

JAERI-Research

97-021



ウラン酸セシウムの生成に関する
熱力学的評価とその調製
(共同研究)

1997年3月

高野公秀・湊 和生・福田幸朔
佐藤正知*・大橋弘士*

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

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

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 (株)原子力資料サービス

ウラン酸セシウムの生成に関する熱力学的評価とその調製

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

高野 公秀・湊 和生・福田 幸朔

佐藤 正知*・大橋 弘士*

(1997年2月10日受理)

ウラン酸セシウムの熱膨張率と熱伝導率の測定用試料として、 Cs_2UO_4 と $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の2種類の試料を、 U_3O_8 と Cs_2CO_3 から調製した。調製に際しては、自由エネルギー最小化法に基づく熱力学計算コードによる化学平衡計算を行い、これらの化合物が生成および分解する温度を評価し、その結果から試料の調製温度を決定した。調製した2種類の試料に対してX線回折を行い、それぞれ単相の Cs_2UO_4 と $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ が得られたことを確認した。また、熱重量分析および示差熱分析により分解温度を測定し、化学平衡計算の結果と比較したところ、両者はほぼ一致した。

Thermochemical Evaluation and Preparation of Cesium Uranates

Masahide TAKANO, Kazuo MINATO, Kousaku FUKUDA
Seichi SATO* and Hiroshi OHASHI*

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

(Received February 10, 1997)

Two kinds of cesium uranates, Cs_2UO_4 and $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$, which are predicted by thermochemical estimation to be formed in irradiated-oxide fuels, were prepared from U_3O_8 and Cs_2CO_3 for measurements of the thermal expansions and thermal conductivities. In advance of the preparation, thermochemical calculations for the formation and decomposition of these cesium uranates were performed by Gibbs free energy minimizer. The preparation temperatures for Cs_2UO_4 and $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ were determined from the results of the thermochemical calculations. The prepared samples were analyzed by X-ray diffraction, which showed that the single phases of Cs_2UO_4 and $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ were formed. Thermogravimetry and differential thermal analysis were also performed on these samples, and the decomposition temperatures were evaluated. The experimental results were in good agreement with those of the thermochemical calculations.

Keywords: Fission Product, Cesium, Cesium Uranate, Thermochemical Calculation, Gibbs Free Energy, X-ray Diffraction, Thermogravimetry, Differential Thermal Analysis

目 次

1. はじめに	1
2. 熱力学計算による調製条件の決定	2
2.1 計算原理	2
2.2 計算手順	4
2.3 計算結果	4
2.4 Cs-U-O 系の状態図	5
3. 試料の調製	6
3.1 出発物質	6
3.2 試料の調製方法	6
3.3 X線回折による生成物の確認	7
3.4 TG-DTA 測定	7
4. まとめ	8
謝 辞	9
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Thermochemical Calculation	2
2.1 Theory of Calculation	2
2.2 Procedure of Calculation	4
2.3 Results of Calculation	4
2.4 Predominance Area Diagram	5
3. Preparation of Samples	6
3.1 Starting Materials	6
3.2 Procedure of Preparation	6
3.3 Characterization by X-ray Diffraction	7
3.4 TG-DTA Measurement	7
4. Summary	8
Acknowledgements	9
References	9

1. はじめに

核分裂生成物 (FP) のセシウムは、核分裂収率が約19%と大きく、化学的に活性であるため、軽水炉および高速炉燃料の照射挙動を理解し予測する上で重要な元素である。酸化物燃料中でセシウムは、単体の他にCsI、 Cs_2Te 等として存在すると言われるが、燃焼度が増して酸素ポテンシャルが高くなると、燃料のウランと反応してCs-U-O系の複合酸化物 (ウラン酸セシウム、セシウムウラネート) を形成したり、FPのモリブデンと反応してCs-Mo-O系の複合酸化物 (モリブデン酸セシウム、セシウムモリブデート) を形成することが、熱力学的に示唆されている^{1),2),3),4)}。これらの文献中で考慮されているセシウムウラネートは、 Cs_2UO_4 、 $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ 等であり、またセシウムモリブデートは、 Cs_2MoO_4 である。

核分裂により燃料中に生じるセシウムは、ペレットの半径方向の温度勾配により、ペレットの外周および被覆管とのギャップ等の低温部分に多く分布することが知られている⁵⁾。したがって、セシウムウラネートやモリブデートもこれらの部位に多く存在すると考えられ、それらによる被覆管との物理的および化学的相互作用や、燃料の熱伝導率変化等の影響が考えられる。しかし、これらの影響を評価するために必要となる熱膨張率や熱伝導率等の熱物性値の報告例はほとんど見られない。

これまでに、上に挙げた3種類のセシウムウラネートの他に $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Cs}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$ 、 $\text{Cs}_2\text{U}_5\text{O}_{16}$ 、 $\text{Cs}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$ 、 $\text{Cs}_2\text{U}_{16}\text{O}_{49}$ 等の様々な組成の化合物が調製され、空気中におけるCs/U比と温度に対する状態図の報告例がある⁶⁾。また、これらの化合物についてX線回折により結晶構造が明らかにされており、その結果をJCPDSカードから得ることができる。これらのうち幾つかの化合物については、比熱、エントロピー、標準生成エンタルピー等が報告されており、 Cs_2UO_4 、 $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ および $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ についてはデータブック⁷⁾にまとめられている。

著者らは、熱物性として熱膨張率と熱伝導率を調べることを目的として、 Cs_2UO_4 と $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の2種類のセシウムウラネートを調製した。出発物質の選択について、報告例では UO_3 と Cs_2CO_3 ^{6),8)}、 CsNO_3 ⁹⁾、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{liq})$ ¹⁰⁾、または $\text{CsCl}(\text{liq})$ ¹¹⁾等があるが、入手の容易さと扱い易さから U_3O_8 と Cs_2CO_3 を選択した。これらの出発物質から Cs_2UO_4 と $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ が、生成する条件や分解の温度、分解して生じる物質等をあらかじめ把握するための予測手段として、熱力学計算コード"ChemSage"¹²⁾による化学平衡計算を行った。本報では、化学平衡計算の原理と方法、計算結果、試料の調製方法、X線回折による生成物の確認、およびTG-DTA測定の結果と計算結果との比較について報告する。

2. 熱力学計算による調製条件の決定

2.1 計算原理

計算コード"ChemSage" は、自由エネルギー最小化法により化学平衡を計算するプログラムである。本件で行った化学平衡計算では、出発物質とその量、系の温度および全圧（又は体積）を入力することにより、化学平衡時に系内に存在する化学種とその量（および気体については分圧）が得られる。以下に自由エネルギー最小化法について簡単に説明する。より詳細な解説については参考文献^{12),13)}を参照されたい。

対象とする系のGibbsの自由エネルギー G は一般的に(1)式のように書ける。

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

ここで、 n_i : 化学種 i のモル数

G_i : 化学種 i のGibbsの自由エネルギー

G_i° : 化学種 i の標準状態でのGibbsの自由エネルギー

a_i : 化学種 i の活量

R : 気体定数

T : 絶対温度

である。気相、組成が一定の（定比の）固相（ s 個）、および混合溶体相（ q 個）からなる多相系の場合に、理想気体および理想溶体の条件では、(1)式は(2)式で表現される。

$$\begin{aligned} G/RT = & \sum_{p=1}^1 \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left[\left(G^\circ/RT \right)_{pi} + \ln P + \ln (n_{pi}/N_p) \right] \\ & + \sum_{p=2}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left[\left(G^\circ/RT \right)_{pi} + \ln (n_{pi}/N_p) \right] \\ & + \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left(G^\circ/RT \right)_{pi} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 p : 相の種類

n_{pi} : p 相中の化学種 i のモル数

m_p : p 相中の化学種の数

N_p : p 相中の全化学種の総モル数

P : 系の全圧

である。(2)式右辺の1項目は気相、2項目は混合溶体相、3項目は組成不変の固相(定比化合物)の寄与をそれぞれ表す。系全体の各元素 j に対する質量保存の式は(3)式ようになる。

$$\sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} A_{pij} n_{pi} = b_j, \quad (j=1, 2, \dots, l) \quad (3)$$

