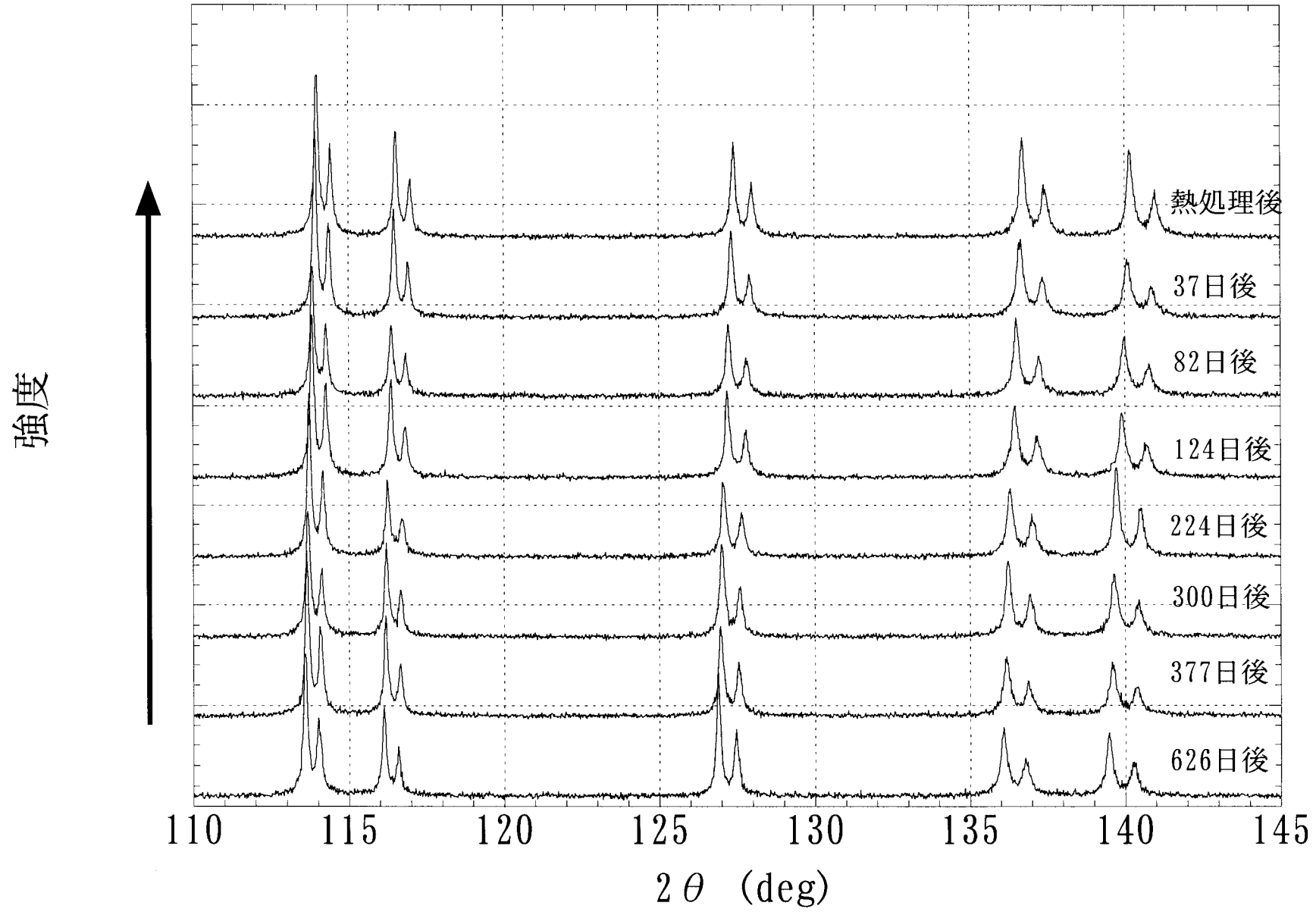


図4 50%Pu-MOXの回折パターン

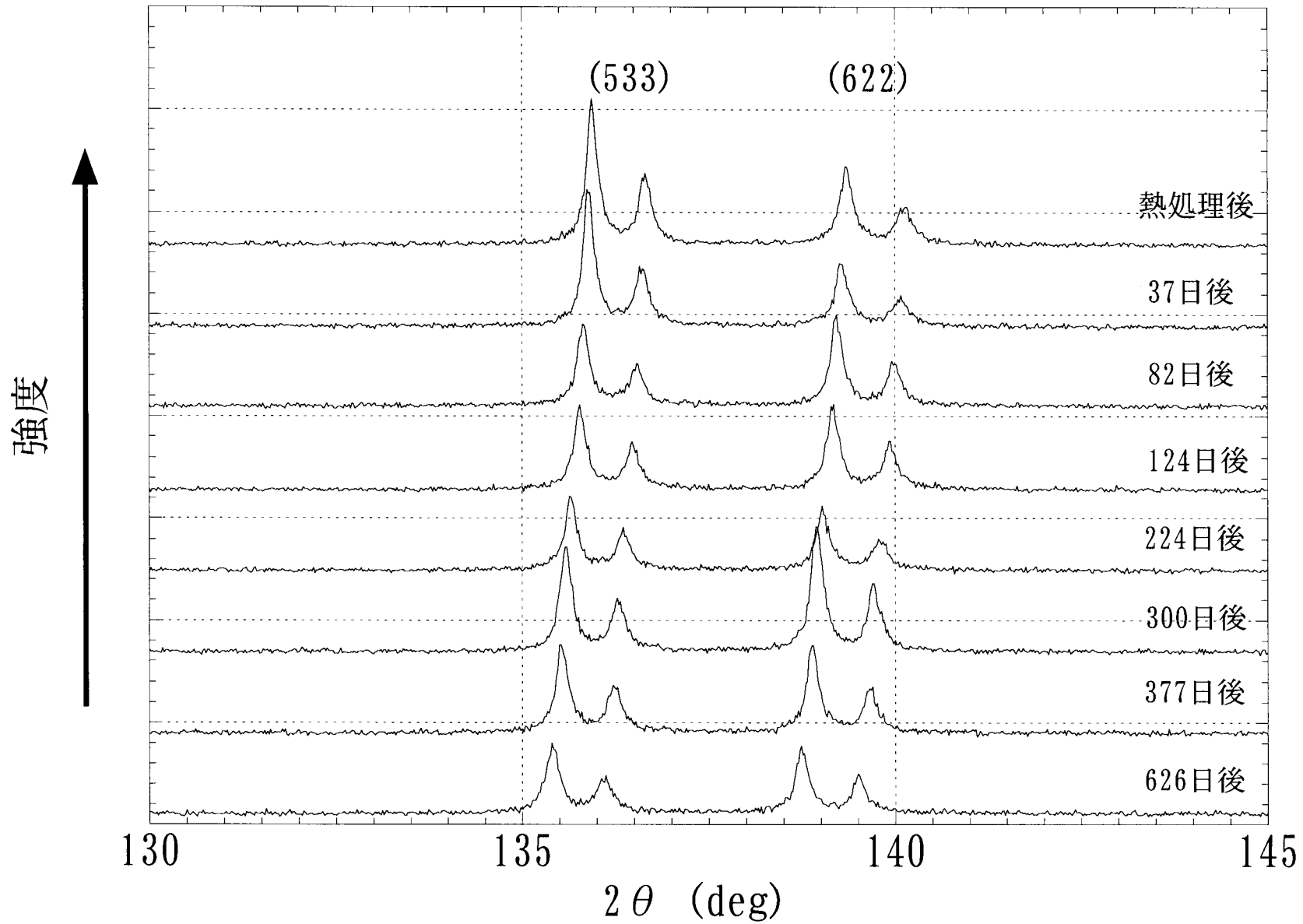


