

# (U, Pu)O<sub>2</sub> 燃料の融点の評価

Evaluation of Melting Point of (U, Pu) O<sub>2</sub> Fuel

August, 1974

TOKAI WORKS

POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CORPORATION

複製あるいは入手については、下記にお問い合わせください。

茨城県那珂郡東海村 〒 319-11

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所技術部研究管理課 ☎ 東海(02928)2-1111 内線 237

④ Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation—1974

Enquiries about copyright and reproduction should be addressed to ;

Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development

Corporation,

Tokai, Ibaraki, Post No.319-11, Japan.

PNCT 841-74-22

1974年8月9日

## ( U, Pu ) O<sub>2</sub> 燃料の融点の評価

実施責任者 小泉益通\*

報告者 古屋広高\*

### 要旨

( U, Pu ) O<sub>2</sub> 燃料融点を、用いた材料の製造方法、測定時の試料の加熱方法、測温方法等の実験条件から評価した結果、Lyon & Baily と Aitken & Evans の 2つの測定結果が、最も信頼できることが判明した。

一方、照射した条件では、燃料内の急激な温度勾配の結果生ずる酸素 (O/M比) の再分布、プルトニウムの再分布のため、その融点は、未照射燃料に比べ減少する。この減少量は、これまでの報告値の評価の結果、およそ次の値となる。

O/M比再分布による効果 30 ~ 50°C

プルトニウム // 40 ~ 50°C

### Evaluation of Melting Point of $(U,Pu)O_2$ Fuel

Some considerations were carried out on the values of melting points of  $(U,Pu)O_2$  solid solution published by many investigators from a view of point of experimental condition. As a result, the values measured by Lyon & Baily and Aitken & Evans are considered to be the most reliable as the melting point of unirradiated  $(U,Pu)O_2$  fuel. They have been reported in the following papers;

W.L. Lyon and W.E. Baily, J. Nucl. Mat., 22 (1967) 332,  
E.A. Aitken and S.K. Evans, GEAP-5672 (1968).

The redistributions of oxygen and actinide elements during irradiation cause the reduction of melting point  $(U,Pu)O_2$  fuel. Values of  $30^\circ \sim 40^\circ C$  and  $40^\circ \sim 50^\circ C$  are considered for the reductions due to the redistributions of oxygen and actinide elements, respectively.

## 目 次

要 約	1
1. 序 論	2
2. 実験方法の評価	2
2-1 試料融解容器	4
2-2 温 度 测 定	4
3. 実験結果の評価	7
3-1 化学量論的 ( $U, Pu$ )O <sub>2</sub>	7
3-2 非化学量論的組成が融点に与える影響	7
3-3 照射量が融点におよぼす影響	18
4. 燃焼時の燃料溶融	18
4-1 O/M比再分布	23
4-2 プルトニウム再分布	23
5. もんじゅ燃料の評価	29
6. 結 論	29
参考文献	31

## 要 約

( U, Pu ) O<sub>2</sub> 系の融点を、用いた試料の製造方法、測定時の試料の加熱方法、測温方法および測定回数、等の実験方法から評価した結果、次の 2 つの報告値が最も信頼できることが判明した。

1. Lyon & Baily の判定値(図 4.5 表 3)(J.Nucl.Mat.22(1967)332)
2. Aitken & Evans の判定値(図 4.7 表 6))(GEAP-5672(1968))

この結果、照射しない( U, Pu ) O<sub>2</sub> 燃料が溶け始める温度は、両測定結果の間の中間値(Lyon & Baily 値の固相線を下限、Aitken & Evans 値の固相線を上限とする範囲)であると考えられる。

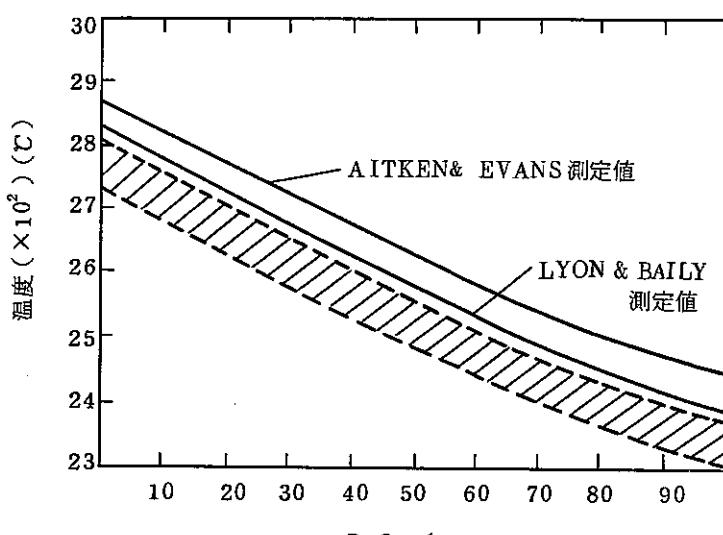
燃料を照射すると燃料内に発生する急激な温度勾配のため、燃料中心では、O/Mが低くプルトニウムの濃度は高くなる。このため、照射した燃料の融点に比べ、下記の程度低くなる。

O/M再分布による効果                    30 ~ 50°C

プルトニウム再分布    "                40 ~ 50°C

したがって、充分燃焼した(3,000 MWD/T以上)燃料の融点は、次の範囲となる。(要約第1図)

照射前の燃料のPuO <sub>2</sub> 含有率(%)	照射した燃料の融点(°C)
15	2,660 ~ 2,740
20	2,635 ~ 2,715
25	2,605 ~ 2,685
30	2,585 ~ 2,665
35	2,560 ~ 2,640



要約 第1図

## 1. 序 論

(U, Pu)O<sub>2</sub> 固溶体の融点は、1960年, Pijanowsky 等<sup>1)</sup>が最初に測定していらい、約10年間にわたって数々の測定者によって測定されてきた。<sup>2~9)</sup>しかし、(U, Pu)O<sub>2</sub>が、非化学量論的組成になりやすいため、蒸気圧が高いこと、その融点がきわめて高いことおよび実験がすべてグローブボックス内で行なわなければならないこと、等の理由により、実験者が異なると、測定値にわずかな違いが生じている。

本報告は、これまでのすべての報告を、実験方法の違い等から充分評価し、化学量論的な(U, Pu)O<sub>2</sub> 固溶体について、最も信頼できる測定値を選び出した。ついで非化学量論的(U, Pu)O<sub>2</sub> 固溶体、照射済(U, Pu)O<sub>2</sub> 固溶体の融点、燃料照射挙動を検討し、燃料設計に適した融点をどこに選ぶべきか決定した。

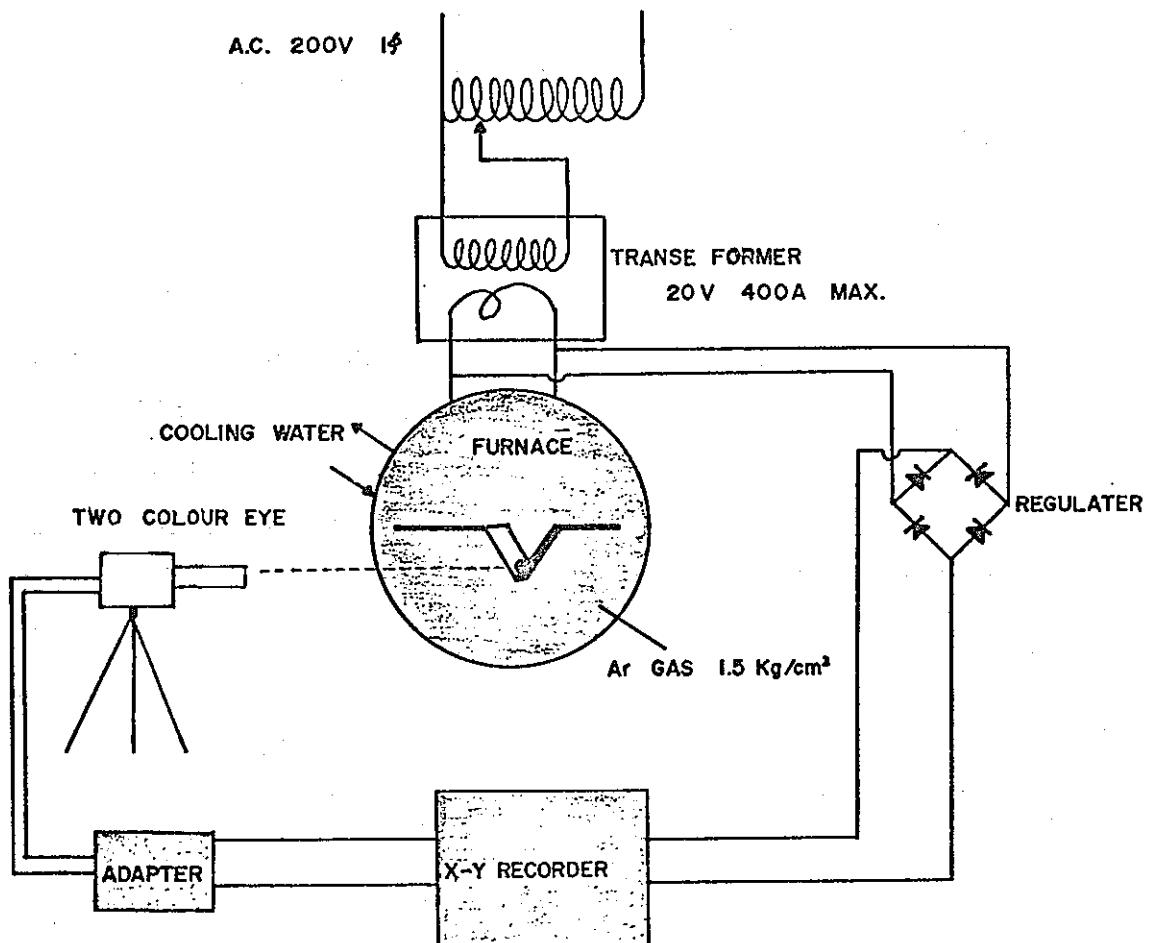
## 2. 実験方法の評価

### 2-1 試料融解容器

#### i) タングステンV型ヒーターを用いる方法

本方法は、タングステン板を、V型フィラメントにし、このV型の底に試料をおき、タングステンの抵抗加熱で試料を溶かす方法で、別名Mendenhall<sup>10)</sup>とももよばれている。概略図を第1図に示す。雰囲気として、高純度の不活性ガスを用い、温度を石英窓より光高温計を用いて測定する。溶けたか溶けないかは、直接観察かサーマルアレスト法(thermal arrest法、後述)で決める。しかし、本方法では、(U, Pu)O<sub>2</sub>が融点付近での高温で、高い蒸気圧をもつことおよび非化学量論的組成になりやすいためから、次の欠点があり、ii)の方法に比べ測定値の信頼性が薄い。

