プルトニウムーウラン混合酸化物の 融点測定 I

ー MOXの融点測定技術開発と融点測定 ー

(研究報告)

2004年11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) 2004

JNC TN8400 2004-017 2004 年 11 月

プルトニウム・ウラン混合酸化物の融点測定 I

- MOX の融点測定技術開発と融点測定 -

(研究報告)

森本恭一*,加藤正人*,青野茂典* 宇野弘樹**

要 旨

MOX 燃料を利用するためにはその融点,熱伝導率等の熱物性が燃料設計,照射挙動評価上重要となってくるが,MOX 燃料の融点の Pu 富化度依存性や O/M 依存性についての報告は少なく,データの拡充が必要である。

本報告では O/M が 2.00 の MOX に対し Pu 富化度をパラメータとした Pu 富化度毎における MOX の融点測定,及び Pu 富化度が 28%の MOX に対し O/M をパラメータとした O/M 毎における MOX の融点測定を行った。Pu 富化度をパラメータとした融点測定試験に関しては従来の報告とほぼ同様 であり,Pu 富化度の増加にしたがって融点が減少するという結果を得た。O/M をパラメータとした 融点測定試験に関しては O/M による融点の変化は単純な増加,減少傾向とはならず,複雑な挙動を 示した。また,これらの試験において O/M の高い試料についてはタングステン製試料容器との反応 が生じるという結果を得たため、タングステンに比べて比較的に酸化のしにくいレニウムを用いて 90%W-10%Re 合金製カプセルを試作し、その適用性を評価した。

* 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

MELTING TEMPERATURE MEASUREMENT OF NUCLEAR FUEL I

- Development of the melting temperature measurement technology for MOX fuel and the melting temperature measurement of MOX fuel -(Research Document)

Kyoichi MORIMOTO*, Masato KATO*, Shigenori AONO*, Hiroki UNO**

Abstract

The use of high plutonium concentration MOX fuel is considered because of an increase of high-order plutonium from high burnup fuel, the shortage of the enriched uranium etc. The melting temperature and the thermal conductivity etc are necessary for the using of MOX fuel from the viewpoint of the safety evaluation and the fuel design. But reports about the melting temperature of MOX are few, so it is necessary to obtain more melting temperature data.

This report describes the melting temperature measurement of MOX fuel whose compositions are from 0 to 100 at.% PuO_2 (O/M is 2.00) and that whose O/M are from 1.922 to 1.983 (Pu concentration is 28 at.%). The former experiment shows that melting temperature decreases with an increase in Pu concentration. This result agrees approximately with that of previous reports. About the later experiment, the variance of melting temperature by O/M is so complicated that this behavior did not show a simple increasing tendency or decreasing tendency. In these experiments, it is found that MOX samples with high O/M reacts with tungsten which is a material of sample container. In order to prevent this reaction, the sample container was made from alloy of tungsten and rhenium. And the applicability of this container was evaluated.

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.	融点測定及び測定データ解析の概要	2
3.	試験方法	3
3.1	試料調整	3
3.2	融点測定	3
3.3	融点測定前後の試料変化の観察	4
3.4	サーマルアレストでの試料溶融の確認	4
3.5	W-10%Re カプセルの試作	4
4.	試験結果 ••••••	4
4.1	Pu 富化度毎における MOX の融点測定	4
4.	1.1 融点測定	4
4.	1.2 融点測定後の試料の変化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	5
	4.1.2.1 X線回折測定結果 ·····	5
	4.1.2.2 熱重量測定結果	5
	4.1.2.3 金相観察結果	5
4.	1.3 サーマルアレストでの試料溶融の確認	6
4.2	O/M 比毎における MOX の融点測定	6
4.	2.1 融点測定	6
4.	2.2 融点測定後の試料の変化	6
	4.2.2.1 X線回折測定結果 ·····	6
	4.2.2.2 金相観察結果	7
4.3	W-10%Re カプセルの試作	7
4.	3.1 融点測定	7
4.	3.2 融点測定後試料の金相観察結果	7
5.	考察 ************************************	7
5.1	Pu 富化度毎における MOX の融点測定	7
5.	1.1 融点測定	7
5.	1.2 融点測定における試料の変化 ······	8
5.	1.3 融点測定における試料中への W の析出 ·····	8
5.2	O/M 比毎における MOX の融点測定	9

5	2.1 融点測定	9
5	2.2 融点測定における試料の変化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	10
5.3	W-10%Re カプセルの試作	10
5	3.1 W-10%Re カプセルによる融点測定	10
5	3.2 融点測定における W 及び Re の酸化反応	10
5.4	MOX の融点測定に関する評価	11
6.	まとめ ・・・・・	11
6.1	Pu 富化度毎における MOX の融点測定	11
6.2	O/M 比毎における MOX の融点測定	12
6.3	W-10%Re カプセルの試作	12
6.4	MOX の融点測定に関する評価	12
7.	おわりに ・・・・・	13
8.	謝辞 ************************************	13
参考文	献	14

表 目 次

表 1	標準試料の融点・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	15
表 2	原料粉末の同位体組成(Pu 富化度毎における MOX の融点測定) ・・・・・・・・・・・・	15
表 3	原料粉末の不純物分析結果(Pu 富化度毎における MOX の融点測定) ・・・・・・・・・・	16
表 4	ペレット製造条件(Pu 富化度毎における MOX の融点測定) ・・・・・・・・・・・・・・	16
表 5	原料粉末の同位体組成(O/M 比毎における MOX の融点測定)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	17
表 6	原料粉末の不純物分析結果(O/M 比毎における MOX の融点測定)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	17
表 7	ペレット製造条件(O/M 比毎における MOX の融点測定)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	18
表 8	各 O/M 比における熱処理条件(O/M 比毎における MOX の融点測定) ・・・・・	18
表 9	Pu 富化度毎の融点測定結果	18
表 10	融点測定前後の格子定数の変化(Pu 富化度毎における MOX の融点測定) ・・・・・・・	19
表 11	融点測定後の重量変化(Pu 富化度毎における MOX の融点測定) ・・・・・・・・・・・・	19
表 12	O/M 比毎の融点測定結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	19
表 13	融点測定前後の格子定数変化(O/M 比毎における MOX の融点測定) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	19

図 目 次

図 1	過去の文献における MOX 融点の P u 富化度依存性と O/M 依存性 ······	20
図 2	融点測定装置及びタングステン製試料容器	21
図 3	融点測定手順	22
図 4	UO_2 の熱曲線例	23
図 5	30%Pu-MOX の熱曲線例	24
図 6	JNC 東海と各機関における UO2の融点測定データの比較 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	25
図 7	Pu 富化度(O/M=2.00)と格子定数の関係	26
図 8	Pu 富化度毎における MOX の融点測定に用いた校正曲線	27
図 9	O/M 比毎における MOX の融点測定に用いた校正曲線	28
図 10	Pu 富化度毎の熱曲線(Pu 富化度毎における MOX の融点測定) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	29
図 11	Pu 富化度毎の測定温度と示差温度	30
図 12	昇温過程・降温過程の熱曲線(30%Pu-MOX)	31
図 13	融点測定前後の試料の格子定数と各 Pu 富化度における MOX(O/M=2.00)	
	の格子定数	32
図 14	Markin 等の報告による 30%Pu-MOX における格子定数と O/M の関係(25℃)	33
図 15	UO ₂ 及び 30%Pu-MOX の融点測定後のX線回折測定データ ·····	34
図 16	O/M 毎の熱曲線(O/M 比毎における MOX の融点測定) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	35
図 17	O/M 毎の測定温度と示差温度	36

