

Title	セシウム・ヨウ素及びヘリウムと酸化物燃料との相互 作用に関する研究
Author(s)	松永, 純治
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/50536
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

### 博士学位論文

セシウム・ヨウ素およびヘリウムと

## 酸化物燃料との相互作用に関する研究

### 松永純治

大阪大学大学院工学研究科

環境・エネルギー工学専攻

### 2014年7月

# 目次

第1章	序論		1
1.1.	福島第一原子力発電所事故とその後の原子力発電を取り巻く状況		1
1.2.	核燃料の概要		2
1.3.	核燃料の照り	射举動	
1.4.	近年の核燃業	料の課題と対策	
1.5.	1.5. 本研究の目的と内容		
1.6.	参考文献		
第2章	アルミナシ	リケート添加 UO2ペレットの機械的・化学的改良効果に関する	研究 18
2.1.	緒言		
2.2.	アルミナシ	リケート添加 UO2 ペレットの微細組織	
2.3.	アルミナシ	リケート添加 UO2ペレットの機械的特性	
2.3	1. 定常ク	リープ速度	
2.3	2. 降伏応	<u> </u>	
2.4.	アルミナシ	リケート添加 UO₂ペレットのケミカルトラップ効果	
2.4	1. 熱力学的	的評価	
2.4	2. アルミ	ナシリケートとセシウム/ヨウ素反応の検証試験	
2.4	3. アルミ	ナシリケートによるセシウム/ヨウ素捕捉効果の定量評価	22
2.5.	アルミナシリ	ケート添加ペレットの実用化へ向けた取り組み	24
2.6.	結言		
2.7.	参考文献		
第3章	ヘリウムに	よる燃料ペレットの気泡スエリング挙動に関する基礎研究	
3.1.	緒言		
3.2.	空孔欠陥含	有模擬燃料物質におけるヘリウム気泡形成試験結果	
3.2	1. 試験方法	法	
3.2	2. 試験結	果	
3.2	3. 考察		
3.3.	UO <sub>2</sub> を用い	たヘリウム気泡形成試験結果	
3.3	1. 試験お	よび解析方法	
3.3	2. 試験結	果および考察	55
3.4.	結言		
3.5.	参考文献		59
第4章	結言		
4.1.	概要		
4.2.	アルミナシリ	ケート添加 UO2ペレットに関する研究成果と今後の展望	102

4.3.	燃料ペレット中のヘリウム挙動に関する研究成果と今後の展望	103
4.4.	まとめ	104
謝辞		106
研究業績	長リスト	108

第1章 序論

1.1. 福島第一原子力発電所事故とその後の原子力発電を取り巻く状況

2011年3月11日に発生した東日本大震災により、東京電力株式会社福島第一原子力発電所 は未曽有の事故を発生させ、大量の放射性物質を外部へ放出した[1.1]-[1.5]。近隣住民は避難を与 儀なくされ、震災から3年が経過した現在においても故郷に帰れない原発避難者は13万人を数 える<sup>[1.6]</sup>。炉心溶融および水素爆発により大きく損壊した福島第一原子力発電所の1号機から4号 機は、現在においても炉内状況を把握するには至っておらず、40年とも言われる廃炉作業は始ま ったばかりである。

震災以前、原子力発電は CO<sub>2</sub>を排出しないクリーンなエネルギー源として、また政情リスクの低 い豊富なエネルギー資源として、その成長が期待されていた。国のエネルギー基本計画において も、2020年までに国のエネルギーの約5割を賄う基幹エネルギー源として考えられていた<sup>[1,1]</sup>。し かし、福島原発事故によってその方向性は一変し、震災から3年が経過した現時点においても、 未だ原子力業界は混乱・変革の最中にある。大きな変革の一つとして、原子力規制委員会の発足 や、重大事故や耐震・耐津波性能等を考慮した新規制基準の制定に見られるような、原子力規制 の厳格化が挙げられる。また、国内の原子力発電所は、新規制基準対応等により未だ全てが停止 状態にある。

しかし、平成26年4月11日に閣議決定されたエネルギー基本計画[1.8]において、原子力発電 は重要なベースロード電源として位置づけられた。いくつかの原子力発電所では再稼働への安全 審査も開始されている。震災以後の状況の中でこのような選択がなされてきていることは、我々が 原子力エネルギーを放棄することが困難であるという現実を表している。地球規模での人口増加 や温暖化問題への対策として、また我が国のエネルギーセキュリティの確保のために、我々は原 子力エネルギーと対峙していかなければならないのである。

今後の原子力発電プラントの運転には、以前にも増して高度な信頼性と安全性が求めら れる。しかし昨今の原子力業界を鑑みれば、人的・物的・経済的リソースが枯渇しつつあ る危機的状況にある。経験を持ったベテラン技術者の多くが退職しつつある一方で、原子 力業界への学生志望者数の減少が顕著であるように新たな技術者の採用は難しい。原子力 関連施設は老朽化が進行し、原子力発電プラントが停止している中、企業の経営は困窮を 極めている。また、原子力プラントの再稼働を想像すると、我々原子力技術者に、プラン ト運転時のトラブル対応能力が備わっているか懸念される。深層防護の功罪<sup>[1,9]</sup>という言葉 もあるように、機器・材料の健全性および深層防護性が高まっている一方で、トラブルの 経験が非日常化し、対策の実効性に対する認識が不足するという状態が生まれている。こ のような現象は原子力発電プラントの信頼性および安全性の維持・向上に対する懸念事項 の一つとして認識されている。

このような環境の中、我々原子力技術者は何に注力すべきだろうか。その問いに対して まず想起されるのは、「今一度基礎に立ち返る」ことである。我々若い世代は、果たして原 子力技術を正しく理解し、扱っているだろうか。基礎・基盤をきちんと構築しているだろ うか。世界標準的な技術レベルに達しているだろうか。そのことを再確認する必要がある。 また、原子力発電プラントの高度な信頼性・安全性を追求していくために、原子力技術の 根幹である核燃料の物理的・化学的挙動について、特に注力して理解していくことが必要 である。原子力の信頼性・安全性とは、「止める、冷やす、閉じ込める」ことで大部分達成 される。そのために理解すべきは、核燃料のふるまいであると考えられる。原子力技術者 として、核燃料のふるまいを骨身に沁みこませるような実体験を経て、その基礎基盤を理 解することが重要である。

そこで本章では、まず核燃料のふるまいの主要なポイントについてまとめるとともに、 近年の核燃料の研究開発トピックに触れ、本研究の目的と内容について整理することとし た。

1.2. 核燃料の概要

ここでは核燃料の概要として、福島第一原子力発電所で用いられている沸騰水型原子炉 (BWR)用燃料を例として取り上げる。

現在国内のBWR用燃料としては、取出平均燃焼度45GWd/tを目標として開発された9x9 型燃料集合体が主に使用されている。9x9型燃料集合体には、A型、B型の2種類がある。 これらの概略図を図 1-1 に示す[1.10]。この燃料集合体は、圧力 7.17MPa、温度約 286℃の 飽和沸騰水中で使用される。燃料にはウラン酸化物(UO2)を直径約 1cm、高さ約 1cm に焼 結したペレットが使用される。1 つの燃料集合体には 235U 濃縮度の異なる燃料棒から構成 される。ペレットは UF6から転換した UO2粉末を1軸成型によりグリーンペレットと呼ば れる円柱状の成型体にした後、水素を含む還元雰囲気中、1700~1800℃で焼結して製造さ れる。なお、焼結後ペレットは成型時の応力分布によってアワグラス状になるため、研削 により側面を平らに加工している。このペレットには、UO2ペレットに加えて、燃焼初期 の余剰反応度を抑えるためにガドリニウム酸化物(Gd2O3)を混合して焼結した(U,Gd)O2 ペ レットも使用される。このペレットを、長さ約 4m、外径約 11mm、厚さ約 0.7mm のジル コニウム合金(ジルカロイ・2)製の燃料被覆管に装填し、上下に端栓を溶接して1本の燃料棒 とする。燃料棒内には、FP ガス放出による内圧増加を考慮して、上部にプレナムが設けら れている。プレナム内には、輸送時のペレットの軸方向移動を防止するために、スプリン グが装填されている。BWR 用の燃料被覆管には、応力腐食割れを抑制するために、内側に 純ジルコニウムを内貼りしたジルコニウムライナ管が使用されている。この燃料棒を上下 タイプレートと、軸方向に7箇所配置したスペーサにより9×9の格子状に束ねて1体の燃 料集合体となる。BWR の場合、炉心では水と蒸気が混在する気液二相流となるが、冷却水 入口側を高圧損に、出口側を低圧損にすることで、冷却材の流れを安定化できることが知 られている。そのため、タイプレートの構造も、下部をより高圧損に、上部をより低圧損

になるように工夫されている。近年は下部タイプレートに異物フィルタ(Defender)を使 用して異物の混入を防止してフレッティングによる燃料破損リスクを抑制する設計となっ ている。現在のスペーサは、ジルカロイ製のバンド材と丸型セル、燃料棒を支持するため のインコネル製スプリング等で構成されている。燃料棒の内、外周一辺あたり2本、計8 本の燃料棒は上下タイプレートにネジ固定されている。その他の燃料棒については上下タ イプレートに差し込むのみで、照射成長や熱膨張を吸収できるようになっている。燃料集 合体中心には、冷却水確保のためのジルカロイ製の管(ウォーターロッド/ウォーターチャン ネル)が配置されている。ウォータロッドにはスペーサを支持するタブが取り付けられてお り、スペーサの軸方向位置を決める役割も担っている。A型設計では、軸方向上部で水対ウ ラン比を確保するため、短尺燃料棒が8本配置され、上側の流路が広くなる設計となって いる。また、燃焼に伴う FP ガス放出によるペレット・被覆管ギャップ熱伝達低下とその結 果として起こる燃料の温度上昇による FP ガス放出増加を緩和させるため、燃料棒内には Heを10気圧で充填している。

図 1-2 のように、原子炉炉心ではこの燃料集合体 4 体で 1 ユニットとなる。燃料集合体 はチャンネルボックスというジルカロイ-4 製の角筒を被せて使用される。燃料集合体は炉 心支持板および燃料支持金具により支持され、チャンネルボックスに取り付けられたチャ ンネルファスナという板バネと上部格子板により水平方向の間隔が維持される。4 体の間に 十字型の制御棒が挿入され、出力が制御される。制御棒には、B4C 粉末を用いたものと、 金属ハフニウムを用いたものがある。B4C 粉末はオーステナイト系ステンレス鋼のアブソ ーバ管に理論密度の 70%で充填される。B4C は運転中にリロケーションが起こらないよう、 軸方向に約 400mm の間隔で、燃料棒をくぼませて保持される鉄球によって分離される。金 属ハフニウムは直接冷却水と接する状態で使用する。ハフニウムは、中実棒型、板型、あ るいは偏平な楕円管形状のフラットチューブ型などの構造がある。これらの制御材は、U 字型のシースで被覆され、十字型をしたタイロッドおよびハンドル等と溶接により接合さ れる。現在の 1350MWe 級 ABWR(東京電力 柏崎刈羽原子力原子力発電所 6、7 号機等) では、872 体の燃料集合体と 205 本の制御棒を用いて原子炉が運転される。

1.3. 核燃料の照射挙動

核燃料は原子炉内での中性子照射により、様々なふるまいを示す<sup>[1,11]</sup>。ここでは,その特徴的な照射挙動を整理する。なお、これらの挙動の相関図を図 1-3 に示す。

(1) 核分裂・発熱・FP 生成

<sup>235</sup>U や <sup>239</sup>Pu といった核分裂性核種に熱中性子もしくは高速中性子が照射されると、核 分裂が発生する。1回の核分裂は約 200MeV のエネルギーを発生させ、同時に U や Pu よ りも原子番号の小さい核分裂生成物(FP)と中性子をが生成される。FP は質量数の異なる 2 元素に分かれ、その収率は質量数 96 と 137 付近を中心として 2 つのピークを持つ。FP の 中には Sr、Zr、Y、希土類といった固溶性元素と、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd とい った金属析出相、Ba、Zr、Te、Mo、Cs といった酸化物析出相、Cs、I といった揮発性元 素、Xe、Kr といったガス元素がある。この中で、I、Cd、Te は被覆管内面を腐食させて破 損させる可能性が認識されている。なお、軽水炉と高速炉で被覆管が Zr 合金とステンレス 鋼の違いがあり、この違いは燃料中の化学的状況にも影響する。ステンレス鋼の方がジル コニウム合金よりも平衡酸素ポテンシャルが高いため、高速炉燃料中の FP の化学形態は、 軽水炉燃料のものよりも酸化されたものが多くなる。また、Pu の核分裂が増加することに より、軽水炉で酸素のバッファ材として機能する Mo の収率が低くなり、結果として燃料内 の余剰酸素濃度が高くなる可能性が考えられている<sup>[1.12]</sup>。

(2) スエリング

照射によってペレットは、熱膨張、格子スエリング、マトリックススエリング、FP ガス スエリング、リムスエリング、といった様々な原理でスエリング(体積膨張)を起こす。以 下に主なものの概要を示す。

· 熱膨張

ペレットは温度の上昇とともに熱膨張する。UO2の結晶構造は蛍石型であり、その熱膨 張は等方的である。未照射UO2ペレットの熱膨張率に関しては、様々な測定結果をまとめ、 以下の式が得られている<sup>[1.13]</sup>。

$$\alpha_P(l) = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_H$$

 $\alpha_{P}(l) = 9.828 \times 10^{-6} - 6.930 \times 10^{-10} \,\mathrm{T} + 1.330 \times 10^{-12} \,\mathrm{T}^{2} - 1.757 \times 10^{-17} \,\mathrm{T}^{3}$   $(273 \le \mathrm{T} \le 923 K)$ 

 $\alpha_{P}(l) = 1.1833 \times 10^{-5} - 5.013 \times 10^{-9} \text{ T} + 3.756 \times 10^{-12} \text{ T}^{2} - 6.125 \times 10^{-17} \text{ T}^{3}$   $(923 \le \text{T} \le 3120 K)$ 

室温から 1000℃までの温度上昇により、UO2 は直径もしくは高さが約 1%程度膨張する。 Gd2O3 や FP の固溶により熱膨張率は若干増加するが、UO2 との違いは極めて小さい [1.14],[1.15]。また、UO2 が溶融すると体積は不連続に増加する。溶融体の熱膨張率は以下のよ うに報告されている[1.13]。

$$\alpha_P(l) = \frac{0.9285}{8860 - 0.9285(T - 3120)}$$

#### ・格子スエリング

発生した中性子による原子のはじき出しによって、格子間原子や原子空孔といった点欠 陥が蓄積され、格子スエリングを起こす。格子スエリングは、照射後ペレットの格子定数 の測定により確認されており、燃焼度 40~50GWd/t で飽和することが知られている<sup>[1.16],[1.17]</sup>。 また、格子スエリングは 50GWd/t においても 0.4%程度であり、後述する燃料のマトリッ クススエリングや FP ガススエリングと比較して非常に小さい量である。また、核分裂によ って生成した FP 元素の内、Sr、Zr、Y、希土類元素は UO<sub>2</sub>や(U,Pu)O<sub>2</sub>に固溶し、UO<sub>2</sub>や MOX の格子定数を変化させる。しかし、FP の固溶は燃焼度 1at%あたり Δa=-0.007pm で直線的に減少するのみで、点欠陥の蓄積と同様非常に小さい量である<sup>[1.18]</sup>。

#### ・マトリックススエリング

MoやCs といった FP が UO<sub>2</sub>マトリックス内で析出することによりスエリングが発生す る。このマトリックススエリングは格子スエリングよりも影響が大きい。その程度は、燃 料の化学的状況(酸素ポテンシャル)に依存する。過去、様々な FP の化学形態を想定したス エリング量が試算されており、1at%BU あたり 0.13~0.54%のスエリング速度が報告され ている<sup>[1.19],[1.20]</sup>。

・FP ガススエリング

FP として、Kr や Xe といった希ガス元素も多く生成される。希ガスは UO<sub>2</sub>中にほとん ど固溶しないため、UO<sub>2</sub> や MOX の粒内の照射欠陥、転位、製造時気孔や粒界に気泡とし て析出し、気泡スエリングを発生させる。照射後燃料の分析では、50GWd/t までの燃焼度 でスエリング速度は約 0.5~0.7%/10GWd/t の範囲にある。この中にはマトリックススエリ ングと FP ガススエリングの影響が含まれており、マトリックススエリングと同等の影響が FP ガススエリングによっても発生していると考えられる。

・リムスエリング

高燃焼度領域では、ペレットの外周部において結晶の細粒化(再結晶化)と粗大気泡の析出、 金属 FP の析出が観察される。このような組織はリム組織もしくは高燃焼度組織(High Burnup Structure, HBS)と呼ばれる<sup>[1,25]</sup>。これまでの照射後試験データでは、50GWd/t 以 上でスエリング速度が大きくなっているようなデータもあり<sup>[1,21]</sup>、リム組織の形成によりス エリングが加速する影響が指摘されている。

(3) 降伏応力、クリープ

UO2ペレットは、1200℃以上では弾性限界を超えても破壊に至らず、高い降伏応力を示 す<sup>[1.22]</sup>。UO2の降伏応力は、転位の運動に影響を及ぼす因子に依存し、格子欠陥や不純物の 固溶、析出物・分散相の存在、転位同士の相互作用等により増加する。したがって、Gd2O3 等不純物の存在により降伏応力は増加する。また、降伏応力は結晶粒径の増加とともに低下し、気孔率にはあまり依存しない<sup>[1.22]</sup>。

高温では、セラミックスの破壊が生じる以前に塑性変形が生じる。この過程をクリープ と呼ぶ。一定応力をセラミックスに付加した時のひずみの変化を調べると、初期の弾性変 形、変形速度が時間とともに低下する遷移クリープ(1 次クリープ)、変形速度が最小で一定 速度の定常クリープ(2 次クリープ)、破壊直前の変形速度が時間とともに増加する加速クリ ープ(3 次クリープ)から成る<sup>[1,23]</sup>。UO<sub>2</sub>の低応力下でのクリープ挙動はカチオンの拡散に律 速され、高応力下でのクリープは転位の移動に律速されると考えられる。このような遷移 応力は、結晶粒径の-0.6 乗に比例する<sup>[1,24]</sup>。

(4) PCI, FCI

燃料ペレットのスエリングと冷却水圧力による被覆管のクリープダウンにより、燃焼が 進むにつれてオンパワー時にはペレットと被覆管が互いに強く接触するようになる。この ような現象は、軽水炉の場合には PCI (Pellet Cladding Interaction)、高速炉の場合には FCI (Fuel Cladding Interaction)と呼ばれる。燃料設計上は、如何に PCI/FCI を許容し得 るレベルに留めるかに力点が置かれる。過去には軽水炉燃料において、PCI が系統的な燃 料破損の原因になったことから、ジルコニウムライナ管やチャンファ(面取り)ペレットなど、 対策のための実製品の改良が行われた例がある。

(5) 熱伝導率への照射、PuO2含有の影響

燃料の燃焼に伴い、燃料の熱伝導率は低下することが知られている<sup>[1.26]</sup>。これは、照射欠 陥の蓄積、FP の析出、FP ガス気泡の析出、といった事が影響している。熱伝導率の低下 は燃料温度の上昇を招き、FP ガス放出を増加させる。FP ガス放出の増加は、燃料棒内圧 の上昇やペレットー被覆管ギャップコンダクタンスの低下を引き起こし、さらなる温度上 昇を招くというサーマルフィードバックを引き起こす可能性を含む重要な燃料挙動である。 MOX 燃料の熱伝導率は、PuO<sub>2</sub> 濃度の増加とともに低下する事が知られている一方で、近 年の測定では燃焼度が同程度であれば有為な差は生じないという報告例もある<sup>[1.27]-[1.31]</sup>。 MOX 燃料の熱伝導率については今後のデータ拡充が望まれている。

(6) 焼きしまり

近年の燃料ペレットの高密度化によりその程度は小さくなっているが、核分裂時の熱ス パイクによる照射誘起焼結や、微細気孔の消滅によって、ペレットの密度が増加する焼き しまりが発生する。消滅する微細気孔のサイズの目安は0.1 µ m 程度と言われている<sup>[1.11]</sup>。

(7) クラック、リロケーション

燃焼中の燃料ペレットの中心温度と外周温度との差は数100℃に達するため、熱膨張が拘

束されることによる熱応力によってペレットにはクラックが発生する。クラックは FP ガス の放出に大きく影響する。また、割れたペレット片は燃料棒内で再配置(リロケーション) される。リロケーションにより、ペレットー被覆管ギャップは減少する。ペレットー被覆 管ギャップの減少はペレットー被覆管相互作用(PCI)を増加させる等の影響がある。製造時 のペレットの割れ欠けも局所的な PCI 発生の原因となることから、製造時のペレット割れ 欠けの検査が厳格化される動きもある<sup>[1.32]</sup>。

