

I
N841-71-18

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

UO₂ 中の Ba, Sr, Zr の高温挙動

Some Consideration on the Behavior of Ba, Sr, and Zr, in UO₂

昭和46年6月

動力炉・核燃料開発事業団

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大字村松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)
2001



UO₂ 中の Ba, Sr, Zr の高温挙動

実施責任者 小 泉 益 通 (ブル燃部)
報告者 佐 藤 政 一 (")
増 山 貞 吉 (")
野 呂 謙 二* (")
白 石 敏** (")

*東芝総研 **MAPI

研究期間 1969年9月1日～1970年3月31日

研究目的 酸化物燃料の固体状核分裂生成物のうち、燃料マトリックスに固溶せず、別の相をつくるといわれている Ba, Sr, Zr に注目し、その高温での挙動を解明する。

要 旨 酸化物燃料 UO₂ および (U-Pu) O₂ 燃料についての照射後試験から、不揮発性核分裂生成物は、(1)金属析出相になるもの、(2)燃料マトリックスと固溶するもの、(3)燃料マトリックスと別の相をつくるものに大別される。このうち、(3)に属する Ba, Sr, Zr に着目し、高温 X 線、X 線マイクロアナライザにより、これら各元素の挙動について若干の考察を試みた。

試料はセラミック級 UO₂、市販の BaO, SrO, ZrO₂ を各種混合比で混合して調整した。これら試料を高温 X 線はエチルアルコールに懸濁して使用し、金相、X 線マイクロアナライザは加圧成形し、Ar-5% H₂ 中で 2,000℃、1 時間加熱したものを使用した。

BaO, SrO のいずれかと UO₂, ZrO₂ の 1 つとの 2 種混合では 1,500℃ ではないずれも BaZrO₃, BaUO₃, SrZrO₃, SrUO₃ という形固溶体をつくり、SrUO₃ 以外は立方晶である。4 種を混合した試料は (Sr, Ba)ZrO₃, (Sr, Ba)UO₃ に近い組成の 2 種の反応生成物ができるが、いずれも若干量の U, Zr がそれぞれ混入している。(Sr, Ba)UO₃ は 1,800℃ で完全に分解するが、(Ba, Sr)ZrO₃ は安定で、2,000℃ でも存在する。

目 次

1. 序 文	1
2. 実験の方法	3
2.1 試料の作製	3
2.2 高温 X 線回折	3
2.3 金相試験および XMA	5
3. 結 果	5
3.1 高 温 X 線	5
3.2 金相および XMA	7
4. 考 察	12
5. 付録・回折 X 線の相対積分強度の計算	12
6. 参 考 文 献	16

1. 序 文

UO₂ および (U, Pu) O₂ 燃料の燃焼が進むと、核分裂生成物の量が増加し、気体あるいは固体の形で、燃料体内に蓄積される。このうち不揮発性核分裂生成物 (non-volatile fission products) は照射後試験の結果、次の3つのグループに分類されることがわかっている。(1~5)

- (1) metallic inclusionとして析出しているもの
- (2) 燃料体マトリックス中に分布しているもの
- (3) 燃料体マトリックスと別の相を作っているもの

F.P. をこのように分類すると表1のようになる。また丸石等⁶⁾は (U_{0.8} Pu_{0.2}) O₂ に模擬 F.P. として Mo, Ru, Pd, La, Ce, Y, Nd, Zr, Ba, Sr の各酸化物を混合して焼結した試料から

metallic inclusionとして, Mo, Ru, Pd

matrix中にLa, Ce, Pr, Nd, Zr

粒界にBa, Sr

を検出している。

表1. non-volatile F.P. の分類

存在の形	F.P. 元素	参考文献
metallic inclusion	Mo, Tc, Ru, Rh (U < 40%)	1
	Rh, Ru, Tc, Mo (U 12~20%)	2
	Mo, Ru, Tc, Rh, Pd	3, 4
	Mo, Ru, Tc, Rh, Pd (U < 1%)	5
matrix中に分布	Zr, Ba, La, Ce, Pr, Nd (Srなし)	5
	Zr, Nd	1
	Zr, La, Ce, Pr, Nd	2
別の相として存在するもの (Ba-rich phaseと報告されているもの)	Ba, Sr, Zr, Ce	1
	Ba, Ce, Zr (U), (Sr < 5%)	2
	Ba, Ce, Sr (Zrは分析せず)	5

Mo, Ru, Pd等のmetallic inclusionとして析出する元素については、酸化物の生成自由エネルギー⁵⁾(図1)から考えても、これらの元素が燃料中で金属相として存在することが容易に理解できる。

