

[H27-6]

ミクروسコーピックな視点から見た核燃料中での希ガス析出挙動の解明 Study on the Behavior of Precipitated Noble Gases in Nuclear Fuel from View Point of Microscopic analysis

芹澤弘幸^{A)}, 大石佑治^{B)}, 安永和史^{C)},
Hiroyuki Serizawa^{A)}, Yuji Ohishi^{B)}, Kazufumi Yasunaga^{C)}
^{A)} Japan Atomic Energy Research Institute
^{B)} Osaka University
^{C)} The Wakasa Wan Energy Research Center

Abstract

We are studying the variation of morphology of FCC-type material by the precipitation of He using CeO₂ (001) thin film which was heat treated at 1273 K for 2h. The films were irradiated with 130-keV He⁴⁺ ions using 400-keV ion implanter of TIARA. The ion doped film was heat treated at 1773 K for 2 h in air. After the heat treatment, the sample was prepared for STEM analysis by FIB. It was found that many blisters are formed on the surface of the thin film. The blisters are considered to be formed by gas bubble accompanied by the precipitation of He beneath the surface. The lid of the blister is blown away since the sample is ceramics. Many gas bubbles are formed in the thin film. The size of the gas bubble falls within the range from 30 to 100 nm in diameter. The shape of the gas bubble is truncated octahedron but clearly different from that of void, which mean that the existence of He in the gas bubble effect on the shape of the gas bubble.

Keyword: Negative crystal, CeO₂, STEM, Gas bubble

1. 緒言

我々は、実験的に再現することが難しいために現象論的議論に止まらざるをえなかった燃料中でのFPガス析出挙動に関する研究の第一弾として、プルサーマル燃料中でのHe挙動に注目した研究を展開している。「プルサーマル計画」は、使用済み燃料を再処理してU、Puを抽出し、これを用いて製造したMOX燃料を商用軽水炉で燃料として使用する計画である。実際の照射は始まってはいるものの、

海外で製造されたMOX燃料は、国内に輸送後、照射の可否の議論等により、その貯蔵期間は長いもので既に15年を越えている。福島第一原発事故の影響により、今後も照射が延期される可能性は高く、更に貯蔵期間は長期化すると考えざるをえない。貯蔵が長期に及んだ場合、Puから放出されるHeの影響を考慮しなければならない。

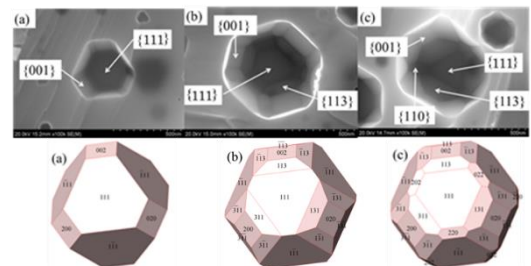


Figure 1. Three-types of the Negative Crystal

[H27-6]

