

JAERI - M
85-120

高燃焼度模擬 (U, Pu) O₂ 燃料の蒸発に
関する質量分析的研究

1985年8月

前多 厚・大道敏彦・福島 奨・半田宗男

日 本 原 子 力 研 究 所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公開している研究報告書です。入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所 1）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

**Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.**

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 関高野高速印刷

高燃焼度模擬 (U, Pu)O₂ 燃料の蒸発に関する質量分析的研究

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

前多 厚・大道 敏彦・福島 奨・半田 宗男

(1985年7月18日受理)

高燃焼度を模擬した (U, Pu)O₂ 燃料の蒸発挙動を、高温質量分析計を用いて 1,573~2,173 K の温度範囲について調べた。照射燃料における核分裂生成物 (FP) の化学的挙動及び用いた模擬燃料の XMA による相同定の結果を参考にして、模擬 FP 元素の化学形と蒸発挙動との関連を考察した。

Pd, Sr, Ba, Ce 及びアクチノイド U, Pu の蒸発種を観測した。Pd は金属状析出物相からの、Ce 及び Sr は燃料マトリックスからの蒸発であり、アクチノイドの蒸発挙動は亜化学量論組成の混合酸化物燃料からの挙動と類似していた。

Ba の蒸発挙動は 2,000 K を境に大きく異なることを見出した。この現象は BaZrO₃ 複合酸化物相が燃料マトリックス中へ溶け込むことに起因していることを、模擬燃料及び BaZrO₃ からの BaO の蒸気圧測定並びに熱力学的考察から明らかにした。

JAERI-M 85-120

Mass spectrometric study of vaporization of (U,Pu)O₂
fuel simulating high burnup

Atsushi MAEDA, Toshihiko OHMACHI, Susumu FUKUSHIMA
and Muneo HANDA

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received July 18, 1985)

The vaporization behavior of (U,Pu)O₂ fuel simulating high burnup was studied in the temperature range of 1,573 ~ 2,173 K by high temperature mass spectrometry. The phases in the simulated fuel were examined by X-ray microprobe analysis. The relationship between chemical form and vaporization behavior of simulated fission product elements was discussed.

Pd, Sr, Ba, Ce and actinide-bearing vapor species were observed, and it was clarified that Pd vapor originated from metallic inclusion and Sr and Ce vapors, from mixed oxide fuel matrix. The vaporization behavior of the actinide elements was somewhat similar to that of hypostoichiometric mixed oxide fuel.

The behavior of Ba-bearing vapor species changed markedly over about 2,000 K. From the determination of BaO vapor pressures over simulated fuel and BaZrO₃, it was revealed thermodynamically that the transformation of the chemical form of Ba about 2,000 K, i.e., dissolution of BaZrO₃ phase into fuel matrix, might be the reason of the observed vapor pressure change.

Keywords; vaporization, Mass Spectrometry, Burnup, Fission Products,
(U,Pu)O₂ Fuel Palladium, Strontium, Barium, Cerium,
BaZrO₃, Metallic Inclusion

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	1
2.1 装置	1
2.2 試料	2
2.3 XMAによる分析	2
3. 結果	4
3.1 模擬燃料からの蒸発種	4
3.2 XMAによる模擬燃料中の相同定	5
3.3 BaZrO ₃ の蒸発	5
4. 考察	13
4.1 Pdの蒸発挙動	13
4.2 Ceの蒸発挙動	13
4.3 アクチノイドの蒸発挙動	14
4.4 Ba及びSrの蒸発挙動	14
4.5 模擬燃料及びBaZrO ₃ におけるBaOの蒸気圧	15
4.6 BaZrO ₃ の燃料マトリックスへの溶解	16
4.7 模擬燃料におけるBaの化学形と蒸気圧の関係	17
4.6 照射燃料中におけるBaの化学的挙動	18
5. まとめ	21
謝 辞	21
参考文献	22

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Apparatus	1
2.2 Sample	2
2.3 XMA analysis	2
3. Results	4
3.1 Vapor species over simulated fuel	4
3.2 Identification of phases in simulated fuel by XMA	5
3.3 Vaporization over BaZrO ₃	5
4. Discussion	13
4.1 Vaporization behavior of Pd	13
4.2 Vaporization behavior of Ce	13
4.3 Vaporization behavior of actinide	14
4.4 Vaporization behavior of Ba and Sr	14
4.5 BaO vapor pressures over simulated fuel and BaZrO ₃	15
4.6 Dissolution of BaZrO ₃ into fuel matrix	16
4.7 Relationship between chemical form and vapor pressure of Ba in simulated fuel	17
4.8 Chemical behavior of Ba in irradiated fuel	18
5. Summary	21
Acknowledgment	21
References	22

Lists of figures, tables and photographs

- Fig. 1 The apparatus for high temperature mass spectrometry
- Fig. 2 Temperature dependence of log IT for Pd^+ vapor species
- Fig. 3 Temperature dependence of log IT for Ba^+ , BaO^+ and Sr^+ vapor species over sample A
- Fig. 4 Temperature dependence of log IT for Ba^+ , BaO^+ and Sr^+ vapor species over sample B
- Fig. 5 Temperature dependence of log IT for CeO^+ and CeO_2^+ vapor species
- Fig. 6 Temperature dependence of log IT for PuO^+ , UO_2^+ and UO_3^+ vapor species over sample A
- Fig. 7 Temperature dependence of log IT for PuO^+ , UO_2^+ and UO_3^+ vapor species over sample B
- Fig. 8 BaO vapor pressure over BaZrO_3
- Fig. 9 BaO vapor pressure over simulated $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ fuel
- Fig.10 Activity-solubility product of BaO and ZrO_2
- Fig.11 Temperature dependence of calculated BaO vapor pressure over simulated $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ fuel
- Table 1 Content of fission product elements in simulated $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ fuel
- Table 2 Standard free energy of formation for $\text{BaZrO}_3(\text{s})$
- Photo.1 BSE and X-ray images from simulated fuel (before heating)
- Photo.2 BSE and X-ray images from simulated fuel (after heating)

1. はじめに

ウラン・プルトニウム (U, Pu) 混合酸化物燃料は高速炉燃料として世界各国で開発が進められている。照射下における燃料健全性を評価する上で、燃焼が進むにつれて蓄積する核分裂生成物 (FP) の存在状態や化学的挙動を知ることが重要である。^{1,2)} 混合酸化物燃料特有の半径方向の急激な温度勾配下では、アクチノイドや FP の移行現象が起こり、燃料-FP-被覆管の化学的相互作用、さらに事故時には Na 冷却材と複雑な反応が生起する。

酸化物燃料中での固体状 FP の存在状態、分布及び析出相の化学組成については、照射後試験における X 線マイクロアナライザ (XMA) による分析等から、ほぼその概要が明らかにされている。^{3,4,5)}

固体状 FP が高温かつ急激な温度勾配下で再分布する移行過程として、熱拡散及びクラックやポアにおける蒸発-凝縮がある。U-Pu-O 系の蒸発に関する報告^{6,7)} では、蒸発種の分圧の測定やそれによる熱力学諸量の算出がなされており、アクチノイドや酸素の再分布を解明している。しかし、FP を含有した酸化物燃料の蒸発挙動に関する報告はほとんどなく、わずかに Dean ら⁸⁾ が、照射した混合酸化物燃料について、クヌーセン噴出法により、Al ターゲットに凝縮させた蒸発 FP 成分の蒸気圧をアスペクトル分析からもとめた報告があるのみである。

本報告書は、クヌーセンセルと質量分析計を組み合わせた高温質量分析法⁹⁾により、10 at. % 燃焼度を模擬した混合酸化物燃料の蒸発挙動を調べ、XMA 分析等の結果と合わせて考察することにより模擬 FP 元素の化学的挙動を推定するものである。実験により得られた模擬燃料の蒸発挙動については、既にその概要を報告しており¹⁰⁾、本報告では、蒸発挙動の測定結果及び考察を詳述するとともに、特異な蒸発挙動を示した Ba について、その蒸気圧変化と模擬燃料における化学形との関連について解析した結果を述べる。

2. 実 験

2.1 装 置

高温質量分析計は、Pu 含有燃料を測定するため、グローブボックス内に組み込まれている。¹¹⁾ 装置の模式図を Fig. 1 に示す。クヌーセンセルは、高温における試料との両立性を考慮して、W 製を用いた。セル内径は 8 mm、高さは 10 mm、蓋に設けたオリフィス半径は 0.5 mm である。クヌーセンセルはベルジャ内の Mo 製のサセプタに装荷し、セル上下部を 2 体の W コイルヒータにより抵抗加熱した。测温は、セル上側面及び底部に設けた W-W/Re 熱電対により行った。ベルジャ内部はノンブジョンポンプで荒引きした後、500 ℓ/sec 排気容量のイオンポンプにより、室温で 1.3×10^{-6} Pa、最高測定温度 2,173 K で 4×10^{-4} Pa 程度まで真空排気した。

蒸発イオン種の同定及びイオン電流値の測定は、セル直上に設置した四重極子型質量分析計 (Quadrupole mass spectrometer) により、質量数 80~300 を掃引しながら行った。蒸発種のイオン化には、20 eV のエネルギーを用いた。一部の蒸発イオンについてはイオン化エネルギー

