



JAEA-Research

2005-003



JP0650007

MgO を母材とした Am 含有ターゲットの開発

— 模擬材料を用いたターゲットの作製試験および特性評価 —

Development of Am-dispersed MgO Target

-Fabrication and Characterization of Simulated Am-dispersed MgO Target-

三輪 周平 逢坂 正彦 舘 義昭 田中 健哉

Shuhei MIWA, Masahiko OSAKA, Yoshiaki TACHI and Kenya TANAKA

大洗研究開発センター

燃料材料試験部

Fuels and Materials Department

O-arai Research and Development Center

January 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に刊行している研究開発報告書です。
本レポート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下さい。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課

Tel. 029-282-6387, Fax. 029-282-5920

This report was issued subject to the copyright of Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about the copyright and reproduction should be addressed to :

Intellectual Resources Section,

Intellectual Resources Department

2-4, Shirakata-shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, JAPAN

Tel. 029-282-6387, Fax. 029-282-5920

©日本原子力研究開発機構, Japan Atomic Energy Agency, 2006

MgO を母材とした Am 含有ターゲットの開発
- 模擬材料を用いたターゲットの作製試験および特性評価 -

日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター
燃料材料試験部

三輪 周平、逢坂 正彦、館 義昭、田中 健哉

(2005 年 11 月 29 日受理)

使用済み燃料に含まれる長寿命放射性核種であるマイナーアクチニド(MA)については、その処理処分方法の 1 つとして、高濃度の MA を不活性母材に分散させたターゲットにより核変換させるという方式がある。本研究は、Am 酸化物粒子を MgO に分散させたターゲットの開発を目的としているが、その作製試験に先立ち、Am 酸化物の模擬材料として Ce を用い、粉末冶金法によるターゲット作製方法の確立を目的として本試験を実施した。

本試験においては、まず模擬物質 CeO_2 および不活性母材 MgO を用いて粉末冶金法による試作試験を実施した。その試作試料に対し、X 線回折、微細組織観察および元素分析を行った。

その結果、焼結温度 1600 °C 以上で所定の仕様を満たすターゲットが得られることを確認した。特に、1700 °C で焼結した試料に関しては、微細組織観察の結果、比較的球状に近い CeO_2 顆粒が局所的に凝集することなく、均質に分散した良好な組織を得られることがわかった。また、EDS 分析および XRD 測定結果より CeO_2 顆粒と MgO 相の境界で相互拡散が見られたが、反応相の形成は観察されなかった。

作製したターゲットに対しては、さらに熱安定性試験、溶解性試験および熱伝導度測定を実施した。熱安定性試験においては、寸法及び重量変化、また大きな組織変化も見られず、熱的に安定であることが示された。硝酸への溶解性試験においては、良好な溶解性が示され、本作製方法による試料の現再処理方法への適応可能性が示された。熱伝導度測定においては、 CeO_2 含有量の増加に伴い、熱伝導度は低下した。その測定結果は、真球状の分散粒子を想定した理想体系の複合材の熱伝導度評価式を用いて得られた計算結果と概ね一致した。

大洗研究開発センター：〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002

Development of Am-dispersed MgO Target
- Fabrication and Characterization of Simulated Am-dispersed MgO Target -

Shuhei MIWA, Masahiko OSAKA, Yoshiaki TACHI and Kenya TANAKA

Fuels and Materials Department
O-arai Research and Development Center
Japan Atomic Energy Agency
O-arai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received November 29, 2005)

In the technology for transmutation of Minor Actinides (MAs) to stable or short-lived nuclides by irradiation in the reactor, one promising candidate of MA transmutation methods is a composite of highly enriched MA compound and inert matrix, so called "target". In this study, the object is to develop finally the target of Am oxide particles dispersed with MgO. Before the fabrication test using Am oxide particles, the preliminary test using Ce as a substitute of Am was performed to establish the method of fabrication by a simple process based on commercial manufacturing technology used for the present fuel. Structural and chemical analyses were performed for the trial fabricated targets by XRD, SEM observation and EDS. Besides, thermal stability, thermal conductivity and dissolubility to nitric acid solution of the targets were investigated.

The densities of sintered targets were saturated above 1600 °C. From the results of structural analyses of targets sintered at 1700 °C, CeO₂ particles were dispersed homogeneously in the MgO phase, and reaction phase between MgO and CeO₂ was not observed. Targets sintered at 1700 °C have good characteristics, e. g. dissolubility to nitric acid solution and thermal stability. Thermal conductivity of the targets decreases with increasing Ce contents. Thermal conductivity showed almost the same value as that calculated by the equation evaluated with ideal model of composite material composed by sphere particles.

