

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

高Pu富化度ペレットの乾式回収試験(II)

常陽特燃B型ペレット及びMKIIペレットの
酸化破砕による乾式回収試験
Dry-recovery experiment of high Pu content pellet (II)

1983年7月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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大字村松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

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)
2001

高Pu富化度ペレットの乾式回収試験(II)



常陽特燃B型ペレット及びMKIIペレットの
酸化破碎による乾式回収試験

実施責任者 横内 洋二^{*}
報告者 衣笠 学^{*} 青木 義一^{*}
川崎 勇夫^{**} 薄井 克也^{***}

- 期 間 1982年10月1日～1983年3月31日
- 目 的 高Pu富化度ペレットの最適酸化破碎条件及び破碎のメカニズムを主に示差熱天秤を用いて調べた。
- 要 旨 常陽特燃B型ペレット(30 wt% PuO₂, 約82.6% TD)と常陽MKIIペレット(28.5 wt% PuO₂, 約91.7% TD)の酸化破碎試験を行い以下の結論を得た。
- (1) 最適酸化温度は空気を用いた場合450 ± 30 °Cであり、これ以上の高温で酸化しても酸化速度はかえって遅くなる。
 - (2) 酸化破碎はfcc MO_{2+x} + cubic M₄O₉相がM₄O₉ + ortho M₃O_{8-y}相に変わるO/M比2.28～2.30付近から起こる。これはortho M₃O_{8-y}相生成に伴う格子定数の減少が駆動力となって起こるためである。
 - (3) 回収粉を製造工程にリサイクルするための酸化破碎条件としては、急激な酸化を起こす条件下が望ましい。この条件下では活性の大きい微粉末が得られる。

* プルトニウム燃料部設計開発課

** " (三菱原子燃料)

*** " (原子力技術)

目 次

1.	概 要	1
2.	酸化破碎の理論	2
3.	実験方法	4
4.	試験Ⅰ 常陽特燃B型ペレットの乾式回収試験	6
4.1	試 料	6
4.2	結果及び考察	7
(a)	非等温酸化	7
(b)	DTA特性	10
(c)	等温酸化	12
(d)	外観性状	19
(e)	SEM観察	21
(f)	X線回折結果	28
5.	試験Ⅱ 常陽MKⅡペレットの乾式回収試験	34
5.1	試 料	34
5.2	結果及び考察	34
(a)	非等温酸化及びDTA特性	34
(b)	等温酸化	34
(c)	外観性状	46
6.	結 言	51
7.	謝 辞	52

1. 概 要

乾式回収によりスクラップを回収する方法には酸化による相変化を利用する方法とハンマーミル、ジェットミル等を用いてペレットに機械力を加え、破碎する方法、及びこれら2つの方法を組み合わせた方法がある。このうち酸化による破碎法は①乾式であるため大量のスクラップが処理できる。②被曝が少ない。③不純物の混入が少ない。等の優れた長所があり最も実用的な方法である。高Pu富化度ペレット酸化破碎については前報¹⁾で一部報告したが、本報ではPu富化度30 wt%の常陽特燃B型ペレット及びPu富化度28.5 wt%の常陽MK. IIペレットを試料として用い300~700℃の間で非等温酸化 (non-isothermal oxidation) 及び等温酸化 (isothermal oxidation) を行いその間の酸化による重量増分 (weight gain) をTGA (Thermogravimetric analysis) で、熱変化をDTA (Differential thermal analysis) で測定し、さらに常陽特燃B型ペレットについてはSEM観察。X線回折を行い、酸化破碎の最適条件及びメカニズムについて考察した。

※ 特燃B型ペレットの回収試験の結果は昭和58年原子力学会年会にて発表²⁾した内容に加筆したものである。

1) 衣笠 et al SN841-81-13

2) 青木 et al 日本原子力学会 58年年会要旨集 G-24

2. 酸化破碎の理論

酸化破碎は酸化に伴う相変化すなわち格子定数の減少によるクラックの発生・進展がメカニズムとなって起こる。

MO_xペレットの酸化は2段階で起きる。図1に示すMarkin & StreetのPu-U-O三元状態³⁾図によれば第1段階は、fcc相内での酸化(MO_{2±x} → M₄O₉)第2段階はfcc相からortho相への酸化(M₄O₉ → M₃O_{8-y})である。

本試験で用いた30及び28.5 wt% PuO₂ - UO₂の固溶体(Solid solution)においては、第1段階は、MO_{2±x} (O/M比2.20まで存在)からMO_{2±x} + cubic M₄O₉混合相(mixed phase)が生じるO/M比2.28までの酸化であり第2段階は、MO_{2±x} + cubic M₄O₉混合相からortho M₃O_{8-y} + M₄O₉相への酸化である。

図1によると、MO_{2±x} + cubic M₄O₉相は、Pu富化度が45 wt%付近まで存在するが、それ以上のPu富化度の固溶体は、M₄O₉相が存在しなく、第1段階の酸化が起きないので酸化により破碎することが困難である。

しかし、実際のペレットにおいては、未固溶のUO₂が存在し、それ自身が酸化によりortho U₃O₈になるため、この格子収縮が駆動力となってMO_xペレットの破碎が起きることも事実である。ペレット製造に際し回収粉の添加率が増せば一般に酸化破碎が困難になるがこれはPu-Uの固溶性が良くなり、焼成後の冷却過程でPu₂O₃が生成する確率が増し、MO_xとしてはLow O/M相(Pu₂O₃-UO₂)と定性比のMO 2.00相の2相分離が起こるためであり、回収粉添加率が50%以上のMO_xペレットでは、酸化破碎が起らない場合もある。

3) T. L. Markin, R. S. Street, J. Inorg. Nucl. chem, 29, 2278 (1967)

*. Mattysの状態図によると40 wt%である。

(H. M. Mattys, Actinides Rev, 1 (1968) 165)

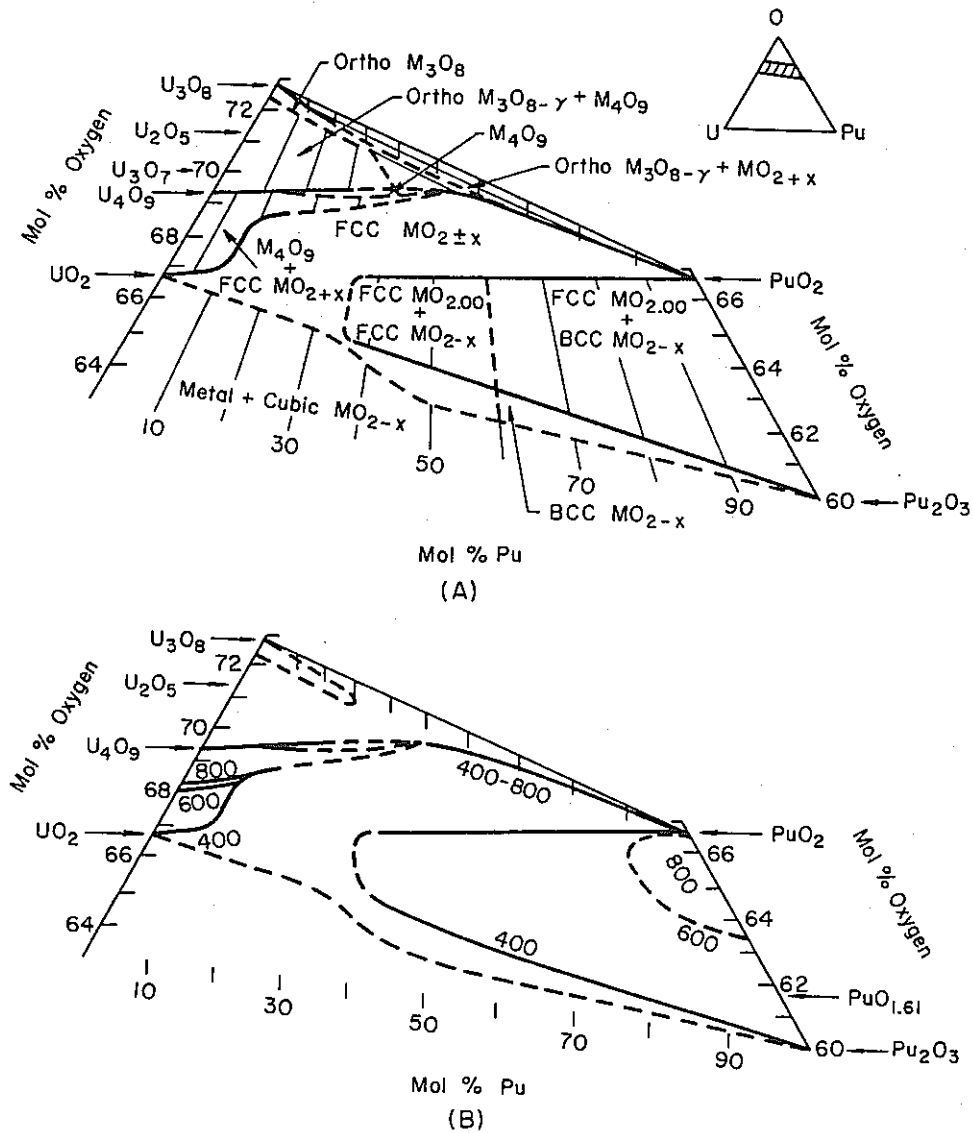


Fig. 1 - Portion of the system U-Pu-O bounded by UO_{1.88} - U₃O₈ - PuO₂ - Pu₂O₃. BCC = body-centered cubic symmetry, FCC = face-centered cubic, Ortho = orthorhombic symmetry, M = U + Pu. (A) 25° isotherm; (B) 400°, 600°, 800° isotherms.

T. L. Markin and R. S. Street. J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (9) 2278 (1967).

3. 実験方法

酸化実験はTGA（熱重量分析 Thermogravimetric Analysis）とDTA（示差熱分析 Differential Thermal Analysis）を実験装置に用い、300～700℃の間の温度で等温（isothermal）及び非等温（連続昇温 non-isothermal）酸化を行い、その間の重量変化をTGAで熱変化をDTAで測定した。

酸化させたペレットの状態を拡大写真により外観観察をし、SEM（Scanning Electron Microscopy）で微小部の観察をした。また酸化前後のペレット組成をX線回折測定により調べた。

次に酸化試験条件は以下の通りである。

- (1) Oxidant 流量 70 cc/min
- (2) 非等温酸化の場合の昇温速度 7℃/min

DTAでは3℃/minも用いた。

- (3) Oxidant

等温：dry-air（MK. IIペレットではO₂も用いた。）

非等温：dry-air, O₂, 55% O₂-N₂, 4% O₂-N₂

（MK. IIペレットはdry-airのみ）

実験に用いたTGA・DTAは、アメリカCAHN社製のものを改造したものであり、測定フローを図2に示す。

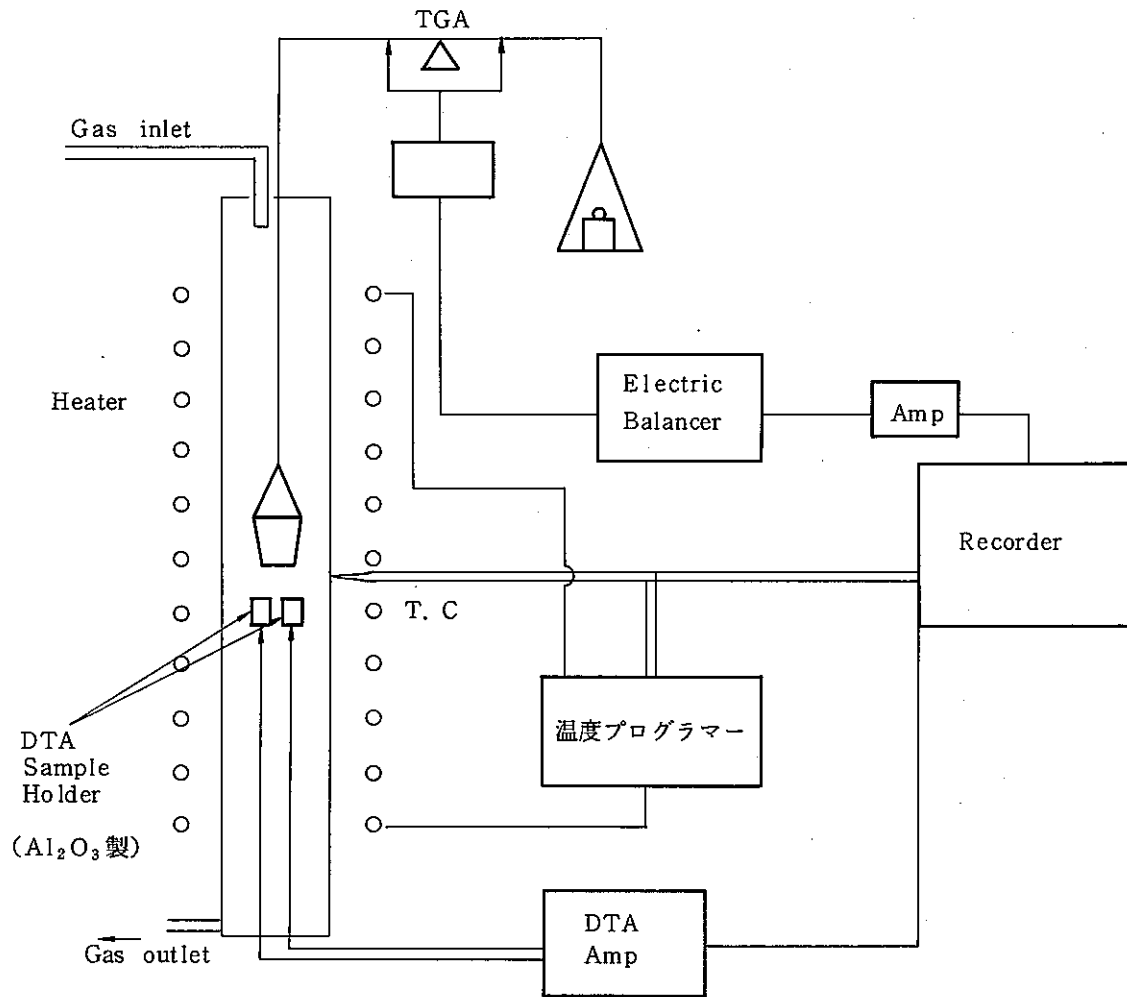
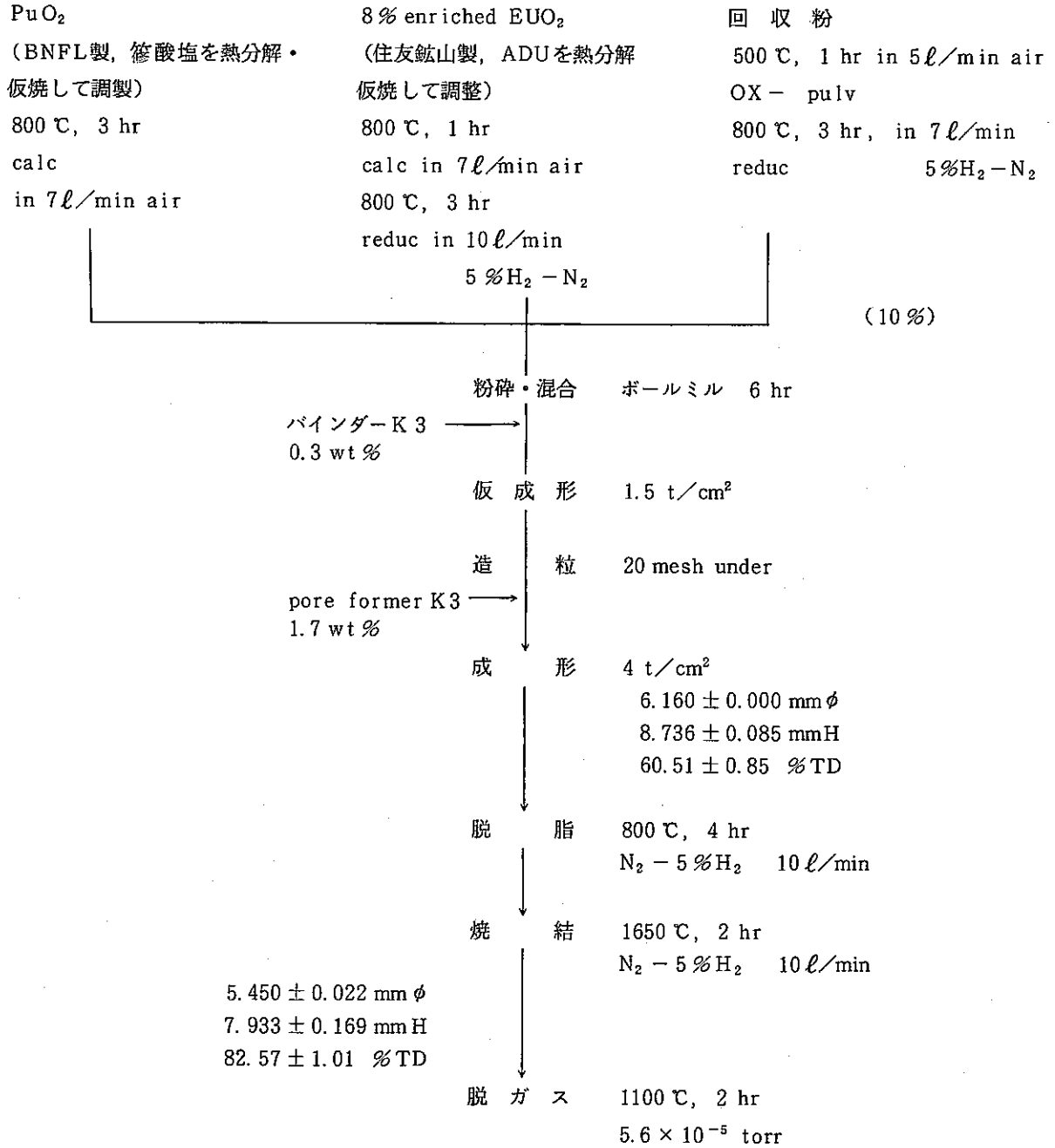


