

MA含有低除染燃料の開発 I

— Np含有MOXの焼結特性と相分離挙動 —

(研 究 報 告)

2003年1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

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

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

MA 含有低除染燃料の開発

- Np 含有 MOX の焼結特性と相分離挙動 -

(研 究 報 告)

森本恭一* , 加藤正人* , 西山元邦* , 遠藤秀男** , 河野秀作* ,
宇野弘樹*** , 田村哲也*** , 菅田博正*** ,

要 旨

先進的核燃料リサイクルの燃料として Np を含有させた MOX 燃料が考えられている。Np 含有 MOX 燃料の開発を進めるためには、照射燃料製造及び燃料設計に必要となる Np-Pu-U 系混合酸化物に関する基礎的なデータ取得が必要である。本報告では、Np 含有（最大 12%）MOX のペレットを作製し、焼結特性に及ぼす Np の影響、相安定性及び均質性について評価した。試験の結果、Np の濃度の増加により密度が低下し、Np は焼結中の緻密化を遅くする効果があることがわかった。相安定性については、O/M=1.90 ~ 2.00 の試料について、相状態を観察し、MOX と Np 含有 MOX の相分離挙動はほぼ同じであることが分かった。また、均質性の評価を行い、本試験で作製した試料は均質性が良く、Pu スポットの観点からは燃料仕様上問題がないことが分かった。

* 東海事業所 環境保全センター 先進リサイクル研究開発部 プルトニウム燃料開発 Gr
** 東海事業所 プルトニウム燃料センター 製造加工部 技術開発室
** 検査開発株式会社

Development of Low Decontaminated MOX Fuel Containing MA

- Influence of Np on Sintering Behavior and Phase Separation for (Pu,Np,U)O_{2-x} -

(Research Document)

Kyoichi MORIMOTO*, Motokuni NISHIYAMA*, Masato KATO*, Hideo ENDO**, Shusaku KONO*
Hiroki UNO***, Tetsuya TAMURA***, Hiromasa SUGATA***,

Abstract

MOX fuel containing Neptunium is being developed as candidate fuel for an advanced nuclear fuel recycle. In this report, influence of Np on the sintering behavior, phase separation behavior of MOX fuel pellets and the homogeneity of MOX fuel pellets were evaluated. It was observed that the high Np containing pellets had a low sintered density and the microstructure changes of the pellets during the sintering were slow compared with MOX without Np. The pellets were also analyzed via Ceramography, X-ray diffraction measurement and an electron probe microanalysis. The phase separation behavior of MOX with Np was similar to that of MOX. The homogeneity of the pellet produced with this experiment was acceptable to the fuel specification.

* Pu Fuel Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

** Fuel Technology Engineering Section, Plutonium Fuel Fabrication Division, Plutonium Fuel Center, Tokai Works

*** Inspection Development Company

目 次

1 .	はじめに	1
2 .	試験方法	1
2.1	試料調整	1
2.2	熱処理	2
2.3	O/M の分析	2
2.4	評価	2
3 .	試験結果	3
3.1	密度	3
3.2	微細組織	3
3.3	X 線回折測定	3
3.4	EPMA による元素分析	3
4 .	考察	4
4.1	熱処理条件と O/M	4
4.2	定比組成 (O/M=2.00) の格子定数	4
4.3	ハイポストイキオメトリ組成 (O/M<2.00) の格子定数	5
4.4	相分離について	6
4.5	均質性について	6
4.6	焼結性に及ぼす N_p の影響について	6
5 .	おわりに	7
	参考文献	8

表 目 次

表 1	原料粉不純物分析結果	9
表 2	各熱処理条件における O / M 比と格子定数	10
表 3	平均グリーン密度と平均焼結密度	11
表 4	焼結時間と焼結密度	11

図 目 次

図 1	焼結時間と平均結晶粒径の変化	12
図 2	焼結時間によるポア面積分布の変化	13
図 3	$Np_{0.05}Pu_{0.3}U_{0.65}O_{2-x}$ の X 線回折パターン	14
図 4	$(Np,Pu,U)O_{2.00}$ の格子定数変化	15
図 5	格子定数の O/M 依存性	16
図 6	ペレット断面における Np および Pu の分布	17
図 7	Np 含有 MOX の熱処理温度、酸素分圧と O/M の関係	18
図 8	$(Np_yPu_{0.3}U_{0.7-y})O_{2.00-x}$ の格子定数	19
図 9	Np 含有率とグリーン密度の関係	20
図 10	Np 含有率と焼結密度の関係	21

写 真 目 次

写真 1	$(Np,Pu,U)O_{2.00-x}$ の組織観察	22
写真 2	$(Np_{0.05}Pu_{0.30}U_{0.65})O_{2.00}$ の面分析結果 (Macro)	23
写真 3	$(Np_{0.05}Pu_{0.30}U_{0.65})O_{2.00}$ の面分析結果 (Micro)	24
写真 4	$(Np_{0.12}Pu_{0.30}U_{0.58})O_{2.00}$ の面分析結果 (Macro)	25
写真 5	$(Np_{0.12}Pu_{0.30}U_{0.58})O_{2.00}$ の面分析結果 (Micro)	26

1. はじめに

先進的核燃料リサイクルの燃料の一つとして、核不拡散性の向上と環境負荷低減を目的としたマイナーアクチニド含有燃料 (MA 燃料) が考えられている。現在、サイクル機構では MA 燃料開発の一環として、Np 含有燃料の開発を進めている。Np は、再処理工程において廃棄物から製品側に移行させて燃料サイクル中に閉じ込めることが考えられており、Np をリサイクルすることによって MOX 燃料中の Np 含有率は 1 ~ 3% に達するとされている。

Np 含有 MOX 燃料の開発を進めるにあたり、照射燃料製造や燃料設計を行うためには、焼結特性や熱物性などの基礎データを取得することが重要である。しかし、これまで U-Pu-Np-O 系の混合酸化物燃料の物性データに関する報告はほとんどない。また、燃料の構成元素は、照射中の温度分布に起因して燃料の径方向に再分布が起こり、高速炉燃料においては、Pu の含有率は燃料中心で 1 割程度上昇し、酸素についても酸素 / 金属比 (O/M) で 1.92 ~ 2.00 の範囲で再分布することが知られている。Np 含有燃料においても再分布が起こることが考えられるため、O/M が 2.00 以下のハイポストイキオメトリの組成領域を中心とした広い組成範囲のデータの取得が必要である。

U-Pu-Np-O 系酸化物に関する報告は、European Transuranium Institute から格子定数を測定した報告のみであり、 $U_{0.75}Pu_{0.23}Np_{0.02}O_{2.00}$ の格子定数を 5.4563 としている¹⁾。Np 系酸化物の状態図に関する研究は、Np-O 系及び U-Np-O 系について報告されている。Np 酸化物の状態図は K.Richter らにより研究され、 NpO_2 と Np_2O_5 の化合物が報告されている²⁾。螢石構造の NpO_2 は 1500 以上の高温では NpO_{2-x} のハイポストイキオメトリ組成の領域が存在することが報告されているが、 NpO_{2+x} の領域はないとしている。T.Yamashita らは、1000 における $UO_2-U_3O_8-NpO_2$ 系の状態図について報告し、 $(U,Np)O_{2+x}$ のハイパーポストイキオメトリ組成の螢石構造が広い範囲で存在することを報告している³⁾。 $(Pu,U,Np)O_{2+x}$ については、ハイパー及びハイポストイキオメトリの両側の組成領域で螢石構造が安定に存在することが予想されるが、この系の状態図に関する報告はない。

Np 含有 MOX に関する物性試験は、照射試験を目標とし、必要となる様々な基礎的なデータを取得している^{4),5),12)}。本試験では、Pu 富化度が約 30% の MOX に Np を 0, 5, 12% 含有させた Np 含有 MOX ペレットを作製し、焼結特性に及ぼす Np の影響を把握するとともに、熱処理条件と O/M の関係を把握し、O/M を 2.00 ~ 1.91 の範囲で試料を調製して相分離挙動を評価した。

2. 試験方法

2.1 試料調整

東海再処理工場から得られる Pu には、不純物として Pu に対して約 1% の Np が含まれる。本試験で用いた Np は、このプルトニウム硝酸溶液に含まれる Np を、陰イオン交換法により濃度を高め、Np / Pu 比が 1/2 の硝酸溶液を得た。得られた硝酸溶液は、Pu 及び U の硝酸溶液と混合し、金属元素の割合が $(Pu_{0.28}U_{0.72})$, $(Np_{0.05}Pu_{0.3}U_{0.65})$, $(Np_{0.12}Pu_{0.3}U_{0.58})$ の 3 種類の硝酸溶液を調整した。各組成を調製した硝酸溶液は、マイクロ波脱硝後、焙焼・還元処理し、原料粉末とした。焙焼・還元処理は、 $400 \times 2h + 750 \times 2h$ の熱処理を空気

雰囲気下で行った後、続いて $N_2 / 5\%H_2$ ガスに切り替え $750 \times 3h$ の熱処理を行った。各原料粉末の不純物分析の結果を表 1 に示す。各原料粉末は、乳鉢により粉碎した後、ペレット状とディスク状のグリーンペレットを成型した。成型は、ステアリン酸亜鉛アルコール溶液をダイスに塗布して行い、成型体は、 $1700 \times 3h$ 、 $Ar / 5\%H_2$ 気流中において焼結を行った。3 種類の試料は、以後、0%Np-MOX、5%Np-MOX、12%Np-MOX と示す。

2.2 熱処理

試験に用いた熱処理炉は、タングステンメッシュヒータを使用しており、雰囲気ガスとして $Ar / 5\%H_2$ ガスに任意の H_2O を加湿できる構造とした。また、熱処理炉からのオフガスは、ジルコニア酸素センサーにより酸素分圧の測定を行った。熱処理条件を表 2 に示す。再焼結と O/M をコントロールするための熱処理は、ディスク状の試料を用いて行った。再焼結は、 $1700 \times 3h$ の焼結に加え、6h 及び 12h の焼結を行い、各熱処理後の O/M を 2.00 に揃える目的で、 $850 \times 5h$ の熱処理を $Ar / 5\%H_2 / H_2O$ 混合ガスフロー中で行った。水分添加量は、雰囲気ガスの酸素ポテンシャルが $Go_2 -100kcal/mol$ になるようにコントロールした。

O/M をコントロールするための熱処理は、表 2 に示すように $850 \sim 1700$ の範囲で行った。各熱処理後は、炉を可能な限り急速に冷却し、15 分後に 200 以下に冷却した。表 2 の熱処理条件のうち試験 1 ~ 3 は、各試験において同じディスク状試料を用いた。

