酸化物燃料($\text{MO}_{2\pm x}$)のO/M比再分布

(九州大学工学部) 杉崎昌和, 古屋廣高

酸化物燃料の照射下での急な温度勾配によって起るO/M比再分布は、燃料物性全般に影響するのみならず核分裂生成物の化学形、被覆管内面腐食に影響する。本稿では、このO/M比再分布に関して、これまでの実験事実、発展してきた理論的モデルを、過去から現在まで総括するとともに、将来の発展の方向、考慮すべき点について解説する。

I. はじめに

酸化物燃料で酸素原子(O)数の金属(UまたはU+Pu)原子(M)数に対する割合をO/M比と呼ぶ。螢石(CaF_2)型結晶構造をもつ酸化物燃料では、このO/M比は化学量論的な値2.0を中心に正負の領域にずれる。一般に軽水炉燃料として、わずかに正方向にずれた過化学量論的(hyperstoichiometric)組成をもつ UO_{2+x} を、高速炉燃料としては負方向にずれた亜化学量論的(hypostoichiometric)組成をもつ MO_{2-x} を使用する。よく知られているように、O/M比の値は燃料の熱的、機械的性質等のあらゆる燃料物性に影響を及ぼすばかりか、被覆管内面腐食に関係するため燃料ビンの化学的安定性にも影響を及ぼす。特に高速炉燃料では、PuがUに比べて、酸素と結合しない核分裂生成物をより多く発生させるので、燃料の燃焼とともにO/M比が増大して、その燃料挙動に及ぼす効果は大きくなる。

燃料挙動に及ぼすO/M比の効果をさらに複雑にしている現象としてO/M比再分布がある。この現象は等温下で均一であった燃料のO/M比が急な温度勾配下で、酸素が温度勾配に沿って移動するため不均一になる現象である。このO/M比再分布の挙動は燃料の初期のO/M比、燃料のおかれる状態によって著しく異なる。そこで本稿では、これまで報告されているO/M比再分布の実験データおよびその理論的説明を整理して、各理論の相互比較を含めてO/M比再分布の現象について解説する。

II. 実験データ

酸素が温度勾配下で再分布する現象は、定性的にはFryxell & Aitken⁽¹⁾およびChristensen⁽²⁾により見出されていたが、定量的に再分布を調べる炉外実験はFryxell & Aitken⁽³⁾により、亜化学量論的組成をもつ燃料(亜化学量論的燃料) UO_{2-x} について行われた。それ以

来、現在まで同様な実験が UO_{2+x} および $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2\pm x}$ について数多く行われている。これらの実験データは後述するように、一般に次式で整理することができる*。

$$\ln x = \frac{Q^*}{RT} + C \quad (1)$$

ここで、 x : O/M比の2.0からのズレ

R : 気体定数, C : 定数

Q^* : 慣例的に“輸送熱(heat of transport)”, または“Arrhenius slope”と呼び、再分布の実験値を整理する重要な値

第1表にいままでに測定された Q^* の値をその実験条件とともに示す。また第1図にSari & Schumacher⁽⁹⁾の Q^* のデータを示してある。これらの結果から次のことがいえる**。

- (1) 亜化学量論的燃料 UO_{2-x} , $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}$ では酸素は低温側に移動する。
- (2) 過化学量論的燃料 UO_{2+x} , $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2+x}$ では酸素は高温側に移動する。
- (3) $\text{O/M} \approx 2.0$ いずれの場合も、 x が小さくなる(燃料のO/M比が2.0に近づく)とともに Q^* の絶対値は大きくなる。
- (4) $\text{O/M} \approx 2.0$ いずれの場合も、 x が大きくなるとともに Q^* の絶対値は無限に小さくなる。

さて、このような酸素の再分布はなぜ起るのであるうか? 温度勾配は酸素の再分布において、どんな役割を果たしているのであろうか? 以上の疑問に答えるため、以下再分布の微視的機構を考察する。

Oxygen Redistribution in Oxide Fuels $\text{MO}_{2\pm x}$, Masayasu SUGISAKI, Hirotaka FURUYA.