図 18	O/M 毎の X 線回折測定結果	37
図 19	W-10%Re カプセルでの融点測定と W カプセルでの融点測定の熱曲線の比較 ・・・・・・	38
図 20	測定値と文献値及び計算値との比較(Pu)	39
図 21	Aitken 等の報告 ^[2] による PuO _{2-x} の固相線,液相線	40
図 22	測定結果(28%Pu-MOX)と Aitken 等の報告 ^[2] (20,40%Pu-MOX)との比較	41
図 23	測定値と計算コードによる計算値 ^[8] との比較 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	42
図 24	W カプセル及び W-10%Re カプセルを用いて行った測定結果の比較 ・・・・・・・・・・・	43
$\boxtimes 25$	30%Pu-MOX と W の酸化における平衡	
	(30%Pu-MOX の O/M と W+O ₂ →WO ₂ の温度毎の平衡) ・・・・・	44
図 26	30%Pu-MOX 及び 50%Pu-MOX と Re の酸化における平衡	
	(30%Pu-MOX 及び 50%Pu-MOX の O/M と Re+O₂→ReO₂の温度毎の平衡)	45

写 真 目 次

写真 1	30%Pu-MOX のαオートラジオグラフィ	46
写真 2	融点測定前の試料の金相観察結果	47
写真 3	30%Pu-MOX の融点測定後の金相観察結果	48
写真 4	50%Pu-MOX の融点測定後の金相観察結果	49
写真 5	30%Pu-MOX 及び PuO ₂ の融点測定後の金相観察結果	50
写真 6	サーマルアレスト後に昇温を止めた試料の金相観察結果(30%Pu-MOX) ・・・・・・	51
写真 7	サーマルアレスト中に昇温を止めた試料の金相観察結果(30%Pu-MOX) ・・・・・・	52
写真 8	サーマルアレスト前で昇温を止めた試料の金相観察結果(30%Pu-MOX) ・・・・・・	53
写真 9	融点測定後の試料の金相観察結果(O/M 比毎における MOX の融点測定) ・・・・・・・	54
写真 10	W カプセルと W-10%Re カプセルを用いた融点測定後の金相観察結果の比較	55
写真 11	UO 2.18の融点測定後の金相観察結果(Latta 等の金相観察結果)	56

1. はじめに

MOX 燃料を利用するためにはその融点,熱伝導率等の熱物性が燃料設計,照射挙動評価上 重要となってくる。燃料ピンの設計においては照射中に燃料ペレットが溶融しないことが前提 となっており,安全性と経済性を両立させた効率の良い燃料ピンの設計のためには,その基と なる燃料の融点を正確に把握する必要がある。また,照射中には燃料ペレット内での Pu 再分 布や O/M 再分布により,燃料ペレット内の組成が変化するため,Pu 富化度や O/M について 広い範囲での融点データが必要となる。

過去に行われた核燃料の融点測定手法としては大きく 2 種類に分けられる。一つはタングス テン板を V型のフィラメントとし,抵抗加熱によって試料を溶融させて温度を測定する方法。 もう一つは試料をタングステン製容器(以下,Wカプセル)に封入し,これを高周波加熱に よって試料を溶融させて温度を測定する方法である。ここで,前者の測定方法は,測定中に試 料が蒸気となり放射温度計の光路を遮る,測定中の試料の組成変化が大きい等,測定誤差が大 きくなる要因が多くあり,後者の方法に比べて信頼性が低い。Wカプセルに試料を封入する 方法を用いた MOX 燃料の融点測定の報告としては,Lyon 等^[1]が Pu 富化度をパラメータと した化学量論組成(O/M=2.00)の MOX の融点を測定しており,Aitken 等^[2]が Pu 富化度=20, 40,60,100%の MOX について O/M をパラメータとした融点測定を行っている。UO₂につ いては Hausner 等^[3]が化学量論組成の UO₂の測定を行っており,Latta 等^[4]は O/U をパラメ ータとした測定を行っている。これより,MOX 融点に関して,化学量論組成での Pu 富化度 依存性について評価した文献は Lyon 等^[1],及び Aitken 等^[2]の 2 件しかなく,また,O/M の 依存性について評価した文献は Aitken 等^[2]の 1 件のみであり,MOX 燃料の融点データの拡 充が必要である。

MOX の融点測定に関する上記の報告において, 化学量論組成の MOX 融点の Pu 富化度依存性については Pu 富化度の増加にしたがって融点が減少する傾向が示されている。Lyon 等^[1] は測定値と MOX を理想溶体と仮定したモデルにおける計算値との比較を行っており,測定値と計算値は良い一致を示している。(図1左図参照) しかし, Lyon 等^[1] と Aitken 等^[2]の測定値を比較すると同様な組成において 50℃程度の差があり,測定者によってデータにばらつきがある。また, MOX 融点の O/M の依存性については O/M が 1.98 以下の場合は図 1 右図に示すように固相温度において Pu 富化度の増加に対して単純な減少傾向ではなく, Pu 富化度が 20~40%の間で特徴のある変化を示すと報告されている。(図1右図について, O/M が 2.00 以外の場合で PuO₂濃度が 0%の部分は固・液相温度が一致しないのが正しく^[1], この部分について本図は誤りである。)

本研究ではこれまでの MOX の融点データを拡充することを目的として, 化学量論組成の MOX に対して Pu 富化度をパラメータとした融点測定, Pu 富化度が 28%の MOX に対して O/M をパラメータとした融点測定を行った。また, これらの試験より MOX の融点測定において試料と W カプセルとの反応によって測定に影響が生ずる可能性が示されたため, これを低減するためにタングステン(以下, W) に比べて比較的酸化しにくいレニウム(以下, Re)を用いて 90%W-10%Re 合金製試料容器(以下, W-10%Re カプセル)を試作し, その適用性について評価を行った。

2. 融点測定及び測定データ解析の概要

融点測定装置及び試料容器である W カプセルを図2に示す。融点測定手順は図3の通りであり、ペレット状の試料は熱処理により O/M を調整した後、試料と測温孔との接触面積を大きくとるために塊状に砕かれ、10⁻⁴~10⁻⁵torr の真空中で W カプセルに封入されて融点測定用の試料となる。

試料の加熱は W カプセルに封入された塊状の試料を高周波誘導加熱することによって行う。 融点の測定は黒体を模擬するためにカプセル底に設けた測温孔内の温度変化を二色温度計(放 射率比:1.00)で計測し,試料溶融時の熱停留(サーマルアレスト)を検出するサーマルアレ スト法を採用している。

図4にUO₂,図5に30%Pu-MOXの融点測定時の熱曲線例を示す。各試料の熱曲線の解析, 及び融点の決定には試料の熱曲線をプロットし、その変曲点を試料の相変化の開始点とする加 熱曲線法を用いた。また、図5に示すような熱曲線の変曲点が観測しにくいものに関してはカ プセル上部の温度をリファレンスとして、これと試料の熱曲線の差分(示差温度)をプロット し、その変曲点を試料の相変化の開始点とする方法を用いた。

また、二色温度計の指示値を校正するために標準試料を用いて温度校正を行っている。校正 曲線は得られた標準試料の融点とその文献値を 1 次式でフィッティングすることによって求 め、この1次式から試料の融点を校正している。標準試料として Al₂O₃, Nb, Mo, Ta を用い ている。表1に今回、標準試料の融点の文献値として採用した値^[5] (1990年国際温度目盛: ITS-90における推奨値)と Lyon 等^[1], Aitken 等^[2], Latta 等^[4]が採用した値を示す。

融点の測定データは試料の加熱過程(昇温過程),冷却過程(降温過程)ともに取得している。MOXのような2成分以上の試料の場合,原子の拡散の速い液相から固相への変化(降温 過程における相変化)を観測するほうが温度毎の試料の組成変化が速く,正確な温度が得られ ると考えられるが,以下の観点から昇温過程の熱曲線データを融点の決定に用いた。