(8) 粒成長、中心空孔の形成

軽水炉燃料の場合、線出力密度は高くても 300~350W/cm 程度で運転されており、ペレ ット中心温度は 1400~1500℃を超えることは無い。しかし、これよりも高い出力を経験し た燃料では、燃料内の空隙が高温のペレット中心部に移動してできる中心空孔と、ボイド が移動した後の柱状晶領域が見られることがある<sup>[1.33]</sup>。

(9) FP ガス放出、He の蓄積

燃焼度の増加に伴い蓄積した FP ガスは、温度上昇や照射による拡散の促進、粒界気泡の 連結、ペレットクラックの発生によってペレット外部に放出される。FP ガスの放出率は燃 料の出力(温度)および燃料棒内圧や PCI/FCI によってペレットに負荷される拘束力に強く 依存する。従来、FP ガス放出は、燃焼度との関係でしきい温度が引かれている<sup>[1.34]</sup>。しか し、近年高燃焼度燃料では従来のしきい温度以下でも放出が進む傾向が得られており、 50~60GWd/t を超える高燃焼度ペレットからの系統的な FP ガス放出データの蓄積が望ま れている。また、MOX 燃料では Pu スポット部での局所的な燃焼の進行等により FP ガス 放出率が UO<sub>2</sub>燃料に比較して高くなる傾向がある。ただし、近年の製造方法の改良により、 MOX 燃料中における Pu の均一性が高まり、FP ガス放出率も以前の製法に比較すると低 くなっていると考えられる。

近年は放射性廃棄物低減のためのマイナーアクチニド(MA)含有 MOX 燃料の FBR での利 用が検討されている。MA は短寿命でα崩壊を起こす<sup>242</sup>Cm が含まれることから、燃焼の 有無に関わらず、He が燃料中に蓄積する影響を評価する必要性が生じている<sup>[1,35][1,36]</sup>。

(10) 被覆管内面腐食

核分裂によって U や Pu が消費されるため、UO<sub>2</sub>や MOX 中で余剰となる酸素が燃焼と ともに増加する。それら余剰酸素は、FP と結合するか、被覆管内面へ移動して酸化膜を形 成する。軽水炉燃料に対する従来の計算では、10GWd/t あたり $\Delta$ O/M=0.0014の酸素が FP と結合せず余剰となると評価されている<sup>[1.37]</sup>。この余剰酸素がジルカロイ被覆管と反応し ZrO<sub>2</sub>を形成する場合、30~40GWd/t で 4~6 $\mu$  m の酸化膜厚さになる。また、高速炉燃料の 場合、酸素のバッファ材となる Mo の収率が軽水炉燃料に比較して低くなるため、余剰酸素 が軽水炉燃料よりも多くなる可能性が認識されている<sup>[1.12]</sup>。

#### (11) ボンディング形成、JOG

燃焼の進展に伴い、ペレットのスエリングおよび冷却水外圧による被覆管のクリープダ ウンによってペレットー被覆管ギャップは次第に狭くなり、オンパワー時には互いに強く 接触するようになる。強い PCI が発生する高燃焼度燃料では、ペレットと被覆管がボンデ ィングし、両者が一体化する現象が観察されている<sup>[1,38]</sup>。高速炉燃料においては、ペレット ー被覆管ギャップ部に JOG(Joint Oxide Gaine)と呼ばれる酸化物析出相が形成され、ペレ ットと被覆管ギャップを充填している組織が観察されている<sup>[1,39],[1,40]</sup>。

(12) リム組織形成

燃料の高燃焼度化に伴い、照射後ペレット外周部で結晶の細粒化と粗大気泡の形成が観察されるようになった。これは、軽水炉で燃料棒外周部では<sup>238</sup>Uの熱外中性子の共鳴吸収効果によりペレット外周部で<sup>239</sup>Puが局所的に蓄積する、いわゆる核的リム効果によって局所燃焼度が高くなった結果として考えられる。このような組織は、リム組織もしくは高燃焼度組織(High Burnup Structure, HBS)と呼ばれ、MOX 燃料では Pu スポットと言われる局所的に Pu 濃度が高い領域でも観察されている<sup>[1,25]</sup>。リム組織の形成は、粗大気泡の形成や固体 FP の析出によるスエリングを発生させるため、燃料挙動評価にとって重要である。また、近年、照射後燃料を使った冷却材喪失事故(LOCA)模擬試験において、高燃焼度組織の破砕現象が観察されており、燃料のリロケーションや FP ソースタームの観点からも重要な挙動として認識されている<sup>[1,41]</sup>。

1.4. 近年の核燃料の課題と対策

図 1-4 に近年の燃料挙動の課題と対策をまとめた。一つの大きな課題は、高燃焼度領域 における PCI および FCI である。前述したように、固体 FP の析出や、ガス気泡の成長に よってペレットはスエリングを起こす。また、高燃焼度領域ではリム組織の発達によって スエリングが加速する傾向も見られている。また、MOX ペレットでは Pu スポット近傍で の高燃焼度組織(HBS)の形成によってスエリングが増加することも考えられる。このような ペレットのスエリングポテンシャルは燃焼度とともに増加し続けるため、高燃焼度領域で は PCI や FCI がより一層厳しくなることが予想される。

その対策として、世界の燃料メーカーはアルミナシリケート(Al-Si-O)やクロミア(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) といった添加物を微量添加したソフトペレットを開発している<sup>[1,42]-[1,45]</sup>。前者は添加物が UO<sub>2</sub> に固溶しないことから、粒界改質型添加剤と言える。高温時に応力が負荷されると、 UO<sub>2</sub>粒界ですべりを発生させて被覆管にかかる応力を低減させる。後者は添加剤が UO<sub>2</sub>に 固溶することから、粒内改質型添加剤と言える。異種元素の UO<sub>2</sub>への固溶によって、U の 拡散を加速させ、クリープ変形が助長される。これらの改良ペレットの性能は、出力急昇 試験によって確認されている。現状の軽水炉ではジルコニウムライナ管で PCI による応力 腐食割れ感受性を低減させており、その実績も蓄積されているが、近年はライナ層が高濃 度に水素を蓄え、出力急昇時に水素の供給源となって被覆管を劣化させるリスクとなる可 能性も指摘されており<sup>[1,46]</sup>、より柔軟な深層防護性能を持たせるためにもソフトペレットの ポテンシャルが期待されている。また、このようなソフトペレットのみで耐 PCI 効果を発 揮できれば、ライナ層を取り除いてウラン装荷量を増加させ、燃料の経済性向上に寄与す ることが可能である。

ペレットスエリングに関する近年のもう一つの大きな問題として、高速増殖炉もんじゅ での利用が検討されているマイナーアクチニド(MA)含有 MOX 燃料での He 蓄積の問題が ある。高レベル放射性廃棄物の減容および有害度の低減を目的として、MOX 燃料中に MA を含有させて高速増殖炉で燃焼させようというものであるが、MA に含まれる <sup>241</sup>Am から 核変換で生成される <sup>242</sup>Cm が短半減期(163 日)で $\alpha$ 崩壊するため、He が燃料中に蓄積する <sup>[1,47],[1,48]</sup>。図 1-7 は、勝山らによって報告された MA 添加による He 生成量の増加に関す る ORIGEN-2 コードによる計算結果である<sup>[1,49]</sup>が、計算では <sup>241</sup>Am を 5wt%/heavy-metal 含む燃料の場合、内圧に占める He の割合が 20~30%となり、設計への影響が無視できな くなる。また、蓄積した He は、照射欠陥や析出した FP と結合して気泡として析出し、ガ ススエリングを増大させる恐れがある。図 1-8 は高野らによって実施された、2 年間保管 された(Pu<sub>0.95</sub>Cm<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>ペレットの焼鈍試験の結果観察された粒界気泡及び寸法変化データ である<sup>[1,50]</sup>。1160℃での焼鈍により、粒界気泡形成による He 気泡の形成がペレットの体積 膨張を引き起こしている。He は核分裂によらず常に生成され続けるため、燃料を長期保管 した場合の影響を考慮する必要があるなど、その挙動を把握しておく重要性は高い。

PCI および FCI 挙動は、前節で述べた燃料の照射挙動が複雑に絡み合って発現する燃料 ふるまいの要諦である。よって、良好な耐 PCI 性能を示す添加物ペレットの改良効果メカ ニズムや、MA-MOX ペレットにおける He ガススエリングについての理解の拡充は、核燃 料の物理的・化学的挙動を理解し、今後の原子力発電技術の安全性・信頼性を維持・向上 させていく上で大変有意義なものであると考えられる。今後原子力発電所の再稼働が進め ば、何百万本という燃料棒がその中で PCI、FCI を起こし、中性子照射と高温・高圧とい う極限の環境の中でせめぎ合う状況が生じる。そこに真摯に立ち向かうことが我々に問わ れている課題である。

#### 1.5. 本研究の目的と内容

以上のような背景から、本研究では原子力発電に対する今まで以上に高度な安全性・信頼性の 確保のために、核燃料のふるまいの理解を深化させることを目指すこととした。具体的には、燃料 の PCI・FCI に係る挙動を取り上げ、それに関係する昨今の R&D トピックである以下 2 点に着目 し、その領域における新知見獲得をターゲットとすることとした。 ① 現材の軽水炉燃料の健全性向上を目的とした改良材料であるアルミナシリケート(Al-Si-O)添加大粒径 UO2ペレットの改良効果メカニズムの検証

② マイナーアクチノイド含有 MOX (MA-MOX) 燃料における He 気泡析出に関わる基礎的挙動の把握

アルミナシリケート(Al-Si-O)添加大粒径 UO2ペレットは、米国ゼネラル・エレクトリック社によって 開発された、FP ガス放出低減とペレットのソフト化を掲げる改良ペレットである(図 1-5)<sup>[1.42]</sup>。現在、 その開発はグローバル・ニュークリア・フュエル社(GNF)に引き継がれ、照射実績等が報告されて いる<sup>[1.43]</sup>。過去多くの照射試験、出力急昇試験が実施されており、標準燃料に比較して高い健全 性を示している(図 1-6)が、そのメカニズムの詳細が明らかになっていない。そこで本論の第 2 章 では、アルミナシリケート(Al-Si-O)添加によるペレットの改良効果メカニズムとして考えられている、 機械的特性の改良効果と腐食性 FP であるヨウ素とAl-Si-O の反応性の確認の 2 点に着目して実 験を行い、改良効果メカニズムの検証を行った。

MA-MOX 燃料は、廃棄物の減容と有害度の低減を目的として、高速増殖炉もんじゅでの利用 が検討されている燃料である<sup>[1,47]</sup>。MA 元素の中の<sup>242</sup>Cm は短い半減期でα崩壊するため、照射 の有無に関わらずペレット中に He が蓄積する。これまで、MOX 燃料における He の生成・放出に ついてはいくつかの研究例がある<sup>[1,35],[1,36]</sup>が、He による気泡スエリングに着目した研究例は少なく、 現象の基礎的理解が不足している。He は原子サイズが小さく、燃料中での拡散が速いため、FP ガスが入り込めないような点欠陥と結合して安定化され、スエリングに寄与する可能性も考えられる。 しかし、照射後の MA-MOX 燃料を用いたスエリング評価データが無いため、不明な点が多い。そ こで本論第3章では、MA-MOX 中における He の挙動に関して、模擬酸化物や UO<sub>2</sub>を用いたス エリング再現実験を行い、またその結果について従来の FP ガススエリングモデルと対比させること で、現象の基礎的理解を深めることを試みた。

第4章では、上記2点のテーマについて、得られた成果と今後の課題・展望を整理し、本研究の 主目的である「原子力発電技術に対するより高度な安全性・信頼性の確保」に対して、本研究の成 果が資する点についてまとめた。

#### 1.6. 参考文献

- [1.1] 国会事故調 東京電力福島原子力発電所事故調査委員会 報告書 平成24年7月.
- [1.2] 東京電力福島原子力発電所における事故調査・検証委員会 最終報告 平成24年7月.
- [1.3] 東京電力株式会社 福島原子力事故調査報告書 平成 24 年 6 月.
- [1.4] 福島原発事故独立検証委員会 調查·検証報告書 平成 24 年 2 月.
- [1.5] 経済産業調査室・課 "福島第一原発事故と 4 つの事故調査委員会", 調査と情報 第 756 号 (2012 年 8 月 23 日).

- [1.6] 復興庁ホームページ 全国の避難者数の数(平成 26 年 3 月 27 日公表分)
  http://www.reconstruction.go.jp/topics/main-cat2/sub-cat2-1/hinanshasuu.html (平成 26 年 4 月アクセス)
- [1.7] 資源エネルギー庁 エネルギー基本計画 平成 22 年 6 月
- [1.8] 資源エネルギー庁 エネルギー基本計画 平成26年4月
- [1.9] J. Reason, Achieving a Safety Culture, Work & Stress, 12(3), 293-306 (1998).
- [1.10] 原子力百科事典 ATOMICA http://www.rist.or.jp/atomica/index.html (2014年4月アクセス)
- [1.11] 公益財団法人原子力安全研究協会 実務テキストシリーズ No.3 軽水炉燃料のふるまい (改訂第5版) 平成25年3月.
- [1.12] 文部科学省 原子力科学技術委員会 もんじゅ研究計画作業部会 http://www.mext.go.jp/b\_menu/shingi/gijyutu/gijyutu2/061/(2014 年 4 月アクセス)
- [1.13] J.K. Fink, "Thermophysical properties of uranium dioxide", J. Nucl. Mater. 279 (2000) 1-18.
- [1.14] K. Une, "Thermal Expansion of UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fuel Pellets", J. Nucl. Sci. Tech.
  23(11) (1986) 1020.
- [1.15] T. Yamashita, N. Nitani, T. Tsuji, T. Kato, "Thermal expansion of neptunium-uranium mixed oxides", J. Nucl. Mater. 247 (1997) 90-93.
- [1.16] K. Une, K. Nogita, S. Kashibe and M. Imamura, "Microstructural change and its influence on fission gas release in high burnup UO<sub>2</sub> fuel", J. Nucl. Mater., 188 (1992) 65-72.
- [1.17] J. Spino, D. Papaioannou, "Lattice parameter changes associated with the rim-structure formation in high burn-up UO<sub>2</sub> fuels by micro X-ray diffraction", J. Nucl. Mater., 281 (2000) 146-162.
- [1.18] H. Kleykamp, "The solubility of selected fission products in UO<sub>2</sub> and (U,Pu)O<sub>2</sub>", J. Nucl. Mater. 206 (1993) 82-86.
- [1.19] P.O. Meyer, USNRC Report, NUREG-0085 (1976).
- [1.20] H. Assmann and H. Stehle, "The Behavior of Uranium Fuels in Nuclear Reactors", Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, U. Suppl. Vol. A4, (1982).
- [1.21] K. Une, M. Hirai, K. Nogita, T. Hosokawa, Y. Suzawa, S. Shimizu, Y. Etoh, "Rim structure formation and high burnup fuel behavior of large-grained UO<sub>2</sub> fuels", J. Nucl. Mater., 278 (2000) 54-63.
- [1.22] J.T.A. Roberts and Y. Ueda, J. Amer. Ceram. Soc., 55, 117 (1972).
- [1.23] R.W. Davidge 著、鈴木弘茂、井関孝善訳:「セラミックスの強度と破壊」共立出版(1982).
- [1.24] M.S. Seltzer, et al., Reactor Technology, 14, 99 (1971).
- [1.25] J. Noirot, L. Desgranges, J. Lamontagne, "Detailed characterisations of high

burn-up structures in oxide fuels", J. Nucl. Mater., 372 (2008) 318-339.

- [1.26] M. Amaya, M. Hirai, H. Sakurai, K. Ito, M. Sasaki, T. Nomata, K. Kamimura, R. Iwasaki, "Thermal conductivities of irradiated UO<sub>2</sub> and (U, Gd)O<sub>2</sub> pellets", J. Nucl. Mater. 300 (2002) 57-64.
- [1.27] R. Topliss, I.D. Palmer, Y. Irisa, et al., "Measurement and Analysis of MOX physical Properties Reactor Fuel", Technical Committee Meeting on Recycling of Plutonium and Uranium in Water Reactor Fuel, Windermiere, UK, July (1995).
- [1.28] M. Amaya, J. Nakamura, F. Nagase, T. Fuketa, "Thermal conductivity evaluation of high burnup mixed-oxide (MOX) fuel pellet", J. Nucl. Mater.414 (2011) 303-308.
- [1.29] N. Nakae, H. Akiyama, H. Miura, T. Baba, K. Kamimura, S. Kurematsu, Y. Kosaka, A. Yoshino, T. Kitagawa, "Thermal property change of MOX and UO<sub>2</sub> irradiated up to high burnup of 74 GWd/t" J. Nucl. Mater. 440 (2013) 515-523.
- [1.30] K. Morimoto, M. Kato, M. Ogasawara, "Thermal diffusivity measurement of (U, Pu)O<sub>2-x</sub> at high temperatures up to 2190 K", J. Nucl. Mater. 443 (2013) 286-290.
- [1.31] D. Staicu, C. Cozzo, G. Pagliosa, D. Papaioannou, S. Bremier, V.V. Rondinella, C.T. Walker, A. Sasahara, "Thermal conductivity of homogeneous and heterogeneous MOX fuel with up to 44MWd/kgHM burn-up", J. Nucl. Mater., 412 (2011) 129-137.
- [1.32] S. Borell, H. Widegren, H. Shah, "Improved fuel performance by enhanced UO<sub>2</sub> pellet fabrication and inspection methods", Proc TopFuel2006, September 23-25, 2006, Salamanca, Spain.
- [1.33] K. Maeda, K. Katsuyama, Y. Ikusawa, S. Maeda, "Short-term irradiation behavior of low-density americium-doped uranium-plutonium mixed oxide fuels irradiated in a fast reactor", J. Nucl. Mater., 416 (2011) 158-165.
- [1.34] C. Vitanza, et al., ANS Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, p.336 (1979).
- [1.35] I. Sato, K. Katsuyama, Y. Arai, "Fission gases and helium gas behavior in irradiated mixed oxide fuel pin", J. Nucl. Mater., 416 (2011) 151-157.
- [1.36] K. Katsuyama, A. Ishimi, K. Maeda, T. Nagamine, T. Asaga, "Helium release from the uranium-plutonium mixed oxide(MOX) fuel irradiated to high burn-up in a fast breeder reactor (FBR)", J. Nucl. Mater., 401 (2010) 86-90.
- [1.37] H. Kleykamp, "The chemical state of the fission products in oxide fuels, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 221-246.
- [1.38] Kyu-Tae Kim, "UO<sub>2</sub>/Zry-4 chemical interaction layers for intact and leak PWR fuel rods", J. Nucl. Mater., 404 (2010) 128-137.

- [1.39] M. Tourasse, M. Boidron, B. Pasquet, "Fission product behaviour in phenix fuel pins at high burnup", J. Nucl. Mater. 188 (1992) 49.
- [1.40] K. Kurosaki, K. Tanaka, M. Osaka, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno and S. Yamanaka, "Chemical States of Fission Products and Actinides in Irradiated Oxide Fuels Analyzed by Thermodynamic Calculation and Post-irradiation Examination", Progress in Nuclear Science and Technology, Vo.2 (2010) 5-8.
- [1.41] Patrick A.C. Raynaud, "Fuel Fragmentation, Relocation, and Dispersal During the Loss-of-Coolant Accident", NUREG-2121 (2012).
- [1.42] Electric Power Research Institute, "Power Ramp Test of Additive Fuel Rods: First Progress Report: Technical Basis of Additive Fuel", TP-114787, 2000.
- [1.43] M.D. Makovicka, M.L. Connor, N.Jahingir, H. Yeager, "Quantification of the Improved Protection Provided by Additive Fuel in Challenging Operational Environments" Proc. of 2010 LWR Fuel Performance Meeting, Orland, Florida, (2010).
- [1.44] N. Teboul et al., "AREVA Optimized Fuel Rods for LWRs", Proc of the 2012 TopFuel Meeting, September 3-6, 2012, Manchester, UK.
- [1.45] G. Zhou, A. R. Massih, L. Hallstadius, D Schrire, S. Helmersson, R. Källström, G. Wikmark, and C. Hellwig, "Fuel Performance Experience, Analysis and Modeling: Deformations, Fission Gas Release and Pellet-Clad Interaction", Proc of LWRFP2007, September 30 October 3, 2007, San Francisco, California, USA.
- [1.46] 独立行政法人 原子力安全基盤機構 平成 18 年度 高燃焼度燃料安全裕度確認試験 成果報告書 07 基炉報-003, 平成 19 年 11 月.
- [1.47] K. Maeda, S. Sasaki, M. Kato, Y. Kihara, "Short-term irradiation behavior of minor actinide doped uranium plutonium mixed oxide fuels irradiated in an experimental fast reactor", J. Nucl. Mater., 385 (2009) 413-418.
- [1.48] E.Federict, A. Courcelle, P. Blanpain, H. Cognon, Proc. of Int. LWR Fuel Performance Meeting, Paper 1057(2007).
- [1.49] 勝山幸三、三次岳志、浅賀健男、"高速炉燃料からの He 放出挙動評価", PNC TN9410 98-047, 1998年4月.
- [1.50] M. Takano, M. Akabori and Y. arai, "Annealing behavior of (Pu,Cm)O<sub>2</sub> lattice and bulk expansion from self-irradiation damage", J. Nucl. Mater., 414 (2011) 174-178.











