

# (Pu,U)O<sub>2</sub>の酸素ポテンシャル I

UO<sub>2+x</sub>及び(Pu<sub>0.3</sub>U<sub>0.7</sub>)O<sub>2-x</sub>の測定と  
格子欠陥理論によるモデル化

( 研 究 報 告 )

2003年3月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2003

# (Pu,U)O<sub>2</sub> の酸素ポテンシャル I

## UO<sub>2+x</sub> 及び(Pu<sub>0.3</sub>U<sub>0.7</sub>)O<sub>2-x</sub> の測定と 格子欠陥理論によるモデル化

(研究報告)

加藤 正人<sup>1)</sup> 田村 哲也<sup>2)</sup> 遠藤 秀男<sup>1)</sup>

### 要 旨

UO<sub>2</sub> 及び MOX の酸素/金属比 (O/M 比) は、照射挙動に影響を与えるため、重要な燃料仕様の一つである。酸化物燃料の酸素ポテンシャル測定は、照射挙動や燃料製造条件を最適化する目的で、様々な手法により行われている。本報告では、示差熱 - 熱重量計(TG-DTA) を用いて酸素ポテンシャル測定を確立するとともに、UO<sub>2+x</sub> 及び(Pu<sub>0.3</sub>U<sub>0.7</sub>)O<sub>2-x</sub> の酸素ポテンシャル測定を行ったので報告する。

試験は Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 系のガスによる気相平衡法により実施し、800、1000、1200 において定比組成近傍のデータ測定を行った。O/M は、混合ガスの割合をステップ上に変化させ、重量変化から O/M 変化量を求めた。酸素分圧は、装置の前後で安定化ジルコニアの酸素センサーにより測定し、測定温度での酸素分圧を評価した。

各温度における測定結果は、文献値とよく一致した。測定結果より  $\overline{Go_2}$ 、 $\overline{Ho_2}$ 、 $\overline{So_2}$  を評価した。また、測定結果と文献値から格子欠陥モデルを適用して酸素分圧と O/M の関係を整理した。UO<sub>2+x</sub>、(Pu<sub>0.3</sub>U<sub>0.7</sub>)O<sub>2-x</sub> 及び PuO<sub>2-x</sub> について、X を温度と酸素分圧で表す式を作成し、測定データと計算結果がよく一致することを確認した。

---

1) プルトニウム燃料センター 製造加工部 技術開発室

2) 検査開発株式会社

# Oxygen Potential of (Pu,U)O<sub>2</sub> I

## Oxygen potential measurement of UO<sub>2+X</sub> and (Pu<sub>0.3</sub>U<sub>0.7</sub>)O<sub>2-X</sub>

( Research Document )

Masato Kato<sup>1)</sup> Tetuya Tamura<sup>2)</sup> Hideo Endo<sup>1)</sup>

### Abstract

The ratio of oxygen to metal is one of important fuel specifications on UO<sub>2</sub> and MOX fuels, because it effects on irradiation behavior. Oxygen potential of oxide fuels have been measured by various methods on the purpose of optimization of irradiation behavior and fabrication condition. In this report the oxygen potential of UO<sub>2+X</sub> and (Pu<sub>0.3</sub>U<sub>0.7</sub>)O<sub>2-X</sub> was measured by thermal gravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA).

Measurements of oxygen potential were carried out at 800 , 1000 and 1200 in Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixture gas flow. Ratio of O/M was obtained from the weight change of the sample according to the partial oxygen pressure that was controlled by H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ratio in atmosphere. The partial oxygen pressure in atmosphere was measured by stabilized zirconia oxygen sensor.

The experimental results agree approximately to the other works. Thermodynamic data,  $\overline{G}_{O_2}$ ,  $\overline{H}_{O_2}$ ,  $\overline{S}_{O_2}$ , were evaluated from the experimental data. The oxygen potential of UO<sub>2+X</sub>, (Pu,U)O<sub>2+X</sub> and PuO<sub>2-X</sub> was modeled by lattice defect theory using the data of the literature and this work. The resulting equation well reproduce the large amount of oxygen potential-temperature-composition data for the Pu-U oxide system.

---

1) Fuel Technology Engineering Section, Plutonium Fuel Fabrication Division,  
Plutonium Fuel Center

2) Inspection Development Corporation

## 目 次

1.	はじめに .....	1
2.	試験方法 .....	2
2.1	試料 .....	2
2.2	装置 .....	2
2.3	酸素ポテンシャル .....	2
2.4	測定 .....	3
3.	結果及び考察 .....	4
3.1	$UO_{2+X}$ の酸素ポテンシャル .....	4
3.2	30%-MOX の酸素ポテンシャル .....	4
3.3	$\overline{Go}_2$ 、 $\overline{Ho}_2$ 、 $\overline{So}_2$ .....	4
3.4	格子欠陥モデルによる酸素分圧解析 .....	5
3.4.1	$UO_{2+X}$ の酸素分圧評価 .....	5
3.4.2	MOX の酸素分圧評価 .....	6
3.4.3	$MO_{2\pm X}$ における X と $Po_2$ の関係 .....	7
3.4.4	$PuO_{2-X}$ における X と $Po_2$ の関係 .....	8
3.5	$MO_{2\pm X}$ の酸素ポテンシャル評価式の検討 .....	9
3.6	酸素分圧解析式の評価 .....	10
3.6.1	$UO_{2+X}$ の解析 .....	10
3.6.2	MOX の解析 .....	10
3.6.3	$PuO_{2-X}$ の解析 .....	11
3.6.4	酸素ポテンシャルの温度依存性 .....	11
4.	おわりに .....	12
	参考文献 .....	14

## 表 目 次

表 1	不純物測定結果	16
表 2	UO <sub>2+X</sub> の測定結果	17
表 3	(Pu,U)O <sub>2-X</sub> の測定結果	18

## 図 目 次

図 1	測定系概略図	19
図 2	UO <sub>2+X</sub> の測定データ	20
図 3	UO <sub>2+X</sub> の測定結果	21
図 4	UO <sub>2+X</sub> の測定結果と文献値の比較	22
図 5	(Pu,U)O <sub>2-X</sub> の測定データ	23
図 6	(Pu,U)O <sub>2-X</sub> の測定結果	24
図 7	(Pu,U)O <sub>2-X</sub> の測定結果と文献値の比較	25
図 8	UO <sub>2+X</sub> の $\overline{Go_2}$ と温度の関係	26
図 9	(Pu,U)O <sub>2-X</sub> の $\overline{Go_2}$ と温度の関係	27
図 10	$\overline{So_2}$ と O/M	28
図 11	$\overline{Ho_2}$ と O/M	29
図 12	UO <sub>2+X</sub> における P <sub>O<sub>2</sub></sub> と X の関係	30
図 13	UO <sub>2+X</sub> の格子欠陥反応の模式図	31
図 14	UO <sub>2+X</sub> における lnK と 1/T の関係	32
図 15	(Pu,U)O <sub>2-X</sub> の P <sub>O<sub>2</sub></sub> と X の関係	33
図 16	(Pu,U)O <sub>2-X</sub> の格子欠陥反応の模式図	34
図 17	(Pu,U)O <sub>2-X</sub> における lnK と 1/T の関係	35
図 18	11%Pu-MOX(Markin[13])の X と P <sub>O<sub>2</sub></sub> の関係(X P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/2</sup> 領域)	36
図 19	15%Pu-MOX(Chilton[14])の X と P <sub>O<sub>2</sub></sub> の関係(X P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/2</sup> 領域)	37
図 20	31%Pu-MOX(Chilton[14])の X と P <sub>O<sub>2</sub></sub> の関係(X P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/2</sup> 領域)	38
図 21	10%Pu-MOX(Woodley,Sorensen)の X と P <sub>O<sub>2</sub></sub> の関係(X P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>-1/6</sup> 領域)	39
図 22	11%Pu-MOX(Markin[13])の X と P <sub>O<sub>2</sub></sub> の関係(X P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>-1/6</sup> 領域)	40
図 23	20%Pu-MOX(Javed,Sorensen,Tetenbaum)の X と P <sub>O<sub>2</sub></sub> の関係(X P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>-1/6</sup> 領域)	41
図 24	25%Pu-MOX(Woodley[20])の X と P <sub>O<sub>2</sub></sub> の関係(X P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>-1/6</sup> 領域)	42
図 25	40%Pu-MOX(Woodley[20])の X と P <sub>O<sub>2</sub></sub> の関係(X P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>-1/3</sup> 領域)	43
図 26	MO <sub>2±X</sub> における X と P <sub>O<sub>2</sub></sub> の関係	44

図 27	欠陥構造の模式図	45
図 28	$\text{PuO}_{2-x}$ (Woodley[20])の X と $\text{P}_{\text{O}_2}$ の関係	46
図 29	$\text{PuO}_{2-x}$ (Atlas)の X と $\text{P}_{\text{O}_2}$ の関係	47
図 30	$\text{PuO}_{2-x}$ (Swanson)の X と $\text{P}_{\text{O}_2}$ の関係	48
図 31	$(\text{Pu},\text{U})\text{O}_{2+x}$ における $\ln K$ と $1/T$ の関係( $X = \text{P}_{\text{O}_2}^{1/2}$ 領域)	49
図 32	$\ln K_{1/2}=17300/T+C$ における C と Pu 富化度の関係	50
図 33	$(\text{Pu},\text{U})\text{O}_{2-x}$ における $\ln K_{-1/6}$ と $1/T$ の関係	51
図 34	$(\text{Pu},\text{U})\text{O}_{2-x}$ における $\ln K_{-1/3}$ と $1/T$ の関係	52
図 35	$\ln K_{-1/3}=17300/T+C$ における C と Pu 富化度の関係	53
図 36	Chilton( $\text{UO}_{2+x}$ )のデータと計算結果の比較	54
図 37	$\text{UO}_{2+x}$ のデータと計算結果の比較 (温度依存性)	55
図 38	$\text{UO}_{2+x}$ のデータと計算結果の比較 (O/U 依存性)	56
図 39	Markin(30%Pu-MOX)のデータと計算結果の比較	57
図 40	Woodley(40%Pu-MOX)のデータと計算結果の比較	58
図 41	MOX のデータと計算結果の比較 (Pu 富化度依存性)	59
図 42	MOX のデータと計算結果の比較 (温度依存性)	60
図 43	MOX のデータと計算結果の比較 (O/M 依存性)	61
図 44	Woodley( $\text{PuO}_{2-x}$ )のデータと計算結果の比較	62
図 45	$\text{PuO}_{2-x}$ のデータと計算結果の比較 (温度依存性)	63
図 46	$\text{PuO}_{2-x}$ のデータと計算結果の比較 (O/Pu 依存性)	64
図 47	$\text{UO}_{2+x}$ の酸素ポテンシャル	65
図 48	10%Pu-MOX の酸素ポテンシャル	66
図 49	30%Pu-MOX の酸素ポテンシャル	67
図 50	40%Pu-MOX の酸素ポテンシャル	68
図 51	$\text{PuO}_{2-x}$ の酸素ポテンシャル	69

## 1. はじめに

核燃料として用いられる  $\text{UO}_2$  及び  $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$  は、酸素不定比性の蛍石構造の化合物としてよく知られている。物質中に含まれる酸素量 (O/M 比) は、照射中の燃料挙動に大きな影響を与えるため、重要な燃料仕様の一つとして管理されている。そのため、 $\text{UO}_2$  及び  $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$  の酸素ポテンシャルは、核燃料物質の基礎的な物性データとして多くの測定が行われ、照射挙動評価や燃料製造条件の最適化に用いられた。[1-16]

酸素ポテンシャル測定は、熱天秤や起電力法など様々な手法により行われている。 $\text{UO}_{2+x}$  については、O/U が 2.01 より大きい領域の酸素ポテンシャルの測定結果は、よく一致している。しかし、定比組成近傍の試料についての酸素ポテンシャルの測定結果は、バラツキが大きい。 $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$  については、測定者間のデータのバラツキは大きく、30%Pu を超える MOX のデータは少ない。

P.E.Blackburn[17-18]らや T.B.Lindemer[19-20]らは、酸素ポテンシャルの測定データをレビューし、熱力学的手法を用いてモデル化を行った。JNC における酸素ポテンシャルのモデル化は、長井により行われ、Blackburn モデルを改良した計算コード GO2-MOX が開発された[21]。

本研究は、 $\text{UO}_2$ 、 $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$  及び  $\text{PuO}_2$  について酸素ポテンシャルを測定し、熱力学データを整備するとともに、酸素ポテンシャルのモデル化を行うことを目的として試験を進めている。本報告では、TG-DTA を用いた気相平衡法による酸素ポテンシャル測定を確立し、 $\text{UO}_{2+x}$  及び  $(\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.7})\text{O}_2$  の定比組成近傍の酸素ポテンシャル測定を行った。また、これまで測定されているデータを用いて酸素ポテンシャルと温度及び Pu 富化度の関係をモデル化したので報告する。



## 2. 試験方法

### 2.1 試料

原料に用いたウラン酸化物及び MOX 酸化物の不純物測定結果を表 1 に示す。MOX の原料粉末は、硝酸溶液で組成を調整し、マイクロ波脱硝を行った粉末であり、ばい焼・還元処理を施して原料とした。MOX の組成は、質量分析により求め、金属元素中に 29.7%Pu が含まれる。Am の含有量は 0.6% である。原料粉末をメノウ乳鉢により粉砕後、ステアリン酸アルコール溶液をダイスに塗布し、ペレット状に成型した。成型ペレットは、Ar/5%H<sub>2</sub> ガス気流中で、1700 × 3 時間の熱処理を行い、焼結ペレットを得た。さらに、焼結ペレットを乳鉢で粉砕し、約 150mg を量り取り測定試料とした。

### 2.2 装置

測定には、高気密構造に改良したりガク製水平差動 TG-DTA を用いた。熱天秤の測定感度は、1 μg である。測定系の概略図を図 1 に示す。TG-DTA は、昭和サイエンス製の除震台により除震されたグローブボックス内に設置し、測定中の熱天秤の変動は、±1 μg 以下である。測定に用いたガス供給装置は、純度 99.9999% 以上の Ar/5%H<sub>2</sub>、Ar/0.05%H<sub>2</sub> 及び Ar ガスをマスフローコントローラによって混合し、1~2000ppm の水分を加湿できる構造とした。混合ガスは、300cc/min の流量で流し、TG-DTA の炉内及び天秤室内に、それぞれ 200cc/min 及び 100cc/min が流れるよう調整した。

### 2.3 酸素ポテンシャル

TG-DTA の入口側と出口側に安定化ジルコニア製の酸素センサー（化研製 KOA-200）を設置し、混合ガスの酸素分圧を 700 で測定した。酸素センサーのリファレンス側には空気を用いた。酸素センサーからの起電力 E は、雰囲気ガスとリファレンスガスである空気の酸素分圧比の関数として(1)式から求められる。

$$E = \frac{R T}{4 F} \ln \frac{P_{O_2}(\text{air})}{P_{O_2}} \quad \dots (1)$$

R : 気体定数 1.9865 cal/K · mol

T : 測定温度 973 K

F : Farady 定数 23.066 cal/mV · mol

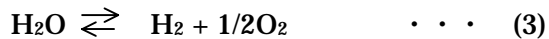
P<sub>O<sub>2</sub></sub>(air) : 空気の酸素分圧 0.206 atm

よって、雰囲気ガスの酸素分圧 P<sub>O<sub>2</sub></sub> は、酸素センサーの測定温度 973K において、(2)式から求めることができる。

$$\ln P_{O_2} = -1.580 - 4.773 \times 10^{-2} \cdot E \quad \dots (2)$$

一方、試験に用いた Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 雰囲気ガスにおいて、雰囲気中の酸素分圧を決定する反

応は、(3)式で表すことができる。



(3)式の平衡反応の標準自由エネルギー  $G_f^\circ$  は、(4)式で表すことができる。 $K_p$  は平衡定数である。

また、 $G_f^\circ$  は、実験的に温度の関数として(5)式で求められる。

$$G_f^\circ = RT \ln K_p = RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \dots (4)$$

$$G_f^\circ = -58900 + 13.1 \cdot T \quad \dots (5)$$

(2)式より、酸素センサーの起電力  $E(\text{mV})$  及び酸素センサーの温度  $973\text{K}$  における  $P_{\text{O}_2}$  を求め、(4)(5)より ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ ) 得る。 $(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$  は、温度に依存せず一定として、(4)(5)式より測定試料の温度  $T$  における酸素分圧  $P_{\text{O}_2}$  を求めた。

試料の位置の酸素分圧は、 $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cr}_2\text{O}_3$  の反応の酸素分圧を測定し、装置出口側の酸素センサーの測定値を校正して求めた。

#### 2.4 測定

試料は、粉末約  $150\text{mg}$  をアルミナセルに充填し、測定にあたり、試料を  $1200^\circ\text{C}$  で4時間の熱処理を行った。測定は、 $800^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$  で行い、各温度で6時間以上保持し、TGのドリフトが  $1\mu\text{g/hr}$  以下になってから測定を開始した。各測定温度において混合ガスの混合割合をコントロールすることにより酸素分圧をステップ上に变化させた。酸素分圧を变化させたときの重量変化から  $O/M$  を求めた。 $\text{UO}_{2+x}$  の測定では、 $800^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$  の各温度で、それぞれ  $2.0\text{E}-24$ 、 $1.2\text{E}-20$ 、 $2.7\text{E}-17\text{atm}$  以下の酸素分圧で平衡に達したときの試料の  $O/U$  を  $2.0000$  とし、酸素分圧を变化させたときの重量変化量を酸素の变化量とした。MOXについては、 $800^\circ\text{C}$ 、 $\overline{G}_{\text{O}_2} = -95\text{kcal}$  で熱処理した試料の重量を  $O/M : 2.0000$  とし、重量変化量を酸素の变化量として(6)式により  $O/M$  を求めた。

$$O/M = 2.0000 \pm \frac{M}{16} \cdot \frac{W}{W} \quad \dots (6)$$

$M$  :  $\text{MO}_{2.0000}$  の分子量

$W$  :  $\text{MO}_{2.0000}$  の重量 (g)

$W$  : 重量変化量 (g)

測定は、試料温度、酸素分圧、重量及びDTAの変化が、安定したことを確認して測定した。また、測定にあたって、ブランクの試料セルを用いて、測定条件範囲で重量変動がないことを確認した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 $UO_{2+x}$ の酸素ポテンシャル

図 2 に測定データを示す。図 2 は 800 の測定において、酸素分圧を  $2.27E-27atm$  から  $6.59E-25atm$  に変化させたときの重量変化を示す。データの変動は、測定を通して、 $\pm 1 \mu g$  以下である。重量変化は、まずガスの切り替えによる流量変化によって変動をし、その後炉内に酸素分圧の異なるガスが導入された後に重量変化が起こっている。重量変化は、試料重量が約 150mg とわずかなため、15 分から 4 時間の短時間で安定させることができる。表 2 及び図 3 に測定結果を示す。各温度ともに、酸素分圧の上昇とともに O/U が増加している。

図 4 に文献のデータと本試験の結果を同時に示した。T.L.Markin ら[1,2]のデータは、起電力法により測定されたデータであり、V.G.Baranov ら[3]は起電力法に酸素ポンプを組み合わせ測定した。また、M.Ugajin[4,5]は  $CO/CO_2$  混合ガスにより炉内に酸素センサーを取り付け熱天秤によって気相平衡法により測定されたデータである。本試験のデータと各文献のデータは、異なった測定手法であるが、よく一致している。

#### 3.2 30%-MOX の酸素ポテンシャル

図 5 に測定データを示す。図 5 は 1200 の測定において、酸素分圧を  $1.25E-13atm$  から  $2.05E-18atm$  に変化させたときの重量変化を示す。表 3 及び図 6 に測定結果を示す。各温度ともに、酸素分圧の減少とともに O/M が減少している。

図 7 に  $P_{O_2}$  と O/M の関係を示す。T.L.Markin ら[1,2]のデータは起電力法により測定したデータである。本試験のデータと文献のデータは、異なった測定手法であるが、よく一致している。

#### 3.3 $\overline{G}_{O_2}$ 、 $\overline{H}_{O_2}$ 、 $\overline{S}_{O_2}$

図 8 に  $UO_{2+x}$  の  $\overline{G}_{O_2}$  と O/U の関係を示す。本試験により得られたデータは、Markin[1,2] や Ugajin[4,5]のデータと比べ  $10 \sim 15 \text{ kcal/molK}$  低い値である。 $UO_{2.0000}$  の  $\overline{G}_{O_2}$  は、800 ~ 1200 において、 $-100 \sim -110 \text{ kcal/molK}$  と報告されているが、本試験結果では、 $-115 \text{ kcal/molK}$  より低い値と予想される。この  $\overline{G}_{O_2}$  の違いは、本試験結果から O/U で 0.0005 の差を生じると見積られる。O/U の値は、O/U=2.00 を基準として評価しており、O/U の値を 0.0005 補正すると文献値と本試験結果はよく一致する。Ugajin[4,5]のデータは、本試験より高い酸素分圧で還元し、O/U を 2.0000 としたため、 $\overline{G}_{O_2}$  が高くなっていると考えられる。

図 9 に  $MO_{2-x}$  の  $\overline{G}_{O_2}$  と温度の関係を示す。O/M < 1.9965 は本試験では 800 はデータを得ることができなかったため、1000 と 1200 で評価した。T.L.Markin[1,2]の報告では、800 ~ 1150 の温度範囲において、O/M=2.00 は  $\overline{G}_{O_2} - 100 \text{ kcal/molK}$  としているが、本試験結果では、800 ではほぼ同じ値であるが、1200 では、約  $20 \text{ kcal/molK}$  高い

値を示している。これらの違いは、O/M の測定誤差に起因すると思われる。

部分モルエントロピー ( $\bar{S}_{O_2}$ ) 及び部分モルエンタルピー ( $\bar{H}_{O_2}$ ) は、以下の式で求めることができる。

$$\bar{S}_{O_2} = - \left( \bar{G}_{O_2} \right) / T$$

$$\bar{H}_{O_2} = \bar{G}_{O_2} + T \cdot \bar{S}_{O_2}$$

部分モルエントロピー ( $\bar{S}_{O_2}$ ) は、図 8、9 の傾きより求めた。また、部分モルエンタルピー ( $\bar{H}_{O_2}$ ) は、 $P_{O_2}$  の対数 ( $\ln P_{O_2}$ ) を温度の逆数 ( $1/T$ ) に対してプロットし、近似線の傾きから求めた。得られた  $\bar{S}_{O_2}$  及び  $\bar{H}_{O_2}$  と O/M との関係を図 10 及び図 11 に示す。文献値を共に示し、予想される変化を赤線で示した。 $\bar{S}_{O_2}$  の変化を図 10 にしめすが、 $UO_2$  は、O/U=2.005 で、MOX は O/M=1.995 で極大値を示す。図 11 に示す  $\bar{H}_{O_2}$  の変化は、 $UO_2$  は、O/U=2.005 で極大値を示し、MOX は O/M=1.995 で極小値を示す。これらの  $\bar{S}_{O_2}$ 、 $\bar{H}_{O_2}$  の変化は、文献と良く一致している。Gerdanian と Dode は、 $UO_{2+X}$  の  $\bar{H}_{O_2}$  を直接測定し、O/U=2.0018 で極小値をとることを報告した[22]。 $\bar{H}_{O_2}$  は、 $\bar{H}_{O_2} = \text{約 } 7\text{kcal/molK}$  まで下がるとしている。このような大きな変化は、本試験では確認できなかった。

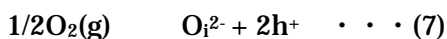
### 3.4 格子欠陥モデルによる酸素分圧解析

#### 3.4.1 $UO_{2+X}$ の酸素分圧評価

不定比性酸化物の酸素分圧と酸素量の関係から格子欠陥の形態を評価する研究が、多くの研究者により報告されている。[23-26]本報告では、試験結果と文献を合わせて O.T.Sorensen[26]の報告した欠陥理論に基づき整理した。格子欠陥反応を記述するにあたり、以下の記号を用いる。

- $O_2(g)$  : 酸素ガス
- $O_i^{2-}$  : 格子間酸素イオン
- $h^+$  : 正孔
- $O^{2-}$  : 格子点の酸素イオン
- $V_o$  : 酸素イオンの空孔
- $e^-$  : 電子
- $U^{4+}$ 、 $U^{6+}$ 、 $Pu^{4+}$ 、 $Pu^{3+}$  : 格子点の金属イオン
- $P_{O_2}$  : 酸素分圧(atm)
- [ ] : 濃度

図 12 に、横軸に酸素分圧、縦軸に  $UO_{2+X}$  の  $x$  をとり対数でプロットした。図 12 を見ると、各温度において、測定データは  $P_{O_2}$  のおよそ 1/6 乗の傾きで変化し、 $X$  が約 0.03 より大きい文献値は、 $P_{O_2}$  のおよそ 1/2 乗の傾きで変化している。 $UO_{2+X}$  について  $X$  が  $P_{O_2}^{1/6}$  に比例した組成範囲について、格子欠陥理論による整理はこれまで報告がなく、本報告では(7)式の欠陥反応が起こっていると仮定する。



この格子欠陥は、図 13(a)に示すような格子間酸素イオンが存在する単純な欠陥である。(7)式の欠陥生成反応の反応定数  $K_{1/6}$  は、(8)式で求められる。

$$K_{1/6} = \frac{[O_i^{2-}][h^+]^2}{P_{O_2}^{1/2}} \quad \dots (8)$$

(8)式より、格子欠陥濃度 $[O_i^{2-}]$ をもとめる。電気的中性条件より

$$2 [O_i^{2-}] = [h^+]$$

であるため、(8)式に代入すると(9)式が得られる。

$$[O_i^{2-}] = (1/4 \cdot K_{1/6})^{1/3} \cdot P_{O_2}^{1/6} \quad \dots (9)$$

(9)式の格子欠陥濃度を  $X$  として評価すると、 $X \propto P_{O_2}^{1/6}$  の関係になる。図 12 において、 $X \propto P_{O_2}^{1/6}$  の関係にある組成範囲では、(7)の欠陥反応が支配的であると考えられる。

$X \propto P_{O_2}^{1/2}$  の領域については、 $\{O^{2-} \cdot 2h^+\}$  の欠陥であることが報告されており、さらに高い  $O/U$  では、より複雑な欠陥構造であることが報告されている[26]。 $X \propto P_{O_2}^{1/2}$  の領域については、O.T.Sorensen [26]の報告した(10)式の欠陥反応を仮定する。欠陥反応の模式図を図 13 (b)に示す。



(10)の格子欠陥は、格子間酸素イオンと正孔がクラスター化して存在する格子欠陥である。(10)式の反応の反応定数  $K_{1/2}$  は、(11)式で求められる。

$$K_{1/2} = \frac{[O^{2-} \cdot 2h^+]}{P_{O_2}^{1/2}} \quad \dots (11)$$

定比組成からのずれ  $X$  は、欠陥濃度に等しいとし(12)式で表すことができる。

$$[O^{2-} \cdot 2h^+] = K_{1/2} P_{O_2}^{1/2} \quad \dots (12)$$

図 12 のデータを(9)式及び(12)式により近似し、各温度における直線の傾きから反応定数  $K_{1/6}$  及び  $K_{1/2}$  を求める。反応定数  $K$  と温度の関係は、(13)式で表すことができる。

$$K = A \exp(Q/RT) \quad \dots (13)$$

$A$  : 定数、 $Q$  : 活性化エネルギー[cal/mol]、 $R$  : ガス定数[1.9865cal/molK]

各温度の  $K_1$  及び  $K_3$  をアレニウスプロットすると、図 14 のように  $\ln K_{1/6}$  及び  $\ln K_{1/2}$  は  $1/T$  の関数として求めることができる。図 14 を見ると、 $\ln K$  は  $1/T$  に対して直線的に変化している。図 14 から  $K_{1/6}$ 、 $K_{1/2}$  は温度  $T$  の関数として、(14)(15)式を得た。

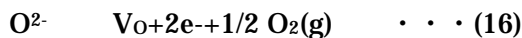
$$K_{1/6} = 5.107E-8 \exp(37999 / RT) \quad \dots (14)$$

$$K_{1/2} = 8.913E-4 \exp(35309/RT) \quad \dots (15)$$

### 3.4.2 MOX の酸素分圧評価

図 15 に横軸に酸素分圧、縦軸に  $MO_{2-x}$  の  $x$  をとり対数でプロットした。図 15 を見ると、

定比組成近傍の試験結果は、各温度において、 $P_{O_2}$  の  $-1/6$  乗に変化している。この領域について、図 16(a)のような(16)式の欠陥反応を仮定する。



(15)式の欠陥生成反応の反応定数は(17)式で表すことができる。

$$K_{-1/6} = [V_O] [e^-]^2 \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdots (17)$$