を変化させてイオン電流値を調べ、蒸気圧算出の参考とした。測定は、ベルジャ内を1,573Kに加熱保持し、 4×10^{-5} Pa まで排気したのち、20~40K ずつ段階的に昇温して行い、一部の蒸発イオン種については、1,773K までの降温時においても同様に行った。

2.2 試料

実験には、英国ハウエル研究所製の高燃焼度模擬 U・Pu 混合酸化物燃料粉末を用いた。この酸化物燃料は、75 wt. % UO_2 、15 wt. % PuO_2 に、10 wt. % の FP 元素を模擬した安定同位体酸化物 25 種類を生成量に比例して混合し、Ar + 5% H_2 中、1,823K で焼結を行っている。Table 1 に含有模擬 FP 元素の分析値を示す。表には検出された元素のみの分析値が記載されているが、はじめに添加してあった Cs、Rb 及び Cd は、揮発性に富むため焼結過程で損失しており、また Gd、In 等は、添加量がもともと少ないために検出されていない。

高温質量分析に先だって、この模擬酸化物燃料の O/M 比 ($M=U+Pu+FP$) を調整する目的で、下記の 2 つの条件で熱処理を行った。熱処理後の試料について、以下試料 A 及び試料 B と表すことにする。

- 試料 A (粉末)

1,073K, CO + 10% CO_2 中で 9 時間熱処理

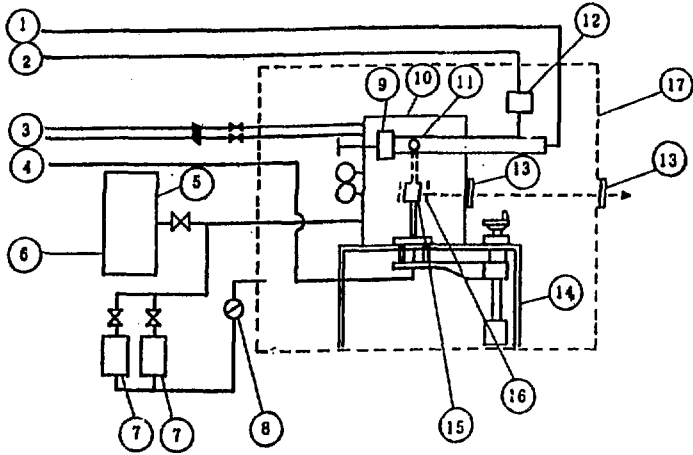
- 試料 B (ペレット)

成型プレス後、2,023K, Ar + 8% H_2 中で 2 時間焼結

X 線回折の結果、両試料とも CaF_2 型の単相の MO_2 であり、他の析出相に起因する微少な X 線回折ピークは検出されなかった。燃料マトリックス MO_2 の格子定数は、試料 A 及び B について、それぞれ 5.4488 Å 及び 5.4576 Å であった。Davis ら¹²⁾ による酸化物燃料の格子定数と燃焼度の関係式及び Benedict ら¹³⁾ による格子定数と O/M 比の関係式が、これらの試料についても近似的に適用できるとすると、 MO_2 マトリックスの O/M 比は、試料 A 及び B について、それぞれ 1.98 及び 1.95 であると推定される。2,173K までの蒸発実験終了後の格子定数は、試料 A 及び B とも約 5.455 Å であり、O/M 比推定値は 1.96 であった。

2.3 XMA による分析

試料 B (ペレット) について、蒸発実験前後におけるアクチノイド及び模擬 FP 元素の存在分布を知り、試料中の相を同定するため、XMA の分析を行った。樹脂に埋め込んだ試料ペレットの表面を研磨した後、Ar エッチング及び Al コーティング等の表面処理を行い、Pu 取扱用 XMA¹⁴⁾ により分析した。X 線像の写真撮影は、U、Pu 及び Table 1 に示す各添加元素を対象とした。



- 1 ELECTRIC POWER SUPPLY FOR THE MASS-SPECTROMETER
- 2 ELECTRIC POWER SUPPLY FOR THE IONIC VACUUM PUMP(20 l/sec)
- 3 WATER CIRCULATING LINE FOR COOLING THE VACUUM CHAMBER
- 4 ELECTRIC POWER SUPPLY FOR THE HEATER
- 5 ELECTRIC POWER SUPPLY FOR THE IONIC VACUUM PUMP(500 l/sec)
- 6 IONIC VACUUM PUMP
- 7 SORPTION PUMP
- 8 SAFTY VALVE
- 9 CUT-OFF VALVE FOR THE MASS-SPECTROMETER
- 10 VACUUM CHAMBER WALL
- 11 QUADRUPOLE MASS-SPECTROMETER
- 12 IONIC PUMP(20 l/sec) FOR THE MASS-SPECTROMETER
- 13 OPTICAL WINDOW
- 14 STAND FOR SUSTAINING THE VACUUM CHAMBER
- 15 KNUDSEN-CELL
- 16 TUNGSTEN WIRE HEATER
- 17 GLOVE BOX

Fig. 1 The apparatus for high temperature mass spectrometry

Table 1 Content of fission product elements in simulated (U,Pu)O₂ fuel

La	0.54	Ce	1.23	Pr	0.40	Nd	1.35	Sm	0.30
Ba	0.52	Zr	1.13	Sr	0.22	Nb	0.04	Mo	1.21
Ru	1.20	Rh	0.30	Pd	0.71				

3. 結 果

3.1 模擬燃料からの蒸発種

模擬燃料において比較的蒸気圧の高いのは、Pd, Sr 及び Ba であり、それぞれ Pd^+ , Sr^+ , Ba^+ 及び BaO^+ として 1,600 K 近辺から観測された。アクチノイドを含む蒸発イオン種は 1,900 K 近辺から観測され、 PuO^+ , UO_2^+ 及び UO_3^+ が主であり、 UO^+ 及び PuO_2^+ はごくわずかであった。また、2,000 K 近辺からは、Ce を含む蒸発イオン種 CeO^+ 及び CeO_2^+ が観測された。各蒸発イオン種について、その挙動を Figs. 2~7 に $\log IT - 1/T$ 図として表す。IT は蒸発イオン種のイオン電流値 I と絶対温度 T との積であり、蒸発種の圧力に比例する量である。⁹⁾ また、図における $\log IT$ と $1/T$ の直線の傾きから、蒸発のエンタルピー変化（蒸発熱）が算出できる。

Pd の蒸発イオン種 Pd^+ の $\log IT - 1/T$ 図を Fig. 2 に示す。Pd の同位体（質量数 102 ~ 111）近くに、ベルジャ内の有機物成分と思われるバックグラウンドピークが有り、測定精度は十分ではないが、1,600 から 1,850 K 近くまで $\log IT$ 値は試料 A, B とともに直線的に増加し、その直線の傾きは両試料ともほぼ同一である。1,850 K 以上では、試料 A はゆるやかに減少し、試料 B ではほぼ一定の値となるなど複雑な挙動を示す。

同じアルカリ土類金属元素である Sr と Ba の蒸発イオン種 Sr^+ , Ba^+ 及び BaO^+ の $\log IT - 1/T$ 図を、試料 A 及び B についてそれぞれ Figs. 3 及び 4 に示す。実線は昇温時の測定値、点線は 2,173 K からの比較的急な降温時の測定値である。試料 A において、Ba の蒸発イオン種 Ba^+ 及び BaO^+ の $\log IT$ 値は、Fig. 3 に示すように 2,013 K まで直線的に増加するが、それ以上の温度では急激に減少する。2,013 K 以上で一定温度に保ち、イオン電流値を測定すると、2,013 K 以下の場合とは異なり、時間とともにイオン電流値が次第に減少していき、平衡的な蒸発挙動を示さないことが判った。また、降温時の測定では、2,173 K の値から直線的に減少する。一方、Sr の蒸発イオン種 Sr^+ の挙動は、Ba 蒸発イオン種のそれとは大きく異なる。 Sr^+ の $\log IT$ 値は、 Ba^+ 及び BaO^+ の $\log IT$ 値が大きく変化する 2,013 K まで同様に直線的に増加するが、2,013 K に屈折点があり、それ以上の温度では異った傾きでさらに直線的に増加する。2,173 K からの降温時でもほぼ昇温時と同様な値を示して直線的に減少するが、2,013 K での屈折点は観測されない。

試料 B における Sr 及び Ba の蒸発挙動は試料 A と類似しているが、Fig. 4 に示すように、 Ba^+ 及び BaO^+ はより低温側の 1,900 K 近辺から直線性を失い、その減少度は比較的ゆるやかである。また、2,173 K での測定のみではあるが、2,133 K から再度 $\log IT$ 値が増加する傾向にある。 Sr^+ については、2,173 K まで直線的に増加し、屈折点はみられないほか、降温時の方が大きな $\log IT$ 値を有していることが判った。

Ce の蒸発イオン種 CeO^+ 及び CeO_2^+ の $\log IT - 1/T$ 図を Fig. 5 に示す。試料 A 及び B とも 2,000 K 以上においてわずかに観測され、蒸発イオン種の $\log IT$ 値は直線的に増加する。

アクチノイド、U 及び Pu を含む主な蒸発イオン種 PuO^+ , UO_2^+ 及び UO_3^+ の $\log IT - 1/T$ 図を、試料 A 及び B についてそれぞれ Figs. 6 及び 7 に示す。2,100 K 以上でわずかに観測される UO^+ 及び PuO_2^+ については図から除いている。図に示すように $\log IT$ 値の大きさは UO_2^+

