

JAERI - M

84-161

燃焼度模擬混合炭化物の炭素熱還元法による  
調製とその性質

1984年9月

大道 敏彦・鈴木 康文・前多 厚  
塩沢 憲一・半田 宗男

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。  
入手の問い合わせは、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、お申しこしてください。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, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷機

燃焼度模擬混合炭化物の炭素熱還元法による調整とその性質

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

大道敏彦・鈴木康文・前多 厚

塩沢憲一・半田宗男

(1984年8月13日受理)

核分裂生成物元素を含むウラン・プルトニウム混合酸化物を炭素熱還元して、亜化学量論的、ほぼ化学量論的、ならびに超化学量論的と、炭素含量の異なる三種の燃焼度模擬混合炭化合物を調製した。これらには $UM_0C_2$ ,  $U_2RuC_2$ 型の相および $REC_{1.5\sim 2.0}$  (RE: 希土類)などの核分裂生成物相が含まれていた。各核分裂生成物相および $U_2C_3$ , UC型相の存在比率と密度とから、混合相の理論的密度を求め、照射前の密度との比較により、混合炭化物燃料の固体状核分裂生成物によるスエリング率をat %燃焼度当り0.4~0.5%であると評価した。

Preparation of uranium-plutonium carbide-based  
fuels simulating high burnup by carbothermic  
reduction and their properties

Toshihiko OHMACHI, Yasufumi SUZUKI, Atsushi MAEDA  
Ken-ichi SHIOZAWA and Muneo HANDA

Department of Fuels and Materials Research  
Tokai Research Establishment, JAERI

(received August 13, 1984)

Three types, hypostoichiometric, nearly stoichiometric and hyperstoichiometric, of uranium-plutonium carbide fuels simulating 10 at.% burnup were prepared by carbothermic reduction of oxide containing fission product elements. The carbides contained fission product phases such as the  $UMoC_2$  and the  $U_2RuC_2$  type or the  $REC_{1.5-2.0}$  phases (RE:rare earth). Composite theoretical densities of heterogenous carbides containing the UC,  $U_2C_3$  type and fission product phases were calculated from the proportions and densities of these phases. By comparison of specific volume of the carbide between of 0 at.% and 10 at.% burnup, the solid fission product swelling rate of a carbide-based fuel was estimated to be 0.4-0.5 % per at.% burnup.

Keywords: Uranium Carbide, Plutonium Carbide, Preparation,  
Fission Product, Swelling, Burnup, Carbothermic  
Reduction, Simulating

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 炭素熱還元による燃焼度模擬炭化物の調製 .....	2
2.1 原料としての燃焼度模擬混合酸化物 .....	2
2.2 炭素熱還元反応 .....	2
2.3 焼結と熱処理 .....	3
2.4 炭素と酸素の定量とC/M比 .....	3
3. 燃焼度模擬炭化物のX線回折および電子線マイクロプローブ観察 .....	5
3.1 X線回折 .....	5
3.2 電子線マイクロプローブ観察 .....	5
4. 考 察 .....	7
4.1 X線回折で観測される相量の決定 .....	7
4.2 元素のマトリック相と他相への分配 .....	8
4.3 固体状核分裂生成物による燃料スエリング .....	9
5. 結 論 .....	10
APPENDIX .....	28

## CONTENTS

1. Introduction .....	1
2. Preparation of uranium-plutonium carbide simulating high burnup by carbothermic reduction .....	2
2.1 Mixed oxide containing fission product elements as raw material .....	2
2.2 Carbothermic reduction .....	2
2.3 Sintering and annealing .....	3
2.4 Determination of C/M ratio by carbon and oxygen analysis .....	3
3. X-ray diffraction and electron beam microprobe analysis of specimens .....	5
3.1 X-ray diffraction .....	5
3.2 Electron beam microprobe .....	5
4. Discussion .....	7
4.1 Amounts of phases revealed by x-ray diffraction ...	7
4.2 Distribution of fission product elements to matrix and other phases .....	8
4.3 Fuel swelling rate by solid fission product .....	9
5. Conclusion .....	10
Appendix .....	28

## 図 表 リ ス ト

表 1	燃焼度模擬酸化物作成時に加えられた元素とその化学形	12
表 2	燃焼度模擬混合炭化物の化学分析値と組成	12
表 3	燃焼度模擬炭化物の X 線回折結果	13
表 4	X 線回折で観測された燃焼度模擬炭化物中の相比率 (モル比)	13
表 5	燃焼度模擬炭化物中の金属元素比率 (モル%)	14
表 6	UC 型炭化物の格子定数	14
表 7	マトリックス相の金属元素比 (モル%)	15
表 8	燃焼度模擬炭化物中の相比率 (モル比)	15
図 1(A)	SP.A (炭素熱還元後) の X 線回折	16
図 1(B)	SP.A (焼結・熱処理後) の X 線回折	17
図 2(A)	SP.B (炭素熱還元後) の X 線回折	18
図 2(B)	SP.B (焼結・熱処理後) の X 線回折	19
図 3(A)	SP.C (炭素熱還元後) の X 線回折	20
図 3(B)	SP.C (焼結・熱処理後) の X 線回折	21
図 4	SP.A の電子線マイクロプローブ観察	22
図 5	SP.B の電子線マイクロプローブ観察	24
図 6	SP.C の電子線マイクロプローブ観察	26
図 A・1	UC と Ru との反応生成物の X 線回折	29
図 A・2	UC, Mo および黒鉛の反応生成物の X 線回折	29
図 A・3	UC と $U_2RuC_2$ 混合物における $U_2RuC_2$ の X 線ピーク面積比 - 存在モル%	30
図 A・4	UC と $UMoC_2$ 混合物における $UMoC_2$ の X 線ピーク面積比 - 存在モル%	30

## 1. はじめに

ウラン・プルトニウム混合炭化物は、高速増殖炉における混合酸化物の後続、あるいは代替燃料として有望視されている。事実、混合炭化物は高い核分裂性重原子密度、単純な結晶構造、高い融点、および優れた熱伝導性など、核燃料物質としての魅力的な性質をもっている。

しかし、原子炉燃料としては、被覆材、冷却材、あるいは照射過程で生成する核分裂生成物の存在下における物理、化学的挙動の良否がより重要であり、これの予測と確立をもってその炉型の燃料の選択がなされねばならない。

燃料挙動の予測のための研究には、実際に燃料を照射し、この照射後試験を行うことが通常であるが、燃焼度を模擬した燃料を作成し、これを種々の観点から試験する方法も採用される。後者の模擬燃料を用いた研究は前者のものに比較して、次の様な有利な点をもっている。照射後試料の非常に高い放射能レベルに伴う技術的問題が排除され、また、諸特性を制御した試料が使用できるため、燃料の物理的性質、化学状態、被覆材や冷却材との共存性などを任意の燃焼度下で研究することが可能である。

炭化物に関して燃焼度模擬した試料を用いての研究は、ウラン炭化物燃料に関する Lorenzelli<sup>(1)</sup> ならびに Smailos<sup>(2)</sup> によるもの、ウラン・プルトニウム炭化物燃料に関する Benedict<sup>(3)</sup> によるものが報告されている。これらによれば、燃焼度 10 at.% 以上では、 $U_2RuC_2$  型相や  $UM_0C_2$  型相などの析出が起り、これらが燃料体積中のかなりの部分を占めているとともに、マトリックス相である UC 型相の格子定数は著しく減少することなどが示されている。

燃焼度に対応した量の核分裂生成物元素を炭化物の中に注入する方法としては、大別して二つの方法がある。一つは、あらかじめ調整された UC あるいは (UPu)C 粉末に核分裂生成物元素を純物質または炭化物などの形態で添加するか、あるいは U や Pu の重金属元素と核分裂生成物元素に炭素を加えて、加熱する方法である。もう一つは、 $UO_2$  あるいは (UPu) $O_2$  粉末に核分裂生成物元素を純物質あるいは酸化物の形態で加えて、これを炭素熱還元反応によって炭化物に変換する方法である。前出の燃焼度模擬炭化物の実験<sup>(1~3)</sup> では、試料は燃料炭化物に直接、核分裂生成物元素を注入する方法が採用されている。

本報告は燃焼度模擬ウラン・プルトニウム混合炭化物に関するものであるが、これに用いた試料は酸化物の炭素熱還元による方法で作成された。あらかじめ、10 at.% 燃焼度を模擬して調整されている混合酸化物固溶体粉末に炭素を添加し、加熱して炭化物を得た。これの炭素と酸素量の測定、X 線回折および電子線マイクロプロブ観察を行い、その特性を調べた。これらにより、固体状核分裂生成物の燃料ペレット中での化学形態と挙動に対する知見を得るのが本報告の目的である。



## 2. 炭素熱還元による燃焼度模擬炭化物の調製

### 2.1 原料としての燃焼度模擬混合酸化物

出発物質としての燃焼度模擬混合酸化物粉末は AERE Harwell より 1974 年に購入されたものである。この酸化物粉末は 75 wt%  $UO_2$  , 15 wt%  $PuO_2$  および 10 wt.% の核分裂生成物元素の単体あるいは酸化物の混合物を圧縮成型の後,  $Ar/5\% H_2$  中において 1550 °C で焼結してペレット化し, これを粉砕したものである。表 1 には加えられた核分裂生成物元素とその添加された化学形および重量%を示す。添加量の総計が 10 wt% であることが, 10 at% 燃焼度を模擬したものであることを示す。

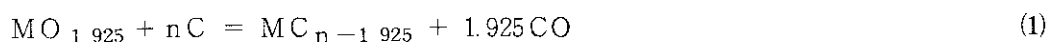
固溶体化後の生成物の核分裂生成物元素の化学分析<sup>\*1</sup>によると, 添加された元素量は, 生成物においてもほぼその量が保持されている様である。ただし, 表 1 における Cs の欄より下の元素は, 比較的揮発性であるため, あるいは添加量が小さいため, 生成物の化学分析には検出されていない。

この出発物質である原料粉末の酸素分析を不活性ガス中溶融法によって行なった<sup>(6)</sup>。得られた酸素含量は 9.52 wt% であった。この酸素量と原料粉末中の金属元素の平均原子量とから金属元素の総モル数に対する酸素のモル数を求めることができる。金属元素の平均原子量を表 1 をもとにして求めると 219.3 を得る。これらの値より, 燃焼度模擬混合酸化物全体にわたる O/M 比 ( $M = U + Pu + FPs$ <sup>\*2</sup>) は 1.925 となる。

### 2.2 炭素熱還元反応

原料酸化物 (平均分子量 =  $250.1$ <sup>\*3</sup>) 粉末に黒鉛粉末をモル比にして 2.79, 2.99 および 3.17 の割合で加え, (各々の混合比に対応した試料を, 以下には SP.A, SP.B および SP.C の記号で示す。) メノー乳バチ中で混合した後, 圧縮成型した。これらの炭素熱還元反応は 1500 °C のヘリウム気流中で行い, 反応中に発生する一酸化炭素を赤外分光分析計により連続して追跡した。20 時間の反応にもかかわらず, 一酸化炭素の発生は完全に終了しなかったため, 油回転ポンプによる真空引き下での 2 時間の加熱により, 炭素熱還元反応を完了させた。

反応後のペレットの重量と, 次式の様に仮定した炭素熱還元反応



\* 1 購入時に添付された化学分析表

\* 2 FPs : 核分裂生成物元素

\* 3 金属元素平均原子量 (219.3) + 酸素分子量 (16) × O/M 比 (1.925)

から求められる炭化物ペレットの重量とを比較した。上式における  $n$  は酸化粉末に対する黒鉛のモル比である。ペレット重量の実測値は 2 ~ 5 % の範囲で計算値より小さかった。しかし、仮定した  $M$  の分子量、酸化粉末の  $O/M$  比の測定値に含まれる誤差を考慮すれば、良い一致を示している。

炭素熱還元後のペレットは粉碎され、一部は X 線回折に供された。

### 2.3 焼結と熱処理

炭素熱還元後のペレットを粉碎して得た粉末を圧縮成型した後、1760 °C のアルゴン気流中で 5 時間、焼結した。焼結後の密度は、SP. A, B, C の順で、9.88 g/cm<sup>3</sup>, 10.99 g/cm<sup>3</sup>, および 11.50 g/cm<sup>3</sup> であった。電子線マイクロプローブ観察のためには、SP. A の密度はやや小さめであるので、この試料のみを粉碎、圧縮成型後、アルゴン気流中で 1800 °C, 3 時間の焼結を行った。焼結後の密度は 10.84 g/cm<sup>3</sup> であった。

これらの焼結ペレットは、組成平衡に到達させる目的のため、1500 °C, ~ 10<sup>-3</sup> torr の真空下で 30 時間の焼鈍を行なった。1500 °C の焼鈍温度が選ばれた理由は、原子炉内での炭化物燃料の中心温度がこの程度であることが予想されるため、これに模擬するためである。焼鈍処理後の三種のペレットは、炭素ならびに酸素の化学分析、X 線回折、電子線マイクロプローブ観察に供せられた。なお、炭素熱還元反応にはじまり、焼結、焼鈍処理、またこれに続く化学分析用ならびに X 線回折用試料の作成までは、全て高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス中<sup>(4)</sup>で行なった。