- A) 溶解中に、(U, Pu)O<sub>2</sub>の蒸気により、加熱光が吸収され、光高温計で測定された温度に誤差が生ずる。
- B) (U, Pu)O<sub>2</sub>が、溶解前に、非化学量論的になり、測定中の試料のO/M(Pu + U)が明確でない。
- C) 試料が大きいと、試料とフィラメント接触部および表面では、わずかに温度差が生ずる。



第1図 タングステンV型 フィラメント方式融点測定装置の一例<sup>9)</sup>

## ii) タングステンカプセルに封入する方法

Hausner は、  $\text{UO}_2$  の融点を、 第 2 図に示すように、 試料をタングステンカプセルに封入し、 これを高周波加熱することにより、 測定した。彼は、 温度を W-WRe 熱電対で測定したが、 その後 Lyon 等および Aitken 等は、 自動的に読み取ることができる光高温計で温度を測定し、  $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$  系の融点測定に、 用いた。

本方法は、 i) の方法に比べ、 前述したような欠点がなく、 現在最も信頼できる実験方法である。

## 2-2 溫度測定

## i) 測温装置

測温には、 W-WRe 熱電対か光高温計が用いられる。光高温計にも、 輝度合わせ高温計と 2 色光温計がある。熱電対を使用する場合、 1 本毎に較正しなければならないこと、 使用回数が多くなると、 劣化が問題になるが、 精度は高い。一方、 2 色高温計は、 試料容器の輻射が温度測定に影響をおよぼし、 不適当だが、 輝度合わせ式光高温計は、 最近精度が高くなり、 最も適している。

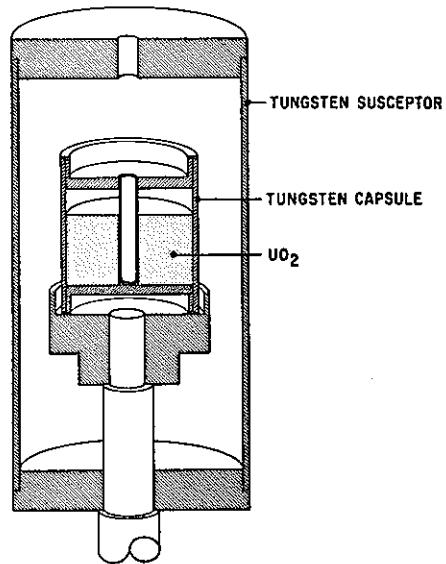
## ii) サーマルアレスト法

試料の温度を、 ゆっくりした勾配で融点に近づけていくと、 融点では、 融解熱のため、 試料が熱を吸収するので、 融け終るまで一定の温度を保つ。一例として、 Lyon 等が  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  系について測定した結果を、 第 3 図に示す。この方法で融点を決めるのに、 一般に冷却曲線からの測定値を採用する。

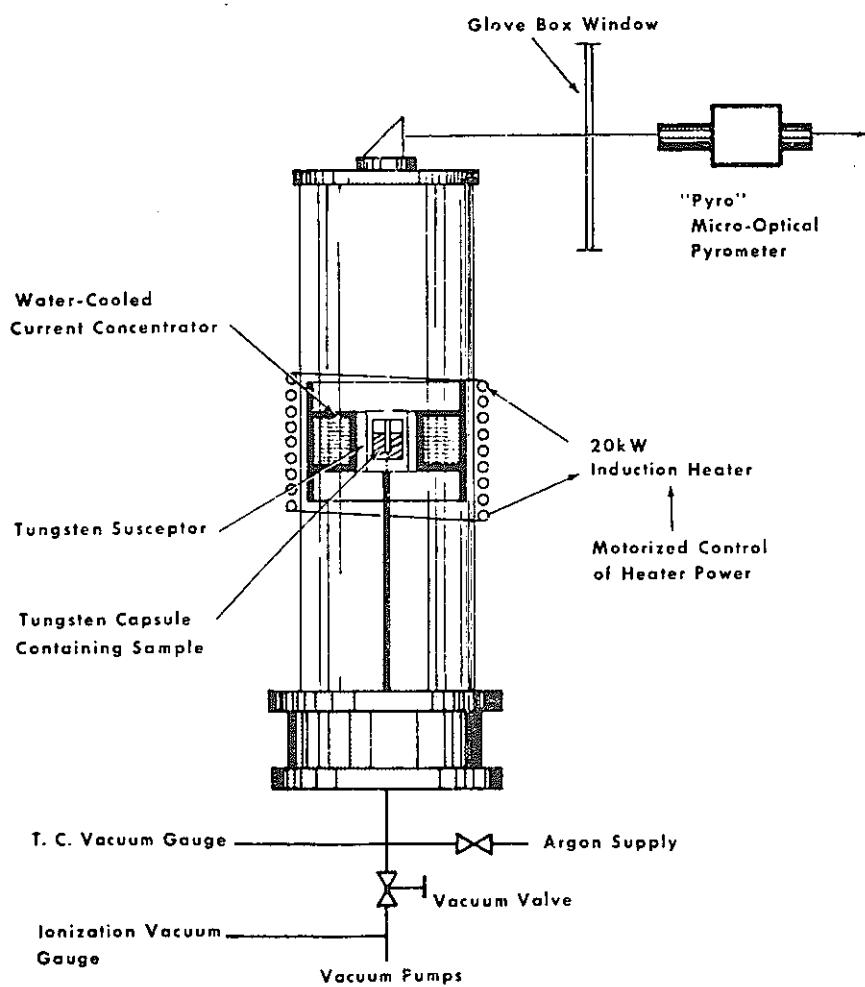
この他、 融点を決めるのに、 試料の融けるのを直接観察して決める方法がある。

## 2-3 溫度較正

これまで融点測定に用いられてきた温度計は、 ほとんど US Bureau of Standard の タングステンランプによる較正と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ta}$  金属の融点を用いた較正が行なわれている。

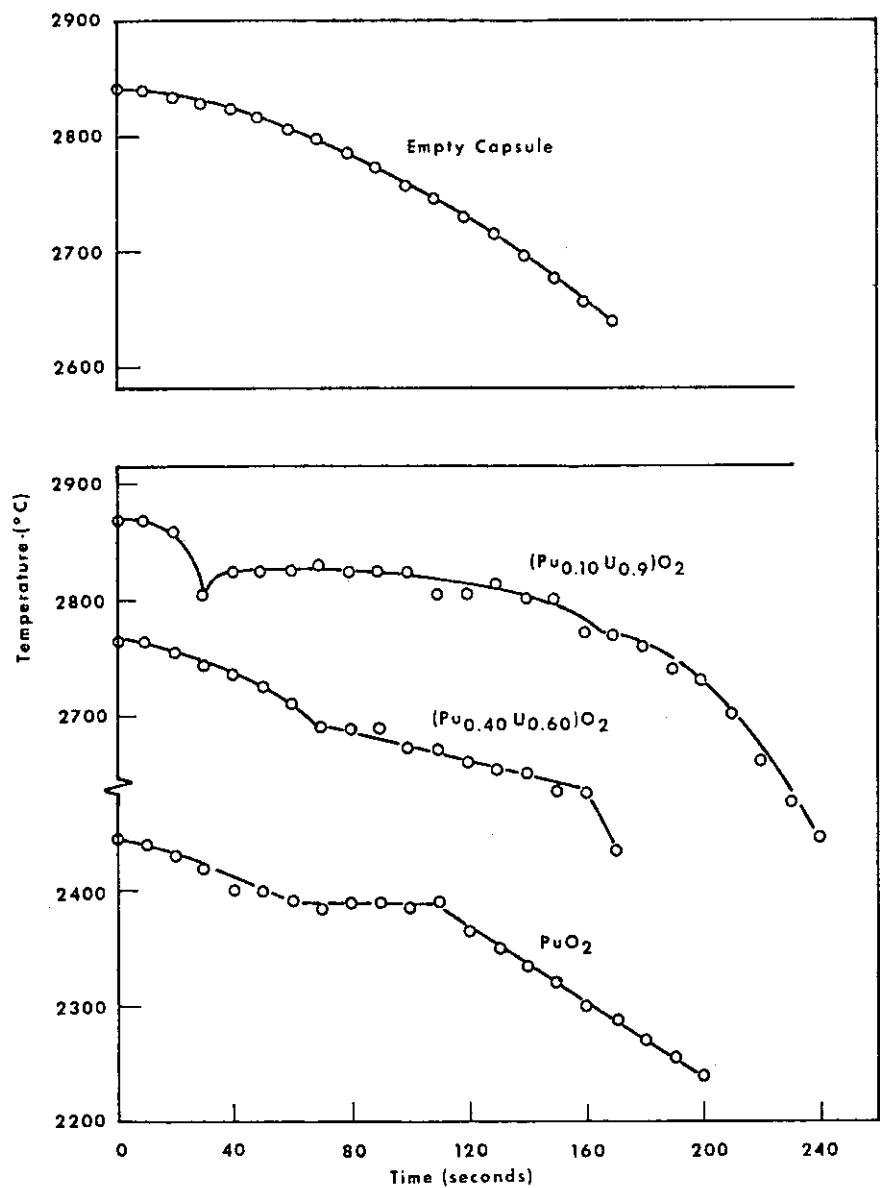


a) タングステンルツボと試料<sup>11)</sup>



b) 加熱、測温方法<sup>3)</sup>

第2図 タングステンルツボ方式融点測定方法



第3図 サーマルアレスト法による融点測定<sup>3)</sup>

### 3. 実験結果の評価

#### 3-1 化学量論的 ( $U$ , $Pu$ ) $O_2$

$UO_2$  のみについての測定結果は、1911年頃から出はじめて非常に多くの人の報告があるが、 $PuO_2$  を含む ( $U$ ,  $Pu$ ) $O_2$  系については、6ヶの報告がある。

これらの報告の、実験方法、試料調製方法、実験結果の各項目について、比較検討し、評価した結果を第1表に示す。この評価からわかるように、タンクステンV型フィラメントを用いた方法では、測定前後の試料の組成に変化があること、試料の蒸気による光吸收で温度の測定が低温側にずれやすいこと、液相-固相曲線が取れないことから、信頼性の高いデータが得られなかった。

この結果、タンクステンカプセルに試料を封入し、高周波加熱し、融点を測定した Lyon 等と Aitken 等の結果が最も信頼できる。これらの報告では、固溶体特有な液相-固相曲線も測定している点を、一層注目すべきである。

しかし、これらの2つの測定値の間には、わずかな差がある。(第4図) したがって、設計計算にはどちらを選ぶべきかということになると、測定点が多いこと、および設計の安全性という観点から考えると、融点としては、低い値を示す Lyon 等の値を推奨する。彼等の測定結果を、第3表、第5図に示す。参考のため、 $UO_2$  の融点の年代別比較表を第2表に示す。

