



Title	二酸化ウランの酸化速度論について
Author(s)	大橋, 弘士; Ohashi, Hiroshi; 林, 秀行 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 134, 49-57
Issue Date	1987-01-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42020
Type	departmental bulletin paper
File Information	134_49-58.pdf



二酸化ウランの酸化速度論について

大橋 弘士 林 秀行* 鍋島 正宏** 諸住 高

(昭和61年9月30日受理)

Oxidation Kinetics of Uranium Dioxide

Hiroshi OHASHI, Hideyuki HAYASHI, Masahiro NABESHIMA
and Takashi MOROZUMI

(Received September 30, 1986)

Abstract

Oxidation rates of three kinds of UO_2 of different particle sizes were thermogravimetrically measured as functions of temperature and oxygen pressure. The weight gain-time curves varied markedly with particle size. The UO_2 microspheres for HTGR oxidized in a single stage from UO_2 to U_3O_8 , while the UO_2 powder oxidized in two distinct stages from UO_2 to U_3O_7 and then to U_3O_8 . The behavior of the crushed UO_2 microspheres was intermediate to the above two extremes, and the weight gain-time curves had plateaux at compositions below U_3O_7 . The phenomena were attributed to the delay of the oxidation from U_3O_7 to U_3O_8 . For the powder, the oxidation to U_3O_8 started after UO_2 completely converted to U_3O_7 . For the microspheres, the oxidation of UO_2 proceeds inwards from the surface of the spheres with UO_2 - U_3O_7 and U_3O_7 - U_3O_8 interfaces. Because of the nearly equal linear rates of advancement of these two interfaces, the thermogravimetric oxidation curves show as one stage, as if oxidation directly proceeds from UO_2 to U_3O_8 . The steady state thickness of the U_3O_7 layer between UO_2 and U_3O_8 was estimated to be 1-2 μm . Further, α - U_3O_7 , β - U_3O_7 and β' - U_3O_7 were identified as intermediate oxidation products, and it was concluded that the relative fraction of these products controls the second stage of the oxidation from U_3O_7 to U_3O_8 .

1. 緒 言

UO_2 の酸化反応は、使用済核燃料の乾式長期貯蔵と関連して、最近改めて注目されている^{1)~4)}。 UO_2 の過度の酸化による U_3O_8 化に基づく体積膨張のため、被覆管の破損をもたらすおそれがあり、その防止策確立の基礎資料として、 UO_2 の酸化反応に関する速度論的データが要求されている。

この反応は従来から U_3O_7 にいたる第1の反応と、続いて U_3O_8 にいたる第2の反応から構成されていることが知られている^{5)~11)}。反応温度が473 K以下の場合には、反応は U_3O_7 において止まり、試料の体積変化は殆んどないが、523 Kを超えると続いて U_3O_8 まで進み、顕著な体積膨張が起こるとされている。 U_4O_9 を経て U_3O_8 にいたる2段階で酸化が進行すると主張する例¹²⁾も報告

原子炉材料科学講座

*現在動力炉核燃料開発事業団

**現在住友金属鉱山株式会社

されている。

著者らは、さきに、粉末 UO_2 の酸化速度測定を行ったが、その場合には、上述の二つの反応は明らかに分離されて測定された⁹⁾。しかし、他の研究者の中には、2段階の酸化速度曲線(酸化量たい時間の関係曲線)は観測されず、 UO_2 から1段階で U_3O_8 に進むと主張する者もある¹³⁾¹⁴⁾。Boase ら¹⁾ および Scott ら⁷⁾ は、反応が1段階で起こるか2段階に分かれるかは、試料の比表面積によるものと提案したが、その理由は明らかにされていない。

そこで、著者らは高温ガス炉用の球状 UO_2 燃料粒子と、これを破碎した試料についての酸化速度測定を行い、既報⁹⁾ の粉末試料による測定結果と比較し、酸化速度論に対する粒子の寸法効果を検討することとした。また、第1段階から第2段階にいたる反応履歴が、後段の反応速度に著しく影響することが知られているので⁹⁾、この現象と関係が深いと思われる、中間状態の反応生成物の形態を X 線回折などの方法によって、併せて検討してみた。