Fig. 2. TGA/DTA 概略

4. 試験 I 常陽特燃B型ペレットの乾式回収試験

4.1 試料

試料として用いたペレットは製造ロット番号JB 06の同一バッチで製造したものである。その製造フローは次のとおりである。



ペレットの分析結果は次のとおりである。

(a) 不純物

Ar < 5 ppm	Mg 20	Pb < 30
Al < 100	Mn < 20	Sn < 30
B < 5	Ni < 50	Ca < 30
Cd < 5	Si 460	C 40
Cr < 50	V < 50	N 75
Cu < 10	Zn < 100	Moist < 10
Fe 210	Mo < 50	gas < 30 μ l/g

(b) O/M 1.96

(c) 格子定数 $5.4482 \pm 0.000885 \text{ \AA}$

(d) Pu同位体比

Pu 238	0.15 wt %
239	76.04
240	20.01
241	3.19
242	0.61

4.2 結果及び考察

(a) 非等温酸化

Fig. 3に酸化力の異なる各種のOxidantによる非等温酸化曲線 (non-isothermal) を示す。これによると酸化力の強いOxidantを用いた場合低温側で急激な酸化が起こっている。Fig. 4にFig. 3のPseudo微分曲線を示す。これによるとPure O₂では380℃付近の酸化が最も激しく410℃で酸化は終了している。dry-airにおいては450℃付近に酸化のピークがあり500℃で酸化が終了する。4% O₂ - N₂においては500~600℃にわたる広い温度範囲にbroadなピークがあり650℃で酸化が終了する。また最終重量増分は、Oxidantにかかわりなく約2.4% (O/M比にして約2.38に相当する) で一定となる。ここはMarkinらの状態図によればM₄O₉ + ortho M₃O_{8-y} (M₃O_{7.1}) の領域でありペレットは全て破碎していた。

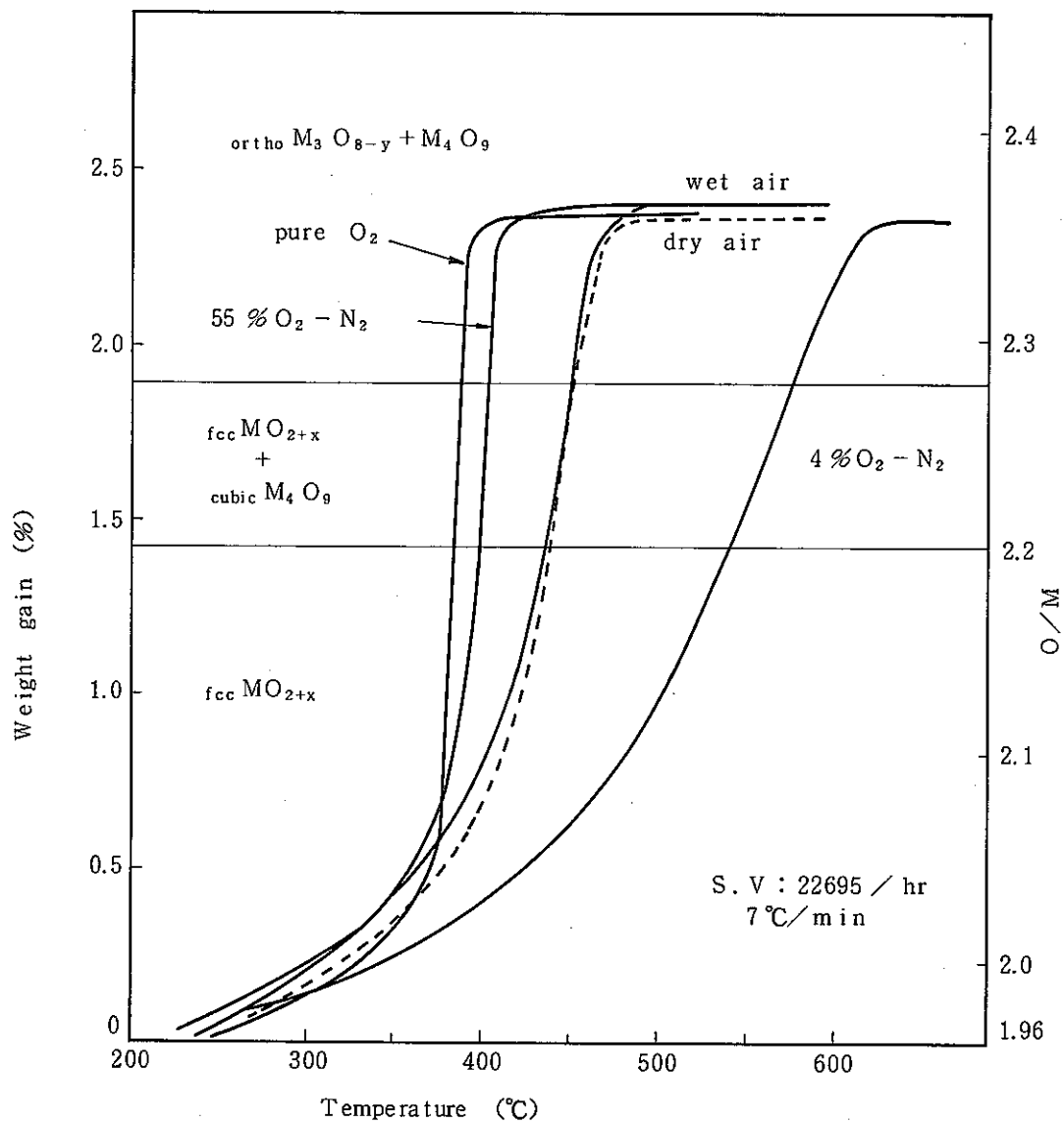


Fig. 3 TGA curves for 30 wt% $PuO_2 - UO_2$ Pellets

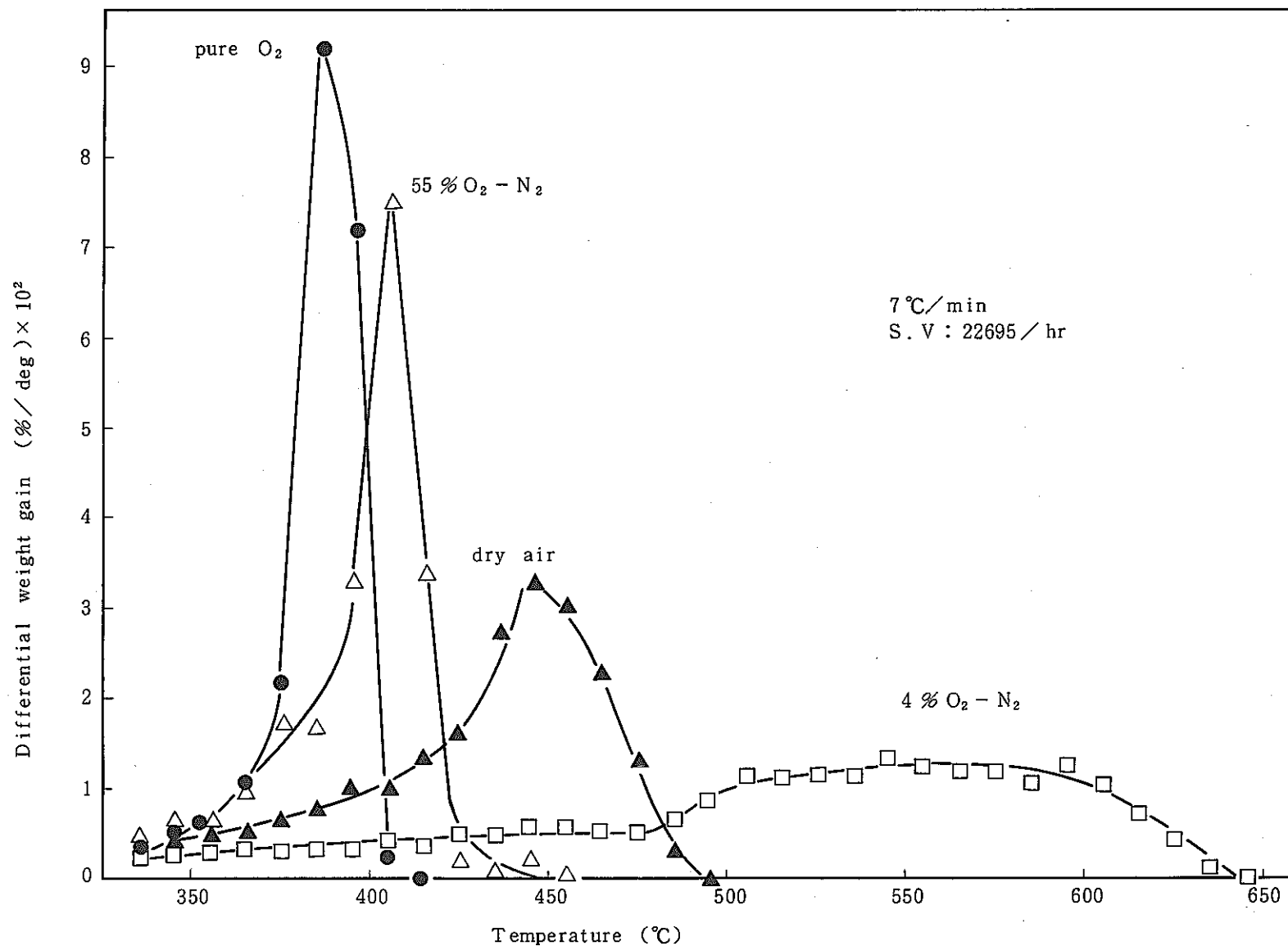


Fig. 4 DTG curves of 30 wt% $PuO_2 - UO_2$ pellets on oxidation by various oxidant

(b) DTA特性

Fig. 5に MO_x の酸化反応によるDTA曲線を UO_2 粉の酸化時のDTA曲線とあわせて示す。 UO_2 における200℃付近のピークは、 $UO_2 \rightarrow U_4O_9$ へのfcc内での酸化(2で述べた第一段階の酸化反応)による発熱であり、330℃付近のピークは、 $U_4O_9 \rightarrow U_3O_8$ へのすなわちfccからorthoへの結晶構造の変化を伴った酸化(第二段階の酸化反応)による発熱によるものである。

30 wt%の PuO_2 を含む MO_x ペレットの酸化においても UO_2 と同様にOxidant, 昇温速度に関係なく大小2つのピークがみられた。このピークも UO_2 と同様, 低温側の小さい方が $MO_2 (MO_{2+x}) \rightarrow M_4O_9$ へのfcc内での第一段階の酸化, 高温側の大きいピークは $M_4O_9 (MO_{2+x}) \rightarrow M_3O_{8-y}$ へのfccからorthoへの第二段階の酸化に相当するものと考えられる。

高温側のピークが現われる温度は, DTGピークが現われる温度と一致している。またOxidantの酸化力が強いほど高温側のピークが低温側にシフトし, ピークが高くなる。ピーク高さはDTGピークの高さに大体比例する。

Oxidantに O_2 を用いた場合DTG曲線の低温側のピークが明確でないが, これは, O_2 中においては第1及び第2の酸化が極めて狭い温度範囲で急激に起こるため2つのピークが重なり合うため, 不明りょうになるものと思われる。

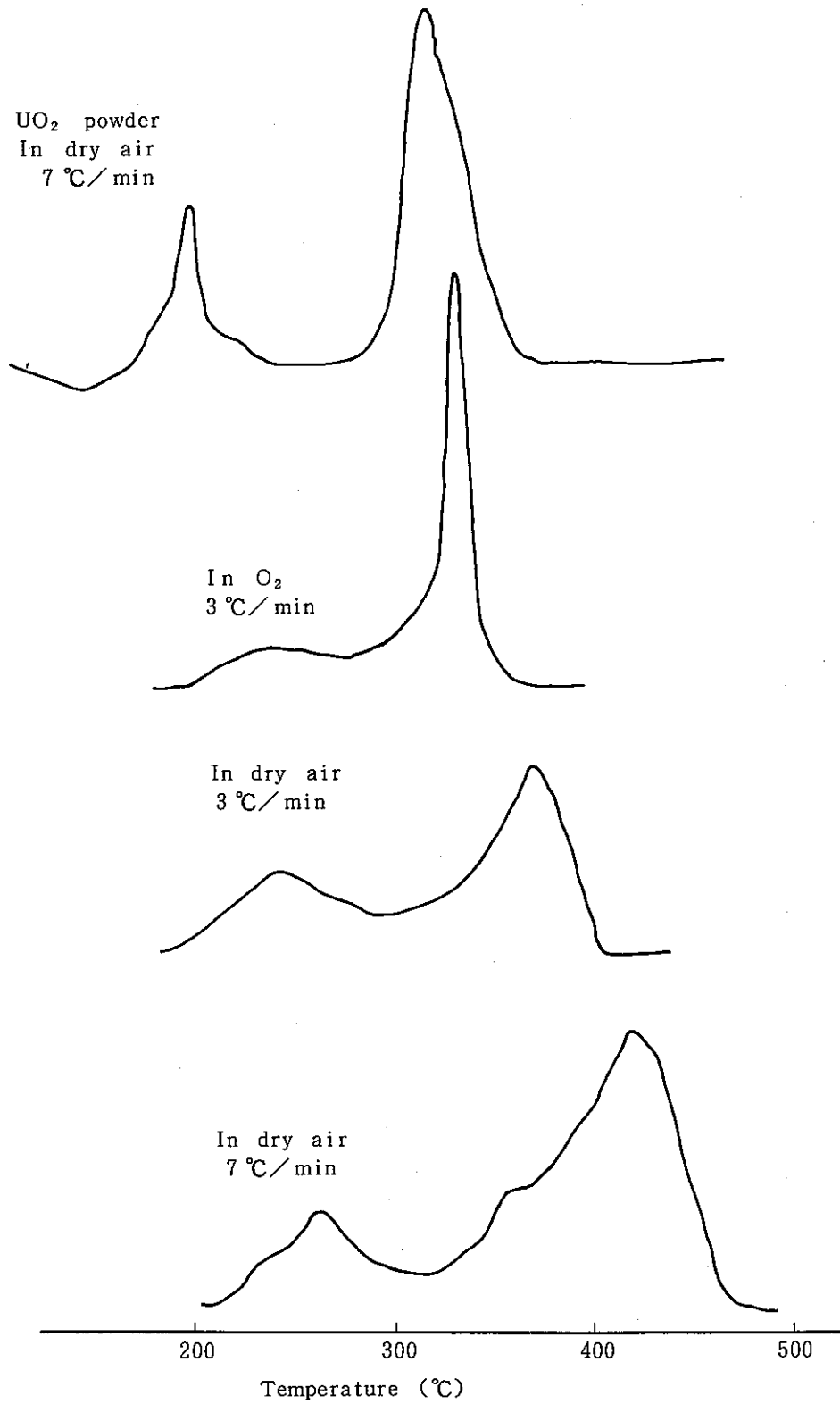


Fig. 5 DTA curves for 30 wt % PuO₂ - UO₂ Pellets

(c) 等温酸化

Fig. 6に300～550℃の間の7水準の温度における等温酸化曲線を示す。Fig. 6は、400～450℃の間の酸化速度が最も速く、それ以上あるいはそれ以下の温度では酸化速度が遅くなることを示している。またMarkinらの状態図において $M_4O_9 + \text{ortho } M_3O_8-y$ まで酸化したものは全て破碎したが $M_4O_9 + MO_{2+x}$ 、あるいは MO_{2+x} の領域までしか酸化しなかったものは破碎しなかった。このことからortho M_3O_8-y 相の生成による格子定数の変化が破碎に対し大きな寄与をしているものと考えられる。

Fig. 6の結果を各保持温度について時間ごとの重量変化をプロットしたものがFig. 7である。Fig. 7から430℃が最も酸化速度が大きいことがよくわかる。これ以下の温度で酸化速度が遅いのは反応に要する熱エネルギーが小さいためであり、430℃以上で酸化速度が遅くなるのは、酸化によりペレット表面に生じた低級酸化物層が極めてち密で酸素の拡散が遅いためであろうと思われる。