ここで、 A_{pij} : p 相中の化学種 i の1分子中の元素 j の数

l : 元素の種類の数

b_j : 原子 j の総モル数

である。

(3)式を満たしながら(2)式の自由エネルギー G を最小にする n_{pi} を求めることにより、化学平衡時に系に存在する化学種とその量が得られる。 n_{pi} を求めるには、Lagrangeの未定係数法により、(4)式のLagrangian F の極値を求める。

$$F = G/RT + \sum_{j=1}^l \lambda_j \left(\sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} A_{pij} n_{pi} - b_j \right) \quad (4)$$

すなわち、各化学種 i について(5)式を計算する。

$$\frac{dF}{dn_{pi}} = 0 \quad (5)$$

ここで、 λ_j はLagrangeの未定係数である。これから、 n_{pi} が λ_j の関数として与えられるので、その関数を(3)式に代入することにより、 λ_j に関する j 個の方程式が得られる。これらの方程式を各々について解き、その結果を n_{pi} の中の λ_j に代入することにより、最終的に n_{pi} 、つまり化学平衡状態での系内の化合物の種類とその量が得られる。

実際の計算には、各化合物について(2)式中の $(G^\circ/RT)_{pi}$ の値が必要であるが、温度の関数 $G^\circ(T)$ について(6)式が成り立つ。

$$G^\circ(T) = H^\circ(T) - TS^\circ(T) \quad (6)$$

さらに(6)式中の $H^\circ(T)$ および $S^\circ(T)$ について、(7)式と(8)式が成り立つ。

$$H^\circ(T) = H^\circ(298.15) + \int_{298.15}^T C_p(T) dT \quad (7)$$

$$S^\circ(T) = S^\circ(298.15) + \int_{298.15}^T \left[C_p(T)/T \right] dT \quad (8)$$

ここで、比熱 $C_p(T)$ の関数の形は(9)式の通りである。

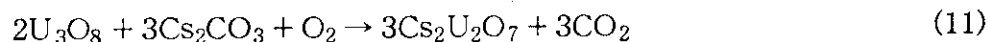
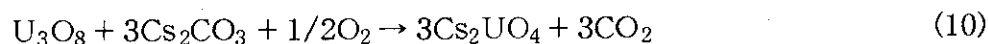
$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + d/T^2 \quad (9)$$

各化合物の $H^\circ(298.15)$ と $S^\circ(298.15)$ の値、および $C_p(T)$ の各項の係数を入力することにより、(6)~(9)式を用いて、 $(G^\circ/RT)_{pi}$ の値が計算される。

2.2 計算手順

最初に、計算において考慮する化合物を選択した後、計算に必要な各化合物についての $H^\circ(298.15)$ 、 $S^\circ(298.15)$ および C_p の値を、熱力学データベース"SGTE"¹⁴⁾ およびデータブック⁷⁾ から引用した。次に、出発物質の量と初期条件(温度、圧力)を入力し、出力として化学平衡状態で系に存在する化学種とその量または分圧を得た。

出発物質を Cs_2CO_3 と U_3O_8 とした場合に、 Cs_2UO_4 および $Cs_2U_2O_7$ の生成反応は、途中の過程を考えなければ化学量論的に次の各反応式に従う。



Cs_2CO_3 と U_3O_8 を上の式のそれぞれの比率で入力し、アルゴン分圧を 0.8atm、および酸素分圧を 0.2atm で一定となるようにして空気中での反応を模擬し、100°C から 1000°C の範囲で生成する物質を調べた。なお、計算は閉じた系で行われるが、実際の調製は空気を流しながら行われる。そこで、電気炉で空気を流しながら反応させる系を近似するために、計算では出発物質に対してアルゴンと酸素の量を十分大きくとった。計算に用いた化合物の一覧と計算の入出力の一例をそれぞれ Table 1 および Table 2(a)~Table 2(c) に示す。

2.3 計算結果

本節ではセシウムウラネートの生成に関する熱力学的解析の結果を示す。Fig. 1 は Cs_2UO_4 の生成反応を、Fig. 2 は $Cs_2U_2O_7$ の生成反応を解析したもので、出発物質である Cs_2CO_3 および U_3O_8 と、1気圧の空気を模擬するために Ar および O_2 をそれぞれ所定の比率で入力した場合に、100°C から 1000°C までの範囲で、化学平衡状態にあるウラン化合物の種類と存在比を示している。縦軸は、出発物質中の全ウラン原子数に対する生成物中のウラン原子数の割合(%)である。例えば Fig. 1 で、500°C ではすべてのウラン原子は Cs_2UO_4 として存在するが、800°C では全ウラン原子のうち約 70% が Cs_2UO_4 、約 30% が $Cs_2U_2O_7$ として存在することを示す。

Fig. 1 より、室温から約 700°C の範囲で Cs_2UO_4 が安定な化合物として存在し、それ以上の温度では $Cs_2U_2O_7$ が生成し、さらに高温では $Cs_2U_4O_{12}$ が生成することがわかった。 Cs_2UO_4 から $Cs_2U_2O_7$ への反応は(12)式に従うと考えられる。



Cs_2UO_4 の調製温度を決めるに当たり、反応速度の観点からは出来るだけ高温が望ましいが、ここでの計算結果である分解温度の 700°C に 100°C の余裕をみて、 Cs_2UO_4 の調製温度を 600°C とした。

Fig. 2 より、室温から約 800°C の範囲で $Cs_2U_2O_7$ が安定な化合物として存在し、それ以上の高温では $Cs_2U_4O_{12}$ を生ずることがわかった。この反応は(13)式に従うと考えられる。



$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の調製温度を決めるに当たり、 Cs_2UO_4 の場合と同様に $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の分解温度である800℃に100℃の余裕を見て、調製温度を700℃とした。

2.4 Cs-U-O系の状態図

温度一定の条件で、セシウム、酸素およびウランを任意の比率で入力し、セシウム分圧と酸素分圧をパラメーターとして各化合物間の化学平衡条件を求め、Cs-U-O系の状態図(Predominance Area Diagram)を求めた。Fig. 3、Fig. 4 およびFig. 5 に、それぞれ600℃、700℃および800℃での状態図を示す。縦軸はセシウム分圧を、横軸は酸素分圧をそれぞれ対数軸で示している。各図において、境界線はその境界で隔てられた2つの化合物の平衡を表しており、化学式はその領域において安定に存在する固相の化合物である。また、破線はセシウム(Cs) およびその酸化物(Cs_2O 、 CsO)の気相と液相の境界線を示しており、破線よりセシウム分圧が高い領域ではセシウムおよびその酸化物は液相として存在し、それよりも低い領域では気相として存在する。

Fig. 3 において、 Cs_2UO_4 は $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ と $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ に比べて、セシウム分圧の高いところで比較的広い範囲で存在することがわかる。またFig. 4 およびFig. 5 を比較すると、温度が高くなるに従って、セシウムウラネートが存在する領域は酸素分圧、セシウム分圧ともに高い側へ移行し、安定領域が狭くなっていることが明らかになった。

