原子炉材料の熱力学と相関係

日米科学セミナー報告

菅野昌義*

(1973年 9月10日 受理)

Thermodynamics and Phase Relations of Nuclear Materials (Report on U.S.-Japanese Cooperative Seminar)

By Masayoshi KANNO

A review is presented on the U.S.-Japanese Cooperative Seminar entitled "Thermodynamics and Phase Relations of Nuclear Materials", held at Ames Laboratory, U.S.AEC, Iowa State University, July 9~12, 1973. Summary proceedings of the seminar and a comprehensive description of the topics discussed are reported.

On the total of 7 sessions held, 2 sessions, in which 6 papers were presented, were devoted primarily to theoretical and experimental methods including Engel-Brewer's theory, vaporization studies, heat capacity measurements and electromotive force measurements.

The 5 other sessions, in which 14 papers were presented, dealt with the phase relations and the thermodynamic properties of various materials, as well as the thermodynamics of fused salts and liquid metal solutions.

KEYWORDS: seminar, U.S., Japanese, review, Ames Laboratory, thermodynamics, phase relations, nuclear materials, theoretical, experimental

I. ま え が き

熱力学は一般的に物理的および化学的系に適用され、それによって熱エネルギーを機械的エネルギーに変えたり、化学エネルギーを熱エネルギーに変えたりする条件を決めることができる。とくに系内の物質が状態を変えたり、化学変化を起したり多成分の相が混在する場合には、そこに何らかの平衡状態が成立し、その条件を求めるには熱力学の知識がぜひ必要になる。

原子炉材料のように、燃料と被覆材の固体同士あるいは被覆材の固体と冷却材の液体または気体が相接している場合、高温度になると相互に反応して損傷する場合もあるし、全く反応しない場合もある。また核燃料が原子炉中で燃焼すると核分裂生成物が生ずるが、これが気体になったり、他の化学形の固体になって燃料と別の相を作ることもあるし、あるいは固溶体を作って同じ相にとどまることもある。このように、ある温度や圧力の条件でどのような相がもっとも安定に存

在するかを考えるには熱力学が重要な役割を果たす。

原子炉の燃料や材料を製造したり、使用済み燃料を再処理によって有用燃料と放射性的核分裂生成物とに分離するにも各種の化学反応や相分離が必要になってくるが、それらの条件を支配するのも熱力学である。

これらの熱力学を定量的に取り扱うために、各種の元素や化合物の比熱、エントロピー、エンタルピー、生成ギブス自由エネルギーなどについての膨大な知識が必要になる。これらのデータの測定についての装置の開発や、新しい理論的取扱い、データの蓄積などが特にここ10年間くらいで著しく進歩している。

そのためジュネーブ原子力平和利用会議や国際原子力機関の主催する各種の原子炉材料の熱力学に関する国際会議、さらにはアメリカの各種学会の主催するこの種の会議において、原子炉材料の熱力学に関する多

* 東京大学工学部原子力工学科 (Dept. of Nucl. Eng., Univ. of Tokyo)

くの成果が報告され、情報交換が行われてきたが、最近数年間のこの種の国際会議がほとんど行われなかった。

とくに従来この方面で多くの成果をあげているアメリカの科学者と、最近この方面の研究に著々進展を遂げつつある日本の科学者との間に情報交換を行うと同時に、相互の連絡を密にし協力して研究することの必要性を佐野、菅野らは痛感していたが、たまたま日本学術会議と米国国立科学財団(National Science Foundation)との協力事業による日米科学協力セミナーの制度のあることを知り、アメリカ側の代表者(Organizer)として誰に窓口になって貰うか日本側のこの方面の研究者の間で相談したが、結局、菅野が留学時代からの旧知の間柄であったアイオワ州立大学エイムス原子力研究所の P. Chiotti 教授に相談することとし、1972年2月に前述の趣旨の提案を菅野から書き送ったのが始まりである。

II. セミナー開催の経過と日程

アメリカ側 Chiotti 教授はわれわれの提案に積極的な賛意を示し、アメリカ側の主要研究者と協議して多くの賛成を得、アメリカ側は Chiotti を代表者、同じアイオワ州立大の J.F. Smith を副代表者として、原子炉材料の熱力学の各分野の代表的研究者をメンバーとしてセミナーの計画が進められた。日本側は阪大 佐野教授を代表者、東大 菅野を副代表者として、同じく各分野の代表的研究者をメンバーとし、早速準備委員会を結成して会期、開催場所、主要討論議題等についてアメリカ側と打ち合せながら万端の準備を行なった。

開催場所としては日米両側のメンバーの意向で東京を希望し、第2希望としてハワイをあてていたが、最終的にはアメリカ NSF の意向でアメリカで開催することに決まり、開催決定から実施時期までの準備期間

