JNC TN8400 2004-007

# 低除染燃料熱伝導度の検討

(研究報告)

# 2004年4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
 電 話:029-282-1122 (代表)
 ファックス:029-282-7980
 電子メール:jserv@jnc.go.jp

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) 2004

# 低除染燃料熱伝導度の検討

(研究報告)

中村 雅弘※

#### 要 旨

先進リサイクル燃料として、燃焼初期より核分裂生成物を含む低除染燃料が研究されている。低除染燃料の炉内における性能評価の一環として、熱伝導度の検討を実施した。評価方法としては、これまで Gd 含有燃料や使用済み燃料模擬体である SIMFUEL の熱伝導度評価に用いられてきた Klemens-Abeles の評価手法を用いた。また、評価手法が低除染燃料に適用可能かどうか検討するために、模擬低除染燃料を作製し、レーザフラッシュ法を用いて熱伝導度測定を実施した。

乾式再処理後の模擬低除染燃料ペレットを試作した結果,作製したペレットには小さな クラックが生じたが,模擬核分裂生成物が均一に固溶した燃料を作製できることが分かっ た。またペレットを化学分析した結果,燃料製造過程において Ba, La,及び Zr といった元 素の一部が燃料中から放出される可能性があることが示唆された。

熱伝導度測定結果と Klemens-Abeles の評価結果を比較し, Klemens-Abeles の評価手法 は低除染燃料の熱伝導度を評価する手法として適当であることが分かった。評価結果とし て,低除染燃料の熱伝導度は UO₂燃料と比較して,乾式再処理後の低除染燃料では 500℃ で約 16%,1500℃で約 7%,湿式再処理後の低除染燃料では 500℃で約 10%,1500℃で約 4%小さい値となることが分かった。

※東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 プルトニウム燃料開発グループ

# Study on the thermal conductivity of the Low-decontaminated fuel

(Research Document)

Masahiro Nakamura\*

### Abstract

The low-decontaminated fuel, which contains significant amount of fission products from the beginning of the irradiation, is investigated as a fuel for the advanced fuel cycle. A study of the thermal conductivity of this fuel was performed as a part of the estimation of the fuel performance in a reactor core. The thermal conductivity was estimated using Klemens-Abeles formula, which is also applied to the Gd containing fuel and the simulated irradiated fuel, SIMFUEL. The applicability of this formula was examined by the measured thermal conductivity of simulated low-decontaminated fuel, using laser flash method.

Fabricated pellet as a simulated low-decontaminated fuel from the dry reprocessing had very small cracks, but simulated impurities are uniformly dissolved in the fuel. The chemical impurity assay of this pellet suggests that a part of Ba, La and Zr elements will be released from the fuel during fabrication.

Comparison between the measured and the estimated thermal conductivity shows Klemens-Abeles formula is appropriate to the estimation of the thermal conductivity of the low-decontaminated fuel. The estimated thermal conductivity of the low contaminated fuel is smaller than that of UO<sub>2</sub> fuel by 16% at 500°C, and by 7% at 1500°C in case of the fuel originated from dry reprocessing. And they are 10% and 4% in case of the low-decontaminated fuel originated from wet reprocessing.

\* Plutonium Fuel Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

1. はじめに	
2. 低除染燃料の熱伝導度評価手	去2
2.1 Klemens-Abeles の熱伝導度評価	手法2
2.2 UO2の熱伝導度	2
2.3 熱伝導度の気孔率補正手法	
3. 模擬低除染燃料を用いた熱伝達	尊度測定試験4
3.1 目的	
3.2 模擬低除染燃料の組成	
3.2.1 低除染燃料の組成	
<b>3.2.2</b> 低除染燃料の模擬手法	
3.2.3 模擬乾式低除染燃料の組成	
3.3 模擬乾式低除染燃料の作製	7
3.3.1 焼結体の作製	7
3.3.2 密度測定	
3.3.3 均一性の分析	
3.3.4 不純物の化学分析	
3.4 熱拡散率測定	
3.4.1 試料作製	
3.4.2 熱拡散率測定結果	
3.4.3 熱伝導率の計算	
3.4.4 測定後試料の観察	
4. 考察	
<b>4.1</b> 計算結果と測定結果の比較	
4.2 アクチニド元素に関する考察	
<b>4.3</b> 低除染燃料の熱伝導度	
4.3 O/M 比に関する考察	
4.4 熱伝導度へのそれぞれの元素の	寄与の度合い57
5. おわりに	
6. 参考文献	

表	目	次
~ `		

表 3-1	低除染燃料組成及び計算に使用した物性値
表 3-2	乾式再処理後の低除染燃料中の不純物含有率とフォノン散乱断面積19
表 3-3	模擬不純物組成
表 3-4	低除染燃料の模擬不純物組成(BaCO3使用時)
表 3-5	低除染燃料の模擬不純物組成(BaO 使用時)
表 3-6	模擬乾式低除染燃料の秤量結果(BaCO3使用時)
表 3-7	模擬乾式低除染燃料の秤量結果(BaO使用時)
表 3-8	焼結ペレットの密度並びに寸法
表 3-9	模擬乾式低除染燃料の理論密度推定値
表 3-10	X 線回折結果
表 3-11	不純物分析結果
表 3-12	熱拡散率測定用試料の特性
表 3-13	熱拡散率測定結果

义	目	次
_		· · ·

図 3-1	ペレット作製工程フロー	
図 3-2	遊星ボールミルへのセッティング状態	
図 3-3	若干の割れが見られた焼結体(BaCO3使用)の外観写真	
図 3-4	若干の割れが見られた焼結体(BaO 使用)の外観写真	
図 3-5	模擬乾式低除染燃料の外観写真	
図 3-6	測定・検査工程フロー	
図 3-7	模擬乾式低除染燃料の横断面金相(研磨面)	
図 3-8	先行焼結試験で得られた模擬乾式低除染燃料の断面金相	32
図 3-9	模擬乾式低除染燃料の特性 X 線スペクトル	
図 3-10	模擬乾式低除染燃料の SEM 並びに Ce 特性 X 線像 (中央部)	
図 3-11	模擬乾式低除染燃料の SEM 並びに Ce 特性 X 線像 (周辺部)	
図 3-12	模擬乾式低除染燃料の SEM 並びに Ce 特性 X 線像	
図 3-13	<b>Ce</b> の特性 X 線による線分析結果	
図 3-14	標準 UO2 試料の高角側ピークプロファイル(2 秒/step)	
図 3-15	標準 UO2 試料の高角側ピークプロファイル(4 秒/step)	
図 3-16	模擬乾式低除染燃料の高角側ピークプロファイル(2 秒/step)	
図 3-17	模擬乾式低除染燃料の高角側ピークプロファイル(4 秒/step)	
図 3-18	標準 UO <sub>2</sub> 試料のピーク幅(波高値×0.3)(2 秒/step)	
図 3-19	標準 UO <sub>2</sub> 試料のピーク幅(波高値×0.3)(4 秒/step)	
図 3-20	模擬乾式低除染燃料のピーク幅(波高値×0.3)(2 秒/step)	
図 3-21	模擬乾式低除染燃料のピーク幅(波高値×0.3)(4 秒/step)	
図 3-22	不純物化学分析フロー・・・・・	
図 3-23	分析に供した試料	

図 3-24	打抜き後の分析試料
図 3-25	熱拡散率測定試料セッティング状況
図 3-26	熱拡散率測定装置試料部概念図45
図 3-27	室温における試料裏面の温度応答46
図 3-28	室温における試料裏面の温度応答46
図 3-29	室温における試料裏面の温度応答47
図 3-30	<b>525℃</b> における試料裏面の温度応答 ·······47
図 3-31	<b>526℃</b> における試料裏面の温度応答 ·······48
図 3-32	<b>526℃</b> における試料裏面の温度応答 ·······48
図 3-33	1026℃における試料裏面の温度応答
図 3-34	1026℃における試料裏面の温度応答
図 3-35	1026℃における試料裏面の温度応答
図 3-36	1518℃における試料裏面の温度応答
図 3-37	1518℃における試料裏面の温度応答
図 3-38	1518℃における試料裏面の温度応答
図 3-39	1024℃における試料裏面の温度応答(降温時)
図 3-40	1025℃における試料裏面の温度応答(降温時)
図 3-41	1025℃における試料裏面の温度応答(降温時)
図 3-42	熱伝導度測定結果
図 3-43	熱拡散率測定前後の試料断面外観
図 4-1	熱伝導度測定結果と評価結果の比較
図 4-2	Klemens-Abeles の評価手法による MOX の熱伝導度評価結果
图 4-3	低除染燃料の熱伝導度評価結果
図 4-4	<b>O/M</b> 比の影響評価結果と Duriez の試験結果の比較60

図 4-5	500℃における熱伝導度の O/M 比依存	性評価結果	
図 4-6	各不純物元素の熱伝導度への影響比較	(湿式低除染燃料)	
図 4-7	各不純物元素の熱伝導度への影響比較	(乾式低除染燃料)	

