

高速炉燃料物性研究会報告（第2回）

1969年1月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所は、研究成果、調査結果などを JAERI レポートとして、つぎの 4 種に分けそれぞれの通し番号を付し、不定期に刊行しております。

- | | | |
|---------|-------------------------------|-------------|
| 1. 研究報告 | まとめた研究の成果あるいはその一部における重要な結果の報告 | JAERI 1001- |
| 2. 調査報告 | 総説・展望調査の結果などをまとめたもの | JAERI 4001- |
| 3. 年 報 | 研究・開発その他の活動状況などの報告 | JAERI 5001- |
| 4. 資 料 | 施設の概要や手引きなど | JAERI 6001- |

このうち既刊分については「JAERI レポート一覧」にタイトル・要旨をまとめて掲載し、また新刊レポートは「研究成果要旨集」(月刊)で逐次紹介しています。これらの研究報告書に関する頒布・複写・翻訳等についてのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部(茨城県那珂郡東海村)に申しこんでください。

Japan Atomic Energy Research Institute publishes the nonperiodical reports with the following classification numbers:

1. JAERI 1001- Research reports
2. JAERI 4001- Survey reports and reviews
3. JAERI 5001- Annual reports
4. JAERI 6001- Manuals etc.

Requests for the above publications, and reproduction and translation should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan

高速炉燃料物性研究会報告(第2回)

要 旨

1968年3月29日、日本都市センター（東京）において開かれた第2回高速炉燃料物性研究会の報告である。この研究会は昨年の第1回につづいておこなわれたもので、第1回と同様に、燃料分野および関連分野の専門家100名あまりがこれに参加した。各種化学形燃料の核特性、燃料スエリング、燃料における拡散、酸化物、炭化物の物性などについての講演7編と討論とがおこなわれた。この報告は、各講演者、討論者の補筆を経てまとめられたものである。

1968年8月

日本原子力研究所
燃料工学部
動力炉開発管理室

Proceedings of the 2nd Seminar on Physical Properties of Fast Reactor Fuels

Summary

The report of the 2nd seminar on physical properties of the fast reactor fuels, which was held at Nippon Toshi Center (Tokyo) on March 29, 1968, is presented. Total number of participants is more than 100 which includes scientists and engineers in a wide field besides the field of nuclear fuel. Seven articles such as nuclear characteristics of some compound fuels, fuel swelling, diffusion in fuel, and physical properties of oxide and carbide fuels were presented. This proceeding is a collection of these papers and the records of discussions among the participants in the seminar.

August, 1968

Division of Nuclear Fuel Research and Office of Power Reactor Projects
Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

座長 菊池 武雄 (原研)	
1. 各種高速炉燃料の核特性	平田実穂 (原研) 1
2. 酸化物燃料のスエリング	井上 清 (日立中研) 8
3. 炭化物燃料のスエリング	渡辺 斎 (原研) 13
座長 鈴木 弘茂 (東工大)	
4. 核燃料物質における拡散	矢島聖使 (東北大金研) 20
5. 混合酸化物燃料の相関係と物性	小泉益通 (動燃) 29
座長 佐野 忠雄 (阪大)	
6. ウランとプルトニウムの炭化物の構造と高温における蒸発挙動について	田川博章 (原研) 41
7. 炭化物燃料の製造法——特に酸素・窒素不純分の挙動を中心について	秋元勇巳 (三菱金属中研) 53
あとがき 62

Contents

1. Nuclear characteristics of fast reactor using various fuels	M. HIRATA (JAERI)... 1
2. Swelling of oxide fuels	K. INOUE (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.)... 8
3. Swelling in carbide fuels	H. WATANABE (JAERI)... 13
4. Diffusion phenomena in nuclear fuelS. YAJIMA (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)... 20	
5. Phase study of $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ mixed oxide fuel and its physical propertiesM. KOIZUMI (PNC)... 29	
6. The structure and the vaporization of the carbides of uranium and plutoniumH. TAGAWA (JAERI)... 41	
7. Preparation methods of carbide fuel materialsY. AKIMOTO (Central Research Laboratory, Mitsubishi Metal Mining Co. Ltd.)... 53	
Acknowledgement 62

1. 各種高速炉燃料の核特性

原研 平 田 実 穂

Abstract

Nuclear characteristics—critical mass, breeding ratio, peaking factor, Doppler and Na loss reactivity coefficients—of UO_2 , UC, UN, U_3Si_2 , PuO_2-UO_2 , PuC-UC and PuN-UN fueled cores being modeled by 1,000 MWe Na cooled fast reactor are discussed under the condition of constant enrichment with change of core size. Carbide and nitride fueled core characteristics are more serviceable.

1. はじめに

現在までのところ、世界で開発されつつある高速増殖炉の核燃料は、プルトニウム-ウラニウム酸化物が採用あるいは採用が予定されている。核燃料物質として、プルトニウム-ウラン 238 の系をとて臨界量を調べてみると、酸化物がもっとも小さく、炭化物、金属の順序で大きくなる。増殖比は、炉内中性子のエネルギー分布、炉心を構成する燃料-冷却材-構造材の組成比、燃料物質の存在比、プランケットの厚みできまるが、金属で 1.6 ~ 1.8、炭化物で 1.4~1.6、酸化物で 1.2~1.4 というところが一般であり、臨界量の大きさと順序が逆になる。

高速増殖炉開発当初、核燃料として高濃縮の金属ウランにモリブデンなどを混入した合金が用いられていた。しかし、これは燃焼がすすむにつれ金属の体積膨張がはげしく、高温に耐える性質に欠けているため、燃焼率に限界をきたした。

高温で、かつ 0.3~0.5 MW/l という高出力密度の高速炉炉心では、小径で長尺のピン状燃料要素を使用する。金属燃料にかわり、ソビエトで早くから開発されていた薄肉ステンレス細管にプルトニウム-ウラニウム混合酸化物ペレット燃料が登場した。金属燃料にくらべて、酸化物燃料は高温に耐え、長期燃焼に適している点でまさっている。以下のところ、100,000 MWD/T の燃焼率を目標とした酸化物燃料が各国共通の開発課題であり、アメリカは高速炉燃料試験炉 FFTF の建設に着手し、イギリスは DFR を燃料照射に使用し、またフランスでも Rapsodie によって実用試験をおこないつつある。

このように、開発の主流としては酸化物燃料がとりあげられているのが現状であるが、他のセラミック燃料はとりあげられる可能性がないのであろうか。よりよい燃

料物性を備えた燃料はきっと存在する筈である。酸化物燃料にも制約がある。よく知られている制約の 1 つは、その熱伝導度が低いことである。酸化物燃料を使用して、高速炉の比出力をあげようと思えば、熱伝導度の制約から、燃料棒の径を小さくし、したがって、燃料温度が高くなることとなる。燃料の径が小さくなると、加工費が増加する。また、燃料温度が高くなると、核分裂生成物ガス放出量が増加し、燃料中での核分裂生成物の移動・拡散がより活発になり、スエリングの点から好ましくない。また、定格出力運転時における燃料温度が高いので、負のドブラー効果が減ずることも予想される。

これに対して、炭化物燃料を考えてみると、熱伝導度が高くかつ核分裂物質の密度が高いので、出力密度が上り、増殖比は高くなり、中性子経済にすぐれているといった長所がある。では、窒化物、硅化物といった他のセラミック燃料はどうか。ここで論じたい問題は、高速増殖炉の核特性に関して、酸化物を含めて、種々のセラミック燃料についてその得失を考察してみることにある。

2. 対象とした燃料形式

できるだけ多くの燃料形式についての survey ができればそれに越したことはないが、物性値についてのデータにも限度があろうし、また核特性を調べるための条件の 1 つである核断面積についての情報も入用であるしするので、限られた種類の形式のものの survey となってしまった。

物性値についてのデータは、すこし古いが、L. A. PEMBER¹⁾ (Hanford Atomic Products Operation, G. E., 1963) の編集した Properties of Ceramic Fuel Materials を参考して、結局次の 7 種類の燃料形式を選んだ。すなわち、 UO_2 , UC, UN, U_3Si_2 , 混合酸化物として UO_2-PuO_2 , UC-PuC, UN-PuN, 以上である。これ以外のものについては、現在までの物性値、核断面積に関する情報から核

特性についての survey 計算をおこなうにあたってデータ不足であるとご承知ねがいたい。

3. 核特性比較のためのモデル原子炉

さて、上記 7 種類の燃料形式について、核特性上の比較を実施するためどのような方法をとればよいか。より一般的でかつ具体的なモデルがあればいちばんよい。実用炉規模の大型炉で、かつ燃料開発の歴史的条件をふまえた上で比較ということで、1 つの方法として、適切なモデル原子炉を想定し、これに 7 種類の燃料を装てんし、その核特性の比較をおこなうという処法がてつとりばやい。そうなると問題は、より適切なモデル原子炉があるか否かにある。

はじめに述べたように、高速炉核燃料開発の主流は酸化物であり、本来原子炉を開発するという、まさに engineering の問題では、なによりもそれまでの技術の経験とその蓄積が次の step を生みだすといった history にしたがって、酸化物燃料についてパラメトリック・スタディの十分な原子炉をモデルとして、これに他形式燃料を装荷してみて、比較検討を実施するというゆき方で、少なくとも大きな誤ちを冒すことではないと判断した。

さて、ここで少し横道にそれるかもしれないが、パラメトリック・スタディについて、私見ではあるが、解説

しておきたい。いま、比較の基礎を実用炉においてから、実用炉についての設計目標は何かをまず論じておく。一言でいえば、実用炉の設計最終目標は、経済性がよくかつ安全性が高いことの 2 点につきる。

経済性の指標は、資本費、燃料サイクル費および運転維持費によって示される。資本費は出力密度に大きく関係し、燃焼サイクル費は燃焼度、熱効率、負荷率、プルトニウム生産量、燃料成型加工費、再処理費、輸送費等に関係する。つまり、原子炉の経済性を高めるには、出力密度、燃焼度、熱効率、負荷率、プルトニウム生産量等も高めねばならない。かくすることによって、増殖比を上げ、増倍時間の短縮が実現する。

他方、安全性の最終的な指標は災害評価そのものであるが、中間段階の指標として、設計（安全）基準、安全率がある。一般に原子炉の経済性と安全性とは互いにあいいわれない要素を含むけれども、経済性を高めることと、高い安全性を得ることとの間にはパラメトリック・スタディによる最適化 (optimization) をおこなう必要がある。この関係をより理解しやすいものとするため、TABLE 1 に図示しておく。さて、酸化物燃料について上述のような最適化設計のなされたモデル原子炉として JAERI の Na 冷却 1,000 MWe 設計²⁾をとりあげた。本設計の主要諸元は TABLE 2 の通りである。これでモデル原子炉は定まった。念のため、各燃料形式の総合評価には、1964 年の AEC-Report³⁾、1,000 MWe のセラミック燃料高速増殖炉設計評価をあわせ検討材料として確実を期したい。

TABLE 1 パラメトリック・サーベイの一方方法

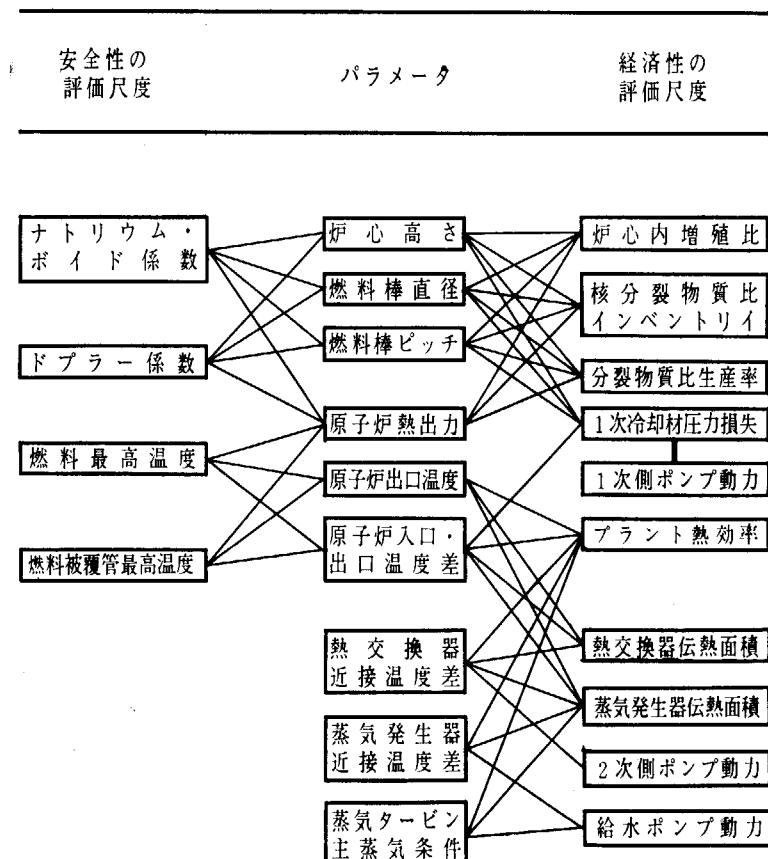


TABLE 2 JAERI Na 冷却 100 MWe 設計 (第1次), 1966

原子炉熱出力 MWt	2,500
電気出力 MWe	1,000
Na 入口温度 °C	400
Na 出口温度 °C	550
炉心出力 MWt	2,200
炉心容積 l	4,400
炉心平均出力密度 MW/l	0.50
組成比 (Fuel/Na/sus)	44/39/16
燃 料 UO_2-PuO_2 ($\frac{PuO_2}{UO_2+PuO_2} = 10.5 \sim 14.8\text{ w/o}$)	
90% T.D.	
ピーキング・ファクター	1.6
増殖比	1.44
平均中性子エネルギー keV	180

4. モデル原子炉を素材としての評価方法について

さて、モデル原子炉は定まったが、これを素材としての評価方法に2通りあることに注意を喚起したい。両者とも酸化物燃料モデル原子炉をベースとして採用することに違いはないが、その第1の方法は、ウラン系燃料形式についてはウラン濃縮度を変えず、また、混合系燃料形式については、天然ウラン-プルトニウム燃料とし、燃料中のプルトニウム化合物濃度(w%)を変えずそれ一定として、炉心体積を変えて核特性を比較吟味するという方法である。

その第2の方法は、逆に炉心体積(炉心容積)を一定として、ウラン濃縮度、もしくはプルトニウム化合物濃度を変化させて核特性を比較吟味するという方法である。本報告のごとく、各種高速炉燃料の核特性を論ずる場合には両者による比較吟味が望まれよう。残念であるが、ここでは両者による比較吟味が計算時間の制約もあり、おこなえなかったことをお断わりしなければならない。

本報告では第1の方法を採用した。両者による吟味を比較検討すれば、大略次のごとくなる。第1の方法では、濃縮度が一定で、炉心容積を変えるのであるから、むしろその化合物物性の特性をふまえた上で炉心核設計ということであり、それぞれの燃料形式についてのパラメトリック・スタディは、酸化物の場合を土台としているので、必ずしも十分ではないのであるけれども、ナトリウム・ボイド、ドブラー、臨界パラメータといった炉物理量の評価方法としては、第2の方法よりもすぐれていよう。

これに反して、第2の方法では、酸化物燃料炉心の容積を変えずに、その濃縮度を燃料形式に従って変えてゆくのであるから、酸化物燃料炉心の取替えを意味し、他

の燃料形式燃料の装荷をおこなった場合の核特性の比較吟味という点で現実性を帯びるが、炉物理量の比較検討に対しては、濃縮度による効果がきいてくる。本報ではこれらの意味をふまえたうえで、第1の方法を選んでみた。

5. 核計算に使用した核定数と計算方法

核定数はソビエトの ABAGYAN, BONDARENKO などによって開発された核断面積セット⁴⁾(ABN セットと呼ばれる)を用いた。この核断面積セットは高速炉体系の核特性解析のために作られたもので、エネルギー群数は26群、最後の群は熱中性子領域で 0.025 eV に対する値が与えられ、エネルギー上限は 10.5 MeV である。計算は熱中性子領域を除いた初めの 25 群を用いておこなった。25 群の下限は 0.215 eV である。計算方法は次のとくである。基本方程式は、

$$-D^i \nabla^2 \phi^i + \sum \tau^i \phi^i = \chi^i s(r) + \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{s, j \rightarrow i} \phi^j \quad (1)$$

$$1 \leq i \leq 25$$

ここで、

ϕ^i : i 群の中性子束

D^i : i 群の拡散係数

$\sum \tau^i$: i 群からの全除去断面積

χ^i : i 群にあらわれる分裂スペクトルの割合

s : 規格中性子源濃度 = $\sum_i \frac{(\nu \sum_i)^i \phi^i}{\lambda}$

\sum_i : 分裂断面積

λ : 固有値(実効増倍率)

$\sum_{s, j \rightarrow i}$: j 群から i 群への散乱断面積

q : $\max(i - NDS, 1)$

NDS : down scatter を考慮する群の数(ここでは 9 群をとった)

モデル原子炉についての計算体系は、次のとおりである。各燃料形式についての核特性の比較であるので1次元の球形計算体系で十分である。

さて、設計計算手順は次の流れでおこなえばよい。まず、(1) 燃料が溶融しない範囲で取りうる最大単位長出力をきめ、(2) ホットスポットに対する冷却材最大エンタルピー上昇を水力学的不安定現象が起らない範囲で定め、同時に(3) ピーキング係数を見積る。ついで、(4) 燃料有効長を定め、(5) 正味熱出力より炉心体積を求める。なお、最大単位長出力(W/cm)は $4\pi \int_{\theta_s}^{\theta_c} K(\theta) d\theta$ で定義される。 θ_s , θ_c はそれぞれ燃料表面、燃料中心温度である。 K は thermal conductivity⁵⁾ (cal/sec, cm °C) である。この手順を理解しやすいよう、流れ図で TABLE 3 にしるしておく。さて、モデル原子炉により次の仮定をとる。この仮定は流れ図に従って炉心組成体積比を求める

特性についての survey 計算をおこなうにあたってデータ不足であるとご承知ねがいたい。

3. 核特性比較のためのモデル原子炉

さて、上記 7 種類の燃料形式について、核特性上の比較を実施するためどのような方法をとればよいか。より一般的でかつ具体的なモデルがあればいちばんよい。実用炉規模の大型炉で、かつ燃料開発の歴史的条件をふまえた上で比較ということで、1 つの方法として、適切なモデル原子炉を想定し、これに 7 種類の燃料を装てんし、その核特性の比較をおこなうという処法がてつとりばやい。そうなると問題は、より適切なモデル原子炉があるか否かにある。

はじめに述べたように、高速炉核燃料開発の主流は酸化物であり、本来原子炉を開発するという、まさに engineering の問題では、なによりもそれまでの技術の経験とその蓄積が次の step を生みだすといった history にしたがって、酸化物燃料についてパラメトリック・スタディの十分な原子炉をモデルとして、これに他形式燃料を装荷してみて、比較検討を実施するというゆき方で、少なくとも大きな誤ちを冒すことないと判断した。

さて、ここで少し横道にそれるかもしれないが、パラメトリック・スタディについて、私見ではあるが、解説

しておきたい。いま、比較の基礎を実用炉においてから、実用炉についての設計目標は何かをまず論じておく。一言でいえば、実用炉の設計最終目標は、経済性がよくかつ安全性が高いことの 2 点につきる。

経済性の指標は、資本費、燃料サイクル費および運転維持費によって示される。資本費は出力密度に大きく関係し、燃焼サイクル費は燃焼度、熱効率、負荷率、プルトニウム生産量、燃料成型加工費、再処理費、輸送費等に関係する。つまり、原子炉の経済性を高めるには、出力密度、燃焼度、熱効率、負荷率、プルトニウム生産量等も高めねばならない。かくすることによって、増殖比を上げ、増倍時間の短縮が実現する。

他方、安全性の最終的な指標は災害評価そのものであるが、中間段階の指標として、設計（安全）基準、安全率がある。一般に原子炉の経済性と安全性とは互いにあいいれない要素を含むけれども、経済性を高めることと、高い安全性を得ることとの間にはパラメトリック・スタディによる最適化（optimization）をおこなう必要がある。この関係をより理解しやすいものとするため、TABLE 1 に図示しておく。さて、酸化物燃料について上述のような最適化設計のなされたモデル原子炉として JAERI の Na 冷却 1,000 MWe 設計²⁾をとりあげた。本設計の主要諸元は TABLE 2 の通りである。これでモデル原子炉は定まった。念のため、各燃料形式の総合評価には、1964年の AEC-Report³⁾、1,000 MWe のセラミック燃料高速増殖炉設計評価をあわせ検討材料として確実を期したい。

TABLE 1 パラメトリック・サーベイの一方方法

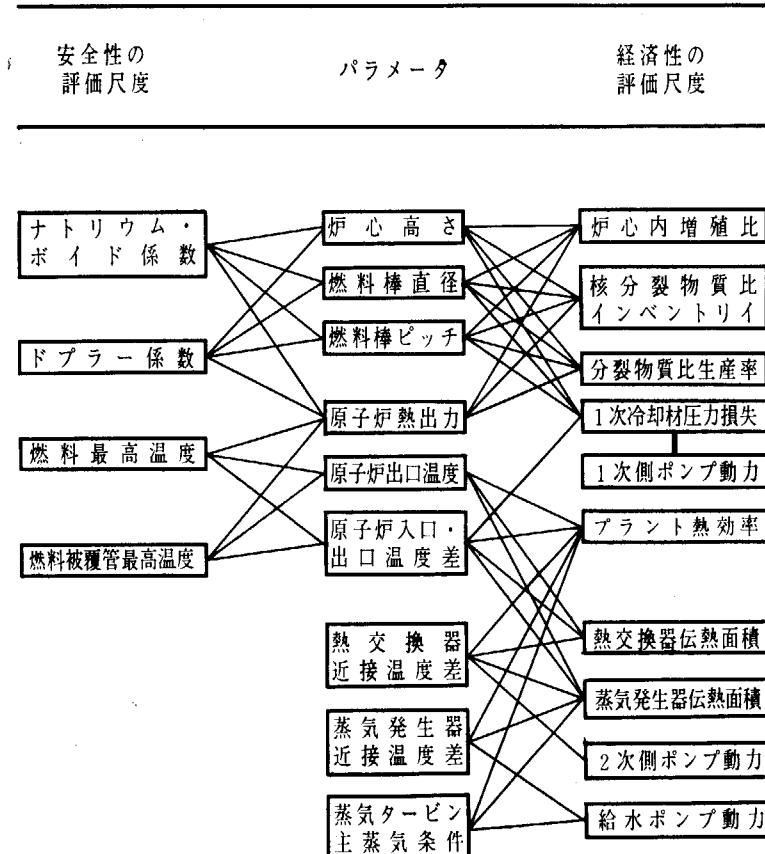


TABLE 5 各種燃料形式での核特性

燃料形式	K_{eff}^{**}	平均中性子エネルギー(keV)	ピーキングファクター	増殖比	トップラー係数*** $-T \frac{dK}{dT}$	ナトリウム・ボイド係数**** 50% void, $-AK$
UO_2	1.07	183	1.99	1.31	0.00105	0.018
UC	1.22	251	1.73	1.43	0.00638	0.015
UN	1.15	263	1.87	1.36	0.00424	0.014
U_3Si_2	1.19	270	1.74	1.32	0.00344	0.025
PuO_2-UO_2	1.13	169	1.92	1.35	0.00442	0.000
$PuC-UC$	1.35	245	1.60	1.38	0.00793	0.004
$PuN-UN$	1.13	272	1.66	1.35	0.00463	0.003

注) **) 炉心半径 100 cm, ブランケット厚さ 48 cm における値.

**) 燃料の温度を 500°C 上げた場合の $T \frac{dK}{dT}$ 値.

***) 球形炉のモデルで 1 次元計算の精度はよくないことに注意.

TABLE 6 高速炉の特性

炉心容積 (l)	燃 料	臨界質量 (kg)	増殖比	内 増殖比	分裂性核 の α 値
($^{238}U-^{239}Pu$ 燃料系)					
800	金 属	430	1.82	0.73	0.19
	酸 化 物	370	1.55	0.31	0.23
	炭 化 物	400	1.62	0.46	0.22
1,500	金 属	690	1.79	0.91	0.20
	酸 化 物	560	1.47	0.44	0.25
	炭 化 物	610	1.56	0.61	0.24
2,500	金 属	1,030	1.76	1.04	0.21
	酸 化 物	810	1.42	0.54	0.27
	炭 化 物	900	1.52	0.74	0.25
($^{238}U-^{235}U$ 燃料系)					
800	金 属	650	1.32	0.49	0.21
	酸 化 物	—	—	—	—
	炭 化 物	—	—	—	—
1,500	金 属	1,010	1.30	0.62	0.22
	酸 化 物	790	1.09	0.27	0.24
	炭 化 物	860	1.15	0.40	0.24
2,500	金 属	—	—	—	—
	酸 化 物	1,110	1.05	0.35	0.25
	炭 化 物	—	—	—	—

注) 炉心構成: Fuel/sus/Na=25/25/50

ブランケット構成: Fuel/sus/Na=60/20/20

計算は球状炉心.

にせよ、本報告と同じ傾向がみられることに注意されたい。

6. 計算の結果とその評価

さて、計算の結果を示す前に、TABLE 3 と TABLE 4 とを注意深くながめていただきたい。この表から炉心容量について、ある程度の予測がすぐにつくのである。この作業では $q_v=\text{const}$ として、所定出力 (2,500 MWt) に対し、濃縮度一定の条件で炉心容積を求めるをおこなってきた。したがって、 $\int K d\theta$ 、つまり q_L が大きくとれる燃料形式のものは、ペレット直径が大きくなり、燃料体積組成比が大きな値を占めることにすぐ気がつかれるであろう。ということは、 q_L の大きな燃料形式のものの、炉心容量は小さくてすむこととなる。換言すれば、酸化物よりは炭化物の方が炉心容量が小さくなる。このことは、核計算結果よりも明らかにされる。TABLE 5 に計算結果を示しておく。炉心容量については、その大きさの順序は、小さい方から炭化物、窒化物、酸化物の順序となる。このことは、まえがきで述べたことと一見矛盾するではないか！

だが、安心してもらいたい。まえがきにおける一般的傾向は、本報告における解析方法と異なり、炉心構成の組成比は、いずれの燃料形式の場合も一定で、各燃料形式についてピン寸法は不变である。参考のため、この場合の特性を TABLE 6 に示しておく。

さて、TABLE 5 にかけた数値は、各種燃料形式の核特性を比較するにあたって一応の目安をあたえよう。

ここでさらに、HORST と HUTCHINS (G. E., 1962) がおこなった炭化物と酸化物についての炉設計⁷⁾ の比較をとりあげておく。彼等は比較のために次の設計基準を採用した。(1) 燃焼度は 100,000 MWD/T (Pu+U), (2) 比出力は 1 kW/g·fiss, (3) 最大単位長出力密度は 660 W/cm, 対象とした炉は Na 冷却方式で、Na 温度は 566°C, 炭化物の燃焼度は酸化物と同じく、100,000 MWD/T をとっている。設計結果を TABLE 7 に示しておく。いずれ

7. まとめ

けっして十分とはいえないが、これまでの議論からセラミック燃料について、特に酸化物との比較において次のことが導き出される。

(1) 炭化物、窒化物は酸化物と比較して、核分裂物質密度が 30 ないし 40% 高い。これから、濃縮度が低くても要求される出力を達成できるので、その結果は増

TABLE 7 炭化物-酸化物炉の特性

燃料	酸化物 基準設計	炭化物 基準設計	炭化物 改良設計
炉心高さ cm	91.5	91.5	91.5
" 直径 cm	198	198	198
プランケット厚さ cm	38.1	38.1	38.1
組成比 %			
炉心-軸方向プランケット			
V_F	33	28	28
V_{Na}	50	58	58
V_{sus}	17	14	14
半径方向プランケット			
V_F	63	63	63
V_{Na}	25	25	25
V_{sus}	12	12	12
平均燃焼度 MWD/T	10^5	10^5	10^5
プルトニウム濃度 w/o	12.8	11.5	11.5
全増殖比	1.08	1.14	1.14
冷却材反応度係数 $\Delta K/K/\text{°C}$	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}
トップラー係数* $\Delta K, \$$	-1.8	-1.7	-2.1
炉出力 MWe	517	775	515
出力密度 kW/l	392	590	390
比出力 kW/kg·fiss	1,000	1,500	1,000
被覆管外径 mm	6.35	9.4	6.1
最大単位長出力 kW/cm	0.61	2.4	0.6
表面熱流束、最大 W/cm ²	3,020	8,200	3,153

注) *融点まで。

殖率を高めることができる。したがって、増倍時間は短縮されることとなり、かつ燃料交換時間を長くできよう。特に炉心における増殖比がよいことから、燃焼がすすむにしたがって低下する反応度が酸化物より少ない。これらは、インベントリー費と運転経費を低くするので経済性の向上に役立つ。また安全性の上からは、濃縮度低下の効果からいって、より負のドブラー効果を期待できる。他方、中性子の洩れがより減少し、ナトリウム・

ボイド係数は悪い方向へ動く。このためにはナトリウム組成比を増してやる必要がある。

(2) 热伝導度が高いので、燃料単位長出力をあげることができる。また、燃料ピン径を大きくできるので、機械的にも強くなり、かつ所要本数を下げる事から、製造費、インベントリー費を下げられる。運転燃料温度を下げられるので、F.P. ガスの放出率を下げるができるし、F.P. の拡散も低下しよう。さらに最高許容温度との温度差を大にできることから、よりドブラー効果が期待しうる。

最後に、特に増倍時間について触れておきたい。US AECによる4社の炭化物、酸化物燃料設計³⁾における増倍時間の値、すなわち、G.E. および A.C. の酸化物のそれが、それぞれ 12.2 および 17.3 年であるのに対し、C.E. および W.H. の炭化物のそれが、それぞれ 6.3 および 11.2 あることに注意を喚起したい。

文 献

- 1) PEMBER L. A.: Properties of Ceramic Fuel Materials, 1963
- 2) 能沢他: Na 冷却 1,000 MWe 高速増殖炉設計(第1次), JAERI-memo 2244 (未公開), 1366
- 3) USAEL: An Evaluation of Four Design studies of a 1,000 MWe Ceramic Fueled Fast Breeder Reactors, TID-4500, 1964
- 4) Edited by Bondarenko: Group Constants for Nuclear Reactor Calculations, Consultants Bureau, N.Y. 1964
- 5) 混合物について
LEARY J. A., JOHNSON K. W. R.: Thermal Conductivity of Uranium Plutonium Carbide Fuels, LA-DC-9059, 1967
- MATOLICH J. Jr., STORHOK V. W.: Selected Physical Properties of Nitride Fuels, BMI-1809, 1967
- 6) HIRATA, YOSHIDA: to be published.
- 7) HORST K. M., HUTCHINS B. M.: Comparative Study of PuC-UC and PuO₂-UO₂ as Fast Reactor Fuel, GEAP-3880, 1962

討 論 (1)

島貫(原研): 示された結果にはどの程度のエラーが考えられるか?

平田: 燃料形式の核特性の比較ではこれで十分である。ただし、Na 反応係数は傾向を与える程度である。

西島(東芝、中研): ²³⁵U および Pu の混合度はいずれも 15% でしょうか?

平田: そのとおり。ウランについては、U-235, 15% の濃縮度であって、プルトニウムについては天然ウランとプルトニウムとの mixture でプルトニウム組成は東海炉から出た同位元素比で、Pu-U mixture の weight % が 15% ということである。

岩本(原研): 各種燃料の計算に対し、被覆管表面基準

の熱流束は実現可能な値か?

平田: TABLE 4 に各種核燃料の単位長出力と被覆管直径とが示してあるので、熱流束はそれから算出できる。それらが被覆管に適確かどうかは、今はわからない。

芹沢(日立中研): 炭化物は酸化物に比較して同じ炉心体積では濃縮度を下げることができ、Na 反応度は濃縮度を下げるにプラス側にずれることがあるが、炭化物は炉物理設計上から得られる適当な濃縮度の値を安全性の点から上げなければならなくなるのか?

平田: Na の反応度係数だけについて考えればそうかもしれない。しかし、Doppler の効果もあるので両方をしてみてどうなるか、同じ体積で濃縮度を変えた場合の

比較のデータがここにないのではっきりいえないが、Na 反応度係数だけについていえば、いわれる通りだ。濃度が低くなつて Na の反応度係数はプラス側にスライドするだろう。

芹沢：現在は、モデュラー、パンケーキ型にして、中性子リーク量を大きくしているが、炭化物は、中性子リーク量をより大きくすることになるか？

平田：中性子の洩れをふやすために燃料の形を工夫することもできる。なお、私のプレゼンテーションはピンの場合だけについてのことである。

下川(原研)：今の話は 1,000 MW の炉を対象にしているが、500 MW あるいは実験炉のように小出力の炉を

対象にした場合でも、各種燃料の特性の傾向に変化はないか？（特に炉からの中性子漏洩を考慮して）

平田：炉心が小さくなると一般にどうなるかというと、一番きくのは Na の void 係数で、大型炉から小型炉になると中性子の leakage が増えて Na 係数はマイナス側でだんだん大きくなる。Critical mass は小出力になると——たとえば炉心体積を同じにして濃度を下げることもあるだろうが——volume ratio を同じに保ちながら炉心を小さくする方法をとるから、breeding ratio、臨界量については今の傾向は変わらないと言える。Doppler 係数は、小さな炉になるとスペクトルがかたくなり、それにより係数の値は小さくなる傾向がある。

2. 酸化物燃料のスエリング

日立中研 井 上 清

Abstract

Fuel swelling is the major design consideration for satisfactory irradiation performance of fast reactor fuels. Information on the oxide fuel swelling is inclined to be limited in available data of DANIEL *et al.* (1962) and SKOVDAHL *et al.* (1967). However, basic studies on the fuel swelling have been performed by many investigators in each area of physical properties of fuel, fission product behavior, and bubble formation and migration. Approach to the swelling of oxide fuels is reviewed, and formulas for swelling are introduced. Finally, a study view is added; the first subject to be done in future should be the statistical treatment of the available experimental data with the consideration of definite physical meaning, and the irradiation test with emphasis to supply important data for solving swelling equations.

高速炉燃料の設計あるいは評価において、燃料材に対し重要と目される項目¹⁾としては、高出力を得るために許容しうる燃料の最高中心温度と溶融温度との高低、起動停止あるいは事故時に予想される急激な温度上昇に対して考慮されるべき燃料の熱膨脹、燃焼によって生成する核分裂生成物の燃料内挙動と漏出した場合の冷却材の放射能汚染、燃料中に生成し滞留している核分裂生成物によるスエリング、さらに、燃料と被覆材、冷却材との共存性をあげることができる。

これらは相互に関連しあい、燃料体として被覆管の速中性子照射による機械的強度の低下も考慮に入れるならば、上記のどれもが単独に議論できることである。ここでは、問題を局限して酸化物燃料の核分裂生成物によるスエリングについてだけ記述するけれども、種々の未解決の現象と重畳してスエリングが観測され討論されていることに留意すべきである。

スエリングに関する最近の研究のうち、昨秋のAIMEの Pheonix 会議における報文²⁾が注目される。1962年 BAPD 燃料に対する実験結果³⁾が酸化物燃料のスエリングの基準となっていたのに対し、ほぼ 1/2 でしかないスエリング率を得た実験を公表した。燃料設計上、スエリング率の推定が重要な設計指針となってきた現在⁴⁾、スエリング率の究明が最も必要になった。最近の原子力学会でもスエリングの重要性が指摘された⁵⁾。

1. スエリング・データ

Fig. 1 に板状 UO₂ 燃料試料の照射実験の結果を示す。

Swelling of oxide fuels: K. INOUE (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

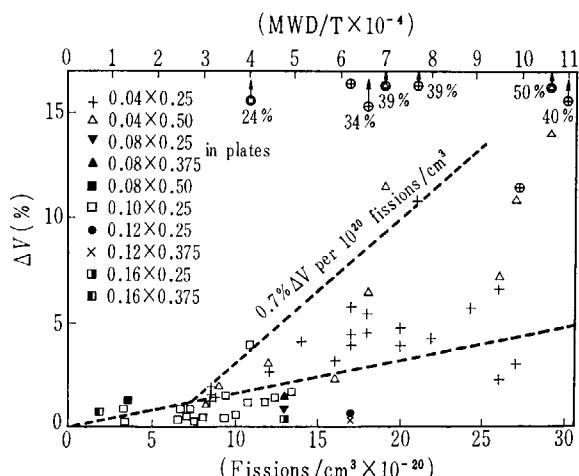


Fig. 1 Swelling of 96% dense UO₂ plates.

