PNC TN8410 95－050

低密度ペレット製造条件確立試験（XII）

酸化破砕による乾式回収試験（III）

１９９５年1月

動力炉・核燃料開発事業団
東　海　事　業　所

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:Technical Information Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome , Akasaka,Minato-ku,tokyo 107,JAPAN

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒107　東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部　技術情報室

© 動力炉・核燃料開発事業団
(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

PNC TN8410 95－050
1 9 9 5 年 3 月

低密度ペレット製造条件確立試験（XII）

酸化破砕による乾式回収試験（III）

実施責任者　上村勝一郎*
報 告 者　成田大祐*　大沼紀彦**
大代　操*　関　正之*
山本純太*

要　旨

本試験は、ＣＯＧＥＭＡ社製PuO_2粉を原料とするＰｕ富化度21.5wt％燃料ペレット（もんじゅ内側炉心相当組成）の酸化破砕による乾式回収条件を把握することを目的として実施したものである。

実施した試験の結果から、酸化温度400 ℃～450 ℃で３時間等温酸化することにより破砕が生じ、乾式回収が適用できることが確認された。また、酸化による破砕のメカニズムを解明するため、低富化度ＭＯＸペレットを用いて実施した試験結果からM_4O_9相までの酸化では粒界までの酸化に留まり、格子の収縮が起こるものの破砕に至らないが、M_3O_{8-z}相まで酸化が進むと粒内まで酸化が進行し、粉化することがわかった。

また、350 ℃で酸化したＰｕ富化度21.5wt％燃料ペレット内に点在している粒内クラックを生じた部分をＥＰＭＡにより調べたところ、ウランリッチ相であることが確認された。

したがって、本試験で実施した条件下でのＰｕ富化度21.5wt％燃料ペレットの酸化による破砕は、固溶体に含まれる未固溶相が選択的にM_3O_{8-z}相まで酸化されることによって、ペレット全体を破砕させると考えられる。

*　：核燃料技術開発部　プルトニウム燃料開発室
**：検査開発（株）

目　次

1.　はじめに ………………………………………………………… 1
2.　試験内容 ………………………………………………………… 2
2.1　試験に用いたペレット ……………………………………… 2
2.2　熱重量曲線測定 ……………………………………………… 3
2.3　等温酸化試験 ………………………………………………… 3
2.4　酸化破砕メカニズム解明のための試験 …………………… 3
3.　試験結果及び考察 ……………………………………………… 4
3.1　熱重量曲線測定の結果 ……………………………………… 4
3.2　等温酸化試験の結果 ………………………………………… 4
3.3　酸化破砕メカニズム解明のための試験結果 ……………… 7
4.　ま と め ………………………………………………………… 8
5.　今後の課題 ……………………………………………………… 9
6.　参考文献 ………………………………………………………… 10
7.　謝　　辞 ………………………………………………………… 11

1. はじめに

本試験は、ＣＯＧＥＭＡ社製ＰｕO_2粉を原料とするＰｕ富化度21.5wt％燃料ペレット（もんじゅ内側炉心相当組成）の酸化破砕による乾式回収条件を把握することを目的として実施したものである。

試験では、先に核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室（以下、プル開室という。）で試作したペレット（海外粉（ＣＯＧＥＭＡ社製ＰｕO_2粉）製造条件確立試験[1]及び同追加試験）を用いてペレット製造時の製造条件、すなわち乾式回収粉添加率、ポアフォーマ添加率及びボールミル粉砕条件の違いによる種別を行い、それらと酸化破砕条件との関連に着目して実施した。また、酸化破砕メカニズム解明のための試験も合わせて実施した。

2. 試 験 内 容

本試験は、始めに各ペレットの酸化挙動を調べるために、各ペレットを塊状（1.2mm 程度）にした後、熱重量曲線（ＴＧＡ）を測定し、その曲線から求めた酸化の最も進む温度帯を中心に等温酸化を行い、重量変化率、到達Ｏ／Ｍ、相変化及び外観観察により酸化破砕挙動を調べた。

また、ＭＯＸ燃料ペレットの酸化破砕のメカニズムを詳しく知るために、5.8wt％PuO_2-UO_2ペレットを用い、酸化温度をパラメータにして生成相と破砕との関係を調べた。

試験内容を以下に示す。

2.1　試験に用いたペレット

試験に用いたペレットの製造条件及び主要諸元を、表１に示す。

ペレットは、プル開室で試作したもので、試料No.CM-00-00～CM-55-15が海外粉(COGEMA社製PuO_2粉末）製造条件確立試験[1] で、CA1-98-00 及び15が同追加試験で試作した、いずれも「もんじゅ」内側相当組成のものである。前者の試験では、乾式回収粉添加率及びポアフォーマ添加率をパラメータとして試作したがα－オートラジオグラフィーで均一性を調べたところ程度の差はあれ、いずれにも黒化度にムラが見られたため、後者の試験ではボールミルによる粉砕条件を変えて実施した結果、均一性の改善が得られた（焼結密度も上昇した。）ものである。なお、Ｘ線回折の結果ではいずれのペレットにも未固溶のUO_2 は検出されなかったが、α－オートラジオグラフィーの結果から見ると乾式回収粉添加率の増大に従って改善が見られるものの、前者の方が相対的に固溶度が悪いと推定される。α－オートラジオグラフィーの結果を図1.1 ～図1.8 に示す。

なお、表１に示したＯ／Ｍ値は、Ｘ線回折により求めた格子定数から次式によって計算したものである。

$$O/M = 2 - 3.65\,(a - 5.47 + 0.074Y)$$

ここで、ａ；格子定数（Å）

Ｙ ；プルトニウム含有率(Pu/Pu＋Ｕ=0.215)

また、試料CA1-98-15 は、２相分離が認められたため、それぞれのO／M値を示してある。

2.2　熱重量曲線測定

乾式回収粉添加率（0 、25、40、55wt％）、ポアフォーマ添加率（0 、0.5 wt％）及びボールミル粉砕条件（12mmφボール6h粉砕及び9mm φボール8h粉砕）の製造条件の違いによる種別を行った各ペレット（塊状）の酸化挙動を把握するために、プルトニウム燃料第一開発室R-125 室の熱分析装置（装置の詳細については既報[2] ）を用いて、空気流量 0.1ℓ/min、昇温速度400 ℃/hで1000℃まで加熱し、熱重量曲線（TGA)を測定した。

2.3　等温酸化試験

TGA 曲線から求めた最も酸化の進む温度帯を中心に各ペレットを3h等温酸化し、破砕の有無を調べた。装置はプルトニウム燃料第一開発室R-131 室の管状炉(F.CL 分析用、装置の詳細は既報[2] ）を用い、空気流量 1ℓ/min、昇温速度400 ℃/hで行い、3h保持後空気供給を停止し、自然放冷した。また、等温酸化後の試料の外観観察、到達O／M及びX線回折による相変化を調べ、各ペレットの最適酸化破砕条件を評価した。

2.4　酸化破砕メカニズム解明のための試験

U.BENEDICT 等によれば、M_3O_{8-z}相が安定に存在するには、Pu/U+Pu 比が６％以下であると述べられている。[3] 図２(a)に、U.BENEDICT等[3] 、図２(b)に、T.L.MARKIN 等[4] のU－Pu－O系の３元系状態図を示す。

本試験では、プルトニウム燃料工場製造課から譲り受けた5.8wt％PuO_2-UO_2ペレットを約5mm ～10mm角の塊状にした後、R-131 室の管状炉を用い空気流量 1ℓ/min、400 ℃/hの速度で昇温し、200 °、250 °、300 °、320 °、350 °及び400 ℃で各３ｈ保持後、空気供給を停止し自然放冷した。また、酸化前後の重量測定及び酸化後試料の外観観察、X線回折及び金相観察を行い、酸化破砕のメカニズムを調べた。

3. 試験結果及び考察

3.1 熱重量曲線測定の結果

図3.1 ～3.2 に熱重量曲線測定の結果及び表2.1 に同曲線から計算により求めた各温度におけるO／M値を示す。なお、各O／M値は次式により求めた。

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

ここで、　M；分子量 270.2

ΔW；重量変化率 (W/0)

各ペレットの酸化による重量変化は、試料CM-55-15及びCA1-98-15 で約600 ℃、その他のペレットでは、約550 ℃で平衡に達した。酸化が最も進む温度帯は、乾式回収粉添加率に依存せず、ポアフォーマ無添加ペレットでは400° ～450 ℃であり、一方ポアフォーマ添加ペレットでは300° ～400 ℃であった。比較のために400 ℃におけるO／M値を推定してみると、前者が2.2 前後、後者が2.3 前後であった。この結果は、ポアフォーマ添加ペレットの方がより低温から酸化が進行することを示しているが、400° ～450 ℃間を見るとポアフォーマ無添加ペレットの酸化速度に比べてポアフォーマ添加ペレットのそれは遅れる傾向が見られた。

3.2 等温酸化試験の結果

TGA 曲線の測定から、ポアフォーマ無添加と添加ペレットで差があるものの350° ～450 ℃の温度が最も酸化の進む温度帯である結果が得られたので、その温度帯を中心に等温酸化を行った。等温酸化後の結果を表2.2 にX線回折の結果を図3.3 ～3.8 に、また、外観観察の結果を図3.9 ～3.11に示す。

これらの結果から以下のことが言える。

1. 全てのペレットについて、400 ℃及び450 ℃で3h等温酸化することにより、破砕が生じ、酸化速度の遅いものでもメノウ乳鉢で容易に粉化できるところまで酸化が進行する。

2. ポアフォーマ無添加ペレットの方が同添加ペレットより酸化破砕され易い。

3. 酸化破砕を生じた試料には、M_4O_9相に加えてM_3O_{8-z}相が検出された。

4. 乾式回収粉添加率が高いもの（40及び55W/O 添加）は、酸化破砕の程度に限度があり、ボロボロに崩れるところまでは進行しない。

5. 同一乾式回収粉添加率（CM-25 とCA1-98）では、相対的に固溶度の良い方が酸化破砕の進行が遅れる。

6．酸化時の重量増加率及び到達Ｏ／Ｍ値と破砕の程度との間に明確な相関は見られない。

7．同一ロット内では、M_3O_{8-z}/M_4O_9比（参考値）が大きいほど破砕の程度も大きい。

8. 酸化後試料の格子定数と破砕の程度との間に、明確な相関は見られない。

酸化前のペレットの格子定数は、5.46～5.47Åであり、いずれもMO_{2-x} 単相であるが、酸化後は5.42～5.43Åまで格子の収縮が認められた。この内、350 ℃で酸化したCM-25-15及び400 ℃で酸化したCA1-98-15 は格子定数がそれぞれ5.4305Å、5.4266Åであり、他のペレットと同程度の格子の収縮が認められるにもかかわらず破砕に至らず、クラックの発生も認められなかった。二つの試料のＸ線回折の結果は単相であるが、K.W.SONG等のＸ線回折パターン[5]、また格子定数の値からT.L. MARKIN 等のデータ[4] をもとに（図3.12に示す。）推定すると、M_4O_9であることがわかった。

一方、破砕の生じたペレットには、全てM_4O_9に加えてM_3O_{8-z}相が検出された。また参考までに示したM_3O_{8-z}/M_4O_9比を乾式回収粉添加率が同じであるCM-25 とCA1-98で比較してみると、相対的に固溶度の良いCA1-98の方が小さかった。

また、350 ℃で酸化したCM-25-15の微細構造を調べたところ（図3.26に示す。）、粒内クラックを生じた部分（図3.26のＡ部）がペレット内に点在していることが観察された。その部分をＥＰＭＡによりライン分析したところ、平均的な微細構造を示している部分（Ｂ部）とは明らかに異なり、ウランリッチ相であることが確認された。これは、酸化が未固溶相で選択的に起こることを示唆しているものと思われる。

以上の結果から、今回試験した条件下でのMOX ペレットの酸化による破砕は、マトリックス（固溶体）部分については、M_4O_9まで酸化が進んだ結果、格子の収縮が起こるものの破砕に至らないが、固溶体に含まれる未固溶相（UO_2 スポットの部分）及び焼結時

にUO_2スポット部にPuが拡散して生成した低富化度MOX部が選択的にM_3O_{8-x}相まで酸化されることによって破砕に至ると考えられる。

なお、M_3O_{8-x}相については、以下に示すU．BENEDICTのM_3O_{8-x}相に関するX線回折データ[6]を参考に同定した。

Diffraction data of $(U, Pu)_3O_8$. Composition: $U_{0.95}Pu_{0.05}O_{2.63}$, orthorhombic $a=6.765 \pm 0.010$; $b=11.866 \pm 0.005$; $c=4.1489 \pm 0.0018$; $b/a=1.754$; $c/a=0.6133$. Angles corrected by internal standard (Au)-Debye-Scherrer intensities from a photometric record of the film.

hkl	*d* [Å] observed	calculated	100 I/I_0 diffractometer	100 I/I_0 Debye-Scherrer	2 θ
001	4.147	4.149	90	84	21.4°
130	3.416	3.415	100	100	26.1°
200	3.381	3.383	45	60	26.3°
131	2.637	2.637	96	98	34.0°
201		2.622			
002	2.076	2.075	36	34	
060	1.978	1.978	17	32	
330	1.957	1.959	18	26	
061	1.785	1.785	24	42	
331	1.772	1.771	81	87	
260	1.706	1.707	12	16	
400	1.688	1.691	8	12	
261	1.578	1.579	14	19	
401	1.564	1.566	8	11	
421	1.511	1.514	3	–	
062	1.4310	1.4314	12	22	
332	1.4240	1.4243	10	22	
003	1.3828	1.3830	8	17	
262	1.3184	1.3182	8	16	
402	1.3098	1.3108	5	–	
460	1.2818	1.2853	19	34	
530		1.2801			
191	1.2353	1.2354	7	20	
063	1.1333	1.1333	6	22	
333	1.1303	1.1298	6	28	
462	1.0927	1.0926	4	24	
532	1.0895	1.0894	3		
263	1.0740	1.0746	4		
403	1.0692	1.0706	3		
004	1.0371	1.0372	3		
134	0.9924	0.9925	10	31	
0.12.1	0.9616	0.9619	2		
463	0.9407	0.9415	4		
533		0.9395			
064	0.9187	0.9186	5		
334	0.9167	0.9167	4	31	
264	0.8865	0.8865	5		
005	0.8299	0.8298	3	–	
194	0.8093	0.8093	4	–	
534	0.8063	0.8059	8	43	

3.3　酸化破砕メカニズム解明のための試験結果

各温度で３ｈ等温酸化後得られた重量変化率の結果を表2.3 に、外観、Ｘ線回折及び金相観察の結果を表2.4 に示す。

重量変化は、250 ℃までは変化がなく、また、350 ℃以上でほぼ一定になった。外観観察の結果では、300 ℃酸化試料のごく一部に粉化が生じ、それ以上の温度ではさらに粉化が進み、400 ℃で完全な粉体に変化した。Ｘ線回折の結果は、250 ℃まではMO_{2+x}単相であるが、300 ℃ではMO_{2+x} に加えてM_4O_9相が析出し、320 ℃では上記相に加えてM_3O_7及びM_3O_{8-z}相が観察された。また、400 ℃ではM_3O_{8-z}単相であった。さらに、残留した塊を金相観察した結果、250 ℃ではごく一部に粒界クラックがみられ、300 ℃では粒界クラックの量が増大し、320 ℃では大きな粒界クラックとともに粒内クラックが観察された。

これらの結果から、5.8wt％PuO_2-UO_2ペレットの酸化による相変化と形態変化との関係は、M_4O_9相が析出するまでの酸化では粒界までの酸化に留まり、粉化すなわち破砕に至らないが、M_3O_{8-z}相が析出するまでの酸化が進行すると粒内まで酸化が進行し粉化に伴って破砕に至ると考えられる。これらの結果は、K.K.BAE 等[7] 、が400 ℃で行ったUO_2 の酸化挙動に関する報告、すなわち酸化段階で体積収縮を伴う中間相への変態が粒界クラックを生じさせ、さらにM_3O_{8-z}相の生成が割れを加速すると述べていることと一致する。

表2.4 の中で、250 ℃酸化試料では、ごく一部に粒界クラックがみられるものの、Ｘ線回折の結果ではMO_{2+x} 単相であったのはM_4O_9相の析出量が少ないことによるものと考えられる。また、300 ℃酸化試料でごく一部に生じた粉化は、微量のためにＸ線回折が不可能であったが、M_3O_{8-z}相まで酸化が進んだ結果であろう。

4. ま　と　め

試験の結果、以下のことが結論として言える。

1. 全てのペレットについて、400 ℃及び450 ℃で3h等温酸化することにより、破砕が生じ、酸化速度の遅いものでもメノウ乳鉢で容易に粉化できるところまで酸化が進行する。また、ポアフォーマ無添加ペレットの方がポアフォーマ添加ペレより酸化破砕され易い。
2. 乾式回収粉添加率が高いもの（40及び55W/O 添加。）は、本試験の条件下では酸化破砕の程度に限度があり、ボロボロに崩れるところまでは進行しない。
3. 今回試験したMOX ペレットの酸化による破砕は、マトリックス（固溶体）部分についてはM_4O_9までの酸化、すなわち粒界までの酸化に留まり格子の収縮が起こるものの破砕に至らないが、固溶体に含まれる未固溶相（UO_2 スポットの部分）及び焼結時にUO_2 スポット部にPuが拡散して生成した低富化度MOX 部が選択的にM_3O_{8-z}相、すなわち粒内まで酸化されることによって粉化し、破砕に至ったと考えられる。

5. 今 後 の 課 題

今回行った試験では、酸化時間を３時間に一定にして実施した。5.8wt％PuO_2-UO_2ペレットが３時間の酸化で完全に粉化したことから、今回試験した21.5wt％PuO_2-UO_2ペレットの酸化による破砕は、未固溶相（UO_2 スポットの部分）及び低富化度MOX 部が選択的にM_3O_{8-z}相まで酸化されることによって生じたと結論したが、厳密に言うと固溶体部からの析出の可能性も否定できない。

相対的に固溶度の良い方が酸化速度が遅いという試験の結果から、固溶体部の酸化速度が遅いこと、また粉化まで至っていないことを考慮すると、今回実施した３時間は酸化時間として十分ではなかったかも知れない。

乾式回収粉の性状が燃料製造時に密度等に大きな影響を与えることを考慮すると、できるだけ粉体に近い酸化条件を見いだすことが望ましく、したがって、今後の課題として酸化時間等を加味した試験が必要と考えられる。その際、可能ならば試験試料として完全固溶体のペレットが望まれる。

6. 参 考 文 献

1. 川瀬等：海外粉（COGEMA社製PuO_2）製造条件確立試験　（報告書作成中）
2. 川瀬等：低密度ペレット製造条件確立試験（iv）
   酸化破砕による乾式回収試験（I）PNC8410 92-194
3. U.BENEDICT, C.SARI : "STUDIES ON THE TERNARY SYSTEM UO_2-U_3O_8-PuO_2"
   EUR 4136e, EUROPIAN ATOMIC ENERGY MATERIALS
   1970 Vol.35, P.267-277.
4. T.L.MARKIN et al. : "THE URANIUM-PLUTONIUM-OXYGEN TERNARY PHASE DIAGRAM"
   J.Inorg.Nucl.Chem., 1967, Vol.29, P.2265-2280.
5. K.W.SONG et al. : "FORMATION OF COLUMNAR U_3O_8 GRAINS ON THE OXIDATION OF UO_2
   PELLETS IN AIR AT 900 ℃"
   J.Nucl.Mat.209(1994) P.270-273.
6. U.BENEDICT : "X-RAY STUDY OF $(U,Pu)_3O_8$" J.Nucl.Mat.35(1970) P.356-361.
7. K.K.BAE et al. : "OXIDATION BEHAVIOR OF UNIRRADIATED UO_2 PELLETS "
   J.Nucl.Mat.209(1994) P.274-279.

