

プルトニウム-ウラン混合原料粉末の酸化挙動

—酸化プロセスと酸化速度の評価—

(研究報告)

2003年5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・転写する場合は、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)

2003

プルトニウム-ウラン混合原料粉末の酸化挙動

— 酸化プロセスと酸化速度の評価 —

(研究報告)

加藤 正人¹⁾ 宇野 弘樹²⁾ 田村 哲也²⁾ 遠藤 秀男¹⁾

要旨

サイクル機構では、MOX 燃料の原料としてマイクロ波直接脱硝によって得られた MOX 粉末 (1:1MOX) を用いている。MOX 原料は、貯蔵及び製造工程において、自己発熱により原料粉末の温度が上昇し、酸化が進むことが知られている。本報告では、1:1MOX について、酸化プロセス及び酸化速度を評価し、MOX 原料の酸化に関する基礎データを取得することを目的とした。

試験は、原料の比表面積をパラメータとして、示差熱-熱量計を用いて等速度昇温酸化と等温酸化を測定した。また、酸化試験後の試料は、X 線回折測定を行った。試験の結果、酸化は 2 段階で起こり、比表面積によって以下のように酸化プロセスが変化することがわかった。

①酸化プロセス1 試料3 (比表面積 2.24m²/g)

1 段目: $MO_2 \rightarrow MO_{2+X} \rightarrow MO_{2.25}$ 2 段目: $MO_{2.25} \rightarrow MO_{2.25} + M_3O_{8-y}$

②酸化プロセス2 試料1、2 (比表面積 5.59、3.86m²/g)

1 段目: $MO_2 \rightarrow MO_{2+X} + MO_{3-z} \rightarrow MO_{2.25} + MO_{3-z}$ 2 段目: $MO_{2.25} + MO_{3-z} \rightarrow MO_{2.25} + M_3O_{8-y} + MO_{3-z}$

酸化速度を Avrami-Erofeev の式で評価し、原料粉末の酸化時の O/M の変化を原料の比表面積、保持温度、保持時間で表す式を作成し試験結果を良く表すことができた。

1) プルトニウム燃料センター 製造加工部 技術開発室

2) 検査開発株式会社

Oxidation Behaviour of Plutonium and Uranium Mixed Oxide Powder

— Oxidation Process and Oxidation Rate —

(Research Document)

Masato Kato¹⁾ Hiroki Uno²⁾ Tetsuya Tamura²⁾ and Hideo Endo¹⁾

Abstract

JNC have been manufacturing MOX fuels from Plutonium and Uranium mixed oxide powder (1:1MOX) that were prepared by microwave direct denitration method. It is well known that MOX raw material oxidize in storage and manufacturing process due to heat generation by self-radiation. The oxidation process and rate of MOX powder were examined for three kinds of powders having different surface area. The examination of isothermal and non-isothermal oxidation was carried out by TG-DTA. The oxidized samples were analyzed by X-ray diffraction measurement. The oxidation of MOX powders proceeded in two steps and the oxidation process changed depending on the surface area of the powder as follows.

Process 1 (Surface Area : 2.24m²/g)

First Step : $MO_2 \rightarrow MO_{2+x} \rightarrow MO_{2.25}$ Second Step : $MO_{2.25} \rightarrow MO_{2.25} + M_3O_{8-y}$

Process 2 (Surface Area : 5.59, 3.86m²/g)

First Step : $MO_2 \rightarrow MO_{2+x} + MO_{3-z} \rightarrow MO_{2.25} + MO_{3-z}$ Second Step : $MO_{2.25} + MO_{3-z} \rightarrow MO_{2.25} + M_3O_{8-y} + MO_{3-z}$

The kinetic analysis of the oxidation was evaluated by Avrami-Erofeev equation. The equation of O/M change on the MOX powder was obtained as function of temperature, keeping time and the surface area of the powder.

1) Fuel Technology Engineering Section, Plutonium Fuel Fabrication Division, Plutonium Fuel Center

2) Inspection Development Corporation

目次

1. はじめに	1
2. 試験方法	2
2.1 試料	2
2.2 分析	2
2.3 酸化試験	2
3. 試験結果	3
3.1 原料粉末の分析結果	3
3.2 等速度昇温酸化試験	3
3.3 等温酸化試験	3
3.4 X線回折測定結果	4
4. 考察	5
4.1 酸化プロセス	5
4.2 酸化速度の評価	6
4.2.1 反応1の評価	6
4.2.1.1 モデル式の評価	6
4.2.1.2 試料3の反応次数と速度定数評価	6
4.2.1.3 試料1及び2の反応次数と速度定数評価	7
4.2.1.4 反応1の酸化速度式	7
4.2.2 反応2の評価	8
4.3 酸化評価式の適用	9
5. おわりに	10
参考文献	11

表目次

表 1	各試料の n と K	12
表 2	活性化エネルギーの比較	13

図目次

図 1	比表面積、平均粒径と熱処理温度の関係	14
図 2	SEM 写真 (原料粉)	15
図 3	原料粉の X 線回折パターン	16
図 4	熱処理温度と X 線回折ピークの半値幅との関係	17
図 5	等速度昇温酸化試験結果	18
図 6	TG-DTA 曲線	19
図 7	等温酸化曲線 (試料 1)	20
図 8	等温酸化曲線 (試料 2)	21
図 9	等温酸化曲線 (試料 3)	22
図 1 0	測定温度と到達 O/M の関係	23
図 1 1	測定後試料の X 線回折パターン (試料 1)	24
図 1 2	測定後試料の X 線回折パターン (試料 2)	25
図 1 3	測定後試料の X 線回折パターン (試料 3)	26
図 1 4	格子定数と O/M	27
図 1 5	O/M、比表面積と相状態の関係	28
図 1 6	試料 1 の MO_{3-z} の存在割合と O/M の関係	29
図 1 7	試料 1 の等温酸化曲線	30
図 1 8	試料 2 の等温酸化曲線	31
図 1 9	試料 3 の等温酸化曲線	32
図 2 0	反応次数と酸化温度	33
図 2 1	反応 1 の $\ln K$ と $1/T$ の関係	34
図 2 2	反応次数 n と温度の関係	35
図 2 3	定数 C と比表面積の関係	36
図 2 4	$1/T$ と $\ln K$ の関係	37
図 2 5	試料 3 反応 2 の酸化曲線	38
図 2 6	反応 2 の $\ln K_2$ と $1/T$ の関係	39
図 2 7	等速度昇温酸化の計算結果	40
図 2 8	等温酸化曲線 (200°C) の計算結果との比較	41
図 2 9	等温酸化曲線 (600°C) の計算結果との比較	42
図 3 0	保管時間に伴う O/M の変化	42

1. はじめに

サイクル機構では、MOX 燃料の原料粉末として、ウラン-プルトニウム混合硝酸溶液からマイクロ波直接脱硝によって得られた 50%Pu (Pu/MOX) を含む MOX 粉末 (1:1MOX) が用いられ、ばい焼・還元処理を施し原料粉末としている。また、日本原燃で進めているプルサーマル用の MOX 燃料工場においてもマイクロ波直接脱硝による原料粉末が採用されている。MOX 粉末は原料の貯蔵及び製造工程において、自己発熱により原料粉末の温度が上昇し、酸化が進むことが報告されている[1,2]。MOX 粉末の酸化プロセスや酸化速度を評価することは、製造工程設備の設計において原料粉末の酸化を防止する観点から重要である。また、MOX 燃料製造施設の許可を得る上で、火災や爆発の事故時の評価をする必要があり、安全研究として、火災・爆発時における MOX 粉末の飛散モデルの検討が進められている。MOX 粉末が酸化すると、密度が小さくなるため、飛散挙動が変化すると考えられる。火災・爆発時における原料粉末の酸化挙動は、加熱により粉末が酸化し、施設内を飛散する現象をモデル化する上で必要なデータである。

UO_2 の酸化挙動の報告は多くの研究者により行われており、 $UO_2 \rightarrow U_3O_7 \rightarrow U_3O_8$ の2段階で酸化することが報告されているが、反応速度は、文献により異なっている[3-7]。MOX 原料粉末については、燃料製造工場内での酸化について報告[1]されているが、定量的な酸化速度の評価や酸化プロセスについては報告されていない。MOX の状態図に関する研究は、J. Benedict と C. Sari により行われ、50%Pu-MOX の焼結体の大気中での酸化は、 $O/M \approx 2.25$ まで酸化し、 MO_{2-x} の fcc 単相であることを報告している[8]。

本試験では、MOX 燃料の原料として用いられるマイクロ波直接脱硝 MOX 粉末について、酸化プロセス及び酸化速度を評価し、MOX 原料の酸化に関する基礎データを取得することを目的とした。

2. 試験方法

2.1 試料

東海再処理工場から得られたマイクロ波直接脱硝 MOX 粉末を試料として用いた。MOX 粉末の組成は、 $(\text{Pu}_{0.49}\text{U}_{0.51})\text{O}_2$ で、750°C でばい焼・還元処理がされている。試験に用いた試料は、比表面積を変化させるため、750°C、850°C、950°C の各温度において Ar/5% H_2 気流中で 4 時間の熱処理を行い、3 種類の試料を得た。熱処理後の O/M は、いずれの試料も O/M=2.00 である。各試料を試料1、試料 2、試料 3 とする。

2.2 分析

各試料は、X 線回折、SEM 観察、比表面積測定 (BET 法) 及び粒度分布測定 (レーザ回折) を実施した。酸化試験後の試料は、X 線回折測定を行い、相の同定と格子定数を測定した。

2.3 酸化試験

試験には、リガク製の水平差動式 TG-DTA を用いた。試料は、約 120mg を量り、アルミナセルに充填した。装置の熱天秤の測定感度は $\pm 1 \mu\text{g}$ である。試験は、等速度昇温酸化と等温酸化を行った。等速度昇温酸化試験は、300cc/min の Ar/20% O_2 中で 3°C/min で 800°C まで昇温した。

等温酸化試験は、Ar/5% H_2 気流中において 100~700°C の温度で保持し、熱天秤の指示値が安定した後、ガスを Ar/20% O_2 ガスに切り替えた。測定は、酸化に伴う試料の温度上昇を防ぐために、試料温度により測定温度を制御した。酸化開始時の試料の酸化熱による温度上昇は、最大 20°C である。各試料の O/M は、2.00 であるため、酸化に伴う重量上昇を酸素として O/M を(1)式により評価した。

$$\text{O/M} = 2.00 \pm \frac{M}{16} \cdot \frac{\Delta W}{W} \quad \dots (1)$$

M : $\text{MO}_{2.00}$ の分子量

W : $\text{MO}_{2.00}$ の重量 (g)

ΔW : 重量変化量 (g)

3. 試験結果

3.1 原料粉末の分析結果

表1に各温度で熱処理した試料の比表面積を示す。図1に比表面積及び平均粒径と熱処理温度の関係を示す。750～950℃の熱処理では、粉末の粒径は変化せず、比表面積は、熱処理温度の上昇に伴い直線的に減少する。図2に各試料のSEM写真を示すが、SEM観察から各原料粉末の間に大きな違いは見られない。

図3にX線回折測定結果を示す。試料1及び2は、fcc単相の回折パターン、試料3は、fccの回折ピークの矢印で示す位置に第2相のfcc相に起因するピークが現れ、2相のfcc相が混在する回折パターンである。このような2相の存在は、試料の組成が均一ではなく、Pu富化度の異なる領域が存在するためと考えられる。表1に各試料の格子定数を示す。格子定数からPu富化度を見積もると、60～70%Pu-MOXで、試料3は約20%Pu-MOXが混在していることになるが、各試料とも組成に一致した格子定数は得られない。図4に回折ピークの半価幅と熱処理温度の関係を示すが、熱処理温度が高くなるほど半価幅は小さくなり、熱処理温度が高くなるに従い結晶化が進んでいることがわかる。試料1、2は、熱処理温度が低いため、十分に結晶化してないため第2相がはっきりと現れていないと考えられる。

3.2 等速度昇温酸化試験

図5に各試料を3℃/minで800℃まで酸化させた試験結果を示す。図5を見ると、試料の酸化は2段階で起こっていることがわかる。1段目の重量上昇は約300℃以下の温度で起こり、O/Mが2.2～2.25まで変化する。さらに、2段目の酸化が起こり、約450℃で最もO/Mが高くなる。また、約450℃以上では温度上昇に伴う重量減少が観察できる。これらの3つの変化をそれぞれ反応1, 2, 3とする。各試料の到達O/Mは、熱処理温度の高い試料3の方が高いO/Mとなっている。

3.3 等温酸化試験

図6に測定中のTG-DTA曲線を示す。測定温度で温度及びTGが安定した後、Ar/5% H_2 ガスからAr/20% O_2 に切り替えた。ガスを切り替えた直後に、酸化による重量の上昇が起こり、同時にDTA曲線に発熱反応が観察できる。このときの酸化熱による試料の温度上昇は、最大で8℃である。その後、酸化熱による試料温度の上昇を防ぐように炉出力を制御したため、温度とDTA曲線に周期的な変化が観察される。図7～9に各試料の等温酸化曲線を示す。各試料とも酸化温度が高いほど、初期の酸化速度は速く、400℃以上では、試験終了時において試料の重量変化はなく、酸化反応はほぼ終了している。図10に酸化温度と到達O/Mの関係を示す。到達O/Mは、400℃の酸化において約2.3まで酸化しているが、酸化温度が高いほど到達するO/Mが小さくなる傾向がある。図中には、C.Sariらが報告[8]した50%Pu-MOX焼結体の空気中で酸化させたデータを示す。本試験で得られた結果と同様に温度が高くなるほど、到達O/Mは低くなる傾向にあるが、焼結体の到達O/Mは2.25であり、原料粉末に比べ低い値である。

3.4 X線回折測定結果

図 11~13 に各試料の X 線回折パターンを示す。図 11 に示した試料1は、試験前は fcc 構造の回折パターンであるが、酸化した試料はすべて、 $2\theta = 12\text{deg}$ の位置にピークが観察でき、 MO_{3-z} の回折ピークである。さらに、酸化温度 400°C 以上では、 M_3O_{8-y} の回折ピークが観察できる。 MO_{3-z} 、 M_3O_{8-y} のともに斜方晶である。一方、試料3では、 MO_{3-z} の回折ピークは観察できず、 400°C 以上の酸化では、 M_3O_{8-y} の回折ピークが観察でき、比表面積により酸化のプロセスが異なることがわかる。試料 2 は、 100 、 150 、 200°C で酸化させた試料の回折ピークを示すが、 150°C 及び 200°C の酸化でのみ試料 1 と同様に MO_{3-z} に起因するピークが観察できる。図 14 に fcc 相の格子定数と O/M の関係を示す。各試料とも同じ変化を示しており、O/M が 2.25 までは O/M の増加とともに、格子定数は単調に小さくなり、蛍石構造を維持したまま酸素量が増加している。O/M が 2.25 を超えると M_3O_{8-y} が存在する。

4. 考察

4.1 酸化プロセス

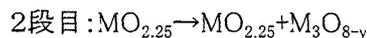
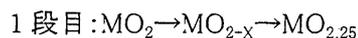
等速昇温酸化の試験結果において、 $O/M=2.00\sim 2.25$ を境に、反応1と2の2段階で酸化が進むことを示した。図 15 に比表面積、 O/M と相の関係について示すが、図を見ると $O/M=2.25$ より高い領域では、いずれの試料も M_3O_{8-y} が析出しており、2段目の酸化は、 M_3O_{8-y} の析出によって進むことがわかる。また、比表面積の大きな試料1及び2は、酸化初期から MO_{3-z} が析出している。

図 14 に MO_{2-x} の格子定数を O/M に対してプロットした。格子定数は、 O/M の増加に伴い、各試料とも単調に減少している。 $O/M=2.25$ を超えると M_3O_{8-y} が析出し、 MO_{2-x} の格子定数は、ほぼ一定となる。 $2.00 < O/M < 2.25$ の領域における O/M の増加に伴う MO_{2-x} の格子定数の減少は、1段目の酸化が蛍石構造の酸素不定比性の領域において、蛍石構造の O/M が上昇することにより酸化が進むことを示している。また、 M_3O_{8-y} が析出する $O/M > 2.25$ の領域では、 MO_{2-x} の格子定数はほぼ一定であるため、 $O/M > 2.25$ での X の変化はほとんどなく、 M_3O_{8-y} の析出が支配的と考えられる。

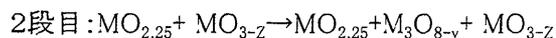
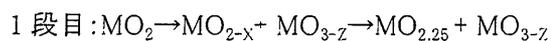
図 16 に、試料1と2の MO_{3-z} と MO_{2-x} の X 線回折ピークより求めた積分強度比の変化を示す。 MO_{3-z} 相は、 O/M の増加に伴い、増加する傾向にあり、試料1と2の1段目の酸化は、 MO_{2-x} の X の増加に加え、 MO_{3-z} 相の増加によって進んでいると考えられる。

原料粉末の酸化は、以下に示すように原料の比表面積により、酸化のプロセスが異なり、2段階で酸化が進む。酸化プロセス1と2は、比表面積が $3.86\text{m}^2/\text{g}\sim 2.24\text{m}^2/\text{g}$ の間に境界があると考えられる。

①酸化プロセス1 試料3(比表面積 $2.24\text{m}^2/\text{g}$)



②酸化プロセス2 試料1、2(比表面積 $5.59, 3.86\text{m}^2/\text{g}$)



50%Pu-MOX の状態図は、U.Benedict と C.Sari により報告されているが、大気中の酸化では、 $O/M=2.25$ まで酸化し、fcc の単相であると報告したが、本試験では、 O/M は、最大 2.3 まで上昇し、 M_3O_{8-y} と MO_{3-z} が観察された。これは、原料粉末の比表面積が大きいことと、結晶が不完全で多くの欠陥が存在するために過剰な酸化が起こっていると考えられる。同じような現象は、 UO_2 の原料粉末の酸化でも報告されており、比表面積の大きな粉末は過剰な酸化が起こり、 UO_3 が析出することが報告されている。

等速度酸化試験で観察された反応 3 は、 400°C 以上の温度において、温度上昇に伴う酸素放出の反応である。図 10 に酸化温度と到達 O/M の関係を示した。図 10 には、50%Pu-MOX の大気中での酸化限界値^[8]も示した。本試験結果は、温度上昇に伴い到達 O/M が低下し、C.Sari らの報告した酸化限界の報告とよく一致する。MOX は、一定の酸素分圧下において、温度が上昇すると O/M が下がることが報告されている。反応3は、 0.2atm の酸素分圧において平衡になる

