



プルトニウム-ウラン混合酸化物 の自己照射欠陥

加藤 正人 菅田 博正* 遠藤 秀男

東海事業所 プルトニウム燃料センター 製造加工部
*検査開発株式会社

Self-Radiation Damage in Plutonium and Uranium Mixed Dioxide

Masato KATO Hiromasa SUGATA* Hideo ENDO

Plutonium Fuel Fabrication Division, Plutonium Fuel Center, Tokai Works
* Inspection Development Company

プルトニウム化合物は、プルトニウムからの α 線により格子欠陥が生成され、格子定数や熱伝導率などの物性値が変化することが知られている。本試験では、MOX燃料の保管中の物性データ変化を評価するために、物性データが変化する原因である自己照射効果について、 α 線損傷による格子膨張の測定と α 線損傷の熱回復挙動について調べた。試料は、焼結したプルトニウム-ウラン混合酸化物(MOX)を粉末にし、約2年の間、大気中に保管して試験を行った。その結果、格子定数はその飽和増加量が0.23%となる飽和曲線で α 線照射量の関数として表せた。 α 線による照射欠陥は、400℃以下、400～800℃、800℃以上の3段階の熱回復が観察され、全格子膨張のうち各回復の割合は、それぞれ、約25%、55%、20%であった。また、各回復の活性化エネルギーは、0.14 eV、0.54 eV及び1.1 eVであった。

In plutonium compounds, self-radiation induces expansion of the lattice parameter as a function of time. The expansion of the lattice parameter and thermal recovery of radiation damage in plutonium and uranium mixed dioxide (MOX) were studied in this paper. The MOX powder had been kept in an ambient atmosphere for about two years. The lattice parameter of the powder saturated after an increase of about 0.23%. The change in the lattice parameter was formulated as a function of the self-radiation amount. Three thermal recovery stages of radiation damage were observed in temperature ranges below 400°C, 400-800°C and above 800°C. The recovery rate of the three stages in total lattice expansion was about 25%, 55% and 20%, respectively, and activation energy in each recovery was estimated to be 0.14 eV, 0.54 eV and 1.1 eV.

キーワード

自己照射効果, α 線損傷, ウラン-プルトニウム混合酸化物, 蛍石構造, MOX燃料, 格子定数, 熱回復, 格子欠陥, フレンケル欠陥, 高速炉燃料

Self-radiation, α Damage, Uranium-Plutonium Mixed Oxide, Fluoride Structure, MOX, Lattice Parameter, Thermal Recovery, Lattice Defect, Frenkel Defect, Fast Reactor Fuel



加藤 正人
技術開発室 燃料物性チームリーダー
副主任研究員
MOX燃料及び新型燃料の燃料物性に従事



菅田 博正
技術開発室 燃料物性チーム所属
プルトニウム燃料の物性試験に従事



遠藤 秀男
技術開発室 室長
プルトニウム燃料の製造技術開発総括に従事
核燃料取扱主任者, 第一種放射線取扱主任者

1. はじめに

アクチニド化合物では、保管時間に依存して、格子定数や電気抵抗などの物性データが変化することが報告されている^{1)~4)}。この保管時間に依存した変化は、アクチニド元素自身の α 崩壊によって引き起こされる結晶中の格子欠陥の蓄積に起因し、自己照射効果と呼ばれる。アクチニド酸化物の自己照射効果に関する研究は PuO_2 、 AmO_2 、 CmO_2 などについて報告されているが、高速炉の燃料として用いられるMOXに関しては、自己照射効果による格子膨張や格子欠陥に関する報告はない。

アクチニド化合物の自己照射効果による格子欠陥は、約5 MeVのエネルギーを有する α 粒子によって生成される欠陥と約90keVのリコイルイオンによって生成される欠陥があるとされている³⁾⁵⁾⁶⁾。 α 粒子による欠陥は、結晶内に均一に酸素イオン及び金属イオンのフレンケル欠陥を生成し、1つの α 粒子により1,000~1,500個のフレンケル欠陥を生成するとされている。また、 α 粒子は、結晶内に留まりHeとして存在して格子欠陥を形成する。リコイルイオンは、約600nmの領域で局所的な欠陥を生成する。蛍石構造のアクチニド酸化物の自己照射効果による格子膨張は、単一の同位体を用いて $^{238}\text{PuO}_2$ 、 $^{239}\text{PuO}_2$ 、 $^{240}\text{PuO}_2$ 、 $^{241}\text{AmO}_2$ 、 $^{244}\text{CmO}_2$ により測定され、格子定数の増加率は0.24~0.38%で飽和することが報告されている^{1)3)5)7)~10)}。一方、W. J. Weberは、 UO_2 の単結晶に外部から α 線を照射し、 α 粒子のみによる欠陥の場合は、約0.8%の格子膨張があると報告した¹¹⁾。これらの格子膨張率の違いは、リコイルイオンにより生成した欠陥が、格子欠陥を回復するアニール効果をするためとされている。

自己照射による格子膨張は、約1,100 の熱処

理で完全に回復することが報告された¹⁾²⁾。W. J. Weberは、格子ひずみの熱回復は、3段階あり、200 - 250、400 - 600 及び700 - 1,000 の温度領域で回復が起こることを示した¹²⁾。これらは、酸素イオン(アニオン)のフレンケル欠陥の回復、金属イオン(カチオン)のフレンケル欠陥の回復及び α 粒子が形成するHeによる欠陥の回復に起因している。

本試験は、MOX燃料の保管中の物性データ変化を評価するための基礎データを整備する目的で、物性データが変化することの原因である自己照射効果に関し、 α 線損傷に伴う格子膨張の測定を行ない、 α 線損傷の熱回復挙動について調べることである。

2. 試験方法

2.1 試料調製

試料として、Pu 富化度29.7, 39.9, 45.0, 48.6 wt%のMOX焼結ペレットを調製した。原料には、 UO_2 及び1:1マイクロ波脱硝粉を用い、機械混合により調製した。各試料は、同一の同位体組成からなるPuを用いて製造されている。プルトニウムの同位体組成比と、各同位体の半減期及び崩壊定数を表1に示す。焼結ペレットは、Ar/5% H_2 ガス気流中で1,700°C × 2時間の熱処理を施した後、O/M(酸素/金属比)を2.00に調整する条件でアニールを行った。アニールの条件は、850で5時間、水分を加湿したAr/5% H_2 気流中で実施した。炉のオフガスは、ジルコニア製の酸素センサーにより酸素分圧を測定し、O/Mを2.00に調製するために $\Delta \overline{\text{GO}_2}$ (酸素ポテンシャル) = -100kcal/molになるように水分量をコントロールした。得られた試料は、 α オートラジオグラフィ及びX線回折測定によりプルトニウムスポットが