1. はじめに

核燃料サイクル開発機構(以下,サイクル機構)で実施されている高速炉実用化戦略調 査研究において,先進リサイクル燃料として低除染燃料すなわち燃焼初期から多量の核分 裂生成物を含む燃料が研究されている。また,さらに軽水炉からのマイナーアクチニド(MA) を添加した燃料(低除染 TRU 燃料)も検討の対象となっている。先進リサイクルの方式の 絞り込みにあたっては,これらの燃料の燃料性能さらには実現性が考慮されねばならない。 一方,現行の高速炉燃料は高除染型 MOX 燃料であり,核分裂生成物等は不純物として十 分少なくなるよう厳しく管理されている。これまでにも燃料製造合理化の観点から不純物 仕様緩和のための努力がなされてきているが,許認可が大きな壁となっているのも現実で ある。

このような現状において、低除染燃料の性能評価手法は次の観点から必要である。

- ・実用化戦略調査研究の先進リサイクルの方式の絞り込みのため,種々の再処理方式 と燃料性能の関係を定量化する
- ・先進リサイクルの要素技術開発・技術確証のための照射試験実施に向け,許認可取 得を前提とした安全設計を行う

本報告では,低除染燃料の性能評価手法のうち熱伝導度に関する検討結果を報告する。 熱伝導度は燃料性能の中で重要な物性であり,評価上もモデルを計算コードに組み込む必 要があることから,早期に取得することが望ましい。再分布挙動や機械特性等も重要な性 能であるが,これらの物性も温度依存性を持っており,熱伝導度を把握することは他の物 性を評価する上でも必須となる。 2. 低除染燃料の熱伝導度評価手法

#### 2.1 Klemens-Abeles の熱伝導度評価手法

低除染燃料の熱伝導度評価には格子熱抵抗に関する近似理論である Klemens-Abeles の 熱伝導度評価手法 Dを用いた。この手法は Gd 含有燃料や模擬使用済み燃料である SIMFUEL の熱伝導度評価に用いられているものである。この手法で熱伝導度は次式によ って計算される。

$$\frac{\kappa_{phonon}}{\kappa_{0,phonon}} = \frac{1}{x} \tan^{-1} x \quad , \tag{1}$$

ここで、 $\kappa_{phonon}$ は低除染燃料の格子(フォノン)による熱伝導度、 $\kappa_{0,phonon}$ は不純物の無い UO<sub>2</sub>のフォノンによる熱伝導度である。xは散乱パラメータで、

$$x = S(\Gamma \kappa_0)^{\frac{1}{2}} \quad , \tag{2}$$

であらわされ, 散乱断面積 Γ は,

$$\Gamma = \sum_{i} y_{i} \left[ \left( \frac{M_{i} - M}{M} \right)^{2} + \zeta \left( \frac{R_{i} - R}{R} \right)^{2} \right] \quad , \tag{3}$$

として計算される。ここで、 $S, \zeta$  は物質毎に異なる変数であり、ここでは高燃焼度燃料の 熱伝導度評価に利用されている SIMFUEL での実績を参考に $S = 2.7, \zeta = 30$  と暫定した。  $y_i$  は陽イオン元素の元素分率、 $M_i$ は元素の質量数、M は平均質量数、 $R_i$  は元素のイオン 半径及びR は平均イオン半径である。

2.2 UO2の熱伝導度

Klemens-Abeles の熱伝導度評価手法は、母材となる UO₂燃料の熱伝導度に対する相対 的な熱伝導度を計算するため、UO₂の熱伝導度を別途計算する必要がある。また、1700℃ を超える高温側の熱伝導度評価では、電子による熱伝導による寄与が大きくなると考えら れており、これについても別途考慮する必要がある。UO2の熱伝導度評価手法は多々ある が、ここでは Harding の評価式 <sup>2)</sup>を用いた。この式は Ishimoto らが Gd 含有燃料の熱伝導 度評価 <sup>3)</sup>に用いており、Inoue が MOX 燃料の熱伝導度を評価 <sup>4)</sup>する際にも電子による熱伝 導の考慮に用いたものである。UO2の熱伝導度は次式で与えられる。

UO2の熱伝導度

$$\kappa_0 = \kappa_{0,phonon} + \kappa_{0,electron} \quad , \tag{4}$$

フォノンによる熱伝導度評価式

$$\kappa_{0,phonon} = \frac{1}{3.750 \times 10^{-2} + 2.165 \times 10^{-4} T} \quad , \tag{5}$$

電子による熱伝導度評価式

$$\kappa_{0,electron} = \frac{4.715 \times 10^9}{T^2} \exp\left(\frac{-16361}{T}\right) \quad , \tag{6}$$

ここで*T*は温度(K)である。

低除染燃料の熱伝導度を評価する際には、フォノンによる熱伝導度を Klemens-Abeles の手法を用いて評価し、電子による熱伝導度については UO2の電子による熱伝導度の項を そのまま足し合わせることとした。定性的には不純物が増加することにより、伝導電子や 電子空孔が増加すると考えられるため、電子による熱伝導度については幾分大きくなると 考えられる。

2.3 熱伝導度の気孔率補正手法

評価結果と測定値を比較するために気孔率補正を実施した。ここでは次式により補正した<sup>4)</sup>。

$$\kappa_P = (1 - 2.5P)\kappa \tag{7}$$

ここで、 $\kappa_p$ は補正後の熱伝導度、Pは気孔率である。

#### 3. 模擬低除染燃料を用いた熱伝導度測定試験

3.1 目的

Klemens-Abeles の熱伝導度評価手法を用いて低除染燃料の熱伝導度評価が可能かどう か確認する。

#### 3.2 模擬低除染燃料の組成

3.2.1 低除染燃料の組成

表 3-1 に湿式再処理及び乾式再処理後の低除染燃料の組成を示す。この組成はサイクル機構において照射後の燃料組成及びそれぞれの再処理の分離係数を基に評価されたものである。以下,湿式再処理後の低除染燃料を簡単に湿式低除染燃料,及び乾式再処理後の低除染燃料を乾式低除染燃料と呼ぶこととし,両方を対象とする場合に低除染燃料との表記を 用いることとする。これらの組成から低除染燃料の不純物(残留核分裂生成物)は軽水炉 燃料の照射末期(数%程度)と比較して同等かそれ以下であることが分かる。そのため定性的 には低除染燃料の照射中の振る舞いは,軽水炉燃料の照射末期の振る舞いから類推するこ とが可能である。

一方,ここで示した低除染燃料組成は現状想定されるものであって,逐次見なおしが必要である。今後実施されるホット試験等の実施により分離係数等が見なおされた場合には再処理後の組成を修正する必要がある。また,実際に照射される燃料は燃料製造工程,特に燃料が高温となる焼結工程を経たものであり,燃料から不純物が放出されることも考えられる。初期含有量を超えることは考えにくいものの,どの程度変化するかについては, 今後の試験結果を勘案する必要がある。

3.2.2 低除染燃料の模擬手法

熱伝導度への不純物の影響を定量的に把握するため、UO2燃料をベースとして不純物を

含有した燃料を作製し、レーザーフラッシュ法を用いた熱伝導度測定を実施する。表 3-1 に示す低除染燃料のうち、乾式低除染燃料の組成を試験による検討対象とした。不純物が 多くなるに従い熱伝導度への影響が大きくなるため、湿式再処理後の低除染燃料の熱伝導 度はこれまでの高除染燃料と本試験燃料の熱伝導度で内挿ができると考えたこと、及び燃 料を作製及び分析するに当たって、不純物含有量が微量であることによる困難が予想され たことから、試験ステップ的にも粉末混合試料の作製が容易な不純物量が多い燃料から着 手することが望ましいためである。一方、不純物が多いため試料の焼結はより困難となる と考えられる。

乾式低除染燃料を模擬するに当たり, Klemens-Abeles の熱伝導度評価手法に用いられて いる散乱断面積を用いて模擬不純物を選定した。表 3-1 に評価において着目した物性を合わ せて示す。元素分類は、燃料中でどのような形態で存在するかを示すもので, O/M 比によ って変わるものと考えられる。ここでは O/M2.0 において評価された Kleykamp のデータ <sup>5)</sup>を参考に、次のように分類した。

・IA族元素・・・酸化物析出

- ・IIA~VA 族元素・・・固溶
- ・VIA~VIB 族元素・・・金属析出
- ・VIIB 及び0 族元素・・・ガスとして分離

質量数については、再処理後の元素は質量数が天然と異なると考えられるため、双方記載 してある。イオン価数及びイオン半径についても O/M 比に影響を受けるものと考えられる。 ここでは、燃料に固溶すると考えている元素について、価数及びイオン半径を記載してお り、イオン半径には 8 配位の価数を一部外挿により見積もって示してある。多分に仮定を しているため、これらは計算するための前提条件として考慮されたい。