の短いことから、結局 Chiotti 教授の勤務先であるアイオワ州立大エイムス研究所で実施されることになり、同所長の R.S. Hansen 教授らの好意により、会場から参加者の宿舎、大分離した Des Moines 空港から宿舎までの送り迎えなどについて、エイムス研究所の方に多大のお世話になることになった。日米両側のメンバーの選定や討議内容についての話し合いもスムーズに進み、アメリカ側の NSF への提案書は1972年9月、日本側の学術振興会への提案書は同年10月に提案されたが、このセミナーの開催が最終的に承認されたのは73年4月末で、開催期間が7月9～12日と決まったので、アメリカ側の準備はさぞ大変であったろうと思われるが、あらゆる準備は実に万全に整えられていた。この短期間の準備で、このような会議がスムーズに進行されたのはアメリカ側 Chiotti, Smith らを初め各参加者およびエイムス研究所の方々の協力と努力の賜と心から感謝している次第である。

セミナーの題目としては、熱力学が相関係と密接な関係があることから「原子炉材料の熱力学と相関係」(Thermodynamics and Phase Relations of Nuclear Materials) と決められた。両国の参加者と議事日程は次のとおりである。

参加者 (日本側)

佐野忠雄	阪大工学部 原子力 (代表者)
菅野昌義	東大工学部 原子力 (副代表者)
井本正介	阪大工学部 原子力
内藤奎爾	名大工学部 原子核
桐原朝夫	" "
高橋洋一	東大工学部 原子力
斎藤安俊	秋田大鉱山学部 金属材料
田川博幸	原研 化学部
小泉益通	動燃 Pu 燃料開発部

第1列左から Smith, Chiotti, Brewer, Spedding (前所長), 佐野, 菅野, 第2列左から井本, 小泉, 桂, 斎藤, 田川, 高橋, Holley, 第3列左から Egan, Baes, Westrum, Frazen, 桐原, 第4列左から Johnson, Oetting, Leitnake, Gilles, 内藤

写真1 日米科学セミナー参加者

桂 正弘 阪大工学部 原子力 (オブザーバ)

参加者 (アメリカ側)

P. Chiotti, Ames Lab., Iowa State Univ.

(代表者)

J.F. Smith, " " (副代表者)

J.J. Egan, Brookhaven Nat. Lab.

Leo Brewer, Univ. California, Berkley

P.W. Gilles, Univ. Kansas, Lawrence

E.F. Westrum, Univ. Michigan, Ann Arbor

I. Johnson, ANL, Illinois

J.M. Leitnaker, ORNL, Oak Ridge, Tennessee

C.E. Holley, Los Alamos S.L., New Mexico

C.F. Baes, ORNL, Oak Ridge, Tennessee

F.L. Oetting, Dow Chem. Co. (オブザーバ)

H. Franzen, Iowa State Univ. (オブザーバ)

◇ 議 事 日 程 ◇

第1日 7月9日(月)

Session I. 理論的および実験的方法

(座長: P. Chiotti)

1. 歓迎の辞: エイムス研究所所長 R.S. Hansen
2. 遷移金属状態図の予測: Leo Brewer
3. 蒸発およびマススペクトロメトリーの役割: P.W. Gilles
4. レーザーフラッシュ法による原子炉材料の比熱測定: 高橋洋一

Session II. 理論的および実験的方法

(座長: 内藤奎爾)

5. 固体電解質起電力法によるウラン金属間化合物の熱力学: 菅野昌義
6. CaF_2 固体電解質による液体合金の熱力学的測定: J.J. Egan
7. アクチニド炭化物の熱力学的性質: C.E. Holley

第2日 7月10日(火)

Session III. 相関係および熱力学(座長: J.F. Smith)

1. 最近の原子炉材料の熱力学の発展: E.F. Westrum
2. UC および UC_2 と N_2 の反応により生成する遊離炭素の黒鉛化度: 佐野忠雄
3. U-C-N 系の熱力学および相関係に及ぼす活性炭素の影響: 桂 正弘

Session IV. 相関係および熱力学(座長: 菅野昌義)

4. U_2C_3 の析出と分解: 桐原朝夫
5. U-N系の相関係と熱力学: 田川博章

第3日 7月11日(水)

Session V. 相関係および熱力学(座長: 斎藤安俊)

1. 酸化燃料中の固体核分裂生成物 Ba, Sr, Zr の相関係: 小泉益通
2. 高速増殖炉用酸化燃料の挙動を予測し理解するための熱力学の応用: J. Leitnaker
3. UN と Ni, Cr, Fe との両立性に対する熱力学の応用: 井本正介

Session VI. 相関係および熱力学(座長: I. Johnson)

4. 二酸化ウランにおける非化学量論性: 斎藤安俊
5. U_4O_9 の相転移: 内藤奎爾
6. トリウム2元合金の相関係と熱力学的性質: J.F. Smith

第4日 7月12日(木)

Session VII. 溶融塩および液体金属の熱力学

(座長: 小泉益通)

1. 溶融塩増殖炉燃料の化学と熱力学: C.F. Baes
2. 液体金属中の Pu, U の熱力学と高速炉燃料の再処理への応用: I. Johnson
3. 新しいギブス-デュヘムの式の積分と希土類-亜鉛合金の熱力学的性質: P. Chiotti
4. 自由討論