3. 試料の調製

3.1 出発物質

セシウムウラネートの調製に用いた出発物質は、独NUKEM社製の U_3O_8 粉末と、独MERCK社製の純度99.5%の Cs_2CO_3 粉末である。前者は濃縮度5.98wt%であり、秤量の際にこれを考慮に入れた。また、 Cs_2CO_3 は融点が800℃と低く、調製温度で蒸発する可能性があるため、TG-DTA測定により蒸発挙動を確認した。用いたTG-DTA装置は、TA Instruments社製のSDT 2960である。 Cs_2CO_3 のTG-DTA曲線をFig. 6に示す。昇温速度は5℃/minで、アルゴン気流中（流量約100ml/min）で測定を行った。Fig. 6において、100℃から200℃の間に脱水による吸熱ピークと大きな重量減少が見られた。この重量減少分から、1molの Cs_2CO_3 に0.65molの水分が含まれていることがわかった。したがって、秤量の際にはこの水分量も考慮に入れた。700℃を越えると蒸発による重量減少が徐々に始まり、800℃で融点に伴う吸熱ピークが見られた。この結果から、調製温度である600℃と700℃では、蒸発による Cs_2CO_3 の重量減少は考慮に入れなくてもよいと判断した。

3.2 試料の調製方法

Cs_2UO_4 を調製するために、 U_3O_8 の粉末と Cs_2CO_3 の粉末をモル比で1対3の割合に秤量して、めのう乳鉢中で十分混合した。この混合物を白金製容器に入れ、Fig. 7に示す電気炉を用い、乾燥空気流中（流量約50ml/min）600℃で約60時間加熱し、橙色の生成物を得た。

$Cs_2U_2O_7$ についても同様の方法で調製し、橙色の生成物を得た。 U_3O_8 と Cs_2CO_3 の混合比は2対3で、加熱温度は700℃、加熱時間は60時間とした。なお、 $Cs_2U_2O_7$ には、700℃以下では α 相（低温相）と β 相（高温相）がある。 α 相を300℃以上で加熱するとすぐに β 相となるが、逆の相転移は非常に遅く、300℃以下で長時間加熱する必要があることが知られている¹⁵⁾。したがって、上記の方法で調製した試料は α 相と β 相の混合物であると考えられるので、純粋な α 相の試料を得るために、調製した粉末をめのう乳鉢中で十分粉碎した後、乾燥空気を流しながら再び270℃で50時間加熱し、電気炉から取り出した。

なお、 Cs_2CO_3 、 Cs_2UO_4 および $Cs_2U_2O_7$ は吸湿性を持つので、取扱いには細心の注意を払い、加熱以外の調製作業はアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

3.3 X線回折による生成物の確認

調製した試料について、単相のセシウムウラネートが生成したことを確認するために、X線回折を行った。用いた高温X線回折装置は、理学電機製のGeigerflex DXG3である。Cs₂UO₄の粉末試料を、高温X線回折装置の白金製試料台に装填してすぐに試料室を密閉し、乾燥空気を流しながら昇温を開始し、500℃で加熱して脱水させ、冷却後室温でCuK α 線による回折パターンを得た。回折パターンに対して、平滑化、バックグラウンドの除去およびK α_2 の除去を施した。回折結果をEgmondの結果¹⁶⁾とともにFig. 8に示す。両者の結果はよく一致しており、Cs₂UO₄であることが確認された。Cs₂UO₄は正方晶であり、回折ピークからCohenの方法で求めた格子定数は、 $a = 0.4390$ nmおよび $c = 1.4920$ nmであった。Egmondの結果の $a = 0.4392$ nm、 $c = 1.4804$ nmに比べて a 軸はよく一致しているものの、 c 軸は若干大きな値であった。

α -Cs₂U₂O₇の室温での回折結果をEgmondの結果¹⁷⁾とともにFig. 9に、また、同じ試料を回折装置内で400℃で加熱して β -Cs₂U₂O₇とした試料の回折結果をEgmondの結果¹⁸⁾とともにFig. 10に示す。 α 相、 β 相ともに結晶構造は単斜晶であり、結晶構造は酷似している。両者の相違点は、酸素原子の配置が若干異なることと、 α 相では結晶水を持ち、Cs₂U₂O₇·0.4H₂Oとして存在する¹⁹⁾のに対し、 β 相は結晶水を持たないことである。結晶構造が酷似していることから、Fig. 9とFig. 10の回折結果は類似しているが、 α 相、 β 相ともに確認できた。回折ピークからCohenの方法で求めた α 相の室温での格子定数は、 $a = 1.4523$ nm、 $b = 0.4264$ nm、 $c = 0.7592$ nm、 $\beta = 112.99^\circ$ であった。Egmondの結果によると、 $a = 1.4528$ nm、 $b = 0.4268$ nm、 $c = 0.7603$ nm、 $\beta = 112.93^\circ$ であり、ほぼ一致している。なお、Fig. 10において、Egmondの結果では48°以上でのデータは得られていない。また、Fig. 8~Fig. 10の回折パターンには、40°と47°付近に白金製試料台によるピークを含んでいる。

3.4 TG-DTA測定

調製したCs₂UO₄とCs₂U₂O₇について、脱水挙動と分解温度を調べるためにTG-DTA測定を行った。また、分解温度を熱力学計算の結果と比較検討した。最初にCs₂UO₄のTG-DTA曲線をFig. 11に示す。昇温速度は5℃/minで、雰囲気はアルゴン気流中（流量約100ml/min）とした。図中で室温から180℃位までに吸熱ピークと大きな重量減少があり、脱水が起きていることがわかる。また、約700℃以上で分解が始まり、それに伴う重量減少が起きている。熱力学計算の結果では、Fig. 1で示したとおり700℃以上で分解が始まっており、TG-DTA測定の結果とほぼ一致しているので、Cs₂UO₄の分解温度については、熱力学計算の結果は妥当であったと言える。

α -Cs₂U₂O₇のTG-DTA曲線をFig. 12に示す。相変化の様子も調べるために、測定は α

相とした試料について行った。昇温速度は8℃/minで、雰囲気は上記と同様とした。図中で、室温から200℃までの間に吸熱ピークと緩やかな重量減少があり、これは結晶表面に付着していた水が脱離したものと考えられる。次に250℃から450℃位の間に大きな重量減少があり、ここで結晶水が脱離され、同時に α 相から β 相への変化が起きていると考えられるが、相転移に伴う明確な吸熱ピークは観察されなかった。この理由として、 α 相と β 相の結晶構造が酷似しているため、相転移の際の転移熱が小さいと推測されること、および、相転移が極少量含まれている結晶水の脱離を伴うので、その吸熱ピークと重なってしまっていることが考えられる。約800℃以上で重量減少が起きているが、800℃から900℃の範囲では $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ から $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ への反応によるもの、また、900℃以上では $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の分解によるものと考えられる。このことから、Fig. 2に示したとおり、熱力学計算の結果の $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の分解温度である800℃とほぼ一致しているので、分解温度については熱力学計算の結果が妥当であったと言える。

4. まとめ

酸化物燃料中で生成する可能性があるCs-U-O系の化合物として、 Cs_2UO_4 と $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ を U_3O_8 と Cs_2CO_3 から調製した。調製に際して、あらかじめ熱力学計算コード"ChemSage"による化学平衡計算を行い、セシウムウラネートが生成および分解する温度を調べ、この結果をもとに調製温度を決定した。調製した試料について、高温X線回折装置を用い、単相の Cs_2UO_4 と α -および β - $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の生成をそれぞれ確認した。また、TG-DTA測定を行い、脱水と分解の温度について調べた。分解温度は Cs_2UO_4 および $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ともに計算結果による分解温度とほぼ一致した。このことから、計算コードによる生成物の予測が、試料の調製温度を決定する補助的手段として十分有用であることがわかった。ただし、計算結果は自由エネルギー最小化法に基づく化学平衡計算の結果であり、反応速度論的な評価を含むものではないので、温度による反応時間の違い等について注意する必要がある。

なお、調製した Cs_2UO_4 と $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の粉末試料は、熱物性の測定用試料として、高温X線回折による熱膨張率の測定と、ディスク状試料に成型された後、レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定に用いられた。

