

# (U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub>の酸素ポテンシャル —測定及び解析モデルの構築—

( 研 究 報 告 )

2005年3月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

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)

2005

(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub> の酸素ポテンシャル  
—測定及び解析モデルの構築—

(研究報告)

逢坂正彦<sup>1)</sup>, 佐藤勇<sup>1)</sup>, 滑川卓志<sup>2)</sup>, 田中健哉<sup>1)</sup>, 石田貴志<sup>3)</sup>

要 旨

不定比組成を有する(U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub> の酸素ポテンシャルを, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> 気相平衡を用いた熱重量分析法により, O/M 比の関数として, 1123 K, 1273 K 及び 1423 K において実験的に求めた。その結果, わずか 4.5 % の Am であっても, (U,Pu)O<sub>2-x</sub> へ添加することにより, その酸素ポテンシャルを大幅に上昇させることがわかった。この酸素ポテンシャル増大のメカニズム考察に資するため, (U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub> の欠陥構造を, 酸素分圧と定比からのずれの傾きから解析した。その結果, O/M=1.990 と 1.970 の間に見られた大きな傾きは, 欠陥の規則化した中間相の形成によるものである可能性が示唆された。これは, 酸素の部分モルエンタルピー及びエントロピーの O/M 比依存性からも裏付けられた。

実際の高速炉での照射挙動評価に資するために, 化学熱力学モデルを用いて, 酸素ポテンシャル曲線の解析モデルを構築した。本モデルにおいては, 化学種として [UO<sub>2</sub>], [PuO<sub>2</sub>], [Pu<sub>4/3</sub>O<sub>2</sub>], [AmO<sub>2</sub>] 及び [Am<sub>5/4</sub>O<sub>2</sub>] の 5 つを考慮し, Am と Pu の還元比率を一定とした。(U<sub>0.5</sub>Am<sub>0.5</sub>)O<sub>2-x</sub> 酸素ポテンシャルの解析から [Am<sub>5/4</sub>O<sub>2</sub>] ↔ [UO<sub>2</sub>] 相互作用を求めて新たに導入することにより, 実験値を良好に再現する曲線が得られた。

- 
- 1) 大洗工学センター照射施設運転管理センター燃料材料試験部照射燃料試験室
  - 2) 大洗工学センターシステム技術開発部燃料製造グループ
  - 3) 原子力技術(株)

# Oxygen Potentials of (U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub> -Measurement and Modeling-

(Research Document)

Masahiko OSAKA<sup>1)</sup>, Isamu SATO<sup>1)</sup>, Takashi NAMEKAWA<sup>2)</sup>, Kenya TANAKA<sup>1)</sup>,  
Takashi ISHIDA<sup>3)</sup>

## Abstract

Oxygen potentials of a nonstoichiometric oxide, (U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub>, were measured as a function of oxygen to metal (O/M) ratio at 1123 K, 1273 K and 1423 K by thermogravimetric analysis (TGA) with CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> gas equilibria. The oxygen potentials of (U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub> were significantly higher than those of MOX containing no Am, although the content of Am was only 4.5 %. The defect structure was examined from slopes of the oxygen partial pressure versus deviation from stoichiometry. A high slope value was observed in (U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub>, which is attributed to possible formation of an ordered intermediate phase. This fact was supported by the shapes of oxygen partial molar enthalpy and entropy.

The oxygen potential isotherms of (U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub> were represented by a chemical thermodynamic model proposed by Lindemer et al. for the purpose of evaluation of actual irradiation behavior. It was assumed in the present model that (U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub> consisted of the chemical species [UO<sub>2</sub>], [PuO<sub>2</sub>], [Pu<sub>4/3</sub>O<sub>2</sub>], [AmO<sub>2</sub>] and [Am<sub>5/4</sub>O<sub>2</sub>] in a pseudo-quaternary system by treating the reduction rates of Pu and Am as identical; furthermore an interaction between [Am<sub>5/4</sub>O<sub>2</sub>] and [UO<sub>2</sub>] was introduced. The agreement between analytical and experimental isotherms was good.

- 
- 1) Alpha Gamma Section, Fuel and Material Division, Irradiation Center, O-arai Engineering Center
  - 2) Fuel Fabrication System Engineering Group, System Engineering Technology Division, O-arai Engineering Center
  - 3) Nuclear Technology and Engineering Co. Ltd.

## (目次)

1. 緒言 .....	1
2. 酸素ポテンシャルの測定 .....	2
2.1 試験方法 .....	2
2.1.1 酸素ポテンシャル測定手法 .....	2
2.1.2 試験装置 .....	3
2.1.3 試料仕様及び測定条件 .....	3
2.2 試験結果及び考察 .....	4
2.2.1 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ の酸素ポテンシャル .....	4
2.2.2 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ 欠陥構造についての考察 .....	5
2.2.3 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ の部分モルエンタルピー及びエントロピー .....	6
3. 解析モデルの構築 .....	15
3.1 化学熱力学モデルの概要 .....	15
3.2 $(U,Pu,Am)O_{2-x}$ の化学熱力学モデルによる解析 .....	16
3.2.1 モデル化の方針 .....	16
3.2.2 $(U,Pu,Am)O_{2-x}$ のモデル化 .....	17
3.2.3 考察 .....	19
4. 結言 .....	25
5. 謝辞 .....	26
6. 参考文献 .....	27

## (表一覽)

Table 1 Measurement results of the oxygen potentials of $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ solid solution in the temperature range from 1123 K to 1423 K (kJ/mol).....	8
Table 2 Interaction energies obtained by analyses of experimental oxygen potentials.....	21

## (図一覽)

Fig. 1 Schematic view of TG-DTA apparatus with a gas supply system. ....	9
Fig. 2 Oxygen partial pressures of $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ solid solution as a function of O/M ratio in the temperature range from 1123 K to 1423 K.....	10
Fig. 3 Comparison of oxygen potentials of $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ with those of related non-stoichiometric dioxides. ....	11
Fig. 4 Slopes of oxygen partial pressure versus deviation from stoichiometry in $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ .....	12
Fig. 5 Partial molar entropies of oxygen in $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ as a function of O/M ratio.....	13
Fig. 6 Partial molar enthalpies of oxygen in $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ as a function of O/M ratio.....	14
Fig. 7 Analytical oxygen potential isotherms obtained by a chemical thermodynamic model for $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ . ....	21
Fig. 8 Analysis of $(U_{0.5}Am_{0.5})O_{2-x}$ oxygen potential isotherm by the chemical thermodynamic model. ....	22
Fig. 9 Analytical oxygen potential isotherms obtained by a chemical thermodynamic model for $(U_{0.684}Pu_{0.300}Am_{0.016})O_{2-x}$ . ....	23
Fig. 10 Effect of an interaction between $Am_{5/4}O_2$ and $PuO_2$ on the analytical oxygen potential isotherms for $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ . ....	24

## 1. 緒言

環境負荷低減，資源有効利用を目指した将来の高速炉サイクルにおいては，放射線毒性の高いマイナーアクチニド（以下，MA）のリサイクルが必要なものと考えられている。MAのうち，アメリシウム（以下，Am）は使用済み燃料中の生成量が多く，かつ高放射能を有するため特に注目すべき核種である。このAmの核変換形態として，既存のウラン・プルトニウム混合酸化物（以下，MOX）に最大5%程度添加して燃料（以下，Am-MOX）とする方式が有望な候補として検討されている<sup>1)</sup>。照射燃料試験室においては，その開発の一環として，最大5%のAmを含有したAm-MOXの「常陽」における照射試験を目指して，遠隔製造技術開発及び特性評価を行っている<sup>2,3)</sup>。

高速炉照射のための燃料設計，照射挙動評価には，融点，熱伝導度等の熱物理・化学的データが不可欠である。これらのうち，特に酸化物燃料においては，他の化合物を酸化する度合いを示す指標となる酸素ポテンシャルが重要である。酸素ポテンシャルは，照射中の被覆管内面酸化に直接影響を与える。また酸素ポテンシャルが変化すると，核分裂生成物（以下，FP）の化学形態が変化し，被覆管内面腐食挙動へ影響を与えることが知られている。さらに，酸素ポテンシャルは酸素対金属原子数比(O/M比)の関数であり，同じ雰囲気であっても物質ごとにO/M比は異なる。O/M比の変化は，融点，熱伝導度，さらには燃料熱設計において重要となる照射中のAm再分布挙動等へ影響を与える。以上のことから，燃料の特性評価・設計・照射挙動評価にあたっては，酸素ポテンシャルとO/M比の関係を把握しておく必要がある。

AmO<sub>2-x</sub>の酸素ポテンシャル<sup>4)</sup>は，MOXのそれ<sup>5,6,7,8,9)</sup>よりも一桁程度高いことが知られている。このため，AmをMOX燃料へ添加した場合は，MOXの酸素ポテンシャルが上昇すると考えられる。BartscherとSari<sup>10)</sup>は，Amを含有した酸化物固溶体(Am<sub>0.5</sub>U<sub>0.5</sub>)O<sub>2±x</sub>の酸素ポテンシャルを測定している。(Am<sub>0.5</sub>U<sub>0.5</sub>)O<sub>2±x</sub>の酸素ポテンシャルは，AmO<sub>2-x</sub>より大幅に低いものの，依然としてMOXより極端に高い酸素ポテンシャルを有しており，被覆管内面酸化等への影響が懸念されている。以上のAmO<sub>2-x</sub>と(Am<sub>0.5</sub>U<sub>0.5</sub>)O<sub>2±x</sub>に関する2つの報告以外に，Amを含有した酸化物固溶体の酸素ポテンシャルについての報告は，皆無に近い。

