

JAERI - M  
82-098

Pd-Si系の熱力学的性質とSiC層のPd  
腐食

1982年8月

小川 徹

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 髙野高速印刷

Pd-Si系の熱力学的性質とSiC層のPd腐食

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

小川 徹

(1982年7月15日受理)

被覆燃料粒子のSiC層のPd腐食反応の解析には、Pd-Si-C三元系の熱力学的挙動に関する知見を欠くことができない。本研究では、Pd-Si二元系について、液相の生成の自由エネルギーに解析的表現を与えると同時に、種々のパラジウム・ケイ化物の生成熱を推定した。これらの結果をもとに、Pd-Si-C三元系の熱力学的挙動を検討し、1800K以下ではPd-Si液相中へのCの溶解度は無視できることを示した。また、三元系状態図を、1671K以上、1343~1671K、1343K以下の3種の場合について予測した。こうして得られた三元系状態図をもとに、SiC層のPd腐食反応について考察を加えた。Pd腐食反応は1343K(1070℃)以上でさかんになり始め、1671K(約1400℃)以上で加速されると考えられる。

Thermodynamic Properties of Pd-Si system and Pd attack on SiC coating layer.

Toru OGAWA  
Division of Nuclear Fuel Research  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received July 15, 1982)

In order to analyze the Pd attack on the SiC coating layer of coated fuel particles, knowledge on the thermodynamic behavior of the Pd-Si-C ternary system is indispensable. In the present study, thermodynamic properties of the Pd-Si system were discussed; the free energies of formation of the liquid alloys were expressed in analytical form and the heats of formation of the silicides were estimated. Based on these results, the thermodynamic behavior of the Pd-Si-C was considered; it was shown that the solubility of carbon in Pd-Si liquid should be negligibly small below 1800K. The ternary phase diagrams for the temperature ranges  $T \geq 1671\text{K}$ ,  $1671\text{K} \geq T \geq 1343\text{K}$  and  $1343\text{K} \geq T$  were predicted. Employing the ternary phase diagrams thus derived, the process of the Pd attack on SiC was discussed; the Pd attack will become serious above 1343K (1070°C) and it will be accelerated above 1671K ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ).

Keywords;

Coated Fuel Particles, Palladium Attack, Palladium Silicides, Pd-Si Liquid Alloys, Pd-Si-C Ternary Phase Diagram, Thermodynamic Properties

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. Pd-Si 系の熱力学的性質 .....	2
2.1 はじめに .....	2
2.2 Pd-Si 液相の自由エネルギー .....	2
2.2.1 測定例 .....	2
2.2.2 解析的表現 .....	3
2.3 Pd-Si 系状態図と化合物の熱力学的性質の推定 .....	9
2.3.1 状態図 .....	9
2.3.2 $\text{Pd}_{0.666}\text{Si}_{0.333}$ ( $\text{Pd}_2\text{Si}$ ) .....	11
2.3.3 $\text{Pd}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ ( $\text{PdSi}$ ) .....	11
2.3.4 その他のケイ化物 .....	15
2.4 熱力学データ—推定値の要約 .....	15
3. SiC 層のPd腐食 .....	17
3.1 現象の要約 .....	17
3.2 Pd-Si-C 三元系の挙動 .....	18
3.2.1 Pd-C 二元系 .....	18
3.2.2 Si-C 二元系 .....	18
3.2.3 Pd-Si-C 三元系への拡張 .....	18
3.3 考 察 .....	21
4. 結 論 .....	29
謝 辞 .....	29
記 号 表 .....	30
参 考 文 献 .....	31

## Contents

1. Foreword .....	1
2. Thermodynamic Properties of Pd-Si System .....	2
2.1 Introduction .....	2
2.2 Free energies of Pd-Si Liquid Alloys .....	2
2.2.1 Review .....	2
2.2.2 Analytical Expression .....	3
2.3 Phase Diagram of Pd-Si System and Estimation of Thermodynamic Properties of Silicides .....	9
2.3.1 Phase Diagrams .....	9
2.3.2 Pd <sub>0.666</sub> Si <sub>0.333</sub> (Pd <sub>2</sub> Si) .....	11
2.3.3 Pd <sub>0.5</sub> Si <sub>0.5</sub> (PdSi) .....	11
2.3.4 Other Silicides .....	15
2.4 Thermodynamic Data—Summary of Estimations .....	15
3. Pd Attack on SiC Layer .....	17
3.1 Summary of Observations .....	17
3.2 Behavior of Pd-Si-C Ternary System .....	18
3.2.1 Pd-C system .....	18
3.2.2 Si-C system .....	18
3.2.3 Extension to Pd-Si-C Ternary System .....	18
3.3 Discussion .....	21
4. Conclusion .....	29
5. Acknowledgements .....	29
Notation .....	30
References .....	31

## LIST OF FIGURES

- Fig. 1 Partial molar free energies of silicon in Pd-Si liquid alloys; O by Bowles et al. (11), x by Vatolin et al. (9), — by Bergman et al. (12). Dashed line is calculated with eq. (11).
- Fig. 2 Heats of formation of Pd-Si alloys; A by Arpshofen et al. (13), V by Vatolin et al. (10) and B by Bergman et al. (12). B1 was determined by Knudsen effusion method coupled with mass spectrometric measurements, and B2 by calorimetric method.
- Fig. 3 Heats of formation of silicides of transition metals (6)-(8). The most refractory compound in each system is selected. Numbers indicate stoichiometry: 21 for Ni signifies  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , for instance.
- Fig. 4 Liquidus curves of systems Pd-Si and Ni-Si. Experimental curves were taken from ref. (16) for Pd-Si and ref. (15) for Ni-Si. Broken lines are calculated by Kaufman (5) for Ni-Si and with eqs. (13) and (14) for Pd-Si.
- Fig. 5 Comparison of thermodynamic properties between liquids Pd-Si and Ni-Si; — by Bergman et al. (12) for Pd-Si, O and ● by Chart (8) for Ni-Si.
- Fig. 6 Solid lines represent thermodynamic properties of Pd-Si liquid alloys, which was cast into the analytical forms in eqs. (7)-(9). Symbols O, ● and Δ represent the smoothed values of the measurements by Bergman et al. (12). Agreement between the calculation and the experimental is somewhat sacrificed in the composition range  $X_{\text{Si}} < 0.3$  in order to employ simpler forms eqs. (8) and (9) for interaction parameters.
- Fig. 7 Phase diagram of the system Pd-Si, which was synthesized from the works in refs. (16) for  $X_{\text{Si}} \geq 0.3$  and (22) for  $X_{\text{Si}} \leq 0.35$ .

- Fig. 8 Former phase diagram of the system Pd-Si shown in the compilation by Elliott (3).
- Fig. 9 Schematic representations concerning partial phase diagram around  $X_{\text{Si}}=0.5$ . The part enclosed in a circle in Fig. 7 is considered to be the overlap of peritectic and eutectic reactions. Considering relative positions of  $\Delta G$ 's of liquid alloys and silicides (fig.(c)), points A and B in fig.(a) should coincide to make fig.(c). Shape of liquidus around  $X_{\text{Si}}=0.5$  in Fig. 7 is considered erroneous.
- Fig. 10 Comparison of calculated and observed partial phase diagrams. Calculation (solid line) is based on eqs.(23)-(25) in § 2.4. Dashed line represents phase boundaries in Fig. 7; open circles, those in Fig. 8.
- Fig. 11 Diagram used for estimation of heats of formation of lower silicides of Pd:  $\text{Pd}_{0.844}\text{Si}_{0.166}$  ( $\text{Pd}_5\text{Si}$ ),  $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$  ( $\text{Pd}_4\text{Si}$ ),  $\text{Pd}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$  ( $\text{Pd}_3\text{Si}$ ). Data for Ni silicides were taken from ref.(8).
- Fig. 12 Calculated phase diagram of system Pd-C. Calculation presupposes ideal liquid. Experimental eutectic point is that by Nadler and Kempter (27).
- Fig. 13 Comparison between calculated and observed phase diagrams of system Si-C. Calculation (dotted line) presupposes ideal liquid. Both broken and solid lines are from the compilation by Elliott (3).
- Fig. 14 Predicted ternary phase diagram at 3273K. Solubility of carbon in liquid is affected by the presence of negative interaction between Pd and Si.
- Fig. 15 Equilibrium between SiC and Pd-Si liquid alloys or Pd silicides. At 1773K liquid alloy of composition  $X_{\text{Si}}=0.37$ , but below 1671K the compound  $\text{Pd}_2\text{Si}$  are in equilibrium with SiC.



- Fig. 16 Predicted ternary phase diagrams of Pd-Si-C below 1800K.
- Fig. 17 Tentative ternary phase diagram experimentally determined by Searcy and Finnie (32).
- Fig. 18 (a) Schematic drawing of minimum free energy surface of ternary system Pd-Si-C in the temperature range 1343-1671K.  
(b) Postulation of Pd attack on SiC derived from fig.(a).
- Fig. 19 (a) Schematic drawing of minimum free energy surface of ternary system Pd-Si-C above 1671K.  
(b) Postulation of Pd attack on SiC derived from fig.(a).

## 1. 緒 言

SiC 層の Pd 腐食反応は低濃縮ウランを燃料核とする Triso 被覆燃料粒子の使用限界を定めるものとして、近年オークリッジ研究所 (ORNL) をはじめ米国の高温ガス炉燃料研究開発の重要課題のひとつとして取りあげられている。最近、原研の多目的高温ガス実験炉の設計評価を GAC に依頼した際も、その回答中に Pd 腐食を考慮する必要性が指摘されている<sup>(1)</sup>。燃料照射研究室では、これまでに SiC 層内面への Pd の到達は確認しているが、まだ腐食反応は発見していない<sup>(2)</sup>。しかし、この点に関しては照射試験条件の制約もあって、我々の少ない経験をもとに結論を下すことはできない。

いま、SiC 層の Pd 腐食の進行に影響する要因を列挙するなら、① Pd の SiC 層内面への供給、② 反応生成物を通しての反応物質の移動、③ 反応生成物/SiC 界面からの Si の除去、となるであろう。①は燃料核中での Pd の生成と蓄積、および燃料核からの放出挙動に依存する。生成と蓄積については或る程度の精度で予測が可能であるが、燃料核からの放出挙動はいまの段階ではほとんど定量的な予測は不可能である。②については、Pd-Si 系で最も安定な化合物 (Pd<sub>2</sub>Si) の融点が約 1400°C にすぎないということが重要である。一般に、金属の拡散係数は融点直下では  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/sec に達するからである。③に関しては、SiC 層の潰食が生じるためには、反応生成物が液相であるか、あるいは高い Si 蒸気分圧を有することが必要であろう。したがって、②、③の要因は、Pd-Si-C 系、特に Pd-Si 系の熱力学に大きく依存していることがわかる。

Pd-Si 系の熱力学はいまだ十分明らかにされていないとは言えないが、近年幾つかの重要な知見が得られている。Pd-Si 系の状態図についても、SiC 層の Pd 腐食に関連してしばしば引用されている Elliott の状態図集にあるもの<sup>(3)</sup>に、大きな変更が加えられつつある (§ 2.3 参照)。本報告では、それら最新の知見に基づいて、Pd-Si 系について妥当な内的一致を有する熱力学値を評価した。また、それらの熱力学値に基づいて、既存の暫定的な Pd-Si-C 三元系状態図を再検討し、必要な修正を加えた。このようにして導出された三元系状態図は SiC 層の Pd 腐食反応に関して重要な側面を明らかにするものである。

## 2. Pd-Si 系の熱力学的性質

### 2.1 はじめに

液相合金の熱力学的性質は金属の状態図を決定する最も重要なパラメータの一つである。Pd-Si 液相の熱力学的性質については幾つかの測定例が存在するが、説明は不十分である。しかし、数多くの遷移金属-Si 二元系について熱力学値の評価作業が行われており<sup>(6) (8)</sup>、それらの結果をPd-Si 系の評価の際の基礎とすることができる。評価に当っては、広義正則溶体近似を用いて液相の自由エネルギー曲線に解析的な表現を与えた。ついで、液相の自由エネルギー曲線を基礎に、Pd-Si 二元系状態図に関する最新の知見を参照しながら、固相化合物の熱力学的性質を推定した。

### 2.2 Pd-Si 液相の自由エネルギー

#### 2.2.1 測定例

Pd-Si 系の熱力学的性質に関しては、著者の知る限り1981年までに5報出ているが、<sup>(9) (13)</sup> 相互の一致はあまり良くない。液相の自由エネルギー・データは、Vatolin らによって e. m. f 法により、<sup>(10)</sup> Bowles らによって SiO+H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 気相との平衡により、<sup>(11)</sup> Bergman らによって質量分析器と組合せた分子噴散法により得られている。<sup>(12)</sup> それらの結果を Fig. 1 に比較したが、Si の部分モル自由エネルギー ( $\Delta G_{Si}$ ) は、Bowles らと Bergman らとで比較的良く一致しているのに対し、Vatolin らの値はこれらから著しく隔っている。Fig. 2 は生成熱 ( $\Delta H_f$ ) の測定値の比較である。このうち、Vatolin ら<sup>(9)</sup>、Arpshofen ら<sup>(13)</sup> のデータはカロリメータ法により、Bergman ら<sup>(12)</sup> のデータは1380Kでの直接反応カロリメータによるもの(実線)と、上述の自由エネルギー・データから導出されたもの(鎖線)とである。Bergman らの自由エネルギー・データから求めた  $\Delta H_f$  と、Vatolin らのカロリメータ法による  $\Delta H_f$  とは比較的良く一致している。しかし、Bergman らの反応カロリメータによる値はこれらよりも著しく負値に大きいものとなっている。Bergman らはこの不一致を説明するために、液相の  $\Delta C_p$  を  $X_{Si} \approx 0.35$  で約  $6.0 \text{ J/g-atom}\cdot\text{K}$  と評価している。しかし、一般に固相・液相を問わず合金の  $\Delta C_p$  は第1近似として0と置くことが許される(いわゆる Neumann-Kopp 則)<sup>(14)</sup>程に小さく、Chart による遷移金属-Si 系の収録<sup>(8)</sup>を見ても  $\Delta C_p$  は  $\pm 1.1 \text{ J/g-atom}\cdot\text{K}$  以内に入っている。また、Bergman らはこのような大きな正の  $\Delta C_p$  の原因を、液相中にPd-Si 間の強い相互作用によりクラスターが形成されている可能性に求め、このクラスターの解離過程で吸熱が先じるものと説明している。しかし、Pd<sub>2</sub>Si は1671Kまで固体であるので、このような液相中のクラスターの寄与があるのは  $X_{Si} \approx 0.33$  で1671K以上に限られる。したがって、この場合  $\Delta C_p$  としてはさらに大きな値( $\sim 15.0 \text{ J/g-atom}\cdot\text{K}$  以上)を仮定しなければならない<sup>注1)</sup>。Arpshofen ら<sup>(13)</sup>による1600