(1980年 5月6日 受理)

* 研究者によっては $\ln x = -Q^*/RT + C$ で整理するが、(1)式の符号の方が一般的である。

** 亜化学量論的燃料の場合、 x とO/M比の大小関係は逆になることに注意。

第 1 表 酸素の再分布の実験データ

測定者	燃料	温度勾配の方向	温度勾配 (°C/cm)	測定温度範囲 (°C)	輸送熱† (kcal/mol)	O/M比の分析法	文献
Fryxell & Aitken	UO _{2-x}	軸	50	1,300~2,500	-23	重量法	(3)
Adamson	UO _{2+x}	軸	180	850~1,600	-27.5(±2.5)	"	(5)
Adamson & Carney	UO _{2+x}	半径	120 700	750~1,580 1,000~2,000	-26~-31 -15	重量法 EMF	(6)
Evans <i>et al.</i>	(U, Pu)O _{2-x}	軸	230	1,200~2,000	-7.1~-102	重量法	(4)
Adamson & Carney	(U, Pu)O _{2+x}	軸	120	815~1,580	-3.5~-52	"	(6)
				950~1,500	-22.5/x ²	"	
Aitken <i>et al.</i>	(U, Pu)O _{2-x}	軸 半径	230	1,100~2,200	O/M<1.98 -30.1 O/M=1.98~2.00	"	(7)
Bober <i>et al.</i>	(U, Pu)O _{2-x}	軸	1,500	1,340~2,850	-30±15	"	(8)
Sari & Schumacher	(U, Pu)O _{2±x}	軸 半径	1,500 600	1,240~2,500 K 1,570~2,970 K	↑↑	重量法 X線回折	(9)

† 1 cal=4.184 J

↑↑ $Q_i^* = -9.45 \times 10^5 + 5.66 \times 10^5 V_{Pu} - 8.5 \times 10^4 V_{Pu}^2$, $Q_j^* = -8.3 \times 10^{33} \exp(-17 V_U)$ Q_i^* , Q_j^* : それぞれ酸素空孔, 格子間酸素の輸送熱; V_{Pu} , V_U : Pu, U イオンの平均価数

曲線は実験式, $Q_i^* = -9.45 \times 10^5 + 5.66 \times 10^5 V_{Pu} - 8.5 \times 10^4 V_{Pu}^2$, $Q_j^* = -8.3 \times 10^{33} \exp(-17 V_U)$ で表わされる。 V_{Pu} , V_U は Pu, U イオンの平均価数, Q_i^* , Q_j^* はそれぞれ酸素空孔, 格子間酸素の輸送熱である。

第 1 図 Sari & Schumacher⁽⁹⁾ による実測の輸送熱 Q^* の O/M 比依存性

Ⅲ. 酸素の輸送経路

酸素が再分布するためには, 酸素が温度勾配に沿って移動しなければならない。この輸送経路として, ①燃料周囲の気相中, ②燃料自身の固相中, の2つが考えられる。①, ②いずれの輸送経路での酸素輸送が支配的になるかは, 両相での酸素または酸素を含む分子の拡散流の相対的大きさによって決まる。まず, 気相および固相の分子論的輸送機構を述べる。

1. 気相中での輸送が支配的な場合

UO_{2±x}, (U, Pu)O_{2±x} は congruent*な蒸発挙動を示さないで, 気相には種々の分子種が存在し得る。第 2 図は, Aitken⁽³⁾ が報告している UO_{2±x} の気相の成分の分

圧を O/M 比の関数として示したものである。燃料中に不純物として水分, 炭素が混入していると, 気相には当然 H₂O/H₂ もしくは CO₂/CO 等の成分が存在し, 気相の酸素分圧はそれらの成分の分圧に大きく依存するようになる。第 2 図から明らかなように, O/M>2.0

p_{H_2O}/p_{H_2} は水素 1 気圧中における H₂O の分圧を示している。第 2 図 UO_{2±x} の気相成分の O/M 比依存性(Aitken⁽³⁾より引用)