### 2.4 炭素と酸素の定量と C/M 比

焼鈍処理後のペレットの一部を粉碎し、粉末をスズあるいは白金アンブルにアルゴンとともに圧封した。スズアンブルのものは高周波加熱クーロメトリ法による炭素分析<sup>(5)</sup>に供せられ、白金アンブルのものは不活性ガス融解電量法による酸素分析に供せられた<sup>(6)</sup>。

表 2 に SP. A, B ならびに C の化学分析の結果を示す。また、同時に化学分析結果から得られる計算化学組成をも示した。化学分析から得られる組成と計算から得られる組成とを比較すると、両者の一致は比較的良い。このことは原料酸化物にウランやプルトニウム以外に多くの金属元素が含まれていても、炭素熱還元反応はおおむね(1)式の様に進んでいるという事ができる。しかし、SP. A 試料においては他の二つの試料と比較すると酸素含量の多いことが認められる。この理由としては、この試料は添加した炭素が最も少ないものであり、原料酸化物中の全ての酸素を一酸化炭素として追いだすには不十分な炭素量であったと考えられる。すなわち



のような反応が進行したと考えられる。 $n'$  としては 0.05 ~ 0.06 とすれば、化学分析から化学組成と添加炭素モル比  $n$  (2.76) との合致が得られる。この残留酸素は核分裂生成物金属元素のなかの一部の元素の酸化物として存在していることも考えられるが、炭素熱還元後の熱処理によ

て固溶体化が起り、マトリックス相である UC 型相に固溶して存在すると考えるのが妥当である。

以上の事から、SP. A, B および C に関して以下のことが結論できる。すなわち、SP. A では炭化物全体にわたる C/M 比は酸素を等価炭素量に加えたとしても 1 より小さく、この意味において亜化学量的であり、また、SP. C は明らかに C/M は 1 より大きく超化学量論的である。一方、SP. B の C/M 比はやや 1 より大きい、ほぼ 1 に等しく、従ってほぼ化学量論的といえる。

### 3. 燃焼度模擬炭化物の X線回折および電子線マイクロプロブ観察

#### 3.1 X線回折

X線回折の方法は粉末ディクラフト法によった。炭化物粉末をエポキシ樹脂に混合させて、アルミニウム製試料ホルダーに接着固定させた。樹脂の硬化後、X線回折装置により、CuK $\alpha$ 線を用いて相同定と格子定数の測定を行なった。

表3には、炭素熱還元反応を終えた後の試料と、これを焼結後 1500℃で焼鈍処理したものの計6ヶの試料に関するX線回折結果を示す。また、図1～3にはそれぞれの試料のX線回折チャートを示す\*4。X線回折によって観測される相は、UC、U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>、UM<sub>0</sub>C<sub>2</sub>およびU<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub>型相の四相である。また、図1(A)において炭素熱還元後のSP.AではわずかながらUO<sub>2</sub>型相が認められる。これは炭素によって還元され得なかった未反応酸化物であり、図1(B)における焼結・熱処理後ではこのピークが認められないことから前にも述べたように熱処理等で酸化物のUC型相への固溶体化が起ったことを示している。

亜化学量論的試料であるSP.Aにおいては、他の試料と異なってU<sub>2</sub>C<sub>3</sub>とU<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub>型相は観察されない。また、炭素熱還元反応後と比較すると、試料中の炭素量が大きくなるに従って、U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>およびU<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub>型相の量が大きくなっていくのが、図1(A)、2(A)および3(A)からわかる。しかし、UM<sub>0</sub>C<sub>2</sub>型相の量は亜化学量論的から超化学量論的試料にわたってあまり変化していない。一方、熱処理した試料については、SP.AおよびSP.Bでは熱処理前後で、その存在する相の量にはあまり変化はないが、SP.BについてはU<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub>型相が熱処理後では著しく増大しており、その量はSP.Cのそれと同程度となっている。

U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>、UM<sub>0</sub>C<sub>2</sub>およびU<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub>型相の格子定数の測定は高い回折角でのピークの大きさが充分でないため行わなかった。UC型相の格子定数は、表3より4.940Å近辺の値をとる。この値は核分裂生成物元素を含まないUCおよび(UPu)Cの格子定数を比較すると著しく低下している。このことは、従来の燃焼度模擬炭化物燃料に関する報告<sup>(1-3)</sup>にも示されていることであり、後程に、マトリックス相であるUC相への核分裂生成物元素の固溶を考慮して議論する。

#### 3.2 電子線マイクロプロブ観察

電子線マイクロプロブにより試料中の種々の相に含まれる元素の定性分析を行なった。銅粉入り電導性樹脂に試料を埋込み、研磨したのち、マイクロプロブ観察のための試料表面処理として、アルゴンイオンによるイオンエッチングを行ない、さらに真空蒸着により約100Å厚のア

\*4 図1～3において、X線回折図中の回折ピークに記されているマークは、それぞれ、次の相の回折ピークであることを示す。U: UC, U\*: U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, M: UM<sub>0</sub>C<sub>2</sub>, R: U<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub>。

ルミニウム被覆をほどこした。マイクロプローブ装置には島津製作所株製の波長分散型ASM-SXをプルトニウム試料用に改造<sup>(7)</sup>したものをを用いた。ウラン、プルトニウム、ジルコニウム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、セリウムおよびネオジウム等のX線像を分光結晶にPETとLiFを用いて観察した。炭素はPbSD結晶を用いて測定したが、Uの高次X線と $C_{k\alpha}$ X線のピークが重なるので、明確な炭素の検出が困難であった。また、ウランとプルトニウムの観察は $U_{M\beta}$ と $Pu_{M\alpha}$ の波長域が接近しているため、ウランについては $U_{M\alpha}$ を、プルトニウムについては $Pu_{M\beta}$ を用いて行なった。

図4にはSP.Aについてのマイクロプローブ観察結果の一例を示す。顕著なモリブデンの析出が見られる。この部分におけるウランおよびプルトニウムの濃度は比較的小さいため、この析出物は $UM_6C_2$ 型相と推定される。

ウランのX線像とプルトニウムのそれは一致しない。プルトニウムの濃度の大きい部分はルテニウム、パラジウムまたはセリウムの濃度が大きい領域と一致している。とりわけ、プルトニウムとルテニウムは挙動に類似性がある。また、セリウム濃度の大きい部分にはパラジウムも多く存在している。Smilos<sup>(2)</sup>は、亜化学量論的燃焼度模擬ウラン炭化物で $(U, Pu, RE^{*5})_x (Ru, Rh, Pd)_y C_z$ の組成で表わされる相が、 $U_2RuC_2$ 型相以外に二つ、マイクロプローブで観察されたと記述している。彼はこのウラン-プルトニウム-希土類元素-白金族元素-炭素に関連した相を、X線回折パターンに認められた微少ピークから得られる格子定数をもとにして、これらの相を立方晶の $MgCu_2$ 型構造をもつ $RE Ru_2$ <sup>(8)</sup>や $Pu Ru_2$ 等に炭素等が溶けこんだ相であろうと推定している。X線回折での $RE Ru_2$ 型相の観測はLorenzelli<sup>(1)</sup>によっても行なわれている。我々の実験ではX線回折で $RE Ru_2$ 型相の明確な観測を行っていないが、プルトニウム-白金族元素-希土類元素に関する相は上記に述べた相の範囲内のものと思われる。なお、写真には示さないが、ロジウムはルテニウムと、またセリウムはネジウム、プラセオジウムと挙動を同一にする。

上記の析出物と気孔以外は、マトリックス相であるUC相である。UC相にはジルコニウムが均一に分散している。

図5はSP.Bのマイクロプローブ観察結果である。化学量論的組成に近いこの試料では、亜化学量論的組成をもつSP.Aとは白金族元素や希土類元素の挙動において異なっている。ルテニウムの偏析部にはパラジウムが共存している。しかし、SP.Aの場合のようにこれら白金族元素とプルトニウムや希土類元素の相関は見られない。この白金族が偏析している領域は、他の領域と比較してウランやプルトニウムの濃度はやや小さいので、この析出相は $U_2RuC_2$ 型相と思われる。

希土類元素の著しい偏析が認められる。この領域にはウランやプルトニウムの存在は認められない。Smilos<sup>(2)</sup>は超化学量論的燃焼度模擬ウラン炭化物で $RE C_{1.5\sim 2.0}$ 相の析出を報告しており、またBenedictは燃焼度模擬混合炭化物で $(RE)O$ 相をマイクロプローブで観測している<sup>(3)</sup>。我々の場合、炭素の分析は行っていないので断定は困難であるが、Benedictらの0.34 wt/oの酸素を含む試料に対して、我々との場合は0.08 wt/oと酸素は比較的少な

\* 5 RE : 希土類

い試料であるため、希土類元素の析出相は多分、炭化物相と考えられる。さらに、写真によれば希土類相析出物の形状はくずれて、あたかも気孔かと間違える様な中に位置している。これは希土類炭化物が非常に被酸化性に豊む物質であることを考慮すれば、上記の推定は妥当であろう。

亜化学量論的試料では、ウランとプルトニウムは挙動を一致しない部分があったが、化学量論的試料ではウランとプルトニウムは挙動を等しくする。

ジルコニウムはマトリックス相である UC 型相に溶けるとともに、モリブデンは  $UM_0C_2$  型相を形成している。

図6は超化学量論的炭化物である SP.C のマイクロプロブ写真である。  $U_2RuC_2$  ならびに  $UM_0C_2$  型相については SP.B と同様である。また、  $REC_{1.5\sim 2.5}$  相も容易に検出できる。

ウランの X 線像とプルトニウムのそれとは、やや異っている。ウランの濃度の大きい個所ではプルトニウムの濃度は小さく、また逆にプルトニウムの濃度が大きい個所ではウランの濃度は小さい。Potter のウラン-プルトニウム-炭素の三元系の熱力学的考察によれば、UC 型相と  $U_2C_3$  型相中のプルトニウムの濃度は  $U_2C_3$  型相における方がより大きいと結論している<sup>(9)</sup>。我々の観察におけるウランとプルトニウムの挙動の相違は、プルトニウムの UC 型相、  $U_2C_3$  型相への固溶性の相違である。すなわち、プルトニウム濃度が大きい部分は  $U_2C_3$  型相であり、プルトニウム濃度が比較的小さい部分で、しかもウラン濃度が大きい部分は UC 型マトリックス相である。

## 4. 考 察

この項ではマイクロプロブ観察の結果を参考にして、X 線回折結果を解析し、模擬炭化物中の各相の存在量、マトリックス UC 型相中の金属元素の存在比率を求める。次いで、三つの試料の理論密度を得て、固体状核分裂生成物による炭化物燃料のスエリング率を推定する。

### 4.1 X 線回折で観測される相量の決定

図1～3に認められる UC,  $U_2C_3$ ,  $U_2RuC_2$ ,  $UM_0C_2$  型相の X 線回折ピーク面積から各相の存在比率を求める。 $U_2RuC_2$  および  $UM_0C_2$  型相の量を求めるためには、 $U_2RuC_2$  および  $UM_0C_2$  を調製し、これと UC 粉末との混合物の X 線回折を行い、UC に対する  $U_2RuC_2$  あるいは  $UM_0C_2$  のモル比と回折ピーク面積との関係を求めた。 $U_2RuC_2$ ,  $UM_0C_2$  の調製と検量線を Appendix に記す。

単相の  $U_2C_3$  を実験的に得るのは困難である。従って  $U_2C_3$  型相量の決定には、Nicholas<sup>(10)</sup> らによる方法に従った。ただし、彼等は UC については (200) 面を基準として、 $I_{U_2C_3(310)} / I_{UC(200)}^{*6}$  比が示されているが、この面の回折ピークには  $U_2RuC_2$  からの回折が含まれるため、我々の場合に適用可能にするため、X 線回折強度計算<sup>(11)</sup>により、UC については (220)

\*6  $I_{U_2C_3(310)}$  等は  $U_2C_3$  の (310) 面回折ピーク面積を表わす。

い試料であるため、希土類元素の析出相は多分、炭化物相と考えられる。さらに、写真によれば希土類相析出物の形状はくずれて、あたかも気孔かと間違える様な中に位置している。これは希土類炭化物が非常に被酸化性に豊む物質であることを考慮すれば、上記の推定は妥当であろう。

亜化学量論的試料では、ウランとプルトニウムは挙動を一致しない部分があったが、化学量論的試料ではウランとプルトニウムは挙動を等しくする。

ジルコニウムはマトリックス相である UC 型相に溶解するとともに、モリブデンは  $UM_0C_2$  型相を形成している。

図6は超化学量論的炭化物である SP.C のマイクロプローブ写真である。  $U_2RuC_2$  ならびに  $UM_0C_2$  型相については SP.B と同様である。また、REC<sub>1.5~2.5</sub> 相も容易に検出できる。