2. 実験方法

2.1 試料

比表面積の異なる3種類の試料について測定結果を比較した。

a) UO_2 粒子燃料：2種類の高温ガス炉用の粒子燃料 MS-300 および MS-600 を使用した。これらはゾルゲル法によって減損ウランから製造したもので、国産のものを試供品として提供を受けたものである。これらの試料の公称寸法は、直径で、それぞれ 293.7 および 585.4 μm 、密度は 10.78 および 10.46 g/cm^3 、真球度はともに 1.008、O/U 比は 2.017 および 2.05、比表面積は 2×10^{-3} および $5 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{g}$ である。公称の不純物は U_3O_8 基準で Si; 2000 ppm 以上, Ca; 200 ppm, Mg; 50 ppm, Fe; 40 ppm, Zn; 20 ppm, Mo; 10 ppm, Al; 10 ppm 以下, Cr; 5 ppm, Ni; 5 ppm 以下, Cu; 4 ppm, Mn; 2 ppm 以下, V; 2 ppm 以下, Sn; 1 ppm 以下, Pb; 1 ppm 以下, Cd; 0.4 ppm 以下, B; 0.4 ppm 以下となっている。

b) 破碎した粒子燃料：MS-300 をメノウ乳鉢中で軽く破碎し、10~20 μm とした。X 線回折により、回折ピークの半値幅を拡大する程の微粉末を含まないことを確認した。

c) 粉末試料：市販の UO_2 粉末の受領試料を使用した。保管中に超化学量論組成になっており、著者らの熱天秤による酸化測定の結果によれば $\text{UO}_{2.08}$ の組成に相当することが確認された。BET 表面積は 1.48 m^2/g であり、球状を仮定すれば、平均半径は 0.2 μm に相当する。

2.2 測定装置と操作

既報⁹⁾ に詳細を述べた Gulbransen 型の熱天秤を使用した。その概略と、本研究において特に留意した点について述べる。感度は 5.296 $\mu\text{g}/\text{div}$ であり、試料は反応管の外部においた電熱コイルにより加熱し、電子制御器とアルメルクロメル熱電対によって温度を制御した。測定中の酸素消費反応による気圧低下が過大にならないよう、反応管内の有効体積を適当に選定してある。例えば、高酸素圧下の測定の場合には $3 \times 10^{-3} \text{m}^3$ としたが、低圧の場合には 7 ないし $11 \times 10^{-3} \text{m}^3$ とした。200 mg 前後の試料を精秤して石英バスケットに収容し、石英ワイヤによって熱天秤の一方の腕の先端につり下げた。 $1.3 \times 10^{-7} \text{MPa}$ 以下の真空下で 20 min にわたって 373 K に加熱して、試料が恒量に達したことを確認してから、一度室温に戻して所定圧の酸素を充たした。10 K/min の一定速度で温度上昇させ、所定の温度に達したところで以後これを保つという温度制御を行った。必要に応じて浮力補正を行った。

測定前後に走査電子顕微鏡によって試料表面を観察した。また、酸化生成物を X 線回折によって同定した。

3. 実験結果と考察

3.1 酸化速度の測定結果

3.1.1 粒子燃料の酸化速度曲線

MS-300 粒子燃料の 2×10^{-2} MPa 酸素中、温度 573~708 K における酸化曲線の測定結果を Fig. 1 に示す。初期に誘導期間のような低速の反応期が存在するが、反応開始以後は時間とともに試料の重量は単調に増大し、最終的には U_3O_8 に相当する定常値まで 1 段階で進行する。この反応挙動は焼結試料に対する Peakallら¹³⁾および Scottら⁷⁾の測定結果と類似しているが、後述の粒末試料に対するものとはかなり異なっている。

温度上昇とともに反応速度は増大し、例えば、708 K においては約 100 min でほとんど完全に U_3O_8 まで酸化するが、523 K においては 50 h 経過しても僅か 3% 程度の重量増加に止まった。

酸素圧の影響は、Fig. 2 に示すように、酸化の初期から顕著である。

MS-600 試料についても、ほとんど同様の傾向の酸化速度曲線が得られ、1 段階特性は粒子燃料共通の性質であると確認された。

3.1.2 破碎粒子燃料の酸化速度曲線

粒子燃料を破碎して得た試料の酸化速度曲線を Fig. 3 に示す。破碎前の試料とは異なり、曲線は明らかに 2 段に分かれている。両段階の中間のプラトー部の重量増加から O/U 比を計算するとほぼ 2.10 になり、 U_3O_7 に相当する 2.333 に比べかなり小さい値であった。

酸素圧の増加は第 2 段の酸化速

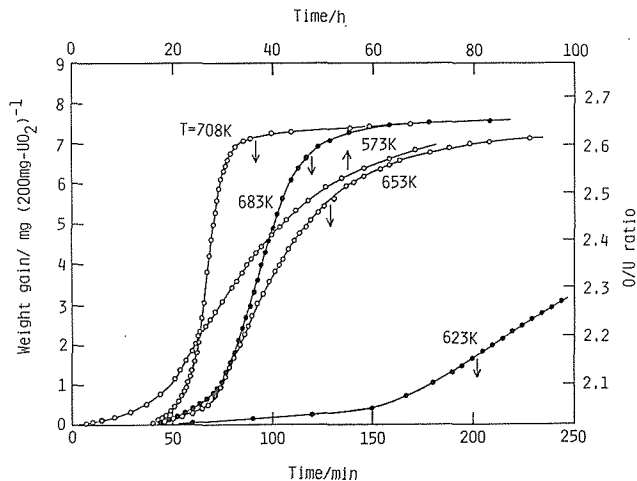


Fig. 1 Effect of temperature on the oxidation rates of UO_2 microspheres under oxygen pressure at 2×10^{-2} MPa.