7. 謝　　　辞

筆者等は、各測定及び装置の借用に協力して頂き、また有意義な助言を頂いたプル開発室の皆様に感謝致します。

表１　試験に用いた試料の製造条件及び主要諸元

試料No.	製造条件				焼結ペレット				
	乾式回収粉添加率（wt%）	ボールミル粉砕時間(h)	ポアフォーマ添加率（wt%）	焼成温度及び時間	密度(%TD)	O/M 値	格子定数（Å）	結晶粒径（μm）	均一性[*1]
CM-00-00	0	6	0	1680 ℃　2h	94.40	1.96	5.4661	－	
CM-00-15	0	6	1.5	1680 ℃　2h	86.91	1.95	5.4688	－	
CM-25-00	25	6	0	1680 ℃　2h	90.89	1.96	5.4654	－	
CM-25-15	25	6	1.5	1680 ℃　2h	84.23	1.95	5.4674	－	
CM-40-15	40	6	1.5	1680 ℃　2h	81.40	1.94	5.4707	－	
CM-55-15	55	6	1.5	1680 ℃　2h	81.84	1.95	5.4670	－	
CA1-98-00	25	8	0	1680 ℃　2h	96.28	1.97	5.4613	－	
CA1-98-15	25	8	1.5	1680 ℃　2h	86.47	1.93 1.97	5.4735 5.4628	－	

ボールミル粉砕時間6hは12φmmボール、8hは9mm φボールを使用した。

＊１；図1.1 ～図1.8 参照。

表2.1　熱重量曲線から算出した各温度における重量変化率と推定O／M値

〔重量変化率；w／O〕

温度（℃）	CM-00-00	CM-00-15	CM-25-00	CM-25-15	CM-40-15	CM-55-15	CA1-98-00	CA1-98-15
300	0.37	0.66	0.42	0.70	0.88	0.57	0.29	0.74
	0.50	0.92	0.60	0.78	0.92	0.69	0.29	0.59
350	0.87	1.58	1.02	1.48	1.80	1.26	0.58	1.33
	0.72	0.64	0.79	0.71	0.69	0.81	0.63	0.64
400	1.59	2.22	1.81	2.19	2.49	2.07	1.21	1.97
	1.20	0.30	0.79	0.29	0.34	0.43	0.65	0.39
450	2.79	2.52	2.60	2.48	2.83	2.50	1.86	2.36
	0.27	0.33	0.34	0.26	0.21	0.29	0.60	0.29
500	3.06	2.85	2.94	2.74	3.04	2.79	2.46	2.65
	0	0.28	0.21	0.54	0.19	0.31	0.26	0.35
550	3.06	3.13	3.15	3.28	3.23	3.10	2.72	3.00
						0.16		0.22
600						3.26		3.22

〔推定O／M値〕

	CM-00-00	CM-00-15	CM-25-00	CM-25-15	CM-40-15	CM-55-15	CA1-98-00	CA1-98-15
初期O／M値	1.96	1.96	1.95	1.95	1.94	1.95	1.97	1.93、1.97
300	2.02	2.07	2.02	2.07	2.10	2.05	2.02	2.05、2.09
350	2.11	2.23	2.12	2.20	2.25	2.16	2.07	2.15、2.19
400	2.23	2.33	2.26	2.32	2.37	2.30	2.17	2.26、2.30
450	2.43	2.39	2.39	2.37	2.43	2.37	2.28	2.33、2.37
500	2.48	2.44	2.45	2.41	2.45	2.41	2.41	2.38、2.42
550	2.48	2.48	2.48	2.50	2.49	2.46	2.45	2.44、2.48
600						2.49		2.47、2.51

表2.2　等温酸化破砕試験結果

試料No.	重量増加率 (W/O)				到達O／M値				M_3O_{8-z}/M_4O_9 比（参考値）			
	350℃	400℃	450℃	500℃	350℃	400℃	450℃	500℃	350℃	400℃	450℃	500℃
CM-00-00	－	2.92	－	－	－	*** 2.45 a; 5.4211	－	－	－	0.17	－	－
CM-00-15	－	2.74	2.68	－	－	** 2.41 a; 5.4238	*** 2.40 a; 5.4274	－	－	0.05	0.10	－
CM-25-00	－	2.52	－	－	－	*** 2.39 a; 5.4278	－	－	－	0.10	－	－
CM-25-15	2.46	2.59	2.56	3.06	2.37 a; 5.4305	** 2.39 a; 5.4268	*** 2.38 a; 5.4269	** 2.47 a; 5.4210	0	0.07	0.25	0.13
CM-40-15	－	2.60	2.82	3.03	－	* 2.38 a; 5.4243	** 2.42 a; 5.4213	** 2.45 a; 5.4211	－	0.04	0.11	0.12
CM-55-15	－	2.46	2.83	3.18	－	* 2.37 a; 5.4269	** 2.43 a; 5.4230	** 2.49 a; 5.4238	－	0.03	0.18	0.13
CA1-98-00	－	2.58	2.49	－	－	*** 2.41 a; 5.4241	*** 2.38 a; 5.4270	－	－	0.03	0.07	－
CA1-98-15	2.29	2.33	2.48	－	2.36	2.36 a; 5.4266	*** 2.39 a; 5.4280	－	0	0	0.16	－

a；格子定数

M_3O_{8-z}/M_4O_9 比は、M_3O_{8-z}の[001] 面と M_4O_9 の[111] 面との強度比である。

無印；変化なし。

＊；クラックが数本入り割れた。

＊＊；クラックが無数に入り割れた（メノウ乳鉢で容易に粉化する）。

＊＊＊；ボロボロに崩れた（ピンセットで摘むと崩れるものを含む）。

表2.3　酸化による重量変化率

酸化温度（℃）	重量変化率（wt％）	推定O/M 値
R.T	—	1.97
200	-0.09	1.95
250	0	1.97
300	0.27	2.02
320	0.84	2.11
350	3.52	2.56
400	3.50	2.56

表2.4　試験結果

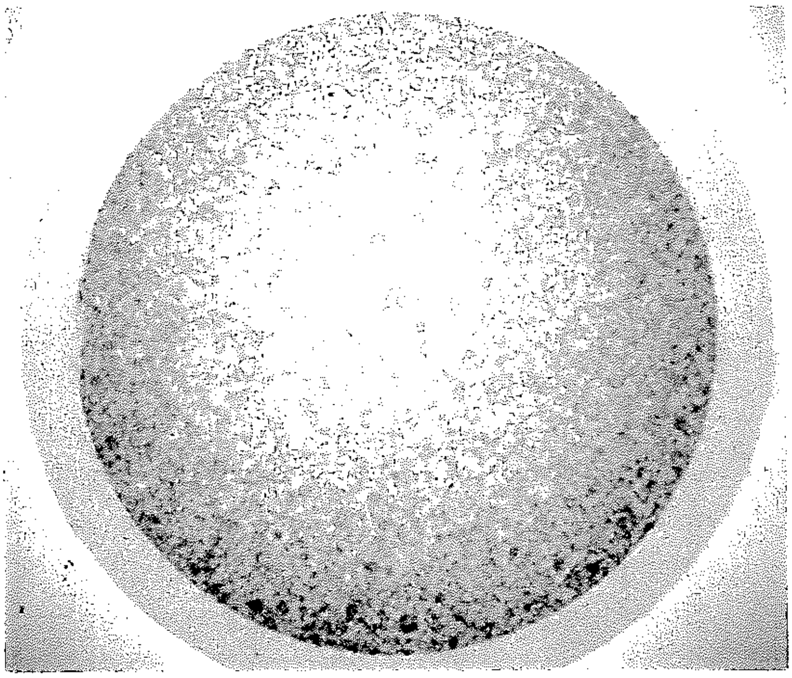
酸化温度（℃）	外観観察結果*1	X線回折結果*2		金相観察結果*3
		同定された相	格子定数（Å）	
R.T	塊状	MO_{2-x}	5.4737	—
200	塊状	—	—	—
250	塊状	MO_{2+x}	5.4730	ごく一部に粒界クラック
300	塊状、粉	MO_{2+x}　M_4O_9	5.4724	粒界クラック及び崩落寸前部分
320	塊状	MO_{2+x}　M_4O_9　M_3O_{8-z}	5.4736	大きな粒界クラック及び粒内クラック
	粉、小粒	MO_{2+x} M_3O_7　M_4O_9　M_3O_{8-z}	—	—
350	粉、小粒	M_3O_{8-z} MO_{2+x}	—	—
400	粉	M_3O_{8-z}	—	—