ウランの X 線像とプラトニウムのそれとは、やや異っている。ウランの濃度の大きい個所ではプルトニウムの濃度は小さく、また逆にプルトニウムの濃度が大きい個所ではウランの濃度は小さい。Potter のウラン-プルトニウム-炭素の三元系の熱力学的考察によれば、UC 型相と  $U_2C_3$  型相中のプルトニウムの濃度は  $U_2C_3$  型相における方がより大きいと結論している<sup>(9)</sup>。我々の観察におけるウランとプルトニウムの挙動の相違は、プルトニウムの UC 型相、 $U_2C_3$  型相への固溶性の相違である。すなわち、プルトニウム濃度が大きい部分は  $U_2C_3$  型相であり、プルトニウム濃度が比較的小さい部分で、しかもウラン濃度が大きい部分は UC 型マトリックス相である。

## 4. 考 察

この項ではマイクロプローブ観察の結果を参考にして、X 線回折結果を解析し、模擬炭化物中の各相の存在量、マトリックス UC 型相中の金属元素の存在比率を求める。次いで、三つの試料の理論密度を得て、固体状核分裂生成物による炭化物燃料のスエリング率を推定する。

### 4.1 X 線回折で観測される相量の決定

図1~3に認められる UC,  $U_2C_3$ ,  $U_2RuC_2$ ,  $UM_0C_2$  型相の X 線回折ピーク面積から各相の存在比率を求める。 $U_2RuC_2$  および  $UM_0C_2$  型相の量を求めるためには、 $U_2RuC_2$  および  $UM_0C_2$  を調製し、これと UC 粉末との混合物の X 線回折を行い、UC に対する  $U_2RuC_2$  あるいは  $UM_0C_2$  のモル比と回折ピーク面積との関係を求めた。 $U_2RuC_2$ ,  $UM_0C_2$  の調製と検量線を Appendix に記す。

単相の  $U_2C_3$  を実験的に得るのは困難である。従って  $U_2C_3$  型相量の決定には、Nicholas<sup>(10)</sup> らによる方法に従った。ただし、彼等は UC については (200) 面を基準として、 $I_{U_2C_3(310)} / I_{UC(200)}^*$ <sup>6</sup> 比が示されているが、この面の回折ピークには  $U_2RuC_2$  からの回折が含まれるため、我々の場合に適用可能にするため、X 線回折強度計算<sup>(11)</sup>により、UC については (220)

\* 6  $I_{U_2C_3(310)}$  等は  $U_2C_3$  の (310) 面回折ピーク面積を表わす。

面を基準としたものに変換した。

以上の様にして得られた、SP. A, B および C 試料の炭素熱還元反応後および焼結・熱処理後の X 線回析で観測された相の比率を表 4 に示す。前にも記した様に  $UM_0C_2$  型の量は三つの試料ではほぼ同程度であるが、炭素熱還元後と焼結・熱処理後とを比較すると後者の方がわずかながら少くなっている。これは 1800 °C での焼結過程で、モリブデンが UC 型相に一部分固溶したためであろう。 $U_2RuC_2$  型相は炭素熱還元後の時点で比較すると炭素含有量とともに増加している。一方、焼結・熱処理後では、炭素熱還元後と比較すると、SP. B では SP. C の量と同程度までに増加している。これを理解するためには、Lollenzelli<sup>(1)</sup> が指摘した様に、Ru 等白金族は亜化学量論的炭化物では  $RERu_2$  型相として、超化学量論的炭化物では  $U_2RuC_2$  型相として存在すると考えれば良い。化学量論的組成に近い SP. B ではその境界にあるので、炭素熱還元後では主として  $RERu_2$  型相にあったものが、熱処理により  $U_2RuC_2$  型相へと転換したと考えられる。

## 4.2 元素のマトリックス相と他相への分配

表 5 には、表 1 に示された原料酸化物に添加された元素のうち、蒸発性の高い元素以外は生成炭化物に保持されているとして求めた模擬炭化物中の金属元素の存在比率を示す。

これらの元素の諸相への分配を考察するには、以下の様な仮定を行った。(1) ウランとプルトニウムは、例えば UC と  $U_2C_3$  型相とではその存在比は異なるが、 $UM_0C_2$ ,  $U_2RuC_2$  型相をも含めて、U/Pu 比は等しいとする。(2) モリブデンは  $UM_0C_2$  相を形成するとともに、残りは UC 型相に溶ける。(3) ルテニウム、デジウム、パラジウムの白金族のうち、パラジウムは他と異った挙動<sup>(1, 2)</sup>を取る可能性があるが一括して白金族元素として取扱い、 $U_2RuC_2$  型相を形成するか、 $RERu_2$  型相を形成する。さらに Kleykamp<sup>(12)</sup> によれば、照射したウラン炭化物中の  $U_2RuC_2$  型相には、テクネチウムも存在する。従って、テクネチウムも白金族として取扱う。(4) イットリウムを除く希土類は一括して同じ挙動をとるとする。希土類は  $RERu_2$  型相、 $REC_{1.5\sim 2.0}$  型相に分散するとともに UC 型相にも固溶する。イットリウムは UC - YC 擬二元系において全率固溶体が形成するので、全て UC 型相に固溶するとする。(5) ジルコニウムとニオブは、ZrC - UC, および NbC - UC 系において全率固溶体を形成するので、全て UC 型相に固溶するとする。(6) バリウム、ストロンチウムの挙動は良く判らないが、これらは今までに記述した相以外のもの、例えば  $BaC_2$  型相などを形成するものとする。

以上の仮定をもとにして、模擬炭化物に存在する金属元素量(表 5)、マトリックス UC 型相の格子定数の値(表 3)ならびに X 線回析で観測される相の量関係(表 4)から、7~8 元の 1 次連立方程式を解き、金属元素の相への分配の様子を求めて行った。なお、マトリックス相の格子定数は、この相を構成する金属元素の単炭化物の格子定数の算術平均で表し得るとした。表 6 には計算のもととなった金属単炭化物の格子定数値を示す。なお PuC, ZrC, NbC および  $M_0C$  の格子定数については、これらの単炭化物は炭素欠陥型構造をもつので炭素化学量論性が最大となる組成での格子定数<sup>(13)</sup>を使用した。また、希土類元素は一部を除いて単炭化物型の化合物を形成しない。従って、この場合には希土類元素を UC に固溶して得られる格子定数変化の外挿値である仮想的 REC の格子定数<sup>(13)</sup>を利用した。



計算結果そのものは、当初一部に矛盾したものが見られた。これは金属元素の相への分配の仮定や相の種類の設定が粗いものであること、さらに計算に用いた実験値等に誤差があることによる。従って、結果に矛盾が起った場合には、計算に用いる数値に補正を加えて計算をくり返した。

表7には、焼結・熱処理後のSP, A, BおよびCのマトリックス UC 型相の金属元素の分布を示す。また、表8には想定し得える各相の存在モル比を示す。表7より希土類は化学量論的組成に近いSP, Bを除いては、マトリックス中にほとんど存在しない。モリブデンは2%近くマトリックス相に溶解している。Lorenzelli<sup>(1)</sup>によればUC中へのモリブデンの溶解は1550℃において0.7 at%程度であると報告されている。我々の場合のモリブデンの大きな溶解度は、プルトニウム、ジルコニウムその他の元素が共存している影響によると考えられるが、この問題については将来の研究課題でもあろう。表8より、希土類元素は亜化学量論的であるSP, Aでは $RE Ru_2$ 型相に、化学量論的あるいは超化学量論的であるSP, BおよびCでは $RE C_{1.5 \sim 2.0}$ 型相に行く。一般に希土類は化学量論性の変化にともなって、複雑な挙動を取る様である。なお、表8において、Ba, Srのアルカリ土類元素は、 $RE Ru_2$ および $RE C_{1.5 \sim 2.0}$ 型相に含ませている。

表8の結果の妥当性を調べるために、SP, A, BおよびCのC/M比を当て見る。表8の相が表示された様な炭素化学当量をもつとするなら、容易にC/M比を求める事ができる。SP, A, BおよびCについてC/M比は、それぞれ0.89, 0.99 および 1.09が得られる。表2に示した化学分析からの値との一致はかなり良い。

#### 4.3 固体状核分裂生成物による燃料スエリゲ

燃焼度模擬炭化物中の各相の密度が得られると、炭化物全体の理論密度が求められる。単相の理論密度、あるいはX線回折密度、 $\rho_x$ は

$$\rho_x = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N}$$

で得られる。ここで、Zは単位格子あたりの分子数、Mは分子量、Vは単位格子体積、Nはアボガドロ数である。UC型相の密度は表7の元素の比率と原子量および格子定数測定値から計算され、SP, A, BおよびCの密度として13.35, 13.26 および 13.29 g/ccが得られた。 $U_2C_3$ ,  $UMoC_2$  および  $U_2RuC_2$  型相については、報告されている $U_2C_3$ <sup>(14)</sup>,  $UMoC_2$ <sup>(15)</sup>,  $U_2RuC_2$ <sup>(16)</sup>の格子定数を用いて、各々12.90, 11.75 および 13.39 g/ccが得られる。一方、 $RE \cdot Ru_2$  および  $RE \cdot C_{1.5 \sim 2.0}$  型相の密度は、前者についてはLorenzelliによる格子定数<sup>(1)</sup>、後者については希土類二炭化物の格子定数<sup>(17)</sup>を用いて、 $RE \cdot Ru_2$  型相では約10.0 g/cc,  $RE \cdot C_{1.5 \sim 2.0}$  型相では約5.9 g/ccと推定した。

多くの相を含む不均一系の理論密度  $\rho_x(\text{mix})$  は

$$\rho_x(\text{mix}) = \sum_i m_i \rho_x(i)$$

で与えられる。ここで  $m_i$  は相  $i$  の存在比率である。表8の相比率をもとにして、焼結・熱処理後のSP, A, BおよびCの  $\rho_x(\text{mix})$  は13.04, 12.79 および 12.71 g/ccと求められる。

原子炉内での照射により、核燃料物質であるウランやプルトニウムは核分裂により2個の核分

裂生成物を生みだすが、炭素は照射前の含量が保たれるので、 $(U, Pu)C_{1+x}$  が 10% 燃焼度に達すると  $(U, Pu)_{0.9}(FP)_{0.2}C_{1+x}$  の組成に変化する。燃焼度模擬炭化物 SP. A, B および C は照射前においては、SP. A ではおおよそ  $x=0$ , SP. B では  $x=0.12$ , SP. C では  $x=0.30$  の混合炭化物に対応するであろう。照射前の理論密度は SP. A, B および C で 13.61, 13.42 および 13.17 g/cc であり、これらの値と前述の  $\rho_x(\text{mix})$  の値とから、燃焼度 0 および 10 at % の間の比容積の差を求めることができる。この差は固体状核分裂生成物の燃料中への蓄積による体積増加、すなわちスエリングの量と見なすことができる。得られた値は SP. A については 4.4%, SP. B については 4.9%, SP. C については 3.6% である。すなわち at % 燃焼度当り、大体 0.4 ~ 0.5% のスエリング率が得られる。

Watanabe, Kikuchi<sup>(18)</sup> は核分裂生成元素からなる炭化物の熱力学的安定性を基礎において、UC 燃料の固体状核分裂生成物によるスエリング率を 0.44%/at% 燃焼度と推定した。また、Harrison<sup>(19)</sup> および Harrison, Davies<sup>(20)</sup> は燃料中の核分裂生成物は原子状態の体積を占めるという単純な仮定に基づいて、UC 燃料での固体状核分裂生成物によるスエリングを 0.6%/at% 燃焼度であると述べている。一方、混合炭化物燃料に関しては、Benedict<sup>(3)</sup> らの 16 at% 燃焼度を模擬した試料を用いた実験から、固体状核分裂生成物のスエリングは 0.49%/at% 燃焼度であると報告している。しかし、彼等は照射にともなう C/M 比の変化を考慮していず、これを考慮すればスエリング率はこの値より低めになる。我々のスエリング率とこれらの値とから判断して、炭化物燃料の固体状核分裂生成物によるスエリング率は 0.4 ~ 0.6%/at% 燃焼度の範囲にあると良い。

## 5. 結 論

核分裂生成物元素を含むウラン・プルトニウム混合炭化物を炭素熱還元して、亜化学量論的、ほぼ化学量論的ならびに超化学量論的燃焼度模擬炭化物を調整した。

X線回折より、 $UMoC_2$ ,  $U_2RuC_2$  型の析出相が多く存在することが確認されたが、後者は亜化学量論的炭化物では存在しない。マイクロプローブ観察からは  $RERu_2$  型相および  $REC_{1.5\sim 2.0}$  型相の存在が確認された。前者は亜化学量論的炭化物で、後者は超化学量的炭化物で存在する。希土類元素は主としてこの二つの相中に存在する。また、マイクロプローブ観察から、Potter<sup>(9)</sup> が指摘した様にプルトニウムは  $U_2C_3$  型相に偏析することを立証した。

X線回折、マイクロプローブ観察の結果をもとにして、10 at% 燃焼度における混合炭化物燃料に予想される相の割合とマトリックス相である UC 型相中の元素量を推定した。モリブデンはマトリックス相にかなり溶解し、約 2% も固溶するという結果を得た。

燃焼度模擬炭化物の理論密度計算を行い、その密度をもとにして混合炭化物燃料の照射による固体状核分裂生成物によるスエリング率は 1 at% 燃焼度当り、0.4 ~ 0.5% であると推定した。

