JAERI-M
92-118

二酸化ウランにおけるパラジウムの移行挙動（III）

1992年8月

米山　充*・佐藤　正知*・大橋　弘士*
小川　徹・伊藤　昭憲・福田　幸朔

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

編集兼発行　日本原子力研究所
印　　　刷　いばらき印刷㈱

二酸化ウランにおけるパラジウムの移行挙動（Ⅲ）

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部
米山　充*・佐藤　正知*・大橋　弘士*・小川　徹
伊藤　昭憲・福田　幸朔

（1992年7月13日受理）

パラジウム（Pd）は高温ガス炉被覆燃料粒子のUO_2燃料核から容易に放出され，被覆のSiC層を侵食する作用がある。Pdは，また，軽水炉燃料ではUO_2中で金属析出物は再処理において不溶性残渣となる。本研究では，UO_2ウエハースにPd箔を挟んで拡散対とし，1300〜1800℃において加熱することによりPdの移行挙動を調べるとともに，UO_2上でのPdの融解およびU－Pd合金の生成の可能性を調べる実験を行った。開気孔長さは90％TDのUO_2で330μm，95％TDのUO_2で50μmで，Pdが比較的大量に侵入した深さは90％TDのUO_2で百数十μm，95％TDのUO_2で50μmであった。Pdは主としてUO_2の気孔内に見出された。融解PdがUO_2とよくなじんでいた。特にPdの端部では，PdがUO_2内に深く侵入していた。また，UO_2内の析出物およびPd源のいずれにもUが検出され，Pdを約10at％含むαPd相のU－Pd合金を生成していることを見出した。このことは，UO_2とPdが高い反応性を有することを示している。以上の結果からUO_2中のPdの移行は，UO_2内の気孔を経路として，U－Pd合金の生成が遅延効果として働く気相拡散によるモデルで説明できた。熱力学的計算からは，O／U比が2.00よりもやや高い酸素ポテンシャルの条件でもUPd_3が生成し得ることが明らかになった。

東海研究所：〒319-11　茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4
＊北海道大学

Migration Behavior of Palladium in UO_2(III)

Mitsuru YONEYAMA*, Seichi SATO*, Hiroshi OHASHI*
Toru OGAWA, Akinori ITO and Kousaku FUKUDA

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July 13, 1992)

Palladium(Pd) is easily released from UO_2 kernels in HTGR coated fuel particles, and reacts with SiC coating layer. In addition, Pd is one of metallic fission products in irradiated UO_2, which constitutes in dissoluble residue in reprocessing of LWR fuels. In the present investigation, the migration of palladium in UO_2 was examined by heating diffusion pairs sandwiched Pd foil between UO_2 wafers at 1300~1800°C. Experiments were also carried out on affinity of Pd to UO_2 and a formation of U-Pd alloy. Pd was found mainly in the pores of UO_2. The maximum depth intruded by Pd in fairly large amount was more than 100 μm for UO_2 with 90%TD and 50 μm for UO_2 with 95%TD, while the maximum length of open pores was 330 μm for UO_2 with 90%TD, and 50 m for that with 95%TD. Fused Pd wetted UO_2 very much. Pd intruded deeply into UO_2, especially in the edge of Pd droplet. Furthermore, U was detected either in precipitates or the Pd source with α-Pd phase of U-Pd alloy containing Pd at about 10at%. This fact indicates that Pd highly reacts with UO_2. From the above results, the transport of Pd in UO_2 was explained by the model of gaseous diffusion through pores in UO_2, which is retarded by formation of U-Pd alloy. It is also indicated that UPd_3 forms even at the oxygen potential condition of O/U ratio, which is a little higher than 2.00 on the basis of thermodynamic calculation.

Keywords: Palladium, Uranium Dioxide, Precipitate, Gaseous Transport, U-Pd Alloy

---

* Hokkaido University

目　　次

Contents

1. 序　　論

高温ガス炉で用いられる燃料は，被覆粒子燃料（以下被覆粒子と呼ぶ）を黒鉛中に分散させ，形成したものである。被覆粒子とは，直径数百μmの球状の燃料核に，数層の被覆を施した直径約1㎜の球状燃料体である。被覆層は，それぞれ核分裂生成物（FP）閉じ込めや燃料の強度確保等の役割を持っている。被覆粒子にはいくつかの形態があるが，核分裂生成物保持の観点から盛んに開発されているのがTRISO型である(Fig. 1. 1)。これは熱分解炭素層（PyC層)の間に炭化珪素層(SiC層)をはさんだものである。

低密度PyC 層は，Buffer層とも呼ばれ，核分裂片，FPガス，燃料核のスエリング等の緩衝層としての役割を持つ。高密度PyC 層はFPガスに対する拡散障壁となり，また照射収縮のため生じる圧縮応力により被覆粒子を安定させる。SiC 層は被覆粒子の強度保持の他，FP閉じ込めに重要な役割をはたしている。

1970年代以降，燃料として低濃縮ウランが用いられるようになると，新たな問題が生じてきた。低濃縮ウランでは，高濃縮ウランよりも^{239}Pu の核分裂割合が大きく，貴金属FPの生成が多い。^{239}Puと^{235}UではFP収率が異なるためである。このため，パラジウム（Pd）によるSiC層の侵食が注目されるようになった[1)-7)]。

貴金属FPであるPdは，UO_2 核内で生成し，ほとんどPyC 層中に保持されることなく透過してしまう[2)]。さらに，SiC層と反応してこれを侵食し，被覆層の核分裂生成物閉じ込め能力を低下させる。R. L. Pearson等は，PdによるSiC層の腐食は温度のみに依存し，燃料核の形態等の違いには依らないと報告している[3)]。しかし，その後の炉外実験の結果や熱力学的考察[4)]から，この反応は

$$2Pd + SiC \rightarrow Pd_2Si + C$$

と推定され，UO_2 核からのPd放出により律速されると考えられる[2) 4)]。Pdは燃料中で主にMo－Ru－Rh－Tc－Pd合金中に存在することがわかっている[1)]が，合金中におけるPdの蒸気圧が高い[3)]ため比較的燃料核から放出されやすいと予想される。

これまでにも，日本原子力研究所と北海道大学の共同研究により，UO_2 中のPdの移行挙動が調べられている[5)]。UO_2 にPdを蒸着して拡散体としたものや，UO_2 にM_0とPdを添加したものを加熱してPdの移行挙動を観察しているが，PdとM_0の移動に相関があるという傾向は得られていない。また，UO_2 中におけるPdの拡散係数を得たが，データのばらつきが大きく明確なプロファイルを得るには至っていない。そこで，本研究では，UO_2 中におけるPdの拡散係数およびその移行挙動をより詳しく調べることとした。

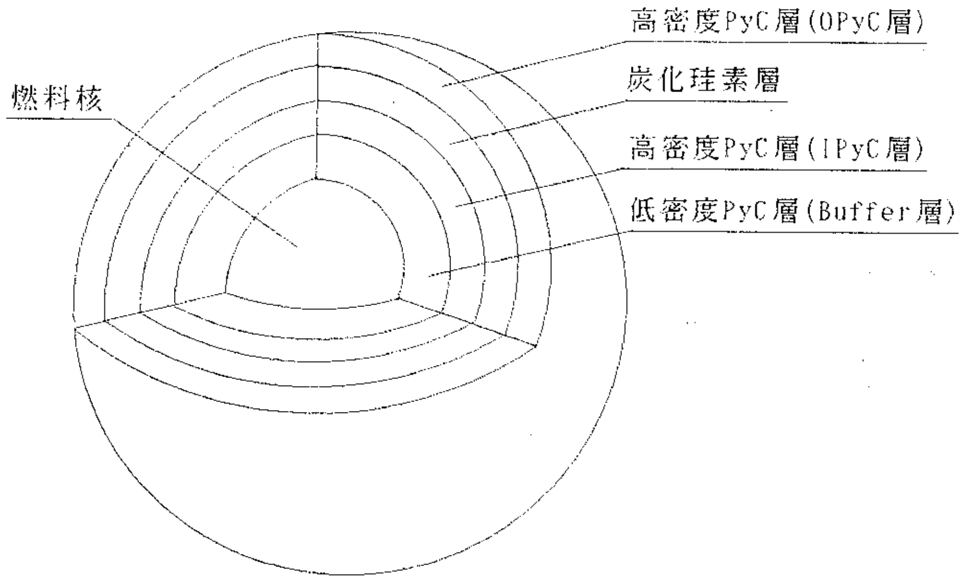


Fig. 1. 1 TRISO型被覆粒子燃料

2. 実　　験

2.1 試料のキャラクタリゼーション

試料に用いたUO_2 ペレットは密度約90%TD（Aペレット）および95%TD（Bペレット）の２種類である。Pdは公称純度99.95 %のものを用いた。UO_2 ペレットの密度，結晶粒径，O/U比，BET法による比表面積，及び気孔の長さを測定した。気孔の長さを測定したのは，ペレット内の気孔の形状がPdの移行に影響を与える可能性があると考えたためである。また，Pd箔に含まれる不純物をEPMAを用いた元素分析により調べた。

2.1.1 UO_2 ペレットの密度測定

水の浮力を利用する水中重量法を用いた。空気中で測定される重量と，純水中に細線で吊るしたときに測定される重量，及び水の密度からUO_2 ペレットの密度を求める方法である。２個のペレットについて測定を行い，その算術平均をとった。

2.1.2 UO_2 結晶粒径の測定

観測面の写真に円を描いた透明フィルムをのせ，円にかかる結晶粒の数から粒径を求める，Ervin E. Underwood の方法[8]を用いた。

Fig. 2.1 A～C面の＋印の点で測定した。円にかかる結晶粒の数をP，円の円周をL_T，写真の倍率をMとすれば結晶粒径d_Lは

$$d_L = 1.78 \times L_T / (P \times M)$$

で算出される[9]。

2.1.3 O／U比の測定

UO_2 をU_3O_8に酸化したときの重量変化を測定する酸化重量法[10]（密度95%TDのペレット）と，試料が化学量論組成となるような酸素ポテンシャル下で加熱を行い，そのときの重量変化を測定するMcNeillyとChikallaの方法[11]（密度90%TDのペレット）を用いた。

前者の方法では，試料の処理前（$UO_{2\pm x}$）の重量をW_1，処理後（U_3O_8）の重量をW_2，酸素の原子量をW_O，ウランの原子量をW_Uとすれば

$$O/U = \left\{ \frac{1}{W_O} \left(W_1 - \frac{W_2}{3W_U + 8W_O} + 3W_U \right) \right\} \Big/ \frac{3W_2}{3W_U + 8W_O}$$

$$= 17.5441 \frac{W_1}{W_2} - 14.8774$$

より0/U比が求められる。酸化はマッフル炉を用い，空気中850℃で3時間強熱することにより酸化を行った。

後者の方法では，W_2を試料の処理後（UO_2）の重量として

$$0/U=\left(\frac{W_1-W_2}{W_0}+2\times\frac{W_2}{W_U+2W_0}\right)/\left(\frac{W_2}{W_U+2W_0}\right)$$

$$16.8774\frac{W_1}{W_2}-14.8774$$

より0/U比が求められる。0℃で水蒸気を飽和させたAr＋8％H_2気流中で，800℃，8hrの加熱を行った。

2.1.4　BET法による比表面積の測定

密度90％TD，95％TD両ペレットについて，Kr吸着によりBETの比表面積を測定した。
両試料とも使用したペレットは1つで，重量はそれぞれ2.2544g，9.250gである。

2.1.5　気孔の長さ測定

ペレット表面から樹脂を圧入し，その侵入深さから気孔のつながっている深さを調べた。

まず，真空にひいたデシケータ内で固化前の樹脂中にペレットを落とす。次に大気を導入し，大気圧によってペレットに樹脂を圧入する。樹脂固化後，ペレットの断面を金属顕微鏡で観察して，樹脂の侵入深さを調べた。

2.1.6　Pd箔の不純物測定

拡散種源に用いたPd箔の表面及び断面について，EPMAを用いて不純物を測定した。
断面観察用の試料は，樹脂に埋め込み後，切断しダイアモンドペースト1/4μmまで研磨した。

2.2　Pdの移行に関する実験

UO_2 ペレットを2つに切断し，切断面をTable 2.1の手順で1μmのダイアモンドペーストまで研磨した後，真空中で50℃に加熱して乾燥した。次に研磨面にPdを100nm 前後蒸着し，さらに厚さ50μmのPd箔をはさんで拡散対とした。蒸着の際にはペレット側面にPdが蒸着されないよう，ペレット側面にアルミ箔を巻いておいた。また，Pd箔はUO_2 ペレットとの接触を良くするためあらかじめ500℃で30分間焼きなましておいた。

拡散対の加熱温度及び時間をTable 2.2に示す。密度90％TDのペレットを用いた試料については，Pdの融点（1554℃[12]）を超える1800℃，7.5時間の加熱もおこなった。加熱はシリコニット電気炉を用いてAr＋3％H_2の雰囲気中で行ったが，シリコニット電気炉では1800℃まで昇温することができないため，1800℃の加熱には高周波加熱炉を用い真空中（4×10^{-3}～7×10^{-2}Torr）で加熱

した。

実験系をFig. 2. 2に示す。Mo製の治具を用いて拡散対をネジで締め付けて固定し，アルミナ製の反応管中央に置いた。またアルミナ製の保護管で覆った熱電対を炉心管中央まで挿入し，試料の温度を直接測定できるようにした。炉心管の両端には銅製のジャケットを取り付けて気密性を保持した。加熱の際には$Ar+3\%H_2$ガスを100cc/min の流量で流した。昇温速度は約8℃/minである。シリコニット電気炉を用いた加熱では温度の変動は±5℃以内である。また高周波加熱炉を用いた場合の昇温速度は60℃/minである。

加熱後，試料を取り出してそのまま樹脂に埋め込み，Pd面に対し垂直に切断した。切断面を加熱前と同様に研磨した後，EPMA，SEM，金属顕微鏡を用いてPdの分布状態を観察した。

EPMA観察では，Pd面に対し水平方向に最低420 μm，垂直方向にはPdが有意に検出される深さまで約3μm間隔で線分析を行った。このときの条件（EPMAの設定値）はTable 2. 3に示す。線分析の走査線及びその領域のSEM 像を重ねて写真に撮影し（Fig. 2. 3）走査線のピークを三角形または台形に近似してその面積を求めた。このピーク面積は直接濃度を示すものではないが，濃度に比例すると考えてこれをPd濃度とした。実際の計算では，ピーク面積の和を50×300μmの領域当たりの大きさに規格化し，これをPd濃度とした。

2. 3　UO_2上でのPdの溶解

PdがUO_2に対しどの程度良く接触するのかをしらべるために，研磨したUO_2ペレットの上にPd片をのせて加熱，融解した。

UO_2ペレットをPdの加熱拡散実験のときと同様に研磨し，その上に0.0347gのPd片をのせた。これを高周波加熱炉を用いて60℃/minの速度で1680℃まで昇温し，ただちに冷却した。この操作によりPdは溶解して一旦液滴になり，そのままの形で凝固する。これを中央から切断し，Pd/UO_2界面に対するPd端部の角度等，PdとUO_2の接触面を観察した。

2. 4　U－Pd合金の生成に関する実験

Pdの移行実験で，U－Pd合金が生成していたかどうか，またPdとUO_2 を混合した試料をいくつか用意し，加熱により合金が生成するかどうかを調べた。実験に用いた試料は以下のⅠ）～Ⅶ）の7種類である。Pdの移行実験で用いた拡散対及びUO_2 上でPdを融解した試料以外については，その調製法も同時に記す。

Ⅰ）Pdの移行実験に用いた拡散対で，1450℃，200hr加熱を行ったもの。

Ⅱ）Pdの移行実験に用いた拡散対で，1400℃，100hr加熱を行ったもの。

Ⅲ）Pdの移行実験に用いた拡散対で，1300℃，100hr加熱を行ったもの。

Ⅳ）真空中，UO_2ペレット上のPdを1680℃で溶解したもの。

Ⅴ）PdとUO_2の粉末を水素雰囲気中で加熱したもの。

Pd粉末199mg とUO$_2$ 粉末168mg （PdとUのモル比　3：1）を200kg 重でプレスし，Ar＋4%H$_2$，200ml/min 気流中で1400℃，19hr加熱した。

VI）被覆粒子の燃料核作製時に，Pdを0.95%添加し空気中で加熱したもの。

水4ml中 (NH$_2$)$_2$CO 2.4gを加えたもの，硝酸パラジウム 32g，UO$_2$(NO$_3$)$_2$ ・6H$_2$O 10gおよびHMTA（ヘキサ・メチレン・テトラミン）6.5gを混合し，空気中で800℃，5.5hr加熱した。燃料核作製のHプロセスを応用した方法である。

VII）VI）をAr＋4%H$_2$，200ml/min 気流中で1400℃，6hr 加熱し，水素還元したもの。

上記試料のうちI～IVは，SEM，EPMAを用いて観察し，III及びV～VIIはX線回析法により，合金生成の有無を調べた。

X線回析装置の使用条件はターゲット：Cu，加速電圧：40kV，電流：100mAである。

Table 2. 1 UO_2ペレット研磨手順

９０％ＴＤペレット	９５％ＴＤペレット
エメリー紙 ＃600 ：30 秒 ＃1000：30 秒 ダイアモンドペースト 2.5μm：5 分 1μm ：3 分	エメリー紙 ＃600 ：2 分 ＃800 ：2 分 ＃1000：2 分 ダイアモンドペースト 2.5μm：5 分 1μm ：3 分

Table 2. 2 拡散対の加熱温度及び時間

加熱温度（℃）	加熱時間（hr）
1300	60 100
1350	100
1400	20 60 100
1450	200
1800	7.5 *

＊密度90%TDペレットのみ

Table 2. 3 線分析の分析条件（EPMA設定値）

加速電圧	25.0 kV
吸収電流（Pd_{std}）	5.0 nA
Pd_{std}カウント数	11500 cps
Time const	0.5 sec
RANGE	200 cps
Profile gain	5