これらの不純物のうち,酸化物析出,金属析出及びガスとして分離する元素については, 微量不純物として熱伝導度への影響が小さいと考えられるのことから,固溶する元素のみ熱 伝導度評価に反映した。固溶する元素についても比較的挙動が類似していると考えられる Pu, Np, Am, Cm, Ce, PrをCeで, Nd, Pm, Sm, EuをNdで, Gd, Tb, Dy, Ho,
Er, Tm, YbをGdで近似し模擬乾式低除染燃料組成を決定した。これらの元素について,
各グループのフォノン散乱断面積が等しくなるような各構成元素の含有率は,

$$y_{i}' = \frac{y_{i} \Gamma_{i,\text{group}}}{\Gamma_{i}},$$

$$y_{i}'' = \frac{y_{i}'}{\sum y_{i}'}$$
(8)

で表される。

#### 3.2.3 模擬乾式低除染燃料の組成

乾式低除染燃料の散乱断面積計算結果を表 3-2 に示す。この計算結果から 3.2.2 の手法を 用いて決定された模擬乾式低除染燃料組成を表 3-3 に示す。表 3-3 の元素割合から添加物の 混合割合を求めたものが表 3-4 並びに表 3-5 である。Ba 以外は全て酸化物の形で添加する こととした。Ba については, BaO よりも BaCO<sub>3</sub>の方が取り扱い易い一方で, BaCO<sub>3</sub>には 焼結途中に相転移点が存在し,それによる影響が不明であったため,BaCO<sub>3</sub> を添加物とす る場合と BaOを添加物とする場合の双方を検討した。表 3-4 は Ba化合物として BaCO<sub>3</sub> を,表 3-5 は BaOを添加物として用いた場合の組成である。模擬燃料粉末を約 100g作 製するのに必要な添加物酸化物量は最も多い CeO<sub>2</sub> で約 4g,最も少ない Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 0.011g (11mg) となった。

#### 3.3 模擬乾式低除染燃料の作製

#### 3.3.1 焼結体の作製

低除染燃料模擬焼結体は,通常の添加物ペレットの作製方法に倣って作製した。UO2並 びに模擬不純物を表 3-4 並びに表 3-5 の割合に従って正確に秤量した。秤量結果を表 3-6 並 びに表 3-7 に示す。焼結体作製工程の概要を図 3-1 に示す。低除染燃料模擬混合粉にエタノ ールを 100ml 加え,遊星ボールミル (FRITSCH TYPE602;図 3-2) により 2 時間,湿式 粉砕混合を行った後,乾燥させ低除染燃料模擬粉を得た。この混合粉を圧粉成型して密度 約 50%TD の成型体とした。この成型体を 1750℃-4 時間,加湿水素気流中(約-330kJ/mol) で焼結し、焼結体を得た。

まず,表 3-6 に示す組成(BaCO<sub>3</sub>使用)の混合粉末から作製された成型体を焼結したと ころ,得られた試料の外周部に若干のクラックが観察された(図 3-3)。このクラックの発 生が昇温過程の温度領域に存在する BaCO<sub>3</sub>の転移点の影響であるかどうか確認するために, 表 3-7 に示す組成の混合粉末(BaO 使用)から作製された成型体を同様の条件で焼結した ところ,同様のクラックが観察された(図 3-4)。そこで,昇降温速度をより遅く(昇温: 3.7℃/min,降温:6℃/min)して1750℃-4時間,加湿水素気流中(約-330kJ/mol)で焼結 を行った結果,図 3-5 に示すように焼結体は改善され,得られたペレットの外観観察におい てはクラックが見られなかった。この試料から図 3-6 に示す工程に従って断面観察試料,熱 拡散率測定試料を採取した。

図 3-5 に示す試料について, 断面を詳細に観察したところ極めて僅かなクラックが外周部 に存在した。断面金相で確認したところ, クラックの深さは最大で 2mm 程度であり, また 熱拡散率測定時の保持部となることから熱拡散率測定への影響はないと考えられる。これ らのクラックの発生原因は明確ではないが, 用いた UO<sub>2</sub>粉末の特性による可能性が強いと 考えられる。 3.3.2 密度測定

試料の密度は、メタキシレンを用いた液浸法により測定した。試料重量 w1を測定した後、 液温を定常としたメタキシレンに試料を約 1 時間浸し、液中での試料重量 w2を測定する。 更に液から取出し、余分なメタキシレンを拭い去った後の試料重量 w3を測定する。これら の値と、メタキシレンの密度 ρmから次式を用いて試料密度を求めた。

$$\rho = \frac{w_1}{w_3 - w_2} \rho_{\rm m} \tag{9}$$

得られた模擬乾式低除染燃料の密度測定結果を寸法とともに表 3-8 に示す。表中には、参 考のために焼結条件改良前の試料(T1; BaCO<sub>3</sub>使用, T2; BaO使用)のデータも示す。 模擬乾式低除染燃料(1, 2)は表 3-7 の組成の粉末(BaO使用)から作製したもので、その密 度測定結果は、10.0846 並びに 10.0968g/cm<sup>3</sup>であった。UO<sub>2</sub>の理論密度に対するこれらの 相対密度はそれぞれ 92.01 並びに 92.14%TDuo2であった。しかし、模擬乾式低除染燃料は、 軽元素固溶による平均質量数の低下によりその理論密度は UO<sub>2</sub>に比べて減少しているもの と考えられる。但し、格子定数も若干減少するものと考えられるが、模擬 FP や希土類元素 などの不純物固溶による格子定数の変化は、比較的小さいことが知られている<sup>70</sup>。このため、 格子定数の評価誤差が理論密度の評価誤差に及ぼす影響は小さいと考えられる。そこで、 ここでは X 線回折(XRD; Philips 社製 PW1830)による概略測定から得た 546.58pm を 用いる。この結果、模擬乾式低除染燃料の理論密度は表 3-9 に示すように、10.713g/cm<sup>3</sup>と 推定された。この値を用いて模擬乾式低除染燃料の相対密度を求めると、94.13 並びに 94.26%TD と評価された。

3.3.3 均一性の分析

模擬乾式低除染燃料の横断面試料を作製し,樹脂に埋め,断面を研磨した。試料(1)の金相写真を図 3-7 に示す。参考のために外周にクラックが観察された試料(T1)の金相も図 3-8 に示す。

試料(1)について, SEM/WDX (SEM; 日立製 S-2500CX, WDX; Microspec 社製 WDX3PC) を用いて特性 X 線分析を行った。面分析に先立って,加速電圧 20kV, 試料電 流 20nA, 測定波長領域 200~400pmで定性分析を実施した。その結果,図 3-9 に示すよう に,不純物ピークとして Ce のピークと極弱い Nd, Gd のピークを観測した。ここでは, Ce の特性 X 線 Lα1像 (面分析) 並びに線分析を行い,試料内における不純物の均一性を 確認した。測定条件は

加速電圧:	$20 \mathrm{kV}$
試料電流:	20nA
Ceの特性 X 線のピーク値:	256.15 pm
スリット位置:	0.0mm
スリットサイズ:	2.0mm
バックグラウンド下限波長:	255.15 pm
バックグラウンド上限波長:	256.87pm

とした。模擬乾式低除染燃料の中央部及び端部の SEM 像並びに Ce の特性 X 線像を図 3-10 及び図 3-11 に示す。ここで、面分析において、Ce の添加量が微量であるため、図 3-10 並 びに図 3-11 の(b)、(c)に示すように特性 X 線を示す白点が少ない。このため、(b)及び(c)を 画像処理により重ねあわせ、1 測定点につき測定を 2 回行ったのと同等の画像を得た。結果 を、同図の(d)に示す。これを更に見やすくするために、白点領域を 1 画素拡張したものを 図 3-12 に示す。これらの図から、Ce の特性 X 線を示す白点が均一に分散しており、不純 物が均一であることが示唆された。また、Ce の特性 X 線を用いて模擬燃料中央部並びに端 部において線分析を実施した。結果を図 3-13 に示す。分析は、写真の上から 4 分の 1 程度 のところに示される白細線に沿って行われ、写真下部の白線で示されるような強度を示し た。いずれの場所においても強度は小さく、特に偏析している様子は見られなかった。

更に高角側 X 線回折ピーク分析を実施した。標準 UO2 試料並びに模擬乾式低除染燃料 試料をそれぞれメノウ乳鉢で粉砕し, 微粉状とした後ガラス板に適量載せ, 磨きガラス により押し広げながら固定して測定試料を調製した。試料を X 線回折装置のθ軸に固 定し, 2θで124°~130°の範囲を0.015°毎のステップ,各ステップ2秒間及び4秒 間の測定を実施した。

標準 UO<sub>2</sub>試料の測定結果を図 3-14 及び図 3-15 に,低除染燃料模擬燃料試料の測定結 果を図 3-16 及び図 3-17 に示す。図 3-16 及び図 3-17 に示す低除染燃料模擬燃料試料の ピークプロファイルは図 3-14 及び図 3-15 に示す標準 UO<sub>2</sub>試料のピークプロファイルと 同様にシャープであり,遊離 UO<sub>2</sub> 相やその他の遊離相に相当するピークは観察されな かった。

