

JAERI-M  
8 6 8 8

高速炉用ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料とステンレス鋼被覆材の化学的相互作用 (F C C I)

1980年2月

半田 宗男

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

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高速炉用ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料とステンレス鋼  
被覆材の化学的相互作用（FCCI）

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

半田 宗男

（1980年1月21日受理）

高速炉用ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料とステンレス鋼被覆材の化学的相互作用（FCCI）について、研究の現状および問題点などを総合的に整理して解説した。特に、FCCIを支配する重要な要因の一つである燃料の酸素ポテンシャルについて、その測定法、照射による変化、酸素の再分配現象の影響および照射燃料についての実測値など詳説した。また、FCCIの機構に関して、従来の粒界および全面腐食に加えて、最近GEから報告された高燃焼度で重要な役割を演じる被覆材成分の化学的移行（CCGT）について紹介した。最後に、FCCIによる腐食厚さの統計的取扱いおよび防止法の開発について述べた。

JAERI-M 8688

Chemical Interaction in Uranium-plutonium Mixed Oxide  
Fuel Pins for LMFBR (Review)

Muneo HANADA

Division of Nuclear Fuel Research,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 21, 1980)

A review is made on the current understanding and problems of chemical interaction between uranium-plutonium mixed oxide and stainless steel cladding for LMFBR fuel pins. The oxygen potential of the fuel was considered as one of the key factors that influences the interaction and the methods of its measurement, its change with irradiation, effect of oxygen redistribution and measured values of irradiated fuel are described. The mechanisms of conventional intergranular and matrix attacks and more recent cladding component chemical transport (CCCT), which was proposed by GE and has been often observed in highly irradiated fuel pins, are explained. Finally, description is given on a statistical analysis of the attack depth and method of inhibiting the cladding.

**Keywords:** Fuel-Cladding Chemical Interaction, Uranium-Plutonium Mixed Oxide, Fuel Pins, Stainless Steel, LMFBR, Oxygen Potential, Oxygen Redistribution, Intergranular Attack, Matrix Attack, Oxydation Reaction

## 目 次

1. まえがき .....	1
2. FCC I の形態 .....	1
3. 混合酸化物燃料の酸素ポテンシャル .....	3
4. 照射燃料の酸素ポテンシャルの推測 .....	3
5. 燃料中の酸素の再分配 .....	11
5.1 Rand, Roberts, Markin モデル .....	11
5.2 Aitken モデル .....	11
5.3 Bober, Sari モデル .....	13
6. 照射燃料の酸素ポテンシャルの実測 .....	15
6.1 Mo-MoO <sub>2</sub> の Redox Indicator 法 .....	15
6.2 格子定数法 .....	15
7. 炉外試験による FCC I の研究 .....	17
7.1 燃料とステンレス鋼の反応 .....	17
7.2 Cs, Rb およびその酸化物 .....	17
7.3 CsOH, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Cs <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	18
7.4 I, Br, CsI, CsBr .....	18
7.5 Te および Se .....	18
7.6 Cs と Te の混合物 .....	18
7.7 Mo, MoO <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .....	19
8. FCC I の機構 .....	19
8.1 不動態酸化被膜の形成 .....	20
8.2 酸化膜の破壊 .....	20
8.3 粒界腐食 .....	21
9. FCC I の複合速度モデル .....	24
9.1 酸化被膜の生成速度 .....	24
9.2 粒界腐食速度 .....	26
9.3 全面腐食速度 .....	26
9.4 腐食厚さの計算 .....	26

10. 被覆材成分の化学的移行 (CCCT) .....	28
10.1 CCCTの形態 .....	28
10.2 Van Arken-De Bohr Process .....	28
10.3 Cs - Te液相によるCCCT .....	30
10.3.1 CCCTの機構および熱力学的検討 .....	30
10.3.2 CCCTの速度論 .....	32
10.3.3 CCCTの燃料ピン軸方向の分布 .....	33
11. FCCIの統計的取扱い .....	33
12. FCCIの防止法の開発 .....	35
13. あとがき .....	38
文 献 .....	40

## Contents

1.	Introduction .....	1
2.	Morphology of FCCI .....	1
3.	Oxygen Potential of Uranium-Plutonium Mixed Oxide .....	3
4.	Thermodynamic Estimation of Oxygen Potential of Irradiated Oxide .....	3
5.	Redistribution of Oxygen in Oxide Fuel .....	11
5.1	Rand, Roberts, Markin's Model .....	11
5.2	Aitken's Model .....	11
5.3	Bober, Sari's Model .....	13
6.	Measurement of Oxygen Potential of Irradiated Fuel .....	15
6.1	Mo-MoO <sub>2</sub> Redox Indicator Method .....	15
6.2	Lattice Parameter Method .....	15
7.	Out-of-Pile Experiments .....	17
7.1	Mixed Oxide Fuel .....	17
7.2	Cs, Rb and Their Oxide .....	17
7.3	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CsOH, Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	18
7.4	I, Br, CsI, CsBr .....	18
7.5	Te, Se .....	18
7.6	Cs-Te Mixture .....	18
7.7	Mo, MoO <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .....	19
8.	Mechanisms of FCCI .....	19
8.1	Formation of Passivative Oxide .....	20
8.2	Destroy of Oxide .....	20
8.3	Intergranular Attack .....	21
9.	Combined Rate Model .....	24
9.1	Rate of Formation of Protective Oxide .....	24
9.2	Rate of Intergranular Attack .....	26
9.3	Rate of Matrix Attack .....	26
9.4	Calculation of Attack Depth .....	26

10. Cladding Component Chemical Transport (CCCT) .....	28
10.1 Morphology of CCCT .....	28
10.2 Van Arken-De Bohr Process .....	28
10.3 CCCT Induced by Cs-Te Liquidous Mixture .....	30
10.3.1 Proposed Mechanism and Thermodynamic Basis .....	30
10.3.2 Kinetic Formulation .....	32
10.3.3 Prediction of Axial Distribution of FCCI and CCCT ..	33
11. Statistical Analysis of FCCI .....	33
12. Cladding Attack Inhibition Methods .....	35
13. Summary .....	38
References .....	40

## 1 まえがき

液面金属高速増殖炉(LMFBR)用燃料として、現在ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料( $MO_{2-x}$ )<sup>\*</sup>をステンレス鋼で被覆した燃料ピンが使用されている。 $MO_{2-x}$ 燃料とステンレス鋼被覆材の化学的相互作用(Fuel Cladding Chemical Interaction, FCCI)は、炉外での両立性試験から問題はないと考えられていた。しかし、EBR-Iなどの高速炉で照射した燃料ピンの照射後試験(Post Irradiation Experiment: PIE)で被覆材内壁に腐食層が観測され、燃料ピンの寿命を決定する重要な要因の一つであると推定された。このFCCIに関する研究は、1960年代の末アメリカで始められ、1971年New Orleansで開かれた会議<sup>1)</sup>にはじめて3編の論文が報告されている。その後、1972年Vienna<sup>2)</sup>、1973年Brussel<sup>3)</sup>、1974年Vienna<sup>4)</sup>、1975年Baden-Baden<sup>5)</sup>、1977年東京<sup>6)</sup>、Tucson<sup>7)</sup>、1979年Jülich<sup>8)</sup>、Monterey<sup>9)</sup>とほぼ毎年LMFBRに関する国際会議または専門家会議が開催され、FCCIは主要議題に取上げられている。本報告書では、これらの国際会議議事録に加えて各種月刊誌に発表されたFCCIに関する論文を、その形態から防止法の開発現状に至るまで整理して解説する。また、FCCIの研究に関連した $MO_{2\pm x}$ 燃料、ステンレス鋼および核分裂生成物(Fission Products: FP)の熱力学値および最近の燃料化学の進歩について説明する。

## 2 FCCI の形態

FCCIは、ステンレス鋼被覆材内壁が均一に侵食される全面腐食(Matrix Attack)、粒界に沿って侵食される粒界腐食(Intergranular Attack)および被覆材成分の燃料母材中の移行(Cladding Component Chemical Transport: CCT)などに大別される。Weber ら<sup>10)</sup>が $MO_{2-x}$ 燃料について、O/M比、温度および燃焼度を変数として行なったPIEデータをFig. 1 および2に示す。O/M比が1.94の場合、FCCIはほとんど起らぬのに対して、2.00では約50 μmの腐食が観測された。FCCIの起るしきい温度は約500°Cである。粒界腐食された部分に、Cs、I、MoなどのFPが存在しているほか、被覆材成分のFe、Niの損失が起っている。Johnson ら<sup>11)</sup>は、粒界腐食の起った領域に多量の酸素を検出し、FCCIの本質はFPを媒体としたステンレス鋼の酸化反応であることを明らかにした。

\* 化学量論的組成の燃料を $MO_{2.00}$ 、亜化学量論的組成の燃料を $MO_{2-x}$ 、超化学量論的組成の燃料を $MO_{2+x}$ 、全体を総称するときは $MO_{2\pm x}$ と以下略記する。なお、MはUおよびPuの総称である。

## 1 まえがき

液面金属高速増殖炉(LMFBR)用燃料として、現在ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料( $MO_{2-x}$ )<sup>\*</sup>をステンレス鋼で被覆した燃料ピンが使用されている。 $MO_{2-x}$ 燃料とステンレス鋼被覆材の化学的相互作用(Fuel Cladding Chemical Interaction, FCCI)は、炉外での両立性試験から問題はないと考えられていた。しかし、EBR-Iなどの高速炉で照射した燃料ピンの照射後試験(Post Irradiation Experiment: PIE)で被覆材内壁に腐食層が観測され、燃料ピンの寿命を決定する重要な要因の一つであると推定された。このFCCIに関する研究は、1960年代の末アメリカで始められ、1971年New Orleansで開かれた会議<sup>1)</sup>にはじめて3編の論文が報告されている。その後、1972年Vienna<sup>2)</sup>、1973年Brussel<sup>3)</sup>、1974年Vienna<sup>4)</sup>、1975年Baden-Baden<sup>5)</sup>、1977年東京<sup>6)</sup>、Tucson<sup>7)</sup>、1979年Jülich<sup>8)</sup>、Monterey<sup>9)</sup>とほぼ毎年LMFBRに関する国際会議または専門家会議が開催され、FCCIは主要議題に取上げられている。本報告書では、これらの国際会議議事録に加えて各種月刊誌に発表されたFCCIに関する論文を、その形態から防止法の開発現状に至るまで整理して解説する。また、FCCIの研究に関連した $MO_{2+x}$ 燃料、ステンレス鋼および核分裂生成物(Fission Products: FP)の熱力学値および最近の燃料化学の進歩について説明する。

## 2 FCCI の形態

FCCIは、ステンレス鋼被覆材内壁が均一に侵食される全面腐食(Matrix Attack)、粒界に沿って侵食される粒界腐食(Intergranular Attack)および被覆材成分の燃料母材中の移行(Cladding Component Chemical Transport: CCT)などに大別される。Weber ら<sup>10)</sup>が $MO_{2-x}$ 燃料について、O/M比、温度および燃焼度を変数として行なったPIEデータをFig. 1 および2に示す。O/M比が1.94の場合、FCCIはほとんど起らぬのに対して、2.00では約50μmの腐食が観測された。FCCIの起るしきい温度は約500°Cである。粒界腐食された部分に、Cs、I、MoなどのFPが存在しているほか、被覆材成分のFe、Niの損失が起っている。Johnson ら<sup>11)</sup>は、粒界腐食の起った領域に多量の酸素を検出し、FCCIの本質はFPを媒体としたステンレス鋼の酸化反応であることを明らかにした。

---

\* 化学量論的組成の燃料を $MO_{2.00}$ 、亜化学量論的組成の燃料を $MO_{2-x}$ 、超化学量論的組成の燃料を $MO_{2+x}$ 、全体を総称するときは $MO_{2\pm x}$ と以下略記する。なお、MはUおよびPuの総称である。

O/M 1.94  
 75,000  $\frac{\text{MWD}}{\text{MTM}}$   
 CLADDING-  
 $T_{\max} 1150^{\circ}\text{F}$

O/M 2.00  
 132,000  $\frac{\text{MWD}}{\text{MTM}}$   
 CLADDING-  
 $T_{\max} 1125^{\circ}\text{F}$

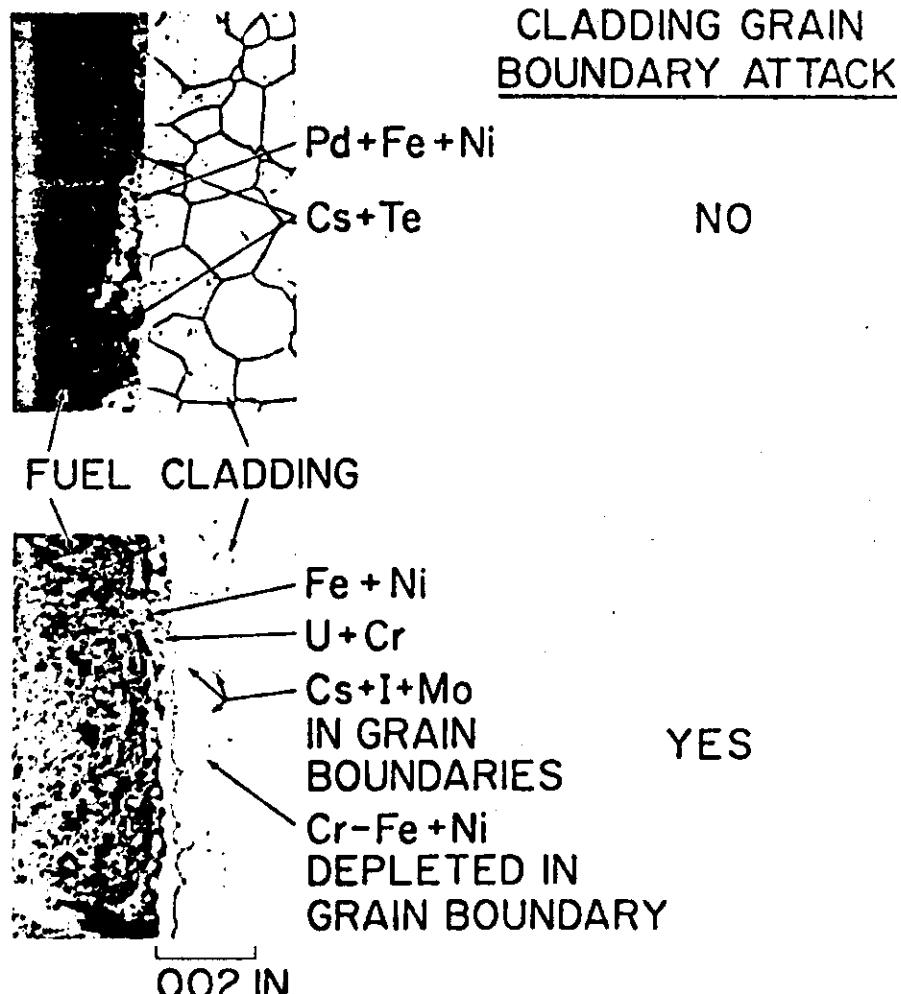


Fig. 1 Differences in chemical reactions at cladding fuel interface for stoichiometric and substoichiometric mixed-oxide fuels<sup>10)</sup>

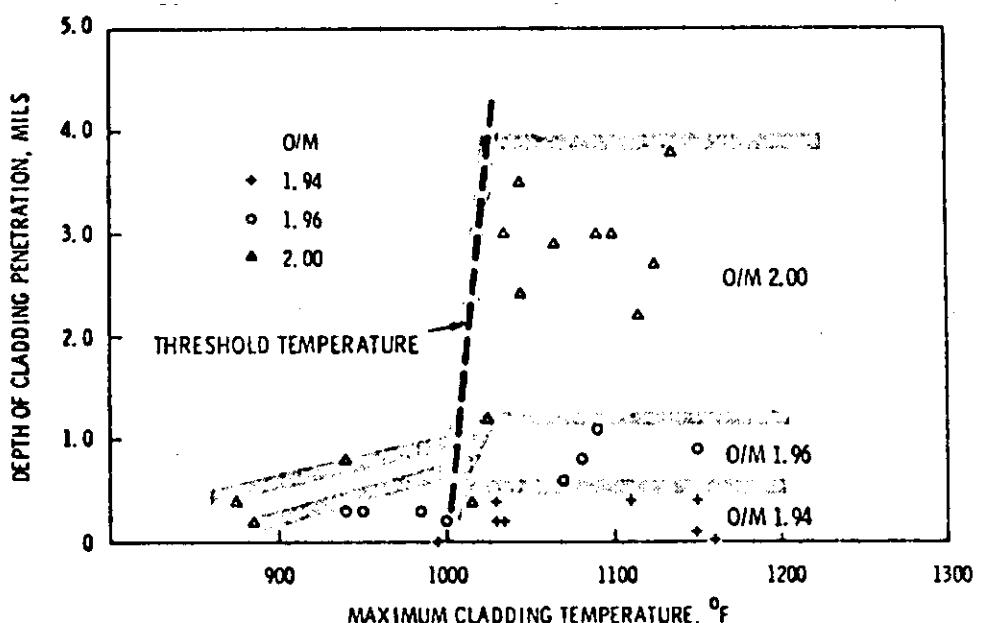


Fig. 2 Depth of cladding attack with variations in initial fuel O/M and cladding inside surface temperature<sup>10)</sup>

### 3. 混合酸化物燃料の酸素ボテンシャル

FCC1がステンレス鋼の酸化反応であることから、FCC1を支配する重要な要素の一つは、燃料の酸素ボテンシャル( $\Delta G_{O_2} = RT \ln P_{O_2}$ , R:ガス定数, T:絶対温度,  $P_{O_2}$ :酸素分圧, 以下 $\Delta G_{O_2}$ と略記する)である。 $MO_{2\pm x}$ 燃料の $\Delta G_{O_2}$ をO/M比, Pu/U比および温度を変えて、はじめて測定したのはMarkinら<sup>12)</sup>である。彼らは、 $ZrO_2-CaO$ および $ThO_2-Y_2O_3$ 固体電解質を用いて、下記のガルバニックセルを組立て、その起電力から $\Delta G_{O_2}$ をもとめた。

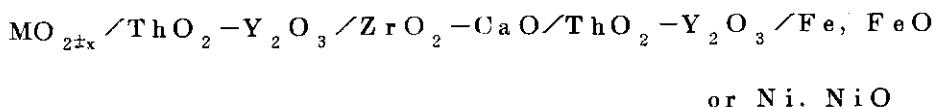


Fig. 3 にて Woodley ら<sup>13)</sup>が用いた同種のセル断面図を、また Fig. 4 にて 800°C において測定された $\Delta G_{O_2}$ とO/M比の関係を示す。 $MO_{2\pm x}$ 燃料の $\Delta G_{O_2}$ は、 $MO_{2.00}$ を境にして約100Kcal/molと大きく変化する。Markin らは、Fig. 5 にて示すように燃料のPu/U比を変えても、 $\Delta G_{O_2}$ は実験誤差内で一致することから、 $MO_{2-x}$ 燃料の $\Delta G_{O_2}$ は、原子価(V)のPuの存在量にて、 $MO_{2+x}$ 燃料では原子価(VI)のUの量に依存するという仮説を提唱した。しかし、Tetenbaum<sup>14)</sup>は、ガス平衡法により $MO_{2-x}$ 燃料の $\Delta G_{O_2}$ を精密に測定した結果、 $\Delta G_{O_2}$ はFig. 6 および 7 にて示すようにPuの原子価よりもPu/U比で左右されると報告している。Fig. 8 にて 2240°C における $UO_{2\pm x}$ ,  $PuO_{2-x}$ および $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2\pm x}$ 燃料の $\Delta G_{O_2}$ を示す。 $UO_{2\pm x}$ 燃料に比べて、 $PuO_{2-x}$ ,  $MO_{2\pm x}$ 燃料の $\Delta G_{O_2}$ は大きな値を有している。これらの結果は、 $UO_{2\pm x}$ 燃料にPuを添加すると燃料の酸化性が強くなることを示している。<sup>15)</sup>

### 4. 照射燃料の酸素ボテンシャルの推測

燃料の燃焼が進むにつれて、燃料内にはFPが蓄積されてその組成が変化する。この照射に伴う燃料の $\Delta G_{O_2}$ の変化を推定する一つの方法は、まず蓄積したFPの種類と量を照射履歴に基づいて計算する。得られた組成について、より安定な酸化物を形成するFPから、換言すると $\Delta G_{O_2}$ の負の値の大きい順に核分裂で放出された酸素(それまでUまたはPuと結合していたもの)と化合して酸化物を生成する。そして燃料母材の $\Delta G_{O_2}$ よりも小さいFPがすべて酸化物を形成しても、なお酸素が余っている場合には燃料自体の酸化に供せられてO/M比が増大する。このような手順に従って、照射燃料の $\Delta G_{O_2}$ の変化を計算した例を下記に述べる。  
 $^{235}U$ および $^{239}Pu$ の速中性子ならびに熱中性子によるFPの収率曲線をFig. 9 にて示す。中性子の種類によって収率曲線に大きな差異はみられないが、 $^{239}Pu$ の核分裂では、 $^{235}U$ に比べて、質量数100~110のMo, Te, Ru, Pbなどの収率が大きい。<sup>16)</sup>

### 3. 混合酸化物燃料の酸素ポテンシャル

FCClがステンレス鋼の酸化反応であることから、FCClを支配する重要な要素の一つは、燃料の酸素ポテンシャル ( $\Delta G_{O_2} = RT \ln P_{O_2}$ , R: ガス定数, T: 絶対温度,  $P_{O_2}$ : 酸素分圧, 以下  $\Delta G_{O_2}$  と略記する) である。 $MO_{2\pm x}$  燃料の  $\Delta G_{O_2}$  を O/M 比, Pu/U 比および温度を変えて、はじめて測定したのは Markin ら<sup>12)</sup> である。彼らは、 $ZrO_2-CaO$  および  $ThO_2-Y_2O_3$  固体電解質を用いて、下記のガルバニックセルを組立て、その起電力から  $\Delta G_{O_2}$  をもとめた。

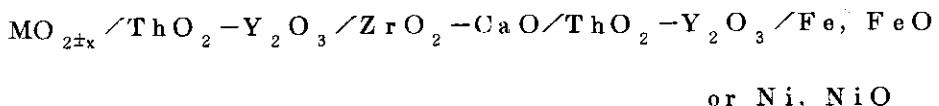


Fig. 3 に Woodley ら<sup>13)</sup> が用いた同種のセル断面図を、また Fig. 4 に  $800^{\circ}\text{C}$  において測定された  $\Delta G_{O_2}$  と O/M 比の関係を示す。 $MO_{2\pm x}$  燃料の  $\Delta G_{O_2}$  は、 $MO_{2.00}$  を境にして約  $100 \text{ Kcal/mol}$  と大きく変化する。Markin らは、Fig. 5 に示すように燃料の Pu/U 比を変えても、 $\Delta G_{O_2}$  は実験誤差内で一致することから、 $MO_{2-x}$  燃料の  $\Delta G_{O_2}$  は、原子価(VI) の Pu の存在量に、 $MO_{2+x}$  燃料では原子価(IV) の U の量に依存するという仮説を提唱した。しかし、Tetenbaum<sup>14)</sup> は、ガス平衡法により  $MO_{2-x}$  燃料の  $\Delta G_{O_2}$  を精密に測定した結果、 $\Delta G_{O_2}$  は Fig. 6 および 7 に示すように Pu の原子価よりも Pu/U 比で左右されると報告している。Fig. 8 に  $2240^{\circ}\text{C}$  における  $UO_{2\pm x}$ ,  $PuO_{2-x}$  および  $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2\pm x}$  燃料の  $\Delta G_{O_2}$  を示す。 $UO_{2\pm x}$  燃料に比べて、 $PuO_{2-x}$ ,  $MO_{2\pm x}$  燃料の  $\Delta G_{O_2}$  は大きな値を有している。これらの結果は、 $UO_{2\pm x}$  燃料に Pu を添加すると燃料の酸化性が強くなることを示している。<sup>15)</sup>

