Mo–Ru–Rh–Pd 合金の酸化挙動の熱力学的評価

大石 佑治^{1,*}, 黒崎 健¹, 菅原 徹¹, ユスフ エクバル¹, 正平 祐亮¹,
牟田 浩明¹, 山中 伸介^{1,2}, 駒嶺 哲³, 福井 寿樹³, 越智 英治³

Thermodynamic Equilibrium Calculations on the Oxidation Behavior of the Mo–Ru–Rh–Pd Alloys

Yuji OHISHI^{1,*}, Ken KUROSAKI¹, Tohru SUGAHARA¹, Aikebaier YUSUFU¹, Yusuke MASAHIRA¹,
Hiroaki MUTA¹, Shinsuke YAMANAKA^{1,2}, Satoshi KOMAMINE³, Toshiki FUKUI³ and Eiji OCHI³

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan

²Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910-8507, Japan

³Japan Nuclear Fuel Limited, 4-108 Okitsuke Obuchi, Rokkasho-mura, Kamikita-gun, Aomori 039-3212, Japan

(Received May 9, 2011; accepted in revised form August 5, 2011; published online January 31, 2012)

Thermodynamic equilibrium calculations using the FactSage program package were performed to investigate the oxidation behavior of a Mo–Ru–Rh–Pd alloy, which is well known as the undissolved residue in the reprocessing process. The influences of temperature, oxygen partial pressure, and Pd concentration on the equilibrium composition, melting temperature, and activities were evaluated. On the basis of the computed T – P_{O_2} phase diagram of $Mo_{0.3}Ru_{0.5}Rh_{0.1}Pd_{0.1}$, the stable compositions of $Mo_{0.3}Ru_{0.5}Rh_{0.1}Pd_{0.1}$ under the conditions of a high-burnup UO_2 fuel and a glass melter were evaluated. The computed phase diagram showed that under an oxygen pressure of 0.2 Pa, RuO_2 , Rh_2O_3 , the FCC phase, and MoO_3 (liquid or gas) are stable at $T = 1,000$ – $1,200^\circ C$. The computed phase diagram also showed that precipitates in the glass provide information on the oxygen partial pressure and temperature of the glass in the melter. The computation of the phase diagram was also carried out for $Mo_{0.3}Ru_{0.5}Pd_{0.2}$. The resultant phase diagram was compared with that of $Mo_{0.3}Ru_{0.5}Rh_{0.1}Pd_{0.1}$ to investigate the effect of Pd concentration on the oxidation behavior of a Mo–Ru–Rh–Pd alloy. Based on the computed temperature-concentration phase diagram and activities of Mo, Ru, Rh, and Pd in the HCP phase, the effect of Pd concentration on the stability of each metallic species was discussed.

KEYWORDS: undissolved residue, reprocessing, vitrified waste, fission product, Mo–Ru–Rh–Pd, thermodynamic equilibrium calculation, phase diagram, activity, oxidation behavior

I. 緒 言

核分裂反応によって生成する核分裂生成物 (Fission Product: FP) に起因する Mo–Tc–Ru–Rh–Pd 不溶解残渣合金¹⁾の燃料中における挙動や、核燃料サイクルにおけるガラス中での酸化挙動を詳しく把握することは、核燃料再処理過程において極めて重要な課題である。また、FP は ^{235}U や ^{239}Pu の核分裂反応によって生じるが、 ^{235}U と ^{239}Pu で FP の収率が異なる²⁾。そのため、燃料の高燃焼度化や混合酸化物燃料 (Mixed Oxide Fuel: MOX) の使用によって ^{239}Pu の核分裂反応の割合が多くなると、不溶解

残渣合金の組成も変化すると考えられる。 ^{235}U と ^{239}Pu の熱中性子による核分裂収率を比較すると、 ^{235}U に対して ^{239}Pu が核分裂した場合、Mo–Tc–Ru–Rh–Pd においては Pd の収率が最も大幅に増加する。このような組成の変化が不溶解残渣合金の生成・酸化挙動にどのような影響を及ぼすかについても評価する必要がある。そこで本研究では、生成した不溶解残渣合金の燃料中での挙動や、ガラス固化処理時におけるガラス中での酸化挙動について、特に Pd 濃度の変化が与える影響に着目し、熱力学平衡計算により評価することを目的とする。