Keywords: Minor Actinide, Transmutation, Fast Reactor, Target, Powder Metallurgy

目次

1. 緒言	1
2. 試作試験	3
2.1 分散顆粒の原料粉末調製および粉末特性	3
2.2 母材用原料粉末調製および粉末特性	4
2.3 成形体の作製	5
2.4 焼結体の作製	5
2.5 ターゲット特性測定	6
3. 解析・考察	8
3.1 熱伝導度評価	8
3.2 改善項目についての考察	10
4. 結言	12
謝辞	13
参考文献	13

Contents

1. Introduction.....	1
2. Fabrication test of Ce-disperced MgO target.....	3
2.1 Preparation and Characterization of disperced particles.....	3
2.2 Preparation and Characterization of matrix particles.....	4
2.3 Pressing.....	5
2.4 Sintering test.....	5
2.5 Characterization of target.....	6
3. Analysis and discussions.....	8
3.1 Analysis of thermal conductivity of Ce-disperced MgO target.....	8
3.2 Discussion on solution for higher performance of Ce-disperced MgO target...	10
4. Summary.....	12
Acknowledgements.....	13
References.....	13

(表一覽)

Table 1 Fundamental specifications of MA-containing fuels/targets.....	15
Table 2 Specific surface area of MgO and CeO ₂ particles.....	15
Table 3 Impurity concentration of MgO.....	15
Table 4 Thermal conductivity of 5 %, 10 % and 20 % CeO ₂ · MgO target	16
Table 5 Size and weight change of 5 %, 10 % and 20 % CeO ₂ · MgO target by heat treatment	16
Table 6 Solubility of 5 %, 10 % and 20 % CeO ₂ · MgO target to 8 M nitrate solution	16

(図一覽)

Fig. 1 An integrated future nuclear cycle based on FR and ADS.....	17
Fig. 2 Schematic view of MA-containing composite target for the use in the nuclear field.....	17
Fig. 3 Fundamental fabrication flow for Am-containing target	18
Fig. 4 Ceramography of CeO ₂ particles: (a) x 50, (b) x 250 and (c) x 6000	19
Fig. 5 Ceramography of MgO particles: (a) x 150, (b) x 1000 and (c) x 30000	19
Fig. 6 Sintering density of CeO ₂ – MgO target.....	20
Fig. 7 Microstructure of 20 wt.% CeO ₂ -MgO target sintered at 1700 °C.....	20
Fig. 8 Results of XRD measurements of 20 wt. % CeO ₂ – MgO target sintered at 1700 °C	21
Fig. 9 SEM image of CeO ₂ · MgO target sintered at 1700 °C, (a) CeO ₂ particle (b) MgO-CeO ₂ interaction region (c) MgO phase	21
Fig. 10 Results of EDS analysis of CeO ₂ – MgO target sintered at 1700 °C	22
Fig. 11 SEM images of CeO ₂ – MgO (CeO ₂ particles) target after heat treatment	22
Fig. 12 Results of EDS analysis of CeO ₂ – MgO target after heat treatment	23
Fig. 13 Fabrication process of CeO ₂ -MgO target using fundamental metallurgy technique.....	24
Fig. 14 Density to the theoretical density of CeO ₂ -MgO target	25
Fig. 15 Thermal conductivity of CeO ₂ -MgO target as a function of CeO ₂ contents	25

This is a blank page.

1. 緒言

将来の核燃料サイクルにおいては、経済性、安全性に加え、環境負荷低減、資源有効利用に優れていることが重要となる。この要求を満たすためには、マイナーアクチニド(以下、MA)を回収・燃焼させるリサイクル技術確立することが重要である。

MAの燃焼の形態としては、燃料に少量添加する均質装荷方式と、効率的な核変換を目指して、MA含有率を高くした「ターゲット」方式に大別される。わが国においては、高速炉をベースとしたサイクルシステムの確立を目指した研究が、旧核燃料サイクル開発機構(以下、旧サイクル機構)を中心として実施されている高速炉サイクル実用化戦略調査研究(通称、FS)において行われてきた¹⁾。その中では、燃料形態として、少量のMA及び核分裂生成物(以下、FP)を含有する低除染MOX燃料が有望な候補として検討されている。現在、最大5%のAmを含有したAm-MOXの「常陽」における照射試験を目指して、遠隔製造技術開発および特性評価が行われている²⁾。

一方、旧日本原子力研究所(以下、旧原研)においては、熱炉に加えて、MA燃焼のための加速器駆動核変換システム(Accelerator Driven System, 以下ADS)が検討されてきた³⁾。本システムにおいては、MAを高含有率としたターゲットが、有望な形態として研究されている。

このような状況のもと、2005年10月の旧サイクル機構-旧原研の統合に先立ち、相互の研究資源と技術を共有することにより、MA含有燃料/ターゲットの開発を加速させるべく、両者の間で共同研究「MA含有燃料およびターゲット試料の作製並びに照射特性評価」が締結され、2002年より研究が開始された。

本共同研究においては、Fig. 1に示すような高速炉およびADSを組み合わせた複合サイクルシステムを想定している⁴⁾。この中では、MAの最適なりサイクル方式を模索すべく、NpおよびAmを対象として、燃料またはターゲットを高速炉またはADSに装荷することとしている。Table 1に、本共同研究において検討対象とする燃料/ターゲット形態を示す。