(17)式より、格子欠陥濃度 $[V_O]$ をもとめる。電気的中性条件より

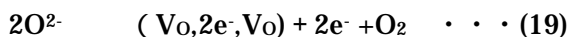
$$2 [V_O] = [e^-]$$

であるため、(17)式に代入すると(18)式が得られる。

$$X = [V_O] = (1/4 \cdot K_{-1/6})^{1/3} \cdot P_{O_2}^{-1/6} \cdots (18)$$

(18)式より、格子欠陥濃度と酸素分圧は、 $X \propto P_{O_2}^{-1/6}$  の関係を得る事ができた。

図 15 には、T.L.Markin[6]の報告した 30%Pu-MOX のデータを示す。T.L.Markin のデータは、O/M が約 1.99 より低い側の領域では  $P_{O_2}$  の  $-1/3$  乗にほぼ比例している。この組成領域の格子欠陥モデルとして、P.Kofstad[25]は、 $X \propto P_{O_2}^{-1/3}$  の関係を表すために過剰金属のモデルを仮定して評価している。本報告では、(19)式に示す酸素空孔を生成する格子欠陥モデルを仮定した。



(19)式の格子欠陥は、2つの酸素イオン空孔と2つの $e^-$ の複合クラスターとして存在するモデルである。(19)式の欠陥反応の反応定数は、(20)式で表すことができる。欠陥反応の模式図を図 16(b)に示す。

$$K_{-1/3} = [V_O, 2e^-, V_O] \cdot [e^-]^2 \cdot P_{O_2} \cdots (20)$$

電気的中性条件より、

$$2 [V_O, 2e^-, V_O] = [e^-]$$

であるため、(20)式に代入し、格子欠陥濃度は(21)式で表すことができる。

$$[V_O, 2e^-, V_O] = (1/4 \cdot K_{-1/3})^{1/3} P_{O_2}^{-1/3} \cdots (21)$$

(20)式の格子欠陥は、2つの酸素イオン空孔を含んでいるため、 $X$  は(22)式で表せる。

$$X = 1/2 [V_O, 2e^-, V_O] = 1/2 (1/4 \cdot K_{-1/3})^{1/3} P_{O_2}^{-1/3} \cdots (22)$$

(19)式の欠陥反応を仮定することにより  $X \propto P_{O_2}^{-1/3}$  の関係を導くことができた。

図 15 のデータを(18)(22)式で近似し、傾きより各温度での  $K_{-1/6}$  及び  $K_{-1/3}$  を求めた。 $\ln K_{-1/3}$  を  $1/T$  に対してプロットすると、図 17 に示すように直線性の良い図を得ることができ、 $K_{-1/6}$  及び  $K_{-1/3}$  を、(23)(24)式として得た。

$$K_{-1/6} = 9.104 \exp(-103070/RT) \cdots (23)$$

$$K_{-1/3} = 1.44E-7 \exp(-200846/RT) \cdots (24)$$

### 3.4.3 $MO_{2 \pm X}$ における $X$ と $P_{O_2}$ の関係

$MO_{2 \pm X}$  について、広い範囲にわたり  $X$  と  $P_{O_2}$  の関係について文献のデータを整理した。 $MO_{2+X}$  の酸素ポテンシャル測定は、11%、15%、31%Pu - MOX について報告されている

[13-15]。各測定データを図 18～20 に  $X$  と  $P_{O_2}$  の関係を示した。31%Pu-MOX のデータはバラツキが大きい、各データとも  $P_{O_2}^{1/2}$  に比例している。UO<sub>2+x</sub> の定比組成近傍で観察された  $X \propto P_{O_2}^{1/6}$  の領域は、MOX では評価できなかった。

MO<sub>2-x</sub> の領域について、10%、11%、20%、25%、40%Pu - MOX の各測定データ[16-22] を図 21～25 に  $X$  と  $P_{O_2}$  の関係を示した。30%Pu - MOX については、前述(図 5)のように評価した。10～25%Pu - MOX のデータは、図 21～24 から  $X$  は  $P_{O_2}^{-1/6}$  に比例していることがわかる。図 25 に示す 40%Pu 富化度のデータを示す。図 12 に示した 30%と同様に  $P_{O_2}^{-1/3}$  に比例して変化する。

図 26 に MO<sub>2±x</sub> における  $X$  と  $P_{O_2}$  の関係を示した。横軸には O/M を、縦軸に Pu 富化度を取り、 $X$  と  $P_{O_2}$  の関係を図示した。ハイパーstoiキオメトリの領域では、Pu 富化度によらず、 $X \propto P_{O_2}^{1/2}$  の関係の領域が広がっており、 $X \propto P_{O_2}^{1/6}$  の領域は、UO<sub>2+x</sub> の定比組成近傍でのみ観察できる。ハイポstoiキオメトリの領域では、Pu<30%で  $X \propto P_{O_2}^{-1/6}$  の関係にあり、Pu = 30%では  $X \propto P_{O_2}^{-1/3}$  の関係に変化することがわかる

ハイポstoiキオメトリの領域の  $X$  と  $P_{O_2}$  の関係を説明するために、前述のように、28% Pu 以下では単純な酸素イオン空孔のみの格子欠陥を考え、30%Pu を超えると、複雑な複合クラスター(V<sub>O</sub>,2e<sup>-</sup>,V<sub>O</sub>)が生成するとして仮定した。図 27(a)に蛍石構造中の酸素イオンと第一近接にある金属イオンを考える。酸素イオンは金属イオンの四面体サイトの中心に位置し、第一近接の金属イオンは 4 つである。Pu が均質に固溶した場合、25%Pu の MOX であれば、酸素イオンの第一近接に 1 個の Pu が配置する。格子欠陥クラスターは、2 個の酸素イオン空孔を含むため、図 27(b)のように隣接する 2 個の酸素イオンを考える。その周辺の金属イオンは 6 個である。欠陥クラスターは、2 個の酸素と 2 個の電子であるため、2 個の Pu<sup>3+</sup>が存在することになる。隣接する 2 個の酸素イオン周りの 6 個の金属イオンのうち 2 個が Pu であるためには、33%の Pu 富化度の MOX となる。このように、(V<sub>O</sub>,2e<sup>-</sup>,V<sub>O</sub>)の複合クラスターが生成するためには、約 30%以上の Pu 富化度が必要と考えられ、(V<sub>O</sub>,2e<sup>-</sup>,V<sub>O</sub>)の格子欠陥は 30%Pu 以上の MOX で仮定した本報告の格子欠陥モデルによくあう。

#### 3.4.4 PuO<sub>2-x</sub> における $X$ と $P_{O_2}$ の関係

PuO<sub>2±x</sub> における格子欠陥理論を用いたデータ整理は、P. Kofstad により行われ、 $X$  は  $P_{O_2}$  の  $-1/3 \sim -1/5$  乗に比例することが報告された。図 28～30 に文献データを整理した。図 28 は、Woodley のデータを示すが、各温度において  $P_{O_2}^{-1/3}$  に比例している。図 29、30 のデータでは、 $-1/4 \sim -1/3$  に比例している。 $-1/4$  や  $-1/5$  乗の関係の格子欠陥は、より複雑な形態を考える必要があるが、これらのデータは、同じ温度領域の測定結果であるにもかかわらず  $X$  と  $P_{O_2}$  の関係は一致していない。

### 3.5 MO<sub>2±X</sub>の酸素ポテンシャル評価式の検討

MO<sub>2±X</sub>の酸素分圧とXの関係式として、前述のような格子欠陥が存在するとし、Xは、各格子欠陥の濃度の和として(25)式のように与えた。

$$X=[O_i^{2-}] + [O_i^{2-},h^+] - [Vo] - 1/2[Vo,2e^-,Vo] \cdots (25)$$

(9)(12)(18)(22)式より(26)が得られる。

$$X=K_{1/2} P_{O_2}^{1/2} + (1/4 \cdot K_{1/6})^{1/3} \cdot P_{O_2}^{1/6} - (1/4 \cdot K_{-1/6})^{1/3} \cdot P_{O_2}^{-1/6} \\ - 1/2(1/4 \cdot K_{-1/3})^{1/3} P_{O_2}^{-1/3} \cdots (26)$$

各格子欠陥の濃度は、UO<sub>2+X</sub>と(Pu<sub>0.3</sub>U<sub>0.7</sub>)O<sub>2-X</sub>について求めた各平衡定数は温度の関数として(14)(15)(23)(24)式を得た。これらの式についてMO<sub>2±X</sub>について適用するためには、Pu富化度の影響について検討する必要がある。

K<sub>1/2</sub>について、図18~20の近似線の傾きから、(12)式によりK<sub>1/2</sub>を求めた。図31にln K<sub>1/2</sub>と1/Tの関係を示す。各データとも直線的に変化している。図31を見ると、各Pu富化度のデータの変化は、一定の傾きで変化している。各直線の傾きの平均をとり、直線近似をした。近似式から得られた切片とPu富化度の関係を図32に示す。切片は、Pu富化度に対してほぼ直線で変化する。図31と図32の近似式から、K<sub>1/2</sub>を求める式をPu富化度及びTの関数として(27)式を得た。

$$\ln K_{1/2} = 17300 \cdot (1/T) - (6.8972 \cdot Pu + 6.5375) \\ K_{1/2} = 1/\exp(6.8972 \cdot Pu + 6.5375) \cdot \exp(34375/RT) \cdots (27)$$

Pu : Pu 富化度

MO<sub>2-X</sub>について10~25%Pu-MOXのデータについて、XとP<sub>O2</sub>の関係を図に示す。図21~25から各測定結果はP<sub>O2</sub><sup>-1/6</sup>の傾きによくあっていることがわかる。図の近似線の傾きから、K<sub>-1/6</sub>を求めた。図33にln K<sub>-1/6</sub>と1/Tの関係を示す。各データとも直線的に変化しているが、Pu富化度の傾向は確認できない。図33のデータをすべて用いて直線近似をし、(28)式を得た。

$$K_{-1/6} = 368.7 \cdot \exp(-112965/RT) \cdots (28)$$

40%Pu富化度のデータを図25に示す。図15に示した30%と同様にP<sub>O2</sub><sup>-1/3</sup>に比例して変化する。図28~30に示したPuO<sub>2-X</sub>のデータは、文献により異なりP<sub>O2</sub>の-1/3~-1/4に比例している。ここでは、P<sub>O2</sub><sup>-1/3</sup>に比例しているとして評価した。図33より(22)式により近似し得られたK<sub>-1/3</sub>を図34にln K<sub>-1/3</sub>と1/Tの関係で示した。図34に示した30%,4%,100%Puの関係から、活性化エネルギーを一定として、切片がPu富化度にいぞんと仮定した。せつぺんとPu富化度の関係を図35に示す。K<sub>-1/3</sub>を温度とPu富化度で表す式を(29)式として得た。

$$K_{-1/3} = \exp(4.0972 \times Pu + 24.687) \times \exp(-224471/RT) \cdots (29)$$



X  $P_{O_2}^{1/6}$  の領域は  $UO_{2+X}$  でのみ観察され評価できなかった。 $K_{1/6}$  評価式は、(14)の式に  $K_{1/2}$  の式と同じ形の Pu 富化度効果を導入し、文献値を良く表すことができる Pu 富化度に関する係数を求め、(30)式とした。

$$K_{1/6} = 1/\exp(16.79+30 \times Pu) \times \exp(37999/RT) \quad \dots (30)$$

よって、 $MO_{2 \pm X}$  の O/M と酸素分圧の関係を表す(30)式を得た。

$$O/M = 2 + K_{1/2} P_{O_2}^{1/2} + (1/4 \cdot K_{1/6})^{1/3} \cdot P_{O_2}^{1/6} - (1/4 \cdot K_{-1/6})^{1/3} \cdot P_{O_2}^{-1/6} - 1/2(1/4 \cdot K_{-1/3})^{1/3} P_{O_2}^{-1/3} \quad \dots (31)$$

$$K_{1/6} = 1/\exp(16.79+30 \times Pu) \times \exp(37999/RT) \quad \dots (30)$$

$$K_{1/2} = 1/\exp(6.5375+6.8972 \times Pu) \times \exp(34375/RT) \quad \dots (27)$$

$$K_{-1/6} = 368.3 \times \exp(-112965/RT) \quad \dots (28)$$

$$K_{-1/3} = \exp(4.0972 \times Pu + 24.687) \times \exp(-224471/RT) \quad \dots (29)$$

Pu:Pu/(Pu+U), R:ガス定数 (cal/molK)

上式によって、O/M を Pu 富化度、温度 T、酸素分圧で表すことができる。

### 3.6 酸素分圧解析式の評価

これまで報告されている酸素ポテンシャルの測定データについて(31)式を用いて評価する。

#### 3.6.1 $UO_{2+X}$ の解析

図 36 に Chilton の報告した  $UO_{2+X}$  のデータと計算結果を示す。また、図 37 ~ 38 に  $UO_{2+X}$  の実験結果と計算結果の比較を温度依存性と O/U の依存性で示した。縦軸は、 $\log(P_{O_2})$  の実験結果から計算結果の差を示している。縦軸で 1 の差は、酸素分圧が 1 桁ずれていることを示している。図を見ると多くのデータは、計算結果とよく一致しており、全データのうち 84% のデータについて、計算結果との差は  $\pm 1$  桁の範囲内である。図 38 の O/U 依存性を見ると、O/U が 2.1 を超えると実験値と計算値のずれが徐々に大きくなることわかる。O.Toft Sorensen は、O/U が 2.1 を境に X  $P_{O_2}^{1/2}$  の関係から X  $P_{O_2}^{1/3}$  に変化することを報告している。本評価では、O/U < 2.1 の範囲で評価しており、O/U が 2.1 より大きくなると X  $P_{O_2}^{1/2}$  の関係から変化するため、O/U が 2.1 を超えると計算結果と文献値のずれが徐々に大きくなる。

#### 3.6.2 MOX の解析

図 39 と 40 に 30%Pu と 40%Pu-MOX の実験結果と計算結果を比較した。図に示すように各組成において、計算結果は、O/M の依存性及び温度依存性を良く表していることがわかる。図 41 ~ 43 に MOX の実験結果と計算結果を比較した。全 480 点のデータのうち、76% のデータについて酸素分圧の計算誤差が  $\pm 2$  桁の範囲内である。ずれの原因として、図 43 の O/M 依存性を見ると、本計算モデルが Markin の測定結果を良く合うようにフィッティング

グしており、Javed、Tetenbaum のデータについては、O/M 依存性をあまりよく再現できていないためである。長井は、熱力学データを基にした酸素分圧解析モデル GO2-MOX により、MOX のデータを解析した。本計算モデルの評価結果と比べ同等の精度である。

### 3.6.3 PuO<sub>2-x</sub> の解析

図 44 に Woodley の報告した PuO<sub>2-x</sub> の測定結果と計算結果を比較した。計算結果は、測定結果を大変良く表している。図 45 及び 46 に 399 点の実験結果について計算結果と比較した。計算結果は 88% のデータについて ±2 桁の範囲で酸素分圧を再現できている。図 45 の O/Pu 依存性を見ると、O/Pu 依存性についても実験値の傾向を良く表していることがわかる。また、多くのデータは計算結果に比べ酸素分圧の高い側にずれているが、これは、本解析モデルが Woodley のデータを良く表すように作られているためである。

### 3.6.4 酸素ポテンシャルの温度依存性

図 47～51 に 0、10、30、40、100%Pu について、酸素ポテンシャルの温度依存性を示した。T.M.Besmann らは、熱力学的モデルを用いて酸素ポテンシャルの解析を行い、10% Pu と 40%Pu - MOX について、酸素ポテンシャルの温度依存性を報告した。T.M.Besmann らのデータと比べると全体的な変化の傾向は良く一致しているが、O/M が 2.00 より低い側において、T.M.Besmann らのデータの方が O/M の低下により酸素ポテンシャルが大きく下がる傾向がある。これらの違いは、MOX の文献データのバラツキが大きいことに起因している。

## 4. おわりに

高気密構造に改造した TG-DTA を用いて、 $\text{UO}_{2+x}$  及び  $(\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.7})\text{O}_{2-x}$  の酸素ポテンシャルを測定し、以下の結果を得た。

Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系ガスにより気相平衡法により、800、1000 及び 1200 において測定を行った。 $\bar{G}_{\text{O}_2} = -60 \sim -120 \text{ kcal/mol}$  の範囲で、小数点以下 4 桁の O/U 及び O/M を測定することができた。得られた結果は、文献値とよく一致することを確認した。

$\text{UO}_{2+x}$  及び  $(\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.7})\text{O}_{2-x}$  の  $\bar{G}_{\text{O}_2}$ 、 $\bar{H}_{\text{O}_2}$ 、 $\bar{S}_{\text{O}_2}$  を評価した。 $\bar{G}_{\text{O}_2}$  は、文献値と比較して 10 ~ 20 kcal/mol の違いがある。 $\bar{H}_{\text{O}_2}$  及び  $\bar{S}_{\text{O}_2}$  は、定比組成近傍で大きく変化し、 $\text{UO}_{2+x}$  は、O/U 2.005 で  $\bar{H}_{\text{O}_2}$  及び  $\bar{S}_{\text{O}_2}$  とともに極大値を示し、 $(\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.7})\text{O}_{2-x}$  は、O/M=1.995 で  $\bar{H}_{\text{O}_2}$  が極小値を  $\bar{S}_{\text{O}_2}$  が極小値を示した。

本試験結果と文献値の酸素ポテンシャル測定結果を、格子欠陥モデルにより整理した。 $\text{UO}_{2+x}$ 、 $(\text{Pu,U})\text{O}_{2\pm x}$  及び  $\text{PuO}_{2-x}$  について、O/M を酸素分圧と温度の関数として表す式を得た。計算式と実験データは良く一致し、MOX の酸素ポテンシャル解析に格子欠陥理論を適用することは有効である。

今後、MOX 及び  $\text{PuO}_2$  の酸素ポテンシャル測定を継続し、測定精度の向上をはかるとともにデータを拡充し、格子欠陥理論によるモデル化を進める。

謝辞

格子欠陥理論による酸素ポテンシャルの評価式の作成及び熱力学による解析にあたって、Pu センター長井技術主席にご指導いただき、深く感謝いたします。

参考文献

- [1] T.L.Markin, R.J.Bones: " THE DETERMINATION OF CHANGES IN FREE ENERGY FOR URANIUM OXIDES USING A HIGH TEMPERATURE GALVANIC CELL Part 1 " , AERE-R 4042,(1962)
- [2] T.L.Markin, R.J.Bones: " THE DETERMINATION OF SOME THERMODYNAMIC PROPERTIES OF URANIUM OXIDES WITH O/U RATIOS BETWEEN 2.00 AND 2.03 USING A HIGH TEMPERATURE GALVANIC CELL Part 2 " , AERE-R 4178,(1962)
- [3] V.Baranov, Yu.G.Godin, Trans. From Atom. Energ., Vol.51, No.4, (1981)228
- [4] M.Ugajin: " Measurements of O/U Ratio and Oxygen Potential for  $UO_{2+x}$  ( $0 < x < 0.1$ ) " ,Journal of Nuclear Science and Technology, 20[3],p228,(1983)
- [5] M.Ugajin: " OXYGEN POTENTIALS OF  $(Th,U)_{2+x}$  SOLID SOLUTIONS " , Journal of Nuclear. Materials, 110,p.140, (1982)
- [6] T.L.Markin,E.J.McIver: " Thermodynamic and phase studies for plutonium and uranium –plutonium oxides with application to compatibility calculations " , 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. On Plutonium, p.845, (1965)
- [7] T.L.Markin, et al.: " THERMODYNAMIC DATA FOR PLUTONIUM OXIDES " , AERE-R 4724,(1964)
- [8] G.R.Chilton,J.Edwards,ND-R-276(W)(1980)
- [9] J.Edwards, et al.: " OXYGEN POTENTIALS OF URANIUM-PLUTONIUM OXIDES IN THE NEAR STOICHIOMETRIC REGION " , Journal of Nuclear Materials, 130, p.505,(1985)
- [10] G.R.Chilton,I.A.Kirkham,,ND-R-98(W)(1978)
- [11] N.A.Javed: " THERMODYNAMIC BEHAVIOR OF  $(U,Pu)$  MIXED-OXIDE FUELS " , Journal of Nucl. Mater.,47,p.336,(1973)
- [12] N.A.Javed,J.T.A.Robers, ANL-7901(1972)
- [13] W.E.Woodley,M.G.Adamson: " THE OXYGEN POTENTIAL OF NEAR-AND NON-STOICHIOMETRIC URANIA-25mol% PLUTONIA SOLID SOLUTIONS:A COMPARISON OF THERMOGRAVIMETRIC AND GLVANIC CELL MEASUREMENTS " ,Journal of Nuclear Materials,82,p.65(1979)
- [14] R.E.Woodley: " OXYGEN POTENTIALS OF PLUTONIA AND URANIA-PLUTONIA SOLID SOLUTIONS " ,Journal of Nuclear Materials,96,p.5,(1981)
- [15] M.Tetenbaum, IAEA-SM-190/41,p.305 (1975)
- [16] O.T.Sorensen: " THERMODYNAMIC STUDIES AT HIGHER TEMPERATURES OF THE PHASE RELATIONSHIPS OF SUBSTOICHIOMETRIC PLUTONIUM AND URANIUM/PLUTONIUM OXIDES " ,Plutonium and Other Actinides,p.123,(1976)

- [17]P.E.Blackburn,C.E.Johnson: “ CHEMICAL MODELLING OF URANIUM, PLUTONIUM AND OXYGEN REDISTRIBUTION IN OXIDE FUELS BY VAPOUR TRANSPORT AND DIFFUSION ” ,p.17,IAEA-SM-190/50
- [18] C.E.Johnson, et al.: “ Effects of Oxygen Concentration on Properties of Fast Reactor Mixed-Oxide Fuel ” ,REACTOR TECHNOLOGY,Vol.15,No.4,p.303,(1972-1973)
- [19] T.B.Lindemer, T.M.Besmann: “ CHEMICAL THERMODYNAMIC REPRESENTATION OF  $UO_{2+x}$  ” , Journal of Nuclear Materials ,130,p.473(1985)
- [20] T.M.Besmann ,T.B.Lindemer: “ CHEMICAL THERMODYNAMIC REPRESENTATION OF  $PuO_{2-x}$  AND  $U_{1-z}Pu_zO_w$  ” , Journal of Nuclear Materials, 130,p.489 (1985)
- [21]長井、 “  $UO_2$ 、 $PuO_2$  及び MOX 燃料の酸素分圧 ”、JNC TN8410 99 - 019 (1999)
- [22]P.Gerdanian: “ MESURE DIRECTE A 1100 DES ENTHALPIES MOLAIRES PARTIELLES DE MELANGE DE L'OXYGENE DANS  $UO_{2+x}$  AU VOISINAGE DE  $UO_2$ , A L'AIDE D'UN MICROCALORIMETRE CALVET A HAUTE TEMPERATURE ” , M.Dode,SM - 98/5,p.41 (1998)
- [23]G.Brouwer: “ A GENERAL ASYMPTOTIC SOLUTION OF REACTION EQUATIONS COMMON IN SOLID-STATE CHEMISTRY ” , Philips Res Rep.9,p.366, (1954)
- [24]斎藤、金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導、JME 材料科学
- [25]P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, John Wiley and Sons, Yew York (1972)
- [26]O.T.Sorensen:“ Thermodynamics and Defect Structure of Nonstoichiometric Oxides ”, Nonstoichimetric Oxides, Academic Press, Yew York ,(1981)
- [27]S.Nagai, Private Communication

表1 不純物測定結果

成分	含有量(ppm)	
	UO <sub>2</sub>	MOX
Ag	0.5	4
Al	<10	<50
B	<0.6	<2
Ca	<10	<50
Cd	<0.6	<2
Cr	10	90
Cu	2	5
Fe	<10	390
Mg	2	<20
Mn	9	10
Mo	<10	<20
Na	<10	260
Ni	16	40
Si	<10	<20
V	<10	<50
Zn	<50	<50

表2 UO<sub>2</sub>+ の測定結果

800			1000			1200		
O/U	PO <sub>2</sub>	G <sub>O<sub>2</sub></sub>	O/U	PO <sub>2</sub>	G <sub>O<sub>2</sub></sub>	O/U	PO <sub>2</sub>	G <sub>O<sub>2</sub></sub>
2.0000	4.00E-25	-119.7	2.0000	4.71E-21	-118.4	2.0000	2.83E-18	-118.2
2.0000	5.31E-25	-119.1	2.0000	5.71E-21	-117.9	2.0000	2.52E-18	-118.6
2.0000	5.71E-25	-119	2.0000	1.01E-20	-116.4	2.0000	3.11E-18	-118
2.0000	6.58E-25	-118.7	2.0000	5.18E-21	-118.1	2.0000	3.19E-18	-117.9
2.0000	6.92E-25	-118.6	2.0000	4.28E-21	-118.6	2.0001	9.01E-17	-108.1
2.0000	2.07E-24	-116.2	2.0000	5.44E-21	-118	2.0004	1.82E-17	-112.8
2.0000	3.94E-24	-114.9	2.0000	5.06E-21	-118.2	2.0006	5.14E-16	-103.0
2.0002	1.54E-23	-112	2.0000	4.60E-21	-118.4	2.0009	5.26E-16	-102.9
2.0003	3.07E-21	-100.7	2.0000	5.71E-21	-117.8	2.0011	1.93E-14	-92.4
2.0004	4.18E-23	-109.8	2.0000	5.70E-21	-117.9	2.0018	4.66E-12	-76.4
2.0005	4.82E-21	-99.7	2.0002	2.07E-20	-114.6	2.0020	8.65E-12	-74.5
2.0006	7.43E-23	-108.6	2.0004	1.30E-19	-110	2.0020	9.31E-12	-74.3
2.0008	1.97E-20	-96.7	2.0005	7.07E-19	-105.7	2.0025	2.02E-12	-78.8
2.0008	8.25E-20	-93.6	2.0006	2.59E-17	-96.6	2.0067	3.03E-10	-64.2
2.0009	4.77E-22	-104.6	2.0009	1.32E-16	-92.5			
2.0009	1.65E-21	-102	2.0010	9.75E-16	-87.4			
2.0011	1.22E-18	-87.9	2.0010	1.28E-14	-80.9			
2.0012	2.32E-18	-86.5	2.0010	2.30E-15	-85.2			
2.0015	4.32E-18	-85.2	2.0012	6.00E-14	-77			
2.0019	1.43E-17	-82.7	2.0013	1.29E-13	-75			
2.0020	3.37E-17	-80.8	2.0015	5.05E-13	-71.6			
2.0020	1.44E-16	-77.8						
2.0023	5.61E-16	-74.8						



表3 (Pu,U)O<sub>2-x</sub>の測定結果

800			1000			1200		
O/M	PO <sub>2</sub>	G <sub>O<sub>2</sub></sub>	O/M	PO <sub>2</sub>	G <sub>O<sub>2</sub></sub>	O/M	PO <sub>2</sub>	G <sub>O<sub>2</sub></sub>
2.0000	4.10E-20	-95.2	2.0000	3.92E-12	-66.4	2.0000	2.39E-09	-58.1
2.0000	2.10E-20	-96.6	2.0000	8.33E-13	-70.4	1.9999	4.72E-10	-62.9
1.9999	7.00E-21	-98.9	1.9999	3.61E-13	-72.5	1.9998	1.91E-10	-65.5
1.9999	2.50E-21	-101.1	1.9998	7.48E-14	-76.5	1.9995	3.85E-11	-70.2
1.9999	1.10E-21	-102.9	1.9996	3.53E-15	-84.2	1.9992	2.54E-12	-78.1
1.9993	7.90E-23	-108.5	1.9996	3.29E-15	-84.4	1.9989	3.76E-13	-83.7
1.9990	1.20E-23	-112.5	1.9996	8.63E-16	-87.7	1.9989	1.63E-13	-86.2
1.9987	2.20E-24	-116.1	1.9995	8.24E-16	-87.9	1.9989	1.25E-13	-86.9
1.9982	2.00E-25	-121.3	1.9995	3.85E-16	-89.8	1.9989	1.20E-13	-87.1
			1.9995	1.88E-16	-91.6	1.9983	7.98E-14	-88.3
			1.9995	1.75E-16	-91.8	1.9983	6.75E-14	-88.8
			1.9995	1.55E-16	-92.1	1.9976	1.61E-14	-93.0
			1.9994	2.44E-16	-90.9	1.9969	1.41E-15	-100.1
			1.9994	8.14E-17	-93.7	1.9969	1.32E-15	-100.3
			1.9992	3.37E-17	-95.9	1.9961	2.66E-16	-105.0
			1.9988	1.48E-16	-92.2	1.9961	2.25E-16	-105.5
			1.9983	2.85E-17	-96.4	1.9949	6.83E-17	-108.9
			1.9983	1.35E-18	-104.1	1.9931	1.62E-17	-114.3
			1.9982	5.50E-18	-100.5	1.9920	1.04E-17	-114.5
			1.9981	1.48E-18	-103.8	1.9912	3.62E-18	-117.5
			1.9981	2.30E-19	-108.6	1.9911	3.06E-18	-118.0
			1.9980	7.15E-18	-99.9	1.9885	2.05E-18	-119.2
			1.9979	6.50E-20	-111.7			
			1.9976	3.10E-20	-113.6			
			1.9975	1.75E-20	-115.1			
			1.9974	9.19E-21	-116.7			
			1.9971	4.60E-21	-118.5			