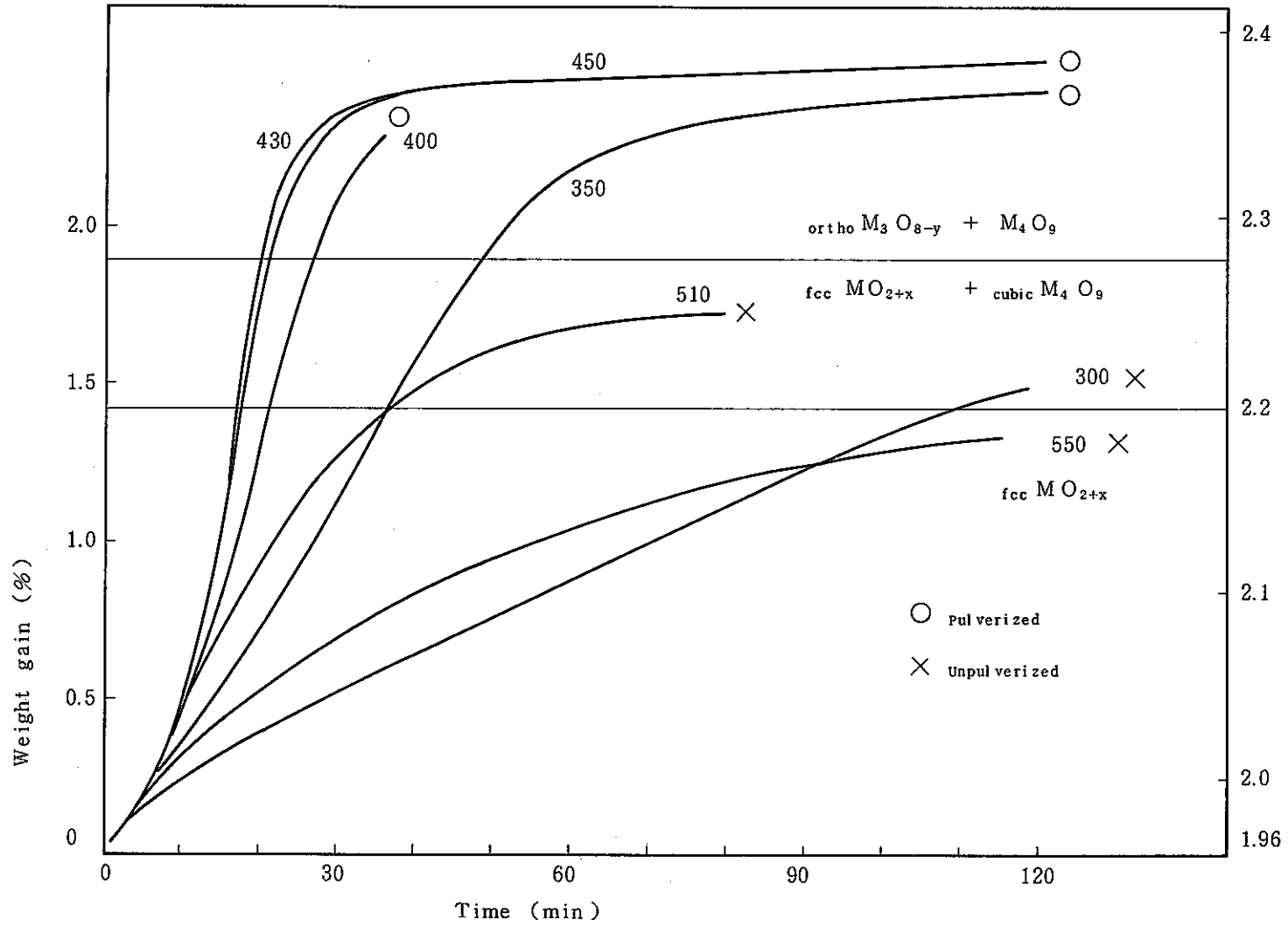


Fig. 6 Isothermal oxidation curves for 30% PuO₂-UO₂ pellet by dry air

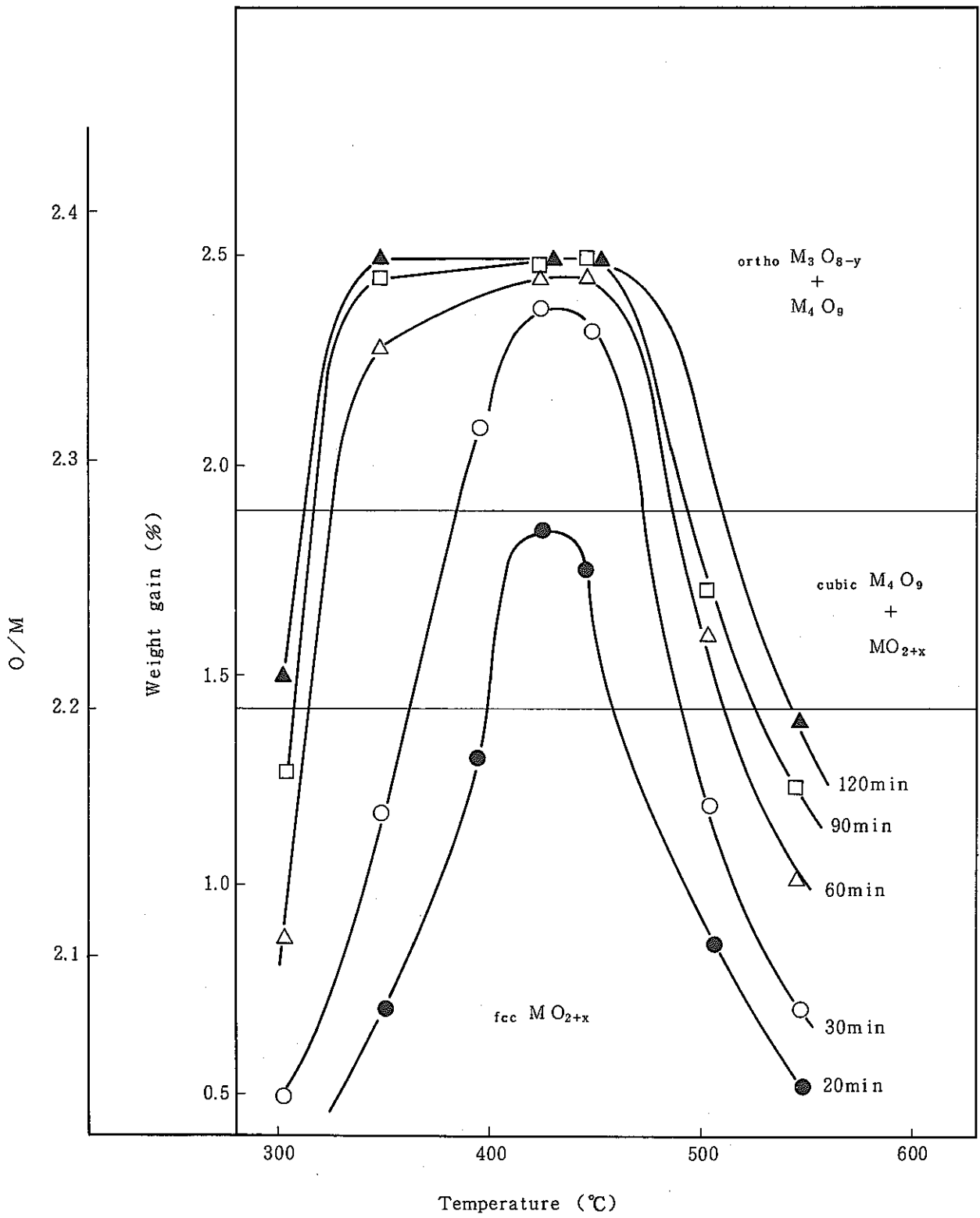


Fig. 7 Effect of temperature on weight gain by oxidation

Fig. 6の結果を速度論に取り扱うため、これらの酸化反応がどの反応式に従うか検討した。その結果次式によって良い直線性が得られることが判明した。

$$\{ -\ln(1-\alpha) \}^{1/2} = kt \quad (1)$$

α : 反応収率

t : 時間

k : 反応速度定数

Fig. 8に(1)式によって得られた結果を示す。各々の直線の傾きから k を求めて、アレニウスプロットするとFig. 9に示した直線関係が得られた。直線の傾きから反応の活性化エネルギーが11.2 kcal/molと求められた。この値はORNLで報告されている20% PuO₂-UO₂ペレットの酸化反応の活性化エネルギー10 kcal/molと良く一致している。

なおC. Colmenares⁵⁾らはUO₂の酸化反応の活性化エネルギーを27.5 kcal/molと報告している。

これらの値は、高O/M酸化物中のO²⁻の拡散の活性化エネルギーに近い値である。

Fig. 9の k の値をTable. 1に示す。

4) R. G. Hare et al, ORNL.

5) C. Colmenares et al, CONF 810332-2

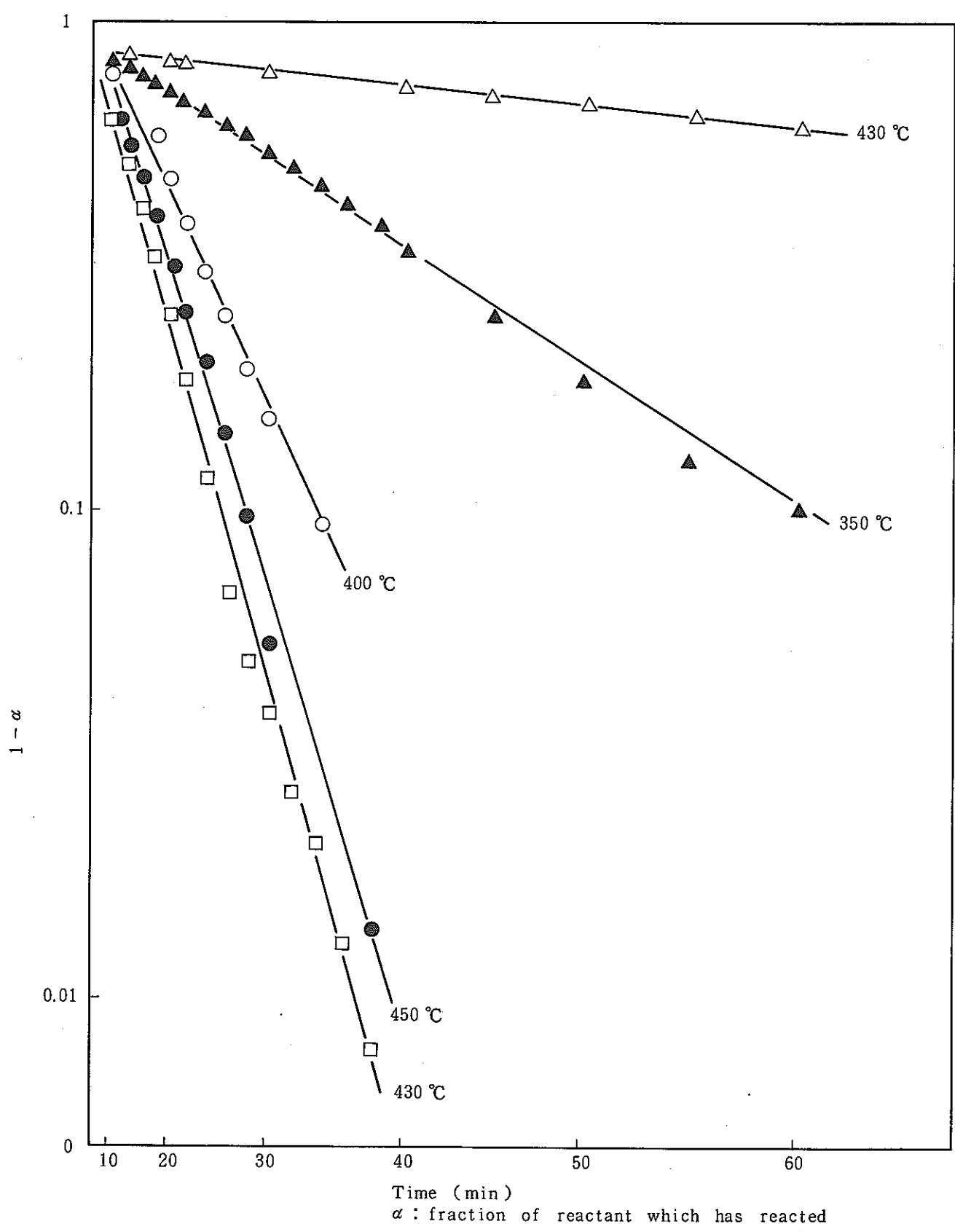


Fig. 8 $-\log(1 - \alpha)$ vs t^2 plots

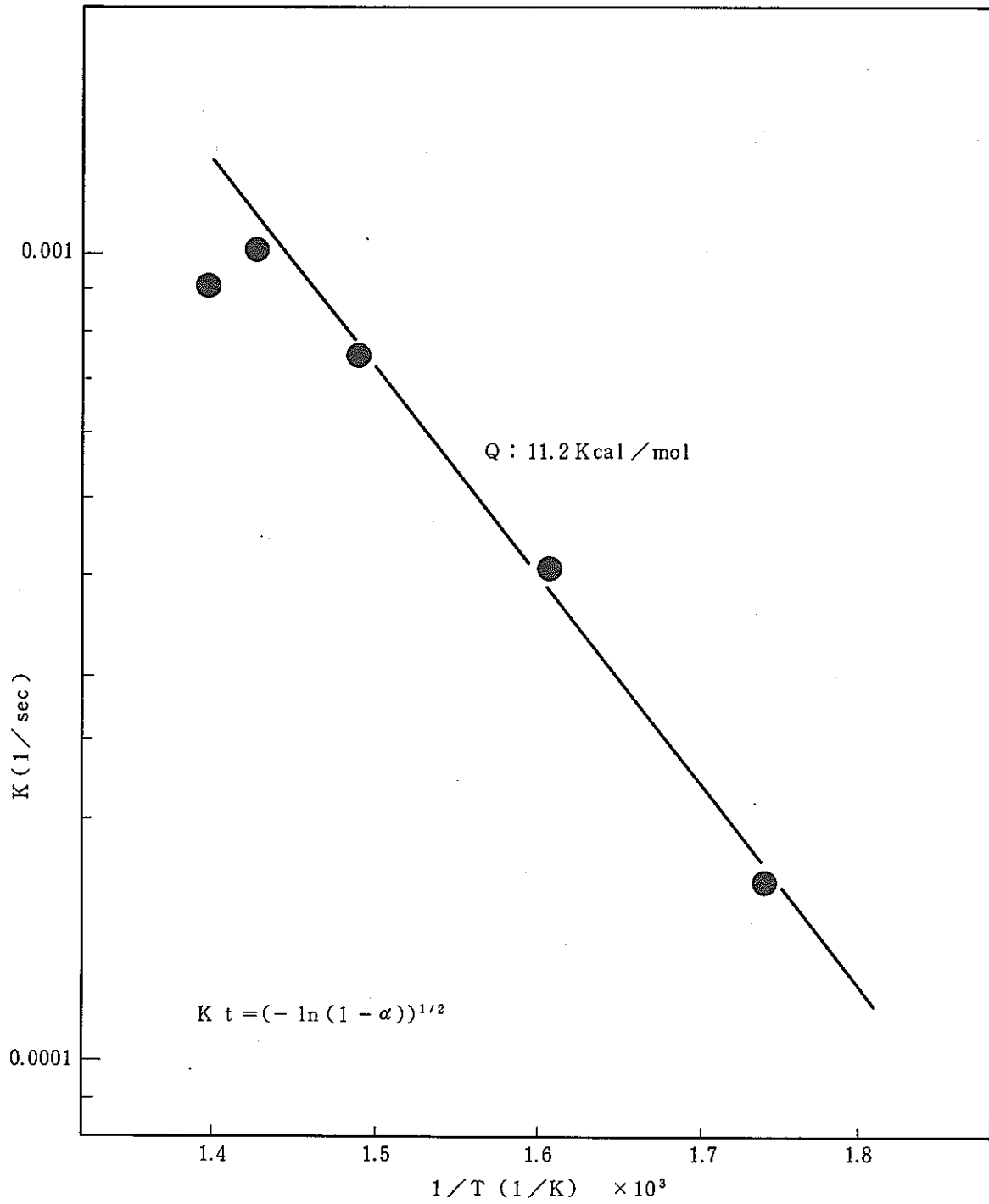


Fig. 9 Arrhenius plots for oxidation of 30 wt% PuO₂ - UO₂ pellets

Table.1 Value of k

Temperature (°C)	k (sec ⁻¹)
450	8.950×10^{-4}
430	9.933×10^{-4}
400	7.483×10^{-4}
350	4.083×10^{-4}
300	1.667×10^{-4}

$$kt = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$$

$$\log k = -\frac{2403.79}{T} + 0.4367 \quad (300 \sim 450 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$r = -0.9915$$

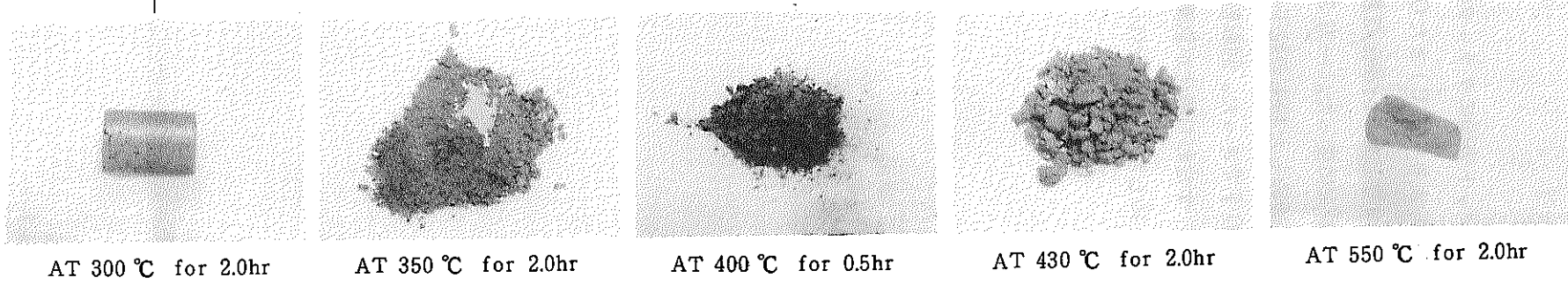
(r : 相関係数)

(d) 外観性状

Fig. 10に酸化後の外観性状写真を示す。

ここで300℃, 2hr, 550℃, 2hrの酸化条件のものは, ペレット表面にクラックが認められるが破碎はしていない。一般に酸化温度が高くなるほど(350℃より430℃)またOxidantの酸化力が強いほど(4%O₂-N₂よりO₂, O₃-O₂)フワフワしたPorousな粗大塊状粒子が多く見られるが, これらの粒子は外圧を加えると容易に微粉末に変わった。一方350℃2hrあるいは非等温でOxidantとして4%O₂-N₂を用いて酸化破碎した粉末の粒子は粒度は小さかったが, 外圧を加えても容易には微粉末になりにくい硬い粒子であった。回収粉として製造工程にリサイクルするに適する粉末は微粉末が得られる条件下, すなわち酸化が急激に起きる条件下(等温酸化では430℃付近非等温酸化ではO₂をOxidantにした場合)でペレットを酸化することが望ましい。

ISOTHERMAL OXIDATION IN AIR



NON ISOTHERMAL OXIDATION

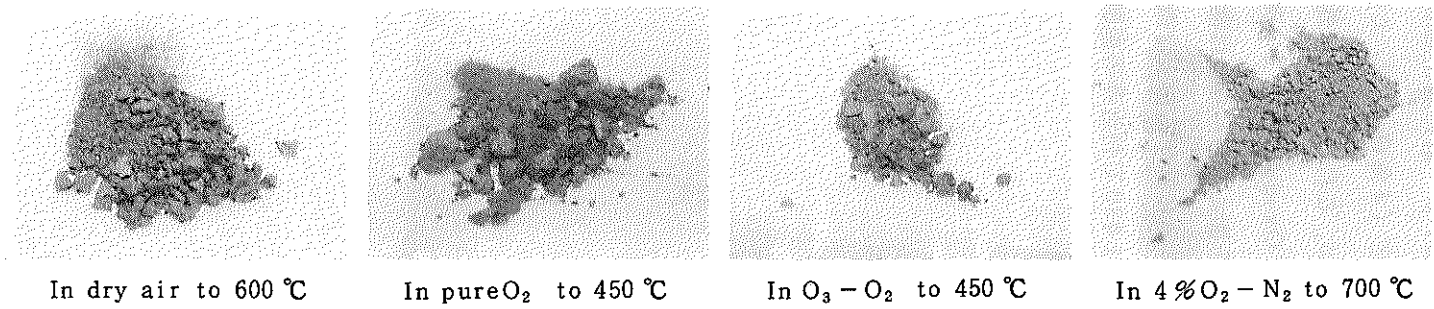


Fig. 10 Effect of temperature and oxidant on the spalling of 30wt%PuO₂-UO₂ pellets oxidation in several conditions