$\text{PuO}^+ > \text{UO}_3^+$ の順であり、2,000K 近辺までほぼ直線的に増加している。しかし、2,000K 以上では、 UO_3^+ の場合に顕著であるが、 $\log IT$ 値のばらつきがみられる。

なお、Pd 及び Ba において顕著であるが、以上述べた蒸発イオン種の挙動には、試料 A、B 間に差異がみられる。試料 B は、蒸発実験前後の XMA 分析試料とするため、熱処理したペレット状のまま測定している。このため、試料ペレット表面では、比較的蒸気圧の高い Pd や Ba の損耗が生じていると推定され、相対的に試料 B の $\log IT$ 値は、試料 A のそれより小さくなる傾向がある。また、Ba の蒸発挙動でみられるような $\log IT$ 値の高温における変化で、試料 B のほうが比較的ゆるやかな減少を示すのは、ペレット内部から表面への拡散による変化の緩和の影響があると推定される。各蒸発イオン種の挙動については次章において詳細に考察する。

3.2 XMA による模擬燃料中の相同定

試料 B (ペレット) において蒸発実験前試料及び 2,173K まで測定した試料について、XMA による分析結果をそれぞれ Photos. 1 及び 2 に示す。各試料の分析部分の BSE 像 (反射電子像) に示すように、燃料マトリックス及びポア (黒色部) 以外に灰色の析出物が顕著に観測され、この析出相は白金族元素の金属状析出物相であると推定される。一方、複合酸化物相も存在しているが、BSE 像では識別することはむずかしい。

特性 X 線イメージ像は、U, Pu, Ce, Mo, Zr, Ba, Sr, Ru, Rh 及び Pd について示す。Ce 以外の希土類元素は、Ce の場合と同様であり省略する。U 及び Pu の存在する部分は、燃料 MO_2 マトリックスが主領域であり、Ce で代表される希土類元素はこの燃料マトリックスに固溶していると推定される。混合酸化物燃料における Mo の化学形は、燃料の酸素ポテンシャルを知る上で重要な指針となる。蒸発実験に用いた模擬燃料ペレットは亜化学量論組成であり、Mo は金属の形で存在すると予想される。XMA の分析結果はそのことを裏付けており、Mo は、白金族元素 Ru, Rh 及び Pd とともに金属状析出物相を形成している。また、この相には U 及び Pu は存在していない。

Photo. 1 に示すように、蒸発実験前試料には燃料マトリックス以外に Ba と Zr の析出相がみられる。これは BaZrO_3 を基本型とした複合酸化物相であると推定される。一方、Sr はこの複合酸化物相中には共存しておらず、燃料マトリックスに均一に分布している。しかし、Photo. 2 に示すように、蒸発実験後の試料では Ba と Zr の析出相は観測されず、それらは Sr と同様に燃料マトリックスに均一に分布している。この BaZrO_3 相と推定される析出相の実験前後の試料におけるの有無については、先に述べた 2,000K 近辺からの Ba の特異な蒸発挙動と関連して詳細に検討する。

3.3 BaZrO_3 の蒸発

模擬燃料からの Ba の蒸発挙動に関連して、 BaZrO_3 粉末 (レアメトリック社製) の高温質量分析を行った。測定に供した粉末は、微量含有されている可能性のある水酸化物の影響を除くため、空气中、1,173K で 26 時間熱処理を行った。蒸発イオン種は Ba^+ 及び BaO^+ であり、その $\log IT$ 値はほぼ等しい。また、両方の $\log IT$ 値は 1,833 ~ 2,173K において直線的に増加し、降温時測定でも同じ傾きで減少しており、良好な平衡条件が成立していることが判った。

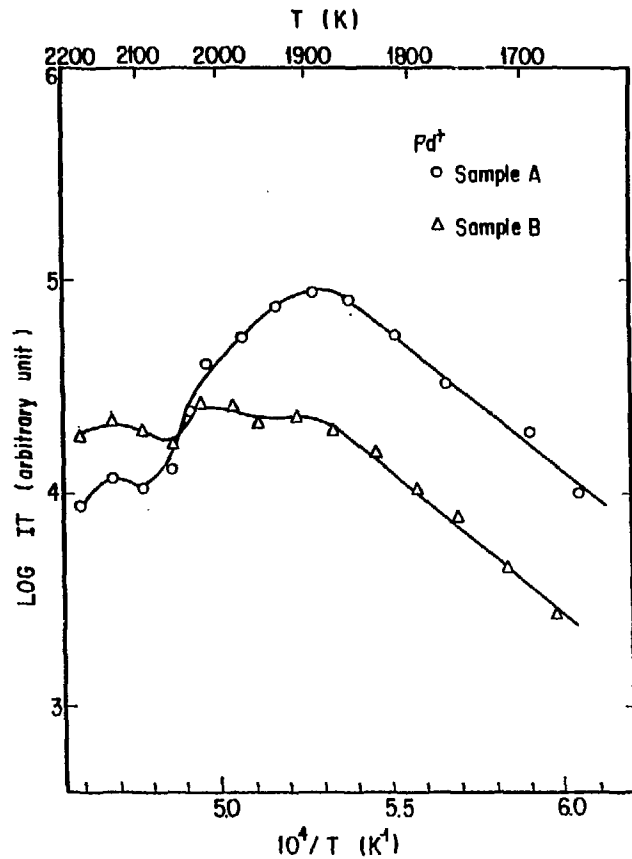


Fig. 2 Temperature dependence of log IT for Pd^+ vapor species

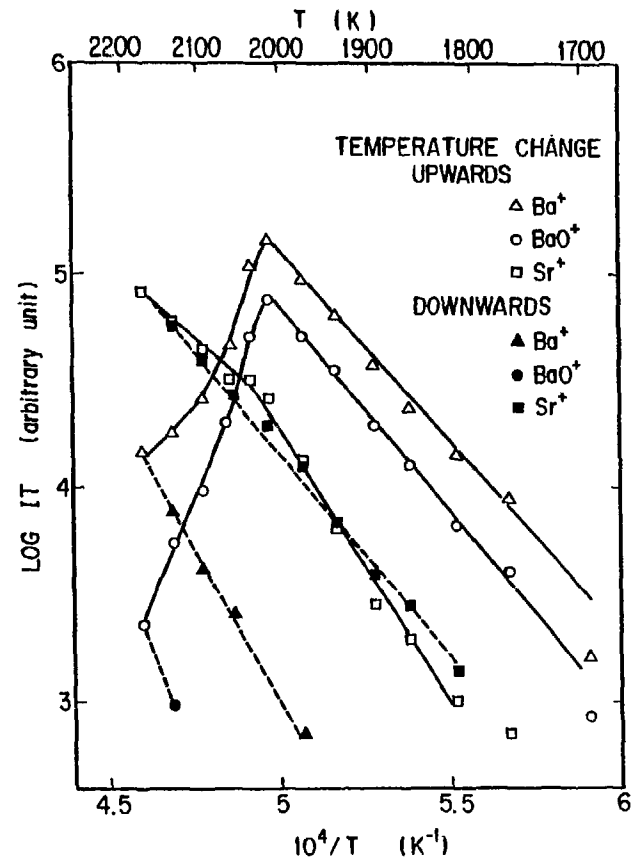


Fig. 3 Temperature dependence of log IT for Ba^+ , BaO^+ and Sr^+ vapor species over sample A

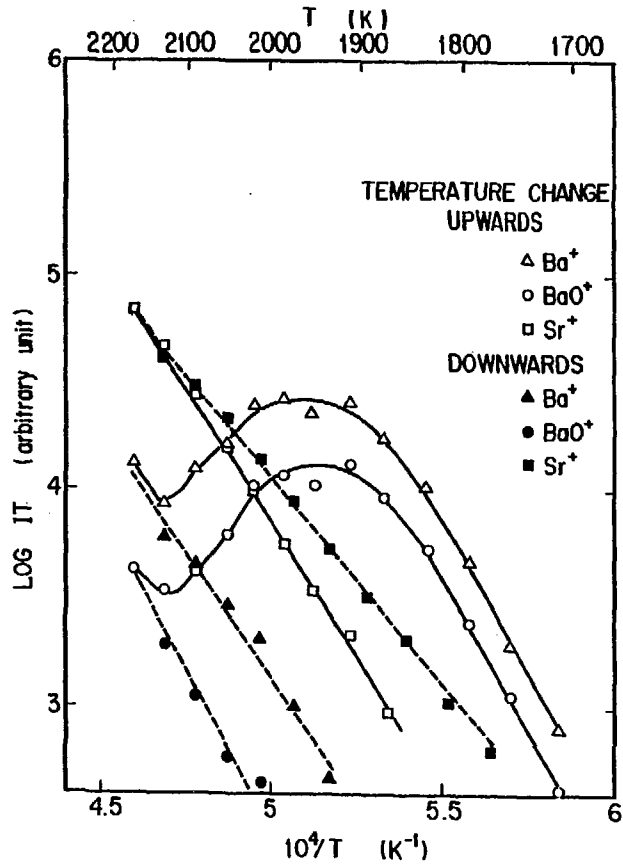


Fig. 4 Temperature dependence of log IT for Ba^+ , BaO^+ and Sr^+ vapor species over sample B

