

資料証 年 月 日付けで登録区分、  
と定する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

## 低密度ペレット製造条件確立試験(Ⅳ)

酸化破碎による乾式回収試験 (Ⅰ)

1992年6月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

この  
もので  
洩がな  
意して

本資料

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

る  
漏  
注

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## 低密度ペレット製造条件確立試験(IV)

### 酸化破碎による乾式回収試験 (I)

宮本 寛\*, 川瀬 啓一\*, 遠藤 秀男\*,  
上村勝一郎\*, 山本 純太\*, 長井修一朗\*\*,  
羽成 章\*\*\*, 吉田 真之\*\*\*

### 要 旨

本報では、酸化破碎による乾式回収のための最適条件の把握を行うために、「もんじゅ」内側炉心ペレット ( $\text{PuO}_2$  富化度 21.5wt%) を用いて乾式回収粉添加率をパラメータにしたペレット酸化試験、斜方晶 ( $\text{M}_3\text{O}_{8-2}$  相) 析出確認試験を行い、その結果をまとめた。

実施した試験の結果から、酸化温度 500 °C 付近の 3 時間空気中での酸化により破碎が起こり、乾式回収が適用できる事が確認された。また、この時の X 線回折による組織についての分析を行ったところ、 $\text{MO}_{2+x}$  相の中に  $\text{M}_3\text{O}_{8-2}$  相とみられる相が存在していることが確認され、エッチング後の金相写真による観察においても 2 相分離が確認された。この事より、酸化破碎は  $\text{MO}_{2+x}$  相 (面心立方晶) の中に、 $\text{M}_3\text{O}_{8-2}$  (斜方晶) 相が析出することにより起こると考えられる。しかし、1000°C で酸化を行ったサンプルでも  $\text{M}_3\text{O}_{8-2}$  (斜方晶) 相が析出しているのが確認されたが、破碎は認められなかった。この違いは、1000°C では  $\text{M}_3\text{O}_{8-2}$  (斜方晶) 相が Pu の移動を伴って結晶粒界から析出するのに対して、500°C では Pu の移動を伴わずに粒内から析出することによる違いと推定される。

---

\* : 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室

\*\* : 現 大洗工学センター 燃料材料技術開発部

\*\*\*: 検査開発(株)

## 目 次

1. 概 要 .....	1
2. 試験内容 .....	2
2.1 ペレット製造時の乾式回収粉添加率をパラメータにした ペレット酸化試験 .....	2
2.2 斜方晶 ( $M_3O_{8-2}$ 相) 析出確認試験 .....	7
2.3 P u 開発室製ペレットと P u 工場製ペレットの相違の評価 .....	7
3. 試験結果及び考察 .....	12
3.1 ペレット製造時の乾式回収粉添加率をパラメータにした ペレット酸化試験結果及び考察 .....	12
3.2 斜方晶 ( $M_3O_{8-2}$ 相) 析出確認試験結果及び考察 .....	16
3.3 P u 開発室製ペレットと P u 工場製ペレットの相違の評価 .....	16
4. 結 言 .....	20
5. 謝 辞 .....	21
6. 参考文献 .....	22

## 1. 概 要

Pu工場において製造される「もんじゅ」内側炉心ペレット ( $\text{PuO}_2$ 富化度21.5wt%)のうち、密度等の仕様を満たしていないペレットはスクラップとして処理され、リサイクルを回している。

乾式法によりスクラップを回収する方法としては、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機械的な手法を用いて破碎する方法、及びこれらを組み合わせて行う方法の3つが考えられる。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ペレットを処理できる、②被ばくを少なくできる（操作が簡単）、③不純物の混入が少ない等の優れた長所があり、スクラップペレットの回収方法としては最も有効な手段と考えられる。

本報では、酸化破碎による乾式回収のための最適条件の把握を行うために、「もんじゅ」内側炉心ペレット ( $\text{PuO}_2$ 富化度21.5wt%)を用いて試験を行い、その結果についてとりまとめた。

また、酸化破碎の理論についての考察も行った。

## 2. 試験内容

本試験では、乾式回収粉添加率をパラメータにしたペレット酸化試験と酸化破碎に影響を及ぼすと考えられる斜方晶 ( $M_3O_{8-2}$ ) 相の析出試験について行うこととした。また、P u工場製ペレットとP u開発室製ペレットの酸化後における触感に相違が生じたため、定量的に評価するための試験を追加して行った。それぞれの試験内容について以下に示す。

### 2.1 ペレット製造時の乾式回収粉添加率をパラメータにしたペレット酸化試験

本試験では、乾式回収粉添加試験(2)のペレット（平成3年6月～8月にかけてP u開発室で調製したペレット）を塊状（1.2mm以下）にして、ペレット製造時の乾式回収粉添加率（0, 25, 40, 100%）をパラメータにして試験を行った。

試験方法は以下のとおりである。

- (1) 乾式回収粉添加率の効果を評価するため、昇温速度400°C/hrで、700°Cまで乾式回収粉添加率（0, 25, 40, 100wt%）をパラメータにして熱重量曲線を求めた。（非等温酸化曲線）
- (2) 酸化温度の効果を評価するため、乾式回収粉添加率40wt%のペレットについて、昇温速度400°C/hrで昇温し、370°C, 410°C, 450°Cの温度で4時間等温酸化を実施し、熱重量曲線を求めた。
- (3) (2)において酸化速度が最も速かった410°Cの温度で4時間等温酸化（昇温速度400°C/hr）を実施し、乾式回収粉添加率（0, 25, 40, 100wt%）をパラメータにして熱重量曲線を求めた。また、この時のサンプルの酸化後の外観観察、X線回折を実施した。
- (4) 酸化時間が十分かどうかを評価するために乾式回収粉添加率40wt%のペレットの塊状サンプルを、410°Cの温度で4時間、7時間等温酸化したときの熱重量変化を求めた。
- (5) P u開発室製ペレットとP u工場製ペレットでの違いを評価するために、P u工場製のペレットを410°Cの温度で4時間等温酸化を行い、酸化前後の外観観察、X線回折を実施した。

試験フローを図2.1.1に示す。

これらの試験には、プルトニウム燃料第一開発室R-125室に設置されている熱分析装置（真空理工製TGD-7000VHT-RH）を用いて行った。使用した熱分析装置の仕様を表2.1に、概略図を図2.1.2に示す。

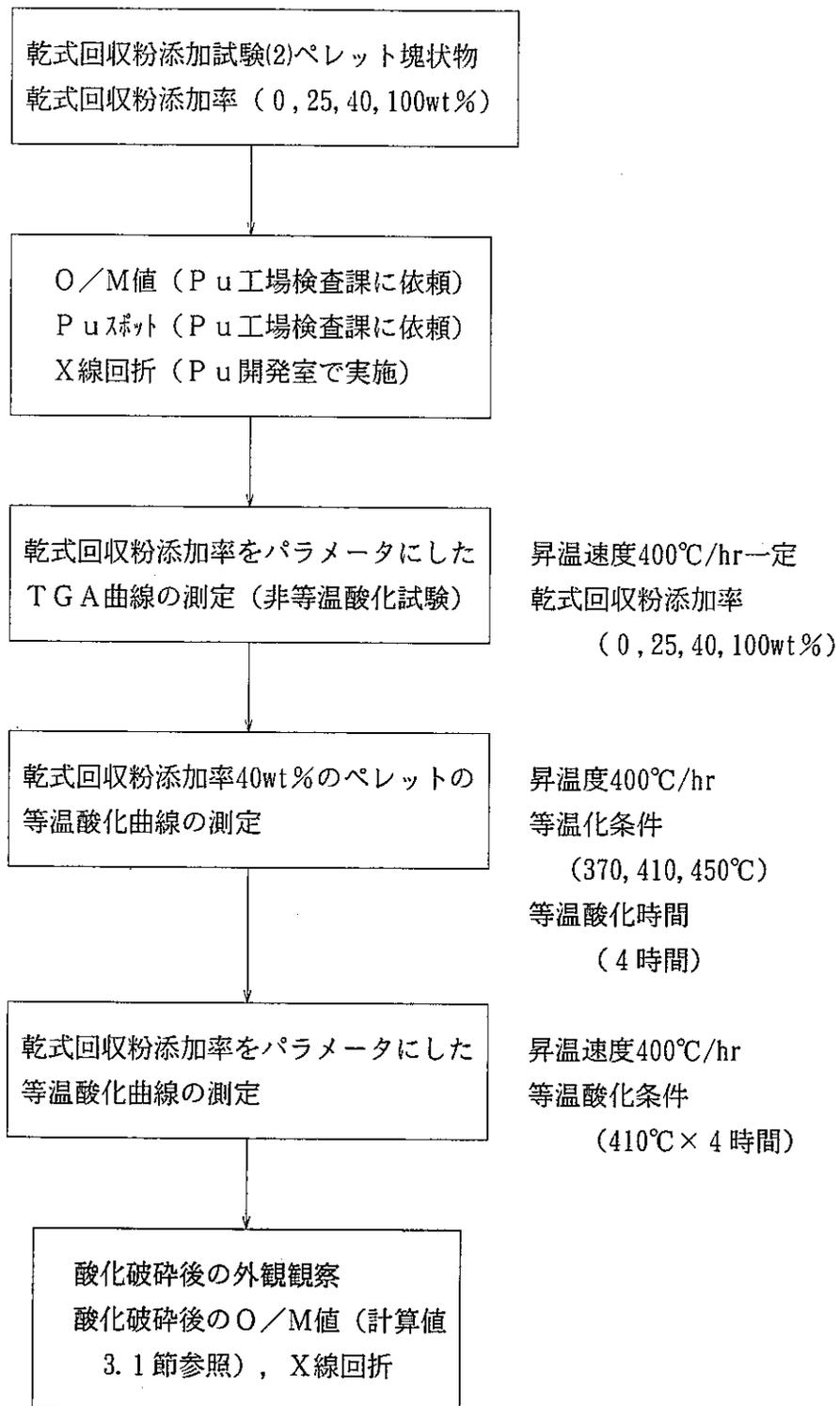
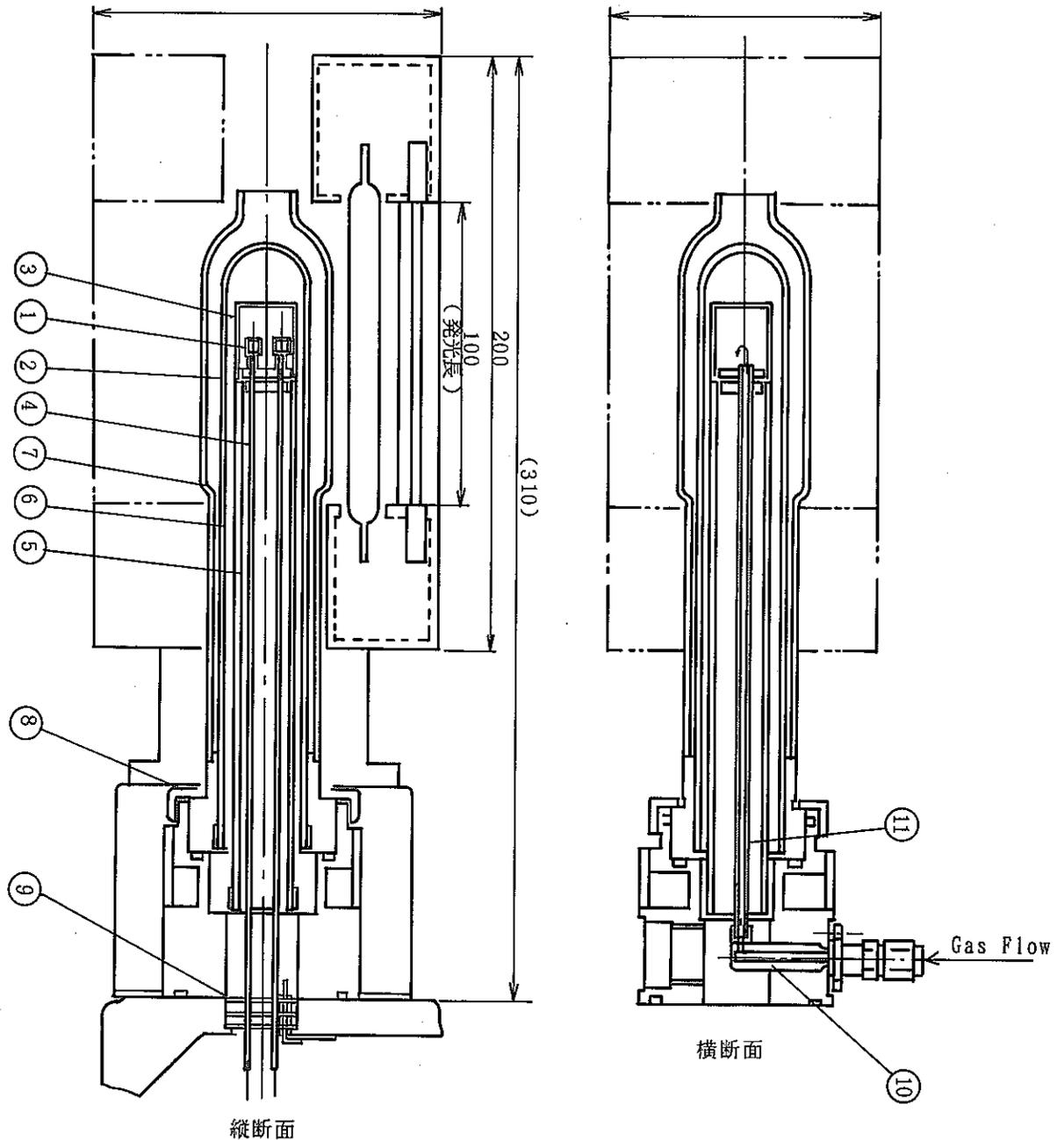


図2.1.1 試験フロー図

表2.1 熱分析装置の仕様

型名	TGD-7000VHT-RH
加熱炉	赤外線ゴールドイメージ炉 (VHTP4C型)
天秤	上皿型マイクロ電子天秤
試料セル	マイクロ型：白金及びアルミナ製 (5 mm $\phi$ $\times$ 5 mm L) 各2個
熱電対	PR6-30% (TYPE B)
保護管	アルミナ製一端閉管
温度測定範囲	室温 $\sim$ 1700 $^{\circ}$ C
試料重量	セル重量含めて最大5 g
プログラム 昇降温速度	0.1 $^{\circ}$ C/hr $\sim$ 99.99 $^{\circ}$ C/min
測定雰囲気	大気中, 不活性ガス中, フロー中
測定レンジ	固定レンジ：フルスケール 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000mg 可変レンジ：フルスケール 1000mg以下で任意可変 (%表示)



TG-DTA部分

11	ガスパイプ	アルミナ
10	継手	SUS316
9	シールド板	SUS304
8	袋ナット	BsBM
7	外保護管	透明石
6	保護管	アルミナ
5	ホルダー	アルミナ
4	プラグイン熱電対	B
3	キャップ	アルミナ
2	ダイザ	アルミナ
1	セル	Pt/アルミナ

図2.1.2 熱分析装置概略図

## 2.2 斜方晶 ( $M_3O_{8-2}$ 相) 析出確認試験

2.1の試験では斜方晶 ( $M_3O_{8-2}$ 相) の析出が確認されなかったため(後述), 本試験では, 酸化破碎に影響を及ぼすと考えられる斜方晶 ( $M_3O_{8-2}$ ) 相の析出する条件を確認するためPu開発室製ペレットを使用して酸化試験を実施し, O/M値の変化の測定, 酸化後の金相写真による観察を実施して斜方晶 ( $M_3O_{8-2}$ 相) の析出の確認を試みた。酸化温度・時間についてはSariの論文<sup>1)</sup>を参考に1000℃6時間で行った。酸化には, プルトニウム燃料第一開発室R-131室に設置されているF・Cl分析用の管状電気炉を用い, 雰囲気は大気開放で行った。

試験フローを図2.2.1に示す。また, 本試験で用いた管状電気炉の概略図を図2.2.2に示す。

## 2.3 Pu開発室製ペレットとPu工場製ペレットの相違の評価

2.1の試験では, Pu開発室製ペレット, Pu工場製ペレットで酸化後のピンセットによる触感に大きな差がみられた(後述)。そこでPu開発室製ペレット, Pu工場製ペレットの相違を定量的に評価するため,  $\alpha$ オートラジオグラフィを用いてPuスポットの有無から固溶度の違いを評価した。また, F・Cl分析用の管状電気炉を用いて酸化温度をパラメータにしたペレットの酸化試験を実施した。

試験方法は以下のとおりである。

- (1) Pu工場より焼結ペレットを受け入れ, Pu開発室製ペレット, Pu工場製ペレット, それぞれのPuスポットの有無を $\alpha$ オートラジオグラフィで測定し固溶度の違いを評価した。
- (2) F・Cl分析用管状電気炉を使用したペレット酸化試験

F・Cl分析用炉を使用して酸化温度をパラメータにしてペレットの酸化を実施した。酸化温度条件を表2.3.1に示す。

また, 図2.3.1に試験フローを示す。

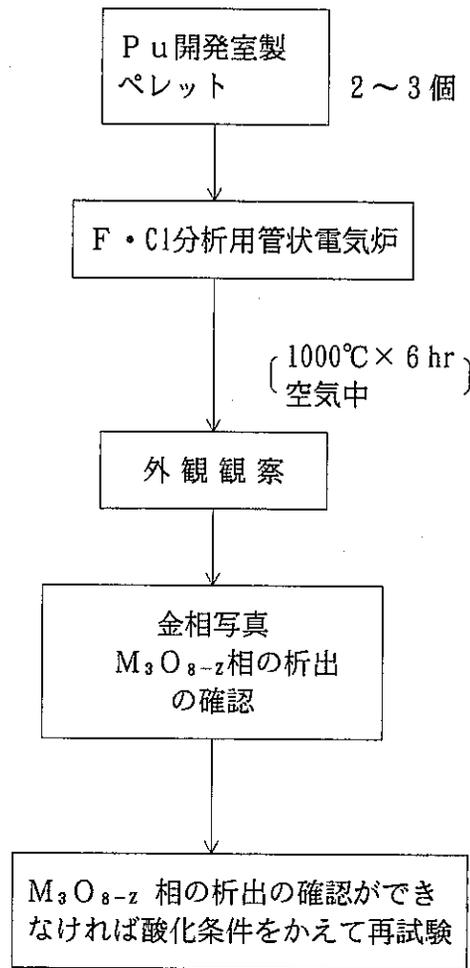


図2.2.1 試験フロー

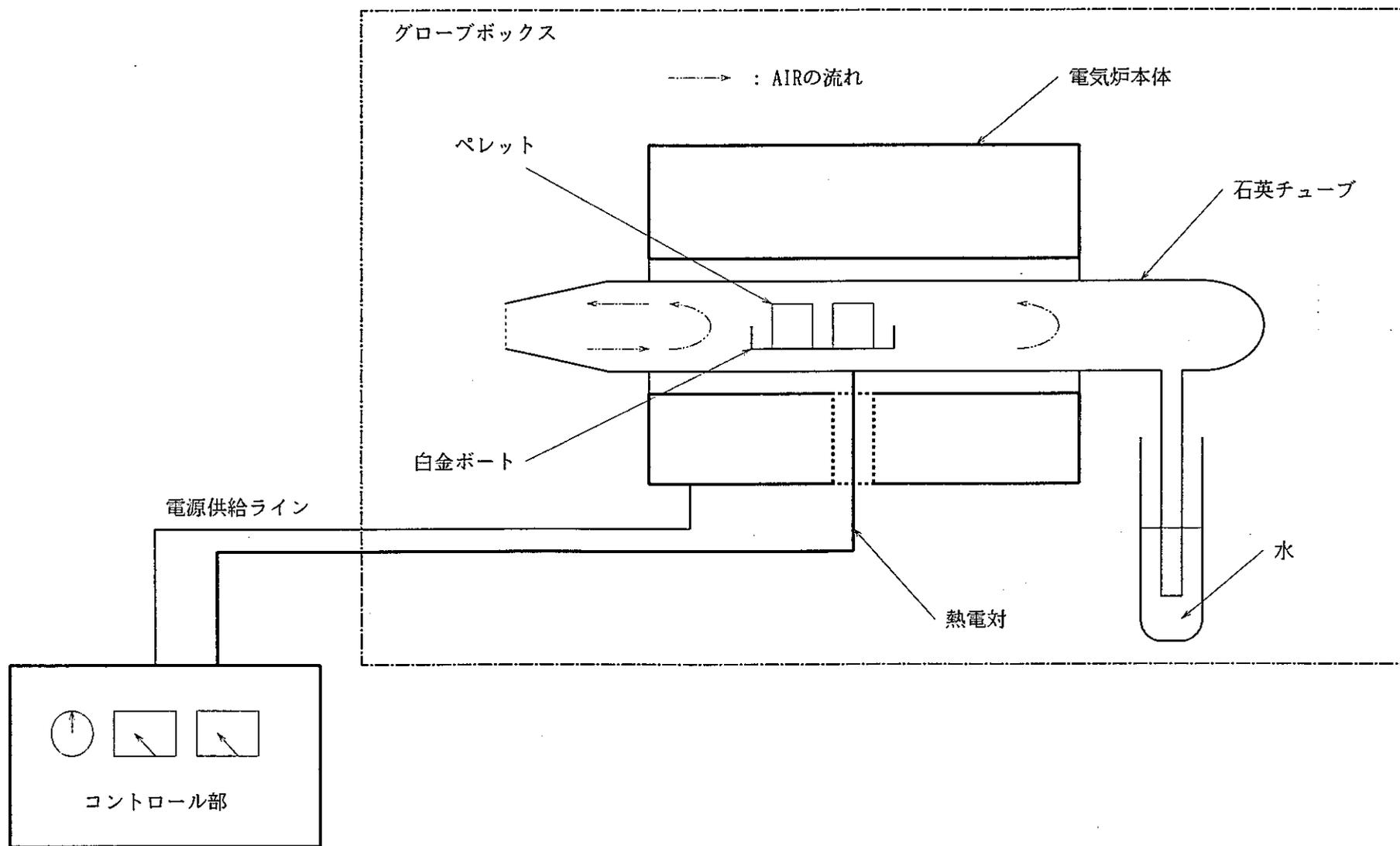


図2.2.2 F・C1分析用管状電気炉概略図

表2.3.1 酸化温度条件表

試験シリーズ	酸化温度 (°C)	酸化時間 (hr)
1	300	3
2	400	3
3	500	3
4	600	3
5	700	3
6	800	3
7	1000	3

注) Pu工場製のペレットについては、試験シリーズ1～7についてすべての試験項目について実施したが、Pu開発室製のペレットについては試験シリーズ2～4については外観観察のみ、5～7については外観観察、O/M測定のみ実施した。

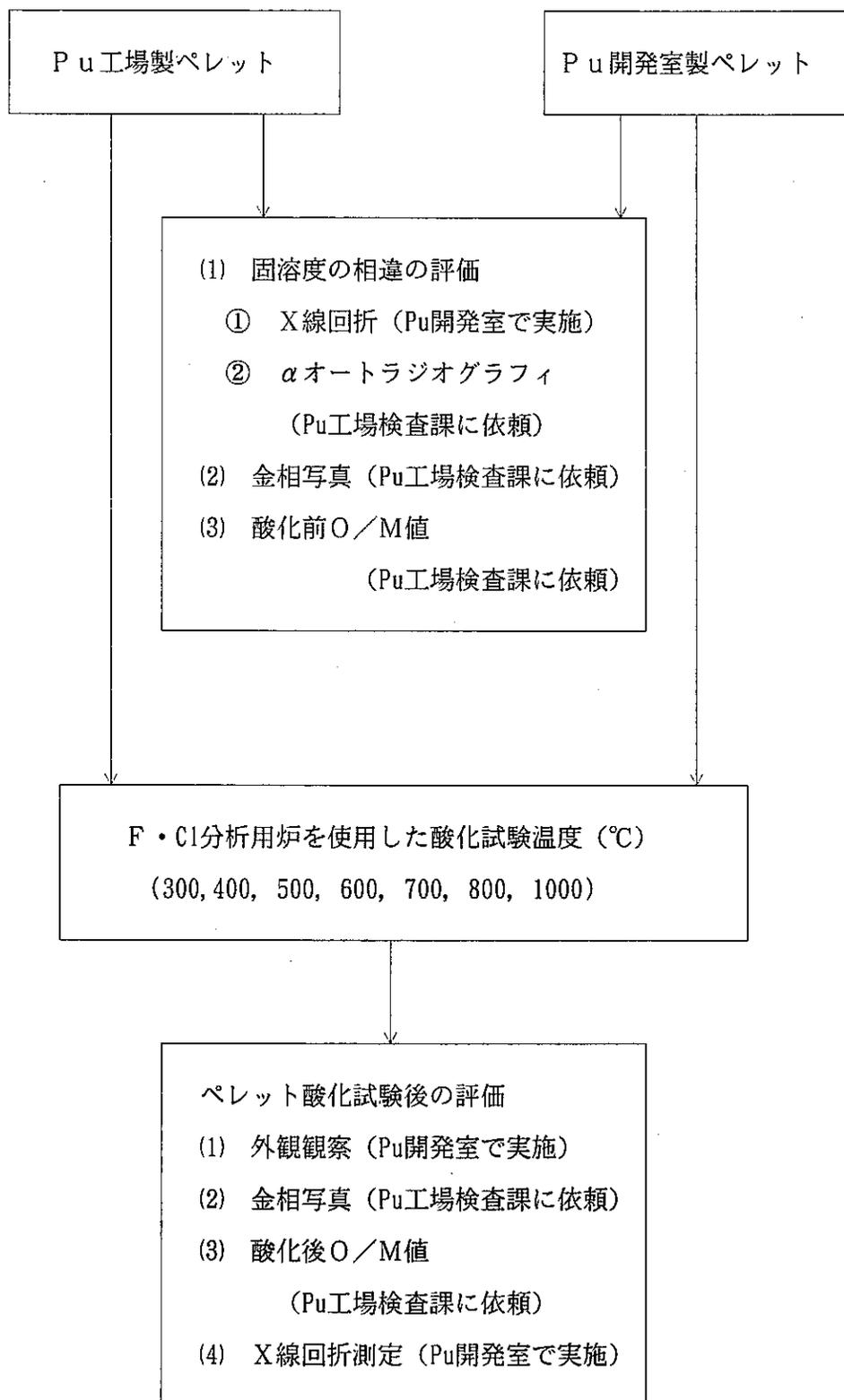


図2.3.1 試験フロー

### 3. 試験結果及び考察

#### 3.1 ペレット製造時の乾式回収粉添加率をパラメータにしたペレット酸化試験結果及び考察

(1) 乾式回収粉添加率（0, 25, 40, 100wt%）をパラメータにしたペレットを塊状にして、昇温速度400°C/hr, 最大700°Cまで昇温し、非等温酸化を行ったときの熱重量曲線を図3.1.(1)-1～図3.1.(1)-5に示す。

さらに、表3.1.(1)-1に酸化前後のO/Mの変化について示す。ここで、最終O/M値は次の式を用いて求めた。

$$\text{最終O/M値} = \text{初期O/M値} + \frac{M}{16} \times \frac{\Delta W}{100}$$

M：分子量 270.2

ΔW：重量変化率（%）

表3.1.(1)-1 乾式回収粉添加率によるO/M値の変化

乾回率（%）	初期O/M値	重量変化率（%）	最終O/M値
0	1.93	2.89	2.42
25	1.93	2.78	2.40
40	1.92	2.75	2.38
100	1.97	2.38	2.37

乾式回収粉添加率が小さいほど、最終O/M値が大きい。また、金相写真（図3.1.(1)-6）上の結晶粒径を比較しても、乾式回収粉添加率が小さいほど粒径が小さい。今

回の試験では、結晶粒径が小さく、粒界が多いほど最終O/M値が大きく、酸化されやすい傾向にあると考えられる（なお、最終O/M値は熱重量曲線より得た飽和したO/M値であるから、初期O/M値に依存するものではない）。しかし、試験回数が少なくロット間のバラツキの影響かどうかは不明である。。

- (2) 乾式回収粉添加率40%のペレットの塊状物について昇温速度400°C/hrで昇温し、370°C、410°C、450°Cでの温度で4時間等温酸化を行ったときの熱重量変化曲線を図3.1.(2)-1～図3.1.(2)-4に示す。

さらに、表3.1.(2)-1に酸化前後のO/M値の変化について示す。最終O/M値については前述の計算式により算出した。

表3.1.(2)-1 等温酸化時におけるO/M値の変化

等温酸化温度(°C)	初期O/M値	重量変化率(%)	最終O/M値
370	1.92	2.79	2.39
410	1.92	2.79	2.39
450	1.92	2.80	2.39

最終O/M値は、370、410、450°Cにおける等温酸化では相違はなかった。

- (3) 乾式回収粉添加率（0、25、40、100wt%）をパラメータにして、ペレットの塊状物を昇温速度400°C/hrで昇温し、410°Cの温度で4時間等温酸化を行ったときの熱重量曲線を図3.1.(3)-1～図3.1.(3)-4に示す。さらに、表3.1.(3)-1に酸化前後のO/M値の変化について示す。

表3.1.(3)-1 ペレット塊状物等温酸化時のO/M値の変化

乾回率 (%)	初期O/M値	重量変化率 (%)	最終O/M値
0	1.93	2.80	2.40
25	1.93	2.62	2.37
40	1.92	2.79	2.39
100	1.97	2.37	2.37

乾式回収粉添加率の違いによる最終O/M値は、非等温酸化試験の時のような乾式回収粉添加率が小さいほど最終O/M値が大きくなるという傾向は見られなかった。しかし、繰り返し数が少なく、ロット間のバラツキかどうかについては不明である。

この試験で使用したサンプルについて、酸化前後の外観観察及び酸化後のサンプルをピンセットでつまんで、容易に粉化するかどうか観察した。その結果、外観上では酸化の前後で表面の光沢等に変化はなく、またピンセットによる触感の結果、容易に粉化はしなかった。

また、酸化前後のX線回折のデータを図3.1.(3)-5、図3.1.(3)-6に示す。図3.1.(3)-5は、酸化破碎前のX線回折のデータ、図3.1.(3)-6は、酸化破碎後のX線回折のデータ（酸化破碎条件は、昇温速度400°C/hr, 410°C×4時間の等温酸化試験）である。その結果、酸化破碎の前後で、 $MO_{2-x}$ （面心立方晶）から $M_3O_{8-2}$ （斜方晶）への結晶構造変化は確認できなかった。さらに、 $MO_{2+x}$ （面心立方晶）から $M_4O_9$ （面心立方晶）、 $M_3O_7$ （正方晶）への変化についても、 $MO_{2+x}$ と $M_4O_9$ 、 $M_3O_7$ のX線回折上のピークは非常に類似しているために確認できなかった。

- (4) 乾式回収粉添加率40%のペレットの塊状物について、410°Cの温度で4時間及び7時間等温酸化したときのO/M値の変化について表3.1.(4)-1に示す。酸化時間が4時間及び7時間ではO/M値に差は認められず、4時間程度の酸化時間で充分であることが確認された。

表3.1.(4)-1 等温酸化時間によるO/M値の変化

等温酸化温度 (°C)	等温酸化時間 (hr)	昇温速度 (°C/hr)	初期 O/M値	重量変化率 (%)	最終 O/M値
410	4	400	1.92	2.79	2.39
410	7	MAX	1.92	2.78	2.39

- (5) Pu工場で製造したペレット (L1C104) を、昇温速度400°C/hr, 410°C×4時間で等温酸化を行い、外観観察及びX線回折を実施した。等温酸化後のX線回折の結果を図3.1.(5)-1に示す。また、外観観察において等温酸化後のピンセットによる触感の結果、Pu開発室で製造したペレットとは異なり容易に粉化した。そのため、酸化後重量測定が不正確になってしまい正確な最終O/M値は計算できないが、最終のO/M値は、約2.4程度であった。

表3.1.(5)-1 粉末の履歴

焼結ロット	L1C33, 34, 36	L1C104
乾回ロット	L1T21	—————
焼結温度 (°C)	1650 (°C)	1700 (°C)
ポアフォーマ	K3 1.5 wt%	アビセル 1.7 wt%
焙焼条件 (酸化条件)	670°C×3 hr	410°C×4 hr
還元条件	800°C×2 hr	—————

ここで、P u工場での乾式回収粉末(L 1 T 2 1)のX線回折測定結果を図3.1.(5)-2に示す(平成3年5月実施, プル開EシートNo.プル開-03-054, プル開-03-074で報告)。この乾式回収粉末(L 1 T 2 1)では、 $U_3O_8$ 相のピークが観察されており、このピークはJCPDSカードで確認している。しかし、今回の試験においては図3.1.(5)-2に示すように明瞭な $U_3O_8$ 相のピークは確認されなかった。この結果について考察すると、P u工場製ペレット(L 1 C 1 0 4)は、グリーンペレットまでP u工場で製造し、予焼・本焼はP u開発室で実施した。また、焙焼条件もペレットを1.2mm以下の塊状になるようにした後、P u開発室R 1 2 5室のTGA装置で実施した。考察する場合、粉末工程と焼結工程を考えるべきであるが、粉末工程ではボールミル条件等は同じであり、その違いははっきりしない。一方、焼結工程での違いを比較するために、それぞれの粉末の履歴について表3.1.(5)-1に示す。これによると、L 1 T 2 1(L 1 C 3 3, 3 4, 3 6)とL 1 C 1 0 4を比較すると、L 1 T 2 1はL 1 C 1 0 4に比べ焼結温度が50℃低い。このことから、L 1 T 2 1はL 1 C 1 0 4より低い温度で焼結したため、P uとUの相互拡散が充分でなく固溶が不完全で、ウラン相が残存していたために $U_3O_8$ 相が確認された可能性が挙げられる。

### 3.2 斜方晶( $M_3O_{8-z}$ 相)析出確認試験結果及び考察

この試験では、乾式回収粉添加率40wt%のP u開発室製のペレットを使用して1000℃6時間の酸化を実施した。図3.2.1に酸化前ペレットの金相写真を、図3.2.2に酸化後ペレットの金相写真を示す。それぞれを比較してみると、酸化後ペレットの方が結晶粒界が明瞭に現れており、Sariの論文<sup>1)</sup>で示されている(図3.2.3参照)のと同じように斜方晶( $M_3O_{8-z}$ 相)が析出したものと考えられる。

### 3.3 P u開発室製ペレットとP u工場製ペレットの相違の評価

#### (1) 固溶度の違いの評価

図3.3.(1)-1にP u開発室製ペレットの $\alpha$ オートラジオグラフィを、図3.3.(1)-2にP u工場製ペレットの $\alpha$ オートラジオグラフィを示す。P uスポット径の測定結果、P u工場製ペレットはスポット径が70 $\mu$ m、P u開発室製ペレットでは50 $\mu$ mであっ

た。また、Pu工場製ペレットの方に明瞭なPuスポットが多数観察された。このことからPu工場製ペレットの方が固溶度が悪いと推定できる。Uスポットについては正確な測定ができず、評価はできなかった。

## (2) ペレット酸化試験

Pu工場製ペレット、Pu開発室製ペレットを用いて酸化温度をパラメータにした酸化試験を行った。表3.3.(2)-1にPu開発室製ペレットの、表3.3.(2)-2にPu工場製ペレットの酸化試験前後の外観観察、O/M値、X線回折解析結果を示す。

### ① Pu工場製ペレットについて

図3.3.(2)-1に酸化前の外観写真を、図3.3.(2)-2に金相写真を示す。酸化試験後の外観写真を図3.3.(2)-3～図3.3.(2)-8に、金相写真を図3.3.(2)-9～図3.3.(2)-14に示す。さらに、酸化試験後ペレットのX線回折データを図3.3.(2)-15に示す。