#### 3-2 非化学量論的組成が融点に与える影響

##### i) $UO_{2+x}$ 系について

Latta and Fryxell<sup>12)</sup> は、2-1, ii) 項で示したタンクステンカプセルを用いて、 $-0.50 < X < 0.20$  の範囲で測定した。この結果、 $UO_{2+x}$  系の融点は、 $UO_2$  が最も高く、Xが正、負いずれの方向に大きくなても減少することを示した。しかし、Xの値が正の場合、 $U_x WO_3$  の化合物が生成されるのが観察された。この頻度は、Xが大きくなる程大きい。彼等の結果を第4表、第6図に示した。

##### ii) $U_{1-y} Pu_y O_{2-x}$ 系について

Lyon and Bailey<sup>13)</sup> と Krankota and Craig<sup>8)</sup> は、 $U_{1-y} Pu_y O_{2-x}$  の融点を2-1, i) 項で示したタンクステンV型フィラメント法で、O/Mが1.93～2.00の範囲で測定した。これらの結果を、第5表に示すが、いずれも固相曲線だけしか測定できなかったため、融点の値としては、信頼できない。

一方、Aitken と Evans は、2-1, ii) 項で示したタンクステンカプセル法で、 $U_{1-y} Pu_y O_{2-x}$  の融点を測定した。(第6表、第7図) 彼等は、充分信頼性の確立している

第1表 (U, Pu)O<sub>2</sub>系の融点の比較と評価

実験者	加熱方法	判定方法	測温方法	温度較正	試料調整方法
S. W. Pijamowski and L. S. DeLuca	タンクステンV型 ヒーターに通電加熱	溶融状態を直接観察	光高温計	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2040), Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2340) BeO (2452), MgO (2680), UO <sub>2</sub> (2760)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> と (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pu <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の混合物として、共沈した試料を、750°Cで水素雰囲気で還元
T. D. Chikalla	同上	同上	精密 光高温計	Cu (1083), Ni (1455), Pt (1773), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2050), Mo (2540)	300°Cで焙焼したPuO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> 粉末を混合後、2000 ppm H <sub>2</sub> Oを含む水素雰囲気で、1500°C, 8 hr 焙焼
W. D. Lyon and W. D. Baily	タンクステンカプセルを高周波加熱	サーマルアレスト法	精密 光高温計	U. S. Bureau of standard W lamp, Pt (1773) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2050), Nb (2468), Mo (2540), Ta (2996)	共沈試料を、750°C, 4 h, 水素雰囲気で還元後、粒度調整、加圧成型を経て焼結。O/M比は、すべて 2000 ± 0.002
E. A. Aitken and S. K. Evans	同上	同上	同上	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を除いて同上	共沈試料を水素還元後、加圧成型し、1500°C 4 hr 焼結。これを、酸化後 900°Cで還元。O/Mは 2.00。非化学量論的組成も作製。
J. L. Krankota and C. N. Craig	タンクステンV型 ヒーターに通電加熱	溶融状態を直接観察	光高温計	U. S. Bureau of Standard V (1900), Nb (2468) UO <sub>2</sub> (2875), Ta (2996)	照射用燃料ペレットから切り出し。O/Mは重量法で測定し、2.00
M. Koizumi et al	同上	サーマルアレスト法	二色 高溫計	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2050), Ir (2450) Mo (2540), UO <sub>2</sub> (2830), Ta (2996)	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> 共沈粉末を、模擬 F. P.を入れ 1.5 t/cm <sup>3</sup> で加圧成型後、N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 雰囲気で、1,600°C, 2 hr 焼結

第1表のつづき

実験結果	文献(発行年)	評価	信頼度
PuO <sub>2</sub> :2296°C, 19.76%PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> :2670°C 12.45%PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> :2765°C, 7.69%PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> :2815°C UO <sub>2</sub> :2760, melt後の試料は2相, 格子定数変化	KAPL-1957(1960)	温度の較正が, 当時その融点が明確でなかったUO <sub>2</sub> を用いていること。測定中の試料の組成がはっきりしないこと。試料の蒸気による光吸収などから信頼度が低い。	C
PuO <sub>2</sub> 90%, 75%, 40%, 25%, 10%, 5%で測定。結果は第4図。UO <sub>2</sub> 2730, PuO <sub>2</sub> 2280, 10%UO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub> で最大。溶融前後のX線回析では, 格子定数変化。PuO <sub>2</sub> は溶融後, O/Pu 1.62	HW-69832(1961)	温度の較正が, 測定温度より低いこと。機械混合で作成した試料では, 1500°C, 8 hrでは完全に固溶しないこと。溶融後2相になること, PuO <sub>2</sub> が溶融後, O/Mが1.62となることから, 信頼度が低い。	C
PuO <sub>2</sub> 含有率 5, 10, 20, 25, 40, 55, 70, 85, 100, 0% 試料の液相一固相点を測定。結果は第5図 UO <sub>2</sub> :2840°C, PuO <sub>2</sub> :2390°C, 計算値とほぼ一致	J. Nucl. Mat. 22 (1967) 332	加熱技術がすでにHansnerによって充分確立していた技術を用いたこと。温度の較正が充分であったこと。測定誤差(±20°C)が小さいこと。試料の調整, O/M測定に充分注意したこと。測定値が理論と矛盾しないことから, 充分信頼できる。	A
PuO <sub>2</sub> 含有率, 100, 60, 40, 20%の試料の液相一固相曲線を測定。結果は, 第6図 PuO <sub>2</sub> :2445°C, 20%PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> 2737 ~ 2855	GEAP-5358(1967) GEAP-5395(1968) GEAP-5634( " ) GEAP-5672( " )	上記の同様な理由により, 充分信頼できるが, 測定点が少ない。	A
19% PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> :2740°C, 24%PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> :2801°C 他に, 照射試料を測定	GEAP-13515 (1969)	試料の調整, 温度の較正等問題ないが, タングステンV型フィラメント法固有の欠点があること。測定がホットラボ内であったことなどから, 信頼度は中程度	B
18% PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> 2740°C, 同じ試料で, 100,000 MWD/MTUで 2725°C, 150,000MWD/MTUで 2700°C	SN841-71-38	タングステンV型フィラメント法を使用しているにもかかわらず, サーマルアレスト法を用いているのが注目される。タングステンV型フィラメント法では, 最も信頼できるが, 測定点が少なすぎる。	B

第2表  $\text{UO}_2$  の融点

測定者	融点(°C)	方 法	年代(文献)
Ruff and Goecke	2176	記述なし	1911(22)
Friedrick and Sitting	2550±50	圧気 $\text{H}_2$ , $\text{N}_2$	1925(23)
Lambertson and Mueller	2878±22	タンクステンルツボ, 真当中	1953(24)
Ackermann	2405±22	タンクステンセル	1956(25)
Wisnyi and Pijanowski	2760±30	タンクステンV型フィラメント	1957(26)
Ehlert and Margrave	2860±30	タンクステンワイヤー	1958(27)
Newkish and Bate	2700±20	タンクステンフィラメント炉	1959(28)
Powers et al	2700	タンクステン炉, Ar 圧気	1960(29)
Christensen	2790±20	タンクステンV型フィラメント	1962(30)
Chikalla	2730±20	同 上	1963(31)
Hausner	2805±15	タンクステンカプセル, サーマルアレスト	1965(11)
Lyon and Baily	2840±20	同 上	1967(3)
Latta and Fryxell	2836±15	"	1970(12)
Lambert Bate	2805±30	タンクステンV型フィラメント	1970(21)

第3表  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  系の融点 (Lyon and Baily)<sup>3)</sup>

Mole % $\text{PuO}_2$	Liquidus (°C)		Solidus (°C)	
	T(obs)	T(cal)	T(obs)	T(cal)
0	2840 ± 20	2840	2840 ± 20	2840
5	2830	2823	2800	2814
10	2825	2806	2805	2788
20	2790	2770	2760	2737
25	2760	2752	2710	2712
40	2690	2693	2635	2640
55	2630	2630	2580	2572
70	2555	2559	2490	2508
85	2460	2481	2420	2447
100	2390	2390	2390	2390

第4表  $\text{UO}_2 \pm x$  の融点

Sample No.	Pre-test O/U	Post-test O/U	Post-test % W	Post-test % Re	Melting points Solidus (°C)	Liquidus (°C)	Capsule Material	Notes
221	2.23			0.67	2564	2758	Re	1,7
217	2.23		5.56		2578	2740	W	1,7
188	2.184	2.160	5.02		2605	2772	W	1,7
201	2.13	2.109		1.37	2667	2805	Re	1,7
192	2.12	2.103		200	2634	2798	Re	6
203	2.095	2.092	3.94		2730	2815	W	1,7
208	2.095	2.050		1.34	2728	2817	Re	1,7
172	2.058	2.058	3.32		2794	2836	W	1,7
204		2.022		26 ppm	2812	2863	Re	1,7
193	2.019	2.009	0.26		2836	2852	W	1,7
212	1.998	1.998		54 ppm	2845	2865	Re	1,7
190	1.997	2.008	0.25		2845	2865	W	1,7
194	1.997	2.000	0.24		2847	2862	W	1,7
209	1.993	1.995		37 ppm	2834	2860	Re	1,7
189	1.980	1.990	0.15		2832	2860	W	1,7
146	1.980	1.985	0.148		2833	2860	W	1,7
153	1.956	1.955	0.12		2803	2857	W	1,7
138	1.943	1.943	0.046		2796	2845	W	1,7
184	1.920	1.930	0.060		2770	2840	W	1,6
150	1.890	1.929	Low		2729	2832	W	2,5
154	1.856	1.861	0.02		2697	2810	W	1,7
177	1.809	1.795	0.378		2615	2760	W	3,5,7
156	1.803	1.849	8.0		2620	2760	W	2,5
159	1.793	1.809	0.014		2601	2758	W	1,7
129	1.75	1.803	0.14		2545	2710	W	2,5
104	1.790	1.759	0.007		2590	2740	W	1,7
164	1.736	1.736	0.012		2513	2695	W	1,7
166	1.662	1.689	0.064		2413	2650	W	2,5
222	1.60				2423	2584	W	1,4
168	1.556				2435	2510	W	2,4
207	1.50	1.593	0.198		2428	2498	W	1,7,8

## Notes :

1. Sample did not rupture during experiment.
2. Sample ruptured during experiment. Only melting point values prior to rupture were used.
3. Capsule required electron beam welding five times to seal.
4. Sample ignited during removal from capsule making it impossible to obtain a post-test analysis.
5. Relatively large tungsten contamination due to impossibility of separating sample from fine tungsten powder of capsule.
6. Leaked during experiment. Only melting point values prior to leak were used.
7. Sample did not leak during measurements.
8. Uranium metal was homogenized with  $\text{UO}_2$  in the sealed capsule. Reaction with the capsule occurred.