注1) 共著者である Dr. Castanet からの私信<sup>(38)</sup>によれば、1380Kにおける  $\Delta H_f$  の値は、部分エンタルピーから生成熱を求めるという方法に帰因する誤差の寄与が大きい。最新の測定では、1723Kにおいて、 $X_{Si} = 0.34$  で  $\Delta H_f = -74 \text{ KJ/g-atom}$  と得られているとのことである。

Kでの $\Delta H_f$ は、これら2群の値のほぼ中間に位置している。Arpshofenらは、Bergmanらにならって $\Delta C_p \approx 68 \text{ J/g-atom} \cdot \text{K}$  ( $X_{\text{Si}}=0.33$ )と仮定すれば、Pd過剰側での $\Delta H_f$ の相違は説明できるとしている。しかし、上に述べた通り、この $\Delta C_p$ の妥当性には疑問がある。さらに、Si過剰側での $\Delta H_f$ の不一致も説明できない。

以上に要約したデータの内から最も信頼できると考えられる値を選び出すことは、それ自体としてはほとんど不可能である。したがって、ここで他の遷移金属-Si系のデータを参照することが有益である。Fig. 3には、第1～第3遷移金属ケイ化物について最も融点の高い化合物の組成と生成熱を示す。化合物生成の発熱量は、遷移系列中央付近で最も小さく、その両側に外れるにしたがって大きくなっている。最も安定な化合物の組成は、VA～VIIA族まではほぼ $\text{Me}_3\text{Si}_2$ であり、鉄族および白金族ではNiとPd以外はほぼ $\text{MeSi}$ である。ところが、NiとPdだけは $\text{Me}_2\text{Si}$ が最も安定である。また、Fig. 4には、Ni-Si系<sup>(15)</sup>とPd-Si系<sup>(16)</sup>の純Siから発する液相線を示す。両者がきわめて良く似ていることが分かる。したがって、Ni-Si系とPd-Si系の液相の自由エネルギー曲線はどちらも $X_{\text{Si}}=0.333$ 前後に極大を有すると同時に、Si過剰側の形状に互いに相似性のあることが推定される。

Fig. 5はBergmanらの分子噴散法によるPd-Si系液相の生成熱および自由エネルギー曲線のうえに、Ni-Si系についてChartの評価した結果<sup>(9)</sup>を重ねあわせたものである。Bergmanらのデータを採用すれば、予想通り2つの系の類似を得ることができる。KaufmannはChartの熱力学値に基づいて、Ni-Si液相の自由エネルギーに解析的表式を与え、それらの表式を用いて同系の状態図を計算している<sup>(5)</sup>。計算された状態図は、既存の状態図<sup>(15)</sup>自体のうちに含まれている不確かさを考慮するならば、きわめて良い一致を示している。以下では、Pd-Si液相について、Bergmanらのデータをもとに解析的表現を得、次いで得られた熱力学式を状態図に含まれている情報と対比させた。

なお、Bergmanらの報告においては、 $\Delta G$ および $\Delta \bar{G}_{\text{Si}}$ そのものの記載はなく、かわりに $\Delta^E G$ 、 $\Delta^E \bar{G}_{\text{Si}}$ が図示されている。本報告においては、それらを図上で読み取った値を $\Delta G$ 、 $\Delta \bar{G}_{\text{Si}}$ に転換して用いた。(2.2.2参照)

## 2.2.2 解析的表現

溶体の自由エネルギーは、各合金元素の原子分率を $X_i$ として、次式で表わされる。

$$G = \sum (X_i \cdot {}^\circ G_i) - T \Delta S_{\text{ideal}} + \Delta^E G \quad (1)$$

ここで、 ${}^\circ G_i$ は各成分の標準状態の自由エネルギー、 $\Delta S_{\text{ideal}}$ は混合のエントロピーである。 $\Delta^E G$ は剰余自由エネルギーと呼ばれ、異種原子の相互作用に帰因する項である。したがって、異種原子間相互作用の存在しない理想溶体では $\Delta^E G = 0$ である。また $\Delta S_{\text{ideal}}$ は、

$$\Delta S_{\text{ideal}} = -R \sum (X_i \ln X_i) \quad (2)$$

である。

二元系の異種原子間相互作用に関するBragg-Williamsのモデルに拠れば、 $\Delta^E G$ の物理的意味は

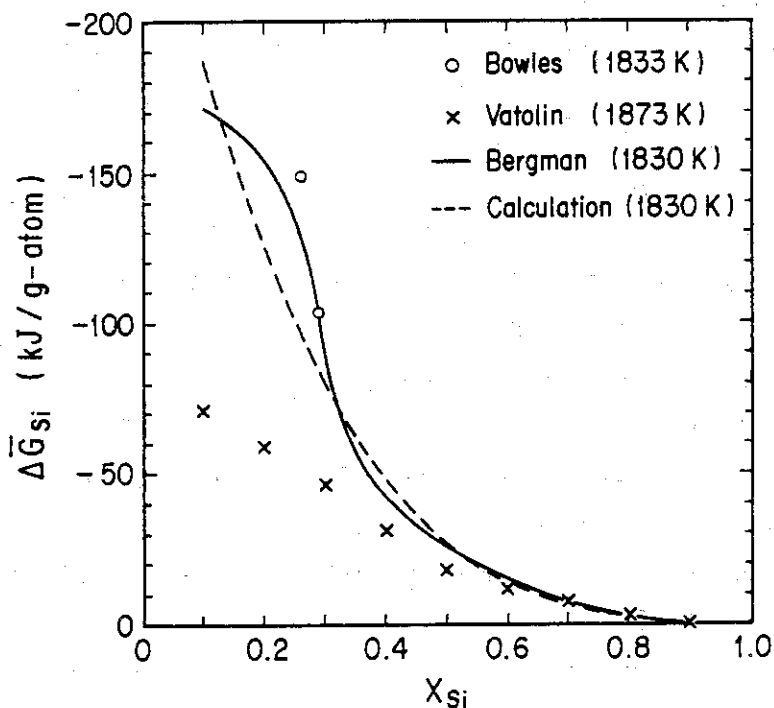


Fig. 1 Partial molar free energies of silicon in Pd-Si liquid alloys; O by Bowles et al. (11), x by Vatolin et al. (9), — by Bergman et al. (12). Dashed line is calculated with eq. (11).

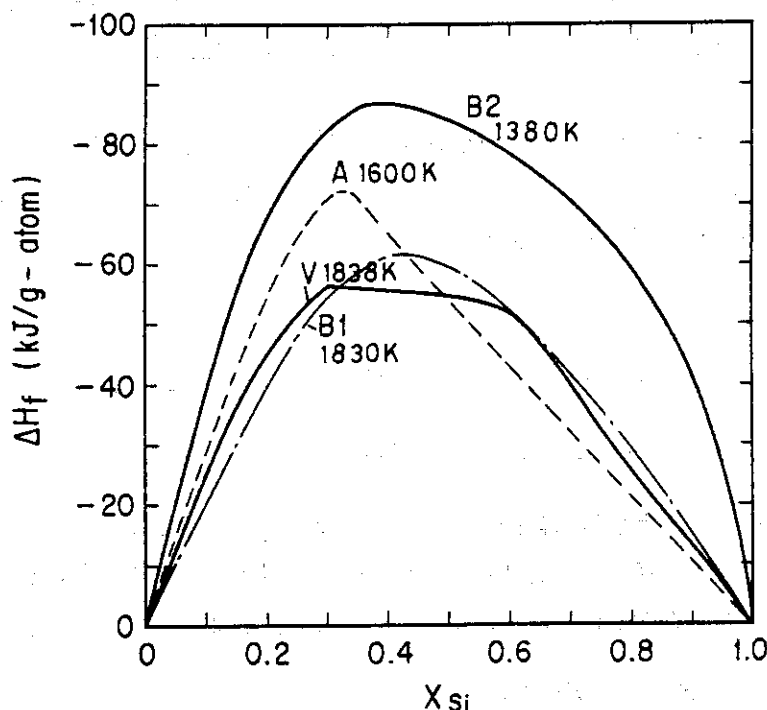


Fig. 2 Heats of formation of Pd-Si alloys; A by Arpshofen et al. (13), V by Vatolin et al. (10) and B by Bergman et al. (12). B1 was determined by Knudsen effusion method coupled with mass spectrometric measurements, and B2 by calorimetric method

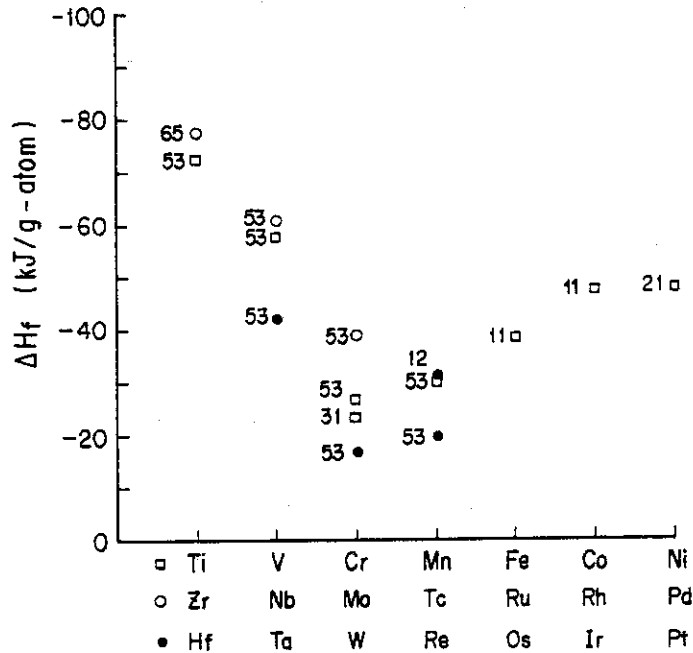


Fig.3  
Heats of formation of silicides of transition metals (6)-(8). The most refractory compound in each system is selected. Numbers indicate stoichiometry: 21 for Ni signifies  $Ni_2Si$ , for instance

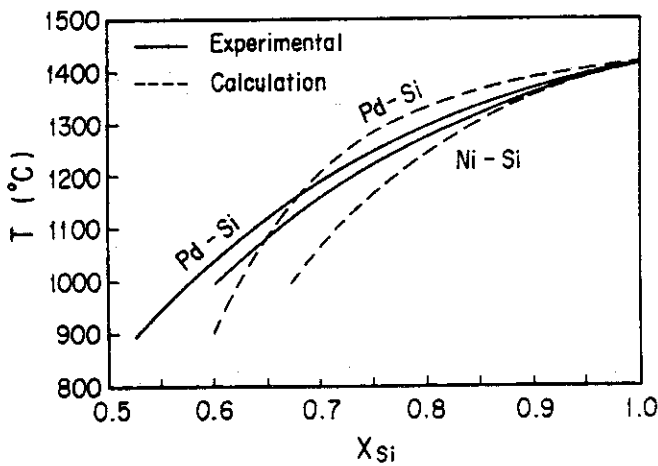


Fig.4  
Liquidus curves of systems Pd-Si and Ni-Si. Experimental curves were taken from ref. (16) for Pd-Si and ref. (15) for Ni-Si. Broken lines are calculated by Karfman (5) for Ni-Si and with eqs. (13) and (14) for Pd-Si

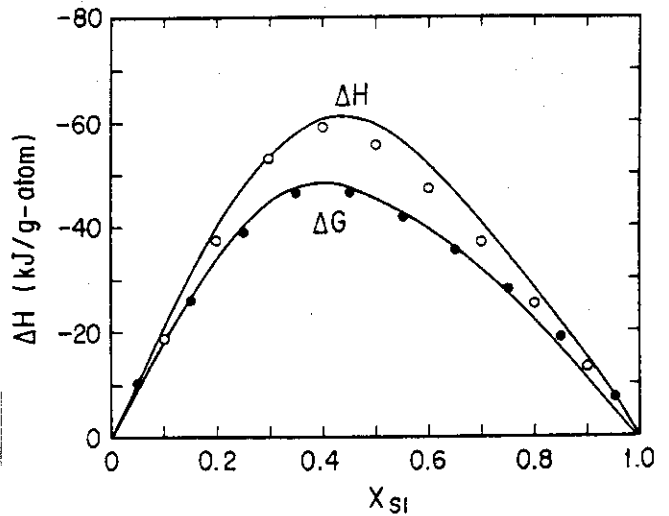


Fig.5  
Comparison of thermodynamic properties between liquids Pd-Si and Ni-Si;— by Bergman et al. (12) for Pd-Si, ○ and ● by Chart (8) for Ni-Si

$$\Delta^E G = \Delta H_f = X_i X_j \cdot ZN \left[ \epsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\epsilon_i + \epsilon_j) \right] \quad (3)$$

と表わされる。ここで、 $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_j$ ,  $\epsilon_{ij}$  は、 $i-i$ ,  $j-j$ ,  $i-j$  各原子対の結合エネルギー、 $Z$  は配位数、 $N$  はアボガドロ数である。 $\Delta^E G$  が(3)式のように表わされる溶体を正則溶体 (regular solution) と呼んでいる。そして、

$$\Omega = ZN \left[ \epsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\epsilon_i + \epsilon_j) \right] \quad (4)$$

