【技術報告】

Np含有MOXの焼結特性と相分離挙動

加藤　正人　　西山　元邦　　遠藤　秀男
田村　哲也*　　菅田　博正*

東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部
*検査開発株式会社

資料番号：10−4

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

Masato KATO　Motokuni NISHIYAMA　Hideo ENDO
Tetsuya TAMURA*　Hiromasa SUGATA*

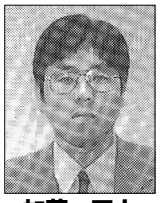
Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
*Inspection Development Company

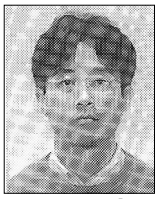
先進的核燃料リサイクルの燃料としてNpを含有させたMOX燃料が考えられている。Np含有MOX燃料の開発を進めるためには，照射燃料製造及び燃料設計に必要となるNp-Pu-U系混合酸化物に関する基礎的なデータ取得が必要である。本報告では，Np含有（最大12%）MOXのペレットを調製し，焼結特性に及ぼすNpの影響と相安定性について評価した。試験の結果，Npの濃度の増加により密度が低下し，Npは焼結中の緻密化を遅くする効果があることが分かった。また，O/M=1.90〜2.00の試料について，相状態を観察し，MOXとNp含有MOXの相分離挙動はほぼ同じであることが分かった。

MOX fuel containing neptunium has been developed as a possible fuel for an advanced nuclear recycle. It is vital to obtain the basic data needed to fabricate and design the Np/Pu/U mixed oxide fuel. This report evaluates the effect of neptunium in MOX fuel on the sintering and phase separation behavior of pellets of the fuel.

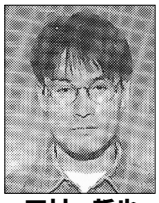
It has been reported that the pellets have a low sintered density and a slower change in the pellet microstructure compared with standard MOX. The pellets with various O/M ratios have been measured by ceramography and X-ray diffraction. The phase separation behavior of neptunium-containing MOX is similar to that of standard MOX.

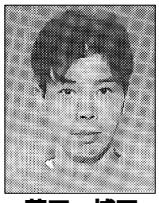
キーワード
Np，MOX燃料，マイナーアクチニド，焼結特性，相分離，先進的核燃料リサイクル
Neptunium, MOX Fuel, Miner Actinide, Sintering Behavior, Phase Separation, Advanced Nuclear Recycle


加藤　正人


西山　元邦

遠藤　秀男


田村　哲也


菅田　博正

１．はじめに

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

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

Pu-Np-U-O系酸化物に関する報告は，European Transuranium Instituteから格子定数を測定した報告のみであり，$U_{0.75}Pu_{0.23}Np_{0.02}O_2$の格子定数を5.4563Åとしている[1)]。Np系酸化物の状態図に関する研究は，Np-O系及びU-Np-O系について報告されている。Np酸化物の状態図はK.Richterらにより研究され，NpO_2とNp_2O_5の化合物が報告されている[2)]。蛍石構造のNpO_2は1,500℃以上の高温ではNpO_{2-x}のハイポストイキオメトリ組成の領域が存在することが報告されているが，NpO_{2+x}の領域はないとしている。T.Yamashitaらは，1,000℃におけるUO_2-U_3O_8-NpO_2系の状態図について報告し$(U,Np)O_{2+x}$のハイパーストイキオメトリ組成の蛍石構造が広い範囲で存在することを報告している[3)]。$(Pu,U,Np)O_{2\pm x}$については，ハイパー及びハイポストイキオメトリの両側の組成領域で蛍石構造が安定に存在することが予想されるが，この系の状態図に関する報告はない。

Np含有MOXに関する物性試験は，照射試験を目標とし，必要となる様々な基礎的なデータ取得を進めている[4),5)]。本試験では，約30%Puを含んだMOXにNpを0，5，12%含有させたNp含有MOXペレットを調製し，焼結特性に及ぼすNpの影響を把握するとともに，熱処理条件とO/Mの関係を把握し，O/Mを2.00～1.91の範囲の試料を調製して相分離挙動を評価した。

２．試験方法

２.１　試料調製

東海再処理工場から得られるPuには，不純物としてPuに対して約１%のNpが含まれる。本試験で用いたNpは，このプルトニウム硝酸溶液に含まれるNpを，陰イオン交換法により濃度を高め，Np/Pu比が１/２の硝酸溶液を用いた。得られた硝酸溶液は，Pu及びUの硝酸溶液と混合し，金属元素の割合が$(Pu_{0.28}U_{0.72})$，$(Np_{0.05}Pu_{0.3}U_{0.65})$，$(Np_{0.12}Pu_{0.3}U_{0.58})$の３種類の硝酸溶液を調整した。各組成を調製した硝酸溶液は，マイクロ波脱硝後，焙焼・還元処理し，原料粉末とした。焙焼・還元処理は，400℃×２h＋750℃×２hの熱処理を空気雰囲気下で行った後，続いてN_2/５%H_2ガスに切り替え750℃×３hの熱処理を行った。各原料粉末の不純物分析の結果を表１に示す。各原料粉末は，乳鉢により粉砕した後，ペレット状とディスク状のグリーンペレットを成型した。成型は，ステアリン酸亜鉛アルコール溶液をダイスに塗布して行い，成型体は，1,700℃×３h，Ar/５%H_2気流中において焼結を行った。３種類の試料は，以後，０%Np-MOX，５%Np-MOX，12%Np-MOXと示す。