III. セミナーの内容と成果

われわれは羽田から直行でサンフランシスコに飛び、そこで2時間ほどの乗換時間があっただけで、さらにコロラド州デンバーを経てそのままアイオワ州のデモインに着いた時は、時差の関係もあって一同くたくたであった。さらに夏のアイオワの気候は予想以上に蒸し暑くそれからの苦しさを思わせた。しかし、エイムス研究所のリムジンがデモインまで迎えに来てくれ、広々とした森や丘を窓外に眺めながら1時間ほどでエイムスに着き、学生寮とはいえ10階建ての素晴らしい Willow Hall というエアコンのよく効いた宿舎に着いた時には全くほっとした次第である。

この宿舎から、青々とした落葉松や榆の木など美しい樹々に囲まれ芝生の校庭のあちこちに点々と建っている赤煉瓦の大学の建物の間を通過して、徒歩約15分のところにエイムス原子力研究所があり、その中央建物の中のリーゼントルームという会議室がセミナーの会場にあてられた。セミナーは毎日朝9時から夕方4時すぎまで、1人の持ち時間50分程度で普通の国際学会等と違って十分な発表が行われ、約1時間半の昼食時間を除いては午前午後それぞれ15分ほどのコーヒープレークがあったが、討論が白熱してしばしばコー

ヒーを飲みながらの討論となり、いつの間にか次の発表が始まり、いつが休憩時間なのかわからないような状態になった。

以下、発表の順に従ってその内容の概要を報告する。

1. Session I, II

第1日は、まず Hansen 所長の暖い歓迎の挨拶の後、有名な Lewis, Randall の熱力学の教科書の改訂者であるカルフォルニア大学(パークレイ)の Brewer が立って、遷移金属に関する Engel-Brewer の理論として最近注目されている金属の s , p , および d 軌道の電子状態と金属合金の結晶構造、組成、安定性との関係を律する理論について概説を行い、分光学的に得られた金属の電子のエネルギー状態から、状態図や金属間化合物の存在、その組成幅、結晶構造、安定性などを計算で予測できることを示し、原子炉材料や燃料に関係の深いランタニド、アクチニド元素への適用について述べ感銘を与えた。

つづいてカンサス大学の Gilles は、原子炉材料のように高温で使用する材料では融点よりもしばしば蒸発性の方が重要になることを述べ、材料の高温での熱力学や相関係を調べるための高温の蒸発の研究、とくにマスマスベクトロメトリーの重要性和有用性について述べた。そして蒸気圧測定の結果からエンタルピー、エントロピーおよび活性化の自由エネルギーが求められるだけでなく、蒸発の速度論的研究から反応の詳細な機構も明らかにできることが指摘された。また蒸発の測定から合金の化学量論性や溶液の部分モル熱力学量なども求められるが、蒸発の研究には気体の成分や凝縮相の組成、熱力学的安定性や元素の昇華エネルギーなどを考えることが大切で、そのために各種ガス相を同定して実際の化学反応式(蒸発を一種の化学反応と考える)を確立することが重要であることが強調された。また Fig. 1 に典型的な例が示されているように、圧力-組成状態図を作成すると便利で、図中の AB で表わされているような中間相はいわゆる相合蒸発(congruent vaporization)を行うことが説明された。さらに蒸気圧の測定方法や測定に際しての注意が述べられ、最後に、今まで行なった U-O 系, Ti-S 系, U-S 系などの研究を総説し、さらに最近行なった Ti-O 系についての研究結果が報告された。

ついで東大高橋は、原子炉やその他高温で 사용되는セラミック材料の高温および低温での比熱測定の重要性を述べ、従来多く行われたドロップ法や断熱法などのカロリメータ法に代わって最近開発されたレーザーフラッシュ法が、必要試料の大きさが小さく、測定

Fig. 1 Pressure-composition diagram for a two-component system showing the congruent vaporization of a solid intermediate phase producing primarily a single gaseous substance

時間が短い等の利点があるが、比熱の絶対値の測定に困難があるので、各種の点を改良した新しいレーザーフラッシュ比熱測定装置を開発した結果について報告し、アルミナ、グラッシーカーボン、UP などについて精度の高い測定結果を発表し、注目を集めた。装置の概要は Fig. 2 に示すとおりで、試料の円盤の上部のレーザーを照射する部分に、厚さが薄くレーザー光の径よりやや大きい径のグラッシーカーボンの円板を置き、試料と銀ペーストまたはシリコングリースで接着させることによってレーザー光の全部を受けられるようにし、レーザー光の試料による吸収の違いをなくして試料の表面がレーザー光を当てた瞬間急激に温度が上昇するのを防ぐことによって、測定中の試料の温度を正確に一定に保ち、測定の温度幅を小さくして転移温度付近などで狭い温度範囲で測定できるようにしたのが特徴である。