2.3 O/M の分析

表 2 中の熱処理 No.2, 4, 7, 9, 13, 15 は、MOX を $O/M = 2.00$ にコントロールする条件の処理であり、 $Ar / 5\%H_2 / H_2O$ 混合ガスフロー中で $850 \times 5h$ の熱処理を行った。水分添加量は、雰囲気ガスの酸素ポテンシャルが $Go_2 -100kcal/mol$ になるようにコントロールした。これらの熱処理後の重量を基準として、各熱処理後の重量変化を測定し、重量変化量が $O/M=2.00$ からの酸素の変化量として求めた。各熱処理後の O/M を表 2 に示す。

2.4 評価

焼結試料は、密度測定、光学顕微鏡観察、X 線回折測定及び電子プローブマイクロアナライザ(以下、EPMA とする。)による元素分析を行った。グリーン密度及び焼結密度測定は、寸法及び重量測定結果より求めた。寸法測定にはマイクロメータを使用した。光学顕微鏡観察は、バフ研磨による鏡面仕上げを行った後、 Ar イオンエッチングを行い、エッチング前後について観察を行った。得られた光学顕微鏡写真は画像解析を行い、ポア分布と結晶粒径の測定を行った。また、表 2 に示した各熱処理後には、X 線回折測定を実施した。試料は、測定する面を前もってバフ研磨し、鏡面に仕上げた。測定は、 CuK 線により行い、 $2\theta = 110 \sim 145$ 度の範囲で測定を行った。格子定数の評価は、リートベルト解析により実施した。また、焼結後、O/M を 2.00 に調整した 5%Np 含有 MOX 試料及び 12%Np 含有 MOX 試料について EPMA による元素分析を実施した。試料は測定面をバフ研磨にて鏡面に仕上げ、カーボン蒸着を施して、加速電圧を $30keV$ として分析を行った。元素分析は Pu, U, Np の面分析を行い、この結果から均質性の評価を行った。

3. 試験結果

3.1 密度

表 3 にグリーン密度及び焼結密度の測定結果を示す。グリーン密度は、12%Np-MOX のみが高くなっており、焼結密度は、Np 含有率が高くなるほど低くなる傾向にある。また、いずれもペレットに比べ、ディスク状試料は低くなる傾向にあった。表 4 に、焼結密度の焼結時間依存性を示す。焼結時間に依存し、焼結密度が高くなる傾向にある。

3.2 微細組織

写真 1 に各試料の光学顕微鏡写真を示す。0%Np-MOX の結晶粒は、約 20 μm であるが、Np が含有した試料は、0%Np-MOX の 1/4 程度と粒径が小さい。また、ポアの構造は、0%Np-MOX に比べ、5%Np-MOX で小さなポアが多く、12%Np-MOX では、複雑な形状の比較的大きなポアが観察された。低 O/M の試料では、いずれの試料においても結晶粒内で相分離が起こった組織が観察された。

図 1 に平均結晶粒径の焼結時間依存性を示す。0%Np-MOX は、3 時間の焼結で約 20 μm と成長しており、粒成長は飽和状態である。一方、Np 含有 MOX の粒成長は、0%Np-MOX と比べ、大変遅く、12 時間の焼結で 0%Np-MOX の結晶粒径の 1/2 程度しか達していない。

図 2 に各試料のポア分布を示す。横軸にポア径、縦軸にそれぞれの大きさのポアの占める面積を示した。0%Np 及び 5%Np-MOX は、3 μm 程度のポアが多いのに対し、12%Np-MOX は、5 ~ 10 μm のポアが増加している。

3.3 X 線回折測定

図 3 に 5%Np-MOX 試料の X 線回折パターンの O/M 依存性を示す。O/M=2.00 の回折パターンは、シャープな回折ピークを示しており、面心立方構造 (f.c.c.) 単相の回折パターンである。O/M が低くなるに従い各回折ピークの低角側に第 2 相に起因する新たな回折ピークが現れ、O/M が低くなる程、低角側の回折ピークの強度が高くなる。他の組成の試料でも同様な相分離を確認した。第 2 相の回折ピークは、格子定数の異なる蛍石構造として同定した。図 4 に O/M=2.00 の格子定数を Np 含有率に対して示す。Np 含有率の増加に従い格子定数は単調に減少している。図 5 に各試料の格子定数を O/M に対して示した。いずれの試料においても O/M が低下すると格子定数が大きくなり相分離が起こっている。

3.4 EPMA による元素分析

写真 2 ~ 5 に EPMA による面分析結果を示す。写真中には SEM 写真と Pu, Np, U の面分析結果を示した。(Np_{0.05}Pu_{0.3}U_{0.65})O_{2.00} の測定結果 (写真 2, 3) を見ると、均質性の良い試料であることがわかる。写真 3 のミクロ写真に観察できた最大の Pu スポットを示す。径は約 50 μm 、Pu 富化度は最大で約 80% である。Np は、Pu スポット部で減少しており、U と同じ分布をしていることがわかる。(Np_{0.12}Pu_{0.30}U_{0.58})O_{2.00} の測定結果 (写真 4, 5) では、10 μm 程度の Pu スポットが点在しており、最大で 25 μm のスポットが観察された。

図 6 に各試料の Pu と Np の各濃度領域の面積率分布を示す。いずれの試料の分布においても、燃料組成を反映した分布になっている。

4. 考察

4.1 熱処理条件と O/M

図 7 に Np 含有 MOX の熱処理時の Po_2 と O/M の関係を示した。図には、表 2 に示した試料について示したが、同一条件の熱処理を施した Np 含有 MOX と MOX はほぼ同じ O/M に達しており、Np の含有率の依存性はなく酸素分圧と O/M の関係はほぼ同じであると考えられる。MOX において、O/M=2.00 の結晶内の電気的中性条件を維持するためには金属イオンの平均イオン価数は+4 価であり、O/M の 2.00 からの低下は、酸素の減少に伴い Pu の平均イオン価数が+4 価から低くなることによって結晶内の電気的中性条件を保つことが知られている。Np の酸化物としては、 NpO_2 と Np_2O_5 が報告²⁾されているが、 Np^{3+} の酸化物はない。そのため、O/M=2.00 の Np 含有 MOX は、金属イオンの平均価数はいずれの元素も+4 価であり、O/M<2.00 の領域では、O/M の減少に伴い、MOX 同様に Pu の平均イオン価数が小さくなることによって結晶内の電気的中性条件を維持していると考えられる。このように、MOX 及び Np 含有 MOX において、O/M が低下するメカニズムは同じであるため、酸素分圧と O/M の関係はほぼ同じ関係になると考えられる。

図中には、熱力学的データを基にした計算コード GO2MOX⁶⁾を用いて計算した 28%Pu-MOX の酸素ポテンシャルを合わせて示した。計算値と実験値は変化の傾向は良くあっており、比較的低い温度では、計算値と実験値が一致している。温度が高くなるほど試験結果と計算結果の違いが大きくなる傾向にある。計算値と実験値のずれの原因として、熱処理後の降温時における酸素ポテンシャルの変化、計算に用いた熱力学的データの誤差などが考えられる。

4.2 定比組成 (O/M=2.00) の格子定数

格子定数は、理論密度を評価する上で重要であり、燃料製造や燃料設計においては、理論密度を基準として、重金属密度の評価や各物性データの密度依存性を評価している。

図 3 に示す X 線回折の結果から、O/M=2.00 の Np 含有 MOX は面心立方構造単相であり、置換型固溶体と考えられる。そのため、格子定数はベガード則に従うと仮定すると格子定数 a_{MO_2} は、(1)式で求めることができる。

$$a_{MO_2} = a_{NpO_2} \times X_{Np} + a_{PuO_2} \times X_{Pu} + a_{UO_2} \times X_U \quad \dots (1)$$

ここで、 a_{NpO_2} 、 a_{PuO_2} 、 a_{UO_2} は、 NpO_2 、 PuO_2 及び UO_2 の格子定数で、それぞれ、 5.4339×10^{-8} 、 5.3952×10^{-8} 、 $5.4702 \times 10^{-8} \text{cm}$ とする^{2),7),8),9)}。また、 X_{Np} 、 X_{Pu} 、 X_U は、金属元素中の各元素の組成比とし、 $X_{Np} + X_{Pu} + X_U = 1$ とする。(1)式から求めた格子定数を図 4 にベガード則のラインとして示した。ベガード則の組成変化は、Pu の組成を $Pu / (Np + Pu + U) = 0.3$ と固定して、 $(Np_x Pu_{0.3} U_{0.7-x})O_{2.00}$ の組成変化で示した。ベガード則から求められる格子定数は、0%Np-、5%Np-及び 12%Np-MOX の組成で、それぞれ 5.4492、5.4459 及び 5.4433 である。本試験結果の格子定数の変化は、図 4 に示すようにベガード則に従って直線的に変化している。各試料の格子定数の変化がベガード則に一致していることから、いずれの試料も置換型固溶体であることが確認できた。

蛍石構造の理論密度 th は、立方晶であるため、(2)式からもとめることができる。

$$th = M \times Z / NA / a^3 \quad \dots (2)$$

M : 分子量

Z : 単位胞中の分子の数 $Z=4$,

NA : アヴォガドロ定数 6.022×10^{23}

a : 格子定数

ここで、 Np 、 Pu 、 U 及び O の質量数を同位体の組成平均とし $A_{Np}=237.0$ 、 $A_{Pu}=239.5$ 、 $A_U=238.0$ 、 $A_O=15.99$ とすると、置換型固溶体であるため、分子量 M は(3)式で示すことができる。

$$M = X_{Np} \times A_{Np} + X_{Pu} \times A_{Pu} + X_U \times A_U + (O/M) \times A_O \quad \dots (3)$$

(1)、(2)、(3)式より Np 含有 MOX について、定比組成 ($O/M=2.00$) の理論密度は(4)式で表わすことができ、0% Np 、5% Np 及び 12% Np - MOX の理論密度は、それぞれ、11.10g/cm³、11.11g/cm³、11.12g/cm³ と求められる。

$$th = 6.642 \times (X_{Np} \times A_{Np} + X_{Pu} \times A_{Pu} + X_U \times A_U + 2.00 \times A_O) / \{(5.4339 \times X_{Np} + 5.3952 \times X_{Pu} + 5.4702 \times X_U)\}^3 \quad \dots (4)$$

4.3 ハイポストイキオメトリ組成 ($O/M < 2.00$) の格子定数

図 5 に MOX の格子定数の O/M 依存性を示す。図中には、各試料で現れる 2 相の格子定数を示している。いずれの試料においても $O/M = 2.00$ では、単相であるが、 O/M が低くなると格子定数は大きくなり相分離が起こっている。 MOX において、 O/M の低下に伴う格子定数の増加は、 O/M が低下した場合、イオン半径の大きい Pu^{3+} が増加するためとされている。 Np 含有 MOX においても、 MOX と同様に O/M の減少に伴い、 Pu^{3+} の増加により格子定数が大きくなると考えられる。また、 MOX で起こる相分離は、酸素の拡散で起こり、 O/M の異なる高 O/M 相と低 O/M 相の 2 相が現れることが報告されている^{7),8)}。相分離で現れる各相の格子定数は、各試料とも同一温度での平衡相が得られていれば、試料の O/M に依存せず、各相の格子定数は一定の値を示すはずである。5% Np 及び 12% Np - MOX では、低 O/M と高 O/M の各相の格子定数は、 O/M の変化に対してほぼ一定である。しかし、0% Np - MOX の低 O/M 相の格子定数は一定ではなく、C.Sari¹⁰⁾らの報告した格子定数より小さく、 O/M の低下に従って格子定数が上昇している。この理由については、本試験結果からは詳細には分からないが、本試験で得られた組織は、高温からの冷却中に得られた組織であり、平衡相が得られなかったためであると考えられる。