を相互作用パラメータと呼んでいる。しかし、実際の合金系の熱力学的挙動は、ほとんどの場合、理想溶体からも正則溶体からもずれている。第1に、原子間相互作用は組成依存性を示す。また、異種原子の相互作用は、(2)式で表わされる混合のエントロピーに影響を与えるとともに、当然、エントロピーに寄与する原子振動の項も補正が必要になってくる<sup>(14)</sup>。原子間相互作用の組成依存性を形式的に表わすには、相互作用パラメータを  $X$  の関数とする方法が採られている<sup>(17)(18)(19)</sup>。また、一般に、実測されたエントロピー  $\Delta S_{\text{exptl}}$  は、理想溶体、正則溶体のエントロピー  $\Delta S_{\text{ideal}}$  からの隔りとして、

$$\Delta^E S = \Delta S_{\text{exptl}} - \Delta S_{\text{ideal}} \quad (5)$$

文献には記載されることが多い。この剰余エントロピー  $\Delta^E S$  は、 $\Delta H_f$  と類似の式で近似される<sup>(19)</sup>。したがって、拡張された正則溶体近似においては、剰余自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} \Delta^E G &= \Delta H_f - T \Delta^E S \\ &= X_i X_j \Omega_1 (X_i) - T X_i X_j \Omega_2 (X_i) \end{aligned} \quad (6)$$

と表わされる。ただし、 $\Omega_1$  と  $\Omega_2$  の間には今のところ相関は前提しない。以上から、生成の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta G^L &= X_i X_j \Omega_1 (X_i) - T X_i X_j \Omega_2 (X_i) + \\ &\quad + RT (X_i \ln X_i + X_j \ln X_j) \end{aligned} \quad (7)$$

と近似される。添字Lは液相であることを示す。

(7)式によって Bergman らの分子噴散法による実測値<sup>(12)</sup>に解析的表現を与えるために、 $\Omega_1$  および  $\Omega_2$  を導出した。

$$\Omega_1 = -310 + 155 X_{\text{Si}} \quad (\text{KJ/g-atom}) \quad (8)$$

$$\Omega_2 = -50 \quad (\text{J/g-atom} \cdot \text{K}) \quad (9)$$

これらのパラメータを用いて計算した結果と実測とを、Fig. 6 に比較した。ここでは、単純な相互作用パラメータを用いて Si 過剰側での一致を確保するために、Pd 過剰側での一致は多少損われている。以上の相互作用パラメータと(7)式を用いて、液相の自由エネルギー値を種々の温度、組成に対して計算することができる。ただし、ここでは、純粋な Pd, Si の標準状態を液体にとっているの、標準状態を固体にとるときは、相転移の自由エネルギー

$$\Delta G^{S \rightarrow L} = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (10)$$

の寄与を考慮する必要がある。ここで  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  はそれぞれ融解熱およびエントロピーである。Hultgren らの収録<sup>(20)</sup>より,

	$\Delta H_m$ (KJ/g-atom)	$\Delta S_m$ (J/g-atom·K)	$T_m$ (K)
Pd	17.562	9.623	1825
Si	50.55	30.00	1685

(7)式より, Si, Pd の部分モル自由エネルギーは次のように求められる。

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{Si}^L &= \Delta G^L + (1 - X_{Si}) \frac{\partial \Delta G^L}{\partial X_{Si}} \\ &= (1 - X_{Si})^2 (-310,000 + 310,000 X_{Si}) + \\ &\quad + 50T (1 - X_{Si})^2 + RT \ln X_{Si} \quad (\text{J/g-atom}) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{Pd}^L &= \Delta G^L + (1 - X_{Pd}) \frac{\partial \Delta G^L}{\partial X_{Pd}} \\ &= (1 - X_{Pd})^2 (-155,000 - 310,000 X_{Pd}) + \\ &\quad + 50T (1 - X_{Pd})^2 + RT \ln X_{Pd} \quad (\text{J/g-atom}) \end{aligned} \quad (12)$$

標準状態を固体にとる場合は, (11), (12)式に(10)式を加える。例えばSiの部分モル自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{Si}^L &= (50,550 - 30,000T) + (1 - X_{Si})^2 (-310,000 + 310,000 X_{Si}) \\ &\quad + 50T (1 - X_{Si})^2 + RT \ln X_{Si} \quad (\text{J/g-atom}) \end{aligned} \quad (13)$$

となる。

固相Si中へのPdの溶解度はきわめて小さいので, 固相Si中のSiの活量  $a_{Si}$  は近似的に1と置くことができる。したがって,

$$\Delta \bar{G}_{Si}^L = \Delta \bar{G}_{Si}^{Si} = RT \ln a_{Si} = 0 \quad (14)$$

が固相Siと平衡する液相の組成・温度を定める関係式である。前出の Fig. 4 に破線で示したのは, (13)(14)式から計算した液相線である。同図には, Ni-Si系に関する計算<sup>(5)</sup>と実測<sup>(15)</sup>も比較した。熱力学データと状態図と双方の不確かさを考えれば, 計算結果は妥当なものと言えるであろう。

理論的には, 上述の径路の逆をたどって, 実測された液相線から相互作用パラメータを求めること



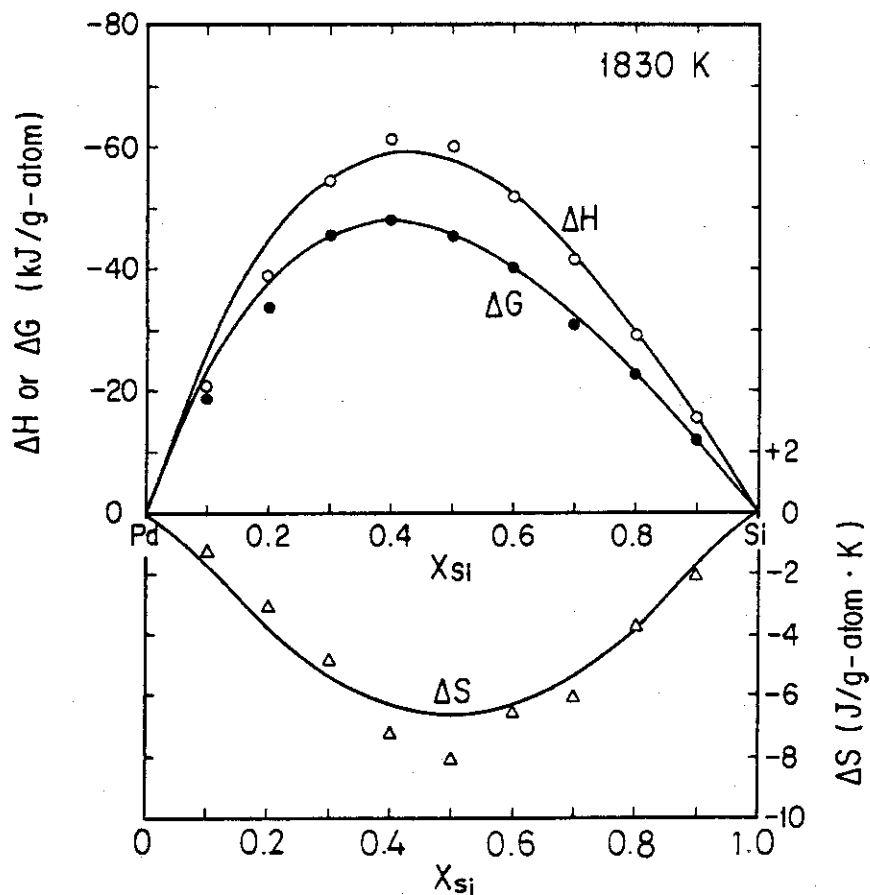


Fig. 6 Solid lines represent thermodynamic properties of Pd-Si liquid alloys, which was cast into the analytical forms in eqs. (7)-(9). Symbols  $\circ$ ,  $\bullet$  and  $\Delta$  represent the smoothed values of the measurements by Bergman et al. (12). Agreement between the calculation and the experimental is somewhat sacrificed in the composition range  $X_{Si} < 0.3$  in order to employ simpler forms eqs. (8) and (9) for interaction parameters.

は可能である。Langer と Wachtel による液相線<sup>(16)</sup> (Fig. 4) からは,

$$\Omega_1 = -195 + 55.4 X_{Si} \text{ (KJ/g-atom)}$$

$$\Omega_2 = -62.3 \text{ (J/g-atom}\cdot\text{K)}$$

が得られる。しかし、これらのパラメータからは,

$$\begin{aligned} \Delta H_f &= X_{Si} (1 - X_{Si}) (-195 + 55.4 X_{Si}) \\ &= -41.8 \text{ KJ/g-atom, } X_{Si} = 0.5 \end{aligned}$$

と生成熱が小さすぎる結果になる (Fig. 2 参照)。一般に、状態図の液相線から逆算して得られる熱力学量の信頼性は高くないと言われている<sup>(14)</sup>。そして、実験や評価作業によってある程度正確な熱力学量が得られているなら、計算で求めた液相線・固相線の方が正しいことが多い<sup>(18)(21)</sup>。ここでは、現在の知見の不十分さを考慮して、(8)(9)式の相互作用パラメータをこれ以上調整することはしなかった。しかし、上述のように、Langer と Wachtel による液相線の形は、 $\Delta H_f$  の値としてどちらかと言えば、Arpshofen ら<sup>(13)</sup> や Bergman ら<sup>(12)</sup> のカロリメータ法による測定値よりは、Bergman らの分子噴散法<sup>(12)</sup> や Vatolin らのカロリメータ法<sup>(9)</sup> による測定値を支持するものと言えよう (Fig. 2 参照)。

## 2.3 Pd-Si 系状態図と化合物の熱力学的性質の推定

### 2.3.1 状態図

Fig. 7 は最新の状態図研究の成果<sup>(16)(22)</sup> から合成した、Pd-Si 二元系状態図である。一方、Fig. 8 には以前の状態図<sup>(3)</sup> を示す。Moffat の状態図集<sup>(26)</sup> に記載されているものは、Langer と Wachtel の  $X_{Si} \geq 0.30$  の領域における結果<sup>(16)</sup> がまだ出ていなかったもので以上両図の中間の形を示している。新しい状態図 (Fig. 7) は旧状態図 (Fig. 8) から以下の点で大きく異なっている。

1. 調和融解する化合物  $Pd_5Si$  が存在する<sup>(22)</sup>。
2. また包晶反応により液相から生成する化合物、 $Pd_4Si$  が存在する<sup>(22)</sup>。
3. 旧状態図では包晶反応によって生成するとされていた  $Pd_3Si$  が、液相から直接生成する —— 逆に言えば、調和融解する<sup>(22)</sup>。
4. 一方、旧状態図では約  $1090^\circ\text{C}$  で調和融解するとされていた  $PdSi$  は、約  $900^\circ\text{C}$  の包晶反応点で液相と  $Pd_2Si$  に分解する<sup>(16)</sup>。
5.  $PdSi$  の安定に存在する温度域は狭く、約  $820^\circ\text{C}$  以下で  $Pd_2Si$  と  $Si$  に分解する<sup>(16)</sup>。

ただし、これらの結論が詳細においてすべて正しいかどうかは、さらに今後の確認を必要とするものと考えられる。なお、文献 (16) と (22) の研究領域は  $X_{Si} = 0.3 \sim 0.35$  において重複しており、 $Pd_2Si$  の融点として、それぞれ  $1394^\circ\text{C}$ 、 $1398^\circ\text{C}$  ときわめて良い一致を見せている。

本節では、前節で導入した Pd-Si 液相の自由エネルギーと、Fig. 7 の状態図の知見をもとに、パラジウム・ケイ化物の生成熱・エントロピーを評価する。

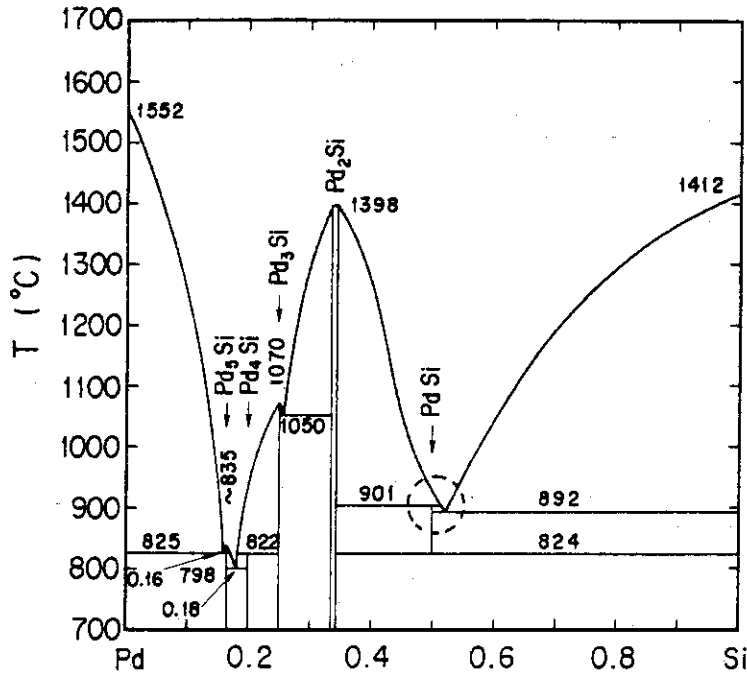


Fig. 7 Phase diagram of the system Pd-Si, which was synthesized from the works in refs. (16) for  $X_{Si} \geq 0.3$  and (22) for  $X_{Si} \leq 0.35$ .