Pu工場製ペレットは、500°Cで酸化を行ったペレットについては破碎が生じており、O/M値も2.49まで上昇していた。他の酸化温度では、外観上の変化は認められなかった。しかし、X線回折データでは500°C、1000°Cで酸化したペレットにおいて $MO_{2+x}$ 相の他に、 $M_3O_{8-2}$ （斜方晶）相によると考えられる明瞭なピークが観察された。また、600°C、800°Cにおいても非常に小さいが $M_3O_{8-2}$ （斜方晶）相によると推定されるピークが確認された。また、酸化温度700°Cのペレットでは $MO_{2+x}$ （面心立方晶）相の他に、 $M_3O_7$ （正方晶）相と考えられるピークがX線回折データで確認された〔 $MO_{2+x}$ の(200)面、(311)面の回折ピークの近傍にピークが認められ、これが $M_3O_7$ （正方晶）相によるものと考えられる〕。

ここで、酸化温度が500°Cにおいて破碎が生じ、1000°Cでは破碎が生じなかったことについて考察するために、Sariらの研究を紹介する。その研究論文<sup>2)</sup>・<sup>3)</sup>より、U-Pu-O系の3元系状態図を図3.3.(2)-16に示す。なお、室温における状態図はサンプルを高温(900°C)下で20時間熱処理した後、室温にまで徐冷して作成された。また、600°C、1000°Cの状態図は、サンプルをそれぞれの温度で熱処理した後、クエンチング(急冷)して作成された。研究論文<sup>2)</sup>によると、室温及び1000°Cの状態図で観察される $M_3O_{8-2}$ （斜方晶）相と $MO_{2+x}$ （面心立方晶）相の二相領域では、PuイオンとUイオンの移動によるPuとUの分離が生じて、 $M_3O_{8-2}$

(斜方晶)相のPu濃度が低くなっていると報告している。それは、研究論文<sup>1)</sup>によると、 $M_3O_{8-z}$  (斜方晶)相はPu富化度8wt%以下でなければ安定に存在しないためである。それに対して、600°Cの準安定状態図で観察される $M_3O_{8-z}$  (斜方晶)相と $M_3O_7$  (正方晶)相との二相領域では、PuとUが分離せず、Pu富化度が高富化度(20wt%)のまま析出したものと述べられている。

PuとUの分離の有無については、研究論文<sup>2)</sup>では、二相混在のサンプルを適当な酸素ポテンシャル下で熱処理して $MO_{2.00}$ に戻し、 $MO_{2.00}$ が1つの面心立方晶か又は、 $M'O_{2.00}+M''O_{2.00}$ の2つの面心立方晶で構成されるかを確認することによって判断している。すなわち、600°Cは温度が低く、PuとUの移動は生じないため、安定には存在しない $M_3O_{8-z}$  (斜方晶)相が析出する。逆に、1000°CではPuとUの移動が起こるには十分な温度であるために安定な $M_3O_{8-z}$  (斜方晶)相が析出する。

ここで、本試験結果について考えると、酸化温度が500°CではPuの移動が起こるには十分な温度ではなく、今回の試験で用いたPu富化度が21.5wt%のペレットでは本来ならば安定に存在しない $M_3O_{8-z}$ 相が析出したものと考えられる。本試験では、管状炉中での酸化時間(3時間)が経過すると炉からすぐに取り出して空冷しているために、500°Cで析出した $M_3O_{8-z}$ 相が保持され、観察されたと考えられる(図3.3.(2)-15参照)。

一方、 $M_3O_{8-z}$ 相が析出しても破砕が起こらなかった1000°Cでは、Puの移動が起こるには十分な温度で、Puが結晶粒界から粒内に移動し、結晶粒界で部分的にPu富化度8wt%以下になるために安定な $M_3O_{8-z}$ 相が均一に析出したものと考えられる。

すなわち、1000°CではPuの移動を伴って結晶粒界に $M_3O_{8-z}$ 相が析出し、結晶格子に歪みを生じないで $MO_{2+x}$ 相との2相混合状態となったと考えられる。逆に、酸化温度が500°CではPuの移動がほとんど起こらないため、結晶粒内において局所的に $M_3O_{8-z}$ 相が析出することによって $MO_{2+x}$ 相との境界で歪みが生じ、これが原因で破砕が生じたと考えられる。600°C、800°Cにおいて $M_3O_{8-z}$ 相が確認されているが、X線回折データでは非常にピークが小さいことから、破砕に至るほどの

量が析出しなかったものと考えられる。

しかし、実際の結晶粒界においてPuの移動が生じているのかについては評価を行っていないために、今後 $M_3O_{8-2}$ 相の析出メカニズムの解明のための試験を実施して確認を行う必要がある。

## ② Pu開発室製ペレットについて

酸化試験後の外観写真を図3.3.(2)-17～図3.3.(2)-21に、図3.3.(2)-22～図3.3.(2)-24に金相写真を示す。また、X線回折データを図3.3.(2)-25～図3.3.(2)-27に示す。

Pu開発室製ペレットでは、酸化温度400℃、500℃で破碎が生じた。その他のペレットについても600℃、800℃で酸化したものにはクラックが入っており、非常に脆くなっていた。外観写真において800℃で酸化したものが割れているが、管状炉から取り出した時点ではクラックのみしか認められなかった（割れたのは移動の際と考えられる）。

X線回折データについては、Pu工場製ペレットを酸化したときと同じように、1000℃では $M_3O_{8-2}$ 相と考えられる回折線が確認された。また、800℃で酸化したものについても、非常に弱くではあるが $M_3O_{8-2}$ 相と考えられる回折線が認められた。

#### 4. 結 言

本試験で実施した、「もんじゅ」内側炉心燃料ペレットを対象とした酸化破碎試験の結果、酸化温度500℃付近の3時間空気中での酸化により破碎が起こり、乾式回収が適応できることが確認された。本試験では500℃で酸化をおこなうのが最適であると考えられる。また、この時のX線回折による組織についての分析を行ったところ、 $MO_{2+x}$ 相の中に $M_3O_{8-z}$ 相とみられる相が存在していることが確認された。また、エッチング後の金相写真による観察においても2相分離が確認された。この事より、酸化破碎には $MO_{2+x}$ 相（面心立方晶）の中に、 $M_3O_{8-z}$ （斜方晶）相が析出することにより起こると考えられる。しかし、1000℃で酸化を行ったサンプルでも $M_3O_{8-z}$ （斜方晶）相が析出しているのが確認されたが、破碎は認められなかった。この違いは、 $M_3O_{8-z}$ （斜方晶）相がPuの拡散を伴って結晶粒界から析出するか、Puの拡散を伴わずに粒内から析出するかによる違いと考えられるが、詳細なメカニズムについての検討は本試験のデータだけでは不十分で、今後 $M_3O_{8-z}$ （斜方晶）相析出のメカニズムについての評価試験を行うことが必要である。

一方、試験2.1においてPu開発室製ペレットとPu工場製ペレットの間に、 $M_3O_{8-z}$ 相を析出していたにもかかわらず酸化後のピンセットによる触感に差が生じていた。このことは、 $M_3O_{8-z}$ 相の析出以外にも酸化後のペレットを脆くする（破碎までには至らない）要因があることを示している。この点については、「もんじゅ」外側炉心燃料ペレットの酸化破碎試験の中で検討してゆく。

## 5. 謝 辞

本試験を実施するにあたり、試料の提供を頂いたP u工場製造課の皆様、並びに金相観察・O/M値の測定をして頂いたP u工場検査課第一係の皆様、そして熱分析装置による分析に協力頂いた加藤（直） 研究員とX線回折測定・解析にあたって有意義な御助力を頂いた大代研究員をはじめとして、試験装置・各種分析に協力頂いたP u開発室の皆様により感謝いたします。

## 6. 参 考 文 献

- 1) C. SARI, U. BENEDICT AND H. BLANK : "METALLOGRAPHIC AND X-RAY INVESTIGATIONS IN THE Pu-O AND U-Pu-O SYSTEMS" , Thermodynamics of Nuclear Materials 1967, IAEA Vienna 1968, p. 587-611.
- 2) C. SARI, U. BENEDICT : "STUDIES ON THE TERNARY SYSTEM  $UO_2-U_3O_8-PuO_2$ " EUR 4136e, EUROPIAN ATOMIC ENERGY COMMUNITY, 1970
- 3) C. SARI, U. BENEDICT AND H. BLANK : "A STUDY OF THE TERNARY SYSTEM  $UO_2-PuO_2-Pu_2O_3$ " JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS 1970, Vol. 35, p. 267-277.

(その他)

- T. L. MARKIN AND R. S. STREET : "THE URANIUM-PLUTONIUM-OXYGEN TERNARY PHASE DIAGRAM" J. inorg. nucl. Chem., 1967, Vol. 29, PP. 2265-2280
- 鹿島 貞光, 衣笠 学, 川又 和彦, 薄井 克也, 本多 裕 : 「高Pu富化度ペレットの乾式回収実験」, PNC SN841-81-13, 1980
- 横内 洋二, 衣笠 学, 青木 義一, 川崎 勇夫, 薄井 克也 : 「高Pu富化度ペレットの乾式回収実験(II)」, PNC ZN841-83-54, 1983

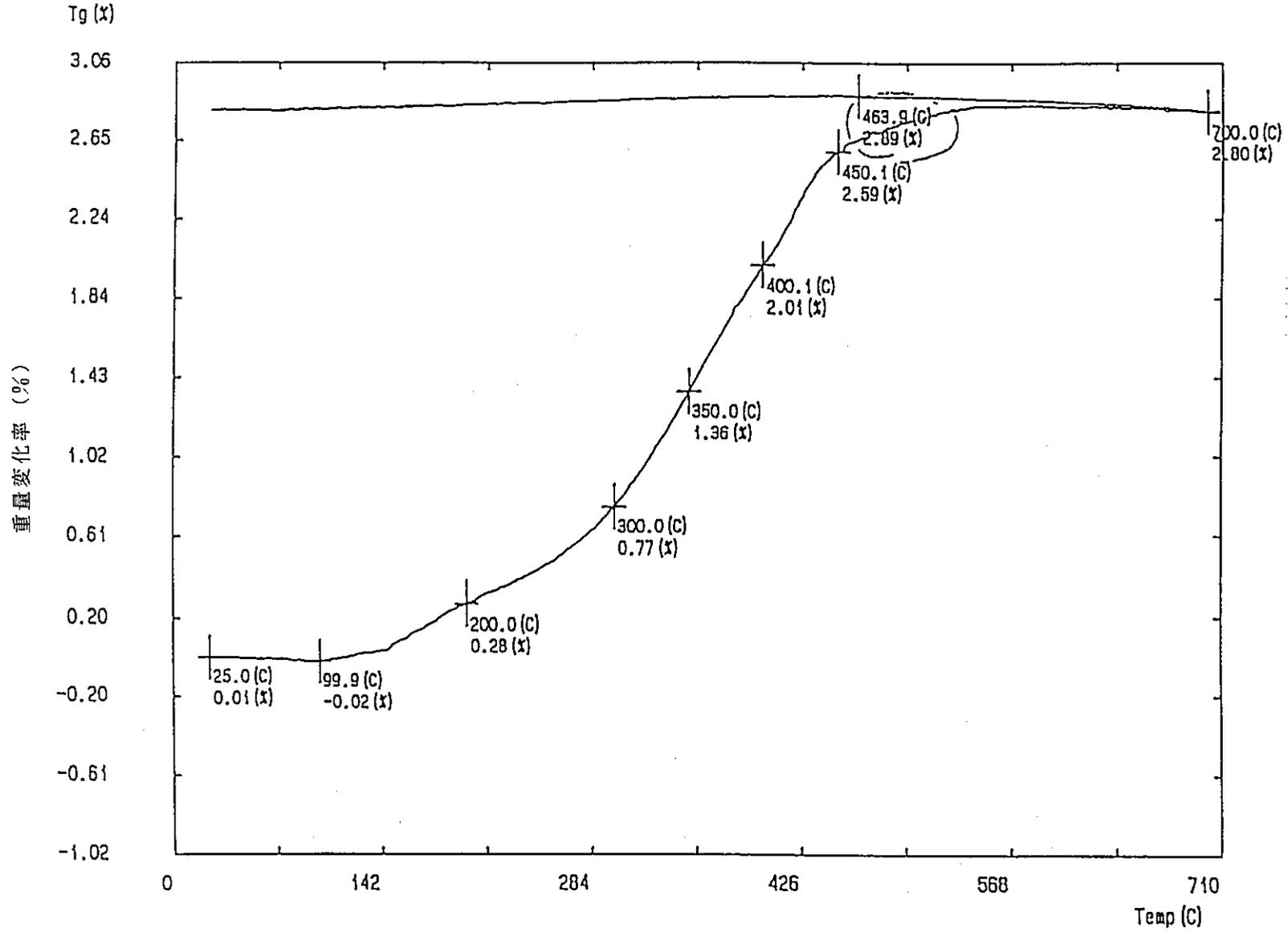


図3.1.(1)-1 非等温酸化時の熱重量曲線 (乾式回収粉添加率; 0 wt%)

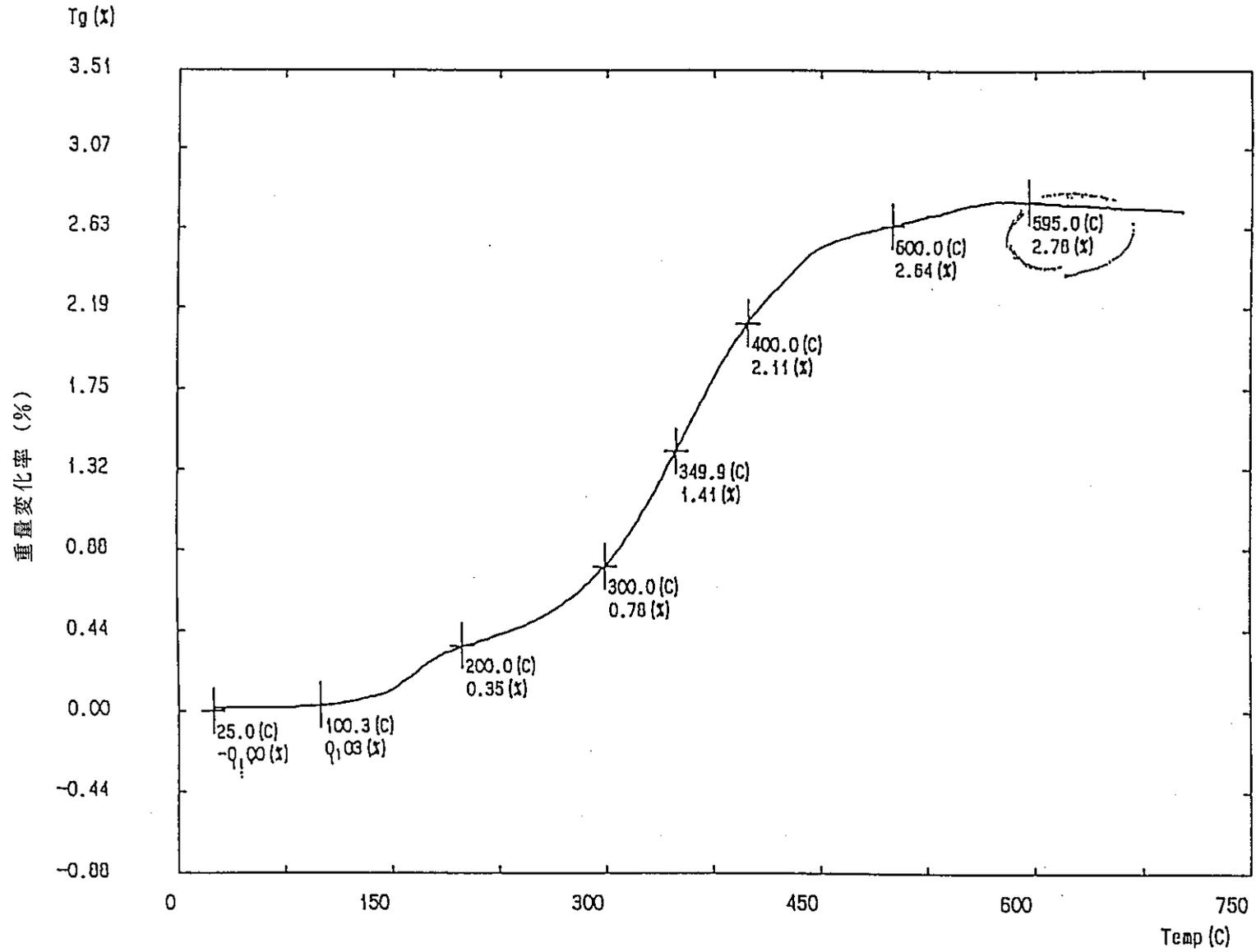


図3.1.(1)-2 非等温酸化時の熱重量曲線 (乾式回収粉添加率; 25wt%)

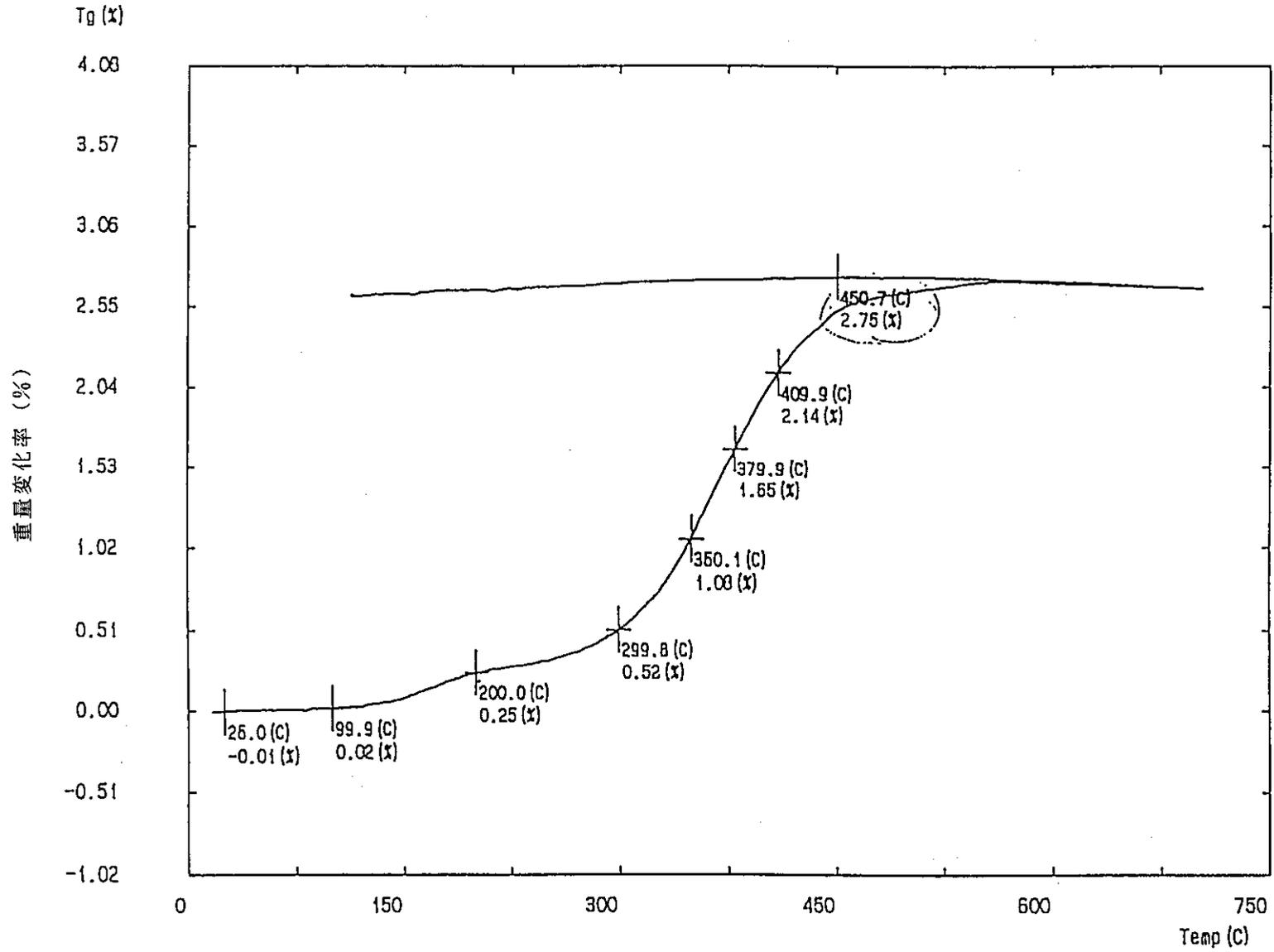


図3.1.(1)-3 非等温酸化時の熱重量曲線 (乾式回収粉添加率; 40wt%)

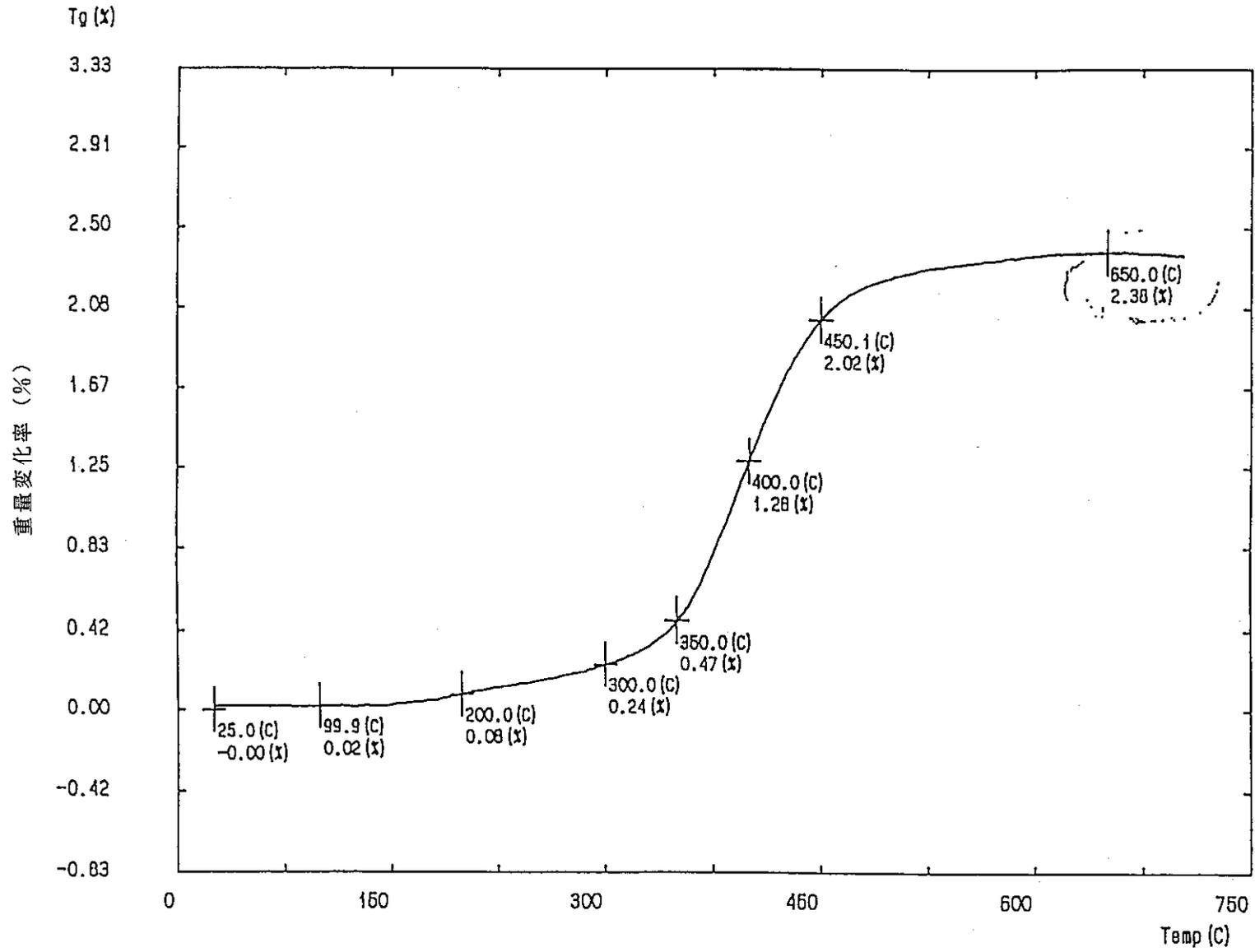


図 3. 1. (1)-4 非等温酸化時の熱重量曲線 (乾式回収粉添加率 ; 100wt%)

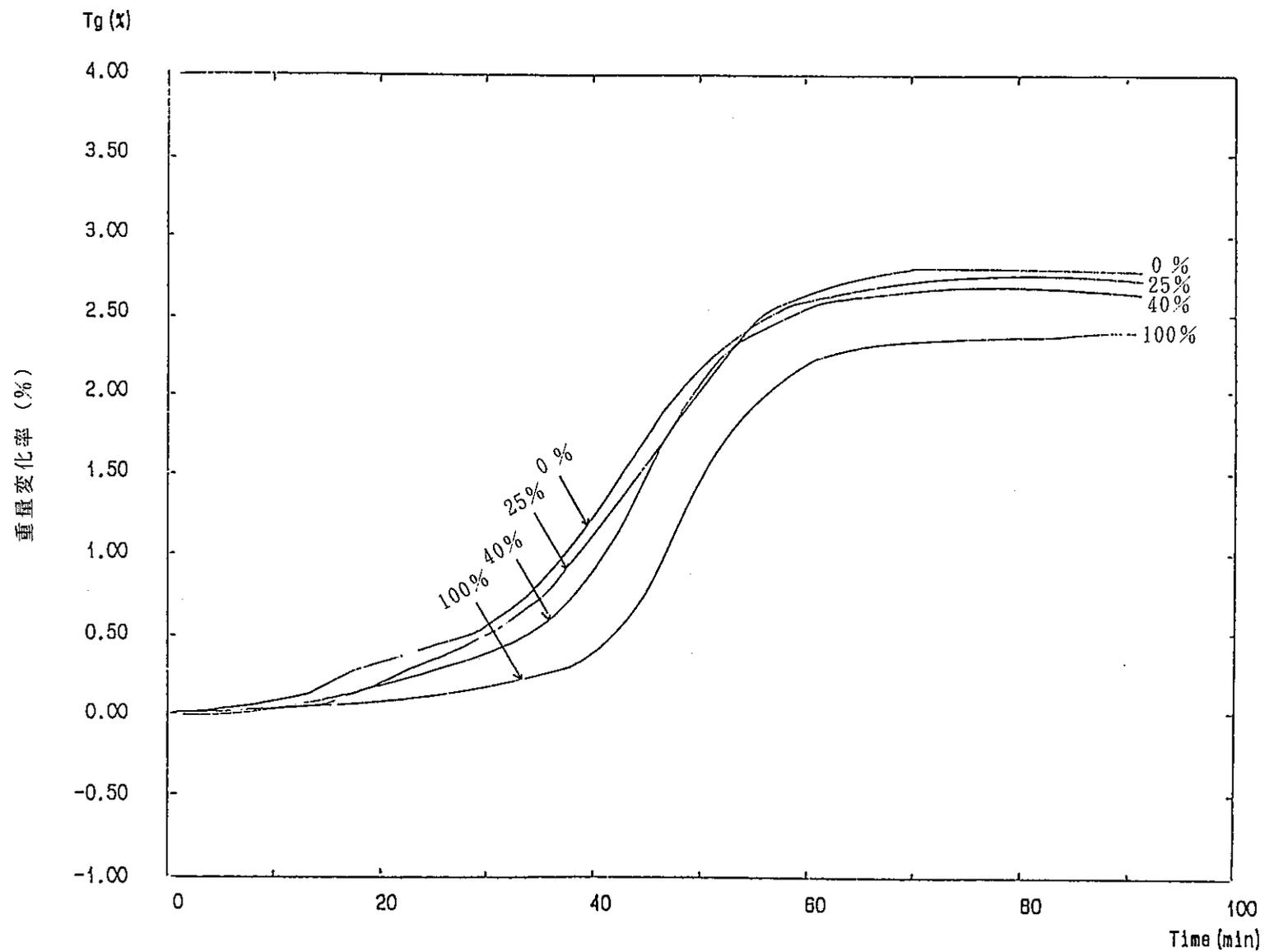
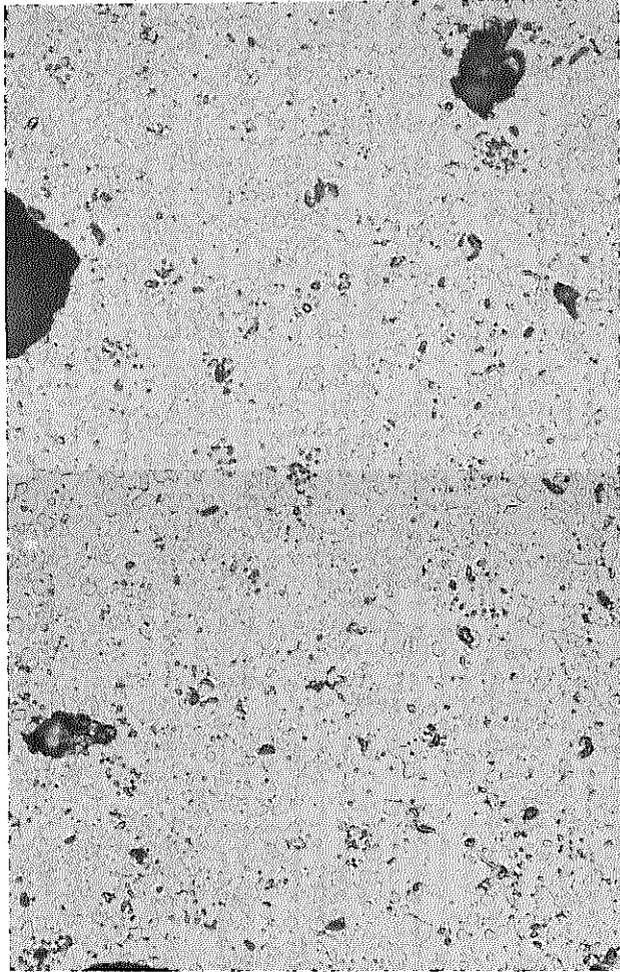
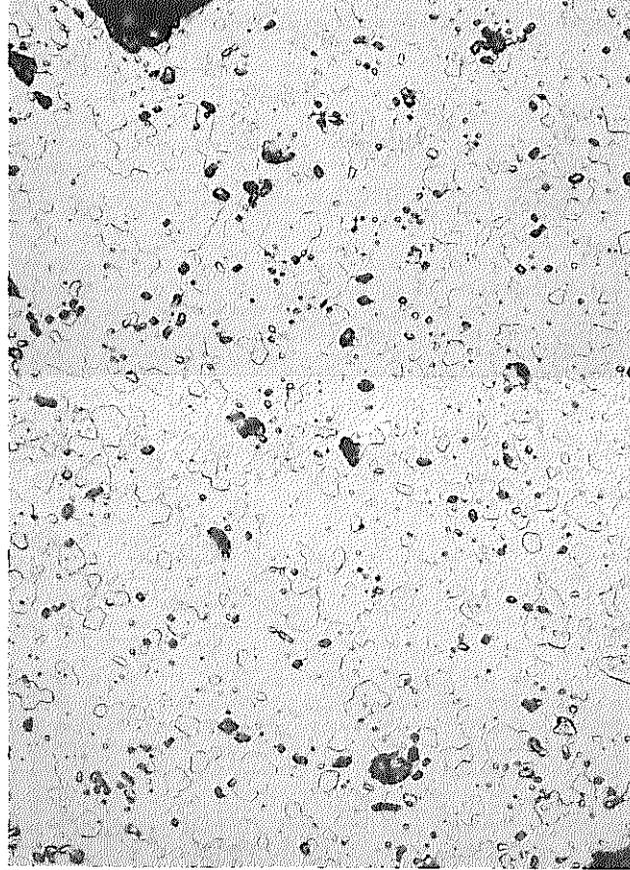


図3.1.(1)-5 乾式回収粉添加率をパラメータにした熱重量変化曲線  
(非等温酸化)



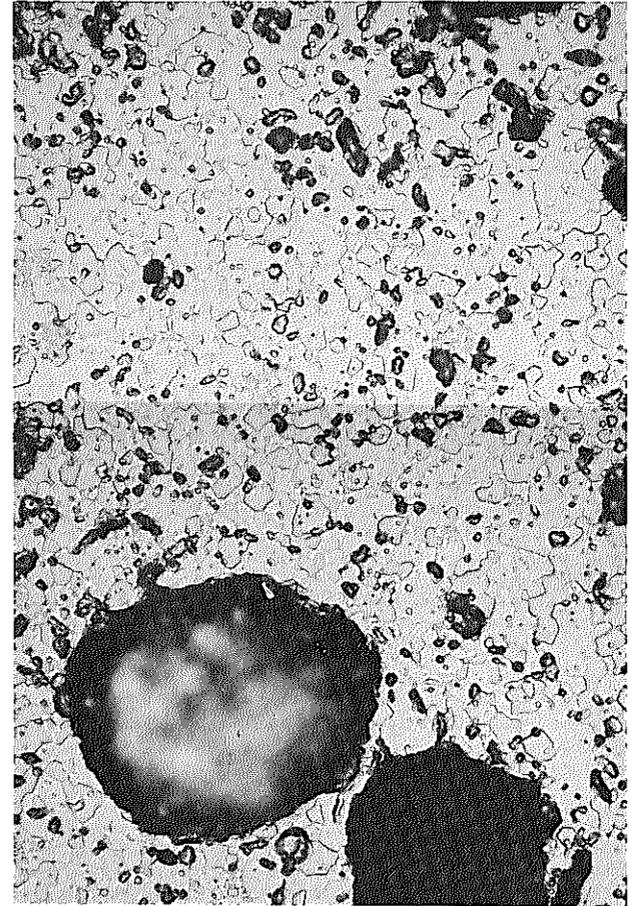
乾回率 0 %

× 400



乾回率 25 %

× 400



乾回率 40 %

× 400

图 3. 1.(1)-6 金相写真 (酸化前)