図 1-3 燃料のふるまい概略図



図 1-4 高燃焼度化にともなう燃料挙動の課題と対策



図 1-5 Al-Si-O 添加ペレットの微細組織<sup>[1.42]</sup>



Figure 8. GE Additive Fuel Ramp Test Results Summary – All Sound

図 1-6 Al-Si-O 添加ペレットの出力急昇試験結果(いずれも非破損)[1.42]



図 1-7 He 放出による燃料ピン内圧への影響[1.49]



図 1-8 2年間保管した(Pu<sub>0.95</sub>Cm<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>ペレットの 1160℃での焼鈍によって形成された粒界気泡および寸法変化データ[1.50]

第2章 アルミナシリケート添加 UO2ペレットの機械的・化学的改良効果に関する研究 2.1. 緒言

1970年代、軽水炉用燃料の開発途上期において、ペレットー被覆管相互作用(PCI)による 燃料破損が多く発生した(図 2-1)。この破損は PCI による応力腐食割れ(SCC)現象によるも のと考えられた。PCI-SCC 破損は特に 20-30GWd/t 程度の燃焼度領域における制御棒の抜き 差し時、すなわち出力変動時に発生しやすい。また、PCI-SCC 破損燃料の照射後試験によ り、ペレットの割れ欠け部に対向する位置で被覆管が破損している例が観察され(図 2-2)、 局所的な応力集中が要因の一つであることが確認された<sup>[2,2]</sup>。さらに、PCI-SCC 破損には核 分裂生成物 (FP) として生成されるヨウ素やカドミウム等の腐食性 FP が関係していると考 えられている。過去 PCI-SCC 破損燃料の詳細分析により破損部近傍の被覆管内面でヨウ素 が検出されたことから<sup>[2,3]</sup>、ヨウ素による被覆管の劣化機構が盛んに研究された。また、ア メリカ・GE 社の研究者らによって、セシウム/カドミウム共存下においてもジルコニウム合 金が脆化することが見いだされ(図 2-3)<sup>[2,4]</sup>、液体金属脆化メカニズムによる被覆管の劣化機 構も認知されている。

これらの状況を受けて、GE 社により様々な PCI-SCC 対策材が開発された。その内の一つ は現在 BWR 燃料として採用されている純ジルコニウムを被覆管に内貼りした Zr ライナ燃 料である<sup>[2.5]</sup>。純ジルコニウムはジルカロイよりも柔らかく、被覆管に内貼りすることで SCC 感受性を低減させる。その高い性能は試験炉を用いた出力急昇試験によって確認され(図 2-4)、現在の BWR 燃料の標準仕様として採用されている。また、アルミナシリケート(以下、 Al-Si-O) を UO<sub>2</sub>に添加した Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットも対策材の一つである<sup>[2.6]</sup>。Al-Si-O 添 加 UO<sub>2</sub>ペレットも過去の出力急昇試験において一本の破損例も無く(図 2-5)、また多くの照 射実績を有し、その良好な性能が実証されている。

焼結時、Al-Si-O は UO<sub>2</sub>内で液相を形成し、UO<sub>2</sub>の焼結助剤としての役割を果たす。結果 として同じ条件で焼結した標準 UO<sub>2</sub>と比較して、UO<sub>2</sub>の結晶粒径が大きくなる(図 2-6)。こ の大粒径化により、照射時に生成される FP ガスをより多く UO<sub>2</sub>粒内に蓄え、燃料棒内圧を 低減させ、被覆管への応力負荷を低減させる。また、Al-Si-O は UO<sub>2</sub>に固溶せず、UO<sub>2</sub>の結 晶粒界にガラス相として析出する。PCI 発生時、この粒界相が粒界すべりを起こすことで被 覆管への応力負荷を低減させる。実際、標準 UO<sub>2</sub>ペレットを装荷した燃料と Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットを装荷した燃料を同じパターンで出力急昇させた結果、Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレ ットを装荷した燃料の方が標準燃料よりも燃料棒の伸びが小さい結果が得られている(図 2-7)<sup>[2,11]</sup>。このように、Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの耐 PCI 性能については、粒界の Al-Si-O によるペレットのソフト化が大きく寄与していると考えられている。しかしながら、その 物性データが実際に測定された例は少ない。よって本研究では、Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレット の機械的特性データを取得し、Al-Si-O 添加ペレットの耐 PCI メカニズムの理解を深めるこ とを第一の目的とした。 前述したように、Al-Si-O の耐 PCI-SCC 性能はペレットの"ソフト化"によって発揮される とする説が主であるが、本研究では、Al-Si-O が腐食性 FP であるヨウ素を化学的に捕捉す るのではないかという全く新たな観点についても着目することとした。PCI 発生時、比較的 低温のペレット外周部が十分にソフト化の効果を発揮しているかどうかは定かでなく、耐 PCI-SCC 性能メカニズムとして、他の要因もあるのではないかと考えたためである。化学 平衡計算ではヨウ素と Al-Si-O が直接反応することは無いが、ペレット中には FP として生 成されるセシウムが多く存在する。セシウムはガラス(Al-Si-O)とも、ヨウ素とも化学的親和 性が高い。Al-Si-O とヨウ素の反応をセシウムが仲立ちすることで、Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレ ットはヨウ素のトラップ効果を発揮する可能性が考えられる。実際、照射後燃料中で Al-Si-O と Cs が共存している様子が観察された例がある<sup>[2.8]</sup>。ただし、ヨウ素と Al-Si-O との共存に ついては確認された例が無い。そこで本研究では、Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレット中の Al-Si-O とセシウム・ヨウ素との反応性を模擬実験により検証することを第二の目的とした。

#### 2.2. アルミナシリケート添加 UO2ペレットの微細組織

表 2-1 に本試験に供した試料のペレット密度および 3 次元結晶粒径を示す。Al-Si-O は高 純度の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub>の混合物である。Al-Si-O の添加濃度は 250 および 2500wtppm の 2 種類 とした。本試験において、250ppmAl-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットは定常クリープ速度および降伏 応力測定用として、2500pmAl-Si-O 添加ペレットはセシウム/ヨウ素との反応試験用として 調製した。また、標準 UO<sub>2</sub> ペレットもリファレンス材として調製した。図 2-9 に 2500pmAl-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの SEM/EDS マッピング像を示す。従来通り、UO<sub>2</sub>結晶 粒界に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> が析出している様子が明瞭に観察された。次に、Al-Si-O 相のより 詳細な微細組織について、TEM/EDS 分析を実施した。TEM 試料は 2500pmAl-Si-O 添加 UO<sub>2</sub> ペレットから、収束イオンビーム装置(FIB)により調製した。観察は TEM および FE-TEM を 用いて実施した。TEM では主に微細組織観察を、FE-TEM では主に元素分析を行った。図 2-10 に UO<sub>2</sub>中の Al-Si-O 相の TEM 像および EDS 分析結果を示す。Al-Si-O 相は微細な結晶 質相とアモルファス相の 2 相から構成されていた。結晶質相からはアルミニウム、ケイ素 および酸素、アモルファス相からはケイ素と酸素が検出された。結晶質相の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>)比は約 0.7 であった。この組成はムライトの組成に近く、微細な結晶質相 はムライトであると考えられた。

#### 2.3. アルミナシリケート添加 UO2ペレットの機械的特性

2.3.1. 定常クリープ速度

Al-Si-O 添加ペレットの機械的特性として、定常クリープ速度と降伏応力を定荷重圧縮法 により測定した。測定は 8%H<sub>2</sub>+92%N<sub>2</sub> 雰囲気中で実施した。圧縮応力は一対のタングステ ン棒に試料を挟んだ状態で負荷した。クリープ試験では、圧縮応力は約 12MPa とし、温度 範囲は 1723K、1773K および 1823K の 3 点で実施した。試験中、炉内温度は W-Re 熱電対 により測定した。温度は設定温度の±3K 以内に保たれた。一方、降伏応力の測定は、1273K、 1473K および 1673K の 3 点で歪速度一定の条件で実施した。ひずみ速度は 0.1/分(10%/分) とした。

図 2-11 に定常クリープ速度測定結果を示す。定常クリープに対する結晶粒径および密度 の影響を排除するため、グラフ中では粒径とペレット密度で規格化した定常クリープ速度 の値をプロットした。定常クリープがカチオン(ウランイオン)の体積自己拡散に律速される 場合、クリープ速度は結晶粒径の 2 乗に反比例する。また、粒界拡散が支配的な場合、ク リープ速度は結晶粒径の 3 乗に反比例する。いずれにしても、クリープが拡散機構のみで 生じる場合、大粒径化に伴いクリープ速度は低下するはずである。しかし、粒径・密度で 規格化した Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの定常クリープ速度が標準 UO<sub>2</sub>ペレットよりも高く なったということは、大粒径化によるクリープ速度低下の影響を、粒界すべりの影響が相 殺した結果であると考えられた。

2.3.2. 降伏応力

図 2-12 に標準 UO<sub>2</sub>ペレットと 250ppmAl-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの降伏応力を示す。一般 に、降伏応力は粒径の増加によって低下し、第 2 相の存在により増加(析出硬化)することが 知られている<sup>[2.12]</sup>。Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの降伏応力は標準ペレットよりもわずかに低 かった。また、その差は温度の上昇とともに大きくなる傾向が見られた。低温においては、 Al-Si-O の析出は大粒径効果とバランスしたと考えられた。また、温度の増加に伴い、析出 硬化の影響は低下し、標準 UO<sub>2</sub> と Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの違いが大きくなったため、 より高温側では標準 UO<sub>2</sub>ペレットと 250ppmAl-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの違いが大きくなっ たと考えられた。

2.4. アルミナシリケート添加 UO2ペレットのケミカルトラップ効果

2.4.1. 熱力学的評価

前述のように、セシウムを介した Al-Si-O によるヨウ素のトラップ効果(Chemical Trap 効果)が期待されている。そこで、まずは燃料環境中における Al-Si-O とセシウムの反応性に ついての熱力学的評価を試みた。熱力学データは HSC Chemistry 5.11<sup>[2.12]</sup>に含まれるデータ を利用した。

酸化物とCsとの平衡反応式を以下の(2.1)式で表す。

$$a\langle \mathbf{M}_{b}\mathbf{O}_{c}\rangle + d(\mathbf{C}s(g)) + e(\mathbf{O}_{2}(g)) = \langle \mathbf{C}s_{d}\mathbf{M}_{a\times b}\mathbf{O}_{(a\times c+2e)}\rangle$$
(2.1)

ここで、M はカチオン、O は酸素、Cs(g)は気体状セシウム、a~e は係数である。本反応式 から、各種セシウム化合物の安定性を表すセシウムポテンシャル( $\Delta G_{cs} = RT \ln P_{cs}$ )は以下の (2.2)式のように表される。

$$\Delta G_{Cs} = \frac{1}{d} \left( \Delta G^{\circ}_{f(Cs-M-O)} - a \times \Delta G^{\circ}_{f(M-O)} - d \times \Delta G^{\circ}_{f(Cs,g)} - e \times RTlnP_{O2} \right)$$
(2.2)

ここでΔG<sup>0</sup><sup>t</sup>は標準形成自由エネルギー、R は気体定数、T は温度、P<sub>02</sub>は酸素分圧である。 燃料中環境を表すため、酸素ポテンシャル(RTlnP<sub>02</sub>)は-450kJ/mol とした。(2.2)式から、各種 セシウム化合物の平衡セシウムポテンシャルを比較した。表 2-2 に反応式一覧を示す。Mo と Zr については、出発物質を金属相とした場合と、酸化物相とした場合の両方について評 価した。その他の場合においては、酸化物相を出発物質とした場合のみについて評価した。 T<sub>max</sub> はセシウム化合物の熱力学データが存在する最大温度を示す。セシウムポテンシャル評 価も、T<sub>max</sub> までの温度領域で実施した。図 2-13 に燃料環境中におけるセシウム化合物の化 学的安定性についての計算結果を示す。今回評価した化学種の中では、金属ジルコニウム およびモリブデンから形成されるセシウムジルコネートとセシウムモリブデートが最も低 いセシウムポテンシャルを示し、燃料中で安定に存在し得ることが予 想された。

次に、セシウムシリケートとヨウ素との反応についても熱力学平衡計算から評価した。 結果を図 2-14 に示す。セシウムシリケートとヨウ素からヨウ化セシウムが生成される際の ヨウ素ポテンシャルは、ジルコニウムとヨウ素からヨウ化ジルコニウムが形成される際の 値よりも低い結果となった。このことから、セシウムシリケートがペレット中に存在する 場合、ヨウ素はジルコニウムと反応する前にセシウムシリケートと反応してヨウ化セシウ ムを形成する可能性が示唆された。

#### 2.4.2. アルミナシリケートとセシウム/ヨウ素反応の検証試験

セシウムと Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの反応を実験的に確認することを試みた。図 2-15 にセシウム反応試験の概略図を示す。セシウムは空気中で容易に酸化されるため、試料調 製は不活性 Ar グローブボックス内で実施した。反応が進展しすぎないように、容器内でペ レットはセシウムと離し、セシウム蒸気とのみ反応するように配置した。反応容器は密閉 した後、グローブボックスから取り出してマッフル炉で 500℃で加熱した。加熱後、反応容 器から試料を取出し、樹脂に埋めて切断し SEM 観察に供した。図 2-16 にセシウム-ペレット反応試験後切断面の SEM 像を示す。無添加 UO<sub>2</sub>ペレットの場合には UO<sub>2</sub>粒内で切断された様子が観察されたが、Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの場合には、粒界から剥離したような組織が観察された。図 2-17 にセシウム-ペレット反応試験後の Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの SEM-EDS 分析結果を示す。UO<sub>2</sub>粒界において、Cs-Al-Si-O 化合物が検出され、相当量セシウムが粒界に侵入していることがわかった。このような金属セシウムと Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットとの試験では、セシウムと Al-Si-O との反応性が高かったため、セシウムに代えてセシウム化合物を用いた同様の反応試験を実施した。その結果、適当な反応性が得られ、図 2-18 に示すような平滑な反応相が観察できた。SEM-EDS 分析により、Al-Si-O 相にセシウムが共存している様子が明瞭に観察された。

次に、セシウムーペレット反応試験後の試料を用いて、セシウムと同様の方法でヨウ素 とペレットを密封し、加熱試験を実施した。加熱後のペレットは樹脂に埋めた後、研磨し て SEM 分析に供した。図 2-19 にヨウ素-ペレット反応試験後の SEM 像を示す。ペレット 外周部は比較的密な組織になっていたが、ペレット内部で粒界が顕著に反応している様子 が観察された。ペレット外周部と内部の違いは、焼結による Al-Si-O のペレット径方向分布 によるものと考えられた。すなわち、外周部は内部に比較して Al-Si-O 量が少ないと推察さ れた。図 2-20 にヨウ素-ペレット反応試験後の SEM-EDS 分析結果を示す。粒界部では、セ シウムおよびヨウ素が明瞭に検出された。この結果から、Al-Si-O がセシウムと反応し、さ らにヨウ素をトラップする可能性が示唆された。

より詳細な分析のため、ヨウ素反応試験後のペレットについて TEM 観察を実施した。試料は FIB により調製した。図 2-21 に FIB 加工時のヨウ素反応試験後 Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットを示す。また、図 2-22 にヨウ素反応試験後 Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの TEM 像を示す。TEM 像を見ると、試験前は明瞭に観察された 3 重点の輪郭が不明瞭になっていた。また、電子線回折図形から、3 重点部分はいずれの場所も回折パターンが得られず、全て非晶質化していると考えられた。反応試験前に存在していた微細なムライト相が、セシウムやヨウ素との反応によって変化したものと考えられた。図 2-23 にヨウ素反応試験後 Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの STEM-EDS 分析結果を示す。3 重点内部は主に Cs-Al-Si-O 化合物が存在し、3 重点の外周部にヨウ素が微量に存在している様子が検出された。ヨウ素自身はAl-Si-O と反応しないものの、セシウムの存在によって引き寄せられ、Al-Si-O 外周部まで到達した可能性が考えられた。

2.4.3. アルミナシリケートによるセシウム/ヨウ素捕捉効果の定量評価 2.4.3.1. 粒界体積

腐食性 FP のトラップポテンシャルを評価する上で、ペレット中の UO<sub>2</sub> と Al-Si-O の体積 割合を評価することとした。通常のペレット(直径:9.6mm、高さ:10mm、密度 96.5% TD) に対して、Al-Si-O 添加濃度が 0、250、2500ppm(質量割合)の場合における U の質量、粒界 面積および粒界体積の計算結果を図 2-24 に示す。粒界面積は、ペレット体積を UO<sub>2</sub>結晶粒 径(無添加:15 $\mu$ m、Al-Si-O 添加:40 $\mu$ m)から計算される等価球体積で割り、1/2 とするこ とで計算した。また、粒界体積は、粒界厚さ 1nm として粒界面積とから計算される体積と、 Al-Si-O 添加濃度と Al-Si-O 密度から計算される Al-Si-O 体積から計算した。結果は標準 UO<sub>2</sub> で規格化してプロットした。 計算から、ウラン量はいずれの場合もほとんど変化しないの にも関わらず、Al-Si-O 添加ペレットの UO<sub>2</sub>粒界面積は、標準 UO<sub>2</sub>に比較して約 1/3 に低減 される結果となった。粒界体積は、標準 UO<sub>2</sub> に対して 250ppmAl-Si-O 添加で約 6 倍、 2500ppmAl-Si-O 添加で約 60 粒界体積が増加する結果となった。Al-Si-O 添加で約 6 倍、 た エリウ素等の腐食性 FP が結晶粒外に放出されるパス(粒界面積)が小さい上、放出さ れた FP をトラップするための容積(粒界体積)も無添加に比較して多く確保されていると考 えられる。

2.4.3.2. ヨウ素の拡散計算

核分裂により発生したヨウ素の大半はペレット中に多量に存在するセシウムと反応し、 ヨウ化セシウムとして存在すると考えられる。セシウムはいわばヨウ素のトラップ材とな る。ヨウ化セシウムは熱および放射線によって分解され、発生した気体状ヨウ素は温度お よび濃度の勾配に起因する化学ポテンシャル差を駆動力としてペレット中を拡散すると考 えられる。そこで、ヨウ素がトラップと分解を繰り返しながら拡散する挙動を、以下のモ デルにあてはめてシミュレートした。

図 2-25 にヨウ素拡散計算に用いたモデルを示す。まず、ペレット中心から被覆管内面ま でを 100 個の要素に分割し、各要素のヨウ素量を N(r,t)とした。ここで、r は径方向位置に 相当する位置情報(r=1~100)、t は時間に相当するステップ数(t:1以上の整数)である。初期 条件として、ペレット径方向に一様にヨウ素が存在する場合を考え、各要素におけるヨウ 素存在量をそれぞれ N とし、それらがペレット径方向の外側に向かって1ステップあたり1 要素分拡散すると考えた。最初のステップ以降、ヨウ素量が外部から追加されることは無 いとした。ステップ毎に拡散する際の拡散量を D(T)と置いた。T は温度である。なお、D は拡散物質の濃度や応力分布などにも依存すると考えられるが、今回はペレット径方向の 温度分布のみを考えて、D=Aexp(-Q/RT)として計算した。A とQは、D の値がペレット中心 で1、最外周で 0.1になるように設定した。また、ペレットの径方向温度分布は上に凸の二 次曲線で中心温度を 1200℃、ペレット最外周で 500℃になるようにした。また、UO2 部とセ シウムが濃縮されている部分で D を区別し、それぞれ D<sub>1</sub>(T)、D<sub>2</sub>(T)とした。その際の大小 関係は D<sub>2</sub>=0.01D<sub>1</sub>とした。セシウムが濃縮されている部分は、無添加の場合にはペレット 被覆管ギャップ部、Al-Si-O 添加の場合には Al-Si-O 析出部として、r が 10 の倍数となる箇 所に配置した。また、セシウム濃縮部のヨウ素量が飽和量 Ns に達した場合、D<sub>2</sub>は D<sub>1</sub>と同

じになるとした。これらの条件を数式化したものを以下の表と図 2-26 に示す。

条件1	条件 2	条件3	ヨウ素量計算式
(1) $N(r,1)=N_0$	$N(=1+1) \ge D(T)$	$N(r,t-1) \ge D_2(T)$	$N(r,t)=N(r,t-1)+D_1(T)-D_2(T)$
② $D_2(T)=0.01D_1(T)$	$N(r-1,t-1) \leq D_1(1)$	N(r,t-1) $\leq$ D <sub>2</sub> (T)	$N(r,t)=D_1(T)$
$(\mathbf{r},\mathbf{t}-1) \geq \mathbf{Ns}$		$\mathbf{N}(z \neq 1) \geq \mathbf{D}(\mathbf{T})$	N(r,t) =
の場合	$N(r-1,t-1) \le D_1(T)$	$N(r,t-1) \leq D_2(1)$	N(r,t-1)+N(r-1,t-1)-D <sub>2</sub> (T)
$D_2(T)=D_1(T)$		$N(r,t-1) \leq D_2(T)$	N(r,t) = N(r-1,t-1)