２.２　熱処理

試験に用いた熱処理炉は，タングステンメッシュヒータを使用しており，雰囲気ガスとしてAr/５%H_2ガスに任意のH_2Oを加湿できる構造とした。また，熱処理炉からのオフガスは，ジルコニア酸素センサにより酸素分圧の測定を行った。熱処理

表１　原料粉不純物分析結果

（ppm）

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

表２　各熱処理条件におけるO/Mと格子定数

試験No.	熱処理No.	熱処理温度×時間	ΔGo_2 (kcal/mol/K)	Po_2 (atm)	O/M		
					0%Np	5%Np	12%Np
試験1	熱処理1	1700℃×3h	-87.2	2.2E-10	1.986	1.997	1.989
	熱処理2	850℃×5h	-104.3	5.0E-21	2.000	2.000	2.000
	熱処理3	850℃×5h	-113.6	7.7E-23	1.997	1.999	1.998
	熱処理4	850℃×5h	-104.2	5.2E-21	2.000	2.000	2.000
	熱処理5	1000℃×5h	-113.6	3.2E-20	1.993	1.998	1.997
	熱処理6	1200℃×5h	-118.9	2.2E-18	1.980	1.980	1.987
	熱処理7	850℃×5h	-104.5	4.6E-21	2.000	2.000	2.000
	熱処理8	1300℃×5h	-110.3	4.8E-16	1.959	1.957	1.962
	熱処理9	850℃×5h	-104.5	4.6E-21	2.000	2.000	2.000
	熱処理10	1500℃×3h	-116.1	4.9E-15	1.942	1.945	1.945
	熱処理11	1700℃×3h	-113.3	2.8E-13	1.932	1.930	1.923
試験2	熱処理12	1700℃×3h	-106.9	1.4E-12	1.909	1.914	1.909
	熱処理13	850℃×5h	-103.9	5.9E-21	2.000	2.000	2.000
試験3	熱処理14	1700℃×3h	-105.7	2.0E-12	1.924	1.927	1.931
	熱処理15	850℃×5h	-104.5	4.6E-21	2.000	2.000	2.000

条件を表 2 に示す。ディスク状の試料を用いて，再焼結とO/Mをコントロールするための熱処理を行った。再焼結は，1,700℃× 3 hの焼結に加え，6 h及び12hの焼結を行い，各熱処理後のO/Mを2.00に揃える目的で，850℃× 5 hの熱処理をAr/ 5 %H_2/H_2O混合ガスフロー中で行った。水分添加量は，雰囲気ガスの酸素ポテンシャルがΔGo_2 −100kcal/molになるようにコントロールした。

O/Mをコントロールするための熱処理は，表 2 に示すように850〜1,700℃の範囲で行った。各熱処理後は，炉を可能な限り急速に冷却し，15分後に200℃以下に冷却した。表 2 の熱処理条件のうち試験１〜３は，各試験において同じディスク状試料を用いた。

２．３　O/Mの分析

表 2 中の熱処理No. 2， 4， 7， 9，13，15は，MOXをO/M＝2.00にコントロールする条件の処理であり，Ar/ 5 %H_2/H_2O混合ガスフロー中で850℃× 5 hの熱処理を行った。水分添加量は，雰囲気ガスの酸素ポテンシャルがΔGo_2 −100kcal/molになるようにコントロールした。これらの熱処理後の重量を基準として，各熱処理後の重量変化を測定し，重量変化量がO/M=2.00からの酸素の変化量として求めた。各熱処理後のO/Mを表 2 に示した。

２.４　評価

焼結試料は，密度測定，光学顕微鏡観察及びX線回折測定を行った。グリーン密度及び焼結密度測定は，寸法及び重量測定結果より求めた。寸法測定にはマイクロメータを使用した。光学顕微鏡観察は，バフ研摩による鏡面仕上げを行った後，Arイオンエッチングを行い，エッチング前後について観察を行った。得られた光学顕微鏡写真は画像解析を行い，ポア分布と結晶粒径の測定を行った。また，表 2 に示した各熱処理後には，X線回折測定を実施した。試料は，測定する面を前もってバフ研摩し，鏡面に仕上げた。測定は，CuKα線により行い，2 θ=110〜145度の範囲で測定を行った。格子定数の評価は，リートベルト解析により実施した。

３．試験結果

３.１　密度

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

表３　各試料のグリーン密度と焼結密度

組成	種類	平均グリーン密度 (g/cm^3)	平均焼結密度 (g/cm^3)
0%Np-MOX	ペレット	5.29	10.53
	ディスク	5.26	10.34
5%Np-MOX	ペレット	5.33	10.45
	ディスク	5.30	10.08
12%Np-MOX	ペレット	5.59	9.98
	ディスク	5.56	9.88