* 固(液)体が蒸発するとき固(液)相と蒸気相の組成が等しければ, その蒸発は congruent vaporization と呼ばれる。

の場合は H₂O もしくは CO₂ の分圧*が他の成分に比べて大きく、酸素はこれらの成分によって輸送される。また亜化学量論性があまり大きくない領域で UO₂ が最大分圧を示す場合がある。このときは、UO₂ 蒸気が酸素を輸送することになる。一方、混合酸化物の場合は、O/M > 2.0 のときは当然 H₂O もしくは CO₂ が酸素を輸送し、O/M < 2.0 のときでも亜化学量論性が極端に大きくならない限り、H₂O もしくは CO₂ が酸素を輸送することがわかっている¹⁰。

2. 固相中での輸送が支配的な場合

螢石型構造をとる UO_{2+x}, (U, Pu)O_{2+x} においては酸素イオンの自己拡散係数は異常に大きい⁽¹¹⁾。また、陽イオンの拡散係数は酸素イオンのそれに比べて非常に小さいので、固相における酸素の輸送は酸素イオンの自己拡散によるものであることは明らかである。O/M > 2.0 のときは格子間酸素イオンが拡散し、O/M < 2.0 のときは格子点の酸素が空孔機構で拡散している輸送モデルを考えればよい。

3. 輸送経路(気相か固相か)を決める因子

次に、気相および固相のどちらが酸素の輸送路として支配的であるかを調べるために、具体例をとり両相の拡散流を比較してみる。まず、燃料に 100°C/cm の温度勾配がかかった状態を考える。2,000 K くらいの高温度領域を考えると、固相中における酸素の自己拡散係数は約 10⁻⁵ cm²/s のオーダーである⁽¹¹⁾。また、実験によれば 100°C/cm の温度勾配では、固相の酸素の濃度勾配は 1 cm 当り O/U にして大略 0.01 くらいである。結晶の密度を考慮して単位断面積当りの酸素イオンの拡散流を計算すると、大体 4 × 10⁻⁹ mol/cm²・s になる。一方、気相の拡散流は H₂O が酸素を輸送する場合を考え、その分圧が 10⁻² atm あるとすると、大略 5 × 10⁻⁷ mol/cm²・s になる**。

以上のように、単位断面積当りの拡散流は以上の条件下では、気相の方が 100 倍くらい大きい、実際の酸素の再分布の場合には気相の利用できる空間は必ずしも充分用意されているわけではない。気相が利用できる空間としては、燃料と被覆管とのギャップおよび燃料中の気孔、クラック等である。したがって、もし燃料の固相の断面積に比して気相の利用できる断面積が数%の程度であれば、固相と気相との酸素輸送量は同程度となる。以上のように、固相の酸素の拡散係数が大きい高温では、気相成分の分圧が大略 10⁻² atm より小さければ固相による酸素輸送が支配的になる。低温では固相の酸素の拡散係数は小さくなるので、気相中に H₂O もしくは CO₂ が 10⁻² atm 程度存在するなら気

相輸送が支配的になる。もちろん、固相と気相の拡散路の有効断面積を考慮することが重要である。

IV. 酸素の再分布機構モデル

前章で述べたように、酸素の輸送経路は燃料のおかれている状況によって異なる。Aitken¹⁰は、状況によって次の 3 種類の輸送モデルに分類できるとしている。

- 気相に存在する H₂O/H₂ もしくは CO₂/CO が酸素を輸送する。
- 酸素イオンが固相中を拡散することにより、酸素輸送が起る。
- 固相と気相で同時に酸素輸送が起り、その両経路は定常状態で循環流を形成する。

さて、現在まで多数の再分布機構モデルが提案されているが、それらはすべて上の 3 種のモデルのいずれかに帰着する。従来発表されている主な理論を第 2 表にまとめてある。

第 2 表 酸素の再分布の理論と輸送機構モデル

研究者	研究対象	再分布モデル	文献
Rand-Markin-Roberts	UO _{2+x}	(a)	(12)(3)
Aitken	UO _{2+x} (U, Pu)O _{2+x}	(a)(b)(c)	(7)(10)
Adamson-Carney	UO _{2+x} (U, Pu)O _{2+x}	(a)	(5)(6)
Bober-Sari-Schumacher	UO _{2+x} (U, Pu)O _{2+x}	(b)	(8)(9)
Norris	UO _{2+x} (U, Pu)O _{2+x}	(b)	(14)