II. 計 算 方 法

不溶解残渣合金にはそれぞれ Mo 約 20%, Ru 約 50–60%, Rh 約 10%, Pd 約 10%, Tc 約 0.5–5% が含まれることが知られている³⁾。Tc については含まれる量が少

¹ 大阪大学大学院 工学研究科環境・エネルギー工学専攻

² 福井大学付属国際原子力研究所

³ 日本原燃株式会社

* Corresponding author, E-mail: ohishi@see.eng.osaka-u.ac.jp

なく、また熱力学データがほとんど報告されていないことから、本研究では Tc を無視し、不溶解残渣合金のモデルとして $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ の組成の合金について評価する。また、Pd 組成が変化した場合については、燃焼度が高くなると不溶解残渣合金の Pd 濃度が増加し Rh 濃度が減少することから³⁾、 $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ において Rh が Pd で置換された $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.2-x}\text{Pd}_x$ ($x=0.1\sim0.2$) 合金について評価する。なお、これらの金属のガラスへの溶解は無視する。

熱力学平衡計算を行うには、純物質の熱力学データと、溶体の熱力学データが必要となる。純物質の熱力学データは広く調べられており、データベース化されている。計算を行う Mo, Ru, Rh, Pd についても純物質の熱力学データがデータベースから利用可能である。本研究では金属や酸化物の純物質に関しては FACT53 純物質データベースを利用した。一方、溶体の熱力学データについては、Mo-Pd, Mo-Rh, Pd-Rh, Pd-Ru, Rh-Ru, Mo-Ru の 2 元系については熱力学データが報告されている^{4~8)}。また近年、これらの 2 元系熱力学データをもとに 3 元系状態図を再現するように熱力学パラメータを調整した Mo-Ru-Rh-Pd 合金に関する熱力学データが Kaye らによって報告された⁹⁾。そこで、Mo-Ru-Rh-Pd 合金の溶体相については Kaye らによって報告された FCC, BCC, HCP, Liquid 相の熱力学パラメータを用いた。

XRD 観察により、不溶解残渣合金は六方細密構造 (HCP: hexagonal close-packed structure) 相であることがわかっている¹⁰⁾。そこでまず $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ の相状態を計算し、HCP 相が安定である条件と酸化物が生じる条件について評価した。次に Pd 組成が変化したときの合

金の相状態を計算し、Pd 組成の変化が合金の生成・酸化挙動に与える影響を評価した。熱力学平衡計算は、熱力学平衡計算ソフトウェア FactSage 6.1^{11,12)} を用いて行った。

III. 結果と考察

1. $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ 合金の平衡状態図

$\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ 合金の 1 atm における状態図を計算した。酸化物に関しては Fact53 データベースに収納されている Mo, Ru, Rh, Pd のすべての酸化物を考慮した。ただし、Fact53 に Rh 酸化物として登録されている Rh_2O という物質については計算から除外している。 Rh_2O の存在は疑わしく、例えば Metallurgical Thermochemistry 4th Edition に Rh_2O に関する熱力学データが記載されている¹³⁾ が、5th, 6th Edition では Rh_2O に関する記述は削除されている。また、 Rh_2O に関する論文はほばない。よって、ここでは Rh 酸化物としては RhO , RhO_2 , Rh_2O_3 のみを考慮している。気相は gas_ideal の理想溶体として計算した。圧力は 1 atm で一定とし、温度と酸素ポテンシャルを変数として計算した状態図を Fig. 1 に示す。

Figure 1 より、実不溶解残渣合金と同じ HCP 相は酸素ポテンシャルに関わらず 712°C から 1,923°C にかけて安定であることがわかる。また、酸素ポテンシャルが高くなると、まず HCP 相から Mo が酸化物として脱離し、その後他の成分も酸化物として脱離していくことがわかる。図中に赤線で燃焼度 58 GWd/tU の酸化物燃料の酸素ポテンシャル¹⁴⁾を示す。一般に燃焼度が高くなるにつれて酸素ポテンシャルも上昇するが、58 GWd/tU という高燃焼度下においても HCP 相は安定であり、酸化物は生成しない。以上より、酸化物燃料中で $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ 合金

Fig. 1 The computed $\text{Mo}_3\text{Ru}_5\text{RhPd}$ phase diagram

The red line represents the oxygen potential of UO_2 fuel at 58 GWd/tU burnup¹⁶⁾.