相とした試料について行った。昇温速度は8℃/minで、雰囲気は上記と同様とした。図中で、室温から200℃までの間に吸熱ピークと緩やかな重量減少があり、これは結晶表面に付着していた水が脱離したものと考えられる。次に250℃から450℃位の間に大きな重量減少があり、ここで結晶水が脱離され、同時に α 相から β 相への変化が起きていると考えられるが、相転移に伴う明確な吸熱ピークは観察されなかった。この理由として、 α 相と β 相の結晶構造が酷似しているため、相転移の際の転移熱が小さいと推測されること、および、相転移が極少量含まれている結晶水の脱離を伴うので、その吸熱ピークと重なってしまっていることが考えられる。約800℃以上で重量減少が起きているが、800℃から900℃の範囲では $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ から $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ への反応によるもの、また、900℃以上では $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ の分解によるものと考えられる。このことから、Fig. 2に示したとおり、熱力学計算の結果の $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の分解温度である800℃とほぼ一致しているので、分解温度については熱力学計算の結果が妥当であったと言える。

4. まとめ

酸化物燃料中で生成する可能性があるCs-U-O系の化合物として、 Cs_2UO_4 と $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ を U_3O_8 と Cs_2CO_3 から調製した。調製に際して、あらかじめ熱力学計算コード"ChemSage"による化学平衡計算を行い、セシウムウラネートが生成および分解する温度を調べ、この結果をもとに調製温度を決定した。調製した試料について、高温X線回折装置を用い、単相の Cs_2UO_4 と α -および β - $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の生成をそれぞれ確認した。また、TG-DTA測定を行い、脱水と分解の温度について調べた。分解温度は Cs_2UO_4 および $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ともに計算結果による分解温度とほぼ一致した。このことから、計算コードによる生成物の予測が、試料の調製温度を決定する補助的手段として十分有用であることがわかった。ただし、計算結果は自由エネルギー最小化法に基づく化学平衡計算の結果であり、反応速度論的な評価を含むものではないので、温度による反応時間の違い等について注意する必要がある。

なお、調製した Cs_2UO_4 と $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の粉末試料は、熱物性の測定用試料として、高温X線回折による熱膨張率の測定と、ディスク状試料に成型された後、レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定に用いられた。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、燃料研究部の半田宗男前部長および星三千男部長から種々の御指導をいただいた。また、計算コードの利用にあたっては、燃料研究部融体・燃料プロセス研究室の小川徹室長に御世話になった。以上の方々に深く感謝いたします。

なお、本研究は、原研・大学プロジェクト共同研究として、北海道大学工学部原子工学科原子炉材料学講座（現、同大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻原子力材料システム学分野）との共同研究で行われたものである。

参考文献

- 1) Fee, D.C. and Johnson, C.E. : J. Nucl. Mater., 78, 219 (1978).
- 2) Ball, R.G.J., Burns, W.G., Henshaw, J., Mignanelli, M.A. and Potter, P.E. : J. Nucl. Mater., 167, 191 (1989).
- 3) Chang, S.J., Furuya, H. and Takemura, K. : Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University, 52, No.3, 325 (1992).
- 4) Cordfunke, E.H.P. and Konings, R.J.M. : J. Nucl. Mater., 152, 301 (1988).
- 5) Rest, J. : Trans. Am. Nucl. Soc., 43, 364 (1982).
- 6) Cordfunke, E.H.P., Van Egmond, A.B. and Van Voorst, G. : J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1433 (1975).
- 7) Cordfunke, E.H.P. and Konings, R.J.M. : "Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products", North Holland, (1990).
- 8) Efremova, K.M., Ippolitova, E.A. and Simanov, Tu.P. : ANL-Trans-33 (1961).
- 9) O'Hare, P.A.G. and Hoekstra, H.R. : J. Chem. Thermodyn., 6, 251 (1974).
- 10) Van Egmond, A.B. : J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1929 (1975).
- 11) Van Egmond, A.B. : J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2105 (1976).
- 12) Eriksson, G. and Hack, K. : Metall. Trans., 21B, 1013 (1990).
- 13) Eriksson, G. and Rosen, E. : Chemica Scripta., 4, 193 (1973).
- 14) Ansara, I. and Sundman, B. : "Computer Handling and Dissemination of Data", Glaeser, P.S. (ED.), Elsevier, 154 (1987).
- 15) Van Egmond, A.B. : J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2105 (1976).
- 16) JCPDS 29-429, Van Egmond, A.B., Thesis, University of Amsterdam, (1976).

謝 辞

本研究を実施するにあたり、燃料研究部の半田宗男前部長および星三千男部長から種々の御指導をいただいた。また、計算コードの利用にあたっては、燃料研究部融体・燃料プロセス研究室の小川徹室長に御世話になった。以上の方々に深く感謝いたします。

なお、本研究は、原研・大学プロジェクト共同研究として、北海道大学工学部原子工学科原子炉材料学講座（現、同大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻原子力材料システム学分野）との共同研究で行われたものである。

参考文献

- 1) Fee, D.C. and Johnson, C.E. : J. Nucl. Mater., 78, 219 (1978).
- 2) Ball, R.G.J., Burns, W.G., Henshaw, J., Mignanelli, M.A. and Potter, P.E. : J. Nucl. Mater., 167, 191 (1989).
- 3) Chang, S.J., Furuya, H. and Takemura, K. : Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University, 52, No.3, 325 (1992).
- 4) Cordfunke, E.H.P. and Konings, R.J.M. : J. Nucl. Mater., 152, 301 (1988).
- 5) Rest, J. : Trans. Am. Nucl. Soc., 43, 364 (1982).
- 6) Cordfunke, E.H.P., Van Egmond, A.B. and Van Voorst, G. : J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1433 (1975).
- 7) Cordfunke, E.H.P. and Konings, R.J.M. : "Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products", North Holland, (1990).
- 8) Efremova, K.M., Ippolitova, E.A. and Simanov, Tu.P. : ANL-Trans-33 (1961).
- 9) O'Hare, P.A.G. and Hoekstra, H.R. : J. Chem. Thermodyn., 6, 251 (1974).
- 10) Van Egmond, A.B. : J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1929 (1975).
- 11) Van Egmond, A.B. : J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2105 (1976).
- 12) Eriksson, G. and Hack, K. : Metall. Trans., 21B, 1013 (1990).
- 13) Eriksson, G. and Rosen, E. : Chemica Scripta., 4, 193 (1973).
- 14) Ansara, I. and Sundman, B. : "Computer Handling and Dissemination of Data", Glaeser, P.S. (ED.), Elsevier, 154 (1987).
- 15) Van Egmond, A.B. : J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2105 (1976).
- 16) JCPDS 29-429, Van Egmond, A.B., Thesis, University of Amsterdam, (1976).

- 17) JCPDS 29-430, Van Egmond, A.B., Thesis, University of Amsterdam, (1976).
- 18) JCPDS 29-431, Van Egmond, A.B., Thesis, University of Amsterdam, (1976).
- 19) Mijlhoff, F.C. and Ijdo, D.J.W. : J. Solid State Chem., 62, 377 (1986).