(e) SEM観察

破碎したペレットについてSEM観察を行った。

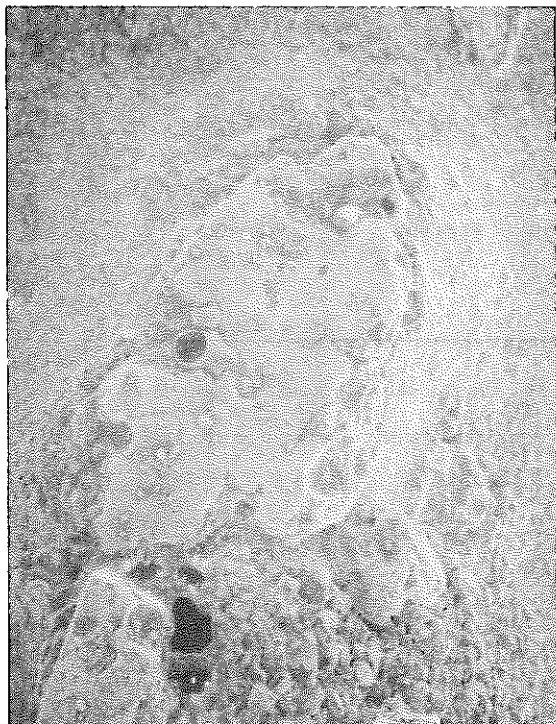
これらの写真をFig. 11を示すが、破碎したペレットは粒内までクラックが入っていることがわかる。

各酸化破碎条件におけるSEM写真からの観察結果をTable. 2に示す。

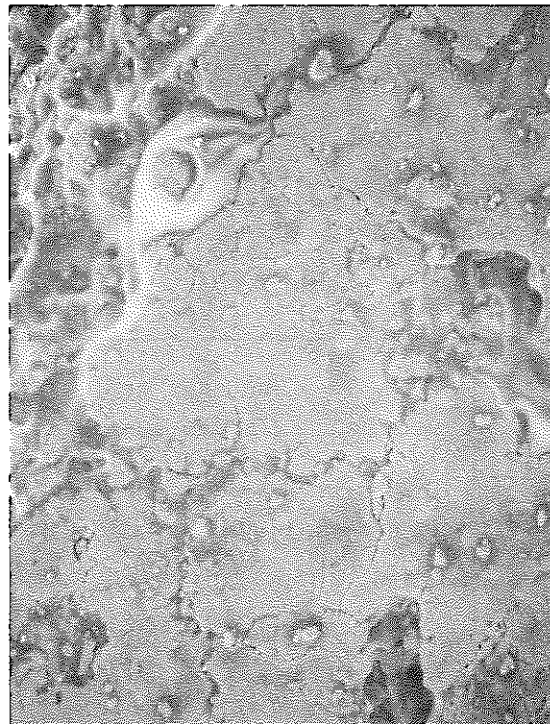
Table. 2

雰囲気	粉末状態
350℃ - 2 hr dry - air	最大粒子は300 μm程度であるが、全体に細かいクラックが無数入っており、低倍の写真でも見えるように微細粉も数多く見られる。
430℃ - 1.5 hr dry - air	最大1000 μm程の粒子が存在しているが、全体的には細かい粉も見られた。各粒子共にクラックが入っており、350℃、2 hrのものよりも細かいクラックが見える。
400℃ - 30 min dry - air	同上 但し、微粒子の数が非常に多い。
~ 600℃ Non - iso - ox dry - air	最大で200 μmの粒子があり、全体的に粒子が大きく、微細粉は見られない。 細かいクラックもあまり見られない。
~ 450℃ Non - iso - ox Pure O ₂	最大粒子が600 μm程で大きなクラックが多数入っている。微細粉も少ない。
~ 670℃ Non - iso - ox 4% O ₂ - N ₂	細かい粒子がほとんど見られず、クラックも少なく微細されにくい状態である。 今回の試料中最もクラックが少ない粉末である。

写真から非等温酸化においてはOxidantの酸化力が強いほどあるいは、等温酸化においては酸化速度が大きい温度下での酸化ほど、粒子内のクラックが多く、しかもクラックが非常に微細で微粉化しやすい粉末が得られることが一般的にいえる。



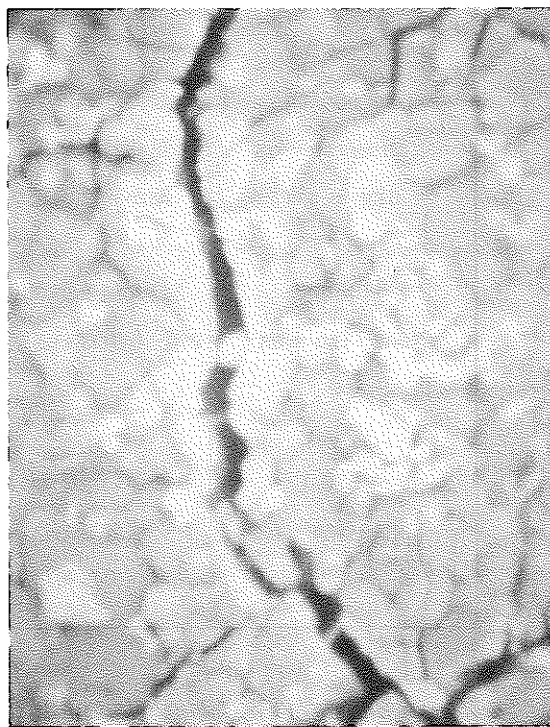
200 μ



50 μ



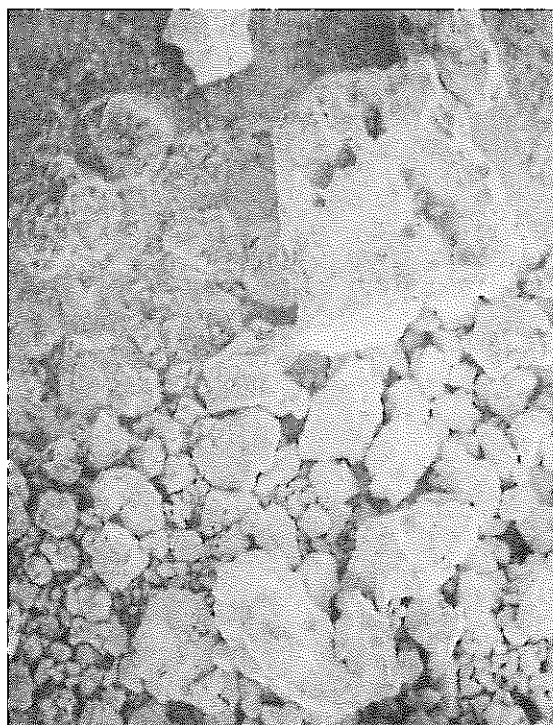
10 μ



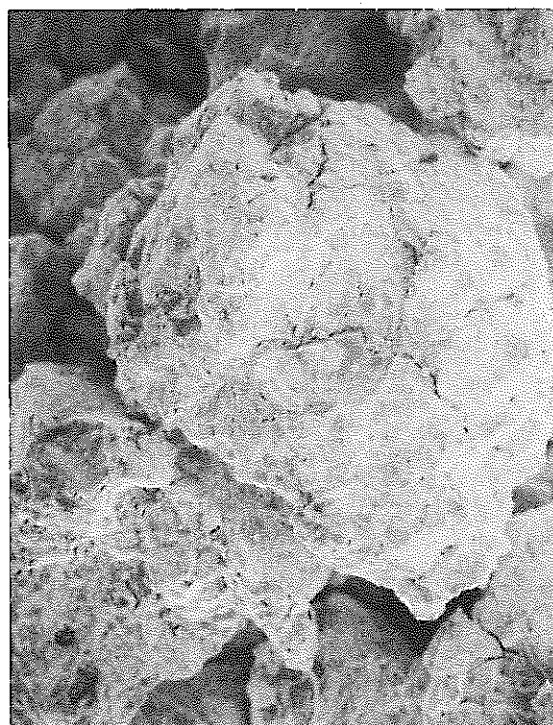
2 μ

AT 430 °C for 2hr

Fig. 11 酸化後のSEM写真(1)



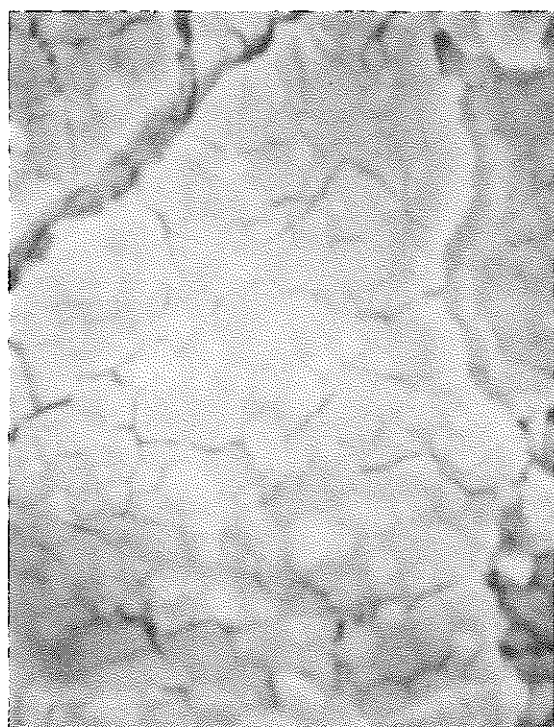
200 μ



50 μ



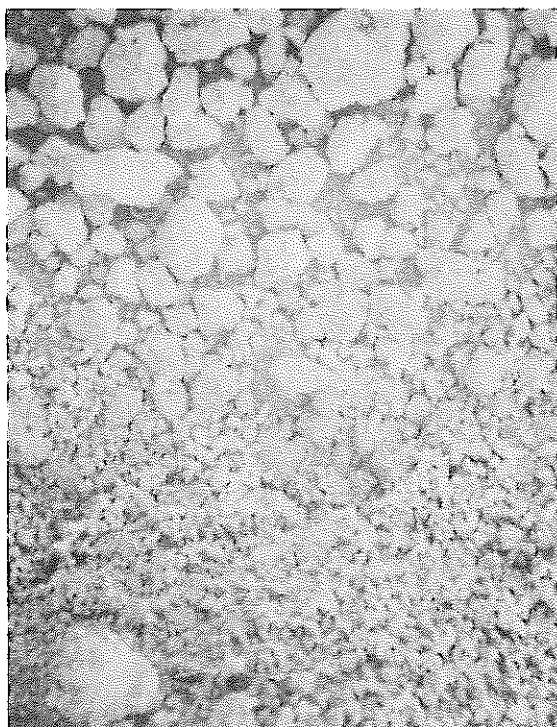
10 μ



2 μ

AT 400 °C for 0.5hr

Fig. 11 酸化後のSEM写真(2)



200 μ



50 μ



10 μ



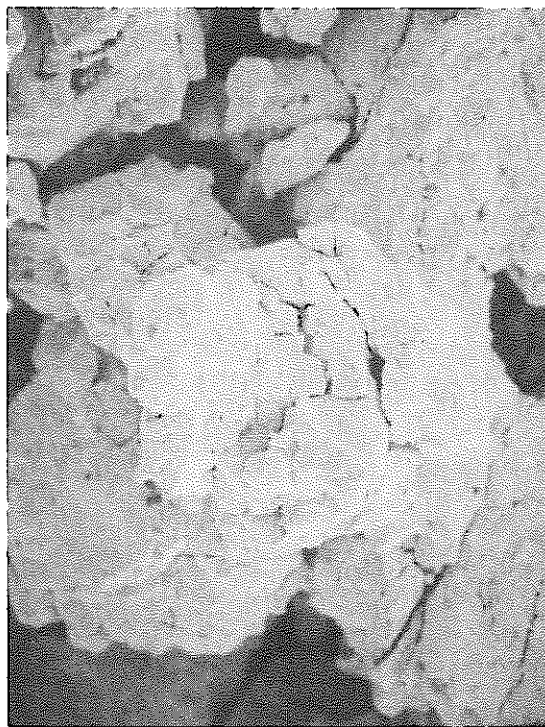
2 μ

AT 350 °C for 2hr

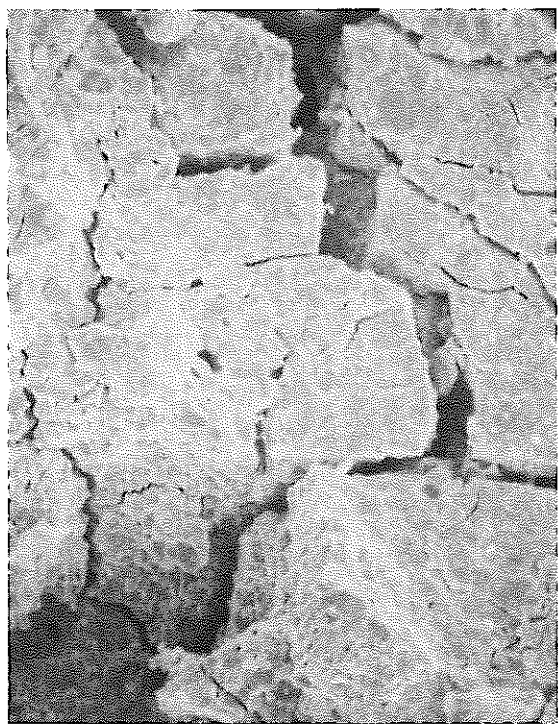
Fig. 11 酸化後のSEM写真(3)



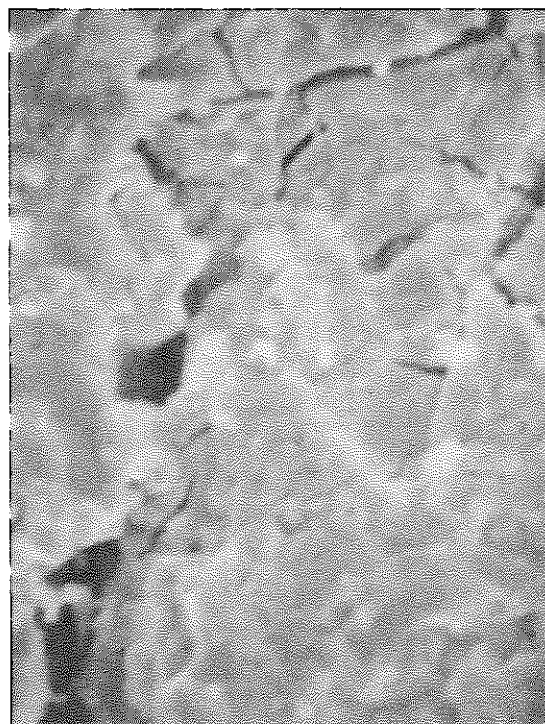
200 μ



50 μ



10 μ



2 μ

In 4% O₂ - N₂ to 700 °C

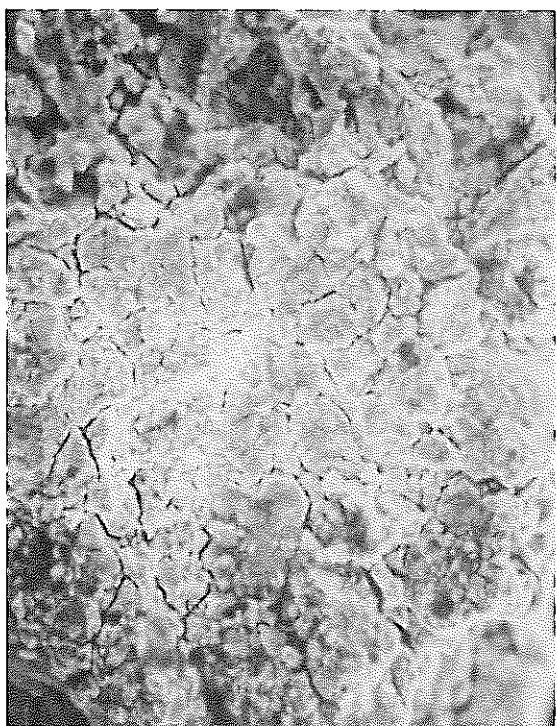
Fig. 11 酸化後のSEM写真(4)



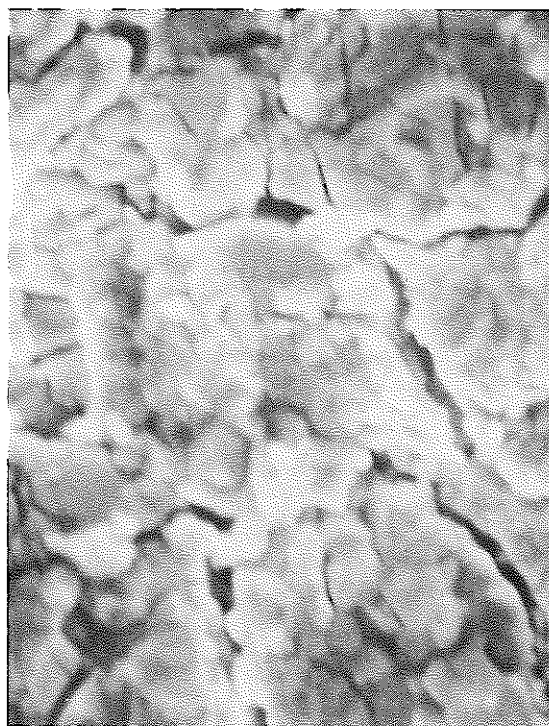
200 μ



50 μ



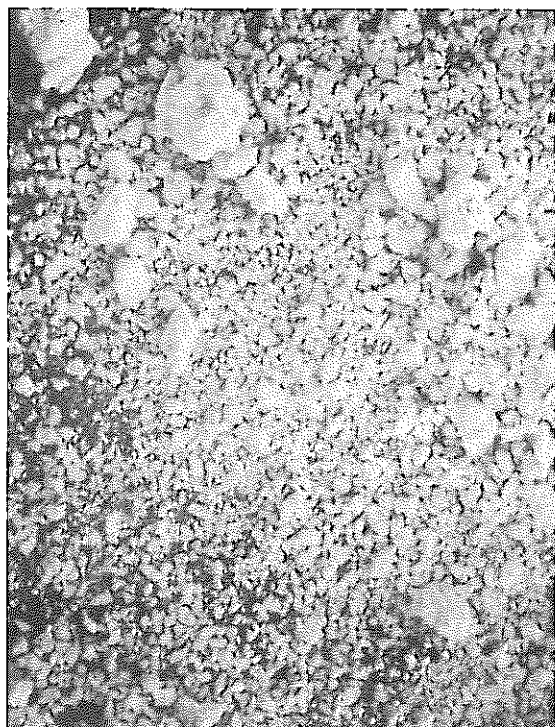
10 μ



2 μ

In O₂ to 450 °C

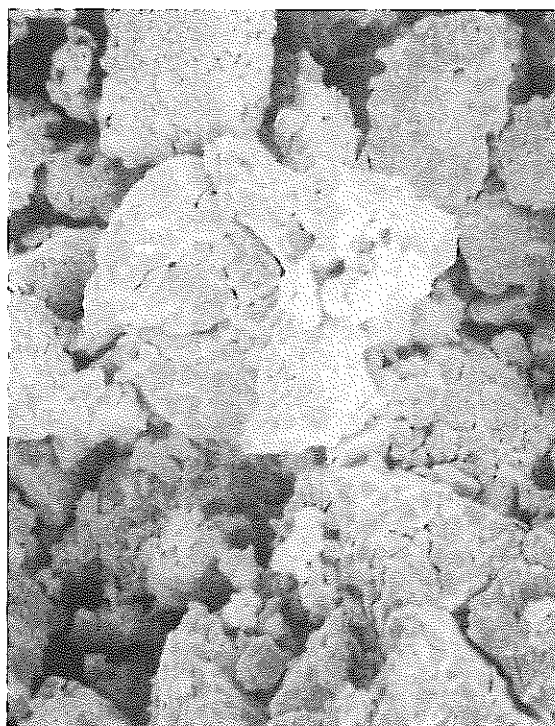
Fig. 11 酸化後のSEM写真(5)