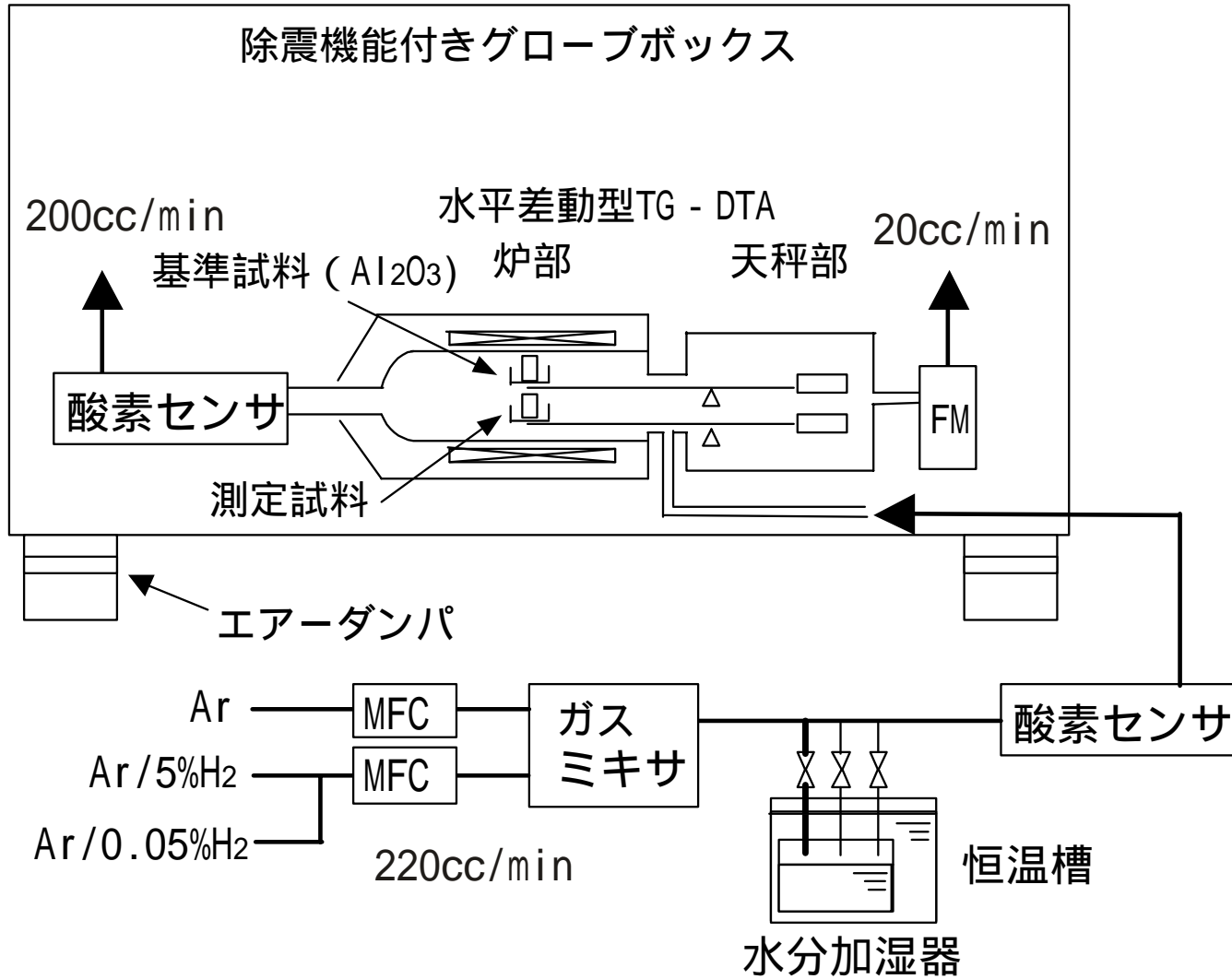
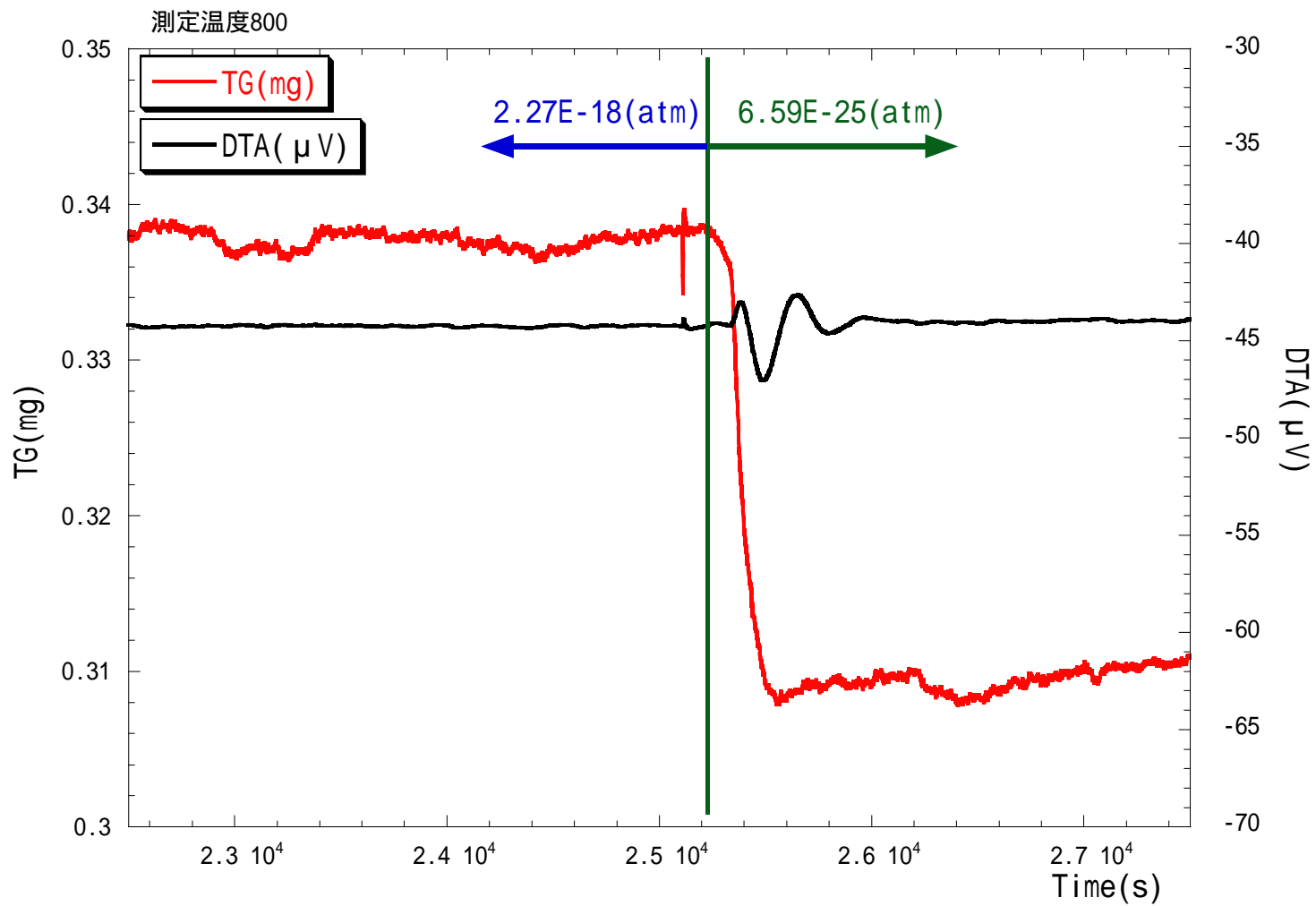
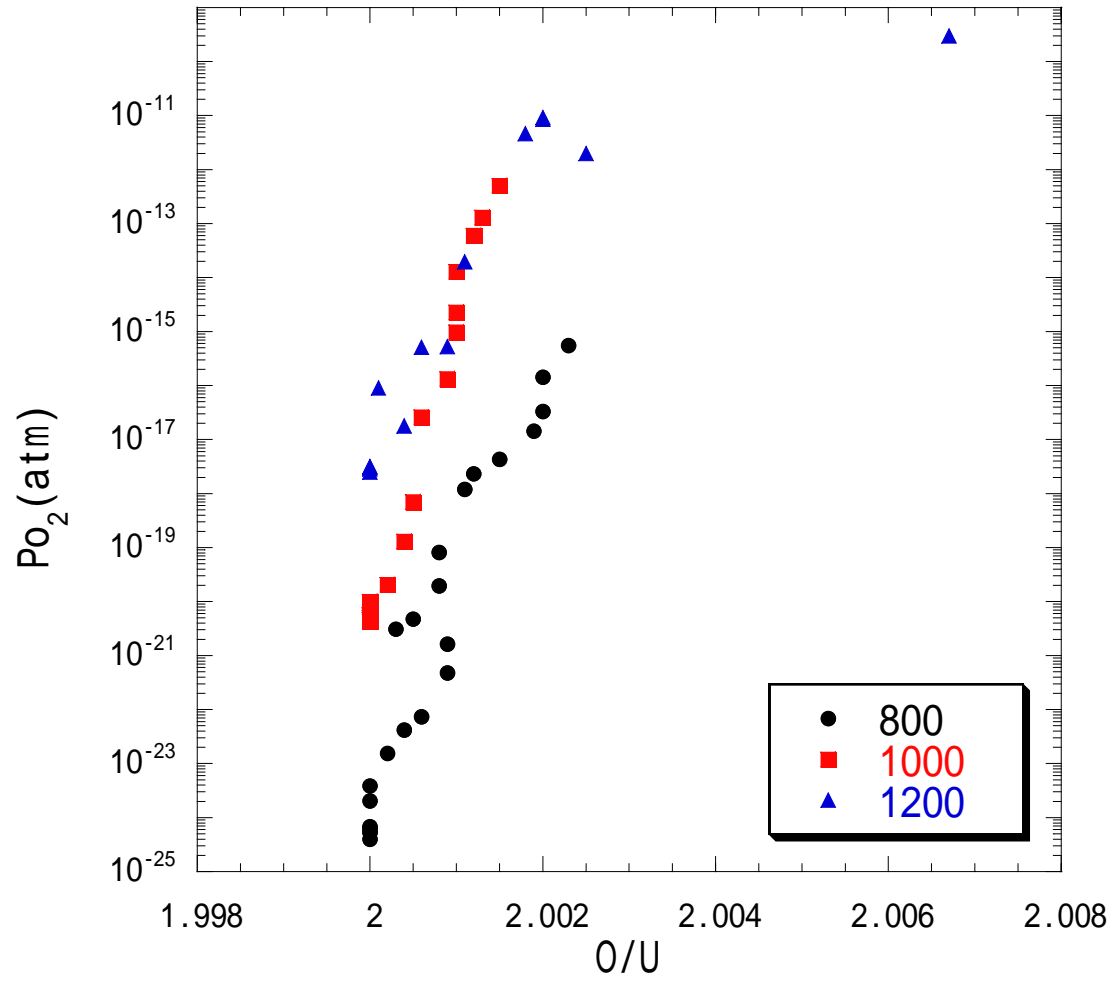