O/M が、温度の上昇に伴い減少するために起こる反応である。

4.2 酸化速度の評価

4.2.1 反応1の評価

4.2.1.1 モデル式の評価

反応1の酸化について、酸化速度を評価する。UO₂ の酸化のモデルは、次に示す式により評価できることが報告されている[9,10]。

$$f = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} (1/m^2) \exp(-m^2 kt) \quad \dots (4)$$

$$[1 - (1-f)^{1/3}]^2 = kt \quad \dots (5)$$

$$1 - 2/3f - (1-f)^{2/3} = kt \quad \dots (6)$$

(4)式は、単相の球状モデルにおいて、拡散が支配的に起こる場合に適用され、(5)(6)式は、表面の第2相の中を酸素が拡散し、酸化が進む場合に適用される。本試験結果を各式でフィッティングしたが、一致しなかった。(7)式に Avrami-Erofeev の式[9,10]を示すが、本試験結果はこの式によりよくフィッティングすることができた。(7)式は、反応メカニズムにより、反応次数 n が変化し、様々なメカニズムに対応することが可能である。

$$-\ln(1-f) = (Kt)^n \quad \dots (7)$$

f: 反応割合

K: 速度定数 s^{-1}

n: 反応次数

fは、反応1を扱うため、O/M=2.00 を f=0、O/M=2.25 を f=1 とした。反応次数 n は、反応モデルに関係する値である。

図 17～19 に等温酸化曲線のデータを t と $-\ln(1-f)$ の関係で示した。また、図中に(7)式でフィッティングした。試験結果とフィッティングの曲線はよく一致することがわかる。各データから得られた n と K の値を表1に示すが、 n と K は条件により変化している。H. Ohashi らは、UO₂ の酸化について(7)式により評価し、 n は試験条件により変化することを報告し、 $n=1\sim 2.5$ の範囲であるとした[11]。本試験結果では、 n はいずれも1以下で、UO₂ の反応に比べ小さい値である。

図 20 に n と酸化温度の関係を示す。試料1及び試料2は、 $n=0.09\sim 0.61$ の範囲で変化し、比表面積が小さくなるほど、また、酸化温度が低くなるほど n が大きくなる傾向がある。一方、試料3の n は、酸化温度による依存性はなく、 $n=0.29\sim 0.44$ である。試料3では、酸化が MO_{2-x} の X の増加による酸化が支配的であるが、試料1と2は、MO₃₋₂ の析出も加わり、2つの反応により起こるため、 n が温度の依存性を示していると考えられる。反応次数 n は、単相試料中で酸素の拡散が支配的な場合、 $n=1.5$ は球状、 $n=1$ は板状、 $n=0.5$ は針状の形状とされている。本試験の試料は、針状のモデルと一致する。

4.2.1.2 試料3の反応次数と速度定数評価

酸化温度に依存性が観察されなかった試料3の反応次数は、 $n=0.36\pm 0.08$ であるため、 $n=0.36$

として酸化速度を評価した。n=0.36として各温度のフィッティング曲線より速度定数Kを求めた。図21にlnKを1/Tに対してプロットした。lnKは、1/Tに対して直線的に変化している。図21の直線近似式より(8)式を得た。

$$K = 8.84 \times 10^8 \exp(-27000/RT) \quad \dots(8)$$

R:ガス定数(1.987cal/molK)

酸化の活性化エネルギーとして27.0kcal/molを得た。表2に活性化エネルギーを比較した。UO₂粉末のU₃O₇への酸化の活性化エネルギーは、18~30 kcal/molと報告[12-16]されており、本試験で得られたMOXの活性化エネルギーとよく一致している。試料3における酸化は、MO_{2-x}のXが増加して進行するため、酸素の拡散によって支配されると考えられるが、MO_{2-x}における酸素の拡散の活性化エネルギーは、20%Pu-MOXで18kca/molと報告[17]されており、あまり一致せず、UO_{2-x}中の酸素の拡散の活性化エネルギーと一致する。

4.2.1.3 試料1及び2の反応次数と速度定数評価

試料1及び2については、反応次数nが酸化温度に依存して変化するため、試料3と同様な手法によっては、酸化速度を求めることはできない。そのため、物理的な意味はないが、得られたデータから式化することを試みた。式は反応次数n及び速度定数を温度及び比表面積の関数として表す。図22反応次数nと酸化温度Tの関係を示す。nとTを直線近似すると、nが負になるため、(9)式により近似した。

$$n = A \times \exp(B \cdot T) + C \quad \dots(9)$$

A, B, C: 定数

その結果、試料1及び試料2の関係式として(10)(11)式を得た。

$$\text{試料1} : 100 \times \exp(-0.0145T) + 0.0095 \quad \dots(10)$$

$$\text{試料2} : 100 \times \exp(-0.0145T) + 0.094 \quad \dots(11)$$

(10)(11)から得られた定数Cと各試料の比表面積Sの関係を図23に示す。データは数は少ないが、定数Cが負にならないように近似式を検討した。その結果、定数CとSの関係として(12)式を得た。

$$C = 2.5 \times \exp(-0.86 S) \quad \dots(12)$$

(9)~(12)式より(13)式を得た。

$$n = 100 \times \exp(-0.0145T) + 2.5 \times \exp(-0.86 S) \quad \dots(13)$$

表1に示した試料1、2の速度定数Kについて、lnKと1/Tの関係を図24に示す。図24を見ると、試料間での違いがあり、直線とは言いがたいが、全データを直線で近似した。その結果、速度定数Kを温度の関数として(14)式を得た。

$$K = 9.65 \times 10^{10} \cdot \exp(-14700/T) \quad \dots(14)$$

4.2.1.4 反応1の酸化速度式

前述に示したように、試料3と、試料1及び2について酸化の速度をそれぞれ表すことができた。

比表面積 $2.24\text{m}^2/\text{g}$ の試料 3 については、初期の酸化反応を(7)により $n=0.36$ として評価し、(8)式を得た。速度定数を温度の関数として(15)(16)式とする。

$$-\ln(1-f_1) = (K_1 t)^{n_1} \quad \dots (15)$$

$$K_1 = 8.84 \times 10^{-8} \exp(-27000/RT) \quad \dots (16)$$

f_1 と O/M の関係は、(17)式で与えられるので、これらの式を用いることにより、原料粉末の保管中の O/M は、保持時間 t と温度 T の関係で表すことができる。

$$O/M = 2 + 0.25 \cdot f_1 \quad \dots (17)$$

同様に、比表面積がより大きな試料については、試料1及び2の評価結果より、比表面積、酸化温度及び保持時間の関数として、(18)(19)(20)(21)式より O/M を表すことができる。

$$-\ln(1-f_1') = (K_1' t)^{n_1'} \quad \dots (18)$$

$$O/M = 2 + 0.25 \cdot f_1' \quad \dots (19)$$

$$n_1' = (-25.434 \cdot S + 291) \cdot \exp(-0.0154 \cdot T) \quad \dots (20)$$

$$K_1' = 9.65 \times 10^{10} \cdot \exp(-14700/T) \quad \dots (21)$$

4.2.2 反応 2 の評価

U_3O_{8-y} が析出する反応 2 についても、反応1と同様に(7)式により評価する。(7)式において $f=0$ は、 $O/M=2.25$ とした。 $f=1$ の O/M は、図 10 に示したように酸化温度の上昇に伴い減少する。図より到達 O/M と酸化温度の関係を直線で近似し、 $f=1$ のときの O/M とする。到達 O/M は、温度 T の関数として、(15)式とした。

$$[O/M]_f = -8.6277 \times 10^{-5} \cdot T + 2.357 \quad \dots (22)$$

$$[O/M]_f: \text{到達 O/M}$$

よって、 f は(16)式で与えられる。

$$f_2 = (O/M - 2.25) / ([O/M]_f - 2.25) = (O/M - 2.25) / (-8.6277 \times 10^{-5} \cdot T + 0.1072) \quad \dots (23)$$

(16)式を用いて(7)式よりフィティングした結果を図 25 に示す。

反応次数 n は、反応1の解析において、針状モデルの反応次数($n=0.5$)に一致することを示した。反応が、第2相の析出が支配的な場合は、球状モデルの場合 $n=3$ 、板状モデルの場合 $n=2$ 、針状モデルの場合 $n=1$ と報告されている。反応2は、 U_3O_{8-2} の析出が支配的であり、反応1の解析結果より針状モデルによって適用できると考えられるため、 $n=1$ として解析した。図 25 より $n=1$ としてフィティングし、各温度における速度定数を求めた。図 26 に $\ln K_2$ と $1/T$ の関係を示すが、図 26 より速度定数 K_2 を温度の関数として(24)式を得た。

$$K_2 = 8425 \times \exp(-19200 \cdot RT) \quad \dots (24)$$

反応2の活性化エネルギーとして、 19.2kcal/mol を得た。 UO_2 の酸化速度に関する試験では、 $\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ の反応の活性化エネルギーとして、 30.5kcal/mol と 35kcal/mol の報告がある。また、 $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7$ の酸化では、 $21.7 \sim 24.7\text{kcal/mol}$ と報告されている。

4.3 酸化評価式の適用

1:1MOX の酸化による O/M の変化は、反応1による O/M の上昇を $[\Delta O/M]_1$ 、反応 2 による O/M の上昇を $[\Delta O/M]_2$ とすると、(25)式で表すことができる。

$$O/M=2.00+[\Delta O/M]_1+[\Delta O/M]_2 \quad \dots(25)$$

$[\Delta O/M]_1$ 及び $[\Delta O/M]_2$ は、次式で与えられる。

$$[\Delta O/M]_1=0.25 \cdot f_1$$

$$[\Delta O/M]_2=(O/M)_F - 2.25) \cdot f_2$$

よって、酸化による O/M の変化は酸化プロセス1、及び2について、(26)(27)式で記述できる。

酸化プロセス1:比表面積 2.24m²/g

$$O/M=2.00+0.25(1-\exp((-K_1 \cdot t)^{0.36}))+(-8.6277 \times 10^{-5} \cdot T+0.132)(1-\exp(-K_2 \cdot t)) \quad \dots(26)$$

$$K_1=8.84 \times 10^{-8} \exp(-27000/RT) \quad \dots(16)$$

$$K_2=8425 \cdot \exp(-19200 \cdot RT) \quad \dots(24)$$

酸化プロセス2:比表面積 3.36m²/g 以上

$$O/M=2.00+0.25(1-\exp((-K_1' \cdot t)^{n_1'}))+(-8.6277 \times 10^{-5} \cdot T+0.132)(1-\exp(-K_2 \cdot t)) \quad \dots(27)$$

$$n_1'=(-25.434 \cdot S+291) \cdot \exp(-0.0154 \cdot T) \quad \dots(20)$$

$$K_1'=9.65 \times 10^{10} \cdot \exp(-14700/T) \quad \dots(21)$$

$$K_2=8425 \cdot \exp(-19200 \cdot RT) \quad \dots(24)$$

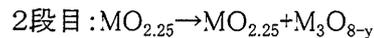
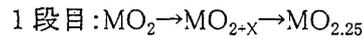
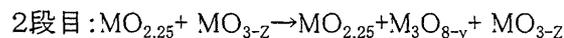
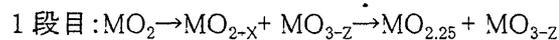
図 27 に図 5 の等速度酸化曲線を模擬するために、30℃～800℃の間を 3℃間隔で刻み、各温度で 180 秒保持した場合の酸化曲線の計算結果を示す。各試料とも、図5の実験結果と同様に、反応 1、2、3 を観察することができる。また、試料 3 に比べ、試料 1 の方が到達 O/M が低くなることもよく一致している。これは、試料1、2は、測定終了時において、反応1の酸化が終了していないために観察されている。

図 28 に 200℃の等温酸化曲線の結果を示す。横軸を対数でプロットした。比表面積の大きな試料は、初期の酸化は速いが、その後、急に遅くなる傾向がある。計算結果も図中に示すが、試験結果をうまく表している。図29に600℃の等温酸化曲線の結果を示す。同様に横軸を対数でプロットした。比表面積の大きな試料1は、試験結果とあまり一致していない。これは、反応1の酸化速度の評価は、200℃以下の低温のデータで評価したが、実験では 600℃での酸化試験の結果であり、酸化初期の MO_{3-z} の析出の形態と量に違いがあり、酸化速度に影響しているためと考えられる。

図 30 に O/M の変化を計算した結果を示す。比表面積は 5.6m²/g とした。図 30 には 70℃、100℃、150℃の変化を示した。また、プルトニウム第3開発室で取得した開缶後の時間と O/M のデータをプロットした[2]。報告書には、原料粉末の保管温度の記載はないが、原料粉の温度は、50～200℃の範囲と予想される。図 30 を見ると、100℃で保管した場合の計算結果とよく合うことがわかる。

5. おわりに

マイクロ波直接脱硝によって得られた1:1MOX 原料粉末について酸化挙動を調べた。その結果、酸化は 2 段階で起こり、比表面積によって以下のように酸化プロセスが変化することがわかった。

①酸化プロセス1 試料 3 (比表面積 2.24m²/g)②酸化プロセス2 試料1、2 (比表面積 5.59、3.86m²/g)

酸化速度を Avrami-Erofeev の式で評価した結果、反応次数 n と酸化速度は、酸化温度と比表面積によって変化した。1 段目の酸化の反応1については、 $\text{MO}_2 \rightarrow \text{MO}_{2.25}$ の酸化の場合は、反応次数は $n=0.36 \pm 0.08$ であり、 $\text{MO}_2 \rightarrow \text{MO}_{2.25} + \text{MO}_{3-z}$ の反応の場合は酸化温度により反応次数が変化し、 $n=0.09 \sim 0.61$ の範囲である。2 段目の酸化は、反応次数 $n=1$ とした。また、 $\text{MO}_2 \rightarrow \text{MO}_{2.25}$ の酸化の活性化エネルギーとして 27.0kcal/mol を、 M_3O_{8-y} の析出の活性化エネルギーとして、19.2kcal/mol を得た。

原料粉末の酸化時の O/M の変化を原料の比表面積、保持温度、保持時間で表す式を作成し試験結果を良く表すことができるのを確認した。原料粉末の酸化速度を評価するのに有効と考えられる。

参考文献

- [1] R.Eichler, et al.: "The Variables to Influence the Temporal Drift of Stoichiometry in FBR Mixed Oxide Fuel" , Journal of Nuclear Materials 124,p.9,(1984)
- [2] 久芳明慈, 他: "MOX ペレット製造工程における O/M ドリフト確認試験報告書-MH 粉末使用時の原料調整工程における MOX 粉末の O/M ドリフトの評価-", PNC ZN 8410 97-047,(1997)
- [3] M.Iwasaki,N.Ishikawa:"Air-Oxidation of UO₂ Pellets at 800 And 900°C" ,Journal of Nuclear Materials 36,p.116,(1970)
- [4] D.A.Dominey: "Oxidation of UO₂ by Oxygen at 66°C and 80°C" , J. Inorg. Nucl. Chem,vol.30,p.1757,(1968)
- [5] G.D.White, et al.: "Oxidation of UO₂ at 150 to 350°C" ,PNLSA11124
- [6] J.S.Anderson, et al.: "The Oxides of Uranium.PartVII.The Oxidation of Uranium Dioxide." ,J.Chem.Soc.,p.3946,(1955)
- [7] Y.Saito: "Oxidation Process and Reactivity of Uranium Dioxide" ,Proc.US-Japan Joint Seminar on Defects and Diffusion in Solids,Tokyo,October 4-6,p.33,(1976)
- [8] U.Benedict,C.Sari: "Studies on the Ternary System UO₂-U₃O₈-PuO₂" ,EUR 4136e,(1970)
- [9] J.Sestak: "The study of Heterogeneous Processes by Thermal Analysis" , Thermochemica Acta,7,p.333,(1973)
- [10] J.Burke: The Kinetics of Phase Transformations in Metals ,Pergamon Press Ltd,(1965)
- [11] H.Ohashi, et al.: "Oxidation of Uranium Dioxide" ,Journal of Nuclear Science and Technology,vol.11,No.10,p.445,(1974)
- [12] S.Aronson, et al.: "Kinetic Study of the Oxidation of Uranium Dioxide" , Journal of Chemical Physics,vol.27,No.1,p.137,(1957)
- [13] P.E.Blackburn, et al, Journal of Physical Chemistry,62,p.902,(1958)
- [14] K.B.Alberman,J.S.Andersen: "The Oxides of Uranium" ,J.Chem.Soc.,S303,(1949)
- [15] P.Perio: "L'oxydation de UO₂ a basse temperatura" Bull.Soc.Chem.France,20, p.256,(1953)
- [16] I.Stamenkovic,M.M.Ristic,Keram.Zeit,16,p.561,(1964)
- [17] A.S.Bayoglu, R.Lorenzelli: "Oxygen Diffusion in fcc Fluorite Type Nonstoichiometric Nuclear Oxides MO_{2±x}" ,Solid State Ionics 12,p.53,(1984)

表1 各試料のnとk

試料 No.	比表面積 (m^2/g)	格子定数 (\AA)	試験温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応次数: n	速度定数: k
1	5.59	5.4176	100	0.47	2.46×10^{-6}
			125	0.32	6.63×10^{-6}
			150	0.24	2.40×10^{-5}
			175	0.16	2.85×10^{-4}
			200	0.09	2.51×10^{-2}
2	3.86	5.4217	100	0.61	7.58×10^{-7}
			150	0.37	2.57×10^{-5}
			200	0.14	2.19×10^{-3}
3	2.24	5.4233	100	0.34	7.26×10^{-8}
			150	0.44	1.54×10^{-5}
			200	0.29	2.48×10^{-4}

表2 活性化エネルギーの比較

形態	試料	活性化エネルギー (kcal/mol)	試験温度 (°C)	文献
原料粉末の 酸化	1:1MOX	27.0	100~200	実験結果
	UO ₂	26.3±1.5	160~350	[12]
		24.5	175~275	[7]
		27.0	100~175	[14]
酸素の拡散 (焼結体)	UO ₂	21.5~28.0	170~275	[15]
	UO _{2+x}	21	400~900	[16]
	MO _{2+x}	17.5	400~1000	[17]
	MO _{2-x}	13.0	625~1000	