以下、高速炉燃料において最も重要な機構(a),(b)について詳しく説明する。

1. 気相輸送モデル

Rand & Markin⁽¹²⁾は、燃料中に不純として炭素が混入していると気相に CO₂/CO が存在し、次の化学平衡を形成すると考えた。

さて、この燃料系に温度勾配がかかった状態を考えてみる。気相の酸素の化学ポテンシャルの温度依存性は次式で与えられる。

* CO₂/CO の場合は図中に示されていない。p_{CO₂}/p_{CO} の値は p_{H₂O}/p_{H₂} に比べて 1 桁ほど小さくなるが、O/U 比に対する関係は H₂O/H₂ の場合とはほぼ同じである。

** H₂O の標準生成エンタルピーを -241.8 kJ/mol とし、気相中の H₂O の拡散係数を 10 cm²/s のオーダーとした。

$$p_{O_2}^{1/2} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \exp\left(\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで ΔG_R° は(2)式の反応の標準自由エネルギー変化である。気相の酸素の化学ポテンシャル勾配は(3)式を温度勾配に沿って微分して、次式のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \nabla \left(\frac{\bar{\mu}_{O_2}}{T} \right) &= \frac{R}{2} \nabla (\ln p_{O_2}) \\ &= (\Delta H^\circ_{CO_2} - \Delta H^\circ_{CO}) \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + R \nabla \left(\ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right) \quad (4) \end{aligned}$$

ここで, $\Delta H^\circ_{CO_2}$, ΔH°_{CO} : それぞれ CO_2 , CO の標準生成エンタルピー

一方, 固相の酸素の化学ポテンシャルは O/M 比の関数として次式で表わされる。

$$\frac{1}{2} \bar{\mu}_{O_2}(x) = \frac{1}{2} \bar{\mu}_{O_2}(s) \pm RT \ln x \quad (5)$$

ここで, $\bar{\mu}_{O_2}(s)$: 平均の O/M 比に対応する酸素の化学ポテンシャル

また, MO_{2+x} なる系は MO_2 と格子間酸素イオンまたは酸素空孔との理想溶液であるとした*。固相の酸素の化学ポテンシャル勾配は次式で与えられる。

$$\frac{R}{2} \Delta (\ln p_{O_2}) = \frac{1}{2} \bar{h}_{O_2} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \pm R \nabla (\ln x) \quad (6)$$

ここで, $\bar{h}_{O_2}$: 固相の酸素の相対部分モルエンタルピー

さて, 固相と気相とが温度勾配下で共存しているとき, 系は局所的に平衡になっているはずである。したがって, (4), (6)式は等しくなければならない。結局, 再分布後の固相の O/M 比勾配として, 次式を得る。

$$\begin{aligned} \pm R \nabla (\ln x) &= - \left(\frac{1}{2} \bar{h}_{O_2} - \Delta H^\circ_{CO_2} + \Delta H^\circ_{CO} \right) \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \\ &+ R \nabla \left(\ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right) \quad (7) \end{aligned}$$

定常状態では上式の第2項は無視できるから, (1)式と比較して次式を得る。

$$Q^* = \mp \left(\frac{1}{2} \bar{h}_{O_2} - \Delta H^\circ_{CO_2} + \Delta H^\circ_{CO} \right) \quad (8)$$

したがって酸素が再分布する方向は $\frac{1}{2} \bar{h}_{O_2}$ と $(\Delta H^\circ_{CO_2} - \Delta H^\circ_{CO})$ の相対的大きさによって決まることになる。 H_2O/H_2 の場合も全く同様に考えればよい。Aitken¹⁰⁾ による Q^* の計算値を第3表に示すが, 実測の再分布の方向をよく説明していることがわかる。また, 第3図に CO_2/CO より, 酸素が輸送される様子をモデル的に示してある。

2. 固相熱拡散モデル

固相内の酸素輸送は Aitken¹⁰⁾ により, 固相熱拡散として取り扱われた。拡散種が1成分で1次元の温度勾

第3表 輸送熱 Q^* の理論値(kcal/mol)[†]

燃料の種類	気相輸送モデル ^{††}		固相熱拡散モデル	
	CO_2/CO	H_2O/H_2	Aitken	Norris
UO_{2+x}	-36	-25	+32	-34
UO_{2-x}	-32	-43	-100	-34
$(U, Pu)O_{2+x}$	-36 ^{†††}	-24 ^{†††}	—	-34
$(U, Pu)O_{2-x}$	-20	-31	-88	-34
	~-53	~-64	~-121	

