

# 酸素ポテンシャルをコントロールした 雰囲気での高温X線回析測定

$\text{Pu}_{0.28}\text{U}_{0.72}\text{O}_{2+x}$ の熱膨張率、活性化エネルギー及び状態図の評価

1997年1月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to:Technology  
Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation)

## 酸素ポテンシャルをコントロールした雰囲気での高温X線回折測定

$\text{Pu}_{0.28}\text{U}_{0.72}\text{O}_{2+x}$ の熱膨張率、活性化エネルギー及び状態図の評価

加藤正人<sup>1)</sup>、菅田博正<sup>2)</sup>、高橋邦明<sup>1)</sup>、上村勝一郎<sup>1)</sup>

### 要 旨

プルトニウム酸化物燃料に関する物性研究は、広範囲のPu富化度のMOX燃料について行われている。さらに、NpまたはGdを含有した燃料についても実施する計画もあり、研究対象となる物質の系は複雑となっている。このようなプルトニウム酸化物燃料の物性研究を進める上で、試料のO/Mをコントロールすることは、得られた物性データの信頼性を高め、物性を正しく理解する上で重要である。

本試験は、高温X線回折の測定及び酸素ポテンシャルをコントロールする技術を習得することを目的とし、30%Pu富化度のMOXを用いて酸素ポテンシャルをコントロールし、高温X線回折による格子定数の測定を行った。また、高温X線回折装置による熱膨張率測定、変態速度の測定をも試みた。さらに、今回の試験により得られたデータをもとに、O/Mをコントロールするアニーリングの手法についての検討を行うとともに、既知の状態図の検討を行った。

本試験により酸素ポテンシャルをコントロールした雰囲気下で高温X線回折測定を行うための実験手順について確立するとともに、 $\text{Pu}_{0.28}\text{U}_{0.72}\text{O}_{2\pm x}$ について以下のことがわかった。

- (1)800℃以下の酸素ポテンシャルと相状態の関係について明らかにすることができ、雰囲気の酸素ポテンシャルをコントロールすることによって、 $\text{MO}_2$ 、 $\text{MO}_{2+x}$ 、 $\text{MO}_{2+x}+\text{M}_4\text{O}_9$ 、 $\text{M}_4\text{O}_9$ 相の各相を得ることができるようになった。また、O/Mを2.00にコントロールするためのアニーリング方法を確立した。
- (2) $\text{MO}_2$ と $\text{M}_4\text{O}_9$ 相の熱膨張率を求め、それぞれ熱膨張係数を $9.5 \times 10^{-6}/\text{℃}$ 及び $10.8 \times 10^{-6}/\text{℃}$ を得た。
- (3) $\text{MO}_2$ から $\text{M}_4\text{O}_9$ 相へ酸化するときの活性化エネルギーを求め、78kJ/molを得た。
- (4)ハイパーstoiキオメトリーの領域において $\text{MO}_{2+x}$ と $\text{M}_4\text{O}_9$ 相の2相領域が従来報告されている状態図に比べ広い範囲である可能性を示唆した。

---

1)東海事業所 核燃料技術開発部 プルトニウム燃料開発室  
2)検査開発株式会社

## 目 次

1.はじめに .....	1
2.試験方法 .....	3
2-1 試料 .....	3
2-2 装置及び機器 .....	3
2-3 各雰囲気での高温X線回折測定 .....	3
2-4 相変化の測定 .....	3
2-5 アニールング試験 .....	3
3.実験結果 .....	4
3-1 各雰囲気での高温X線回折測定 .....	4
3-2 相変化の測定 .....	4
3-3 アニールング試験 .....	5
4.考察 .....	6
4-1 酸素ポテンシャルとO/M .....	6
4-2 熱膨張率の評価 .....	7
4-3 MO <sub>2</sub> からM <sub>4</sub> O <sub>9</sub> 相への酸化速度 .....	8
4-4 MO <sub>2+x</sub> の相状態について .....	9
5.まとめ .....	11

## 図表リスト

- 表3-1 各測定温度のガス、温度、 $\Delta G_{O_2}$ 及び格子定数
- 図3-1 500℃及び800℃のHe及びAr-5% $H_2$ 中の回折ピークの変化
- 図3-2 各雰囲気における格子定数と温度の関係
- 図3-3 CO/ $CO_2$ 混合ガス中の測定とAr-5% $H_2$ 及びHe中の測定から得られた格子定数変化
- 図3-4 350℃でHe中に保持したときの(331)面の回折ピークの変化
- 図3-5  $M_4O_9$ 相の回折ピークの積分強度の割合の時間変化
- 図3-6 酸化試験中における格子定数の変化
- 図3-7 アニール前後の(620)面の回折ピーク
- 図4-1 30%Pu-MOXの酸素ポテンシャルとO/Mの関係
- 図4-2 各酸素ポテンシャルと温度における相状態
- 図4-3  $MO_2$ と $M_4O_9$ 相の熱膨張率の温度依存性
- 図4-4  $kt$ の時間依存性
- 図4-5  $k$ のアレニウスプロット
- 図4-6 格子定数、温度と相安定性
- 図4-7 常温のPu-U-O系状態図[4]

## 1.はじめに

現在、動燃における燃料製造及び燃料物性研究、分析技術開発は高速炉燃料用の30%のプルトニウムを含む酸化物燃料を中心に行われている。さらに、広範囲のPu富化度の燃料やNp又はGdを含有した酸化物燃料についても物性研究、分析技術開発も実施する計画であり、研究対象となる物質の系は複雑となる。

動燃での30%Pu富化度MOXの燃料製造は、5% $H_2$ を含有したArまたは $N_2$ ガスで焼結し、O/Mが1.98以下に調整されている。この時、O/Mのコントロールの考え方は、被覆管の内面酸化の観点からO/Mを2より下げること考えている。酸素量のコントロールにおける $UO_2$ 燃料とMOX燃料の大きな違いは、 $UO_2$ 燃料は還元雰囲気焼結すれば、O/Mが2.00にコントロールできるのに対して、MOXではPuが+3価をとるために、O/Mが2.00よりも低いハイポーストイキオメトリーの酸化物になることである。その程度はPu富化度に依存し、Pu富化度が高くなるほどO/Mは下がる。このような各Pu富化度に依存するO/Mの変化は、燃料製造における品質管理上でいくつかの問題を起こしている。例えば、酸化(還元)重量法によるO/Mの測定や、X線回折における結晶構造解析を行う上で、測定手法やデータ解析上の問題がある。

酸化(還元)重量法によるO/M測定では、 $UO_2$ の場合、還元すればO/M=2.00で大気中で酸化すれば、 $U_3O_8$ の定比性化合物に変化するため、精度よく測定することができるが、MOXではPu富化度に依存して還元及び酸化で得られるO/Mが異なる。特に還元側では、熱処理する雰囲気ガスが持っているわずかな酸素ポテンシャルの違いが到達するO/Mを大きく変えることになる。X線回折による結晶解析上の問題は、回折パターンの変化の原因がO/M、Pu富化度、相分離またはPuの不均一性によるものかを理解することの難しさである。これらの問題の他、燃料または原料の保管中の酸化挙動を理解する上でも雰囲気の酸素ポテンシャルとO/Mの関係を理解することや相状態を理解することが重要である。さらに、高温での物性データの取得や状態図に関する研究を行う上では、より大きな問題が発生する。

MOXの物性データへのO/Mの影響はこれまで多くの研究が行われており、特に、熱特性の研究は1950年代より盛んに行われている。熱伝導率のO/Mの影響は、O/M=2.00で最も高い熱伝導率を示し、それよりハイパー側、ハイポ側いずれでも熱伝導率が低下することが報告されている。[1]特に1500℃以下のフォノン伝導が支配的な温度域では、O/Mの影響は大きく、20%PuのMOXでO/Mが1.94まで下ると熱伝導率はO/M=2.00のときの半分になることが報告されている。燃料設計上重要な物性データである融点の測定においても、O/M=2.00からずれると融点が低下することが報告されている。このほか、O/Mは密度、クリープ速度、蒸気圧など様々な物性データに影響する。[1]そして、高温で測定したときのO/Mがいくつになっているかが問題であるが、それを直接測定するのは難しい。冷却時

にO/Mが変化することが予想されるため、物性データを測定する間のO/Mをコントロールすることが、より精度よいデータの取得や照射挙動を理解する上で重要となる。

状態図の研究もまた1950～60年代に行われ、Pu-U-O系の常温の状態図が報告されている。[2-4]O/Mが2.00からずれた組成で、ハイパー側ハイポ側いずれでも相分離が起こることが示されている。高速炉燃料で重要である30%PuのMOXではパイポ側で400～500℃以下の温度でO/Mの異なる2種類のMO<sub>2-x</sub>の相に分離し、ハイパー組成側では約2.20以上のO/MでM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相が析出することが報告されている。しかしながら常温状態図は、900℃付近から除冷により求められており、平衡に達しているかどうかの点ではまだ議論の余地がある。

このような物性研究を進める上での実験手法上の問題を除くためには、広い範囲の酸素ポテンシャルをコントロールできる装置を整備し、酸素ポテンシャルとO/Mの関係をよく理解しておく必要がある。

MOX燃料の酸素ポテンシャルとO/Mに関する研究は様々なガスを用いて、多くの研究が行われている。[5-13]R. E. WoodleyとM. G. AdamsonはCO/CO<sub>2</sub>ガスで25%Puを含むMOXのO/Mをコントロールし、800-1200℃の範囲で定比組成になる酸素ポテンシャルを報告した。[9]また、R. E. Woodleyは、その後10及び40%PuのMOXについて1000-1200℃の温度での酸素ポテンシャルとO/Mの測定を行っている。[10]N. A. JAVEDは、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oガスで20%PuのMOXについて研究し、1000-1700℃の範囲でO/Mと酸素ポテンシャルの関係を J. EdwardsらはCO/CO<sub>2</sub>ガス雰囲気中で15及び23%Puを含むMOXの酸素ポテンシャルに関する研究をし、O/Mが2.0000になる酸素ポテンシャルを報告した。[11-12]T. L. MarkinとE. J. McIverは、11及び30%PuのMOXで研究を行い酸素ポテンシャルとO/Mの関係を報告している。[8]また、T. M. BesmannとT. B. LindemerはMOXについての酸素ポテンシャルとO/Mの研究をレビューし、0～100%Puの範囲で定比組成になる $\Delta H(O_2)$ と $\Delta S(O_2)$ を整理した。[13]

MOXのO/Mと酸素ポテンシャルの関係は、広い範囲で取得され700℃以下と1500℃以上のデータは数が少ないものの物性試験を行う上ではほぼそろっているようである。本試験は、28%PuのMOXを用いて酸素ポテンシャルをコントロールし、高温X線回折により格子定数の測定を行った。本試験を通して、高温X線回折の測定及び酸素ポテンシャルをコントロールする技術を習得することを目的とし、高温X線回折装置による熱膨張率測定、変態速度の測定を試みた。また、今回の試験より得られた知見をもとに、状態図の疑問点を示唆し、O/Mをコントロールするアニーリングの手法についての検討も行った。

## 2. 試験方法

### 2-1 試料

試料は、MH法による1:1MOX粉末としゅう酸沈殿法によって得た天然UO<sub>2</sub>の原料粉末を機械混合によって製造された28%Puを含有するMOXペレットから切り出された。ペレットは、約1700℃でAr-5%H<sub>2</sub>中で約2時間焼結されたものである。高温X線回折用の試料は、ペレットから厚さ1mmに切り出した円盤状試料を、各測定の前にAr-5%H<sub>2</sub>中、800℃で約30分アニールしたものを使用した。今回、バルク試料を採用したが、試料の結晶粒径は10 μm程度の等軸晶のであるため十分なX線回折強度が得られる。また、測定中の試料の飛散をなくすることができるため、計量管理の点からも有利である。

### 2-2 装置及び機器

高温X線回折測定はリガク製RINT-1100に高温アタッチメントを接続し、管球はCuK $\alpha$ 線により測定した。温度は任意の温度で±1℃以内にコントロールできる。測定に用いたガスはHe(0.17ppmO<sub>2</sub>含有)、Ar-5%H<sub>2</sub>(8.7ppmH<sub>2</sub>O含有)、CO、CO<sub>2</sub>(670ppmCO含有)及びCOガスとCO<sub>2</sub>ガスの混合ガスで、0.3 l/min気流中である。CO/CO<sub>2</sub>混合ガスはマスフローコントローラーにより±0.01 l/minの精度でコントロールした。各測定での酸素ポテンシャルの計算は、MALT-2により計算した。今回の試験条件では、HeはMO<sub>2</sub>に対して酸化雰囲気中の酸素ポテンシャルである。各雰囲気中の酸素ポテンシャルの計算値を別添に示す。

### 2-3 各雰囲気での高温X線回折測定

測定は、He、Ar-5%H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>ガス、CO/CO<sub>2</sub>混合ガスで0.3 l/minの気流中で200～800℃の任意の温度で30分以上保持した後、(331)面のピークのみをスキャンスピード0.075°/min、サンプリング角度0.02°で測定した。

### 2-4 相変化の測定

相変態の測定は、MO<sub>2</sub>からM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相への酸化による(331)面の回折ピークを測定した。250、300、350℃の各温度でAr-5%H<sub>2</sub>気流中で保持し、測定を行った後、He気流中に切り替えて数時間、15～60分間隔で測定を繰り返した。今回使用した0.17ppmO<sub>2</sub>を含むHeは、M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相が安定な酸素ポテンシャルであり、MO<sub>2</sub>からM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の酸化過程をX線回折により評価する。