第5表  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  の融点（タングステンV型フィラメント法）

## (a) Lyon and Baily の結果

組成	融点(°C)(液相点)
$U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2.00}$	2790
$U_{0.8}Pu_{0.2}O_{1.97}$	2875
$U_{0.8}Pu_{0.2}O_{1.96}$	2830
$U_{0.8}Pu_{0.2}O_{1.93}$	2820
$UO_2$	2840

## (b) Krankota and Craig の結果

組成	融点(°C)
$U_{0.76}Pu_{0.24}O_{2.00}$	2801
$U_{0.76}Pu_{0.24}O_{1.97}$	2759
$U_{0.81}Pu_{0.19}O_{2.00}$	2831
$U_{0.81}Pu_{0.19}O_{1.97}$	2812

第6表  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  の融点

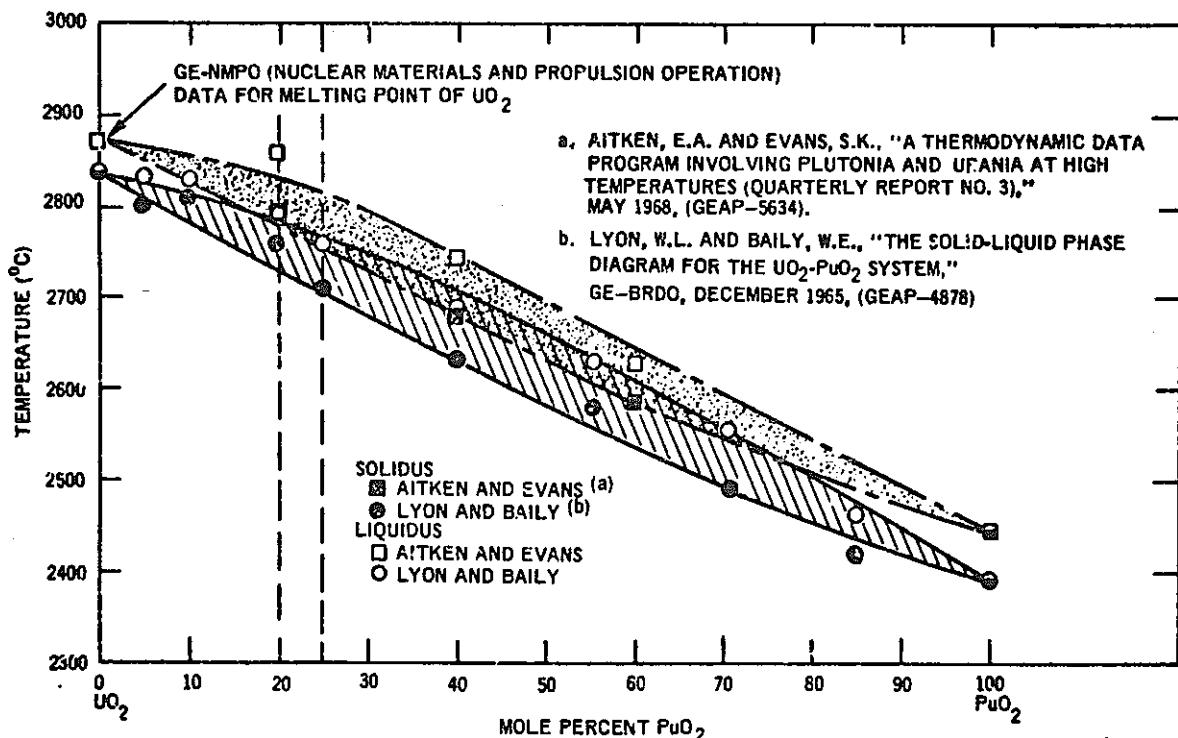
Mole Fraction $PuO_{2-x}$	Heat Treatment*	O:M Ratio	O:Pu Ratio	Solidus-Liquidus Range, °C
1.0	A	2.00	2.00	2445-2445
	B	1.84 <sub>4</sub>	1.84	2445-2470
	B +	1.78 <sub>5</sub>	1.78 <sub>5</sub>	2467-2472
	C	1.73	1.73	2470-2470
	D	1.61	1.61	2300- <sup>+</sup>
0.6	A	2.00	2.00	2580-2627
	B	1.91	1.85	2562-2640
	D	1.84	1.73	2605-2652
	D	1.76	1.60	2512-2597
0.4	A	2.00	2.00	2685-2745
	B	1.06	1.90	2737-2772
	C	1.91	1.78	2750-2782
	D	1.84	1.60	2730-2765
0.2	A	2.00	2.00	2787-2855
	E	1.98	1.90	2783-2848
	B	1.96	1.80	2780-2845
	D	1.94	1.70	2715-2825
	D	1.92	1.60	2727-2848

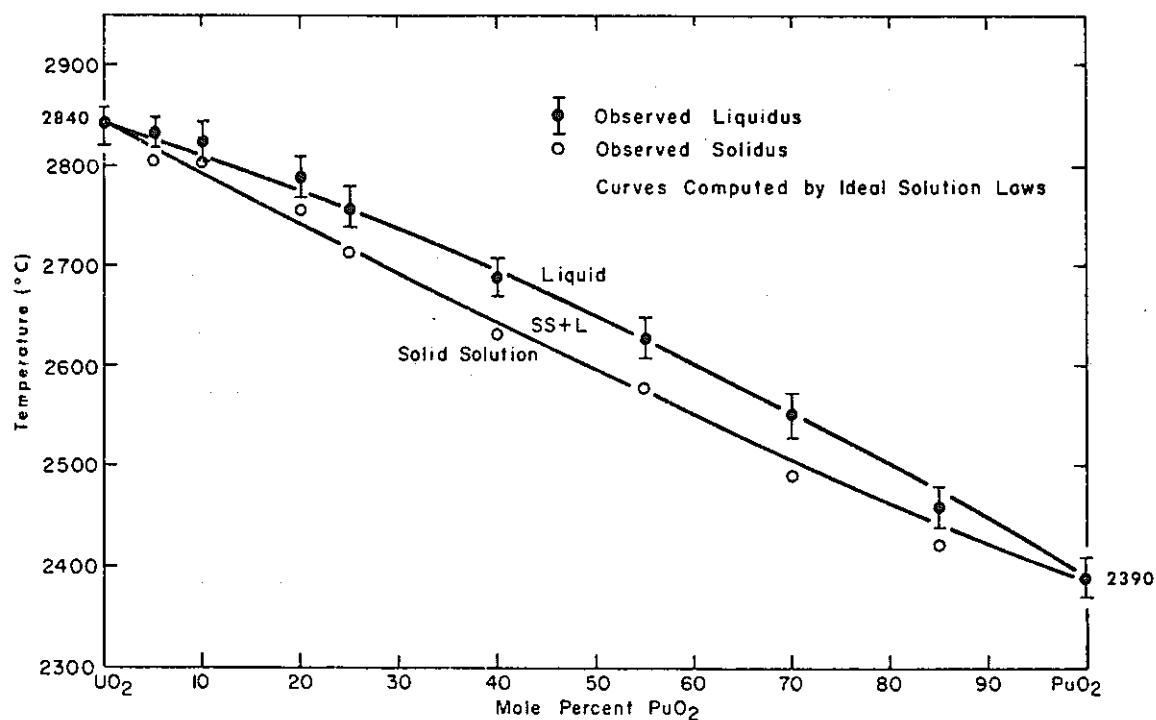
\* The types of heat treatments are identified as follows:

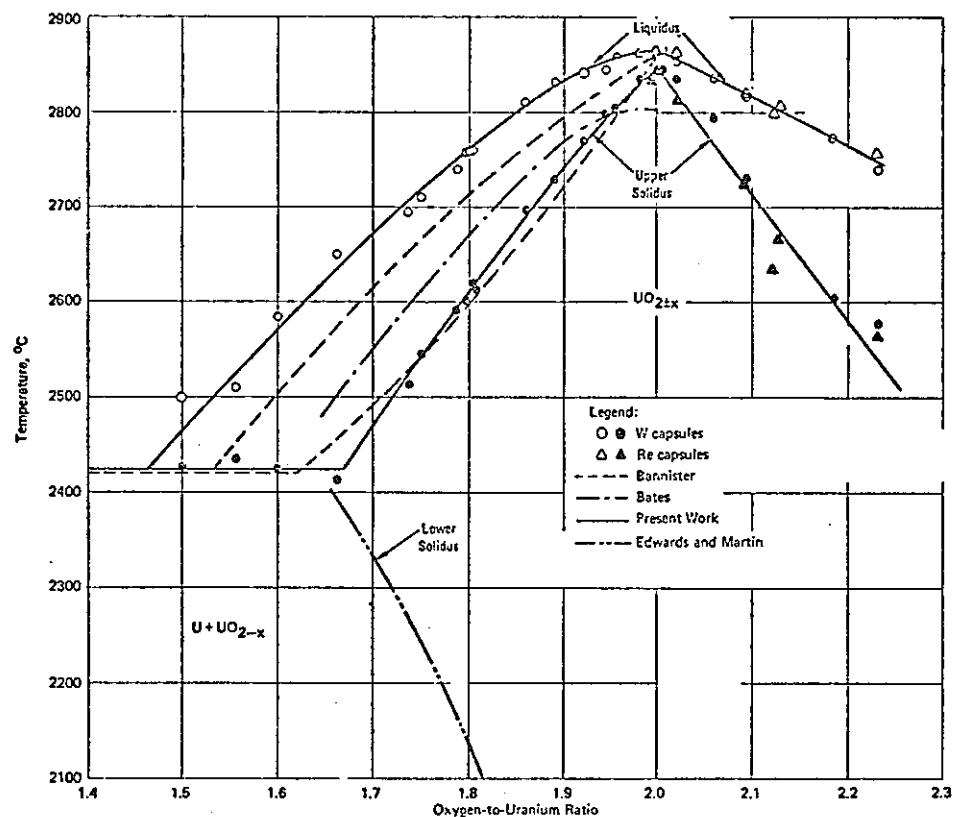
- A. Sinter in dry  $H_2$  for 4h at 1500°C; oxidize at 900°C; reduce in  $H_2$  at 900°C
- B. Sinter in dry  $H_2$  for 4h at 1500°C
- C. Sinter in dry  $H_2$  for 4h at 1500°C; reduce in  $H_2$  for 50 to 70h at 1500°C with Zr-Ti getter
- D. Sinter in dry  $H_2$  for 4h at 1500°C; add Pu and U metal to adjust O:M ratio
- E. Sinter in dry  $H_2$  for 4h at 1500°C; oxidize in air at 900°C; reduce in  $H_2$  at 900°C; add Pu and U metal to adjust O:M ratio