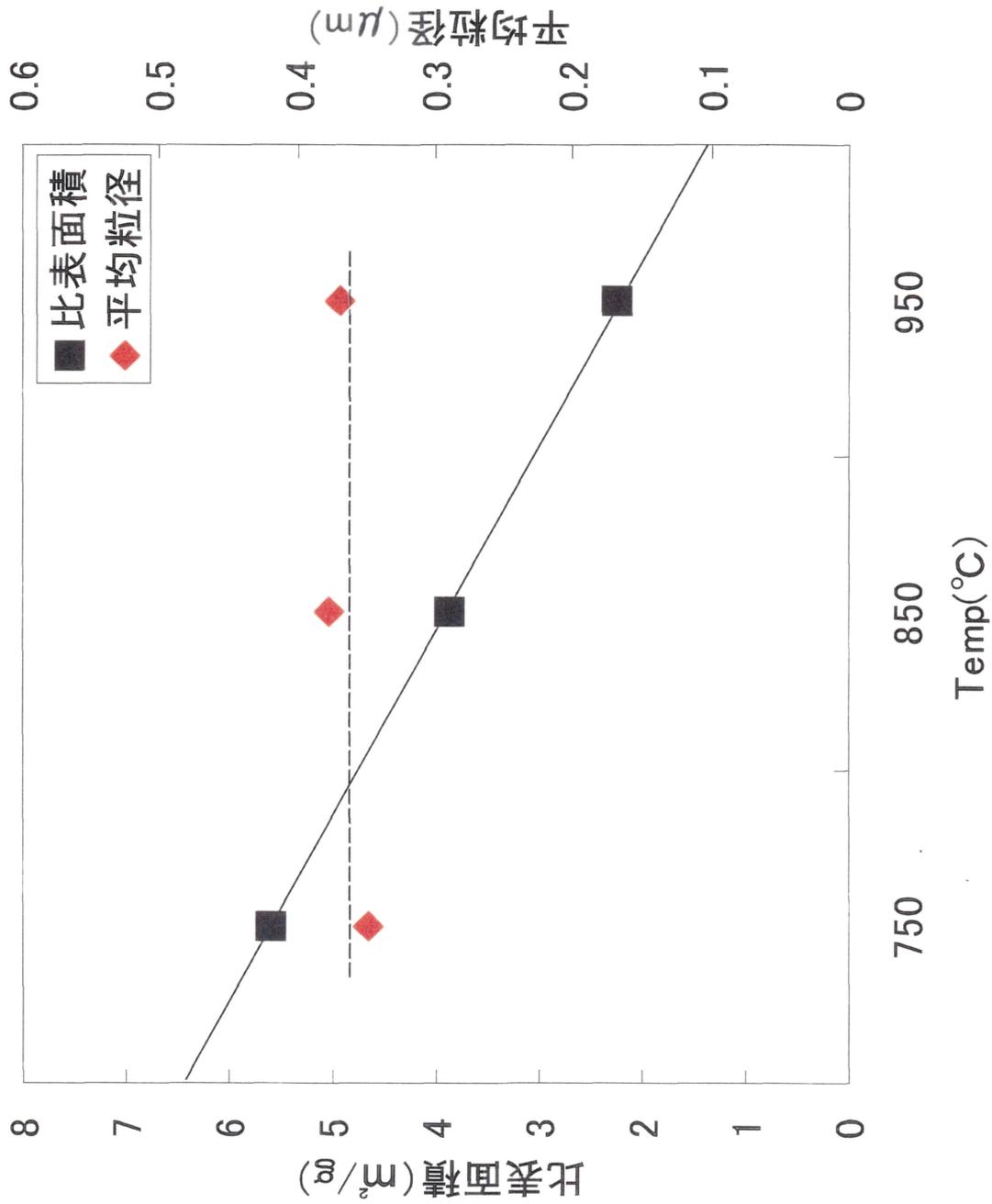
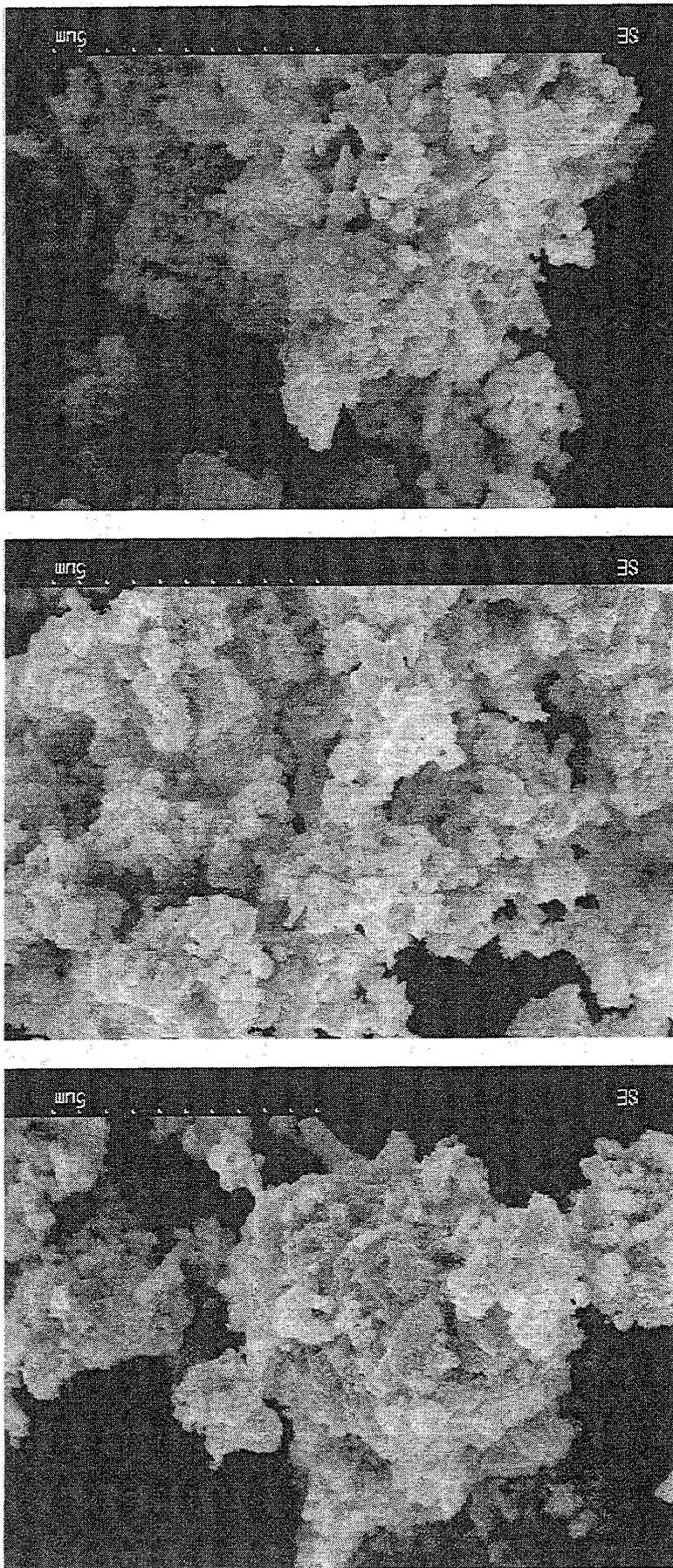


図1 比表面積、平均粒径と熱処理温度の関係



5 μ m

試料3

試料2

試料1

図2 SEM写真(原料粉)