表1 同位体組成 [同位体 / (Pu + Am) × 100] 及び α 崩壊の半減期と崩壊定数

	同位体の割合 [%]		半減期 (年)	崩壊定数 (s^{-1})
	1999.4.7 (分析日)	1999.9.17 (熱処理した日)		
Pu - 238	1.12	1.07	87.74	2.505×10^{-10}
Pu - 239	60.36	60.42	24,110	9.116×10^{-13}
Pu - 240	25.31	25.34	6,563	3.349×10^{-12}
Pu - 241	6.30	6.14	-	-
Pu - 242	4.31	4.31	3.733×10^5	5.888×10^{-14}
Am - 241	2.60	2.73	432.1	5.086×10^{-11}

なく、fcc 構造単相の均質性の良い試料であることを確認した。また、X 線回折測定で得られた格子定数から、O/M はいずれの試料も 2.00であることを確認した。

ペレットは、乳鉢により粉碎し、約 2 年間、室温、大気中にて保管した。熱処理終了後、2 日、37 日、82 日、124 日、244 日、300 日、377 日、626 日経過後に X 線回折により格子定数の測定を実施した。また、He 分析に供した 48.6wt%Pu の試料は、ペレットの状態で保管した。

2.2 熱回復試験

熱回復の試験は、29.7%、39.9%及び 48.6% Pu-MOX について 200~1,200 の 100 間隔の各温度において、2 時間の熱処理を行った。また、48.6%Pu-MOX は、400、600、800、1,000 の各温度で、最長 8 時間までの等温熱処理を行った。熱処理は、Ar/H₂/H₂O ガスフロー中に行い、オフガスは、酸素センサーにより酸素分圧を測定し、各熱処理において、O/M が 2.00 ± 0.005 の範囲の酸素分圧になるように H₂ 及び H₂O を調整した。熱処理は示差熱天秤を用い、熱処理中に O/M の変化がないことを確認した。

2.3 X 線回折測定

X 線回折装置は、リガク製 RINT-1100 により、モノクロメータを通した CuK α 線により測定し

た。X 線回折測定は $2\theta = 110 \sim 145$ 度の範囲で測定し、得られた回折パターンよりリートベルト解析により格子定数を求めた。リートベルト解析は、バックグランド、格子定数、半価巾及び尺度因子の各パラメータをフィティングし、それ以外のパラメータは固定した。

2.4 He 分析

大気中に保管された 48.6% Pu-MOX の焼結ペレットについて、He 放出温度の測定を行った。ペレットは、He を検出しやすくするために、真空中で $1,100 \times 10$ min の加熱を行い、表面の吸着ガスを除去した。その後、700、800、900、1,000、1,100 の各温度で 30 分間保持した。各温度に保持している間に放出したガスについて質量分析計によりガス分析を行った。試験には真空理工製のガス分析装置を用いた。表面の吸着ガスを除去する目的で行った最初の熱処理では、熱処理は短時間であり、He は検出されなかった。

3. 結果

3.1 格子膨張

(1) 回折パターン及び格子定数の変化

X 線回折測定の結果、各試料とも fcc 構造の単相の回折パターンであった。各回折ピークは保管時間とともに低角側にシフトしているのが観察できた。図 1 に格子定数と Pu 富化度の関係を示した。

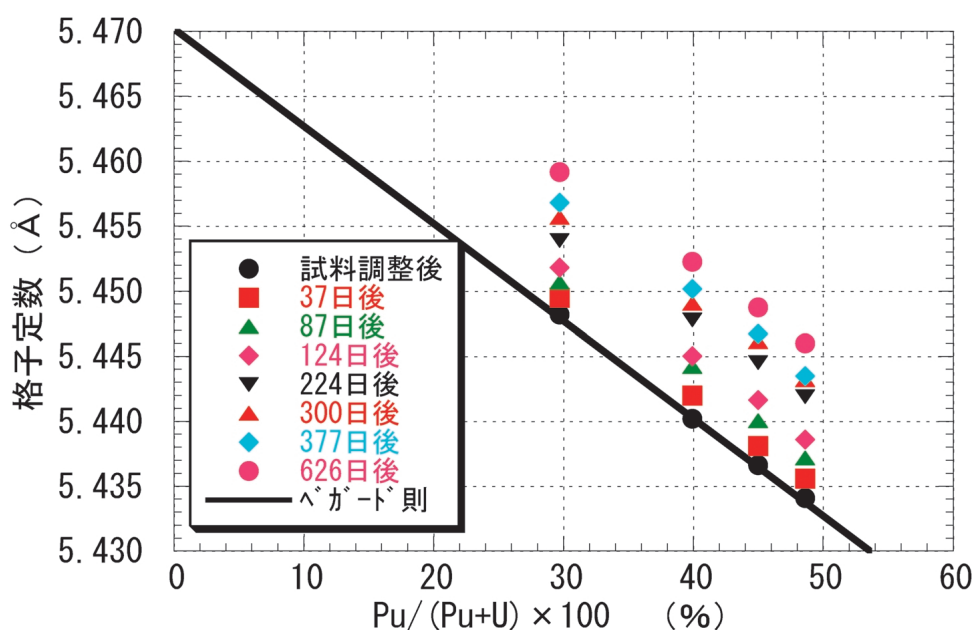


図 1 格子定数の保管時間依存性

熱処理2日後のデータは、ベガード則に従って変化しており、O/Mが2.00の $(U_{1-x}Pu_x)O_2$ に調製されていることがわかる。また、各試料の格子定数は保管時間とともに増加している。2年間保管した試料についてO/Mを測定した結果 $O/M = 2.00 \pm 0.005$ であることを確認した。試料の保管中のO/M変化はほとんどなく、保管時間に伴う格子定数の変化は、試料の酸化によるものではない。