Fig. 2. The computed $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ phase diagram at around $P(\text{O}_2) = 0.2$ atm and $T = 700 \sim 1,400^\circ\text{C}$

は HCP 相が安定であり、高燃焼度下でも酸化しないといえる。

次に、 $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ 合金の計算状態図をもとに、ガラス溶融炉中での不溶解残渣合金の酸化挙動を調べた。ガラス溶融炉中のガラス温度については、Karlsruhe vitrification plant におけるガラス温度の $1,150 \sim 1,180^\circ\text{C}$ を参考に¹⁵⁾。ガラス溶融炉中のどこで不溶解残渣合金が酸化されるかはまだ明らかではない。そこで、本研究では空気酸素分圧近辺における不溶解残渣合金の酸化挙動について評価する。この場合、空気酸素分圧は 0.2 atm であることから $\log_{10}(P_{\text{O}_2}) = -0.7$ となる。Fig. 2 に、Fig. 1 で示した状態図における酸素分圧 $1 \sim 0.01$ atm、温度 $700 \sim 1,400^\circ\text{C}$ 付近の拡大図を示す。この状態図において、gas_ideal 相の成分はほぼ Mo 酸化物 (MoO_3) であった。本研究では Mo およびその酸化物はガラスへ溶解しないと仮定しているが、実際は Mo 酸化物のガラスへの溶解度¹⁶⁾は比較的大きく、状態図における $\text{MoO}_3(\text{liq or s})$ または gas_ideal 相はガラスへ溶解すると考えられる。一方、Ru や Rh, Pd の酸化物はガラスへの溶解度が低い¹⁷⁾ため、これらの酸化物はガラス中で粒子として存在すると考えられる。

Figure 2 の状態図より、ガラス中における不溶解残渣合金の酸化挙動を予測する。計算状態図によると、 $1,400^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 0.01$ atm という高温・低酸素分圧下においても主に MoO_3 からなる gas_ideal 相が安定である。つまり、ガラス中では不溶解残渣合金中の Mo は酸化され、ガラスへ溶解することにより脱離すると予想される。Ru は単体では HCP 相であり、図における HCP 相も主成分は Ru である。RuO₂ は図における線 I よりも高酸素分圧・低温になると現れて HCP 相と共存し、線 II よりも高酸素

Table 1 The precipitated phases estimated from the computed $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ phase diagram shown in Fig. 2

Region	Stable phase
-I	FCC, HCP
I-II	FCC, HCP, RuO ₂
II-III	FCC, RuO ₂
III-IV	FCC, RuO ₂ , Rh ₂ O ₃
IV-V	RuO ₂ , Rh ₂ O ₃ , PdO
V-	RuO ₂ , Rh ₂ O ₃ , PdO ₂

The regions (-I, I-II, ...) in the table correspond to the regions surrounded by each lines in Fig. 2.

分圧・低温領域では Ru はすべて RuO₂ となる。Pd, Rh はともに単体では FCC 相となり、Pd-Rh は全率固溶系であるために図中の FCC 相も Pd と Rh の合金相である。線 III から線 IV の間の領域では Rh₂O₃ が FCC 相と共存するようになり、線 IV よりも低温・高酸素分圧になると FCC 相中にすべての Rh は Rh₂O₃ となる。また、FCC 相に残された Pd も線 IV よりも低温・高酸素分圧になるとすべて PdO となる。線 V は 2 本の線が重なっており、PdO の PdO₂ への変化と Rh₂O₃ の RhO への変化を表している。以上より、ガラス中に生じると考えられる相についてまとめた結果を Table 1 に示す。

$P(\text{O}_2) = 0.2$ atm、温度 $1,150 \sim 1,180^\circ\text{C}$ のガラス溶融炉内のガラスは Table 1 における領域 II-III に相当するため、不溶解残渣合金を投入した際にガラス中に生じると考えられる相は、Rh-Pd 固溶体からなる FCC 合金相と RuO₂ である。FCC 合金相は領域 II-IV の広い領域で安定であり、ガラス溶融炉の運転温度が多少変化してもガラス中に析出する可能性が高い。Figure 3 に計算状態図(Fig.

