

分置

照射済窒化物燃料の熱安定性評価 － Nifti-1 試験結果とその評価 –

(研究報告)

2005年3月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

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)
2005

照射済窒化物燃料の熱安定性評価
- Nifti-1¹⁾試験結果とその評価 -
(研究報告)

佐藤 勇²⁾、廣沢 孝志²⁾、石田 貴志³⁾
三輪 周平²⁾、田中 健哉²⁾

要 旨

高速実験炉「常陽」で照射された混合窒化物燃料を用いて、FP 放出挙動試験装置において緩やかな昇温速度での加熱試験を行った。本試験では燃料の解離挙動及び FP ガス・放射性 FP の放出挙動を観察し、その結果をもとに窒化物燃料の熱安定性及びソーススタームに関する評価を行った。本試験及び解析により明らかとなつた点をまとめると以下のとおりとなる。

- ① 照射済窒化物燃料の著しい解離挙動は、1900°C以上で生じる。1000°C以下の低温度領域では、Ba 窒化物が解離することにより、窒素が放出すると推測される。
- ② FP ガスの放出は、1400°C付近から開始し、一旦終了するが、1700°C以上でバースト状の放出が起こっている。前者の放出は解離挙動と若干の相関があるが、後者のほうとは相関はまったく認められない。したがって、FP ガス放出に伴うインターフェクティッドトンネルの生成により窒素解離が促進されるという現象は生じない。一方、Cs の放出と解離挙動との相関はない。
- ③ 加熱により、燃料のスウェーリングが生じており、径方向のどの位置においても気孔率 40%程度に達していた。これは照射された段階での燃料に対する評価で得られている燃料中心付近で見られた 40%の気孔率と同程度であり、加熱により気孔率が 40%に飽和している。
- ④ ほとんどの Cs や Sb は加熱により、燃料外部に放出した。Cs の放出化学形は主に単体の Cs と推測されるが、CsI の形態も一部含まれると考えられる。Sb の場合は、単体の Sb である可能性が高い。
- ⑤ Ru はほとんど放出されない一方で、ほとんどの Eu は燃料外部へ放出されていた。
- ⑥ Nifti-1 で得られた解離挙動及び FP の放出挙動をもとに、過渡加熱試験に必要な条件等を提案した。

1) Nitride fuel heating test after irradiation

2) 照射施設運転管理センター 燃料材料試験部 照射燃料試験室

3) 原子力技術株式会社

March, 2005

Thermal stability test and analyses for irradiated nitride fuel

- Nifti-1¹⁾ results and analyses -

Isamu SATO²⁾, Takashi HIROSAWA²⁾, Takashi ISHIDA³⁾
Shuhei MIWA²⁾, Kenya TANAKA²⁾

Abstract

Thermal stability test for irradiated mixed nitride fuel by the low heating rate was performed with the FP release behavior device. The decomposition behavior and the release behavior of fission gas and radioactive FPs of the nitride fuel were evaluated for the thermal stability and the source term, based on the behavior of nitride decomposition and FP release observed in the test. The findings for these behavior are as follows;

- (1) The practical decomposition of the irradiated nitride fuel occurred over 1900°C. In the region of lower temperature than 1000°C, nitrogen could be released along with the decomposition of FP nitrides such as Ba₂N₃.
- (2) Fission gas release started from 1400°C, and then was terminated. After the temperature reached to 1700°C, the burst-like release of fission gas occurred again. The former was slightly related to the decomposition, but the latter was hardly dependent on it as well as the release of Cs.
- (3) The swelling of fuel by the heating test occurred and then the porosity reached to approximately 40%. The porosity is equal to the maximum value obtained in the evaluation of post irradiation examination, which indicated that the porosity is saturated by the heating.
- (4) Most of Cs and Sb were released from the fuel after the heating. The chemical form of released Cs could be mainly elemental Cs and somewhat CsI. The form of released Sb could be elemental.
- (5) Ru could be hardly released, nevertheless most of Eu was released from the fuel.
- (6) On the basis of these results and discussions, we proposed the test plan of Nifti-2 (Thermal stability test for irradiated nitride fuel under transient thermal condition).

1) Nitride fuel heating test after irradiation

2) Alpha Gamma Section, Fuels and Materials Division, Irradiation Center

3) Nuclear Technology & Engineering CO., LTD

目次

要旨

Abstract

1.はじめに	· · · 1
2.試験装置の概要	· · · 3
3.試験内容	· · · 3
3.1 共資材	· · · 3
3.2 試料調整	· · · 3
3.3 試験条件	· · · 4
3.4 分析	· · · 4
3.4.1 γ 線測定	· · · 4
3.4.2 ガス分析	· · · 5
3.4.3 試験後の金相観察	· · · 5
4.試験結果	· · · 5
4.1 加熱時における装置のユーティリティデータ	· · · 5
4.2 γ 線測定	· · · 5
4.2.1 オンライン測定	· · · 5
4.2.2 サンプリングパーツ及び燃料に対する測定	· · · 6
4.3 ガス分析	· · · 7
4.3.1 ガス質量分析	· · · 7
4.3.2 ガスクロマトグラフ分析	· · · 7
4.4 試験後の金相観察及びその画像解析	· · · 8
5.考察	· · · 9
5.1 照射済窒化物燃料中のFPの化学形	· · · 9
5.2 窒化物解離挙動に関する熱力学的考察	· · · 9
5.3 加熱によるウェリング量の評価	· · · 10
5.4 固体FPの放出時の化学形に関する考察	· · · 11
5.5 今後の展開	· · · 12
6.おわりに	· · · 14
7.謝辞	· · · 15
8.参考文献	· · · 16
表	· · · 18
図	· · · 26

表リスト

表 3.1 混合窒化物燃料の主な仕様	• • • 18
表 3.2 L13 ピンの主な照射条件	• • • 18
表 4.1 加熱試験前後の試料における核種同定結果	• • • 19
表 4.2 γ 線放射核種の放出率	• • • 20
表 4.3 サンプリングガスのガスクロマトグラフ分析結果	• • • 21
表 4.4 Nifti-1 における解離率及び FP ガス放出率(参考値)	• • • 22
表 5.1 照射燃料内での FP 元素及びアクチニド元素の主な化学形	• • • 23
表 5.2 FACTSAGE の計算時に用いた FP の存在量(Nifti-1 実施時)	• • • 24
表 5.3 系内に存在を仮定した化学種	• • • 25

図リスト

図 2.1 FP 放出挙動試験装置の概略図	26
図 3.1 試料採取位置	27
図 3.2 L13 ピンにおける燃焼度及び燃料温度	28
図 3.3 窒化物燃料のセル内での火災防止対策	29
図 3.4 試料調製中の燃料	30
図 3.5 試料の加熱パターンとサンプリングガスの捕集タイミング	31
図 4.1 燃料加熱温度とインバータ電源電流	32
図 4.2 燃料加熱温度とサンプリング設備との関係	32
図 4.3 燃料加熱温度と雰囲気ガスとの関係	33
図 4.4 燃料加熱温度とコールドとラップ温度との関係	33
図 4.5 燃料加熱温度と温度勾配管温度との関係	34
図 4.6 加熱前勾配管温度と最高温度到達時勾配管温度との関係	34
図 4.7 燃料加熱温度と冷却水量との関係	35
図 4.8 燃料加熱温度と冷却水温度との関係	35
図 4.9 燃料加熱温度とフランジ温度、冷却水温度との関係	36
図 4.10 燃料加熱温度と加熱炉フランジ温度との関係	36
図 4.11 加熱炉のインバータ電源電流(図 4.1 参照)と γ 線測定の計数率の関係	37
図 4.12 焼結金属フィルタにおける Cs-137 の計数率の時間変化	38
図 4.13 照射済窒化物燃料における加熱前後の γ 線スペクトル	39
図 4.14 サンプリング管(温度勾配管)における付着核種の計数率プロファイル	40
図 4.15 フィルタにおける付着核種の計数率プロファイル	41
図 4.16 キャリアガス中の放出ガス元素濃度の時間変化と試料温度	42
図 4.17 He、Kr 及び Xe の単位時間当たりの放出量	43
図 4.18 窒素の単位時間当たりの放出量	44
図 4.19 窒化物燃料の解離率及び FP ガス放出率の時間変化	45
図 4.20 加熱試験後の燃料の金相写真(研磨面)	46
図 4.21 加熱試験後の燃料の金相写真(右の高倍率写真は腐食後撮影)	47
図 5.1 窒素化合物と窒素の存在量の温度依存性	48
図 5.2 Nifti-1 におけるキャリアガス中の窒素濃度及び FACTSAGE による 計算結果の比較	49
図 5.3 気孔率の燃料径方向依存性	50
図 5.4 Cs を含む化学種における存在量の温度依存性	51
図 5.5 Ru を含む化学種における存在量の温度依存性	52
図 5.6 Eu を含む化学種における存在量の温度依存性	53
図 5.7 Sb を含む化学種における存在量の温度依存性	54
図 5.8 Nifti-2 の昇温パターンと放出ガスのサンプリングタイミング	55

1. はじめに

高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究においては、燃料、冷却材、炉心出力規模等に関して、戦略性に応じた炉心が提案されている。燃料として窒化物燃料を選択して検討が行われている炉心は、Pb-Bi 低融点合金を冷却材として用いた中・小型高速炉(ペレット型の窒化物燃料)及び被覆粒子燃料(燃料核として窒化物燃料を用いる)を用いたガス冷却高速炉がある。一方で、高速炉プラントの安全面での要求として、同世代の軽水炉と同等の以上の安全性を掲げており、具体的には、炉停止や崩壊熱除熱系に対する受動安全性を導入することによって、炉心損傷発生頻度を $10^{-6}/\text{年}$ とするという目標がある[1]。

窒化物燃料は、高温において融点に達する前に、解離挙動を示すことが知られている。解離挙動は、未照射窒化物燃料に関して評価されており、融点までの UN、PuN 及び(U, Pu)N の平衡蒸気圧が得られている [2]。このデータを用いた平衡時における解離挙動は、考えている系が閉じている場合、解離により生じた窒素により抑制されるとしている[3]。

被覆管が溶融するような炉心損傷事象時には、燃料の融点以上の温度に達する可能性がある。融点以上での窒化物燃料の平衡窒素分圧に関するデータは明確でないため、実験的評価を進めることができて望まれている。また、急速に燃料温度が上昇するような過渡時の解離挙動についてもデータは皆無である。このように、窒化物燃料の解離挙動に関しては、高い安全性を担保するために実験的評価が必要である。

一方で、核燃料サイクル開発機構(以下、サイクル機構とする)と日本原子力研究所(以下、原研とする)の共同研究で進められた混合窒化物燃料の照射試験では、2 本の燃料ピンが燃焼度約 40GWd/t まで高速実験炉「常陽」において照射され、照射後試験により照射挙動が評価されている[4]。ここでは、FP ガス放出・保持状況、FP 分布等の窒化物燃料の高速炉における基本的な照射挙動が明らかにされている。

本研究では、照射燃料試験室(以下、AGF とする)に設置されている FP 放出挙動試験装置 [5] を用い、上記の照射済混合窒化物燃料の熱的安定性を評価する試験を実施した。この実施にあたっては、安全研究側の意見を反映したものとするため、関係者との打合せを持った。ニーズを要約すると、以下のようになる。

- 注目すべき挙動に関しては、速い過渡で投入されたエネルギーを解離熱として、それに対応した解離(吸熱反応)が瞬時に進むのか、ある時定数をもって遅れて進むのか、解離した後は直ちに金属燃料として振る舞うのか、という点である。また、解離の速度論が把握できれば評価上有用である。さらに、照射燃料であれば蓄えられた FP ガスによるスエリング・崩壊がどう進むのか、それと解離とがどのように競合するのかという点が注目される。
- 試験条件に関しては、昇温速度は少なくとも $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上を考えており、できれば NSRR のような投入エネルギーが制御できるようなものだと良い。しかし、 $25^\circ\text{C}/\text{秒}$ 程度の加熱速度しかできないのであれば、以前東海事業所で行われた未照射窒化物燃料の加熱パターンと同等の熱条件で試験を行うというオプションもある。
- 分析に関しては、窒素ガスの放出タイミングを見るためには、応答の早い分析システムが必要である。

これらと試験装置の能力[5]を考慮すると、試験の方針としては以下のように定まる。

- ・最大 25°C/秒の昇温速度の装置では、ニーズ側の求めるような過渡状態はつくれないと考
え、「照射燃料であれば蓄えられた FP ガスによるスエリング・崩壊がどう進むのか、そ
れと解離とがどのように競合するのか」という点に着目した遅い昇温速度での基本的な
挙動を把握できる試験が好ましい。さらに、この結果は 2 回目の照射窒化物燃料熱安定
性試験の計画に反映させるものとする。

ここまで本研究の主な目的を述べたが、原子炉事故時に環境へ放出される FP を中心とした放射性物質の種類と量(ソースターム)の評価も重要な研究項目の一つである。AGF では、過去に照射済酸化物 MOX 燃料からのソースターム評価を目的とした試験を 2 回実施している(FP-1 及び FP-2)[5, 6]。これらの試験により、酸化物燃料におけるソースターム評価として、Cs の放出の速度論やその他放射性 FP の放出挙動に関して評価し、その知見を有している。ソースタームにおける酸化物燃料と窒化物燃料との間の差異を把握することは、ソースターム研究上重要である。そこで、本試験において放射性 FP の燃料からの放出に関しても分析を行い、ソースターム研究上利用できる評価を行うことも目的とする。

本報告書では、これらの目的に従い、照射済混合窒化物燃料を用いて、FP 放出挙動試験装置において加熱試験を行い、燃料の解離挙動及び FP ガス・放射性 FP の放出挙動を観察し、窒化物燃料の熱安定性及びソースタームに関する評価を行った結果を報告する。なお、本加熱試験シリーズを Nifti(Nitride fuel heating test after irradiation)の一回目というこ
とで、Nifti-1 と呼ぶこととする。

2. 試験装置の概要

FP 放出挙動試験装置の概略図を図 2.1 に示す。加熱炉で加熱された燃料から FP 等が放出され、これらがキャリアガスとともにサンプリング設備へ移動する構造となっている。サンプリング設備は、キャリアガスを断続的に捕集することができるサンプリングボトル、蒸気状の固体 FP が温度に依存して付着することを期待して設置してある温度勾配管内のサンプリング管及びキャリアガス中のエアロゾル・蒸気状固体 FP をすべて捕集する焼結金属フィルタで構成されている。各部の詳細については、参考文献[5]を参照されたい。ここでは、評価上重要な分析装置に関して簡単な説明を与える。

- ① γ 線スペクトル測定装置：加熱試験中に焼結金属フィルタ部に捕集された FP や加熱試験後のサンプリング管に付着した FP などの γ 線を測定することにより、各 FP 等の放出挙動を評価するのに使用する。検出器には同軸型高純度ゲルマニウム半導体検出器を使用し、セルボックス背面とセル背面扉の隙間部に設置されている。
- ② ガス質量分析装置：希ガス等のガス成分の濃度変化を加熱試験中に連続して測定することにより、ガス成分の放出時期、放出速度、同位体組成等を測定するもので、ガス分析用グローブボックス側面部に設置されている。
- ③ ガスクロマトグラフ分析装置：試験時にサンプリングボトル(10 本)に採取したガスに対し、オフラインで定性・定量分析を行うもので、ガス分析用グローブボックス中に設置されている。

3. 試験内容

3. 1 供資材

本試験に供した窒化物燃料の主な仕様を表 3.1 に示す。本混合窒化物燃料は、サイクル機構と原研の共同研究「高速炉用炭・窒化物燃料の基礎照射試験」の一環として「常陽」において B 型特殊燃料集合体(PFB090)に組み込まれて照射された [7]。照射後試験(非破壊・破壊)は照射燃料集合体試験室(以下、FMS とする)及び原研により行われている[4, 8]。この共同研究で照射された窒化物燃料ピン 2 本のうち、燃料・被覆管ギャップ幅の大きい L13 ピンを本試験に用いた。

本試験に供した部分の位置を図 3.1 に示す。混合窒化物燃料となっている部分は炉心高さ 55cm のうち、中心の 20cm のみとなっている。本燃料ピンの主な照射条件を表 3.2 に示す。また、燃料ピン軸方向の燃焼度分布及び燃料温度の計算値を図 3.2 に示す。燃焼度は、利用できる領域で 40GWd/t 程度であり、ほぼ均一の燃焼度を有していることがわかる。燃料温度は、最高で 1600°C 程度に達している[4]。

3. 2 試料調製

前節で示した照射燃料ピンについて、FP 放出挙動試験装置で加熱できるよう脱被覆管及び試料分取を行った。窒化物燃料は、空気中において過度の摩擦・衝撃を与えると発火する可能性のあることが知られている。したがって、AGF のセル内雰囲気は基本的に空気雰囲気となっているため、切断機は、図 3.3 に示す火災防止用試料調製フード内に設置し、切断時に燃料が空気雰囲気にさらされないように不活性ガスを流しながら使用した(図 3.3 参

照)。この結果、燃料の切断時に発火に類する事象は生じなかった。脱被覆管の作業を行ったところ、燃料は大きさ 3~8mm の小片に分かれた状態で取り出された(図 3.4)。これらの小片から本試験で使用する試料を選択した。試料量は全体で 15g であり、最低でも 3 回の加熱試験が可能のように 4.95g を分取し、Nifti-1 に供した。また、80mg を放射性 FP 核種インベントリ評価用試料として分取した。

3. 3 試験条件

昇温条件は、第 1 章で示したように「照射燃料であれば蓄えられた FP ガスによるスエリング・崩壊がどう進むのか、それと解離とがどのように競合するのか」という点に着目し、遅い昇温速度での基本的な解離挙動を把握できるものとした。しかしながら、東海事業所の未照射窒化物燃料を用いた試験[9, 10]によると、1200°C付近までは目立った解離挙動は生じていない。そこで、この温度までは試験時間短縮のため 10°C/秒程度の早い昇温を行い、1200°C到達後は 10°C/分の昇温速度に切り替えることとした。

試験後、金相観察により解離挙動の生じ方を詳細に評価するため、試料は融解させないこととした。そのため、到達温度は 2400°Cとした。試験途中で窒素放出が過度なものとなった場合は昇温を停止することとした。加熱パターンをサンプリングガスの捕集タイミングとともに図 3.5 に示す。

3. 4 分析

窒化物燃料の解離挙動、FP ガス放出及び固体 FP の放出挙動を観察するため、以下の分析を加熱試験中及び試験実施後に行った。

3. 4. 1 γ 線測定

(1)オンライン分析

焼結金属フィルタにコリメートされたゲルマニウム半導体検出器により、試験中にフィルタに付着した Cs-134 及び Cs-137 の計数率を測定する。連続測定モードを使用する。測定時間は各々 150 秒(2 秒のデータの保存時間を入れると、一測定で 152 秒費やす)とし、正味の試験時間 115 分、5 分前からスタートさせた 48 回程度の測定を連続して行う。

(2)オフライン測定

①試験試料中の FP のインベントリ評価

試料が入った状態のるっぽをさらにアルミニウム製試料容器に収納し、そのインベントリを加熱試験前後に測定する。特に加熱試験前の試料については放射能が高いので、 γ 線測定システムのアンプがオーバーフローするおそれがある。そこで、少量分取したインベントリ評価用試料に対して測定を行う。加熱試験前のインベントリ評価には、インベントリ評価用試料の計数率を重量に対する比例計算により、実際の試験試料中のインベントリを評価する。

②焼結金属フィルタに付着した FP の同定

5 種類の孔径をもつ焼結金属フィルタ(43、30、10、5、 $1\mu\text{m}$)についてそれぞれアルミニウム製試料容器に収納したものに対して測定する。

③温度勾配管に付着した FP プロファイル

温度勾配管内にFPのサンプリング用に収納されているサンプリング管(14個)をそれぞれアルミニウム製試料容器に入れたものに対して測定する。

3. 4. 2 ガス分析

(1)オンライン測定(ガス質量分析)

ガス質量分析において、ノーマルモードでは最大10個の質量数における数秒間隔のデータが取得できる。今回測定する質量数は、4(He)、18(H₂O)、28(N₂)、40(Ar)、83(Kr)及び132(Xe)である。ガス質量分析の情報は、放出挙動からおよそ1分遅れている(配管遅れ)ので評価上校正する。

(2)オフライン測定(ガスクロマトグラフ分析)

キャリアガスを図3.5のような時間及び間隔でサンプリングボトルへ捕集する(1200°C捕集開始、捕集時間1分、捕集間隔11分)。捕集されたガスは、ガスクロマトグラフ分析を行い、キャリアガス中の放出ガス濃度を評価する。

3. 4. 3 試験後の金相観察

加熱後の試料の小片をエポキシ樹脂で固定・研磨し、光学顕微鏡写真を撮影する。また、表面をイオンエッチャーにより腐食後、同様に光学顕微鏡による観察を行う。

4. 試験結果

4. 1 加熱時における装置のユーティリティデータ

昇温試験時に装置が正常に機能しているかどうかをオンラインデータとして測定し、記録している(ここではこれらのデータをユーティリティデータと呼ぶ)。ユーティリティデータには、装置各部の温度、冷却水の流量・温度、キャリアガス・雰囲気ガスの流量・温度及び温度勾配管温度が含まれる。図4.1~4.10にこれらのデータを示す。すべてのデータは、試料温度とともに経過時間を横軸にとったグラフの形で示す。

本試験は以前実施したFP-1やFP-2[5]に比べて、試験時間が長いうえに、昇温速度が極めて遅い条件で実施している。コールド試験を含めて、このような条件で本装置を稼動させた実績がなかったため、その機能が約2時間にわたり維持されるか興味が持たれた。

これらの図が示すとおり、試験実施中の各部の温度及び冷却水等の流量は設計時の基準値の範囲に入っており、また温度勾配管は一定温度勾配に保たれている。したがって、各部は十分に機能を発揮し、維持できていると判断できる。試験目的上何ら支障ない程度であるが、唯一問題というものは昇温速度を大きく変化させることによって試料温度において数十°Cのオーバーシュートが見られる点である。

4. 2 γ 線測定

4. 2. 1 オンライン測定

加熱試験中に152秒の測定を連続して48回行い、それぞれの測定で γ 線スペクトルが得られている。ところが、それぞれの計数時間が短いので、ピーク値が検出できた核種はCs-137のみである。したがって、オンライン測定では、Cs-137の計数率の時間変化について評価した。

加熱試験実施中では、高周波加熱装置の影響でCs-137の計数率に数え落としが生じる。

これは、高周波加熱電流値に依存した形で現れる(図 4.11 参照)。図 4.11 より、数え落とし割合を電流値の関数として評価し、Cs-137 の計数値を補正した。ここでは全データを用いた二次関数フィッティング(補正 case1)、一次関数フィッティング(補正 case2)及びデータの前半を二次関数で、後半を一次関数によりフィッティングした(補正 case3)3 つのケースを示している。これらの関数を用いて補正した Cs-137 の計数率の時間変化を図 4.12 に示す。本評価では、case3 で補正した計数率を最も確からしいデータとする。