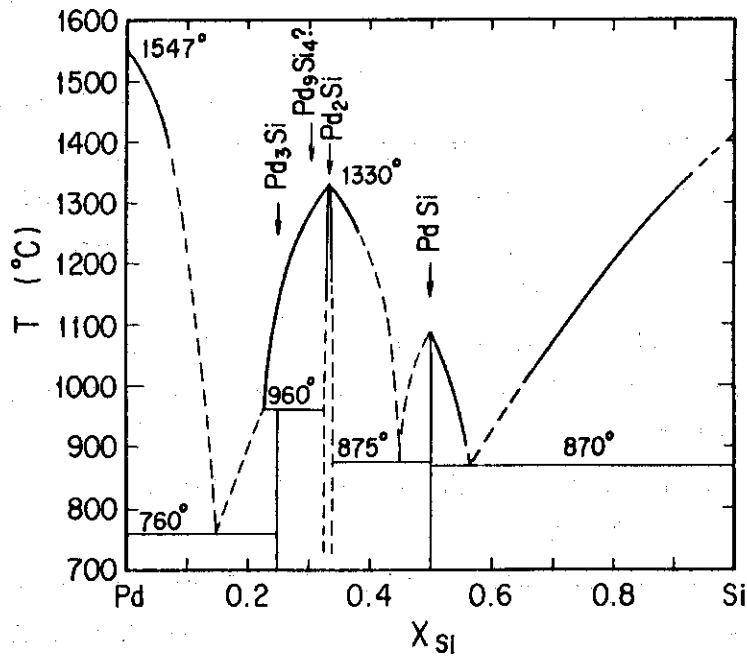


Fig. 8 Former phase diagram of the system Pd-Si shown in the compilation by Elliott (3).

2.3.2 Pd<sub>0.666</sub>Si<sub>0.333</sub> (Pd<sub>2</sub>Si)

Fig. 7, Fig. 8 に見るように Pd<sub>2</sub>Si は調和融解する。すなわち, Pd<sub>2</sub>Si は一定の温度で融解して同一の組成の液体となる。このような化合物の融解のエントロピー  $\Delta S_m$  は, 他の Me<sub>2</sub>Si 型の遷移金属化合物についての値を参考に, 次の2通りの方法で推定できる<sup>(8)</sup>。

1. 構成元素の  $\Delta S_m$  の和にある一定の値を加える。
2.  $\Delta S_m$  と融点 (T<sub>m</sub>) のプロット上で  $\Delta S_m$  の値を内挿もしくは外挿する。

第1の方法では,

$$\Delta S_m (\text{Me}_{0.666} \text{Si}_{0.333}) = \frac{2 \Delta S_m (\text{Me}) + \Delta S_m (\text{Si})}{3}$$

を, Co<sub>2</sub>Si, Ni<sub>2</sub>Si について文献 (8), (14) の値から計算すると, それぞれ, -2.57, -1.71 J/g-atom·K となる。両者の平均は -2.14 J/g-atom·K である。これから, Pd<sub>2</sub>Si の  $\Delta S_m$  は 14.6 J/g-atom·K となる。また, 第2の方法で, Co<sub>2</sub>Si と Ni<sub>2</sub>Si の  $\Delta S_m$  と T<sub>m</sub> の関係からは, Pd<sub>2</sub>Si の T<sub>m</sub> = 1671 K として,  $\Delta S_m = 14.4$  J/g-atom·K となる。したがって, ここでは,  $\Delta S_m = 14.5$  J/g-atom·K とする。したがって, 相転移の自由エネルギーは,

$$\Delta G^{S \rightarrow L} (\text{Pd}_{0.666} \text{Si}_{0.333}) = 24,230 - 14.50T \quad (\text{J/g-atom}) \quad (15)$$

と求められる。

同一組成の液相の生成の自由エネルギーは, 標準状態を Si, Pd とともに固体にとるとき, (7)~(10) より,

$$\Delta G^L (\text{Pd}_{0.666} \text{Si}_{0.333}) = -23,350 - 13.993T \quad (\text{J/g-atom}) \quad (16)$$

である。(14), (15) 式より, 化合物の生成の自由エネルギーは,

$$\Delta G (\text{Pd}_{0.666} \text{Si}_{0.333}) = -47,580 + 0.507T \quad (\text{J/g-atom}) \quad (17)$$

と求められる。

なお, 以上および以下の議論では, 液相および化合物の  $\Delta C_p = 0$  と近似する (Neumann-Kopp 則)<sup>(14)</sup>。したがって,

$$\Delta H_{f, 298} = -48 \quad \text{KJ/g-atom} \quad (18)$$

となる。(16) 式における端数は, 評価精度とは全く関係なく, 計算上の内的一致を保つ便宜上のものにすぎないことを, 明記しておく。

2.3.3 Pd<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub> (PdSi)

Fig. 7 の状態図の PdSi 相に関する部分には疑問がある。同図で破線の円で囲んだ部分は, Fig. 9(a)の模式図のように, 包晶反応と共晶反応の複合したものであろう。包晶温度 T<sub>p</sub> においては, 自由エネルギー線図 (Fig. 9(b)) 上において, Pd<sub>2</sub>Si と PdSi の  $\Delta G$  を結ぶ直線は液相の自由エネルギー曲線  $\Delta G^L$  と X<sub>Si</sub> > 0.5 の点Aにおいて接しなければならない。 $\Delta G (\text{Pd}_{0.5}$

Si<sub>0.5</sub>) の点から  $\Delta G^L$  に向けて  $X_{Si} > 0.5$  の方向に引ける接線は、 $\Delta G^L$  が複雑に波打ってでもない限り (このような事態はまずないであろう)、これ一本しかないはずなので、Fig. 9(a)のA点とB点は一致する。したがって、熱力学的に確からしい状態図は Fig. 9(c) のような形をしているはずであり、Fig. 7 のこの部分の液相線の形は明らかにおかしい。

Fig. 9(b)に見るように、PdSiが包晶反応によって液相から生成するか、液相から直接生成するかは、Pd<sub>2</sub>Si、PdSi、液相の三者の  $\Delta G$  のごくわずかな相対的位置の違いによって決定される。(すなわち、PdSiが調和融解する場合は、 $\Delta G(\text{Pd}_{0.666}\text{Si}_{0.333})$  と  $\Delta G(\text{Pd}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$  を結ぶ直線は、 $X_{Si} \leq 0.5$  で  $\Delta G^L$  と接する。) 換言すれば、PdSiについて包晶反応を仮定しても、調和融解を仮定しても、同相の熱力学量の評価値にはあまり大きな影響を及ぼさないであろう。

Pd<sub>2</sub>Si の融点から発する液相線の組成、温度は次式によって決定される。

$$\Delta G(\text{Pd}_{0.666}\text{Si}_{0.333}) = \frac{2}{3} \Delta \bar{G}_{\text{Pd}}^L + \frac{1}{3} \Delta \bar{G}_{\text{Si}}^L \quad (19)$$

(10), (11), (12), (17) 式と (19) 式を用いれば、各  $X_{Si}$  に対する液相線の温度が容易に計算できる。結果はFig. 10に実線で示した。  $X_{Si} = 0.5$  における液相線温度は 1134 K (861°C) である。したがって、ここでは、PdSiは1134 Kで調和融解するものと仮定する。

Chart による CoSi, FeSi, MnSi, NiSi に対する  $\Delta S_m$  と  $T_m$  のプロット<sup>(8)</sup> を外挿すると、PdSi の  $\Delta S_m$  を 16.2 J/g-atom·K と求められる。

$$\Delta G^{S \rightarrow L}(\text{Pd}_{0.5}\text{Si}_{0.5}) = 18,371 - 16.20T \quad (\text{J/g-atom}) \quad (20)$$

(19) 式と、 $X_{Si} = 0.5$  における  $\Delta G^L$  の値より、

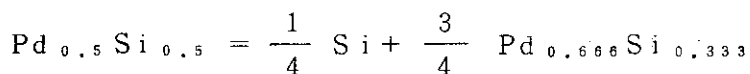
$$\Delta G(\text{Pd}_{0.5}\text{Si}_{0.5}) = -42,149 + 3.025T \quad (\text{J/g-atom}) \quad (21)$$

と求まる。したがって、

$$\Delta H_{f,298} = -42 \quad (\text{KJ/g-atom}) \quad (22)$$

である。

しかし、Fig. 7 の状態図のように低温でPdSi相が次の反応によって分解するのであれば、



$\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$  はむしろ次のようなものであろう。

$$\Delta H_{f,298}(\text{Pd}_{0.5}\text{Si}_{0.5}) > \frac{3}{4} \Delta H_f(\text{Pd}_{0.666}\text{Si}_{0.333}) = -36 \quad (\text{KJ/g-atom})$$

$$\Delta S_{f,298} > 0$$

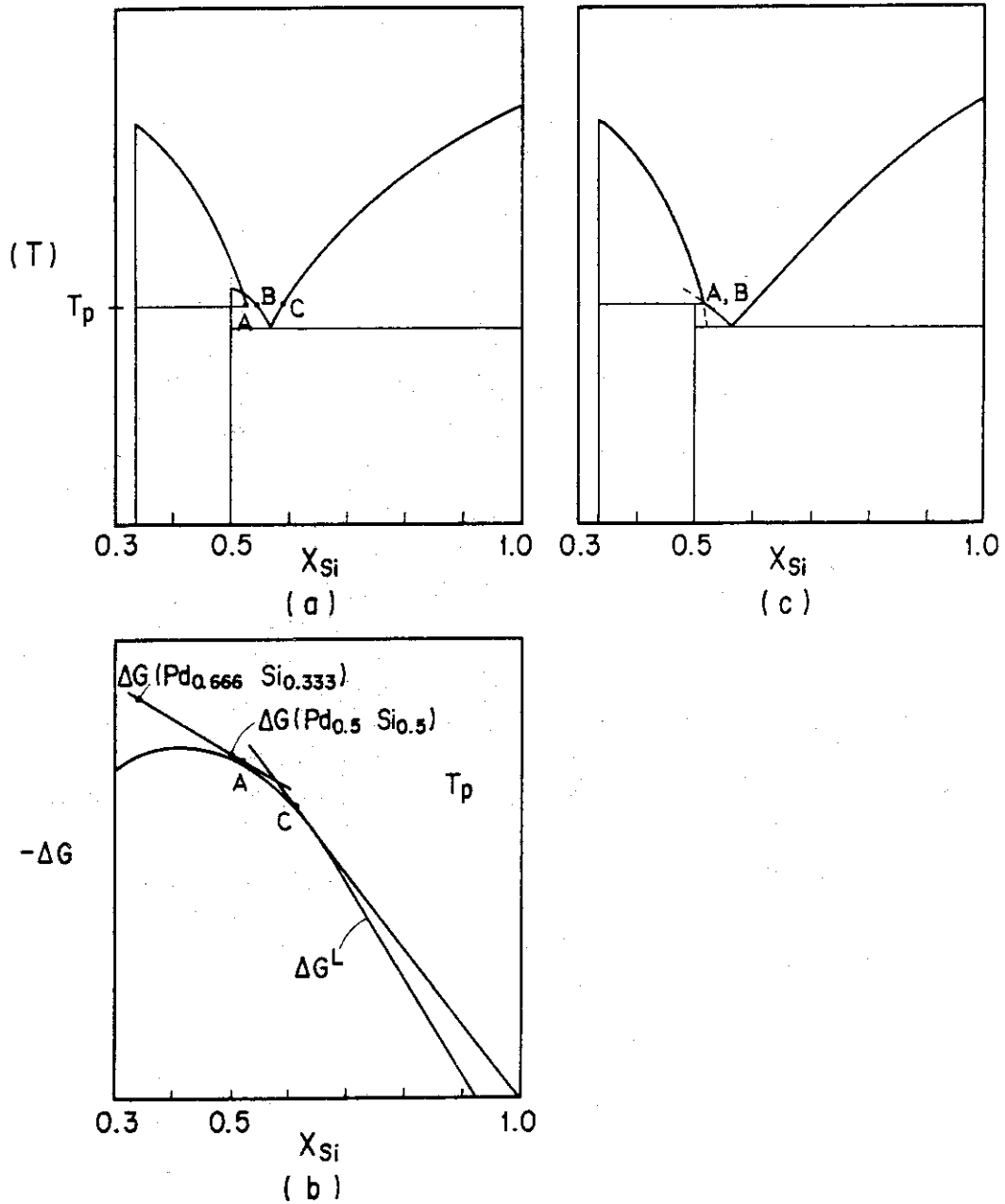


Fig. 9 Schematic representations concerning partial phase diagram around  $X_{Si}=0.5$ . The part enclosed in a circle in Fig. 7 is considered to be the overlap of peritectic and eutectic reactions. Considering relative positions of  $\Delta G$ 's of liquid alloys and silicides (fig.(c)), points A and B in fig.(a) should coincide to make fig.(c). Shape of liquidus around  $X_{Si}=0.5$  in Fig. 7 is considered erroneous.

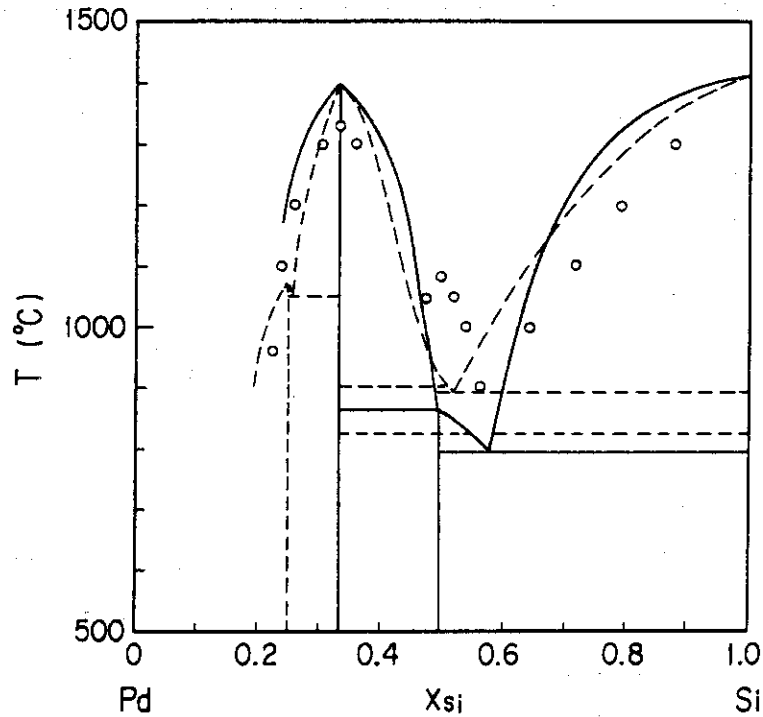


Fig. 10 Comparison of calculated and observed partial phase diagrams. Calculation (solid line) is based on eqs. (24)-(26) in § 2.4. Dashed line represents phase boundaries in Fig. 7; open circles, those in Fig. 8.