He は、燃料中で析出すればスエリングを誘発し、pellet-cladding mechanical interaction (PCMI)の原因となる。再処理燃料中での He 挙動に関する研究は、主として軽水炉用 MOX 燃料の使用実績のある、フランス及びドイツが牽引する形で進められている。フランスでは、イオン照射により UO_2 に He を注入した試料を用いて、He が octahedral サイトに固溶すること、及び粒界拡散係数が粒内拡散係数に比べてはるかに大きいこと、並びに He ガスバブル形成にはしきい温度が存在することを明らかにした^[1,2]。ドイツでは、 $^{238}\text{PuO}_2$ に蓄積された He を用いた拡散挙動の解明が進められている^[3]。スウェーデンでは、第一原理計算による He クラスターの構造解析及び、拡散機構の解明が進められている^[4]。我が国では、Serizawa 等が MA-MOX 燃料の観点から He 挙動を研究すべく、競争的資金[文部科学省原子力システム開発事業 (平成 23 年終了) 及び科研費基板研究 A (平成 25 年終了)]をベースとして研究を展開した。その結果、FP ガス元素と異なり、粒内にガスバブルを形成することなく燃料ペレットから放出されると考えられてきた He が、実はガスバブルを形成してスエリングを誘発するという工学的に重要な成果と共に、形成されたガスバブルが温度上昇により負結晶に変化するという自然科学的に興味深い知見を得ることに成功した。多面体形状の負結晶は、He 析出時の焼鈍温度に依存して、Figure 1 に示すように変形した。Serizawa 等は、その変形が He 析出による負結晶内部の内圧変化に起因するものであること、及び負結晶の形状を議論するためには、負結晶を構成する格子面の成長速度を考慮した Step Free Energy Model を導入する必要があることを明らかにした。また表面積の効果により、 $\{111\}$ 及び $\{001\}$ からなる立方八面体の負結晶が形成されないことを明らかにしたのも興味深い成果である^[5,6]。しかしながら、He ガスバブルに由来するスエリングを抑制する方法についてはこれまで全く議論されていない。そこで我々は、セラミックス中に発現するガスバブルの臨界核に注目した。ガスバブルが臨界核のサイズを越えない場合、消滅して He はペレット表面から放出される。我々は、He ガスバブルの臨界核サイズを評価して、析出した He が形成するガスバブルがそのサイズに到達しない条件を明らかにすることができればスエリングを回避できると考えた。本研究成果は、米国で近々開始される燃料中での Xe の挙動に関する研究とも密接に関係するため、Argonne National Laboratory (ANL) の研究チームから、共同研究の打診を受け、これを受諾している。本年度は、バルクサイズの CeO_2 を太陽炉によって製造し、ミリオーダーの単結晶中での He 析出挙動を調べる予定だった。