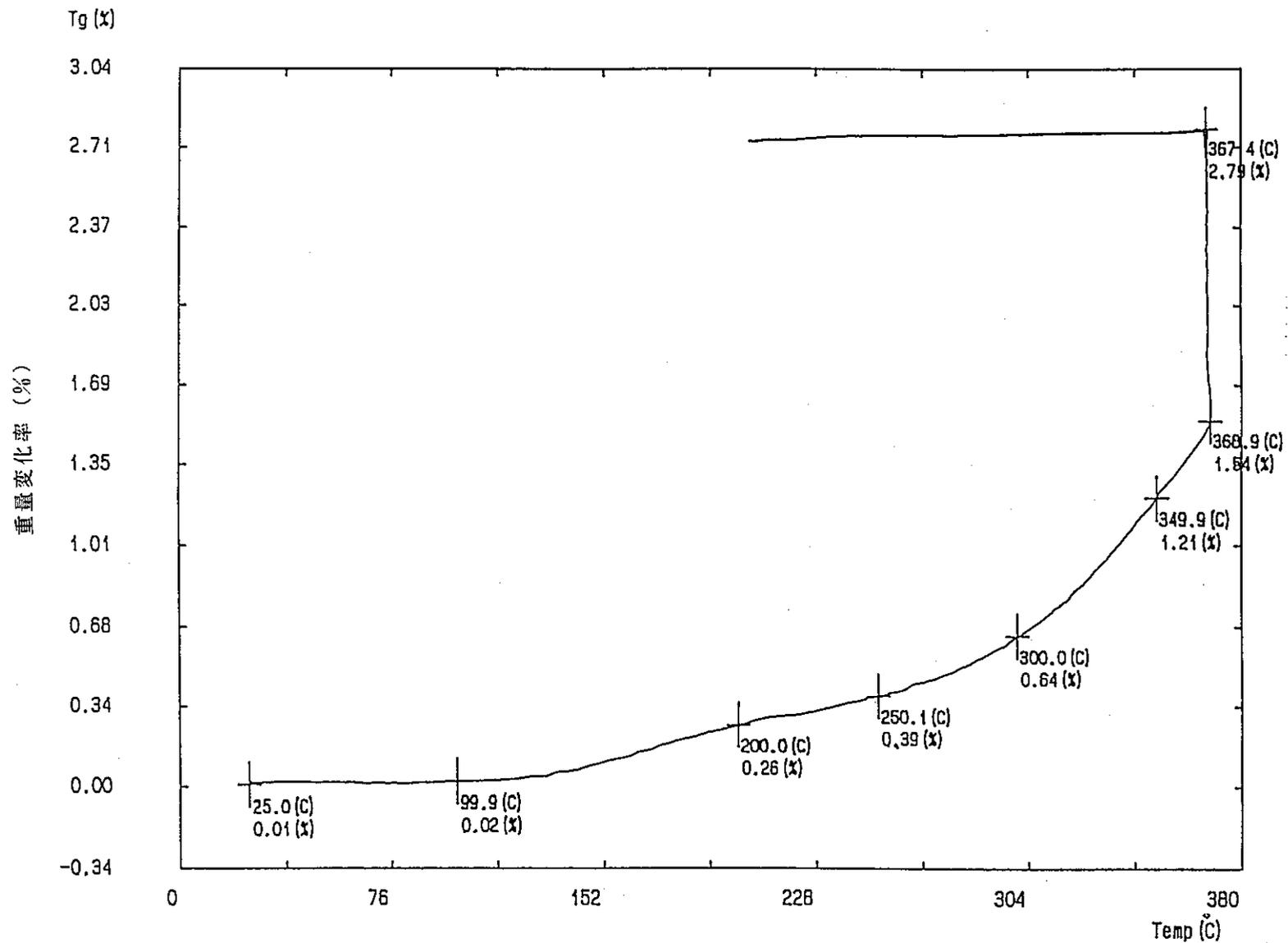


図 3. 1.(2)-1 乾式回収粉添加率40wt%の等温酸化時の熱重量曲線  
(酸化温度 370°C 酸化時間 4 時間)

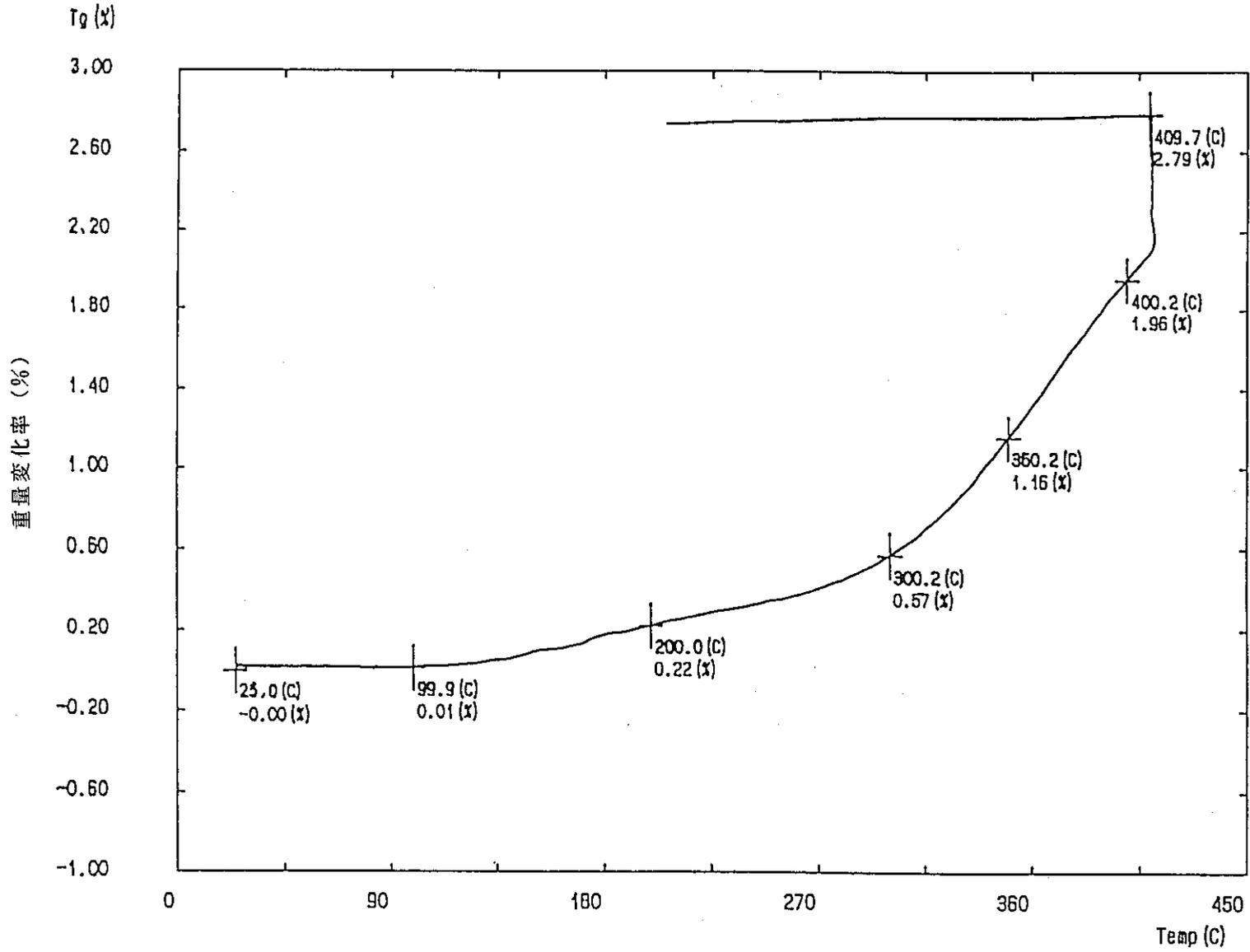


図 3. 1. (2)-2 乾式回収粉添加率40wt%の等温酸化時の熱重量曲線  
(酸化温度 410°C 酸化時間 4 時間)

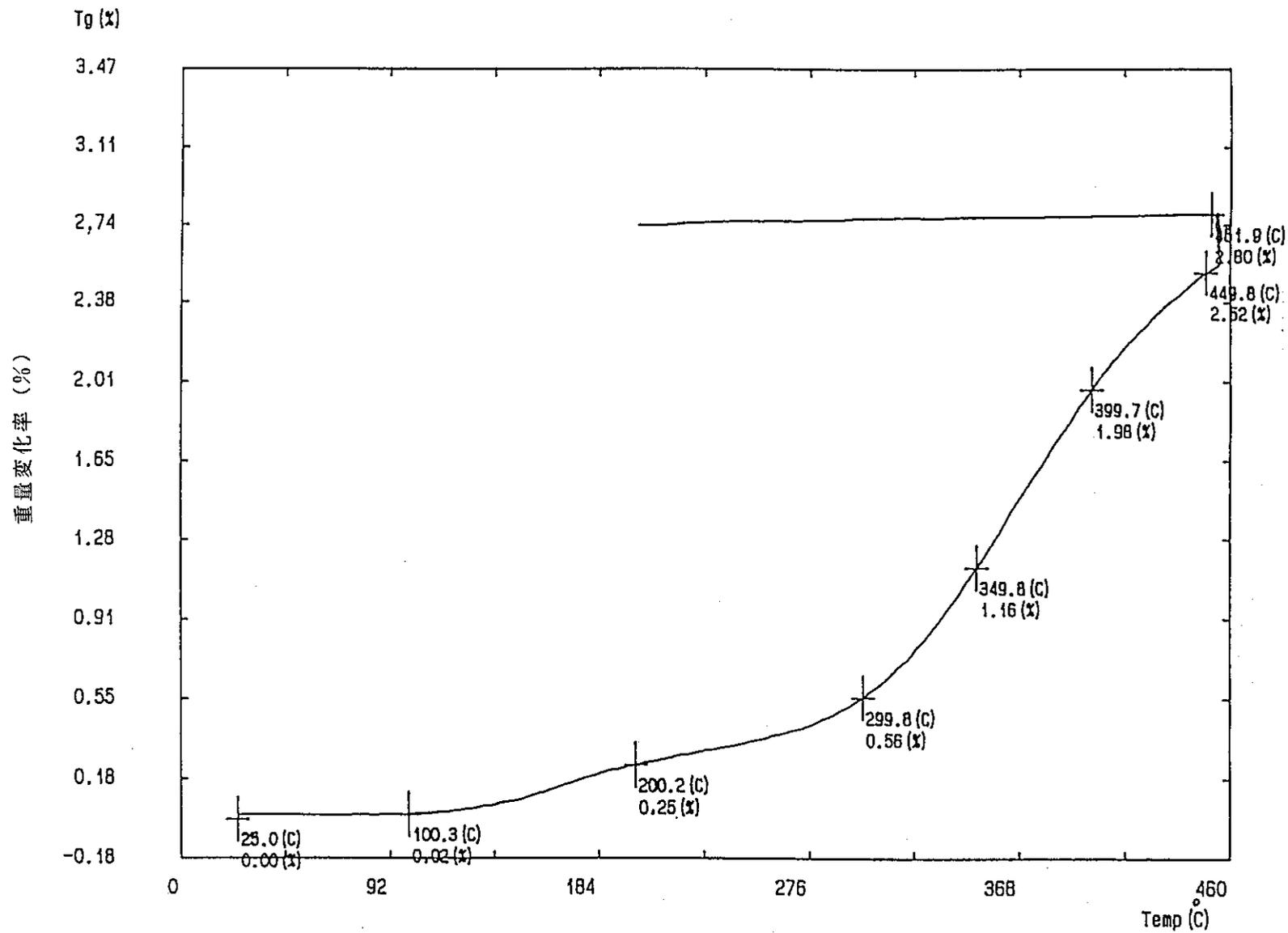


図 3. 1. (2)-3 乾式回収粉添加率40wt%の等温酸化時の熱重量曲線  
(酸化温度 450°C 酸化時間 4 時間)

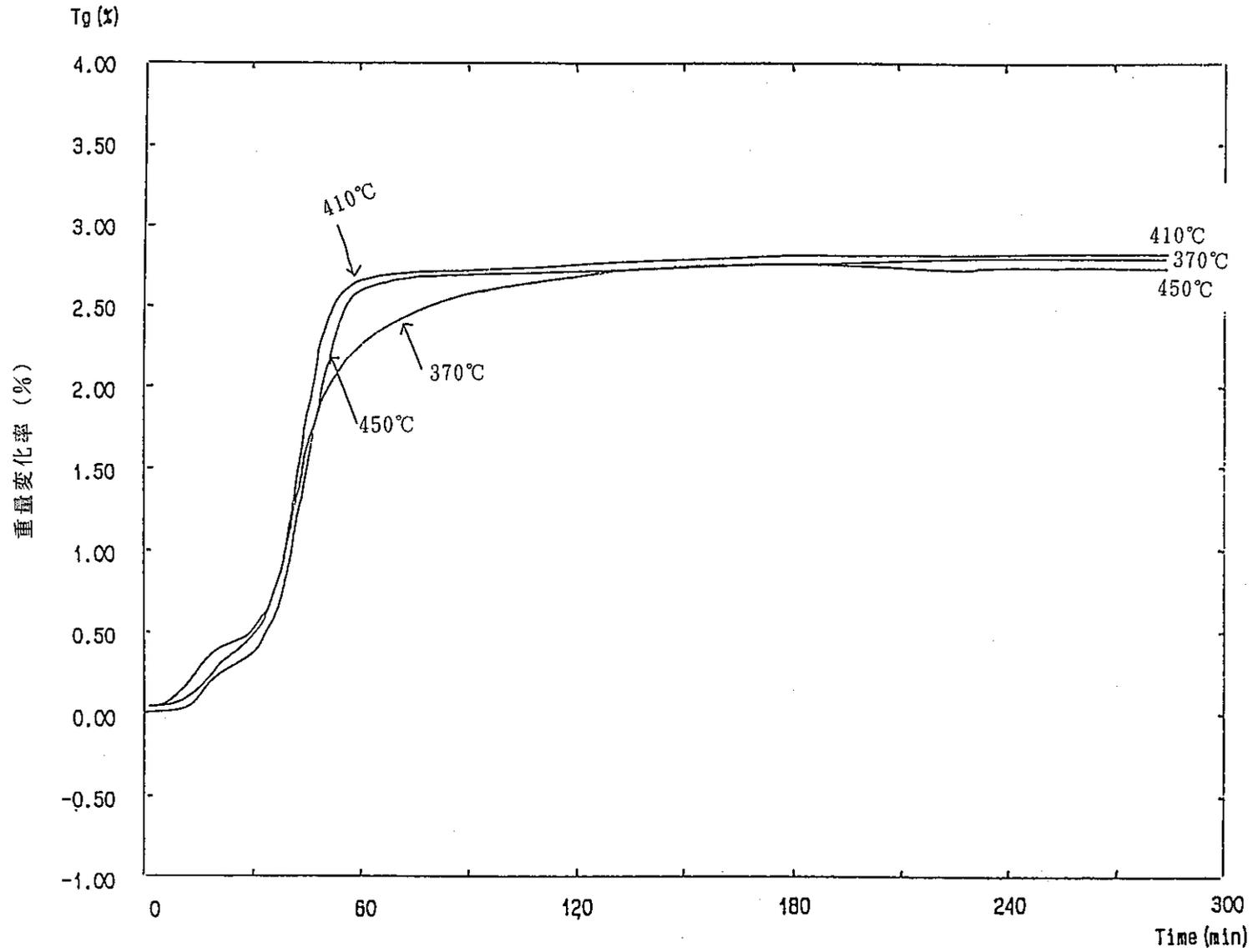


図 3. 1.(2)-4 乾式回収粉添加率40wt%の等温酸化時の熱重量曲線

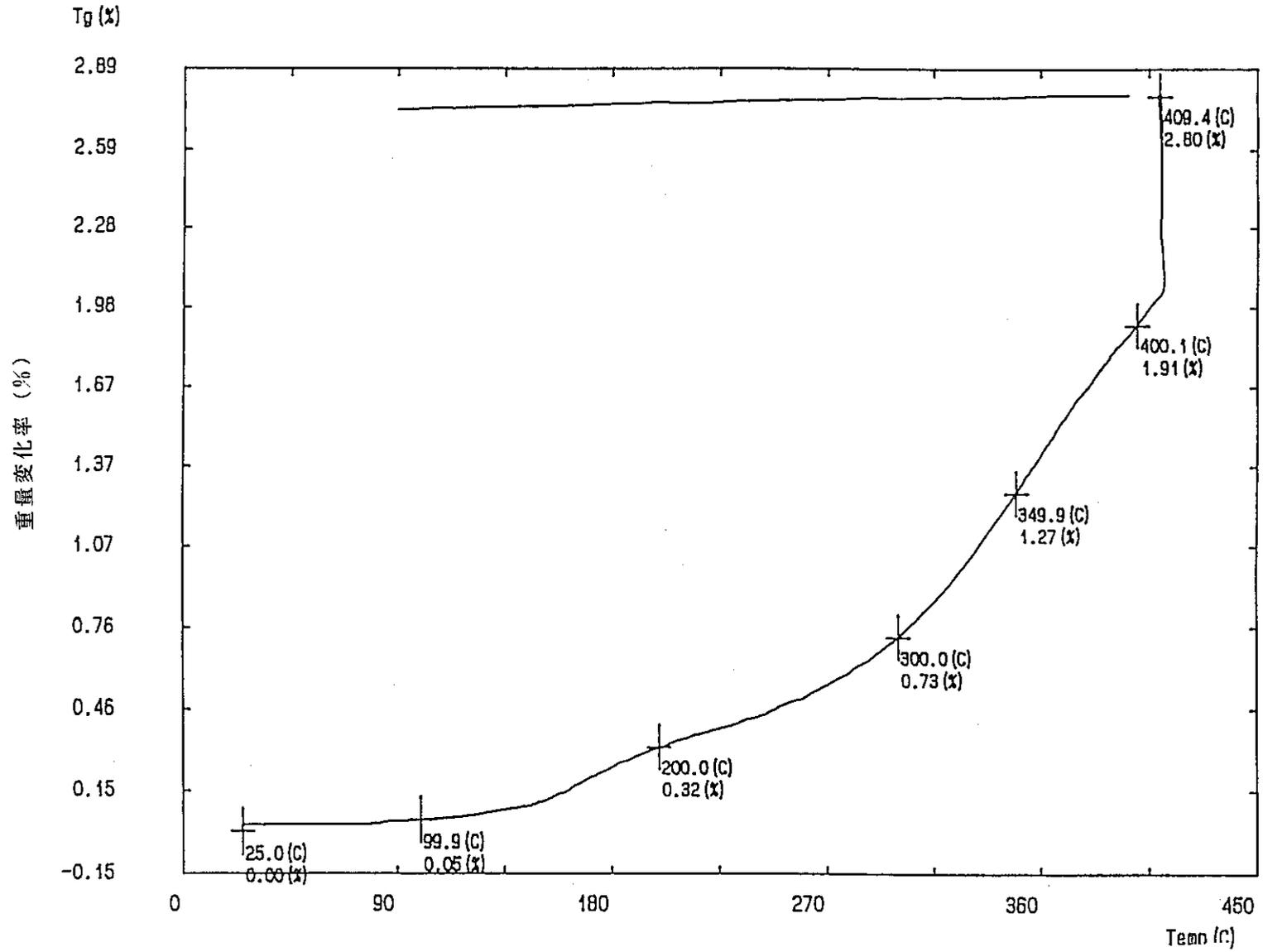


図3. 1.(3)-1 乾式回収粉添加率 0 wt%の等温酸化曲線 (酸化温度 410°C 酸化時間 4 時間)

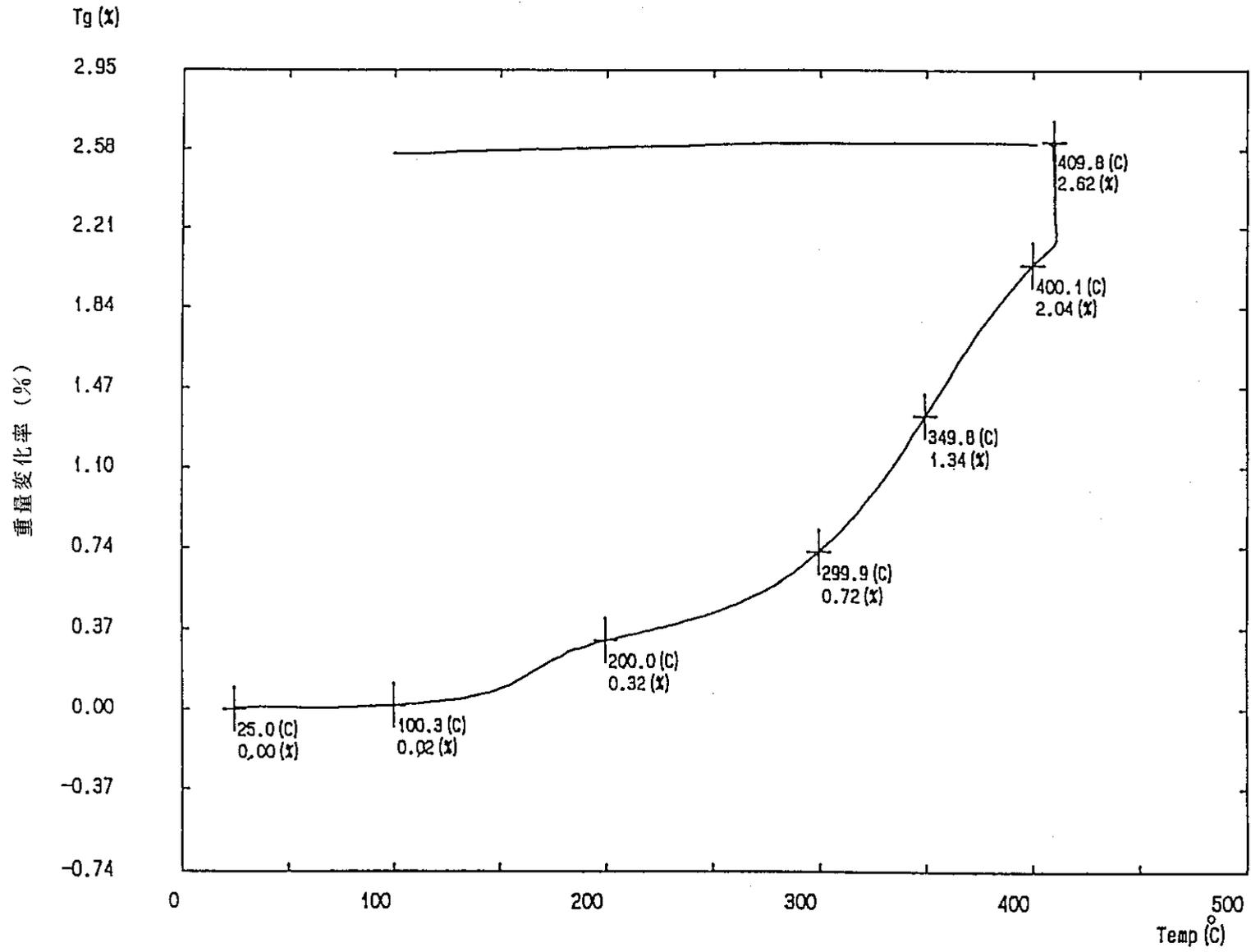


図3. 1.(3)-2 乾式回収粉添加率25wt%の等温酸化曲線 (酸化温度 410°C 酸化時間 4 時間)

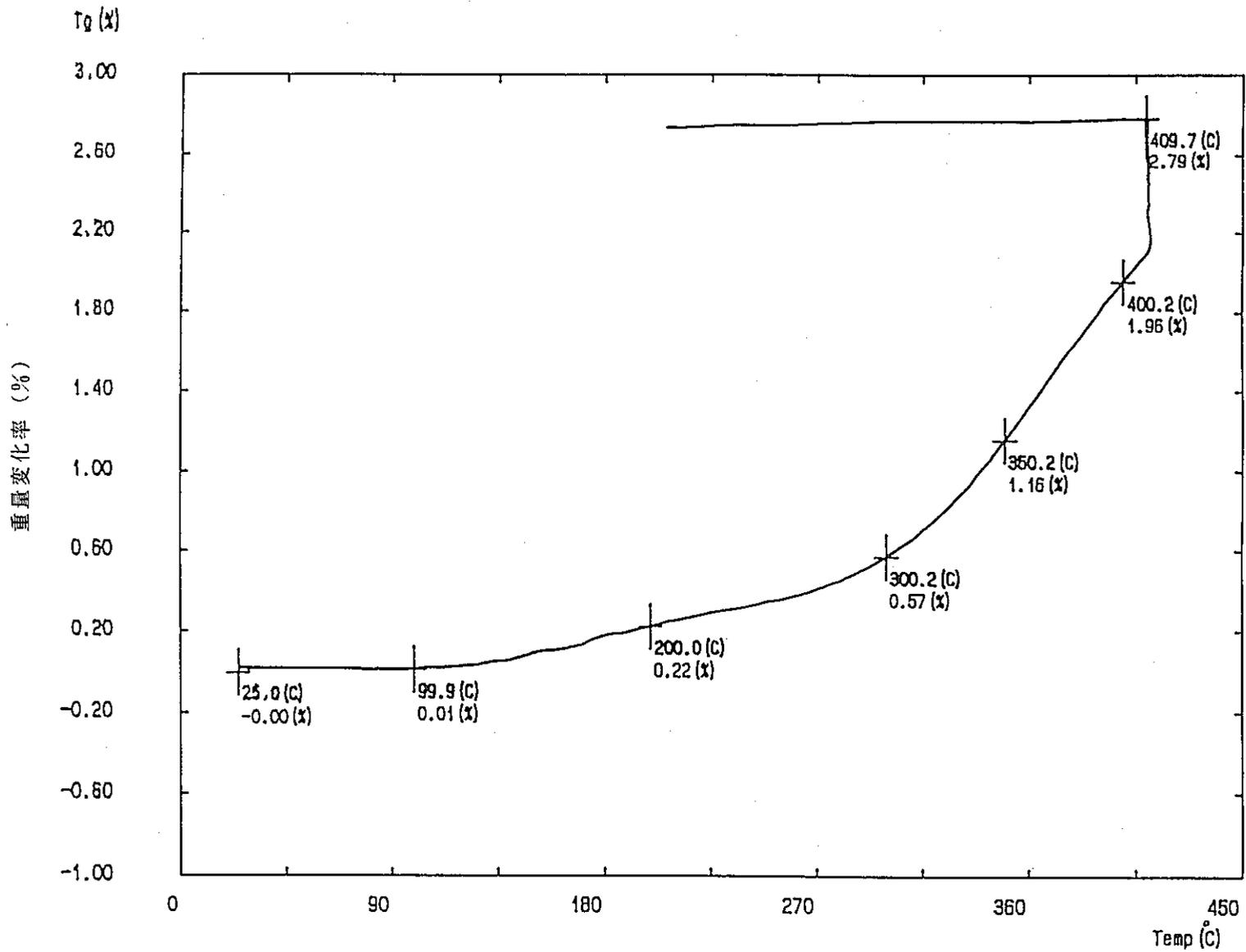


図 3. 1.(3)-3 乾式回収粉添加率40wt%の等温酸化曲線 (酸化温度 410°C 酸化時間 4 時間)

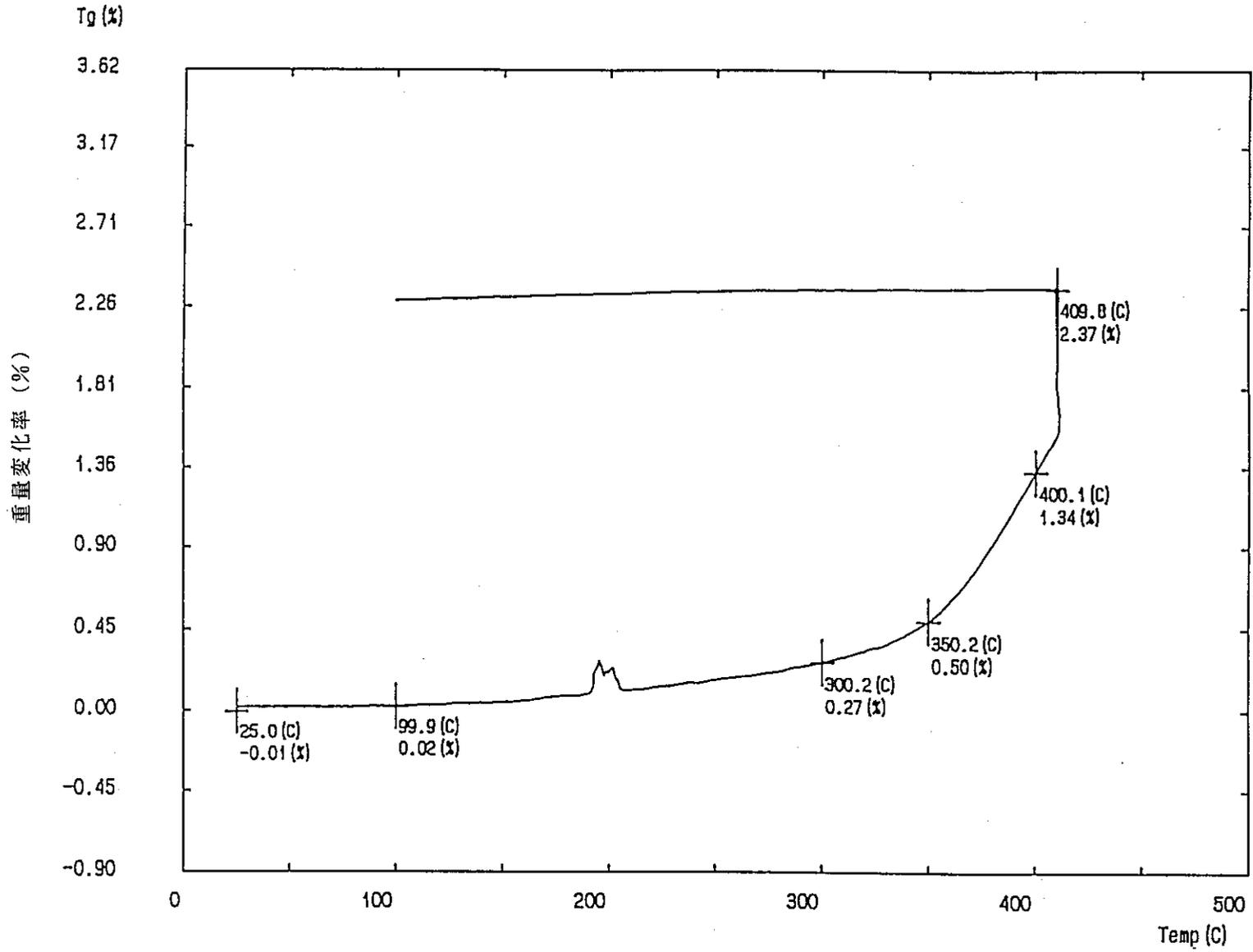


図 3. 1.(3)-4 乾式回収粉添加率100wt%の等温酸化曲線 (酸化温度 410°C 酸化時間 4 時間)

多重記録

測定条件

サンプル名 : RA03-0	ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ	アタッチメント : 標準試料ホルダー
ファイル名 : 標準測定	サンプリング幅 : 0.002°	回転速度 :
コメント : セラミック依頼	走査速度 : 1.000° /min	モノメーター : 使用
管球 : Cu	発散スリット : 2°	受光スリット : 0.60mm
管電圧 : 34KV	散乱スリット : 2°	測定者 : 大代操
管電流 : 20mA	受光スリット : 0.30mm	測定日 : 91-11-18