表４　焼結時間と焼結密度

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

表 4 に，焼結密度の焼結時間依存性を示す。焼結時間に依存し，焼結密度が高くなる傾向にある。

3.2 微細組織

写真 1 に各試料の光学顕微鏡写真を示す。0 %Np-MOXの結晶粒は，約20μmであるが，Npが含有した試料は，0 %Np-MOXの 1 / 4 程度と粒径が小さい。また，ポアの構造は，0 %Np-MOXに比べ，5 %Np-MOXで小さなポアが多く，12%Np-MOXでは，複雑な形状の比較的大きなポアが観察された。低O/Mの試料では，いずれの試料においても結晶粒内で相分離が起こった組織が観察された。図 1 に平均結晶粒径の焼結時間依存性を示す。0 %Np-MOXは，3 時間の焼結で約20μmと成長しており，粒成長は飽和状態である。一方，Np含有MOXの粒成長は，0 %Np-MOXと比べ，大変遅く，12時間の焼結で 0 %Np-MOXの結晶粒径の 1 / 2 程度しか達していない。図 2 に各試料のポア分布を示す。横軸にポア径，縦軸にそれぞれの大きさのポアの占める面積を示した。0 %Np及び 5 %Np-MOXは，3 μm程度のポアが多いのに対し，12%Np-MOXは，5～10μmのポアが増加している。