[†] 酸素の再分布を本文(1)式に従って整理するときの Q^* の値; 1 cal = 4.184 J

^{††} Aitken の計算値。計算には文献(9), (10)の熱力学データを用いている。

^{†††} Norris による計算値(文献(4))

酸素は CO_2 分子により高温側へ輸送されている。

第3図 気相の CO_2/CO 平衡による酸素輸送の様子をモデル的に示したもの

配下での拡散は非平衡熱力学によれば, 次式の現象方程式で記述される^{(15), (16)}。

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{1q} X_q \\ J_q &= L_{q1} X_1 + L_{qq} X_q \end{aligned} \quad (9)$$

ここで, J_1, J_q はそれぞれ成分1の拡散流束および熱流束を表わす。 L_{ij} を現象係数と呼ぶ。 X_1, X_q は熱力学的駆動力であり, 次式で与えられる。

$$X_1 = -T \nabla \left(\frac{\mu_1}{T} \right), \quad X_q = T \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

ここで, μ_1 : 拡散種の化学ポテンシャル

Aitken は非平衡熱力学の標準的手法を用いて, 再分布後の O/M 比分布は“Soret 定常状態”によって与えられるとした。その結果, 再分布後の O/M 比分布として次式を得た。

$$R \nabla (\ln x) = - \frac{Q_1^*}{RT^2} \nabla T \quad (11)$$

これは, まさしく(1)式と同等の関係である。さらに彼は Raleigh & Sommer⁽¹⁷⁾ の経験則を用いて, Q_1^* を固相中の酸素の部分モルエンタルピーと関連づけた。

* (5)式第2項の±の符号は MO_{2+x} に対応している。

$$Q_1^* \approx \pm \frac{1}{2} \bar{h}_0, \quad (12)$$

$\bar{h}_0$ は実測されているので、 Q_1^* を計算することができる。Aitken による計算値も第3表に示してある。重要なことは、Aitken 理論では $O/M > 2.0$ の場合、実測の再分布の方向を説明できないことである。

一方、Bober-Sari-Schumacher⁽⁸⁾⁽⁹⁾ は Aitken 理論を修正する試みとして、熱起電力の影響を考えた。彼らによれば、(10)式の熱力学的駆動力のほかに次の駆動力が存在する。

$$X_\varepsilon = -z_1 \nabla \phi - z_1 \varepsilon \quad (13)$$

$\nabla \phi$ は熱起電力(ε と書く)であり、 z_1 は拡散種の電荷で、この場合は酸素イオンの電荷となる。3種類の駆動力があると、輸送熱は次式で与えられる。

$$\bar{Q}_1^* = Q_1^* + z_1 \varepsilon T \quad (14)$$

ここで、 Q_1^* : Aitken 理論による輸送熱

彼らは $O/M > 2.0$ の場合、第2項が $\bar{Q}_1^*$ に対して負の寄与をなすので $\bar{Q}_1^* < 0$ となり、実測の再分布の方向を説明できるとしている。しかし、 UO_{2+x} の熱起電力測定によれば、 ε の符号は $1,100^\circ\text{C}$ を境にして逆転する⁽²⁰⁾。したがって、(14)式の第2項は必ずしも $\bar{Q}_1^*$ に対して負の寄与をなさない。それゆえ、彼らの理論もまた正しくない。最近になって Norris⁽¹⁴⁾ は、熱起電力の影響を考慮しなくても $O/M > 2.0$ の実測の再分布の方向を説明できる理論を提唱した。彼は輸送熱 Q_1^* の解釈として Shewmon⁽²¹⁾ に従い、格子欠陥の生成エンタルピーと関連づけた。その結果、酸素の Frenkel 型欠陥の生成エンタルピーを h_F とすると、輸送熱 Q_1^* は次式で与えられる。

$$Q_1^* \approx -\frac{1}{2} h_F \quad (15)$$

h_F としては計算機シミュレーションによるもの⁽²²⁾⁽²³⁾、また Matzke⁽²⁴⁾ による UO_2 の値(60~74 kcal/mol)、Chereau & Wadier⁽²⁵⁾ による PuO_2 の値(68 kcal/mol)がある。Norris 理論による計算結果も第3表に示してある。Norris 理論は $O/M \geq 2.0$ に対して、実測の再分布の方向を正しく説明していることに注目されたい。しかし、燃料の個性を全く説明していない欠点がある。