### 4. 照射燃料の酸素ポテンシャルの推測

燃料の燃焼が進むにつれて、燃料内には FP が蓄積されてその組成が変化する。この照射に伴う燃料の  $\Delta G_{O_2}$  の変化を推定する一つの方法は、まず蓄積した FP の種類と量を照射履歴に基づいて計算する。得られた組成について、より安定な酸化物を形成する FP から、換言すると  $\Delta G_{O_2}$  の負の値の大きい順に核分裂で放出された酸素（それまで U または Pu と結合していたもの）と化合して酸化物を生成する。そして燃料母材の  $\Delta G_{O_2}$  よりも小さい FP がすべて酸化物を形成しても、なお酸素が余っている場合には燃料自体の酸化に供せられて O/M 比が増大する。このような手順に従って、照射燃料の  $\Delta G_{O_2}$  の変化を計算した例を下記に述べる。 $^{235}\text{U}$  および  $^{239}\text{Pu}$  の速中性子ならびに熱中性子による FP の収率曲線を Fig. 9 に示す。中性子の種類によって収率曲線に大きな差異はみられないが、 $^{239}\text{Pu}$  の核分裂では、 $^{235}\text{U}$  に比べて、質量数  $100 \sim 110$  の Mo, Te, Ru, Pb などの収率が大きい。<sup>16)</sup>

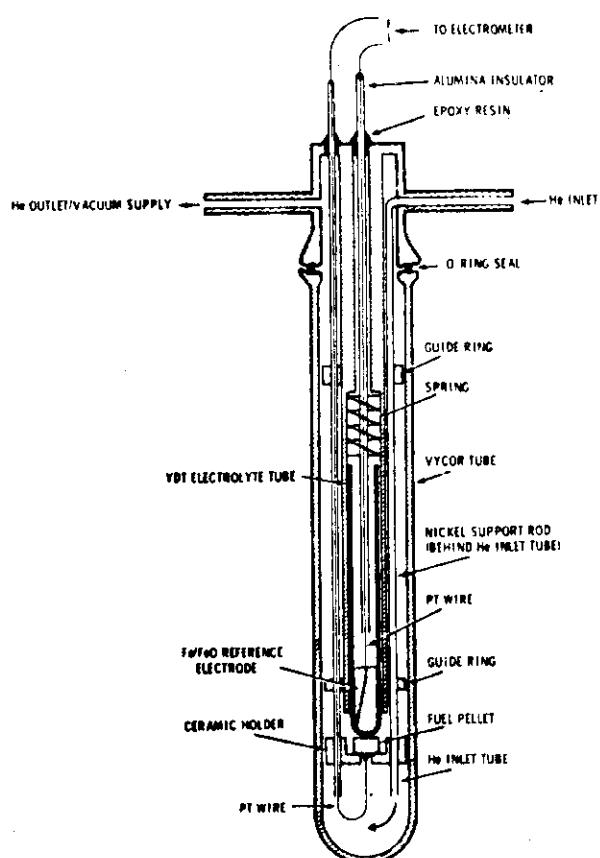
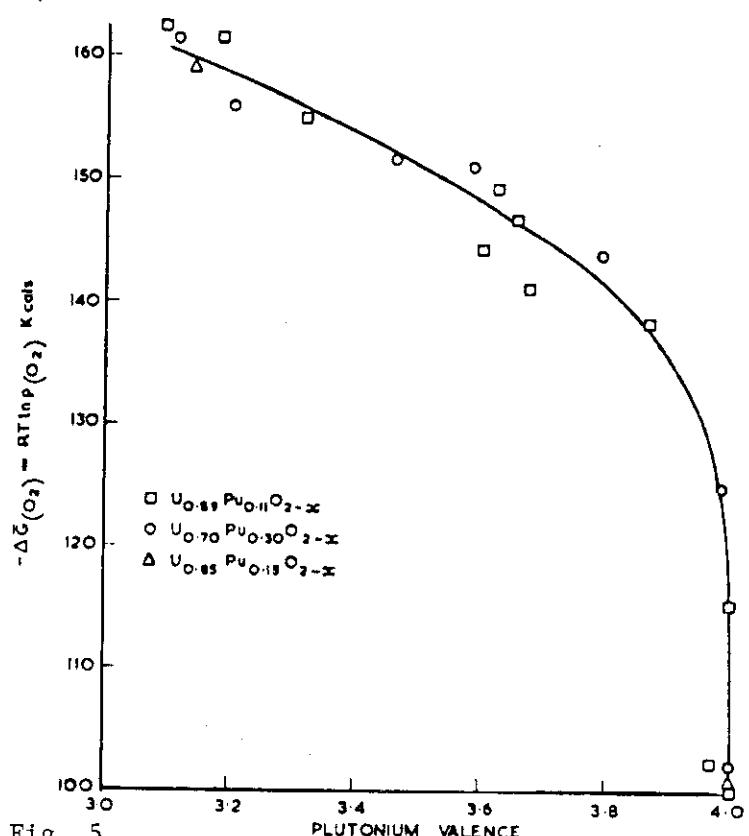


Fig. 3 Schematic of solid-electrolyte galvanic cell assembly<sup>13)</sup>



- $\Delta G(O_2)$  versus plutonium valence for  $(U, Pu) O_{2-x}$  at 900°C. 12)

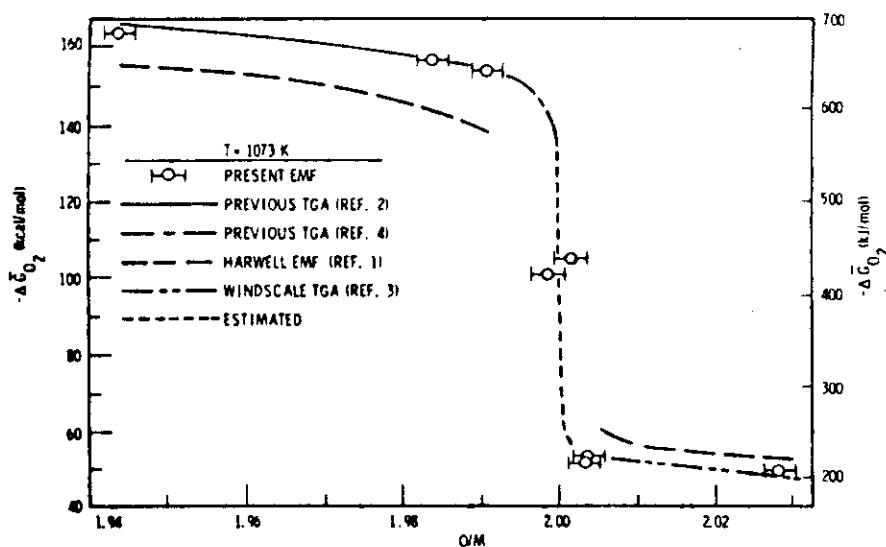


Fig. 4 Measured oxygen potential values for  $U_0 \cdot 73 Pu_0 \cdot 25 O_{2-x}$  plotted as a function of O : M at 800°C. 13)

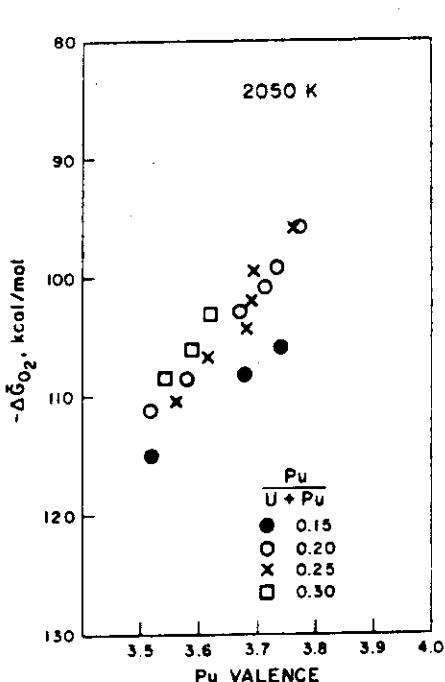


Fig. 6 Oxygen Potentials *vs.* Plutonium Valence for Hypostoichiometric U-Pu-O Compositions at 2050 K<sup>14)</sup>

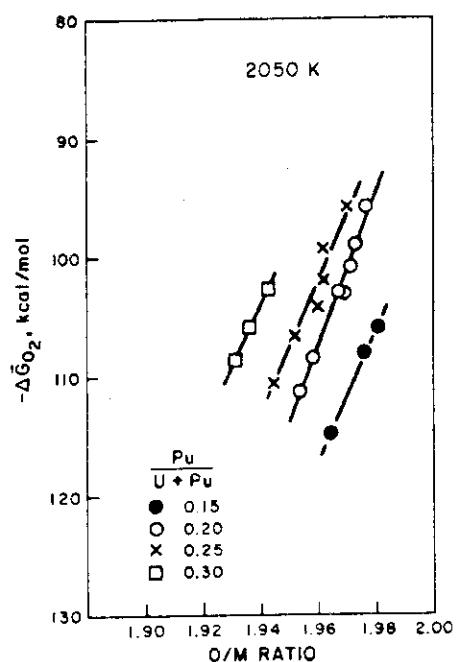


Fig. 7 Oxygen Potentials Over Hypostoichiometric U-Pu-O Compositions at 2050 K<sup>14)</sup>

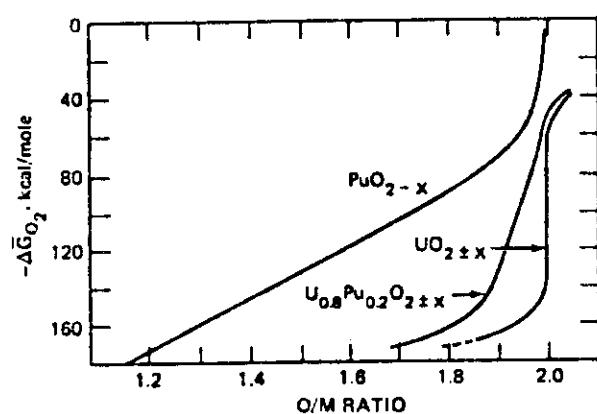
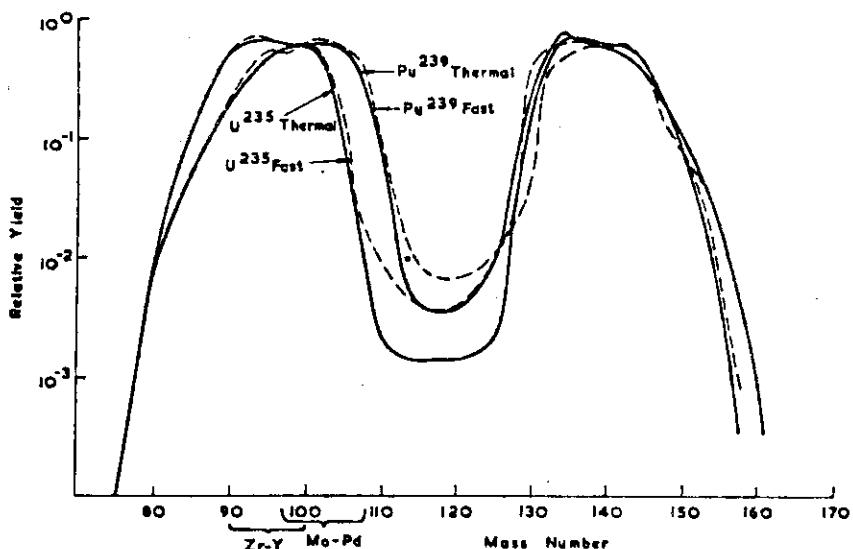
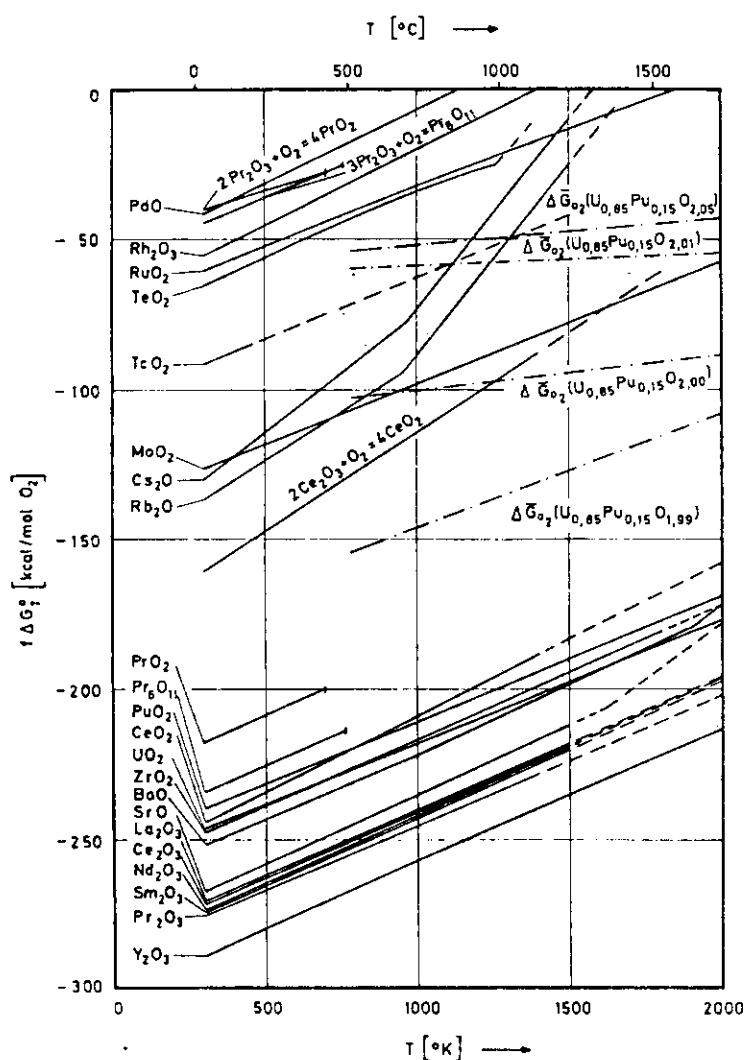


Fig. 8 Calculated oxygen potentials at 2240°C for  $\text{UO}_{1+x}$ ,  $\text{PuO}_{1-x}$  (fluorite single phase), and  $\text{U}_{0.89}\text{Pu}_{0.10}\text{O}_{1+x}$ .<sup>15)</sup>

Fig. 9 Fission yield spectra of  $^{235}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$ .<sup>16)</sup>Fig. 10 Freie Bildungsenthalpien der Spaltproduktoxide<sup>17)</sup>

F P および  $(U_{0.85}, Pu_{0.15})O_{2-x}$  燃料の Ellingham 図を Fig. 10. に示す。<sup>17)</sup> 燃料の  $\Delta G_{O_2}$  よりも小さい  $\Delta G_{O_2}$  を有した希土類、アルカリ土類、Zr-Nbなどの F P は酸化物を作り燃料中に固溶するか、または  $BaZrO_3$  などのように F P 酸化物相互が反応して塩を形成する場合もある。Pd, Rh, Ru, Tcなどの F P は、 $\Delta G_{O_2}$  が燃料母材のそれよりも大きいために元素状で存在し、燃料中心部の温度の高い領域では相互に合金を作り数  $\mu$  の粒となって析出することが知られている。Mo は燃料の  $\Delta G_{O_2}$  と同程度の値を有しており、かつ核分裂収率が大きいために一部分は酸化されて  $MoO_2$  となり、残りは元素状 Mo で存在する場合が多い。従って、すべての Mo が  $MoO_2$  に酸化されるまで燃料の  $\Delta G_{O_2}$  は変化しないことになり、Mo は一種の緩衝剤の役割を演じている。

Table 1 に  $UO_{2.00}$  および  $MO_{2.00}$  について、10 at % 燃焼度における酸素の収支を計算した結果を示す。 $UO_2$  燃料では燃焼後燃料母材の O/U が 2.004 であるのに対して、 $(U_{0.85}, Pu_{0.15})O_{2.00}$  および  $(U_{0.7} Pu_{0.3})O_{2.00}$  燃料母材の O/M 比は、それぞれ 2.053 および 2.060 である。このように燃料母材が燃焼によって酸化されているが、この燃料母材の酸化に供される酸素を余剰酸素 (Excess Oxygen) と呼んでいる。 $UO_2$  燃料に比べて  $MO_2$  燃料の方が、また  $MO_2$  燃料でも Pu 含有率の高い燃料ほど余剰酸素が多い。この原因は、Fig. 6 に示したように  $^{239}Pu$  の核分裂では安定な酸化物を形成しない F P の収率が大きいためである。燃料母材の最初の O/M 比が 1.96, 1.98 および 2.00 の場合について計算した燃焼度による O/M 比の変化を Fig. 11 に示す。O/M 比が 2.01 で一定値を示しそれ以後増大しないことは、ここで FPMo が  $MoO_2$  へと酸化されて、10 at. % 燃焼度においてもすべての Mo は酸化されないことを示している。<sup>18)</sup>

さて、上述の計算では希土類元素のうち、Ce は原子価 (IV) でその他の元素は原子価 (III) で存在すると仮定されている。この点に関して最近 Tetenbaum<sup>14)</sup> は、 $MO_{2-x}$  燃料に 0.05 at. % の Ce を添加して  $\Delta G_{O_2}$  を測定し、Fig. 12 に示すように Ce を添加することにより燃料の  $\Delta G_{O_2}$  は増大することを確認した。この結果は、 $MO_{2-x}$  燃料中の M (ほとんど IV 価で存在) を原子価 III 価の Ce で置換することにより余剰酸素が生じ、その分だけ  $\Delta G_{O_2}$  が増大したと推定されている。すなわち、燃料中で Ce は原子価 (III) で安定に存在すると考えられている。このように、燃料中で還元される順位が Ce > Pu > U であると仮定して計算された O/M 比と原子価の関係を Table 2 に示す。O/M 比が 1.975 を超えたとき Ce の原子価が急激に増加して、O/M 比が 2.00 ではすべての元素が原子価 (IV) で存在する。

Woodley<sup>19)</sup> は、2.5 および 10 at. % 燃焼度を模擬した  $MO_{2-x}$  燃料を調製してその  $\Delta G_{O_2}$  を測定した (Fig. 13)。Tetenbaum の結果と同様に  $MO_{2-x}$  燃料のアクチナイドイオンを希土類元素および Zr など平均原子価の小さいイオンで置換したとき燃料母材の O/M 比が大きくなり  $\Delta G_{O_2}$  も増大している。

以上、照射による燃料母材全体の  $\Delta G_{O_2}$  の変化について述べたが、実際に FCC I に関与する  $\Delta G_{O_2}$  は、被覆材内壁が接触している燃料ペレット表面の  $\Delta G_{O_2}$  である。次章においてこの燃料ペレット表面の  $\Delta G_{O_2}$  について討論する。

TABLE I  
Final fuel composition in atomic percentage at 10% burn-up, and calculation of oxygen balance

Elements in solid solution	Thermal fission ( $^{238}\text{U}_{0.70}^{235}\text{U}_{0.30}\text{O}_2$ )	Thermal fission ( $\text{U}_{0.70}\text{Pu}_{0.30}\text{O}_2$ )	Fast fission ( $\text{U}_{0.85}\text{Pu}_{0.15}\text{O}_2$ )			
Heavy metals	$^{235}\text{U}$ 5.671	0.097	0.092			
	$^{238}\text{U}$ 0.588	0.010	0.017			
	$^{238}\text{U}$ 22.487	22.340	23.332			
	$^{239}\text{Pu}$ 0.033	3.501	3.985			
	$^{240}\text{Pu}$ 0.004	2.216	1.272			
	$^{241}\text{Pu}$ 0.000	0.419	0.220			
	$^{242}\text{Pu}$ 0.000	0.162	0.046			
$^{241}\text{Am}$	0.000	0.002	0.009			
Fission products	Y 0.195	0.084	0.078			
	La 0.216	0.199	0.177			
	Ce 0.840	0.691	0.446			
	Pr 0.139	0.123	0.164			
	Nd 0.373	0.328	0.514			
	Pm 0.063	0.059	0.063			
	Sm 0.063	0.106	0.119			
	Eu 0.006	0.021	0.021			
Total elements in solid solution (1)	30.078	30.359	30.560			
Elements not in solid solution	metal	oxygen	metal	oxygen	metal	oxygen
Separate oxides	BaO 0.232	0.232	0.215	0.215	0.212	0.212
	ZrO <sub>2</sub> 1.085	2.170	0.740	1.480	0.685	1.370
	SrO 0.416	0.416	0.125	0.125	0.140	0.140
	NbO <sub>3</sub> 0.047	0.094	0.038	0.076	0.021	0.042
Total oxygen in separate oxides (2)	2.912		1.896		1.764	
Metals and others	Mo 0.676		0.678		0.665	
	Tc 0.202		0.197		0.190	
	Ru 0.444		0.851		0.695	
	Rh 0.050		0.099		0.167	
	Pd 0.042		0.425		0.419	
	Xe 0.703		0.755		0.696	
	Cs 0.625		0.647		0.605	
	Rb 0.123		0.049		0.072	
Oxygen Balance						
Oxygen from initial fuel (3)	64.376		64.434		64.499	
Final O/M of solid solution (3)-(2)	2.004		2.060		2.053	
(1)						

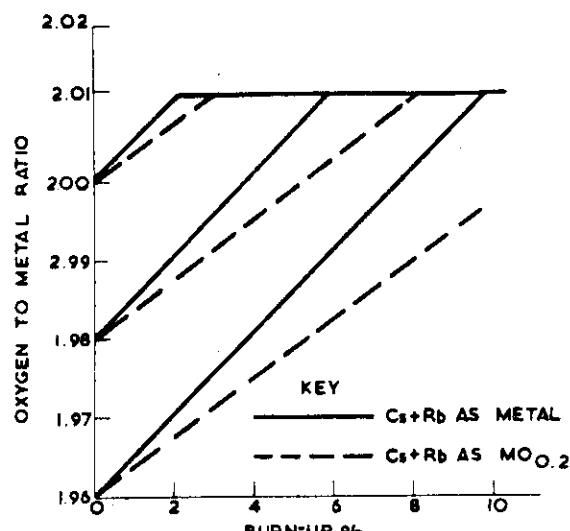


Fig. 11

Change of O:M ratio of U,Pu oxide fuel as a function of burn-up<sup>18)</sup>

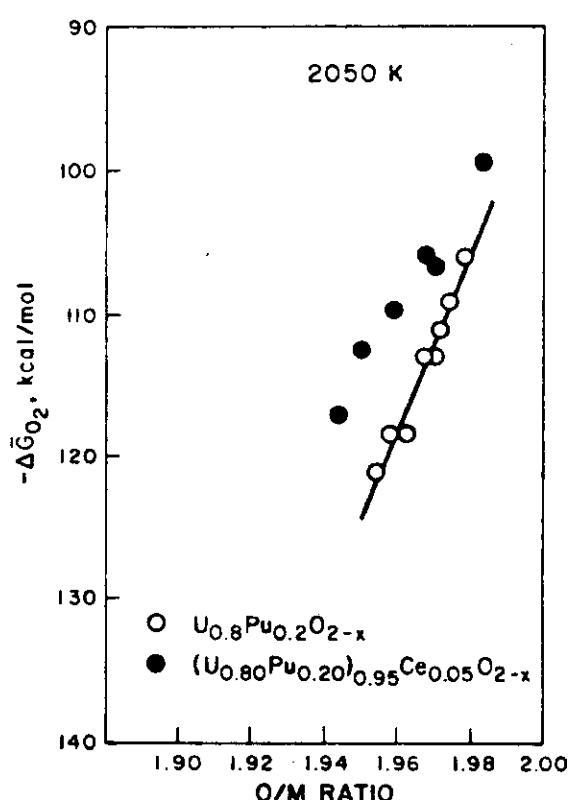


Fig. 12 Oxygen Potentials Over  $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x}$  and  $(U_{0.8}Pu_{0.2})_{0.95}Ce_{0.05}O_{2-x}$  Compositions at 2050 K<sup>14)</sup>