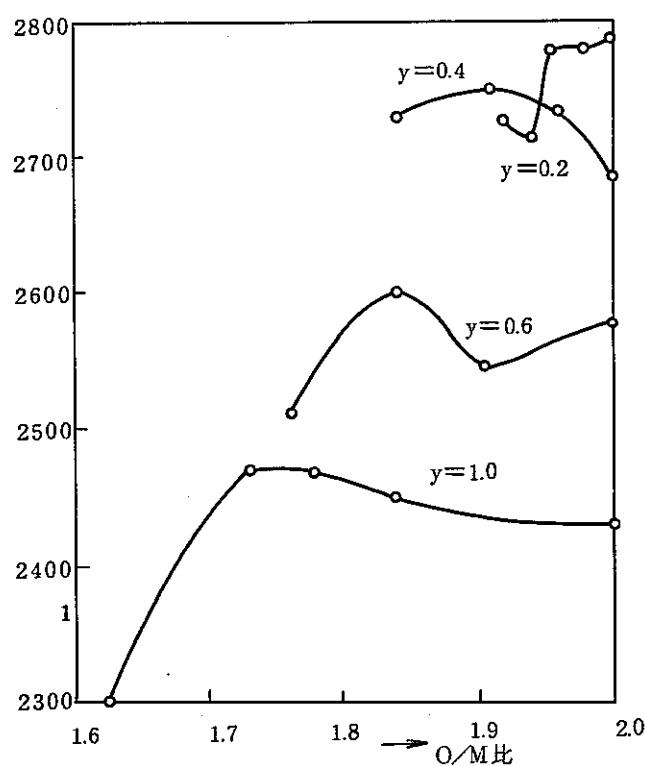
+ Sample heated for an additional 4h

‡ By visual observation only

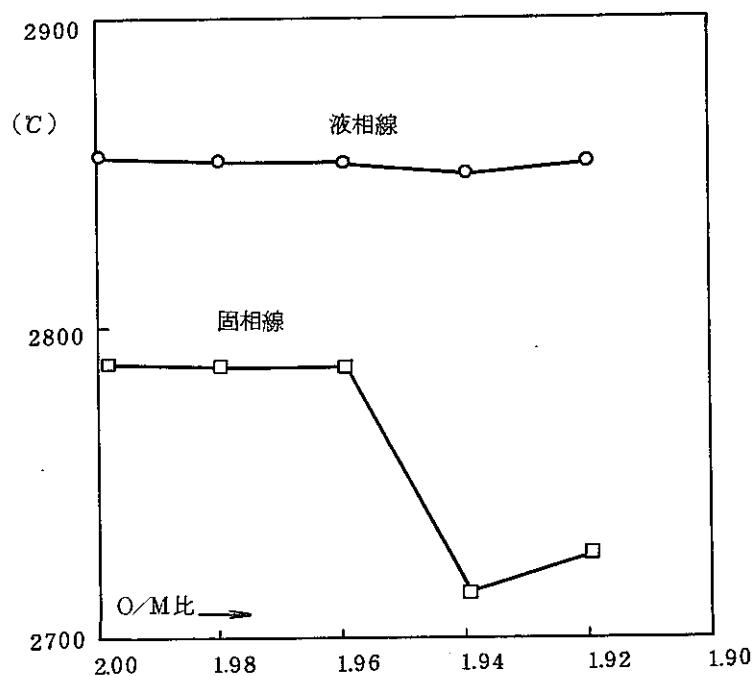
第4図 (U<sub>y</sub>Pu<sub>1-y</sub>)O<sub>2</sub>系の融点の比較

第5図  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  系の融点 (Lyon and Baily)<sup>3)</sup>

第6図  $\text{UO}_2 \pm x$  の融点<sup>12)</sup>



(a) O/M比の変化による融点の変化



(b) 液相点一固相点の差

第7図  $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x}$  の融点 (タンクステンカプセル法)

実験方法を用いていること、固相点、液相点を測定していることから、その結果は  $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x}$  を除いて、信頼できる。 $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x}$  試料では、O/Mが1.96と1.94間で、液相点の急激の減少があり、1.94と1.92の試料では、液相点-固相点の温度差が100°Cを超えている。(第7図b,) このような大きな差は、他の  $PuO_2$  含有率、O/M比の異なる試料では観測できないとともに、理論的にも予測できない。したがって、O/Mが1.92, 1.94の  $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x}$  の液相は、彼等の測定値より高く、この結果、O/M比の変動による融点降下はせいぜい50°C以内であると考えられる。

### 3-3 照射量が融点におよぼす影響

Christensen 等<sup>15)</sup>は、タンクステンV型フィラメント法を用いて、2,000, 9,500, 13,500, 18,000, 29,500, 52,000 MWD/MTU の燃焼度の  $UO_2$  の融点を測定した。この結果、照射量が増大するにしたがい、融点は 32°C/10,000 MWD/MTU の割合で直線的に減少することを見い出した。(第8図)

Krankota と Craig<sup>8)</sup>は、 $PuO_2$  含有率 19 ~ 25%, 燃焼度 0 ~ 200,000 MWD/MTU の 24 種類の試料について、約 300 点の測定を行ない、照射量が融点におよぼす影響は、融点は照射量とともに直線的に減少し、200,000 MWD/MTU でせいぜい 80°C にすぎないと示した。彼等の結果を、第7表、第9図に示す。

その後、小泉等<sup>9)</sup>は、模擬 F.P 試験を行い、0 ~ 150,000 MWD/MTU の燃焼度の融点の測定を行ない、Krankota と Craig の結果と実験誤差以内で一致した結果を出した。(第10図) したがって、照射量が融点におよぼす影響については、Krankota と Craig の実験結果の値が最も信頼度が高い。この他、Lambert<sup>21)</sup>は、 $2 \times 10^{20}$  fissions/cm<sup>3</sup> まで照射した  $UO_2$  の融点を測定し、未照射の試料と変りないことを報告している。

## 4. 燃焼時の燃料溶融

第3節では、照射前後の試料を、外部から均一加熱することにより、 $PuO_2$  含有率、O/M比、照射量の関数として、融点を測定した結果を検討した。

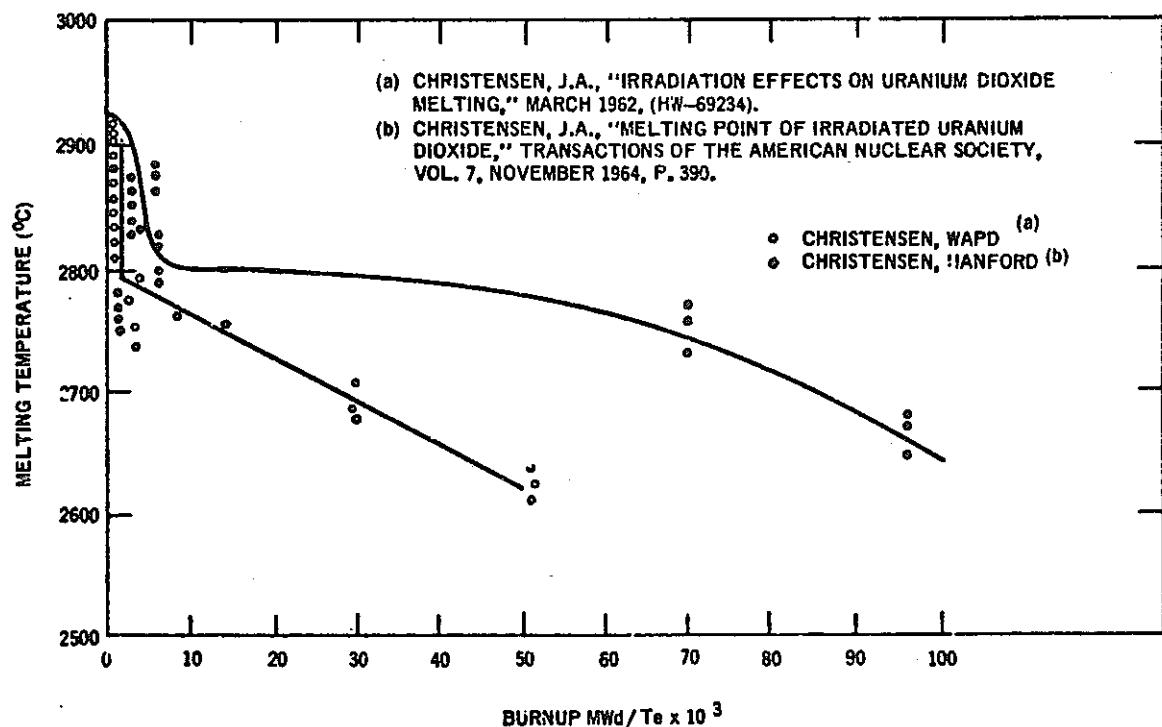
しかし、熱伝導の悪い燃料が、実際原子炉内で中性子と反応し、核分裂エネルギーで発熱すると、燃料内には、大きい温度差が生ずる。燃料内に、大きい温度差が生ずると、燃料の構成元素の蒸発、凝縮、熱拡散により、再組織化が進み、もはや、均一な出発物質の溶融温度を、そ

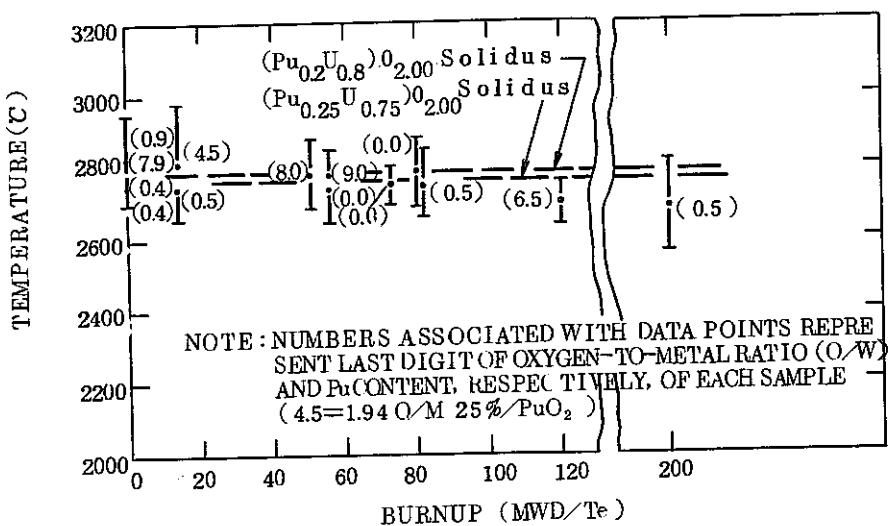
第7表 照射 U<sub>1-Y</sub>Pu<sub>Y</sub>O<sub>2-X</sub>試料の融点の変化<sup>8)</sup>