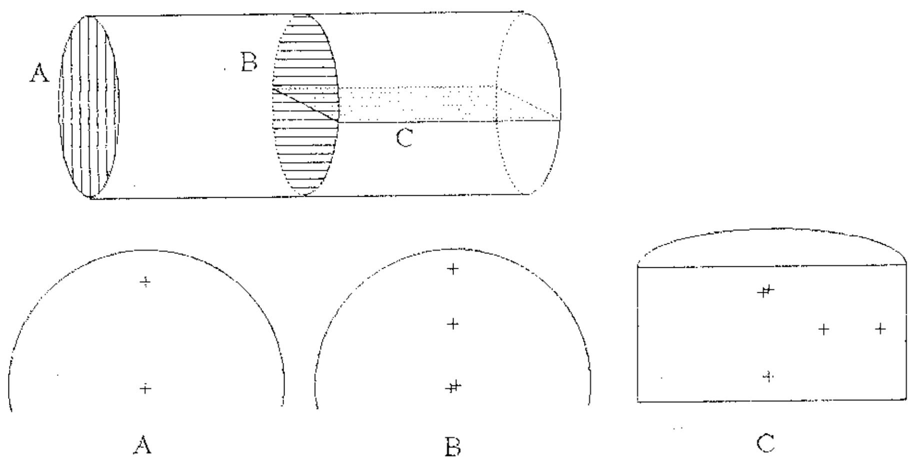


Fig. 2. 1　UO_2結晶粒径の測定位置

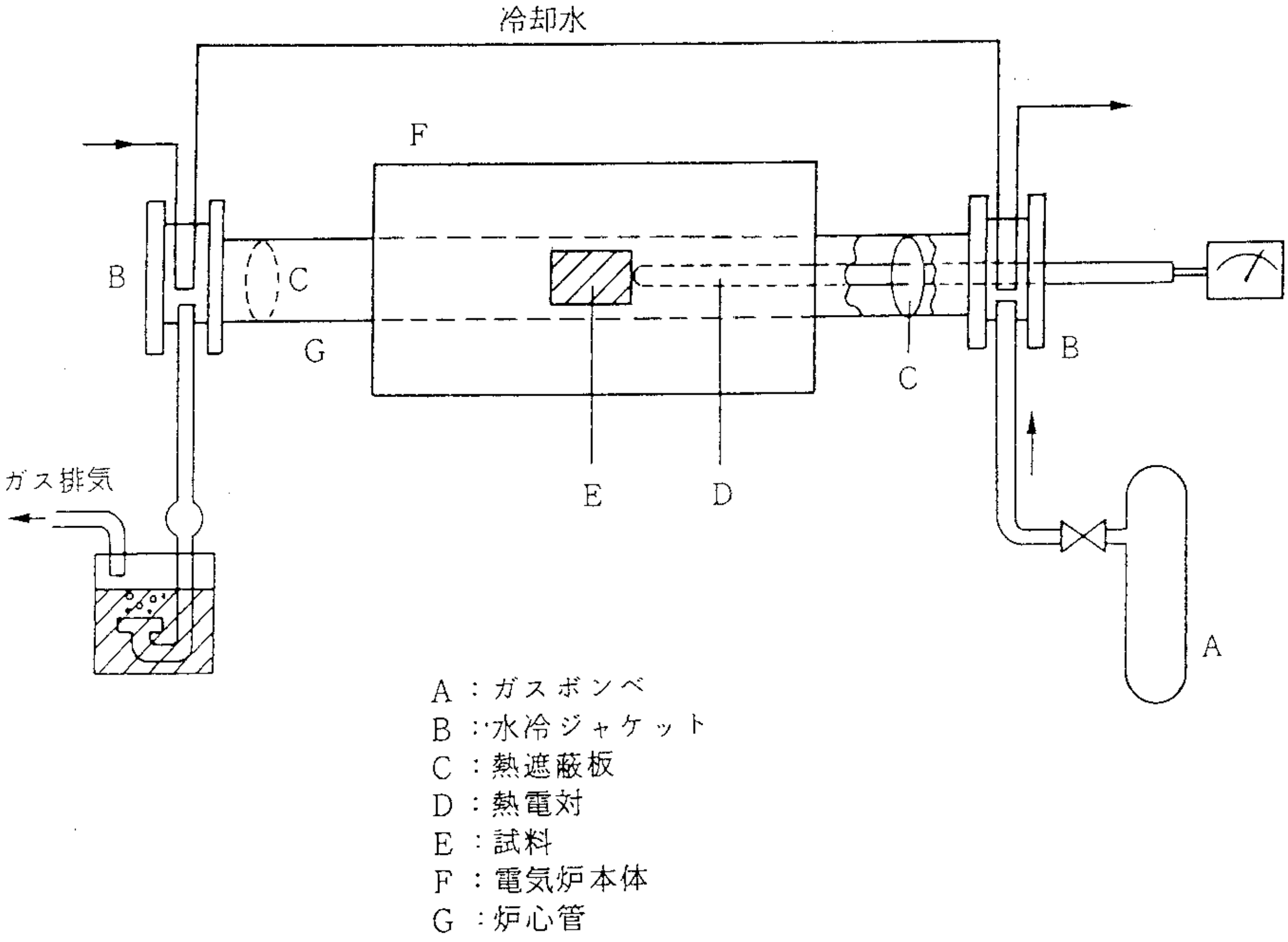


Fig. 2. 2　実験体系略図

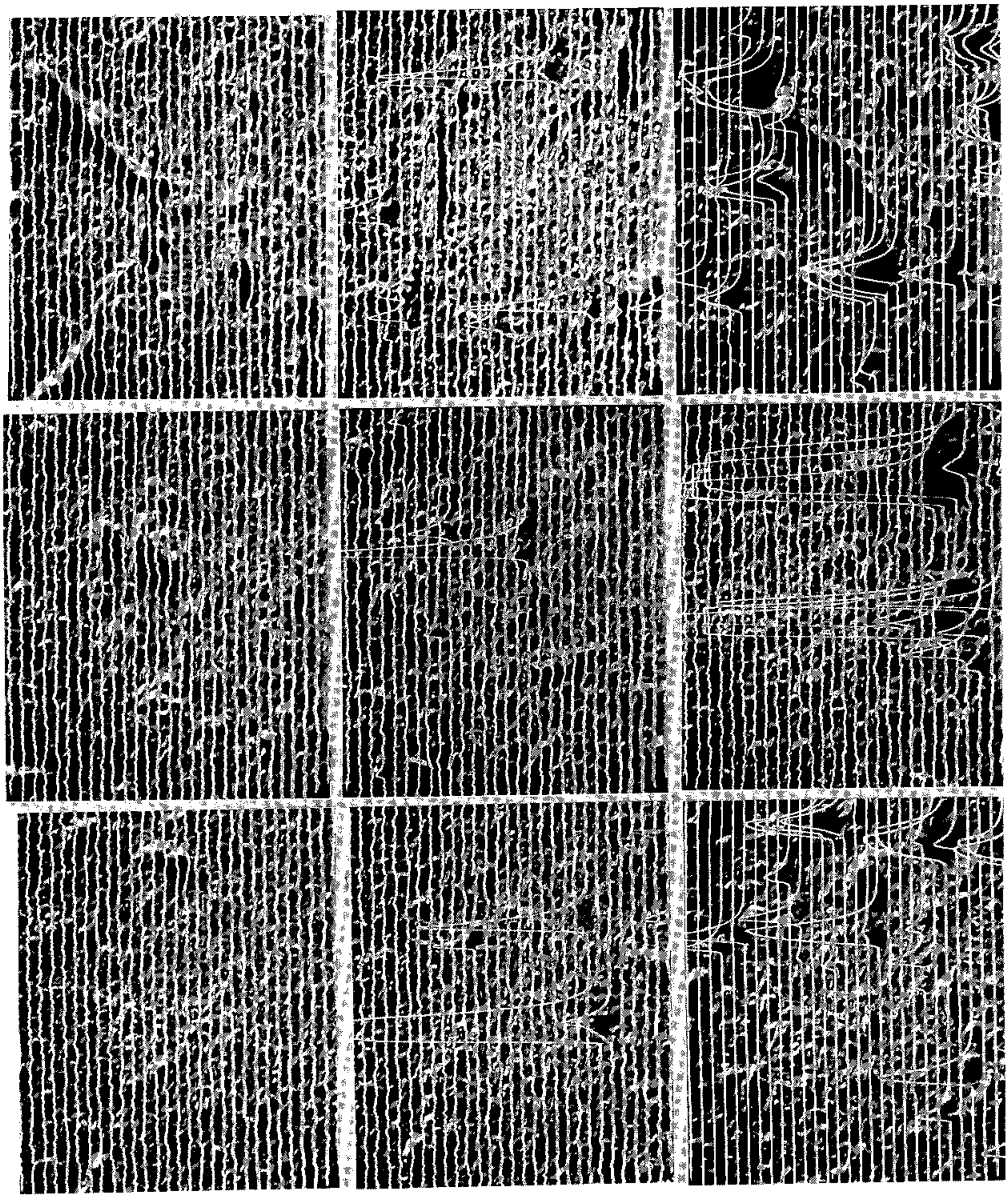


Fig. 2. 3　拡散対観察面　SEM像，EPMA線分析　写真

3. 結　　果

3.1 試料のキャラクタリゼーション

(1) UO_2ペレット

UO_2ペレットの密度，結晶粒径，O/U比，BETの比表面積，気孔の長さをTable 3.1に示す。結晶粒径については測定位置による系統的な粒径のばらつきは見られなかった。

開気孔長さは樹脂の最大侵入深さとした。樹脂は比較的大きな粘性を持っているため微細な気孔には侵入していないと推測される。したがってTable 3.1の値は比較的大きな気孔の長さであり，実際には小さな気孔がさらに奥まで続いていると考えられる。

密度95％TDのペレットでは，密度が高く気孔が細いため侵入した樹脂を見分けるのが困難であったが最大侵入深さである50μmまで比較的頻繁に侵入していた。密度90％TDのペレットで樹脂が頻繁に侵入していたのは200μm付近までである。

A，B両ペレットに含まれる不純物の分析結果をTable 3.2と及び3.3に示す。Bペレットは日本原子燃料工業株式会社（NFI)によって製造されたのもである。Table 3.3は NFIの不純物分析報告書から引用したものである。

(2) Pd箔

不純物としてSiとAgが検出された。ただし，Agについては広範囲にわたって調査したが，直径約20μmのものが1ケ所認められただけである。その他の元素は検出限界以下であった。検出限界は，質量数8～10の元素で$\simeq$1wt％，質量数＞11の元素で$\simeq$0.2wt％である。Siの多くは1μm以下の大きさで点在しており，Pd－Si合金として析出しているものと推測される。任意に選んだPd箔の表面5ケ所，及び断面5ケ所におけるSi濃度の平均値は，ともに0.036wt ％である。析出相についてはサイズが小さいため測定が困難であり，分析を行ったのは1点だけである。その点におけるSi濃度は≧20wt％であった。

3.2 Pdの移行

拡散対をPd面に対して垂直に切断し，EPMA，SEM，金属顕微鏡を用いてその切断面におけるPdの分布状態を観察した。

Pd/UO_2界面付近の組織写真及びUO_2 中PdのX線像をFig.3.1に示す。白い部分がPdである。PdはUO_2内の気孔に析出し（Fig.3.1(a)，(b))，またUO_2とよくなじんでUO_2壁を濡らしていた（Fig.3.1(a)～(g)）。Pd源は一部消失している部分もあった（Fig.3.1(e)，(f))が，ほとんどの領域で加熱後も十分残留していた。この地，PdがUO_2 内に侵入したことにより，PdとUO_2 の間にギャップの生じていたものもあった（Fig.3.1(g))。また試料によっては加熱後電気炉から取り出したときに，

拡散対の一部が融解した痕跡の認められたものがあった。

深さ方向に対するPdの濃度分布をTable 3. 4と及び3. 5に示す。また，Pdが有意に検出された領域が3点以上（侵入深さが40μm以上）あるものについてはFig. 3. 2にも濃度分布を示す。Pd/UO_2界面におけるPd濃度の値は実験ごとに異なる結果となっており，このためPdが十分侵入しなかったものがいくつかある。その他，濃度のばらつきが大きく，滑らかな曲線が得られなかったものもある。特に密度95％TDのペレットを用いた試料ではPdの侵入量が少なかった。

また，Pdが比較的大量に侵入していたのは，密度90％TDペレットで百数十μm，密度95％TDのペレットで50μm程度であった。

3. 3 UO_2上でのPdの溶解

UO_2上で溶解したPdの断面写真をFig. 3. 3に示す。UO_2表面と溶解したPdのなす角は

$$\theta = 159^\circ$$

であった。また，Fig. 3. 1と同様にPdはUO_2表面と良くなじんでUO_2壁を濡らしていた。特にPdの端部では，液体が流れ込んだように深く，PdがUO_2内に侵入していた。

3. 4 U－Pd合金の生成

3. 4. 1 SEM, EPMAによる観察

試料Ⅰ～Ⅲの，Pd源近傍におけるSEM像と，EPMA線分析の結果を重ねた写真をFig. 3. 4，Fig. 3. 5，Fig. 3. 6，に示す。UO_2内の析出物，Pd源とも，Pdが存在する場所では測定を行ったすべての領域でUが検出された。

<試料Ⅰ>（1400℃，200hr加熱した拡散対）

Fig. 3. 4においてPd源は，SEM像のコントラストから大きく2つの領域に分けられる。明部，暗部それぞれの領域についてEPMAを用い，Pd，Uの強度を測定し，ZAF補正を施した。その結果，明部で10. 4at％，暗部で 0. 8at％のUが含まれることがわかった。また暗部ではこの他にSiも検出された。暗部をよく観察するとさらにコントラストの異なる領域に分けることができる。コントラストの異なる場所では組成も微妙に違っていた。これらの組成をTable 3. 6にまとめる。

UO_2内に侵入した析出物も同様に2種類に分けることができた。析出物の直径が10μm以下のものはU濃度の低い暗部に，それ以上のものは明部に相当する組成を示す傾向がみられた。ただし，径が20μmにも達するような大きな析出物では，両相が共存（Fig. 3. 4－(c)）していることが多かった。

<試料Ⅱ>（1400℃，100hr加熱した拡散対）

試料ⅡのPd源では，ほとんど全ての領域が上述の明部であった。僅かに2ケ所だけ，直径数μmの暗部が観察された。

<試料Ⅲ>（1300℃，100hr加熱した拡散対）

試料Ⅱと同様，Pd源のほとんどの領域が明部であった。しかし，Fig. 3. 6－(a)のように共晶と思

われる組織や，Fig. 3. 6－(c)のようにガスが存在した痕跡も観察された。共晶組織におけるUのカウント数は，相によって異なっていたがその差は10％程度であった。

＜試料Ⅳ＞（真空中，UO_2上1680℃でPd溶解）

U6. 8at％を含有する均一な相が観察された。

3. 4. 2　X線回折法による合金の同定

得られたX線回折像をFig. 3. 7に示す。

＜試料Ⅲ，Ⅴ＞（Ⅴ：モル比　U：Pd＝1：3，水素雰囲気中1400℃で加熱）

UO_2とPdのピークが認められた。Pdのピークは半値幅が大きく，試料Ⅲではいくつかのピークが重なっているようにも見える。またピークの位置も本来の場所からずれている。純粋なPdの格子定数は3. 89Å[13]であるが，得られた像のピーク位置から計算される格子定数は3. 93～3. 96Åである。ただし，UPd_3[14)15)]のような定比組成の金属間化合物のピークは認められなかった。

また，試料Ⅴでは電気炉から取り出したときに，一部溶解して液層となっていた痕跡が認められた。

＜試料Ⅵ＞（UO_2＋1 at％Pd，空気中 800℃加熱）

U_3O_8のピークが認められたが，UO_2やPdのピークはなかった。

＜試料Ⅶ＞（Ⅵを水素雰囲気　1400℃で還元）

UO_2のピークが認められた。この他に，2θ＝40. 5，73. 7の2ケ所でピークが認められたが何によるものであるかは不明である。

Table 3. 1 UO_2試料の特性

試料	Aペレット	Bペレット
密度［g/cm^3］	9.94±0.01 (90.6%TD)	10.45±0.01 (95.4%TD)
結晶粒径［μm］	1〜10、 平均 3.3	2〜25、 平均 14.6
O/U 比	2.00	2.00
比表面積［cm^2/g］	280	20
開気孔長さ［μm］ (樹脂侵入深さ)	330	50

Table 3. 2 Aペレット中の不純物量[5] (weight, ppm)

元素	測定値
Al	16
Co	4
Ca	35
Mo	5
Si	63
Cr, Cu, Fe, Mg, Ni等は＜1	

Table 3. 3 Bペレット中の不純物量

元素	測定値	元素	測定値	元素	測定値
Ag	< 0.6	F	< 1	Dy	< 0.05
Al	< 10	Fe	< 20	Eu	< 0.05
B	< 0.4	Mg	< 4	Gd	< 0.05
C	< 10	Mo	< 5	Sm	< 0.05
Ca	< 6	N	< 10		
Cd	< 0.1	Ni	< 12	U%	88.1
Cl	< 10	Pb	< 6	H_2	0.18
Cr	< 5	Si	< 6	EBC	< 0.7
Cu	< 4	Sn	< 3	蒸発性不純物	< 3

Table 3. 6 1450℃, 200時間加熱後の拡散対中でPdと同時に検出された元素

組成 (at%)			
明部	Pd:89.6	U:10.4	
暗部	Pd:79.6	U: 0.8	Si:19.7
	Pd:85.4	U: 0.8	Si:13.8

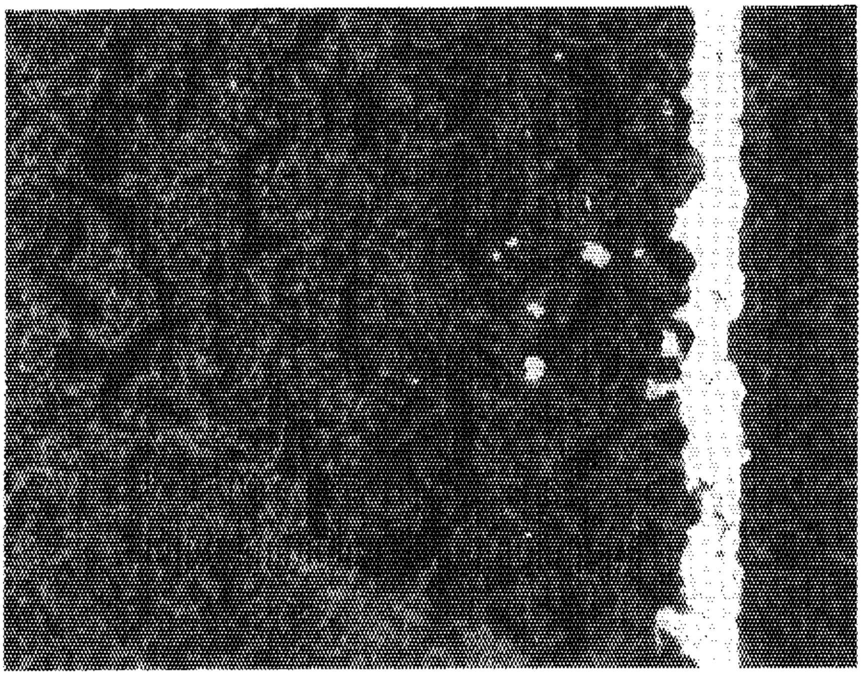
Table 3. 4　Pdの濃度分布（密度90％TDのペレットを用いた拡散対）

加熱温度（℃） 加熱時間（hr）	1800 7.5	1450 200	1400 100	1400 60	1400 20	1350 100	1300 100	1300 60
界面からの距離 （μm）	Pd濃度 （cm^2/50×420μm）							
0～20	534.047	171.338	2022.769	549.853	325.050	62.996	2.143	13.247
20～40	1034.775	325.163	47.672	208.125	5.888	18.818	3.115	3.338
40～60	41.850	94.740	34.575	3.075	15.240	1.343	0.133	0.459
60～80	57.113	136.848	1.256	3.788	8.085	1.890	0.240	0
80～100	32.259	17.597	24.394	7.228	0.765	0.135	0	0
100～150	1.544	6.959	0.593	0.060	0.366	2.058		0
150～200	0.285	1.747	1.736	0	0	0.087		0
200～250	0	2.103	0.338		0	0		
250～300	0	0.325	0.045					

Table 3. 5　Pdの濃度分布（密度95％TDのペレットを用いた拡散対）

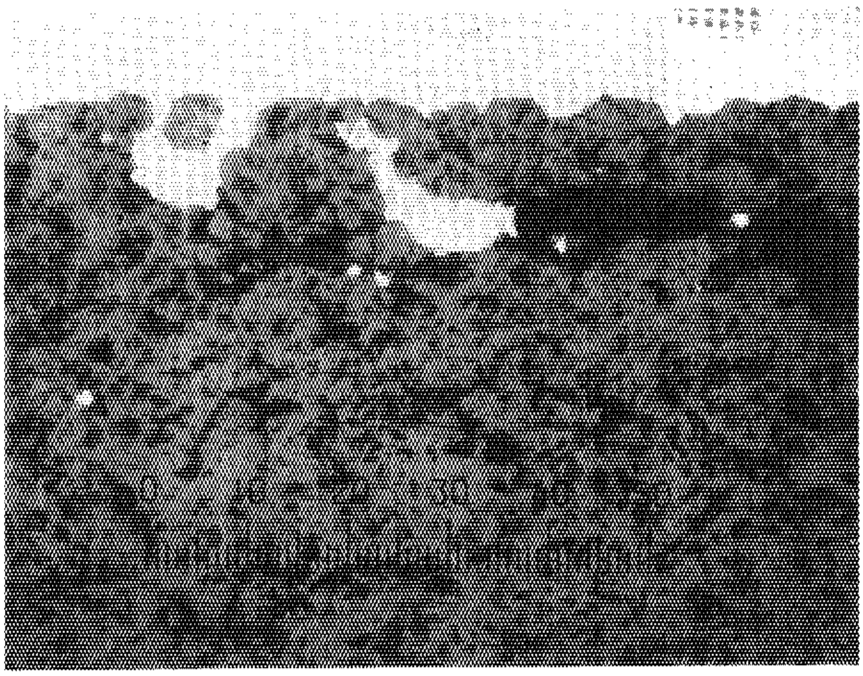
加熱温度（℃） 加熱時間（hr）	1450 200	1400 100	1400 60	1400 20	1350 100	1300 100	1300
界面からの距離 （μm）	Pd濃度 （$cm^2/50\times420\mu m$）						
0～20	1.959	882.738	103.586	6.404	3.968	0.188	3.402
20～40	5.053	392.500	36.163	1.238	1.388	0	0.107
40～60	1.416	171.388	20.475	0	2.393	0	0
60～80	0.975	0.369	2.700	0	1.808	0	0
80～100	0	0.125	0	0	0	0	0
100～150	0	0.173	0	0	0		
150～200	0	0	0	0	0		

(a)



50 μm

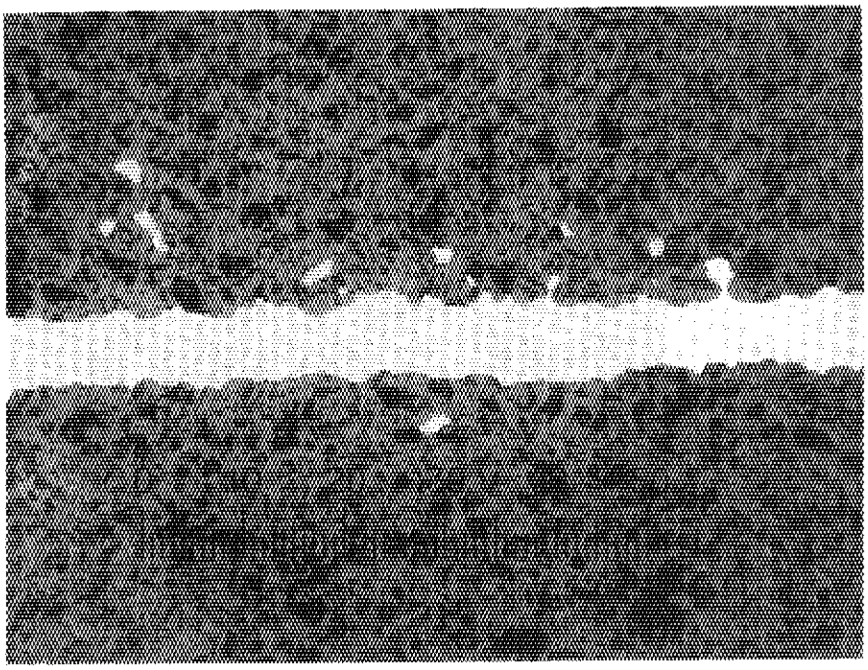
(b)