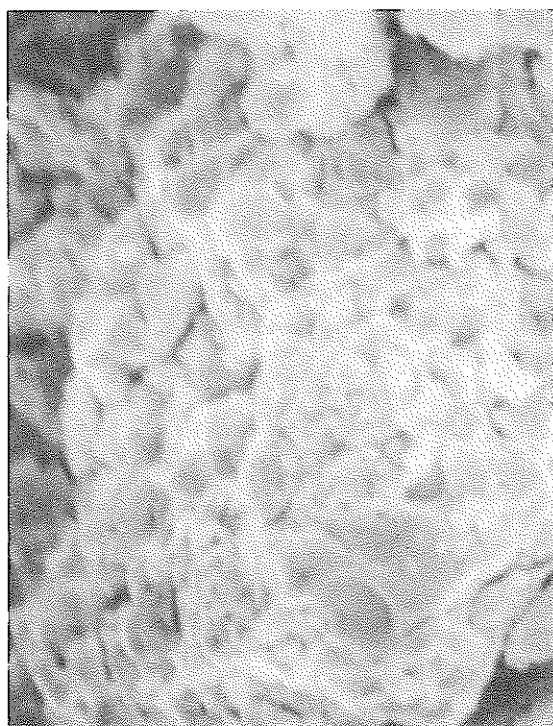
200 μ



50 μ



10 μ



2 μ

In dry air to 600 °C

Fig. 11 酸化後のSEM写真(6)

(f) X線回折結果

酸化を行ったペレットのいくつかを微粉碎しX線回折を行い、生成物の同定、格子定数の測定を行った。

Fig. 13, 14にX線回折パターンを示す。

Fig. 13 (高角側のパターン)によると未破碎のペレット(300℃, 2 hr, 550℃, 2 hr)には↓で示す $\text{MO}_{2.0}$ のピークがみられ、これと酸化により生じた低級酸化物(MO_{2+x} , M_4O_9 , M_3O_{8-y})とが混晶していることがわかる。破碎まで至ったペレットでは、 $\text{MO}_{2.00}$ は全く見られなかった。また、酸化破碎条件を変えて破碎したペレットの回折パターンは破碎条件に関係なく同様のパターンを示している。

一方低角側においては UO_3 , U_3O_8 等の未固溶 UO_2 の酸化物がみられなく、このペレットの固溶性が良かったことがわかる。(Fig. 14)ただし初期O/M及びX-ray回折パターンからの値から推察するとPre-oxidation pelletには、low O/M相($\text{UO}_2-\text{Pu}_2\text{O}_3$ 相)が生成している可能性がある。

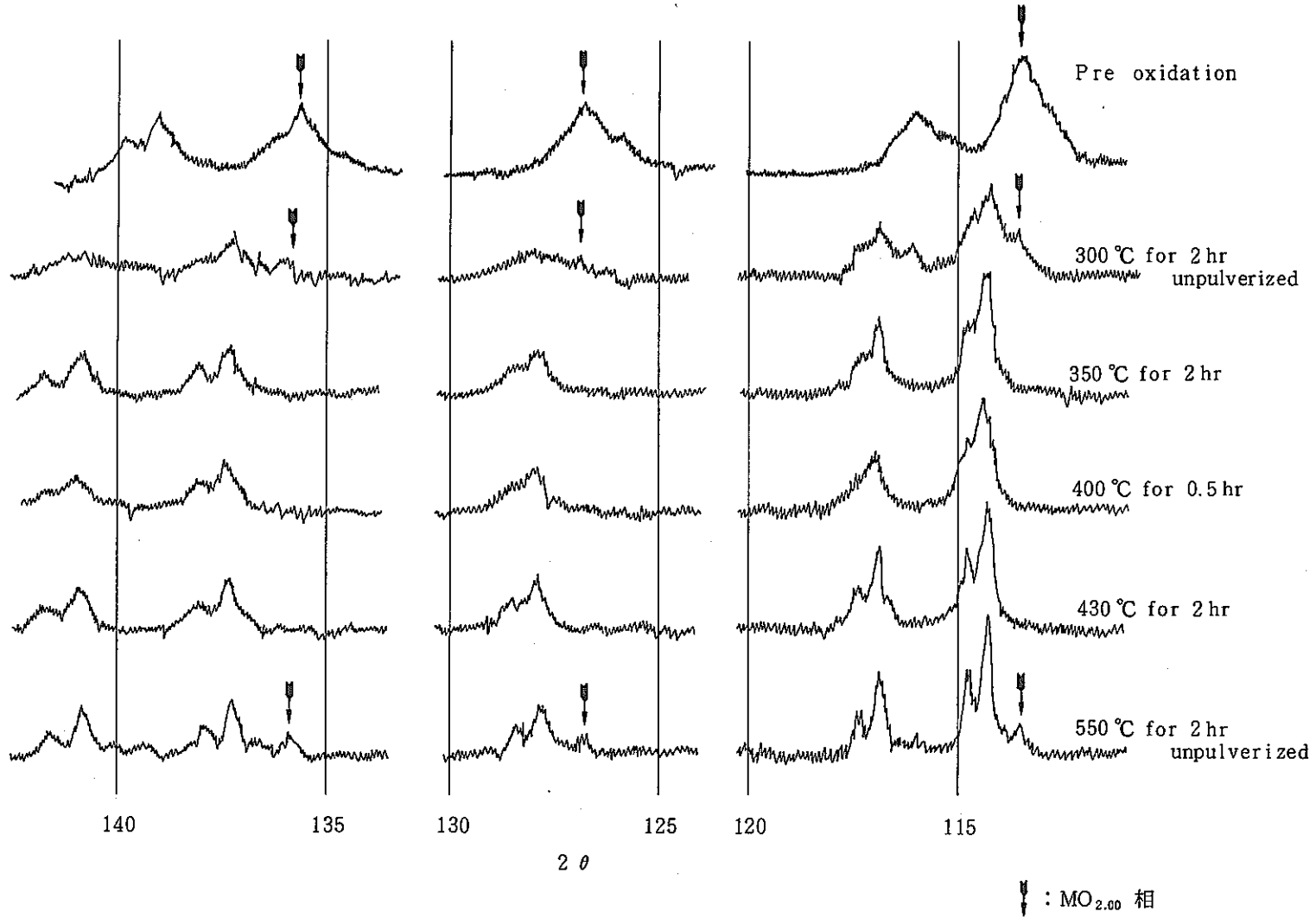


Fig. 13(a) X-ray diffraction patterns of oxidation products (high angle)
 ~ isothermal oxidation ~

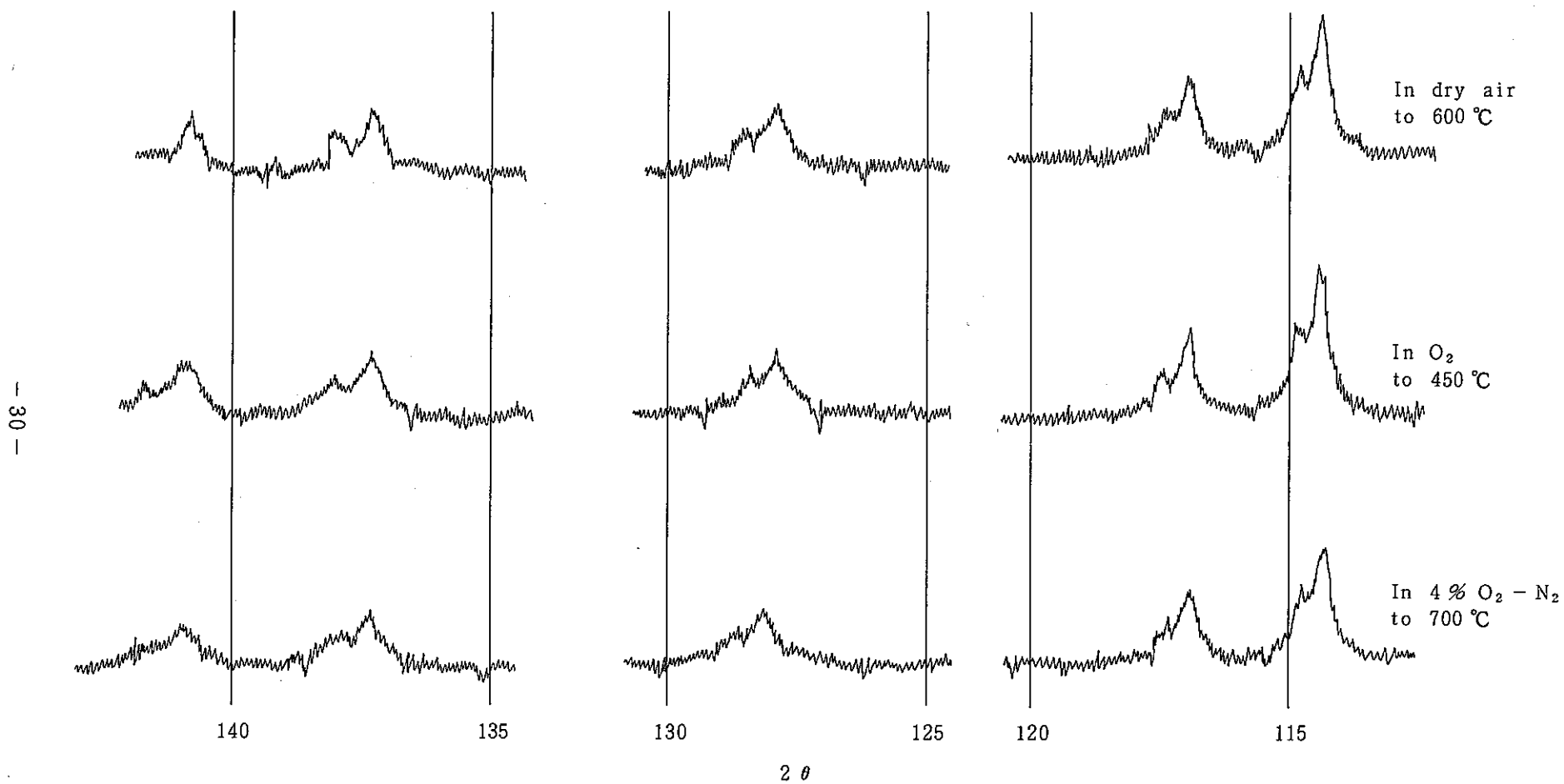


Fig. 13(b) X-ray diffraction patterns of oxidation product (high angle)
~ non isothermal oxidation ~

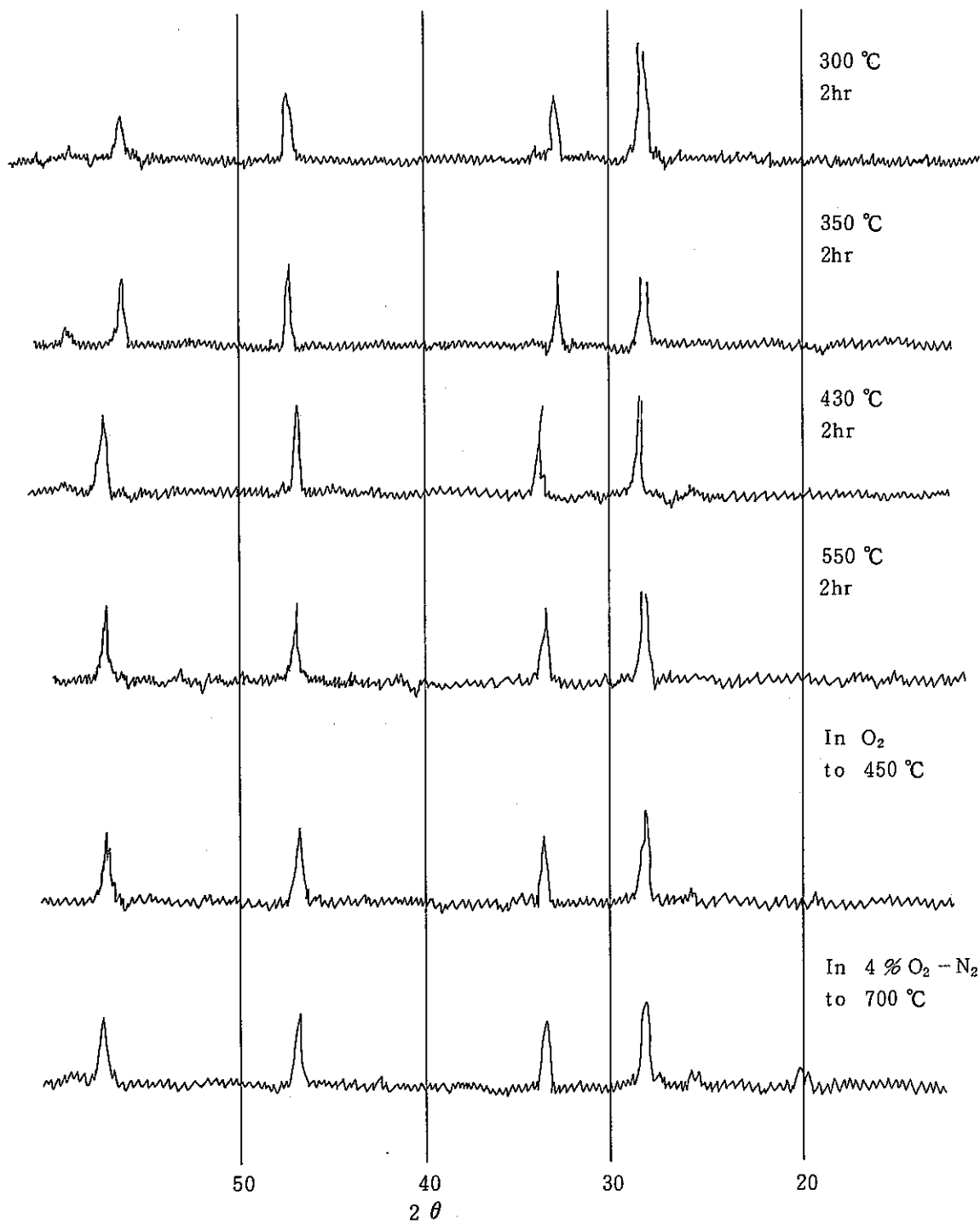


Fig. 14 X ray diffraction patterns of oxidation product (low angle)

X線回折により求めた格子定数をTable. 3に示す。

Table. 3

酸 化 条 件	O/M	Lattice Const (Å)
300 ℃, 2 hr	2.213	5.4460, 5.4226
350 ℃, 2 hr	2.367	5.4216
400 ℃, 0.5 hr	2.336	5.4234
430 ℃, 2 hr	2.377	5.4223
550 ℃, 2 hr	2.197	5.4466, 5.4236
dry air to 600 ℃	2.385	5.4228
O ₂ to 450 ℃	2.360	5.4224
4% O ₂ - N ₂ to 700 ℃	2.357	5.4215
Pre-OX	1.96	5.4482

Table. 3によると、破碎しなかったペレットでは未酸化ペレットの格子定数 5.4482 Å と大体同じ 5.446 ~ 7 Å の MO₂ 相と、格子定数が約 5.422 Å の低級酸化物がみられ両者の混晶となっていた。一方破碎したペレットの格子定数は約 5.422 Å である。この格子定数は ortho M₃O_{8-y} + M₄O₉ 相に相当する。酸化破碎による格子定数の減少は約 4.6 % である。

Table. 3 及び過去の O/M と格子定数測定結果から O/M と格子定数の関係をプロットしたものを Fig. 15 に示す。

Fig. 15 によれば O/M 2.05 ~ 2.28 付近のペレットは、MO₂ と低級酸化物の 2 相が混晶していることがわかる。ここはMarkinの状態図においては MO_{2+x} + M₄O₉ の領域である。O/M 2.28 以上では、低級酸化物相のみがみられ、これは M₄O₉ + ortho M₃O_{8-y} 領域に相当し、ペレットはいずれも破碎していた。この事実より O/M 2.28 が酸化破碎のしきい値であると結論できよう。

- this study
- ▲ MK II (28.5% PuO₂)
- △ 30% PuO₂-UO₂
(衣笠 et al, SN841-81-13)