- ① 標準試料が Al₂O₃以外は Nb 等の金属を使用しているため、標準試料の溶融後に昇温 を続けると W カプセルと標準試料が合金となってカプセルが破損する恐れがある。よ って、標準試料については昇温過程において測定を行っている。これより、MOX 試料 についても同条件である昇温過程での測定を行うことで誤差が少なくなる。
- ② 昇温過程の熱曲線データのほうが測定中の試料変化(試料と試料容器との反応等)に よる融点の誤差が少ないと考えられる。
- ③ 降温過程では組成が同一の試料であっても固・液相温度のばらつきが大きく、過冷却 も観測できる場合とできない場合があり、正確な測定がなされていない可能性が高い。

また、本測定装置において過去に UO₂ (O/M=2.00)の融点測定を行い、種々の機関におい て測定された UO₂の融点との比較を行っている。これより 5 回の測定から UO₂の融点の平均 値は 2870℃であり、標準偏差は 13℃となっている。この UO₂の測定は融点測定試験当初に 行われたものであり、測定や解析の方法を最適化する以前の測定である等の理由からばらつき の大きいものとなっている。図 6 に本測定装置において測定された UO₂ (O/M=2.00)の結果 と各機関にて報告されている測定値の比較を示す。過去の報告と比較すると、やや高い温度を 示しているが、これは表 1 に示すように今回採用した標準試料の融点の文献値が比較的高いた めである。参考として Lyon 等^[1] が採用した標準試料の融点の文献値を用いて UO₂の融点の 校正を行うと本測定装置において測定された UO₂の融点の平均値は 2862[°]Cとなり、Latta 等 ^[4]の測定値とほぼ等しい値になる。

3. 試験方法

3.1 試料調整

MOX の Pu 富化度毎の融点測定試験において供試した試料は表 2 及び表 3 に示す組成の 原料粉末を使用し,表 4 に示す条件で製作したものである。それぞれの試料の Pu 富化度は 0,29.5,48.5,100%となっているが,便宜上これらの試料の名称は UO₂,30%Pu-MOX, 49%Pu-MOX,PuO₂とする。MOX 試料の O/M 調整 (O/M=2.00) については水分加湿し た Ar-5%H₂ガスにより, \triangle Go₂=-100kcal/mol にコントロールして熱処理を行った。PuO₂ については試料の酸素ポテンシャルが高いため,大気中で熱処理を行った。UO₂については 試料の酸素ポテンシャルが低いため,高純度の Ar-5%H₂ガス (純度 99.9999%) を用いた 還元雰囲気で熱処理を行った。熱処理後のペレットについてはX線回折測定を行い,その格 子定数より O/M が 2.00 であることを確認した。図 7 に O/M=2.00 時の Pu 富化度毎の MOX の格子定数に関する文献値と今回の試料の格子定数を示す。また、30%Pu-MOX は 1:1MOX 粉と UO₂粉を機械混合によって Pu 富化度を調整しているため、写真 1 に示す α オートラ ジオグラフィにより試料の均質性を確認した。

MOX の O/M 比毎の融点測定試験において供試した試料は表 5,6 に示すマイクロ波脱硝 を行った原料粉末を使用し、表 7 に示す条件で製作したものである。Pu 富化度は 28.0%で あり、試料名称は 28%Pu-MOX とする。MOX 試料の O/M 調整(1.92~1.98) については 表 8 に示すように熱処理時の Ar-5%H₂ガス中の酸素分圧や熱処理時間をコントロールする ことによって行った。各試料の O/M は熱処理の前に O/M を 2.00 に調整して重量を測定し, 試料を所定の O/M に調整した後に再度重量を測定して,試料の熱処理前後の重量変化から 算出した。

3.2 融点測定

MOXのPu富化度毎の融点測定試験についてはMOXの固・液相温度が異なることに起因 するサーマルアレスト観測の難しさを考慮して、昇温速度を約80℃/minとして測定を行っ た。校正用の標準試料としてはAl₂O₃, Nb, Moの融点を用いた。この校正曲線を図8に示 す。MOXのO/M比毎の融点測定試験については、昇温中の試料を熱平衡状態に近づける 観点から昇温速度を見直したところ、Pu富化度が28%の試料の場合は昇温速度を40℃/min としてもサーマルアレストの観測が可能であったため、昇温速度を約40℃/minとして測定 を行った。校正用の標準試料としてはAl₂O₃, Nb, Mo, Taの融点を用いた。この校正曲線 を図9に示す。試料重量とカプセル内真空度はそれぞれの試験において共通であり、試料重 量は7~10g、カプセル内真空度は5×10⁻⁴~1×10⁻⁵torrである。 3.3 融点測定前後の試料変化の観察

融点測定前後での試料の変化の度合いを観察するために,融点測定前後の試料のX線回折 測定,融点測定後の試料の金相観察を行った。また,MOXのPu富化度毎の融点測定試験 においては30%Pu-MOXについて融点測定後に熱重量測定法によるO/M測定を行った。X 線回折測定についてはO/Mを調整した試料について融点測定前に格子定数を測定し,融点 測定後にカプセルから取り出して再度格子定数を測定した。熱重量測定については,融点測 定後の試料の重量測定結果と,融点測定後の試料を熱処理によってO/Mを2.00に調整した 後重量測定を行った結果を用いて,熱処理前後の試料重量の変化から融点測定後の試料の O/Mを求めた。

3.4 サーマルアレストでの試料溶融の確認

MOX の Pu 富化度毎の融点測定試験において、サーマルアレストの現れる領域での試料 の溶融を確認するため、O/M を 2.00 に調整した 30%Pu-MOX 試料にて融点測定を行い、 サーマルアレストの前(2630℃付近)、途中、後において昇温を止めて冷却した試料につい て測定後の目視観察及び金相観察を行った。これらの結果については融点測定前の試料との 比較を行った。

3.5 W-10%Re カプセルの試作

後述する W カプセルと MOX 試料の反応の低減対策として、W に比べて比較的酸化しに くい Re を用いて 90%W-10%Re 合金製カプセルを試作し、このカプセルを用いて Pu 富化 度 30%の MOX 試料を用いて融点測定を行った。(昇温速度:約80℃/min)また、融点測定 前後での試料の変化の度合いを観察するために、融点測定後の試料の金相観察を行い、W カプセルにて測定した試料の金相観察結果と比較を行った。

4. 試験結果

- 4.1 Pu 富化度毎における MOX の融点測定
 - 4.1.1 融点測定

今回測定した試料の Pu 富化度毎の熱曲線を図 10 に示す。また, MOX の熱曲線はその 変曲点が判別しにくいため, 図 11 にそれぞれの Pu 富化度の熱曲線に対する示差温度を 示した。これより得られる温度変化点を基に点線で示した熱曲線の変曲点を固相温度とし た。測定した熱曲線を解析して得られた MOX の融点測定結果を表 9 に示す。今回測定し た UO₂ の融点は過去の測定で得られた値の標準偏差の範囲内で測定されている。全体を 通して比較すると UO₂, 30%Pu-MOX, 49%Pu-MOX, PuO₂の順でサーマルアレストの 開始温度が低くなっており,報告されている従来の融点測定結果^{[1],[2]}と同様な傾向を示し ている。また, PuO₂に関しては今回の測定では固相温度と液相温度が一致しなかった。

図 12 に昇温過程・降温過程の熱曲線をプロットした熱曲線の例を示す。(30%Pu-MOX) 昇温過程では固相温度,液相温度が観測されており、また,降温過程についてもサーマル アレストが観測され,過冷却が示される測定もあった。昇温過程と降温過程において固相 温度,液相温度が異なっているが,以下の理由から昇温過程の温度を融点として採用した。 ①経験上,降温過程では固・液相温度の再現性が悪い,②昇温過程のほうが後述するよう にカプセルとの反応等による測定中の試料変化が少ないと考えられる。