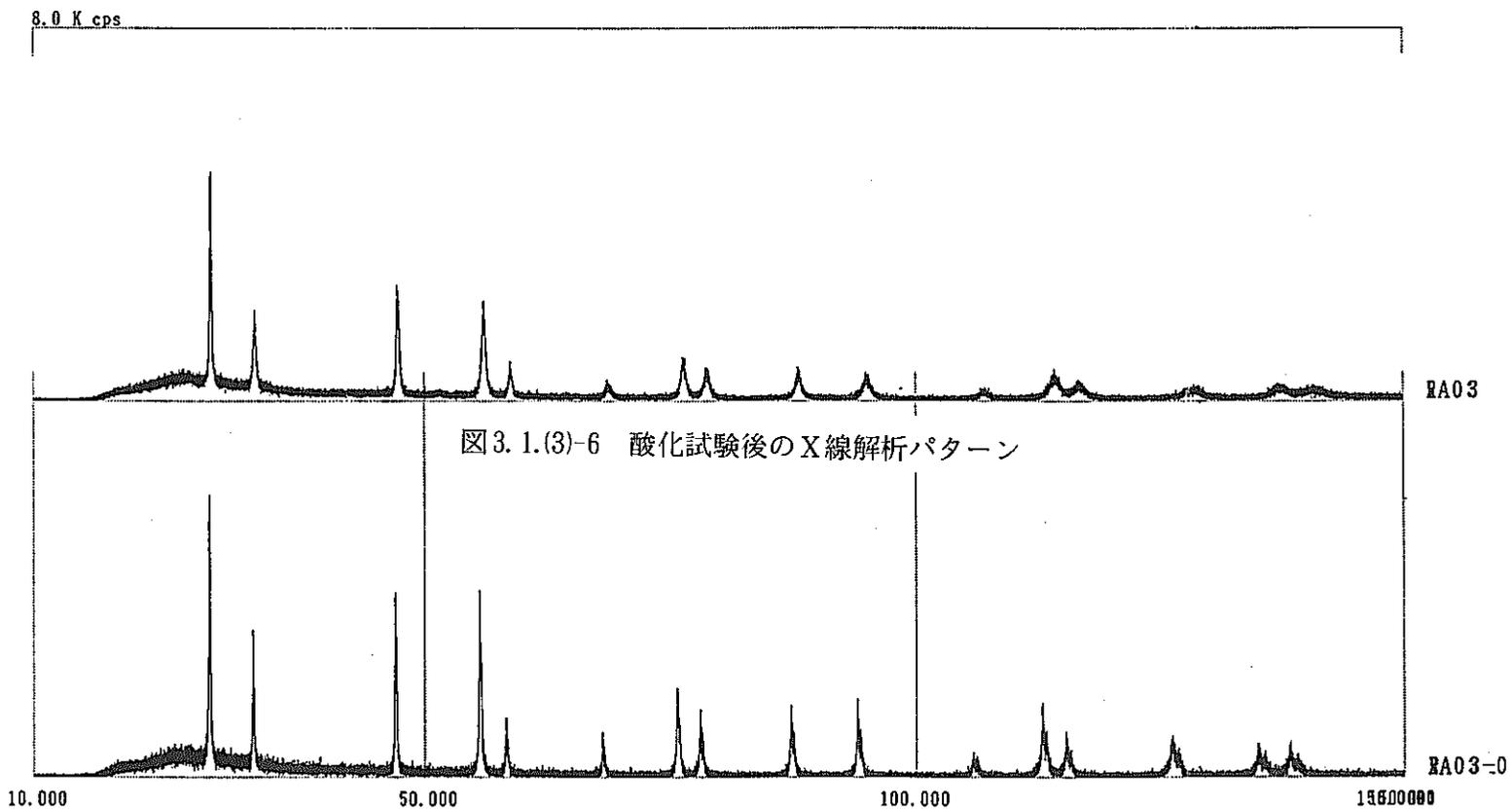


図3.1.(3)-6 酸化試験後のX線解析パターン

図3.1.(3)-5 酸化試験前のX線回折パターン

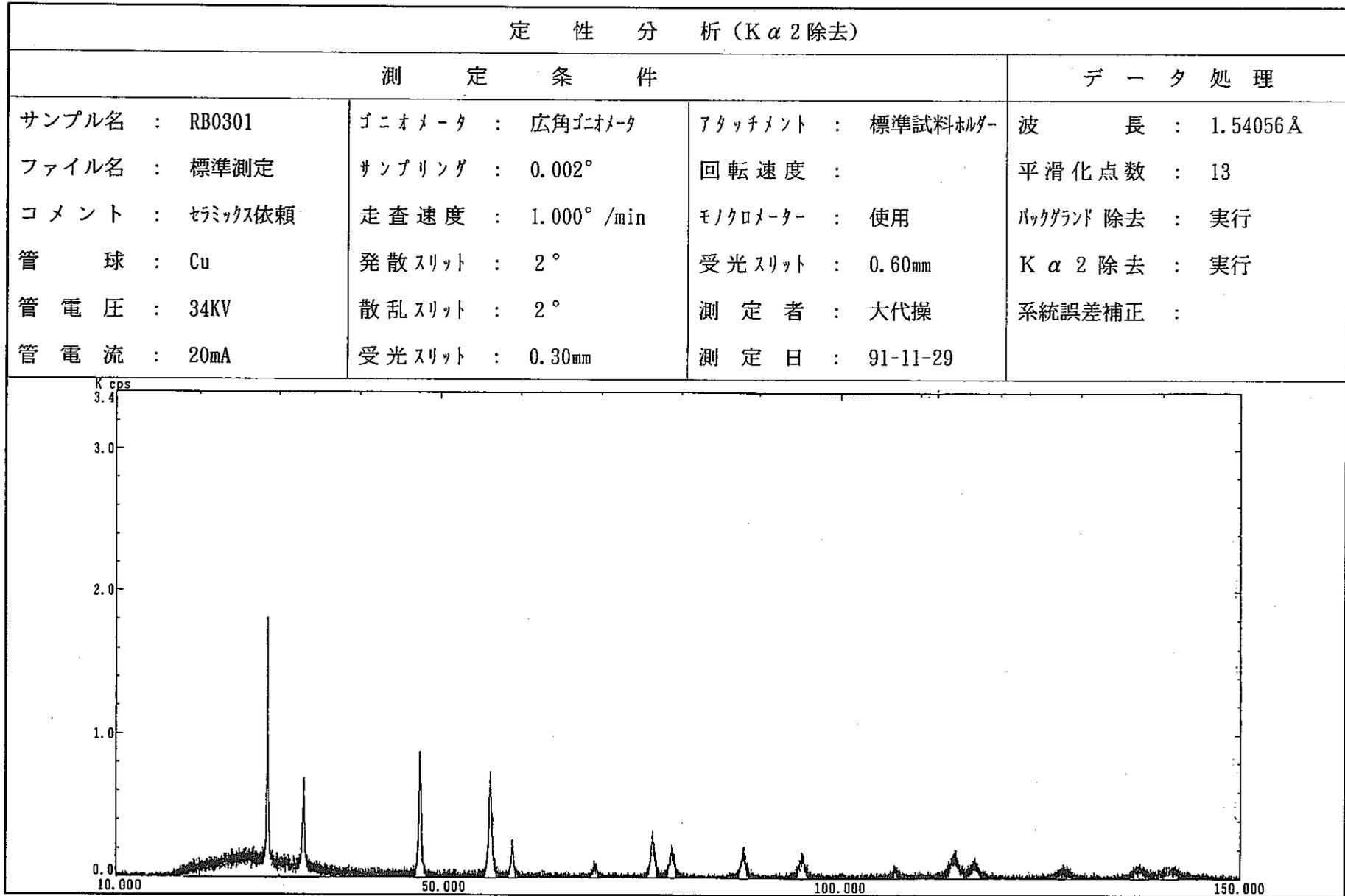
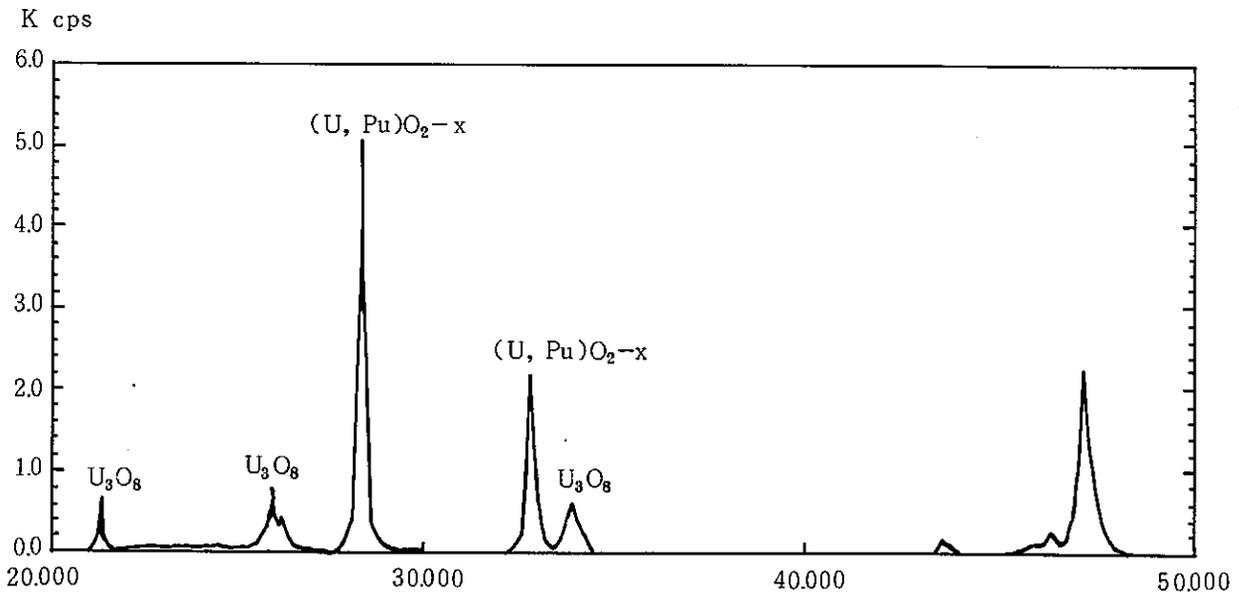
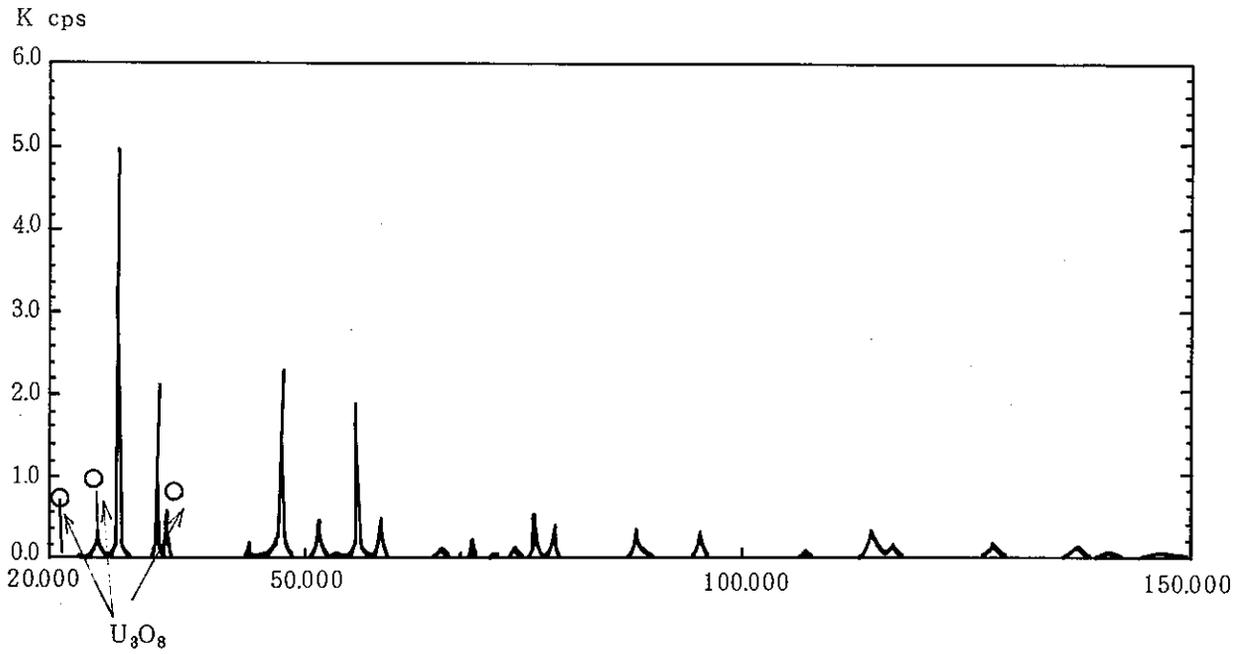


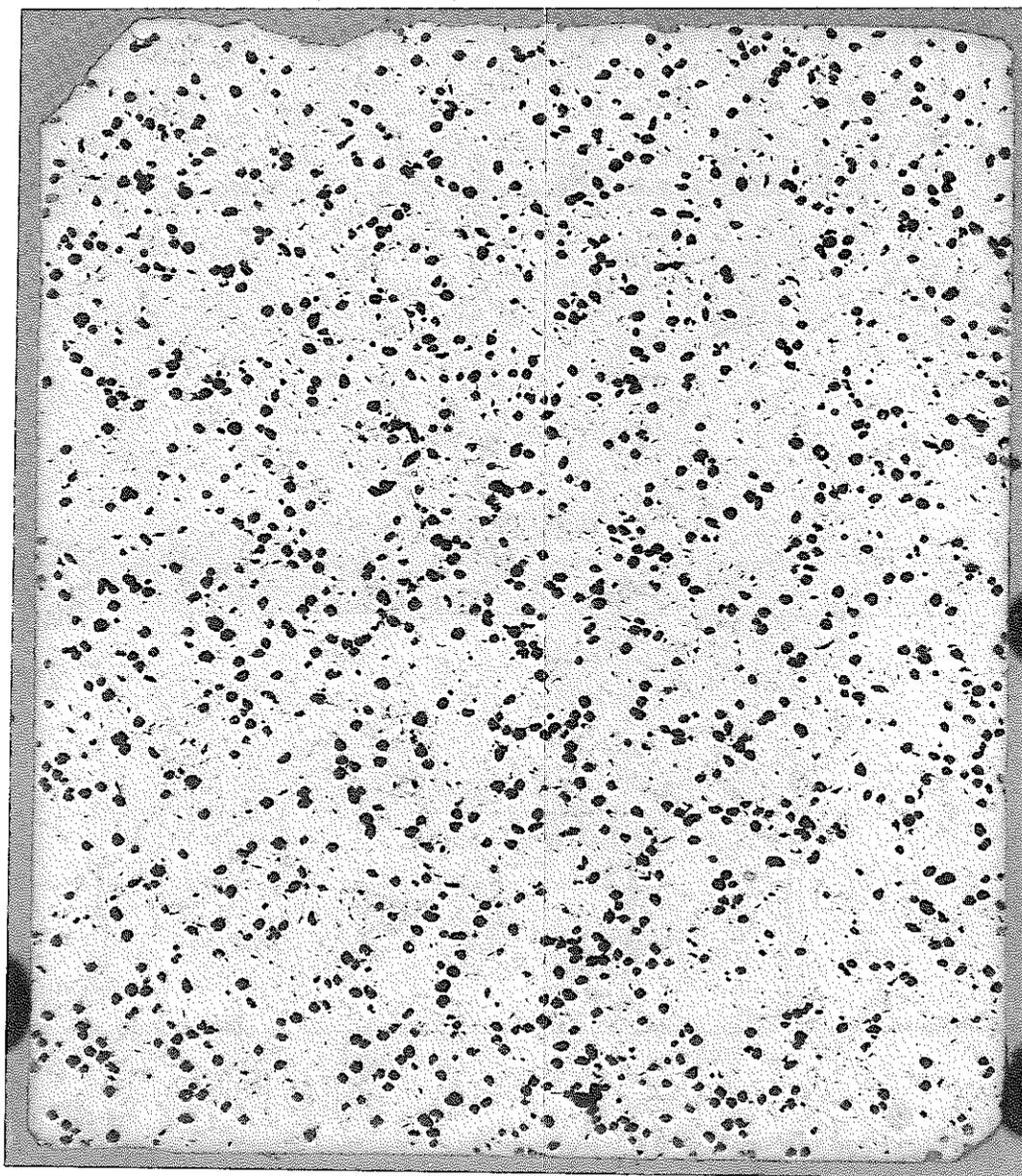
図3.1.(5)-I Pu工場製ペレットの酸化試験後のX線回折パターン



(回折角 $20^{\circ}$  ~  $50^{\circ}$  の部分の拡大図)

図3.1.(5)-2 Pu工場での乾式回収粉末 (L1T21) のX線回折パターン

# RDR6101



500  $\mu$ m

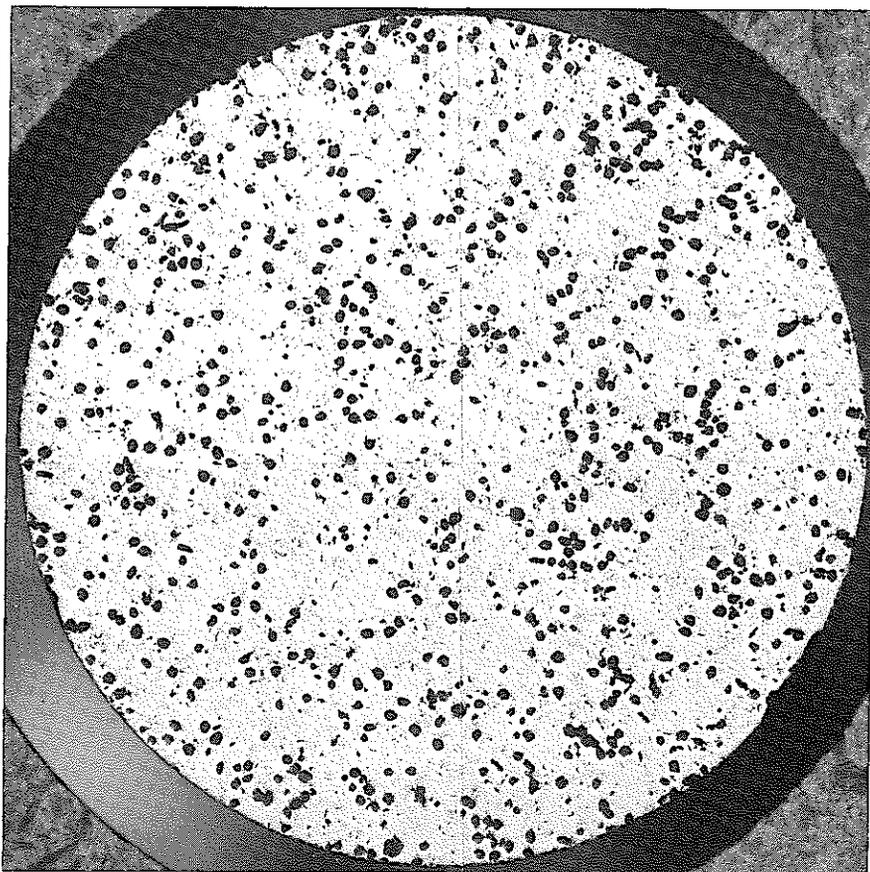
$\times 20$

MACRO

図3.2.1 酸化前ペレット (Pu開発室製, 乾式回収粉添加率; 40w/o) 金相写真  
a) 縦断面

CERAMOGRAPHY

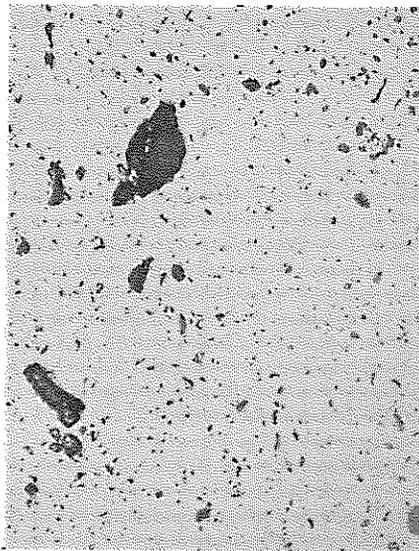
As Polished



RDR6101

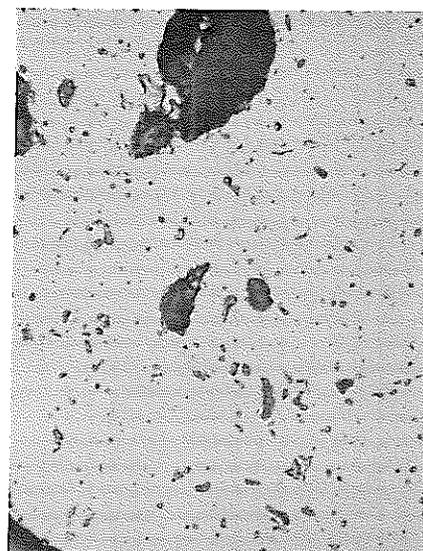
MACRO

500  $\mu$ m  
┌  
└  
× 20



MICRO

50  $\mu$ m  
┌  
└  
× 200



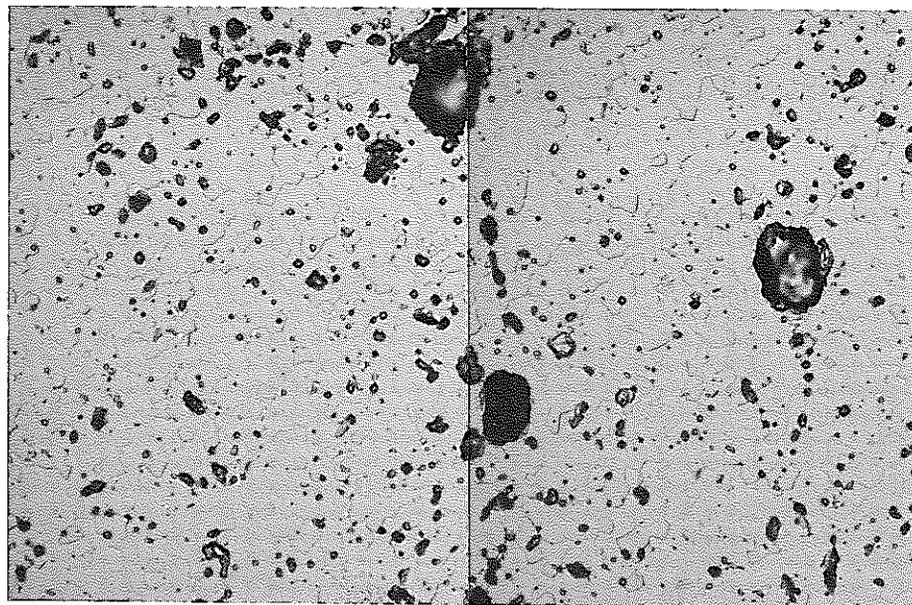
25  $\mu$ m  
┌  
└  
× 400

b) 横断面

CERAMOGRAPHY

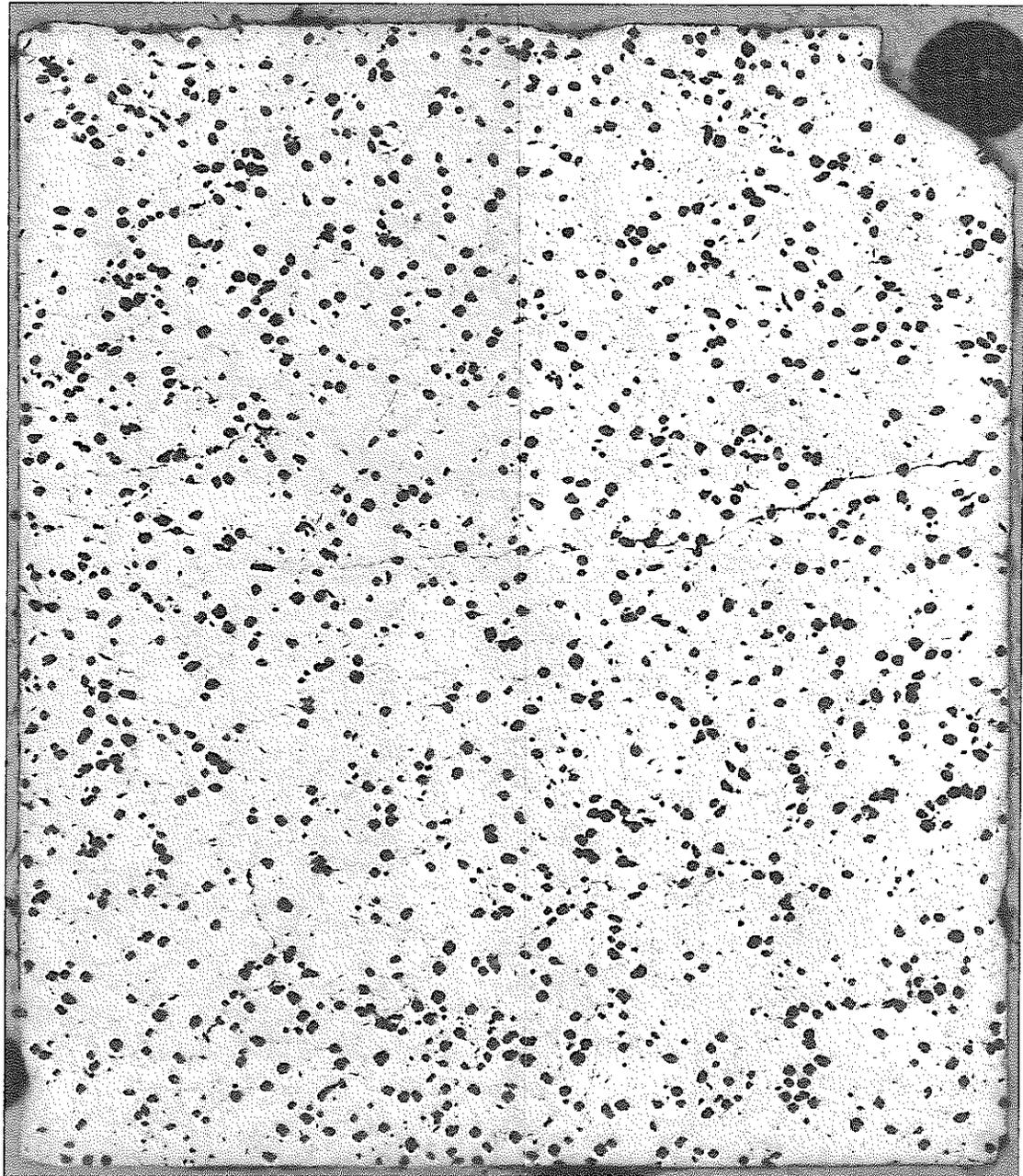
As Etched  
MICRO

RDR6101



c) エッチング後

# RDR6101

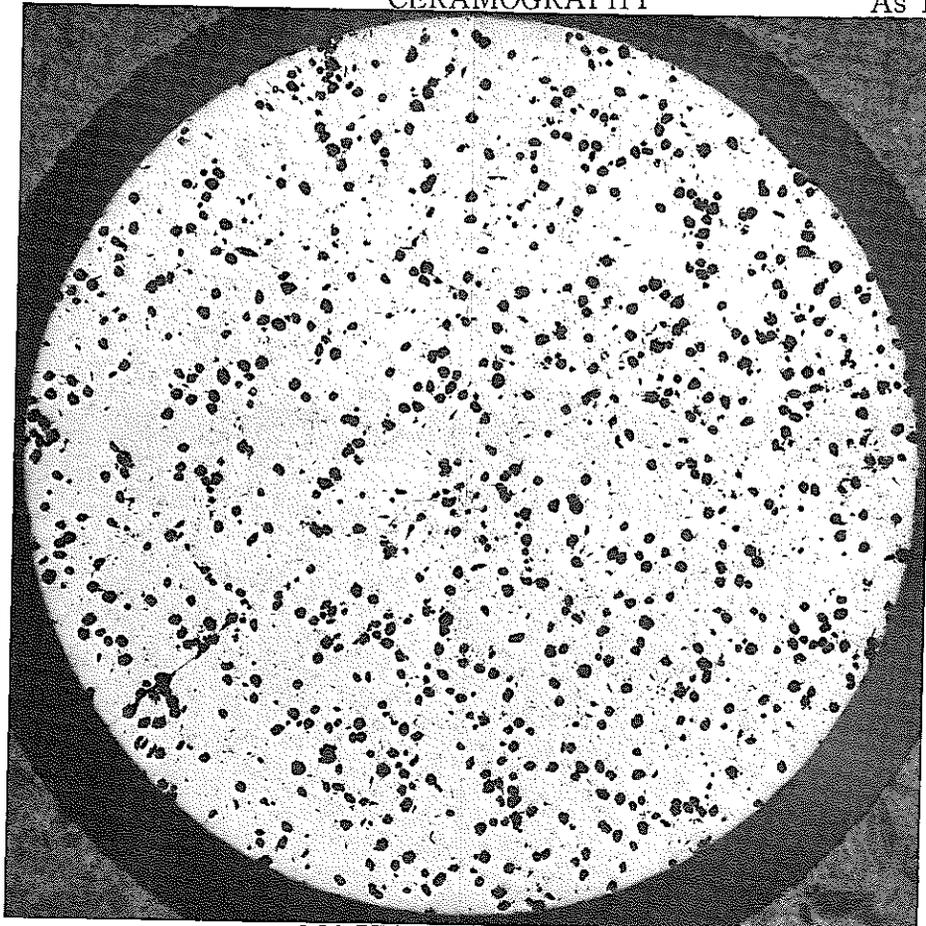


500  $\mu\text{m}$   
× 20

図3.2.2 1000°C 6時間酸化後ペレット金相写真  
a) 縦断面

CERAMOGRAPHY

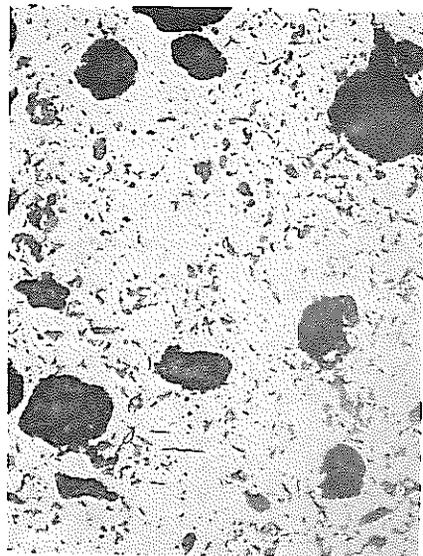
As Polished



RDR6101

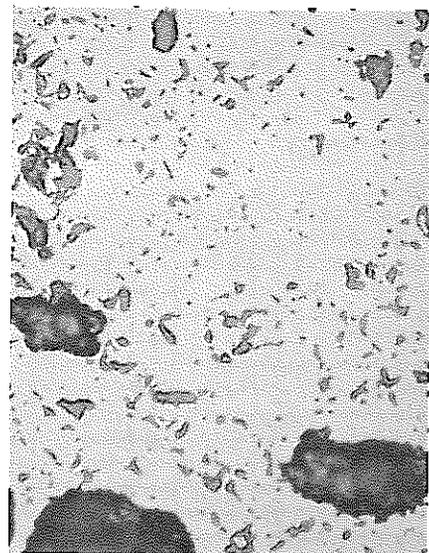
MACRO

500  $\mu$ m  
× 20



MICRO

50  $\mu$ m  
× 200



25  $\mu$ m  
× 400

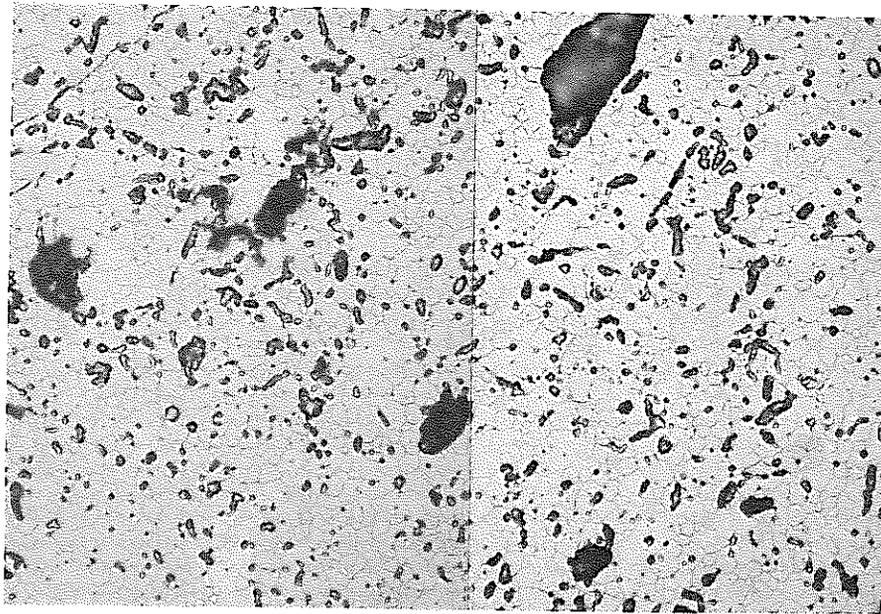
b) 横断面

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

RDR6101



25 $\mu$ m

× 400

c) エッチング後

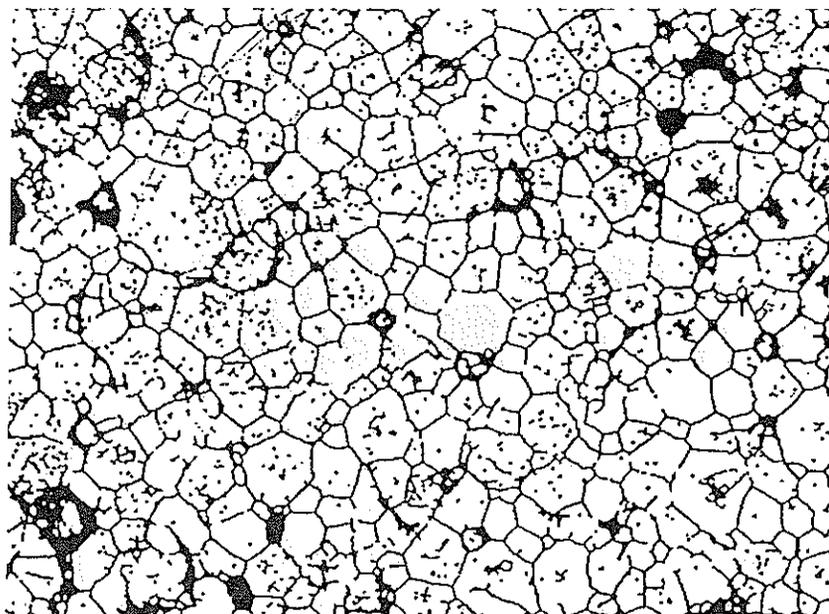
\*2 C. SARI, U. BENEDICT, H. BLANK, Thermodynamics of Nuclear Materials 1967, IAEA Vienna 1968, p. 587-611.

METALLOGRAPHIC AND  
X-RAY INVESTIGATIONS  
IN THE Pu-O AND U-Pu-O SYSTEMS  
C. SARI, U. BENEDICT AND H. BLANK  
EUROPEAN INSTITUTE FOR TRANSURANIUM ELEMENTS,  
EURATOM REPUBLIC OF GERMANY

1. INTRODUCTION

The interest in the ternary system U-Pu-O and in the two binary systems U-O and Pu-O is twofold. Firstly these systems are of utmost importance for nuclear applications in power reactors, and secondly oxides of this type are attractive from a more fundamental point of view. Comparatively little is known on transition metal oxides both of the 4f and 5f metals especially if one compares them with metals, semiconductors and purely ionic crystals.

Since it was felt that the phase relations in the Pu-O and U-Pu-O systems were not yet completely established, work was started at the end of 1965 at Karlsruhe using metallography and X-ray analysis, the two classical tools for the study of phase diagrams. Work on the low temperature part of the Pu-O system in the range  $1.62 = O/Pu = 2.00$  has now given certain results [1-2] and the main ones are reviewed here. The investigations on the U-Pu-O diagram are still in progress and only two results on the oxidation of uranium-rich  $MO_2$  are reported. Finally comment is made on the U-O system concerning a phase transformation of  $U_4O_9$ .