Table 2 Estimated Values for the Valence of U, Pu, and Ce Ions in U-Pu-Ce-O Solid-Solution System where  $Pu/(U + Pu) = 0.2$  and  $Ce/(U + Pu + Ce) = 0.05$ <sup>14)</sup>

O/M	U	Pu	Ce
1.943	+4	+3.66	+3
1.949	+4	+3.73	+3
1.958	+4	+3.82	+3
1.967	+4	+3.92	+3
1.970	+4	+3.94	+3
1.975	+4	+4	+3
1.981	+4	+4	+3.24

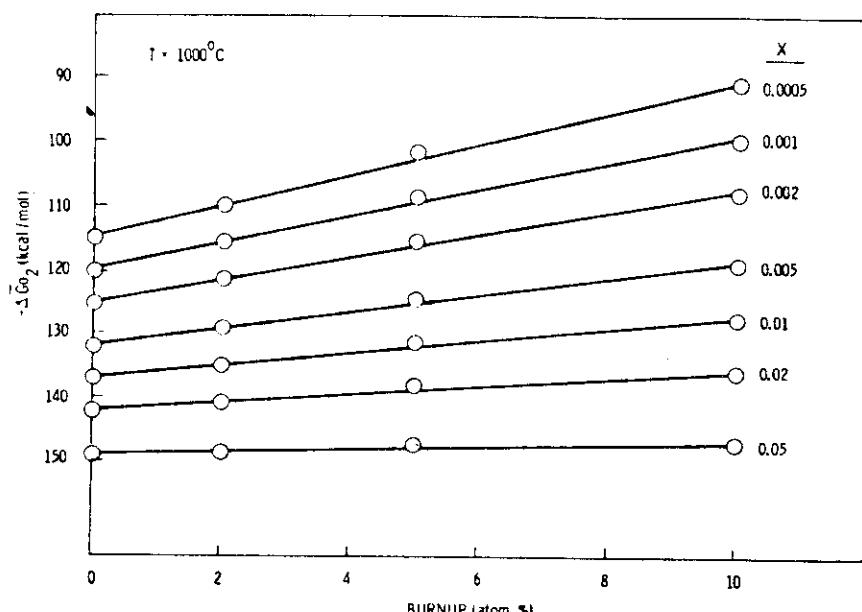


Fig. 13 Increase in the Oxygen potential of  $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{2-x}$  with simulated burnup at 1000°C. 19)

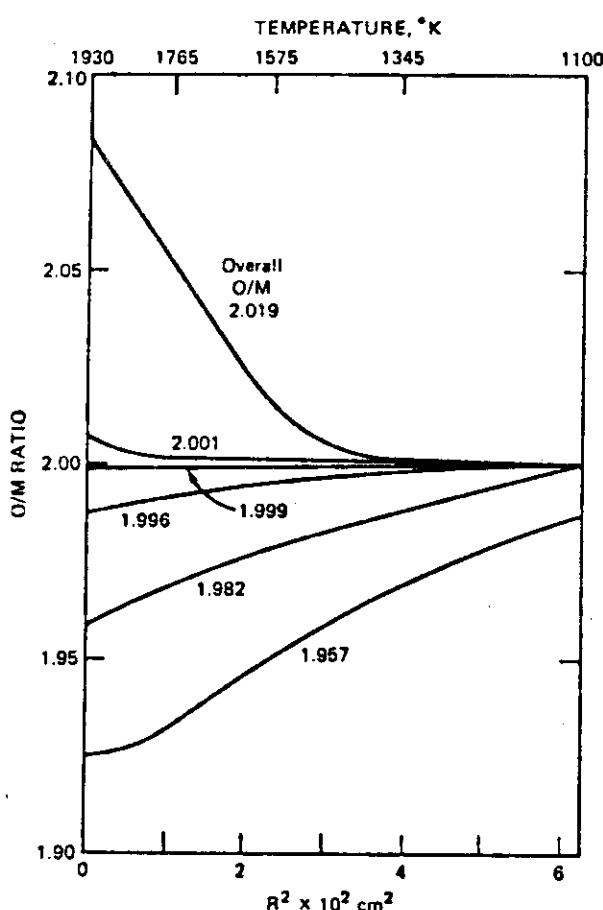


Fig. 14 Oxygen distribution in  $U_{0.65}Pu_{0.15}O_{2+x}$  as computed by Rand and Markin. 21)

## 5. 燃料中の酸素の再分配

$MO_{2\pm x}$  燃料は、熱伝導率が悪いために、炉運転時燃料中心と表面のわずか3-4mmの間に約1000°Cの温度勾配を生じる。この温度勾配に誘発されて、燃料成分が半径方向へ移行し、いわゆる再分配現象(Redistribution)が起る。 $MO_{2\pm x}$  燃料中では、酸素の拡散速度が、U, Puに比べて数桁大きいので、この再分配現象は酸素の移行に支配される。

### 5.1 Rand, Roberts, Markin モデル

Rand, Roberts およびMarkin<sup>20, 21)</sup> は、 $MO_{2\pm x}$  燃料中の酸素の再分配は、燃料の半径方向で  $\Delta G_{O_2}$  が一定であると考えるよりも、照射によって生じたクラックおよび気泡の連結によって生じた通路などに存在している  $CO_2-CO$  または  $H_2O-H_2$  などのガス層を経由して起り、 $CO_2/CO$  または  $H_2O/H_2$  比が半径方向について一定であり、これらのガス層と燃料母材が平衡に達しているというモデル( RRM モデルと呼ばれている)を提案した。このモデルにより計算された  $MO_{2\pm x}$  燃料の酸素の再分配を Fig. 14 に示す。 $MO_{2-x}$  燃料では、酸素は高温部(燃料中心部)から低温部(表面)に移行するのに対して、 $MO_{2+x}$  燃料ではその逆方向に移行する。 $MO_{2+x}$  および  $MO_{2-x}$  燃料とも、FOCCI に関する燃料ペレット表面の O/M 比は 2.00 に近づく。

### 5.2 Aitken モデル

Evans ら<sup>22)</sup> は、 $MO_{2-x}$  燃料ペレットを側壁の厚さを 0.63 から 2.5mm IC 加工した Mo または W 製のカプセルに詰めて溶封し、このカプセルに直接電流を流して温度勾配を作り酸素の再分配を実測した。彼らの用いたカプセルの断面および  $MO_{1.935}$  燃料についての結果を Fig. 15 に示す。RRM モデルから予測されたように酸素は高温部から低温部へ移行することが確かめられたが、その移行量は予測された値に比べて少なかった。このため、Aitken<sup>23, 24)</sup> は、非平衡の熱力学(Non-equilibrium Thermodynamics)を用いてこの現象を解析した。

Aitkenによれば、 $MO_{2\pm x}$  燃料中の酸素の再分配は次式で表わされる。

$$\ln x = \frac{Q_{RR}}{RT} + C$$

ここで、x は燃料の化学量論的組成からのずれ、C は加熱前の x に依存する定数、R はガス定数、T は絶対温度である。 $Q_{RR}$  は "Heat of Transport" と呼ばれ、 $\ln x$  を  $1/T$  で図示したとき得られる勾配であり、次式で示される。

$$Q_{RR} = \frac{1}{2} \Delta h_{O_2} - \Delta H_{Z0} + \Delta H_Z$$

ここで、 $\Delta h_{O_2}$  は  $MO_{2\pm x}$  燃料への酸素の溶解の部分モル熱、 $\Delta H_{Z0}$  および  $\Delta H_Z$  は酸素の移行に関与するガス層である  $CO_2$  または  $H_2O (= ZO)$  および CO または  $H_2 (= Z)$  の生

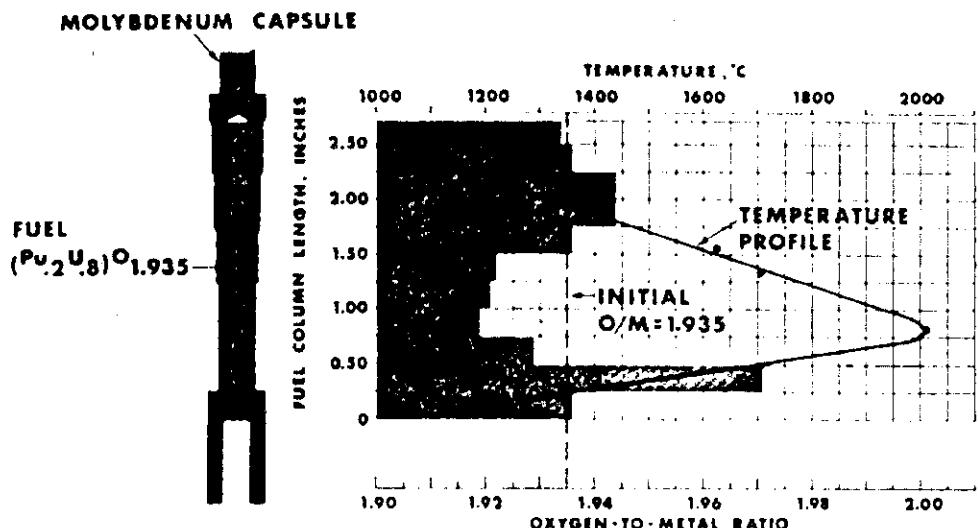


Fig. 15 Composite temperature profile and oxygen-to-metal ratio profile for test 1 related to capsule configuration<sup>22)</sup>

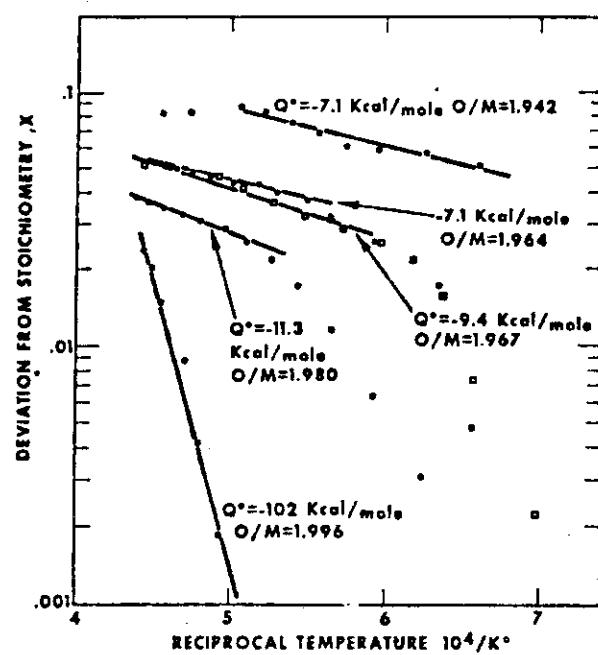


Fig. 16 Logarithm of deviation from stoichiometry versus reciprocal temperature<sup>22)</sup>

成自由エンタルピーである。RRMモデルでは、 $MO_{2-x}$  燃料の  $Q_{RR}$  は、O/M比によって異なるがその値は  $-30 \sim -60 \text{ kcal/mole}$  である。しかし、Evans らの実験から得られた  $Q_{RR}$  は、Fig. 16 に示すようにO/M比が  $1.94 \sim 1.98$  の場合、 $-7 \sim -11 \text{ kcal/mole}$  と数分の1の値であった。このため、Aitkenは、ガス層の酸素移行のほかに、固体内でガス層の酸素移行とは逆の方向を持った酸素の拡散(Thermal Diffusion: 熱拡散と呼ばれている)が起っていると考えた。すなわち、 $MO_{2 \pm x}$  燃料中の酸素の再分配は、ガス層と熱拡散による酸素の移行が平衡しているという Cyclic Flow Model を提案した。このモデルによる有効な  $Q_{RR}$  ( $= Q_{eff}$ ) は次式で示される。

$$Q_{eff} = \frac{Q_{RR}}{(1 + L_s / L_g)}$$

ここで、 $L_s$  および  $L_g$  は熱拡散およびガス層での酸素の移行動力(Driving Force)である。 $L_s / L_g \approx 3$  と仮定したとき、 $MO_{1.98}$  以下の燃料では  $Q_{eff} = 2.25/x^2$  の関係が成立する。 $Q_{RR} = -30 \text{ kcal/mole}$  と仮定して、Aitken モデルにより計算された結果を Fig. 17 に示す。

### 5.3 Bober, Sari モデル

Bober, Sari ら<sup>25, 26, 27)</sup> は、 $MO_{2-x}$  燃料ペレットの表面に Mo を蒸着して、ガス層による酸素の移行を無視できる条件下で酸素の再分配を測定し、Evans らと同様な結果を得た。それ故、Sari らは  $MO_{2 \pm x}$  燃料中の酸素の再分配はガス層での移行よりも固体内の熱拡散に支配されると考え、 $MO_{2+x}$  燃料では燃料内の interstitial,  $MO_{2-x}$  燃料では空孔の移動により酸素が移行するというモデルを提案している。このモデルによれば、interstitial および空孔による酸素の Heat of Transport,  $Q_i$  および  $Q_v$  はそれぞれ U および Pu の原子価の関数で示される。しかし、Fig. 18 に示すように Pu の平均原子価が 3.3 のとき  $Q_v$  が零になってしまうことをうまく説明することができない。最近 Norris<sup>28, 29)</sup> は、空孔に代えてクラスタにより酸素が移行するというモデルを提案している。

以上のべたように燃料中の酸素の再分配現象について多くのモデルが提案されているが、ガス層および固体内の拡散とも酸素の移行の方向は、Aitken モデルを除いて同じである。従って、現在のところどのモデルに支配されるかといった決定的な実験結果はなく、ガス層および固体内の熱拡散が同時に起り、その寄与率が温度、燃料と平衡しているガス層の圧力、ガス層および固体内の熱拡散に供される通路の多少などに影響されると考えるのが妥当であろう。例えば、ガス層の圧力が  $10^{-3} \text{ atm}$  以上もある  $MO_{2+x}$  燃料では RRM モデルが有力に作用するのに対して、 $10^{-6} \text{ atm}$  以下では RRM モデルの寄与は小さい。 $MO_{2-x}$  燃料と平衡しているガス層の圧力については、Leitnaker<sup>30)</sup> が指摘するように  $CO_2$  および  $H_2O$  は燃料ピン内にほとんど存在しないのか、あるいは Adamson ら<sup>31)</sup> が反論しているように  $10^{-3} \text{ atm}$  程度あるのか、また Norris ら<sup>29)</sup> が報告しているように、 $CO_2$  - CO 系は燃料との反応速度が遅いことから考慮する必要がないのかまだ結論は出ていない。ただ、燃料中心部に生じたクラックは、燃料の蒸発ですぐに埋められてしまうので、この領域では熱拡散が優勢に作用している

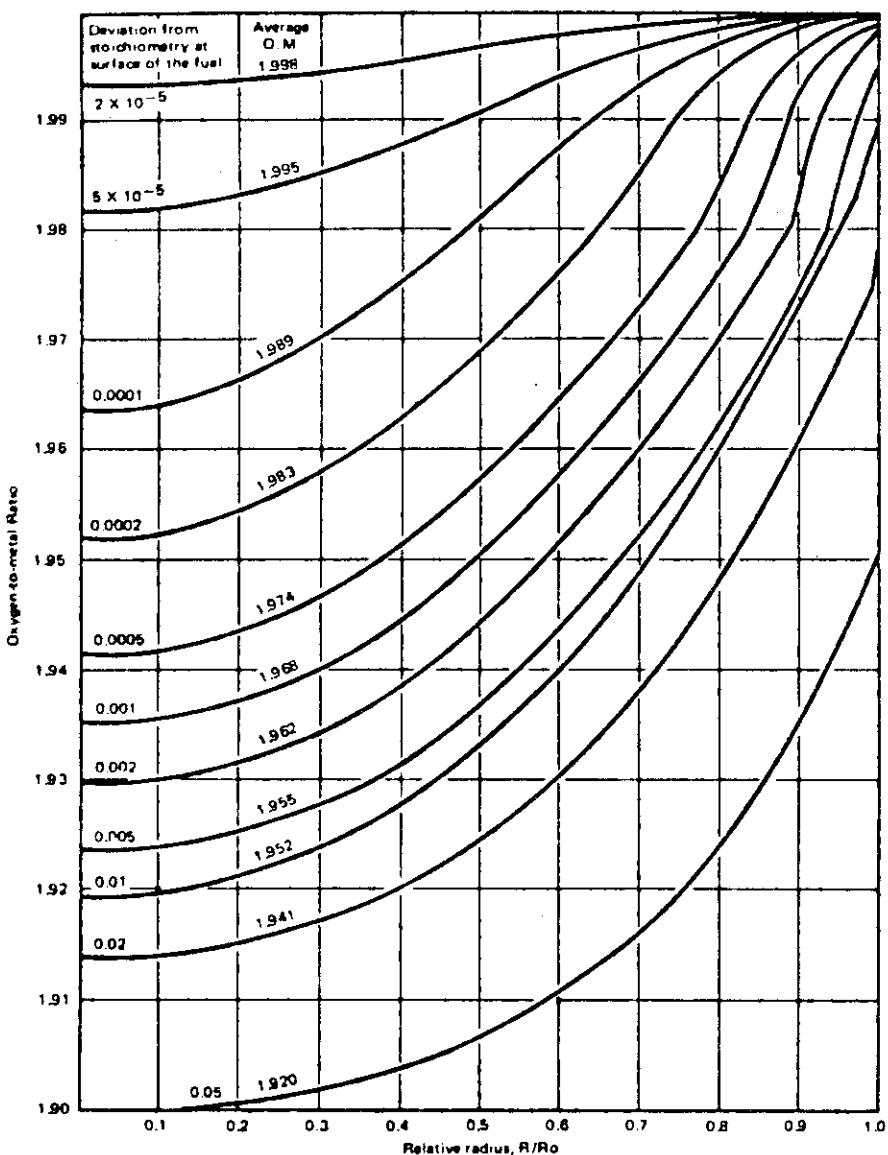


Fig. 17 Stoichiometry profiles for 15 kW/ft irradiation with 1100°C fuel surface temperature using heat of transport from experiment without artificial barriers.<sup>24)</sup>

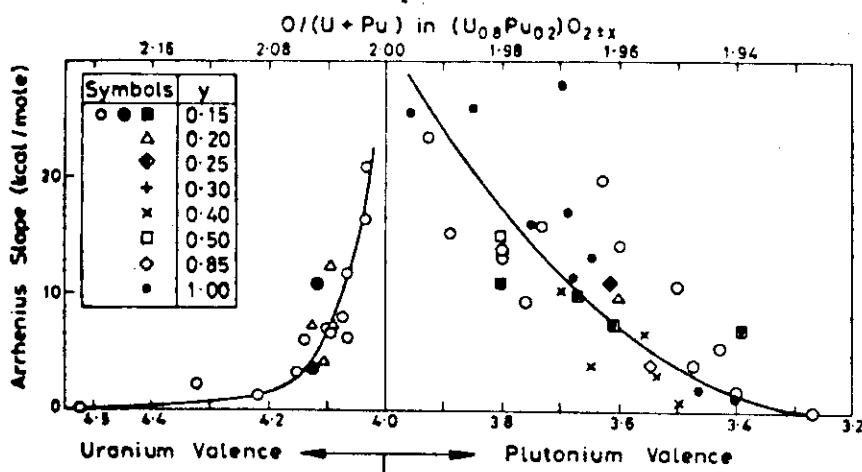


Fig. 18

Measured Arrhenius slopes for steady-state oxygen thermomigration in  $U_{1-y}Pu_yO_{2+x}$  (left) and  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  (right). From Sari and Schumacher.<sup>26)</sup>

と考えて良いであろう。

## 6. 照射燃料の酸素ポテンシャルの実測

照射した燃料の酸素の再分配は、 固体電池法<sup>32), 33)</sup>, Mo-MoO<sub>2</sub> を Redox Indicator に用いる方法<sup>34)</sup>, 格子定数法<sup>35)</sup> などにより測定されている。本章では、 あとの 2 方法について説明する。

### 6.1 Mo-MoO<sub>2</sub> Redox Indicator 法

Johnson ら<sup>34)</sup> は、 照射した燃料ペレットの半径方向について、 金属析出物中の金属 Mo と燃料母材中に固溶した MoO<sub>2</sub> 濃度を X 線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて測定した。得られたデータを次式に入れて  $\Delta G_{O_2}$  を算出した。

$$\Delta G_{O_2} = \Delta G_{MoO_2}^0 + RT \ln \frac{a_{MoO_2}}{a_{Mo}}$$

ここで、  $\Delta G_{MoO_2}^0$  は温度 T における MoO<sub>2</sub> の標準生成自由エネルギー、  $a_{MoO_2}$  は固溶体中の MoO<sub>2</sub> の活量、  $a_{Mo}$  は金属析出物中の Mo の活量である。燃焼度 6.5 at. %, 照射前の O/M 比 2.00 燃料について得られた  $\Delta G_{O_2}$  の分布を Fig. 19 に示す。前章の討議と異なり、 燃料の  $\Delta G_{O_2}$  は照射により全体にわたって小さくなっている。この原因是、 前章では考慮されていないステンレス鋼被覆材が余剰酸素の Sink として作用したためであると推定されている。Fig. 20 に 10.9 at. % 燃焼度について得られた結果を示す。図中曲線 A は、 照射開始直後における値、 曲線 B は燃焼度 10.9 at. % の結果であるが、 40 % の Y および希土類元素が原子価 (III) で固溶していると仮定したとき、 曲線 C はこれらの元素がすべて原子価 (IV) で固溶していると仮定したときの分布である。第 4 章で討議したように、 これらの元素は原子価 (III) で存在していると推定されるので曲線 B に近い値が正しい  $\Delta G_{O_2}$  を示していると思われる。