(2) 格子膨張率の時間変化

図2に格子定数の変化率 $(\Delta a/a_0)$ を保管時間に対してプロットした。各試料とも保管時間に対して $\Delta a/a_0$ が増加している。また、Pu富化度が高くなる程、格子定数の増加率が大きくなっている。これは、Pu富化度が多い程、 α 崩壊による格子欠陥が多いためである。アクチニド酸化物の自己照射による格子膨張の研究は、 $^{238}PuO_2$ 、 $^{239}PuO_2$ 、 $^{241}AmO_2$ 、 $^{243}CmO_2$ による単一同位体の蛍石構造で行われている。過去の報告において格子膨張率は、①式で表すことができるとされている³⁾⁶⁾⁷⁾⁹⁾。

$$\Delta a/a_0 = A \cdot (1 - \exp(-B \cdot \lambda \cdot t)) \quad \dots ①$$

A：格子膨張率の飽和する値

B：格子膨張速度に関する定数

λ ：崩壊定数 $[s^{-1}]$

t：保管時間[s]

MOXの場合、複数の同位体を含んでいるため、実効的な崩壊定数として、熱処理時の同位体組成をもとに②式により λ' を求めた。 $\lambda \cdot t$ は、 α 崩

壊量であるため、②式のように同位体組成平均とすることにより、MOXの α 崩壊量を表すことができる。各同位体から放出される α 粒子のエネルギーは5.2~5.5 MeVであり、ほぼ同じであるため、各 α 粒子により生成される格子欠陥量には大きな違いがないので②式のような単純な同位体組成平均の崩壊定数を用いることによって、MOXの格子膨張率を表した。

$$\lambda' = C_{Pu} \cdot \sum \lambda_i \cdot C_i \quad \dots ②$$

C_{Pu} ：Pu富化度 $Pu/(Pu + U)$

λ_i ：同位体iの崩壊定数 $[s^{-1}]$

C_i ：同位体iのPu中の組成比

同位体i： ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu 及び ^{241}Am

本試験で用いた試料のPu同位体組成比は同一であり、 $\sum \lambda_i \cdot C_i$ は $5.586E-12[s^{-1}]$ である。図3に②式より求めた λ' と保管時間tの積を横軸にとり格子膨張率の変化を示した。各Pu富化度のMOXは、同一曲線上で変化している。崩壊定数と保管時間の積は、図中の横軸は自己照射量と考えることができる。②式において α 崩壊する同位体として、熱処理以降に生成されるAm-241の効果を見逃しているが、これらの λ' に与える影響は1%程度である。図3から格子膨張率と $\lambda' \cdot t$ の関係式として③式を得た。MOXの室温、大気中の保管では、格子定数の膨張は0.23%で飽和する。

$$\Delta a/a_0 = 2.3 \times 10^{-3} (1 - \exp(-20000 \lambda' \cdot t))$$

...

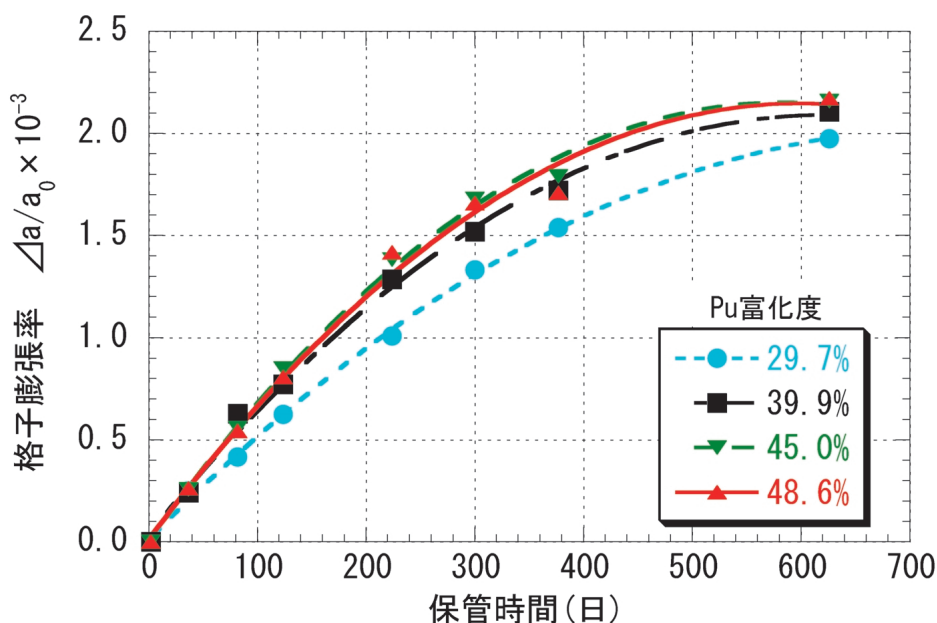


図2 格子膨張の保管時間依存性

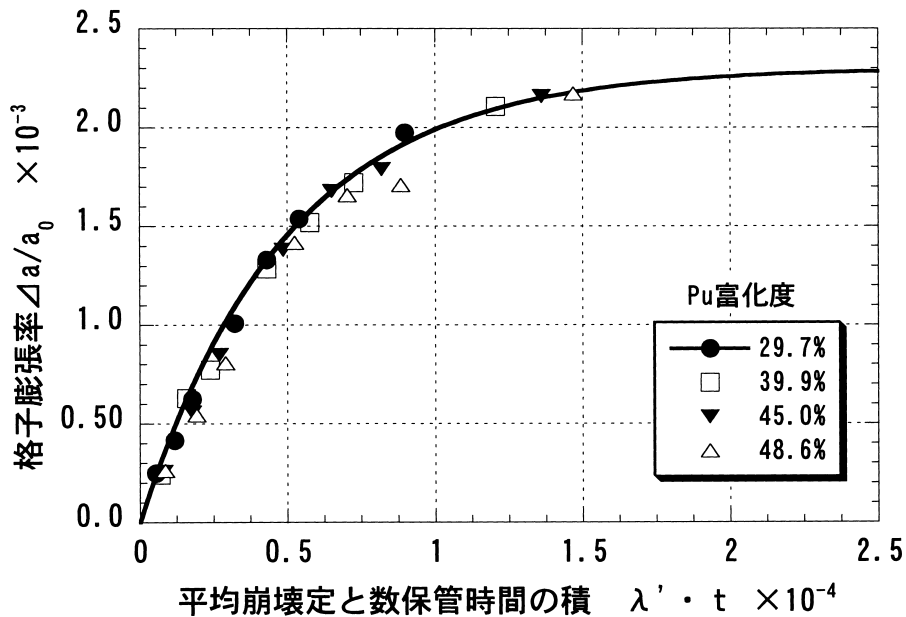


図3 MOXの自己照射による格子膨張

3.2 熱回復試験

図4に熱処理温度と格子膨張の回復率の関係を示す。異なる試料を各温度で2時間の熱処理を施した後、格子定数の測定を行った。回復率は、保管した試料の格子定数と、各温度での熱処理後の格子定数から求め、全膨張量のうち熱処理によって回復した割合を示す。図を見ると、29.7, 39.9, 48.6%PuのMOXは同一曲線で変化し、Pu富化度の依存性は観察できない。図4に文献のデータも