Fig. 2 Improved apparatus of laser flash method

第1日の午後からは、まず東大菅野がカロリメータ法、蒸気圧測定法、平衡濃度測定法などとともに、最近

原子炉材料の熱力学的測定にしばしば用いられるフッ化カルシウム単結晶を固体電解質として用いる起電力法によって、ウラン化合物と被覆材との両立性を予測するために重要なU-Fe系、U-Cu系、U-Co系合金のU以外の第2金属成分のもっとも多い金属間化合物の生成自由エネルギーを測定した結果について報告した。また、標準として用いたU, UF_3 半電池の信頼性を調べるため、U, UF_3 | CaF_2 |Cr, CrF_2 , Mn, MnF_2 | CaF_2 |Cr, CrF_2 などの電池を用いて行なった起電力測定の結果も報告された。 UF_2 , UCu_3 , U_2Co_{11} に対する測定では、電位の測定のパラツキは ± 0.5 mV で精度は高く、いずれの場合にも起電力と温度との間に直線関係が得られ、その直線には常にUの β - γ 変態点に相当する温度約770°Cのところに屈折点を得られた。しかし例えば、 UF_2 の生成自由エネルギーを測定する時の半電池である UF_3 , UF_2 , Feの混合物内では、Uのactivityが変化するのはないかとの疑問が出され、この場合 UF_3 が安定で他の相をほとんど固溶しないので、変化しないと考えてよいのではないかとの考えが述べられたが、その絶対精度に対する問題点は残された。

つづいてBNLのEganは、長く固体電解質起電力法による熱力学的測定を行なっていたが、今回は従来熔融塩起電力法や低融点金属の蒸気圧測定で計られて

いたMg-Bi, Mg-Sb および Mg-Sn の各合金の混合の自由エネルギーを、 CaF_2 を固体電解質としてこれらの合金を温度800°~850°Cで液体状態で起電力法で測定した結果について報告した。標準半電池はいずれの場合もMg(l), MgF_2 (s)の混合物で、試料の半電池もいずれもグラッシーカーボンのカップに入れて、グラフォイルのワッシャーを用いて CaF_2 ペレットの上下から押しつけられるようになっている。その結果Mg-Bi合金では、Mgのモル分率0.53~0.65の間で Mg_3Bi_2 相の付近で過剰混合エネルギーの急激な変化を見出し、その状態図や同じ組成での電気伝導度の急激な変化と関連づけた。Mg-Sb合金でも Mg_3Sb_2 相の存在するMgのモル分率0.50~0.70の間で、Mg-Sn合金についても Mg_2Sn の組成の付近で急激な変化を見出した。また同じ装置を用いて CaF_2 の電子の輸率を測り、850°Cで0.047と小さい値が求められた。

最後に、今までIAEAの国際会議などで各種炭化物の多くの研究や総説を発表しているLos Alamos研究所のHolleyが登壇し、1967年以後の多数の文献に自己の研究所で行なったいくつかのカロリメトリーによる研究結果を加えながらTh-C系、Pa-C系、Np-C系、Pu-C系のアクチニド炭化物の熱力学、相関係、結晶構造などに関する膨大な総説を行なった。Th-C系についてはFig. 3に示されるような最新の状態図が発

Fig. 3 Th-C phase diagram (from Benz & Stone)

表されると同時に、今まで長い間試みられて成功しなかった Th_2C_3 の存在が Krupka によって証明されたことが報告された。これは最低 30 kb の圧力と 1,200°C の温度で作られ、結晶構造は Pu_2C_3 型で $a^\circ 8.5555 \text{ \AA}$ の bcc で、理論密度は 10.609 g/cm^3 であった。 Th_2C_3 の ΔG°_f については、1,573K で -60.4 kcal/mol , 1,873K で -50.9 kcal/mol と報告された。Pa-C 系については、PaC の構造、 PaO_2 と C の反応の平衡 CO 圧が報告され、U-C 系では U_2C_3 の最近の a° の測定値 $8.0899 \text{ \AA}$ が報告された。また UC の融点近くでの比熱が Oetting らにより測られ、U と C の約 8% に及ぶ vacancy のため増加することが見出された。Np-C 系化合物の熱力学的測定は Holley らの独壇場で、いくつかの新しいデータが発表され、また Pu-C 系については Oetting らの測定が光っているが、最近の研究は Pu_2C_3 に向けられているがまだ十分なデータがないことが述べられた。現在の Holley らの仕事は GdC_2 , Gd_2C_3 , Gd_3C , Np_2C_3 , Pu_2C_3 に向けられ、主として燃焼カロリーメーターで生成熱の測定を行なっているが、試料や燃焼後の残渣の分析が重要で、次に吸着される CO ガス、燃焼しなかった残りの炭化物、オキシカーバイド等も重要であるなど実験上の要点を述べて話を結んだ。

2. Session III, IV

第2日は、まず従来多くの化合物について低温比熱を測定し、また各国の熱力学データを収集整理しているミシガン大学の Westrum が立って、最近の原子炉材料の熱力学の発展について多くの自己の研究を含めて膨大な総説を行なった。まず原子炉材料の熱力学の目的は、熱力学の原理や測定技術の開発、その実用化の推進にあり、そのためには不必要な研究の重複を避けて重要な物質の熱力学的性質をよく収集整理することが大切で、さらに新しい熱力学的性質を予測するために結合構造と関連づけて相の安定性を理解することが重要で、前日の発表には ΔH や ΔG に関することが多かったが、それ以上に ΔS が構造変化に関係するので重要であることが述べられた。