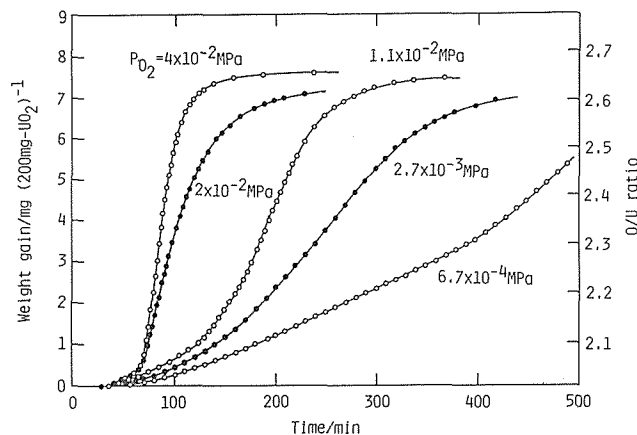


Fig. 2 Effect of oxygen pressure on the oxidation rates of UO_2 microspheres at 653 K.

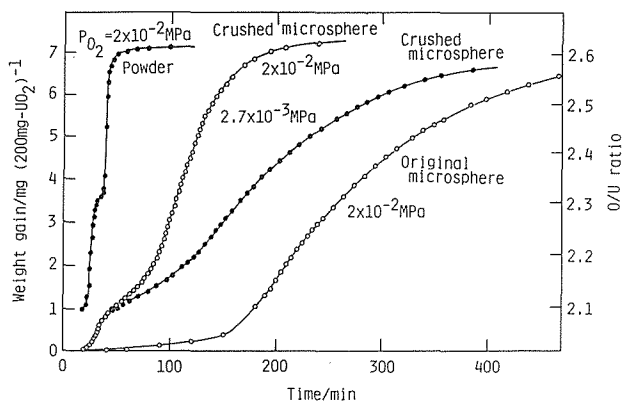


Fig. 3 Oxidation rates of powder, original, and crushed microspheres of UO_2 at 623 K.

度を増大したが、第1段の反応には促進効果はほとんど見出せなかった。

3.1.3 粉末試料の酸化速度曲線

粉末試料の酸化速度曲線の1例を、比較のため、既報⁹⁾から Fig. 3 に引用した。酸化反応は明瞭に2段に分かれ、プラトー部の重量増加は O/U 比 2.333 に相当し、U₃O₇のそれと完全に一致した。また、3種類の試料のうち最高の反応速度を示したが、これは最大の表面積を持つことと対応している。なお、第2段の反応速度が初段の反応における昇温速度に影響されることは既報⁹⁾のとおりである。

3.2 酸化反応の速度則

粉末試料の場合、第2段の反応は Johnson-Mehl 式によって表現できたが、初段の反応は低温以外では速すぎて等温下で測定できず、適当な反応式で表現できなかった。

これに対し、粒子燃料の場合には反応が比較的ゆっくりと1段階で進行するため、反応初期から等温下の速度決定が可能であった。その反応速度は

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k(t - t_0)^n \dots\dots\dots(1)$$

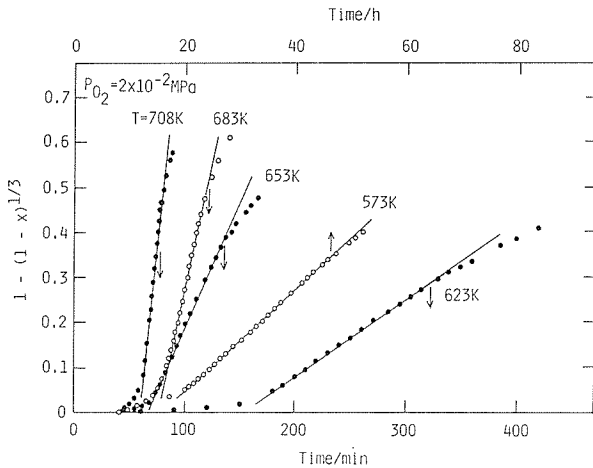


Fig. 4 Weight gain-time curves obtained from Fig. 1 with $1 - (1 - x)^{1/3} = k_t t$.