$MO_{2+x}$ の結晶粒界  
に、約 $0.5\mu m$ 程度  
の $M_3O_{8-2}$ 相の析出  
が観察される。

図3.2.3 金相写真  
Pu富化度20%のペレットを $1000^\circ C$ , 6hr空气中で  
酸化した後 ( $O/M=2.485$ )

# RDR 6102

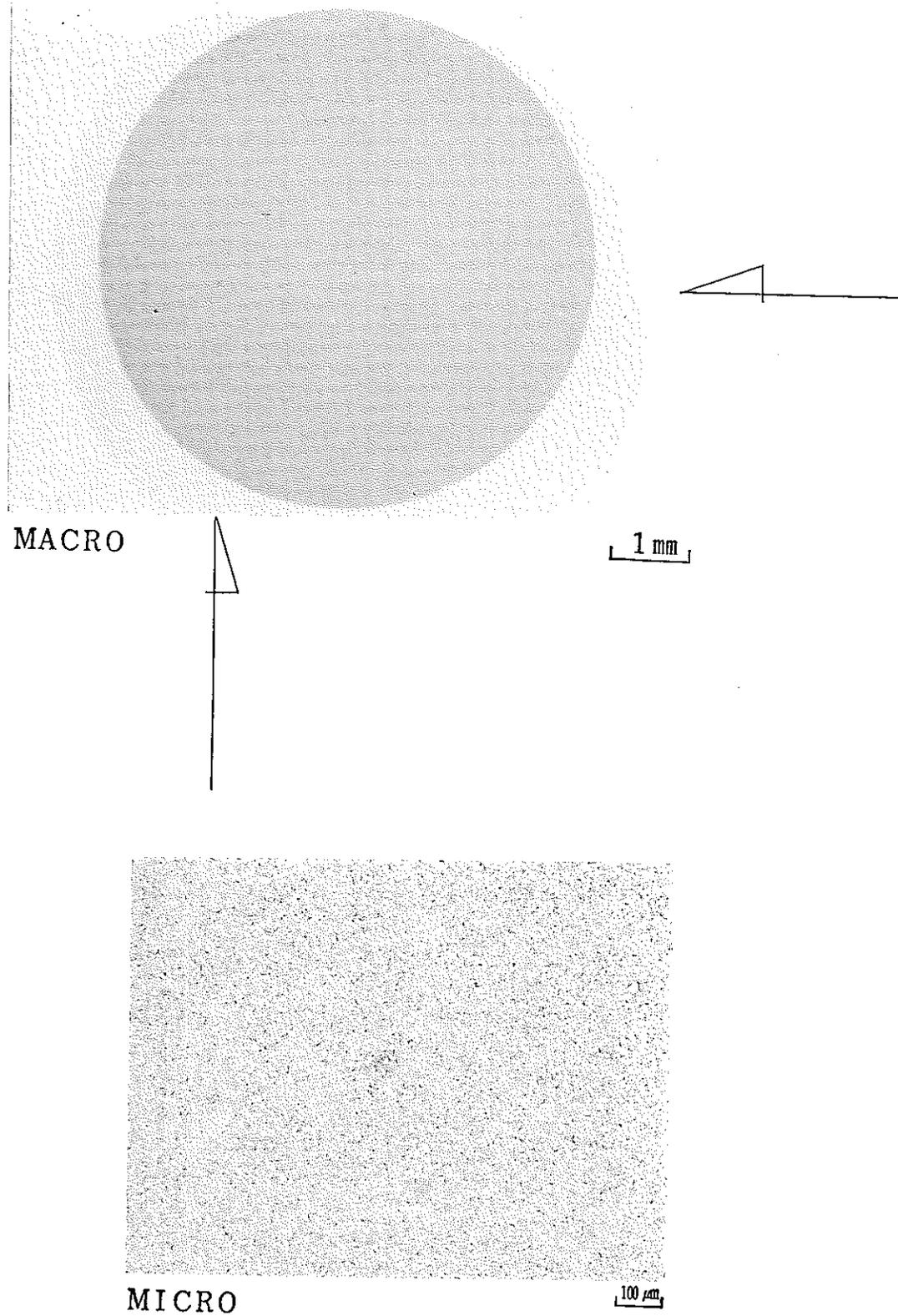
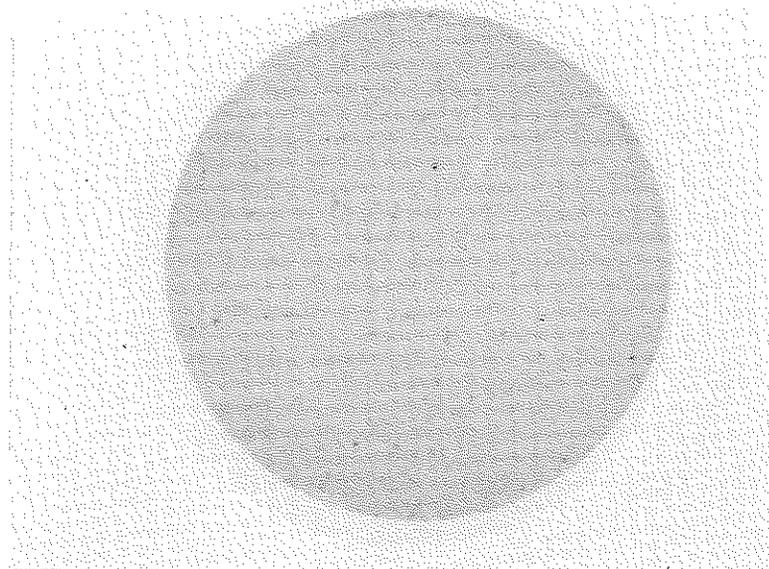


図 3. 3.(1)-1  $\alpha$ オートラジオグラフィ (Pu開発室製ペレット)

# RDR 6104



MACRO

1 mm



MICRO

100  $\mu$ m

図3.3.(1)-2  $\alpha$ オートラジオクラフィ (Pu工場製ペレット)

表 3.3.(2)-1 Pu 開発室製ペレット酸化試験結果

	酸化前	酸化後					
		400℃	500℃	600℃	700℃	800℃	1000℃
外観観察		1個バラバラ	1個バラバラ 3個変化なし	変化なし	1個バラバラ 3個にクラック	3個にクラック 1個変化なし	変化なし
O/M値	1.94	測定せず	測定せず	測定せず	2.34	2.34	2.37
X線回折結果 組織		測定せず	測定せず	測定せず	MO <sub>2+x</sub> M <sub>3</sub> O <sub>7</sub> or M <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ?	MO <sub>2+x</sub> + M <sub>3</sub> O <sub>8-2</sub> M <sub>4</sub> O <sub>n</sub> ?	MO <sub>2+x</sub> + M <sub>3</sub> O <sub>8-2</sub> M <sub>4</sub> O <sub>n</sub> ?
金相観察 結晶粒径 (μm)		測定せず	測定せず	測定せず	測定せず	5.49	6.94

表 3.3.(2)-2 Pu 工場製ペレット酸化試験結果

	酸化前	酸化後						
		300℃	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃	1000℃
外観観察		変化なし	変化なし	1個ボロボロ、他の 3個も非常に脆く、 ピンセットでつまむ と崩れた。	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
O/M値	1.99	2.33	2.35	2.49	2.39	2.33	2.34	2.39
X線回折結果 格子定数 (Å) 組織	5.4727 MO <sub>2-x</sub>	5.43371 MO <sub>2+x</sub>	5.43161 MO <sub>2+x</sub>	5.42864 MO <sub>2+x</sub> + M <sub>3</sub> O <sub>8-2</sub> M <sub>3</sub> O <sub>7</sub> or M <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ?	5.4307 MO <sub>2+x</sub> + M <sub>3</sub> O <sub>8-2</sub> M <sub>4</sub> O <sub>n</sub> ?	5.43299 MO <sub>2+x</sub> M <sub>3</sub> O <sub>7</sub> or M <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ?	5.432996 MO <sub>2+x</sub> M <sub>4</sub> O <sub>n</sub> ?	5.41462 MO <sub>2+x</sub> + M <sub>3</sub> O <sub>8-2</sub> M <sub>3</sub> O <sub>7</sub> or M <sub>4</sub> O <sub>n</sub> ?
金相観察 結晶粒径 (μm)		4.40	4.92	測定せず	測定せず	6.28	4.98	5.35

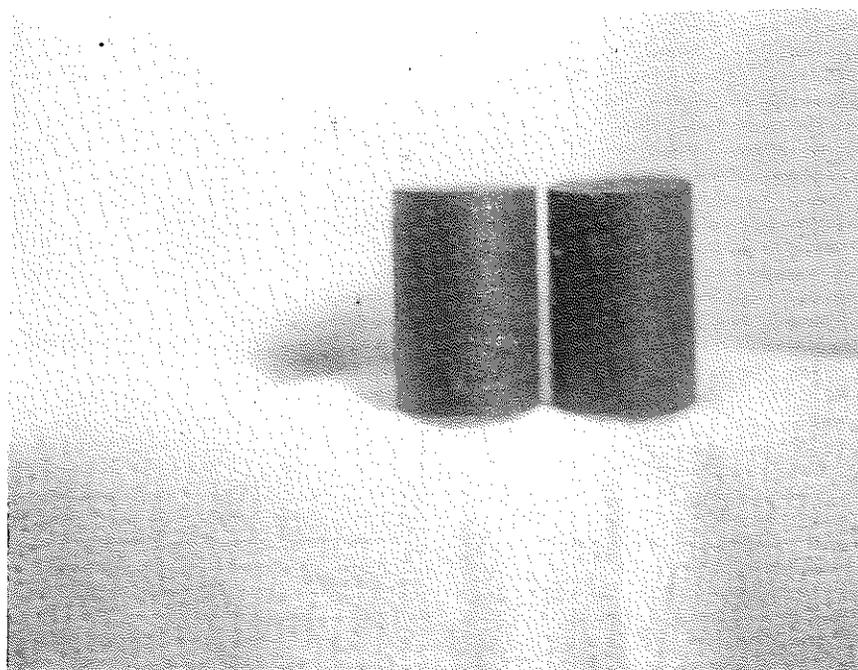
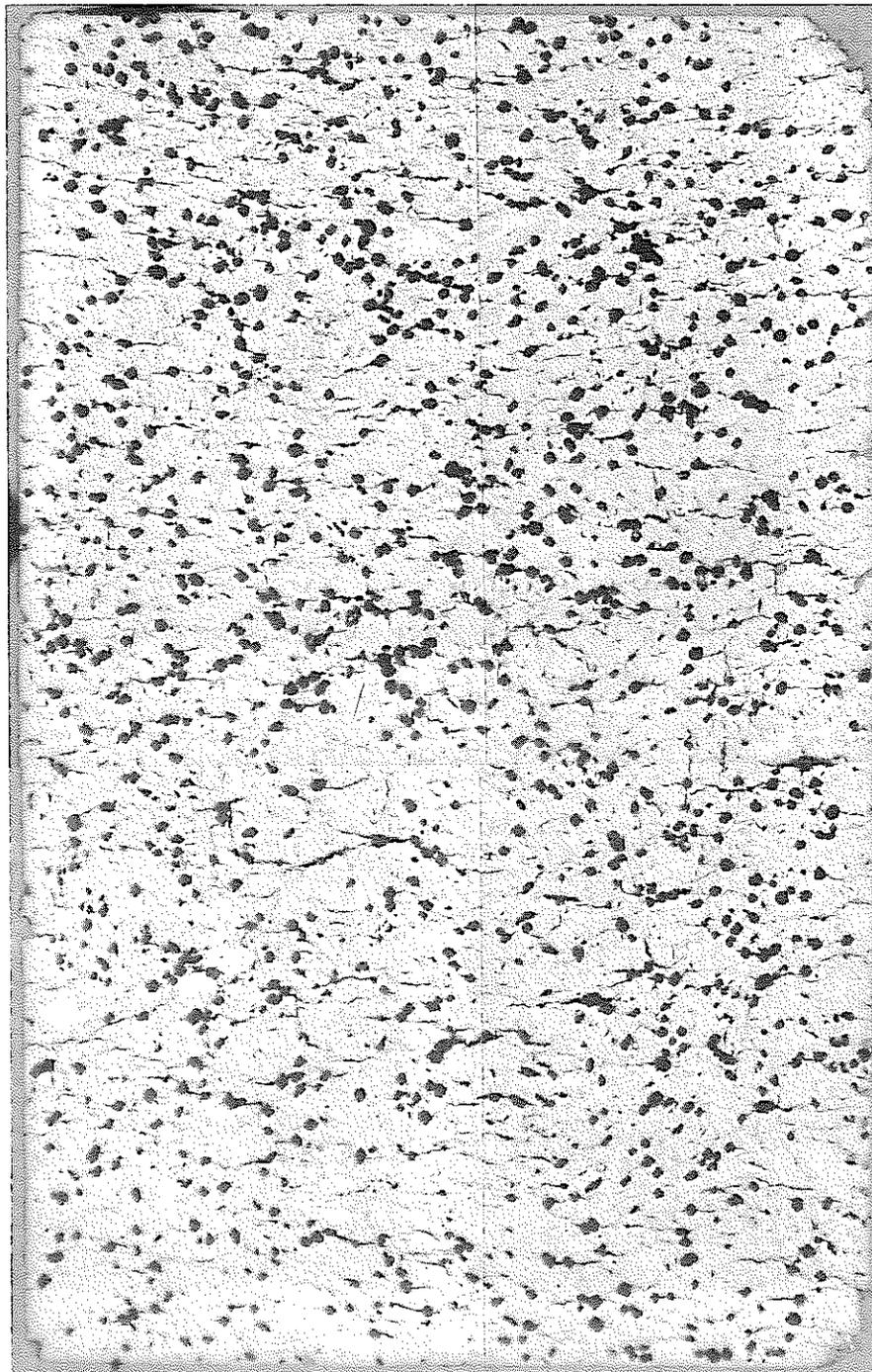


図3.3.(2)-1 外観写真（酸化前）Pu工場製ペレット

# RDR6103

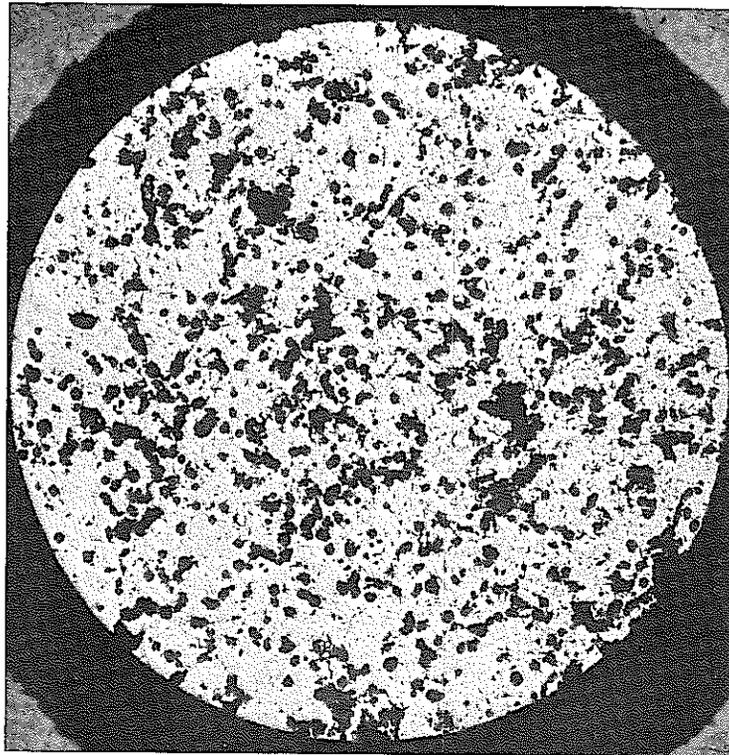


500  $\mu$ m  
× 20

MACRO

図3.3.(2)-2 酸化前ペレット (Pu工場製ペレット) 金相写真  
a) 縦断面

# RDR6103



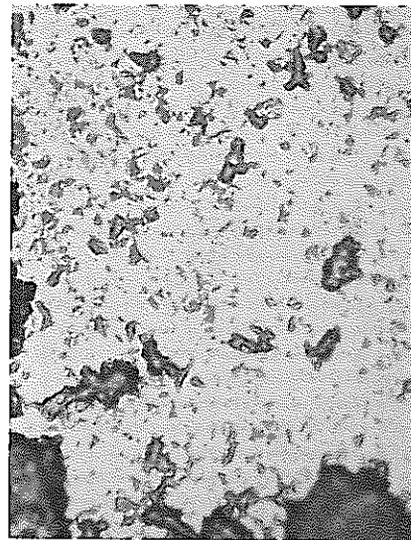
MACRO

500  $\mu$ m  
└───┘  
× 20



MICRO

50  $\mu$ m  
└───┘  
× 200



25  $\mu$ m  
└───┘  
× 400

b) 横断面

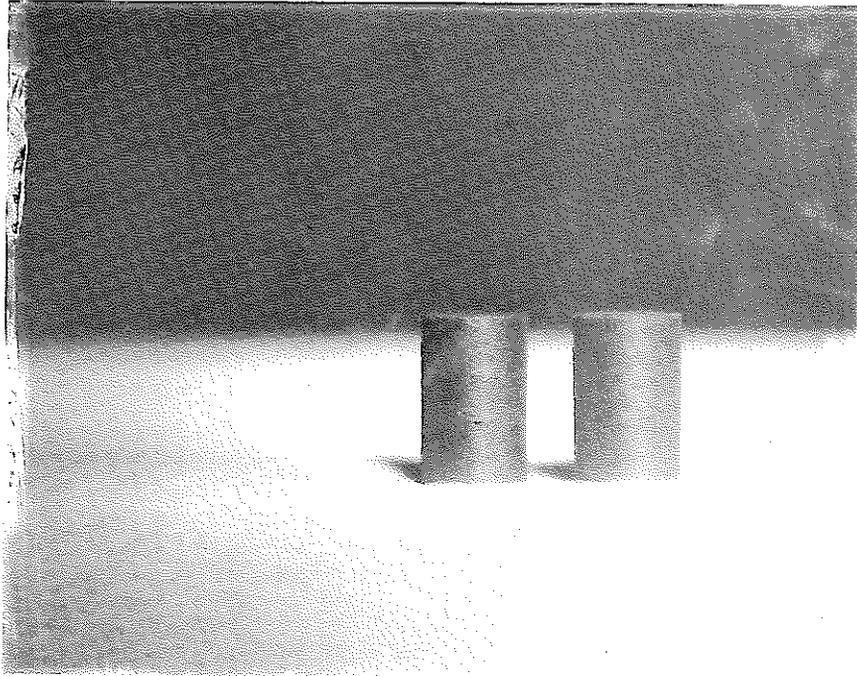


図3.3.(2)-3 外観写真(400°C-3時間)Pu工場製ペレット

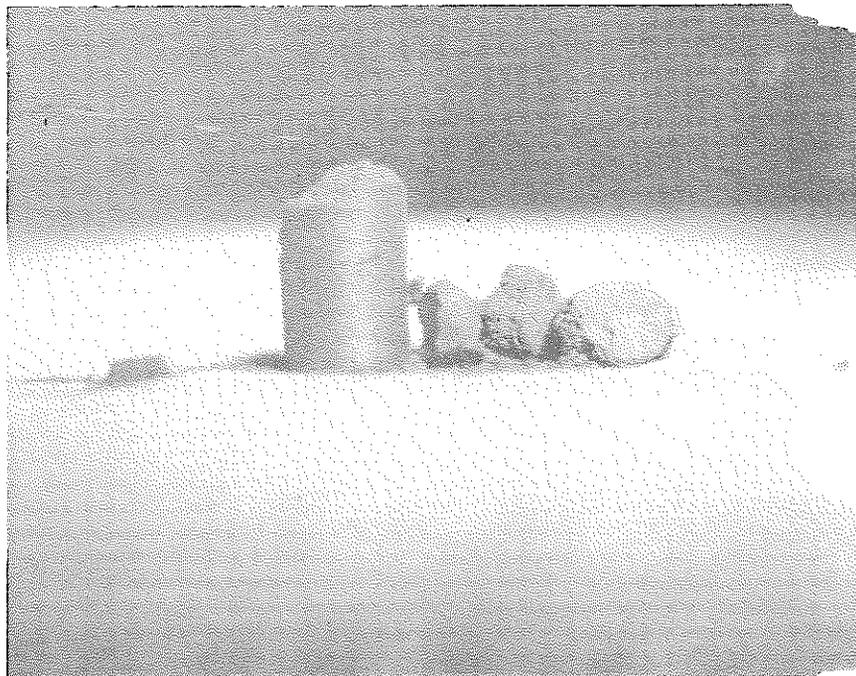
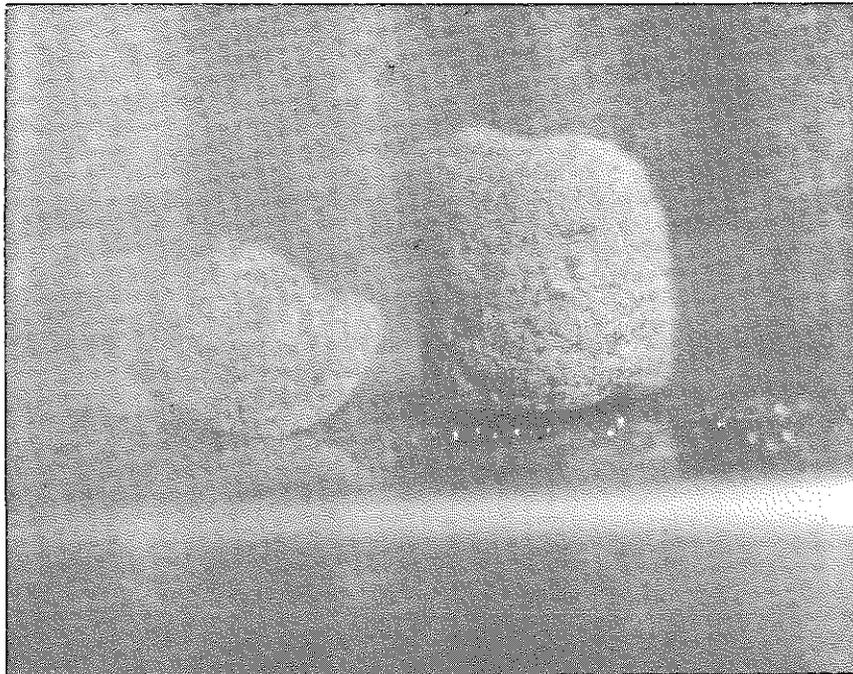


図3.3.(2)-4 外観写真 (500°C - 3時間) Pu工場製ペレット

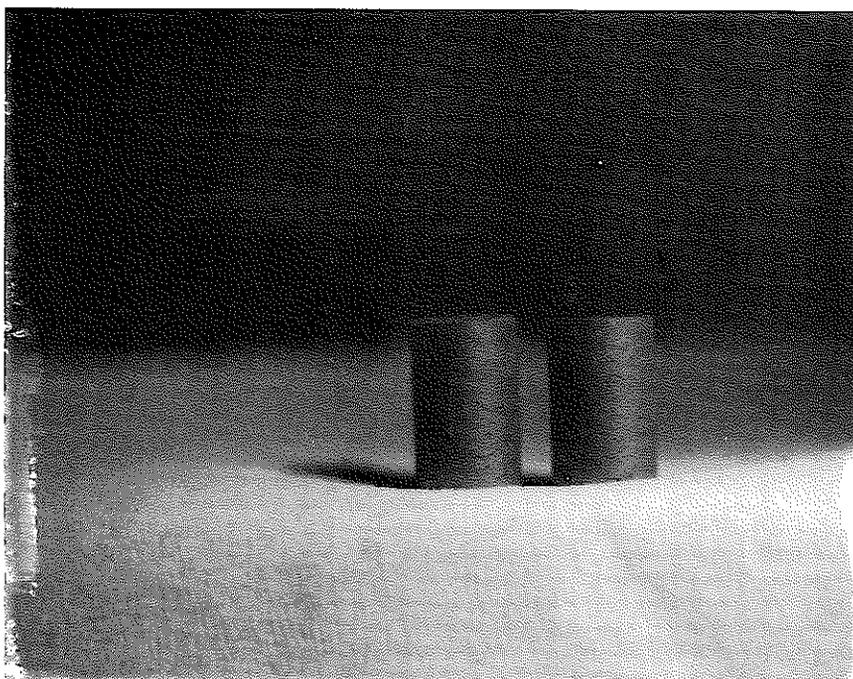
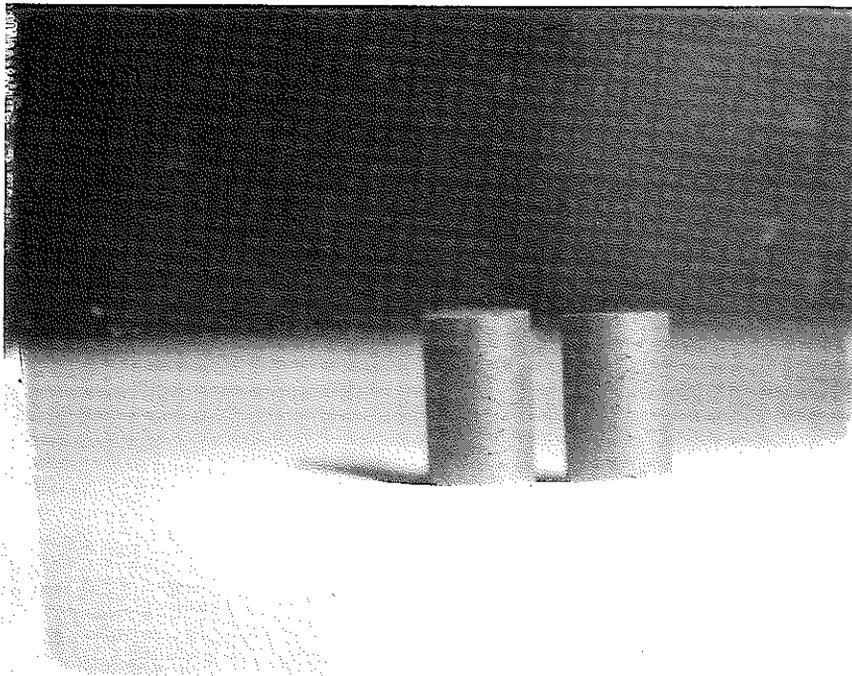


図3.3.(2)-5 外観写真 (600°C - 3時間) Pu工場製ペレット

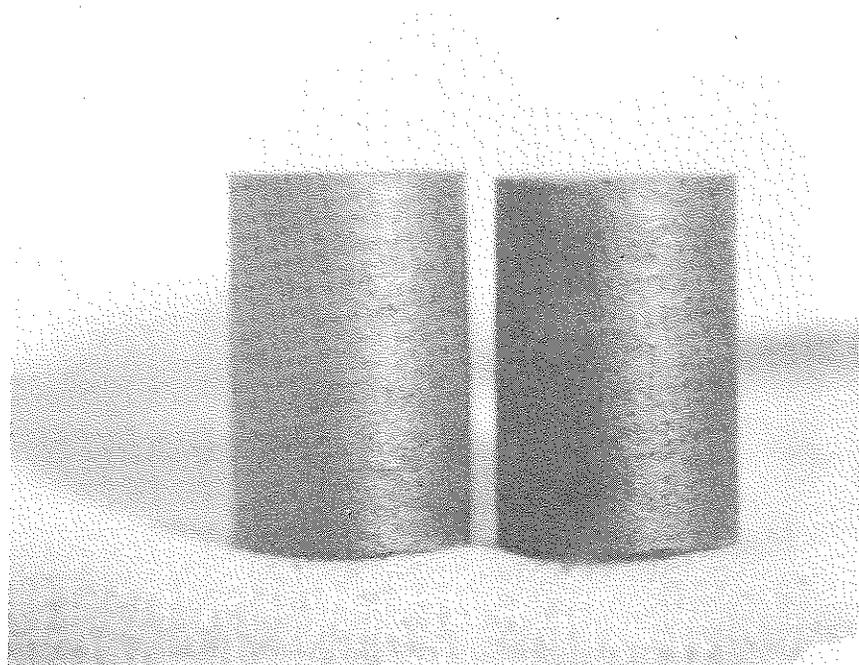


図3.3.(2)-6 外観写真 (700℃ - 3時間) Pu工場製ペレット

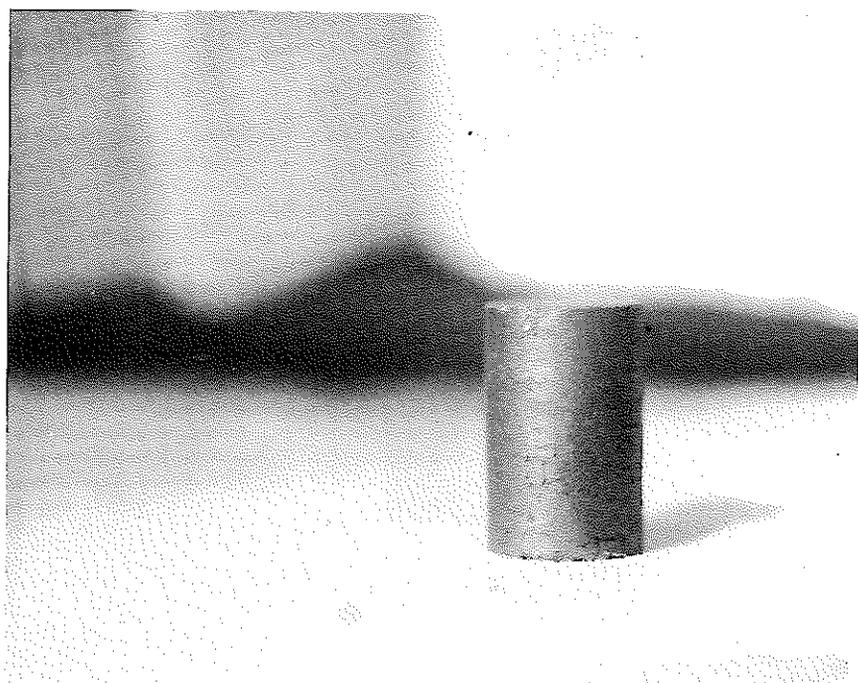
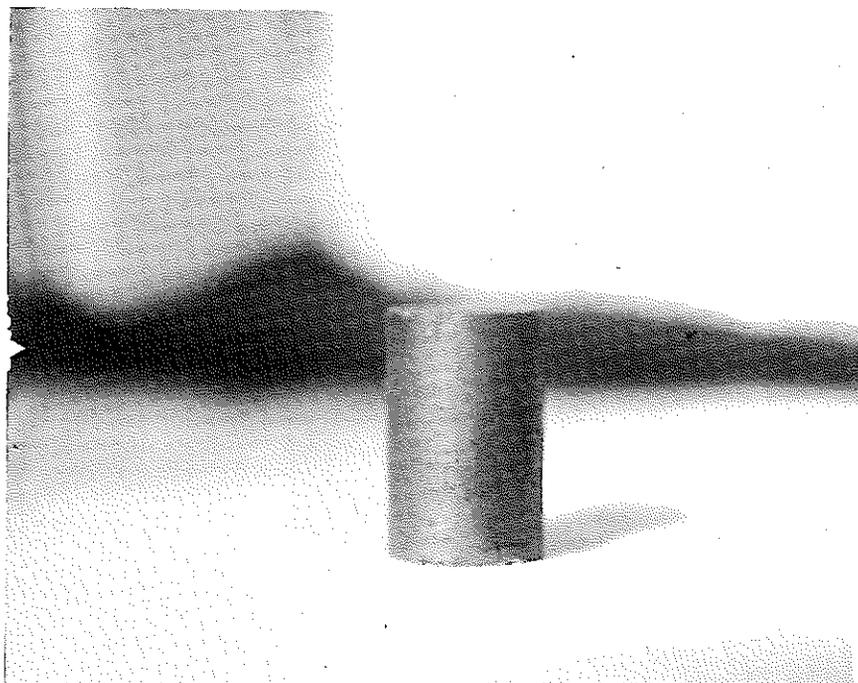


図3.3.(2)-7 酸化時間 Pu工場製ペレット 800°C-3時間 (RDR6117)

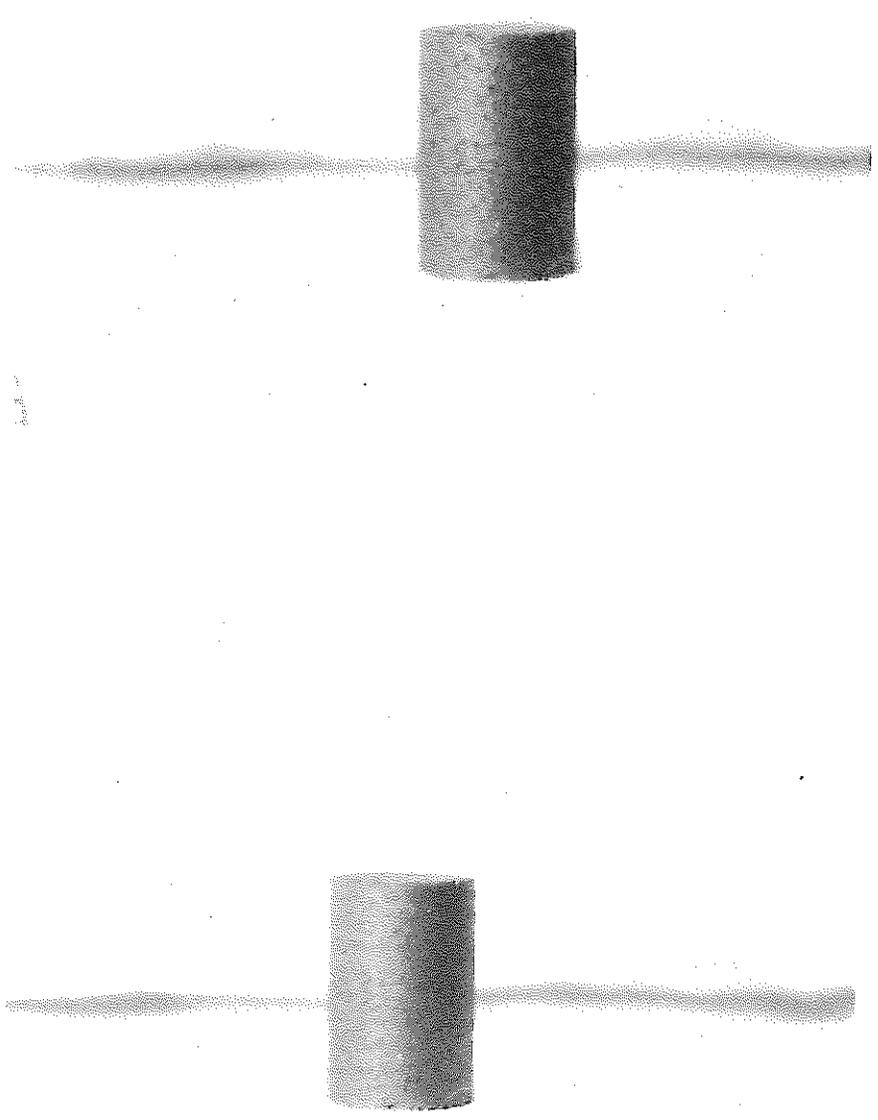
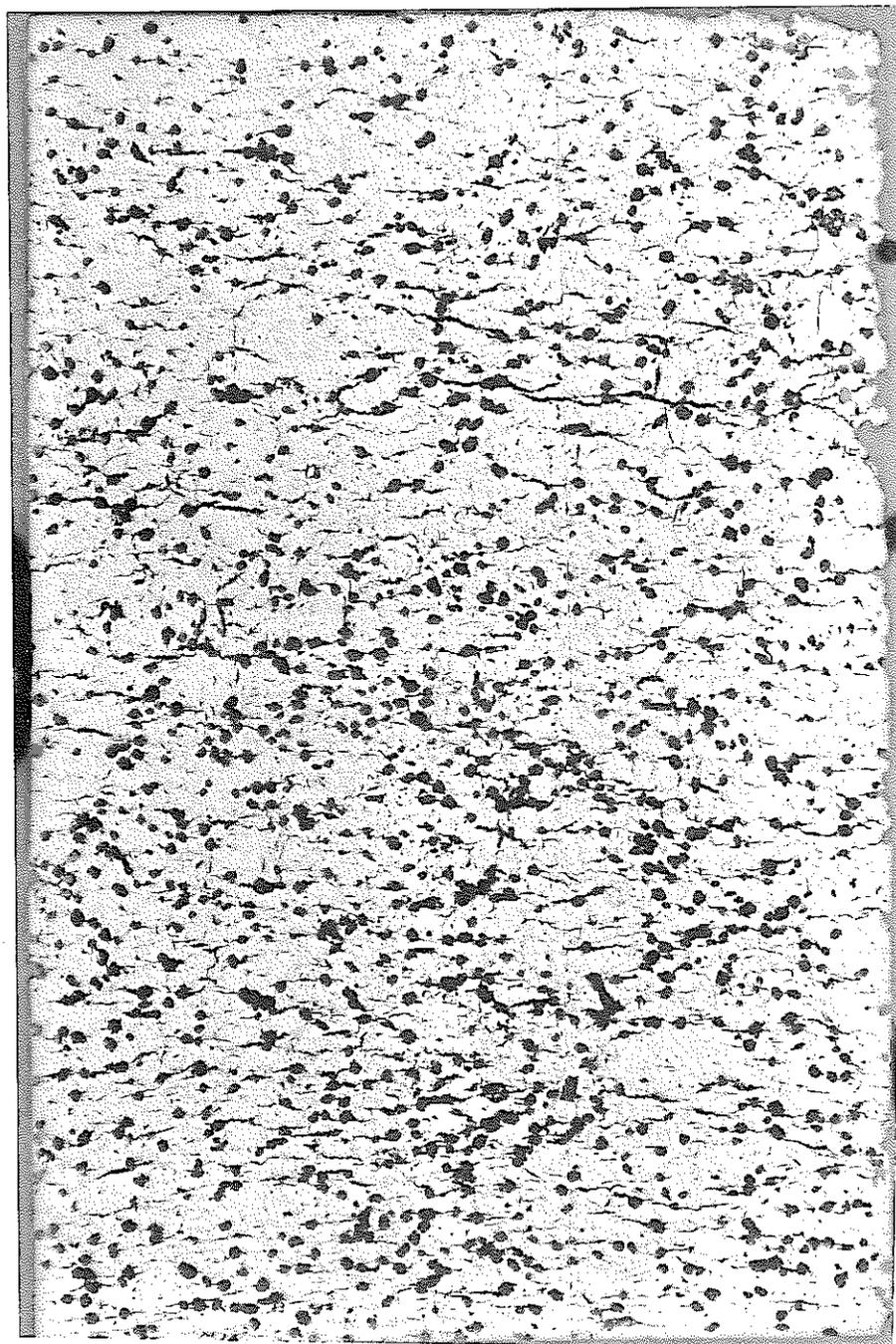


図3.3.(2)-8 酸化時間 Pu工場製ペレット 1000°C - 3時間 (RDR6118)

# RDR6114

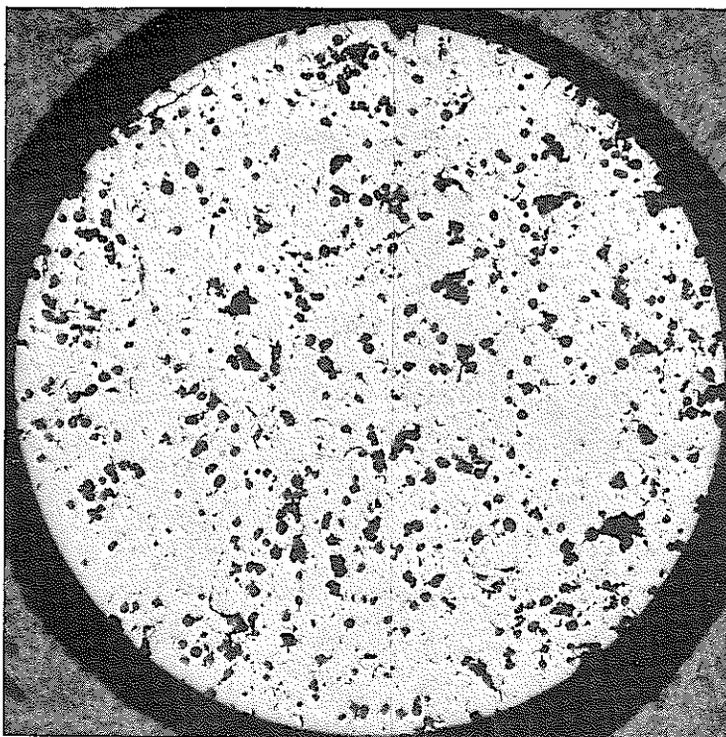


500  $\mu$ m  
x 20

MACRO

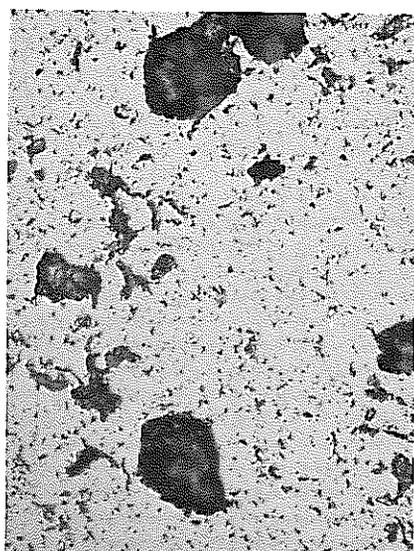
図3.3.(2)-9 300°C 3時間酸化後ペレット金相写真 (P u工場製ペレット)  
a) 縦断面