そこで，本研究においては，Amを最大4.5%含有した(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub>の酸素ポテンシャルを温度及びO/M比の関数として実験的に求めた。さらに，異なる温度領域，とりわけ照射挙動評価上重要となる1,800 K以上の高温領域，異なるAm濃度における酸素ポテンシャルの予測評価を行うため，Lindemerら<sup>11)</sup>により提案された化学熱力学モデルを適用して，(U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub>酸素ポテンシャル曲線のモデル化を行った。

## 2. 酸素ポテンシャルの測定

### 2.1 試験方法

#### 2.1.1 酸素ポテンシャル測定手法

酸素ポテンシャル  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  は以下の式で表される。

$$\Delta\bar{G}_{O_2} = RT \ln p^*_{O_2} \quad (1)$$

$R$ : 気体定数 (=8.314 J/mol·K)

$p^*_{O_2}$ : 試料と平衡状態にある雰囲気における酸素分圧の標準状態 (1 atm) に対する比

$T$ : 絶対温度 (K)

上式のように、酸素ポテンシャルは酸素分圧と温度の関数であり、一定温度において試料の O/M 比を変化させると、酸素ポテンシャル、すなわちその酸化物試料と平衡となる酸素分圧が変化する。この関係を利用して、試料を一定温度中、既知の酸素分圧雰囲気中で平衡となるまで熱処理を行い、その際の O/M 比を調べ、これを繰り返すことにより、酸素ポテンシャルと温度・O/M 比の関係を求めることができる。この際、酸素分圧を変化させたときの重量変化から O/M 比を求める方法を熱重量分析法 (以下、TGA) といい、不定比酸化物の酸素ポテンシャル測定手法として確立されているものである。本研究においては、この気相平衡を用いた TGA により、(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub> の酸素分圧を測定した。

酸素分圧の調整は、二種類以上の混合ガス比を変化させることにより行う方法が一般的である。本研究においては、高酸素分圧領域 (約 10<sup>-16</sup>~10<sup>-8</sup>MPa) においては CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub><sup>12)</sup> を、それ以下の低酸素分圧領域においては H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> 平衡反応を用いた。それぞれの反応式を以下に示す。



上式に示されるように、平衡ガス中の CO<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>O の量を増加させると、平衡反応は右側に進んで酸素が放出され、酸素分圧が高くなる。

次に O/M 比の決定方法であるが、TGA において一般的に行われているものを用いた。すなわち、MOX の場合の酸素ポテンシャルと同様に、(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub> においても、O/M 比が亜定比組成 (O/M<2.0) から定比組成である 2.000 に



近づくにつれて酸素分圧は急激に上昇し、 $O/M=2.000$  においては酸素分圧の変化に対して  $O/M$  比が変化しなくなると仮定し、この点からの  $O/M$  比の相対変化を求めることにより  $O/M$  比を決定する方法である。本試験においては、TGA における重量変化の見られない酸素分圧の領域が約  $10^2$  MPa 程度である場合を  $O/M=2.000$  とした。

この  $O/M=2.000$  における急激な酸素分圧の上昇は、格子欠陥様式の変化、すなわち亜定比における酸素空孔から過定比における格子間酸素へと欠陥様式が変化することにより生じる。 $(U,Pu,Am)O_{2-x}$  においても、 $AmO_{2-x}$  の結晶構造や格子定数が Pu のそれと同様であることから、この  $O/M=2.000$  における格子欠陥様式の変化は、MOX の場合と同様であると考えられる。

このようにして、温度が 1123, 1273 及び 1423 K において酸素分圧、すなわち酸素ポテンシャルを段階的に変化させ、その際の重量変化と定比 ( $O/M=2.000$ ) における重量との差から  $O/M$  比を計算し、 $(U,Pu,Am)O_{2-x}$  の酸素ポテンシャルとの関係を求めた。

### 2.1.2 試験装置

試料の TGA 分析は、高気密構造に改良した柵リガク製の水平差動型熱重量分析装置 TG-8120 を用いて行った。Fig. 1 に装置の概略図を示す。本研究における試料は放射性物質であるため、その取扱いは気密構造のグローブボックス内で行う必要がある。このため、Fig. 1 に示すように、一定の酸素分圧のガスを供給するガス供給部、装置の制御部以外の測定部等をグローブボックス内に設置し、メンテナンス性を考慮したうえで、放射性物質を取扱える構造とした。

酸素分圧は、4 %の  $H_2$  を含む Ar ガスをベースとして、Ar ガスによる  $H_2$  の希釈及び数千 ppm 程度の  $H_2O$  の加湿により、 $H_2O/H_2$  比を変化させる方法により調整した。 $CO_2/H_2$  による酸素分圧制御の場合は、 $CO_2$  ガスと Ar/0.05 % $H_2$  ガスの混合比を変化させることにより、 $CO_2/H_2$  比を調整した。

ガス流量は 265 ml/min とし、200 ml/min を装置の加熱炉へ、残り 65 ml/min については装置全体の雰囲気及び温度を一定とするために天秤部に流した。

ガスの酸素分圧は、装置に導入される前及び装置から排出された後について、ジルコニア式酸素センサーを用いて測定した。また、酸素センサーは、酸化反応のギブスエネルギーが既知である Cr 及び Cu の酸化反応を用いて校正した。

### 2.1.3 試料仕様及び測定条件

試験に用いた試料は Pu 濃度が約 27 %、Am 含有率が 4.5 %の  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  焼結体であり、密度は約 94 %T.D. である。本試料は遠隔操作にて、 $UO_2$ 、 $PuO_2$  及び  $AmO_2$  原料を用いた粉末冶金法により作製された<sup>2)</sup>。原料の粉碎混合粉末を一軸プレスにより円柱状のペレットに成型し、

バインダー等の除去を行う予備焼結の後、5%の $H_2$ を含むAr雰囲気中、1700℃にて2時間焼結したものである。焼結体のX線回折、金相観察及び元素分析により、fcc単相固溶体の生成を確認した。

TGA分析にあたっては、この焼結体ペレットを超鋼エリスモータとメノウ乳鉢により破砕して使用した。破砕粉末をアルミナ製の容器に約100mg収納してTGA装置にセットし、基準試料としては焼結した $\alpha$ -アルミナを破砕して、同じくアルミナ製の容器に詰めて装置にセットした。

測定は、一定温度で酸素分圧及び熱重量値が安定した後に開始した。測定手順は以下のとおりである。重量及び酸素分圧が安定した時点で、ガスの流量比または加湿量を調整することにより $CO_2/H_2$ または $H_2O/H_2$ 比、すなわち酸素分圧を変化させる。酸素分圧及び熱重量が安定するまで保持し、安定後の酸素分圧及び重量値を記録する。その後、酸素分圧を次のレベルに変化させる。以上の手順を繰り返して1123、1273及び1423Kにて、酸素分圧が $10^{-25} \sim 10^{-7}$ MPaの範囲における酸素ポテンシャル測定を行った。

## 2.2 試験結果及び考察

### 2.2.1 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ の酸素ポテンシャル

Fig. 2に、各温度における $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ 平衡酸素分圧とO/M比の関係について測定した結果を示す。図には、比較のためにAmを含まない $(U_{0.6}Pu_{0.4})O_{2-x}$ の1273Kにおける酸素分圧も示している。 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ の酸素分圧は、温度とともに、またO/M比が2.000に近づくにつれて上昇し、さらにO/M=2.000近辺でその度合いが急激になる傾向を示した。O/M比が1.980においては、1423Kにおける酸素分圧は1273Kにおける値の約 $10^5$ 倍高く、また1273Kにおける値は1123Kにおける値の約 $10^3$ 倍高い。 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ の1123Kにおける酸素分圧は、MOXの1273Kにおける値とほぼ同じであった。

Table 1に、各O/M比・温度における $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ の酸素ポテンシャルを、MOXのものとともに示す。O/M比と酸素ポテンシャルの誤差は、それぞれ $\pm 0.002$ 及び $\pm 8.1$ kJ/molである。表に示されるように、O/M=1.997、1273Kにおける $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ の酸素ポテンシャル-348kJ/molは、同条件のMOXの値-514kJ/molと比べて非常に高いことがわかる。

Fig. 3には、比較のために、関連するいくつかの酸化物の1273K近傍における酸素ポテンシャルをプロットして示す。図に示されるように、 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ の酸素ポテンシャルは $(Am_{0.5}U_{0.5})O_{2-x}$ とMOXのほぼ中間の値であり、 $(Am_{0.5}U_{0.5})O_{2-x}$ より約150kJ/mol低く、MOXより約150kJ/mol高い値であった。これらの結果から明らかなように、MOXへのAmの

添加量がわずか 4.5 % であっても、酸素ポテンシャルは大幅に上昇することがわかった。このことは、 $(U,Pu,Am)O_{2-x}$  が MOX の代替として使用される場合、その影響が十分に考慮される必要があることを示している。すなわち、高い酸素ポテンシャルを有することによる被覆管の内面酸化、FP 化合物形態変化による内面腐食加速等の考慮である。

### 2.2.2 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ 欠陥構造についての考察

前項で得られた酸素ポテンシャル - O/M 比曲線を用いて、 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  の欠陥構造について考察した。

不定比性を持つ化合物は、その構造の中に欠陥を有する。MOX の場合は、酸素原子が正規の格子位置に存在しないこと、すなわち酸素空孔により亜定比 ( $O/M < 2$ ) が現れる。アクチニドの亜定比二酸化物の場合、欠陥はこの酸素原子の空孔のみに起因し、金属原子の余剰は無いことがわかっている。さらに、欠陥の数が少ない場合は、酸素空孔は点欠陥として存在し得るが、欠陥の数が増加すると欠陥同士の相互作用によりその複合体 (クラスター) として存在する。