以上、固相熱拡散の理論を簡単に説明したが、輸送熱 Q_1^* の分子論的解釈には、まだ不明確な点が多い。筆者ら⁽²⁶⁾ は、これら不明確な点を明らかにするため、より厳密な理論のアプローチとして、計算機シミュレーションの方法を用いた。 UO_{2+x} 、 $(U, Pu)O_{2+x}$ の輸送熱を理論的に計算して、各燃料の実測の再分布をすべて正しく説明できることを示した。今後はさらに格子欠陥の相互作用まで考慮した理論の発展が期待される。

3. 各モデルで計算した O/M 比再分布の比較

前述した Rand-Markin, Aitken, Bober-Schumacher モデルにより、 $(U_{0.75}Pu_{0.25})O_{1.98}$ 燃料について計算した O/M 比再分布を第4図に示す。ここで、燃料表面温度 800°C 、線出力 500 W/cm 、中性子分布は半径方向に均一であると仮定して温度分布を計算した。燃料の酸素ポテンシャルとして Adamson の結果⁽²⁷⁾ を、輸送熱としてそれぞれの研究者が測定した値を用いた。さらに、O/M 比再分布、温度分布は熱伝導を介して相互に影響し合うため、中心温度が 1°C 以内に収束するまで計算を繰り返した。

線出力: 500 W/cm 、燃料表面温度: 800°C
第4図 各モデルにより計算した
O/M 比再分布曲線

この図から、Rand-Markin モデル、Bober-Schumacher モデルによる計算結果にはあまり差がないが、Aitken モデルによる計算結果は上の2つのモデルによる結果より若干差がある。この理由は、Aitken らの輸送熱 Q^* の測定値が $O/M = 1.98$ を境に不連続になることにある。ここでは図示しないが、燃料内の温度分布は O/M 比再分布が起ると低温側に変動する。これは燃料表面が熱伝導度の最大となる $O/M = 2.00$ の組成に近づき、燃料内からの熱除去が容易になるため、その変動幅は燃料中心に近いほど大きく、中心空隙では $30 \sim 50^\circ\text{C}$ となる。

V. 照射後燃料中の O/M 比再分布と今後の課題

照射中の燃料の O/M 比再分布を類推するため、照射後燃料中での O/M 比再分布を測定する技術として次の方法がある。

1. レドックス(Redox)法

$\text{Mo} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MoO}_2$ 反応の標準生成自由エネルギーが燃料の酸素ポテンシャルに近いことから、燃料中での Mo の還元-酸化(Reduction-Oxidation)状態を知り O/M 比分布を算出する。照射燃料中に析出する核分裂生成金属(合金)中の Mo の活動度を a_{Mo} 、燃料に固溶している MoO_2 の活動度を a_{MoO_2} 、 MoO_2 の標準生成自由エネルギーを $\Delta G_{f\text{MoO}_2}$ とすれば、燃料の酸素ポテンシャルは次式で計算できる。

$$\Delta G_{\text{O}_2} = \Delta G_{f\text{MoO}_2} + RT \ln \frac{a_{\text{MoO}_2}}{a_{\text{Mo}}} \quad (16)$$

Johnson ら⁽²⁸⁾は a_{MoO_2} 、 a_{Mo} の値を照射後試料の EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)測定値から計算して燃料中の ΔG_{O_2} 、O/M 比再分布を算出した。Kleykamp⁽²⁹⁾も同様な方法で O/M 比再分布を測定した。その後、Schumacher⁽³⁰⁾は彼の計算値が Kleykamp の結果と一致することを示した。しかし、この方法では Mo が燃料表面近傍で MoO_2 以外の Cs-Mo-O 系の化合物を形成するため正確な測定は不可能である。