# RDR6114



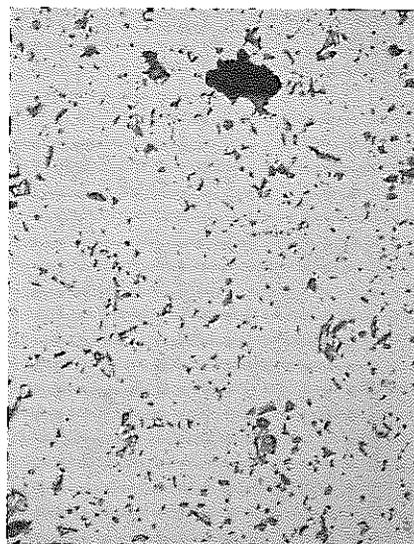
MACRO

500  $\mu$ m  
└───┘  
× 20



MICRO

50  $\mu$  m  
└───┘  
× 200



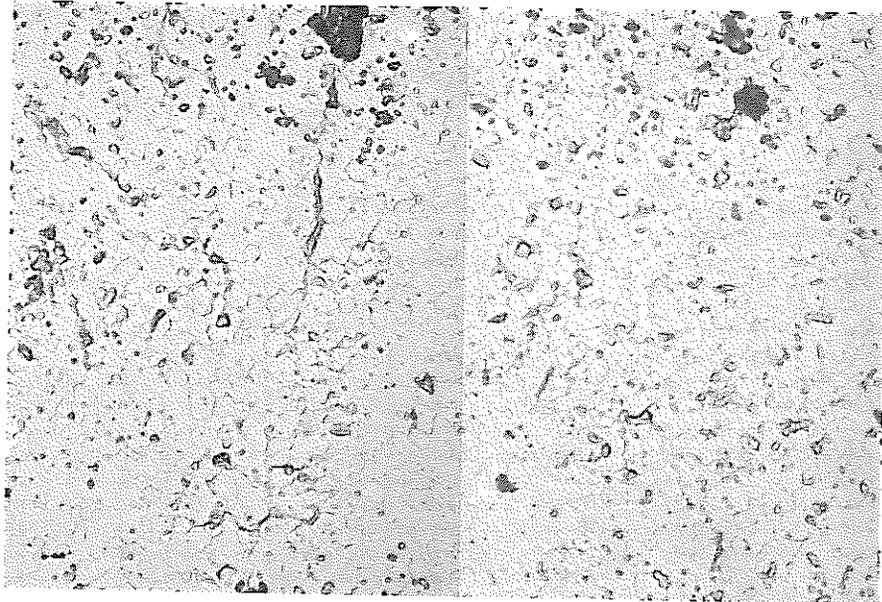
25  $\mu$  m  
└───┘  
× 400

b) 横断面

CERAMOGRAPHY

As Etched  
MICRO

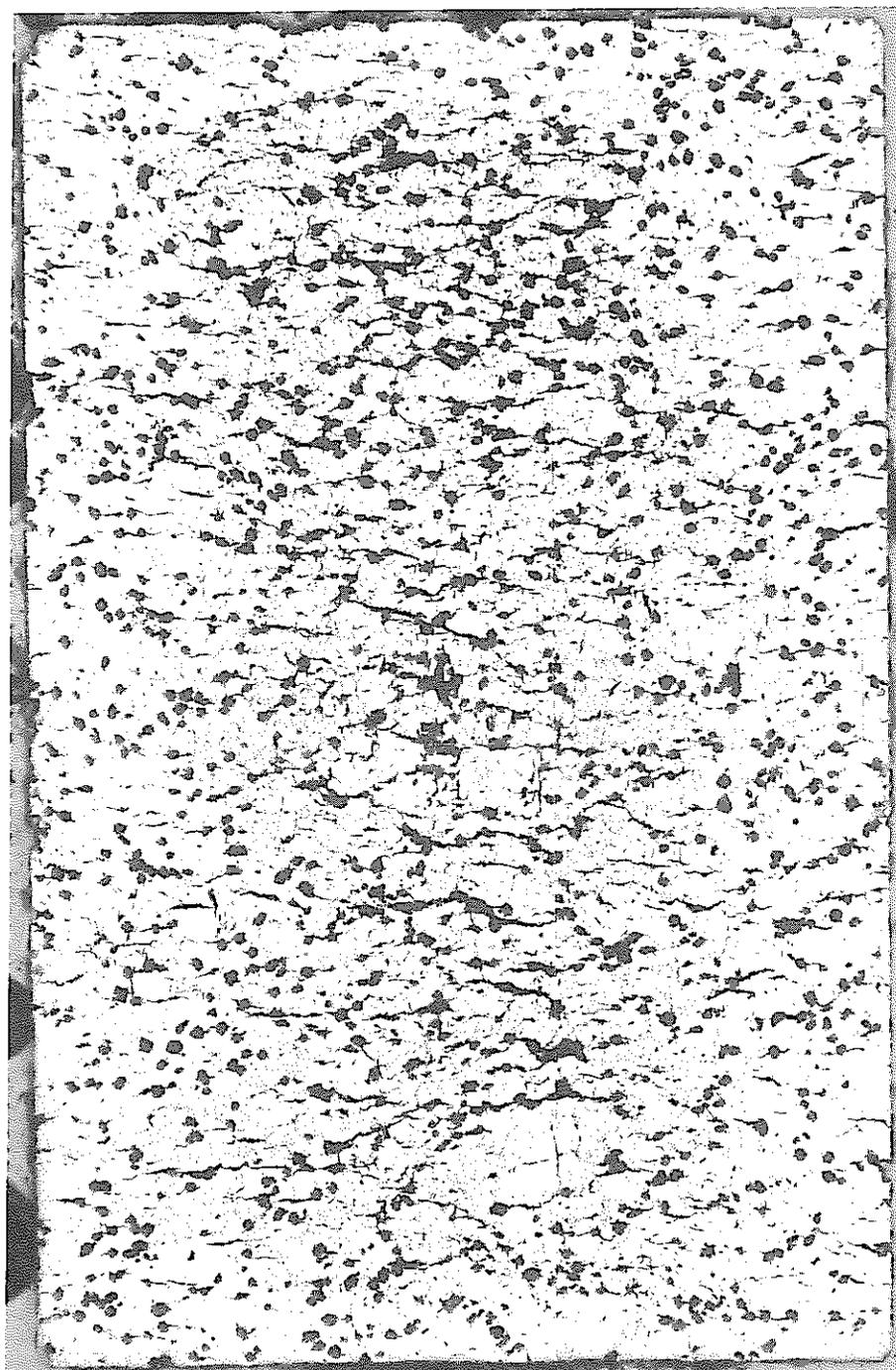
RDR6114



25 $\mu$ m  
× 400

c) エッチング後

# RDR6113

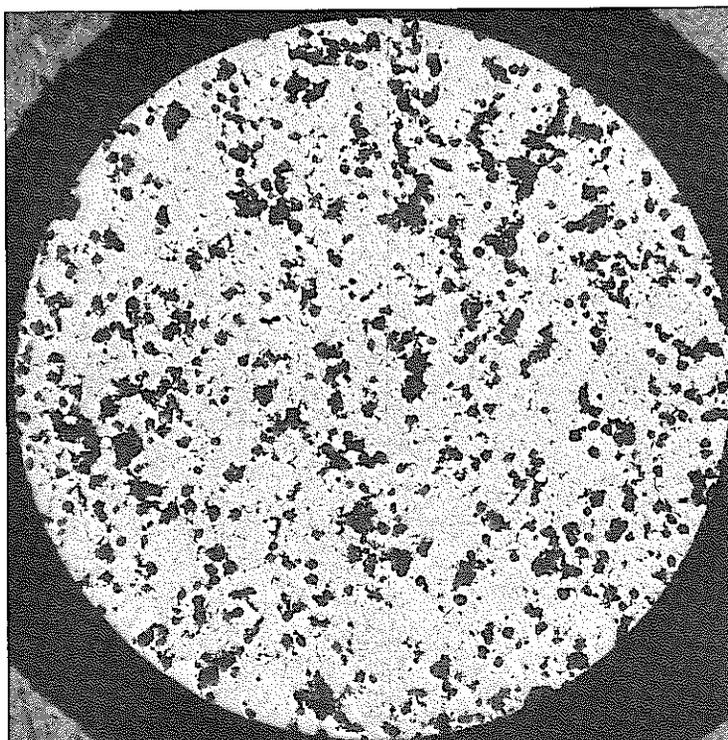


500  $\mu$ m  
× 20

MACRO

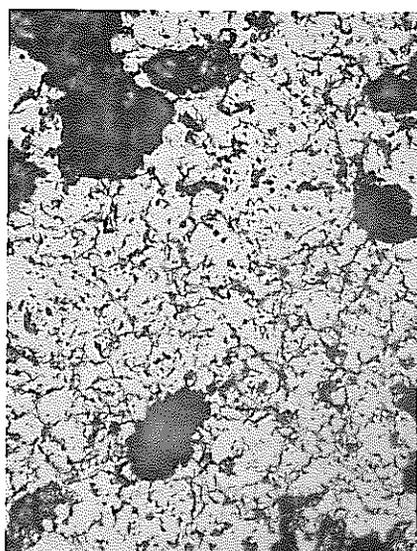
図 3.3.(2)-10 400°C 3 時間酸化後ペレット金相写真 (P u 工場製ペレット)  
a) 縦断面

# RDR6113



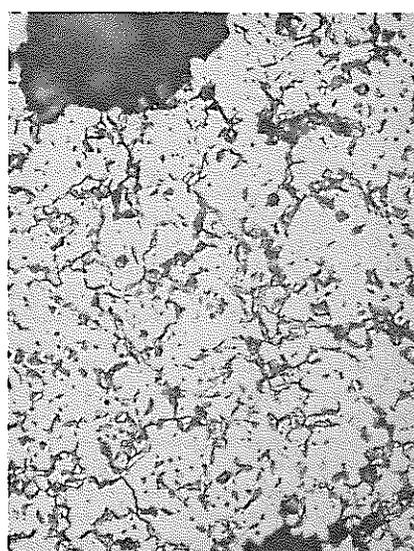
MACRO

500  $\mu$ m  
└───┘  
× 20



MICRO

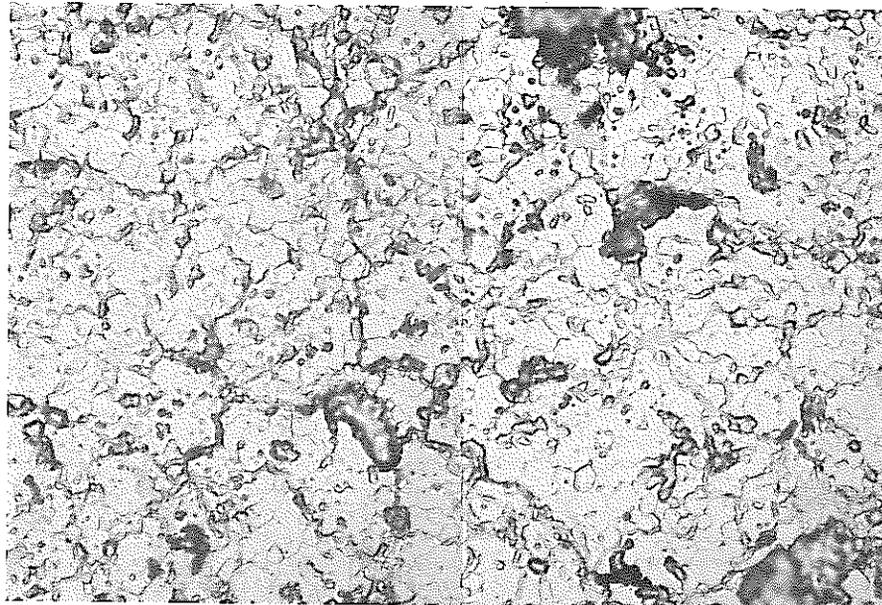
50  $\mu$ m  
└───┘  
× 200



25  $\mu$ m  
└───┘  
× 400

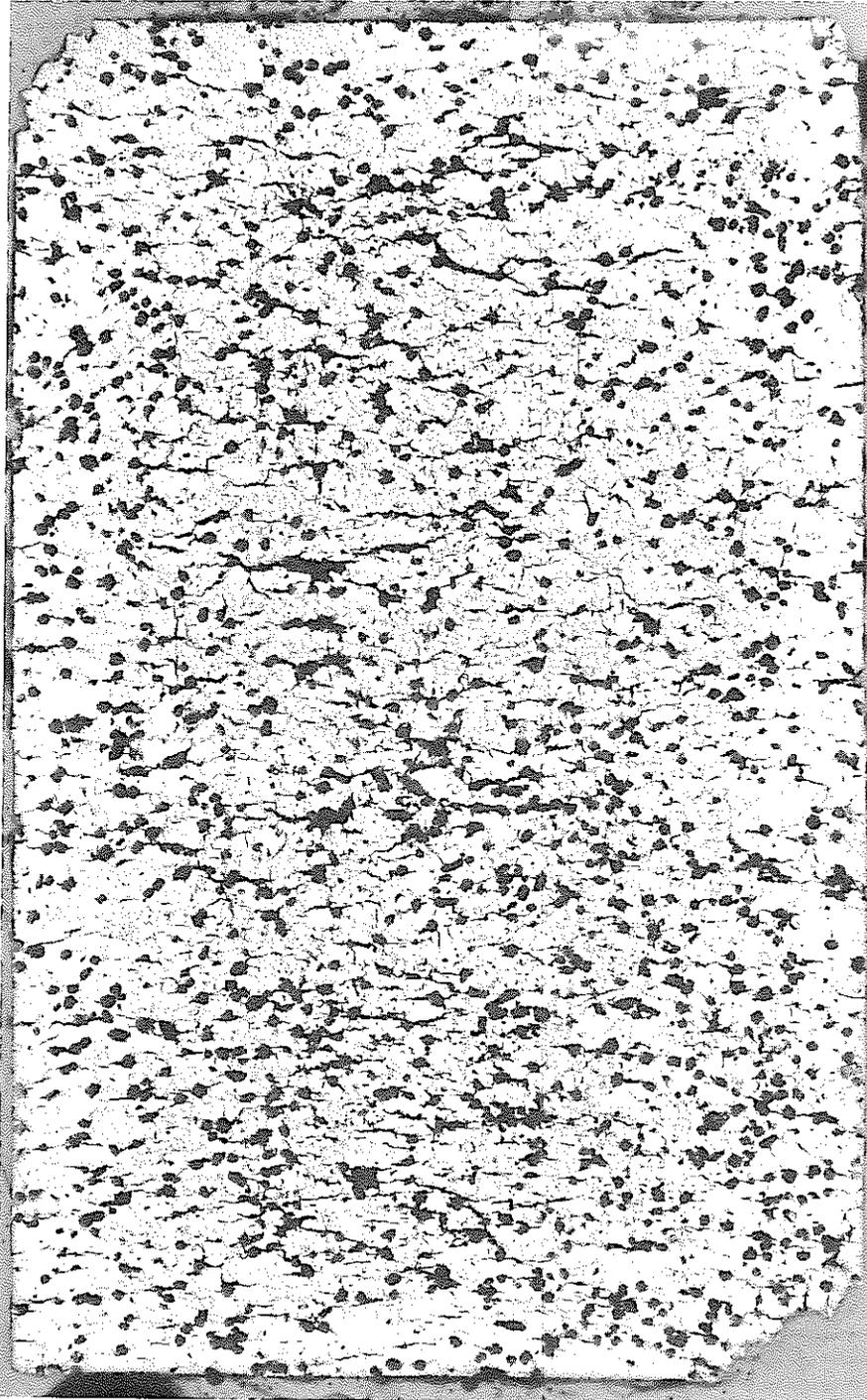
b) 横断面

RDR6113



c) エッチング後

# RDR6111

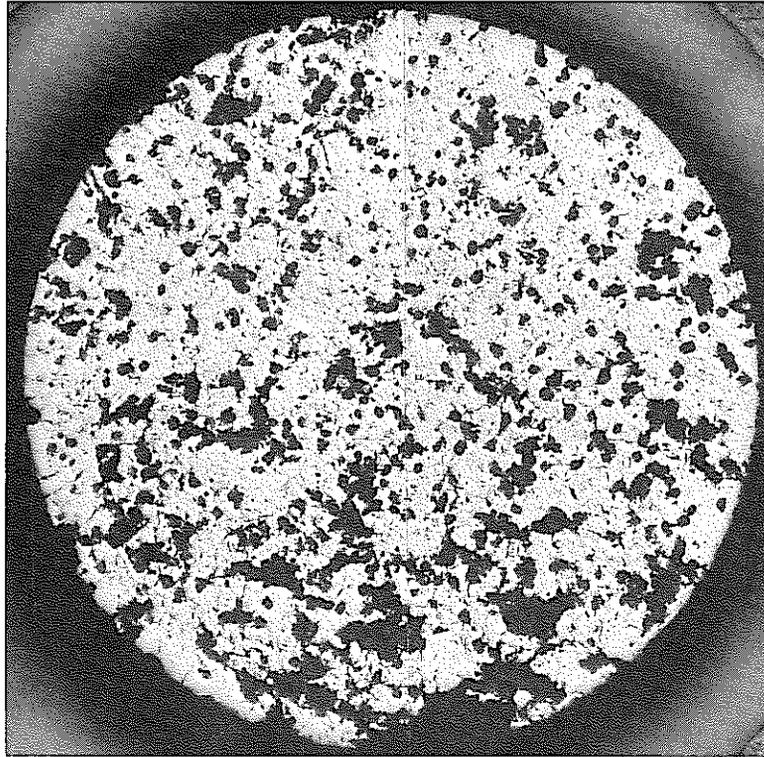


500  $\mu$ m  
× 20

MACRO

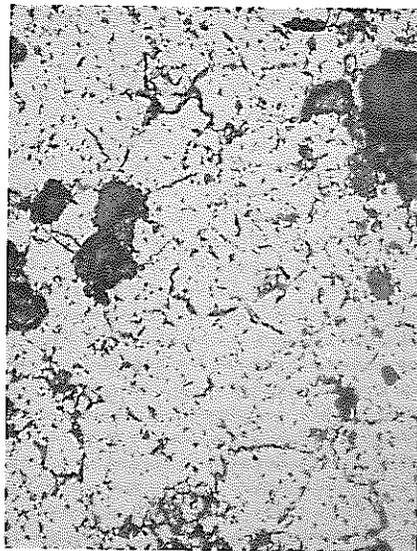
図3.3.(2)-11 600°C 3時間酸化後ペレット金相写真 (Pu工場製ペレット)  
a) 縦断面

# RDR6111



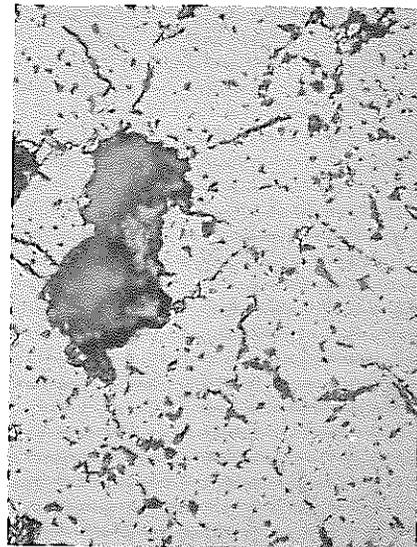
MACRO

500  $\mu$ m  
└───┘  
× 20



MICRO

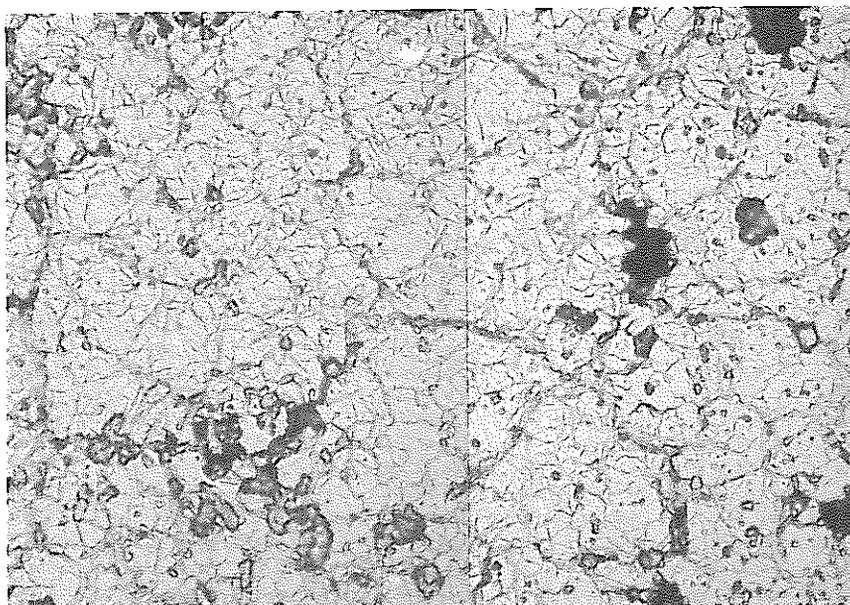
50  $\mu$ m  
└───┘  
× 200



25  $\mu$ m  
└───┘  
× 400

b) 横断面

# RDR6111

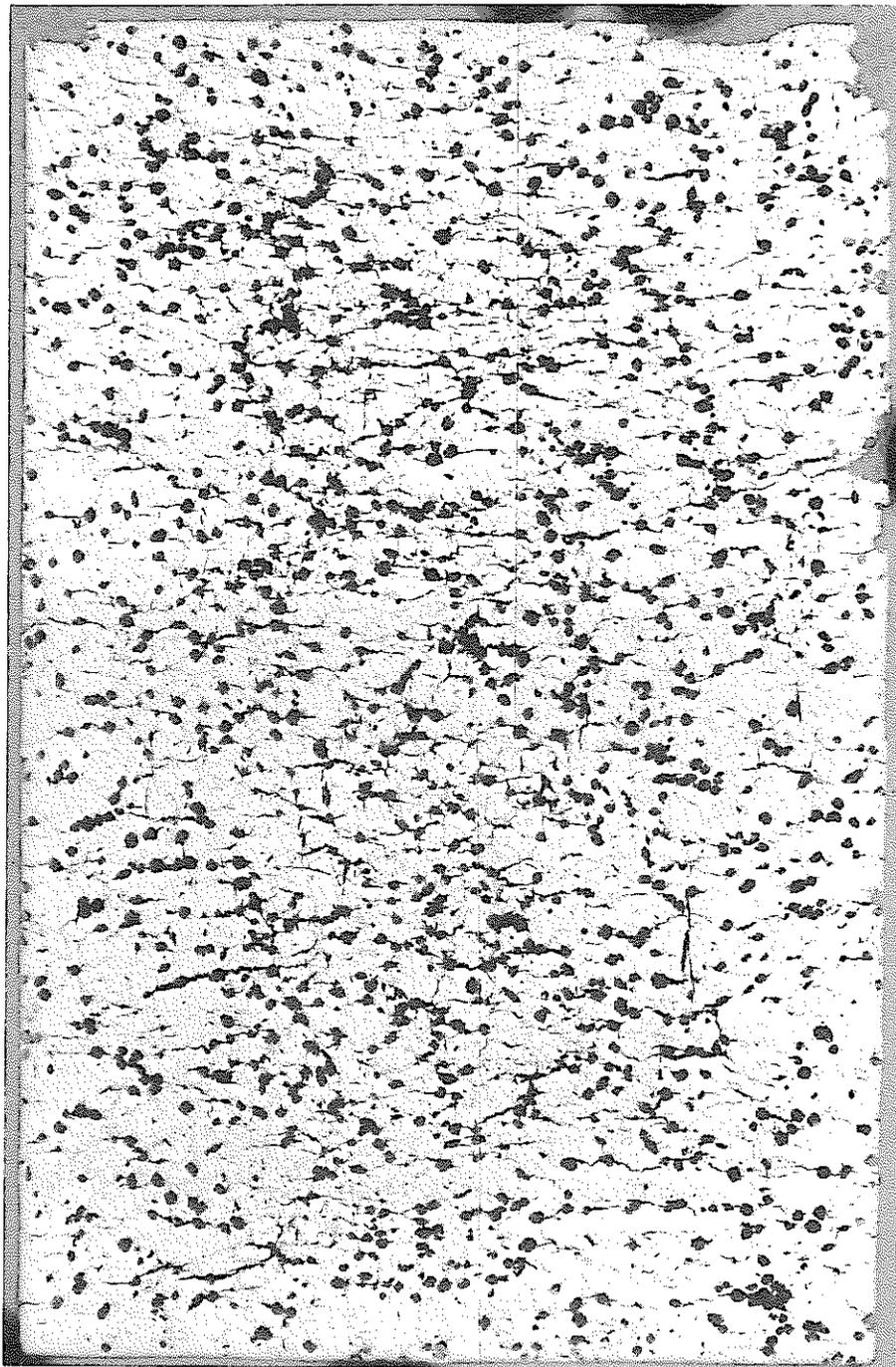


25  $\mu$ m  
× 400

P u 工場 600°C × 3 hr

c) エッチング後

# RDR6110

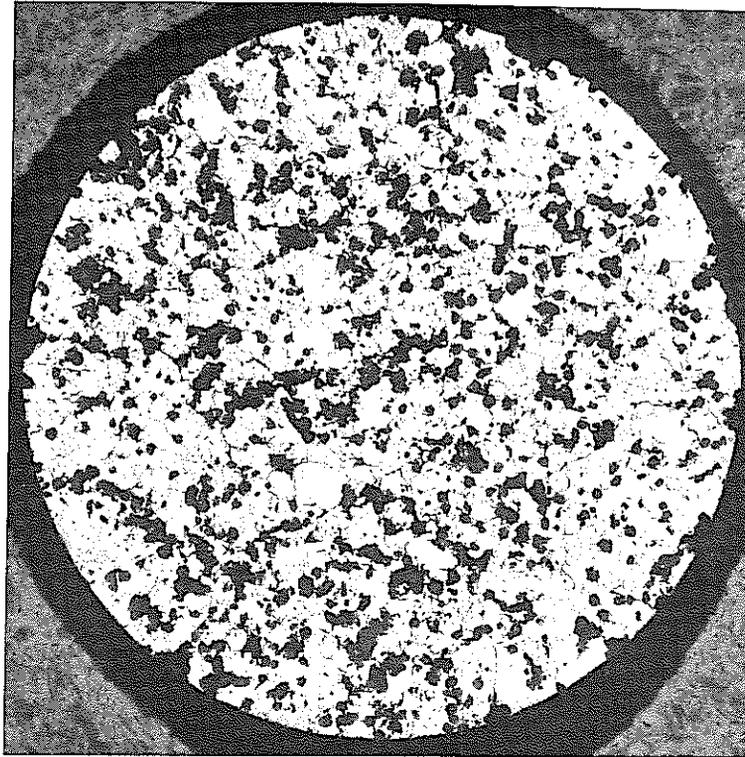


500  $\mu\text{m}$   
× 20

MACRO

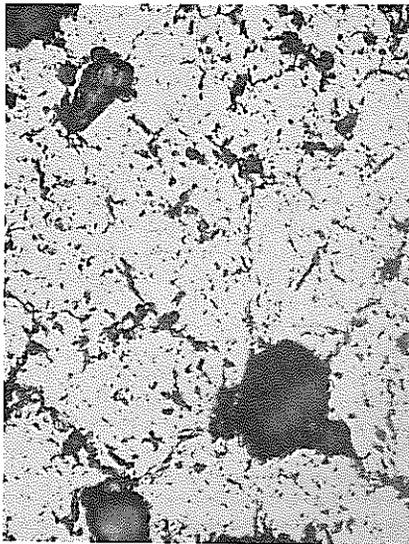
図3.3.(2)-12 700°C 3時間酸化後ペレット金相写真 (Pu工場製ペレット)  
a) 縦断面

# RDR6110



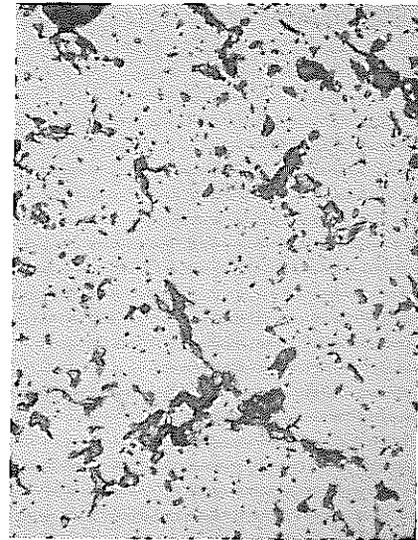
MACRO

500  $\mu$ m  
└───┘  
× 20



MICRO

50  $\mu$ m  
└───┘  
× 200



25  $\mu$ m  
└───┘  
× 400

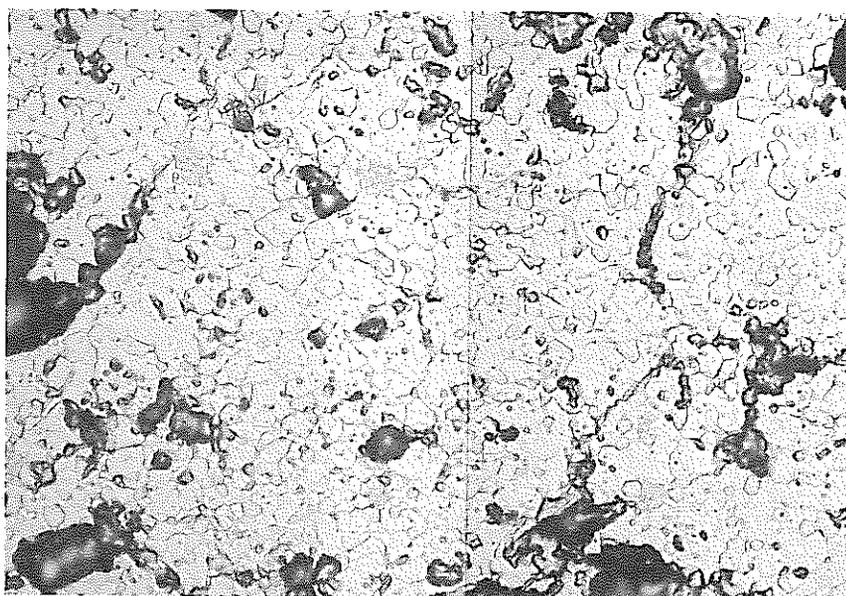
b) 横断面

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

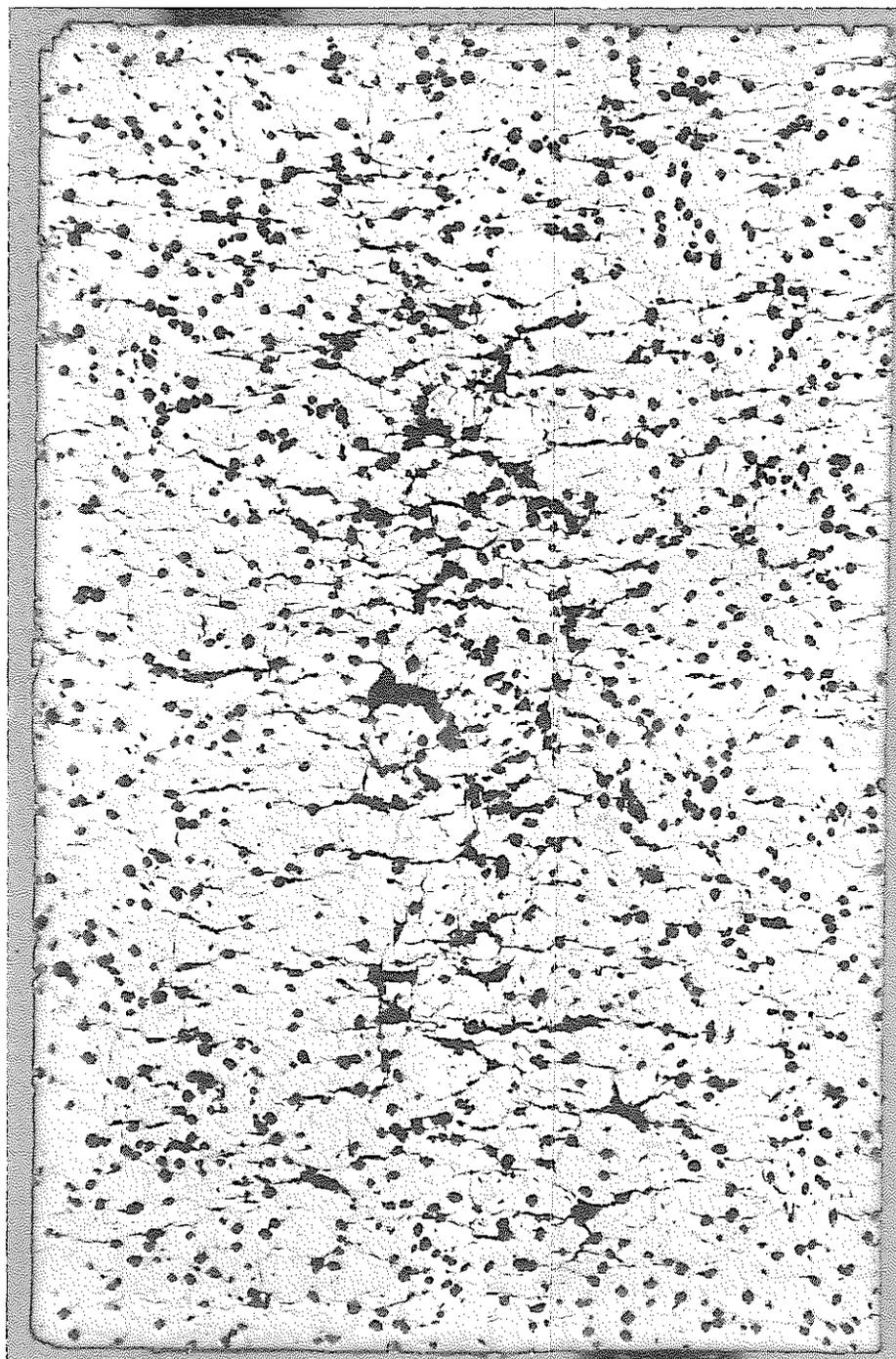
RDR6110



25  $\mu$ m  
┌  
└  
× 400

c) エッチング後

# RDR6109

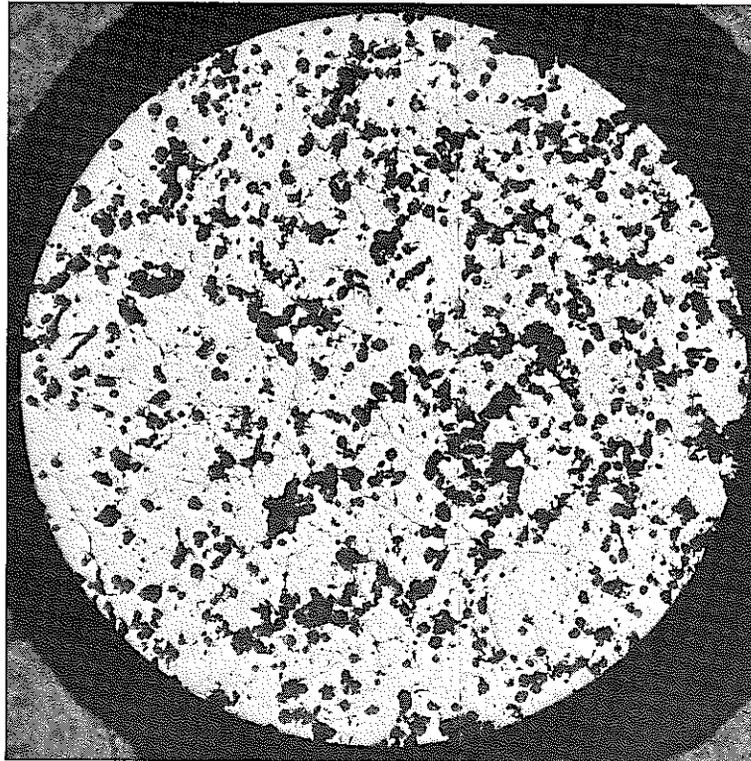


500  $\mu$ m  
× 20

MACRO

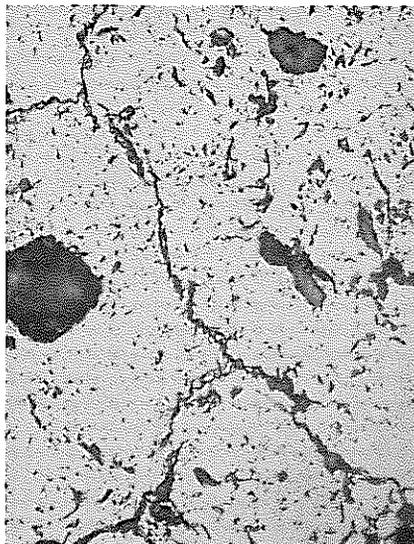
図3.3.(2)-13 800°C 3時間酸化後ペレット金相写真 (Pu工場製ペレット)  
a) 縦断面