計数率は 1500°C付近から立ち上がり、2000°C付近で増加が一時中断する。再び計数率が上昇するのは 2200°C付近であることがわかる。計数率の増加が始まる温度が 1500°Cであるという事実は、酸化物燃料の加熱試験で 1500°C付近から FP ガス放出が活発になるという報告と一致する[11]。一方、それ以降の温度で計数率の上昇が一旦停止し、2200°C付近で再び計数率が上昇している点は、酸化物燃料にはない特徴である。このような Cs の放出の温度依存性について、窒化物燃料の解離及び熱化学平衡計算をもとに考察する。

4. 2. 2 サンプリングパーツ及び燃料に対する測定

(1) 加熱試験前後の加熱試料に対する測定

図 4.13 に、加熱試験前後の試料に対して行った γ スペクトル測定結果を示す。揮発性 FP である Cs-137 及び Cs-134 については、加熱試験後の計数率のほうが小さくなっていることがわかる。ここで注意すべき点は、2400°Cまで加熱したにもかかわらず、これらの核種が加熱により完全に燃料から放出しておらず、燃料に残留していることである。これは、他の揮発性 FP である Sb-125 についても同様のことがいえる。

これらのスペクトルに対してピークサーチを行い、それぞれの γ 線強度を評価した結果を表 4.1 に示す。インベントリ評価用試料(80mg)に対する測定結果を Nifti-1 試料の重量(4.95g)に換算した。この表によると、 γ 線測定で放出率の推測が可能な核種は Sb-125、Cs-134、Cs-137、Ru-106 及び Eu-154 である。これらの核種の放出率について加熱前後の計数率の変化により評価したものを表 4.2 に示す。Ru-106 では加熱後の方が加熱前より高い計数率を示しているが、加熱後の方が高い計数率を示すのは加熱前の放射性 FP のインベントリと関係している。放射性 FP のイベントリが多いと、当該核種のピーク検出・計数率評価に影響することが知られている。ここでは、Ru-106 がほとんど放出しなかったものと考えた。逆に、Eu-154 はほとんど全量放出されていると判断できる。Ru-106 及び Eu-154 の放出挙動は酸化物燃料と正反対の結果である[5, 6]。Cs、Ru 及び Eu の放出挙動に関して、第 5 章において熱力学的・動力学的考察を行い、酸化物における結果との差異について議論する。

(2) サンプリングパーツに対する測定

サンプリングパーツに対する γ 線測定で同定できた核種は、Cs-137、Cs-134、Sb-125、Pm-146、Ru-106 (Ru-106) 及び Eu-154 であった。サンプリング管(14 個)及び焼結金属フィルタ(5 枚)についておのおの γ 線測定を行い、各核種のプロファイルを得た。その結果を図 4.14 及び図 4.15 に示す。Cs のプロファイルは、中温域と低温域に付着のピークが見られる。このプロファイルは、FP-2 の 1500°C加熱時におけるプロファイルと酷似している。

FP-1 及び FP-2 の評価時の考察で低温における放出は、化合物(例えば、CsI)となりやすいとしているが、本試験では窒化物燃料であるため、新たに化学形の候補をあげ、物性を

比較し、考察していく必要がある。フィルタにおいては、どの核種も同じようなプロファイルを持っているため、放出プロファイルを決める要因は、化学的なものではないことが予想される。一方で、温度勾配管においては、EuのプロファイルにはCsのプロファイルに見られるような中温域におけるピークが認められないという差異がある。これは、それぞれの元素の気相に存在する化学形の物性の差異に起因することが考えられる。

4. 3 ガス分析

4. 3. 1 ガス質量分析

Nifti-1 の試料加熱中にオンライン分析として、ガス質量分析を行っている。He、N₂、Kr 及び Xe の元素濃度をそれぞれ He-4、N₂(28)、Kr-84 及び Xe-134 の核種または分子のデータから評価した。図 4.16 に、これらの濃度の時間変化を試料温度とともに示す。これらのデータで濃度の時間変化は確認できるが、ハッチングが激しく、濃度がどの程度であるかは不明瞭である。したがって、定量評価は、ガスクロマトグラフ分析により校正した後に行う。そのため、ここでは窒素と Xe における放出プロファイルの定性的な部分のみについて触れる。

FP ガス放出に伴うインターロネクティッドトンネルの出現で自由表面が増大し、窒化物燃料の解離が促進されると予測していた。このインターロネクティッドトンネルとは粒界同士がガスの蓄積によりトンネルのように結合し、ガスの通り道となるものである。これは、東海 Pu センターにおける未照射窒化物燃料に対する加熱試験で解離が粒界付近で著しく生じるという観察結果[9]に基づくものである。しかし、図 4.16 に見られるように、窒素と Xe の放出挙動にほとんど相関関係はなく、独立した放出プロファイルを持つことがわかる。ただ、放出開始部分の放出に関しては若干の相関があるように見える。

同図に示した A から E の点は、窒素と Xe の放出プロファイルの変曲点である。これらの点までの経過時間とそのときの試料温度を考える際、3. 4. 2(1)で述べたようにガスが放出されてからガス質量分析装置に達するまでの配管遅れ(約 62s)を考慮する必要がある。この配管遅れを差し引いた経過時間と、そのときの試料温度を同図に赤字で示している。

窒素の濃度上昇が始まるのは A の 1390°C 付近、一回目のピークを迎えるのは B の 1560°C 付近である。その後、いったん濃度は横ばい傾向を保ち、E の 1940°C 付近で再び上昇し始める。一方で、Xe の一回目の放出開始は A の 1390°C 付近である。二回目の放出は 1720°C 付近でバースト的に生じ、ピークを迎えるのは D の 1810°C 付近である。この Xe のバースト状放出が、いわゆるインターロネクティッドトンネルの構築によるものであるとすると、これにより期待される自由表面の増大により解離挙動が促進されるという現象は生じていないことになる。

4. 3. 2 ガスクロマトグラフ分析

捕集時間 1 分、間隔 10 分で 10 回捕集したサンプリングガスについては、それぞれガスクロマトグラフ分析を行った。各ボトルには、1 ℓのキャリアガスが含まれている。キャリアガス流量が 1 ℓ/分であることを考慮すると、捕集時間内のすべてのキャリアガスがボトルの中に収まっていることになる。

表 4.3 に、ガスクロマトグラフ分析の結果得られたキャリアガス中の He、窒素、Kr 及び

Xe の濃度、並びにボトルに含まれる容量・存在量を初期に含まれた存在量とともに示す。ここで、He、Kr 及び Xe の初期物質量は ORIGEN-2 の計算結果である。ガスクロマトグラフ分析の測定値を用いてガス質量分析データを校正した。この結果を図 4.17(He、Kr 及び Xe)及び図 4.18(窒素)に示す。これらのデータを時間軸に対して積分したところ、それぞれのガスの放出量(解離量)及び放出率(解離率)が得られたので、その結果を表 4.4 に示す。また、放出率(解離率)時間変化を図 4.19 に示した。

放出率のプロファイルに関して、He は他の希ガスと比べて異なり、保持していたほとんどが放出されている。一方、Kr と Xe は半分程度の放出率であり、ピンパンクチャの試験結果とあわせて考えると、これらのガスは加熱試験後の燃料試料に残存すると推測される。このように希ガスの放出率に違いが見られたものの、図 4.17 に示すようにプロファイルの形状はよく似ている。このような He と Kr・Xe の明らかな放出率の差異は、拡散係数の違いによるものと考えられる。

上記の試験終了後の放出率に関しては、以下のような配慮が必要である。Nifti-1 試料として窒化物燃料から脱被覆管した際、燃料は小片化してしまい、燃料の径方向に均一な試料分取ができていないということである。参考文献[4]に示すように Xe 濃度分布は燃料径方向で均一ではなく、偏りがあるため、ORIGEN-2 で予想する生成量から燃料ピンへ既に放出されているガス量を差し引いた量の FP ガスが存在したとは限らない。したがって、図 4.17 及び表 4.4 で示す FP ガスの放出率は参考値扱いとした。試料の分取方法には改良の余地がある。

燃料の解離率は 0.09 程度(約 10%)であり、残りは窒化物の形態で残存すると考えられる。これは基本計画で示したように、解離が燃料のどの部分から始まっているかを金相試験で視覚的に確認するのに好都合である。窒素の放出率のプロファイルは、FP ガスのものと放出開始温度以外、別の形状を示している。詳しくいうと、前者のプロファイルが上に凸の収束型であるのに対し、後者は下に凸の発散型である。これは、解離挙動が FP ガスの純粋な動力学的過程によるものと異なり、窒化物燃料が解離するという熱化学的過程が窒素の放出率のプロファイルに影響を与えていたためと考えられる。さらにいうと、窒素が放出する過程を燃料から窒素が解離する過程と解離した窒素が燃料内を移動する過程に分けて考えた場合、前者の影響が大きいことが予測される。

4. 4 試験後の金相観察及びその画像解析

Nifti-1 試験後、るつぼに残留した燃料のうち、もっとも小さい小片を金相観察用マウントへエポキシ樹脂で固定した。観察面はペレットの端面にあたることが目視により確認できた。研磨面の金相写真(高倍率及び低倍率)のものを図 4.20 に示す。これをイオンエッチャにて腐食させた観察面の高倍率写真を図 4.21 に示す。

ポア部分は照射後試験の金相写真による観察[4]に比べると、大きく成長しており、燃料粒も成長していることがわかる。また、腐食面で白い斑点状に見える物質は、解離により生じた金属 U や Pu であると考えられる。第 5 章において加熱によるスエリングや粒成長の状況について画像解析の手法を用いて把握し、この結果を含めて、解離挙動及び FP ガス放出挙動に関する考察を進める。

5. 考察

前章で得られた分析結果をもとに、燃料の解離挙動及びFPガス・放射性FPの放出挙動を熱力学的、動力学的に解析・評価を行うことで、窒化物燃料の熱安定性及びソーススタムに関する考察を行う。また、ここで得られた知見をもとに、2回目の窒化物熱安定性試験、Nifti-2の試験条件を検討する。

第1章で示した目的を満たすため、考察を通じて明確とすべき現象等について以下に列挙する。

- ・ 解離挙動の温度依存性の明確化(窒素分圧の時間変化の解釈)
- ・ 解離挙動、FPガス放出挙動及びCs放出挙動の相関関係
- ・ 加熱により生じたスエリングの評価
- ・ Cs、Ru、Eu及びSbの放出時の化学形に関する考察及び酸化物との比較

これらの点について、以下に考察する。

5. 1 照射済窒化物燃料中のFPの化学形

考察を進める前に、FPの放出等を考えるうえで重要な情報であるその化学形について整理する。照射中の燃料内のFPの化学形を同定する方法には、照射後試験における元素分析[4, 12, 13]、模擬FP含有燃料に対する元素分析[14, 15]及び熱化学的計算による予測[14]がある。これらの知見をもとに、FPの化学形に関して整理したものを表5.1に示す。

表5.1に示すように、照射済燃料中のFP元素は窒化物を生成し燃料内に固溶する可能性があるもの(Ce、La、Nd、Pm、Pr、Sm、Sr、Y、Zr、Mo(?))、金属状態又は格子間化合物で析出するもの(Mo、Ru、Rh、Tc、Pd)、FP元素同士で化合物を作りやすいもの(Te、Cs)、ガス状で存在するもの(Xe)とに分類することができる。Euに関しては記述がないが、ランタニド元素であるのでLaなどの元素と同じ振る舞いをすると考えられる。Sbに関しては、Teと同様の振る舞いと考えた。

これらのFPの照射燃料内での分布状態に対する情報は、参考文献[4]に詳しく示されている。代表的なFPの分布を以下に簡単に示す。

Cs : 燃料中心に近く照射中に燃料温度が高かった部分では濃度が低い傾向にあり、温度が低い外側部分には多くのCsが残留している。また、燃料・被覆管ギャップ部にもCsの析出があった。

Ru : Rh、U、Puとともに金属間化合物を形成し、析出物として検出された。また、異なるタイプの金属析出物として、Moとともに検出される場合もある。これらの析出物の分布は、規則性が得られるほど照射燃料中に多く見られない。

Xe : Csと同様で、照射中の燃料温度に依存した分布を持つ。燃料粒内に保持されたもの以外のXeはバブルなどに取り込まれており、燃料ピンへの放出率は3%程度である。

5. 2 窒素物解離挙動に関する熱力学的考察

窒化物燃料の解離現象を熱化学的に解釈するために、熱化学解析コードFACTSAGE[16]を用いて解析した。FACTSAGEでは、系内に存在する化学種の自由エネルギーの合計が最小となるように計算し、安定化学形及び物質量を予測することができる。必要な熱化学デ

ータは、FACTSAGE に付属する SGTE pure substances database を用いた。そのうえ、化学種 NdN、U₂N₃、PuRu₂ の熱化学データを別途加えている[それぞれ 17, 18, 19]。溶体モデルは、UN、PuN、ZrN、YN、NdN 及び CeN を固溶体として、理想溶体モデルを適用した。その他の化合物に関しては、凝縮相として個々の化合物が独立に存在するものとした。Nifti-1 実施時の存在量は、ORIGEN-2 により計算した核種生成量をもとに元素存在量とした。その際、存在量のマイナーな元素は、同等の性質をもつ元素に存在量を加算することで評価した。

存在元素の一覧表を表 5.2 に、存在を仮定した化学形を表 5.3 に示す。窒素に関しては、表 5.2 のアクチニド元素に FP の生成量の半分を加えて存在量とした(3.980×10^{-1} mol)。また、不純物酸素の影響を見るため、表 3.1 にある 0.02wt% にあたる酸素の存在を仮定した。定圧(1atm) 霧囲気とするため、不活性ガスとして Ar を適当量存在させて、温度をパラメータ(室温から 2400°C) として平衡計算を行った。

図 5.1 に、FP 窒素化合物及び窒素の存在量の温度依存性に関して、FACTSAGE の計算で得られたものを示す。低温領域では、Mo₂N 及び Ba₃N₂ の存在量が減少することで、窒素の存在量は増大していることがわかる。中温領域では特に変化はなく、1800°C 付近より窒素の存在量は下に凸のプロファイルで増大している。これは、主にアクチニド窒化物の解離に伴うものであると推測される。この温度領域の解離現象は、CeN や YN でも見られている点も特徴的な点である。注意が必要なのは、照射中の燃料温度は最低でも 1000°C 以上であるため、Mo₂N が存在しているとは考えられず、照射済燃料中でも Mo は金属または合金の形で存在しているため、Mo の窒化物の寄与はないものと考えられる。

窒素存在量の温度依存性は、Nifti-1 のガス質量分析で得られたキャリアガス中のガス濃度の時間依存性(図 4.16)とよく似ている。そこで、図 5.1 の存在量を分圧に置き換えて、直接比較したものを図 5.2 に示す。同図からわかるように、ガス質量分析のデータはハッティングが大きいが、包絡的には計算による推測窒素濃度と比較的よい一致が得られている。800°C 付近に見られた独立したピークは、Ba₃N₂ の解離によるものである。

Nifti-1 実施中の窒素ガスは、生じるとキャリアガスとともに系外に逃れるため、生じる窒素の量が少ないと窒素濃度はすぐに元に戻る。そのため、1600°C 以上の温度では、主に平衡論的に決まる窒素分圧に保たれることになる。800°C から 1600°C における窒素分圧は、温度が低く速度論的な要素が強いため、または生成する窒素量が少ないと、平衡窒素分圧に達していない。

解離挙動に関しては、ほとんどの部分で平衡論的な解釈が可能であるという事実を得た。逆に言うと、解離挙動に対して FP のバースト状の放出はほとんど関与していないということがわかった。また、Cs の放出プロファイルも窒化物の解離による窒素濃度変化に対してほとんど追従していない点を見ると、Cs の放出に関しても解離挙動に関与している可能性は低いことがわかる。Cs の放出時における化学形に関しては次々節で考察する。

5. 3 加熱によるスエリング量の評価

加熱によるスエリング量の評価のため、気孔率、ポア径及び粒径を画像解析により測定した。気孔率に関しては、図 4.20 及び図 4.21 に示したような、高倍率金相写真(研磨面)を

用いた詳細測定及び低倍率金相写真から気孔率の径方向依存性を評価した。詳細測定は、ペレット表面から約 2 mm の径方向位置の約 0.5 mm^2 の領域を対象に実施した。また、気孔率の径方向依存性に関しては、 $0.6 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$ 単位領域として、燃料の径方向位置をパラメータとして測定した。

ポア径に関しては、ペレット表面から約 2 mm の径方向位置における高倍率金相写真を用いて測定した。ポア径は等価面積の円の半径を用いて評価した。解析対象のポア数は 430 個であり、これより平均ポア径及び標準偏差を求めた。

粒径はエッチングを施した試料に対して撮影した高倍率金相写真を用いて測定した。測定領域は、ペレット表面から約 2 mm の径方向位置である。ポア径と同様に、結晶粒は等価面積の円の直径を用いて評価した。解析対象の結晶粒は 270 個であり、これより平均粒径及び標準偏差を求めた。

気孔率の測定結果を図 5.3 に示す。この図には参考文献[4]で得られた照射後試験時(未加熱燃料)の気孔率も合わせて示す。照射試験時の気孔率は径方向に分布を持っており、燃料中心位置で 40%程度と最も高く、燃料表面に近い部分の気孔率は 20%以下と低くなる傾向にある。これは照射時に燃料の中心の温度が高いため、燃料粒内に生成された FP ガスが動きやすく、ポアとして成長しやすいためであると推察される。一方、Nifti-1 で加熱を経験した燃料での気孔率は径方向のどの位置においても 40%程度となっており、加熱により気孔率が増大している。これは、FP ガスの移動によるポアの成長のほか、解離に伴う燃料部の消失が原因であると考えられる。燃料の内 10%が解離していることを考えても、スエリング率は少なからず増大することが予想される。また、過渡的な状況下においても燃料の解離は生じると考えられるため、FP ガスによるポアの成長及び解離による燃料の消失により、40%程度の気孔率に達することが予測できる。燃料の粒直径は $19.3 \pm 6.5 \mu \text{m}$ 、ポア径は $2.9 \pm 5.5 \mu \text{m}$ という測定結果を得た。燃料の粒は Nifti-1 の加熱により、 $3 \sim 4 \mu \text{m}$ から $10 \mu \text{m}$ 以上成長している。

5. 4 固体 FP の放出時の化学形に関する考察

Cs、Ru、Eu 及び Sb の放出時の化学形を考察するため、5. 2 で行った熱化学的平衡計算結果を参照する。各元素における化学形の温度依存性を図 5.4～図 5.7 に示す。図 5.4 に示すように Cs 単体に関しては、広い温度領域で気体状の Cs で存在するため、放出時の化学形は Cs 単体であることが推察できる。一方で、Cs の放出は図 4.12 に示すように 1500°C 付近から開始し、一旦放出速度が遅くなる。この原因としては、図 5.4 の左端に示した Cs 分圧の温度依存性が関係すると考えられる。この図からごく微妙な変化であるが、 2000°C 以上の温度で Cs 分圧の上昇が緩やかになる部分がある。このため、Cs の放出は一旦緩やかになるものと考えられる。放出時の化学形が Cs であった場合、温度勾配管への付着挙動は温度勾配管の温度が比較的低いところまで付着することが予想されており[20]、これは図 4.14 から正しいことがわかる。しかし、中温領域にも Cs の付着が著しいところがあり、CsI のような化学形も加熱試験中存在したことが示唆される。

図 5.5 に示した Ru の場合、融解した状態で存在し、気相化学種の存在量は少ない。照射済酸化物燃料を用いた FP-1 及び FP-2 では Ru は 10%程度の放出が観察されている。雰囲

気に酸素が多くある場合、Ru の酸化物気相化学種の形態で放出されることが予想される。

図 5.6 及び図 5.7 に示した Eu や Sb のような元素の場合(放出率はそれぞれ 96% 及び 82%)、単体で十分高い蒸気圧で存在することができるため、高い率で放出される傾向にある。これらの元素については、気相化学種がただの一種であったため、温度勾配管への付着プロファイルが比較的シンプルな形状になったものと考えられる。

Eu の放出に関して、上記のように窒化物燃料においては熱化学的計算結果から試験結果が解釈できた。ところが、FP-1 や FP-2 における解析[6]においては、計算結果と試験結果に大きな隔たりが生じていた。これは、試験結果では Eu はほとんど燃料から放出されていないという結果を得たが、一方、熱化学解析コード CHEMSAGE[21]を用いた解析結果では 2000°C を超える高温では気相化学種として単体の Eu が発生し、有意な放出が予測された。この不一致に関する解釈としては、実際の燃料内では Eu が酸化物燃料に固溶し、自由エネルギーが低下しているにもかかわらず、計算ではこれを再現していないためという見解を与えており。そして、Eu のような希土類元素の燃料への固溶に関しては、適切な溶体モデルが必要であると提案している。

この酸化物燃料における試験に対する考察が正しいとするならば、窒化物燃料に関しては Eu が燃料に固溶していなかったか、固溶することで Eu の化学ポテンシャルを十分下げることができなかつたと予想される。希土類窒化物燃料の安定性に関しても、NdN の場合に見られるように酸化物ほど確たるデータのないことが指摘できる。また、結果に示してはいないが、NdN の安定性は悪いことが解析より予測されている。このように窒化物燃料においては、希土類の固溶に関して更なるデータ拡充と照射後試験による観察が必要である。

5. 5 今後の展開

Nifti-1において、照射済窒化物燃料の解離挙動及び FP 放出挙動の基本的な知見が得られた。この基本的知見を踏まえて、過渡加熱時の照射済燃料熱安定性試験(Nifti-2)に関して求められる試験条件を考える。

Nifti-1においては、1500°C から 1900°C までは固体 FP 窒化物の解離に伴うものと考えられる窒素ガスの放出が見られた。窒化物燃料の解離挙動を観察するためには、この効果ができるだけ小さくする必要がある。また、本格的な解離が開始する 1900°C 付近は本試験では過渡的加熱を行うことも必要である。しかしながら、FP ガス放出と解離挙動の間には特に相関関係は存在せず、FP ガス放出の際に生じるインターフェクティッドトンネルにより、自由表面が増大し、過度な解離挙動につながるような懸念に関しては払拭された。一方で、解離反応の速度論及び FP ガス放出の速度論を解析するために、一定温度に保つことも必要となる。

これらの状況を踏まえて、Nifti-2 の昇温パターンを図 5.8 のように設定した。FP ガス放出及び解離挙動にほとんど影響のない 1500°C 以下の温度においては、速やかに昇温する。室温から 1400°C までは 8K/秒、1500°C 付近での急昇温による燃料破碎の影響を軽減するため、1400°C から 1500°C は 5K/秒とする。一定温度での FP ガス放出挙動を観察するため、1500°C、1600°C 及び 1700°C ではそれぞれ 6 分間の温度プラトー領域を設ける。1700°C 一

定領域後は、2500°Cまで20K/秒で過渡加熱を行う。2500°Cの定温状態での解離挙動を見るために6分間の温度プラトーを設ける。挙動評価上は2500°Cの温度プラトーは長ければ長いほど有利となるが、燃料解離により生じた金属アクチニドが多量に発生し、これがタンゲステンるつぼと反応する可能性があるため、計画段階では6分程度の時間としている(判断基準としてはNifti-1の試験結果で、1900°C以上での解離反応(2500秒=42分)は全体の7割程度であり、試料量の6、7%に達している)。しかしながら、ガス放出挙動をオンラインで見ることができるガス質量分析装置で窒素ガスの放出量を観察して、2、300ppm程度で10分放出を目安に2500°Cプラトーの長さを最終的に試験時に判断する。