25 μm

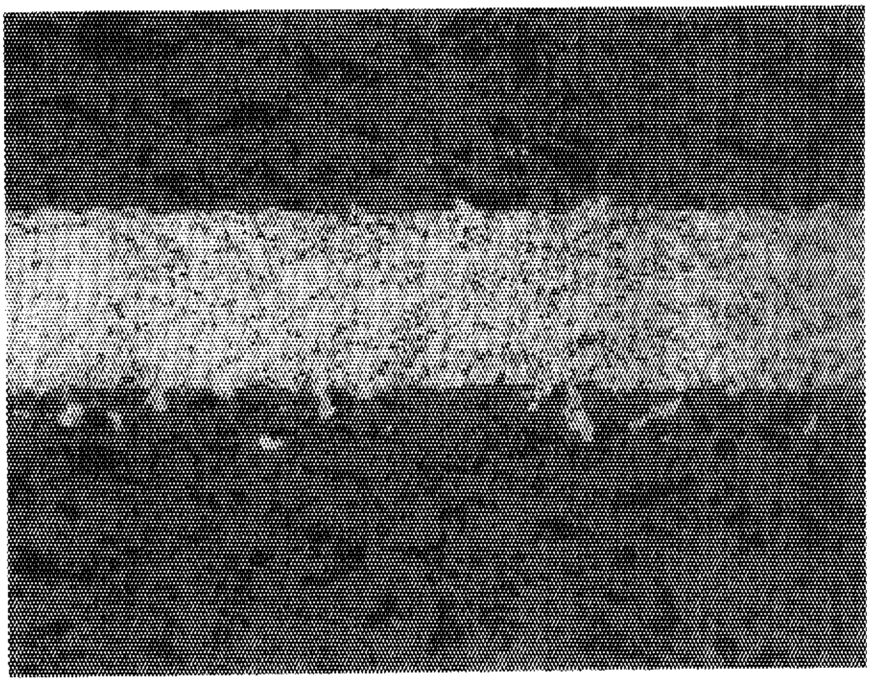
Fig. 3. 1　(a)(b)Pd／UO_2界面付近の組織写真（金属顕微鏡観察）

(c)



50 μ m

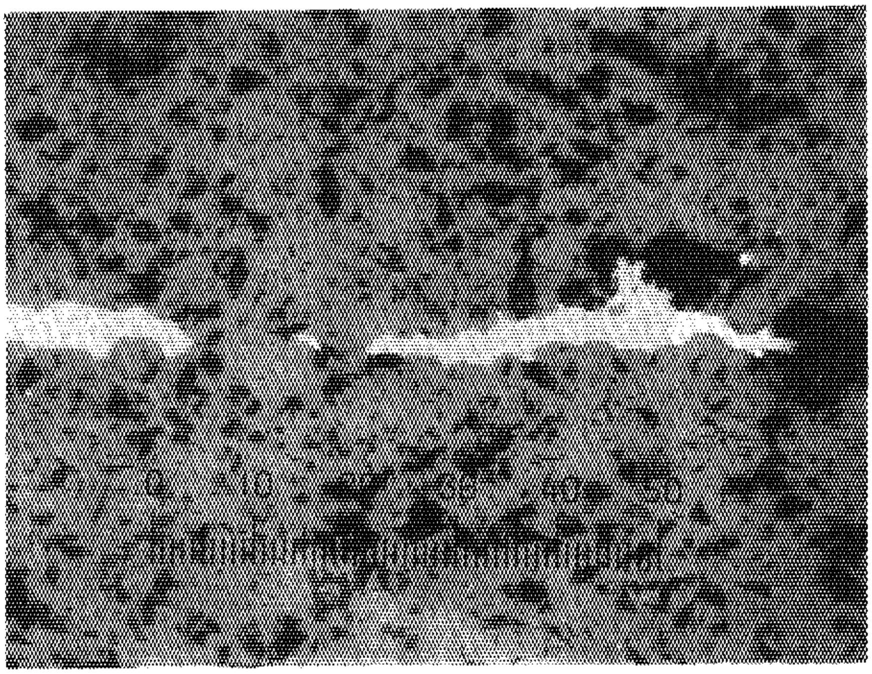
(d)



50 μ m

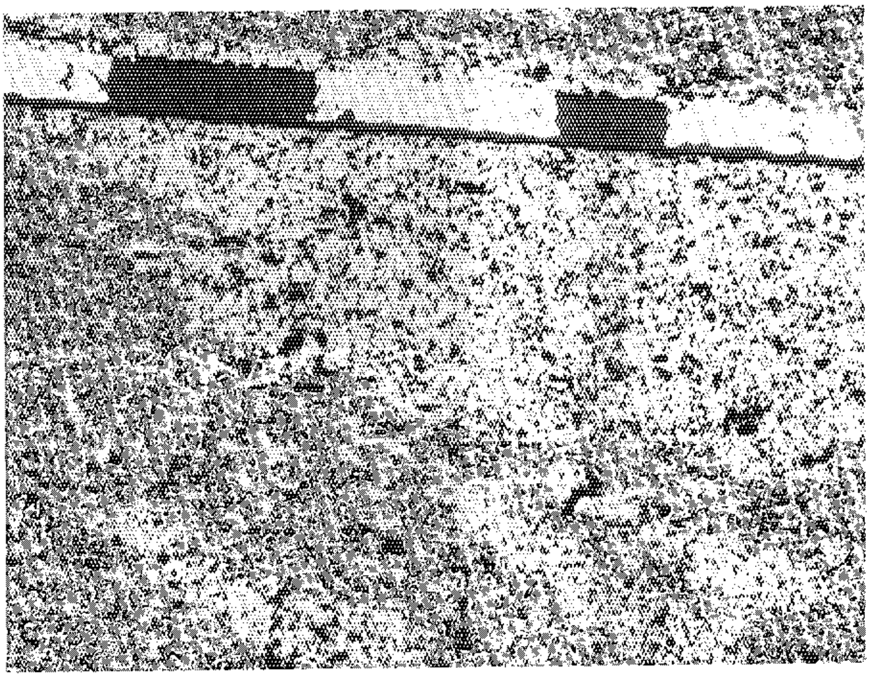
Fig. 3. 1　(c)(d)Pd／UO_2界面付近の組織写真（金属顕微鏡観察）

(e)



25 μm

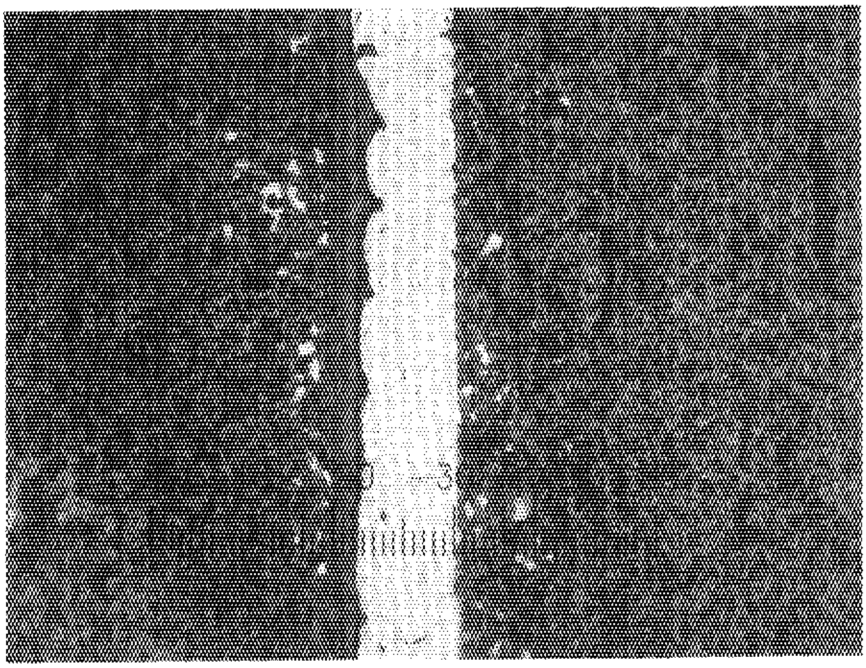
(f)



200 μm

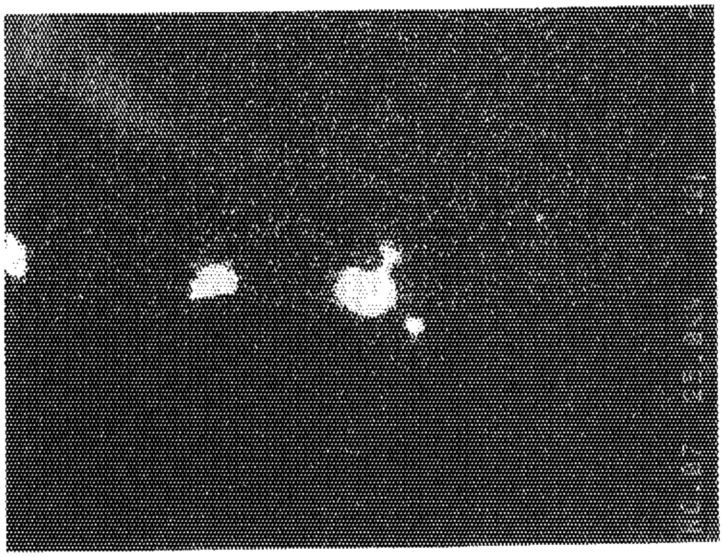
Fig. 3. 1　(e)(f)Pd／UO_2界面付近の組織写真（金属顕微鏡観察）

(g)



100 μm

(h)



(i)

