

公開資料



JP9808006

ウラン-プルトニウム混合酸化物燃料の融点評価

PNC-TN-9410-97-075

1997年8月

29-43 動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター



330026012⑥

R

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター

システム開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken 311-13, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1997

ウラン-プルトニウム混合酸化物燃料の融点評価

石井 徹哉*1 廣沢 孝志*2

要 旨

高速炉用ウラン-プルトニウム混合酸化物燃料の融点に関しては、従来、1960年代の知見に基づく評価が行われてきた。一方、80年代から最近にかけての融点実測値の拡充や測定精度の改善により、60年代の融点報告値の一部について下方修正を行なう必要があることや、燃焼に伴う融点変化に関して60年代の知見とは異なる傾向が認められるようになった。

そこで、本研究では、現時点における最新の知見を考慮したMOX燃料の融点評価を行ない、得られた成果を高速炉の熱設計に反映することを目的とした。

評価においては、予め UO_2 - PuO_2 - $PuO_{1.61}$ の擬3元系理想溶体モデルを仮定した上で、融点がPu濃度、O/M比、燃焼度に対する依存性を有するものとしてそれら依存性を独立に評価する方法を用いた。

本研究で得られた融点評価式を、以下に示す。

$$T = T_0 + \Delta T_{Pu} + \Delta T_{O/M} + \Delta T_{Bu}$$

$$T_0 = 2847$$

$$\Delta T_{Pu} = -5.7537 \times PU + 1.3631 \times 10^{-2} \times PU^2 + 1.7952 \times 10^{-5} \times PU^3$$

$$\Delta T_{O/M} = -1.41 \times PU \times \frac{2.00 - OP}{0.39}$$

$$OP : OP = \frac{OM - 0.02 \times (100.0 - PU)}{0.01 \times PU}$$

$$\Delta T_{Bu} = -5.0 \times \frac{BU}{10000}$$

T : 燃料融点[℃]、PU : Pu濃度[%]、OM : O/M比[-]、BU : 燃焼度[MWd/MTM]

上式中の ΔT_{Pu} は融点のPu濃度依存性、 $\Delta T_{O/M}$ はO/M依存性、 ΔT_{Bu} は燃焼度依存性をそれぞれ意味し、 UO_2 融点(T_0)からの変化量として整理している。

なお熱設計上は、融点実測値に対して保守的な評価となることが必要とされるため、熱設計時には、上式に、上式より得られる評価値と実測値との最大差を定数項 δT として加えた以下の式の使用を推奨する。

$$T = T_0 + \Delta T_{Pu} + \Delta T_{O/M} + \Delta T_{Bu} + \delta T$$

$$\delta T = -49$$

上式の適用範囲は、以下の通りである。

Pu濃度 : $0 < PU \leq 60\%$

O/M比 : $(1.0 - 0.01 \times PU) \times 2.00 + 0.01 \times PU \times 1.61 \leq OM \leq 2.00$

(O/Pu比換算で1.61以上2.0以下)

*1 大洗工学センター 基盤技術開発部 燃料技術開発室

*2 大洗工学センター 燃材材料開発部 照射燃料試験室

Melting temperature of uranium - plutonium mixed oxide fuel

Tetsuya ISHII*1 and Takashi HIROSAWA*2

Abstract

Fuel melting temperature is one of the major thermodynamical properties that is used for determining the design criteria on fuel temperature during irradiation in FBR. In general, it is necessary to evaluate the correlation of fuel melting temperature to confirm that the fuel temperature must be kept below the fuel melting temperature during irradiation at any conditions.

The correlations of the melting temperature of uranium - plutonium mixed oxide (MOX) fuel, typical FBR fuel, used to be estimated and formulized based on the measured values reported in 1960's and has been applied to the design. At present, some experiments have been accumulated with improved experimental techniques. And it reveals that the recent measured melting temperatures does not agree well to the data reported in 1960's and that some of the 1960's data should be modified by taking into account of the recent measurements.

In this study, the experience of melting temperature up to now are summarized and evaluated in order to make the fuel pin design more reliable. The effect of plutonium content, oxygen to metal ratio and burnup on MOX fuel melting was examined based on the recent data under the $UO_2 - PuO_2 - PuO_{1.61}$ ideal solution model, and then formulized.

The correlation obtained in this work is as-follows;

$$T = T_0 + \Delta T_{Pu} + \Delta T_{O/M} + \Delta T_{Bu} \quad \text{-----(A)}$$

$$T_0 = 3120$$

$$\Delta T_{Pu} = -5.7537 \times PU + 1.3631 \times 10^{-2} \times PU^2 + 1.7952 \times 10^{-5} \times PU^3$$

$$\Delta T_{O/M} = -1.41 \times PU \times (2.00 - OP) / 0.39$$

$$OP : OP = \{OM - 0.02 \times (100.0 - PU)\} / (0.01 \times PU)$$

$$\Delta T_{Bu} = -5.0 \times BU / 10000$$

where T is the melting temperature (degree of K), PU is the weight fraction of PuO_2 in the mixed oxide fuel, OM is the oxygen to metal ratio, and BU is the burnup in the unit of MWd/MTM, respectively. ΔT_{Pu} (plutonium content), $\Delta T_{O/M}$ (O/M Ratio), ΔT_{Bu} (Burnup) mean the deviations from the melting temperature of uranium dioxide (T_0) induced by each effect.

For the design, the calculated values by the correlation should have appropriate margin in order to keep under the measured melting temperature. Therefore, the following equation is recommended to apply;

$$T = T_0 + \Delta T_{Pu} + \Delta T_{O/M} + \Delta T_{Bu} + \delta T \quad \text{-----(B)}$$

$$\delta T = -49$$

where δT is estimated from the maximum deviation of calculated value by Eq.(A) from the measured melting temperature used in this work. The above correlation is applicable for ranging from 1.61 to 2.00 of OP and above 0 to 60 wt.% of PU.

*1 Nuclear Fuel Research section, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center.

*2 Alpha Gamma section, Fuels and Materials Division, Oarai Engineering Center.

目次

1.	はじめに	-----	1
2.	未照射 MOX 燃料の融点に関する考察	-----	2
2-1.	未照射 MOX 燃料融点評価用データベース	-----	2
2-2.	未照射 MOX 燃料内に存在する U、Pu 酸化物の種類	-----	2
2-3.	Pu 濃度依存性	-----	3
2-4.	OM 比依存性	-----	4
3.	照射済み MOX 燃料の融点に関する知見の整理	-----	7
4.	MOX 燃料融点評価式と設計適用性に関する考察	-----	9
5.	今後の課題	-----	11
6.	まとめ	-----	12
	参考文献	-----	13

図表一覧

参考図	Pu-O系状態図	-----	15
図1	定比組成 (OM比=2.00) MOX燃料融点のPu濃度依存性	-----	16
図2	OM比変化に伴うMOX燃料の融点最大変化量のPu濃度依存性	---	17
図3-1	Pu濃度100%におけるMOX燃料融点のOM比依存性	-----	18
図3-2	Pu濃度60%におけるMOX燃料融点のOM比依存性	-----	18
図3-3	Pu濃度40%におけるMOX燃料融点のOM比依存性	-----	18
図3-4	Pu濃度20%におけるMOX燃料融点のOM比依存性	-----	18
図4	MOX燃料融点の燃焼度依存性	-----	19
図5	MOX燃料融点実測評価値と評価式との比較	-----	20

1. はじめに

高速炉の熱設計方針においては、燃料最高温度が燃料融点未満となることが条件とされている。このため、燃料融点は極めて重要な物性として認識されており、融点が有する各種の依存性を考慮した融点評価を行ない、照射中に燃料温度が融点を超えないことを確認する必要がある。

高速炉用燃料として多用されているウラン-プルトニウム混合酸化物 (MOX) 燃料の融点については、燃料中の Pu 濃度、OM 比、及び燃焼度に対して依存性を有していることが、主として 1960 年代の未照射燃料に関する Aitken&Evans¹⁾や Lyon&Bailey²⁾の融点実測評価結果および照射済み燃料に関する Krankota&Craig³⁾の融点実測評価結果から確認されている。従来は、それらの依存性を Aitken&Evans¹⁾、Lyon&Bailey²⁾および Krankota&Craig³⁾の報告に基づき評価しており、その結果が高速炉の熱設計に反映されてきた。