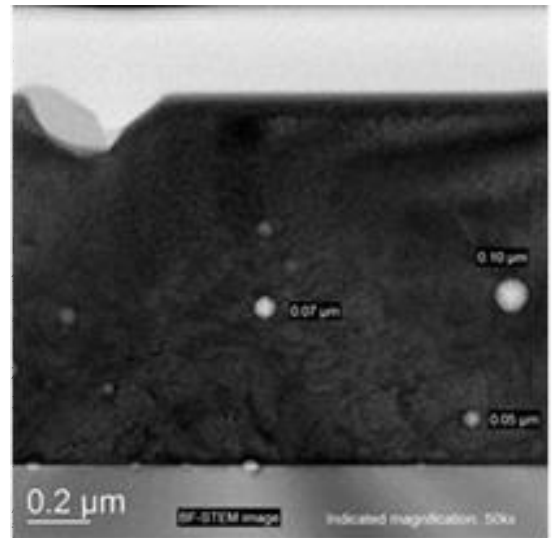


Figure 2. BF-Cross sectional BF-STEM image of He doped film

た
 めに、太陽炉での試験時間が十分とれず、成功には至らなかった。本校では、並行して実

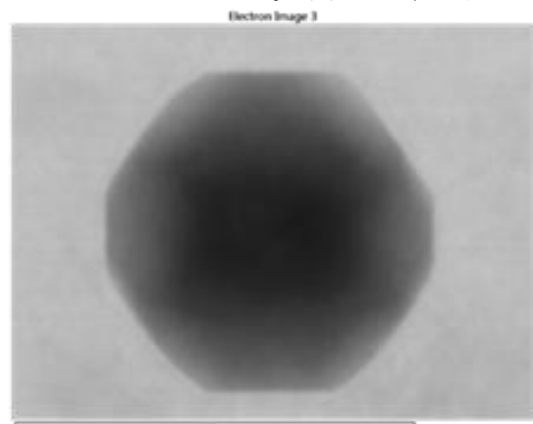


Figure. 3 STEM image of the gas bubble

施した CeO_2 薄膜にイオン注入したヘリウムの析出挙動を、FIB-SEM 及び STEM によって観察した結果を報告する。

2. 実験方法

スパッタ法により、 CeO_2 薄膜(膜厚 800 nm)を $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に製膜し、マッフル炉で 2 時間、 1000°C でアニールした。 CeO_2 は高温では容易に還元されてしまうため、薄膜試料のアニールは空気中で行った。高崎量子応用研究所のイオン注入装置により、薄膜試料に室温で 130 keV のヘリウム ($3.75 \times 10^{15} / \text{cm}^2$) をイオン注入した後、大気中 1500°C で 2 時間アニールしてヘリウムを放出させた。薄膜表面を FIB-SEM で、薄膜断面を TEM 観察した。

[H27-6]

3. 結果及び考察

He イオンを照射した後、アニールした薄膜を、FIB によって加工した薄膜断面の STEM 像を Figure 2 に示す。試料断面には、キャビティーが多数観察された (Figure 中白点)。キャビティーのサイズは直径数十~100nm であり、He のイオン注入量が最も多い薄膜中央部分で、特に大きなキャビティーの成長が見られた。

キャビティーの STEM 像 ((100)方向) を Figure 3 に示す。発現したキャビティーは、その切り口が六角形であることから、Figure 1. に示した多面体構造のうち、(111)及び(100)から構成される 14 面体構造構造 (右端) であることがわかる。キャビティーがボイドの集積だけによって形成されたものとする、その形状は Wulff-shape をとるものと考えられる。結晶構造が同じであることから、CeO₂ 単結晶の Wulff-shape は、UO₂ の単結晶の Wulff-shape とほぼ同じであると考えて良い。Castel によって報告された UO₂ の Wulff-shape は、その表面自由エネルギーの高い(100)よりも(111)が選択

Figure 4. Morphology of film surface examined by FIB-SEM

的に成長しており、全表面積に占める割合は大きくなる。^[7]。したがって、Wulff-shape の (100)方向の断面は、Figure 3 のキャビティーのような正六角形に近い形状にはならない。Serizawa 等は、気相法で作成した UO₂ 単結晶を用いた実験で、(100)が成長する原因が、そのキャビティーの内圧上昇にあることを示した。すなわち、薄膜中に発現したキャビティーは、ボイドの凝集と、その内部に析出した He によって形成された He ガスバブルであることが明らかになった。