FPガス及びCsの放出挙動の速度論的な解析は一定温度領域を有し、厳密な意味での解析が可能なNifti-2の結果を踏まえて、Nifti-1で得られた試験結果の解析も含めて行う予定とした。

6. おわりに

照射済混合窒化物燃料を FP 放出挙動試験装置にて加熱試験を行い、燃料の解離挙動及び FP ガス・放射性 FP の放出挙動を観察し、窒化物燃料の熱安定性及びソースタームに関する評価を行った。本試験及び解析により明らかとなった点をまとめると以下のとおりとなる。

- (1) 照射済窒化物燃料の著しい解離挙動は、1900°C以上で生じる。1000°C以下の低温度領域では、Ba 窒化物が解離することにより、窒素が放出すると推測される。
- (2) FP ガスの放出は、1400°C付近から開始し、一旦終了するが、1700°C以上でバースト状の放出が起こっている。前者の放出は解離挙動と若干の相関があるが、後者のほうとは相関はまったく認められない。したがって、FP ガス放出に伴うインターフェクティッシュトンネルの生成により窒素解離が促進されるという現象は生じない。一方、Cs の放出と解離挙動との相関はない。
- (3) 加熱により、燃料のスウェーリングが生じており、径方向のどの位置においても気孔率 40%程度に達していた。これは照射された段階での燃料に対する評価で得られている燃料中心付近で見られた 40%の気孔率と同程度であり、加熱により気孔率が 40%に飽和している。初期に燃料に対して 10%の解離が生じたとしても、過熱により燃料の気孔率は上昇し、燃料密度は有意に変化することが予想される。
- (4) ほとんどの Cs や Sb は加熱により、燃料外部に放出した。Cs の放出化学形は主に単体の Cs と推測されるが、CsI の形態も一部含まれると考えられる。Sb の場合は、単体の Sb である可能性が高い。
- (5) Ru はほとんど放出されない一方で、ほとんどの Eu は燃料外部へ放出されていた。この結果は酸化物燃料における結果とは全く相反するものである。Eu 等の希土類元素の燃料に対する固溶に関して固溶モデル等に対する考察が必要であることを見出した。
- (6) Nifti-1 で得られた解離挙動及び FP の放出挙動をもとに次回の過渡加熱試験(Nifti-2)の昇温パターン等の試験内容を提案した。

7. 謝辞

本試験にあたって窒化物燃料に関しての情報を供与いただき、多くの貴重なご助言をいただきました日本原子力研究所/東海研究所/エネルギーシステム部/新燃料燃焼グループ/荒井 康夫グループリーダー及び岩井 孝殿に深く感謝いたします。

本試験の実施にあたって、照射後試験データに関して供与いただき、多くの貴重なご助言をいただきました燃材部/照射燃料集合体試験室/田中 康介副主任研究員に深く感謝いたします。

未照射窒化物燃料の加熱試験データに関して開示していただき、多くの貴重なご助言をいただきました東海事業所/先進部/PuGr./加藤 正人副主任研究員に深く感謝いたします。

本試験における金相観察の実施にあたって、燃材部/照射燃料試験室/関根 伸一氏に深く感謝いたします。

8. 参考文献

- [1] 丹羽 元、飛田 吉春、藤田 朋子ら、「多様な炉心における炉心安全性の検討」、JNC 報告書、JNC TN9400 2001-056 (2001).
- [2] 例えば、W. Chub, Nucl. Sci. Eng., vol. 29, p176 (1967).
- [3] E. A. Fischer, "An Equation of State of Plutonium Nitride Fuel," FZKA 6081, (1998).
- [4] 田中 康介、前田 宏治、小山 真一、「高速炉用ウラン・プルトニウム混合窒化物燃料の照射後試験」、JNC 報告書、JNC TN9400 2002-001 (2002).
- [5] 廣沢 孝志、佐藤 勇、両角 勝文ら、「照射 MOX 燃料を用いた FP 放出挙動試験」、JNC 報告書、JNC TN9430 2001-002 (2001).
- [6] I. Sato, T. Nakagiri, T. Hirosawa et al., "Fission Products Release from Irradiated FBR MOX Fuel during Transient Conditions," J. Nucl. Sci. Technol., vol. 40, p 104 (2003).
- [7] Y. Arai et al., "Development of Carbide and Nitride Fuels in JAPAN," Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles (FR '91), Kyoto, Oct. 28-Nov. 1, 1991, p1.22-1 (1991).
- [8] 岩井 孝、中島 邦久、菊地 啓修ら、「高速炉用炭・窒化物燃料の照射後試験」、JAERI 報告書、JAERI Research 2002-038 (2002).
- [9] M.Kato, et al., Proc. of the Workshop on Advanced Reactors with Innovative Fuels, Oct. p371 (1998).
- [10] T. Hiyama, BUNSEKI KAGAKU, vol. 51, 35 (2002).
- [11] 例えば、K. Une, S. Kashibe, "Fission Gas Release during Post Irradiation Annealing of FBR Fuels," J. Nucl. Sci. Technol., vol. 27, p 1002 (1990).
- [12] G. Giacchetti, C. Sari and C. T. Walker, "Actinides and Fision Products Distribution in Fast Breeder Reactor fuel," Nucl. Tech., vol. 28, p 216 (1976).
- [13] K. Tanaka, K. Maeda, K. Katsuyama, et al., "Fission gas release and swelling in uranium-plutonium mixed nitride fuels," J. Nucl. Mater., vol. 327, p 77 (2004).
- [14] Y. Arai, A. Maeda, K. Shiozawa, et al., "Chemical Forms of Solid Fission Products in the Irradiated Uranium-Plutonium Mixed Nitride Fuel," J. Nucl. Mater., vol. 273, p 161 (1994).
- [15] H. M. Bradbury and Hj. Matzke, "Self-diffusion of Plutonium in High Burn-up Simulated (U, Pu)(C, N) and (U, Pu)N," J. Nucl. Mater., vol. 91, p 13 (1980).
- [16] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, et al., "FactSage Thermochemical Software and Databases," Calphad, vol. 26, p 189 (2002).
- [17] P. E. Potter, "Thermodynamic of Nuclear Materials 1979 vol.II," IAEA Vienna (1980).
- [18] ア・イ・イエヒーモフ、エリ・ペ・ベルーコワ、イ・ヴェ・ワシリコワら、「無機化合物の物性定数表」、日ソ通信社、(1983).
- [19] G. M. Campbell, US report USAEC-LA-4758 (1971).
- [20] 佐藤 勇、廣沢 孝志、中桐 俊男ら、「照射 MOX 燃料からの放出 FP の化学形に關

する考察』、日本原子力学会 2002 年秋の大会、K-34 (2002).

[21] GTT-CHEMSAGE ver. 4.1 Handbook, GTT-Technologies (1997).

表 3.1 混合窒化物燃料の主な仕様

N/M	1.001
外径	7.28mm
Pu 富化度	18.62wt%
酸素不純物	0.02wt%

表 3.2 L13 ピンの主な照射条件

照射日数	276 EFPD
最大線出力(EOL)	650 W/cm
最高燃焼度	40 GWd/t
燃料最高温度	1500~1600°C

表 4.1 加熱試験前後の試料における核種同定結果

	エネルギー (keV)	計数率(cps)		推定核種	
		加熱試験前	加熱試験後	核種	エネルギー (keV)
1	428.4	112.15	20.64	Sb-125	427.9
2	463.3	31.00	8.23	Sb-125	463.5
3	512.0	1098.65	1290.58	Ru-106(Rh-106)	511.8
4	563.4	30.56		Cs-134	563.3
5	569.4	65.13		Cs-134	569.3
6	601.0		6.80	Sb-125	600.8
7	604.9	412.74	3.51	Cs-134	604.7
8	616.4	28.04	14.76	Ru-106(Rh-106)?	616.3
9	622.2	583.00	641.49	Ru-106(Rh-106)	622.2
10	636.3	76.63	8.46	Sb-125	636.2
11	661.9	10299.84	152.61	Cs-137	661.6
12	696.8	79.11	88.04	?	
13	723.7	20.99		?	724.2
14	796.2	511.75	7.58	Cs-134	795.8
15	802.2	42.49		Cs-134	801.8
16	873.6	44.91	34.03	Ru-106(Rh-106)	874.0
17	996.3	16.02		Eu-154	997.0
18	1004.8	15.51	0.61	Eu-154	1005.0
19	1023.8		2.24	?	
20	1050.5	101.26	119.63	Ru-106(Rh-106)	1050.5
21	1062.3		1.93	?	
22	1128.1	27.71	27.61	Ru-106(Rh-106)	1129.0
23	1168.6	13.69	2.69	Cs-134	1167.9
24	1194.7		4.76	?	
25	1274.4	35.22	1.52	Eu-154	1275.0
26	1365.1	27.65		Cs-134	1365.1
27	1488.9	16.49	18.15	Pr-144(?)	1490.0
28	1496.1		1.30		
29	1561.5	10.89	12.18	Ru-106(Rh-106)(?)	1563.0
30	1673.8		3.18	?	
31	1765.0		2.14	?	
32	1795.1		1.98	?	
33	1924.4		1.26	?	
34	1985.1		1.64	?	

表 4.2 γ 線放射核種の放出率

エネルギー(keV)	計数率(cps)		核種	放出率
	加熱試験前	加熱試験後		
428.4	112.15	20.64	Sb-125	0.82
512.0	1098.65	1290.58	Ru-106	0.00
661.9	10299.84	152.61	Cs-137	0.99
796.2	511.75	7.58	Cs-134	0.99
1274.4	35.22	1.52	Eu-154	0.96

表4.3 サンプリングガスのガスクロマトグラフ分析結果

サンプリング ボトル番号	He			N ₂			Kr			Xe		
	濃度 (ppm)	容量 (cc)	物質量 (mol)	濃度 (ppm)	容量 (cc)	物質量 (mol)	濃度 (ppm)	容量 (cc)	物質量 (mol)	濃度 (ppm)	容量 (cc)	物質量 (mol)
1	0.56	5.451E-04	2.434E-08	12.73	1.239E-02	5.532E-07	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.000E+00	0.000E+00
2	0.00	0.000E+00	0.000E+00	-(*1)	-	-	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.000E+00	0.000E+00
3	1.97	1.918E-03	8.561E-08	79.28	7.717E-02	3.445E-06	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.000E+00	0.000E+00
4	11.90	1.158E-02	5.171E-07	142.13	1.384E-01	6.176E-06	0.00	0.000E+00	0.000E+00	27.23	2.651E-02	1.183E-06
5	4.07	3.962E-03	1.769E-07	46.36	4.513E-02	2.015E-06	0.00	0.000E+00	0.000E+00	12.56	1.223E-02	5.458E-07
6	12.15	1.183E-02	5.280E-07	164.76	1.604E-01	7.160E-06	9.38	9.131E-03	4.076E-07	94.84	9.232E-02	4.121E-06
7	12.70	1.236E-02	5.519E-07	186.71	1.817E-01	8.114E-06	12.41	1.208E-02	5.393E-07	106.48	1.036E-01	4.627E-06
8	5.56	5.412E-03	2.416E-07	179.96	1.752E-01	7.820E-06	4.17	4.059E-03	1.812E-07	43.51	4.235E-02	1.891E-06
9	2.31	2.249E-03	1.004E-07	337.07	3.281E-01	1.465E-05	0.00	0.000E+00	0.000E+00	29.00	2.823E-02	1.260E-06
10	0.90	8.761E-04	3.911E-08	484.52	4.716E-01	2.106E-05	0.00	0.000E+00	0.000E+00	28.10	2.735E-02	1.221E-06
初期 存在量 (mol)*2										2.477E-05		1.934E-04

*1 : データ取得できず

*2 : ORIGIN 2による計算値

表 4.4 Nifti-1 における解離率及び FP ガス放出率(参考値)

	He	N ₂	Kr	Xe
生成量(mol/g)*1	5.390E-06	-	5.004E-06	3.907E-05
存在量(mol/g)*2	-	4.022E-03	-	-
放出量(mol/g)				
又は	5.138E-06	3.778E-04	1.28E-05	8.34E-05
解離量(mol/g)				
放出率又は 解離率	0.95	0.09	0.52	0.43

*1 : ORIGEN-2 による計算値

*2 : Nifti-1 試料量からの計算値

表 5.1 照射燃料内での FP 元素及びアクチニド元素の主な化学形

主な元素	Bradbury[15]	Arai[14]
Ba	Ba ₃ N ₂	Ba ₃ N ₂ , BaTe
Ce	CeN	CeN
Cs	Cs, CsI, CsTe _x	Cs, CsI, Cs ₂ Te
La	LaN	-
Mo	Mo	Mo, Mo ₂ N
Nd	NdN	NdN
Pd	(U, Pu)(Pd, Ru, Rh) ₃	-
Pm	PmN	-
Pr	PrN	-
FP	Rb	Rb, RbI
	Rh	(U, Pu)(Pd, Ru, Rh) ₃
	Ru	(U, Pu)(Pd, Ru, Rh) ₃
	Sm	SmN
	Sr	Sr ₃ N ₂
	Tc	Tc
	Te	Te, CsTe _x
	Xe	Xe
	Y	YN
	Zr	ZrN
アクチニド	U	UN
	Pu	PuN

表 5.2 FACTSAGE の計算時に用いた FP の存在量(Nifti-1 実施時)

オリジナルの元素	代表元素	存在量(mol)
U	U	3.138E-01
Pu	Pu	7.005E-02
Ba	Ba	2.22E-03
Sr		
Cs	Cs	3.55E-03
Rb		
Mo	Mo	4.88E-03
Tc		
Y	Y	5.26E-04
Te	Te	5.27E-04
I	I	2.94E-04
Zr	Zr	4.15E-03
Ru		
Rh	Ru	5.19E-03
Pd		
Nd		
La	Nd	5.04E-03
Pr		
Ce	Ce	1.86E-03
Eu	Eu	6.57E-05
Sb	Sb	3.65E-05

表 5.3 系内に存在を仮定した化学種

	N、 N2、 N3、 O、 O2、 O3、 NO、 N2O、 NO2、 NO3、 N2O3、 N2O4、 N2O5、 Ar、 Y、 YO、 YO2、 Y2O、 Y2O2、 Zr、 Zr2、 ZrN、 ZrO、 ZrO2、 Mo、 Mo2、 MoN、 MoO、 MoO2、 MoO3、 Mo2O6、 Mo3O9、 Mo4O12、 Mo5O15、 Ru、 RuO、 RuO2、 RuO3、 RuO4、 Sb、 Sb2、 Sb3、 Sb4、 SbN、 SbO、 SbO2、 Sb4O6、 Te、 Te2、 Te3、 Te4、 Te5、 Te6、 Te7、
気相化学種	TeO、 TeO2、 Te2O2、 SbTe、 I、 I2、 IO、 INO、 ZrI、 ZrI2、 ZrI3、 ZrI4、 MoI、 MoI2、 MoI3、 MoI4、 MoI5、 MoI6、 SbI3、 TeI2、 Cs、 Cs2、 CsO、 Cs2O、 Cs2O2、 CsNO2、 CsNO3、 Cs2MoO4、 Cs2O4Ru、 CsI、 Cs2I2、 Ba、 Ba2、 BaO、 Ba2O、 Ba2O2、 BaMoO4、 BaI、 BaI2、 Ce、 CeO、 CeTe、 CeI3、 Nd、 NdO、 NdTe、 I3Nd、 Eu、 EuO、 Eu2O、 Eu2O2、 EuTe、 U、 UO、 UO2、 UO3、 UI4、 Pu、 PuO、 PuO2
固溶体	NdN、 YN、 ZrN、 CeN、 UN、 PuN
液相	N2O4、 Y、 Y2O3、 Zr、 ZrN、 ZrO2、 Mo、 MoO3、 Ru、 Sb、 Sb2O3、 Te、 TeO2、 Sb2Te3、 I2、 ZrI2、 ZrI3、 ZrI4、 SbI3、 Cs、 CsO2、 Cs2O、 Cs2O2、 CsNO2、 CsNO3、 Cs2MoO4、 CsI、 BaO、 BaI2、 Ce、 CeO2、 Ce2O3、 CeI3、 Nd、 Nd2O3、 NdI3、 Eu、 EuO、 Eu2O3、 U、 UO2、 UI4、 Pu、 PuO2、 Pu2O3、 PuI3
凝縮相	NdN、 U2N3、 PuRu2、 Y、 YN、 Y2O3、 Y2O3、 Zr、 Zr、 ZrN、 ZrO2、 Mo、 Mo2N、 MoO2、 MoO3、 Mo4O11、 Mo8O23、 'Mo9O26'、 Ru、 RuO2、 Sb、 SbO2、 Sb2O3、 Sb2O3、 Sb2O5、 Te、 TeO2、 ZrTe2、 RuTe2、 Sb2Te3、 I2、 YI3、 ZrI2、 ZrI3、 ZrI4、 MoI2、 MoI3、 MoI4、 SbI3、 Cs、 CsO2、 Cs2O、 Cs2O2、 Cs2O3、 CsNO2、 CsNO3、 CsNO3、 Cs2MoO4、 Cs2MoO4、 Cs2O4Ru、 Cs2O4Ru、 Cs2Te、 Cs2O3Te、 Cs2O4Te、 Cs2O5Te2、 Cs2O9Te4、 Cs2O12Te4、 CsI、 Ba、 Ba3N2、 BaO、 BaO2、 BaN2O6、 ZrBaO3、 BaMoO4、 BaTe、 BaI2、 Ce、 CeN、 CeO2、 Ce2O3、 'Ce6O11'、 'Ce7O12'、 CeTe、 CeI3、 Nd、 Nd2O3、 Zr2Nd2O7、 NdTe、 Nd2Te3、 NdI3、 NdI3、 Eu、 EuO、 Eu2O3、 U、 UN、 UO2、 UO3、 U3O8、 U4O9、 UI3、 UI4、 UCs2O4、 Cs2O12U4、 UBaO4、 Pu、 PuN、 PuO2、 Pu2O3、 PuI3、 PuIO、 U3PuO8

