1 解説

炭化物系核燃料の照射導入欠陥

(名古屋大学工学部) 松 井 尚 之

核分裂片損傷の初期に導入される欠陥は、主に単純なフレンケル型欠陥と、その集合体(クラスタ)である。本稿では、炭化物系(MX 型)核燃料、UC の研究から示唆された従来の様々な考え方を整理し、最も妥当と思われる欠陥を考える。次いで、これらの欠陥が、US(強磁性体)やUN(反強磁性体)の磁気的性質に大きな効果を及ぼすことを指摘する。

I. はじめに

炭化物系化合物(MX)が高速増殖炉の燃料として、その特性の多くの点で酸化物系(MO₂)より優れていることはよく知られている。『本誌』でも既に2回、「炭チッ化物系核燃料」として「特集」⁽¹⁾⁽²⁾が組まれ、照射挙動を含む多岐にわたる研究成果が整理されている。筆者らのグループは、これまで幾つかのセラミックス核燃料(UC, UN, UO₂等)をとりあげ、核分裂片損傷の基礎過程における照射導入欠陥の挙動に注目して研究を進めてきている。本稿では、最近特に、研究報告の少ない炭化物(UC 系)に対する照射効果のデータを紹介し、従来から考えられている照射導入欠陥について解説し、問題点を整理する。次いで、これらの照射欠陥がUS(強磁性体物質)の磁気特性に及ぼす効果に関して、興味ある実験結果を紹介する。

II. 核分裂片損傷

核分裂片損傷の最大の特徴は、非常に沢山の欠陥が物質全体に均一に分布することである。この結果、照射欠陥の導入に基づく物性値の変化も大きい。1回の核分裂によって出来る2個の核分裂片により、フレンケル型欠陥として10³個が生成すると見積られる⁽³⁾。実際には、この中の10%程度が生き残ると考えられているが、いずれにしても大量の欠陥である*。このフレンケル型の単純欠陥は、濃度が増すと合体してクラスタや転位となる。照射中の欠陥の相互作用も活発となり、欠陥の再結合の結果、単純欠陥の濃度は飽和し、それに伴って物性値の変化も飽和値を示す。このような照射欠陥の状況は、MX も MO₂ も全く同じであろう。実際 UC⁽⁴⁾ や UO₂⁽⁵⁾ の電子顕微鏡観察によって、照射量の増大に従い欠陥の出現、成長が明らかにされている。ただ現象的には、MO₂⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾ や UN⁽¹⁰⁾ では、10¹⁷ f/cm³ 以上の照射でいったん膨張した格子が収縮する

傾向がみられており、高照射での欠陥、特に欠陥クラスタの挙動がやや複雑になるものと思われる。

III. 炭化物の照射効果

UC(一炭化ウラン)は、照射効果の初期過程が比較的詳しく系統的に研究されている物質である。最初に焼結体のUCについて、電気抵抗⁽¹¹⁾、格子定数⁽¹²⁾の照射量依存がHarwellより報告された。次いで、やはり英国のDounreayのChilds一派の系統的な研究⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾が続く。遅れてフランス⁽¹⁷⁾、西独⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾の研究結果が公表されたが、試料の素性(非化学量論性、不純物量、製法等)や照射条件の違いによるため、結果は必ずしも満足できるほど一致してはいない。そこで、第1図に

第1図 UC の電気抵抗の照射量依存^{(20), (22)}

Irradiation-Induced Defects in Carbide-type Nuclear Fuel: Hisayuki MATSUI.

(1983年 3月5日 受理)

* 例えば、10¹⁷ f/cm³ の照射量(〜10¹⁸ nvt)で単純に見積ると、

$$10^5 \times 0.1 \times 10^{17} = 10^{21} / \text{cm}^3$$

となり、1〜10%の欠陥濃度となる。

は、一応系統的と考えている筆者らの結果である、UC の電気抵抗の増大を示した。

単結晶⁽²⁰⁾では、同じ照射条件でも多結晶⁽²¹⁾に比べて大きな抵抗増加が認められる。一方、照射温度が高い(300~400°C) JMTR での照射⁽²²⁾では、fission rate が大きいにもかかわらず抵抗増加は小さい(多結晶)。この結果から、