Burrup MWd/Te $\times 10^3$	Oxygen- To-Metal Ratio(O/M)	Pu(wt%)	No. of Samples n	Calculated Mean Melting Tempera- ture T <sub>m</sub> (°C)	K <sub>1</sub> *	K <sub>2</sub> **	S $\sqrt{n}$
14	1.94	23	33	2819.91	21.97	± 16.2	11.19
14	2.00	25	16	2748.06	13.03	± 5.2	7.47
73	2.00	20	12	2752.33	15.06	± 5.2	8.45
80	2.00	20	36	2791.36	15.79	± 9.5	9.70
120	1.96	25	26	2703.42	11.54	± 5.9	6.75
200	2.00	25	18	2689.17	30.66	± 13.0	17.2
82	2.00	25	12	2756.50	27.22	± 9.5	15.16
51	1.98	20	40	2783.60	15.29	± 9.7	9.08
56	2.00	20	6	2748.00	41.99	± 100	20.84
56	1.99	20	34	2781.26	8.68	± 5.0	4.99
0	1.97	24	24	2759.00	11.86	± 6.0	6.92
0	2.00	24	30	2801.17	15.02	± 8.0	8.84
0	2.00	19	70	2831.14	14.23	± 12.0	8.53
0	1.97	19	15	2812.20	27.91	± 11.0	15.85

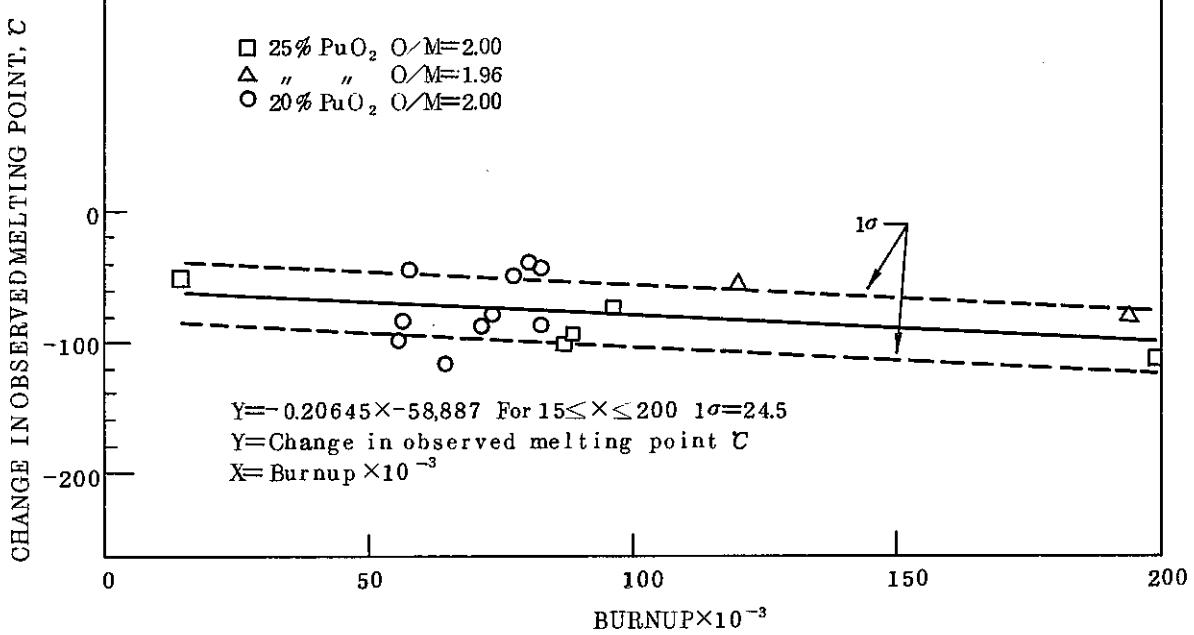
\* K<sub>1</sub> is the interval in which there is a 90% confidence that the true melting temperature for samples of like parameters will fall.

\*\* K<sub>2</sub> is the interval containing of all experimentally obtained data for samples of like parameters.

第8図 照射量による融点の変化<sup>15)</sup>

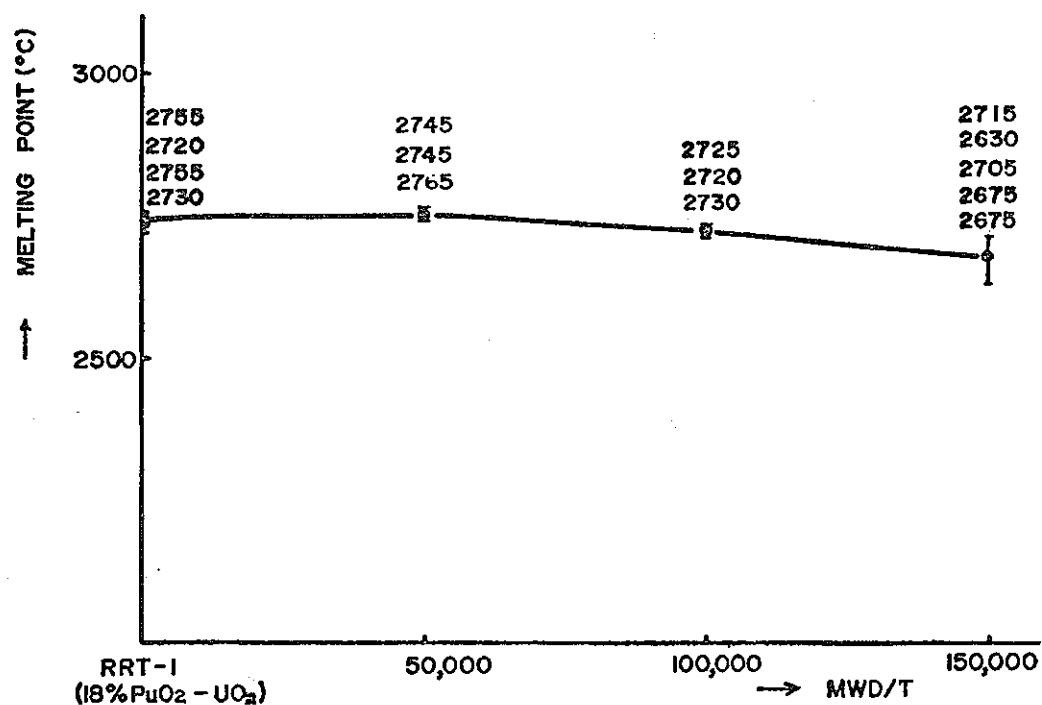


(a) 照射量の融点におよぼす影響



(b) (a) の結果の統計的解析

第9図 照射  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  試料の融点の変化<sup>8)</sup>



第 10 図 20%  $\text{PuO}_2$  -  $\text{UO}_2$  - F·P の融点測定結果 <sup>9)</sup>

のまま適用できない。そこで、これらの効果のうち、融点にもっとも影響をおよぼすと考えられるO/M比再分布と、プルトニウムの再分布を、簡単に記述する。

#### 4-1 O/M比再分布

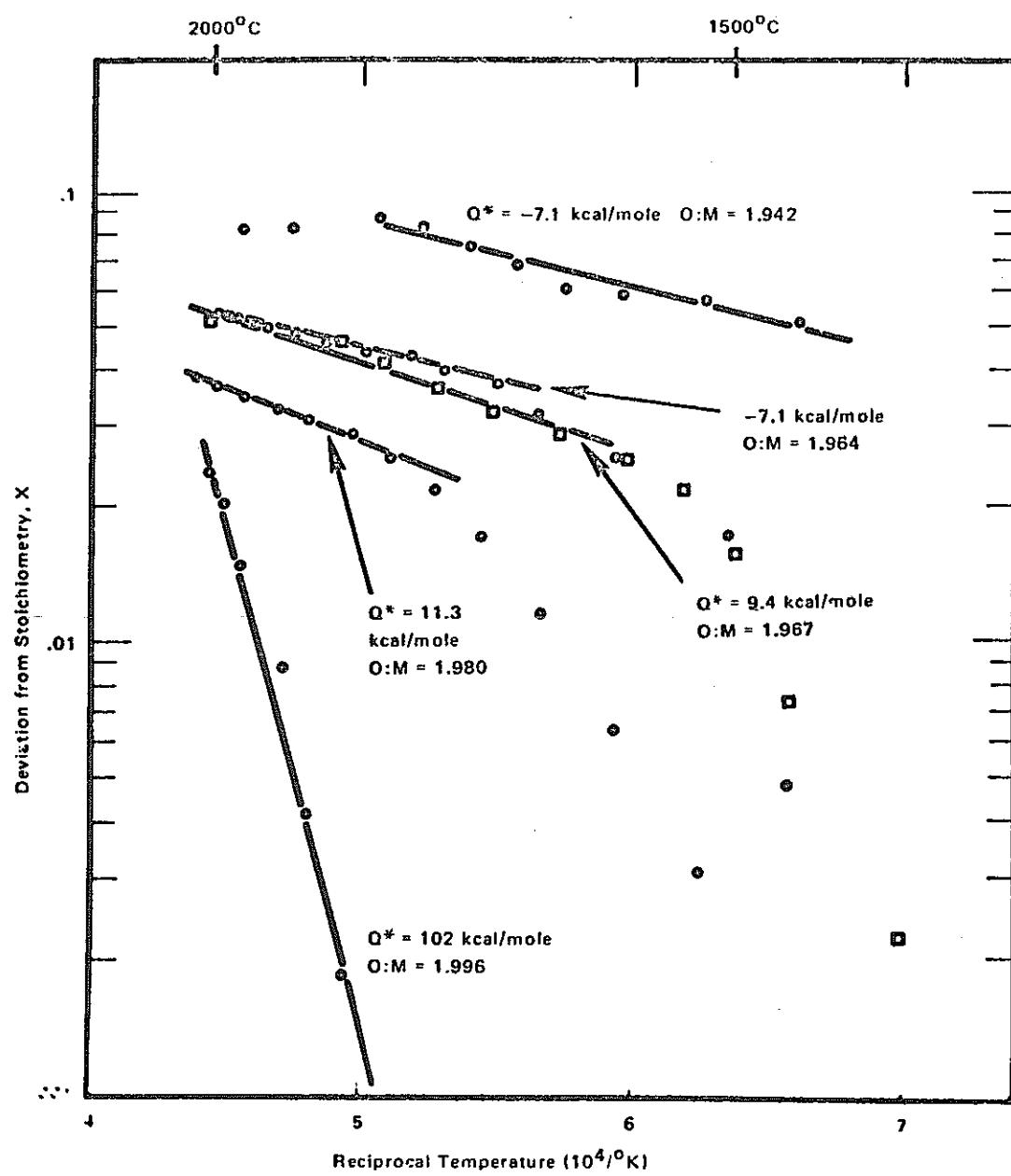
$U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ を、温度勾配下におくと、酸素が熱拡散し、O/M比は低温で大きく、中心の高温領域に近づくにつれ、小さくなる。Evans<sup>16)</sup>等は、36~40ケの $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x}$ ペレットをモリブデンカプセルに封入し、1,200°C~2,000°Cの温度で加熱し、O/M比の分布を調べた。同様な方法で、Aitken等<sup>17)</sup>は、 $U_{0.6}Pu_{0.4}O_{2-x}$ 、 $PuO_{2-x}$ のO/Pu比の分布を900°C~1,200°Cの温度範囲で調べた。Evans等の結果を、第11図に、Aitken等の結果を第12図に示す。