す³⁾。この実験で得たスエリング率 $0.7\% \Delta V/V \text{ per } 10^{20} \text{ fiss/cc}$ は前述のように最近まで、酸化物燃料の設計基準として用いられてきた。ここに 10^{20} fiss/cc は通常考えられている混合酸化物燃料で $(3 \sim 4) \times 10^3 \text{ MWD/T}$ の燃焼度に相当する核分裂量である。Fig. 1 に見るとおり、燃焼初期には $0.15\% \Delta V/V \text{ per } 10^{20} \text{ fiss/cc}$ 程度のスエリング率を示す。このスエリング率は気体以外の核分裂生成物によるものであり、気体状核分裂生成物のスエリングへの寄与は燃料内空孔の存在でおくれて現われ、たとえば理論密度 96% の酸化物燃料では $(5 \sim 6) \times 10^4 \text{ MWD/T}$ にスエリング率の急増が見込まれていた。

混合酸化物燃料のスエリング・データを Fig. 2 に示す²⁾。20~25% PuO₂-UO₂ の混合酸化物燃料でのスエリング率は 88~90% のスマヤ密度で $0.3 \sim 0.4\% \Delta V/V \text{ per } 10^{20} \text{ fiss/cc}$ であるとされ、高速炉設計にも適用しようとしている。Fig. 2 には外周を強く拘束した燃料のスエリング率が燃焼中の温度別に示されており、 $0.15 \sim$

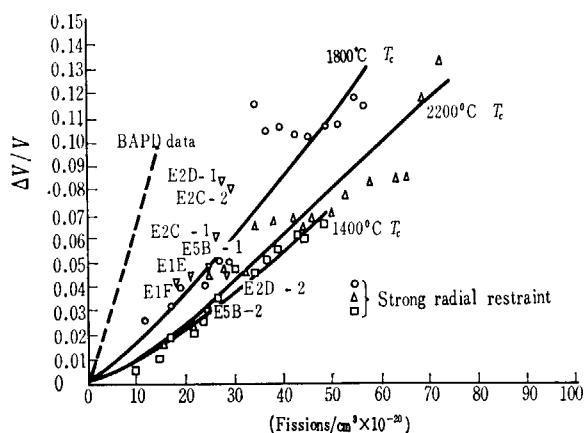


Fig. 2 Volumetric swelling in $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ fuel irradiated in thermal flux

0.2% $\Delta V/V$ per 10^{20} fiss/cc のスエリング率曲線で表現され、しかも中心温度が $1,800^\circ\text{C}$ のとき最も大きなスエリング率を示すことが見いだされた。この実験結果は基礎的な知見を与えるものであり、外周を強く拘束することにより（実際の燃料体では中性子経済上最適の被覆材の厚さが定まり、拘束条件を満足することは困難である）。スエリングの方向を軸方向に転換することが可能であることが明らかになった。しかも、次節に述べるように、スエリングが燃料の温度によって差が生ずるのは、ともに温度に支配される燃料の塑性変形と燃料内に滞留する核分裂生成物量によって説明できるとされている。

なお、スエリングに関する実験が長期研究計画の中で推進されており^{6,7)}、漸次その現象の把握に進むと考えられる。しかし、今日までに文献に紹介されているスエリング率の基礎は上記の 2 実験にしかない。燃料体設計においてこれに対処するために、低密度燃料の使用あるいは被覆管内に空間をおく方法が検討されている。中心部に空孔をもつ管状燃料ペレットの使用、またはペレット相互間に皿状空間を設ける効果の究明もこの趣旨に沿う実験である。前述の種々の設計上の重要項目のいずれをも満すことが必要であり、高速炉燃料に関して現在まだ十分な結論が得られていない。

2. スエリング機構

UO_2 燃料は軽水炉燃料として 500 W/cm の最高熱出力で設計され、 $(2\sim4)\times10^4 \text{ MWD/T}$ の燃焼度まで燃料棒が健全であることが実証されてきた⁸⁾。従来、中心溶融をおこさぬ条件の使用を原則としていたが、近年になって中心溶融を予測した報告⁹⁾もあり、燃焼中の UO_2 燃料の温度はその溶融温度約 $2,800^\circ\text{C}$ （燃焼の進行とともに溶融温度は低下する）に近づきつつある。 UO_2 燃料中に生成した核分裂生成物は、燃料内の温度分布ならびに

これによる UO_2 燃料の塑性変形と構造変化によって異なる挙動を示す。

(a) 中心部の高温領域

約 $2,000^\circ\text{C}$ 以上の高温部分が UO_2 燃料の中心部に生れ、この部分では核分裂生成物の拡散速度が著しく大になる。半径方向の温度勾配をさかのぼって空孔の移動を生じ、 UO_2 燃料の柱状晶成長がおこる。核分裂生成物の移動が顕著で、この部分に核分裂生成物が滞留することが少なく、スエリング率はこの温度領域では小さいと考えられている。

(b) 周辺部の低温領域

約 $1,000^\circ\text{C}$ 以下の比較的低い温度に保持される UO_2 燃料の周辺部では、気泡の析出は緩慢である。高燃焼度になって塑性変形が認められた程度で、スエリング率はこの温度領域でも多分小さい。

(c) 中間温度領域

$1,000\sim2,000^\circ\text{C}$ の中間温度領域では、核分裂生成物の拡散速度が温度とともに漸次大になり、数%以上の核分裂生成物の放出がある。 UO_2 燃料は $1,000^\circ\text{C}$ よりも高温で可塑性を示し、放出されなかつた残余の気体状核分裂生成物は急速に気泡の形成に進む。この気泡の形成はスエリングの発生原因になる。この温度範囲で等軸晶成長が進み、結晶粒界に気泡が移動することが知られている。 $2,000^\circ\text{C}$ に近くなると前述の柱状晶成長がはじまる。

2.1 UO_2 の塑性変形

$\text{UO}_{2.00}$ では $1,300^\circ\text{C}$ 、 UO_{2+x} では 800°C よりも低い温度で可塑性を示すといわれる¹⁰⁾。さらに低い温度でも高速炉燃料に必要と考えられている $100,000 \text{ MWD/T}$ の高燃焼をした UO_2 燃料では、照射によって塑性変形がおこる¹¹⁾。また、気体状核分裂生成物の放出の観測において、塑性変形に必要な応力を UO_2 燃料にかけたとき、気体放出量が増大することが認められた¹²⁾。これは UO_2 燃料が $1,500^\circ\text{C}$ に保持されている場合にも十分おこりうることであり、 UO_2 表面への転移線の移動が放出量増大に結びつくことを意味し、塑性変形が熱応力のみならず燃焼中の気泡の形成や移動によって生ずる応力とも密接な関連をもつことを意味している。ARMSTRONG¹³⁾ は $975\sim1,400^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 UO_2 燃料の化学量論的組成からのずれ (UO_{2+x} における x) や UO_2 燃料における応力 σ を考慮し、次式でクリープ速度 E を計算できることを報告した。

$$E = 0.064 \sigma x \exp\left(-\frac{55,700}{RT}\right) \quad (1)$$

2.2 UO_2 における核分裂生成物の挙動

核分裂生成物の単位時間当たりの生成原子数には、核分裂性核種の原子数とその核分裂反応断面積、中性子束密

度とそのエネルギー・スペクトルが関係する。燃料の自己遮蔽効果によって、核分裂生成物の生成は燃焼初期から不均一であり、核分裂性核種の原子数の燃焼の進行に伴う変化で核分裂生成物生成の状況も漸次変るとみられる。

核分裂生成物は反跳あるいは拡散で UO_2 内を移動する。前述の結晶成長や塑性変形による UO_2 自身の移動も核分裂生成物の移動をひきおこす。燃焼中の熱応力による破碎もまた核分裂生成物移動の原因になる。こうして UO_2 内の核分裂生成物分布は生成分布と違ったものとなり、概して中間温度領域の内側当たりに集中してくるようである。BATES¹⁴⁾ は酸化物燃料について、¹³⁷Cs や ¹⁰⁶Ru は半径方向に 100 倍以上の分布の差を示す一方、Zr-Nb, Ce-Pr は偏析が小さいことを見いだした。分布状況は核分裂生成物によって異なり、核分裂生成物が蒸気圧の高い化学状態をとる場合ほど偏析が顕著である。

UO_2 燃料における核分裂生成物の化学状態が、熱力学的データからの推論と X 線分析などの実測によって次第に明らかになってきている¹⁵⁾。BARNEY¹⁶⁾, ANSELIN¹⁷⁾, 金子¹⁸⁾らは酸化物燃料が燃焼とともに酸素過剰の傾向を示し、稀土類やアルカリ土類が酸化されうる状態にあると考え、元素ごとに核分裂生成物の化学状態を推測した。BRADBURY¹⁹⁾は高温で短期間燃焼した UO_2 について観測し、Ba, Sr は酸化物として存在し、Mo, Ru は多分金属として析出していると報告している。核分裂生成物の化学状態の考察は燃料の体積変化を考える場合に理論的根拠を与える。

2.3 気泡の形成と移動

気体状の核分裂生成物は移動しやすく、比較的容易に気泡を形成する。WHAPHAM²⁰⁾ は 2×10^{19} fission/cc の核分裂量によって、 UO_2 燃料内に 5×10^{15} 個/cc の気泡が形成されたことを示した。この実験によれば、 4×10^{15} fission/cc で直径 25 Å の黒点が電顕写真に見いだされ、 10^{18} fission/cc ではこれらが個々に存在することなく集合して転移網を形成する。 10^{19} fission/cc を越して核分裂した UO_2 では 1 cm² 当り 2×10^{19} の転移が観察され、その間隔は約 10³ Å であった。一方、900°C 以上では転移の合体によって気泡の形成に進み、1,300°C では 50 Å, 1,500°C では 100~300 Å の気泡ができたと報告されている。気泡は温度勾配をさかのぼって移動し、その速度は半径に逆比例していた。BARNES²¹⁾ は 350 Å の気泡の移動速度を表面原子の拡散で求め 1,000 Å/sec と推測した。MACEWAN²²⁾ は内部を真空に仮定した閉孔の移動とこれに伴う柱状晶成長を蒸発と凝固の過程で説明した。DEHALAS²³⁾ は閉孔が希ガスで充満しているとして、移動速度を解析している。

気泡の形成と移動は燃料のスエリング特性に關係が深く、照射挙動の解明につながる基本的な現象であるために多くの研究が行なわれてきた。GREENWOOD, SPEIGHT,

BARNES らの主要な報告を *J. Nucl. Mater.* から抜き出して、参考文献としておく²⁴⁾。

2.4 スエリング率の推定

BAILY¹⁷⁾ によれば、核分裂生成物の酸化物燃料における化学状態を勘案して燃料体積の変化を算出し、 UO_2 あるいは $(\text{Pu}_{0.2}\text{U}_{0.8})\text{O}_{2.0}$ のスエリング率を、気体状核分裂生成物の影響を除いて考え、 $0.13\% \Delta V/V$ per 10^{20} fission/cc と与えている。この値は Fig. 1 の燃焼初期のスエリング率とほぼ一致する。この場合、もしも空格子点に核分裂生成物が全然おちこまないとしたとき $0.54\% \Delta V/V$ per 10^{20} fission/cc 以上のスエリング率を見込むべきであり、数々の照射経験から $0.35\% \Delta V/V$ per 10^{20} fission/cc が妥当であろうとしている。ここに述べたことは燃料内で核分裂生成物が均一に分散しているとした議論であり、実際には燃料温度によって前述のように違っているはずである。なお、 1×10^{20} fission/cc は近似的に $(3 \sim 4) \times 10^3$ MWD/T の燃焼度に相当するので、 1×10^5 MWD/T の高速炉燃料の所期最大燃焼度では約 10% $\Delta V/V$ のスエリングを見込む必要があり、被覆管との相互作用を考える場合 3% 程度の半径増大を考えておくべきであろう。この考え方はもちろん被覆管に許容しうる応力や歪に関連し、また燃焼条件をあわせたスエリング率の測定実験によって修正される値である。

3. スエリング理論

最近 ANL でスエリング実験データを積重ね、燃焼度の関連を見いだそうとしている²⁵⁾。便宜的にスエリング量と燃焼度の関数を作り、この大小関係と傾向が似てくる物理量を探し出して工学的な解決の端緒にしたい考えのようである。このことはスエリング理論が現在まだ確立していない、現象の複雑さ故に早急に理論化されないと予想したことにもとづく。なお、ANL では 6 種の関数形を検討したが、そのうちスエリング量を燃焼度の 2 乗で割った関数の大小と不純物としての Si 量との間に関係があるらしいことを報告した。

従来公表されたスエリング理論は前述の気泡の形成と移動に関する解析モデルの適用である。球形の気泡がすべて同じ大きさで燃料内に均一に分散しており、これら気泡が燃料物質の表面張力できる圧力を保たれ、また理想気体則に従う体積と圧力の関係をもつとすれば、スエリング率は次式^{24a), 25)}で表わされる。

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/2} \left(\frac{mk}{2\gamma} \right)^{3/2} (FT)^{3/2} \quad (2)$$

ここに、N は単位体積当たりの気泡数、m は単位体積当たりの気体状核分裂生成物の生成原子数、k はボルツマン定

数, γ は表面張力, F は単位体積当りの核分裂数, T は絶対温度である。

GREENWOOD と SPEIGHT^{24d)25)} は気泡が移動し合体してゆく過程を考慮し, 時間 t が十分に大きいとき一定の気泡間隔 l になるとして式(3)を報告した。

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{2} \left(\frac{\beta k t l T}{2\gamma Q} \right)^{3/2} \quad (3)$$

ここに, β は単位時間当りの燃料原子数に対する気体状核分裂生成物の生成原子数, Q は燃料原子の体積である。

BARNES^{24-e)25)} は燃料物質の表面拡散が気泡の移動をもたらすという同じ仮定に加え, 転移の存在によって生ずる推進力を考えてスエリング理論を組上げた。

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{k a T}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{\beta}{\gamma} \right)^{5/4} (D_s F \ln t)^{1/4} t^{3/2} \quad (4)$$

ここに, a は原子間距離, D_s は表面拡散係数, F は推進力である。

さらに, NICHOLS^{24o)25)} による気泡移動, MA²⁶⁾ による応力解析が発表されており, 多難な途ではあるがスエリングの理論化に努力が傾けられている。最後に, LIKHACHEV²⁷⁾ の提唱するスエリング式を掲げておく。

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(1.6 + 0.9 \frac{T}{P} \right) \frac{\alpha Q \tau}{\rho} \quad (5)$$

ここに, P は気泡内の温度 $T^{\circ}\text{K}$ における気体の飽和圧力 (kg/cm^2), α は UO_2 における U の体積比, ρ は U の密度, Q は単位体積, 単位時間当りの核分裂数 ($\text{fiss}/\text{cc} \cdot \text{sec}$), τ は燃焼時間 (sec) である。式(5)の()内の第2項は気体状核分裂生成物の寄与を示すものである。ただし、この式では核分裂生成物の化学状態を考慮するまでに至っていない。

以上略述した酸化物燃料（主として UO_2 ）のスエリングは燃料の設計と評価に対して極めて重要な現象である。日本でもスエリング実験を計画するとすれば、必要とする施設や資金の点で国家的規模で長期的に見通しをたてて進めなければならない。日本原子力研究所あるいは動力炉核燃料開発事業団の研究開発が軸になり、民間企業の研究がこれを支援する形であることを望む。しかし、日本における研究は海外の豊富な実験結果を活用する性質のものであることが好ましい。海外データに対し物理的意義を明確にして統計処理を施すことと、スエリング理論との対応ができる小規模・単目的の照射実験を計画することが、当面の研究の第一歩と考えている。

文 献

- 1) WEIDENBAUM B. et al.: TID-23665 (1966)

- 2) SKOVDAHL R. E. et al.: AIME 1967 Nucl. Metallurgy Symp., Plutonium Fuel Technol., Session E-4 (1967)
- 3) DANIEL R. C. et al.: WAPD-263 (1962)
- 4) 武谷: 日本原子力学会 43 年度年会予稿集討論会 2-(7), (1968)
- 5) 植松(B12), 佐藤(B26), 渡辺(G29): 同上 (1968)
- 6) Sodium Cooled Reactors, Fast Ceramic Reactor Develop. Prog. Rep., GEAP-5522 (1967)
- 7) Reactor Develop. Program Prog. Rep., ANL-7357 (1967)
- 8) SCOTT J. L.: Nucl. Safety, 7 (3) 302 (1966)
- 9) LYONS M. F. et al.: GEAP-3771 (1964)
- 10) RUNFORS U.: KR-89 (1965)
- 11) BLEIBERG M. L.: Symp. on Rad. Damage in Solids and Reactor Mat's, 4 319 (1963)
- 12) MORGAN C. S. et al.: J. Am. Cer. Soc., 48 (3) 166 (1965)
- 13) ARMSTRONG W. M. et al.: J. Nucl. Mater. 19 (1) 42 (1966)
- 14) BATES J. L.: ANS-100 (1965)
- 15) 三島, 大井: 核分裂生成物の放出と移行, 原子力安全研究協会 (1967)
- 16) BARNEY W. K. et al.: UO_2 , Properties and Nuclear Applications (J. Bell, Ed.), (1961)
- 17) ANSELIN F. et al.: Trans. Am. Nucl. Soc., 10(1) 103 (1967)
- 18) 金子ほか: 文献 4) の予稿集 G-28 (1968)
- 19) BRADBURY B. T. et al.: J. Nucl. Mater. 17 227 (1965)
- 20) WHAPHAM A. D.: Nucl. Appl., 2 Apr. 123 (1965)
- 21) BARNES R. S.: Proc. Roy. Soc., A 275 47 (1963)
- 22) MAC EWAN J. R. et al.: J. Am. Cer. Soc., 45 (1) 42 (1962)
- 23) DE HALAS D. R.: J. Nucl. Mater., 8 207 (1963)
- 24) J. Nucl. Mater. に発表された UO_2 中の気泡の形成と移動に関する論文リスト
 - a) GREENWOOD G. W. et al.: 1 305 (1959)
 - b) GREENWOOD G. W. et al.: 5 234 (1962)
 - c) CHILDS R. G.: 9 217 (1963)
 - d) GREENWOOD G. W. et al.: 10 140 (1963)
 - e) BARNES R. S.: 11 135 (1964)
 - f) SPEIGHT M. V.: 12 216 (1964)
 - g) SPEIGHT M. V.: 13 207 (1964)
 - h) WILLIAMSON G. K. et al.: 13 278 (1964)
 - i) ELLEMAN T. S. et al.: 15 164 (1965)
 - j) CORNELL R. M. et al.: 17 200 (1965)
 - k) CHAMBRÉ P. L.: 18 167 (1966)
 - l) ROSE R. G. et al.: 19 113 (1966)
 - m) NELSON R. S.: 19 149 (1966)
 - n) RUSSELL B. et al.: 21 32 (1967)
 - o) NICHOLS F. A.: 22 214 (1967)
 - p) SPEIGHT M. V.: 22 234 (1967)
 - q) GULDEN M. E.: 23 30 (1967)
 - r) DE HALAS D. R.: 23 118 (1967)
 - s) MATZKE Hj.: 23 209 (1967)
 - t) BRAMMAN J. I. et al.: 25 201 (1968)
 - u) NELSON R. S.: 25 227 (1968)
- 25) NICHOLS F. A.: WAPD-TM-570 (1966)
- 26) MA B. M.: Nucl. Sci. Eng., 26 99 (1966)
- 27) LIKHACHEV Y. I. et al. Atomnaya Energiya, 18 (5) 483 (1965) (Translated in English)

討 論 (2)

奈良(日本原事業)：Swelling rate が smear density によって変るかどうか先の国際会議でも問題になったようだが、もう少し clear なデータは現在ないだろか？また被覆管の厚さを厚くすればスエリングは減るか？

井上：Swelling rate と smear density との関係は、調べた範囲内で、はっきりしたデータが見当らない。1967年10月の Phoenix 会議で EBR-II で照射した実験結果の中にこの関係を示す図が紹介されたが、種々議論があったと聞いている。被覆管の厚さは、厚くするほど定性的には外部から拘束したようになり、丁度 GE のデータと同じように半径方向の伸びをおさえる意味で効果的であるといえる。しかし、どこまで厚くして被覆管を強くできるかは、炉心設計上の種々の要件に支配されるであろうし、この面の知識が浅いため適確にはお答えできない。

小泉(動燃団)：スエリングの際の bubble のガス圧は条件によりちがうが、予測されるガス圧はどのくらいか？データはあるか？

井上：気泡の圧力を測定した実験例はないが、原理的に研磨時のガス捕集と研磨前後を通じての顕微鏡観察ができるのではないかと思う。Matrix の表面張力と気泡の半径とで計算して、半径 1,000 Å のとき 200 気圧になるようである。大きな気泡は数 μ にも達するので、気泡の圧力は下がる。〔上記の計算には表面張力を GREENWOOD らが用いた $300 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ を適用したが、後日、小泉氏から *J. Am. Cer. Soc.*, 46 (1) 43 (1963) に、{111} 面で 0°K のとき $1,030 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ という値があるとの教示をいただいた。〕

3 炭化物燃料のスエリング

原研 渡辺 齊

Summary

Swelling in carbide fuels induced by fission gas bubbles and solid fission products was reviewed.

The swelling due to the migration and coalescence of fission gas bubbles is strongly influenced by the fuel temperature and carbon content. The swelling rate increases with temperatures above around 1,000°C and with the decrease of carbon contents below 4.7~4.8 w/o carbon. The effects of initial density and external stress on the swelling rate remain unobviously up to now.

The behaviour of solid fission products is important at the temperatures up to around 1,000°C, as the fraction of swelling by the solid fission products is larger than by the fission gas bubbles. By summation of the partial volumes associated with the solid fission products and the volume of the matrix non-fissioned, the swelling rate was calculated to be ~0.4% $\Delta V/V$ per 1 a/o burnup, and ~1.3% $\Delta V/V$ per 1 a/o burnup, without and with volatile fission element, respectively.

1. まえがき

炭化物燃料のスエリングについて、最近の海外のデータを中心にして、酸化物燃料の場合を念頭におきながら述べてみたい。高速炉で照射された燃料のデータも最近少しづつ報告されているが、ここでは熱中性子照射によるスエリング現象のみに範囲を限定する。高燃焼度を要求される高速炉燃料のスエリングは、主として核分裂ガスによって形成される気泡と固体核分裂生成物（以後 Solid F. P. と略す）によってひき起されるので、以下2つに分けて述べてみたい。

2. 核分裂ガス気泡によるスエリング

金属燃料や酸化物燃料内の核分裂ガスによって形成される気泡の挙動については数多くの実験があり¹⁾、GREENWOOD-SPEIGHT²⁾、BARNES-NELSON³⁾、GRUBER⁴⁾らはガス気泡の移動と粗大化の機構からスエリングの関係式を導いている。しかし、炭化物燃料についてのスエリングの解析はほとんどおこなわれていない。酸化物にくらべて炭化物は熱伝導度が5倍以上大きいので、炭化物中のガス気泡の移動機構は金属燃料に類似し、主として表面拡散によるという推察⁵⁾⁶⁾にとどまっている。最近、Ross *et al.*⁶⁾はカナダの NRX 炉で 5,600~7,600 MWD/MTU

照射した一炭化ウランのレプリカ電顕観察から得られたガス気泡の平均直径とその数値から計算されたスエリング量と、上述の GRUBER の式^{*}から計算されたガス気泡の直径、スエリング量との比較検討をおこなった。その結果、計算値は一炭化ウランの表面拡散の活性化エネルギーの不確さ**によって大きな幅を生じこの範囲に観測値が入ってしまうので、これらの関係式がどの程度実際の燃料に適用できるか結論を下せなかったと述べている。

実際に炭化物燃料はどの程度スエリングするのか、この問題について WULLAERT *et al.*⁸⁾によるレビューが一つの解答を与えている。彼らは1966年までのアメリカ、イギリスのウラン炭化物、ウラン-プルトニウム炭化物の照射データをまとめ、燃料温度、燃焼度、組成、初期密度、燃焼速度および外的拘束力のスエリングにおよぼす影響を調べた。以下それについて述べる。

i) 溫度の影響

Fig. 1 は燃料中心温度（平均）とスエリング率の関係を示したものである。中心温度 1,000°C 以下ではスエリング量は燃焼度の1次関数になり、1,000°C 以上では同様な関数ではなくなるが、便宜上縦軸はスエリング率すなわち 10,000 MWD/MTU 当りの密度減少率あるいは $10^{20} \text{ fiss}/\text{cm}^3$ 当りの密度減少率で表わしてある。1,000°C 附近を境にして、その温度以下ではスエリング率は約 0.7% per $10^{20} \text{ fiss}/\text{cm}^3$ とほぼ一定であるが、1,000°C 以

* GRUBER の式を用いた理由は3者の関係式の間の差は小さく、この式は気泡がランダムに移動するときと温度勾配や応力勾配などによって特定方向に移動するときの両者を含んでいるためである。

** 表面拡散の活性化エネルギーとして 1.5 eV という値の報告⁷⁾もあるが、ここでは 1 および 2 eV の値により計算した。

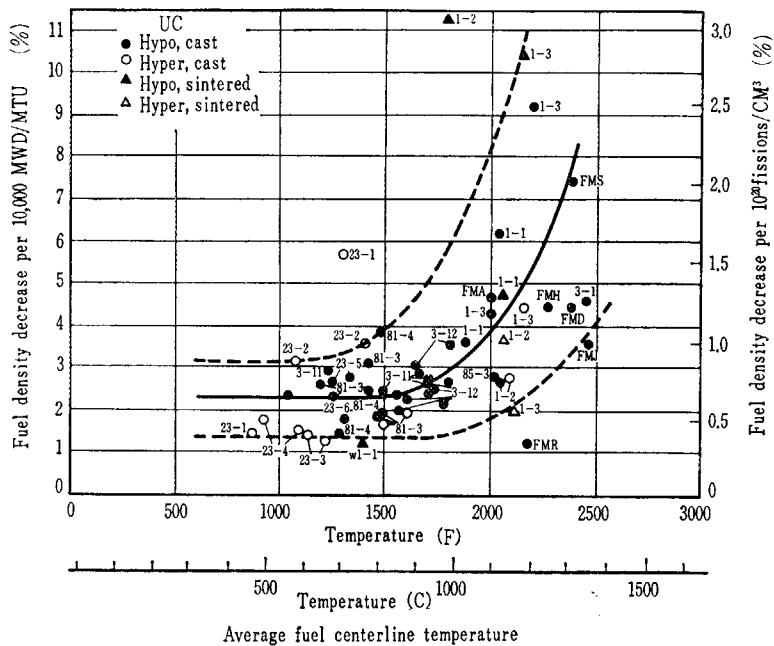


Fig. 1 Swelling of UC as a function of average centerline irradiation temperature⁸⁾

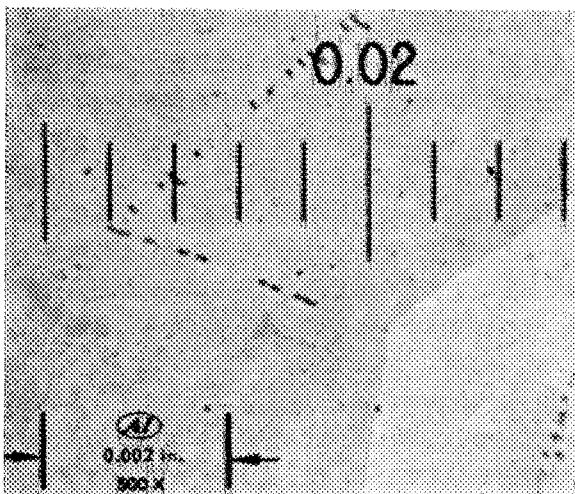


Fig. 2(a) Hypostoichiometric uranium monocarbide (4.7 w/o C) which was irradiated to approximately 20,000 MWD/MTU at a fuel centerline temperature of 1,600 °F to 1,800°F¹⁰⁾. (Etch-HAc-HNO₃-H₂O)

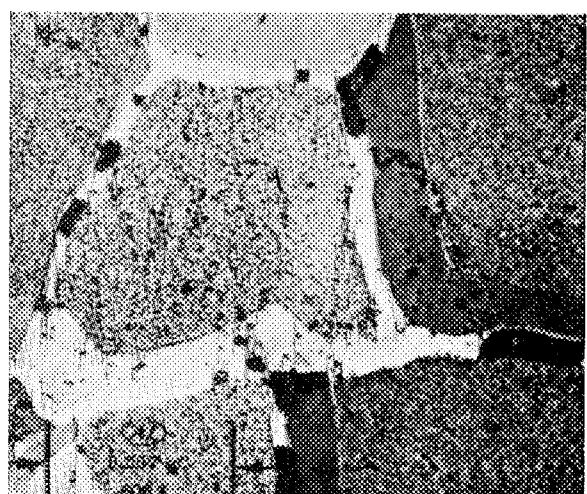
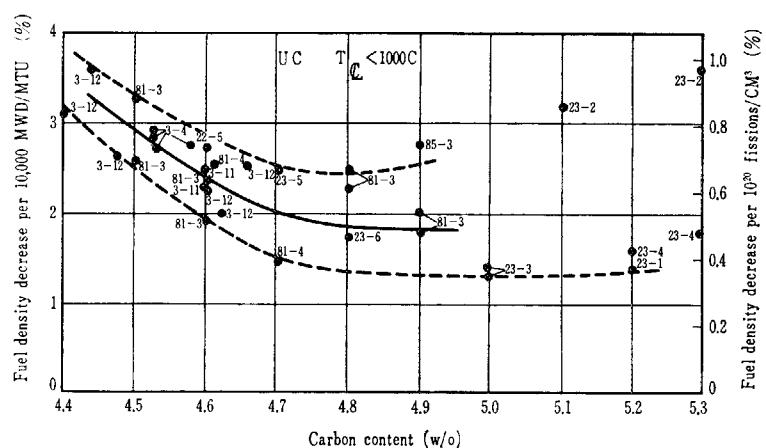


Fig. 2(b) Hypostoichiometric uranium monocarbide (4.6 w/o C) which was irradiated to approximately 20,000 MWD/MTU at 1,600°F to 1,800°F. The fuel then experienced a temperature excursion to 3,000°F to 4,500 °F for a few hours¹⁰⁾. (As polished)



上では温度とともに大きくなっている。一炭化ウランでは $1,400\sim1,500^{\circ}\text{C}$ で急激に結晶粒の成長が起ること⁹⁾から、 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上では粒界移動によるガス気泡間の結合が起りやすく、それに伴ってスエリングが増加すると説明できる。温度の影響について別の実験がある¹⁰⁾。Fig. 2(a)(b) は 20,000 MWD/T 燃焼した亜化学量論的組成の炭化ウラン試料の微細組織であり、Fig. 2(b) は Fig. 2(a) と同じ中心温度 $1,600\sim1,800^{\circ}\text{F}$ であるが、照射中に 12 時間以下のある時間 $3,000\sim4,500^{\circ}\text{F}$ に温度が上昇した試料の組織である。前者にくらべて、後者には結晶粒内に小さなガス気泡が無数に、粒界には金属ウランが析出し、大きな気泡が観察される。

ii) 組成の影響

酸化物の化学量論性は酸素空孔の数、可塑性、拡散係数などの物性に影響を与えるので、スエリングにとって重要である。炭化物の場合、影響の仕方は異なるが、炭素濃度が 4.8 w/o 以下になると遊離金属が析出して、Fig. 2(b) でも理解できるようにガス気泡が粗大化しやすくなる。Fig. 3 は炭素濃度とスエリング率との関係を示したものである⁸⁾。燃料の中心温度が $1,000^{\circ}\text{C}$ 以下でも、炭素量が 4.8 w/o 以下ではスエリング率が炭素量の減少にしたがって増加していることがわかる。しかし 4.8 w/o 以上ではほぼ一定で組成の影響はない。これは金属ウランは $500\sim600^{\circ}\text{C}$ 以上で降伏強度が低下し¹¹⁾、気泡の粗大化が起りやすすことによると思われる。同様の現象がクリープ実験においても見られる。炭素濃度が $4.7\sim4.8\text{ w/o}$ になると、一炭化ウランのクリープ強度が急激に減少する¹²⁾。

温度、組成のほかの因子では初期密度の影響が調べられたが、調査の対象になったデータはすべて 90% 以上の理論密度を有するためか、その効果は顕われなかった。

低密度の燃料ではスエリングの一部が燃料内部の空間によって調節されることが期待されるが、STRASSER & KITTEL¹³⁾によれば内部空間によるスエリング緩和の効果はまだよくわからないようである。高速増殖炉にとって燃料中の気孔は熱伝導度、燃料密度を減少させるので、倍増時間が長くなることも考慮すべきである。

つぎに、燃焼速度の影響については、調べられたデータは著しい変動を示さなかった。これは燃焼速度によるスエリングの変動は大きくないうことの事実と、後述する Solid F. P. によるスエリングはこの因子に依存せず、ガス気泡によるスエリングはこの因子よりむしろ照射時間の影響を受けることによる。入手した照射データは比較的長時間照射のものであった。

外的拘束力については、Solid F. P. の蓄積によって生ずるスエリングはいかなる有効な応力や厚いクラッド材を使用しても十分拘束できないが、ガス気泡によって起るスエリングはこの因子による効果の可能性がある。

Fig. 4 は混合炭化物の燃料温度に対するスエリング率の関係を示すものであるが、この効果も実証している。点線はウラン炭化物のスエリングの範囲を示しているが、混合炭化物のスエリング率はウラン炭化物の下限にある。これは混合炭化物のデータの多くは細い直徑の高速炉用燃料ピンに対して 30 mil という比較的厚いクラッド材を使用した試料であることから、径方向の膨脹が拘束されたことによってスエリング率が小さくなったと説明できる。酸化物燃料の場合にも、厚いクラッド材の使用によって径方向のスエリングを拘束することにより、スエリング率が $\sim0.3\text{ % per }10^{20} \text{ fissions/cm}^3$ と¹⁴⁾、従来設計に使用している BAPD のデータ¹⁵⁾の半分になるという報告がある。しかしながら、厚いクラッド材を使用することは炉物理、熱効率およびクラッドにおける熱歪

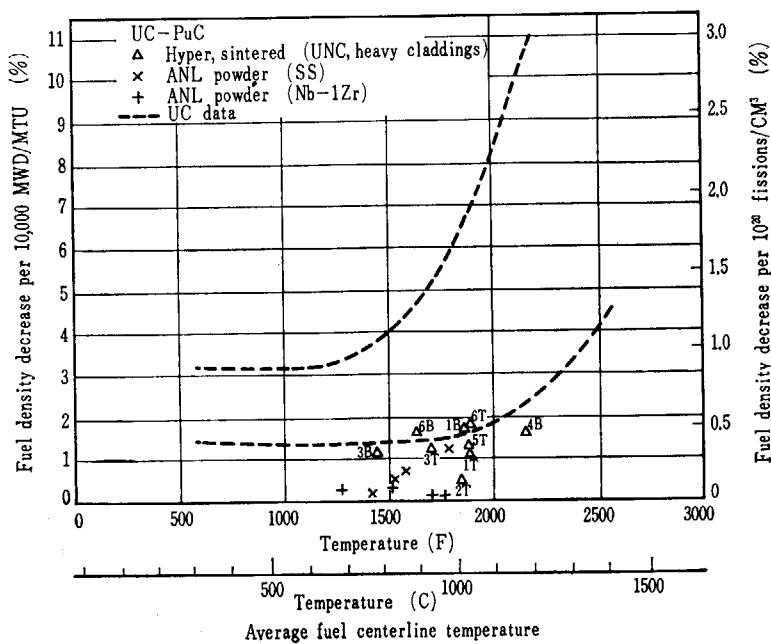


Fig. 4 Swelling of UC-PuC as a function of average centerline irradiation⁸⁾ temperature

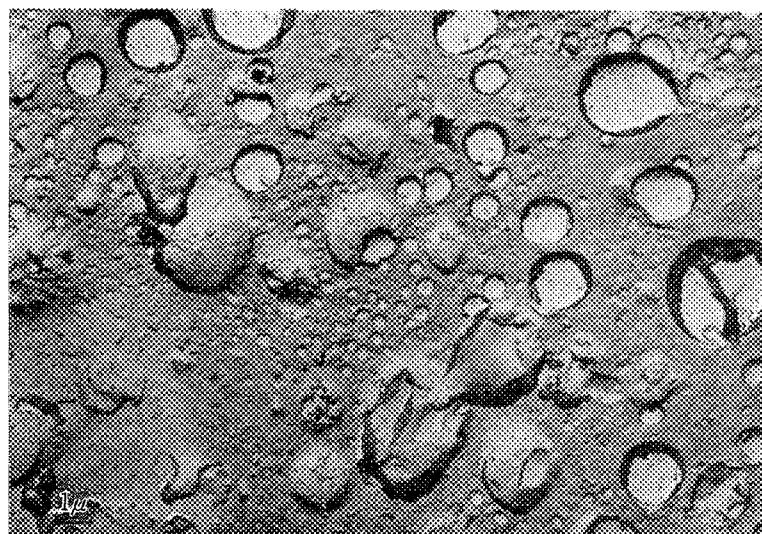


Fig. 5 Gas bubbles and second phase particles of various sizes in $\text{PuC}_{1.33}$ phase irradiated to 29 a/o burnup ($1.54 \times 10^{21} \text{ fission}/\text{cm}^3$)¹⁸⁾

などの点からも熟慮されねばならない。

3. 固体核分裂生成物によるスエリング

燃料のスエリングを云々するとき Solid F. P. の振舞いを検討することも重要であるが、現在光学顕微鏡観察では照射した酸化ウランに見られるような白色または灰色の析出物が炭化物燃料では認められていないし¹³⁾¹⁶⁾、また電子線プローブやマイクロドリリングによる分析結果が報告されていないので、実際に Solid F. P. の大きさ、形状、分布状態などがスエリングにどのような影響をおよぼすか明らかでない。Solid F. P. の析出を予測する二三の実験があるので、その辺からこの話にはいる。

STRASSER *et al.*¹⁷⁾ は照射した混合炭化物についてX線回折をおこない、照射後格子定数の小さくなつた結果について原子半径の小さい Solid F. P. が母地に固溶したことによると推察している。この結果を TABLE I に示す。燃焼度は 113,000 MWD/T、平均熱出力はカプセル 63 の試料が 500 W/cm、カプセル 66 の試料が 550 W/cm。66B の試料の比較的小さい回折線の広がりと格子定数の減少については、その理由はわからないと述べている。

このほか、照射した炭化物について電子顕微鏡によるレプリカ観察の実験がある。Fig. 5 は約 30 a/o バーン

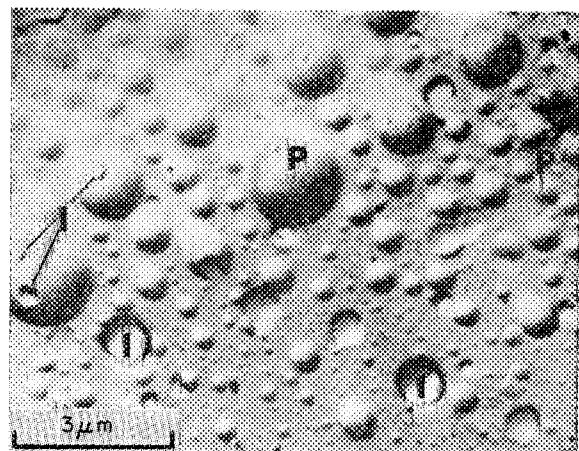


Fig. 6 Fracture surfaces of specimen D; Intergranular area containing pores (P) and inclusions (I)⁶⁾.