図 2-27 に計算したヨウ素量のペレット径方向分布の経時変化を示す。UO2ペレットの場合 には中心から外周へヨウ素が拡散していく様子がわかる。一方、Al-Si-O 添加 UO2ペレット の場合には、Cs の濃化領域でヨウ素が留まり、UO2ペレットに比較してヨウ素の分布に大 きな動きが無いことがわかる。これらのヨウ素拡散モデルから算出した無添加および Al-Si-O 添加の場合における被覆管内面に到達したヨウ素量の比較を図 2-28 示す。標準 UO2 の場合に比べて、Al-Si-O 添加の場合はヨウ素の被覆管内面への拡散が抑制されている様子 が明瞭にシミュレートされた。今回の評価では各パラメータの物理的な定義に不十分な点 があるため、今後モデルを改良していく必要があるが、トラップ効果の概要を知る上で有 用な手法となることが期待される。

2.5. アルミナシリケート添加ペレットの実用化へ向けた取り組み

Al-Si-O 添加ペレットはこれまで様々な照射実績を有する。その中で、日本原子力安全基 盤機構のプロジェクトとして実施された高燃焼度9×9型燃料信頼性実証試験(1992年(平 成4年)~2006年(平成18年))では、福島第二原子力発電所1号機において、250ppm のAl-Si-O 添加ペレットを装荷した9×9A 型燃料が、5 サイクル(集合体平均燃焼度: 53GWd/t)まで無事に照射された。その後、当該燃料集合体は日本核燃料開発株式会社のホ ットラボへ輸送され、一連の照射後試験が実施された。照射後試験では、概ね健全な燃料 の状態が確認されたが、Al-Si-O 添加ペレットの方が無添加 UO2ペレットよりも FP ガス放 出率が高い結果が得られた。これは、Al-Si-O 添加ペレットの端面同士の固着により、リロ ケーションが妨げられ、ペレット温度が高くなったためと考えられた。よって、今後の実 用化に向けては、端面同士の固着の問題を解決することが、より健全な Al-Si-O 添加ペレッ トの利用に資することになる。ただし、固着はペレット外周でも発生しており、温度の制 御だけでは解決できない問題である。

また、実用化に向けた課題として、燃料の水蒸気腐食の問題がある。燃料破損が起こった場合、一時破損孔から侵入する水蒸気によりペレットの酸化が進行する。水蒸気による ペレットの酸化は水素の発生源となり、発生した水素は被覆管内面を水素化して二次水素 化を発生させる。ペレットの酸化は UO<sub>2</sub>結晶粒界から進行するが、UO<sub>2</sub>結晶粒界の耐食性 について、Al-Si-O 添加ペレットの場合と標準 UO<sub>2</sub>の場合で比較した例は無い。Al-Si-O は UO<sub>2</sub>粒界に析出し、FP と反応して化学的安定性が変化する可能性もある。一方で Al-Si-O は UO<sub>2</sub>粒径を増加させるが、大粒径化により粒界面積を低減して耐食性を向上させる可能 性ある。

また再処理状の課題も考えられる。燃料の溶解は表面積モデルでは燃料の比表面積に依存する。よって、大粒径ペレットの場合、硝酸への溶解時間が長くなることが考えられる。 溶解時間は再処理プラントの運用状非常に重要なパラメータであるため、これを把握して おくことは重要である。また、Al-Si-O は硝酸に不溶であるため、不溶解残渣量が増える。 この形態や、回収の可否、溶液中への移行挙動など、様々な点について検討する必要があ る。

2.6. 結言

耐 PCI-SCC 性能を有する Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットについて、その改良効果メカニズム として考えられているペレットの機械的性質および化学的性質(Chemical Trap 効果)につい て、改良効果の検証を行った結果、以下の知見が得られた。

- Al-Si-O の添加により、UO<sub>2</sub>ペレットの定常クリープ速度および降伏応力は大粒径化の 影響が相殺され、ペレットの機械的特性が改善された
- ペレット中に存在する Al-Si-O が FP として生成されるセシウムと顕著に反応し得ることが模擬実験により示された
- セシウムと反応させたペレット中の Al-Si-O はヨウ素とも反応し、Al-Si-O が腐食性 FP であるヨウ素を化学的にトラップする可能性が示唆された
- ペレット中におけるヨウ素拡散モデルを検討し、セシウムが分散して存在している場合にはヨウ素の拡散が抑制される結果が示された

これらの結果から、実燃料においても UO<sub>2</sub>粒界に存在する Al-Si-O がセシウムを介してヨウ 素をトラップし、耐 PCI-SCC 性能を発揮している可能性が考えられた

#### 2.7. 参考文献

- [2.1] F. Garzarolli, et al., "The Main Causes of Fuel Element Failure in Water-Cooled Power Reactors Energy Review. vol.17 No.1, 52 (1979).
- [2.2] J.H.Davies et al, "Post-Irradiation Evaluation of BWR Fuel from Hope Creek Reactor", EPRI Report No.TR106348 (1996).
- [2.3] J.H.Davies et al, "Irradiation Tests to Characterize the PCI Failure Mechanism",

Proc. ANS Topical Meeting on Water Reactor Fuel Performance, St. Charles, IL, p.230 (1977)

- [2.4] S.B.Wisner and R.B.Adamson, "Embrittlement of Irradiated Zircaloy by Cadmium and Iodine", Embrittlement by Liquid and Solid Metals, M.H.Kamdar, Ed., Metallurgical Society of AIME, pp.437-456.
- [2.5] H.S. Rosenbaum et al., "Large Scale Demonstration in Barrier Fuel", Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization (Proc. Symp. Stockholm, Sweden, 1986), IAEA, Vienna, STI/PUB/721, 117, (1987).
- [2.6] M.D. Makovicka, M.L. Connor, N.Jahingir, H. Yeager, "Quantification of the Improved Protection Provided by Additive Fuel in Challenging Operational Environments" Proc. of 2010 LWR Fuel Performance Meeting, Orland, Florida, (2010).
- [2.7] K. Une, M. Hirai, K. Nogita, T. Hosokawa, Y. Suzawa, S. Shimizu, Y. Etoh, J. Nucl. Mater., 278(2000)54-63.
- [2.8] D. Jädernäs, F. Corleoni, A. Puranen, M. Granfors, G. Lysell, P. Tejland, D. Lutz, L. Hallstadius, "Microstructural and Chemical Characterization of Ramp Tested Additive Fuel", Proc of LWR Fuel Performance Meeting/Top Fuel2013, Charlotte, NorthCarolina, USA, (2013).
- [2.9] Y. Hirano, Y. Mozumi, K. Kamimura, Y. Tsukada, "Irradiation Characteristics of BWR High Burnup 9×9 Lead Use Assemblies". Proc. of WRFPM2005, Kyoto, Japan. (2005).
- [2.10] 独立行政法人 原子力安全基盤機構、「平成 18 年度高燃焼度 9×9 型燃料信頼性実証 成果報告書(総合評価編)」、平成 19 年 12 月.
- [2.11] Electric Power Research Institute, "Power Ramp Test of Additive Fuel Rods: First Progress Report: Technical Basis of Additive Fuel" TP-114787, 2000.
- [2.12] R.W. Davidge 著、鈴木弘茂、井関孝善共訳, "セラミックスの強度と破壊", 共立出版株 式会社 1982 年.
- [2.13] Outokukmpu 社ホームページ
  http://www.outokumputechnology.com/en/Products--services/HSC-Chemistry/ (2014 年 4 月アクセス)





図 2-2 PCI 破損部の断面観察結果<sup>[2.2]</sup>



図 2-3 各種環境下でのジルコニウム合金の引っ張り試験結果<sup>[2,4]</sup> (ヨウ素もしくはセシウム/カドミウム環境中での Zr の脆化検証)



図 2-5 Al-Si-O 添加ペレット燃料のランプ試験結果[2.6]



図 2-6 無添加 UO<sub>2</sub>、無添加大粒径 UO<sub>2</sub> および Al-Si-O 添加大粒径 UO<sub>2</sub>の金相写真<sup>[2,7]</sup>



図 2-7 標準および Al-Si-O 添加ペレット装荷燃料の
 出力急昇試験時における燃料棒伸びの比較<sup>[1,42]</sup>



図 2-8 ランプ試験後ペレット中で見られた Cs-Al-Si-O 化合物および Cs-Al-Cr-O 化合物<sup>[2.8]</sup>

サンプル	ペレット密度	3次元結晶粒径			
y \$ \$ \$ \$	(%TD)	(µm)			
標準 UO2ペレット	95.5 - 95.8	12.6			
250ppmAl-Si-O 添加	05.2 05.9	41.0 - 42.9			
$UO_2$ ペレット	95.5 - 95.8				
2500ppmAl-Si-O 添加	07.0	40.2			
$UO_2$ ペレット	97.0	40.3			

表 2-1 試料一覧



図 2-9 Al-Si-O 添加 UO2ペレットの SEM 像




図 2-10 Al-Si-O 相の TEM 像および EDS 分析結果 (a)結晶質相(ムライト)、(b)アモルファス相(シリカ)



図 2-11 Al-Si-O 添加 UO2ペレットのクリープ測定結果



図 2-12 Al-Si-O 添加 UO2ペレットの降伏応力測定結果

Equation	T <sub>max</sub> (°C)
$UO_2(s) + 2Cs(g) + O_2(g) = Cs_2UO_4$	927
$SiO_2 + 2Cs(g) + 1/2O_2(g) = Cs_2SiO_3$	827
$2SiO_2 + 2Cs(g) + 1/2O_2(g) = Cs_2Si_2O_5$	1070
$4SiO_2 + 2Cs(g) + 1/2O_2(g) = Cs_2Si_4O_9$	950
$Mo + 2Cs(g) + 2O_2(g) = Cs_2MoO_4$	956
$M_0O_2 + 2C_8(g) + O_2(g) = C_{s_2}M_0O_4$	956
$Zr + 2Cs(g) + 3/2O_2(g) = Cs_2ZrO_3$	927
$ZrO_2 + 2Cs(g) + 1/2O_2(g) = Cs_2ZrO_3$	927
$Cr_2O_3 + 2Cs(g) + 2O_2(g) = Cs_2Cr_2O_7$	327
$1/2Cr_2O_3 + 3Cs(g) + 5/4O_2(g) = Cs_3CrO_4$	727
$1/2Cr_2O_3 + 4Cs(g) + 5/4O_2(g) = Cs_4CrO_4$	727

表 2-2 反応式一覧



図 2-13 セシウム化合物の安定性についての熱力学計算結果



図 2-14 セシウムシリケートとヨウ素の反応についての熱力学計算結果



図 2-15 セシウム反応試験容器



(a) 無添加 UO<sub>2</sub>ペレット
 (a) 2500ppmAl-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレット
 図 2-16 セシウム-ペレット反応試験後切断面の SEM 像



図 2-17 セシウム-ペレット反応試験後の 2500ppmAl-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの元素分布評価 (a) SEM 像、(b)Phase Cluster Analysis 結果(赤がスペクトルで示される Cs-Al-Si-O 相)



図 2-18 Cs と 250ppmAl-Si-O 添加 UO2 ペレット反応試験後の元素分布評価



図 2-19 ヨウ素反応試験後の Al-Si-O 添加 UO2ペレット SEM 像



図 2-20 ヨウ素反応試験後の Al-Si-O 添加 UO2 ペレットの SEM-EDS 分析結果



図 2-21 FIB 加工時のヨウ素反応試験後 Al-Si-O 添加 UO2ペレット (矢印部が3重点)



図 2-22 ヨウ素反応試験後 Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub> ペレットの TEM 像 ((a)の写真中の記号…A:三重点、B:粒界気泡、C:転位)



図 2-23 ヨウ素反応試験後 Al-Si-O 添加 UO2ペレットの STEM-EDS 分析結果



図 2-24 Al-Si-O 添加 UO2ペレットの粒界面積および粒界体積の計算結果



図 2-25 ヨウ素拡散計算に用いたモデル



図 2-26 ヨウ素拡散計算に用いたモデル



図 2-27 ヨウ素拡散計算結果 左:UO2ペレット、右:Al-Si-O 添加 UO2ペレット



図 2-28 ペレット中から被覆管内面に辿り着く ヨウ素量の時間変化についての計算結果

第3章 ヘリウムによる燃料ペレットの気泡スエリング挙動に関する基礎研究

3.1. 緒言

原子力発電所の運転によって発生する放射性廃棄物の処理は、その有害性が長期間にわたっ て継続するため、世界各国が抱える大きな問題である。その問題の解決のため、長寿命核種であ るマイナーアクチノイド(MA)を MOX 燃料に含有させ、高速炉で燃焼させることで短寿命の核種に 変換する技術が日本原子力研究開発機構が主導する高速増殖炉サイクル実用化研究開発 (FaCT プロジェクト)の中で議論されている<sup>[3,1]</sup>。MAとして MOX 燃料に含有される<sup>241</sup>Am からは、 (n,  $\gamma$ )反応により<sup>242</sup>Am が生成され、その後  $\beta$  崩壊により<sup>242</sup>Cm が生成される。<sup>242</sup>Cm の  $\alpha$  崩壊の 半減期は 163 日とアクチノイドの中では特に短く、UO2 燃料よりも短期間で <sup>242</sup>Cm が生成される MA-MOX 燃料の場合には He 生成量が従来燃料に比較して有意に多くなる<sup>[3,2]</sup>。よって、例えば 照射中にペレット中に蓄積する He が照射欠陥と結合して He 気泡になり、ペレットのスエリングを 加速させて燃料–被覆管相互作用(FCI)を発生させたり、粒界気泡の連結を促進して FP ガス放 出を増加させたりする可能性も考えられる。また、He は自発核分裂の影響等によって照射前後に も生成されるため、MA-MOX の原料粉末中に蓄積した He がペレットを焼結する際に気泡として 析出してペレットの高密度化を阻害する可能性も考えられる。

従来の UO<sub>2</sub>燃料や MOX 燃料中における He 挙動については、その生成量が核分裂生成物で あるキセノンやクリプトンに比較して少ないために大きく取り上げられることはなかった。しかし、 <sup>241</sup>Am を 5.0wt%/heavy-metal 含有する MA-MOX 燃料の場合、α崩壊による He 生成量は通 常の MOX 燃料の約 10~12 倍となり、気泡形成や内圧上昇に対して有意に影響する量となる<sup>[3.3]</sup>。 He は、FP ガスであるキセノンやクリプトンと異なり、UO<sub>2</sub> にある程度固溶する<sup>[3.4]</sup>。また、キセノン・ クリプトンに比較して UO<sub>2</sub> 中の拡散速度は速い<sup>[3.5]-[3.9]</sup>。ガスの溶解度や拡散速度は気泡の析出 挙動やガス放出挙動にも密接に関係するが、燃料中での He 気泡析出や He 放出挙動について の理解は十分になされていないため、燃料中の He 挙動を把握することが重要である。

そこで本研究においては、MA-MOX 中の He の挙動についての基礎的知見を得るため、UO2 等の酸化物に He を注入して気泡の形成状況を調べることとした。UO2 への He 注入法としては、 Rufeh<sup>[3,4]</sup>が示した高圧の He 中での UO2の焼鈍による He 圧入技術を利用することとした。本手 法は、試料中に比較的均一に He を注入することができ、スエリング等のバルク特性への影響評価 に適している。本章では、まず模擬燃料物質としてのジルコニアを用いた He 気泡形成と空孔欠陥 との相互作用に関する試験結果について述べた後、UO2 に対する He 気泡形成試験結果および He 気泡スエリングのモデリング結果について述べる。

3.2. 空孔欠陥含有模擬燃料物質におけるヘリウム気泡形成試験結果

燃料中でのHe気泡の形成は、Heと各種空孔欠陥との連結によって生じると考えられる。 空孔欠陥としては、①熱平衡的に存在する酸素空孔、②外界もしくは粒界から供給される 原子空孔、③中性子照射やα崩壊による自己照射損傷によって形成される点欠陥、④FPと して生成される希土類元素等、価数の異なる元素の固溶によって形成される酸素空孔、と いったものが考えられる。これらの空孔欠陥やそのクラスターは、Heの安定サイトとなる。 空孔欠陥および空孔欠陥クラスター内のガス量が平衡状態を超えて蓄積される場合、その エネルギーを緩和させるために近傍の空孔欠陥を取り込んで空孔サイズを増加させて気泡 となる。よって、空孔欠陥と He との相互作用を理解することは、He バブル形成挙動を評 価する上で重要である。

燃料中の気泡のサイズは、ナノからミクロンオーダーまで様々な分布を持ち、気孔率は 照射とともに変化する。気孔率はペレットの熱伝導率に影響するが、Nait-Ali らは熱伝導 率の気孔サイズ依存性を評価し、気泡サイズが nm オーダーまで小さくなると、熱伝導率 が急激に低下することを報告している<sup>[3,10]</sup>。He は UO<sub>2</sub>に溶解し得るため、気泡内圧が過度 に上昇せず、気泡サイズが小さくなる傾向があることが予想される。仮に He 気泡が数 nm 程度となった場合、He 気泡の析出は燃料の熱伝導率の異常低下の原因となる可能性もある。 よって He 気泡析出によるスエリングを評価するだけでなく、He 気泡のサイズおよび数密 度まで評価することが He 気泡の影響を評価する上で重要である。

よって本節では、あらかじめ空孔欠陥を導入した模擬燃料物質に He を圧入し、その気泡 形成挙動について、各種微細組織観察技術を用いて評価した。模擬燃料物質としては、陽 イオンが 4 価で安定な ZrO<sub>2</sub> を用いた。空孔欠陥の導入には、精密な空孔欠陥量の調製が可 能であるため、ZrO<sub>2</sub>に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を固相反応で固溶させることで行った。電気的中性条件から、 2 個の Fe<sup>3+</sup>イオンが ZrO<sub>2</sub>に固溶することで1 個の酸素空孔が形成されると考えられる。な お、本試験における He 気泡生成量の評価については、空孔欠陥濃度に直接影響する Fe の 固溶量およびその化学状態(価数)が重要となるため、各種 X 線分析を行って Fe の固溶量お よびその化学状態を分析した。また、He 気泡は幅広いオーダーで観察ができるよう、各種 電子顕微鏡を用いて観察を行った。

### 3.2.1. 試験方法

単斜晶 ZrO<sub>2</sub>粉末(フルウチ化学株式会社製、純度 99.9%)およびα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(三津和 化学薬品株式会社製、純度 99.99%)を、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加濃度=0.2、0.5、2.1、5.3wt%で調製し、 ジルコニアボール・ポットを用いて湿式で5時間ボールミル混合を行った。なお、純 ZrO<sub>2</sub> 粉末もリファレンスとして同様にボールミル処理を実施した。この5種類の試料を「混合 後」試料と呼ぶ。乾燥後、150 MPaで成形し、大気中、1600℃で24時間焼結した。その 際の降温は 100℃/h で行った。焼結後の試料を再度ジルコニアボール・ポットを用いて5 時間湿式で混合して粉砕した。粉砕後乾燥させた5種類の試料を「焼結後」試料と呼ぶ。 得られた粉末を用いて、HIP 炉により91MPaのHe雰囲気中、1000℃×100hのHe 圧入 処理を行った。この5試料を「HIP後」試料と呼ぶ。組成が5水準、処理方法が3種類で 計15種類の試料を調製した。

図 3-1にHIP 炉(日機装株式会社製)および本試験で使用した Mo 製のるつぼの概略図を示 す。るつぼ材質は、その融点と試料との共存性を考慮して決定した。加熱はグラファイト ヒーターにより加熱した。温度制御は炉内に設置した W-Re 熱電対により行った。炉内の 圧力は、上下の蓋をヨークと呼ばれる構造材で支持することと、炉内に繋がる配管を空気 作動弁等によりシールすることで保持される。HIP 処理の手順は以下のように実施した。 まず室温で所定の圧力(91MPa 等)未満のガスを炉内に導入し、その後、昇温を開始した。 温度とともに炉内の圧力が上昇するが、最高温度到達前に既定の圧力に到達したら、装置 のプログラムにより自動で少量のガスが放出され、減圧される。その際、既定温度に到達 した時点で所定の圧力に達していなければ、手動でガスを追加して既定の圧力まで昇圧し た。装置のプログラムにより所定の時間温度を保持した後、降温を開始させた。降温とと もに圧力も低下し、温度が室温になった時点で、残ったガスを放出させ、炉内を大気圧に した。図 3-2 に HIP 処理時の温度および圧力履歴を示す。HIP 処理時、温度および圧力は 一定に保たれていた。