- (1) 粒境界は導入欠陥の sink となっている。
- (2) 高温の照射で欠陥の回復がある。

さらに、UC_{1±x}の照射効果(電気抵抗の増大⁽¹³⁾)の対比から、

- (3) 化学量論化の違いにより、導入欠陥の濃度が異なる。

ことがわかる。これらの特徴は、電気抵抗の増大に寄与する照射導入欠陥が、単純なタイプの欠陥、空格子(Vacancy, V)と、格子間原子(Interstitial, I)であることを示している。UC の場合、第1図に示したように 10^{16} f/cm^2 付近で電気抵抗の増大が飽和に達することが、上に述べた各国の研究者によって等しく指摘されている。

他方、電子顕微鏡による照射 UC の観察結果⁽⁴⁾がある。第1図で、電気抵抗の増大が顕著な領域で($1 \times 10^{16} \text{ f/cm}^2$)多くの Black dot が出現する。それ以前の $1 \times 10^{15} \text{ f/cm}^2$ 、すなわち抵抗増加も少ない照射領域では何の変化もない。抵抗の増大が飽和した段階($5 \times 10^{17} \text{ f/cm}^2$)では Black dot の大きさ($\sim 100 \text{ \AA}$)は変わらないが、その数が増える。クラスタ化する点欠陥は I-type であると推定しているが、V-type の存在も否定していない。いずれにしても、電顕観察でも点欠陥(これは実際には見えない)が、クラスタに成長する過程が確認されているのである。

点欠陥のクラスタ化に伴う物性変化の飽和現象は、格子定数^{(12)~(14) (17)~(19) (21)}にも認められている。それでは、格子定数、電気抵抗の増大と飽和が、どのような導入欠陥によるものなのかという解釈の点になると、面白いことに研究者の国柄を示した発想となる。フレンケル対(英)^{(11)~(13)}、点欠陥と複合欠陥(仏)⁽¹⁷⁾、格子間原子型欠陥(西独)^{(18) (19)}といった具合で、それ相応に説得力はある。しかし、照射により導入された欠陥の濃度も不明である限り、それぞれに弱点がある。

UO₂については、桐原、中江⁽⁶⁾⁽⁷⁾が、格子定数と密度の測定から、空格子と格子間原子濃度を見積り定量的な解釈を進めている。

UC については、いろいろな方法で照射導入欠陥(点欠陥として)の濃度が求められているが、残念ながら

研究者により差があり、正しい値はまだ確立されていない。筆者は UC が金属的な電気的性質を示すことから、各種金属の電子線照射により生成するフレンケル型欠陥(V-I pair)による電気抵抗の増大⁽²³⁾から評価して、数%が飽和時の点欠陥濃度であるとしている。

一方、UC_{1±x}における炭素空格子(-x)、格子間原子(+x)の抵抗増加⁽²⁴⁾から求めた結果では数%である。これに対して、U の V-I 対のみが 0.35% 存在するという結果⁽¹⁵⁾もある。こういった計算では、欠陥集合体(クラスタ)の物性値変化への寄与は無視されている。

さて、 10^{16} f/cm^2 以下の照射によって導入された欠陥が、単純なフレンケル型の V, I であることは、照射後の回復実験によっても裏づけられる。第2図に示すように、照射した UC の電気抵抗の回復挙動には、3つの回復ステージが存在する^{(20) (21)}。

第2図 電気抵抗の回復挙動、照射試料⁽²¹⁾と急冷試料⁽²⁰⁾

一方、急冷空格子の回復挙動⁽²⁵⁾では、200, 700°Cを中心とする2つの回復がある。これらの回復ステージでの活性化エネルギーも評価してあるので、第1表に示す。照射導入欠陥が、比較的低い温度でほとんどすべて消滅してしまうこと、および回復の活性化エネルギーの検討から、現段階では、

1st stage($\sim 200^\circ\text{C}$)	Interstitial 型欠陥の移動
(I-stage)
2nd stage($\sim 400^\circ\text{C}$)	C 空格子の移動 (C _v -stage)
3rd stage($\sim 700^\circ\text{C}$)	U 空格子の移動 (U _v -stage)

と結論される。とはいえ、この解釈が絶対的なものではない。急冷で導入される欠陥は空格子であり、2段の回復過程をもつことから、おのおのがCおよびUの空格子によると考える訳である。このとき、第2図にあるように、急冷温度が高いほど高温の回復ステージ($\sim 700^\circ\text{C}$)の寄与が大きいことから、このステージはU空格子に関係していると結論される。

第1表 照射、急冷試料における回復ステージのエネルギー(格子欠陥の移動エネルギーに対応する)とFPガス突発の活性化エネルギー(単位: eV)