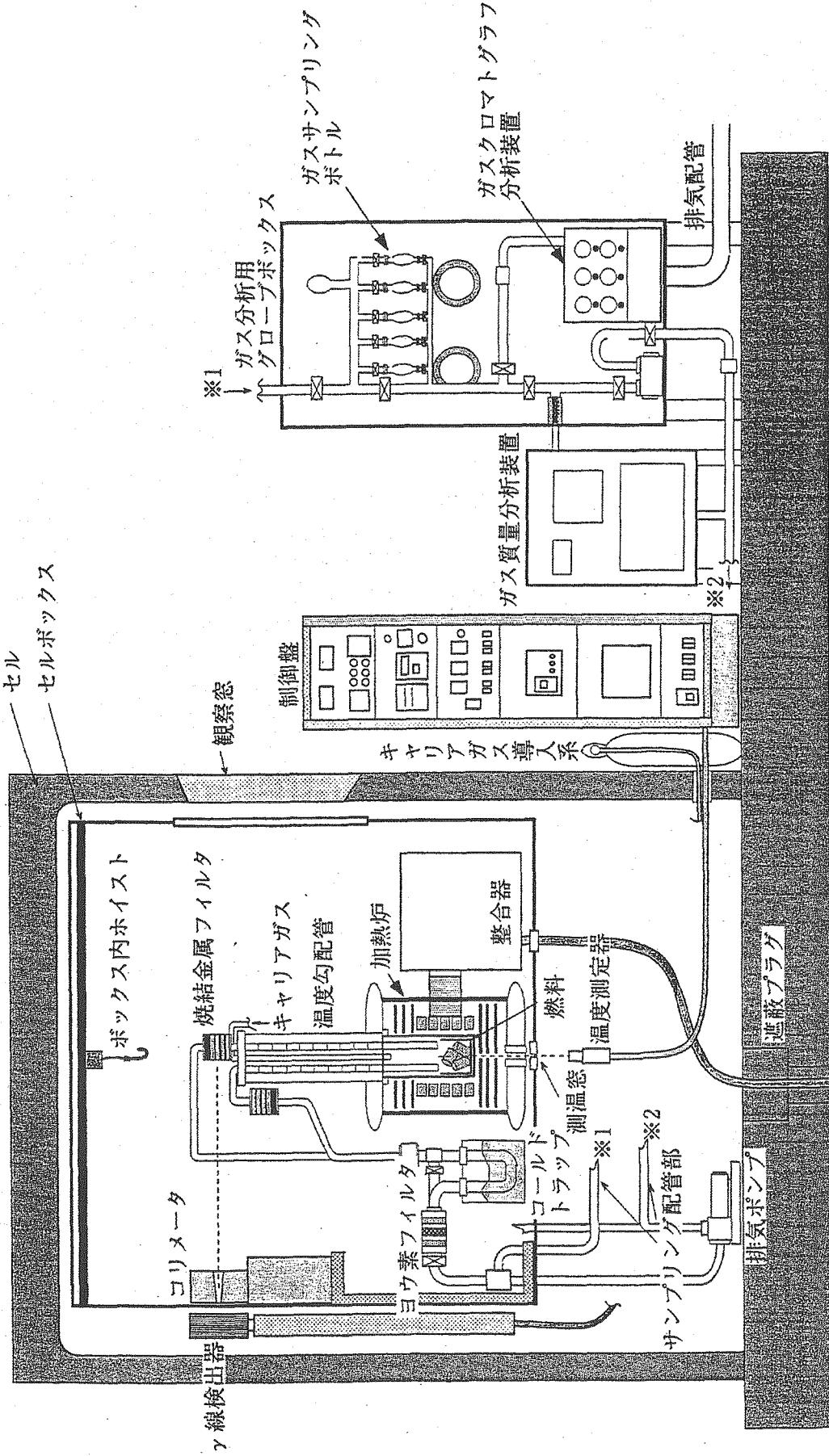


図2.1 FP放出試験装置の概略図

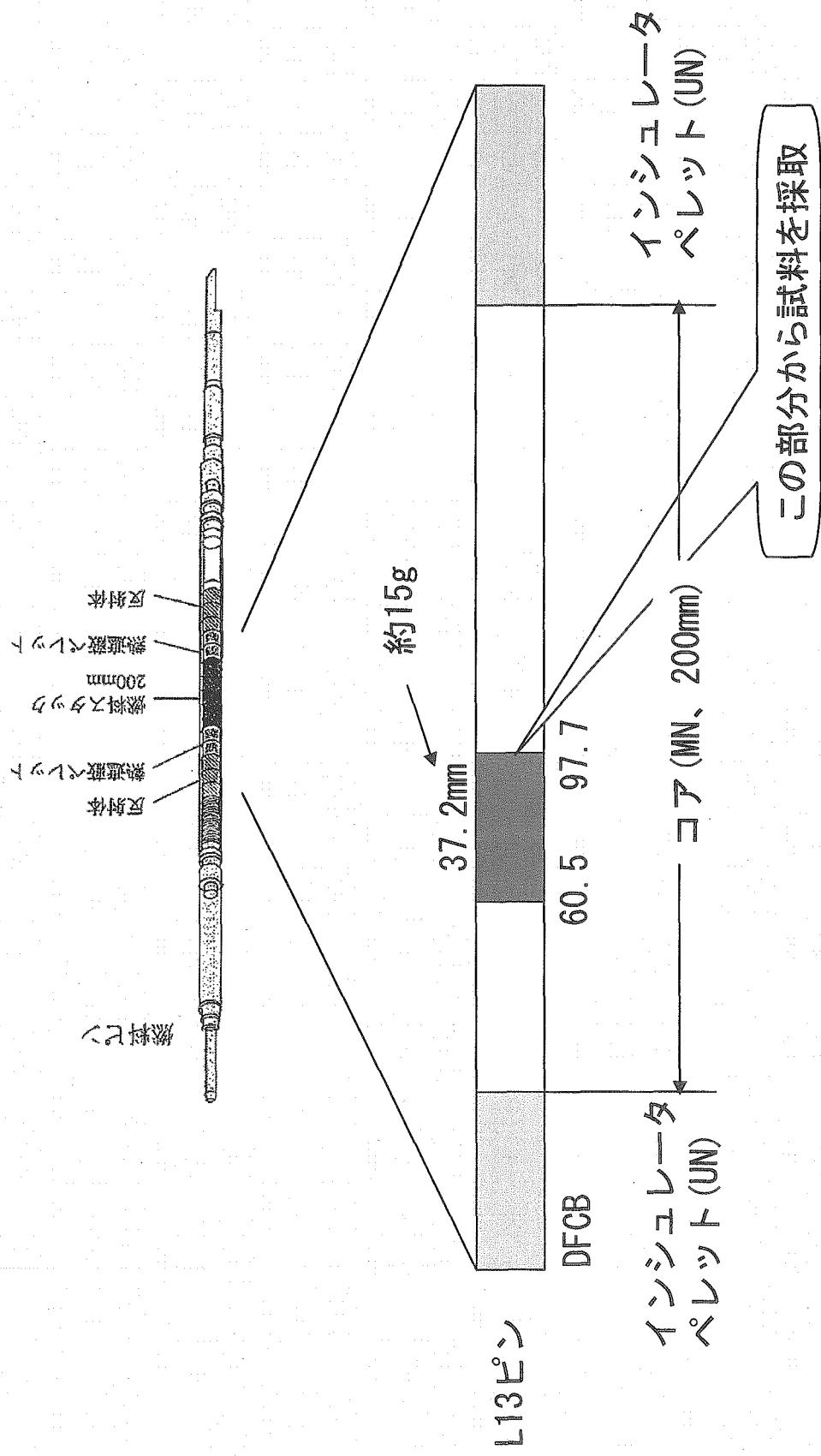


図3.1 試料採取位置

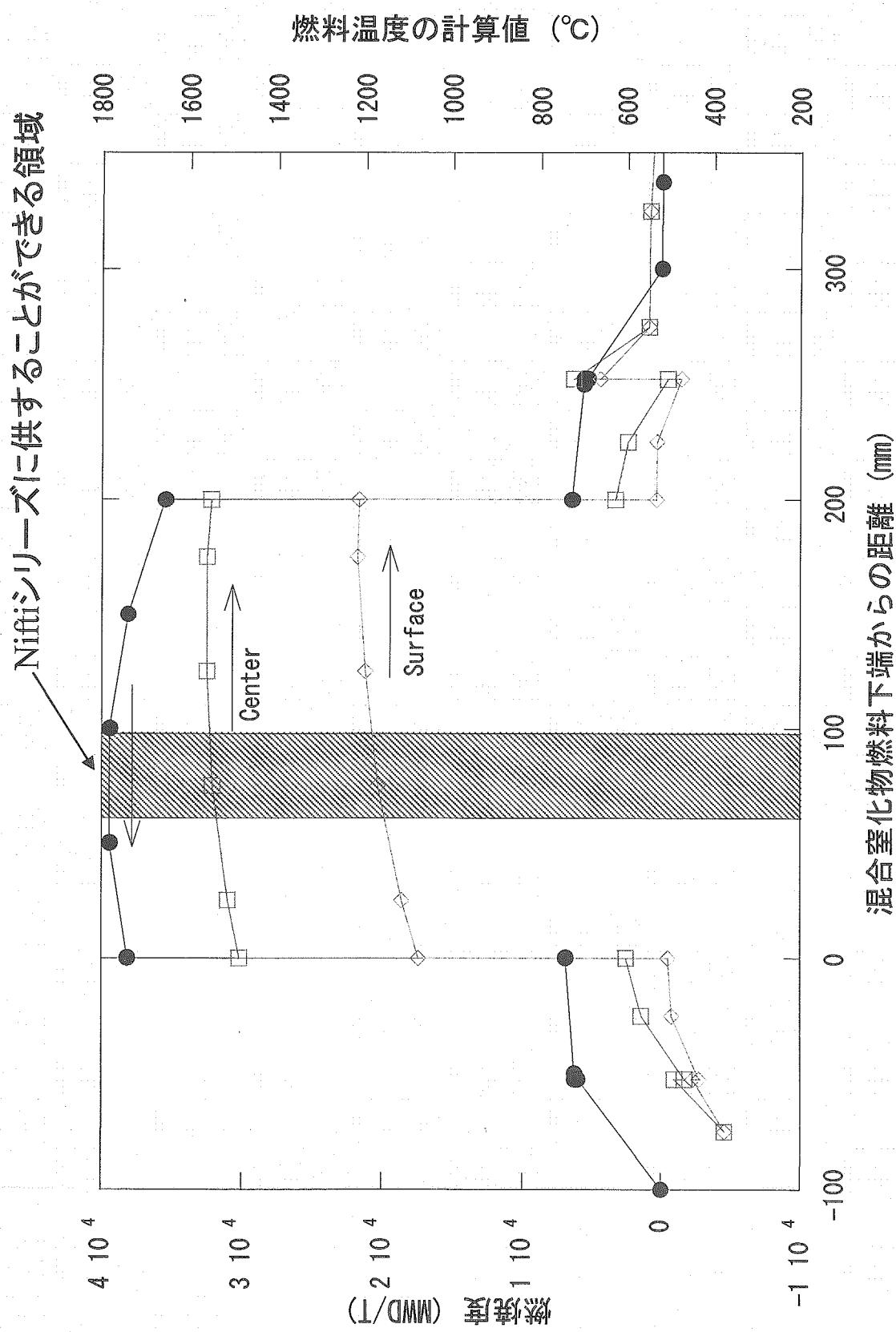
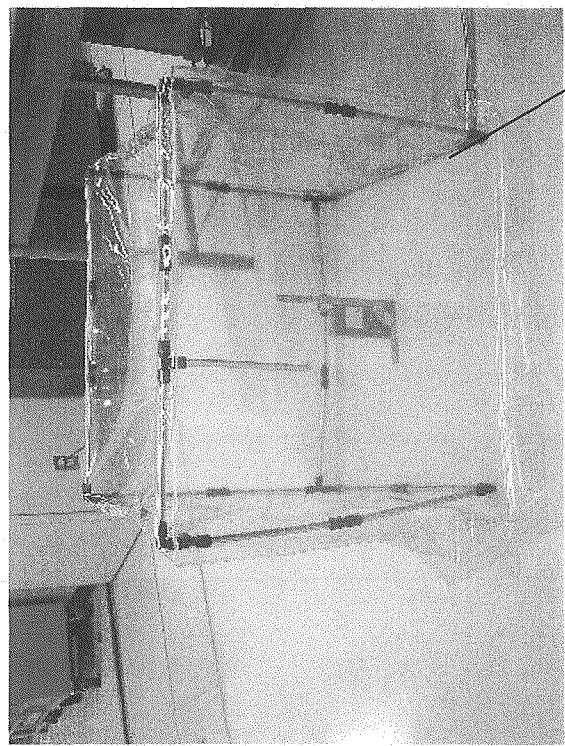
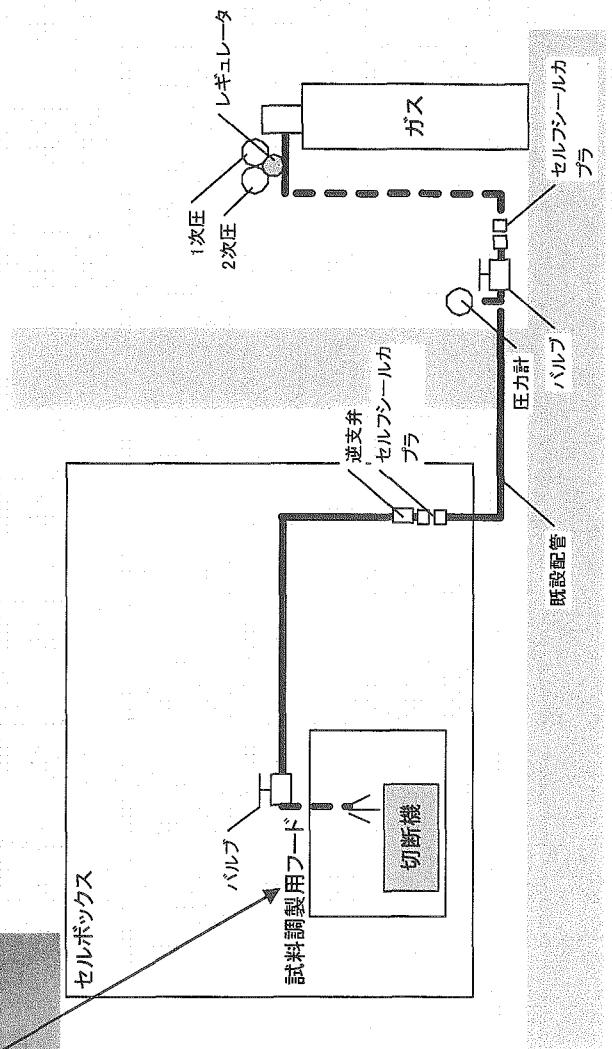


図3.2 L13ピンにおける燃焼度及び燃料温度



火災防止用試料調製ポート



切断時のポート内のガス置換の概略図

図3.3 塗化物燃料のセル内で火災防止対策



秤量採取した燃料4.95g(NiTi-1試験用)