表 3-1 に試験マトリックスを示す。混合後および焼結後試料について、波長分散型蛍光 X線分析装置(XRF、 株式会社リガク製、型式:ZSX-100e)により試料中の Fe 濃度を測定 した。測定では、タングステンターゲットのX線管球を用い、管電圧:60kV、管電流:50mA で分析を実施した。試料は粉末用試料ホルダを用いて測定に供した。Fe 濃度評価のための 検量線は、組成既知の10種類のZr合金試料についてのFeとZrの蛍光X線強度比をミル シート組成と原点を含む一次式で近似して求めた。なお、検量線測定に用いた試料の (Fe/(Fe+Zr))比の最大値は0.63wt%までであり、それ以上の値については検量線を外挿して 評価した。

混合後、焼結後、HIP 後の試料については XRD 測定を行った。装置はスペクトリス株式 会社製の X'Pert-MPD を用いた。測定は、銅ターゲットの X 線管球を用い、管電圧:45kV、 管電流:40mA とした。測定は、20°~80°の範囲について、0.02°/step で測定した。XRD 測定は、National Institute of Standards and Technology (NIST)が提供している Si 粉末標 準試料(SRM640d)を用いて校正した。XRD 測定結果について、リートベルト解析ソフト RIETAN-FP<sup>[3,11]</sup>により ZrO<sub>2</sub>格子体積を求めた。

混合後、焼結後の試料については、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS)のビームラインBL11<sup>[3,12]</sup>を用いて転換電子収量法による XANES 測定を行い、 FeのK吸収端スペクトルからZrO<sub>2</sub>中におけるFeの価数について評価した。測定は、粉末 試料を導電性カーボンテープ上に均一に分散させて実施した。また、XAFS 測定結果につい て、第一原理電子状態計算コード CASTEP<sup>[3,13]-[3,16]</sup>を用いた計算結果と比較し考察した。 計算は図 3-3に示すように、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>中のZr原子をFeに置換した(Zro.75Feo.25)O<sub>2</sub> の2種類のユニットセルモデルについて計算した。

試料の微細組織は FE-SEM/EDX、FIB、FE-TEM および FE-STEM を用いて観察した。

FE-SEM/EDX 分析は、日立ハイテクノロジーズ株式会社製 SU-70 形 FE-SEM を用い、粉 末試料を導電性カーボンテープ上に貼り付けて観察・分析した。FE-TEM 分析は、同じく 日立ハイテクノロジーズ株式会社製 HF-2000 を、FE-STEM 分析は同社製 HD-2300A を用 いて実施した。TEM 用試料は、粉末試料を同社製 FIB(型式 FB-2100) を用いて、図 3-4 に示すような高さ: $10 \mu m \times$ 幅:  $5 \mu m \times$ 厚さ: 100nm 程度に薄片化したものを用いた。

### 3.2.2. 試験結果

図 3·5 に、XRF で得られた Fe/(Zr+Fe)比の検量線測定結果を示す。 また、表 3·2 および 図 3-6 に、XRF による混合後および焼結後 ZrO2 試料中の Fe 濃度測定結果を示す。 Fe/(Fe+Zr)=5.0wt%の場合は、混合後に比較して焼結後に若干 Fe 濃度が有為に低下してお り、焼結中に Fe がわずかに蒸発したと考えられた。図 3-7 に混合後、焼結後および HIP 後 5.3wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub>の XRD 測定結果を示す。いずれの場合も単斜晶 ZrO<sub>2</sub>の回折パ ターンが得られたが、混合後と焼結後では菱面体晶 Fe2O3 が検出されたのに対して、HIP 後では立方晶 FeO が検出された。これは HIP 処理時に試料を Mo るつぼに入れているため、 加熱中の雰囲気が Mo/MoO2の平衡酸素ポテンシャルに支配され、Fe2O3が還元されて FeO となったためと考えられた。図 3-8 に熱力学平行計算ソフト HSC Chemistry ver. 5.11<sup>[3.17]</sup> のデータベースから計算した Mo/MoO2 および Fe-O 系のエリンガム図を示す。Mo/MoO2 の平衡酸素ポテンシャルが FeO もしくは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のそれと同程であり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりは低いこ とがわかる。表 3-3 および図 3-9 に、XRD による単斜晶 ZrO₂格子体積の組成依存性を示 す。焼結後の ZrO2 格子体積は混合後に比べて小さかった。また、ZrO2 格子体積は Fe 添加 量の増加とともに低下し、0.5wt%以上ではほぼ一定であった。一方、HIP 後の ZrO2 格子 体積は、焼結後および混合後のいずれの場合よりも大きく、He が ZrO2 格子間に固溶した ことによる ZrO<sub>2</sub>格子の膨張が発生している可能性が考えられた。

図 3-10 に、焼結後および HIP 後  $ZrO_2$  中の Fe についての XANES 測定結果を示す。焼 結後の場合、いずれの試料もスペクトル形状は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のものに近く、Fe の価数は 3 価であ ると考えられた。ただし、0.5wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の場合のみ X 線吸収スペクトルの 7130eV 近 傍のメインピーク形状が他の試料とわずかに異なっていた。これは XRD による  $ZrO_2$ の格 子体積測定結果でも示唆されたように、0.5wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料では Fe が  $ZrO_2$  中に固溶し ているのに対して、2.1wt%および 5.3wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料では大半の Fe が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として析 出しているため、XANES スペクトルに違いが生じたものと考えられた。HIP 後の場合、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加濃度の増加に伴って X 線の吸収端が低エネルギー側へシフトしていく傾向が見 られた。この原因は、XRD 測定で見られたように、試料を Mo 容器中で加熱したことで Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が FeO に還元されたことと、HIP 処理前に  $ZrO_2$  中に固溶した Fe は還元されにくく、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として析出していた Fe は還元されやすかったことが影響していると考えられた。

図 3-11 に XAFS スペクトルの実測値および CASTEP による計算値の比較を示す。計算

結果を見ると、Fe を  $ZrO_2$ に固溶させた場合には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で見られる 7133eV、7145eV の ピークが現れなかった。今回の計算は比較的規模の小さいユニットセルについて実施した ため、電子状態や結晶の周期性が実際とは異なる可能性に注意する必要があるが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加濃度が 0.5wt%の場合とそれより高い場合とでX線吸収スペクトル形状が異なっていた ことは、0.5wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の場合には大部分の Fe が  $ZrO_2$ 中に固溶していたことを示して いると考えられた。

図 3-12 および図 3-13 に FE-SEM による焼結後および HIP 後 ZrO<sub>2</sub>粒子の SEM 像を示 す。焼結後の ZrO<sub>2</sub>粒子は表面が滑らかであるが、HIP 後の場合には 0.2wt%Fe 添加 ZrO<sub>2</sub> を除いて粒子表面に凹凸が見られた。図 3-14 に FE-SEM/EDX による ZrO<sub>2</sub>中の Fe の特 性 X 線像を示す。焼結後の場合、0.5wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料では Fe の析出は見られていない が、2.1wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料で Fe の析出が検出された。一方、HIP 後の場合には 0.2wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料で Fe の析出が見られていないが、0.5wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料で Fe の析出が確 認された。この変化については、次節で考察する。

図 3-15 に焼結後および HIP 後 0.2wt%および 2.1wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub> 試料断面の FIB による走査イオン顕微鏡像(Scanning Ion Microscope, SIM 像)を示す。FIB 加工により粒 子断面を作製し、SIM 像観察を行った。FIB ではガリウムイオンで試料加工を行うが、エ ッジ効果により気泡周辺が優先的に削られてしまう。よって、試料調製により元々存在す る気泡が広げられてしまう可能性に注意が必要であるが、HIP 処理前後で粒内の組織に有 意な変化は見られなかった。

図 3-16 に焼結後および混合後 0.2wt%Fe2O3 添加 ZrO2 試料の TEM 像を示す。 0.2wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加試料で見ると、焼結後には見られなかった直径数十ナノメートルのバブ ルが HIP 後には発生している傾向が見られ、ZrO2 中に Fe が固溶して形成される酸素空孔 が He バブルとして可視化された可能性が考えられた。ただし、He バブルの存在場所は場 所によってばらつきがあり、まったくバブルが存在しない場所も観察された。図 3-17 に、 各種試料の焼結後もしくは HIP 後の TEM 像を示す。HIP 後試料を比較すると、 0.2wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加試料では場所によってばらつきがあったバブルが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加濃度が 0.5wt%以上の試料ではナノバブルが全体的に存在していた。図 3-18 に HIP 後試料のバブ ルのサイズ分布を示す。0.2 wt %および 0.5wt%Fe2O3 添加試料では、サブナノオーダーと ナノオーダーのバイモーダルなバブルサイズの分布となっていることがわかる。一方、 2.1wt %および 5.3wt %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料では、サブナノオーダーのバブルが少なく、サイズ 分布はシグモイダルな分布となっていた。なお、0.2wt%Fe2O3 添加試料で大きい方のバブ ルのサイズが 2.1wt%および 5.3wt%Fe2O3 添加試料と同程度であったが、この原因として は Fe2O3 添加量が少ないために、均一性が十分に得られず、局所的に Fe 濃度が高かった事 が影響した可能性も考えられた。図 3·19 に HIP 後試料の平均バブルサイズを、図 3·20 に TEM 像から求めた HIP 後試料のバブル数密度評価結果を示す。評価に際しては、TEM 像から得られる2次元の数密度を3/2乗することで体積当たりの値を求めた。バブルの数密

度は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量とともに増加した後、2.1%および 5.3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加試料ではほぼ同じ値を示した。

### 3.2.3. 考察

XRD 測定結果で示されたように、焼結前に存在していた菱面体晶 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、HIP 後では いずれの試料からも検出されず、代わりに 2.1wt%および 5.3wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加試料で FeO が 検出された。しかし、XANES の結果を見ると、FeO が検出された 2.1wt%および 5.3wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加試料であっても、Fe の価数は 2 価と 3 価が混在していることが示された。 また、HIP 後の 0.5wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加試料については、Fe の価数は 3 価のみであった。XRD による ZrO<sub>2</sub> の格子体積の評価結果からは、焼結後及び HIP 後試料では室温で 0.5wt%程度 の Fe が ZrO<sub>2</sub> 中に固溶していると考えられた。

これらの結果から、HIP 前に  $ZrO_2$ 中に固溶していた Fe と、固溶しきれずに析出していた Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の Fe では、HIP 処理による還元の程度が異なることが考えられた。すなわち、 ZrO<sub>2</sub>に固溶していた Fe は還元されず、一方 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の Fe は還元されて FeO となったのではないかと考えられた。なお、今回の XANES は転換電子収量法で測定された。これは 試料表面から 100nm 程度の深さまでの情報しか得られない。今回の  $ZrO_2$ 粒子は直径  $10\mu$  m 程度であり、XAFS では粒子表面の情報のみ検出されていたと考えられる。仮に  $ZrO_2$ 中 に固溶した Fe が表面から還元されて 2 価になるとすれば、XAFS の測定結果は Fe の価数 は 2 価が大半であるというものになるはずである。また、仮に FeO が空気中で酸化される とすれば 3 価の Fe が混在する原因になり得るが、同じ保管状況で Fe 添加濃度と Fe の価 数に違いが見られているということは、固溶しきらずに析出していた Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が FeO に還元 されたと考える方が妥当である。

電気的中性条件から考えて、2個の Fe<sup>3+</sup>の固溶は1個の酸素空孔を生じさせる。ZrO<sub>2</sub>に 固溶している Fe の価数を 3 価のみと仮定し、また酸素空孔のサイズを酸素のイオン半径 (140pm)から考えると、Fe 添加量から単位体積あたりの全酸素空孔体積を見積もることが できる。今回のバブルのサイズ分布を見ると、ナノバブルのサイズの分布はばらつきが小 さく、ある一定の値を持っていた。よって、全酸素空孔体積をナノバブルの平均サイズで 割ることで、Fe 固溶によって導入された酸素空孔量とナノバブルの数密度との関係が評価 できる。先に示したナノバブルの数密度の Fe 濃度依存性の測定値には数密度の評価値も併 せて示した。今回の実験値と比較すると、直径約 6~8nm のバブルを仮定した場合に実験値 と計算値に良い一致が見られた。今回観察された平均バブル径は 2~4nm であった。計算値 の方が実測値よりもバブル径が大きくなるのは、FIB による断面観察でわずかに見られた ような、サブミクロンオーダーの比較的大きなバブルを考慮していないことが一因として 考えられた。しかし、計算値と実測値が比較的良い一致を示したのは、今回見られたナノ ではないかと考えられた。2.1wt%と 5.3wt%Fe2O3 添加試料で He バブルの数密度が飽和し て一定となっているのは、Fe の濃度が ZrO2 中の Fe の溶解度を超えたため、空孔濃度が飽 和したためと考えられた。飽和点が 2wt%に近いのは、1000℃での HIP 処理時の Fe の溶 解度に影響されているのだと考えられた。なお、Beshta らは ZrO2 中での FeO の溶解度は 1332℃で最大となり、金属原子比で Fe/(Zr+Fe)=2.2%であると報告している<sup>[3.18]</sup>。1000℃ 時点での Fe 溶解度に従って形成されたバブルは、内部に He が残っているため安定化され、 温度が下がってもそのまま残った可能性が考えられる。

SEM 観察結果を見ると、HIP 後の 0.5%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加材で、Fe の析出が見られている。ナ ノバブルが安定化することで、HIP 後では Fe<sup>3+</sup>に対して過剰な空孔量が存在することにな る。照射場で原子空孔がクラスター化した場合、クラスター化に関係する原子が相分離す る例が報告されている<sup>[3,19]</sup>。今回は酸素空孔がクラスター化し、ナノバブルが安定化した事 で、固溶していた Fe<sup>3+</sup>が相分離して析出した可能性が考えられた。また、FE-SEM による ZrO<sub>2</sub>粒子表面の観察結果では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加濃度が 0.5wt%以上において、粒子表面に細かな 凹凸が見られた。このような組織変化も、ナノバブルの形成によって誘発された Fe の析出 の影響なのではないかと考えられた。なお、HIP 時の酸素ポテンシャルでは固溶した Fe は 還元されなかったと考えられる。なぜなら、ZrO<sub>2</sub>中の酸素の拡散係数から得られる 1000 $\mathbb{C}$ ×100h での平均二乗変位は今回の粒径 10  $\mu$  m をはるかに超える。1000 $\mathbb{C}$ ×100h の加熱で 酸素は試料中に均一に拡散するはずである。もし固溶した Fe も雰囲気の酸素ポテンシャル によって還元されるなら、XAFS の結果はすべて 2 価になるはずである。また、FeO が HIP 後から XAFS 測定時までに大気中酸化される可能性は、2.1%および 5.3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加材で FeO が残存していることから排除できる。

図 3-21 に燃料中における He バブル形成挙動の概念図を示した。今回の試験結果から推察すると、高圧の He 環境下で He 原子が(Zr,Fe)O<sub>2-x</sub>粒内に拡散し、酸素空孔と He 原子との結合が起こる(Stage I)。He は外界から供給されるため、さらに酸素空孔内へ He が吸収される。これは、He が酸化物格子間よりも空孔欠陥や気泡においてより安定に存在しうるという第一原理計算結果から類推したものである。空孔欠陥に He が蓄積し、バブルまで成長した後、過剰な圧力となった気泡中の He は酸化物マトリックス中へ再固溶する。その場合 He バブル内圧は増加しなくなり、バブルの成長は止まる(Stage II)。今回(Zr,Fe) O<sub>2-x</sub>中での He バブルは 0.5-10nm 程度と非常に小さかったことから、He がマトリックス中に再固溶するのは比較的 He バブル内圧が低い内に発生すると考えられた。

3.3. UO2を用いたヘリウム気泡形成試験結果

高速炉用 MOX 燃料では、照射中に O/M 比が増加する特徴がある。これは、高速炉被覆 管として酸素ゲッタ能力の高いジルコニウムでは無くステンレス鋼が使われることや、U と Pu の核分裂収率の違いにより、UO2燃料に比較して酸素のバッファ材となる Moの生成 量が少なくなることに起因している。Puの価数は4価もしくは3価であるが、Uの価数は 4価から6価を取るため、余剰酸素の発生によって局所的にUの酸化が発生する可能性も 考えられる。Uの価数が増加する場合、U空孔濃度が増加すると考えられている。よって、 UO2が酸化される場合を想定し、前節で見られたようなU空孔濃度とHe気泡生成量との 関係を評価しておくことが重要である。

燃料中における He 挙動のユニークな特徴として、燃料マトリックス中を拡散して外界に 放出されやすい点が挙げられる。Kr や Xe といった FP ガスは、原子サイズが大きく、ま た UO<sub>2</sub>や MOX 中にほとんど溶解しないために、燃料マトリックス中を拡散するには 3 重 あるいは 4 重空孔クラスターの存在が必要であると認識されている。それに対して He は原 子サイズが小さいために、UO<sub>2</sub>中の点欠陥をホッピングして拡散できることが第一原理計 算によって示されている。このような FP ガスと He との特徴の違いが He 気泡スエリング 挙動に対してどのように影響するかは定かでない。

また、燃料の気泡スエリングは、粒界気泡の成長挙動に注目する必要がある。粒内より も粒界の方が空孔の拡散が速いため、粒内気泡よりも粒界気泡の方が影響が支配的である ためである。ただし He の場合、He の粒界拡散が空孔の粒界拡散よりも十分に早い可能性 がある。Martin らは、UO<sub>2</sub>が組織変化を起こす前の 800℃程度で粒界近傍の He は外部に 放出される結果を示している<sup>[3,20]</sup>。一方で Takano ら<sup>[3,21]</sup>は、He を蓄積させた(Pu,Cm)O<sub>2</sub> 焼結体をアニールすることで粒界気泡が析出して気泡スエリングが生じることを明らかに した。よって、He による気泡スエリング挙動を理解するために、He の粒界/粒内拡散と空 孔の粒界拡散の3者の相関関係を理解する必要がある。

よって本試験では、He を溶解させた UO<sub>2</sub>多結晶焼結体等を用いて、O/U 比を 2.00 から ある程度酸化させるような様々な雰囲気で焼鈍した後、各種電子顕微鏡を用いて微細組織 観察を行ってその気泡成長挙動を評価した。また、従来の FP ガススエリングモデルを用い て He による気泡形成挙動を解析し、FP ガスと He との挙動の違いを明らかにすることを 試みた。最後に、ガススエリングモデルを用いて、UO<sub>2+x</sub>中における He の粒界/粒内拡散 係数および空孔の粒界拡散係数をパラメータとし、試験結果と解析結果を比較することで He による気泡スエリングに対して He の粒界拡散および空孔の粒界拡散のどちらが支配的 であるかについて検討した。

#### 3.3.1. 試験および解析方法

#### 3.3.1.1. 試料調製 (多結晶 UO<sub>2</sub>)

UO<sub>2</sub>粉末を圧縮・成形し、H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスを用いて 1740℃で焼結した。得られたペレットの密度は 97.5%TD、3 次元結晶粒径は 12µm であった。ペレットは粉砕・分級し、300~500µm の顆粒試料を調製した。顆粒試料 5.0g を用いて、30、60 および 91MPa の He中において、1200℃×100時間、He 圧入処理を行った。He 圧入処理条件を表 3-4 に示す。

HIP 装置概略図および手順は図 3-1 および本章 3.2 節で示した通りである。また、91MPa、 1200℃×100hHIP 処理時の温度および圧力履歴を図 3-22 に示す。なお、過去の試験によ り、同条件で調製した UO<sub>2</sub>中の He 濃度を昇温脱離ガス分析により測定している<sup>[3,7]</sup>。その 結果、91MPa、1273K×100h の He 圧入処理により、0.0362~0.0392 cm<sup>3-</sup>STP/g-UO<sub>2</sub> (1.62 ×10<sup>-6</sup> ~1.75×10<sup>-6</sup> mol/g-UO<sub>2</sub>)の He が UO<sub>2</sub> 中に溶解することを確認している。これは 241Am を 5wt%/heavy-metal 含む MA-MOX 燃料を 50GWd/t 程度まで燃焼させた際の He 量と同程度である<sup>[3,3]</sup>。

HIP 後の UO<sub>2</sub> 顆粒について、Kr ガスを用いた比表面積測定を実施した。装置は日本ベル株式会社の BELSORP-max-32N 装置を用いた。比表面積は、BET の吸着等温式を用いて評価した。気泡のサイズ分布は Dollimore-Heal 法を用いて評価した。

また、表 3・4 に示した 5 試料の内、S1 と S5 の 2 試料については、純度の異なる 2 種類 の He ガスもしくは水素ガス中で、1573K もしくは 1973K で加熱した。加熱前後の試料に ついて、メタキシレンを用いた液浸法による密度測定を行い、UO<sub>2</sub>の He 気泡スエリングを 評価した。また、XRD により相の同定を行い、さらに XRD 測定結果についてリートベル ト解析を実施して、UO<sub>2</sub> と U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の組成比から試料の O/U 比を評価した。XRD の測定条件 は、電圧:45kV、電流:40mA、測定範囲:20-140°、スキャン条件:0.02°/ステップ、 0.5 秒/ステップとした。