	I-stage (200°C)	C ₀ -stage (400°C)	U ₀ -stage (700°C)	文献
UC				
照射試料	0.4±0.1	1.0±0.1	1.9±0.1	(21)
急冷試料		0.9±0.2	2.4±0.4	(25)
核分裂生成ガス 放出(FPGR)	0.3	0.7	1.7	(21)
UC ₂				
照射試料	0.4±0.2	0.9±0.2	1.6±0.2	(27)
急冷試料			2.6±0.6	(28)
核分裂生成ガス 放出(FPGR)	0.3	0.7	1.4	(29)

物性値が飽和に達する以前の照射試料には、ちょうどこの温度に回復ステージがあり、活性化エネルギーもU空格子の移動エネルギーに対応している。照射量の違いによって、出現する回復ステージの温度が異なることが多いけれども、U₀-stageは600~800°Cに常に存在している。C₀-stageはそのエネルギーの一致から推察された。照射試料の低温の回復ステージは、そのエネルギーの小さなことと、核分裂片損傷によってしか導入されない(室温照射)ため、I-型欠陥の移動と考える。もちろん独立した格子間原子ではなく、おそらく不純物と結合したり、あるいは既にクラスタ化したタイプの欠陥と考えるのが妥当である。

格子定数の回復も研究され^{(12)~(14) (17)~(19) (21)}、研究者間でのデータの違い、解釈の相違はあるが、電気抵抗と同様の回復挙動を示す。ただ、高照射試料で1,000°C以上の回復ステージがしばしば見られるので、筆者はこれが欠陥クラスタ同士による消滅ではないかと考えている。

欠陥の移動に関する情報の一つとして、核分裂生成ガス放出(FPGR)がある。第1表のFPGRの欄に示したように、Xeの突発⁽²¹⁾が欠陥の回復によく対応している。おそらくI-位置、V-位置に存在しているXeが、点欠陥の移動に伴って放出されるのであろう。またXeの拡散放出測定から、クラスタが存在する照射試料ではXeがクラスタにトラップされていること、一方、点欠陥が主な場合には余剰の点欠陥の存在によりXeの拡散が促進されることがわかっている⁽²⁶⁾。

二炭化ウラン(UC₂)でも、照射導入欠陥はUCと同じものとする。UC₂の場合、結晶構造がbct(体心立方晶)であること、およびC₂対の形でC原子が存在すること等の事情により、少しは欠陥の構造が異なるよ

うで、例えば、格子定数はなかなか飽和に達しない⁽²⁴⁾。電気抵抗は飽和を示し、照射欠陥については3段の回復を見出している⁽²⁷⁾。UCと同様、照射⁽²⁷⁾、急冷⁽²⁸⁾およびFPGR⁽²⁹⁾による欠陥等の移動エネルギーが求められているので、第1表に併せて示した。

UC₂は少し変わった照射量依存を示すので、第3図に電気抵抗、格子定数の変化を示す。この照射はJMTRで行われているため、照射温度が300~400°C程度である。両物性の増加量はUCの1/10程度であるが、高照射(>10¹⁷ f/cm²)で物性値はむしろ減少して元の値に戻っている。多くのMO₂型燃料^{(6)~(9)}でこの現象が見出されており、MX型でもUN^{(18) (19)}がこの種の照射依存をとることがわかっている。筆者はクラスタの結合消滅と考えているが、余剰の空格子によるものとする解釈⁽²⁰⁾もある。

第3図 U₂C₃の照射挙動、電気抵抗と格子定数の変化⁽²²⁾

IV. UN, USの最近の研究

UN(チッ化ウラン)、US(硫化ウラン)は、UCと同じ岩塩構造をもつMX型の燃料である。チッ化物は炭化物と共存させて核燃料として用いることが考えられているが、硫化物については、まだ基礎的な物性データを含めた照射効果に関する研究報告例がない。最近これらの物質が磁性物質であることに注目して、磁気的性質が核分裂片損傷によってどのように変化するかを調べたところ、大変面白い結果が得られた。

UNは52 Kで反強磁性へ、USは180 Kで強磁性へ転移する。これらの磁性体領域での照射導入欠陥の効果を調べるため、照射後の測定はもっぱら低温での磁気的、電気的測定が主である。いろいろの照射量で照射

した US の磁化の温度依存を第 4 図に 3 次元表示で示す。照射量の増大に従って大幅に磁化が変化する様子がよくわかる。

第 4 図 照射量-温度-磁化, 3 次元曲線(US)