図1 測定系概略図

図2  $\text{UO}_{2+x}$  の測定データ

図3 UO<sub>2+x</sub>の測定結果

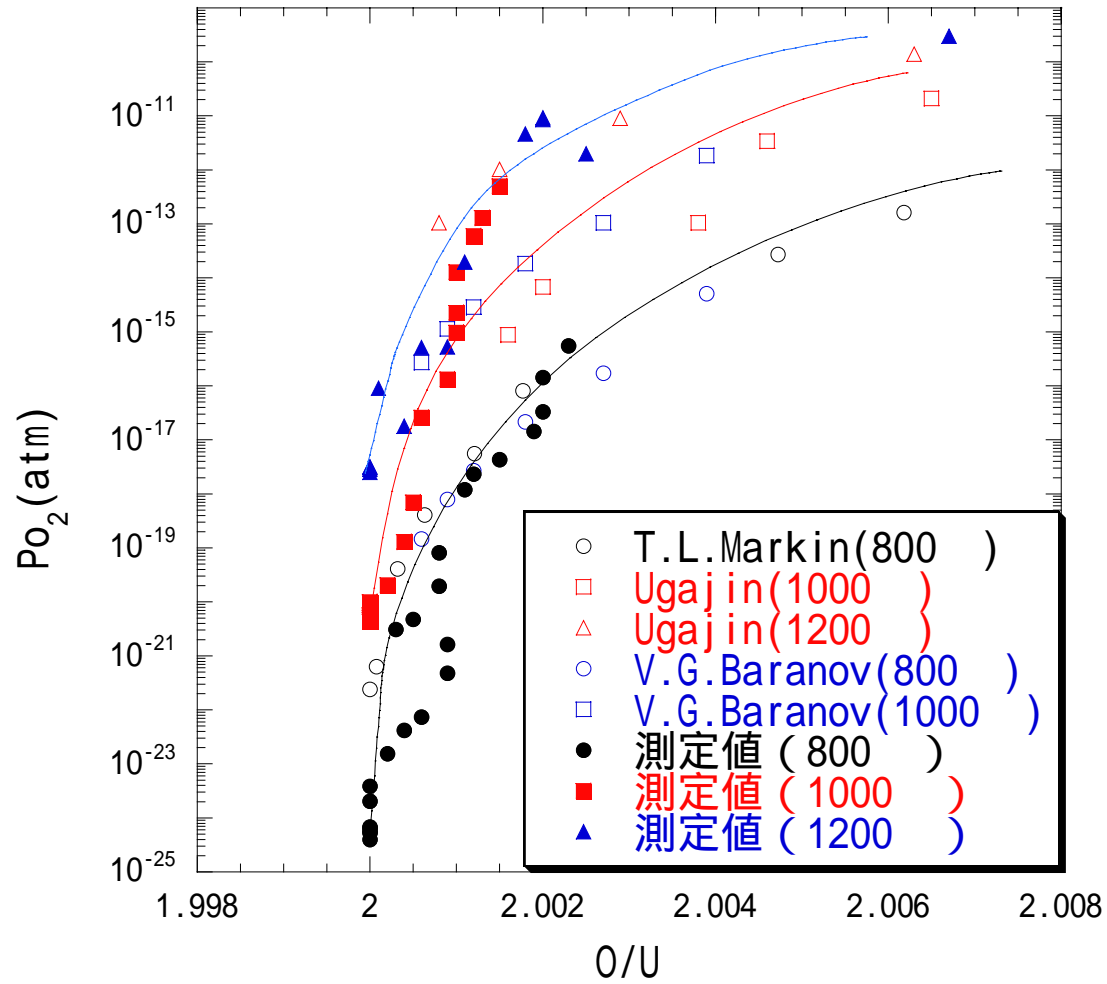


図4  $UO_{2+x}$ の測定結果と文献値の比較

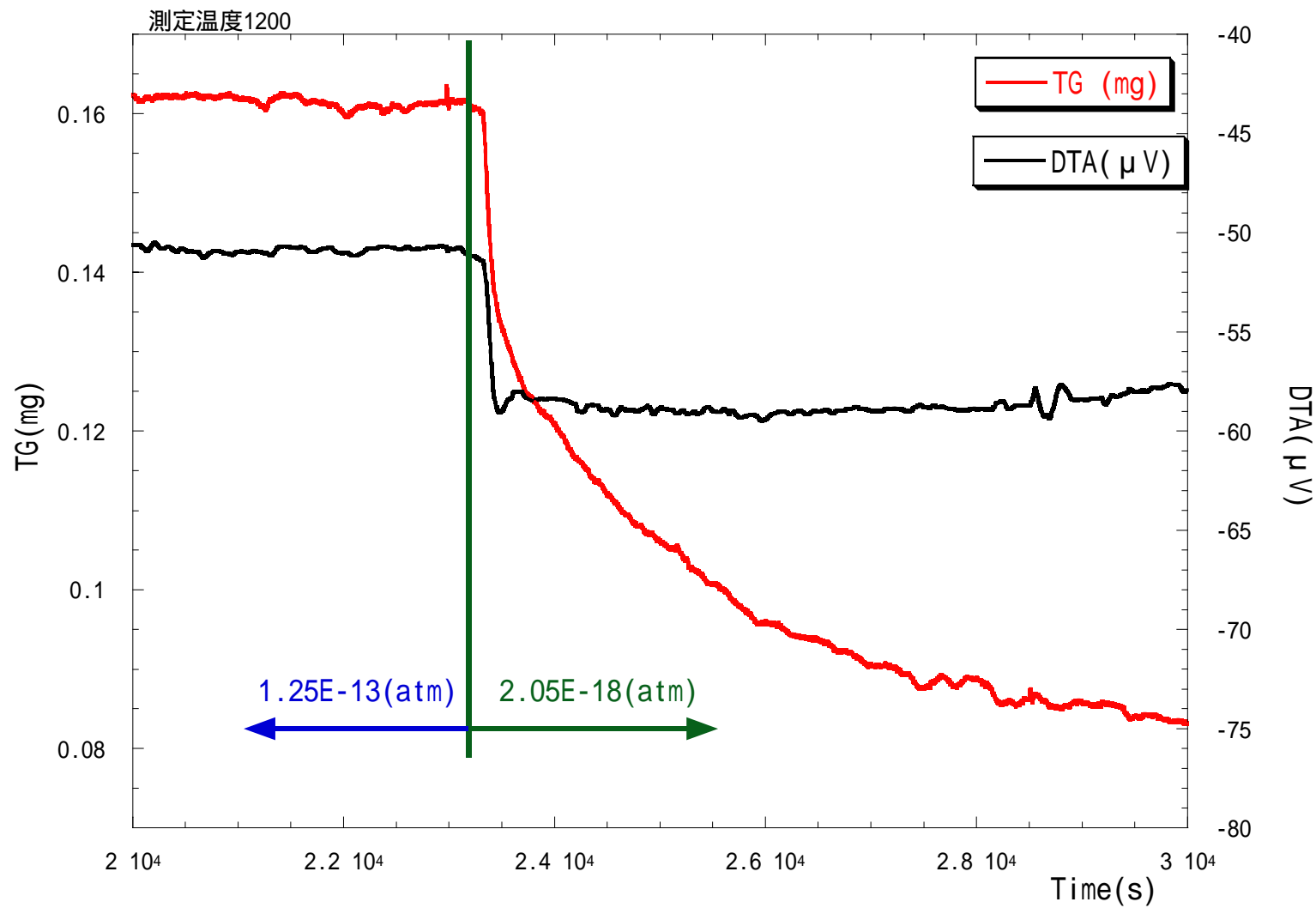


図5 (Pu,U)O<sub>2-x</sub>の測定データ

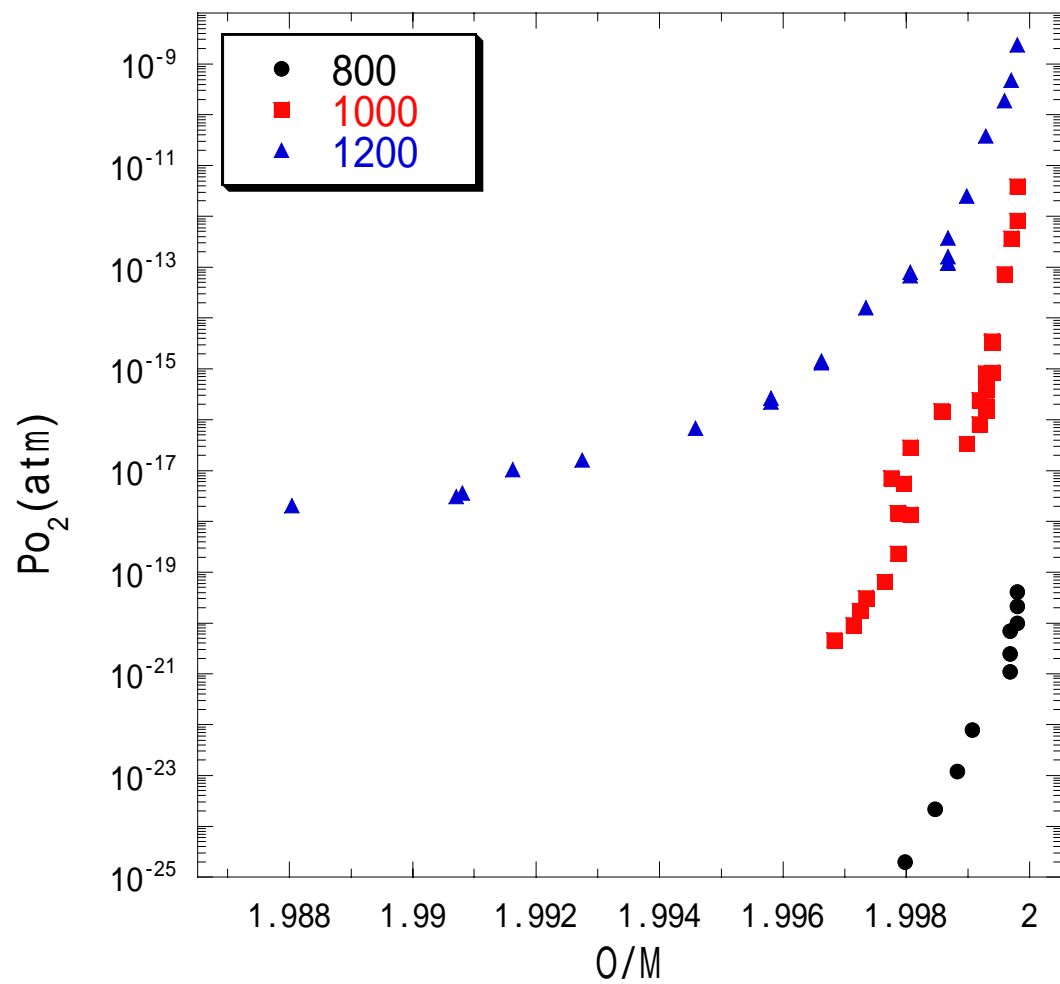


図6 (Pu,U)O<sub>2-x</sub>の測定結果

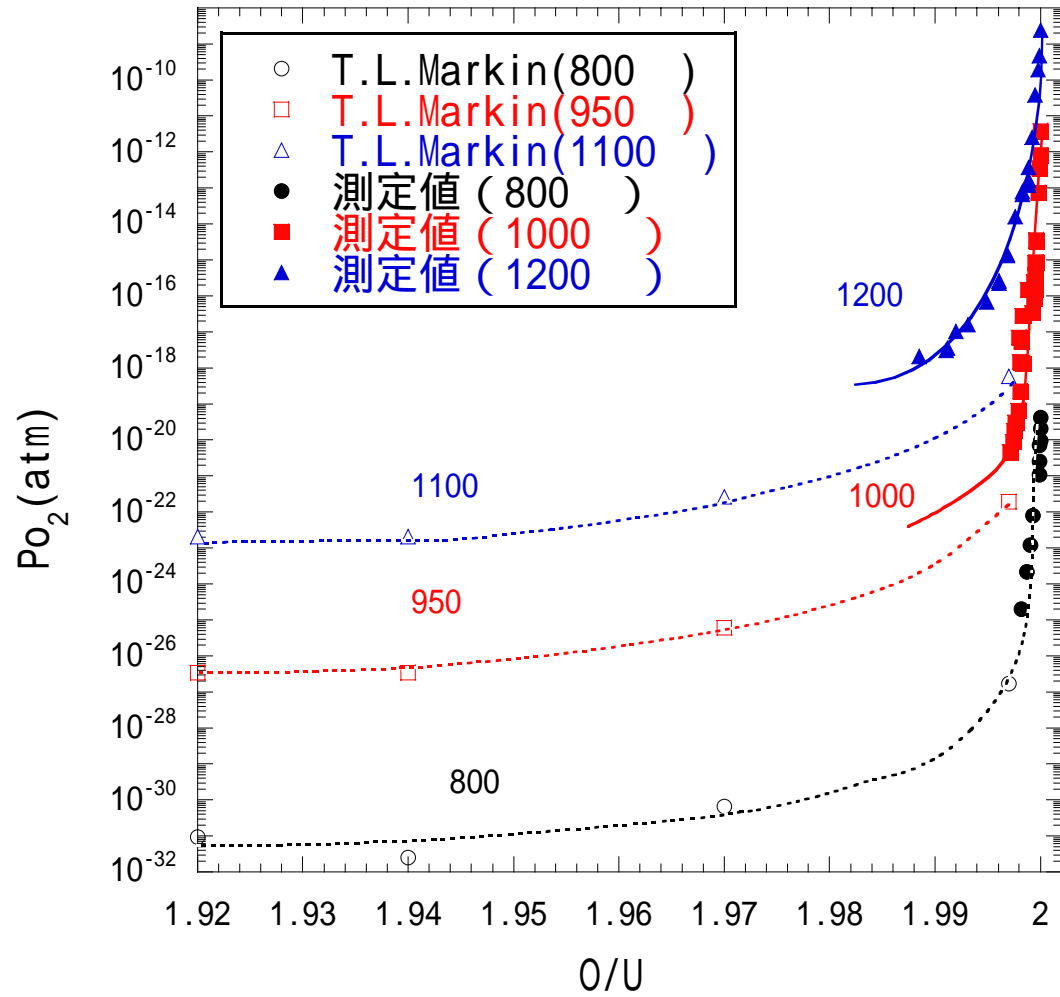


図7 (Pu,U)O<sub>2-x</sub>の測定結果と文献値の比較



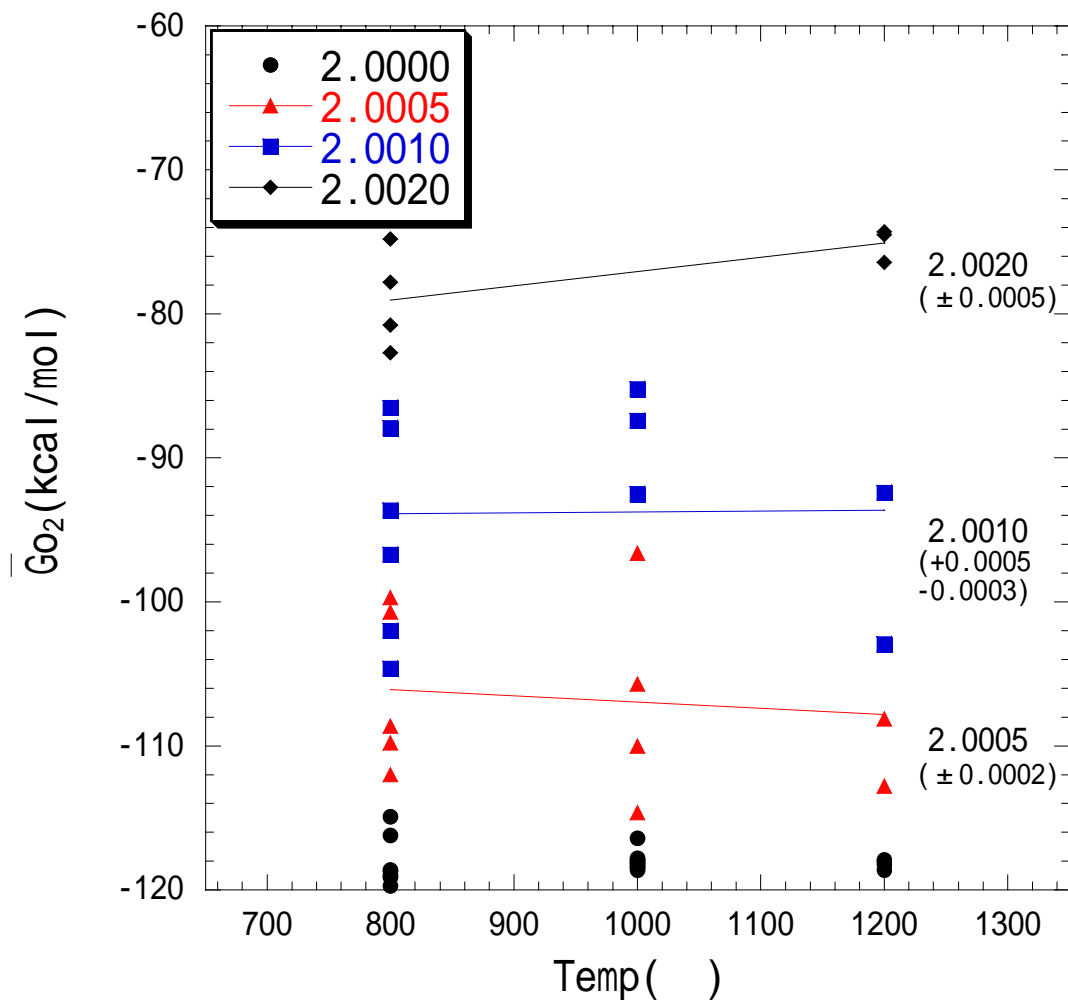


図8  $\text{UO}_{2+x}$  の  $\overline{G}_{\text{O}_2}$  と温度の関係

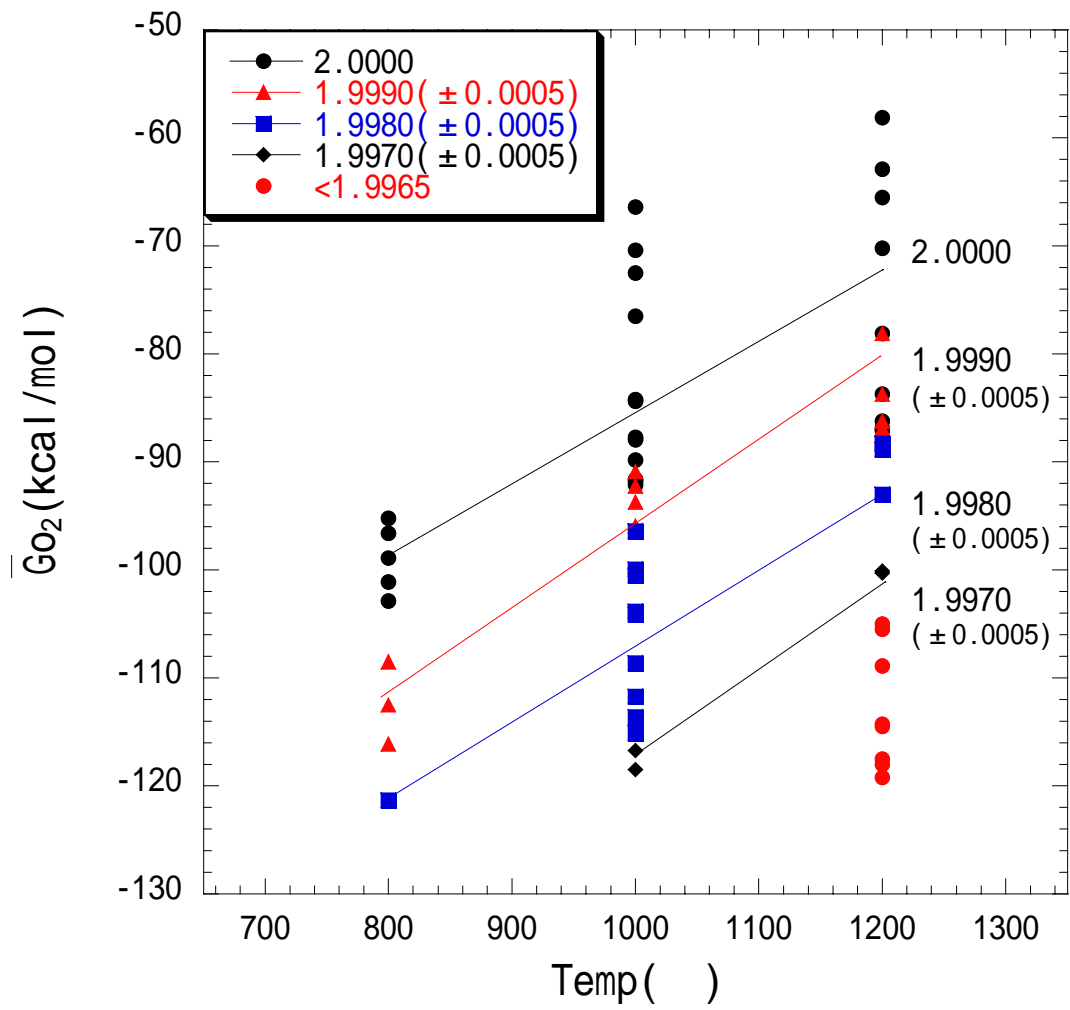


図9 (Pu,U)O<sub>2-x</sub>の  $\overline{Go}_2$ と温度の関係



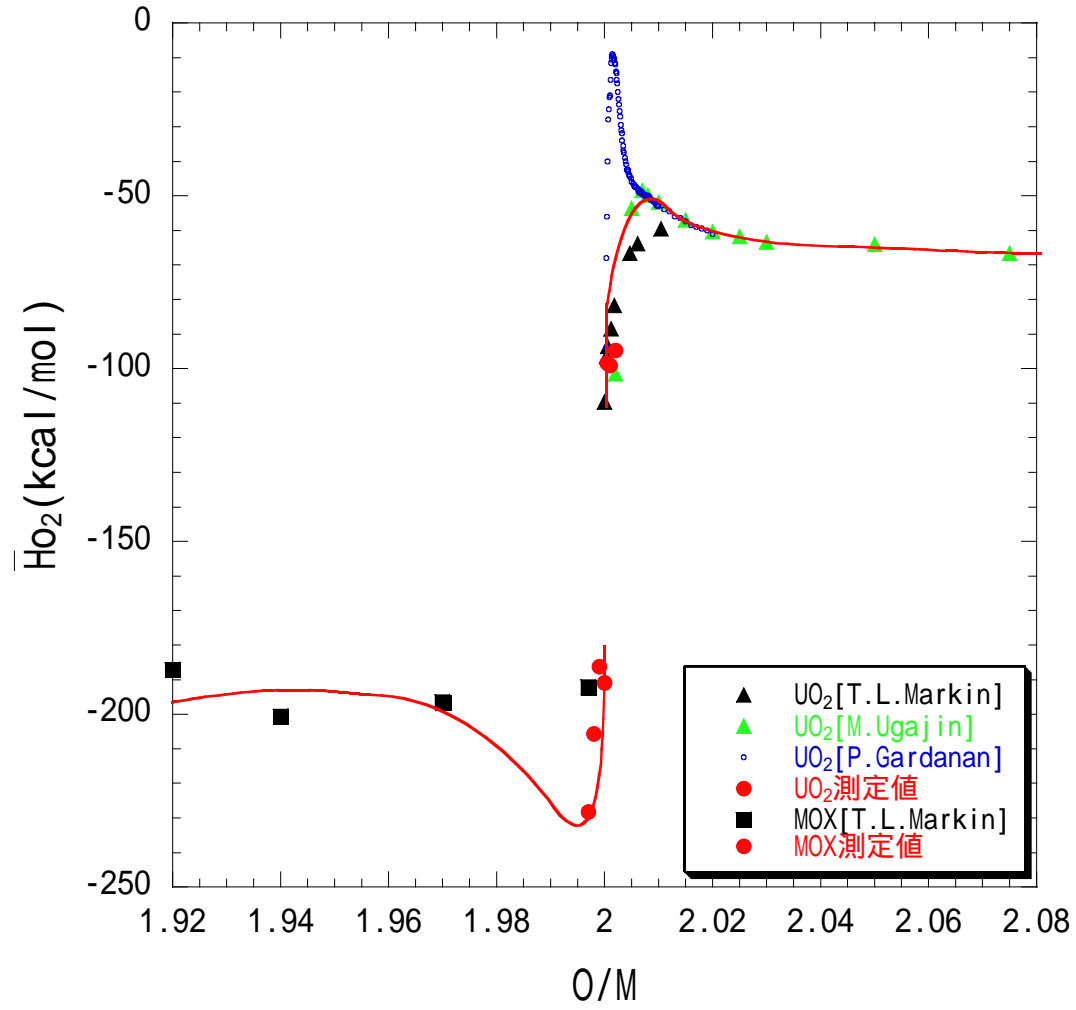


図11  $\bar{H}_{O_2}$ とO/M

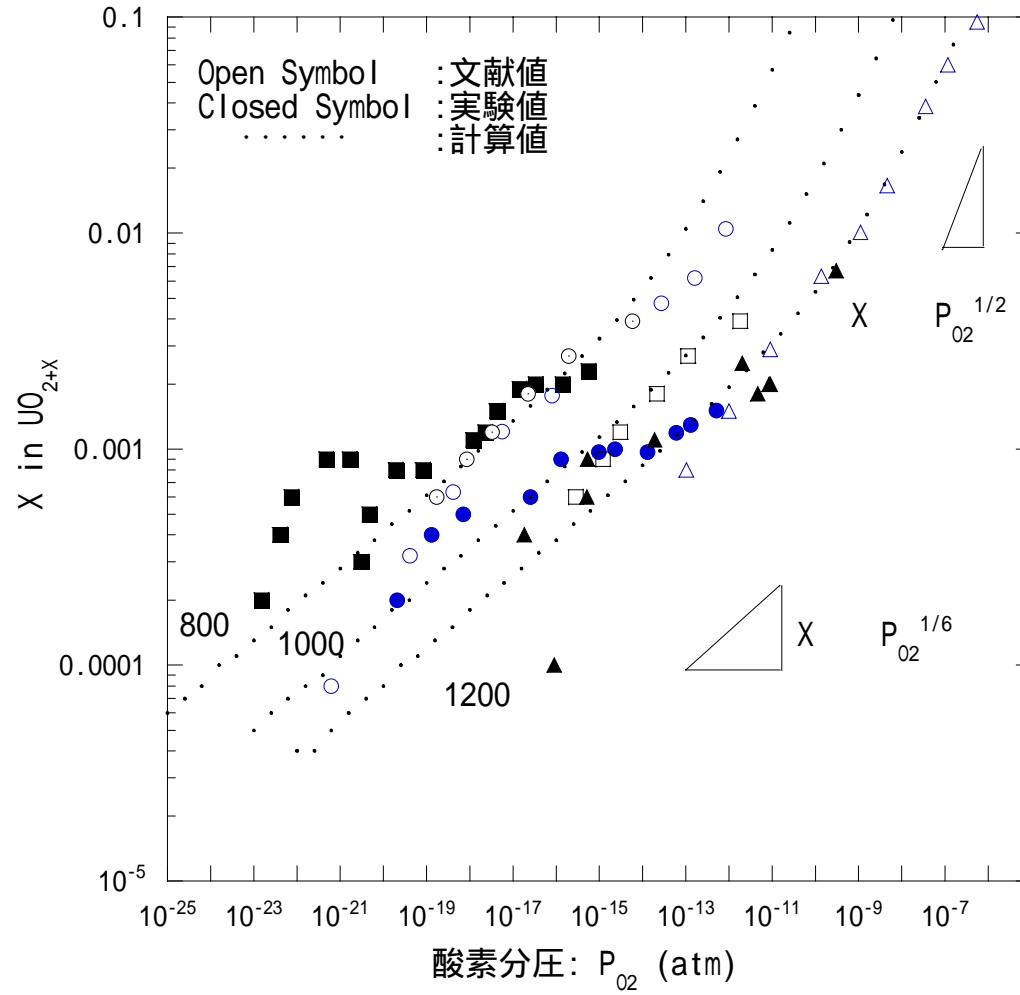
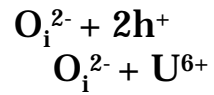
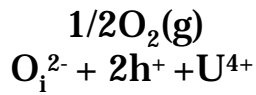
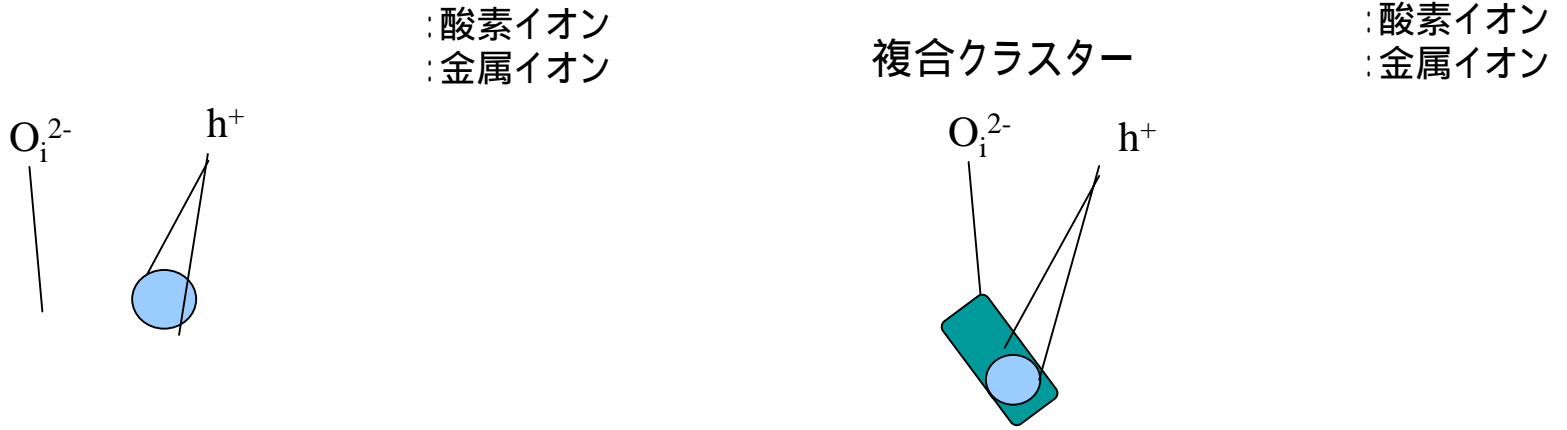
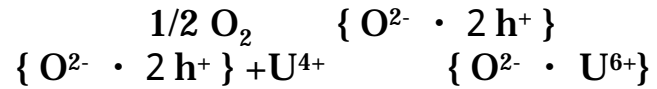


図12  $UO_{2+X}$  における  $P_{O_2}$  と  $X$  の関係



(a) 浸入酸素イオンによる格子欠陥



(b)  $\{ O^{2-} \cdot 2 h^+ \}$ による格子欠陥

図13  $UO_{2+x}$ の格子欠陥反応の模式図

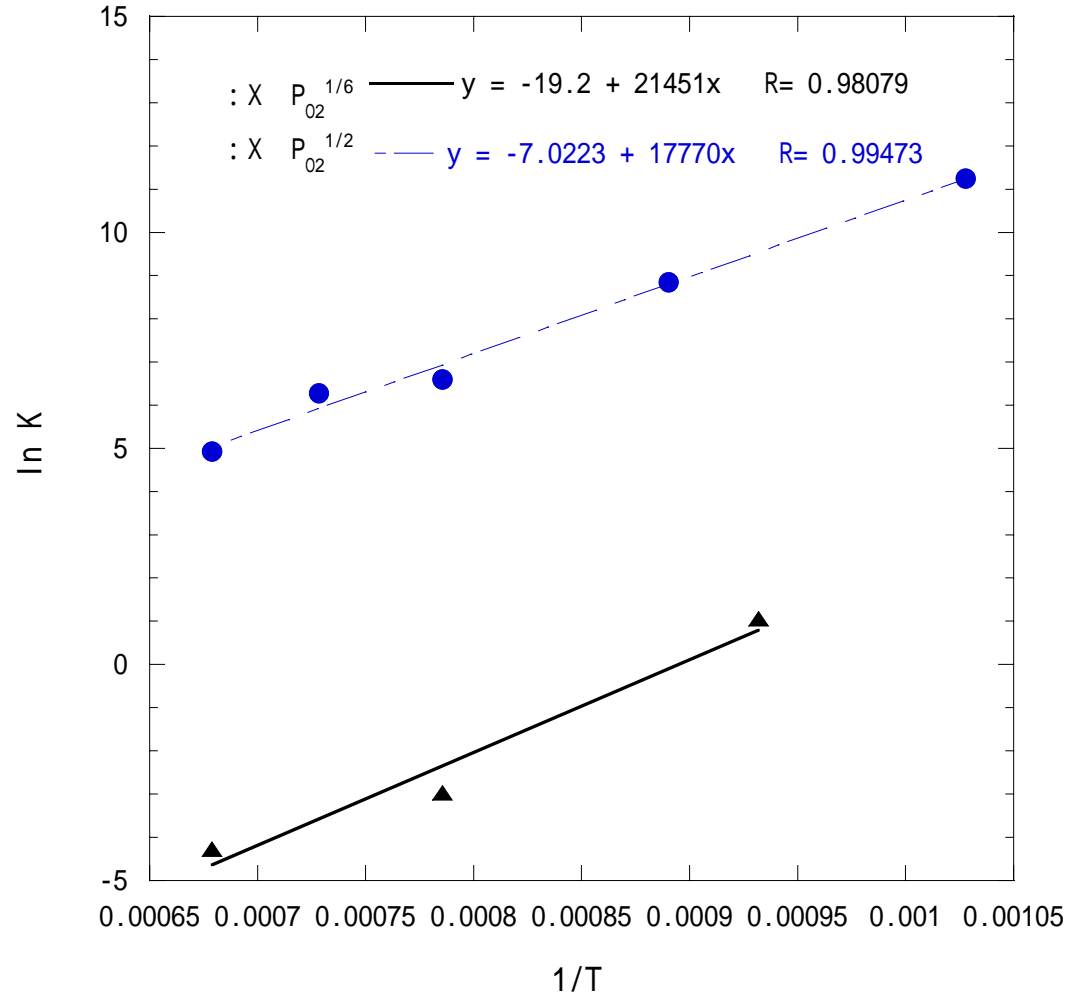


図14  $UO_{2+x}$ における $\ln K$ と $1/T$ の関係

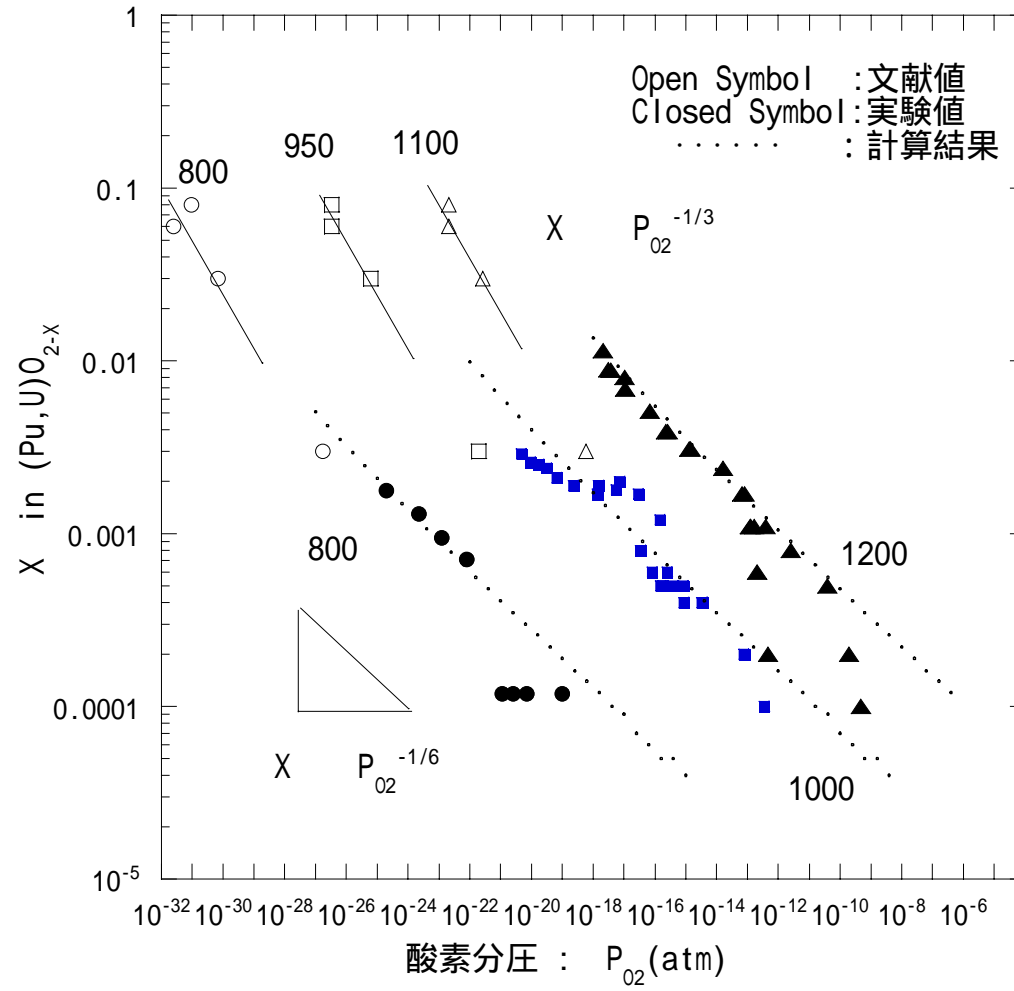
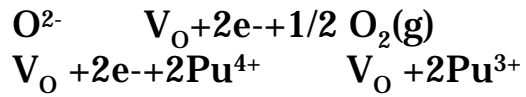
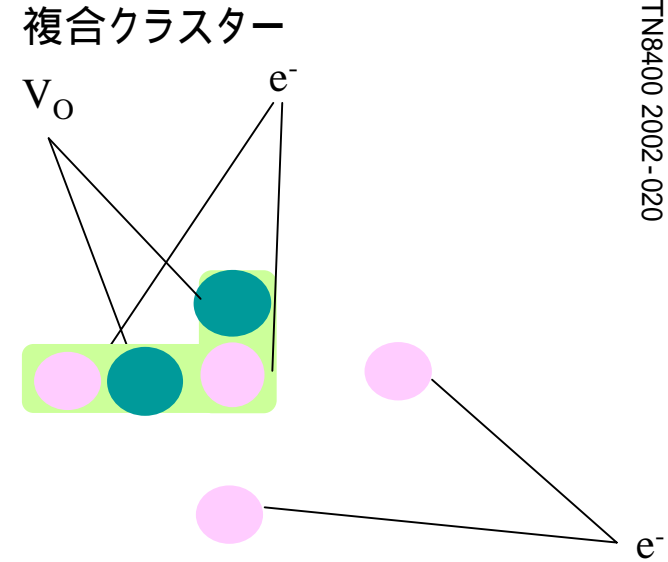
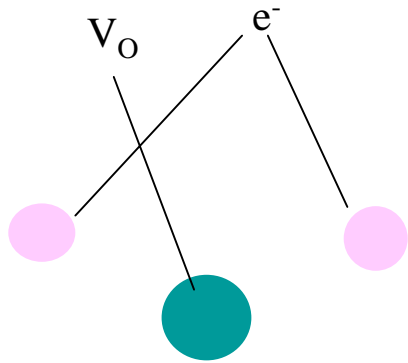
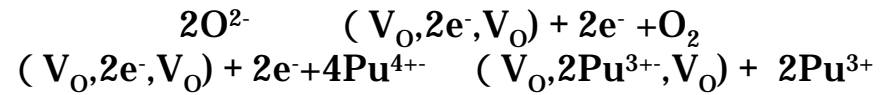


図15 (PU,U)O<sub>2-x</sub>のP<sub>O<sub>2</sub></sub>とXの関係





(a) 酸素イオン空孔による格子欠陥



(b) {V<sub>O</sub>, 2e<sup>-</sup>, V<sub>O</sub>} による格子欠陥

図16 (Pu,U)O<sub>2-x</sub>の格子欠陥反応の模式図

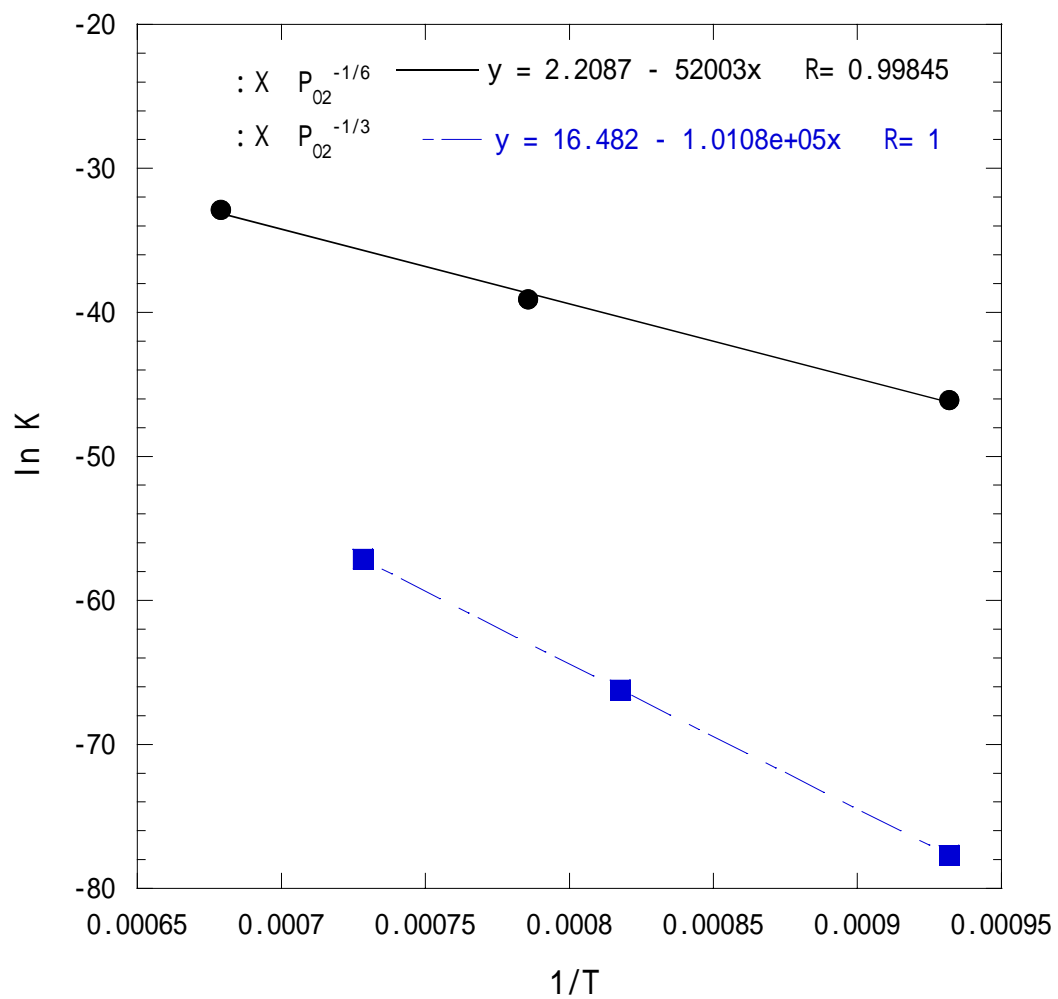


図17 (Pu,U)O<sub>2-x</sub>におけるlnKと1/Tの関係

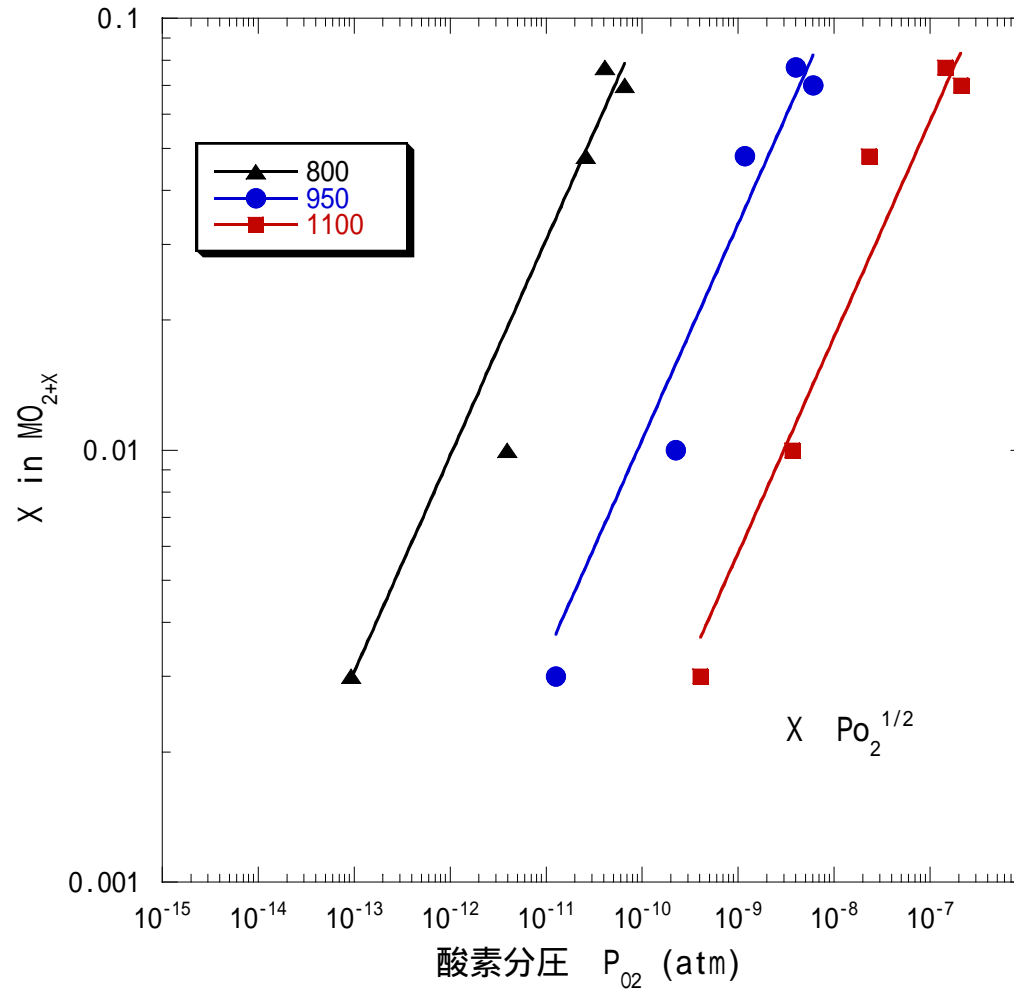


図18 11%Pu-MOX(Markin[13])のXと $P_{O_2}$ の関係 ( $X \propto P_{O_2}^{1/2}$ 領域)