He 吸蔵および放出後の試料について、樹脂に埋めて研磨し、光学顕微鏡による金相観察 を行った。また、日立ハイテクノロジーズ社製収束イオンビーム装置(FIB)FB-2100を用 いて断面観察を行った。図 3-23 に、FIB による断面観察の概略図を示す。観察する試料を 45°傾斜させた状態で Ga イオンビームによるスパッタリングを行い、観察する断面を平滑 に仕上げた後、試料ステージを 180°回転させ、平滑に仕上げた断面を鉛直方向から観察し た。観察においては、Ga イオンスキャンによって得られる SIM 像を撮影した。より詳細 な観察を実施するため、FIB により図 3-4 に示すような薄片試料を作製し、日立ハイテク ノロジーズ社製 HD-2300A 形走査型透過電子顕微鏡(FE-STEM)および HF-2000 型電解 放射型透過電子顕微鏡(FE-TEM)を用いて微細組織観察を実施した。

### 3.3.1.2. 試料調製(単結晶 UO<sub>2</sub>)

単結晶 UO<sub>2</sub>は気相法により作成した。原料として用いた高純度金属ウランを、水素化することで粉末化した。この試料を真空中で加熱して水素を除去し、酸素雰囲気中で酸化させて U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> とした。再び水蒸気流中で加熱する事により、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> を還元して UO<sub>2</sub> 粉末とし、得られた UO<sub>2</sub> 粉末を輸送材である TeCl4 とともに石英管に封入し、温度勾配の元で加熱する事により単結晶 UO<sub>2</sub> を育成した。

その単結晶顆粒試料について、HIP 炉を用いて 91MPa の He 中において、1200℃×100 時間、He 圧入処理を行った。He 圧入後、試料を 3 分割し、He フロー中、1573K、1773K、 1973K で1時間加熱した。He 圧入前後および加熱後の試料について、FIB による SIM 像 観察および FE-SEM または FE-TEM による微細組織観察を行い、気泡形成挙動について 評価した。

3.3.1.3. UO<sub>2</sub>のヘリウムガススエリング挙動モデリング

UO2における He ガススエリング挙動を評価するため、Kogai による FP ガススエリング モデル<sup>[3,22]</sup>を改良してシミュレーションを行い、実験値との比較検討を行った。まず、図 3-24 に He 気泡スエリングモデルの概念図を示す。He の拡散経路は、①UO2粒内から UO2 粒界(J1)、②UO2粒界から粒界気泡(J2)、③粒界気泡から自由空間(J3)、④粒界から自由空間 (J4)、⑤UO2粒内から自由空間(J5)、の5 経路を考慮した。粒界及び粒内から自由空間への ルート(J4及び J5)は、粒界トンネルを形成せずとも外部に放出されるという He の特徴を加 味して Kogai モデルに追加したものである。

この仮定の下では、粒界と粒界気泡とのガス量は以下のように表される。

$$\frac{dm_{gb}}{dt} = (1 - F_c)(J_1 - J_5) - J_2 - J_4 \qquad = \vec{x}(3-1)$$

ここで、m<sub>gb</sub>は粒界における He 量(1/m<sup>3</sup>)、m<sub>bl</sub>は粒界気泡における He 量(1/m<sup>3</sup>)、J<sub>1</sub>は UO<sub>2</sub> 粒内から UO<sub>2</sub>粒界へのガス粒量(1/m<sup>3</sup>/s)、J<sub>2</sub>は UO<sub>2</sub>粒界から粒界気泡へのガス流量(1/m<sup>3</sup>/s)、 J<sub>3</sub>は粒界気泡から自由空間へのガス流量(1/m<sup>3</sup>/s)、J<sub>4</sub>は粒界から自由空間へのガス流量 (1/m<sup>3</sup>/s)、J<sub>5</sub>は粒内から自由空間へのガス流量(1/m<sup>3</sup>/s)である。F<sub>c</sub>は粒界の気泡カバー率(-) である。

粒界気泡のカバー率はガス気泡径と気泡間距離によって以下の式で表される。

気泡間距離 s は、粒界気泡の 2 次元数密度 Nbl(m<sup>-2</sup>)と以下の関係がある。

粒内から粒界への He 流量 Jp は、以下のように表した。

ここで、C は初期 He 原子数(1/m<sup>3</sup>)、x は UO<sub>2</sub>結晶粒中心からの距離(m)、D は UO<sub>2</sub>内の He の拡散係数(m<sup>2</sup>/s)、t は時間(s)である。UO<sub>2</sub>内の He の拡散係数は中島らが実験により求 めた値を使用した<sup>[3,7]</sup>。積分は UO<sub>2</sub>結晶粒を径方向に 10 分割し、それらを区間積分するこ

とで解を求めた。

また、粒内からの He の放出の内、バルク UO<sub>2</sub>の外表面近傍からは He が拡散放出されると考え、JDを以下のように UO<sub>2</sub>粒内から粒界への拡散流量 J<sub>1</sub>及び UO<sub>2</sub>粒内から自由空間への拡散流量 J<sub>4</sub>と区別して表現した。

$$\mathbf{J}_{\mathrm{D}} = \mathbf{J}_{1} \times \left\{ \frac{\left(\mathbf{R} - \sqrt{2\mathrm{Dt}}\right)^{3}}{R^{3}} \right\}$$
  $\ensuremath{\mathbb{R}}$   $\ensuremath{\mathbb{K}}$  (3-6)

この JD について、ベンチマーク計算として、中島らが実施した単結晶 UO2 からの He 放 出挙動の実測値と、温度履歴を同じとして計算した値とを比較した結果を図 3-25 に示す。 実測値は連続的に He が放出される様子が観察されているのに対して、計算は温度とともに 階段状に放出される結果となったが、両者は概ね良い一致を示した。

**UO**<sub>2</sub>中における He の拡散係数の O/U 比依存性は Yakub らによって評価された以下の式 を用いた<sup>[3,24]</sup>。

ここで、 $D_{gr}^{He,0}$ は中島ら<sup>[3,7]</sup>によって測定された  $UO_2$ 中の He の拡散係数(9.50×10<sup>-10</sup>exp(-2.05/kT))、 $A_1$ 、 $\Delta H_1$ はYakubら<sup>[3,24],[3,25]</sup>によって評価された係数(1.3×10<sup>-7</sup>m<sup>2</sup>/s) および O/U 比依存の活性化エネルギー( $\Delta H_1 = 89.28(2+x)^2 - 380.93(2+x) + 407.44$ )、x は O/U 比の定比からのズレ、k はボルツマン定数、T は温度(K)である。

試験中の UO<sub>2</sub>の O/U 比変化は、焼鈍後の XRD 測定によって得られる O/U 比を到達点とし、以下の式でその経時変化を表した。

ここで、C は O/U 比、S/V は表面積/体積比、k は反応速度定数、C<sub>b</sub> は焼鈍後の到達 O/U 比 である。活性化エネルギーk<sub>1</sub> は Imamura らによる以下の値<sup>[3,26]</sup>を用いた。

$$k_1 = 3.41 \times 10^{-2} \times \exp\left(\frac{-132 \times 10^3}{RT}\right)$$
  $\ddagger (3-10)$ 

図 3-26 に 3.3.1.1 節で実施した加熱試験の温度条件を与えた際の O/U 比変化の計算例を示 す。実際は高温時に O/U 比が過定比側から定比側に変動することも考えられるが、本計算 では単純のために到達 O/U 比までの酸化のみを考慮した。

UO2の気泡スエリングに関する Kogai モデルでは、粒界に到達した He 原子は粒界面と 粒界気泡とにそれぞれの面積比に応じて分配され、粒界面の He 原子は粒界気泡に向かって 拡散移動し、粒界気泡中のガス原子は気泡と自由空間を結ぶ仮想的な細管の中を圧力勾配 に従って自由空間へ移動すると考える。これらは次の式で表される。

$$J_{3} = \frac{V_{c}N_{bl}P_{bl}^{2}}{\eta kTr_{gr}}$$
  $\ddagger (3-12)$ 

ここで、 $D_{gb}$ <sup>He</sup>は He の UO<sub>2</sub>粒界における拡散係数であり、粒内の拡散係数の 10 倍とした。 また、Vc は仮想的な細管の体積、Pbl は気泡内圧、 $\eta$ は He の粘性係数、k はボルツマン定 数、T は絶対温度、 $r_{gr}$ は UO<sub>2</sub>粒径である。 $\eta$ は He の原子量、絶対温度、原子直径 dHe を 用いて次の式により表される<sup>[3.28]</sup>。

$$\eta = 26.69 \frac{\sqrt{MT}}{{d_{He}}^2}$$
 式(3-13)

細管の体積 V<sub>c</sub>は、気泡が粒界面を覆う割合 F<sub>c</sub>を用いて、その単調増加関数から次のように 表した。

$$V_{c} = V_{c}^{0} f(F_{c})$$
  
=  $V_{c}^{0} \left\{ 1 - \exp[-(F_{c}/F_{c}^{0})^{n} \right\}$   
 $\equiv V_{c}^{0} \left\{ 1 - \exp[-(F_{c}/F_{c}^{0})^{n} \right\}$ 

また、粒界気泡の成長は、気泡の内外圧差を考慮したヤング・ラプラスの式から、以下のように表される<sup>[3.27]</sup>。

$$\frac{dr_{gb}}{dt} = \frac{s^2 \delta_b D_{gb}^V \Omega}{4r_{bl}^2 kT} (P_{bl} - P_h - 2\gamma/r_{bl}) k_f^2$$
  $\Re(3-15)$ 

ここで、 $\delta_b$ は粒界厚さ(m)、 $D^{V_{gb}}$ は粒界上空孔拡散係数(m<sup>2</sup>/s)、 $\Omega$ は原子体積、 $P_h$ は外圧(Pa)、  $\gamma$ は表面エネルギー(J/m<sup>2</sup>)、 $k_{f^2}$ は以下の式で表される気泡のシンク強さである。なお、 $\gamma$ の値は 0.5J/m<sup>2</sup>を用いた<sup>[3.22]</sup>。

なお、式(3-15)については変動幅を計算パラメータによって調整した。

He の場合、粒界から直接外部の自由空間へ放出される経路も考えられるため、式(3-11) は以下のように J<sub>2</sub>'および J<sub>4</sub> として区別した。

$$J_{2}' = \frac{4\pi N_{bl} r_{bl} m_{gb} D_{gb}^{He}}{s} \left\{ \frac{\left(R - \sqrt{2Dt}\right)^{3}}{R^{3}} \right\}$$
  $\vec{x}(3-17)$ 

$$J_{4} = \frac{4\pi N_{bl} r_{bl} m_{gb} D_{gb}^{He}}{s} \left\{ \frac{R^{3} - (R - \sqrt{2Dt})^{3}}{R^{3}} \right\}$$
  $\Re(3-18)$ 

粒界における空孔拡散係数の値は、Kashibe らによって報告されている以下の値<sup>[3.28]</sup>に補 正係数を掛けて用いた。

また、気泡の内圧 Pblは、1 気泡あたりのガス原子数が 2mblrgr/3Ngb であるので、次のように表される。

$$P_{bl} = \frac{r_{gr} m_{bl} kT}{2\pi N_{gb} r_{gb}^{3}}$$
  $\ddagger (3-20)$ 

また、粒界および粒内から自由空間への He 原子の移動は、拡散係数から得られる最小二乗 変位距離と結晶粒径との関係から以下のように表した。

$$\mathbf{J}_{5} = \mathbf{J}_{D} \left\{ \frac{\left(\mathbf{R} - \sqrt{2\mathbf{Dt}}\right)^{3}}{R^{3}} \right\}$$

Kogaiモデルでは、気泡の数密度と気泡径の関係は以下のように表される。

$$N_{gb} = N_{gb}^{0} (r_{bl} < r_{bl}^{0})$$
  

$$N_{gb} = 1/(4r_{bl}^{2}) (r_{bl} \ge r_{bl}^{0})$$
  

$$= 1/(4r_{bl}^{2}) (r_{bl} \ge r_{bl}^{0})$$

ここで、Ngb<sup>0</sup>は気泡の初期数密度、rb<sup>0</sup>は気泡が連結する場合の気泡半径である。すなわち、 気泡が連結するまでは気泡の数密度は一定で気泡の成長とともに粒界カバー率は増加する。 一方、連結後は粒界カバー率は一定で気泡の成長とともに気泡の数密度は減少するという ものである。

なお、粒界気泡が析出・成長して連結し、粒界トンネルが外部まで通じる場合、その粒 界気泡中の He は外部へ放出され、気泡スエリングはそれ以上進行しなくなると考えられる。 よって、飽和スエリングを、図 3-24 に図示したように、粒界気泡の幾何学的条件から以下 のように求めた。まず、下図に示すように、粒界面上の半径 rb のレンズ状気泡の体積 Vb は、

となる。ここで、W はレンズ状気泡の 2 面角 2  $\theta$  に依存した幾何学的係数であり、次式で 表される<sup>[3.29]</sup>。

 $\theta$ の値は、従来のスエリング解析によく使われてきた Hodkin<sup>[3.30]</sup>と Reynolds<sup>[3.31]</sup>らの $\theta$ 

=48°を用いた。

また、1 つの結晶粒(粒径: $\mathbf{r}_{gr}$ )の粒界面上にある気泡数を  $N_{gb}$  とすると、1 つの結晶粒に 対する粒界気泡の体積は  $V_{gb}N_{gb}/2$  となり、これを結晶粒体積で規格化することにより、

$$\Delta V/V_0 = \frac{1/2 V_{gb} N_{gb}}{4/3 \pi r_{gr}^3}$$
  $\ddagger (3-25)$ 

を得る。ここで、気泡がお互いに接触するときの幾何学的条件を考えると次式が成り立つ。

$$4\pi r_{\rm gr}^{2} = (2r_{\rm bl})^{2} N_{\rm gb} \qquad \vec{x} (3-26)$$

これらの式をまとめると、飽和スエリングが次式により得られる。

また、粒界気泡によるペレットのスエリングは、気泡の面密度、気泡径、および粒径を用いて、次のように表される。

スエリングは、飽和スエリングを超えるまでは式(3-26)で、超えた時は式(3-27)とした。

# 3.3.2. 試験結果および考察

3.3.2.1. UO2表面のブリスター破壊

図 3-27 に焼結後および 91MPa、1200℃×100hの He 圧入処理後の UO<sub>2</sub>の SEM 像を 示す。He 圧入処理では UO<sub>2</sub>顆粒の形状はほとんど変化しなかった。図 3-28 に He 溶解処 理前後の試料について実施した Kr による吸着等温線を示す。横軸は相対圧(飽和蒸気圧に 対する圧力の割合)、縦軸は Kr の吸着量である。HIP 前の吸着等温線は相対圧が高い領域 で直線から外れる挙動を示した。これは試料表面に微細な空孔があることを示していると 考えられる。一方、HIP 処理材(S2~S4)では、そのような直線からのズレは見られなかっ た。この等温吸着線から、以下の改良ケルビンの式を用いて平均気孔径を評価した。

ここで、rk、p および po はそれぞれ代表径、平衡圧、過冷却液体の飽和蒸気圧である。比 表面積と気孔体積および気孔径を表 3-5 に示す。He 圧入後試料の気孔径は、圧入前よりも わずかに小さかった。これは、He 圧入時の焼鈍によって粒成長が起きたためと考えられた。 一方、最も圧入時の He 圧力が高かった S4 試料では、気孔体積および比表面積が最も大き かった。一つの可能性として、試料表面での He ガスバブルの成長によるブリスター現象が 推察された。表面近傍に形成された He バブルの内圧増加によって、試料表面で破砕される というものである。BET 法で得られる気孔径は非常に小さいものであるが、Takei らの報 告<sup>[3,32]</sup>では Kr 吸着による細孔分布評価は 1.36~5.20nm の範囲で適用されており、nm オ ーダーの気孔測定に適用されるものとして考えられる。よって Kr 吸着法では、より大きな 気孔やブリスターの存在が検出されていない可能性もある。

図 3-29 に HIP 処理前後の UO<sub>2</sub>の SEM 像を示す。HIP 後には、表面に多面体の窪みが 多く見られた。このような特徴的な気孔は、高圧の He 気泡によって形成された可能性があ る。Guilbert らも、UO<sub>2</sub> 焼結体表面に He をイオン照射し、その後の焼鈍によって表面の 剥離が発生したことを報告している<sup>[3,33]</sup>。気孔を拡大した SEM 像と、UO<sub>2</sub>の負結晶モデル 図を図 3-30 に示す。また、図 3-31 に表層のブリスター破壊の概念図を示す。

### 3.3.2.2. 多結晶 UO<sub>2</sub>の He 気泡スエリング

図 3-32 に、HIP 処理前後 UO<sub>2</sub>に対する各種焼鈍試験後の金相写真を示す。1973K で焼 鈍した結果を見ると、水素中で焼鈍したものはほとんど組織変化が起こっていないのに対 して、He 中で焼鈍したものは粒界気泡が多く析出している様子が見られた。また、低純度 の He で焼鈍したものは脱粒している場所も多く見られた。一方、高純度 He で HIP 前後 の試料を同時に加熱した場合、HIP 前の試料はほとんど組織変化が見られないが、HIP 後 試料では粒界気泡が析出していた。なお、HIP 後の焼鈍前の試料も HIP 前と比較して微細 組織がほとんど変わっていなかった。図 3-33 に、HIP 処理前後 UO<sub>2</sub> の各種焼鈍後 SIM 像 を示す。気泡を赤く色づけしているが、1973K での熱処理により粒界気泡等が成長してい る様子が明瞭に観察された。図 3-37 には SIM 像から得られた He 圧入後 UO<sub>2</sub>のバブル形 態評価結果、およびバブル径分布を示す。評価結果からも、He 圧入後および 1973K 加熱 後の組織で最も気泡の成長が進行していた。

図 3-39 には He 圧入後および放出後試料に対して実施したナノバブル観察結果を示す。 UO2においても、数 nm オーダーの He バブルが形成されることが分かった。図 3-40 には、 格子像から得られる He バブル像を示した。

図 3-38 に、He 圧入処理前後 UO<sub>2</sub>の XRD 測定結果を示す。He 中で焼鈍したものは、 UO<sub>2</sub>の回折ピークの右側(高角度側)に別の微弱なピークが検出された。このピークは U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> のものと一致した。He 中での高温での焼鈍により、UO<sub>2</sub>がいくらか酸化した物と考えられ た。

図 3-39 に焼鈍温度と UO<sub>2</sub>密度の関係を示す。また、図 3-40 に 1973K 焼鈍後試料の密度と O/U 比の関係を示す。O/U 比は XRD 測定結果についてリートベルト解析を行い、UO<sub>2</sub> と U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> との定量分析結果から決定した。1973K で焼鈍された試料を見ると、UO<sub>2</sub> が酸化していない試料は密度がほとんど焼鈍前および HIP 前と変化していなかったが、O/U 比が

増加した試料の場合には、1973K での焼鈍により密度が大きく低下していた。また、He 溶 解処理により、He による気泡スエリングは増加する傾向が見られた。

3.3.2.3. 単結晶 UO2 中におけるイメージクリスタルの形成

図 3-41 に He 圧入前の単結晶 UO<sub>2</sub>の断面 SIM 像を示す。コントラストは明確ではない が、UO<sub>2</sub>粒内にわずかな斑状の模様が観察された。一方、図 3-42 に He 圧入後の断面 SIM 像を示す。He 圧入前に見られた模様は観察されなかったが、サブミクロンオーダーの気泡 が粒内に多数形成されている箇所が多くあった。ただし分布にはばらつきがあり、ほとん ど気泡が無い箇所も観察された。図 3-43 に、He 圧入後の単結晶 UO<sub>2</sub>の 1700<sup>C</sup>加熱後の SIM 像を示す。多結晶 UO<sub>2</sub>では UO<sub>2</sub>の酸化が見られたが、単結晶 UO<sub>2</sub>においては筋状の 組織が観察された。図 3-44 に He 圧入前後の TEM 像と TEM による電子線回折図形を示 す。He 圧入前には粒内に多数の黒色の欠陥が観察された。一方で、He 圧入後には気泡が 多く観察された。He 圧入前試料についての電子線回折図形から、マトリックスは UO<sub>2</sub>であ り、黒色部は U4O<sub>9</sub>であることが示唆された。すなわち、今回調製した UO<sub>2</sub>単結晶中には U4O<sub>9</sub>の析出があり、その試料に対して He 圧入を行ったことで He 気泡が析出した可能性 が考えられた。なお、本試験と同様の方法で単結晶を作製した Singh ら<sup>[3,34]</sup>は、生成した UO<sub>2</sub>単結晶の中に U4O<sub>9</sub>の析出が見られたと報告している。これは、気相輸送する際の反応 (UO<sub>2</sub>+ 2Cl<sub>2</sub> ⇔ UCl<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>)において、塩素濃度が高かったために酸素濃度が増加した事、 成長時に比較的低温で第二相が析出し得た事、の 2 点が原因であると指摘されている。

