

JAERI-M

84-171

ウラン炭化物燃料中のFPの化学形態

1984年9月

荒井 康夫・岩井 孝・石川 一哉*・大道 敏彦

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 山田軽印刷所

ウラン炭化物燃料中のFPの化学形態

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

荒井 康夫・岩井 孝・石川 一哉^{*}・大道 敏彦

(1984年8月25日受理)

多相化学平衡計算プログラム SOLGASMIX-PVを用いて、ウラン炭化物燃料中のFPの化学形態を推定した。まず、各FPを挙動が類似すると思われる群に振り分け、次に、それらが安定に存在する可能性のある化合物を選定し、その標準生成自由エネルギー (ΔG_f°) を入力してFPの化学形態を計算した。燃焼度は2~15%，燃料の温度は1300, 1500, 1700Kの場合について計算を行った。各FPの挙動は、燃料の初期組成C/U(モル比)により異なるが、そればかりでなく燃焼度によっても影響を受けることがわかった。ここで予測したFPの化学形態は、プログラム上の入出力の制約や熱力学データの精度の点で問題があるにもかかわらず、報告されている燃焼度模擬炭化物の実験結果と比較的良い一致を示した。

*) 原子力代行欄

Chemical Forms of FP in Uranium Carbide Fuel

Yasuo ARAI, Takashi IWAI, Kazuya ISHIKAWA and Toshihiko OMICHI

Department of Fuels and Materials Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received August 25, 1984)

Chemical forms of fission products (FP) in uranium carbide fuel were estimated by calculation using SOLGASMIX-PV, which describes chemical equilibrium of multi phases. First, each FP was classified into several groups according to probable behaviors in the fuel. Secondly, free energies of formation (ΔG_f°) for compounds which may exist stably in the irradiated fuel were fed and then their chemical forms were calculated at 2 ~ 15% burnup. Temperature of fuel was chosen at 1300, 1500 and 1700 K. Chemical forms of FP were influenced not only by C/U (mole ratio) in uranium carbide but also burnup of the fuel. The results of this study agree approximately with the reported experimental results of burnup simulated carbide fuel.

Keywords: Uranium Carbide, Fission Product, Chemical Form, SOLGASMIX-PV, Free Energy, C/U, C/M, Burnup, Phase, Stoichiometry

* Genshiryoku Daiko

目 次

1. まえがき	1
2. 計算手法	1
3. FP収量の計算	2
4. 熱力学データ	2
5. 計算結果	3
5.1 FPの化学形態	3
5.2 燃焼に伴う挙動の変化	4
5.3 主なFP元素のふるまい	5
5.3.1 モリブデン	5
5.3.2 白金属元素	5
5.3.3 希土類元素	5
5.3.4 ジルコニウム	5
5.4 マトリクス相の特性	6
6. 考察	6
6.1 燃焼度模擬実験との比較	6
6.2 固体状FPによるスウェーリング	7
7. まとめ	8
謝辞	8
参考文献	9

Contents

1.	Introduction	1
2.	Calculation Method	1
3.	Calculation of FP Yields	2
4.	Thermodynamic Data	2
5.	Results	3
5.1	Chemical Forms of FP	3
5.2	Chemical Behavior with Burnup	4
5.3	Behavior of Principal FP	5
5.3.1	Molybdenum	5
5.3.2	Platinum Group Elements	5
5.3.3	Rare Earth Elements	5
5.3.4	Zirconium	5
5.4	Characteristics of Matrix Phase	6
6.	Discussions	6
6.1	Comparison with Burnup Simulated Experiments	6
6.2	Swelling due to Solid FP	7
7.	Summary	8
	Acknowledgement	8
	References	9

1. まえがき

高速炉用新型燃料としてウラン、プルトニウム混合炭化物燃料が、その優れた熱伝導度、高い核分裂性物質密度等から有望視されている。混合炭化物燃料の開発研究は米国をはじめ世界各国ですすめられているが、その照射試験の実績は混合酸化物燃料に比べると少ない。

核燃料の健全性を評価する上においては、核分裂生成物（FP）の照射中の挙動を把握することが極めて重要である。今回、炭化物燃料中で固体状FPが照射下においてどのような化学形態を示すかを調べることを主な目的として、多相化学平衡プログラム SOLGASMIX-PV¹⁾を用いて計算を行った。SOLGASMIX-PVを複雑な相平衡関係の推測に用いた例²⁾は多い。本報告は、ウラン、プルトニウム混合炭化物に関する計算の前段階としてのウラン炭化物の照射挙動に関するものである。今回の計算で取り扱った元素は数にして12、化学種は24になる。これらはSOLGASMIX-PVによる計算の規模としてはかなり大きな数である。この程度の大きさをもつ問題を解いた例としては、井本によるウラン酸化物燃料中のFPの化学形態を計算した例³⁾がある。

2. 計算手法

多相化学平衡計算プログラム SOLGASMIX-PVは、ある系において化学平衡点での自由エネルギーは最小になっているという、いわゆる自由エネルギー最小化の原理に基づいた計算プログラムである。すなわち、系の全自由エネルギーは、

$$G_T = \sum_i n_i (G_i^\circ + RT \ln a_i) \quad (1)$$

G_T ~ 全自由エネルギー

n_i ~ 化学種 i のモル数

G_i° ~ 化学種 i の標準自由エネルギー

R ~ 気体定数

T ~ 温度 (K)

a_i ~ 化学種 i の活量

で表わされるが、この G_T を最小にするための化学組成を全元素の質量が保存されなければならないという制約下で求めることにほかならない。プログラムの入力は元素及び化学種の数、温度および熱力学データ等である。

SOLGASMIX-PVの入力データとして必要なFPの生成量を、前もってORIGEN-IIコード⁴⁾を用いて計算した。FPの生成量は初期装荷1,000 gのウランの濃縮度を20%とし、熱中性子束下で照射した場合について2~15 at.%燃焼度(burnup)まで求めた。平衡を議論する際の温度としては1300, 1500 および1700 Kの3つの温度を選んだ。また、燃料の化学量論組成からのずれが生成するFPの挙動にどのように影響するかを考察するために、ウラン炭

1. まえがき

高速炉用新型燃料としてウラン、プルトニウム混合炭化物燃料が、その優れた熱伝導度、高い核分裂性物質密度等から有望視されている。混合炭化物燃料の開発研究は米国をはじめ世界各国ですすめられているが、その照射試験の実績は混合酸化物燃料に比べると少ない。

核燃料の健全性を評価する上においては、核分裂生成物（FP）の照射中の挙動を把握することが極めて重要である。今回、炭化物燃料中で固体状FPが照射下においてどのような化学形態を示すかを調べることを主な目的として、多相化学平衡プログラム SOLGASMIX-PV¹⁾を用いて計算を行った。SOLGASMIX-PVを複雑な相平衡関係の推測に用いた例²⁾は多い。本報告は、ウラン、プルトニウム混合炭化物に関する計算の前段階としてのウラン炭化物の照射挙動に関するものである。今回の計算で取り扱った元素は数にして12、化学種は24になる。これらはSOLGASMIX-PVによる計算の規模としてはかなり大きな数である。この程度の大きさをもつ問題を解いた例としては、井本によるウラン酸化物燃料中のFPの化学形態を計算した例³⁾がある。

2. 計算手法

多相化学平衡計算プログラム SOLGASMIX-PVは、ある系において化学平衡点での自由エネルギーは最小になっているという、いわゆる自由エネルギー最小化の原理に基づいた計算プログラムである。すなわち、系の全自由エネルギーは、

$$G_T = \sum_i n_i (G_i^\circ + RT \ln a_i) \quad (1)$$

G_T ~ 全自由エネルギー

n_i ~ 化学種 i のモル数

G_i° ~ 化学種 i の標準自由エネルギー

R ~ 気体定数

T ~ 温度 (K)

a_i ~ 化学種 i の活量

で表わされるが、この G_T を最小にするための化学組成を全元素の質量が保存されなければならないという制約下で求めることにはかならない。プログラムの入力は元素及び化学種の数、温度および熱力学データ等である。

SOLGASMIX-PVの入力データとして必要なFPの生成量を、前もってORIGEN-IIコード⁴⁾を用いて計算した。FPの生成量は初期装荷1,000 gのウランの濃縮度を20%とし、熱中性子束下で照射した場合について2~15 at.%燃焼度(burnup)まで求めた。平衡を議論する際の温度としては1300, 1500 および1700 Kの3つの温度を選んだ。また、燃料の化学量論組成からのずれが生成するFPの挙動にどのように影響するかを考察するために、ウラン炭

化物の初期組成を C/U (モル比) で 0.9 から 1.1 までの間で変化させた。以上に述べた計算の前提条件を Table 1 にまとめて示す。

ウラン炭化物を照射した際に生成する FPについて、それらが安定に存在する可能性のある化学形態を選定し、各化合物の標準生成自由エネルギー (ΔG_f°) の値を入力した。生成する FP について、その化学形態を各元素ごとに個別に計算することはプログラムの入出力の制約上から困難であり、また膨大な計算時間を必要とする。そこで FP をその挙動が類似すると思われる元素ごとに何種類かの群に振り分けて計算を行った。まず、ジルコニウム (Zr) とニオブ (Nb) はまとめて Zr の熱力学データを用い (Zr と表示)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) などの白金属および銀 (Ag) とテクネチウム (Tc) はまとめて Ru の熱力学データを用いた (Pt と表示)。また、希土類元素についても一群として扱い、セリウム (Ce) の熱力学データで代表させた (Ln と表示)。

今回の計算で考察したウランおよび FP の化学形態を Table 2 に示す。

3. FP 収量の計算

Fig. 1 に ORIGEN-II による計算から得られた燃焼度 (%) と各 FP の燃料全体に占める割合 (at. %) の関係を示した。燃焼の進行に従い、各 FP の割合も増加しているが、直線性からのずれは照射の進行に伴うウランの減少とプルトニウムの生成や FP 自身の放射性壊変等の影響と考えられる。Fig. 1 の結果をもとにして、前に述べた様に各 FP を FP 群に振り分けて、SOLGASMIX-PVへ入力した。また、キセノン (Xe) は直接、化学反応には関与しないが、気相を定圧 (1 気圧) にするという計算条件を保つために、便宜的に 1.0 の値を入力した。

4. 热力学データ

本プログラムで用いる自由エネルギーの入力形式は、生成の自由エネルギー (ΔG_f°) あるいは自由エネルギー関数 ($(G^\circ - H_{298}^\circ) / T$) のいずれかを選択することができる。本計算では前者を選択し、Table 2 に挙げた化学種の諸熱力学量から $\Delta G_f^\circ = A + BT$ の形に整理したものに入力形式とした。

Fig. 2 には主要な化学種の ΔG_f° の温度変化を示す。図には、1200 K から 1800 K の全温度範囲にわたりそれぞれの化学種に対して ΔG_f° を 1 つの直線としているが、全ての化合物で図の様に報告されているわけではない。UC および U_2C_3 の ΔG_f° はウランの融点に関連して、1300 K 近辺を境に高温側と低温側で異なった直線性を示す。Fig. 2 には 1400 K 以上での ΔG_f° ⁵⁾ を低温側に外挿したもの、すなわちウランの基準状態を液体としたものを示している。なお、1300 K における計算では厳密には、Fig. 2 の値に対してウランの融解に伴うエンタルピー、エントロピー変化を補正したものを用いるべきである。しかし、以下に述べる様に、炭化物系の熱力学データは乏しく、本計算では大胆な仮定を多く施している。これに伴うであろう計算誤差を

化物の初期組成を C/U (モル比) で 0.9 から 1.1 までの間で変化させた。以上に述べた計算の前提条件を Table 1 にまとめて示す。

ウラン炭化物を照射した際に生成する FPについて、それらが安定に存在する可能性のある化学形態を選定し、各化合物の標準生成自由エネルギー (ΔG_f°) の値を入力した。生成する FP について、その化学形態を各元素ごとに個別に計算することはプログラムの入出力の制約上から困難であり、また膨大な計算時間を必要とする。そこで FP をその挙動が類似すると思われる元素ごとに何種類かの群に振り分けて計算を行った。まず、ジルコニウム (Zr) とニオブ (Nb) はまとめて Zr の熱力学データを用い (Zr と表示)、ルテニウム (Ru), ロジウム (Rh) などの白金属および銀 (Ag) とテクネチウム (Tc) はまとめて Ru の熱力学データを用いた (Pt と表示)。また、希土類元素についても一群として扱い、セリウム (Ce) の熱力学データで代表させた (Ln と表示)。