図5 回折パターンの変化に伴う保管時間 (30%Pu-MOX)

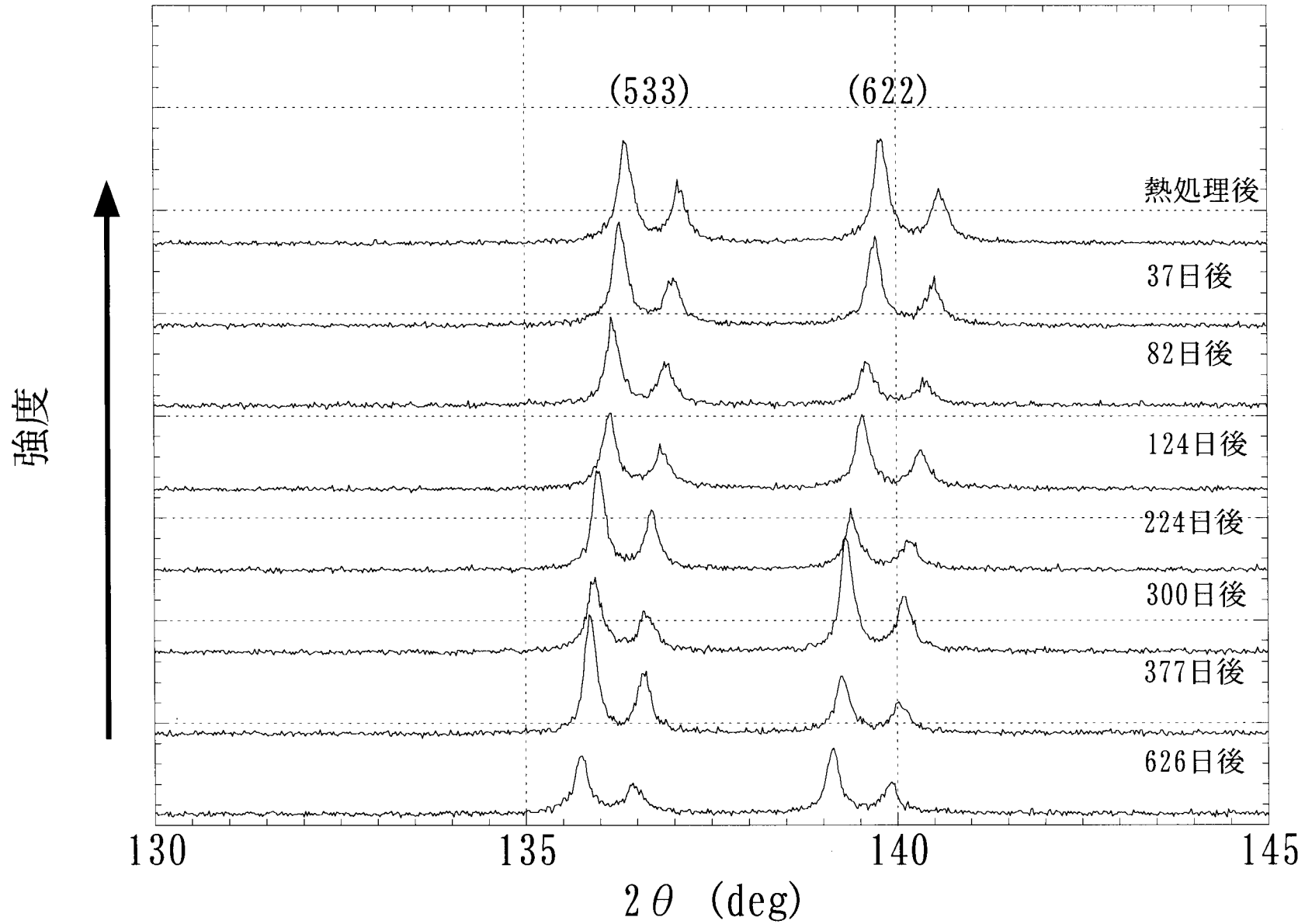


図6 回折パターンの保管時間に伴う変化 (40%Pu-MOX)