2)の酸素分圧 0.2 atm, 温度 800~1,200°Cにおける FCC 相の組成を示す。横軸は温度, 縦軸は FCC 相を構成する元素のモル分率を示している。この図より, 1,200°C では FCC 相は 47%の Pd, Rh と 6%の Ru から構成された合金であることがわかる。Mo は全温度域でほぼ固溶していない。Rh₂O₃ が生成し始める領域 III-IV である 1,020°C 以下の温度域になると FCC 相中の Rh の割合が急激に減少し, FCC 相は Pd 単相に近づいていく。このように FCC 相の組成は温度・酸素ポテンシャルによって大きく変化するため, ガラス中に析出した FCC 合金の組成を調べることで, 溶融炉中のガラスの温度や酸素ポテンシャルに関する情報が得られることがわかる。

2. Mo_{0.3}Ru_{0.5}Rh_{0.2-x}Pd_x 合金の平衡状態図と活量

Pd 濃度が変化した場合の合金の酸化挙動への影響を調べるために, Mo_{0.3}Ru_{0.5}Rh_{0.2-x}Pd_x 合金において Pd 濃度

Fig. 3. The composition of FCC phase in the computed phase diagram shown in Fig. 2 at $P(\text{O}_2) = 0.2 \text{ atm}$ and $T = 800 \sim 1,200^\circ\text{C}$

が最も高い $x = 0.2$ の場合に相当する Mo_{0.3}Ru_{0.5}Pd_{0.2} の, 酸素雰囲気における状態図を計算した。Fig. 4 に, Fig. 1 に示した Mo_{0.3}Ru_{0.5}Rh_{0.1}Pd_{0.1} の計算状態図と同様にして計算した Mo_{0.3}Ru_{0.5}Pd_{0.2} の酸素ポテンシャル—温度の計算状態図を示す。Fig. 1 に示した Mo_{0.3}Ru_{0.5}Pd_{0.1}Rh_{0.1} の状態図と比べると, HCP 相の安定領域はほぼ変化していないことがわかる。このことから, Pd 濃度の変化は不溶解残渣合金の燃料中における挙動にはほとんど影響を与えないと考えられる。

次に, Pd 濃度の変化が合金のガラス中での酸化挙動へ与える影響を調べるために, Fig. 2 と同じように Fig. 4 の状態図における酸素分圧 0.2 atm ($\log_{10}(P_{\text{O}_2}) = -0.7$), 温度 700~1,400°C 付近の拡大図を Fig. 5 に示す。Fig. 2 に示した Mo_{0.3}Ru_{0.5}Rh_{0.1}Pd_{0.1} の状態図と比べると, Rh 酸化物に関する相以外についてはほぼ同じ状態図となっていることがわかる。Pd 濃度の増加(Rh の減少)による状態図の変化がほぼ現れなかった理由は, Fig. 5 における温度, 酸素ポテンシャル下で存在する合金相は FCC 相のみであり, Rh と Pd は FCC 相において全率固溶である¹⁸⁾ためであると考えられる。存在する相としては, 酸素分圧 0.2 atm, 温度 1,000~1,200°C においては FCC 合金相と RuO₂(s), MoO₃(liq or gas) であり, Mo_{0.3}Ru_{0.5}Rh_{0.1}Pd_{0.1} と Mo_{0.3}Ru_{0.5}Pd_{0.2} の違いは Rh 酸化物の有無でしかない。つまり, 不溶解残渣合金中の Pd 濃度が増加して Rh 濃度が減少した場合, 平衡状態では Rh 酸化物の有無以外に大きな影響はないと考えられる。

Pd 濃度の変化は合金の平衡状態における酸化物の生成には大きな影響は与えないことが示された。しかし, Pd 濃度の変化は合金の融点や相状態といった性質に影響を与えようと考えられる。そこで, Pd 濃度の変化が合金の相状

Fig. 4. The computed Mo_{0.3}Ru_{0.5}Pd_{0.2} phase diagram

Fig. 5. The computed $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Pd}_{0.2}$ phase diagram at around $P(\text{O}_2) = 0.2$ atm and $T = 700 \sim 1,400^\circ\text{C}$

Fig. 6. The computed $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.2-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.2$) phase diagram

態に与える影響を調べるために、 $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.2-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.2$) 合金における温度と Pd 濃度 x に対する状態図を計算した。Fig. 6 に計算状態図を示す。Fig. 6 より、Pd 濃度 x が増加するに従って融点はわずかに低下し、低温で析出する相が BCC 相 (主に Mo からなる) から FCC 相 (主に Pd からなる) へと変化している。しかし、HCP 相の安定温度域はほとんど変化しておらず、Pd 濃度変化による合金の融点への影響は小さいといえる。