これらの結果から、K $\alpha_2$ を分離・除去し、0.3 波高幅を求めた結果を図 3-18~図 3-21 に示す。また、これらの値を半値幅と共に表 3-10 にまとめる。半値幅、0.3 波高幅とも にばらつきの範囲内で標準 UO<sub>2</sub>の試料と同等であり、試料の固溶状態は極めてよいこ とが確認された。

3.3.4 不純物の化学分析

燃料製造時に混合した不純物が放出されていないことを確認するため,化学分析を実施した。金相観察並びに熱伝導率測定に使用した試料並びにこれらの切断片を,試験後に超音波カッター(ガタン社製)を用いて周辺部と中心部の2領域に打抜いた。打抜きバイトの内径は5.4mm,外形は6.8mmを用いた。

粉砕した試料は,塩酸及び硝酸の混酸により加熱分解された後,塩酸による酸溶解後 強塩基性陰イオン交換樹脂により元素を分離し,Y,Zr,Ba,La,Nd,Gdに関して は誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)で,Ceに関しては誘導結合プラズマ発光 分光分析法(ICP-AES)により添加不純物元素の含有量を定量した。分析のフローを 図 3-22 に示す。前処理及び測定方法の詳細は次の通りであり,測定精度は相対誤差で 10%以下である。

(1)前処理

酸分解-イオン交換樹脂分離

イオン交換樹脂:強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex 1×8 溶離液:6mol/L HCl

(2) 測定方法

a)Y, Zr, Ba, La, Nd, Gd
誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)
装置:パーキンエルマーELAN6100DRC ICP-MS
RF POWER: 1100W
ガス流量:プラズマガス 15L/min,補助ガス 1.2L/min,ネブライザーガス 0.9L/min
質量数(M/Z):Y 89, Zr 90, Ba 137, La 139, Nd 146, Gd 155(LaO 補正)
b)Ce
誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)

装置:パーキンエルマーOPTIMA3000 ICP-AES

RF POWER : 1300W

ガス流量 : プラズマガス 15L/min, 補助ガス 0.5L/min, キャリヤーガス 0.8L/min

波 長 : Ce 413.765nm

分析によって得られた不純物組成は,化合物中の元素重量分率で表されている。一方, 熱伝導度に及ぼす不純物の影響を議論するためには全陽イオン元素に対する不純物元 素の原子分率が必要である。そこで,不純物分析で得られた値から各元素の原子分率を 導出した。ここで,化合物の O/M 比は 2.00 と仮定する。

各陽イオン元素  $E_i$ の質量を $M_i$ ,測定で得られた重量分率を $w_{i,m}(E_i/MO_2)$ とする。ここで、 $MO_2$ は化合物を表す。また、化合物のO/M比は2であるから、原子割合を求めるために便宜的に各元素の存在形態を $E_iO_2$ と仮定し、化合物中の二酸化物の重量割合、 $w_{i,m}(E_iO_2/MO_2)$ を求めると、

$$w_{i,m} (E_i O_2 / MO_2) = w_{i,m} (E_i / MO_2) \cdot (M_i + M_0 \times 2) / M_i$$
(10)

で表される。ここで, Moは酸素の質量数を表す。また,

$$\sum_{i} w_{i,m} (E_{i}O_{2}/MO_{2}) = 1$$
(11)

が成り立つ。従って、化合物中の二酸化ウランの割合 WU,m(UO2/MO2)は、

$$w_{\rm U,m} \left( {\rm UO}_2 / {\rm MO}_2 \right) = 1 - \sum_{\substack{i \ i \neq U}} w_{i,m} \left( {\rm E}_i {\rm O}_2 / {\rm MO}_2 \right)$$
(12)

で表され,また化合物中の重量分率 WU,m(U/MO2)は,

$$w_{\rm U,m} ({\rm U/MO}_2) = w_{\rm U,m} ({\rm UO}_2/{\rm MO}_2) \cdot M_{\rm U} / (M_{\rm U} + M_{\rm O} \times 2)$$
 (13)

で表すことができる。ここで, Muはウランの質量数を表す。従って, 化合物中の重量 分率を陽イオン元素についてのみ合計したもので化合物中の元素重量分率を除したも のは, 全陽イオン元素 M に対する不純物元素の重量分率, W.m(Ei/M)となり,

$$w_{i,m}(E_i/M) = w_{i,m}(E_i/MO_2) / \sum_i w_{i,m}(E_i/MO_2)$$
 (14)

で表される。

ここで,全陽イオン元素に対する不純物元素の原子分率を y<sub>i,m</sub>(E<sub>i</sub>/M)とすると,全陽 イオン元素 M に対する不純物元素の重量分率, w<sub>i,m</sub>(E<sub>i</sub>/M)は,

$$w_{i,m}(E_{i}/M) = y_{i,m}(E_{i}/M)M_{i,m} / \sum_{i} y_{i,m}(E_{i}/M)M_{i,m}$$
(15)

で表されるので、これを解くことにより y,m(Ei/M)を求めることができる。

ここで, 簡単のために, Y, Zr, Ba, La, Ce, Nd, Gd について i = 1, 2, 3, 4, 5, 6,7, 全陽イオン元素 M に対する不純物元素の重量分率を w<sub>i,m</sub>, 全陽イオン元素に対する不 純物元素の原子分率を y<sub>i,m</sub> と表すと, y<sub>i,m</sub> は次式で表される。

$$\begin{pmatrix} y_{1,m} \\ y_{2,m} \\ \vdots \\ y_{7,m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_1 + w_{1,m} M_U - w_{1,m} M_1 & w_{1,m} M_U - w_{1,m} M_2 & \cdots & w_{1,m} M_U - w_{1,m} M_7 \\ w_{2,m} M_U - w_{2,m} M_1 & M_2 + w_{2,m} M_U - w_{2,m} M_2 & \cdots & w_{2,m} M_U - w_{2,m} M_7 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{7,m} M_U - w_{7,m} M_1 & w_{7,m} M_U - w_{7,m} M_2 & \cdots & M_7 + w_{7,m} M_U - w_{7,m} M_7 \end{pmatrix}^{\mathsf{L}} \begin{pmatrix} w_{1,m} M_U \\ w_{2,m} M_U \\ \vdots \\ w_{7,m} M_U \end{pmatrix}$$
(16)

また,  $y_{\text{U,m}} = 1 - \sum y_{i,m}$ からウラン元素の原子分率が求まる。

打抜き前の試料(計7.0g)の外観写真を図3-23に、打抜き後の試料(中心部,2.4g, 周辺部3.7g)の外観写真を図3-24に示す。図3-23において、左が熱拡散率に供した試料、右が金相観察に供した試料、中央がこれらの切断片である。熱拡散率測定に供した 試料は、打抜き中に接着がはがれ、図 3-24 に示すように割れた。

分析結果を表 3-11 に示す。分析結果は, Ba と La が添加量の約 88%, Zr が約 94% であった他はほぼ添加割合に近かった。これらの相違は有意であり, 混合中及び焼結中 に減損したものと考えられる。また中心部と周辺部での相違は小さく, 最も差異の大き なもので 2.4% (Ba) であり, 誤差範囲で一致している。

周辺部と中心部の体積はほぼ同等であるので,両者の値を平均したものを本試料の化 学組成とする。すなわち,本試料は次の組成で表される。

 $(U_{y_{1}}, Y_{y_{1}}, Zr_{y_{2}}, Ba_{y_{2}}, La_{y_{4}}, Ce_{y_{5}}, Nd_{y_{6}}, Gd_{y_{7}})O_{2}$ 

ここで,

$y_{\rm u} = 0.93296$	$y_4 = 0.00122$
$y_1 = 0.00048$	$y_5 = 0.0540$
$y_2 = 0.00235$	$y_6 = 0.00848$
$y_3 = 0.00032$	$y_7 = 0.00015$

である。

#### 3.4 熱拡散率測定

#### 3.4.1 試料作製

3.3.1 で作製した焼結体(試料1)中央部から厚さ1mmの横断面試料を切り出し,熱拡 散率測定用試料とした。このディスク状試料の厚さを中心部1点,周辺部4点の計5点測 定し,平均したものを試料厚さとした。結果を表 3-12 に示す。

#### 3.4.2 熱拡散率測定結果

熱拡散率は、レーザフラッシュ法を原理とした装置(リガク社製;LF/TCM-FA8510SP4) を用いて測定した。試料のセッティング状況を図 3・25 に示す。(a)に示すような試料台に試 料がちょうど収まる枠をはめ(b),試料を乗せ(c),均熱筒を被せる(d)。その後,試料 に余分なレーザが当たらないようにするためにマスクを入れ(e),光の回り込みを防ぐよ うに遮光筒を乗せる(f)。電気炉をセットして(g)~(h),系内を1×10<sup>-3</sup>Pa 程度の真空と した後,試料を所定の温度まで加熱し保持する。十分に温度が安定したことを確認した後, 測定を開始する。試料部の構成図を図 3・26 に示す。試料温度は,試料近傍に設けられた熱 電対によりモニターされる。試料上面に約1.5Jのルビーレーザを照射した後の裏面の温度 応答(赤外線検出器;IR 検出器により測定)から熱拡散率を算出する。測定装置並びに測 定方法についての詳細は文献<sup>9</sup>に記載されているものと同様である。