更に、薄膜表面を FIB-SEM によって観察したところ、Figure 4 に示すように、ステップのそこそこに、多数の空孔が発生していた。こ

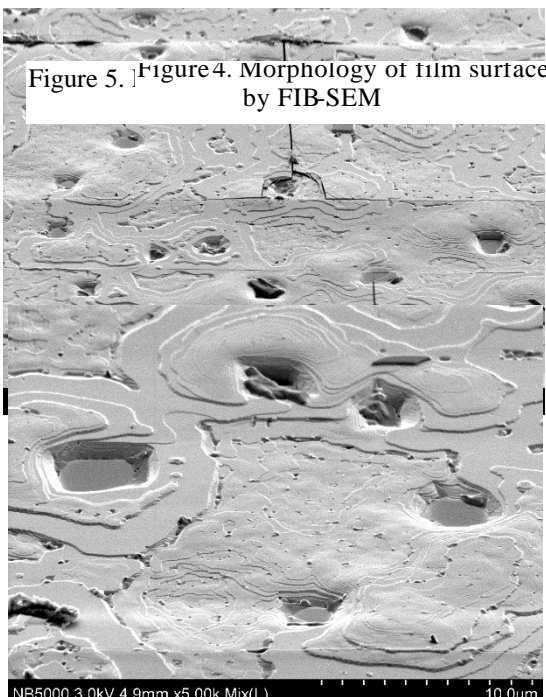


Figure 5. Morphology of film surface examined by FIB-SEM

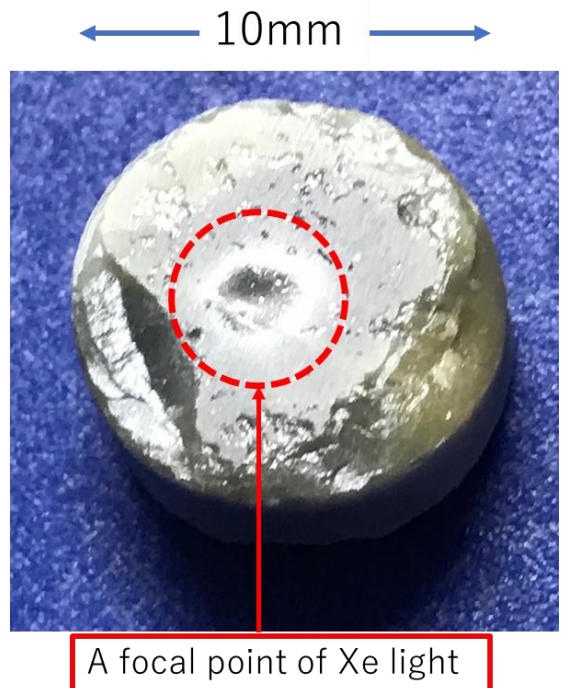
、UO₂ 多結晶試料を用いた He 析出試験後の結晶粒表面でも観察されており、加熱時に濃度勾配に沿って、拡散した He の析出に起因するプリスタの痕跡であると考えられる^[5]。更に薄膜表面を拡大した Figure 5 によれば、空孔のエッジは、概ね直線的であり、表面下の負結晶形成が疑われるが、プリスタ破裂後にステップ成長が発生した可能性があるため、現状では判別できない。

4. 今後の予定

昨年度の経験から、台風とそれ伴う長期間におよぶ曇天の気象条件下では、本研究で必要とするバルクサイズの CeO₂ 作成は困難であると考え、太陽炉の使用は断念する。その代替装置として、今年度新規採択された科研費 B「核形成機構に着目した He ガスバブルサイズ制御法の確立によるスエリングの抑制」研究課題番号：17H03524 (代表：芹澤弘幸) の予算を用いてキセノン型超高温炉を購入する。キセノン型超高温炉の加熱原理は太陽炉と同じであり、酸化雰囲気中でも試料を高温加熱出来ることがその特徴である。同装置を用いてアルミナを溶解することができることから、仕様上、試料の輻射率が低くとも、2000°C以上まで加熱できることが可能であるとされている。該当装置を用いて、試験的に CeO₂ ペレットの加熱試験を実施したところ、出力設定値 60%では、数分で CeO₂ ペレット表面が溶解、蒸発させてしまう能力を有していることを確認した。次に出力を 40%に落として 5 分間加熱試験を実施したところ、Figure 6 に示すよう

Figure 6. Heat treated sample by Xe-type high temperature furnace

表面にガラス状の部分が形成されていることを確認した。中央部のくぼみは、溶解した痕跡



[H27-6]

である。本装置では、焦点サイズの調整も可能であるので、今年度調整試験を進めて、Spring8 を用いてガラス状の部分の分析を実施する。

5. 謝辞

キセノン型超高温加熱炉による CeO₂ 加熱予備試験にご協力いただいた、同機製造元の株式会社クリスタルシステム様に感謝いたします。

参考文献

- [1] Sattonnay, G. et al. *Philos. Mag. Lett.* **84**, 109-115 (2004).
- [2] Sauvage, T. et al. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* **240**, 271-276 (2005)
- [3] Mauger, E. et al. *J. Nucl. Mater.* **385**, 461-466 (2009).
- [4] Yun, Y. et al. *J. Nucl. Mater.* **385**, 364-367 (2009).
- [5] Serizawa, H., et al., *J. Asian Ceram. Soc.* **1**, 289-295(2013)
- [6] Serizawa, H. et al., *Cryst. Growth Des.* **13**, 2815-2823(2013)
- [7] Castel M. R., *Phys. Rev. B.* **68**, 235411-235417(2003)