2. 固体電池法

既知の酸素ポテンシャルをもつ固体と測定しようとする燃料の間に固体電解質を挿入し、発生する起電力を測定して燃料の酸素ポテンシャルを出す方法である。Adamson ら⁽³¹⁾は Ni/NiO を標準電極とし、 ThO_2 -6% Y_2O_3 固溶体を電解質として 200~18,900 MWd/t 照射した UO_{2+x} の O/U 比再分布を測定した。Fromont ら⁽³²⁾も同様な方法で UO_{2+x} の O/U 比分布を測定した。

3. 格子定数測定法

MO_{2-x} は O/M 比の減少とともに格子定数が増加する。Conte ら⁽³³⁾は、この性質を利用して O/M=1.937, 1.956, 1.976 の MO_{2-x} の O/M 比再分布を軽水炉で照射後測定した。

4. その他の方法

微量試料採取と固体電池法を組み合わせた方法がある。Ewart ら⁽³⁴⁾は、照射後試料断面から約 1 mg の微量な試料を採取し、この方法で半径方向の酸素ポテンシャル分布を得た。本方法は、試料断面に直接接合させる 2. の方法に比べ測定領域が限定できるため、より正確な測定が可能である。

以上述べた方法で測定した結果は、理論計算とは必ずしも一致しない。この理由の主なものとして、①ホットセル内の O/M 比測定の難しさ、②照射後冷却時に起る O/M 比の変化、③他の核分裂生成物の影響等が挙げられる。

これらの点に最も留意した最新のデータとして、Conte ら⁽³³⁾の測定結果を第 5 図に示す。この結果では、柱状晶領域で O/M 比は平坦となり、前述の単純なモデルでは説明できない。彼らは、この原因として輸送熱 Q^* が平均 O/M 比によって決まるのではなく、局部的 O/M 比または温度に依存するのではないかと推論している。これらの点に関しては、新しい実験手法、結果とともに新しいモデルの開発に期待したい。

第 5 図 照射した MO_{2-x} 燃料の O/M 比再分布⁽³³⁾

O/M 比再分布曲線の理論と実験とは必ずしも一致しないが、燃料中心領域の O/M 比の 2.00 からのズレの程度、 MO_{2+x} では高温側に、 MO_{2-x} では低温側に酸素が濃縮するという事実の 2 つの結果は、理論、実験とも一致する。したがって、今後この O/M 比再分布現象を燃料挙動、燃料安全性解析に充分組み入れていくことが重要となろう。

—参考文献—

- (1) FRYXELL, R.E., AITKEN, E.A.: *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 8, 381 (1965).
- (2) CHRISTENSEN, J.A.: *BNWL-536*, (1967).
- (3) FRYXELL, R.E., AITKEN, E.A.: *J. Nucl. Mat.*, 30, 50 (1969).
- (4) EVANS, S.K., AITKEN, E.A., CRAIG, C.N.: *ibid.*, 30, 57 (1969).
- (5) ADAMSON, M.G.: *ibid.*, 38, 213 (1971).
- (6) ADAMSON, M.G., CARNEY, R.F.A.: *ibid.*, 54, 121 (1974).
- (7) AITKEN, E.A., et al.: *GEAP-12254*, (1971).
- (8) BOBER, M., SARI, C., SCHUMACHER, G.: *J. Nucl. Mat.*, 39, 265 (1971).
- (9) SARI, C., SCHUMACHER, G.: *ibid.*, 61, 192 (1976).
- (10) AITKEN, E.A.: *ibid.*, 30, 62 (1969).
- (11) 古屋廣高: 原子力誌, 21[10], 782 (1979).
“酸化物燃料の照射特性”の“拡散”の項を参照。
- (12) RAND, M.H., MARKIN, T.L.: *Thermodynamics of*