一方、Johnson等<sup>18)</sup>は、EBR-IIで、4.7~10.9%燃焼させたF2RピンのO/M比を、Mo、 $MoO_2$ の活動度から求め、第13図に示す結果を得ている。(照射前O/M比、1.988~2.00)

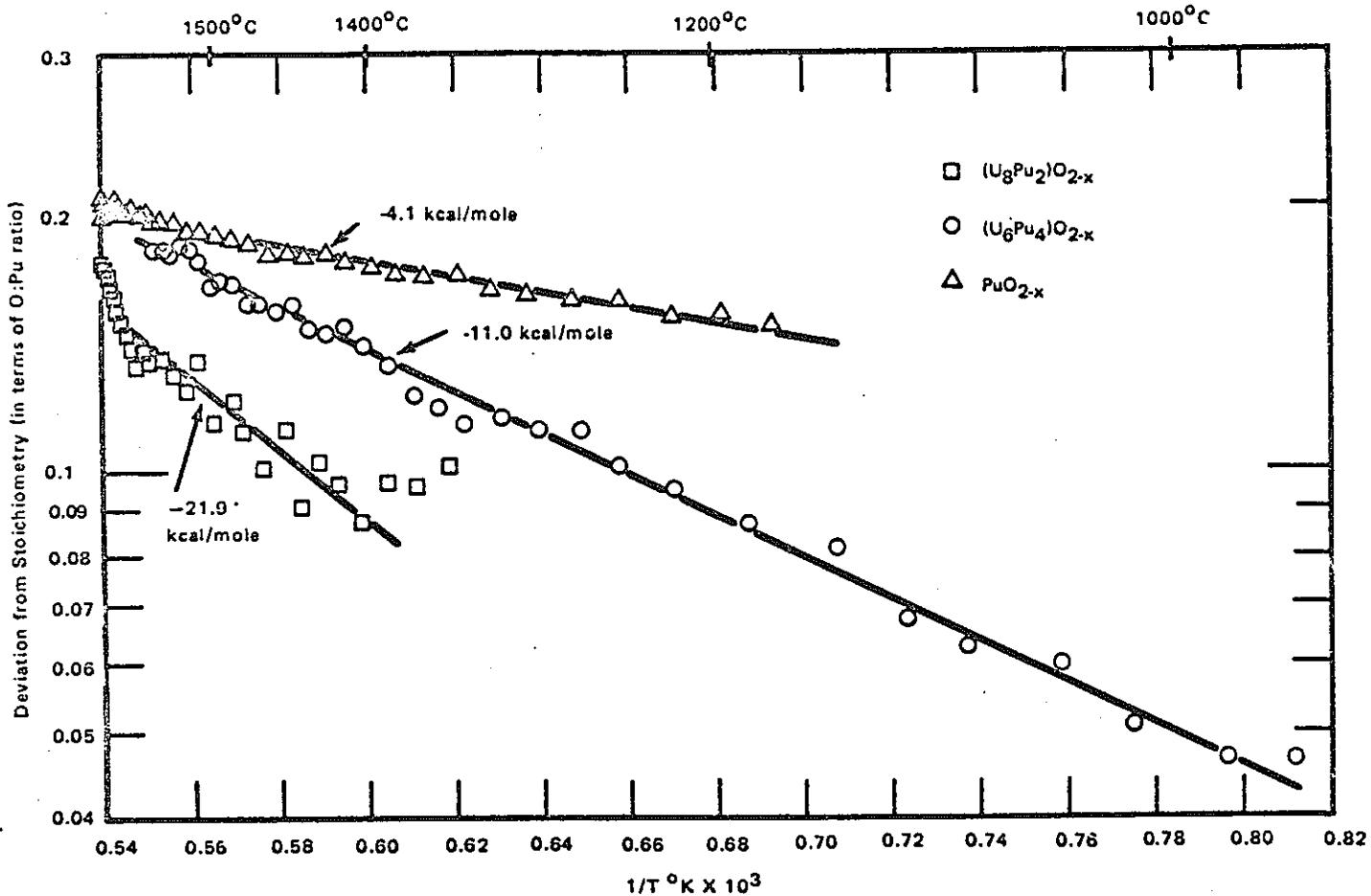
これらの結果をみるとわかるように、文殊・常陽の燃料として用いる $PuO_2$ 含有率20~30%程度の $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ では、照射によるO/M比の変動は0.1以内であることがわかる。このO/M比0.1の変化は、3~2項で記述したように、過大評価しても、50°C以内の融点降下しか引き起さない。

#### 4-2 プルトニウム再分布

プルトニウムは、燃料内に温度勾配が生ずると、蒸発-凝縮、熱拡散により、低温部の濃度は低く、高温部に近づくにしたがって、高濃度となる。Ruiz<sup>19)</sup>等がEBR-IIで照射した燃料中のプルトニウム分布を第14図に示す。さらに、Lackey<sup>20)</sup>等がETRで0.7%燃焼させた試料のプルトニウム分布を、第15図に示す。これらの結果から、推論すると、中心空孔附近でのプルトニウム濃度は、照射前の約30~40%高くなっていることがわかる。したがって、プルトニウムの再分布による組成の変化は、 $PuO_2$ 含有率30%の試料で、9~12%に達し、この効果による融点降下は、30~50°Cとなる。

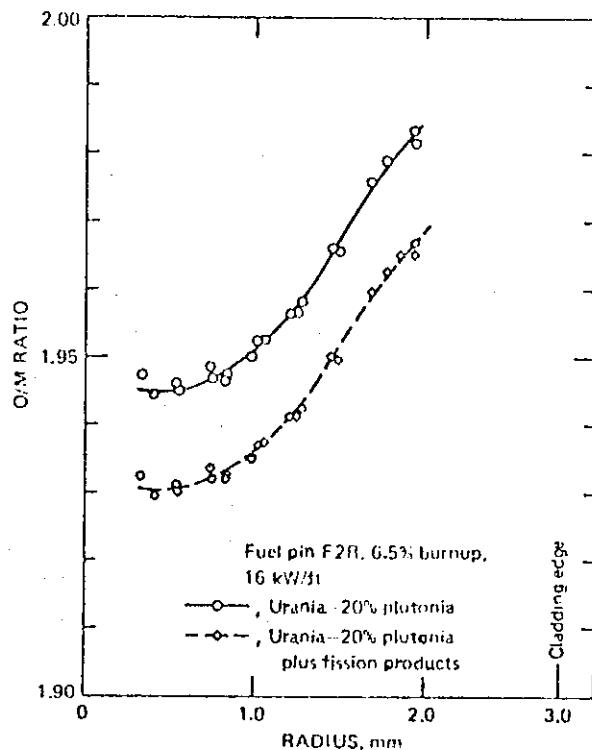
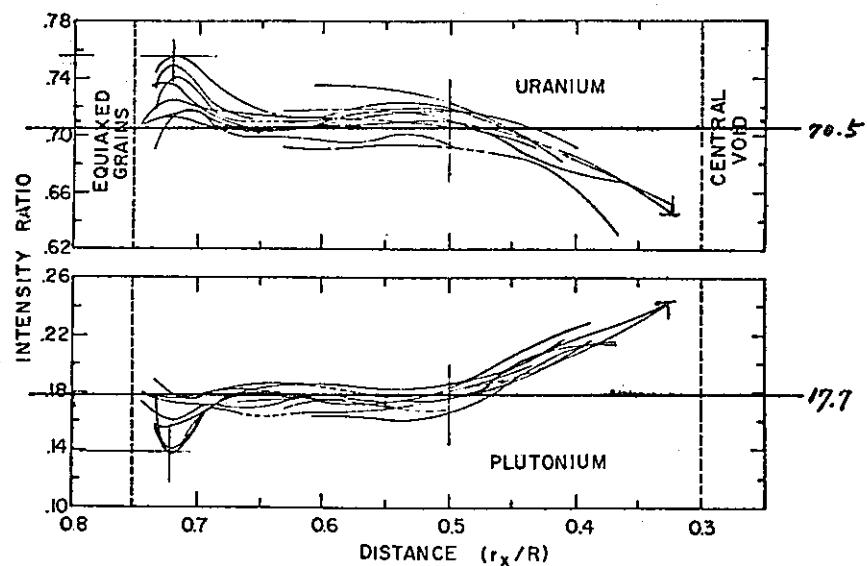


第11図 温度勾配下における  $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2-x}$  の化学量論性からのずれ<sup>16)</sup>



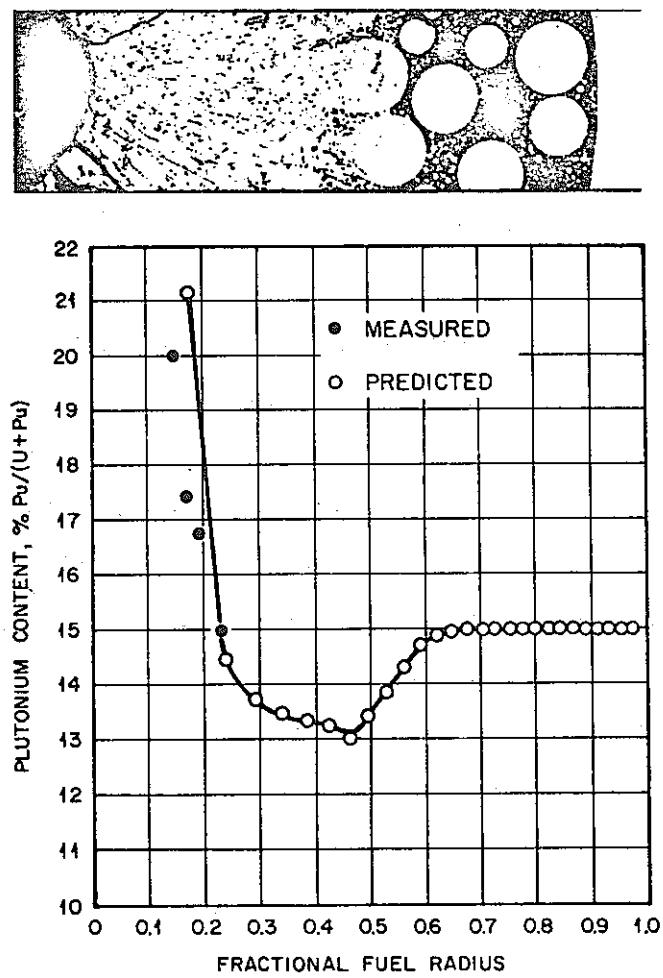
第12図 溫度勾配下での  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  の化学量論性からのずれ<sup>17)</sup>

注) 縦軸がO/Puの表示になっている。したがって、O/MIC直すと、  
このずれは  $PuO_2$  含有率50%で  $1/2$ 、20%で  $1/5$  になる。

第13図 照射済 ( $\text{U}, \text{Pu}$ ) $\text{O}_2$  中の O/M の再分布<sup>18)</sup>

Radial distribution of uranium and plutonium in the  $\text{UO}_2$ -20 wt %  $\text{PuO}_2$  matrix after irradiation in EBR-II to  $5.6 \times 10^{20}$  fissions/cm<sup>3</sup> at a heat rating of 560 W/cm<sup>2</sup>. Measurements were along eleven different radii while simultaneously recording the uranium plutonium Y-ray intensity. Original concentrations of fissile atoms in the matrix are 70.5 wt % uranium and 17.7 wt % plutonium.