アップの燃焼度をもつ $\text{PuC}_{1.33}$ 相のレプリカ像である¹⁸⁾。外側に「影」をもつガス気泡に相当するものほかに、内側に「影」をもつ析出物と推定される球状のものが観察された。この析出物については、現在 Argonne において電子線プローブによる同定が計画されているが、 Pu_2C_3 のような高次炭化物のほか Solid F. P. に関係した析出物と推察された。既述した Ross *et al.*⁶⁾ も析出物を観察している。これを Fig. 6 に示す。彼らはこの析出物を金属ウランおよび Solid F. P. と推定している。

このような Solid F. P. によってひき起されるスエリ

TABLE I Lattice parameters before and after irradiation¹⁷⁾

Fuel	Specimen No.	Before irradiation		After irradiation	
		Parameter Å		Parameter Å	Line broadening, degrees 2θ
$(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{C} + 0.1 \text{ wt. - \% Ni}$	63 T	4.964 ± 0.001		4.929 ± 0.003	0.28
$(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{C}$	63 B	4.961 ± 0.001		4.929 ± 0.003	0.40
$(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{C} + 0.1 \text{ wt. - \% Ni}$	66 T	4.964 ± 0.001		4.926 ± 0.003	0.44
$(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{C}$	66 B	4.961 ± 0.001		4.950 ± 0.003	0.08

TABLE 2 Comparison of swelling rate calculated and observed.

Swelling rate at temperatures up to 1000°C¹⁹⁾
(ΔV/V % per 1 a/o burn-up)

UC	PuC	
0.44	0.22	non-volatiles
1.32	1.05	including volatiles

WAIT²⁰⁾

$$\Delta V/V \text{ non-volatiles} = 0.38\% \text{ per 1 a/o burn-up}$$

$$\Delta V/V \text{ including volatiles} = 1.18\% \text{ per 1 a/o burn-up}$$

(Cs, Te, Rb, CsI, CsBr)

BELLAMY²¹⁾

$$\Delta V/V = 1.3\% \text{ per 1 a/o burn-up}$$

(≤840°C, ≤3 a/o burn-up)
dense, arc-cast carbide

WULLAERT, CHUBB, et al.⁸⁾

$$\Delta V/V = 1.2\sim3.0\% \text{ per 1 a/o burn-up} (\leq 1000°C)$$

ングは原理的には U-235 や Pu-239 の核分裂生成物の生成率とそれによって生じる体積変化から計算できるが、Solid F. P. の燃料体内における安定な化合物の状態が現在判っていないし、初期密度や vacancy の寄与、燃料体内の温度勾配、拡散、中性子分布などをどう考慮するかで、条件は複雑になり容易に解は得られない。筆者ら¹⁹⁾は安定あるいは長半減期の核分裂生成物の生成率とそれらの 1,000°Cにおいて予想される安定な状態から、体積変化を計算しスエリング率を求めた。

Solid F. P. の一部が母地に固溶したり、Solid F. P. 同士で金属間化合物を形成したりすることが考慮されねばならないが、すべて混合状態であるとして計算をおこなった。この結果を他の研究者によるデータと比較したのが TABLE 2 である。WAIT の結果²⁰⁾も計算によるものであるが、筆者らのものとよい一致を見る。BELLAMY のデータ²¹⁾は実測された体積増加からガス気泡によるものを差引いた値である。既述した WULLAERT et al.⁸⁾のデータの中にはガス気泡によるスエリングも多少含まれていると考えた方がよい。ANSELIN & BAILY²²⁾は酸化物燃料について、vacancy がスエリングの緩和に寄与するときとしないときに、スエリング率はそれぞれ 0.13% ΔV/V per 10²⁰ fiss/cm³, 0.54% ΔV/V per 10²⁰ fiss/cm³になると計算している。

以上炭化物燃料のスエリングについてガス気泡と Solid F. P. に分けて簡単に述べたが、現在スエリングの機構が解明されていないので、またその方面的知識が浅いので、雑駁な話になったことをご容赦ねがいたい。

References

- 1) for example;
- GREENWOOD G. W.: "The effects of neutron irradiation on γ-uranium and some fissile alloys of cubic crystal structure", *J. Nucl. Mat.*, 6 (1962) 26
- BARNES R. S. and MAZEY D. J.: "The migration and coalescence of inert gas bubbles in metals", *Proc. Roy. Soc.*, 275 A (1963) 47
- WHAPHAM A. D. and SHELDON B. E.: "Electron microscopic observation of the fission-gas bubble distribution in UO₂", AERE-R 4970 (1964)
- WEILLIAMSON G. K. and CORNELL M.: "The behaviour of fission product gases in uranium dioxide", *J. Nucl. Mat.*, 13 (1964) 272
- GREENWOOD G. W. and SPEIGHT M. V.: "An analysis of the diffusion of fission gas bubbles and its effect on the behaviour of reactor fuels", *J. Nucl. Mat.*, 10 (1963) 140
- BARNES R. S. and NELSON R.: "Theories of swelling and gas retention in reactor materials", AERE-R 4952 (1965)
- GRUBER E. E.: "On the theory of migration and coalescence of bubbles in solids", ANL-7079 (1965), see also "Calculated size distributions for gas bubble migration and coalescence in solids", *J. App. Phys.*, 38 (1967) 243
- FROST B. R. T. and WAIT E.: "Irradiation experiments on plutonium fuels for fast reactors", Plutonium as a Reactor Fuel, IAEA (1967), pp. 469-490
- ROSS A. H. and ROSE D. H.: "Replica electron microscopy of irradiated uranium carbide fuel from phase 1 of the X-721 experiment", AECL-2701 (1967)
- MACDONALD R. D.: "Sweeping of bubbles by grain boundaries in irradiated UC", *J. Nucl. Mat.*, 22 (1964) 109
- WULLAERT R. A., FACKELMANN J. M. and CHUBB W.: "An evaluation of UC-PuC for sodium-cooled fast reactors", BMI-1799 (1967)
- FROST B. R. T.: "Behaviour of fuels at high burn-up levels", *Nucl. Eng.* (Feb. 1964) 55
- ARNOLD J. L.: "Post-irradiation metallographic examination of arc-cast hypostoichiometric uranium monocarbide", RFP-658 (1966)
- HOLDEN A. N.: Physical metallurgy of uranium, Addison-Wesley (1958), pp. 66-74
- ACCARY A., MAGNIER P. and MARCHAL M.: "Mechanical behaviour of uranium-carbon alloys close to UC and their fabrication by extrusion", *Rev. Hautes Temp. Refract.*, 3 (1966) pp. 59-77
- STRASSER A. A. and KITTEL J. H.: "Irradiation performance of uranium-plutonium carbide fuels—the USA experience", Proc. AIME Nuclear Metallurgy Symp. on Plutonium Fuels, Phoenix (October 1967), E-5
- SKAVDAHL R. E., SPALARIS C. N. and ZEBROSKI E. L.: "U. S. experience on irradiation performance of UO₂-PuO₂ fast reactor fuel", *ibid.* E-4
- BLEIBERG M. L., BERMAN R. M. and LUSTMAN B.: "Effects of high burnup on oxide ceramic fuels", WAPD-T 1455 (1962)
- STRASSER A., WHEELOCK C. and NEIMARK L.: "Uranium-plutonium carbide fuels for fast breeder reactors", Fast Reactor Technology, ANS-100 (1965), p. 126
- STRASSER A., CIHI J. and HURWITZ S.: "Irradiation behaviour of solid solution uranium-plutonium monocarbides at high burnups", Plutonium 1965, Chapman-Hall, London (1965), pp. 979-1003
- WATANABE H.: "Electron microscopic examination of irradiated mixed powders of UC and PuC", JAERI-memo 2477 (1966), see also YOON Y. K., WATANABE H. and KITTEL J. H.: Plutonium as a reactor fuel, IAEA (1967), SM 88/4
- 渡辺・菊池: 日本原子力学会昭和 43 年年会, G-29
- WAIT E.: private communication (1967)

- 21) BELLAMY R. G.: private communication (1967)
 22) ANSELIN F. and BAILY W. E.: "The role of fission

products in the swelling of irradiated UO_2 and PuO_2 fuels", *Trans. ANS*, 10 (1967) 1, p. 103

討 論 (3)

能沢(原研): 炭素含有量が 4.8% を境にしてそれ以下だと遊離ウランが析出し、以上だと被覆管の炭化が起るといわれている。しかし実際の製造の場合に、空気がまじって酸素と窒素とが混入すると思う。それをあわせて stoichiometry を考えたらいいと STRASSER が書いている。そのことについてその後新しい情報はないでしょうか？

渡辺: その通りだと思う。ここでは定性的に C が 4.8 とあらわしてあるだけで、窒素や酸素が入ると炭素が 4.8 以下でも monophase になるので、おそらく C が 4.8 より少ないものにうつってくると思う。現在、STRASSER らの考え方は一般的なものになっている。

下川(原研): 1,000°C を境として volatile と nonvolatile とで差があるとのことだが、その点は個々の FP 物質の熱力学的物性から見当がつくか？

渡辺: 試算を行なった温度 1,000°Cにおいては、volatile elements はすべて融点が 1,000°C 以下なので gas 状である。Gas 状の volatile elements は燃料表面から逃散し、一部は表面近くに析出することが予想されるが、計算では極端に gas になって逃散し、スエリングに全く寄与しない場合とすべて析出してスエリングをひきおこす場合について検討した。ただ、Rb, Cs などが Xe, Kr と同様な gas bubble を形成し、移動すると考えると、1,000°C 以上で UC の結晶粒成長が大きくなるのでそれに随伴して gas bubble の成長が考えられる。

鈴木(東工大): 井上氏の話とも関連するが、スエリングは gas 状と solid 状とで、当然 gas の影響の方が多い。

渡辺: 温度が高くなるとそうだ。

鈴木: 圧力が数百気圧にもなるが、これは gas bubble の圧力を固体の表面張力が押えている。その表面張力は bubble の直径に大きく依存して、それが小さいと表面張力の抑止作用が大きい。それと grain boundary の移動による bubble の集合と gas bubble 自体の集合を考えられる。金属燃料では adjusted-U というものが、これをおさえる思想でやっている。Carbide でそういう研究があるか？

また、こういうことをやれば gas pressure によるスエリングを 1/3~1/5 におさえるという可能性があるか？また照射速度より照射時間がきくという話であったが、その時間中に gas 状 FP が固体状の核種にかわるものがある。たとえば Cs。そういうことについて何か調査をしたことがあるか？

渡辺(講演後追加): BRADBURY ら (Harwell) も 1965 年の Argonne 会議でスエリングを緩和する可能性をもつ方法の一つとして少量の添加物によるガス気泡の移動と成長のコントロールをあげているが、具体的な報告があるかどうか知らない。

次に、我々の計算では 1.5 年以上の半減期を持つ F. P elementだけをとり上げている。たとえば Cs の場合、照射直後あるいは短時間照射では Cs の代りに親核種の I, Xe の生成率が増すが、ANL 5742 によれば、 ^{239}Pu の場合、冷却時間 15 日以上あるいは照射時間 30 日以上ではほとんど Cs の生成率は変わらない。生成率の大きい Mo, Zr, RE etc. の元素についても検討しておかねばならない。

討 論 (3-2)

能沢(原研): スエリングで solid の FP と gas の effect の両方がかなっているということだが、これを分離して測定することができないか？

井上: 1963~64 年頃の *J. Nucl. Mater.* に UO_2 の単結晶板に、イオン加速器で Kr イオンを ~1 at. % までたたきこみ、その挙動をしらべた例がある。そして、その移動速度を気泡の大きさの関数として与えた。〔後記: WILLIAMSON G. K. and CORNELL R. M.; *J. Nucl. Mater.*, 13 278 (1964) と, 17 200 (1965) に上記の記述がある〕

渡辺: 金属では、たとえば Barnes が Cu に α をたたきこんだ実験、白石氏らの Al-Li 合金の熱中性子照射

による He の挙動あるいは川崎氏らによる Ag に Xe をたたきこんだ実験があり、また照射した Be の実験や、最近ではステンレスにサイクロトロンにより α を入れて実験した例がある。

内藤(名大): 燃料のスエリングが炉設計におよぼす影響を知りたい。

能沢(原研): FP ガスの場合は、その pressure で被覆管が破れないという考慮から FP ガスの reservoir をつける。これを長くすると、炉の特性として作りにくいということ、つまり全体が圧力損失が多くなるということ

で短くしたい。しかし、とに角、それをつければ FP ガスに関しては 10% burn-up でも 5~60 気圧にとどめることができる。

しかし、スエリングについては、一つの方法として、たとえば Argonne での metal 燃料のように Na bond で被覆管とのすき間を大きくしてスエリングがあっても被覆管が圧迫されないような考慮をしている。この場合は熱的には Na bond でむすびつくからよいわけである。現在考えられている高速炉の燃料として金属、炭化物、酸化物があり、この 3 つの場合で、carbide の場合は Na bond が使えるといわれているが oxide では使えない。したがって、スエリングによって管が破壊することは、結局は burn up を取る limit になると見える。Vented fuel のように FP を逃がす設計にしてもスエリングは残る。しかもスエリングは比較的低温でも大きいので、燃料高温部でなくして、1,000~1,500°C の附近の燃料温度の所で管が破壊される。破壊されると FP が急激に逃げて冷却材の流動が阻害され、大型炉では正の Na ボイド係数となるし、また燃料ピンが溶融するなど安全性に関係する。被覆管の寿命が短くなる。それらが燃料設計で最後まで残る問題である。

内藤：燃料や炉の特性によって燃料のスエリングの程度はいろいろ異なると思うが、現状ではどの程度のスエ

リングが炉設計上問題となるか？

能沢：今のところ、実験炉では 94% T.D. のペレットを使った場合、2.5% burn-up でとり出さざるを得ないと考えている。84% T.D. ではおそらく 5% くらいまで持つという推量で、実際これを運転する場合 check しながら使わねばならないという考え方である。

内藤：スエリングが燃料物性におよぼす影響は？ その場合、どれが最も重要か？

武谷：燃料物性というより燃料全体の立場からいと、最近の information では、高速炉燃料でも軽水炉燃料もそうだが、これについて原子力学会討論会で述べたように燃料破損がスエリングによっておこるというのが今の通念である。高速炉燃料に関しては、昨秋の Dounreay 日英会議でもそういわれていた。結局、応力の計算から照射に伴う外周の伸びが出てきて管の破損になる。この場合、破損はクリープラプチャーに近い現象により模擬することができる。その他、高速炉ではそのようなことが起ると fuel movement のような好ましくないことが起き、場合によってはスエリングによって局部的な heating が起ることもある。我々としては現在スエリングをもっとも注目している。

4 核燃料物質における拡散

東北大金研 矢 島 聖 使

Summary

A review of the studies of ion diffusion in uranium dioxide and other ceramic fuel materials is presented. Problems of experimental methods and the results of the studies are discussed.

にもとづいて、炉内実験を進めれば、照射損傷と物質移動との関連性を明確にできることが期待できるのである。

1. まえがき

$\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 混合燃料が燃焼しているときには、U, Pu, O, FP は多くの現象が交錯した複雑な状態のもとで移動する。それは UC-PuC 混合燃料の場合でも同じである。現在のところ、燃料構成原子および FP の redistribution と燃焼状態との関連性を適確に予言できるほど数多くの実験結果は蓄積されていない。

他方、アクチニド系列のセラミックスは非化学量論的組成をもっているので、これらセラミックスの結晶構造の欠陥を解明するには、構成原子の自己拡散を研究することが、電気伝導および中性子回折の測定とともに有力な途である。この分野の研究は比較的数多くの報告がある。

大きな温度勾配をもって燃焼している核燃料物質中の構成原子および FP の redistribution の研究と、等温状態にある核燃料物質中の構成原子の自己拡散の研究とでは、研究目的および手段について大きなギャップがあるようと思える。しかしながら、両研究分野は相互の研究結果について演繹と帰納を繰返し、密接に連携して研究を進めることが必要である。そうすることによって核燃料工学の面では新しいすぐれた燃料を生み出すことになり、また基礎研究の面では特殊な研究対象が把握でき、そこから新現象を発見する糸口を見いだすことができるのである。

そのための研究の手法として、直観的に考えられるのは、炉外で核燃料物質に大きな温度勾配をつくり、物質移動の研究をおこなうことである。もちろんこのような場合には核分裂片および速中性子による照射損傷などの現象が除外されているので、実際の燃焼過程における物質移動とは異なるかもしれない。しかしながら、実験が容易であり、また精密にできること、さらにはこの結果

2. 研究目的

核燃料物質における拡散の研究目的を要約すると次のようになる。

- i) mixed oxide fuel または mixed carbide fuel 中の U, Pu の偏析、それに伴う ΔK の変化
- ii) 核燃料物質中の FP の移動との関連性
- iii) O, C, N, S と clad との反応
(以上の研究には、温度勾配、核分裂、照射損傷が最終的には必要)
- iv) 核燃料物質中の格子欠陥の研究
- v) 核燃料 meat 製造 (主として焼結、密度調整) との関連性
(以上の研究では等温、雰囲気調整を考慮)

3. 核燃料物質の移動のメカニズム

核燃料が燃焼過程にあるとき、構成原子および FP は移動して redistribution する。その例を Fig. 1 に示す。セシウムは低温側へ濃縮し、セリウム、プルトニウムは高温側へ濃縮している。

移動は種々の物理的、化学的メカニズムによるものと考えられるが、その現象は想像するだけでも次のように複雑である。

- i) 固体液体分離による zone refining
- ii) 温度勾配下における pore 移動による固相-気相分離、偏析
- iii) Pu rich 相における蒸発-凝縮による移動
- iv) 温度勾配下の拡散 (Serét effect)
- v) 温度勾配下で生じた熱起電力による electro-re-

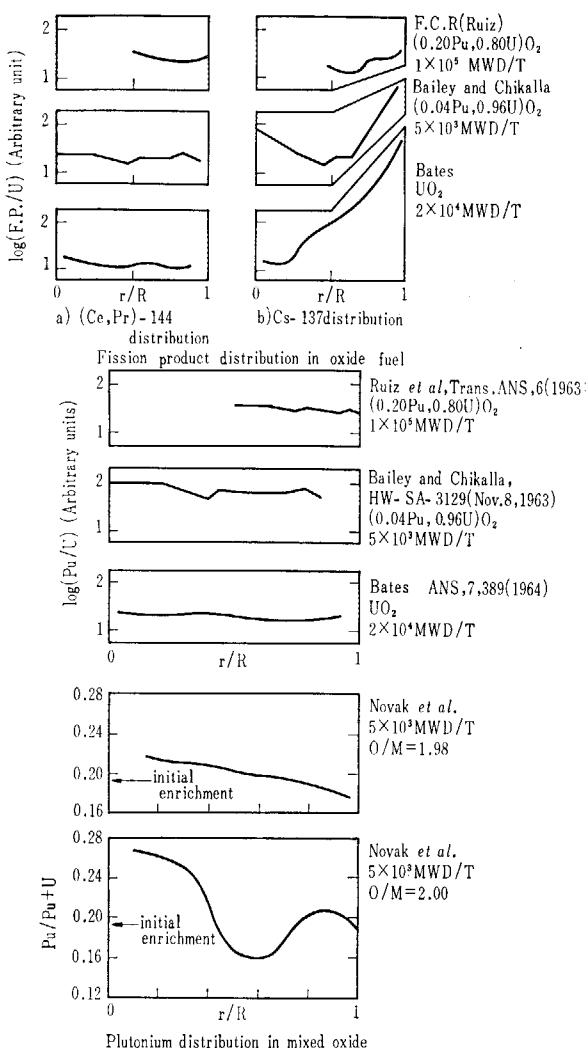


Fig. 1 Redistribution of fission products and plutonium in the oxide fuel

fining

vi) 燃料中の選択的化学反応, FP と U, Pu との反応, 反応物の移動.

vii) 温度勾配下の固溶体の化学ポテンシャル

このように種々の移動のメカニズムが想像できるのであるが, どれとして燃料物質および FP の redistribution を定量的に解明した実験報告はない. またメカニズム自体が一般則として通用できるほど究明されていないものも多いはずである. たとえば温度勾配下の拡散, すなわち熱拡散がその 1 例である. 媒質中に溶質が十分希薄に分散しているときの拡散量率は次式であらわされる.

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{Q^* C dT}{RT^2 dx} \right)$$

D: 拡散定数

C: 溶質の初期濃度

Q^* : 温度勾配下での原子の移動の活性化エネルギー
- / mol

鉄鋼中の炭素は高温側へ濃縮し, ジルコニウム中の水素は低温側へ濃縮することが実験によって明確にされている. しかし高温側へ, また低温側へこれらの原子を移

動させる駆動力の正体については全く不明なのである. ただ上式では, 低温側へ移動する場合には Q 値を + の値に, その反対の場合には - の値を代入することで満足する. なお, 热拡散についてのくわしい総説が諸注¹⁾によって発表されている.

4. 燃料物質構成原子の自己拡散

自己拡散の研究にはトレーサーを利用する. 放射性トレーサーの場合には, その放射線が母体のそれと種類が異なるか, エネルギーが相違すれば測定器によって容易に選別できる. またトレーサーの壊変寿命が母体のそれより短いほど測定感度はよい.

著者らは二酸化ウラン中のウランの自己拡散の実験にトレーサーとして U-237 を利用した. U-237 は U-238 および 235 に比べてはるかに短寿命であるため, オートラジオグラフによってそれらを識別できる. Fig. 2 に二酸化ウランペレット表面に U-237 を蒸着した拡散実験用試料のオートラジオグラフを示す.

酸素のトレーサーとしては安定核種である O-18 を用いる. 後に述べるが, O-18 の移動を macroscopic には追跡できる. しかし, もっとも重要なことはセラミックス中の粒界, 格子欠陥などにおける O-18 の移動状態を microscopic に研究することである. このような場合, あらかじめ O-18 を拡散した試料表面を Fig. 3 のようなために切り, その後, この表面にサイクロトロンにより陽子を照射して, (p, n) 反応により O-18 から F-18 をつくり, この核種の放射能をオートラジオグラフにして酸素の移動を研究する方法が開発された²⁾. Fig. 4 には MgO バイクリスタル境界における O-18 の移動の様子が示されている.

いずれにしても, 格子拡散の研究から粒界, 格子欠陥近傍の拡散の研究へと次第に研究の重点が移っていることは, 燃料の燃焼過程における結晶粒の成長, FP ガスのバブル形成, 固体 FP の粒界析出などと関連して注目しなければならない.

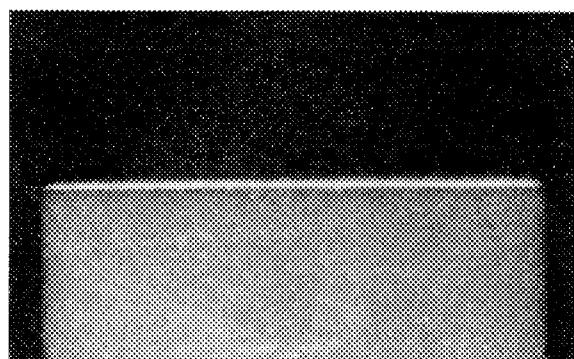


Fig. 2 Autoradiograph of U-237 on the surface of UO₂ pellet

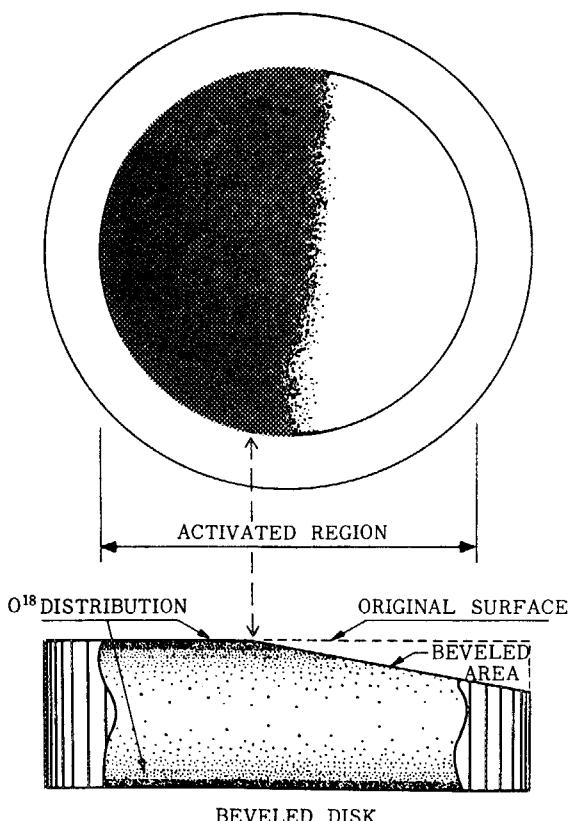


Fig. 3] Top-figure representing an autoradiograph of the proton-irradiated disk. Bottom-schematic drawing showing a beveled MgO disk after annealing in oxygen-18. [Materials Science Research, 3 16 (1966), Plenum Press]



Fig. 4 Autoradiograph exposed by a MgO bicrystal disk which was enriched O¹⁸ and then beveled prior to irradiation with a 2.8 MeV proton beam [Materials Science Research, 3 19 (1966), Plenum Press]

TABLE 1 The tracers for the diffusion experiments

核種	半減期 (y)	α 線エネルギー(MeV)
Th-230	8×10^4	4.68(76%)
Pa-231	3.4×10^4	5.20(24%), 5.02(23%), 4.94(22%) その他
Pa-233	27.0 d	γ : 0.10 MeV(40%), 0.31 MeV(40%) その他
U-233	1.6×10^5	4.82(83.5%), その他
U-235	7.1×10^8	4.35(35%), 4.37(25%), その他
U-237	6.8 d	γ : 0.059, 0.207, その他
U-238	4.5×10^9	4.20(80%), その他
Np-237	2.2×10^6	4.78(54%), 4.76(30%), その他
Pu-238	86.4	5.49(69%), 5.45(31%)
Pu-239	2.43×10^3	5.15(72.5), その他
Am-241	458	5.48(85%), その他
O-18	S	—
(F-18)	112 m	β^+ : 0.649, γ
C-14	5570	β^- : 0.155
N-15	S	—
S-35	87.1 d	β^- : 0.167

TABLE 1 に核燃料物質の拡散実験に使用されるトレーサーを示す。

4.1 Surface Decrease Method と Sectioning Method

セラミックス中の金属原子の自己拡散を研究するには、まず拡散母体表面にトレーサーを蒸着する。この試料を種々の温度と時間で加熱処理を加えた後、トレーサーが蒸着面から母体内部に拡散したその分布状態(penetration curve)を調べて、拡散定数と拡散の活性化エネルギーを求める。

Penetration curve を求めるには大別して 2 つの方法がある。トレーサー蒸着面に放射能計測装置を配置して、トレーサーが母体深部に拡散して、表面の放射能強度が減少する状態を測定する方法を Surface Decrease Method という。いま一つの方法は、拡散処理をおこなった試料を蒸留面から深部に向って少しづつ研磨して、研磨分中に含まれているトレーサーの濃度より penetration curve を求める方法である。これを Sectioning Method という。

Surface Decrease Method の長所は、

- i) 拡散速度の小さい場合にも測定できること
- ii) i) と関連して、非常に短い拡散距離にわたって測定が可能であること
- iii) 蒸着面から深部へ均一厚さでしかも数 μ のうすさに研磨することは非常に困難であるが、この方法によればその手間がはぶけること

などである。

短所としては、

- i) 蒸着したトレーサーが拡散実験のための加熱処理過程で蒸発した場合に、みかけ上拡散定数を小

さく測定する結果になること

- ii) トレーサー層と母体表面とが全面密着をしないで、点接触をしていると、境界にトレーサー層による結晶成長が起きて母体への拡散が完全に進まない状態になる。その結果、みかけ上の拡散定数が小さくなること
- iii) 格子拡散と粒界拡散の区別できることなどである。

Sectioning Method の長所と短所は Surface Decrease Method のそれらとちょうど反対になるといってよい。

4.2 拡 散 式

母体に蒸着したトレーサー層の厚さがその拡散速度に比べて十分にうすい場合には、そのトレーサー層を instantaneou source という。

この場合には、トレーサーの penetration curve は次式であらわされる。

$$C = C_0 / \sqrt{\pi D t} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

C : 拡散処理をおこなった試料の蒸着面から任意の深さにおける放射能強度

C_0 : 拡散処理をおこなう前の蒸着トレーサーの放射能強度

D : ある温度における拡散定数

t : 拡散時間

x : 蒸着面からの深さ

Surface Decrease Method では $x=0$ における放射能強度を測定するのであるから、次式で放射能強度があらわせる。

$$C = C_0 / \sqrt{\pi D t} \quad (2)$$

しかしながらトレーサーから放射する α 線はその物質中で固有の飛程をもっているので、飛程より浅い場所にある放射能を測定することになる。そのため (2) 式をそのまま使うわけにはいかない。WAHL と BONNER³⁾ は次式のような補正式を見いだしている。

$$A = A_0 \operatorname{erf}(\xi) - \frac{A_0}{\xi \sqrt{\pi}} (1 - e^{-\xi^2}) \quad (3)$$

A : 拡散処理後の表面の放射能強度

A_0 : 拡散処理前の表面の放射能強度

ξ : $R/2\sqrt{Dt}$, R : その物質中での α 線の飛程
たとえば、二酸化ウラン中での U の拡散定数がわかっている場合には、ウランのトレーサーを基準としてプルトニウムとかアメリシウムなど未知のトレーサーの拡散定数を求めることができる。すなわち(2)または(3)式より次式が求まる。この方法は Surface Decrease Method のうちの 1 方法で、Method of Peak Height Comparision という。

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{C_{10} C_{2t}}{C_{1t} C_{20}} \right)^2 \quad (4)$$

またトレーサーが母体内部にはいるにしたがって、 α

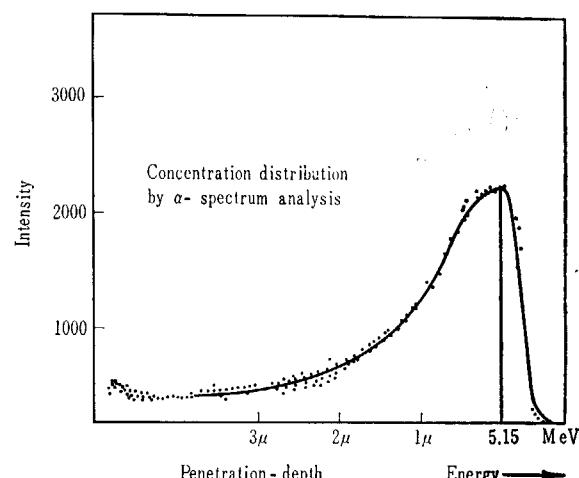


Fig. 5 Degradation curve of α -spectrum (Pu-239) [F. SCHMITZ & R. LINDNER: J. Nucl. Mat. 17 259 (1965)]

線が物質と相互作用して、エネルギースペクトルが変化する。その変化の様子からトレーサーの penetration curve を求める方法がある。エネルギーの減少は次式であらわされる。

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{K_1}{E} \log K_2 E + \frac{K_3}{E} \log K_4 E \quad (5)$$

K_1, K_2, K_3, K_4 : トレーサーの α エネルギーと物質の種類によって定まる固有値

二酸化ウラン中の Pu-239 のエネルギースペクトルの減少の様子を Fig. 5 に示す。この曲線がそのまま Pu-239 の penetration curve をあらわしている。この方法を α -Energy Degradation Method といい Surface Decrease Method の 1 方法である。この方法によればある程度格子拡散を区別した penetration curve が得られるが、前に述べた Surface Decrease Method の短所 (i, ii) からのがれることはできない。

Sectioning Method の場合には (1) 式の任意の x の部分の放射能強度を測定する。したがって、その部分の放射強度と x との間には次式が成立する。

$$\ln C = \ln(C_0 / \sqrt{\pi D t}) - x^2 / 4Dt \quad (6)$$

右辺第 1 項は定数であるから、 $\ln C$ vs x^2 の関係をプロットして、その勾配から D を求める。

粒界拡散を考慮した場合には、トレーサーの penetration curve は次式であらわせる。

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \frac{C_0}{\pi} \int_1^A \left(\frac{y^2}{\sigma} - 2 \right) \exp\left(-\frac{y^2}{4\sigma}\right) \sqrt{\frac{4-\sigma}{4-1}} \left(\frac{e^{-X^2}}{\sqrt{\pi}} - X \operatorname{erfc} X \right) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{Dt}}, \beta = \frac{D'}{D} \frac{a}{2\sqrt{Dt}}, A = \frac{D'}{D}$$

$$X = \sqrt{\frac{4-\sigma}{4-\alpha}}$$

σ : 積分変数, D : 格子拡散定数,
 D' : 粒界拡散定数, a : 粒界巾

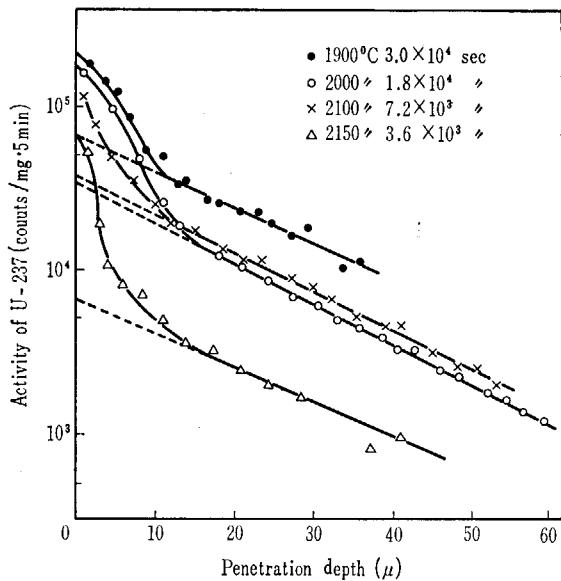


Fig. 6 Penetration curve of U-237 in UO_2 [S. YAJIMA, H. FURUYA & T. HIRAI: *J. Nucl. Mat.* **17** 259 (1965)]

左辺の第1項は(1)式で示したように格子拡散をあらわし、第2項は粒界拡散をあらわす。

すでに述べたように、格子拡散定数は(7)式第1項よりみちびかれた

$$\log C \text{ vs } x^2$$

の勾配から求まる。粒界拡散定数については、(7)式よりみちびかれた次式によって求まる。

$$D' \cdot \partial d = \left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \left(\frac{4D}{t} \right)^{1/2} \left(\frac{\partial \ln C}{\partial (\eta \beta^{-1/2})^{6/5}} \right)^{5/3} \quad (8)$$

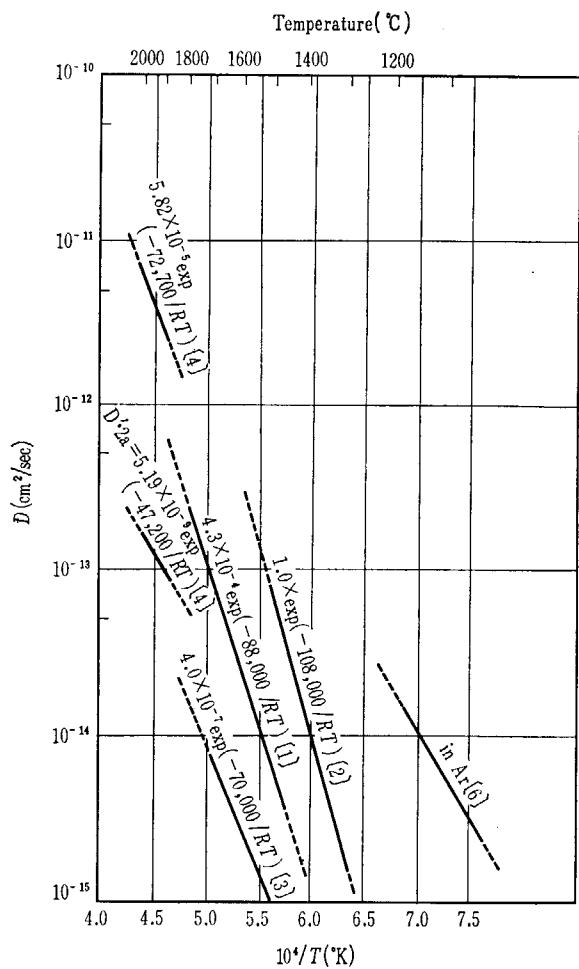
拡散母体の粒径が \sqrt{Dt} に比べて十分に大きい場合(UO_2 ペレットを1,800~2,000°C領域で実験するときには、粒径が約 50μ 以上あることが望ましい)，格子拡散と粒界拡散が明確に区別されて penetration curve に出現する。その1例を Fig. 6 に示す。曲線の深い領域の直線部分は粒界拡散を示し、浅い領域は格子拡散と粒界拡散が合成されたものである。図の破線で示したように直線部分を内挿して差引き、はじめに格子拡散定数を求める。(8)式右辺の第3項は β が十分大きい場合には約 0.72 である(通常、粒界拡散定数は格子拡散定数に比べて十分に大きいので、 β は十分に大きくなる)。同じく第2項は定数である。したがって、第1項で示されているように、

$$\log C \text{ vs } x^{6/5}$$

のプロットより $D' \cdot 2a$ が求まる。セラミックスの粒界巾 $2a$ についてはどの程度のものかよくわかっていないが、金属の場合には 5\AA 程度と考えられている。