Table 1 List of compounds used in calculation

GAS PHASE	CONDENSED PHASES
O ₂ , O, O ₃	Cs, CsO ₂ , Cs ₂ O, Cs ₂ O ₃
Cs, Cs ₂	U, UO, UO ₂ , UO ₃ , U ₃ O ₈ , U ₄ O ₉
CsO, Cs ₂ O, Cs ₂ O ₂	Cs ₂ UO ₄ , Cs ₂ U ₂ O ₇ , Cs ₂ U ₄ O ₁₂
U, UO, UO ₂ , UO ₃	C, UC, U ₂ C ₃ , UC _{1.94}
C, CO, CO ₂ , C ₂ O, C ₃ O ₂	Cs ₂ CO ₃
Ar	

Table 2(a) Example of calculation (conditions and reactants)

T=840°C, P=1.0atm, V=1.1418E+13dm ³	
reactants	amount/mol
Ar/gas	1.0000E+11
O ₂ /gas	2.5000E+10
U ₃ O ₈	2.0000E+0
Cs ₂ CO ₃	3.0000E+0

Table 2(b) Example of calculation (output of gas phase)

gas phase	equil. amount mol	pressure atm	fugacity atm
Ar	1.0000E+11	8.0000E-1	8.0000E-1
O ₂	2.5000E+10	2.0000E-1	2.0000E-1
O	1.9226E+2	1.5381E-9	1.5381E-9
CO ₂	3.0000E+0	2.4000E-11	2.4000E-11
O ₃	5.6675E-1	4.5340E-12	4.5340E-12
CsO	7.7432E-2	6.1945E-13	6.1945E-13
Cs	7.4598E-2	5.9678E-13	5.9678E-13
UO ₃	1.7635E-2	1.4108E-13	1.4108E-13
Cs ₂ O	8.5323E-7	6.8258E-18	6.8258E-18
CO	1.2775E-8	1.0220E-19	1.0220E-19
UO ₂	4.6115E-12	3.6892E-23	3.6892E-23
Cs ₂	1.3622E-15	1.0897E-26	1.0897E-26
C	0.0	0.0	<1.0000E-75
C ₂ O	0.0	0.0	<1.0000E-75
C ₃ O ₂	0.0	0.0	<1.0000E-75
U	0.0	0.0	<1.0000E-75
UO	0.0	0.0	<1.0000E-75
Cs ₂ O ₂	0.0	0.0	<1.0000E-75
total	1.2500E+11	1.0000E+0	

Table 2(c) Example of calculation (output of condensed phases)

condensed phase	equil. amount mol	pressure atm	activity
$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$	2.8568E+0		1.0000E+0
$\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$	6.7199E-2		1.0000E+0
UO_3	0.0		1.9896E-1
U_3O_8	0.0		8.2126E-3
Cs_2UO_4	0.0		3.8789E-3
UO_2	0.0		1.0056E-3
CsO_2	0.0		2.9375E-6
U_4O_9	0.0		4.4702E-8
Cs_2O_3	0.0		5.6151E-13
Cs	0.0		1.7160E-13
Cs_2CO_3	0.0		2.0057E-16
Cs_2O	0.0		2.4063E-17
UO	0.0		4.7809E-26
C	0.0		3.1278E-29
UC	0.0		<1.0000E-75
U	0.0		<1.0000E-75
U_2C_3	0.0		<1.0000E-75
$\text{UC}_{1.94}$	0.0		<1.0000E-75

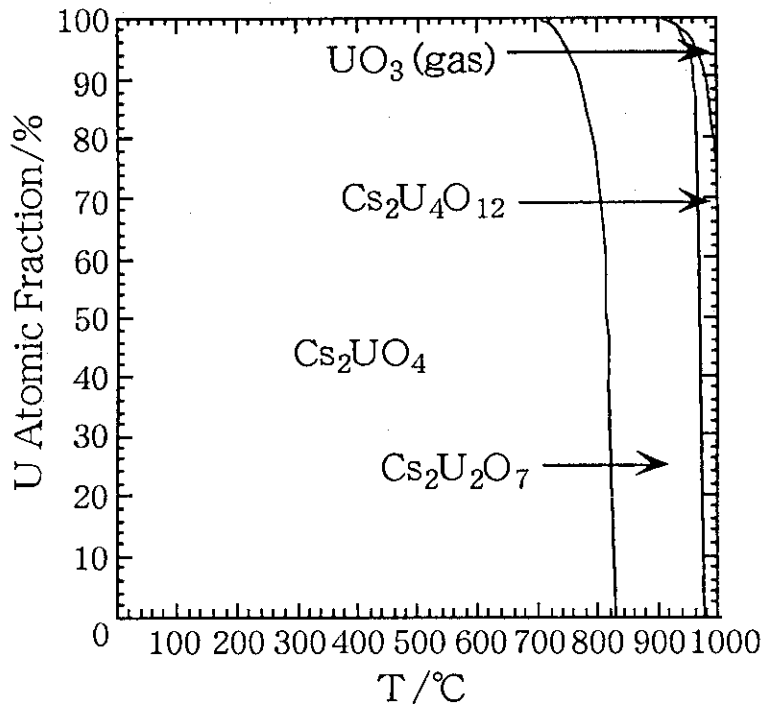


Fig. 1 Calculation results for preparation of Cs_2UO_4 ; fraction of uranium compounds, where $\text{Ar}/\text{O}_2=4$, $\text{Ar}/\text{U}_3\text{O}_8=1 \times 10^{10}$, $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{U}_3\text{O}_8=3$.

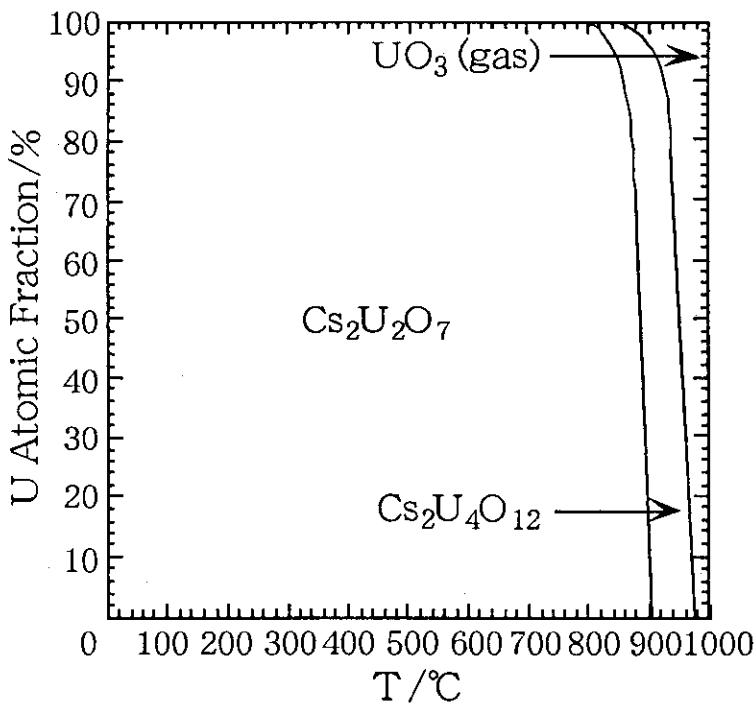


Fig. 2 Calculation results for preparation of $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$; fraction of uranium compounds, where $\text{Ar}/\text{O}_2=4$, $\text{Ar}/\text{U}_3\text{O}_8=1 \times 10^{10}$, $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{U}_3\text{O}_8=3/2$.