図3.4 試料調製中の燃料

脱被覆後①燃料

— 試料温度タイミング
— 捕集

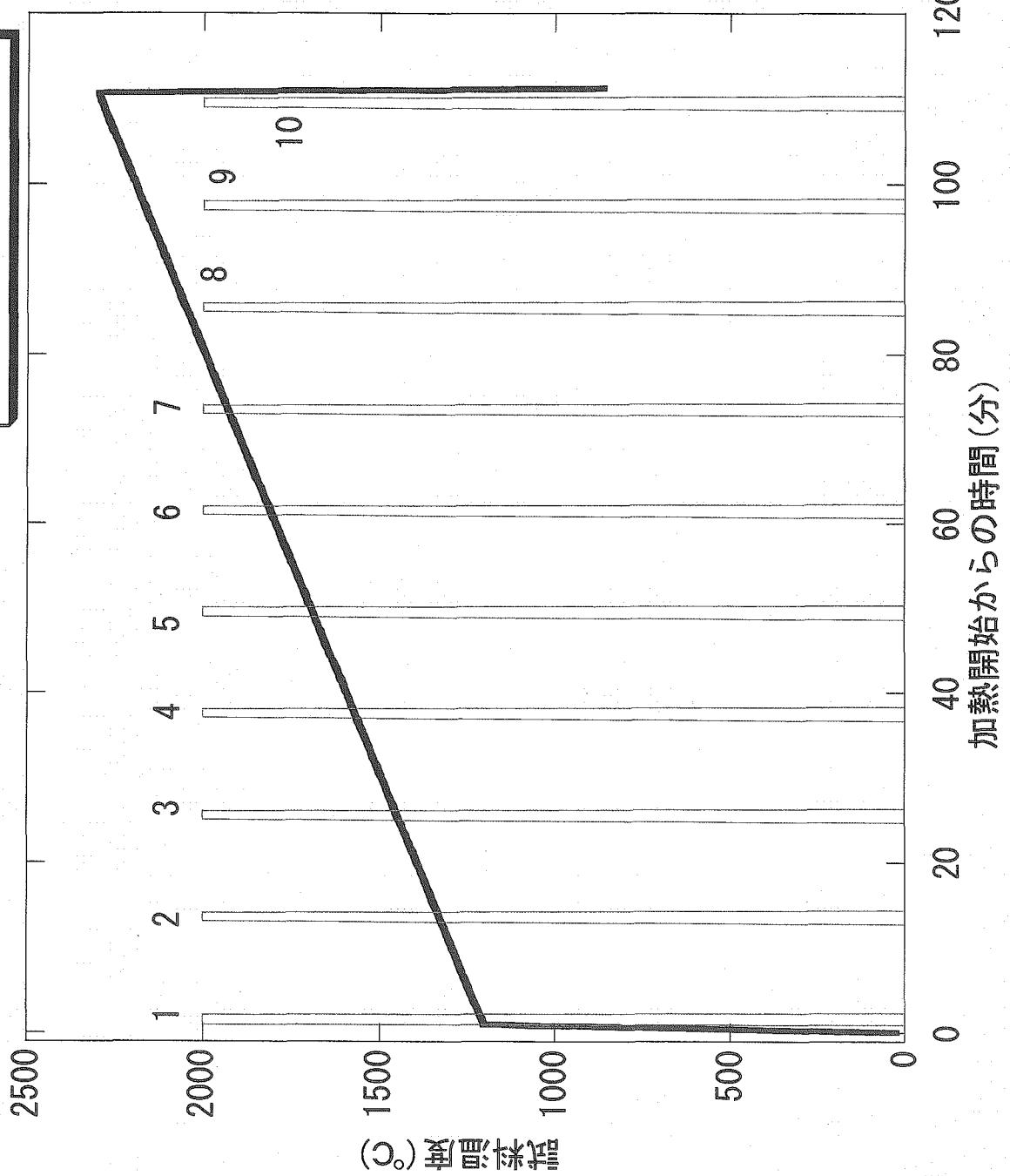


図3.5 試料の加熱パターンとサンプリングガスの捕集タイミング

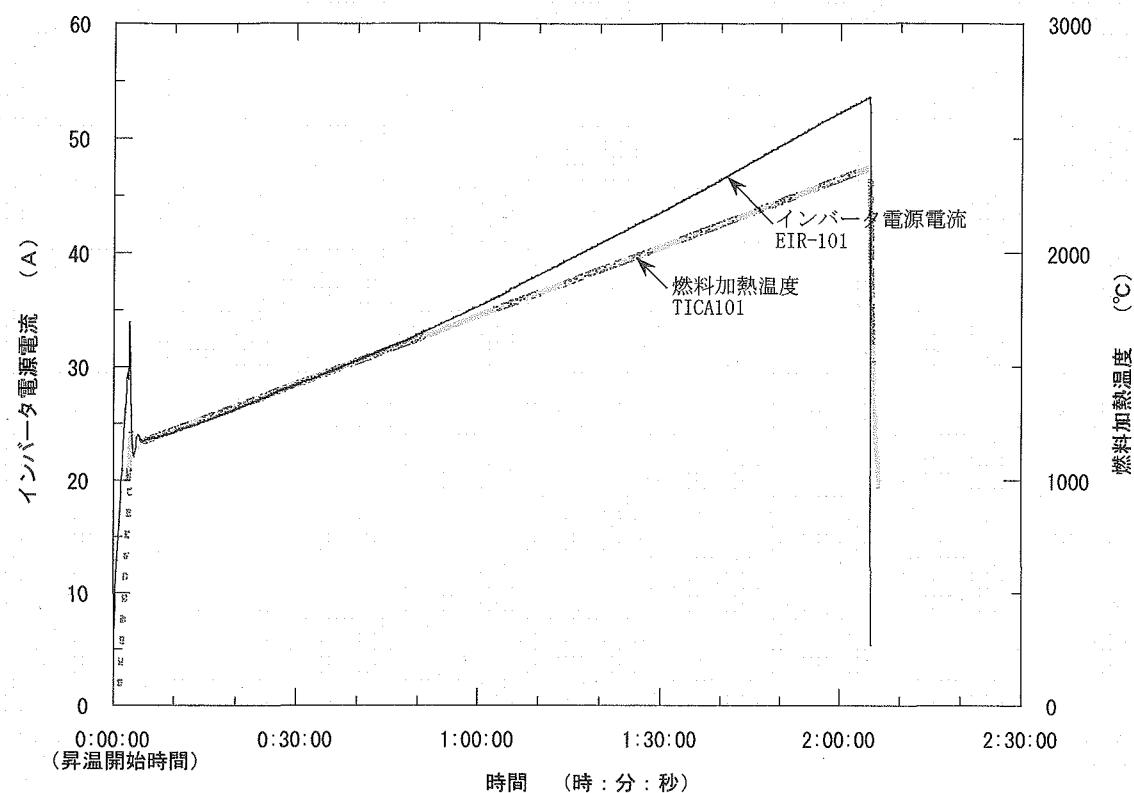


図 4.1 燃料加熱温度とインバータ電源電流

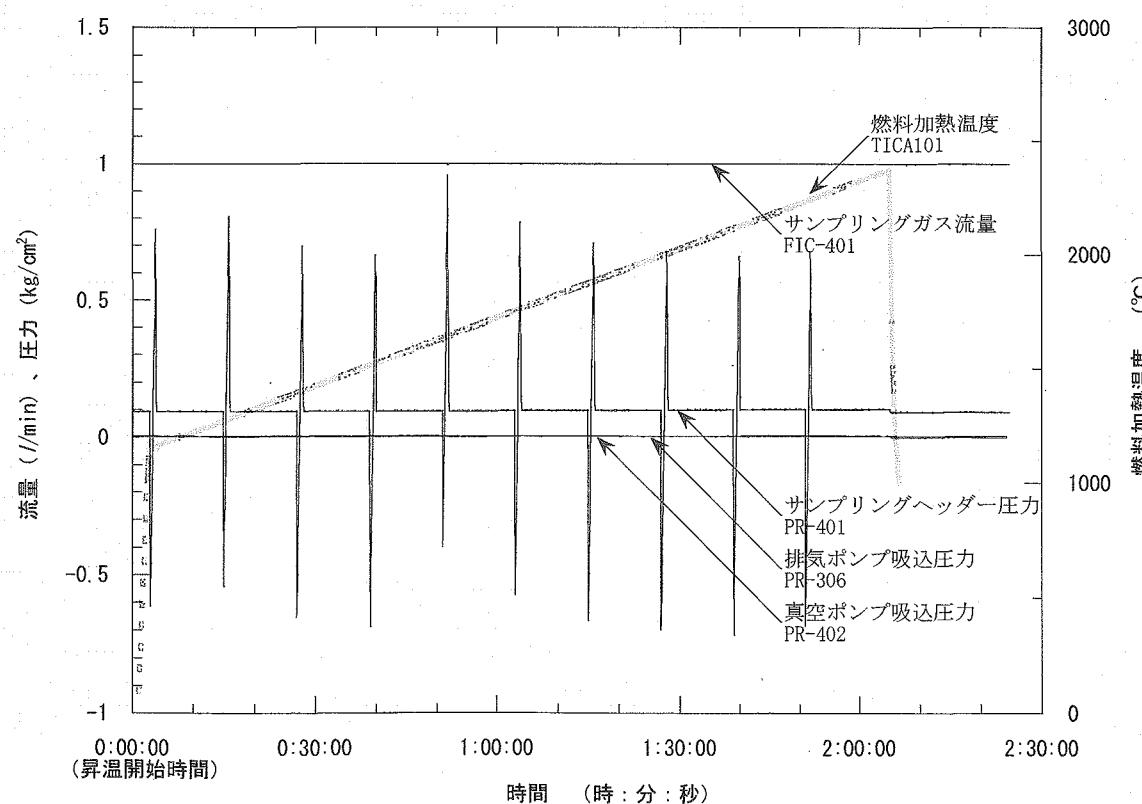


図 4.2 燃料加熱温度とサンプリング設備との関係

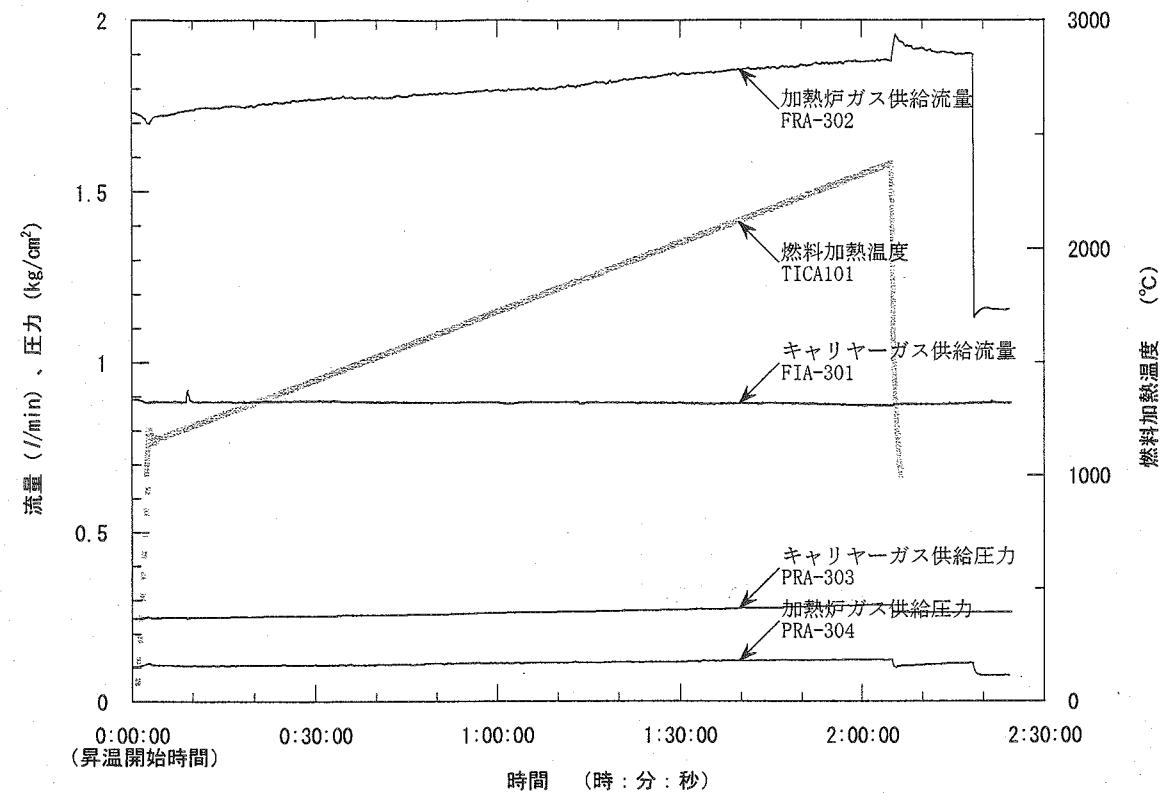


図 4.3 燃料加熱温度と雰囲気ガスとの関係

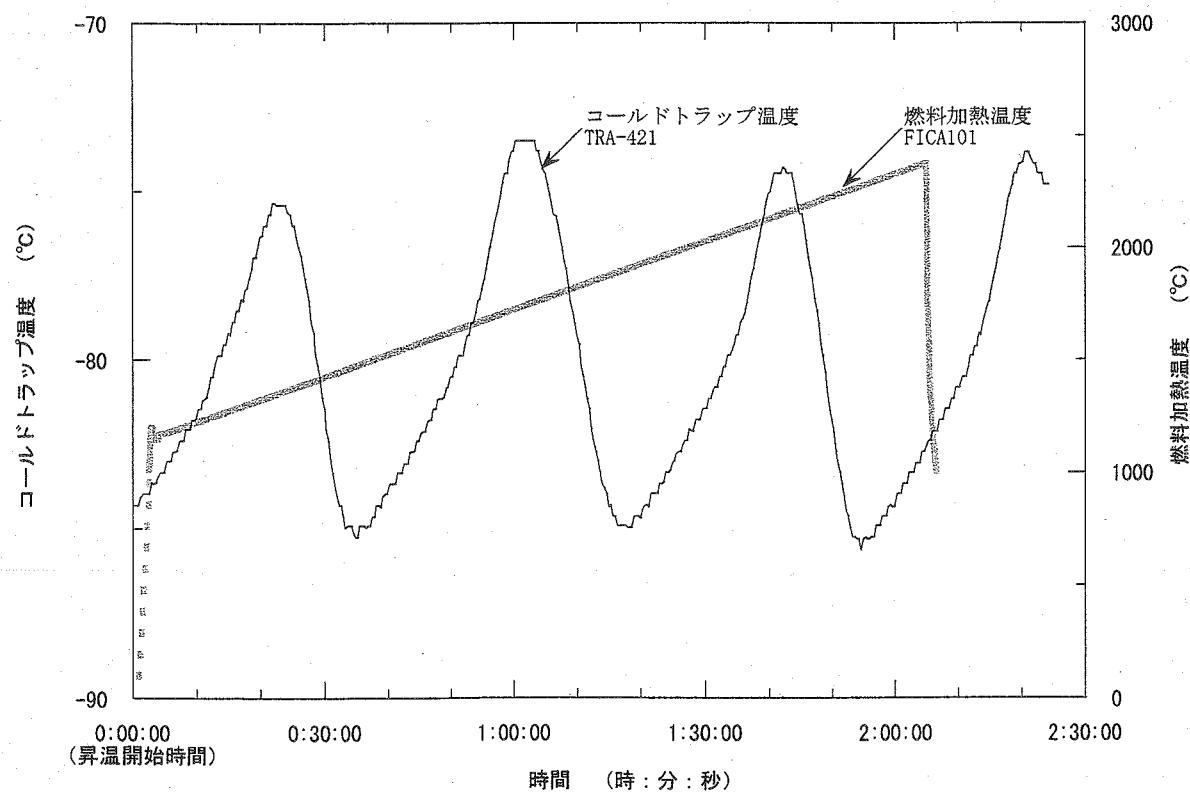


図 4.4 燃料加熱温度とコールドトラップ温度との関係

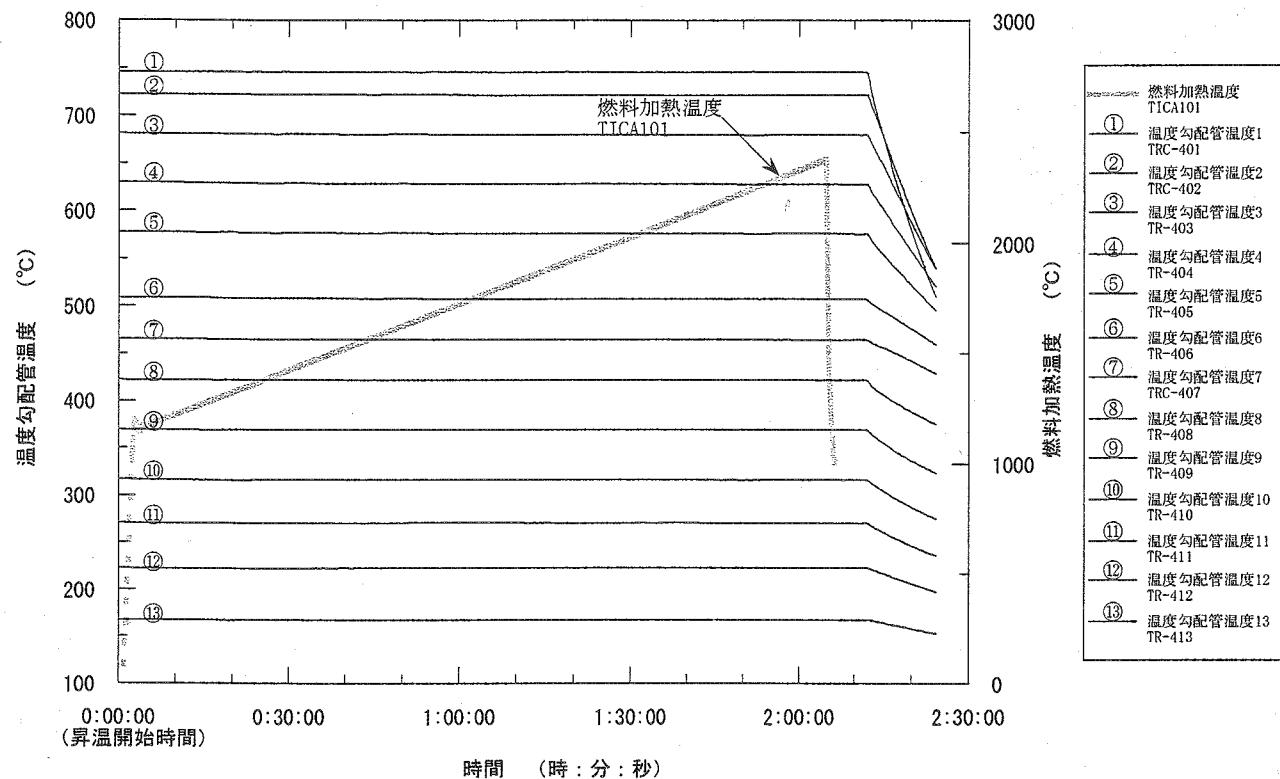


図 4.5 燃料加熱温度と勾配管温度との関係

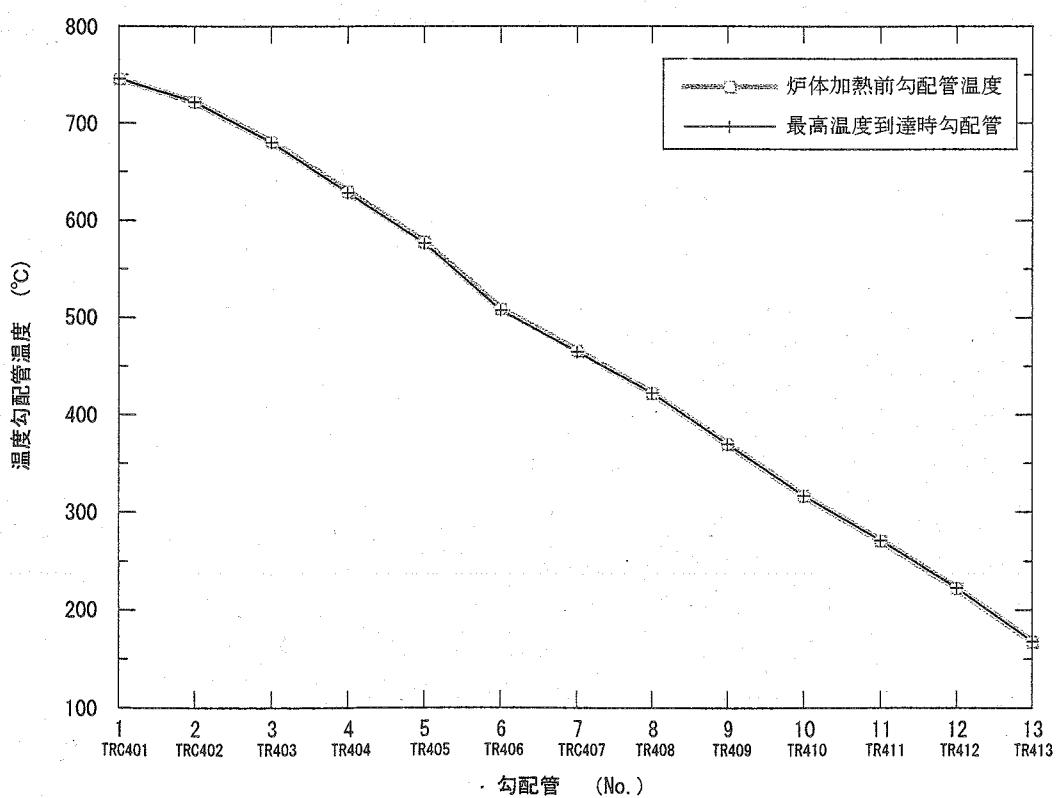


図 4.6 加熱前勾配管温度と最高温度到達時勾配管温度との関係