このような欠陥構造を調べる方法の一つとして、酸素分圧  $p^*_{O_2}$  - O/M 比曲線を解析する方法がある。これは  $p^*_{O_2}$  の対数を、 $O/M=2.000$  からのずれ  $x$  の対数に対してプロットし、その傾きから適当な格子欠陥を予測することにより行われる。適当な格子欠陥様式を仮定した場合、平衡雰囲気中の酸素、すなわち酸素分圧  $p^*_{O_2}$  と支配的な格子欠陥及び各原子について、質量保存の法則及び電気的中性の法則を満足するように反応式を立式し、 $p^*_{O_2}$  と  $x$  の関係を求めると、その格子欠陥様式に特有な一定の傾きが得られる。このようにして求められた傾きを実測値と比較し、格子欠陥様式を推定する。一例として、+II 価に帯電した酸素空孔が支配的な場合、傾き  $n$  は 6 となる<sup>13)</sup>。

これまでに、いくつかの関連する酸化物、例えば MOX<sup>13)</sup>、 $PuO_{2-x}$ <sup>14)</sup>、 $AmO_{2-x}$ <sup>13)</sup> の格子欠陥に関する解析が行われている。これらの解析のうちいくつかにおいては、適当な欠陥モデルを仮定することにより酸素分圧の  $x$  に対する傾きの値を解釈している。これらの解析によると、支配的な欠陥様式は O/M 比のみならず温度にも依存して変化することが示されている。

Fig. 4 に、 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  における酸素分圧と定比からのずれ  $x$  の傾きについて示す。図から、傾き  $n$  は各温度ごとに、O/M 比とともに変化していくことがわかる。具体的には、1423 K においては  $O/M=1.990$  及び 1.970 付近において、1273 K においては  $O/M=1.990$  及び 1.975 付近において、それぞれ傾き  $n$  が変化する。一方 1123 K においては O/M 比に伴う目だった傾きの変化は観察されない。以上の  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  における  $n$  の変化の傾向は MOX のものと異なる。すなわち、MOX においては、 $O/M=2.00$  から 1.93 までは  $n=3$  であることが報告されている<sup>14)</sup>。

このように、 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  の格子欠陥様式は MOX のものとは異なることが示された訳であるが、特に 1423 K 及び 1273 K における  $O/M=1.990$  から  $1.970$  の間で確認された  $n>10$  の傾きについて以下に考察する。

亜定比組成の酸化物の欠陥構造の解釈について、これまでにいくつかのモデルが提案されている。Matsui と Naito<sup>15)</sup> は、負に帯電した酸素空孔と格子間酸素から成る欠陥クラスターを仮定し、 $(U,La)O_{2-x}$  の  $p^*_{O_2-x}$  の傾きにおいて観察された  $n=2$  (定比組成近傍) 及び  $\infty$  (低  $O/M$  比の領域、すなわち  $p^*_{O_2}$  の  $x$  への依存性が無い状態) の傾きを解析した。Park<sup>16)</sup> は  $(U,Nd)O_{2-x}$  における傾きから欠陥構造を解析するために、Nd と空孔のクラスター等いくつかの欠陥様式を導入し、各欠陥様式の濃度を数値解析的に求めて、酸素ポテンシャル曲線の解析解を求めている。しかしながら、酸素欠陥を有する亜定比組成酸化物においては、 $n>10$  のような大きな傾きは、ここで示されたようなモデルを含めたいかなる欠陥様式モデルによっても説明することができない。

このような大きな傾きは欠陥構造ではなく、欠陥の規則化が起こっていることによると言われている。これを説明するモデルとして、Manes ら<sup>17)</sup> は  $CeO_{2-x}$  における  $Ce_nO_{2n-2}$  の化学式で表される規則化した中間相を提唱し、結晶構造として正四面体構造を有する格子の組み合わせを考えた。 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  において観察された  $n>10$  の傾きの一つの可能性として、この中間相の生成が考えられる。中間相は、ランタニド酸化物において生成することが確認されている。アクチニド酸化物においては、実験的にその存在は確認されていないが、ランタニド・アクチニド間の類似性から、その存在が示唆されている。

他の可能性としては、U, Pu, Am 及び O 間で何らかの規則化した複合酸化物が形成し、これが大きな傾きの原因となっていることが考えられる。現状では注目する  $O/M$  比領域 ( $O/M=1.990-1.970$ ) のデータ点数が少ないため、今後この領域のデータ拡充による詳細な解析を行う必要がある。

### 2.2.3 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ の部分モルエンタルピー及びエントロピー

酸素ポテンシャルの温度への依存性から、以下の式を用いて、酸素の部分モルエントロピー  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び部分モルエンタルピー  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  を計算した。

$$\Delta\bar{S}_{O_2} = -\partial\Delta\bar{G}_{O_2} / \partial T \quad (4)$$

$$\Delta\bar{H}_{O_2} = \Delta\bar{G}_{O_2} + T\Delta\bar{S}_{O_2} \quad (5)$$

$\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  は、各  $O/M$  比の測定点において算出したが、ある温度におい

て実験点が欠如している場合は、その両隣のデータを用いて直線内挿することにより、対象とする O/M 比における酸素ポテンシャルの値を計算した。この方法は、前節で述べたように支配的な欠陥が同一の領域では  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  と  $x$  の傾きは一定となるため、狭い O/M 比の範囲においては妥当であると考えられる。1123 K における O/M=1.957 の酸素ポテンシャルは、O/M=1.980 及び 1.967 のデータを用いて外挿することにより求めた。なお、O/M=1.952 及び 1.932 においては、酸素ポテンシャルのデータが 1423 K のものしか無いいため、 $\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  の計算は行わなかった。

上記の方法により計算した  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  の O/M 比による変化を、関連する酸化物のものとともに、それぞれ Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。 $\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  の双方ともプロファイルは類似しており、O/M=1.990 付近にて大きな下に凸の落ち込みを有している。これは MOX 等他の酸化物には見られない。一方、O/M>1.990 における急激な  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  の増加は、MOX のものと同様の傾向である。

Sorensen<sup>13)</sup>は、 $\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  の  $x$  に対する傾きは、 $\Delta\bar{G}_{O_2}$  の場合と同様に支配的な欠陥構造を表すことを述べている。本  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  の場合も、O/M=1.990 及び 1.970 付近で  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  とも傾きが変化するが、この変化点は  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  の場合と一致している。このことは、 $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  の欠陥構造がこれらの O/M 比において急激に変化することと対応しており、それによって  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  の傾きが影響を受けたことを示している。さらに、Fig. 5 及び Fig. 6 に見られる  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  及び  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  の傾きの急激な変化は他の酸化物では見られないものであり、この O/M 比における構造変化は単なる支配的な欠陥構造の変化ではなく、 $p^*_{O_2} - x$  傾きにおいて観察されたように、欠陥が規則化し、中間相が形成されたことを裏付けるものであるとすることができる。

**Table 1 Measurement results of the oxygen potentials of  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  solid solution in the temperature range from 1123 K to 1423 K (kJ/mol).**

O/M ratio	$(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$			$(U_{0.6}Pu_{0.4})O_{2-x^{5)}$
	1123 K	1273 K	1423 K	1273 K
2.000	-267	-216	-179	-
2.000	-305	-243	-235	-
1.999	-357	-295	-267	-439
1.997	-413	-348	-298	-514
1.995	-	-371	-	-
1.993	-453	-381	-	-
1.991	-	-389	-	-
1.988	-472	-410	-352	-
1.984	-	-444	-380	-569
1.980	-493	-486	-408	-
1.976	-	-500	-433	-
1.972	-	-	-458	-
1.967	-506	-	-468	-
1.957	-	-507	-483	-
1.952	-	-	-494	-
1.932	-	-	-509	-

