

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2014

課題番号：23656595

研究課題名(和文)電気的手法による核燃料内の化学・物理状態分布評価

研究課題名(英文)On the correlation between electrical properties and physical/chemical states in the nuclear fuel

研究代表者

逢坂 正彦(Osaka, Masahiko)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門・大洗研究開発センター・福島燃料材料試験部・主任
研究員

研究者番号：10421471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：核燃料を模擬した試料に電気的測定手法を適用することにより、燃料マトリクス相の酸素不定比状態や各相の化学・物理状態と電気的特性の相関を明らかにすることを目的とし、燃料マトリクス相と金属相の相関に着目して電気化学インピーダンス測定等の各種測定を行った結果、両相は結晶構造は異なり相としては独立であるものの何らかの電気的相互作用が生じている可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Correlation between electrical properties and various physical/chemical states in the nuclear fuel were investigated by using surrogate materials. Electrochemical impedance measurement with focus on interaction between fuel matrix and metal phases has implied possible electrical interaction in spite of independency of each phases in terms of structures.

研究分野：核燃料工学

キーワード：核燃料 電気的特性 セリウム酸化物 ネオジム モリブデン 電気化学インピーダンス測定

1. 研究開始当初の背景

原子炉内における核燃料は、核分裂連鎖反応により、高温（最高約 2,500 以上）急峻なペレット径方向温度勾配（1mm 以内に 700 以上）多元系（40 元素以上）中性子・核分裂片等各種量子ビームの高線量照射環境に晒され、かつ、それらが時間・空間変化する非平衡・複雑系である。この結果、核燃料は、燃料マトリクス・複合酸化物・金属・核分裂ガス・粒界・その他、多相が不均一に分布する状態となる。高速炉をはじめとする次世代炉用の高性能燃料設計のためには、照射後試験により、このような不均一に分布する多相の化学・物理状態の分布を知り、かつ、それらの動的挙動評価の基本となる物質移動に関する情報を知った上で、炉内照射挙動を本質的に理解することが前提となる。燃料マトリクス相以外の各相の大きさは $\sim 1\mu\text{m}$ 程度であることから、メソスケールでの各相の化学・物理状態の分布同定が欠かせない。然るに、これまでは X 線回折を主としたマクロスケール、ないしは、TEM 観察等によるミクロスケールによる同定手法しか無く、照射挙動解明には程遠い状態である。また、燃料の相状態は燃料マトリクス相における酸素不定比に支配され、酸素不定比が物質移動経路として重要な粒界相や相間界面の特性へ与える影響が重要であることが分かっている。

2. 研究の目的

核燃料を模擬した試料に電気的測定手法を適用することにより、燃料マトリクス相の酸素不定比状態や各相の化学・物理状態と電気的特性の相関を明らかにする。また、電気化学インピーダンス (EIS) 測定により、多相が均質に分布した体系における酸素不定比と各相、特に粒界相との相関を導き出す。両者を併せて、核燃料内のメソスケールでの化学・物理状態分布と酸素不定比の相関を見出すことを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、核燃料の模擬として、物理化学特性が燃料マトリクス相 $(\text{U, RE})\text{O}_{2\pm x}$ (U: ウラン、RE: 希土類元素) と類似し、非放射性であるため効果的に体系的な研究を実施可能な CeO_2 に RE を固溶させた $(\text{Ce, RE})\text{O}_{2-x}$ 、並びに核燃料中の金属相の影響を評価するために Mo を加えた CeO_2 -Mo を対象として研究を行った。

(1) 固溶体調製手法開発及び試料調製

Ce 及び Nd が原子レベルまで均一に固溶した $(\text{Ce, RE})\text{O}_{2-x}$ 試料を調製する手法として、液相において Ce と Nd を混合させてから酸化物粉末に転換する手法を検討した。RE として Nd を選定し、硝酸セリウム粉末と Nd_2O_3 粉末をそれぞれ純水及び 1M 硝酸にて溶解させて所定の原子数比となるように溶液を混合した。混合溶液をアルミナ皿で 150 にて蒸発

乾固させ、500 にて脱硝した後、空気雰囲気中 1,000 で 10 時間加熱することにより、 $(\text{Ce, RE})\text{O}_{2-x}$ 酸化物に転換した。