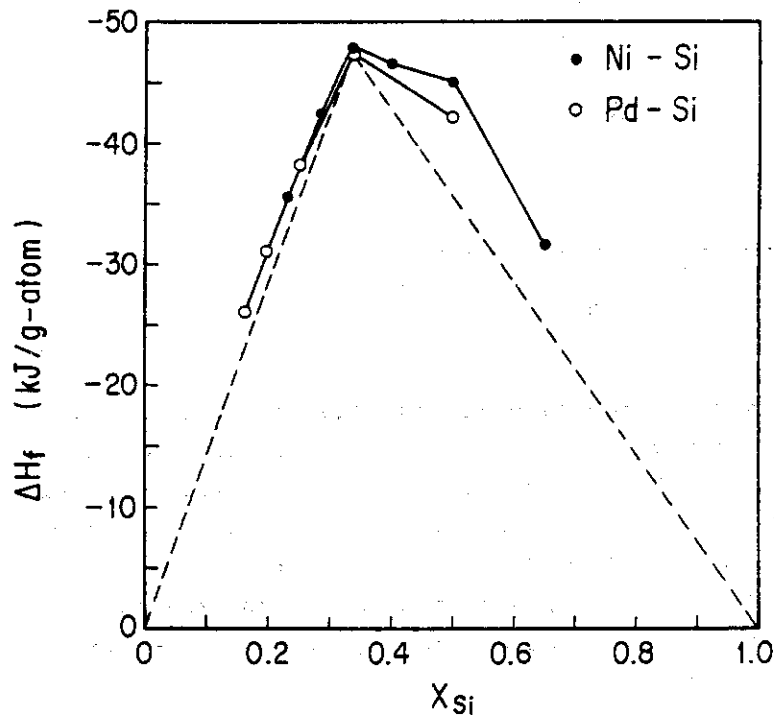


Fig. 11 Diagram used for estimation of heats of formation of lower silicides of Pd:  $\text{Pd}_{0.844}\text{Si}_{0.166}$  ( $\text{Pd}_5\text{Si}$ ),  $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$  ( $\text{Pd}_4\text{Si}$ ),  $\text{Pd}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$  ( $\text{Pd}_3\text{Si}$ ). Data for Ni silicides were taken from ref. (8).

そして、 $\Delta S_f, 298$  はかなり大きな正の値でなければならない。そのためには、PdSi の  $\Delta S_m$  は上で選んだ値より少くとも  $3 \text{ J/g-atom}\cdot\text{K}$  小さくしなければならないが、これは PdSi 安定性の上限が  $1100 \text{ K}$  を超えるという事実と調和しない。

Fig. 10 には、以上までに導出した熱力学値を用いて計算した状態図を実線で示し、実験による状態図（破線）と比較した。上述のように詳細では幾つかの問題点はあるが、導出した熱力学値が一応の妥当性を有することが確認できる。

### 2.3.4 その他のケイ化物

$\text{Pd}_3\text{Si}$ ,  $\text{Pd}_4\text{Si}$ ,  $\text{Pd}_5\text{Si}$  については、以上のような詳細な考察はさし控える。液相の自由エネルギー曲線に、(7), (8)式のような単純な形の相互パラメータを用いて解析的表現を与えるために、 $X_{\text{Si}} < 0.3$  の領域における実測値の再現性は犠牲になっているからである (Fig. 1, 6 参照)。

熱力学的に安定な相の  $-\Delta G$  は、化合物の  $-\Delta G$  の組成依存性のプロットにおいて、両隣りの相の  $-\Delta G$  を結ぶ線の上に位置しなければならない。そして、 $\Delta S_f \approx 0$  とすれば、 $\Delta H_f$  のプロットは当然同じ傾向を示す。この原理と、Ni-Si系化合物の値を参照して、Fig. 11のように  $\Delta H_f$  を選んだ。

なお、Chart は主としてアルミ化物の熱力学値を基礎に、白金族ケイ化物の  $\Delta H_f$  を推定している<sup>(6)</sup> が、2.2で述べた理由によりパラジウム・ケイ化物に関する限り、それらの推定値は大きすぎると考える。

## 2.4 熱力学データ — 推定値の要約

Liquid,  $X_{\text{Si}} \geq 0.3$  (Reference state : liquid Pd & Si)

$$\begin{aligned} \Delta G^L = & X_{\text{Si}} X_{\text{Pd}} (-310,000 + 155,000 X_{\text{Si}}) \\ & + 50 X_{\text{Si}} X_{\text{Pd}} T + RT (X_{\text{Si}} \ln X_{\text{Si}} + X_{\text{Pd}} \ln X_{\text{Pd}}) \quad (\text{J/g-atom}) \quad (23) \end{aligned}$$

Liquid,  $X_{\text{Si}} \geq 0.3$  (Reference state : solid Pd & Si)

$$\begin{aligned} \Delta G^L = & X_{\text{Si}} (50,550 - 30,000T) + X_{\text{Pd}} (17,562 - 9,623T) \\ & + X_{\text{Si}} X_{\text{Pd}} (-310,000 + 155,000 X_{\text{Si}}) \\ & + 50 X_{\text{Si}} X_{\text{Pd}} T + RT (X_{\text{Si}} \ln X_{\text{Si}} + X_{\text{Pd}} \ln X_{\text{Pd}}) \quad (\text{J/g-atom}) \quad (24) \end{aligned}$$

$\text{Pd}_{0.666}\text{Si}_{0.333}$  ( $\text{Pd}_2\text{Si}$ )

$$\Delta G = -47,580 + 0,507T \quad (\text{J/g-atom}) \quad (25)$$

$\text{Pd}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  (PdSi)



$$\Delta G = -42149 + 3.025T \quad (\text{J/g-atom}) \quad (26)$$

$$\Delta H_f, 298 \text{ (KJ/g-atom)}$$

$$\text{Pd}_{0.844}\text{Si}_{0.156} \quad -26$$

$$\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2} \quad -31$$

$$\text{Pd}_{0.75}\text{Si}_{0.25} \quad -38$$

$$\text{Pd}_{0.666}\text{Si}_{0.333} \quad -48$$

$$\text{Pd}_{0.5}\text{Si}_{0.5} \quad -42$$

### 3. SiC 層のPd 腐食

#### 3.1 現象の要約

ここでは、ORNL で得られた知見についての Tieggs による要約<sup>23)</sup>に基づいて、Pd 腐食現象の概略を述べる。Pd 腐食は高燃焼度の HEU 燃料粒子、 $\text{PuO}_{2-x}$  燃料についても認められているが、LEU 燃料としては、濃縮度 6~7% のいわゆる WAR (弱酸性イオン交換樹脂) 核燃料粒子、および高密度の天然  $\text{UO}_2$  核燃料粒子について認められている。WAR 核の公称組成は、 $\text{UC}_2$  および  $\text{UC}_{4.40}\text{O}_{1.43}$  である。LEU 燃料とは言っても燃焼度はかなり高く、一例をあげれば、WAR・ $\text{UC}_2$  核では全燃焼度 29% FIMA, うち  $^{239}\text{Pu}$  の核分裂割合は 83% に達する。これら WAR 核および天然  $\text{UO}_2$  核の燃焼度を一粒子当りの Pd 原子数に換算すると、 $3.9 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$  原子になる。(ちなみに、核直径・密度ともに大きい原研設計粒子では、Pu 核分裂割合を 20% とし、燃焼度 3% FIMA で、約  $3 \times 10^{15}$  原子/粒と、これらの粒子とはほぼ同程度の量の Pd が生成する。) 照射温度は 950~1600°C, 照射時間は約 90~250 日間であった。その結果、SiC 層中の貫通深さは小さいもので金相による検出限界 (0.5  $\mu\text{m}$ ) 以下から大きいものでは 26.5  $\mu\text{m}$  に達した。以下、Tieggs の叙述に従って幾つかの因子の影響について述べる。

##### ① 燃料核組成

燃料核の化学形態が何らかの影響を及ぼしている証拠はない。この点は Pearson らの炉外模擬実験<sup>(24)</sup>でも確認されている。ただし、低密度の WAR 核の方が高密度の核よりも核外への Pd 放出は著しいようである。

##### ② 温度依存性

SiC 層の Pd 貫通速度は次式で整理される。

$$P (\mu\text{m}/\text{h}) = 4.62 (\mu\text{m}/\text{h}) \exp \left( \frac{-135.8 \text{ KJ}/\text{mole}}{RT} \right)$$

ただし、金相では各々の粒子の一断面しか観察できないことと、照射中の温度の変動のために、測定値のばらつきは大きい。

##### ③ 濃度依存性

HEU 燃料粒子についての経験も含めれば、Pd 腐食は  $1.9 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$  Pd 原子/粒の範囲のすべての濃度で認められている。単位粒子換算のかわりに単位 SiC 内表面積換算でも、Pd 腐食反応の濃度しきい値の存在は認められない。これは Pd 腐食が SiC 内面に均一に起こるのではなく、SiC 内面に "nodule" 状に蓄積した Pd によって局所的に進行するためと考えられる。

##### ④ SiC 層の性質

上述した LEU 燃料粒子の SiC 層の密度は  $3.200 \sim 3.21 \text{ g}/\text{cm}^3$ , 蒸着温度は 1550°C; 速度は  $\sim 0.25 \mu\text{m}/\text{min}$  であった。HEU 燃料粒子のデータも含めて、1550°C 蒸着の SiC について、Pd 貫通速度を蒸着速度に対してプロットすると、確かに相関があるようである。すなわち、蒸着速度が大きい SiC の方が腐食の進行が速い傾向がある。

なお、金相上で Pd 腐食の生じた部分は溶融を起こした形跡がある。Pd の蓄積箇所と温度勾配の方向とに相関は見られない<sup>(25)</sup>。また、炉外模擬実験では、Pd 貫通速度の温度依存性は約 1400°C で変わり、急速になる傾向を示した<sup>(24)</sup>。Pearson ら<sup>(24)</sup> は、SiC 層の Pd 腐食における Pd-Si 系の熱力学的挙動の重要性に着目し、Elliott の状態図 (Fig. 8) および Searcy と Finnie の三元系状態図 (Fig. 17) に基いて、考察を加えている。

### 3.2 Pd-Si-C 三元系の挙動

本節では、2章で評価した Pd-Si 系の熱力学値を基礎に、Pd-Si-C 三元系の挙動を予測する。そのための準備として、三元系を構成する他の 2つの二元系、Pd-C 系と Si-C 系とについて、以下にまず検討する。

#### 3.2.1 Pd-C 二元系

Pd-C 二元系は単純な共晶系を示す<sup>(26)</sup>。共晶温度は  $1504 \pm 16^\circ\text{C}$  と測定されている<sup>(27)</sup>が、共晶点の組成は不明である。しかし、液体 Pd 中の C の溶解度は非常に小さいようである。Moffat の状態図<sup>(26)</sup>では幾つかの断片的な情報をもとに、共晶点の組成を仮に  $X_C \approx 0.03$  に置いている。

ここでは、Pd-C 液相を理想溶体と仮定して、2.2.2 で述べた方法によって二元系状態図を計算した。ただし C の黒鉛→液相転移の自由エネルギーとして、以下の値を用いた<sup>(28)</sup>。

$$\Delta G^{G \rightarrow L} = 114,224 - 27.196T \quad (27)$$

Fig. 12 に示した計算結果では、共晶点は  $X_C = 0.013$ ,  $T = 1530^\circ\text{C}$  と妥当なものになっている。

#### 3.2.2 Si-C 二元系

Si-C 二元系については、形は同一だが細部において異なった 2つの状態図が出されている (Fig. 13, 実線および破線)<sup>(3)</sup>。しかし、Elliott<sup>(3)</sup> および Shunk<sup>(29)</sup> に引用されている幾つかの知見は、どちらかと言えば破線の方を支持しているようである。

ここでは、やはり Si-C 液相を理想溶体と仮定して、状態図を計算した (Fig. 13, 点線) : 結果はこのような高温における測定誤差の範囲内で、実測と良く一致していると言えよう。なお、SiC の生成の自由エネルギーには、 $\beta$ -SiC に対する次のものを用いた<sup>(30)</sup>。

$$\Delta G (\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}) = -36,600 + 3.975T \quad (28)$$

Si-C 液相中の相互作用を考慮したより厳密な取扱いは文献(5)を参照されたい。

#### 3.2.3 Pd-Si-C 三元系への拡張

三元系溶体の性質を予測するには、二元系の相互作用の知見を基礎に剰余自由エネルギーを次のように仮定する方法が、広く採用されている<sup>(4)(17)</sup>。

$$\Delta^E G = \sum X_i X_j \Omega_{ij} \quad (29)$$

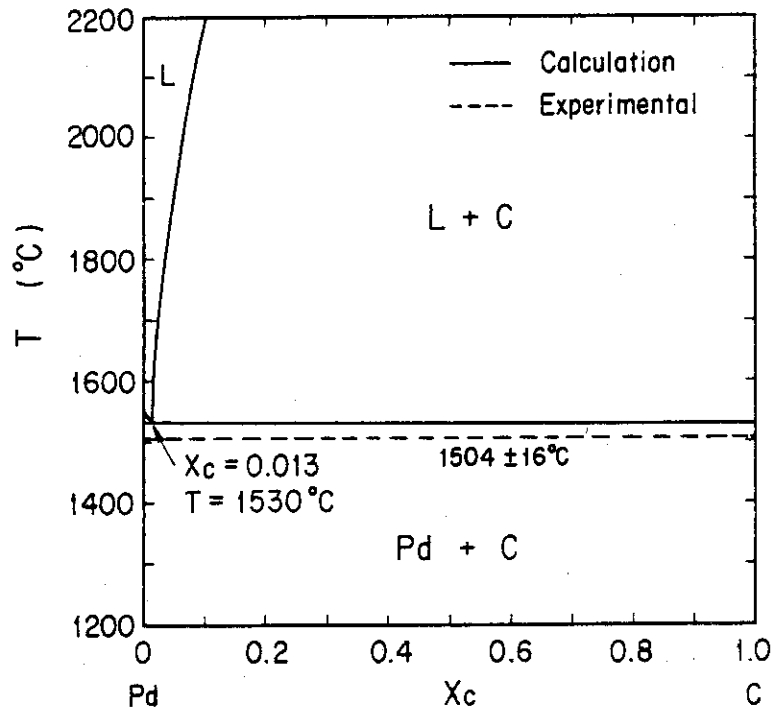


Fig. 12 Calculated phase diagram of system Pd-C. Calculation presupposes ideal liquid. Experimental eutectic point is that by Nadler and Kempter (27).