4.3 UO_2 中の U の拡散

二酸化ウラン中のウランの自己拡散についての報告を Fig. 7 にまとめてかかげた。拡散の活性化エネルギーは 70~100 kcal/mole の間にある。このような値からウランの拡散はウラン原子の空孔による移動がメカニズムにな



- (1) BELLE & AUSKERN: *J. Nucl. Mat.* **3** 311 (1961)
- (2) LINDNER, MATZKE & SCHMITZ: *Z. Elektrochemie*, **65** 1042 (1960)
- (3) ALCOCK, HAWKINS, HILLS & McNAMARA: IAEA Symp. Thermodynamics of Nucl. Mat. & Atomic Transport in Solid, Vienna (1965)
- (4) YAJIMA, FURUYA & HIRAI: *J. Nucl. Mat.* **17** 259 (1965)
- (5) DAVIES & NOVAK: GEAP-4877 (1966)
- (6) LINDNER, p. 467, Proc. 4th Inter. Symp. on Reactivity of Solids, Amsterdam (1961)

Fig. 7 Self-diffusion of U in UO_2

っていると考えられている。報告[6]によるとアルゴンガス雰囲気中では活性化エネルギーが小さい。この実験において、もしアルゴンガスに微量の酸素が混入していたとするとき、酸素の格子間への侵入とウラン原子の拡散との相互作用が考えられる。

後に述べるように酸素の拡散定数はウランのそれに比べて、同じ条件下では 10^9 倍程度も大きい。したがって、二酸化ウランの焼結を律速するものはウランの自己拡散である。その焼結処理において、経験的に微量酸素が存在している雰囲気では焼結が促進されることがわかっている。この場合にもウランの拡散速度が増大するものと考えられるのである。 O/U 比とウラン原子の自己拡散定数の関係についての研究は二酸化ウランの格子欠陥の研究を進めるうえにも重要な課題であると考えられる。

報告〔4〕によってはじめて二酸化ウラン中のウランの粒界拡散についてくわしく研究された。これによると、活性化エネルギーは 50 kcal/mole 弱であって格子拡散のそれに比べると小さい。しかし粒界拡散のメカニズムについてはなにもわかっていない。最初にセラミックスの粒界構造の研究を進めることが必要であろう。

4.4 UO₂ 中の Th, Pa, Np, Pu, Am の拡散

ここにかかげた原子の二酸化ウラン中の拡散を研究することは、混合燃料の燃焼過程における redistribution を知るための基本的資料となる。今までに報告された実験結果をまとめて次にかかげる。

SCHMITZ & LINDNER [J. Nucl. Mat. 17 259 (1965)]

$$\text{Th in } \text{UO}_2: D = 0.16 \times \exp(-98,000/RT)$$

$$\text{Pa in } \text{UO}_2: D = 2.5 \times \exp(-107,600/RT)$$

$$\text{Np in } \text{UO}_2: D = 2.9 \times \exp(-109,000/RT)$$

$$\text{Pu in } \text{UO}_2: D = 0.2 \times \exp(-98,000 \pm 4,000/RT)$$

$$\text{Am in } \text{UO}_2: D = 3 \times 10^{-2} \exp(-92,000/RT)$$

FURUYA & YAJIMA [J. Nucl. Mat. 25 38 (1968)]

$$\text{Pa in } \text{ThO}_2: D = 2.9 \times 10^{-5} \exp(-75,400/RT)$$

$$\text{Pa in } \text{ThO}_2\text{-UO}_2: D = 1.9 \times 10^{-3} \exp(-91,800/RT)$$

粒界拡散

$$\text{Pa in } \text{ThO}_2: D' \cdot 2a = 6.7 \times 10^{-11} \exp(-30,600/RT)$$

$$\text{Pa in } \text{ThO}_2\text{-UO}_2: D' \cdot 2a$$

$$= 5.6 \times 10^{-8} \exp(-59,700/RT)$$

FURUYA [J. Nucl. Mat., in the press]

$$\text{U in } \text{ThO}_2: D = 1.1 \times 10^{-4} \exp(-76,000/RT)$$

$$\text{U in } \text{ThO}_2\text{-UO}_2: D = 7.6 \times 10^{-4} \exp(-85,900/RT)$$

粒界拡散

$$\text{U in } \text{ThO}_2: D' \cdot 2a = 2.4 \times 10^{-9} \exp(-47,900/RT)$$

$$\text{U in } \text{ThO}_2\text{-UO}_2: D' \cdot 2a$$

$$= 1.0 \times 10^{-7} \exp(-64,200/RT)$$

これらの結果を総合して判断しても、アクチニド系列イオンのイオン半径、イオン価などと拡散の活性化エネルギーが関連をもっているようには考えられない。さらに精密な実験を繰返す必要があるように考えられる。ただ FURUYA & YAJIMA および FURUYA の報告によると、ThO₂ 中の Pa および U の拡散の活性化エネルギーは ThO₂-UO₂ (1 : 1 モル比) 固溶体中の活性化エネルギーより低い値になっている。しかし Fig. 7 に示したように、YAJIMA, FURUYA & HIRAI の実験によれば UO₂ 中の U の拡散の活性化エネルギーは約 73 kcal/mole で ThO₂, ThO₂-UO₂ いずれの場合よりも小さい。ThO₂-UO₂ 固溶体中のときだけ原子の拡散が高いエネルギーを必要とする。

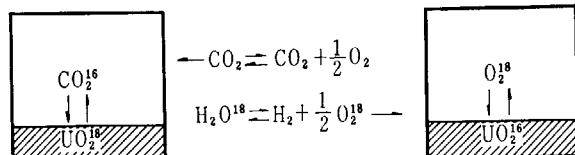


Fig. 8 Method of heterogeneous isotopic exchange

ることがなに起因しているかは、固溶体の結晶格子エネルギーなどを考慮して究明する必要がある。

4.5 UO₂ 中の O の拡散

二酸化ウラン中の酸素の拡散にはトレーサーとして O-18 を使用する。この場合 Fig. 8 に示したように酸化ウラン中に ¹⁸O を濃縮して雰囲気中の ¹⁶O と交換させるか、雰囲気中に ¹⁸O を使用して二酸化ウラン中の ¹⁶O と交換させるかして、その交換速度から二酸化ウラン中の酸素の拡散をしらべる。その速度は気相中の酸素の一部を適時取出して、質量分析計によって交換量を測定して定める。

ガス相と固相間の拡散であるから、次の 3 つの段階をとおる。

- i) ガス相をトレーサーが拡散して固相表面に到達する
- ii) 境界面での交換反応
- iii) 固相中の拡散

この場合 i), ii) は iii) に比べて非常に早いことがたしかめられているので、律速は iii) のメカニズムによる。したがって気相中のトレーサーの濃縮度の変化が固相中の拡散を示す。

このような条件における気相中のトレーサー濃度変化は次式で示される（ただし拡散時間が十分に短い場合）。

$$1 - \frac{w}{w_\infty} = 1 + \lambda \left[\frac{r_1}{r_1 + r_2} e \cdot \operatorname{erfc} \frac{3r_1 \sqrt{\tau}}{\lambda} \right. \\ \left. + \frac{r_2}{r_1 + r_2} e \cdot \operatorname{erfc} \frac{3r_2 \sqrt{\tau}}{\lambda} \right] - \lambda \quad (9)$$

w : t 時間に交換したトレーサー量

w_∞ : t = ∞ の間に交換するトレーサー量

X : CO₂ または O₂ と UO₂ とのモル比率

$$e \cdot \operatorname{erfc} = \exp x^2 \operatorname{erfc} x$$

$$r_1: \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1+4\lambda}{3} \right)^{1/2} + 1 \right]$$

$$r_2: r_1 - 1$$

$$\tau: Dt/a^2$$

D: 酸素の UO₂ 中の拡散定数

a: UO₂ の平均粒径

あらかじめ種々の τ を設定して、(9) 式より $1 - \frac{w}{w_\infty}$ vs τ の関係をマスター プロットしておく。次に実験により $-w/w_\infty$ を測定して、マスター プロットとその結果を照合して τ をきめ、そして D を求める。

高融点ウラン化合物は一般に非化学量論的組成巾をもっている。二酸化ウランと酸素を反応させると、UO₂ → UO_{2+x} → U₄O₉ → U₃O₈ の変化をする。UO₂ → UO_{2+x} の変化過程で雰囲気中の酸素は UO₂ 結晶中を拡散する。したがって、UO₂ 試料の重量増加率を測定することにより酸素の拡散について研究できる。この方法を化学拡散という。この場合にも、雰囲気と固相の境界面における酸

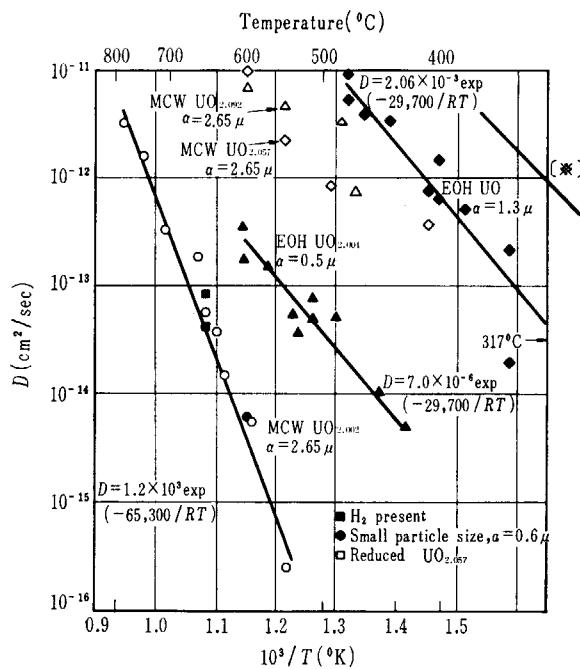
素の侵入速度は固相中の拡散速度より早いので、律速しないことが前提になっている。

UO_2 試料の酸素摂取量率は次式であらわされる。 Dt/a^2 を種々変化させて、 C vs Dt/a^2 の関係

$C(\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_{2+x}$ の定量変化)

$$= 1 - \frac{6}{\pi^2} \frac{\infty}{\sum} \left(\frac{1}{\pi^2} \right) \exp(-\pi^2 n^2 D t / a^2) \quad (10)$$

a: UO_2 の粉末の平均粒径をマスター プロットした後、実測値と照合して D を求める。化学拡散では常に拡散物質が化学量論的に余剰にある状態であるから、移動のメカニズムは格子間拡散になる。



Diffusion of O^{2-} in UO_2
by AUSKERN & BELLE: *J. Nucl. Mat.* **3** 267 (1961)
(※) $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_2.34 \pm 0.03$: $D = 5.5 \times 10^{-3} \exp(-26,000/RT)$
by ARONSON, ROOF & BELLE: *J. Chem. Phys.* **27** 137
(1957)

Fig. 9 Self-diffusion of O^{2-} in UO_2

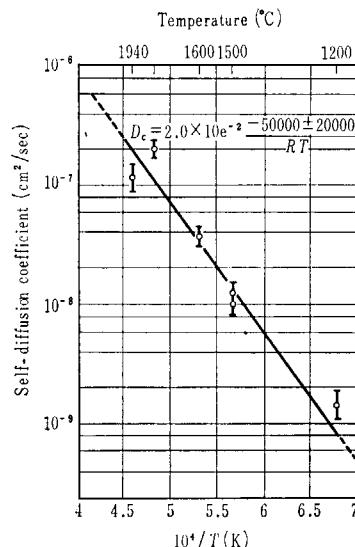


Fig. 10 Self-diffusion of C in UC
CHUBB, GETZ & TOUNLEY: *J. Nucl. Mat.* **13** 63 (1964)

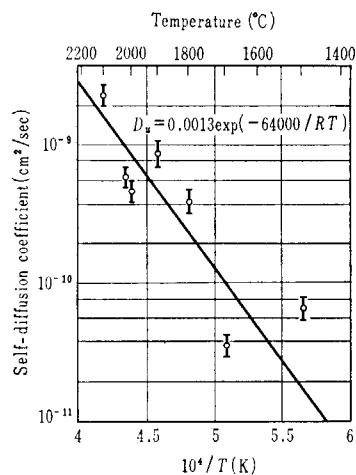
Fig. 9 に二酸化ウラン中の酸素の拡散の実験結果をまとめて示す。ウランの拡散実験で用いられた温度までこれらの値を延長すると、酸素の拡散定数はウランの約 10^9 倍にも達する。また活性化エネルギーは $30 \sim 65 \text{ kcal/mole}$ でウランのそれよりも小さい。このような事実は、二酸化ウラン中の酸素とウランの拡散のメカニズムが異なっていることを示している。試料中に酸素が余剰にあるときとか、化学拡散ではとくに活性化エネルギーが小さく、拡散定数は大きい。これらの場合は酸素は格子間拡散で移動していると考えられている。試料が化学量論的組成に近づくと、活性化エネルギーは約 65 kcal/mole と大きくなり、拡散定数は小さくなる。この場合には準格子間拡散が移動のメカニズムになっていると考えられる。実際の試料では両方のメカニズムが混合した状態になるであろう。

4.6 UC, UN, US などの自己拡散

現在のところ炭化ウランについてのみ研究報告がある。UC 中の U および C の自己拡散の実験結果を Fig. 10 に示す。U の拡散定数および活性化エネルギーを UO_2 中の U に比べると、拡散定数は異常に大きく、活性化エネルギーは小さい。このような結果が生じたのは高温処理中に試料からウランが蒸発して炭素過剰の UC になり、結晶中の欠陥濃度が増大したためであろうと考えられている。

このように高融点ウラン化合物は高温状態で容易に非化学量論組成が変化する。そうなると、結晶格子中の欠陥濃度と状態が変化するために、構成原子の拡散状態は異なってくる。実験には十分な配慮が必要である。

UC: 高温で U が蒸発して炭素過剰になる。そのため雰囲気にウラン蒸気を共存させる必要があるが、技術的に非常に困難である。また UC から



のUの分解圧についてもわかっていない。

UN: 高温で分解して、窒素が不足した状態になるが、
雰囲気中の窒素を制御してUNの組成が変化しないようにする必要がある。そのためには雰囲気中にアンモニアを混入して、 $\text{NH}_3 \rightleftharpoons 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2$ の反応により雰囲気中の窒素圧を制御することが考えられる。別の方法としては、分解圧のわかっている大量の窒素化合物を拡散実験の同一系内に配置し、この温度を制御して窒素圧を調整する方法が考えられる。

US: UNと同様に高温で分解してイオウが不足した状態になるので、雰囲気中にイオウ蒸気圧を供給する必要がある。そのためには $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2 \text{S}_2$ の反応を利用することが考えられる。また分解圧のわかった硫化物を大量に拡散実験装置に配置することも考えられる。

UO_2 : 高温で hypostoichiometric UO_2 が生成する。このような状態でのUおよびOの拡散がどんな状態になるか研究する必要がある。

このように雰囲気と試料の非化学量論的組成との関連性を十分に考慮したうえで拡散実験をおこなわないと、拡散のメカニズムの実体を把握することはできない。そのためには高融点ウラン化合物、とくに UC, US, UN

の熱力学的諸性質を十分に知る必要があるが、研究報告があまりないのが現状である。

5. あとがき

燃料物質中の構成原子の拡散の研究は、核燃料工学とアクチニド化合物の物性研究の両分野で興味をもたれている。両分野が密接に連携するための実験手段として、試料に大きな温度勾配を与えた状態での物質移行を研究する必要がある。このような研究では炉内照射をおこなって、実験操作をいたずらに厄介にする必要はなく、最初に炉外実験を詳細におこなうことがより適切であると考える。

References

- 1) 諸住: ジルコニウム中の水素の挙動、日本金属学会会報, 6 3 (1967)
- 2) HOLT J. B. & CONDIT R. H.: Materials Science Research, 3 13-29 (1966), Plenum Press
- 3) WABL A. C. & BONNER N. A.: "Radioactivity Applied to Chemistry" 66-68 (1957), John Wiley and Sons

討 論 (4)

下川(原研): スライドにいろいろな式を書いておられたが、あのような式が誘導されるモデル自体は、大体 uniform phase にその基礎をおいていると諒解している。燃料の中には grain があり、不純物があり、複雑があるので、集合体の拡散を取扱う場合、あのような拡散式がかなり巨視的な取扱いによったものと考えている。本当にメカニズムを追求し、また活性化エネルギー等の相互関連を明らかにしようと思えば、拡散方程式自体から立て直す必要があるのではないかと前々から考えている。その辺の事情についてご意向をお伺いしたい。

矢島: 私がもともと数学に弱いためかもわからないが、あまり散発的に出した現象をごてごてとよせ集めて式をつくるのはあまり得策でないと考えている。やはり実験データ、たとえば温度差をつけたセラミックスの中の拡散がどうなるかというようなことを相当くわしく出した後で、式が自然に作られていくような方法が望ましい。もちろん科学の常道として、演繹と帰納の繰返しが必要である。だから式をつくられるときには、こういう実験をやったらこの点がより数式として完全になるだろうと、ヒントを与えてもらえばありがたい。

下川: 核燃料中の拡散実験自体、かなり散発的であるので、とにかく、実験データの取得が第一という主旨、

矢島さんのお説は諒解した。ただし、さきほど述べたように、巨視的な取扱いによって得られた、たとえば拡散活性化エネルギー等の比較対応を、異なる試料、異なる実験において遂行することは、かなり冒険であるようになる。得られた実験値を微視的に解析し、適切な拡散方程式を得るという研究態度は、その通りであると思う。

栗原(原研): UO_2 のOの自己拡散で、O/U比が2近傍での拡散機構はどう考えているか。

矢島: これは interstitialcy の拡散ではないかということである。

栗原: interstitialcy の場合、単純立方を組んでいるOだけの拡散なのか、または面心の位置も考えた上での拡散なのか?

矢島: その辺は重要だが、paper にはそこまで書いていない。そのためには、単結晶で色々な面を切り出して酸素分圧を変えながら電気抵抗を測定することがよいと思う。余剰の酸素の位置については最近の paper もあるが、それがどう動くかはわかっていない。

内田(原研): thermal diffusion について Jost の本で、thermal diffusion は一般に固体中でおこらなくて特に相

の問題が関係するときだけ起るという記述を読んだ。その点、その後どうなっているか？

矢島: thermal diffusion の総説を諸角氏（東北大、金研）が金属学会誌に書いている。幸田氏、諸角氏のジルコニウム中の水素の thermal diffusion で、水素の場合、低温に向って動く。そのとき hydride 相ができるで動くのではなくて温度の低い方へ向う。諸角氏によるとその機構はまだはっきりしないが、化合物ができるために動くというのではなく、また濃度分布に影響がある。炭素の場合は高温の方へ行くが、高温では vacancy ができる孔をうめて移動することもありうるので納得できる。高温に行くか低温に行くかは物によってはっきりしない。それほどたくさん実験例はない。

那須（原研）：高温では vacancy が多い。拡散機構が vacancy によるものであれば、vacancy の多い方へ行きやすい。interstitial であれば、vacancy の少ない方へ、そういう考えはどうであろうか。高温から焼き入れた試料と低温でアニールした試料をつくって、低温側へゆく試料をサンドイッチにして測ってみて、vacancy のある方へあまり入らなくて vacancy の少ない方へ入るというような実験をやると正しいかどうかわかる。

桐原（名大）：炭素と水素の問題、interstitial と vacancy との問題について、それぞれの生成エネルギーがプラスかマイナスかということによる。 ZrH_{2-x} の H の場合はマイナス、Fe 中の C の場合はプラスである。今の話の vacancy のできるのはプラス、interstitial の方はマイナスである*。それが温度によってどちらに動くかということに関連する。hydride の場合、温度が低い方が hydride がたくさんできる。炭素の場合は、温度が高い方が濃度が高くなる。そういう問題と関連する。

古屋（東北大）：拡散の原動力となるものは、LECLAIRE A. D.** の本によると濃度の差ではなく、むしろ chemical potential の差である。たとえば、オーステナイト中の C の移動では濃度の高い方から低い方へ移動するのではなく、低い方から高い方へ移動する場合も起りうる。また、別問題ではあるが、熱起電力とか電荷をもつ原子の急激な濃度勾配のため拡散母体中に電場が存在すると、拡散は推進または後退させられる。たとえば、Si 中に 5 倍の燐を拡散し Si 中に燐の濃度勾配をもたらせたのち、3 倍の B を拡散させると電場により急激な拡散を起す。こうした現象を考慮すると、温度差をもった物質内での拡散は濃度とか電場を考慮に入れた chemical potential を考へるとよいと思う。

下川（原研）：さきほど来、物質の移動について種々な観点から討議され、はなはだ興味深いが、chemical po-

tential に関する私は以下のように考えている。

たとえば、軽水素 H と重水素 D が他の物質と化学反応を起す場合、あるいは H と D を含む化学物質が分解する場合、一般には軽い H の方がその反応速度が大である。しかしながら、反応条件や対象物質を種々に変化させると、D の方が H よりも速かに反応をおこすようなケースがしばしば出現する。このような H と D における逆転現象は、個々の反応における H と D の chemical potential の大小によって解析、説明されている。核燃料内の現象をこのように同位体の現象と直ちに結びつけるのには異論があるかもしれないが、解析の基準が chemical potential にあるという見方には間違いないものと考えられる。

鈴木（東工大）： UO_2 、mixed oxide のように多結晶の場合、grain boundary 拡散が bulk より 2 行はやいという話があった。そういう diffusion の結果おこる現象も diffusion の mechanism がちがうとちがった影響になる。さらに高温で溶融または気化すると、液相中の物質移動は固相よりはやい。気相になると、もちろん vaporization-condensation のように非常にやい。その場合注意しなければならないのは、一つの機構と他との間に桁の order でちがうことがよくある。ある問題に対して何が dominant かをつねに考えておかねばならないことを、この討論を通じて感じた。

小泉（動燃）：O/M に関係した場合で、温度勾配がたとえば半径 2.5 mm の所で 1,500 ないし 2,000°C の温度勾配があると、そこに EMF が生じるわけである。というのはたとえば 500°C の chemical potential と 2,000°C の chemical potential との間に当然差がでてくる。これを $\Delta E = -\frac{G_{Th} - G_{Tl}}{ZF} \dots \dots$ とおけるか問題はあるが、とにかくあるプラスマイナスの電圧が生じてくる。その + の方に金属の陽イオンと酸素の陰イオンが移動することになるが、その移動はまた、温度の高い場合と低い場合の chemical potential を同じにしようとする温度の再分布に規制されるだろう。いわゆる熱拡散の問題になるが、この辺の問題についてご意見をお伺いしたい。

齊藤（東北大）：私、電池起電力法によりウラン-酸素系などの酸素の化学ポテンシャルを測定しているが、これは化学平衡の立場からおこなっている。小泉さんのお話のように、温度勾配があれば、それぞれの温度での化学ポテンシャルに差があるから、起電力を生じることは思う。要するに熱起電力であるが、それは $\Delta G = -ZFE$ で関係づけられる可逆電池の起電力だとは言えないと思う。

もっと詳細に検討すれば、なかなか面白い問題だと思う。たとえば、酸素の移動のことは熱拡散の立場で解析すれば、興味深い知見が得られるのではないかと思う。その際に化学ポテンシャルなど熱力学的データの使用が役立つこともある。

* 1 例であってつねにそうであるというのではない。

** LE CLAIRE A. D.: Progress in Metal Physics

5 混合酸化物燃料の相関係と物性

動燃 小 泉 益 通

Summary

The thermodynamical phase studies for Pu-U-O ternary system have been carried out by BRETT *et al.*, MARKIN *et al.* and others, and it has been reported that hypostoichiometric mixed oxides containing more than 40% Pu separate from single phase (f. c. c.) to two phases (f. c. c.) on cooling. However, the phase studies have not been carried out sufficiently for the mixed with lower Pu % than 40%.

If the hypostoichiometric mixed oxides are used as a fast reactor fuel, the fuels are considered to have phase change together with changes of fuel properties such as thermal expansion, thermal crack, thermal conductivity and gas release on heating and cooling. They are very important problems to consider a safety of fuel performance. The mixed oxides were studied partly for the phase diagram by D. T. A. and X-ray diffraction analysis, and also studied for estimation of the thermal performance by thermal expansion measurement.

With progress of burn up fission products are produced and built up in $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$. Some of them form different oxide phases taking oxygen from $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$, some segregate as metals, and others are volatile or stable as gas. The f. p.'s and oxygen are forced to migrate by a steep temperature gradient have effects on thermal conductivity, gas release and swelling or the other properties.

Concerning the variation of the composition resulted from a production of the f. p.'s, concentrations of fission product elements in $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ are calculated at 100,000 MWD/T burn up, and the fission products behaviour is discussed.

$\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 混合酸化物燃料の高速炉に用いられるプルトニウム濃度組成領域（15～40% プルトニウム）における Pu-U-O 系のとくに問題になる phase diagram と、2 相分離限界の問題、2 相分離に伴う物性変化の問題、照射による核分裂生成物の蓄積に伴う燃料組成の変化の問題についての考察と、これに関連する二、三の実験結果について述べたい。

1. Pu-U-O 系の phase diagram と問題点

Pu-U-O 系の phase diagram については、1966 年 10 月のウイン会議で Harwell の MARKIN らが報告した data があるが (Fig. 1)，これは高温 X 線カメラ法および EMF 測定によったものである。とくに高速炉燃料として考えられる領域での問題は、2 相領域 (Fig. 1 参照) の限界である。はじめの報告では Pu 濃度が約 30% を 2 相分離の限界としていたが、最近の報告では 40% としている。しかしながら data が不充分であり、またカールスルーエの BANKS²⁾ は 20% Pu 濃度でも X 線回折により 2

相（室温で）の存在をみとめており不明の点がある。

この相分離の限界は高速炉燃料としては重要なことである。すなわち $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2-x} \rightarrow (\text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2-y} + (\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$ の 2 相分離が生じた場合、予想される現象として熱膨脹、熱伝導度、電気抵抗の変化、相の変化に伴う再結晶、ガス release の変化、crack の発生といったことがあげられる。したがって、この相変化が高速燃料で問題にした時期においては、フランスでは 27～28% $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 、アメリカの FFTF の燃料も 25% $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ を取りあげており、いずれも 1 相領域の Pu 濃度におさえている。われわれはこの 2 相分離領域の限界をさらに明らかにするため、18～40% $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 、O/M=2.00～1.92 の範囲の検討を D. T. A. X 線回折、熱膨脹測定により進め、また相分離に伴う物性変化について考察を進めている。

1.1 D. T. A. による phase study

(1) 試料の調整

$\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ の試料の調整は、はじめ機械混合-プレス-焼結の方法によったが、Pu が完全に均一にならないため共沈法を用いた。O/M のコントロールは焼結前に所定の炭素粉末をボールミル中で数時間混合し、プレス-焼結 (1,600°C, 2 時間, Ar ガス中) した（残留炭素は

Phase study of $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ mixed oxide fuel and its physical properties: M. KOIZUMI (PNC)

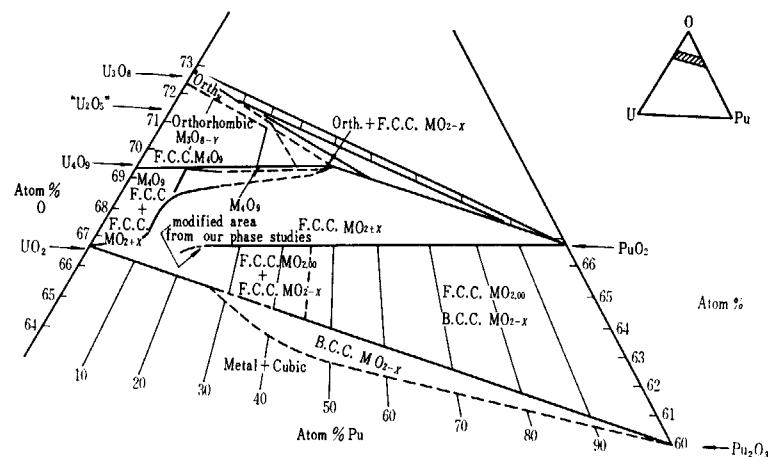


Fig. 1 Ternary phase diagram at room temperature

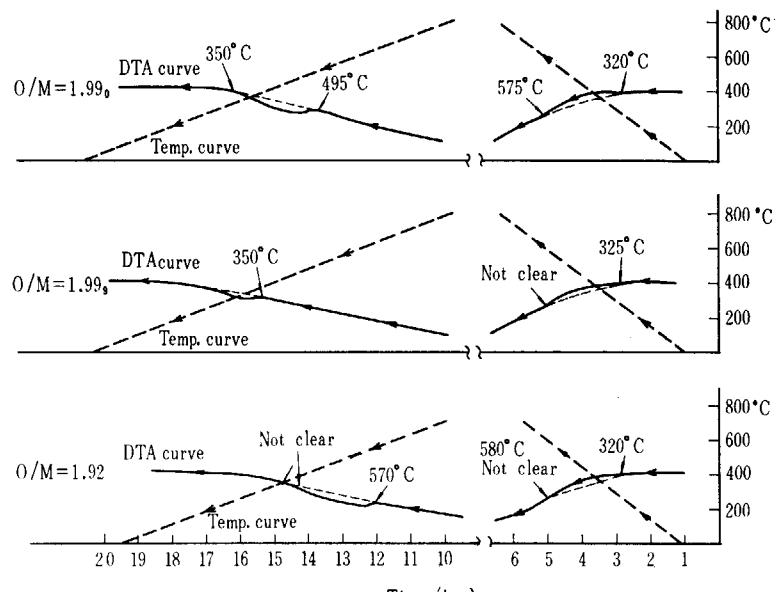
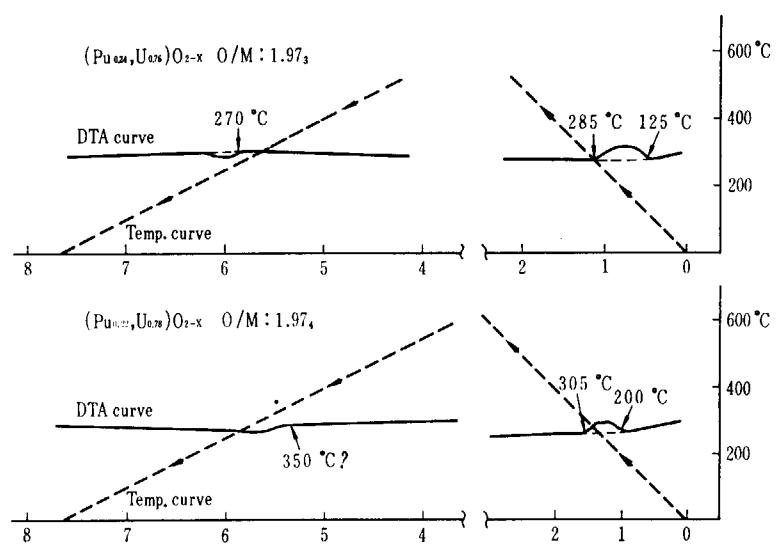
Fig. 2 D.T.A. results of hypostoichiometric ($Pu_{0.4}, U_{0.6}$) O_{2-x} Fig. 3 D.T.A. results of hypostoichiometric (Pu, U) O_{2-x}

TABLE 1 D.T.A. results

PuO ₂	O/M	Peak (on heating)	(°C)	Peak (on cooling)	(°C)
40.0*	1.99 ₀	325	—	350	—
	1.99 ₀	320	575	495	350
37.7**	1.98 ₈	310	—	485	—
	1.96	325	—	—	—
32.1**	1.98 ₃	320	585	570	—
	1.99 ₅	205	—	not clear	—
29.6*	1.99 ₁	not clear	—	360	330
	1.98 ₉	not clear	—	—	—
24.0**	1.98 ₆	225	450	380	—
	1.97 ₃	125	285	270	—
22.3**	1.99 ₆	105	—	220	—
	1.97 ₂	340	—	385	180
17.4**	1.97	200	305	350	—
	1.98	205	350	285	—
	1.98	230	—	not clear	—
17.4**	1.98 ₇	135	350	210	165

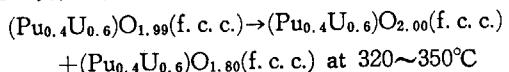
* sintered in N₂-5% H₂** sintered in A-5% H₂

200 ppm 以下).

D.T.A. 実験中, 5% H₂-95% N₂ ガスを充分乾燥して試料に流すが, ガスの処理が悪いと酸化され, 吸収の D.T.A. 曲線がみられる.

(2) D.T.A. の測定結果

結果は TABLE 1 に示す. 結論を出すのはまだ早いが, 一つの傾向として 2 相分離限界の Pu 濃度は 22% くらいまでさがってくる. しかしながらこの 2 相分離の温度は明瞭につかみとれず, 非常にゆるやかな発熱, 吸熱曲線が得られている. 今まで適切な low O/M を有する試料が得られていないためさらに実験を進めている. 2 相分離の状況は, 1 例として



興味ある点は, f.c.c. から f.c.c. に変化することで, そのため D.T.A. 曲線は f.c.c. → b.c.c. に変るよう明瞭な吸収, 発熱曲線を示さず, 酸素の拡散速度に依存するゆるやかな相変化となって現われていることが判る. (Figs. 2, 3 and 4)

1.2 X 線回折による phase study

X 線回折は D.T.A. をおこなう前, および終ったあとでの試料についておこなった. 結果は TABLE 2 にまとめられているが, N₂-5% H₂ 中で焼結した試料では低 O/M 相 (MO_{2-x}) が見られるが, Ar ガス中で焼結したペレットにはこれがほとんどみられない. この実験に用いられた試料はほとんど共沈法によって作られたものであるが, PuO₂ と UO₂ の粉末を機械混合してから焼結したものについては, UO₂ が完全に固溶しないで残っているため, その回折線が見られることが多い. 共沈法ではこの未反応の UO₂ は残っていても非常にわずかである.

Fig. 5 は X 線回折チャートの一部である. 401-D と 432-D は機械混合法で作った UO₂-40% PuO₂ ペレットの回折ピークで MO_{2.00} {(U_{0.6}Pu_{0.4})O_{2.00}} の単一相の場合と MO_{2.00} と MO_{2-x} の 2 相に分離した場合の典型的な例を示している. O/M 2.00 の 401-D は UO₂-PuO₂ 固溶体だけのピーク, O/M 1.98 の 432-D は UO₂-PuO₂ 相の他に低角度側に低 O/M 相の UO₂-Pu₂O₃ のピークが明瞭に見られる. このような 2 相分離はこれまで PuO₂ 100% から PuO₂ 40% までの領域においては確認されているが (Fig. 1), これよりも PuO₂ 濃度の低い領域では確認されていなかった. MARKIN らは PuO₂ 30% では単一相¹⁾であるとしている.