図 8 に Np 含有率と格子定数の関係を示す。図中左側には、C.Sari¹⁰⁾が示した $Pu-U-O$ 系の格子定数の変化を示した。 Np 含有 MOX の格子定数の変化は、 $Pu / (Np + Pu + U) = 0.3$ と固定し、 $(Np + U) = 0.7$ になるように示した。C.Sari らは 30% Pu の MOX では、 $O/M = 1.985$ と 1.857 の 2 相に分離することを報告し、それぞれの格子定数を 5.452 及び 5.489 とした。 Np 含有 MOX においても 30% Pu の MOX と同じ O/M の範囲で相分離が起こると仮定し、各相についてベガード則に従うと考えられる格子定数の変化を図中に示した。図をみると Np 含有 MOX においても MOX と同様に低 O/M 領域で 2 相分離が起こることが分かる。高 O/M 相の格子定数は、定比組成の格子定数と同様に Np 含有率に依存して直線的に減少

し、格子定数はベガード則に従うと考えられる。低 O/M 相の格子定数については、5%Np 及び 12%Np-MOX においては Np 含有率が増加するに従い格子定数が小さくなる傾向であるが、バラツキが大きく Np 含有率依存性は明らかにできなかった。

4.4 相分離について

写真 1 には、それぞれ O/M=2.00 と 1.93 の組織を示す。O/M 1.93 の各試料は、結晶粒内に層状に相が現われていることが観察された。X 線回折の結果、2 つの fcc 相が観察される。これらの組織は、C.Sari らが報告¹⁰⁾した(Pu,U)O_{2-x}の相分離が起こった組織と一致している。写真 1 をみると、相分離は結晶粒内で起こっており、相分離によるクラックなどは観察されなかった。(Pu,U)O_{2-x}の相分離は、O/M が 1.985 より低くなると 400~600 以下で低 O/M 相と高 O/M 相の 2 相に分離するとされている。図 8 では、高 O/M 相の O/M が 1.985 とした場合のベガード則に従う格子定数変化を示した。本試験結果の高 O/M 相の格子定数変化がベガード則に従って変化することから、Np 含有 MOX においても MOX 同様に O/M 1.985 より低い範囲で相分離が起こると考えられる。低 O/M 相の O/M については、試験結果のバラツキが大きく明らかにできない。

4.5 均質性について

(Np_{0.05}Pu_{0.3}U_{0.65})O_{2.00} 及び(Np_{0.12}Pu_{0.30}U_{0.58})O_{2.00} のペレットについて分析を行った結果、写真 3 に示すように最大 50 μm のプルトニウムスポットが観察された。Pu 富化度は最大で約 80%であった。Np は、Pu スポット中で濃度が減少し、U と同じ分布を示した。これより、MOX 中に Np が含有することによる著しい Pu スポット、Np スポットの発生等は無いことが分かった。現在の MOX 燃料の Pu スポットの仕様は、最大 400 μm で管理されており、本試験で観察された大きさの Pu スポットであれば、燃料仕様上問題がないと考えられる。

4.6 焼結性に及ぼす Np の影響について

図 9 及び図 10 にグリーン密度及び焼結密度の Np 依存性を示す。縦軸は、(4)式よりもとめた理論密度を用い理論密度比(%TD)で示した。

0%Np 及び 5%Np-MOX を比べると、グリーン密度はほぼ同じであるが、焼結密度は、5%Np-MOX の方が低くなっている。図 2 にポア分布を示したが、0%Np-MOX 及び 5%Np-MOX は、いずれも 3 μm 程度のポアが多く、同じ分布を示しており、5%Np-MOX の焼結密度の低下は、0%Np-MOX のポアに比較し、同じ大きさのポアの数が多いためであることが分かる。また、5%Np-MOX の結晶粒成長は、0%Np-MOX に比べ遅く、12 時間の焼結では 0%Np-MOX の粒径の 1/2 程度の大きさにしか達してない。F.Schmitz らは、UO₂ 中の U、Pu、Np の拡散係数を測定し、Np の拡散がもっとも遅いことを示した¹¹⁾。0%Np 及び 5%Np-MOX は、同じ製法の原料を用い、グリーン密度が同じであったにもかかわらず、5%Np-MOX の焼結密度が低く、粒成長が遅い。この原因の一つとして、0%Np-MOX に比べ 5%Np-MOX の方が拡散が遅いことが考えられる。

一方、12%Np-MOX は、他の試料に比べグリーン密度が高く(図 9 参照)、焼結ペレット

のポア分布は、図 2 に示すように 5 ~ 10 μm のポアが多くなっており、0%Np 及び 5%Np-MOX に比べポア構造が大きく異なる。12%Np-MOX の焼結密度の低下は、5 ~ 10 μm のポアの形成によるためであることが分かる。12%Np-MOX ペレットの焼結密度の低下は、前述のような Np の含有による拡散速度の低下に加えて、次のような原因が考えられる。12%Np-MOX のグリーン密度は他の試料に比べ高いため、グリーンペレットの微構造が他の試料と比べて異なっていることが推察される。グリーンペレットの微構造が影響して焼結ペレット中に 5 ~ 10 μm の比較的大きなポアを形成し、密度低下を引き起こしていると考えられる。グリーン密度の違いは、原料粉の比表面積などの粉末物性の違いに起因すると考えられるが、Np が原料の粉末物性にどのように影響するかについては、詳細に検討する必要がある。

5. おわりに

マイクロ波脱硝で得られた原料を用いて、 $(\text{Pu}_{0.28}\text{U}_{0.72})\text{O}_{2-x}$ 、 $(\text{Np}_{0.05}\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.65})\text{O}_{2-x}$ 及び $(\text{Np}_{0.12}\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.58})\text{O}_{2-x}$ のペレットを調製し、 $\text{O}/\text{M}=1.91 \sim 2.00$ の試料を作製した。得られた試料は、格子定数の測定、相観察及び元素分析を行った。また、焼結特性に及ぼす Np の影響を調べ、以下の結果を得た。

MOX 及び Np 含有 MOX について、 $\text{O}/\text{M}=1.90 \sim 2.00$ の範囲をコントロールできる熱処理条件を確認し、Np 含有 MOX における熱処理時の酸素分圧と O/M の関係は、MOX とほぼ同じであることを確認した。

$(\text{Np}, \text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2.00}$ の格子定数が、ベガード則に従うことを確認し、置換型固溶体であることが分かった。また、組成比から理論密度を求める式を得た。 $\text{O}/\text{M}=2.00$ の 0%、5% 及び 12%Np-MOX の理論密度として、それぞれ、 $11.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $11.11\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $11.12\text{g}/\text{cm}^3$ を得た。

Np 含有 MOX においても MOX と同様に、ハイポストイキオメトリ組成領域で高 O/M 相と低 O/M 相の 2 相に相分離することが分かった。また、相分離は各試料において結晶粒内で観察された。

Np 含有 MOX の焼結密度は、Np 含有率の増加に伴い低下する。MOX 中の Np は、結晶粒成長速度を遅くするとともに、5%Np-MOX では 5 μm 以下のポアが増加し、12%Np-MOX では 5 ~ 10 μm の大きなポアを形成することによって焼結密度を低下させる。

$(\text{Np}_{0.05}\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.65})\text{O}_{2.00}$ 及び $(\text{Np}_{0.12}\text{Pu}_{0.30}\text{U}_{0.58})\text{O}_{2.00}$ における均質性については、プルトニウムスポット径の最大は 50 μm であり、燃料仕様と比較すると均質性の良いペレットであった。Np は、Pu スポット中で濃度が減少し、U と同様の分布を示した。本試験で観察されたスポット程度であれば、燃料仕様上問題ない。

参考文献

- 1) ITU Annual Report 1999: "Basic Actinide Research", EUR19054, p69 (1999)
- 2) K.Richter, C.Sari: "Phase Relationships in the Neptunium-Oxygen System", J. Nucl. Mater., Vol.148, p266 (1987)
- 3) T.Yamashita, N.Nitani, et al.: "Phase Relations of the Uranium-Neptunium Oxygen system", J. Alloys and Comp., 213/214, p375 (1994)
- 4) 西山元邦, 田村哲也, 他: "Np 含有 MOX の物性試験 I", 原子力学会「2000 年春の年会」要旨集, p1023 (2000)
- 5) 加藤正人, 菅田博正, 他: "Np 含有 MOX の物性試験 II", 原子力学会「2000 年春の年会」要旨集, p1024 (2000)
- 6) 長井修一朗: "UO₂, PuO₂ 及び MOX 燃料の酸素分圧", JNC TN8410 99-019 (1999)
- 7) T.L.Markin, R.S.Street: "The Uranium-Plutonium-Oxygen Ternary Phase Diagram", J. Inorg. nucl. Chem, Vol.29, p2265, (1967)
- 8) W.L.Lyon, W.E.Baily: "The Solid Liquid Phase Diagram for the UO₂-PuO₂ System", J. Nucl. Mater., Vol.22, p 340, (1967)
- 9) T.Yamashita, N.Nitani, et al.: "Thermal Expansions of NpO₂ and some other Actinide Dioxides " J. Nucl. Mater., Vol.245, No.1, p72, (1997)
- 10) C.Sari, U.Benedict, et al.: "A Study of the Ternary System UO₂-PuO₂-Pu₂O₃", J. Nucl. Mater, Vol.35, p267, (1970)
- 11) F.Schmitz, R.Linder: "Diffusion of Heavy Elements in Nuclear Fuels: Actinides in UO₂", J. Nucl. Mater., Vol.17, p268, (1965)
- 12) K.Morimoto, M.Nishiyama, M.Kato, H.Endo, S.Kono: "Influence of Np on Sintering Behavior and Phase Separation for (Pu, Np, U)O_{2-x}" Global2001, France, September 2001. Vol.1, No.38 (2001)

表 1 原料粉不純物分析結果

元素	(ppm)																	
	Ag	Al	B	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Si	Sn	V	Zn
0%Np-MOX	4	< 50	< 2	< 50	< 2	90	5	390	< 20	10	< 20	260	40	< 10	< 20	< 20	< 50	< 50
5%Np-MOX	2	< 50	< 2	< 50	< 2	40	3	260	< 20	10	< 20	110	20	< 10	< 20	< 20	< 50	< 50
12%Np-MOX	< 2	< 50	< 2	< 50	< 2	< 20	< 2	170	< 20	< 10	< 20	30	< 20	< 10	< 20	< 20	< 50	< 50