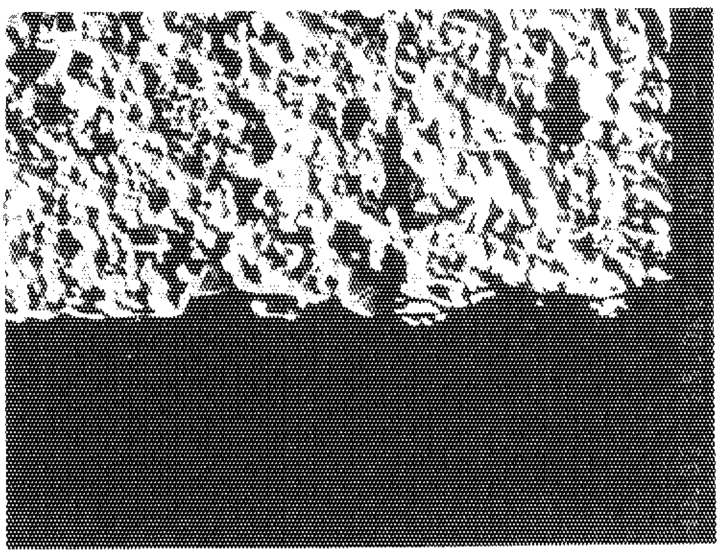


Fig. 3. 1　(g)：Pd／UO_2界面付近の組織写真（金属顕微鏡観察）

(h)：UO_2中におけるPdのX線像（Pd－Ｌα）

(i)：(h)と同じ位置のＳＥＭ像

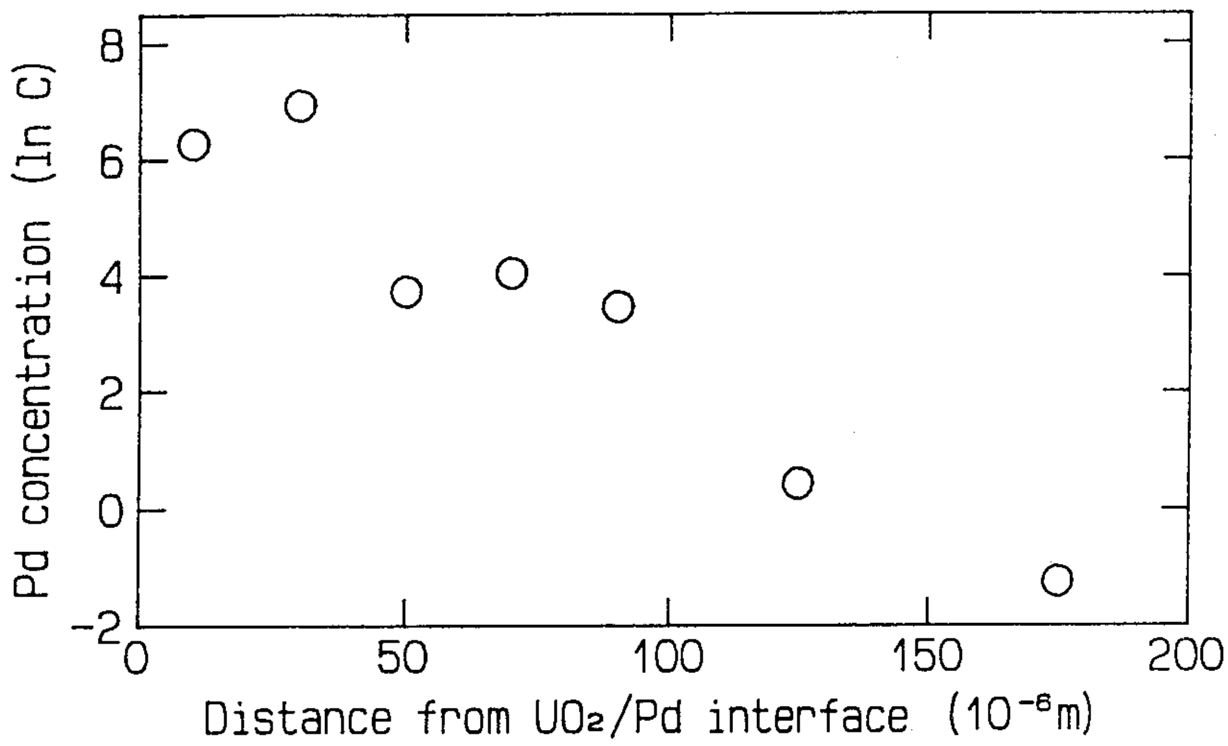


Fig. 3. 2 (a) Pdの濃度分布（90％TD 1800℃ 7.5時間加熱）

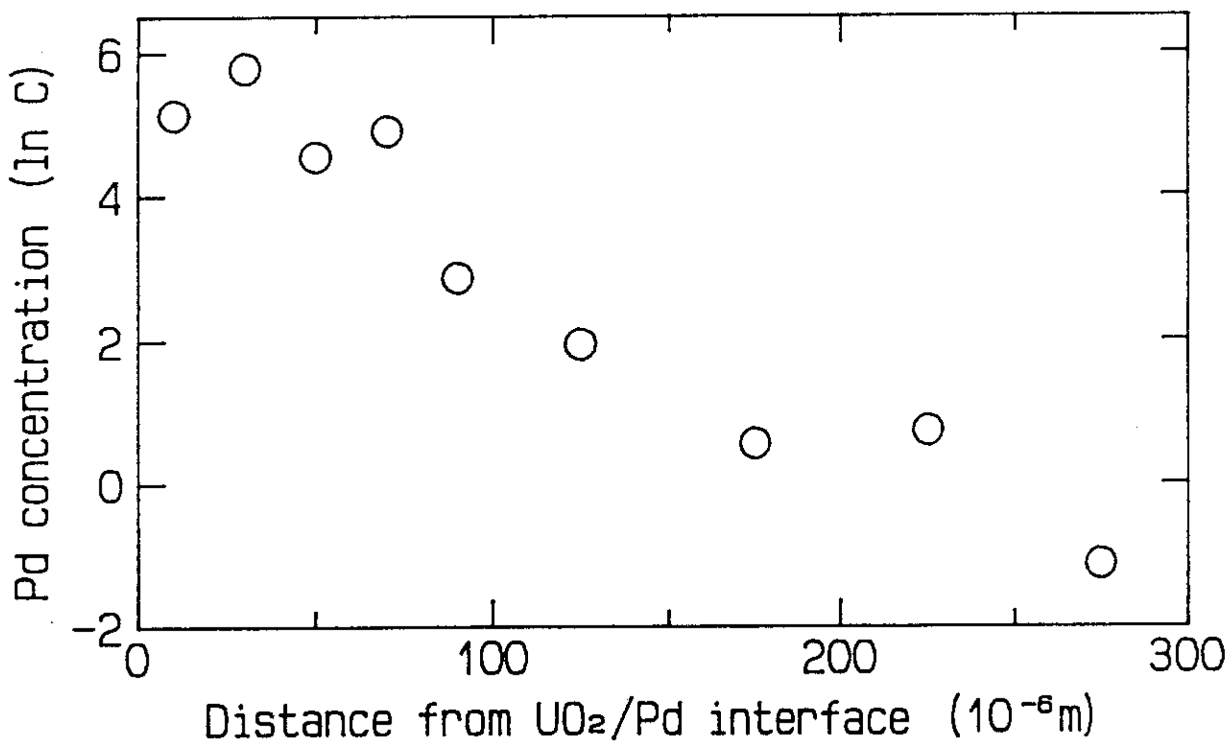


Fig. 3. 2 (b) Pdの濃度分布（90％TD 1450℃ 200時間加熱）

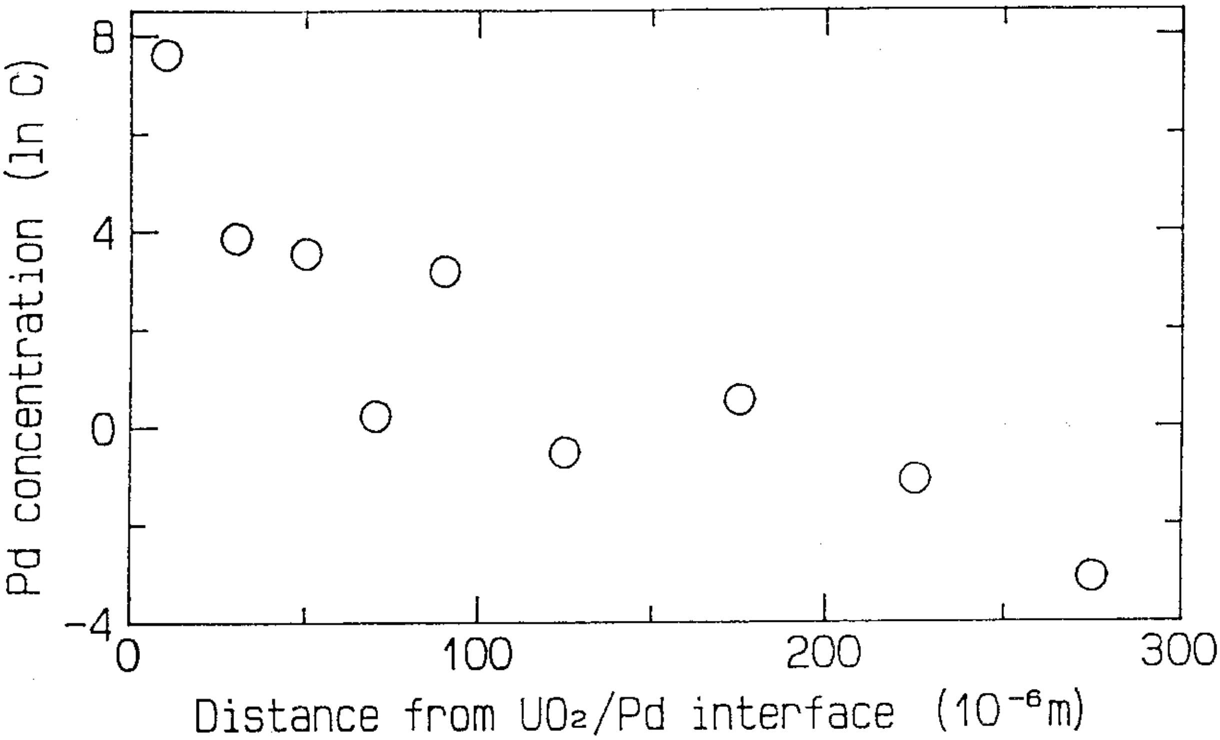


Fig. 3. 2 (c) Pdの濃度分布（90％TD 1400℃ 100時間加熱）

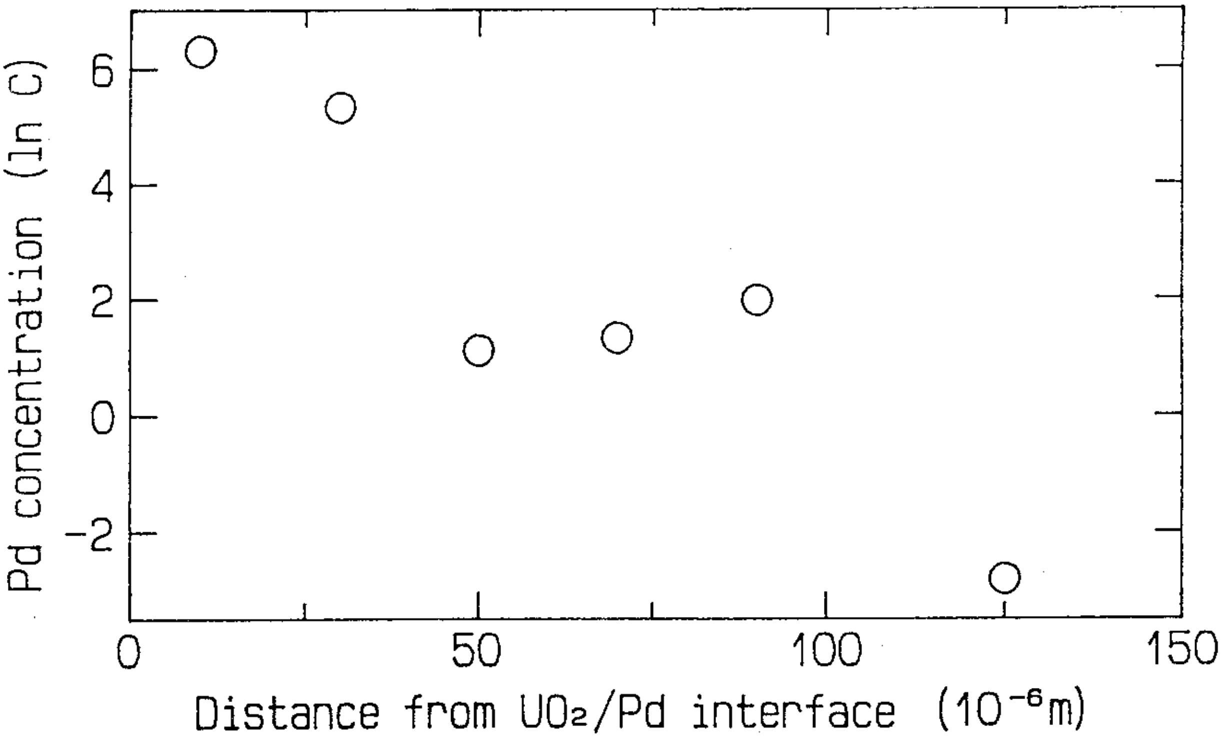


Fig. 3. 2 (d) Pdの濃度分布（90％TD 1400℃ 60時間加熱）

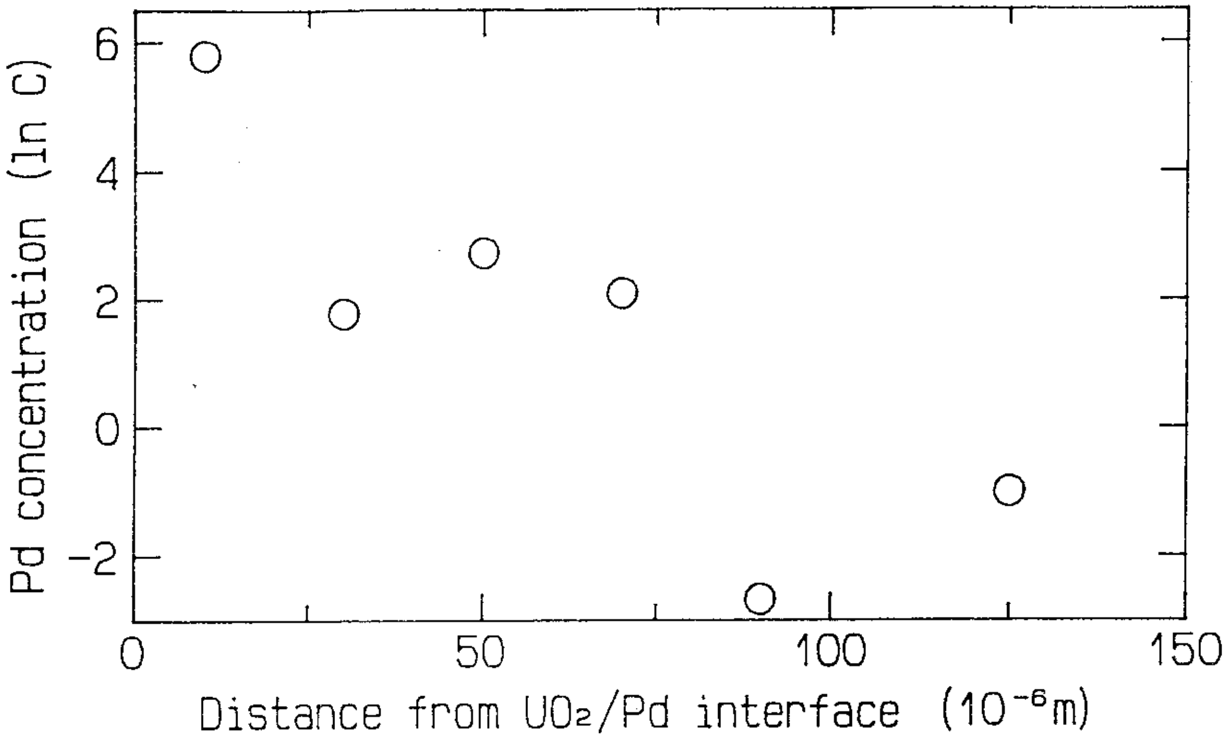


Fig. 3. 2 (e) Pdの濃度分布（90％TD 1400℃ 20時間加熱）

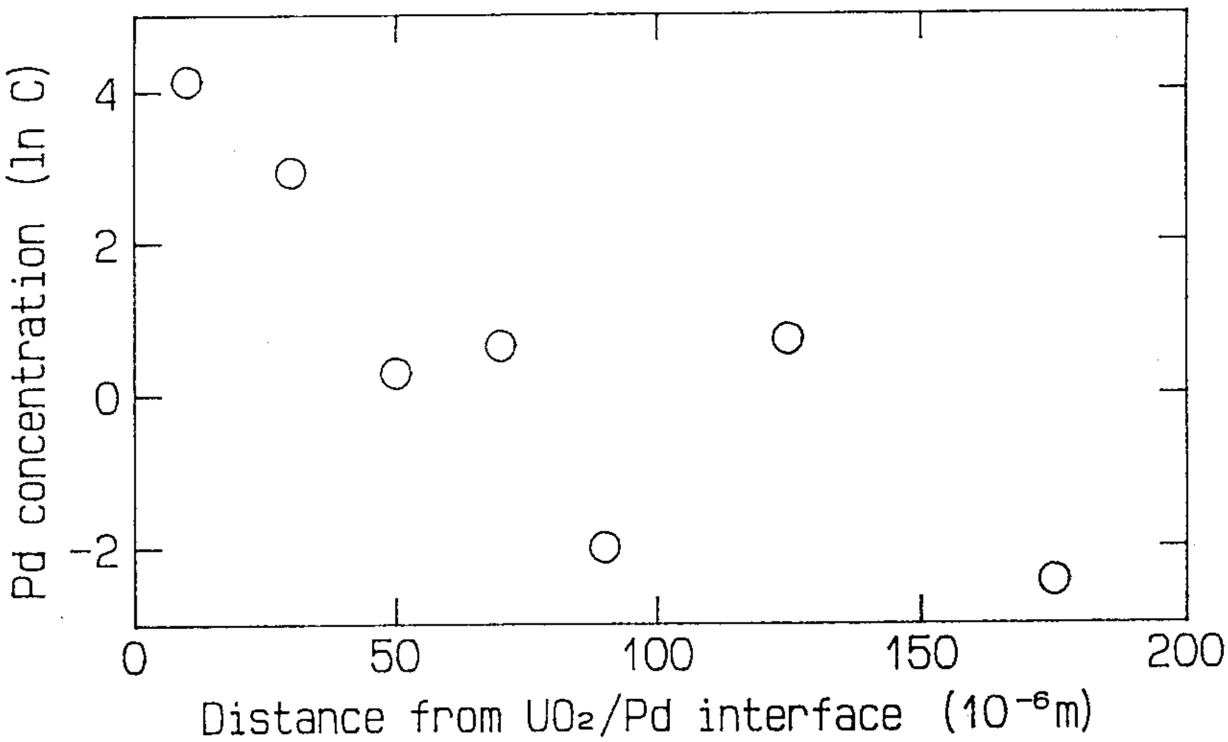


Fig. 3. 2 (f) Pdの濃度分布（90％TD 1350℃ 100時間加熱）

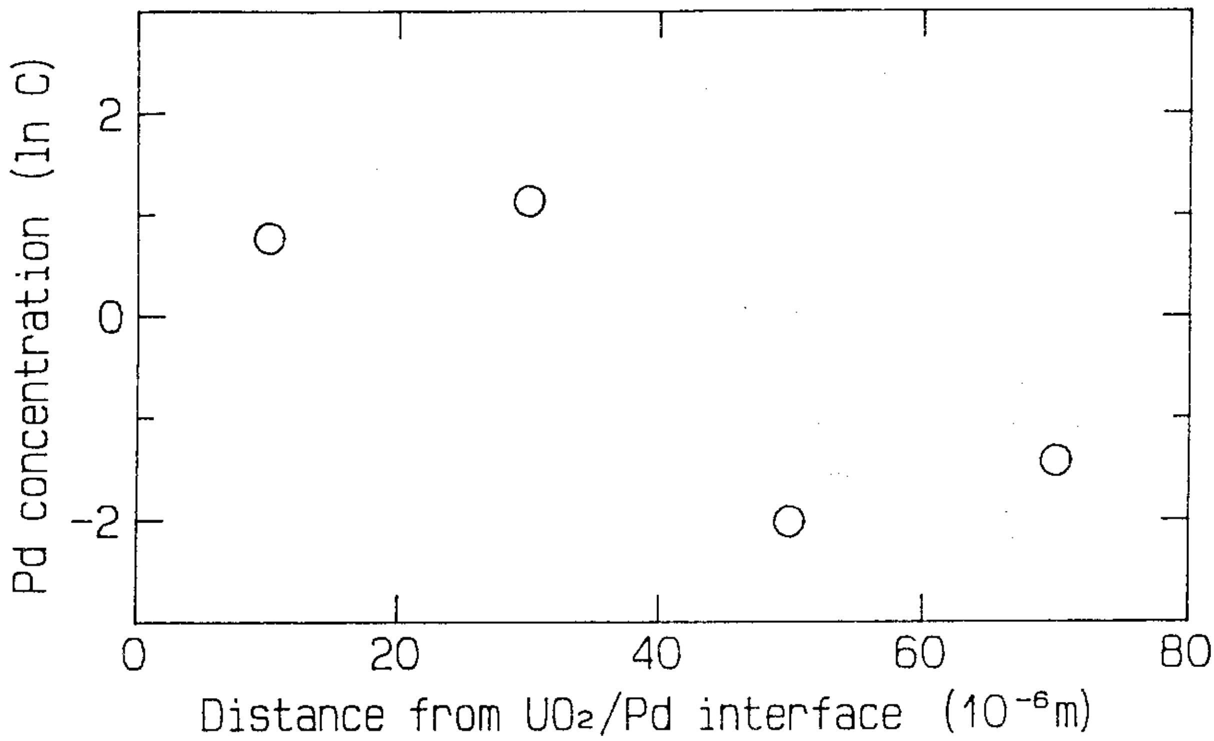


Fig. 3. 2 (g) Pdの濃度分布（90％TD 1300℃ 100時間加熱）

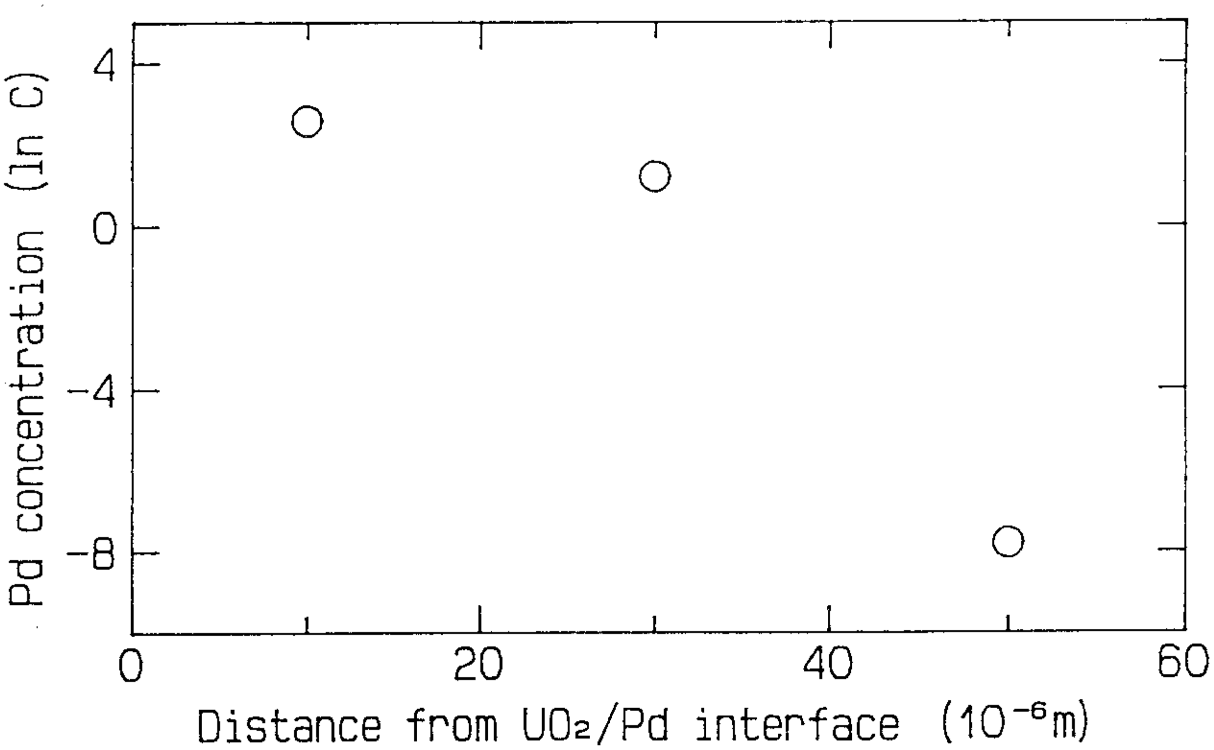


Fig. 3. 2 (h) Pdの濃度分布（90％TD 1300℃ 60時間加熱）

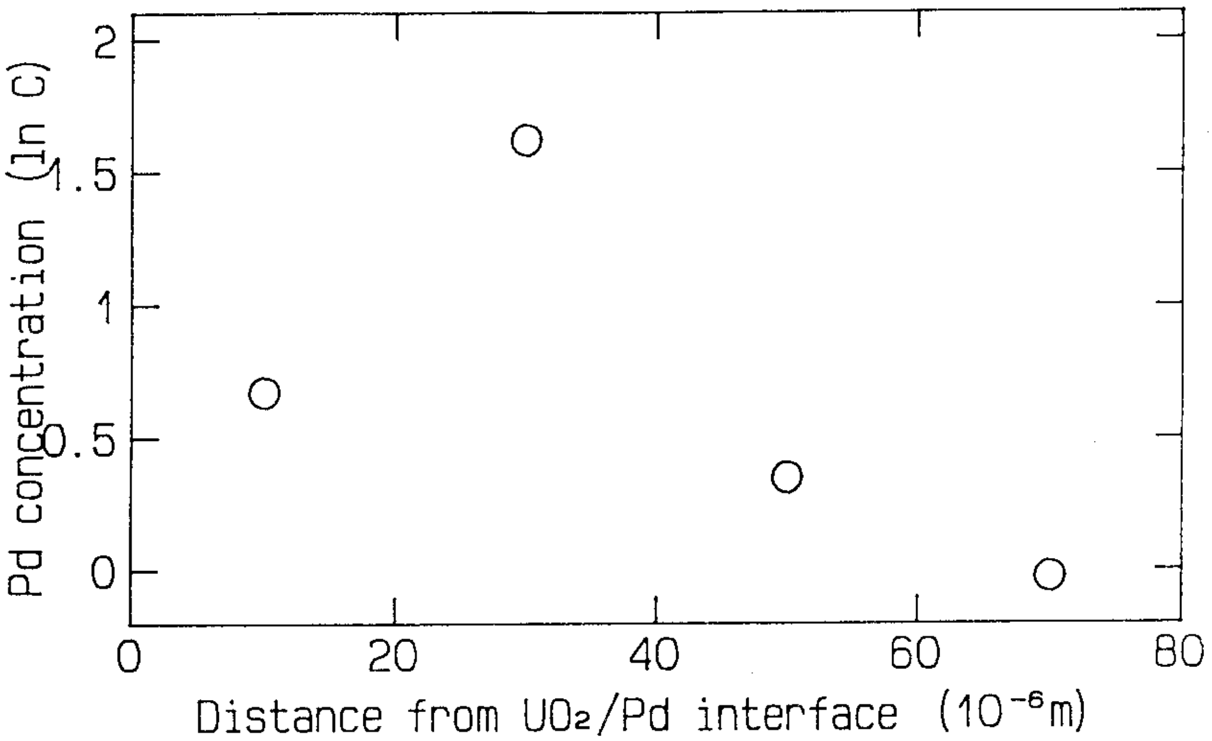


Fig. 3. 2 (i) Pdの濃度分布（95％TD 1450℃ 200時間加熱）

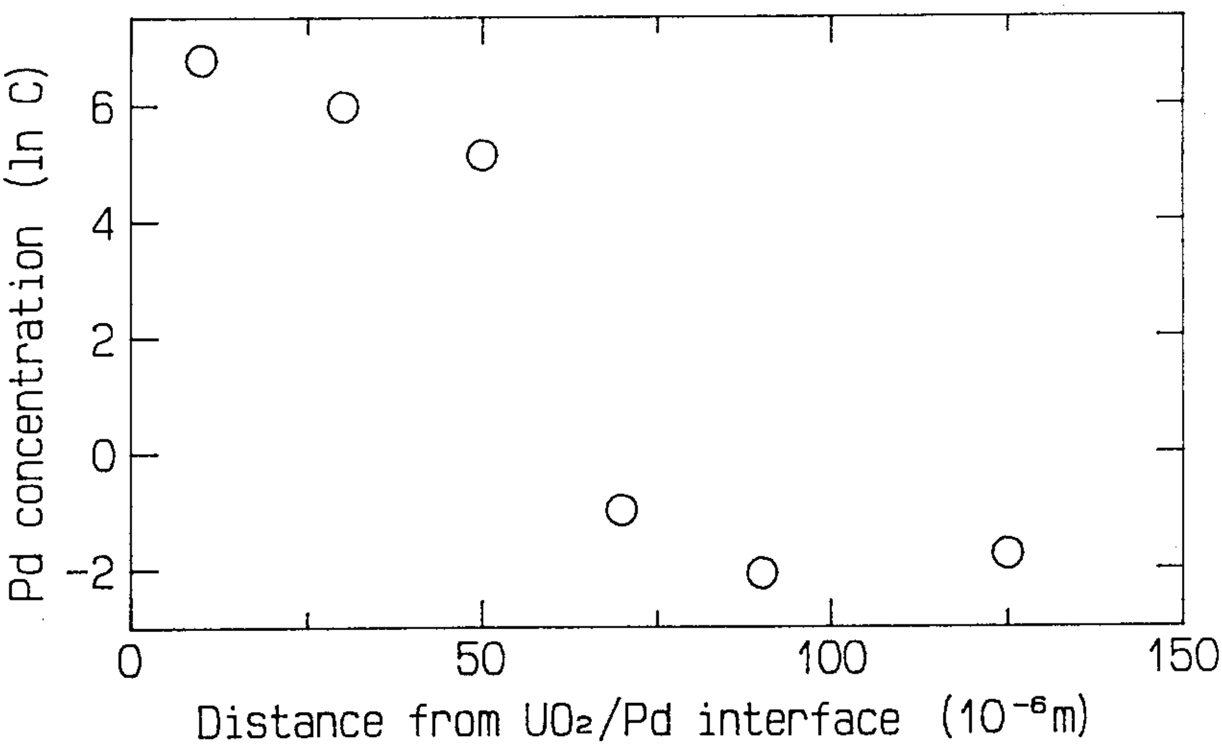


Fig. 3. 2 (j) Pdの濃度分布（95％TD 1400℃ 100時間加熱）

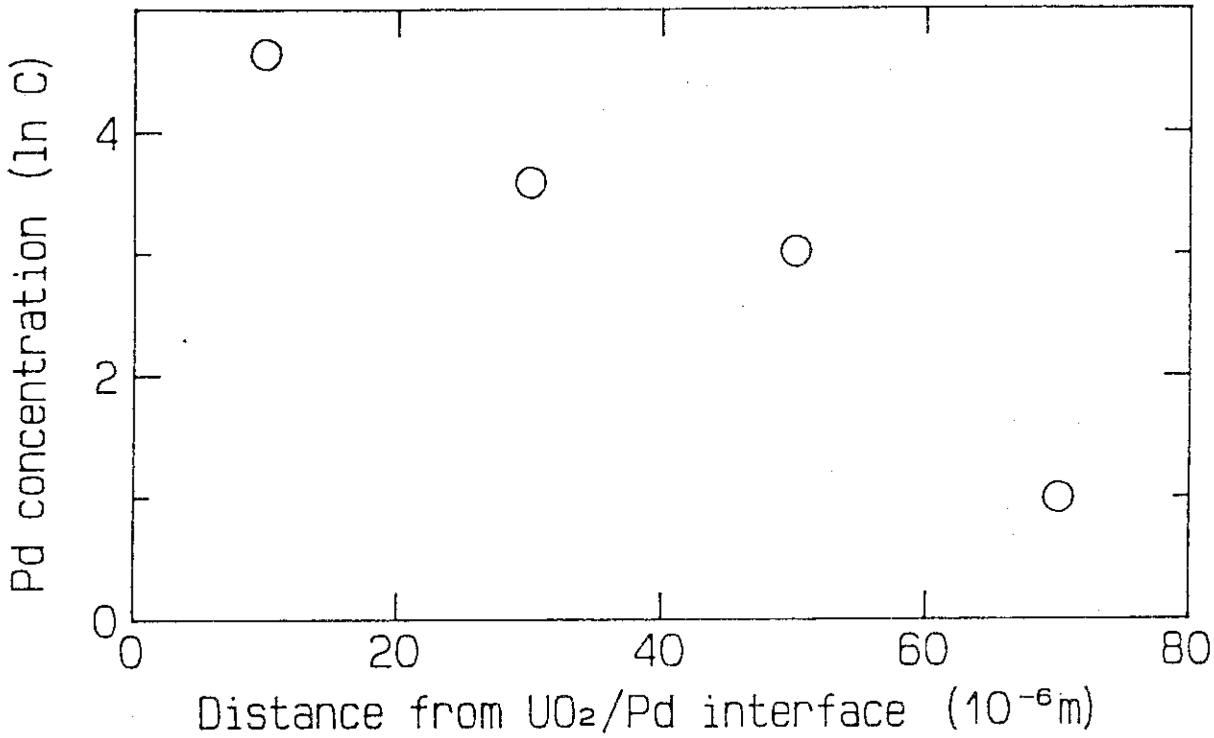


Fig. 3. 2 (k) Pdの濃度分布 (95%TD 1400℃ 60時間加熱)