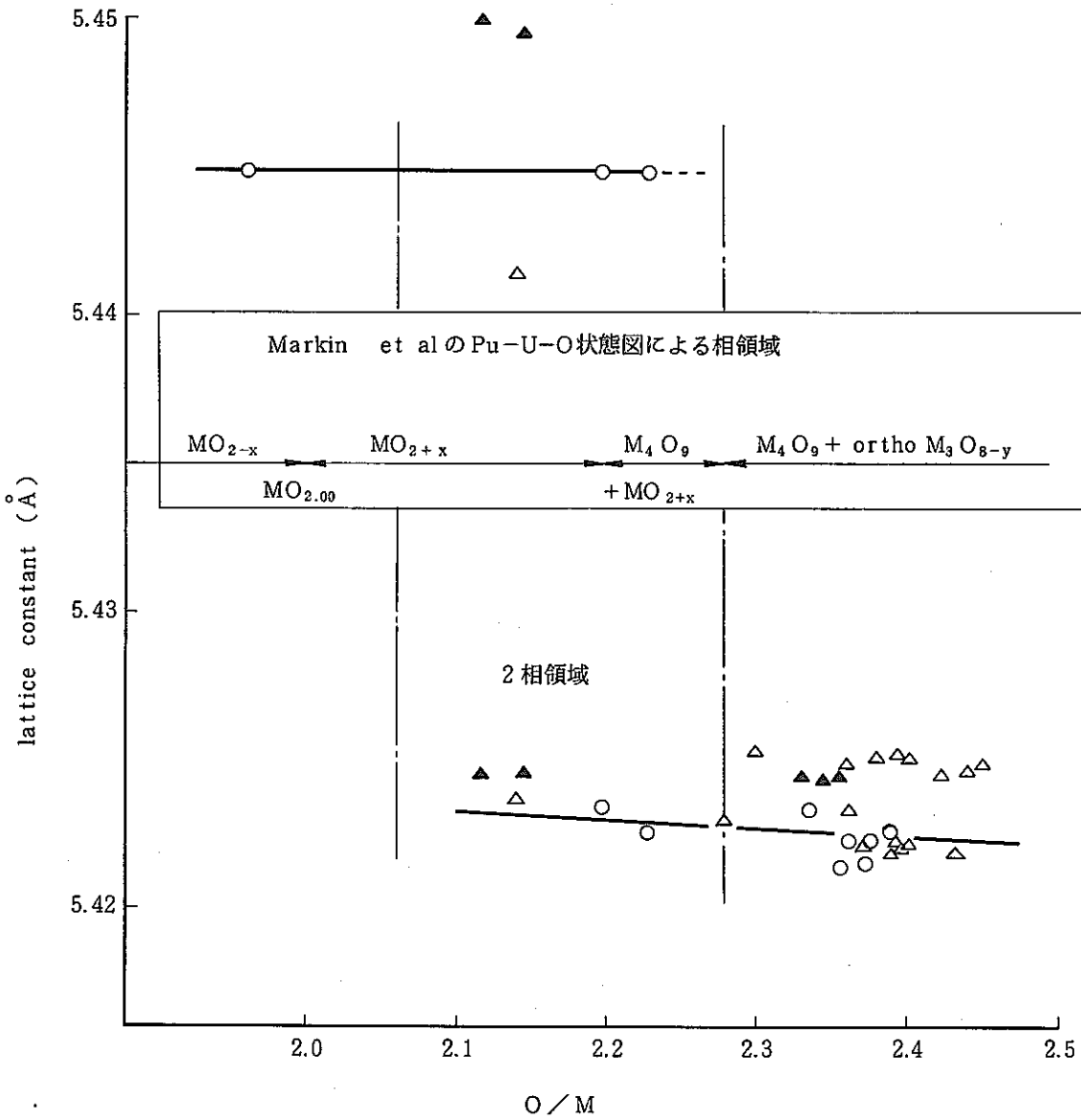


Fig. 15 lattice constant vs O/M

5. 試験Ⅱ 常陽MK.Ⅱペレットの乾式回収試験

5.1 試料

PuO₂ 富化度 28.5%

O/M 1.98

約 4.65 mmφ × 約 8.70 mmH, 91.66 ± 0.38%TD

回収粉 20%添加

1650℃, 2 hr 焼結

5.2 結果及び考察

(a) 非等温酸化 (Non isothermal oxidation) 及びDTA特性

TGA, DTG及びDTA曲線をそれぞれFig. 16, 17, 18に示す。

Fig. 1によると, 酸化反応は, 480 ± 20℃が最も速い。

DTAもこの温度付近に発熱ピークをもつ。しかし特燃ペレットのDTAでみられた低温側での小ピークは明りょうにあらわれなかった。

(b) 等温酸化 (Isothermal oxidation)

Fig. 19に等温酸化における重量変化曲線を示す。Fig. 19によると dry-air をOxidantにした場合, 酸化速度は460℃が最も速い。この温度は, Fig. 17, 18のDTG及びDTAのピークが現われる温度と同じである。

O₂ をOxidantとした場合の酸化速度は初期に大きく, O₂ で320℃で酸化した場合の酸化速度が dry-air で380℃で酸化した場合のそれに相当する。しかし重量増が1.5%を超えると酸化速度は小さくなる。

破碎は2.1%以上の重量増(O/M約2.34)のペレットで起きていたが, 重量増2.0%(O/M約2.32)のものは破碎していなかった。しかし, このペレットは, 表面にクラックが多く見られ, 破碎が起こる直前の状態であった。(Fig. 26参照)このことより破碎の起こる起こらないのしきい値は重量増分が2.0%の点と考えられる。この点は, Fig. 1に示すMarkinらのPu-U-O状態図によれば ortho M₃O_{8-y} 相が生成し始め, ortho M₃O_{8-y} 相と cubic M₄O₉ 相が混相している領域に相当し, ortho M₃O_{8-y} 相の生成による格子の収縮が破碎に寄与していることがわかる。

Fig. 20は, 各温度ごとの各時間による重量増をプロットしこれを曲線で結んだものであるが, 460℃付近の酸化速度が最も大きく, 破碎が起こり始める重量増分を2%とすると50分ほどで破碎に至るものと考えられ370~550℃の間の温度であれば90~120分で確実に破碎することがわかる。

Fig. 19のデータのうち dry-air をOxidantをした場合を速度論的に取り扱うにあたり t

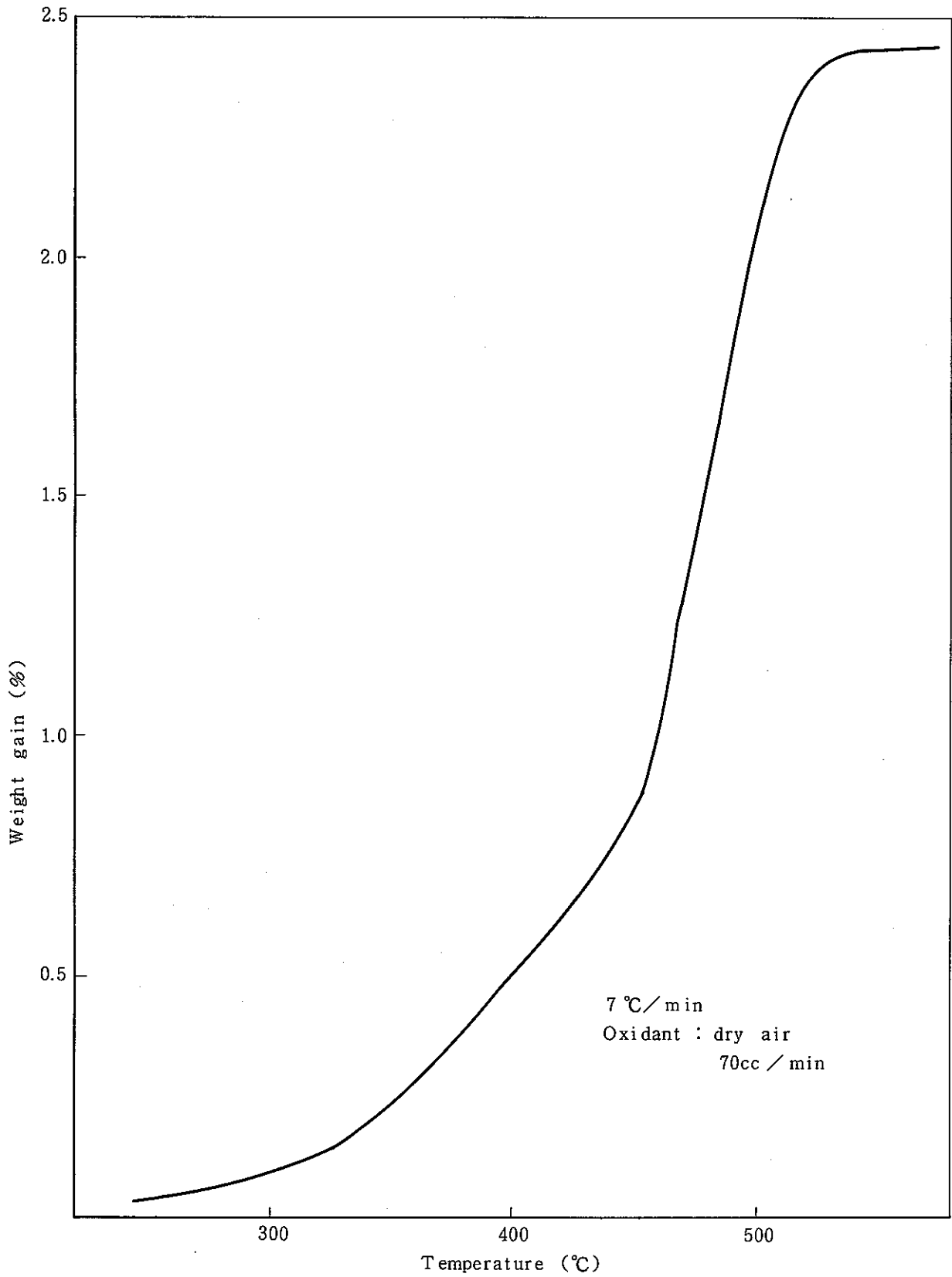


Fig. 16 Oxidation curves for MK. II pellet

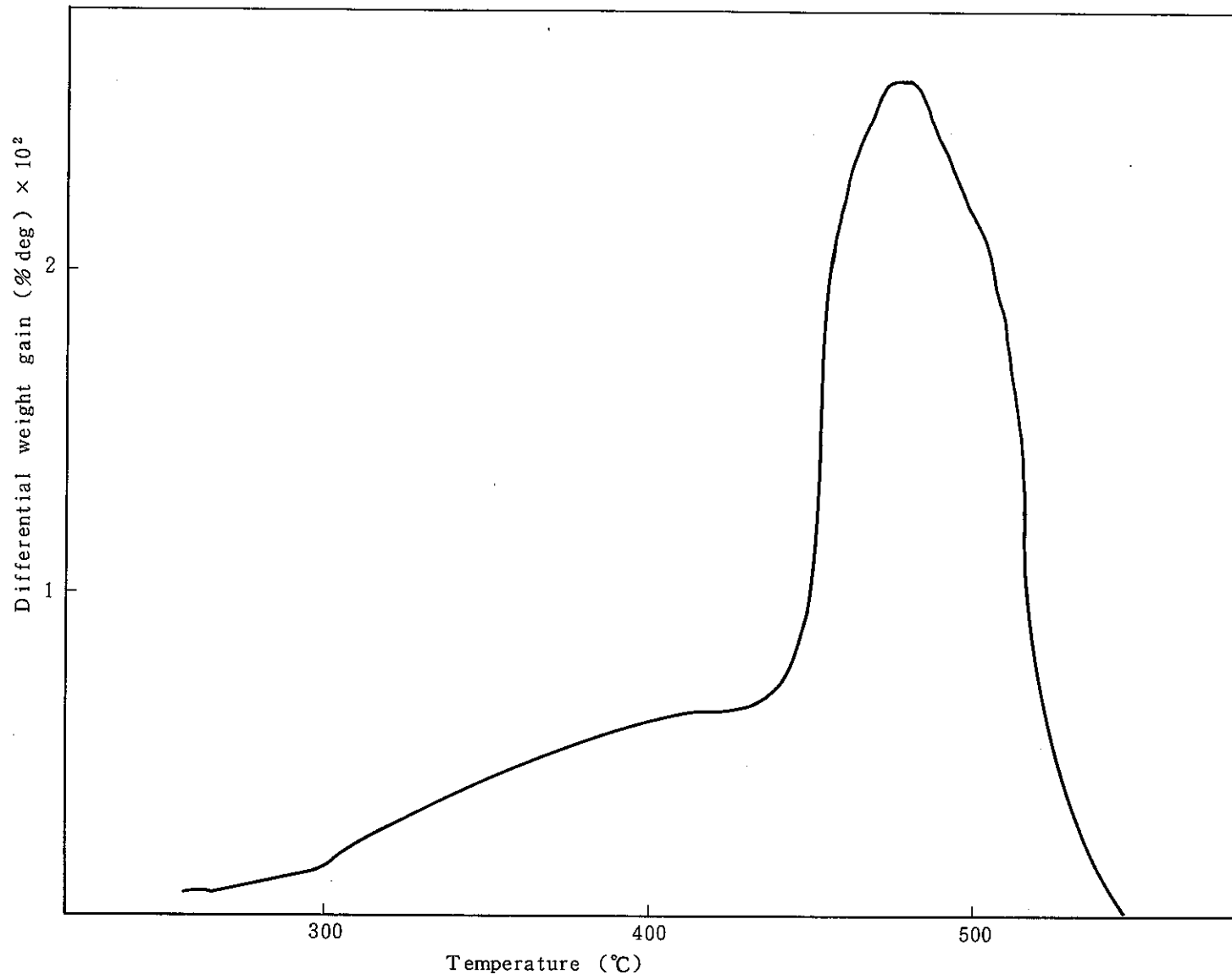


Fig. 17 DTG curve on oxidation for MK. II pellet

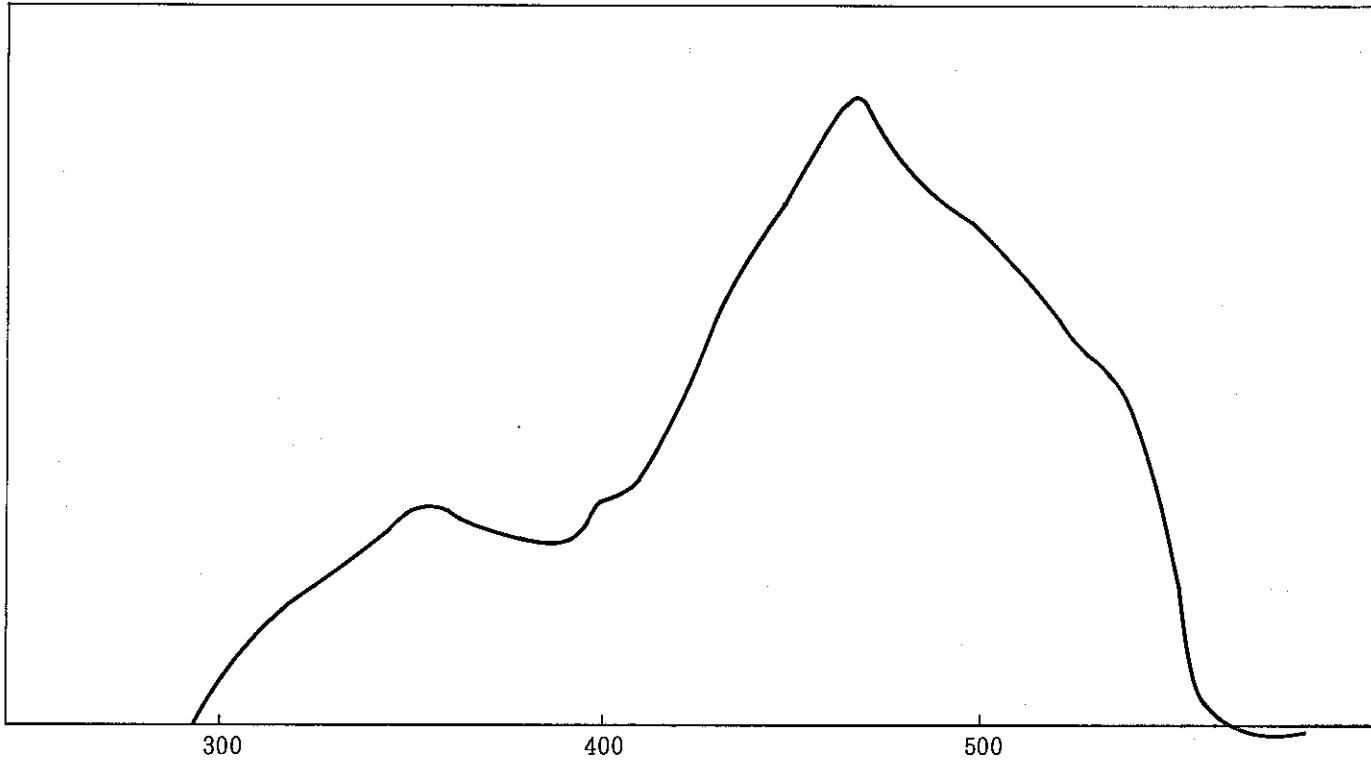


Fig. 18 DTA curve on oxidation for MK. II pellet

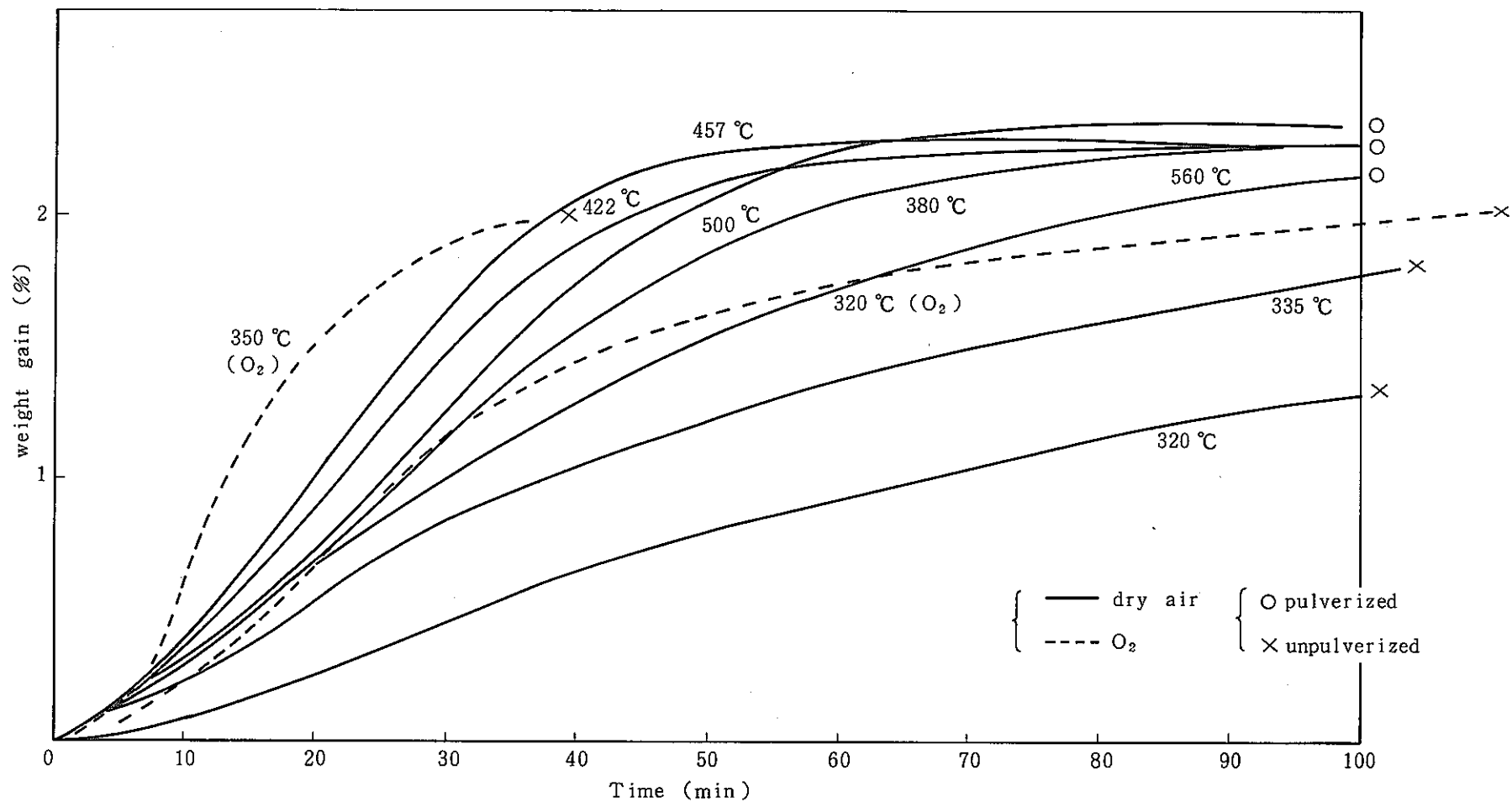


Fig. 19 Isothermal oxidation curves for MK. II pellet

と α の関係を直線化できる反応式を検討した結果 $kt = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ (α :反応収率)を用いると比較的良い直線が得られた。