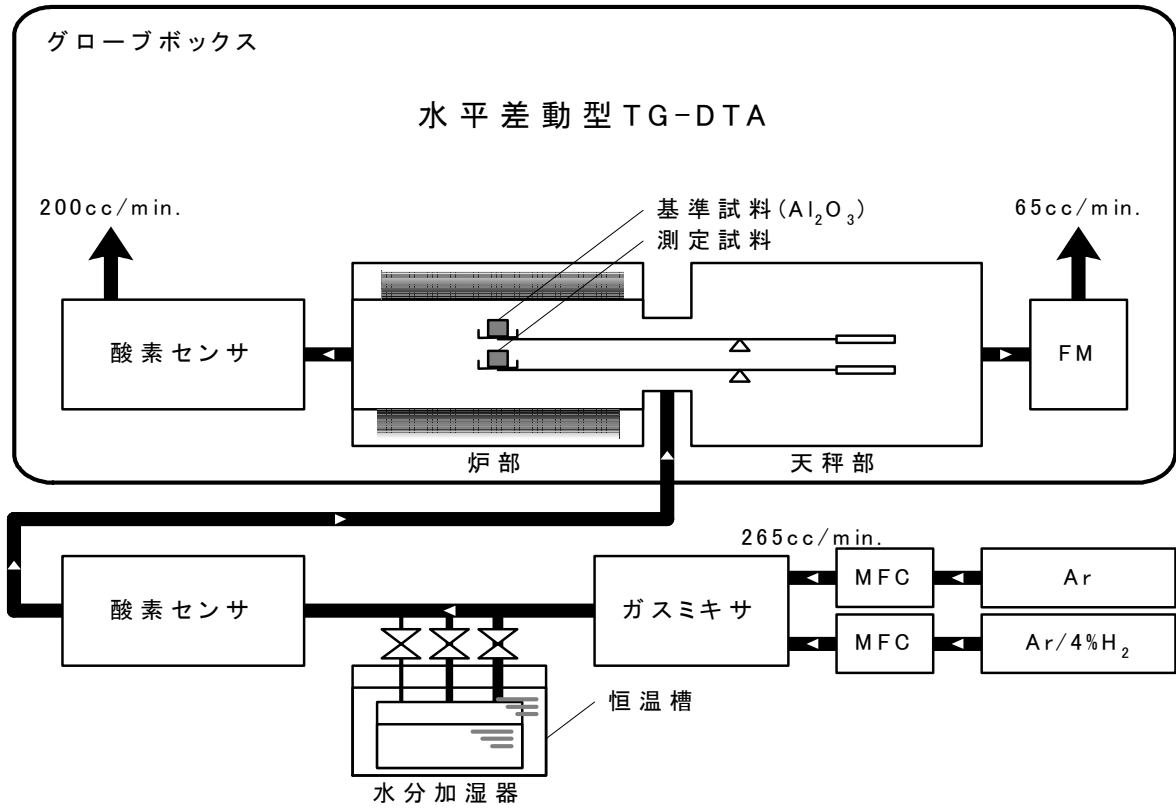
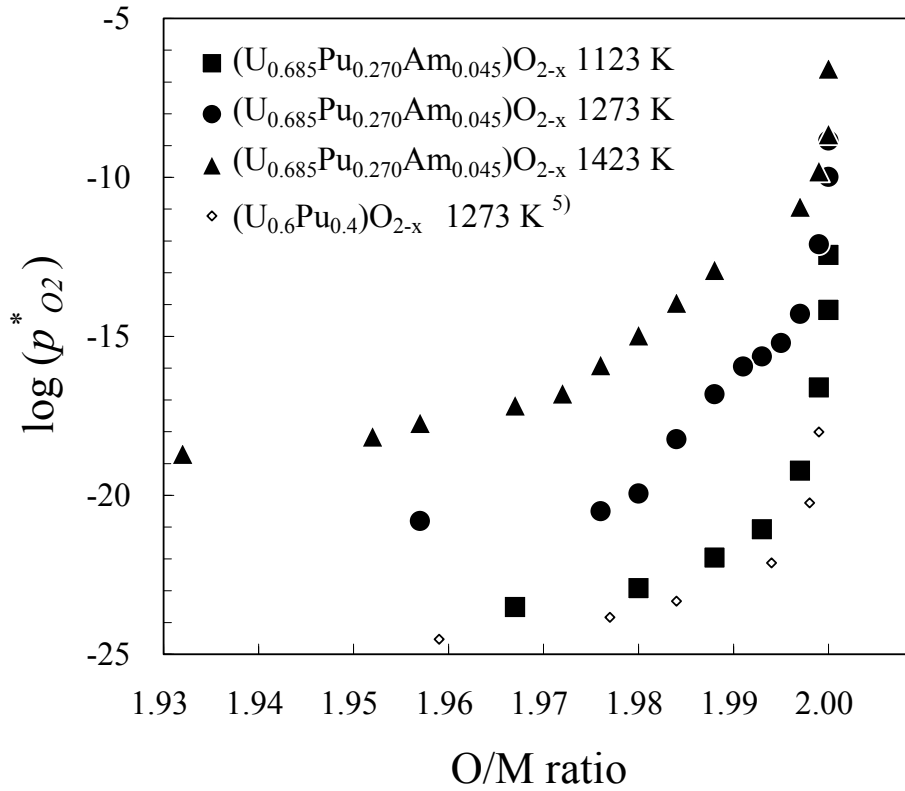
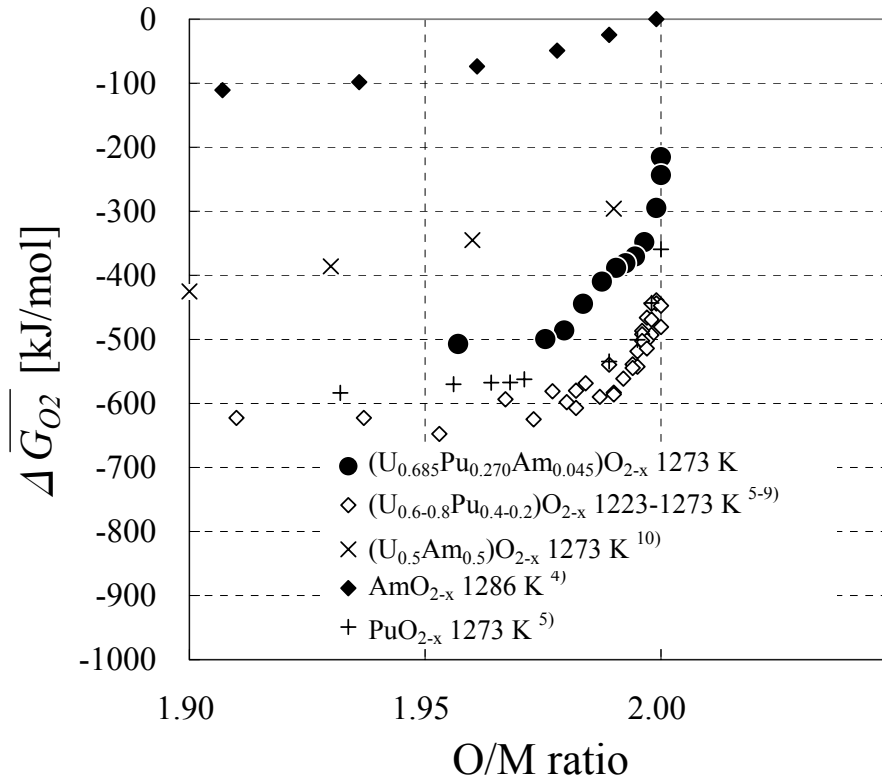


Fig. 1 Schematic view of TG-DTA apparatus with a gas supply system.



**Fig. 2** Oxygen partial pressures of  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  solid solution as a function of O/M ratio in the temperature range from 1123 K to 1423 K.





**Fig. 3 Comparison of oxygen potentials of  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  with those of related non-stoichiometric dioxides.**

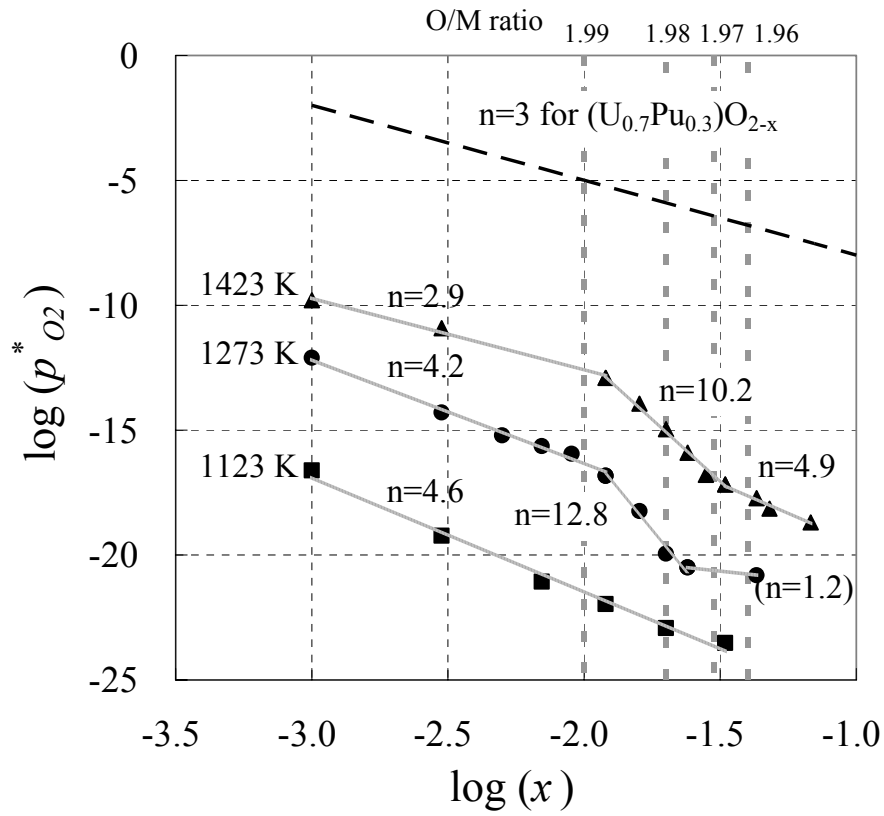


Fig. 4 Slopes of oxygen partial pressure versus deviation from stoichiometry in  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ .

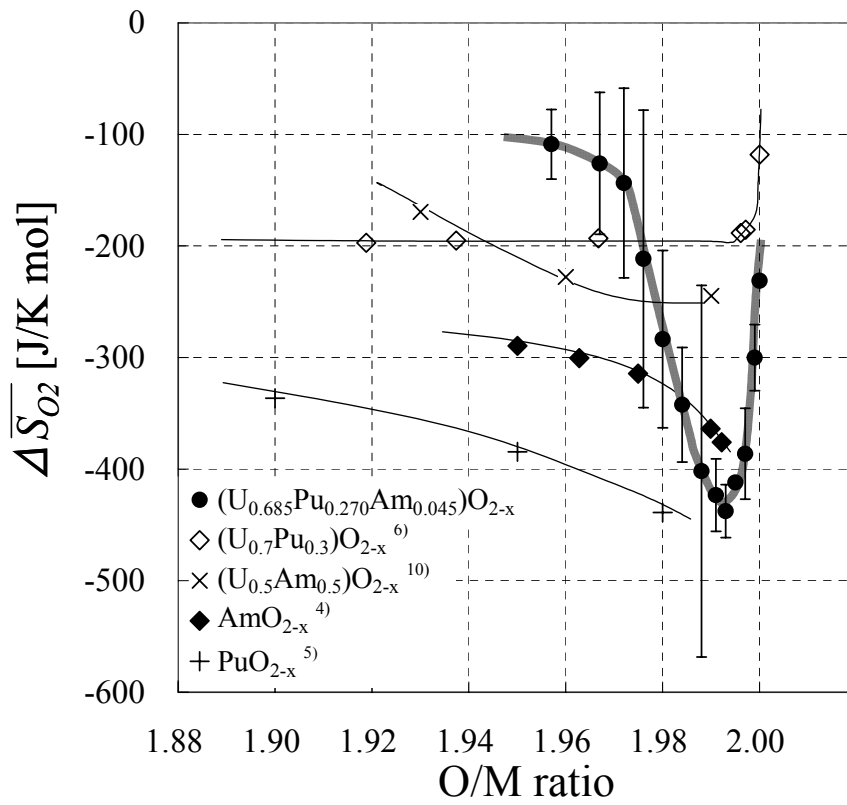


Fig. 5 Partial molar entropies of oxygen in  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  as a function of O/M ratio.