La, Ce, Pr, Nd等のランタノイド元素やZrはマトリックスと同程度の生成自由エネルギー

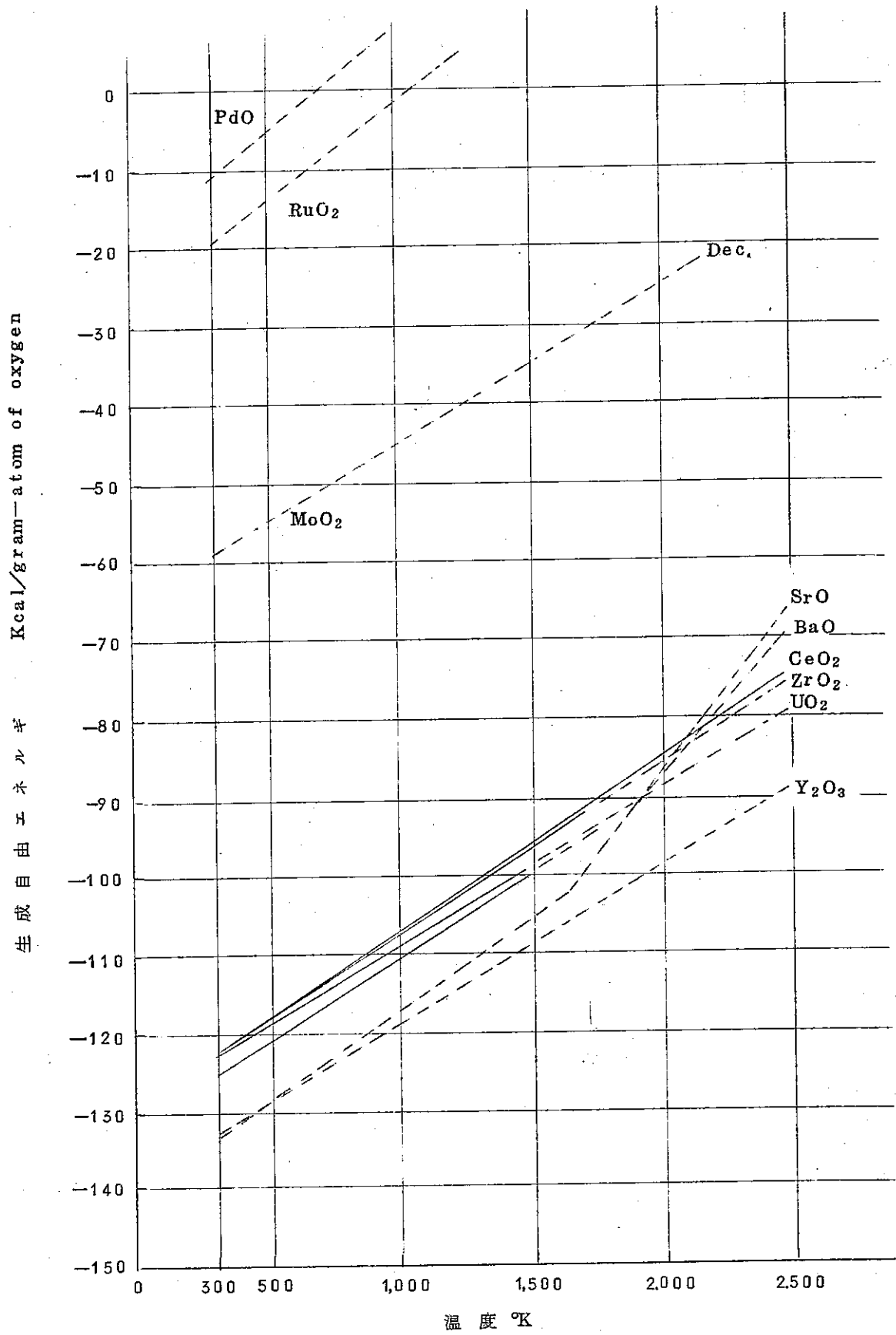
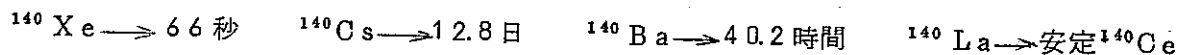


図1 酸化物生成自由エネルギー⁽⁵⁾

もち、かつこれらの多くがマトリックスと固溶体を形成することが知られていることから考えて、酸化物としてマトリックスと固溶しているか、あるいは均一に分散しているものと考えられている。

Ba, Sr, Zr, Ce について O'Boyle⁵⁾ は照射後 UO_2 の等軸晶領域に Ba-rich phase として、これらの元素を検出している。この相について、彼は Ba, Sr は系全体の自由エネルギーを低くするために低温側に拡散したものであり、Ce は



による Ba-140 の娘核種であるとしている。また Aitken⁷⁾ は Ba, Sr は Zr とともに (Ba, Sr) ZrO_3 の perovskite を作っていると考えている。

筆者らは、上記 F.P. のうちマトリックスと別相をつくる Ba, Sr, Zr に着目し、高温 X 線回折、X 線マイクロアナライザ (XMA) 等により、 UO_2 中におけるこれら各元素の酸化物の挙動について、若干の考察を試みた。

2. 実験の方法

2.1 試料の作製

試料はセラミックグレード UO_2 、市販の BaO, SrO, ZrO_2 を使用し、

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1. BaO + ZrO_2 | 2. SrO + ZrO_2 |
| 3. BaO + UO_2 | 4. SrO + UO_2 |
| 5. 2BaO + ZrO_2 + UO_2 | 6. 2SrO + ZrO_2 + UO_2 |
| 7. BaO + SrO + UO_2 | 8. BaO + SrO + ZrO_2 |
| 9. 4(BaO + SrO + ZrO_2) + UO_2 | 10. BaO + SrO + ZrO_2 + UO_2 |

の各混合比で加えて乳鉢ですりつぶした後、攪拌機 (歯科用アマルガメータ) で混合したものを使用した。これらの試料を高温 X 線の場合はエチルアルコールに懸濁してヒータに塗布し、金相および XMA 試料は、上記 10 の粉末をバインダをなしで、 1.5 t/cm^2 の圧力でプレスし、Ar-5% H_2 ふんい気中で 2000°C 、1 時間加熱して作製した。

2.2 高温 X 線回折

高温 X 線回折装置は理学電機社製で、水平ゴニオメータを使用して試料は水平に固定し、X 線管と計数管が移動する方式をとっている。加熱は図 2 のようなタングステンまたは Pt-Rh の試料ホルダを直接通電加熱し、試料の上面にフロントヒータとして、主ヒータと同材質の線ヒータ数本をおいて、試料の温度の均一性を保っている。ヒータ (試料ホルダ) の熱膨張によるのびは、支持台の一方を可動にすることによって避けている。