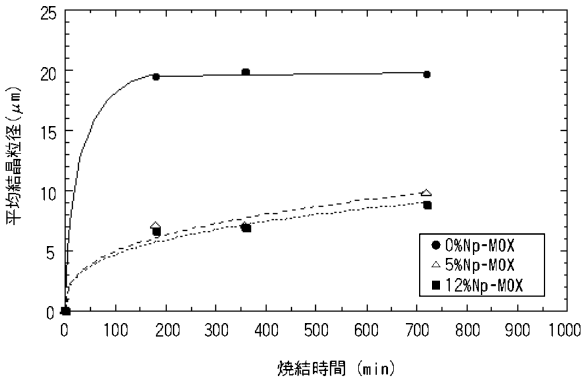


図１　焼結時間と平均結晶粒径の変化

3.3 X線回折測定

図 3 に 5 %Np-MOX試料のX線回折パターンの

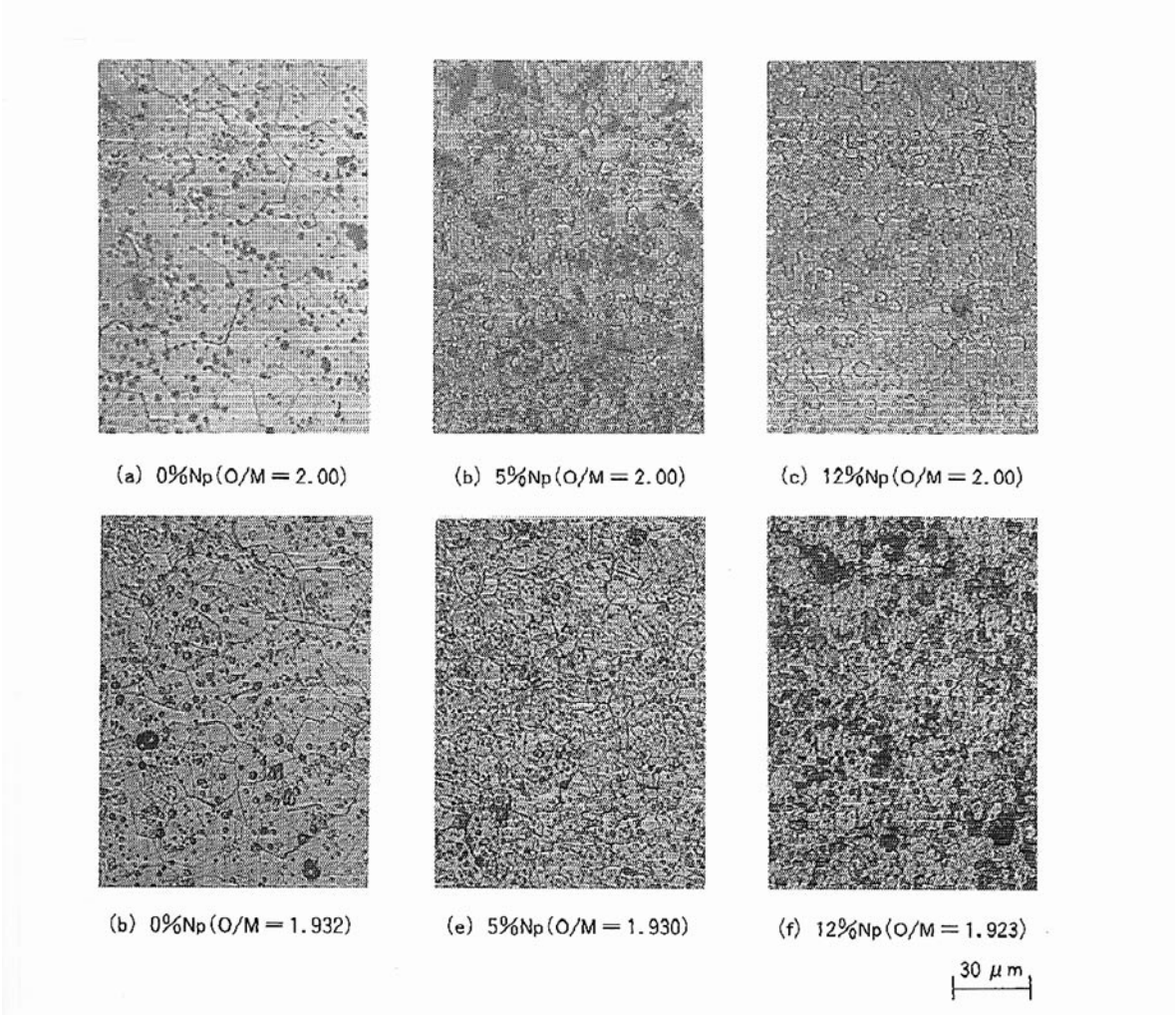


写真１ $(Np,Pu,U)O_{2.00-X}$の組織観察

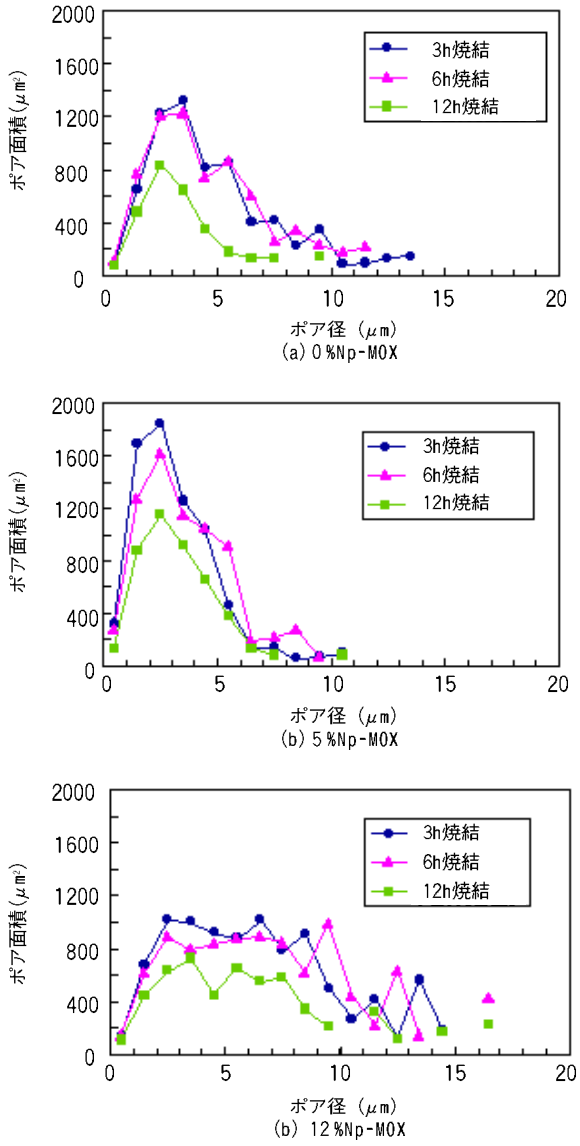


図２　焼結時間によるポア面積分布の変化

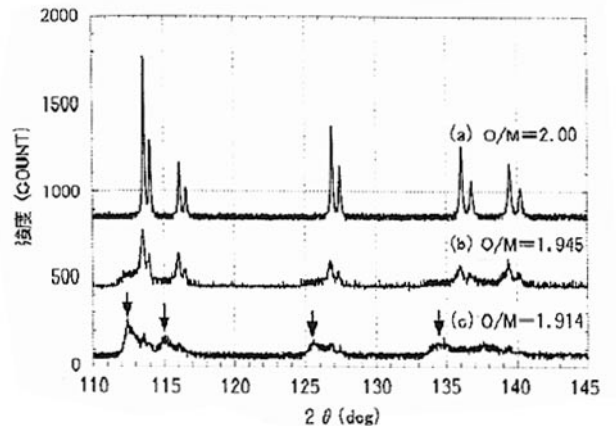


図３　$Np_{0.05}Pu_{0.3}U_{0.65}O_{-2X}$のX線回折パターン

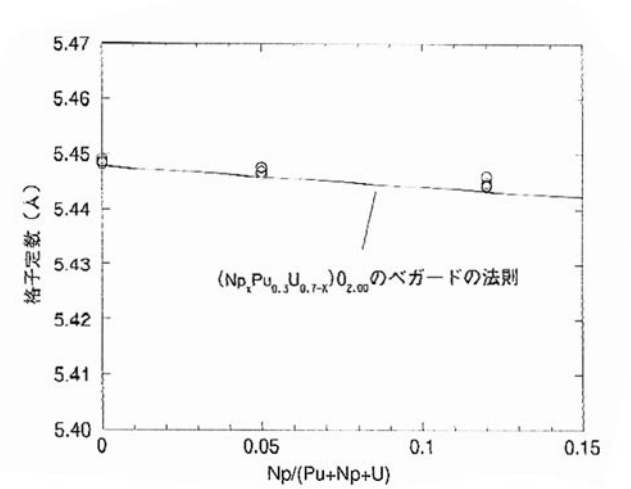


図４　$(Np,Pu,U)O_{2.00}$の格子定数変化

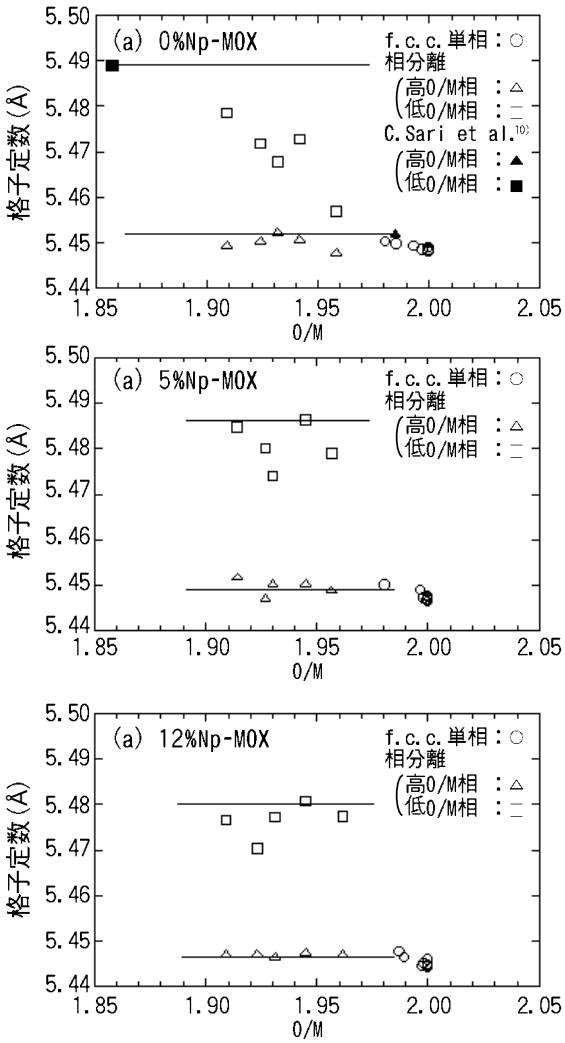


図５　格子定数のO/M依存性

O/M依存性を示す。O/M=2.00の回折パターンは，シャープな回折ピークを示しており，面心立方構造（f.c.c.）単相の回折パターンである。O/Mが低くなるにしたがい，各回折ピークの低角側に第2相に起因する新たな回折ピークが現れ，O/Mが

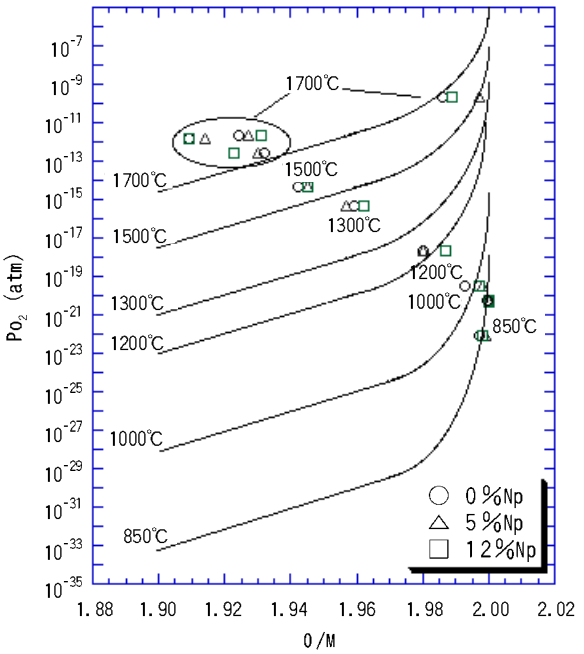


図６　Np含有MOXの熱処理温度,酸素分圧とO/Mの関

低くなるほど，低角側の回折ピークの強度が高くなる。ほかの組成の試料でも同様な相分離を確認した。第２相の回折ピークは，格子定数の異なる蛍石構造として同定した。図４にO/M=2.00の格子定数をNp含有率に対して示す。Np含有率の増加に従い格子定数は単調に減少している。図５に各試料の格子定数をO/Mに対して示した。いずれの試料においても，O/Mが低下すると格子定数が大きくなり相分離が起こっている。