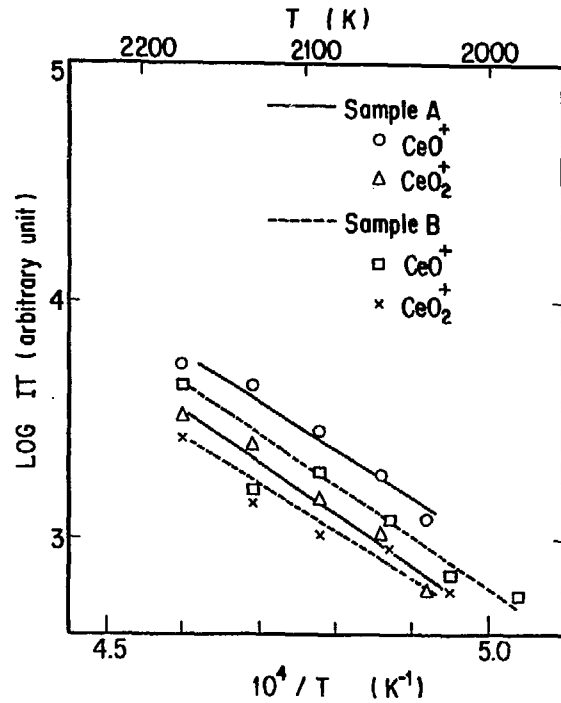


Fig. 5 Temperature dependence of log IT for CeO^+ and CeO_2^+ vapor species

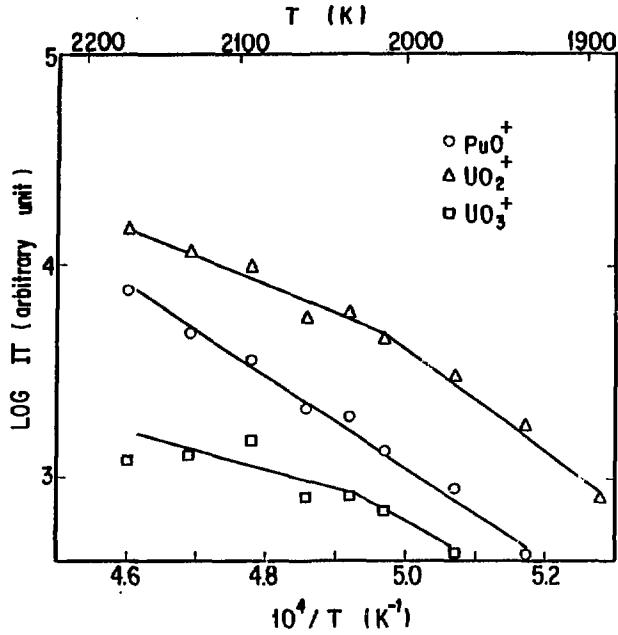


Fig. 6 Temperature dependence of log IT for PuO⁺, UO₂⁺ and UO₃⁺ vapor species over sample A

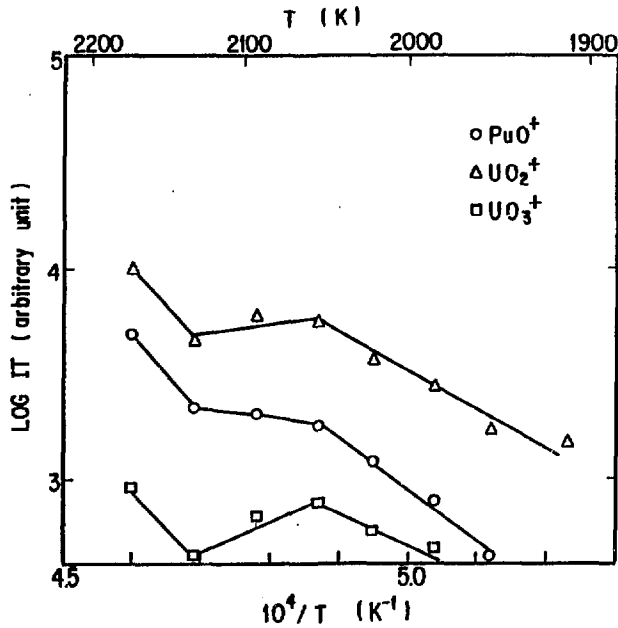
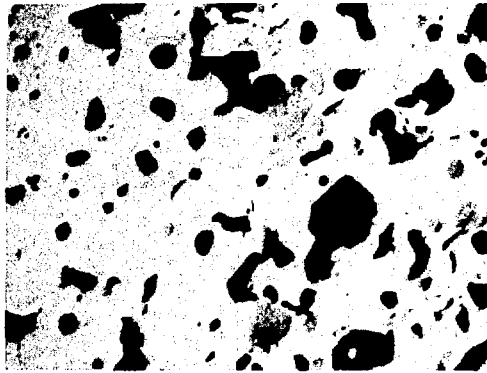
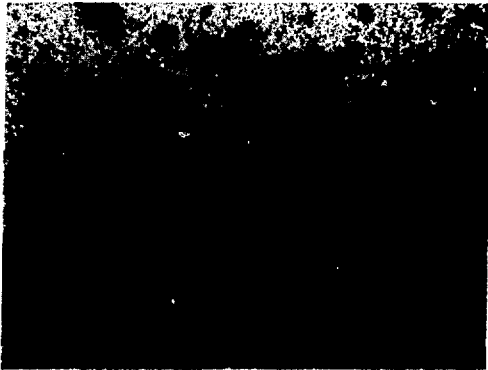


Fig. 7 Temperature dependence of log IT for PuO⁺, UO₂⁺ and UO₃⁺ vapor species over sample B

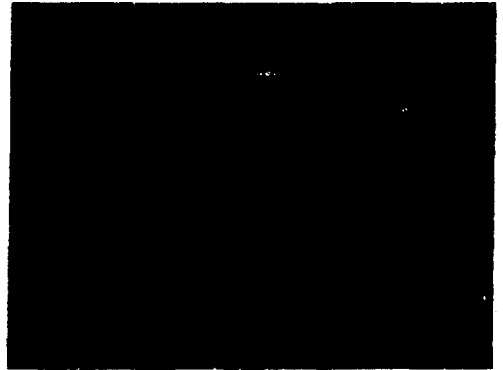


BSE

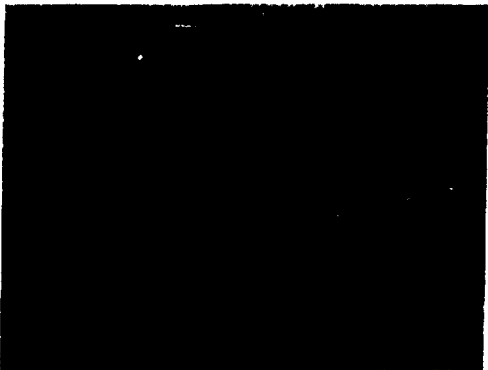
20 μ m



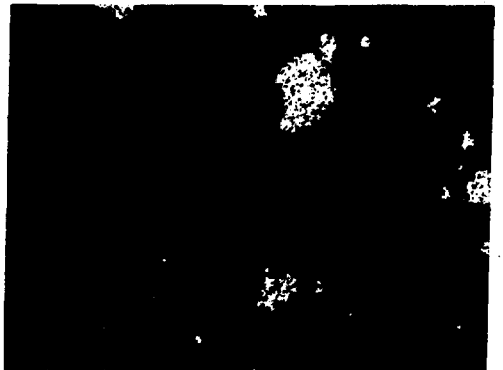
U



Ce



Pu

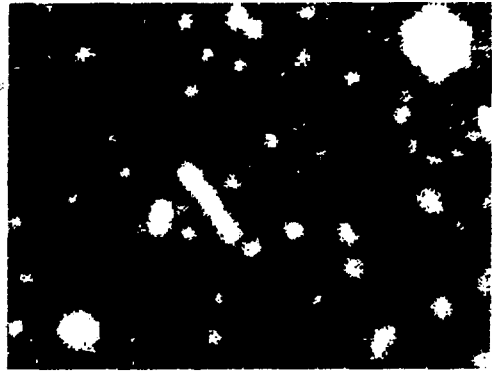


Mo

Photo.1 BSE and X-ray images from simulated fuel (before heating)