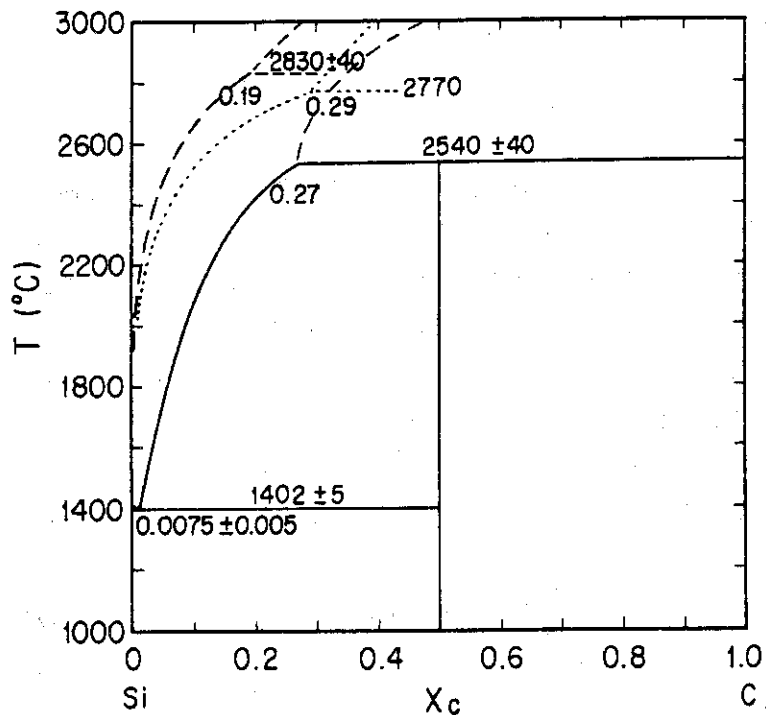


Fig. 13 Comparison between calculated and observed phase diagrams of system Si-C. Calculation (dotted line) presupposes ideal liquid. Both broken and solid lines are from the compilation by Elliott (3)

$$X_i + X_j + X_k = 1$$

Pd-Si-C三元系液相では、上に見てきたようにPd-C, Si-C間の相互作用は無視できるので、その剰余自由エネルギーは単に

$$\begin{aligned} \Delta^E G^L = & \{-232,500 - 77,500 (X_{Pd} - X_{Si})\} X_{Pd} X_{Si} \\ & + 50 X_{Pd} X_{Si} T \end{aligned} \quad (30)$$

と表わされる。ただし、Pd-Si間の相互作用パラメータは数式取扱い上の便宜のために<sup>(31)</sup>(7)式から変形されている。

したがって、Cの部分モル自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_C^L = & \Delta G^L - \sum X_i \left( \frac{\partial \Delta G^L}{\partial X_i} \right)_{X_j, X_k} + \left( \frac{\partial \Delta G^L}{\partial X_C} \right)_{X_{Pd}, X_{Si}} \\ = & RT \ln X_C + \{232,500 + 155,000 (X_{Pd} - X_{Si})\} X_{Pd} X_{Si} \\ & - 50 X_{Pd} X_{Si} T \end{aligned} \quad (31)$$

となる。標準状態を黒鉛にとると、(27)式より

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_C^L = & 114,224 + \{232,500 + 155,000 (X_{Pd} - X_{Si})\} X_{Pd} X_{Si} \\ & - 27,196 T + RT \ln X_C - 50 X_{Pd} X_{Si} T \end{aligned} \quad (32)$$

となる。そして、(32)式の値を0とすれば、温度Tにおいて黒鉛と平衡する液相の組成が得られる。Fig. 13に見る通り、計算ではSiC相の仮定な調和融点、すなわち $X_C \leq 0.29$ の液相線の外挿が $X_C = 0.5$ の直線と交わる温度は3104K (2831°C)である。したがって、Pd-Si-C三元系の3104K以上の挙動に関しては、黒鉛相と液相の2つだけを考慮すれば良い。Fig. 14がこうして求められた3273Kにおける三元系等温状態図である。もしも、Pd-Si相互作用が存在しないなら、つまり、液相が理想溶体であれば、等温状態図におけるC+L/L相境界は図で $X_C^{Pd}$ と $X_C^{Si}$ を結ぶ直線になる。しかし、Fig. 14では、PdとSiの強い負の相互作用の存在、すなわち、Pd原子とSi原子が互いに混ざり合おうとする傾向のために、理想溶体の場合に比べCが液相から排除される傾向が現われている。

Fig. 12~14から、約1800K (約1530°C)以下では、Pd-Si液相中へのCの溶解度は無視しても、十分良い近似が得られることが分かる。以下では、この近似によって、各温度における三元系状態図を予測する。

①  $T \geq 1671K$  (Fig. 16a)

1671K以上ではFig. 7に見るように、Pd-Si二元系は $X_{Si} \approx 0.06$ 以上の領域において連続な液相である。したがって、SiC相については、

$$\langle SiC \rangle = [Si]_{Si+Pd} + \langle C \rangle \quad (33)$$

という反応を考慮すれば良い。ここで、 $\langle \rangle$ は組成不変の固相であることを、 $( )$ は溶体中の成分であることを示す。Cの活量はこの場合1と置けるので、平衡の条件は、

$$2 \Delta G (Si_{0.5} C_{0.5}) = \Delta \bar{G}_{Si}^L \quad (34)$$

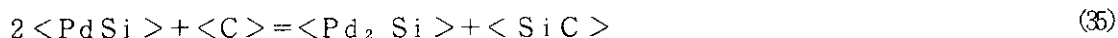
となる。(13) 式を右辺に、(28) 式を左辺に代入すれば、温度Tにおいて、SiC相および黒鉛と平衡する液相の組成が求まる (Fig. 15 参照)。1773Kでの結果をFig. 16 aに示した。SiC相と平衡する液相の組成はほぼ  $Pd_{0.63} Si_{0.37}$  である。

②  $1343K \leq T \leq 1671K$  (Fig. 16 b)

1671K以下では  $Pd_2Si$  相が安定になり、 $\Delta \bar{G}_{Si}^L$  の組成依存性を示す曲線は Fig. 15 の破線に見るように、不連続性を示す。SiC相および黒鉛と平衡するのは、 $Pd_2Si$ 相である。したがって状態図は Fig. 16 b のようになる。

③  $T \leq 1343K$  (Fig. 16 c)

1343K以下に次第に温度が低下していくと、Fig. 16 bの  $X_{Si} < 0.333$  の部分には順に  $Pd_3Si$  (1343K),  $Pd_5Si$  (1108K),  $Pd_8Si$  (1095K) が出現する。一方、 $X_{Si} > 0.333$  の部分では、 $\sim 1170K$ 以下で  $PdSi$  が出現する。しかし、(25), (26), (28) 式より、同相は次の反応に関して不安定である。



したがって、1343Kより低温においても、三元系状態図は Fig. 16 b から基本的には変化せず、パラジウム・ケイ化物相の出現とともに、 $L_1 + C$  および  $L_2 + SiC$  の領域が狭くなっていき、ついには消滅してしまうだけである。Fig. 16 cには1123Kにおける状態図を示した。

Fig. 17は Searcy と Finnie<sup>(32)</sup>によって実験的に決定された等温状態図である。温度は明示されていないが、1443Kと考えられる。基本的には Fig. 16 c と一致しているが、1443K (1170°C) では実は  $PdSi$  と  $Pd_3Si$  は融解してしまっているため、状態図は Fig. 16 b のような形をしているべきである。なお、Searcy と Finnie は、Me-Si-C三元系状態図と、遷移金属炭化物とケイ化物の相対的安定性に関する考察に基づいて、白金族ケイ化物の生成熱を推定しているが、明らかに小さすぎる値を得ている (文献(8)参照)。

### 3.3 考 察

Pdの熱中性子核分裂収率は、 $^{235}U$ については1.578%にすぎないが、 $^{239}Pu$ では15.893%にも達する<sup>(33)注2)</sup>。したがって、低濃縮ウランで全燃焼度中の $^{239}Pu$ 燃焼の割合を2割と仮定すると、その収率は4.44%となってSr (8.35%)の約 $\frac{1}{2}$ 、Mo (2.412%)の約 $\frac{1}{6}$ の量に上る。しかも、Pdは周期表上では第2遷移系列のほぼ終端に位置するので、その結合エネルギーは比較的低い<sup>(34)</sup>。したがって、他の遷移金属FPであるMo, Tc, Ru, Rhに比べて蒸気圧が高く、燃料核から放出され易いことが理解できる。例えば、Pdと、周期表上で左隣に位置するRhとの単体の蒸気圧を比較すると、それぞれ、1400°Cで $3.6 \times 10^{-3}$ ,  $1.3 \times 10^{-7}$  mmHg とPd蒸気

注2)  $^{106}Ru \xrightarrow{1.01y} ^{106}Pd$  を含む。すなわち Pd 105, 106, 107, 108。

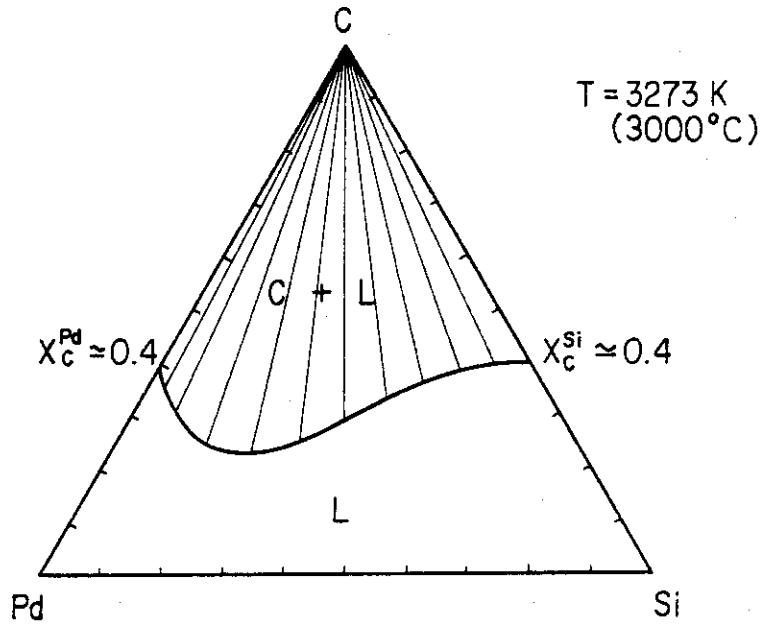


Fig. 14 Predicted ternary phase diagram at 3273K. Solubility of carbon in liquid is affected by the presence of negative interaction between Pd and Si.

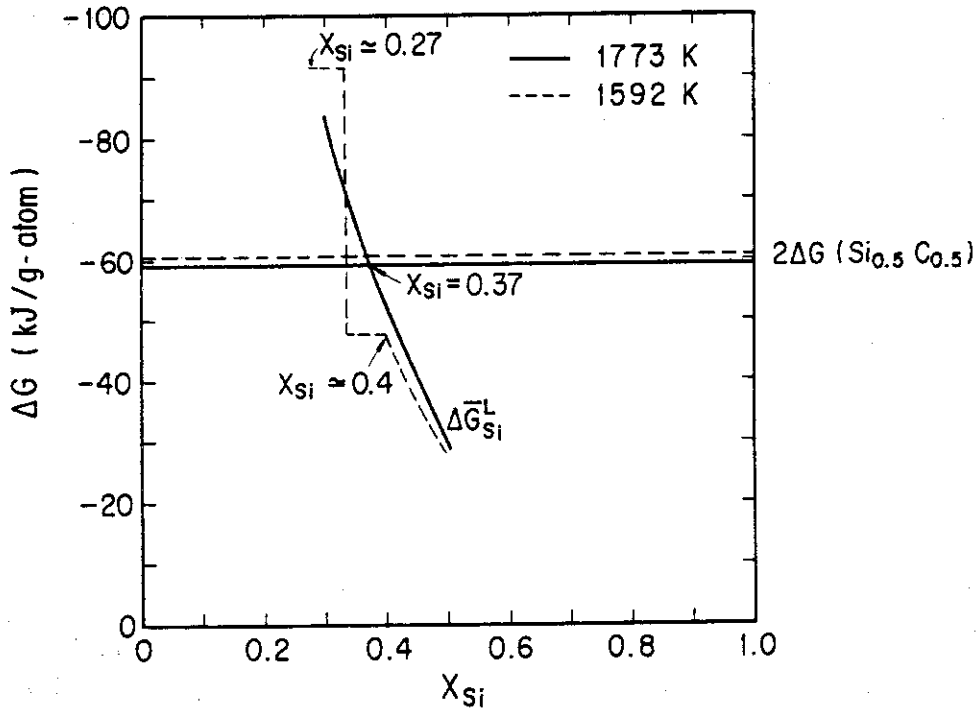
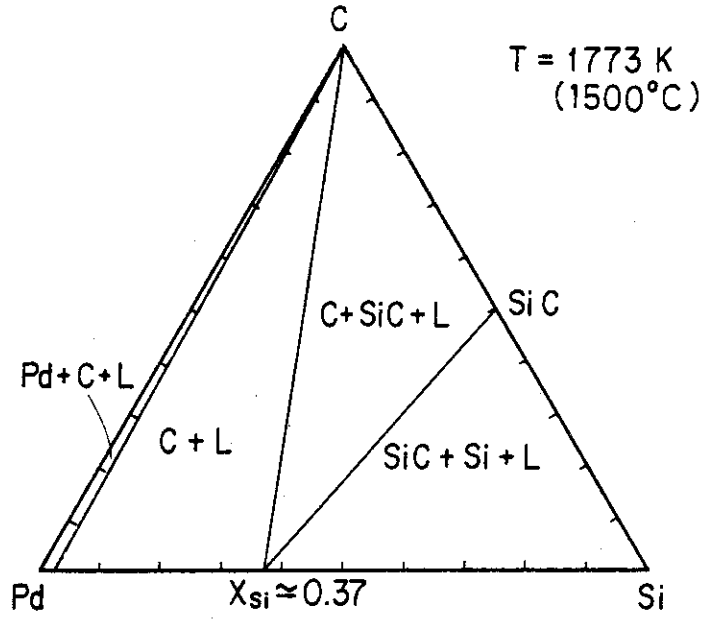


Fig. 15 Equilibrium between SiC and Pd-Si liquid alloys or Pd silicides. At 1773K liquid alloy of composition  $X_{Si} = 0.37$ , but below 1671K the compound  $Pd_2Si$  are in equilibrium with SiC.