### 6.2 格子定数法

Conte ら<sup>35)</sup> は、 熱中性子で低照射した MO<sub>2-x</sub> 燃料の  $\Delta G_{O_2}$  を少量の試料を採取して、 その格子定数を測定することによりもとめた。熱中性子炉を利用した理由は、 炉を緊急停止することにより燃料を数秒間で 40 °Cまで下げることが可能で、 高温での状態を凍結できるためである。LMFBR を用いた照射では、 例えば Rapsodie 炉の場合、 Na 冷却材の温度は 400 °C と高く、 250 °Cまで下がるのに数時間要する。MO<sub>2-x</sub> 燃料中の酸素の拡散は、 拡散係数が大きいのに対し、 活性化エネルギーは小さい。従って、 400 ~ 250 °C の温度で十分酸素の移行が起り正確な酸素分布を求めることがむずかしい。格子定数から燃料の O/M 比を推定

と考えて良いであろう。

## 6. 照射燃料の酸素ポテンシャルの実測

照射した燃料の酸素の再分配は、 固体電池法<sup>32), 33)</sup>, Mo-MoO<sub>2</sub> を Redox Indicator に用いる方法<sup>34)</sup>, 格子定数法<sup>35)</sup> などにより測定されている。本章では、 あとの 2 方法について説明する。

### 6.1 Mo-MoO<sub>2</sub> Redox Indicator 法

Johnson ら<sup>34)</sup> は、 照射した燃料ペレットの半径方向について、 金属析出物中の金属 Mo と燃料母材中に固溶した MoO<sub>2</sub> 濃度を X 線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて測定した。得られたデータを次式に入れて  $\Delta G_{O_2}$  を算出した。

$$\Delta G_{O_2} = \Delta G_{MoO_2}^0 + RT \ln \frac{a_{MoO_2}}{a_M}$$

ここで、  $\Delta G_{MoO_2}^0$  は温度 T における MoO<sub>2</sub> の標準生成自由エネルギー、  $a_{MoO_2}$  は固溶体中の MoO<sub>2</sub> の活量、  $a_M$  は金属析出物中の Mo の活量である。燃焼度 6.5 at. %, 照射前の O/M 比 2.00 燃料について得られた  $\Delta G_{O_2}$  の分布を Fig. 19 に示す。前章の討議と異なり、 燃料の  $\Delta G_{O_2}$  は照射により全体にわたって小さくなっている。この原因是、 前章では考慮されていないステンレス鋼被覆材が余剰酸素の Sink として作用したためであると推定されている。Fig. 20 に 10.9 at. % 燃焼度について得られた結果を示す。図中曲線 A は、 照射開始直後における値、 曲線 B は燃焼度 10.9 at. % の結果であるが、 40 % の Y および希土類元素が原子価 (III) で固溶していると仮定したとき、 曲線 C はこれらの元素がすべて原子価 (IV) で固溶していると仮定したときの分布である。第 4 章で討議したように、 これらの元素は原子価 (III) で存在していると推定されるので曲線 B に近い値が正しい  $\Delta G_{O_2}$  を示していると思われる。

### 6.2 格子定数法

Conte ら<sup>35)</sup> は、 熱中性子で低照射した MO<sub>2-x</sub> 燃料の  $\Delta G_{O_2}$  を少量の試料を採取して、 その格子定数を測定することによりもとめた。熱中性子炉を利用した理由は、 炉を緊急停止することにより燃料を数秒間で 40 °Cまで下げることが可能で、 高温での状態を凍結できるためである。LMFBR を用いた照射では、 例えば Rapsodie 炉の場合、 Na 冷却材の温度は 400 °C と高く、 250 °Cまで下がるのに数時間要する。MO<sub>2-x</sub> 燃料中の酸素の拡散は、 拡散係数が大きいのに対し、 活性化エネルギーは小さい。従って、 400 ~ 250 °C の温度で十分酸素の移行が起り正確な酸素分布を求めることがむずかしい。格子定数から燃料の O/M 比を推定

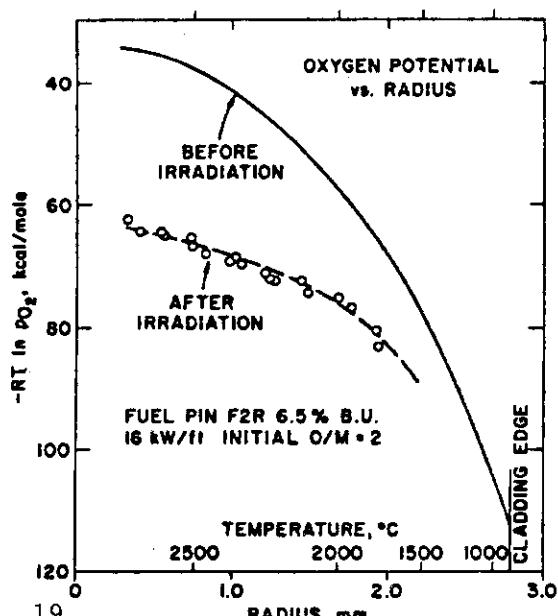


Fig. 19

Oxygen potential versus radius for fuel pin F2R, burn-up 6.5%, linear power, 16 kW/ft, initial O/M = 2.34)

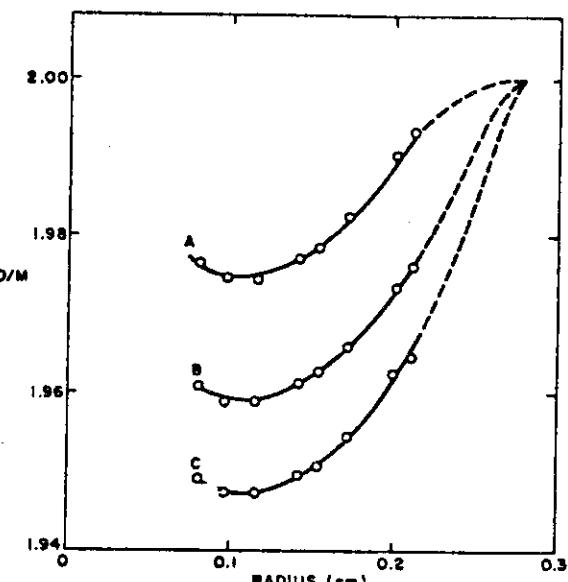


Fig. 20 Oxygen-to-metal ratio versus radius for fuel pin C-11. Curve A: After oxygen potential has been established but before a significant amount of burnup has occurred. Curve B: After 10.9% burnup has occurred computed with the assumption that 40% of the yttrium and rare-earth fission product elements have a valence of +4, i.e., all the fission product cerium and neodymium. Curve C: After 10.9% burnup has occurred, computed with the assumption that all the yttrium and rare-earth fission product elements have a valence of +3.

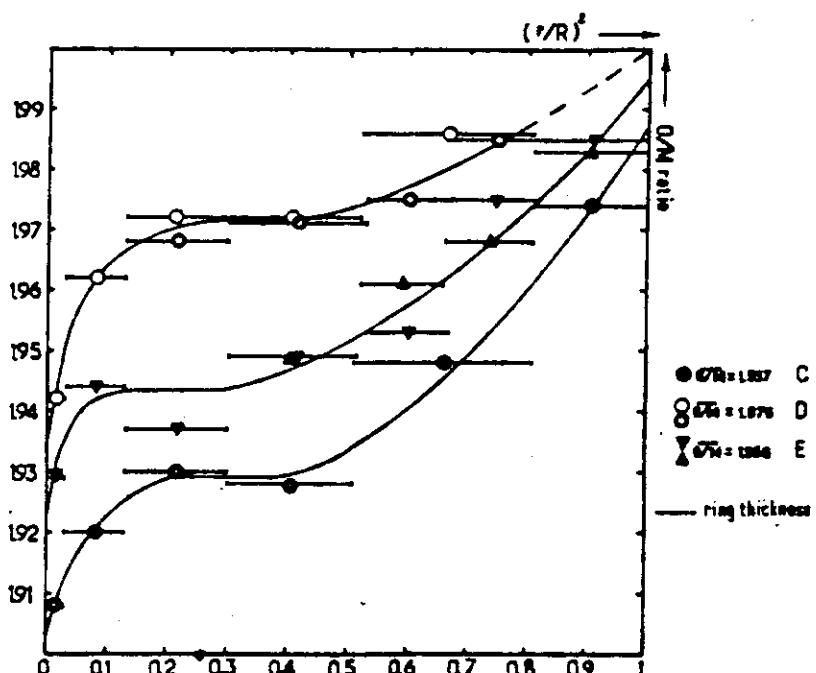


Fig. 21 Radial profile of oxygen after quenching to room temperature as deduced from lattice parameter measurements. 35)

する方法はすでに Benedict ら<sup>36)</sup> が報告しているが、高燃焼度燃料では FP の蓄積と  $^{239}\text{Pu}$  の  $\alpha$  線損傷により妨害されて精度が悪化する。それ故、Conte らは低照射燃料についてのみ試験しており、O/M 比の測定精度は  $\pm 5 \times 10^{-3}$  程度と報告されている。得られた結果を Fig. 21 に示すが、これまでのデータに比べて中央部にプラトーがある。このプラトーは、前章で述べたモデルでは説明がむずかしく、新らたなモデルが必要であると Conte らは指摘している。

## 7. 炉外試験による FCC I の研究

FCC I は燃料の  $\Delta G_{\text{O}_2}$ 、温度、FP など多くの要素に支配される複雑な反応である。各要素を容易に調節でき、かつ、実験も手軽に実施できる炉外試験は、高燃焼度の模擬試験を含めて、FCC I の機構の解明などに有用な資料を提供している。実験方法としては、高純度不活性ガス雰囲気グローブボックス中で、 $\Delta G_{\text{O}_2}$  を制御できる Fe-FeO、Mo-MoO<sub>2</sub>、MO<sub>2+x</sub> 燃料に加えて、Cs、Fe、I、Mo などの FP およびその酸化物をステンレス鋼製のカプセルに密封して、100～1000 時間希望する温度で加熱する。その後、カプセル内壁の金相ならびに EPMA を行なう。ANL の Johnson ら<sup>15)</sup>、Maiya ら<sup>37, 38)</sup>、GE の Adamson ら<sup>39, 40)</sup>、KFK の Götzmann ら<sup>41, 42)</sup>、UKAEA の Batey ら<sup>43)</sup>、Antill ら<sup>44, 45)</sup> の報告に基づいて、炉外試験で得られたほぼ共通した結果について記述する。

### 7.1 燃料とステンレス鋼の両立性

MO<sub>2.00</sub> 燃料と代表的なステンレス鋼である 316、304、347 および FV548 を接触させて 800°C で 8400 時間加熱してもほとんど反応は起らない。一方、MO<sub>2+x</sub> 燃料では 700°C で 100 時間加熱したとき約 1 μm の腐食層が観測され、腐生成物として Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスピネルが確認されている。これらの結果から、FP の存在しない条件下では、現在の炉内での使用条件下で MO<sub>2+x</sub> 燃料とステンレス鋼の両立性には問題がないと判断される。

### 7.2 Cs, Rb およびその酸化物

酸素を含んでいない Cs 金属は、ステンレス鋼と 1000°C 以上の温度でないとほとんど反応しない。この系に、UO<sub>2.00</sub>、UO<sub>2.04</sub> および UO<sub>2.08</sub> 燃料を加えて 800°C で 1000 時間加熱したところ、UO<sub>2.00</sub> ではほとんど腐食が見られなかったのに対して、UO<sub>2.04</sub> では約 40 μm、UO<sub>2.08</sub> では約 100 μm に及ぶ全面および粒界腐食が観測された。主反応生成物は、クロム酸セシウムであったが、少量のウラン酸セシウムも検出された。同一加熱条件で、Cs が存在しないとき、腐食層の厚さは最も大きい UO<sub>2.08</sub> で、わずかに 5 μm である。UO<sub>2+x</sub>

する方法はすでに Benedict ら<sup>36)</sup> が報告しているが、高燃焼度燃料では FP の蓄積と  $^{239}\text{Pu}$  の  $\alpha$  線損傷により妨害されて精度が悪化する。それ故、Conte らは低照射燃料についてのみ試験しており、O/M 比の測定精度は  $\pm 5 \times 10^{-3}$  程度と報告されている。得られた結果を Fig. 21 に示すが、これまでのデータに比べて中央部にプラトーがある。このプラトーは、前章で述べたモデルでは説明がむずかしく、新らたなモデルが必要であると Conte らは指摘している。

## 7. 炉外試験による FCC I の研究

FCC I は燃料の  $\Delta G_{\text{O}_2}$ 、温度、FP など多くの要素に支配される複雑な反応である。各要素を容易に調節でき、かつ、実験も手軽に実施できる炉外試験は、高燃焼度の模擬試験を含めて、FCC I の機構の解明などに有用な資料を提供している。実験方法としては、高純度不活性ガス雰囲気グローブボックス中で、 $\Delta G_{\text{O}_2}$  を制御できる Fe-FeO, Mo-MoO<sub>2</sub>, MO<sub>2+x</sub> 燃料に加えて、Cs, Fe, I, Mo などの FP およびその酸化物をステンレス鋼製のカプセルに密封して、100~1000 時間希望する温度で加熱する。その後、カプセル内壁の金相ならびに EPMMA を行なう。ANL の Johnson ら<sup>15)</sup>, Maiya ら<sup>37, 38)</sup>, GE の Adamson ら<sup>39, 40)</sup> KFK の Götzmann ら<sup>41, 42)</sup>, UKAEA の Batey ら<sup>43)</sup>, Antill ら<sup>44, 45)</sup> の報告に基づいて、炉外試験で得られたほぼ共通した結果について記述する。

### 7.1 燃料とステンレス鋼の両立性

MO<sub>2.00</sub> 燃料と代表的なステンレス鋼である 316, 304, 347 および FV548 を接触させて 800°C で 8400 時間加熱してもほとんど反応は起らない。一方、MO<sub>2+x</sub> 燃料では 700°C で 100 時間加熱したとき約 1 μm の腐食層が観測され、腐生成物として Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスピネルが確認されている。これらの結果から、FP の存在しない条件下では、現在の炉内での使用条件下で MO<sub>2+x</sub> 燃料とステンレス鋼の両立性には問題がないと判断される。

### 7.2 Cs, Rb およびその酸化物

酸素を含んでいない Cs 金属は、ステンレス鋼と 1000°C 以上の温度でないとほとんど反応しない。この系に、UO<sub>2.00</sub>, UO<sub>2.04</sub> および UO<sub>2.08</sub> 燃料を加えて 800°C で 1000 時間加熱したところ、UO<sub>2.00</sub> ではほとんど腐食が見られなかったのに対し、UO<sub>2.04</sub> では約 40 μm, UO<sub>2.08</sub> では約 100 μm に及ぶ全面および粒界腐食が観測された。主反応生成物は、クロム酸セシウムであったが、少量のウラン酸セシウムも検出された。同一加熱条件で、Cs が存在しないとき、腐食層の厚さは最も大きい UO<sub>2.08</sub> で、わずかに 5 μm である。UO<sub>2+x</sub>

燃料に代えて、 $\text{Fe}/\text{FeO}$  および  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  混合物を封入して系の  $\Delta G_{\text{O}_2}$  を制御し、700°C で100時間加熱したところ、 $\Delta G_{\text{O}_2}$  が  $-96 \text{ kcal/mole}$  のとき約  $90 \mu\text{m}$  であったのにに対して、 $-110 \text{ kcal/mole}$  では数  $\mu$  以下に激減した。これらの結果から、Cs とステンレス鋼の反応は、系の  $\Delta G_{\text{O}_2}$  に大きく影響され、 $\text{UO}_{2+x}$  および  $\text{MO}_{2+x}$  燃料 (700°C での  $\Delta G_{\text{O}_2}$  は  $-60 \text{ kcal/mole}$  以上) の存在下では腐食が進行するが、 $\text{MO}_{2-x}$  燃料 ( $\Delta G_{\text{O}_2}$  は  $-110 \text{ kcal/mole}$  以下) ではほとんど起らないと結論づけられる。Cs と酸素の化合物として、 $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  などが知られている。700°Cにおける  $\text{Cs}_2\text{O}$  の  $\Delta G_{\text{O}_2}$  は、約  $-80 \text{ kcal/mole}$  であり、その他の化合物のそれはさらに大きいので、これらの化合物は、ステンレス鋼と反応し粒界腐食が起ることが確認されている。Rb は、Cs とほぼ同様な挙動を示すが、Cs に比べて核分裂収率は約10分の1と小さい。

### 7.3 CsOH, $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ , $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

ステンレス鋼と CsOH の反応は 300°C,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  との反応は 600°C から起り、両者とも 800°C で 1000 時間加熱した場合  $1000 \mu\text{m}$  相当の腐食が観測されている。しかし、これらの化合物が燃料ピン内に安定に存在するかどうかは疑問視されている。 $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  とは、上記の条件で約  $50 \mu\text{m}$ ,  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$  の場合は、約  $1000 \mu\text{m}$  の腐食層が測定されている。これらの化合物は、Cs とステンレス鋼の反応生成物と考えられているがこの点については 8.3 節で再度検討する。

### 7.4 I, Br, CsI および CsBr

元素状ヨウ素とステンレス鋼の反応は 400°C で始まり、系の  $\Delta G_{\text{O}_2}$  には左右されない。CsI とステンレス鋼の反応の自由エネルギーは 700°C で正の値を有している。燃料ピン内におけるヨウ素の化学状態については第 10 章で討議する。Br は、ヨウ素と同様な化学的挙動を示すが、半減期の長い FP 核種は存在しない。なお、核分裂による Cs の生成量は、ヨウ素に比べて 3 ~ 10 倍大きい。

### 7.5 Te および Se

金属状 Se は、700°C で 1000 時間の加熱により約  $500 \mu\text{m}$  の粒界腐食が起るのに対して、Te では  $80 \mu\text{m}$  の全面腐食のみで粒界腐食は観測されていない。Se の核分裂収率は小さいので FCCI への影響は少ないと考えられる。Se および Te とステンレス鋼の反応は、系の  $\Delta G_{\text{O}_2}$  によって左右されない。

### 7.6 Cs と Te 混合物

Cs と Te が共存すると、それぞれの元素が単独に存在する場合に比べて、はるかに大きな

腐食が起る。さらに注目すべきことは、CsとTeが共存すると、ステンレス鋼の $\Delta G_{O_2}$ (700°Cで-135 kcal/mole)よりもわずかに高い $\Delta G_{O_2}$ で腐食が進むことである。Csのみの場合、腐食が進むためには、ステンレス鋼の $\Delta G_{O_2}$ よりもはるかに高い $\Delta G_{O_2}$ が必要であることは7.2節でのべた。Cs/Te比が4以上になるとTeの効果はみられない。Table 3にCs/Te比を変えてFCCIの模擬試験を行なった結果を示す。

Table 3 Effect of Varying Fission Product Composition<sup>[39]</sup>  
(Test Conditions - 100h at 725°C; Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C Buffer)

Cs:Te Ratio	Conditions	Result/Observation
0:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub> , low a <sub>Te</sub>	No attack (<0.25 mil)
0:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub> , high a <sub>Te</sub>	Combined attack (~2 mils)
0.2:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub> , low a <sub>Te</sub>	Intergranular attack <sup>†</sup> (~4 mils)
0.2:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub> , high a <sub>Te</sub>	Intergranular attack <sup>†</sup> (~4 mils)
1:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Intergranular attack (4-5 mils)
2:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Intergranular attack (4-5 mils)
3:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Predominantly IGA (4 mils)
4:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Uniform/matrix attack (~2 mils)
8:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	No attack
0:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	No attack, shallow carburization

<sup>†</sup>Deep IGA only observed where Cs present.

なお、不純物炭素が存在すると低い $\Delta G_{O_2}$ 下での粒界腐食が加速されると報告されている。

### 7.7 Mo, MoO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

MoはCs, Te, Iのように腐食性の強いFPではない。系の $\Delta G_{O_2}$ が高い場合(MO<sub>2+x</sub>の領域), MoはCs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>など複雑な化合物を形成する。Mo/Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>およびMo/Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/MoO<sub>2</sub>とCsが共存した条件下でも浅いピッティングがみられるのみである。この系に少量のTe(Cs/Te<2)を加えると粒界腐食が起る。

## 8. FCCIの機構

Euratom<sup>[46, 47]</sup>, GE<sup>[48]</sup>およびANL<sup>[15, 49, 50]</sup>などからFCCIの機構が提案されているが全体を定量的に説明できるモデルは存在しない。各モデルとも今後実験的に証明することの必要な仮定が含まれている。特に、ステンレス鋼表面に形成された酸化膜の破壊機構については不明な点が多い。FCCIを反応の過程順に区分し、それぞれの段階における各モデルの考え方を説明する。

腐食が起る。さらに注目すべきことは、CsとTeが共存すると、ステンレス鋼の $\Delta G_{O_2}$ （700°Cで-135 kcal/mole）よりもわずかに高い $\Delta G_{O_2}$ で腐食が進むことである。Csのみの場合、腐食が進むためには、ステンレス鋼の $\Delta G_{O_2}$ よりもはるかに高い $\Delta G_{O_2}$ が必要であることは7.2節でのべた。Cs/Te比が4以上になるとTeの効果はみられない。Table 3にCs/Te比を変えてFCCIの模擬試験を行なった結果を示す。

Table 3 Effect of Varying Fission Product Composition<sup>(39)</sup>  
(Test Conditions - 100h at 725°C; Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C Buffer)

Cs:Te Ratio	Conditions	Result/Observation
0:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub> , low a <sub>Te</sub>	No attack (<0.25 mil)
0:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub> , high a <sub>Te</sub>	Combined attack (~2 mils)
0.2:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub> , low a <sub>Te</sub>	Intergranular attack <sup>†</sup> (~4 mils)
0.2:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub> , high a <sub>Te</sub>	Intergranular attack <sup>†</sup> (~4 mils)
1:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Intergranular attack (4-5 mils)
2:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Intergranular attack (4-5 mils)
3:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Predominantly IGA (4 mils)
4:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Uniform/matrix attack (~2 mils)
8:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	No attack
0:1	Low P <sub>O<sub>2</sub></sub>	No attack, shallow carburization

<sup>†</sup>Deep IGA only observed where Cs present.