$(\text{Ce, RE})\text{O}_{2-x}$ 固溶体試料粉末は、各種のキャラクタリゼーションを行うため、粉碎・混合、一軸加圧により円柱状に成型した。粉碎・混合はメノウ製の乳鉢と乳棒を用いて PVA (ポリビニルアルコール) を少量添加したアセトン溶媒中で実施し、乾燥後 6mm のダイセットを用いて 200 MPa で 2 分間加圧して成型体を得た。成型体はアルミナ製焼結皿上で乾燥空気ガス気流中 1,400 で 4 時間焼結熱処理を行なった。熱処理した試料は、外観観察、マイクロメータと電子天秤による寸法・重量測定を行ない、密度と酸素不定比を算出した。また一部の試料について、Ar-4% H_2 ガス気流中 1,400 で 4 時間還元熱処理を行い、酸素不定比 x を調整した。

CeO_2 -Mo 試料については、 CeO_2 及び Mo 粉末を出発物質とし、所定の混合比となるように両者を秤量・混合・粉碎後、200 MPa で 2 分間加圧して成型体を得た。成型体を Ar-4% H_2 ガス気流中 1,600 で 4 時間熱処理することにより CeO_2 -Mo 試料を調製した。また市販の Mo 単相高密度試料 (Mo タブレット、 $10 \times 5\text{mm}$) 及び CeO_2 粉末を 200 MPa-2 分間で加圧した成型体を調製し、EIS 測定に供した。

(2) キャラクタリゼーション

調製したペレット状試料については、微細組織観察、EIS 測定及びピッカース硬さ測定を行った。

EIS 測定については、1,000 までの高温で EIS 測定が行える装置を整備し、Mo タブレットの測定により装置性能を確認した。測定温度は、400、600、800 及び 1,000 で昇温速度は 10 /min とした。最高温度に到達後、10 分後に測定を開始した。焼結雰囲気は 4% H_2 -Ar ガスフローとした。一方 CeO_2 成型体については、1,000 ・空気中で測定を行った。測定条件として、交流電流の振幅を 0.1 mA と一定にし、周波数を $10^{-1} \sim 10^5$ Hz に変化させインピーダンスの周波数応答を測定した。

4. 研究成果

(1) 試料調製技術開発

調製した $(\text{Ce, RE})\text{O}_{2-x}$ 試料の X 線回折を行ったところ、蛍石構造の $(\text{Ce, RE})\text{O}_{2-x}$ に起因するピークのみが検出され、出発物質に起因するピークは観察されなかったことから、原子レベルまで均一に固溶した $(\text{Ce, RE})\text{O}_{2-x}$ 固溶体試料が調製されていることを確認した。図 1 に $(\text{Ce, RE})\text{O}_{2-x}$ 試料の外観を示す。リファレンスである CeO_2 の色は肌色を呈しているが、 $(\text{Ce, RE})\text{O}_{2-x}$ 試料では緑がかかった色をしており、Nd の添加量の増加とともに緑色が濃くなっている。また還元熱処理後試料では色が濃茶色に変色していることが観察された。寸法重量測定結果から酸素不定比 x を求めたとこ

る、表 1 に示す通り、還元熱処理後の試料の酸素対金属原子数比 (O/M 比、 $=2-x$) は組成によらず概ね 1.5 であり、すべての Ce が III 価に還元されたことが示唆された。