(a)

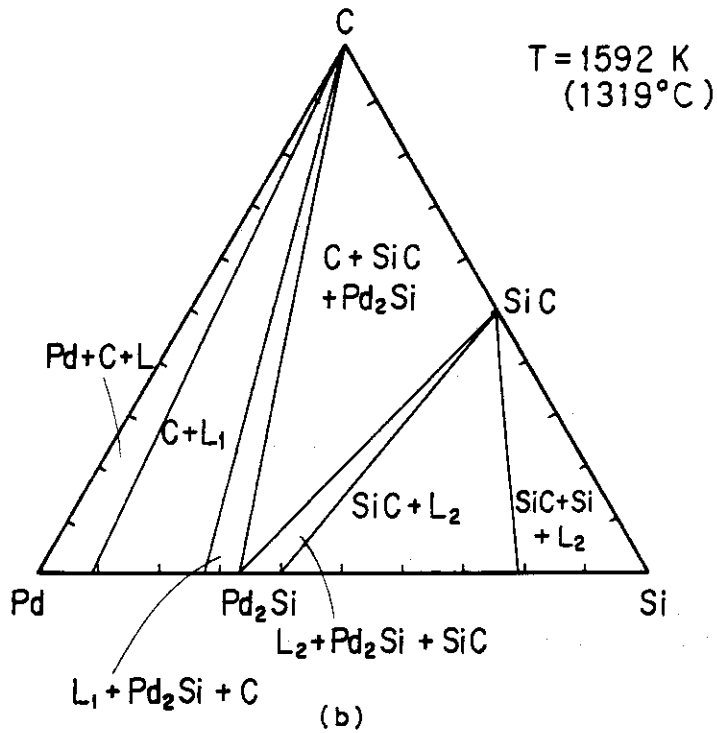


Fig.16 Predicted ternary phase diagrams of Pd-Si-C below 1800K



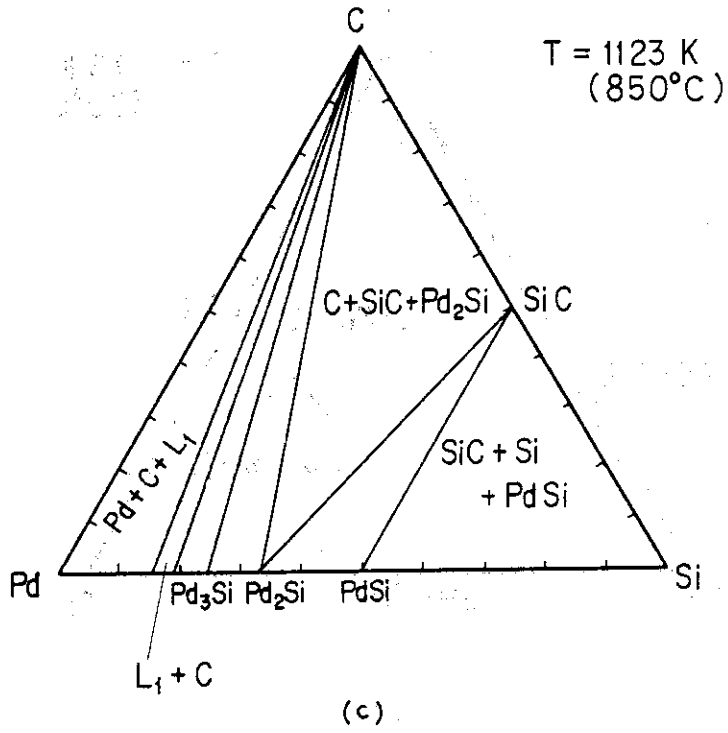


Fig.16 (continued)

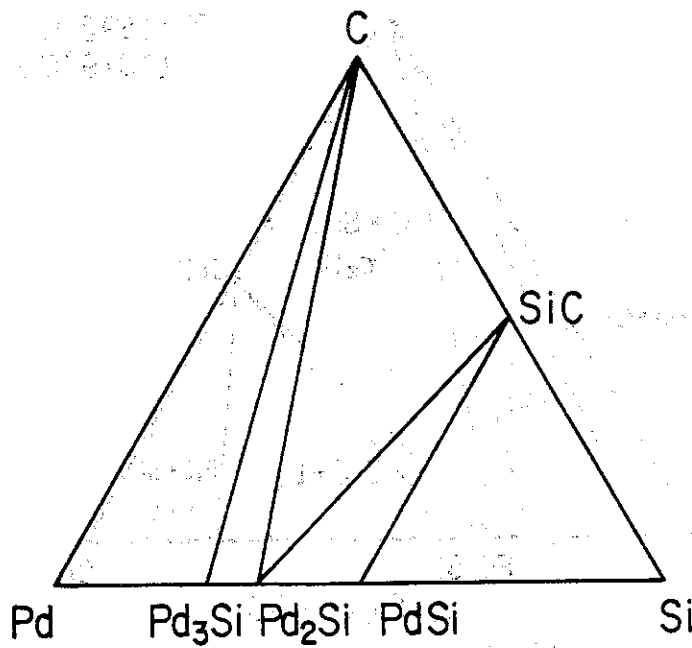


Fig.17 Tentative ternary phase diagram experimentally determined by Searcy and Finnie (32)

圧の方が4けたも高いことが分かる。そして、単に蒸気圧だけの比較から言えば、Pd 蒸気圧は燃焼初期の  $\text{UO}_2$  上の Sr, Ba の蒸気圧に近い。しかし、燃焼の進行とともに被覆粒子内の酸素ポテンシャルが上昇する結果、Sr, Ba 蒸気圧は最終的にはこれより2けた低くなるであろう<sup>35)</sup>。このような単純な考察からは、照射開始後 Pd が燃料核から放出されて SiC 層内面に蓄積し始めるまでの時間は、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$  と  $^{90}\text{Sr}$  の中間となろう。Flowers の試算では、 $1250^\circ\text{C}$  における LTI 被覆  $\text{UO}_2$  ( $800\ \mu\text{m}\ \phi$ ) からの放出の遅延時間は、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$  では約1日、 $^{90}\text{Sr}$  では約100日である<sup>36)</sup>。したがって、Pd については同温度で照射開始後数日～数10日で SiC 層内面に達することが予想される。SiC 層内面に達した Pd によって、どのような反応が起こるかは、Pd-Si-C 三元系の熱力学的挙動によってある程度まで予測できる。

Fig. 18a, 19a は Pd-Si-C 系の自由エネルギーの三次元プロットである。同プロットでは  $\Delta G$  軸は上方が負にとってあることに注意されたい。図で影を付した面が三元系の自由エネルギー最小面であって、熱力学的平衡が達成されている限り、系はこの面上に位置している。そして、この面上で SiC と Pd とを結んでいる線（一点鎖線）が両者の間の反応の径路である。Fig. 18a は  $1070^\circ\text{C} \sim 1398^\circ\text{C}$  の状態を模式的に示してある。これから、Fig. 18b のような反応が可能である。Pd は SiC と反応して  $\text{Pd}_2\text{Si}$  を生成し、 $\text{Pd}_2\text{Si}$  の表面はさらに Pd との間に液相  $L_1$  を形成するであろう<sup>注3)</sup>。Fig. 18a は  $\text{Pd}_2\text{Si}$  層を横切って、Pd, Si 両成分の  $\Delta G$  には大きな落差が存在することを示している。この  $\Delta G$  の落差によって、Si は界面 I から II へ、Pd は II から I へ移動する。そして、界面 II において Si は液体層中に溶解する。液体層の組成は界面 II から界面 III まで連続的に変化する。それとともに、 $\Delta G$  も連続的に変化する。例えば、 $1592\text{K}$  では  $X_{\text{Si}} = 0.27$  から  $0.09$  まで変化する。すなわち、界面 III では  $X_{\text{Si}} > 0$  の濃度の液体が、Pd を含む熱分解炭素層に接している。熱分解炭素中では  $\Delta G$  は一定である。以上が、熱力学的に予測できる限りの系の状態である。このような状態から Pd 腐食を説明するためには、界面 III から流入する Pd の大半が界面 II で液相を形成することに費され、 $\text{Pd}_2\text{Si}$  層自体は成長せずに Pd を界面 II から界面 I に、Si を界面 I から界面 II に輸送しつつ、Fig. 18b 上で右方に移動すると想定すれば良いであろう。すなわち、 $\text{Pd}_2\text{Si}$  層は一種の移動溶媒 (traveling solvent) として、SiC 層を浸食しながら、後方に液相を排出していくものと考えられる。結晶成長法における移動溶媒法<sup>(37)</sup>というのは、2つの組成同一の化合物の間に薄い溶媒物質を狭み、2つの界面間に温度差をつけて溶媒物質を移動させながら、移動した後方に単結晶を形成させるものである。溶質の移動は、溶解度の高い高温側から溶解度の低い低温側に向けて起こる。それとともに、溶媒は高温側に移動する。このとき溶質の  $\Delta G$  は溶媒の両側で一定であっても構わない。しかし、上で述べたように  $\text{Pd}_2\text{Si}$  が移動溶媒として作用するとしたら、その駆動力は本質的に両界面間における  $\Delta G$  の差であるという点が、通常の移動溶媒法の場合と異なる。

Fig. 19 は  $1398^\circ\text{C}$  以上の場合を示す。同温度以上では  $\text{Pd}_2\text{Si}$  相は存在しない。SiC と Pd の間には液相が形成され、液体層を横切って存在する  $\Delta G$  の勾配を駆動力として、Pd と Si が互いに反対方向に移動する。したがって、Pd 腐食反応は、単にこの液体層の成長に伴う SiC 層の潰食と解することができる。

注3) Fig. 18a の三相共存領域は、Fig. 18b では単に界面としてしか現われないことに注意。界面は熱力学的には  $\Delta G$  一定となる場所である。

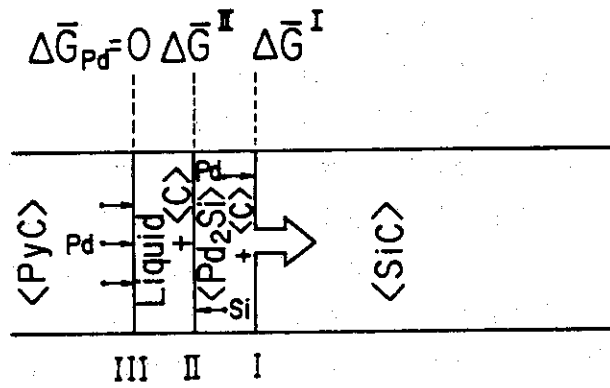
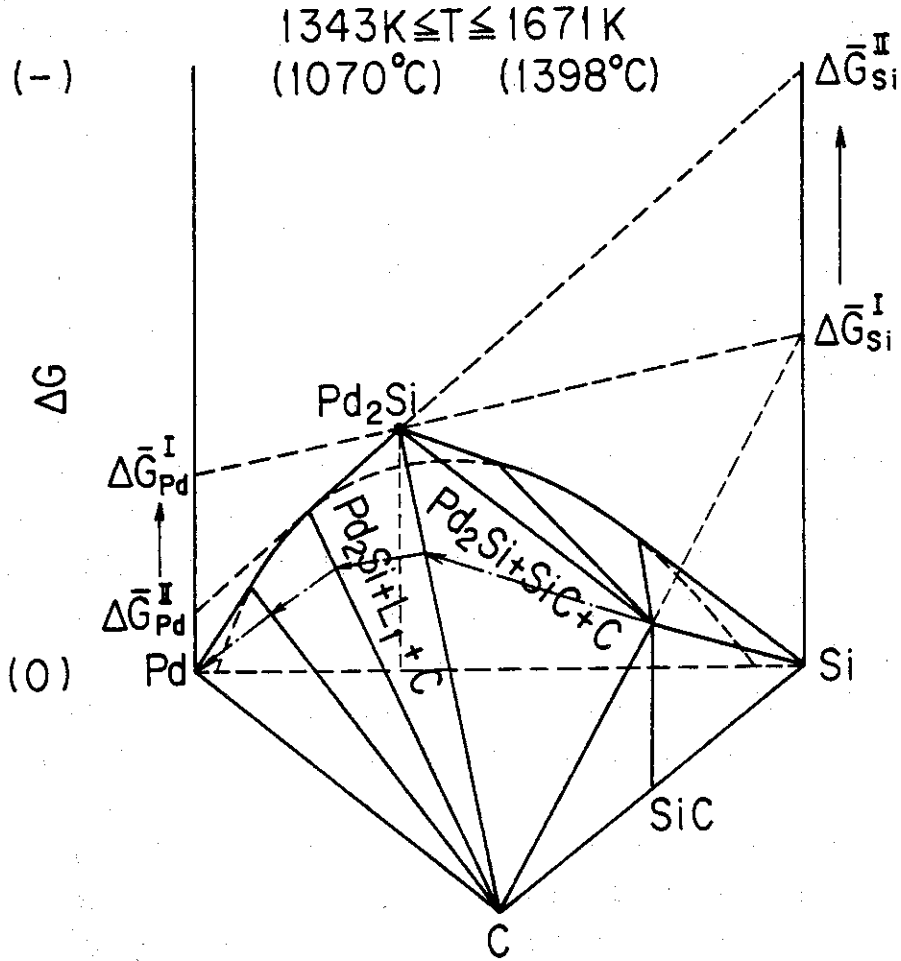


Fig. 18 (a) Schematic drawing of minimum free energy surface of ternary system Pd-Si-C in the temperature range 1343-1671K.