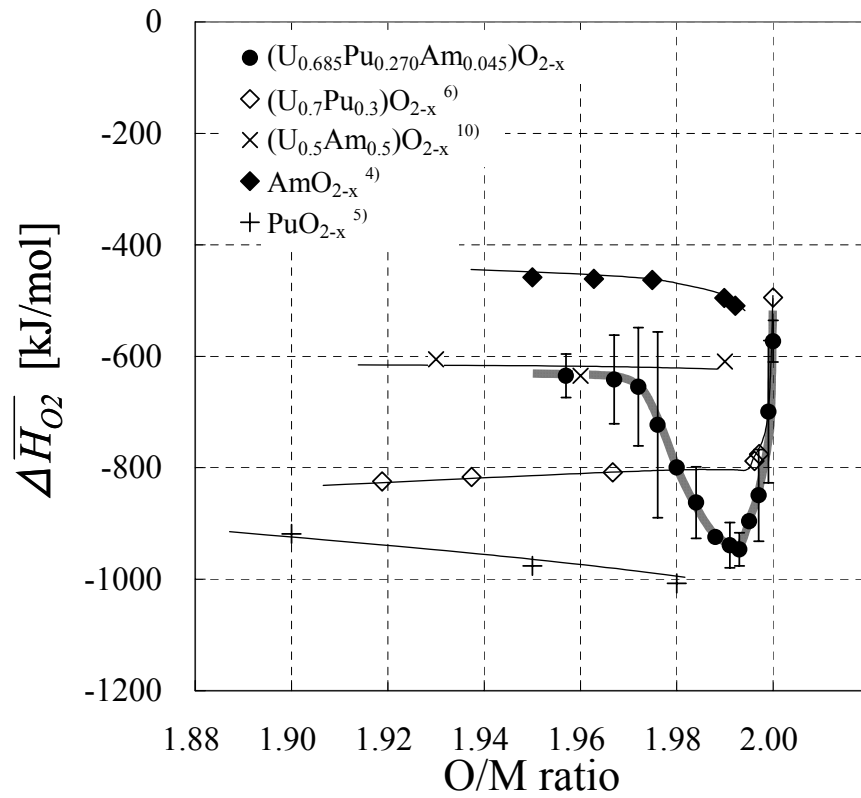


Fig. 6 Partial molar enthalpies of oxygen in  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$  as a function of O/M ratio.

### 3. 解析モデルの構築

#### 3.1 化学熱力学モデルの概要

本研究においては、酸素ポテンシャル曲線のモデル化を、LindemerとBesmannによって提案された化学熱力学モデル<sup>11)</sup>によって行うことを試みた。本モデルの概要を以下に述べる。

不定比を持つ酸化物を、O/M比の異なる酸化物化学種の正則固溶体と仮定し、それらの化学種の組成は、定比近傍の $p^*_{O_2-x}$ の傾きから決定する。次に、これら化学種間の反応及び質量保存法則からなる連立方程式を立式し、数値解析法などを用いてこの連立方程式を解くことにより、酸素ポテンシャルを温度及びO/M比の関数として求める。この際、化学種のギブス生成エネルギー、化学種間の相互作用エネルギーは、酸素ポテンシャル実験値への最小二乗フィッティングにより求める。

本モデルにより、 $CeO_{2-x}$ <sup>18)</sup>、 $UO_{2\pm x}$ <sup>11)</sup>、 $PuO_{2-x}$ <sup>19)</sup>、 $(U,Pu)O_{2\pm x}$ <sup>19)</sup>、 $(U,RE)O_{2\pm x}$ <sup>20,21)</sup>(RE: 希土類元素, Nd, Gd等)及び $AmO_{2-x}$ <sup>22)</sup>の解析が行われており、適当な化学種と相互作用を導入することにより、実験値が良好に再現されている。さらに近年では、Schram<sup>23)</sup>により $(U,Th)O_{2\pm x}$ の酸素ポテンシャルが本モデルを用いて解析されている。彼は、本モデルはBlackbarnの提唱した原子価数変化によるモデル<sup>24)</sup>より実験値の再現精度が高いこと、本モデルにより得られた熱力学データは、ギブスエネルギー最小原理に基づいた相状態評価手法(CALPHAD法)<sup>25)</sup>用として直接使用できること等の利点を挙げている。またDumasら<sup>26)</sup>は、高温ガス炉用燃料の照射による相状態変化をCALPHAD法により評価するため、主に希土類を含む酸化物の本モデルによる解析から得られた熱力学データを使用している。

このように、本モデルは、酸素ポテンシャルの解析モデルとして高精度で実験値を再現し、かつ実験値が無いO/M比・温度においても、ある程度の理論的根拠に基づいた予測値を与えることが可能なものである。さらに、個々の系で得られた熱力学データを、その化学種を含む他のより複雑な系に適用することにより、酸素ポテンシャルの外挿予測評価が可能である。すなわち、本件のようにO/M>1.95、3水準の温度におけるデータしか無い場合でも、 $AmO_2$ 、 $UO_2$ 、 $PuO_2$ 等の熱力学データを組み合わせることにより、本モデルによる解析が可能であると思われる。そこで、本研究においては、この化学熱力学モデルを用いた $(U,Pu,Am)O_{2-x}$ のモデル化を試みた。

### 3.2 (U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub> の化学熱力学モデルによる解析

#### 3.2.1 モデル化の方針

これまでに(U,Pu)O<sub>2-x</sub>等三元系の解析はなされているが、本件のような四元系の解析は行われていない。特に本件のように、AmO<sub>2-x</sub>とPuO<sub>2-x</sub>という亜定比のみを有する酸化物が同時に含まれている系の場合、両者の亜定比の割合を評価することが課題となる。すなわち、あるO/M比を持った(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub>中で、AmO<sub>2-x</sub>とPuO<sub>2-x</sub>各々のO/M比、言い換えるとAm, Puの原子価数を決定する必要がある。固体中の元素の原子価は、実験的にはXPSや磁気測定を行うことにより評価されるが、本研究においては、(U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub>, AmO<sub>2-x</sub>及びPuO<sub>2-x</sub>の酸素ポテンシャルを相互に比較することにより(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub>中のAm, Puの原子価数を推定することとした。

Fig. 3からわかるように、AmO<sub>2-x</sub>の酸素ポテンシャルはPuO<sub>2-x</sub>のものより極端に高い。このことは、同じ酸素ポテンシャルであればAmO<sub>2-x</sub>はPuO<sub>2-x</sub>より亜定比の度合いが大きいことを示している。すなわち、Amの価数はPuのものより小さく、Amのほうが還元されやすいことを示す。実際に、酸素ポテンシャルが-140 kJ/molにおいては、AmO<sub>2-x</sub>はO/M=1.85となるが、PuO<sub>2-x</sub>はO/M=2, すなわち全く還元されていないままの状態である。このことから、(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub>中のAm, Puの原子価状態を考えると、定比(U,Pu,Am)O<sub>2</sub>の状態から酸素ポテンシャルを減少させていき、(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub>のxが大きくなった場合、Amがまず還元されてすべてのAmの価数がIV→III価となり、次いでPuが還元され始めることが考えられる。

このすべてのAmがIII価となったときの(U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub>のO/Mは1.9775となり、Am-O状態図からはAmはfccのAmO<sub>2-x</sub>ではなく、AmO<sub>1.62</sub>等の相が生成されることとなる<sup>27)</sup>。もし、このような(U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub>中のAmの優先的な還元が本当に起こっていれば、AmがすべてIII価に還元されるO/M=1.9775近傍において、酸素ポテンシャル曲線に相転移等に起因する何らかの不連続が温度によらず観察されると思われる。この不連続とは、例えば新たな相が生成される場合は、二相領域が現れ、O/M比に伴う酸素ポテンシャル変化が無い領域などである。しかしながらFig. 2に示されるように、そのような不連続はO/M=1.97と1.99の間において、1423 K及び1273 Kにおいては観察されるが、1123 Kにおいては観察されない。さらに、1423 K及び1273 Kにおいて観察される不連続、すなわち急激な酸素ポテンシャルの変化は、第2章において論じたようにAm(III)に起因するものではなく、規則化した中間相によるものであると考えられる。

これらの事実から、本研究においては、(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub>中のAmとPuは同比率で還元していくというモデルを仮定した。この仮定は、Amと同じくIII及

びIV価を持つCeを含有した固溶体 ( $U_{0.750}Pu_{0.025}Ce_{0.025}$ )  $O_{2-x}$  についての酸素ポテンシャル<sup>28)</sup>曲線に不連続が見られないことから、妥当なものであると考えられる。