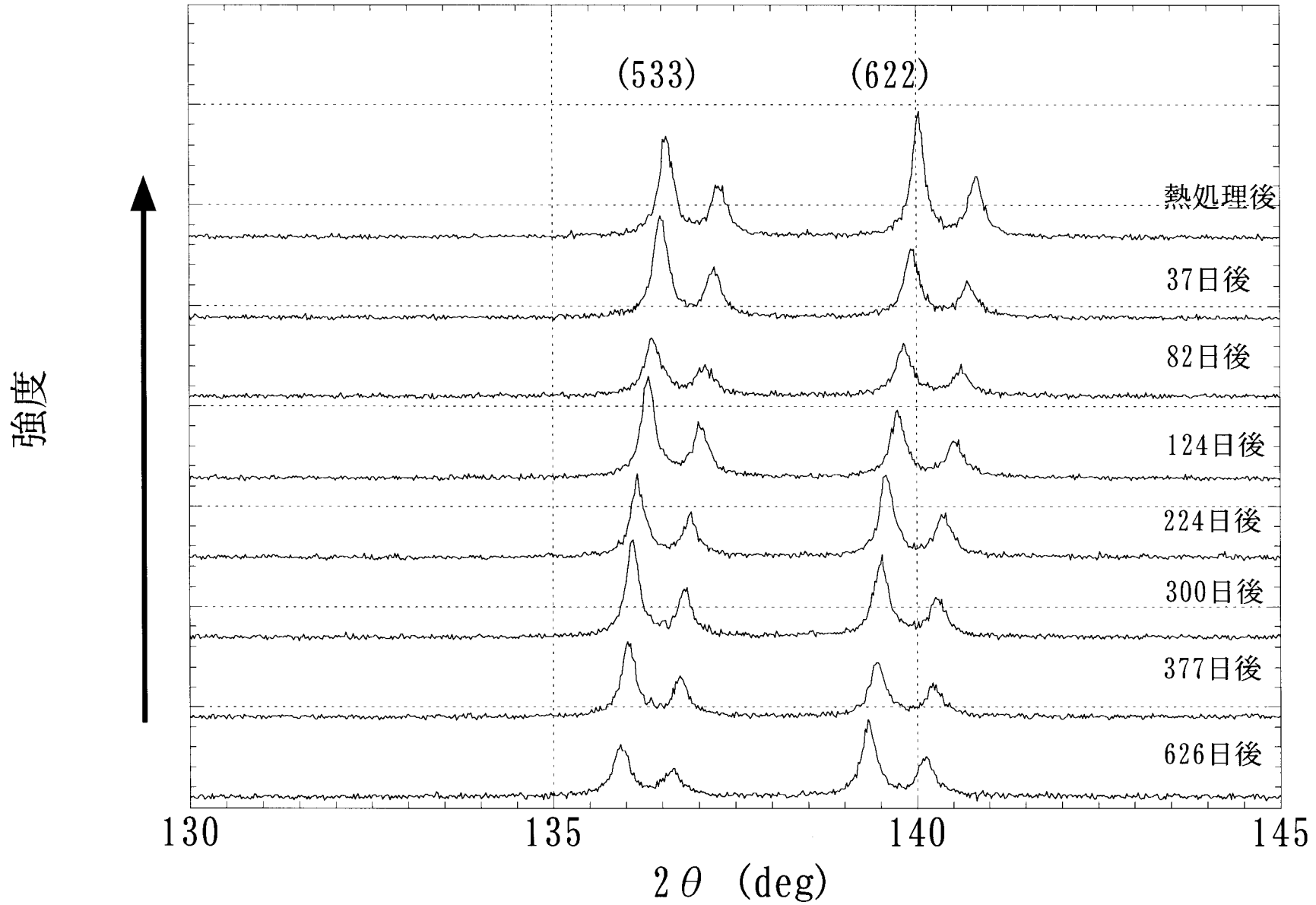


図7 回折パターンの変化に伴う45%Pu-MOXの保管時間



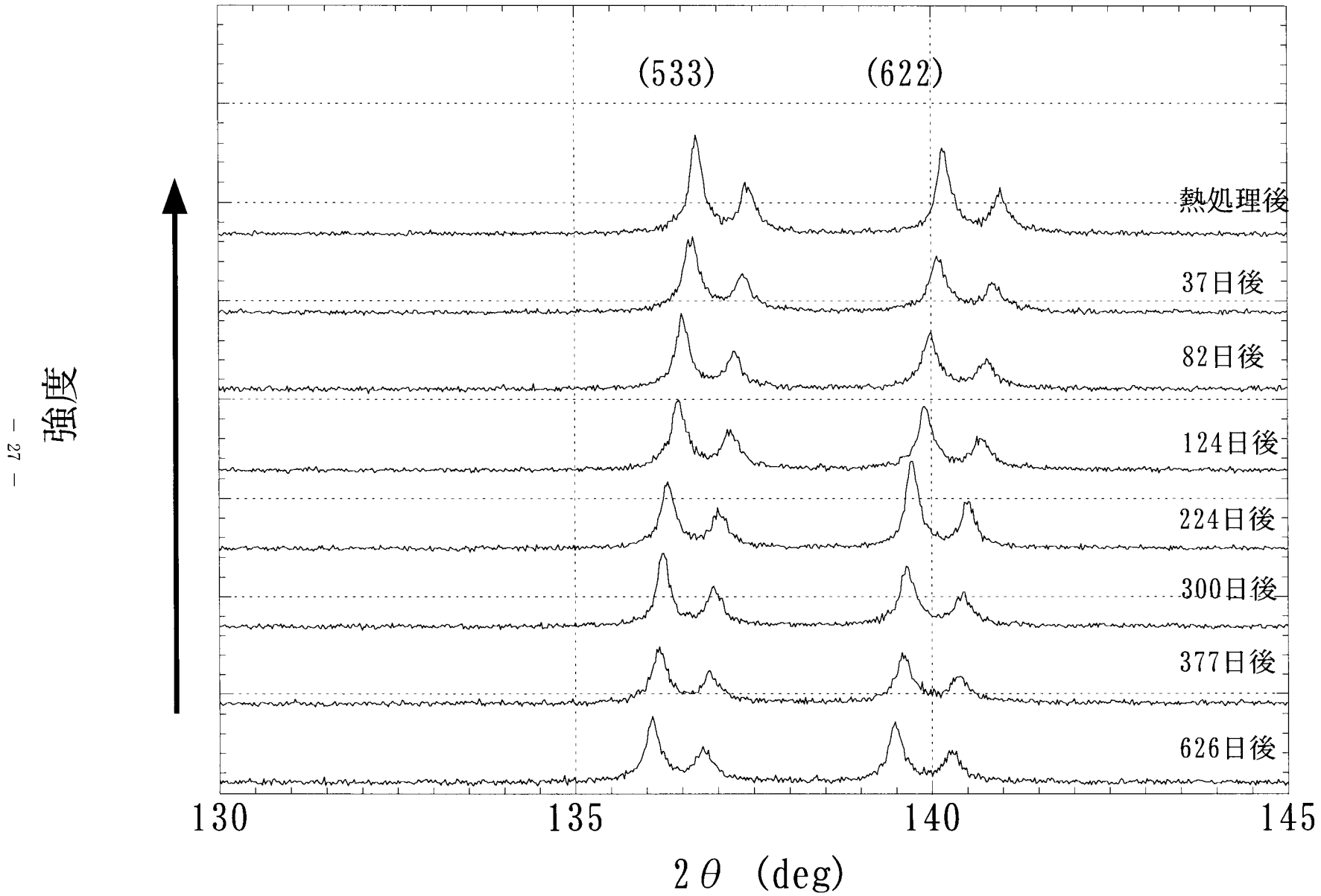


図8 回折パターン中の保管時間に伴う変化 (50%Pu-MOX)