4.1.2 融点測定後の試料の変化

4.1.2.1 X 線回折測定結果

融点測定前後の試料の格子定数変化を表 10 に,これらの値と各 Pu 富化度での MOXの格子定数(O/M=2.00)の文献値との比較を図13に示す。また,図14に Markin 等^[6]の報告による 30%Pu-MOX に関する格子定数変化の O/M 依存性を示す。図13, 表 10 より融点測定後の試料は測定前に比べて格子定数が高くなる傾向があり,図14 と比較すると,融点測定後の試料は還元されている。

図 15 に UO₂及び 30%Pu-MOX の融点測定後試料のX線回折測定データを示す。 融点測定後の試料のX線回折パターンからは MOX の O/M の大幅な変化による第 2 相に起因するピークは見られず、 $(U_{0.7},Pu_{0.3})_{2\pm x}$ の蛍石型構造にも変化がないことが 分かった。また、MOX のX線回折パターンには 40°及び 74°付近に W (金属単体) と同定される弱いピークが観測された。W の酸化物 (WO₂, WO₃等)として同定さ れるピークは観測されなかった。

4.1.2.2 熱重量測定結果

融点測定後の試料の熱重量測定結果を表 11 に示す。融点測定後の UO₂の O/M は 2.00 よりも大きくなっているが, 試料重量が少ないことによる重量測定の際のハンド リングや天秤の再現性等に起因する誤差を考慮すると実際はほぼ 2.00 となっている と考えられる。今後, 融点測定後試料の O/M の変化については確認試験を行い, 試料の変化について明確にしていく必要がある。MOX に関しては還元傾向にあるが, 後に示すように融点測定後の MOX 試料中には W と思われる相が存在することが金 相観察及びX線回折の結果より確認されている。よって MOX の熱重量測定に関して はその測定において W の重量変化も含んだ結果から算出された O/M を示しているた め, 熱重量測定における MOX の O/M の信頼性は低い。

4.1.2.3 金相観察結果

融点測定前の試料の金相観察結果を写真2に,融点測定後の試料の金相観察結果を 写真3~写真5に示す。写真3は30%Pu-MOXの金相観察結果(200倍),写真4は 50%Pu-MOXの金相観察結果(200倍),写真5は30%Pu-MOX及びPuO2の金相観 察結果(400倍)である。これらの観察結果ではいずれのPu富化度においても融点 測定後の試料の結晶粒界と考えられる部分に金属相の光沢が白色となって観察され ている。 4.1.3 サーマルアレストでの試料溶融の確認

融点測定後試料の目視確認の結果はサーマルアレスト後及び途中に関しては試料が 溶融しており、カプセルから取り出した時には一つの塊となっていた。一方、サーマル アレスト前の試料に関しては試料が溶融しておらず、取り出した試料は測定前とほぼ同 じ塊状であった。

金相観察の結果を写真6(サーマルアレスト後),写真7(サーマルアレスト途中), 写真8(サーマルアレスト前)に示す。サーマルアレスト後の試料の全般的な様相は融 点測定後の試料の金相(写真3~写真5)とほぼ一致している。サーマルアレスト途中 の試料に関しては測定前に塊状であった試料の名残と考えられる大きな空間が存在し ている。また、サーマルアレスト途中の試料はアレスト後の試料よりも細かい空孔が少 なく、空間の割合は大きい。サーマルアレスト前の試料については溶融前の塊状試料で あり、測定前の状態(写真2)とほぼ同様な観察結果が得られた。

金属相に関しては、サーマルアレスト後の試料については W の析出が試料全域にわたって観察されている。また、試料とカプセルとの境界には目立った金属相が存在しなかった。サーマルアレスト途中の試料についても試料全域に金属相の析出が観察されている。また、試料とカプセルとの境界にも金属相が観察されている。サーマルアレスト前の試料については金属相がほとんど観測されなかった。

- 4.2 O/M 比毎における MOX の融点測定
 - 4.2.1 融点測定

測定した試料の O/M 毎の熱曲線を図 16 に示す。また、図 16 には比較として「4.1 Pu 富化度毎における MOX の融点測定」にて得た 29.5%Pu-MOX (O/M=2.00) の測定 結果も合わせて示す。O/M=2.00 の試料の測定は昇温速度が約 80℃/min とその他の測 定(昇温速度:約 40℃/min) に比べて速いことから熱曲線が急勾配となっている。こ れらの熱曲線についても「4.1 Pu 富化度毎における MOX の融点測定」と同様に示差 温度から温度変化点を解析している。それぞれの解析結果について図 17 に示し、得ら れた MOX の融点測定結果を表 12 に示す。

固・液相温度の O/M による変化については Pu 富化度による変化のように単純な増 加や減少傾向は見られなかった。

本測定では昇温過程・降温過程の両データを取得しており,昇温過程のデータ,降温 過程のデータはともに固・液相温度が観測されているが「4.1 Pu 富化度毎における MOX の融点測定」と同様な理由から昇温過程の温度を融点として採用した。

4.2.2 融点測定後の試料の変化

4.2.2.1 X線回折測定結果

図 18 に融点測定後の試料のX線回折測定結果を示す。これより O/M=1.92~1.98 のそれぞれの試料において 2 θ =40° 付近に W のピークが観察されており、その強度 は O/M が下がると減少する傾向にある。回折ピークとしては MOX と W 以外のピー

クは観測されなかった。融点測定前後の試料の格子定数変化を表 13 に示す。 O/M=1.939の融点測定後の試料については相分離をしているため 2 つの格子定数が 示されている。

4.2.2.2 金相観察結果

融点測定後の試料の金相観察結果を写真9に示す。試料中にWの金属相が白色となって観察されている。特にO/M=1.983の試料において顕著に現れている。これらの観察結果からO/Mの高い試料ほど融点測定後の試料中にWの析出量が多くなっており、O/Mが低くなるに従ってその割合が少なくなってきていることが分かる。

- 4.3 W-10%Re カプセルの試作
 - 4.3.1 融点測定

W-10%Re カプセルで測定した試料 (Pu 富化度: 29.9%, O/M: 2.00)の熱曲線とW カプセルで測定した試料 (Pu 富化度: 29.5%, O/M: 2.00)の熱曲線の比較を図 19 に 示す。W カプセルと W-10%Re カプセルによる融点測定のサーマルアレストを比較する と、W カプセルで測定された熱曲線よりも、W-10%Re カプセルで測定された熱曲線の ほうが固相温度の識別が若干しやすくなっている。

4.3.2 融点測定後試料の金相観察結果

W カプセルと W-10%Re カプセルを用いた融点測定後の金相観察結果の比較を写真 10 に示す。金相観察結果について比較すると W-10%Re カプセルを用いた測定でもわ ずかに W の析出が観測されているが、W カプセルを用いた測定と比較するとその量は 少ない。

- 5. 考察
 - 5.1 Pu 富化度毎における MOX の融点測定
 - 5.1.1 融点測定

図 20 に今回の測定結果と従来の報告^{[1],[2]}及び理想溶液モデルを用いた計算値との比較した図を示す。比較の結果,固相温度に関しては 0~50%Pu-MOX については若干高めではあるが,校正に用いた標準試料融点の文献値の差を考慮すると従来の報告結果や計算値とほぼ一致している。一方,液相温度に関しては,Lyon らの測定結果^[1]や計算値と比較すると高めの値となっており,Aitken らの測定結果^[2]に近い値を示している。