示した。各データは、熱処理時間が異なるため、直接的な比較はできないが、 UO_2 及び $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ は、MOXより短時間、 PuO_2 は長時間の熱処理が行われている。

図5に、2～8時間、等温熱処理した場合の格子膨張率の変化を示す。600℃、1,000℃では、8時間の熱処理でもゆっくりと回復が進んでいるが、400及び800℃では格子定数の回復は、ほぼ飽和している。

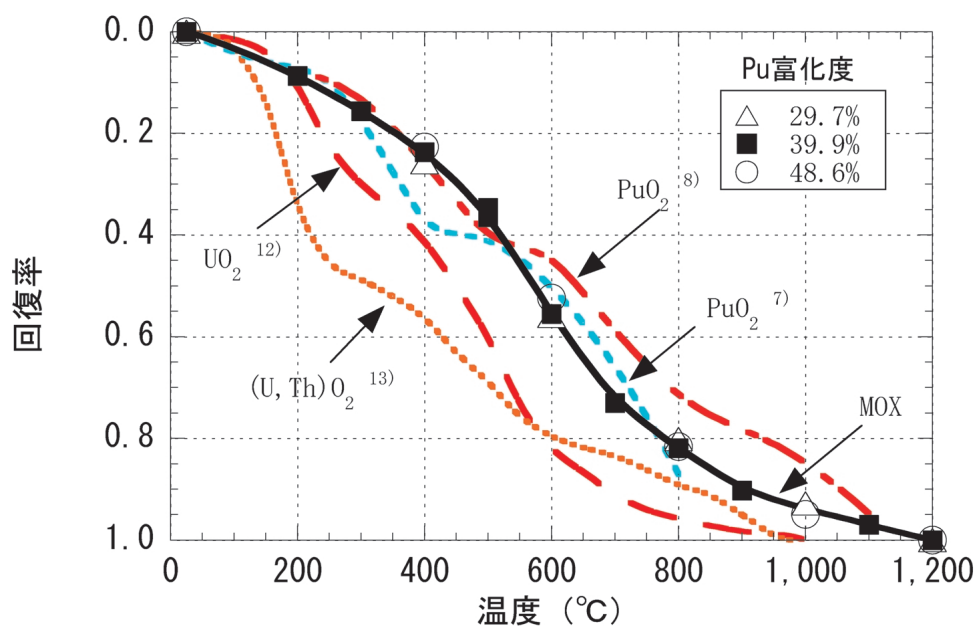


図4 熱回復率の比較

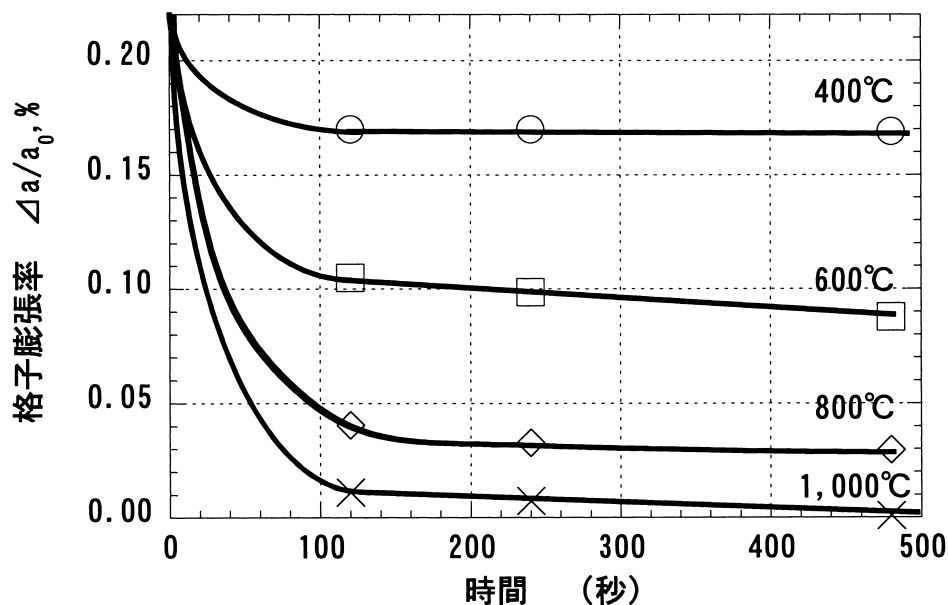


図5 等温熱処理による格子定数の変化 (48.6%Pu-MOX)

3.3 He 放出試験

表2に各温度で放出したガス量とガスの種類を示す。検出されたガスは、主に H_2 , H_2O , CO , CO_2 である。表面の吸着ガスを除去する目的で行った $1,100^\circ C \times 10$ 分の熱処理では、Heは観察されていない。その後の30分保持した熱処理では $900^\circ C$ 以上の温度で急激にガス放出量が多くなるが、これは、この温度領域において、 H_2 ガスの放出量が増加するためである。試験は、同一試料を用いて $700^\circ C$ から試験しており、 $900^\circ C$ まではHeは検出されず、 $1,000^\circ C$ で検出されたが、 $1,100^\circ C$ では検出されなかった。

4. 考察

4.1 自己照射効果による格子膨張

自己照射効果による格子膨張率は、図3より、各試料ともPu富化度に依存せずに約0.23%で飽和することがわかった。48.6%Pu-MOXは、ほぼ格子定数が飽和する約2年間の保管で、保管期間における α 線の崩壊量は、約 $4.2 \times 10^{18} \text{ decay/cm}^3$ と見積もられ、 α 線により生成されたフレンケル欠陥は、 $4 \sim 7 \times 10^{21} \text{ 個/cm}^3$ に相当する。しかしながら、フレンケル欠陥は保管中に回復が起こるため、飽和する欠陥数は、もっと少ない数である。フレンケル欠陥数と格子定数が直線関係にあると仮定し、保管中に欠陥の回復が起こらなければ、図3において格子膨張率は直線的に増加すると考えられる。図3の保管直後のデータを直線で近似