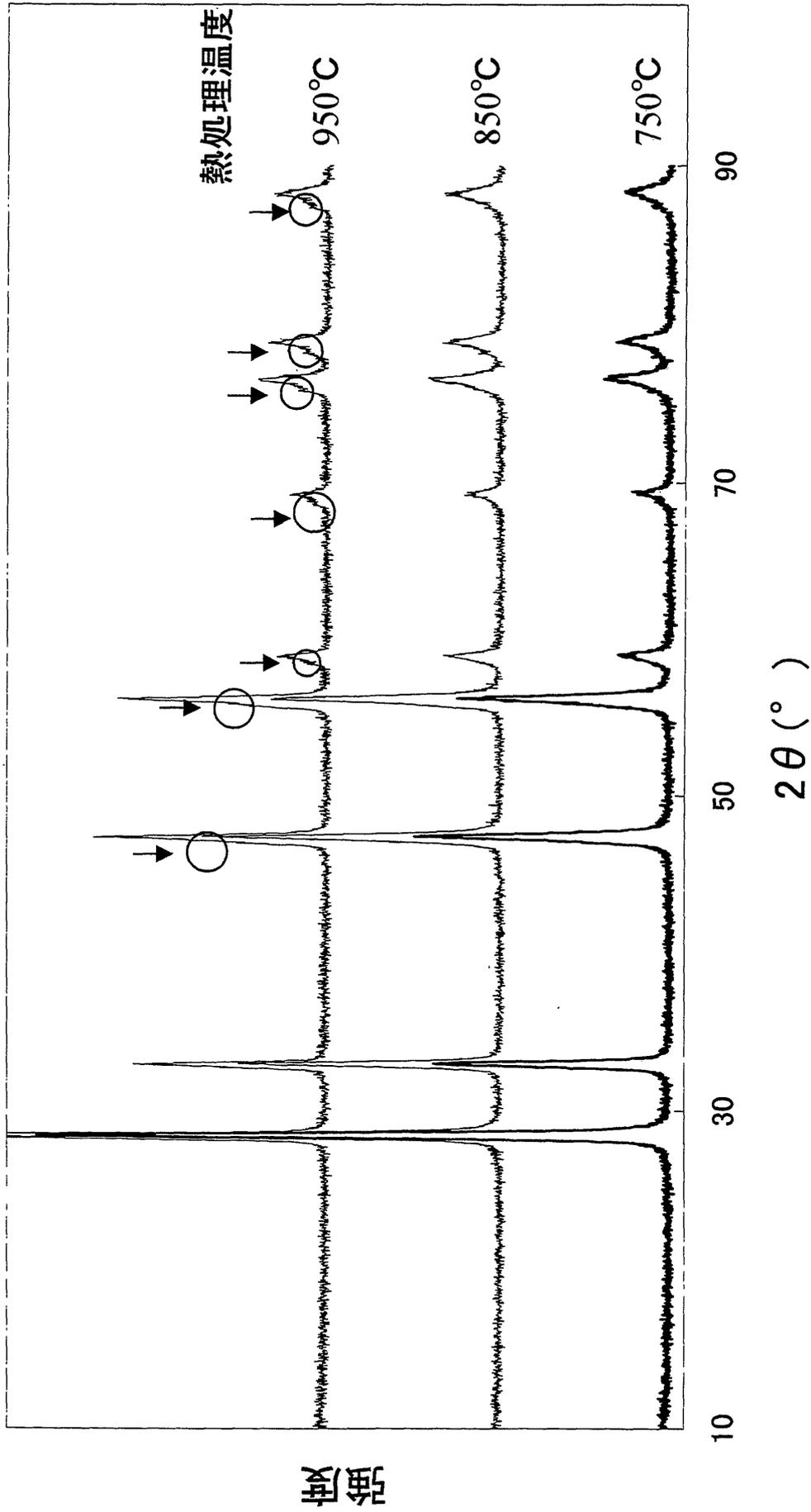


図3 原料粉のX線回折パターン

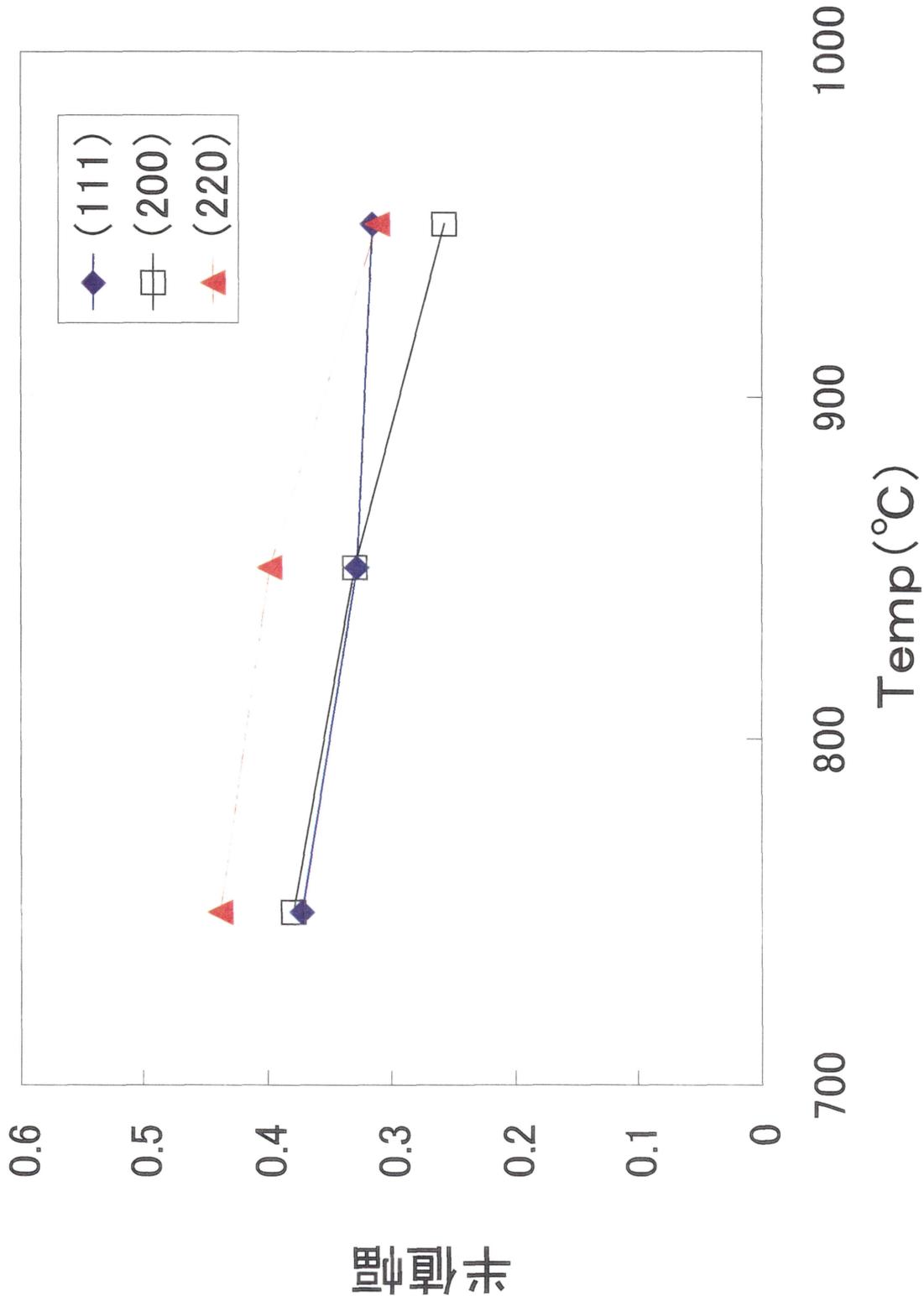


図4 X線回折パターンの半値幅

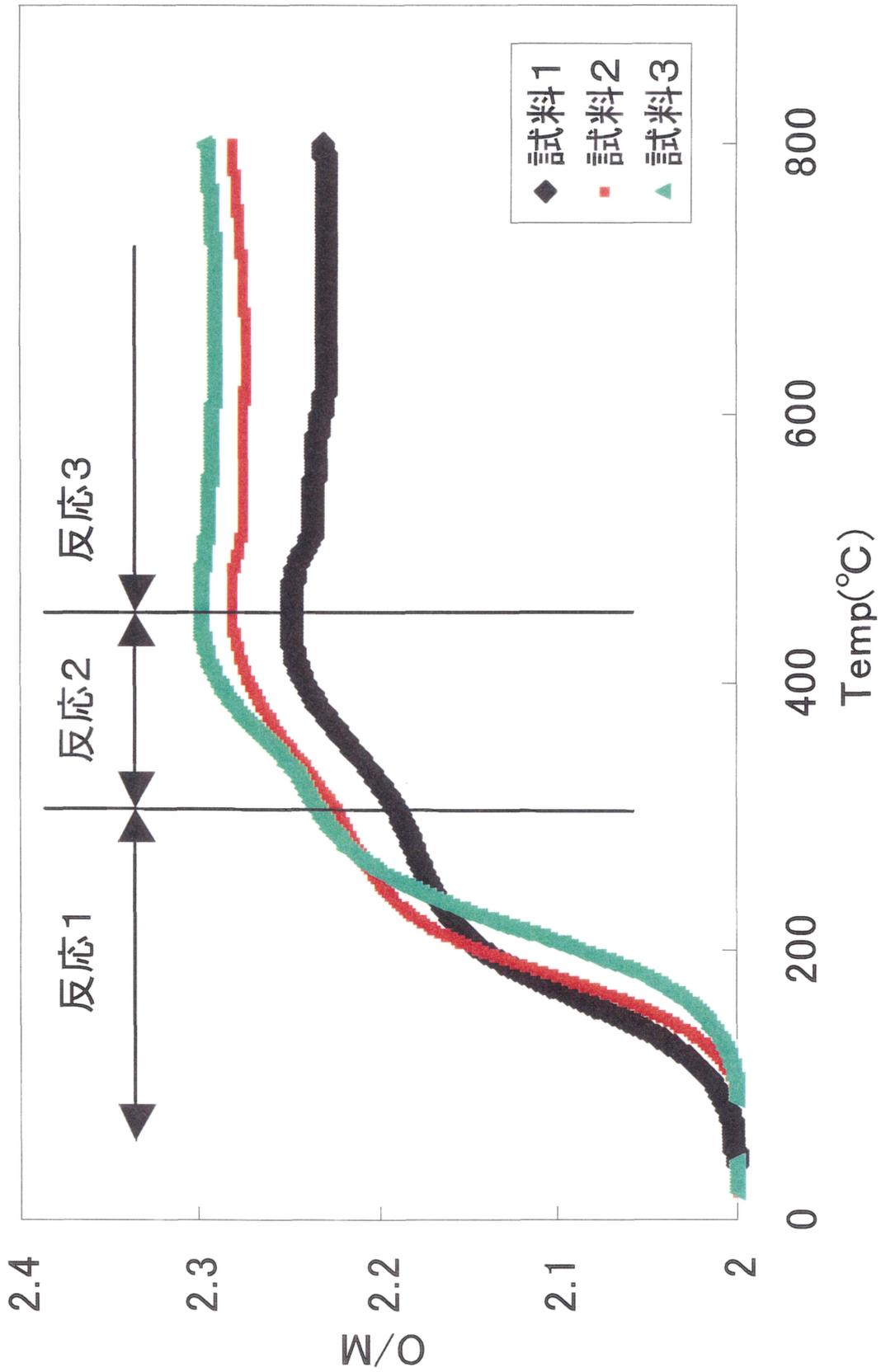


図5 等速度昇温酸化試験結果

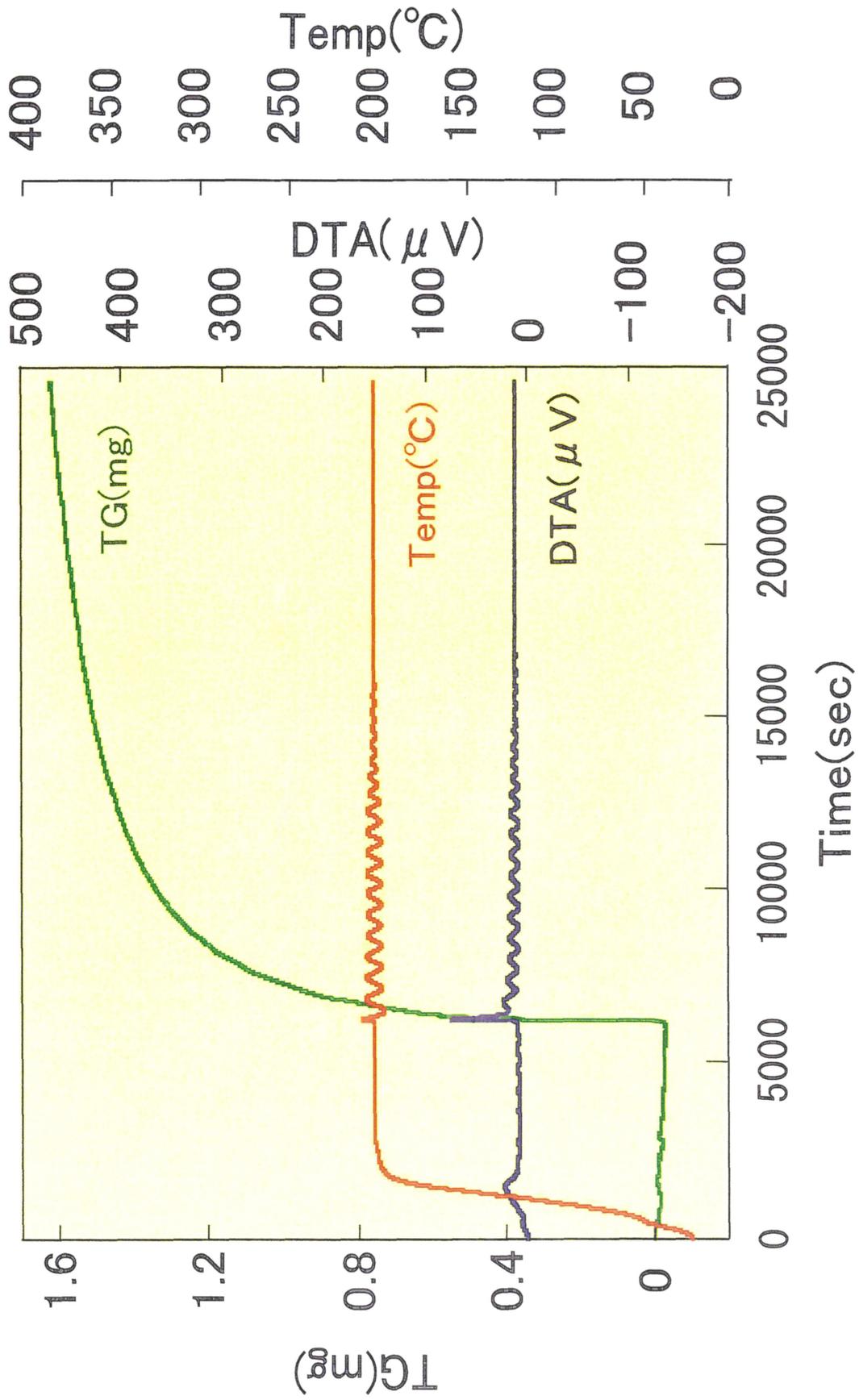


圖6 TG-DTA曲線

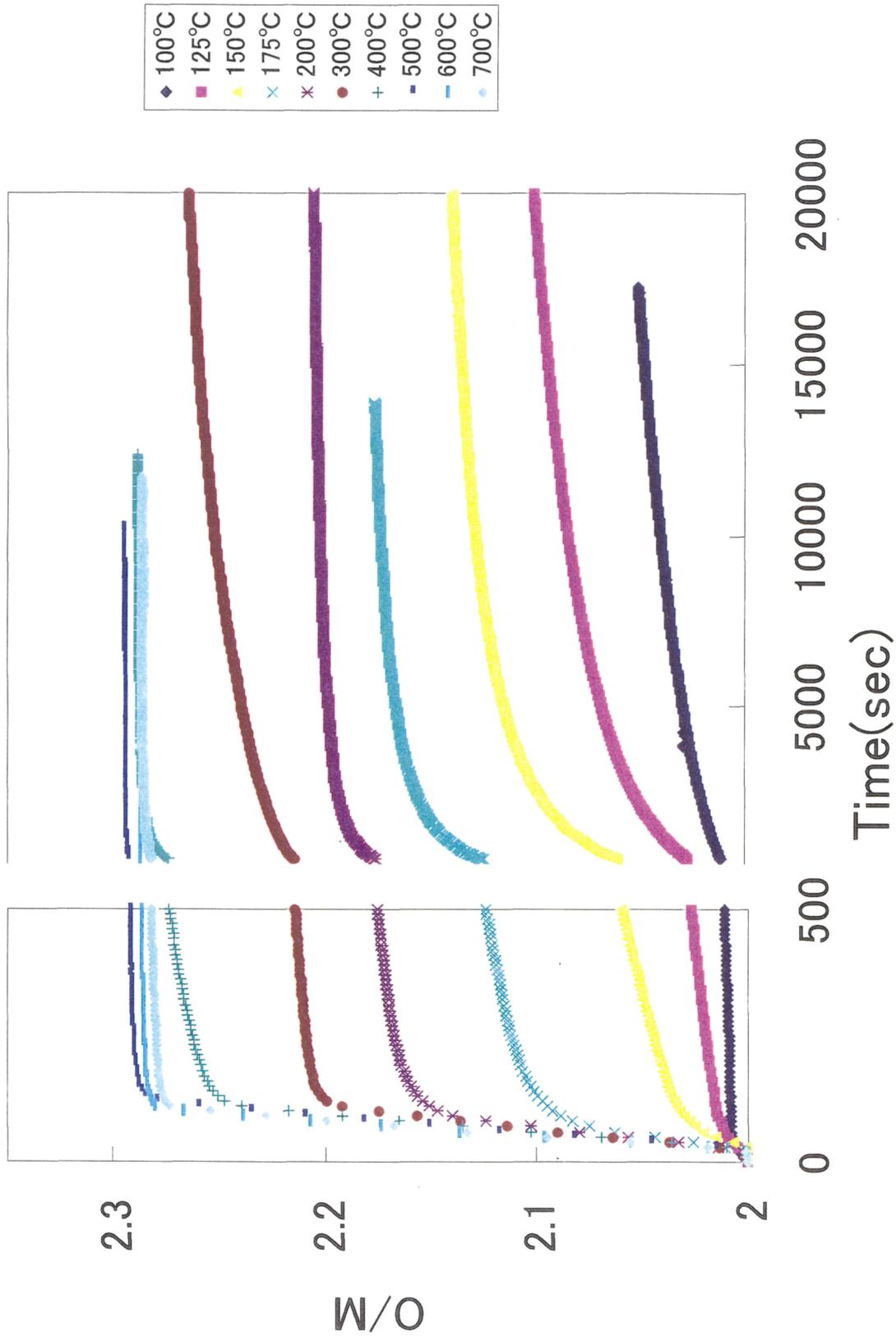


図7 等温酸化曲線(試料1)

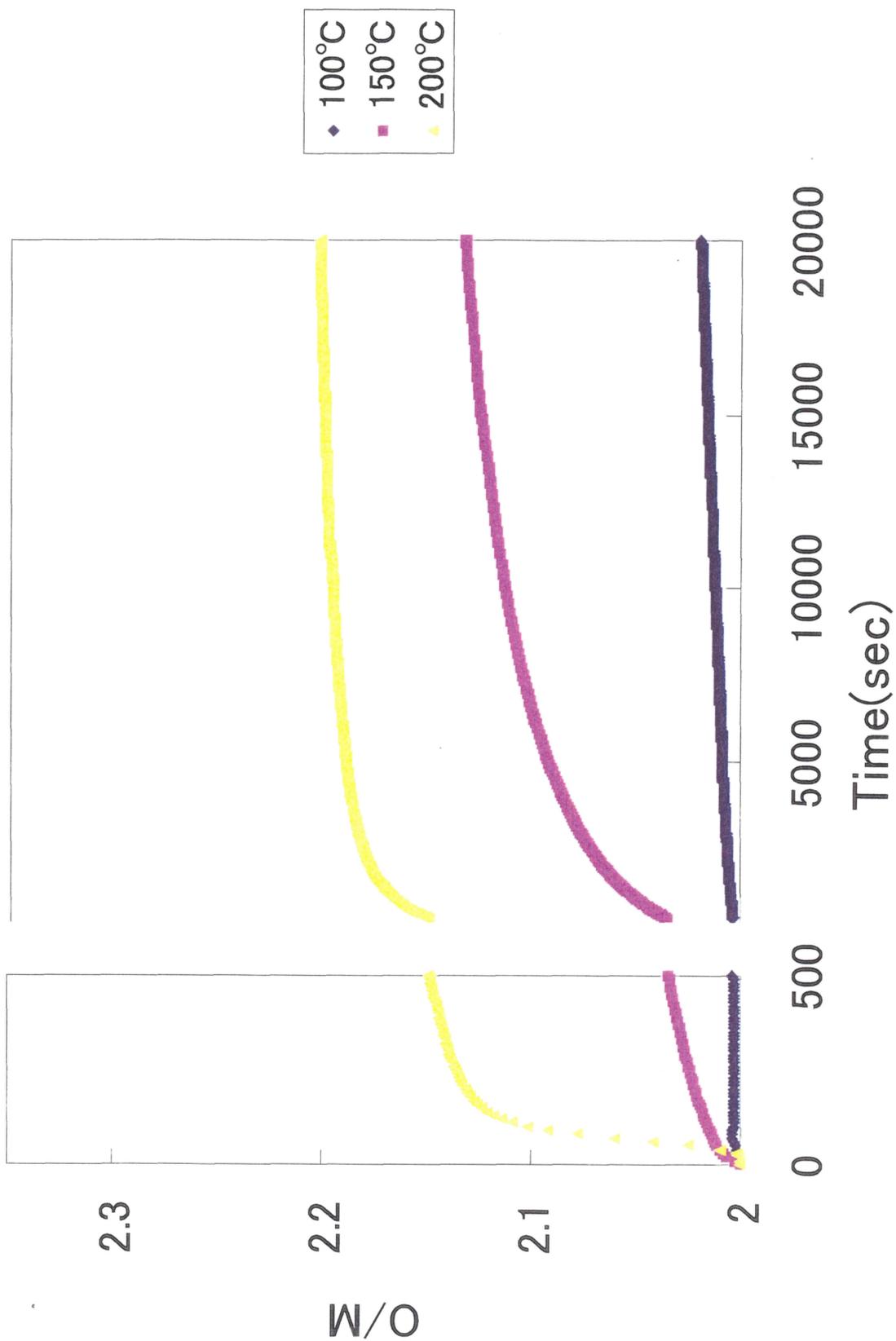


図8 等温酸化曲線(試料2)

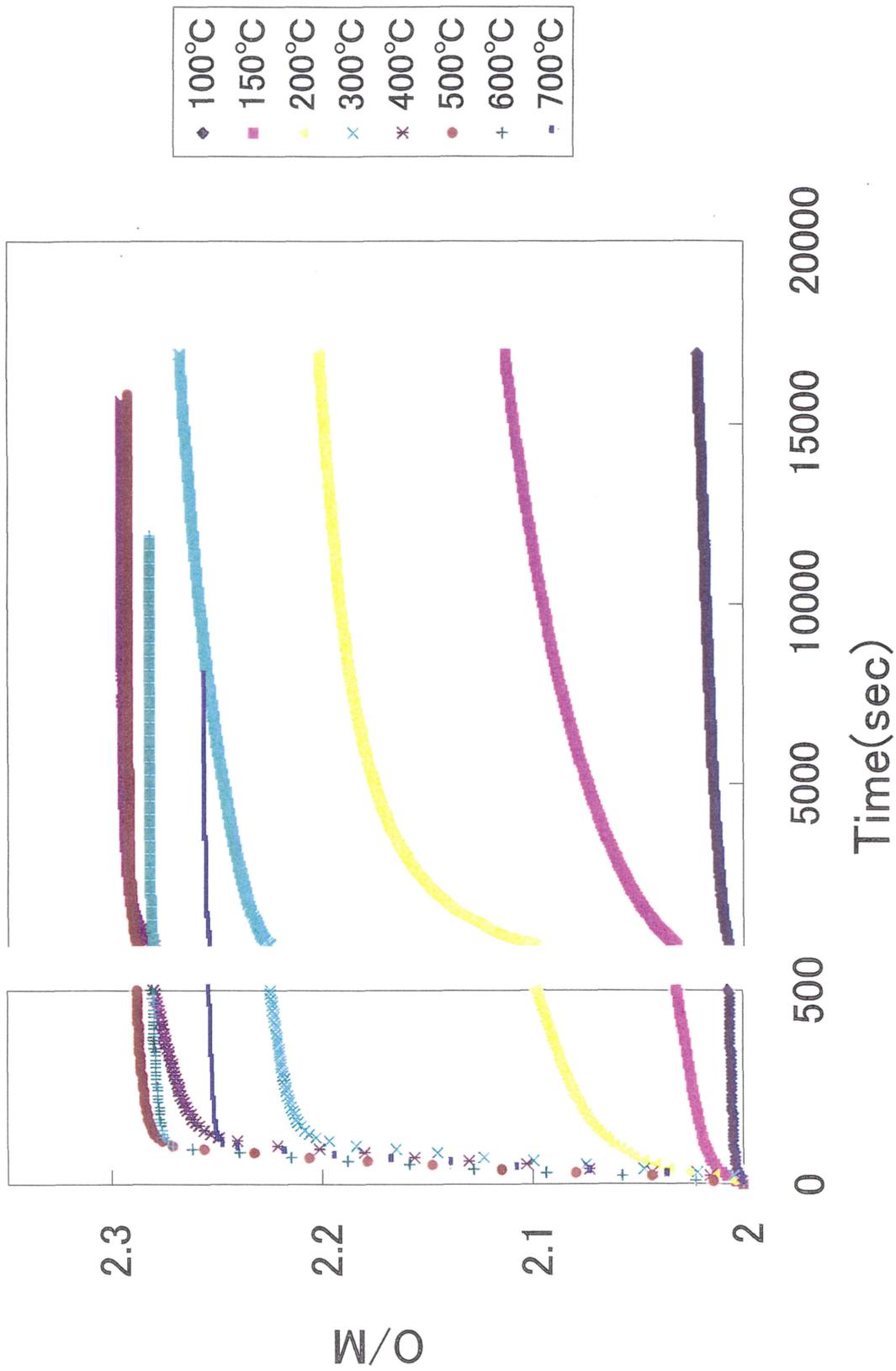
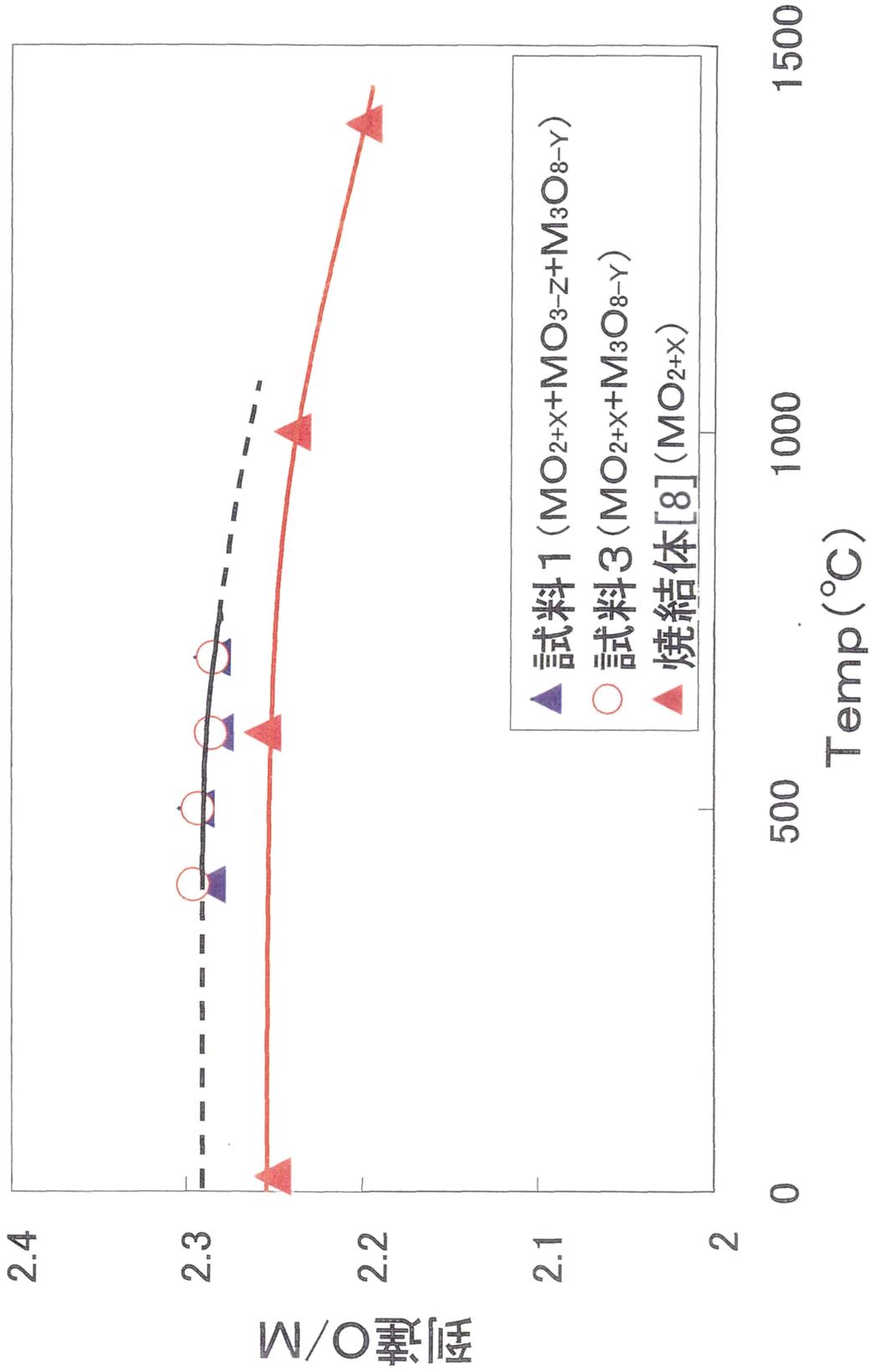


图9 等温酸化曲线(试料3)



[8] U.Benedict, C.Sari, EUR 4136e(1970)