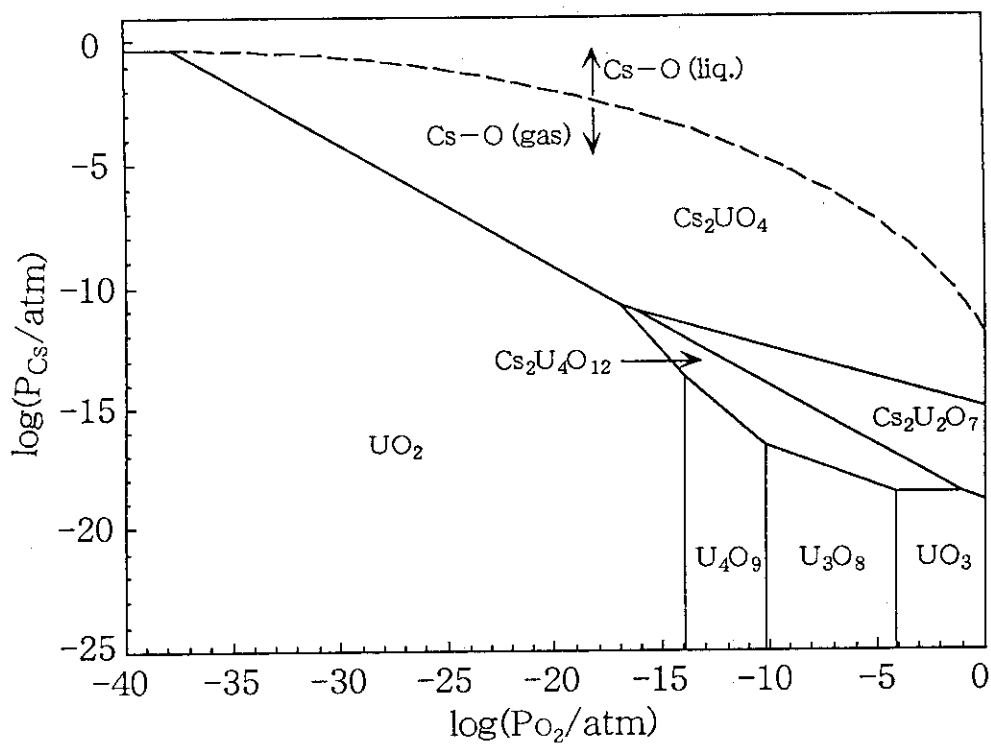


Fig. 3 Predominance area diagram of Cs-U-O system at 600°C, where Cs-O means Cs, Cs_2O , CsO.

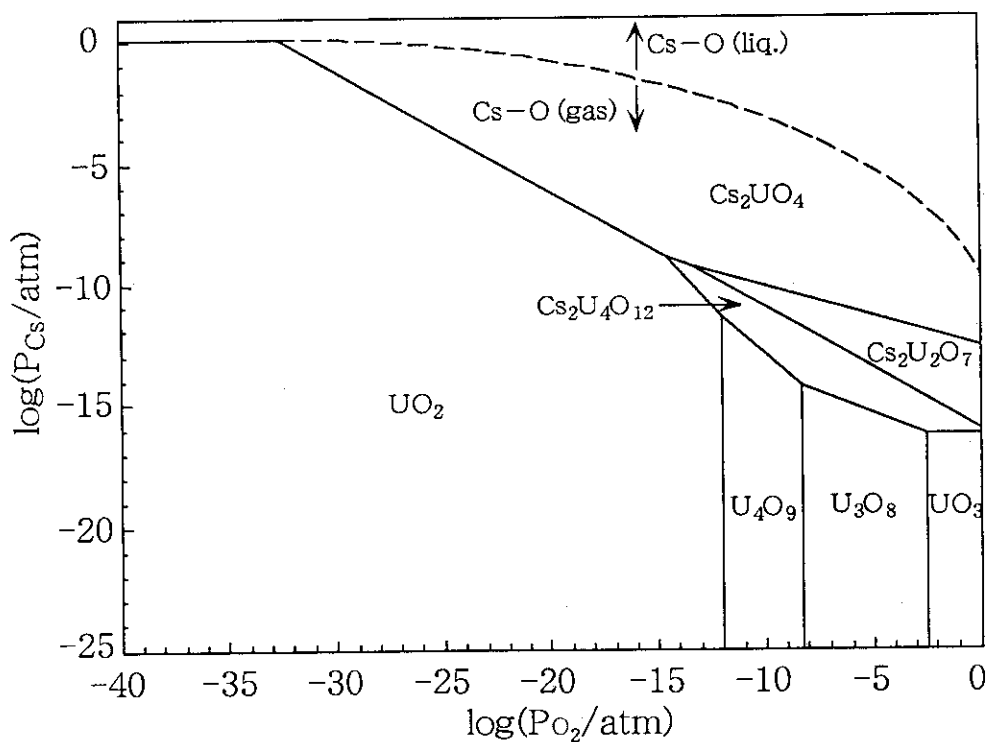


Fig. 4 Predominance area diagram of Cs-U-O system at 700°C, where Cs-O means Cs, Cs_2O , CsO.

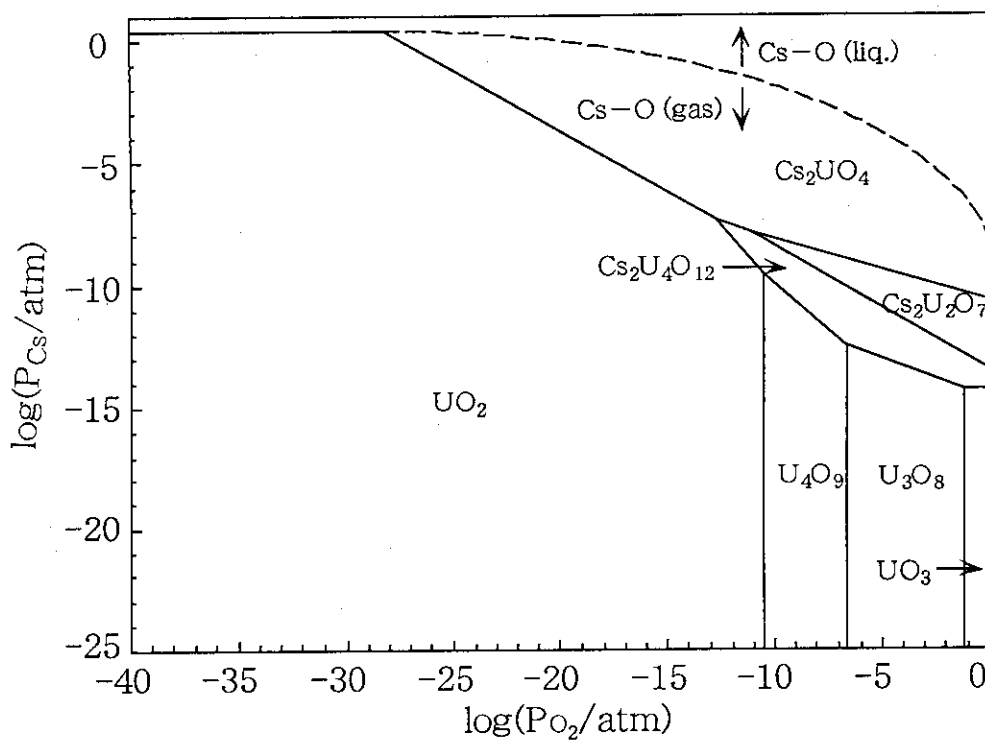


Fig. 5 Predominance area diagram of Cs-U-O system at 800°C, where Cs-O means Cs, Cs_2O , CsO .

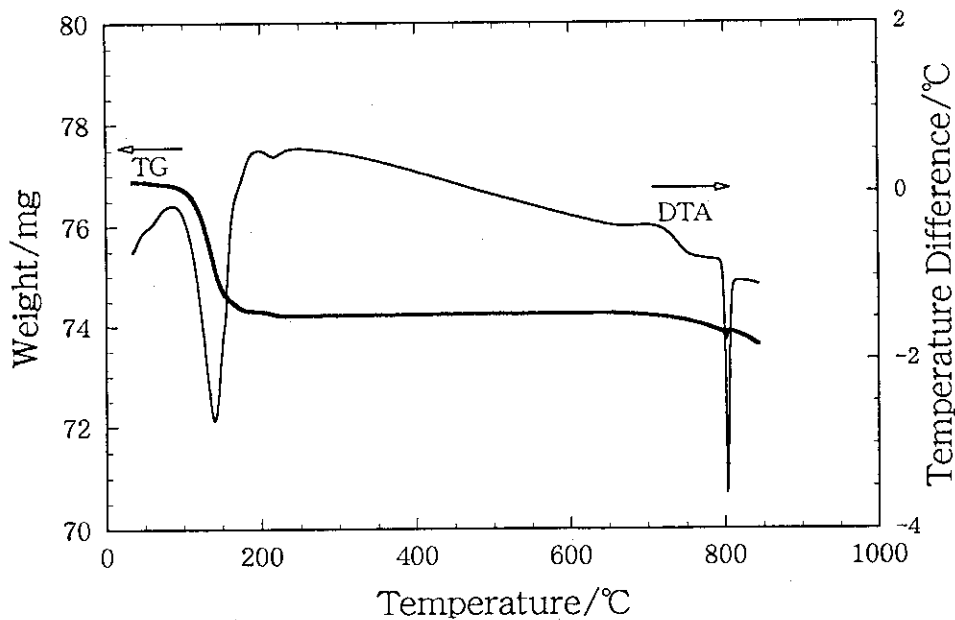


Fig. 6 TG-DTA curve of Cs_2CO_3 .