図 3-45 に He 圧入後および加熱後単結晶 UO<sub>2</sub>の SEM 像を示す。また、図 3-46 に気泡 の拡大図を示す。気泡の分布状況に大きな変化は見られなかったが、気泡の形状は加熱温 度に依存して変化している様子が観察された。図 3-47 に SEM で観察されたイメージクリ スタルのモデル図を示す。加熱温度の増加に伴い、表出する結晶面の数が減少する傾向が 見られた。これは、He バブル中の内圧の低下により、その内圧とバブルの表面エネルギー 的に釣り合うように結晶面が変化したためと考えられた。

3.3.2.4. 改良ガススエリングモデルによるヘリウム気泡スエリング挙動解析

3.3.1.3 節で述べた He 気泡スエリングモデルを用いて、3.3.2.2 節の試験時の温度履歴を 与え、時間ステップ10秒毎で微分方程式を計算し、スエリングと気泡半径の変化を求めた。 計算は 3.3.2.2 節の He 気泡スエリング実験結果を再現するように、O/U 比が 2.00、2.02、 2.07 の 3 ケースについて実施した。また、その際のパラメータとなる空孔の粒界拡散係数 は、試験によるスエリング率を再現するように設定した。

図 3-48 に加熱時の UO<sub>2</sub> 中 He 原子数についての計算結果を示す。O/U 比の増加ととも に、粒内から粒径そして粒界気泡へと He が移動するのが早まることがわかる。また、O/U

比が 2.00 の場合には加熱後半においても粒内に He がある程度残存しているのに対して、 O/U 比が 2.07 の場合には He のほぼ全量が粒界気泡に移行する計算結果となった。

図 3-49 に、加熱時の UO<sub>2</sub>中 He 原子流量についての計算結果を示す。流量が多い経路は UO<sub>2</sub>粒内から粒界への流量を示すJ<sub>1</sub>と、UO<sub>2</sub>粒界から粒界気泡への流量を示すJ<sub>2</sub>であった。 O/U 比の増加とともに、より低温側で、さらに急激に流れが発生していることを示唆する 計算結果となった。図 3-50 には He の拡散係数及び空孔の粒界拡散係数の経時変化を O/U 比の変化とともに示す。He の拡散係数は粒内及び粒界(粒内の拡散係数の 10 倍)の 2 つの値 を示したが、O/U 比依存性が考慮されているため、O/U 比が 2.07 の場合には O/U 比が増 加するタイミングで拡散係数も増加する結果が得られた。一方空孔の粒界拡散係数は O/U 比依存性が考慮されていないため、そのような変化は見られていない。

図 3-51 にスエリング率、気泡半径および気泡数密度の経時変化についての計算結果を示 す。O/U 比の増加とともに、スエリングが増加する計算結果が得られた。また、スエリン グは 1600~1700K 付近から始まっていることが示唆された。本解析によって、UO2のスエ リング挙動は、He の拡散および空孔の粒界拡散挙動の変化によって大きく変化することが 明らかになった。

図 3-52 に、空孔拡散係数および  $UO_{2+x}$ 中の He 拡散係数の O/U 比依存性を示す [3.24][3.28][3.35]。この 2 つの値を用いて、前述の  $1700^{\circ}C \times 1h$  の加熱後における He 気泡スエ リング量について感度解析を実施した。結果を図 3-53 に示す。本解析では、 $UO_{2+x}$ 中の He の拡散係数よりも粒界空孔拡散係数を動かした場合に気泡スエリングがより顕著に増加 する結果が得られた。

# 3.4. 結言

MA-MOX 燃料中における He 挙動に関する基礎的理解を深めるため、模擬燃料物質として(Zr,Fe)O<sub>2x</sub> および UO<sub>2</sub>に HIP 法により He を圧入して He 気泡の形成挙動を評価した。 その結果、以下の知見が得られた。

- (Zr,Fe)O<sub>2-x</sub>への He 圧入により、0.5~10nm の微小なバブルが観察され、またその数 密度は ZrO<sub>2</sub>への Fe<sup>3+</sup>の固溶量に強く依存する結果が示された
- (Zr,Fe)O<sub>2-x</sub> 中における He バブル生成によって Fe の析出が誘起された可能性が考えら れた
- UO<sub>2+x</sub>へのHe 圧入により、nm~サブミクロンオーダーのHe バブルが観察された
- UO₂多結晶体への He 圧入では、試料表面でのブリスター破壊が発生した可能性が比表 面積測定および FE-SEM 観察から示唆された
- UO<sub>2</sub>単結晶への He 圧入では、製造時から存在していた U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 析出物を起点としてイメ ージクリスタル(多面体の He バブル)が形成されることが明らかになった

- Heを吸蔵させた UO₂の高温酸化によって、He 気泡スエリングが顕著に発生した
- 既存の UO<sub>2</sub>燃料に対する FP ガススエリングモデルにマトリックスからの He 放出や UO<sub>2</sub>の酸化の効果を加味した改良ガススエリングモデルを構築した
- He 気泡スエリングに対しては、UO₂中の He の拡散よりも、粒界空孔の拡散が支配的 であると考えられた

以上のように、本研究によって酸化物中における He 気泡形成挙動に関する基礎的知見が多く拡充された。

# 3.5. 参考文献

- [3.1] 日本原子力研究開発機構 "高速増殖炉サイクル実用化研究開発(FaCT プロジェクト) フェーズ I 報告書--", JAEA-Evaluation 2011-003.
- [3.2] H. Akie, I. Sato, M. Suzuki, H. Serizawa and Y. Arai, "Simple formula to evaluate helium production amount in fast reactor MA-containing MOX fuel and its accuracy", J. Nucl. Sci. Tech., Vol.50, No.1 (2013) 107-121.
- [3.3] 勝山幸三、三次岳志、浅賀健男、"高速炉燃料からの He 放出挙動評価", PNC TN9410 98-047, 1998 年 4 月.
- [3.4] F. Rufeh, D.R. Olandar and T.H. Pigford, "The solubility of helium in uranium dioxide", J. Nucl. Mater., 23 (1965) 335-338.
- [3.5] C. Ronchi, J.P.Hiernaut, "Helium diffusion in uranium and plutonium oxides", J. Nucl. Mater., 325 (2004) 1-12.
- [3.6] E. Maugeri, T. Wiss, J.-P. Hiernaut, K. Desai, C. Thiriet, V.V. Rondinella, J.-Y.
   Colle and R.J.M. Konings, "Helium solubility and behaviour in uranium dioxide", J. Nucl. Mater., 385 (2009) 461-466.
- [3.7] K. Nakajima, H. Serizawa, N. Shirasu, Y. Haga and Y. Arai, "The solubility and diffusion coefficient of helium in uranium dioxide", J. Nucl. Mater., 419 (2011) 272-280.
- [3.8] Z. Talip, T. Wiss, E.-A. Maugeri, J.-Y. Colle, P.-E. Raison, E. Gilabert, M. Ernstberger, D. staicu, R.J.M. Konings, "Helium behaviour in stoichiometric and hyper-stoichiometric UO<sub>2</sub>", J. Euro. Ceram.Soc., 34 (2013) 1265-1277.
- [3.9] I. Sato, K. Katsuyama, Y. Arai,"Fission gases and helium gas behavior in irradiated mixed oxide fuel pin", J. Nucl. Mater., 416 (2011) 151-157.
- [3.10] B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, D.S. Smith, "Thermal conductivity of highly porous zirconia", J. Euro. Ceram. Soc., 26 (2006) 3567-3574.

- [3.11] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130 (2007) 15-20.
- [3.12] 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター http://www.saga-ls.jp/. (2014 年 4 月 アクセス).
- [3.13] Milman V, Winkler B, White J.A, Pickard C.J, Payne M.C, Akhmatskaya E.V, Nobes R.H., "Electronic structure, properties and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study", Int. J. Quant. Chem. 2000; 77(5):895-910.
- [3.14] Payne M.C, Teter M.P, Allan D.C, Arias T.A, and Joannopoulos J.D., "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", Rev. Mod. Phys. 1992; 64:1045-1098.
- [3.15] Segall M.D, Lindan P.J.D, Probert M.J, Pickard C.J, Hasnip P.J, Clark S.J, Payne M.C., "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", J.Phys.: Cond. Matt. 2002; 14:2717-2744.
- [3.16] Gao S.P, Pickard C.J, Payne M.C, Zhu J, Yuan J., "Theory of core-hole effects in 1s core-level spectroscopy of the first-row elements", Phys. Rev. B 2008; 77:115122.
- [3.17] Outotec 社ホームページ http://www.outotec.com/ (2014 年 4 月アクセス).
- [3.18] S. V. Beshta, E. V. Krushinov, V. I. Al'myashev, S. A. Vitol, L. P. Mezentseva, Yu. B. Petrov, D. B. Lopukh, V. B. Khabenskii, M. Barrachin, S. Hellmann, and V. V. Gusarov, "Phase Relations in the ZrO<sub>2</sub>–FeO System", Russ. J. Inorg. Chem., Vol 51, No.2 (2006) 325-331.
- [3.19] L.W. Hobbs, "Application of Transmission Electron Microscopy to Radiation Damage in Ceramics", J. Ame. Ceram. Soc. 62 (1979) 267-278.
- [3.20] G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, G. Carlot, T. Sauvage, P. Desgardin, C. Raepsaet, H. Khodja, "Helium release in uranium dioxide in relation to grain boundaries and free surfaces", Nucl. Instrum. Methods. B , 268 (2010) 2133-2137.
- [3.21] M. Takano, M. Akabori and Y. arai, "Annealing behavior of (Pu,Cm)O<sub>2</sub> lattice and bulk expansion from self-irradiation damage", J. Nucl. Mater., 414 (2011) 174-178.
- [3.22] T. Kogai, "Modelling of fission gas release and gaseous swelling of light water reactor fuels", J. Nucl. Mater., 244 (1997) 131.
- [3.23] A.H. Booth, G.T. Rymer, AECL Report 692 (CRDC-720), 1958.
- [3.24] E. Yakub, C. Ronchi and D. Staicu, "Diffusion of helium in non-stoichiometric uranium dioxide", J. Nucl. Mater., 400 (2010) 189-195.
- [3.25] E. Yakub, "Helium solubility in uranium dioxide from molecular dynamics

simulations", J. Nucl. Mater., 414 (2011) 83-87.

- [3.26] M. Imamura, K. Une, "High temperature steam oxidation of UO<sub>2</sub> fuel pellets", J. Nucl. Mater., 247 (1997) 131-137.
- [3.27] J.R. Matthews and M.H. Wood, "A simple operational gas release and swelling model: II. Grain boundary gas", J. Nucl. Mater. 91 (1980) 241.
- [3.28] S. Kashibe, K. Une, "Effect of external restraint on bubble swelling in UO<sub>2</sub> fuels", J. Nucl. Mater., 247 (1997) 138-146.
- [3.29] R.J. White, M.O. Tucker, "A new fission-gas release model", J. Nucl. Mater., 118 (1983) 1-38.
- [3.30] E.N. Hodkin, "The ratio of grain boundary energy to surface energy of nuclear ceramics as determined from pore geometries", J. Nucl. Mater., 88 (1980) 7-14.
- [3.31] G. L. Reynolds, W.B. Beeré, P.T. Sawbridge, "The ratio of grain boundary energy to surface energy of nuclear ceramics as determined from pore geometries", J. Nucl. Mater., 41 (1971) 112-114.
- [3.32] T. Takei and M. Chikazawa, J. Ceram. Soc. Jpn., 106[4] (1998) 353–357.
- [3.33] S. Guilbert, T. Sauvage, H. Erramli, M.-F. Barthe, P.Desgardin, G. Blondiaux, C. Corbel, J.P. Piron, "Helium behavior in UO<sub>2</sub> polycrystalline disks", J. Nucl. Mater., 321 (2003) 121-128.
- [3.34] R.N. Singh, R.L. Coble, "Growth of uranium dioxide single crystals by chemical vapor deposition", J. Cryst. Growth, 21 (1974) 261-266.
- [3.35] Hj. Matzke, "On Uranium Self-Diffusion in UO<sub>2</sub> and UO<sub>2+x</sub>", J. Nucl. Mater., 30 (1969) 26-35.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 濃度	測定	混合のみ	加熱後	HIP 後
(wt%)				
0.0wt%	XRF	0		
	XRD	0	0	0
	XAFS			
	SEM/EDX/TEM			Т
	XRF	0	0	
	XRD	0	0	0
0.2wt%	XAFS	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$	$\bigtriangleup$
	SEM/EDX/TEM		S, T	S、E、T
0.5wt%	XRF	0	0	
	XRD	0	0	0
	XAFS	0	0	0
	SEM/EDX/TEM		S, E	S、E、T
	XRF	0	0	
0 1 40/	XRD	0	0	0
2.1wt%	XAFS	0	0	0
	SEM/EDX/TEM		S, E	S、E、T
5.3wt%	XRF	0	0	
	XRD	0	0	0
	XAFS	0	0	0
	SEM/EDX/TEM		S	S, T

表 3-1 試験マトリックス

○:測定、S:SEM、E:EDX、T:TEM

Fe2O3濃度(wt%)	Ea/(Zn+Ea) 約時(wwt0/)	Fe/(Zr+Fe)測定值 (wt%)		
	F e/(ZF+F e) 赤山丸(W t %)	混合後	焼結後	
0.0	0.2	0.20	0.17	
0.2	0.5	0.53	0.48	
0.5	2.0	2.04	1.92	
2.1	5.0	5.32	4.78	
5.3				

表 3-2 XRF による ZrO<sub>2</sub> 中 Fe 濃度測定結果

表 3-3 XRD による ZrO2 格子体積測定結果

	格子体積(Å)		
Fe2O3濃度(wt%)	混合後	焼結後	HIP 後
0.0			
0.2	140.3916	140.2922	140.5382
0.5	140.4316	140.2158	140.5496
2.1	140.4067	140.2201	140.4977
5.3	140.4208	140.1841	140.4145

試料 ID	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Heating time (h)
S1	-	-	-
S2	1473	30	25
$\mathbf{S3}$	1473	61	25
S4	1473	91	25
S5	1473	91	100

表 3-4 UO<sub>2</sub>への He 圧入処理条件

表 3-5 HIP 処理前後の比表面積測定結果

試料 ID	比表面積	全気孔体積	気孔径
	$( imes 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g})$	$( imes 10^{-6}  { m cm^{3/g}})$	(nm)
S1	4.09	2.37	2.31
S2	3.98	2.04	2.05
S3	3.81	2.08	2.19
S4	5.02	2.55	2.03













図 3-4 FIB によって作製する TEM 試料形状の概略図



図 3-5 XRF による検量線測定結果



図 3-6 XRF による ZrO<sub>2</sub> 中 Fe 濃度測定結果


図 3-7 各種 5.3wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 ZrO<sub>2</sub>試料の XRD 測定結果



図 3-8 Fe-O 系および Mo-O 系の平衡酸素ポテンシャル



図 3-9 XRD 測定による単斜晶 ZrO2格子体積評価結果



図 3-10 焼結後および HIP 後試料の XANES 測定結果



図 3-11 0.5wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加材の XANES 測定結果と CASTEP 計算結果の比較 (赤い矢印は混合後と焼結後で XANES スペクトルに違いが表れている箇所を示す)



0.2 wt %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加



0.5 wt % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加



2.1wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 図 3-12 焼結後 ZrO<sub>2</sub>粒子の SEM 像



0.2 wt %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加



0.5 wt % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加



2.1wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 図 3-13 HIP後 ZrO<sub>2</sub>粒子の SEM 像



燒結後 0.5%Fe 添加 ZrO2



燒結後 2.0%Fe 添加 ZrO<sub>2</sub>



HIP 後 0.2%Fe 添加 ZrO<sub>2</sub>



HIP 後 0.5%Fe 添加 ZrO<sub>2</sub> 図 3-14 EDX による HIP 前後の ZrO<sub>2</sub>粒子中の Fe の分布 (左:SEM 像、右:Fe の特性 X 線像)







図 3-16 0.2wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 ZrO<sub>2</sub>の TEM 観察結果 (a)焼結後、(b)HIP 後



図 3-17 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加 ZrO<sub>2</sub> 試料の TEM 観察結果





8 HIP後 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub> 試料の He バブルサイズ分布



図 3-19

19 HIP 後 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub> 試料の平均 He バブルサイズ



図 3-20 ZrO2 中 He バブル数密度の Fe2O3 添加濃度依存性



図 3-21 燃料中における He バブル形成挙動の概念図



図 3-23 FIB による断面観察用試料の調製方法









図 3-24 ガススエリングモデル概念図および粒界気泡の取り扱い



図 3-26 UO<sub>2</sub>加熱時における O/U 比変化の計算例



図 3-27 HIP 前後の UO<sub>2</sub>の SEM 像 [A]: HIP 前、[B]: HIP 後(91MPa、1200℃×100h)







図 3-29 HIP 処理前後の UO<sub>2</sub>の SEM 像 [A]: HIP 処理前、[B]HIP 処理後、矢印は破裂痕の疑いがある箇所



図 3-30 イメージクリスタルと結晶面の関係



図 3-31 表層のブリスター破壊の概念図



図 3·32 He 圧入前後 UO<sub>2</sub>の各種焼鈍後金相写真 (a)He 圧入後 (b)He 圧入後,低純度 He 中 1573K×1h 加熱後 (c) He 圧入後,低純度 He 中 1973K×1h 加熱後

(d) He 圧入前、高純度 He 中 1973K×1h 加熱後

(e) He 圧入後、高純度 He 中 1973K×1h 加熱後

(f)He 圧入後、水素中 1973K×1h 加熱後



(a) He 圧入後

1573K×1h 加熱後

(b) He 圧入後,低純度 He 中

(c) He 圧入後,
低純度 He 中
1973K×1h
加熱後

図 3-33 He 圧入処理後 UO2の各種焼鈍後 SIM 像



図 3-34 He 圧入後 UO2のバブル面積割合および数密度



図 3-35 He 圧入後 UO2のバブル径分布



(1) He吸蔵後(表面から3.8µm)



(2) 1300°C熱処理後(表面から1.0µm)



(3) 1700°C熱処理後(表面から4.7µm)
 図 3·36 He 吸蔵後および放出後の多結晶 UO2の FE-TEM による高分解能観察結果
 (左:アンダーフォーカス、右:オーバーフォーカス)



(2) 1700℃熱処理後
 図 3·37 He 吸蔵後および熱処理後の多結晶 UO<sub>2</sub>の FE-TEM による格子像観察結果



UO2ピークの脇にU4O9由来のピークが見られる

図 3-38 He 圧入処理前後 UO2の XRD 測定結果



図 3-40 1973K 焼鈍後試料の密度と O/U 比の関係



(2) 代表例-2図 3-41 単結晶 UO<sub>2</sub>(He 圧入前)の断面 SIM 像



(1) 代表例-1



(2) 代表例-2図 3-42 単結晶 UO<sub>2</sub>(He 圧入後)の断面 SIM 像



(1) 代表例-1



(2) 代表例-2図 3·43 単結晶 UO<sub>2</sub>(1700℃熱処理後)の断面 SIM 像



図 3·44 He 圧入前後の気泡分布と黒色部の電子線回折図形



図 3-45 He 圧入後および加熱後単結晶 UO<sub>2</sub>の SEM 像 (a)1573K×1h、(b)1773K×1h、(c)1973K×1h 加熱後



図 3-46 He 圧入後および加熱後単結晶 UO2の SEM 像



図 3-47 He 圧入後および加熱後単結晶 UO<sub>2</sub>中のイメージクリスタルモデル図
 (a)1573K×1h、(b)1773K×1h、(c)1973K×1h 加熱後







図 3-50 加熱時の UO2 中 He および空孔拡散係数並びに O/U 比についての計算結果





図 3-52 空孔拡散係数および UO2 中 He 拡散係数の O/U 比依存性[3.24][3.28][3.35]



図 3-53 粒界空孔拡散係数および He 拡散係数をパラメータとした
 He 気泡スエリング率についての感度解析結果

## 第4章 結言

## 4.1. 概要

福島原発事故から3年が経過し、2014年4月に閣議決定された我が国のエネルギー基本計 画では原子力を重要なベースロード電源として再定義するなど、原子力を利用しようとする動きが 見られている。今後、原子力発電プラントを運転していくためには、以前に増して高度な信頼性と 安全性が求められるのは明らかである。とりわけ原子力の根幹をなす燃料については、高度な信 頼性と安全性を追求するために、そのふるまいについての十分な理解が必要である。

近年、高燃焼度燃料のふるまいについて、いくつもの課題が挙げられている。それらの解決のた めには、燃料ペレットの改良が一つのアプローチとなり得る。例えばペレットの機械的特性の改善 および腐食性 FP の化学的捕捉効果の発現は、燃料の深層防護性能を高めるために有望である。 また、放射性廃棄物の処分問題に対しては、高速炉を用いたマイナーアクチニド(MA)の消滅処 理が有効なオプションとなり得る。そのために、MA を添加した MOX 燃料の照射初期のふるまい について、近年多くの実証データが得られつつあるものの、高燃焼度までの挙動については不明 な点が多い。特に MA を含有することによって生じる He の蓄積問題は、今後どのような影響が現 れるか定かでなく、問題意識が共有されている。