ついで、前日高橋から発表のあったレーザーフラッシュ法や磁気比熱 c_m を測定するための高周波緩和法 (HFR), 0.4 K の低温から $30 \mu\text{K}^{-1}$ の微小比熱まで測れる低温レーザーカロリーメーター、今まであまり考慮されなかった圧力の効果を考えた高圧での低温比熱測定装置、カロリーメーターのコンピュータ化など、新しい測定技術が紹介された。さらに原子炉材料として重要なアクチニドのほか、これと類似性のあるランタニ

ドが重要であるとして、ランタニド化合物の比熱の測定結果とスペクトロメータ測定その他の結果とを関連づけて、結合構造、磁気的電子の構造、各種相転移などとの関係が説明された。また最近の UO_2 や Mo 化合物についての研究も発表された。

最後に、まだまだ測定を必要とする多数の化合物や研究分野があるのに、アメリカでは予算の関係で研究が低下しており、この方面の研究が日本やソビエト、そして多分中国においても盛んになりつつあるので、この方面での今後の日本の寄与を期待する旨が述べられ、われわれは内心面映ゆきを感じるとともに責任の重大さを痛感させられた。

つづいて、日本側の参加者が引き続いて炭チ化合物、炭化物、チ化合物の発表を行なったが、これらの分野でもアメリカ側参加者で従来研究を行なっている人が何人かいたが、今回はアメリカ側からは発表がなかったので、日本側の発表が彼らの強い関心を集め、相互の活発な討論が行われた。

まず阪大佐野が立って、U-C-N 3元系化合物の核燃料としての利点を述べ、その基礎としての熱力学の従来の測定値に相当の不一致があるのでそれを明らかにするための研究を行なった旨述べられた。この3元系固溶体 $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ の生成には UC と UN から作る方法のほかに

の2つの反応があるが、平衡状態では同じ温度、同じ平衡チッ素圧 p_N なら(1),(2)いずれの場合でも組成が同一のはずであるが、測定結果に差がある。その原因として試料中の不純物や化学量論性からのズレ等いろいろのことが考えられるが、U-C-N 固溶体を作る時の生成速度の影響と、UC と N_2 ガスの反応で $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ を作る時副成する炭素の黒鉛化度の影響に注目して研究が行われた旨述べられた。その結果(1)の反応および UC_2 と N_2 との反応で生成する遊離炭素は、反応温度が高いほど、また同一の温度では平衡チッ素圧が低いほど黒鉛化度が高いこと、および反応速度は(1)の反応よりも(2)の反応の方が早いことが見出された。また、これらの反応のメカニズムが、炭化物やチ化合物の粒子の表面の反応層を通じてのNやC原子の拡散によるものとして説明された。

つぎに阪大桂は、U-C-N 系の熱力学に及ぼす共存炭素の活性度の差について、熱力学的計算を用いて考

察した結果について報告した。UC_{1-x}N₂を理想溶液として扱い、UN, UCの標準生成ギブスエネルギーをそれぞれ $\Delta G^\circ(\text{UN})$, $\Delta G^\circ(\text{UC})$ とすると、(3)式のような関係が成立する。

$$\ln \frac{x}{1-x} = \frac{1}{2} \ln p_{N_2} - \frac{\Delta G^\circ(\text{UN}) - \Delta G^\circ(\text{UC})}{RT} - \ln a_c \quad (3)$$

ただし、 a_c は炭素の activity, R は気体定数, T は絶対温度である。これから遊離炭素が黒鉛である場合は $a_c=1$ で、組成を示す x の値は最大で、遊離炭素が活性な炭素で activity が大きい場合には x の値は小さくなり、同じ条件でも前出の(1)の反応による UC_{1-x}N₂の組成は変化することが説明される。このことは UN と黒鉛、および UN と活性炭素からの UC_{1-x}N₂の生成の実験によっても確かめられた。また μ^0 をそれぞれの物質の標準化学ポテンシャルとすると炭素の activity との間に(4)の関係が成立するので、 p_{N_2} が増すと炭素の activity が増して黒鉛化度の減少をもたらすことが説明された。

$$RT \ln a_c = \mu^0(\text{UC}) + \frac{1}{2} \mu^0(\text{N}_2) - \mu^0(\text{UN}) - \mu^0(\text{C}) + RT \ln p_{N_2} \cdot \frac{1-x}{x} \quad (4)$$

第2日の午後は、最初に名大桐原が U-C 系状態図で高温の UC+UC₂ 相から低温の U₂C₃ 相に移る速度が問題になっているので、化学量論組成のアーク溶解 UC_{1.5}に相当する UC+UC₂ から U₂C₃ 相の析出する速度を 1,370°~1,650°C にわたって主として電気抵抗変化の測定から比較した結果について報告した。その結果 1,440°C 付近での U₂C₃ 生成の活性化エネルギーは 35 kcal/molであることを求めた。また従来報告されている活性化エネルギーの値が、温度によりまた試料により 36~104 kcal/mol と異なっているのは、反応が同じ C 原子の拡散のメカニズムに従っていたとしても、それが温度や試料によって1次元的、2次元的、3次元的と拡散の仕方が異なるためであると説明した。