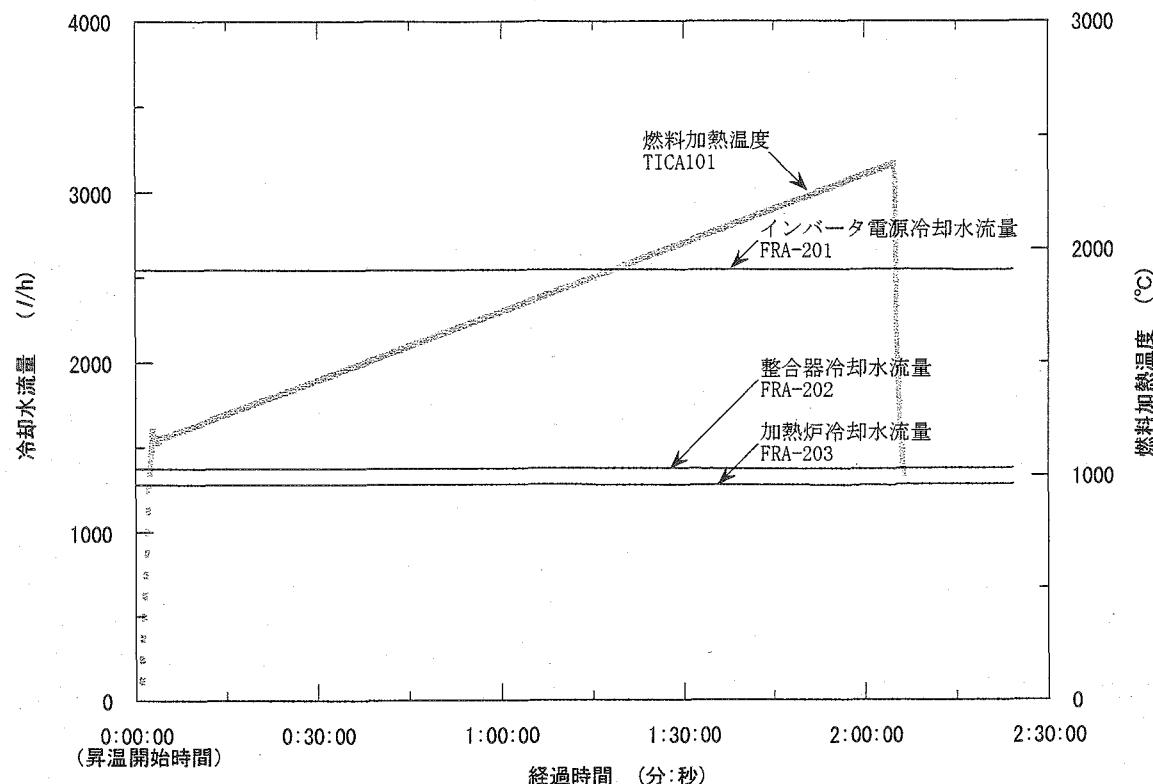


図 4.7 燃料加熱温度と冷却水流量との関係

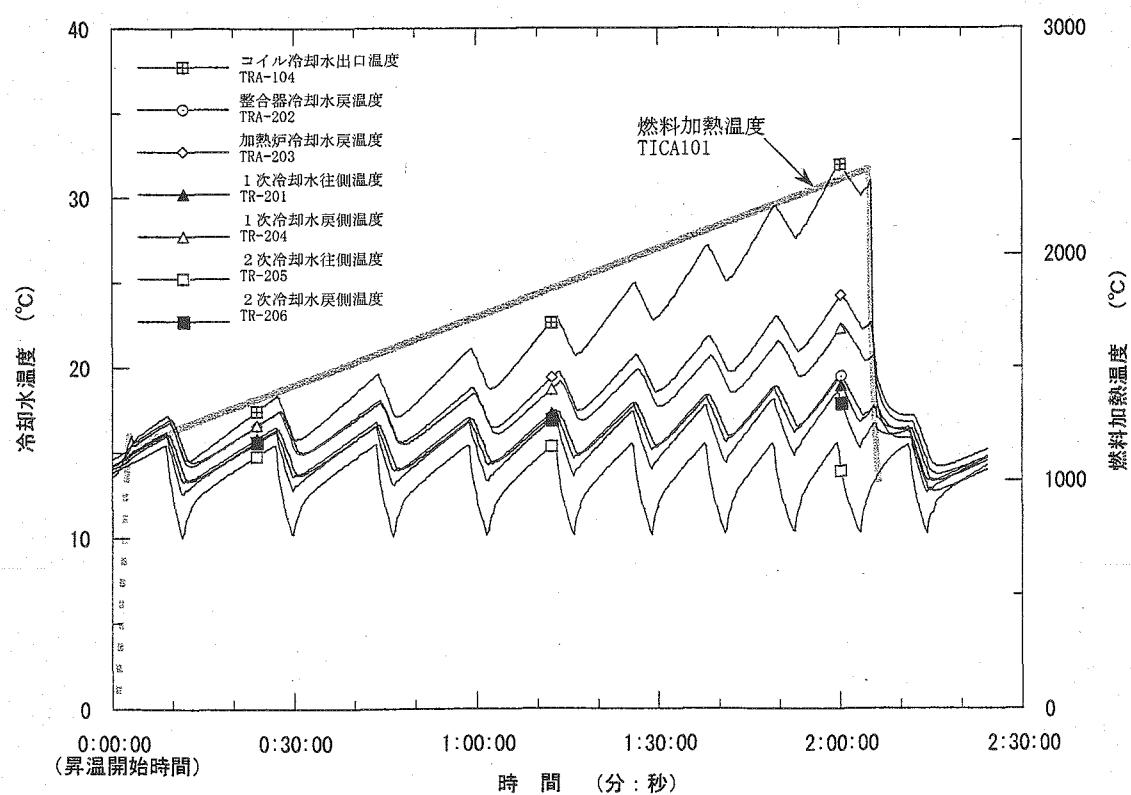


図 4.8 燃料加熱温度と冷却水温度との関係

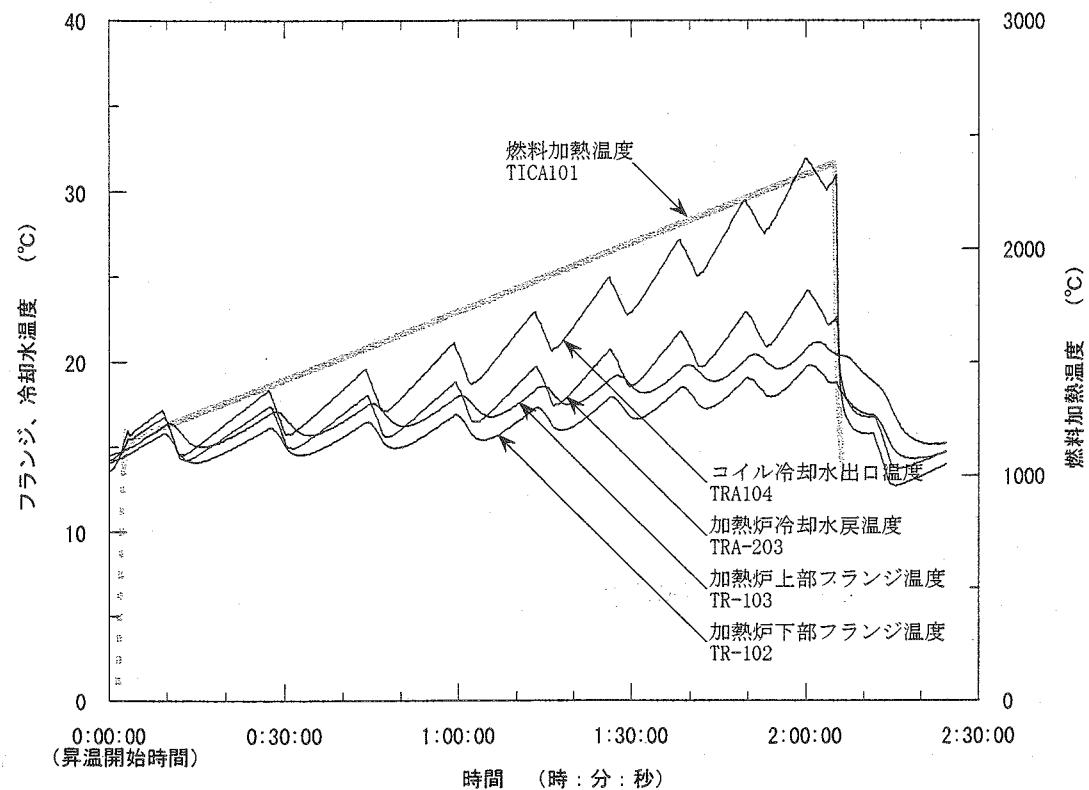


図 4.9 燃料加熱温度とフランジ温度、冷却水温度との関係

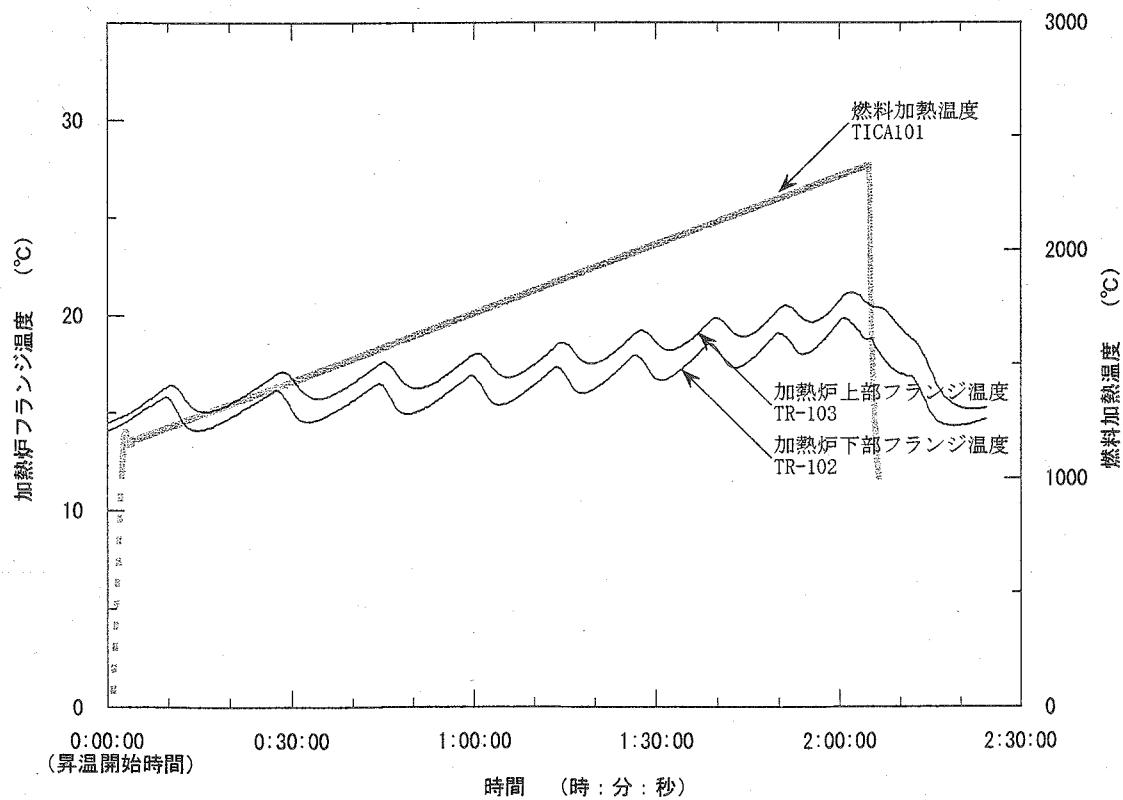


図 4.10 燃料加熱温度と加熱炉フランジ温度との関係

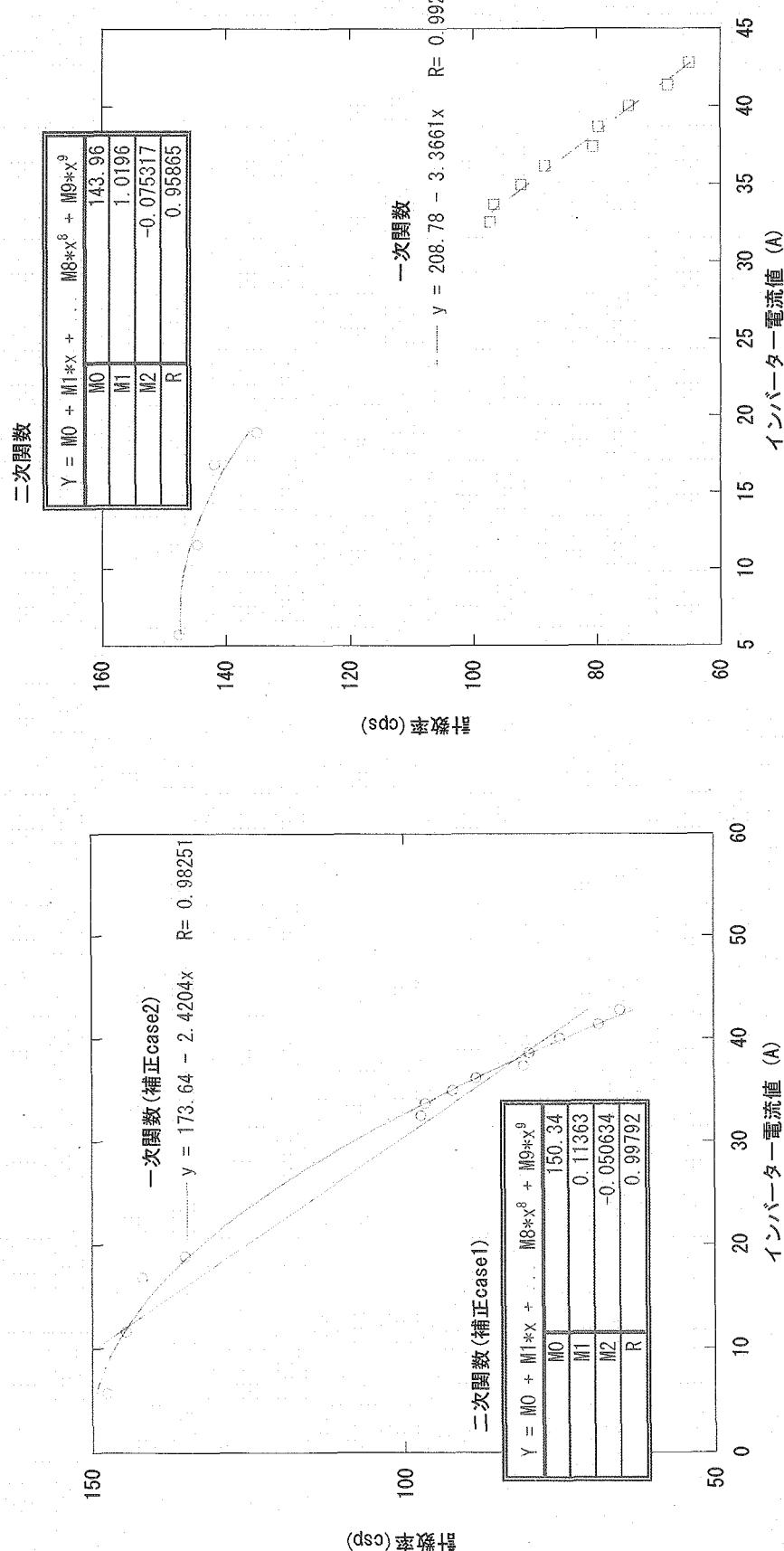


図4.11 加熱炉のインバータ電源電流(図4.1参照)とア線測定の計数率の関係

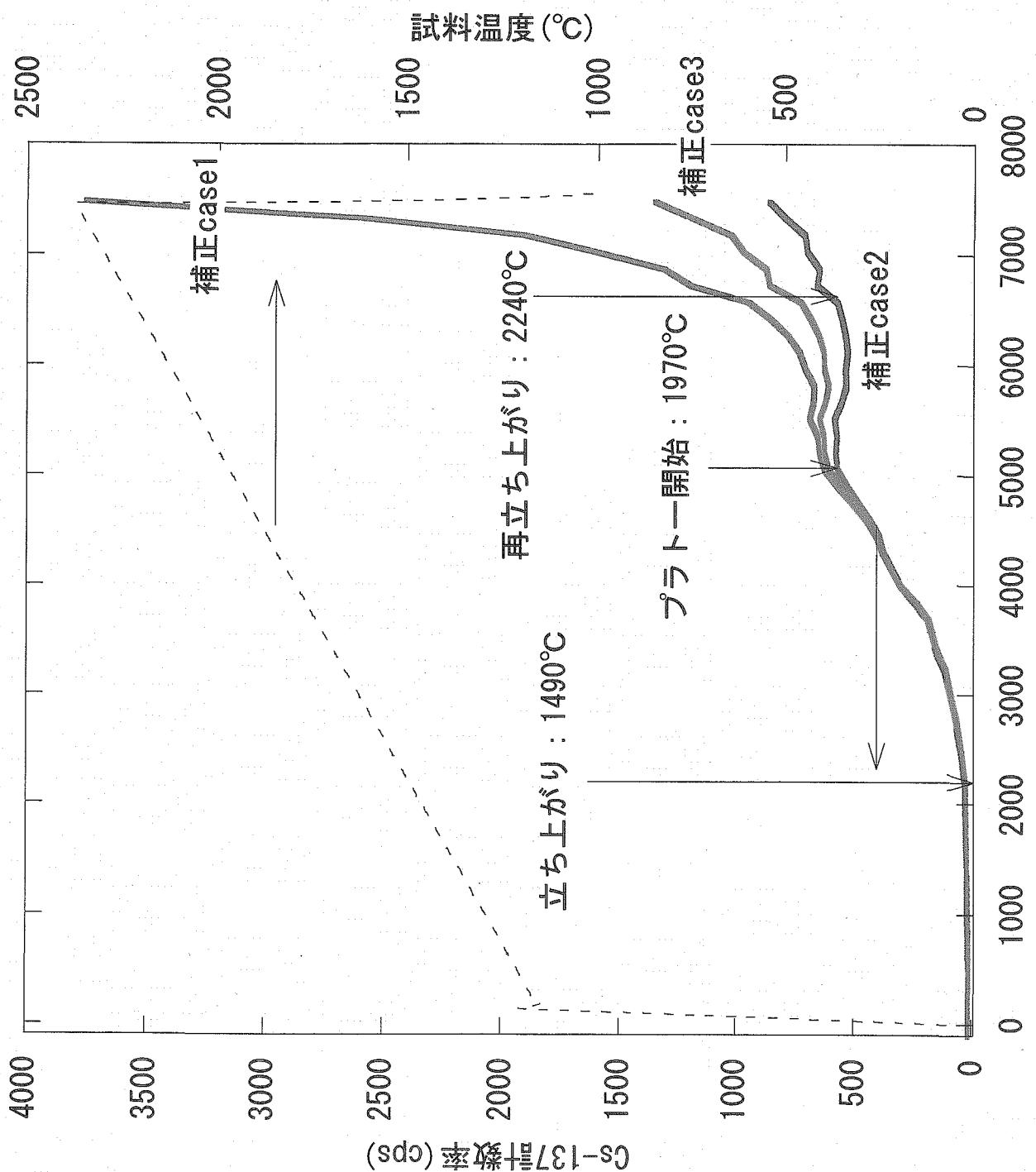


図4.12 焼結金属フィルタにおけるCs-137の計数率の時間変化

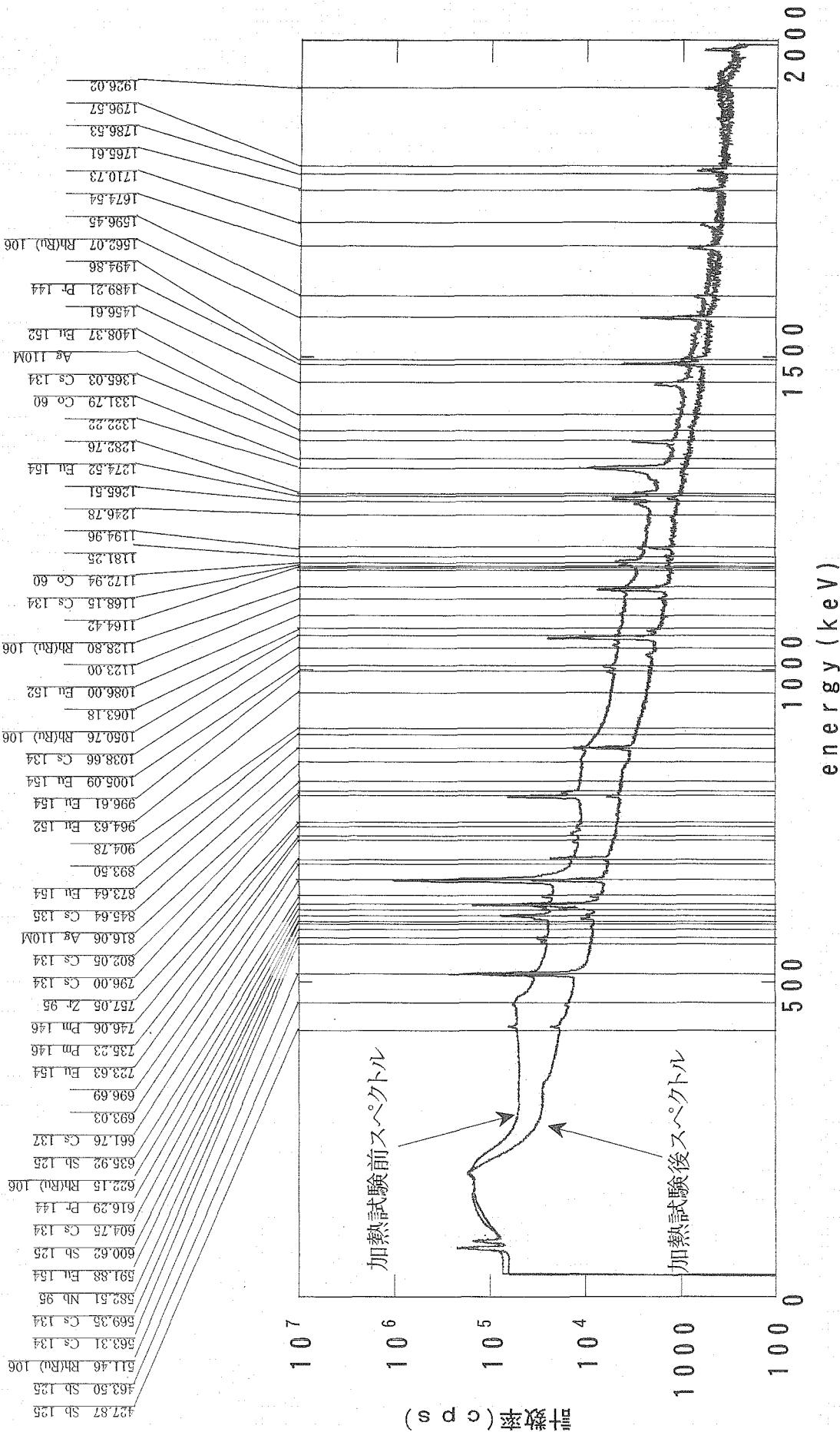
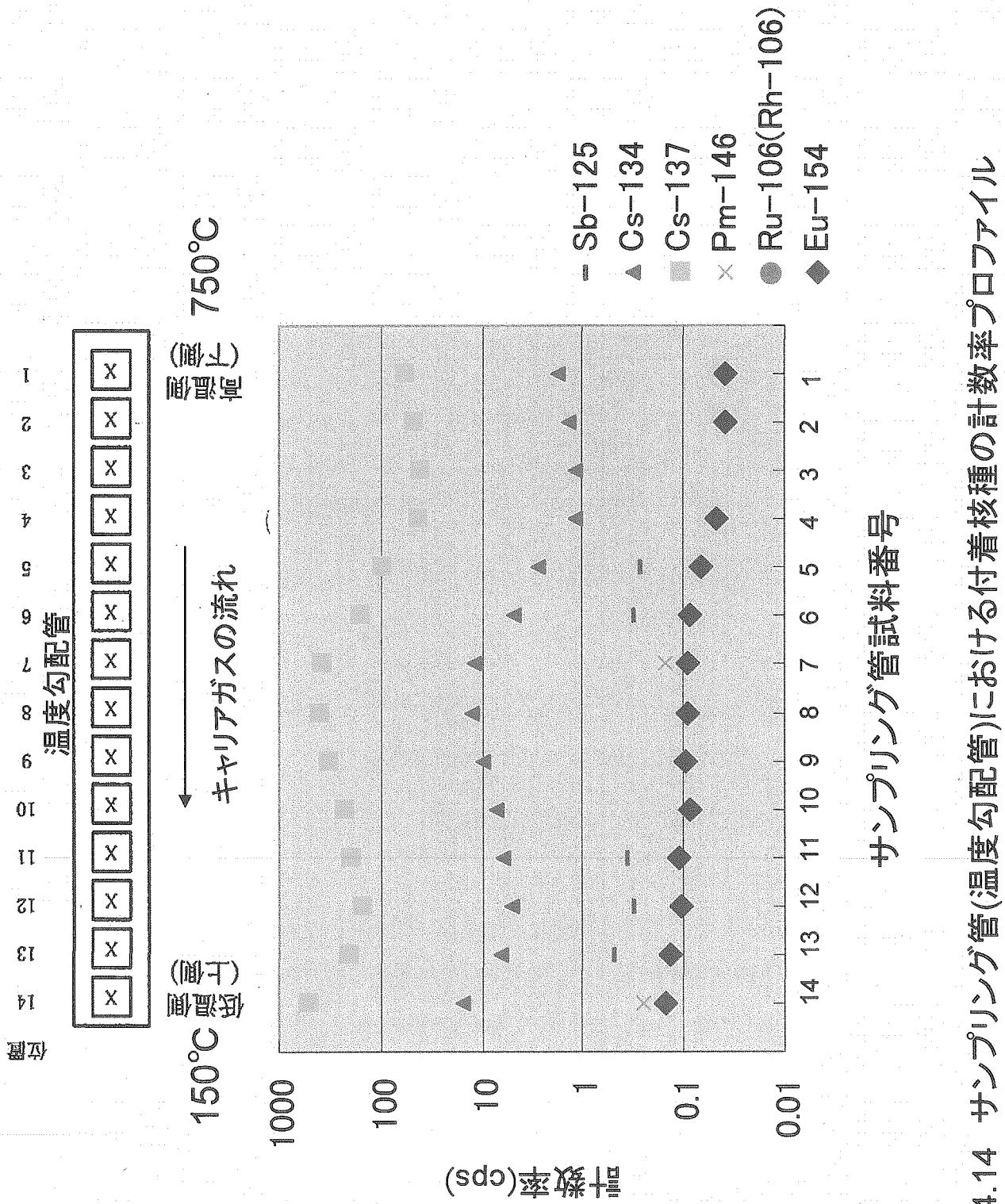