旧サイクル機構においては、使用済み燃料中の生成量が多く、かつ高放射能を有するAmについて、高速炉での使用を想定した不活性母材を用いた酸化物ターゲット形態を候補としている。これらの燃料/ターゲットは、照射挙動評価のため、高速実験炉「常陽」にて照射される予定である。

ターゲットによる核変換技術は、余剰Pu消費を目的としたものを含め⁵⁾、これまで主に欧州を中心として開発が進められてきた⁶⁾。これら世界のターゲット開発に関する情報を幅広く調査・評価し、サイクル機構が想定する将来の高速炉サイクルへも適合可能なものとして、本研究においてはAm酸化物を

$\phi 100 \mu\text{m}$ 以上の球状粒子とし(Macro-dispersed)、MgO に分散させたターゲットを有望な候補として選定した⁷⁾。この粒子分散の形態は、Fig. 2 に示すように照射損傷による不活性母材の熱的特性劣化や核分裂生成物(FP)および He によるアモルファス化、バブル形成に起因するスエリングを抑制するものである⁸⁾。同形態(Macro-dispersed)を有するターゲットとしての先行研究として、PHENIX 炉での照射試験 CAMIX-COCHIX がある⁹⁾。

CAMIX-COCHIX において、Am 分散粒子は、SOL-GEL 法で作製したイットリア安定化ジルコニウム(YSZ)粒子に Am 硝酸溶液を浸透させ(Infiltration 法)、熱処理を行う INRAM 法により、球状のものが作製されている。これにより、前述した特性に加え、照射特性に優れ、酸素ポテンシャルを抑えた $(\text{Am}, \text{Zr}, \text{Y})\text{O}_{2-x}$ の球状顆粒(CAMIX-2; $30 - 50 \mu\text{m}$ 、COCHIX-3; $90 - 130 \mu\text{m}$) が得られている。ターゲットは INRAM 法による Am 分散顆粒と MgO 粉末を用いて粉末冶金法により作製されている¹⁰⁾。しかし、その INRAM 法、とりわけ Infiltration 法は、MOX 等の均質燃料の作製方法とは大幅に異なるために、その導入に際して新規設備やそれに付随する技術開発が必要となる。さらにこの製法においては、硝酸溶液を使用することから、臨界管理や設備の腐食等様々な問題が考えられる。

本研究における Am 含有ターゲットにおいては、その製造技術に特徴がある。すなわち、既存燃料製造技術への適合性、とりわけ基本的粉末冶金法への適合性を重視している。これにより、将来の高速炉移行期を見据えて、迅速な試料作製が可能となる。したがって、本研究においては、球状の Am 酸化物粒子をも粉末冶金法により作製する点において CAMIX-COCHIX とは異なっている。本研究においては、基本となるターゲット製造フロー(Fig. 3 参照)を、フランスにおいて、軽水炉用先進的燃料として開発が進められている $\text{UO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ ターゲット作製法にて採用されている粉末冶金法による粒子作製法¹¹⁾を参考として、設定した⁷⁾。

本研究においては、 $(\text{Pu}, \text{Am})\text{O}_{2-x}$ を用いた作製試験に先立ち、Am および Pu の模擬物質として Ce を使用し、基本燃料製造フローに基づく粉末冶金法を用いた Am 酸化物ターゲットの製造プロセスを確立することを目的とする。すなわち、 CeO_2 および MgO を用いた粉末冶金法による試作試験を実施し、X線回折、SEM による微細組織観察、EDS による元素分析を行うことにより、良好な特性を有するターゲットの製造条件を確立する。試作した試料について、その特性を評価するため、硝酸への溶解性試験、熱安定性試験、熱伝導度測定を行った。さらに、照射のための熱設計に資することを目的として、熱伝導度測定値の解析を行った。

2. 試作試験

Am 酸化物の模擬材として Ce 酸化物を用いて、その $\phi 100 \mu\text{m}$ 以上の粒子を MgO に分散させたターゲットの試作試験を以下の点に着目して実施した。

- ①分散顆粒が $\phi 100 \mu\text{m}$ 以上で球状を呈する。
- ②分散顆粒が粉碎されることなく、また母材と反応相等を形成せずに安定に存在する。
- ③分散顆粒が局所的に凝集することなく、母材全体に均質に分散する。
- ④高密度である ($> 90\% \text{TD}$)。

①に関しては、上記 1. に示したように FP をはじめとした照射損傷による不活性母材の熱的特性劣化やスエリングを抑制することを目的としている。②に関しては、分散顆粒と母材との界面の健全性等を考慮して設定した。③に関しては、ホットスポットの形成を抑制するといったターゲットの熱的特性や局所的なスエリングの抑制等の観点から設定したものである。また、④においては優れた熱的特性および機械的特性を得ることを目的としている。④に関連して F. Valdivieso ら¹²⁾は、MA から生成される He および FP ガスをターゲットから放出することにより、スエリングを抑制することを目的として開気孔率の高いポーラス状(約 85 %TD)の母材の作製試験を実施している。しかし、ポーラス状の母材においては、熱的特性の劣化が大きくなるものと考えられるため、本試験においては、高密度であることに優先度を高く設定した。