しかしながら、Yamamoto ら⁴⁾による最新の未照射燃料に関する融点実測評価結果には、Aitken&Evans¹⁾の報告値を下回るものが認められる。また、Yamamoto ら⁵⁾による最新の照射済み燃料に関する融点実測評価結果には、Krankota&Craig³⁾が示した燃焼に伴う融点変化の傾向とは異なる傾向が認められる。

そこで本研究では、高速炉の熱設計に最新の知見を反映することを目的として、60 年代以降現在までに得られた各種の知見を考慮した MOX 燃料の融点評価を行なうこととし、評価結果を熱設計に適用可能な融点評価式 (設計式) として整理することとした。ただし、本研究の中では、未照射燃料の融点に関する既報値を用いた評価のみ行なうこととし、照射済み燃料の融点に関しては他の研究者により報告されている知見をそのまま引用することとした。

この報告書の中では、主として未照射 MOX 燃料の融点評価結果を説明するとともに、照射済み燃料に関する知見の整理結果と、本研究で得られた MOX 燃料融点評価式の測定値 (実測評価値) に対する再現性ならびに熱設計への適用性についても説明する。なお、燃料中の U および Pu 元素の総量に対する Pu 元素の重量比を Pu 濃度として用いるとともに、熱設計に適用可能な融点評価式は設計式と呼称し、融点実測評価値に対する再現性を重視して作成する融点評価式とは区別して用いている。また、実験により得られた融点測定値については、実測評価値と呼称している。

2. 未照射 MOX 燃料の融点に関する考察

2-1. 未照射 MOX 燃料融点評価用データベース

現在までに報告されている未照射 MOX 燃料の融点実測評価値の中で、測定手法や測定精度等が明確なものとして、Aitken&Evans¹⁾、Lyon&Bailey²⁾、Yamamoto ら⁴⁾の3種類の報告が挙げられる。

このうち、Aitken&Evans¹⁾の報告値は、Lyon&Bailey²⁾および Yamamoto ら⁴⁾の報告値よりも高い値となっているが、評価結果公開後に Aitken 自身による修正が行われており、修正後の値は 1985 年に Adamson らと Aitken の共著の論文^{6,7)}中で報告されている。

その修正内容を以下に概説する。まず、Aitken&Evans¹⁾は、 UO_2 の融点測定を校正用試験として行い、その結果をもとに実験結果を校正する方法を用いて MOX 燃料融点を評価しており、1969 年の報告値¹⁾は、基準となる UO_2 融点に Latta ら⁸⁾の報告値 $2874^\circ C$ を用いたものである。しかしながら UO_2 融点に関しては、IAEA が、1978 年に Rand ら⁹⁾が報告した $2847^\circ C$ を用いることを推奨している⁷⁾。Aitken⁶⁾は先の Latta ら⁸⁾の報告値よりも低い値である IAEA 推奨値を用いて測定結果を再評価し、その結果、1969 年の報告値¹⁾に比べ、Lyon&Bailey²⁾の報告値との整合性が良好となったことを、1985 年の Adamson ら⁷⁾との共著の論文中に示している。

本研究では、

- ・他の研究報告との整合性が良好なものとなっていること
- ・現時点では、 UO_2 融点に関する IAEA の推奨値の信頼度は高いと考えられ、一般に広く用いられていること

の2点を考慮し、修正後の Aitken&Evans 融点評価値^{6,7)}、Lyon&Bailey²⁾および Yamamoto ら⁴⁾の報告値の3種類を用いて未照射 MOX 燃料の融点に関する評価を行なうこととした。

2-2. 未照射 MOX 燃料内に存在する U、Pu 酸化物の種類

燃料融点の変化を検討する前に、まず、燃料中の U、Pu の存在形態について検討する。

高速炉用燃料には OM 比=2.00 の定比組成の MOX、あるいは OM 比<2.00 の亜定比組成の MOX のいずれかが用いられている。このうち定比組成の場合には、 UO_2 、 PuO_2 が固溶していることが一般に知られている。

一方、亜定比組成の MOX 燃料の場合には、U の原子価は 4 価で変化せず Pu の原子価が 3 価から 4 価の間で変化することで燃料中の価数バランスが保たれ、 UO_2 、 PuO_2 の他に、4 価よりも小さい価数を有する Pu 酸化物が固溶しているとして取り扱えることを Rand&Markin 等^{14,16)}が示している。ただし、固溶状態にある場合には、X 線回折等により直接的に組成同定を行なうことが困難であるため、MOX 燃料中の組成を仮定することが必要となる。

ここで、安定に存在する Pu 酸化物については、Chikalla et al.等¹⁷⁻²⁰⁾が PuO₂、PuO_{1.61}、PuO_{1.52}、Pu₂O₃ の 4 種類を確認しており（参考図として文献 17 中に示されている Pu 酸化物の相図を示す）、Pu の原子価はそれぞれ 4、3.22、3.04、3.0 と算定される。これを考慮すると、OM 比が定比から下がる場合、まず、PuO₂ の一部が PuO_{1.61} に置き換わって燃料中に存在していることが考えられる。

これに関し、Aitken&Evans^{6,7)}や Komatsu ら¹²⁾は、燃料内の状態に関し、以下に示す式を用いて評価される O/Pu 比が 1.61 を超える場合（例えば、Pu 濃度 30%であれば約 1.88 以上の OM 比を有する MOX 燃料が該当する）について、UO₂、PuO₂、PuO_{1.61} の 3 種類の酸化物が燃料中で固溶しているとのモデルを示している。

$$OP = (OM - 2.0 \times C_U) / C_{Pu} \quad \text{-----} \quad (2-1)$$

OP : O/Pu 比、OM : OM 比、C_U : U 濃度、C_{Pu} : Pu 濃度 (C_U+C_{Pu}=1)

また、ここに示した 3 種類の酸化物の融点については

$$UO_2 = 2847 \pm 30^\circ\text{C}^9), \quad PuO_2 = 2390 \pm 40^\circ\text{C}^{10}), \quad PuO_{1.61} = 2280 \pm 30^\circ\text{C}^{11)}$$

との報告例があり、Aitken&Evans^{6,7)}の報告において、O/Pu 比が 1.61 以上 2.0 以下の範囲で融点が最低となるのは、Pu 濃度に関わらず、O/Pu 比が 1.61 の場合であると示されていることから、MOX 燃料中に PuO_{1.61} が存在するとの Aitken&Evans^{6,7)}や Komatsu ら¹²⁾のモデルは概ね妥当なものと思われる。

以上のことから、O/Pu 比が 1.61 以上である亜定比組成の MOX 燃料に関しては、UO₂、PuO₂、PuO_{1.61} の 3 種類の酸化物が固溶している状態を仮定すべきと考えられる。また、この仮定に基づくと、MOX 燃料の融点変化は、PuO₂ および PuO_{1.61} の存在が支配していると考えられることができる。

そこで本研究では、MOX 燃料中には、UO₂、PuO₂、PuO_{1.61} の 3 種類の酸化物が OM 比や Pu 濃度に応じた存在比のもとに固溶していると仮定した上で、同一の OM 比を有する MOX 燃料における Pu 濃度変化に伴う融点の変化を Pu 濃度依存性、同一の Pu 濃度を有する MOX 燃料における OM 比変化に伴う融点の変化を OM 比依存性として取り扱うこととし、各々について PuO₂ または PuO_{1.61} の存在に着目して評価することとした。

ただし、O/Pu 比が 1.61 を下回るような場合には、PuO_{1.61} よりも低い原子価を有する Pu 酸化物も存在しうると考えられることから、本研究において得られる成果は、O/Pu 比 1.61 以上 2.0 以下の範囲にのみ適用可能なものである。

2-3. Pu 濃度依存性

まず、定比組成の MOX 燃料の融点の Pu 濃度依存性を検討する。図 1 には、定比組成 MOX 燃料の融点報告値を示した。図からは、定比組成の MOX 燃料融点は、UO₂ 融点から Pu 濃度の増加に伴い曲線的に緩やかに低下することがわかる。このような変化の傾向は、PuO₂ の存在を融点変化の要因とする UO₂ と PuO₂ の擬 2 元系理想溶体モデルにより評価できることが Adamson ら⁷⁾や Komatsu ら¹²⁾により報告されている。

一方、亜定比組成の MOX 燃料の融点に関しては、定比組成の場合と同様に系統的に Pu 濃度依存性を検討できるだけの実測評価値が得られていない。ただし、すでに 2-2 にて示したが、亜定比組成の MOX 燃料中に UO_2 、 PuO_2 、および $\text{PuO}_{1.61}$ が固溶して存在していると考え、Pu 濃度変化に伴う融点の変化の要因には、 PuO_2 および $\text{PuO}_{1.61}$ の存在が考えられる。