### 2-5 アニール試験

焼結後の試料を850℃でCO/CO<sub>2</sub>=10/1のガス中でアニール後Ar-5%H<sub>2</sub>ガス中で冷却した。試料のアニール前後のX線回折測定を行い、回折ピークの変化と格子定数を測定した。



### 3. 実験結果

各測定条件のガス、温度、 $\Delta G_{O_2}$ 及び格子定数を表3-1に示す。

#### 3-1 各雰囲気での高温X線回折測定

図3-1に500℃及び800℃のHeとAr-5% $H_2$ 中の測定結果を示す。測定ピークは(331)面のピークであるが、いずれのピークも温度が高い800℃の方が低角度側にシフトしている。また、He中で測定した回折ピークはAr-5% $H_2$ に比べ広角側である。

図3-2に回折ピークより求めた格子定数と温度の関係を示した。He、Ar-5% $H_2$ 及びCOガス中での測定結果を示す。また、同時に文献で報告されている $MO_2$ と $M_4O_9$ 相の格子定数を示した。各測定データは、2本の直線で近似することができ、それぞれ $MO_2$ と $M_4O_9$ 相の文献値も直線に一致する。He中とAr-5% $H_2$ 中の格子定数のずれは、それぞれ $M_4O_9$ と $MO_2$ 相に起因したピークであり、温度上昇に伴う格子定数の変化は熱膨張によるものである。

He中の測定は、常温から温度を上げるに従い $MO_2$ 相の格子定数が大きくなるが、400℃で急激に小さくなり $M_4O_9$ 相となる。その後、温度を常温まで下げても $M_4O_9$ 相である。Ar-5% $H_2$ 中の測定では、すべての測定点は $MO_2$ の格子定数を通る直線上を変化している。COガス中の測定は、400℃を境に、それ以上では $MO_2$ で、以下では $M_4O_9$ 相に変化し、この変化は温度変化に対して可逆変化である。また、各ガスの酸素ポテンシャルは、表3-1に示したように、He中が最も高く、続いてCO、Ar-5% $H_2$ 中である。

図3-3に500℃及び800℃でのCO/ $CO_2$ 混合ガス中の測定とAr-5% $H_2$ 及びHe中の測定から得られた格子定数の変化を示す。図中でCOガス量が多いほど酸素ポテンシャルは低くなり、 $MO_2$ に対して還元性が強くなる。また、Ar-5% $H_2$ が最も還元力が大きく、He中が酸化性の雰囲気となる。即ち、図中で右側ほど還元性雰囲気になっている。

800℃の測定では10%以上のCOガスを含む雰囲気では格子定数は一定であり、 $MO_2$ の格子定数によく一致する。CO $_2$ ガスとHe中では格子定数が小さくなり、 $M_4O_9$ 相の格子定数と一致している。500℃の測定では、Ar-5% $H_2$ 中の測定で $MO_2$ の格子定数とよく一致しているが、60~100%CO/ $CO_2$ ガス中ではそれよりわずかに小さい格子定数である。0~50%CO/ $CO_2$ ガス中ではピーク分離が起こり、それぞれ、 $MO_2$ と $M_4O_9$ 相の格子定数と一致している。また、He中の測定では $M_4O_9$ 相のピークのみである。

#### 3-2 相変化の測定

高温X線回折を利用して $MO_2$ の酸化速度を検討した。図3-4に350℃でHe中に保持したときの(331)面の回折ピークの変化を示す。0分では $MO_2$ のピークのみであるが、約24分後及び60分後で $M_4O_9$ 相のピークが現れ、123分では $M_4O_9$ 相のピークのみになる。得られたピークに対して、 $MO_2$ と $M_4O_9$ 相のピーク分離を行い、 $M_4O_9$ 相からの回折ピークの積分強度の割合を次式で求めた。

$$\text{M}_4\text{O}_9\text{相の割合 } f = I_{\text{M}_4\text{O}_9} / (I_{\text{M}_4\text{O}_9} + I_{\text{MO}_2}) \quad (1)$$

I: 各回折ピークの積分強度

図3-5に350、300、250℃のM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の回折ピークの強度割合の時間変化を示すが、横軸を対数でとると、ほぼ直線に近似することができる。温度が低くなるほど酸化する時間がかかる。各温度での完全にM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>に変化する時間を見積もると、350、300、及び250℃でそれぞれおよそ100分、400分、1500分である。

図3-6に格子定数の時間変化を示す。350℃のデータはバラツキが大きい、これは試料の酸化が速いために、測定中に回折ピークが大きく変化してしまうためである。M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の現れる時間は、温度が低いほど遅くなっている。350℃及び300℃の測定では、M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相が観察されるとそれぞれの相の格子定数は一定となる。そのときの、MO<sub>2+x</sub>の格子定数は、少し小さくなって一定である。250℃の測定では、MO<sub>2</sub>の格子定数からほとんど変わらない。

### 3-3 アニーリング試験

アニーリング試験は、前述の高温X線回折の結果をもとに、O/Mをコントロールするために行った。アニーリング条件のCO/CO<sub>2</sub>=10/1の混合ガスでの850℃の熱処理はO/Mが2.000になることT.M.Besmannらが報告している。[13]しかし、この雰囲気温度を下げると3-2で示したCOガス雰囲気での測定結果のように、約400℃以下で酸化雰囲気になると考えられるため、冷却時にAr-5%H<sub>2</sub>ガスを流した。

図3-7にアニーリング前後の回折ピークを示す。焼結はAr-5%H<sub>2</sub>中、約1700℃で行われており、O/Mは2.00より低い値に調整されている。回折ピークを見るとアニーリング前後では大きなずれがある。焼結後とアニール後の格子定数は、それぞれ5.4663 Å及び5.4505 Åである。

## 4. 考察

### 4.1 酸素ポテンシャルとO/M

図4-1にT.L. MarkinとE.J. McIverが報告した30%Puを含むMOXの酸素ポテンシャルとO/Mの関係を示す。[8]O/Mが2.00にコントロールできる酸素ポテンシャルは、800℃では約-70~-120kcalと広い範囲である。この範囲の酸素ポテンシャルでのO/Mの変化は小数点第3位がわずかに変化する程度である。この範囲の変化では格子定数の変化は検出できない。図中には本試験で用いたHeガスとAr-5%H<sub>2</sub>ガスの800℃の酸素ポテンシャルを示す。図に示すようにHeガスの酸素ポテンシャルは、酸素ポテンシャルとO/Mの関係を示す曲線より上にあり、800℃の0.17ppmの酸素を含むHe中ではMOXは酸化が進むことがわかる。U. BenedictとC. Sariは、空気中の酸化では30%PuのMOXは、O/Mが約2.3で止まることを報告している。[3]本試験では、He中の酸化がM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>で止まったが、U. Benedictらの報告とほぼ一致している。Ar-5%H<sub>2</sub>の酸素ポテンシャルは、O/Mがほぼ2.00に相当し、本試験でMO<sub>2</sub>相が現れたことと一致する。

図4-2に酸素ポテンシャルVs温度のグラフに各測定点での相状態を示した。相状態は、MO<sub>2</sub>、MO<sub>2+x</sub>、MO<sub>2+x</sub>+M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の4種類に分類した。同時に、文献のデータも併せて示したが、800℃より低いデータは報告されていない。T.L. MarkinとR.S. StreetはMOXの高温X線回折測定により、各相と格子定数の関係を示し、MO<sub>2</sub>から酸化が進みO/Mが増加するほど格子定数は小さくなることを報告している。[4] なお、M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の格子定数は、侵入サイトの酸素が規則化するために格子が収縮し、MO<sub>2+x</sub>より広角側に回折ピークが現れる。M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の酸素配置はMO<sub>2</sub>の2倍の長さの周期で並ぶため、格子定数はMO<sub>2</sub>のおよそ2倍になる。本報告で用いているM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の格子定数は、MO<sub>2</sub>と比較するため、金属原子の周期性から得た格子定数で表している。

図のように、M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相は温度が下がるほど低い酸素ポテンシャルでも安定になる。酸素ポテンシャルとO/Mの関係は、温度で大きく変化している。図4-2の約-400kJ/molの連続的なデータは、COガス中での測定結果を示す。COガス中では400-500℃でMO<sub>2</sub>とM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の間で相変化が起こる。これは、O/MをコントロールするためにCOガスでアニーリングを行っても同一雰囲気中で冷却すると、冷却中に試料が酸化してしまうことを意味している。そのため、高温で物性データを取得し、試験後にO/Mの測定を行っても試験中の試料のO/Mに一致するかどうかはわからない。よって、広い温度範囲わたり酸素ポテンシャルとO/Mの関係を理解し、物性試験の間、酸素ポテンシャルをコントロールすることが重要となる。

不定比性の蛍石構造であるMOXの物性試験を行う場合、基準となるデータはO/M=2.00の定比性の構造である。そのため、MOXの熱処理としては、O/Mを2.00にコントロールすることが重要である。850℃で-100kJ/molの酸素ポテンシャルで熱処理するとO/Mが2.00

にコントロールできることが報告されている。[13]この酸素ポテンシャルは、10:1のCO:CO<sub>2</sub>混合ガスで調整できる。

O/Mを2.00にコントロールするためにアニーリング試験をおこなった。本試験では、文献を基に、850℃で10/1のCO/CO<sub>2</sub>混合ガス中でアニールし、その後冷却中の試料の酸化を防ぐため、Ar-5%H<sub>2</sub>中で冷却した。冷却はできるだけ速い速度で行った。図3-7に示すように焼結後とアニーリング後のX線回折ピークは大きくずれている。このようなピークのずれは、Puの不均一性、O/Mの定比組成からのずれが考えられる。

MOXはO/Mが2.00より小さくなると格子定数が大きくなることが報告されている。[4]また、O/M=2.00の試料ではPu富化度と格子定数の関係はベガードの法則に従い直線的に変化する。もし、試料中のPuが均一な試料であれば、O/Mを2.00に調整することにより回折ピークは単相になり、その格子定数は、Pu富化度に依存してベガードの法則に従う。しかし、試料中のPuが不均一であれば、O/Mを2.00にコントロールしても回折ピークは複数の相のものが現れる。図3-7のアニーリング後の回折ピークは、単相であり、格子定数5.4505 ÅでO/Mが2.00とするとPu富化度は27%と計算できる。この値は、ノミナルの組成である28%Puとほぼ一致しており、Puの均質性が良い試料であることがわかる。よって、焼結後の回折ピークのずれはO/Mの低下に起因する回折ピークのシフトによるものである。

酸素ポテンシャルをコントロールすることによって、Pu富化度によらずUとPuの平均価数が一定になることが報告されている。[3,10]そのため、今回本試験で行ったO/Mのコントロールは、Puの平均価数を+2価にコントロールしているため、Pu富化度に関係なくO/Mを2.00に調整することができると考えられる。このアニールを行うことによって、試料中のPuの均質性に関する評価にも応用できる。

#### 4.2 熱膨張率の評価

高温X線回折装置を用いた物性試験の一つに、熱膨張率を求める試験を計画している。本試験では熱膨張率の測定方法と評価について検討した。MOXの熱膨張率の測定は、高温X線回折による方法とディラトメータによる方法が報告されている。[14-17] これらの文献においては4測定方法の違いによる測定結果の大きな違いはないようである。

図4-3に本試験の結果から得られたMO<sub>2</sub>とM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の熱膨張率を示す。図中にMATPRO-2とD.G.Martinの推奨式から得られた値を示す。[14,15]MATOPRO-2はUO<sub>2</sub>の結果をD.G.Martinのデータは~25%PuのMO<sub>2-x</sub>データを整理して得られている。本試験結果から熱膨張係数をもとめるとMO<sub>2</sub>が $9.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>が $10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。20%Pu富化度のMOXの熱膨張係数は $10.15 \times 10^{-6}$ と報告されている。[14]また、35%のPu富化度で $10.21 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と報告されている。[14]R.Lorenzelliらは20%PuのMOXのハイポストイキオメトリーの試料で熱膨張率を測定し、O/Mが2.00に近づくほど熱膨張係数が小さくなり、

O/M=1.992で $11.56 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とした。また、測定中のO/Mが変化していることも記述している。[17]

本実験結果はこれらの文献値に比べ、少し低い値であり、O/Mの違いが影響しているのかもしれない。また、高温での測定結果の標準試料による補正についても考えていかなければならない。いずれにせよ、熱膨張率データの精度評価が今後の課題である。

#### 4.3 MO<sub>2</sub>からM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相への酸化速度

高温X線回折を利用した実験として相変態に関する実験がある。本試験では高温X線回折を用いてMO<sub>2</sub>からM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相への酸化速度について評価を行った。MOXはPuの崩壊による自己発熱がおこるため、保管中に酸化が起こる可能性がある。その酸化挙動を評価するための基礎的なデータを得るためにMO<sub>2</sub>からM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相へ酸化するときの活性化エネルギーを求める。