著者達は燃料工学部岩本多実部長に本研究への御理解と有益な御助言に対しての感謝の意を表します。

裂生成物を生みだすが、炭素は照射前の含量が保たれるので、 $(U, Pu)C_{1+x}$  が 10% 燃焼度に達すると  $(U, Pu)_{0.9}(FP)_{0.2}C_{1+x}$  の組成に変化する。燃焼度模擬炭化物 SP. A, B および C は照射前においては、SP. A ではおおよそ  $x=0$ , SP. B では  $x=0.12$ , SP. C では  $x=0.30$  の混合炭化物に対応するであろう。照射前の理論密度は SP. A, B および C で 13.61, 13.42 および 13.17 g/cc であり、これらの値と前述の  $\rho_x(\text{mix})$  の値とから、燃焼度 0 および 10 at % の間の比容積の差を求めることができる。この差は固体状核分裂生成物の燃料中への蓄積による体積増加、すなわちスエリングの量と見なすことができる。得られた値は SP. A については 4.4%, SP. B については 4.9%, SP. C については 3.6% である。すなわち at % 燃焼度当り、大体 0.4 ~ 0.5% のスエリング率が得られる。

Watanabe, Kikuchi<sup>(18)</sup> は核分裂生成元素からなる炭化物の熱力学的安定性を基礎において、UC 燃料の固体状核分裂生成物によるスエリング率を 0.44%/at% 燃焼度と推定した。また、Harrison<sup>(19)</sup> および Harrison, Davies<sup>(20)</sup> は燃料中の核分裂生成物は原子状態の体積を占めるという単純な仮定に基づいて、UC 燃料での固体状核分裂生成物によるスエリングを 0.6%/at% 燃焼度であると述べている。一方、混合炭化物燃料に関しては、Benedict<sup>(3)</sup> らの 16 at% 燃焼度を模擬した試料を用いた実験から、固体状核分裂生成物のスエリングは 0.49%/at% 燃焼度であると報告している。しかし、彼等は照射にともなう C/M 比の変化を考慮していず、これを考慮すればスエリング率はこの値より低めになる。我々のスエリング率とこれらの値とから判断して、炭化物燃料の固体状核分裂生成物によるスエリング率は 0.4 ~ 0.6%/at% 燃焼度の範囲にあると良い。

## 5. 結 論

核分裂生成物元素を含むウラン・プルトニウム混合炭化物を炭素熱還元して、亜化学量論的、ほぼ化学量論的ならびに超化学量論的燃焼度模擬炭化物を調整した。

X線回折より、 $UMoC_2$ ,  $U_2RuC_2$  型の析出相が多く存在することが確認されたが、後者は亜化学量論的炭化物では存在しない。マイクロプローブ観察からは  $RERu_2$  型相および  $REC_{1.5\sim 2.0}$  型相の存在が確認された。前者は亜化学量論的炭化物で、後者は超化学量的炭化物で存在する。希土類元素は主としてこの二つの相中に存在する。また、マイクロプローブ観察から、Potter<sup>(9)</sup> が指摘した様にプルトニウムは  $U_2C_3$  型相に偏析することを立証した。

X線回折、マイクロプローブ観察の結果をもとにして、10 at% 燃焼度における混合炭化物燃料に予想される相の割合とマトリックス相である UC 型相中の元素量を推定した。モリブデンはマトリックス相にかなり溶解し、約 2% も固溶するという結果を得た。

燃焼度模擬炭化物の理論密度計算を行い、その密度をもとにして混合炭化物燃料の照射による固体状核分裂生成物によるスエリング率は 1 at% 燃焼度当り、0.4 ~ 0.5% であると推定した。

著者達は燃料工学部岩本多実部長に本研究への御理解と有益な御助言に対しての感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- (1) N.Lorenzelli, CEA-R-4465 (1973)
- (2) E.Smailos, KFK-1953 (1974)
- (3) U.Benedict, G.Glaccletti, Hj.Matzke, K.Richter, C. Sari and H.E.Schmidt, Nucl.Technol. 35 (1977) 154
- (4) S.Fukushima, T.Sasayama, Y.Suzuki and H.Watanabe, JAERI-M 5599 (1974) (in Japanese)
- (5) M.Handa, A.Maeda and K.Shiozawa, JAERI-M 8414 (1979) (in Japanese)
- (6) M.Handa, A.Maeda and T.Yahata, JAERI-M 8406 (1979) (in Japanese)
- (7) M.Handa, T.Ohmichi, K.Shiozawa, S.Fukushima, Y.Arai and T.Hirai, JAERI-M 8322 (1979) (in Japanese)
- (8) V.B.Compton, B.T.Mattias, Acta Cryst. 12 (1959) 651
- (9) P.E.Potter, W.G.Roberts, AERW Report R.5561 (1968)
- (10) D.M.Nicholas, J.R.Majoram and O.C.Whittaken, J.Appl. Cryst. 5 (1972) 267
- (11) B.D.Cullity, Elements of Xray Diffraction, Reading, Addison-Wesley (1959)
- (12) H.Kleykamp, J.Nucl.Mater. 47 (1973) 271
- (13) U.Benedict, EUR 5766e (1977)
- (14) M.W.Mallett, A.F.Gerds and H.R.Nelson, J.Electrochem. Soc. 99 (1952) 197
- (15) D.T.Cromer, A.C.Larson and R.B.Roof, Acta Cryst. 17 (1964) 272
- (16) H.Hölleck, H.Kleykamp, J.Nucl.Mat. 35 (1970) 158
- (17) T.Ya.Kosolapova, Carbides, properties, production and applications, Plenum press, New York-London (1971)
- (18) H.Watanabe, T.Kikuchi, JAERI-memo 3430 (published), (1969)
- (19) J.W.Harrison, J.Nucl.Mater. 30 (1969) 319
- (20) J.W.Harrison, L.M.Davies, J.Nucl.Mater. 27 (1968) 239

表1 燃焼度模擬酸化物作成時に加えられた元素とその化学形

元素	化学形	割合 (wt %)
Y	$Y_2O_3$	0.070
La	$La_2O_3$	0.290
Ce	$CeO_2$	0.810
Pr	$Pr_6O_{11}$	0.320
Nd	$Nd_2O_3$	0.860
Sm	$Sm_2O_3$	0.160
Eu	$Eu_2O_3$	0.160
Gd	$Gd_2O_3$	0.001
Ba	$BaO$	0.280
Sr	$SrO$	0.120
Zr	$ZrO_2$	1.050
Nb	$Nb_2O_5$	0.020
Mo	$MoO_3$	1.550
Tc	$Tc$	0.300
Ru	$RuO_2$	1.310
Rh	$RhO_2$	0.360
Pd	$PdO$	0.900
Cs	$Cs_2O$	1.030
Rb	$Rb_2O$	0.045
Ag	$Ag_2O$	0.180
In	$In_2O_3$	0.005
Cd	$CdO$	0.090
Sn	$SnO_2$	0.060
Sb	$Sb_2O_3$	0.050
Te	$TeO_2$	0.050
Ir	$IrO_2$	0.004
合計		10.000

表2 燃焼度模擬混合炭化物の化学分析値と組成

試料	S P . A	S P . B	S P . C
酸化物に対する炭素 のモル比 a)	2.76	2.95	3.14
計算による組成 b)	$MC_{0.84}$	$MC_{1.03}$	$MC_{1.22}$
炭素含量, wt %	4.56	5.24	6.03
酸素含量, wt %	0.42	0.06	0.07
化学分析から の組成 c)	$MC_{0.88}O_{0.06}$	$MC_{1.01}O_{0.01}$	$MC_{1.17}O_{0.01}$

a : 反応 (1) における n

b : 反応 (1) にもとづく

c : 炭素および酸素分析値にもとづく

表3 燃焼度模擬炭化物のX線回折結果

試料	SP. A	SP. B	SP. C
	<u>炭素熱還元後</u>		
観測された相	(1) UC (2) $UMoC_2$	(1) UC (2) $UMoC_2$ $U_2RuC_2$ $U_2C_3$	(1) UC (2) $U_2C_3$ $U_2RuC_2$ (3) $UMoC_2$
格子定数, A	4.9435	4.9438	4.9404
	<u>焼結・熱処理後</u>		
観測された相	(1) UC (2) $UMoC_2$	(1) UC (2) $U_2RuC_2$ (3) $UMoC_2$ $U_2C_3$	(1) UC (2) $U_2C_3$ $U_2RuC_2$ (3) $UMoC_2$
格子定数, A	4.9405	4.9411	4.9372

表4 X線回折で観測された燃焼度模擬炭化物中の相比率 (モル比)

試料	SP. A	SP. B	SP. C
	<u>炭素熱還元後</u>		
UC	0.971	0.924	0.785
$U_2C_3$		0.030	0.107
$UMoC_2$	0.029	0.024	0.039
$U_2RuC_2$		0.023	0.079
	<u>焼結・熱処理後</u>		
UC	0.975	0.868	0.739
$U_2C_3$		0.022	0.143
$UMoC_2$	0.025	0.016	0.021
$U_2RuC_2$		0.094	0.097

表5 燃焼度模擬炭化物中の金属元素比率 (モル%)

U	70.40	Y	0.16	Mo	2.92
Pu	14.05			Tc	0.77
		La	0.45		
Zr	2.15	Ce	1.25	Ru	2.50
Nb	0.04	Pr	0.48	Rh	0.68
		Nd	1.30	Pd	1.87
Ba	0.46	Sm	0.23		
Sr	0.29	Eu	0.03		

表6 UC型炭化物の格子定数

炭化物	格子定数 (Å)	炭化物	格子定数 (Å)
UC	4.960	YC	4.990
PuC	4.973	LaC	5.366
		CeC	5.093
ZrC	4.698	PrC	5.235
NbC	4.471	NdC	5.222
		SmC	5.170
MoC	4.281	EuC	5.120

表7 マトリクス相の金属元素比 (モル%)

試料	SP. A	SP. B	SP. C
焼 結 ・ 熱 処 理 後			
U, Pu	94.82	93.39	94.37
Zr, Nb	3.22	3.03	3.51
Y	0.23	0.22	0.26
Mo	1.73	2.20	1.87
R・E	0.0	1.16	0.0

表8 燃焼度模擬炭化物中の相比率 (モル比)

試料	SP. A	SP. B	SP. C
焼 結 ・ 熱 処 理 後			
UC	0.934	0.850	0.720
U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		0.022	0.139
UMoC <sub>2</sub>	0.024	0.016	0.020
U <sub>2</sub> RuC <sub>2</sub>		0.070	0.069
RE・Ru <sub>2</sub>	0.042		
RE・C <sub>1.5-2.0</sub>		0.043	0.052