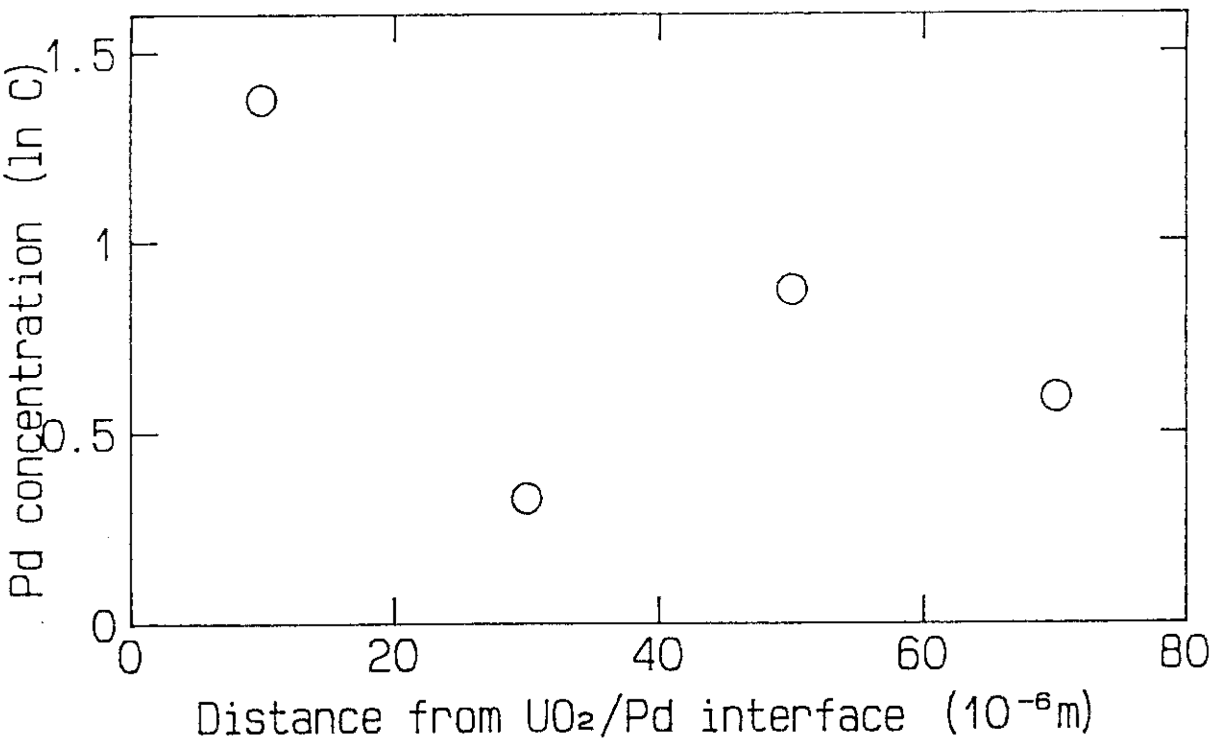
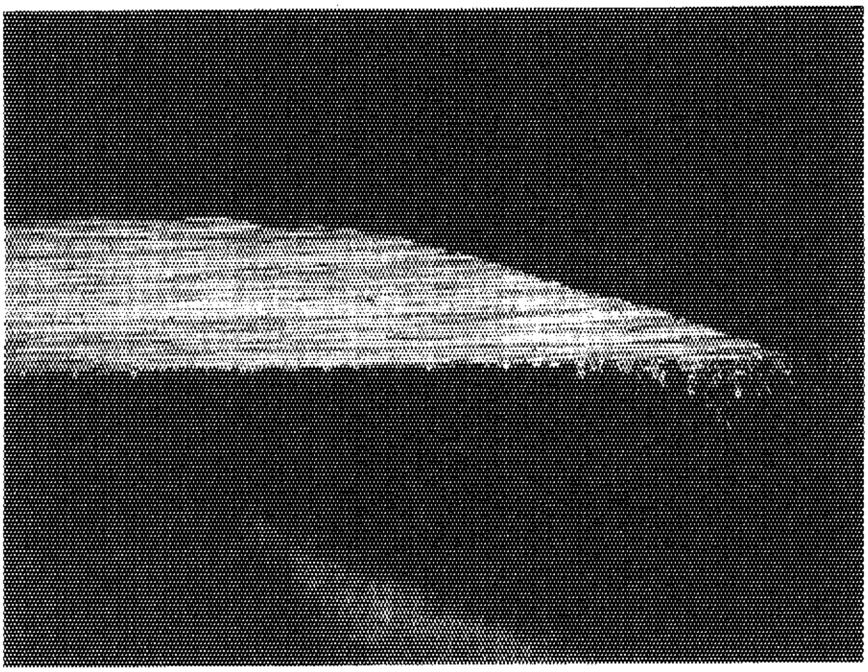


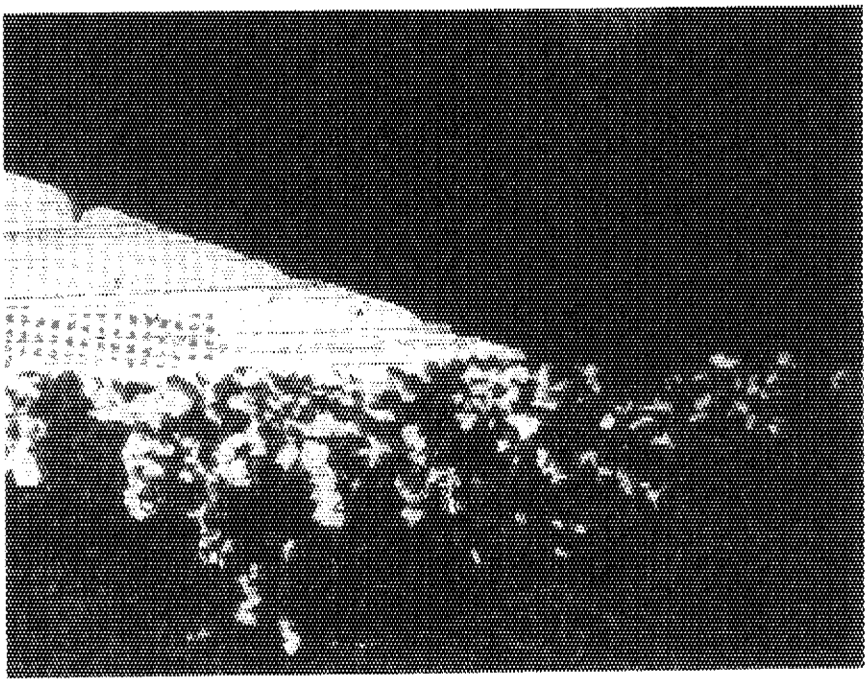
Fig. 3. 2 (l) Pdの濃度分布 (95%TD 1350℃ 100時間加熱)

(a)



200 μm

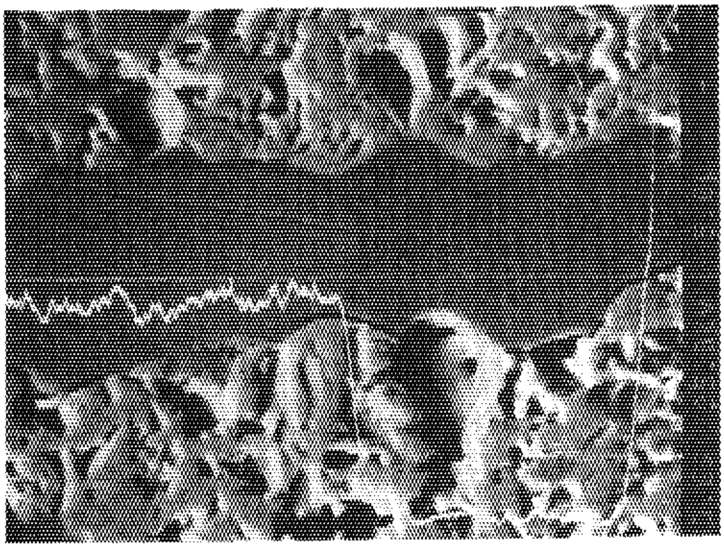
(b)



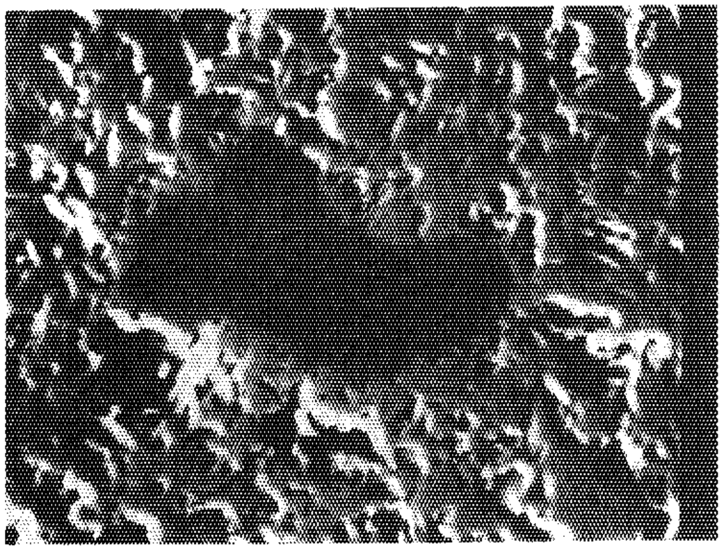
50 μm

Fig. 3. 3　UO_2ペレット上で溶解したPd（真空中，1680℃）

(a)



(b)



(c)

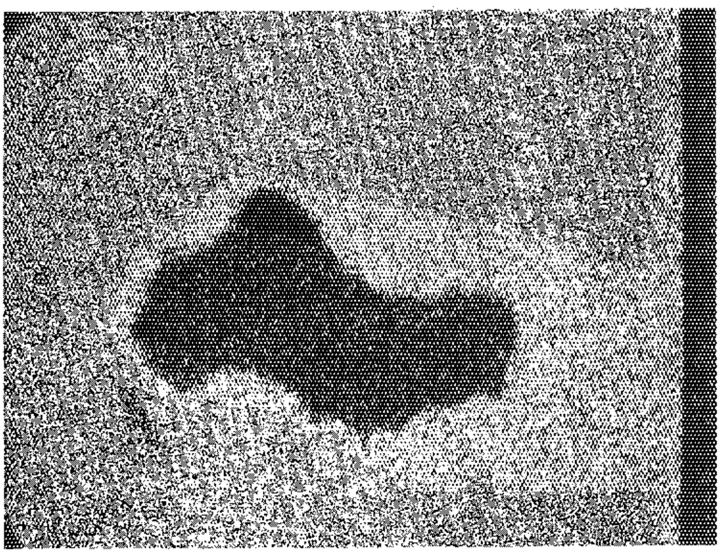


Fig. 3. 4　試料Ｉ　Ｕ－Pd合金の観察

(a)：Pd源

ＳＥＭ像

ＥＰＭＡ線分布

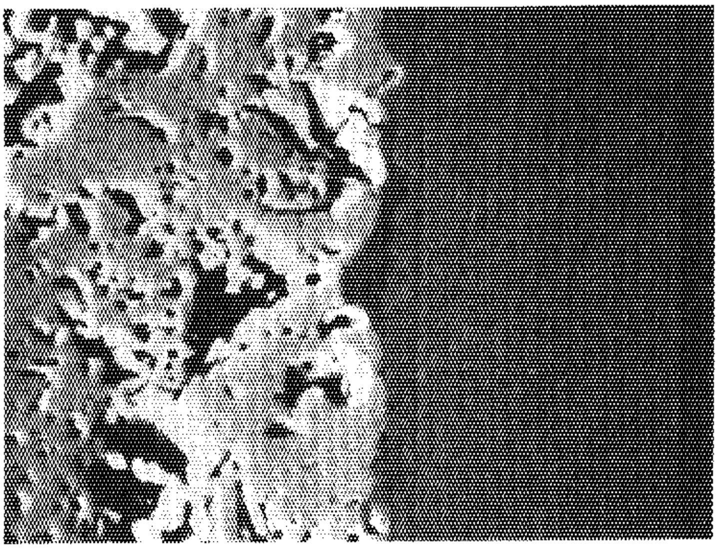
(b)：UO_2内析出物

ＳＥＭ像

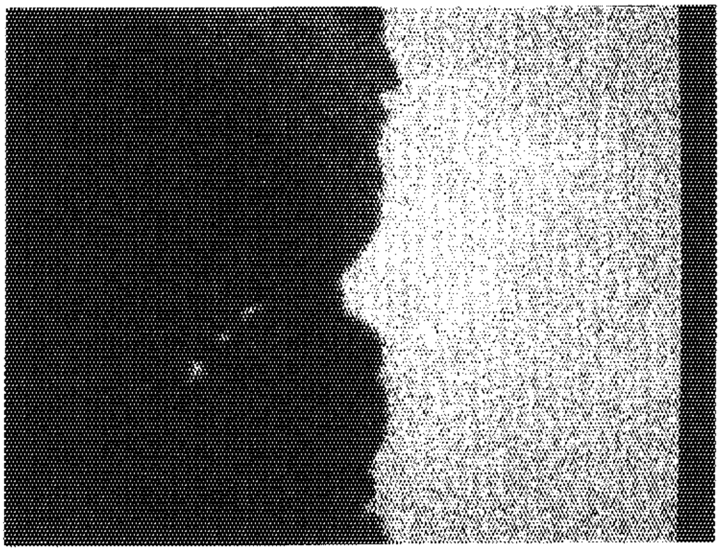
(c)：UO_2内析出物

Ｘ線像（U-Mβ）

(a)



(b)



(c)

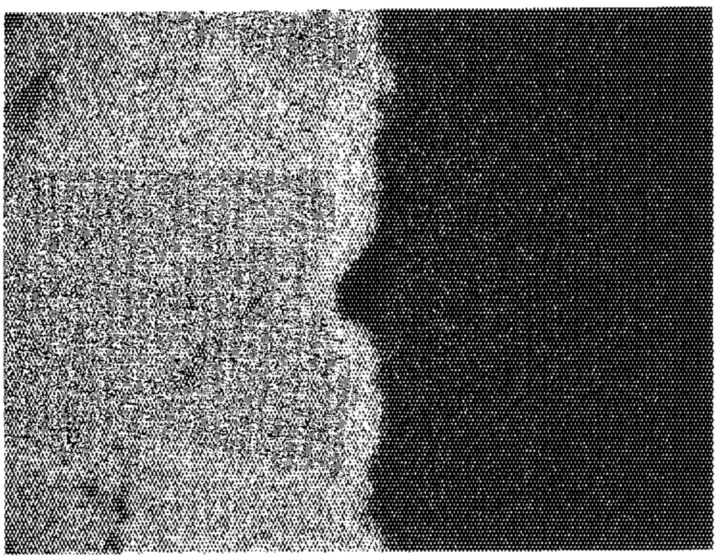
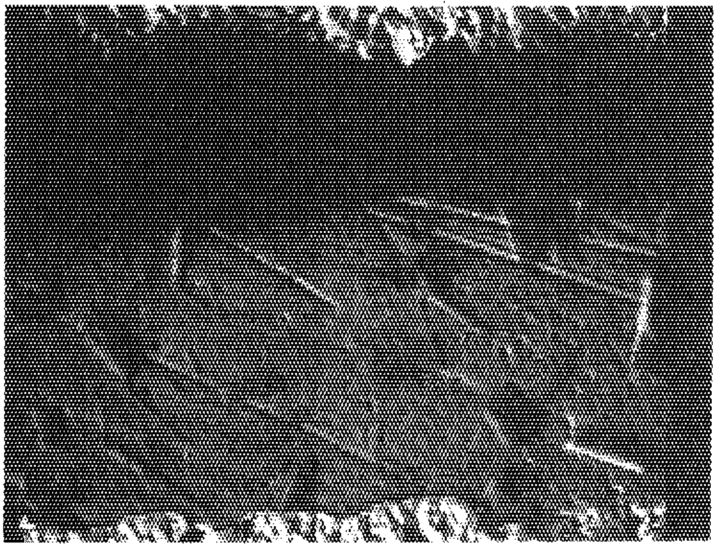
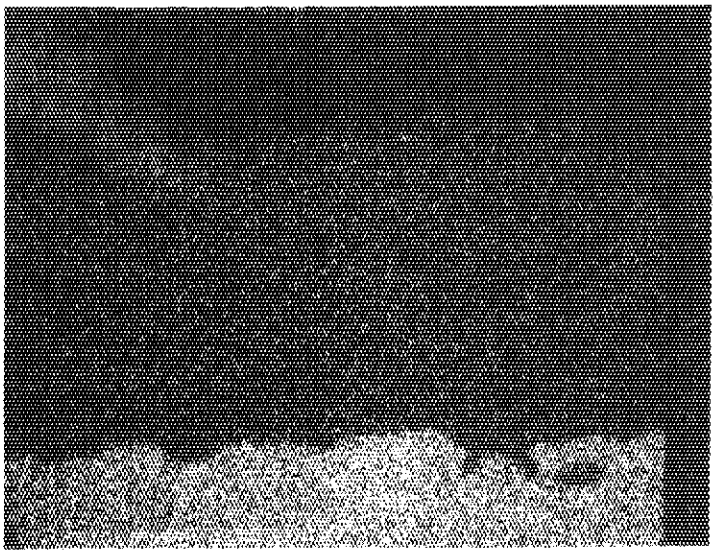


Fig. 3. 5　試料Ⅱ　U－Pd合金の観察
Pd／UO_2界面
(a)：ＳＥＭ像
(b)：Ｘ線像（Pd－Ｌα）
(c)：Ｘ線像（U-Mβ）

(a)



(b)



(c)