母材の形態に関しては、今後の Phenix の先行試験を参考に、最適なものを検討していくものとする。

以下に、Fig. 3 に示した基本的なターゲット作製フローに基づいたターゲットの試作結果を示す。

2.1 分散顆粒の原料粉末調製および粉末特性

分散顆粒の原料粉末として信越化学(株)製 CeO_2 粉末(高純度品、99.9%)を用いた。

粉碎混合は、容量 4 l のポットミル(エンジニアリングプラスチック製)に CeO_2 粉末 500 g、YSZ ボール 1.5 kg(ニッカトー(株)製、イットリア安定化 ZrO_2 ボール)、日本酢ビ・ポパール(株)製 PVA 系バインダー 3 wt.%(UMR-8L、20 wt.%溶液)およびエタノール 1.2 l(試薬特級)を入れ、湿式ボールミルにより行った。粉碎混合時間は 12 時間とした。得られたスラリーを取り出し、振動流動乾燥器(中央加工機(株)製、VU-30)を用いて振動下で減圧乾燥した。

乾燥した CeO_2 粉末を乳鉢にて軽くほぐし、成形を施した。ここで、成形圧が低いと分散顆粒の強度が低くなり、母材顆粒との混合、成形の工程において顆粒に欠けやクラック等が生じる可能性が、また成形圧が高いと、分散顆粒は

球状を呈さず、一定の形状の顆粒が得られない可能性が考えられる。そこで、本試験においては、上述した可能性を考慮し、成形圧を約 30 MPa と設定し 1 軸成形を行った。成形体を乳棒で軽くほぐし、粒子を 355 ~ 120 μm のふるいにかけて、残った CeO_2 顆粒を取り出した。

Fig. 4 に作製した CeO_2 顆粒の SEM(日立製作所製、FE-SEM、S-800)観察結果を示す。Fig. 4 より、0.5 μm 程度の一次粒子が凝集した粒度 100 μm ~ 300 μm 程度で、比較的球状の形状を呈する顆粒が得られたことを確認した。これは、約 30 MPa と比較的低い圧力にて成形を行ったために、分粒時に角が落ちたことで球状の顆粒が得られたものと考えられる。

得られた粉末に対して、 N_2 ガスを用いたガス吸着法による比表面積の測定(ユアサイオニクス社製、NOVA-2000)を行った結果、2.33 m^2/g であった(Table 2)。また、ICP 発光分光分析により CeO_2 粉末の不純物濃度を測定したが、ほとんどの元素において相互干渉が大きく、微量の不純物の検出は不可能であった。

2.2 母材用原料粉末調製および粉末特性

母材用原料粉末には、宇部マテリアルズ(株)製 MgO 粉末(1000A、99.99%)を用いた。

母材用原料粉末に関しては、焼結時の流動性および取扱い性を考慮し、スプレードライを用いた顆粒作製方法を採用した。また、粒度に関しては、均一混合性および成形時における充填性を考慮して設定した。混合時の均質性は、混合粉末の粒度差が小さいほど高くなる一方で¹³⁾、充填性は粒度が小さいほど高くなる。これらを考慮して、粒度範囲を 120 μm 以下と設定した。

粉碎混合は、容量 4 l のポットミル(エンジニアリングプラスチック製)に MgO 粉末 1000 g、YSZ ボール 3.0 kg(ニッカトー(株)製、イットリア安定化 ZrO_2 ボール)、日本酢ビ・ポバール(株)製 PVA 系バインダー 3 wt.%(UMR-8L、20 wt.%溶液)、エタノール 2.0 l(試薬特級)を入れ、湿式ボールミルにより行った。粉碎混合時間は、12 時間とした。得られたスラリーを取り出し、スプレードライヤー(大川原化工機(株)製、CL-8)を用いて温度 100 $^\circ\text{C}$ で熱風乾燥し、真球状に整粒した。その後、ふるいを用いて粒度範囲が 120 μm 以下となるように分粒を行い、粗大粒子を除去した。

Fig. 5 に作製した MgO 顆粒の SEM 観察結果を示す。これより、0.1 μm 程度の一次粒子が凝集した 20 μm ~ 100 μm 程度の真球状の凝集顆粒が得られたことを確認した。また、Table 2 に示すように、 N_2 ガスを用いたガス吸着法による比表面積の測定結果は、12.5 m^2/g であった。

Table 3 に、ICP 発光分光分析による MgO 顆粒の不純物濃度を示す。Table

3 から明らかなように不純物はほとんど見られなかった。これより、顆粒作製工程において不純物の混入がほとんどないことを確認した。

2.3 成形体の作製

MgO 顆粒に対して CeO₂ 顆粒の含有量が、それぞれ 5 wt.%(sample 1)、10 wt.%(sample 2)および 20 wt.%(sample 3)となるように、それぞれ秤量した。秤量した試料 400 g を 1 l のポットに入れ、回転台による乾式混合を行った。ここで、前述したように MgO 顆粒および CeO₂ 顆粒の粒度を近くすることにより、混合が促進されることを考慮し、CeO₂ 顆粒の粉碎防止および歩留まりの観点から乾式混合時間を 5 min に設定した。乾式混合した sample 1~3 の混合粉末に対してφ15 mm のダイスを用いて、約 100 MPa の圧力にて成形を行った。保持時間は 10 sec とした。