なお、不純物炭素が存在すると低い $\Delta G_{O_2}$ 下での粒界腐食が加速されると報告されている。

### 7.7 Mo, MoO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

MoはCs, Te, Iのように腐食性の強いFPではない。系の $\Delta G_{O_2}$ が高い場合(MO<sub>2+x</sub>の領域), MoはCs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>など複雑な化合物を形成する。Mo/Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>およびMo/Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/MoO<sub>2</sub>とCsが共存した条件下でも浅いピッティングがみられるのみである。この系に少量のTe(Cs/Te<2)を加えると粒界腐食が起る。

## 8. FCCIの機構

Euratom<sup>(46, 47)</sup>, GE<sup>(48)</sup>およびANL<sup>(15, 49, 50)</sup>などからFCCIの機構が提案されているが全体を定量的に説明できるモデルは存在しない。各モデルとも今後実験的に証明することの必要な仮定が含まれている。特に、ステンレス鋼表面に形成された酸化膜の破壊機構については不明な点が多い。FCCIを反応の過程順に区分し、それぞれの段階における各モデルの考え方を説明する。

## 8.1 不動態酸化被膜の形式

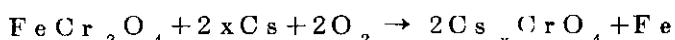
ステンレス鋼被覆材の表面には、製造直後に空気酸化により  $30\text{ \AA}$  程度の堅固に付着した酸化膜が形成されている<sup>46)</sup>。原子炉内で照射を開始すると、燃料中に吸収されていた  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  および  $\text{N}_2$  などの不純物が放出されステンレス鋼が酸化されるがその寄与は小さいと考えられている<sup>47)</sup>。0.001 at. %燃焼度（燃料ピンの出力により異なるが大体 48 時間）で 5 章でのべた燃料中の酸素の再分配現象は完了する。燃料の平均の O/M 比が 1.98 のとき、燃料ペレット表面の  $\Delta G_{\text{O}_2}$  は、 $700^\circ\text{C}$  で約  $-100\text{ kcal/mole}$  程度に達し、ステンレス鋼の酸化のしきい値 ( $700^\circ\text{C}$  で  $-138\text{ kcal/mole}$ ) を超えて表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の酸化膜が形成される<sup>46)</sup>。O/M 比が 1.96 の場合では、この時点での燃料表面の  $\Delta G_{\text{O}_2}$  はステンレス鋼の酸化のしきい値よりも小さく、1 at. % 燃焼度ではじめて酸化膜が形成される<sup>48)</sup>。

## 8.2 酸化膜の破壊

ステンレス鋼被覆材内壁表面に形成された酸化膜の破壊機構は、まだよく解明されておらず推測の領域を出ていない。燃焼が進むにつれて、Cs, Te など FP が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  で覆われた被覆材内壁に到着する。しかし、通常の LMFBR 燃料の  $\Delta G_{\text{O}_2}$  下では、Fe や Cs と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  被覆膜の反応は起らないことが確かめられている。このため、酸化膜の破壊過程として次の機構が提案されている。

Euratom のモデルでは、表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  被覆膜が形成されることにより、その近くの鋼中の Cr 濃度が数 % 程度まで減少し、このような条件下で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と鋼中の Fe が反応して  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  のスピネルが生成される。この過程は、実際に炉外で  $700^\circ\text{C}$  で 100~200 時間加熱することにより確認されている。スクラッチのある場所では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の生成の際、その幾何学的な条件から鋼中の Cr の減少が大きく多量のスピネルが生成される。さらに、燃料ペレットと被覆材の接触している部分は、その他の場所に比べて  $50^\circ\text{C}$  程度被覆材の温度が高いためにこのスピネルが生成され易い。このように局所的にスピネルが生成される理由を燃料ピン内での FCCI のばらつきの原因と考えている。

さて、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と Cs は反応しないが、このスピネルと酸素を溶解した Cs とは反応し、クロム酸セシウムを生成すると仮定した。



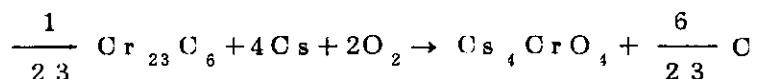
系の  $\Delta G_{\text{O}_2}$  が  $-100\text{ kcal/mole}$  のとき、x の値として 2, 3 および 4 の化合物が知られているが x = 3 が最も安定である。

GE モデルでは、ジェットエンジン用合金の腐食が S の存在によって加速されることから推測して、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中に Te が拡散して浸入し、酸素の 1 % が置換されたとき酸化膜が破壊されると仮定しているが実験的な証明はなされていない。

### 8.3 粒界腐食

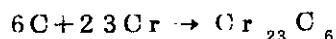
一旦、表面の酸化膜が破壊されるとステンレス鋼とCs, Teなどの反応が直接進行する。被覆材の温度は、通常500~600°Cであるので、この場合ステンレス鋼中の炭素はCrと化合して粒界に $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ として析出している。これは鋭敏化現象(Sensitization)と呼ばれているが、この $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の酸化の $\Delta G$ が最も小さい値を有している。従って、ステンレス鋼の腐食はまずこの $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の酸化から始まる。

Euratom モデルでは、酸素を溶解したCsによって酸化される。



$$\Delta G_{700^\circ\text{C}}^0 = -147 \text{ kcal/mole O}_2$$

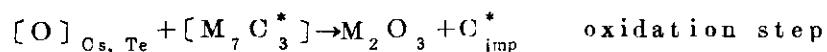
この反応で放出された炭素は、粒界に沿って拡散し、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ を生成し、これらの反応は反復される。すなわち、炭素は触媒として作用しており粒界腐食は酸素およびCsの供給量に



$$\Delta G_{700^\circ\text{C}}^0 = -18 \text{ kcal/mole C}$$

律速される。なお、酸素を溶解したCsによるステンレス鋼の酸化は、 $\Delta G_{\text{O}_2}$ が-100kcal/mole  $\text{O}_2$ 以上にならないと進行しないことを前章でのべた。この条件は、酸素の再分配現象により実際の燃料ビンではみたされていると考えられている。

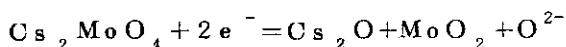
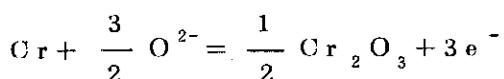
GE モデルでは、Cs, Teに溶解した酸素([O]<sub>Cs, Te</sub>と記す)により $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ が酸化されるが、その際、不純物炭素は、次式に示すように触媒として作用する。



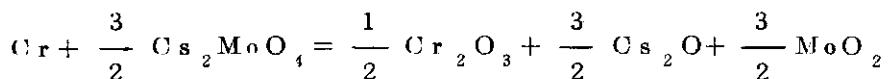
粒界腐食により被覆材表から遊離した粒表面でも内部から拡散したCrが炭素と反応して $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ を生成し、この $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の酸化が進む。この反応は全面腐食に当るが、燃料の燃焼によって生じた余剰酸素が、粒界腐食と全面腐食のどちらの反応に消費されるかは、粒表面の $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の生成速度と余剰酸素の供給速度のバランスで決まる。すなわち、粒表面の $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の生成速度が、酸素供給速度よりも大きい場合には、酸素は粒界へ浸入する以前にこの粒表面の $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の酸化に消費されるので全面腐食が進む。これに対して、粒表面での $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の生成速度が小さい場合には、粒表面の $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ はすべて酸化され、余った酸素は粒界へ浸入し、その先端で $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ を酸化して粒界腐食が進行する。燃料と被覆材のギャップ

ブにおける $\Delta G_{O_2}$ の燃焼に伴う変化の模式図をFig. 22に示す。燃焼の進行により $\Delta G_{O_2}$ は徐々に大きくなつて行くが途中で(a)および(b)の曲線に分岐する。曲線(a)は $Cr_{23}O_6$ の供給速度が大きい場合で、 $\Delta G_{O_2}$ は $O_2 + Cr_{23}O_6 \rightarrow Cr_2O_3$ の反応に支配され、ほぼ一定に保持される。一方、酸素の供給速度が大きい場合は、酸化反応は粒界への浸入速度に律速されるので、 $\Delta G_{O_2}$ は徐々に高くなる。この問題については次章において再度論じる。

ANLモデルでは、被覆材の表面は、 $Cs-O^{46)}$ ,  $Cs_2MoO_4$ -4.5 Mole %  $MoO_3$ 共融化合物(M. P. 450°C)<sup>15)</sup>,  $CsOH$ (M. P. 315°C)<sup>50)</sup>など薄い液相で覆われている。この液相が電解質として作用し、ステンレス鋼の銳敏化現象が加わって、粒表面と粒界が異った電位を有するようになる。このため被覆材表面に局所ガルバニックセルが形成されて、粒界腐食が電気化学に進行する。陽極および陰極反応として次式が提案されている。



全反応として、



さて、各モデルで共通していることは、粒界腐食が起るためには何んらかの液相の存在が考慮されていることである。最近、Walker<sup>51)</sup>は、Table 4に示した照射履歴をもつた燃料ピンについて、燃料と被覆材のギャップに明るい灰色の酸化物層(燃料側)と灰色酸化物層(被覆材側)の二種類の層を見出し、その構成元素をX線マイクロアナライザを用いて分析した。得られた結果をTable 5に示す。両層とも主構成元素は、Crと酸素でありその合計は原子比で90%に近い。また、O/Cr比は1.51で $Cr_2O_3$ (1.50)に近い。この他の元素としてCs, Mo, Teなども検出されている。Antillら<sup>14)</sup>は、Cs-Cr-O系の化合物について研究し、 $Cs_2Cr_2O_7$ ,  $Cs_2CrO_4$ ,  $Cs_3CrO_4$ ,  $Cs_4CrO_4$ および $Cs_5CrO_4$ を確認している。これらの化合物についてCsの蒸気圧を測定した結果、Fig. 23に示すように $Cs_4CrO_4$ および $Cs_5CrO_4$ は、Cs蒸気圧が高いためにギャップに安定に存在しないと推定している。一方、 $Cs_2Cr_2O_7$ の $\Delta G_{O_2}$ は $MO_{2.00}$ のそれよりも大きいためにギャップ内には生成されない。従って、熱力学的にギャップに安定に存在できるのは、 $Cs_2CrO_4$ - $Cs_3CrO_4$ - $Cr_2O_3$ 系であると考えられている。Feeら<sup>52)</sup>もCs-Cr-O系の相平衡について研究し、ギャップに存在できる化合物として $Cs_3CrO_4$ をあげている。MoについてもCrと同様、Cs-Mo-Oの化合物として存在していると推定される。これらの結果から、燃料と被覆材のギャップに存在する液相の化学種を決定することはできない。しかし、各モデルで仮定されている液相の存在は、炉外試験結果から判断しても必須の条件であると推定される。

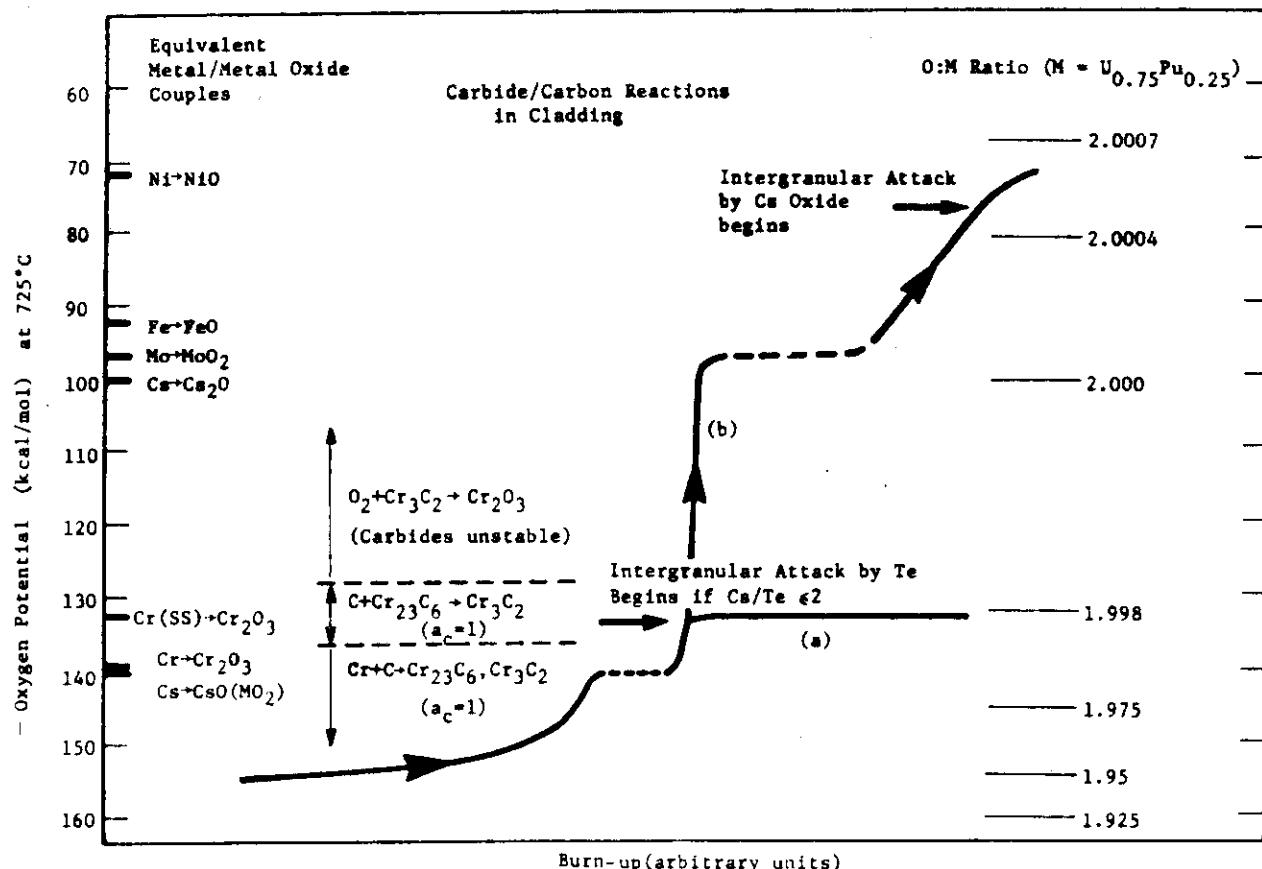


Fig. 22 Oxygen activity change with burn-up in fuel/cladding gap at 725°C<sup>48)</sup>

Table 4  
Fuel pin specifications and irradiation data<sup>51)</sup>

Parameter	Pin section	
	AU07-8	AU07-10
Reactor	BR2	BR2
Flux	Epithermal	Epithermal
Pu/(U + Pu)	0.30	0.30
O/M	1.98 ± 0.01	1.98 ± 0.01
Cladding <sup>a)</sup>	DIN 1.4970	DIN 1.4970
Linear power <sup>b)</sup> (W/cm)	420	470
Burn-up <sup>b)</sup> (% IIMA)	12	13
Mid-wall clad temp. <sup>b)</sup> (K)	890–930	850–870

<sup>a)</sup>Stabilised 18/8 austenitic stainless steel.

<sup>b)</sup>Values at end of irradiation.

<sup>c)</sup>AU07 was a corner pin in the rig and cladding temperature varied circumferentially.

Table 5  
Composition of the corrosion product phases in pin section AU07-10<sup>51)</sup>

Element	Concentration			
	Light-grey phase		Grey phase	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%
Caesium	12.8	3.7	19.4	6.4
Chromium	48.1	35.6	31.8	26.7
Manganese	5.0	3.5	2.2	1.6
Iron	0.7	0.5	0.6	0.5
Nickel	0.5	0.3	0.2	0.2
Uranium	2.6	0.4	7.2	1.3
Plutonium	1.0	0.2	0.9	0.2
Molybdenum	1.8	0.7	4.5	2.1
Barium	2.5	0.7	5.2	1.7
Tellurium	2.6	0.8	6.8	2.3
Iodine	0.1	0.1	0.4	0.1
Oxygen	22.3	53.6	20.8	56.9

## 9 FCC I の複合速度モデル

フランスの Phenix 炉では、1977年までに約 54,000 本の燃料ピンが照射され、そのうち約 30% は燃焼度 5 at. % を超えている。これらの燃料の照射後試験 (PIE) によると、FCC I による腐食の厚さは被覆材の温度 600°C ぐらいに最大値が観測されている<sup>53)</sup> (Fig. 24)。炉外試験の結果では腐食層の厚さは高い温度ほど大きいので照射データと矛盾している。この問題は、前章でのべた FCC I の経時的な各段階の反応速度および寄与度を考慮に入れた複合速度モデルにより解決された。このモデルは GE の Adamson<sup>48)</sup> によって提案されたもので、FCC I を定量的に記述した唯一の論文である。しかし、各段階の反応速度として採用された値には不十分なものが多く、照射後試験結果と一致させるために各段階の反応速度に任意の定数を乗じている。

### 9.1 酸化被膜の生成速度

照射初期に起る燃料の半径方向の酸素の再分配で、平均の O/M 比が 1.96 以上の場合一部分の酸素によってステンレス鋼内壁表面に酸化被膜が形成されると仮定した。酸化速度は、炭素の存在によって加速されたステンレス鋼 304 の CO<sub>2</sub> ガスによる値を用いた。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 1 mg/cm<sup>2</sup> 生成されたときその厚さは約 2.5 μm で、燃料の O/M 比は 0.011/in 減少する。反応速度は、重量変化が 0.1~1.0 mg/cm<sup>2</sup> の範囲では次の放物線則に従う。

$$W(\text{mg}/\text{cm}^2) = 510 [t(\text{h})]^{1/2} e^{-16,000/RT}$$

O/M 比が 1.96 以上のとき、酸化被膜の形成に供される酸素の比率、F<sub>i</sub> は次式で与えられる。

$$F_i = \frac{(0.011)(510)t^{1/2}e^{-16,000/RT}}{(O:M)_i - 1.96}$$

この式は F<sub>i</sub> = 1 まで、換言すると酸化被膜が破壊されるまで適用される。酸化被膜の破壊には O/M 比の単位で 0.01 当りの酸化被膜に対して 0.2~0.3 at. % 燃焼度に相当する T<sub>e</sub> が必要であると仮定した。従って、酸化被膜の破壊が始まるまでの時間 t<sub>B</sub> は、

$$t_B(\text{h}) = \frac{F_i [(O:M)_i - 1.96]}{(0.2\%) \times \frac{0.01}{\text{Burnup Rate}}}$$

で計算される。ここで、Burnup Rate の単位は、at. %/h である。もし、t<sub>B</sub> において F<sub>i</sub> が 1 よりも小さいときは残りの未反応の酸素は次にのべる粒界腐食に供される。

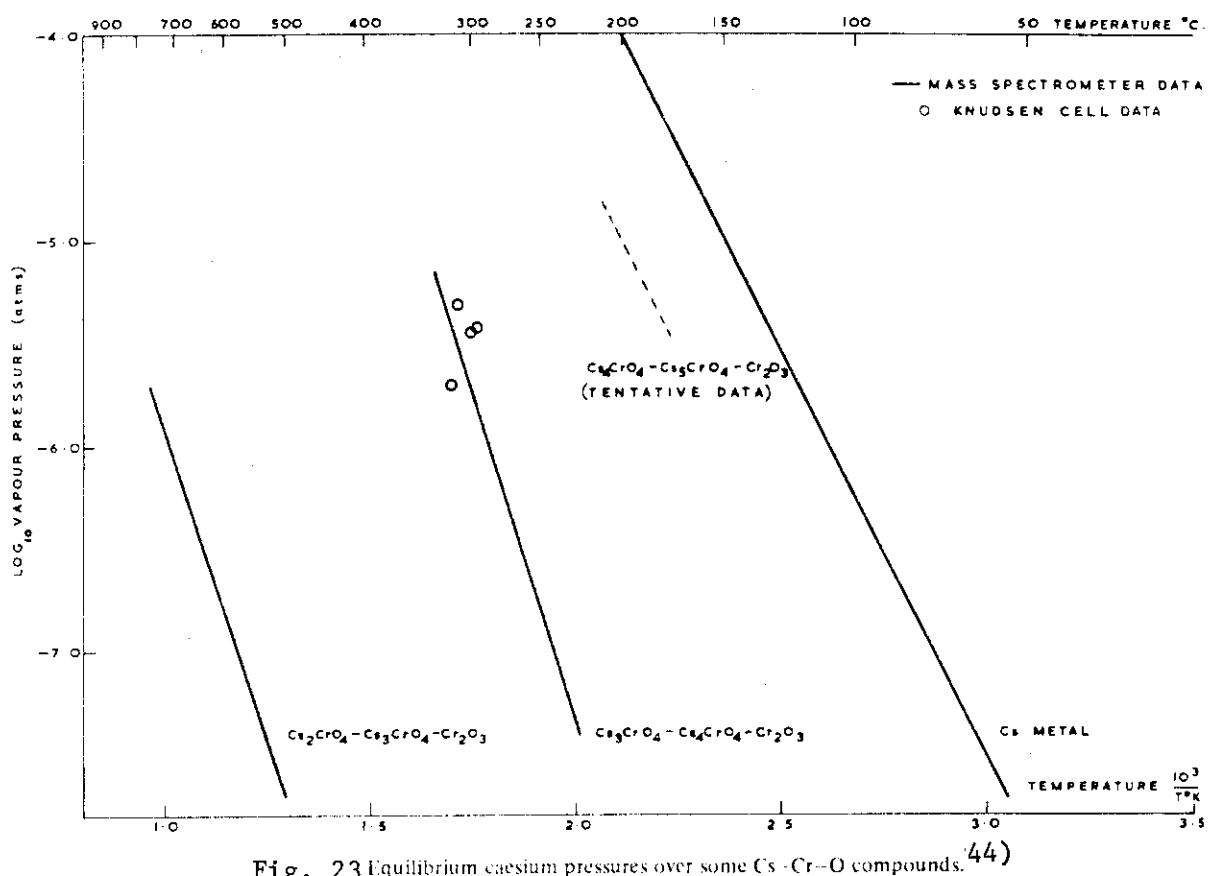


Fig. 23 Equilibrium caesium pressures over some Cs-Cr-O compounds. (44)

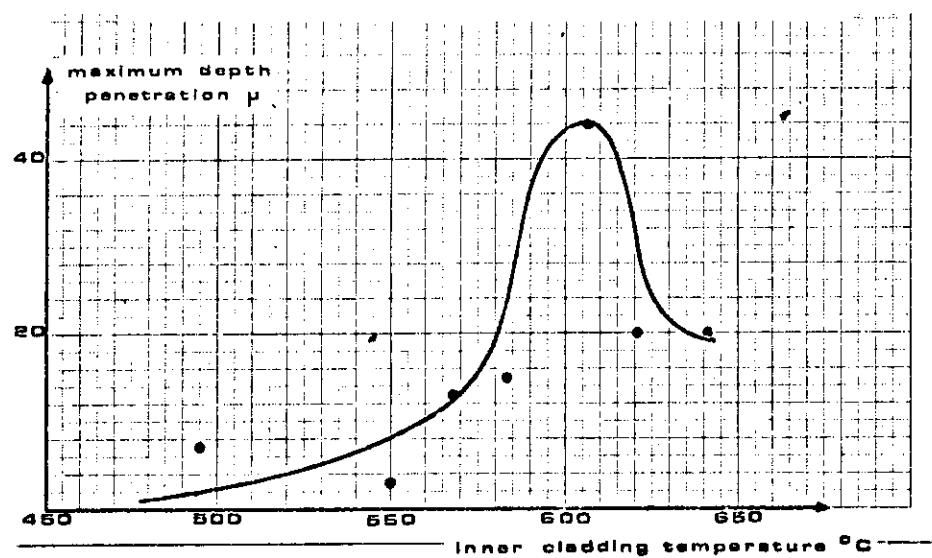


Fig. 24 CP60035 PHENIX 55  
EVOLUTION OF MAXIMUM DEPTH PENETRATION  
IN FUEL CLADDING WITH INNER CLADDING  
TEMPERATURE (53)

## 9.2 粒界腐食速度

粒界腐食の速度として、前章で述べたGEモデルによる炉外試験データを採用している。

$\Delta G_{O_2}$  が小さいときは Linear 則、大きい場合は放物線則に従う。

$$\text{Linear 則 } R (\text{cm}) = 8.3 \times 10^{-4} t (\text{sec}) e^{-21,500/RT}$$

$$\text{放物線則 } R_p (\text{cm}) = 3.55 \times 10^{-2} t (\text{sec}) e^{-17,500/RT}$$

## 9.3 全面腐食速度

粒界腐食によって被覆材表面に粒が遊離される。これらの粒では粒内からCrが拡散で粒表面に到達して酸化されて全面腐食が進行する。粒内でのCrの拡散速度、 $\tilde{D}_{Cr}$  として次式を用いた。

$$\tilde{D}_{Cr} (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}) = 0.63 \exp^{-58,000/RT}$$