今回の計算で考察したウランおよび FP の化学形態を Table 2 に示す。

3. FP 収量の計算

Fig. 1 に ORIGEN-II による計算から得られた燃焼度 (%) と各 FP の燃料全体に占める割合 (at. %) の関係を示した。燃焼の進行に従い、各 FP の割合も増加しているが、直線性からのずれは照射の進行に伴うウランの減少とプルトニウムの生成や FP 自身の放射性壊変等の影響と考えられる。Fig. 1 の結果をもとにして、前に述べた様に各 FP を FP 群に振り分けて、SOLGASMIX-PVへ入力した。また、キセノン (Xe) は直接、化学反応には関与しないが、気相を定圧 (1 気圧) にするという計算条件を保つために、便宜的に 1.0 の値を入力した。

4. 热力学データ

本プログラムで用いる自由エネルギーの入力形式は、生成の自由エネルギー (ΔG_f°) あるいは自由エネルギー関数 $((G^\circ - H_{298}^\circ) / T)$ のいずれかを選択することができる。本計算では前者を選択し、Table 2 に挙げた化学種の諸熱力学量から $\Delta G_f^\circ = A + BT$ の形に整理したものに入力形式とした。

Fig. 2 には主要な化学種の ΔG_f° の温度変化を示す。図には、1200 K から 1800 K の全温度範囲にわたりそれぞれの化学種に対して ΔG_f° を 1 つの直線としているが、全ての化合物で図の様に報告されているわけではない。UC および U_2C_3 の ΔG_f° はウランの融点に関連して、1300 K 近辺を境に高温側と低温側で異なった直線性を示す。Fig. 2 には 1400 K 以上での ΔG_f° ⁵⁾ を低温側に外挿したもの、すなわちウランの基準状態を液体としたものを示している。なお、1300 K における計算では厳密には、Fig. 2 の値に対してウランの融解に伴うエンタルピー、エントロピー変化を補正したものを用いるべきである。しかし、以下に述べる様に、炭化物系の熱力学データは乏しく、本計算では大胆な仮定を多く施している。これに伴うであろう計算誤差を

化物の初期組成を C/U (モル比) で 0.9 から 1.1 までの間で変化させた。以上に述べた計算の前提条件を Table 1 にまとめて示す。

ウラン炭化物を照射した際に生成する FPについて、それらが安定に存在する可能性のある化学形態を選定し、各化合物の標準生成自由エネルギー (ΔG_f°) の値を入力した。生成する FP について、その化学形態を各元素ごとに個別に計算することはプログラムの入出力の制約上から困難であり、また膨大な計算時間を必要とする。そこで FP をその挙動が類似すると思われる元素ごとに何種類かの群に振り分けて計算を行った。まず、ジルコニウム (Zr) とニオブ (Nb) はまとめて Zr の熱力学データを用い (Zr と表示)、ルテニウム (Ru), ロジウム (Rh) などの白金属および銀 (Ag) とテクネチウム (Tc) はまとめて Ru の熱力学データを用いた (Pt と表示)。また、希土類元素についても一群として扱い、セリウム (Ce) の熱力学データで代表させた (Ln と表示)。

今回の計算で考察したウランおよび FP の化学形態を Table 2 に示す。

3. FP 収量の計算

Fig. 1 に ORIGEN-II による計算から得られた燃焼度 (%) と各 FP の燃料全体に占める割合 (at. %) の関係を示した。燃焼の進行に従い、各 FP の割合も増加しているが、直線性からのずれは照射の進行に伴うウランの減少とプルトニウムの生成や FP 自身の放射性壊変等の影響と考えられる。Fig. 1 の結果をもとにして、前に述べた様に各 FP を FP 群に振り分けて、SOLGASMIX-PVへ入力した。また、キセノン (Xe) は直接、化学反応には関与しないが、気相を定圧 (1 気圧) にするという計算条件を保つために、便宜的に 1.0 の値を入力した。

4. 热力学データ

本プログラムで用いる自由エネルギーの入力形式は、生成の自由エネルギー (ΔG_f°) あるいは自由エネルギー関数 ($(G^\circ - H_{298}^\circ) / T$) のいずれかを選択することができる。本計算では前者を選択し、Table 2 に挙げた化学種の諸熱力学量から $\Delta G_f^\circ = A + BT$ の形に整理したものに入力形式とした。

Fig. 2 には主要な化学種の ΔG_f° の温度変化を示す。図には、1200 K から 1800 K の全温度範囲にわたりそれぞれの化学種に対して ΔG_f° を 1 つの直線としているが、全ての化合物で図の様に報告されているわけではない。UC および U_2C_3 の ΔG_f° はウランの融点に関連して、1300 K 近辺を境に高温側と低温側で異なった直線性を示す。Fig. 2 には 1400 K 以上での ΔG_f° ⁵⁾ を低温側に外挿したもの、すなわちウランの基準状態を液体としたものを示している。なお、1300 K における計算では厳密には、Fig. 2 の値に対してウランの融解に伴うエンタルピー、エントロピー変化を補正したものを用いるべきである。しかし、以下に述べる様に、炭化物系の熱力学データは乏しく、本計算では大胆な仮定を多く施している。これに伴うであろう計算誤差を

考慮すればウラン化合物に施すべき補正は小さいと考えて、1300Kでの計算もFig. 2のものに依った。

バリウム、ストロンチウム¹⁰⁾、セリウム⁹⁾の炭化物については、現在、目的とする温度範囲で熱力学データが完備されているわけではない。この場合、報告されている温度範囲での ΔG_f° を得て、これらの金属の融解による補正を施すなどした上で、高温側に外挿している。また例えば $\text{URu}_3\text{C}_{0.7}$ ⁶⁾、 URu_3 ⁶⁾の様に狭い温度範囲でのみ ΔG_f° が報告されている場合は、その他の温度範囲にも外挿できると仮定して図示している。 U_2RuC_2 の場合では一点での ΔG_f° の値⁷⁾と U_2RhC_2 ⁸⁾における温度依存性とを合成して図示している。その他の化合物については次の文献から引用した。 ZrC , MoC , Mo_2C , CsI , Cs_2I , BaTe , $\text{Cs}(1)$, $\text{I}_2(g)$ および $\text{Cs}_2\text{I}_2(g)$ は文献(9)(10), UMoC_2 および $\text{UMoC}_{1.7}$ は文献(11)からデータを引用した。

CeRu_2 の ΔG_f° に関しては報告されていないので計算による推定値を用いた。Kubaschewski⁹⁾は、2種の金属から合金化合物が生成する際のエンタルピー変化は、構成金属と合金の配位数や原子間距離の変化により推定できると述べている。このモデルを用いて、Laves相化合物である CeRu_2 の結晶構造、原子間距離等¹²⁾から生成エンタルピーを求めた。生成エントロピーについては零と仮定した。

なお、今回の計算ではUC型固溶相は、構成する単炭化物の理想溶体として扱っている。合金相の取扱いも同様である。

5. 計 算 結 果

5.1 FPの化学形態

Fig. 3～6は1500KにおけるSOLGASMIX-PVの計算結果、すなわち各FPがどのような割合で、どのような化学形態を示すのかを図示したものである。なお、Fig. 3は燃焼度が2%, Fig. 4は6%, Fig. 5は10%, そしてFig. 6は15%の時点での計算結果である。横軸はウラン炭化物の初期組成(C/U)を、また縦軸はそれぞれの化学形態を示すウランおよびFPのグラム原子の量が全体中に占める割合を表わしている。また、図の上部の横軸に記したC/U+FPとはその時点の燃焼度における燃料中のC/Mを表わす。例えば燃焼度10% (Fig. 5)において、初期組成C/Uが1.00の燃料中のC/Mはほぼ0.95になっていることを示している。

各図の中で最も大きな領域を占めるMCとはマトリクス相を表わし、UC中に、Zr, Mo, および希土類元素が固溶しているものである。以下にFig. 3～6から得られた知見について概略を述べる。

燃料の初期組成C/Uが1.0以下、すなわち亜化学量論組成(hypostoichiometry)の燃料ではマトリクス相以外に LnPt_2 およびメタル相が、また燃焼度やC/Uによっては UMoC_2 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{C}_2$ 等も見られる。

燃料の初期組成C/Uが1.0を越えると、すなわち超化学量論組成(hyperstoichiometry)の燃料では、 LnPt_2 とメタル相が次第に姿を消し、代わって UMoC_2 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{C}_2$ のほかに

考慮すればウラン化合物に施すべき補正は小さいと考えて、1300Kでの計算もFig. 2 のものに依った。

バリウム、ストロンチウム¹⁰⁾、セリウム⁹⁾の炭化物については、現在、目的とする温度範囲で熱力学データが完備されているわけではない。この場合、報告されている温度範囲での ΔG_f° を得て、これらの金属の融解による補正を施すなどした上で、高温側に外挿している。また例えば $\text{URu}_3\text{C}_{0.7}$ ⁶⁾、 URu_3 ⁶⁾の様に狭い温度範囲でのみ ΔG_f° が報告されている場合は、その他の温度範囲にも外挿できると仮定して図示している。 U_2RuC_2 の場合では一点での ΔG_f° の値⁷⁾と U_2RhC_2 ⁸⁾における温度依存性とを合成して図示している。その他の化合物については次の文献から引用した。 ZrC , MoC , Mo_2C , CsI , Cs_2I , BaTe , $\text{Cs}(1)$, $\text{I}_2(g)$ および $\text{Cs}_2\text{I}_2(g)$ は文献(9)(10), UMoC_2 および $\text{UMoC}_{1.7}$ は文献(11)からデータを引用した。

CeRu_2 の ΔG_f° に関しては報告されていないので計算による推定値を用いた。Kubaschewski⁹⁾は、2種の金属から合金化合物が生成する際のエンタルピー変化は、構成金属と合金の配位数や原子間距離の変化により推定できると述べている。このモデルを用いて、Laves相化合物である CeRu_2 の結晶構造、原子間距離等¹²⁾から生成エンタルピーを求めた。生成エントロピーについては零と仮定した。

なお、今回の計算ではUC型固溶相は、構成する単炭化物の理想溶体として扱っている。合金相の取扱いも同様である。

5. 計 算 結 果

5.1 FPの化学形態

Fig. 3～6は1500KにおけるSOLGASMIX-PVの計算結果、すなわち各FPがどのような割合で、どのような化学形態を示すのかを図示したものである。なお、Fig. 3は燃焼度が2%, Fig. 4は6%, Fig. 5は10%, そしてFig. 6は15%の時点での計算結果である。横軸はウラン炭化物の初期組成(C/U)を、また縦軸はそれぞれの化学形態を示すウランおよびFPのグラム原子の量が全体中に占める割合を表わしている。また、図の上部の横軸に記したC/U+FPとはその時点の燃焼度における燃料中のC/Mを表わす。例えば燃焼度10% (Fig. 5)において、初期組成C/Uが1.00の燃料中のC/Mはほぼ0.95になっていることを示している。

各図の中で最も大きな領域を占めるMCとはマトリクス相を表わし、UC中に、Zr, Mo, および希土類元素が固溶しているものである。以下にFig. 3～6から得られた知見について概略を述べる。

燃料の初期組成C/Uが1.0以下、すなわち亜化学量論組成(hypo stoichiometry)の燃料ではマトリクス相以外に LnPt_2 およびメタル相が、また燃焼度やC/Uによっては UMoC_2 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{C}_2$ 等も見られる。

燃料の初期組成C/Uが1.0を越えると、すなわち超化学量論組成(hyper stoichiometry)の燃料では、 LnPt_2 とメタル相が次第に姿を消し、代わって UMoC_2 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{C}_2$ のほかに

U_2C_3 , U_2PtC_2 , Ln_2C_3 等の炭化物相が見られるようになる。

Fig. 3～6 に示したのは 1500 K の場合の計算結果であるが、これらの関係は 1300～1700 K の間では定性的にも定量的にもほとんど変化しない。これらの図中に示した Cs etc. とは Cs (ℓ), $BaTe$, Cs_2Te 等を合計したものである。実際の照射中の燃料においては、揮発性の Cs などは燃料の外側の低温部に移行することが予想される。またメタル相とは、金属元素（ウランおよび FP）の析出を、計算上、便宜的に单相として扱ったものであり、量的にはウランメタルが大部分を占める。また Table 2 において考察した化合物の中で、Fig. 3～6 に示されなかった化合物 ($UMoC_{1.7}$, Mo_2C , $UPt_3C_{0.7}$, UPt_3) については、今回の計算ではいかなる条件下においても、その存在がみとめられなかった。