# RDR6109



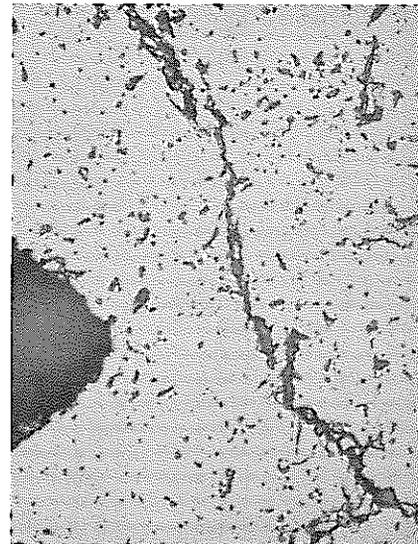
MACRO

500  $\mu$ m  
└───┘  
× 20



MICRO

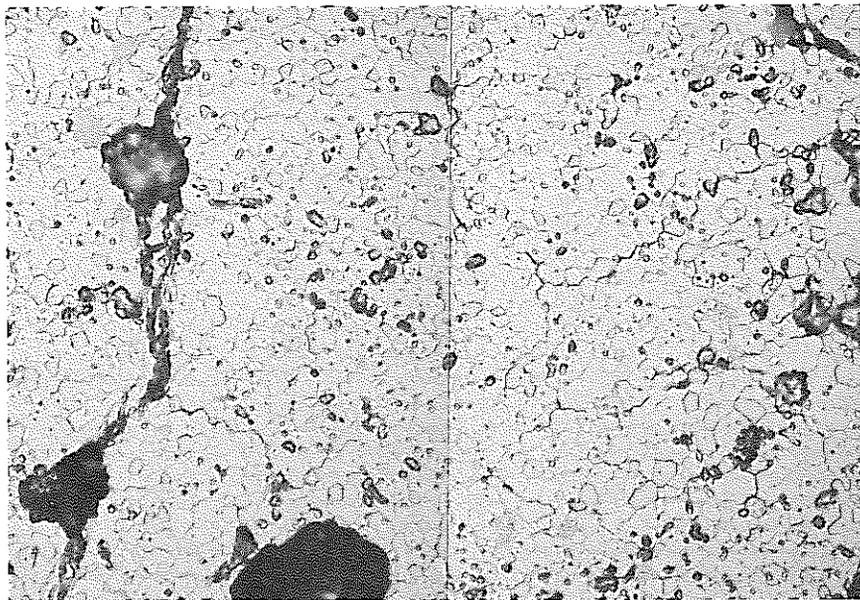
50  $\mu$ m  
└───┘  
× 200



25  $\mu$ m  
└───┘  
× 400

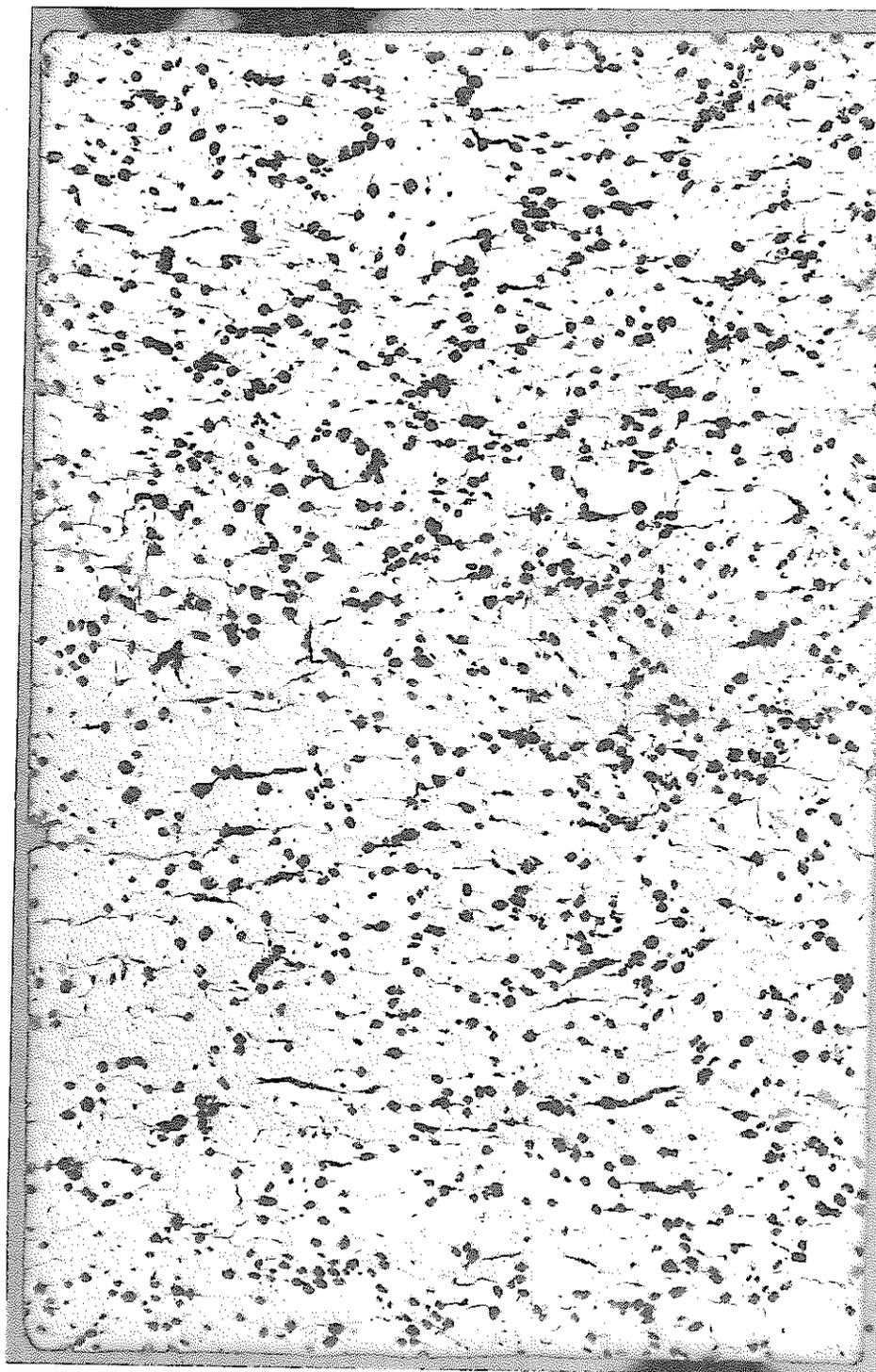
b) 横断面

RDR6109



c) エッチング後

# RDR6108

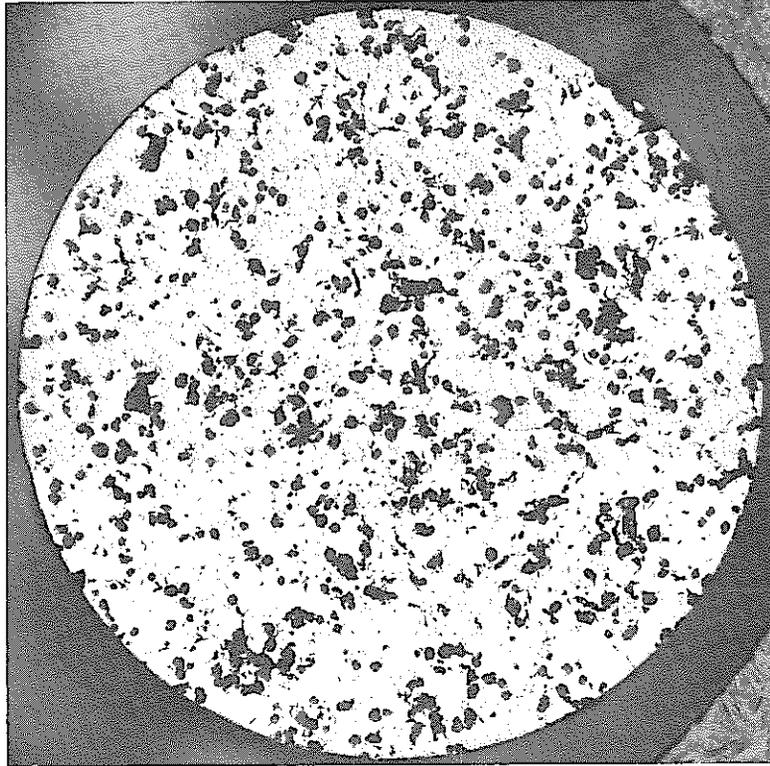


500  $\mu$ m  
× 20

MACRO

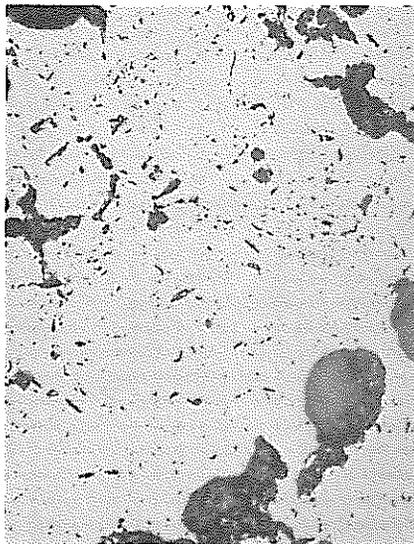
図 3. 3.(2)-14 1000°C 3 時間酸化後ペレット金相写真 (P u 工場製ペレット)  
a) 縦断面

# RDR6108



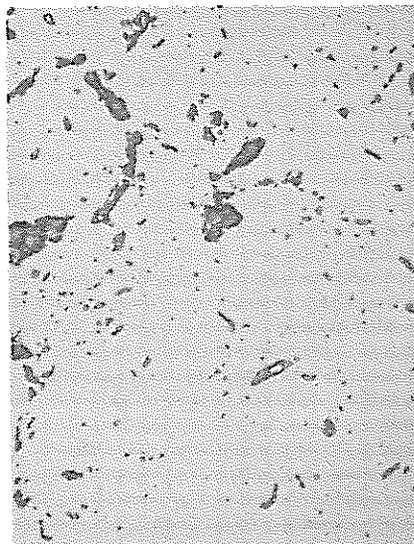
MACRO

500  $\mu$ m  
× 20



MICRO

50  $\mu$ m  
× 200



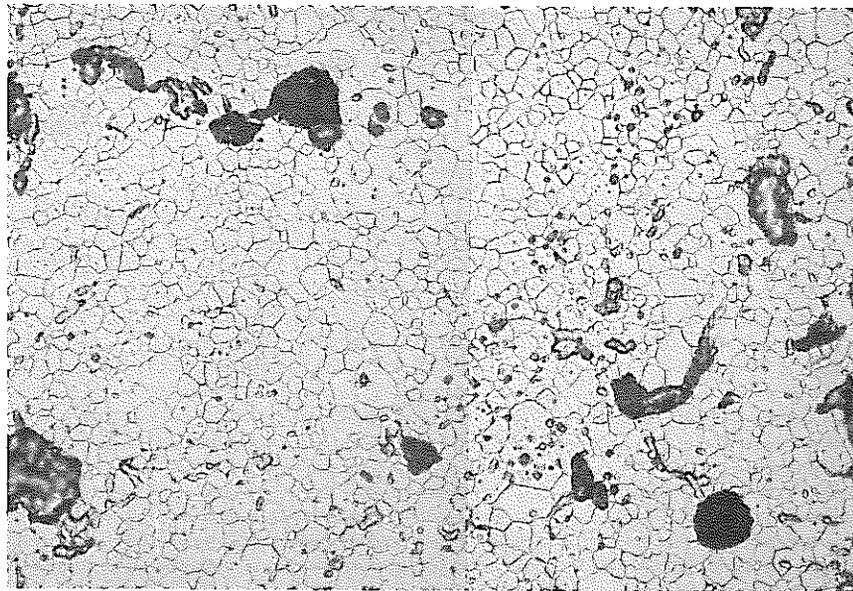
25  $\mu$ m  
× 400

b) 横断面

CERAMOGRAPHY

As Etched  
MICRO

RDR6108



c) エッチング後

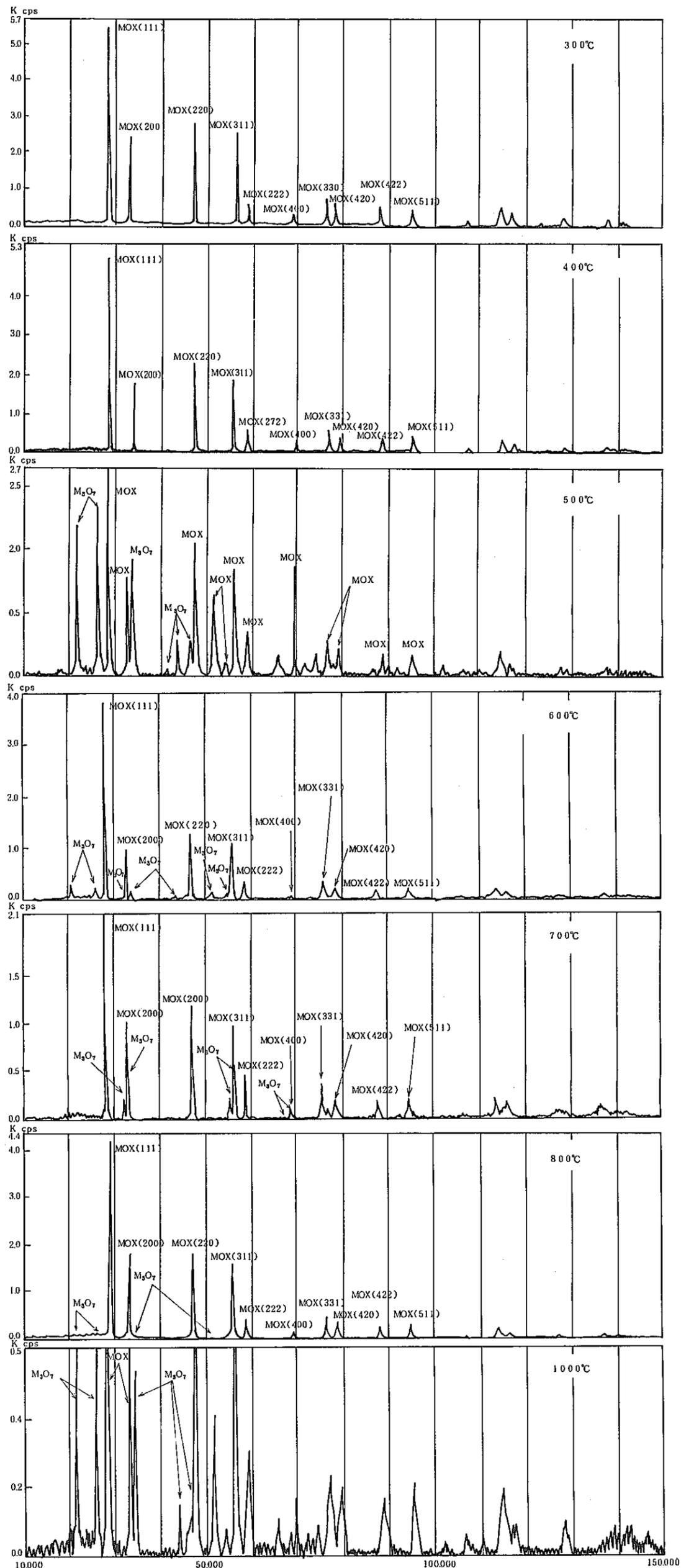
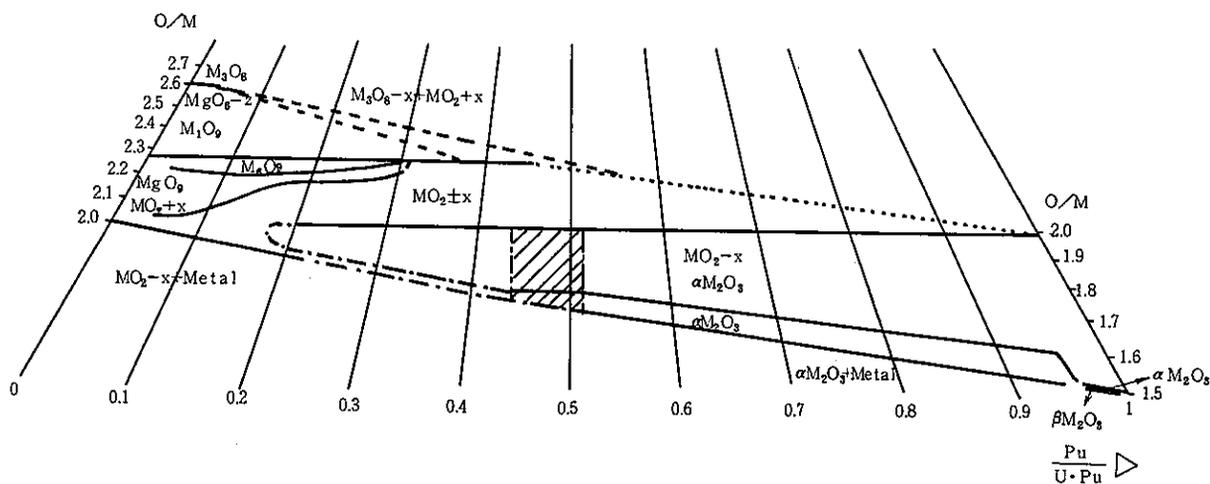
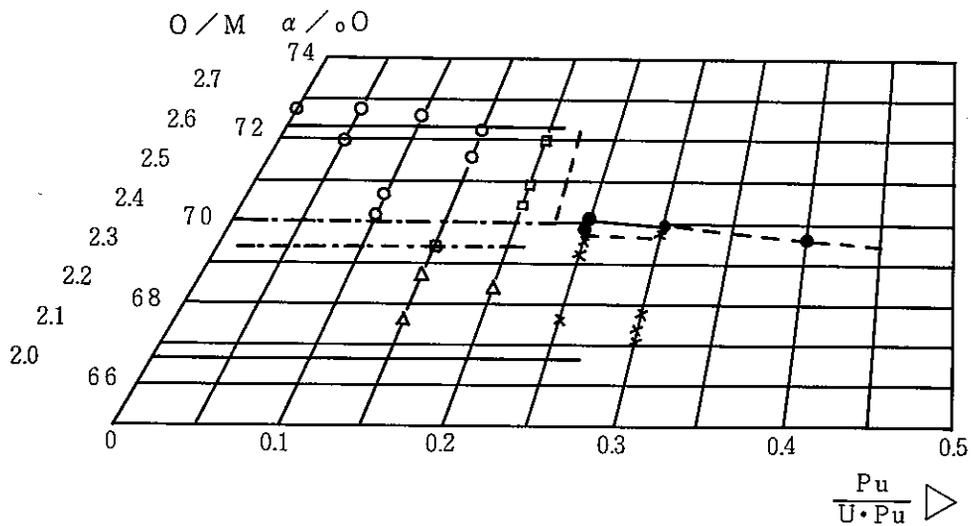


図 3.3.(2)-15 X線回折データ (Pu工場製ペレット酸化後)



室温



- : 斜方晶 ( $M_3O_8-z$ )
- : 斜方晶 ( $M_3O_8-z$ ) + 面心立方晶
- : 面心立方晶 (单晶)
- △: 面心立方晶 ( $MO_{2.0}$ ) + 正方晶
- ×: 面心立方晶 (二相)
- : 正方晶 ( $M_3O_7$ )
- ▣: 斜方晶  $M_3O_8-z$  + 正方晶

600°C

图 3.3.(2)-16 U-Pu-O系状态图

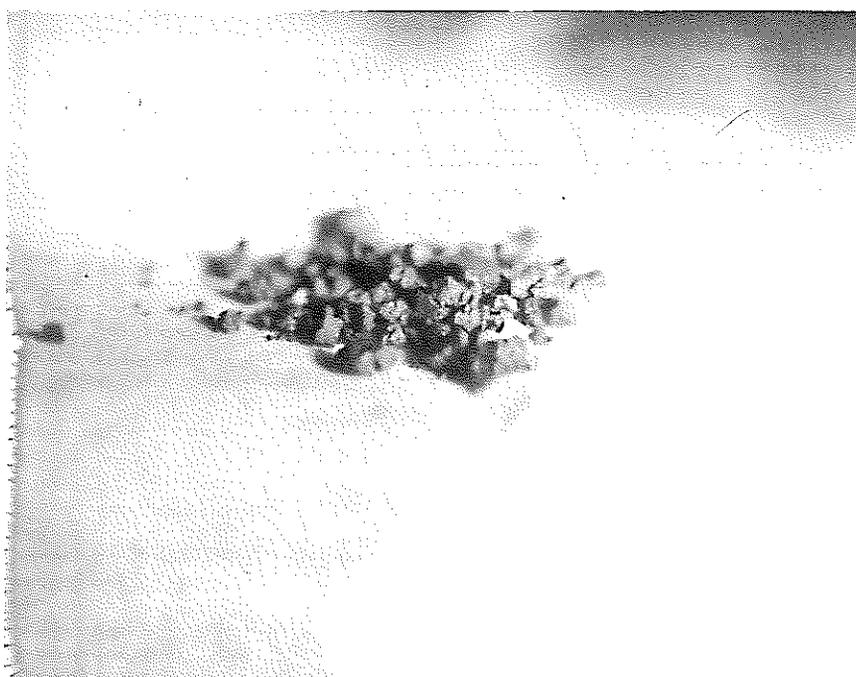
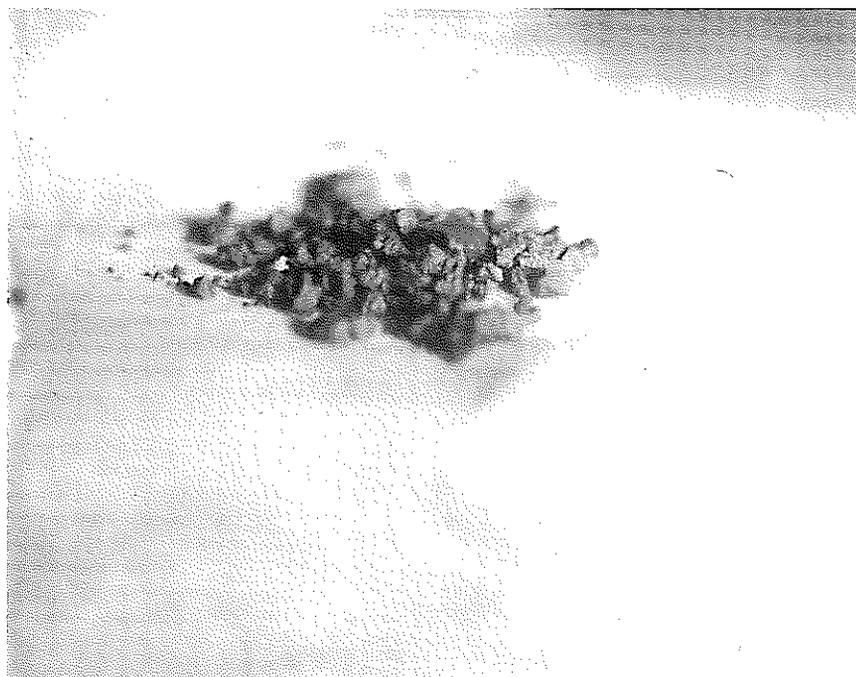


図3.3.(2)-17 外観写真(400°C-3時間)Pu開室製ペレット

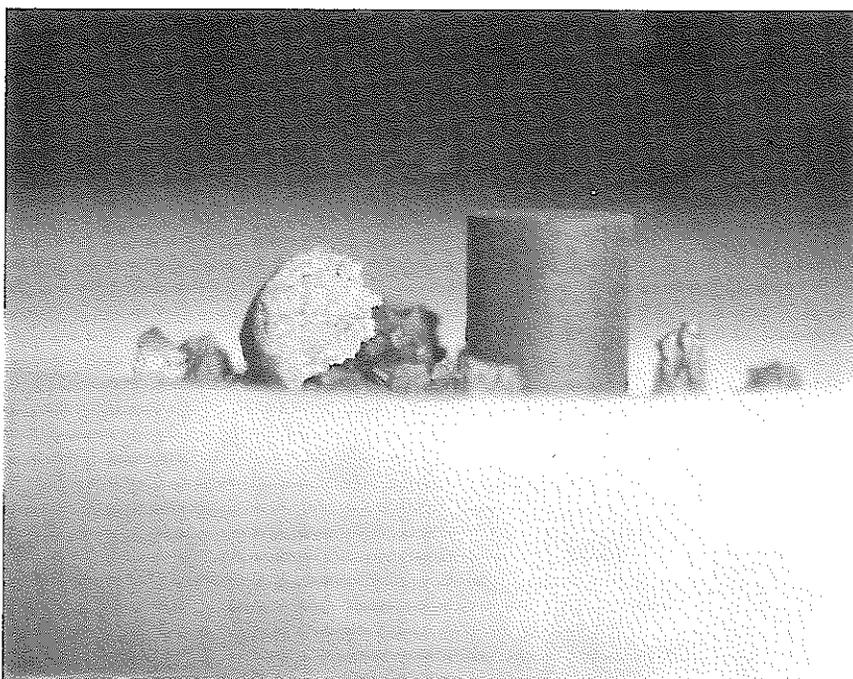


図 3. 3.(2)-18 外観写真 (500°C - 3 時間) P u 開室製ペレット

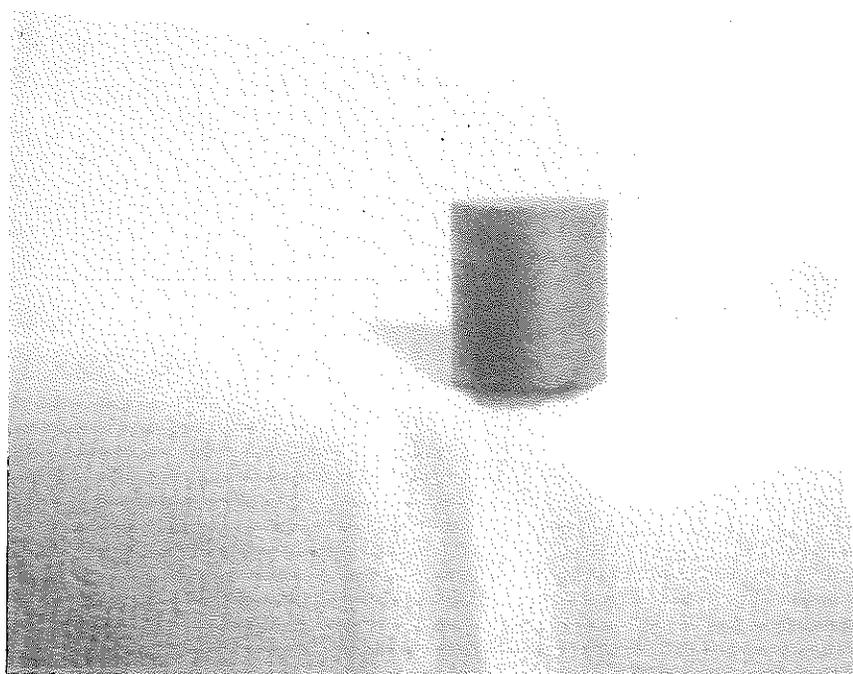
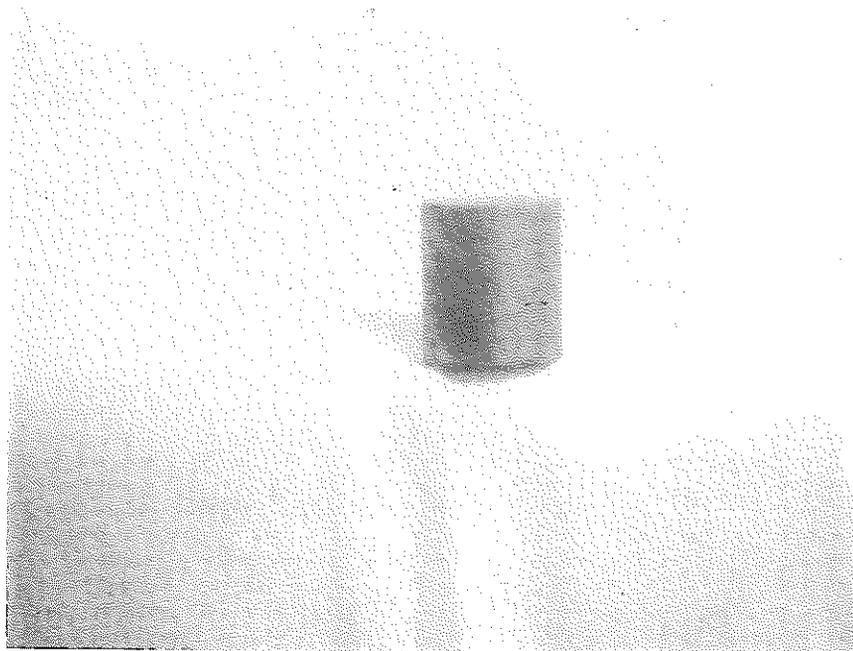


図3. 3.(2)-19 外観写真 (600°C - 3時間) Pu開室製ペレット

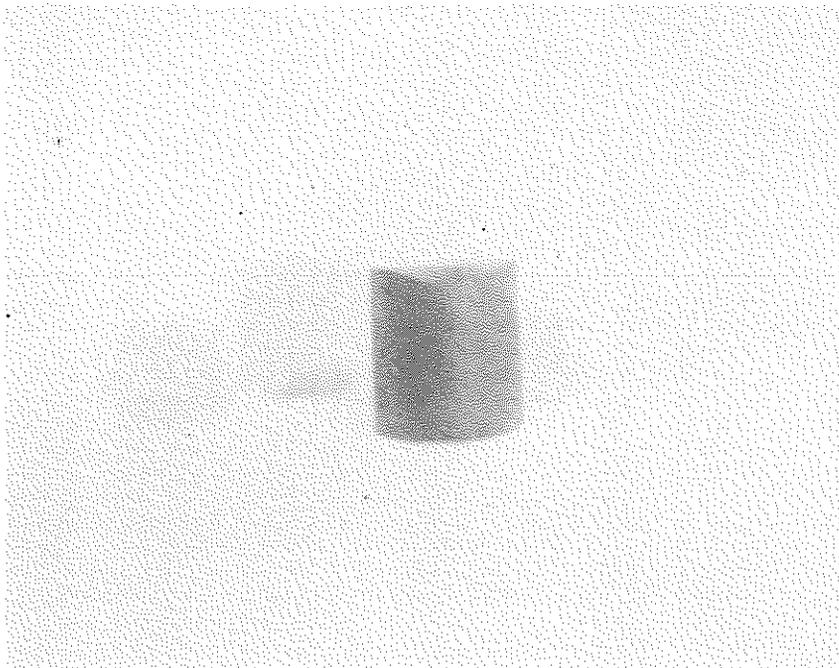
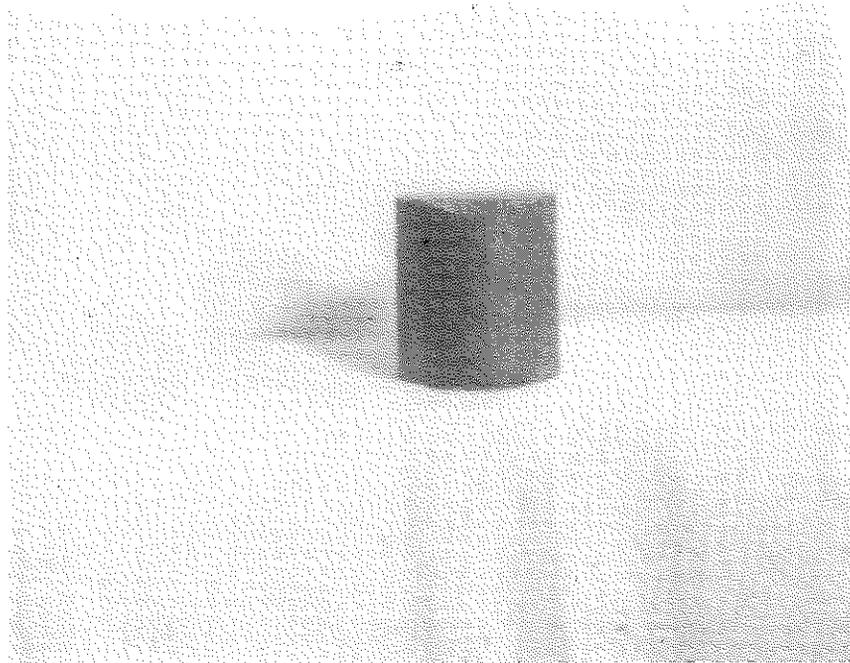