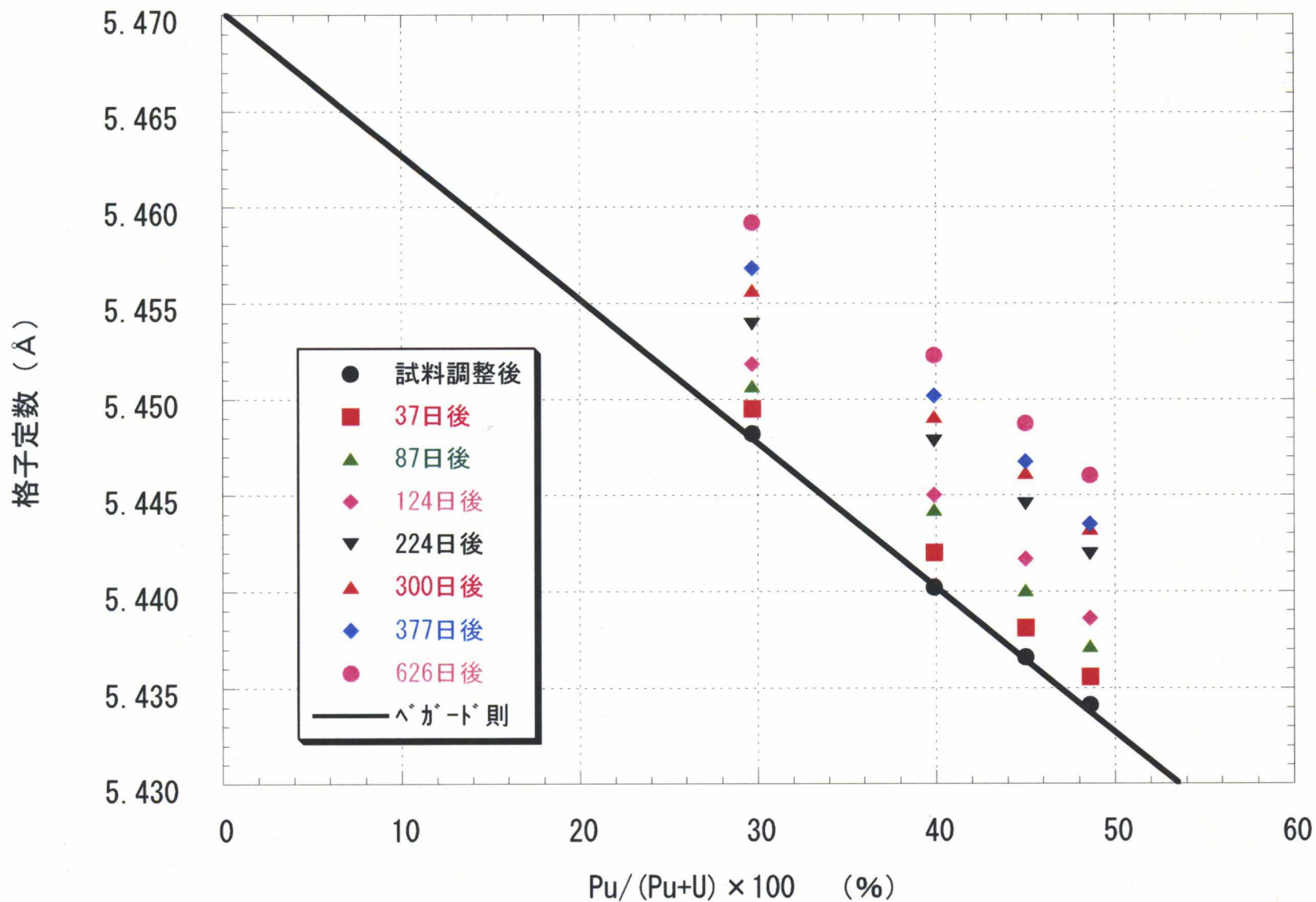


図9 格子定数の保管時間依存性

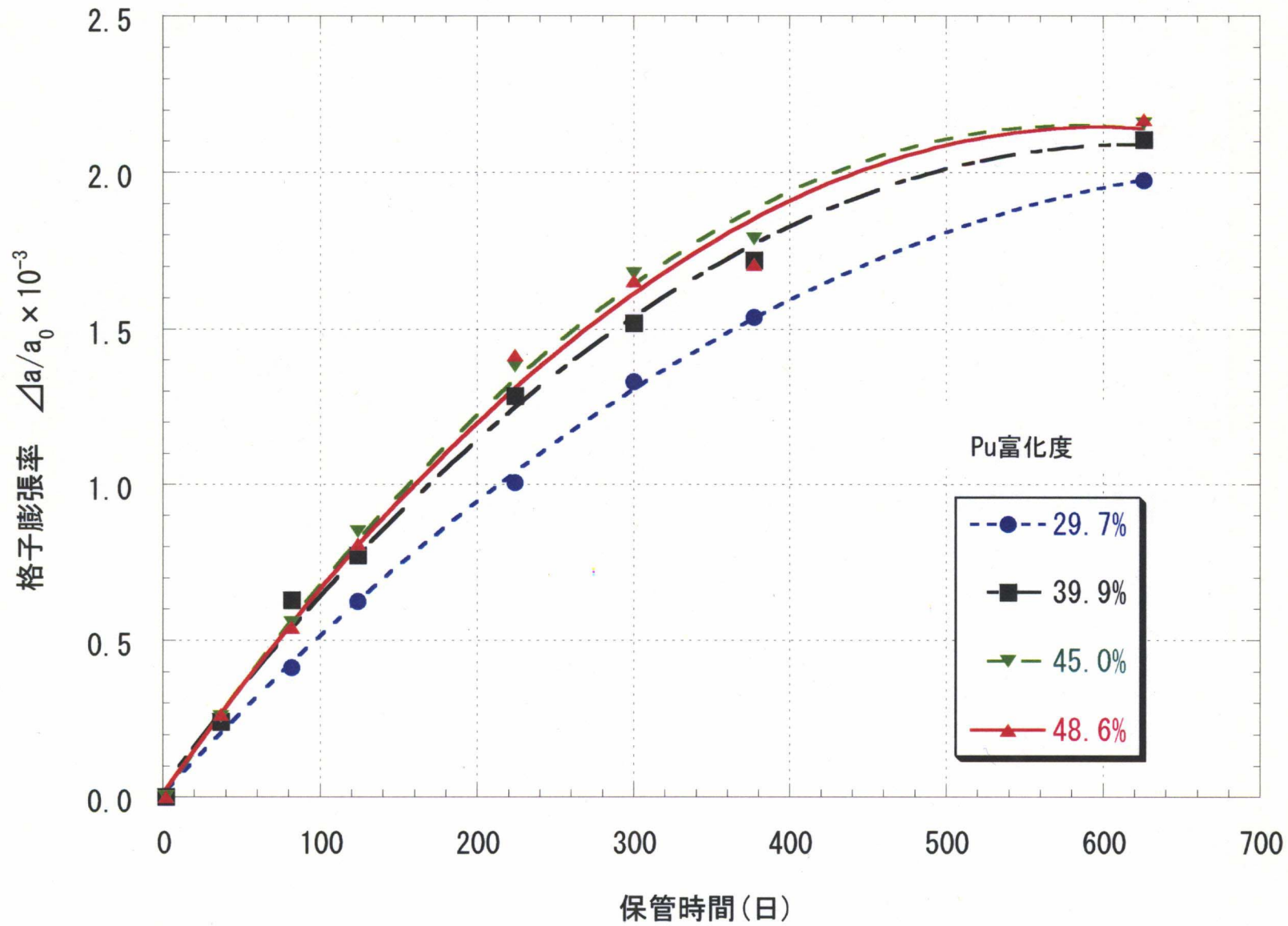