5.2 燃焼に伴う挙動の変化

次に実際の照射を仮定した場合に、ある初期組成を有する燃料中で、FP が燃焼とともにどのような挙動を示していくのかを、SOLGASMIX-PV の出力をもとに Fig. 7～9 に整理した。これらの図についても、温度はすべて 1500 K の場合の結果を用いた。

Fig. 7 は初期組成が hypostoichiometry の場合 ($C/U = 0.95$) の結果である。この図においても、図の上部の横軸は燃焼に伴う C/M の変化を表わしている。例えば Fig. 7 の場合、燃焼度 5 % で $C/M = 0.92$, 10 % では $C/M = 0.90$ というように、燃料の C/M は燃焼とともに低下している。燃焼の初期にはマトリクス相 (MC) 以外はメタル相が大部分を占めているが、燃焼がすすむにつれて希土類と白金属の金属間化合物 $LnPt_2$ の量が増加する。そして燃焼度が約 10 % を経過した時点で初めて、マトリクス相以外の炭化物相として $UMoC_2$ が析出する。

Fig. 8 は初期組成が stoichiometry の場合 ($C/U = 1.00$) の結果である。Fig. 7 と比較してみると、燃焼の初期、後期を通してメタル相の割合が大幅に減少していることがわかる。それに代わって、炭化物相の析出が燃焼の初期の段階から見られるようになる。例えば $UMoC_2$ は照射開始直後から、また $(Ba, Sr)C_2$ は燃焼度約 3 % の時点から析出が始まっている。一方、白金属は依然として $LnPt_2$ の形態をとっている。

Fig. 9 は初期組成が hyperstoichiometry の場合 ($C/U = 1.05$) の結果である。本計算において $C/U = 1.05$ とは、燃料中に U_2C_3 が最初から 10 % 含まれているということを意味する。初期組成が $C/U = 1.05$ の燃料の場合にも燃焼とともに C/M は減少し、燃焼度約 10 % の時点で $C/M = 1.00$ となる。この組成の燃料の場合、 $UMoC_2$ の析出の割合は $C/U = 1.00$ の燃料と比較してほぼ同等であるが、 $(Ba, Sr)C_2$ の量はやや増加している。Fig. 7 および 8 において燃焼初期からみとめられた $LnPt_2$ は姿を消し、代わって白金属も U_2PtC_2 という三元系化合物の形で存在するようになる。しかし燃焼度が 12 % 以上になると燃料中の C/M が減少し、再び $LnPt_2$ がみとめられるようになる。 U_2C_3 の量は次第に減少するが、希土類の三二炭化物、 Ln_2C_3 も燃焼の初期から存在し、その量は次第に増加する。C/U がさらに高くなても ($1.05 < C/U \leq 1.10$)、以上に述べた燃焼度 15 % までの概要はほとんど変化しない。

5.3 主なFP元素のふるまい

5.3.1 モリブデン

まず最初に、Moの燃焼中の挙動に注目した。Fig. 10に一例として1500K, 燃焼度が10%の時点での燃料中におけるMoの各相への配分の割合を示した。これからもわかるように、Moは主にC/Mが低い時($C/M \leq 0.90$)にはメタル相に、そしてC/Mが高い時($C/M \geq 0.95$)には UMoC_2 の析出およびマトリクス相への固溶という形をとる。 UMoC_2 の生成に関与するMoとマトリクス相に固溶するMoの割合は、1500Kにおいてほぼ9:1である。温度が高くなるとマトリクスへ固溶するMoの割合が幾分増加する。Fig. 11には、1500Kにおける燃焼中の UMoC_2 の生成量を燃料の初期組成C/Uをパラメータにとって示した。前述したように、初期組成C/Uが低い場合には燃焼がある程度進んでから UMoC_2 の析出が見られるが、C/Uの値が高くなるにつれて UMoC_2 は燃料の初期の段階からあらわれるようになり、C/Uが1.00以上ではその生成量もほぼ一定となる。

5.3.2 白金属元素

次に白金属について述べる。白金属はメタル相中にはほとんど存在せず(白金属全体の0.1%以下)、ほぼ全量が LnPt_2 あるいは U_2PtC_2 の形態をとる。Fig. 12に、1500K, 燃焼度10%時における白金属の LnPt_2 および U_2PtC_2 への分配の割合を示した。

Fig. 13には、同じく1500Kの場合の LnPt_2 と U_2PtC_2 の照射中の生成の様子を、初期組成C/Uをパラメータにとって示した。C/Uが1.01以下の燃料においては U_2PtC_2 の生成はみとめられない。Fig. 13は、C/Uが1.01以上の燃料においては燃焼初期は白金属は U_2PtC_2 の形をとり、その量も白金属の生成量にほぼ比例して増加するが、燃焼が進んでFPの量が増加し燃料全体のC/Mが低下するとその量は減少をはじめ、その減少した分が LnPt_2 の形であらわれることを示している。例えばC/U=1.02の燃料においては燃焼度6%までは U_2PtC_2 の生成量が増加するが、それ以上燃焼が進むとその量は減少をはじめ、燃焼度約13%で白金属はすべて LnPt_2 中に含まれるようになる。しかしC/Uが1.05を越える燃料においては、燃焼度15%までの計算結果では白金属はすべて U_2PtC_2 の化学形態をとることが示された。

5.3.3 希土類元素

Fig. 14に1500K, 燃焼度10%の時点での希土類が燃料中の各相に分配される割合を示した。希土類は初期組成C/Uが1.02の時、全量がマトリクス中に LnC の形で固溶するが、C/Uがその前後にずれるとその一部は他の相へ配分され、マトリクスに固溶する割合は減少する。 LnPt_2 中に含まれる希土類元素の割合はC/Uが1.0以下の場合、ほぼ一定である。メタル相中にはC/Uが1.0以下の時に全体の一部が含まれるが、その割合はC/Uの上昇に従い減少する。それとは逆に、C/Uが1.03になると希土類の三二炭化物 Ln_2C_3 が生成するようになり、C/Uがさらに高くなるに従いその割合も増加する。

5.3.4 ジルコニウム

Zr は Fig. 1 からもわかるように固体状 FP 元素の中ではその収量が最大のものである。今回の計算結果によると、温度や組成にかかわらずその全量がマトリクス相へ固溶する。

5.4 マトリクス相の特性

Fig. 15 および 16 に、マトリクス相が全体に占める割合、そしてその中の構成元素の割合を示した。Fig. 15 は初期組成 C/U が 1.00 (stoichiometry), Fig. 16 は C/U が 1.10 (hyper-stoichiometry) の場合についての計算結果である。燃焼の初期には、マトリクス相中の金属元素の大部分はウランが占めているが、その割合は燃焼が進むにつれて減少する。それとは逆に Zr と希土類の割合は、その生成量にはほぼ比例する形で増加する。しかしながらマトリクス相中に存在する Mo の割合は、燃焼度によらずほぼ一定の値である。

Fig. 16 は Fig. 15 に比べて、全体の中でマトリクス相が占める割合が少ないことを示している。これは主に U_2C_3 の影響であり、Fig. 16 の場合、C/U = 1.10 であり当初から U_2C_3 が 20 % 析出している。Zr と Mo のマトリクス相への固溶の様子は、C/U が 1.00 と 1.10 の燃料の間で差異は見られないが、希土類元素の固溶は C/U = 1.10 の場合には、C/U = 1.00 の場合に比べて減少する。これは C/U = 1.10 の場合、希土類元素の一部が照射中に Ln_2C_3 の形で析出するためと考えられる。Fig. 15 および 16 は共に 1500 K の場合の計算結果であるが、温度が高くなると Mo の固溶量のみがやや増加する。

以上に述べたマトリクス相の組成を予測した結果から、その格子定数を計算した。格子定数の計算には、マトリクス相を構成している元素の単炭化物の格子定数を利用した。ZrC および MoC 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有するので、炭素化学量論性が最大となる組成での値¹³⁾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、仮想的な単炭化物について報告されている値¹³⁾を利用した。Fig. 17 にその結果、すなわち燃焼中のマトリクス相の格子定数の変化の計算値を示した。格子定数の値は燃焼の進行について、当初の値 0.49605 nm (UC の格子定数¹⁴⁾) から次第に低下する。Fig. 17 には Smilos⁷⁾ および Lorenzelli¹⁵⁾ の燃焼度模擬ウラン炭化物を用いたマトリクス相の格子定数の報告値を合わせて示した。今回の計算結果は、マトリクス相の格子定数値の変化の傾向としては過去の実験結果と一致しており、絶対値の差は実験温度の差およびそれに伴う Mo の固溶量の差、不純物酸素の影響等に起因するものと考えられる。

6. 考察

6.1 燃焼度模擬実験との比較

今回行った SOLGASMIX-PV を用いた計算結果を、主に FP の化学形態に注目して、以下に二、三の燃焼度模擬炭化物による実験結果と比較、検討した。

Smilos⁷⁾ は、2種類のウラン炭化物 ($UC_{1.0}$ および UC_{1+x}) に FP (Zr, Mo, Ru, Rh,

Zr は Fig. 1 からもわかるように固体状 FP 元素の中ではその収量が最大のものである。今回の計算結果によると、温度や組成にかかわらずその全量がマトリクス相へ固溶する。

5.4 マトリクス相の特性

Fig. 15 および 16 に、マトリクス相が全体に占める割合、そしてその中の構成元素の割合を示した。Fig. 15 は初期組成 C/U が 1.00 (stoichiometry), Fig. 16 は C/U が 1.10 (hyper-stoichiometry) の場合についての計算結果である。燃焼の初期には、マトリクス相中の金属元素の大部分はウランが占めているが、その割合は燃焼が進むにつれて減少する。それとは逆に Zr と希土類の割合は、その生成量にはほぼ比例する形で増加する。しかしマトリクス相中に存在する Mo の割合は、燃焼度によらずほぼ一定の値である。

Fig. 16 は Fig. 15 に比べて、全体の中でマトリクス相が占める割合が少ないことを示している。これは主に U_2C_3 の影響であり、Fig. 16 の場合、C/U = 1.10 であり当初から U_2C_3 が 20 % 析出している。Zr と Mo のマトリクス相への固溶の様子は、C/U が 1.00 と 1.10 の燃料の間で差異は見られないが、希土類元素の固溶は C/U = 1.10 の場合には、C/U = 1.00 の場合に比べて減少する。これは C/U = 1.10 の場合、希土類元素の一部が照射中に Ln_2C_3 の形で析出するためと考えられる。Fig. 15 および 16 は共に 1500 K の場合の計算結果であるが、温度が高くなると Mo の固溶量のみがやや増加する。

以上に述べたマトリクス相の組成を予測した結果から、その格子定数を計算した。格子定数の計算には、マトリクス相を構成している元素の単炭化物の格子定数を利用した。ZrC および MoC 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有するので、炭素化学量論性が最大となる組成での値¹³⁾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、仮想的な単炭化物について報告されている値¹³⁾を利用した。Fig. 17 にその結果、すなわち燃焼中のマトリクス相の格子定数の変化の計算値を示した。格子定数の値は燃焼の進行につれて、当初の値 0.49605 nm (UC の格子定数¹⁴⁾) から次第に低下する。Fig. 17 には Smilos⁷⁾ および Lorenzelli¹⁵⁾ の燃焼度模擬ウラン炭化物を用いたマトリクス相の格子定数の報告値を合わせて示した。今回の計算結果は、マトリクス相の格子定数値の変化の傾向としては過去の実験結果と一致しており、絶対値の差は実験温度の差およびそれに伴う Mo の固溶量の差、不純物酸素の影響等に起因するものと考えられる。