さて、粒界腐食は、はじめ Linear 則に従って進むので遊離される粒の数も Linear に増大し、粒の表面積は時間の  $3/2$  乗で増える。時間  $t$  における全Crの供給量 (gram atoms) は

$$C_T = \pi d C_m R \frac{\tilde{D}_{Cr}}{a^2} t^{3/2}$$

ここで、 $C_m$  はステンレス鋼中のCrの濃度 (gram atoms / cm<sup>3</sup>)、 $\pi d$  は単位長さ当たりの燃料ピン内壁の表面積 (cm<sup>2</sup>)、RはLinear則による粒界進入速度 (cm/sec)、aは粒の半径 (cm) である。

## 9.4 腐食厚さの計算

燃料の燃焼に伴って生じる余剰酸素の量は、EBR-IIなどのように高濃縮のUが使用されている場合と、将来の商用高速LMFBRのように<sup>239</sup>Puが主核分裂物質である場合には大きな差異がある。燃焼速度を10 at.% / 年と仮定したとき、前者では1 at.%燃焼度あたりO/M単位で0.001、後者では0.004の酸素が被覆材の酸化に供される。Fig. 25にこれらの炉における酸素供給量および550~750°Cの温度範囲について計算したCrの供給量をO/M単位で示す。酸化被膜が破壊された後、Crの供給量よりも酸素の供給量が多い場合にはFig. 22の曲線(a)で示されたように粒界腐食が止り、代って全面腐食が起る。Fig. 25に矢印で示したO/M単位が0.01の場合、750°Cでは100時間で粒界腐食が停止する。被覆材の温度が550および600°Cの場合、EBR-IIおよびLMFBR燃料とも余剰酸素の放出量がCrのそれを上まわっており、従ってこれらの条件下では粒界腐食が進む。

さて、これまで述べた反応速度および各条件について計算された被覆材の腐食厚さは、照射データとあまり良い一致を示さない。このため、各反応過程に感度定数を乗じて照射前のO/M比が1.98の燃料の腐食厚さを計算した結果をFig. 26に示す。使用した感度定数は、酸化

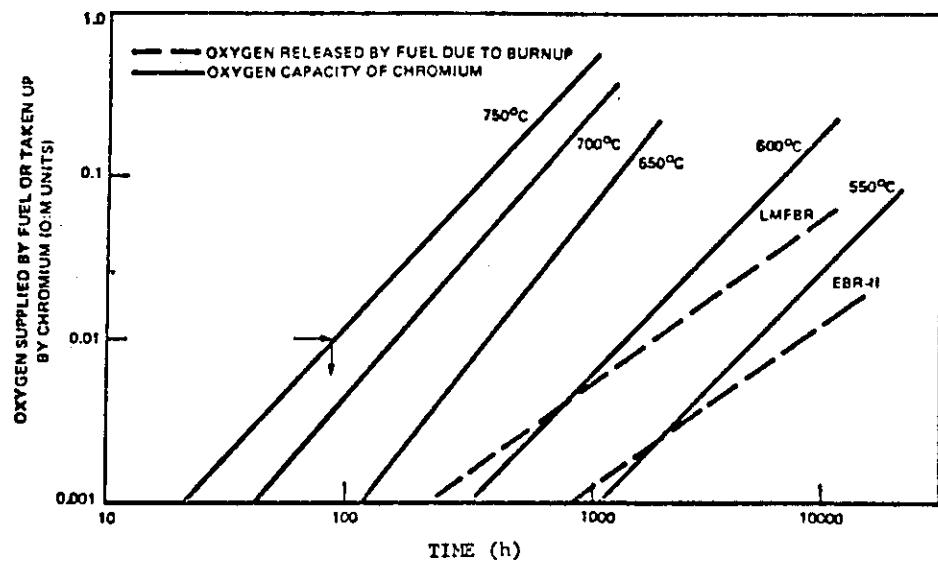


Fig. 25 Log-Log Plot of Oxygen Uptake (O:M Units) by Chromium Exposed by Grain Boundary Attack versus Time 48)

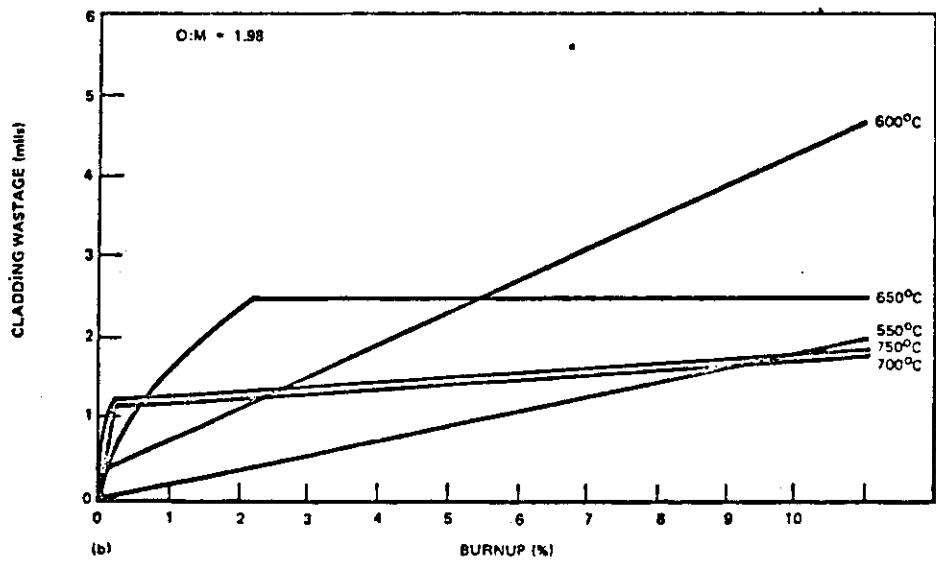


Fig. 26 Calculated Relationship Between Cladding Wastage and Burnup at Various Temperatures and O:M 48)

被膜の形成速度 ( $R \rightarrow R / 10$ )、酸化被膜の破壊に要する  $T_e$  濃度 (1→2%)、粒界腐食速度 ( $R \rightarrow R / 10$ )、粒内の  $Cr$  の拡散速度 ( $D \rightarrow 2D$ )、酸化のはじまる燃料のしきい  $O/M$  値 (1.96→1.97~2.00) である。以上の条件を用いると腐食の最大値は  $600^{\circ}C$  程度にありフランスの照射後試験データと一致する。

## 10. 被覆材成分の化学的移行 (CCCT)

前章まで FCCI のうち、粒界腐食と全面腐食の二つの酸化機構について説明したが、本章ではもう一つの機構である被覆材成分の化学的移行 (Cladding Component Chemical Transport : CCCT) について解説する。この第3の腐食機構は、酸素の関与しない非酸化性の反応である。この機構は、前の二つの機構とほぼ同時に見出され、1970年の初め、FPヨウ素を媒体とした Van Arken-De Bohr Process が ANL から提案されている。<sup>54)</sup> 最近、この第3の機構が高燃焼度および  $600^{\circ}C$  よりも高温で重要な役割を演じていることが GE から報告された。<sup>55, 56)</sup> GE モデルは、ANL のモデルと異って燃料と被覆材のギャップに存在する Cs-Te 液相と被覆材成分が反応してテルライドを生成することにその基礎がおかれており、本章では、はじめに CCCT の形態について紹介し、続いて、ANL および GE モデルについて熱力学的に検討する。

### 10.1 CCCT の形態

被覆材成分が、燃料のクラックに沿って浸入析出した “River” と呼ばれている現象を Fig. 27 に示す。図中白く光っている部分で、EPMAによる分析でその主要構成元素は Fe その他に少量の Ni, Cr, Mn 等に加えて Mo, Pd 等の FP が検出されている。燃料と被覆材のギャップを EPMA で詳細に調べてみると、顕著な 2 つの層一セラミック質と金属状の層一が観測される。一般に、前者は被覆材表面近くにあり Cr に富んだ酸化物であり前章まで述べた全面腐食に相当するものである。後者は燃料表面に近い側に存在しておりその成分も Fe が主成分で “River” の成分と類似している。また、この層が “River” の源となっている。“River” を含めてこの層の生成は CCCT によってうまく説明できる。この現象はこれまで一部の文献で、“Advanced Matrix Attack” と称されていたものである。

### 10.2 Van Arken-De Bohr Process

Johnson ら<sup>54)</sup> は、CCCT の起った部分に少量のヨウ素を EPMA で検出しており、CCCT の機構として Van Arken-De Bohr Process を提案した。この Process は、Zr, Hf などの精製に古くから使用されている。すなわち、FP ヨウ素と被覆材成分が反応してヨウ化物を生成し、ヨウ化物の蒸気圧が高いことから燃料中のクラックに沿って高温部

被膜の形成速度 ( $R \rightarrow R / 10$ )、酸化被膜の破壊に要する Te 濃度 (1→2%)、粒界腐食速度 ( $R \rightarrow R / 10$ )、粒内の Cr の拡散速度 ( $D \rightarrow 2D$ )、酸化のはじまる燃料のしきい O/M 値 (1.96→1.97~2.00) である。以上の条件を用いると腐食の最大値は 600°C 程度にありフランスの照射後試験データと一致する。

## 1.0 被覆材成分の化学的移行 (CCCT)

前章まで FCCI のうち、粒界腐食と全面腐食の二つの酸化機構について説明したが、本章ではもう一つの機構である被覆材成分の化学的移行 (Cladding Component Chemical Transport : CCCT) について解説する。この第 3 の腐食機構は、酸素の関与しない非酸化性の反応である。この機構は、前の二つの機構とほぼ同時に見出され、1970 年の初め、FP ヨウ素を媒体とした Van Arken-De Bohr Process が ANL から提案されている。<sup>54)</sup> 最近、この第 3 の機構が高燃焼度および 600°C よりも高温で重要な役割を演じていることが GE から報告された。<sup>55, 56)</sup> GE モデルは、ANL のモデルと異って燃料と被覆材のギャップに存在する Cs-Te 液相と被覆材成分が反応してテルライドを生成することにその基礎がおかれており、本章では、はじめに CCCT の形態について紹介し、続いて、ANL および GE モデルについて熱力学的に検討する。

### 1.0.1 CCCT の形態

被覆材成分が、燃料のクラックに沿って浸入析出した “River” と呼ばれている現象を Fig. 27 に示す。図中白く光っている部分で、EPMA による分析でその主要構成元素は Fe でその他に少量の Ni, Cr, Mn 等に加えて Mo, Pd 等の FP が検出されている。燃料と被覆材のギャップを EPMA で詳細に調べてみると、顕著な 2 つの層一セラミック質と金属状の層一が観測される。一般に、前者は被覆材表面近くにあり Cr IC 富んだ酸化物であり前章まで述べた全面腐食に相当するものである。後者は燃料表面に近い側に存在しておりその成分も Fe が主成分で “River” の成分と類似している。また、この層が “River” の源となっている。“River” を含めてこの層の生成は CCCT によってうまく説明できる。この現象はこれまで一部の文献で、“Advanced Matrix Attack” と称されていたものである。

### 1.0.2 Van Arken-De Bohr Process

Johnson ら<sup>54)</sup> は、CCCT の起った部分に少量のヨウ素を EPMA で検出しており、CCCT の機構として Van Arken-De Bohr Process を提案した。この Process は、Zr, Hf などの精製に古くから使用されている。すなわち、FP ヨウ素と被覆材成分が反応してヨウ化物を生成し、ヨウ化物の蒸気圧が高いことから燃料中のクラックに沿って高温部

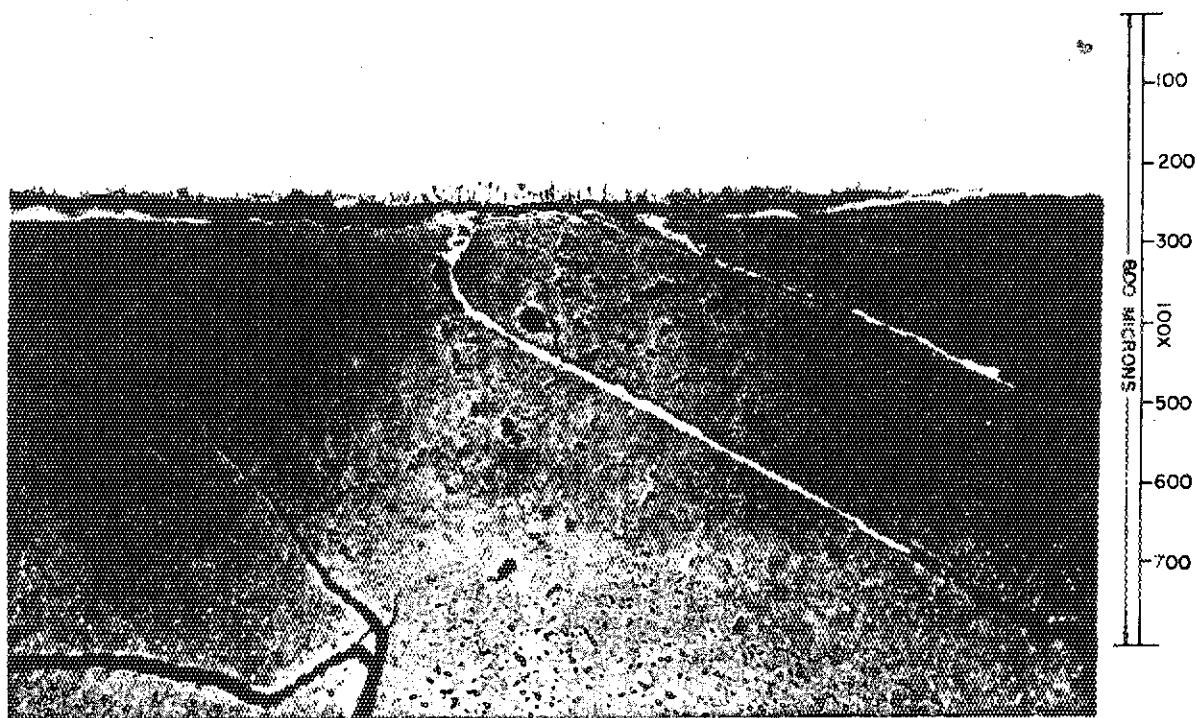


Fig. 27 Appearance of metallic rivers observed in  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  fuel. The rivers apparently originated at the fuel-cladding interface. As polished. 100 $\times$ . 57)

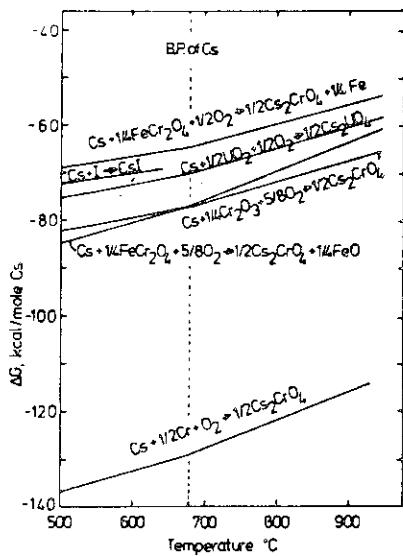
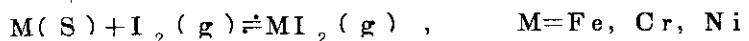


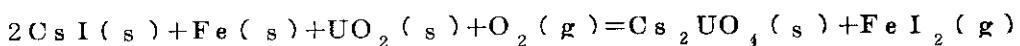
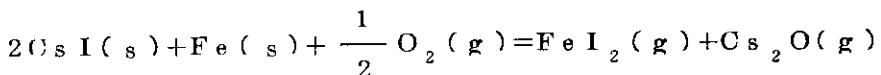
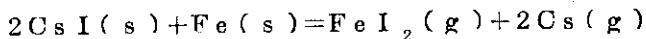
Fig. 28 Thermodynamic data relating to caesium containing compounds. 58)

に移行する。しかし、高温になるとヨウ化物は分解し、被覆材成分は高温部に析出して、元素状ヨウ素は再度被覆材表面の低温部に移り、この反応が反復する。



1000°Cにおける $MI_2$ の生成自由エネルギー( $\Delta G$ )は、 $CrI_2 = -26 \text{ kcal/mole}$ ,  $FeI_2 = -16 \text{ kcal/mole}$ ,  $NiI_2 = -2 \text{ kcal/mole}$ であるが、反応量は、 $\Delta G$ の値よりも $MI_2$ の蒸気圧によって左右されると考えるのが妥当である。900°Cにおける $FeI_2$ および $NiI_2$ の蒸気圧は $CrI_2$ に比べて約3桁大きい。また、 $CrI_2$ と $Fe$ が反応して $FeI_2 + Cr$ を生成することが知られている。これらの条件から $Fe$ がCCTの主成分であることは充分納得できる。

さて、CCTがVan Arken-De Bohr Processで進行するためには、燃料ピン内でFPヨウ素が元素状で存在することが必須の条件である。一般にFPヨウ素はCsと化合して、 $CsI$ の化学形で存在していると推定されている。Johnsonらは、この $CsI$ が炉内の放射線で分解し、元素状ヨウ素が生成されると仮定している。Fittsら<sup>57)</sup>は次の反応について $FeI_2$ の蒸気圧を計算した。



予想される燃料ピン内の $\Delta G_{O_2}$ 値を用いて得られた $FeI_2$ の蒸気圧は $10^{-15} \text{ atm}$ 以下でありCCTを説明するには不充分であることが分った。最近Bradberryら<sup>58)</sup>が、Cs-Cr-O系について考えられる種々な反応の $\Delta G_{Cs}$ を計算した結果をFig. 28に示す。 $Cs_2CrO_4$ を考慮した反応では $CsI$ の $\Delta G_{Cs}$ よりも小さい値が存在している。すなわち、Csは燃料ピン中では $CsI$ よりも照射後試験で観測されているよう $Cs_2CrO_4$ として安定に存在することが考えられ、この場合、FPヨウ素は元素状で存在する可能性がある。

### 10.3 Cs-Te液相によるCCT<sup>55, 56)</sup>

#### 10.3.1 CCTの機構および熱力学的検討

化学的に物質移行が起るためにはその源(Source)と析出場所(Sink)との間に化学ポテンシャルまたは濃度差が必要である。照射燃料ピン内で、この条件を満す機構として、被覆材成分が、燃料と被覆材のギャップに存在するFPからなる液相に溶解することが考えられる。液相としては8章で述べたように $CsI$ ,  $Cs_2Te$ - $Te$ ,  $Cs_2MoO_4$ - $Cs_2Mo_2O_7$ 等があげられる。このうち $Te$ は被覆材成分の移行に重要な役割を演じており、かつ、 $Fe$ ,  $Cr$ および $Ni$ と高温(約600~1300°C)で安定なテルライドを形成することから次に述べる被覆材成分の化学移行がGEから提案された。

Step 1 - 被覆材内壁表面(温度 $T_1$ )で $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ のテルライド( $MTe_n$ )の生成

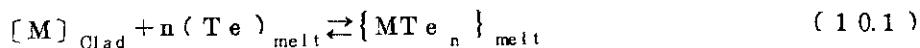
Step 2 -  $MTe_n$  成分の Cs-Te melt への溶解

Step 3 - 溶解した  $MTe_n$  の半径方向の温度勾配下で高温部への移行

Step 4 - 燃料の高温部 ( $T_2$ ) での  $MTe_n$  の分解, M の析出

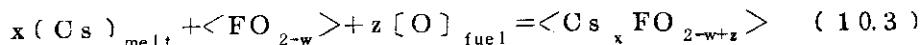
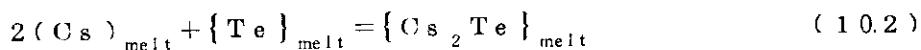
Step 5 - Te, Cs の熱拡散による被覆材表面への移動

これらの過程は次式で示すことができる。



$$T_1 (\text{約 } 650^\circ\text{C}) \rightarrow T_2 \quad (T_2 > T_1)$$

この反応の動力は、燃料と被覆材のギャップに存在する液相中の Te の活動度、 $a_{Te}$  であるが、 $a_{Te}$  は Cs および Te の相対濃度によって支配される。また、ある条件下では Cs が燃料と反応して安定な三元化合物を形成するので Cs の活動度、 $a_{Cs}$  により  $a_{Te}$  が大きく影響される。従って、(10.1)式は、実際には次式によって間接的に支配される。



ここで  $F = U + P u$  を示す。

さて、(10.1)式に可逆反応の化学平衡を適用することにより次式が導かれる。

$$\frac{a_{MTe_n}}{a_M \cdot a^n_{Te}} = K_M = e^{\frac{\Delta S_M}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H_M}{RT}} \quad (10.4)$$

ここで、 $a_i$  は化学種  $i$  の活動度、 $\Delta S_H$ 、 $\Delta H_M$ 、 $K_M$  はそれぞれエントロピー、エンタルピーの変化、平衡定数であり、 $R$  はガス定数、 $T$  は絶対温度である。 $MTe_n$  の活動度は、希薄溶液として取扱うと次式で置換できる。

$$a_{MTe_n} = K_M^0 \cdot C_{MTe_n} \quad (10.5)$$

(10.5)を(10.4)に代入すると次式が導かれる。

$$C_{MTe_n} = \frac{1}{K_M^0} \cdot a_{M(\text{alloy})} \cdot a_{Te(\text{melt})}^n \cdot e^{\frac{\Delta S_M}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H_M}{RT}} \quad (10.6)$$

$K_M$ 、 $a_{Te(\text{melt})}$  および  $\Delta S_M$  は燃料と被覆材のギャップでの温度範囲 ( $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ ) で  $T$  に依存しないと仮定する。また、被覆材の主構成元素である Fe, Ni および Cr の合金中の活量はそのモル分率、 $N_M$  に等しいと仮定すると、

$$C_{MTe_n} = K'_M \cdot N_M \cdot a_{Te}^n \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (10.7)$$

さて、燃料と被覆材のギャップは FP 液相により充されていると考えると、被覆材の内壁 (温度  $T_1$ , Source) と燃料表面 (温度  $T_2$ , Sink) との間の  $MTe_n$  の濃度差、 $\Delta C_M$  として次式が得られる。

$$\Delta C_M = C_{M, T_2} - C_{M, T_1} = K'_M \cdot a_{Te}^n \cdot \left( N_{M, T_2} e^{-\frac{\Delta H_M}{RT_2}} - N_{M, T_1} e^{-\frac{\Delta H_M}{RT_1}} \right)$$

(10.8)

上式で  $N_{M, T_2}$  および  $N_{M, T_1}$  は Sink および Source で凝縮した Fe-Cr-Ni 合金相の組成を示す。 $N_{M, T_2} \approx N_{M, T_1}$  と仮定すると、(10.7)式は液相中の成分 M の濃度は、 $\Delta H_M$  は負の値を有しているので、ギャップの高温側よりも低温側で高い。すなわち、FP 液相中において被覆材成分 M が濃度勾配を有しているとき、高温側（燃料表面）で成分 M が析出し化学移行が起る。これが CCT の動力に関する熱力学的な基礎である。M の移行の方向は、 $\Delta H_M$  の符号、溶解した  $M Te_n$  の安定性、系の  $\Delta G_{O_2}$  等種々な因子によって左右される。次にこれらの因子のうち最後の  $\Delta G_{O_2}$  が CCT に与える影響について討議する。