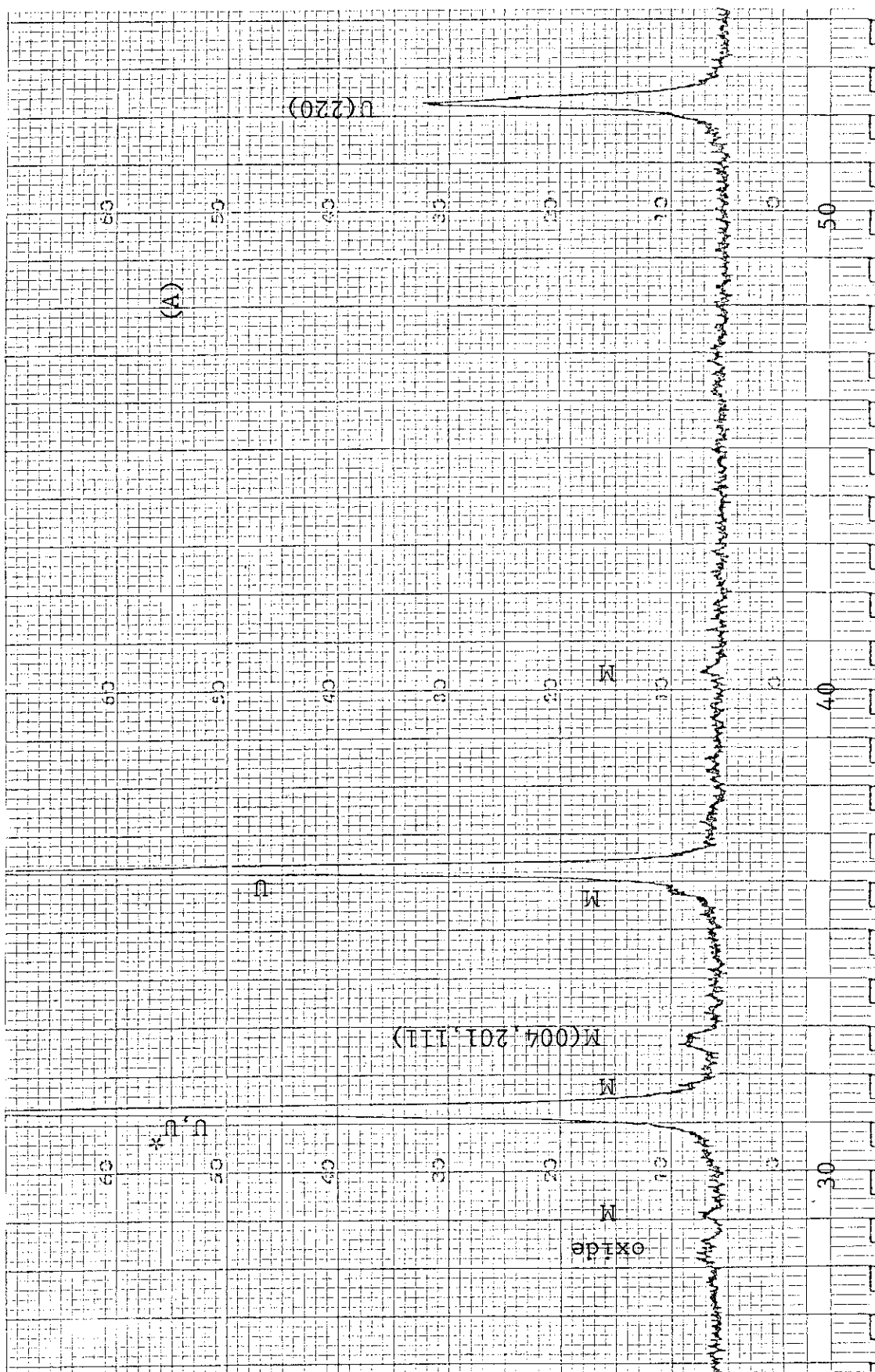


図 1(A) SP・A (炭素熱還元後) の X 線回折

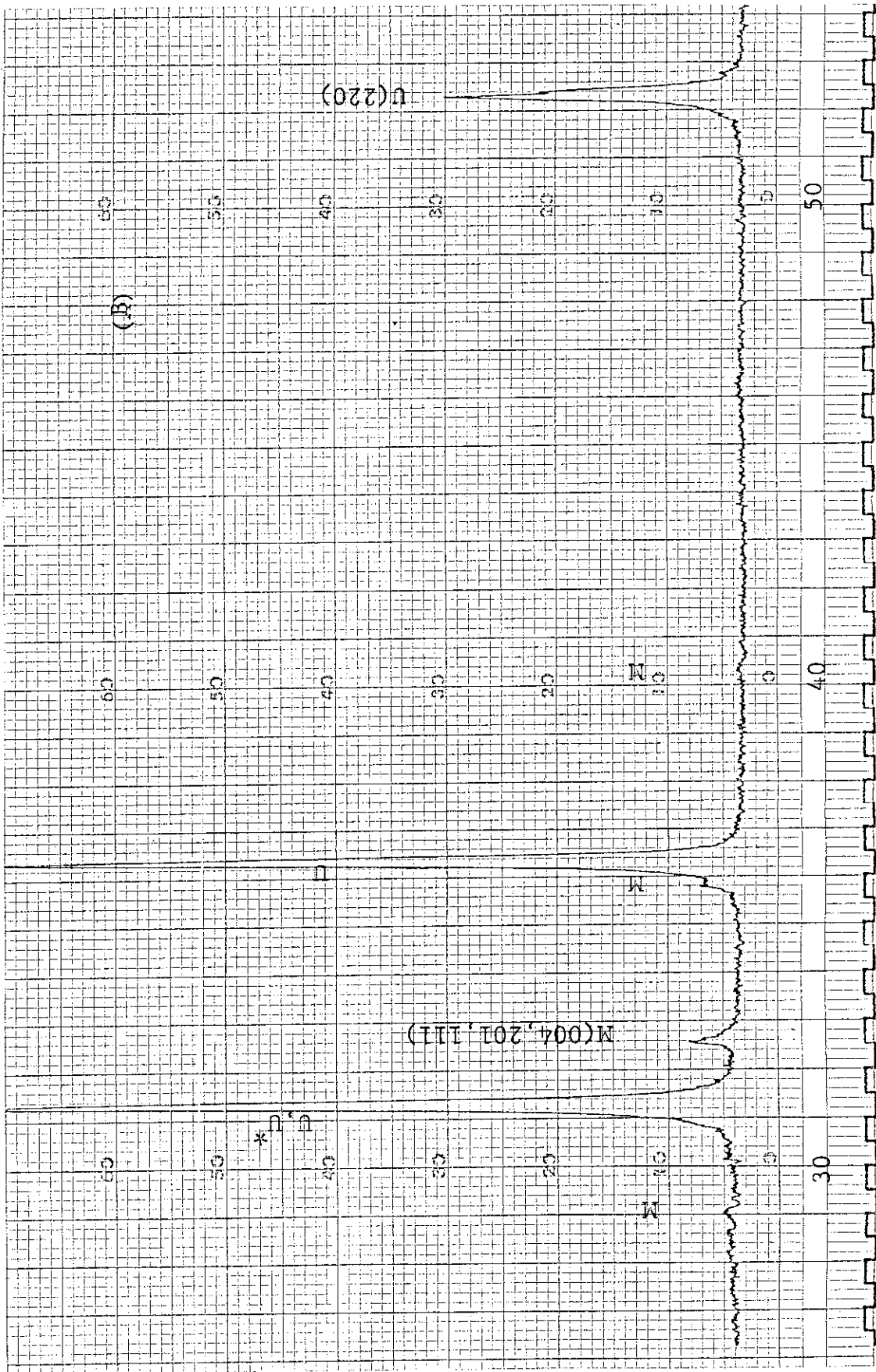


図1(B) SP・A (焼結・熱処理後) の X 線回折

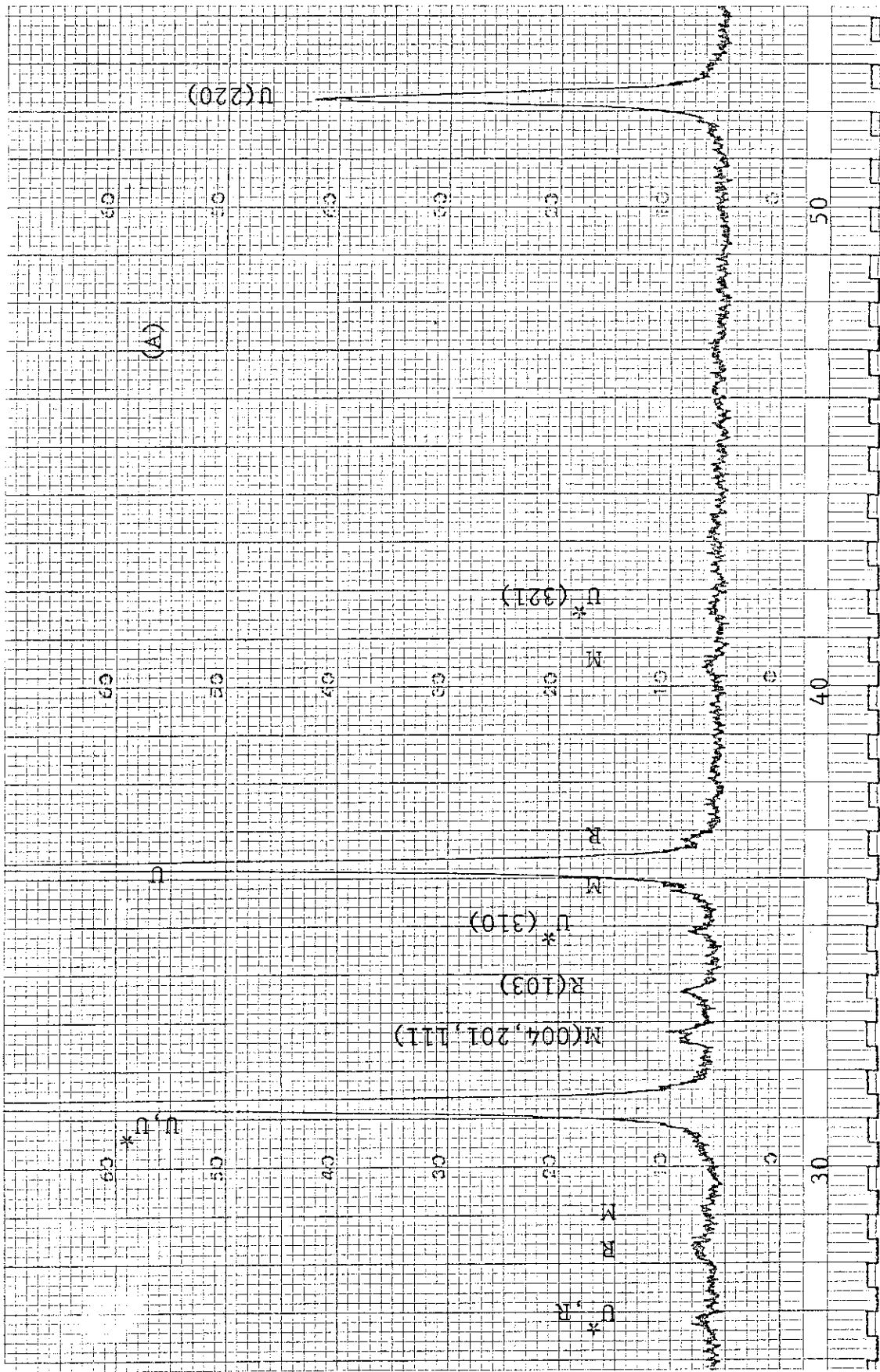


図2(A) SP·B (炭素熱還元後) の X 線回折

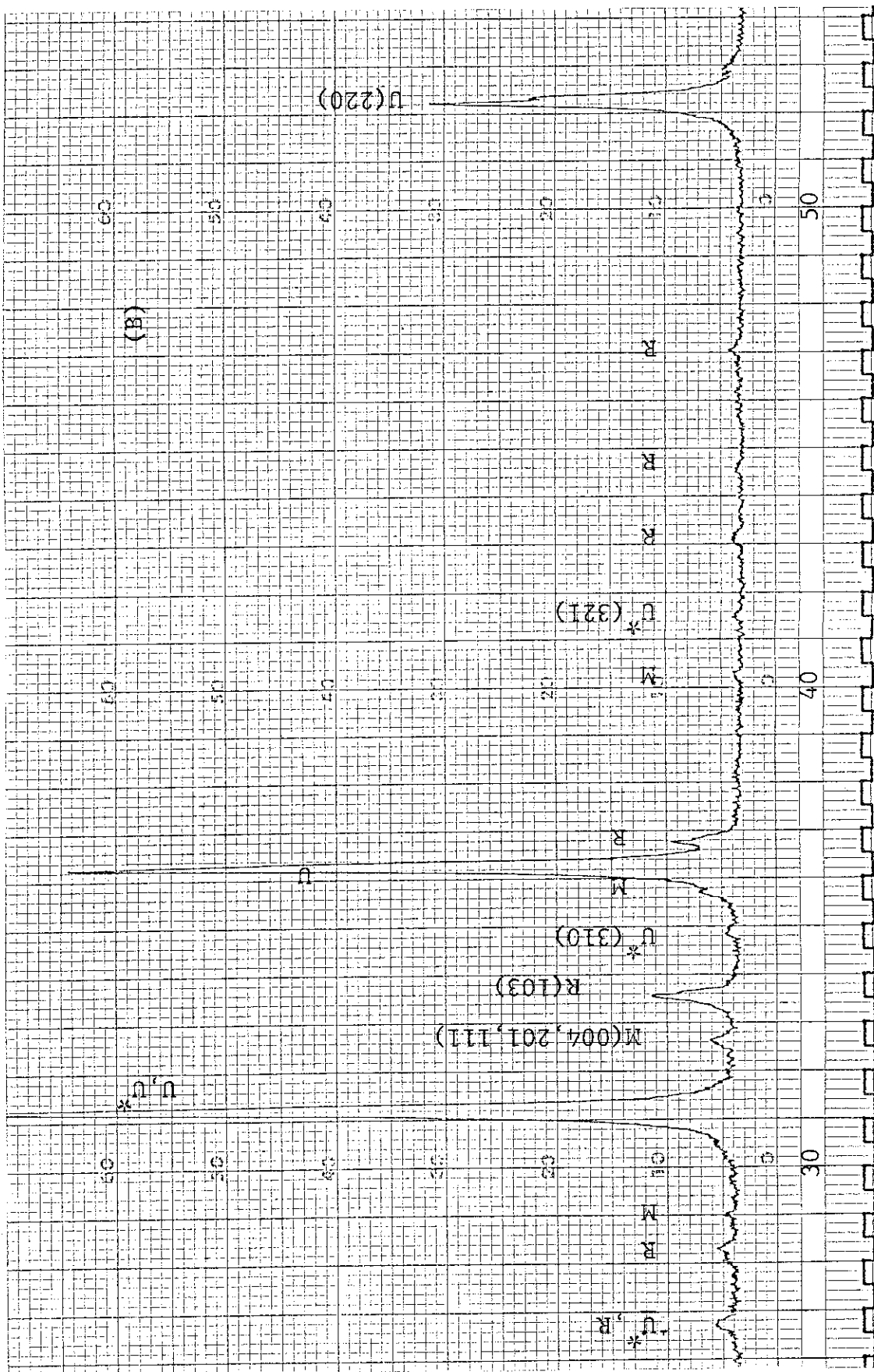