そこで本研究では、 UO_2 融点を基準値とし、 PuO_2 の効果による融点変化量と $\text{PuO}_{1.61}$ による融点変化量とを基準値に加えることで MOX 燃料の融点を評価することを考えた。ただし、 $\text{PuO}_{1.61}$ の存在量は OM 比に依存するものであることから、 $\text{PuO}_{1.61}$ の効果は OM 比依存性の中で検討することとし、 PuO_2 の効果、即ち、定比組成 MOX 燃料の Pu 濃度変化に伴う融点変化を、Pu 濃度依存性として表式化することを考えた。

以下には、 UO_2 と PuO_2 の擬 2 元系理想溶体モデルに基づく MOX 燃料融点の Pu 濃度依存性評価式を示す。なお、Adamson ら⁷⁾は、定比組成における Pu 濃度依存性について、利便性を高める観点から、擬 2 元系理想溶体モデルに基づく評価結果を Pu 濃度を因子とする 3 次式でフィッティングしたものを評価式として示している。本研究においても、擬 2 元系理想溶体モデルに基づく評価結果を 3 次式でフィッティングしたものを評価式として用いており、(2-2) 式中の各係数は最小 2 乗法により求めている。

$$\Delta T_{\text{Pu}} = -5.7537 \times \text{PU} + 1.3631 \times 10^{-2} \times \text{PU}^2 + 1.7952 \times 10^{-5} \times \text{PU}^3 \quad \text{----- (2-2)}$$

PU : Pu 濃度[%]

(2-2) 式により得られる評価値は、図 1 中に calc. と標した曲線で示しており、図から融点実測評価値に対する再現性が良好であることがわかる。

2-4. OM 比依存性

先の 2-2 にて示したように、本研究では亜定比組成の MOX 燃料に関し、 PuO_2 および $\text{PuO}_{1.61}$ の存在を仮定し、融点変化を評価することを考えている。これに関し、融点変化の要因の一つと仮定した $\text{PuO}_{1.61}$ の MOX 燃料中での存在量は OM 比に依存しており、OM 比変化に伴う融点の変化は、OM 比に応じて MOX 燃料中に存在する PuO_2 の一部が $\text{PuO}_{1.61}$ に置き換わることにより生じる効果として評価可能と考えた。そこで、OM 比変化に伴う融点の変化量および融点変化の傾向を $\text{PuO}_{1.61}$ の存在に着目してそれぞれ評価し、それらを重ね合わせることで MOX 燃料融点の OM 比依存性を評価することとした。

まず、融点変化量であるが、2-2 に示したように $\text{PuO}_{1.61}$ は PuO_2 よりも低い融点を有している。このことから、ある Pu 濃度下では、OM 比が Pu 酸化物の全量が PuO_2 となる組成 (O/Pu 比=2.00) と Pu 酸化物の全量が $\text{PuO}_{1.61}$ となる組成 (O/Pu 比=1.61) との間で融点の差 (融点変化量) が最大となると考えられる。またこの差 (融点最大変化量) は、 UO_2 に対する $\text{PuO}_{1.61}$ の存在比に依存すると考えられることから、MOX 燃料の Pu 濃度が高いほど大きなものとなると考えられる。これに関し、Aitken&Evans^{6,7)}の報告値中より O/Pu 比=2.00 と O/Pu 比=1.61 とに相当する組成での融点実測評価値間の差

を O/M 比変化に伴う融点最大変化量として求め、Pu 濃度に対して整理して図 2 に示した。図 2 より、Pu 濃度 40% の場合を除き、Pu 濃度の増加に伴い融点最大変化量が概ね直線的に増加している傾向が認められる。一方、Pu 濃度 40% においては、他とは逆に、O/M 比が低下した場合に融点が増加する傾向が認められるが、現在のところ、そのような傾向が MOX 燃料に固有のものであるかを十分に確認できていない。

そこで本研究では、Pu 濃度 40% における融点変動の詳細検討は行わず、Pu 濃度増加に伴い常に融点最大変化量は増加するものとして表式化することとし、簡易評価として直線近似を用いることとした。以下には評価式を示す。

$$\Delta T_m = -1.41 \times PU \quad \text{----- (2-3)}$$

PU : Pu 濃度[%]

式中の係数-1.41 は、Aitken&Evans^{6,7)}の報告値より求めた PuO₂ と PuO_{1.61} の融点差から得たものである。(2-3) 式より得られる値は、図 2 中に直線で示した。図より、Pu 濃度 40% における融点報告値を除外した場合に類推される傾向を概ね再現できていると考えられる。

続いて、O/M 比の変化に伴う融点変化の傾向について検討する。まず、Aitken&Evans^{6,7)}の報告値からは、図 3-1 から図 3-4 に示すように、誤差を考慮した場合、O/M 比がある程度低下したのちに急激に融点が低下する傾向が認められる。しかしながらこのような傾向は、O/U 比の低下に伴い 2 次曲線的に融点が低下するとの UO₂ 融点の O/U 依存性⁸⁾とは異なるものであり、また、現在のところ、しきい値を有するような低下傾向が MOX 燃料に固有のものであるかを十分に確認できていない。

そこで本研究では、Aitken&Evans^{6,7)}の報告値から類推しうる融点変化の傾向に対する再現性は重視せず、融点最小値に対する再現性のみを重視し、O/M 比の低下に伴い常に融点は低下するものとして表式化することとし、簡易評価として直線近似を用いることとした。

以下には、(2-3) 式との重ね合せで得られた MOX 燃料融点の O/M 比依存性評価式を示す。

$$\Delta T_{O/M} = \Delta T_m \times \frac{2.00 - OP}{0.39} \quad \text{----- (2-4)}$$

PU : Pu 濃度[%]

$$OP : OP = \frac{OM - 0.02 \times (100.0 - PU)}{0.01 \times PU}$$

OM : O/M 比[-]

この評価式により得られる融点低下量を、Aitken&Evans^{6,7)}の定比組成の MOX 燃料融点報告値から差し引いた結果は、図 3-1 から 3-4 中に直線で示した。図から、Pu 濃度 20% に関しては、最小値を再現できていないことがわかる。これに関しては、まず、実際的评价においては (2-4) 式と Pu 濃度依存性評価式である (2-2) 式とにより UO₂ 融点からの変化量を評価することになる。図 1 に示すように、Pu 濃度 20% については (2-2) 式に基づく融点評価値がおよそ 25℃程度 Aitken&Evans^{6,7)}の報告値よりも低いものとなっている。これを考慮すると、図 3-4 中の直線で示した評価結果は 25℃程度一律に低下

することになり、Aitken&Evans^{6,7)}の Pu 濃度 20%における融点最小値に対する再現性が認められる。このことから、(2-4) 式は OM 比依存性評価式として使用可能と判断した。

なお、本研究の中では詳細検討を行なわないとした Pu 濃度 40%における融点増加傾向や、OM 比に伴う融点低下の傾向がしきい値を有するものである可能性については、追試および補完試験の実施を通じて確認していく必要があると考えられる。

3. 照射済み MOX 燃料の融点に関する知見の整理

現在までに報告されている照射済み燃料の融点実測評価結果の中で、測定方法や測定精度等が明確なものとして、Krankota&Craig³⁾、Komatsu ら¹²⁾、および Yamamoto ら⁵⁾の3種類の報告がある。各々の測定方法および誤差であるが、Krankota&Craig³⁾は V フィラメント法を用い、誤差は±50℃、他の2者^{5,12)}は thermal arrest 法を用い、誤差はおおよそ±10℃程度であると報告している。また、燃焼度に関する測定範囲については、Krankota&Craig³⁾は 200GWd/MTM 程度まで、他の2者は 120GWd/MTM までであるが、Yamamoto ら⁵⁾が最も詳細に燃焼度をパラメータとした融点評価値を示している。

これら3者は、いずれも、MOX 燃料融点は燃焼進行に伴い低下すると指摘しているが、融点低下の傾向については、異なる考察を示している。

まず、Krankota&Craig³⁾は、融点の燃焼に伴う低下はある程度燃焼が進行するまで生じないとの傾向判断を示している。一方、Komatsu ら¹²⁾および Yamamoto ら⁵⁾は、ともに、燃焼初期から直線的に融点が低下するとの傾向判断を示している。