＊1　図3.13に示す。

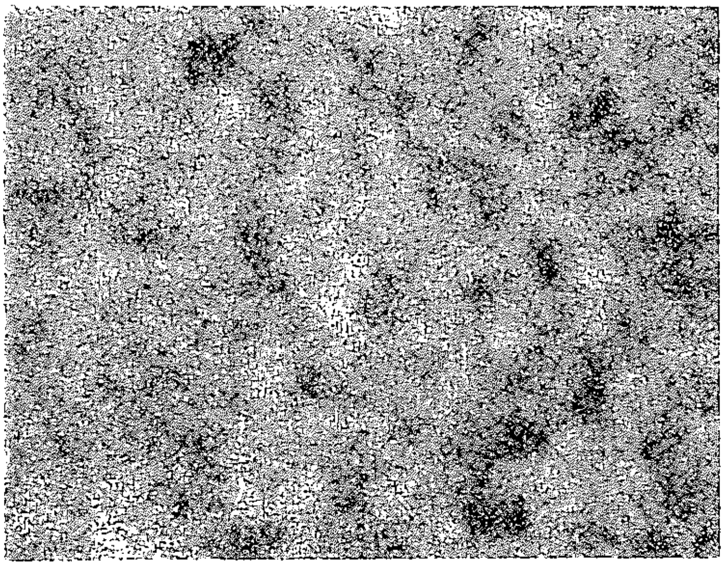
＊2　図3.14～図3.19に示す。

＊3　図3.20～図3.25に示す。

CMT6101



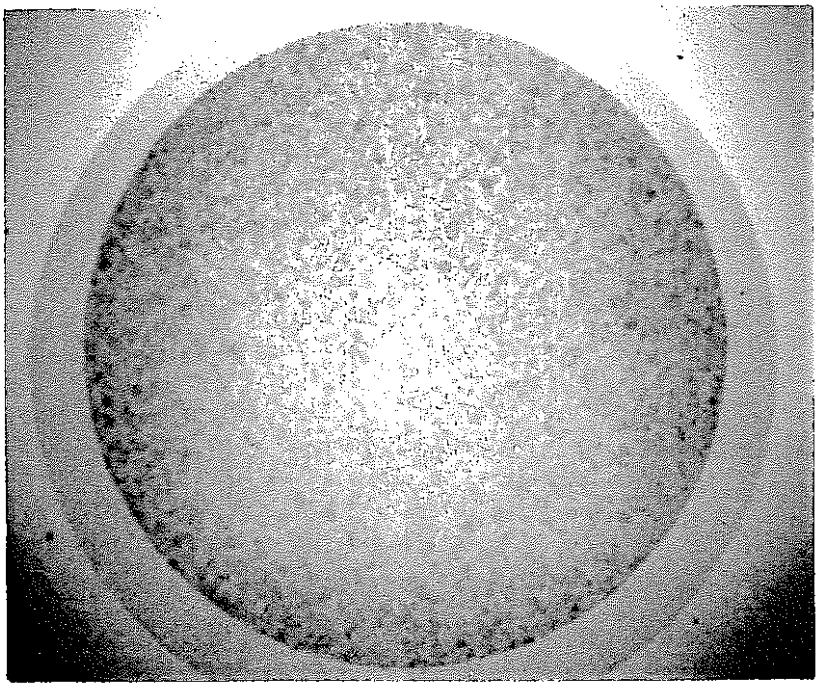
MACRO 1 mm



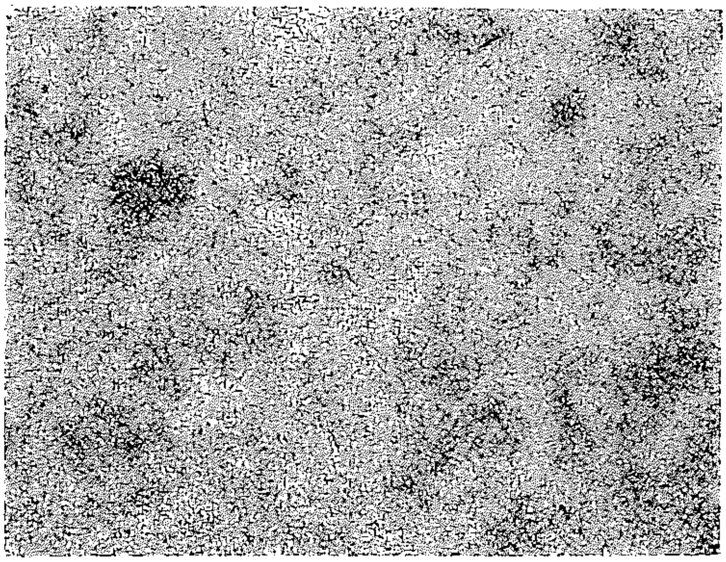
MICRO 100 μm

図2.1　α－オートラジオグラフィー写真（CM-00-00）

CMT6104



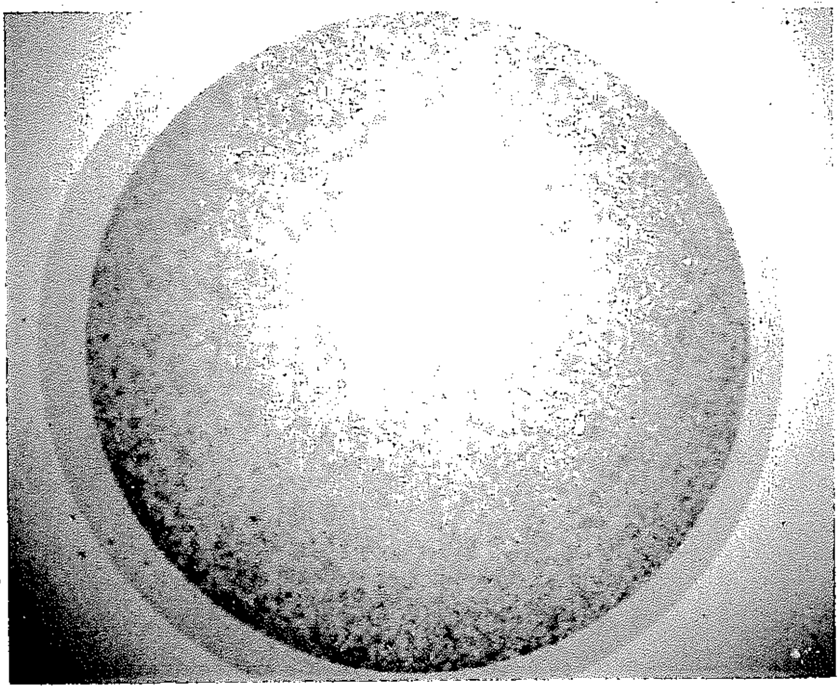
MACRO　1mm



MICRO　100μm

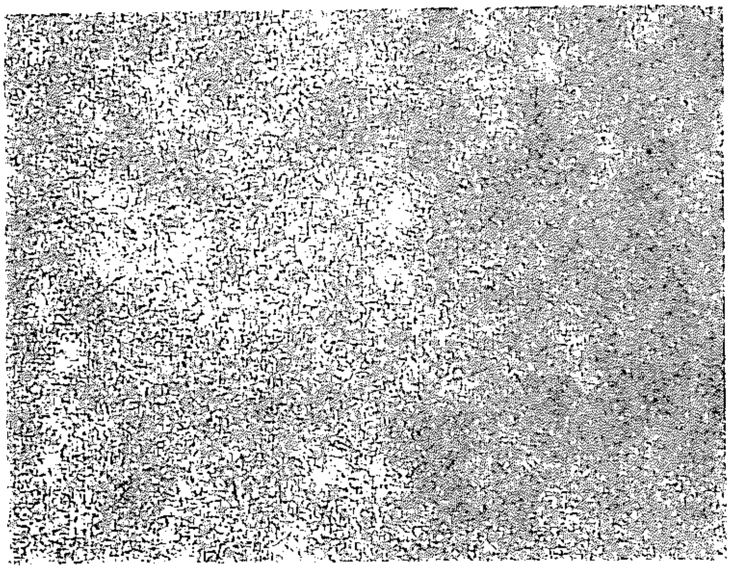
図2. 2　α－オートラジオグラフィー写真（CM-00-15）

CMT6106



MACRO

1 mm

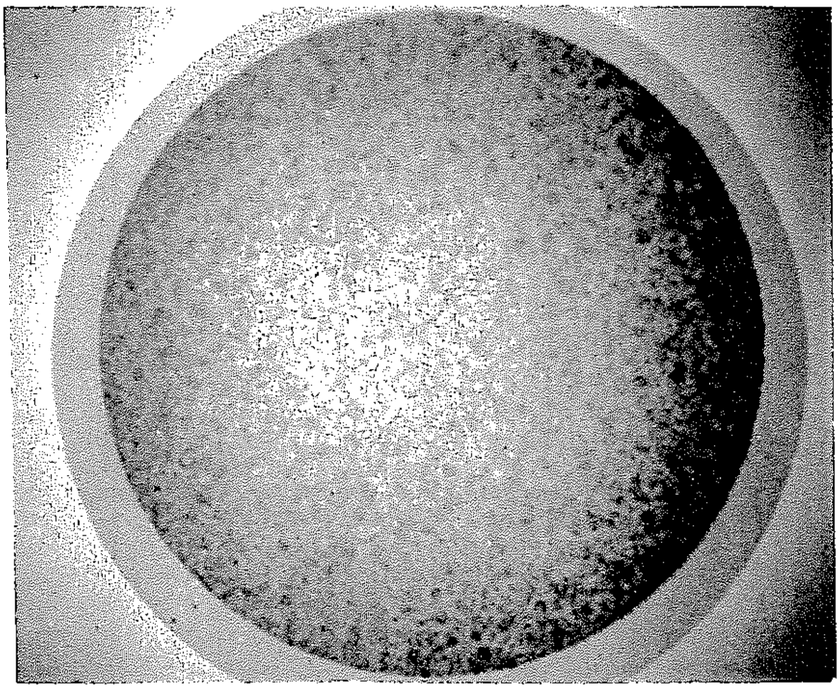


MICRO

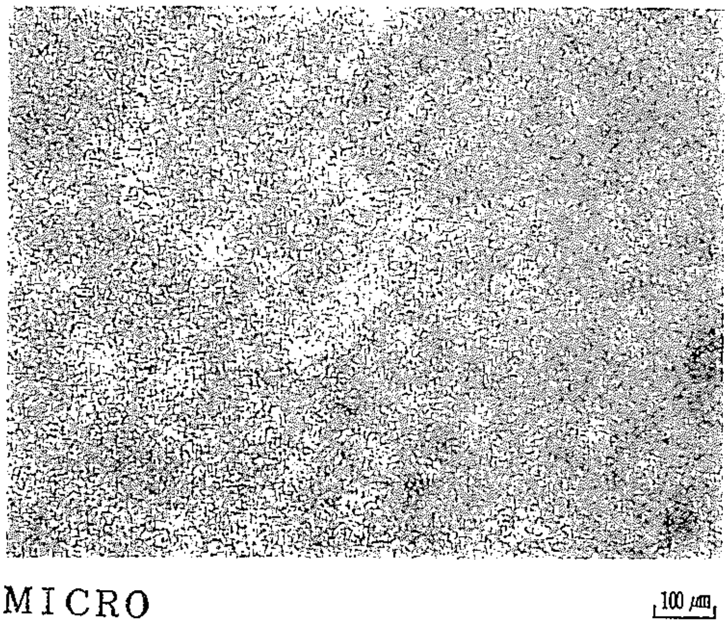
100 μm

図2. 3　α－オートラジオグラフィー写真（CM-25-00）

CMT6109



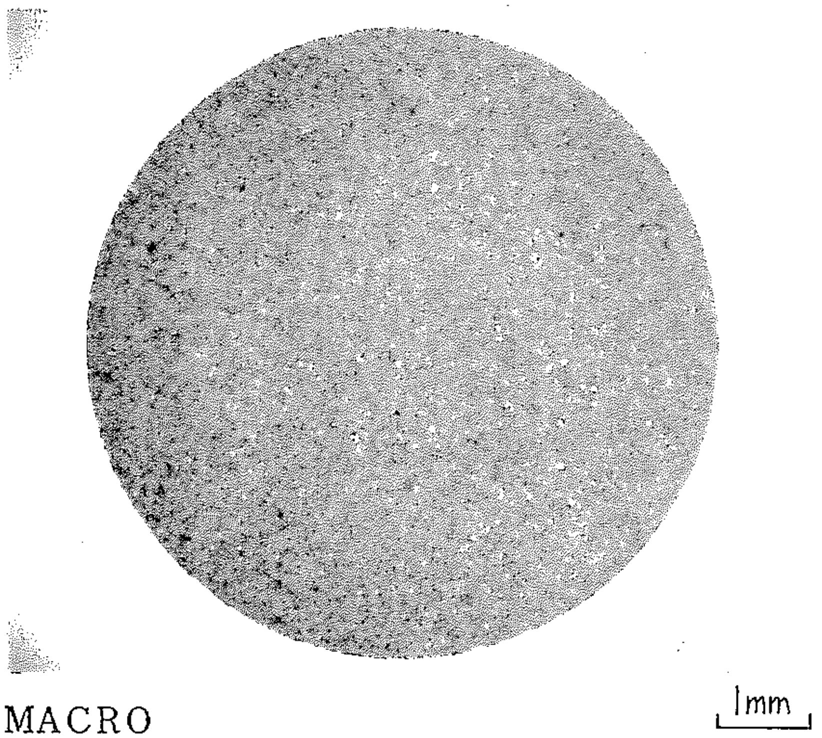
MACRO　　1 mm



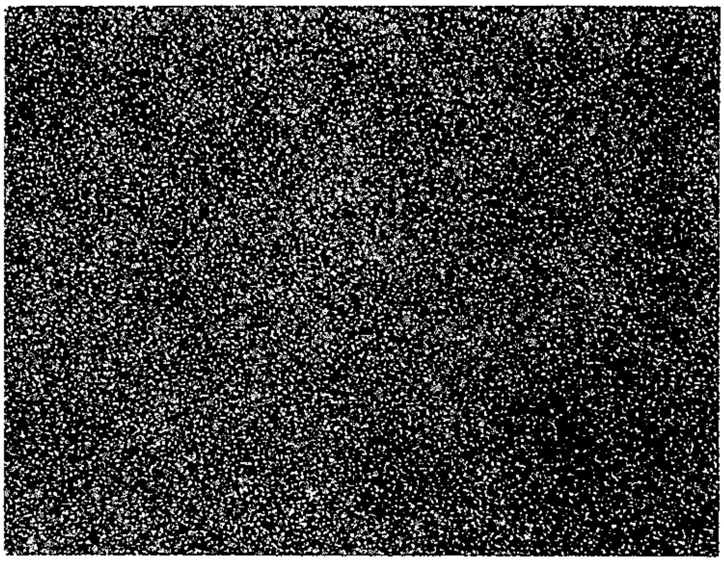
MICRO　　100 μm

図2.4　α－オートラジオグラフィー写真（CM-25-15）

CMT6114



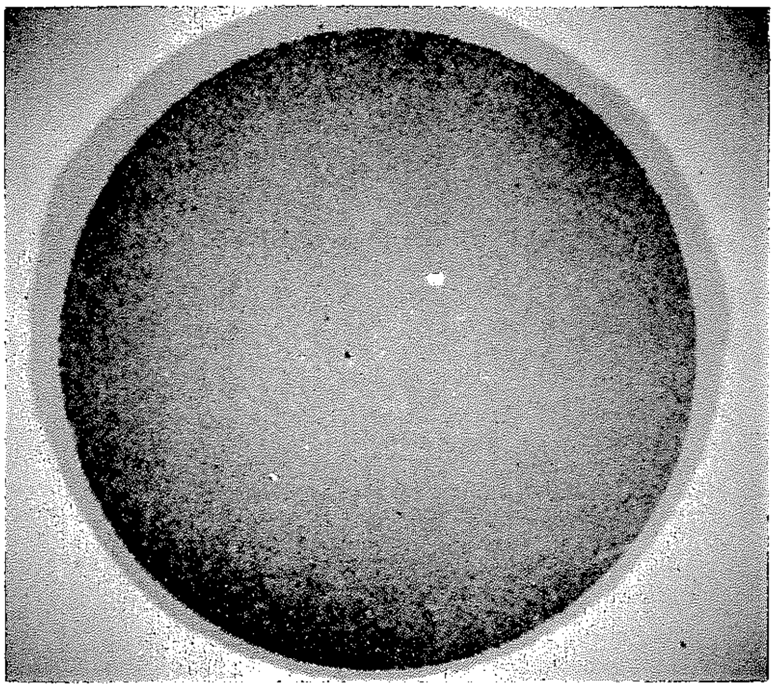
MACRO



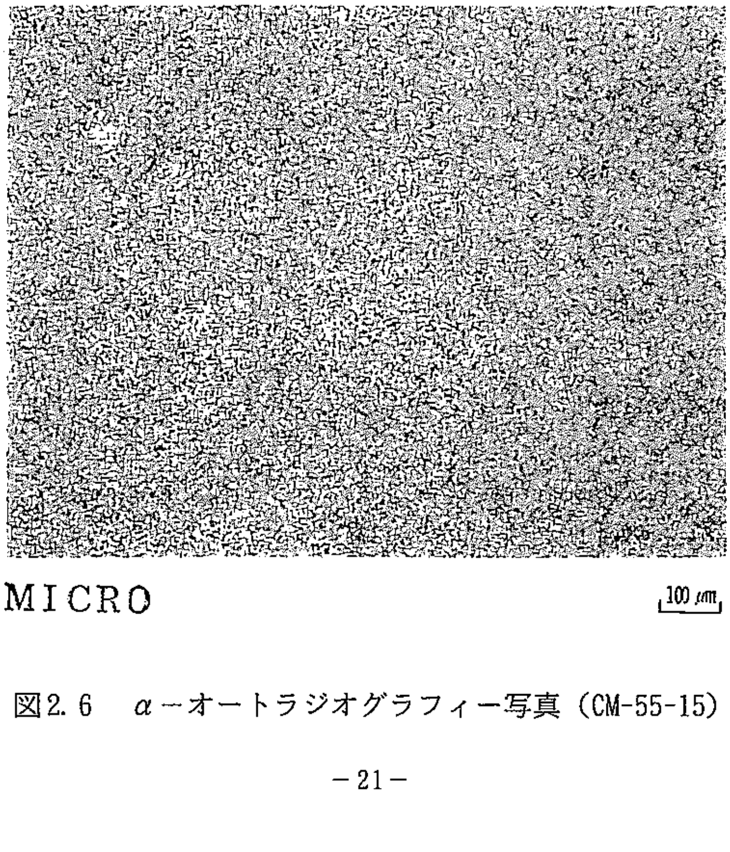
MICRO

図2.5　α－オートラジオグラフィー写真（CM-40-15）

CMT6119



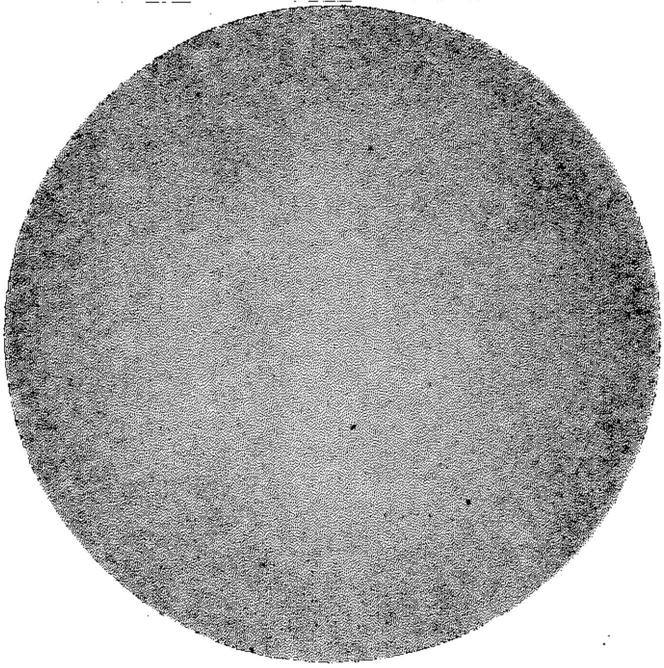
MACRO　1mm



MICRO　100 μm

図2.6　α－オートラジオグラフィー写真（CM-55-15）

CAI6105


MACRO
1mm

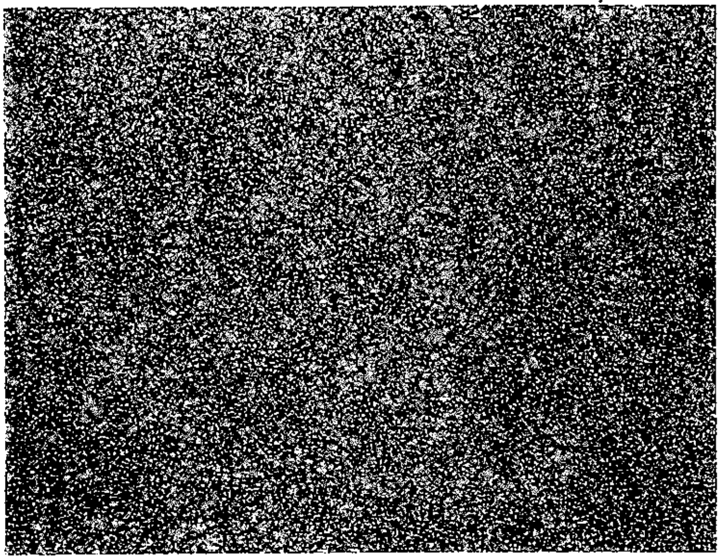
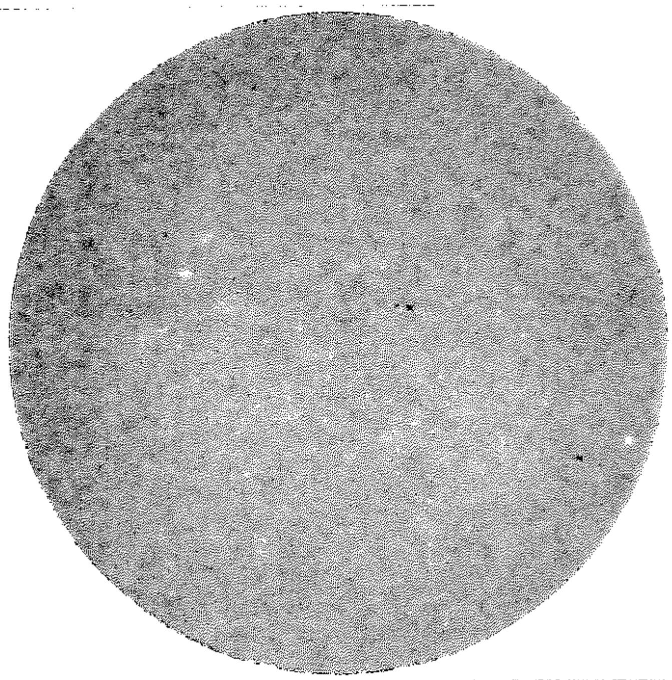
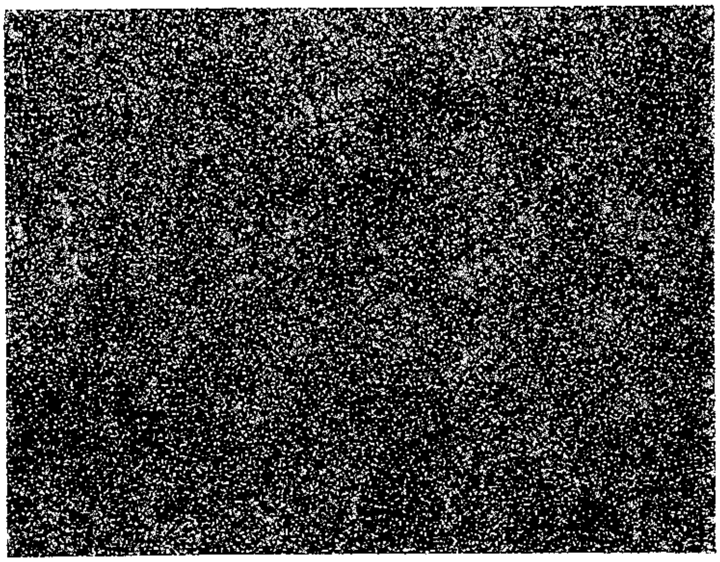