図4.13 照射済塗化物燃料における加熱前後のγ線スペクトル



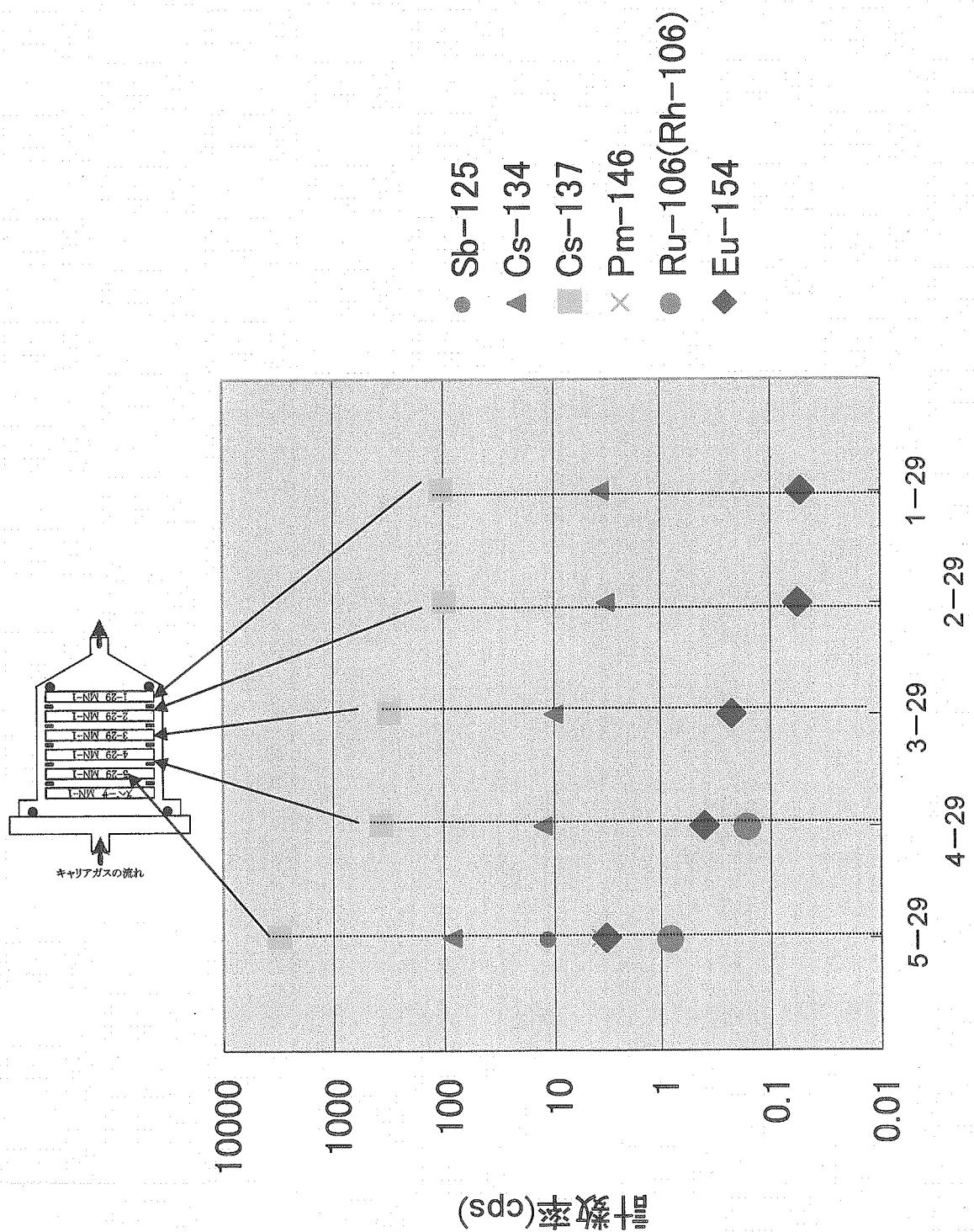


図4.15 フィルタにおける付着核種の計数率プロファイル

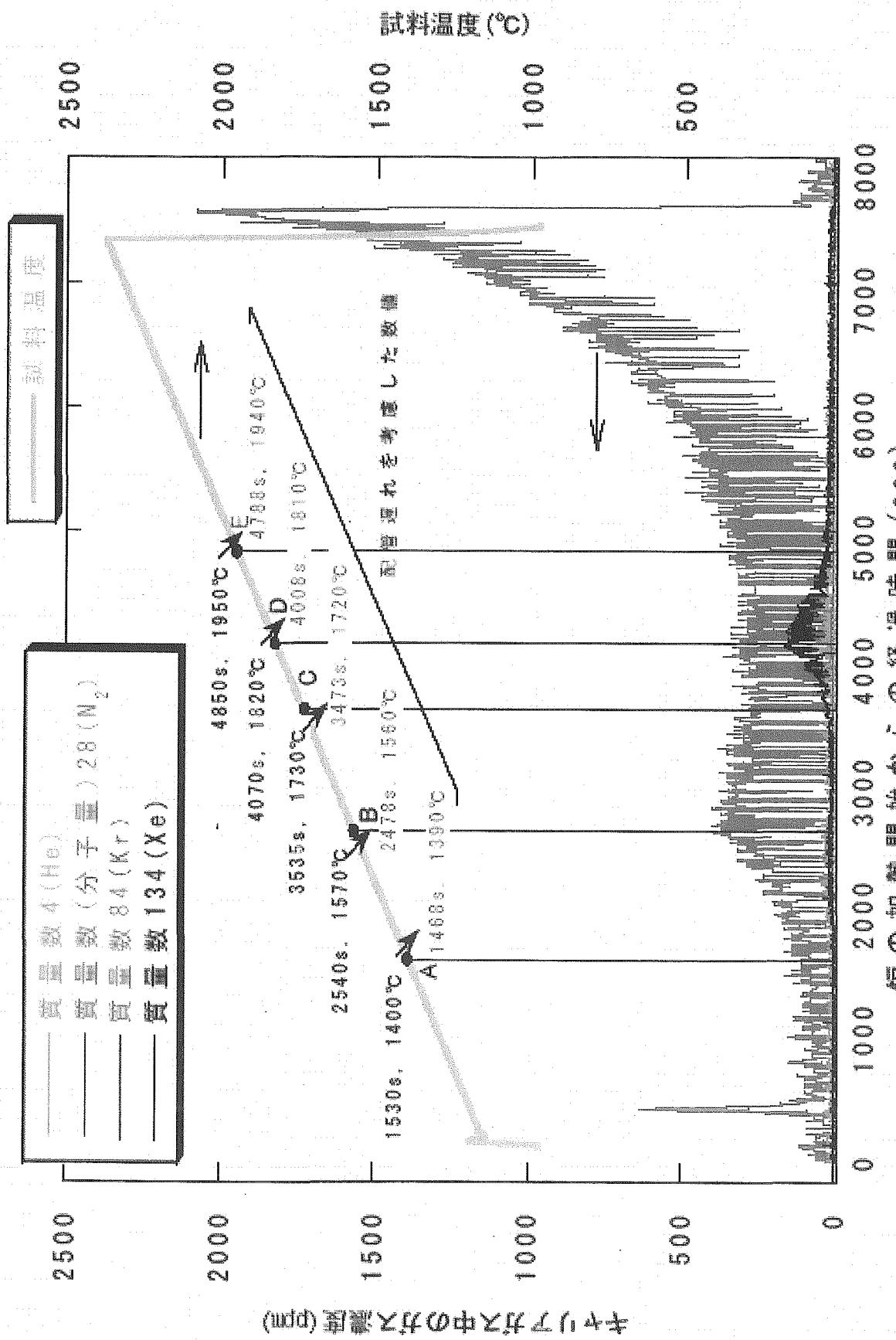


図4.16 キヤリアガス中の放出ガス元素濃度の時間変化と試料温度

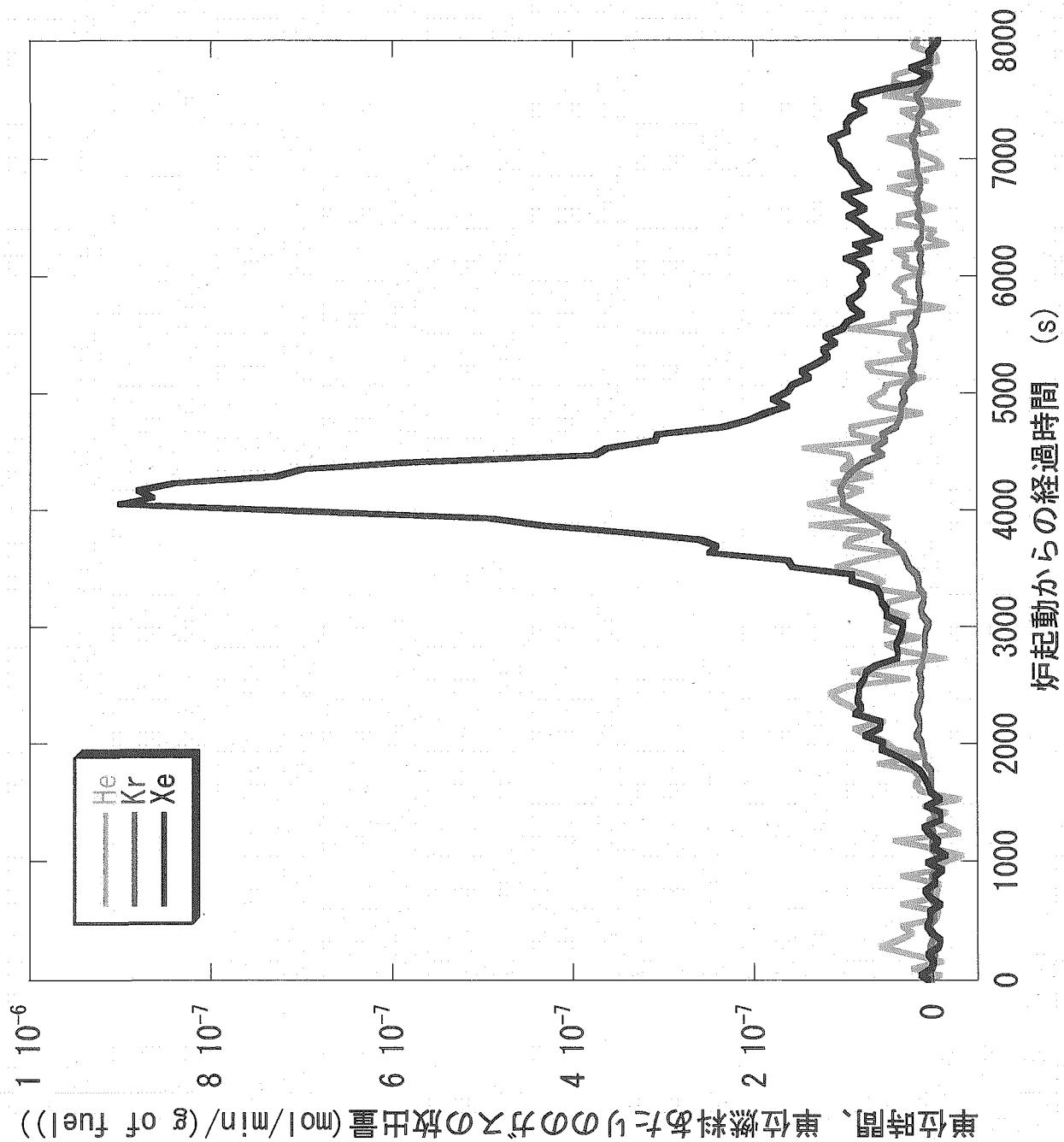


図4.17 He、Kr及びXeの単位時間当たりの放出量

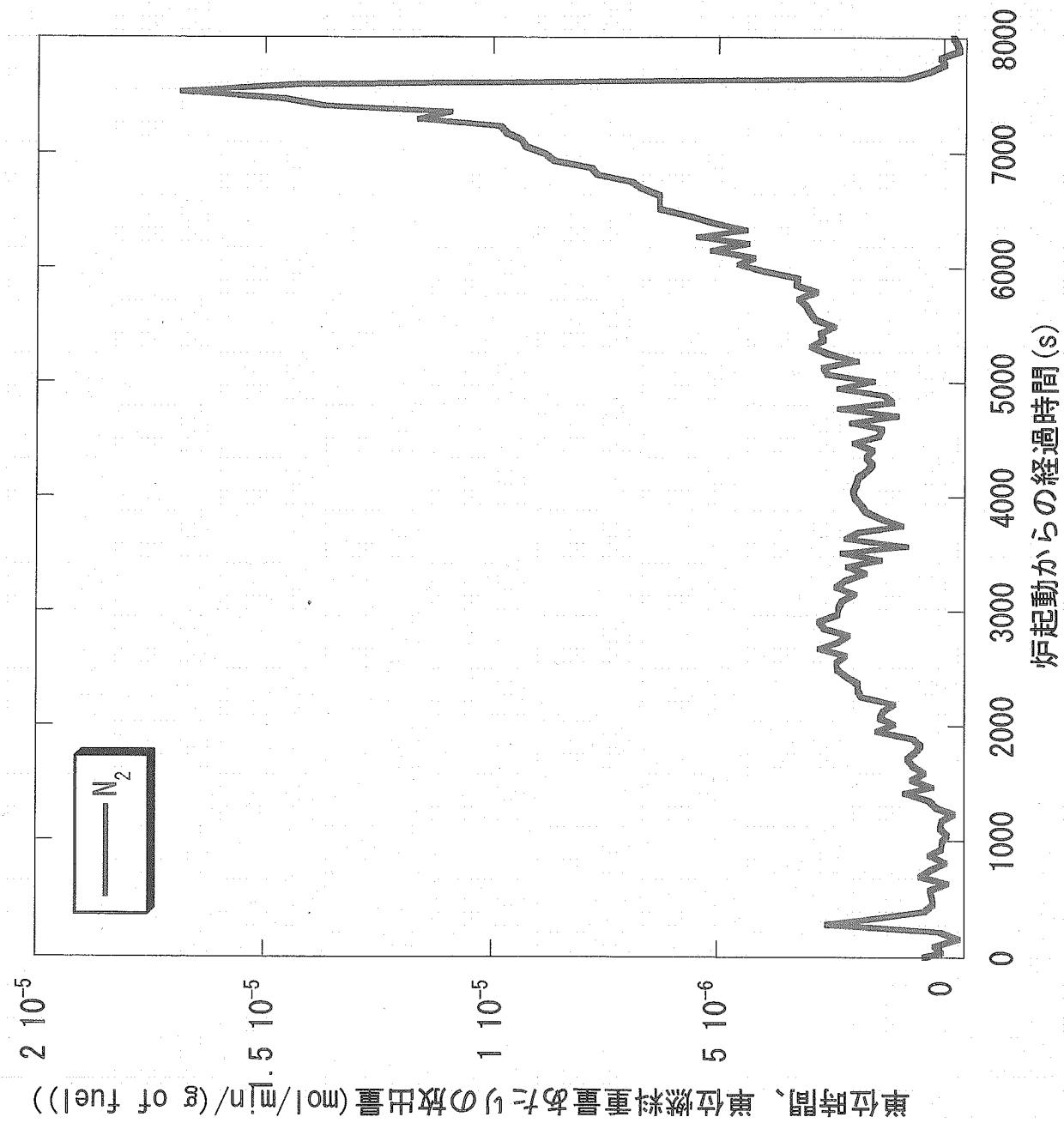


図4.18 比素の単位時間当たりの放出量

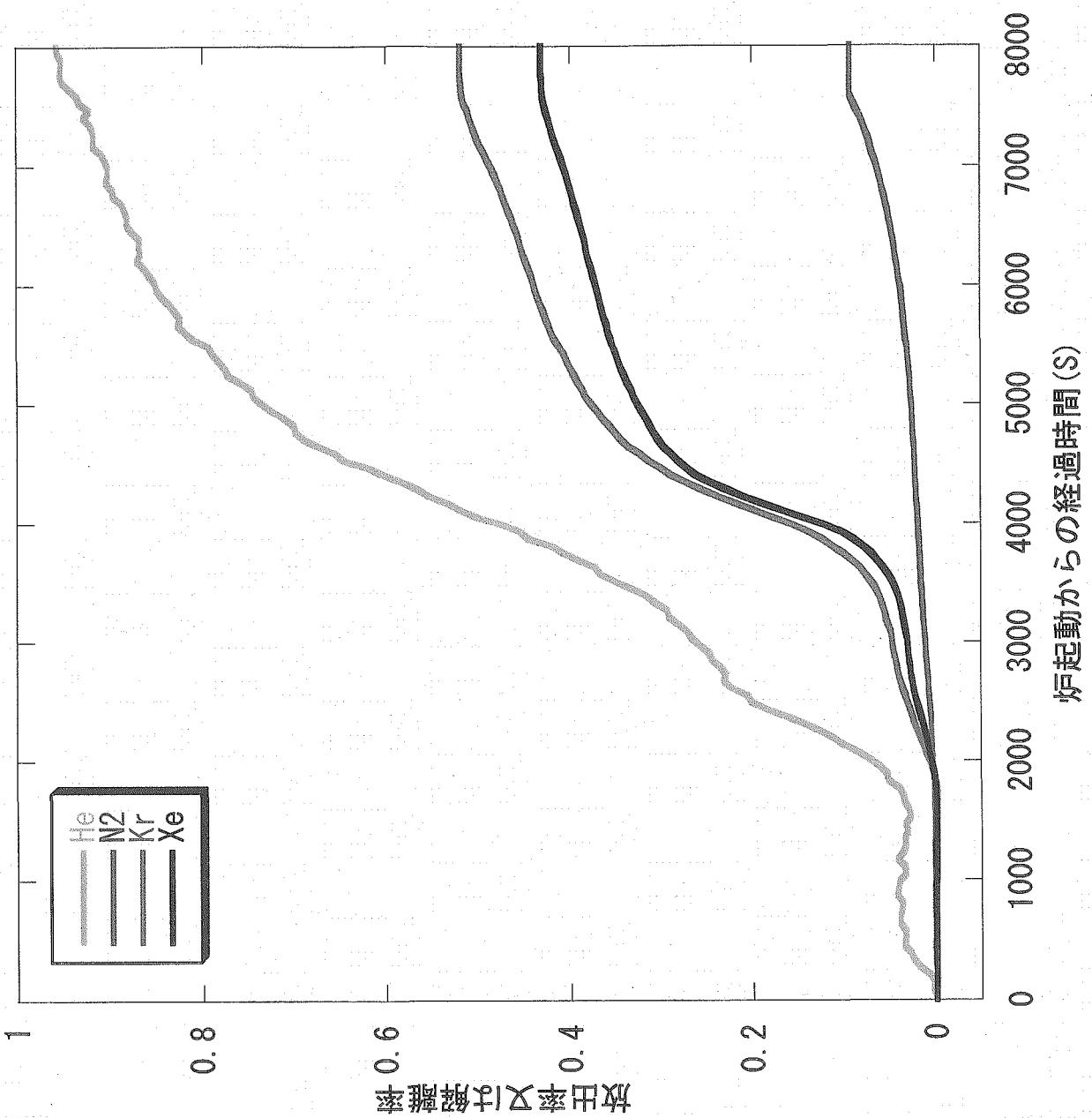


図4.19 壕化物燃料の解離率及びFPガス放出率の時間変化
Decay rate and release rate of fission products of graphite fuel over time

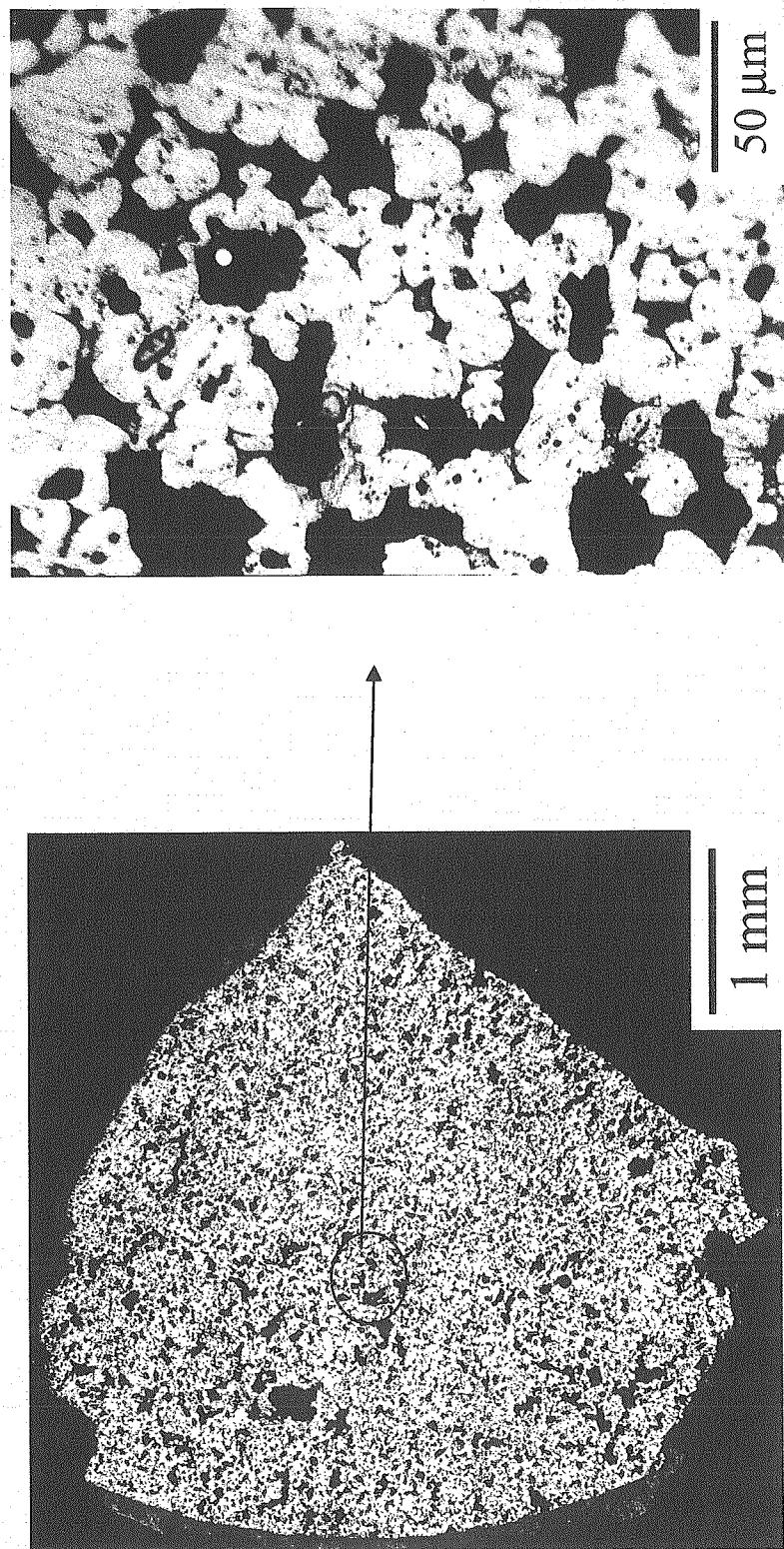
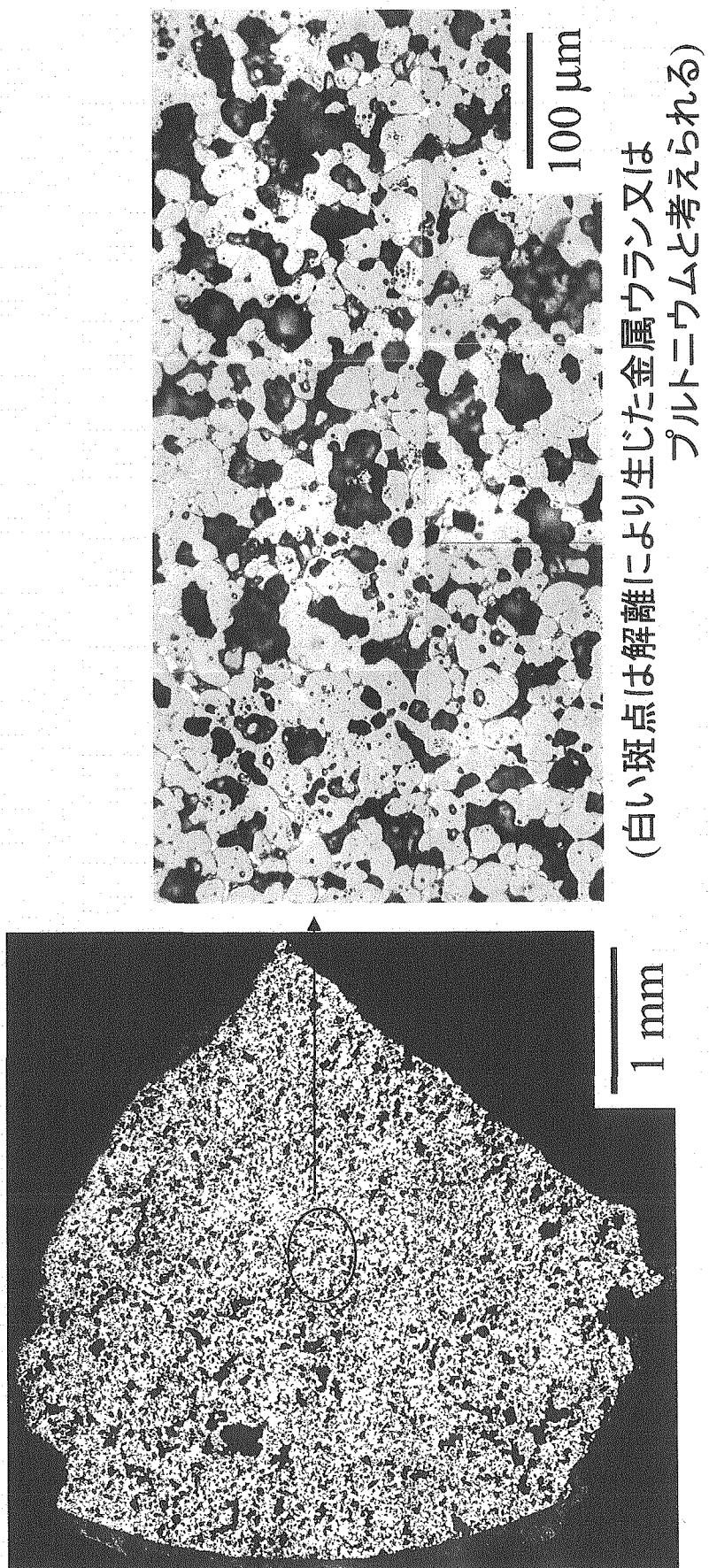
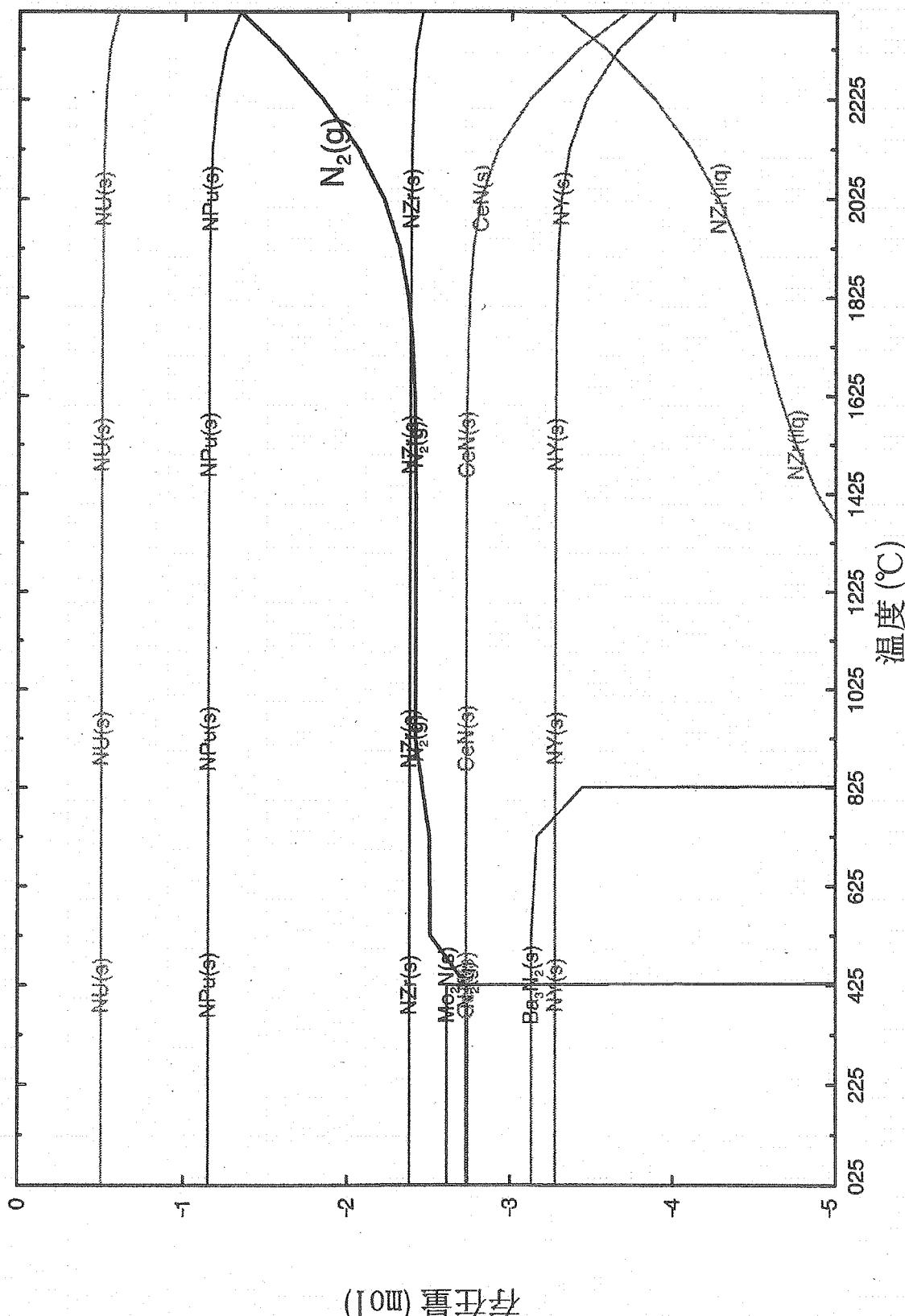


図4.20 加熱試験後の燃料の金相写真(研磨面)



(白い斑点は解離により生じた金属ウラン又は
プルトニウムと考えられる)

図4.21 加熱試験後の燃料の金相写真(右の高倍率写真是腐食後撮影)