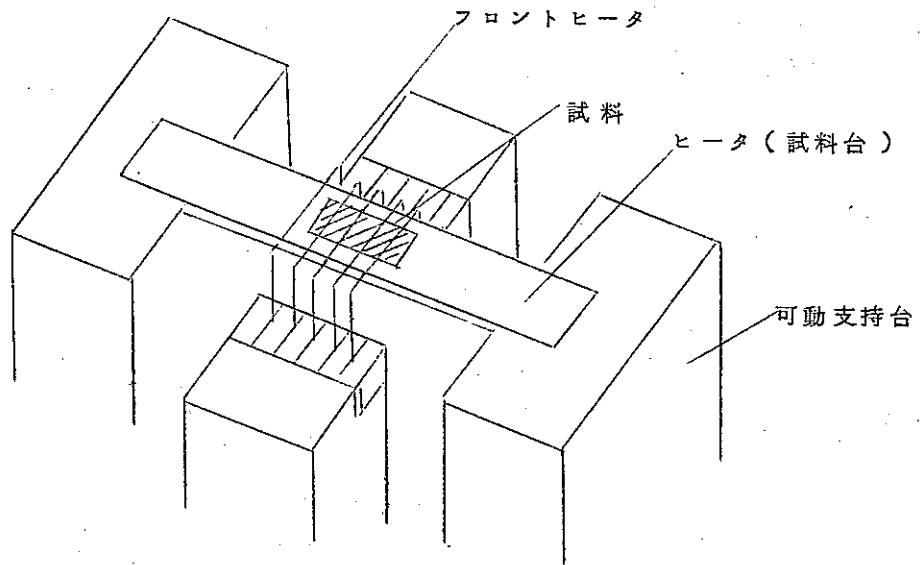


図2 ヒーター組立

X線は炉体真空容器に設けられた0.25mmの焼結ベリリウム製窓を通して入射し、走査範囲は $-6^{\circ} \sim 154.5^{\circ} (2\theta)$ である。ふんい気は真空、不活性ガスとも使用可能であるが、今回は 10^{-5} Torrの真空とHe-5% H_2 の2種類で実験を行なった。

温度測定は1,200℃以下をオプティカルパイロメータ、1,200℃以下を2色高温計で行ない ThO_2 を標準試料として、熱膨張係数を測定して温度補正を行なった。測定結果は図3に示すごとく、文献値⁸⁾と比較して一様に30~50℃低い値を示し、傾向はよく一致した。この結は同時にヒータの熱膨張等による実験誤差も少ないことを示している。得られたデータからASTMカードによる同定、格子定数の測定、X線回折強度による結晶構造の確認を行なった。

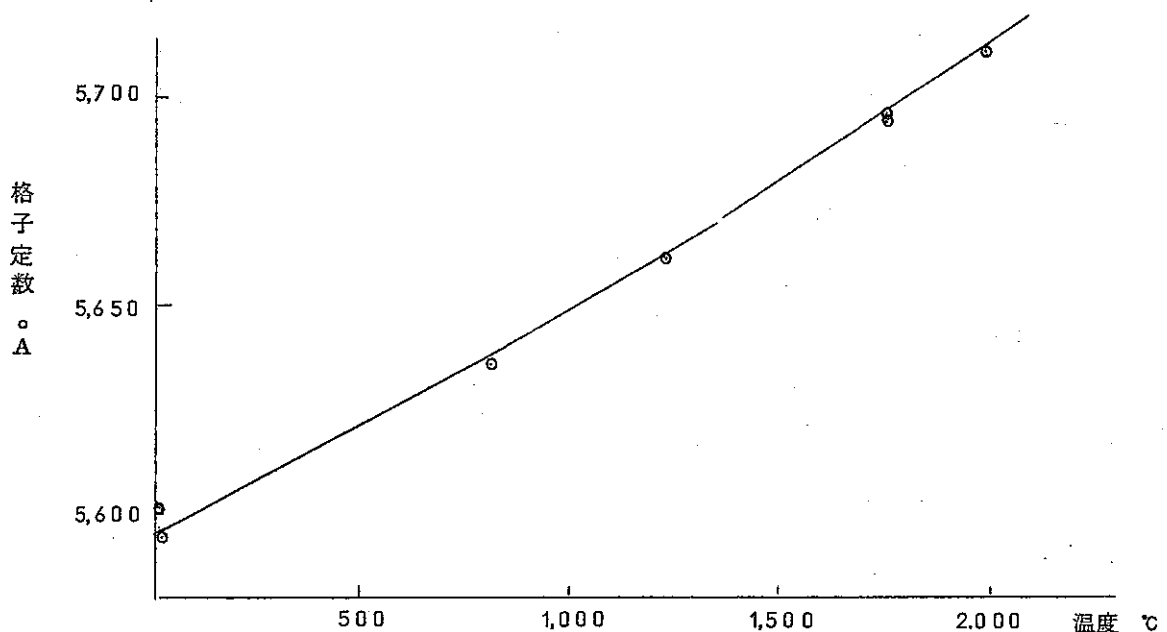


図3 ThO_2 熱膨張

2.3 金相試験およびXMA

金相試料はベークライトに埋込み、SiC #240, #320, #400, #600 で研磨後、 $5\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, 6μ , 1μ , $1/4\mu$ ダイヤモンドペーストで仕上研磨し、XMAはこの試料を除染して使用した。

加 速 電 圧 : 30 KV

試 料 電 流 : 0.03 μA

結 晶 : 4 インチ LiF

分析スペクトル : U-M α ライン

F.P.-L α ライン

3. 結 果

3.1 高温 X 線

2種混合試料1~4は1,500°CでHe-5% H_2 中での反応生成物を同定した。結果を表2に示す。SrUO₃はその他の化合物とよく似た構造であるが、cubicではないので、一応pseudo-cubicで格子定数を測定した。