MICRO
100μm

図2.7　α－オートラジオグラフィー写真（CA1-98-00）

CAI6106

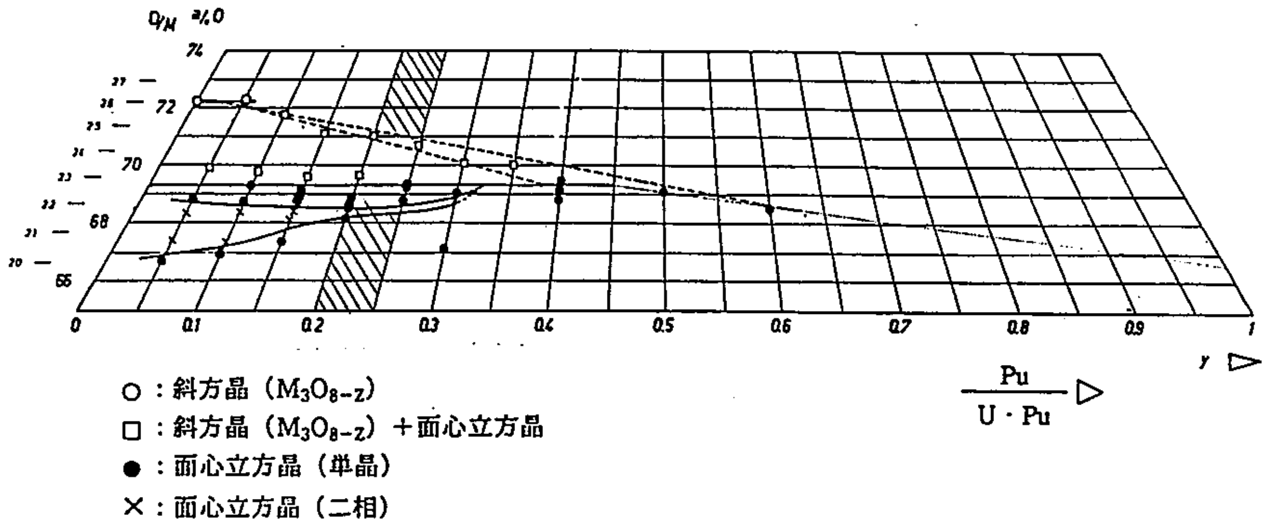


MACRO　　1 mm

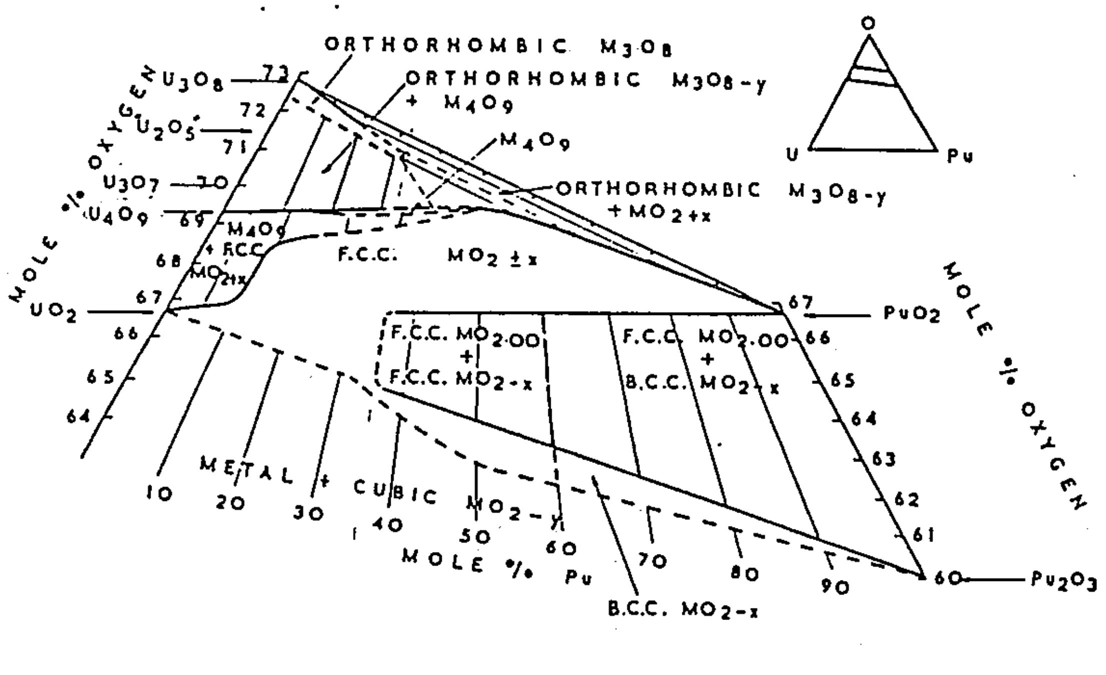


MICRO　　100 μm

図2.8　α−オートラジオグラフィー写真（CA1-98-15）



(a) U.BENEDICT等による。



(b) T.L.MARKIN等による。

図２　U－Pu－O系　３元系状態図（室温）

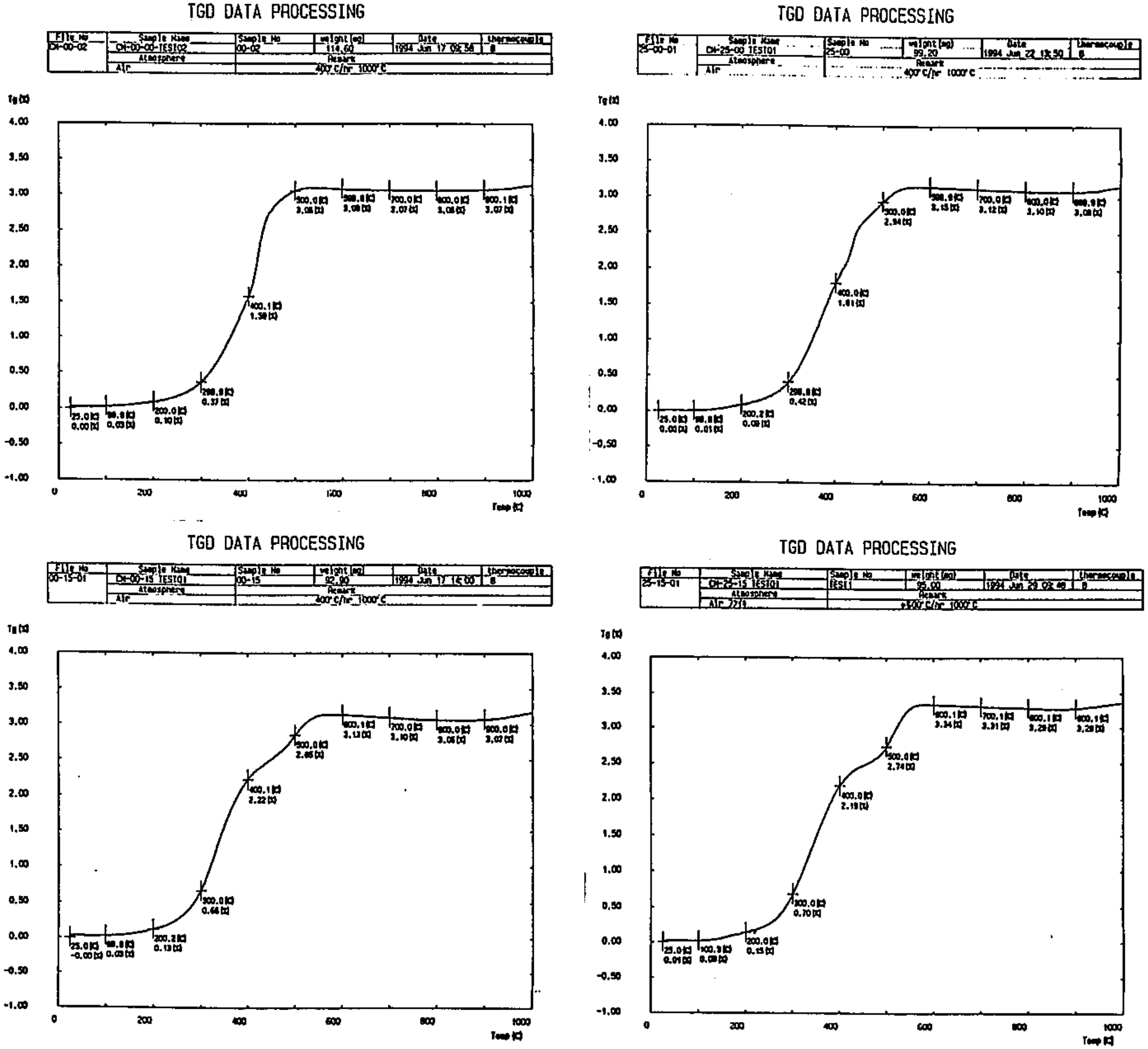


図3. 1　熱重量曲線測定データ　(1)

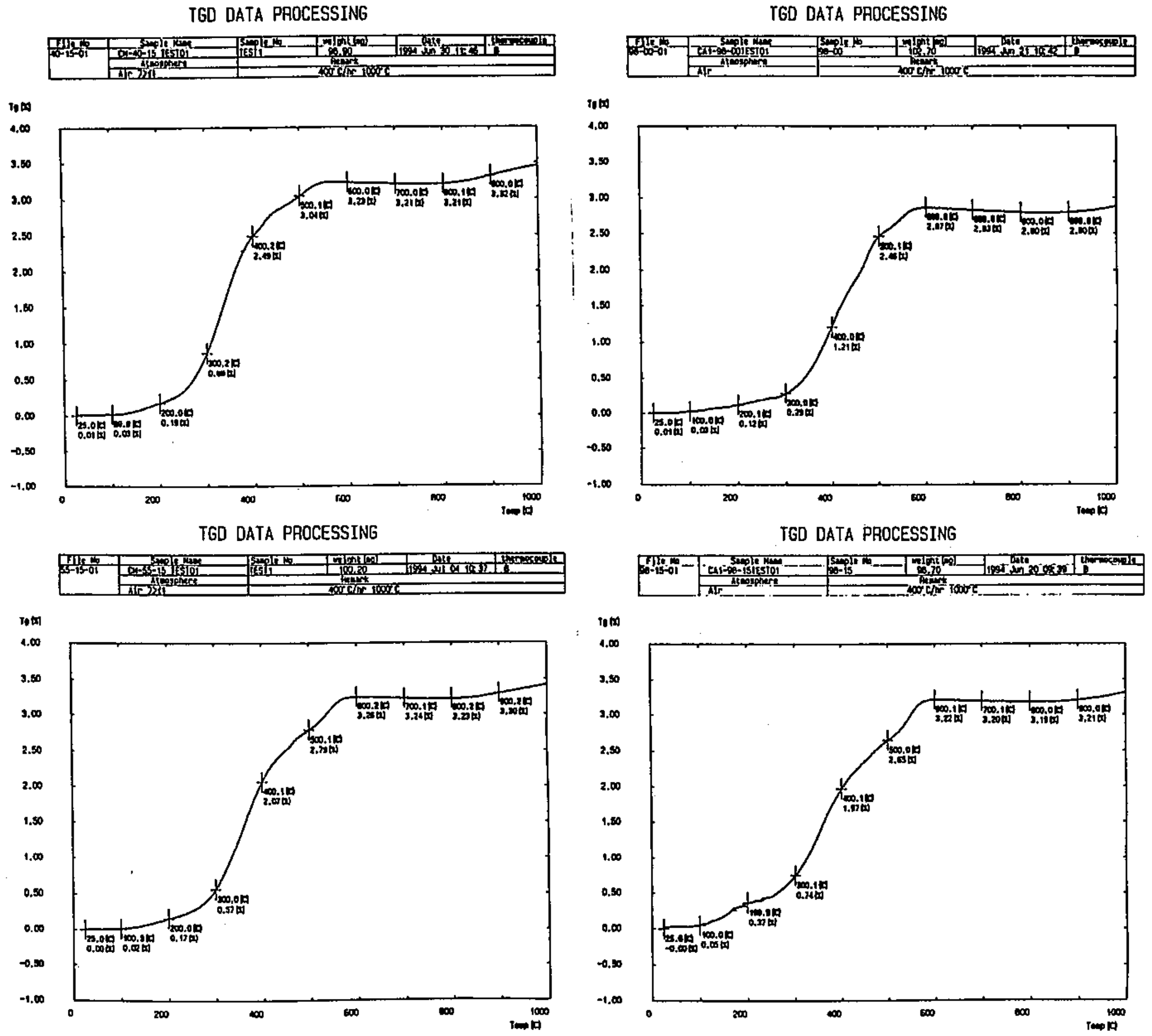


図3. 2　熱重量曲線測定データ　(2)