成形体は、バインダー等の不純物を除去するために、大気雰囲気下において温度 600 °C、保持時間 3 h の熱処理を施した。昇温速度および降温速度は、それぞれ 100 °C/h および 200 °C/h とした。

2.4 焼結体の作製

成形体の焼結は、管状電気炉(ヒートシステム(株)製、高温横型水素雰囲気管状炉)を用い、He 雰囲気で行った。アルミナ製の焼結皿を用いたが、アルミナは MgO と反応してしまうため、試料皿と試料の間に MgO 単結晶を置き、焼結した。試験は、焼結温度をパラメータとし、1400 °C、1500 °C、1550 °C、1600 °C、1700 °C および 1750 °C で焼結を行った。保持時間は 3 h とした。昇温速度は 100 °C/h、降温速度は 200 °C/h に設定した。

Fig. 6 に、各温度条件で焼結した CeO₂ 含有量の異なる sample 1~3 について、アルキメデス法で測定した各試料のかさ密度を示す。かさ密度は、CeO₂ 含有量に関わらず、約 1600 °C まで焼結温度が高くなるに従って増加した。また、焼結温度 1600 °C 以上において、かさ密度は一定となった。

高密度が得られた 1700 °C 焼結体について、光学顕微鏡を用いて微細組織観察を行った。Fig. 7 に sample 3 の観察結果を示す。母材、分散顆粒およびそれらの界面に大きな気孔は見られず、密な組織を呈していた。顆粒においては、作製時の成形圧が小さいにもかかわらず、クラックおよび粉碎等は見られず、球状が保たれていることを確認した。さらに CeO₂ 含有量が最も多い sample 3 においても、顆粒が局所的に凝集している箇所は見られず、均質に分散していた。これらの結果は、前述した CeO₂ と MgO との粒度調整による混合作用の

促進および混合時間の短縮によるものと判断できる。

反応相の有無を調べるために、1700 °Cで焼結したものに対して X 線回折測定を実施した。Fig. 8 に sample 3 の測定結果を示す。また、併せて MgO および CeO₂ のピーク位置を示すが、MgO および CeO₂ のピークのみが検出されており、MgO-CeO₂ の反応相のピークは見られなかった。

さらに微細領域の組織を調べるために、二次電子像による観察および EDS 分析を行った。観察結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 (a) に示すように、MgO-CeO₂ 界面において、MgO の粒の間に CeO₂ が拡散した組織を呈しており、界面相の剥離は見られなかった。また、Fig. 9 (b) に示すように、界面において MgO および CeO₂ の相互拡散が見られた。EDS 結果を Fig. 10 に示すが、CeO₂ 顆粒と MgO 相の界面において相互拡散が観察された領域 (Fig. 9 (b)) においても、MgO-CeO₂ の反応相は見られなかった (Fig. 10(a))。

さらに、EDS の結果 (Fig. 10(b)) より Fig. 7 及び Fig. 9 (c) で MgO 相の粒界において見られた微小な相は、CeO₂ であることが確認された。これは、顆粒作製時の成形圧を低く設定したために、ポットミルによる MgO との混合時に CeO₂ 顆粒の角が崩れてしまい、微細な CeO₂ 粒子が MgO 相の粒界に混入したことが原因として考えられる。

以上の結果より、MgO 相の粒界に微細な CeO₂ の相が形成され、MgO 相と CeO₂ 顆粒の界面において相互拡散が見られたものの、高密度で、MgO-CeO₂ 界面において剥離や反応相は見られず、球状の形状を呈した CeO₂ 顆粒が、クラックの発生や粉碎なしに、均質に分散していることを確認した。

2.5 ターゲット特性測定

焼結体のターゲット特性評価として、熱伝導度測定を実施するとともに、熱安定性について評価した。また、本研究の目的の 1 つである種々の燃料サイクルへの適合性の観点から酸への溶解性についても評価を行った。

熱伝導度は、レーザーフラッシュ法による熱拡散率および比熱容量の測定から算出した。1700 °C で焼結した sample 1 ~ 3 の比熱容量、熱拡散率および熱伝導率を Table 4 に示す。sample 1、2 および 3 の熱伝導率は、それぞれ 52.9 W/mK、48.6 W/mK および 44.0 W/mK であった。CeO₂ の含有率が高いほど、熱伝導率が低下する傾向となった。これは CeO₂ の熱伝導率が MgO と比較して低いことに起因する。

熱安定性試験としては、He 雰囲気中において 1700 °C x 12 h の熱処理を行い、外観、寸法および組織観察により評価を行った。1700 °C で焼結した sample 1 ~ 3 について、He 雰囲気中で 1700 °C、12 時間熱処理したときの寸