表 2 各熱処理条件における O / M 比と格子定数

試験 No.	熱処理 No.	熱処理温度 × 時間	Go ₂ (kcal/molK)	Po ₂ (atm)	O / M		
					0%Np	5%Np	12%Np
試験 1	熱処理 1	1700 × 3hr	-87.2	2.2E-10	1.986	1.997	1.989
	熱処理 2	850 × 5hr	-104.3	5.0E-21	2.000	2.000	2.000
	熱処理 3	850 × 5hr	-113.6	7.7E-23	1.997	1.999	1.998
	熱処理 4	850 × 5hr	-104.2	5.2E-21	2.000	2.000	2.000
	熱処理 5	1000 × 5hr	-113.6	3.2E-20	1.993	1.998	1.997
	熱処理 6	1200 × 5hr	-118.9	2.2E-18	1.980	1.980	1.987
	熱処理 7	850 × 5hr	-104.5	4.6E-21	2.000	2.000	2.000
	熱処理 8	1300 × 5hr	-110.3	4.8E-16	1.959	1.957	1.962
	熱処理 9	850 × 5hr	-104.5	4.6E-21	2.000	2.000	2.000
	熱処理 10	1500 × 3hr	-116.1	4.9E-15	1.942	1.945	1.945
	熱処理 11	1700 × 3hr	-113.3	2.8E-13	1.932	1.930	1.923
試験 2	熱処理 12	1700 × hr	-106.9	1.4E-12	1.909	1.914	1.909
	熱処理 13	850 × 5hr	-103.9	5.9E-21	2.000	2.000	2.000
試験 3	熱処理 14	1700 × 3hr	-105.7	2.0E-12	1.924	1.927	1.931
	熱処理 15	850 × 5hr	-104.5	4.6E-21	2.000	2.000	2.000

表 3 平均グリーン密度と平均焼結密度

組成	形状	平均グリーン密度 (g/cm ³)	平均焼結密度 (g/cm ³)
0%Np-MOX	Pellet	5.29	10.53
	Disk	5.26	10.34
5%Np-MOX	Pellet	5.33	10.45
	Disk	5.30	10.08
12%Np-MOX	Pellet	5.59	9.98
	Disk	5.56	9.88

表 4 焼結時間と焼結密度

組成	3h 焼結 (g/cm ³)	6h 焼結 (g/cm ³)	12h 焼結 (g/cm ³)
0%Np-MOX	10.27	10.30	10.47
5%Np-MOX	10.16	10.29	10.31
12%Np-MOX	9.91	9.65	10.03

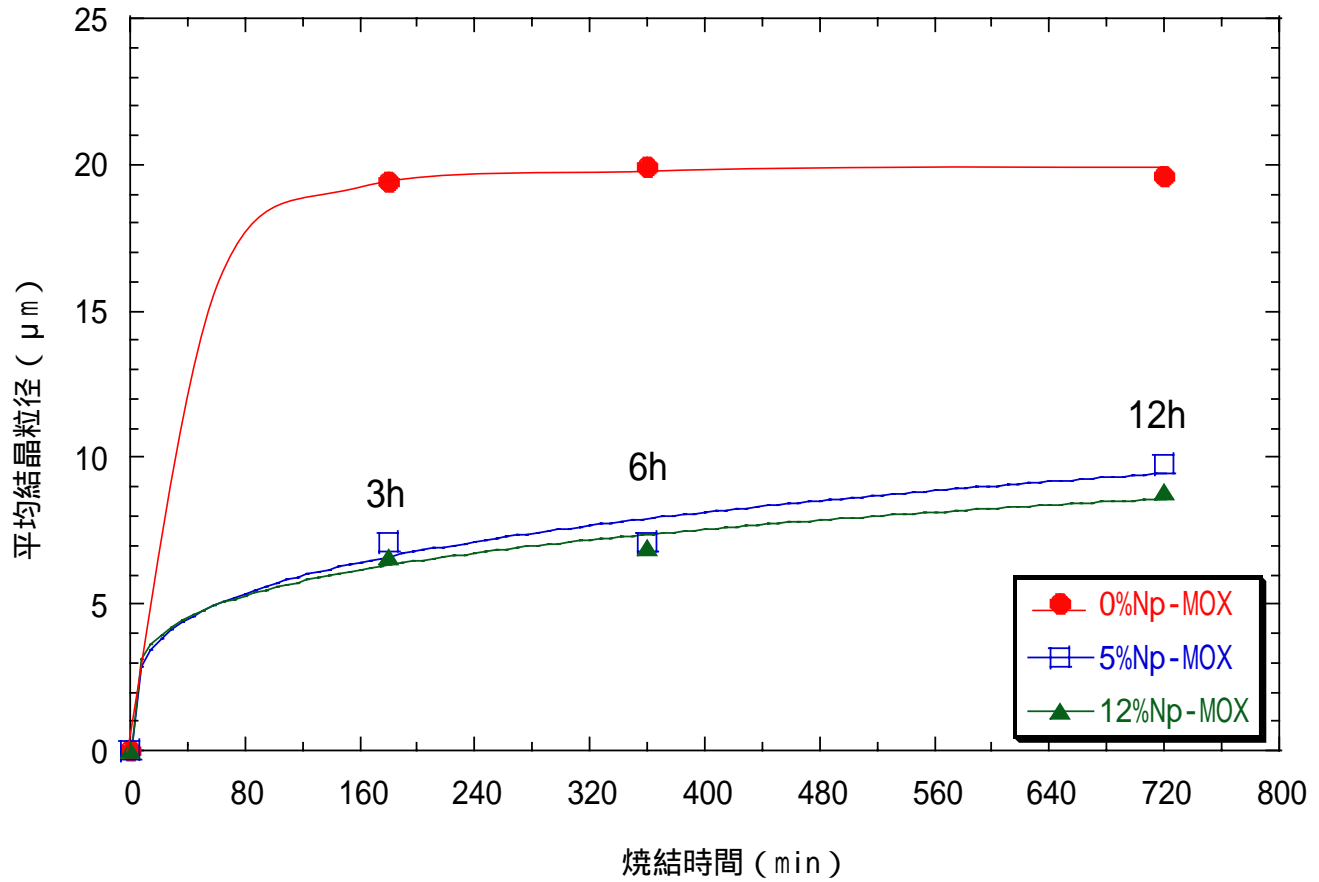
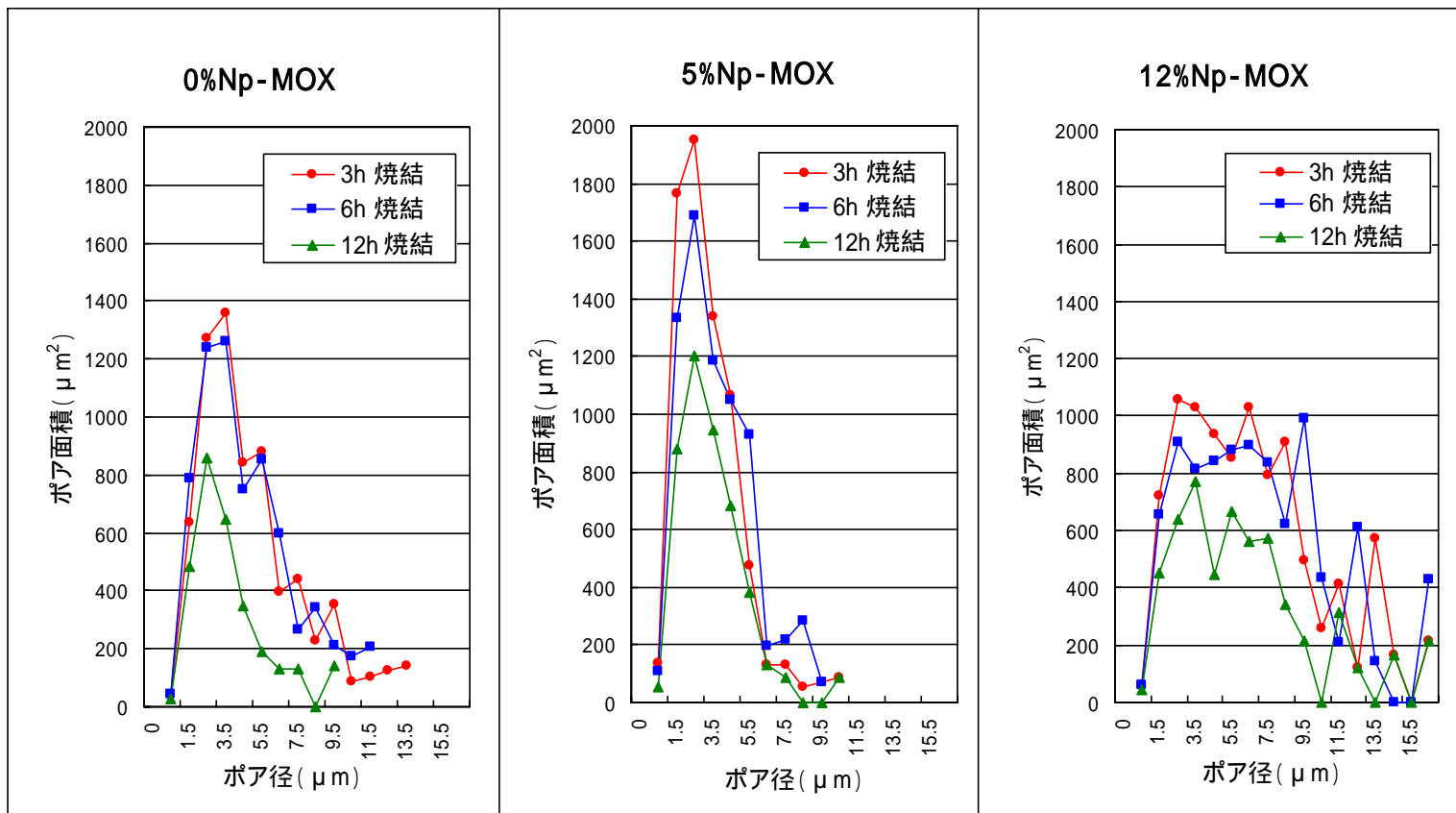