４．考察

４.１　熱処理条件とO/M

図６にNp含有MOXの熱処理時のPo_2とO/Mの関係を示した。図には，表２に示した試料について示したが，同一条件の熱処理を施したNp含有MOXとMOXはほぼ同じO/Mに達しており，Npの含有率の依存性はなく酸素分圧とO/Mの関係はほぼ同じであると考えられる。MOXにおいて，O/M=2.00の結晶内の電気的中性条件を維持するためには金属イオンの平均イオン価数は+４価であり，O/Mの2.00からの低下は，酸素の減少に伴いPuの平均イオン価数が＋４価から低くなることによって結晶内の電気的中性条件を保つことが知られている。Npの酸化物としては，NpO_2とNp_2O_5が報告[2)]されているが，Np^{3+}の酸化物はない。そのため，O/M=2.00のNp含有MOXは，金属イオンの平均価数はいずれの元素も＋４価であり，O/M<2.00の領域では，O/Mの減少に伴い，MOX同様にPuの平均イオン価数が小さくなることによって結晶内の電気的中性条件を維持していると考えられる。このように，MOX及びNp含有MOXにおいて，O/Mが低下するメカニズムは同じであるため，酸素分圧とO/Mの関係はほぼ同じ関係になると考えられる。図中には，熱力学的データを基にした計算コードGO2MOX[6)]を用いて計算した28%Pu-MOXの酸素ポテンシャルを合わせて示した。計算値と実験値は変化の傾向はよく合っており，比較的低い温度では，計算値と実験値が一致している。温度が高くなるほど試験結果と計算結果の違いが大きくなる傾向にある。計算値と実験値のずれの原因として，熱処理後の降温時における酸素ポテンシャルの変化，計算に用いた熱力学的データの誤差などが考えられる。