これに関し、まず、融点の燃焼に伴う低下の要因については、1985年に Adamson ら⁷⁾が示したように、燃焼進行に伴い燃料中に生成、蓄積される固溶性 FP の存在等が考えられる。また、Komatsu ら¹²⁾、Yamamoto ら⁵⁾は、融点低下の割合をそれぞれ約 8℃/10GWd/MTM、5℃/10GWd/MTM 程度と評価するとともに、燃焼に伴い直線的に存在量が増加する固溶性 FP を融点低下の主要因であると考え、燃焼に伴う直線的な融点の低下傾向を説明できるとしている。両者の示す融点低下効果は比較的小さいものであることから、両者の報告に基づいて考えると、Krankota&Craig³⁾の行なった評価では、測定誤差が大きいことが要因となって、低燃焼度側での融点低下を有意な差として判別しえなかった可能性が認められる。

そこで本研究では、主として固溶性 FP の存在により照射初期から燃焼に伴い融点は低下すると考えることとし、融点実測値が充実している Yamamoto ら⁵⁾の示した融点低下割合を用いて燃焼度依存性評価式を作成することとした。なお、Yamamoto ら⁵⁾の知見は、製造時の Pu 濃度が 29% の燃料についての照射後融点実測評価値に基づくものである。また、未照射燃料と照射済み燃料とで、融点の Pu 濃度依存性、OM 比依存性に差異はないと一般に考えられていることから、先の2章にて示した Pu 濃度、OM 比依存性評価式を燃焼燃料にも適用することとした。

なお、最近の研究¹³⁾では、高燃焼度側では融点の低下が飽和するとの可能性が指摘されている。そのような融点低下の飽和性は、例えば、燃料中の固溶性 FP の存在量が固溶限に達した時点で、固溶性 FP を要因とする融点低下が飽和することによるものと考えられることができる。ただし、融点低下の飽和性を実験事実として確認し、定式化することを考えた場合、現在までに得られている燃焼燃料の融点測定結果のみでは質、量ともに不十分であることから、本研究では融点低下の飽和性は考慮しないこととした。

以下には Yamamoto ら⁵⁾の知見に基づく燃焼度依存性評価式を示す。

$$\Delta T_{Bu} = -5.0 \times \frac{BU}{10000} \quad \text{----- (3-1)}$$

BU：燃焼度[MWd/MTM]

なお、図4には Yamamoto ら⁹⁾が評価に用いた融点実測評価値を示すとともに、(3-1)式により得られる評価果を直線で示した。図より、(3-1)式により得られる評価値は、実測評価値に対する再現性が良好なものであることがわかる。

4. MOX 燃料融点評価式と設計適用性に関する考察

まず、2章及び3章で述べた各種の依存性評価式に基づく MOX 燃料融点評価式について、融点実測評価値に対する再現性を検討する。

MOX 燃料融点が有する OM 比依存性、Pu 濃度依存性、燃焼度依存性をそれぞれ、(2-1)、(2-3)、(3-1)式で表わすことにより、燃焼燃料にも適用可能な MOX 燃料融点評価式として以下ものが得られる。

$$T = T_0 + \Delta T_{Pu} + \Delta T_{OM} + \Delta T_{Bu} \quad \text{---- (4-1)}$$

この評価式の右辺第1項は、 UO_2 融点を意味しており、(4-1)式は、 UO_2 融点を基準値として各種の依存性に基づく融点変化量を加味することで MOX 燃料の融点を評価できるとの考えに基づくものである。

この式により得られる評価値と融点実測評価値との対比を行なうため、OM 比 > 1.90 の範囲の未照射 MOX 燃料の融点報告値と、OM 比 $= 2.00$ および 1.90 として (4-1) 式より得られる評価値とを図5に示した。

図5からわかるように、定比組成の場合については概ね融点実測評価値を再現できていると考えられるが、亜定比組成の場合については、OM 比 $= 1.90$ における評価値から類推できるように、融点実測評価値に対する再現性があまり良くないものとなっている。これは、主として OM 比依存性に関し簡易な表式化を行なったためと考えられるが、そのような簡易式の使用は、融点実測評価値の不足により実測値に認められた傾向を完全には表式化できなかったためである。

融点実測評価値の拡充は短期間で行なえるものではないことから、再現性の改善は将来的な課題と位置付け、本研究においては、(4-1)式を現時点での最新知見に基づく MOX 燃料融点評価式として位置付けることとした。

続いて、(4-1)式の熱設計への適用性(設計式化)について検討する。現在のところ熱設計では、実測評価値に対する再現性を有する評価式について、評価式が有する不確かさ等を加味し、実測評価値を下回る評価値(保守的評価)が得られるように修正したものが用いられている。図5から(4-1)式より得られる評価値は、融点報告値のすべてを下回るものではないことがわかる。そこで本研究では、(4-1)式を以下の様に修正して設計式とすることを考えた。

$$T = T_0 + \Delta T_{Pu} + \Delta T_{OM} + \Delta T_{Bu} + \delta T \quad \text{----- (4-2)}$$

(4-2)式中の δT 項には、主として、MOX 燃料融点が有する各種の依存性を表式化する際に簡易評価を行なっていること、および本研究で用いた各種の融点報告値自身(含む、 UO_2 、 PuO_2 、 $PuO_{1.61}$ 融点)が不確かさを有していることにより生じる定数項との意味を与えており、 δT の値は融点報告値との対比から求めることとした。(4-1)式と融点報告値とを対比した場合、(4-1)式による評価値が最も過大評価となるのは、Aitken&Evans^{6,7)}の OM 比 $= 1.94$ 、Pu 濃度 $= 20\%$ における値に対してであることから、この場合の差に基づき、 $\delta T = -49^\circ C$ と決定した。この結果は図5中の calc.(design)と標記した曲線にて示した。図より、 δT 項を付加したことで、図中の融点報告値のすべてを

保守的に評価可能となったことがわかる。このことから、(4-2)式は設計式として使用可能と判断した。なお、 UO_2 や Pu 酸化物の融点報告値はおおよそ 40°C 程度の誤差を有しているが、(4-2)式の不確かさ δT は、それよりも大きなものとなっている。

最後に、(4-2)式の適用範囲について検討する。まず、Pu 濃度 60% を超える範囲については、融点実測評価値が少なく、Lyon&Bailey²⁾の定比組成についての報告値のみで(4-2)式の保守性を確認することとなる。Pu 濃度 60% 以下の範囲については、Aitken&Evans^{6,7)}、Lyon&Bailey²⁾の 2 種類、あるいは Yamamoto ら⁴⁾を加えた 3 種類の報告値で保守性を確認できることから、保守性判断基準の信頼度に違いがあると考え、Pu 濃度 60% 以下を適用範囲とした。また、Pu 濃度に関する適用下限については、Pu 濃度 = 0%、即ち、 UO_2 燃料である場合には、OM 比依存性 (O/U 依存性) が、評価式に導入したものと異なるものとなる⁸⁾。そこで、Pu 濃度に関する適用下限として、Pu > 0% を与えることとした。さらに、OM 比に関する適用範囲は、2-2 に示したように、OM 比 = 2.00 以下で、かつ、Pu の全量が $PuO_{1.61}$ であるとして評価される OM 比以上の範囲に限定される。

以上をまとめると、MOX 燃料融点に関する設計式は以下のものとなる。

$$T = T_0 + \Delta T_{Pu} + \Delta T_{O/M} + \Delta T_{Bu} + \delta T \quad \text{---- (4-3)}$$

$$T_0 = 2847$$

$$\Delta T_{Pu} = -5.7537 \times PU + 1.3631 \times 10^{-2} \times PU^2 + 1.7952 \times 10^{-5} \times PU^3$$

$$\Delta T_{O/M} = -1.41 \times PU \times \frac{2.00 - OP}{0.39}$$

$$OP : OP = \frac{OM - 0.02 \times (100.0 - PU)}{0.01 \times PU}$$

$$\Delta T_{Bu} = -5.0 \times \frac{BU}{10000}$$

$$\delta T = -49$$

T : 燃料融点 [$^\circ\text{C}$]

PU : Pu 濃度 [%]

OM : O/M 比 [-]

BU : 燃焼度 [MWd/MTM]

適用範囲 Pu 濃度 : $0\% < PU \leq 60\%$

O/M 比 : $(1.0 - 0.01 \times PU) \times 2.00 + 0.01 \times PU \times 1.61 \leq OM \leq 2.00$