熱拡散率は,室温,約500℃,1000℃,1500℃において,各温度3回ずつ測定した。1000℃ の測定は,昇温時,及び降温時の双方で測定した。各温度での試料裏面の温度応答を図3-27 から図3-41に示す。図中,太線は熱拡散率評価用の短時間測定結果,細線は太線と同時に 測定された試料からの熱の逃げをモニターするための30秒間測定結果を示す。短時間測定 においては,それぞれの熱拡散率に対応して熱拡散率測定に適するようにサンプリングレ ートを調整している。但し,データはいずれも200点目をトリガーポイントとしている。 トリガーポイント直後に現れる小さなピークは、レーザ発射に伴う電気的ノイズ及び試料 支持系を通しての僅かな漏れ光の影響と考えられている。温度応答信号はこの小さなピー クを示し、一旦ベースラインに戻った後、試料裏面温度上昇に対応した立ち上がりを示す。 図 3-27 から図 3-29 に示す室温測定の 30 秒間の応答において、試料裏面温度が最大値に達 した後、一旦減少しほぼ一定値を示している。これは、試料上面へのレーザ光のエネルギ ーが均一ではなく中央部で高いこと(輝度分布)を示している。また、高温になるに伴い 試料裏面温度が最大に達した後の温度の減少がより著しくなる傾向を示している。これは、 試料表面(上下面並びに側面)からの熱の逃げに起因していると考えられている。また、 高温になるに伴い、温度応答信号のノイズが大きくなっている。これは、電気炉からの電 気ノイズに起因すると考えられる。

レーザフラッシュ法による測定結果の解析において,最も単純な方法として,試料裏面 温度応答を軸方向1次元熱伝導方程式の解に当てはめて解く *t*<sub>1/2</sub> 法,すなわち裏面温度が その最大値の半分になる時間から熱拡散率を求める方法が挙げられる。しかし,この場合, 測定が理想条件,

(1) レーザパルス幅が無限小であること

- (2) レーザ輝度分布が均一であること
- (3) 試料表面からの熱の逃げがないこと

を満たしている必要があり,理想条件から外れる場合は補正が必要となる。一方,レー ザを照射した後の *t*秒後の試料裏面温度 θ と熱拡散率 α との間に成り立つ

$$\ln\left(t^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\theta}{\theta_{\rm m}}\right) = \ln\left\{2 \cdot \left(\frac{L^2}{\pi\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} - \frac{L^2}{4 \cdot \alpha \cdot t}$$
(17)

なる関係から、1/tに対する左辺のプロットの傾きを求めて熱拡散率を得る対数法<sup>9),10)</sup>では、 通常の測定条件において補正の不要であることが知られている<sup>11)</sup>。ここで、*θ*mは試料裏面 到達最高温度、*L*は試料厚さである。本試験では、対数法を用いて熱拡散率を評価した。 これらの試料裏面温度応答から対数法を用いて得た熱拡散率測定結果を表 3-4-2 に示す。 各温度における3回の測定のばらつきは極めて小さかった。また、1000℃における昇温時 と降温時の測定結果はよく一致し、測定中に試料性状に変化が無かったことを示した。

3.4.3 熱伝導率の計算

得られた熱拡散率αと比熱容量 Cp, 密度ρから, 次式を用いて熱伝導度を求めた。

$$\kappa = \alpha \ C_p \ \rho \tag{18}$$

ここで、模擬乾式低除染燃料の熱容量は得られていない。しかしながら、模擬 FP を添加 した UO2燃料のモル熱容量が UO2の値とほぼ等しいことが報告されている<sup>12)</sup>。そこで、低 除染燃料のモル熱容量は UO2のモル熱容量とほぼ等しいと仮定した。式(18)を用いて得た 模擬乾式低除染燃料の熱伝導度を表 3-13 中並びに図 3-4-18 に記載した。図中の実線は、デ ータを

$$\kappa = (A+BT)^{-1} + \kappa_{0,\text{electron}} \tag{19}$$

にフィットした回帰曲線であり、A、Bはそれぞれ

$$A=1.1583 \times 10^{-1} \ (m \cdot K \cdot W^{-1}), \tag{20}$$

$$B=2.3485 \times 10^{-4} \ (m \cdot W^{-1}) \tag{21}$$

である。

3.4.4 測定後試料の観察

熱拡散率測定後の試料の外観観察結果を図 3-43 に示す。図中(a)は測定前の状態を示すた めに、熱拡散率測定用試料に隣接する予備試料の切断面を示している。(b)は、熱拡散率測 定後の試料のレーザ照射面である。写真に示すように、熱拡散率の測定中に割れ欠けなど の異常が生じた様子は観察されなかった。

なお,(a)に見られるわずかな変色は,試料切断時に使用したワックスが付着し,洗浄により完全に取り除けなかったものである。また,(b)に見られる外周部のクラック(矢印:

微小であり写真ではほとんど見えない)は、試料調製時に存在していたもので、(a)にも 矢印に示すように同様のものが観察されている。なお、クラックが見られたディスク外周 部は、熱拡散率測定時はディスク保持部となり、レーザが照射される領域ではないため測 定に影響を与えるものではない。

元素	湿式低除染 燃料組成*1	乾式低除染 燃料組成*1	元素分類	質量数 (再処理後)	質量数 (天然)	イオン価	イオン半径 (nm)
U	7.75E-01	7.27E-01	S	238	238	4	0.1
U(5)	0.00E+00	0.00E+00	S	238	238	5	0.088
Pu	2.09E-01	2.43E-01	S	239.5	239.5	4	0.096
Pu(3)	0.00E+00	0.00E+00	S	239.5	239.5	3	0.11
Np	7.37E-04	7.80E-04	S	237	237	4	0.098
Am	6.95E-03	8.21E-03	S	241.6	241.6	4	0.095
Cm	2.03E-03	2.41E-03	S	244.2	244.2	4	0.095
Li	1.50E-10	1.62E-09	С	6	6.941		
Be	3.47E-11	0.00E+00	S	9.9	9.01218	2	0.059
С	4.33E-12	0.00E+00	М	14	12.011		
Zn	1.73E-15	5.25E-14	М	66	65.39		
Ga	2.00E-13	0.00E+00	М	71	69.723		
Ge	3.28E-08	0.00E+00	М	75	72.59		
As	9.82E-09	0.00E+00	М	75	74.9216		
Se	1.09E-06	0.00E+00	М	80.7	78.96		
Br	3.39E-07	0.00E+00	V	81	79.904		
Rb	5.54E-06	5.93E-05	С	86.4	85.4678		
Sr	1.14E-05	0.00E+00	S	89.1	87.62	2	0.126
Y	2.49E-03	3.58E-04	S	89	88.9059	3	0.1019
Zr	6.31E-05	1.95E-03	S	93.5	91.224	4	0.084
Nb	9.67E-11	0.00E+00	S	93.6	92.9064	5	0.112
Мо	7.32E-05	0.00E+00	М	97.7	95.94		
Tc	1.78E-05	0.00E+00	М	99	98		
Ru	6.46E-05	2.02E-03	М	102.3	101.07		
Rh	1.89E-05	5.89E-04	М	103	102.9055		
Pd	5.46E-05	1.72E-03	М	106.2	106.42		
Ag	4.89E-06	1.54E-04	М	109	107.8682		
Cd	4.42E-06	1.37E-04	М	112	112.41		
In	2.04E-07	0.00E+00	М	115	114.82		
Sn	3.45E-06	0.00E+00	М	121.6	118.71		
Sb	8.40E-07	0.00E+00	М	122.6	121.75		
Te	1.12E-05	0.00E+00	М	129.2	127.6		
I	6.06E-06	0.00E+00	V	128.5	126.9045		
Cs	6.15E-05	0.00E+00	С	134.9	132.9054		
Ba	2.65E-05	2.88E-04	S	137.5	137.33	2	0.142
La	1.89E-05	1.08E-03	S	139	138.9055	3	0.116
Ce	3.38E-05	1.92E-03	S	140.9	140.12	4	0.097
Pr	1.75E-05	9.90E-04	S	141	140.9077	4	0.096
Nd	1.02E-04	5.85E-03	S	144.1	144.24	3	0.1109
Pm	3.35E-05	4.79E-05	S	147	145	3	0.1093
Sm	1.96E-03	9.64E-04	S	149.5	150.36	3	0.1079
Eu	4.46E-04	9.38E-05	S	153.4	151.96	3	0.1066
Gd	7.35E-04	1.09E-04	S	156.3	157.25	3	0.1053
Tb	4.22E-05	6.28E-06	S	159	158.9254	3	0.104
Dy	4.09E-05	6.13E-06	S	161.4	162.5	3	0.1027
Ho	9.66E-07	1.43E-07	S	165	164.9304	3	0.1015
Er	1.33E-06	1.98E-07	S	166.4	167.26	3	0.1004
Tm	7.37E-10	1.11E-10	S	169	168.9342	4	0.105
Yb	2.60E-10	3.93E-11	S	170.1	173.04	3	0.0985
0	· -	-			-	-2	0.1368
酸素空	孔					0	0.109