４．２　定比組成(O/M=2.00)の格子定数

格子定数は，理論密度を評価する上で重要であり，燃料製造や燃料設計においては，理論密度を基準として，重金属密度の評価や各物性データの密度依存性を評価している。図３に示すX線回折の結果から，O/M=2.00のNp含有MOXは面心立方構造単相であり，置換型固溶体と考えられる。そのため，格子定数はベガード則に従うと仮定すると格子定数a_{MO2}は，(1)式で求めることができる。

$$a_{MO2} = a_{NpO2} \times X_{Np} + a_{PuO2} \times X_{Pu} + a_{UO2} \times X_{U} \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで，a_{NpO2}，a_{PuO2}，a_{UO2}は，NpO_2，PuO_2及びUO_2の格子定数で，それぞれ，5.4339×10^{-8}，5.3952×10^{-8}，5.4702×10^{-8}cmとする[2),7)~9)]。また，X_{Np}，X_{Pu}，X_Uは，金属元素中の各元素の組成比とし，$X_{Np}+X_{Pu}+X_U = 1$とする。(1)式から求めた格子定数を図４にベガード則のラインとして示した。ベガード則の組成変化は，Puの組成をPu/(Np+Pu+U)=0.3と固定して，$(Np_X\ Pu_{0.3}U_{0.7-X})O_{2.00}$の組成変化で示した。ベガード則から求められる格子定数は，０%Np-，５%Np-及び12%Np-MOXの組成で，それぞれ5.4492，5.4459及び5.4433Åである。本試験結果の格子定数の変化は，図４に示すようにベガード則に従って直線的に変化している。各試料の格子定数の変化がベガード則に一致していることから，いずれの試料も置換型固溶体であることが確認できた。

蛍石構造の理論密度ρ_{th}は，立方晶であるため，(2)式から求めることができる。

$$\rho_{th} = M \times Z / N_A / a^3 \quad \cdots\cdots(2)$$

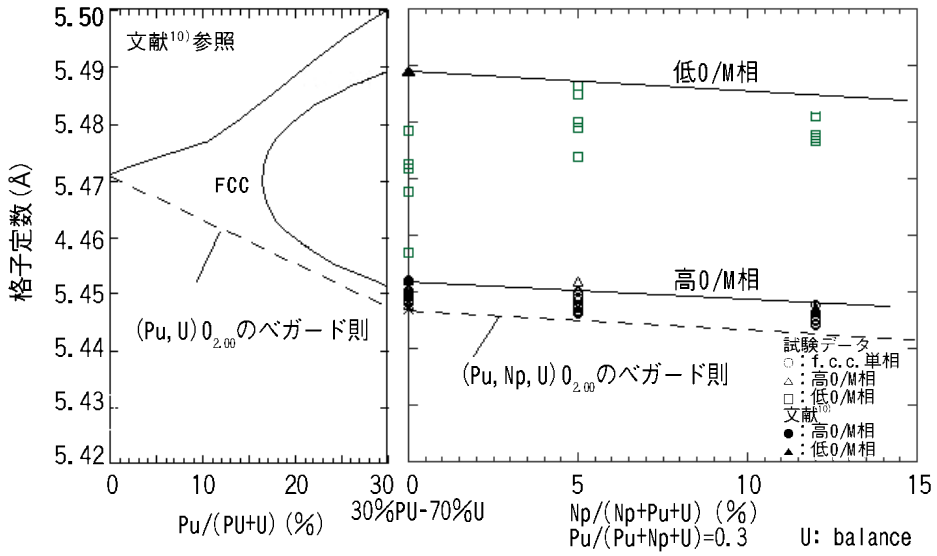


図７　$(NpyPu_{0.3}U_{0.7-y})O_{2.00-x}$の格子定数

M　：分子量
Z　：単位胞中の分子の数　Z＝4
N_A　：アヴォガドロ定数　6.022×10^{23}
a　：格子定数

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

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

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

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

４.３　ハイポストイキオメトリ組成(O/M<2.00)の格子定数

図５にMOXの格子定数のO/M依存性を示す。図中には，各試料で現れる２相の格子定数を示している。いずれの試料においてもO/M　2.00では，単相であるが，O/Mが低くなると格子定数は大きくなり相分離が起こっている。MOXにおいて，O/Mの低下に伴う格子定数の増加は，O/Mが低下した場合，イオン半径の大きいPu^{3+}が増加するためとされている。Np含有MOXにおいても，MOXと同様にO/Mの減少に伴い，Pu^{3+}の増加により格子定数が大きくなると考えられる。また，MOXで起こる相分離は，酸素の拡散で起こり，O/Mの異なる高O/M相と低O/M相の２相が現れることが報告されている[7),8)]。相分離で現れる各相の格子定数は，各試料とも同一温度での平衡相が得られていれば，試料のO/Mに依存せずに，各相の格子定数は一定の値を示すはずである。５%Np及び12%Np-MOXでは，低O/Mと高O/Mの各相の格子定数は，O/Mの変化に対してほぼ一定である。しかし，０%Np-MOXの低O/M相の格子定数は一定ではなく，C.Sari[10)]らの報告した格子定数より小さく，O/Mの低下にしたがって格子定数が上昇している。この理由については，本試験結果からは詳細には分からないが，本試験で得られた組織は，高温からの冷却中に得られた組織であり，平衡相が得られなかったためであると考えられる。