ここまでは Pd 濃度が変化した場合の熱平衡状態における相状態に関する議論を行い、Fig. 6 より Pd 濃度が変化しても HCP 相の融点の変化は小さいこと、また Fig. 2 や Fig. 5 といった状態図より、酸化雰囲気においては Rh 酸化物の有無以外に大きな変化はないことがわかった。しかし、HCP 相の不溶解残渣合金はガラス溶融炉雰囲気ではその一部が酸化されることが Fig. 2 や Fig. 5 といった状態図からわかっており、Pd 濃度変化が HCP 相の酸化速度に影響を及ぼす可能性がある。酸化速度に大きな影響を

与えるのは原子の拡散である。原子の拡散は組織の影響を受けるが、その駆動力は自由エネルギーの差である。自由エネルギー G は化学ポテンシャル μ を用いて

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (1)$$

のように表せる。また、ある化学種 i の化学ポテンシャル μ_i は活量 a_i を用いて

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (2)$$

と表せる。つまり合金中の金属種の活量の変化は合金の酸化挙動に影響を与える¹⁹⁾といえる。活量は理想溶体において濃度に等しくなるが、本研究では合金相は過剰自由エネルギーを取り入れた計算を行っているために活量と濃度は等しくはならない。

そこで、Pd 濃度変化が合金中の金属種の活量にどのような影響を与えるかを調べるために、 $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.2-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0.1 \sim 0.2$) 合金における各金属種の活量の変化を計算した。Fig. 7 に、 800°C 、1 atm における HCP 相合金中

Fig. 7. The activities of Ru, Pd, Rh, and Mo in the HCP phase of $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.2-x}\text{Pd}_x$ ($x=0.1\sim0.2$) alloys as a function of Pd concentration

の各金属種の活量と Pd 組成 x との関係を示す。Pd 濃度 x が増加するにつれて Pd の活量は増加して Rh の活量は減少しているが、それぞれの濃度の変化を考えると妥当である。これに対して、Ru と Mo は濃度が変化しないにも関わらず Pd 濃度 x に対して活量が増加している。これは、Rh と Pd で Ru と Mo に対する相互作用が異なるためである。活量が増加すると化学ポテンシャルも増加し、原子の拡散の駆動力が大きくなる。つまり、Pd 濃度の増加は HCP 相不溶解残渣合金の Ru の酸化を促進し、Mo の酸化を抑制するような影響を及ぼすと考えられる。

Figure 2 の状態図からわかるとおり、ガラス溶融炉内で生成すると考えられるのは MoO_3 と RuO_2 、FCC 相である。 MoO_3 はガラスへ溶解すると考えられ、また高レベル廃液のガラス固化実験より RuO_2 は針状結晶、 PdRh_xTe_y 合金は粒状結晶となることが知られている²⁰⁾。Ru の酸化の促進は不溶解残渣を投入すると針状結晶の RuO_2 が速やかに生成することを、また Mo の酸化の抑制は Mo 酸化物のガラスへの溶解が遅くなることで不溶解残渣合金の体積減少が遅くなることを意味する。粒の形状や大きさはガラスの粘性へ大きな影響を与えるため、Pd 濃度増加による HCP 相中の Ru、Mo の活量変化は不溶解残渣合金投入直後のガラスの物性へ影響を与えられとされる。

IV. 結 論

$\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ 合金の熱力学平衡計算を行い、酸素ポテンシャル-温度状態図を計算した。計算状態図より、燃料中においては 58 GWd/tU の燃焼度においても酸化物は生じず、HCP 相の合金が安定であることが示された。また、酸素ポテンシャル-温度状態図より、ガラス溶融炉中のガラスでは RuO_2 と FCC 相からなる析出物が生成すると予想された。FCC 相の組成や安定な酸化物相は温度や酸素ポテンシャルによって変化するため、ガラス中

の析出物からガラス溶融炉中のガラスの温度や酸素ポテンシャルに関する情報が得られることがわかった。 $\text{Mo}_{0.3}\text{Ru}_{0.5}\text{Pd}_{0.2}$ 合金の状態図計算結果により、Pd 濃度の変化は平衡状態における安定酸化物相や HCP 相の融点にはほとんど影響を与えないことが示された。しかし Pd 濃度の増加によって HCP 相における Mo の活量は減少し、Ru の活量は増加した。このことから、Pd の濃度は HCP 相における Mo の酸化を抑制し、Ru の酸化を促進する可能性があるといえる。