(1)式より求めた積分強度比をf、時間をt及びU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相中の酸素の拡散係数を含む速度率をkとすると(2)(3)式の関係が成り立つ。[18]

$$[1-(1-f)^{1/3}]^2=kt \quad (2)$$

$$1-2/3f-(1-f)^{2/3}=kt \quad (3)$$

これらの式は、マトリックスMO<sub>2</sub>において、酸素の拡散が表面の新しい相(M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)相を通過するとき用いられ、M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相を通る酸素の拡散が律速過程であるときに用いられる式である。しかし、(2)(3)式のkは球状モデルの場合に定義され、本試験のような板状試料では近似式である。また、(2)(3)式は同じような値になる。図4.4に本試験で得られたktとtの関係を示す。図4.4より最小2乗近似によりkは以下のように得られ、(2)式、(3)式とも近い値である。

(2)式より

$$350^{\circ}\text{C} \quad k=0.0068$$

$$300^{\circ}\text{C} \quad k=0.00098$$

$$250^{\circ}\text{C} \quad k=0.00028$$

(3)式より

$$350^{\circ}\text{C} \quad k=0.0030$$

$$300^{\circ}\text{C} \quad k=0.00073$$

$$250^{\circ}\text{C} \quad k=0.00023$$

図4.5に上記で求めたkをアレニウスプロットした。活性化エネルギーは(4)から得られる。

$$k=k_0 \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

$$\ln(k/k_0)=-Q/RT$$

$$\ln k = (-Q/R) (1/T) + \ln k_0 \quad (5)$$

図4-5を(5)式で近似する。

$$(2)\text{式より } \ln k = (-10.303 \times 10^3) (1/T) + 11.373$$

$$(3)\text{式より } \ln k = (-8.322 \times 10^3) (1/T) + 7.461$$

活性化エネルギーQを求めると

$$(2)\text{式より } 86\text{kJ/mol}$$

$$(3)\text{式より } 69\text{kJ/mol}$$

となる。これらの値を平均してMO<sub>2</sub>からM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相への酸化過程の活性化エネルギーQは78kJ/molとなる。S.R. TeixeiraとK.Imakumaは高温X線回折を用いた同様な手法によりUO<sub>2</sub>からU<sub>4</sub>O<sub>9</sub>へ酸化するときの活性化エネルギーを求めた。[19]測定はCuK<sub>β</sub>による(311)面の測定とCuK<sub>α</sub>による(200)面の測定により行われ、それぞれ活性化エネルギーを117及び90kJ/molとした。J.D.B.Lambertらは拡散係数のレビューをし、MO<sub>2+x</sub>の酸素の拡散がUO<sub>2+x</sub>のそれより速いことを示した。[1]これはMOXの活性化エネルギーが小さくなった本試験結果とよく一致する。MOXがPuを含んでいるために、格子ひずみが大きく、酸素の拡散が起こりやすいことが考えられる。

#### 4-4 MO<sub>2+x</sub>の相状態について

図3-6にMO<sub>2</sub>からM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相へ変化するときの格子定数の時間変化を示した。MO<sub>2+x</sub>とM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の2相平衡の時にはいずれの温度でもそれぞれの格子定数は一定である。興味深いのは、その2相平衡にあるMO<sub>2+x</sub>の格子定数とMO<sub>2.00</sub>の格子定数の差である。この格子定数の差は温度が低くなるほど小さくなり、250℃ではほとんど変化がない。D.A.VaughanらはUO<sub>2+x</sub>の格子定数とO/Mの関係を報告しており、その中でUO<sub>2+x</sub>の領域ではXの増加に伴い格子定数が小さくなり、U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相が現れると格子定数が一定になることを示した。[20]また、T.L.MarkinらもMOXを用いて試験し、MO<sub>2+x</sub>においてxの増加に伴い格子定数が小さくなることを示した。[4]本試験結果において250℃で格子定数の変化がほとんどないことは、MO<sub>2+x</sub>の領域がほとんどなく、Xの増加により直ちにM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相が現れることを示唆している。図4-6に本試験結果の格子定数と温度の関係を示した。MO<sub>2+x</sub>の単相の領域は250℃より高い温度で現れ、それより低い温度ではM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相がO/Mの増加で直ちに現れる。

常温の状態図は、T.L.MarkinらとC.Sariらによって報告されている。[2-4]30%PuのMOXのハイパーstoiキオメトリ側の状態図はMO<sub>2+x</sub>の領域がかなり広く、O/Mが約2.15～2.20より大きくなるとM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相が現れないことを報告している。しかしながら、彼らは800℃以上の温度から除冷して得られた相状態から状態図を求めている。この方法では、M<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相が現れるような350℃より低い温度で十分に平衡に達しない可能性があり、高温のMO<sub>2+x</sub>相が常温まで残ってしまう可能性がある。T.L.MarkinらとC.Sariらの結果と本試験結果の違いは、実験手法上の違いと考えられ、常温の状態図にはまだ議論の余地があるよう

に思う。

図4-7にT.L.Markinらの報告[4]した常温の状態図上に本試験の結果を示した。 $\text{MO}_{2+x}$ と $\text{M}_4\text{O}_9$ 相の2領域がより広いことが考えられる。

## 5. まとめ

酸素ポテンシャルをコントロールした雰囲気下で高温X線回折測定を行うための実験手順について確立した。また、 $\text{Pu}_{0.28}\text{U}_{0.72}\text{O}_{2\pm x}$ の試料を測定することにより以下のことがわかった。

- (1)800℃以下の酸素ポテンシャルと相状態の関係について表すことができ、雰囲気酸素ポテンシャルをコントロールすることによって、各相を得ることができるようになった。また、O/Mを2.00にコントロールするためのアニーリング方法を確立した。
- (2) $\text{MO}_2$ と $\text{M}_4\text{O}_9$ 相の熱膨張率を求め、それぞれ熱膨張係数を $9.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 及び $10.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を得た。高温での格子定数測定の精度を高めるために、標準試料の測定が課題である。
- (3) $\text{MO}_2$ から $\text{M}_4\text{O}_9$ 相へ酸化するときの活性化エネルギーを求め、78kJ/molを得た。
- (4)ハイパーストイキオメトリーの領域において $\text{MO}_{2+x}$ と $\text{M}_4\text{O}_9$ 相の2相領域が従来報告されている状態図に比べ広い範囲である可能性が示唆された。



参考文献

- [1]R.W.Cahn,P.Haasen,E.J.Kramer, Materials Science and Technology 10A(1994)110
- [2]C.Sari,U.Benedict, H.Blank,J.Nuclear Mater., 35(1970)267
- [3]U.Benedict, C.Sari,EUR 4136e, (1970)
- [4]T.L.Markin, R.S.Street, J.inorg.nucl.Chem.29(1967)2265
- [5]R.E.Woodley, J.Amer.Ceramic Soci., 56,3(1973)116
- [6]G.C.Swanson,LA-6083-T,(1975)
- [7]T.L.Markin,R.J.Bones,E.R.Gardner,AERE-R 4724(1964)
- [8]T.L.Markin,E.J.McIver,Plutonium 1965(1965)845
- [9]R.E.Woodley, M.G.Adamson, J.Nuclear Mater., 82(1979)65
- [10]R.E.Woodley, J.Nuclear Mater., 96(1981)5
- [11]N.A.Javed, J.Nuclear Mater., 47(1973)336
- [12]J.Edwards,R.N.Wood,G.R.Chilton,, J.Nuclear Mater., 130(1985)505
- [13]T.M.Besmann, T.B.Lindemer, J.Nuclear Mater., 130(1979)489
- [14]D.G.Martin , J.Nuclear Mater., 152(1988)94
- [15]G.A.Reymann,CDAP-TR-78-033(1978)
- [16]P.J.Baldock,W.E,Spindler,T.W.Baker, J.Nuclear Mater.,18(1966)305
- [17]R.Lorenzelli,M.EL Sayed Ali,, J.Nuclear Mater., 68(1977)100
- [18]Y.Saito,Pro.US-Japan Joint Seminer on Defects and Diffusion in Solids, Tokyo,Oct. 4-6(1976)33
- [19]S.R.Teixeira,K.Imakuma,, J.Nuclear Mater., 178(1979)33
- [20]D.A.Vaughan,J.R.Bridge,C.W.Schwartz,BMI-1241,Dec.10(1957)

表3-1 各測定温度のガス、温度、 $\Delta G_{O2}$ 、及び格子定数

測定雰囲気	温度 : °C	$\Delta G_{O2} \text{kJ/mol}$	格子定数 : Å			
			MO2	MO2+X+M4O9		M4O9
				MO2+X	M4O9	
He	23	-38.364	5.4503			
He	400	-87.227				5.4419
He	500	-100.19				5.4485
He	500	-100.19				5.4489
He	800	-139.07				5.4682
CO	500	-396.08	5.4656			
CO	500	-396.08	5.4671			
CO	400	-395.49		5.4549	5.4398	
CO	300	-395.18				5.4364
CO	200	-394.89				5.4305
CO : CO2=1 : 0	500	-396.08	5.4671			
CO : CO2=9 : 1	500	-396.08	5.4662			
CO : CO2=5 : 1	500	-396.08	5.4654			
CO : CO2=2 : 1	500	-396.08	5.4657			
CO : CO2=1 : 1	500	-396.08		5.4657	5.4509	
CO : CO2=1 : 2	500	-396.08		5.4654	5.4493	
CO : CO2=1 : 5	500	-396.08		5.4645	5.4495	
CO : CO2=0 : 1	500	-337.16		5.4616	5.4464	
CO : CO2=1 : 0	800	-415.68	5.4857			
CO : CO2=9 : 1	800	-415.67	5.4857			
CO : CO2=2 : 1	800	-391.16	5.4861			
CO : CO2=1 : 2	800	-366.42	5.4862			
CO : CO2=1 : 9	800	-339.57	5.486			
CO : CO2=0 : 1	800	-248.41				5.4698
Ar-5%H2	800	-532.083	5.4858			
Ar-5%H2	700	-528.706	5.4809			
Ar-5%H2	600	-525.194	5.4772			
Ar-5%H2	500	-521.516	5.4701			
Ar-5%H2	400	-517.632	5.4647			
Ar-5%H2	300	-513.495	5.4582			
Ar-5%H2	200	-509.0392	5.4536			
Ar-5%H2	23	-500.252	5.4565			