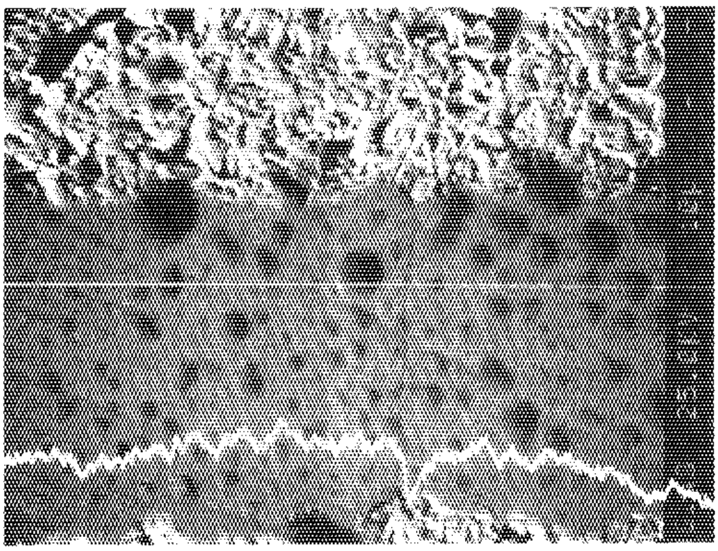


Fig. 3. 6　試料Ⅲ　U－Pd合金の観察
(a)：Pd源共晶組織
ＳＥＭ像
(b)：Pd源共晶組織
Ｘ線像（U-Mβ）
(c)：Pd源
ＳＥＭ像

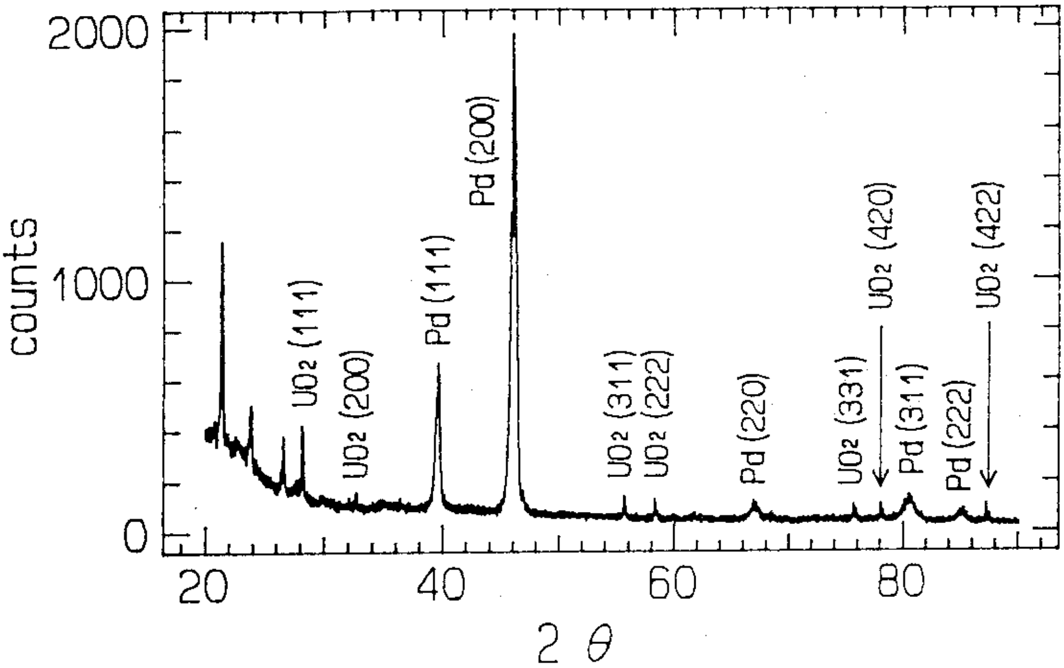


Fig. 3. 7 (a) X線回析像（試料Ⅲ）

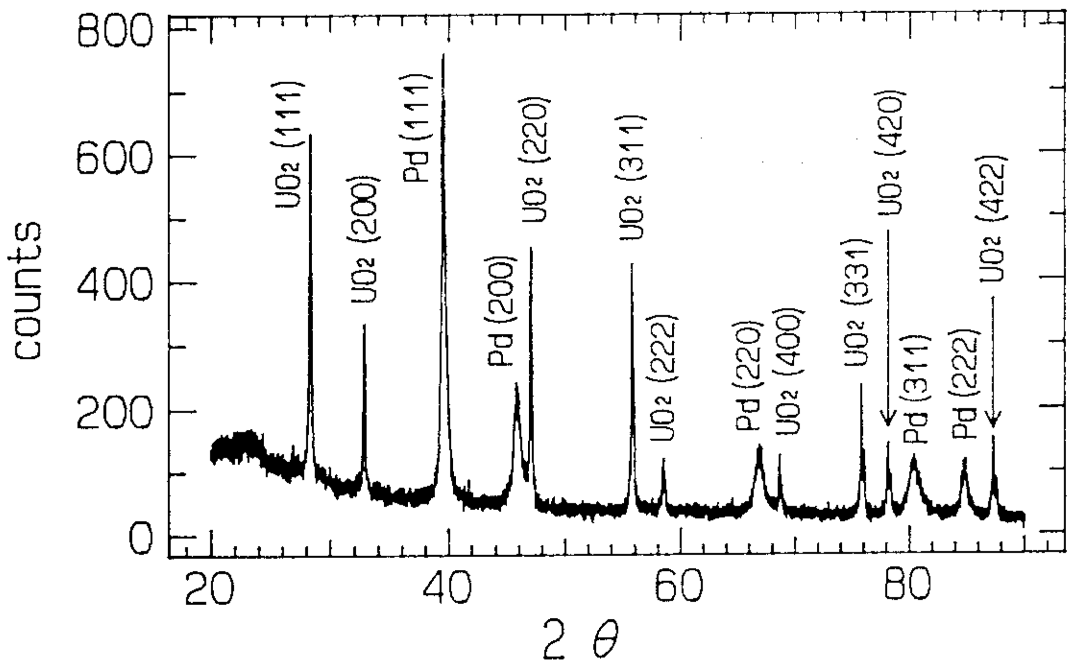


Fig. 3. 7 (b) X線回析像（試料Ｖ）

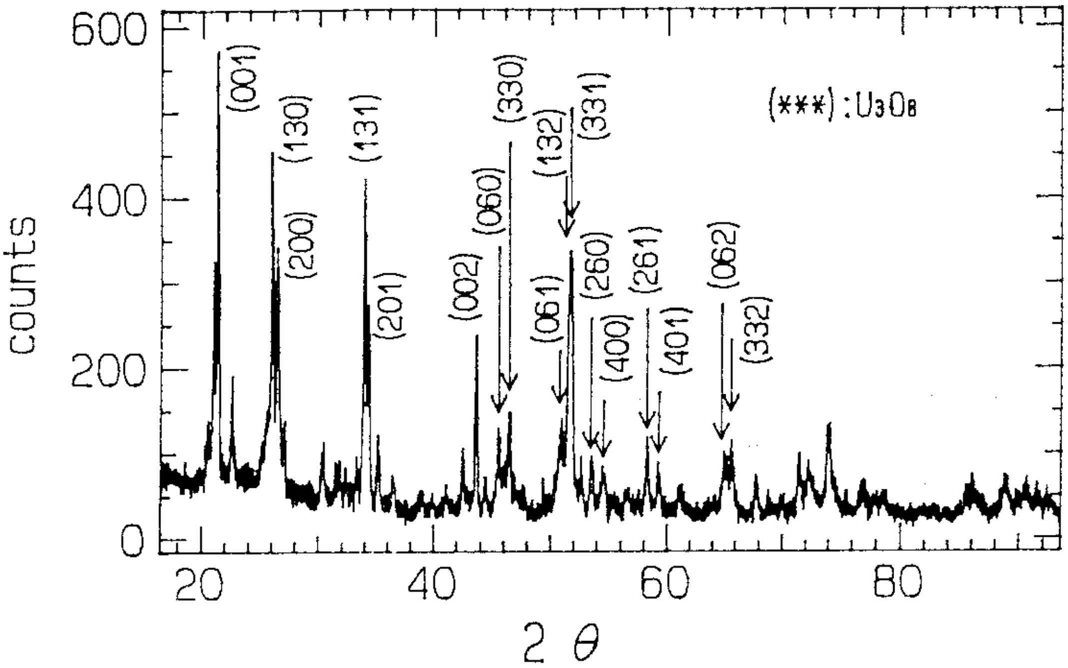


Fig. 3. 7 (c) X線回析像（試料VI）

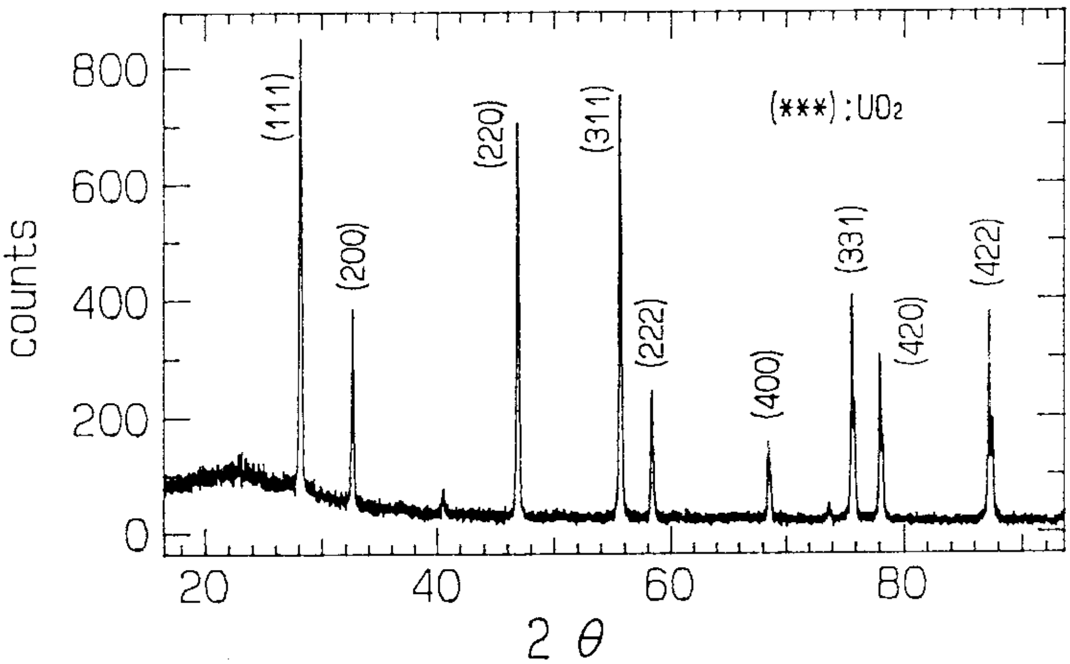


Fig. 3. 7 (d) X線回析像（試料VII）

4. 考　　察

UO_2内のPd濃度の測定方法について簡単に触れた後，Pdの移行メカニズムについて考察を行った。Pdの移行メカニズムについては，まず単純拡散としての解析を行ったが実測データを再現することができなかった。そこで，U－Pd合金形成によるPd移動の遅延効果を考慮して再度解析を行った。最後にU－Pd合金が高燃焼度燃料や，FBR燃料に与える影響について考察を行った。

4.1　Pd濃度の測定法

EPMAを用いたPd濃度の測定では，線分析の他に点分析を行うことも考えられる。それぞれのセクションを代表する点に一定時間ビームを当て，その計数量をPd濃度とする方法である。実際にこの方法を試みたところ，作業時間が短いという大きな利点はあるもののPdが析出物として存在するため，析出物近傍とそうでない部分では計数量が数桁も異なる。測定点として析出物の無い部分を選んだ場合，滑らかな濃度勾配を得ることはできるがその精度に問題が残る。界面近傍の最も計数量の多いところでも，その70％以上をバックグラウンドが占めており，しかもバックグランドの変動が10％程度と大きいためである。

結局，マトリックス中に析出物として存在するものの濃度を測定するには，線分析の方が優れているといえる。しかし析出物は不規則に点在しているものであり，データのばらつきを少なくし精度を高めるためには，より長い時間をかけてFig. 2. 3に示すよりも多くの写真を撮る必要がある。

4.2　Pdの移行メカニズム

4.2.1　単純拡散としての解析

密度95％TDのペレットを用いた試料では，Pdの侵入深さは樹脂の侵入深さと同程度であり，Pdの移動にはペレットの密度が強く影響していることがわかる。しかし，90％TDのペレットを用いた試料では，Pdの侵入深さは樹脂よりも短く，これ以外の要因の影響が大きいと考えられる。

UO_2 内に侵入したPdのうち，本実験で観察されたのはFig. 3. 1－(a), (b)のようにペレット内気孔に析出していたものだけである。Fig. 3. 1－(a)～(g)のようにUO_2とPdがよくなじんでいる状況では，もしPdが粒界を経路として移動しているのであればPdのX線像はUO_2 結晶粒を囲む多角形を示すはずである。しかし，Fig. 3. 1－(h)のようにそのようにPdが分布しているという明確な傾向はみられなかった。

EPMAの電子ビームは最大限絞っても1 μm程度であり，検出できる析出物はその数分の一が限界である。また，金属顕微鏡で観察できる析出物の限界も同程度である。したがってPdがUO_2 結晶粒界に薄い膜を形成していた可能性もあるが，検出できるほどの量には達していなかった。

また，Pdが結晶粒内に一様に分布しているような場合には，EPMAを用いてもバックグラウンドとの区別が難しく，よほど大量に侵入していないと検出できない。

いずれにしても，ペレット内気孔には10数μもの径をもつ析出物が多数観察されており，Pdのほとんどはこの経路から侵入していたと考えられる。

さらに，Pdの蒸気圧が1400℃で3.57×10^{-3}Torr[16] と比較的高いことから，Pdは気相により移動していると考えられる。また加熱後もPd源が十分に残留していたことから，境界条件

$$0 < t < \infty \quad \text{at} \quad x = 0 : C = C_0$$

$$x > 0 : C = C(t, x)$$

として，フィックの第二法則

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

を解くと
$$C = C_0 \quad \mathrm{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \qquad (1)$$

（C：Pd濃度，C_0：UO_2/Pd界面におけるPd濃度，D：拡散係数，t：加熱時間）

となる。この拡散種源一定の単純拡散の式を用いて解析を行った。その結果をFig. 4. 1に示す。なお，極端にPdの侵入量が少ないものや，ばらつきの大きなものについては解析しなかった。また，95％TDのペレットを用いた試料では，ペレット内気孔の形状がPdの移動に大きく影響しているため，単純拡散としての解析はあまり意味がないと考えられるのでここには掲載しない。

Fig. 4. 1のように，(1)式ではデータ全体を表現することができなかった。また，この解析式から求められる拡散係数をTable 4. 1に示すが，その値は1300～1800℃で10^{-14}～10^{-16}(m^2/s)である。

一方，気相による単純拡散であると仮定して気体分子論的に拡散係数を考えると，Pd分子の平均自由行程をλ，衝突頻度をΓとすればPdの拡散係数Dは

$$D = \lambda^2\Gamma/6 \quad ^{17)} \qquad (2)$$

で算出される。また，分子ｉ断面積を$\sigma(i)^2$，単位体積当たりの分子数を$n(i)$とすれば

$$\lambda = \frac{1}{\pi\Sigma\sigma(i)^2 n(i)}$$

Pdの分子量をM，分子の平均速度を$\bar{v}$とすれば

$$\Gamma = \frac{\bar{v}}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

である。系内の雰囲気はAr，H_2，Pdの混合ガス1 atmで，このうちPdの分圧が1400℃で3.57×10^{-3} Torr，H_2はArの3％であるからPdの平均自由行程$\lambda=3.55\times10^{-2}$（$\mu$m），$\Gamma=1.62\times10^{10}$($sec^{-1}$)と算出される。したがって

$$D = \lambda^2\Gamma/6 = 3.4\times10^{-6} \ (m^2/sec)$$

となり本実験で得られた値はこれよりもはるかに小さい。このことからPdの純粋な気相拡散を遅延する何らかの効果が働いていると思われる。その要因としては

1) ペレット内気孔の形状

2) セメント中の水の移動等でしばしば考えられるような，超微細気孔による蒸気のトラップ効果

3) Pd合金の形成

などが考えられる。

1)については，密度95％TDのペレットでは密度90％TDのペレットに比べPdの侵入量が極端に少なく，またPdと樹脂の侵入深さが同程度であったことから，気孔の形状が大いに影響していると考えられる。ただし，密度90％TDのペレットではPdの侵入深さが粘性の大きな樹脂よりも小さかったことから，その影響は極めて小さいと考えられる。

2)の場合にはPdはUO_2壁に一様に分布すると考えられ，Fig.3.1のように局部的に析出していたことを説明できない。

3)はPd合金成長のために，Pd蒸気がトラップされる場合である。不純物の測定では0.036wt％のSi以外目立って検出された元素がなかったことから，考えられるのはU−Pd合金とSi−Pd合金である。

一般に金属とセラミックの接触面を加熱しても良くなじまない。セラミックの表面上で金属を溶解してもその接触角θは90度以下になるのが普通である。しかし，UO_2 とPdではFig.3.3に示すように$\theta=159°$ であった。またFig.3.1に見られるように，UO_2/Pd界面で両者が良くなじんでいたことが注目された。

4.2.2 U−Pd合金

4.2.1で述べたような理由から，実際に合金が生成していたかどうかを調べたのが2.4の実験である。また，この実験とは別に，U−Pd合金が生成し得る条件について，熱力学的な観点から検討した。このことについては後で述べる。

3.4.1の結果ら，U−Pd合金が生成していたのは確かであると言える。U−Pd合金の相図[12] をFig.4.2示す。加熱後，拡散対のPd源におけるU含有量は1〜10at％であり，相図からUがPdに固溶しているα−Pdができていたと考えられる。

1300，1400℃で加熱した試料では，ほとんどの領域でUの含有量が10at％であった。これらの試料では，X線回析像でもα−Pdのピークが認められた。ピークの位置から計算される格子定数(393〜3.96Å）は，α−Pdの格子定数とU含有量の関係を調べたJ.A.Catte Rall[18] の結果と一致している。また，ピークの半値幅は大きく，組成にいくらかのばらつきがあることを示している。

純粋なPdの融点は1554℃[12] であるが，Uが固溶したことによる凝固点降下のため，実験温度では液相と固相（α−Pd）の共存領域にあったと考えられる。Fig.3.1で，PdがUO_2 を良く濡らしているのはこのためであろう。

一方，1300℃で加熱した試料では一部共晶らしき組織が観察された。相図から，1300℃ではα相とε相の共晶が現れることがわかるが，Uの含有量が10at％程度であることや，相の違いによるU含有量の差が小さいことから，冷却の過程でκ相が析出したと考えるべきであろう。また別の場所では，ガスが存在していたと思われるような丸いくぼみが残っていた。これは，UがPdと反応したことにより余った酸素が放出された痕跡ではないかと推測される。

また真空中1600℃で加熱した試料では，還元雰囲気ではなかったこともかかわらず，6.8at ％のUを含有する均一なα－Pdが観察された。Uの含有量が他の試料より少なかったのは，還元雰囲気ではなかったこと，加熱時間が短かくUが十分拡散しなかっこことによるものであろう。

1450℃で加熱した試料では大きく分けて2相の合金が観察されたが，そのうちの一方の相からは20at％近くものSiが検出された。SiはPd箔内にもともと不純物として存在していたが，その濃度は平均0.036wt％（1.08at％）である。10at％以上ものSiを含む相はかなり大きな領域を占めており，たまたまこの試料に用いたPd箔がSiの大きな塊を含有していたと推測される。他の試料では，この相はほとんど観察されなかったが加熱温度の違い等によるものではなく，単にPd中の不純物量の違いによるものと考えられる。

U－Pd合金のうち高温で安定なのは，相図から判断するとUPd_3であり実際にUC_2燃料などではUPd_3の生成が観察されている[3)]。本実験ではUPd_3の生成は認められなかったが，UPd_3が安定なため，上述したような合金が生成したと考えられる。

4.2.3　合金生成モデルによる解析

合金生成による，Pd蒸気捕獲の一次の速度定数kをPdの気相移動を遅延する効果として仮定すると，フィックの第二法則より

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}-kC \tag{3}$$

とかける。境界条件を

$$0<t<\infty \quad \text{at} \quad x=0: C=C_0$$
$$x>0: C=C(t,x)$$

とすると(3)式の解析解は

$$C=\frac{C_0}{2}\left\{\exp\left(-x\sqrt{\frac{k}{D}}\right)\mathrm{erfc}\left(-\sqrt{kt}+\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)+\exp\left(x\sqrt{\frac{k}{D}}\right)\mathrm{erfc}\left(\sqrt{kt}+\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\}$$

となる[17) 19)]。この式を用いて解析を行った結果がFig. 4. 3である。このとき，拡散係数として(2)式で計算される理論値を用い，曲線がデータに最もよく適合するように速度定数kを選んだ。このkの値をTable 4. 2に示す。

ここで得られたkの値には一定の規則性が見られず，合金形成の速度について考察を進めることはできなかった。しかし，Pd捕獲の速度定数kを導入することによりFig. 4. 3に示すように，ほぼ

全ての範囲にわたって実測データを再現することができた。

4.3　U－Pd合金生成の条件

本研究と類似したものとしてRosa L. YangとO. R. OlanderがUO₂ 中でのRuの移動について調べており，UO₂中で合金URu₃が形成されたと報告している[20]。また，URu₃が生成する条件を熱力学的に計算し，2020Kで酸化ウランのO/U比が1.999 以下であるとしている。

ウラン合金生成の自由エネルギー[12] を比べると，Table 4.3に示すようにU－Ru系よりもU－Rh系，さらにそれよりもU－Pd系の方が安定であることがわかる。

そこで，Ruについて同様の手法，データを用いると同じ結果が得られることを確認した後，URd₃の生成し得る条件を計算した。その計算方法を以下に示す。

$$UO_2 + \frac{x}{2} O_2 \rightarrow UO_{2+x} \quad \cdots\cdots ①$$

$$+)\quad UO_2 + 3Pd \rightarrow UPd_3 + \frac{2+x}{2} O_2 \quad \cdots\cdots ②$$

$$UO_2 + 3Pd \rightarrow UPd_3 + O_2$$

①より

$$UO_{2+x} + \frac{dx}{2} O_2 \rightarrow UO_{2+x+dx} \quad \cdots\cdots ①$$

①が平衡のとき

$$\mu(UO_{2+x}) + \frac{dx}{2}\mu(O_2) = \mu(UO_{2+x+dx})$$

よって

$$d\mu(UO_{2+x}) = \frac{1}{2}\mu(O_2)dx$$

$$\int_0^x d\mu(UO_{2+x}) = \frac{1}{2}\int_0^x \mu(O_2)dx$$

$$\mu(UO_{2+x}) - \mu(UO_2) = \frac{1}{2}\int_0^x \mu(O_2)dx \quad \cdots\cdots ③$$

②が平衡のとき

$$\mu(UO_{2+x}) + 3\mu(Pd) = \mu(UPd_3) + \frac{2+x}{2}\mu(O_2)$$

③を代入して移行

$$\mu(\mathrm{UPd_3})=\mu(\mathrm{UO_2})+\frac{1}{2}\int_0^x\mu(\mathrm{O_2})dx-\frac{2+x}{2}\mu(\mathrm{O_2})+3\mu(\mathrm{Pd})$$

一方

$$\mu(\mathrm{UPd_3})=\Delta G_f^0(\mathrm{UPd_3})+\mu^0(\mathrm{U})+3\mu^0(\mathrm{Pd})$$

$$\mu(\mathrm{UO_2})=\Delta G_f^0(\mathrm{UO_2})+\mu^0(\mathrm{U})+\mu^0(\mathrm{O_2})$$

$$\mu(\mathrm{O_2})=\Delta\overline{G}(\mathrm{O_2})+\mu^0(\mathrm{O_2})$$

これより

$$\begin{aligned}&\Delta G_f^0(\mathrm{UPd_3})+\mu^0(\mathrm{U})+3\mu^0(\mathrm{Pd})\\&\quad=\Delta G_f^0(\mathrm{UO_2})+\mu^0(\mathrm{U})+\mu^0(\mathrm{O_2})+\frac{1}{2}\int_0^x\left\{\Delta\overline{G}(\mathrm{O_2})+\mu^0(\mathrm{O_2})\right\}dx\\&\quad\quad-\frac{2+x}{2}\Delta\overline{G}(\mathrm{O_2})-\frac{2+x}{2}\mu^0(\mathrm{O_2})+3\mu^0(\mathrm{Pd})\end{aligned}$$

$$\Delta G_f^0(\mathrm{UPd_3})=\Delta G_d^0(\mathrm{UO_2})+\frac{1}{2}\int_0^x\Delta\overline{G}(\mathrm{O_2})dx-\frac{2+x}{2}\Delta\overline{G}(\mathrm{O_2}) \qquad (4)$$

UO_2, UPd_3の生成自由エネルギー[12]，UO_{2+x}内の酸素ポテンシャル[21) 22)]から，上式により計算を行ない，UO_2の酸素ポテンシャルが化学両論組成のときよりも高いような条件でも，熱力学的にUPd_3合金が生成し得るという結果が得られた。