 PuO_2 の測定については固相温度と液相温度が一致していない。(図 10) Lyon らの 報告^[1](図 20)やAitken らの報告^[2](図 21)によると PuO_2 はO/M=2.00では固・液 相温度が一致している。今回の測定とLyon らの報告^[1]やAitken らの報告^[2]との相違に ついては今後検討する必要がある。 5.1.2 融点測定における試料の変化

試料の変化については「4.1.2 融点測定後の試料の変化」においてX線回折測定, 金相観察を行っている。X線回折測定において融点測定前後での格子定数を比較した結 果,図13に示されるように若干の格子定数の変化は見られるものの,PuO₂以外は大き な変化が観測されなかった。しかし,図15に示すようにX線回折データにはWのピー クが観測されており、金相観察においても融点測定後の試料中にWの金属光沢と考え られる白色の析出物が試料全域において観測されている。(写真 3~5 参照) Latta ら の UO_{2±x}の融点測定試験^[4]においても UO_{2+x} (x>0)の試料において融点測定後の試料 中に W の析出や,U,W,O の 3 元素化合物が生成していることが報告されている。(写 真 11 参照) 写真 3~5 の析出物の様相は写真 11 の UO_{2.00}+W の相と類似しており, これらの結果は融点測定中に試料とW カプセル材料であるW が反応し,試料中に析出 したことを裏付けている。

5.1.3 融点測定における試料中へのWの析出

試料中へのWの析出に関する試験結果として以下の2点が挙げられる。

- ①「4.1.3 サーマルアレストでの試料溶融の確認」において、サーマルアレスト前の試料(2630℃付近)では試料中へのWの析出はほとんどなく(写真 8)、サーマルアレスト途中の試料では、Wカプセルと試料の境界にWが侵入している跡が観測された。(写真 7) これらの結果よりWの大部分は試料が溶融を開始するあたりから侵入し始めると考えられる。
- ②後述する「5.2.2 融点測定における試料の変化」において、融点測定後のX線 回折測定及び金相観察の結果から、試料中へのWの析出はO/Mの低下に従って 析出量が低下する傾向がある。

上記の結果から, 試料中への W の析出について推測すると以下のようなプロセスが 想定できる。まず, W が試料中に析出する過程としては 2 通りが考えられる。一つは W が化合物を作らずに試料中に拡散する過程である。しかし, 以下の i, ii からこの 過程では短時間で大量にWが試料中に拡散することは考えにくい。また, iii については この過程では説明ができない。

- i. Wの融点が約3410℃と高温であること
- ii. 融点測定に要する時間が 20 分程度と短時間であること
- iii. Wの析出量は試料の O/M に対して依存性があること

もう一つの過程としては、Wの析出に試料中の酸素によるWの酸化反応が関係する 過程が考えられる。W酸化物の融点はそのほとんどが 2000℃以下(例えば WO₂ は 1997℃で分解する。また、WO₃の融点は 1745℃である。^[7])であり、高温において試 料中の酸素がWと反応しW酸化物が生成すると、MOXの融点付近ではW酸化物は液 体であり、さらに試料が溶融することによって液一液での拡散となるため、W酸化物 が試料全域に分散すると考えられる。また、Wの酸化によって酸化物がWO₂になると 仮定した場合、W+O₂→WO₂の反応と酸素分圧(Po₂)の平衡定数kは式(1)のよう示さ れる。(Wの活量: **a**w = 1)

$$k = \frac{a_{WO_2}}{a_w \times P_{O_2}} \cdot \cdot \cdot (1)$$

式(1)より, WO₂の活量 **a**wo₂は WO₂が固体であり,単体で存在する場合は1となり, 温度が決まれば酸化の開始する Po₂が決まる。一方,WO₂が MOX 中に溶け込んだ状 態では,**a**wo₂が1以下となり,単体の場合よりも低い Po₂でW が酸化がすることにな る。

上記より, W の析出量に O/M 依存性があることから O/M の高い試料については W の析出に寄与している主要な要因は W の酸化反応に起因する過程であると考えられる。

5.2 O/M 比毎における MOX の融点測定

5.2.1 融点測定

図 22 において測定結果と Aitken 等の報告^[2] (20,40%Pu-MOX) との比較を行った。 O/M が 2.00 から 1.92 までの範囲における MOX 融点の O/M 依存性の全体的な傾向と しては, 28%Pu-MOX (測定値) と 40%Pu-MOX (文献値) は O/M の低下に従って融 点が上昇する傾向がある。一方, 20%Pu-MOX (文献値) については O/M の低下に従 って融点が低下する傾向がある。また, 20%Pu-MOX と 28%Pu-MOX の O/M の低い 範囲に注目すると, O/M=1.94 を極小としてその両側が凹状になる傾向が見られる。

図23に28%Pu-MOXの融点について熱力学的考察に基づいた MOX 融点に関する計 算コード^[8]から得られた結果と本試験において得られた測定値の比較を示す。計算結果 では O/M が 2.00 から 1.90 の範囲では O/M の低下に従って固相温度,液相温度ともに わずかに上昇しており、本試験結果と同様な傾向を示した。一方,O/M の低下に伴う 融点の上昇率や O/M=1.94 での極小値の存在の有無については計算結果と試験結果に 違いがある。また,温度について比較すると,計算値に対して測定値は数十度高い値を 示している。計算値と測定値の相違については以下のような要因が考えられる。

- 1. 本試験における測定誤差
- 2. 高 O/M 試料の融点測定は後述するように W の酸化反応によって O/M が変化している可能性があること。
- 計算コードに用いられている Latta らの測定値^[4] (U-O 系),及び Aitken らの 測定値^[2] (Pu-O 系)における測定誤差 (計算コードにおいて,U-O 系,Pu-O 系の状態図を計算する際の液相の酸素分圧は Blackburn モデルで記述できると 仮定し,イオン間平衡定数を用いて計算を行っている。イオン間平衡定数はLatta ら^[4] (U-O 系),及び Aitken ら^[2] (Pu-O 系)の測定値を最もよく再現するよう に設定されている。また,Aitken ら^[2]の測定値については Lyon ら^[1]の PuO₂の 測定値との整合性をとるために-55℃の補正を行って計算に用いられている。^[8])
- 4.本試験に用いた校正用標準試料の融点とLatta らの報告^[4],及びAitken らの報告^[2]で引用されている校正用標準試料の融点の値が異なること。(表1参照)

5.2.2 融点測定における試料の変化

28%Pu-MOX における融点測定後の試料の変化についてはX線回折測定と金相観察 を行っている。X線回折測定については図 18 に示されるようにWのピークが観測され ており、O/M が低下するとWのピークの高さも小さくなる傾向がある。表 13 の融点 測定前後の格子定数変化については、O/M が 1.966 以上の試料では測定後の格子定数 がわずかに大きくなっている。格子定数の変化が O/M の変化に起因する場合は図 14 の 30%Pu-MOX に関する格子定数と O/M の関係¹⁶から O/M が低下する傾向にある。

融点測定後の金相観察については O/M が 1.966 以上の試料については W による白色 相が顕著に現れており、1.939 以下の試料については白色相が観測されるもののわずか な量となっている。このように、試料中への W の析出量は O/M による依存性がある。

5.3 W-10%Re カプセルの試作

5.3.1 W-10%Re カプセルによる融点測定

W カプセルと W-10%Re カプセルによる融点測定結果において、サーマルアレストに 関しては顕著な差は見られなかった。金相観察の結果においては W-10%Re カプセルで も試料と W との反応による W の析出が観測されてはいるが、その量は W カプセルに おける測定と比較すると少なかった。(写真 10 参照) これより、W-10%Re カプセルを 用いることによって融点測定時の試料と W との反応がある程度抑制されていると考え られる。