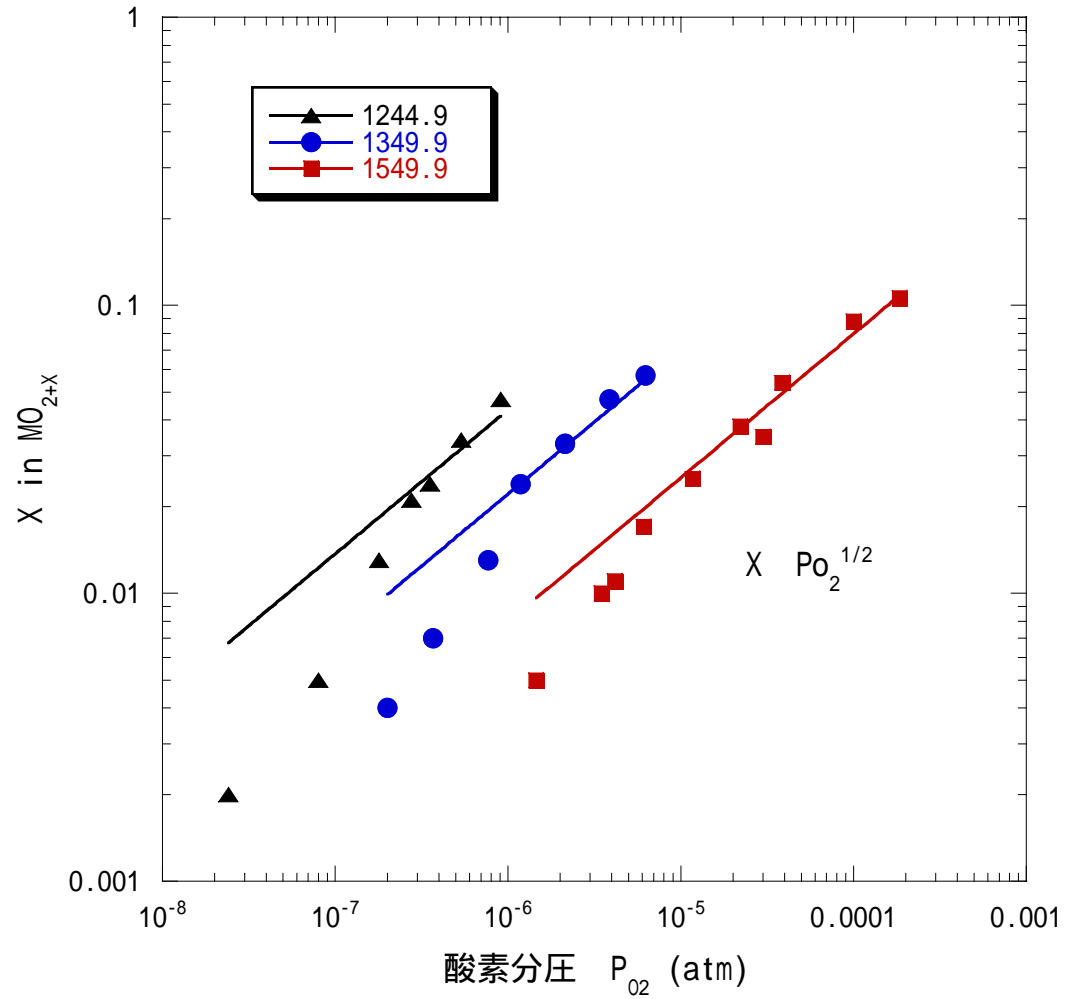


図19 15%Pu-MOX(Chilton[14])の $X$ と $P_{\text{O}_2}$ の関係( $X \propto P_{\text{O}_2}^{1/2}$ 領域)

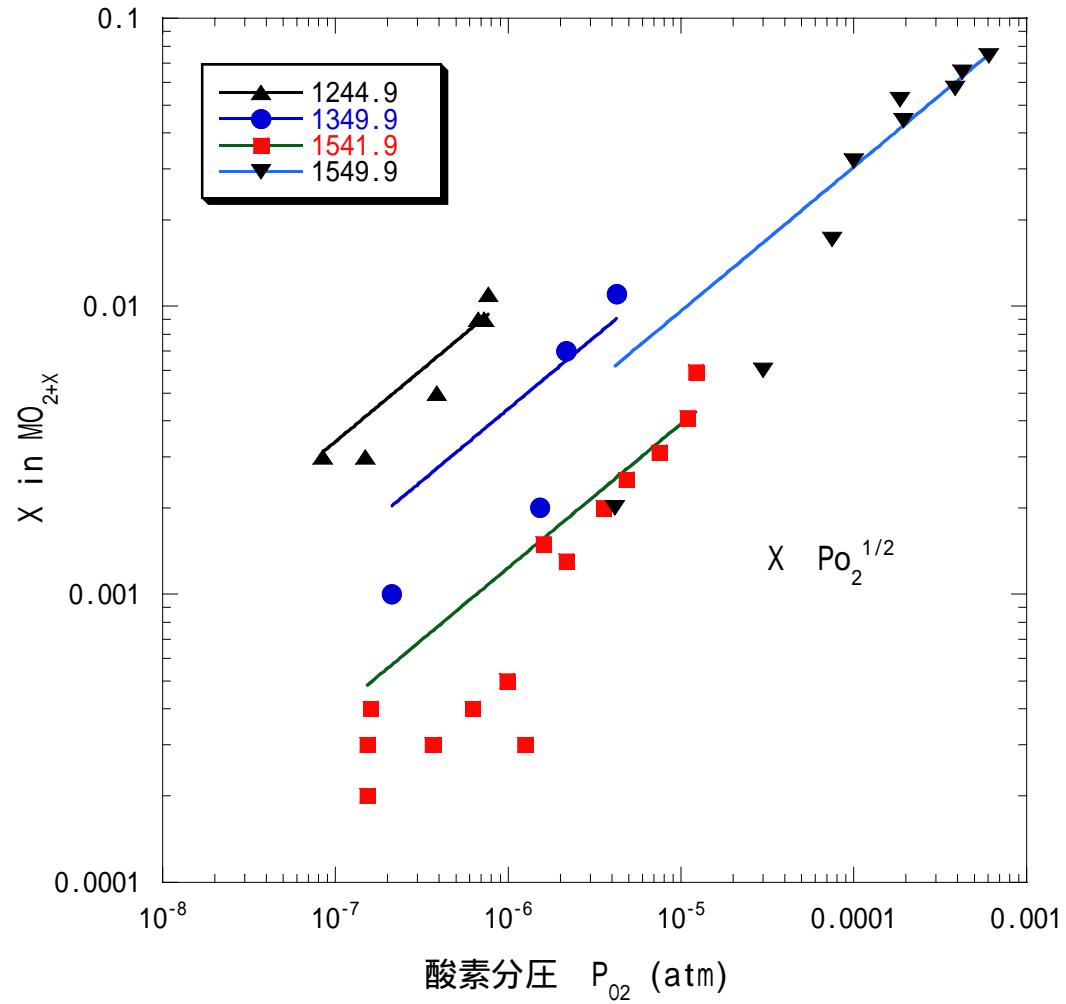


図20 31%Pu-MOX(Chilton[14])の $X$ と $P_{O_2}$ の関係( $X \propto P_{O_2}^{1/2}$ 領域)

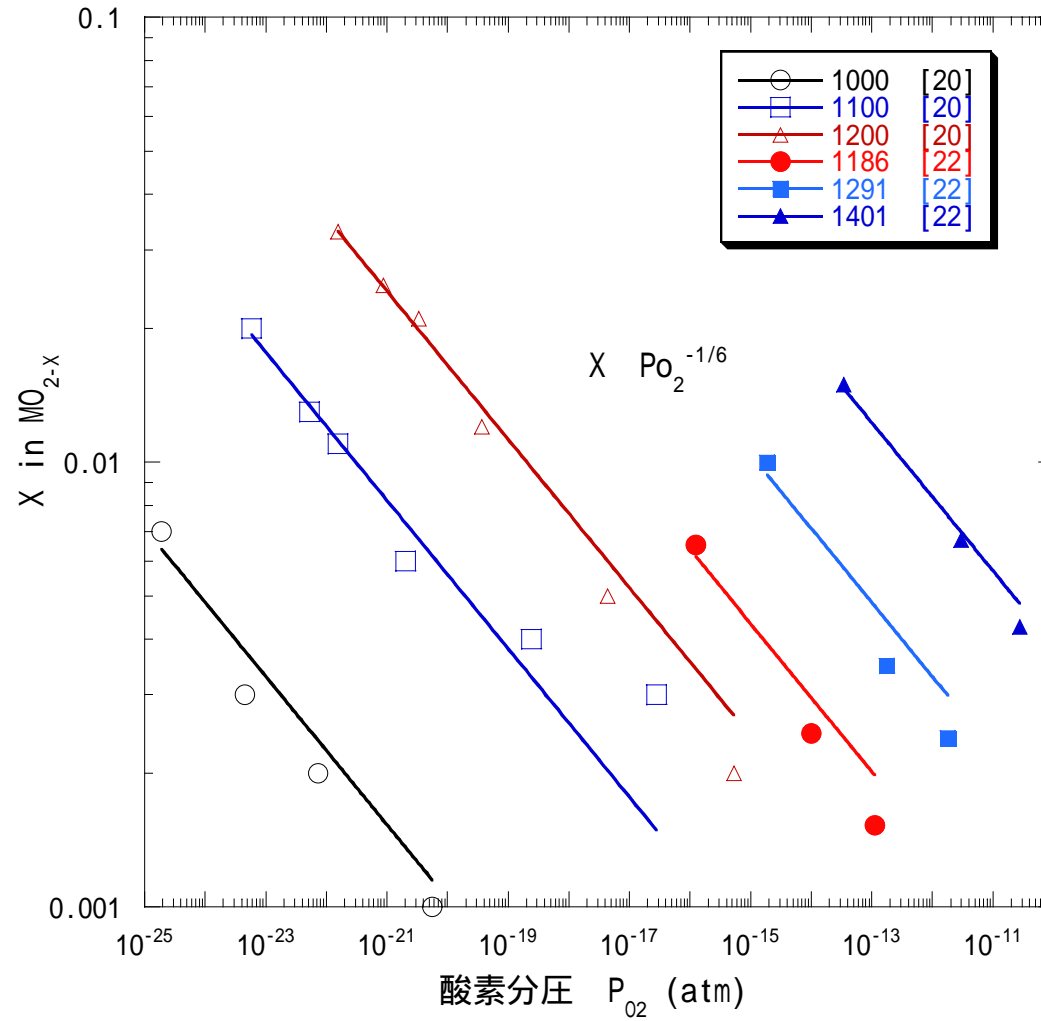


図21 10%Pu-MOX(Woodley,Sorensen)の $X$ と $P_{\text{O}_2}$ の関係( $X \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 領域)

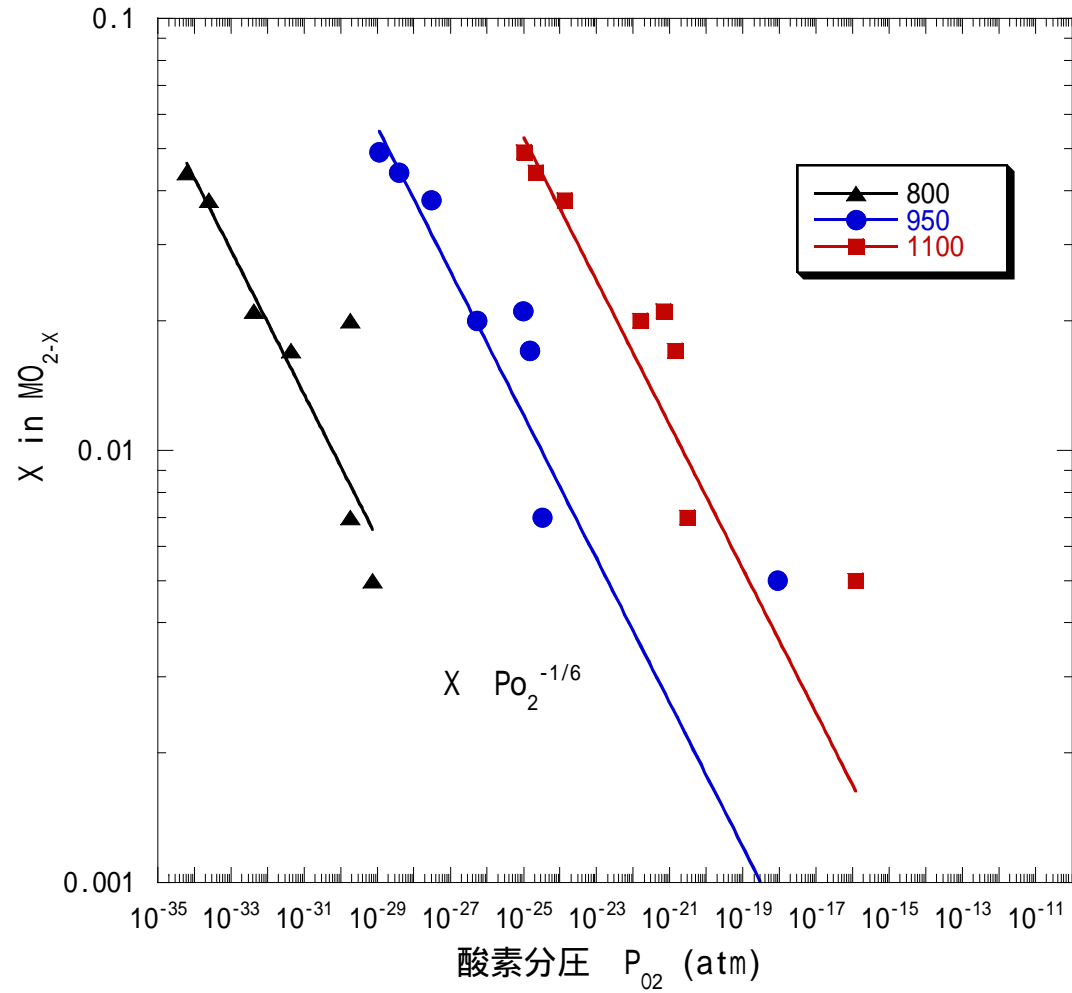


図22 11%Pu-MOX(Markin[13])の $X$ と $P_{O_2}$ の関係( $X \propto P_{O_2}^{-1/6}$ 領域)

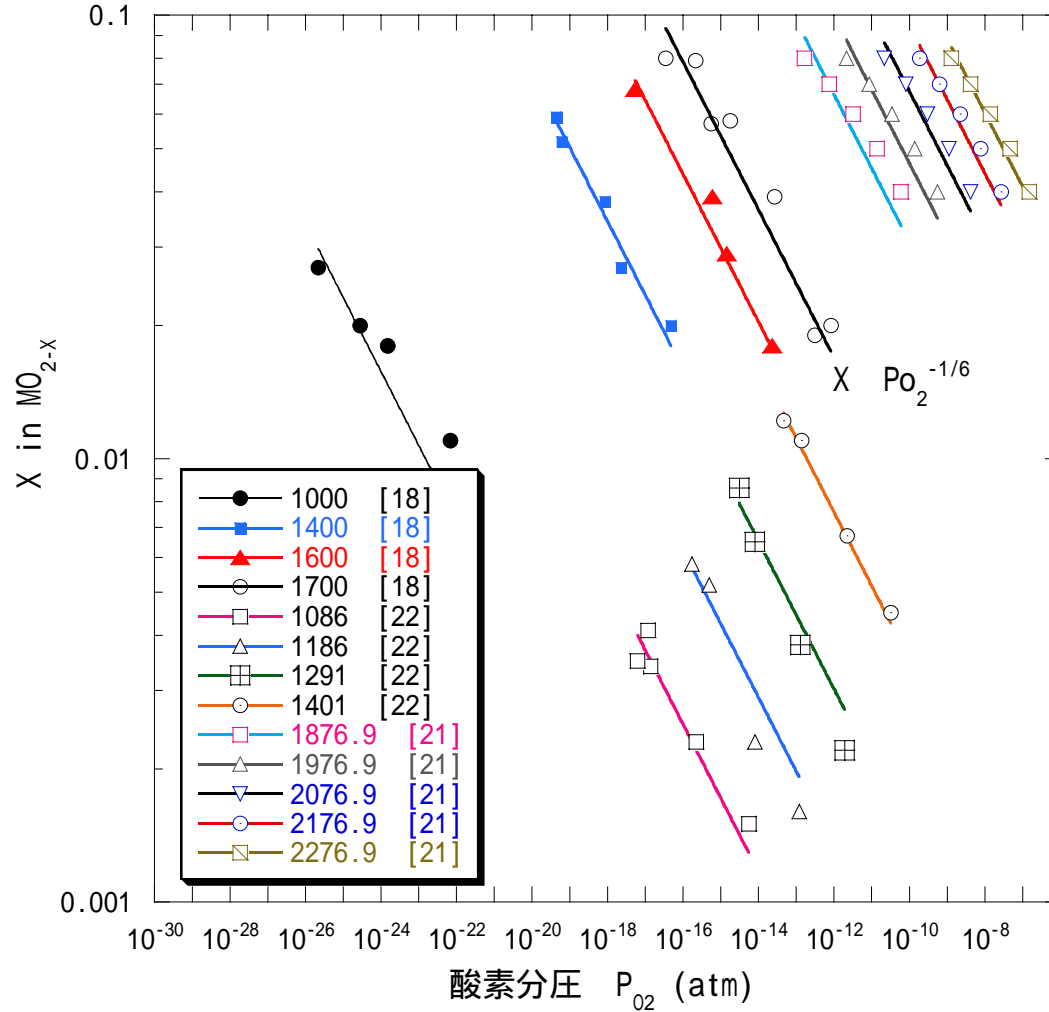


図23 20%Pu-MOX(Javed,Sorensen,Tetenbaum)のXとP<sub>O<sub>2</sub></sub>の関係 (X ∝ P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>-1/6</sup>領域)



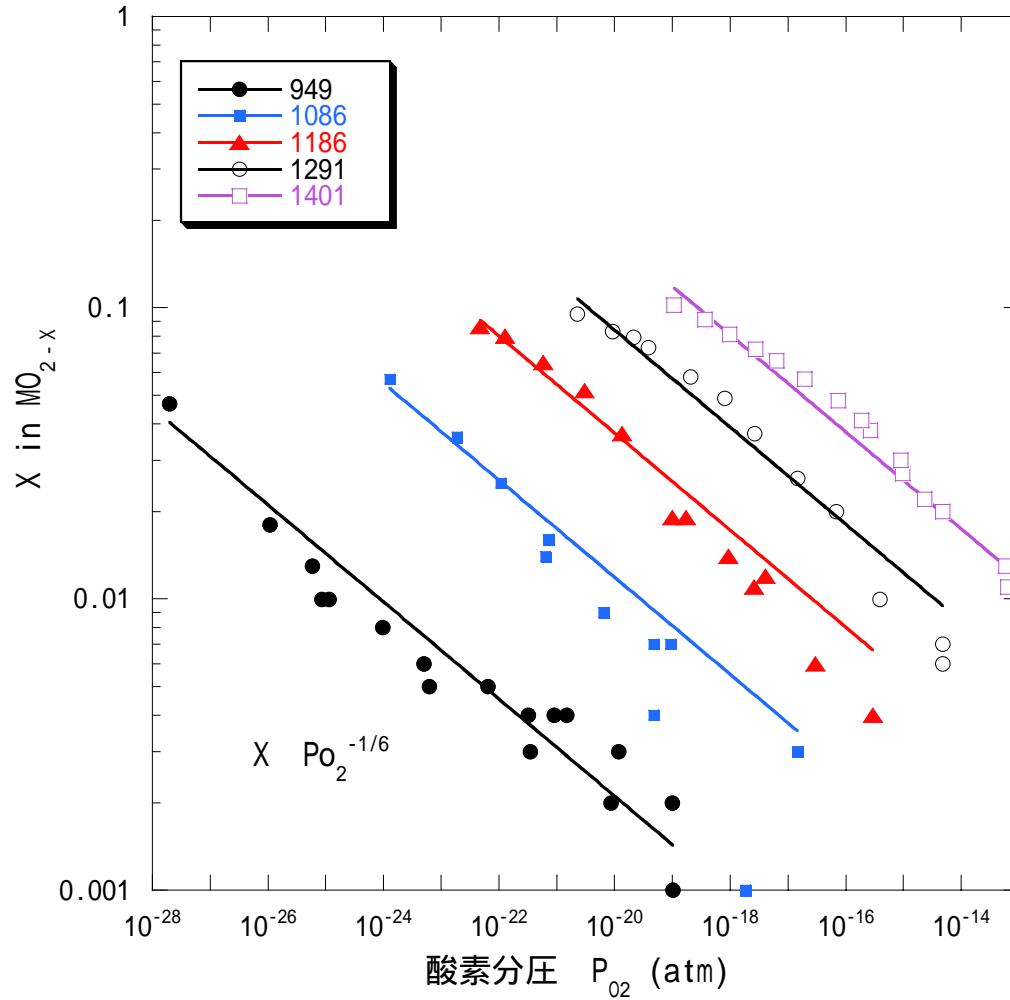


図24 25%Pu-MOX(Woodley[20])の $X$ と $P_{\text{O}_2}$ の関係( $X \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 領域)

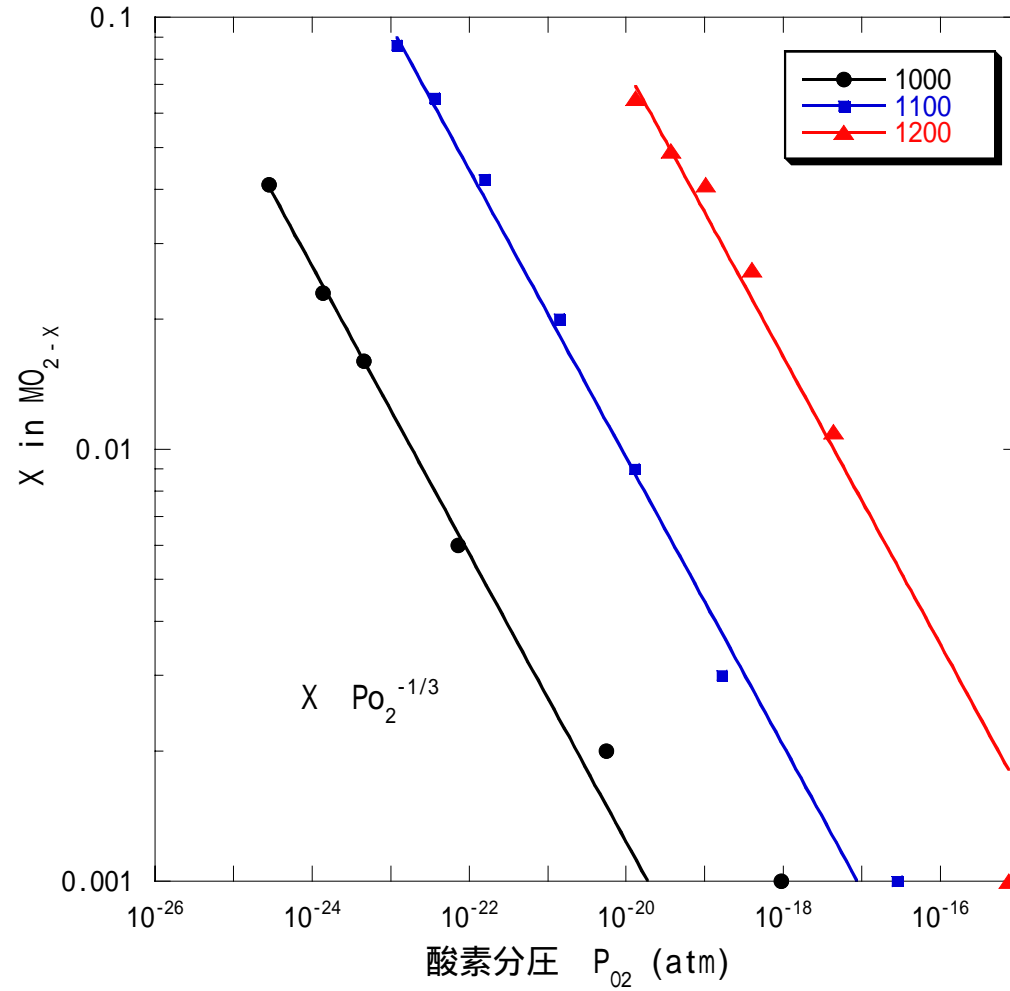


図25 40%Pu-MOX(Woodley[20])の $X$ と $P_{\text{O}_2}$ の関係( $X \sim P_{\text{O}_2}^{-1/3}$ 領域)