法および重量の変化を Table 5 に示す。寸法に関しては、すべての試料でほとんど変化は見られなかったが、重量に関しては熱処理後で減少傾向が見られた。この熱処理後の重量減少は、MgO の蒸発に起因するものと考えられる。

微細組織の熱安定性を評価するために、1700 °C で熱処理したものに対して二次電子像による組織観察および EDS 分析を実施した。Fig. 11 に組織観察結果を示す。CeO₂ 顆粒に関しては、Fig. 11 (a) に示すように熱処理後もほとんど変化が見られないものもあったが、MgO-CeO₂ 界面において相互拡散が促進されているもの (Fig. 11 (b)) も観察された。しかし、この領域においても、EDS の結果 (Fig. 12) が示すように CeO₂ - MgO 界面において反応相の形成は見られなかった。

さらに Fig. 11 (c) に示すように、CeO₂ 顆粒においてクラックが発生しているものがあった。焼結まま材に比べて顆粒内で気孔が凝集されており、焼結の進行していることが確認できるが、クラックはこの熱処理による焼結に伴うひずみにより発生したものと考えられる。MgO 相に関しては、大きな組織変化は見られず、熱的安定性は優れているといえる。

酸への溶解性試験については、8M 硝酸水溶液に試料を添加し、ホットスターラーで加熱しながら 0 h、0.5 h および 1 h 後の試料重量と全溶解に要した時間を測定した。これらの結果を Table 6 に示す。CeO₂ 含有率が高いほど全溶解に時間を要したが、MgO が問題なく硝酸へ溶解していることがわかった。これにより、本作製方法による MgO を母材としたターゲットの再処理オプションに対する有効性を確認した。

以上の結果より、現行の燃料製造技術に適応し、遠隔操作性に優れた粉末冶金法により、優れた構造・組織を有し、良好な特性を有するターゲットの作製方法を確認した。これら確立した作製フローについてまとめたものを Fig. 13 に示す。

3. 解析・考察

3.1 熱伝導度評価

熱伝導度の評価は、照射挙動評価のためのターゲット温度評価、ならびに安全設計の観点から、ターゲットの開発において非常に重要である。したがって、本研究で測定した MgO を母材とした Ce 含有ターゲットの熱伝導度について、複合材料に対する熱伝導度式を用いて評価を実施し、その妥当性を確認した。

2 相分散型構造を有する物質の熱伝導度の評価式は、Schulz¹⁴⁾により以下のように提案されている。

$$1 - c_D = \left(\frac{\lambda_M}{\lambda} \right)^m \frac{\lambda_D - \lambda}{\lambda_D - \lambda_M} \left(\frac{\lambda + n\lambda_D}{\lambda_M + n\lambda_D} \right)^q;$$

$$m = \frac{F(1-2F)}{1 - (1-F)\cos^2\alpha - 2F(1-\cos^2\alpha)}; \quad n = \frac{1 - (1-F)\cos^2\alpha - 2F(1-\cos^2\alpha)}{2F(1-\cos^2\alpha) + (1-F)\cos^2\alpha}; \quad (1)$$

$$q = \frac{F(1-2F)}{1 - (1-F)\cos^2\alpha - 2F(1-\cos^2\alpha)} + \frac{(1-F)2F}{2F(1-\cos^2\alpha) + (1-F)\cos^2\alpha} - 1$$

where λ ; thermal conductivity of composite (MgO-CeO₂)

λ_M ; thermal conductivity of matrix (MgO)

λ_D ; thermal conductivity of dispersed phase (CeO₂)

c_D ; volume fraction of the dispersed phase (CeO₂)

F ; shape factor of dispersed phase (CeO₂)

$\cos^2\alpha$; orientation factor of dispersed phase (CeO₂)

ここで計算式(1)は理論密度における計算であり、測定値について補正を行う必要がある。本研究においては、Fig. 9 に示すように MgO 相および CeO₂ 顆粒内に気孔が形成されている。これらの気孔を球体として仮定し、熱伝導度の補正を以下の式により行った。

$$\lambda_p = \lambda_0(1-P)^{3/2} \quad (2)$$

where λ_p ; thermal conductivity of porous material (MgO-CeO₂)

λ_0 ; thermal conductivity of material having theoretical density (MgO-CeO₂)

P ; porosity

ここで気孔率は以下に示すように理論比密度より求めた。理論密度は MgO と CeO₂ の密度から以下の式を用いて算出した。

$$D_R = \frac{1}{\left(\frac{c_M^W}{\rho_M} + \frac{c_D^W}{\rho_D} \right)} \quad (3)$$

where D_R : theoretical density
 ρ_M : theoretical densities of matrix (MgO; 3.59 g/cm³)
 ρ_D : theoretical densities of the dispersed phase (CeO₂; 7.25 g/cm³)
 c_M^W : weight fraction of the matrix (MgO)
 c_D^W : weight fraction of the dispersed phase (CeO₂)

