

(U, Pu)O₂ の酸素ポテンシャルモデル Oxygen potential representation of (U,Pu)O₂

*加藤 正人¹, 渡部 雅¹, 中村 博樹¹, 町田 昌彦¹

¹ 日本原子力研究開発機構

UO₂、(U, Pu)O₂、PuO₂ の酸素ポテンシャルの実験データについて Brouwer の図を用いて評価し、第一原理計算から得られた UO₂ 及び PuO₂ のフレンケル欠陥生成エネルギーを用いて、酸素ポテンシャルの評価式を導出した。

キーワード : MOX、酸素ポテンシャル

1. 緒言

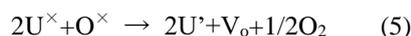
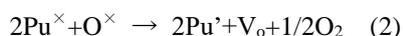
不定比性酸化物の酸素ポテンシャルは、化学的安定性を評価する上で不可欠な熱力学データである。これまで、UO₂、(U, Pu)O₂、PuO₂ について、温度、O/M 比をパラメータとして酸素ポテンシャルの測定を実施してきた。本研究では、Brouwer の図[1]を作図することによってフレンケル欠陥生成エネルギーを評価し、酸素ポテンシャルの評価式を導出した。

2. 評価・解析 :

図 1 に UO_{2±x}、(U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2±x} 及び PuO_{2±x} の 1773K における酸素ポテンシャルの測定結果を示す。図中には、x=[Vo]または[Oi]として Brouwer の図を作図して得られた酸素空孔及び侵入酸素の欠陥濃度を、それぞれ[Vo]及び[Oi]として示す[1]。欠陥濃度とフレンケル欠陥の生成自由エネルギー ΔG_{FO} の関係は(1)式で得られるため、定比組成近傍の酸素ポテンシャル測定結果から(U,Pu)O₂のフレンケル欠陥生成エネルギー ΔH_{FO} は、271 kJ/mol と得られた。Pu 含有率 12、20、30% の MOX において ΔH_{FO} は同じ値であった。

$$[V_o][O_i] = \exp(-\Delta G_{FO}/RT) \quad (1)$$

UO₂ 及び PuO₂ では、定比組成近傍の酸素ポテンシャルは、実験による取得が難しい。そのため、第一原理計算[2]を用いて UO₂ 及び PuO₂ の ΔH_{FO} を評価し、それぞれ 421.3kJ/mol 及び 441.8kJ/mol と得た。ここで、定比組成近傍において(2)-(5)の点欠陥反応を考える。



(U,Pu)O₂ では、(2)と(3)式が支配的であり、

UO₂ では(3)及び(5)が、PuO₂ では(2)と(4)が支配的と考えられる。Brouwer の図から評価した(2)-(5)の点欠陥生成エネルギーは、それぞれ 654.0、173.0、627.8、820.3 kJ/mol と評価した。これらの欠陥生成エネルギーを用いて酸素ポテンシャルを Pu 含有率、O/M 比及び温度を関数として算出する関係式を導出した。

参考文献

[1]M .Kato, Stoichiometry and material science, Intech,(2012)203, [2] H. Nakamura et al., Prog. Nucl.Sci.Tech., 2(2011)16

*Masato Kato¹, Masashi Watanabe¹, Hiroki Nakamura¹, Masahiko Machida¹

¹Japan Atomic Energy Agency

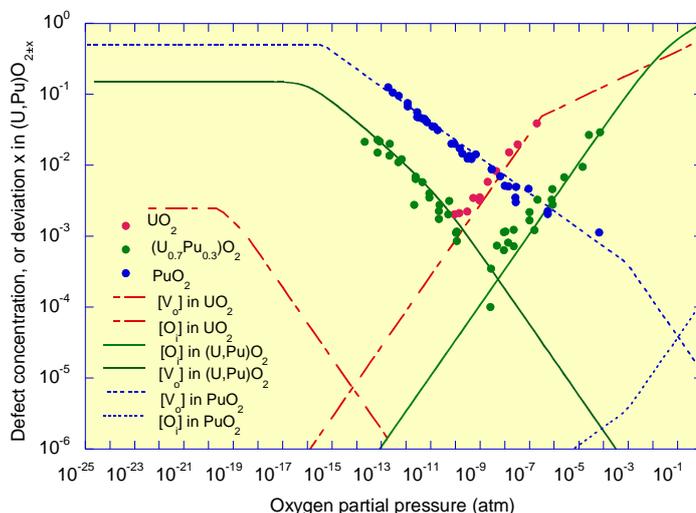


図 1 1773K における酸素分圧と点欠陥濃度の関係