図７にNp含有率と格子定数の関係を示す。図中左側には，C.Sari[10)]が示したPu-U-O系の格子定数の変化を示した。Np含有MOXの格子定数の変化は，Pu/(Np+Pu+U)=0.3と固定し，(Np+U)=0.7になるように示した。C.Sariらは30%PuのMOXでは，O/M=1.985と1.857の２相に分離することを

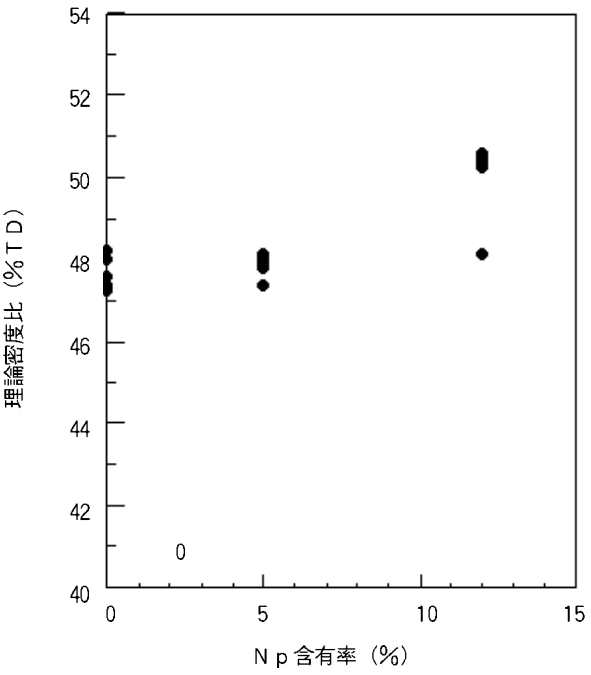


図８　NP含有率とグリーン密度の関係

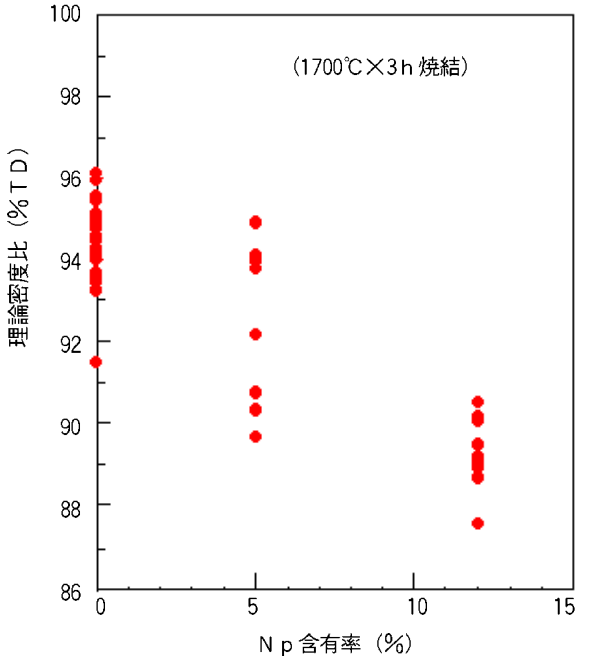


図９　Np含有率と焼結密度の関係

報告し，それぞれの格子定数を5.452Å及び5.489Åとした。Np含有MOXにおいても30%PuのMOXと同じO/Mの範囲で相分離が起こると仮定し，各相についてベガード則に従うと考えられる格子定数の変化を図中に示した。図を見るとNp含有MOXにおいてもMOXと同様に低O/M領域で 2 相分離が起こることが分かる。高O/M相の格子定数は，定比組成の格子定数と同様にNp含有率に依存して直線的に減少し，格子定数はベガード則に従うと考えられる。低O/M相の格子定数については，5 %Np及び12%Np-MOXにおいてはNp含有率が増加するに従い格子定数が小さくなる傾向であるが，バラツキが大きくNp含有率依存性については明らかにできなかった。

４.４　相分離について

写真 1 には，それぞれO/M=2.00と1.93の組織を示す。O/M　1.93の各試料は，結晶粒内に層状に相が現われていることが観察された。X線回折の結果，　2 つのfcc相が観察される。これらの組織は，C.Sariらが報告[10]した$(Pu,U)O_{2-x}$の相分離が起こった組織と一致している。写真 1 を見ると，相分離は結晶粒内で起こっており，相分離によクラックなどは観察されなかった。$(Pu,U)O_{2-x}$の相分離は，O/Mが1.985より低くなると400～600℃以下で低O/M相と高O/M相の 2 相に分離するとされている。図 7 では，高O/M相のO/Mが1.985とした場合のベガード則に従う格子定数変化を示した。本試験結果の高O/M相の格子定数変化がベガード則に従って変化することから，Np含有MOXにおいてもMOX同様にO/M　1.985より低い範囲で相分離が起こると考えられる。低O/M相のO/Mについては，試験結果のバラツキが大きく明らかにできない。