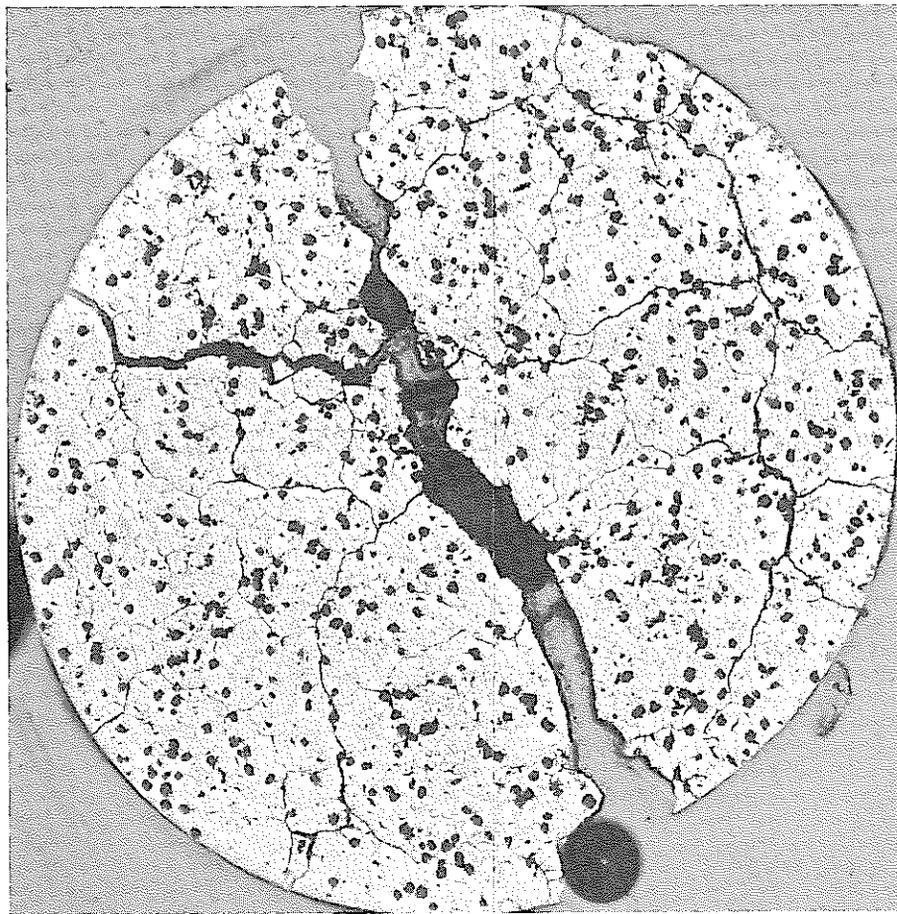
図3.3.(2)-20 外観写真 (700°C - 3時間) Pu開室製ペレット



図3.3.(2)-21 外観写真 (800°C - 3時間) Pu開室製ペレット

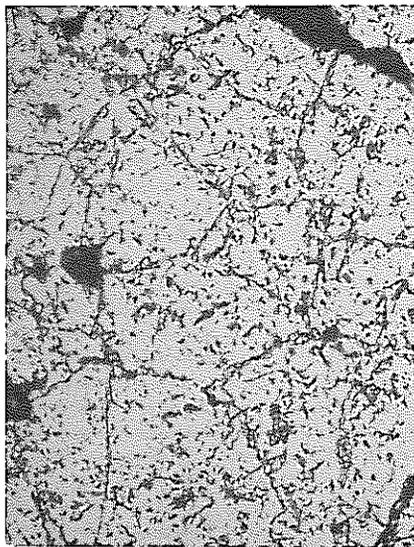
CERAMOGRAPHY

As Polished



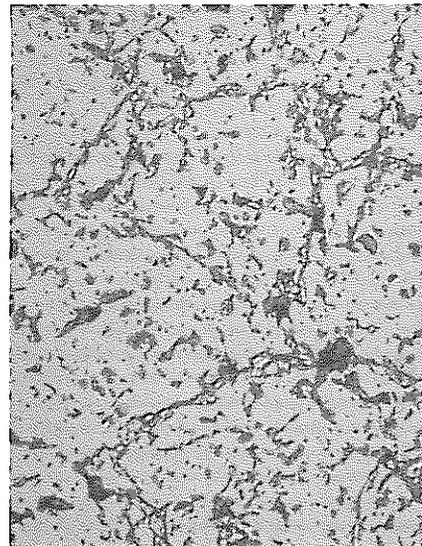
RDR6107

500  $\mu$ m  
× 20



MICRO

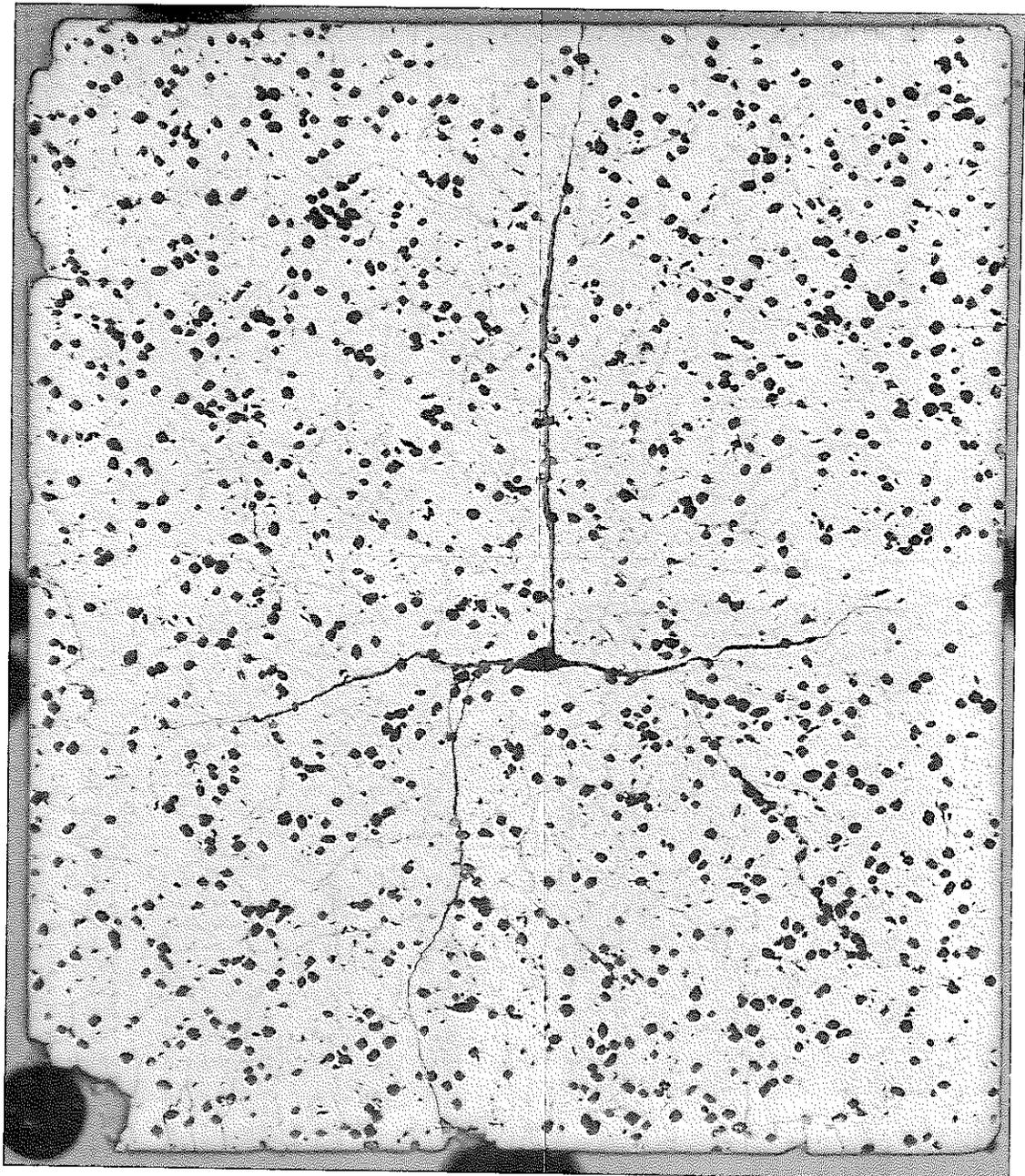
50  $\mu$ m  
× 200



25  $\mu$ m  
× 400

図 3. 3.(2)-22 700°C 3 時間酸化後ペレット金相写真 (P u 開発室製ペレット)  
a) 横断面

# RDR6106

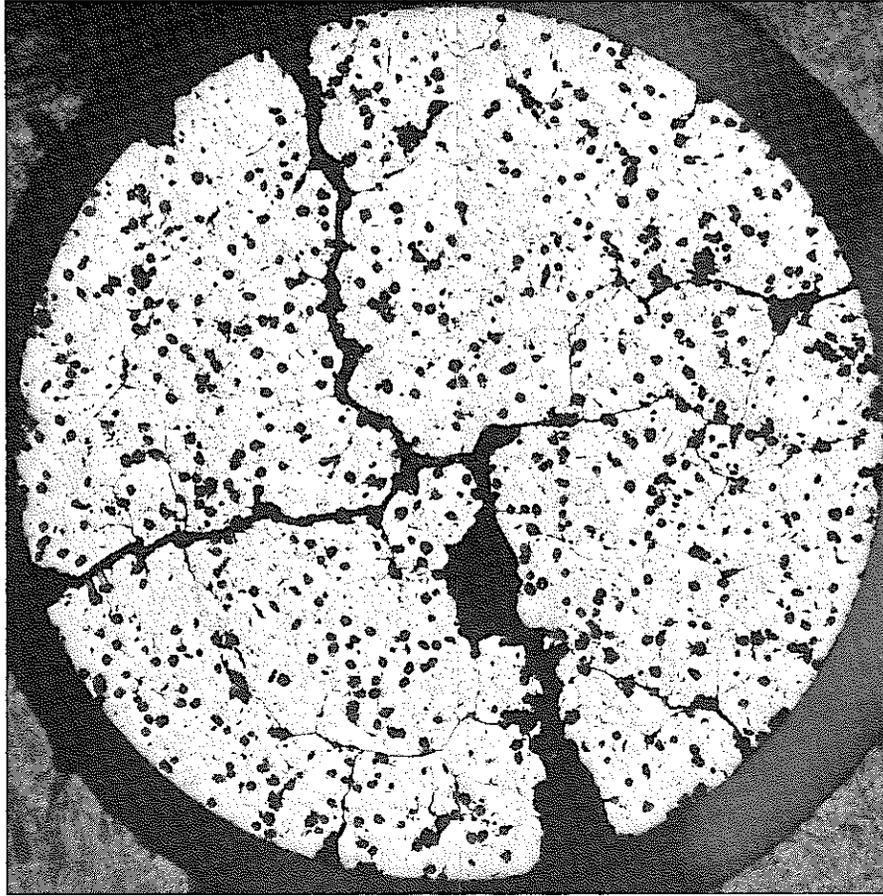


500  $\mu\text{m}$   
× 20

図3.3.(2)-23 800°C 3時間酸化後ペレット金相写真 (P u開発室製ペレット)  
a) 縦断面

CERAMOGRAPHY

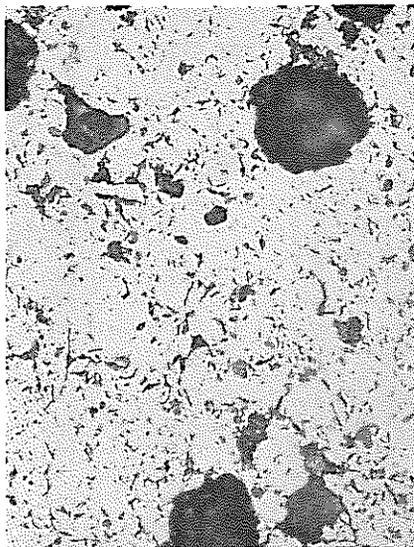
As Polished



RDR6106

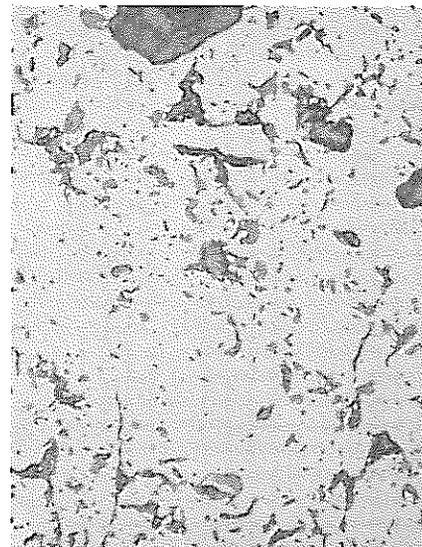
MACRO

500  $\mu$ m  
× 20



MICRO

50  $\mu$ m  
× 200



25  $\mu$ m  
× 400

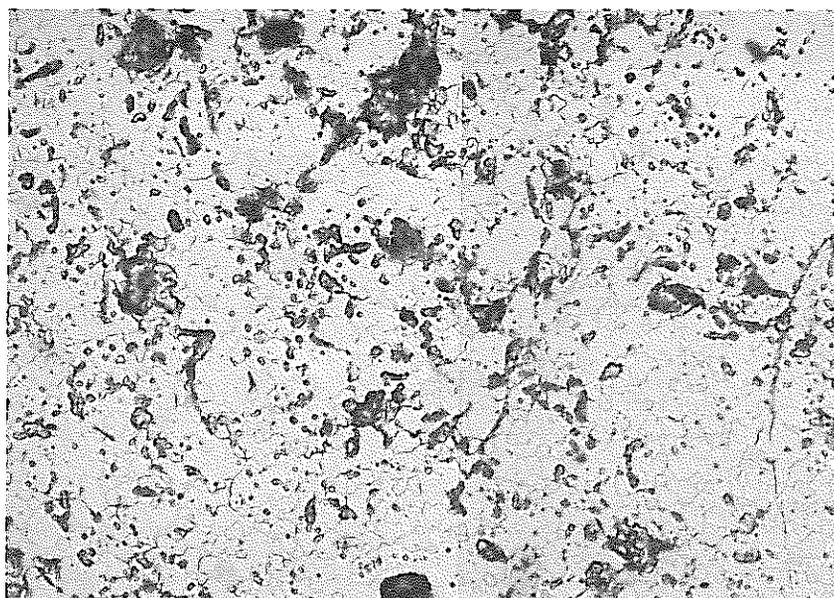
b) 横断面

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

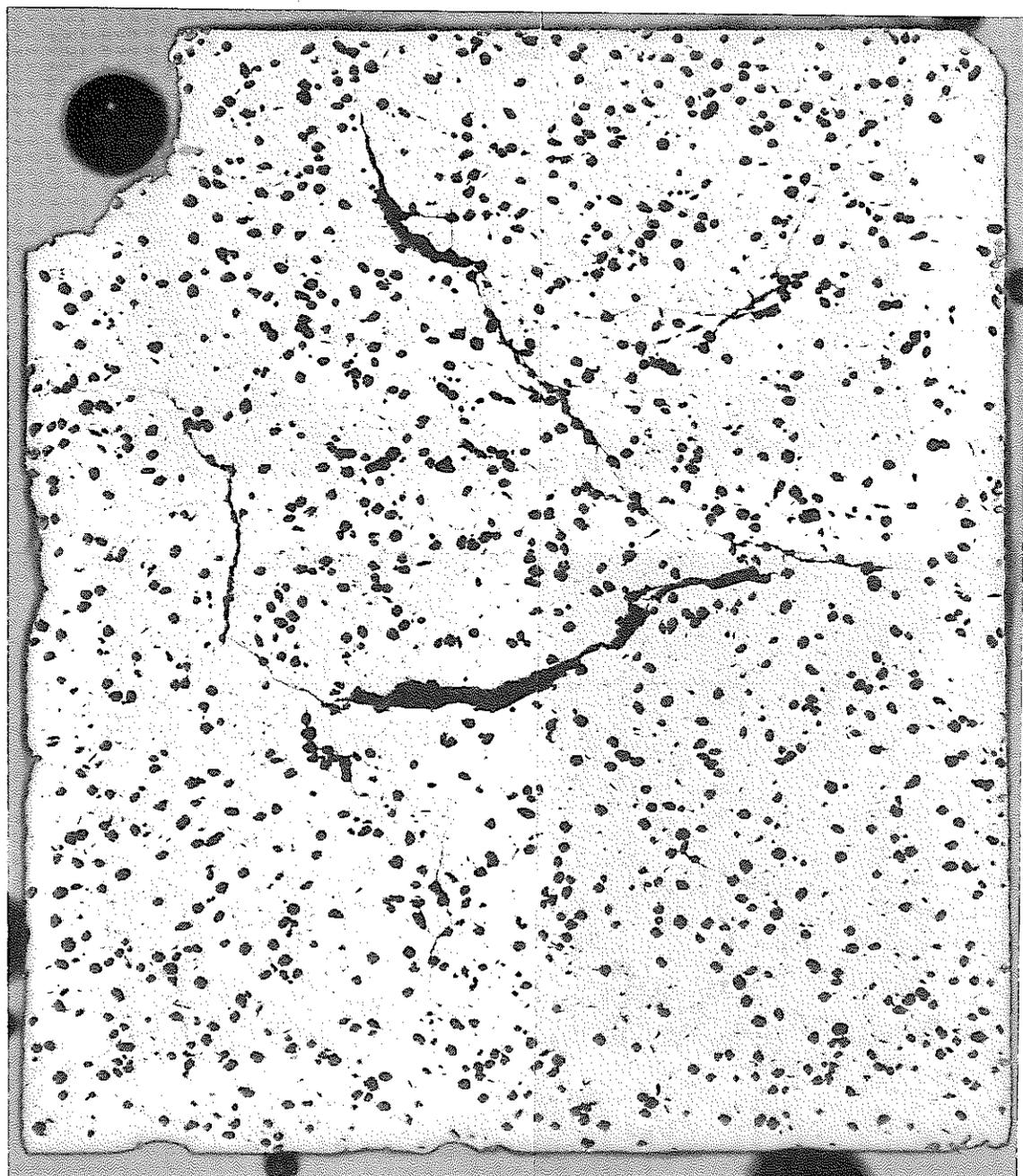
RDR6106



25  $\mu$ m  
× 400

c) エッチング後

# RDR6105

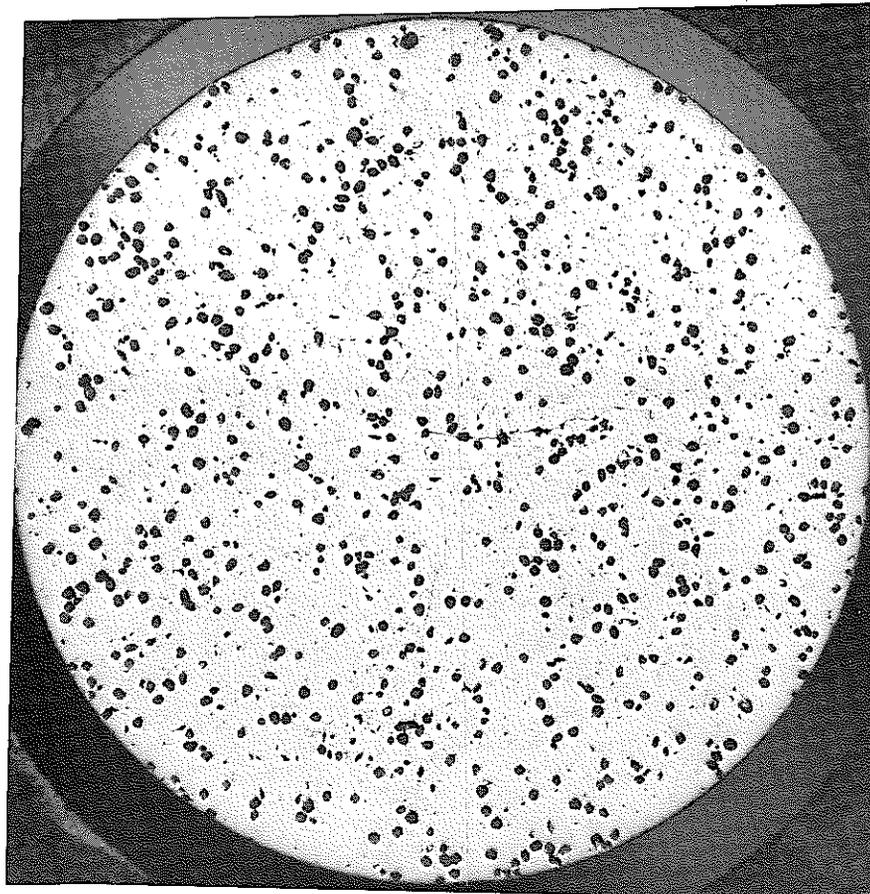


500  $\mu\text{m}$   
× 20

図 3. 3.(2)-24 1000°C 3 時間酸化後ペレット金相写真 (P u 開発室製ペレット)  
a) 縦断面

CERAMOGRAPHY

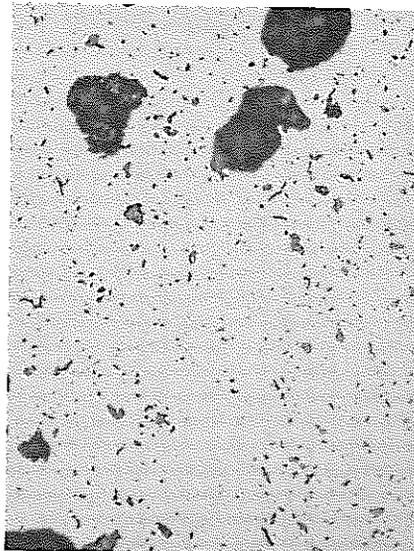
As Polished



RDR6105

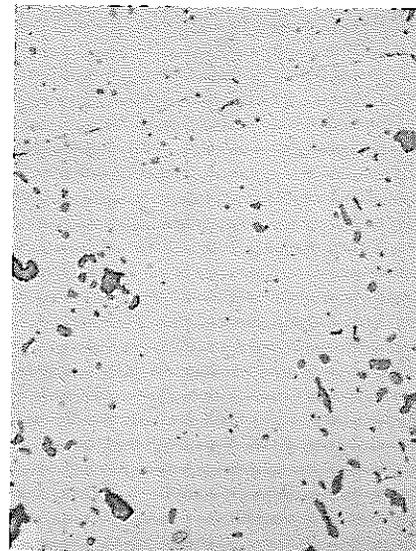
MACRO

500  $\mu$ m  
└───┘  
× 20



MICRO

50  $\mu$ m  
└───┘  
× 200



25  $\mu$ m  
└───┘  
× 400

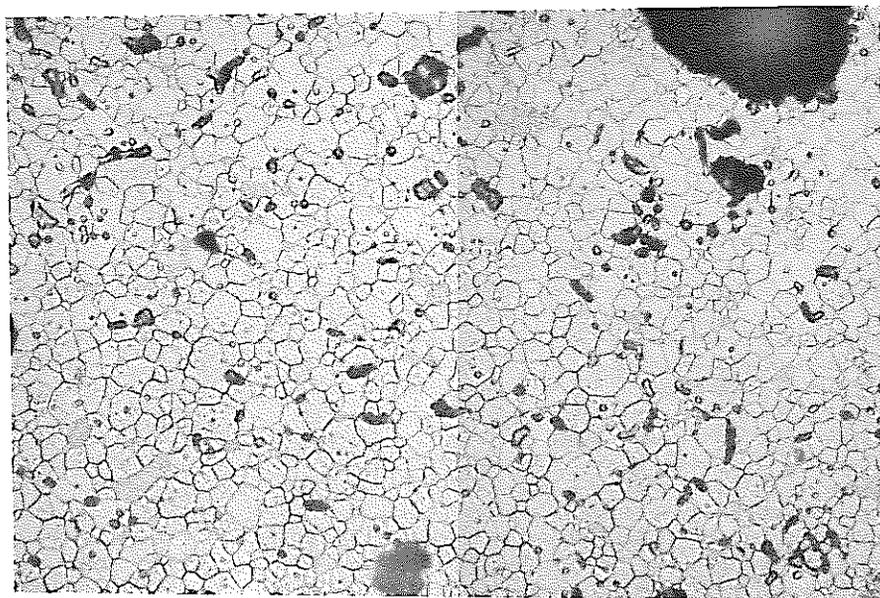
b) 横断面

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

RDR6105



c) エッチング後

定 性 分 析 (K $\alpha$ 2 除去)			
測 定 条 件			デ ー タ 処 理
サンプル名 : RDR-6107 Pu開 700°C	ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ	アタッチメント : 標準試料ホルダー	波 長 : 1.54056 Å
ファイル名 : 格子定数測定	サンプリング : 0.020°	回転速度 :	平滑化点数 :
コメント : 製造依頼試料	走査速度 : 4.000° /min	モノクロメータ : 使用	バックグラウンド除去 : 実行
管 球 : Cu	発散スリット : 2°	受光スリット : 0.60mm	K $\alpha$ 2 除去 : 実行
管 電 圧 : 50KV	散乱スリット : 2°	測 定 者 : 製造	系統誤差補正 :
管 電 流 : 32mA	受光スリット : 0.30mm	測 定 日 : 92-03-23	

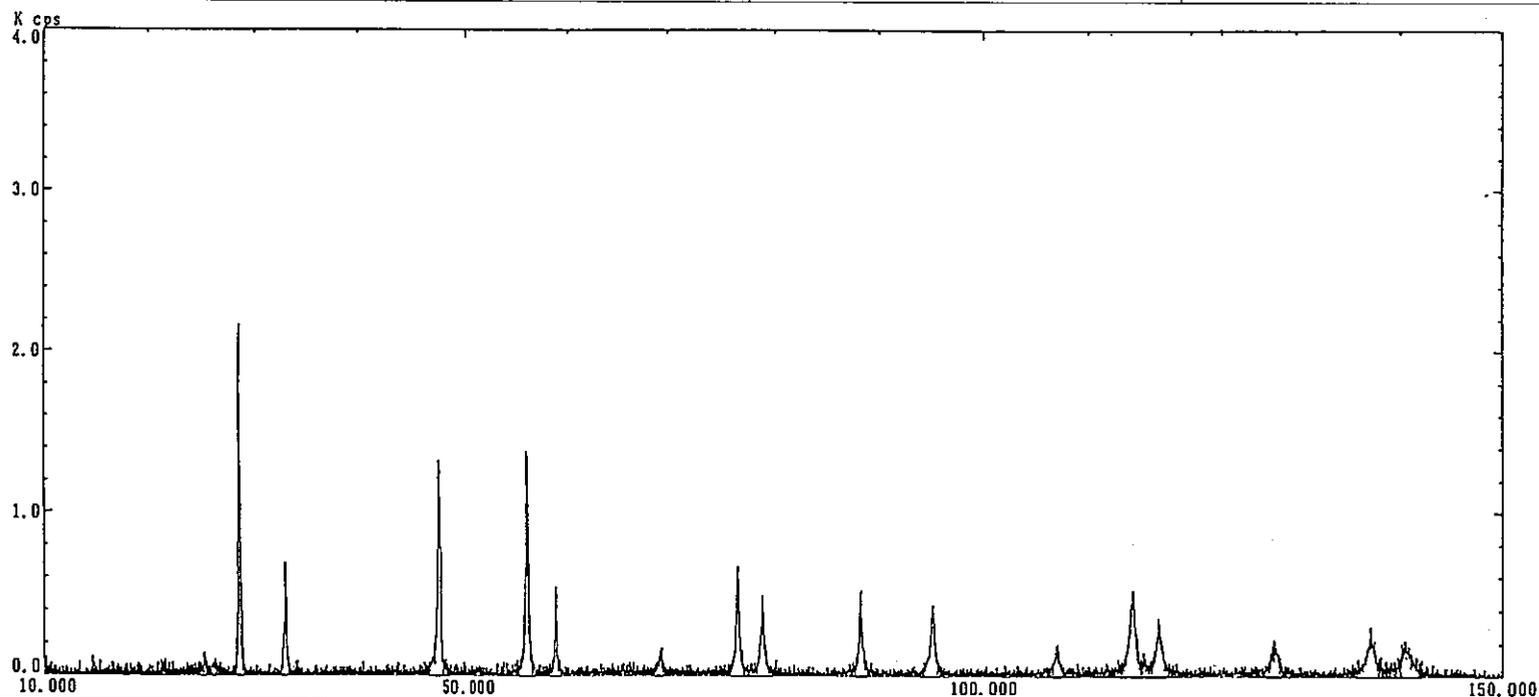


図 3. 3.(2)-25 X線回折パターン (700°C 3 時間酸化後 P u 開発室製ペレット)

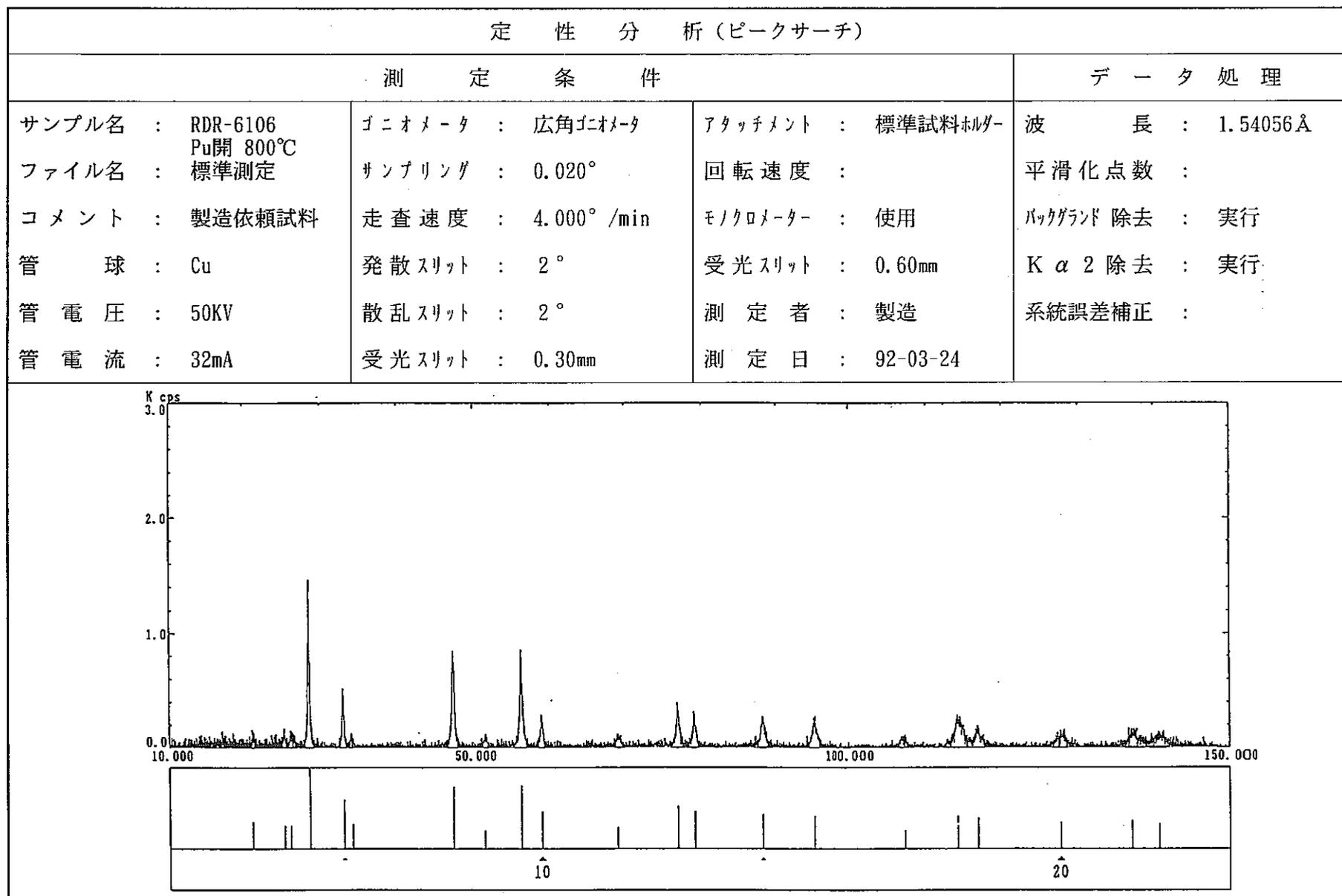


図3. 3.(2)-26 X線回折パターン (800°C 3時間酸化後Pu開発室製ペレット)

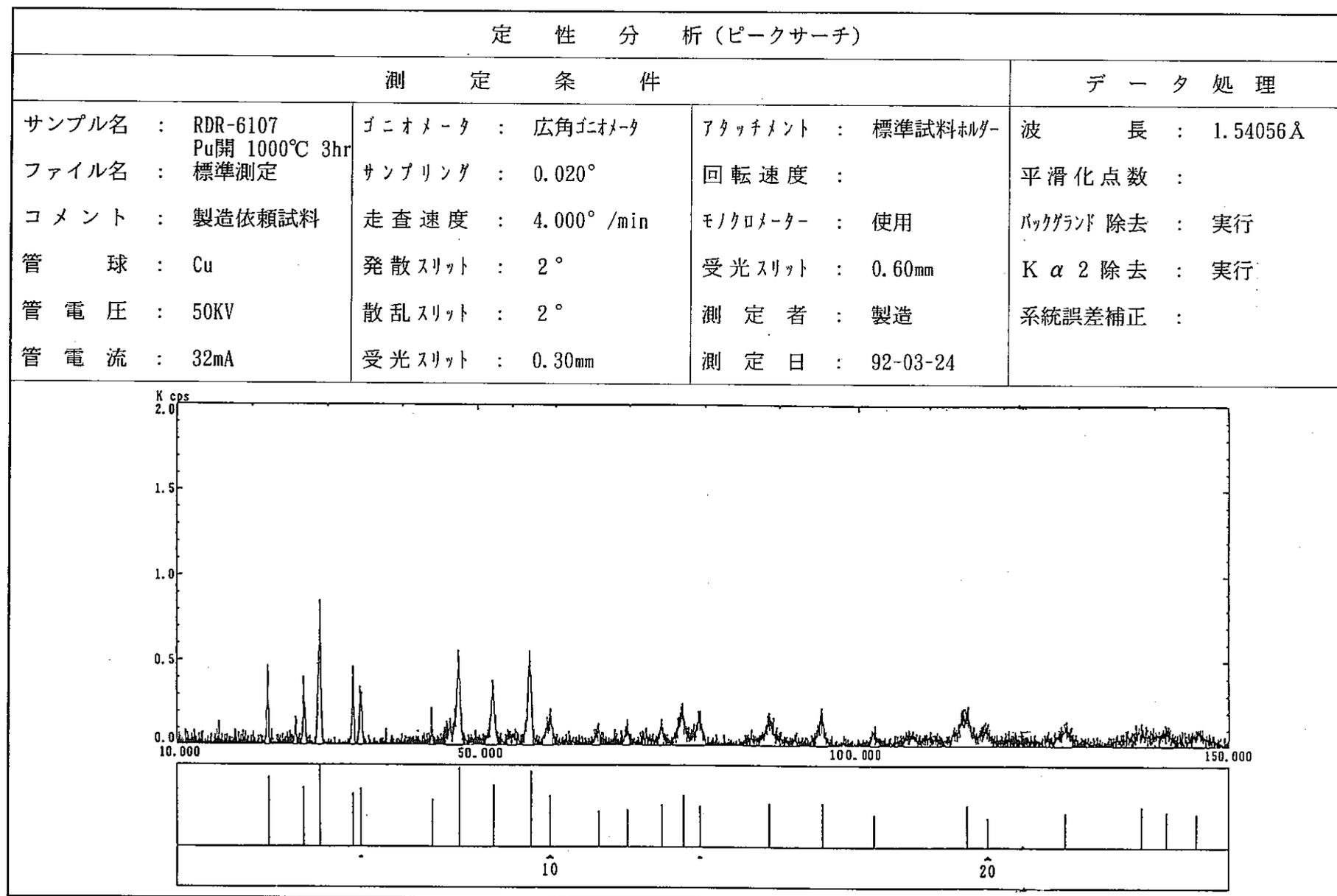


図 3. 3.(2)-27 X線回折パターン (1000°C 3 時間酸化後 P u 開発室製ペレット)