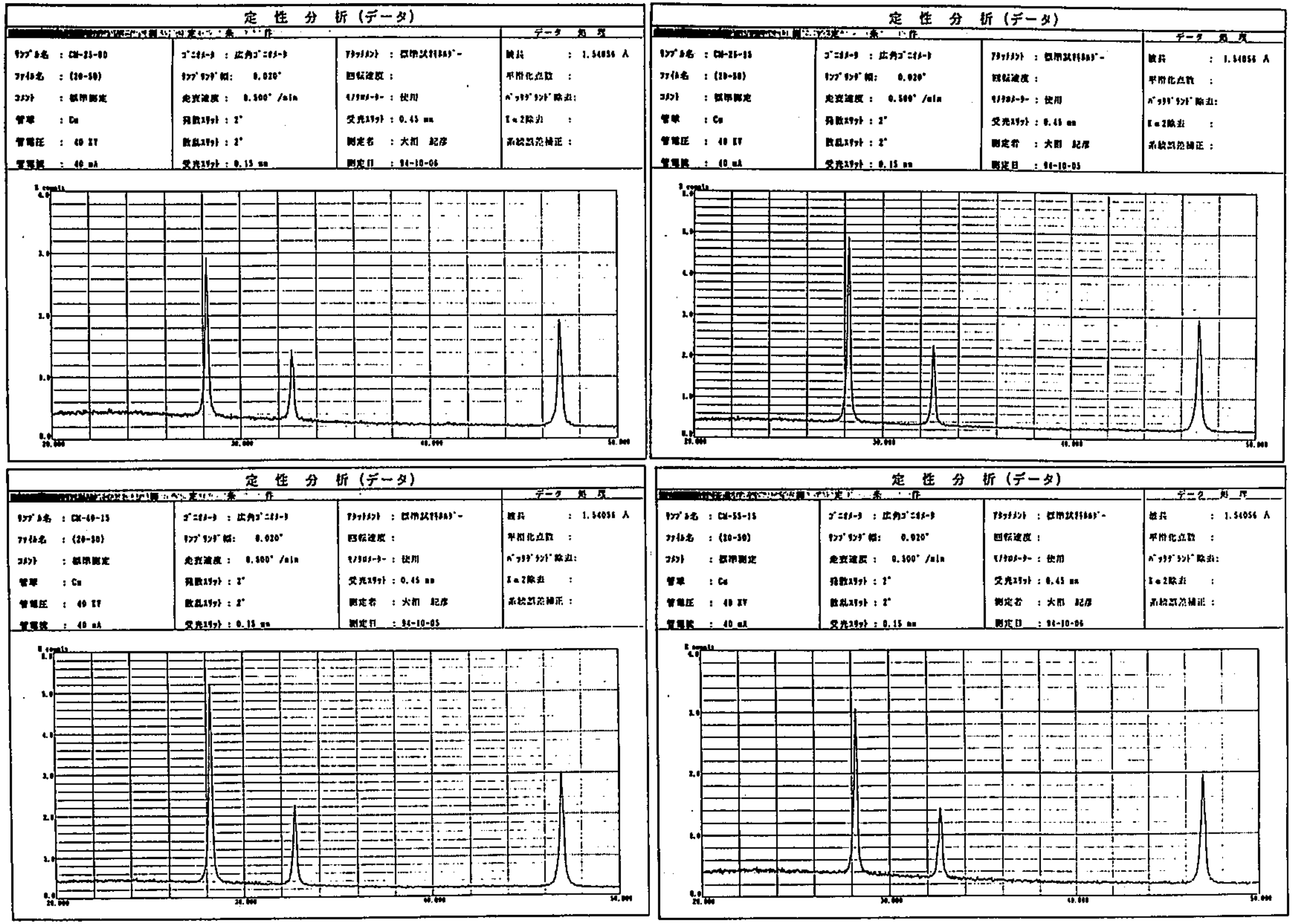


図3. 3　酸化前試料のX線回折データ

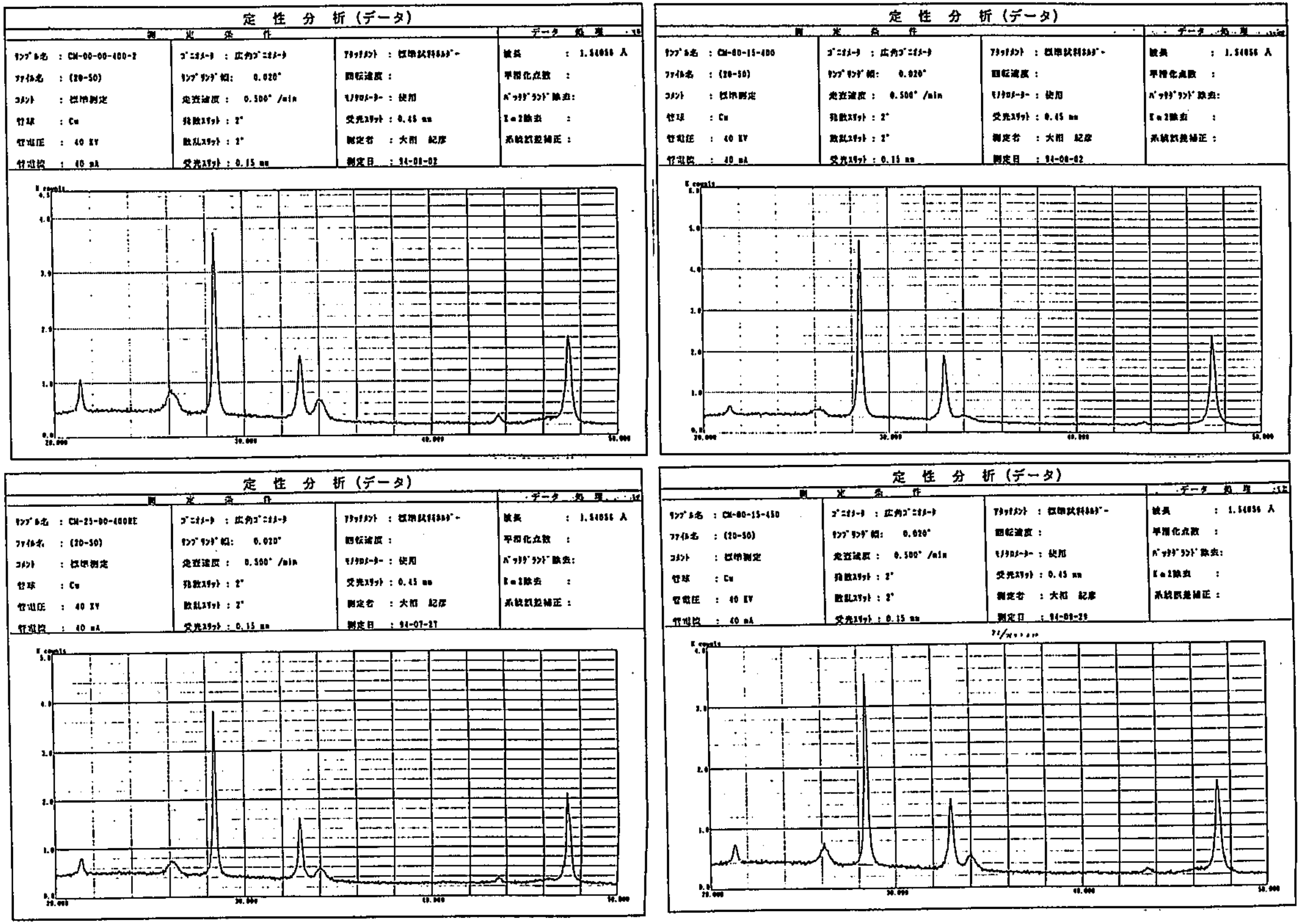


図3. 4　酸化後試料のX線回折データ（CM-00-00、CM-00-15、CM-25-00）

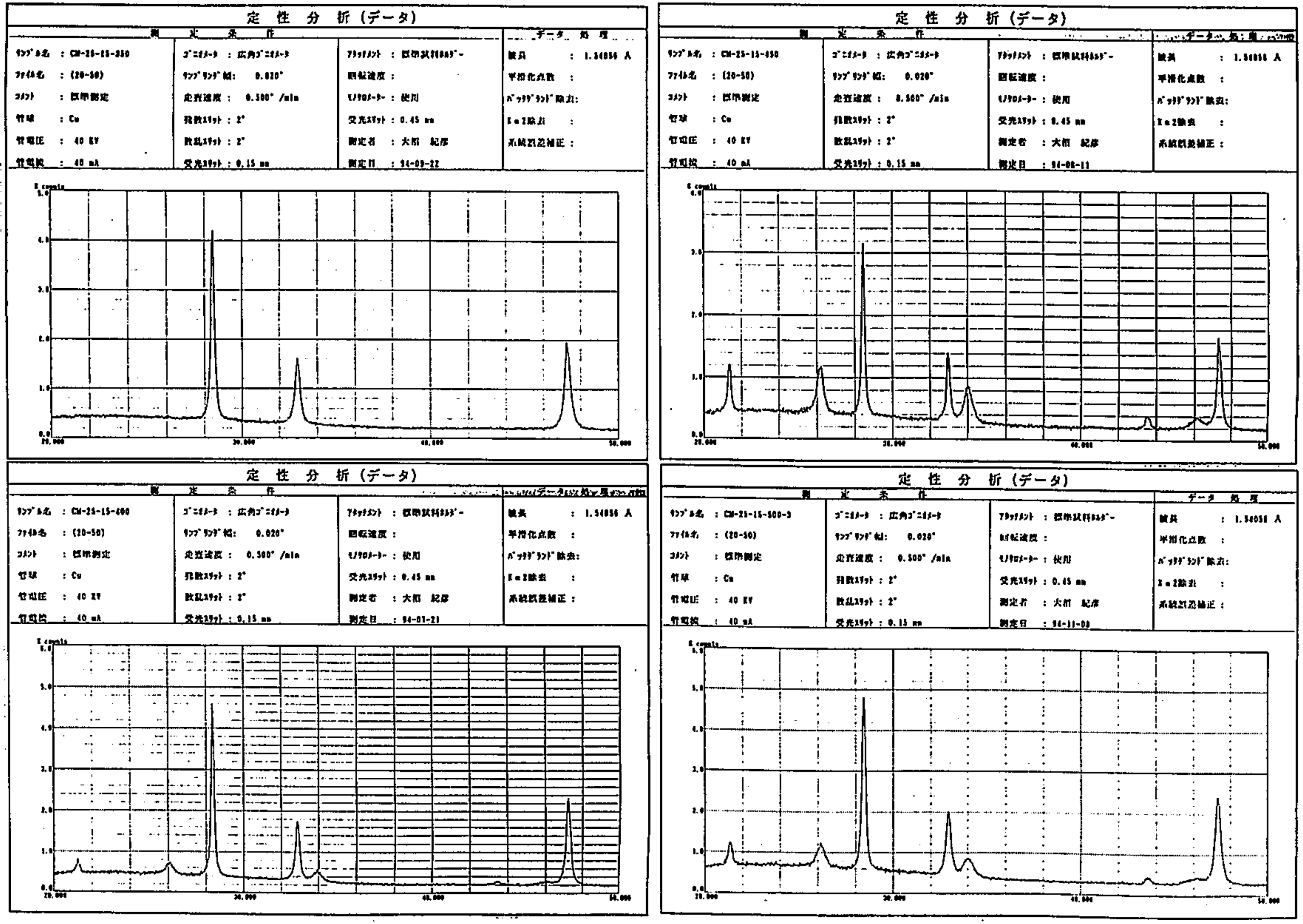


図3.5　酸化後試料のＸ線回折データ（CM-25-15）

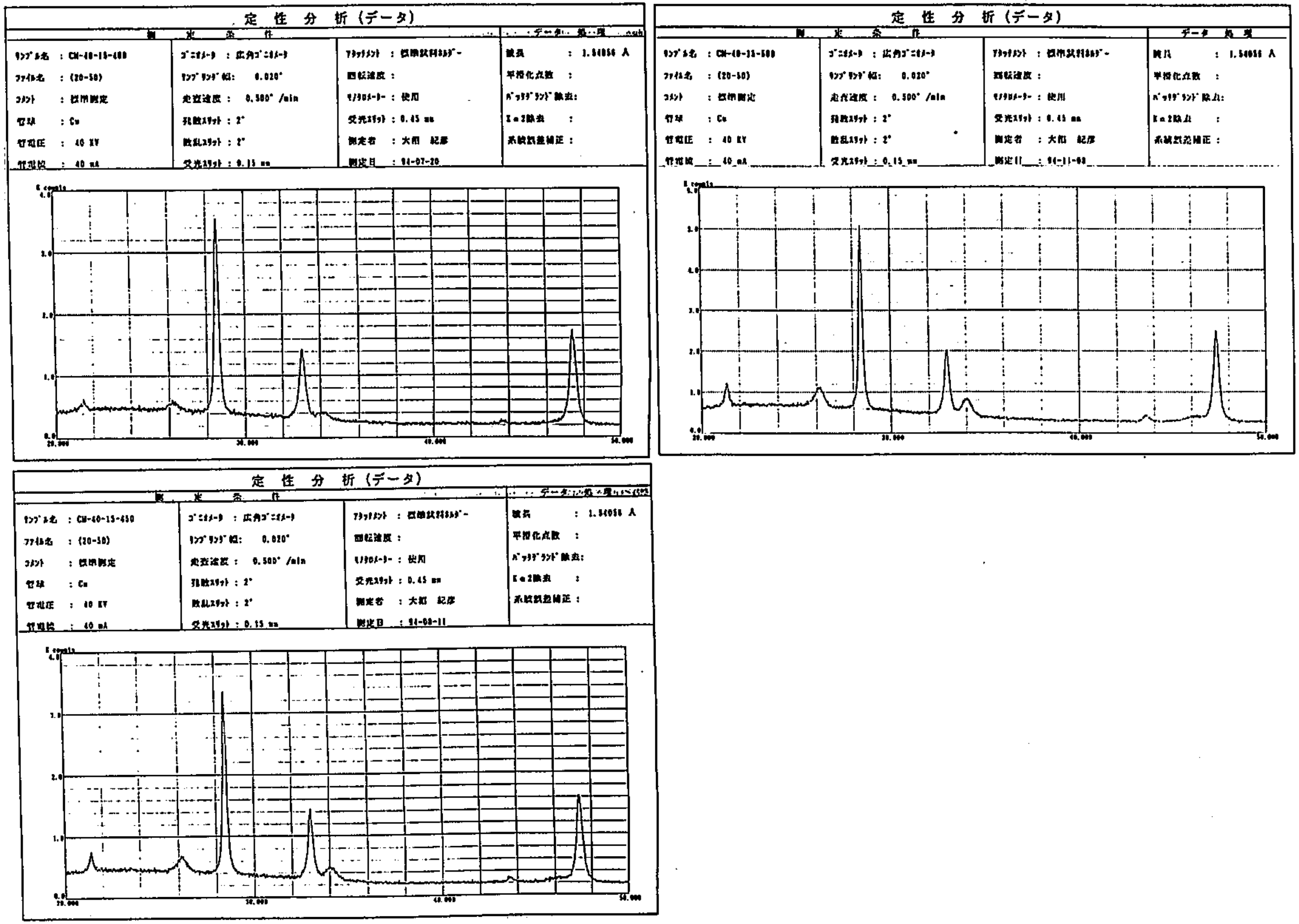


図3.6　酸化後試料のX線回折データ (CM-40-15)

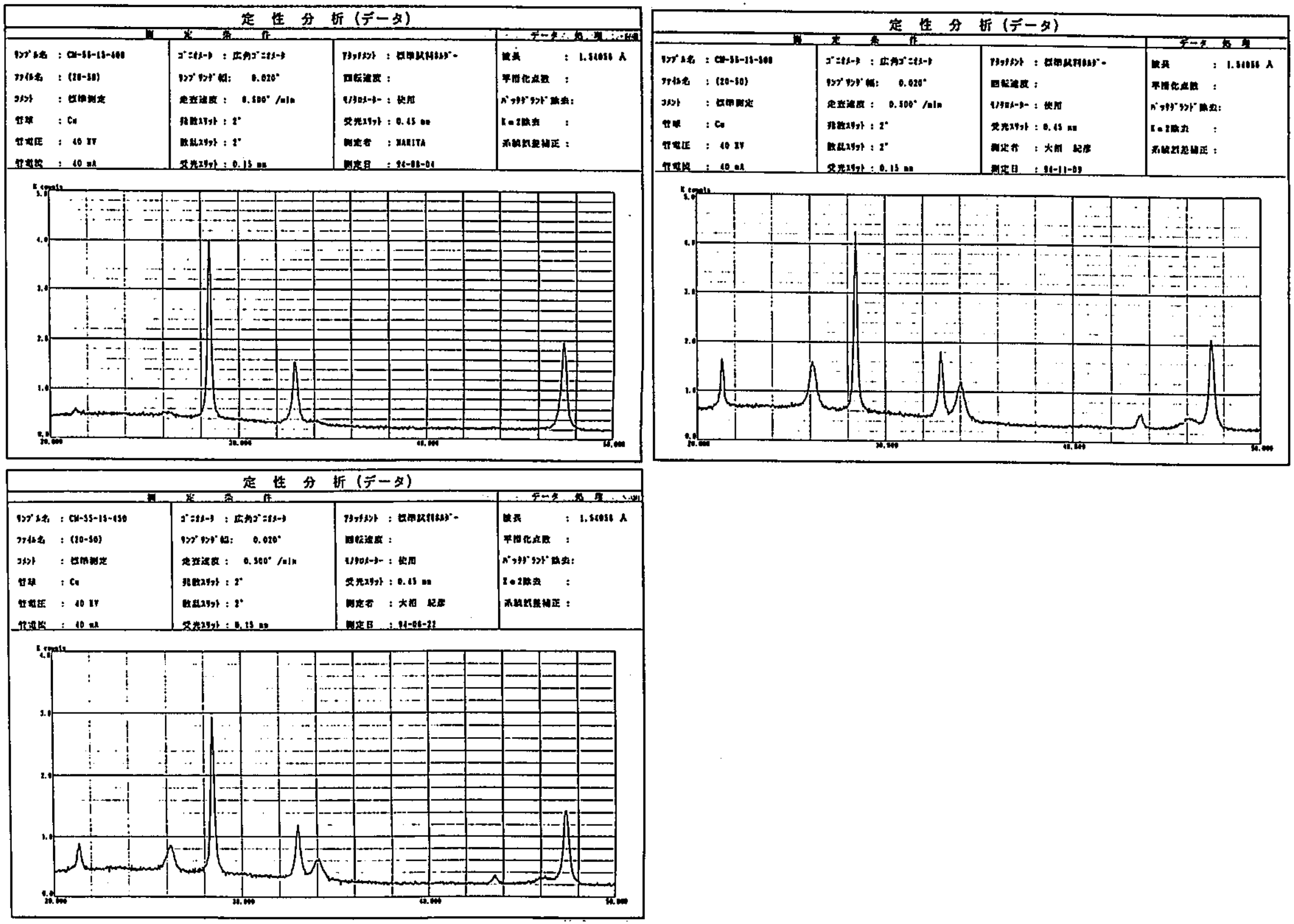


図3.7　酸化後試料のX線回折データ（CM-55-15）

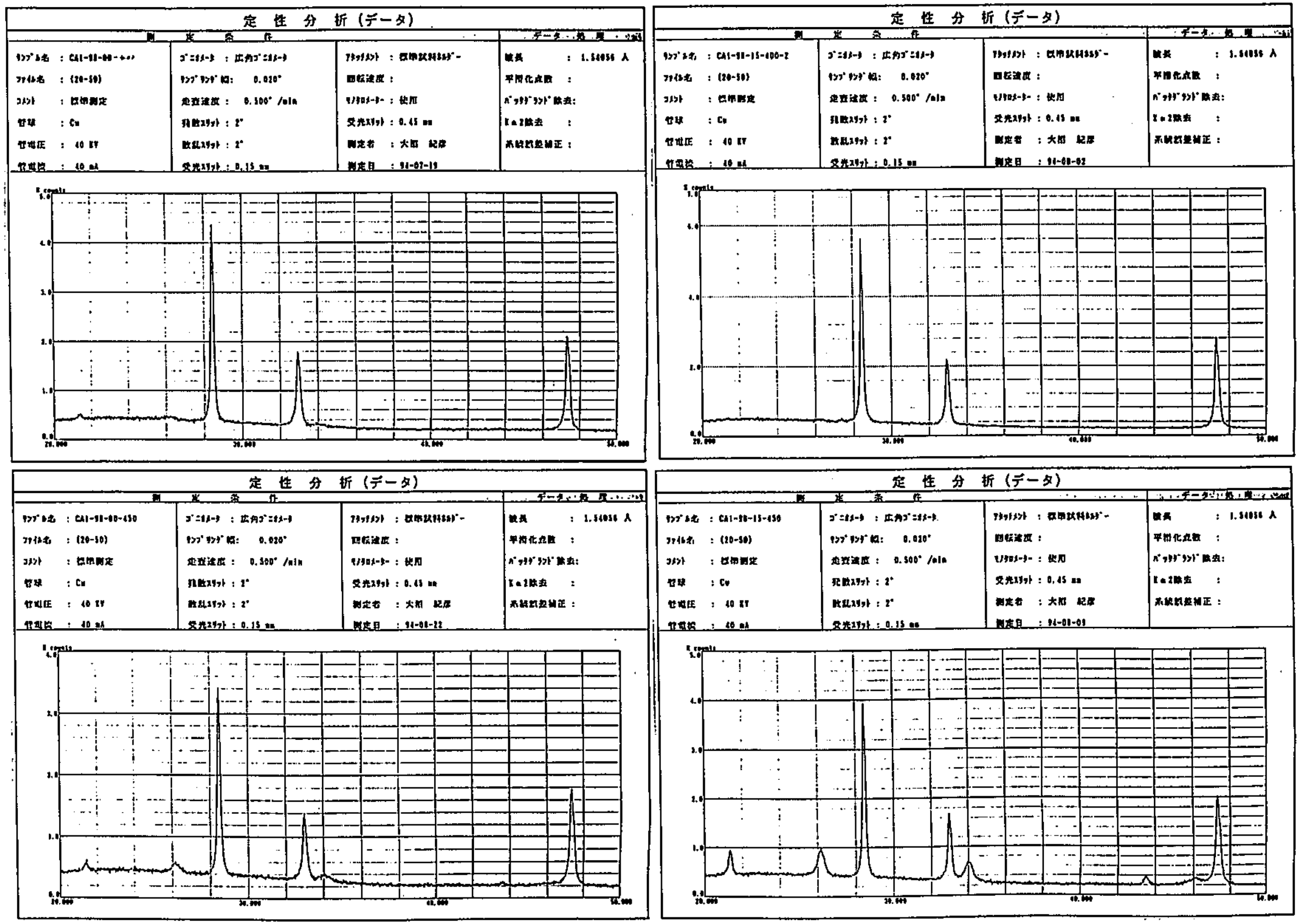
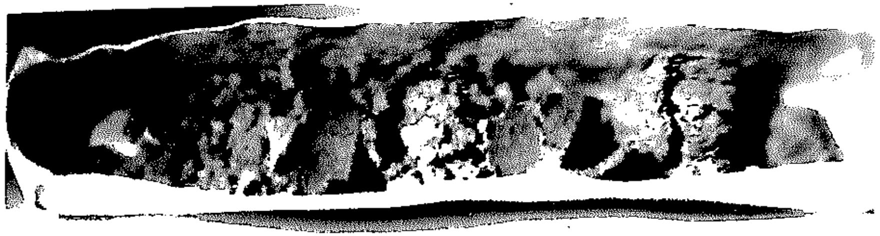


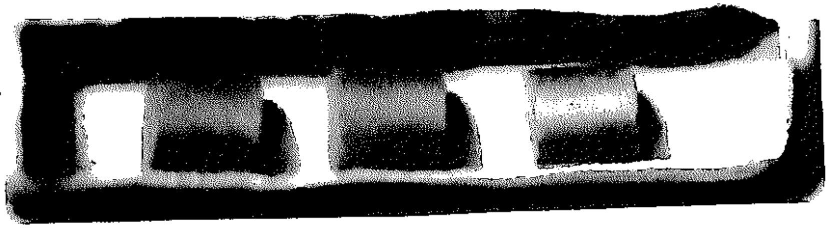
図3.8　酸化後試料のX線回折データ（CA1-98-00、CA1-98-15）



(CM - 00 - 00　400℃, 3h)

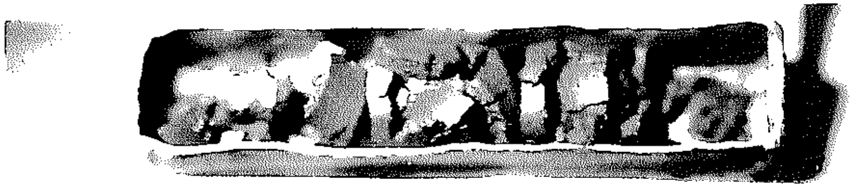
(CM - 00 - 15　400℃, 3h)

(CM - 25 - 00　400℃, 3h)



(CM - 25 - 15　350℃, 3h)

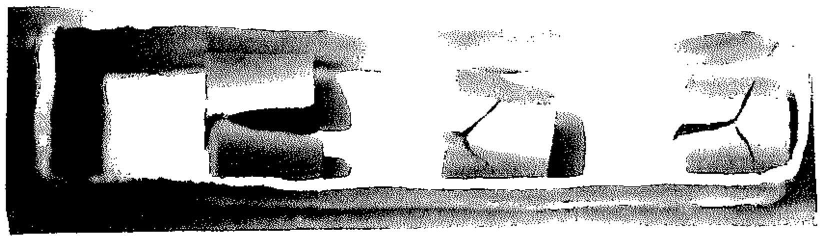
(CM - 25 - 15　400℃, 3h)



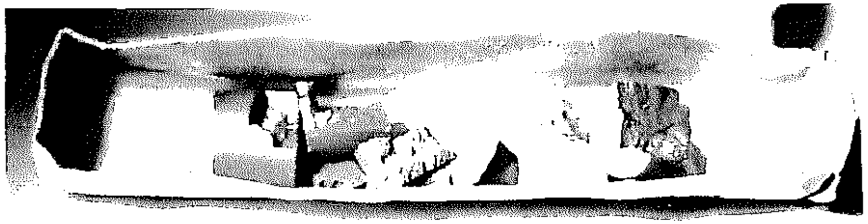
(CM - 25 - 15　450℃, 3h)

(CM - 25 - 15　500℃, 3h)

図3. 9　酸化後外観観察写真



(CM－40－15　400℃, 3h)

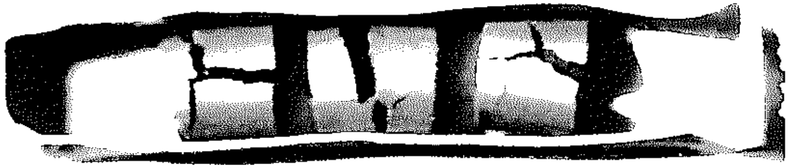


(CM－55－15　400℃, 3h)