図10 格子膨張の保管時間依存性

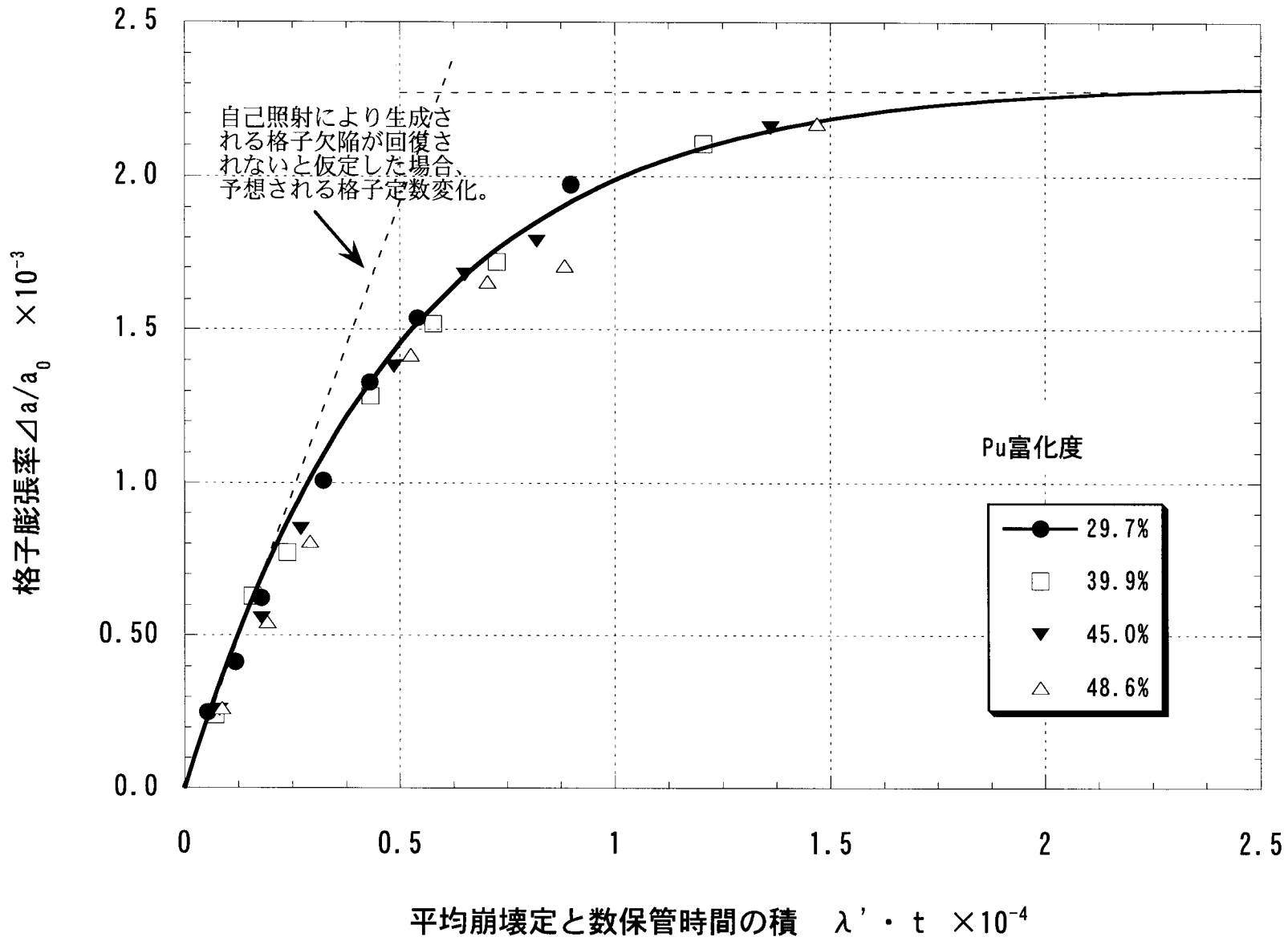


図11 MOXの自己照射による格子膨張

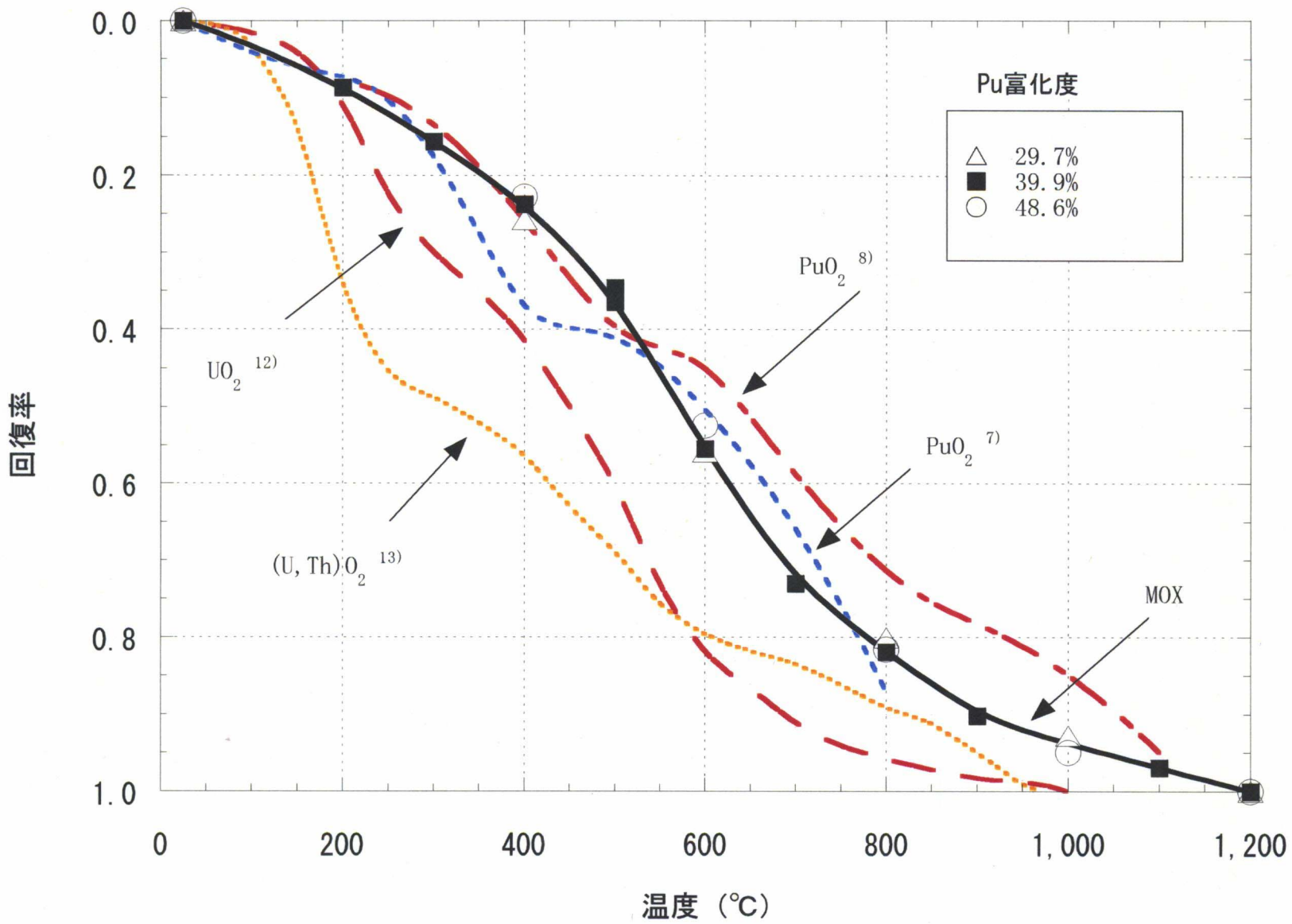