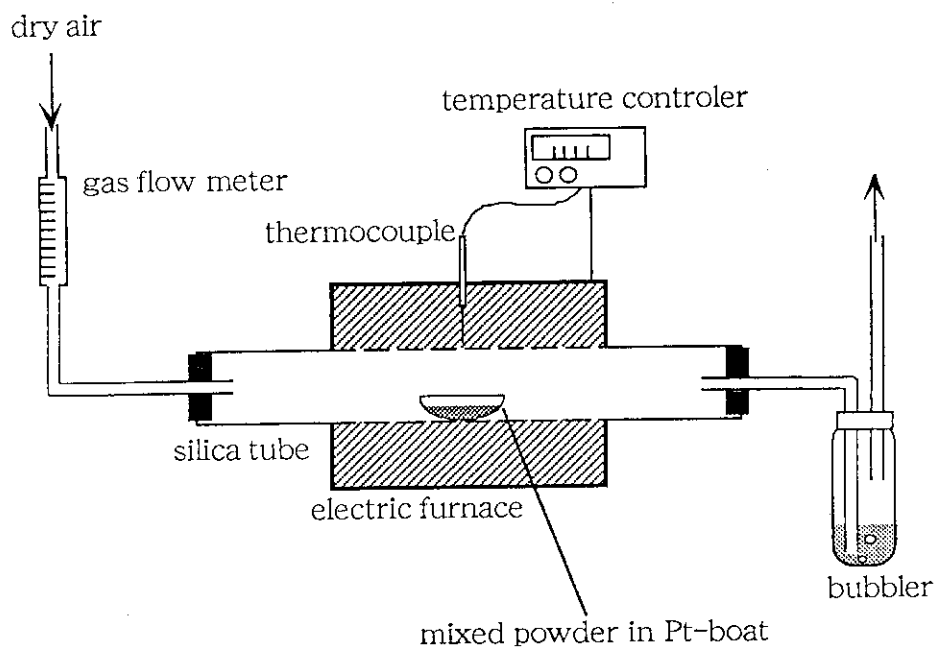


Fig. 7 Furnace for preparation of cesium uranates.

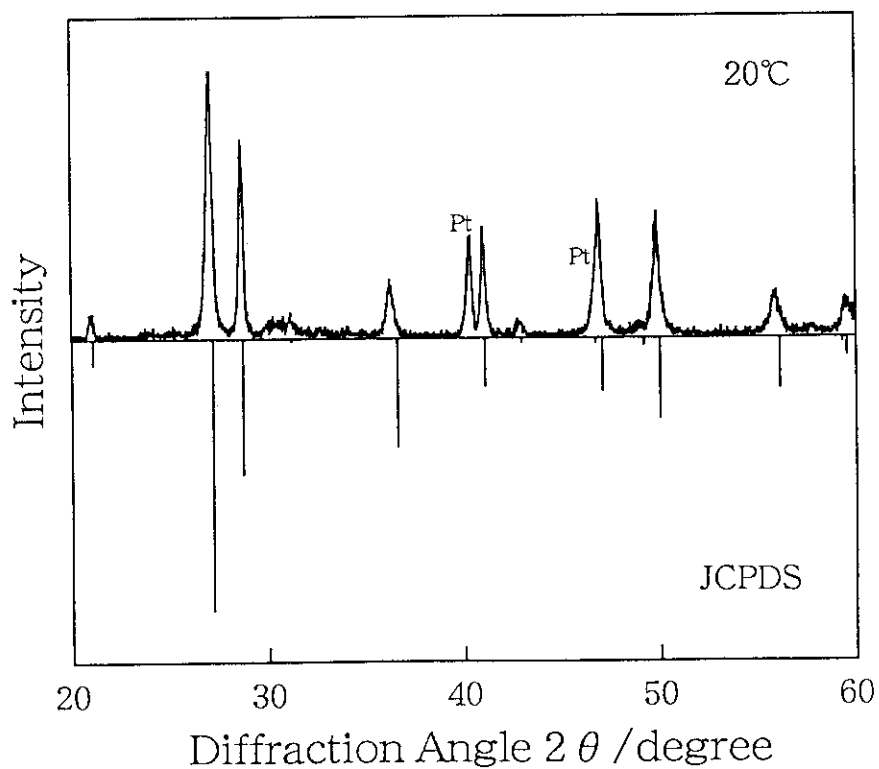


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of Cs_2UO_4 at 20°C.

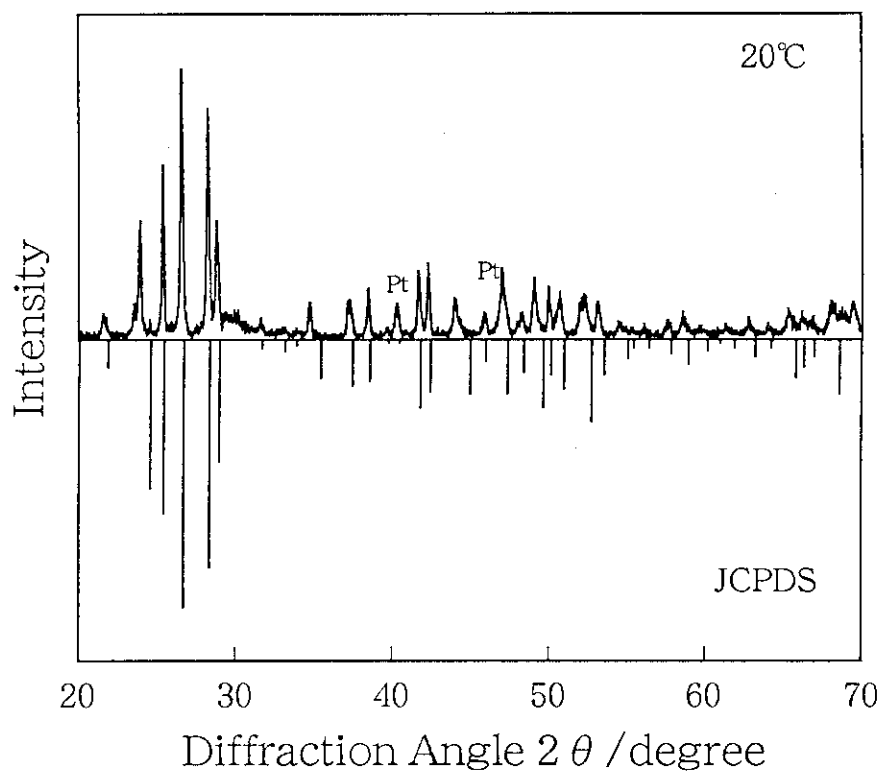


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of α - $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ at 20°C.