769-D は PuO₂ 37.7% の回折图形で, 非常に明瞭な低 O/M 相のピークが見られる. 768-D は PuO₂ 29.6% の回折图形であるが, これも UO₂-PuO₂ 固溶体のピークの他に 87° 前後で明らかなふくらみが見られる. これは横から見るとさらにはっきり判る. ここには示さなかったが, PuO₂ 33% でも低 O/M 相の回折ピークが見ら

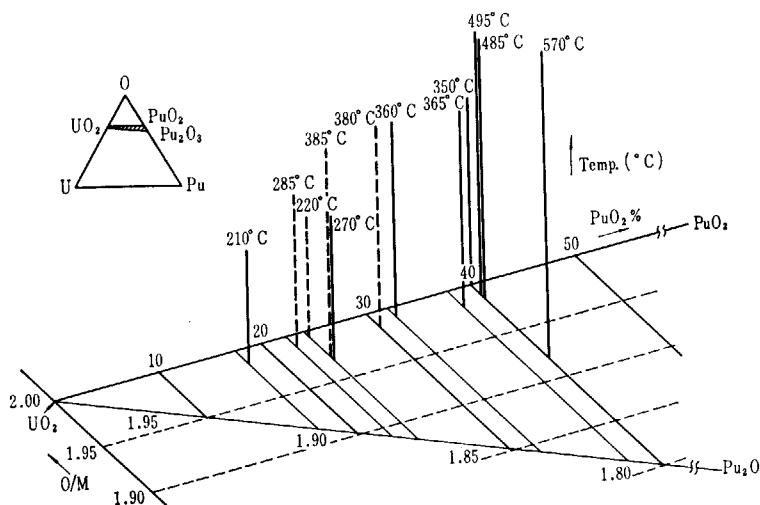
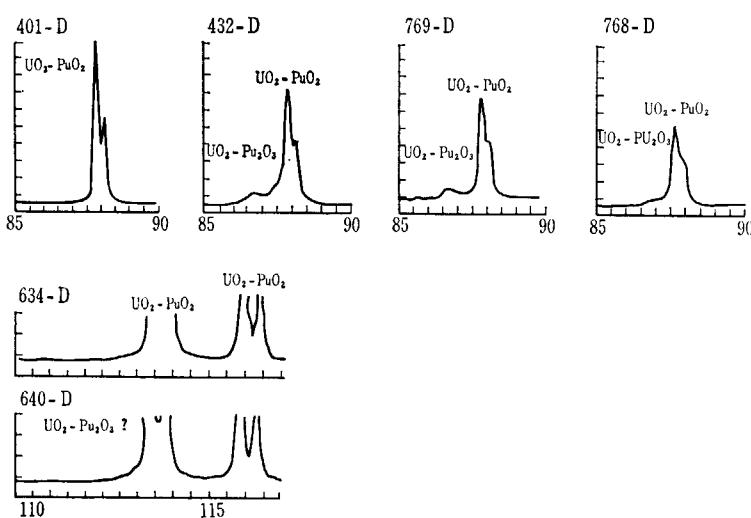


Fig. 4 Results of D.T.A. beginning temp. of exothermic peak

TABLE 2 Results of X-ray diffraction

# pellet	PuO ₂ %	O/M	Major phase α_0 (Å)	Low O/M phase Intensity	α_0 (Å)	UO ₂ phase intensity	Peak separation of $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}$
A		1.97 ₄	5.4552	trace		trace	excellent
B		1.96 ₂	5.4556	very week	5.48	trace	excellent
C	17.4	1.96 ₇	5.4558	very week	5.48	trace	excellent
C-5		1.98 ₇	5.4474	non		trace	excellent
D-5		1.97 ₄	5.4474	trace		trace	medium
			5.4509*	trace		non	medium
E-10	22.3	1.98 ₉	5.4468	non		trace	medium
			5.4512*	trace		non	medium
F-5		1.98 ₆	5.4477	trace		non	medium
			5.4511*	trace		non	medium
G-6		1.97 ₃	5.4472	non		trace	poor
			5.4471*	non		non	medium
H-11	24.0	1.99 ₆	5.4475	non		trace	medium
			5.4482*	non		trace	poor
I-10		1.97 ₂	5.4486	non		non	medium
			5.4471*	non		non	medium
J-9		1.99 ₅	5.4405	non		trace	medium
K-10		1.99 ₁	5.4452	non		trace	excellent
	32.1		5.4448*	non		trace	medium
L-8		1.98 ₉	5.4470	non		trace	medium
			5.4448*	non		non	medium
SG-30	29.6	1.98 ₆	5.4498	week	5.49	trace	poor
SG-40	37.7	1.98 ₃	5.4420	medium	5.50	non	poor
W 5-8	40.00	1.99 ₉	5.4390	non		very weak	excellent
D 3-44	40.0	1.99 ₀	5.4413	very weak	5.510	very weak	excellent
D 3-77	40.0	1.99 ₈	5.4411	very weak	5.503	very weak	excellent
W 3-55	40.0		5.4409	non		very weak	excellent
L-1	40.0	1.92		medium		medium	medium

* after DTA



401-D: (422) of (U_{0.6}, Pu_{0.4}) O_{2.00}
 432-D: (422) of (U_{0.6}, Pu_{0.4}) O_{2.00}
 769-D: (422) of (U_{0.62}, Pu_{0.38}) O_{1.88}
 768-D: (422) of (U_{0.7}, Pu_{0.3}) O_{1.98}
 634-D: (531) and (422) of (U_{0.83}, Pu_{0.17}) O_{1.99}
 640-D: (531) and (442) of (U_{0.38}, Pu_{0.17}) O_{1.96}

Fig. 5 X-ray diffraction line profiles

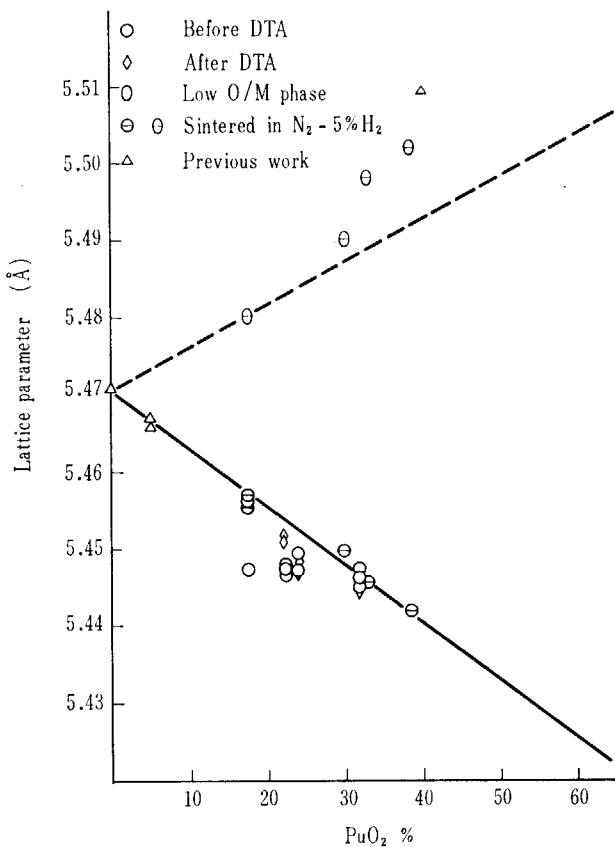


Fig. 6 Lattice parameters of phases present in $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ mixtures

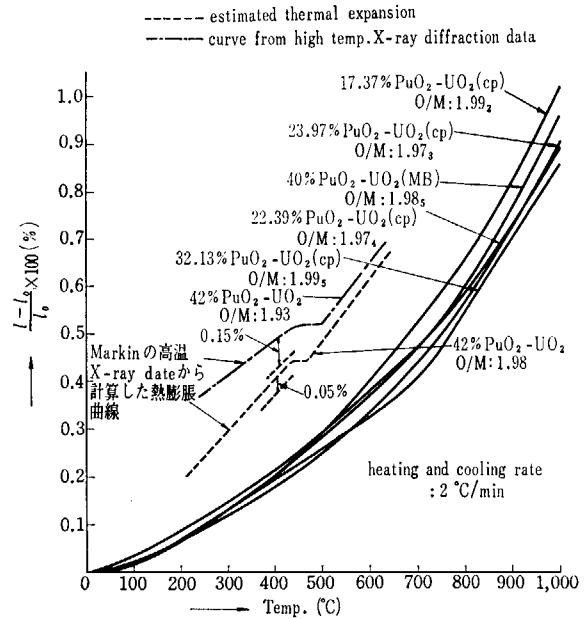


Fig. 7 Thermal expansion of $(\text{Pu}, \text{U}) \text{O}_{2-x}$

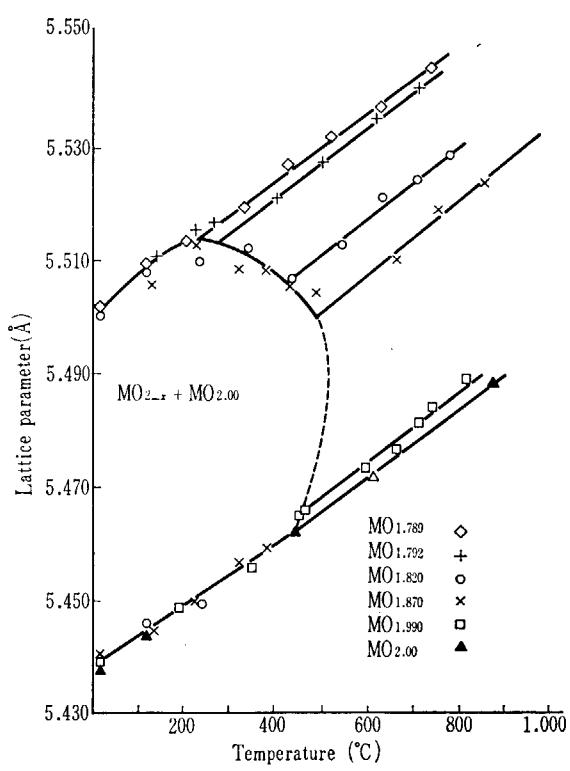


Fig. 8 Lattice parameter vs. temperature for $\text{U}_{0.56}\text{Pu}_{0.42}\text{O}_{2-x}$

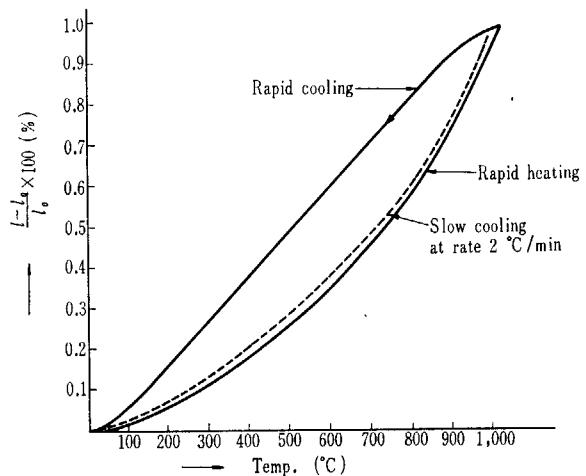


Fig. 9 Thermal expansion of $(\text{Pu}_{0.4}, \text{U}_{0.6}) \text{O}_{1.9}$ on rapid heating and cooling.
heating and cooling period: about 25 mins

TABLE 3				
PuO ₂ 濃度 (%)	17.37%	22.34%	23.97%	32.13%
O/M	1.99 ₂	1.97 ₄	1.97 ₃	1.99 ₅
M. P. (°C)	2,745	2,720	2,730	2,665
M. P. (°C) (LYON & BAILY)	2,782	2,768	2,762	2,730

れた。

634-D と 640-D は PuO_2 17.4% の回折図形であるが、O/M 1.99 の 634-D にくらべて、O/M 1.96 の 640-D は 112.5° に小さなふくらみが見られる。この位置から格子定数を概算すると $a=5.48 \text{ \AA}$ となる。**Fig. 6** は得られた格子定数を PuO_2 濃度に対してプロットしたもので、図中実線は UO_2 と PuO_2 の格子定数を結んだ Vegard の法則を示し、点線は UO_2 と Pu_2O_3 の格子定数を結んだ直線である。 PuO_2 17.4% で $a=5.48 \text{ \AA}$ はちょうどこの点線上にくる。

以上のようにX線回折の結果から低O/M相は PuO_2 40% から 33%, 29.6% まで認められ、さらに 17.4% でも O/M の低い試料については、低 O/M 相と思われる回折線のふくらみがみられる。したがって、 $\text{MO}_{2.00}$ と MO_{2-x} の2相共存の領域は **Fig. 1** のように PuO_2 40% から PuO_2 30% までひろがり、さらに低い PuO_2 濃度の領域までびでていると考えられる。

1.3 熱膨脹と phase change

測定結果は **Fig. 7** に示す。D.T.A. および X線回折の結果から期待される相変化は、非常に影響が少ないため実測された熱膨脹曲線から観察されなかった。42% PuO_2 - UO_2 に関する高温 X線回折の data が MARKIN らによって報告されているが (**Fig. 8**)、この data に基づいて熱膨脹曲線の変化は相変化の所でわずかに生ずるが (**Fig. 7**)、実際にはゆっくりと相変化がおこること、また空孔等の影響のため変化は読み取れず、smooth な曲線として実測されたものと考える。また急熱急冷した場合（実際の炉の start-up, shut-down の状況を検討する意味で）でも smooth な曲線が得られている (**Fig. 9**)。

1.4 融点およびその附近における挙動

融点については比較的良好な実験 data があり、GE の BAILY らは試料を W 容器に封じ、thermal arrest 法で測定しており、stoichiometric PuO_2 - UO_2 の融点の最も信頼しうる data と思われる。比較的簡単な融点の測定方法は、V字型 W フィラメント上に試料をのせ、不活性ガス中（1気圧以上）で通電し、二色高温計でとける試料の温度を読みとる方法である。試料は約 2ミリ立方で、試料中の温度分布が著しい（150~200°C）ため、二色高温計の測定面積を約 1ミリ平方とすると一般に真の温度より低い値が読みとれることになる。結果は **TABLE 3** に示す。

O/M と融点の関係についてはすでに報告したが、低 O/M の方が約 100°C くらい高くなる。またさらに O/M が減少すると再び融点は低くなる傾向を示す³⁾。

O/M	1.97	1.985	2.00	2.055
-----	------	-------	------	-------

M.P.	2,790	2,720	2,690	2,650
------	-------	-------	-------	-------

試料は $(\text{Pu}_{0.2}\text{U}_{0.8})\text{O}_{2+x}$

高温における蒸発、凝着現象については、20% PuO_2 - UO_2 を用いて観察したところ著しい蒸発がみられた (**Photos 1, 2, 3, 4, 5**)。Ar ガス 1~2気圧の下での蒸発は、2,200°C 附近から顕著になり、2,500°C 附近では相当の量になる。また V 字型 W ヒータに沿って小さい結晶の成長が観察されたが、これは高温部で蒸発したもののがすぐ近くの低温部に凝着し結晶成長したと考えられ、これらの現象はすべて数分以内におこるものである。したがってこれらの観察から、振動充填のような燃料ではが start-up における急激な温度上昇の際に、高温部においてやはり著しい蒸発と凝着が多くの空間を通じておこり columnar grain の成長に著しい効果を与えると思われる。

2. High burn-up に伴う PuO_2 - UO_2 燃料の組成変化と相関係

Pu-U-O 系の phase diagram と二、三の物性について前述したが、当然 burn-up の進行に伴い FP が生成されて PuO_2 - UO_2 中に蓄積されてくる。その量が増加するに従い生成物のある種のものは PuO_2 - UO_2 中に固溶し、あるものは分離析出して別の相として安定に存在するものと考えられる。その相の数と割合は温度によって変化し、 Pu-U-O 系において生じた相変化と同様なことを予測しなければならない。まずその組成の変化については一つの目安として、10万 MWD/ton における核分裂生成物の量と割合について考察する必要がある。

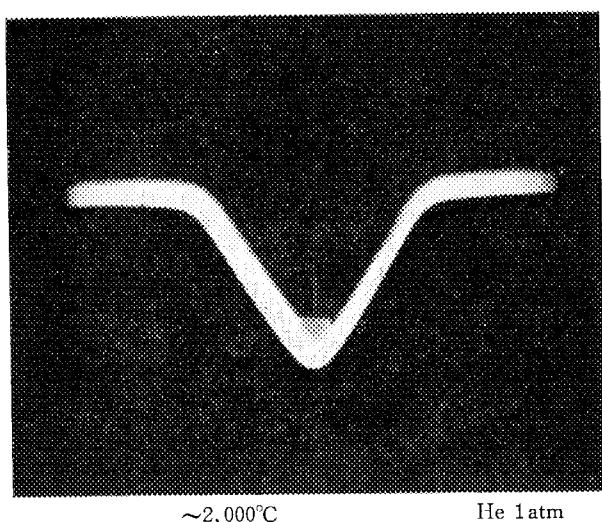
2.1 10万 MWD/ton の照射後の核分裂生成物の量と割合

動燃の APDA 照射計画⁴⁾の一例として、40% PuO_2 - UO_2 (20% enriched) が 10万 MWD/ton 照射された場合の核分裂生成物の量と割合の計算を進めるにあたって、thermal fission の場合と同様に扱った。計算はやや複雑で概算ではあるが、考察を進めるための基礎的な数値としては満足すべきと考える。したがって、消費した Pu & U が 12 a% に対して、全核分裂生成物は 21.0% で消費した Pu & U の 2倍に達していない (**TABLE 4**)。

2.2 核分裂生成物の分類と相関係

Pu あるいは U が核分裂すると、2 個の分裂生成物が生ずる。この際 Pu あるいは U に結合していた 2 個の酸素は生成物と結合するが、消失した Pu あるいは U に比較して約 2 倍の生成物が生ずるから当然酸素が不足するため、酸素原子と生成物および Pu & U との結合力の強さが問題になる。したがって、酸素原子に対する結合

Photo 1

 $\sim 2,000^{\circ}\text{C}$

He 1 atm

Photo 4

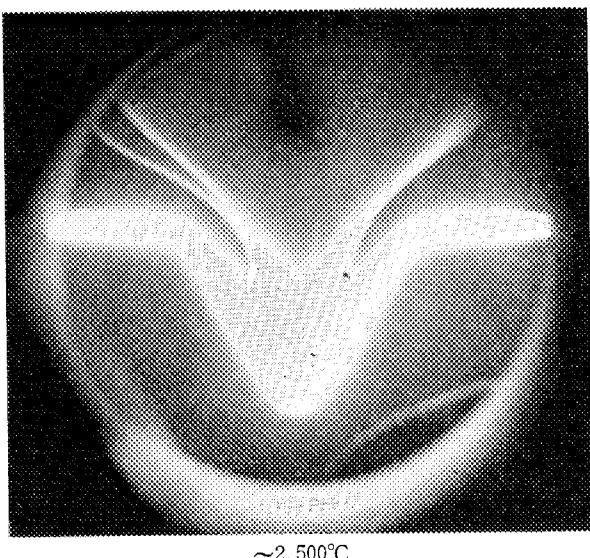
 $\sim 2,500^{\circ}\text{C}$

Photo. 2

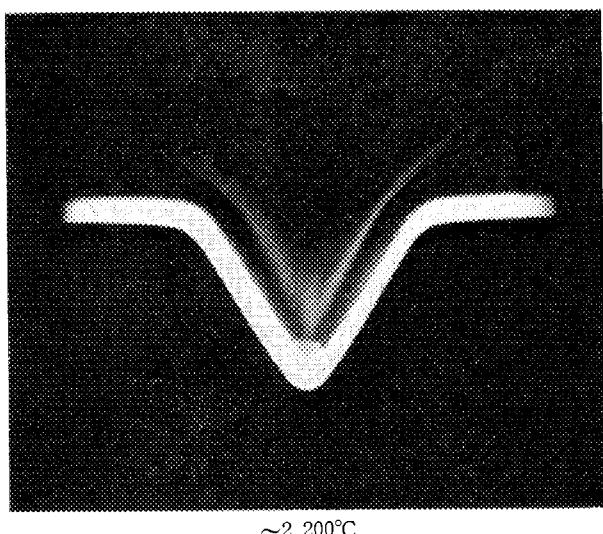
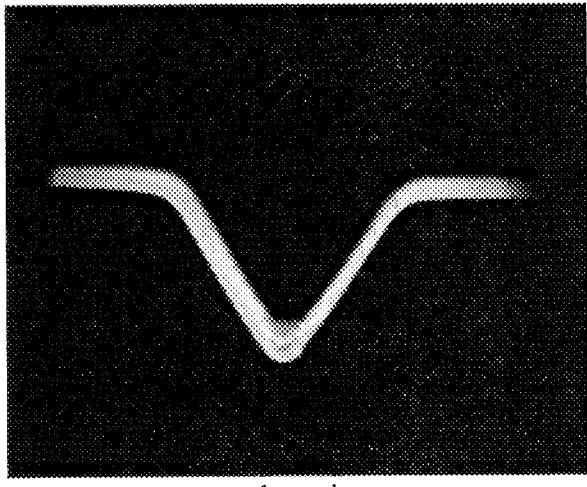
 $\sim 2,200^{\circ}\text{C}$

Photo 5



after melt

Photo 3

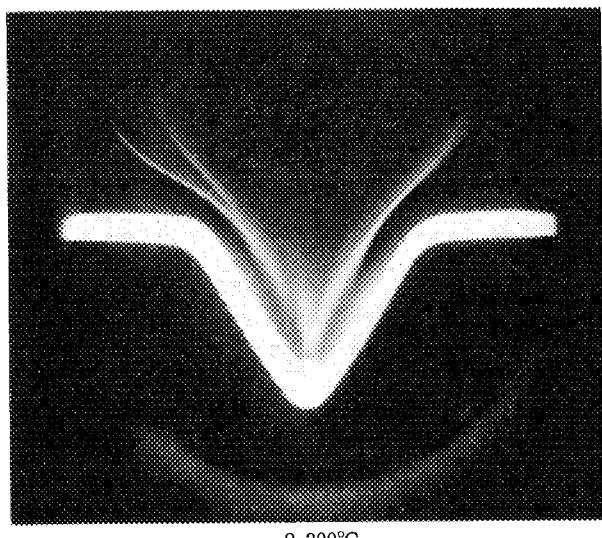
 $\sim 2,300^{\circ}\text{C}$

TABLE 4 Calculation of F.P.'s at 100,000 MWD/T
(0.4 Pu+0.6 U(0.2 e.u))O₂

Stable state	Element	Production ratio(a/o)	Valency	a/o X valency
Gas	Xe	2.70	0	0
	Kr	0.252	0	0
Volatile	I	0.128		
	Rb	0.139	1	0.139
Oxide	Cd	0.227	2	0.454
	Cs	2.40	1	2.40
Oxide	La	0.699	3	2.10
	Ce	1.33	3	3.99
	Pr	0.566	3	1.70
	Nd	1.89	3	5.58
	Pm	0.202	3	0.606
	Sm	0.356	3	1.07
	Eu	0.0567	3	0.170 Spent U & Pu
	Gd	0.0145	3	0.0435 12.1 a/o
	Tb	0.00197	3	0.059 Produced F.P.'s
	Dy	0.000389	3	0.0011 21.0 a/o
	Y	0.295	3	0.885
	Sr	0.277	2	0.554
	Ba	0.825	2	1.65
	Zr	2.12	2	8.48
Metal	U	56.98	4	227.92
	Pu	30.91	4	123.64
	Nb	0.0398	4	0.159
	Mo	2.63	4	10.5
	In	0.00613	3	0.0184
	Pd	0.583	1	0.583
	Tc	0.721	4	2.88
	Rh	0.358	1	2.07
	Ru	2.07	4	8.28
	Ag	0.126	1	0.126
Sb	0.381			
	Te	0.00147		

力から分類を進めるため, 1,000~2,000°K におけるそれぞれの核分裂生成物の単独の酸化物生成の自由エネルギーを比較する必要がある。この表は TABLE 5 に示す。この表から U と Pu よりさらに酸素原子の結合力の強い rare earth group と Sr, Y, Ba, Zr group と、結合力の弱い Nb~Ru group に区別される。また酸化物にならずに安定なガスとして Kr, Xe と volatile してしまう I, Cd, Cs 等を考慮すると、ガス、volatile, oxide として安定なもの、酸素を獲得できずに金属状態として存在する 4 つの group に分類される。

前述の 40% PuO₂-UO₂ が 10 万 MWD/ton 照射された時点で、それぞれ分類された group の割合は、oxides の部分が最も多く全体の 7.2 a/o (F.P.'s 中の 37%), ついで metal group で 6 a/o (F.P.'s 中の 31%), volatile group の 2.7 a/o (F.P.'s 中の 14%) と gas の 2.7 a/o (F.P.'s 中の 14%) となる (TABLE 4)。

TABLE 5 Stability of F.P. elements as oxides

Element	Valency	Free energy of formation of oxide	
		-ΔF 1,000°K (kcal/mole of O atom)	-ΔF 2,000°K (kcal/mole of O atom)
Rare earth (Lanthanide)*	3	118~120	95~100
Sr	2 (4)	118 (57)	88.4
Y	3	115.5	91.5
Ba	2 (4)	110.5 (56.3)	88.5
Zr	2		
U	4	109.1	88
Pu	4	105.0	88.4
Nb	4 (5)	73.4 (69.6)	53.3 50.9
Mo	4 3	48.5 (40.2)	32.0
In	3	47.7	21.0
Rb	1	44.6	
Cd	2	37.7	-9.0
Cs	1	37.5	
Tc	4	30.5	
Rh	1	12.5	
Ru	4	8.0	

* La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, ..

TABLE 6

Phases

1. Pu-U-O matrix

(Pu-U)O₂+R.E.₂O₃+ZrO₂
solid solution

2. Oxide inclusion

main element-Ba
(Ba, Sr)ZrO₃, Ce₂O₃,

3. Metallic inclusion

main element-Mo, Ru, Mo, Ru, Tc, Rh,
Pd,

Gas および volatile group を別にして、さらに oxides group と metal group について検討すると、oxides group は 2 つに分けられる。PuO₂-UO₂ に rare earth および Zr oxides を固溶した相と、結晶構造を異にした (Ba or Sr) ZrO₃; perovskite 相に Ce oxide が固溶した相が考えられる。これは一応 UO₂への rare earth oxides, Zr oxide の固溶度の高いこと、Ba or Sr と ZrO₂は perovskite を作ることが実験的に明らかで、また Harwell の X-ray micro analyzer による UO₂の照射試料の定性分析結果⁶⁾によっても明らかにされている。さらに metal group についてはここで述べられた全部の元素が metal 状態であるのではなく、系内の酸素分配や酸素の配分の具合によって決まる。Nb や Mo は酸化物になる可能性があり温度の高い所では Mo は metal で安定であろう。一応 3 つの相に大別され区別されてよいと考える (TABLE 6)。

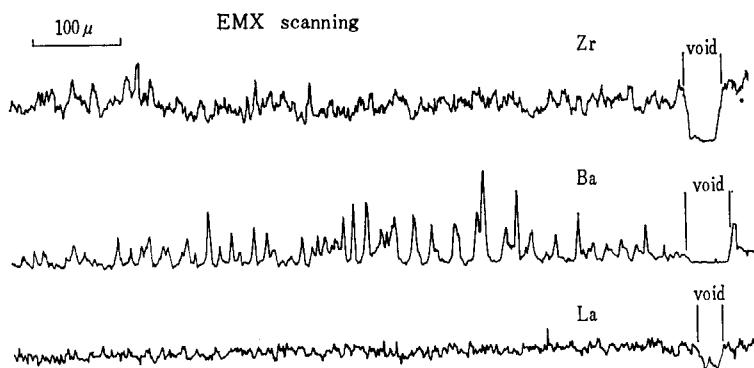


Fig. 10 EMX Scanning

2.3 核分裂生成物の増加に伴う hypostoichiometry の問題

(1) 燃料全体としての O/M

照射前の $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ の $\text{O}/\text{M}(\text{M}=\text{Pu+U})=2.00$ としたとき、照射に伴い Pu および U が消失し核分裂生成物が消失した Pu および U の量の約 2 倍生成されるから全体としての O/M ($\text{M}=\text{Pu 残り分+U 残り分+FP's}$) は 2 より小さくなる。

すなわち $\text{O}/\text{M}=\text{O}/\text{U}$ (残り分) + Pu (残り分) + nongaseous FP's について、はじめの $\text{O}/\text{M}_{\text{initial}}$ を 2.00, 1.98, 1.96 とすると 10 万 MWD/ton における O/M の値は次のようになる。

$\text{O}/\text{M}_{\text{initial}}$	$\text{O}/\text{M}_{\text{final}}$	Metal group は酸化されない	Mo が 酸化(1/2)	(全部)
2.00	1.89	2.05	2.01	1.98
1.98	1.87	2.02	1.99	1.96
1.96	1.86	2.004	1.97	1.94

したがって、全体としての O/M はかなり 2.00 より減少する傾向を示す。

(2) 燃料の主体である $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 相における O/M

燃料の物性は、やはり主に燃料の主体である $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 相によることになる。この相の O/M は、metal group が酸化されるか、あるいはされぬかによって著しく異なる。実際には温度傾斜の影響も考慮しなければならぬが、平均的には metal group の Mo が約半分くらい酸化された状態にあって、 O/M は上表の 2 に近い所にあると考えられる。ただし温度傾斜の影響は討論の項で述べる。

2.4 二、三の FP's の挙動についての cold test

2.1 の項で説明したように、各 group の代表的元素をえらび実際に期待される割合よりも少し多量に酸化物として混合し、ボタンアーケで数度溶解したあと金相テストおよび XMA による解析をおこなった。

代表的元素 g 数 as oxide a% as metal

1. $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$ UO_2 100 82, 9

2. Rare earth oxides	La_2O_3	3	4.4
3. $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{ZrO}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ZrO}_2 \\ \text{BaO} \end{array} \right.$	4	7.3
		4	5.5
4. Metal inclusion	なし		

以上 4 試料を振動ボールミルで数時間混合し、成型プレスし、数度溶解した。これに関する金相の観察は明らかに 2 相がみられ、 $\text{UO}_2+\text{rare earth oxides}$ と BaO をベースとした 2 相であると考えられる。また XMA による解析では La_2O_3 は均一に分布、 BaO は偏析しており、 ZrO_2 はやや均一性がとぼしい (Fig. 10)。これによると rare earth oxides は均一に分布し、 BaO は明らかに主相である UO_2 相から分離し、 ZrO_2 , rare earth oxides を固溶すると考えられる。以上の推察と照射された UO_2 の XMA の data⁶⁾ から、照射された $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$ は次のような相になっていると推察される。

1. Pu-U-O matrix

$(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2+\text{R. E}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ solid solu.

2. Oxide inclusion

Main element BaO

$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{ZrO}_3+\text{RE}_2\text{O}_3$

3. Metallic inclusion

Main elements Mo, Ru, Tc, Rh, Pd,

(ただし Mo は一部酸化される可能性があるのおそらく 1, 2 の相に固溶すると考えられる)。

References

- 1) The thermodynamic properties of Pu oxides, I. A. E. A. Vienna, Oct. 1966
MARKIN T. L. and STREET R. S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** (1967) 2265.
- 2) Private communication (1967)
- 3) 高速炉燃料物性研究会報告, JAERI 1144, 1967
- 4) Design and Specifications of Fuel Pins for CRIEPI Irradiations in the EFFBR
Plutonium Fuel Development Lab. AFC, Sept 1966
- 5) 非化学量論的金属化合物の結晶構造
渡辺伝次郎: 日本国金属学会々報第 6 卷第 2 号 (1967)
- 6) Microanalysis of inclusions in irradiated UO_2 . *J. Nucl. Mat.*, **22** (1967)

討 論 (5)

鈴木(東工大、座長)：2相分離に関して膨脹係数を測っているが、試料の porosity、結晶の大きさはどうか？

小泉：試料はいわゆる高速炉燃料で、低密度であり 90% TD. Total pore は 10% (open pore 3%, close pore は 7%) であり、結晶の大きさは 10 μ 附近である。

鈴木：相変化に伴う体積変化が小さい場合、porosity, grain boundary の多い結晶はそれが吸収されて出ないことが多いと思う。また測られた2次曲線が格子面間距離からのものでは2次曲線でないことを考えると、試料が太短かであることから温度分布などの影響があるのではないかと考える。

小泉：試料は 5.50 m/mφ, 10 m/m long のペレットで、炉内の均熱部分は約 5 cm であり、昇温-冷却速度は 2°C/min であり温度分布はごく小さいと考えられる。今回の測定では相変化の影響は見いだされなかったが、high density さらに low O/M の試料で測定をする必要があると考えている。

中山(原研)：最後の所で、O/M が 2.12 になる、またある操作では 2.06 になると書いた意味は、U, Pu とたとえば Mo などの free energy と比べた場合 Mo の方が小さい、あるいは大きいということだと思うが、stoichiometric な混合酸化物の oxygen potential と比較されたのか、valency の変わった所の oxygen potential と比較されたのか、いずれの計算に基づいたのか？

小泉：O/M=2.12 という値には次の仮定がある。

1. Metal group が酸化されず、またガスおよび volatile group は除外する。

2. FP's が最も安定な valency を持った場合で stoichiometry である。

以上の仮定にもとづくと、 $O/M = O/(Pu+U)$ (注 FP's は考えない) = 2.12 となる。この場合さらに 2.06 になるということは、計算上 3% の FP's が含まれていなかったので、この分を加えると 2.06 になるということである。もちろんこの場合 Mo が影響し余分な酸素を奪ってくれるから実際はそれほど hyperstoichiometry にはならないだろう。(この問題はさらに詳しくあとの項で述べられている。)

中山(原研)：D.T.A. の curve で base line がななめになっている理由は何によるのか？

佐藤(動燃)：D.T.A. 曲線は試料と標準物質との温度を記録したものであるから試料と標準物質が熱的に同じ条件になる位置にあれば、base line は傾かないはずである(両物質の熱伝導度も影響がある)。しかし今回の実

験は示差熱天秤を使用しているので、sample holder は長い支持棒の先についている。Sample holder が電気炉中の石英ガラス燃焼管の中心に必ずあるということは確認にくいので、試料と標準物質と試料の位置が完全に熱的に同等にならないため温度が上っていくに従って、温度差ができるためと考える。

勝矢(住友電工)：O/M と melting point の関係を出しているが、融点附近では O/M は蒸気圧の関係で変ると思う。その点に関して O/M と融点の関係をどう考えればよいか？

小泉：融点を測定する場合二通りあって、われわれの用いた方法では測定前と測定後では O/M が幾分変化し、O/M は低くなると思う。もう一つの方法は W-capsule 中に封じているため O/M は変化しないと考えるが、この方法によっても O/M が 2.00 より低い hypostoichiometric PuO_2-UO_2 の方が融点は高くなっている。したがって、実験的にはやはり hypo の方が幾分融点が高いものと考えざるを得ない。

古屋(東北大)： UO_2 は一般に空気中、高温で U_3O_8 , UO_{2+x} になる。Pu の場合は逆に PuO_{2-x} になる。たとえば UO_2 中に Pu を 1% またはそれ以下まぜた場合、 UO_2 に近い振舞いをすると考えられるが、Pu 何%くらいで $2-x$ があらわれるか。

小泉：問題の意味は、 UO_2 がある酸素分圧で UO_{2+x} で存在するとき、それと同じ酸素分圧で PuO_2 が固溶した場合の $(Pu, U)O_2$ が hypo である条件はどうかといふ

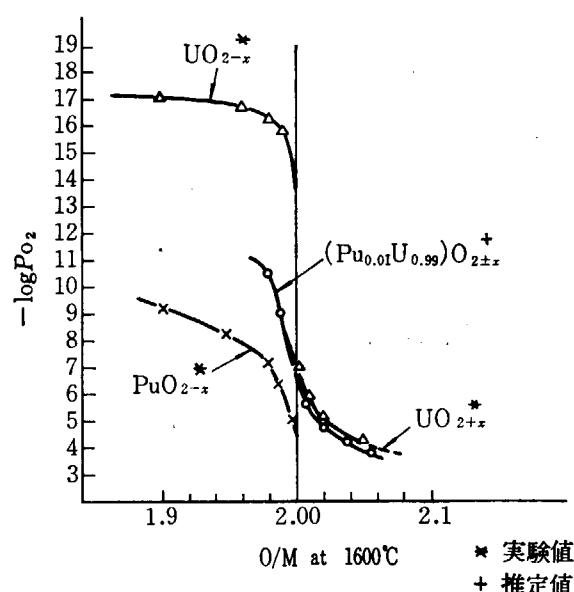


Fig. 11

ことだと解釈しているが、各温度およびPu%に関するdataが不充分で傾向しか判らないが次のようになると考える。

いま、 PuO_2 1%あるいは1%以下の低濃度とし、 PuO_2 と UO_2 の ideal solid solution と考えると Fig. 11 のようになる。

したがって、 UO_{2+x} の存在する条件では PuO_{2-x} (x に限界があるが) は存在する。 $(\text{PuO}_2-\text{UO}_2$ が ideal solution と考えてよいことについては、 PuO_2-UO_2 の liquidus-solidus³⁾ curve および、 PuO_2-UO_2 の P_{PuO_2} の蒸気圧³⁾ の測定から考えられる。)

栗原（原研）：熱膨脹に関して、MARKIN の格子常数から計算した熱膨脹の値と動燃で得た値（マクロ）とは一致しないということは、その他の実験値を用いて試算した値でも同じである。多分計算値（ミクロな値として示された 0.05%，あるいは 0.15%）の 1/100 にすぎない。この結果を信用すると 2 相分離にともなう体積膨脹に関しては、30% Pu 附近を対象としているならば、燃料設計上無視してよいと考えるかどうか？

小泉：MARKIN の高温 X 線で測定した格子常数から熱膨脹を計算したわけであるが、これは非常に理想的な場合で、A と B を単純につけ足したという考え方でやっている。実際はそうでなくて、小さい結晶がたくさんかみ合っており、相変化の際酸素が移動し酸素の少なくなった部分 $\{(\text{Pu}, \text{U}) \text{O}_{2-x} : \text{f. c. c.}\}$ がわずか膨脹し、酸素の増加した部分 $\{(\text{Pu}, \text{U}) \text{O}_2 : \text{f. c. c.}\}$ はわずか収縮するといったことがおこる。したがって、小さい crack も生ずるだろうし、結晶粒界や空孔にある程度吸収されてしまうから当然 X 線 data から導いたような膨脹は示さないだろう。

もし 100% TD. の試料で測定したとしても、この相変化は D. T. A 曲線からもみられるようにゆっくりとした変化であり、この点酸素の移動によるもので、f. c. c から b. c. c に変るような急激な変化でないから、実際に測定された smooth な曲線となり、極端な arrest は示さないと考える。もし smooth な曲線として、全体的に 0.05~0.1% くらいの増加があったとしても設計上問題はないと考える。

井上（日立）： PuO_2-UO_2 の 2 相の問題で、今までの data は照射前のもののみと諒解するが、照射後の現象についても定性的には同一傾向と考えてよいか。国外で data があれば教えられたい。

小泉：わからない。FP's とくに rare earth oxides が PuO_2-UO_2 に固溶したとき相図はどうなるかということだが、現在 cold FP's を固溶しその相図の変化を検討すべく進めている。

武谷（原研）：GE の data では O/M は減少する方向に移る。もし、O/M=2.00 の試料 (pre-irradiation) を照

射すると O/M=1.98 程度になるといわれている。Out-pile 実験でも同じ結果が出ているということである。結論的には同じことであろうかと思うがどのように考えるか。

小泉：全般的にみると hypo になる。しかし燃料の性質を大きく左右する main の相、すなわち $(\text{Pu}, \text{U}) \text{O}_2 + \text{Rare earth oxides}$ solid solution について考えるとむしろ O/M は 2.00 よりわずか大きくなると考えるが、部分的には温度の勾配の影響が著しいので場所によっては hypo にも hyper にもなりうるを考える。Out-pile の実験では試料がゆっくり冷却されたり、また燃料が均一温度にある期間保持されたりすると酸素が移動するから、部分的にマイクロドリルでサンプリングされても正しい O/M を示さない可能性が生ずると思う。