図12 熱回復率の比較

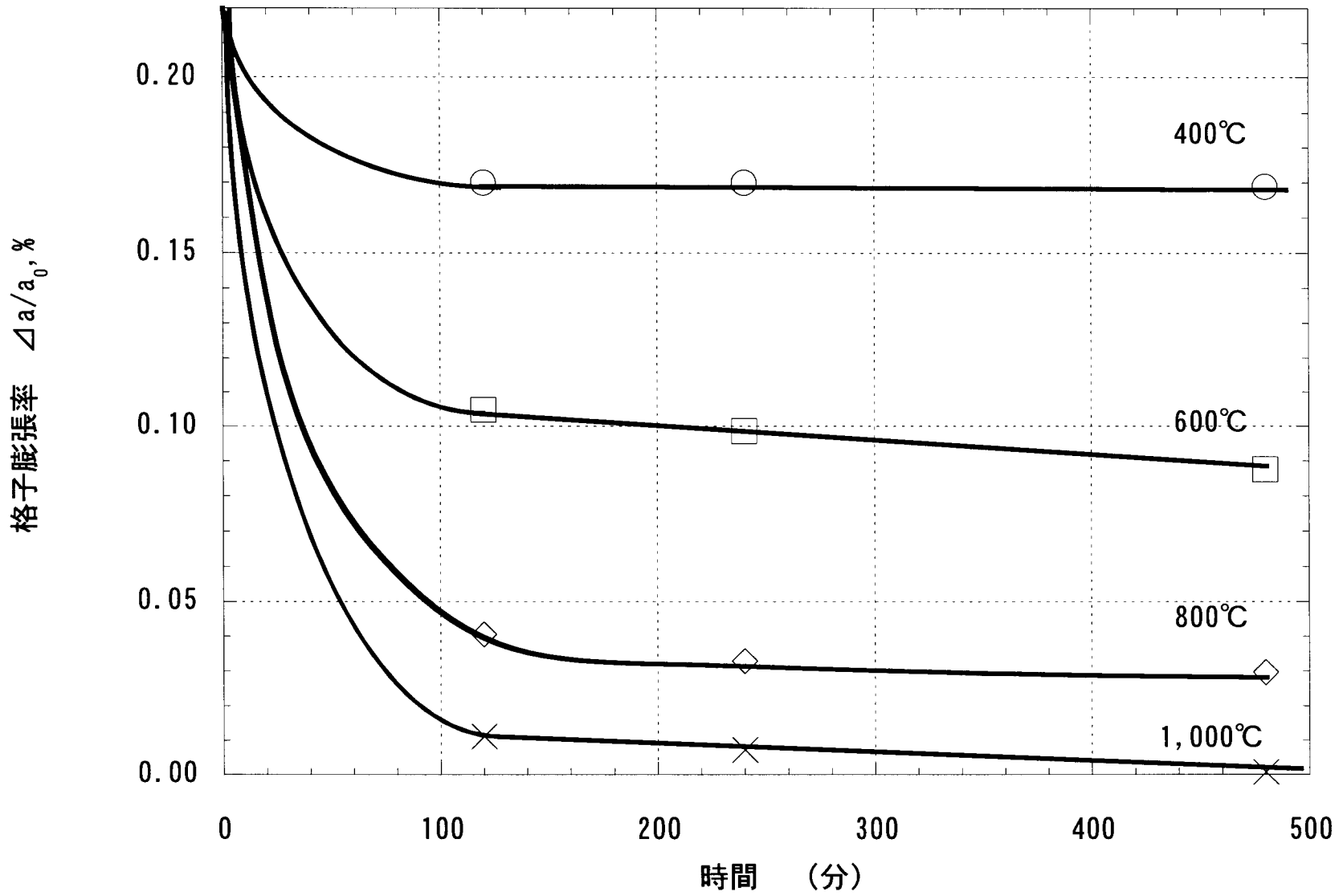


図13 等温熱処理による格子定数の変化  
(48.6%Pu-MOX)