### 3.2.2 (U,Pu,Am) $O_{2-x}$ のモデル化

(U,Pu,Am) $O_{2-x}$  の酸素ポテンシャル解析式の作成は、以下の手順で行った。まず(U,Pu,Am) $O_{2-x}$  のギブス生成エネルギーは、(U,Pu,Am) $O_{2-x}$  が  $[UO_2]$ ,  $[PuO_2]$ ,  $[Pu_{4/3}O_2]$ ,  $[AmO_2]$  及び  $[Am_{5/4}O_2]$  から構成され、化学種間の相互作用エネルギーが一定とした場合、以下の式で表される。

$$\begin{aligned}
 \Delta G_f^0 \langle (U_{1-z-y}Pu_yAm_z)O_w \rangle &= \frac{m_{UO_2}}{m} \Delta G_f^0 \langle UO_2 \rangle + \frac{m_{PuO_2}}{m} \Delta G_f^0 \langle PuO_2 \rangle + \frac{m_{Pu_{4/3}O_2}}{m} \Delta G_f^0 \langle Pu_{4/3}O_2 \rangle \\
 &+ \frac{m_{Am_{5/4}O_2}}{m} \Delta G_f^0 \langle Am_{5/4}O_2 \rangle + \frac{m_{AmO_2}}{m} \Delta G_f^0 \langle AmO_2 \rangle \\
 &+ \frac{m_{UO_2}}{m} RT \ln \left[ \frac{m_{UO_2}}{m} \right] + \frac{m_{PuO_2}}{m} RT \ln \left[ \frac{m_{PuO_2}}{m} \right] + \frac{m_{Pu_{4/3}O_2}}{m} RT \ln \left[ \frac{m_{Pu_{4/3}O_2}}{m} \right] \\
 &+ \frac{m_{AmO_2}}{m} RT \ln \left[ \frac{m_{AmO_2}}{m} \right] + \frac{m_{Am_{5/4}O_2}}{m} RT \ln \left[ \frac{m_{Am_{5/4}O_2}}{m} \right] \\
 &+ \frac{m_{AmO_2} \cdot m_{Am_{5/4}O_2}}{m} E_a + \frac{m_{PuO_2} \cdot m_{Pu_{4/3}O_2}}{m^2} E_b
 \end{aligned} \tag{6}$$

ここで  $\Delta G_f^0 \langle i \rangle$  は化学種  $i$  の標準生成ギブスエネルギー、 $m_i$  は化学種  $i$  のモル数、 $m$  はすべての化学種のモル数の和、 $R$  はガス定数、 $T$  は絶対温度である。 $E_a$  及び  $E_b$  は、それぞれ  $[AmO_2] \leftrightarrow [Am_{5/4}O_2]$  及び  $[PuO_2] \leftrightarrow [Pu_{4/3}O_2]$  の相互作用エネルギーを表し、 $\Delta H_E - T\Delta S_E$  の形で表される。この二つの相互作用エネルギーについては、Table 2 に示すように、それぞれ  $AmO_{2-x}$ <sup>22)</sup> 及び  $PuO_{2-x}$ <sup>19)</sup> の酸素ポテンシャルの本モデルによる解析により、その値が既に得られている。U 酸化物と Pu 酸化物の間の相互作用については、これらを考慮しなくても (U,Pu) $O_{2-x}$  の酸素ポテンシャルを良好に再現できることから、無視できることが述べられている<sup>19)</sup>。次に各化学種間の質量保存の法則を適用し、以下の式を得る。

$$m_{AmO_2} = z - \frac{5}{4} m_{Am_{5/4}O_2} \tag{7}$$

$$m_{PuO_2} = y - \frac{4}{3} m_{Pu_{4/3}O_2} \tag{8}$$

$$m_{UO_2} = 1 - y - z \tag{9}$$

$$m_{Pu4/3O2} = 3 - \frac{3}{4}m_{Am5/4O2} - \frac{3}{2}w \quad (10)$$

それぞれの化学種の部分モルギブスエネルギーは、(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub> のギブス生成エネルギーに  $m$  を乗じたもの、 $m \cdot \Delta G_f^0 \langle (U_{1-z-y}Pu_yAm_z)O_w \rangle$  を  $m_i$  で微分することにより、以下のとおり得られる。

$$\Delta \bar{G}[AmO_2] = \Delta G_f^0 \langle AmO_2 \rangle + RT \ln \left[ \frac{m_{AmO2}}{m} \right] + \frac{m_{Am5/4O2}(m - m_{AmO2})}{m^2} E_a - \frac{m_{Pu4/3O2} \cdot m_{PuO2}}{m^2} E_b \quad (11)$$

$$\Delta \bar{G}[Am_{5/4}O_2] = \Delta G_f^0 \langle Am_{5/4}O_2 \rangle + RT \ln \left[ \frac{m_{Am5/4O2}}{m} \right] + \frac{m_{AmO2}(m - m_{Am5/4O2})}{m^2} E_a - \frac{m_{Pu4/3O2} \cdot m_{PuO2}}{m^2} E_b \quad (12)$$

Am-O 系の本モデルによる解析<sup>22)</sup>においては、化学種間において以下の固相-気相反応が仮定されており、(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub> においても同様の反応を仮定する。



上式に関するギブス反応エネルギーの式は、以下のとおり表される。

$$RT \ln(p_{O_2}^*) = 5\Delta \bar{G}[AmO_2] - 4\Delta \bar{G}[Am_{5/4}O_2] \quad (14)$$

式(11)及び(12)を(14)式に代入することにより、酸素ポテンシャルに関する以下の式を得る。

$$RT \ln(p_{O_2}) = 5\Delta G_f^0 \langle AmO_2 \rangle - 4\Delta G_f^0 \langle Am_{5/4}O_2 \rangle + RT \ln \left[ \frac{m_{AmO2}^5}{m_{Am5/4O2}^4 \cdot m} \right] + \left\{ m(5 \cdot m_{Am5/4O2} - 4 \cdot m_{AmO2}) - m_{Am5/4O2} \cdot m_{AmO2} \right\} \frac{E_a}{m^2} - m_{Pu4/3O2} \cdot m_{PuO2} \frac{E_b}{m^2} \quad (15)$$

酸素ポテンシャル-O/M 比曲線は、(7)-(10)、(15)式からなる非線形の連立方程式を Newton 法などの数値解析により解くことにより求められる。Fig. 7 に、(U<sub>0.685</sub>Pu<sub>0.270</sub>Am<sub>0.045</sub>)O<sub>2-x</sub> の酸素ポテンシャルの実測値と解析値の比較を



示す。 $[\text{AmO}_2] \leftrightarrow [\text{Am}_{5/4}\text{O}_2]$ 及び $[\text{PuO}_2] \leftrightarrow [\text{Pu}_{4/3}\text{O}_2]$ の相互作用エネルギーを考慮したにもかかわらず、解析曲線（図中“without interaction  $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{UO}_2]$ ”にて示される）は実験値を大幅に過大評価している。このことは、Am 酸化物と U・Pu 酸化物の間の相互作用が重要であることを示唆している。本研究においては、 $\text{AmO}_{2-x}$  が  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  に固溶した場合に、Am 酸化物と U 酸化物の間の相互作用が重要であると考え、それらを新たに考慮することとした。これは、Fig. 3 に示すように、 $\text{AmO}_{2-x}$  の酸素ポテンシャルは  $\text{UO}_2$  に固溶することによって大幅に低減されるという事実から仮定したものである。このように  $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2]$  と  $[\text{UO}_2]$  の間の相互作用を考慮し、以下の手順によりその値を求めた。

まず、本モデルを用いて  $(\text{Am}_{0.5}\text{U}_{0.5})\text{O}_{2-x}$  酸素ポテンシャルの解析を行った。このとき、考慮した化学種は  $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2]$ 、 $[\text{AmO}_2]$  及び  $[\text{UO}_2]$  であり、既知の相互作用  $[\text{AmO}_2] \leftrightarrow [\text{Am}_{5/4}\text{O}_2]$ <sup>22)</sup> に加えて、エネルギー  $E_c$  で表される  $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{UO}_2]$  相互作用を導入した。これらから上述の手順に従ってギブス生成エネルギー・質量保存法則の式を立式し、式(15)に相当する  $(\text{Am}_{0.5}\text{U}_{0.5})\text{O}_{2-x}$  についての酸素ポテンシャル曲線解析式を得た。この段階では  $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{UO}_2]$  相互作用エネルギー  $E_c$  は得られていないため、一時的に  $E_c=0$  として酸素ポテンシャル曲線解析式を解くことにより、相互作用導入前の酸素ポテンシャルが Fig. 8 のように得られた（図中“without interaction  $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{UO}_2]$ ”にて示される）。ここで、この酸素ポテンシャル曲線を、最小二乗法を用いて実験値に合わせるように  $E_c$  を調整して求めた。Table 2 に相互作用エネルギー  $E_c$  の値を示す。

本相互作用を導入することにより、Fig. 7 に示されるように、酸素ポテンシャル解析曲線は実験値を精度良く再現することができた。この  $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{UO}_2]$  相互作用導入による効果は、 $\text{AmO}_{2-x}$  の酸素ポテンシャルが  $\text{UO}_2$  に固溶することにより大幅に低減され、かつ、Am 酸化物と Pu 酸化物間の相互作用に比べて、この相互作用が支配的であることを示唆するものである。またこの結果は、最初の仮定とも一致する。Fig. 9 には、Am 濃度が 1.6 % の  $(\text{U}_{0.684}\text{Pu}_{0.300}\text{Am}_{0.016})\text{O}_{2-x}$  の酸素ポテンシャルの解析曲線の実験値との比較を示すが、この場合、両者の一致は 1973 K においては良好であるが、1273 K においては  $(\text{U}_{0.685}\text{Pu}_{0.270}\text{Am}_{0.045})\text{O}_{2-x}$  の場合ほどは良くない。これらの理由については次項で考察する。

### 3.2.3 考察

特に Am 濃度が 1.6 % の場合において、解析曲線の実験値の過大評価の度合いが大きい。この原因として以下の 2 つが考えられる。一つは、本研究で仮定したように、Am と Pu が同じ割合では還元しない可能性である。他は、Am 酸化物と Pu 酸化物の間の相互作用が有意である可能性である。前者について