表 3-1 低除染燃料組成及び計算に使用した物性値

\*1 組成は金属元素の元素分率

元素	元素分率	有効元素	原子量	原子価	イオン半径		V * M	v * R	$\Gamma$ :
	(-)	割合 y <sub>i</sub> (-)	<b>小1</b> 王	м <b>1, 1</b> Шц	(nm)		51	91 M	- 1
U(4)	6.99E-01	7.22E-01	238.0289	+4	0.1		1.72E+02	7.22E-02	2.5736E-03
U(5)	2.78E-02	f 9.13E-03	238.0289	+5	0.088		2.17E+00	8.04E-04	3.3402E-03
Pu	2.43E-01	2.44E-01	244	+4	0.096		5.96E+01	2.34E-02	6.5365E-03
Np	7.80E-04	7.84E-04	237.0482	+4	0.098		1.86E-01	7.68E-05	2.0558E-06
Am	8.21E-03	8.25E-03	243	+4	0.095		2.00E+00	7.84E-04	3.9232E-04
Cm	2.41E-03	2.42E-03	247	+4	0.095		5.98E-01	2.30E-04	1.1751E-04
Li	1.62E-09		6.941	+1	0.092	С			
Zn	5.25E-14		65.38	+2	0.074	С			
Rb	5.93E-05		85.4678	+1	0.161	С			
Y	3.58E-04	3.60E-04	88.9059	+3	0.1019		3.20E-02	3.67E-05	1.5102E-04
Zr	1.95E-03	1.96E-03	91.22	+4	0.084		1.79E-01	1.65E-04	2.0830E-03
Ru	2.02E-03		101.07			М			
Rh	5.89E-04		102.9055			М			
Pd	1.72E-03		106.42			М			
Ag	1.54E-04		107.868	+1	0.128	М			
Cd	1.37E-04		112.41	+2	0.11	М			
Ba	2.88E-04	2.89E-04	137.33	+2	0.142		3.97E-02	4.11E-05	1.6981E-03
La	1.08E-03	1.09E-03	138.9055	+3	0.116		1.51E-01	1.26E-04	1.1587E-03
Се	1.92E-03	1.93E-03	140.12	+4	0.097		2.70E-01	1.87E-04	3.4860E-04
Pr	9.90E-04	9.95E-04	140.9077	+4	0.096		1.40E-01	9.55E-05	1.9182E-04
Nd	5.85E-03	5.88E-03	144.24	+3	0.1109		8.48E-01	6.52E-04	3.4992E-03
Pm	4.79E-05	4.81E-05	145	+3	0.1093		6.98E-03	5.26E-06	2.3253E-05
Sm	9.64E-04	9.69E-04	150.36	+3	0.1079		1.46E-01	1.05E-04	3.7094E-04
Eu	9.38E-05	9.42E-05	151.96	+3	0.1066		1.43E-02	1.00E-05	2.9375E-05
Gd	1.09E-04	1.10E-04	157.25	+3	0.1053		1.72E-02	1.15E-05	2.6293E-05
Tb	6.28E-06	6.31E-06	158.9254	+3	0.104		1.00E-03	6.56E-07	1.1969E-06
Dy	6.13E-06	6.16E-06	162.5	+3	0.1027		1.00E-03	6.33E-07	8.9079E-07
Но	1.43E-07	1.44E-07	164.9304	+3	0.1015		2.37E-05	1.46E-08	1.6504E-08
Er	1.98E-07	1.99E-07	167.26	+3	0.1004		3.33E-05	2.00E-08	1.8952E-08
Tm	1.11E-10	1.12E-10	168.9342	+4	0.105		1.88E-08	1.17E-11	2.2049E-11
Yb	3.93E-11	3.95E-11	173.04	+3	0.0985		6.83E-09	3.89E-12	2.9713E-12
							М	R	ξ
							2.38E+02	9.89E-02	30 $\Gamma = 2.2545E-02$

### 表 3-2 乾式再処理後の低除染燃料中の不純物含有率とフォノン散乱断面積

†:全ての元素が「原子価」の欄に記載される価数で固溶し, O/M=2.00 において電気的中性を保つために4価ウランが5価ウランに酸化した元素割合。貴金属元素の価数は0としている。

	$\Sigma \ \varGamma_{ m i,group}$	Уi	$\Gamma_{ m i}$	y <sub>j</sub> '	$y_j''$	$y_j W_j$
U(4)	2.57E-03	7.22E-01	2.57E-03	7.22E-01	9.22E-01	3.6878
U(5)	3.34E-03	9.13E-03	3.34E-03	9.13E-03	1.11E-02	0.0557
Y	1.51E-04	3.60E-04	1.51E-04	3.60E-04	4.59E-04	0.0014
Zr	2.08E-03	1.96E-03	2.08E-03	1.96E-03	2.50E-03	0.0100
Ba	1.70E-03	2.89E-04	1.70E-03	2.89E-04	3.70E-04	0.0007
La	1.16E-03	1.09E-03	1.16E-03	1.09E-03	1.39E-03	0.0042
Ce	7.59E-03	1.93E-03	3.49E-04	4.20E-02	5.36E-02	0.2145
Nd	3.92E-03	5.88E-03	3.50E-03	6.59E-03	8.41E-03	0.0252
Gd	2.84E-05	1.10E-04	2.63E-05	1.18E-04	1.51E-04	0.0005
						4.0000

表 3-3 模擬不純物組成

Vjはj元素グループの原子価

		元素割合						化合物重量
一	溸	(-)	原子量	原子価	at%	 化合物	分子量	(g)
	0		15.9994	-2	200.000			
	U	0.92194	238.0289	+4	92.194	 UO <sub>2.01</sub>	270.1877	100.0
	U	0.01115	238.0289	+5	1.115			
	Y	0.00046	88.9059	+3	0.046	 $Y_2O_3$	225.81	0.021
,	Zr	0.00250	91.22	+4	0.250	 $ZrO_2$	123.2188	0.122
Ι	Ba	0.00037	137.33	+2	0.037	 $BaCO_3$	197.3392	0.029
l	_a	0.00139	138.9055	+3	0.139	 $La_2O_3$	325.8092	0.090
(	Ce	0.05363	140.12	+4	5.363	 $CeO_2$	172.1188	3.661
ľ	٧d	0.00841	144.24	+3	0.841	 $Nd_2O_3$	336.4782	0.562
(	Gd	0.00015	157.25	+3	0.015	 $\mathrm{Gd}_2\mathrm{O}_3$	362.4982	0.011
Te	otal	1.000			300			104.495

## 表 3-4 低除染燃料の模擬不純物組成(BaCO3使用時)

## 表 3-5 低除染燃料の模擬不純物組成(BaO使用時)

元素	元素割合 (-)	原子量	原子価	at%	ſ	七合物	分子量	化合物重量 (g)
0		15.9994	-2	200.000				
U(4)	0.92194	238.0289	+4	92.194	J	JO <sub>2.01</sub>	270.1877	100.000
U(5)	0.01115	238.0289	+5	1.115				
Y	0.00046	88.9059	+3	0.046		$Y_2O_3$	225.81	0.021
Zr	0.00250	91.22	+4	0.250		ZrO <sub>2</sub>	123.2188	0.122
Ba	0.00037	137.33	+2	0.037		BaO	153.3294	0.022
La	0.00139	138.9055	+3	0.139	Ι	$La_2O_3$	325.8092	0.090
Ce	0.05363	140.12	+4	5.363	(	$CeO_2$	172.1188	3.661
Nd	0.00841	144.24	+3	0.841	1	$Vd_2O_3$	336.4782	0.562
Gd	0.00015	157.25	+3	0.015	(	$Gd_2O_3$	362.4982	0.011
Total	1.000			300				104.488

化合物	分子量	化合物重量 目標値(g)	秤量結果 (g)
UO <sub>2.01</sub>	270.1877	100.0	100.002
$Y_2O_3$	225.81	0.021	0.0210
$ZrO_2$	123.2188	0.122	0.1222
$BaCO_3$	197.3392	0.029	0.0291
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325.8092	0.090	0.0901
$CeO_2$	172.1188	3.661	3.6610
$Nd_2O_3$	336.4782	0.562	0.5620
$Gd_2O_3$	362.4982	0.011	0.0111

表 3-6 模擬乾式低除染燃料の秤量結果(BaCO3使用時)

化合物	分子量	化合物重量 目標値(g)	秤量結果 (g)
UO <sub>2.01</sub>	270.1877	100.0	100.000
$Y_2O_3$	225.81	0.021	0.0210
$ZrO_2$	123.2188	0.122	0.1222
BaO	153.3294	0.022	0.0220
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325.8092	0.090	0.0901
$CeO_2$	172.1188	3.661	3.6610
$Nd_2O_3$	336.4782	0.562	0.5620
$Gd_2O_3$	362.4982	0.011	0.0110

表 3-7 模擬乾式低除染燃料の秤量結果(BaO使用時)