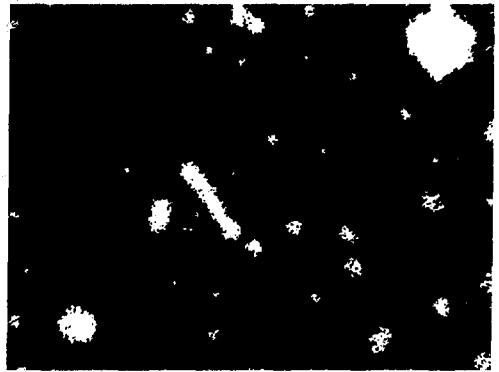
Zr



Ru



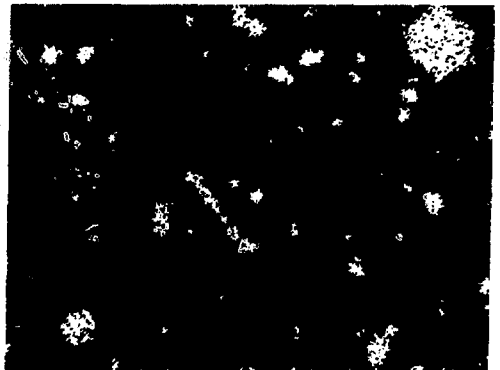
Ba



Rh

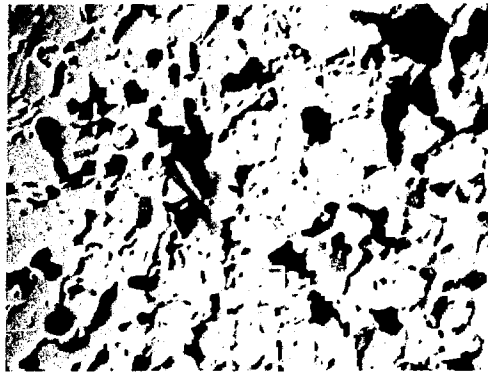


Sr



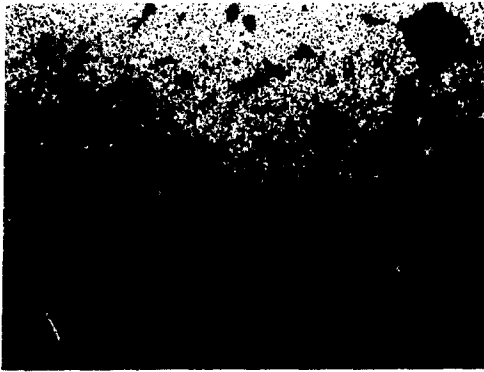
Pd

Photo. 1 (cont.)



BSE

20 μ m



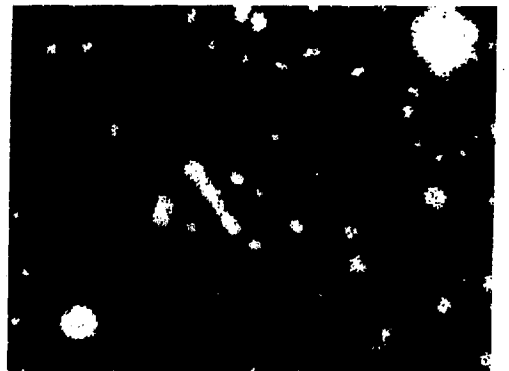
U



Ce



Pu

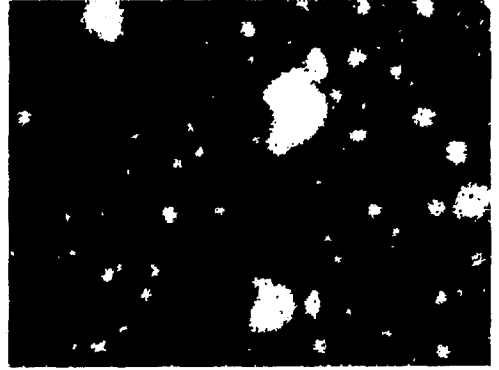


Mo

Photo.2 BSE and X-ray images from simulated fuel (after heating)



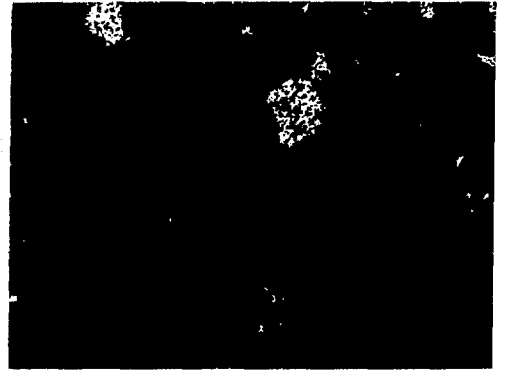
Zr



Ru



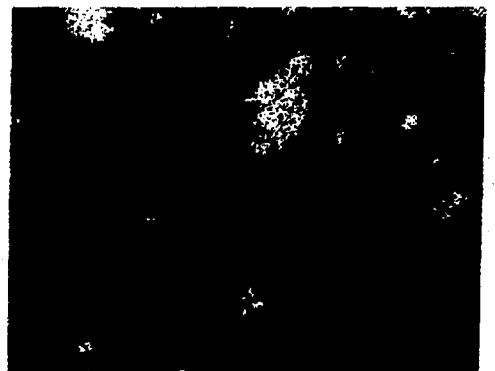
Ba



Rh



Sr



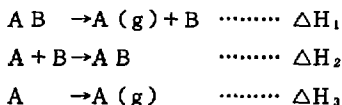
Pd

4. 考 察

4.1 Pdの蒸発挙動

照射混合酸化物燃料において、PdはRu及びRhとともに金属状析出物相を形成することが知られている。^{5,15,16)}さらに、亜化学量論組成の酸化物燃料では白金元素に加えてMoも金属状析出物相に共存する。この析出物相は単相のhcp(hexagonal)構造を有しており、その融点は2,100~2,200Kであると推定されている。¹⁵⁾これらの構成元素のなかでPdは一番蒸気圧が高い金属元素である。例えば、1,800Kにおける各金属の蒸気圧(Pa)は、Pd: 5.6×10^{-5} 、Rh: 3.0×10^{-8} 、Ru: 3.4×10^{-11} 、Mo: 1.9×10^{-11} である。金属状析出物相からの蒸発種のうちで、Pdのみが観測されたものと考えられる。

Fig. 2に示したPd⁺のlog IT - 1/T図における1,850Kまでの直線の傾きから得られる蒸発熱は試料A、Bともほぼ同じ値であり、試料Aでは224.3KJ・mol⁻¹である。この値は、文献値¹⁷⁾367.4KJ・mol⁻¹とかなり差異がある。模擬燃料におけるPdの蒸発は、他構成元素との合金相からの蒸発であり、一般に合金からの構成元素の蒸発熱は、単体での蒸発熱とは等しくない。合金をABと表し、蒸発元素をA、他をBとし、1)合金ABからのAの蒸発式、2)合金ABの生成反応式、3)単体Aの蒸発式を考え、それぞれの式のエンタルピーを ΔH_1 、 ΔH_2 及び ΔH_3 とすると、次の各式となる。



ここで(g)は気体を示す。上式から $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$ の関係が成立する。このことから、模擬燃料からのPdの蒸発熱はPd単体のそれとは異なり、Pdは燃料中の合金相すなわち金属状析出物相から選択的に蒸発すると推定される。1,850K以上におけるPdの複雑な挙動については不明な点が多いが、Pd金属の融点が1,825Kであることから、1,850Kの値はPdの融点に関連があるものと推測できる。

4.2 Ceの蒸発挙動

XMAの分析(Photos. 1及び2)に示すように、希土類元素は酸化物燃料に容易に固溶する。これは、希土類酸化物の標準生成自由エネルギーが小さく、燃料中で安定な酸化物として存在するためであり、希土類元素の分析により燃焼率測定がなされているように、燃料ペレットの半径及び軸方向の分布もほぼ均一となっている。

Deanら⁸⁾は照射酸化物燃料におけるCe¹⁴¹及びCe¹⁴⁴蒸発種の γ スペクトル分析から得られたCeの蒸気圧は、混合酸化物燃料マトリックス中のCe酸化物の希薄溶体を考えることにより十分説明できるとしている。Deanらの算出した照射燃料におけるCeO₂の蒸気圧の式から得られる蒸発のエンタルピーは440KJ・mol⁻¹である。また、Fig. 5におけるCe蒸発イオン種のlog IT

-1/T 図の直線の傾きから求めると、約 $400 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、ほぼ一致した値が得られた。

4.3 アクチノイドの蒸発挙動

U 及び Pu の主な蒸発種は、 PuO 、 UO_2 及び UO_3 であり、 $\log IT$ 値から推測される各蒸発種の分圧の大きさは、 $\text{UO}_2 > \text{PuO} > \text{UO}_3$ の順である。この傾向は、Battle ら⁶⁾の ($\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}$) O_{2-x} 燃料における O/M 比が 1.96 前後の亜化学量論組成での蒸発挙動に類似している。模擬燃料における O/M 比の推定値は 1.95 ~ 1.98 であるので、この結果は説明できる。アクチノイドを含む蒸発種の分圧は O/M 比により大きく変化するため⁷⁾、分圧の正確な測定はアクチノイド再分布など燃料の化学的性質を考察する有力な手段である。FP を含む系でのアクチノイドの蒸発挙動は、燃料マトリックスへの固溶 FP に影響され、複雑であると推測される。本実験におけるアクチノイドの蒸発挙動は Figs. 6 及び 7 に示すように 2,000 K 以上では $\log IT$ 値の変化がみられ、急激な O/M 比の変化や模擬 FP 元素の移行現象が起きているものと推定されるが、 $\log IT$ 値からの分圧の算出は、解析上精度が悪く、また各蒸発イオン種からの分解イオンの同定が明確にできず、詳細な検討は困難であると考えられる。

4.4 Ba 及び Sr の蒸発挙動

Ba と Sr は同じアルカリ土類金属であり、安定な酸化物 BaO 及び SrO を形成する。McIver¹⁸⁾ は、 $1,773 \text{ K}$ 、 $-440 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の酸素ポテンシャル下において、 UO_2 に BaO 及び SrO をそれぞれ種々の比で混合して UO_2 の格子定数の変化を調べている。その結果、 SrO の場合は最大 12 at. % の含有率まで、 UO_2 の格子定数は含有率に比例して減少したが、 BaO の場合は格子定数の変化は認められなかった。 PuO_2 においても Pu の 4 価イオンのイオン半径は U のそれよりわずかながら小さいため同様な傾向にあると推定される。このことから、混合酸化物燃料マトリックスに、 SrO は容易に固溶するが、 BaO はほとんど固溶しないと考えられる。