図10 測定温度と到達O/Mの関係

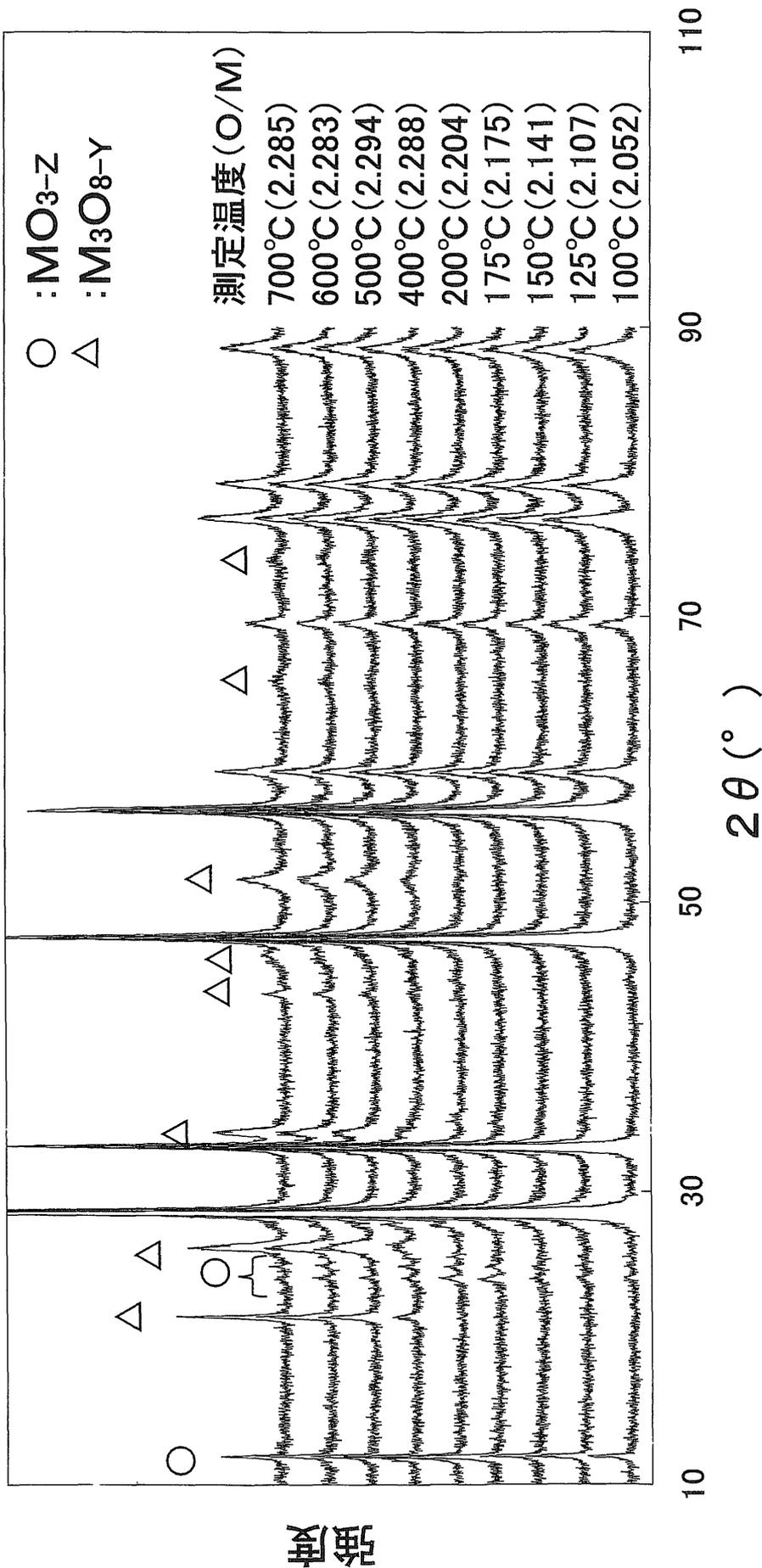


図11 測定後試料のX線回折パターン(試料1)

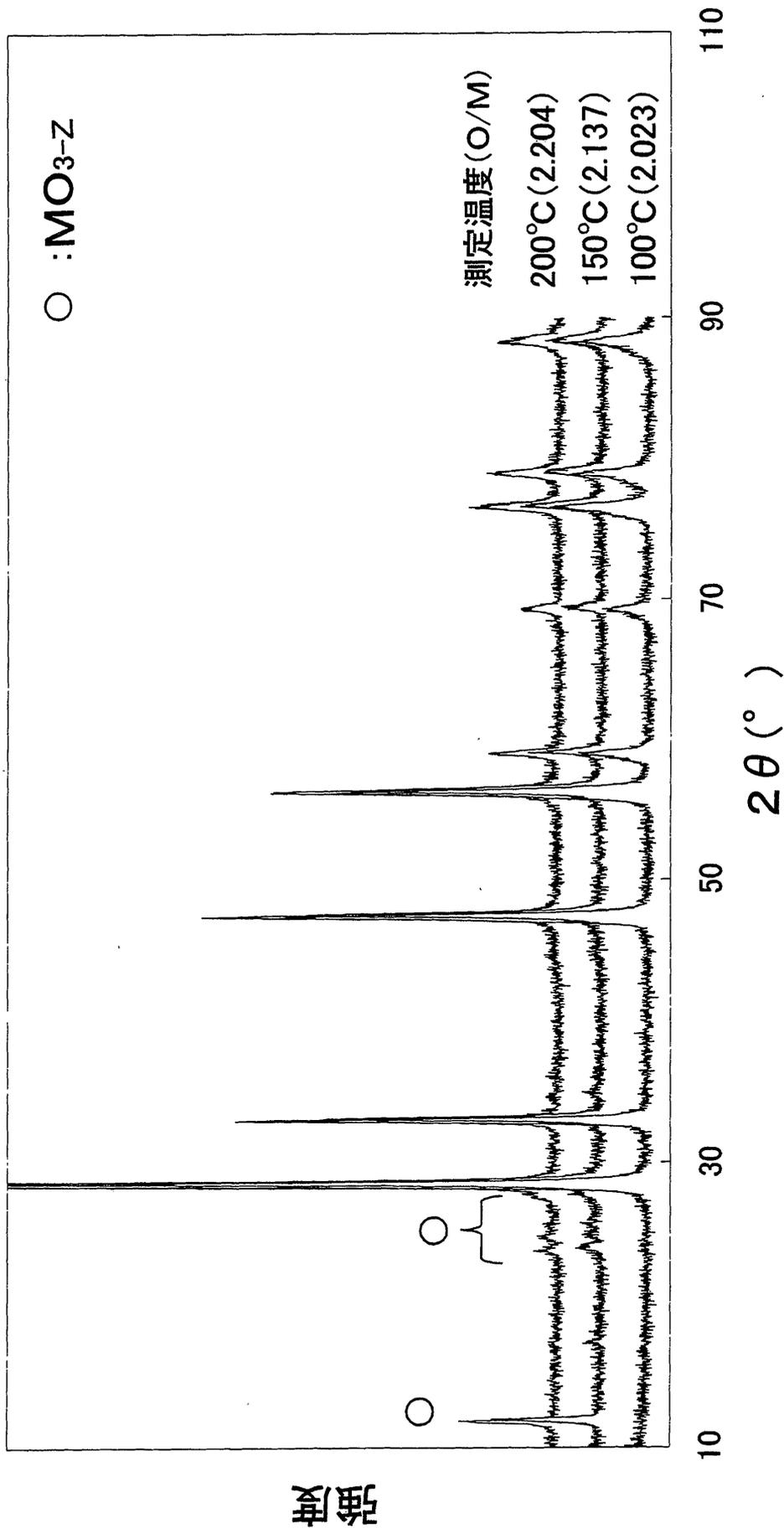


図12 測定後試料のX線回折パターン(試料2)

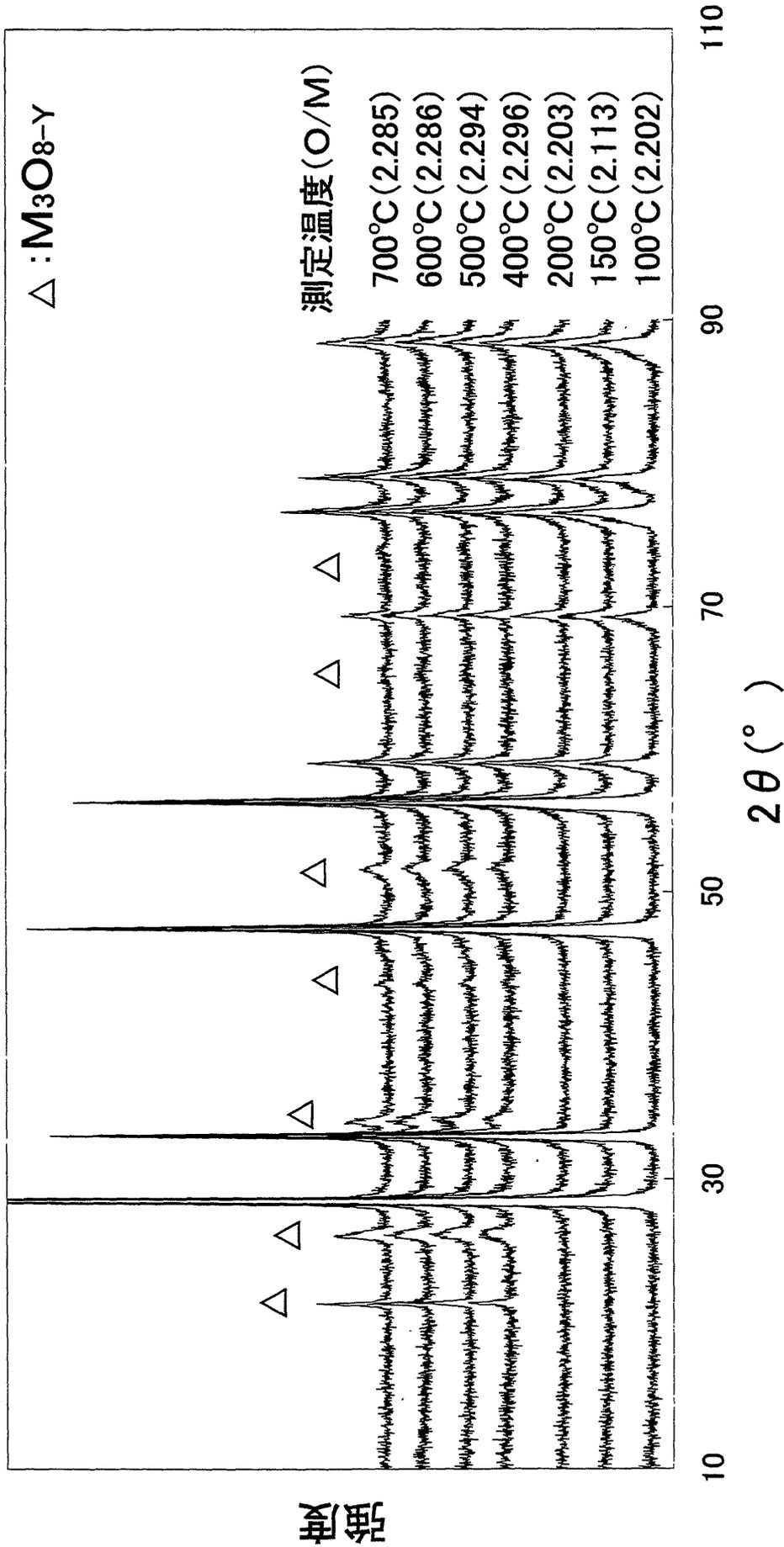


図13 測定後試料のX線回折パターン(試料3)