4.4　U－Pd合金がＬＷＲおよびＦＢＲの燃料に与える影響

^{239}Puでは^{235}Uに比べて貴金属FPの核分裂収率が大きい。このため^{239}Puの核分裂割合の大きな高燃焼度燃料や，混合酸化物燃料ではPdの生成量が多く，再処理の際にU－Pd合金生成の影響が無視できなくなる可能性がある。

Pdは燃料内で主にMo－Ru－Tc－Pd合金中に存在[1]していることが知られている。また，酸素ポテンシャルがMo/MoO_2 平衡時よりも高くなるとMo－Ru－Tc－Pd合金が急増し，燃焼度の増大に伴ってその傾向が強くなるという報告[23] もある。しかし，もしU－Pd合金が安定であれば，金属間化合物生成の核になる場合や，再処理の際の不溶性残査となる可能性がある。そこでMo－Pd合金とU－Pd合金の生成条件を比べてみた。

<MoO_2の生成>

1273KでMo/MoO_2平衡のときの酸素ポテンシャルは

$$\Delta\overline{G}(\mathrm{O_2})=-363.9\,\mathrm{kJ/mol}$$ [24]

$$\mathrm{Mo}+\mathrm{O_2}\rightleftharpoons\mathrm{MoO_2}$$

が平衡のとき

$$\mu(M_0)+\mu(O_2)=\mu(M_0O_2)$$

$$\mu(M_0)=\mu^0(M_0)$$

$$\Delta\overline{G}(O_2)=\mu(O_2)-2\mu^0(O)$$

$$\Delta G_f^0(M_0O_2)=\mu(M_0O_2)-\mu^0(M_0)-2\mu^0(O)$$

より

$$\Delta G_f^0(M_0O_2)=\Delta\overline{G}(O_2)=-363.9\mathrm{kJ/mol}$$

一方，MoとPdの反応

$$M_0O_2+2Pd\rightleftharpoons M_0Pd_2+O_2$$

が平衡のとき

$$\mu(M_0O_2)+2\mu(Pd)=\mu(M_0Pd_2)+\mu(O_2)$$

$$\Delta G_f^0(M_0Pd_2)+\Delta\overline{G}(O_2)=\Delta G_f^0(M_0O_2)$$

$$\Delta G_f^0(M_0Pd_2)=-2.4\mathrm{kcal/mol}=-10.05\mathrm{kJ/mol}$$ [25]

より

$$\Delta\overline{G}(O_2)=-363.9+10.05\mathrm{kJ/mol}$$

$$=-353.85\mathrm{kJ/mol}$$

Mo－Uの相図[26] を見る限りMoとUは870K以上で安定な合金をつくらない。したがってUとMoが反応しないと仮定すれば，UO_2内の酸素ポテンシャルが

$$\Delta\overline{G}(O_2)=-353.85\mathrm{kl/mol} \qquad (5)$$

以下になるとMoO_2が生成する方向に反応が進む。

<UPd_3の生成>

(4)式を用いて，1273K でUO_{2+x}/UPd_3が平衡になるときのUO_{2+x}内の酸素ポテンシャルを計算すると

$$\Delta\overline{G}(O_2)=-310.12\mathrm{kl/mol} \qquad (6)$$

$$(O/U\ \ ratio: 2.0014)$$

(5)，(6)より，酸素ポテンシャルが－353.85～－310.12の間にあるときは，UPd_3は生成するが$MoPd_2$は生成しないことになる。つまり，以上の計算からは$MoPd_2$ よりもUPd_3の方が生成しやすいことがわかる。

他の貴金属との関係もあり，この計算だけから判断することはできないがU－Pd合金が比較的安定に存在するという可能性を指摘できる。今後LWRの高燃焼度化やFBRの燃料開発を進めるにあたって，UとPdが合金化しやすいということを考慮する必要がある。

Table 4.1　UO_2ペレット（密度90%TD）内におけるPdの拡散係数
単純拡散として解析を行った場合

温度（℃）	拡散係数（m^2/s）
1800	2.9×10^{-14}
1450	2.0×10^{-15}
1400	1.2×10^{-15}
1350	1.0×10^{-15}
1300	9.2×10^{-16}

Table 4.2　Pd捕獲の速度定数kの値

温度（℃）	速度定数 k
1800	9500
1450	2500
1400	17000
1350	10000
1300	12000

Table 4.3　ウラニウム－貴金属合金生成の
自由エネルギー（1400℃）[12)]

UPd_3	－518.138　kJ/mol
URh_3	－297.433　kJ/mol
URu_3	－153.992　kJ/mol

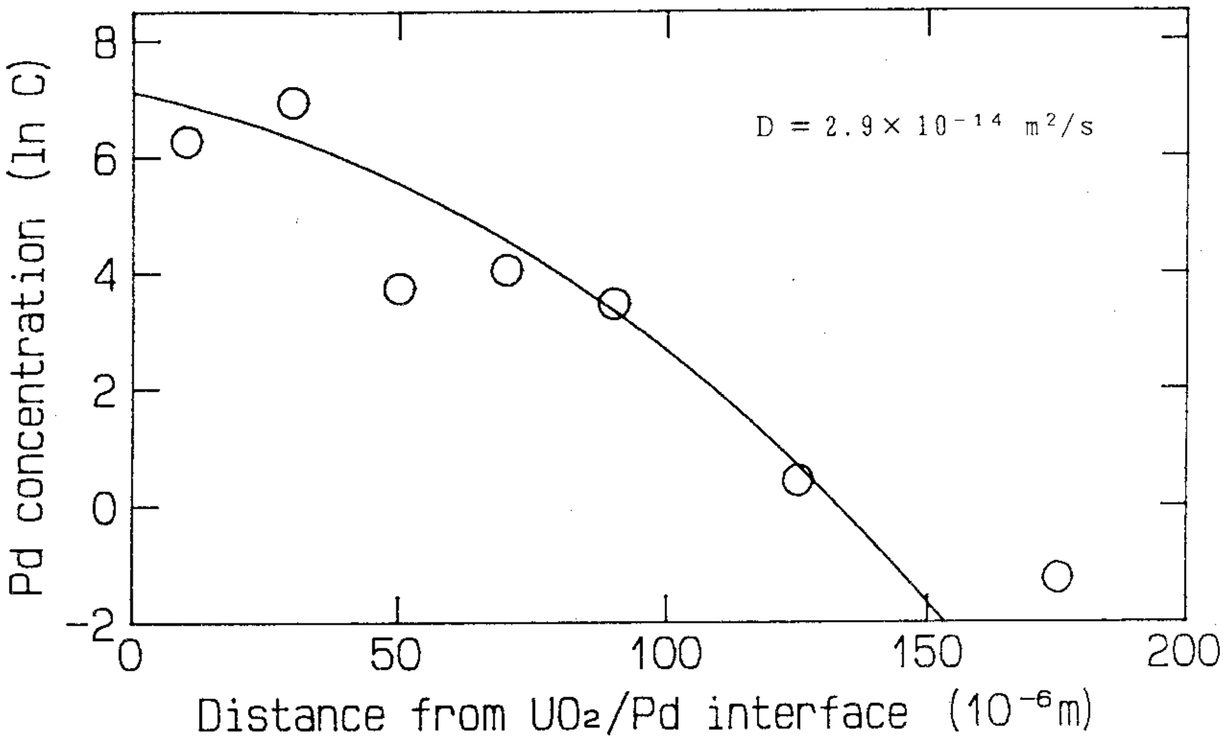


Fig. 4. 1 (a) 単純拡散としての解析（90%TD 1800℃ 7.5時間加熱）

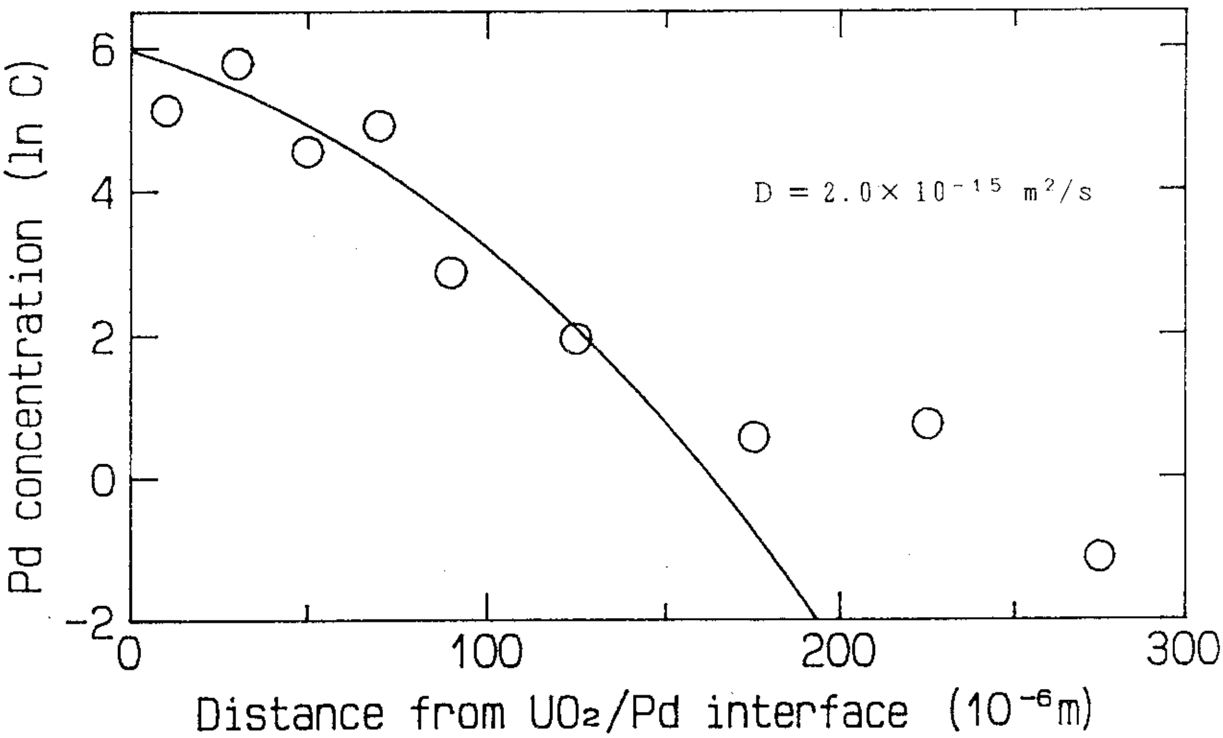


Fig. 4. 1 (b) 単純拡散としての解析（90%TD 1450℃ 200時間加熱）

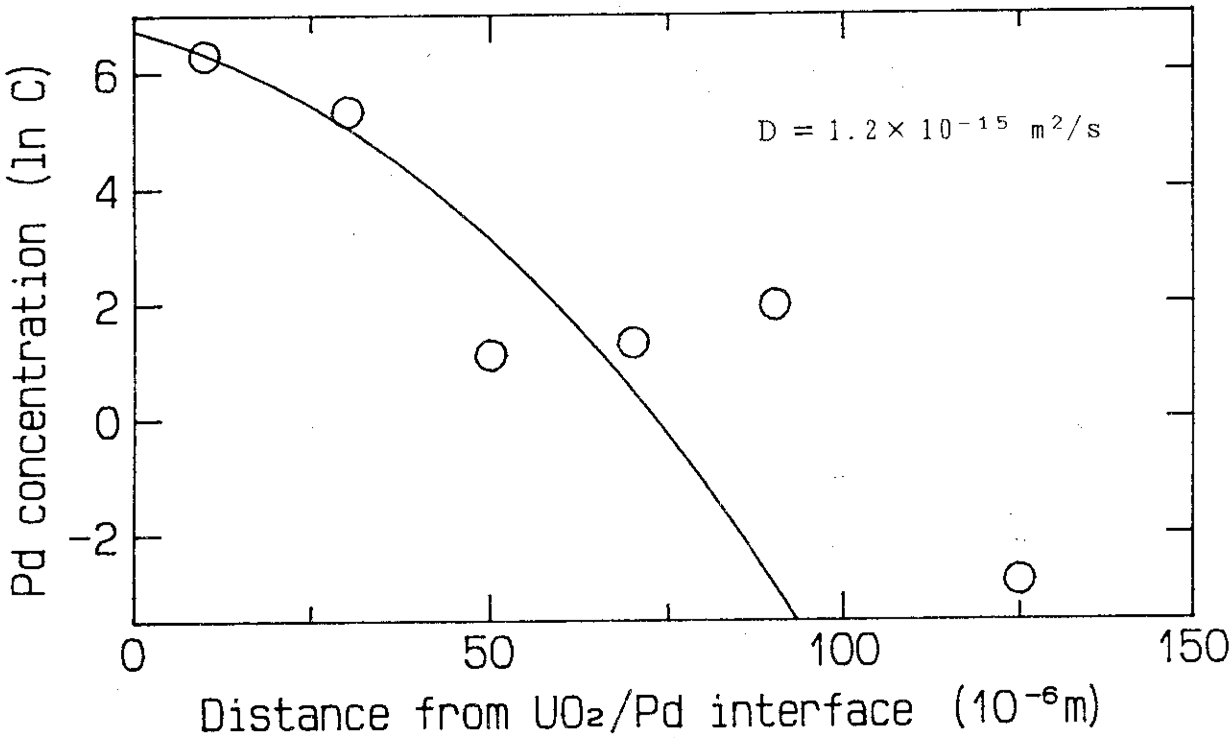


Fig. 4. 1 (c) 単純拡散としての解析（90％TD 1400℃ 60時間加熱）

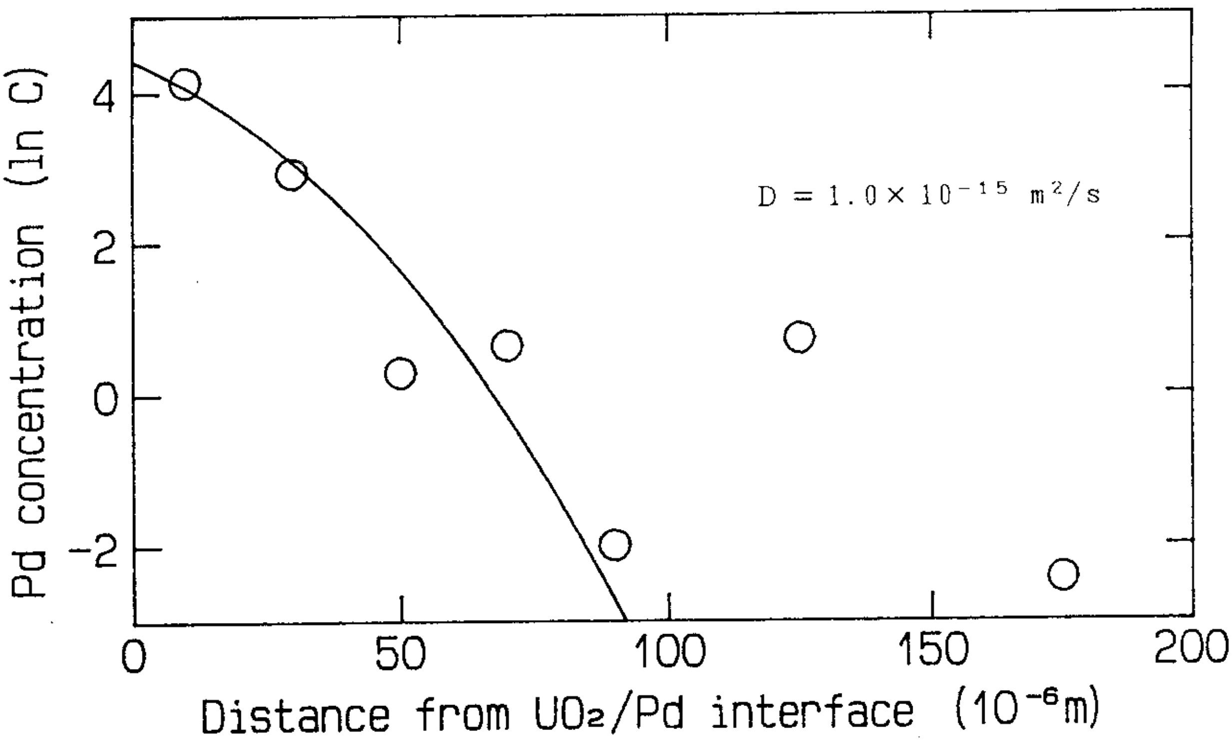


Fig. 4. 1 (d) 単純拡散としての解析（90％TD 1350℃ 100時間加熱）

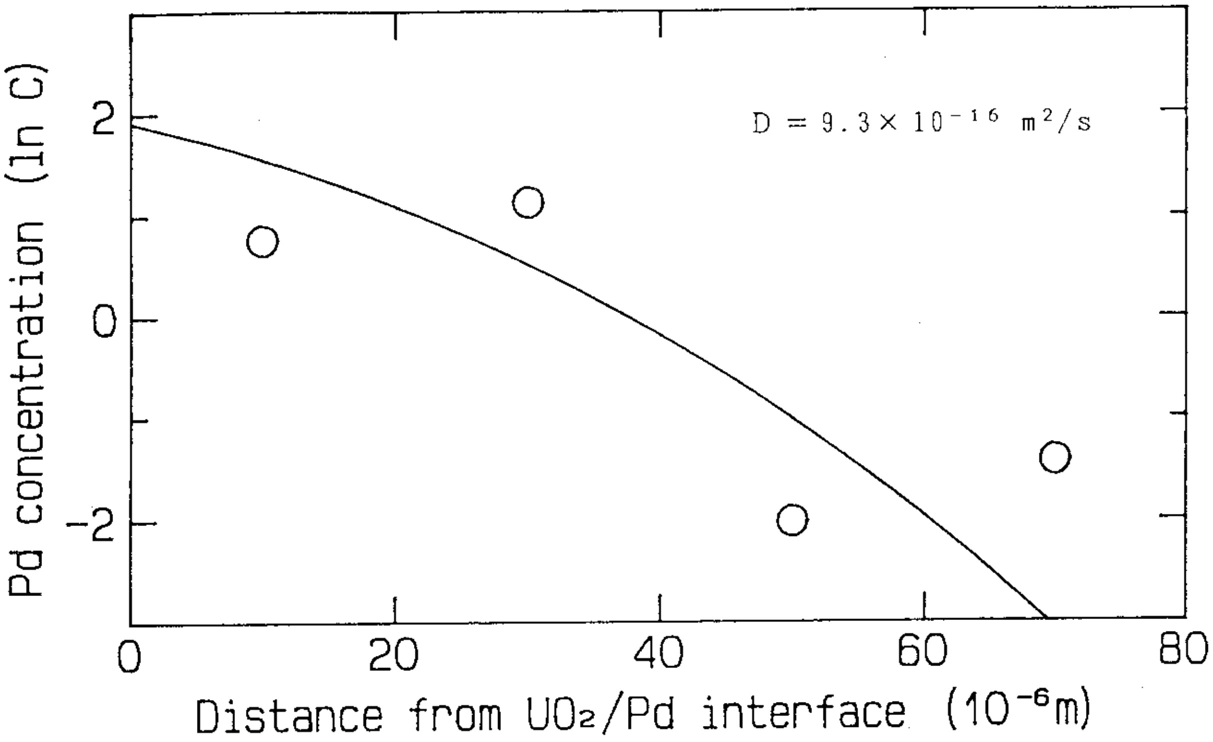


Fig. 4. 1 (e) 単純拡散としての解析（90%TD 1300℃ 100時間加熱）

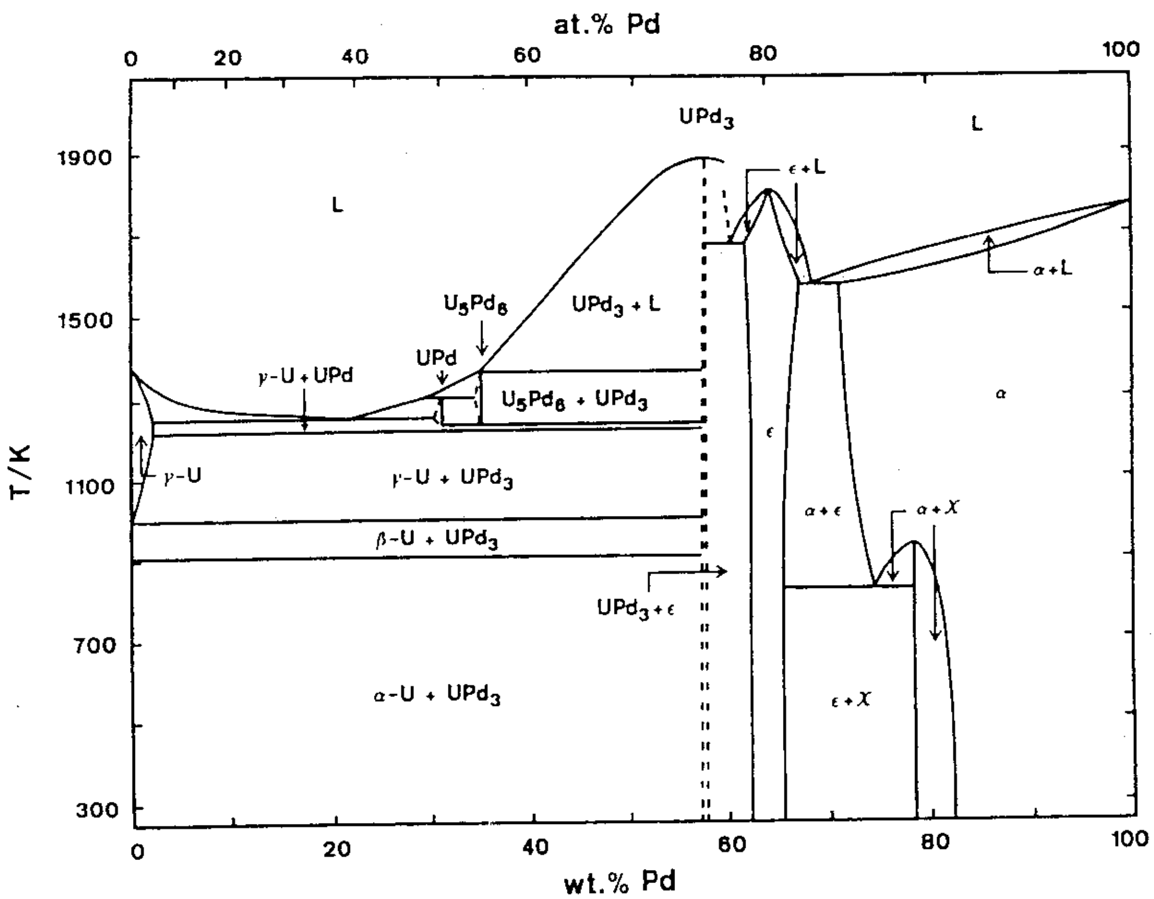


Fig. 4. 2 U－Pd合金の相図[12)]