(3)式より sample 1、2 および 3 の理論密度は、それぞれ 3.68 g/cm³、3.78 g/cm³ および 3.99 g/cm³ となった。Fig. 14 に焼結密度を理論比密度で表したものを示す。sample 1、2 および 3 において、理論比密度は、それぞれ 98.3 %、98.7 % および 96.9 % となり、気孔率はそれぞれ 1.7 %、1.3 % および 3.1 % と求まる。これより、sample 1、2 および 3 に対する理論密度における熱伝導度は、(2)式よりそれぞれ 54 W/(m·K)、50 W/(m·K) および 46 W/(m·K) となった。

Fig. 7 に示すように、本 Ce 含有ターゲット試料においては、ほぼ球状の CeO₂ 顆粒が局所的に凝集せず均質に分散しており、CeO₂-MgO の反応相は形成されていない。以上の結果を考慮して、以下のモデルについて計算を実施した。CeO₂ 顆粒を球体とし、MgO 母材中に均質に分散しているモデルであり、CeO₂ を完全な球体とし、(1)式において $F = 0$ 、粒子分布に異方性はないものとして $\cos^2\alpha = 1/3$ で計算を行った。

MgO および CeO₂ の熱伝導度を、それぞれ 57 W/(m·K) (at 295 K) および 12 W/(m·K) (at 320 K)¹⁵⁾ とした場合、熱伝導度の Ce 含有量依存性は Fig. 15 のように示される。Fig. 15 より、CeO₂ 含有量が 5 wt.% の場合は、計算値は測定値をよく再現している。しかし 10 wt.% および 20 wt.% においては、計算値に比べて測定値は低い値を示しており、CeO₂ 含有量が多くなることにより理想体系からのずれが生じている。Schulz によると¹⁴⁾、式(1)で示す熱伝導度式は、微細構造のパラメータの設定誤差を含み、±10 % 以内の誤差であれば、計算値は測定値とよく一致しているものとしている。したがって、本研究においても計算値は、若干低い値を示しているが、誤差を考慮すると、概ね一致しているといえる。

しかし、測定値は理想体系に比べ、低くなる傾向となる理由としては、CeO₂ 顆粒および気孔の真球上からのずれ、MgO 相の粒界における微量の CeO₂ 粒子および MgO-CeO₂ 界面相が挙げられる。絶縁特性を示す MgO の熱伝導は、

主として熱エネルギー量子間の相互作用、つまりフォノンの相互作用によって生じる。

この場合、熱伝導度の低下は、格子欠陥をはじめとした種々の欠陥により生じるフォノン散乱によって引き起こされる。一般的に、熱伝導度は上述したフォノン相互作用の観点から、マイクロクラックにより大きく影響を受ける。本研究において焼結まま材において MgO-CeO₂ 間で大きなクラックの発生は見られなかったが、MgO および CeO₂ の焼結性の違いを考えた場合、MgO-CeO₂ 間でマイクロクラックの発生が生じている可能性は十分に考えられる。つまり、本研究では MgO 相-CeO₂ 顆粒間で、もしくは MgO 相粒界における CeO₂ 相近傍においてマイクロクラックが発生し、熱伝導度が低下している可能性が考えられる。

さらに、熱伝導度は上述したフォノン散乱の観点から、中性子照射および FP の照射による格子欠陥により大幅に低下する。今後は、これら照射による影響についても評価を実施していく。

3.2 改善項目についての考察

前項に示したように本作製条件により、良好な特性を示す MgO を母材としたターゲットの作製方法を確立した。ここでは、さらなるターゲットの高性能化を目指して、分散顆粒の安定性に着目して考察を行う。高性能化を目指した場合の本試作試験における分散顆粒の改善点を以下に示す。

- ① MgO-CeO₂ 界面における相互拡散
- ② 気孔の形成および熱処理による凝集(クラックの発生)
- ③ ポットミル混合時において生じた CeO₂ 微粉末の MgO 相粒界への混入

①に関しては、焼結時の MgO と CeO₂ との界面における相互作用、また②に関しては、MgO と CeO₂ の焼結性の違いが原因として考えられる。つまり、SEM による金相観察の結果に示されるように (Fig. 7, Fig. 9 および Fig. 11)、CeO₂ 顆粒内において気孔の形成が顕著に見られており、また熱処理後の SEM による組織観察結果 (Fig. 11)、焼結の進行により CeO₂ 顆粒内の気孔は凝集し、クラックが発生していた。これらのことから、本試験条件においては、MgO 相の方が CeO₂ 分散顆粒に比べ、早期に焼結が促進されていたことが考えられる。

I. Munoz-Viallard ら¹¹⁾による MgAl₂O₄ に UO₂ 顆粒を分散させたターゲットの作製試験においては、MgAl₂O₄-UO₂ 相互作用に起因する分散粒子のマイクロクラック発生を抑制するために UO₂ 粒子を粉碎混合、成形、粉碎および分粒の後、熱処理を行っている。さらに、この熱処理により、顆粒と母材との