つづいて原研田川は、U-N系の相関係について、まず多数の文献と自己の行なった U₂N₃, UN₂の格子定数の測定値を参考にして詳しく説明し、とくに U₂N₃の存在領域、U₂N₃-UN₂間の相関係、 α および β の U₂N₃の変態などを明らかにした。ついで U-N系の熱力学について今まで知られている比熱やエントロピーの値を述べ、これを用いて計算した熱関数や熱力学関数の結果を示し、さらに自己の行なった U₂N_{3+x}の非

化学量論組成と平衡チッ素圧を述べ、これから計算した N₂の部分モル自由エネルギー等について報告を行った。

3. Session V, VI

第3日は、まず動燃小泉が立って、UO₂燃料の照射後組織試験を行うと、もとの酸化物相中や等軸粒子、柱状粒子等の中に白い金属状の介在物や酸化物と思われる灰色の介在物等が見られるので、それらの相を調べるための基礎として、3種類の核分裂生成物に相当する Ba, Sr, Zr を酸化物の形で UO₂中に混入し、1,000°~2,000°C で熱処理して生成した相について X線回折や X線マイクロアナライザを用いて研究した結果について報告した。その結果、主に出来る相は少量の U または Zr を含んだペロブスカイト型の (Sr, Ba) ZrO₃ または (Sr, Ba) UO₃ であって、後者は高温では分解することが示された。そのほか生ずる各相の温度による安定性の差から、どの相が高温の柱状粒子の部分に、どの相が低温の等軸粒子の部分に分布するかが論じられた。

つづいて、従来炭化物や炭チッ化物について多くの研究を行なっているオークリッジ研究所の Leitnaker が、今回は U, Pu の混合酸化物燃料の照射挙動に関して、多くの照射後試験の顕微鏡組織写真のスライドを示しながら発表を行なった。そしてステンレス鋼やハステロイ X の被覆管内部の粒界腐食は温度が高くなると急激に激しくなり、UO₂だけの場合より PuO₂が入った時の方が侵食が激しく、球状充填燃料の方がペレットの燃料の場合より侵食が少なく、Cs による侵食が重要で、また I₂を媒体とした物質輸送が問題である等の説明があった。また、その他の揮発性核分裂生成物による物質輸送や物質輸送に際しての酸素ポテンシャルの重要さが指摘された。希土類元素を混ぜると UO₂の酸素ポテンシャルが下がることも示された。被覆管のスエリングも大切で、ステンレス鋼では高純度のものの方が大きなスエリングを示し、さらに燃料や被覆材の各種金属や化合物の熱力学データの重要性が強調された。

午前の最後に阪大井本は、チッ化ウランと被覆材との両立性を予測するための基礎として、UN または U₂N₃と Ni, Cr, Fe が存在した場合の相状態を知るために、平衡チッ素圧の測定と今までに知られている UN や U₂N₃の解離チッ素圧等と組み合わせてチッ化物-Ni 系、チッ化物-Cr 系についてチッ素圧 $p_{N_2}-1/T$ (絶対温度の逆数)状態図を作成し、各種の相の存在範囲を明らかにした結果について報告した。チッ化物

-Ni 系では $UN+UNi_3$, $U_2N_3+UNi_3$, U_2N_3+Ni の各 2 相領域があり、チッ化物-Cr 系では U_2CrN_3 のほかに Cr_2N , CrN などの相もあるので複雑な組成図になっている。これから高温でチッ素圧が低ければ Cr がもっとも両立性がよく、より低い温度でチッ素圧が高ければ Ni, Fe の両立性がよいことが導かれた。しかし Fe-Ni-Cr の混在するステンレス鋼の場合には、完全に両立性のよい条件はないことが予想された。

第 3 日の午後は、まず秋田大斎藤が、核燃料としても重要で、また非常に複雑な系として興味のある U-O 系の中で、熱力学的にもっとも安定であるが過剰酸素を含む非化学量論組成の UO_{2+x} について、その熱力学的研究が相当行われているにもかかわらず必ずしも一致がよくないので、 ZrO_2+CaO を電解質とする起電力測定を用いて行なった研究結果について報告した。試料の O/U 比は 2.04~2.34 で、 UO_{2+x} の 1 相領域のほか、 $UO_{2+x}+U_4O_{9-y}$, $U_4O_9+U_3O_{8-z}$ の 2 相領域を含み、起電力測定の結果から酸素の部分モル自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーを各組成について求め、Willis が中性子線回折の結果から導いた O 原子が Fig. 4 の O' の位置(図の E, F), O'' の位置(図の C, D)に入り、A, B 点は欠陥になるという 2:2:2 モデルを適用して計算した組成と、部分モルエントロピーの関係とよく一致することを示した。