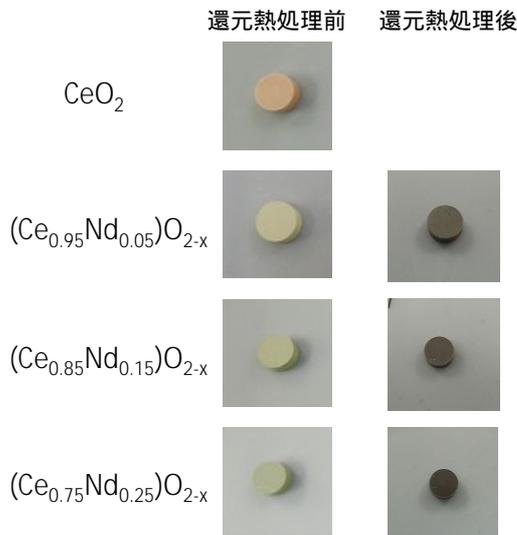


図 1 還元熱処理前後の (Ce, RE)O_{2-x} 試料外観

表 1 還元熱処理前後の (Ce, RE)O_{2-x} 試料酸素不定比

組成	還元熱処理前 2-x	還元熱処理後 2-x
(Ce _{0.95} Nd _{0.05})O _{2-x}	1.975	1.503
(Ce _{0.85} Nd _{0.15})O _{2-x}	1.925	1.497
(Ce _{0.75} Nd _{0.25})O _{2-x}	1.875	1.501

(2) キャラクタリゼーション

図 2 に CeO₂-Mo 試料の微細組織写真を示す。灰色の CeO₂ 相と白色の Mo 相で構成され、両者の反応等により生じる第三相は観察されなかった。

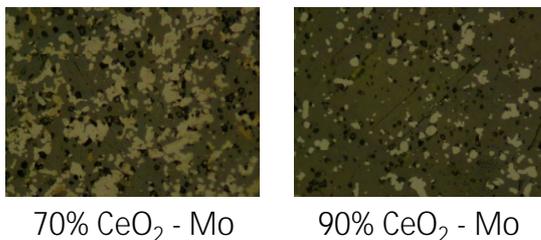


図 2 CeO₂-Mo 試料の微細組織写真

図 3 に 400 ~ 1,000 の昇温時における Mo タブレットの EIS 測定結果を示す。ナイキスト線図における Z' 及び Z'' はそれぞれ、インピーダンス $Z (=Z' + iZ'')$ の実数成分及び虚数成分にマイナスをかけた値を示す。各温度条件において Z' は周波数に依らず、ほぼ一定の値を示し、各周波数における Z'' の値はほぼ同じ値を示している。これは Mo 試料のインピーダンスは以下に示す RL 直列回

路により解釈することが可能であることを示している。

$$\begin{array}{c} R \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ L \\ \text{---} \text{---} \end{array} \quad Z = R - j \frac{1}{\omega C}$$

一方、各温度条件の測定において Z'' の周波数依存性はほぼ一定であることから、等価回路の L は装置固有の値であると考えられる。したがって、Mo については Z' の値、すなわち R 値 (抵抗値) により結果を整理することとした。Mo タブレットの各温度における抵抗値を図 4 に示す。抵抗値は温度の増加に伴い線形的に増加し、これは金属の抵抗の特性として良く知られているものと一致することから、本装置により 1,000 の高温まで EIS 測定が可能であることを確認した。

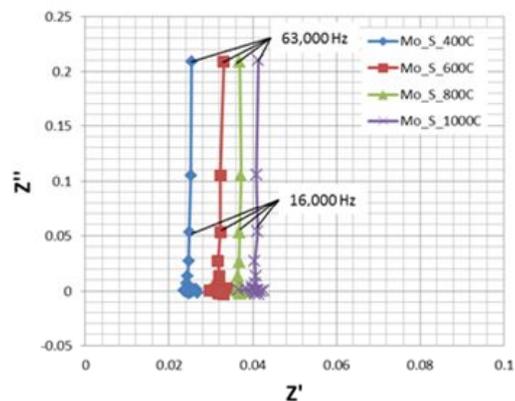


図 3 Mo タブレット試料の EIS 測定結果 (ナイキスト線図)

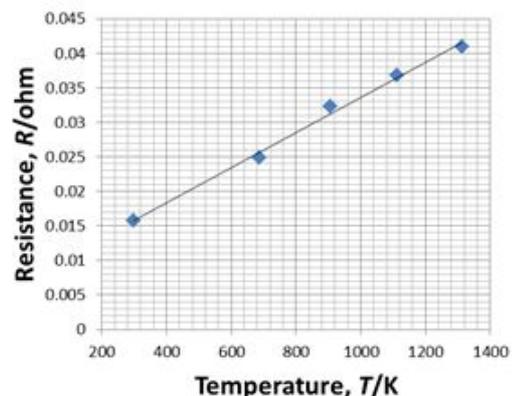


図 4 Mo タブレットの Z' の温度依存性

図 5 に 1,000 における CeO₂ 成型体のナイキスト線図を示す。加熱時間を増加させると結晶粒間にネックが形成されて抵抗が減少する傾向が観察された。ナイキスト線図の形は下に凸の半円上となり以下で示される等価回路を形成していると思われる。