図1 焼結時間と平均結晶粒径の変化



総ポア面積 : $1.659 \times 10^4 \mu\text{m}^2$

総ポア面積 : $1.873 \times 10^4 \mu\text{m}^2$

総ポア面積 : $2.450 \times 10^4 \mu\text{m}^2$

図2 焼結時間によるポア面積分布の変化

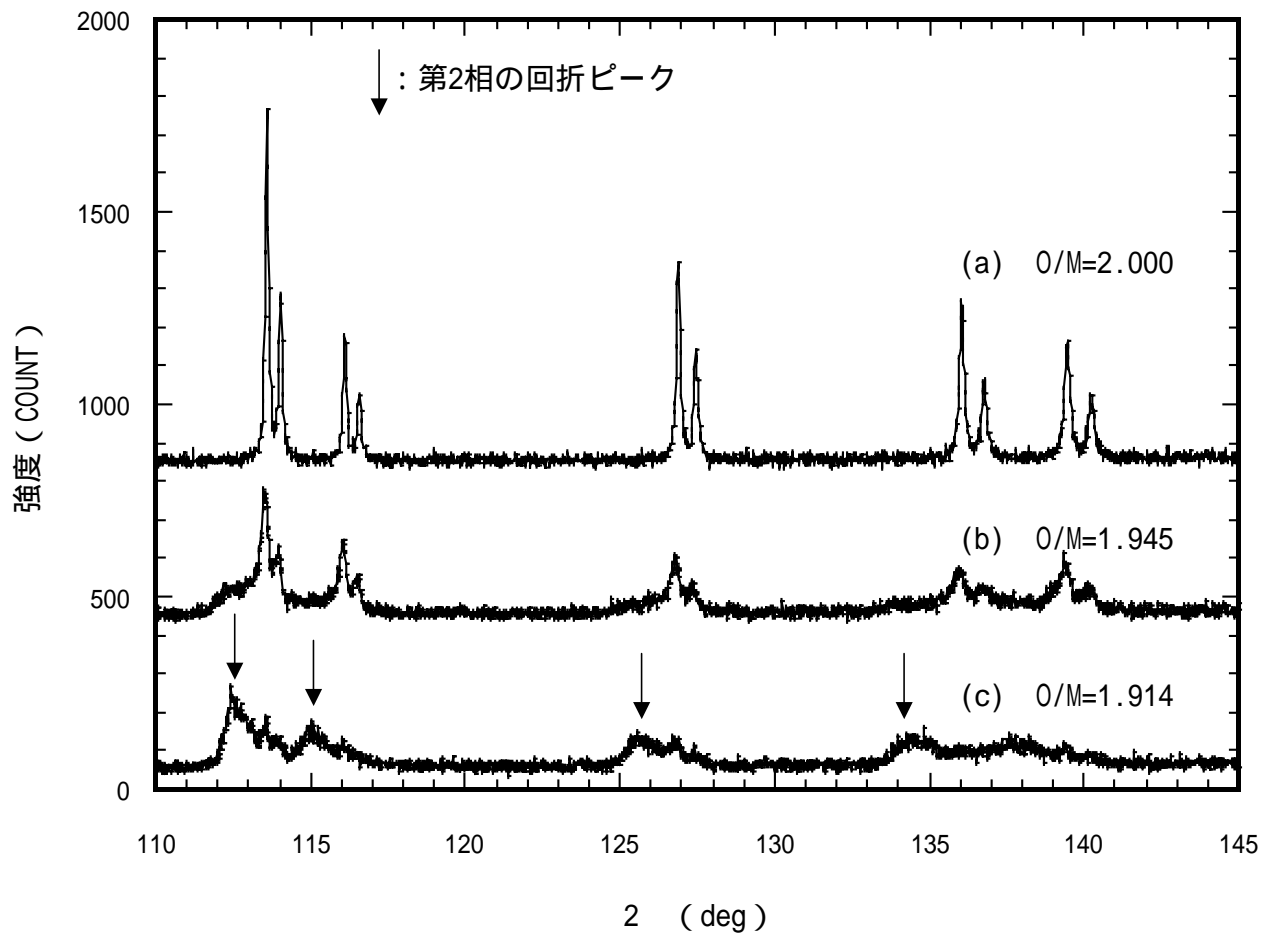
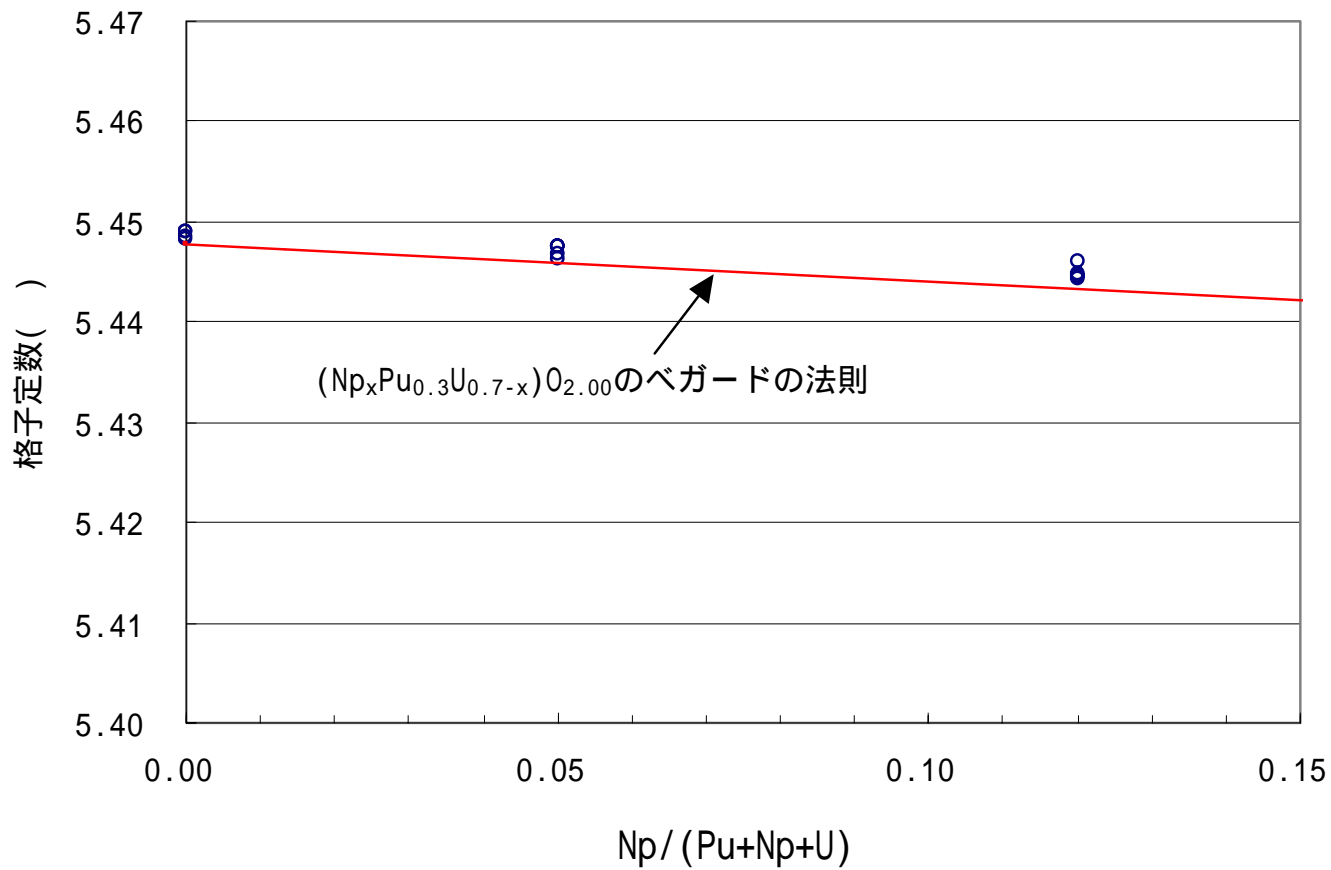


図3 $\text{Np}_{0.05}\text{Pu}_{0.3}\text{U}_{0.65}\text{O}_{2-x}$ のX線回折パターン

図4 $(\text{Np}, \text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2.00}$ の格子定数変化