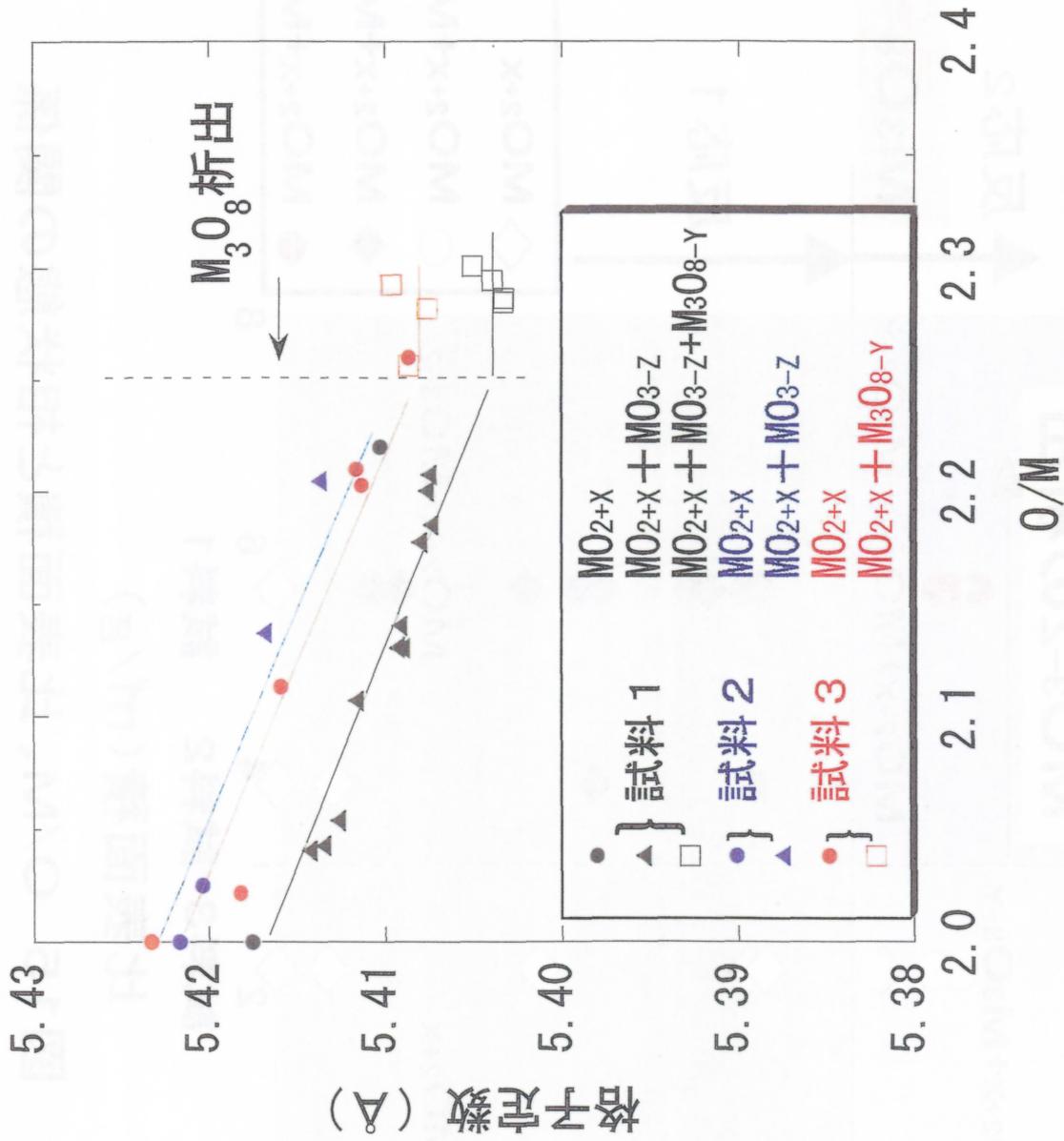


図14 格子定数とO/M

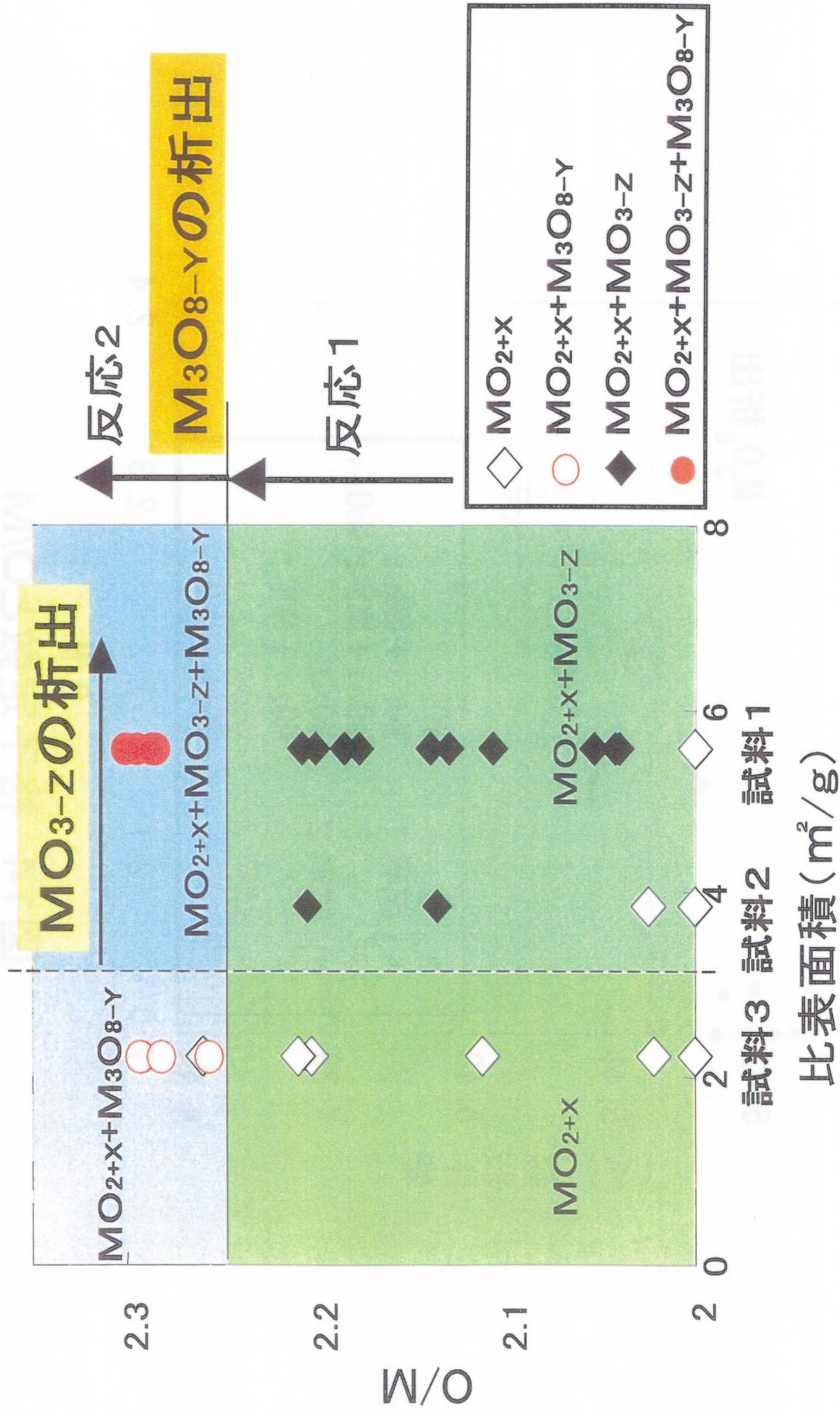


図15 O/M、比表面積と相状態の関係

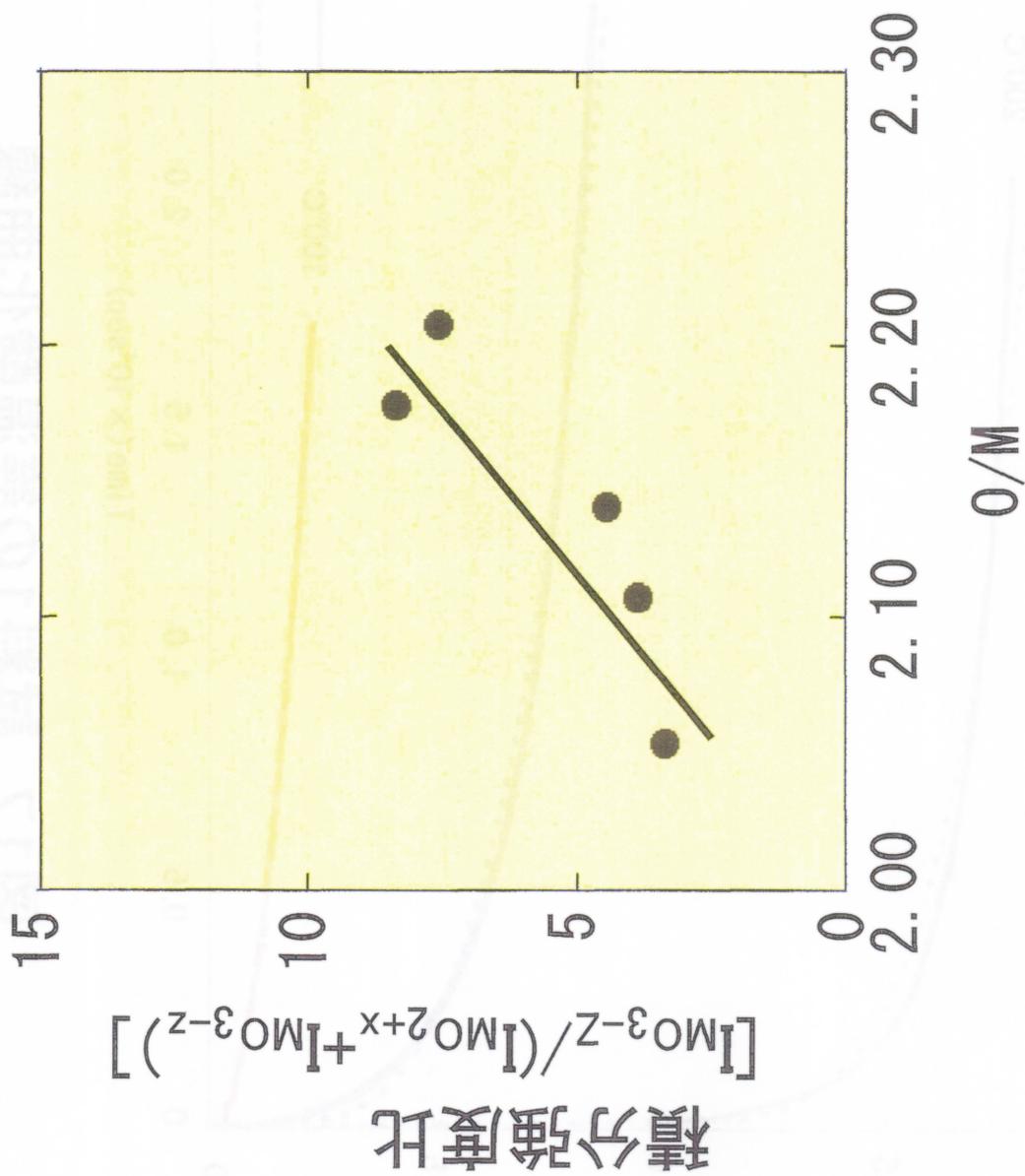


図16 試料1の MO_{3-Z} の存在割合とO/Mの関係

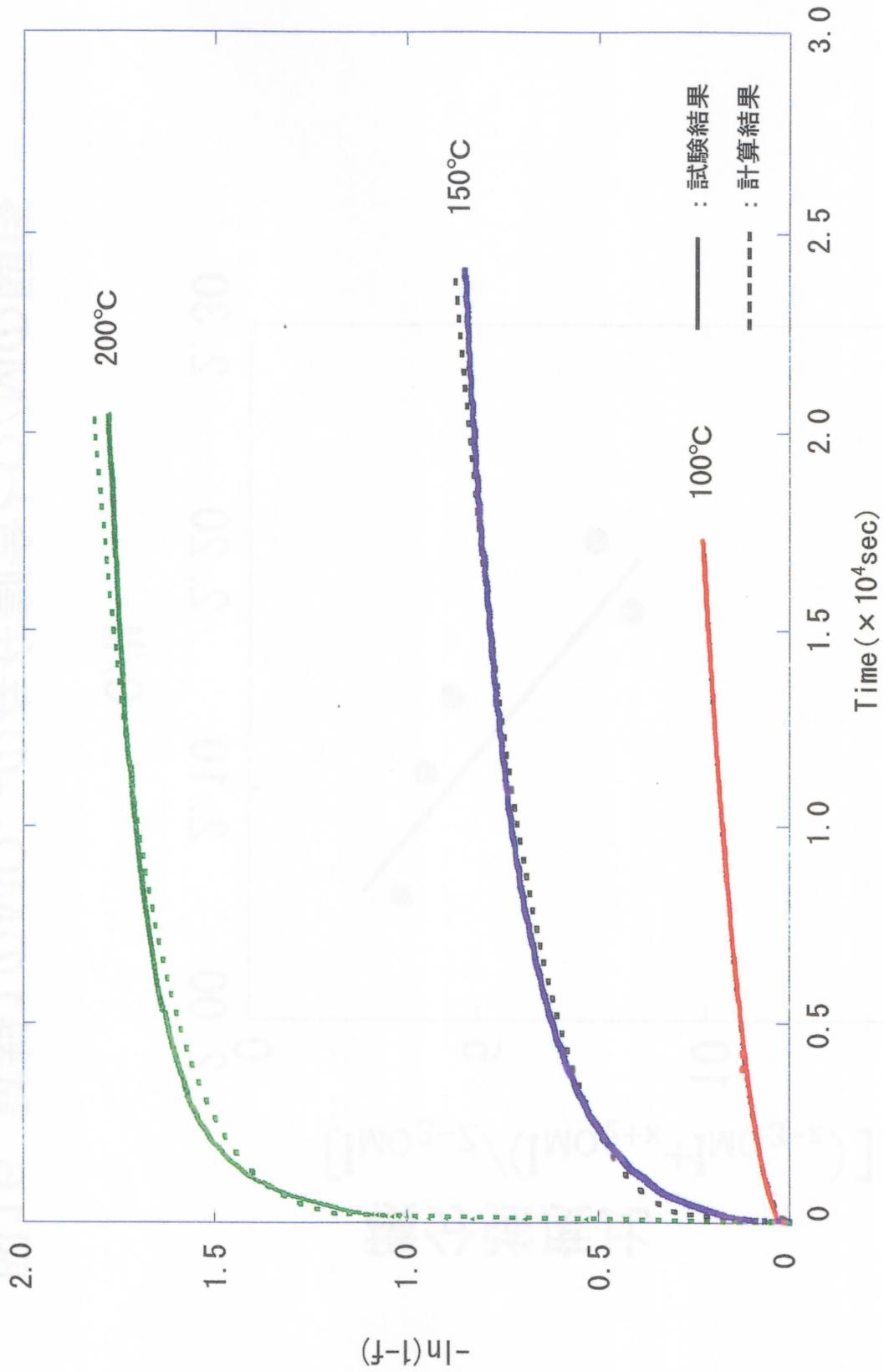


図17 試料1の等温酸化曲線

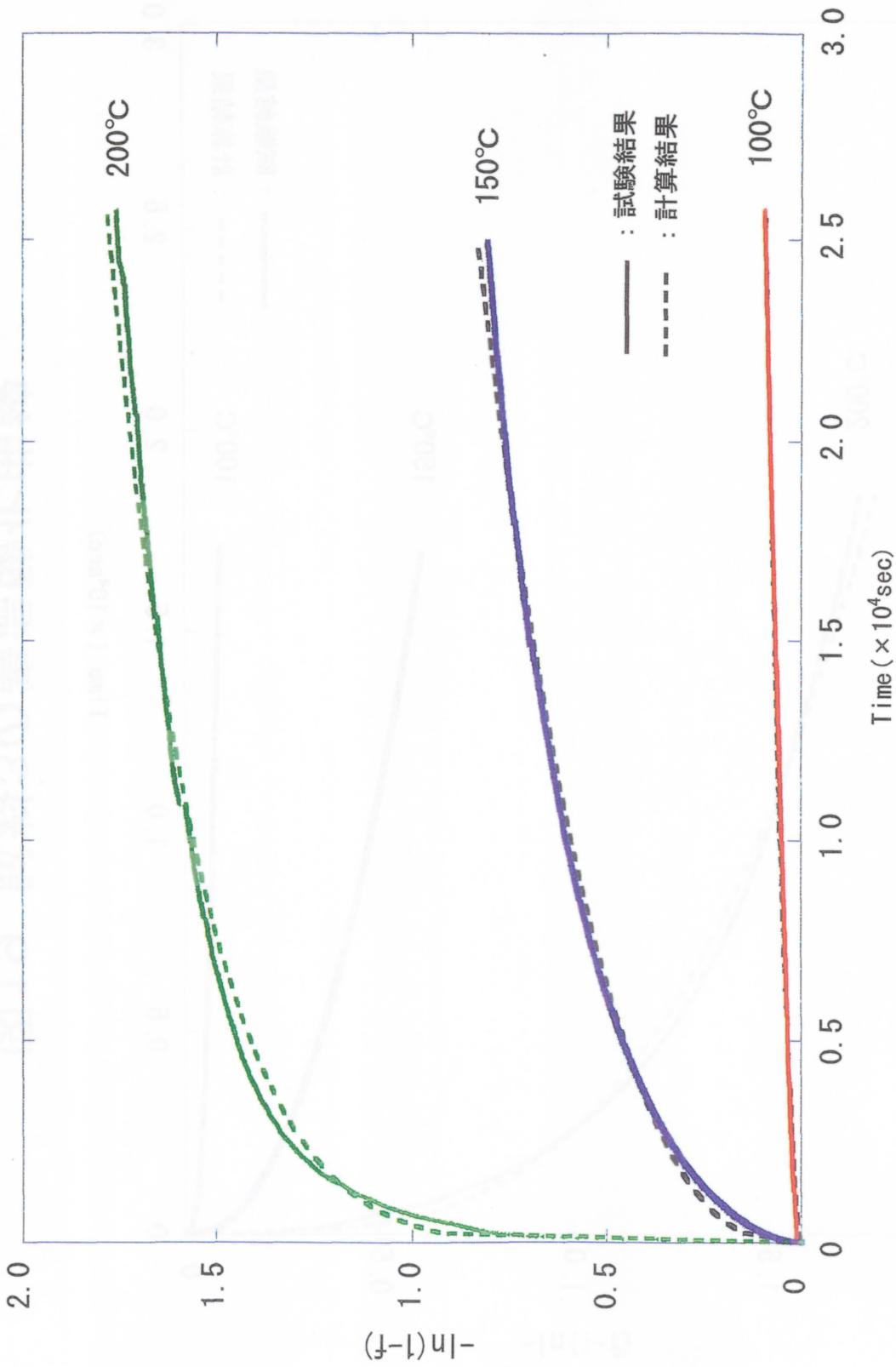


図18 試料2の等温酸化曲線

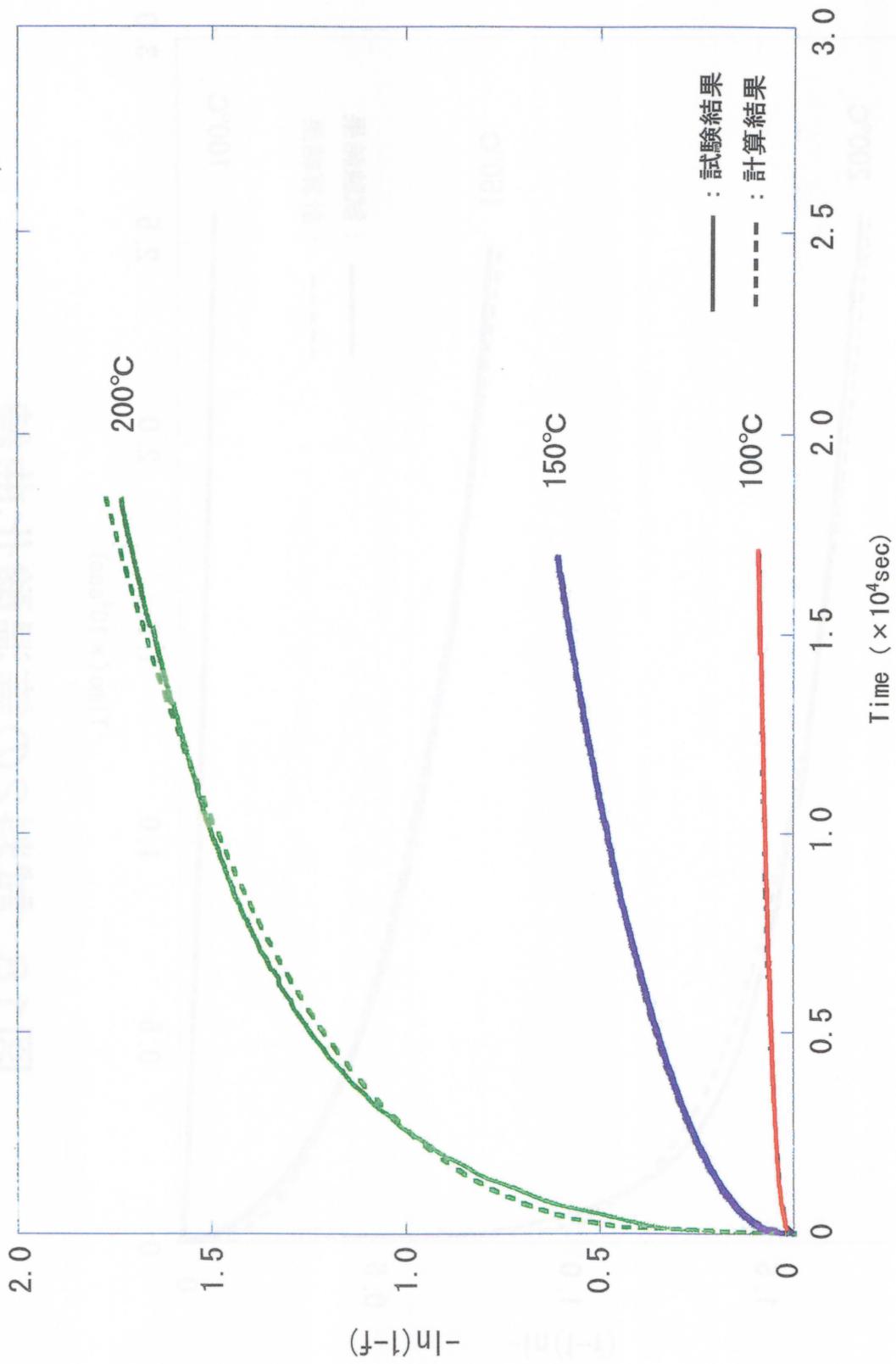


図19 試料3の等温酸化曲線