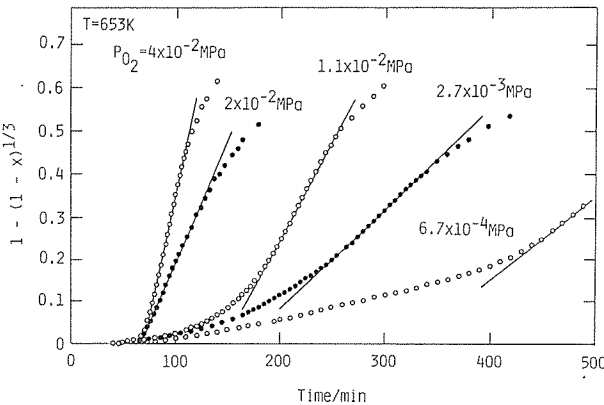


Fig. 5 Weight gain-time curves obtained from Fig. 2 with $1 - (1 - x)^{1/3} = k_t t$.

によって表された。ここで、 x は反応率、 t は時間、 t_0 は誘導期間の長さ、 k は速度定数、 n は時間指数である。この式は、反応が試料内部に向かって進行するにしたがって、有効表面積が減少することを、 $1/3$ 乗項を含む左辺の表式によって表している。右辺の時間指数は律速する反応機構によって異なり、一般に拡散律速の場合は 0.5、界面過程律速の場合は 1 となるとされている。

Fig. 4 および 5 の解析結果によれば、 x が 0.2 から 0.8 までの大部分の範囲で $n=1$ の直線則が成立しうることがわかる。このことは粒子燃料の酸化生成物が酸素移動のバリエとなるような堅牢な層を形成せず、むしろ、酸素透過の容易なルーズなものであることを示唆している。

酸化後の粒子燃料の外観を走査電子顕微鏡で観察してみたところ、酸化生成物は $10 \mu\text{m}$ 程度の微細な粒子で構成されており、その集塊の中に少数の開孔が存在する構造をとることがわかった。反応

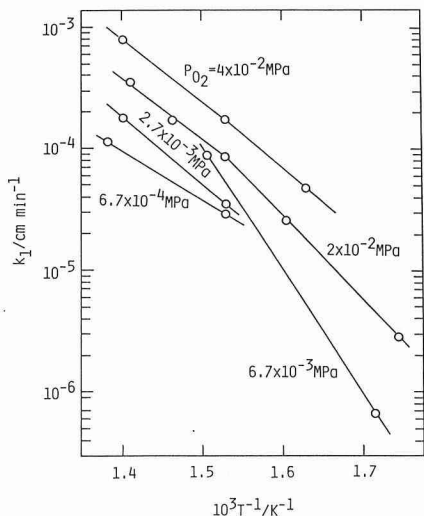


Fig. 6 Arrhenius plot of oxidation rate constants of UO_2 microspheres at various oxygen pressures.

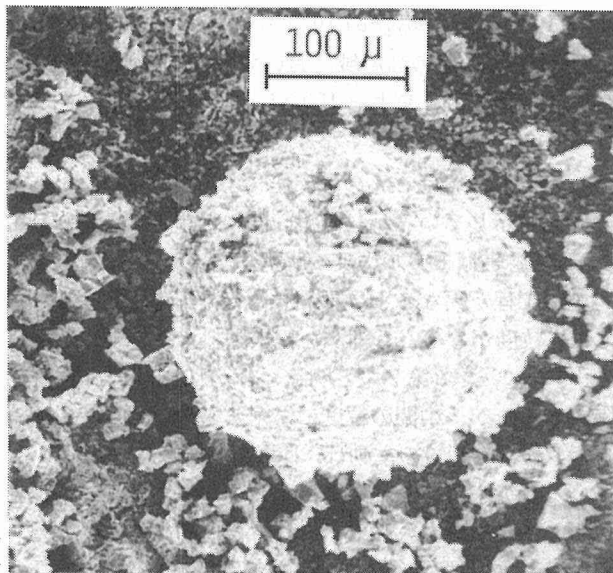


Photo 1 Scanning electron micrograph of UO_2 microsphere during oxidation.

が進むにつれて、表面はゆるく積み重なった物質に覆われた。この積み重なった物質は外見上も非常に軟かそうで、軽くこすただけで楽に剥げ落ちるように見えた (Photo 1)。 U_3O_7 から U_3O_8 に転換する時に体積膨張することが知られており、これが酸化物の粉碎の原因となることが十分考えられる。

直線則速度定数 k_1 を温度と酸素圧の関数として Fig. 6 に示した。一定圧のもとでは、速度定数 k_1 は温度上昇とともに増大する。この図ではアレニウス・プロットによって温度効果を示しているが、この直線の傾斜、言い換えれば活性化エネルギーは酸素圧の他、温度によっても変わっている。Fig. 6 から求めた活性化エネルギーの値は、Fig. 7 に示すように、653 K 以下の低温域では酸素圧が

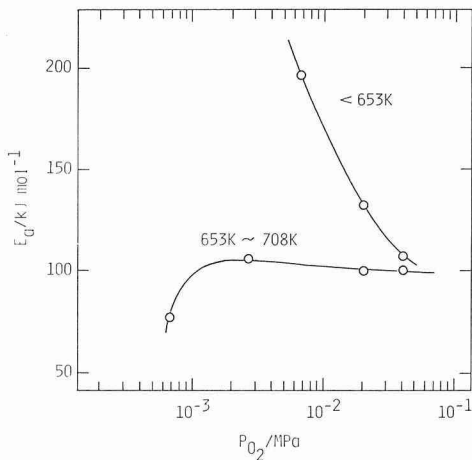


Fig. 7 Oxygen pressure vs. activation energy for oxidation of UO_2 microspheres.