４.５　焼結性に及ぼすNpの影響について

図 8 及び図 9 にグリーン密度及び焼結密度のNp依存性を示す。縦軸は，(4)式より求めた理論密度を用い理論密度比(%TD)で示した。

0 %Np及び 5 %Np-MOXを比べると，グリーン密度はほぼ同じであるが，焼結密度は，5 %Np-MOXの方が低くなっている。図 2 にポア分布を示したが，0　%Np-MOX及び 5 %Np-MOXは，いずれも 3 μm程度のポアが多く，同じ分布を示しており，5　%Np-MOXの焼結密度の低下は，0 %Np-MOXのポアに比較し，同じ大きさのポアの数が多いためであることが分かる。また，5 %Np-MOXの結晶粒成長は，0 %Np-MOXに比べ遅く，12時間の焼結では 0 %Np-MOX の粒径の 1 / 2 程度の大きさにしか達していない。F.Schmitzらは，UO_2中のU，Pu，Npの拡散係数を測定し，Npの拡散がもっとも遅いことを示した[11]。0 %Np及び 5 %Np-MOXは，同じ製法の原料を用い，グリーン密度が同じであったにもかかわらず，5 %Np-MOXの焼結密度が低く，粒成長が遅い。この原因の一つとして，0 %Np-MOX に比べ 5 %Np-

MOXの方が拡散が遅いことが考えられる。

一方，12%Np-MOXは，他の試料に比べグリーン密度が高く（図 8 参照），焼結ペレットのポア分布は，図 2 に示すように 5 ～10μmのポアが多くなっており，0 %Np及び 5 %Np-MOXに比べポア構造が大きく異なる。12%Np-MOXの焼結密度の低下は，5 ～10μmのポアの形成によるためであることが分かる。12%Np-MOXの焼結密度の低下は，Npの含有による拡散速度の低下に加えて，他の試料に比べグリーン密度が高いことから，グリーンペレットの微構造が焼結ペレットの微構造に影響して密度低下を引き起こしていると考えられる。Npが原料の粉末物性にどのように影響するかについては，詳細に検討する必要がある。

５．まとめ

マイクロ波脱硝で得られた原料を用いて，$(Pu_{0.28}U_{0.72})O_{2-x}$，$(Np_{0.05}Pu_{0.3}U_{0.65})O_{2-x}$及び$(Np_{0.12}Pu_{0.3}U_{0.58})O_{2-x}$のペレットを調整し，O/M=1.91～2.00の試料を作製した。得られた試料は，格子定数の評価と相観察を行った。また，焼結特性に及ぼすNpの影響を調べ，以下の結果を得た。

① MOX及びNp含有MOXについて，O/M=1.90～2.00の範囲をコントロールできる熱処理条件を確認し，Np含有MOXにおける熱処理時の酸素分圧とO/Mの関係は，MOXとほぼ同じであることを確認した。

② $(Np,Pu,U)O_{2.00}$の格子定数が，ベガード則に従うことを確認し，置換型固溶体であることが分かった。また，組成比から理論密度を求める式を得た。O/M=2.00の 0 %，5 %及び12%Np-MOXの理論密度として，それぞれ，11.10g/cm^3，11.11g/cm^3，11.12g/cm^{3}を得た。

③ Np含有MOXにおいてもMOXと同様に，ハイポストイキオメトリ組成領域で高O/M相と低O/M相の 2 相に相分離することが分かった。また，相分離は各試料において結晶粒内で観察された。

④ Np含有MOXの焼結密度は，Np含有率の増加に伴い低下する。MOXに含有させたNpは，拡散係数を遅くするとともに，微構造に影響を与え，焼結中の緻密化を遅くすると考えられる。

６．おわりに

今後，Np含有MOXについて常陽での照射試験を目標とし，焼結性の評価，酸素ポテンシャル，融点，熱膨張率及び熱拡散率の測定を進める計画である。

参考文献

1）“ Basic Actinide Research ”, EUR19054, p.69 (1999).

2）K.Richter, C.Sari :“ Phase Relationships in the Neptunium-Oxygen Syetem ”, J. Nucl. Mater., p.266, 148 (1987).

3）T.Yamashita, N.Nitani, et al. :“ Phase Relations of the Uranium-Neptunium Oxygen system ”, J. Alloys and Comp., p.375, 213/214 (1994).

4）西山元邦，田村哲也 他：“ Np含有MOXの物性試験I ”，原子力学会「2000年春の年会」要旨集，p.1023

5）加藤正人，菅田博正 他：“ Np含有MOXの物性試験II ”，原子力学会「2000年春の年会」要旨集，p.1024

6）長井修一朗：”UO_2,PuO_2及びMOX燃料の酸素分圧 ”, JNC TN8410 99-019(1999).

7）T.L.Markin, R.S.Street :“ The Uranium-Plutonium-Oxygen Ternary Phase Diagram ”, J. Inorg. nucl. Chem, p.2265, 29 (1967).

8）W.L.Lyon, W.E.Baily :“ The Solid Liquid Phase Diagram for the UO_2.PuO_2 System ”, J. Nucl. Mater., p.340, 22 (1967).

9）T.Yamashita, N.Nitani, et al. :“ Thermal Expansions of NpO_2 and some other Actinide Dioxides “ J. Nucl. Mater., p.72, 245 (1997).

10） C.Sari, U.Benedict, et al. :“ A Study of the Ternary System UO_2-PuO_2-Pu_2O_3 ”, J. Nucl. Mater, p.267, 35 (1970).

11）F.Schmitz, R.Linder :“ Diffusion of Heavy Elements in Nuclear Fuels: Actinides in UO_2 ”, J. Nucl. Mater., p.268, 17(1965).