栗原（原研）：照射に伴う酸素変化について、試料全体の平均値を示されたが、温度勾配下で同じような手法で進めるとどのように変化するか。

小泉：温度勾配のある場合の燃料中の O/M の変化について検討する際に、やはり初期的には簡単な条件を与えて考えを進める必要がある。

i) PuO_2-UO_2 に FP's が関与しない場合の温度勾配と O/M の関係

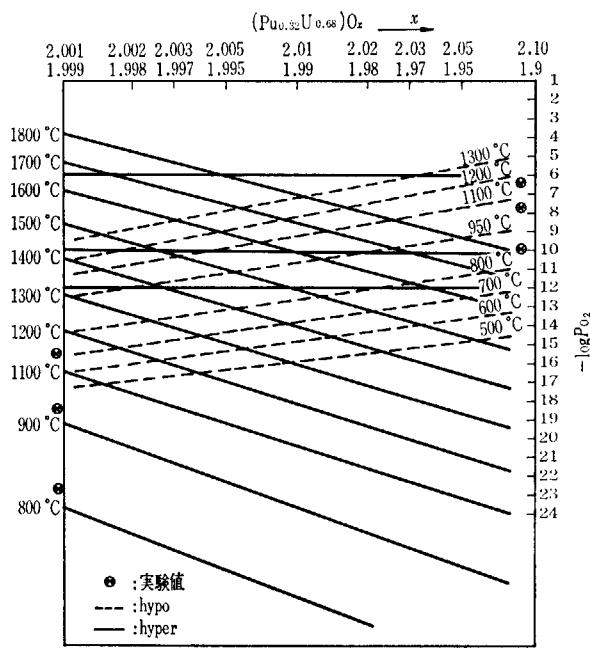
まず PuO_2-UO_2 pellet が capsule 中に封じられ温度勾配を持った場合、平衡状態を考えると、この系の中の平衡酸素分圧は温度勾配があるにかかわらず一定であるとみなしうる。ところでこの capsule 中の平衡酸素分圧は何によって決定されるかということが問題であり、さらに検討中であるが、一つの考え方として O/M=2.00 の PuO_2-UO_2 ペレットを capsule 中に入れたとき、これをとりかこむ He ガス中の酸素分圧を $10^{-6} \sim 10^{-12}$ atm と仮定すると、各温度でこの平衡酸素分圧と平衡の酸素活量を持つように O/M を変化しなければならない。

幸い $(\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.7}) \text{O}_{2+x}$ の O/M と平衡酸素分圧について、英国の Harwell の E. M. F による 800~1,100°C までの測定 data があり、これを外挿して 700~1,800°C までの O/M と平衡酸素分圧を推定すると Fig. 12 のようになる。

この図表から酸素分圧を $10^{-6} \sim 10^{-12}$ atm と仮定し、O/M を導き出すと Fig. 13 のようになる。

この図から一つの傾向が判る。燃料の中心と外側において著しい O/M の差が生ずることである。この傾向をさらに確実にするためには 1,200°C 以上の実験 data を求めることである。実際にはもっと複雑で被覆材の影響を考慮する必要があり、低温側では仮定したように O/M はそれほど hyper にはなるまい。理由は温度が低いことによる拡散速度の低下、また被覆材への酸素の移動が考えられる。とにかく考えられる可能性を少しでももとにして導き出した一つの考察の段階にとどまります。

ii) PuO_2-UO_2 に FP's が入った場合の温度勾配と

Fig. 12 $(\text{Pu}_{0.32}\text{U}_{0.58})\text{O}_x$ とその平衡酸素分圧**O/M の関係**

現在のところ、FP'sがはいり込んだ場合の複雑な多元系に関する data がほとんどないので推定がきわめて困難であるが、前述したように相当高温まで下のような 3 相

- 1) $\text{PuO}_2-\text{UO}_2+\text{Rare earth oxides} \dots \text{solid solution}$
- 2) $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{ZrO}_3+\text{Rare earth oxides} \dots \text{”}$
- 3) Metal group Mo は一部酸化

があるとし、2) の $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{ZrO}_3+\text{Rare earth oxides}$ は関与せず、metal group では主に Mo が oxygen のやりとりに関与するとすると、次のことがいえそうである。

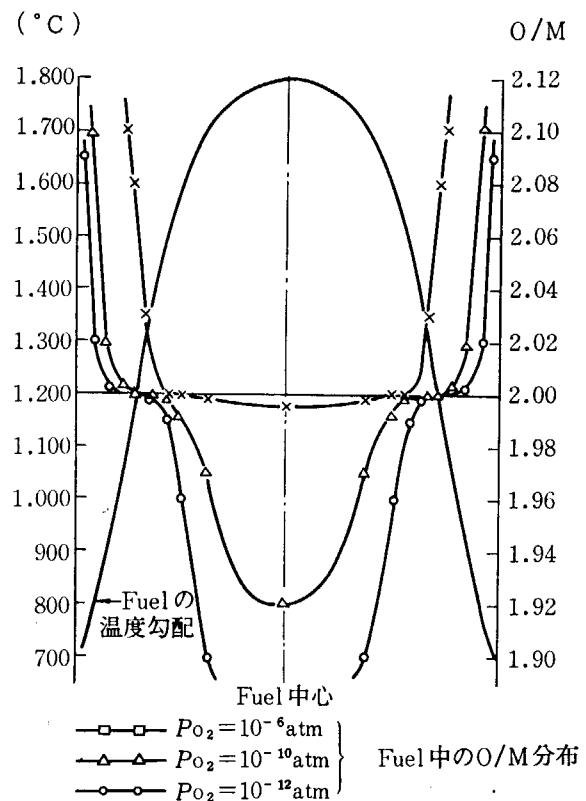
- 1) PuO_2-UO_2 に rare earth oxides が solid solution として固溶した場合の O/M とその平衡酸素分圧

これは UO_2 に La, Y(III) 等の oxides を固溶した場合の実験 data* しか利用できないが、この data から推察すると、rare earth oxides の固溶度の増加に従って平衡酸素分圧は増加する傾向を示す。したがって、前述の図に示された hypo & hyper の曲線は幾分 O/M=2.00 の線に近づくだろう。

2) Mo の挙動

もし前述の傾向をあらゆる幅を持ってみとめるとすると、Mo それぞれの温度で酸化されるか否か推察される。Mo が酸化物になる平衡酸素分圧は、

°C	700	800	900	1,000	1,100	1,200
$-\log P_{\text{O}_2}$	21.1	18.4	16.0	14.1	12.5	11.1

Fig. 13 $(\text{Pu}_{0.32}\text{U}_{0.58})\text{O}_{2\pm x}$ の O/M と温度勾配の関係

°C	1,300	1,400	1,500	1,600	1,700
$-\log P_{\text{O}_2}$	9.8	8.8	7.7	7.0	6.1

の通りであるが、この各温度の平衡酸素分圧を前述の O/M と温度勾配の関係図にあてはめてみると次のことが判る。すなわち、1,200°C 附近より低温側では Mo は酸化され、高温側では metal となる傾向を示す。

斎藤（東北大）：FP 酸化物の生成自由エネルギーの大小問題で、 $\text{U} + \text{O}_2 = \text{UO}_2$ なる反応の生成エネルギーと比較されたのか？ UO_2 組成近傍 ($\text{UO}_{2\pm x}$) での酸素の化学ポテンシャル（微分自由エネルギー）と比較すべきではないか。

小泉：FP's が UO_2 あるいは PuO_2 から酸素を奪って酸化物になるか、あるいはならないかという酸化物としての安定性を比較する意味で、FP's の安定性の分類のために比較した。さらに、O/M が hypo あるいは hyper になるかという点に関しては $\text{UO}_{2\pm x}, (\text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2\pm x}$ の $\Delta G = -RT \ln P_{\text{O}_2}$ を用いた。

6. ウランとプルトニウムの炭化物の構造と 高温における蒸発挙動について

原研 田 川 博 章

Abstract

The present state of knowledge of the phase diagram, the crystal structures and the vaporization of the carbides of uranium and plutonium are indicated and discussed. Mono- and di-carbide of uranium and mono- and sesqui-carbide of plutonium as the non-stoichiometric compound are described with emphasis on the phase diagram and the lattice parameter.

1. まえがき

ウランとプルトニウムの酸化物、炭化物などのセラミック系化合物は高速炉核燃料物質として重要な役割を約束されているが、中でも炭化物は fissile density、熱伝導度、融点がそれぞれ高いという優れた性質を持っているので注目に値する。

ウランとプルトニウムの炭化物の構造や性質についてはいくつかの総説があるが^{1)~6)}、ここでは高速炉燃料として問題になる構造と高温における蒸発挙動についてまとめてみた。これら炭化物の構造は物性の基本となるものであり、蒸发现象は照射中における核燃料物質の挙動の基礎資料となるからである。

2. 炭化ウランの構造

2.1 ウラン-炭素系の状態図

ウランと炭素との系には UC, U₂C₃, UC₂ の 3 つの化合物が存在する。UC は面心立方格子の結晶構造を持ち、室温から融点までの温度範囲で安定に存在する。U₂C₃ は体心立方晶であって、1,780°C 以上の温度において UC+UC₂ に分解する。UC₂ は 1,500°C 以上融点まで安定に存在するが、U₂C₃への分解速度が小さいので、1,500 °C以下でも準安定相として存在する。1,765°C に変態点がある。低温相 α -UC₂ は正方晶系、高温相 β -UC₂ は

立方晶系に属する。相の細部、とくに UC₂ の付近は明らかでないが、今までに報告された結果をもとに、平衡状態図を作製すると Fig. 1 のようになる。

2.2 一炭化ウランの相と結晶構造

一炭化ウランは非化学量論的化合物として存在する。その組成幅は温度の上昇とともに拡がり、1,000°C 以上において顕著である。UC に対するウランの固溶限界は MAGNIER and ACCARY⁷⁾ は 1,700°C で UC_{0.96}、BUCKLEY⁸⁾ は 2,150°C で UC_{0.91} の値を報告している。

結晶構造は面心立方格子の NaCl 型構造である⁹⁾¹⁰⁾。構造を規定する量の一つとして格子定数が測られている。その値は 4.951 Å から 4.962 Å の間にあるが、このばらつきの原因として C/U の違い、酸素、窒素などの不純物の混入、加熱処理の条件などによることがわかった。UC の格子定数としては 4.9605 Å が信頼性のある値として採用できる。今までに報告された格子定数の実測値と生成条件を Fig. 2 と TABLE 1 に示した。Fig. 2 は C/U と格子定数との関係を示したものである。アーク溶解によって作られた C/U が 1 よりも小さな炭化物が、1,250°C または 1,300°C で焼鈍されると、格子定数は、次第に大きくなり、一定値に近づく傾向がある。しかしながら UC_{1.00} は加熱処理の影響を受けない。このことは高温で過剰のウランを固溶した炭化物は UC_{1-x} の構造をとり、生成温度または加熱処理の条件によって炭素の欠陥濃度が変ることを意味する。格子定数の回復は格子欠陥の少ない構造に変ることに対応する。

Fig. 3 は UC_{0.89} の格子定数が加熱処理の条件に依存することを示した図である。UC_{0.89} を 1,100°C ないし 2,400°C の温度から急冷すると、2,000°C 付近において格子定数は最小値になる。この温度における組成は UC_{0.93} であって⁸⁾、GUINET²⁹⁾ による値 UC_{0.91} (2,150°C における組成) に近い。1,100°C または 1,300°C で焼鈍すると

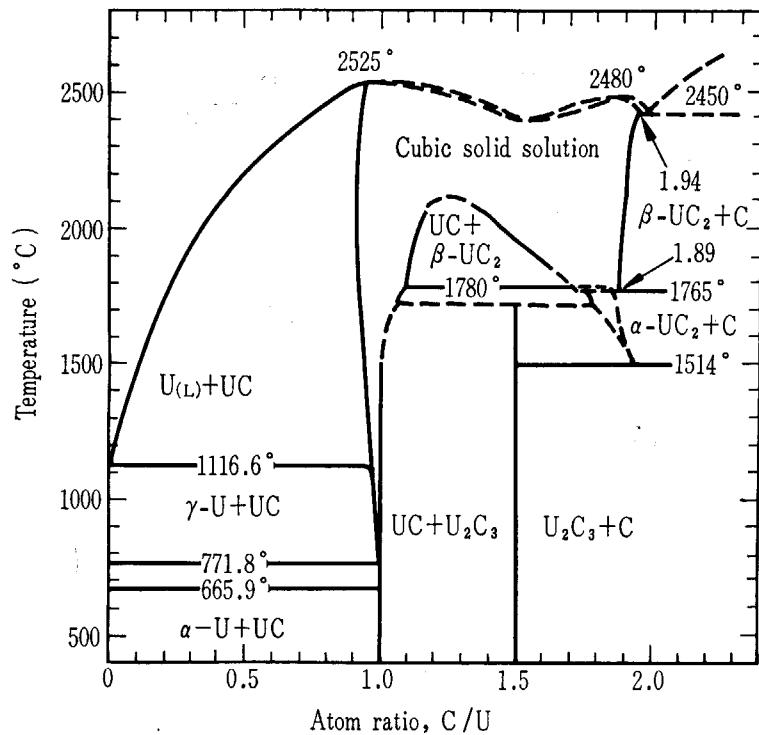


Fig. 1 Phase diagram of the uranium-uranium dicarbide system

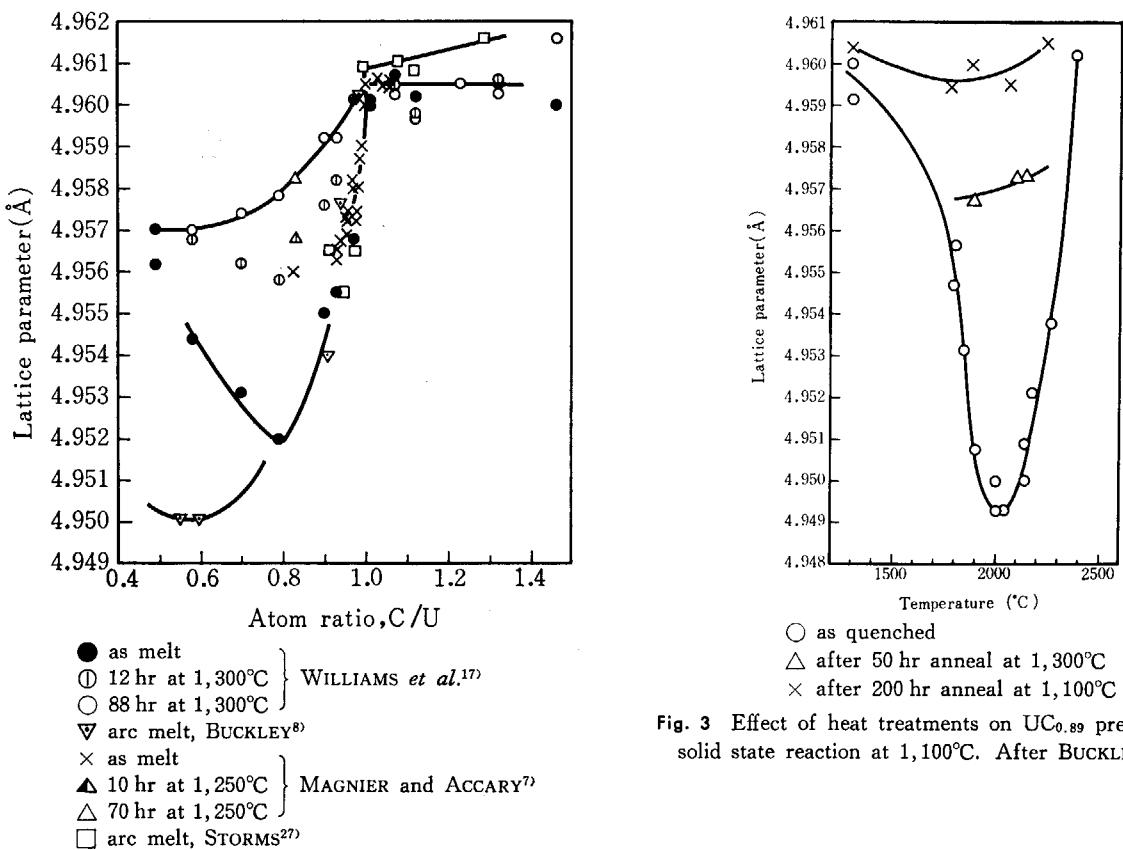


Fig. 2 Variation of the lattice parameter of UC with carbon content and heat treatment

Fig. 3 Effect of heat treatments on UC_{0.89} prepared by solid state reaction at 1,100°C. After BUCKLEY (1961)

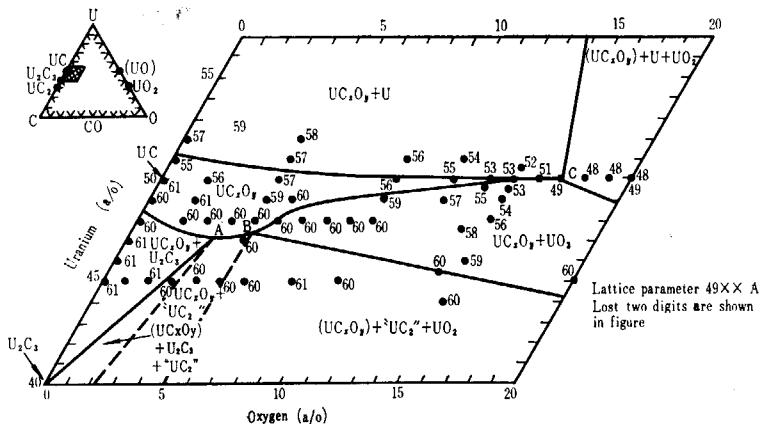


Fig. 4 Lattice parameter relations in the U-C-O system.
After HENRY *et al.*⁸⁵⁾

TABLE 1 Lattice parameter data for UC

Lattice parameter (Å)	Reference
4.951 ± 0.001	RUNDLE <i>et al.</i> ⁹⁾
4.955	LITZ <i>et al.</i> ¹⁰⁾
4.951	WILHELM <i>et al.</i> ¹¹⁾
4.951	MALLETT <i>et al.</i> ¹²⁾
4.962	BURDICK <i>et al.</i> ¹³⁾
4.9598 ± 0.0003	AUSTIN and GERDS ¹⁴⁾
4.9605 ± 0.0004	WILLIAMS and SAMBELL ¹⁵⁾
4.9554 ± 0.0003	FARR <i>et al.</i> ¹⁶⁾
4.9600 ± 0.0005	WILLIAMS <i>et al.</i> ¹⁷⁾
4.9614 ± 0.0005	WILSON ¹⁸⁾
4.9601	FERGUSON <i>et al.</i> ¹⁹⁾
4.960 ± 0.0002	HIGASHI ²⁰⁾ ; ATODA <i>et al.</i> ²¹⁾
4.955	MUKAIBO <i>et al.</i> ²²⁾
4.9601 ± 0.001	HENNEY <i>et al.</i> ²³⁾
4.9606 ± 0.0005	WITTEMAN and BOWMAN ²⁴⁾
4.9608	ANSELIN <i>et al.</i> ²⁵⁾
4.96597 ± 0.0004	MAGNIER ²⁶⁾
4.9609 ± 0.0002	STORMS ²⁷⁾
4.9534 ± 0.0003	MCIVER ²⁸⁾

過剰に固溶したウランを放出して欠陥の少ない構造に変り、格子定数は大きくなる。

C/U が 1 よりも大きい場合には炭素が UC の格子間に割り込んで入るものと思われる。Fig. 2 に見られるように C/U が増すと格子定数が大きくなるという BURDICK *et al.* と STORMS の結果はこのことを意味する。

UC は酸素を固溶して $UC_{1-x}O_y$ ($x, y \geq 0, 1-x+y \leq 1$) の形の化合物を作る。HENRY *et al.*⁸⁵⁾ は 1,700°Cにおいて U-C-O 系における UC の存在領域を研究し、Fig. 4 の結果を得ているが、これから UO_2 と炭素の反応では $UC_{1-x}O_y$ が生成し、UC の得がたいことが判る。

固溶はおそらく酸素原子が炭素原子の位置に置き換ることによっておこる。固溶酸素量と格子定数の関係は MAGNIER *et al.*³⁰⁾, ANSELIN *et al.*²⁵⁾, BRETT *et al.*³¹⁾, STOOPS and HAMME³²⁾, BONCOEUR et ACCARY⁸⁶⁾ によって求められている。Fig. 5 にこれらの結果を示した。

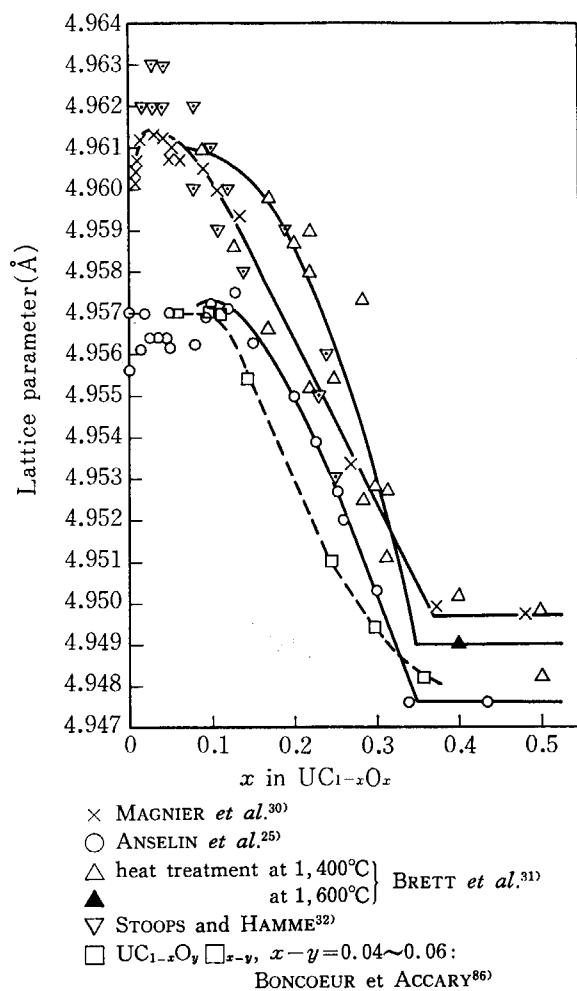


Fig. 5 Variation of the lattice parameter of $UC_{1-x}O_x$ with oxygen content

酸素の UC への固溶は Vegard 則に従わず、最大値を示す傾向がある。MAGNIER *et al.*³⁰⁾ は $UC_{0.97}O_{0.03}$ (1,800 ppm の酸素含有量に相当) の組成で 4.913 Å を得ている。固溶酸素量の増加にともない格子定数は減少するが、35 a/o を越えると UO_2 として析出し、 $UC_{1-x}O_x$ の格子定数は一定値を示す。この固溶限界は $UC_{0.65}O_{0.35}$ 付近と思われる。

UC は窒素をも固溶する。UN は面心立方格子の食塩型の構造を持ち、格子定数は 4.890 \AA である¹⁴⁾¹⁵⁾²⁵⁾。UC と UN との固溶体は Vegard 則にほぼ従い、固溶体の格子定数は窒素量とともに増加する¹⁴⁾¹⁵⁾²⁵⁾³⁰⁾。

2.3 三炭化ニウラン

U_2C_3 は $1,800^\circ\text{C}$ 以上の温度から急冷した炭化物中には通常見いだすことができないが、外力を与えるか¹²⁾、あるいは U_2C_3 の分解温度を挟んで加熱と冷却のサイクルを繰返すと得られる²⁴⁾。また、ウランの炭化物を高真空中、 $1,000^\circ\text{C}$ ないし $1,750^\circ\text{C}$ で焼鈍すると $\text{U}_2\text{C}_3 + \text{C} \rightarrow \text{UC} + \text{U}_{2,15}$ に変わるが²³⁾³³⁾、UC と黒鉛とを高真空中で加熱しても U_2C_3 が得られるので、 U_2C_3 の分解温度以下における UC と $\text{UC}_{2,15}$ または UC と炭素の固相反応が U_2C_3 を得る方法の一つとして提案できる。この場合に U_2C_3 に容易に変るときとそうでない場合とがあるのは、おそらく他の炭化物を安定にする酸素または窒素の含有量と関係があるのでないかと思われる。

U_2C_3 の結晶構造は空間群が $Td^6-I\bar{4}3d$ の体心立方格子である¹²⁾³⁵⁾。単位胞はウラン 16 原子と炭素 24 原子とからできている。格子定数は 8.0885 \AA である。炭素は 2 原子が群を作り、1 つの格子点を占める。その原子距離は 1.295 \AA であって、2 重結合に相当する。

2.4 二炭化ウランの相と構造

UC_2 は平衡状態図の上からは $1,500^\circ\text{C}$ 以下では存在しない化合物であるが、 U_2C_3 への分解速度が小さいので、高温から急冷されると準安定相として室温においても存在する。二炭化ウランは化学式では UC_2 として書

かれるが、常に炭素の不足した非化学量論的組成の化合物として存在する。

UC_2 は $1,765^\circ\text{C}$ に変態点を持つ。低温相は正方晶系、高温相は立方晶系に属する。変態温度は $1,820^\circ\text{C}$ が報告されているが、その後の熱分析ではいくらか低い値を得ている²⁾。低温相 $\alpha\text{-UC}_2$ は CaC_2 I 型と同じ体心正方格子である⁹⁾¹⁰⁾。中性子線回折によって炭素の位置が決められ、 CaC_2 型が再確認された³⁸⁾³⁹⁾。C₂ の原子間距離は 1.34 \AA であって、2 重結合に相当する。

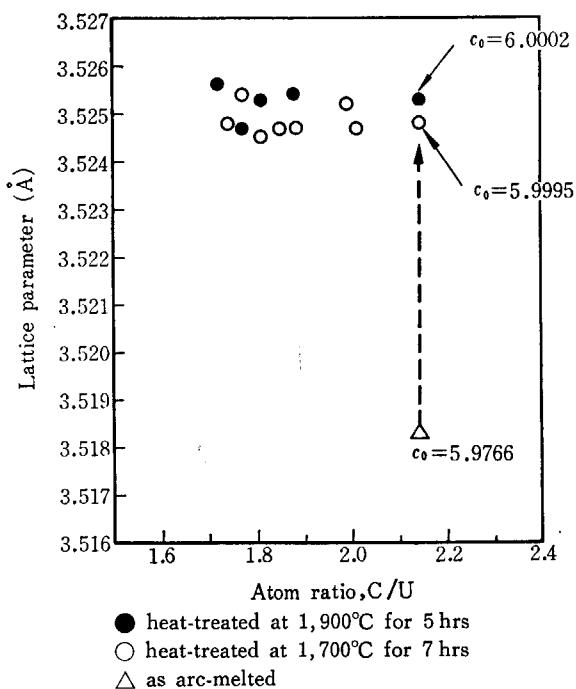
$\alpha\text{-UC}_2$ の格子定数は多くの研究者によって測定されている。その結果を TABLE 2 に示したが、一致した値は得られていない。 a_0 は $3.517 \sim 3.525 \text{ \AA}$ 、 c_0 は $5.98 \sim 6.00 \text{ \AA}$ の範囲にあるが、 a_0 は 3.525 \AA 、 c_0 は 6.000 \AA が UC_2 の値として採用できそうである。

UC_2 の格子定数の影響を与える要因として非化学量論的組成に幅があることと、 UC_2 に酸素が固溶することの 2 つが考えられているので、著者らはその原因を明らかにするために次の研究をおこなった。すなわち、ウランと炭素の $2,000^\circ\text{C}$ の反応生成物を $1,700^\circ\text{C}$ または $1,900^\circ\text{C}$ で加熱処理した炭化物は C/U に関係なく一定の格子定数、 $a_0 = 3.525 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 6.000 \text{ \AA}$ を示すが、同じ方法で作られた $\text{UC}_{2,15}$ をアーカ溶解したものは $a_0 = 3.518 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 5.976 \text{ \AA}$ に減少する。これを $1,700^\circ\text{C}$ または $1,900^\circ\text{C}$ で加熱処理すると格子定数は大きくなり、元の値に戻る。この関係を Fig. 6 に示した。

一方 UO_2 と炭素のモル比で 1:5 の割合の混合物を $1,830^\circ\text{C}$ で反応させた場合、反応時間が短く UO_2 が共存するときには、格子定数は $a_0 = 3.523 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 5.985 \text{ \AA}$ の値であるが、反応が開始後約 10 分で終ると格子定数は大きくなる。この状況を Fig. 7 に示した。これらのことから、 UC_2 は平衡状態においては組成に幅があるよ

TABLE 2 Lattice parameter data for UC_2

Lattice parameter (\AA)		Reference
a_0	c_0	
3.517 ± 0.001	5.987 ± 0.001	RUNDLE <i>et al.</i> ⁹⁾
3.54	5.99	LITZ <i>et al.</i> ¹⁰⁾
3.517	5.987	WILHELM <i>et al.</i> ¹¹⁾
3.509 ± 0.003	5.980 ± 0.005	AUSTIN ¹⁴⁾
3.517 ± 0.002	5.987 ± 0.002	ATOJI <i>et al.</i> ³⁸⁾
3.516	5.972	WILSON ¹⁸⁾
3.5266	6.0023	FERGUSON ¹⁹⁾
3.524 ± 0.002	5.996 ± 0.004	HIGASHI ²⁰⁾ ; ATODA <i>et al.</i> ²¹⁾
3.523 ± 0.002	5.996 ± 0.003	LEITNAKER ⁴¹⁾
3.515	5.990	MUKAIBO <i>et al.</i> ²²⁾
3.525	6.00	HENNEY <i>et al.</i> ²³⁾
3.523	5.995	IMOTO <i>et al.</i> ³⁴⁾
3.5238 ± 0.0007	5.9835 ± 0.0024	WITTEMAN and BOWMAN ²⁴⁾
3.522 ± 0.008	5.982 ± 0.015	WALLACE <i>et al.</i> ⁴²⁾
3.5254 ± 0.0003	6.0002 ± 0.0007	FARR <i>et al.</i> ⁴³⁾
3.518 ± 0.001	5.983 ± 0.005	MCIVER ²⁸⁾
3.5248 ± 0.0004	5.9995 ± 0.0013	TAGAWA <i>et al.</i> ⁴⁰⁾



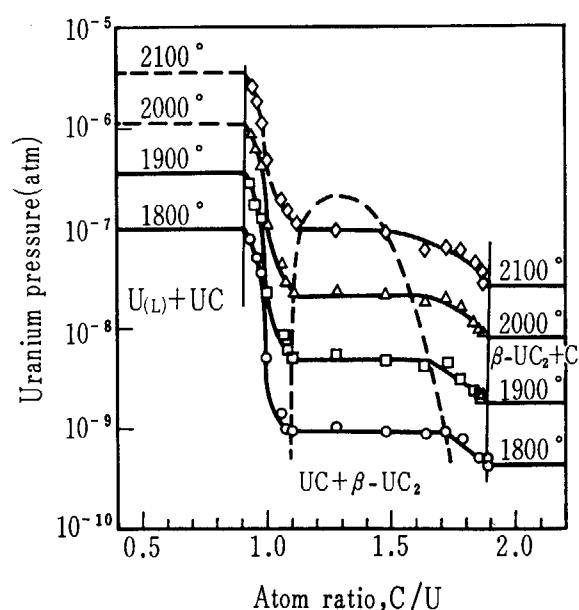
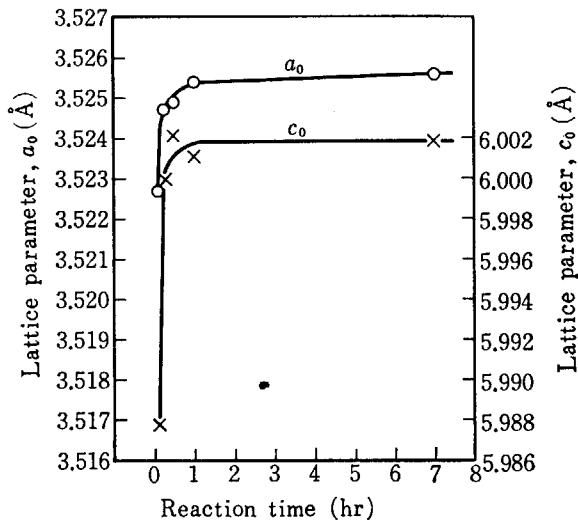
うには思えないが、アーカー溶融したような平衡状態にない場合には欠陥の多い炭化物となり、格子定数は小さくなる。また、おそらくわずかの酸素を固溶するが、この場合も格子定数は平衡状態の値よりも小さくなる。格子定数がばらつくのは UC_2 のこのような性質に基づくものと考えられる。

1,765°C の変態点以上における $\beta\text{-UC}_2$ は CaC_2 の変態⁴⁴⁾と同じように NaCl 型である¹⁸⁾。格子定数は 1,900°Cにおいて 5.47 Å と 5.488 Å⁴⁵⁾ の値が報告されている。炭素間距離は 1.32~1.40 Å であって、 $\alpha\text{-UC}_2$ の値と同じである⁴⁵⁾。

3. 炭化ウランの蒸発挙動

高温におけるウラン-炭素系の蒸気圧は多くの研究者によって測定されているが、必ずしも一致した結果を示していない。研究の対象は UC_2+C の 2 相領域に重点が置かれている。 UC_2+C についてはターゲット捕集法を使った KNUDSEN 法^{41)46)~50)}、セルからの重量減少法⁵¹⁾、質量分析を併用した KNUDSEN 法²⁷⁾⁵²⁾の諸方法がおこなわれている。UC に近い組成の炭化物の研究は LANGMUIR 蒸発による方法⁵³⁾、ターゲット捕集法⁵⁴⁾、質量分析装置を使った KNUDSEN 法²⁷⁾などがある。

ウラン-炭素系の蒸発種としては U, UC_2 , C_1 , C_2 , C_3 が観察されている。 C_1 , C_2 , C_3 の蒸気圧は STULL and SINKE⁵⁵⁾によって与えられているが、高温においては $\text{C}_3 > \text{C}_1 > \text{C}_2$ の順に蒸気圧が減少する。STORMS²⁷⁾によると UC_2 の蒸気圧は UC_2+C と $\text{UC}_{1.087}$ の間では一定で



あり、 $\text{UC}_{1.078}$ 以下では C/U の減少とともに著しく小さくなる。ウランの蒸気圧は Fig. 8 に示すように、UC 領域においては C/U のわずかな増加によって急激に減少し、UC-UC₂ の混り合わない領域では組成に関係なく一定の値となる。UC₂ の領域では C/U とともに緩やかに変る。ウランの蒸気圧の温度依存性から求められたウランの微分子蒸発熱を Fig. 9 に示した。蒸発熱は $\text{UC}_{1.84}$ 付近で極大値を示し、炭素含量の減少とともに ΔH_u は小さくなるが、 $\text{UC}_{1.2}$ 付近に極大値が再び現われる。 $\text{UC}_{1.1}$ と $\text{UC}_{1.55}$ の間の 2 相領域では ΔH_u は一定の値を示しているが、固溶体になるとおそらく破線で示されるような変化をすると思われる。UC_{1.0} 付近で蒸発熱は急激に減少する。

炭化ウランの蒸発種が平衡状態にあり、蒸発係数が

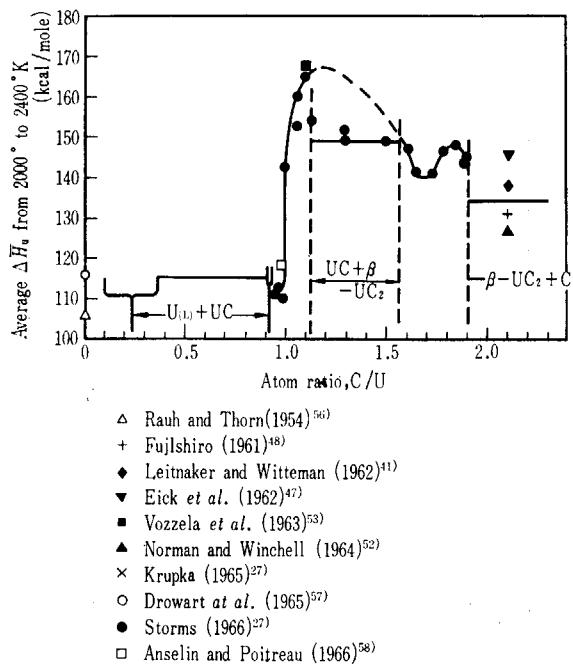


Fig. 9 Average partial molar heat of vaporization for $U(g)$ as a function of the solid composition.