核分裂片損傷の効果として、磁気測定に

- (1) 磁気転移点の変化
- (2) 磁化の変化
- (3) 磁気構造の乱れによる電気抵抗の増大

が直接測定できる。

第 5 図に、UN(T_N)とUS(T_C)の磁気転移温度の照射量依存を示す。照射欠陥の導入に伴い転移点は低温へシフトする。このとき格子定数の変化と対応している。図には、格子定数の照射量依存も示してある。UN では、高照射 ($>10^{17}$ f/cm³) での格子定数の減少に従いネール点も元の値に戻る。UN については、照射後の電気抵抗、格子定数、帯磁率等のすべての物性がこの傾向をもつことがわかった³⁰⁾。

第 5 図 照射に伴う格子定数と磁気転移温度の変化(US の場合キュリー点 T_C , UN の場合ネール点 T_N)⁽³⁷⁾

一方、磁化の変化は、US について、第 4 図にあるように大きな変化を示す。物性値が飽和する照射域で、強磁性体としての磁化が非常に小さくなっている。一つは、欠陥導入による磁気的な構造不整に原因

があると考えているが、磁壁の移動が困難になっていると考えると定性的に理解できる。

US の場合、キュリー点 180K 以下では、[111] 方向に磁気スピンを揃えた強磁性体構造⁽³⁰⁾とされており、磁気変態とともに結晶構造上、歪みが導入される。照射によって導入される点欠陥もクラスタも、この磁気変態の過程で磁気構造に不規則性を持ち込む。このため、強磁性領域 (<180 K) での電気抵抗は、照射量の増大に従って大きく増加する。この磁気不規則性に伴う抵抗変化は、UN でも観測されている⁽³¹⁾。また、定性的な解析の段階であるが、点欠陥は磁気スピン間の相互作用に影響を及ぼし、一方欠陥クラスタは、強磁性体 US では磁壁の形成と易動に大きな効果を及ぼしていることがうかがわれる。

照射効果の研究に磁性の測定を取り入れた例は極めて少なく、核分裂片損傷に関する限り、本実験が初めての試みである。UN や US のような磁性体の磁性に及ぼす照射効果は、電気抵抗、格子定数のそれよりもはるかに大きく、敏感であり、点欠陥とクラスタによる照射効果の分離も可能と考えられる。常磁性体である UC についても、予備的な測定では照射後、低温での磁性に変化がみられており、現在単結晶試料を用いて系統的な測定を実施すべく準備している。

Ⅶ. おわりに

核燃料物質における核分裂片損傷の機構については、まだ統一された解釈がない。理論的な研究は最近進みつつあるが、基礎的な積み重ねが必要な照射研究は、特に炭化物系核燃料に関して、最近影をひそめている。そこで、本稿では、筆者らの所で実施してきた UC を含む一連の炭化物、UN、 UO_2 等の照射効果の基礎過程で得られた欠陥像を、最も probable なものとして提案した。UC や UO_2 の格子欠陥に関する研究は、むしろアクチノイド化合物の基礎物性としての興味から進められている場合が多い。この観点から、de Novion は、UC、ThC 等を中心に MX 化合物の欠陥についてレビュー⁽³²⁾⁽³³⁾を行なっている。

一方、核燃料の立場から Matzke は、 MO_2 における欠陥について幅広く文献をサーベイ⁽³⁴⁾するとともに、MX 化合物の照射効果を対象にとりこみ、核分裂片損傷の基礎過程の解釈にとり組んでいる⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。しかし、ここでも、残された課題が非常に多いことが強調されている。

本稿では、照射導入欠陥の磁性への効果をとおりあげ、主に強磁性体 US に現れた異常な現象を紹介し

た。磁気的特性は照射導入欠陥の種類や濃度に敏感に対応するので、照射効果の研究の新しい手段として応用が可能である。UO₂ の場合、UN と同じ反強磁性を示すので、磁気転移温度が低い(33K)という難点はあるが、磁気的測定により、これまで議論されてきた高い照射量での物性値(例えば、格子定数)^{(6)~(8)}の異常な変化についての新しい情報が得られるものと期待できる。