(CM－40－15　450℃, 3h)

(CM－55－15　450℃, 3h)

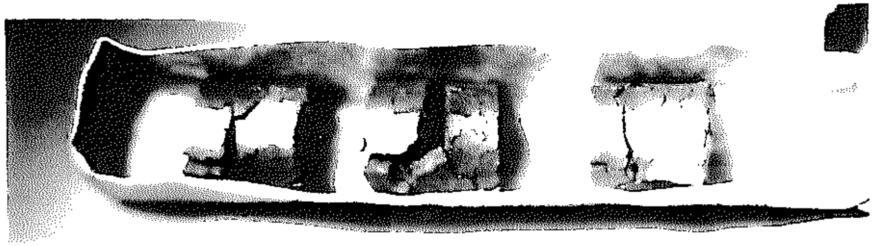
(CM－40－15　500℃, 3h)



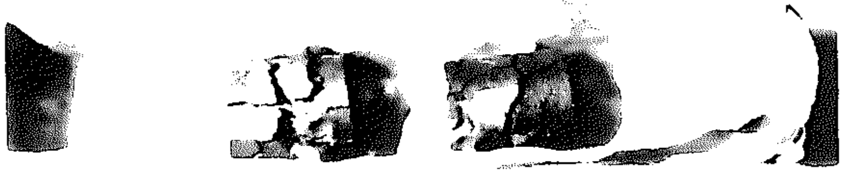
(CM－55－15　500℃, 3h)

図3.10　酸化後外観観察写真

(CA1-98-00　400℃，3h)

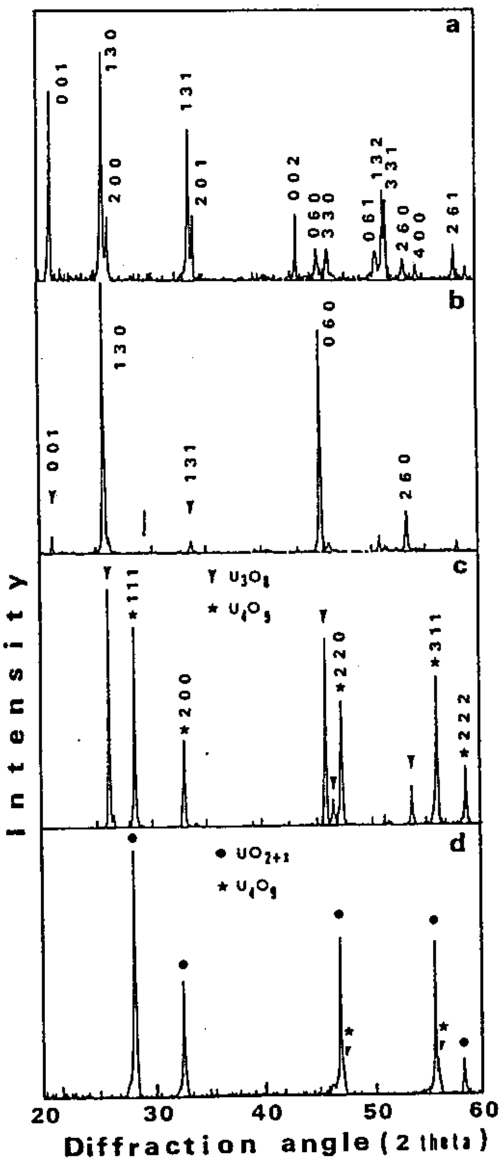


(CA1-98-15　450℃，3h)

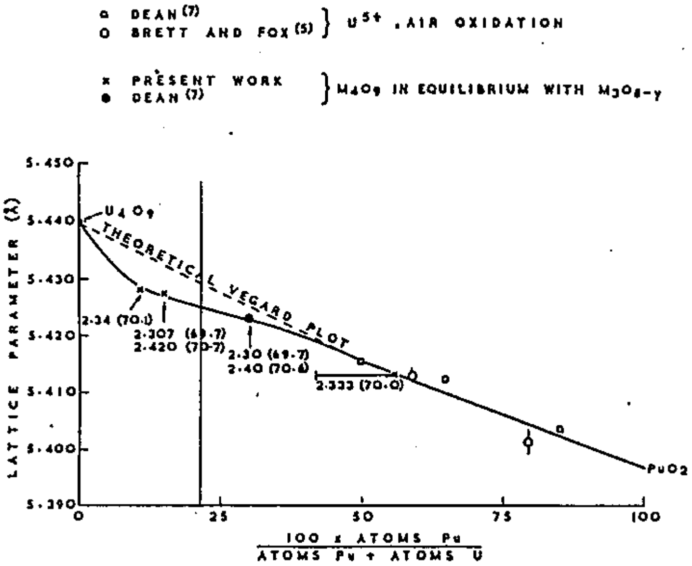


(CA1-98-00　450℃，3h)

図3.11　酸化後外観観察写真



X-ray diffraction patterns of the oxide phases. Figs. 2a to 2d are corresponding to the layers in Figs. 1a to 1d, respectively.



Lattice parameter vs. Pu concentration for M_4O_9 in equilibrium with M_3O_{8-y} and air oxidation of oxides containing >50% Pu. Oxygen/metal ratios given and mole per cent oxygen in brackets.

(a)

(b)

図3.12 UO_2-U_4O_9-U_3O_{8-z}のX線回折パターン(a)及びM_4O_9の格子定数(b)

300℃, 3h

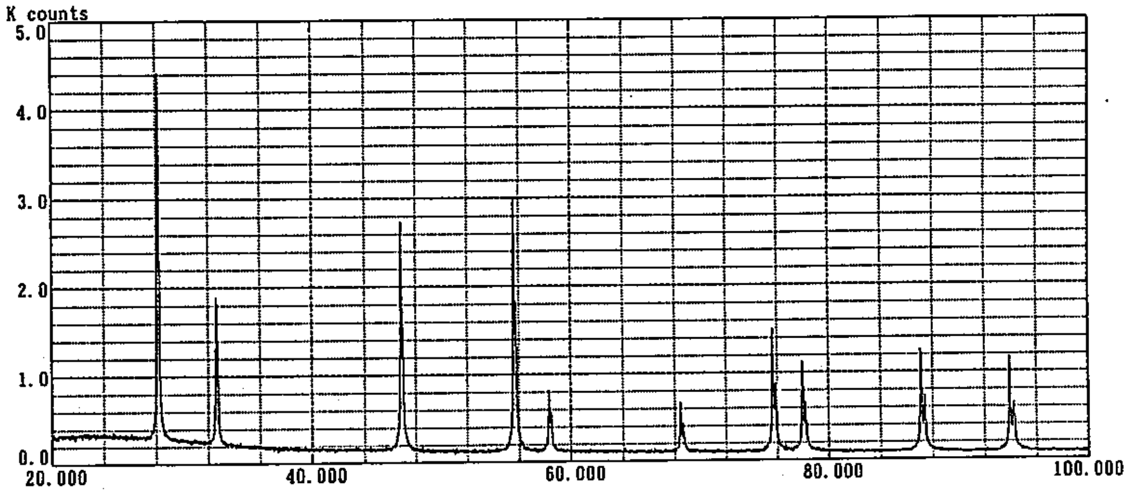
320℃, 3h

350℃, 3h

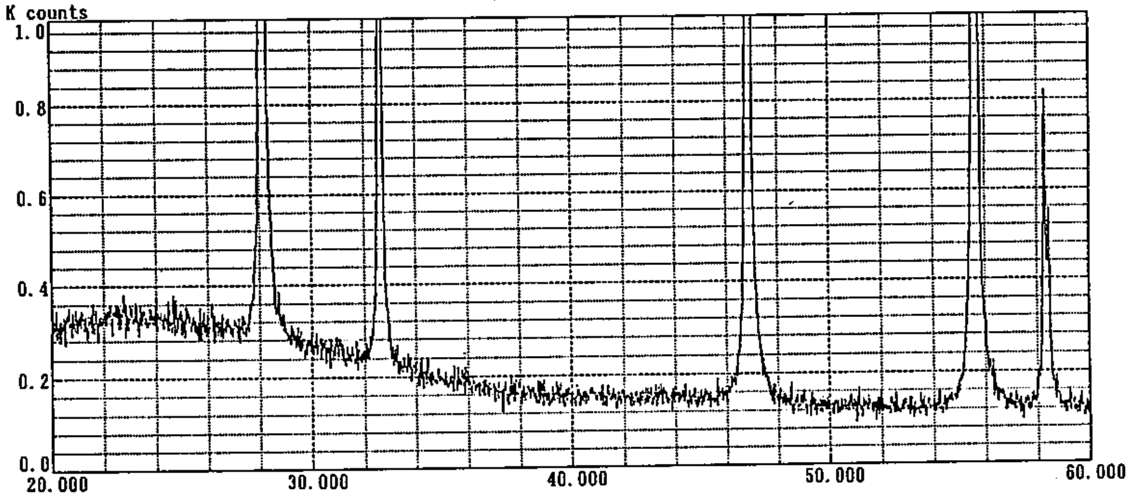
図3.13　外観観察写真

定 性 分 析（データ）

測 定 条 件		データ 処 理
ｻﾝﾌﾟﾙ名 ： 5.8%-250	発散ｽﾘｯﾄ ： 2°	波長 ： 1.54056 Å
ﾌｧｲﾙ名 ： (20-100)	散乱ｽﾘｯﾄ ： 2°	平滑化点数 ：
ｺﾒﾝﾄ ： 標準測定	受光ｽﾘｯﾄ ： 0.15 mm	ﾊﾞｯｸｸﾞﾗﾝﾄﾞ除去:
管球 ： Cu	ｱﾀｯﾁﾒﾝﾄ ： 標準試料ﾎﾙﾀﾞｰ	Kα2除去 ：
管電圧 ： 40 KV	回転速度 ：	系統誤差補正 ：
管電流 ： 40 mA	ﾓﾉｸﾛﾒｰﾀｰ ： 使用	
ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ ： 広角ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ	受光ｽﾘｯﾄ ： 0.45 mm	
ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ幅： 0.020°	測定者 ： N.OONUMA	
走査速度 ： 1.000° /min	測定日 ： 95-01-06	



MO_{2+x} 単相

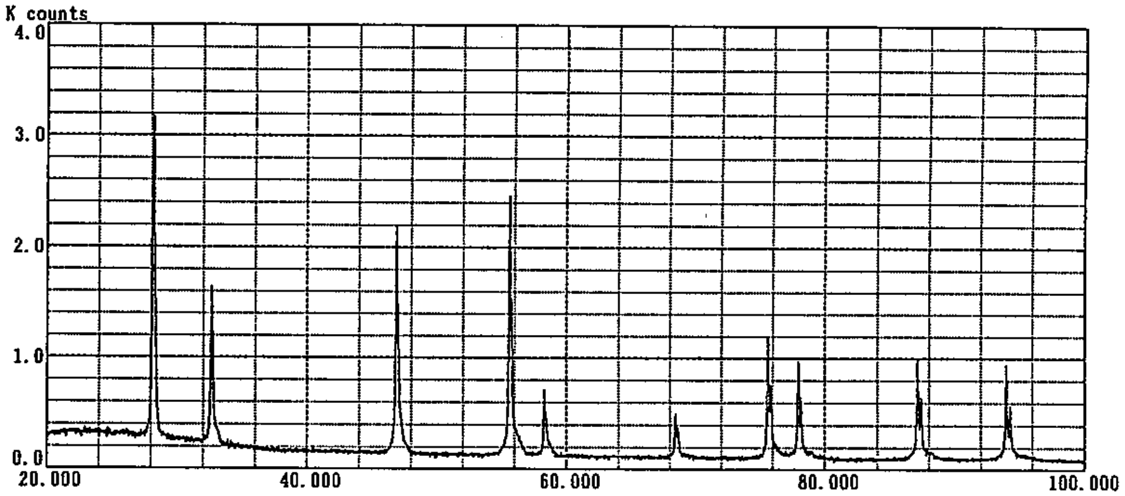


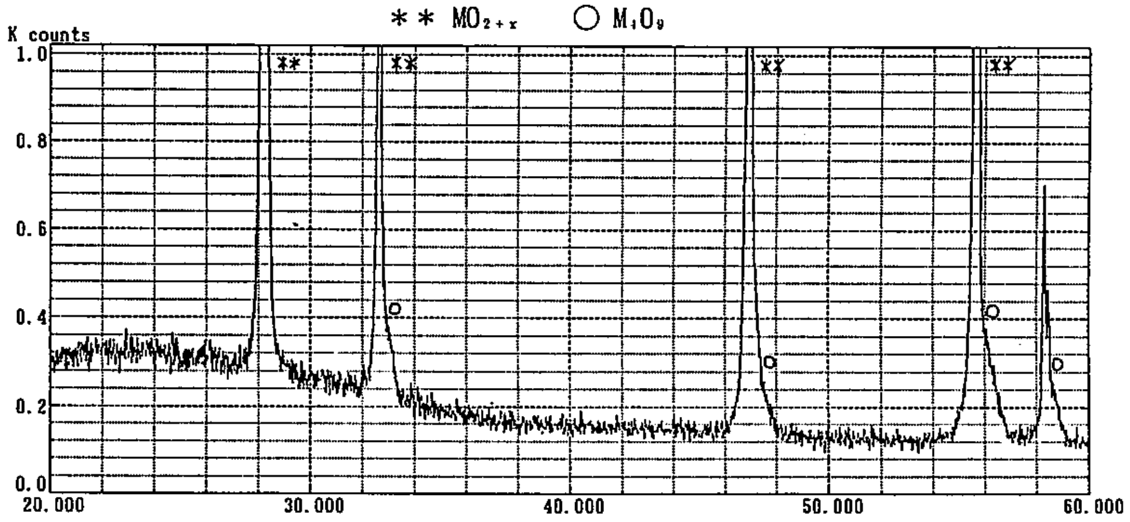
95-01-10 15:57:33 Page : 1

図3.14 X線回折結果（250℃、3 h）

定　性　分　析（データ）

測　定　条　件		データ　処　理
ｻﾝﾌﾟﾙ名　：5.8%-300	発散ｽﾘｯﾄ：2°	波長　　：1.54056 A
ﾌｧｲﾙ名　：(20-100)	散乱ｽﾘｯﾄ：2°	平滑化点数　：
ｺﾒﾝﾄ　：標準測定	受光ｽﾘｯﾄ：0.15 mm	ﾊﾞｯｸｸﾞﾗﾝﾄﾞ除去：
管球　：Cu	ｱﾀｯﾁﾒﾝﾄ　：標準試料ﾎﾙﾀﾞｰ	Kα2除去　：
管電圧　：40 KV	回転速度：	系統誤差補正：
管電流　：40 mA	ﾓﾉｸﾛﾒｰﾀｰ：使用	
ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ　：広角ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ	受光ｽﾘｯﾄ：0.45 mm	
ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ幅：　0.020°	測定者　：N.OONUMA	
走査速度：　1.000° /min	測定日　：94-12-21	



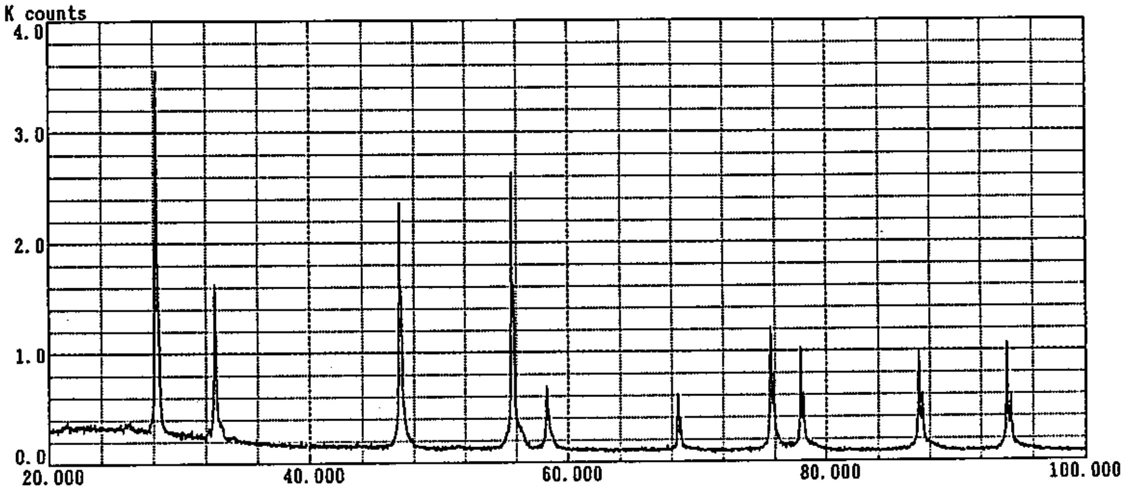


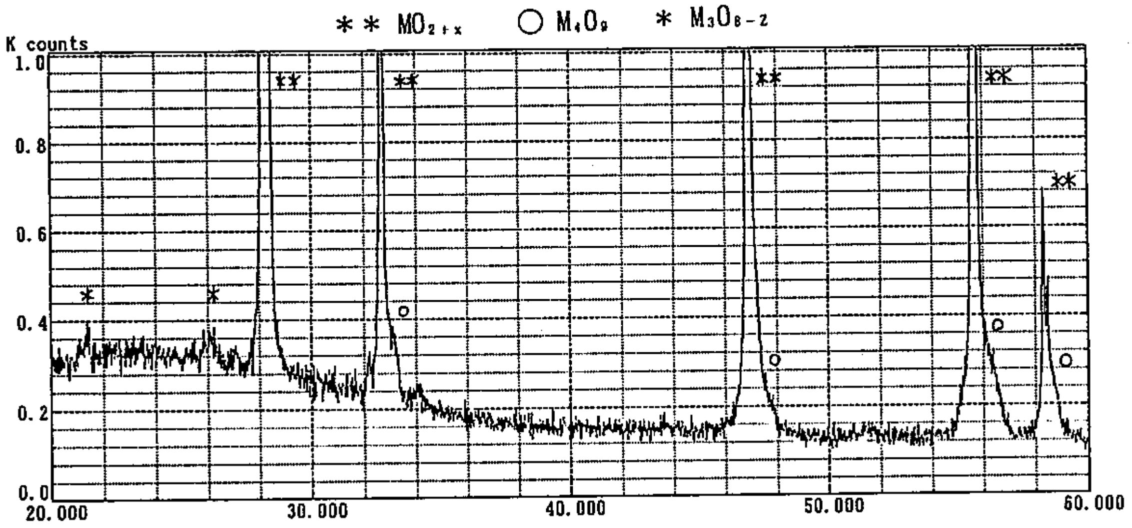
95-01-10 15:59:18　Page :　1

図3.15　X線回折結果（300℃、3 h）

定 性 分 析（データ）

測　定　条　件		データ　処　理
ｻﾝﾌﾟﾙ名　：5.8%-320-K	発散ｽﾘｯﾄ　：2°	波長　：　1.54056 Å
ﾌｧｲﾙ名　：(20-100)	散乱ｽﾘｯﾄ　：2°	平滑化点数　：
ｺﾒﾝﾄ　：標準測定	受光ｽﾘｯﾄ　：0.15 mm	ﾊﾞｯｸｸﾞﾗﾝﾄﾞ除去：
管球　：Cu	ｱﾀｯﾁﾒﾝﾄ　：標準試料ﾎﾙﾀﾞｰ	Kα2除去　：
管電圧　：　40 KV	回転速度　：	系統誤差補正　：
管電流　：　40 mA	ﾓﾉｸﾛﾒｰﾀｰ　：使用	
ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ　：広角ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ	受光ｽﾘｯﾄ　：0.45 mm	
ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ幅：　0.020°	測定者　：N.OONUMA	
走査速度：　1.000° /min	測定日　：94-12-26	