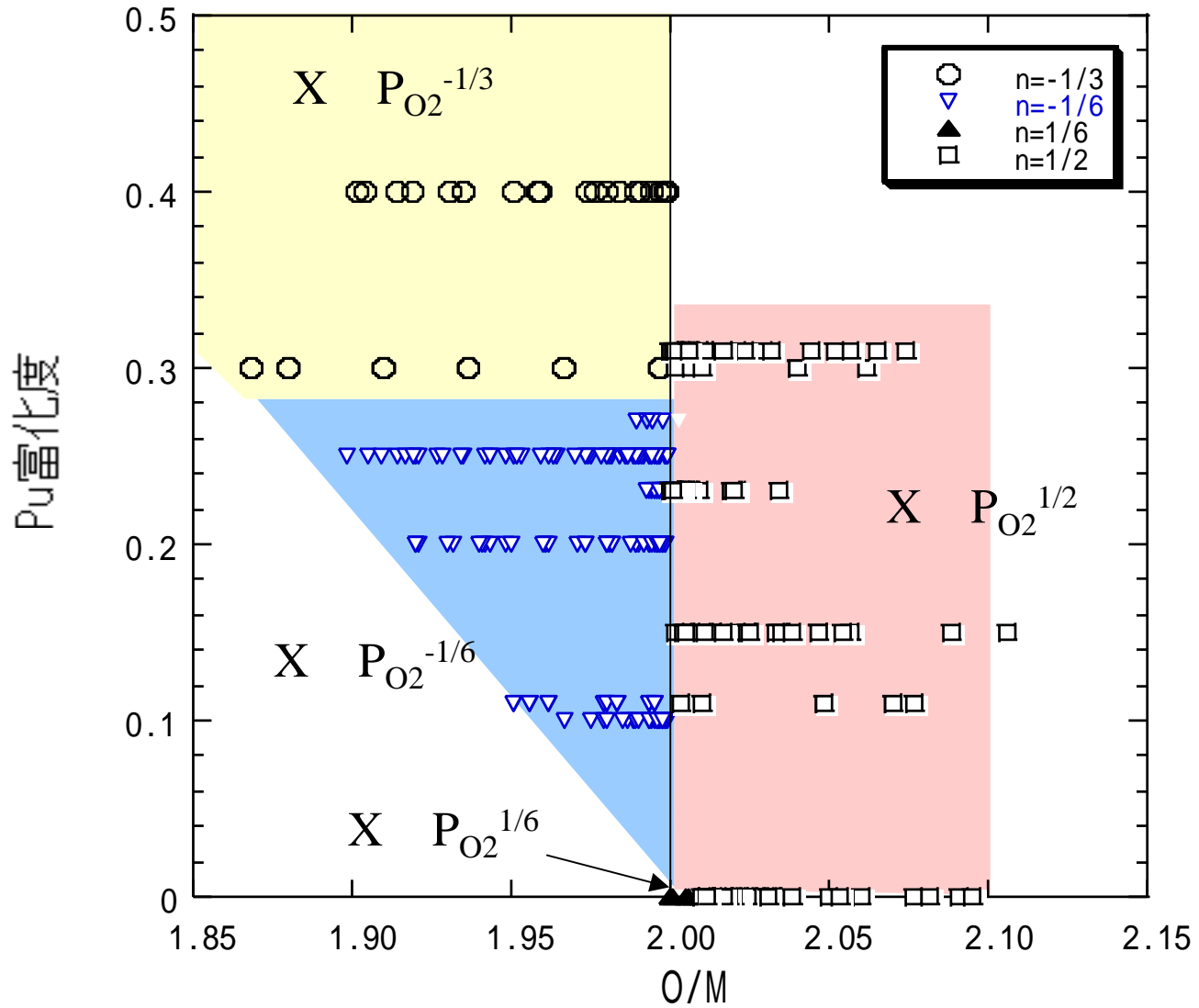


図26  $MO_{2\pm X}$ におけるXと $P_{O_2}$ の関係

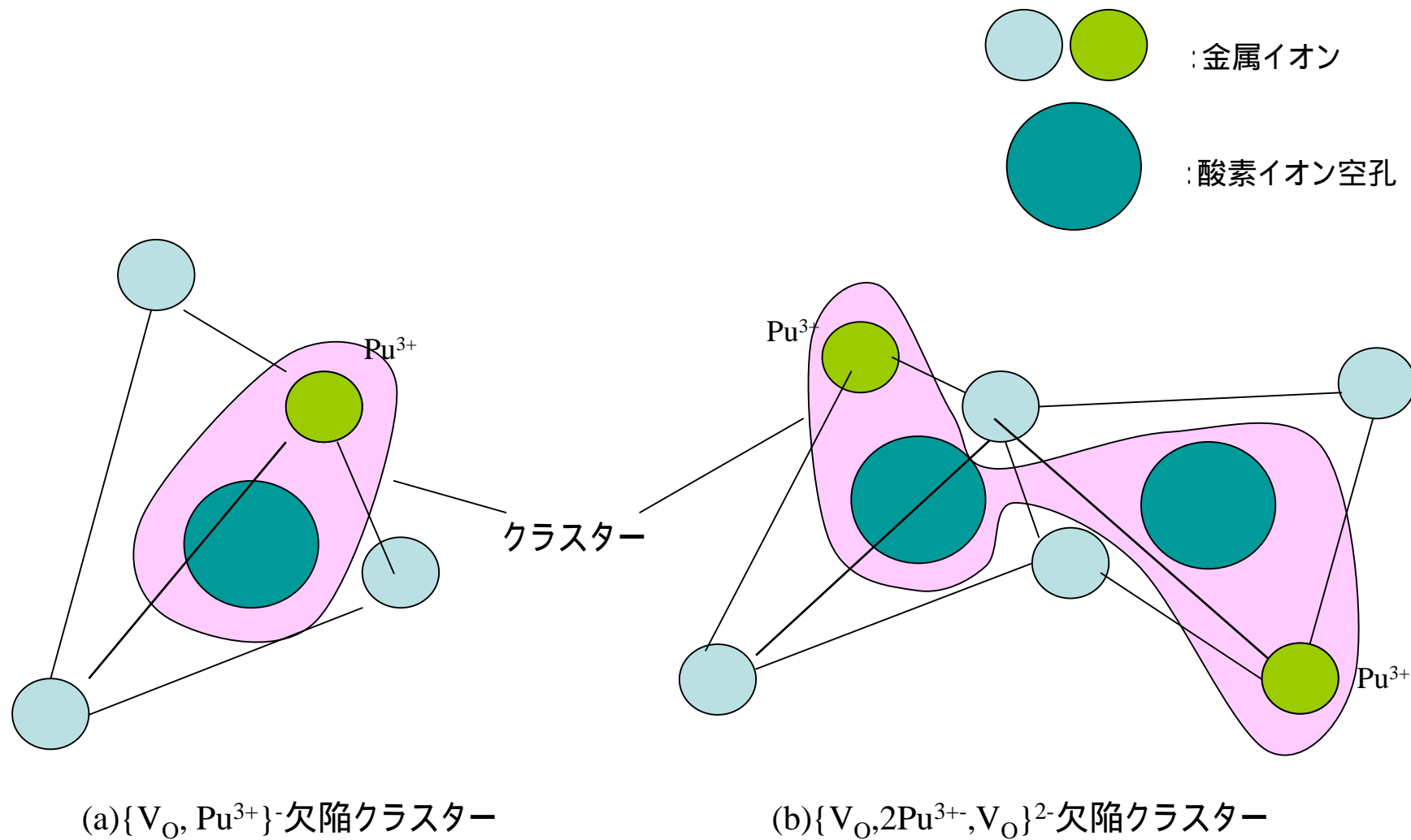


図27 欠陥構造の模式図

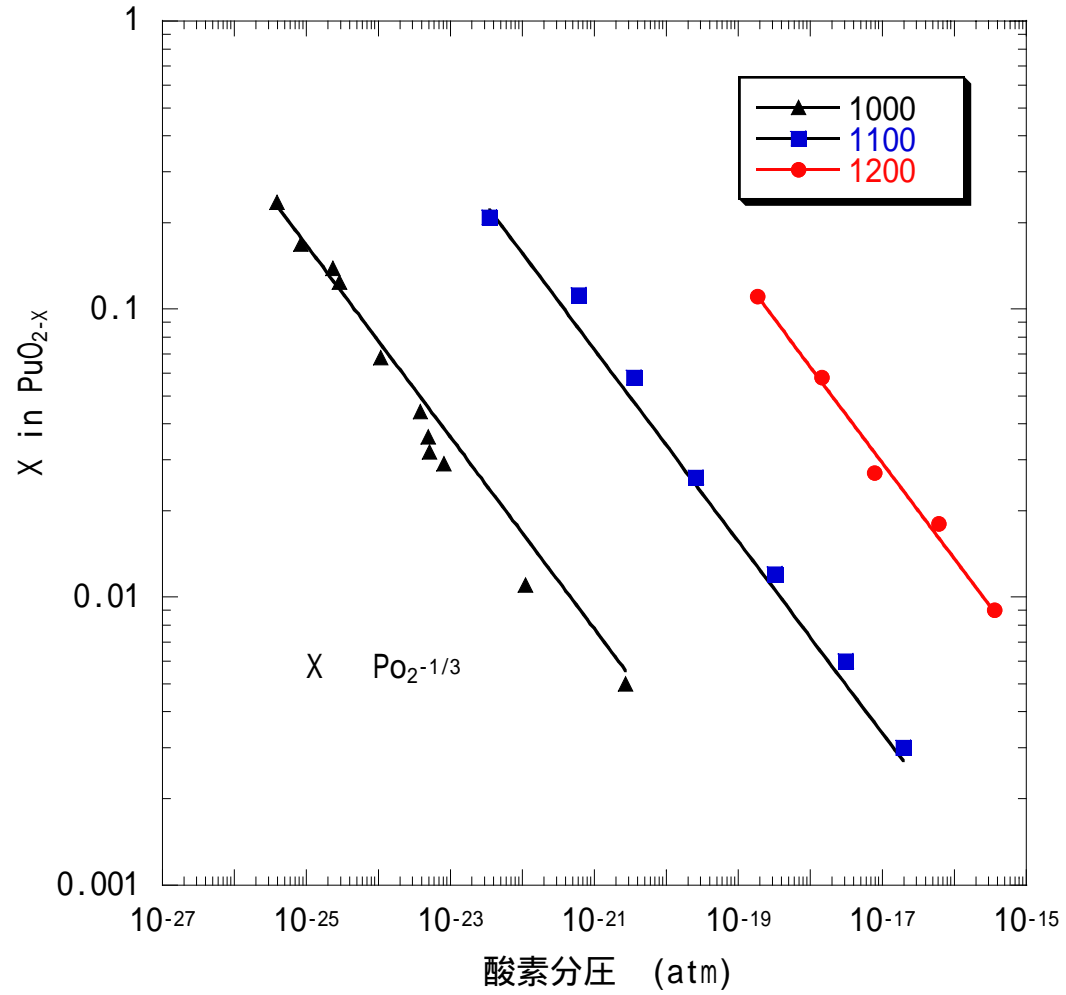


図28  $\text{PuO}_{2-x}$ (Woodley[20])の $X$ と $P_{\text{O}_2}$ の関係

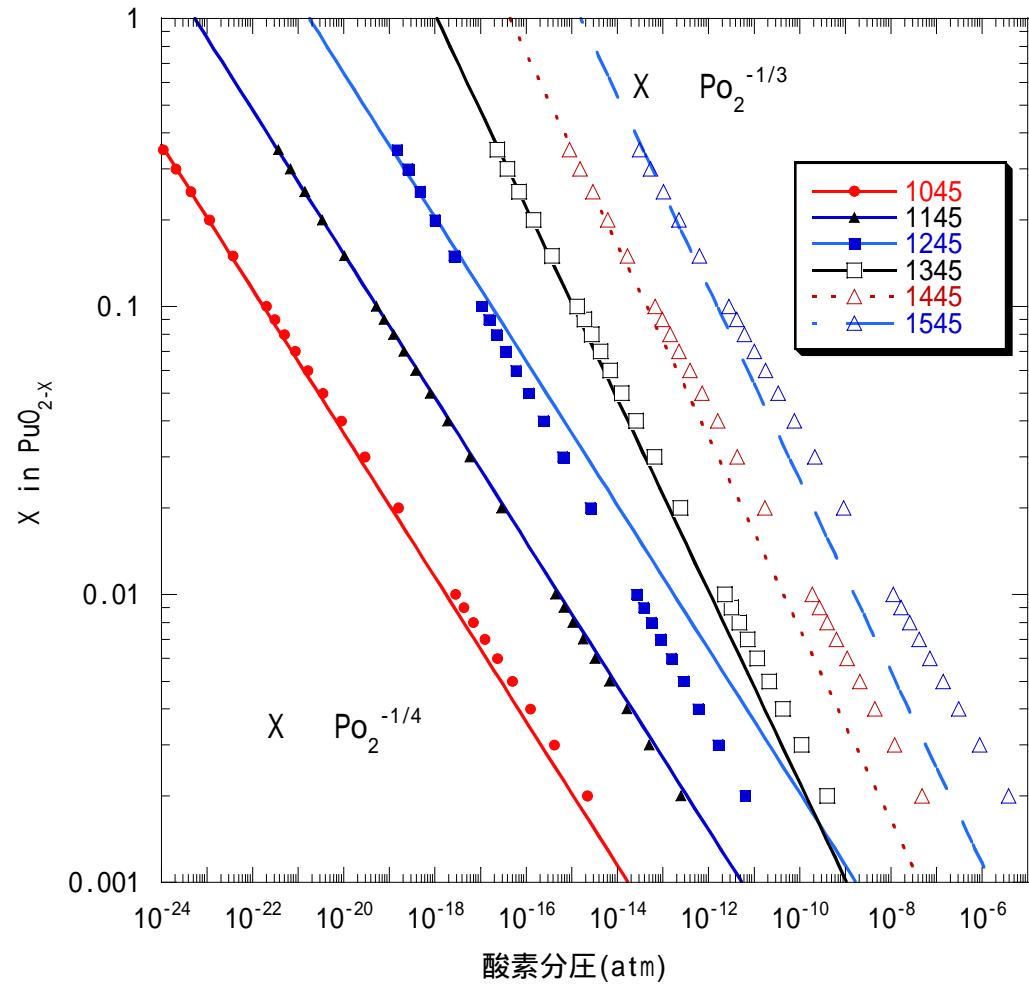


図29  $\text{PuO}_{2-x}$ (Atlas)の $X$ と $P_{\text{O}_2}$ の関係

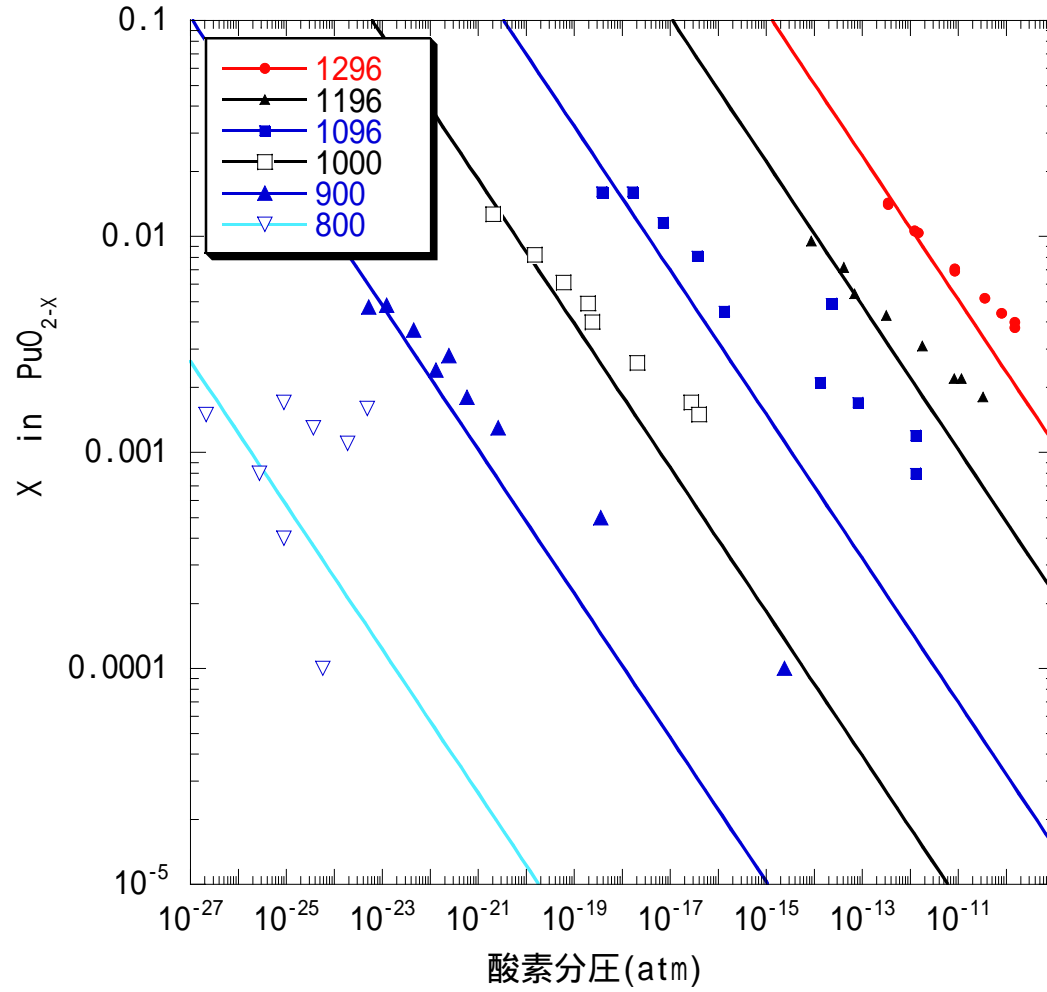


図30  $\text{PuO}_{2-x}$ (Swanson)の $X$ と $P_{\text{O}_2}$ の関係

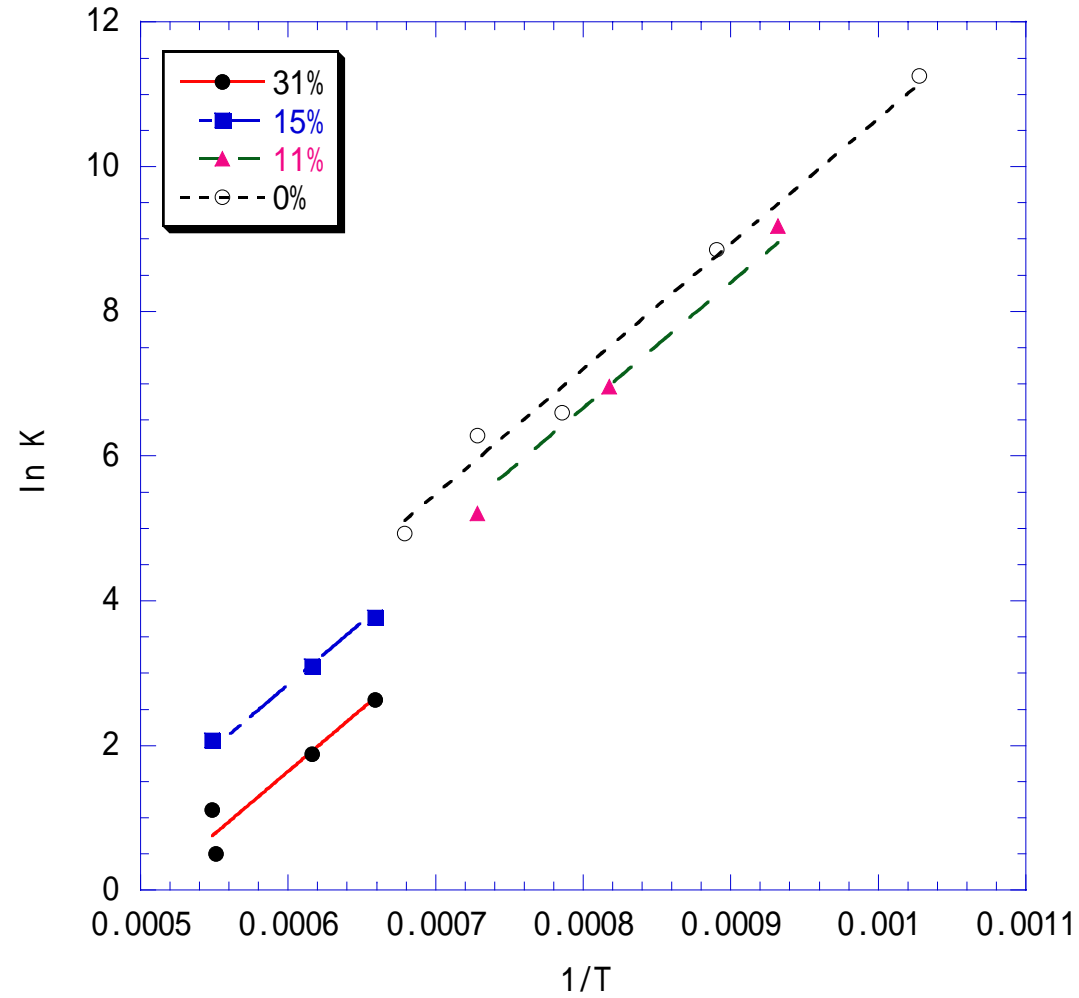


図31  $(\text{Pu,U})\text{O}_{2+X}$  における  $\ln K$  と  $1/T$  の関係 ( $X = \text{Po}_2^{1/2}$  領域)