表2 MOXペレットからの放出ガス分析

温 度	1,100	700	800	900	1,000	1,100
保持時間	10min	30min	30min	30min	30min	30min
放出ガス量	38.41 μl	0.7 μl	1.0 μl	1.5 μl	4.1 μl	6.5 μl
放出ガスの種類	H H ₂ N O H ₂ O N ₂ CO CO ₂	H H ₂ N O H ₂ O N ₂ CO O ₂ CO ₂	H H ₂ H ₂ O CO	H H ₂ H ₂ O CO	H H ₂ He H ₂ O CO	H H ₂ H ₂ O CO

すると、飽和するフレンケル欠陥濃度は、 $2 \sim 3 \times 10^{21}$ 個/cm³と見積もられる。

29.7%Puと48.6%PuのMOXは、同じ保管時間内での α 崩壊量が、約1.7倍の違いがあるが、図3において各試料の格子膨張率の変化率は $\lambda' \cdot t$ に対して同一曲線で示される。これは、自己照射による格子欠陥が、時間をかけて蓄積されても、短時間で蓄積されても格子膨張率及び膨張率の飽和量に与える影響がないことを示している。K. Mendelssohnら³⁾は²⁴¹AmO₂、²³⁹PuO₂及び²⁴⁰PuO₂の自己照射効果による格子膨張率の変化を測定し、各試料の格子膨張率は $\lambda' \cdot t$ に対して同一曲線で示すことができ、単位時間当たりの自己照射量である照射速度は格子膨張の速度及び飽和量に影響がないことを示し、本試験結果と一致している。

図6には、本試験結果とこれまで報告されている膨張率の変化を比較した。定数A、Bを文献値と比較して表3に示した。格子膨張率の時間に対する変化は、 α 粒子により生成されるフレンケル欠陥の増加による格子定数の膨張と、リコイルイオンによる局所的な発熱によって起こる格子欠陥の回復によって一定の格子定数で飽和すると考えられている⁶⁾。定数Aは、格子膨張率の飽和する値、定数Bは、格子膨張の速度に関する定数であるが、MOXは、他の蛍石構造の酸化物に比べ、格子膨張率の飽和値(定数A)は小さく、格子膨張の速度(定数B)は大きい傾向である。

自己照射効果による格子膨張は、密度低下を引き起こす。保管中の重量変化はなく、自己照射効果による格子膨張はすべて体積変化に寄与すると仮定すると、保管時間 t における密度 ρ_t は、熱処理後の密度を ρ_0 とすると④式で求められる。

$$\rho_t = \rho_0 / (1 + \Delta a/a_0) \quad \dots ④$$

自己照射効果によりMOXの格子膨張が飽和したときの密度低下は、焼結試料の0.7%TD(理論密度比)の低下に相当し、ペレットの直径は約10 μ m増加すると予想される。しかし、約1年間保管したペレットについて、寸法測定を行ったが、有意なペレット寸法変化は観察できなかった。

表3 定数⁽¹⁾A、Bの比較

	A	B
This Work	2.30E-03	2.00E+04
²³⁸ PuO ₂ [7]	2.83E-03	1.08E+04
²³⁸ PuO ₂ [4]	3.20E-03	1.11E+04
²³⁹ PuO ₂ [1]	3.90E-03	0.87E+04
²³⁹ PuO ₂ ²³⁸ PuO ₂ [3] ²⁴¹ AmO ₂	3.38E-03	1.23E+04
²⁴¹ AmO ₂ [9]	2.39E-03	1.34E+04
(U,Th)O ₂ [13]	8.4E-3	-
UO ₂ ⁽²⁾ [11]	4.5~7.9E-3	-

(¹) $a/a_0 = A(1 - \exp(-B\lambda' t))$

(²)外部照射

[] 参考文献

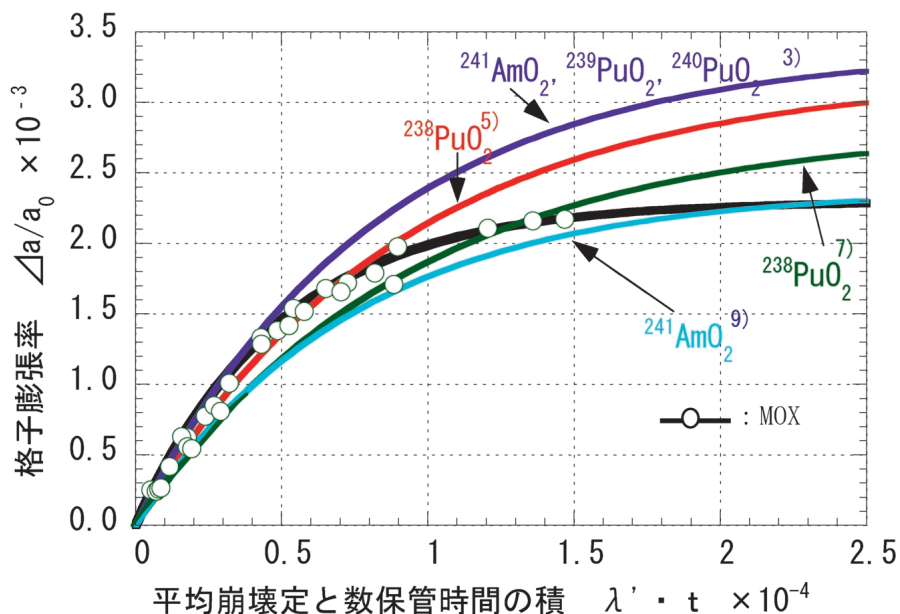


図6 自己照射による格子膨張率の比較

4.2 α線損傷の熱回復挙動

図4において、MOXの回復率の熱処理温度に対する変化は、明確には現れていないが、本試験で行った熱処理時間はPuO₂の文献値より短く、より長時間の熱処理を行うことによって、3段階の回復が観察できると予想される。図5に示した等温熱処理において、400℃及び800℃で回復がほぼ飽和することが観察された。この原因として、400℃以下400℃～800℃及び800℃以上の各温度領域において回復する格子欠陥の種類が異なるためと考えられる。図4及び図5に示した試験結果より、格子膨張の熱回復は回復～の3段階で、異なるメカニズムで起こっていると考え、各回復挙動の活性化エネルギーを求める。格子定数は、O/Mの変化に対して直線関係にあるため、フレンケル欠陥濃度も格子定数と直線関係にあると考えられる。そのため、各回復の活性化エネルギーは、格子

定数の変化量から求める。各回復における格子定数の変化($a - a_s$)は⑤式に示す1次反応と仮定する。

$$\ln(a - a_s) = -K_i \cdot t + C \quad \dots ⑤$$

a : 格子定数

a_s : 各回復における格子定数の飽和量

K_i : 回復*i*の回復の速度定数

t : 熱処理時間 [s]