(O/Pu 比換算で、1.96 以上 2.0 以下)

5. 今後の課題

本研究では、MOX 燃料融点に関し、既報値に基づく評価を行ない、融点評価式および設計式を得た。

ただし、設計式として示した (4-2) 式中の δT 項、即ち、融点評価式が有する不確かさについては、より高精度な融点評価を行なうことが可能であれば、改善をはかることができると思われる。

そのような高精度な融点評価を行なうためには、Aitken&Evans^{6,7)}が行なった融点測定試験に対する追試および補完試験を実施し、融点実測評価値を拡充していくことが必要と考えられる。

以下には、特に実施する必要があると思われる試験内容を示しておく。

試験パラメータ

Pu 濃度：20%/30%/40%

OM 比：Pu 濃度 20% に対し、1.92/1.94/1.96/1.98/2.00

Pu 濃度 30% に対し、1.88/1.91/1.94/1.97/2.00

Pu 濃度 40% に対し、1.84/1.88/1.92/1.96/2.00

(いずれも O/Pu 比換算で 1.61/1.7/1.8/1.9/2.0 に相当する)

また、3 にて示したように、燃焼進行に伴う融点低下が高燃焼度においては飽和する可能性が指摘されている。この可能性を詳細に検討するためには、現在取得されている燃焼度範囲を超える照射済み燃料等についての融点測定試験を実施し、より高精度な評価を行なうことが必要と考えられる。ただし、照射済み燃料に関する融点実測評価値の拡充には時間を要するため、短期的には、模擬 FP を添加した燃焼模擬燃料を用いた試験の計画を立案し、データ拡充をはかっていく必要があると考えられる。

6. まとめ

ウラン-プルトニウム混合酸化物 (MOX) 燃料の融点に関し、最新の知見を考慮した上で、 UO_2 - PuO_2 - $PuO_{1.61}$ の擬 3 元系理想溶体モデルに基づき Pu 濃度、OM 比および燃焼度に対する融点の依存性を簡略に表式化することで、以下に示す融点評価式を得た。

$$T = T_0 + \Delta T_{Pu} + \Delta T_{OM} + \Delta T_{Bu}$$

$$T_0 = 2847$$

$$\Delta T_{Pu} = -5.7537 \times PU + 1.3631 \times 10^{-2} \times PU^2 + 1.7952 \times 10^{-5} \times PU^3$$

$$\Delta T_{OM} = -1.41 \times PU \times \frac{2.00 - OP}{0.39}$$

$$OP : OP = \frac{OM - 0.02 \times (100.0 - PU)}{0.01 \times PU}$$

$$\Delta T_{Bu} = -5.0 \times \frac{BU}{10000}$$

T : 燃料融点[°C]、PU : Pu 濃度[%]、OM : OM 比[-]、

BU : 燃焼度[MWd/MTM]

式中の ΔT_{Pu} は融点の Pu 濃度依存性、 ΔT_{OM} は OM 依存性、 ΔT_{Bu} は燃焼度依存性をそれぞれ意味し、 UO_2 融点 (T_0) からの変化量として整理している。

また上式は、主として融点がある種の依存性を簡略に表式化したことで生じる不確かさを定数項として与えることで、熱設計に適用可能となることを確認した。

以下には熱設計に適用可能となるよう修正したもの (設計式) を示す。

$$T = T_0 + \Delta T_{Pu} + \Delta T_{OM} + \Delta T_{Bu} + \delta T$$

$$\delta T = -49$$

定数項 δT は、先の融点評価式にて得られる評価値と融点実測評価値との差から求めたものである。なお、この設計式の適用範囲は、以下の通りである。

Pu 濃度 : $0 < PU \leq 60\%$

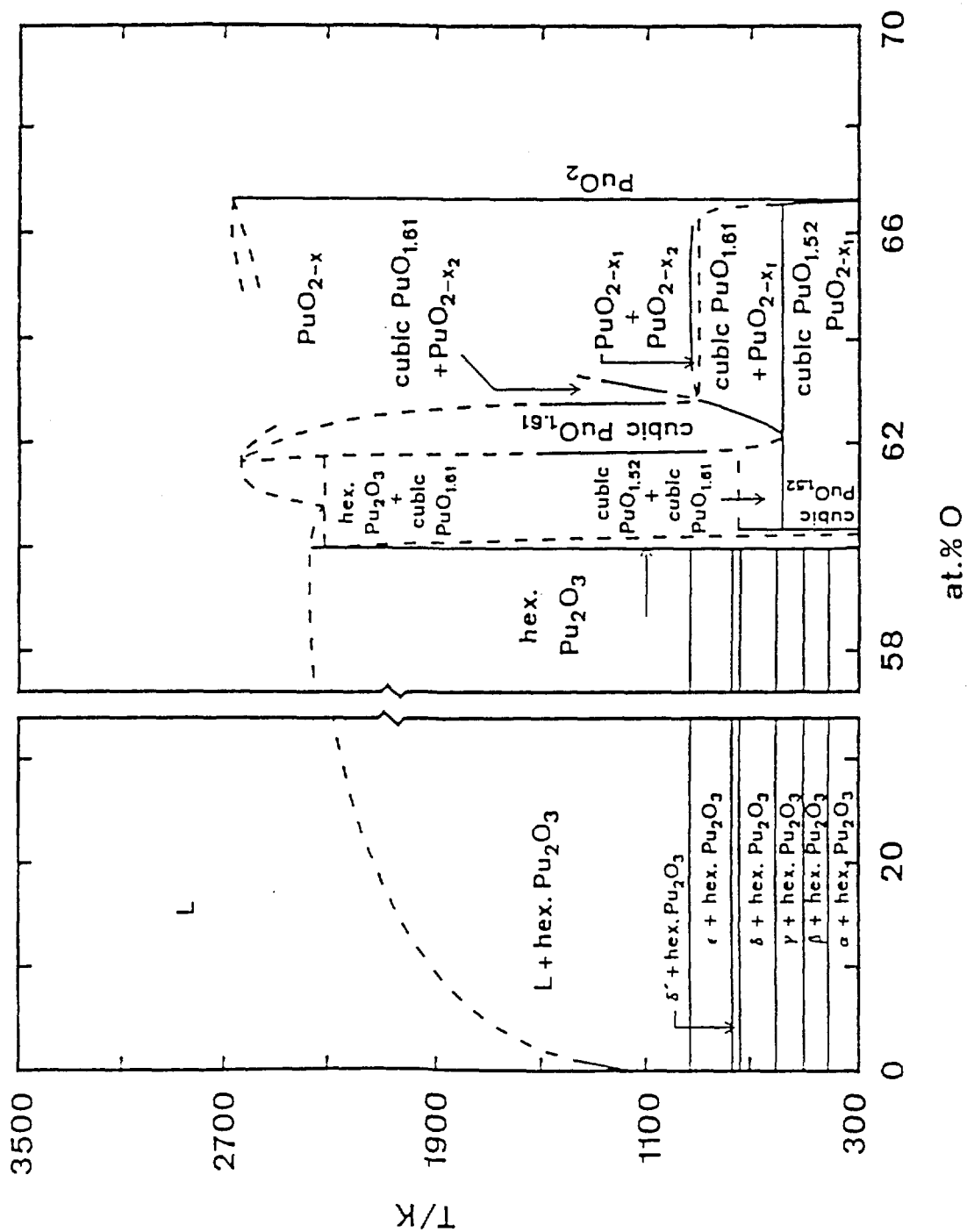
OM 比 : $(1.0 - 0.01 \times PU) \times 2.00 + 0.01 \times PU \times 1.61 \leq OM \leq 2.00$

(O/Pu 比換算で 1.61 以上 2.0 以下)

参考文献

- 1) E.A.Aitken and S.K.Evans, A thermodynamic data program involving plutonia and urania at high temperatures, GEAP-5672 (1969) (Data table).
E.A.Aitken and S.K.Evans, A thermodynamic data program involving plutonia and urania at high temperatures, GEAP-12229 (1971) (Fig.).
- 2) W.L.Lyon and W.E.Baily, The solid-liquid phase diagram for the UO₂-PuO₂ system, J.Nucl.Mat., vol.22, p.332-339 (1967).
- 3) J.L.Krankota and C.N.Craig, The melting point of plutonia-urania mixed oxides irradiated to high burnup, GEAP-13515 (1969).
- 4) K.Yamamoto et al., Melting temperature and thermal conductivity of irradiated (U,Pu)O₂ fuel, Trans.ANS, vol.66, p.179-182 (1992).
- 5) K.Yamamoto et al., Melting temperature and thermal conductivity of irradiated mixed oxide fuel, J.Nucl.Mat., vol.204, p.85-92 (1993).
- 6) E.A.Aitken (private communication to PNC).
- 7) M.G.Adamson, E.A.Aitken and R.W.Caputi, Experimental and thermodynamic evaluation of the melting behavior of irradiated oxide fuels, J.Nucl.Mat., vol.130, p.349-365 (1985).
- 8) R.E.Latta and R.E.Fryxell, Determination of solidus-liquidus temperatures in the UO_{2+x} system (-0.50<x<0.20), J.Nucl.Mat., vol.35, p.195-210 (1970).
- 9) M.H.Rand et al., The thermodynamic properties of the urania phase, Rev.Int.Hautes Temp.Refract., vol.15, p.355-365 (1978).
- 10) V.P.Glushko et al., Termodinamicheskie Svoistva Individual'nykh Veshchestv. Tom IV, Nauka, Moskva (1982).
- 11) S.W.pijanovski and L.S.DeLuca, Melting points in the system PuO₂-UO₂, Knolle Atomic Power Laboratory Report KAPL-1957 (1960).