図 2(B) SP·B (焼結・熱処理後) の X 線回折

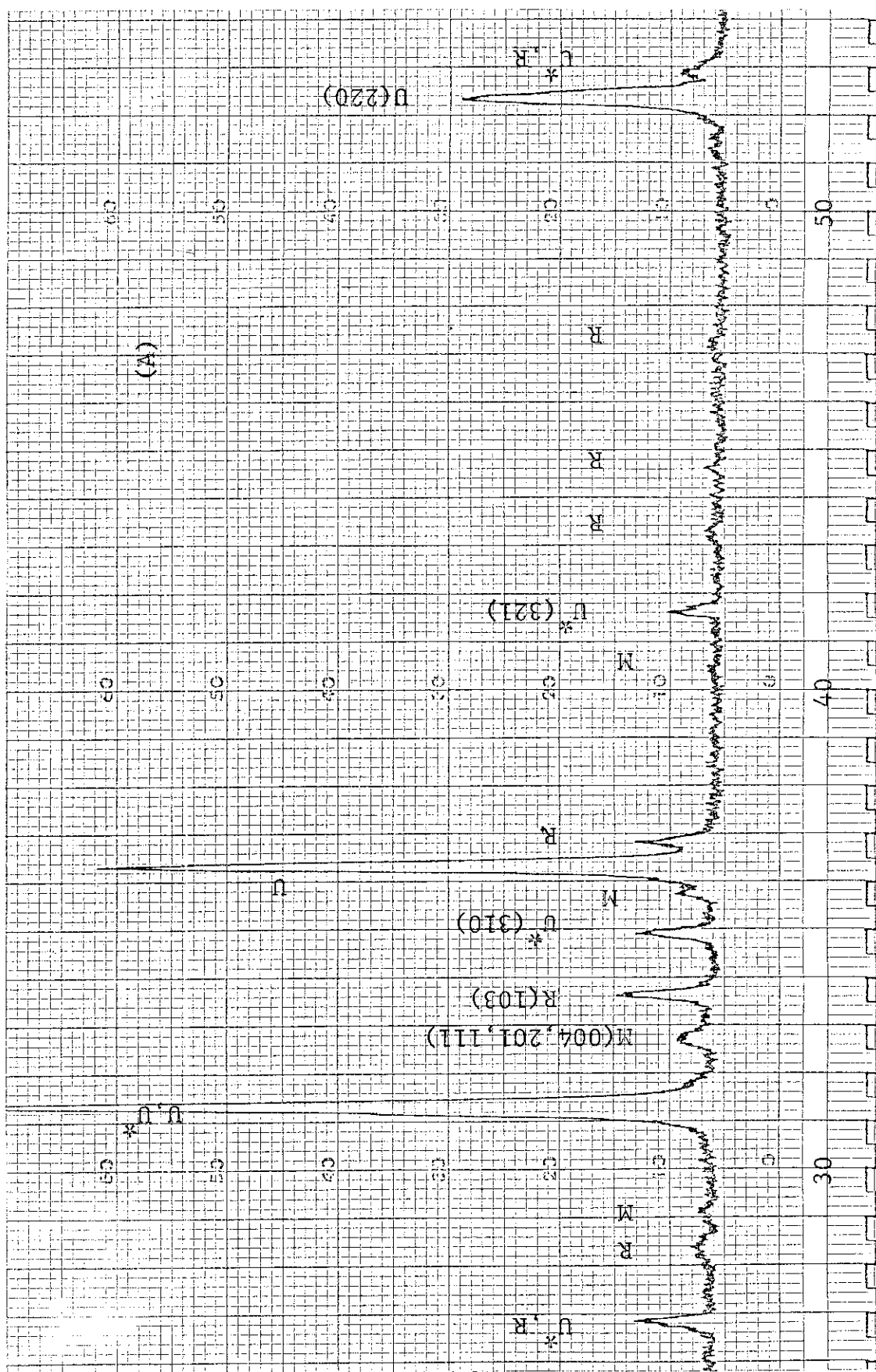


図 3(A) SP·C (炭素熱還元後) の X 線回折

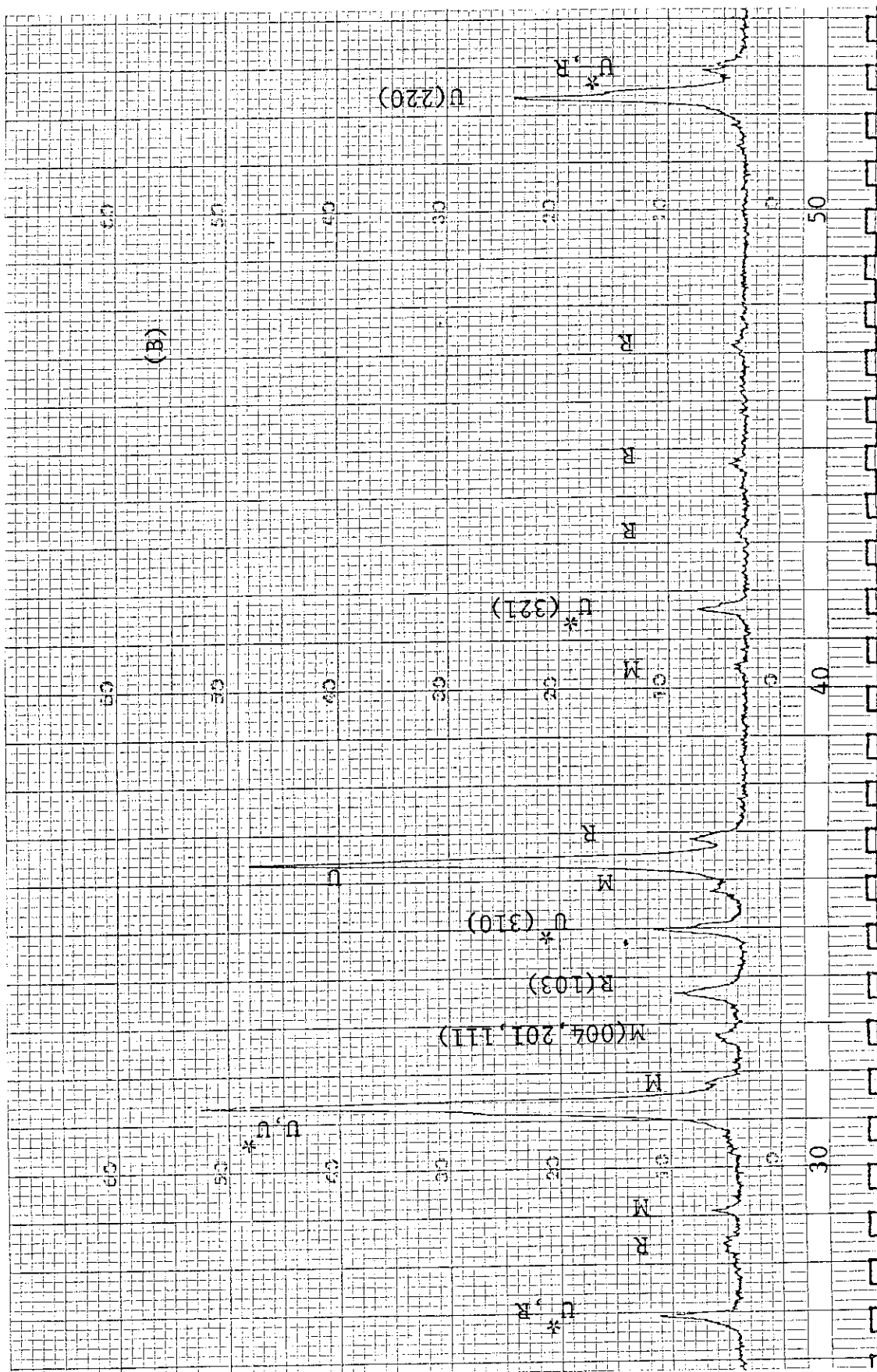
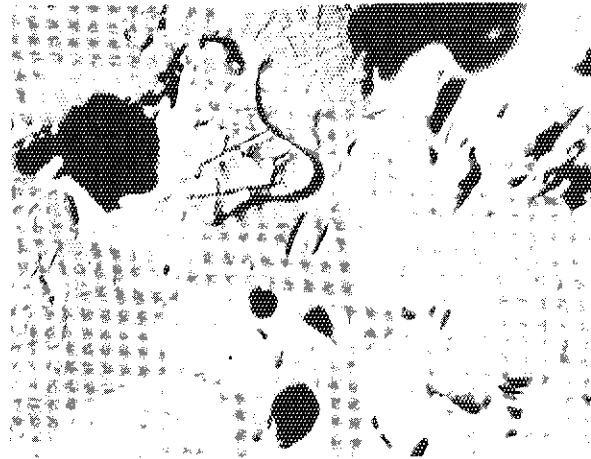
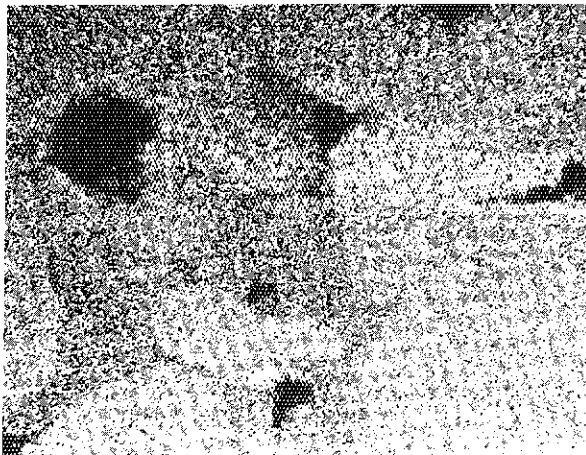