C : 定数

図7に $\ln(a - a_s)$ を t に対してプロットした。格子定数の変化は400℃以下では回復～に起因する変化、400～800℃では回復～に起因する変化、800℃以上では回復～に起因する変化であると考えられるため、 a_s は、400℃以下の格子定数の変化では400℃で飽和した格子定数を、400～800℃の変化は800℃で飽和した格子定数の変化量を、800℃以上のデータは格子欠陥が完全に回復した時の格

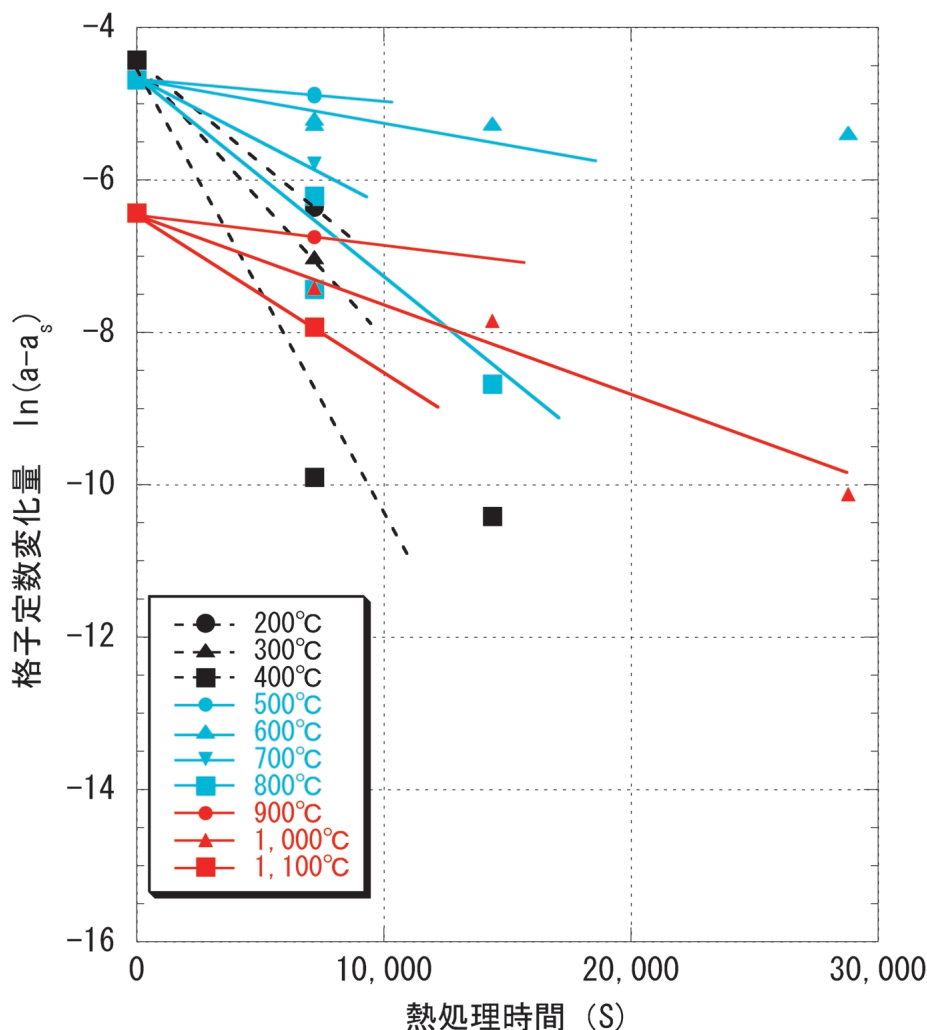


図7 格子定数変化量と熱処理時間の関係

子定数を用いた。図7の各直線の傾きは、⑤式より反応速度 K_i に等しい。 K_i と熱処理温度 T との関係は⑥式で表すことができる。

$$K_i = A \exp(-E/kT) \quad \dots ⑥$$

E : 活性化エネルギー [J]

$$= E / (1.602 \times 10^{-19}) [\text{eV}]$$

k : ボルツマン定数 [1.38066×10^{-23} J/K]

A : 定数

T : 温度 [K]

図8に $\ln K_i$ と $1/T$ の関係を示すが、各回復領域において直線で変化している。各回復における反応定数 K_i は、熱処理温度の関数で⑦～⑨式として得ることができた。

$$K_1 = 7.4 \times 10^{-3} \exp(-1600/T) \quad \dots ⑦$$

$$K_2 = 0.10 \exp(-6300/T) \quad \dots ⑧$$

$$K_3 = 2.1 \exp(-13000/T) \quad \dots ⑨$$

⑦～⑨式から、各回復反応の活性化エネルギーは、回復Ⅰ～Ⅲでそれぞれ0.14eV、0.54eV、1.1eVを得た。

表4に活性化エネルギーを他の文献と比較する⁵⁾⁷⁾¹⁰⁾¹⁴⁾。回復Ⅰの活性化エネルギーは、 PuO_2 で得られた値とよく一致しており、 UO_2 で得られた値より1桁低い。回復Ⅱ及び回復Ⅲの活性化エネルギーは、 UO_2 の報告のみで、MOXの活性化エネルギーは UO_2 に比べ低い値を示している。表5に UO_2 中の点欠陥の回復における活性化エネルギーと移動の活性化エネルギーを示す^{15)~22)}。 MO_{2-x} について酸

素空孔の移動の活性化エネルギーを0.2~0.7eVと²⁰⁾、490℃以下で UO_2 中の U_i (格子間ウランイオン)の移動の活性化エネルギーは0.1~0.4eVと報告されている。これらの活性化エネルギーは、MOXの回復Ⅰの活性化エネルギーとほぼ一致しているが、温度が400℃以下と低いことを考えると、酸素イオンのフレンケル欠陥の回復が支配的と考えられる。800℃以下で金属イオンの拡散係数を測定した文献はなく、1,000℃以上で金属イオンの移動の活性化エネルギーは、1~6eVと報告されている。また、 He の移動の活性化エネルギーに関する報告はなく、活性化エネルギーの比較からでは、回復Ⅰと回復Ⅱに相当する回復現象が金属イオンか He による欠陥かは判断できない。

He ガス分析に用いたペレットは、約2年間保管しており、ペレット内に蓄積された He は、約45 μl と見積もられる。試験結果では、1,000℃で約0.07 μl の He 放出が検出された。放出された He