— Nifti-1時のキャリアガス中の窒素濃度
— FACTSAGE計算結果

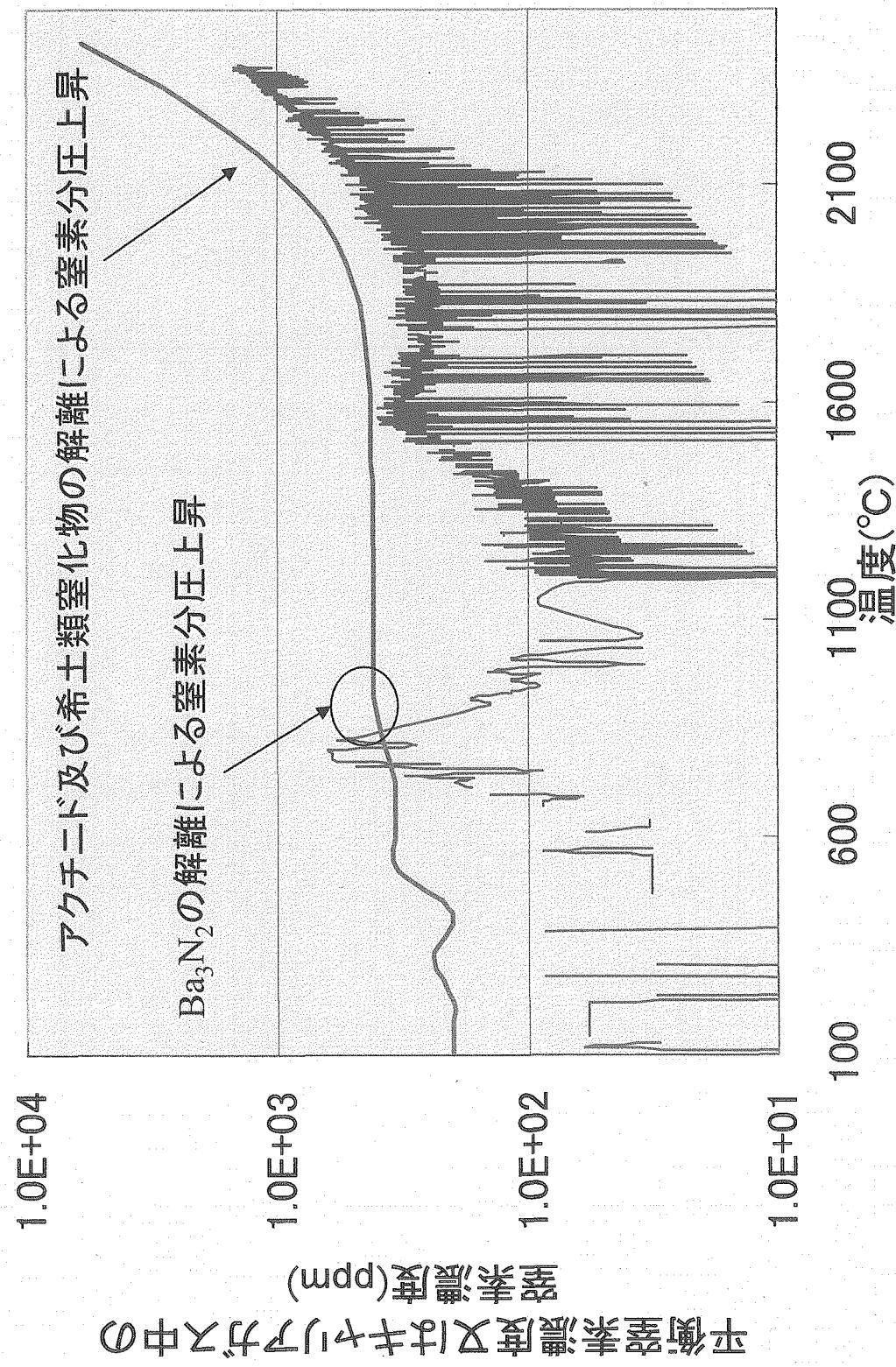


図5.2 Nifti-1におけるキャリアガス中の窒素濃度及びFACTSAGEによる計算結果の比較

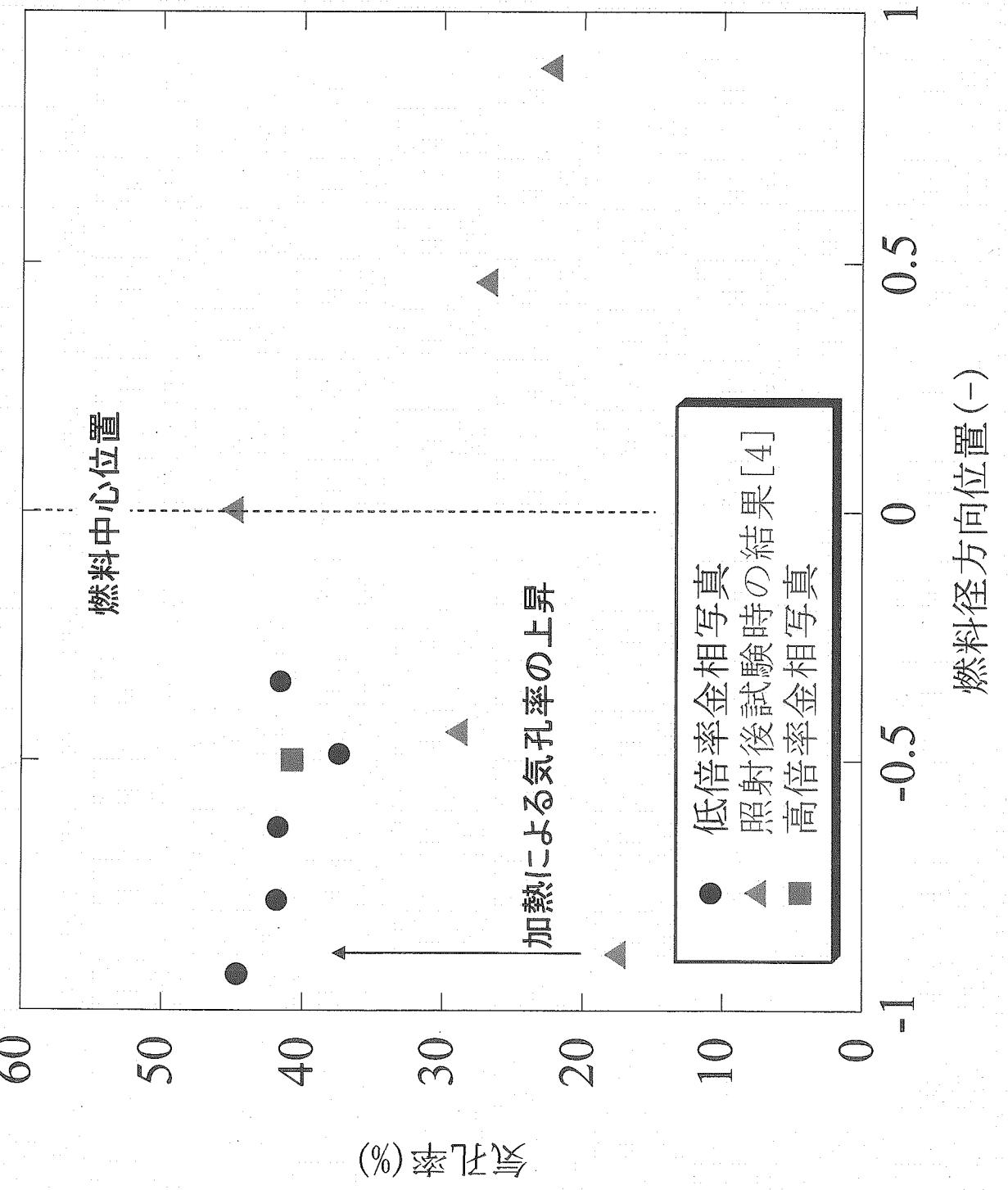


図5.3 気孔率の燃料径方向依存性

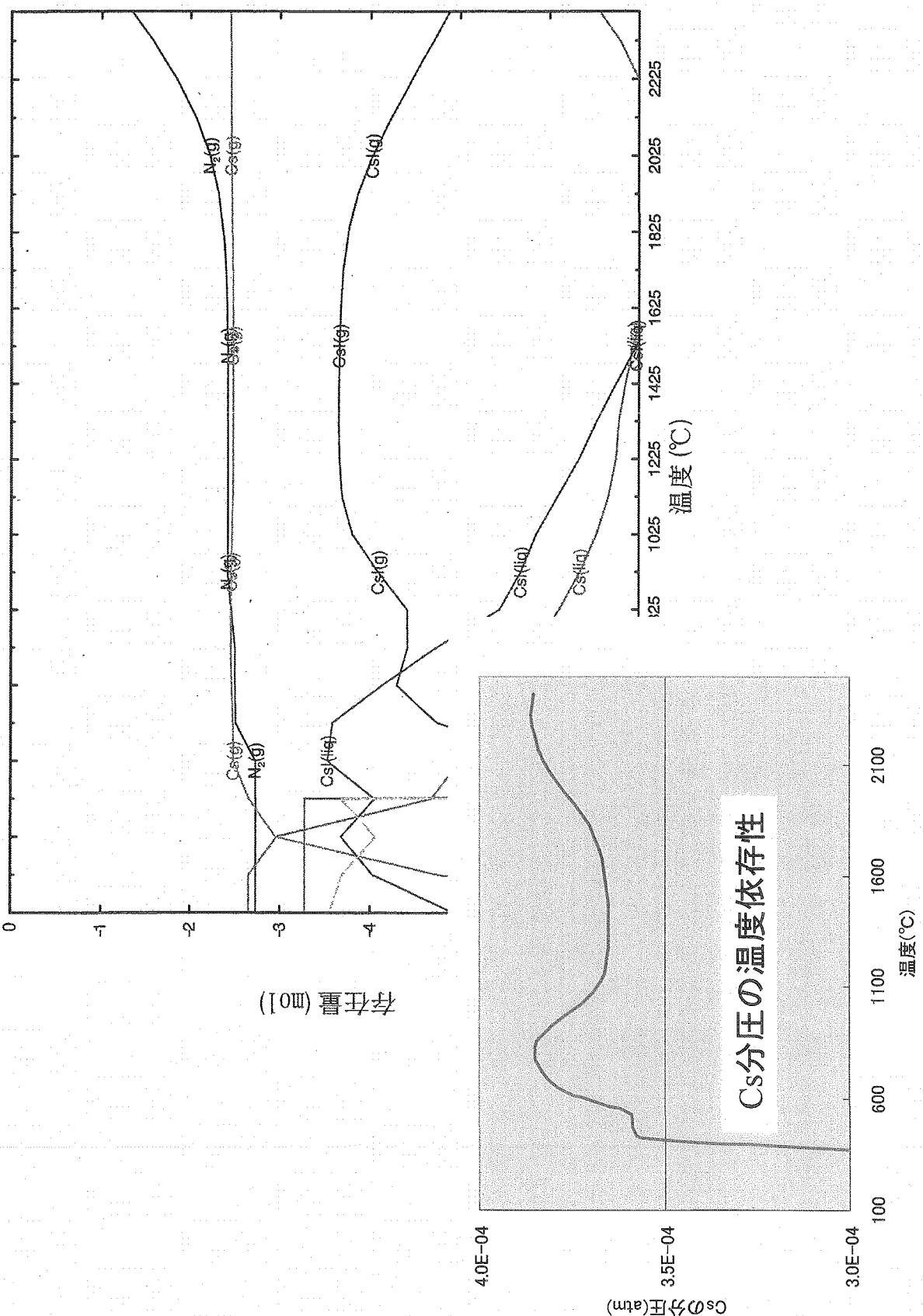


図5.4 Csを含む化学種における存在量の温度依存性

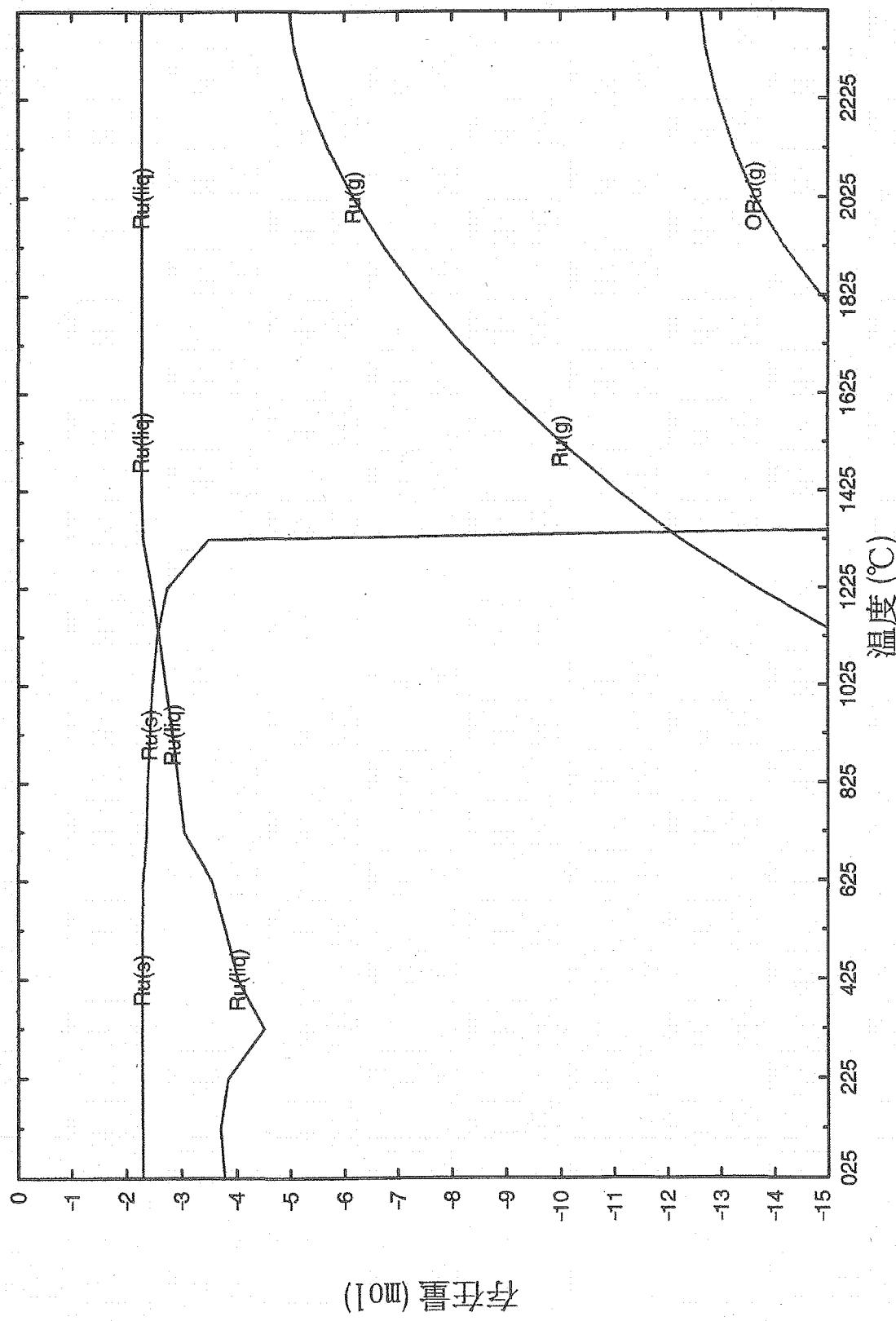


図5.5 Ruを含む化学種における存在量の温度依存性

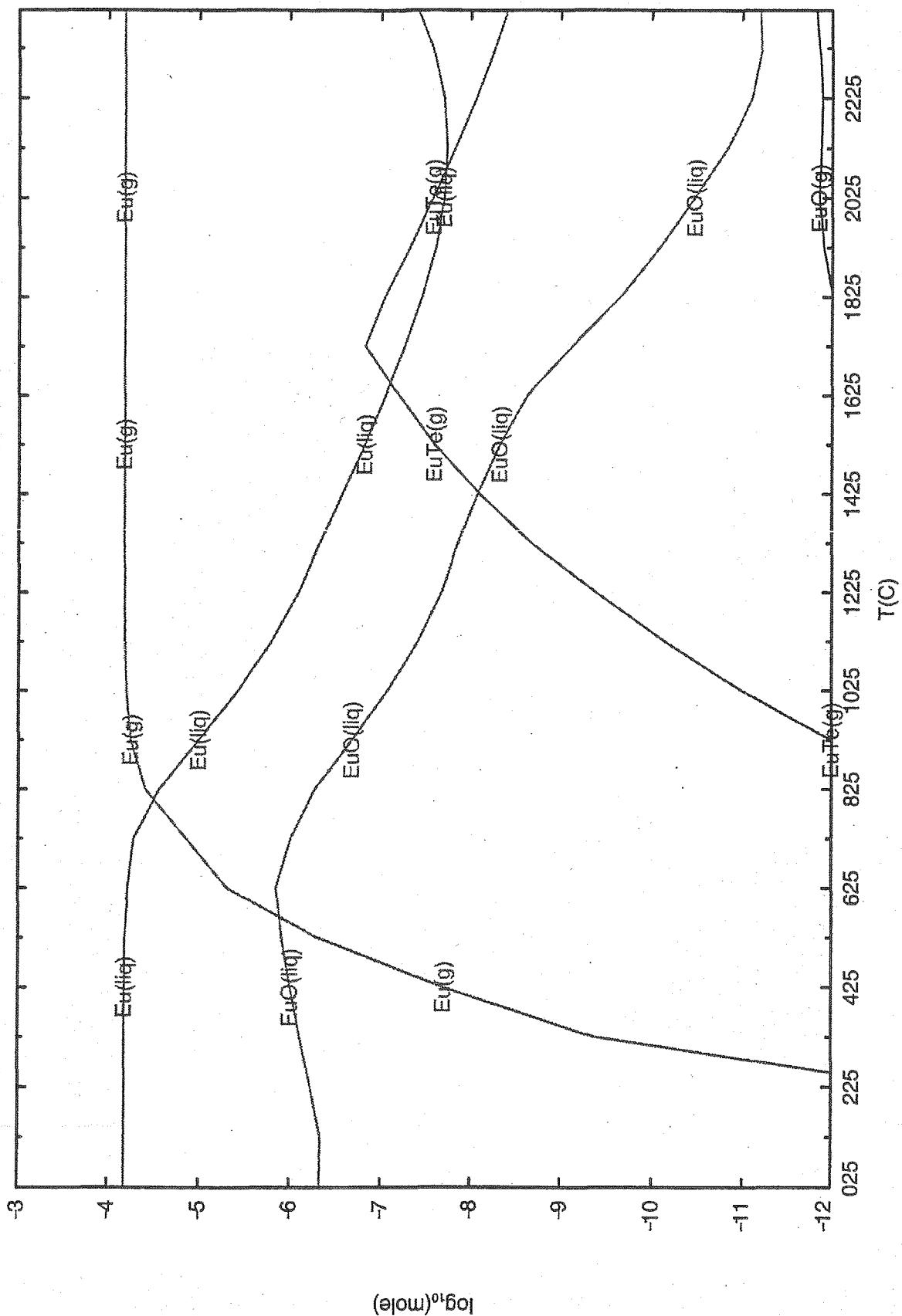


図5.6 Euを含む化学種における存在量の温度依存性

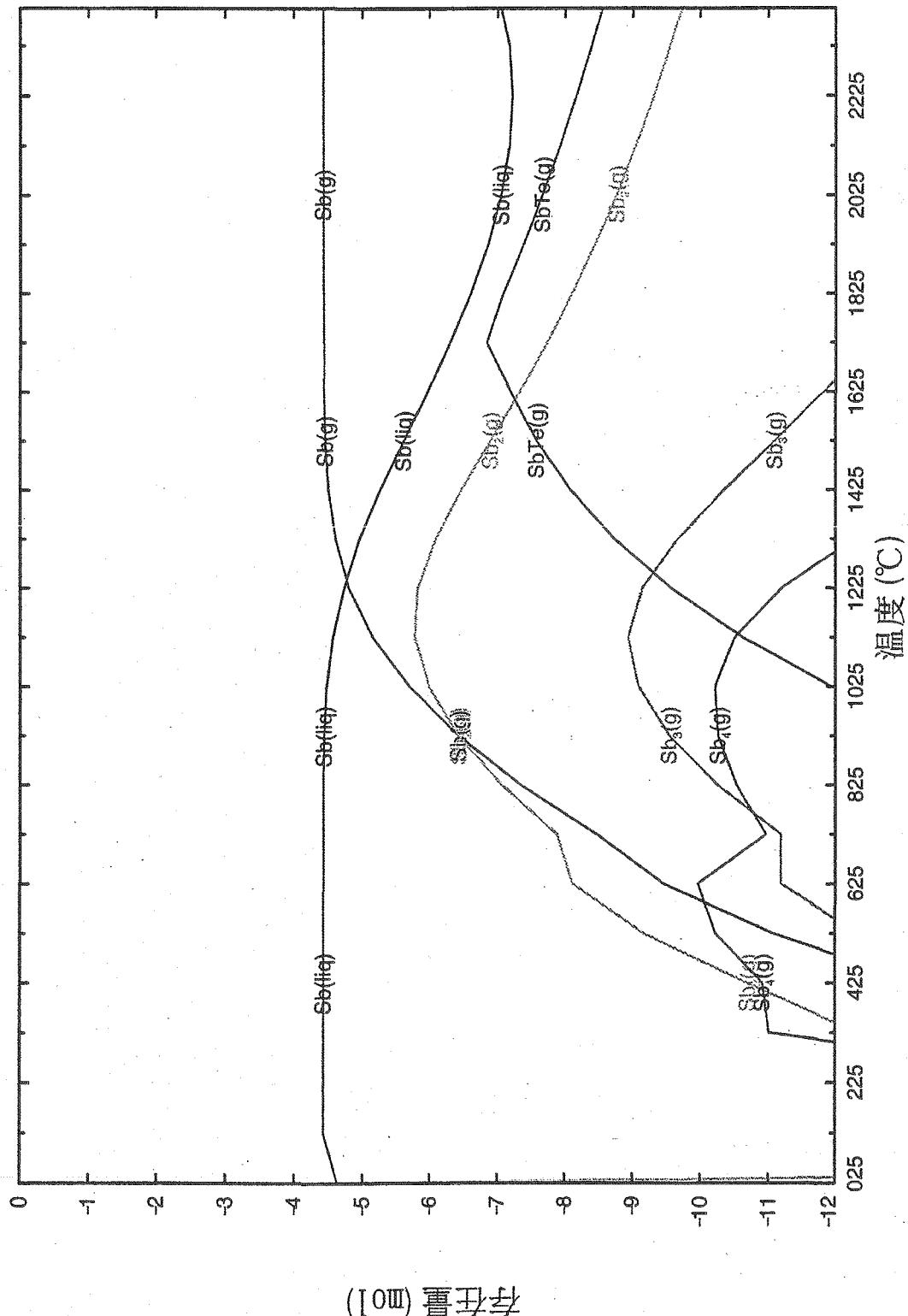


図5.7 Sbを含む化学種における存在量の温度依存性

存在量(%)

- 54 -

— 加熱炉温度(°C) — サンプリングタイミング

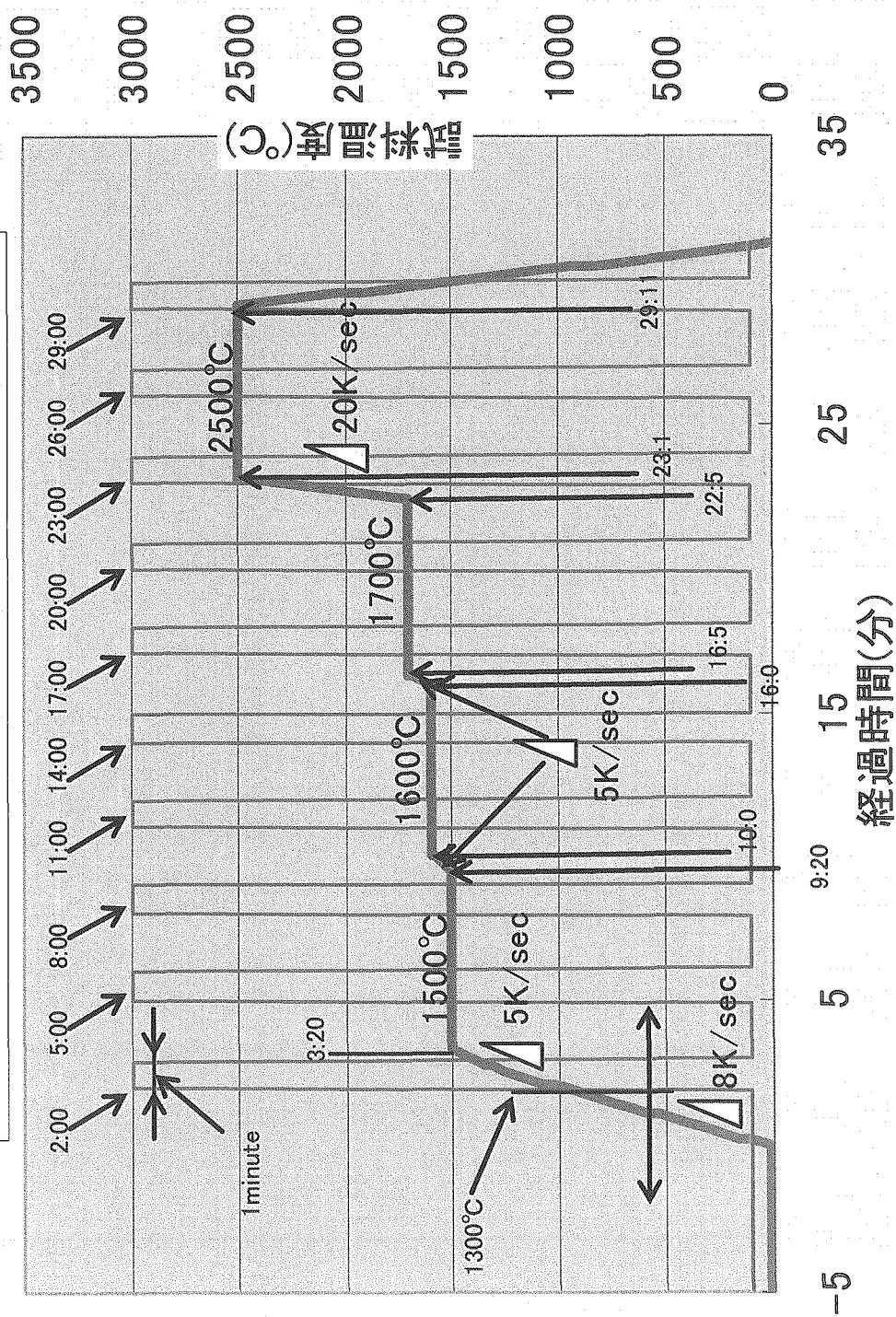


図5.8 Nifti-2の昇温パターンと放出ガスのサンプリングタイミング