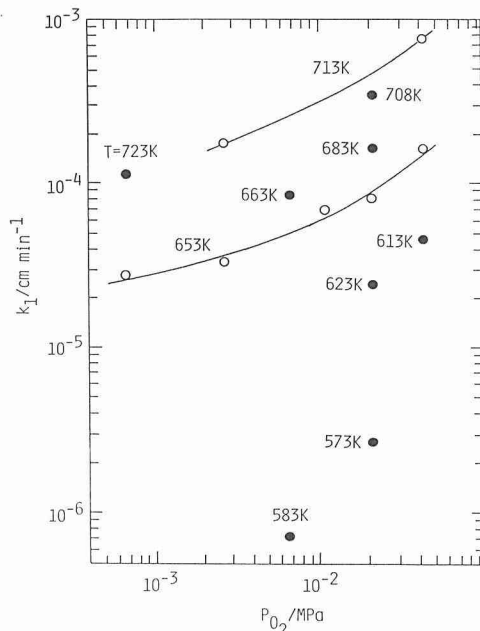


Fig. 8 Oxygen pressure vs. oxidation rate constants of UO_2 microspheres.

6.7×10^{-3} MPa の場合の 197 kJ/mol から 4.0×10^{-2} MPa の場合の 105 kJ/mol まで減少している。653~708 K の高温域においては、 1.3×10^{-3} MPa 以上の酸素圧では、活性化エネルギーの温度変化は僅少で、およそ 100 kJ/mol 前後である。しかし、 1.3×10^{-3} MPa 以下では、活性化エネルギーの値はやや小さくなる傾向にある。この変化は単純には説明しにくい。

一定温度における k_1 の酸素圧による変化 (Fig. 8) をみると、 k_1 は酸素圧の増加とともに増加する傾向を示しているが、両者の間には単純な関係は成立していない。

3.3 反応帯域モデルによる解釈

製造工程が異なる UO_2 試料にもかかわらず、反応挙動は試料の粒度によって特徴的な相違を示した。粒度がもっとも細かな粉末試料では反応は 2 段階に分かれて行われ、 U_3O_7 を生ずる第 1 段と U_3O_8 にいたる第 2 段と明瞭に分かれた。これに対し、粒度がもっとも粗い粒子燃料は全く 1 段階であったが、中間の粒度にあたる破砕燃料粒子の場合には、不完全に分かれた 2 段階の挙動を示した。これらの挙動は、Boase ら¹⁾ および Scott ら⁷⁾ の言う比表面積の差という解釈と合致している。従来は、これ以上の説明は与えられていないが、著者らは“反応帯域モデル”と称する以下の考え方を導入して、これを合理的に説明できた。この反応帯域モデルは、 U_3O_7 にいたる過程と、さらに U_3O_8 に変換する過程の間に反応の起こり易さに差があり、前者の過程に対し後者の過程がやや遅れて進行することを基礎においた考え方をとるものである。個々の試料粒子に注目すると、最初に UO_2 が U_3O_7 に変換する反応が粒子表面から内部に向かって進行する。その結果、 UO_2 試料の表面にまず U_3O_7 の層が形成され、この層が内部に向かって成長する。次に、 U_3O_7 の層の中で U_3O_8 にいたる酸化反応が起こる。 U_3O_7 から U_3O_8 に変換する反応面(域)は、 UO_2 から U_3O_7 への反応界面に遅れてこれを追従しながら、これも表面から内部へ進行する。このため、試料粒子の半径が十分に大きければ、内部から表面に向かって $\text{UO}_2(\text{s})$ 、 $\text{U}_3\text{O}_7(\text{s})$ と $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ の 3 相が順々に並ぶことになる。中間の U_3O_7 が十分に蓄積して第 1 段と第 2 段の反応速度がバランスすると、中間の U_3O_7 層の厚さはほぼ定常に達し、時間とともにこの層が内部へ一定の速度で進入する形で、総括的には UO_2 から U_3O_8 への反応が進行する結果となる。