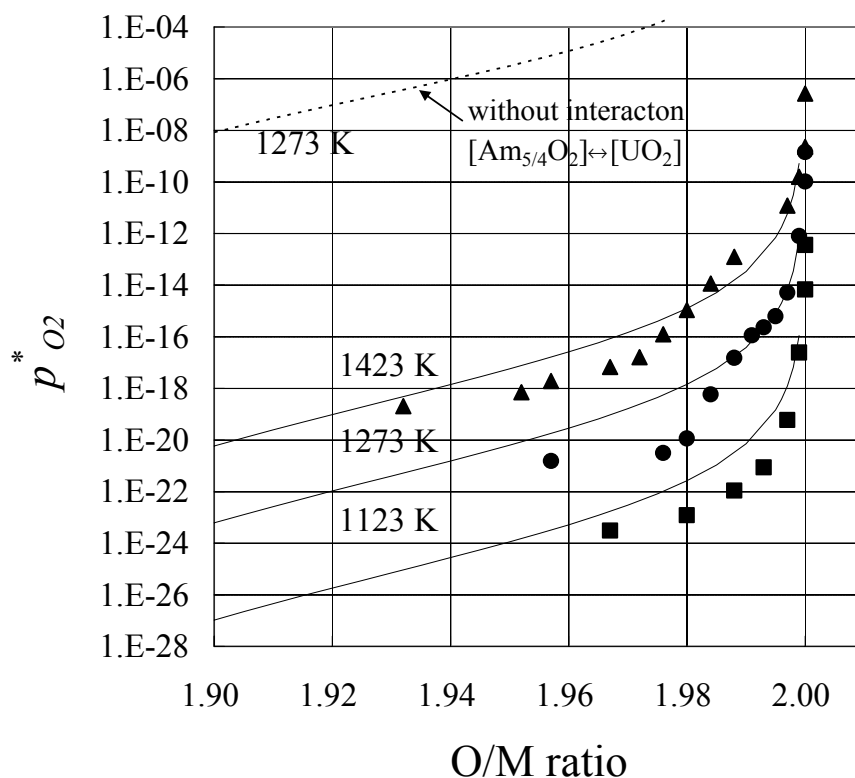
は、Am と Pu が両方含有される酸化物についての特性測定を行った報告は無く、これ以上の情報は望めない。そこで、エネルギー  $E_d$  を持つ  $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{PuO}_2]$  相互作用を考えることによって、後者についての検討を行った。このために(4)式に  $m_{\text{Am}_{5/4}\text{O}_2} \cdot m_{\text{PuO}_2} \cdot E_d / m$  項を加え、対応する(7)式以降を立式することにより、最終的に酸素ポテンシャルを表す式を導出した。 $E_d$  については、 $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{UO}_2]$  相互作用  $E_c$  を求めた手順と同様に、 $(\text{U}_{0.685}\text{Pu}_{0.270}\text{Am}_{0.045})\text{O}_{2-x}$  酸素ポテンシャル曲線への最小二乗法フィッティングによりその値を算出した (Table 2)。

Fig. 10 に、 $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{PuO}_2]$  相互作用を考慮した解析曲線と実験値の比較を示す。1423 K においては、解析曲線は相互作用導入前に比べてわずかに低下しただけであるが、1273 K と 1123 K においては明らかに酸素ポテンシャル解析値は低下し、その結果、実験値との一致度合いは良好となった。

この結果から、その度合いは  $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{UO}_2]$  に比べて小さいものの、 $[\text{Am}_{5/4}\text{O}_2] \leftrightarrow [\text{PuO}_2]$  相互作用の可能性の存在することが示唆された。

**Table 2** Interaction energies obtained by analyses of experimental oxygen potentials.

	$\Delta H_E$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_E$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$E_a$ : [AmO <sub>2</sub> ] ↔ [Am <sub>5/4</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>22)</sup>	87573±2596	59.3±0.2
$E_b$ : [PuO <sub>2</sub> ] ↔ [Pu <sub>4/3</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>19)</sup>	63470±2760	49.36±2.15
$E_c$ : [Am <sub>5/4</sub> O <sub>2</sub> ] ↔ [UO <sub>2</sub> ]	172958±8526	36.1±1.8
$E_d$ : [Am <sub>5/4</sub> O <sub>2</sub> ] ↔ [PuO <sub>2</sub> ]	86887±18324	54.4±13.4



**Fig. 7** Analytical oxygen potential isotherms obtained by a chemical thermodynamic model for  $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ .

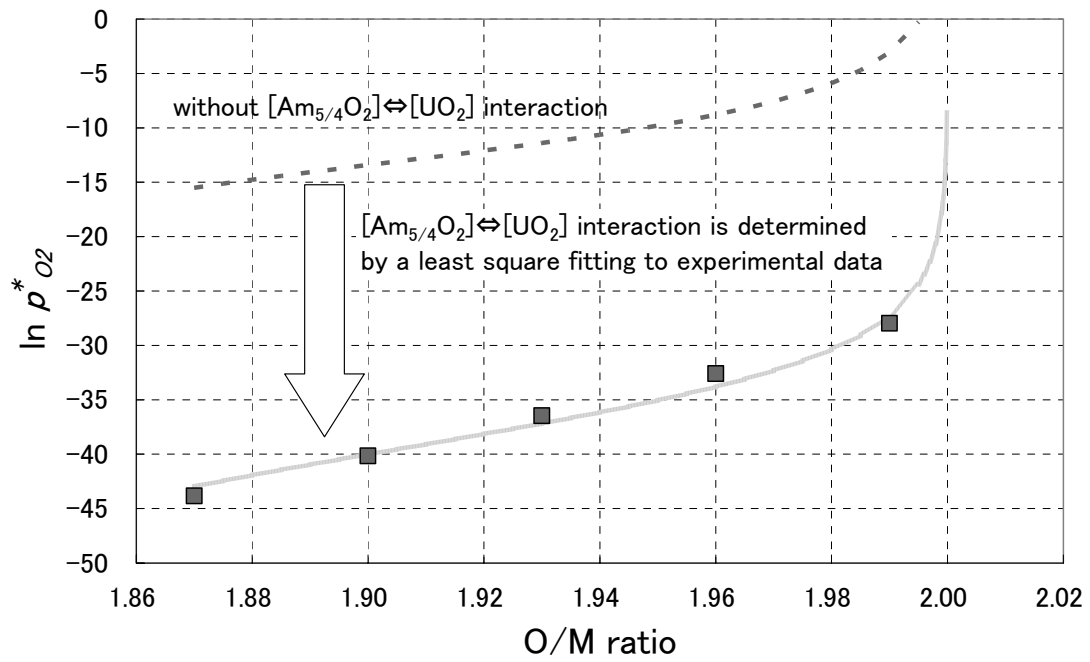
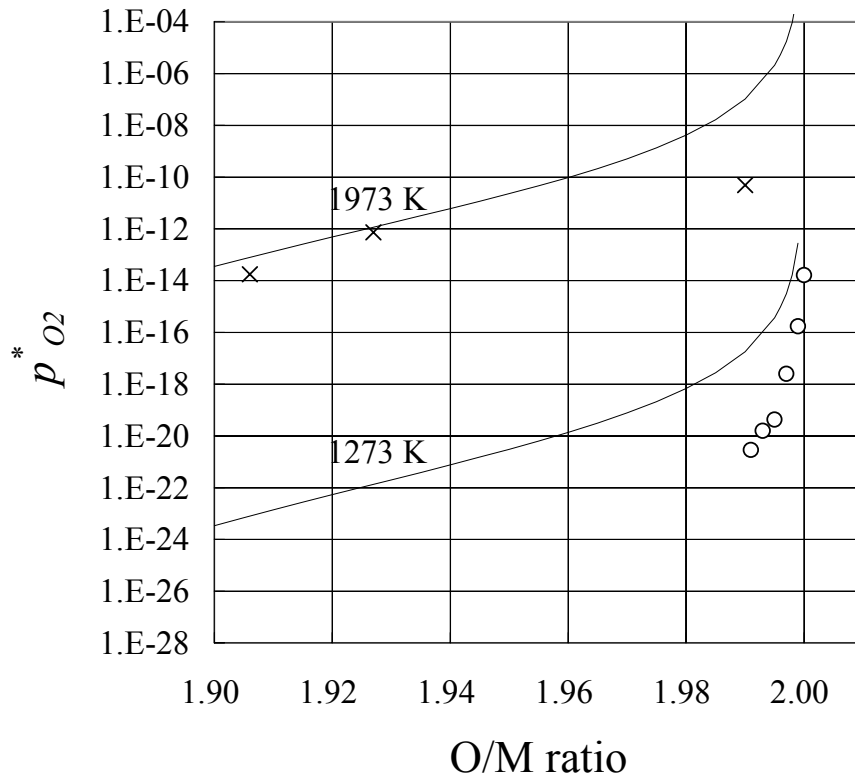
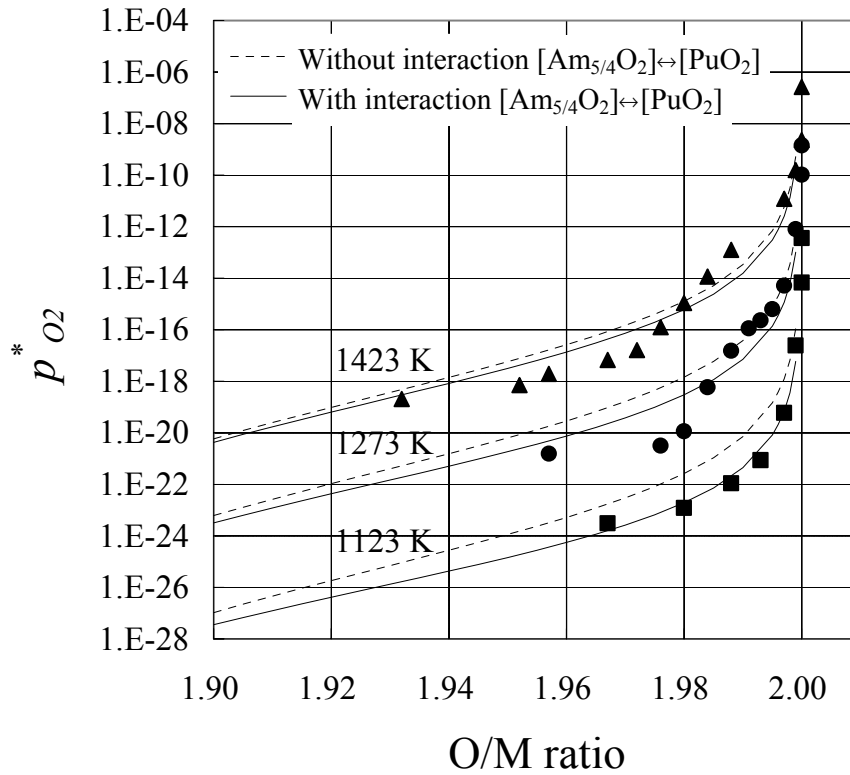