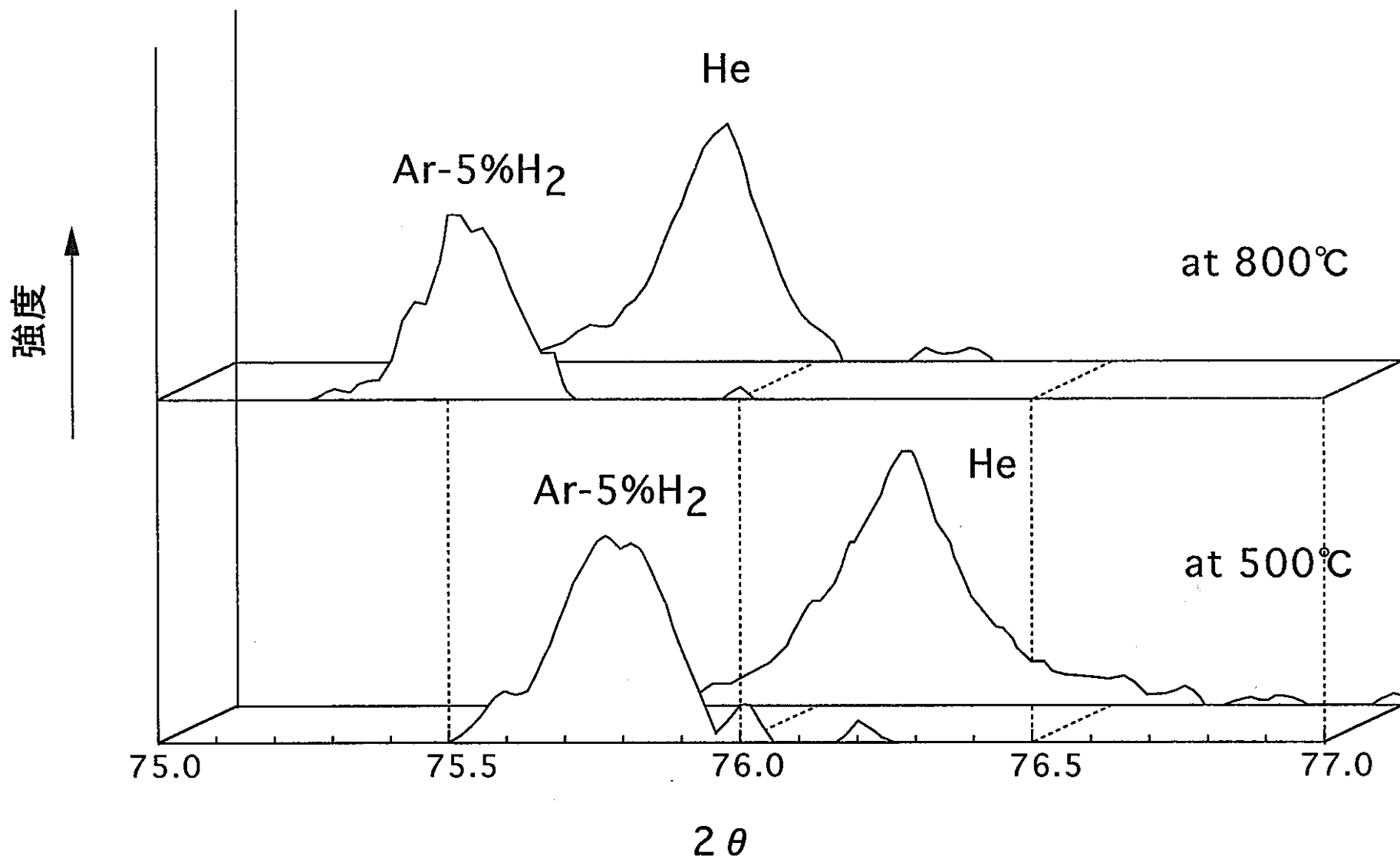


図 3-1 500°C及び800°CのHe及びAr-5%H<sub>2</sub>中の回折ピークの変化

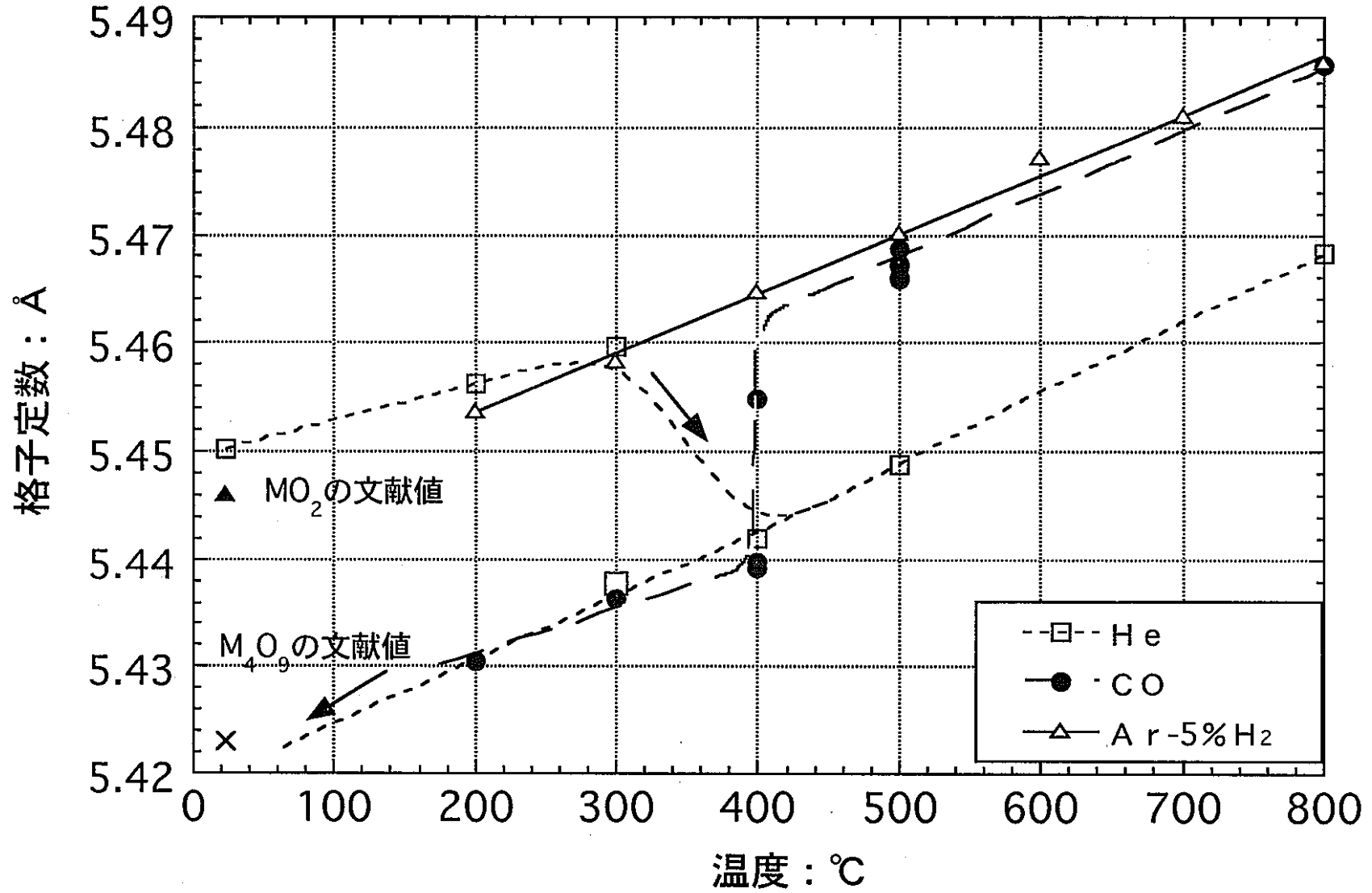


図3-2 各雰囲気における格子定数と温度の関係

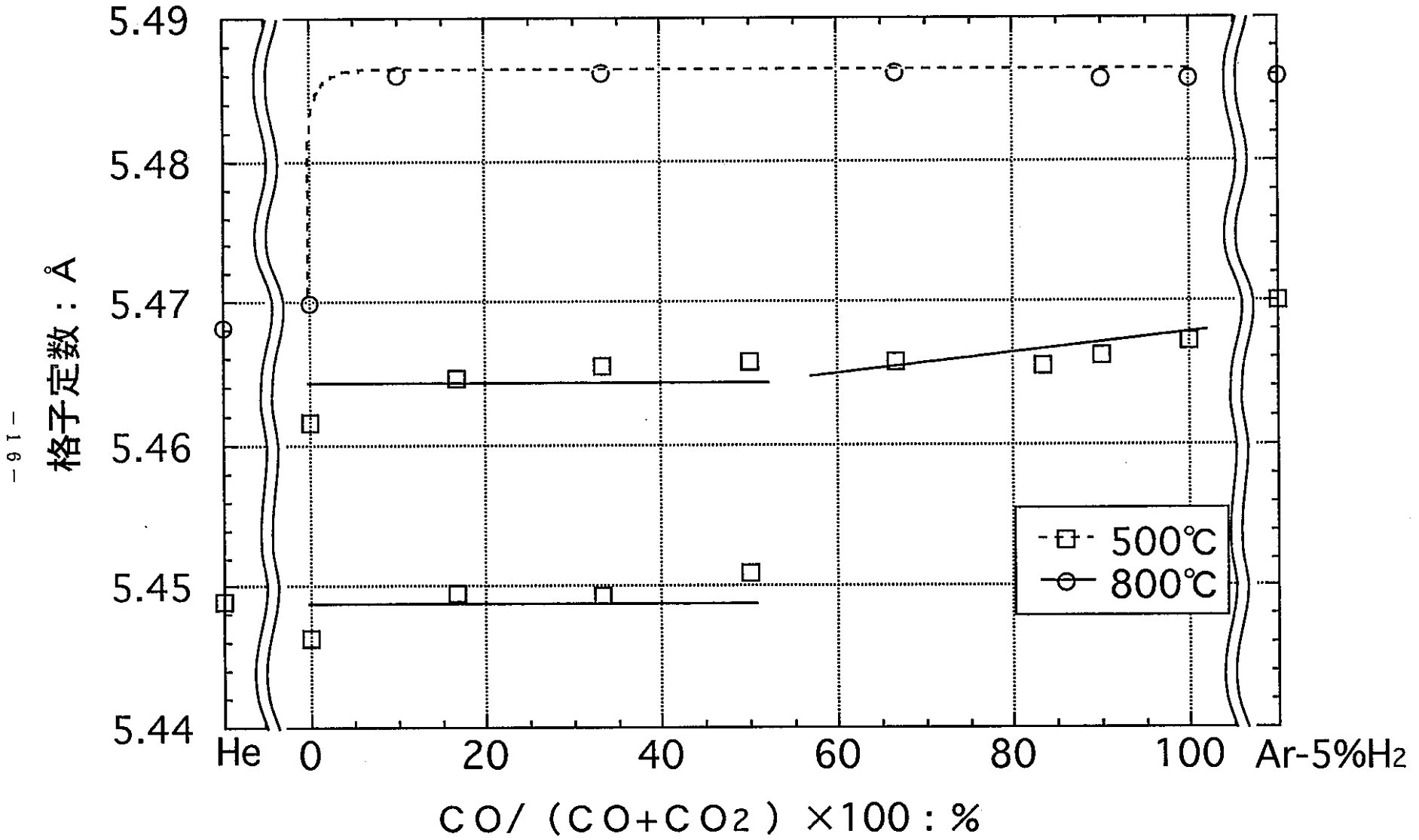


図 3-3 CO/CO<sub>2</sub>混合ガス中の測定とAr-5%H<sub>2</sub>及びHe中の測定から得られた格子定数変化