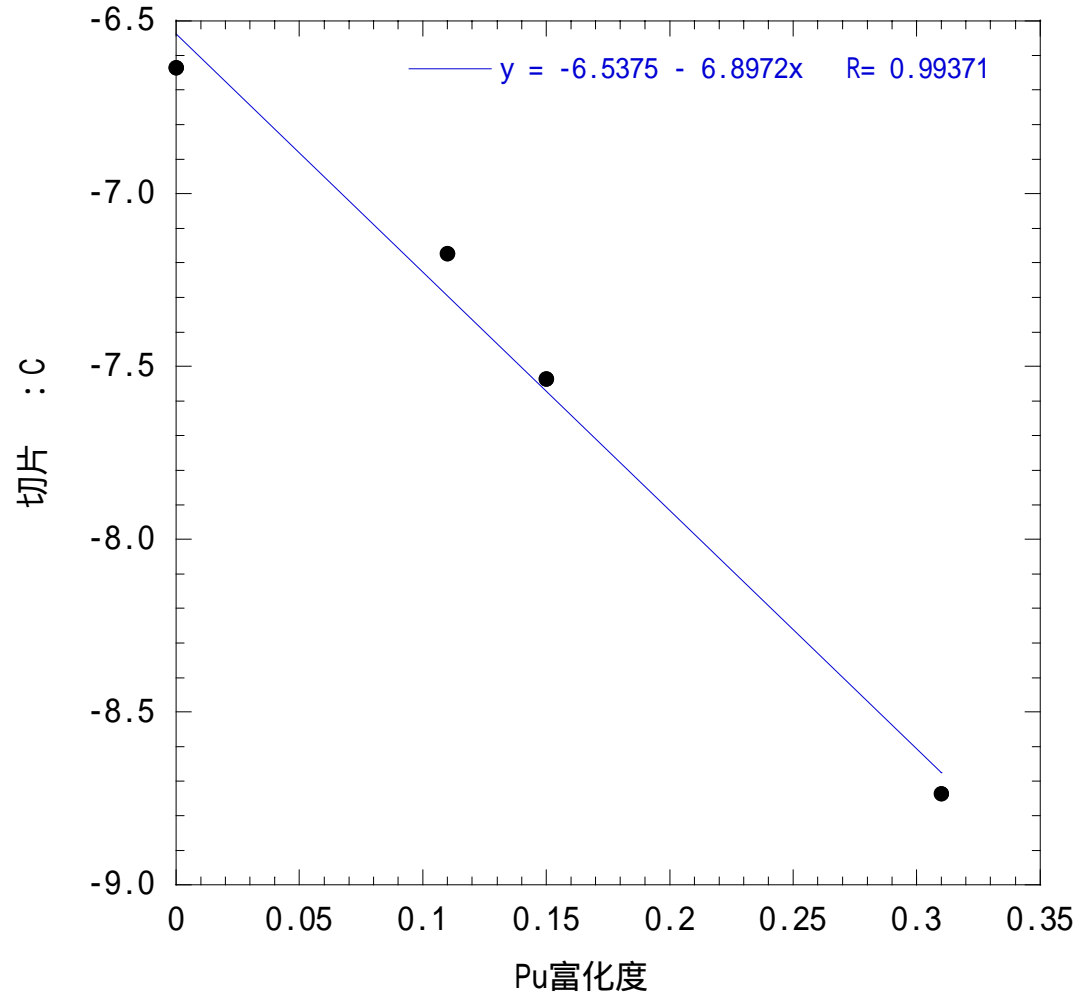


図32  $\ln K_{1/2} = 17300/T + C$ におけるCとPu富化度の関係

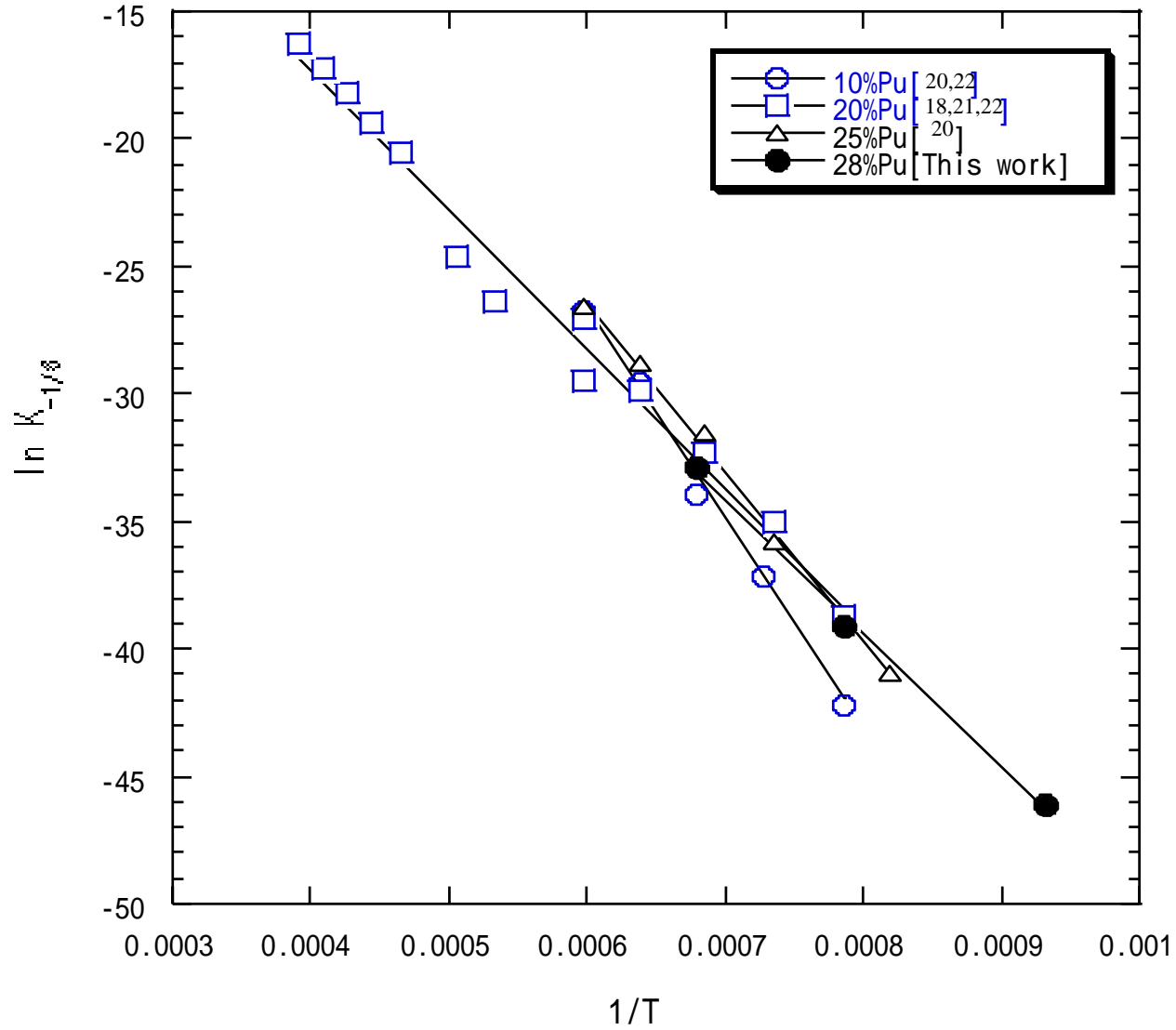


図33  $(\text{Pu,U})\text{O}_{2-x}$ における $\ln K_{-1/6}$ と $1/T$ の関係

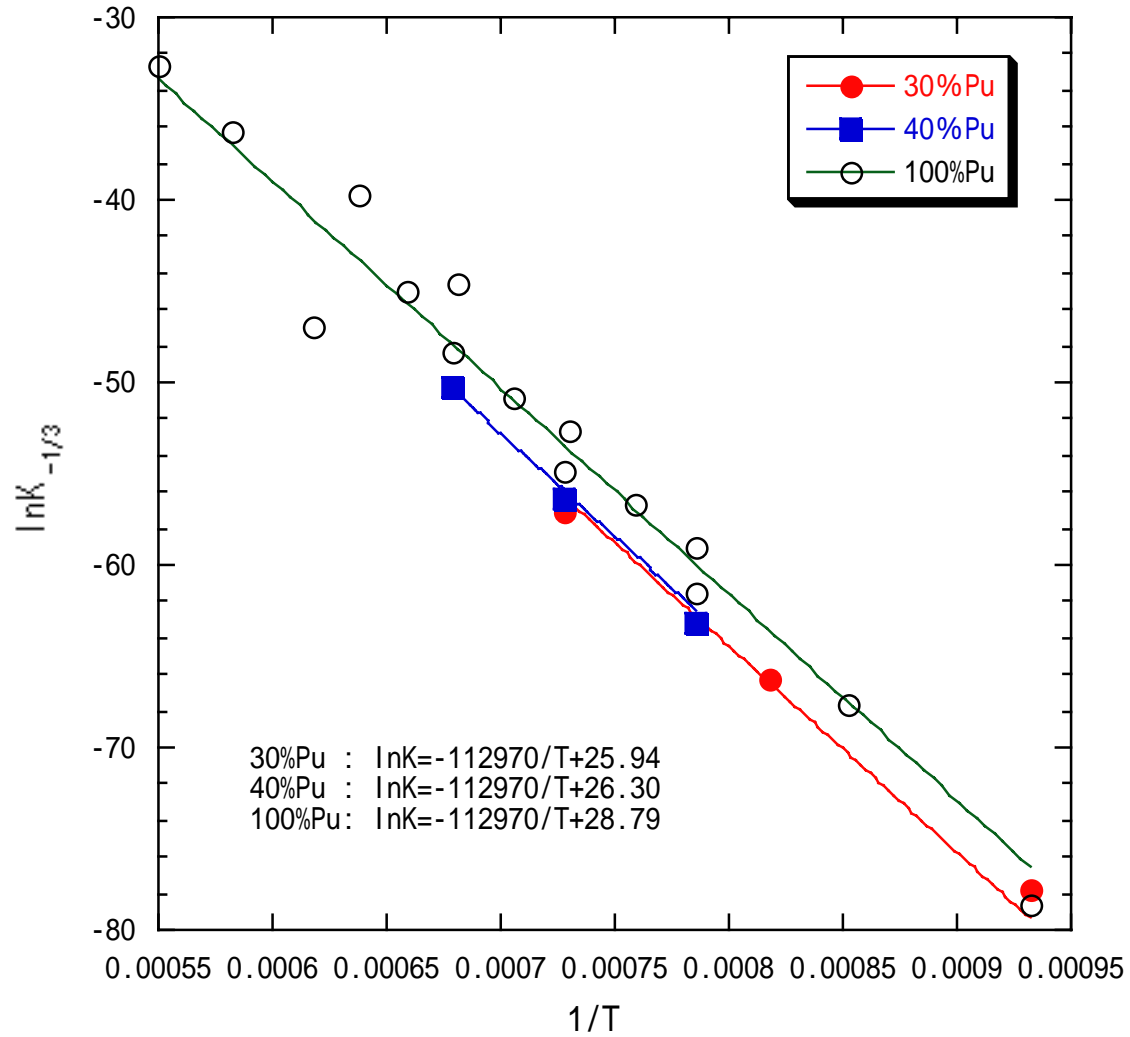


図34 (Pu,U)O<sub>2-x</sub>におけるlnK<sub>-1/3</sub>と1/Tの関係

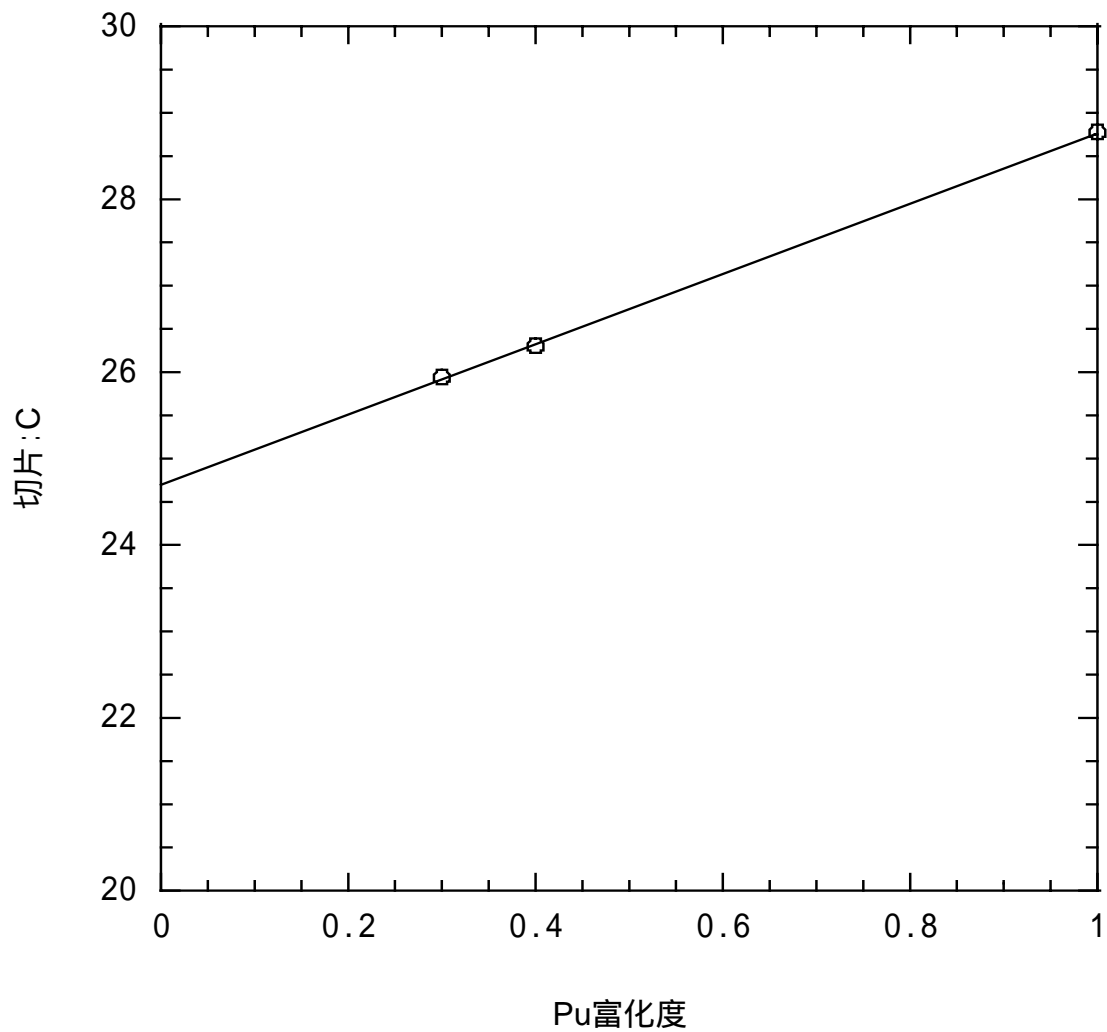


図35  $\ln K_{-1/3} = 17300/T + C$ におけるCとPu富化度の関係

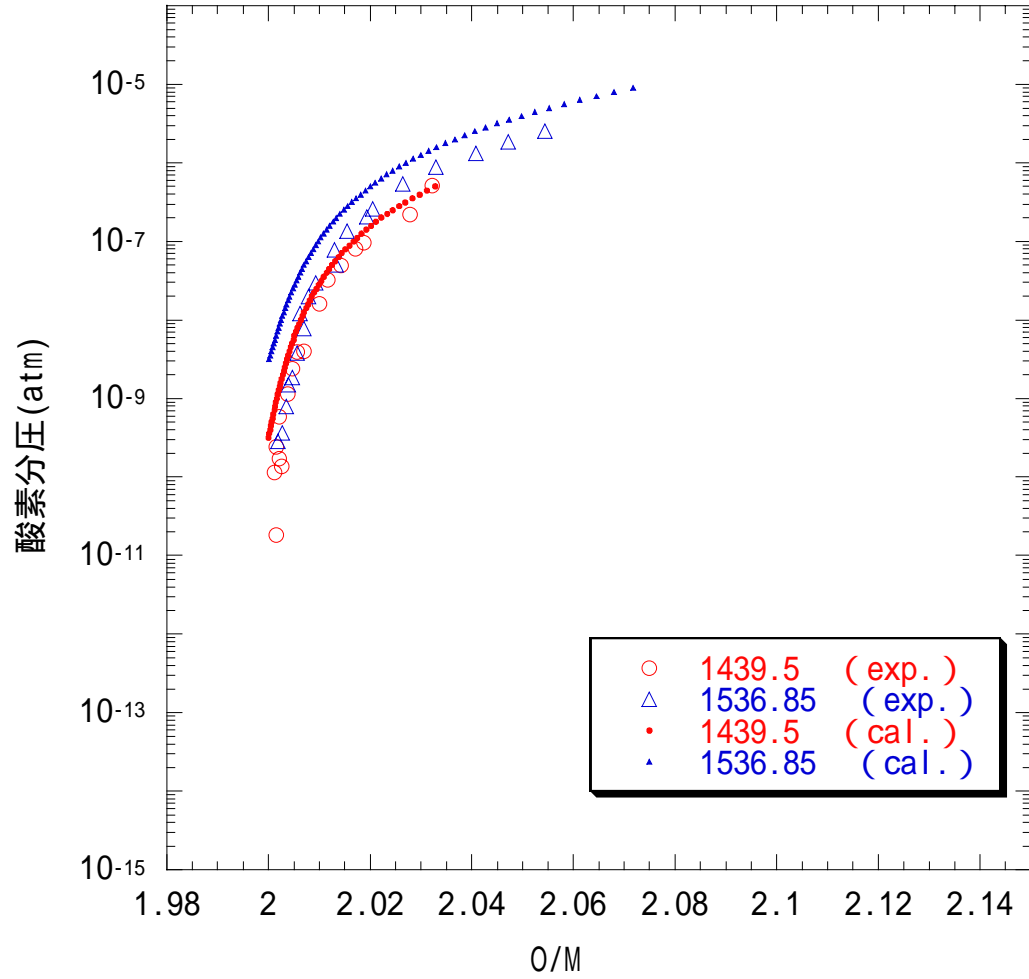


図36 Chilton( $\text{UO}_{2+x}$ )のデータと計算結果の比較

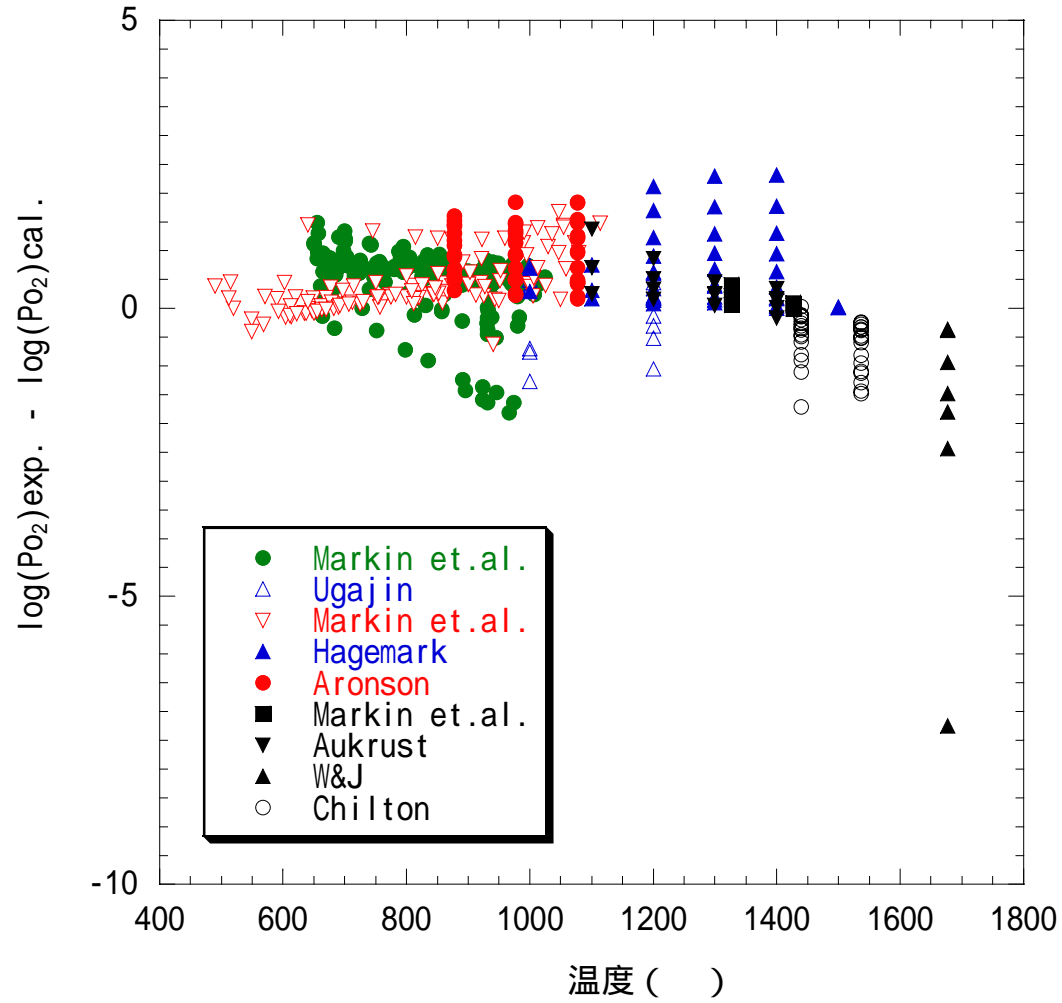


図37  $\text{UO}_{2+x}$  のデータと計算結果の比較 (温度依存性)

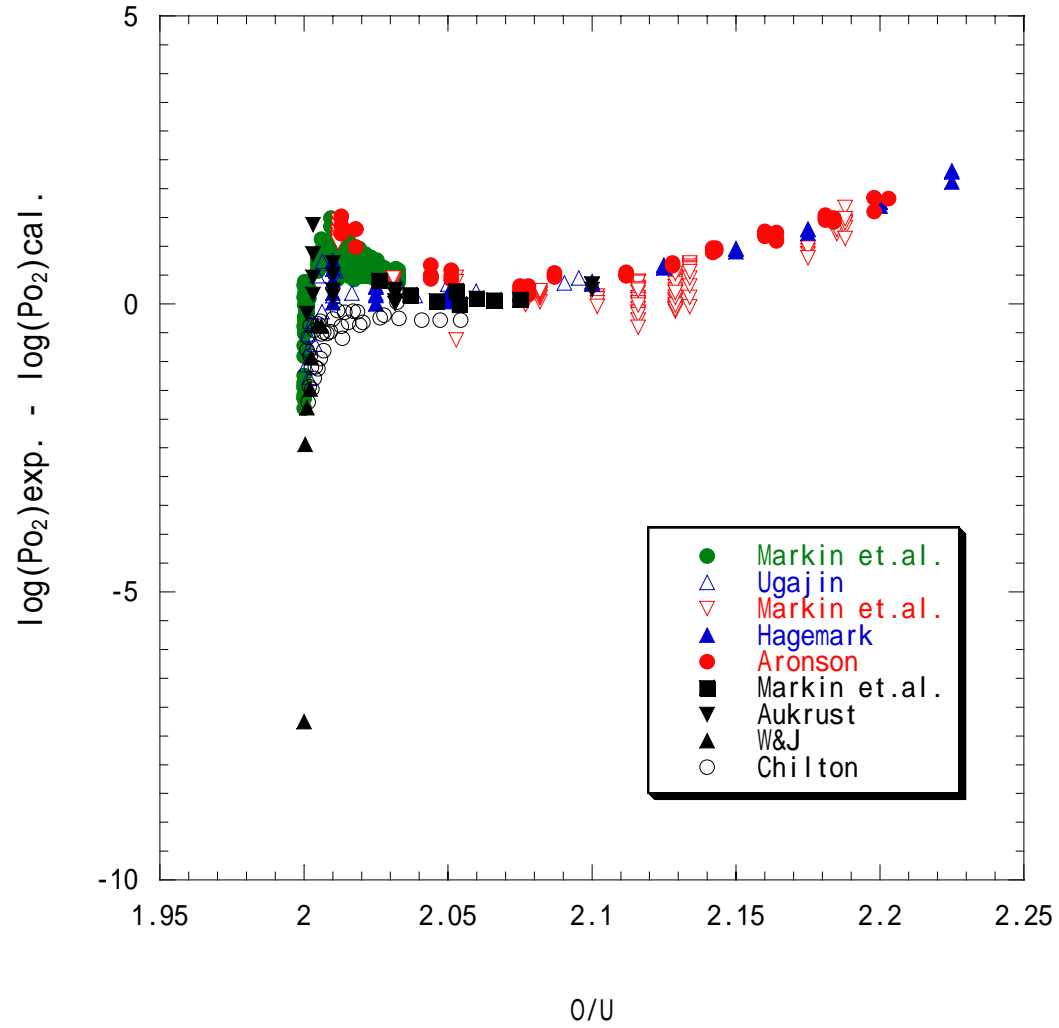


図38  $UO_{2+x}$  のデータと計算結果の比較 ( $O/U$ 依存性)

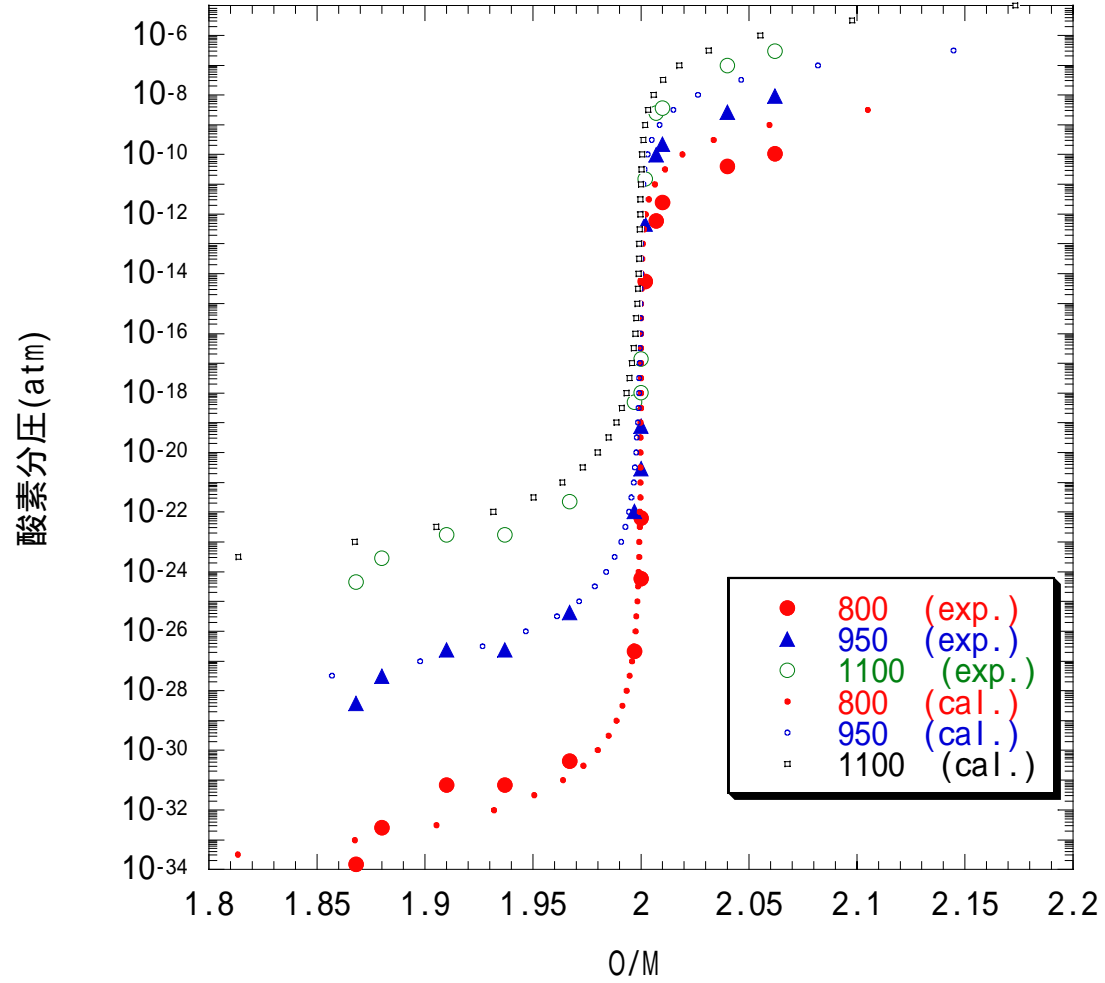


図39 Markin(30%Pu-MOX)のデータと計算結果の比較



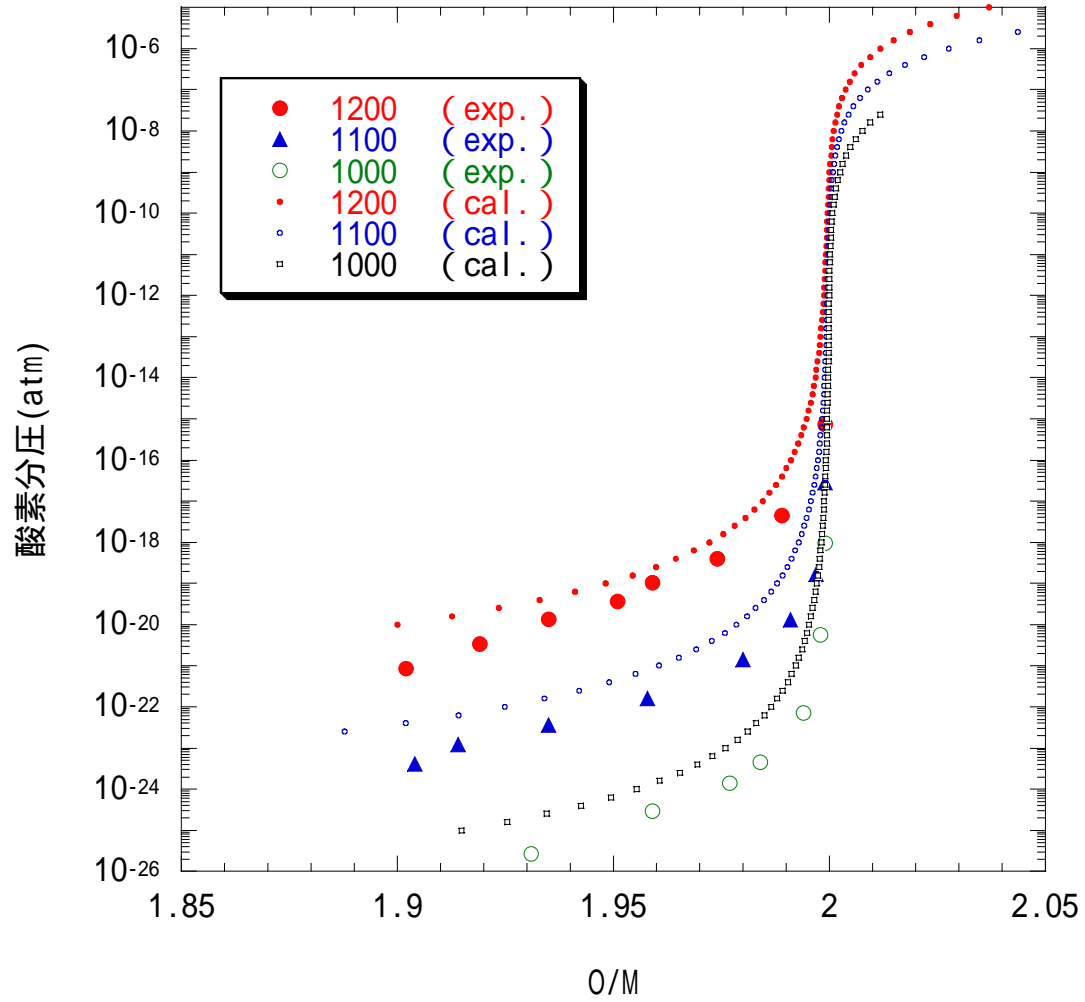


図40 Woodley(40%Pu-MOX)のデータと計算結果の比較

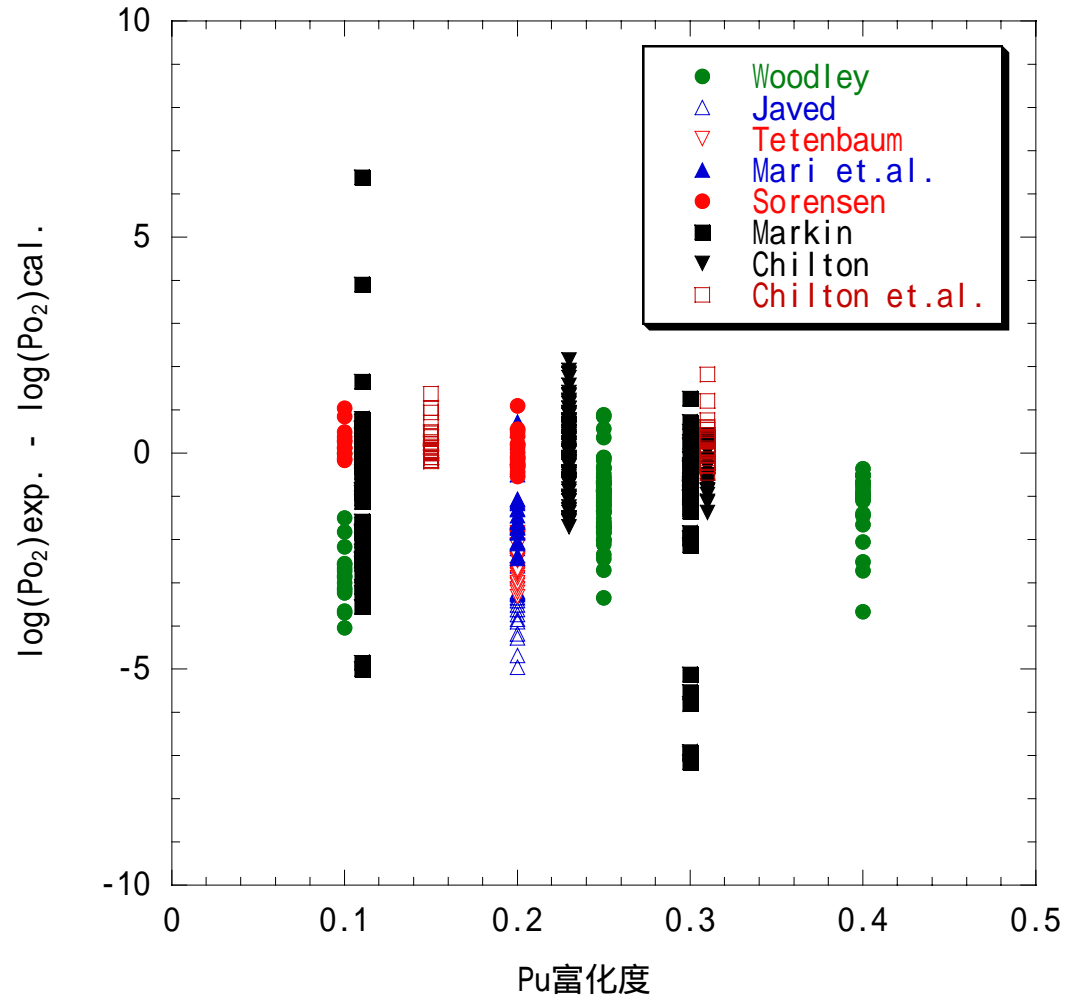


図41 MOXのデータと計算結果の比較(Pu富化度依存性)

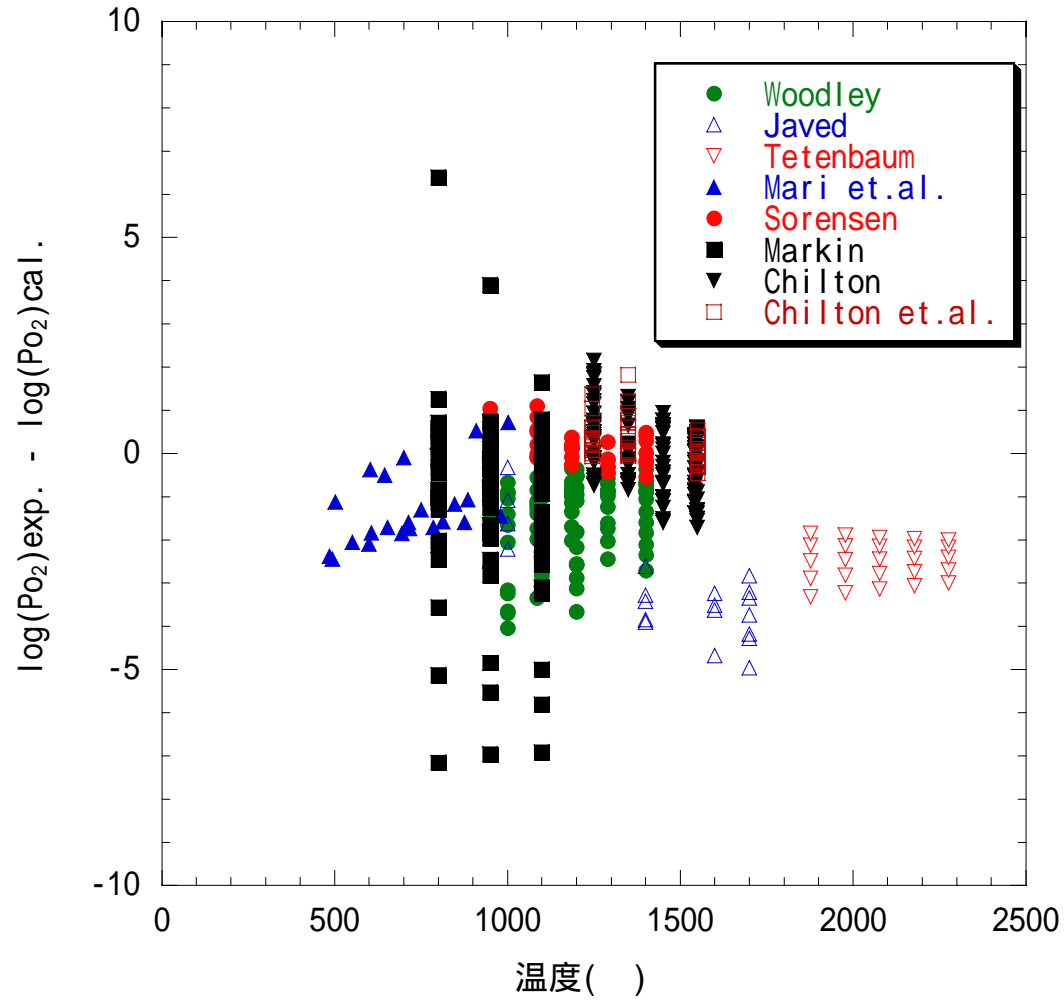


図42 MOXのデータと計算結果の比較(温度依存性)

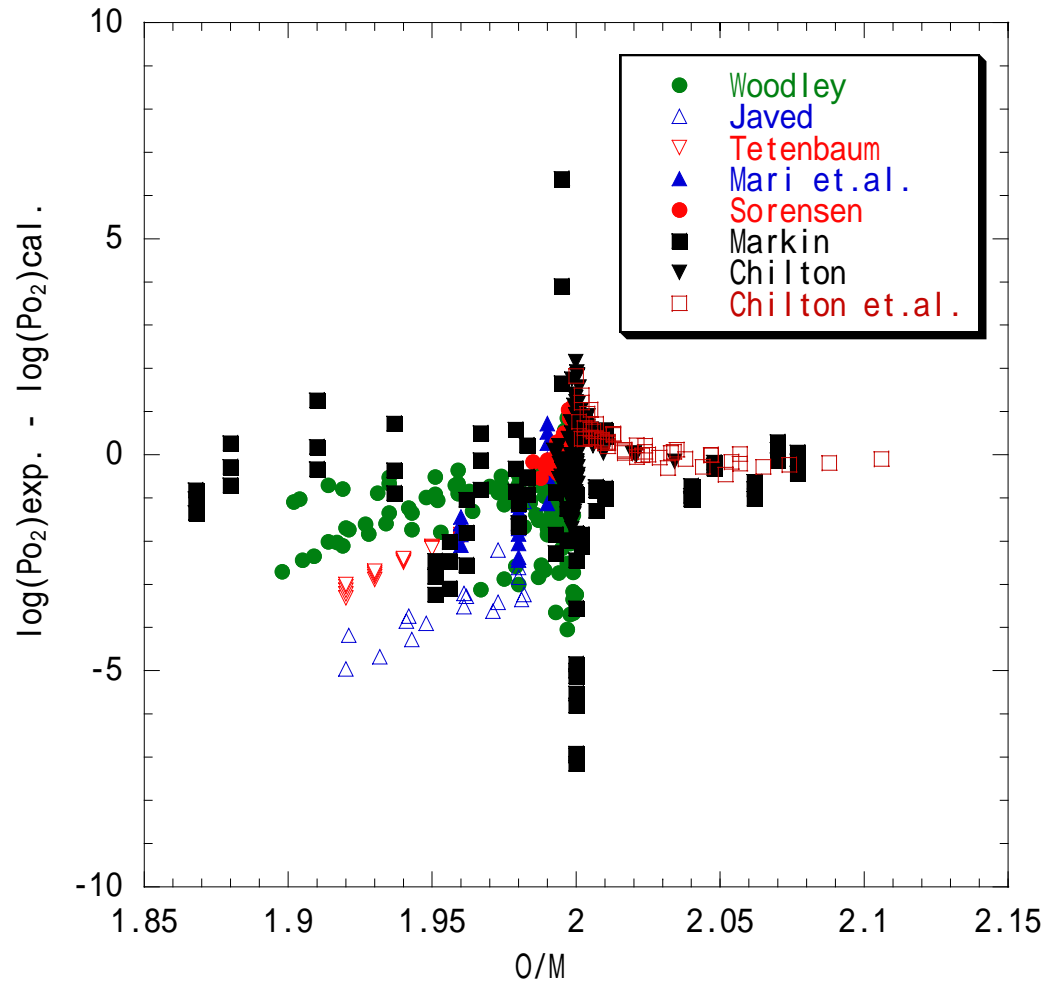


図43 MOXのデータと計算結果の比較(O/M依存性)