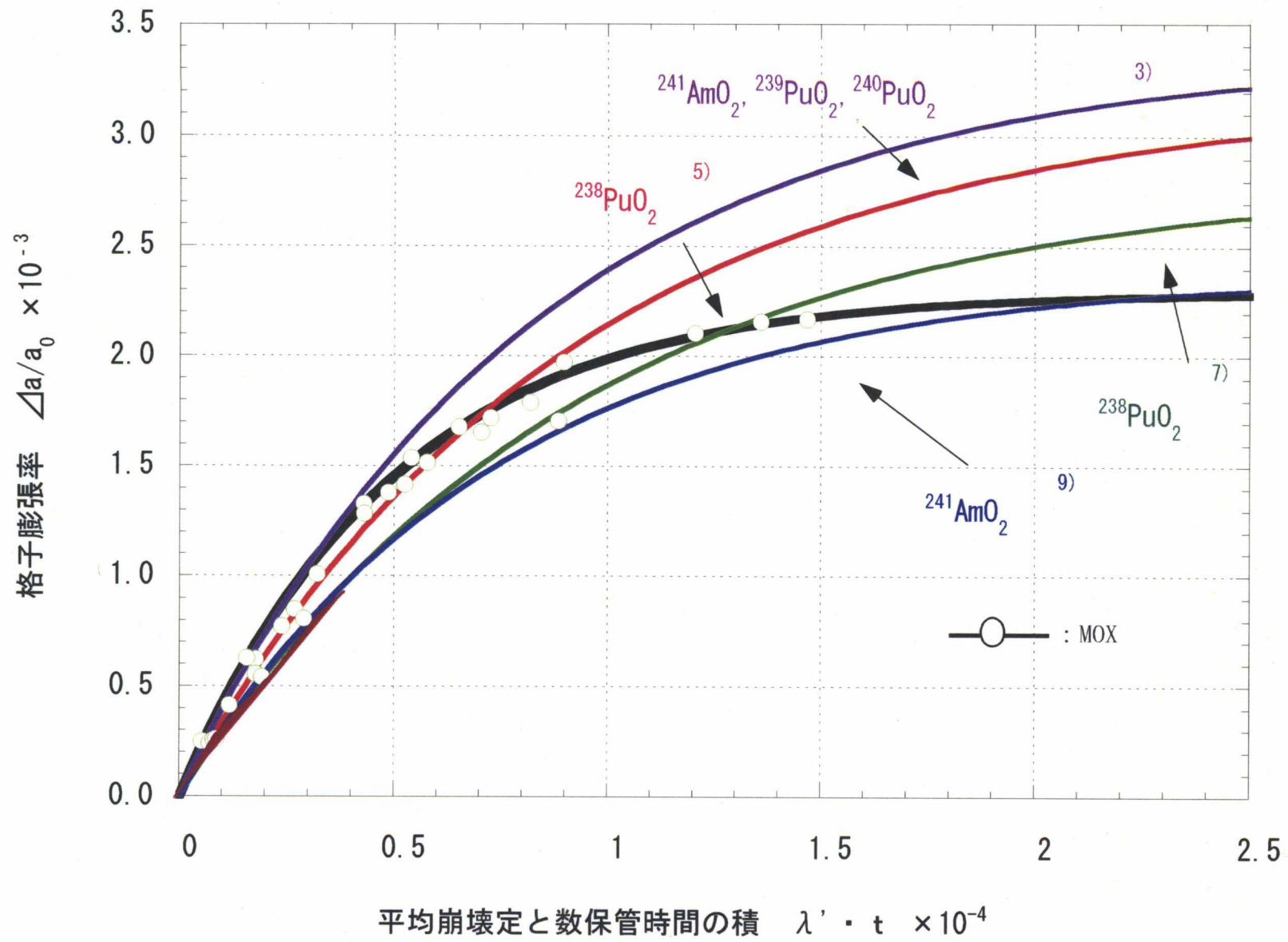


図14 自己照射による格子膨張率の比較

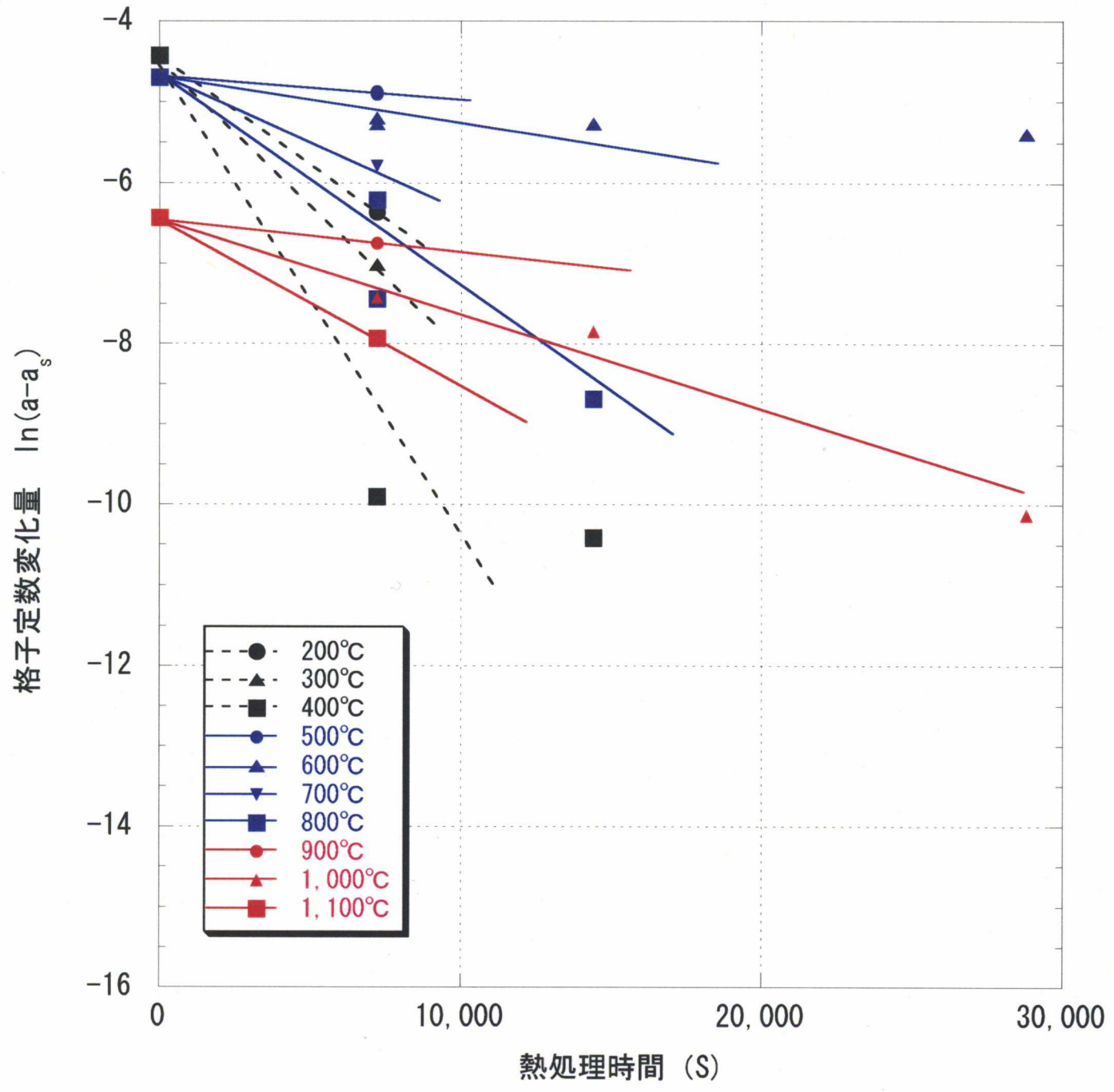