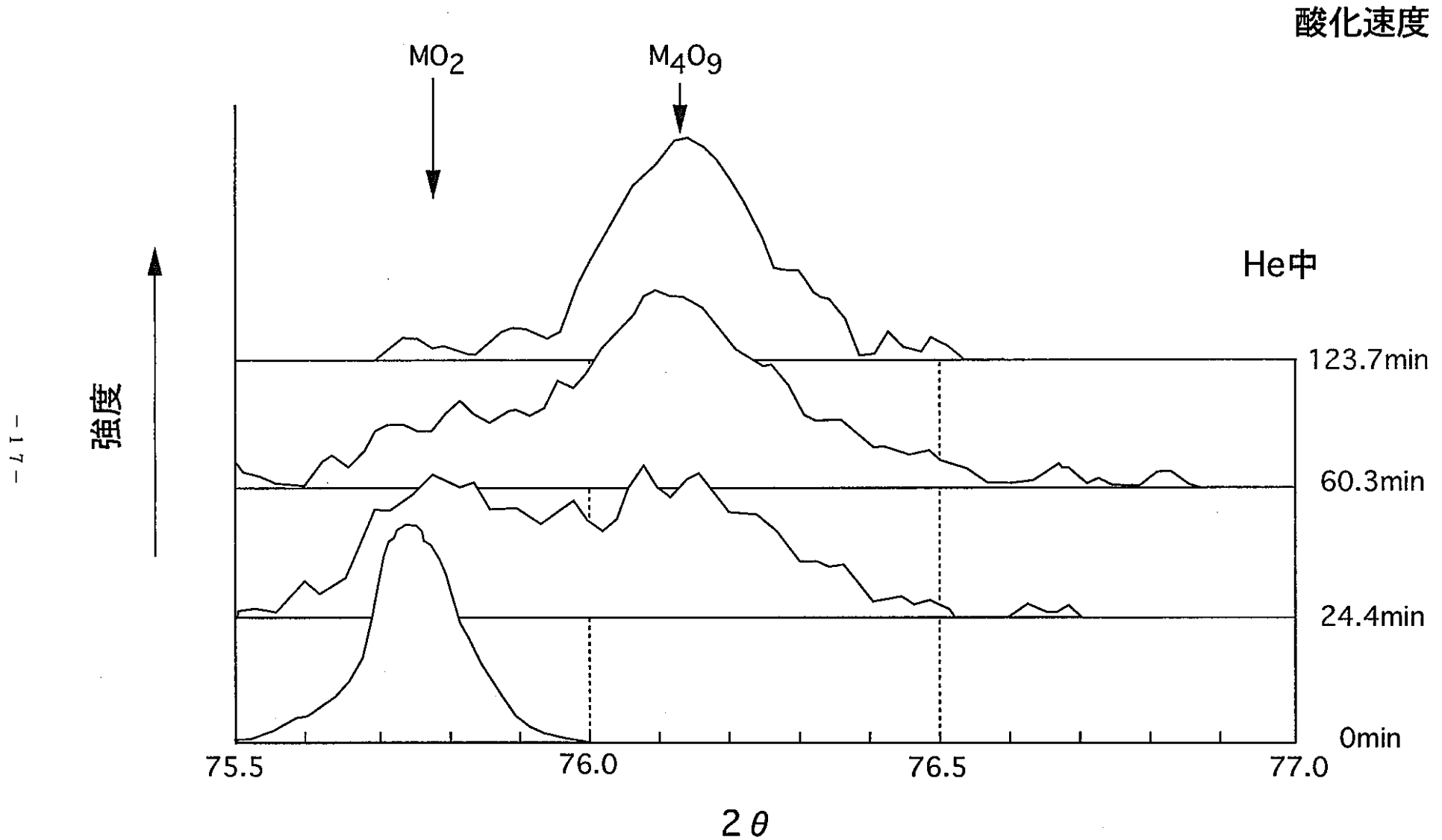


図 3-4 350°CでHe中に保持したときの(3 3 1)面の回折ピークの変化

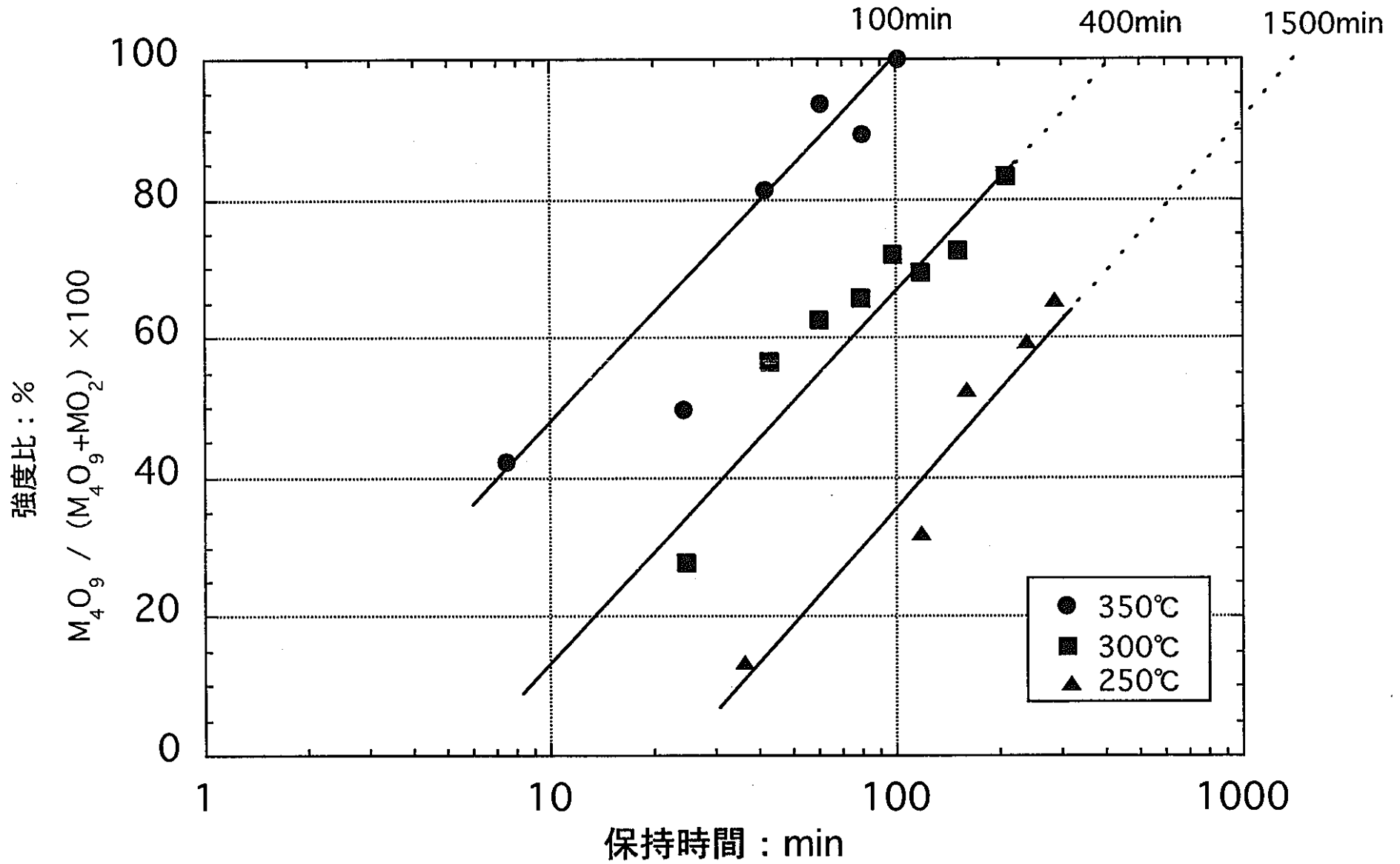


図 3-5  $M_4O_9$ 相の回折ピークの積分強度の割合の時間変化

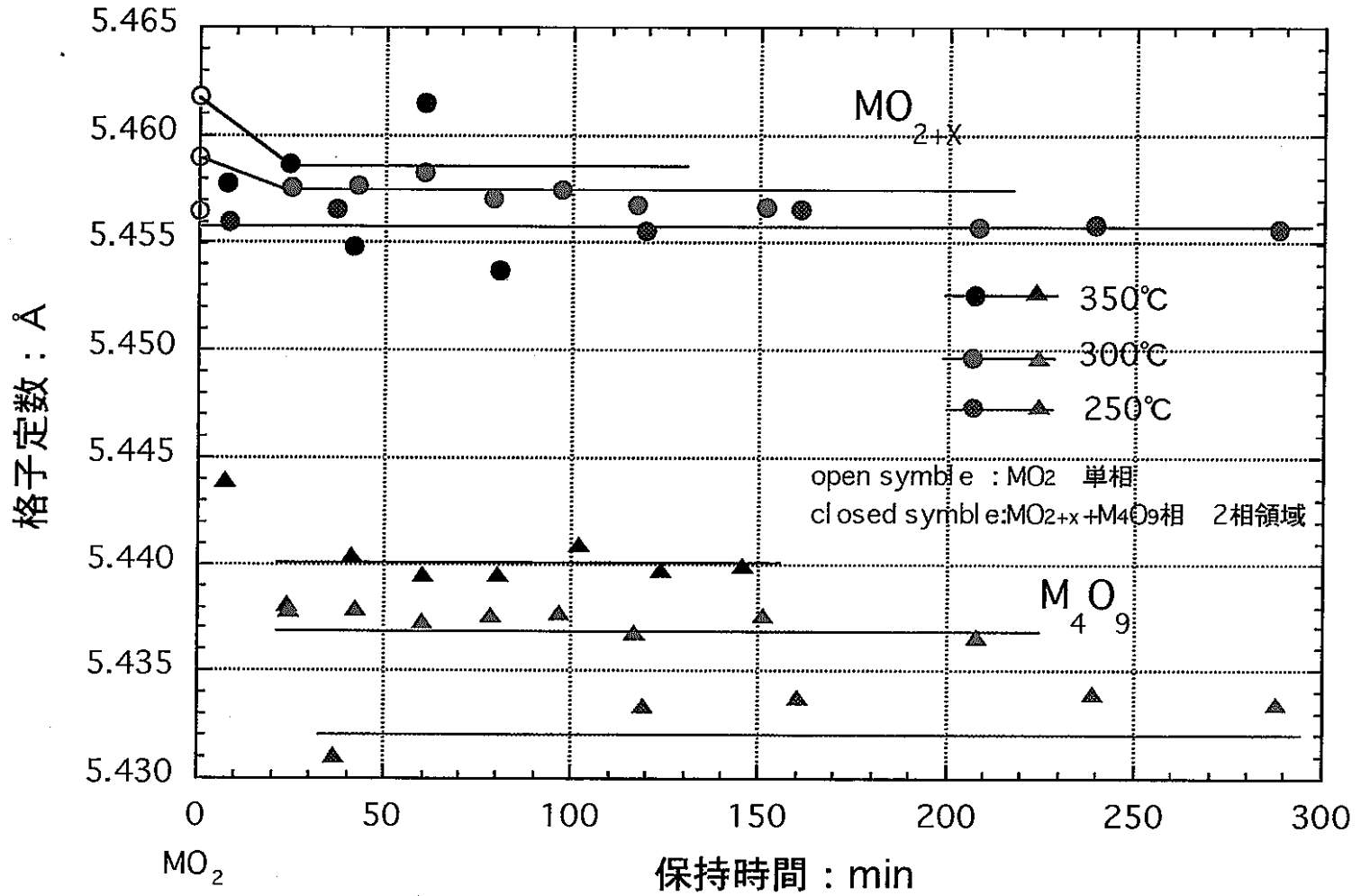