図3(B) SP·C (焼結・熱処理後) の X 線回折

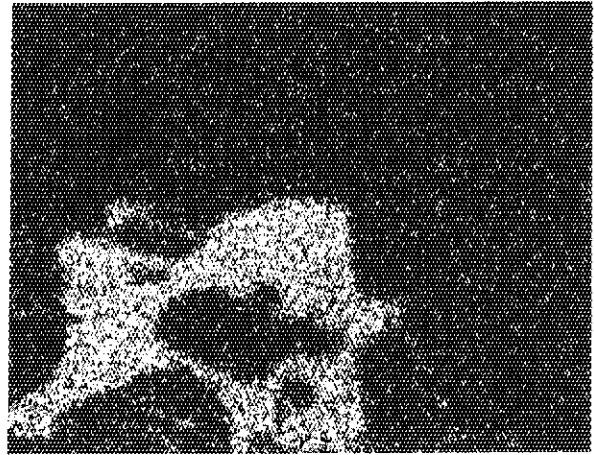


吸収電子像

100  $\mu\text{m}$



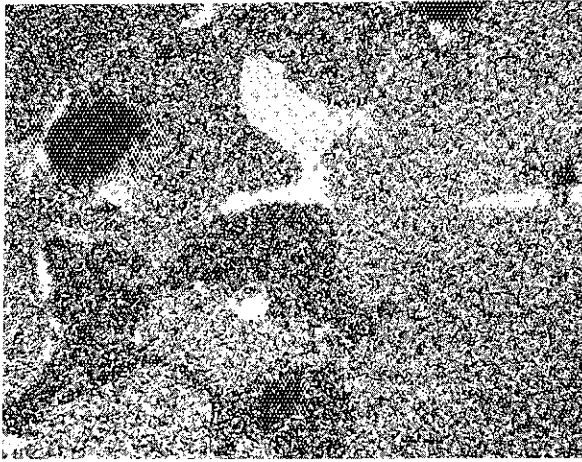
U



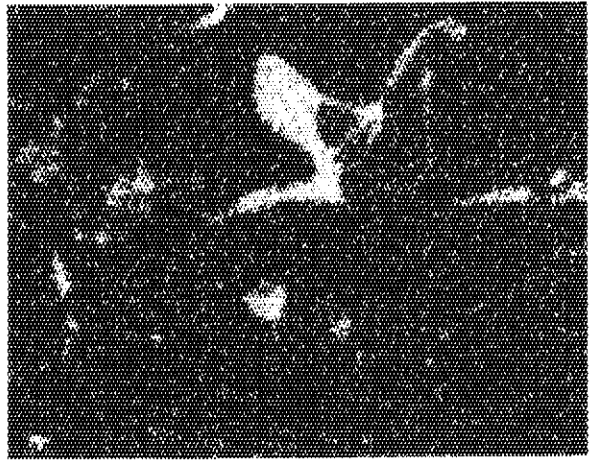
Mo

図4 SP・A の電子線マイクロプローブ観察

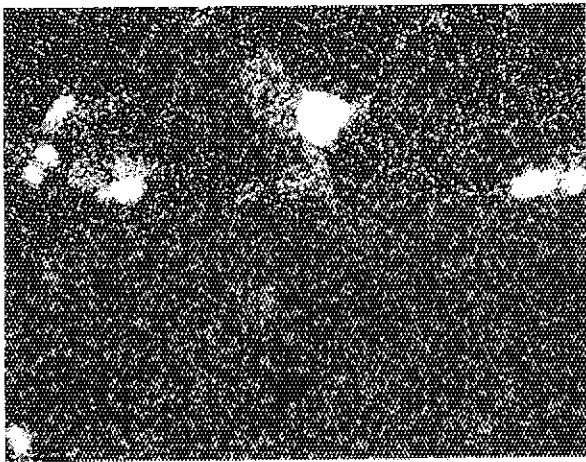




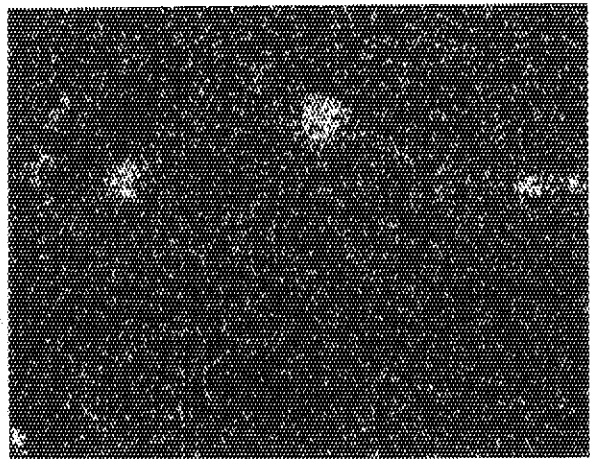
P u



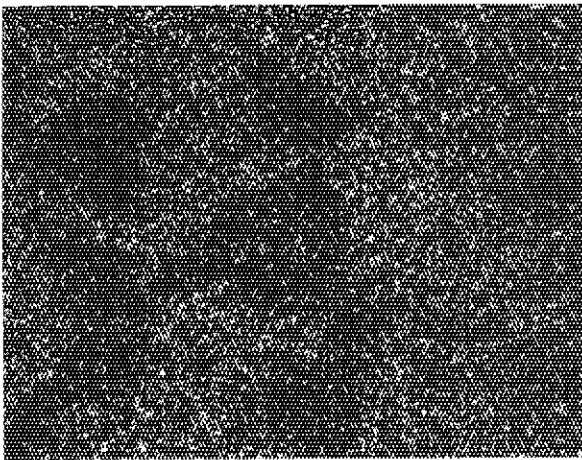
R u



P d



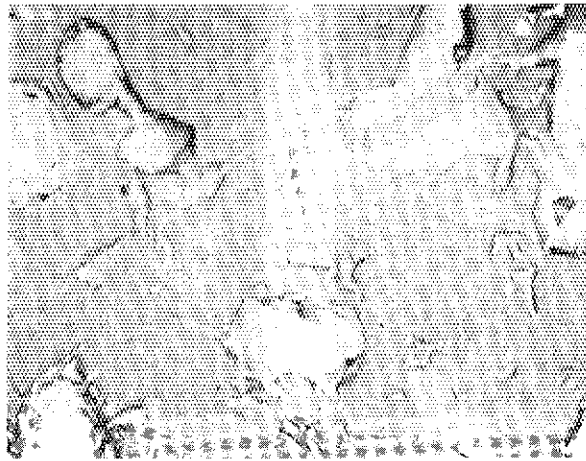
C e



Z r

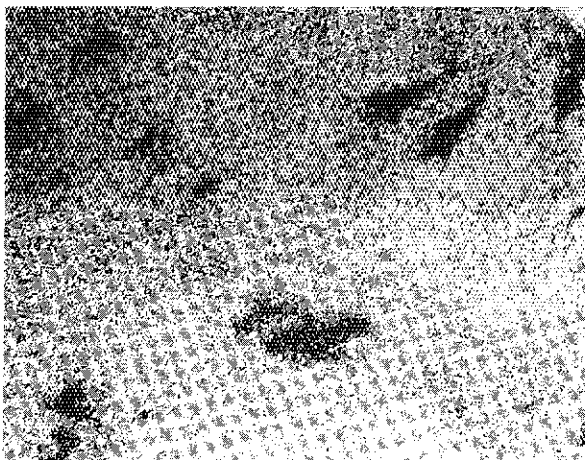
図4 (続き)



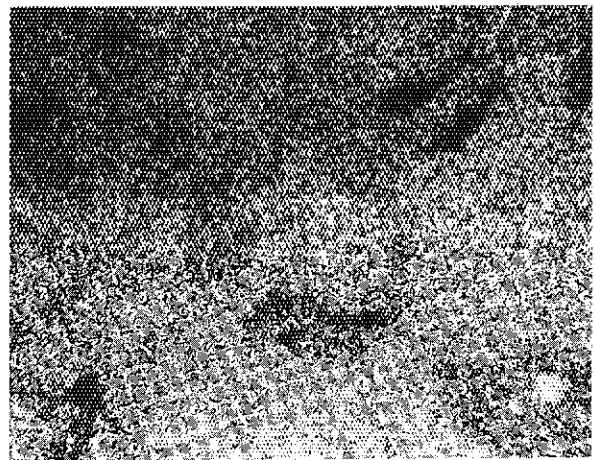


吸収電子像

100  $\mu\text{m}$

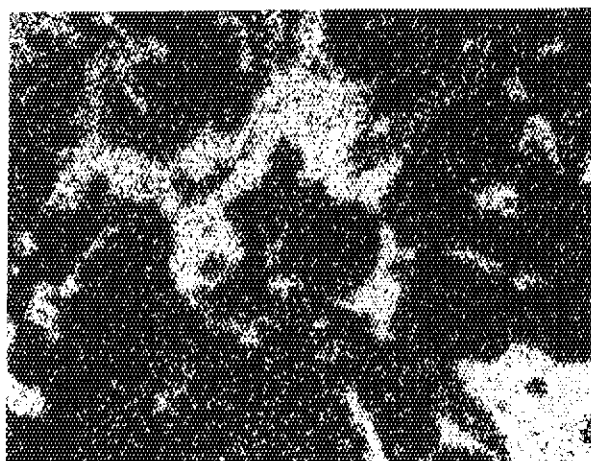


U

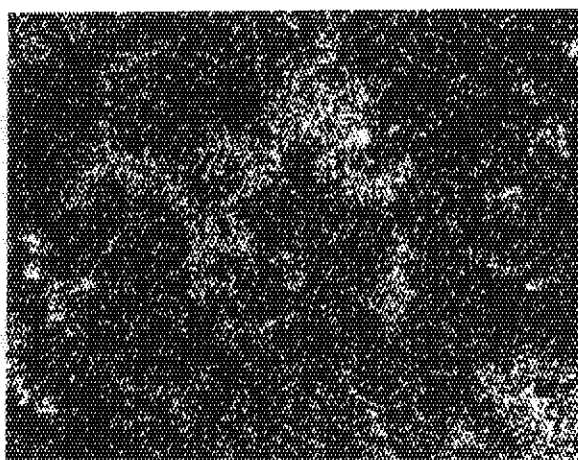


Pu

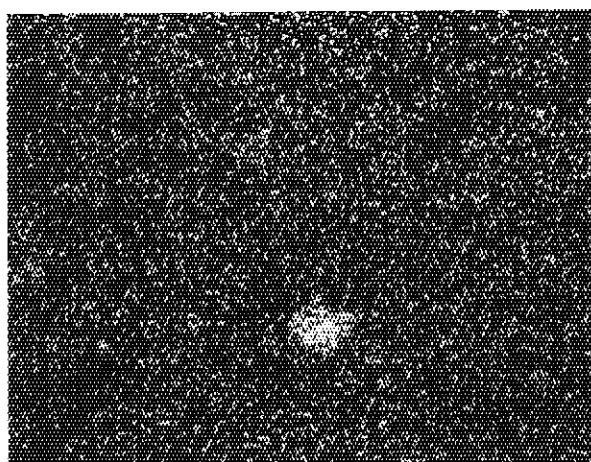
図5 SP・Bの電子線マイクロプローブ観察



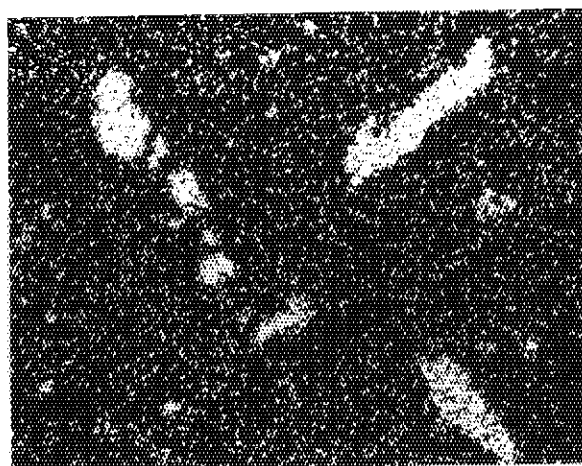
Ru



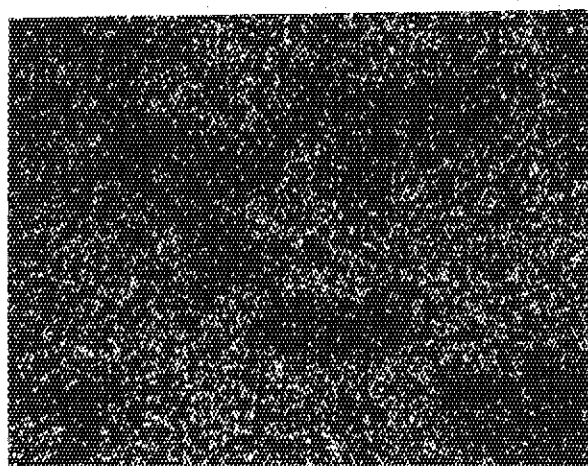
Pd



Ce

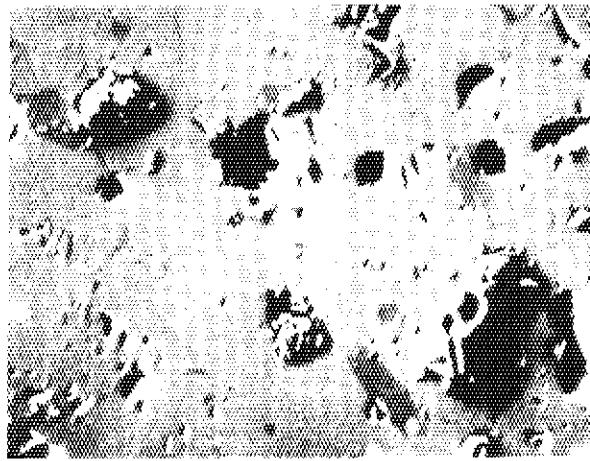


Mo



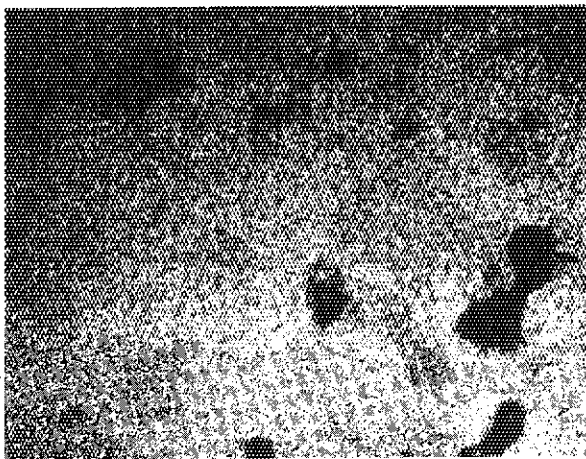
Zr

図5 (続き)