6. 考察

6.1 燃焼度模擬実験との比較

今回行った SOLGASMIX-PV を用いた計算結果を、主に FP の化学形態に注目して、以下に二、三の燃焼度模擬炭化物による実験結果と比較、検討した。

Smilos⁷⁾ は、2種類のウラン炭化物 ($UC_{1.0}$ および UC_{1+x}) に FP (Zr, Mo, Ru, Rh,

Pd, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sr) を加えて 10%, 20%, 30% の燃焼度を模擬した試料を調製し、EPMA, X線回折, 金相, 化学分析等によってその特性を明らかにした。まず UC_{1.0}+FP の試料においては、Zr, Mo, 希土類を固溶した (U, FP)C 相のほか、UMoC₂, U₂PtC₂, および主に希土類と白金属を含んだ 2 つの MgCu₂ 構造の fcc 相の析出を報告している。この報告は今回行った計算結果にほぼ一致している。すなわち、希土類と白金属を含んだ 2 つの fcc 相とは、今回の計算でとり上げた LnPt₂ に相当するものと考えられ、この相の析出は大道ら¹⁶⁾ のプルトニウムを含んだ燃焼度模擬炭化物試料においても見い出されている。また Smilos の UC_{1+x}+FP の試料においては、同じ組成の (U, FP)C 相 (格子定数も UC_{1.0}+FP の場合と同一) のほか、U₂C₃, UMoC₂, U₂PtC₂, (U, Zr)Pt₃, LnC_{1.5-2.0} の析出を報告している。この場合の報告も、Zr を固溶したウラン、白金属の合金 (U, Zr)Pt₃ がみとめられている点を除けば、今回の計算結果と一致した傾向を示している。なお、UPt₃ については、U₂PtC₂ の分解の結果生じたものとしている報告¹⁷⁾ もある。また、Smilos は Sr, Ba は SrC₂, BaC₂ の形で析出し、Cs は金属あるいは CsI のような化合物として存在することを予測しているが、この点についても今回の計算結果とよく一致している。

Lorenzelli¹⁵⁾ は FP として Zr, Mo, Ru, Rh, Re, Pd および希土類を添加した最大 150,000 MWD/MT を模擬した試料において、C/M < 1 の場合と C/M ≥ 1 の場合に分けて結果を報告している。C/M < 1 での実験結果によると、U₂PtC₂ は C/M が 1.0 近傍でその存在がみとめられるが、C/M が低くなるに従い次第に消滅する。また UMoC₂ も U₂PtC₂ の存在下で共存するが、C/M が低下して両者が消滅すると UMoC_{1.7} がみとめられるようになり、LnPt₂ も UMoC_{1.7} と共に存するとしている。この結果は希土類が LnPt₂ の化学形態をとることに関しては今回の計算結果と一致しているが、UMoC_{1.7} の存在については今回の計算結果のみならず、Smilos⁷⁾ や大道ら¹⁶⁾ の実験結果とも異なっている。また、Benedict¹⁸⁾ も (U_{0.85}Pu_{0.15})C を燃焼度 16%まで照射した試料で (U, Pu)MoC₂ の存在を明らかにしており、これらの点から Lorenzelli の主張している UMoC_{1.7} は、燃料中の C/M が著しく低い時にのみ析出する相と考えられる。C/M ≥ 1 の実験結果では、U₂C₃ (FP を一部固溶している), U₂PtC₂, UMoC₂, LnC₂ 等の析出を報告しており、これについては今回の計算結果とよく一致している。マトリクス相の格子定数については、C/M < 1, C/M ≥ 1 の場合とも、今回の計算や Smilos の実験結果よりもやや低い値を報告している。

6.2 固体状 FP によるスウェーリング

計算により各 FP が示す化学形態が予想できたので、燃焼にともなう固体状 FP による体積増加を計算結果をもとに推定した。照射前の UC の体積を V₀ とした時、燃料の体積は

$$V = \frac{V_0 \rho_0 \sum_i X_i M_i}{\sum_i \bar{\rho}_i X_i M_i} \quad (2)$$

ρ_0 ~ UC の理論密度

$\bar{\rho}_i$ ~ 化合物 i の理論密度

X_i ~ 化合物 i の燃料中のモル数

M_i ~化合物 i の分子量

で表わされる。 ρ_i の値は諸化合物の格子定数値を参考にして定めた。LnPt₂ の格子定数は Lorenzelli¹⁵⁾によって与えられている値を利用した。

(2)式によって与えられる 1500 Kにおいての初期組成が C/U = 1.00, 1.05, 1.10 の 3 種類のウラン炭化物が示す体積増加の割合を、照射前の C/U = 1.00 の燃料を基準にとって Fig. 18 に示した。C/U = 1.05 および 1.10 の場合、燃焼度 0 で値が 1.00 よりもわずかに高くなっているのは、それぞれ U_2C_3 を 10 %, 20 % 含むことに起因している。Fig. 18 の直線の勾配から求めた燃焼度 1 %あたりの体積増加は 3 種の炭化物とも 0.6 % であり、この値は Benedict の固体状 FP によるスウェーリングの報告値、0.5 %¹⁸ とよく一致している。

7. まとめ

多相化学平衡計算プログラム SOLGASMIX-PVを用いてウラン炭化物中におけるFPの化学形態を計算により予測し、次のような知見を得た。

- ① ウラン炭化物中のFPの化学形態は、1500K、燃焼度10%の場合を例にとれば、概略次のように整理できる。

初期組成	ウランおよび主なFPの化学形態						
C/U < 1	(U, Zr, Mo, Ln)C,	LnPt ₂ ,	Metal,	UMoC ₂ ,			etc.
	〃	▽	▽	△	△		
C/U = 1	(U, Zr, Mo, Ln)C,	LnPt ₂ ,	Metal,	UMoC ₂ ,	(Ba, Sr)C ₂ ,		etc.
	▽	▽	▽	〃	△	△	
C/U ≥ 1	(U, Zr, Mo, Ln)C,			UMoC ₂ ,	(Ba, Sr)C ₂ ,	U ₂ PtC ₂ ,	etc.

- ② 固体状FPによるウラン炭化物燃料のスウェーリングは、燃焼度1%あたり約0.6%である。
 - ③ プログラム上の入力データの数の制約や、熱力学データの精度や評価の仕方等、改善すべき点はあるが、本稿に述べた平衡計算は燃料中のFPの挙動の予測に大いに有効であると考えられる。今後はプログラムの一部改良を含め、必要なデータを集成して、プルトニウムを含んだ系にも計算範囲を拡張していく考えである。

謝辭

本研究を行うにあたって有益な助言をいただいた岩本多実燃料工学部長、半田宗男プロトニウム燃料研究室長に深く感謝の意を表します。また今回の計算を遂行するにあたっては、データの計算機への入力方法に工夫が必要であった。この点について、種々御指示をいただいた大阪大学井本正介教授に感謝致します。コードの使用について便宜をはかっていただいた燃料照射研究室小川徹氏には有意義な助言をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

X_i ~化合物 i の燃料中のモル数

M_i ~化合物 i の分子量

で表わされる。 ρ_i の値は諸化合物の格子定数値を参考にして定めた。LnPt₂ の格子定数は Lorenzelli¹⁵⁾ によって与えられている値を利用した。

(2)式によって与えられる 1500Kにおいての初期組成が C/U = 1.00, 1.05, 1.10 の 3 種類のウラン炭化物が示す体積増加の割合を、照射前の C/U = 1.00 の燃料を基準にとって Fig.18 に示した。C/U = 1.05 および 1.10 の場合、燃焼度 0 で値が 1.00 よりもわずかに高くなっているのは、それぞれ U₂C₃ を 10 %, 20 % 含むことに起因している。Fig. 18 の直線の勾配から求めた燃焼度 1 %あたりの体積増加は 3 種の炭化物とも 0.6 % であり、この値は Benedict の固体状 FP によるスウェーリングの報告値、0.5 %¹⁸⁾ とよく一致している。

7. ま と め

多相化学平衡計算プログラム SOLGASMIX-PV を用いてウラン炭化物中における FP の化学形態を計算により予測し、次のような知見を得た。

- ① ウラン炭化物中の FP の化学形態は、1500K、燃焼度 10 % の場合を例にとれば、概略次のように整理できる。

初期組成	ウランおよび主な FP の化学形態
C/U < 1	(U, Zr, Mo, Ln)C, LnPt ₂ , Metal, UMoC ₂ , etc. \ \ \ \
C/U = 1	(U, Zr, Mo, Ln)C, LnPt ₂ , Metal, UMoC ₂ , (Ba, Sr)C ₂ , etc. \ \ \ \ \
C/U > 1	(U, Zr, Mo, Ln)C, UMoC ₂ , (Ba, Sr)C ₂ , U ₂ PtC ₂ , etc.

- ② 固体状 FP によるウラン炭化物燃料のスウェーリングは、燃焼度 1 %あたり約 0.6 % である。
 ③ プログラム上の入力データの数の制約や、熱力学データの精度や評価の仕方等、改善すべき点はあるが、本稿に述べた平衡計算は燃料中の FP の挙動の予測に大いに有効であると考えられる。今後はプログラムの一部改良を含め、必要なデータを集成して、プルトニウムを含んだ系にも計算範囲を拡張していく考えである。

謝 辞

本研究を行うにあたって有益な助言をいただいた岩本多実燃料工学部長、半田宗男プルトニウム燃料研究室長に深く感謝の意を表します。また今回の計算を遂行するにあたっては、データの計算機への入力方法に工夫が必要であった。この点について、種々御指示をいただいた大阪大学井本正介教授に感謝致します。コードの使用について便宜をはかっていただいた燃料照射研究室小川徹氏には有意義な助言をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

X_i ~化合物 i の燃料中のモル数

M_i ~化合物 i の分子量

で表わされる。 ρ_i の値は諸化合物の格子定数値を参考にして定めた。LnPt₂ の格子定数は Lorenzelli¹⁵⁾によって与えられている値を利用した。

(2)式によって与えられる 1500Kにおいての初期組成が C/U = 1.00, 1.05, 1.10 の 3 種類のウラン炭化物が示す体積増加の割合を、照射前の C/U = 1.00 の燃料を基準にとって Fig.18 に示した。C/U = 1.05 および 1.10 の場合、燃焼度 0 で値が 1.00 よりもわずかに高くなっているのは、それぞれ U₂C₃ を 10 %, 20 % 含むことに起因している。Fig. 18 の直線の勾配から求めた燃焼度 1 %あたりの体積増加は 3 種の炭化物とも 0.6 % であり、この値は Benedict の固体状 FP によるスウェーリングの報告値、0.5 %¹⁸⁾とよく一致している。

7. ま と め

多相化学平衡計算プログラム SOLGASMIX-PV を用いてウラン炭化物中における FP の化学形態を計算により予測し、次のような知見を得た。

- ① ウラン炭化物中の FP の化学形態は、1500K、燃焼度 10 % の場合を例にとれば、概略次のように整理できる。

初期組成	ウランおよび主な FP の化学形態	
C/U < 1	(U, Zr, Mo, Ln)C, LnPt ₂ , Metal, UMoC ₂ , etc.	
	\ \ \ \	
C/U = 1	(U, Zr, Mo, Ln)C, LnPt ₂ , Metal, UMoC ₂ , (Ba, Sr)C ₂ , etc.	
	\ \ \ \	
C/U > 1	(U, Zr, Mo, Ln)C, UMoC ₂ , (Ba, Sr)C ₂ , U ₂ PtC ₂ , etc.	