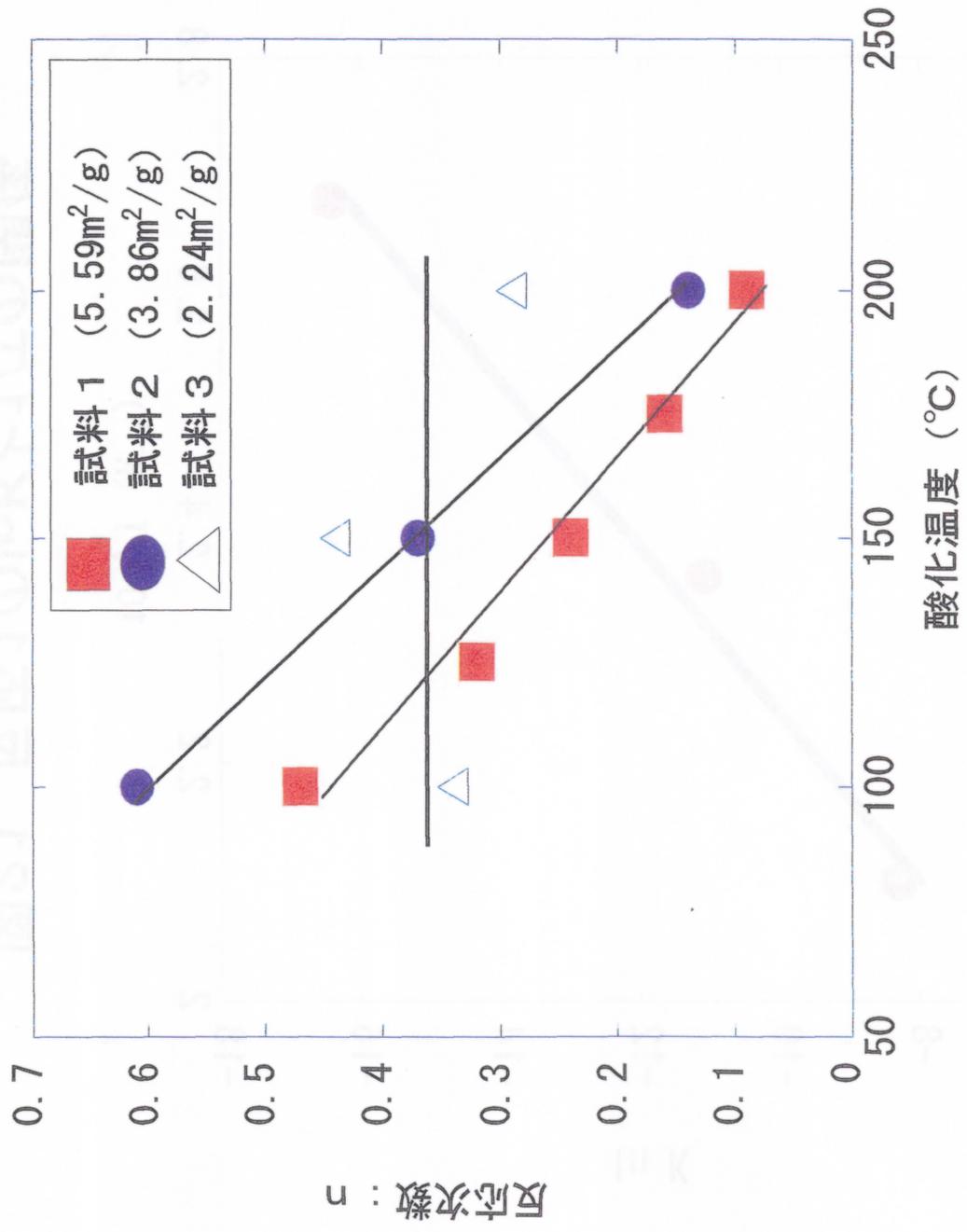


図20 反応次数と酸化温度

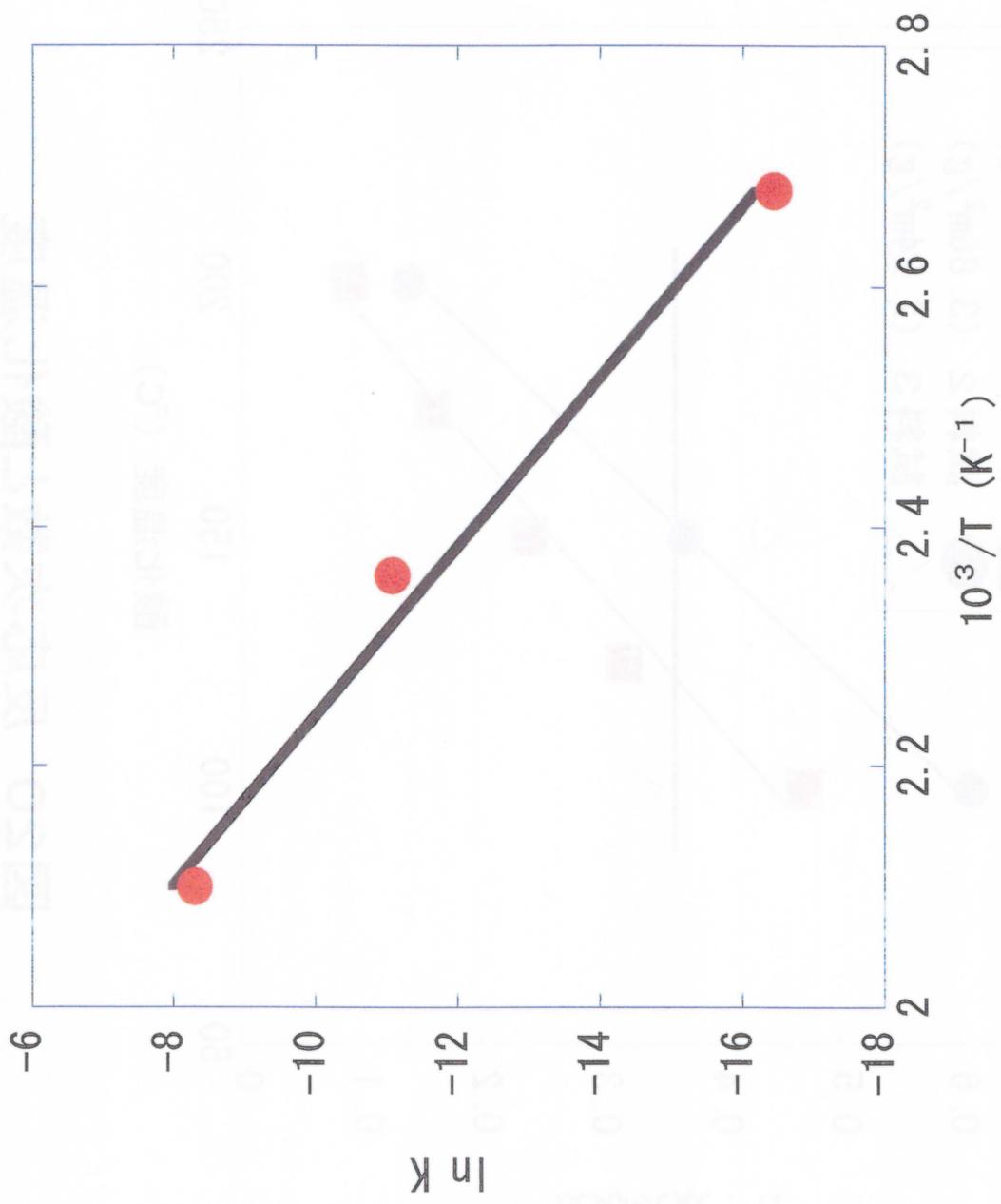


図21 反応1の $\ln K$ と $1/T$ の関係

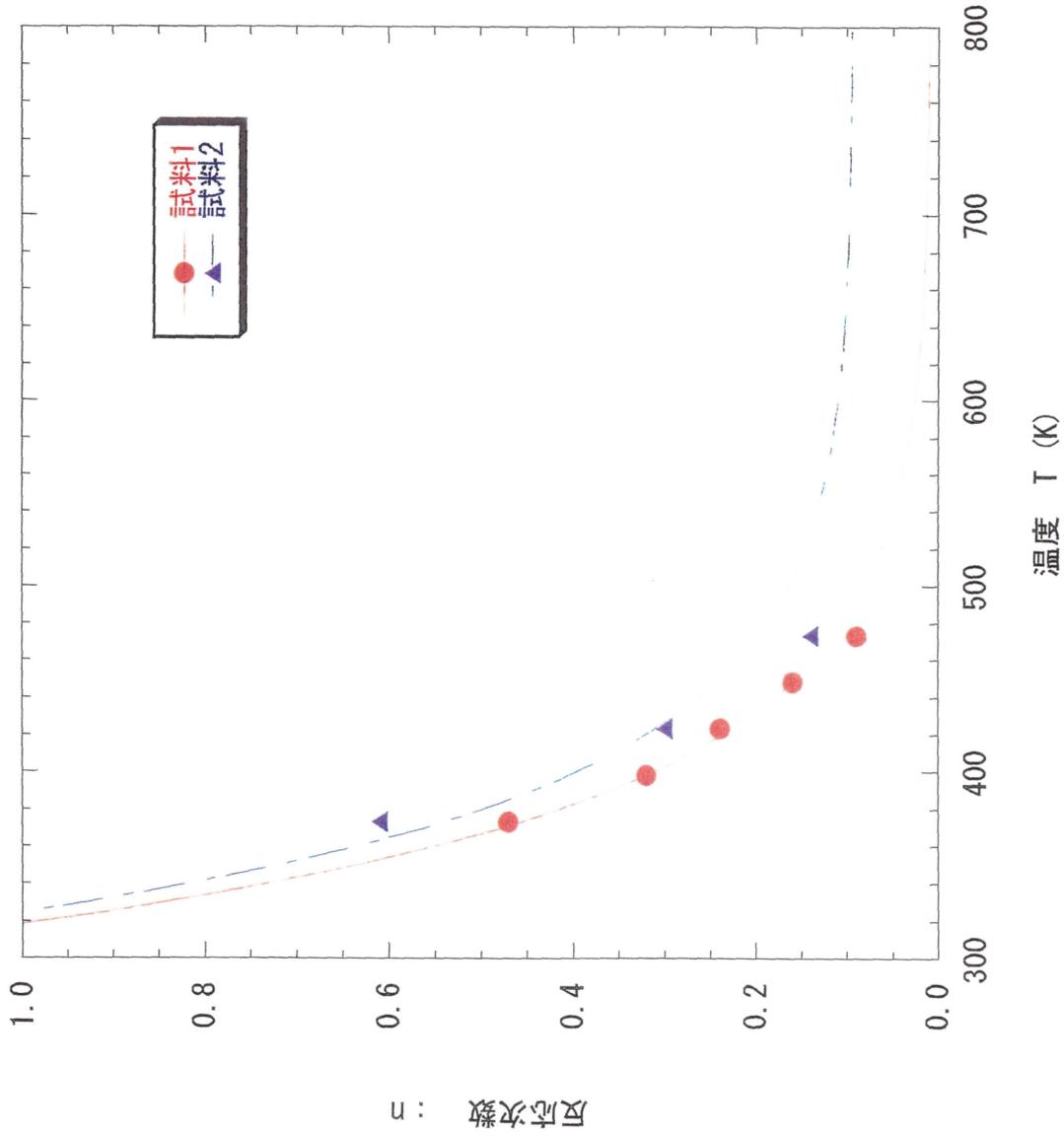


図22 反応次数nと温度の関係

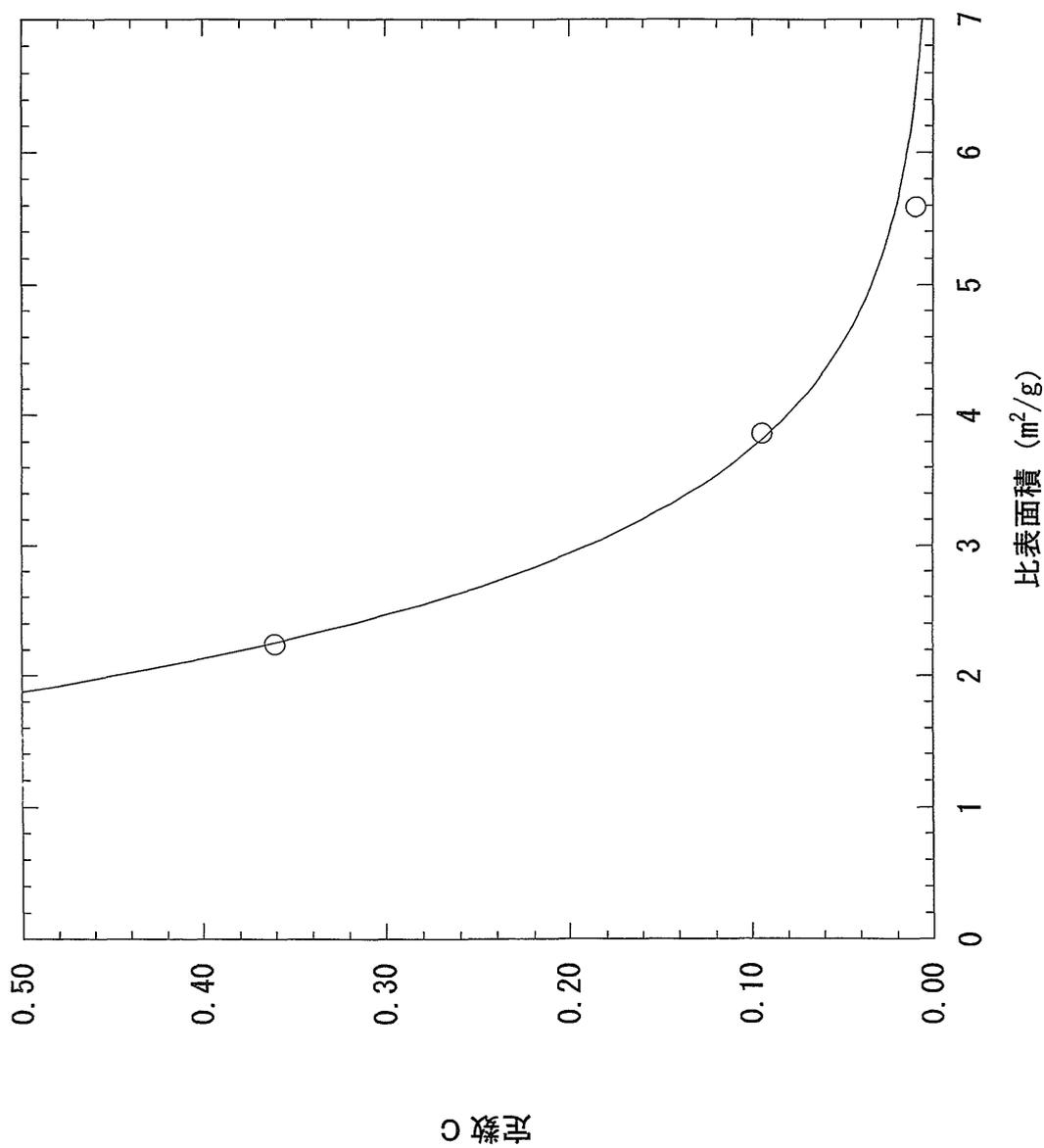


図23 定数Cと比表面積の関係

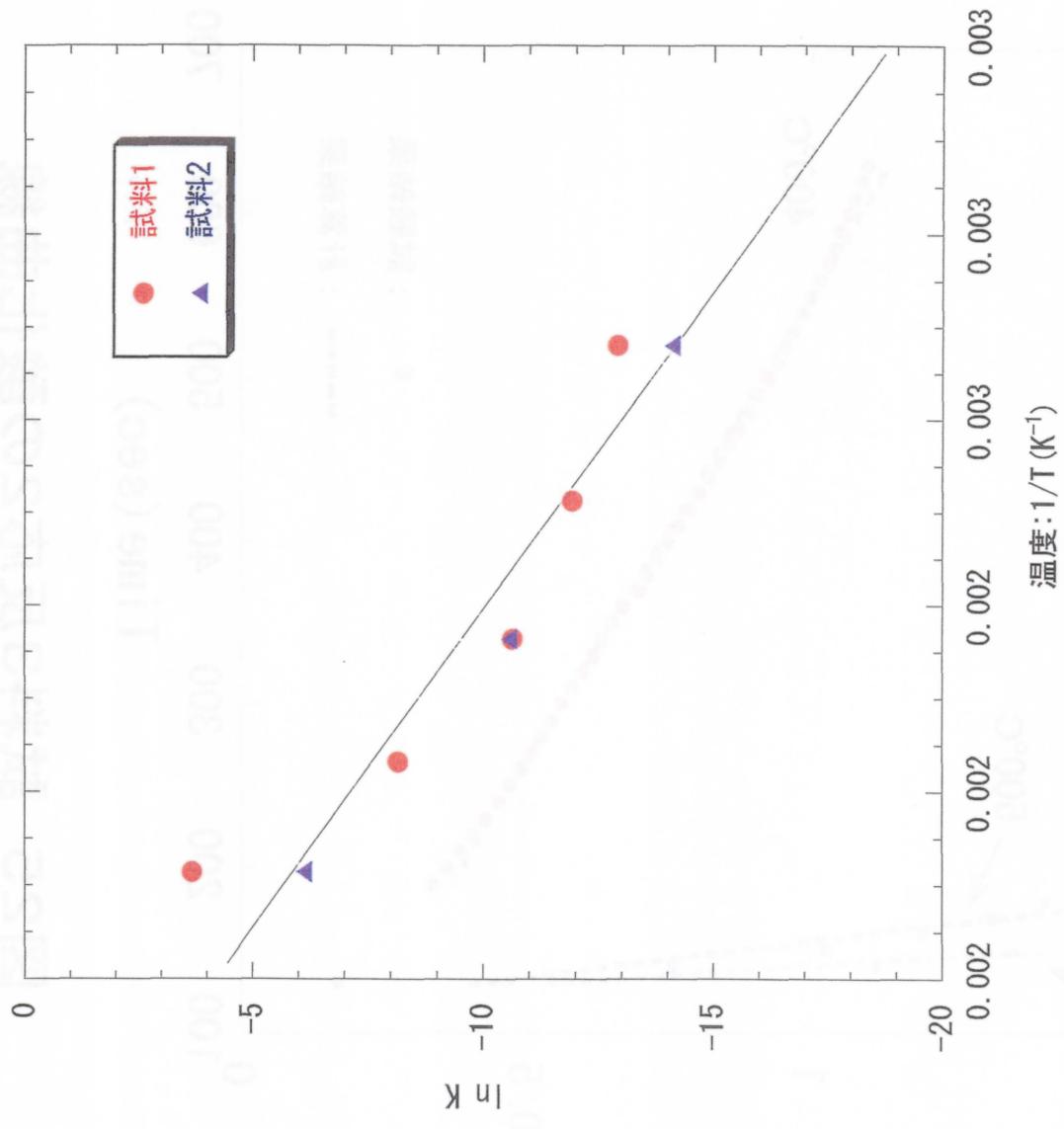


図24 $1/T$ と $\ln K$ の関係

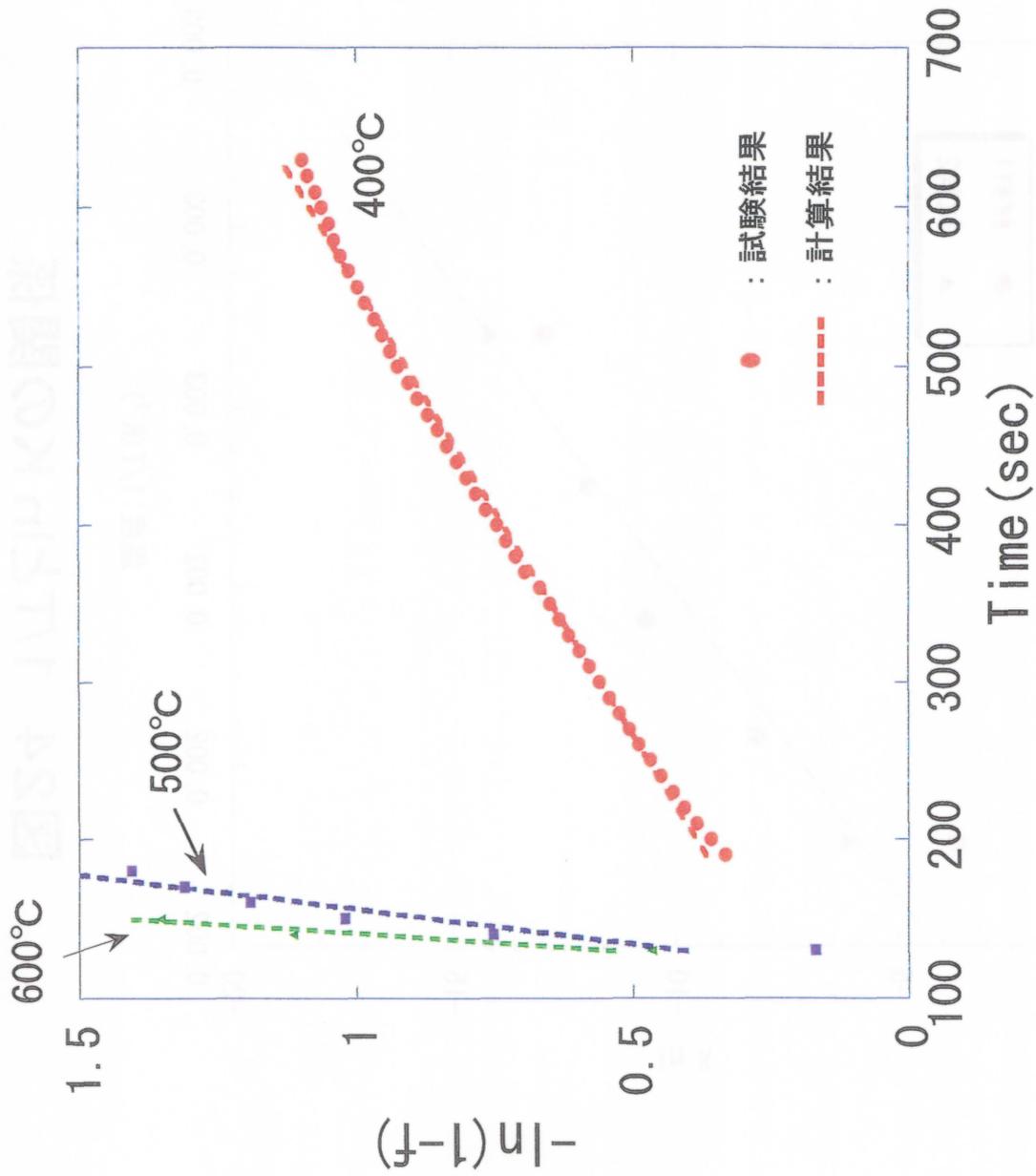