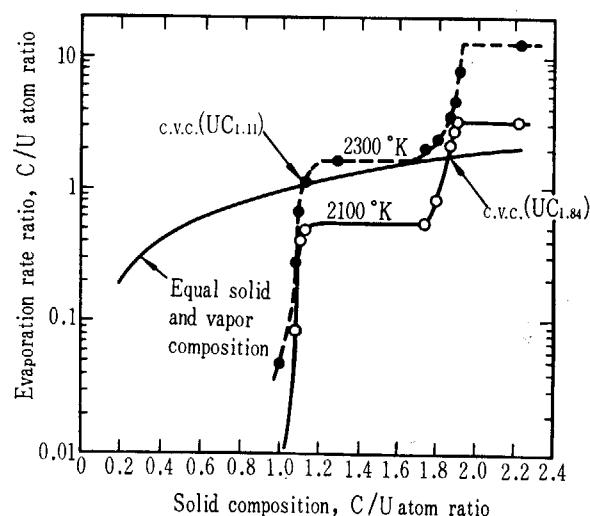


Fig. 10 A comparison between the solid and gas composition as a function of composition at 2100° and 2300°K.
After HOLLEY & STORMS (1967)²⁵⁹⁾

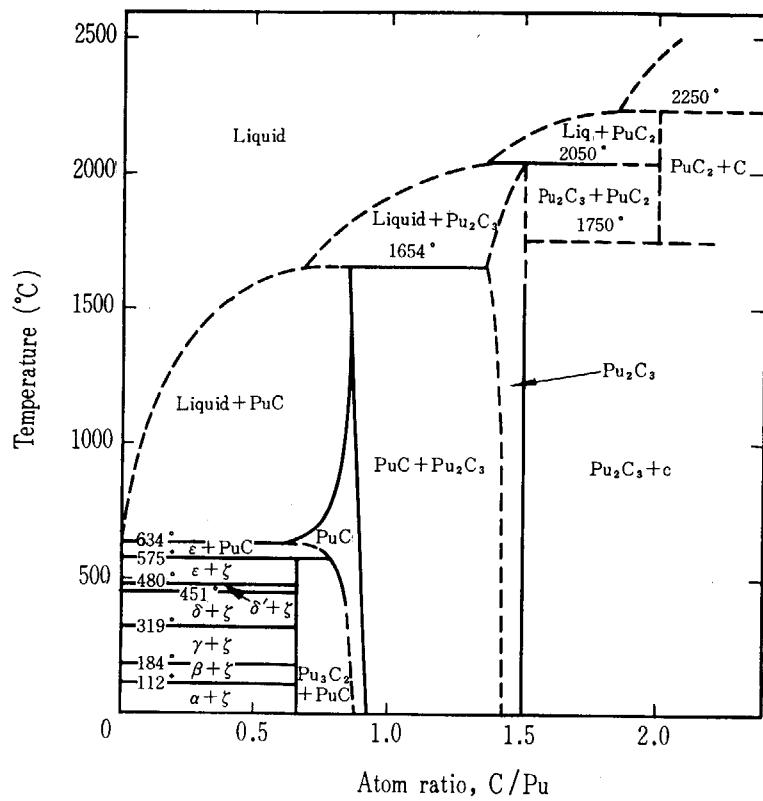


Fig. 11 Phase diagram of the Pu-C system

U , C_1 , C_2 , C_3 , UC_2 についてすべて 1 とすると、各組成について蒸気組成が計算できる。Fig. 10 は 2, 100°K と 2, 300°K での値を示したものである。Congruent 蒸発は 2, 300°K においては $UC_{1.1}$ の付近にあり、温度が高くなつてもそう大きな組成変化はない。温度が低くなると組成は高炭素側にわずか移動し、2, 230°K 付近では UC と UC_2 の 2 相が現われる。さらに温度が低くなると $UC_2 + C$ に移り、2, 000°K 以下では炭素のみが選択的に蒸発する。

4. 炭化プルトニウムの構造

4.1 プルトニウム-炭素系の状態図

プルトニウム-炭素系は次の相からできている。すなわち、6つの結晶系を持った金属プルトニウム、 ζ 相といわれる Pu_3C_2 、欠陥構造の PuC 、立方晶の Pu_2C_3 、高温においてのみ存在する PuC_2 である。MULFORD *et al.*⁶⁰⁾ によって提案され、現在までに報告された資料を基に作製したプルトニウム-炭素系の平衡状態図を Fig. 11 に示した。

金属プルトニウムの融点は 638°C であって、室温から融点までに 6 つの変態がある。変態温度は炭素を溶しても変化しないが、融点は 638°C から 630°C に下る⁶⁰⁾。ROSEN *et al.*⁶¹⁾ は金属の融点として 641° ± 1°C、共晶温度として 637° ± 1°C を報告している。

4.2 ζ 相 (Pu_3C_2)

Pu_3C_2 は ζ 相と呼ばれ、575°C にて ϵ - Pu + PuC に分解する^{60) 61)}。化学量論的組成を持ち、高温からゆっくり冷却することによってこの相が生成する⁶¹⁾。 ζ 相は X 線回折では単一相であることを示し、回折線は鋭い線と幅広い線とからできている。結晶構造は決められていないが、回折線のうち強い何本かが PuC のそれに近いところから、 ζ 相は Pu 原子のわずかに移動した PuC 構造を持っているのではないかと思われる。

4.3 一炭化プルトニウムの相と構造

一炭化プルトニウムは C/Pu が 1 よりも小さい組成の非化学量論的構造の化合物である。組成幅は 630°C において最大となり、 $PuC_{0.64}$ (炭素は 39 a%) から $PuC_{0.89}$ (炭素は 47 a%) の範囲に拡がっている。この温度より上でも下でも低濃度側の存在限界は高炭素側に移動する。相境界は何人かの研究者によって調べられているが、初めて MULFORD *et al.*⁶⁰⁾ によって提案された状態図と非常

によい一致を示している。低炭素側の境界としては 400°C, $PuC_{0.83 \sim 0.88}$ (KRUGER *et al.*⁶²⁾; 555°C, $PuC_{0.75 \sim 0.79}$ (Los ALAMOS²⁾; 570° ~ 595°C, $PuC_{0.77}$ (ROSEN *et al.*⁶¹⁾; 575°C, $PuC_{0.70 \sim 0.76}$ (OGARD *et al.*⁶³⁾; 600°C, $PuC_{0.66}$ (BRUNHAM *et al.*⁶⁴⁾; 610°C, $PuC_{0.72 \sim 0.79}$ (ROSEN *et al.*⁶¹⁾; 1, 000°C, $PuC_{0.83}$ (KRUGER *et al.*⁶³⁾ が得られている。高炭素側の境界は PuC の格子定数の変化から求める試みがなされ、600°C で $PuC_{0.89}$ ⁶⁴⁾, 570°C では $PuC_{0.92}$ ⁶¹⁾ が報告されている。

PuC は包晶的に融ける。融点は MULFORD *et al.*⁶⁰⁾, KRUGER⁴⁾ によって測定され、それぞれ 1, 654°, 1, 625° ± 20°C の値を、組成は $PuC_{0.82}$, $PuC_{0.87}$ を与えている。

PuC の結晶構造は UC と同じく NaCl 型である。常に炭素の不足した組成の炭化物である。構造を規定する量の一つとして格子定数が測定されているが、その値は 4.949 Å から 4.978 Å の間に散在している。今までに報告された格子定数と組成の関係を Fig. 12 にまとめた。アーク溶融されたものは $PuC_{0.66}$ において最小値 4.9583 Å を示す。アーク溶融された炭化物は必ずしも状態図とは対応しないが、570° ~ 595°C および 620° ~ 635°C から急冷された炭化物では低炭素側境界として $PuC_{0.77}$ と $PuC_{0.75}$ とを与える⁶¹⁾。BRUNHAM は 600°C から急冷して $PuC_{0.60}$ を得ている⁶⁴⁾。高炭素側では ROSEN *et al.*⁶¹⁾ は $PuC_{0.93}$, BRUNHAM⁶⁴⁾ は $PuC_{1.02}$ が読取れる。 PuC_{1-x} の均一相の領域では炭素量と格子定数は直線関係にある。

これらのことから PuC_{1-x} の非化学量論的組成の幅として、低炭素側は $PuC_{0.6}$ の組成を持ち格子定数は 4.953 Å, 格子定数から計算した密度は 13.45 g/cm³ であり、高炭素側の組成は $PuC_{0.93}$, 格子定数は 4.974 Å, 理論密度は 13.50 g/cm³ が確かな値として採用できる。

密度は CHIKALLA⁶⁵⁾, KRUGER⁶⁷⁾, BRUNHAM⁶⁴⁾ によって測られている。結果を Fig. 13 に示した。図中の破線は格子定数から計算した密度を示し、実測値はほぼこの直線の上に乗る。 PuC_{1-x} の領域では C/Pu の減少とともに理論密度はわざわざ減少するが、実測値は逆に大きくなる傾向にあり、とくに $PuC_{0.60}$ 付近においては著しく大きな値をも示すようになる。この大きな値は ζ 相に相当するものであろう。C/Pu が小さくなるとともに理論値と実測値の間に開きができるのは、 PuC_{1-x} の構造が単に炭素の欠陥を空格子とした模型から外れてくるのではないかと思われる。

PuC の格子定数の温度依存性は $PuC + Pu_2C_3$ 相⁶⁸⁾ と $PuC_{0.84}$ ⁶⁹⁾ について測定されている。温度依存性は両者ともよく似ている。これから求めた熱膨脹係数は前者は $10.8 \times 10^{-6}/\text{°C}$, 後者は $12.3 \times 10^{-6}/\text{°C}$ である。RAND and STREET⁶⁹⁾ によると $PuC_{0.62}$ は ζ 相のみであって、室温から 175°C の間で異常な熱膨脹を示し、この変化は不可逆的である。

PuC は酸素を固溶して $PuC_{1-x}O_y$ ($1 > 1 - x > 0, 1 \geq 1$

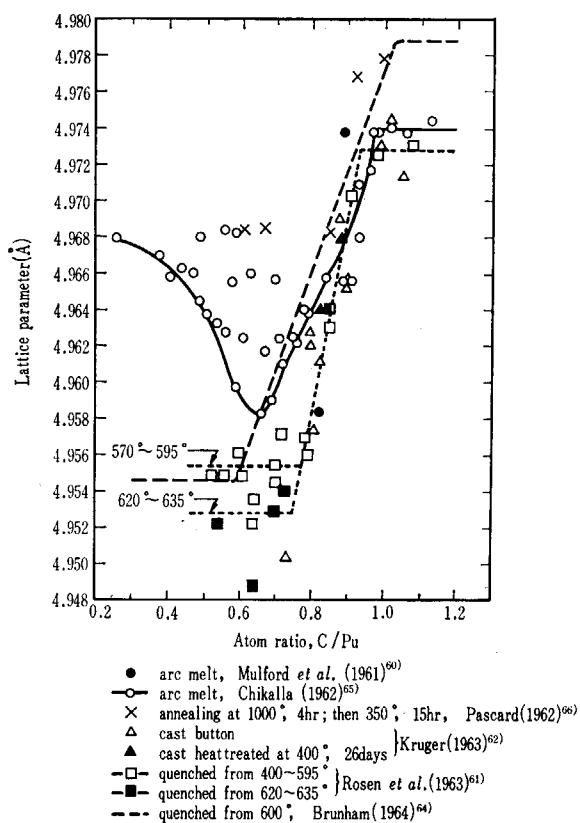


Fig. 12 Variation of the lattice parameter of PuC with carbon content

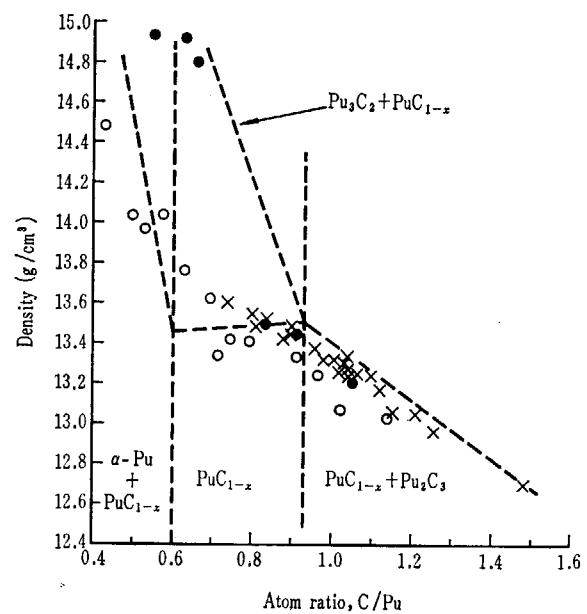


Fig. 13 Variation of the density of PuC with carbon content

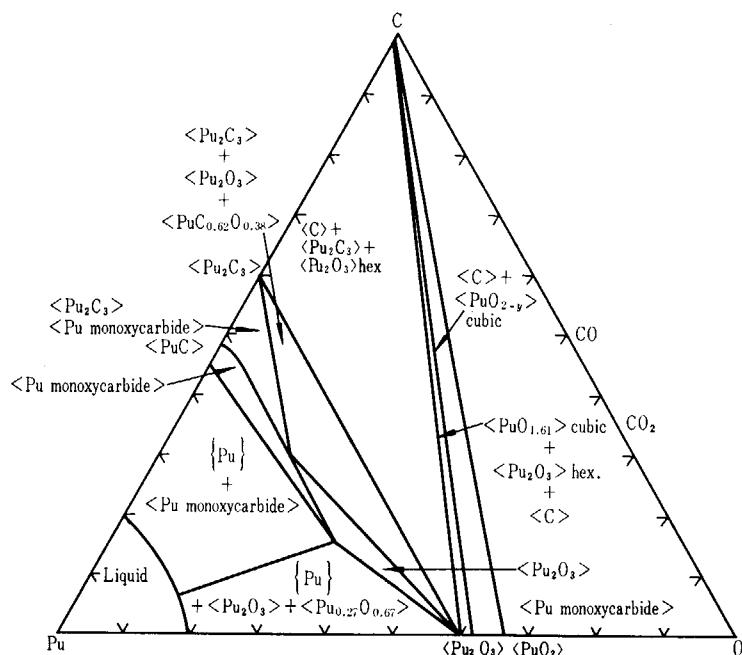


Fig. 14 Isothermal section of the Pu-C-O phase diagram (1,000~1,500°C). After POTTER⁸³

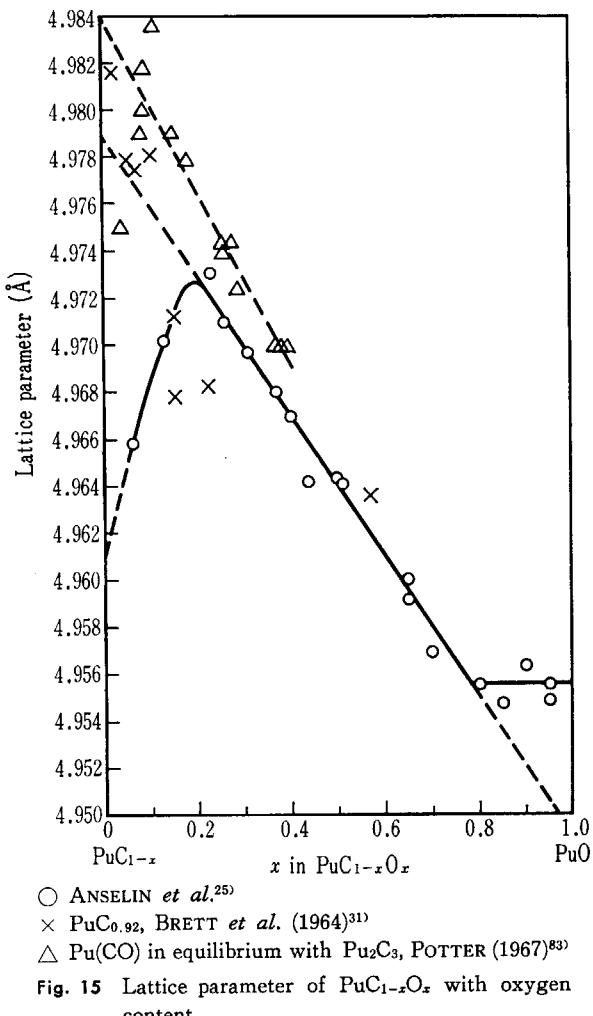


Fig. 15 Lattice parameter of $\text{PuC}_{1-x}\text{O}_x$ with oxygen content

$-x+y>0$ の形の固溶体を作る。POTTER⁸³⁾ は $\text{Pu}-\text{C}-\text{O}$ 系の相平衡を研究し、Fig. 14 に示す状態図を作製し、 $\text{PuC}_{1-x}\text{O}_y$ の存在領域を明らかにしている。

$\text{Pu}(\text{C}, \text{O})_{1-z}$ は高温において Pu_2O_3 よりも蒸発性が大きいので、 PuO_2 の炭素還元によって酸素を含まない PuC を作ることがむずかしい⁸⁰⁾。PALFREYMAN and KEIG⁸¹⁾、AINSLEY et al.⁸²⁾ もまたこの方法によって PuC を作ることのむずかしさを報告している。

ANSELIN et al.²⁵⁾、BRETT et al.³¹⁾、MULFORD et al.⁷⁰⁾、POTTER⁸³⁾ は PuC_{1-x} が酸素を固溶したときの格子定数の変化について調べた。その結果を Fig. 15 に示した。ANSELIN et al.²⁵⁾ は PuC_{1-x} に酸素が固溶すると格子定数に極大の現われることを見いだし極大値の意味として酸素が炭素の空格子点を充すことを指摘している。酸素は 80 at% まで溶ける。BRETT et al.³¹⁾ の結果は酸素の固溶量と格子定数がほぼ直線関係にあり、 PuO までこの直線を補外すると 4.949 Å になる。この値は PuO の格子定数として推定された 4.948 Å⁸⁴⁾ に近い。MULFORD et al.⁷⁰⁾、POTTER⁸³⁾ は $\text{Pu}(\text{C}, \text{O})_{1-z}$ について格子定数を求め、前者は炭素 3.5 w%, 酸素 1.5 w% で 4.972 Å の最大値を得た。POTTER は $\text{PuC}_{0.94}\text{O}_{0.06}$ が最大値 4.982 Å を持つことを報告している。

4.4 三炭化ニプルトニウム

Pu_2C_3 は C/Pu が 0.93 を越えると PuC とともに現われる生成の容易な炭化物である。組成に幅を持ち、低炭素側は 555°C で $\text{PuC}_{1.46}$ 、610°C で $\text{PuC}_{1.41}$ が報告され²⁾、高炭素側は $\text{PuC}_{1.5}$ と考えられている。融点は 2,050°C である⁶⁰⁾。

Pu_2C_3 は体心立方格子の構造を持ち、空間群は $T_d^6-\bar{I}43d$ であり、 U_2C_3 と同じ構造である³⁵⁾。組成範囲は確かにではないが、第2相として PuC の代わりに炭素を含むと格子定数が 8.1257 Å^{60,67)} から 8.1330 Å⁶⁵⁾ へと大きくなるので、非化学量論的組成幅を持つと考えられる。酸素は固溶しない⁷⁰⁾。室温ないし 1,000°C までの平均熱膨張係数は高温X線回折からそれぞれ $14.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ⁶⁸⁾、 $16.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ⁷⁹⁾ と与えられている。

4.5 二炭化プルトニウム

PuC_2 は初め DRUMOND et al.⁷¹⁾ と MULFORD et al.⁶⁰⁾ によって、 $\text{PuC}_{1.5}$ 以上の組成の炭化物にX線回折から見いだされ、CHACKRABURTY と JAYADEVAN⁷²⁾ によって α - UC_2 と同じ体心正方格子として指数付けがなされた。高温でのみ安定に存在する化合物であって融点は 2,260 °C である。室温では体心正方格子としての PuC_2 が存在するが、面心立方格子の高温型も存在するのではないかと思われる。格子定数は $a_0=3.63$ Å、 $c_0=6.094$ Å である⁷²⁾。

5. 炭化プルトニウムの蒸発挙動

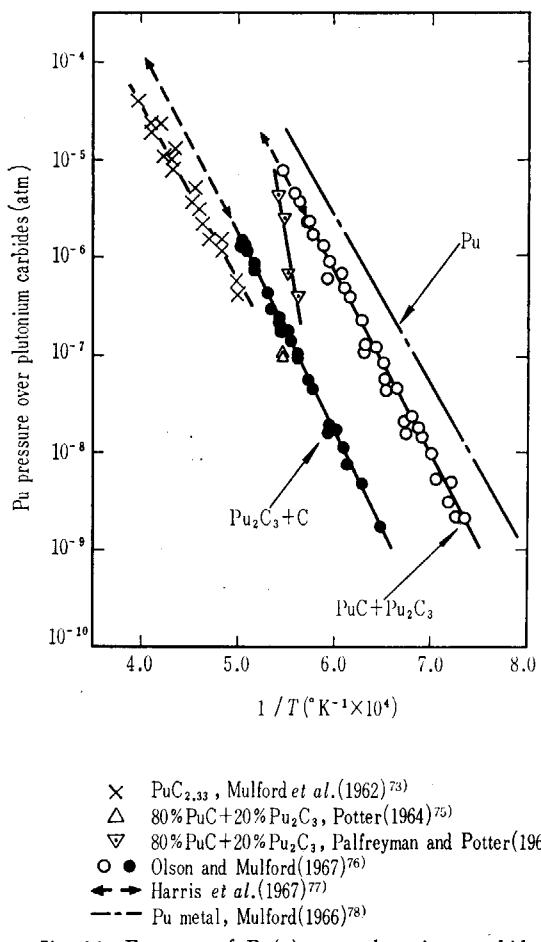
高温におけるプルトニウム-炭素系の蒸気圧は MULFORD et al.⁷³⁾、PALFREYMAN and POTTER⁷⁴⁾、POTTER⁷⁵⁾、OLSON and MULFORD⁷⁶⁾、HARRIS et al.⁷⁷⁾ によって測定されている。結果を Fig. 16 にまとめて示した。MULFORD et al.⁷³⁾ は KNUDSEN セルを使って重量減少を測り、 PuC_2+C 上の Pu 蒸気圧として次式を与えた。

$$\log P(\text{atm}) = -17,920/T + 2.779 (2,000 \sim 2,500 \text{ K})$$

PALFREYMAN and POTTER⁷⁴⁾ はトランスピレーション法によって $\text{PuC}_{0.898}$ の蒸気圧を測り、

$$\log P(\text{atm}) = -51,100/T + 22.3 (1,773 \sim 1,838 \text{ K})$$

の式を与えており、測定中に組成が変るので実際には $\text{PuC}+\text{Pu}_2\text{C}_3$ 上の蒸気圧を与えている。また彼らは蒸発種を PuC としているので Pu として補正して図に示した。OLSON と MULFORD⁷⁶⁾ は KNUDSEN 法と質量分析装置とを組合せて蒸発種を調べ、炭化プルトニウム上の蒸気は Pu のみであることを示した。 $\text{PuC}-\text{Pu}_2\text{C}_3$ 上の蒸気圧として



$\log P(\text{atm}) = (5.30 \pm 0.17) - (19,160 \pm 260)/T$

$\text{Pu}_2\text{C}_3-\text{C}$ 上の蒸気圧は

$$\log P(\text{atm}) = (4.39 \pm 0.08) - (20,330 \pm 140)/T$$

HARRIS *et al.*⁷⁷⁾ はトランスピレーショントン法によって OLSON⁷⁶⁾ と全く一致した結果を得ている。

金属プルトニウムの蒸気圧は MULFORD⁷⁸⁾ によって KNUDSEN 法によって求められ、蒸気圧は次式で与えられている。

$$\log P(\text{atm}) = -17,420/T + 4.913 \quad (1,133 \sim 1,782^\circ\text{K})$$

Fig. 16 に合せて結果を示した。第3法則処理による蒸発熱は 82.14 kcal/mol (298°K) である。

炭化プルトニウムの組成と $1,800^\circ\text{K}$ における蒸気圧と蒸発熱を Fig. 17 に示した。金属プルトニウムは炭素を溶かすことにより蒸気圧が下る。Pu-C 系では Pu_2C_3 が最も安定な化合物であって、 Pu(g) は著しく小さくなる。Congruent 蒸発は炭化プルトニウムには認められず、プルトニウムのみが選択的に失われる。

References

- International Atomic Energy Agency: "The Uranium-Carbon and Plutonium-Carbon Systems", Technical Reports Series No. 14 (1963). A report from a panel held in Vienna, Oct. 8-12, 1962.
- STORMS E. K.: "The Refractory Carbides", Academic Press (1967)
- TAGAWA H.: JAERI 4042 (1968)
- KRUGER O. L.: "Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology", IMD Special Report No. 13, Metallurgical Soc. of the AIME, 387-394 (1964)
- RAND M. H.: *Atomic Energy Review* 4 (Special Issue No. 1) 7 (1966)
- LIVEY D. T. and FESCHOTTE P.: *Atomic Energy Review* 4 (Special Issue No. 1) 53 (1966)
- MAGNIER P. and ACCARY A.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 22 (1964)
- BUCKLEY S. N.: AERE-R 3872 (1961)
- RUNDLE R. E., *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 70 99 (1948)
- LITZ L. M., *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 70 1718 (1948)
- WILHELM H. A., *et al.*: *J. Chem. Soc.*, 31 (1949)
- MALLETT M. W., *et al.*: *Trans. Electrochem. Soc.* 98 505 (1951)
- BURDICK M. D., *et al.*: *J. Res. Nat'l. Bur. Stands.* 54 217 (1955)
- AUSTIN A. E. and GERD A. F.: BMI-1272 (1958)
- WILLIAMS J. and SAMBELL R. A. J.: *J. Less Common Metals*, 1 217 (1959)
- FARR J. D., *et al.*: *J. Phys. Chem.* 63 1455 (1959)
- WILLIAMS J., *et al.*: AERE-M 625 (1960)
- WILSON W. B.: *J. Am. Ceram. Soc.* 43 77 (1960)
- FERGUSON I. F., *et al.*: AERE-M 819 (1961)
- HIGASHI I.: *Reports Inst. Phys. Chem. Res.* 37 271 (1961)
- ATODA T., *et al.*: *Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Res.* 55 217 (1961)
- MUKAIKO T., *et al.*: "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 645 (1962)
- HENNEY J., *et al.*: AERE-R 4176 (1963)
- WITTEMAN W. G. and BOWMAN, M. G.: TID-7676, 121 (1964)
- ANSELIN F., *et al.*: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 113 (1964)
- MAGNIER P.: ORNL-TR-1433 (Translated from the report CEA-R 2852) (1965)

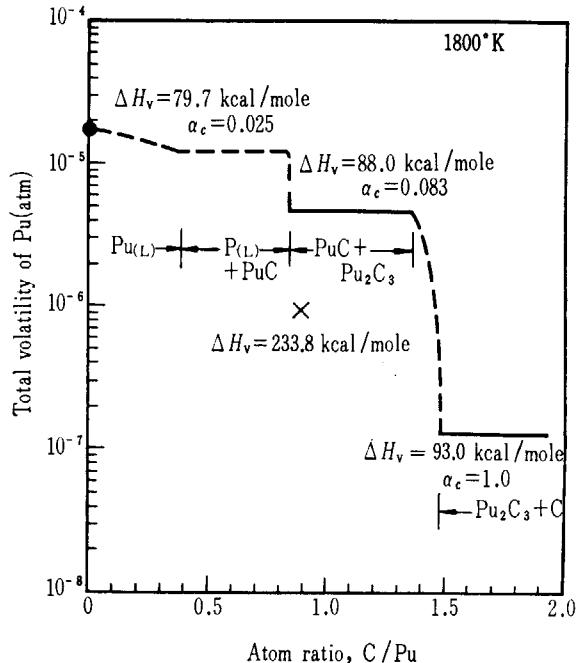


Fig. 17 Pressure of Pu(g) over various compositions in Pu-C system at $1,800^\circ\text{K}$. After STORMS (1967)²⁾

- 27) STORMS E. K.: "Thermodynamics", Vol. 1, IAEA, 309 (1966)
- 28) McIVER E. J.: AERE-R 4983 (1966)
- 29) GUINET P. and VAUGOYEAU H.: *Compt Rend* **261** 1312 (1965)
- 30) MAGNIER P., et al.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 95 (1964)
- 31) BRETT M. H., et al.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 162 (1964)
- 32) STOOPS R. F. and HAMME J. V.: *J. Am. Ceram. Soc.* **47** 59 (1964)
- 33) HENNEY J., et al.: AERE-R 4175 (1962)
- 34) IMOTO S., et al.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 7 (1964)
- 35) ZACHARIASEN W. H.: *Acta Cryst.* **5** 17 (1952)
- 36) BOWAN M. G.: LADC 6391 (1964)
- 37) BRADLEY M. J. and FERRIS L. M.: *Inorg. Chem.* **3** 189 (1964)
- 38) ATOJI M. and MEDRUD R. C.: *J. Chem. Phys.* **31** 332 (1959)
- 39) AUSTIN A. E.: *Acta Cryst.* **12** 159 (1959)
- 40) TAGAWA H., et al.: Annual Meeting of the Atomic Energy Soc. of Japan, Tokyo (1968)
- 41) LEITNAKER J. M. and WITTEMAN W. G.: *J. Chem. Phys.*, **36** 1445 (1962)
- 42) WALLACE T. C., et al.: *J. Electrochem. Soc.* **111** 1404 (1964)
- 43) FARR T. D., et al.: *Advan. Thermophys. Properties Extrem Temp. Press.*, 162 (1965)
- 44) BREDIG M. A.: *J. Phys. Chem.* **46** 801 (1942)
- 45) BOWMAN A. L., et al.: *Acta Cryst.* **21** 670 (1966)
- 46) ALEXANDER C. A., et al.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 192 (1964)
- 47) EICK H., et al.: "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 549 (1962)
- 48) FUJISHIRO S.: *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi* (J. Atomic Energy Soc. Japan) **3** 913 (1961)
- 49) LANGER S.: GA-1848 (1960)
- 50) LONSDALE H. K. and GRAVES J. N.: "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 601 (1962)
- 51) ALCOCK C. and GRIEVESEN P.: "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 563 (1962)
- 52) NORMAN T. H. and WINCHELL P.: *J. Phys. Chem.* **68** 3802 (1964)
- 53) VOZZELLA P. A., et al.: TID 7676, 154 (1964)
- 54) CARNIGLIA S. C.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 403 (1964)
- 55) STILL D. R. and SINKE G. C.: "Thermodynamic Properties of the Elements", *Am. Chem. Soc.* (1956)
- 56) RAUH E. G. and THORN R. J.: *J. Chem. Phys.* **22** 1414 (1954)
- 57) DROWART J., et al.: *J. Chem. Phys.* **42** 2629 (1965)
- 58) ANSELIN F. and POITREAU J.: CEA-R 2961 (1966)
- 59) HOLLEY C. E. and STORMS E. K.: Symposium on thermodynamics of nuclear materials, with emphasis on solution system, held at Vienna, 4-8 Sept. 1967, SM 98/102.
- 60) MULFORD R. N. R., et al.: "Plutonium-1960", Cleaver-Hume Press, London, 301 (1961)
- 61) ROSEN S., et al.: *J. Nuclear Materials*, **10**, 90 (1963)
- 62) KRUGER O. L.: *J. Am. Ceram. Soc.* **46** 80 (1963)
- 63) OGARD A. E., et al.: *J. Nuclear Materials*, **15**, 43 (1965)
- 64) BRUNHAM J. B., et al.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 51 (1964)
- 65) CHIKALLA T. D.: HW-74024 (1962)
- 66) PASCARD R.: "Powder Metallurgy in the Nuclear Age", Springer Verlag, 387 (1962)
- 67) KRUGER O. L.: *J. Nuclear Materials* **7** 142 (1962)
- 68) PALLMER P. G.: HW-72245 (1962)
- 69) RAND M. H. and STREET R. S.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 108 (1964)
- 70) MULFORD R. N., et al.: *J. Nuclear Materials*, **17**, 324 (1965)
- 71) DRUMMOND J. L., et al.: *J. Chem. Soc.*, 4785 (1957)
- 72) CHACKRABURTY D. M. and JAYADEVAN N. C.: *Acta Cryst.* **18** 811 (1965)
- 73) MULFORD R. N. R., et al.: "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, 526 (1962)
- 74) PALFREYMAN M. and POTTER P. E.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 1, Macmillan & Co. Ltd., 336 (1964)
- 75) POTTER P. E.: AERE-M 1356 (1964): *J. Nuclear Materials* **12** 345 (1964)
- 76) OLSON W. M., et al.: Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, with Emphasis on Solution System, Vienna, 4-8 Sept., 1967., SM 98/40.
- 77) HARRIS P. S., et al.: AERE-R 5353 (1967)
- 78) MULFORD R. N. R.: "Thermodynamics", Vol. 1, IAEA, 231 (1966)
- 79) RAND M. H. and STREET R. S.: AERE-M 973 (1962)
- 80) SKAVDAHL R. E.: HW-77906 (1964)
- 81) PALFREYMAN M. and KEIG G. A.: AERE-M 1106 (1962)
- 82) AINSLEY R., et al.: "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 2, Macmillan & Co. Ltd., 540 (1964)
- 83) POTTER P. E.: AERE-R 5544 (1967)
- 84) ZACHARIASEN W. H.: *Acta Cryst.* **2** 388 (1949)
- 85) HENRY J. L., et al.: Bur. of Mines, report of investigations No. 6968 (1967)
- 86) BONCOEUR M. et ACCARY A.: *J. Nuclear Materials* **25** 271 (1968)

討 論 (6)

栗原 (原研): Pu_3C_2 (Zeta) 相の結晶構造はどのようなものか? また $Pu(CO)$ 系を示すとき, PuC ($NaCl$ 型) と PuO ($NaCl$ 型) としてあらわす方法はよいか? 固体として PuO の存在は現段階で否定されているので, PuO 側では PuO ではなく, $Pu(O_{0.8}C_{0.2})$ などのようにあらわした方がよいと思う。

田川: (1) ζ 相 (Pu_3C_2) の結晶構造はまだ決められていない。X線回析は MULFORD et al.⁶¹⁾によってなされ, 回折角も与えられているが, このうち強度の大きい何本かが PuC に近いので, PuC の構造に似た構造ではないかと思う。(2) PuO は現在まだ見いだされていないが, 実在するとすれば $NaCl$ 型であろうと思う。 $PuC_{1-x}(x>0)$

に酸素が固溶すると、はじめに炭素の格子欠陥に酸素が充たされ、次の段階として炭素の位置に酸素が置き換るものと思われる。組成としては $\text{PuC}_{1-x}\text{O}_y$ の表式を使うと $1 > 1 - x + y > 0$ であって、必ずしも $1 - x + y = 1$ とはならない。

佐野（座長）：U と Pu の carbide の熱力学的データを検討する IAEA Panel がこの 9 月 9 日～13 日ウィーンで開かれる。その結果についてはまた報告の機会があると思う。

7 炭化物燃料の製造法

—特に酸素・窒素不純分の挙動を中心に—

三菱金属中央研究所 秋元勇巳

Summary

This paper reviews the present status of knowledge on the preparation of uranium and plutonium monocarbides. Emphasis is made on three major preparative reactions; carbothermic, alkane, and elementary reactions, and two major consolidation practices; sintering and arc melting. Relationships between those preparative methods and quality of the carbides thus produced are discussed with particular emphasis on the partial oxydation and nitriding of carbide specimens during the processing. Necessity of atmospheric purification of the dry box is stressed from this point of view. Finally, methods for controlling the stoichiometry of the product are briefly discussed.

1. まえがき

炭化物が新しい核燃料としての注目を浴びるようになってから、すでに十年近い歳月が流れている。したがって、その製造法ひとつをとって見ても、関連する報文の数は膨大なものとなっているが、ある程度量産化の実績があり、しかも純度的に問題の少ない方法に範囲を限定するならば、その反応原理は TABLE 1 に示した3つに還元することができる。もちろん同表に示すように、装置・方式等、反応遂行のための practices は、はなはだ多岐にわたり、また成型・高密度化のための諸方式との組合せを考えれば、さらに多くの variety が生れるが、この review の目的は、その一つ一つについて解説を加えることにはない。

周知のように、ウラン・プルトニウム等の炭化物は化学反応性に富み、容易に酸化や加水分解をうけるため、とくにその粉体の取扱いにあたっては、大気よりの汚染防止のため、格段の注意をはらうことが要求される。UC は高温では相当の組成幅をもつが、1,000°C 以下では実質上 line compound であり¹⁾、U, C いずれの component も固相から分離しにくい事実もからんで、単相の製造が困難な物質の一つにかぞえられているが、酸素・窒素等の不純物は、あるいは UC 結晶格子中に置換的に入り込んで固溶体を作り、あるいは第2相を析出して、組成制御を困難にする一つの原因ともなっている。PuC はかなり hypo 側によった nonstoichiometric な化合物で、単相領域はせまく、しかも温度により変化すると考えられている²⁾。不純分としての酸素・窒素の影響は、まだ不明の点が多いが、PuC の化学的な活性は UC 以上ともいわれ、組成制御の困難性は、UC にまさるとも劣らないものと思われる。

近年の炉内・炉外を通じ広範な評価試験の結果、炭化物燃料の挙動は、その化学組成と重大な関連を持つことが明らかになってきた。なかんずく C/U 比とともに、O, N の炭化物の性状におよぼす影響はひろい注目を集め、不純分の挙動に比較的無関心であった初期のデータも、この観点から見直される傾向となってきた。したがって本報では、これら C, O, N 制御の観点から、UC の製造法を検討し、その本質的な問題点にふれることとしたい。

TABLE 1 Various methods of UC preparation

Reaction	Consolidation	
Carbothermic: $\text{UO}_2 + \text{C}$		
Elementary: $\text{U} + \text{C}$		
Alkane: $\text{U} + \text{H. C.}$		
Compaction & heating	×	×
Hot press	×	×
Stationary bed	×	
Fluidized bed	×	
Arc melt		×
Plasma flame melt		×
Molton alloy precipitation	×	
Cold press and sinter		
Slip cast and sinter		
Hot press		
Pneumatic impaction		
Arc melt		
Electron beam melt		

Preparation methods of carbide fuel materials: Y. AKIMOTO
(Central Research Laboratory, Mitsubishi Metal Mining Co.
Ltd.)