- ② 固体状 FP によるウラン炭化物燃料のスウェーリングは、燃焼度 1 %あたり約 0.6 % である。
 ③ プログラム上の入力データの数の制約や、熱力学データの精度や評価の仕方等、改善すべき点はあるが、本稿に述べた平衡計算は燃料中の FP の挙動の予測に大いに有効であると考えられる。今後はプログラムの一部改良を含め、必要なデータを集成して、プルトニウムを含んだ系にも計算範囲を拡張していく考えである。

謝 辞

本研究を行うにあたって有益な助言をいただいた岩本多実燃料工学部長、半田宗男プルトニウム燃料研究室長に深く感謝の意を表します。また今回の計算を遂行するにあたっては、データの計算機への入力方法に工夫が必要であった。この点について、種々御指示をいただいた大阪大学井本正介教授に感謝致します。コードの使用について便宜をはかっていただいた燃料照射研究室小川徹氏には有意義な助言をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Besmann T. M. : ORNL/TM-5755 (1977).
- 2) Besmann T. M. and Lindemer T. B. : J. Nucl. Mater., 67, 77 (1977).
- 3) 井本正介：私信。
- 4) Croff A. G. : ORNL-5621 (1980).
- 5) Potter P. E. and Spear K. E. : Thermodynamics of Nuclear Materials, 1979, Vol. II 195 (1980).
- 6) Holleck H. and Kleykamp H. : J. Nucl. Mater., 35, 158 (1970).
- 7) Smilos E. : KFK-1953 (1974).
- 8) Naraine M. G. and Bell H. B. : J. Nucl. Mater., 50, 83 (1974).
- 9) Kubaschewski O. and Alcock C. B. : "Metallurgical Thermochemistry" 5th Edition (1979).
- 10) Barin I. and Knacke O. : "Thermochemical Properties of Inorganic Substances" (1973).
- 11) Ugajin M. : J. Nucl. Scie. Tech., 12, 560 (1975).
- 12) Compton B. and Matthlas B. T. : Acta. Crystallogr., 12, 651 (1959).
- 13) Benedict U. : EUR 5766 e (1977).
- 14) Storms E. K. : "The Refractory Carbides" (Academic Press, New York, 1967).
- 15) Lorenzelli N. : CEA-R-4465 (1973).
- 16) 大道敏彦ほか：JAERI-M 84-161.
- 17) Bramman J. I., Sharpe R. M. and Dixon R. : J. Nucl. Mater., 38, 226 (1971).
- 18) Benedict U., Giaccletti G., Matzke Hj., Richter K., Sari C. and Schmidt H. E., Nucl. Technol. 35, 154 (1977).

Table 1 The condition of calculations performed through this study

Fuel	:	UC
$^{235}\text{U}/\text{U}$ ratio	:	20%
C/U ratio	:	0.90 ~ 1.10
Irradiation	:	thermal flux
Calculation of FP concentration	:	ORIGEN-II code
Burnup	:	2 ~ 15%
Temperature	:	1300 ~ 1700K

Table 2 Chemical forms of FP considered in this study

	Symbol	Thermodynamic data
Zr , Nb	Zr	Zr
Ru,Rh,Pd + Ag,Tc	Pt	Ru
Rare earth	Ln	Ce

Chemical forms of fission products

(Solid)	UC, ZrC, MoC, LnC, U_2C_3 , Ln_2C_3 , SrC_2 , BaC_2 , Mo_2C , Cs_2Te , BaTe, UMoC_2 , $\text{UMoC}_{1.7}$, U_2PtC_2 , $\text{UPt}_3\text{C}_{0.7}$, UPt_3 , LnPt_2 , CsI, C, Metal
(Liquid)	Cs
(Gas)	Xe, I ₂ , Cs ₂ I ₂

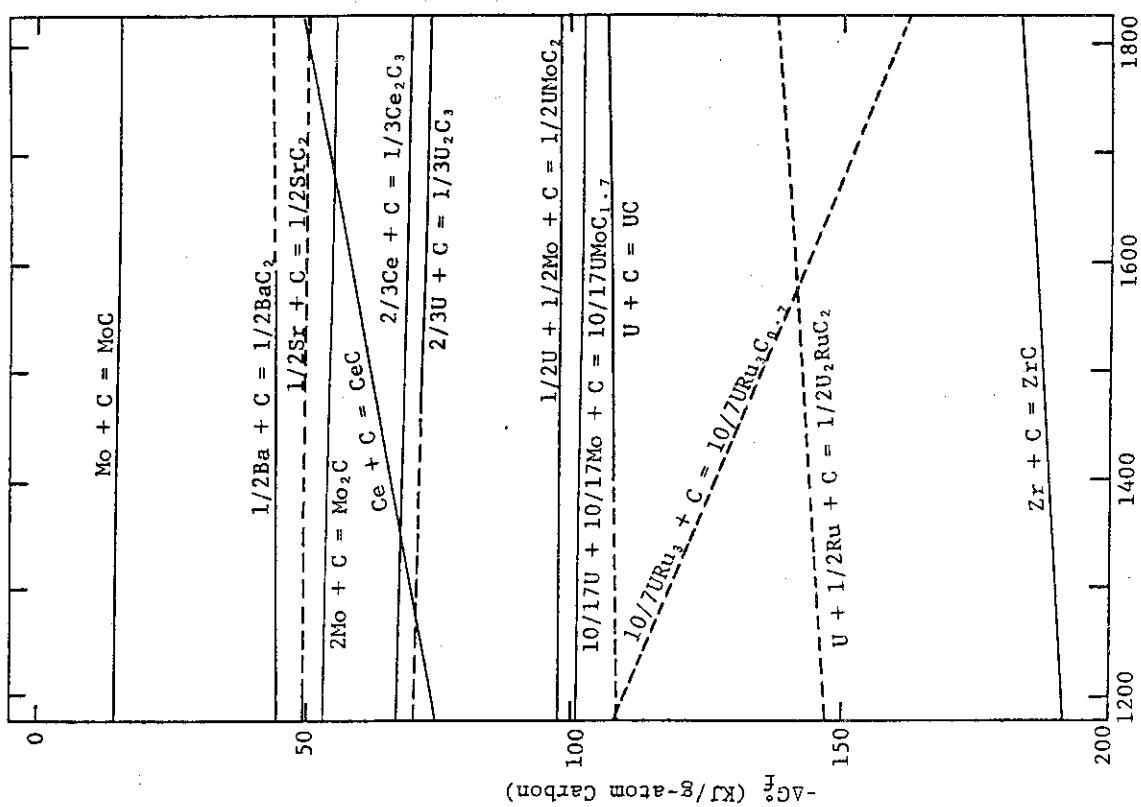


Fig. 2 Free energies of formation for uranium and FP carbides considered in this study

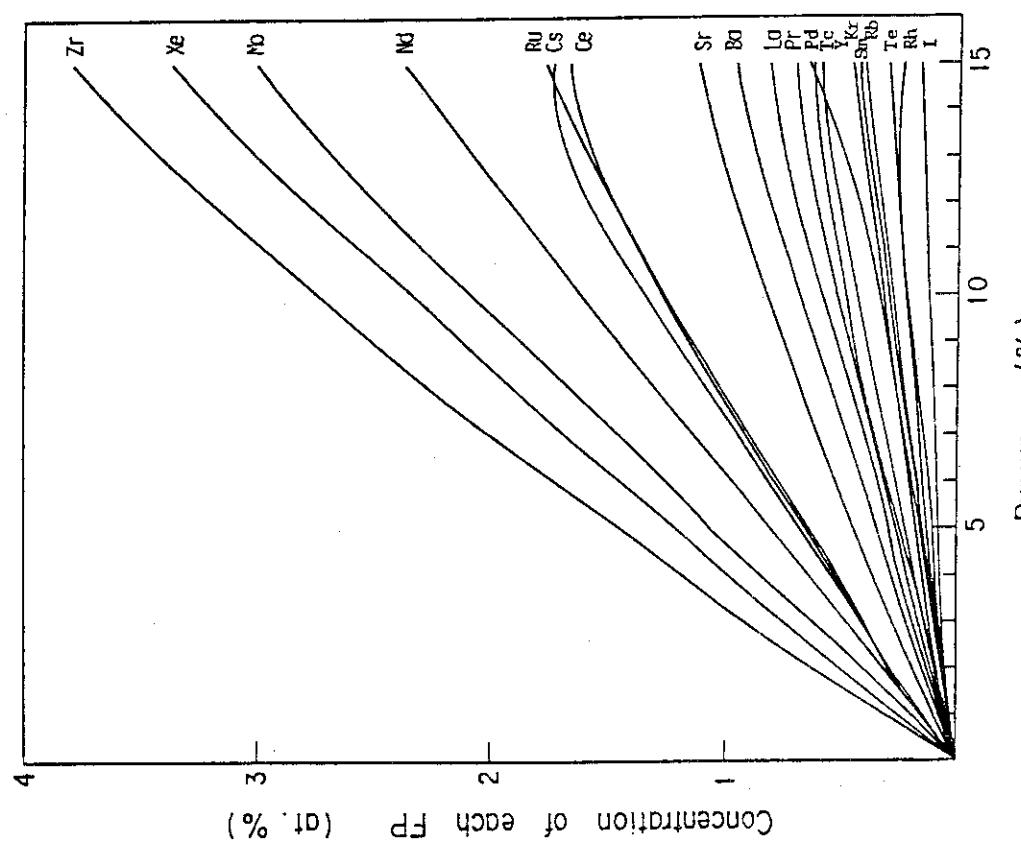


Fig. 1 Variation of each FP concentration with burnup

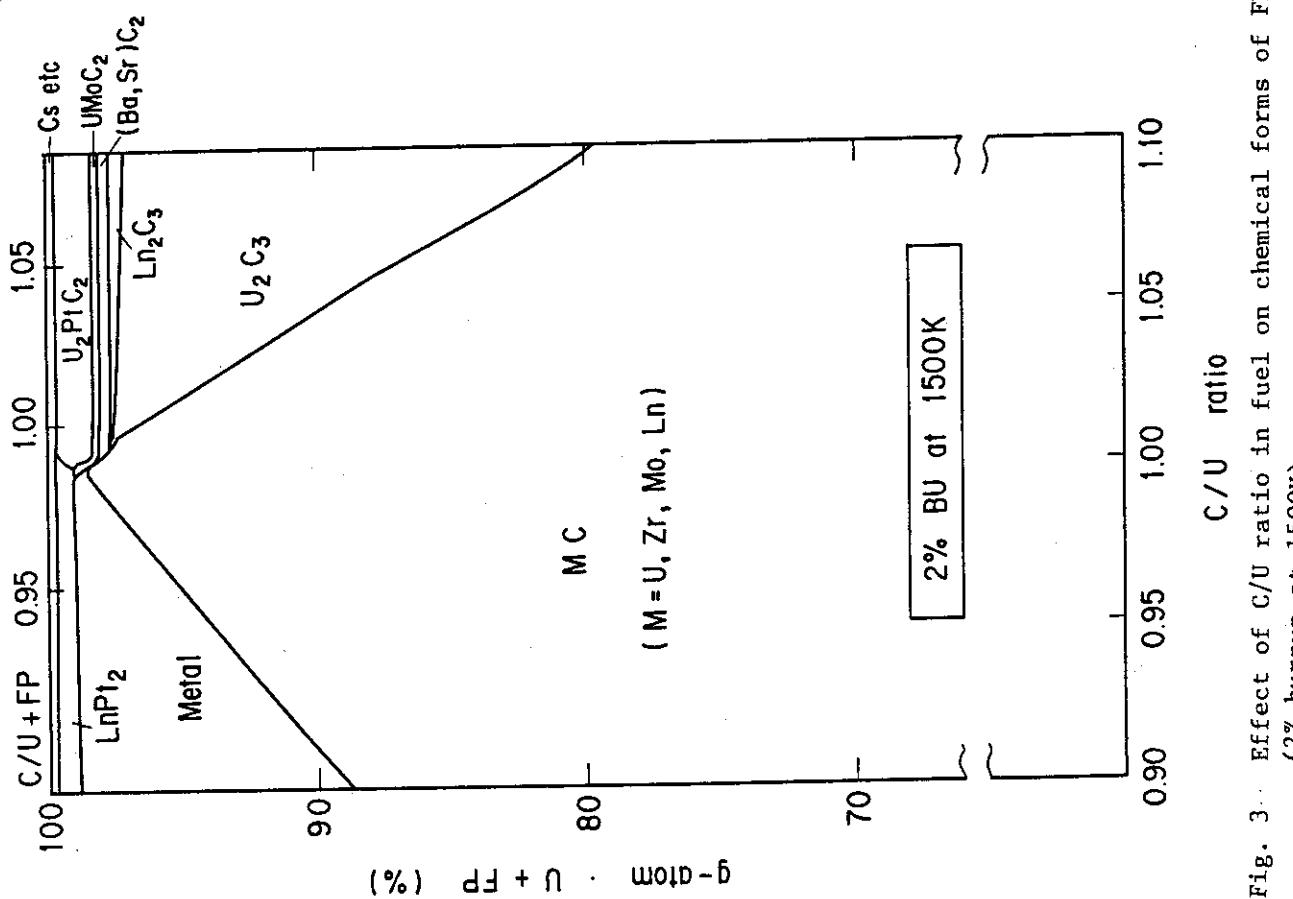
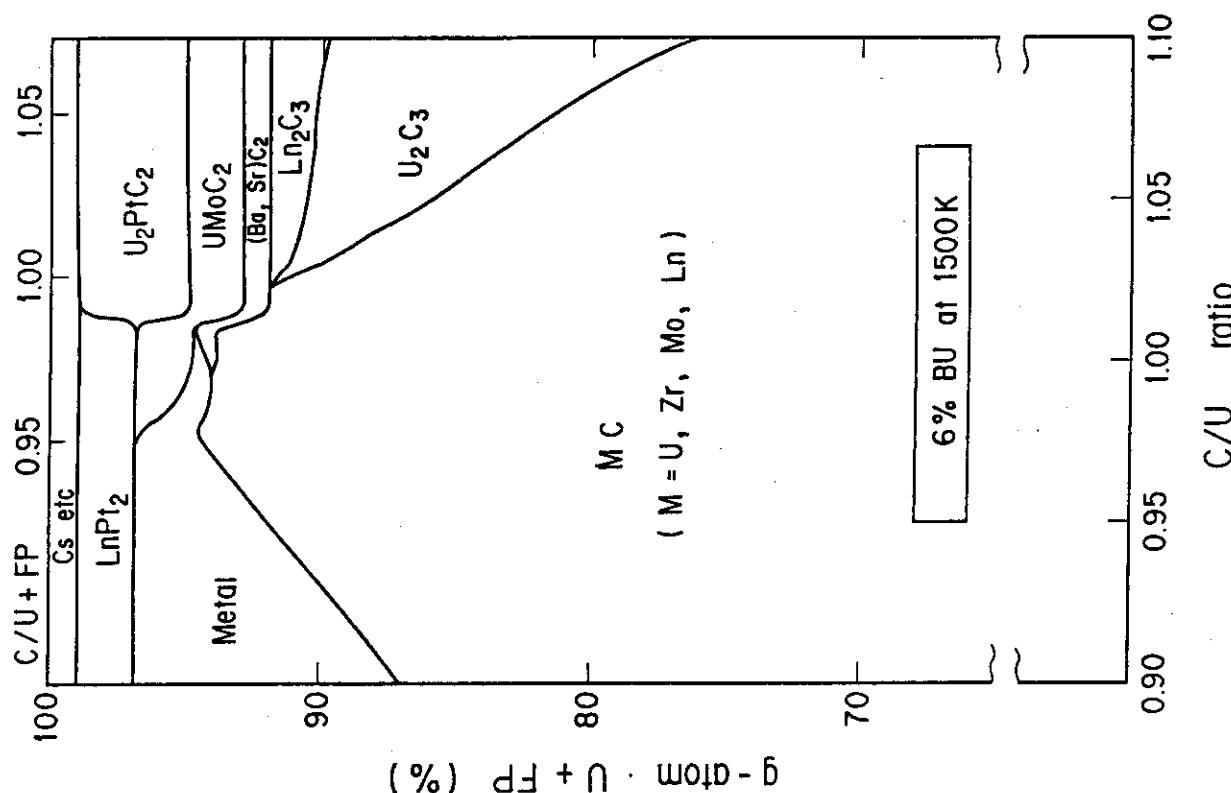