図 3-6 酸化試験中における格子定数の変化



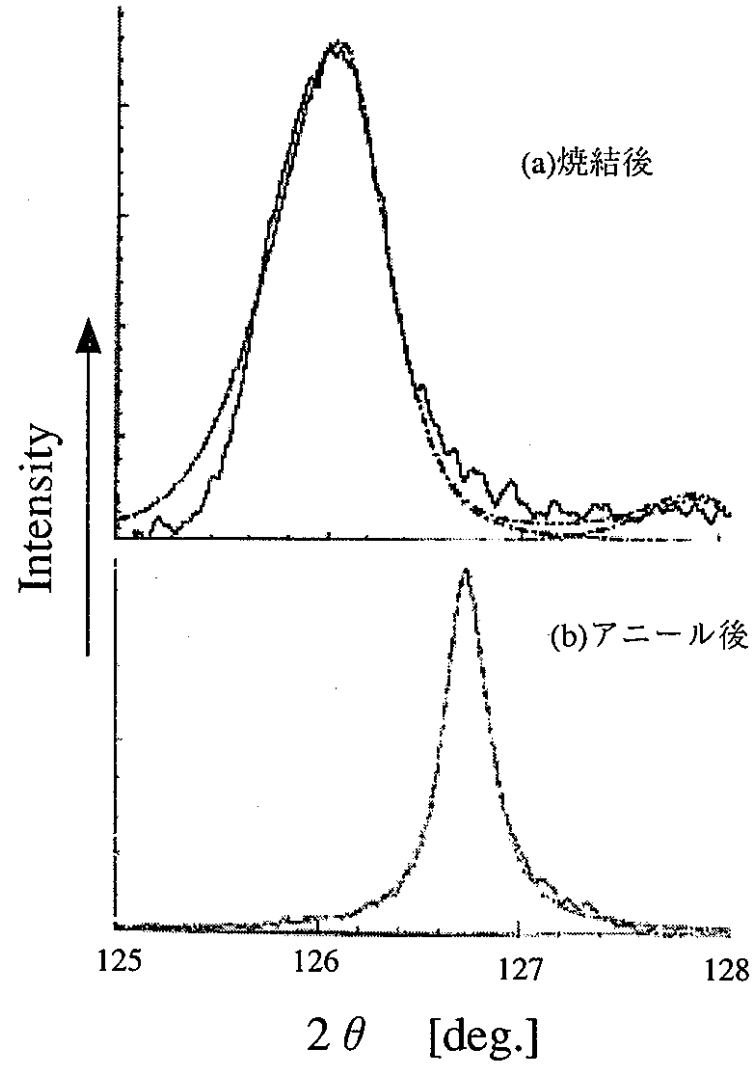


図3-7 アニール前後の(620)面の回折ピーク

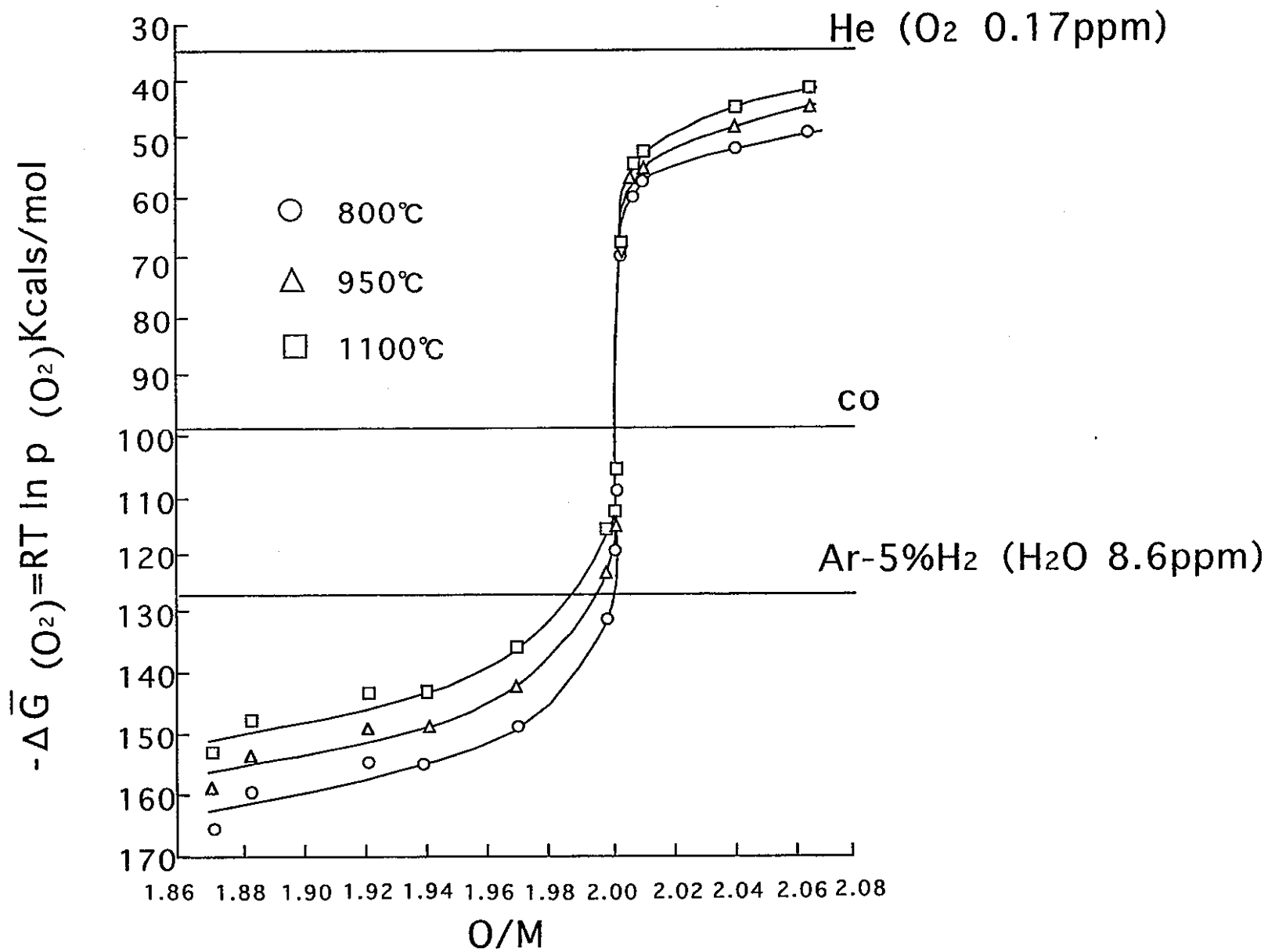


図4-1 30%Pu-MOXの酸素ポテンシャルとO/Mの関係

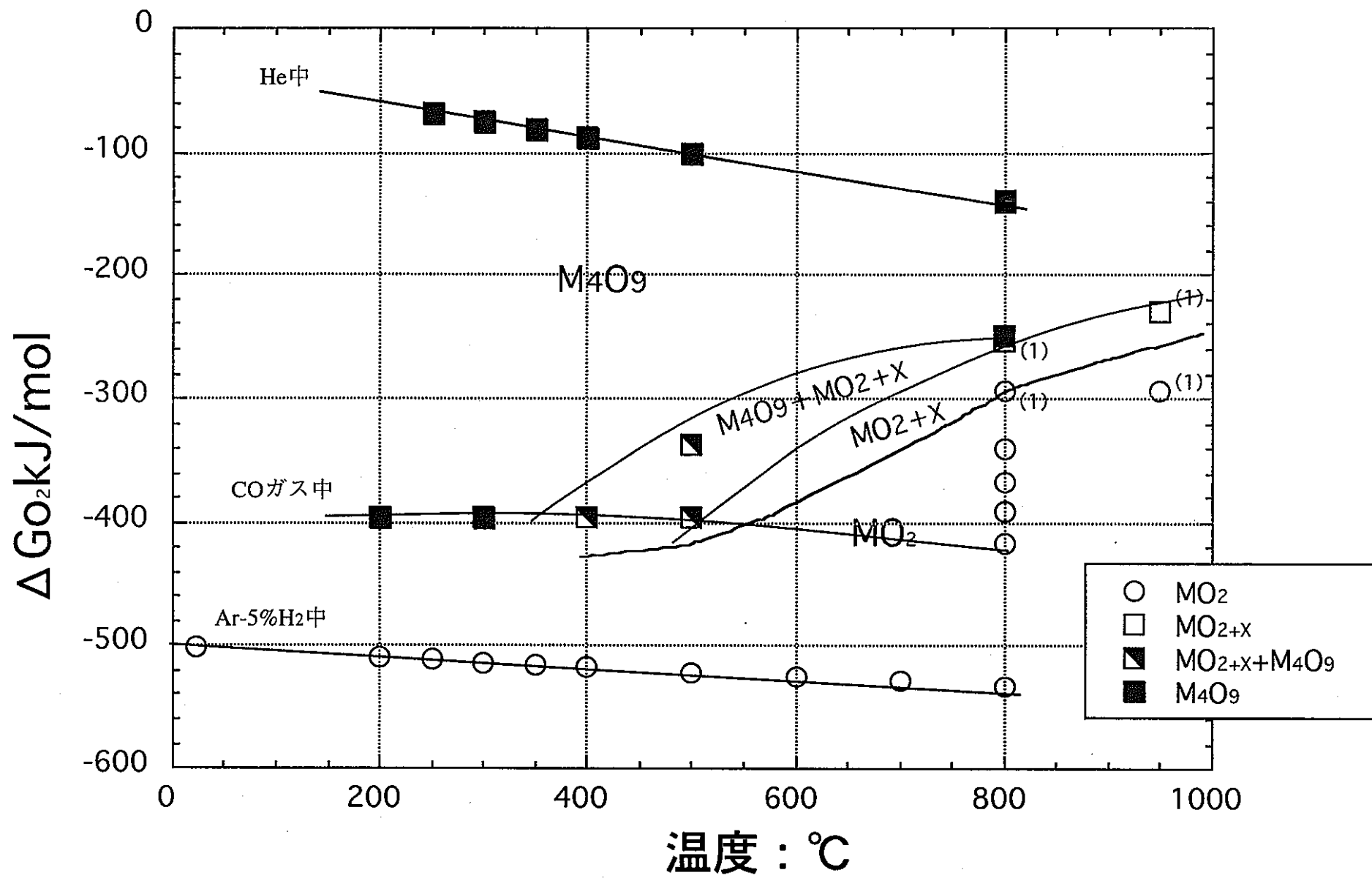
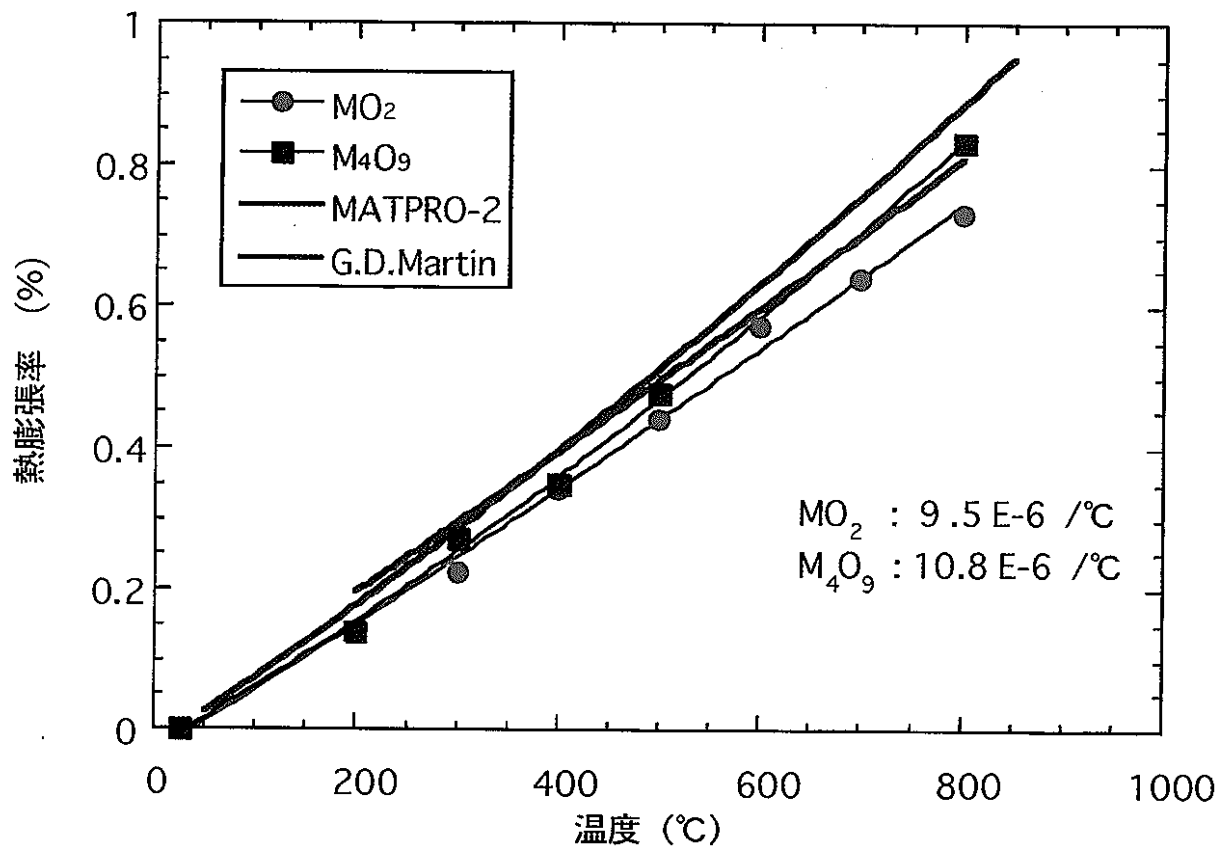