	假反面反	理論密度	UO <sub>2</sub> に对す ろ相対応由	相对省度	高さ	平均直径
	$(g/cm^3)$	$(g/cm^3)^{*1}$	る相対名反 %TD <sub>UO2</sub>	$\% TD^{*1}$	(mm)	(mm)
T1	10.0810	10.713	91.98	94.10	9.9745	9.8051
Т2	10.0868	10.713	92.03	94.15	9.9665	9.8144
1	10.0846	10.713	92.01	94.13	9.9600	9.8213
2	10.0986	10.713	92.14	94.26	9.9510	9.8173

表 3-8 焼結ペレットの密度並びに寸法

表 3-9 模擬乾式低除染燃料の理論密度推定値

UO2焼結体U含有率	88.15 %
UO2質量数	270.03 g
UO2格子定数	547.02 pm
UO2理論密度	$10.958 \text{ g/cm}^3$
アボガドロ数	$6.022045 \times 10^{23}$
低除染模擬体U含有率	84.33 %
(U,M)O2質量数	263.36 g
低除染模擬体格子定数	546.58 pm
低除染模擬体理論密度	$10.713 \text{ g/cm}^3$

測定ID	試料名	最大値	半値幅	平均 半値幅	0.3波高值幅	平均 0.3波高値幅	ばらつき	
1	<b>博</b> 潍110	3659	0.160	0 167	0.255	0.971	0 000	
2	宗中002	5435	0.174	0.107	0.287	0.271	0.022	
3	低险洗牌机带起开	3464	0.176	0 179	0.277	0.270	0.002	
4	国际朱旅科保険件	6559	0.179	0.178	0.280	0.219	0.005	

表 3-10 X 線回折結果

表 3-11 不純物分析結果

	1.1	亡仕	1	长体		八七体		沃加中心
	分析他		(ゴ)	竹10		分析個		添加割合
元素名	W <sub>i,m</sub> (E	(/MO <sub>2</sub> )	<i>w</i> <sub>i,m</sub> (E	E/MO <sub>2</sub> )		$y_{i,m}(E_i/M)$		$y_i(E_i/M)$
	(mg/kg	化合物)	(	(-)		(-)		(-)
	中心部	周辺部	中心部	周辺部	中心部	周辺部	平均值	
0	_	_	—	_	( 2 )	(2)	( 2 )	( 2 )
U	bal.	bal.	bal.	bal.	0.93347	0.93245	0.93296	0.93308
Y	160	162	0.000160	0.000162	0.00047	0.00048	0.00048	0.00047
Zr	806	824	0.000806	0.000824	0.00233	0.00238	0.00235	0.00250
Ba	167	163	0.000167	0.000163	0.00032	0.00031	0.00032	0.00036
La	642	646	0.000642	0.000646	0.00122	0.00122	0.00122	0.00139
Ce	28500	29000	0.0285	0.0290	0.0536	0.0545	0.0540	0.05362
Nd	4630	4660	0.00463	0.00466	0.00846	0.00851	0.00848	0.00842
Gd	92.7	91.5	0.0000927	0.0000915	0.00016	0.00015	0.00015	0.00015

密度	$g/cm^3$	10.0846				
相對家庫	%TD <sub>UO2</sub>	92.01				
相利名度	%TD	94.13				
試料厚さ	mm	1.000	1.002	1.000	1.001	1.001
平均	mm	1.001				

表 3-12 熱拡散率測定用試料の特性

表 3-13 熱拡散率測定結果

t	Т	α	κ	$C_P$
$(^{\circ}C)$	(K)	$(cm^2 s^{-1})$	$(W \cdot m^{-1} K^{-1})$	$(J \cdot mol^{-1}K^{-1})$
9	282	0.0240	5.69	61.72
10	283	0.0237	5.62	61.84
10	283	0.0236	5.60	61.84
525	798	0.0104	3.25	82.42
526	799	0.0103	3.22	82.43
526	799	0.0104	3.23	82.43
1026	1299	0.00733	2.39	87.64
1026	1299	0.00729	2.38	87.64
1026	1299	0.0073	2.38	87.64
1518	1791	0.00594	2.05	94.79
1518	1791	0.00597	2.06	94.79
1518	1791	0.0058	2.00	94.79
1024	1297	0.00732	2.39	87.62
1025	1298	0.00718	2.34	87.63
1025	1298	0.00732	2.39	87.63




P19-PMA-021202-004



図 3-2 遊星ボールミルへのセッティング状態





図 3-3 若干の割れが見られた焼結体(BaCO3使用)の外観写真(→部にクラック)



図 3-4 若干の割れが見られた焼結体(BaO 使用)の外観写真(→部にクラック)



, 図 3-5 模擬乾式低除染燃料の外観写真







図 3-7 模擬乾式低除染燃料の横断面金相(研磨面)



50 μ m 図 3-8 先行焼結試験で得られた模擬乾式低除染燃料の断面金相



and see mining the second section. It is supported by a 1986 is

Appendia Rua Aura Quintestre Fude a



図 3-10 模擬乾式低除染燃料の SEM 並びに Ce 特性 X 線像 (中央部) (a)SEM 像, (b)(c)特性 X 線像, (d)特性 X 線像(b), (c)を画像処理により重ね合わせたもの



図 3-11 模擬乾式低除染燃料の SEM 並びに Ce 特性 X 線像 (周辺部) (a)SEM 像, (b)(c)特性 X 線像, (d)特性 X 線像(b), (c)を画像処理により重ね合わせたもの



図 3-12 模擬乾式低除染燃料の SEM 並びに Ce 特性 X 線像 (白点部を領域拡張して見やすくしたもの)



図 3-13 Ce の特性 X 線による線分析結果

- ••••• : 測定位置
- ---->:特性 X 線強度



図 3-14 標準 UO2 試料の高角側ピークプロファイル(2 秒/step)



図 3-15 標準 UO<sub>2</sub> 試料の高角側ピークプロファイル(4秒/step)



図 3-16 模擬乾式低除染燃料の高角側ピークプロファイル(2秒/step)



図 3-17 模擬乾式低除染燃料の高角側ピークプロファイル(4秒/step)



図 3-18 標準 UO2 試料のピーク幅(波高値×0.3)(2秒/step)



図 3-19 標準 UO2 試料のピーク幅(波高値×0.3)(4秒/step)



図 3-20 模擬乾式低除染燃料のピーク幅(波高値×0.3)(2秒/step)



図 3-21 模擬乾式低除染燃料のピーク幅(波高値×0.3)(4秒/step)



図 3-22 不純物化学分析フロー



## 図 3-23 分析に供した試料



図 3-24 打抜き後の分析試料



図 3-25 熱拡散率測定試料セッティング状況



図 3-26 熱拡散率測定装置試料部概念図



図 3-27 室温における試料裏面の温度応答



図 3-28 室温における試料裏面の温度応答



図 3-29 室温における試料裏面の温度応答















図 3-33 1026℃における試料裏面の温度応答



図 3-34 1026℃における試料裏面の温度応答



図 3-35 1026℃における試料裏面の温度応答







図 3-37 1518℃における試料裏面の温度応答







図 3-39 1024℃における試料裏面の温度応答(降温時)



図 3-40 1025℃における試料裏面の温度応答(降温時)



図 3-41 1025℃における試料裏面の温度応答(降温時)



図 3-42 熱伝導度測定結果



(a) 熱拡散率測定前



(b) 熱拡散率測定後

図 3-43 熱拡散率測定前後の試料断面外観

4. 考察

## 4.1 計算結果と測定結果の比較

Klemens-Abeles の計算結果と測定結果の比較を図 4-1 に示す。2.1 で述べたとおり計算 は物質によって異なる 2 つのパラメータを含んでおり、パラメトリックな試験によりこれ らを決定する必要があるが、暫定的な値で良い一致を示していると考えている。また、図 中の破線は測定試料と同密度(同気孔率)の UO<sub>2</sub> 熱伝導率  $^{20}$ を示す。得られた模擬乾式低 除染燃料の熱伝導度は UO<sub>2</sub> の熱伝導度に比べて低温(526℃)で約 20%、高温(1518℃)で約 5%小さい値を示した。

4.2 アクチニド元素に関する考察

実験結果はウラン以外のアクチニド元素をセリウムで模擬しており、アクチニド元素が 熱伝導度に与える影響については、実験結果を基に計算手法の評価が出来ない。そのため、 富化度 20%及び 30%の MOX の熱伝導度計算結果と Inoue による MOX の熱伝導度評価式 の結果 4とを比較した。図 4-2 に示すとおり、Klemens-Abeles の手法での計算結果は Inoue の値よりも小さく、ウランとプルトニウムでは質量数がほとんど変わらないことを考える と、Klemens-Abeles の手法におけるイオン半径の効果を示すζの値 30 が若干大きいこと が示唆される。しかしながら、MOX の熱伝導度は実験者間のばらつきも大きいため、これ らの計算結果はほぼ同等と見ても良いと考えている。