Fig. 3. Effect of C/U ratio in fuel on chemical forms of FP (2% burnup at 1500K)
 Fig. 4. Effect of C/U ratio in fuel on chemical forms of FP (6% burnup at 1500K)

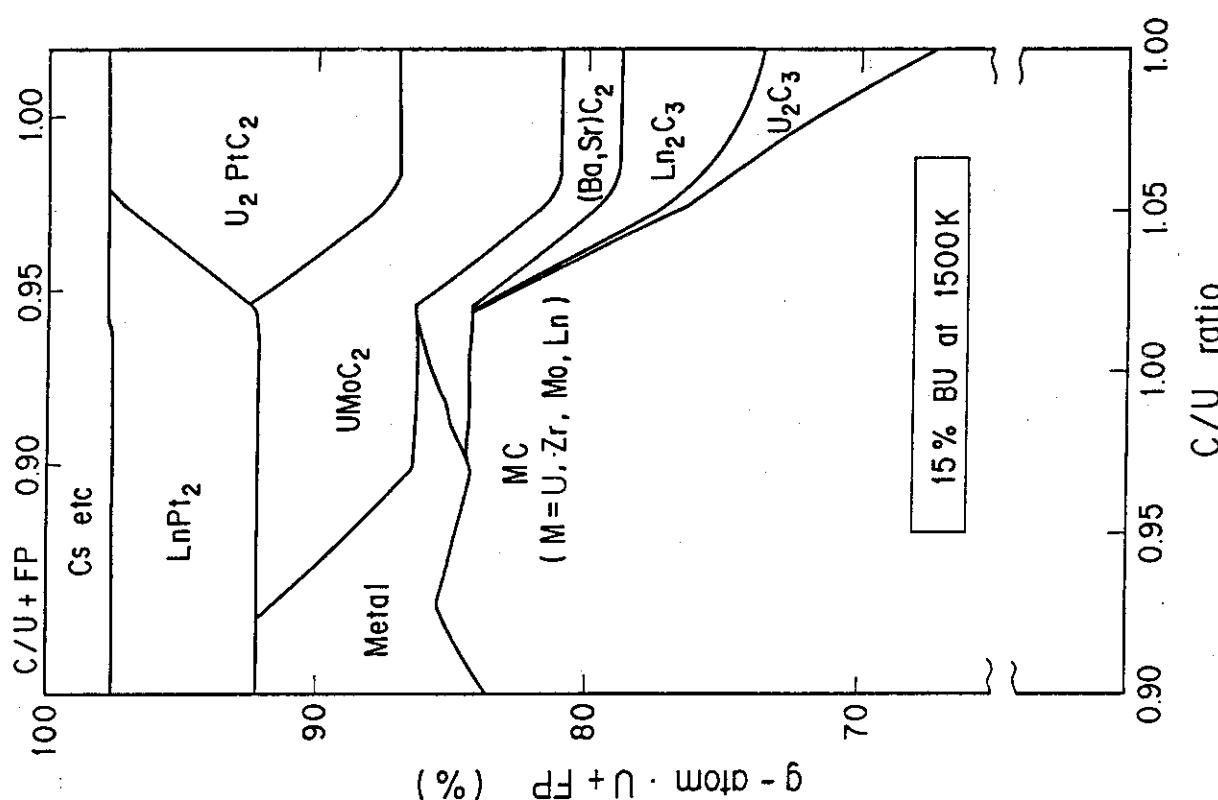


Fig. 5 Effect of C/U ratio in fuel on chemical forms of FP (10% burnup at 1500K)

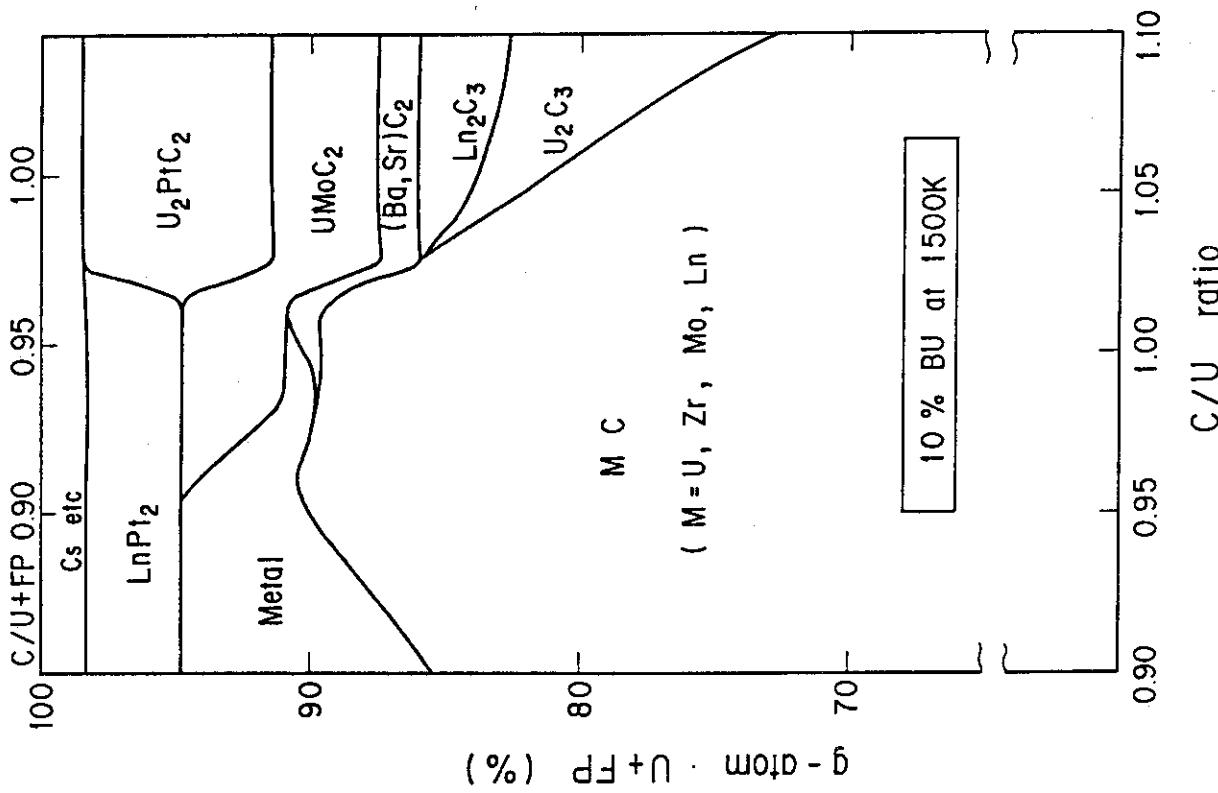


Fig. 6 Effect of C/U ratio in fuel on chemical forms of FP (15% burnup at 1500K)

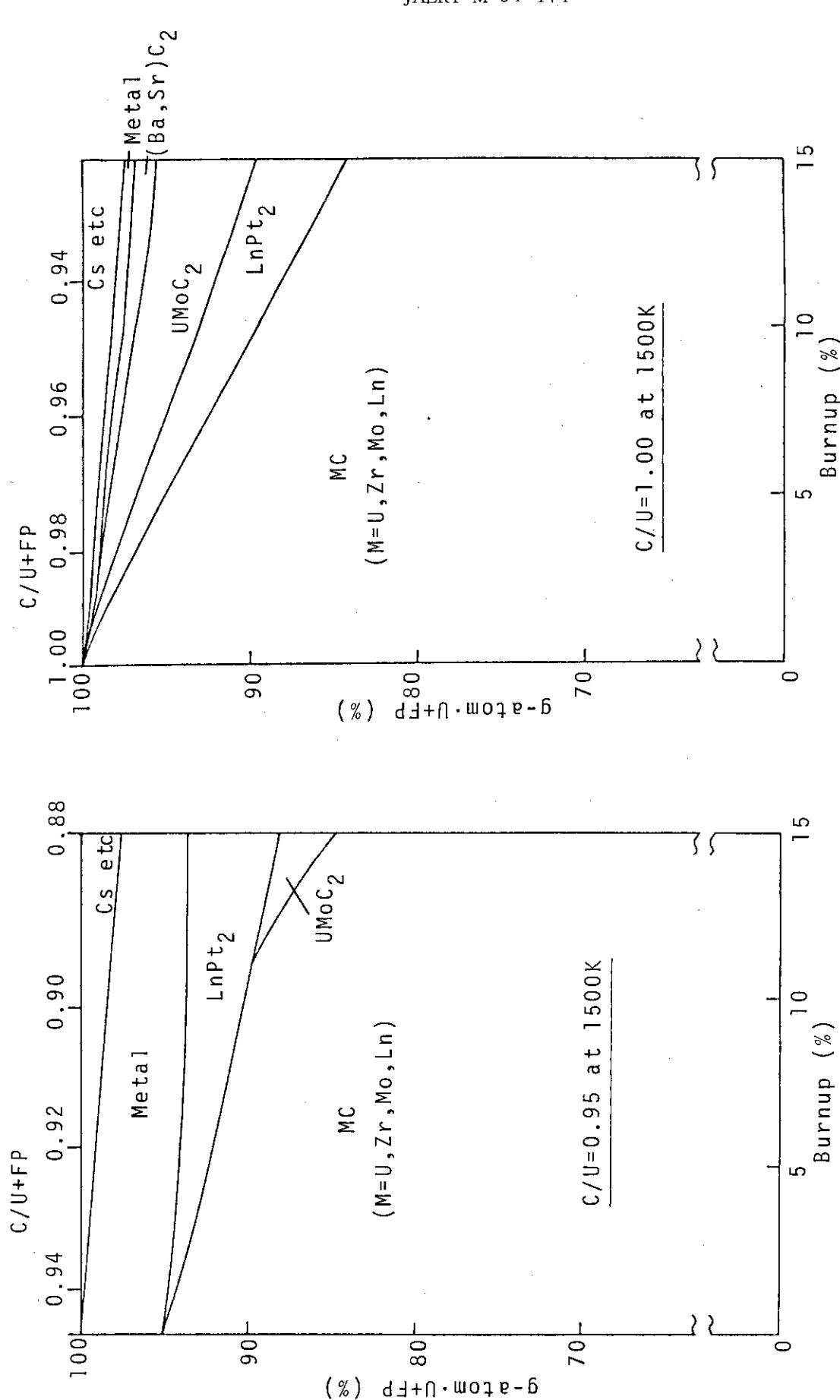


Fig. 7 Variation of chemical forms of FP with burnup
(C/U = 0.95 at 1500K)