表4 各回復ステージごとの活性化エネルギー

	回復Ⅰ	回復Ⅱ	回復Ⅲ
MOX [This Work]	0.14eV	0.54eV	1.1eV
$^{238}\text{PuO}_2$ [14]	0.15eV $\pm$ 0.05	-	-
PuO_2 [5]	0.20eV	-	-
PuO_2 [7]	0.23eV	-	-
UO_2 [10]	1.5eV	2.2eV	3.1eV

[参考文献

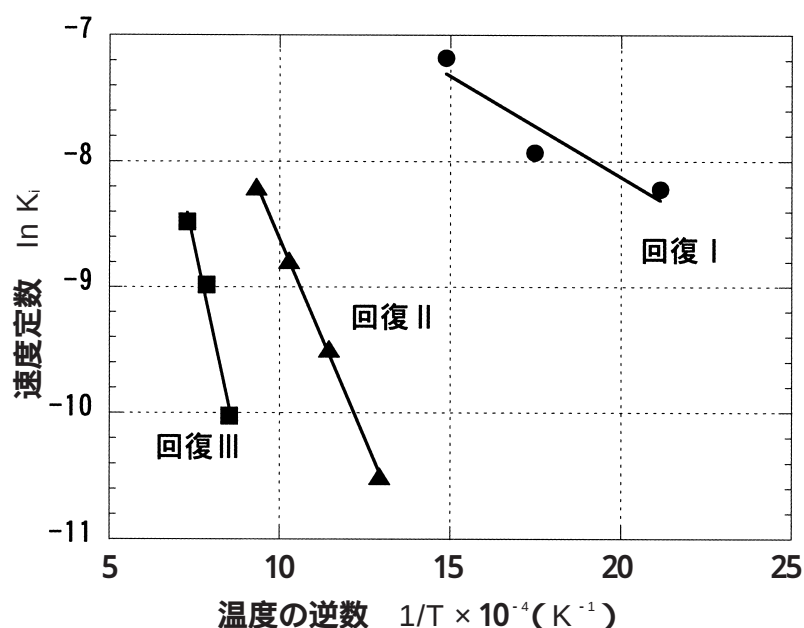


図8 速度定数の温度依存性

表5 活性化エネルギーの比較

	温 度	活性化エネルギー	参 考 文 献
試験結果			
回復	~ 400	0.14eV	[This Work]
回復	400 ~ 800	0.54eV	
回復	800 ~ 1,200	1.1eV	
点欠陥の回復試験			
U _i (格子間ウラン) in UO ₂	~ 490	0.1 ~ 0.4eV	[15]
V _U (ウラン空孔) in UO ₂	580 ~ 750	2.0 ~ 2.4eV	[16], [17], [18]
O _i (格子間酸素) in UO ₂	100 ~ 400	0.9 ~ 1.4eV	[16], [17], [18], [19]
V _O (酸素空孔) in UO ₂	700 ~ 800	1.7 ~ 2.8eV	[16], [17]
拡散の試験			
O in MO _{2±x}	200 ~ 1,000	0.2 ~ 0.7eV	[20]
U in MO _{2±x}	900 ~ 1,600	1.6eV	[21], [22]
Pu in MO _{2±x}	900 ~ 1,600	1.42eV	[21], [22]

は、ペレット内に蓄積されたHeに比べぐくわずであり、ペレット内にまだHeが保持されていると推定できる。Heの放出は、1,100℃では観察できなかったが、この原因の可能性として、次のようにペレット内でのHeの保持形態が変わったことが考えられる。結晶内に格子欠陥として存在したHeは、1,000℃以上の温度に上昇したことによりHeガスとしてペレット中のポアなどに移動してペレット内に保持されており、1,000℃で検出できたHeは、ペレットの表面近傍に存在していたものが放出され、1,100℃では、Heがペレット内のポアに保持されているため、検出できなかったと考えられる。結晶内に均一に格子欠陥として存在する場合は、格子定数の変化としてX線回折測定で測定できるが、ガスとしてポア中に存在する場合は、格子定数の変化として観察できない。熱回復の試験では、回復は800℃でほぼ回復が終了したが、Heの放出は900℃以下で観察されなかった。結晶内でのHeの移動が約1,000℃で起こるとすると、回復はHeの放出と関係があり、回復は、Heによる欠陥が回復されたためと推定できる。

以上のことからMOXについて観察された3段階の回復は、回復1 ~ 3について、それぞれ、酸

素イオンのフレンケル欠陥の回復、金属イオンのフレンケル欠陥の回復、Heにより形成される格子欠陥の回復に起因すると推定できる。これは、UO₂及び(U, Th)O₂による試験で報告^{12),13)}されている熱回復メカニズムと一致している。

図4にUO₂、(U, Th)O₂、PuO₂、MOXの熱回復の温度依存性を比較した^{7),10),12),13)}。熱回復は、回復1 ~ 3の3つのメカニズムで起こっており、各回復ステージの回復量は、それぞれのメカニズムによって生じる格子ひずみ量に一致する。PuO₂については、回復2に相当する800℃以上の高温の熱回復については、議論されておらず、Heによる格子欠陥の回復は報告されてない。しかし、図4からPuO₂の熱回復についても、約800℃以上の高温では3番目の回復を確認することができる。表6に図4の各回復量から見積もった全体の格子膨張量に占める各欠陥の格子膨張の割合を示した。MOXは、酸素イオンのフレンケル欠陥の効果、金属イオンのフレンケル欠陥の効果及びHeによる格子欠陥による効果は、それぞれ、およそ25%、55%及び20%である。一方、UO₂、(U, Th)O₂及びPuO₂は、ほぼ同じ割合で40%、40~45%、15~20%である。MOXの格子膨張は、他の酸化物に比

表6 全格子膨張に占める各格子欠陥による格子膨張の割合

	UO ₂ [12]	(U, Th)O ₂ [13]	PuO ₂ [10]	PuO ₂ [7]	MOX [This Work]
飽和格子膨張率	0.84%	0.55%	0.338%	0.315%	0.23%
酸素イオンの欠陥 回復	34%	46%	45%	40%	25%
金属イオンの欠陥 回復	36%	39%	38%	45%	55%
Heによる欠陥 回復	30%	15%	17%	15%	20%