図25 試料3反応2の酸化曲線

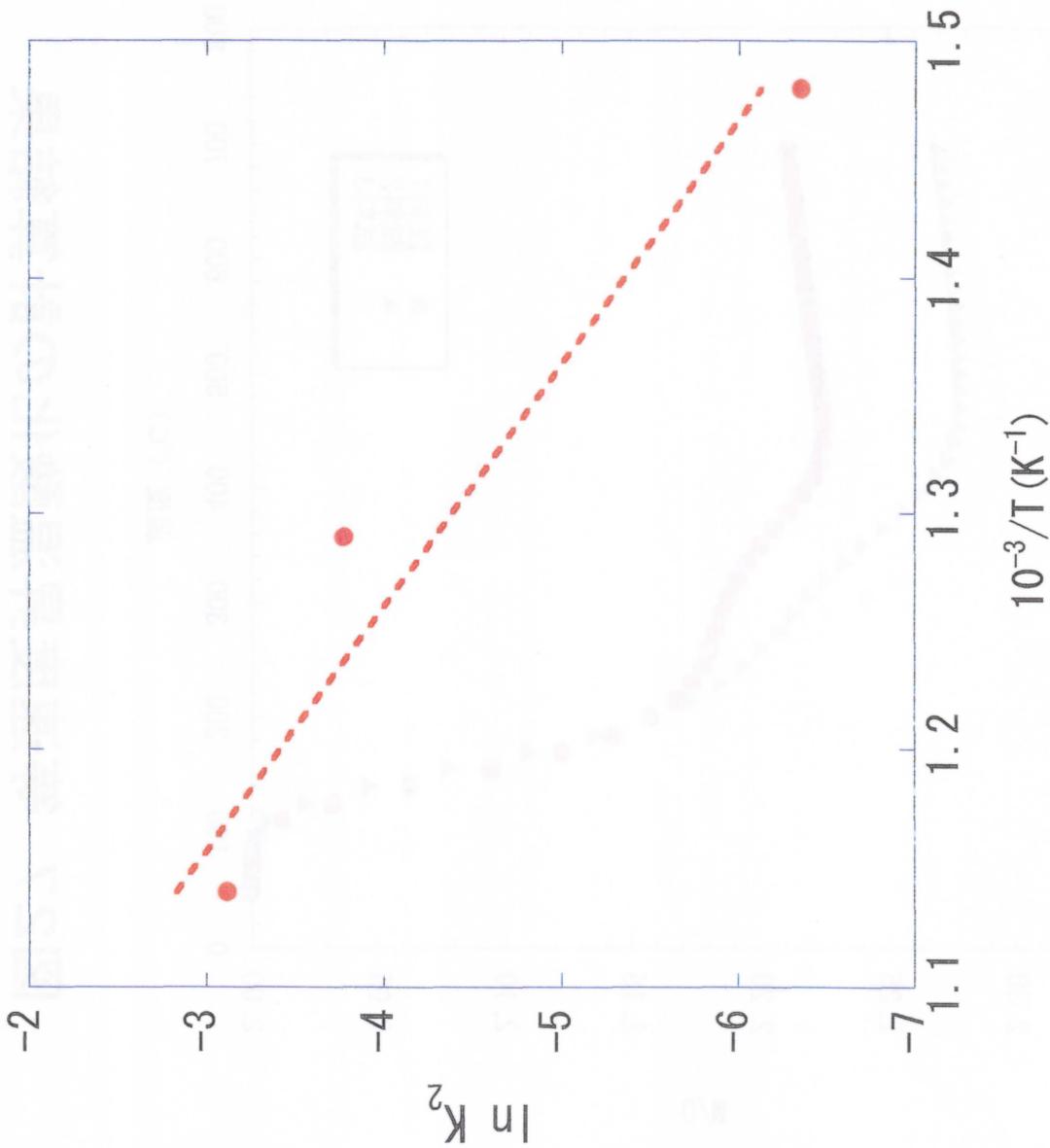


図26 反応2の $\ln K_2$ と $1/T$ の関係

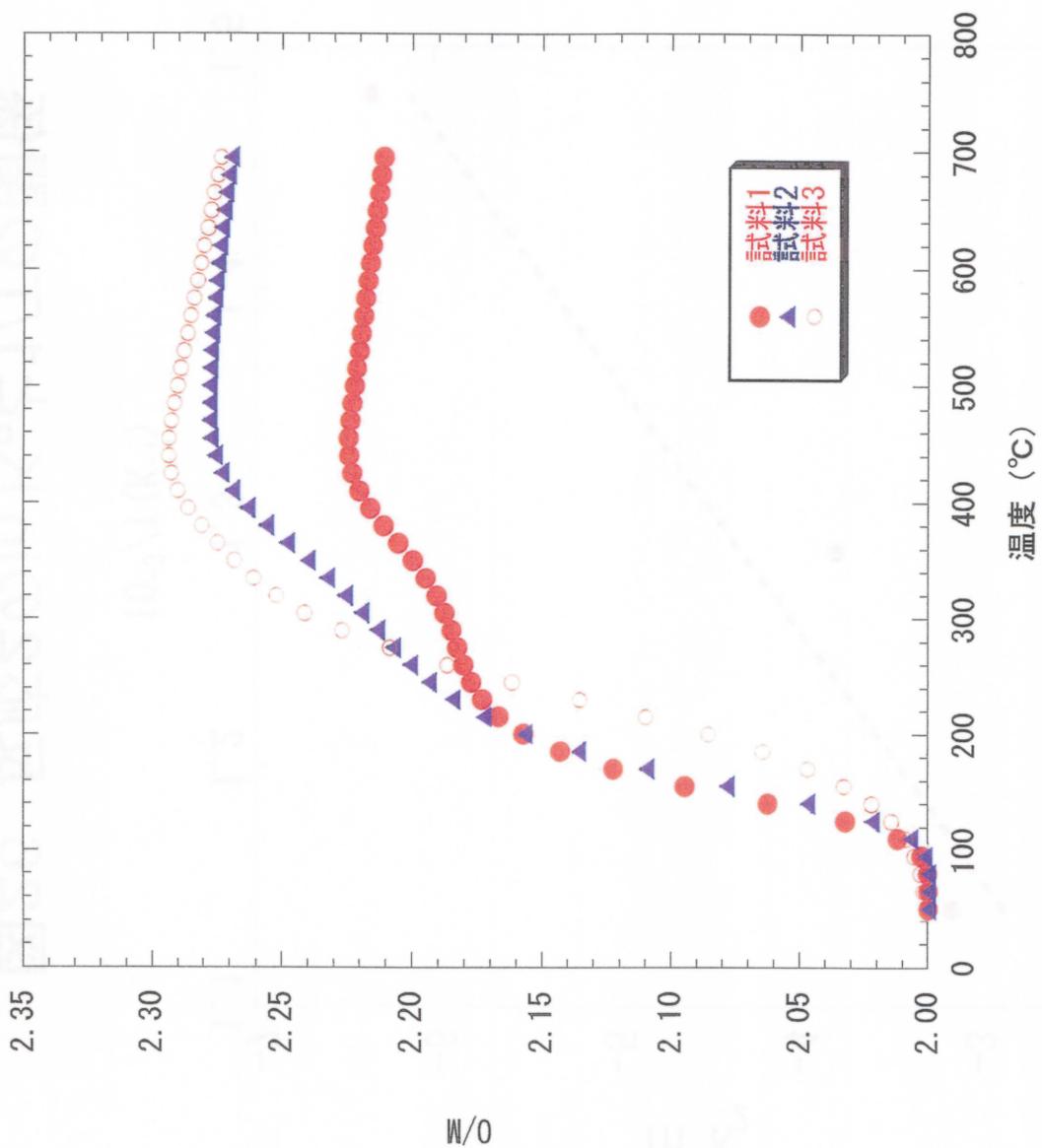


図27 等速度昇温酸化の計算結果

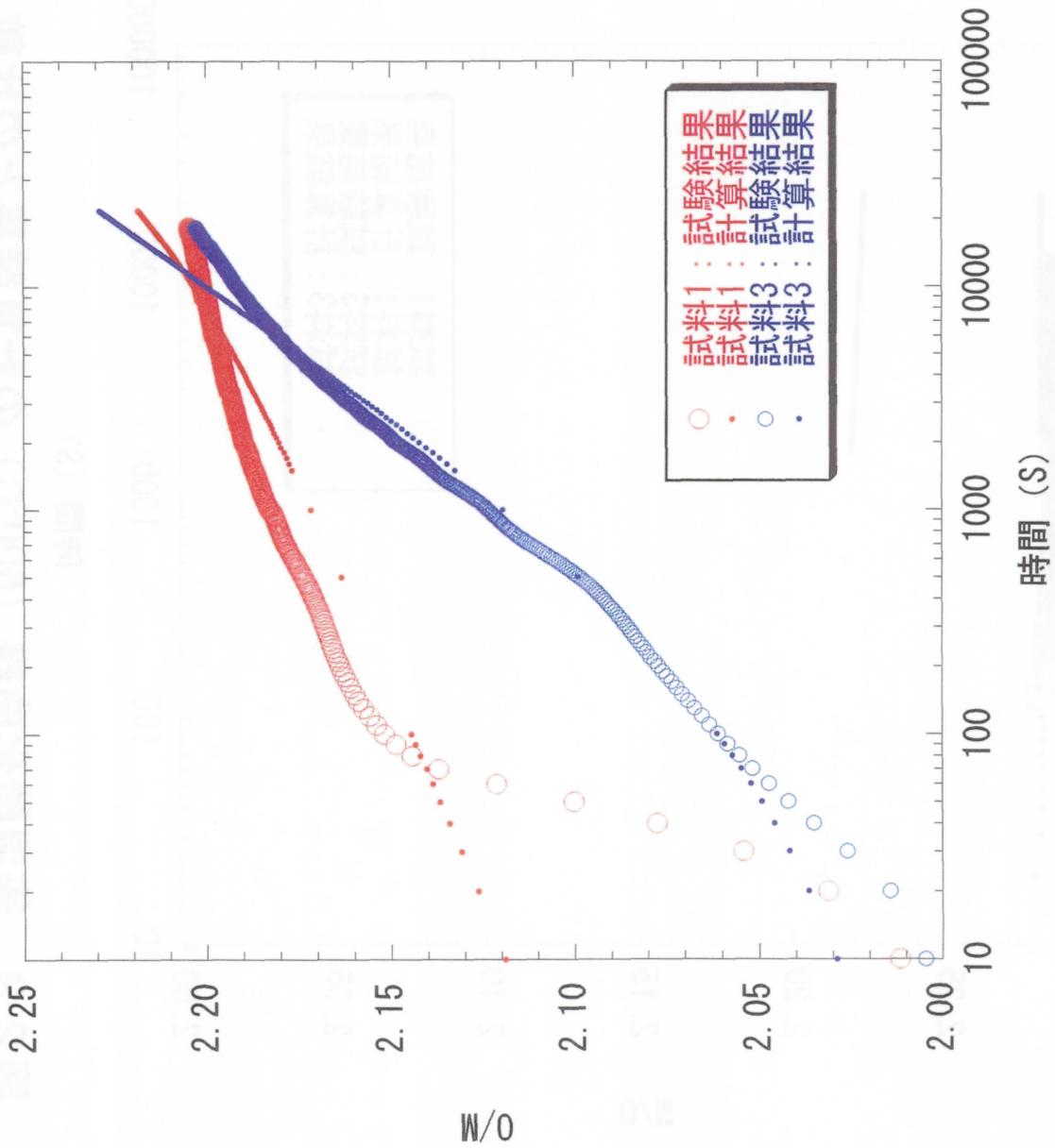


図 2 8 等温酸化曲線 (200°C) の計算結果との比較

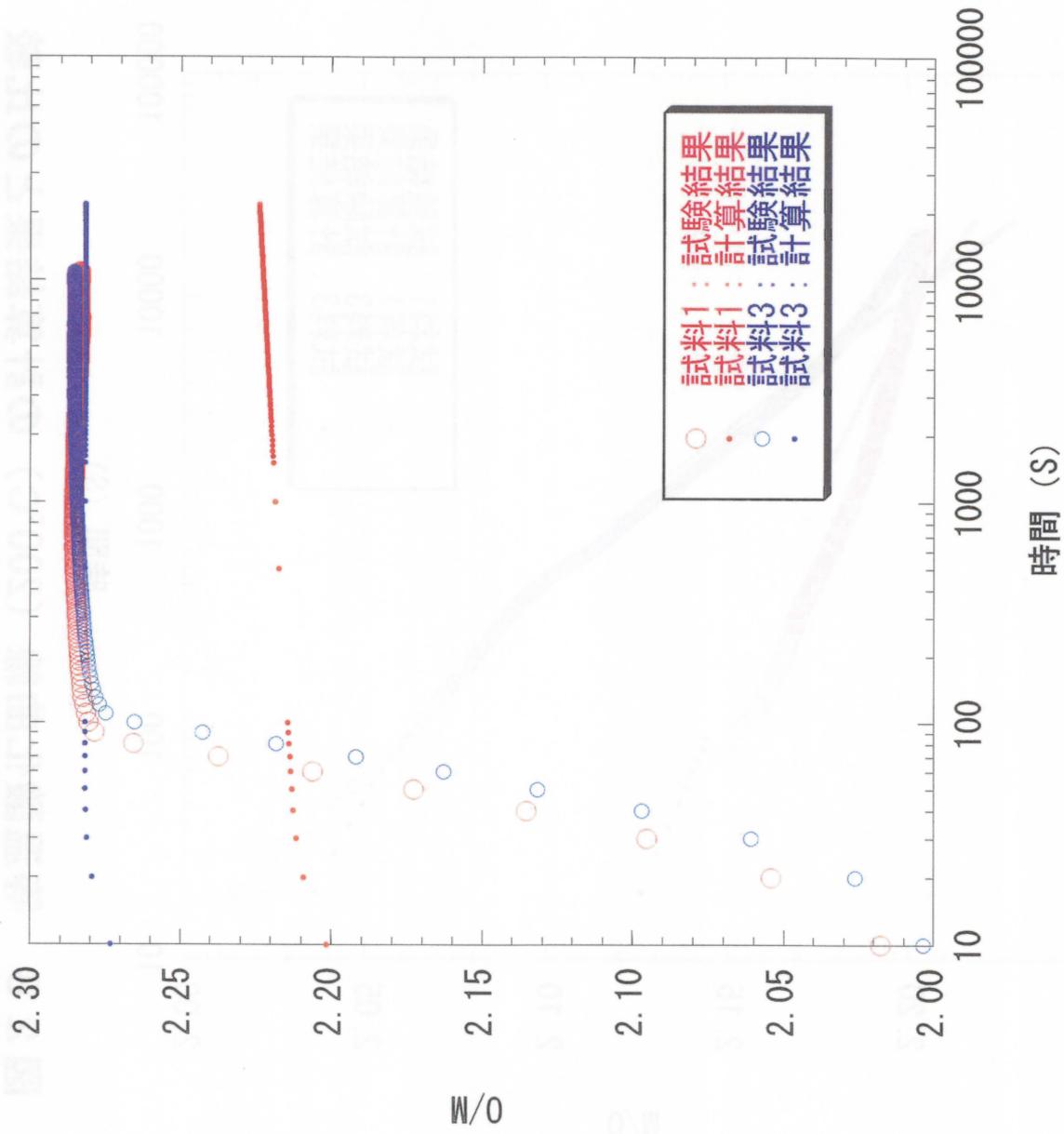


図 2 9 等温酸化曲線 (600°C) の計算結果との比較

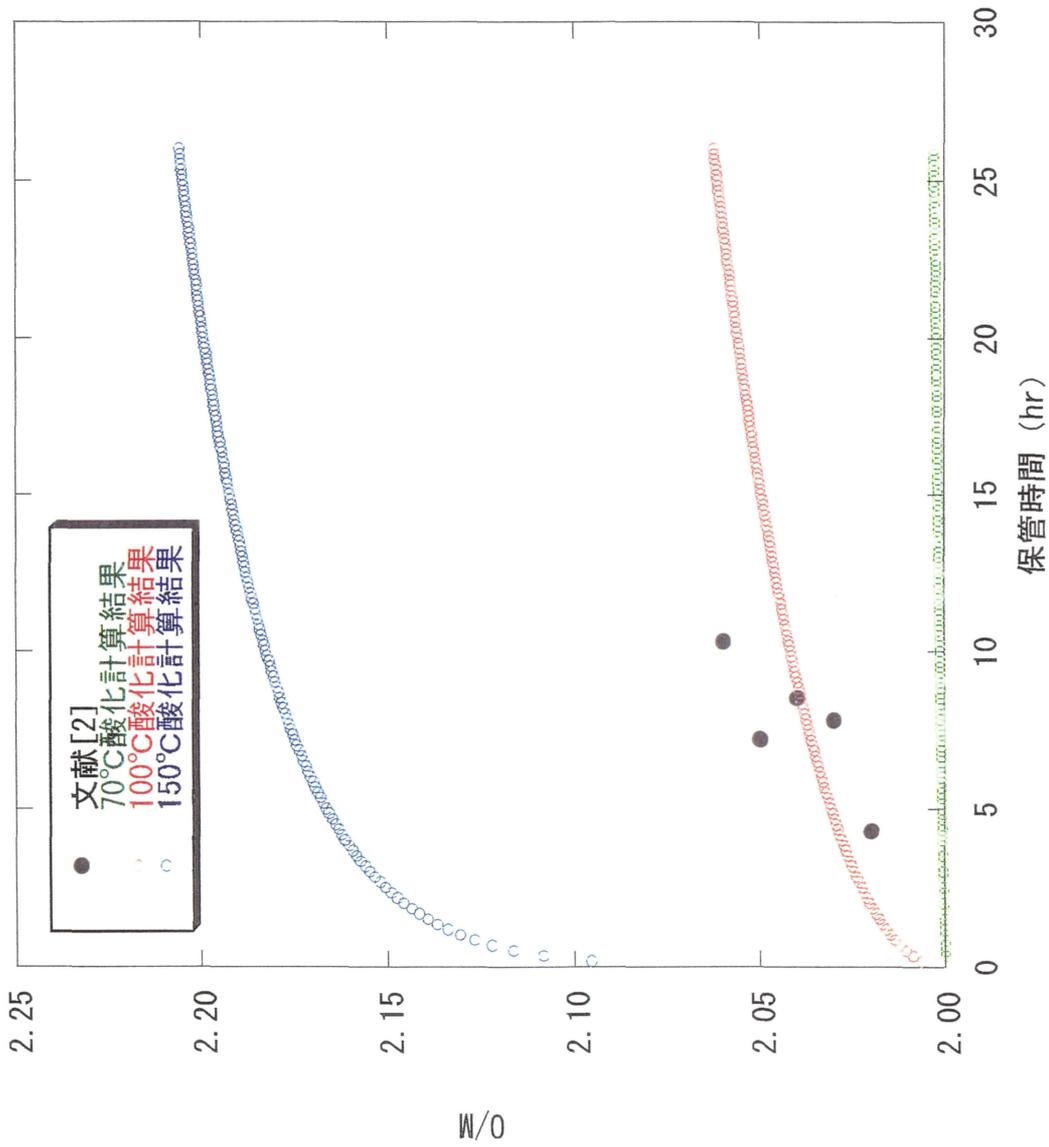


図30 保管時間に伴うO/Mの変化