Fig. 8 Variation of chemical forms of FP with burnup
(C/U = 1.00 at 1500K)

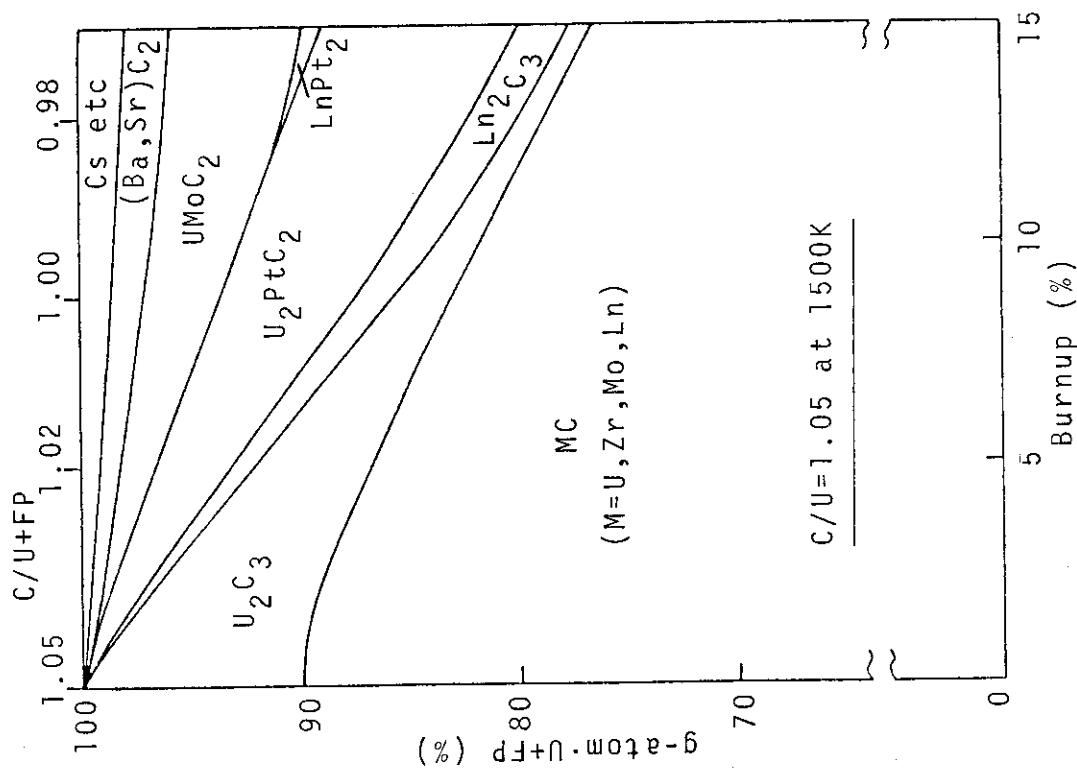


Fig. 9 Variation of chemical forms of FP with burnup
($C/U = 1.05$ at 1500K)

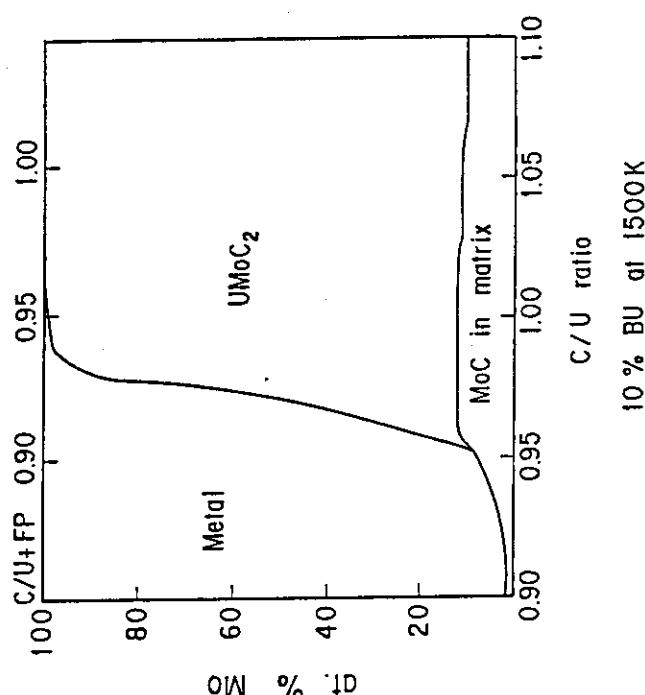


Fig. 10 Distribution of Mo in fuel (10% burnup at 1500K)

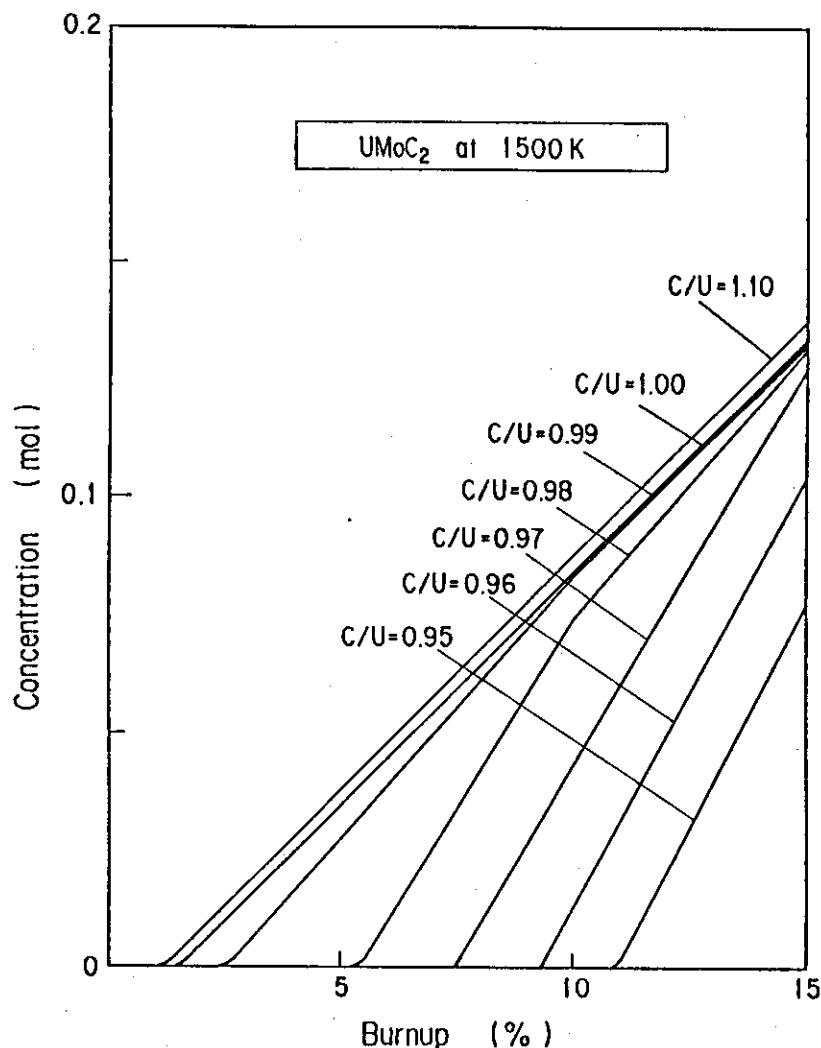
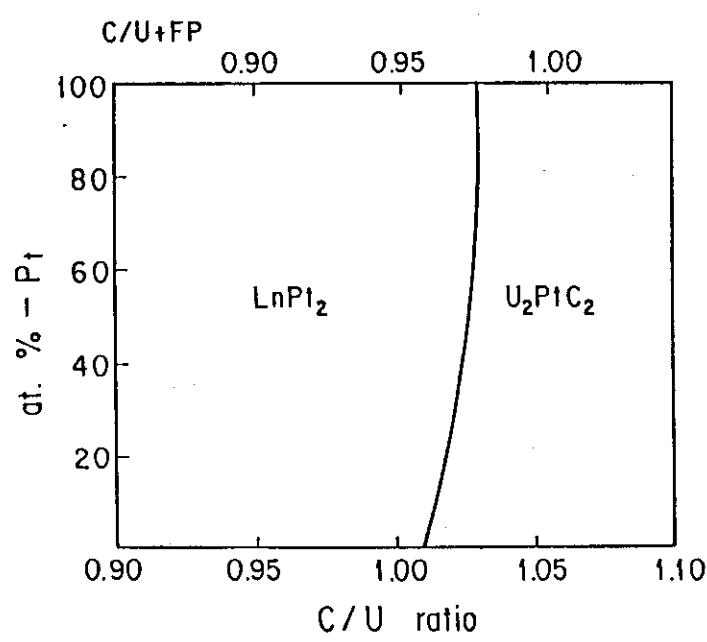
Fig. 11 Variation of UMoC₂ concentration with burnup (at 1500K)

Fig. 12 Distribution of Pt in fuel (10% burnup at 1500K)

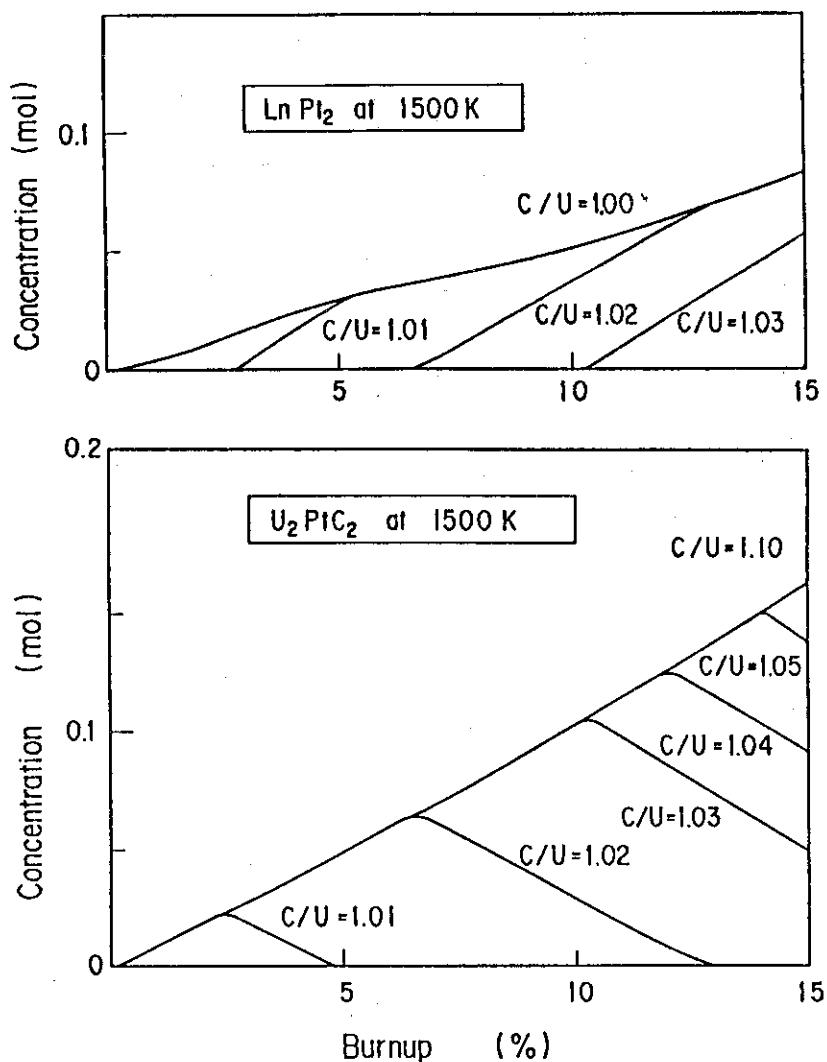


Fig. 13 Variation of LnPt_2 and U_2PtC_2 concentration with burnup (at 1500K)