照射混合酸化物燃料において、Ba は柱状晶域の低温側から隣接した等軸晶域にかけて複合酸化物相 BaZrO_3 、として存在していることが知られている。Kleykamp ら⁵⁾は、この複合酸化物相に関する照射後試験において、その組成は $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_{0.84}\text{U}_{0.13}\text{Pu}_{0.03})\text{O}_3$ で表されるように複雑であると指摘している。また、この複合酸化物相における Ba と Sr の比については、Frinskney ら¹⁹⁾の報告によれば Sr は Ba の 1/6 程度であり、他の照射後試験データにおいても Ba 富組成であることが述べられている。

以上の Ba 及び Sr の混合酸化物燃料における化学的挙動及び Photo. 1 に示す XMA の分析結果から判るように、模擬酸化物燃料では、Sr は燃料マトリックスに固溶しており、Ba は BaZrO_3 型の析出相を形成していると考えられる。

Sr の蒸発イオン種 Sr^+ は燃料マトリックスに溶け込んだ SrO の蒸発により生成する。Asano ら²⁰⁾は、 SrO の蒸発種は Sr が主であり、 SrO はその 1/10 以下であると報告しており、本実験では Sr^+ のみが蒸発イオン種として観測されたものと解釈される。

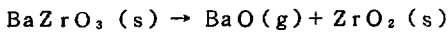
模擬燃料及び BaZrO_3 からの Ba 蒸発イオン種は Ba^+ 及び BaO^+ である。Hilpert ら²¹⁾は高温ガス炉被覆粒子燃料からの Ba の放出低減化の研究の一環として、 $\text{UO}_2 + 0.8 \text{ at. \% Ba}$ 燃料

の高温質量分析を行っている。Baの蒸発イオン種は Ba^+ 及び BaO^+ であり、本実験で観測したBaの蒸発挙動と類似した結果を報告している。しかし、Hilpert らの測定は1,819Kまでであり、クヌーセンセルの材質にMoを、またイオン化電圧に2.2 eVを用いている。さらにBaの蒸発種に関して、平衡種はBaOであり、BaはBaOが還元されて生成したものであると推論している。同様にOdojら^{22,23)}は、 UO_2 に ZrO_2 を添加した場合のBa蒸気圧低減効果を調べており、 $BaZrO_3$ の蒸気圧を報告している。 $BaZrO_3$ からのBa蒸発イオン種は BaO^+ が主であり、 Ba^+ はその5%程度であり、 Ba^+ はBaO蒸気種の分解から生じたものであるとしている。Hilpert及びOdojらの実験と本報告の実験ではセル材質等が異なり比較は困難な点もあるが、Baの蒸発挙動に関して詳細な検討を行うため、模擬燃料及び $BaZrO_3$ からの BaO^+ のlog IT値からBaOの蒸気圧 P_{BaO} を算出してさらに考察する。

4.5 模擬燃料及び $BaZrO_3$ におけるBaOの蒸気圧

log IT値と蒸気圧は比例関係にあり、log IT値から蒸気圧を算出する場合、既知の蒸気圧をもつ標準物質のイオン電流値を測定し、換算を行う。⁹⁾本実験では金の金属片を標準物質に用いた。

$BaZrO_3$ の蒸発反応式として、Odojら²³⁾は次式を提示している。



ここで、(s)は固体、(g)は気体を示す。また、1,647~2,118KにおけるBaOの平衡蒸気圧として次式を導いている。

$$\log_{10} P_{BaO}(\text{atm}) = -2.690 \frac{10^4}{T} + 7.00$$

本報告における $BaZrO_3$ からの P_{BaO} 値を、Odojらの値及び上記の蒸発反応式が成立するとして、 $BaO(g)$ 及び $ZrO_2(s)$ の標準生成自由エネルギーの値²⁴⁾並びにLevitskiiら²⁵⁾による $BaZrO_3(s)$ の標準生成自由エネルギー報告値を高温まで外挿した値を用いて計算した P_{BaO} 値と合せて、Fig. 8に示す。熱力学データを用いた計算値は、本実験及びOdojらの値と比較して低い値を示すが、本実験における $BaZrO_3$ からの P_{BaO} 値は、1,833~2,173Kにおいて、

$$\log_{10} P_{BaO}(\text{atm}) = 2.75 \frac{10^4}{T} + 7.17$$

と表され、Odojらの値と近似している。

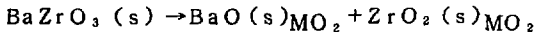
模擬燃料からのBaO蒸気圧 P_{BaO} 値を、本実験で得られた $BaZrO_3$ の P_{BaO} 値とともにFig. 9に示す。実線は昇温時測定、点線は降温時測定の値を示す。模擬燃料と $BaZrO_3$ の P_{BaO} 値を比較すると、1,900~2,000K以上の温度における模擬燃料の P_{BaO} 値の大きな減少は明らかに $BaZrO_3$ の場合と異なっていることが判る。またPhotos. 1及び2に示したXMAの分析から、2,000K近辺までの蒸発は $BaZrO_3$ 相からのものと推定されるが、模擬燃料の方が約10倍高い値を示していることが判る。さらに、より高温における P_{BaO} 値の大きな差異は、XMAによる分析での蒸発実験測定後の $BaZrO_3$ 相の消失、すなわちBaの化学形の変化によるものと推定され

る。2,000K以上においてBaZrO₃相からBa及びZrが燃料マトリックスへ固溶するというBaの化学形変化については次節において詳細に考察する。

照射燃料においてDeanら⁸⁾は本実験と類似したBaの蒸気圧変化を報告しており、Baの化学形は低温側ではBaUO₃型、高温側ではBaZrO₃型であると推定している。その根拠として、高温側のBa蒸気圧がBaZrO₃単体からのBa蒸気圧に近く、そのずれは共存するSrの影響であることをあげている。しかし、Deanらが示したBaZrO₃の蒸気圧は、Fig. 9に示した実測値あるいは計算値と大きく異っている。Koizumiら²⁶⁾は、UO₂とBa、Sr及びZrを混合した模擬実験において、BaZrO₃相は5~10%のUを含み、1,800~2,000Kまで安定であると述べており、BaZrO₃相の照射燃料中の高温安定性についてはさらに検討が必要である。また、Sariら²⁷⁾は、混合酸化物燃料中のBaの溶解度を調べるため、照射及び模擬燃料について実験を行い、BaZrO₃相析出近辺の燃料マトリックスにおいて0.2 wt. %近くBaが固溶していることを報告している。BaはUO₂及びPuO₂にほとんど固溶しないことを先に述べたが、高温における核分裂生成量程度のBaの存在状態については、燃料マトリックスへの固溶も無視することはできないと考えられる。

4.6 BaZrO₃の燃料マトリックスへの溶解

BaZrO₃の燃料マトリックスへの溶解は次式で表される。



ここで、(s)_{MO₂}は酸化物燃料マトリックスとの固溶体を示す。この溶解の反応式から、活量溶解度積 (activity · solubility product) を次式を用いて算出することができる。

$$a_{\text{BaO}} \cdot a_{\text{ZrO}_2} = \exp \left[\frac{(\Delta G_f^\circ \text{BaZrO}_3(s) - \Delta G_f^\circ \text{BaO}(s) - \Delta G_f^\circ \text{ZrO}_2(s))}{RT} \right]$$

ここでaは活量、 ΔG_f° は標準生成自由エネルギーである。Johnsonら²⁸⁾は、報告当時の熱力学データを用いて、2,000Kにおいて $a_{\text{BaO}} \cdot a_{\text{ZrO}_2} = 4.8 \times 10^{-4}$ 及び3,000Kでは、 5.3×10^{-3} の値を導出している。同様に、SrZrO₃についても計算を行っており、 $a_{\text{SrO}} \cdot a_{\text{ZrO}_2}$ は、2,000及び3,000Kにおいて、それぞれ 3.4×10^{-3} 及び 1.5×10^{-2} の値を得ている。SrZrO₃の場合はBaZrO₃の活量溶解度積に比べて約一桁大きい。

$a_{\text{BaO}} \cdot a_{\text{ZrO}_2}$ について同様な計算を本実験の測定温度域において最新のデータを用いて行った。 $\Delta G_f^\circ \text{BaO}(s)$ 及び $\Delta G_f^\circ \text{ZrO}_2(s)$ は文献値²⁴⁾を用いた。 $\Delta G_f^\circ \text{BaZrO}_3(s)$ については、Levitskiiら²⁶⁾の低温データを外挿することは誤差が大きくなることが先述したBaZrO₃からの P_{BaO} 値算出において判明したため、本実験におけるBaZrO₃からの P_{BaO} 値から算出した値を用いた。得られた $\Delta G_f^\circ \text{BaZrO}_3(s)$ の値をTable 2に、 $a_{\text{BaO}} \cdot a_{\text{ZrO}_2}$ の計算値をFig. 10にそれぞれ示す。同図にはJohnsonらの2,000Kの値も同時に示した。