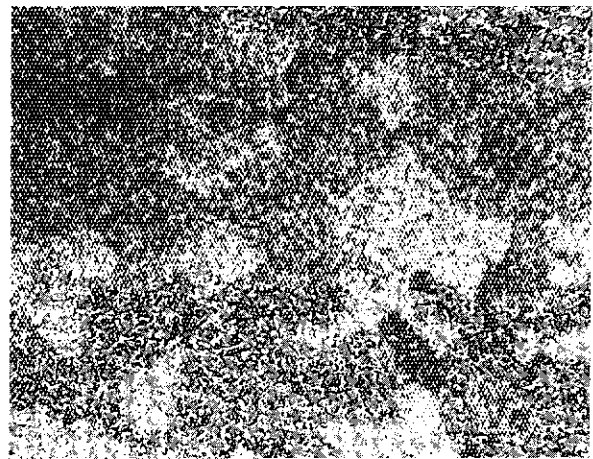


反射電子像

100  $\mu$ m

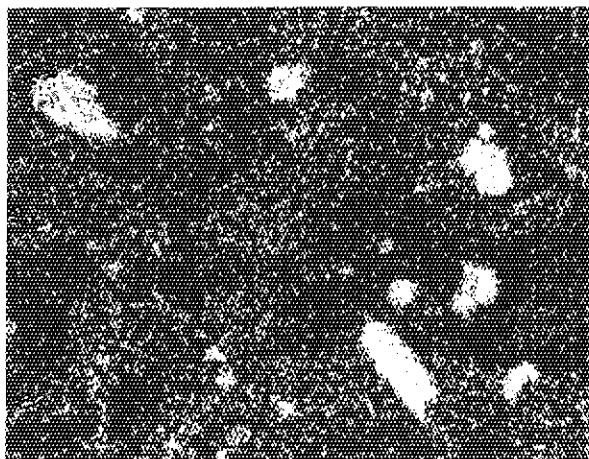


U

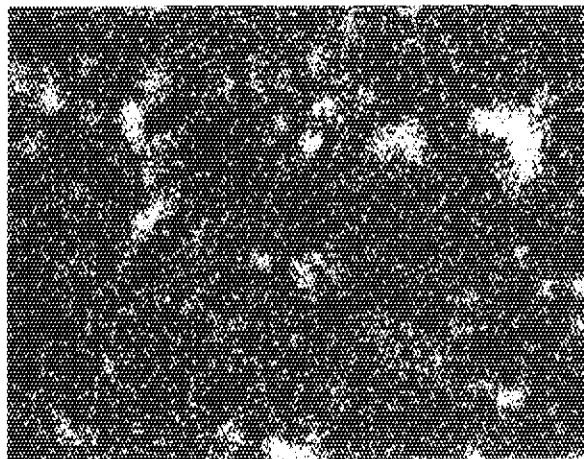


Pu

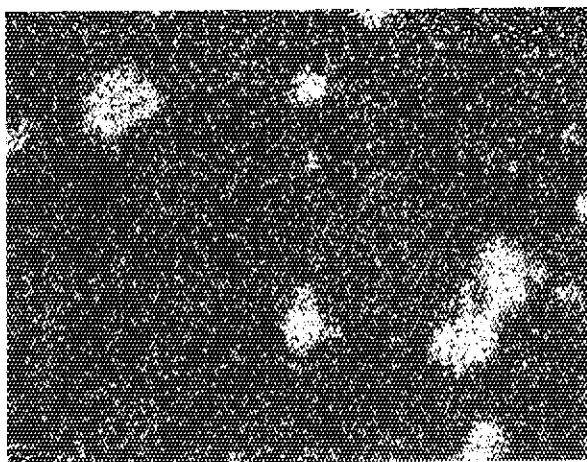
図6 SP・Cの電子線マイクロプローブ観察



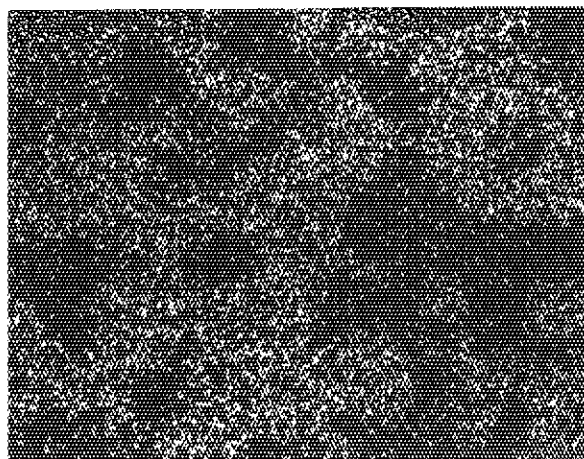
M o



R u



N d

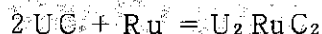


Z r

図 6 (続き)

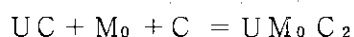
## APPENDIX

$U_2RuC_2$  の調整は



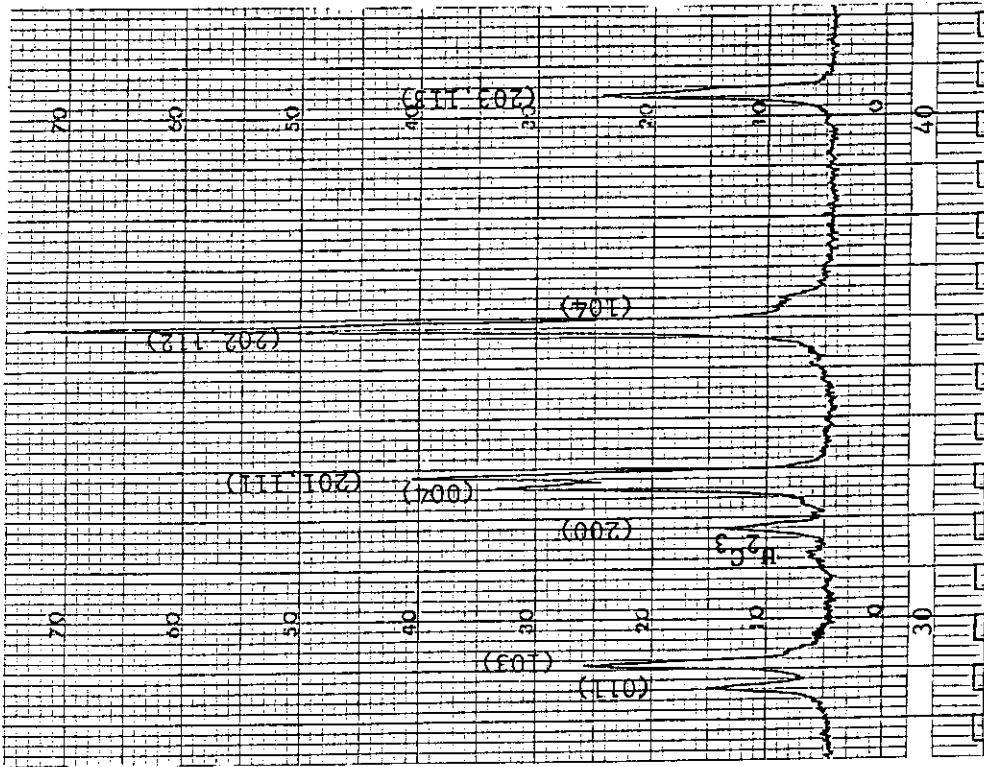
により、粉末混合、圧粉体加熱を経て行った。反応過程で中間生成物として存在しえる金属、合金（U，URu，URu<sub>3</sub> など）の安定性を考慮して、昇温は 120 °C/hr のゆるやかな速度で行い、1500 °C に到達した後、この温度で 1 時間保持した。図 A. 1 に生成物の X 線回折パターンを示す。トレース量の UC および URu<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub> の存在が認められるが、ほぼ  $U_2Ru_2C_2$  単相のものであった。

$UM_0C_2$  の調整は

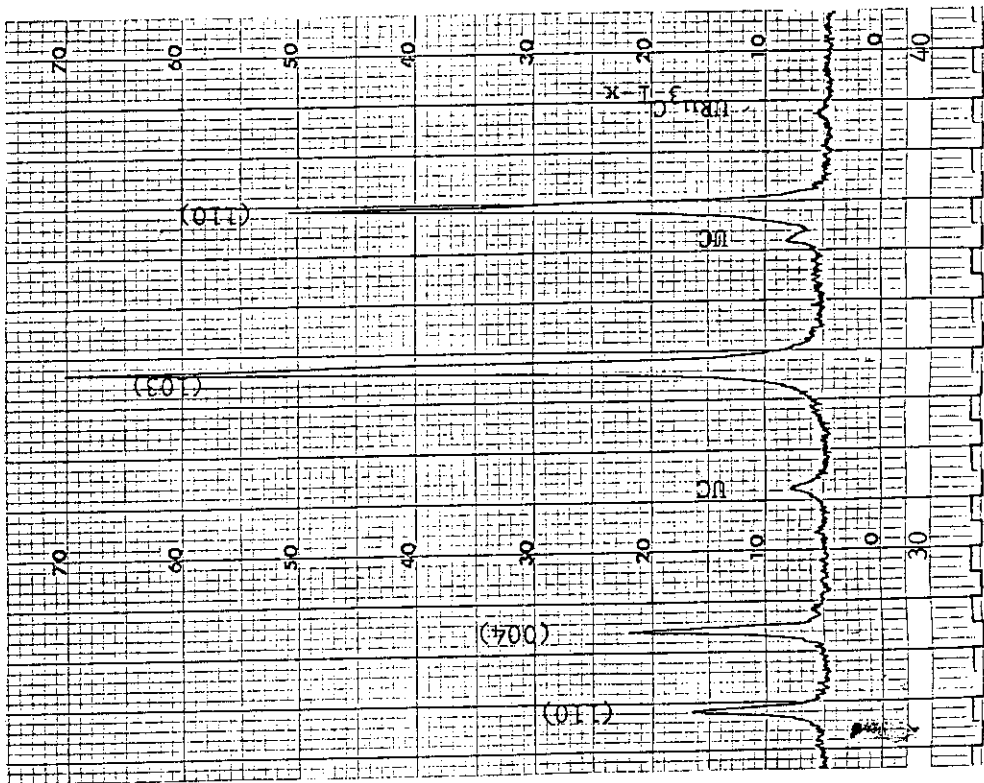


の反応により、混合圧粉体を 1800 °C で 4 時間加熱して行った。図 A. 2 に生成物の X 線回折を示す。トレース量の  $U_2C_3$  ピークが存在したが、ほぼ単相の  $UM_0C_2$  が得られていた。

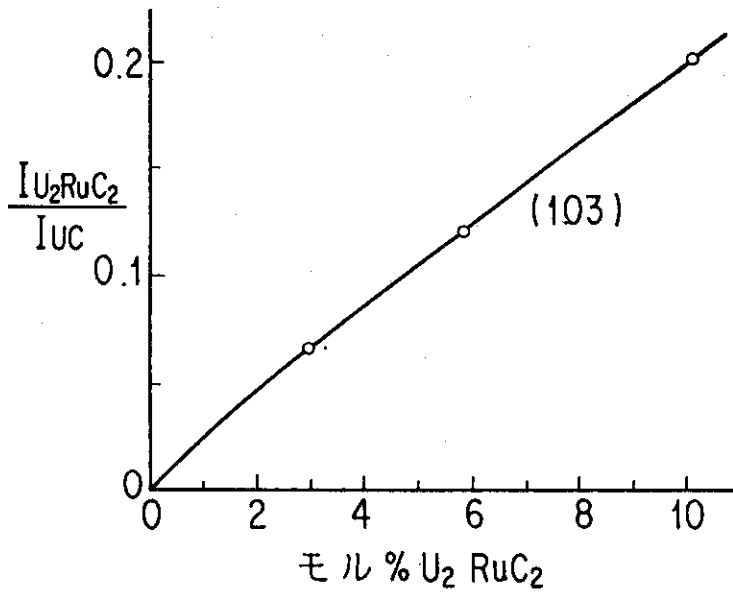
$U_2RuC_2$  あるいは  $UM_0C_2$  を UC に混合して得られた X 線ピーク面積比 - 存在モル% 関係を図 A. 3 と 4 に示す。なお、UC の存在量を示すピークとしては (220) 面からのものを採用した。この理由は (111)，(200) 面の回折ピークには URu<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、 $UM_0C_2$  あるいは  $U_2C_3$  の回折ピークが重なっているためである。 $U_2RuC_2$  の存在量を示す回折ピークは (103) 面のピークを採用した。 $U_2RuC_2$  においては (110) 面のピークの方も大きい。これは UC (200) 面のものと重なっている。 $UM_0C_2$  については (004) 面および (201，111) 面からの重なった回折ピークおよび、(203，113) 面からのピークを対象に選んだ。



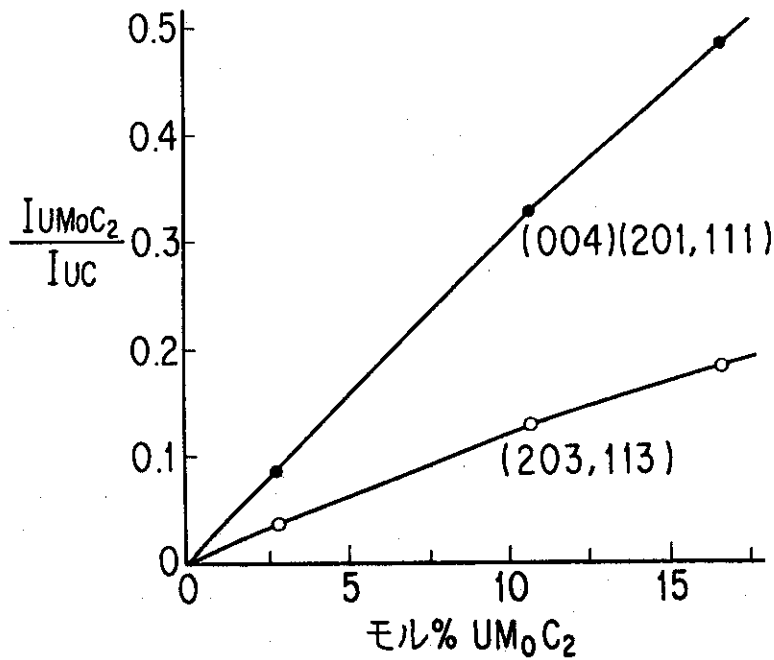
図A・2 UC, Mo および黒鉛の反応生成物の X 線回折



図A・1 UC と Ru との反応生成物の X 線回折



図A・3 UC と  $U_2RuC_2$  混合物における  $U_2RuC_2$  の X 線ピーク面積比-存在モル%



図A・4 UC と  $UMoC_2$  混合物における  $UMoC_2$  の X 線ピーク面積比-存在モル%