- 12) J.Komatsu, T.Tachibana and K.Konashi, The melting temperature of irradiated oxide fuel, J.Nucl.Mat., vol.154, p.38-44 (1988).
- 13) K.Konno and T.Hirosawa, unpublished report (1997).
- 14) M.H.Rand and T.L.Markin, Some thermodynamic aspects of (U,Pu)O₂ solid solutions and their use as nuclear fuels, in Thermodynamics of Nuclear Materials, Symposium Proceedings, IAEA, Vienna, p.637-650 (1967).
- 15) C.Sari and G.Shumacher, Oxygen redistribution in fast reactor oxide fuel, J.Nucl.Mat., vol.61, p.192-202 (1976).
- 16) R.E.Woodley, Oxygen potentials of plutonia and urania-plutonia solid solutions, J.Nucl.Mat., vol.96, p.5-14 (1981).
- 17) E.H.P.Cordfunke and R.J.M.Konings, Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products, North - Holland, Amsterdam (1990).
- 18) T.D.Chikalla, C.E.McNeilly, and R.E.Skavdahl, The plutonium - oxygen system, J.Nucl.Mat., vol.12, p.131-141 (1964).
- 19) E.R.Gardner, T.L.Markin, and R.S.Street, The plutonium - oxygen phase diagram, J.Inorg.Nucl.Chem., vol.27, p.541-551 (1965).
- 20) J.C.Boivineau, Study by X radiation of the plutonium - oxygen diagram from the ambient temperature up to 1100 sup 0C, J.Nucl.Mat., vol.60, p.31-38 (1976).