第14図 照射後 ( $\text{U}_{0.8} \text{Pu}_{0.2}$ ) $\text{O}_2$  試料のプルトニウム、ウランの分布<sup>19)</sup>



第15図 温度勾配下におけるO/Mの再分布<sup>18)</sup>

## 5. もんじゅ燃料の評価

今まで行ってきた考察をもとに、もんじゅ燃料の融点を評価した。もんじゅ燃料仕様には、第3次設計で使用した条件を用い、運転条件には、線出力最大  $457\text{W/cm}$ 、冷却材流量  $106.1\text{g/sec}$  を用い、 $30\% \text{PuO}_2 - 70\% \text{UO}_2$  燃料を評価した。

ブルトニウムの再分布の計算には、“PIPER”コードを用い、40% 以上の変化量は無視した。一方、O/M比の再分布は、燃料中の酸素の拡散がブルトニウムに比べ充分早いことから、一日で再分布を完了するものとした。

これらの計算をもとに、燃料の融点が、運転日数（燃焼度）とともにどのように変化するかを、安全度の評価を付し、第16図に示す。

- (1) 危険領域は、Aitken & Evans の測定値から、O/M再分布効果  $30^\circ\text{C}$ 、ブルトニウム再分布効果  $40^\circ\text{C}$ 、計  $70^\circ\text{C}$  を差し引いた曲線以上の領域である。
- (2) 安全度小の領域は、Aitken & Evans の測定値から、O/M再分布効果  $50^\circ\text{C}$ 、ブルトニウム再分布効果  $50^\circ\text{C}$ 、計  $100^\circ\text{C}$  を差し引いた曲線と(1)の曲線の間にある温度領域である。
- (3) 安全度中の領域は、Lyon & Bailey の測定値から O/M再分布効果  $30^\circ\text{C}$ 、ブルトニウム再分布効果  $40^\circ\text{C}$ 、計  $70^\circ\text{C}$  を差し引いた曲線と、(2)の曲線の間にある温度領域である。
- (4) 安全度大の領域は、Lyon & Bailey の測定値から、O/M再分布効果  $50^\circ\text{C}$ 、ブルトニウム再分布効果  $50^\circ\text{C}$ 、計  $100^\circ\text{C}$  を差し引いた曲線と(3)の曲線の間にある温度領域である。
- (5) 安全の領域は、(4)の曲線以下の温度領域である。

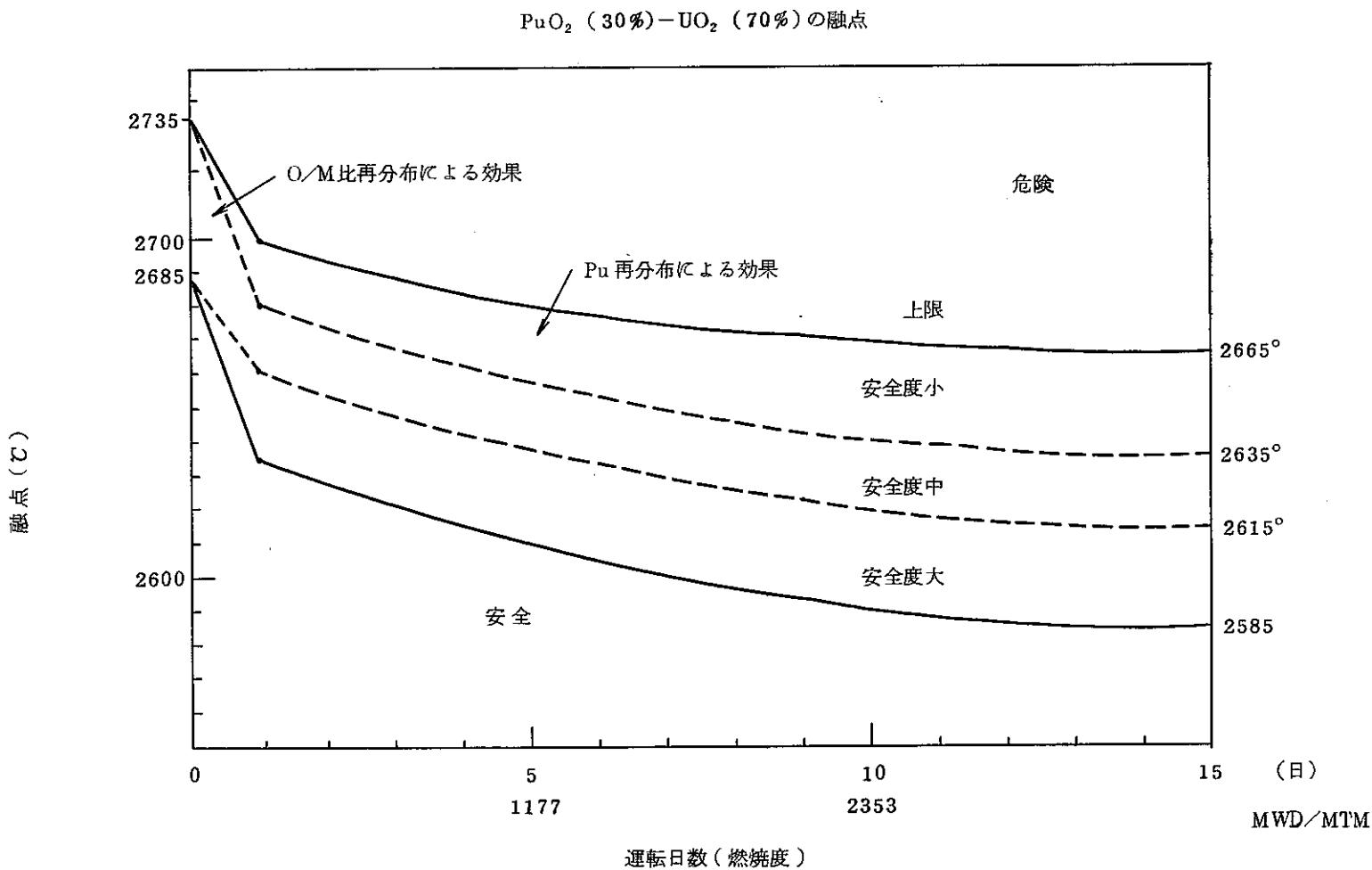
## 6. 結論

- (1) 化学量論的な  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  固溶体の融点は、Lyon and Bailey と Aitken and Evans の測定値が最も信頼できる。
- (2) 原子炉で照射中での燃料の融解点は、照射前の組成の燃料の融点より低い。この原因として i) O/M比再分布、ii) ブルトニウム再分布、があげられる。この大きさは、

O/M比の再分布	$30 \sim 50^\circ\text{C}$
ブルトニウムの再分布	$40 \sim 50^\circ\text{C}$

である。

- (3) したがって、燃料設計に用いる融点には、Lyon and Bailey と Aitken and Evans の測定値から、O/M再分布とブルトニウム再分布の効果、 $70 \sim 100$  を差し引いた範囲の値が用いられるべきである。



第16図 もんじゅ燃料の融点

## 参考文献

1. S. W. Pijanowsky and L. S. DeLuca , KAPL-1957(1960)
2. T. D. Chikalla, HW-69832(1961)
3. W. L. Lyon and W. E. Baily, J. Nucl. Mat. 22(1967)332
4. E. A. Aitken and S. K. Evans , GEAP-5358(1967)
5. E. A. Aitken and S. K. Evans , GEAP-5395(1968)
6. E. A. Aitken and S. K. Evans , GEAP-5634(1968)
7. E. A. Aitken and S. K. Evans , GEAP-5672(1968)
8. J. L. Krankota and C. N. Craig , GEAP-13515(1969)
9. 小泉, 鹿島, 新保, 照沼, 小松, 松本, SN841-71-38(1971)
10. C. E. Mendenhall , "Astrphys. J" 33(1911)91
11. H. Hausner , J. Nucl. Mat., 15(1965)179
12. R. E. Latta and R. E. Fryxell, J. Nucl. Mat., 35(1970)195
13. W. L. Lyon and W. E. Baily, GEAP-4878(1967)
14. E. L. Zebroski and R. E. Skavdahl , GEAP-5433(1967)
15. J. A. Christensen, R. J. Allio and A. Biancheria , WCAP-6065
16. S. K. Evans, E. A. Aitken and C. N. Craig, J. Nucl. Mat., 30(1969)57
17. E. A. Aitken, S. K. Evans, M. G. Adamson, T. E. Ludlow, GEAP-12210(1971)
18. C. E. Johnson, I. Johnson, P. E. Blackburn and C. E. Grouthamel, Reactor Tech 15(1972, 3, № 4)303
19. C. P. Ruiz, J. M. Gerhart, H. W. Alter and L. F. Epstein, Trans. Am. Nucl. Soc. 6(1963)82
20. W. Lackey, F. J. Homan, and A. R. Olsen, Nucl. Tech. 16(1972, October)120
21. J. Lambert Bates , J. Nucl. Mat., 36(1970)234
22. O. Ruff and D. Goecke , Z. Ang. Ch. 24(1911)1459
23. E. Friederick and L. Sitting , Z. Anorg. U. Allg. Ch. 145(1925)127
24. W. A. Lambertson and M. H. Mueller , J. Am Ceram. Soc. 36(1953)329
25. R. J. Achermann , J. Chem. Phys. 25(1956)1089
26. L. G. Wisnyi and S. Pijanowski, KAPL-1702(1957)
27. T. G. Ehlert and J. L. Margrave , J. Am. Ceram. Soc. 41(1958)330
28. H. W. Newkirk and J. L. Bates , HW-59468(1959)
29. R. M. Powers, Y. Cavallaro and J. P. Mathern, SCNC-317(1960)
30. J. A. Christensen , HW-69234(1962)
31. T. D. Chikalla , J. Am. Ceram. Soc. 46(1963)323