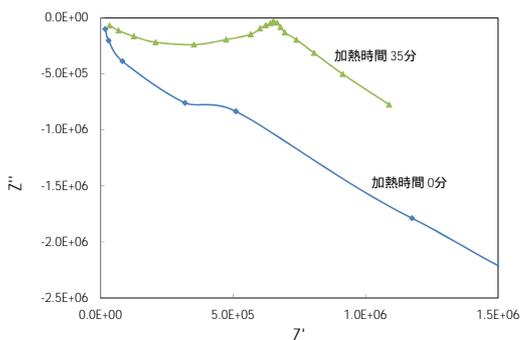
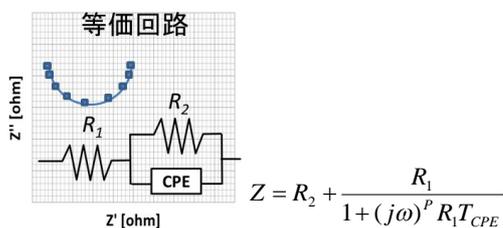


図5 CeO₂成型体の EIS 測定結果 (ナイキスト線図)

CeO₂-Mo 試料のナイキスト線図については、解釈が非常に困難な形状となった。一部、CeO₂の形状 (下に凸の半円) と Mo の形状 (直線) が含まれている様子が観察されたことから、両相の情報とそれらの相互作用の結果としての情報を反映している可能性がある。EIS 測定によるナイキスト線図は試料の状態のみならず装置全体の絶縁状態等にも影響を受けて複雑であることから、電気抵抗が大きく異なる二相試料相状態の EIS 測定による評価は多量の試料の系統的な測定・評価が必要である。

図6に CeO₂-Mo 試料のビッカース硬さ測定の CeO₂濃度依存性の結果を示す。CeO₂濃度が80%以上では濃度が高くなるにつれてビッカース硬度が低下する傾向が観察された。

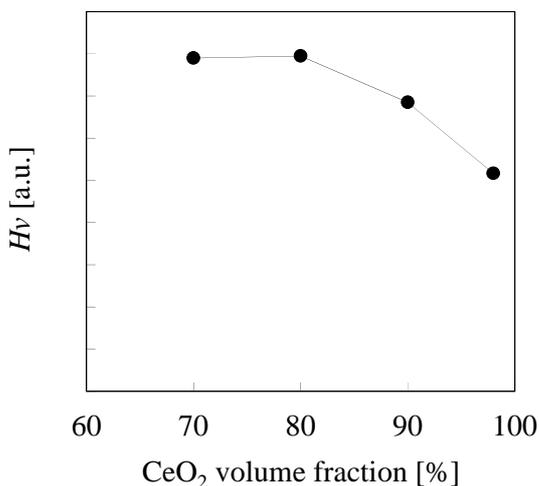


図6 CeO₂-Mo 試料のビッカース硬さ測定の CeO₂濃度依存性

本研究において、核燃料を構成する燃料マトリクス相と金属相の相関に着目して各種測定を行った結果、結晶構造は異なり相としては独立であるものの、両相間に何らかの電気的相互作用が生じている可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等 〔学会発表〕(計1件)

K. Tanaka, M. Osaka, et. al, Effect of Fission Products Accumulation on Thermophysical Properties of Oxide Fuels for Fast Reactors, Mar. 12, 2012, 1st Asian Nuclear Fuel Conference, Osaka, Japan.

6. 研究組織

(1)研究代表者

逢坂 正彦 (OSAKA, Masahiko)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門・大洗研究開発センター・福島燃料材料試験部・主任研究員
研究者番号：10421471

(2)研究分担者

田中 康介 (TANAKA, Kosuke)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門・大洗研究開発センター・福島燃料材料試験部・主任研究員
研究者番号：20421779