W カプセル及び W-10%Re カプセルを用いて行った測定結果の比較を図 24 に示す。 30%Pu-MOX (O/M=2.00) での W カプセルと W-10%Re カプセルを用いた融点測定の 結果を比較すると、W-10%Re カプセルを用いた測定のほうが固相温度については 4℃, 液相温度については8℃程度低い値が得られた。この温度差は測定の誤差範囲内であり、 カプセル材料による顕著な影響は見られなかった。

5.3.2 融点測定における W 及び Re の酸化反応

MOX 試料による W の酸化については MOX の酸素ポテンシャルに関する計算コード ^{III}を用いて、W の酸化反応 (W+O₂→WO₂)の酸素ポテンシャルと 30%Pu-MOX の各 O/M における酸素ポテンシャルを比較し、W-WO₂の反応と平衡にある酸素分圧と等 しい酸素分圧を持つ 30%Pu-MOX の O/M を求めた。(図 25 参照) この結果、温度の 上昇とともに O/M が低下していることが分かる。30%Pu-MOX (O/M=2.00)の固相温 度である 2700℃付近において W-WO₂の反応と平衡になる O/M は計算では 1.975 付 近となっている。この値より O/M の高い試料については W との反応が進み、融点測定 に影響を及ぼす可能性がある。これは「5.2.2 融点測定における試料の変化」で示し た O/M=1.966 以上の試料については測定後に還元されている傾向があるという結果と 比較すると O/M の値に差はあるが、O/M の高い試料では W との反応が進むという点 では一致した結果となっている。

Reに関してWの場合と同様な計算を行った。図26にReの酸化反応(Re+O₂→ReO₂)

と平衡にある酸素分圧と等しい酸素分圧を持つ 30%Pu-MOX 及び 50%Pu-MOX の O/M を求め,温度との関係を示したグラフを示す。これによると Re-ReO2の反応と平衡に なる MOX の O/M は温度の上昇とともに 2.00 よりも高くなっており, Pu 富化度が 50% までの MOX については O/M が 2.00 の場合は温度の上昇があっても Re との反応が進 まないということを示している。

5.4 MOX の融点測定に関する評価

「5.1.3 融点測定における試料とWの反応」において想定した反応プロセスを基にこれ までの結果を総合して 30%Pu-MOX の融点測定について考察した。

「5.2.2 融点測定における試料の変化」の試験結果と「5.3.2 融点測定における W 及び Re の酸化反応」の計算結果から融点測定中の MOX 試料の O/M と W の酸化反応の間には 温度に対応した平衡関係があり, W の酸化と MOX の O/M に関する計算結果(図 25)から は固相温度よりも低い温度においても W の酸化反応と等しい酸素分圧を持つ 30%Pu-MOX の O/M は 2.00 よりも低いことが示されており, W と試料との反応が進む可能性がある。 一方,サーマルアレスト前で加熱を止めた試料の金相観察結果より,定性的には W の析出 が少ないという結果が得られている。これより W カプセルを用いた高 O/M 試料の融点測定 については,固相温度前では W と MOX 試料との反応は比較的に少なく,MOX が溶融を開 始するあたりから W カプセルと MOX 試料の反応が顕著になると考えられる。液相温度に 関してはサーマルアレスト途中に加熱を止めた試験において W の析出が顕著であるという 結果から,反応による影響が大きいと考えられる。今後,融点測定後試料中のWの定量や固 相温度直前,直後で加熱を止めた試料に対する O/M 分析等を行い,W と MOX 試料との反応による融点測定への影響評価を行う必要がある。

6. まとめ

6.1 Pu 富化度毎における MOX の融点測定

(Pu_xU_{1-x})O_{2.00} (x=0.0, 0.30, 0.49, 1.0)の融点測定,及び融点測定前後での試料状態の確認を行い,以下の結果を得た。

- ・Pu 富化度が 30~100%の MOX について O/M=2.00 における融点測定を行い,既存の データ及び理想溶液モデルからの計算結果と比較した。固相温度については従来の結果 や計算値と誤差範囲内で一致しているが高めの値を示した。液相温度については従来の 結果及び計算値よりも誤差範囲以上に高い値を示した。
- ・融点測定前後の試料についてX線回折,熱重量測定による O/M 分析,金相観察を行い, 融点測定の際に試料と W カプセルとの間に反応があることが分かった。
- ・30%Pu-MOX のサーマルアレストの前,途中,後で昇温を止めて冷却した試料につい て測定後の金相観察を行い,サーマルアレストの途中及び後の試料については試料の全 域において W の析出が観察され,サーマルアレスト前(2630℃付近)の試料では W の 析出がほとんどないことを確認した。

- ・PuO₂については Aitken らの報告^[2]によると、O/M=2.00 では固・液相温度が一致する。
 一方、今回の測定では固相温度と液相温度が一致しなかった。この相違については今後
 検討する必要がある。
- 6.2 O/M 比毎における MOX の融点測定

28%Pu-MOX における O/M 比毎の融点測定試験(O/M=1.922, 1.939, 1.966, 1.983), 及び測定後の試料状態の確認を行い,以下の結果を得た。

- ・図 22 において Aitken 等^[2]の 20%Pu-MOX の測定と、今回測定した 28%Pu-MOX のデ ータに注目すると O/M の低い範囲で O/M=1.94 を極小としてその両側が凹状になる傾 向が見られるが、これ以外で各 Pu 富化度に共通した傾向が見られず、全体的には O/M 毎の融点が複雑な挙動を示しており単純な増減の傾向としては把握することができな かった。
- ・MOX 融点計算コード^[2]からの計算結果と今回の測定結果を比較した。計算値に対して 測定値は数十度高い値を示した。計算結果では O/M が 2.00 から 1.90 の範囲では O/M の低下にしたがって固相温度,液相温度ともにわずかに上昇しており,測定結果のよう な複雑な挙動は示さなかった。
- ・融点測定後の試料についてX線回折測定,金相観察を行った結果,O/M の高い試料ほど試料へのW の析出量が大きくなり,融点測定に影響を与える可能性があることが分かった。
- 6.3 W-10%Re カプセルの試作

W カプセルと試料との反応を抑えるため W-10%Re カプセルを試作し 30%Pu-MOX (O/M=2.00)の測定を行い,以下の結果を得た。

- ・W-10%Re カプセル及び W カプセルを使用して得られたサーマルアレストには顕著な 差は見られず,融点に関しても固相・液相温度ともに数℃程度の差があるだけであった。
 一方,金相観察結果からは W-10%Re カプセルの使用によって W と試料との反応がある程度抑制されていると考えられる。
- ・MOX 試料による W の酸化について, MOX の酸素ポテンシャルに関する計算コード^[9] を用いて評価を行い, W の酸化反応における酸素分圧と等しい酸素分圧を持つ 30%Pu-MOX の O/M は試料の温度上昇とともに低下していくことが分かった。また, Re について同様な計算を 30%Pu-MOX, 50%Pu-MOX について行った結果, Re が酸 化する酸素ポテンシャルは MOX の酸素ポテンシャルよりも低く, MOX の O/M が 2.00 であっても Re の酸化は進まないという結果を得た。これより Re を用いたカプセルを 使用することにより試料とカプセルの反応を低減した測定が期待できる。
- 6.4 MOX の融点測定に関する評価

30%Pu-MOX の融点測定について考察した結果,融点中の試料の O/M と W 酸化物の間には温度に対応した平衡関係があり,W の酸化と MOX の O/M に関する計算結果(図 25)