[参考文献

べ、酸素イオンのフレンケル欠陥の効果が小さく、金属イオンのフレンケル欠陥の効果が大きくなっている。

フレンケル欠陥による格子定数の変化は、空孔の増加による格子定数の減少と格子間イオンによる格子定数の増加が考えられるが、格子間イオンの効果が大きいと、結果的にフレンケル欠陥の増加により格子定数が増加する。PuとUは、価数が変化しやすく、Puは+4価から+3価に、Uは+4から+6価に変化する可能性がある。このような変化は、イオン半径の変化により格子定数にも影響を与える。MOXの場合、格子欠陥周りで、U及びPuの両方の価数が変化することによって電氣的に中性を保つことができ、このような価数変化が起こることによって、各欠陥の格子膨張への効果に影響を与えることが考えられる。

5. おわりに

O/Mを2.00に調製した29.7~48.6%PuのMOXについて、2年間の保管を行い格子定数の変化を調べた。更に、格子膨張の熱回復試験を行い、以下の結果を得た。

格子膨張率と自己照射量の関係を整理し、崩壊定数の同位体組成平均と保管時間の関数の式を得た。格子膨張率は約0.23%で飽和し、0.7%の理論密度低下があると予想される。自己照射効果による0.7%の密度低下により、ペレットの直径は約10 μ m増加すると予想される。

格子膨張の熱回復は3段階あり、それぞれの活性化エネルギーは、0.14eV、0.54eV及び1.1eVと得た。各回復は酸素イオンのフレンケル欠陥の回復、金属イオンのフレンケル欠陥の回復及びHeによる格子欠陥の回復と考えられる。全格子膨張量に占める各欠陥の効果は、酸素イオンの欠陥が約25%、金属イオンの欠陥が約55%、Heによる欠陥が約20%と見積もった。MOX中の格子欠陥の存在は、金属イオンの価数を変化させるため、UO₂やPuO₂の格子膨張に比べ、酸素の格子欠陥の効果が小さく、金属イオンの格子欠陥の効果が大きい。

なお、約1年間保管したペレットでは、ペレットの寸法変化は観察できなかった。また、格子膨張が起こった燃料を炉内に装荷しても、照射初期の熱回復によりほとんどの格子欠陥は回復し、照射挙動上は、照射中の格子欠陥の方が大きいという問題にならないと考えられる。

参考文献

- 1) M.H.Rand, A.C.Fox, R.S.Street: "RADIATION SELF-DAMAGE IN PLUTONIUM COMPOUNDS", *Nature* **196** (1962)
- 2) R.O.Elliott, C.E.Olsen: "Comparison of Self-Irradiation Effects in Alpha Plutonium Enriched and Unenriched in ²³⁸Pu", *Journal of Appl. Phys.*, Vol. **35**, 6 (1964)
- 3) K. Mendelssohn, E. King, J. A. Lee, M. H. Rand, C.S.Griffin, R.S.Street: "Self irradiation damage in transuranic elements and compounds", *Plutonium* **1965**
- 4) J.Leteurtre, Y.Quere: "SELF-IRRADIATIONS", *Irradiation Effects in Fissile Materials* (1972)
- 5) T. D. Chikalla, R. P. Turcotte: "SELF-RADIATION DAMAGE INGROWTH IN ²³⁸PuO₂", *Radiation Effects Vol. 19* (1973)
- 6) W.J.Nellis: "THE EFFECT OF SELF-RADIATION ON CRYSTAL VOLUME", *Inorg.Nucl.Chem.Letters*, Vol. **13**, (1977)
- 7) M.Noel, J.Fuger: "SELF-RADIATION EFFECTS ON THE LATTICE PARAMETER OF ²³⁸PuO₂", *Inorg. Nucl. Chem.Letters*, Vol. **10**, (1974)
- 8) W.C.Mosley: "Self-Radiation Damage in Curium-244 Oxide and Aluminate" *J. Amer. Cera. Soc.*, Vol. **54** (1971)
- 9) C. Hurtgen, J. Fuger: "SELF-IRRADIATION EFFECTS IN AMERICIUM OXIDES", *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, Vol. **13** (1977)
- 10) R.P.Turcotte: "ALPHA RADIATION DAMAGE IN THE ACTINIDE DIOXIDES", *Plutonium and Other Actinides* **1975**
- 11) W.J.Weber: "INGROWTH OF LATTICE DEFECTS IN ALPHA IRRADIATED UO₂ SINGLE CRYSTALS", *Journal of Nucl. Mater.* **98** (1981)
- 12) W.J.Weber: "THERMAL RECOVERY OF LATTICE DEFECTS IN ALPHA-IRRADIATED UO₂ CRYSTALS", *J. Nucl. Mater.*, **114** (1983) 213
- 13) R.Evron, G.Kimmel, Y.Eyal: "Thermal recovery of self-radiation damage in uraninite and thorianite", *J.Nucl.Mater.* **217** (1994)
- 14) I.I.Kpshukov, L.V.Dudakov, G.N.Yakovlev, "ACTIVATION ENERGY OF THE FIRST STAGE OF ANNEALING OF IRRADIATED Pu²³⁸O₂", *Soviet Physics-Solid State*, **12**, 7 (1971)
- 15) J.Soullard: "CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DEFAUTS DE STRUCTURE DANS LE BIOXYDE D'URANIUM", *French Commissariat al' Energie Atomique Report*, CEA-R-4882 (1977)
- 16) H.Blank: "CONCLUDING REMARKS OF SESSION CHAIRMAN", *Plutonium and Other Actinides*, (1976)
- 17) D.Vollath: "RECOVERY PROCESSES IN QUENCHED AND NEUTRON IRRADIATED URANIUM DIOXIDE", *Plutonium and Other Actinides*, (1976)
- 18) P.Nagels, W.Van Lierde, R.DeBatist, M.Denayer, L.DeJonghe, R.gevers: "MIGRATION AND RE-ORI-

ENTATION OF OXYGEN INTERSTITIALS, AND
MIGRATION AND SELF-DIFFUSION OF URA-
NIUM IN UO_2 ", Thermodynamics, Vol.II (1966)
311

19) W.Breitung: " OXYGEN SELF AND CHEMICAL DIF-
FUSION COEFFICIENTS IN UO_{2+x} ", J. Nucl. Ma-
ter., 74 (1978)

20) F.Dannucci, C.Sari: " OXYGEN DIFFUSION IN URA-

NIUM-PLUTONIUM OXIDE FUELS AT LOW TEM-
PERATURES " , J.Nucl.Mater., 68 (1977)

21) A.s.Bayoglu, R.Renzelli, Solid State Ionics 12(1984)
53

22) R.Lindner, D.Reimann, F.Schmitz: " DIFFUSION IN
MIXED U/Pu OXIDES ", Plutonium as a Reactor
Fuel, (1967)