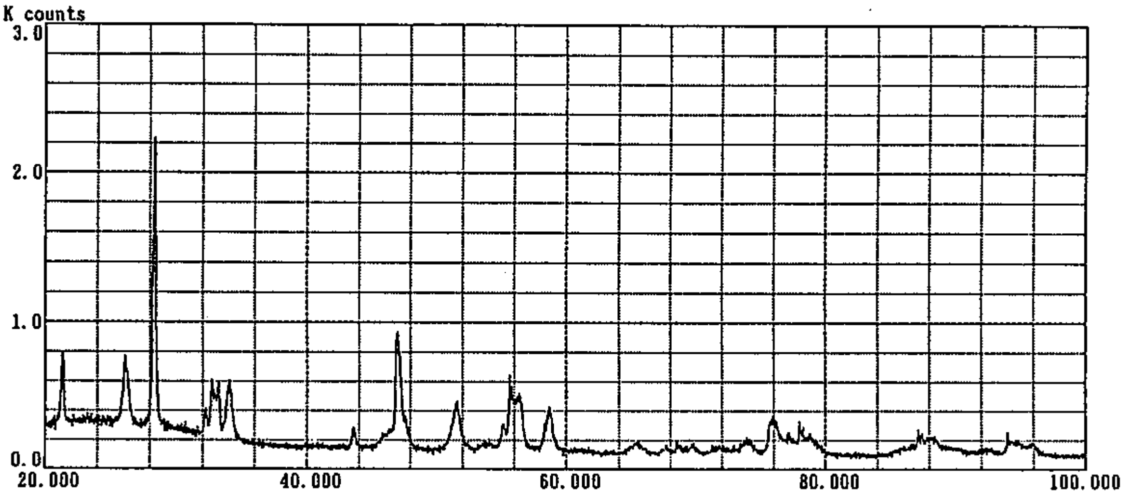


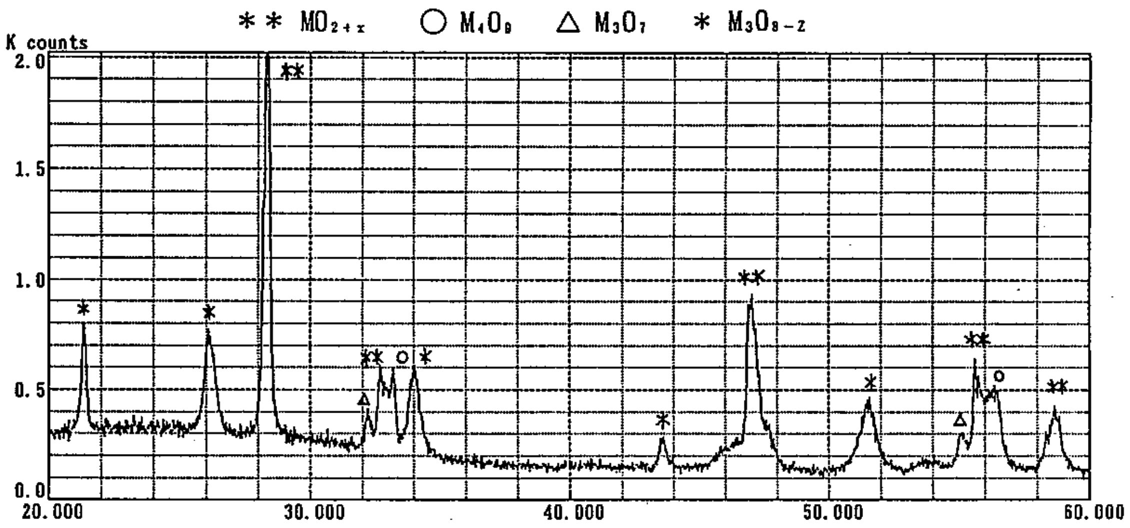
94-12-27 15:00:29　Page :　1

図3.16　X線回折結果（320℃、3 h、塊状）

定 性 分 析（データ）

測定条件		データ処理
ｻﾝﾌﾟﾙ名　：5.8%-320-F	発散ｽﾘｯﾄ：2°	波長　：1.54056 Å
ﾌｧｲﾙ名　：(20-100)	散乱ｽﾘｯﾄ：2°	平滑化点数　：
ｺﾒﾝﾄ　：標準測定	受光ｽﾘｯﾄ：0.15 mm	ﾊﾞｯｸｸﾞﾗﾝﾄﾞ除去：
管球　：Cu	ｱﾀｯﾁﾒﾝﾄ　：標準試料ﾎﾙﾀﾞｰ	Kα2除去　：
管電圧　：40 KV	回転速度：	系統誤差補正：
管電流　：40 mA	ﾓﾉｸﾛﾒｰﾀｰ：使用	
ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ　：広角ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ	受光ｽﾘｯﾄ：0.45 mm	
ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ幅：0.020°	測定者　：N.OONUMA	
走査速度：1.000° /min	測定日　：94-12-27	



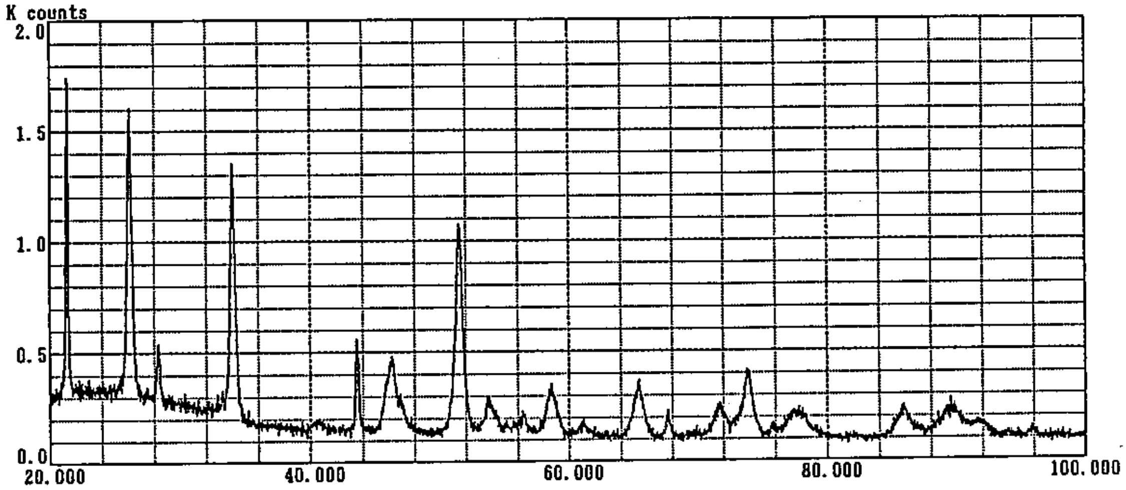


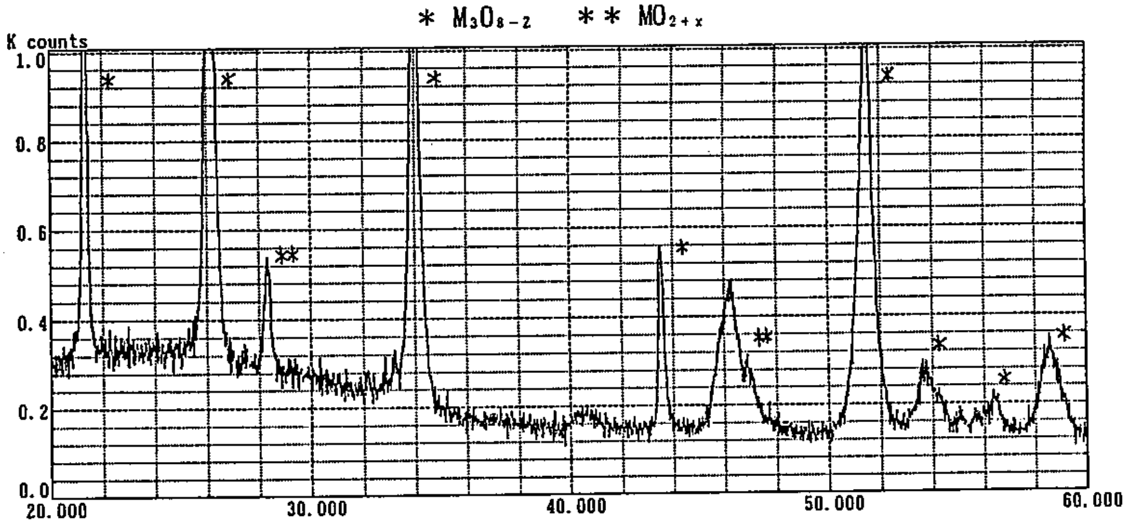
94-12-27 13:31:17 Page : 1

図3.17　X線回折結果（320℃、3 h、粉末）

定 性 分 析（データ）

測定条件		データ処理
ｻﾝﾌﾟﾙ名 ： 5.8%-350-2	発散ｽﾘｯﾄ ： 2°	波長 ： 1.54056 A
ﾌｧｲﾙ名 ： (20-100)	散乱ｽﾘｯﾄ ： 2°	平滑化点数 ：
ｺﾒﾝﾄ ： 標準測定	受光ｽﾘｯﾄ ： 0.15 mm	ﾊﾞｯｸｸﾞﾗﾝﾄﾞ除去:
管球 ： Cu	ｱﾀｯﾁﾒﾝﾄ ： 標準試料ﾎﾙﾀﾞｰ	Kα2除去 ：
管電圧 ： 40 KV	回転速度 ：	系統誤差補正 ：
管電流 ： 40 mA	ﾓﾉｸﾛﾒｰﾀｰ ： 使用	
ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ ： 広角ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ	受光ｽﾘｯﾄ ： 0.45 mm	
ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ幅: 0.020°	測定者 ： N.OONUMA	
走査速度 ： 1.000° /min	測定日 ： 94-12-27	



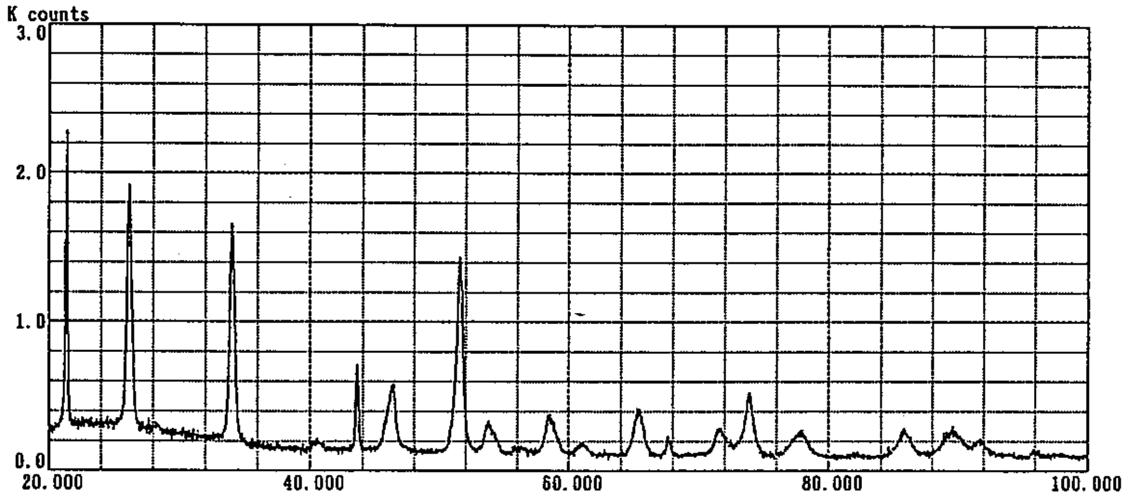


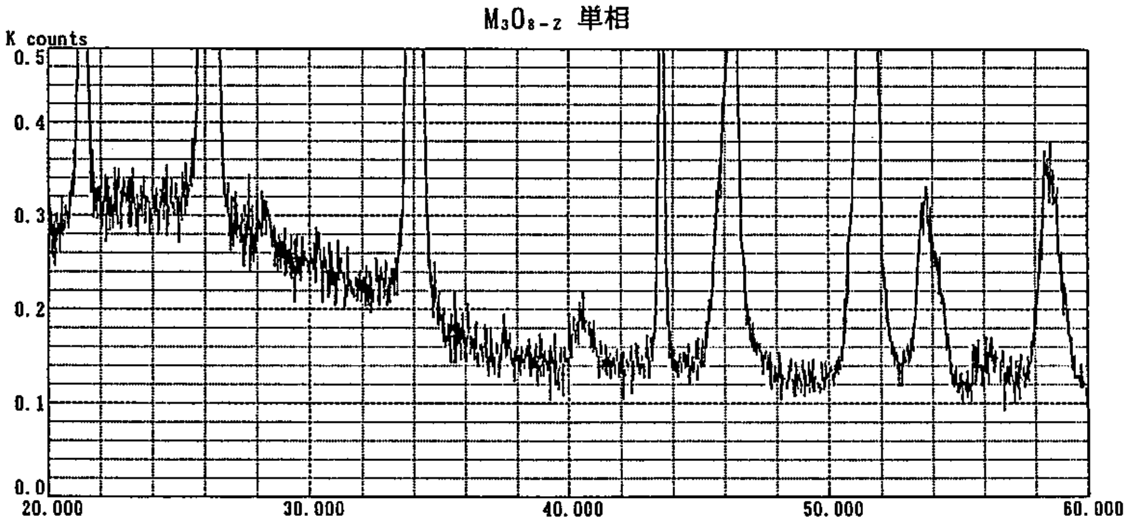
94-12-27 15:06:56 Page : 1

図3.18 X線回折結果（350℃、3ｈ）

定 性 分 析（データ）

測 定 条 件		データ 処 理
ｻﾝﾌﾟﾙ名　：5.8%-400	発散ｽﾘｯﾄ：2°	波長　：1.54056 Å
ﾌｧｲﾙ名　：(20-100)	散乱ｽﾘｯﾄ：2°	平滑化点数　：
ｺﾒﾝﾄ　：標準測定	受光ｽﾘｯﾄ：0.15 mm	ﾊﾞｯｸｸﾞﾗﾝﾄﾞ除去：
管球　：Cu	ｱﾀｯﾁﾒﾝﾄ　：標準試料ﾎﾙﾀﾞｰ	Kα2除去　：
管電圧　：40 KV	回転速度：	系統誤差補正：
管電流　：40 mA	ﾓﾉｸﾛﾒｰﾀｰ：使用	
ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ　：広角ｺﾞﾆｵﾒｰﾀ	受光ｽﾘｯﾄ：0.45 mm	
ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ幅：0.020°	測定者　：N.OONUMA	
走査速度：1.000° /min	測定日　：95-01-06	