からは固相温度よりも低い温度においても W の酸化反応と等しい酸素分圧を持つ 30%Pu-MOX の O/M は 2.00 よりも低いことが示されており, W と試料との反応が進む可 能性がある。一方, サーマルアレスト前で加熱を止めた試料の融点測定後の金相観察結果よ り, 定性的には W の析出が少ないという結果が得られている。これより W カプセルを用い た高 O/M 試料 (O/M~2.00) の融点測定については, サーマルアレストが観測される温度 あたりから W カプセルと MOX 試料の反応が顕著になると考えられる。液相温度に関して はサーマルアレスト途中に加熱を止めた試験において W の析出が顕著であるという結果か ら,反応による影響が大きいと考えられる。

7. おわりに

今回の試験において、Wカプセルを用いた高 O/M 試料(O/M~2.00)の融点測定について はカプセルと MOX 試料との反応により測定に影響を及ぼす可能性がある。一方, Re につい ては,計算上 MOX 試料とはほとんど反応しないという結果を得た。また,試作した W-10%Re カプセルでの 30%Pu-MOX の融点測定試験では W と MOX 試料との反応がある程度抑えられ るという結果を得ている。しかし,このカプセルを用いた測定においても W の析出は生じて おり,また,融点測定時の MOX 試料の変化やこれによる測定への影響の定量的な評価はなさ れていない。今後,融点測定後試料中のWの定量や固相温度直前,直後で加熱を止めた試料に 対する分析を行い,W と MOX 試料との反応による融点測定への影響評価を行う必要がある。

8. 謝辞

MOX 融点に関する計算コード^[8]の作成者であるプルトニウム燃料センター 長井修一郎技術主席には,計算コードの使用方法, MOX 融点に関する熱力学の考え方等,様々な面において御指導をいただきました。深く感謝を申し上げます。

参考文献

- W.L.Lyon, W.E.Baily : "The Solid Liquid Phase Diagram for the UO₂-PuO₂ System", J. Nucl. Mater., vol.22, p 340, (1967)
- [2] E.A.Aitken, S.K.Evans : "A Thrmodynamic Data Program Involving Plutonia and Urania at High Temperatures" General Electric Report GEAP-5672, (1968)
- [3] H.Hausner : "Determination of the Melting Point of Uranium Dioxide", J. Nucl. Mater., vol.15, p179 (1985)
- [4] R.E.Latta, R.E.Fryxel: "Determination of Solidus-Liquidus Temperatures in the UO_{2+x} System (-0.50<x<0.20)" J. Nucl. Mater., vol.35 p195 (1970)
- [5] R.E.Bedford, G.Bonnier, H.Maas, F.Pavese : "Recommended values of temperature on the International Temperature Scale of 1990 for a selected set of secondary reference points" Metrologia, vol.33 p133 (1996)
- [6] T.L.Markin and R.S.Street : "The Uranium-Plutonium –Oxygen Ternary Phase Diagram" J. inorg. nucl. Chem., vol.29, p2265 (1967)
- [7] 日本熱測定学会:熱力学データベースソフト「MALT2」
- [8] 長井修一郎: "(U,Pu)O_{2-x}系燃料の固·液相線温度の解析的評価" JNC TN8410 2002-014 (2003)
- [9] 長井修一郎: "UO₂, PuO₂及び MOX 燃料の酸素分圧(技術報告)" JNC TN8410 99-019 (1999)
- [10] M.H.Rand, R.J.Ackermann, F.Gronwold, F.L.Oetting, A.Pattoret : "The thermodynamic properties of the urania phase", Rev. Int. Hautes Temp. Refract. vol.15, p355 (1978)
- [11] K.Yamamoto, T.Hirosawa, K.Yoshikawa, K.Morozumi, S.Nomura : "Melting temperature and thermal conductivity of irradiated mixed oxide fuel" J. Nucl. Mater., vol.204, p85 (1993)

+Ⅲ シ/#⇒+小	今回採用した文献値	Aitken&Evans	Lyon&Baily	Latta&Fryxell
标单码杆	(ITS-90 / 1996)	(1968)	(1967)	(1970)
Pt	-	1770	1773	_
α-Al2O3	2053	Ι	2050	2048
Nb	2472	2468	2468	_
Mo	2622	2620	2620	2618
Та	3007	2996	2996	2982

表1 標準試料の融点

表2 原料粉末の同位体組成 (Pu 富化度毎における MOX の融点測定)

粉末の同位体組成(wt%)	位体組成(wt%) UO2粉末 (UO2試料用) 1:1MOX粉末 (MO2		UO ₂ 粉末 (MOX試料用)	PuO2粉末
Pu-238	_	1.15	—	0.666
Pu-239	_	61.97	_	70.218
Pu-240		25.99		22.228
Pu-241	—	6.47	—	4.094
Pu-242	_	4.42	-	2.794
Am-241 (Am/Pu)	_	2.67(99/5/18)	_	0.68(97/1/13)
U-234	0.005	_	—	—
U-235	0.709	0.22	0.19	—
U-238	99.286	99.78	99.81	—

1.1100		1.111002	UO2原料粉末	D O	UO2原料粉末
		1:IMOX 原科衍木	(MOX 試料用)	PuO2 原科衍木	(UO ₂ 試料用)
Am 含有量	A m /Daa	26700 (99/5/18)		6800 (97/1/13)	
(ppm)	Am/ru	ightarrow 27000~(99/10/1)		$\rightarrow 11700 (99/11/1)$	
	Ag	< 5	0.4	20	< 5
	Al	< 100	< 10	320	< 100
	В	< 5	<~0.3	< 5	< 5
	С	36	< 30	55	< 30
	Ca	< 30	< 10	270	< 30
	Cd	< 5	< 0.6	< 5	< 5
不純物量	Cr	170	< 10	< 50	< 50
(ppm)	Cu	10	2	< 10	< 10
	Fe	232	< 10	360	< 100
	Mg	< 15	< 2	150	< 15
	Mn	< 20	< 6	140	< 20
	Ni	< 50	< 10	< 50	< 50
	Si	< 100	< 10	< 100	< 100
	V	< 100	< 50	< 50	< 50

表3 原料粉末の不純物分析結果 (Pu 富化度毎における MOX の融点測定)

表4 ペレット製造条件 (Pu 富化度毎における MOX の融点測定)

2	名称	UO_2	30%Pu-MOX	49%Pu-MOX	PuO_2
Pu含有	量(at.%)	0.0%	29.5%	48.5%	100.0%
ガリーンペレット	使用粉末	UO2粉末	1:1MOX 粉末+ UO2粉末	1:1MOX 粉末	PuO2粉末
制造条件	粉末の混合方式	_	ボールミル混合	—	—
表題本目	平均ペレット成形圧 (t/cm ²)	_	3.06	3.22	3.5
	温度、時間	$1600^\circ C \times 2hr$	$1700^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$	$1700^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$	$1700^\circ C imes 3hr$
焼結条件	Ar-5%H2流量	_	5L/min	5L/min	3L/min
	N2-5%H2流量	10L/min	—	—	—
劫加理冬州	温度、時間	$850^\circ\!\mathrm{C}\! imes\!5\mathrm{h}$	$850^\circ\!\mathrm{C}\! imes\!5\mathrm{h}$	$850^\circ\!\mathrm{C}\! imes\!5\mathrm{h}$	$850^\circ\!\mathrm{C}\! imes\!5\mathrm{h}$
然処埋未忤	Po_2	3×10^{-20} atm	$3 imes 10^{-20}$ atm	$3 imes10^{-20}$ atm	0.2atm
格子定数(Å)		5.4704	5.4481	5.4345	5.3976
O/M		2.000	2.000	2.000	2.000

-

核種	粉末の同位体組成(wt%)
Pu-238	1.090
Pu-239	63.281
Pu-240	23.970
Pu-241	7.603
Pu-242	4.056
Am-241(Am/Pu)	0.0067(97/6/19)
U-234	0.000
U-235	0.185
U-238	99.815

表5 原料粉末の同位体組成(O/M 比毎における MOX の融点測定)