UO_2 と U_3O_7 とは結晶構造中の原子配列が類似し、体積膨張がないから、 U_3O_7 は UO_2 表面に密着して生成するが、 U_3O_8 に変換するとき体積膨張し、崩壊微細化する傾向がみられる。このため、 U_3O_7 - U_3O_8 界面はきちっとしたものではなく、 U_3O_8 が U_3O_7 層内部に幾分拡がった不明確な界面をつくっている可能性も考えられる。

U_3O_7 層厚ないしは U_3O_7 量が定常になった状態では、 U_3O_7 を生成する反応と、これから U_3O_8 が生成する反応が同時進行し、試料全体としては UO_2 から U_3O_8 に一気に酸化したと同じ状況になる。その条件は、試料粒子の半径が定常 U_3O_7 層厚に対し十分に大きいことである。粒子燃料が 1 段階の酸化曲線を示すのは、この条件を充たすからと結論できる。したがって、定常的な U_3O_7 層の厚さは粒子燃料の半径 150~300 μm よりもかなり小さい値を持つことが、まず、推定できる。

これに対し、粉末試料の場合には、第 1 段と第 2 段の反応は完全に分離して測定されている。これは初段の反応によって試料粒子の中央部まで完全に U_3O_7 に変換した後に、第 2 段の U_3O_8 となる反応が行われるために他ならない。したがって、定常 U_3O_7 層の厚さは粉末試料粒子の平均半径 0.2 μm より相当大きいことが結論できる。定常 U_3O_7 層の厚さは粉末試料粒子の半径と粒子燃料の半径との中間でおおよそ 1 から 10 μm 程度の範囲のいずれかのところと推定される。

破砕粒子燃料の酸化曲線のプラトーに相当する O/U 比は、この U_3O_7 層の定常厚さを推測する一つの手掛かりを与える。この O/U 比は前述のように 2.1 に等しい。 UO_2 の表面に存在する U_3O_7 層が定常厚さに達し、 U_3O_8 への変換が開始する時点で、試料内部にどれだけの UO_2 が残存するか

が、この値から求められる。試料粒子が仮に半径 R の球状であるとし、この時点での U_3O_7 層の厚さを z とすると、

$$[(R-z)/R]^3 = (2.333-y)/(2.333-2.000) \dots\dots\dots(2)$$

が得られる。ここで、 y はプラトーに相当する O/U 比で、2.333 は全体が U_3O_7 に変換した場合にプラトーが現われる時の x 値である。破砕粒子燃料の場合には、上述のように、 $y=2.10$ であるから、この値を(2)式に代入して、 $z/R=0.11$ が得られた。すなわち、定常 U_3O_7 層厚は破砕試料の粒径の約 1/10 程度にあたる事が結論された。

破砕試料の粒径の正確な決定は行わなかったが、顕微鏡による観察によれば、平均としておよそ $10\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲であった。したがって、定常 U_3O_7 層の厚さは $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度と推定された。これは Smith¹⁵⁾ の推定した $\sim 22\ \text{nm}$ および Harrison ら¹⁶⁾ がおよそ $120\ \mu\text{m}$ の粒子状 UO_2 について推定した $< 100\ \text{nm}$ に比べはるかに大きい厚さである。しかし、Smith も Harrison とも推定の根拠を全く示していない。その後、Boase ら¹⁾ は UO_2 ペレットを 498 K で 30 日間酸化した時に生成した層の厚さが $\sim 5\ \mu\text{m}$ になったと報告している。さらに Boase らが $100\ \mu\text{m}$ 以下に破砕した焼結 UO_2 粉末について得た酸化曲線を再検討してみると、そのプラトーは $UO_{2.048}$ に相当し、これに上掲の(2)式を適用すると $z < 5\ \mu\text{m}$ が得られる。また、Taylor ら¹¹⁾ はペレット状 UO_2 の酸化を X 線回折により追跡し、中間生成物の U_3O_7 層の厚さを少なくとも $3\ \mu\text{m}$ 以上と推定している。これらの研究との比較からも、著者らの $1\sim 2\ \mu\text{m}$ という U_3O_7 層の厚さは妥当なものと考えられる。

上述の反応モデルは個々の試料粒子を対象として展開したが、粉末試料をペレットとして高密度に圧縮した場合にはペレット全体が一つの粒子として、ペレット表面から内部に向かって 2 段階の反応が同時進行することになる。この場合は、従来指摘されているように、酸化曲線が 1 段のものとして観測される。要するに、試料の化学性状の差違も当然一因として上げるところであるが、それ以前に試料もしくはその粒子比表面積などの寸法効果が酸化曲線の形状を決定すると言う Boase ら¹⁾ および Scott ら⁷⁾ の主張の妥当性を支持する実験的証拠が見出されたことを強調したい。

3.4 酸化の中間過程に生成するウラン酸化物の同定

既報⁹⁾において、粉末試料による測定の結果から、第 2 段の酸化における反応速度が第 1 段の反応時における熱履歴によって著しく影響されることが示されている。その理由についてはまだ十分に明らかにされていないので、本報においては、その中間過程に生ずるウラン酸化物の同定を試みた。