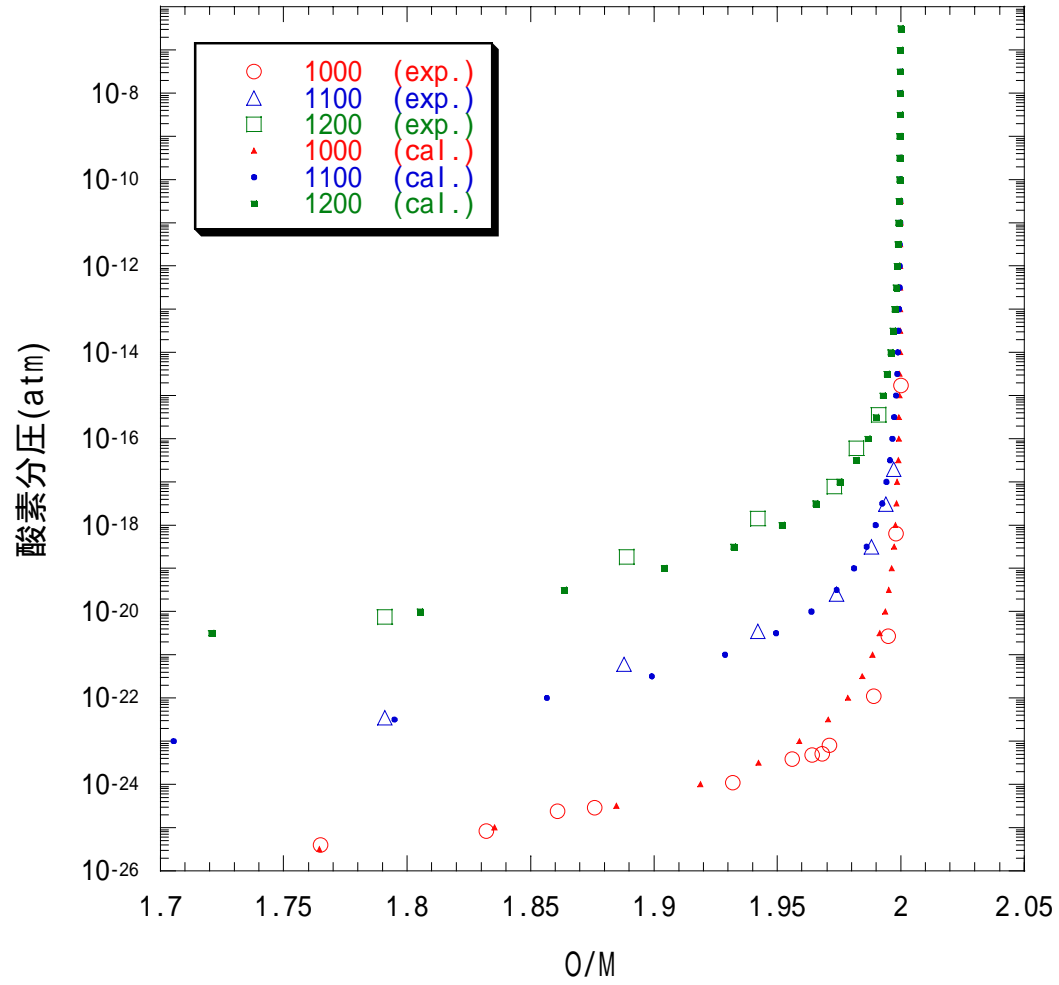


図44 Woodley( $\text{PuO}_{2-x}$ )のデータと計算結果の比較

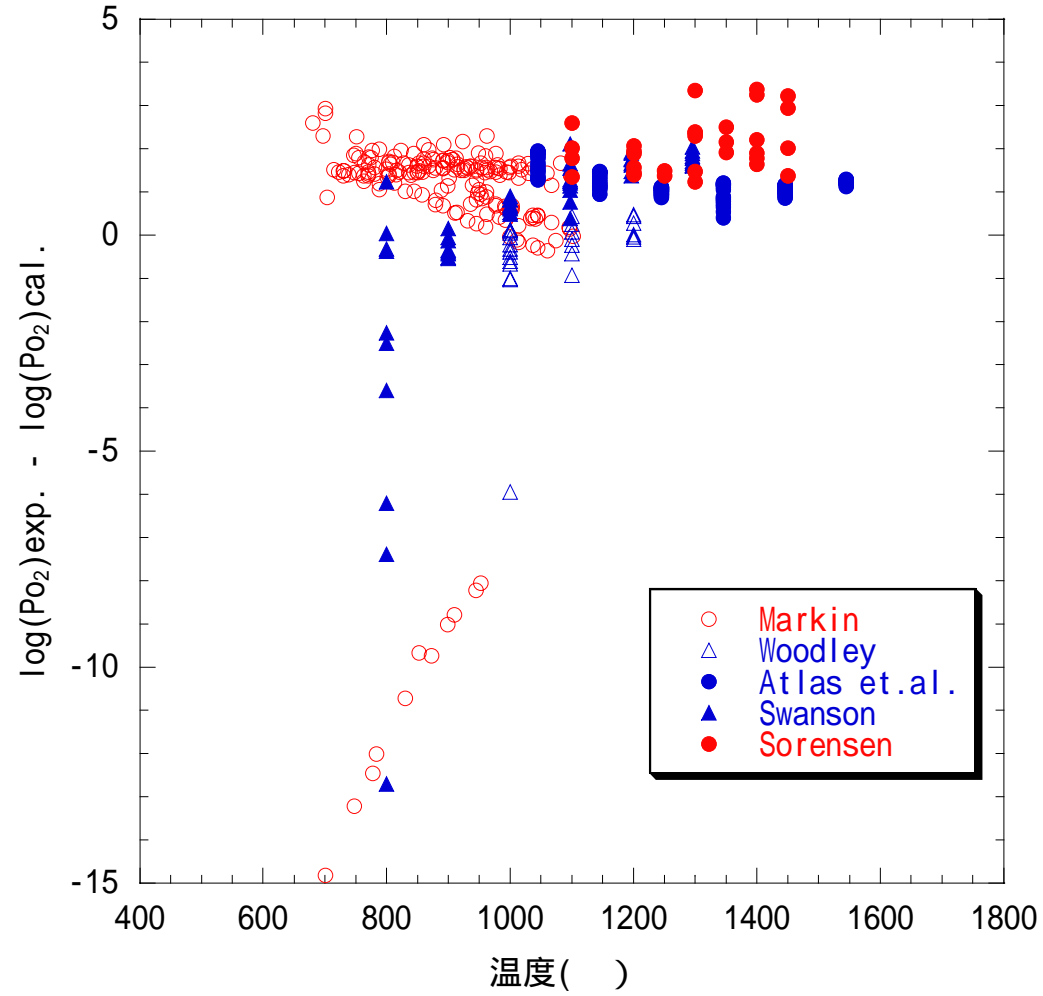


図45  $PuO_{2-x}$  のデータと計算結果の比較 (温度依存性)

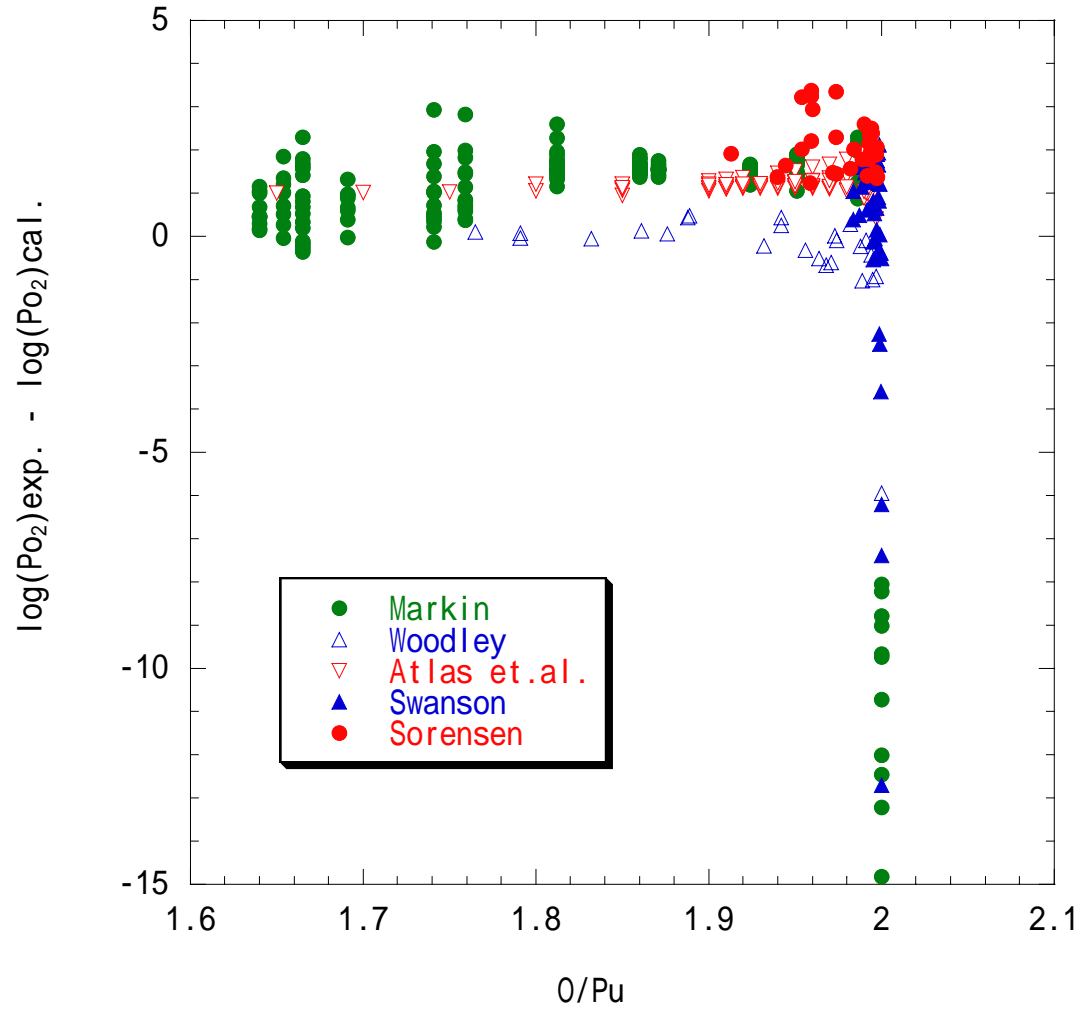


図46  $\text{PuO}_{2-x}$  のデータと計算結果の比較 (O/Pu依存性)

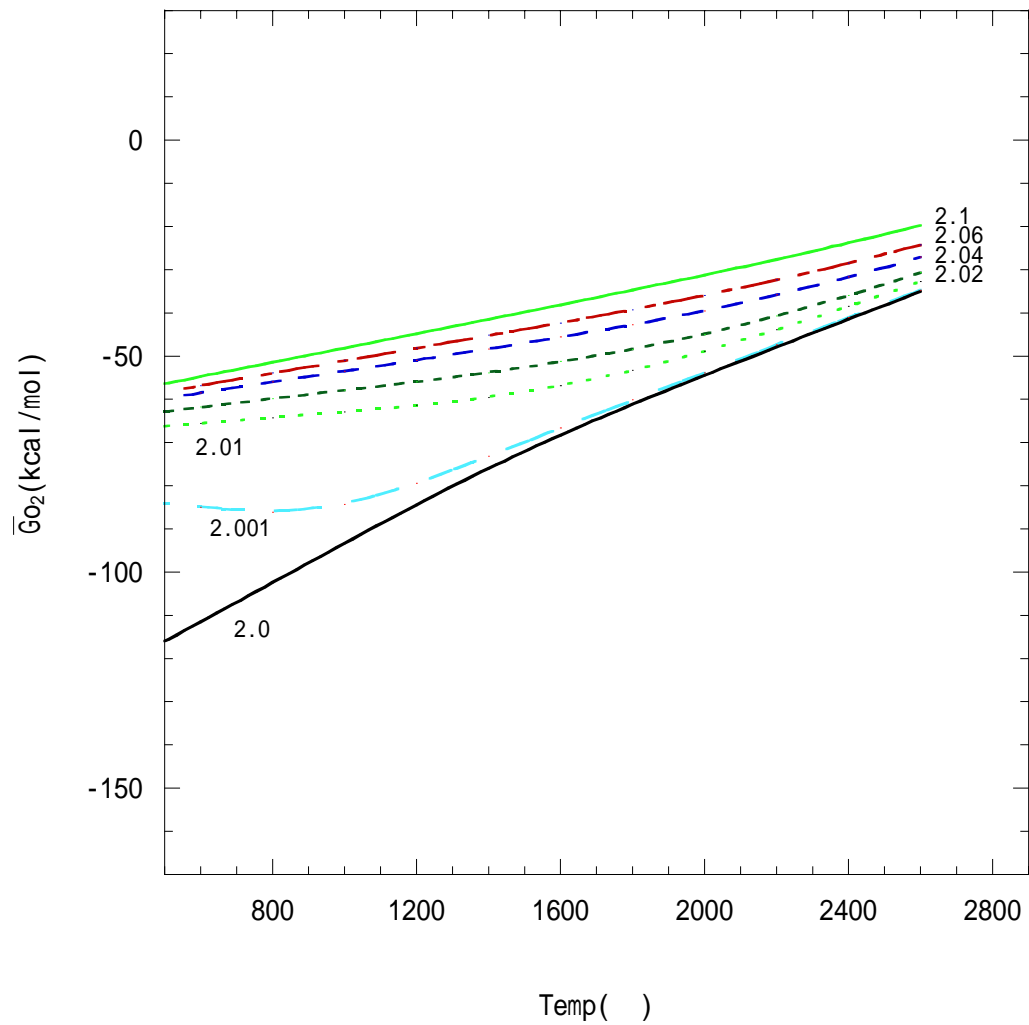


図47  $UO_{2+x}$  の酸素ポテンシャル



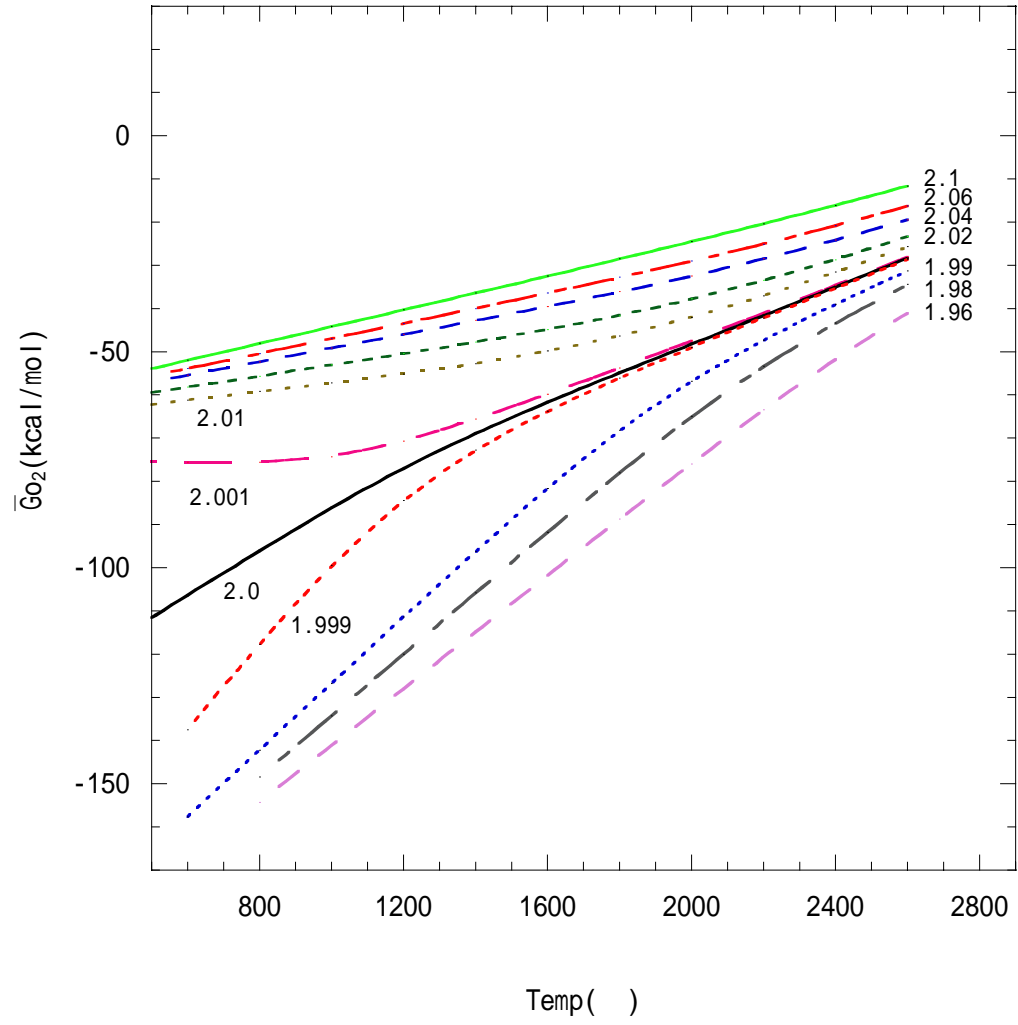


図48 10%Pu-MOXの酸素ポテンシャル

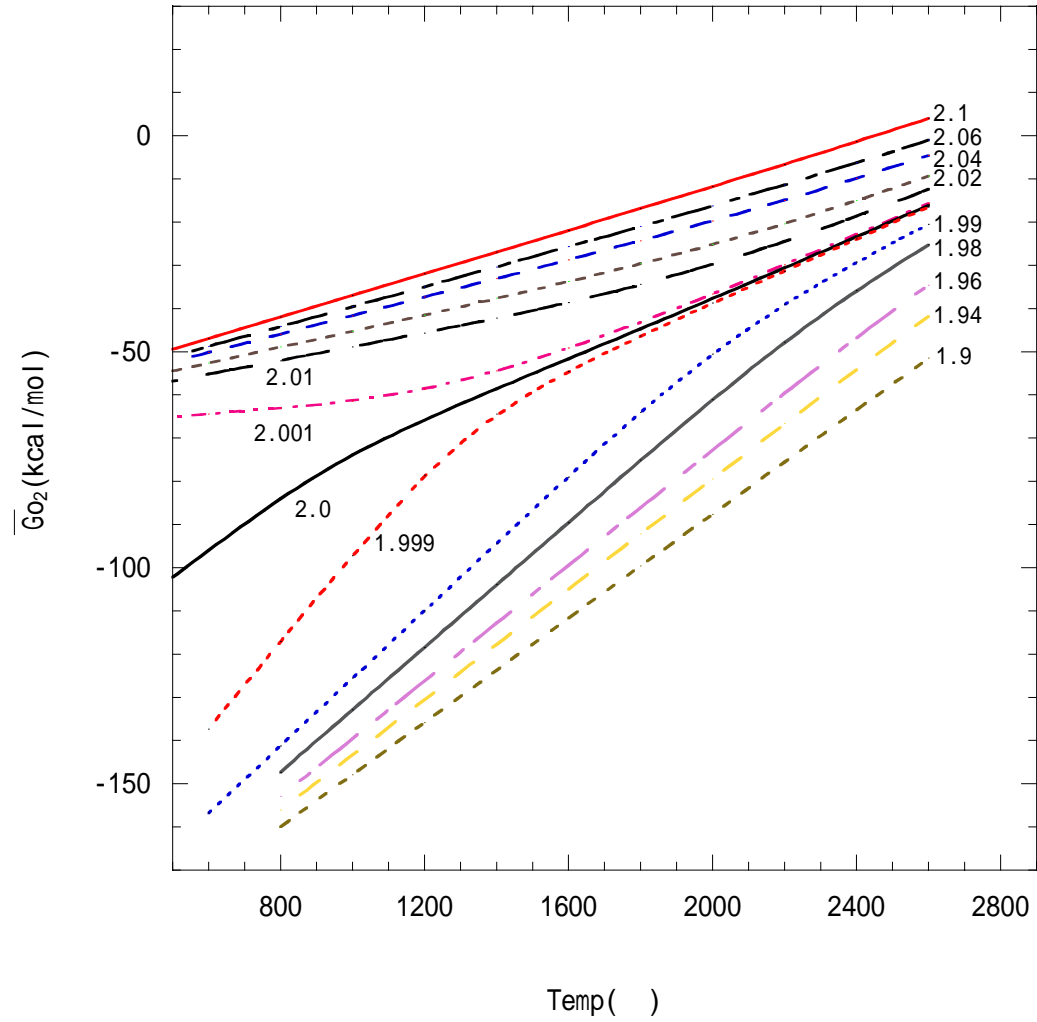


図49 30%Pu-MOXの酸素ポテンシャル

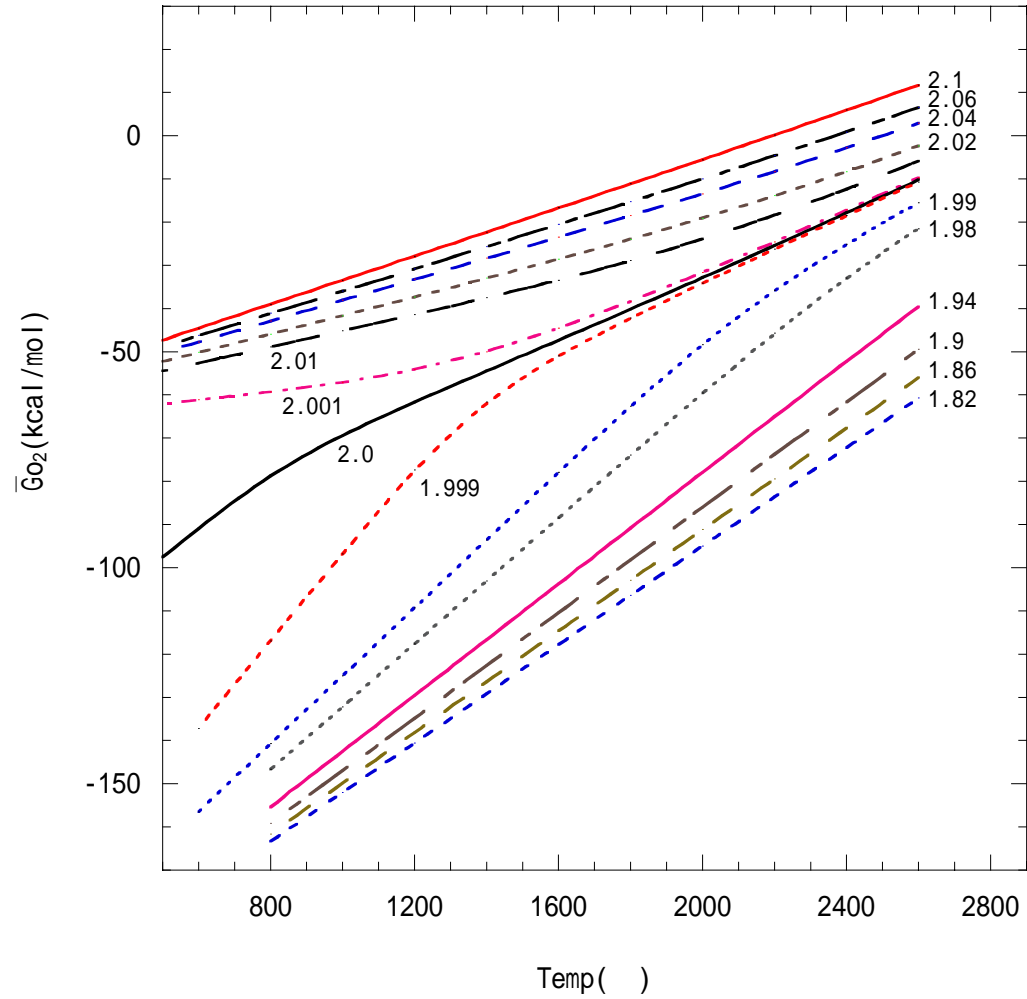


図50 40%Pu-MOXの酸素ポテンシャル

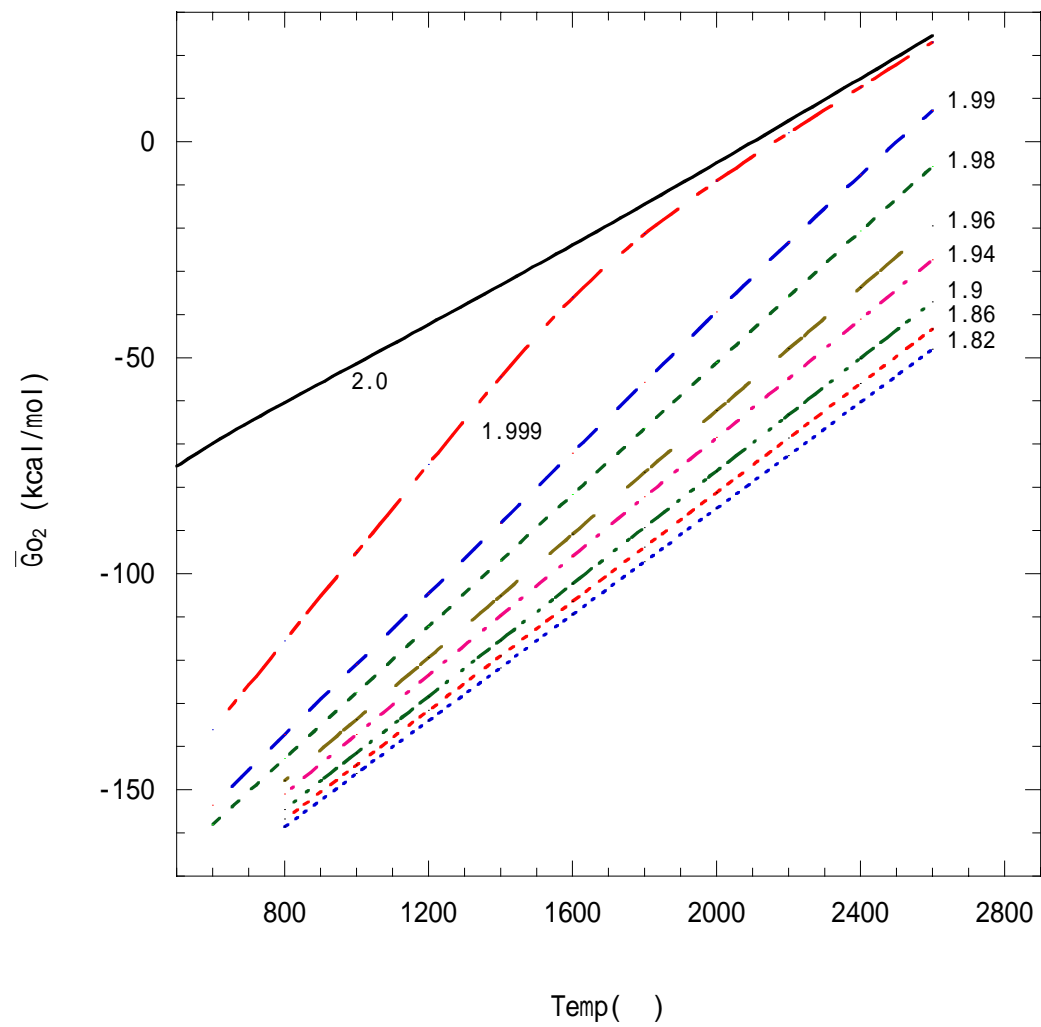


図51  $PuO_{2-x}$ の酸素ポテンシャル