表 6 原料粉末の不純物分析結果(O/M 比毎における MOX の融点測定)

元素	不純物量 (ppm)
Ag	4
Al	< 50
В	< 2
Ca	< 50
Cd	< 2
\mathbf{Cr}	90
Cu	5
Fe	390
Mg	< 20
Mn	10
Mo	< 20
Na	260
Ni	40
Pb	< 10
Si	< 20
Sn	< 20
V	< 50
Zn	< 50

Pu含有量	28.0%		
	使用粉末	マイクロ波脱硝粉	
グリーンペレット	粉末の混合方式	乳鉢混合(約 10 分)	
製造条件	平均ペレット成形圧	$3.5(t/cm^2)$	
	ダイス潤滑剤	ステアリン酸亜鉛	
	温度、時間	$1700^\circ C imes 3hr$	
焼結条件	Ar-5%H2流量	2L/min	
	昇温速度	400°C/h	

表7 ペレット製造条件 (O/M 比毎における MOX の融点測定)

表8 各 O/M 比における熱処理条件(O/M 比毎における MOX の融点測定)

熱処理後の O/M	熱処理温度×時間	雰囲気	酸素分圧 [*] (at1700℃)
1.922	$1700^\circ\!\mathrm{C}\! imes\!4.5\mathrm{hr}$	高純度 Ar-5%H2	1.54E-13 atm
1.939	$1700^\circ\!\mathrm{C}\! imes\!3.0\mathrm{hr}$	高純度 Ar-5%H2	7.36E-13 atm
1.966	$1700^\circ\!\mathrm{C}\! imes\!4.0\mathrm{hr}$	$ m Ar-5\%H_2$	5.58E-12 atm
1.983	$1700^\circ\!\mathrm{C}\! imes\!4.5\mathrm{hr}$	$Ar-5\%H_2$	6.12E-11 atm

※熱処理終了時の酸素分圧

表 9 Pu 富化度毎の融点測定結果

試験No	Pu富化度	昇温過程 (℃)	
	(at.%)	固相線	液相線
UO_2	0.0	2867	2870
30%Pu-MOX	29.5	2694	2774
30%Pu-MOX	29.5	2703	2764
49%Pu-MOX	48.5	2598	2707
PuO_2	100.0	2354	2411

表 10 融点測定前後の格子定数の変化 (Pu 富化度毎における MOX の融点測定)

試料	UO_2	30%Pu-MOX	49%Pu-MOX	Pu O ₂
格子定数(融点測定前:O/M=2.00)	5.4704	5.4473	5.4345	5.3976
格子定数(融点測定後)	5.4703	5.4507	5.4345	5.4057

表 11 融点測定後の重量変化 (Pu 富化度毎における MOX の融点測定)

試料	UO_2	30%Pu-MOX	
融点測定後重量(g)	0.36277	2.81691	
測定後試料の熱処理後重量(g)	0.36243	2.81784	
融点測定後の見かけのO/M	2.01	1.99	

表 12 O/M 比毎の融点測定結果

試験項目	Pu 富化度	at.%) O/M	昇温速度	昇温過程		降温過程	
	(at.%)		(°C/min)	固相線	液相線	固相線	液相線
Pu 富化度毎 の融点測定	29.5	2.000	80	2694	2774	2741	2764
	28.0	1.922	40	2768	2780	2738	2756
O/M 比毎	28.0	1.939	40	2722	2765	2754	2766
の融点測定	28.0	1.966	40	2751	2786	2758	2771
	28.0	1.983	40	2707	2798	2762	2782

表 13 融点測定前後の格子定数変化 (O/M 比毎における MOX の融点測定)

Pu 富化度(at.%)	O/M	相	融点測定前	融点測定後
	1.922	低 O/M 相 高 O/M 相	5.47360 —	$5.47156 \\ 5.46180$
22.0	1.939	低 O/M 相 高 O/M 相	$5.46990 \\ 5.45250$	$5.46350 \\ 5.45344$
28.0	1.966	低 O/M 相 高 O/M 相		5.45707
	1.983	低 O/M 相 高 O/M 相		
29.5	2.000	低 O/M 相 高 O/M 相		5.4507





0/Pu 2.00 2700-0/1 2.00 2500 2900 1.90 -2700 T°C 1.98 2500 2900 1.80 2700-T°C 1.96 2500 2900 1.70 -2700 1.94 2500 2900 1.60 2700 2500-50 % Pu0₂ 20 100 0

2900

FIGURE 4. PHASE DIAGRAMS FOR UO2-PuO2 (MEASURED SOLIDUS AND LIQUIDUS CURVES).

(Pu_yU_{1-y})O_{2-x}の融点^[2] (E.A.Aitken, S.K.Evans, GEAP-5672, 1968)

図1 過去の文献におけるMOX融点のPu富化度依存性とO/M依存性



融点測定装置

図2 融点測定装置及びタングステン製試料容器



図3 融点測定手順





時間(sec)

図5 30%Pu-MOXの熱曲線例

JNC TN8400 2004-017

-24 -

温度(°C)



図6 JNC東海と各機関におけるUO2の融点測定データの比較

- 25 -



図7 Pu富化度(O/M=2.00)と格子定数の関係



図8 Pu富化度毎におけるMOXの融点測定に用いた校正曲線





図10 Pu富化度毎の熱曲線(Pu富化度毎におけるMOXの融点測定)

- 29 -



図11 Pu富化度毎の測定温度と示差温度

過冷却 液相温度(昇温) 温度 (°C) 液相温度(降温) 固相温度(降温) 固相温度(昇温) 時間(sec)

図12 昇温過程・降温過程の熱曲線(30%Pu-MOX)



図13 融点測定前後の試料の格子定数と各Pu富化度におけるMOX(O/M=2.00)の格子定数

- 32 -



図14 Markin等の報告による 30%Pu-MOXにおける格子定数とO/Mの関係(25℃)^[6]



図15 UO₂及び30%Pu-MOXの融点測定後のX線回折測定データ

- 34 -



図16 O/M毎の熱曲線(O/M比毎におけるMOXの融点測定)

- 35 -



図17 O/M毎の測定温度と示差温度



図18 O/M毎のX線回折測定結果

- 37 -

JNC TN8400 2004-017



- 38 -



図20 測定値と文献値及び計算値との比較

- 39 -





図22 測定結果(28%Pu-MOX)とAitken等の報告^[2](20,40%Pu-MOX)との比較

- 41 -



図23 測定値と計算コードによる計算値^[8]との比較 (Pu/(Pu+U)=0.28)



図24 Wカプセル及びW-10%Reカプセルを用いて行った測定結果の比較

- 43 -



図25 W-WO₂反応と平衡にある酸素分圧と等しい酸素分圧を持つ30%Pu-MOXのO/M



図26 Re-ReO₂反応と平衡にある酸素分圧と等しい酸素分圧を持つ30%Pu-MOX及び50%Pu-MOXのO/M





100 µ m



写真2 融点測定前の試料の金相観察結果



写真3 30%Pu-MOXの融点測定後の金相観察結果





写真5 30%Pu-MOX及びPuO2の融点測定後の金相観察結果



写真6 サーマルアレスト後に昇温を止めた試料の金相観察結果(30%Pu-MOX)



写真7 サーマルアレスト中に昇温を止めた試料の金相観察結果(30%Pu-MOX)

写真8 サーマルアレスト前で昇温を止めた試料の金相観察結果(30%Pu-MOX)

54 —

 $100\,\mu$ m

Wカプセルによる融点測定

W-10%Reカプセルによる融点測定

写真10 WカプセルとW-10%Reカプセルを用いた融点測定後の金相観察結果の比較

写真11 UO_{2.18}の融点測定後の金相観察結果(Latta等の金相観察結果^[4])