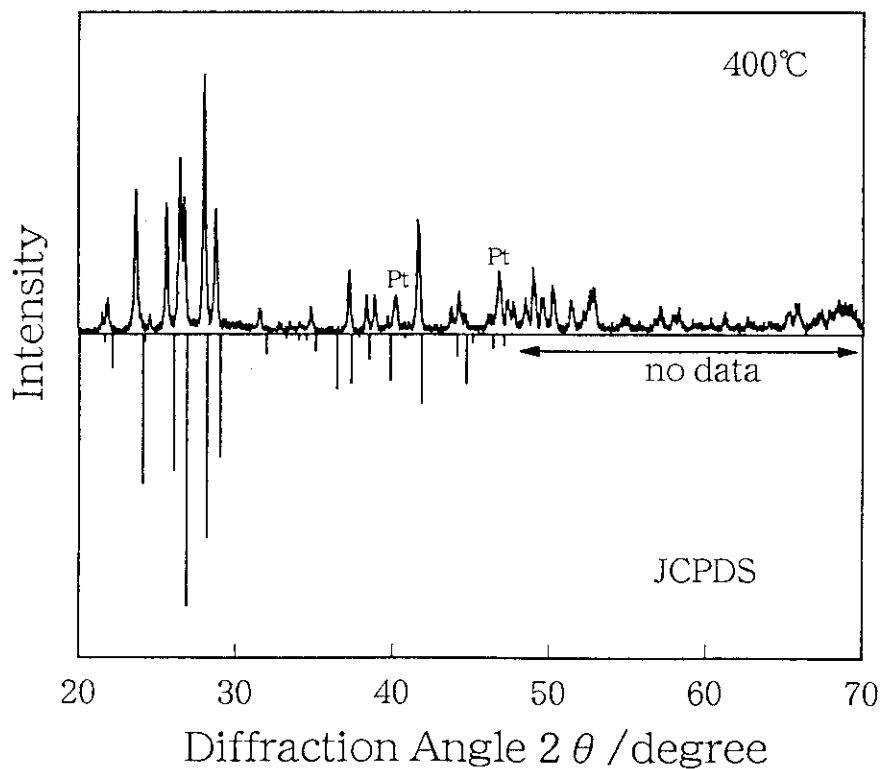


Fig. 10 X-ray diffraction pattern of β - $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ at 400°C.

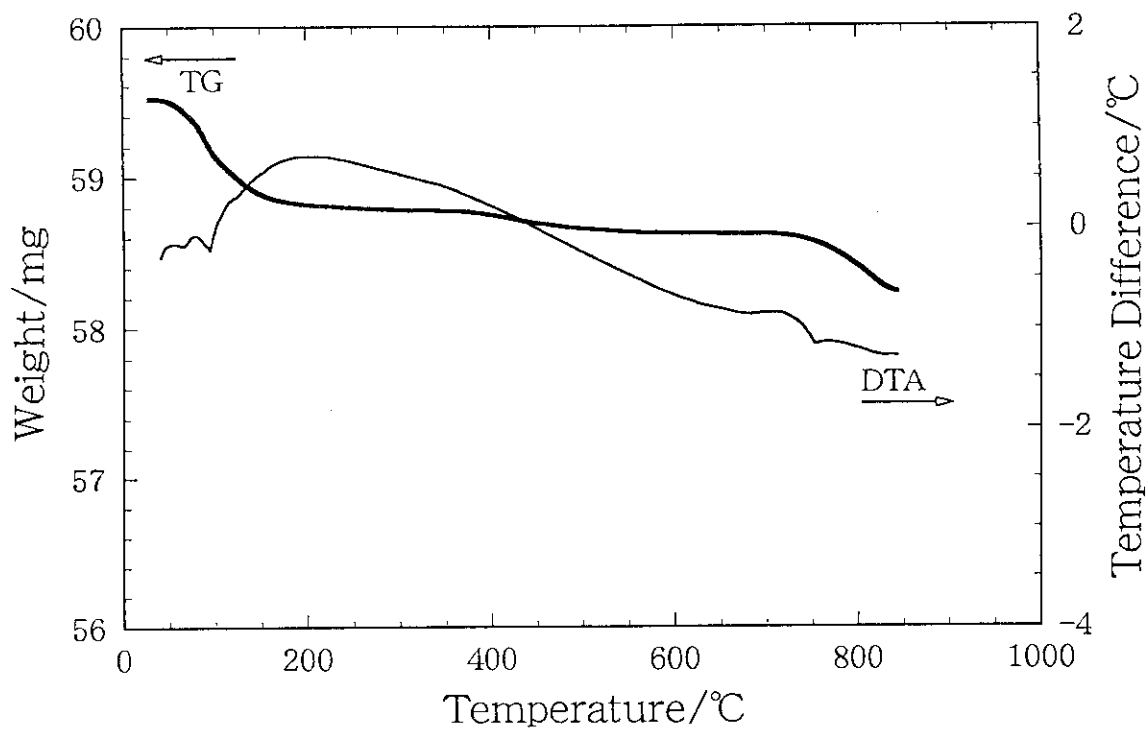


Fig. 11 TG-DTA curve of Cs_2UO_4 .

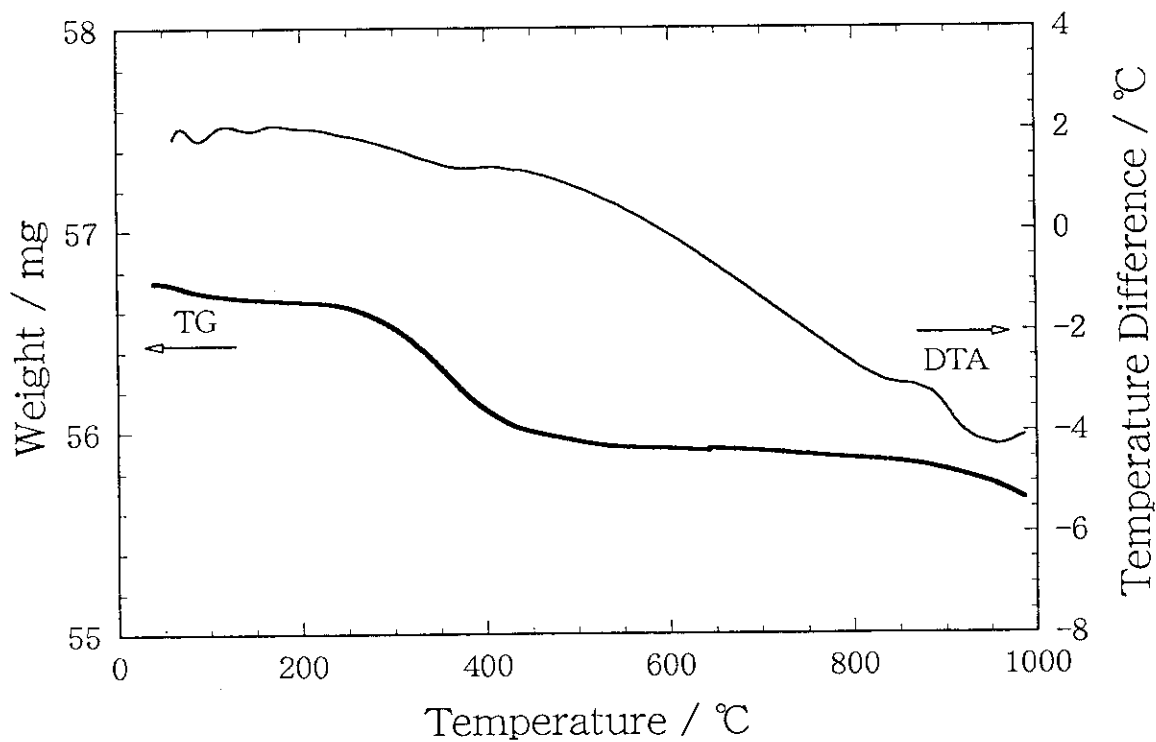


Fig. 12 TG-DTA curve of $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$.