図 4-2 各酸素ポテンシャルと温度における相状態

(1) T.L.Markin, E.J.McIrer, PLUTONIUM 1965

図 4-3 MO<sub>2</sub>とM<sub>4</sub>O<sub>9</sub>相の熱膨張率の温度依存性

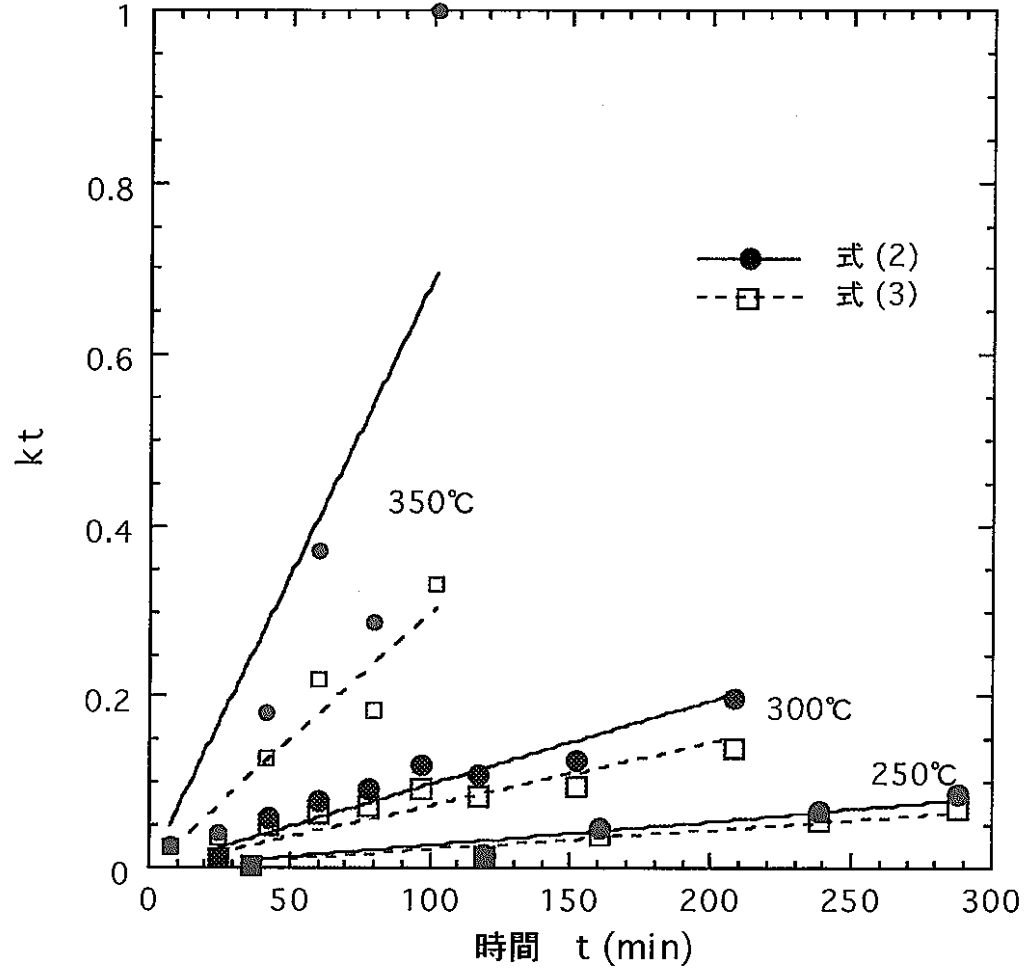


図 4-4  $kt$  の時間依存性

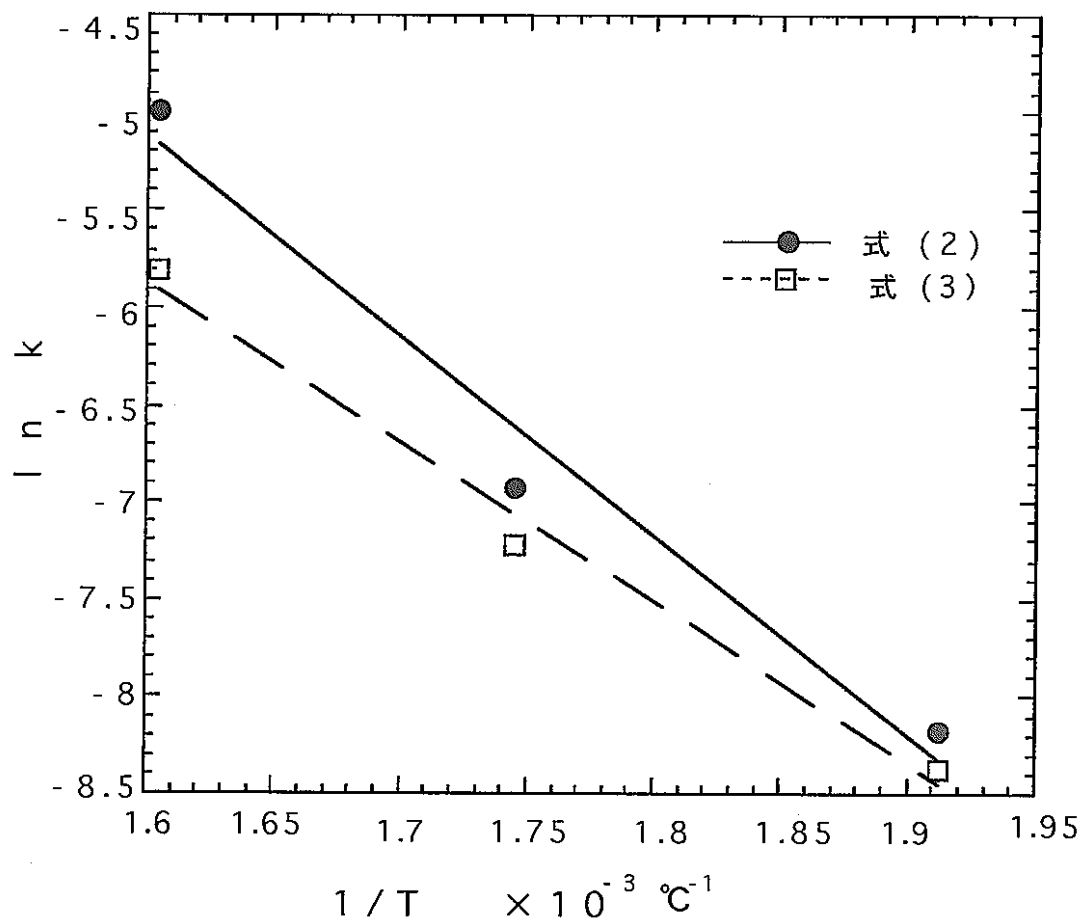


図4-5 kのアレニウスプロット

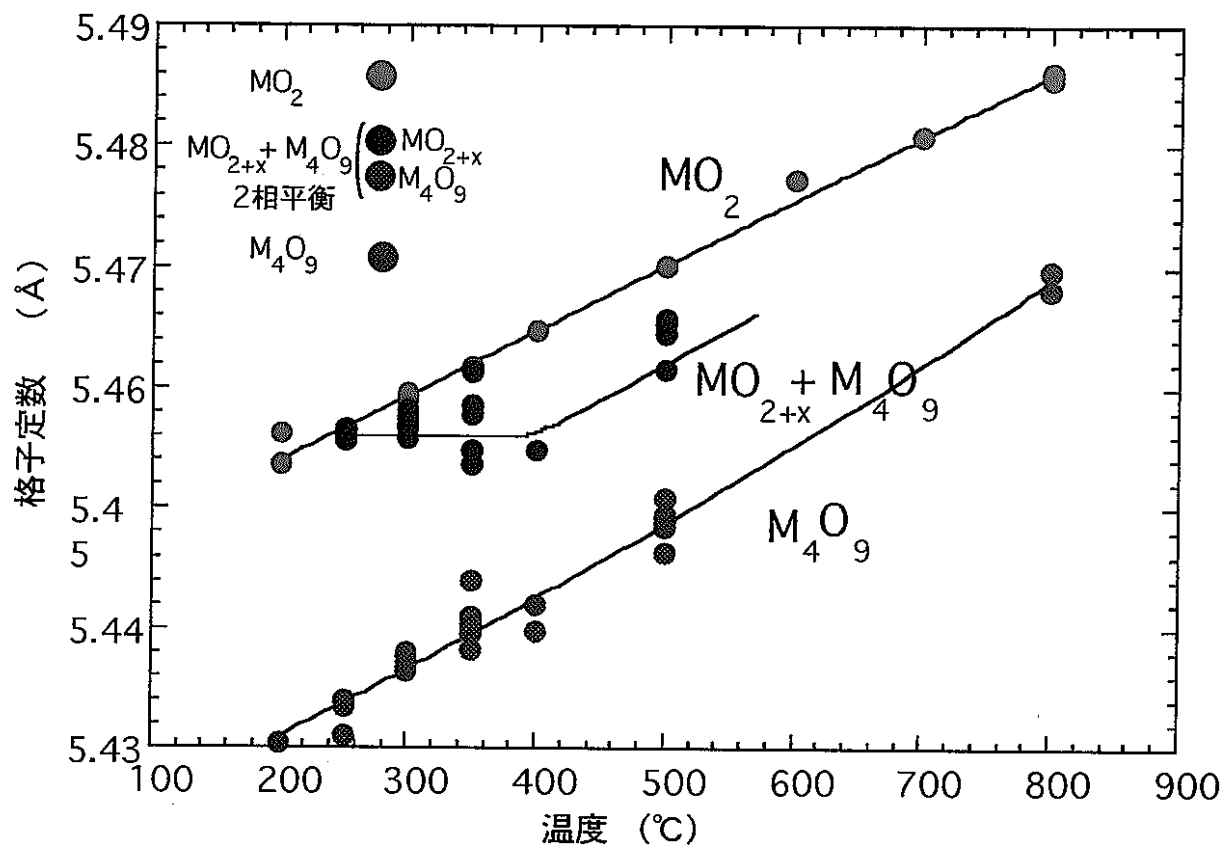
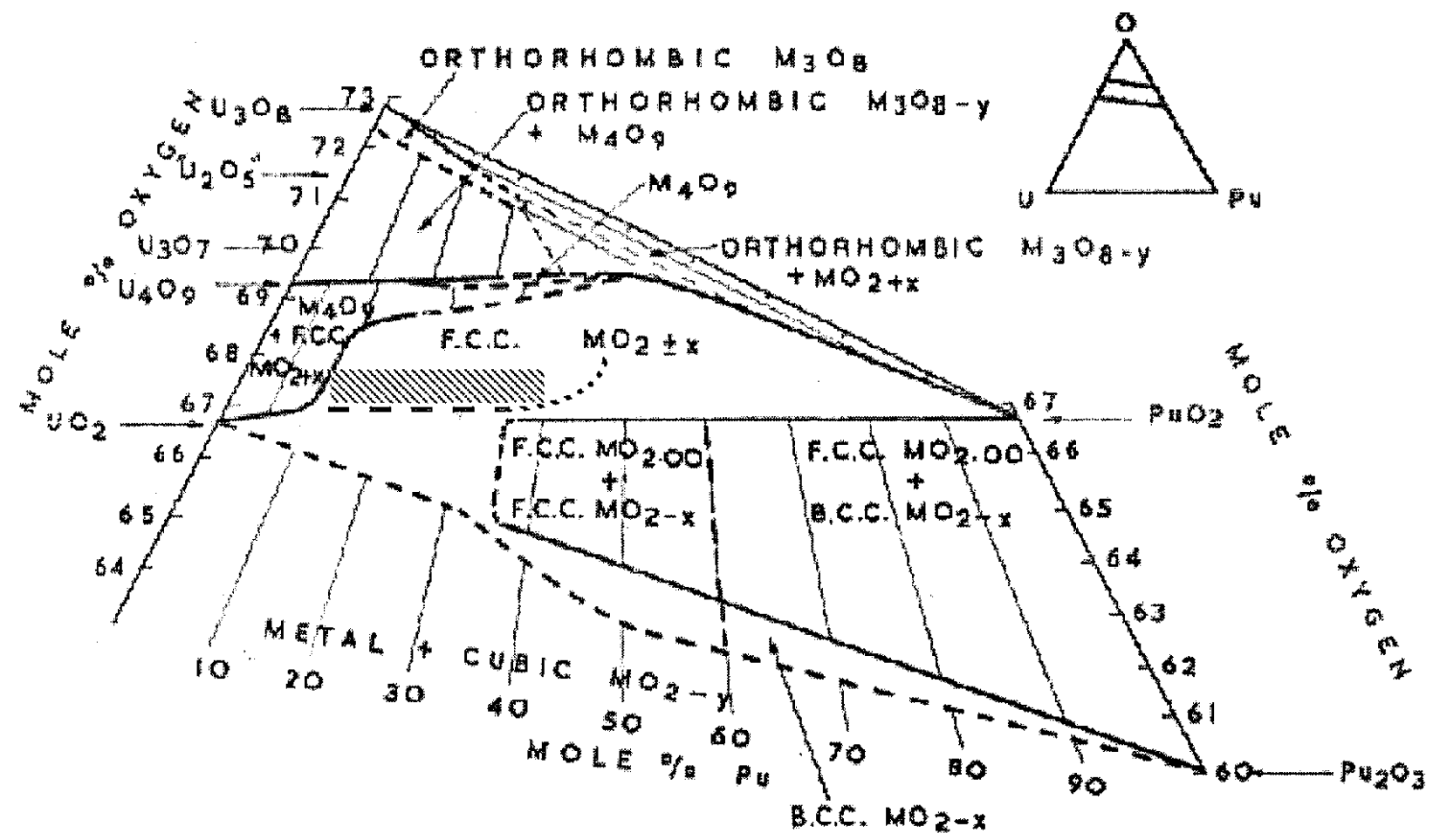


図 4-6 格子定数、温度と相安定性



- 27 -

図4-7 常温のPu-U-O系状態図 [4]



## 別 添

MALT 2による各雰囲気の酸素ポテンシャルの計算結果

表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O2}$ 及び格子定数

CO : %	O <sub>2</sub> : ppm (%)	P (O <sub>2</sub> ) : atm at673K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at673K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at673K	
100	1000 (0.1%)	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865	
100	500 (0.05%)	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865	
100	100 (0.01%)	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865	
100	10 (0.001%)	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865	
100	1 (0.0001%)	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865	
100	0.1 (0.00001%)	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865	
100	0.01 (0.000001%)	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865	
100	0.001 (0.0000001%)	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865	
100	0	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865	
		P (O <sub>2</sub> ) : atm at773K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at773K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at773K	
		1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939	
		1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939	
		1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939	
		1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939	
		1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939	
		1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939	
		1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939	
		1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939	
		1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939	
		P (O <sub>2</sub> ) : atm at1073K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at1073K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at1073K	
		5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
		5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
		5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
		5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
		5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
		5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
		5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
		5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
		5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
		H <sub>2</sub> O : ppm (%)	P (O <sub>2</sub> ) : atm at1073K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at1073K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at1073K
	1000 (0.1%)	5.8379E-21	-99.28636069	-415.6928948	
	500 (0.05%)	5.8379E-21	-99.28420381	-415.6838644	
	100 (0.01%)	5.8379E-21	-99.28252369	-415.6768300	
	10 (0.001%)	5.8379E-21	-99.28212212	-415.6751487	
	1 (0.0001%)	5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
	0.1 (0.00001%)	5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
	0.01 (0.000001%)	5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
	0.001 (0.0000001%)	5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	
	0	5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959	

表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O_2}$ 及び格子定数

CO <sub>2</sub> : %	O <sub>2</sub> : ppm (%)	P (O <sub>2</sub> ) : atm at673K	$\Delta G_{O_2}$ kal/mol at673K	$\Delta G_{O_2}$ kJ/mol at673K
100	1000 (0.1%)	9.9900E-04	-9.234090982	-38.6613628
100	500 (0.05%)	4.9975E-04	-10.15986746	-42.53741086
100	100 (0.01%)	9.9990E-05	-12.31047198	-51.5415783
100	10 (0.001%)	9.9999E-06	-15.38793626	-64.4263293
100	1 (0.0001%)	1.0000E-06	-18.46550747	-77.311528
100	0.1 (0.00001%)	1.0000E-07	-21.54309205	-90.19678267
100	0.01 (0.000001%)	1.0000E-08	-24.62067663	-103.0820373
100	0.001 (0.0000001%)	1.0001E-09	-27.69812755	-115.9667324
100	0	1.5602E-12	-36.33648631	-152.133879
		P (O <sub>2</sub> ) : atm at773K	$\Delta G_{O_2}$ kal/mol at773K	$\Delta G_{O_2}$ kJ/mol at773K
		9.9900E-04	-10.60616988	-44.40599323
		4.9975E-04	-11.66950602	-48.85797711
		9.9990E-05	-14.13966544	-59.20005947
		9.9999E-06	-17.67440524	-73.99933514
		1.0000E-06	-21.20926787	-88.79912503
		1.0000E-07	-24.74414585	-103.5989792
		1.0000E-08	-28.27902382	-118.3988334
		1.0422E-09	-31.75044696	-132.9330143
		1.2299E-10	-35.031101	-146.6684818
		P (O <sub>2</sub> ) : atm at1073K	$\Delta G_{O_2}$ kal/mol at1073K	$\Delta G_{O_2}$ kJ/mol at1073K
		9.9901E-04	-14.72238524	-61.63979521
		4.9976E-04	-16.19837904	-67.81949733
		1.0002E-04	-19.62660655	-82.17282653
		1.0095E-05	-24.51364215	-102.6339046
		1.2679E-06	-28.93473588	-121.1441736
		5.188E-07	-30.8389753	-129.1168578
		4.5648E-07	-31.11168415	-130.2586373
		4.5045E-07	-31.14002148	-130.3772803
		4.4979E-07	-31.14314608	-130.3903624

表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O_2}$ 及び格子定数

He : %	O <sub>2</sub> : ppm (%)	P (O <sub>2</sub> ) : atm at673K	$\Delta G_{O_2}$ kal/mol at673K	$\Delta G_{O_2}$ kJ/mol at673K
100	1000 (0.1%)	9.9900E-04	-9.234090982	-38.6613628
100	500 (0.05%)	4.9975E-04	-10.15986746	-42.53741088
100	100 (0.01%)	9.9990E-05	-12.31047198	-51.5415783
100	10 (0.001%)	9.9999E-06	-15.38793626	-64.4263293
100	1 (0.0001%)	1.0000E-06	-18.46550747	-77.311528
100	0.1 (0.00001%)	1.0000E-07	-21.54309205	-90.19679267
100	0.01 (0.000001%)	1.0000E-08	-24.62067663	-103.0820373
100	0.001 (0.0000001%)	1.0000E-09	-27.69826121	-115.967292
		P (O <sub>2</sub> ) : atm at773K	$\Delta G_{O_2}$ kal/mol at773K	$\Delta G_{O_2}$ kJ/mol at773K
		9.9900E-04	-10.60616988	-44.40533323
		4.9975E-04	-11.66950602	-48.85797711
		9.9990E-05	-14.13966544	-59.20005947
		9.9999E-06	-17.67440524	-73.99933514
		1.0000E-06	-21.20926787	-88.79912503
		1.0000E-07	-24.74414585	-103.5989792
		1.0000E-08	-28.27902382	-118.3988334
		1.0000E-09	-31.8139018	-133.1986876
		P (O <sub>2</sub> ) : atm at1073K	$\Delta G_{O_2}$ kal/mol at1073K	$\Delta G_{O_2}$ kJ/mol at1073K
		9.9900E-04	-14.72240657	-61.63988452
		4.9975E-04	-16.19842168	-67.81967585
		9.9990E-05	-19.62724581	-82.17550299
		9.9999E-06	-24.53381219	-102.7183527
		1.0000E-06	-29.44054906	-123.2619161
		1.0000E-07	-34.34730723	-143.8055688
		1.0000E-08	-39.25406541	-164.3492215
		9.9998E-10	-44.16086621	-184.8930526