名大内藤も、斎藤につづいて複雑な螢石型構造のウ

Fig. 4 Willis model for UO_{2+x} structure

ラン酸化物について、 U_4O_9 の相転移についての研究報告を行なった。この室温近くの相転移は格子定数の変化や比熱測定などから測定されていたが、研究者によりその温度に 30°C ほどのバラツキがあった。また転移の原因についても、反強磁性から常磁性への磁氣的転移であるとの説もあったが内藤らの研究ではそれは認められなかった。そこで詳細な X 線回折の実験を行い、この相転移は規則-不規則型の転移であり、転移温度も非化学量論組成の U_4O_{9-x} の O/U 比の違いにより 65°~96°C と変わることを確かめた。さらに高温の方が長周期の規則性が増すという変わった現象は、この転移を単に O 原子の移動からだけでは説明できないので、電気伝導度の温度による変化を測定し、この転移には U(IV) と U(V) の配列の変化も伴うものと考え、さらに中性子線回折の結果から構造因子を求め、Willis の 2:2:2 モデルを用いて計算した結果と一致することから、 U_4O_{9-x} では低温で通常の格子点にあった酸素の一部が高温で格子間に入り超格子線の強度を増すと同時に、U 原子の配列も変わることが結論された。さらに、 U_4O_9 の 520°~650°C 付近の高温の転移および最近行なった断熱走査型カロリメータによる U_4O_{9-x} の比熱異常の測定についても発表された。

第 3 日の最後に、起電力法や蒸気圧測定などでトリウム化合物の熱力学測定を行なっているアイオワ州立大の Smith が、Th 2 元系合金の熱力学と関係について多くの自己の研究を混えて総説を行なった。Th 系については約 10 年前には 5 つの 2 元系の中の 8 つの中間相に対するデータしかなかったのに、現在は 19 の 2 元系の中の 53 の中間相に対してデータが知られたことを述べた(現在知られている Th 2 元系の状態図は 69, 中間相の数は約 160 に及ぶ)。そして自己が行なった Th-Co, Cu, Fe, Ni, Mg 等の系に関する熱力学データを含め Th-Al, B, Bi, C, Hg, N, O, Pb, Re, Ru, S, Si, Zn, F の各相の熱力学データを、測定法や信頼性を含めて膨大な資料をもとに総説した。さらに 19 の系の中の 10 の中間相に用いられている固体電解質に CaF_2 を用いる起電力測定の信頼性と有用性について述べた。

4. Session VII

第 4 日は、まずオークリッジ国立研究所で長く溶融塩炉の燃料材料の化学を研究している Baes が立って、1960 年以来オークリッジで開発され最近研究が中止された溶融塩増殖炉の化学と熱力学について総説を行なった。燃料の溶媒としての $LiF+BeF_2$ の状態図、燃料や構造材、核分裂生成物など各種元素のフッ化物の安定性(ΔH_{298}° として Fig. 5 に比較してある)、酸

Fig. 5 Heat of formation per mole of fluorides of various elements

化物を除去する際に必要な酸化物とフッ化物の安定性の差、HFと酸化物の反応性、塩への溶解度やactivity、溶解のエントロピー変化、構造材とフッ化物との反応、HFと硫化物およびヨウ化物の反応性、燃料のアクチニドやランタニドの酸化還元ポテンシャル、核分裂の化学的効果、構造材の Hastelloy N に対するテルルの粒界腐食とそれを防ぐための Ti の添加等について詳しい報告があり、再処理に希土類が除去しにくいこと、トリチウムの問題など今後の問題が指摘された。

ついで、以前から長く合金の熱力学的研究を行ってきたアルゴン国立研究所の I. Johnson は、U や Pu の Zn, Cd, Mg などへの溶解度を、液相と平衡する固相の生成自由エネルギー、溶質の活量係数、溶媒の活量から計算する式を説明し、実験値とよく合うことを示した。さらに、この方法を Zn-Mg-U などの3元系に拡張する方法を述べ、Zn-Mg 合金への U の溶解度を Mg のモル分率を横軸としてプロットすると計算値と実験値がよく合うことを述べた。さらに、高速炉の燃料の乾式再処理法として研究されている塩輸送法 (Salt Transport Process) の原理を述べ、分離しようとする U, Pu と不純物金属などの分配係数が、輸送媒体の塩中の酸化剤である $MgCl_2$ とそれらの金属の塩化物との間の生成自由エネルギーとの差にもっとも依存するが、Mg の活量とその金属の活量係数に大きく影響されることを示し、U の $MgCl_2$ と Zn-Mg の2相間の分配係数を Mg のモル分率の関数としてプロットすると実験値と計算値がよく合うことを示した。最