3種混合試料5~8についてHe-5% H_2 中各種温度での実験結果を表3に示す。表中のA, B, C, Dは表2に示した化合物——BaZrO₃, SrZrO₃, BaUO₃, SrUO₃——をそれぞれ示し、C', D'は化合物C, Dと類似しているが、回折ピークの位置が若干ずれていることを示している。試料5, 6は1,500°CでそれぞれBaZrO₃, BaUO₃とSrZrO₃, SrUO₃の2種類の化合物ができるが、1,800°C以上ではほとんど分解して、UO₂とZrO₂が検出されるようになる。試料7は1,000°CではBaUO₃のピークがあらわれる。1,500°CでもBaUO₃の位置がずれたピークが検出されるが、pseudo-cubicのSrUO₃はあらわれず、(Ba, Sr)UO₃という形の立方晶ができているものと考えられる。試料8からは980°CでcubicのBaZrO₃とSrZrO₃の中間位置のピークがあらわれはじめ、これは2,000°C加熱後も位置が若干ずれるだけで残存する。この化合物の回折パターンは、一見、体心立方晶Ia₃のもののようにみえるが、付録に示した方法で回折線の相対積分強度を計算した結果、単純立方格子Pm₃mであることがわかった。これはperovskite(灰チタン鉱)(CaTiO₃)と同一構造であり、(Ba, Sr)ZrO₃である。図4にこの化合物の熱膨張挙動を示す。真空中での測定では格子定数がむしろ減少している。これは、BaO, SrO, ZrO₂, UO₂の蒸気圧を示す図5^{9) 10)}からみると、高温ではBaが蒸発して組成がSrZrO₃に近づくために、格