従来、多くの研究者により、第 1 段の反応生成物として、 α -、 β -および β' - U_3O_7 という 3 種類の U_3O_7 が提案されており、確定された結論は得られていない。そこで、著者らは X 線回折によって中間生成物の同定を試みた。反応温度の適当な選択によって、第 1 段と第 2 段の間の反応が明確に分離できるので、粉末 UO_2 を選択した。酸化温度を変えた実験の結果を比較検討し、次のことが明らかになった。

467 K において短時間加熱した場合 (Fig. 9)、 α - U_3O_7 以外の X 線回折ピークは現れなかった。さらに、この温度に保つと、 α - U_3O_7 のピークは減衰し、替わって β' - U_3O_7 のピークが成長した。Hoekstra ら¹⁷⁾ は、この温度での反応生成物は β - U_3O_7 のみであると主張しているが、彼らの研究結果を詳細に調べてみると、 β - U_3O_7 と β' - U_3O_7 を混同しているふしが見られる。彼らは、 β - U_3O_7 とした化合物の c/a 軸長比が通常の β - U_3O_7 よりも短いことを指摘し、この化合物の近くに多く

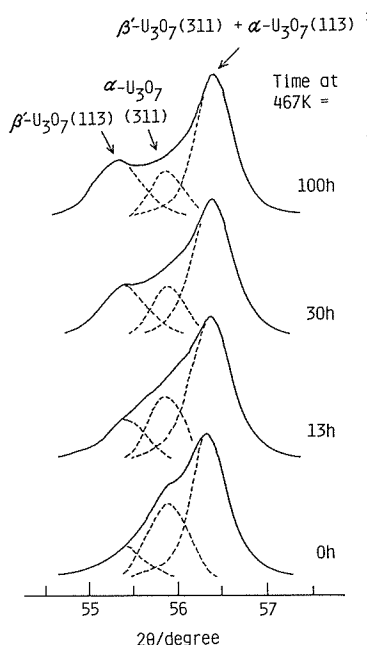


Fig. 9 Changes in X-ray diffraction patterns in tetragonal phase at 467 K.

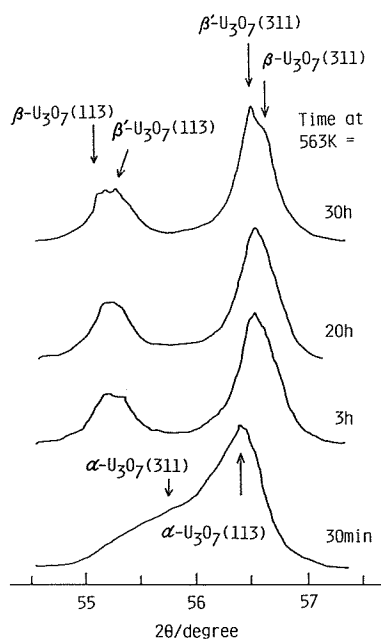


Fig. 10 Changes in X-ray diffraction patterns from U_3O_7 to start of U_3O_8 formation at 563 K.

の $\alpha-U_3O_7$ が存在して応力を生じた結果であるとした。著者らの実験によると、 $\alpha-U_3O_7$ が消滅するまで長時間の加熱を続けた後も、この“短縮された”ピークがそのまま残留しており、 $\alpha-U_3O_7$ の影響説は否定された。したがって、この化合物は $\beta-U_3O_7$ とは類似するが異なる化合物であると見るべきで、これを斎藤¹⁰⁾は $\beta'-U_3O_7$ と名付けた。

次に、467 K において 12 h 酸化後、563 K に昇温し、加熱時間による回折ピークの変化を調べてみた。Fig. 10 に測定例を示す。30 min の加熱によって酸化曲線上では O/U 比の増加が認められるにもかかわらず、X 線回折ピークには変化が現れなかった。3 h の加熱後、O/U 比は 2.333 (U_3O_7 に相当) まで増加し、 $\beta-U_3O_7$ と $\beta'-U_3O_7$ の回折ピークが認められたが、 $\alpha-U_3O_7$ の回折ピークは検出されなかった。20~25 h の加熱後 O/U 比は 2.45~2.47 まで増大したが、この段階では $\beta-U_3O_7$ と $\beta'-U_3O_7$ に混って U_3O_8 の回折ピークが検知された。