Fig. 21, 22に $-\ln(1-\alpha)$ vs t^2 plotsを示す。反応は前半(0~60分)と後半(60~120分)でやや異なり、反応速度定数 k の値も多少異なるが、 k についてアレニウスプロットをするとそれぞれ8.6 kcal/mol, 12.7 kcal/molという活性化エネルギーが求められた。この値は、誤差範囲内で一致しているものと考えられる。またこの値は、特燃B型ペレットの11.7 kcal/molとも良く一致する。

Fig. 23, 24に反応速度定数 k についてのアレニウスプロットを示す。またTable. 3に温度と k の値を表で示す。

Table. 4に試験結果をまとめて示す。

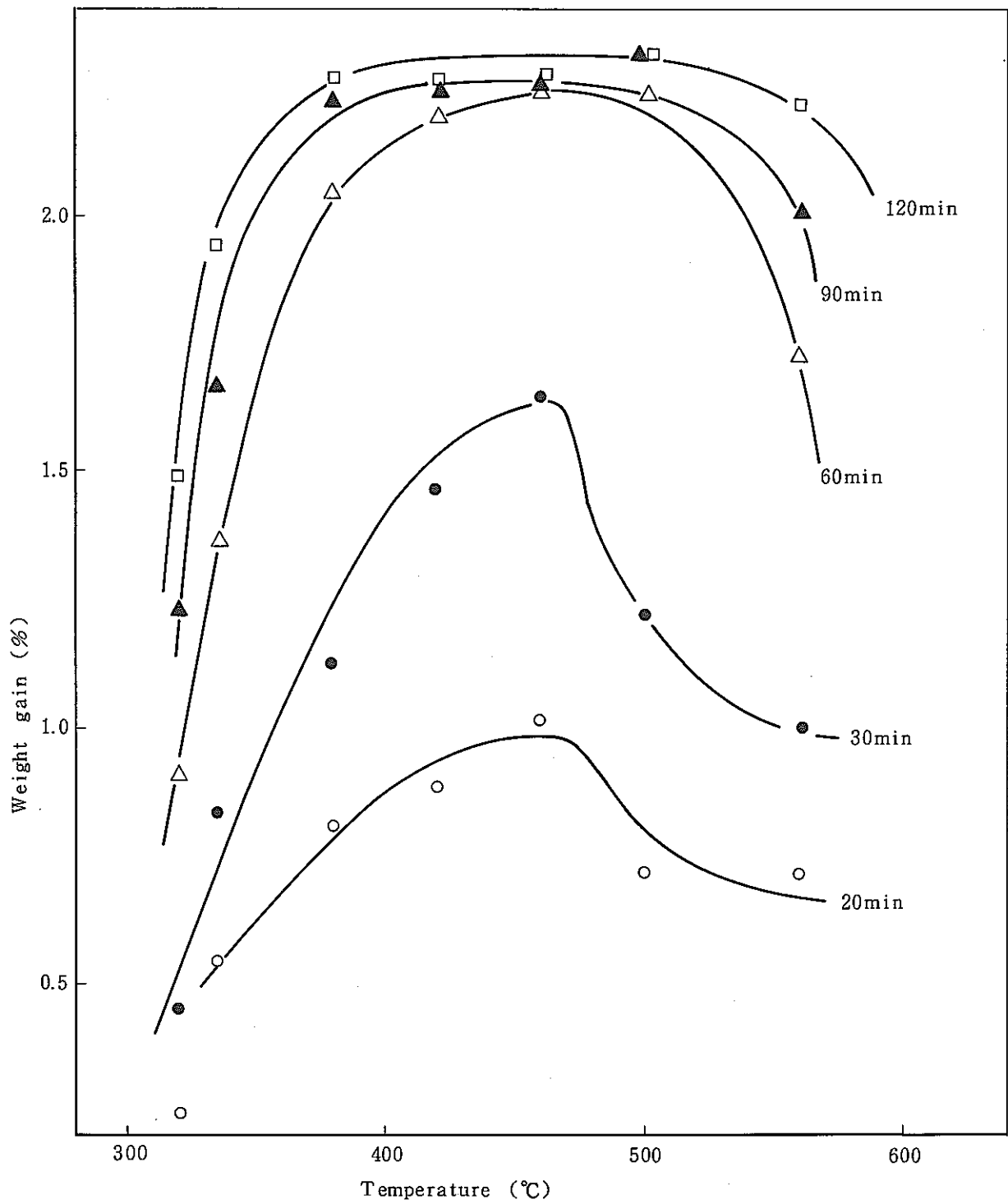


Fig. 20 Effect of temperature on weight gain by oxidation in dry air

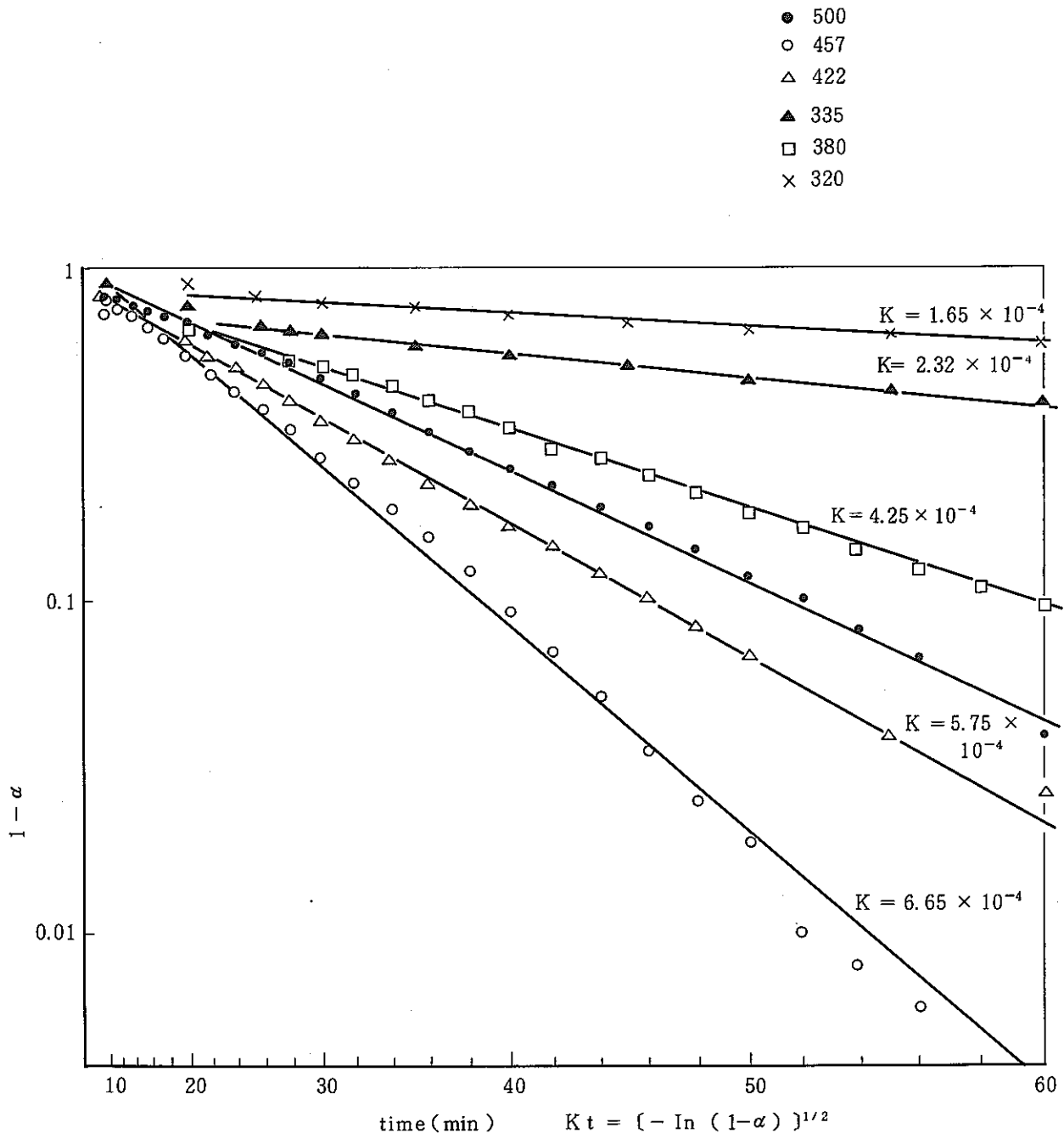


Fig. 21 $\ln(1-\alpha)$ vs t^2 plot

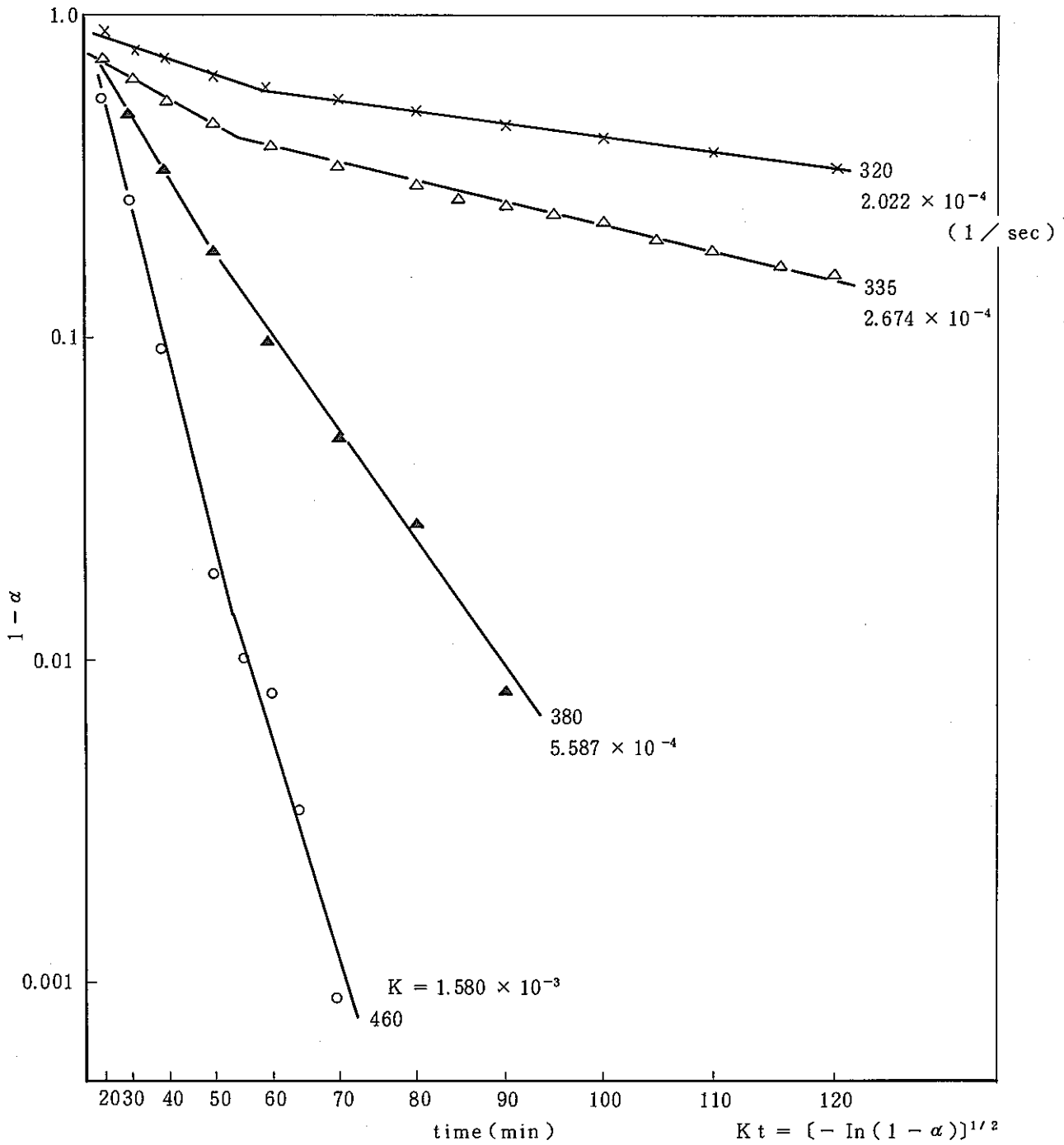


Fig. 22 $\ln(1 - \alpha)$ vs t^2 plot

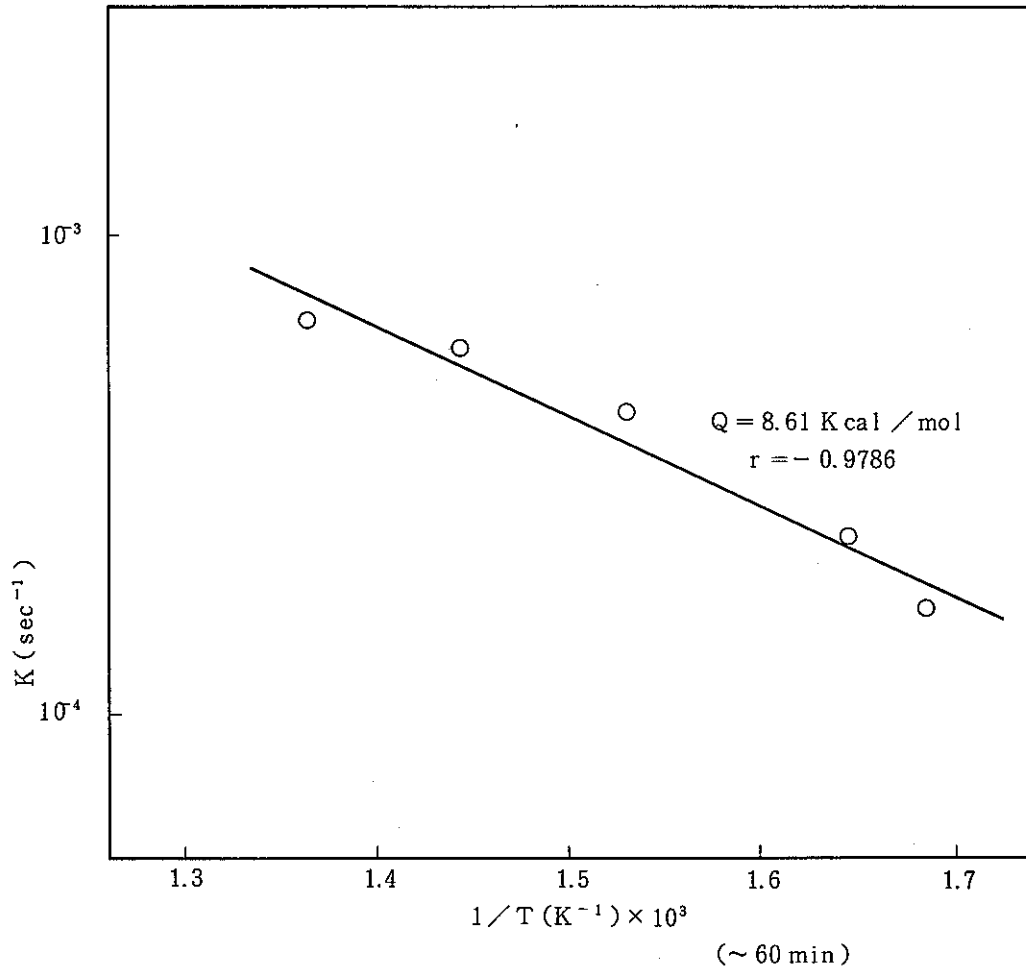


Fig. 23 Arrhenius plots for oxidation of MK. II pellets

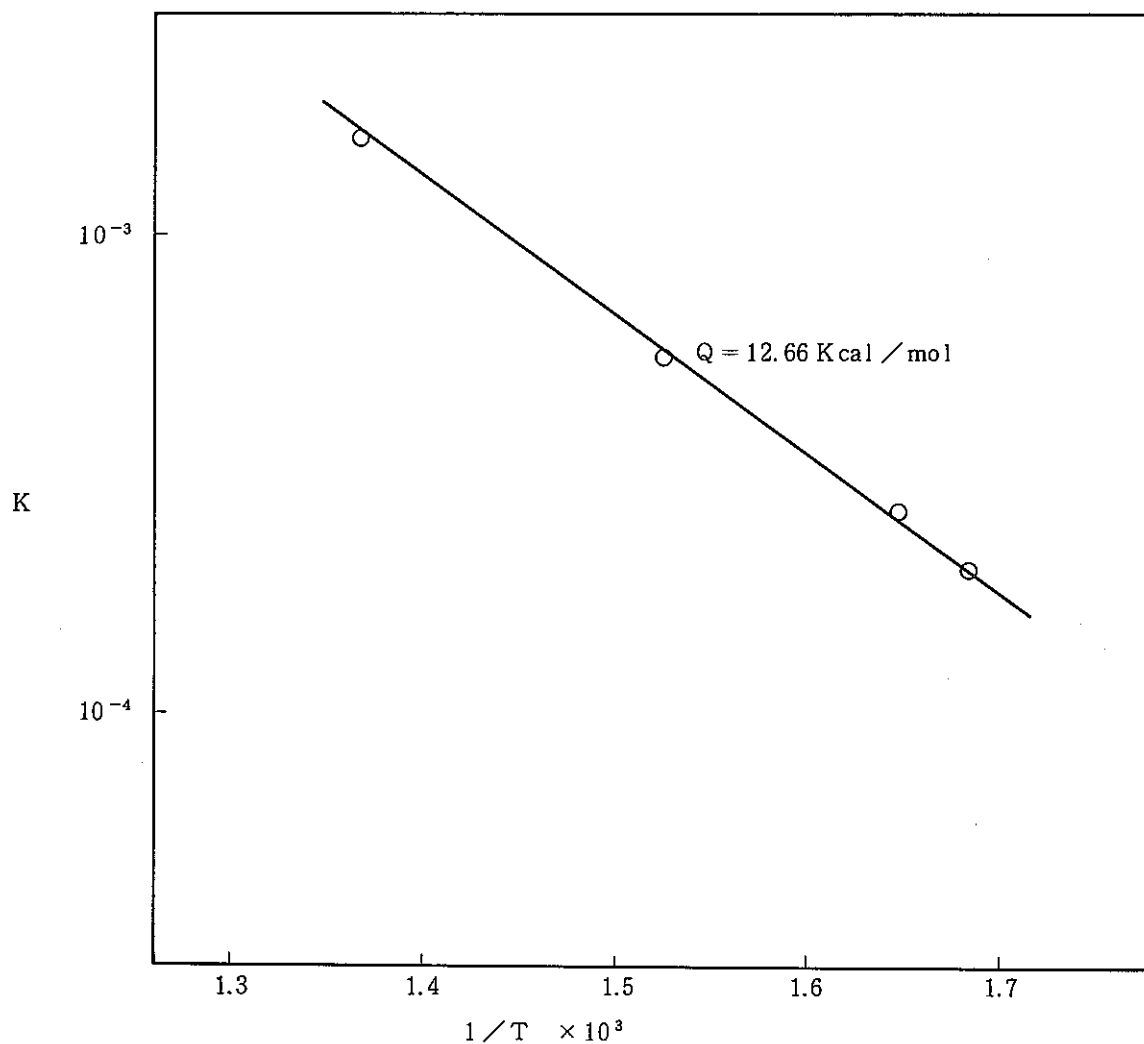


Fig. 24 Arrhenius plots for oxidation of MK. II pellets

Table. 3

Temp (°C)	k (sec ⁻¹)
320	1.65 × 10 ⁻⁴ 2.02 × 10 ⁻⁴ *
335	2.32 × 10 ⁻⁴ 2.67 × 10 ⁻⁴ *
380	4.25 × 10 ⁻⁴ 5.59 × 10 ⁻⁴ *
420	5.75 × 10 ⁻⁴
460	6.65 × 10 ⁻⁴ 15.80 × 10 ⁻⁴ *

* (60 ~ 120 min)

$$\ln k = -\frac{4.3352 \times 10^3}{T} - 1.2744$$

$$r = -0.9786$$

Table. 4

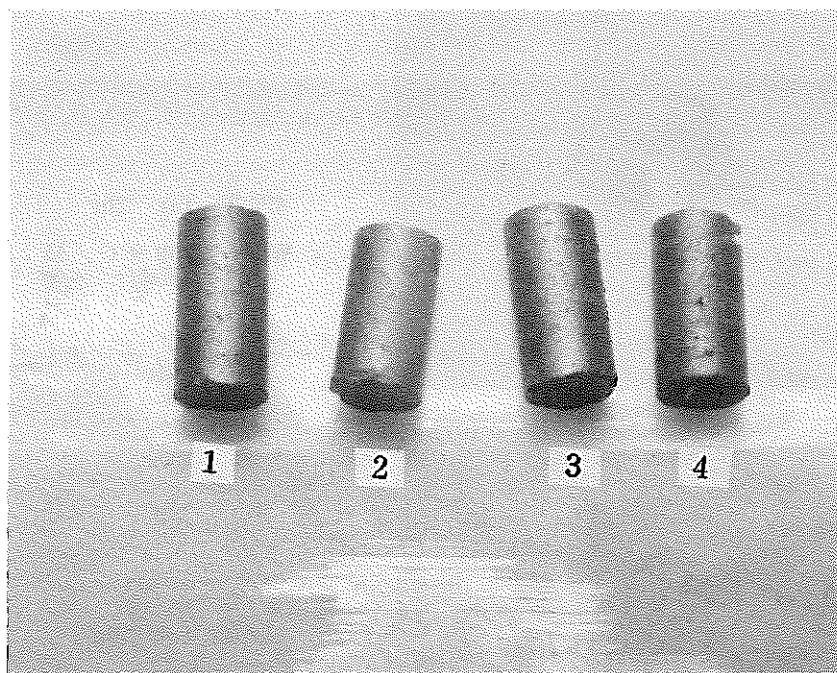
酸化条件	Oxidant	流量 (cc/min)	Weight gain (%)	O/M	破碎の有無
320 °C for 2 hr	dry-air ↓	70 ↓	1.488	2.331	×
335 °C			1.907	2.302	×
380 °C			2.272	2.363	○
420 °C			2.261	2.362	○
460 °C			2.269	2.363	○
500 °C			2.328	2.373	○
560 °C	↓	↓	2.218	2.354	○
320 °C	O ₂		2.006	2.319	×
350 °C for 0.5 hr	O ₂		1.984	2.315	×
7 °C/min to 650 °C	dry-air	↓	2.432	2.390	○

(c) 外観性状

Fig. 25 にペレットの酸化後形状写真を示す。粉化したペレットの形状は、既刊の「高Pu富化度ペレットの乾式回収実験」(SN841-81-13)に報告されている写真と大きな相違は見られない。

破碎直前のペレットについては細かいクラックが表面一面にみとめられ、少し強い力をこのペレットに加えれば容易に塊状にこわれると思われる。