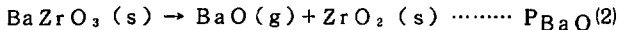
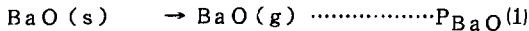
模擬酸化物燃料中のBa、Sr及びZrのモル分率、Xは、Table 1の分析値に基づいて計算した結果、それぞれ、0.010、0.008及び0.032であった。模擬酸化物燃料におけるモル分率積は、 $X_{\text{BaO}} \cdot X_{\text{ZrO}_2} = 3.4 \times 10^{-4}$ 及び $X_{\text{SrO}} \cdot X_{\text{ZrO}_2} = 2.56 \times 10^{-4}$ となる。理想溶液条件を仮定して、活量溶解度積とモル分率積を比較することは、BaZrO₃あるいはSrZrO₃が

燃料マトリックスへ溶解するか否かの尺度となり、その溶解が起こりうる温度を推定することができる。SrZrO₃の場合、2,000KにおけるJohnsonらの報告している値とは10倍近くモル分率積が小さく、Srが燃料マトリックスに溶解し、SrZrO₃を形成しにくいことの熱力学的な傍証となる。BaZrO₃の場合、Fig. 10に示したように、1,800~2,000Kの活量溶解度積と模擬燃料のモル分率積は、かなり近い値を示すことが判る。このことはBaZrO₃析出相が燃料マトリックスへ溶解する反応が1,800~2,000Kにおいて起きる可能性を示している。

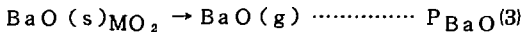
4.7 模擬燃料におけるBaの化学形と蒸気圧の関係

前節までの考察から、模擬混合酸化物燃料におけるBaOの蒸気圧変化は、上述した2,000K近辺でのBaの化学形変化を考えることで説明することができる。

BaO及びBaZrO₃の蒸発反応で生成するBaOの蒸気圧を次のように、それぞれ、 $P_{BaO}(1)$ 及び $P_{BaO}(2)$ とする。



模擬酸化物燃料において、2,000K以上においては、次の蒸発反応が起きると推定される。

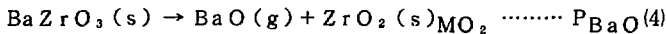


この反応におけるBaOの蒸気圧 $P_{BaO}(3)$ は、BaOの燃料マトリックス中の活量 a_{BaO} を用いて、

$$P_{BaO}(3) = a_{BaO} \cdot P_{BaO}(1)$$

と表される。

2,000K以下では、BaZrO₃からの蒸発が支配的であるが、蒸発反応式は、BaZrO₃単体の蒸発反応式とは異っており、下式のように表されると仮定した。



すなわち、BaZrO₃からBaOが蒸発したあとに残るZrO₂が、燃料マトリックスへ固溶する反応が考えられる。その場合、ZrO₂の燃料中の活量 a_{ZrO_2} を用いて次式が成立する。

$$P_{BaO}(4) = P_{BaO}(2) / a_{ZrO_2}$$

$P_{BaO}(3)$ 及び $P_{BaO}(4)$ について、 a_{BaO} 、 a_{ZrO_2} を模擬燃料中のBaO及びZrO₂のモル分率を代用して計算した結果を、Fig. 11に示す。 $P_{BaO}(3)$ を点線で、 $P_{BaO}(4)$ を実線で示す。

2,000K近辺では $P_{BaO}(3)$ は $P_{BaO}(4)$ よりかなり低い値となり、BaはBaZrO₃として低温側では存在するが、高温側では燃料マトリックスに溶解することに起因する2,000K近辺からの P_{BaO} の減少を説明することができる。上述した熱力学計算は、模擬燃料中に金属元素として、Ba、Zrのみ存在するとして行っている。実際は、U、Puを含めて多くのFP元素が含まれているため、その効果を十分考慮する必要がある。しかし、模擬燃料におけるBaの蒸気圧と化学形の関係は上述の熱力学的考察により十分に説明可能である。なお、降温時においては、BaZrO₃が逆に再析出することが予想され、 P_{BaO} が増加すると考えられる。しかし、一度固溶したBa、Zrが、再度凝縮、析出する反応は、速度論的にゆるやかであろうと考えられ、本実験の測定条件下における比較的速い降温では、再析出反応は起きなかったものと推察される。

4.8 照射燃料中における Ba の化学的挙動

照射燃料で観察される $BaZrO_3$ 相の柱状晶低温側から等軸晶粒界にかけての蓄積は、本報告における模擬酸化物燃料からの Ba の蒸発挙動及び化学形の熱力学的考察と次の様に関連づけられる。

Ba が燃焼の進行とともに増加してくると低温側では $BaZrO_3$ 相として析出する。しかし高温側では溶解度積との関係で Ba は燃料マトリックス中に固溶する。BaO は、2,000~2,200 K では大きなエントロピー項を有しており、燃料全体の全自由エネルギーを低下させるため、Ba は酸化物燃料特有の急激な温度勾配にそって低温側へ拡散していく³⁾。この結果、燃料マトリックス中の BaO 及び ZrO_2 の溶解度積が部分的に大きくなり、 $BaZrO_3$ 相の析出が起きてくる。 $BaZrO_3$ 相において共存する Sr の Ba に対する比が小さいのは、SrO 及び ZrO_2 の溶解度積が比較的大きいため、SrO が燃料マトリックスに溶解する傾向が強いためである。実際の照射燃料における FP の化学的挙動はもっと複雑であり、本報告でとりあげた模擬燃料の蒸発挙動と FP の化学形の考察はかなり系を簡素化して行っている。照射後試験データとの関連について解明することは今後の重要な課題である。

Table 2 Standard free energy of formation for $BaZrO_3(s)$

Temperature K	$\Delta G_f^\circ BaZrO_3(s)$ $KJ \cdot mol^{-1}$
1700	-1280.216
1800	-1251.340
1900	-1222.360
2000	-1193.284
2100	-1164.099