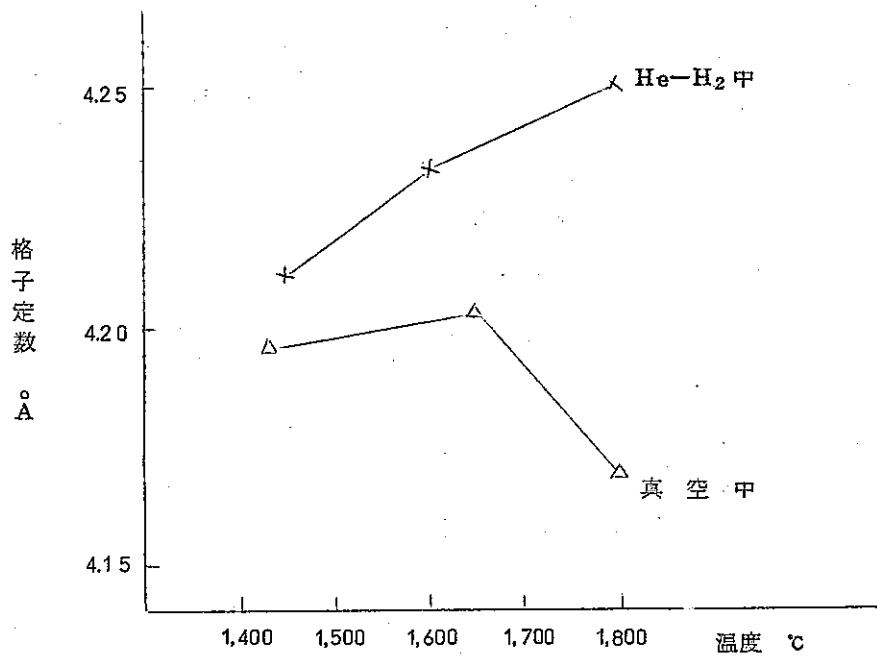


図4 (Ba, Sr) ZrO₃ の熱膨張

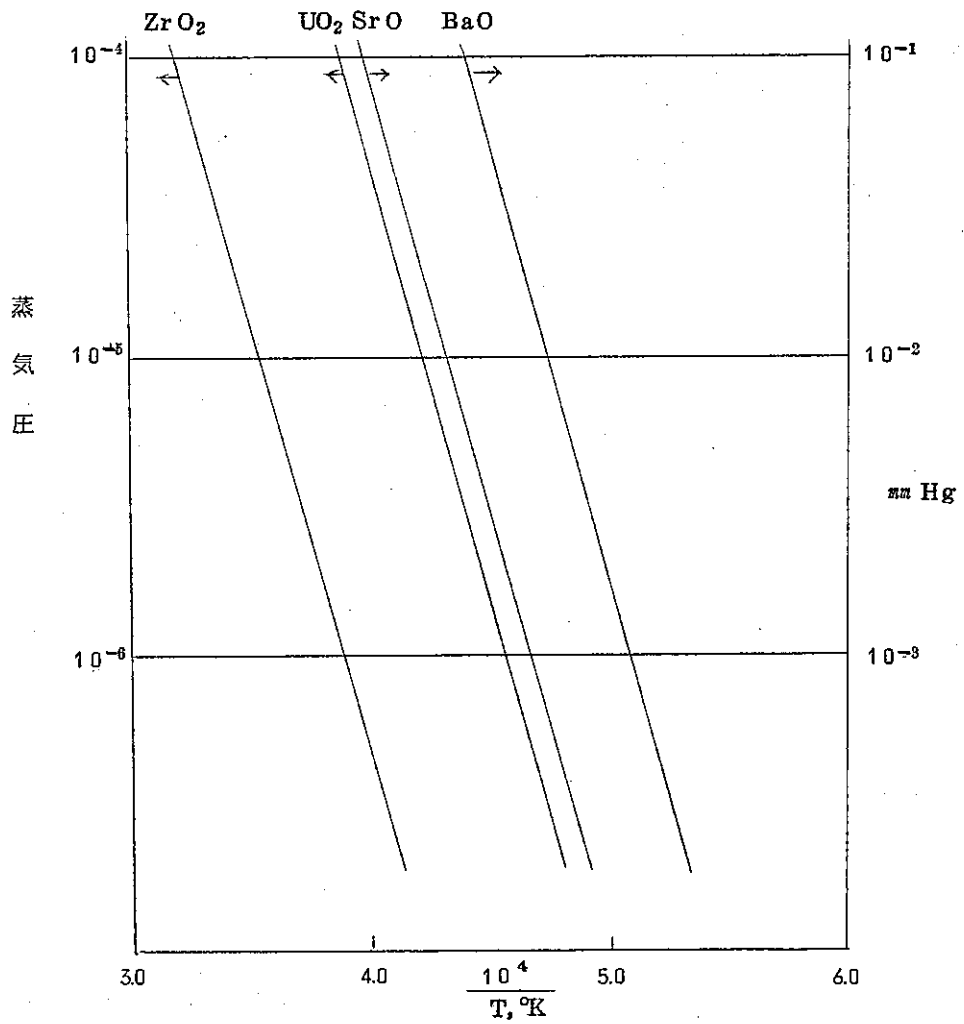


図5 蒸気圧^{9, 10)}

表 2. 反 応 生 成 物 I

試 料	生 成 物	結 晶 系	空 間 群	格 子 定 数
1. BaO + ZrO ₂	BaZrO ₃ (A)	単 純 立 方 格 子	Pm3m	4,239 Å
2. SrO + ZrO ₂	SrZrO ₃ (B)	"	"	4,163
3. BaO + UO ₂	BaUO ₃ (C)	"	"	4,514
4. SrO + UO ₂	SrUO ₃ (D)	擬 立 方 格 子	—	(4,390)

表 3. 反 応 生 成 物 II

試 料	生 成 物 温 度 °C			
	1,000	1,500	1,800	2,000
5. 2BaO + ZrO ₂ + UO ₂		A, C'	ZrO ₂ , UO ₂	ZrO ₂ , UO ₂
6. 2SrO + ZrO ₂ + UO ₂		B, D'	B(少), UO ₂ ZrO ₂	
7. BaO + SrO + UO ₂	C'	C'		
8. BaO + SrO + ZrO ₂	(Ba, Sr)ZrO ₃ ZrO ₂ , SrO	(Ba, Sr)ZrO ₃	(Ba, Sr)ZrO ₃	(Ba, Sr)ZrO ₃

子定数が減少することを示している。

試料 9 (UO₂ + 4F.P.) と 10 (UO₂ + 1F.P.) についての結果を表 4 に示す。表 2 ~ 4 で得られた各種化合物の 1,500 °C における格子定数をプロットすると、図 6 のようになる。この結果から、表 4 中の X が (Sr, Ba)ZrO₃, Y が (Sr, Ba)UO₃ に Zr が若干入ったものであることが予想される。Ba, Sr, U の化合物は、1,500 ~ 1,600 °C でピークの移動が顕著となり、1,800 °C ではほとんど完全に分解して UO₂ (試料 10) あるいは UO₂ と ZrO₂ (試料 9) となる。

3.2 金相および XMA

試料 10 のペレット (2,000 °C, 1 時間, Ar-5% H₂ 中焼結) の研磨面写真を図 7 に示す。白くみえる結晶粒と、灰色にみえる結晶粒の 2 種類が識別される。これら 2 種類の結晶および結晶粒界にある元素の XMA による分析結果を表 5 に示す。白い相内の Zr と U の分布をラインスキャンで調べた結果は、両方とも結晶粒内に均一に分布していることがわかった。この結果、灰色相は (Ba, Sr)ZrO₃ に U が若干入ったものであり、白色相は (Ba, Sr)(U, Zr)O₃ が分解して (U, Zr)O₂ と Sr が若干残ったものであると考えられる。試料 9 の (Ba, Sr)(U, Zr)O₃ が分解すると、X 線的には UO₂ と ZrO₂ になるが、試料 10 のものは UO₂ のみになる。これは UO₂-ZrO₂ の状態図¹¹⁾ (図 8) から考えると、Zr の多い

表 4 反 応 生 成 物 Ⅲ

試 料	雰 囲 気	生 成 分 温 度 ℃										
		室 温	1,000	1,150	1,200	1,450	1,500	1,600	1,650	1,790	1,835	2,000
UO ₂ + 4 (F.P.)	真 空	UO ₂ ZrO ₂		X, Y UO ₂ ZrO ₂		X, Y UO ₂ ZrO ₂		X, Y'		X' UO ₂ ZrO ₂		
	He-5H ₂					X, Y		X, Y' UO ₂		X UO ₂ ZrO ₂		
UO ₂ + F.P.	真 空	UO ₂ ZrD ₂				X UO ₂						
	He-5H ₂	UO ₂ ZrO ₂ SrO	Y UO ₂ SrO				X Y UO ₂					X UO ₂

表 5 XMA 分 析 結 果

試 料	Ba	Sr	Zr	U
灰 色 の 相	20~30%	21~22%	35~45%	7~9%
白 色 の 相	な し	4~5%	10~12%	80~85%
結 晶 粒 界	特に結晶内と変わった元素を検出せず			