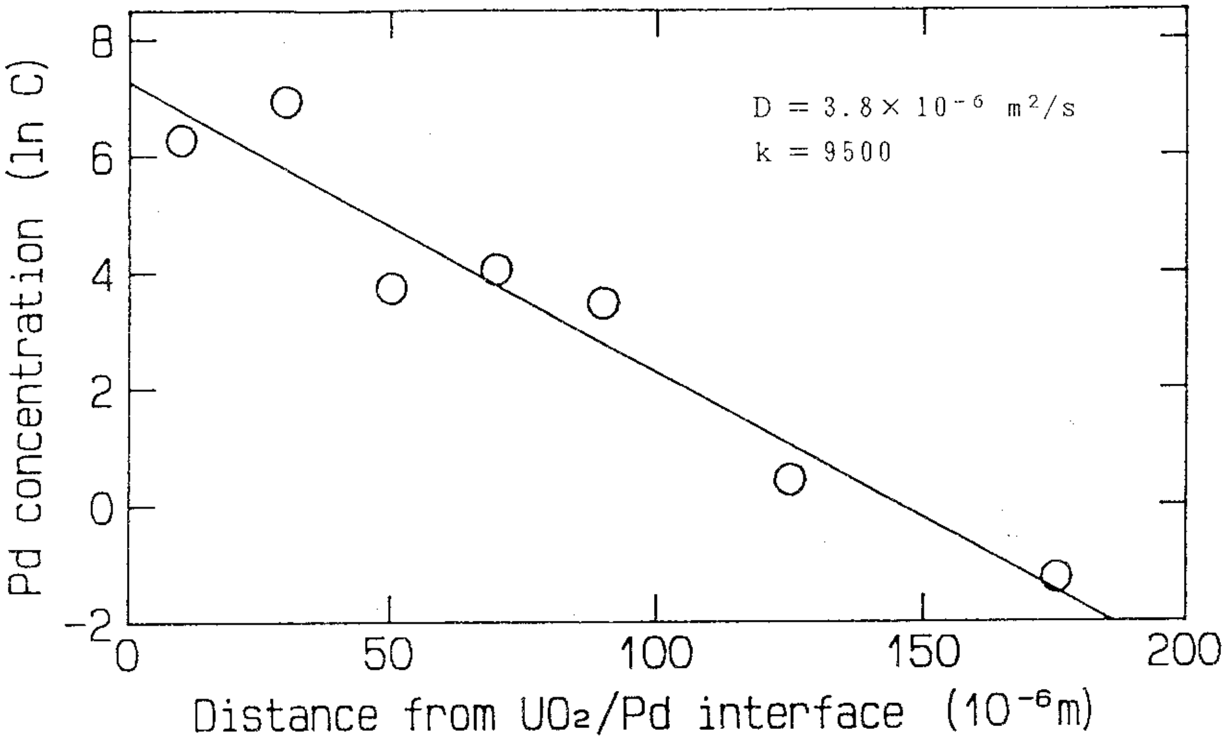


Fig. 4. 3 (a) 合金形成によるPd捕獲を考慮した解析（90％TD 1800℃ 7.5時間加熱）

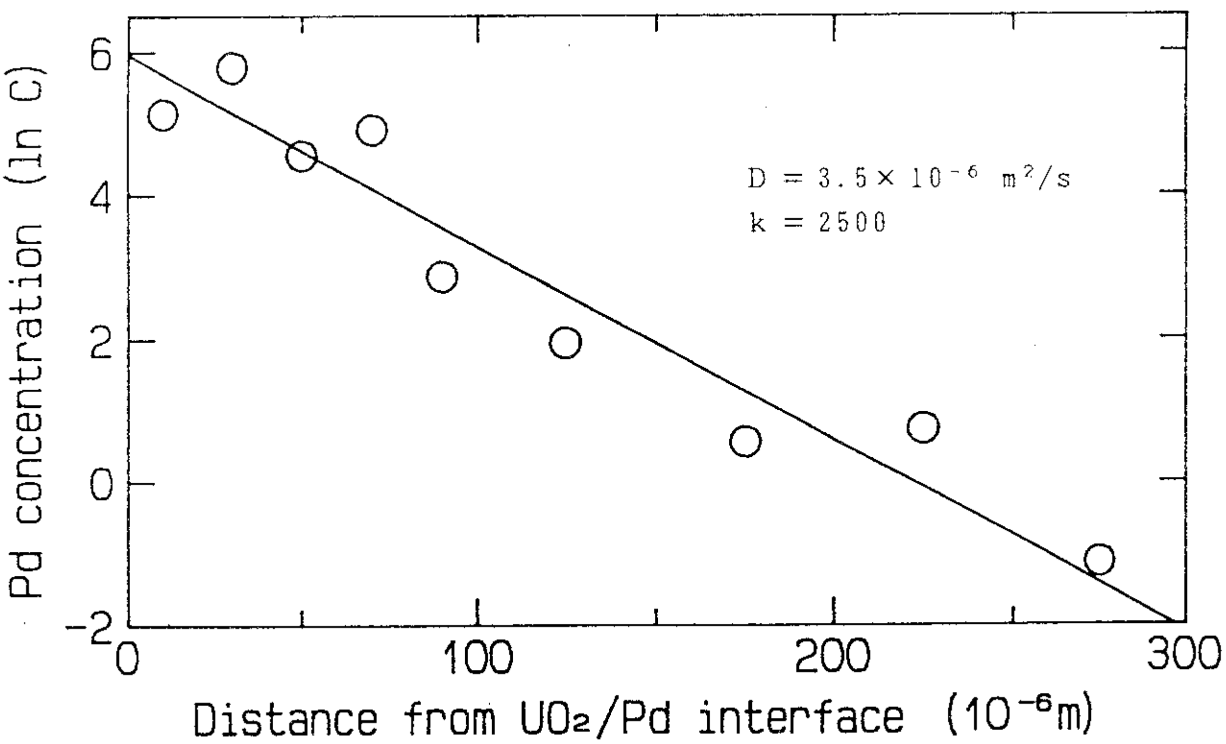


Fig. 4. 3 (b) 合金形成によるPd捕獲を考慮した解析（90％TD 1450℃ 200時間加熱）

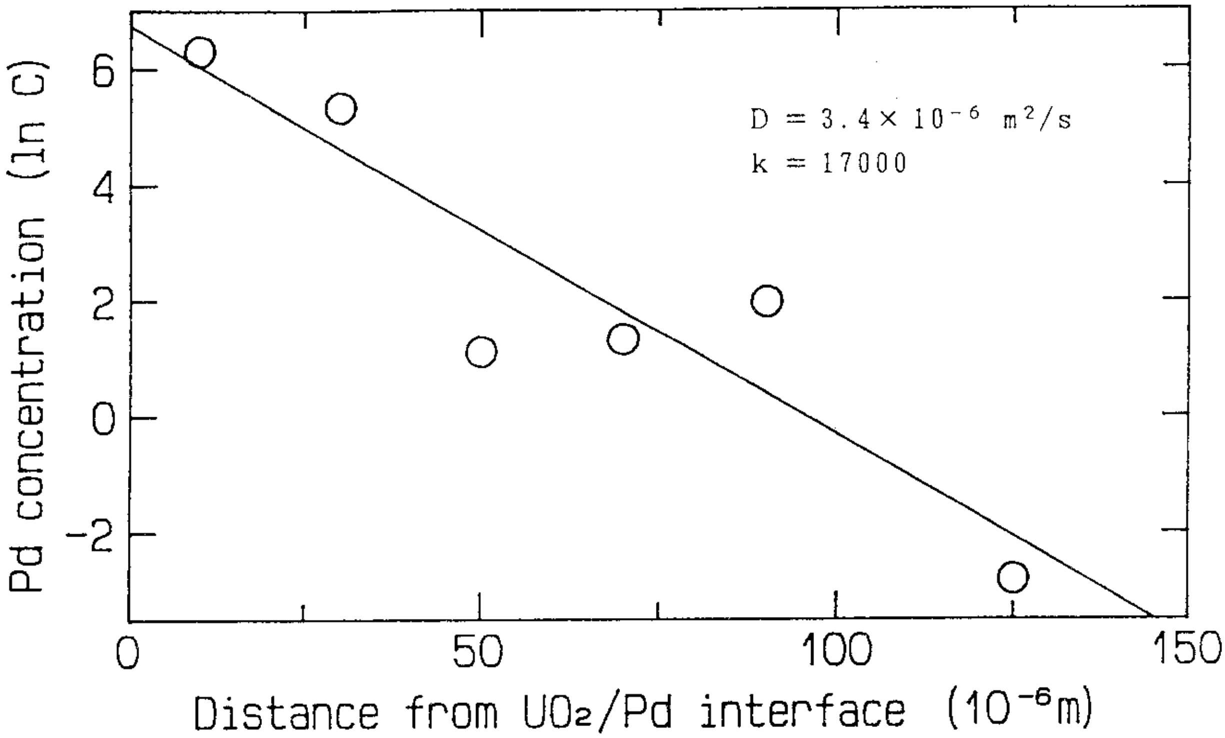


Fig. 4. 3 (c) 合金形成によるPd捕獲を考慮した解析（90％TD 1400℃ 60時間加熱）

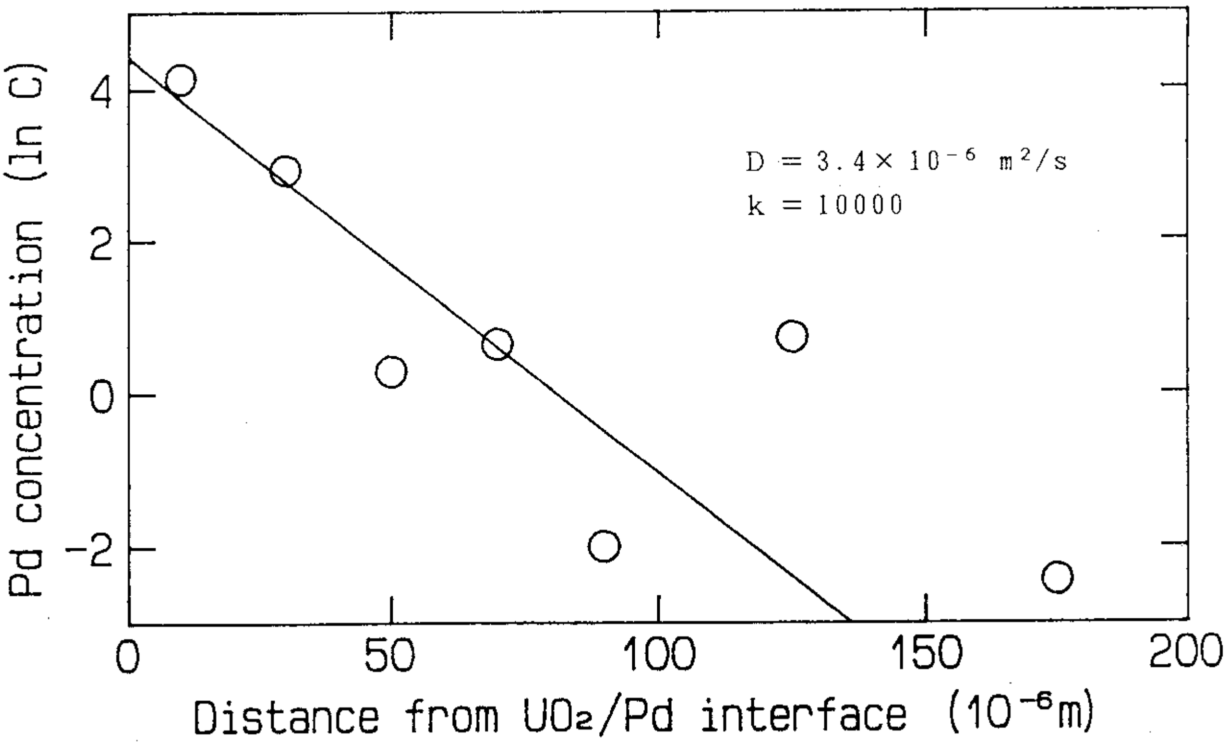


Fig. 4. 3 (d) 合金形成によるPd捕獲を考慮した解析（90％TD 1350℃ 100時間加熱）

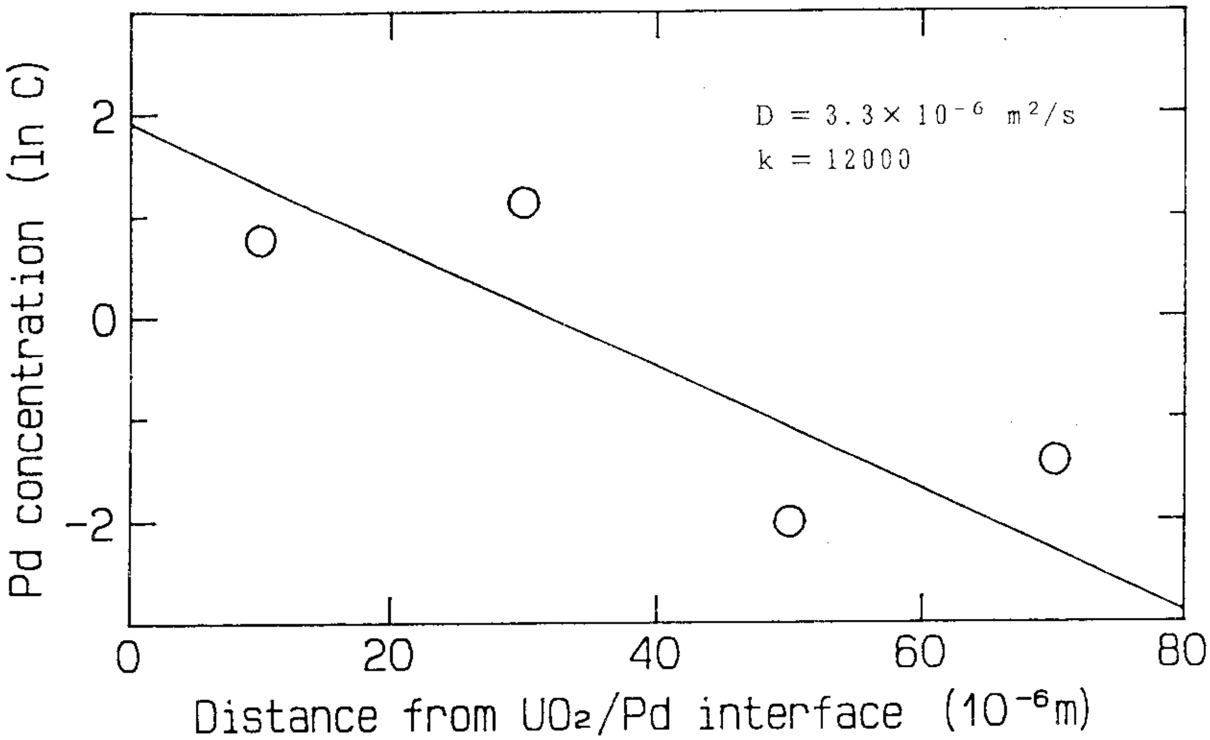


Fig. 4. 3 (e) 合金形成によるPd捕獲を考慮した解析（90%TD 1300℃ 100時間加熱）

5. 結　　論

UO_2 ペレット内でのPdの移動について，実験及び考察の結果を以下にまとめる。

PdはUO₂ ペレット内の気孔を経路とし，U－Pd合金を形成しながら気相で移動する。ただし，経路となる気孔の形状の影響もあり，密度95％TDのペレット内では本実験の条件では数十μmしか侵入しない。これは比較的大きな気孔が続いている深さと一致している。

一方，密度90％TDのペレット内ではPdの侵入深さよりも気孔の続く深さの方が長い。また，Pdの見かけの拡散係数は気相での拡散で予想される値よりもはるかに小さく，合金形成による遅延効果がはたらいていると考えられる。この遅延効果を考慮した解析では，Pd分布の実測データを再現することができた。

本実験で観測されたU－Pd合金は約10at％のUを固溶しているα－Pdであるが，熱力学的な計算からは，UO_2 内の酸素ポテンシャルが化学両論組成より高い条件でもUPd_3が生成し得るという結果を得た。

参 考 文 献

1) J. I. Bramman, R. M. Sharpe, et al., "METALLIC FISSION-PRODUCT INCLUSIONS IN IRRADIATED OXIDE FUELS", J. Nucl. Mater. 25(1968)201-215.

2) Takashi Nanba, Kazuo Minato, et al., "A study on the reaction between SiC and Pd", JAERI-M87-218(1987).

3) R. L. Pearson, T. B. Lindener, et al., "Simulated Fission Praduct-SiC Interaction in Triso-Coated LEU or MEU HTGR Fuel Particles", ORNL/TM-6991(1980)

4) 小川 徹, "Pd－Si系の熱力的学性質とSiC 層のPd腐食", JAERI-M82-098(1982).

5) 高田 実, 大橋 弘士et al., "二酸化ウランにおけるパラジウムの移行挙動", JAERI-M90-113(1990).

6) T. N. Tiegs, "FISSION PRODUCT Pd-SiC INTERACTION IN IRRADIATED COATED PARTICLE FUELS", Nucl. Technol., 57(1981)389-398.

7) Kazuo Minato, Toru Ogawa, et al., "ELECTRON PROBE MICRO-ANALYSIS OF IRRADIATED TRISO-COATED UO_2PARTICLES(Ⅱ)", JAERI-M84-002(1984).

8) "Metallography and Microstructures" in METALS HANDBOOK, vol. 9, ninth edition, Kathleen Mills, et al., eds., AMERICAN SOCIETY FOR METALS, OHIO(1985) 123-134.

9) W. Rostoker and J. R. Dvorac, "Interpretation of Mettallographic Structuers", Academic Press, New York(1977).

10) JAERI4053, 日本原子力研究所, (1971)10.

11) C. E. McNeilly and T. D. Chikalla, "DETERMINATION OF OXYGEN/METAL RATIOS FOR URANIUM, PLUTONIUM, AND (U, Pu)MIXED OXIDES", J. Nucl. Mater. 39(1971)77-83.

12) E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings, "THERMOCHEMICAL DATA FOR REACTOR MATERIALS AND FISSION PRODUCTS", North-Holland, AMSTERDAM (1990).

13) Swanson and Tatge, NBS CIRCULAR 536, 1(1953)21.

14) P. Villars and L. D. Calvert, "Person's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases" second edition, vol. 4, Materials Park.

15) T. J. Heal, G. I. Williams, "Compounds of Uranium with the Transition Metals of the Second and Third Long Periods", ACTA CRYSTALLOGRAPHIA, 8(1955)494-498.

16) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "METALLURGICAL THERMOCHEMISTRY" fifth edition, vol. 24, PERGAMON PRESS, NEW YORK (1979).

17) J. Crank, "THE MATHEMATICS OF DIFFUSION" second edition, CLARENDON PRESS, OXFORD(1975).

18) J. A. Catterall, "The Electronic Structure of Palladum-Uranium Alloys", Phil. Mag. 2(1957)491-498.
19) R. S. Rodliffe, "THE EFFECT OF FLOW ON MASS TRANSPORT OF AN ADSORBING, RADIOACTIVE SPECIES IN A POROUS MEDIUM", RD/B/N2375(1972).
20) Rosa L. Yang and D. R. Olander, "BEHAVIOR OF METALLIC INCLUSIONS IN URANIUM DIOXIDE", Nucl. Technol. 54(1981)223-233.
21) Kwangheon Park and Donald R. Olander, "A Defect Model for the Oxygen Potential of Urania", High Temperature Science, 29(1990)203-223.
22) P. E. Blackburn. "OXYGEN PRESSURES OVER FAST BREEDER REACTOR FUEL (I) A model for $UO_{2\pm x}$ ", J. Nucl. Mater. 46(1973)244.
23) T. Adachi. T. Muromura, at al., "METALLIC PHASES PRECIPITATES IN UO_2 FUEL II. Insoluble residue in simulated fuel", J. Nucl. Mater. 160(1988)81-87.
24) イ．エス．クリコフ．"酸化物の熱力学"，日ソ通信，(1986)204.
25) M. Yamawaki, Y. Nagai, et al., "THERMODYNAMIC STUDIES ON MOLYBDENUM/NOBLE-METAL ALLOYS", THERMODYNAMICS OF NUCLEAR MATERIALS 1979, vol. I, IAEA, VIENNA (1979)249-261.
26) Ralph Hultgren, Pramode D. Desai, et al., "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", ANERICAN SOCIETY FOR METALS, (1973).