Fig. 8 Analysis of  $(U_{0.5}Am_{0.5})O_{2-x}$  oxygen potential isotherm by the chemical thermodynamic model.



**Fig. 9 Analytical oxygen potential isotherms obtained by a chemical thermodynamic model for  $(U_{0.684}Pu_{0.300}Am_{0.016})O_{2-x}$ .**



**Fig. 10** Effect of an interaction between  $\text{Am}_{5/4}\text{O}_2$  and  $\text{PuO}_2$  on the analytical oxygen potential isotherms for  $(\text{U}_{0.685}\text{Pu}_{0.270}\text{Am}_{0.045})\text{O}_{2-x}$ .

#### 4. 結言

不定比組成を有する(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub>の酸素ポテンシャルを、気相平衡を用いた熱重量分析法により、O/M比の関数として、1123、1273及び1423 Kにおいて実験的に求めた。その結果、わずか4.5%のAmであっても、(U,Pu)O<sub>2-x</sub>へ添加することにより、酸素ポテンシャルが大幅に上昇することがわかった。この酸素ポテンシャル増大のメカニズム考察に資するため、(U,Pu,Am)O<sub>2-x</sub>の欠陥構造を、酸素分圧と定比からのずれの傾きから考察した。その結果、O/M=1.990と1.970の間に見られた大きな傾きは、欠陥が規則化した中間相の形成によるものである可能性が示唆された。これは、酸素の部分モルエンタルピー及びエントロピーのO/M比依存性からも裏付けられた。

実際の高速度炉での照射挙動評価に資するために、化学熱力学モデルを用いて酸素ポテンシャル曲線の解析モデルを構築した。化学種として[UO<sub>2</sub>], [PuO<sub>2</sub>], [Pu<sub>4/3</sub>O<sub>2</sub>], [AmO<sub>2</sub>]及び[Am<sub>5/4</sub>O<sub>2</sub>]の5つを考慮し、(U<sub>0.5</sub>Am<sub>0.5</sub>)O<sub>2-x</sub>酸素ポテンシャルの解析から[Am<sub>5/4</sub>O<sub>2</sub>] ↔ [UO<sub>2</sub>]相互作用を求めて新たに導入することにより、実験値を良好に再現する曲線を得た。

本モデルは、AmとPuの還元割合が同一という仮定に基づいて構築されているが、今後は、これについての妥当性を検証するため、AmとPuの原子価数についての実験的評価を行っていく。

## 5. 謝辞

本研究の遂行にあたり,九州大学古屋名誉教授には適切なお指導を頂きました。大阪大学山中教授、宇埜助教授、黒崎助手には研究ご指導・解析モデルへのご指導を頂きました。また伊藤照射センター長, 浅賀燃料材料試験部長, 照射燃料試験室吉持主務, 検査開発(株)関氏には本研究をサポート頂きました。この場を借りて, 御礼申し上げます。



## 6. 参考文献

- 1) K. Aizawa : “R&D for fast reactor fuel cycle technologies in JNC“, Proc. Int. Conf. on Back-End of the Fuel Cycle, Paris, France, Sept. 9-13, 2001, p.50 (2001).
- 2) H. Yoshimochi, M. Nemoto, S. Koyama, T. Namekawa : “Fabrication technology for MOX fuel containing AmO<sub>2</sub> by an in-cell remote process”, J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 41, p. 850 (2004).
- 3) 廣沢孝志, 田中健哉, 森本恭一, 加藤正人, 木原義之, 石田貴志 : “遠隔操作による Am 含有 MOX 燃料製造技術の開発 (VII) -改良型融点測定装置の概要と Am 含有 MOX 燃料の融点測定-”, 日本原子力学会 2004 年秋の大会 G35, 京都, 2004 年 9 月 15-17 日, p. 573 (2004).
- 4) T. D. Chikalla, L. Eyring : “Dissociation pressures and partial thermodynamic quantities for americium oxide”, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 29, p. 2281 (1967).
- 5) R. E. Woodley : HEDL-SA-1830, (1979).
- 6) T. L. Markin, E. J. McIver : Proc. 3rd Int. Conf. on Plutonium, 1965, p. 845 (1965).
- 7) N. A. Javed, J. T. A. Roberts : ANL-7901, (1972).
- 8) R. E. Woodley : “Oxygen potential of plutonia and urania-plutonia solid solutions”, J. Nucl. Mater., Vol. 96, p. 5 (1981).
- 9) G. R. Chilton, J. Edwards : IAEA-SM-236/43, p. 357 (1980).
- 10) W. Bartscher, C. Sari : “A thermodynamic study of the uranium-americium oxide U<sub>0.5</sub>Am<sub>0.5</sub>O<sub>2±x</sub>”, J. Nucl. Mater., Vol. 118, p. 220 (1983).
- 11) T. B. Lindemer, T. M. Besmann : “Chemical thermodynamic representation of <UO<sub>2±x</sub>>”, J. Nucl. Mater., Vol. 130, p. 473 (1985).
- 12) 小菅皓二 : “気相を含む酸化物平衡状態図”, 粉体及び粉末冶金, Vol. 16, p. 169 (1969).
- 13) O. T. Sorensen : Nonstoichiometric Oxides, Academic Press Inc., New York, pp. 1-59, (1981).
- 14) P. Kofstad : Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, John Wiley and Sons, New York, (1972).
- 15) T. Matsui, K. Naito : “Electrical conductivity measurement and thermogravimetric study of lanthanum-doped uranium dioxide”, J. Nucl. Mater., Vol. 138, p. 19 (1986).
- 16) K. Park : “The oxygen potential of neodymia-doped urania based on a defect structure”, J. Nucl. Mater., Vol. 209, p. 259 (1994).
- 17) L. Manes, C. M. Mari, I. Ray, O. T. Sorensen : “Model of the thermodynamic properties and structure of the non-stoichiometric plutonium and cerium oxides”, IAEA-SM-236/06, p. 405 (1979).
- 18) T. B. Lindemer : “Chemical Thermodynamics Representation of Very Nonstoichiometric Phase: <CeO<sub>2-x</sub>>”, CALPHAD, Vol. 10, p. 129 (1986).
- 19) T. M. Besmann, T. B. Lindemer : “Chemical thermodynamic representation of <PuO<sub>2-x</sub>> and <U<sub>1-z</sub>Pu<sub>z</sub>O<sub>w</sub>>”, J. Nucl. Mater., Vol. 130, p. 489 (1985).
- 20) T. B. Lindemer, J. Brynestad : “Review and chemical thermodynamic representation of <U<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>2±x</sub>> and <U<sub>1-z</sub>Ln<sub>z</sub>O<sub>2±x</sub>>; Ln=Y, La, Nd, Gd”, J. Am.

Ceram. Soc., Vol. 69, p. 867 (1986).

21) T. B. Lindemer, A. L. Sutton : "Study of nonstoichiometry of  $\langle \text{U}_{1-z}\text{Gd}_z\text{O}_{2\pm x} \rangle$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, p. 553 (1988).

22) C. Thiriet, R. J. M. Konings : "Chemical Thermodynamic Representation of  $\text{AmO}_{2-x}$ ", J. Nucl. Mater., Vol. 320, p. 292 (2003).

23) R. P. C. Schram : "Analysis of the oxygen potential of  $\text{Th}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2+x}$ ", 11<sup>th</sup> Symposium on thermodynamics of nuclear materials, Karlsruhe, Germany, September 6-9, 2004.

24) P. E. Blackburn : "Oxygen pressures over fast breeder reactor fuel (I) A model for  $\text{UO}_{2\pm x}$ ", J. Nucl. Mater., Vol. 46, p. 244 (1973).

25) N. Saunders, A. P. Miodownik : CALPHAD calculation of phase diagrams – A comprehensive guide –, Pergamon press, Oxford, UK, (1998).

26) J. C. Dumas, J. P. Piron, S. Chatain, C. Gueneau : "Thermodynamic modeling of the uranium oxide and carbon interaction in the TRISO particle of gas-cooled reactors", 11<sup>th</sup> Symposium on thermodynamics of nuclear materials, Karlsruhe, Germany, September 6-9, 2004.

27) C. Sari, E. Zamorani : "An investigation in the americium oxide system", J. Nucl. Mater., Vol. 37, p. 324 (1970).

28) R. E. Woodley : "Variation in the oxygen potential of a mixed-oxide fuel with simulated burnup", J. Nucl. Mater., Vol. 74, p. 290 (1978).