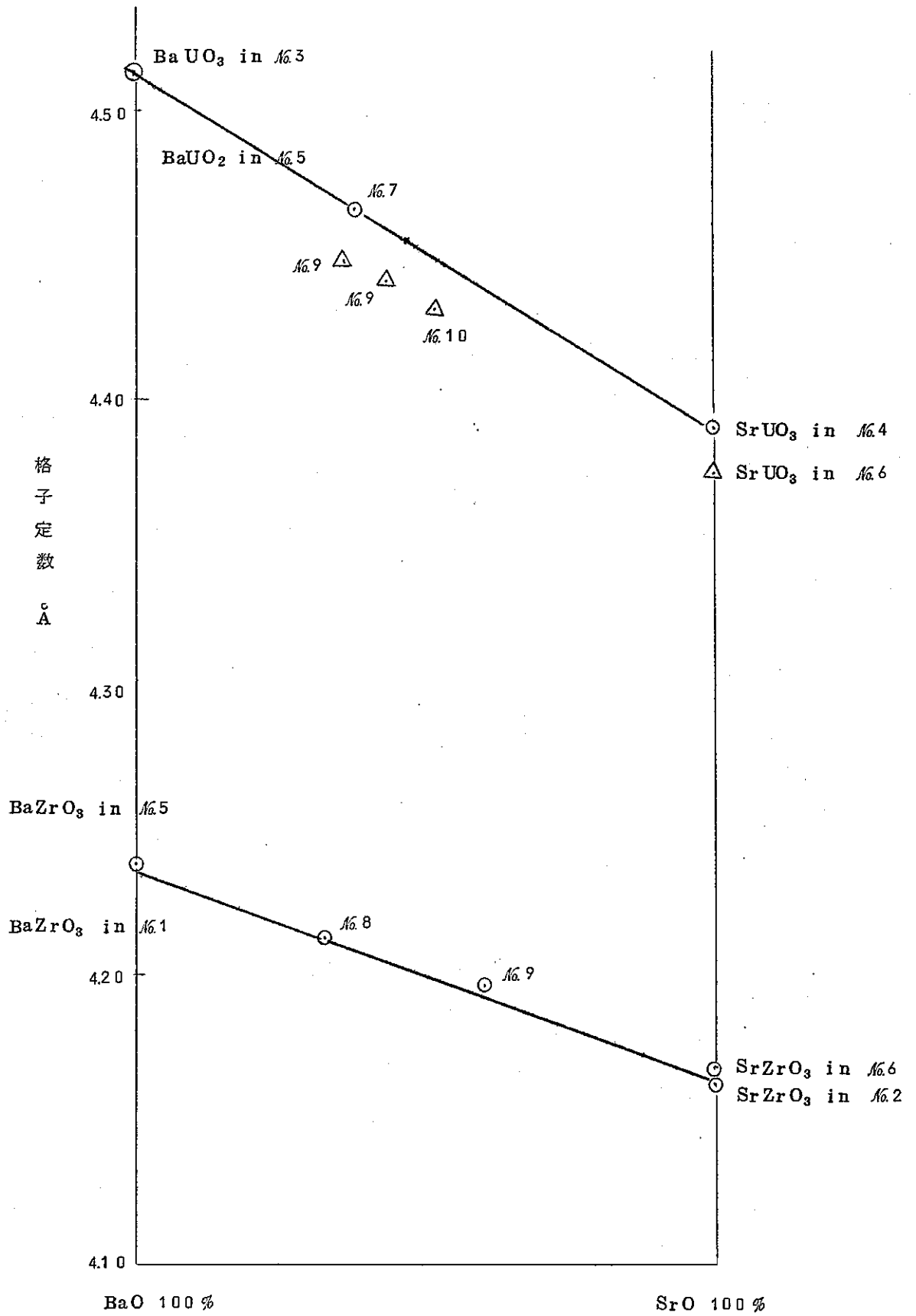


図6 1,500°CにおけるF.P.化合物の格子定数

資料9は図の2相領域であり，試料10は一相領域にあるものと考えられ，試料10の分析値（Zr 10~12%）も一相領域であることを示している。

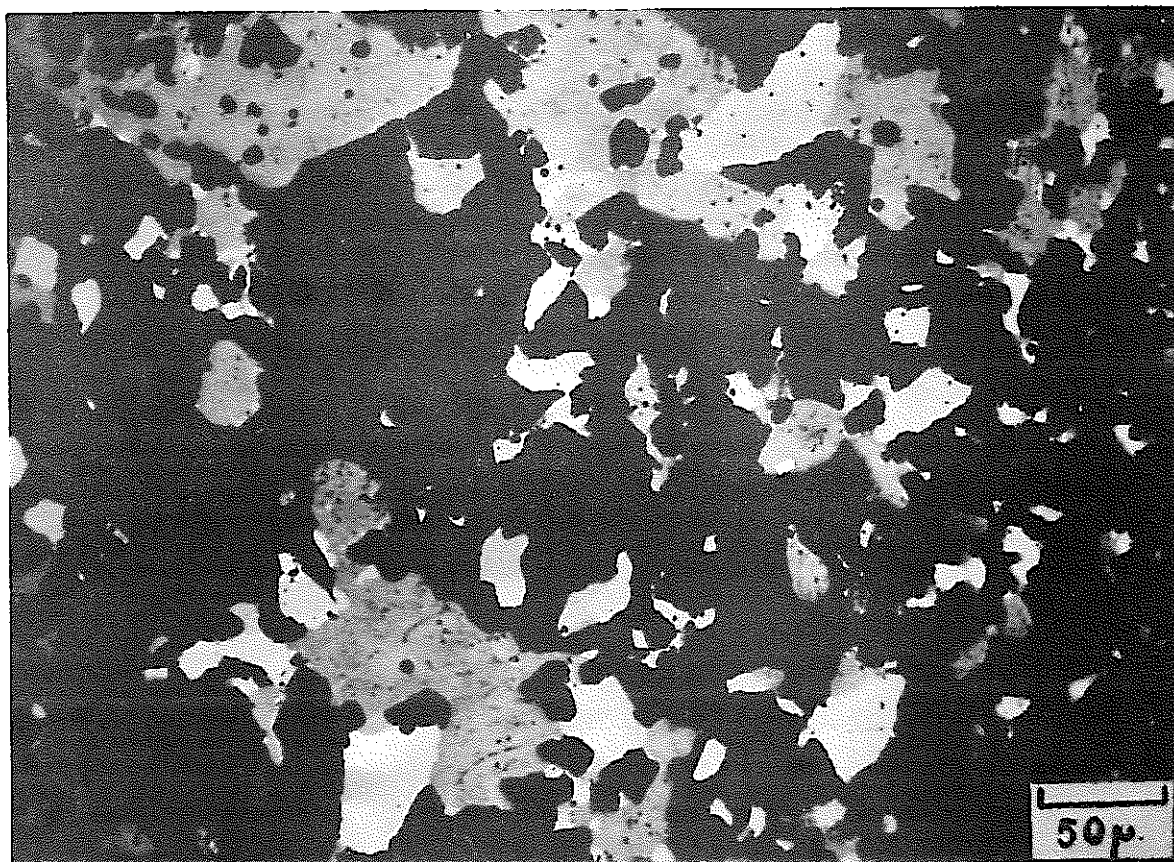


図7 試料の10のペレット研磨面写真（BaO+SrO+ZrO+UO₂ 1.5 ton/cm² 成形，Ar-5% H₂中，2,000℃ 1時間焼結）

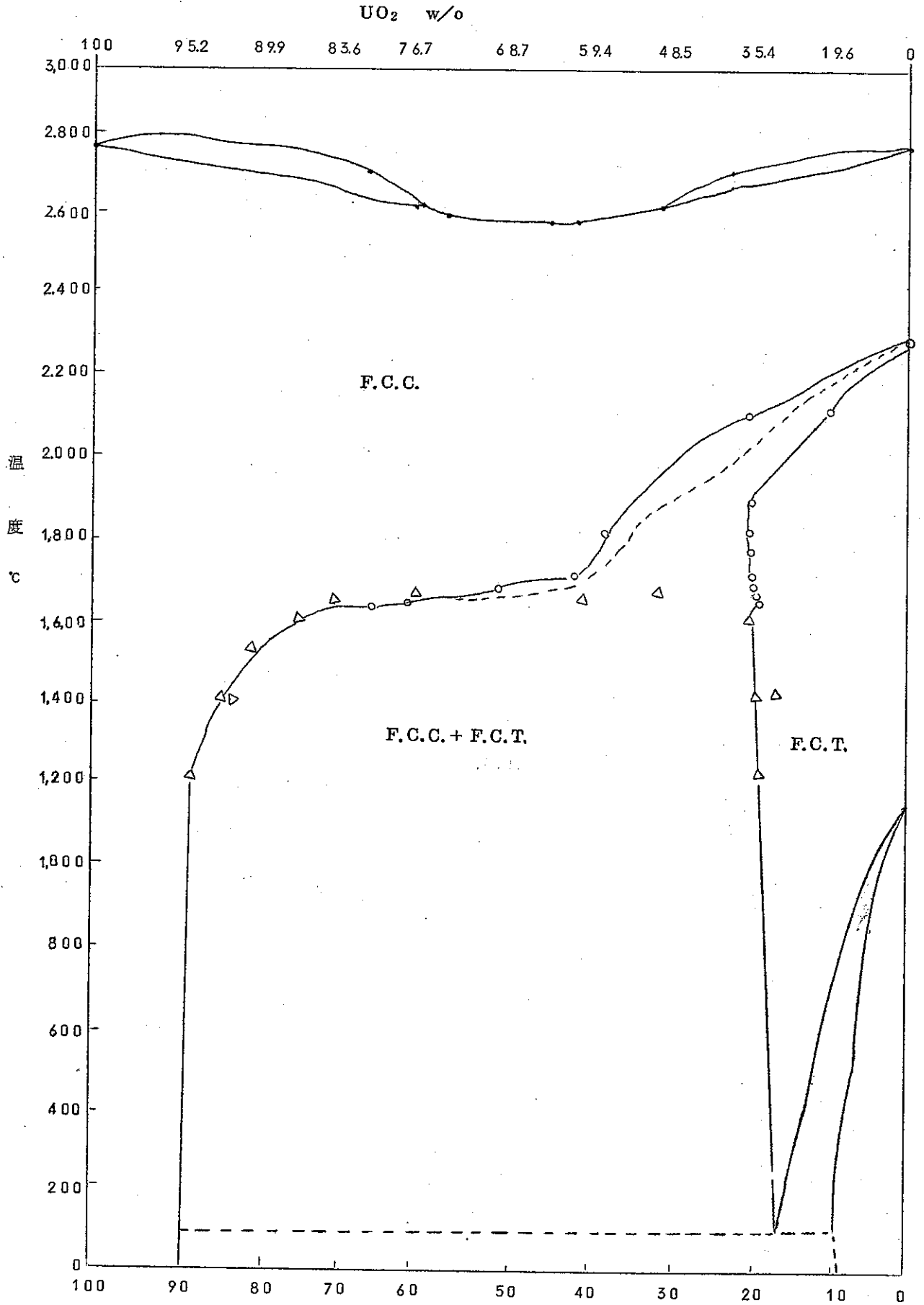


图 8. $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ 状态图

UO_2 mol. %

4. 考 察

以上の結果をまとめると、次のようになる。UO₂マトリックス中でBaO, SrO, ZrO₂は(Ba, Sr)ZrO₃にUが若干入ったものと、(Ba, Sr)UO₃にZrが若干入ったものの2種類の化合物を作る。Ba, Sr, Zrの化合物は高温まで安定で、He-H₂雰囲気では2,000℃でも存在するが、Ba, Sr, Uの化合物は1,800℃では分解する。

これらの結果から、照射によってUO₂中にF.P.として生じたBa, Sr, Zrの挙動について考察すると、次のようになるであろう。

Ba, Srは酸化物としてBaUO₃, SrUO₃あるいは(Ba, Sr)UO₃となるが、柱状晶が発達するような高温領域では、分解して、低温側に移動してBaO, SrOとして存在する。この際Zrがあれば(Ba, Sr)ZrO₃の安定な化合物を作って、マトリックスとは別の相として存在する。したがって、丸石等⁶⁾が結晶粒界に検出したBa, SrはZrを検出しなかった点から考えて、(Ba, Sr)Oであり、Bradbury¹⁾等が検出したBa rich phaseはAitkem⁷⁾の予想するように(Ba, Sr)ZrO₃の形であると考えられる。

5. 付録，回折X線の相対積分強度の計算

粉末試料からの回折X線の相対強度は、Debye-Scherrer法による場合にかぎり、

$$I = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \cdot |F|^2 \cdot P$$

I : 相対積分強度 (任意単位)