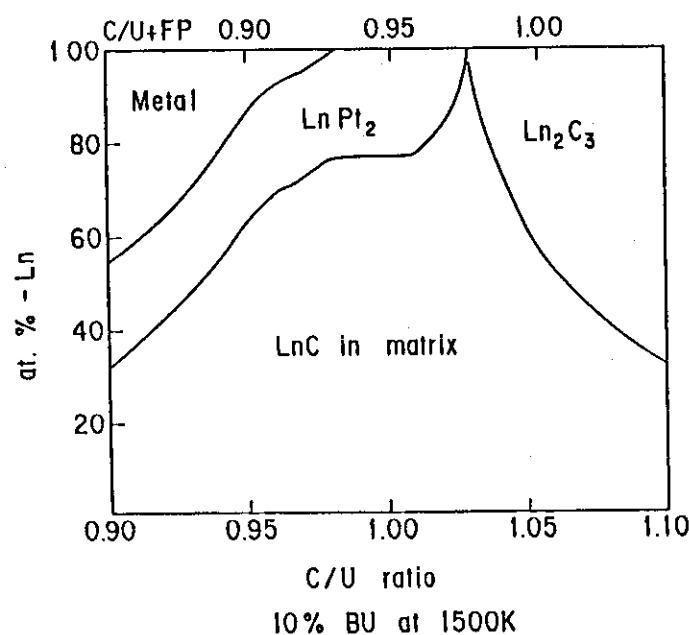


Fig. 14 Distribution of Ln in fuel (10% burnup at 1500K)

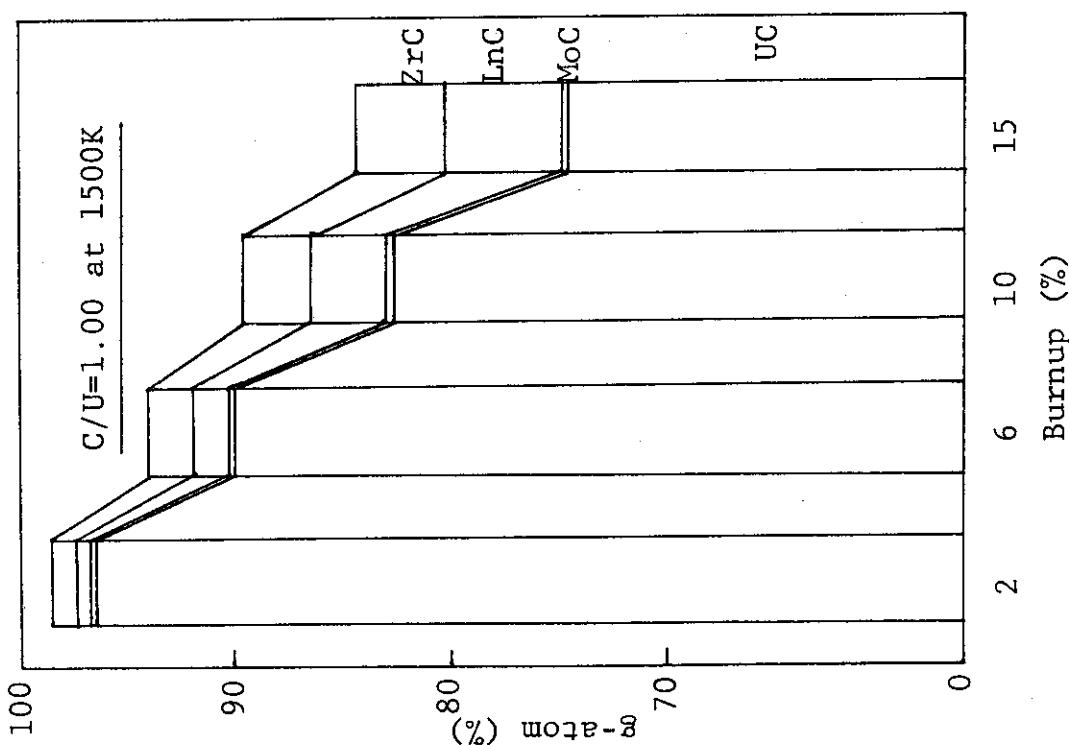


Fig. 15 Variation of matrix phase composition with burnup
($C/U = 1.00$ at 1500K)

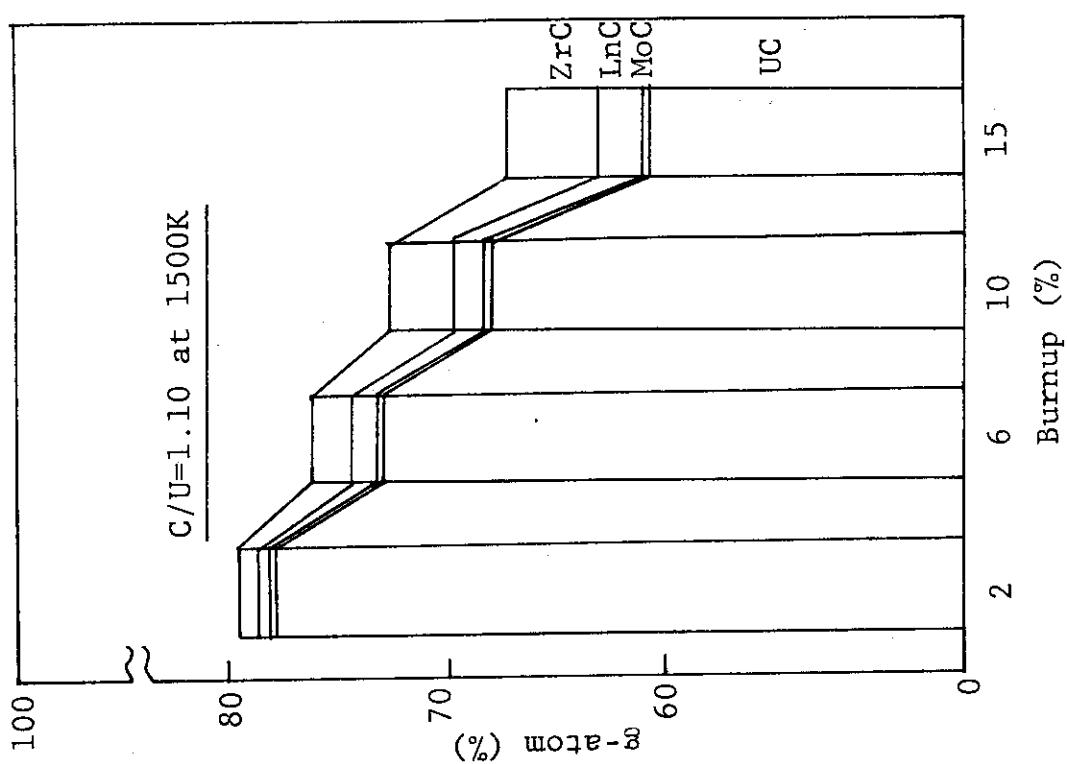


Fig. 16 Variation of matrix phase composition with burnup
($C/U = 1.10$ at 1500K)

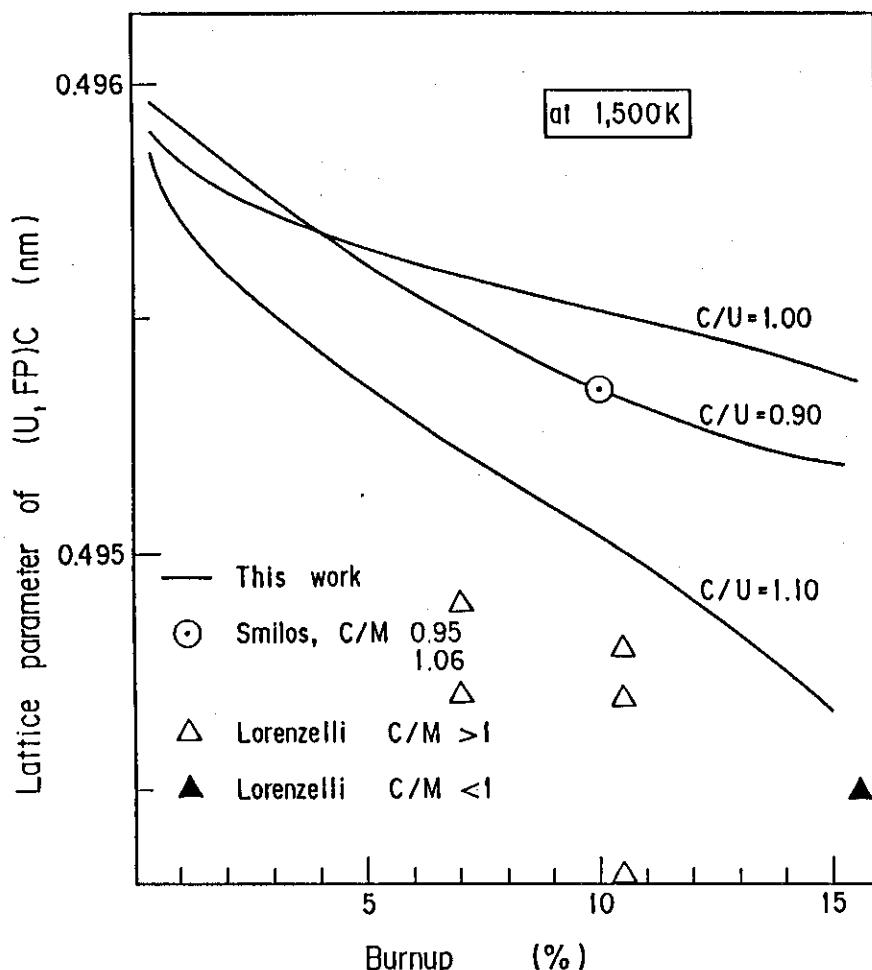


Fig. 17 Effect of burnup on lattice parameter of matrix phase (at 1500K)

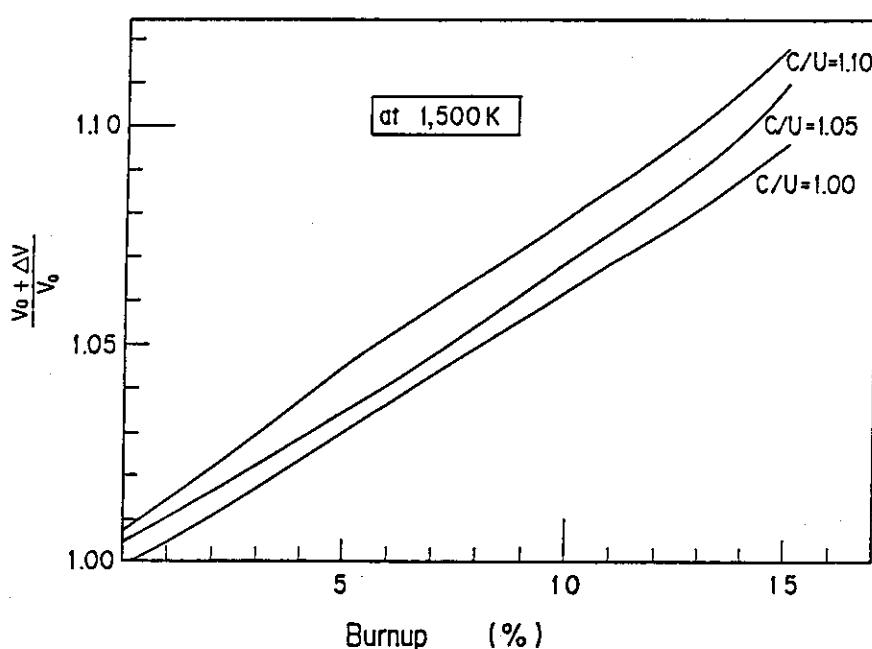


Fig. 18 Volume increase ratio due to solid FP in fuel (at 1500K)