系の  $\Delta G_{O_2}$  は (10.3) によって支配され、(10.3) は (10.2) に依存するのでこれらの式に質量作用の法則を適用することにより次式が得られる。

$$a_{Te} = \frac{a_{Cs_2Te}}{a_{Cs}^2 \cdot K_M}, \quad \frac{a_{Cs_xFO_{2-w+z}}}{P_{O_2}^{z/2} \cdot a_{FO_{2-w}} \cdot a_{Cs}^x} = K''' \quad (10.9)$$

$a_{Cs_2Te}$ ,  $a_{FO_{2-w}}$  および  $a_{Cs_xFO_{2-w+z}}$  を 1 と置くことにより

$$a_{Te} \cdot a_{Cs}^2 = \frac{1}{K_M}, \quad P_{O_2}^{z/2} \cdot a_{Cs}^x = \frac{1}{K'''} \quad (10.10)$$

(10.10) 式を (10.7) に代入すると次式が導かれる。

$$C_{M, melt} = K''_M \cdot N_M \cdot P_{O_2}^{\frac{zn}{x}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_M}{RT}} \quad (10.11)$$

上式から  $C_M$  への  $P_{O_2}$  の効果は、化学量論的な因子である n, z および x に依存するといえる。もし、 $x \gg n z$  とすると  $C_M$  への  $P_{O_2}$  の影響は小さく、反対に  $x \ll n z$  では大きい。実際的な値としては、 $n=2$ ,  $z=1 \sim 2$ ,  $x=0.5 \sim 2$  であるので  $P_{O_2}$  の指数は  $3 \pm 1$  であり大きな影響を有しているといえる。(10.10) 式は (10.3) 式から導かれたものであるので、 $C_{Cs_xFO_{2-w+z}}$  が安定に存在することが期待される  $1.97 < 0 : M < 2.00$  の範囲内においてのみ適用が可能である。

### 1.0.3.2 CCT の速度論

CCT による被覆材の損耗速度は、(10.8) 式に Ficks の法則を適用し次式により計算される。

$$\frac{dW_M}{dt} = \frac{D_M \Delta C_M}{\ell_{eff}} \quad (10.12)$$

ここで、 $W_M$  は被覆材内壁の単位面積について t 時間 (hr) に移行する成分 M の重量 (gm),  $D_M$  は液相中の M の拡散係数でその値は  $2.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}^{-1}$ ,  $\Delta C$  は (10.8) で示したもので Source と Sink との間の M の濃度差 (gm,  $\text{cm}^{-3}$ ),  $\ell_{eff}$  は燃料と被覆材のギャップ ( $5.1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ) で 5 at. % 燃焼度以上でこのギャップは FP の液相で充されると仮定した。

従って、 $0 < BU < 4$  では  $\ell_{eff}$  は  $2.54 - 5.1 BU$ ,  $4 \leq BU$  では  $5.1 \times 10^{-4}$  であると仮定した。照射後試験で CCT の主要成分は Fe および Ni であると判明しているので、 $\Sigma \Delta W_M = \Delta W_{Fe} + \Delta W_{Ni}$  として計算した。(10.12)式を積分すると

$$\Delta W_{M,t} = \left[ \frac{D_M \cdot \Delta C_M}{\ell_{eff}} \right]_{t=0}^{t=t'} + \left[ \frac{D_M \cdot \Delta C_M}{\ell_{eff}} \cdot \Delta t \right]_{t=t'}^{t=t} \quad (10.13)$$

$t'$  は 4 at.% 燃焼度に到するまでの時間である。通常の運転条件のピンでは(10.13)式は次式で表わされる。

$$\Delta W_M = 6.85 \times 10^{-5} \cdot \Delta C_M (t - t')$$

本法を実際の照射燃料に適用して計算した結果を Table 6 に示す。表では燃料と被覆材のギャップに観測された Fe および Ni に富んだ金属層の最大値、 $W_{CCT}^{Max}$  と被覆材内壁の損耗の最大値、 $d_{FCCT}^{Max}$  を比較している。 $W_{CCT}^{Max}$  から  $E\Delta W_M$  を求める際、金属層の合金  $Fe_{1-x}Ni_x$  の  $x$  値としては被覆材のモル比をそのまま使用した。また、単位面積当たりの被覆材の重量損失速度は、 $\Sigma \Delta W_M$  を全燃焼度  $t$  で除した値 (over all rate) と  $t - t'$  で除した値 (adjusted rate) で示した。表から次の結論が導かれる。(i) 照射前の燃料の O/M 比が 1.97 以下のピンでは、CCT はほとんど観測されず、1.97 よりも大きくなるにつれて CCT も増大する。(ii)  $T_{Clad(L,D)}$  を  $620^{\circ}\text{C}$  から  $675 \sim 700^{\circ}\text{C}$  に昇温させたとき CCT は明らかに増大する。(iii) CCT は燃焼度が高く (4 at.%) なったときに顕著に進行する。

### 10.3.3 CCT の燃料ピン軸方向の分布

大型 LMFBR 用燃料で、O/M 比が  $1.98 \pm 0.01$ 、Pu 含有量 25%，最大燃焼度 10 at.%，被覆材内壁の最高温度  $675^{\circ}\text{C}$  の燃料ピンの軸方向の FCCI について計算した結果を Fig. 29 に示す。点線で示したのが従来の FCCI (粒界腐食と全面腐食)，斜線で囲った部分が CCT に相当する。腐食の最も大きい場所は最大燃焼度よりも少しずれた場所にみられる。温度についていえば  $675^{\circ}\text{C}$  よりも少し低いところに最大値がある。軸方向の FCCI の分布についてさらに討議を進めるためには、FCCI の燃焼度および温度依存性についての研究が要求される。

## 11 FCCI の統計的取扱い

照射後試験データが蓄積されるにつれて、FCCI を統計的に処理して燃料コードへ組込むことが試みられている。まず、腐食の厚さの測定法を統一するために、照射した燃料ピン断面について 8 方向の厚さを測定し、最初の規定値から差引くことがアメリカから提案されている。しかし、本法は多大の労力を要することから各国で受け入れられた方法ではない。腐食の厚さを O/M 比、燃焼度、温度等を変数とした関係式が西独,<sup>59)</sup> 日本<sup>60)</sup>、アメリカ<sup>61)</sup> などから報告されている。本章では燃料の特性および照射履歴のよく分った FCCI 専用の照射を行ない

従って、 $0 < BU < 4$  では  $\ell_{eff}$  は  $2.54 - 5.1 BU$ ,  $4 \leq BU$  では  $5.1 \times 10^{-1}$  であると仮定した。照射後試験で CCT の主要成分は Fe および Ni であると判明しているので、 $\Sigma \Delta W_M = \Delta W_{Fe} + \Delta W_{Ni}$  として計算した。(10.12)式を積分すると

$$\Delta W_{M,t} = \left[ \frac{D_M \cdot \Delta C_M}{\ell_{eff}} \right]_{t=0}^{t=t'} + \left[ \frac{D_M \cdot \Delta C_M}{\ell_{eff}} \cdot \Delta t \right]_{t=t'}^{t=t} \quad (10.13)$$

$t'$  は 4 at.% 燃焼度に到するまでの時間である。通常の運転条件のビンでは(10.13)式は次式で表わされる。

$$\Delta W_M = 6.85 \times 10^{-5} \cdot \Delta C_M (t - t')$$

本法を実際の照射燃料に適用して計算した結果を Table 6 に示す。表では燃料と被覆材のギャップに観測された Fe および Ni に富んだ金属層の最大値、 $W_{CCCT}^{Max}$  と被覆材内壁の損耗の最大値、 $d_{FOCI}^{Max}$  を比較している。 $W_{CCCT}^{Max}$  から  $E\Delta W_M$  を求める際、金属層の合金  $Fe_{1-x}Ni_x$  の  $x$  値としては被覆材のモル比をそのまま使用した。また、単位面積当たりの被覆材の重量損失速度は、 $\Sigma \Delta W_M$  を全燃焼度  $t$  で除した値 (over all rate) と  $t - t'$  で除した値 (adjusted rate) で示した。表から次の結論が導かれる。(i) 照射前の燃料の O/M 比が 1.97 以下のビンでは、CCT はほとんど観測されず、1.97 よりも大きくなるにつれて CCT も増大する。(ii)  $T_{Clad(L,D)}$  を  $620^{\circ}\text{C}$  から  $675 \sim 700^{\circ}\text{C}$  に昇温させたとき CCT は明らかに増大する。(iii) CCT は燃焼度が高く (4 at.%) なったときに顕著に進行する。

### 10.3.3 CCT の燃料ビン軸方向の分布

大型 LMFBR 用燃料で、O/M 比が  $1.98 \pm 0.01$ 、Pu 含有量 2.5%，最大燃焼度 10 at.%，被覆材内壁の最高温度  $675^{\circ}\text{C}$  の燃料ビンの軸方向の FCCI について計算した結果を Fig. 29 に示す。点線で示したのが従来の FCCI (粒界腐食と全面腐食)，斜線で囲った部分が CCT に相当する。腐食の最も大きい場所は最大燃焼度よりも少しずれた場所にみられる。温度についていえば  $675^{\circ}\text{C}$  よりも少し低いところに最大値がある。軸方向の FCCI の分布についてさらに討議を進めるためには、FCCI の燃焼度および温度依存性についての研究が要求される。

## 11 FCCI の統計的取扱い

照射後試験データが蓄積されるにつれて、FCCI を統計的に処理して燃料コードへ組込むことが試みられている。まず、腐食の厚さの測定法を統一するために、照射した燃料ビン断面について 8 方向の厚さを測定し、最初の規定値から差引くことがアメリカから提案されている。しかし、本法は多大の労力を要することから各国で受け入れられた方法ではない。腐食の厚さを O/M 比、燃焼度、温度等を変数とした関係式が西独<sup>59)</sup>、日本<sup>60)</sup>、アメリカ<sup>61)</sup> などから報告されている。本章では燃料の特性および照射履歴のよく分った FCCI 専用の照射を行ない

55)

Table 6 CONDITIONS AND RESULTS FOR IRRADIATION TEST PINS SHOWING CLADDING COMPONENT CHEMICAL TRANSPORT

FUEL PIN NO.	REFERENCE (S:R) 1976	FUEL COMPOSITION	CLADDING DIAMETER S.V. (μm)	INNER PEAK POWER (W/mm)	PEAK PIN TEMP. (°C)	PEAK CLADDING TEMP. (°C)	IRRADIATION TIME(hrs) <sup>a</sup>	RATE OF WT. LOSS		
								$\delta_{\text{CCT}}$ (hrs)	$\delta_{\text{PCCI}}$ (hrs)	$\delta_{\text{CM}}$ (hrs)
VSA-2-17	8 (WARD)	1.073	25	8.00	7.2	33.1	620	(9000)	(9000)	-25 -25 20
P-23A-21	3,7 (HEDE)	1.064	25	8.00	8.0	42.3	700	(3700)	-4 33 3.6	1.2 6.1 89
P-23A-20	6,7 (HEDE)	1.064	25	8.00	9.4	42.3	675	(3700)	-47 -108 30	4.3 7.8 109
P-23A-24	7 (HEDE)	1.064	25	8.00	9.4	42.3	675	(3700)	-4 25 44	-0.8 -0.8 -12
F-1/G-4	8 (GA)	1.063	16	6.60	12.6	42.6	600	(17,000)	(5200)	-60 100 64
SMB/Rapodite 9	1.99-01 30	5.24	10.6	44	420	675	(3300)	-20 80 16	1.8 2.9 42	
OPN-304(61,62)11	1.99	20	6.27	6.3	44	475	(8950)	(4410)	-28 -100 22	3.2 8.7 127
CFC01-8	15 (HDL)	2.00	20	5.24 (-50)	44	700	1630	-	-60 100 64	62 62 905
CAI-1 Series 14 (62)	1.997	25	8.00 (-50)	44.3	475	250	-	-110 -300 60	344 344 5000	

<sup>a</sup>) Parentheses indicate estimated irradiation times.

Depth of Attack (μm)

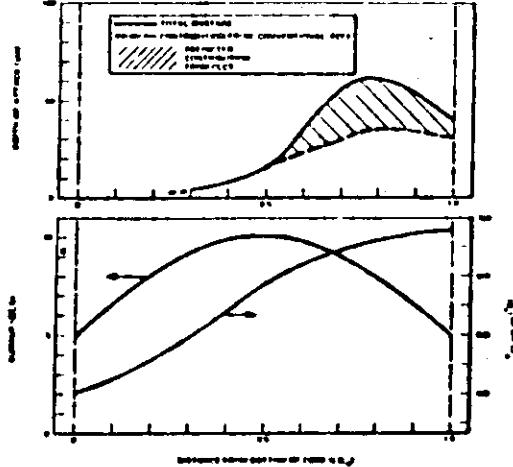


Fig. 29 Prediction of Axial Distribution of FCCI-Induced Cladding Weightage in Long, Commercial-Type LMFBR Fuel Pin. 55)

腐食層の最大値を考慮したH E D Lの結果を紹介する<sup>62)</sup>。

使用した燃料は、(U<sub>0.75</sub>, PU<sub>0.25</sub>)O<sub>1.938 ~ 1.984</sub>，被覆材の最大温度は725°C，出力は200~400W/cmで，EBR-IIで415全出力日相当照射された。得られた腐食層の厚さ，D(μm)として次式が与えられている。

$$D = 0.425(B-K)(O/M - 1.942)(T - 728)$$

ただし，B>0, O/M>1.942, T>728°K

ここで，Bは燃焼度(at. %)，Kは定数で腐食の最大値に対する確率の関数でその値は下記の通りである。O/M比は照射前の値，Tは被覆材内壁の平均温度(°K)である。

信頼度	95	90	80	70	50
K	1.223	0.945	0.666	0.504	0.300

上式を用いて計算した腐食層の厚さと実測値の関係をFig. 30に示す。実線は信頼度95%の値である。燃料ピンの軸方向について同様に計算した結果をFig. 31に示す。O/M比が1.97の場合，最大の腐食厚さは50μm以下である。これらの結果から定常状態におけるFCCIの損耗として50μmを見込んでおけば充分であると判断される。

さて、以上に示したようなFCCIの統計処理データの温度依存性は、Fig. 24に示したフランスのPhenix炉で得られた結果とは全く一致していない。このため、最近ANLのFeeら<sup>63)</sup>は燃料ペレット表面でCs-U-Pu-O化合物が、被覆材内壁表面ではCs-Cr-O化合物が形成され、これらの化合物はギャップに生じる温度差ΔTによってはじめて共存が可能になり、FCCIはこのΔTに支配されるというモデルを新しく提案した。Cs-Cr-O系のCs分圧はCs-U-Pu-O系に比べて高いので同一温度下で両者は共存できない。両者が共存するためには必要な最低の温度差ΔT<sub>min</sub>が保持されたとき、被覆材表面のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCs-Cr-O系に部分的に置換されFCCIが進行すると仮定している。このモデルによって得られたFCCIの温度依存性をHEDLの統計処理、フランスのPhenixデータと合せてFig. 32に示す。図から解るように本モデルはフランスのデータとよい一致が得られている。本モデルは、これまでのモデルと異なり、照射中に生じる燃料と被覆材のギャップの温度差にFCCIの動力を置いている。換言すると、炉外試験で得られた諸データに基づいて炉内でのFCCIを模擬することはむずかしいと推論され、FCCIの温度依存性については、再考慮が必要であると指摘されている。

## 12 F C C I の防止法の開発<sup>64, 65)</sup>

FCCIの防止法としては、O/M比が1.95以下のMO<sub>2-x</sub>燃料を使用する方法と、燃料ピン内に余剰酸素を吸収できるゲッタまたはバッファ金属を導入することが考えられる。前者については、(i) MO<sub>1.95</sub>以下の燃料製造技術が充分に確立されていないこと、(ii)燃料の酸化を防止するためにH<sub>2</sub>またはArなど不活性ガス雰囲気中で取扱わねばならないこと、(iii)熱的、

腐食層の最大値を考慮したH E D Lの結果を紹介する<sup>62)</sup>。

使用した燃料は、(U<sub>0.75</sub>, PU<sub>0.25</sub>)O<sub>1.938 ~ 1.984</sub>、被覆材の最大温度は725°C、出力は200~400W/cmで、EBR-IIで415全出力日相当照射された。得られた腐食層の厚さ、D(μm)として次式が与えられている。

$$D = 0.425(B-K)(O/M - 1.942)(T - 728)$$

ただし、B>0, O/M>1.942, T>728°K

ここで、Bは燃焼度(at. %), Kは定数で腐食の最大値に対する確率の関数でその値は下記の通りである。O/M比は照射前の値、Tは被覆材内壁の平均温度(°K)である。

信頼度	95	90	80	70	50
K	12.23	9.45	6.66	5.04	3.00

上式を用いて計算した腐食層の厚さと実測値の関係をFig. 30に示す。実線は信頼度95%の値である。燃料ビンの軸方向について同様に計算した結果をFig. 31に示す。O/M比が1.97の場合、最大の腐食厚さは50μm以下である。これらの結果から定常状態におけるFCCIの損耗として50μmを見込んでおけば充分であると判断される。

さて、以上に示したようなFCCIの統計処理データの温度依存性は、Fig. 24に示したフランスのPhenix炉で得られた結果とは全く一致していない。このため、最近ANLのFeeら<sup>63)</sup>は燃料ペレット表面でCs-U-Pu-O化合物が、被覆材内壁表面ではCs-Cr-O化合物が形成され、これらの化合物はギャップに生じる温度差△Tによってはじめて共存が可能になり、FCCIはこの△Tに支配されるというモデルを新しく提案した。Cs-Cr-O系のCs分圧はCs-U-Pu-O系に比べて高いので同一温度下で両者は共存できない。両者が共存するためには必要な最低の温度差△T<sub>min</sub>が保持されたとき、被覆材表面のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCs-Cr-O系に部分的に置換されFCCIが進行すると仮定している。このモデルによって得られたFCCIの温度依存性をHEDLの統計処理、フランスのPhenixデータと合せてFig. 32に示す。図から解るように本モデルはフランスのデータとよい一致が得られている。本モデルは、これまでのモデルと異なり、照射中に生じる燃料と被覆材のギャップの温度差にFCCIの動力を置いている。換言すると、炉外試験で得られた諸データに基づいて炉内でのFCCIを模擬することはむずかしいと推論され、FCCIの温度依存性については、再考慮が必要であると指摘されている。

## 12 F C C I の防止法の開発<sup>64, 65)</sup>

FCCIの防止法としては、O/M比が1.95以下のMO<sub>2-x</sub>燃料を使用する方法と、燃料ビン内に余剰酸素を吸収できるゲッタまたはバッファ金属を導入することが考えられる。前者については、(i)MO<sub>1.95</sub>以下の燃料製造技術が充分に確立されていないこと、(ii)燃料の酸化を防止するためにH<sub>2</sub>またはArなど不活性ガス雰囲気中で取扱わねばならないこと、(iii)熱的、

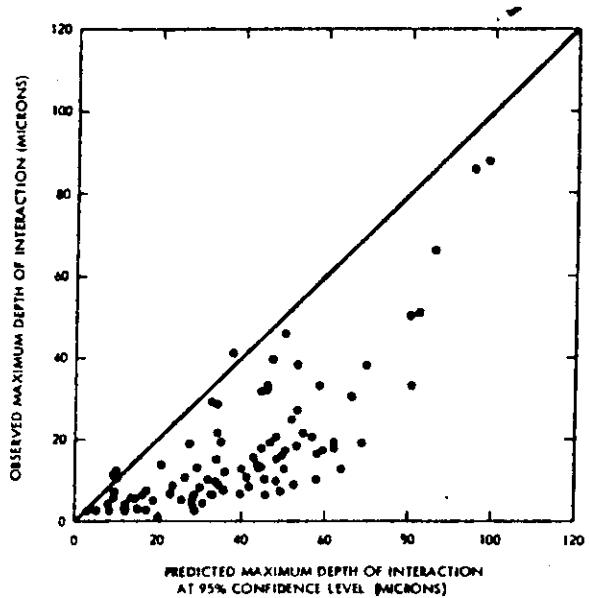


Fig. 30 Comparison of Observed Maximum and Predicted Maximum Depth of Interaction for a 95% Confidence Level ( $K = 12.23$ ) 62)

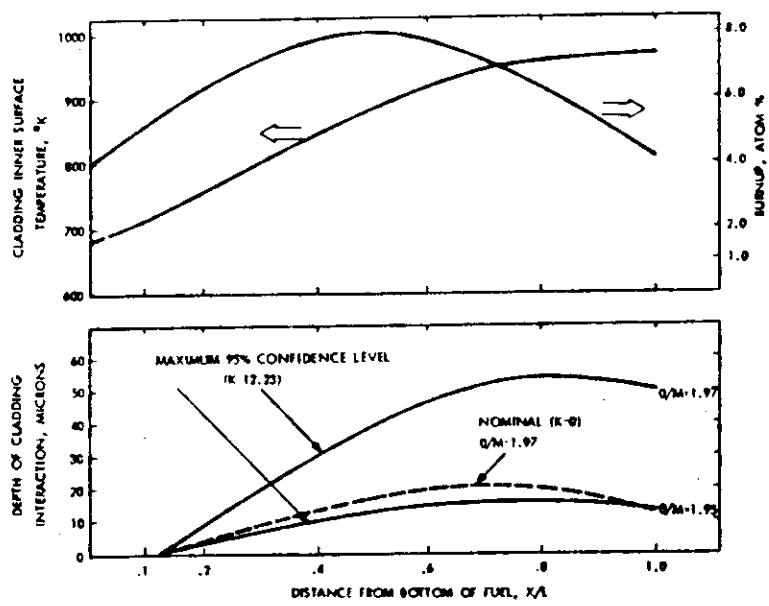


Fig. 31 Predicted Nominal and Maximum Depth of Interaction for a Typical Large Breeder Reactor Fuel Pin 62)

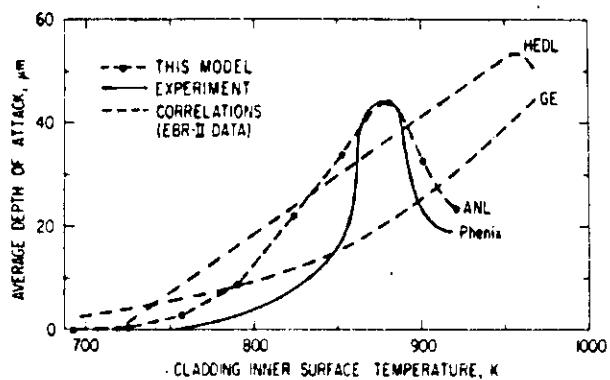


Fig. 32 Comparison of models with Phenix in-pile data at 5.2 at.% burnup. (63)