F : 構造因子

P : 多重度因子

θ : Bragg角

であらわすことができる。さらに構造因子Fは

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i (h x_n + k y_n + l z_n)$$

f_n : 原子構造因子

x_n, y_n, z_n : n原子の座標

h, k, l : 面指数

である。したがって、構造を仮定して回折強度を計算して実測値と比較すれば、結晶構造の決定が可能である。

相対強度の計算はFACOM-230を使用して行なったが、そのプログラムと計算結果の例を表6および表7に示す。

表6 相対積分張度計算プログラム

```

FACOM 230-10 FORTRAN 810P V-6 L-D
MODE C
INPUT C
OUTRUT P
LIST Y
COMPILATION BEGIN
PAGE 01

```

*0804

```

      DIMENSION E(5),O(3,5)
C ***FORMAT***
      420 FORMAT(2F10.3)
      410 FORMAT(4I5,3F10.3)
      FORMAT(50H***** )
      FORMAT(47H***** )
      FORMAT(1H*,50X)
      FORMAT(45X,1H*)
      2400 FORMAT(55H* H2+K2+L2 H K L D(HKL) F1(HKL) F2(HKL) F3)
      2500 FORMAT(42H(HKL) F4(HKL) F5(HKL) ANS *)
      2600 FORMAT(55H*-----)
      2700 FORMAT(42H-----*)
      2800 FORMAT(1H*,4X,12,5X,12,2X,12,2X,12,5X,12,4X)
      2900 FORMAT(5(F6.2,4X))
      2950 FORMAT(E12.5,2H *)
      2222 FORMAT(//)
      3000 FORMAT(26H***** )
      3100 FORMAT(26H*      X      Y      Z      * )
      3200 FORMAT(26H*      ----- * )
      3300 FORMAT(3H* N,11,1X,F4.1,3X,F4.1,3X,F4.1,3H *)
      3400 FORMAT(26H*      * )
      3500 FORMAT(8H* RAMDA=,F8.4,9X,1H*)
      3600 FORMAT(5H* AO=,F6.2,14X,kH*)

```

C

```

      PA1=3.14159
      READ(41,420) AO,RAM
      WRITE(20,2200)
      WRITE-(20,2300)
      WRITE(20,2400)
      WRITE-(20,2500)
      WRITE(20,2600)
      WRITE-(20,2700)
      110 READ(41,410) IX,JX,KX,IP,(F(M),M=1,3)
      IF(IX) 99,120,120
      120 ISUM=IX**2+JX**2+KX**2
      F(4)=F(3)
      F(5)=F(3)
      DO 10 I=1,3
      DO 10 J=1,5
      IF(J-2) 11,12,11
      11 Q(I,J)=0.
      GO TO 10
      12 Q(I,J)=0.5

```

```

10 CONTINUE
  Q(1,3)=0.5
  Q(2,4)=0.5
  Q(3,5)=0.5
  SQ=FLOAT(ISUM)
  X=RAM*SQRT(SQ)/(2.*AO)
  PX=X**2
  RF1=1.-PX
  RF2=1.-2.*PX
  SX=2.*X*SQRT(RF1)
  CX=RF2**2
  AS=0.
  BS=0.
  DO 20 K=1,5
    PQ=FLOAT(1X)*Q(1,K)+FLOAT(JX)*Q(2,K)+FLOAT(KX)*Q(3,K)
    ZQ=2.*PAI*PQ
    AS=AS+F(K)*COS(ZQ)
    BS=BS+F(K)*SIN(ZQ)
20 CONTINUE
  XF=AS**2=BS**2
  ANS=(1.+CX)*XF*FIOAT(1P)/(SX*X)
  WRITE(20,2800) ISUM,IX,JX,KX,IP
  WRITE(20,2000) F(I),I=1,5)
  WRITE(20,2950) ANS
  GO TO 110
99 WRITE(20,2222)
  WRITE(20,3000)
  WRITE(20,3100)
  WRITE(20,3200)
  DO 40 N=1,5
    XXX=Q(1,N)
    YYY=Q(2,N)
    ZZZ=Q(3,N)
    WRITE(20,3300) N,XXX,YYY,ZZZ
40 CONTINUE
  WRITE(20,3400)
  WRITE(20,3500) RAM
  WRITE(20,3600) AO
  WRITE(20,3400)
  WRITE(20,3000)
  STOP
  END

```

COMPILATION END

表7 (Ba, Sr) ZrO₃ 回折強度計算

HKL	ANS		I _c	I _o	(I _o -I _c)
100	0.28503 E 05		4	1	3
110	0.70065 E 06		100	100	0
111	0.73855 E 04		1	6	5
200	0.21889 E 06		31	33	2
210	0.11124 E 05		2	0	2
211	0.26733 E 06		38	38	0
220	0.13645 E 06		19	18	1
300	0.95799 E 03		0	0	0
310	0.11649 E 06		17	16	1
311	0.71374 E 03		0	2	2
222	0.45225 E 05		6	5	1
320	0.19969 E 04		0	0	0
321	0.14356 E 06		20	15	5

$$R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} = 0.09$$

	X	Y	Z
Z _r	1/2	1/2	1/2
$\frac{Ba-Sr}{2}$	0	0	0
O ₁	1/2	0	0
O ₂	0	1/2	0
O ₃	0	0	1/2

RAMDA = 1.5418

AO = 4.20

6. 参 考 文 献

1. B.T. Bradbury, J.T. Demant, P.M. Martin, and D.M. Pool, J. Nucl. Mat. 17
(1965) 227
2. B.M. Jeffery, J. Nucl. Mat. 22 (1967) 33
3. J.I. Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom, and G. Yates, J. Nucl. Mat. 25
(1968) 201
4. D.R. O'Boyle and F.L. Brown, ANS Trans. 11 (1968) 101
5. D.R. O'Boyle, F.L. Brown and J.E. Saneski, J. Nucl. Mat. 29
(1969) 27
6. 丸石芳宏等, 日本原子力学会核燃料分科会 1969年秋
7. E.A. Aitken, 第3回日米ニュースレター
8. J. Roth and E.K. Haltman, NUMEC-2389-9
9. R.G. Bedford et. al., UCRL-12314
10. C.A. Alexander et. al., BMI-1789
11. K.A. Romberger et. al., J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 1619