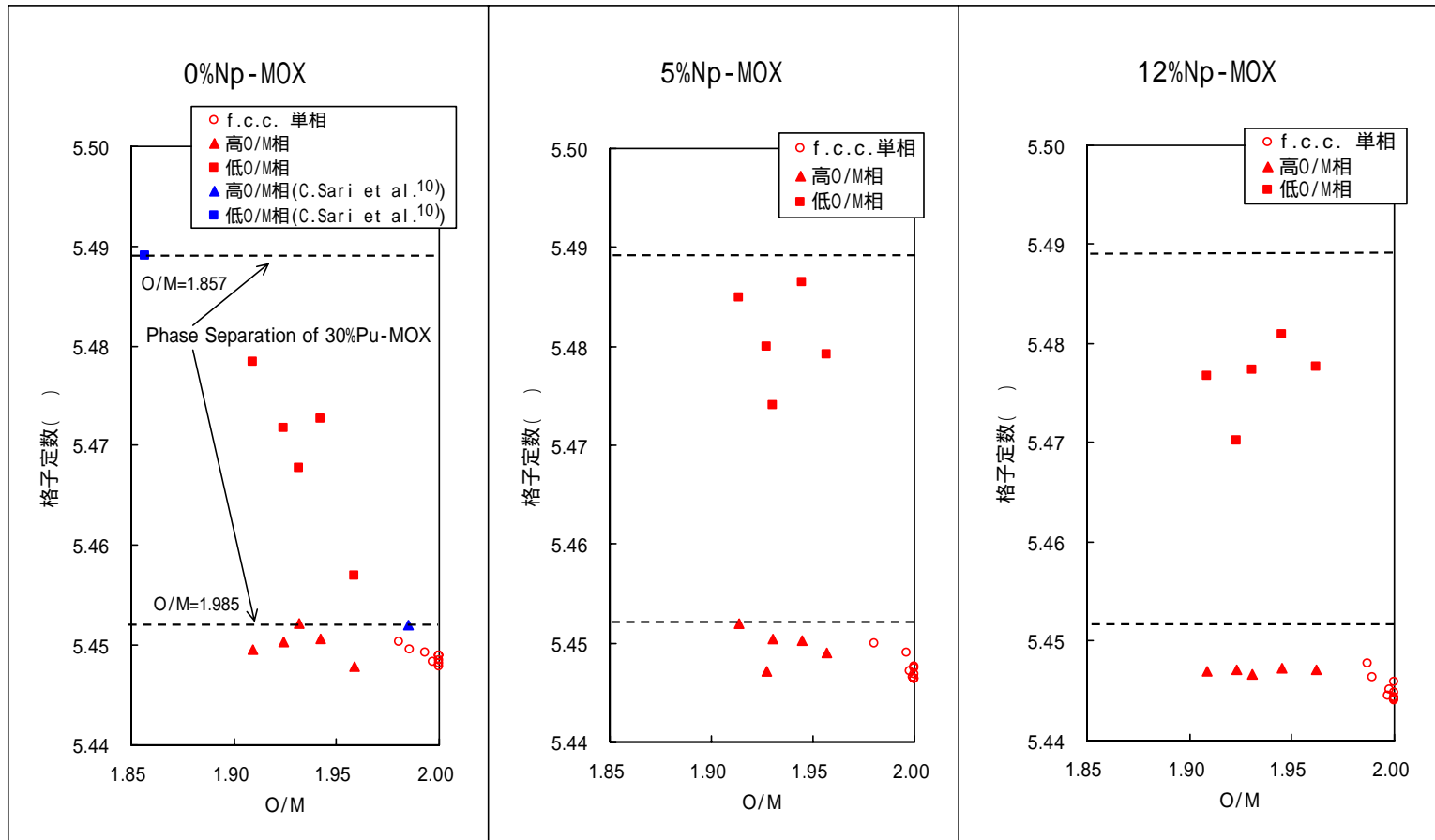


図5 格子定数のO/M依存性

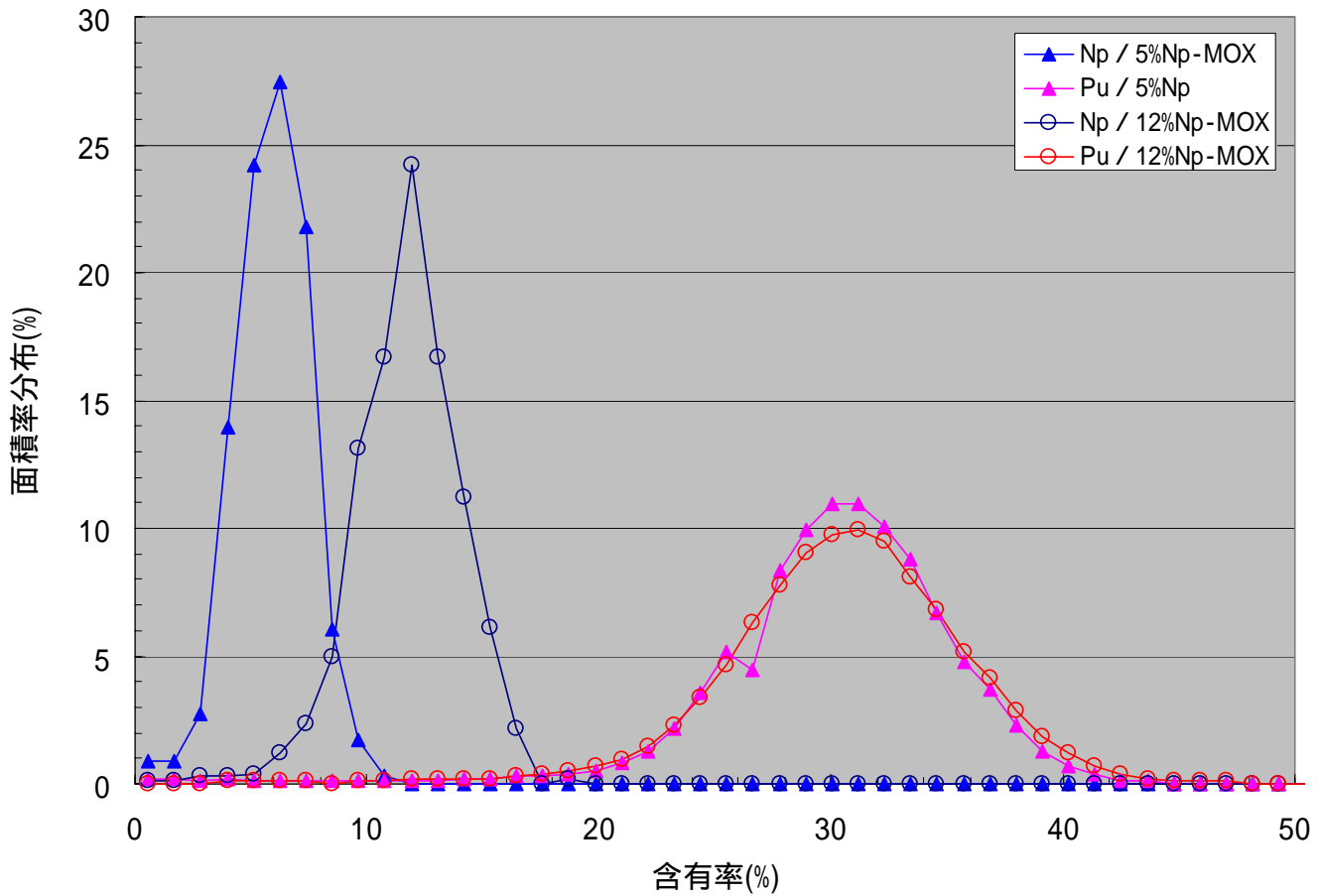


図6 ペレット断面におけるNpおよびPuの分布

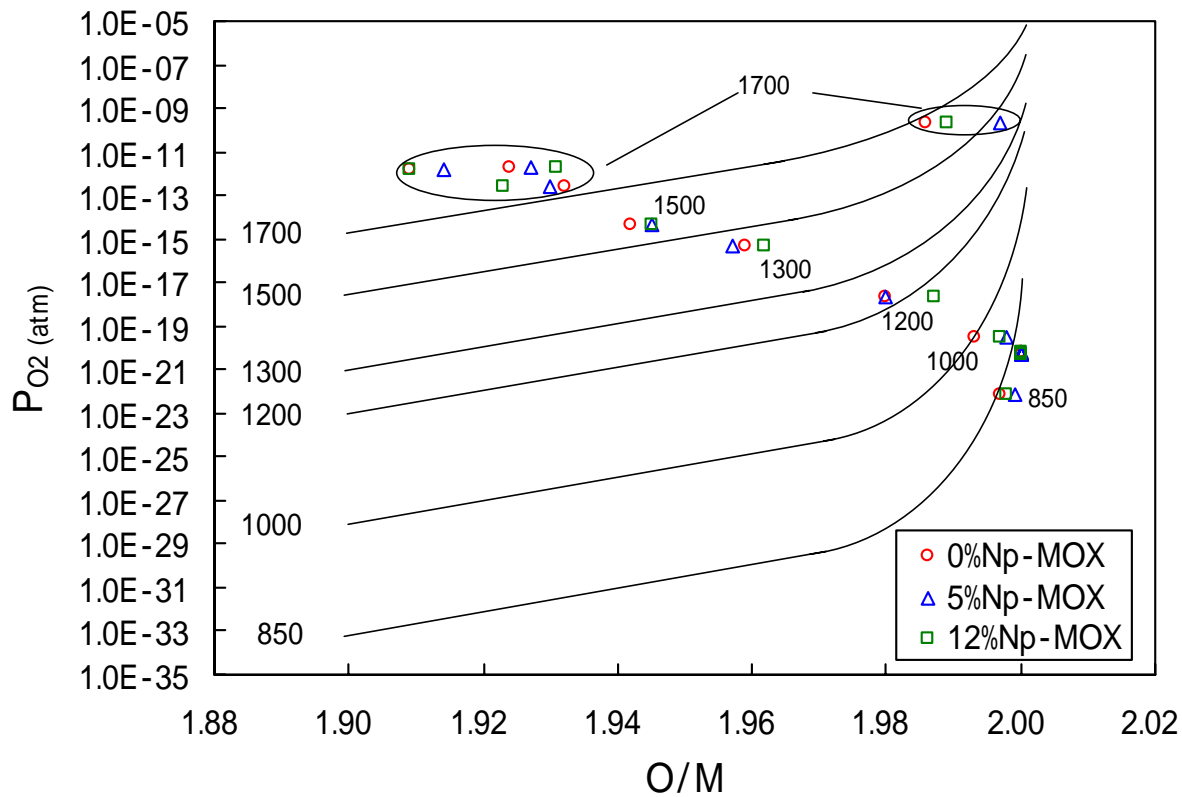


図7 Np含有MOXの熱処理温度、酸素分圧とO/Mの関係

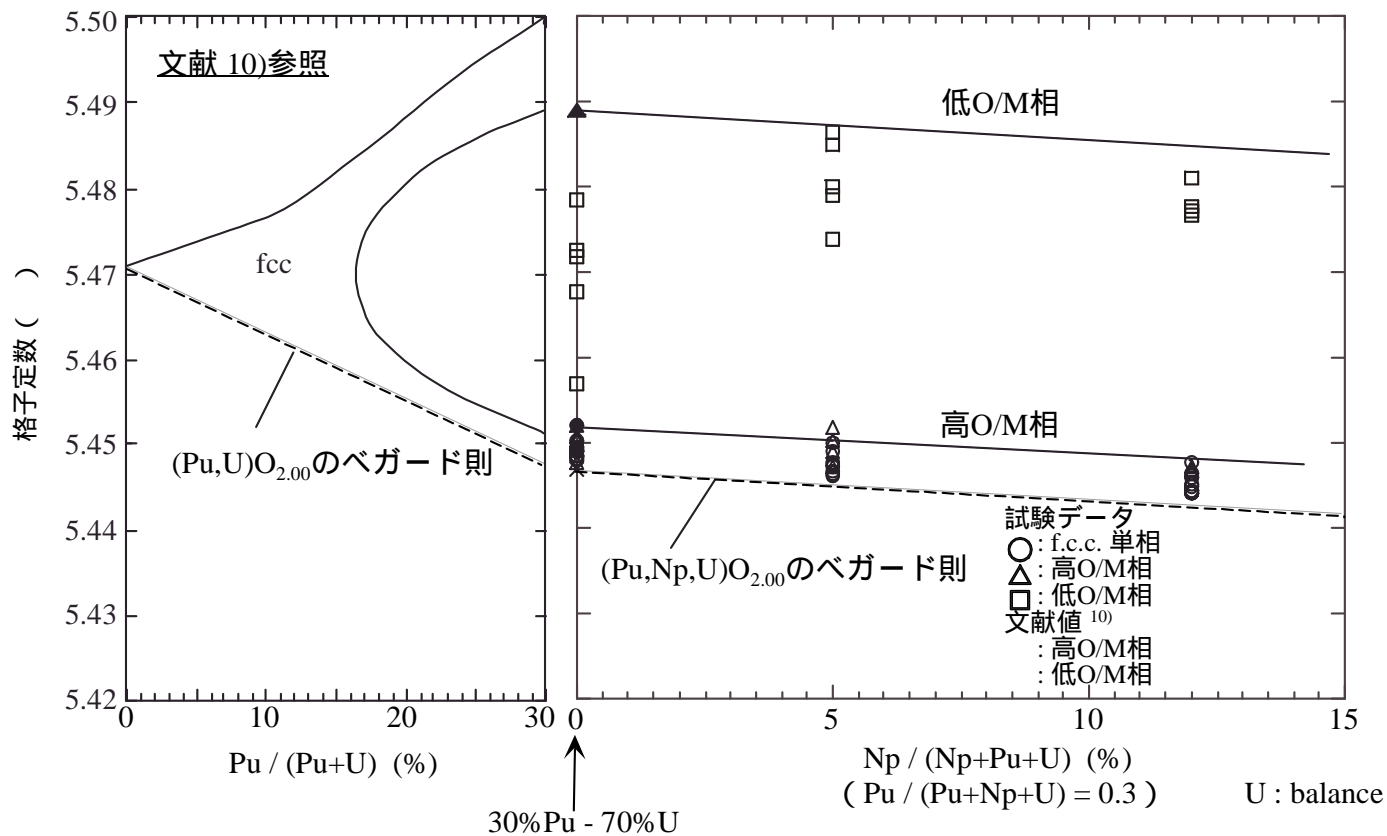


図 8 $(Np_yPu_{0.3}U_{0.7-y})O_{2.00-x}$ の格子定数

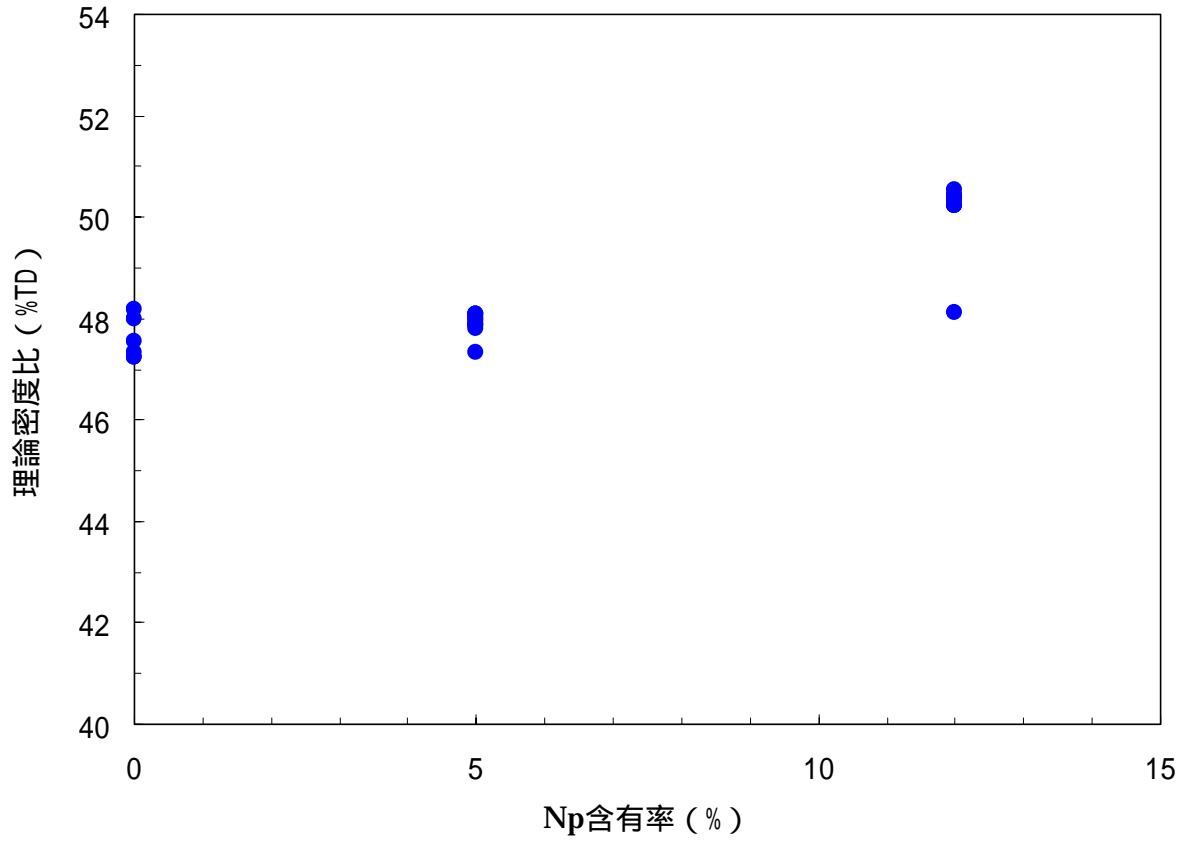