図 15 格子定数変化量と熱処理時間の関係



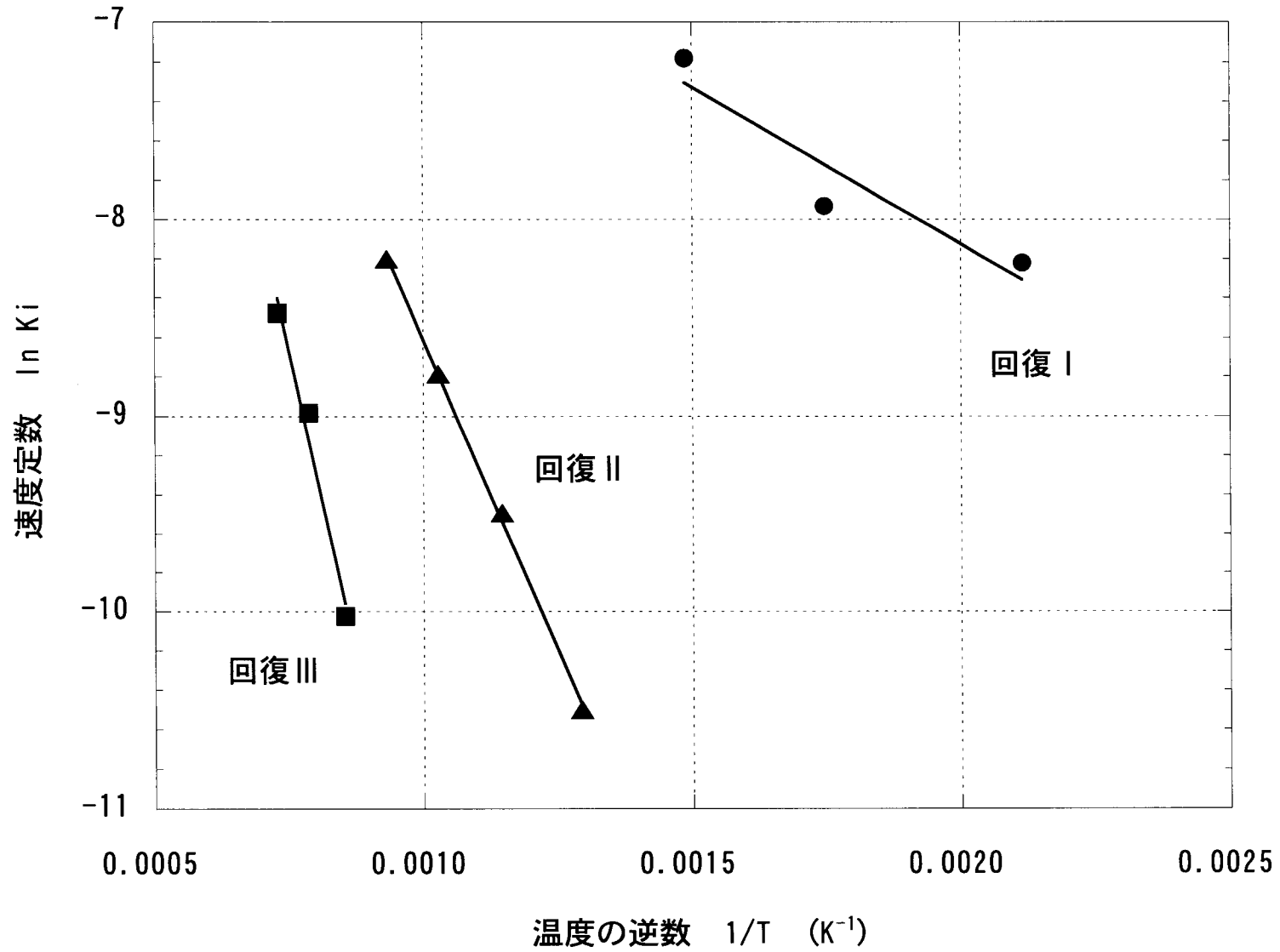


図16 速度定数の温度依存性