2. UC の 製 造

2.1 Carbothermic method

この方法は、高価なU金属を経由しない点、経済的に最も魅力的である。出発物質としては、 U_3O_8 、 UO_3 等、あらゆる酸化物が可能であるが、結局反応は UO_2 と C による CO 発生反応に帰着する。最も一般的な手法は、酸化物と炭素を充分混合した後、加圧成型して圧粉体とし、これを排気容量の大きい真空炉中で、1,500°C 以上に加熱して反応させるもので、Fig. 1 には、NUKEM³⁾で開発した半連続炉を示した。混合物は薬剤製錠器で、2 g/個くらいのペレットに成型され、これが4~5 kg/バッチで、1,700~2,000°C の炉内に送り込まれる。烈しい CO ガスの発生が終り、炉内圧が 5×10^{-3} torr に下ったところで、反応生成物は排出され、新しいバッチが送入されるが、この間隔は 1.5 時間/バッチであるという。

Fig. 2 は STOOPS ら⁴⁾による U-C-O 3 元状態図であるが、いま上記の反応をこの上でたどってみると、 $UO_2 + 3C$ 混合物の組成は、図上 X の位置にあたり、固相の組成は CO が反応系により除かれるに伴って、矢印の方向に変化し、遂に UC の点に到達する。 $(U_3O_8$ 等、高次の酸化物を用いた場合、出発物質組成は X 点よりずれるが、反応過程で X 点を通過した後は、 UO_2 より出発した

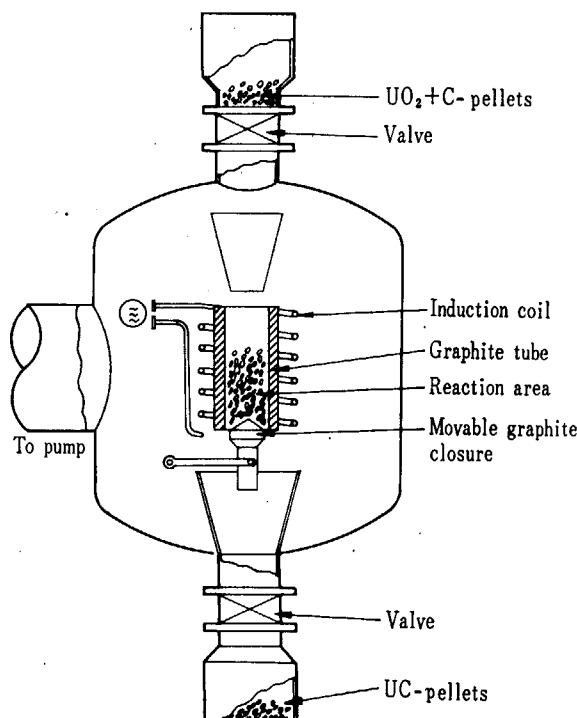


Fig. 1 Semicontinuous furnace for UC preparation at NUKEM

場合と、同様の経過をたどることになる。) ところで実際の製造反応では、圧粉体より CO の発生する速度と、それが系外に取り出される速度との dynamic な関係から、試料上の CO 圧が定まるが、この実効圧は、上記 3 元状態図中のどの相がまず実際に出現するかに、密接な関連をもっている。

X より UC に至る過程の大部分は 3 相領域であるが、ここでは相律の要請から、平衡 CO 分圧は、反応温度によって、一義的に定まってしまう。X 点を含む “ UC_2 ” + C + UO_2 3 相領域の平衡圧については、従来多くの実験や理論計算がおこなわれているが、いま HEUSLER の実測値をとれば⁵⁾、1,700°C での CO 圧は約 280 torr である。またこれに隣接した “ UC_2 ” + “UC” + UO_2 領域の平衡圧は、最近 HENRY らにより、同じく 1,700°C で約 35 torr と報告されている⁶⁾。したがって、反応中の試料上の CO 圧が、常にこれらに比して低ければ、3 相領域に共通な “ UC_2 ” 相出現のチャンスはないが、ガス排出速度が遅く、CO 圧が上記いずれかの平衡圧に達するならば、反応は、まずそれに対応した 3 相領域を目標として進み、次いで状態図にある各相を実際に通過しつつ、矢印にそって UC に向うものと考えられる。

CRAVEN ら⁷⁾は UO_2 圧粉体を黒鉛粉体中に埋め、真空中で加熱して得た炭化層が、2,000°C 以下では UC のみであったと報告しているが、これは明らかに前者の場合に相当する。一方、HARRISON ら⁸⁾は Ar 気流中で同様の実験をおこない、UC 相を lamellar として含む UC_2 相が、反応相として現われることを報告しているが、CO ガス排出効率の差異を考えれば、この 2 つの報告の間になんら矛盾はない。

ところで Fig. 3 は、最近 HENRY ら⁶⁾の提出した UC 近辺の相状態図であるが、これによれば、UC 近辺の状態はかなりこみ入っており、X-UC の線は、 U_2C_3 を含む 2・3 相領域をかすめている。しかし実際には、 U_2C_3 相の生成速度は遅く、しかも酸素等の不純物の存在で生

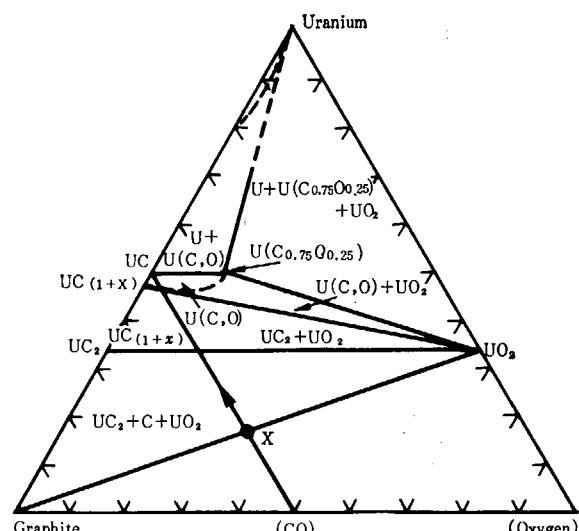


Fig. 2 Phase relations in U-C-O materials fired at 1,800°C and furnace cooled⁴⁾

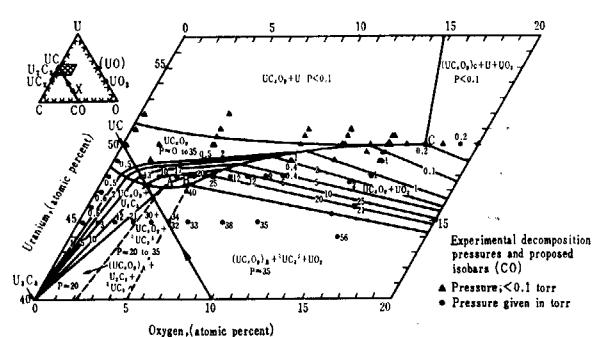


Fig. 3 Phase diagram near UC region in U-C-O system and decomposition pressure relations at 1,700°C⁶⁾

成を妨害され、あるいは生成には thermal shock を必要とする等の報告もあり、通常の製造条件でこれを考慮する必要はないであろう。

ここで注目すべきことは、矢印にそった CO の平衡圧が、U(C, O) 単相領域に入るときに急激に下降して、それまでの 35~20 torr の平坦な経過ときわだった対照を示している点である。このため前述の真空炉のような反応装置では、脱 CO 反応が進み、U(C, O) 単相領域に突入すると、それまで順調であったガスの発生が著しく鈍化する。Carbothermic な反応を進めるには、UO₂ と C の密着が要件となるため通常混合物はペレットに成型されるが、このためペレットの内部と表面の間の通気 conductance はきわめて悪い。したがって、内部からのガス発生の鈍化により、炉内の真空度はたちまち回復し、あたかも反応が終了したかの様相が呈されることになる。工業的に得られる製品が、通常数千 ppm の酸素を含むのは、この間の事情によるもので、ちなみに HENRY の状態図での X-UC 線と単相領域の交点は、酸素 3,400 ppm の組成に対応する。

Carbothermic な方式でさらに酸素含量を下げるには、長時間の真空処理により、ペレット内部の CO 分圧を、炉内のそれに近づける必要がある。CO 平衡圧は温度とともに上昇するから、高温処理も酸素低減には有効であるが、一方高温では焼結の進行で、内部からのガス放出が困難となる問題もあり、また坩堝等の材料にも、両立性の点からの制約が生ずるため、普通は 1,500~1,800°C 程度にとられることが多い。前述の点からも明らかのように、ペレット径は小さいほど有利であるが、これにも実際上の制約がある。このような考慮をはらって、実際にどの程度まで酸素低減が可能かは、分析上の問題、試料取扱い中の再酸化の問題もあってはっきりしないが、ほぼ 700 ppm 程度と考えるのが妥当のようであり、わ

れわれの経験とも一致する。もっとも残留酸素量は C/U 比とも密接な関連があり、TABLE 2 にも示されているように⁹⁾、炭素含量が上れば、100 ppm 程度にまで下げることも可能であるが、これは相状態図からも予測できることである。

C/U 比の制御は、前述のような carbothermic 反応の完結度によっても影響をうけるが、この他変動の原因となる主なものとしては、(1) 原料 UO₂ の過剰酸素（たとえば UO_{2.05} を UO_{2.00} と考えて黒鉛を混合した場合、製品につき約 0.1 w% の炭素含量誤差が生ずる。）、(2) Carbowax 等の結合剤の添加（通例 0.05~0.1 w% の炭素量增加となる）、(3) 黒鉛容器等よりの浸炭等がある。もっともこれらの条件の一定化は、そう困難な問題ではないので、実験室の規模で、炭素量のバラツキを ±0.05 w% におさえることは、充分可能である。なお carbothermic 法では反応温度が高く、原料粉末の活性度などはほとんど問題にならないため、組成制御の点からも、UO₂ は BET 値の低いものの方がむしろ望ましい。UO₂、C 粉とも粒径は 20 μ 以下であれば充分である。U₃O₈ はほとんど O/U 比が一定で、UO₂ より組成制御が楽との報文もあるが¹⁰⁾、800~900°C での CO₂ 発生反応と、高温での CO 発生反応の 2 段階をおこなわねばならない点、必ずしも UO₂ に比し有利とは思われない。

TABLE 3 には、carbothermic 反応の実施例をあげた。同表にはこの原理による反応方式の variation もあげておいたが、Fluidized bed¹⁵⁾ は流動黒鉛容器からの炭素移入、Ar 流からの窒素増等の問題があり、Hot press¹⁴⁾ は CO の排出がむつかしく、酸素残量の高い欠点がある。

2.2 Elementary and Alkane Methods

ウランと炭素による元素反応は、一見最も純粋な製品の得られる方法のようであるが、必ずしもそうではない。まず原料に用いられる U 金属は、通常 ~100 ppm の O₂、~30 ppm の N₂ を含む。黒鉛粉には通常 spectroscopic grade のものが用いられるが、これは metallic な不純分は少なくても、O や N の低さまでは保証されず、200~300 ppm の酸素の含まれるのが通例である。（黒鉛粉は、グローブボックス中の微量な水分等も選択的に吸着するので、ガス抜き後の保管にも注意を要する。）またこの固相反応では、C の拡散必要距離をちぢめ、また格子中に多くの imperfection を生ぜしめる目的で、水素化サイクルによって、U 金属を微粉化して用いるのが通例であるが、この微粉ははなはだ活性で、容易に酸化や

TABLE 2 Compositions and sintered densities of (U, Pu) carbides

Equivalent carbon (wt. %)	C (wt. %)	O ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)	Sintering temp. (°C)	Density (g/ml)	Percent theoretical density
4.83	4.74	900	300	1,900	11.67	86
5.25	5.10	800	1,000	1,850	11.28	84
6.75	6.73	80	100	1,800	11.90	92

TABLE 3 Typical examples of UC preparation by means of carbothermic method

施設名	反応条件 温度 °C, 雾囲気	製品	品位			備考
			C%	O%	N	
UNC ¹¹⁾	1600°C ~10 ⁻² torr	UC		0.35~0.63		
	1550°C	(U, Pu)C	±0.05	0.30~0.43	~100 ppm	d=97±2 T.D.
NUKEM ³⁾	1700~200°C 5×10 ⁻³ torr	UC 粒 (アーケ熔解用)	±0.2	0.1~0.3		d=8~9 g/cc
ELDORADO ¹²⁾		UC 粒 1/2" (アーケ熔解用)	±0.2	0.05~0.15		全不純物<2000 ppm
Harwell	1400~1600°C ¹³⁾ 10 ⁻³ torr	UC 粒 500 μ	±0.05	0.11~0.23	200 ppm	d~11.5 g/cc
	1650°C ³⁾ Ar		±0.05	~0.2	200 ppm	
	1800°C ¹⁴⁾ Ar			~0.3		Reaction hotpress
	1650°C ¹⁵⁾ Ar			~0.04~0.09	1000 ppm	Fluidized bed
	16)			0.1~0.14		Plazma flame
三菱金属	1600°C 10 ⁻⁴ torr	UC ブロック	(±0.1)	0.10~0.16		

加水分解を受ける。ところでUとCとの接触を密にするためには、混合・加圧成型等の操作が必要であるが、このためには活性な粉末を、短時間でもグローブボックス霧囲気にさらすこととなり、汚染の機会は増大する。

この方法の魅力は、(1) C/U比の制御が容易であること、(2) 反応が1,100°C程度の低温で完結すること、などにあるが、反応温度の低さは、製品が活性で酸化されやすい欠点にも通じ、活性な中間製品をbox中で取扱わねばならぬ事情もからみ、製品中の酸素量を500 ppm以下におさえることはかなり困難である。なおUの水素化には、Pd膜を拡散した水素を用いるのが最上である。またC粉との混合成型は、水素化されたままの形でおこなう方が、U粉を用いた場合に比し汚染も少ないようである。この場合UH₃とCとの混合圧粉体は、数百度で脱水素したのち、反応温度まで上げられるが、脱水素中に成型体が崩壊することはない。

炭素の代りに炭化水素ガスを用いてウランを炭化する、いわゆる Alkane 法によれば、同一反応装置内でUの水素化サイクルと、炭化とをひきつづきおこなうことができ、製造中の酸化の危険は少なくなる。しかし、Alkane 法の最大の欠点は、純度の高い炭化水素が得難いという点にある。一般にメタンはかなりの量の窒素を含んでいるが、これは炭素とともにUと反応して、製品中の窒素含量を上げる。工業的に最も純粋なものが得られる炭化水素はプロパンであるが、これを用いてUnited Nuclear Corp.¹¹⁾が約300kgのUNを製造した際の製品純度は、O: 1,000 ppm, N: 300 ppm程度となっている。もっとも最近では、ガスクロマトグラフ用等に、高純度炭化水素等も出廻るようになっているので、実験室規模で小量の試料を作るには、適した方法といえよう。

この方法の最大の難点は、反応温度が600~800°Cと低いので、生成したUCが非常に活性のことである。たとえば Harwell¹⁷⁾で製造したUCが、O: 3,000~4,000

ppm, N₂: 200~1,000 ppmと報告されている事例などは、反応時よりも、爾後の試料取扱い中に汚染された疑いが濃厚であるが、このような活性な粉末の取扱いにあたり、グローブボックス霧囲気の制御には、注意してしそぎることはなく、以下一章を設けてこの問題を検討してみることとする。

2.3 粉体取扱い用ドライボックスの問題点

UCやPuCは、微量の酸素や水蒸気とも反応してUO₂を生成する。酸素と水の影響と許容限度につき、厳密に分離して調べられた例は少ないが、HARRISON¹⁸⁾によれば、微量の酸素はUCに保護膜を作るよう働き、酸素含量0.7 w%程度でUCの酸化は停滞する。一方水分がこれに加わっている場合は、酸化はどこまでも進行し、飽和のきざしは見えないという。TABLE 4には微量酸素や水による酸化の報告をまとめた。もっとも粉体の酸化速度は、当然粒度、表面状態、欠陥の多寡などの影響をうけるので、これらの数値についても、相対的な意味以上のものを求めることは危険である。実際の目的からは、通常UCの粉体を安心しておいておける、霧囲気純度の限界を知ることは重要であるが、現在のところANLやLASLの例より、これが酸素<5 ppm、水分<1 ppmであることは、たしかのようである。

ところが、このような高純度の状態にボックス内の霧囲気を保っておくことは、なかなか容易なことではない。ボックス自体や、なかに持ち込んだ機器・材料からの吸着ガス放出（たとえば SHAPIRO は²³⁾、ボックス内にグラファイト製の炉部品を持ち込んで、水分が20から100 ppmに上昇した例を報告している）は、比較的気がつく要因であるが、これにも増して重要なのは、グローブそのものを通しての水分拡散である。たとえばプルトニウム取扱いなどに用いられる、ネオプレン製の厚

TABLE 4 Purity of atmosphere in glovebox and extent of UC oxydation

報告者	霧 囲 気 (ppm)		対象試料	酸化速度
	O ₂	H ₂ O		
HORSPOOL <i>et al.</i> ¹⁹⁾ (Dounreay)	400	100~500	Ballmill 粉碎した UC	300 ppm/hr
	40	100~500		80 ppm/hr
MCLAREN <i>et al.</i> ²⁰⁾	~10	~10	微細 UC 粉	120 ppm/hr
HARRISON ¹⁸⁾ (Harwell)	300~1000		約 2 μ の UC	水分の少ないとときは最初の 5 hrs は 1400 ppm/ hr, との 15 hrs は 70 ppm/hr 水分があると 飽和しない
TAYLOR <i>et al.</i> ²¹⁾	40	15	アーク熔融 UC	約 600 ppm/粉碎
ANL ²²⁾	~3	~1	流動床法の UC	7.5 hr で変化なし

TABLE 5 Several examples on the gas purification of dry box at various sites

施設名	目的	ガス*	精製系	流量	Box 不純成分 ppm		備考
					O ₂	H ₂ O	
LASL	UC 粉碎	Ar (C)	Hot Cu-M. S. -Hot Ti		≤5	≤1/2	
AI	Pu 金属工場	Ar (C) (30~50 ppm)	NaK バブラー	565 l/min	~7	1~2	
ANL	US 製造	He (C)	活性炭 liq N ₂	40 l/min ~5 box/hr	~4	~7	
Harwell	UC 焼結	Ar (C)	Hot Metal M. S.	- 3 box/hr - 10 box/hr	≤10	≤10	
BMI	PuN	Ar (C)	Hot Li-liq N ₂			~2	Box 浅り ~1 lusec
LASL	UC, UN 況用	Ar (T)	Hot U		~25	~2	
BMI	UC 粉体	Ar (T)			<10	1~2	
UNC	(Pu, UC) 製造	He (T)			~30	~10	
CEN	(Pu, UC) 製造	Ar			<10	<50	

*(C): 循環, (T): 流しすて

TABLE 6 Methods for determining trace amount of oxygen in inert atmosphere

測定原理	感度	応答		備考
		初期	63%	
ZrO ₂ -CaO 空孔による酸素イオン電導	~0.1	1 m.sec	<1 sec	300 cc/min 流速必要
Hersch の 電池	Pb-Ag	~0.2	<30 sec	100 cc/min 1 日 1 回の補正で ±5% full scale 精度 (0.5 ppm)
	Cd-Ag	~0.5	<30 sec	100 cc/min
Na 金属表面酸素化膜厚の測定	<1			断続測定
比色, Winkler 法の改良	1±0.1			Manganous-potassiumiodide と反応して遊離した I を <i>o</i> -xylen 中で測定
比色	~10			Sodium anthraquinone-β-sulfonate の酸化還元
Trypaflavin 融光の quenching	~30			
O ₂ の常磁性	~50	瞬時	<1 min	

TABLE 7 Methods for determining trace amount of water in inert atmosphere

測定原理	感度 (ppm)	応答		備考
		初期	63%	
多孔 Al_2O_3 層の電気電導度	~0.01	瞬時	数秒	
P_2O_5 に吸収された水分の電解電流値	~0.01	瞬時	5 sec* 20 sec**	約 100 cc/min の流量必要
1216 A の水吸収帯の吸収	~0.5	瞬時		
CaH_2 との反応熱	~5			断続使用、補正必要 1回測定時間 ~15 min
Dew Point (liq. N_2)	~5			断続使用

* 水分量増加時

** 水分量減少時

手グローブは、1双で約 1 m^2 の表面積をもっているが、ANL 規格によるこのグローブの水分の permeability は、 $1.5 \text{ g/day} \cdot \text{m}^2$ 以下とされている。これは 400 l 容積に1双のグローブを配したボックスを考えた場合、1日最大 $5,000 \text{ ppm}$ の水分增加が起りうることを意味する。水分の透過はグローブ材の選定によりある程度防止でき、たとえばブタゴール系ゴムなどは、ほぼ1桁低い透過量を示すが、これとて高純度雰囲気の保持には不充分であり、引裂き強度が弱く、高価であるなどの欠点が加わってくる。

筆者らの経験では、充分洩りの少ないボックスを使用し、最大限の注意を払っても、高純度 Ar 導入後 1~2 時間で、ボックス内の雰囲気は UC 粉の取扱いに堪えなくなる。このため雰囲気の循環精製は、粉体を取扱う以上ほとんど必須である。TABLE 5 には、各研究所でとられている雰囲気の精製法をまとめておいた。雰囲気制御には微量の酸素・水分の測定も重要であるが、これらの方法も TABLE 6, 7 に示した。一般に再現性・使いやすさの点から、酸素では安定化ジルコニア、水分には P_2O_5 法が最も一般的に用いられている。

3. 成型法

3.1 焼結法

UC の焼結による高密度化はかなり研究しつくされ、最近では比較的低温で目的が達せるようになってきた。低温焼結の促進には、(1)長時間粉碎による活性化、(2)焼結助剤の添加の2つの方向があるが、前者の場合特に注意すべきことは、摩碎中あるいはその前後における不純物の混入である。一般に湿式摩碎は、ボールや壁が常に洗われるため、それからの混入が烈しく、WC ライニングのボールミル 23 時間処理で、3.8 w% もの W 汚染が起った例も報告されている²⁰⁾。乾式摩碎の際の汚染は

それほど烈しくはないが、方法いかんでは無視できない量にのぼることもあり、これをきらって U ライニングしたミルを使用しているところも多い。筆者は混入汚染物を焼結助剤として逆に利用することを考え、Ni 製のボール・容器を用いている。粉末への汚染は時には $1,000 \text{ ppm}$ 以上に及ぶが、 $1,800^\circ\text{C}$ 真空下の焼結では Ni はほとんど揮散し、5 ppm 以下が残留するにすぎない。

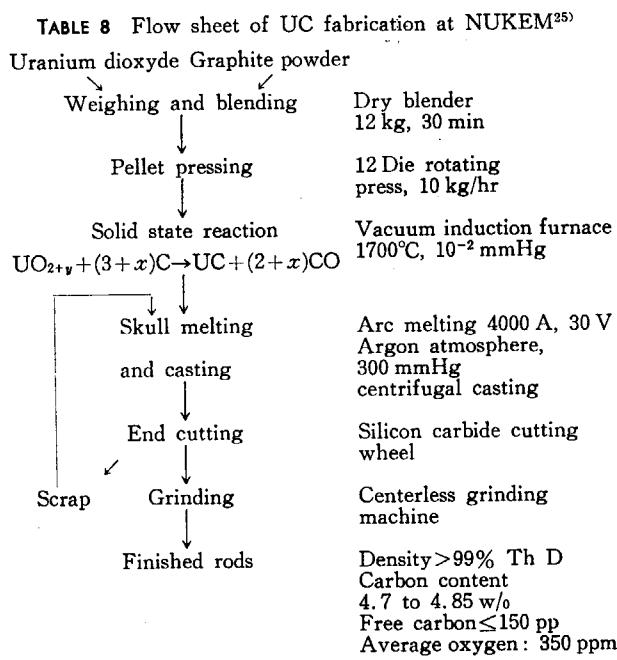
ボールミルによる酸素の汚染は、容器の密閉等に相当の苦心を払っても、数千 ppm にのぼることは珍しくない。このような酸素の増加が、摩碎中に起るのか、摩碎後分析試料を取出す際に起るのかは区別しにくいが、後者の可能性はかなり高く、活性化された粉末にとっては、酸素 10 ppm 程度にまで精製された不活性雰囲気も、酸化防止には不充分であることがうかがわれる。なお窒素は粉碎用の不活性雰囲気としては使はず、フランスの報告では粉碎1回あたり $500\sim800 \text{ ppm}$ の窒素量の増加をもたらす²⁴⁾。また Ar 中に 250 ppm 程度含まれる窒素によっても、60 時間摩碎で窒素汚染量が 250 より 500 ppm に倍増したとの報告もある²⁰⁾。このようにして入った窒素は、焼結の際 carbonitride として取込まれ、その除去は酸素以上に困難である。

粉末冶金的な高密度化法としては、この他ホットプレスや高エネルギー衝撃法などがあるが、いずれも高温脱酸素が望めず、純度の低いのが欠点である。

3.2 アーク熔解

アーク熔解は製品が高密度化されるため、上記の粉末冶金的な方法にくらべ製品の酸化のおそれも少なく、また高温での熔解の際脱酸素も期待できる点、非金属的不純物を抑えるには効果的である。Carbothermic 法による粗 UC の製造と、アーク熔融による脱酸素高密度化の組合せは、すでに西独、加、米などで半工業的にも採用されているが、現在のところ熔融した UC に完全に compatible な材料がないため、電極からの汚染が問題となってくる。

電極としては普通、W か C のいずれかが用いられるが、最近は C の使用が多くなった。比較的最近まで W



電極を使用していた LASL の話では、通常の条件下での W の汚染は 100 ppm 以下に止まるが、スパッターなどを起せば、簡単に 1,000 ppm 以上にはね上り、これの制御は困難のことである。

グラファイト電極を使用した際は、熔融中に C の pick up が起る。通常この増加は 0.1 w/o 程度であるが、これもスパッターやアークの不安定さなどにより、かなりバラつく。とくに真空アーク熔解に酸素含量の多い原料を用いた場合、CO ガス発生に伴うスパッター、電極のエロージョンが起りやすくなる。この現象は酸素含量約 500 ppm 以上の原料では防ぐことが困難とされており²⁶⁾、carbothermic 法による原料を用いる際は、雰囲気に Ar, He またはその混合物を入れて、ガスの発生をおさえるのが普通である。この雰囲気圧には site によっていろいろ流儀があるが、大した意味はない。一般に He の方がアークは不安定となるが、熔解に必要な時間は短縮される。

坩堝材としては、現在高温にたえるものではなく、銅水冷坩堝によるボタン熔解、skull melting がおこなわれる。ボタン熔解では、試料の温度勾配が烈しいので、数

回裏表ひっくり返して熔解しても均質なボタンは得られず、1,600~1,800°C, 10~20 hr の熱処理により、拡散均質化をおこなうことが肝要となる。この場合でもボタンごとのバラツキは大きく、±0.2 w/o 程度は覚悟しなければならない。

Skull melting では、熔体のプールを作ってその部分のみの鋳造をおこなうため、均質性はずっと改善される。たとえば UNC¹¹⁾, NUKEM²⁵⁾ 等の炉では、10~12 kg の skull, 3~5 kg のプールで熔解がおこなわれるが、C のバラツキは ±0.1 w/o 程度に抑えられ、同時に鋳造したものの中では ±0.05 w/o のバラツキとすることも容易である。また不活性雰囲気の純度に注意さえすれば、製品中の酸素・窒素量を、それぞれ 100 ppm のオーダーにおさえることも、そう困難ではない。しかし skull melting では、その性質上少なくとも数 kg の規模は必要となるため、Pu や混合燃料の場合、臨界上の制約で実施不能となる場合も考えられる。

アーク熔解の変型としては、プラズマフレームによる熔解や、電子ビーム熔解などがあるが、紙面の都合で詳述しない。

4. 精 製 法

今までのべてきたように、高純度・単相の UC を収率よく製造することは、決して容易な業ではない。このため製造工程の最後、あるいは途中に組成を adjust できる工程を組入れる試みがおこなわれてきた。その代表的なものに zone melting と水素還元法がある。

Zone melting の場合問題となるのは、UC の蒸発が congruent でなく、その気液平衡組成がほぼ UC_{1.1} に近いということである。AI の CARNIGLIA³⁰⁾ は <10⁻⁴ torr の真空中で zone melting をおこない单結晶を得たが、原料の組成いかんにかかわらず、得られた UC は hyper stoichiometric になり、UC_{1.0} 組成のものは得られなかつた。もっとも Si, V などの金属不純分をはじめ、O, N の精製効果はいちじるしい。

TABLE 9 Typical examples of UC preparation by means of skull melting method

施設名	雰囲気	規 模		鋳造方式	品 位		
		Skull	Melt		C(w/o)	O(ppm)	N(ppm)
UNC ¹¹⁾	Ar+He 1/3 Atm	10~12 kg	3~5 kg	遠心	バッチ±0.05 全 体±0.1	~100	~50
Harwell ²⁷⁾	Ar 1/3 Atm		~500 g	遠心	±0.04	100~1800	~200
C. A. F ²⁸⁾	Ar<100 torr		~20 kg	底ぬき	±0.125	<1500	
NUKEM ^{3,25)}	Ar 300 torr		4 kg	傾注	±0.1	<1500	
IRD ²⁹⁾	Ar 20~30 torr		1~2 kg	傾注	±0.15		200
ELDORADO ¹²⁾					±0.1	50~200	100~300

Cの組成制御に最も効果のありそうなのは、UCの水素中での高温処理で³¹⁾³²⁾、これにより過剰の炭素は炭化水素として除去され、単相のUCが得られる。ここで問題となるのは、UC中のC拡散速度が実用的な値となる千数百度の条件では、上記の反応平衡が炭化水素生成側にきわめて不利となることである。したがって、反応の促進には、試料を微粉化して必要拡散距離をちぢめるか、高純度水素を充分な速度で送り込み、試料上の炭化水素分圧を下げるか、あるいはこの双方を組合せた措置が必要となってくる。しかし、試料を微粉化したのでは（その後の処理工程で酸素含量が増え、さらに焼結時のCO発生により炭素量が変動するであろうことを考えれば）水素処理本来の意義が失われてしまう。また大量の水素導入は経済的な問題のみならず、それによる不純分増加の要因となる。さらにUCは1,500°C近辺をこえると、相当の組成幅を持ちはじめるため、拡散をうながすためあまり高温に上げることも組成制御上好ましくない。このように、水素処理法も決してUC組成制御の完全な決め手にはなりえないものである。

5. まとめ

以上UCの組成と不純物制御の問題点に焦点をしづって、UC製造法を眺めてきたが、このような困難性は必ずしもUC燃料製造の困難性と、直接には結びつかない点を最後に指摘したい。酸素含量1,000 ppmのUCは、酸素量100 ppmのそれにくらべ、たしかに悪いUCではあろうが、これが直ちに悪い燃料であるかどうかは、900 ppmの酸素の差が炉内における燃料としての挙動に、どのように影響を与えるかが確かめられない限り、断定することはできないのである。UNCのSTRASSERらが主張するように³³⁾、数千ppmの酸素の存在は、むしろUCを安定化する効果があるかもしれない。あるいは、仏・西独・日などで機を一にして研究が進められているように、U(C,N)のf.c.c.固溶相のある組成範囲には、UC, UNの不利を補う好都合な領域があるかもしれない。数百ppmの差は燃料挙動に大きい影響を与えるかもしれないが、燃料サイクルコストもこれに劣らず大きい影響をこうむりうることを考え、我々は不純物としての取扱いを脱却し、U-C-O-Nでかこまれた広大なf.c.c.領域中のoptimum pointを求めるとの態度で、きめのこまかい研究を続けていく必要があるのでなかろうか。

References

- 1) STORMS E.K.: In "The Refractory Carbides" p. 176, Academic Press, New York (1967)
- 2) STORMS E.K.: *ibid.* p. 216
- 3) HIMMELSTEIN P.; LIEBMANN B. and SCHÄFER L.: "Fabrication of Cast Uranium Carbide Rods" In "Carbides in Nuclear Energy" Vol. 2, p. 736, Macmillan & Co., London (1964)
- 4) STOOPS R.F. and HAMME J.V.: *J. Am. Chem. Soc.* **47** 59-62 (1964)
- 5) HEUSLER O.: *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **154** 353 (1926)
- 6) HENRY J.L. et al.: "Phase Relations in the Uranium Monocarbide Region of the System U-C-O at 1,700°C" U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations 6968 (1967)
- 7) CRAVEN B. and MCCARTNEY E.R.: *J. Am. Ceram. Soc.* **44** 12 (1961)
- 8) HARRISON J.D.L. and ISAACS J.W.: "The Preparation of U-C and (UPu)-C by the Reduction of Oxide with Carbon in Flowing Argon" In "Carbides in Nuclear Energy" Vol. 2, p. 556
- 9) LATIMER T.W. and JACOBY W.R.: "Compatibility of (U, Pu) Carbides with Potential Jacketing Materials" In "Plutonium Fuels Technology, Nuclear Metallurgy, Vol. 13" p. 322, AIME (1968)
- 10) MURBACH E.W. and STRAUSBERG S.: "Preparation of Uranium Monocarbide from U₃O₈" In "Nuclear Metallurgy Vol. 10" p. 573-578, AIME (1964)
- 11) HOLDEN R.B.: In "Ceramic Fuel Elements" p. 93, Gordon and Breach., New York., (1966)
- 12) Eldorado
- 13) SHENNAN J.B. and NICHOLS M.J.: "Fabrication of Small Uranium Carbide Spheres" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 518
- 14) RILEY B.: "The Preparation of Carbides by Reaction Hot Pressing of Oxides and Carbon" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 485
- 15) FLETCHER J.M., HYDE K.R. and LANDSMAN D.A.: "The Use of Fluidized Bed for Producing Carbide" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 550
- 16) BLUM P. and DEVILLARD J.: "Some Aspects of the Fabrication of UC by Electron Bombardment" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 752
- 17) BROWN F. et al.: "The Preparation of Pu-, U- and Mixed (PuU)- Carbides by the Metal-Hydrocarbon Gas Reaction", In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. II" p. 693
- 18) HARRISON J.D.L. et al.: "The Sintering of (U, Pu)-C in Argon" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 629
- 19) HORSPPOOL L.M., MOWAT J.A.S. and PICKLES S.: "Development of Mixed Carbide Fuel Preparation and Fabrication Routes at DERE" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 572
- 20) McLAREN J.R., REGAN M.C. and HEDGER H.J.: "The Sintering Behaviour of Uranium Carbide" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 588
- 21) TAYLOR B.L. et al.: "The Determination of Minor Constituents and Contaminants in Actinide Carbide Ceramics and Cermets" In "Carbide in Nuclear Energy, Vol. 1" p. 457
- 22) "Argonne National Laboratory Reactor Development Program Progress Report Feb. 1967" ANL-7308, p. 32
- 23) SHAPIRO M.M.: Discussion in "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 692
- 24) "高速炉用燃料としてのウラン、プルトニウム混合炭化物の利用" フランス原子力, Vol. 31, p. 46, Sept. 1966
- 25) HIMMELSTEIN P. et al.: "Preparation of Uranium Carbide and Fabrication of Cast Rods by Centrifugal Casting and Tilt Pouring" In "The Fourth Uranium

- Carbide Conference" TID-7676, p. 135, May (1963)
- 26) MAGNUS D.K. et al.: "Process Development of the Fabrication of UC Fuel Elements at Atomics International" TID-7676, p. 10
 - 27) NORTH J.M.: "Skull Melting and Centrifugal Casting Experiments on Monocarbide Produced by the Carbo-thermic Reduction of Uranium Oxide" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 745
 - 28) PORNEUF A.: "Industrial Casting of Uranium Carbide" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 723
 - 29) BROWN D.J.: "Melting and Casting of Uranium Carbide" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 2" p. 711
 - 30) CARNIGLIA S.C.: "Single Crystal and Dense Polycrystal Uranium Carbide" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1" p. 403
 - 31) SNOWDEN R.G. et al.: "The Behaviour of Carbide in Hydrogen and Oxygen" In "Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1" p. 297
 - 32) SNILEY W.G. and TURNER W.D.: "Decarburization of Cast Uranium Carbide by Heating in Hydrogen" NAA-SR-7921 (1963)
 - 33) STRASSER A.A. and KITTEL J.H.: "Irradiation Performance of Uranium Plutonium Carbide Fuels—The USA Experience" In "Plutonium Fuels Technology, Nuclear Metallurgy, Vol. 13" p. 460, AIME (1968)

討 論 (7)

井本（阪大）：UC₂を電子ビーム溶解すれば、どのような組成になるだろうか？

秋元：やったことがないし、またUC₂電子ビーム溶解のデータもまだないと思う。

佐野（座長）：やってみないといけないと思う。

桐原（名大）：UC系は非常に空気中で酸化しやすいと考えられているが、次のような結果を得ているので報告する。アーク溶解(ボタン)で製造したUC(Stoichiometry)から棒状の試料を切り出し、電子ビームで精製した試料を空気中に放置しておいた結果、1年近く破面が金属光沢をしていた。アーク溶解しただけのものは1日程度である。以上のように炭化ウランの常温における水分による酸化は純度によって(粒度が同一の場合)支配される。

秋元：それに関連して、我々も BMI からアーク溶解のサンプルをもらって共同研究をおこなったことがあるが、その際棒状の試料をデシケータ内で酸素はあるが水分のない状態において、非常に永い間保存できた経験がある。しかしこのような試料でも、ある日突然に反応が始まり、急激に崩壊するといった現象が起るので、必ずしも純粋で高密度の UC が安定であるともいいきれぬ。UC に限らず、粉体の性状は、その表面状態や格子欠陥等、多くの要因に左右されるので、今日お話しした内容もそれが UC そのものの性質なのか、粉の場合に特有の問題なのかということになると、よくわからない場合が多い。今日は実際上の問題として、UC の粉を扱う場合、この程度の activity は覚悟しなければならないということを報告した。

あとがき

昨年にひきつづく第2回の研究会報告がまとめられた。この1年間、高速炉開発への努力は各機関において地道につづけられ、それぞれの分担などもかなり具体的になりつつある。当面の高速実験炉燃料についても、そのプルトニウム組成などの決定に際して、燃料の健全性に関して重要な物性についての議論が関係者の間でおこなわれた。一方、原型炉の考え方の一つとして、炭化物燃料に対する検討がおこなわれたのもこの1年間のことであった。

このような時点で開かれたのが今回の研究会である。燃料の健全性に直接関連する混合酸化物の新しいデータの紹介、拡散現象、スエリングなどについての問題点の指摘など、講演および活発な討論を通じて、次のステップの研究の手がかりが印象づけられた。そして炭化物な

どのより進んだ燃料への見通し、研究方法などについての示唆が与えられた。これら全般にわたって、次のステップへ進むため、あるいは問題点解決のため、基礎的立場からの研究の重要性が、どの分野からも強調されたことも印象的であった。

高速炉開発計画は大きく、そのゴールに至るには広い分野での着実な努力が要求される。この研究会がそのための一つの踏石となることは期待したい。快く講演をひきうけて下さった講師の方々に感謝の意をささげる。そして世話人代表の一人である佐野教授はじめ、各大学各機関の方々に感謝したい。

菊池 武雄、井上 晃次