後に、塩輸送法の有用性と不純物の除染係数とに影響する種々の要因について述べた。

最後に、多年 Th-C 系の状態図や高温化学法再処理に関連して、熔融塩と金属の間の各種金属の相平衡や Zn などの低融点金属と U, Th や希土類などとの合金の状態図や熱力学の研究を行ってきたアイオワ州立大学の Chiotti は、以前研究した金属 Th と U との分離のための熔融金属および塩を用いた高温化学法再処理について説明し、そのデザインに当って必要になった塩化物や水素化物の生成自由エネルギー、状態図、さらに Johnson が指摘したように不純物や U, Th の分配に関する低融点金属 Zn や Cd 中での活量、活量係数などの熱力学諸量と状態図の知識の重要性を述べた。さらに最近の研究から、Th- ^{233}U サイクルの原子炉に (Th, U)O₂ 燃料が使われた場合、この使用済み燃料から ThO₂ 自身はあまり変えないで、生成される U を分離するための熔融塩を用いた新しい高温化学法を提案した。さらに、2元合金の両成分の活量を求めるのにしばしば Gibbs-Duhem の式の積分が行われるが、自己の蒸気圧法で求めた Pr-Zn 合金系に関する過剰モル自由エネルギーが Darken および Gurry の方法で積分したのでは濃度が微少の場合よく合わないで、直接に Gibbs-Duhem の式を図上で積分する方法を発展させ、実験結果とよく合う結果が得られたことが報告された。

Ⅳ. あとがき

最後のセッション終了後アメリカ側 Smith が立って、今回のセミナーが日米双方にとってきわめて有意義かつ有益であったことを述べ、3年後には第2回のセミナーをぜひ日本で開催したいとの提案があって参加者一同の賛同が得られた。その後日本側代表者佐野が、この有益なセミナーの開催について協力して下さった方々への御礼や次回はアメリカ側参加者を日本にお招きしたいとの旨が述べられ、一同拍手喝采のうちに会を閉じた。

日本側参加者の多くがアメリカ留学の経験者であり、少なくとも今までペーパーの上では旧知のアメリカ側参加者ばかりなので、セミナーは初めから終りまで和気あいあいの中に、しかも熱心に発表や討論が行われ普通の国際会議では見られない成果が得られた。アメリカ側出席者も、日本側出席者の今回の発表ばかりでなく従来の研究発表を相当よく読んでくれていて、休憩時間などにいろいろ質問をしてきて、ある程度は儀礼的なところもあったとはいえ、1人1人をよく知っているのには驚いた。

また研究内容ばかりでなく、実験試料の入手法とか実験装置の性能やメーカーのこと、予算のことなども話し合われた。アメリカ側の歓迎振りは大変なもので、着いた早々の8日には Chiotti の家で日本側参加者だ

けが招待されたバーベキュー、9日にはやはり Chiotti の家で日米参加者のカクテルパーティーのあと、メモリアルユニオンビルでの晩餐会、10日は Smith の家でのカクテルパーティー、11日はアメリカ側参加者一同の招待で日本側参加者歓迎のビフテキパーティー等連日にわたる歓迎攻めで、このセミナーが今回限りの学術交流に終らず、今後お互いに連絡をとりながら有効に研究を行なってゆくための友好を深めたことは予想以上の収穫であった。

しかし Westrum のいわれたように、アメリカのこの方面での研究は予算や人の面でやや低下の傾向にあるとはいえ、いい装置をもって長い年月にわたって1つの測定に取り組んでいるアメリカ側参加者のことを考えると、まだまだ日本側は装置的にも立ち遅れ、また1つのことに長い間取り組むことの困難さを思う時、われわれとして今後の研究のあり方について深く反省させられたのが最大の収穫ではなからうか。

最後に、本セミナー開催のためいろいろご援助をいただいた日本学術振興会、米国国立科学財団の方々に厚く感謝の意を表する。

なお、本セミナーの発表論文は1973年末頃までに *J. Nucl. Mater.* 誌の別冊として出版される予定になっている。

日本原子力研究所 RI 研修所 研修生募集

(1) 基礎課程

内 容 RI の利用を志す研究者、技術者を対象とし、RI の取扱技術の実習を通して一般知識と安全取扱いおよび利用のための基礎技術を習得させる。

研修期間 第119回 1月28日(月)～2月21日(木)
第120回 2月25日(月)～3月20日(木)

受講料 20,000円(定員 各32名)

申込締切 所定用紙で12月15日(土)必着

(2) 密封線源コース

内 容 密封線源の取扱い技術者を養成するもので、これに必要な基礎知識、応用技術および管理技術を習得させる。

研修期間 1月16日(水)～1月26日(土)

受講料 15,000円(定員 15名)

申込締切 所定用紙で12月15日(土)必着

(3) 化学応用コース

内 容 RI の化学的応用を必要とする研究者、技術者を対象とし、関連する修業、非密封 RI の安全取扱いおよび最近の応用

技術を習得させる。

研修期間 1月21日(月)～2月7日(木)

受講料 15,000円(定員 15名)

申込締切 所定用紙で12月15日(土)必着

申 込 先 (〒113)東京都文京区本駒込2-28-49

原研 RI 研修所 (Tel. 03-944-4311～3)

日本原子力研究所原子炉研修所 ☆γ線計測講座☆ 受講生募集

原研原子炉研修所ではγ線計測講座の受講生を募集しています。お誘い合せのうえ多数ご参加下さい。

期 間 12月11日(火)～21日(金)

受講料 25,000円(定員 12名)

申込締切 所定用紙で11月5日(月)必着

申込・問合せ先 (〒319-11)茨城県東海村

原研東海研 原子炉研修所

(Tel. 02928-2-2211 内線 640, 428)