本研究は、経済産業省の補助により日本原燃協が実施している「使用済燃料再処理事業高度化補助事業」で得られた成果の一部である。本研究を進めるに当たり東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻 教授 丸山俊夫先生、ならびに日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門燃料・材料工学ユニット ユニット長 湊 和生氏、および日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門燃料・材料工学ユニット再処理残渣・ガラス基礎化学研究グループ グループリーダー 赤堀光雄氏には、示唆に富んだ考察と有益な所見を賜った。この場を借りて協力に感謝する。

— 参考文献 —

- 1) J. I. Bramman, R. M. Sharpe, D. Thom et al., "Metallic fission-product inclusions in irradiated oxide fuels," *J. Nucl. Mater.*, **25**, 201-215 (1968).
- 2) J. H. Davies, F. T. Ewart, "The chemical effects of composition changes in irradiated oxide fuel materials," *J. Nucl. Mat.*, **41**, 143-155 (1971).
- 3) Dissolution Study Group in the Department of Chemistry, *Dissolution Studies of Spent Nuclear Fuels*, JAERI-M 91-010, Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) (1991).
- 4) R. Gürlér, "A computer assessment of the molybdenum-palladium phase diagram," *J. Alloys Compd.*, **191**, 83-86 (1993).
- 5) R. Gürlér, J. N. Pratt, "A computer assessment of the molybdenum-rhodium phase diagram," *J. Alloys Compd.*, **189**, 97-100 (1992).
- 6) R. Gürlér, L. A. Cornish, J. N. Pratt, "Computer assessment of the palladium-rhodium system," *J. Alloys Compd.*, **191**, 165-168 (1993).
- 7) R. Gürlér, "A computer assessment of the Ru-Rh and Ru-Pd systems," *J. Alloys Compd.*, **191**, 31-35 (1993).
- 8) C.-S. Oh, H. Murakami, H. Harada, "Thermodynamic evaluation of the Mo-Ru system," *J. Alloys Compd.*, **313**, 115-120 (2000).
- 9) M. H. Kaye, B. J. Lewis, W. T. Thompson, "Thermodynamic treatment of noble metal fission products in nuclear fuel," *J. Nucl. Mat.*, **366**, 8-27 (2007).
- 10) D. R. O'Boyle, F. L. Brown, A. E. Dwight, "Analysis of fission product ingots formed in uranium-plutonium oxide irradiated in EBR-II," *J. Nucl. Mater.*, **35**, 257-266 (1970).
- 11) C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov et al., "FactSage thermochemical software and databases," *CALPHAD*, **26**[2], 189-228 (2002).

- 12) C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand *et al.*, "FactSage thermochemical software and databases-recent developments," *CALPHAD*, **33**, 295-311 (2009).
 - 13) O. Kubaschewski, E. LL. Evans, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry 4th Edition*, Pergamon Press, Oxford, 404 (1967).
 - 14) H. Matzke, "Oxygen potential measurements in high burnup LWR UO₂ fuel," *J. Nuc. Mat.*, **223**, 1-5 (1995).
 - 15) G. Roth, S. Weisenburger, "Vitrification of high-level liquid waste: glass chemistry, process chemistry and process technology," *Nucl. Eng. Des.*, **202**, 197-207 (2000).
 - 16) R. Do-Quang, E. Pluche, C. Ladirat, *et al.*, "Review of the french vitrification program," *WM'04 Conf.*, Tucson, Arizona, Feb. 29-Mar. 4, WM-4320 (2004).
 - 17) A. V. Demin, M. I. Fedorava, Y. I. Matyunin, "Localization of Platinum-group elements and technetium and the solidification of high-level liquid wastes," *At. Energy*, **80**, 178-181 (1996).
 - 18) R. Gurler, L. A. Cornish, J. N. Pratt, "Computer assessment of the palladium-rhodium system", *J. Alloys Compd.*, **191**, 165-168 (1993).
 - 19) R. F. A. Pettersson, J. Enecker, L. Liu, "Role of nickel in the oxidation of Fe-Cr-Ni alloys in air-water vapour atmospheres," *Mater. High Temp.*, **22**, 269-281 (2005).
 - 20) Ch. Krause, B. Luckscheiter, "Properties and behavior of the platinum group metals in the glass resulting from the vitrification of simulated nuclear fuel reprocessing waste," *J. Mater. Res.*, **6**, 2535-2546 (1991).
-