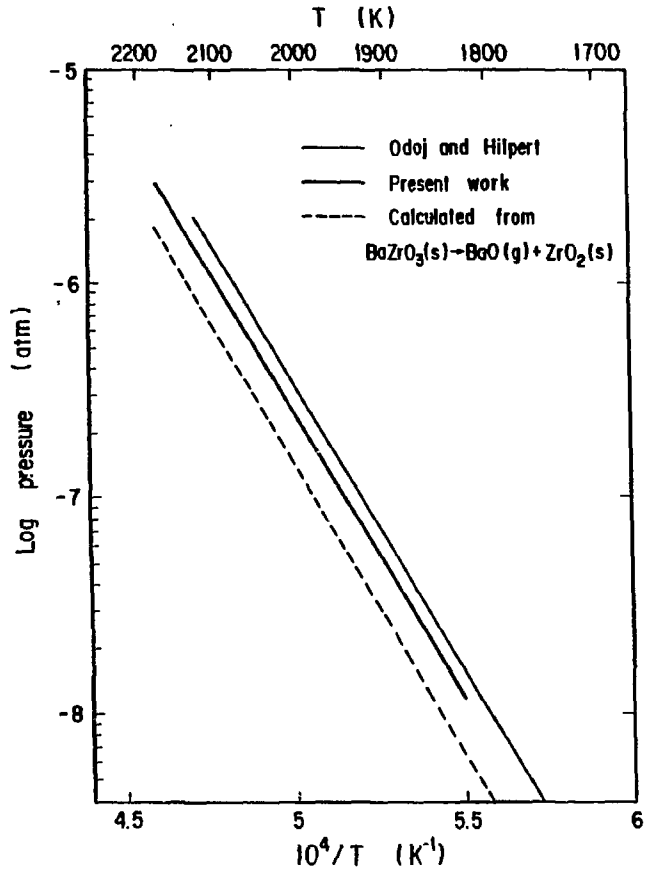


Fig. 8 BaO vapor pressure over BaZrO₃

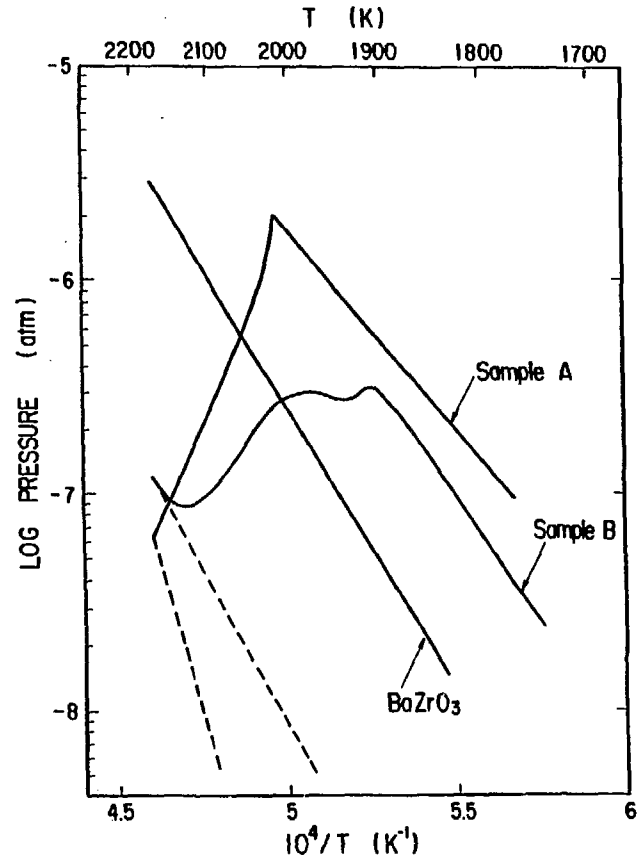


Fig. 9 BaO vapor pressure over simulated (U,Pu)O₂ fuel

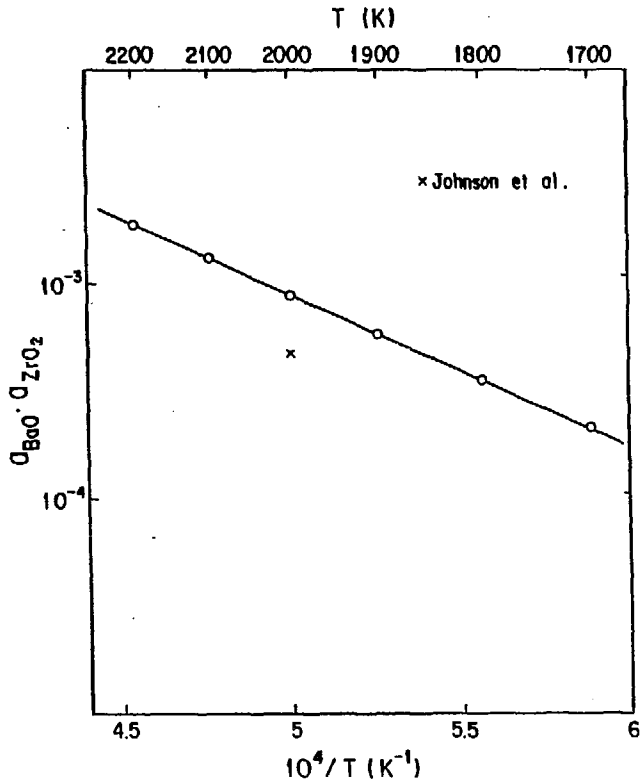


Fig. 10 Activity-solubility product of BaO and ZrO₂

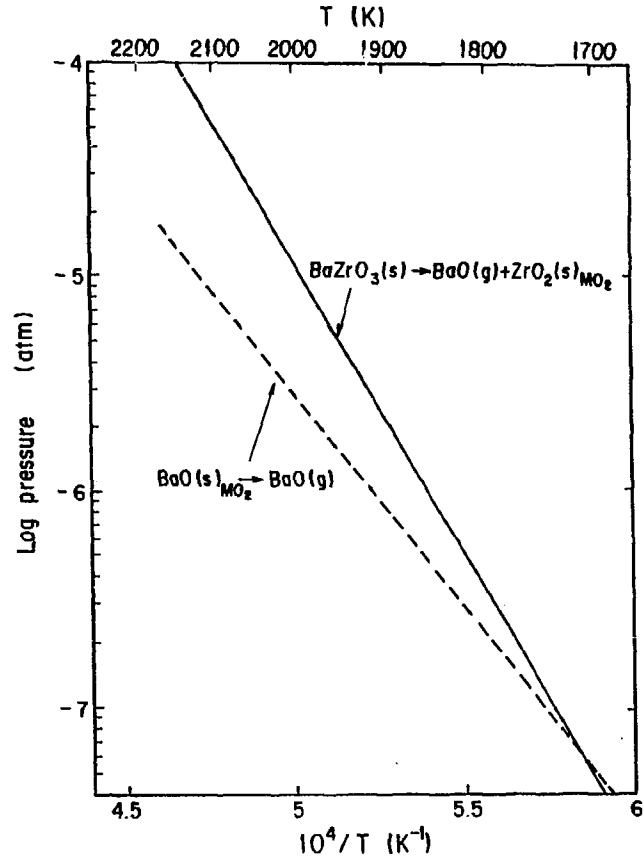


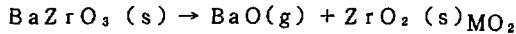
Fig. 11 Temperature dependence of calculated BaO vapor pressure over simulated (U,Pu)O₂ fuel

5. ま と め

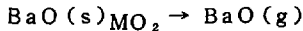
高温質量分析により、高燃焼度を模擬した (U, Pu)O₂ 燃料の 1,573~2,173K における蒸発挙動は以下のように要約される。

- 1) 観測した蒸発種は、Pd, Sr, Ba, Ce 及びアクチノイドであり、Pd, Sr 及び Ba の蒸気圧が高い。
- 2) Pd は金属状析出物から、また、Sr 及び Ce は燃料マトリックスから蒸発する。
- 3) アクチノイドの蒸発挙動は亜化学量論組成の混合酸化物燃料の挙動に類似している。
- 4) アルカリ土類金属 Ba 及び Sr の蒸発挙動は大きく異なり、BaO の蒸気圧は 2,000K を境に減少する。
- 5) 模擬燃料中の BaZrO₃ 相は、2,000K 近くで燃料マトリックスへ固溶し、この Ba の化学形変化が BaO の蒸気圧変化と対応している。
- 6) 模擬燃料における BaO の蒸気圧は次の蒸発反応により生起する。

• 2,000K 以下



• 2,000K 以上



謝 辞

本研究にあたり、終始適切な助言をいただいた岩本多実燃料工学部長及び渡辺斉燃料物性研究室長（前プルトニウム燃料研究室長）に感謝の意を表します。また、プルトニウム燃料研究室鈴木康文副主任研究員及び塩沢憲一氏の XMA による分析、並びに同研究室笹山龍雄氏の高温質量分析装置の保守及び性能の維持に関する協力を感謝いたします。

References

- 1) Gibby R. L., Woodley R. E., Adamson M. G. and Johnson C. E. ,
"Fast Breeder Reactor Fuel Performance", 188 (1979)
- 2) Kleykamp H., *ibid.*, 393 (1979)
- 3) O'Boyle D. R., Brown F. L. and Sanecki J. E., *J. Nucl. Mater.*,
29,27 (1969)
- 4) Bramman J. I. and Powell H. J., *J. Br. Nucl. Energy Soc.*,14,
Jan., No. 1, 63 (1975)
- 5) Kleykamp H., Paschoal J. O., Pejisa R. and Thümmel F.,
J. Nucl. Mater., 130, 426 (1985)
- 6) Battles J. E., Shinn W. A., Blackburn P. E. and Edwards R. K.,
"Plutonium 1970 and Other Actinide", Vol. 2, 733 (1970),*Met.Soc.AIME*
- 7) Ohse R. W. and Olson W. M., *ibid.*, 743 (1970)
- 8) Dean G., Mouchnino M., Sauvage R. and Schmitz F.,
"Thermodynamics of Nuclear Materials 1974", Vol. 1, 83 (1975),*IAEA*
- 9) Kato A., Sata T. and Asano M., *Shitsuryo Bunseki*, 28,
No. 1, 53 (1980), (in Japanese)
- 10) Maeda A., Ohmichi T., Fukushima S. and Handa M., *J. Nucl. Sci.*
Technol., 21[10], 800 (1984)
- 11) Ohmichi T., Sasayama T., Maeda A. and Watanabe H., *JAERI-M*
7572 (1978), (in Japanese)
- 12) Davis J. H. and Ewart F. T., *J. Nucl. Mater.*, 41,143(1971)
- 13) Benedict U. Coquerelle M., De Bueger J. and Dufour C., *ibid.*,
45,217 (1972/73)
- 14) Handa M., Ohmichi T., Shiozawa K., Fukushima S., Arai Y. and
Hirai T., *JAERI-M 8322* (1979), (in Japanese)
- 15) Bramman J. I., Sharpe R. M., Thom D. and Yates G., *J. Nucl.*
Mater., 25,201 (1968)
- 16) O'Boyle D. R., Brown F. L. and Dwight A. E., *ibid.*, 35,257 (1970)
- 17) Kubaschewski O. and Alcock C. B., "Metallurgical Thermochemistry"³⁾
(5th ed.) Pergamon Press, Oxford (1979)
- 18) McIver E. J., *AERE-M 1612* (1966)
- 19) Friskney C. A. and Simpson K. A., *J. Nucl. Mater.*, 57,121 (1975)
- 20) Asano M., Yamamoto Y., Sasaki N. and Kubo K., *Bull. Chem. Soc.*
Japan, 45,82 (1972)
- 21) Hilpert K., Förthmann R. and Nickel H., *J. Nucl. Mater.*,
52,89 (1974)
- 22) Odoj R., Hilpert K. and Nürnberg H. W., *ibid.*, 60,216 (1976)
- 23) Odoj R., and Hilpert K., *Z. Phys. Chem. N. F.*,102,191 (1976)
- 24) "JANAF Thermochemical Tables, 1975 Supplement", *J. Phy. Chem.*
Ref. Data, 4,1 (1975)
- 25) Levitskii V. A., Skolis Yu. Ya., Khekimov Yu. and Shevchenko
N. N., *Zh. Fiz. Khim.*, 48,44 (1978)
- 26) Koizumi M., Satoh M. and Noro K., *J. Nucl. Mater.*, 51,90 (1974)
- 27) Sari C., Walker C. T. and Schumacher G., *ibid.*, 79,255 (1979)
- 28) Johnson C. E., Johnson I., Blackburn P. E. and Crouthamel C. E.,
Reactor Technology, 15 (4), winter,303 (1972-73)