図9 Np含有率とグリーン密度の関係

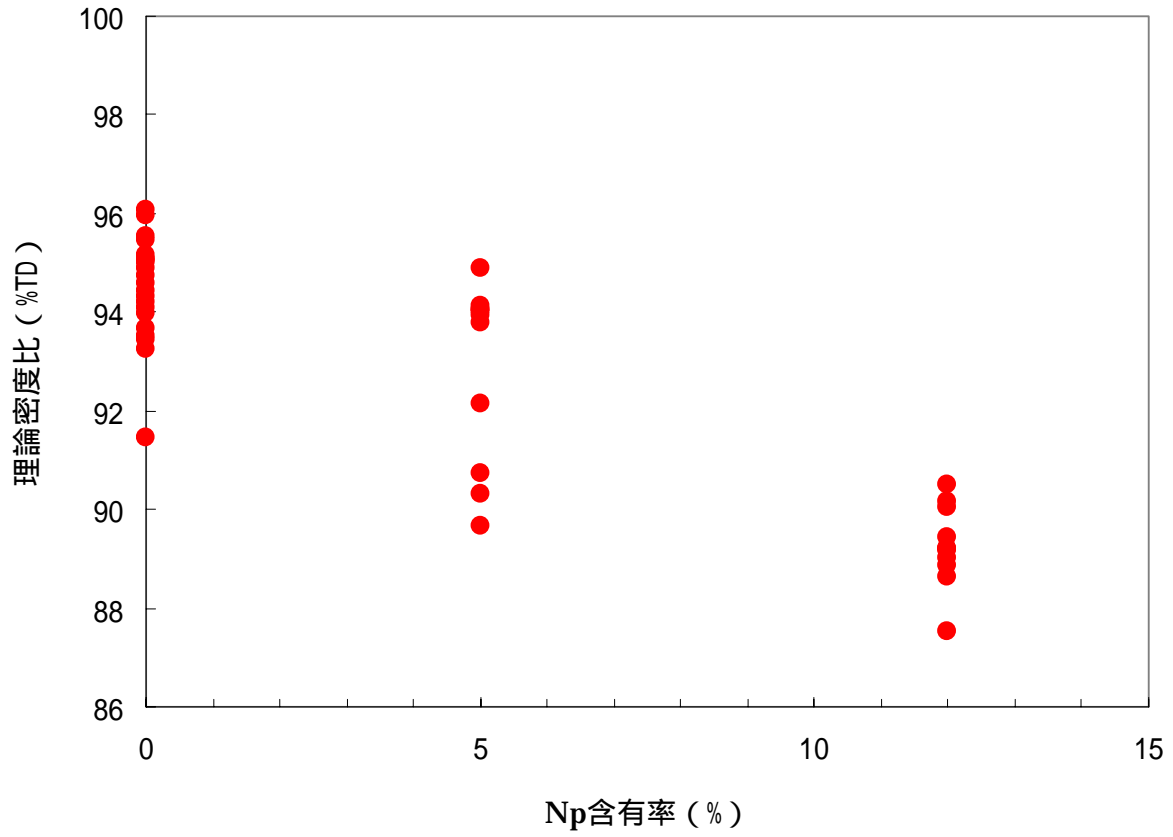


図 1 0 Np含有率と焼結密度の関係

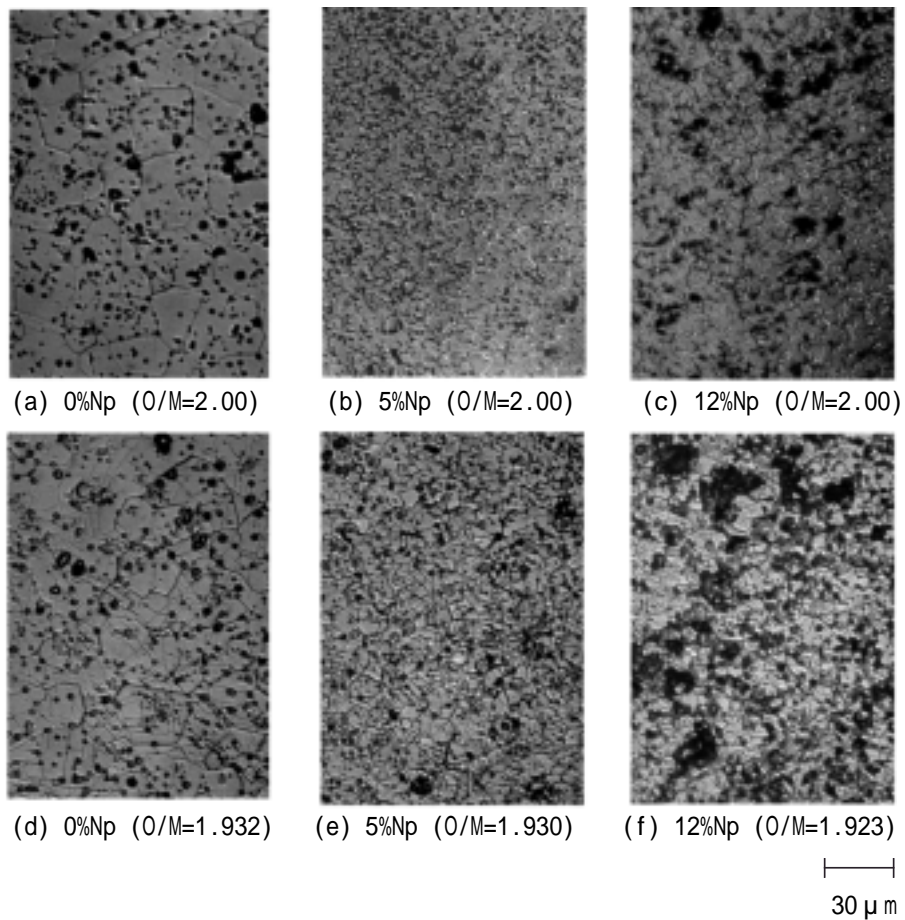


写真1 (Np, Pu, U) $O_{2.00-x}$ の組織観察

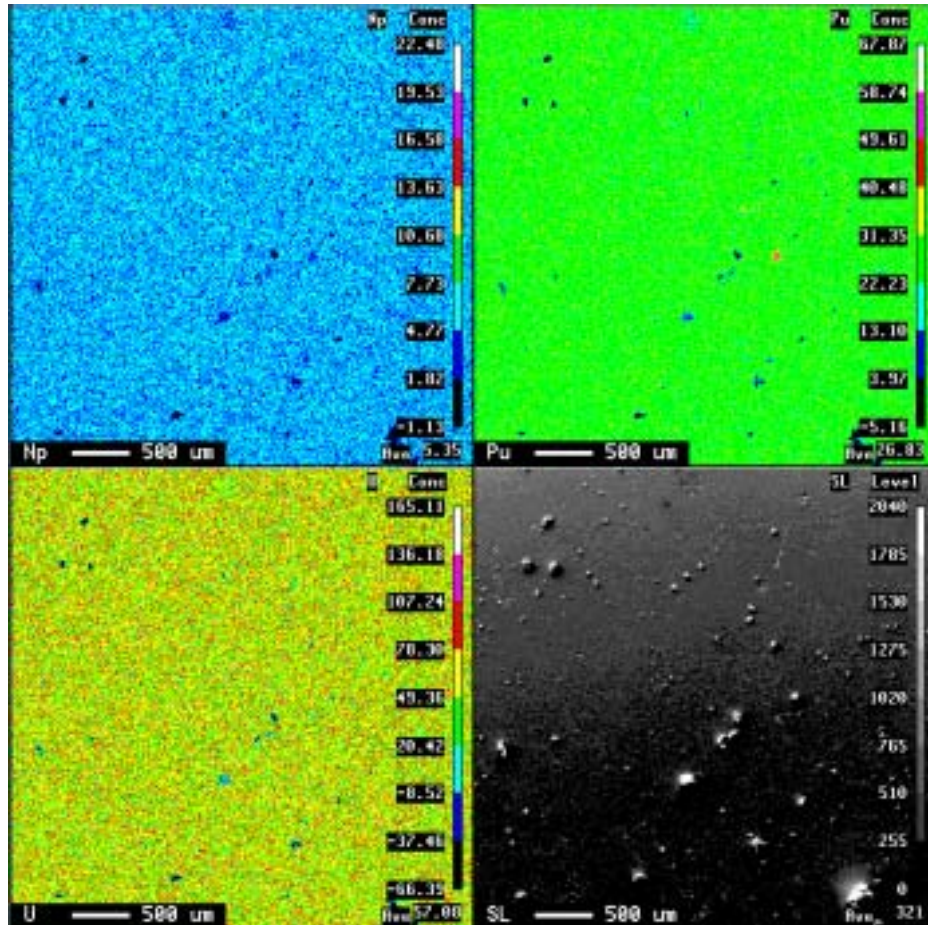


写真2 $(\text{Np}_{0.05}\text{Pu}_{0.30}\text{U}_{0.65})\text{O}_{2.00}$ の面分析結果 (Macro)

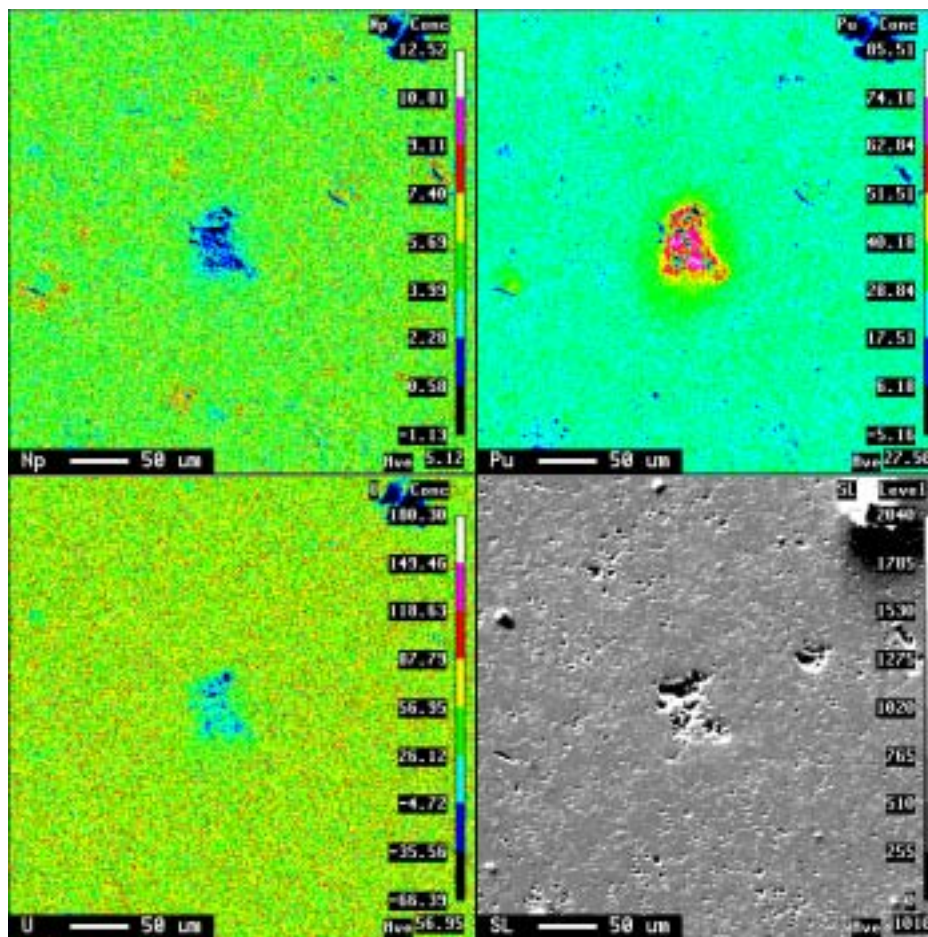