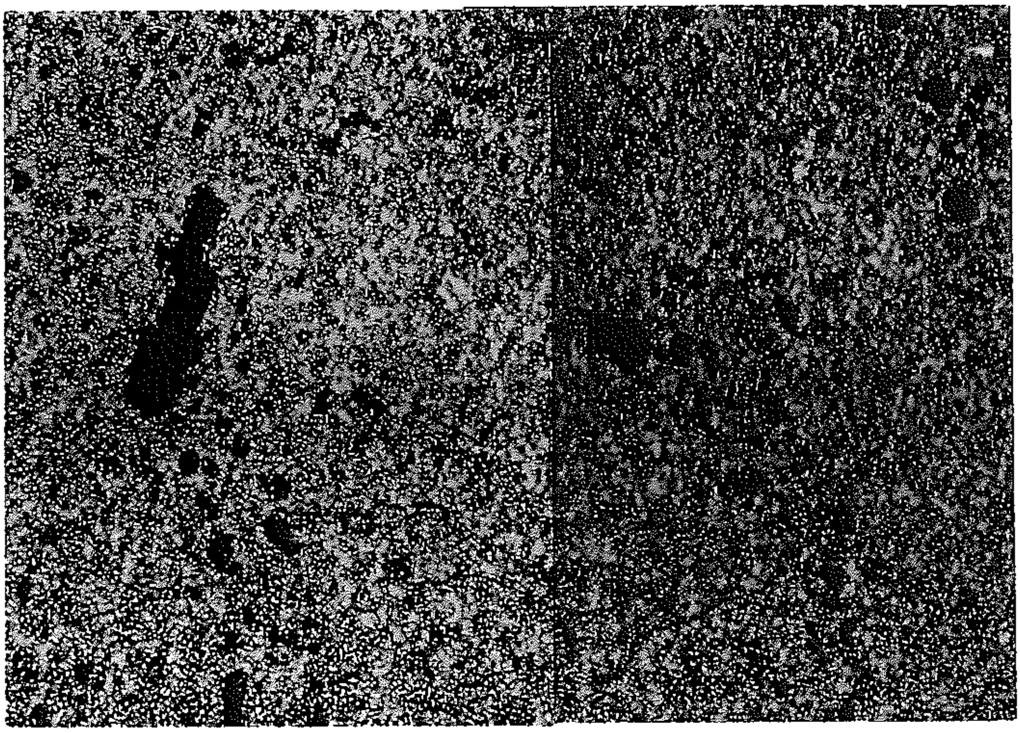




95-01-10 15:58:25 Page : 1

図3.19 X線回折結果（400℃、3 h）

As Etched



MICRO　　30 μm

図3.20　金相観察結果（250℃、3 h）

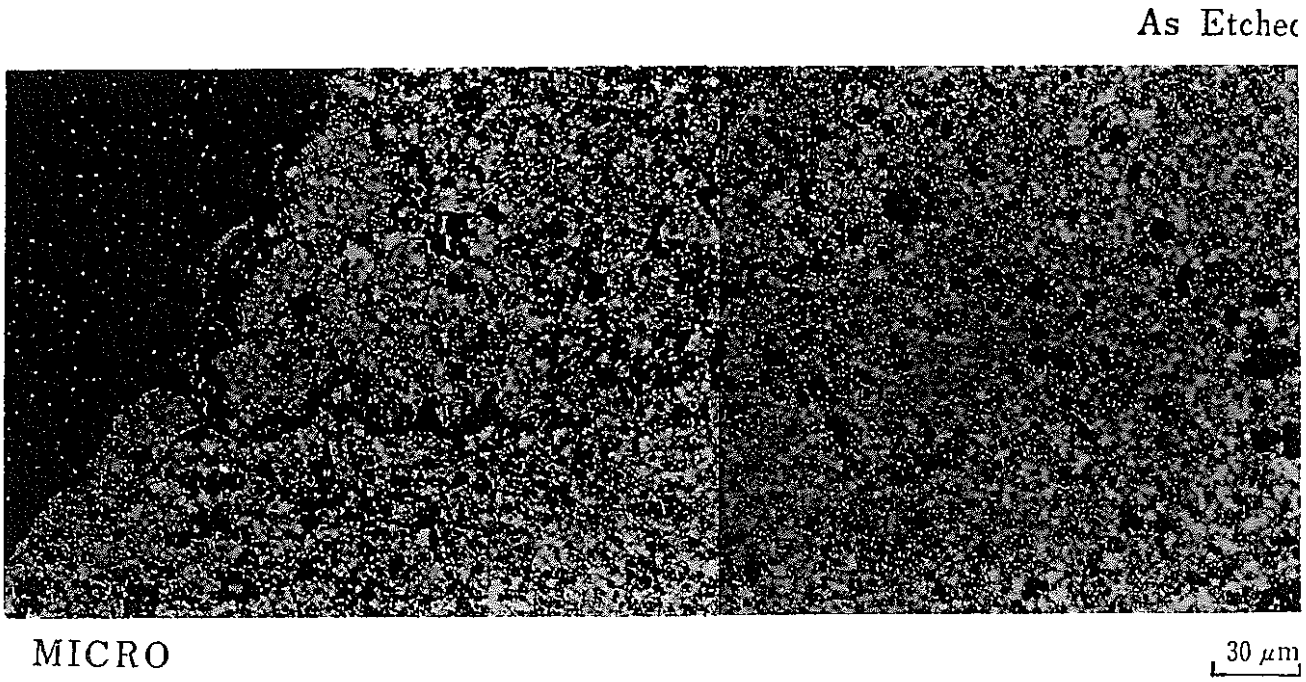
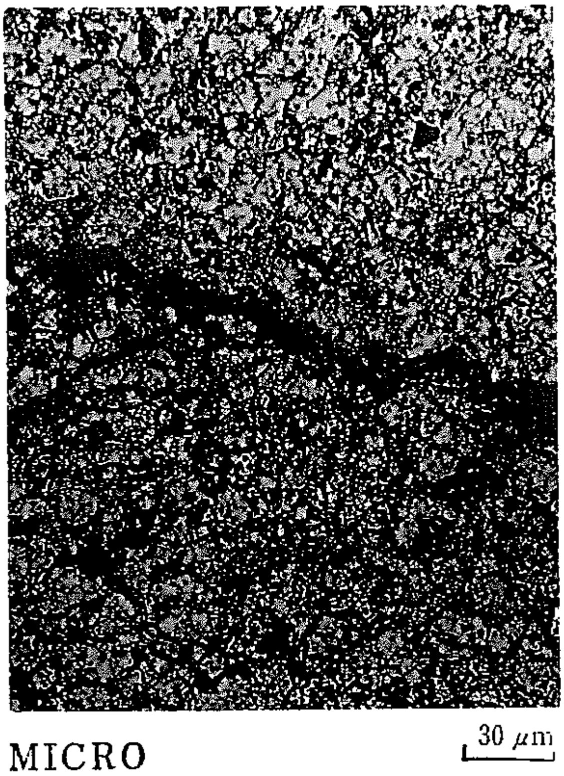


図3.21　金相観察結果（300℃、3 h）

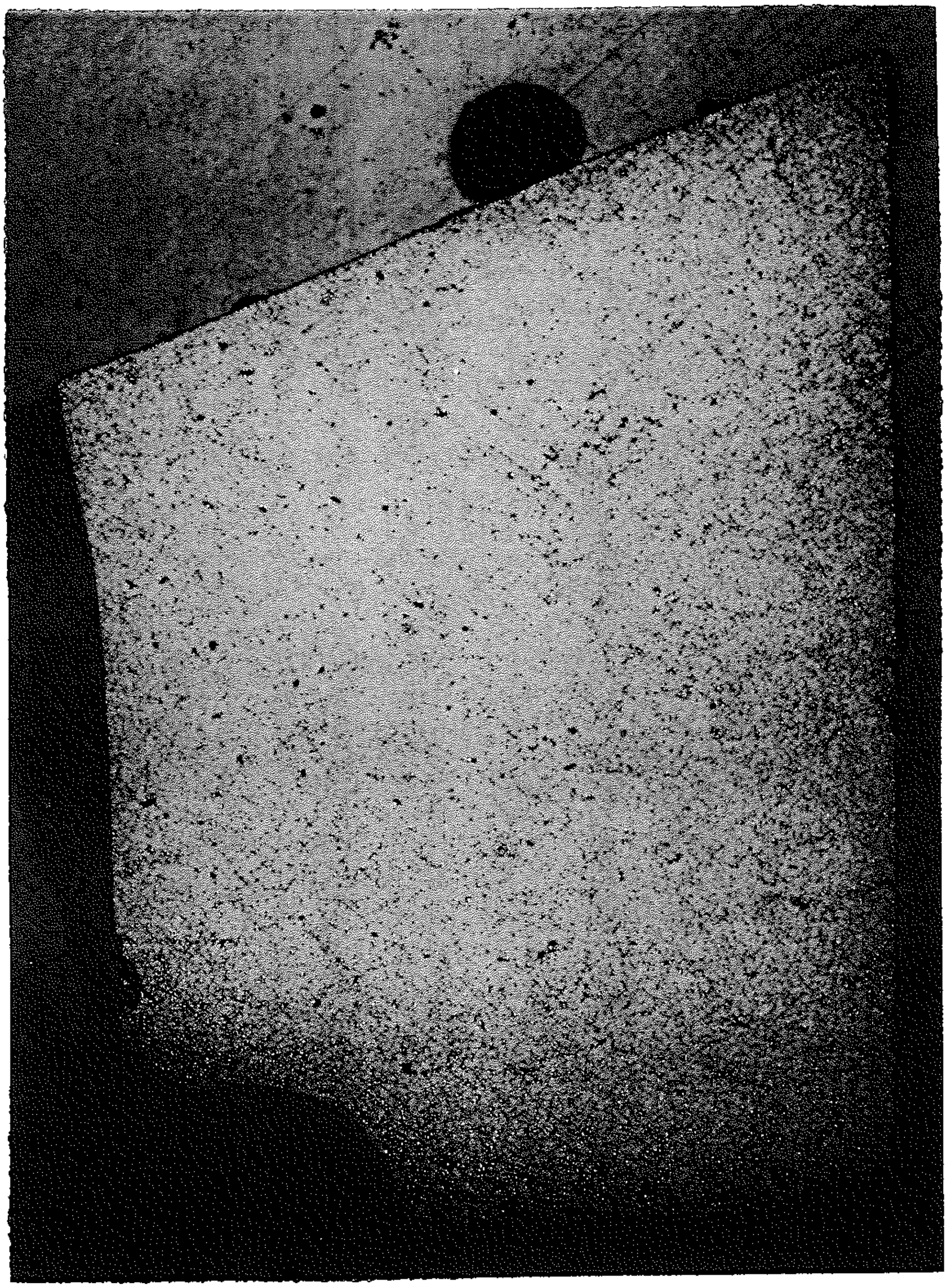
As Etched



MICRO

図3.22　金相観察結果（320℃、３ｈ）

As Polished

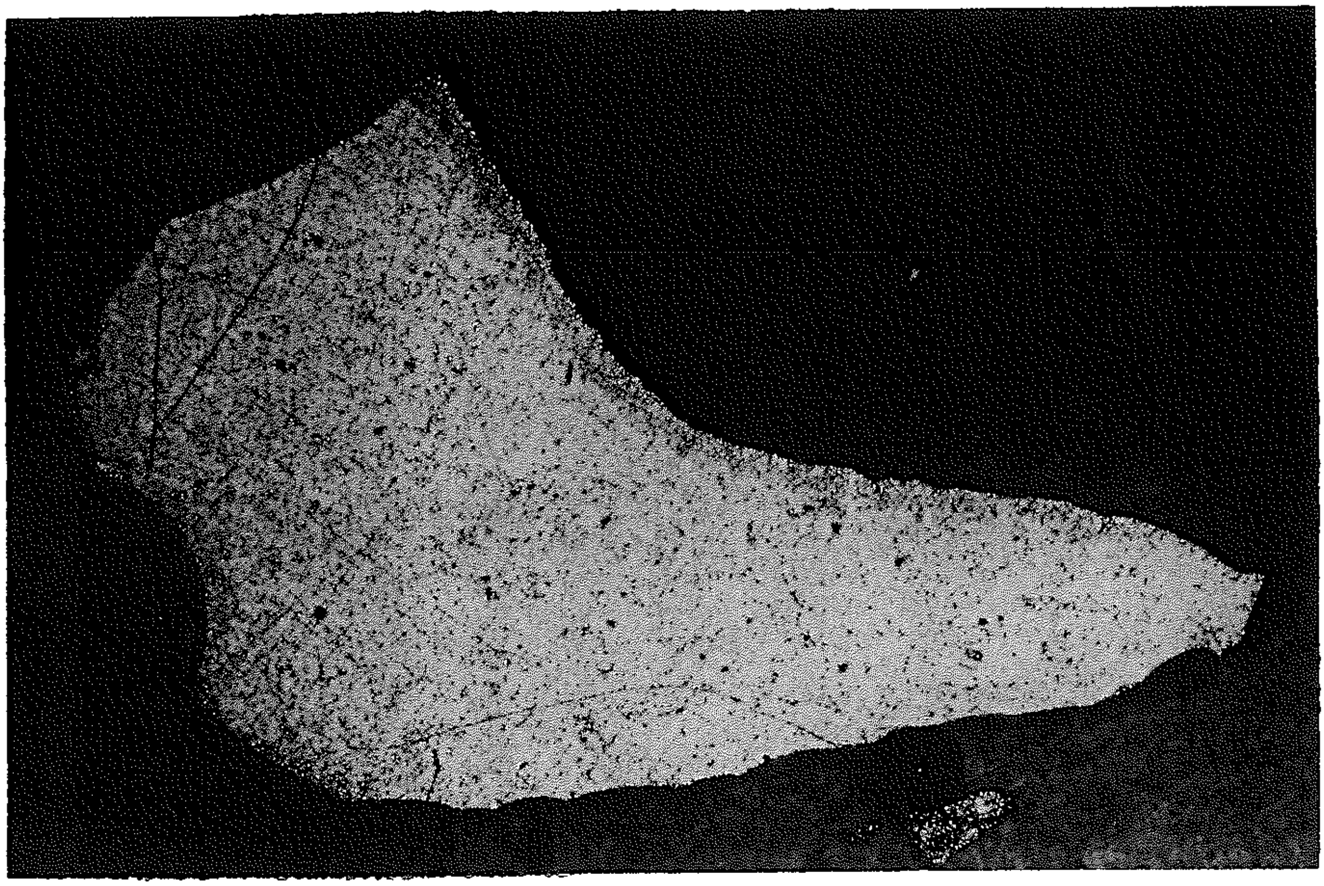


MACRO

500 μm

図3.23　金相観察結果（250℃、３ｈ）

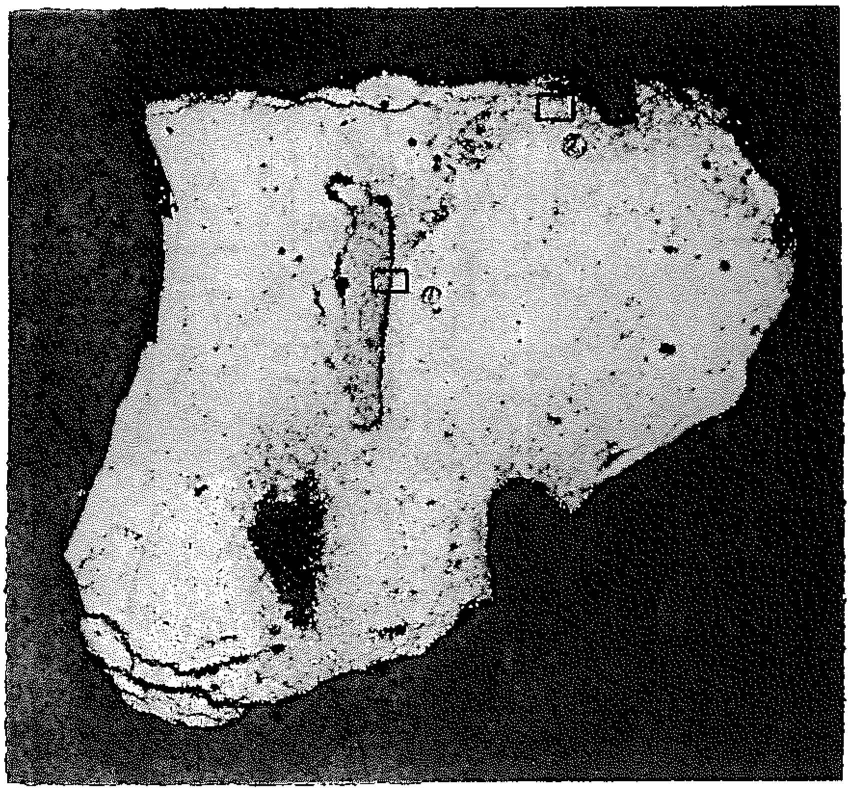
As Polished



MACRO

図3.24　金相観察結果（300℃、3 h）

As Polished



MACRO

500 μm

図3.25　金相観察結果（320℃、3 h）

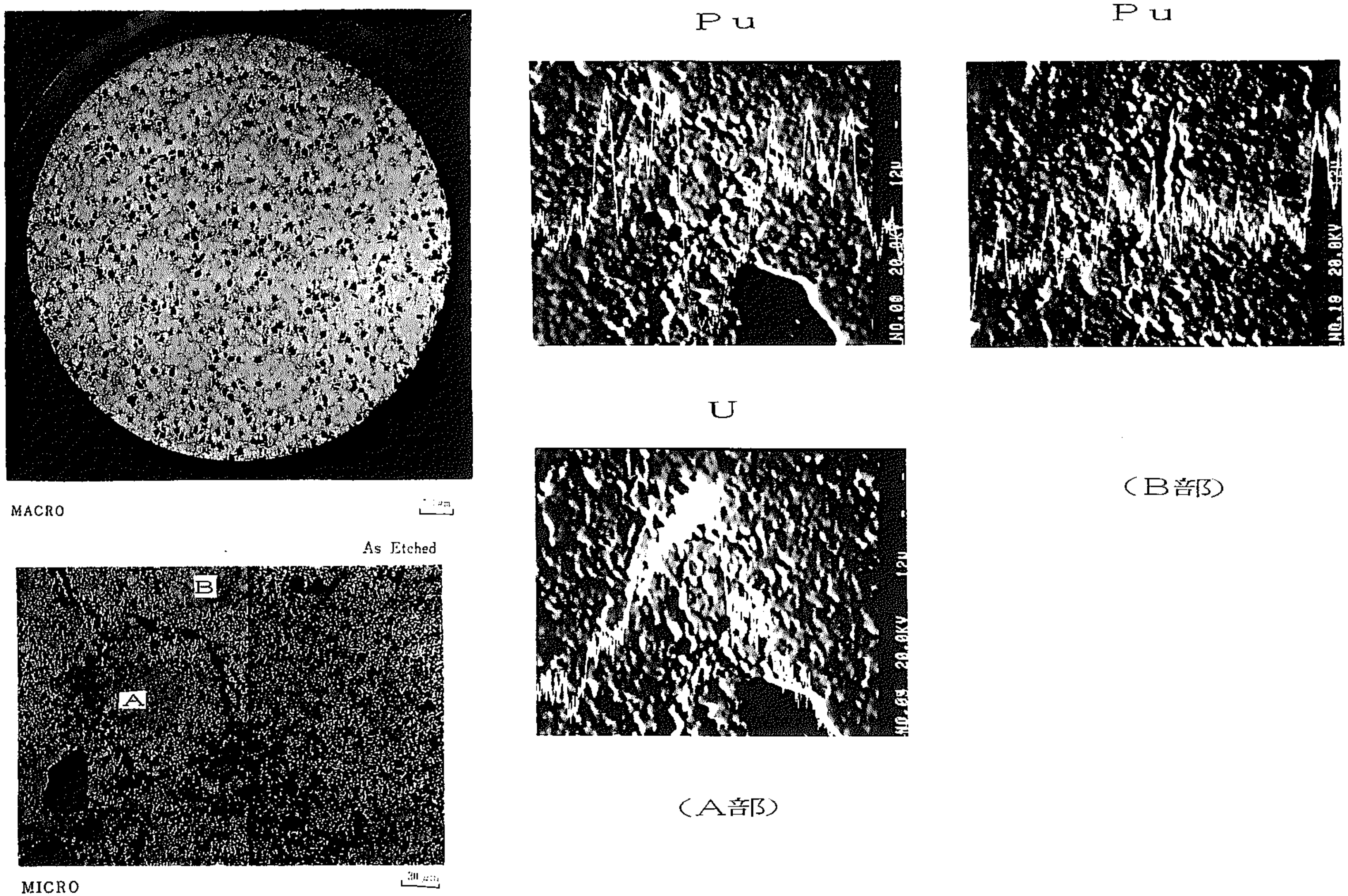


図3.26　ＥＰＭＡによるライン分析結果（CM-25-15　350℃　３ｈ酸化）