参考図 Pu-O系状態図¹⁷⁾

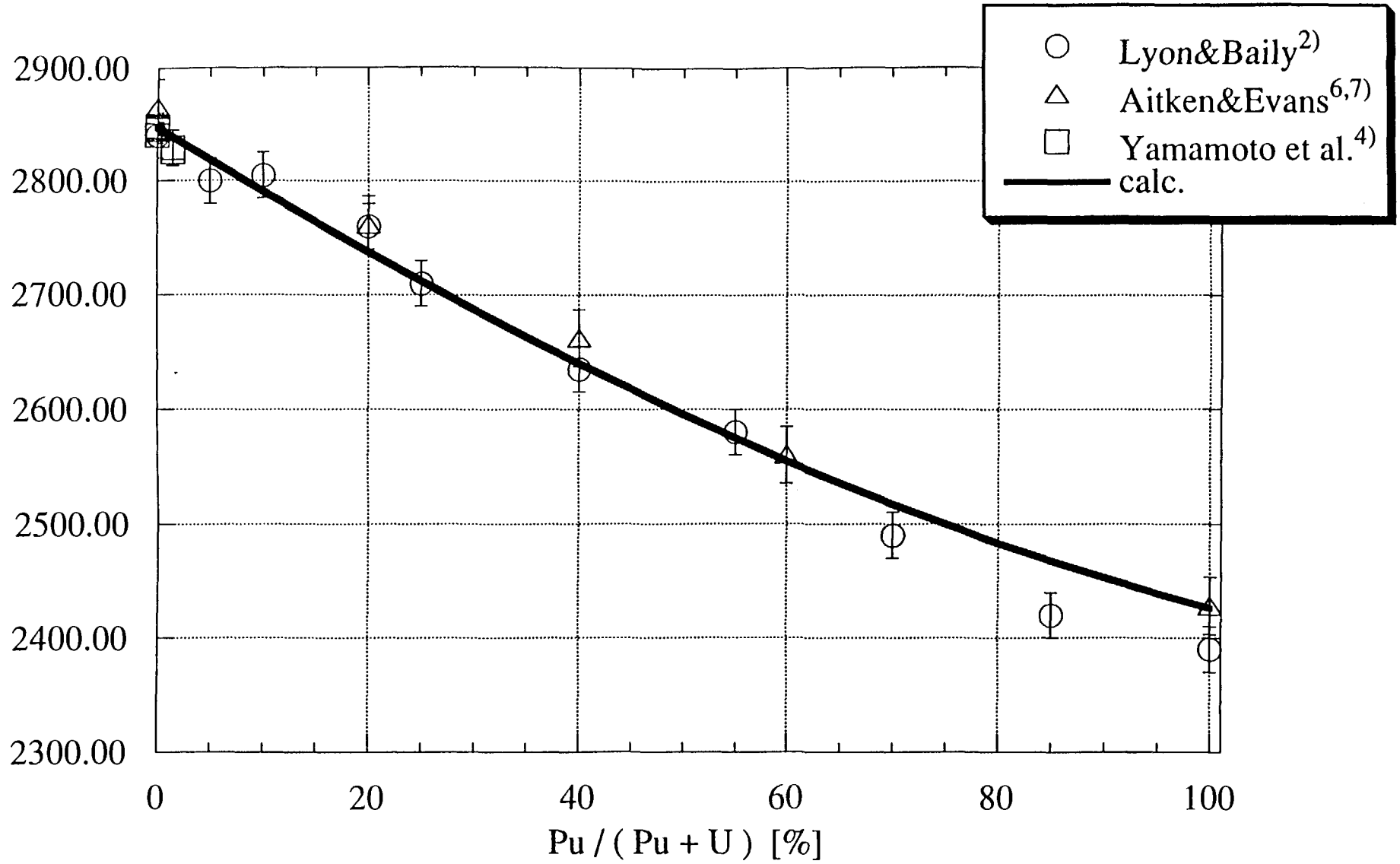


図1 定比組成 (O/M比=2.00) MOX燃料融点のPu濃度依存性

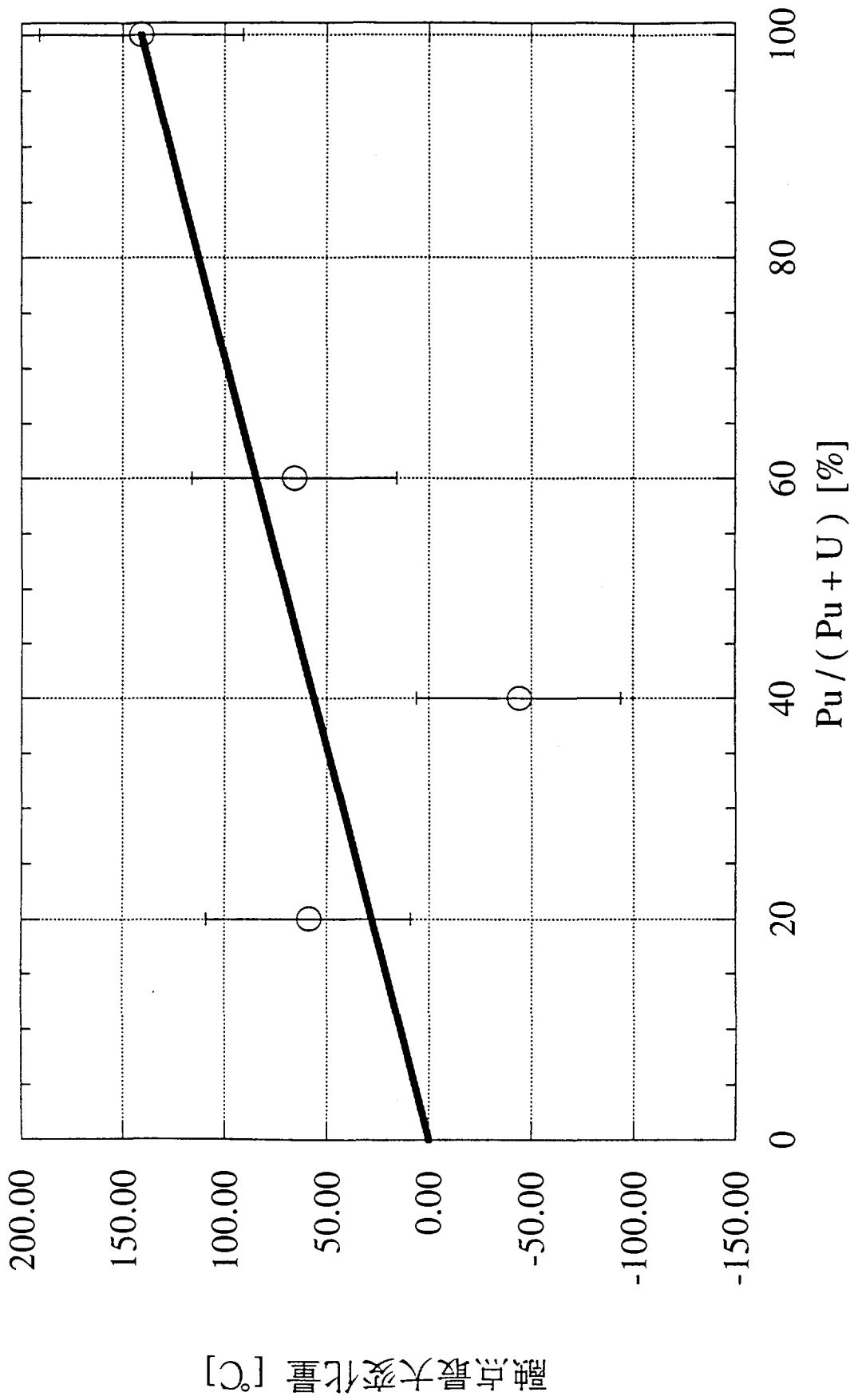


図2 O/M比変化に伴うMOX燃料の融点最大変化量のPu濃度依存性

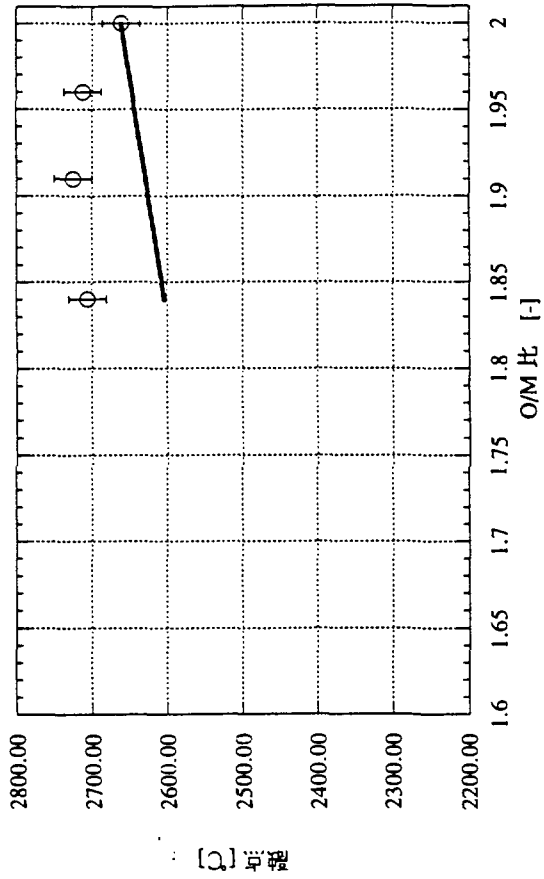


図 3 - 1 Pu濃度100%におけるMOX燃料融点のO/M比依存性

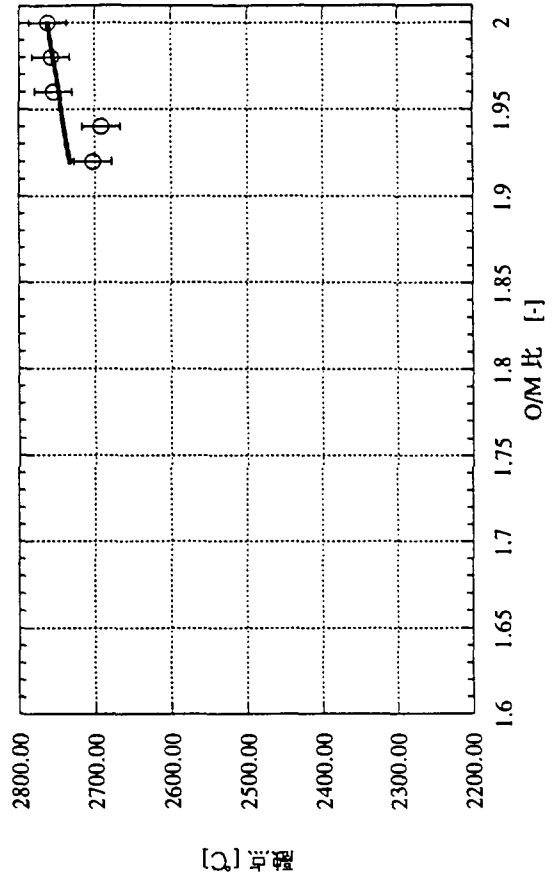


図 3 - 2 Pu濃度60%におけるMOX燃料融点のO/M比依存性