- Nuclear Materials-1967, Symp. Proc. Vienna, 1967*, p. 637 STI-PUB/162, (1968), IAEA.
- (13) RAND, M.H., ROBERTS, L.E.J.: *Thermodynamics Symp. Proc., Vienna 1965*, Vol. 1, p. 3 STI/PUB/109, (1966), IAEA.
- (14) NORRIS, D.I.R.: *J. Nucl. Mat.*, **68**, 13 (1977); **79**, 118 (1979).
- (15) de GROOT, S.R.: "*Thermodynamics of Irreversible Processes*", (1963), North-Holland Pub. Amsterdam.
- (16) FITTS, D.D.: "*Nonequilibrium Thermodynamics*", (1962), McGraw-Hill.
- (17) RALEIGH, D.O., SOMMER, A.W.: *J. Chem. Phys.*, **36**, 381 (1962).
- (18) MARKIN, T.L., BONES, R.J.: *AERE-R-4042*, (1962).
- (19) ACKERMANN, R.J., FAIRCLOTH, R.L., RAND, M.H.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 3698 (1966).
- (20) KILLEEN, J.C.: *RD/B/N3970*, (1977).
- (21) SHEWMON, P.: *Acta Met.*, **8**, 605 (1960).
- (22) CATLOW, C.R.A.: *Proc. Roy. Soc. London*, **A353**, 533 (1977).
- (23) SUGISAKI, M.: *J. Nucl. Mat.*, **79**, 338 (1979).
- (24) MATZKE, H.J.: "*Plutonium 1975 and Other Actinides*", (eds. BLANK, H., LINDNER, R.), p. 145 (1976), North-Holland, Amsterdam.
- (25) CHEREAU, P., WADIER, J.F.: *J. Nucl. Mat.*, **46**, 1 (1973).
- (26) 杉崎昌和, 佐藤正知, 古屋廣高: 原子力学会昭54分科会予稿集, E17, (1979).
- (27) ADAMSON, M.G.: *IWGFR/16-15* (1977).
- (28) JOHNSON, I., et al.: *J. Nucl. Mat.*, **48**, 21 (1973).
- (29) KLEYKAMP, H.: *ibid.*, **66**, 292 (1977).
- (30) SCHUMACHER, G.: *Proc. Int. Conf. on Fast Breeder Reactor Fuel Performance*, Monterey, March 5~8, 1979, p. 279.
- (31) ADAMSON, M.G., et al.: *IAEA-SM-190/54*, (1974).
- (32) FROMONT, M., et al.: *IAEA-SM-236/89*, (1979).
- (33) CONTE, M., et al.: 文献(30), p. 301.
- (34) EWART, F.T., et al.: *IAEA-SM-236/7*, (1979).

投稿 歓迎!

(1975.11. 一部改正)

本誌「投稿欄」の内容は、次のとおりです。(* 欧文は「欧文誌」に掲載)

◆掲載料は1篇5ページ以内は1ページにつき5,000円, 6~10ページは1ページにつき10,000円, 11ページ以上は1ページにつき15,000円でありますので、ご了承願います。◆

- ① 研究論文* 研究の対象・方法あるいは結果に獨創性・創造性があり、かつ明確で価値ある結論や事実を含み、未公開のもの。
- ② 技術報告* 材料の製作・施設・設備・装置等の設計・試験・運転などの新しい経験やその結論をまとめた実用価値のある論文で、未公開のもの。
- ③ ショート・ノート*(3頁以内) 研究・技術上の獨創的かつ重要な発見または結論を含む論文の速報。
- ④ レター*(1~2頁) 掲載論文に対する質疑応答および意見。
- ⑤ 資料* 研究・技術に関する参考資料および調査集計報告など。
- ⑥ 私のノートから(2頁以内) 各専門分野の研究または技術上の経験、斬新なアイデア、珍しい実験結果など。(掲載料不要)
- ⑦ 談話室(2頁以内) 内外の会議・学会などの見聞記・感想、あるいは原子力を含む科学・技術に対する提言など。(同上)
- ⑧ 新刊紹介(約0.5頁) 会員の役に立ち、興味のあると思われる内外の出版物の書評および紹介。(同上)
- ⑨ 会員のこえ(約0.5頁) 本会および本誌などに対する批判的ご意見・ご希望・ご提案などの自由投書(用紙自由, 誌上匿名可)。(同上)

巻頭言, 特別寄稿, 解説, 講演, 特集等は編集委員会で立案・企画して執筆依頼する。

ご投稿には、「投稿規程」および「投稿の手引」(55年6月改定)に従って、所定の原稿用紙(30枚綴り1冊200円, 千200円; 欧文は市販のタイプ用紙)により、「投稿票」(付チェックリスト)(1部50円, 千50円)に所定事項を記入の上、原稿に添付して事務局宛ご送付下さい。