表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O2}$ 及び格子定数

Ar-5%H <sub>2</sub> : %	O <sub>2</sub> : ppm (%)	P (O <sub>2</sub> ) : atm at673K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at673K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at673K	
100	1000 (0.1%)	3.9450E-36	-108.9586597	-456.1889505	
100	500 (0.05%)	9.4642E-37	-110.8666486	-464.1773329	
100	100 (0.01%)	3.6650E-38	-115.2122286	-482.3714405	
100	10 (0.001%)	3.6387E-40	-121.3770236	-508.1622514	
100	1 (0.0001%)	3.6360E-42	-127.5331849	-533.9569146	
100	0.1 (0.00001%)	3.6358E-44	-133.6884276	-559.7277316	
100	0.01 (0.000001%)	3.6358E-46	-139.8435967	-585.4982411	
100	0.001 (0.0000001%)	3.6357E-48	-145.9988027	-611.2689044	
		P (O <sub>2</sub> ) : atm at773K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at773K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at773K	
		3.3934E-31	-107.7054871	-450.9421579	
		8.1407E-32	-109.8970171	-460.1176724	
		3.1525E-33	-114.8882884	-481.015169	
		3.1298E-35	-121.9691386	-510.6619229	
		3.1276E-37	-129.039974	-540.2655508	
		3.1273E-39	-136.1098772	-569.8653757	
		3.1273E-41	-143.1796332	-599.465584	
		3.1273E-43	-150.2493891	-629.0652924	
		P (O <sub>2</sub> ) : atm at1073K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at1073K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at1073K	
		7.3857E-22	-103.687692	-434.1204224	
		1.7718E-22	-106.729769	-446.8570138	
		6.8614E-24	-113.6581212	-475.8646917	
		6.8121E-26	-123.4870042	-517.0163341	
		6.8072E-28	-133.3020539	-558.1100594	
		6.8067E-30	-143.1157268	-599.1980202	
		6.8066E-32	-152.9292744	-640.2854566	
		6.8066E-34	-162.7427908	-681.372762	
		H <sub>2</sub> O : ppm (%)	P (O <sub>2</sub> ) : atm at1073K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at1073K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at1073K
	1000 (0.1%)	1.7017E-31	-106.8157928	-447.217179	
	500 (0.05%)	4.2541E-33	-109.7700308	-459.5860049	
	100 (0.01%)	1.7017E-34	-116.6293092	-488.3044843	
	10 (0.001%)	1.7017E-36	-126.4428255	-529.3917897	
	1 (0.0001%)	1.7017E-38	-136.2563419	-570.4790951	
	0.1 (0.00001%)	1.7017E-40	-146.0698582	-611.5664005	
	0.01 (0.000001%)	1.7017E-42	-155.8833746	-652.6537058	
	0.001 (0.0000001%)	1.7017E-44	-165.696891	-693.7410112	

表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O2}$ 及び格子定数

CO : %	CO <sub>2</sub> : %	P (O <sub>2</sub> ) : atm at773K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at773K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at773K
100	0	1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939
96.67	3.33	1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939
93.33	6.67	1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939
90	10	1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939
83.87	16.13	1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939
66.67	33.33	1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939
50	50	1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939
33.33	66.67	1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939
16.67	83.33	1.7278E-27	-94.60219497	-396.0811939
0	100	7.4994E-05	-14.58127792	-61.04900599

CO : %	CO <sub>2</sub> : %	P (O <sub>2</sub> ) : atm at1073K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at1073K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at1073K
100	0	5.8378E-21	-99.28212212	-415.6751487
90	10	5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959
66.67	33.33	9.1093E-20	-93.42720263	-391.161727
33.33	66.67	1.4584E-18	-87.51754405	-366.4191233
10	90	2.9581E-17	-81.10374284	-339.5657712
0	100	7.5029E-05	-20.23925305	-84.73785959

: CO <sub>2</sub> 10 : 1 (90.91 : 9.0)	温度 : K	P (O <sub>2</sub> ) : atm	$\Delta G_{O2}$ kal/mol	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol
100	473	2.4825E-44	-94.31775771	-394.8903099
100	673	2.0265E-31	-94.4610833	-395.4903865
100	873	1.5421E-24	-95.06113557	-398.00269
100	1073	5.8379E-21	-99.28208561	-415.6749959
100	1273	7.5174E-17	-93.86297251	-392.9862117
100	1473	1.0196E-13	-87.51033033	-366.3889208
100	1673	2.4185E-11	-81.22137781	-340.0582862
100	1873	1.7556E-09	-74.99241757	-313.9788278
100	2073	5.5007E-08	-68.81860303	-288.1302539
100	2273	9.2963E-07	-62.69506717	-262.492187
100	2473	9.8454E-06	-56.62085181	-237.0606157

表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O2}$ 及び格子定数

He : % O <sub>2</sub> (0.17ppm)	温度 : K	P (O <sub>2</sub> ) : atm	$\Delta G_{O2kai}/\text{moi}$	$\Delta G_{O2kJ}/\text{moi}$
100	296	1.7000E-07	-9.163186236	-38.36449826
100	473	1.7000E-07	-14.64252395	-61.30543135
100	523	1.7000E-07	-16.19035946	-67.78592092
100	573	1.7000E-07	-17.73819498	-74.26641049
100	623	1.7000E-07	-19.28603049	-80.74690006
100	673	1.7000E-07	-20.833866	-87.22738963
100	773	1.7000E-07	-23.92953703	-100.1883688
100	873	1.7000E-07	-27.02520805	-113.1493479
100	1073	1.7000E-07	-33.2165501	-139.0713062
100	1273	1.7000E-07	-39.40789216	-164.9932645
100	1473	1.6943E-07	-45.60905931	-190.9563586
100	1673	1.6329E-07	-51.92437872	-217.3973862
100	1873	1.2800E-07	-59.03747292	-247.1785435
100	2073	4.6690E-08	-69.49350105	-290.9559221
100	2273	6.0695E-09	-85.40820085	-357.587709
100	2473	7.2398E-10	-103.3661253	-432.7740846

Ar-5%H <sub>2</sub> : %	温度 : K	P (O <sub>2</sub> ) : atm	$\Delta G_{O2kai}/\text{moi}$	$\Delta G_{O2kJ}/\text{moi}$
100	296	2.23E-01	-122.7061969	-513.7472441
100	473	3.34E-00	-128.64813	-538.6249753
100	523	4.68E-05	-129.9378117	-544.0246246
100	573	8.45E-01	-131.2062695	-549.3354135
100	623	3.21E-07	-132.4558076	-554.5669891
100	673	3.64E-04	-133.6884276	-559.7277318
100	773	3.13E-09	-136.1098772	-569.8658757
100	873	2.05E-05	-138.4823539	-579.7989793
100	973	2.25E-02	-140.8151622	-589.5659989
100	1073	6.81E-00	-143.1157268	-599.1980202

表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O_2}$ 及び格子定数

CO : %	O <sub>2</sub> : 0.1ppm (%)	温度 : K	P (O <sub>2</sub> ) : atm	$\Delta G_{O_2}$ kcal/mol	$\Delta G_{O_2}$ kJ/mol
99.99999	0.00001	473	2.48E-44	-94.31870419	-394.8942726
99.99999	0.00001	573	9.51E-37	-94.38730888	-395.1815072
99.99999	0.00001	673	2.03E-31	-94.4610833	-395.4903865



表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O2}$ 及び格子定数

1000      1000

NH : %	CO2 : %	P (O2) : atm at1273K	$\Delta G_{O2}$ kal/mol at1273K	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol at1273K	N : %	H : %
99	1	5.7973E-16	-88.69851907	-371.3636385	94.05	4.95
90	10	1.2576E-13	-75.09801328	-314.4209368	85.5	4.5
80	20	6.9405E-13	-70.77945881	-296.3399799	76	4
70	30	2.1039E-12	-67.9756992	-284.6011777	66.5	3.5
60	40	5.1728E-12	-65.70129626	-275.07869	57	3
50	50	1.1752E-11	-63.62664985	-266.3925446	47.5	2.5
40	60	2.6616E-11	-61.5598919	-257.7394265	38	2
30	70	6.4706E-11	-59.31400673	-248.3363373	28.5	1.5
20	80	1.9083E-10	-56.57970878	-236.8883578	19	1
10	90	9.6874E-10	-52.47239724	-219.6918343	9.5	0.5
0	100	1.2326E-05	-28.57801773	-119.6506634	0	0

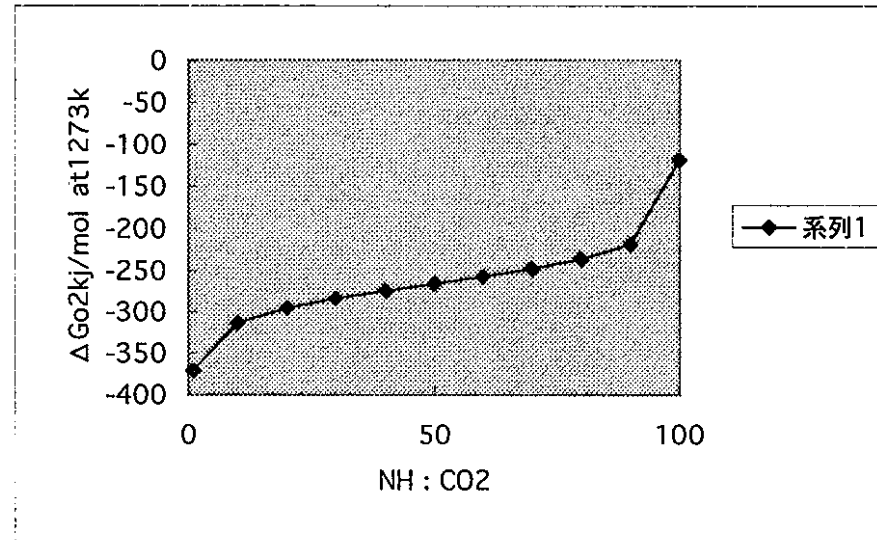


表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O_2}$ 及び格子定数

Ar-5%H <sub>2</sub> : % (H <sub>2</sub> O 8.6ppm含)	温度 : K	P (O <sub>2</sub> ) : atm	$\Delta G_{O_2}$ kal/mol	$\Delta G_{O_2}$ kJ/mol
100	299	4.12E-88	-119.4829348	-500.2520658
100	473	6.17E-57	-121.5817015	-509.0391986
100	523	8.65E-52	-122.1244435	-511.3115547
100	573	1.56E-47	-122.6459662	-513.4950699
100	623	5.94E-44	-123.1484847	-515.5990185
100	673	6.72E-41	-123.6341518	-517.6324129
100	773	5.78E-36	-124.5616214	-521.5155498
100	873	3.79E-32	-125.4401435	-525.1937529
100	973	4.16E-29	-126.2790086	-528.7059198
100	1073	1.26E-26	-127.0855877	-532.0829111
100	1273	8.03E-23	-128.6251234	-538.5286509

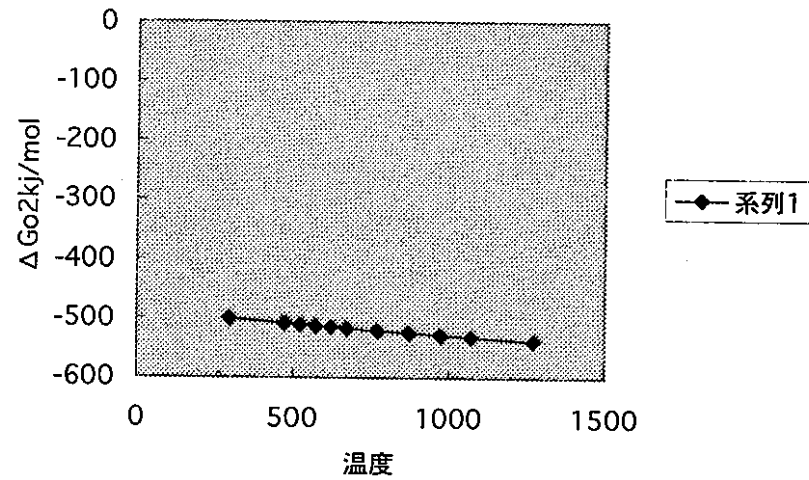


表3-1 各測定雰囲気中のガス、温度、 $\Delta G_{O2}$ 及び格子定数

CO <sub>2</sub> : %	CO : 860ppm (%)	温度 : K	P (O <sub>2</sub> ) : atm	$\Delta G_{O2}$ kcal/mol	$\Delta G_{O2}$ kJ/mol
100		299	1.28E-69	-94.19700949	-394.3847603
100		473	2.48E-44	-94.31775771	-394.8903099
100		523	3.54E-40	-94.35284658	-395.0372202
100		573	9.51E-37	-94.38730888	-395.1815072
100		623	9.94E-33	-91.17328389	-381.7250028
100		673	3.38E-29	-87.62228553	-366.8576557
100		773	1.66E-23	-80.52821281	-337.1561377
100		873	4.01E-19	-73.44296816	-307.4915812
100		973	1.21E-15	-66.38114161	-277.9250717
100		1073	8.10E-13	-59.33079781	-248.4066384
100		1273	1.67E-08	-45.27970624	-189.5774206