写真3 $(\text{Np}_{0.05}\text{Pu}_{0.30}\text{U}_{0.65})\text{O}_{2.00}$ の面分析結果 (Micro)

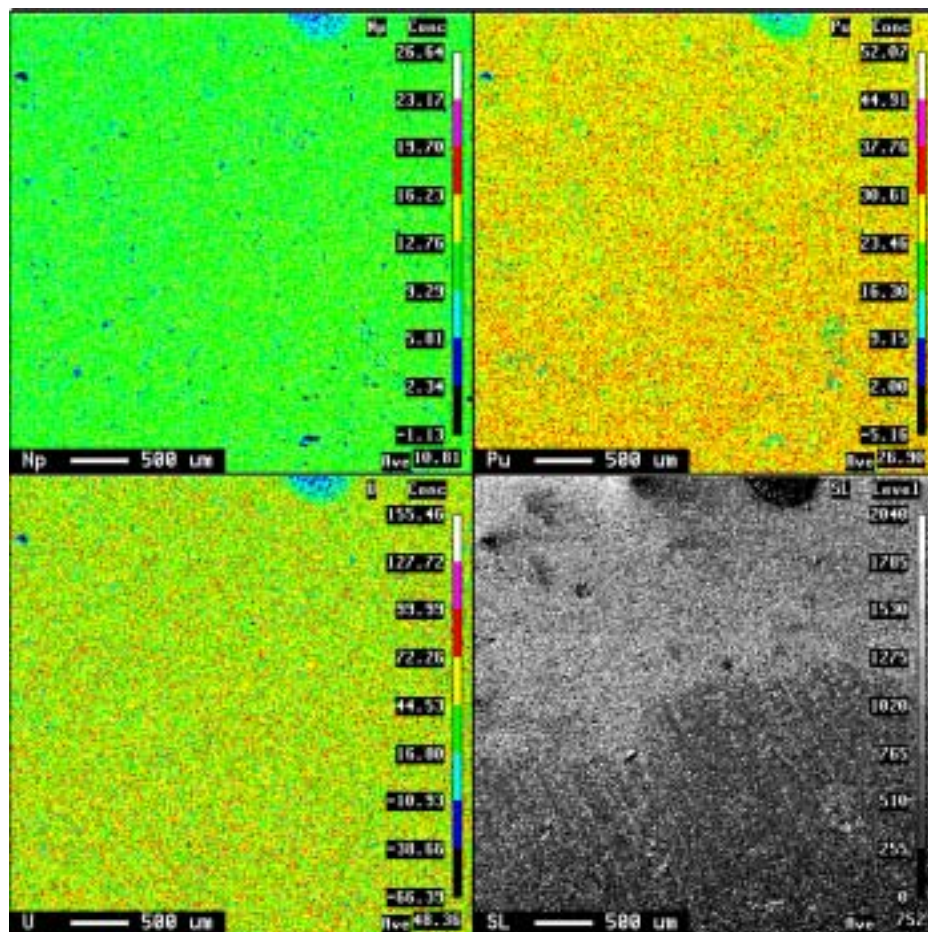


写真4 $(\text{Np}_{0.12}\text{Pu}_{0.30}\text{U}_{0.58})\text{O}_{2.00}$ の面分析結果 (Macro)

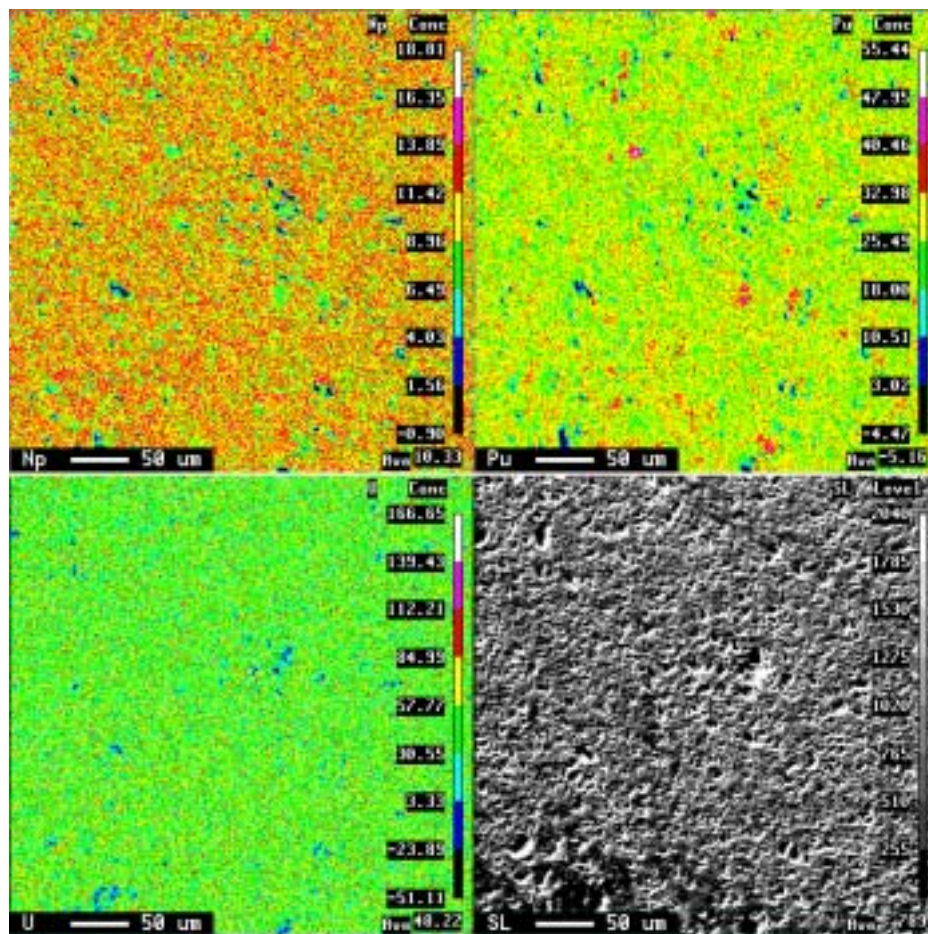


写真5 $(\text{Np}_{0.12}\text{Pu}_{0.30}\text{U}_{0.58})\text{O}_{2.00}$ の面分析結果 (Micro)