(b) Postulation of Pd attack on SiC derived from fig. (a).

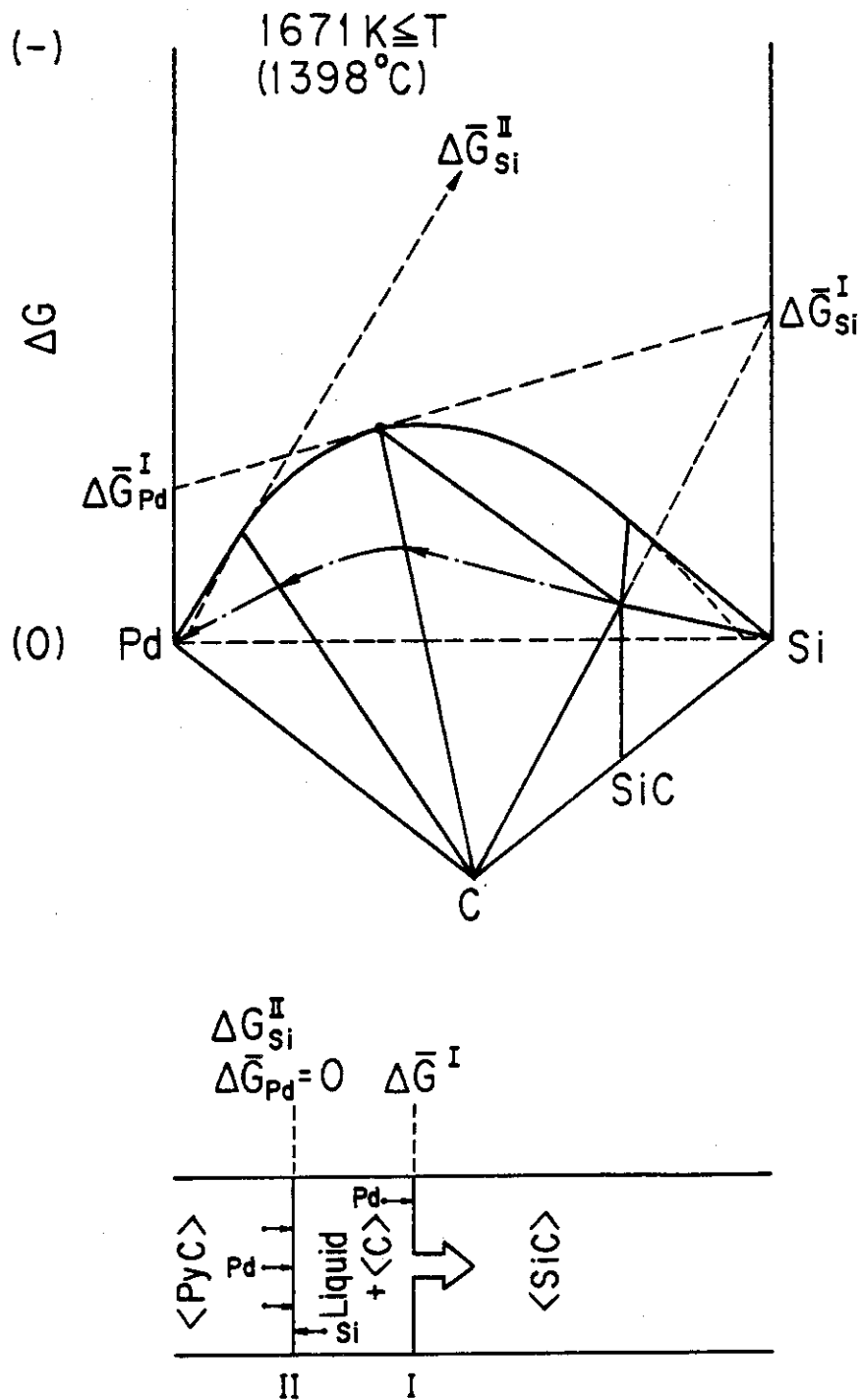


Fig. 19 (a) Schematic drawing of minimum free energy surface of ternary system Pd-Si-C above 1671K.  
(b) Postulation of Pd attack on SiC derived from fig.(a).

以上のように、約 $1400^{\circ}\text{C}$ を境にPd腐食の機構が異なると考えられることは、Pearsonら<sup>(24)</sup>が約 $1400^{\circ}\text{C}$ 以上でPd貫通速度が上昇していることと良く一致する。一方、 $1070^{\circ}\text{C}$ 以下では Fig. 18 bで  $\text{Pd}_2\text{Si}$  層と液体層との間にさらに  $\text{Pd}_3\text{Si}$  層が形成される結果 (Fig. 16 c 参照), 上で  $\text{Pd}_2\text{Si}$  層について想定したような移動溶媒機構は起きにくいであろう。したがって、 $1070^{\circ}\text{C}$ 以下ではPd腐食は起きにくくなるものと考えられる。

## 4. 結 論

SiC層のPd腐食反応では、Pd-Si-C系の熱力学的挙動が重要な役割を果たしていることが推測される。Pd-Si-C系の熱力学的挙動は、Pd-Si系の熱力学的性質に多く依存している。本研究では、第1に、このPd-Si系の熱力学的性質を評価し、次の結果を得た。

① Pd-Si液相の生成の自由エネルギー $\Delta G$ を評価し、計算に適する解析的表現を与えた。

② 液相の $\Delta G$ および、Pd-Si二元系状態図に基いてPdケイ化物の生成熱を推定した。

以上の成果は、§ 2.3に要約しておいた。

Pd-Si-C三元系に関しては、次の作業を行った。

③ Pd-C, Si-Cのそれぞれの二元系において、液相中の異原子間相互作用を無視しても十分な近似が得られることを示した。

④ 1800K以下ではPd-Si液相中へのCの溶解度は無視できることを示した。

⑤ 三元系状態図を、1671K以上、1343K~1671K、1343K以下の3つの場合に分類し、予測した。(Fig. 16)

以上、第3章で得られた三元系の熱力学的挙動に関する予測をもとに、SiC層のPd腐食反応について考察を加えた(§ 3.3, Fig. 18, 19)。Pd腐食反応は1343K(1070°C)以上でさかんになり始め、1671(約1400°C)以上で加速されると考えられる。

## 謝 辞

本研究の遂行に当り、燃料工学部下川純一部長、燃料照射研究室井川勝市室長には御激励を賜った。また、National Physical LaboratoryのDr. T. G. Chartからは貴重な文献と有益な示唆を、Centre National de la Recherche ScientifiqueのDr. R. Castanetからは進展中の測定に関する貴重な情報をいただいた。Pd-Si系の熱力学測定、評価作業はDr. Castanetのもとで現在も進行中のこと(§ 2.2.1脚注参照)、本研究で提出した暫定的な評価値が更新されるものと期待する。

## 4. 結 論

SiC層のPd腐食反応では、Pd-Si-C系の熱力学的挙動が重要な役割を果たしていることが推測される。Pd-Si-C系の熱力学的挙動は、Pd-Si系の熱力学的性質に多く依存している。本研究では、第1に、このPd-Si系の熱力学的性質を評価し、次の結果を得た。

① Pd-Si液相の生成の自由エネルギー $\Delta G$ を評価し、計算に適する解析的表現を与えた。

② 液相の $\Delta G$ および、Pd-Si二元系状態図に基いてPdケイ化物の生成熱を推定した。

以上の成果は、§ 2.3に要約しておいた。

Pd-Si-C三元系に関しては、次の作業を行った。

③ Pd-C, Si-Cのそれぞれの二元系において、液相中の異原子間相互作用を無視しても十分な近似が得られることを示した。

④ 1800K以下ではPd-Si液相中へのCの溶解度は無視できることを示した。

⑤ 三元系状態図を、1671K以上、1343K~1671K、1343K以下の3つの場合に分類し、予測した。(Fig. 16)

以上、第3章で得られた三元系の熱力学的挙動に関する予測をもとに、SiC層のPd腐食反応について考察を加えた(§ 3.3, Fig. 18, 19)。Pd腐食反応は1343K(1070°C)以上でさかんになり始め、1671(約1400°C)以上で加速されると考えられる。

## 謝 辞

本研究の遂行に当り、燃料工学部下川純一部長、燃料照射研究室井川勝市室長には御激励を賜った。また、National Physical LaboratoryのDr. T. G. Chartからは貴重な文献と有益な示唆を、Centre National de la Recherche ScientifiqueのDr. R. Castanetからは進展中の測定に関する貴重な情報をいただいた。Pd-Si系の熱力学測定、評価作業はDr. Castanetのもとで現在も進行中のこと(§ 2.2.1脚注参照)、本研究で提出した暫定的な評価値が更新されるものと期待する。

## 記 号 表

$a$	activity
$C_p$	specific heat at constant pressure
$\Delta C_p$	$\Sigma C_p$ ( products ) - $\Sigma C_p$ ( reactants )
$G$	Gibbs free energy
$\Delta G$	free energy of formation or reaction
$\Delta^E G$	Excess free energy of formation
$\bar{G}$	partial molar free energy
$\Delta H$	heat of formation or reaction
$N$	Avogadro's number ( $6.02 \times 10^{23}$ )
$R$	gas constant ( $8.3143 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$ )
$\Delta S$	entropy of formation or reaction
$\Delta^E S$	excess entropy of formation
$T$	absolute temperature
$X$	atomic fraction
$Z$	coordination number
$\epsilon$	bond energy
$\Omega$	interaction parameter
f	formation
m	fusion
{ }	liquid
< >	solid of invariant composition
( )	dissolved in solution



## 参 考 文 献

1. 多目的高温ガス実験炉設計室, 「GACによる「多目的高温ガス実験炉の設計評価」——最終評価報告書の検討——」, 原研所内報告 (1982. 1)
2. 湊 和生 他, 未発表研究
3. R. P. Elliott, "Constitution of Binary Alloys, First Supplement", McGraw Hill, New York (1965), p. 732
4. L. Kaufmann and H. Bernstein, "Computer Calculation of Phase Diagrams", Academic Press, New York (1970)
5. L. Kaufmann, CALPHAD, 3, 45 (1979)
6. R. Hultgren et al., "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Binary Alloys", ASM, Ohio (1973)
7. T. G. Chart, High-Temp. High Press., 2, 461 (1970)
8. T. G. Chart, High-Temp. High Press., 5, 241 (1973); National Physical Laboratory Report DCS 18 (1972)
9. N. A. Vatolin et al., Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Metally 3, 107 (1974)
10. N. A. Vatolin et al., Russian J. Phys. Chem., 45, 1146 (1971)
11. P. J. Bowles et al., J. I. S. I., 202, 113 (1964)
12. C. Bergman et al., J. de Phys. Colloq., supplément n°8, C 8, 591 (1980)
13. I. Arpshofen et al., Z. Metall., 72, 776 (1981)
14. O. Kubashewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed., Pergamon Press, Oxford (1979)
15. M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill, New York (1958)
16. H. Langer and E. Wachtel, Z. Metall., 72, 769 (1981)
17. M. Hillert, in "Phase Transformations", ASM Cleveland, Ohio, (1968) p. 181
18. 西沢泰二, 金属学会会報, 12, 189 (1973)
19. J. L. Meijering, in "Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds", NPL Teddington, Middlesex (1958), Vol. 2, paper 5A
20. R. Hultgren et al., "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements", A. M. S., Ohio (1973)
21. O. Kubashewski and T. G. Chart, J. Inst. Metals, 93, 329 (1965)
22. E. Roschel and C. J. Raub, Z. Metall., 62, 840 (1971)
23. T. N. Tieg, ORNL/TM-7203 (1980)

24. R. L. Pearson et al., ORNL/TM-6991 (1980)
25. F. Homan et al., GA-A 14759 (1978)
26. G. Moffat, "Handbook of Binary Phase Diagrams", General Electric Company, vol. 3 (1978)
27. M. R. Nadler and C. P. Kempter, J. Phys. Chem., 64, 1468 (1960)
28. J. Weiss et al., CALPHAD, 5, 125 (1981)
29. F. A. Schunk, "Constitution of Binary Alloys, Second Supplement", McGraw Hill, New York (1969)
30. E. R. Stunkel and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables", 2nd ed., National Bureau of Standards, Washington (1971)
31. M. Hillert, CALPHAD, 4, 1 (1980)
32. A. W. Searcy and L. N. Finnie, J. Amer. Cer. Soc., 45, 268 (1962)
33. B. F. Rider and M. E. Meek, NEDO-12154-2 (1977)
34. J. Friedel, 日本物理学会誌, 33, 294 (1978)
35. P. E. Brown and R. L. Faircloth, J. Nucl. Mater., 59, 29 (1976)
36. R. H. Flowers, in "Nuclear Fuel Performance", paper 23, British Nuclear Energy Society, London, (1973)
37. L. B. Griffiths and A. I. Mlavsky, J. Electrochem. Soc., 111, 805 (1964)
38. R. Castanet, Private Communication (June, 1982)