Fig. 26 に未破碎の酸化後ペレットの端面顕微鏡写真を示す。これによると酸化による格子の収縮に起因する細かいクラックが端面一面にはしっているのがわかる。特に(b)より酸化の進行した状態の(a)においては、クラックがさらに多くなり、大きなクラックもみられ、破碎直前であることがわかる。



- 1 335 °C for 2 hr WG : 1.907 % O / M : 2.302
- 2 320 °C for 2 hr WG : 1.488 % O / M : 2.231
- 3 350 °C for 0.6hr in O₂ WG : 1.984 % O / M : 2.315
- 4 320 °C for 2 hr in O₂ WG : 2.006 % O / M : 2.319



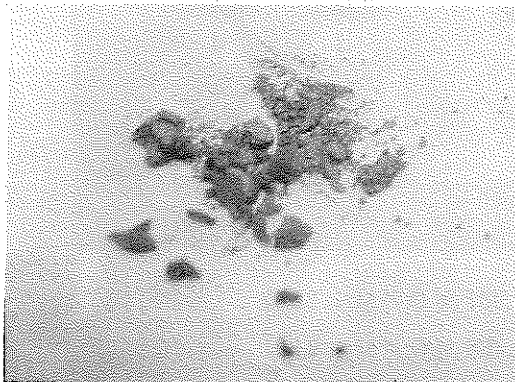
380 °C for 2 hr WG : 2.272 % O / M : 2.363

Fig. 25(a) 常陽MK IIペレットの酸化後形状写真



420 °C for 2hr

WG : 2.260 %O / M : 2.362



460 °C for 2hr

WG : 2.269 %O / M : 2.363



500 °C for 2hr

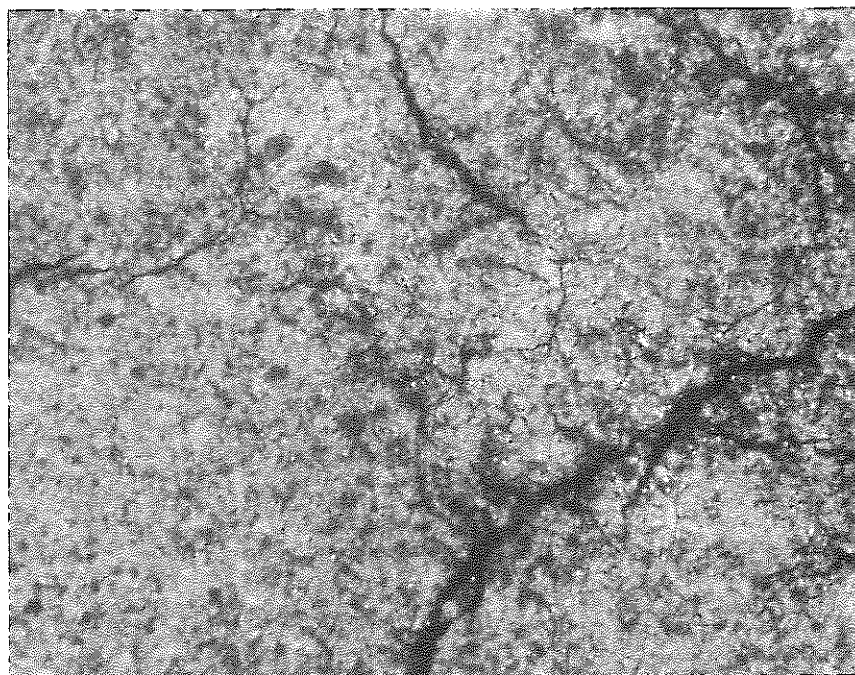
WG : 2.328 %O / M : 2.373



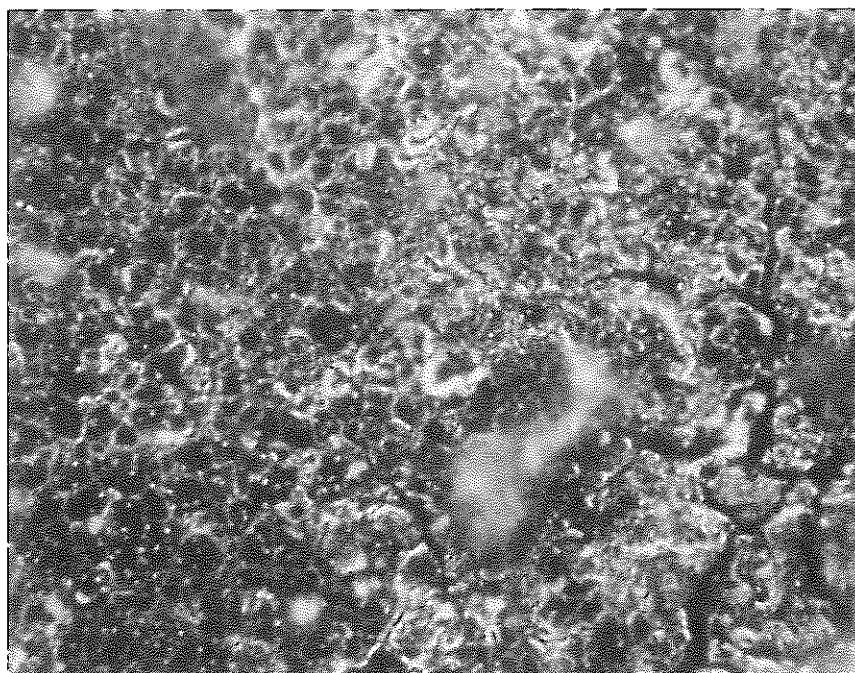
560 °C for 2hr

WG : 2.218 %O / M : 2.354

Fig. 25(b) 常陽MK IIペレットの酸化後形状写真



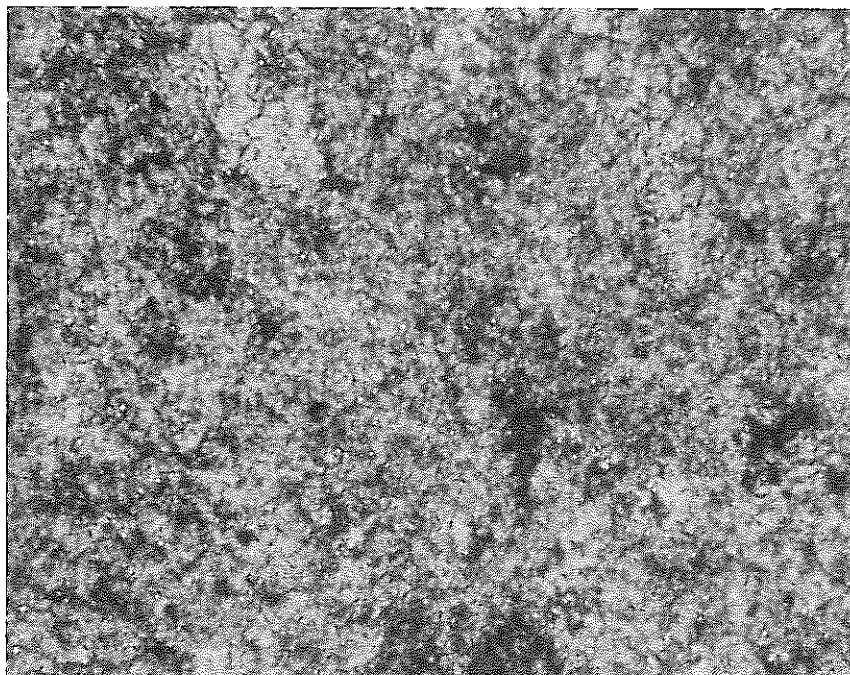
× 100



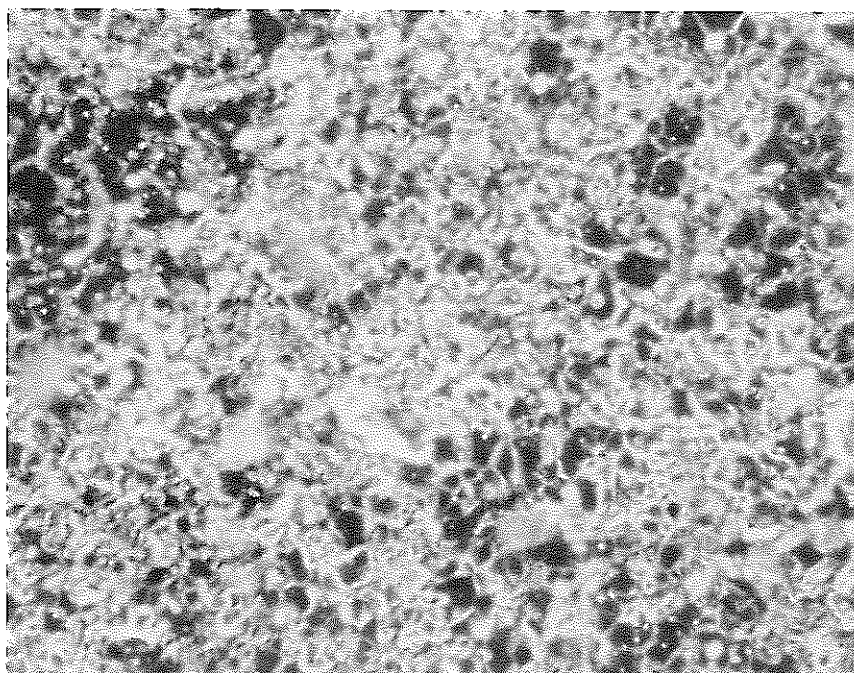
× 800

335 °C for 2hr WG : 1.907 % O / M : 2.302

Fig. 26(a) 常陽MK IIペレットの酸化後端面写真



× 100



× 800

320 °C for 2hr WG : 1.488 % O / M : 2.231

Fig. 26(b) 常陽MKⅡペレットの酸化後端面写真

6. 結 言

常陽特燃B型ペレット (30 wt% PuO₂, 82.6 ± 1.0% TD, 回収粉添加率 10%) 及び常陽MK. II ペレット (28.5 wt% PuO₂, 91.7 ± 0.4% TD, 回収粉添加率 20%) を用いて酸化破碎による乾式回収試験を行い次の結果を得た。

- 1) 最も効果的に破碎しうる温度は 450 °C ± 30 °C であり, これ以上の温度で酸化させても酸化速度は遅くなる傾向を示した。
- 2) 酸化速度は, 密度の高いMK. II ペレットの方が特燃ペレットに比べ一般に遅い。
- 3) 破碎は, MO_{2+x} + cubic M₄O₉ 相が M₄O₉ + ortho M₃O_{8-y} 相に変わる O/M 2.28 ~ 2.30 付近より起こりはじめる。これは ortho M₃O_{8-y} 相の生成による格子定数の減少が駆動力となり破碎が起こるためと考えられる。
- 4) 酸化反応の活性化エネルギーは約 10 kcal/mol である。
- 5) 回収粉を製造工程にリサイクルするための酸化破碎条件としては, できるだけ急激な酸化により破碎することが望しい。急激な酸化により得られた回収粉は活性の大きな微粉末である。

7. 謝 辞

本試験の遂行にあたり試料の提供をいただいた燃料開発係、製造第一課製造係の皆様ならび、SEM観察、X線回折測定をしていただき、有益な助言をいただいた品質管理課測定係の皆様に深く感謝いたします。