これらの背景から、本研究では改良ペレットであるアルミナシリケート添加 UO2ペレットの機械 的・化学的改良効果に関する研究と、He による燃料ペレットの気泡スエリング挙動に関する基礎 研究として、様々な実験並びに解析評価を行った。以下に、各トピックについての主な成果と今後 の展望についての私見を述べる。

## 4.2. アルミナシリケート添加 UO2ペレットに関する研究成果と今後の展望

第二章では、改良燃料であるアルミナシリケート(Al-Si-O)添加 UO2ペレットの機械的特性の改 良効果およびこれまで着目された例の無い腐食性 FP のトラップ効果について、各種検証試験お よび数値シミュレーションを行い、その耐 PCI-SCC メカニズムの把握を行った。

本研究では、以下の3点の成果が得られた

① Al-Si-Oの UO2ペレット内での微細組織の把握・化学種の同定

Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットは UO<sub>2</sub>の結晶粒界にガラス相として析出していた。ガラス相 の成分は微細なムライト結晶とアモルファスのシリカ相であった。

② Al-Si-O 添加 UO2ペレットの定常クリープ速度及び降伏応力の物性データ拡充

当該ペレットの機械的特性を測定したところ、大粒径化されているにもかかわらず、標 準ペレットと比較して良好なクリープ特性、降伏特性を示すことがわかった。 ③ Al-Si-O 添加 UO2ペレットによる腐食性 FP のトラップ効果についての模擬実験による傍証

Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットをセシウムと反応させたところ、粒界ガラス相がセシウムと 顕著に反応し、実際のペレットにおいても FP であるセシウムをトラップする可能性が示唆 された。また、セシウムと反応させた当該ペレットを、さらにヨウ素と反応させた場合、 ヨウ素が UO<sub>2</sub>粒界にトラップされる現象が確認された。数値シミュレーションによりペレ ット中でのヨウ素の拡散をシミュレーションした結果が示された

本試験結果はいずれも未照射ペレットを用いたものであり、今後は照射済みの実燃料を 用いて、より実証的なデータを拡充させていくことが望まれる。以下に Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub> ペレットの改良効果メカニズム研究に関する今後の展望についてまとめた。

Al-Si-O 添加ペレットの微細組織については、今後照射後 Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの組 織観察を行い、ペレットのソフト化に対する Al-Si-O 添加の影響や、腐食性 FP のトラップ 効果についての実証データを拡充させることが有益であると考えられる。

Al-Si-O 添加ペレットの機械的特性に関しては、本研究によって得られた物性データにより燃料熱機械挙動解析を実施し、その改良効果を確認することが望まれる。また、近年の設計による Al-Si-O 添加燃料を用いて出力急昇試験を実施し、その機械的特性の改善効果について、より実証的なデータを取得することが望まれる。

Al-Si-O 添加ペレットの腐食性 FP トラップ効果に関しては、照射後の実燃料を用いた微細組織観察及び元素分析により、そのトラップ効果の有無について検証することが望まれる。また、照射後の Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットを用いて加熱試験を行い、セシウムやヨウ素といった揮発性 FP の蒸発挙動を評価して Al-Si-O 添加による腐食性 FP のトラップ効果を検証することも一つの有益な検証データになり得ると考えられる。

Al-Si-O 添加ペレットの実用化に対して、製品としての成立性について検討することが望まれる。その際、耐 PCI-SCC 破損に対して Al-Si-O の添加が定量的にどの程度の効果を有すか評価すべきである。

4.3. 燃料ペレット中のヘリウム挙動に関する研究成果と今後の展望

第三章では、高速増殖炉サイクルでの利用が検討されている MA 含有 MOX 燃料で課題として認識されている He 蓄積の問題に着目し、He による燃料ペレットの気泡生成挙動についての基礎研究を実施した。

本研究では、以下の知見が得られた。

① 空孔欠陥とHe 気泡生成との相関

(Zr,Fe)O<sub>2-x</sub>への He 圧入により、0.5~10nm の微小なバブルが観察され、またその数密 度は ZrO<sub>2</sub>への Fe<sup>3+</sup>の固溶量に強く依存する結果が示された。空孔欠陥量が He 気泡形成量
に強く影響することが示唆された。

② He 粒界気泡生成に対する粒界空孔拡散とHe 拡散の変動の影響

He を吸蔵させた UO<sub>2</sub>の高温酸化によって、He 気泡スエリングが顕著に発生した。He 気泡スエリングについてモデルを用いて感度解析した結果、UO<sub>2</sub>中の He の拡散速度の変化 よりも、粒界空孔の拡散速度の変化が支配的であると考えられた。

本手法が酸化物中における He 気泡形成挙動を調べる有効なツールとなり得ることが明らかとなった。本手法を用いた基礎研究として、例えば He と他の希ガス元素とで HIP 法による気泡形成挙動に違いが現れるかどうか確認するなど、今後は FP ガスと He との違いについて明らかにしていくことが望まれる。

空孔欠陥とHeとの相互作用については、本試験で得られたようにHe気泡サイズが何故ナノメ ーターオーダーとなるのかについて明らかにすべきである。また、ナノオーダーのバブルが存在す る場合、その材料の熱伝導率が気孔率から推定される値よりも1桁程度低下するという報告例もあ る。材料の熱伝導率に対するナノオーダーのバブルの影響なども評価しておく必要がある。

また、本研究では UO2を用いて He 気泡形成挙動を評価したが、Pu 及び MA 添加の影響について評価することが必要である。これまでに結果が得られている、常陽を用いた短時間照射後MA-MOX 燃料についての照射後試験データを十分に有効活用することが重要である。

4.4. まとめ

「原子力技術のさらなる信頼性・安全性の向上」を目指し、近年の核燃料の PCI/FCI に関する R&Dトピックについての新知見獲得をターゲットとして取り組んだ本研究により、以下の成果が得 られた。

・Al-Si-O 添加 UO2ペレットの機械的・化学的改良効果に関する研究を通じて、Al-Si-O がペレット中でヨウ素をトラップし得る可能性を示す新しい検証結果が得られた。

・He による燃料ペレットの気泡スエリング挙動に関する基礎研究を通じて、材料中の空孔欠陥と He との相互作用によりナノオーダーのバブルを形成し得るという基礎的知見を得たとともに、従来 の FP ガススエリングモデルを改良した He ガススエリングモデルの基盤を構築することができた。

いずれのトピックについても、今後の原子力発電に関するより高度な信頼性・安全性の追求に向けて有益な情報を得ることができたと考えられる。ただし、現状は基礎的理解の範囲に留まっており、実用技術としての利用及び信頼性・安全性の向上の達成にはまだまだ道半ばである。今後も地道に技術的研鑽を続けることが必要不可欠である。

謝辞

本博士論文の作成にあたり、ご指導とご助言を賜りました、大阪大学大学院工学研究科環境・ エネルギー工学専攻共生エネルギーシステム学講座環境エネルギー材料工学領域の山中伸介 教授には、衷心より感謝の意を表します.また、大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工 学専攻量子エネルギー工学講座量子ビーム応用工学領域の粟津邦男教授ならびに大阪大学大 学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻量子エネルギー工学講座原子力社会工学領域の中 村隆夫教授ならびに大阪大学大学院工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻技術知マネジメン ト講座の山本孝夫教授、大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻共生エネルギー システム学講座環境エネルギー材料工学領域の黒崎健准教授には、本博士論文の審査を通して 貴重なご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻共生エネルギーシステム学講座環境エ ネルギー材料工学領域の牟田浩明助教には、各種実験にご協力いただき、且つデータの解釈に ついての議論など、様々な場面でご指導をいただいたとともに、本論文執筆にあたっての様々な 激励・ご支援をいただきました。心より感謝申し上げます。また、大石佑治助教には、各種実験にご 協力いただき、また実験資材の手配など、様々な助力をいただきました。誠にありがとうございまし た。さらに、金岡拓哉氏には、試料調製に多大なるご協力を賜りました.心から感謝申し上げます。 そして、寺杣和子氏には、実験資材の手配や出張の清算手続き等、温かいご支援をいただきまし た。大変ありがとうございました。

日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター原子力科学研究所原子力基礎工学研究部 門燃料・材料工学ユニット照射材料工学研究グループ研究副主幹 芹澤弘幸氏には、燃料中の He 挙動についての研究を牽引していただくとともに、論文執筆や実験に取り組む姿勢等、様々な ご指導をいただき、誠にありがとうございました。また、He 挙動研究についての関係諸氏にも重ね て御礼申し上げます。同機構大洗研究開発センター福島燃料材料試験部燃料試験課の逢坂正 彦氏、田中康介氏、佐藤勇氏には、本研究の遂行ならびに学位取得に対して全面的なご協力、ご 助言,激励をいただきました. 心から感謝申し上げます.

株式会社グローバル・ニュークリア・フュエル・ジャパン燃料設計部の伊藤邦雄部長、青見雅樹 ユニットリーダー、草ヶ谷和幸氏、木下美佳氏、中島一雄氏、製造部の石本慎二氏、また在勤の諸 氏には、アルミナシリケート添加ペレットの挙動評価に関して、研究実施のご支援、様々なご助言 をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

日本核燃料開発株式会社の児玉光弘取締役、鳥丸忠彦研究部長、水迫文樹燃料グループリ ーダー、材料グループ宇根勝巳氏(2014年3月ご退職)、燃料グループ伊東賢一氏(2014年3 月ご退職)、樫部信司氏、平井睦氏には、様々な面でご助言、ご支援をいただき、誠にありがとうご ざいました。また、研究部材料グループ坂本寛氏には、研究の全体分野にわたり、多くの時間を割 いていただき、的確なご助言を数多くいただきました。心より感謝申し上げます。さらに、研究部燃 料グループ 松島健一氏、大内敦氏、市川真史氏には、本研究テーマに関する試験において, 試験補助等, 多大なるご尽力をいただきました。心より感謝申し上げます。

また、株式会社アトックスの小野瀬一成氏、藤﨑磨氏、小林駿佑氏には、本研究テーマに関す る試験の補助等,多大なるご尽力をいただきました.心より感謝申し上げます。

最後に、様々な面で支援、協力いただいた家族に心より感謝致します。

松永 純治

研究業績リスト

## 【本論文に関わる研究業績】

## 学術論文(査読有り)

- [1.1] J. Matsunaga, K. Sakamoto, H. Muta, S. Yamanaka, "Dependence of vacancy concentration on morphology of helium bubbles in oxide ceramics", J. Nucl. Sci. Tech., DOI:10.1080/00223131.2014.918526, Published online: 20 May 2014.
- [1.2] H. Serizawa, <u>J. Matsunaga</u>, N. Shirasu, K. Nakajima, S. Kashibe, Y. Kaji, "Variation in the surface morphology of polycrystalline UO<sub>2</sub> powder induced by helium precipitation", *J. Asian Ceramic Soc.*, 1(2013)289-295.
- H. Serizawa, <u>J. Matsunaga</u>, Y. Haga, K. Nakajima, M. Akabori, T. Tsuru, Y. Kaji,
  S. Kashibe, Y. Ohishi, S. Yamanaka, "Formation and Growth of Image Crystals by Helium Precipitation", *Crystal Growth and Design*, 13(2013)2815-2823.
- [1.4] J. Matsunaga, K. Une, K. Kusagaya, "Chemical Trap Effect of Aluminosilicate Additive Fuel," *Proceedings of the 2010 LWR Fuel Performance Meeting*, Paper ID 024, Orlando, Florida, (2010).
- [1.5] J. Matsunaga, Y. Takagawa, K. Kusagaya, K. Une, R. Yuda, M. Hirai, M.D. Makovicka, P.H. Hogan, "Fundamentals of GNF Al-Si-O Additive Fuel," *Water Reactor Fuel Performance Meeting 2009: WRFPM Top Fuel 2009*, Paper ID2033, Paris, France, (2009).
- 2 国際会議発表
- [2.1] J. Matsunaga, S. Kashibe, H. Serizawa, K. Nakajima, T. Iwai, Y. Haga, Y. Ohishi,
  S. Yamanaka, "Helium Bubbles in UO<sub>2</sub>", ANFC2012: 1st Asian Nuclear Fuel Conference, March 22-23, 2012, Osaka, Japan, (2012).
- [2.2] J. Matsunaga, K. Une, K. Kusagaya, "Chemical Trap Effect of Aluminosilicate Additive Fuel," LWRFP-2010, Orlando, Florida, (2010).
- [2.3] J. Matsunaga, Y. Takagawa, K. Kusagaya, K. Une, R. Yuda, M. Hirai, M.D. Makovicka, P.H. Hogan, "Fundamentals of GNF Al-Si-O Additive Fuel," *Top Fuel* 2009, Paris, France, (2009).

## 3 国内会議発表

- [3.1] <u>松永純治</u>、樫部信司、芹澤弘幸,大石祐治、山中伸介、"酸化物燃料におけるヘリウム バブル形成機構についての一考察",日本原子力学会 2013 年春の年会 C03、 2013/3/26-28、近畿大学 東大阪キャンパス
- [3.2] <u>松永純治</u>、樫部信司、芹澤弘幸,中島邦久,岩井 孝,芳賀芳範、大石祐治、山中伸介, "UO2へのヘリウム圧入によって形成されたネガティブクリスタル形状と内圧の関 係",日本原子力学会 2012 年秋の大会、F31、2012/9/19-21、広島大学 東広島キャン パス
- [3.3] <u>松永純治</u>、樫部信司、芹澤弘幸,中島邦久,岩井 孝,芳賀芳範、大石祐治、山中伸介, "UO<sub>2+x</sub>への He 圧入で形成されるネガティブクリスタル",日本原子力学会 2012 年春の 年会 K30、2012/3/19-21、福井大学 文京キャンパス.
- [3.4] <u>松永純治</u>, 樫部信司, 芹澤弘幸, 中島邦久, 岩井 孝, "ヘリウム吸蔵 UO<sub>2</sub>の気泡ス エリング"、日本原子力学会 2011 年秋の大会、F48、2011/9/19-22、北九州国際会議 場
- [3.5] <u>松永純治</u>、宇根勝巳、草ヶ谷和幸、"アルミナシリケート添加 UO<sub>2</sub>ペレットによるヨウ素トラップ効果の検証",日本原子力学会 2010 年春の年会、L17、2010/3/26-28、茨城大学 水戸キャンパス.
- [3.6] <u>松永純治</u>、宇根勝巳、草ヶ谷和幸、"Al-Si-O 添加 UO<sub>2</sub>ペレットの Chemical Trap 効果の 検証",日本原子力学会 2009 年秋の大会、O48、2009/9/16-18、東北大学 青葉山キャ ンパス.
- 4 技術報告書
- [4.1] 芹澤弘幸、松永純治、芳賀芳範、中島邦久、樫部信司、岩井孝、"酸化物燃料中の He ガス挙動に関する研究(I) 析出したヘリウムによる組織変化— (共同研究)"
  JAEA-Research 2011-025. 2011 年 11 月.

【その他の研究業績】

- 5 学術論文
- [5.1] K. Une, K. Sakamoto, M. Aomi, <u>J. Matsunaga</u>, Y. Etoh, I. Takagi, S. Miyamura, T. Kobayashi, K. Ito, Hydrogen absorption mechanism of zirconium alloys based on characterization of oxide layer, Journal of ASTM International, Vol. 8, No. 5, Paper ID JAI102950.

- [5.2] Masato Ito, Daigo Setoyama, <u>Junji Matsunaga</u>, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Effect of electronegativity on the mechanical properties of metal hydrides with a fluorite structure", J. Alloys and Comp. 426 (2006) 67-71.
- [5.3] Masato Ito, Daigo Setoyama, <u>Junji Matsunaga</u>, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Electrical and thermal properties of titanium hydrides", J. Alloys and Comp. 420 (2006) 25-28.
- [5.4] Daigo Setoyama, <u>Junji Matsunaga</u>, Masato Ito, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Thermal properties of titanium hydrides", J. Nucl. Mater. 344 (2005) 298-300.
- [5.5] Masato Ito, <u>Junji Matsunaga</u>, Daigo Setoyama, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Thermal properties of yttrium hydride", J. Nucl. Mater. 344 (2005) 295-297.
- [5.6] Daigo Setoyama, Junji Matsunaga, Masato Ito, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, Kiyoko Takeda, Yoshiaki Ishii, "Influence of additive elements on the terminal solid solubility of hydrogen for Zirconium alloy", J. Nucl. Mater. 344 (2005) 291-294.
- [5.7] Daigo Setoyama, Masato Ito, <u>Junji Matsunaga</u>, Hiroaki Muta, Masayohi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Mechanical properties of yttrium hydride", J. Alloys and Comp. 394 (2005) 207-210.
- [5.8] Masato Ito, Daigo Setoyama, <u>Junji Matsunaga</u>, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Mechanical properties of yttrium hydrogen solid solution", J. Alloys and Comp. 394 (2005) 58-62.
- [5.9] Ken Kurosaki, Daigo Setoyama, <u>Junji Matsunaga</u>, Shinsuke Yamanaka, "Nanoindentation tests for TiO<sub>2</sub>, MgO, and YSZ single crystals", J. Alloys and Comp., 386 (2005) 261-264.
- [5.10] Daigo Setoyama, <u>Junji Matsunaga</u>, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Characteristics of titanium–hydrogen solid solution", J. Alloys and Comp., 385 (2004) 156-159.
- [5.11] Daigo Setoyama, <u>Junji Matsunaga</u>, Hiroaki Muta, Masayohi Uno, Shinsuke Yamanaka, "Mechanical properties of titanium hydride", J. Alloys and Comp. 381 (2004) 215-220.

## 6 国際会議発表

- [6.1] J. Matsunaga, S. Kashibe, H. Serizawa, Y. Ohishi, S. Yamanaka, "Study on formation of helium bubbles in CeO<sub>2-x</sub>", NuMat2012 : Nuclear Materials conference, October 22-25, 2012, Osaka, Japan.
- [6.2] J. Matsunaga, K. Une, K. Kusagaya, T. Hirosawa, I. Sato, "Melting temperature of aluminosilicate additive UO<sub>2</sub> fuel", NuMat2010 : Nuclear Materials conference, October 4-7, 2010, Karlsruhe, Germany.
- [6.3] J. Matsunaga, M. Ito, D. Setoyama, H. Muta, K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, "Thermal properties of titanium hydrides", STNM-11: 11th Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, September 6-9, 2004, Karlsruhe, Germany.
- 7 国内会議発表
- [7.1] 松永純治、松島健一、平井睦、羽賀一男、石津朋子、遠藤寛、"高速炉シビアアクシデント
  時燃料物質挙動と冷却性の検討 ~ナトリウムウラネート生成挙動評価~" 日本原子力学
  会 2013 年秋の大会、H22、2013/9/3-5、八戸工業大学
- [7.2] <u>松永純治</u>、"ジルコニウム酸化膜中水素及びジルコニウム合金中水素化物の構造解析", 日本中性子科学会 第12回年会 2012/12/10-11, 京都大学.
- [7.3] <u>松永純治</u>、"Zr 合金中水素化物の構造解析",茨城県中性子ビームライン平成 22 年度成 果報告会, 2011/9/26 日本化学会 化学会館ホール.
- [7.4] <u>松永純治</u>、樋口徹、栄藤良則、大沼正人、"ジルカロイ・2酸化膜中の水素の構造解析" JRR・3 改造 20 周年記念シンポジウム ポスターセッション 2011/2/28, 日本科学未来館
- [7.5] <u>松永純治</u>、宇根勝巳、草ヶ谷和幸、廣沢孝志、佐藤勇、"アルミナシリケート添加 UO<sub>2</sub>ペレットの融点測定",日本原子力学会 2010 年秋の大会、F27、2010/9/15-17、北海道大学.
- [7.6] <u>松永純治</u>、菅原貴幸、瀬戸山大吾、山中伸介、竹田貴代子、石井良明、"Zr-M 二元系合金(M=Fe,Sn,Cr,Ni)の水素固溶限測定"日本原子力学会 2004 年秋の大会 京都大学
- [7.7] <u>松永純治</u>、伊東正登、瀬戸山大吾、山中伸介、"イットリウム水素化物の基礎物性(2)"日本金属学会 2004 年 秋期大会 ポスターセッション 秋田大学
- [7.8] <u>松永純治</u>、伊東正登、瀬戸山大吾、黒崎健、宇埜正美、山中伸介、"イットリウム水素固溶 体の電子状態" 日本金属学会 2004 年 春期大会 東京工業大学
- [7.9] <u>松永純治</u>、伊東正登、瀬戸山大吾、黒崎健、宇埜正美、山中伸介、"イットリウム水素固溶 体の基礎物性" 日本金属学会 2004 年 春期大会 ポスターセッション 東京工業大学

- [7.10] <u>松永純治</u>、瀬戸山大吾、牟田浩明、宇埜正美、山中伸介、"チタン水素化物の基礎物性 (1)" 日本金属学会 2003 年 秋期大会 北海道大学
- [7.11] <u>松永純治</u>、瀬戸山大吾、黒崎健、山中伸介、"チタン水素化物及び水素固溶体の機械的 性質"日本金属学会 2003 年 春期大会 千葉大学