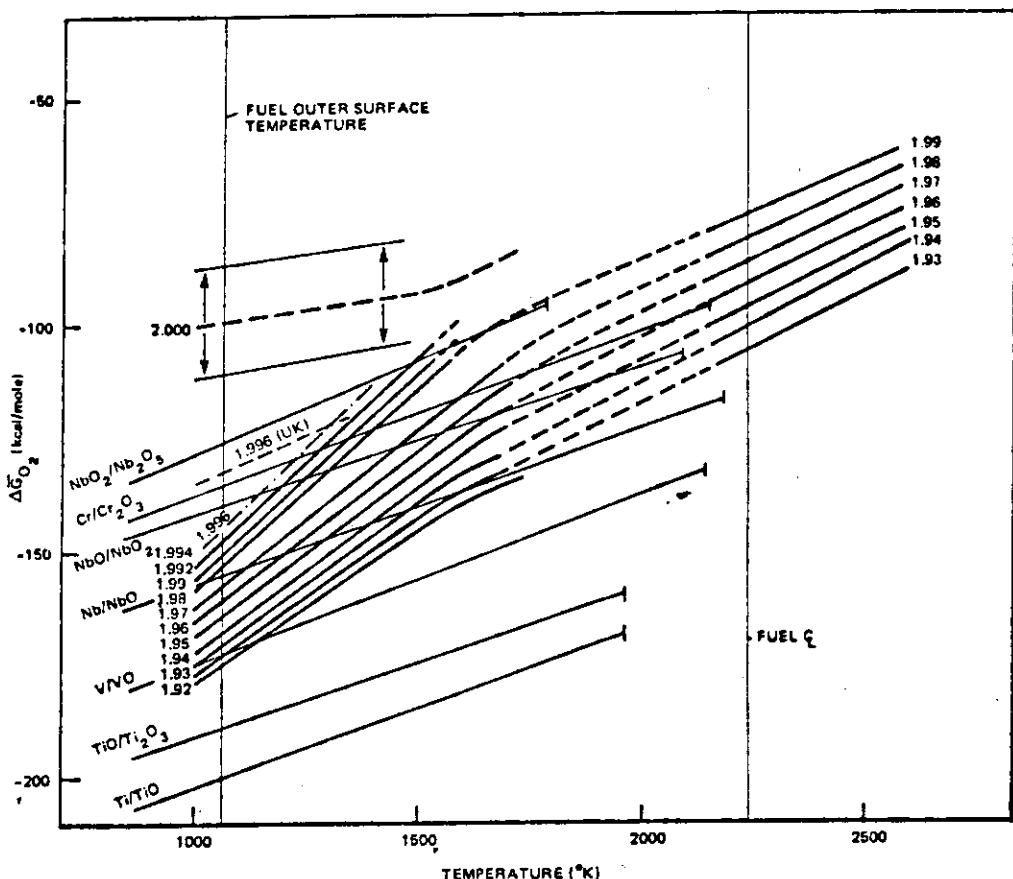


Fig. 33 Oxygen Potential Diagram Showing Data for Mixed Oxide Fuel (25% Pu) and Candidate Buffers 40)

機械的性質がよく分っていないこと、(IV)燃料中のCsの拡散速度が大きくて、CsとブランケットのUO<sub>2</sub>燃料とが反応する必配がある、などその実用にあたっては未解決の問題が多い。それ故、現在開発が進められているのは後者の方である。

バッファおよびゲッタの定義であるが、バッファとはステンレス鋼よりも $\Delta G_{O_2}$ が小さくて燃料よりも大きい金属、ゲッタは燃料よりも $\Delta G_{O_2}$ の小さい金属である。バッファおよびゲッタとして有力であると考えられている金属の $\Delta G_{O_2}$ をMO<sub>2-x</sub>燃料のそれと合せてFig. 33に示す。V, Ti, Crの中性子吸収断面積は10mb以下であるのに対して、Nbのそれは約250mbと大きい。酸化物に変ったときの体積変化率は、VO 0.360, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.800, TiO 0.218, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.468, NbO 0.376, NbO<sub>2</sub> 0.953, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.02倍であり、各々の酸化物の融点も高いので問題ない。低酸素分圧下における酸素との反応速度は、V>Nb>Ti>Crの順である。燃料、ステンレス鋼およびFP間の両立性ではCsとの反応が問題である。反応性はNb>Ti>Cr=Vであり、反応生成物としてCsNbO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>, CsTiO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>などが知られている。

燃料ピンの中で、これらの金属を挿入する場所として、ブランケット内と燃料と被覆材のギャップについて検討された。しかし、ブランケット内に設置した場合、酸素の軸方向の移動速度は、 $\sim 6 \times 10^{-6}$  g at. O/in<sup>2</sup>/hrであるのに対して、半径方向のそれは $10^{-3}$ 以上であることから、ゲッタとしての機能が発揮されないことがわかった。燃料と被覆材のギャップについては燃料ペレット表面と被覆材の内壁について試験されている。前者はHEDL、後者はANLおよびPNLで開発が進められている。ゲッタおよびバッファの必要量は、厚さに換算して10~20μmと計算されている。HEDLによる照射実験によると、VおよびNbを燃料ペレット表面に蒸着したピンで、5 at.%燃焼度までFCCIは観測されていないが、Cr蒸着では反応が起ることが確認されている。Vを用いたとき、反応層にVOに加えてV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、NbではNbO, NbO<sub>2</sub>に加えてCs-Nb-O化合物が検出されている。Vに比べてNbの中性子吸収断面積が大きいことはすでに述べたが、ペレット表面に蒸着する方法では増殖比が0.019悪化することが明らかにされている。Tiに関する照射後試験データはまだ得られていないが、現在のところ有望な順位は、V>Nb>Ti>Crと推定されている。

### 13. あとがき

1970年代の初期に発表されたFCCIに関する論文では、FCCIは高速炉用(U, Pu)O<sub>2</sub>燃料の寿命を決定する重要な要因の一つであると考えられていた。しかし、その後FCCIの正体が徐々に解明され、照射後試験が蓄積されて現在ではその防止法が開発される段階まで研究は進んでいる。注目すべきことは、1977年東京で開かれたFCCIの専門家会議において、フランスからPhenix炉における数万本に及ぶ(U, Pu)O<sub>2</sub>燃料ピンの照射データで、FCCIに起因した燃料ピンの破損は検出されていないと報告されたことである。この結果は定常運転時においてはFCCIは問題ないことを示しており、1979年のMonterey<sup>6)</sup>

機械的性質がよく分っていないこと、(IV)燃料中のCsの拡散速度が大きくて、CsとブランケットのUO<sub>2</sub>燃料とが反応する必配がある、などその実用にあたっては未解決の問題が多い。それ故、現在開発が進められているのは後者の方である。

バッファおよびゲッタの定義であるが、バッファとはステンレス鋼よりも $\Delta G_{O_2}$ が小さくて燃料よりも大きい金属、ゲッタは燃料よりも $\Delta G_{O_2}$ の小さい金属である。バッファおよびゲッタとして有力であると考えられている金属の $\Delta G_{O_2}$ をMO<sub>2-x</sub>燃料のそれと合せてFig. 33に示す。V, Ti, Crの中性子吸収断面積は10mb以下であるのに対して、Nbのそれは約250mbと大きい。酸化物に変ったときの体積変化率は、VO 0.360, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.800, TiO 0.218, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.468, NbO 0.376, NbO<sub>2</sub> 0.953, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.02倍であり、各々の酸化物の融点も高いので問題ない。低酸素分圧下における酸素との反応速度は、V>Nb>Ti>Crの順である。燃料、ステンレス鋼およびFP間の両立性ではCsとの反応が問題である。反応性はNb>Ti>Cr=Vであり、反応生成物としてCsNbO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>, CsTiO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>などが知られている。

燃料ピンの中で、これらの金属を挿入する場所として、ブランケット内と燃料と被覆材のギャップについて検討された。しかし、ブランケット内に設置した場合、酸素の軸方向の移動速度は、 $\sim 6 \times 10^{-6}$  g at. O/in<sup>2</sup>/hrであるのに対して、半径方向のそれは $10^{-3}$ 以上であることから、ゲッタとしての機能が発揮されないことがわかった。燃料と被覆材のギャップについては燃料ペレット表面と被覆材の内壁について試験されている。前者はHEDL、後者はANLおよびPNLで開発が進められている。ゲッタおよびバッファの必要量は、厚さに換算して10~20μmと計算されている。HEDLによる照射実験によると、VおよびNbを燃料ペレット表面に蒸着したピンで、5 at.%燃焼度までFCCIは観測されていないが、Cr蒸着では反応が起ることが確認されている。Vを用いたとき、反応層にVOに加えてV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、NbではNbO, NbO<sub>2</sub>に加えてCs-Nb-O化合物が検出されている。Vに比べてNbの中性子吸収断面積が大きいことはすでに述べたが、ペレット表面に蒸着する方法では増殖比が0.019悪化することが明らかにされている。Tiに関する照射後試験データはまだ得られていないが、現在のところ有望な順位は、V>Nb>Ti>Crと推定されている。

### 13 あとがき

1970年代の初期に発表されたFCCIに関する論文では、FCCIは高速炉用(U, Pu)O<sub>2</sub>燃料の寿命を決定する重要な要因の一つであると考えられていた。しかし、その後FCCIの正体が徐々に解明され、照射後試験が蓄積されて現在ではその防止法が開発される段階まで研究は進んでいる。注目すべきことは、1977年東京で開かれたFCCIの専門家会議において、フランスからPhenix炉における数万本に及ぶ(U, Pu)O<sub>2</sub>燃料ピンの照射データで、FCCIに起因した燃料ピンの破損は検出されていないと報告されたことである。この結果は定常運転時においてはFCCIは問題ないことを示しており、1979年のMonterey<sup>6)</sup>

会議においてイギリスからもほぼ同様な結論が出されている<sup>66)</sup>。しかし、現在のピン設計には第11章で述べたようにFCCIによる損耗として約50μmが見込まれており、この損耗分だけ被覆材の厚さを薄くすることができればそれだけ増殖比が上り、倍増時間も改善される。さらに、事故時の安全性に関しては今後の問題として残されている。

(U, Pu)O<sub>2</sub>燃料とステンレス鋼被覆材の両立性は、炉外試験では全く問題がないと考えられていたにもかかわらず、FPの存在によって誘発されており燃料健全性の確立にとって照射が何如に重要であるかを示している。また、照射後試験でFCCIが観測された後のこの10年間の研究開発は、何にか問題が見出されたときどのように解決していくかという手本を示しているように思われる。本報告書がFCCIに限定されることなく燃料健全性の確立という観点からも参照していただければ幸いである。

本報告書を執筆中にCalifornia 大のOlander 博士が1976年に「原子炉燃料要素の基礎」と題して優れたレビューを出版されていることを知った<sup>67)</sup>。特に第3～5章に述べた物理的現象について興味ある方は参考していただきたい。さらに、第5章の酸素の再分配現象については最近ANLのNichols 博士がレビューしていることも付記しておく<sup>68)</sup>。

最後に本報告書の出稿に先だって全体を査読し有益な助言をいただいた燃料工学部下川純一部長、同岩本多実次長ならびにプルトニウム燃料研究室長渡辺齊氏に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) "Proceedings of the Conference on Fast Reactor Fuel Element Technology", Ed. R. Farmakes, New Orleans (1971)
- 2) "Behavior and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels", IAEA, Vienna (1972).
- 3) "Fuel and Fuel Element for Fast Reactors", IAEA, Brussels (1973).
- 4) "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, Vienna (1974).
- 5) "Plutonium 1975 and Other Actinides", Eds. H. Blank and R. Lindner, Baden Baden (1975).
- 6) "Technical Committee Meeting on Fuel and Cladding Interaction", International Working Group on Fast Reactors, IWGFR/16, Tokyo (1977).
- 7) "Advanced LMFBR Fuels", Tech. Eds. J. Leary and H. Kittle, Tucson, Arizona (1977).
- 8) "International Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, Jülich (1979). See INKA-Conf-79 - 003 Series Reports.
- 9) "International Conference on Fast Breeder Reactor Fuel Performance", Tech. Eds. E. C. Norman et al., Monterey (1979).
- 10) J. W. Weber and D. E. Jensen, "Effect of O/M on Irradiated Mixed-Oxide Stainless Steel Cladding Compatibility", Trans. Am. Nucl. Soc., 14, 176 (1971).
- 11) C. E. Johnson, I. Johnson and C. E. Crouthamel, "Fuel-Cladding Chemical Interactions in  $\text{UO}_2$ -20 wt%  $\text{PuO}_2$  Fast Reactor Fuel Clad with Stainless Steel", in Reference 1, p. 393 (1971).
- 12) T. L. Markin and E. J. McIver, "Thermodynamic and Phase Studies for Plutonium and Uranium-Plutonium Oxides with Application to Compatibility Calculations", Proceedings of the Third International Conference on Plutonium, p. 845, London (1965).
- 13) R. E. Woodley and M. G. Adamson, "The Oxygen Potential of Near-and Non-stoichiometric Urania-25 Mol % Plutonia Solid Solutions " A Comparison of Thermogravimetric and Galvanic Cell Measurements", J. Nucl. Mater., 82, 65 (1979).
- 14) M. Tetenbaum, "Some Observations on Oxygen and Carbon Potentials in U-Pu-O and U-Pu-C Systems", in Reference 7 p. 179 (1977).
- 15) C. E. Johnson, I. Johnson, P. Blackburn, J. E. Battles and C. E.

- Crouthamel, "Stoichiometric Effects in Irradiated Uranium-Plutonium Oxide Fuels", in Reference 2, p. 1 (1972).
- 16) J. H. Davies and F. T. Ewart, "The Chemical Effects of Composition Changes in Irradiated Oxide Fuel Materials", J. Nucl. Mater., 41, 143 (1971).
  - 17) H. Holleck and H. Kleykamp, "Zur Stöchiometrieverchiebung in einem Oxidischen Brennelement bei Hohem Abbrand", KFK-1181 (1970).
  - 18) J. R. Findley, "The Composition and Chemical State of Irradiated Oxide Reactor Fuel Material", in Reference 2, p. 31 (1972).
  - 19) R. E. Woodley, "Variation in the Oxygen Potential of a Mixed-Oxide Fuel with Simulated Burnup", J. Nucl. Mater., 74, 290 (1978).
  - 20) M. H. Rand and L. E. J. Roberts, "Thermochemistry and Nuclear Engineering", Thermodynamics, Vol. I, p. 3, IAEA (1965).
  - 21) M. H. Rand and T. L. Markin, "Some Thermodynamic Aspects of (U, Pu) O<sub>2</sub> Solid Solutions and Their Use as Nuclear Fuels", AERE-R 5560 (1967).
  - 22) S. K. Evans, E. A. Aitken and C. H. Craig, "Effects of a Temperature Gradient on the Stoichiometry of Urania-Plutonia Fuel", J. Nucl. Mater., 30, 57 (1969).
  - 23) E. A. Aitken, "Thermal Diffusion in Closed Oxide Fuel Systems", ibid., 30, 62 (1969).
  - 24) S. K. Evans and E. A. Aitken, "Oxygen Redistribution in LMFBR Fuels", in Reference 2, p. 83 (1972).
  - 25) M. Bober, C. Sari and G. Schumacher, "Redistribution of Plutonium and Uranium in Mixed (U, Pu) Oxide Fuel Materials in a Thermal Gradient", J. Nucl. Mater., 39, 265 (1971).
  - 26) C. Sari and G. Schumacher, "Oxygen Redistribution in Fast Reactor Oxide Fuel", ibid., 61, 192 (1976).
  - 27) C. Sari and G. Schumacher, "Radial Transport of Oxygen in Mixed-Oxide Fuel Pins", in Reference 4, Vol. I, p. 73 (1974).
  - 28) D. I. R. Norris, "Thermomigration of Oxygen in (U, Pu)O<sub>2-x</sub> Described by a Cluster Model", J. Nucl. Mater., 68, 13 (1977).
  - 29) D. I. R. Norris, "Solid State Transport as a Mechanism of Oxygen Thermomigration in (U, Pu)O<sub>2±x</sub>", ibid., 79, 118 (1979).
  - 30) J. M. Leitnaker and K. E. Speer, "Elimination of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as Oxygen Transport Species in Mixed Oxide Fuel Pins", ibid., 45, 195 (1972/73).

- 31) M. G. Adamson, E. A. Aitken and M. H. Rand, "Comments on Leitnaker and Spear's Paper "Elimination of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as Oxygen Transport Species in Mixed Oxide Fuel Pins", *ibid.*, 50, 217 (1974).
- 32) M. G. Adamson and R. F. A. Carney, "Thermal Diffusion Phenomena in Non-stoichiometric Oxide Fuels", *AERE-R 6830* (1972).
- 33) F. T. Ewart, C. M. Mari, S. Fourcaudot, Hj. Matzke, L. Manes and F. Tocci, "Oxygen Distribution in Fast Reactor Oxide Fuels", INKA-Conf. -79-003-006 (1979).
- 34) I. Johnson, C. E. Johnson, C. E. Crouthamel and G. A. Seils, "Oxygen Potential of Irradiated Urania-Plutonia Fuel Pins", *J. Nucl. Mater.*, 48, 21 (1973).
- 35) M. Conte, J. P. Gatesoupe, M. Trotabas, J. C. Boivineau and G. Cosoli, "Study of the Thermal Behavior of LMFBR Fuel", in Reference 9, p. 301 (1979).
- 36) U. Benedict, M. Coquerelle, J. De Bueger and G. Dufour, "A Study of Local Composition Variations in Irradiated Oxide Fuel by X-ray Diffractometry", *J. Nucl. Mater.*, 45, 217 (1972/73).
- 37) P. S. Maiya and D. E. Busch, "Grain-Boundary Corrosion of Type 304 Stainless steel by Cesium Oxides", *Metallurgical Trans.*, 4, 663 (1973).
- 38) P. S. Maiya and D. E. Busch, "Grain-Boundary Penetration of Type 316 Stainless Steel Exposed to Cesium or Cesium and Tellurium", *ibid.*, 6A, 409 (1975).
- 39) E. A. Aitken, M. G. Adamson, D. Dutina and S. K. Evans, "Fission Product Reactions and Thermomigration in Breeder Reactor Oxide Fuel Systems", in Reference 4, Vol. I, p. 187 (1974).
- 40) M. G. Adamson, "Out-of-Pile Experiments Performed in U. S. Fuel Cladding Chemical Interaction (FCCI) Program", in Reference 6, p. 108 (1977).
- 41) P. Hofmann and O. Götzmann, "Chemical Interactions of Fission Products with Stainless Steel Claddings", in Reference 2, p. 237 (1972).
- 42) O. Götzmann, P. Hofmann and F. Thummel, "Attack upon the Clad of Oxide Fuel and Fission Products", *J. Nucl. Mater.*, 52, 33 (1974).
- 43) W. Batey and K. Q. Bagley, "Fuel/Clad Reactions in Irradiated Oxide Fuel Pins", *J. Brit. Nucl. Energy Soc.*, 13, 49 (1974).

- 44) J. E. Antill, K. A. Peakall and E. F. Smart, "Corrosion of Stainless Steel in the Presence of Caesium", *J. Nucl. Mater.*, 56, 47 (1975).
- 45) J. E. Antill and J. B. Warburton, "Influence of Tellurium on Caesium-Enhanced Corrosion of Stainless Steel", *ibid.*, 71, 134 (1977).
- 46) R. W. Ohse and M. Schlechter, "The Role of Caesium in Chemical Interaction of Austenitic Stainless Steels with Uranium Plutonium Oxide Fuels", in Reference 2, p. 299 (1972).
- 47) M. H. Bradbury, S. Pickering and W. H. Whitlow, "A Proposed Mechanism for Internal Cladding Corrosion in LMFBR Mixed Oxide Fuel Pins", *J. Nucl. Mater.*, 78, 272 (1978).
- 48) M. G. Adamson, "Mechanisms of Fuel-Cladding Chemical Interaction", in Reference 6, p. 170 (1977).
- 49) C. E. Johnson, I. Johnson, P. E. Blackburn and C. E. Crouthamel, "Effects of Oxygen Concentration on Properties of Fast Reactor Mixed-Oxide Fuel", *Reactor Technol.*, 15, 303 (1972/73).
- 50) O. Götzmann, C. E. Johnson and C. Fee, "Attack of Stainless Steel by Liquid and Vaporized Cesium Hydroxide", *J. Nucl. Mater.*, 74, 68 (1978).
- 51) C. T. Walker, "Composition of the Corrosion Product Oxide Phases in the Gaps of Three LMFBR-Type Mixed Oxide Fuel Pins", *ibid.*, 74, 358 (1978).
- 52) D. C. Fee, K. Y. Kim and C. E. Johnson, "Phase Equilibria in the Cs-Cr-O System", *ibid.*, 84, 286 (1979).
- 53) M. Conte and J. P. Marcon, "Chemical Interaction between the Oxide and the Clad in PHENIX Fuel at Burnup up to 60.000MWD/T", in Reference 6, p. 27 (1977).
- 54) C. E. Johnson and C. E. Crouthamel, "Cladding Interactions in Mixed Oxide Irradiated Fuels", *J. Nucl. Mater.*, 34, 101 (1970).
- 55) M. G. Adamson and E. A. Aitken, "Mechanism and Prediction of Fuel-Cladding Chemical Interaction in Mixed-Oxide Fuel Pins at High Burnup : Evidence for Cladding Component Chemical Transport", in Reference 9, p. 536 (1979).
- 56) M. G. Adamson, E. A. Aitken, R. W. Coputi, P. E. Potter and M. A. Mignanelli, "Thermochemical Aspects of Fuel-Cladding and Fuel-Coolant Interactions in LMFBR Oxide Fuel Pins", INKA-Conf-79-003-039 (1979).
- 57) R. B. Fitts, E. L. Long, Jr. and J. M. Leitnaker, "Observations of Fuel-Cladding Chemical Interactions as Applied to GCBR Fuel Rods",

- in Reference 1, p.431 (1971).
- 58) M. H. Bradbury, S. Pickering and W. H. Whitlow, "Some Proposed Mechanisms for Internal Cladding Corrosion", in Reference 6, p.51 (1977).
- 59) O. Götzmann and P. Dunner, "Analysis of NSR -Typical Fast Flux Experiments", ibid., p.43 (1977).
- 60) K. Uematsu, Y. Ishida, M. Koizumi and J. Komatsu, "Fuel-Cladding Reactions Observed in Irradiated Mixed Oxide Fuel Pins", ibid., p.79 (1977).
- 61) W. E. Roake, R. F. Hilbert, M. G. Adamson and S. Langer, "Investigations of Fuel Cladding Chemical Interaction in Irradiated LMFBR Type Oxide Fuel", ibid., p.137 (1977).
- 62) L. A. Lawrence, J. W. Weber and J. L. Devary, "Fuel-Cladding Chemical Interaction in Mixed-Oxide Fuels", in Reference 9, p.432 (1979).
- 63) D. C. Fee and C. E. Johnson, "Cladding Attack in Uranium-Plutonium Oxide Fast Reactor Fuel Pins", Trans. Am. Nucl. Soc., 33, 285 (1979).
- 64) W. R. Roake, "Implications and Control of Fuel-Cladding Chemical Interaction for LMFBR Fuel Pin Design", in Reference 6, p.189 (1977).
- 65) L. T. Weber, R. L. Gibby, C. N. Wilson, L. A. Lawrence and M. G. Adamson, "In Reactor Performance of Methods to Control Fuel-Cladding Chemical Interaction", in Reference 9, p.445 (1979).
- 66) K. Q. Bagley, W. Batey, J. R. Findley and R. Paris, "Fuel/Clad Reactions in Mixed Oxide Fuel Pins", ibid., p.233 (1979).
- 67) D. R. Olander, "Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements", TID-26711-P1, ERDA (1976).
- 68) F. A. Nichols, "Transport Phenomena in Nuclear Fuels under Severe Temperature Gradients", J. Nucl. Mater., 84, 1 (1979).