以上の実験事実にもとづいて、 UO_2 から U_3O_8 への酸化は



という経路をたどって進むことが推測される。斎藤¹⁰⁾は $\beta-U_3O_7$ は 2.48 を超える高い O/U 比においてのみ生成されるとしているが、著者らの実験結果によると、それよりも低い O/U 比でもこの化合物の生成が認められる。しかしながら、第 2 段の直前の誘導期間末期にはまだこの酸化物は全く検出されていないので、この誘導期間を性格づけ第 2 の反応の速度を支配するキー物質になるとは考えられない。その役割をするのは、むしろ、 α -と $\beta'-U_3O_7$ の両者であると推定される。 $\alpha-U_3O_7$ は早い時期に現れて、後に $\beta'-U_3O_7$ に変換していくので、第 1 段の酸化反応の進行速度 (昇温速度) によって第 2 段の反応が影響を受けるのはこのような中間酸化物の変化の起こり方

のせいであるかもしれない。たとえば、 β - U_3O_7 の割合が増えると後続の U_3O_8 への酸化が抑制される可能性も考えられる。この考え方はまだ推測の域を出ないので、今後、さらに検討を加える必要がある。

4. 結 言

粒度の異なる3種類の UO_2 試料を酸素気流中で酸化し、熱重量測定によって酸化速度を決定し、X線回折、電子顕微鏡観察により酸化生成物の形態を調べた。その結果、次の諸事実が明らかにされた。

(1)酸化曲線は試料の粒度によって変わり、粒度の高い高温ガス炉用粒子燃料の場合には UO_2 から U_3O_8 まで1段階で、粉末試料の場合には U_3O_7 を中間生成物とする2段階で酸化が進行することがわかった。また、破碎した粒子燃料では反応はこれらの中間的な挙動を示した。

(2)この現象は U_3O_7 までの酸化過程と、それ以後の U_3O_8 にいたる過程の速度差による反応時期のずれによるものである。十分に大きな粒子の場合には、 UO_2 の酸化は $UO_2-U_3O_7$ 界面が先頭となり、次に $U_3O_7-U_3O_8$ 界面がこれに追従して、試料表面から内部に向かう形で進行する。

(3) UO_2 と U_3O_8 の中間に現れる U_3O_7 層の厚さは $1\sim 2\ \mu m$ 程度と推定される。粒度が小さい粉末試料の場合には、 U_3O_8 への酸化は UO_2 がすべて U_3O_7 へ転換した後に起こるので、反応は2段階で観測される。粒子燃料の場合には2界面が共存する形で反応が進行するので、全体としては、 UO_2 から U_3O_8 への直接1段階で反応したような酸化曲線が観測される。

(4)この酸化反応の中間生成物として α - U_3O_7 、 β - U_3O_7 および β' - U_3O_7 の3種類の酸化物が現れ、その生成割合によって以後の第2段の酸化速度が支配される可能性がある。

5. 謝 辞

UO_2 燃料粒子を提供された三菱金属株式会社中央研究所に深甚なる謝意を表す。

参考文献

- 1) D. G. Boase and T. T. Vandergraaf: Nucl. Technol., **32**, 60 (1977).
- 2) G. D. White, C. A. Knox, E. R. Gilbert and A. B. Johnson, Jr.: PNL-SA-11124 (1983).
- 3) J. Novak, I. J. Hastings, E. Mizzan and R. Chenier: Nucl. Technol., **63**, 254 (1983).
- 4) I. J. Hastings, D. McCracken, J. Novak and K. Nash: AECL-8562 (1984).
- 5) S. Aronson, R. B. Roof, Jr. and J. Belle: J. Chem. Phys., **27**, 137 (1957).
- 6) P. E. Blackburn, J. Weissbart and E. A. Gulbransen: J. Phys. Chem., **62**, 902 (1958).
- 7) K. T. Scott and K. T. Harrison: J. Nucl. Mater., **8**, 307 (1963).
- 8) C. Holly ed.: Thermodynamic and Transport Properties of Uranium Dioxide and Related Phases, IAEA (1965).
- 9) H. Ohashi, E. Noda and T. Morozumi: J. Nucl. Sci. Technol., **11**, 445 (1974).
- 10) 斎藤安俊: 日本金属学会誌, **39**, 760 (1975).
- 11) P. Taylor, E. A. Burgess and D. G. Owen: J. Nucl. Mater., **88**, 153 (1980).
- 12) M. Iwasaki and N. Ishikawa: J. Nucl. Mater., **36**, 116 (1970).
- 13) K. A. Peakall and J. E. Antill: J. Nucl. Mater., **2**, 194 (1960).
- 14) M. Č. Gašič, S. B. Boškovič, V. D. Mikijely and M. M. Ristič: Proceedings of a Symposium, "Thermodynamics of Nuclear Materials 1967", p. 537, IAEA (1968).
- 15) T. Smith: NAA-SR-4766 (1960).
- 16) K. T. Harrison, C. Padgett and K. T. Scott: J. Nucl. Mater., **23**, 121 (1967).
- 17) H. R. Hoekstra, A. Santoro and S. Siegel: J. Inorg. Nucl. Chem., **18**, 166 (1961).