— 参 考 文 献 —

- (1) 佐野忠雄, 他: 原子力誌, 13[11], 642 (1971).
- (2) 佐野忠雄, 他: 同上, 16[1], 5 (1974).
- (3) SOULLARD, J., ALAMO, A.: *Radiat. Eff.*, 38, 133 (1978).
- (4) EYRE, B.L., SOLE, M.J.: *J. Nucl. Mater.*, 18, 314 (1966).
- (5) WHAPHAM, A., SHELDON, B.E.: *Phil. Mag.*, 11, 1179 (1965).
- (6) KIRIHARA, T., et al.: "Pu-1975 and Other Actinides", p. 903 (1976), North-Holland.
- (7) NAKAE, N., et al.: *J. Nucl. Mater.*, 71, 314 (1978).
- (8) WAIT, E.: "Radiation Damage in Reactor Materials", p. 429 (1963), IAEA.
- (9) KAPSHUKOV, I.I., et al.: 文献(6), p. 861.
- (10) TAMAKI, M., et al.: *J. Nucl. Mater.*, 108/109, 671 (1982).
- (11) GRIFFITHS, L.B.: *ibid.*, 4, 336 (1961).
- (12) ADAM, J., ROGERS, M.D.: *Reactor Sci. Tech.*, 14, 51 (1961).
- (13) CHILDS, B.G., OGILVIE, A.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 62, 289 (1963).
- (14) CHILDS, B.G., et al.: 文献(8), p. 241.
- (15) CHILDS, B.G., RUCKMAN, J.C.: "New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels", Vol. 2, p. 1 (1963), IAEA.
- (16) CHILDS, B.G., et al.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 2, p. 849 (1964), Macmillan, London.
- (17) BLOCH, J., MUSTELIER, J.P.: *J. Nucl. Mater.*, 17, 350 (1965).
- (18) DIENST, W., BRUCKLACHER, D.: *Proc. Int. Symp. Ceramic Nuclear Fuels*, p. 82 (1969), Am. Ceram. Soc.
- (19) DIENST, W.: *AECL 4375*, (1973).
- (20) MATSUI, H., et al.: *Radiat. Eff. Lett.*, 58, 171 (1981).
- (21) MATSUI, H.: *J. Nucl. Mater.*, 56, 161 (1975).
- (22) MATSUI, H., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 18[12], 922 (1981).
- (23) LUCASSON, P.G., WALKER, R.M.: *Phys. Rev.*, 127, 1130 (1962).
- (24) MATSUI, H., et al.: *J. Nucl. Mater.*, 57, 93 (1975).
- (25) MATSUI, H., MATZKE, H.J.: *ibid.*, 89, 41 (1980).
- (26) MATSUI, H., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 12[7], 436 (1975).
- (27) MATSUI, H., et al.: *J. Nucl. Mater.*, 56, 275 (1975).
- (28) HORIKI, M., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 19[10], 857 (1982).
- (29) MATSUI, H., et al.: *ibid.*, 17[10], 777 (1980).
- (30) WEDGWOOD, F.A.: *J. Phys.*, C, 5, 2427 (1972).
- (31) TAMAKI, M., et al.: *Physica*, 102B, 258 (1980).
- (32) de NOVIION, C.H.: 文献(6), p. 877.
- (33) *idem*: "Actinides in Perspective", p. 175 (1982), Pergamon Press.
- (34) MATZKE, H.J.: 文献(6), p. 800.
- (35) *idem*: *EUR-6600 EN*, p. 289 (1979).
- (36) *idem*: *Radiat. Eff.*, 64, 3 (1982).
- (37) MATSUI, H., et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, 31/34, 237 (1983).

英文論文を書く

—「欧文誌」投稿者のために—
(吉田正男著)

B 5 判オフセット印刷, 100p (1980)
定価 1,500円(会員特価 1,200円) 千200円
(第5刷/ 9月増刷)

会員の要望にこたえて、「本誌」Vol. 16, No. 5 (1974)~Vol. 21, No. 2 (1979)に50回掲載された「連載講座」の「抜刷集」を80年12月刊行したもの。
ご希望の方は学会事務局へ。

○東工大・原子炉工学研究所○

教 官 公 募

公募人員 原子炉物理部門 助教授 1名
専門分野 重イオン加速技術
提出書類 ①履歴書, ②業績リスト(論文, 著書等),
③他薦の場合は推薦書
応募締切 昭和58年8月末日必着
問合せ先 (〒152)東京都目黒区大岡山2-12-1 (Tel. 03-726-1111)
東京工業大学原子炉工学研究所
選考委員長 新井栄一(内3070)
書類提出先 原子炉工学研 事務長 山田一良(内3051)