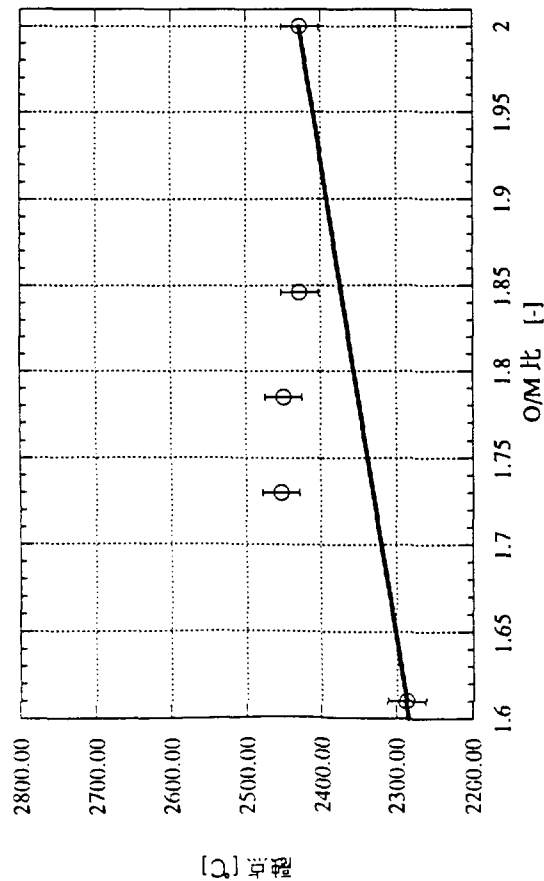


図 3 - 3 Pu濃度40%におけるMOX燃料融点のO/M比依存性

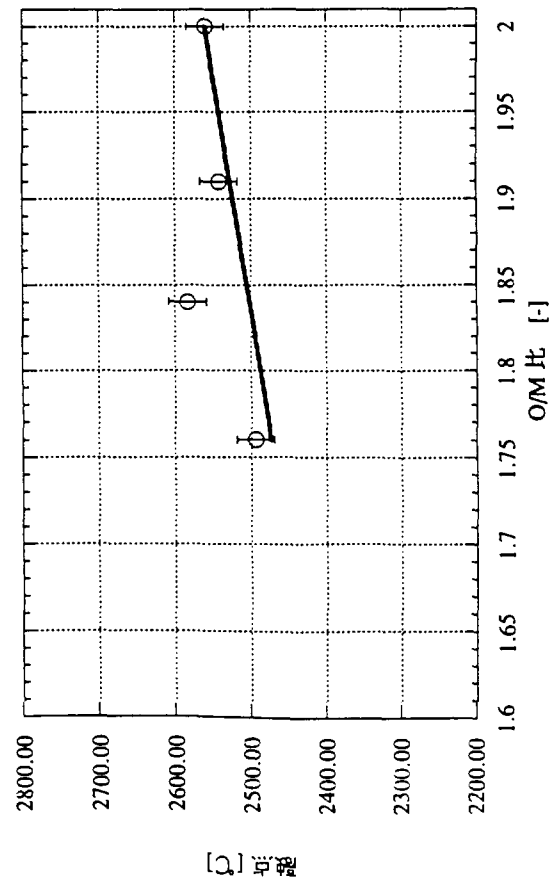


図 3 - 4 Pu濃度20%におけるMOX燃料融点のO/M比依存性

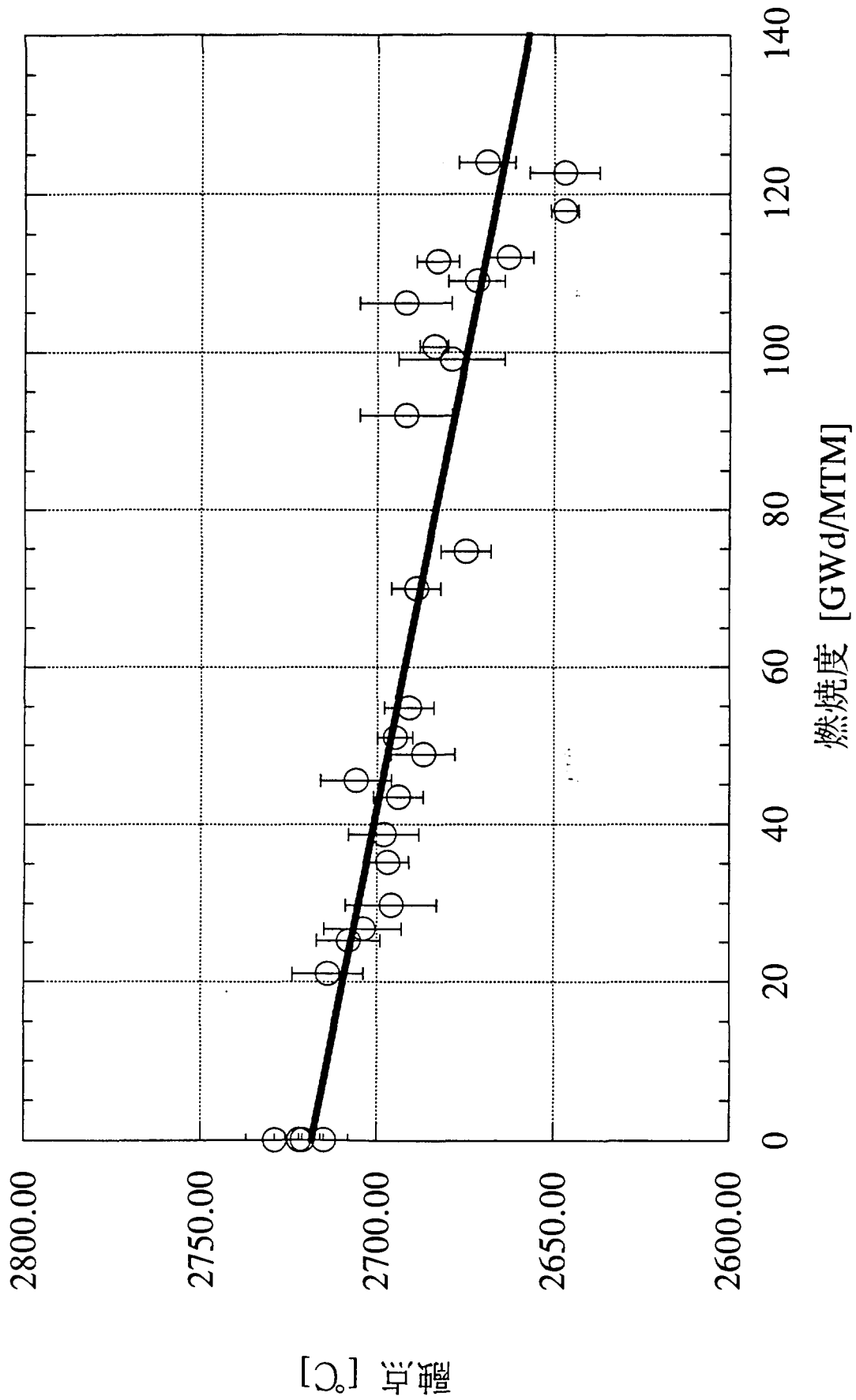


図4 MOX燃料融点の燃焼度依存性 5)
(製造時のPu濃度=29%)

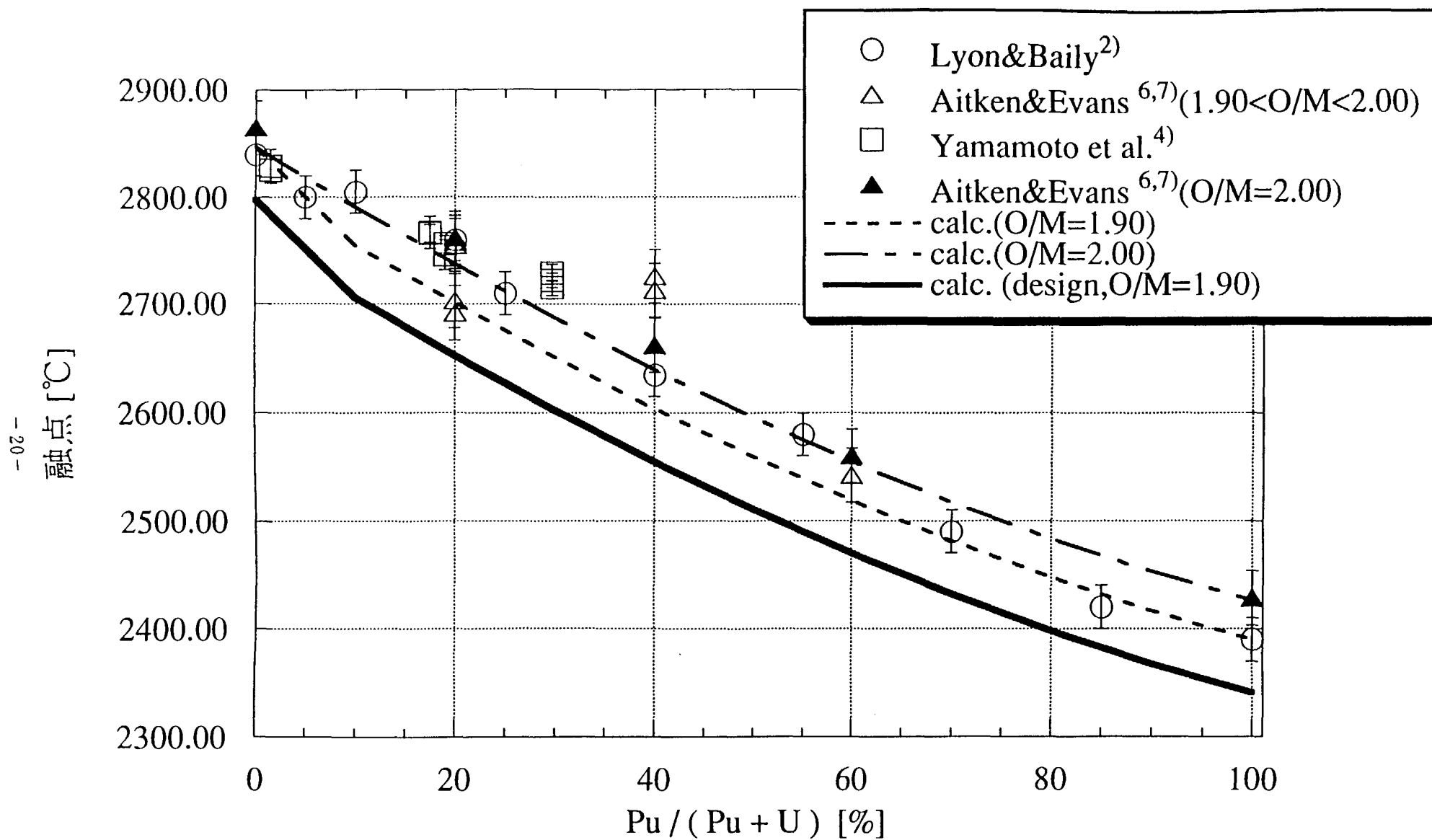


図5 MOX燃料融点実測評価値と評価式との比較