## 4.3 低除染燃料の熱伝導度

表 3-1 に示した低除染燃料について Klemens-Abeles の手法で評価した計算結果を図 4-3 に示す。熱伝導度は密度 95%TD, O/M 比 2.0 の値である。参考として 94%TD の模擬乾式 低除染燃料の熱伝導度測定値についても載せる。最も不純物の影響の大きい乾式低除染燃 料の熱伝導度は同じ密度の UO<sub>2</sub>燃料の熱伝導度と比較して,500℃で約 16%,1500℃で約 7%程度小さい値となった。

4.3 O/M 比に関する考察

低除染燃料では UO<sub>2</sub>中のウラン(4 価)と比較して低い価数(2 価及び 3 価)の不純物元素 が主として固溶すると考えられるため、O/M 比を 2.0 に合わせるとウランの 5 価が電気的 中性を保つために生じる<sup>13)</sup>。ウラン 5 価は不純物として働くため熱伝導度を低下させる。 一方、O/M 比を小さくした場合、酸素の格子欠陥を生じることにより同様にフォノンが散 乱され熱伝導度が低下する。ここでは、Klemens-Abeles の手法に酸素欠陥の散乱断面積を 加えることにより熱伝導度を評価した。散乱断面積の影響評価の考え方が異なるものの、 同じ方向性の検討が亜化学量論比の MOX に対してなされている<sup>14)</sup>。Duriez の熱伝導度試 験結果<sup>14)</sup>と本手法での計算結果の比較を図 4·4 に示す。Pu 富化度 3~15%、O/M 比 1.948 ~2.00 の範囲で概ね一致していると考えている。耐 FCCI 性等の配慮からさらに O/M 比が 小さな燃料が製造されることも考えられるため、ここでは O/M 比 2.00~1.90 の範囲で評価 を実施した。O/M 比の低下に伴い、Pu の 3 価が生じることにより電気的中性が保たれると 仮定し、それによる熱伝導度の低下も考慮した。

95%TD の低除染燃料の 500℃における熱伝導度を図 4-5 に示す。低除染燃料における不 純物量は微量であるため、乾式低除染燃料では O/M 比 1.995 で湿式低除染燃料では 1.997 でウラン 5 価は無くなりプルトニウム 3 価が生成する組成となると考えられる。このウラ ン 5 価が減少する領域では、ウラン 5 価の減少と酸素空孔の増加が相殺するため、熱伝導 度は O/M 比の影響が少ないと評価された。プルトニウム 3 価が生成している状態から、さ らに O/M 比を下げるとプルトニウム 3 価の生成と酸素空孔の生成が相まって、熱伝導度が 低下する。

同様の評価を 30%MOX に対して実施したところ,低除染燃料と 30%MOX では 2.00 付 近を除いて大きく異ならないと評価された。一方,この手法における熱伝導度評価結果は Inoueの計算式による評価結果よりも小さくなっている。Inoueの計算式は O/M 比 1.95 及 び 1.96 で照射試験の温度測定結果と良く一致しているが、この温度領域における炉外試験 の熱伝導度測定結果より計算結果が大きくなっており、Klemens-Abelesの手法が低 O/M の低除染燃料に適用可能かどうかの判断は、低除染燃料の熱伝導度測定実験結果との比較 が必要であると考えている。現段階では、Klemens-Abelesの手法が最も低除染燃料の熱伝 導度評価に適当である、また MOX と低除染燃料では概ね熱伝導度の O/M 比依存性は同様 であると考えている。

4.4 熱伝導度へのそれぞれの元素の寄与の度合い

低除染燃料の熱伝導度への不純物元素の寄与の度合いを評価するため、それぞれの元素 による散乱断面積を比較した。評価は O/M 比 2.00 及び 1.95 において行い、ウラン 5 価及 びプルトニウム 3 価の生成についても考慮した。相対値を図 4-6, 4-7 に示す。湿式低除染 燃料では影響度の大きい Y, Sm, Gd, Am, Eu, Ba, Cm, Nd, Zr が 1%以上の割合で寄与し、 合計で熱伝導度への影響の 97%を占める。乾式低除染燃料では影響度の大きい Nd, Zr, Ba, La, Sm, Am, Ce, Y, Pr が 1%以上の割合で寄与し、合計で熱伝導度への影響の 97%を占め る。



図 4-1 熱伝導度測定結果と評価結果の比較



図 4-2 Klemens-Abeles の評価手法による MOX の熱伝導度評価結果



図 4-3 低除染燃料の熱伝導度評価結果

Pu 富化度



図 4-4 O/M 比の影響評価結果と Duriez の試験結果 14)の比較



図 4-5 500℃における熱伝導度の O/M 比依存性評価結果(95%TD)












5. おわりに

低除染燃料の熱伝導度に関する検討を実施した。模擬乾式低除染燃料を用いた試験結果 と Klemens-Abeles の手法を用いた評価結果を比較した結果, Klemens-Abeles の評価手法 は低除染燃料の不純物組成にも適用可能であることが分かった。この結果 Klemens-Abeles の評価手法は低除染燃料の熱伝導度を評価する手法として用いることができると考えられ る。一方, 熱伝導度の O/M 比依存性については, Klemens-Abeles の評価手法で酸素空孔 及び Pu 3 価の生成として取り入れた結果, 他の評価手法との差が大きく, 適用については 熱伝導度を低く保守側に見積もっていることを考慮する必要があり, 実際の低除染燃料の 熱伝導度測定結果と比較する必要があると考える。

模擬乾式低除染燃料を作製した結果,作製したペレットには小さなクラックが見られる ものの,模擬不純物が均一に固溶した燃料となっていることが分かった。また,作製した ペレットを化学分析した結果,燃料製造過程において Ba, La,及び Zr といった元素の一部 が燃料中から放出されることが示唆された。模擬乾式低除染燃料の熱伝導度として,10℃ で 5.64W/mK,526℃で 3.23W/mK,1025℃で 2.38W/mK,1518℃で 2.04W/mK の熱伝導 度が測定された。この値は UO<sub>2</sub>の熱伝導度と比較して 526℃で 20%,1518℃で 5%小さな ものとなっている。

評価に用いた低除染燃料の組成は、今後試験の進捗により再処理工程(特に乾式再処理) における分離係数や、燃料製造工程での不純物の放出される割合がより詳細に把握された 場合、見なおす必要があるが、現在の組成における低除染燃料の熱伝導度は UO2燃料と比 較して、乾式低除染燃料では 500℃で約 16%、1500℃で約 7%、湿式低除染燃料では 500℃ で約 10%、1500℃で約 4%小さい値となると評価された。

-64 -

## 6. 参考文献

- B. Abeles: "Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures", Phys. Rev., Vol.131, pp.1906 (1963).
- J.H. Harding, *et al.*: "A Recommendation for the Thermal Conductivity of UO<sub>2</sub>", J.
  Nucl. Mater., Vol.166, pp.223 (1989)
- S. Ishimoto, *et al.*: "Effect of Soluble Fission Products on Thermal Conductivities of Nuclear Fuel Pellets", J. Nucl. Sci. Technol. Vol.31, pp.796 (1994).
- M. Inoue: "Thermal Conductivity of Uranium-Plutonium Oxide Fuel for Fast Reactors", J. Nucl. Mater., Vol.282, pp.186 (2000)
- H. Kleykamp: "The Chemical State of the Fission Products in Oxide Fuels", J. Nucl. Mater., Vol.131, pp.221 (1985)
- P.G. Lucuta, et al.: "Thermal Conductivity of SIMFUEL", J. Nucl. Mater., Vol.188, pp.198 (1992)
- K. Une, *et al.*: "Microstructural Change and its Influence on Fission Gas Release in High Burnup UO<sub>2</sub> Fuel", J. Nucl. Mater., Vol.188, pp.65 (1992).
- M. Hirai: "Thermal Diffusivity of UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets", J. Nucl. Mater. Vol.173, pp.247 (1990).
- K. Yamamoto, *et al.*: "Measurements of Thermal Diffusivity on U-Zr Alloys by Laser-Flash Method", 8<sup>th</sup> Japan Sympo. Thermophys. Prop., pp.229 (1987).
- Y. Takahashi, *et al.*: "レーザーフラッシュ法熱拡散率測定における新しい解析法 -対数法-の優位性", Netsu Sokutei, Vol.15, pp.103 (1988).
- M. Hirai, *et al.*: "Measurements of Thermal Diffusivity on UO<sub>2</sub> Pellets by Laser-Flash Method", 9<sup>th</sup> Japan Sympo. Thermophys. Prop., pp.191 (1988).

- M. Amaya *et al.*: "Heat Capacity Measurements on Unirradiated and Irradiated Fuel Pellets", J. Nucl. Mater., Vol.294, pp.1 (2001).
- T. Ohmichi, *et al.*: "On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution", J. Nucl. Mater., Vol.102, pp.40 (1981).
- C. Duriez, *et al.*: "Thermal Conductivity of Hypostoichiometric Low Pu Content (U, Pu)O2-x Mixed Oxide", J. Nucl. Mater., Vol.277, pp.143 (2000).