界面における気孔の形成も抑制できるという結果が得られている。

したがって、本作製試験において、熱安定性試験における熱処理により CeO_2 顆粒の焼結が見られたことから、粉末作製工程の分粒過程の後に分散顆粒に対して熱処理を行うことで、焼結性の違いによるクラック発生を抑制した、熱的に安定な分散顆粒を作製することができる可能性が考えられる。さらには、焼結時に MgO と分散顆粒の境界における相互拡散を抑制することも期待される。

③に関しては、成形圧を低く設定したためにポットミルによる混合時に分散顆粒が欠けてしまい、微粉末が MgO 相に混入されたまま、焼結したことにより生じたものと考えられる。これらに対しても、上述したように分粒後に分散顆粒を熱処理することで、より安定な CeO_2 顆粒を得られるものと考えられ、 MgO 相の粒界への混入を抑制できる可能性がある。

しかし一方で、本研究においては、MA の遠隔操作性の向上や作製工程の簡素化を目的としているため、ターゲット作製工程は、少ない方が望ましい。また、従来のプルトニウム酸化物に関する研究において、焼結雰囲気はその焼結挙動に大きな影響を及ぼすことが報告されており¹⁶⁾、これは不定比による Pu の価数変化に伴って元素の拡散定数が増加することに起因している¹⁷⁾。すなわち、4 価以上とならない Pu は、還元雰囲気において 3 価となり、その拡散定数は促進される。つまり、 $(\text{Pu}, \text{Am})\text{O}_2$ 顆粒を用いた試験においては、焼結雰囲気を調整することにより (MgO は不定比幅が小さい)、焼結性の違いを補完できる可能性が考えられる。

以上のことから、分粒後の熱処理は今後の作製試験のオプションとして位置づける。今後は、 $(\text{Pu}, \text{Am})\text{O}_2$ 粒子を用いた試験を実施し、粒子の焼結特性等を考慮して、上述した作製オプションについても検討を進めていく。

4. 結言

Am の模擬物質として Ce を使用し、燃料製造フローに基づく Am 酸化物ターゲットの製造プロセスを確立するために、模擬物質 CeO_2 および不活性母材 MgO を用いて粉末冶金法による試作試験を実施した。その試作試料に対し、X線回折、微細組織観察および元素分析を行った。

本製造条件において焼結温度が 1600 °C 以上でかさ密度が飽和し、高密度の MgO を母材とした Ce 含有ターゲットが得られることを確認した。作製した Ce 含有 MgO ターゲットの組織に関しては、SEM による微細組織観察結果より、比較的球状に近い CeO_2 顆粒が局所的に凝集することなく均質に分散し、良好な組織が得られた。EDS 分析及び XRD 測定より CeO_2 粒子と MgO 相の境界で相互拡散が見られたが、反応相の形成は見られなかった。以上の結果より、粉末冶金法を用いて良好な組織および構造を有する MgO を母材としたターゲットの作製条件を確立した。

作製したターゲットに対しては、さらに熱安定性試験、溶解性試験および熱伝導度測定を実施した。熱安定性試験においては、寸法及び重量変化、また大きな組織変化も見られず、熱的に安定であることが示された。硝酸への溶解性試験においては、良好な溶解性が示され、本作製方法による試料の現再処理方法への適応可能性が示された。熱伝導度測定においては、 CeO_2 含有量の増加に伴い、熱伝導度は低下した。その測定結果は、真球状の分散粒子を想定した理想体系の複合材の熱伝導度評価式を用いて得られた計算結果と概ね一致した。

謝辞

本試験における Ce 含有 MgO ターゲットの試作試験及び特性試験において
 ジャパンファインセラミックスセンターの池末氏および青木氏にはご尽力頂
 きました。この場を借りて、御礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Aizawa : "R&D activities based on fast reactor cycle technologies for transmutation of TRU and LLFP by JNC", Prog. Nucl. Energy, Vol. 40, p. 349-356 (2002).
- 2) H. Yoshimochi, M. Nemoto, S. Koyama, T. Namekawa : "Fabrication technology for MOX fuel containing AmO₂ by an in-cell remote process", J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 41, p. 850 (2004).
- 3) T. Mukaiyama, T. Takizuka, M. Mizumoto, Y. Ikeda, T. Ogawa, A. Hasegawa, H. Takada H. Takano : "Review of research and development of accelerator-driven system in Japan for transmutation of long-lived nuclides", Prog. Nucl. Energy, Vol. 38, p. 107-134 (2001).
- 4) M. Inoue, T. Iwai, Y. Arai, T. Asaga : "Irradiation Performance of Uranium-Plutonium Mixed Nitride Fuel Pins in JOYO" in Proc. of GLOBAL 2003, November 16-20, New Orleans, USA, p. 1694 (2003).
- 5) J. Rouault, J.C. Garnier, N. Chauvin, S. Pillon : "Program on Fuels for Transmutation: Present Status and Prospects", in Proc. of GLOBAL2001, September 13, Paris, France, p. 133-139 (2001).
- 6) J. Rouault, J.C. Garnier, N. Chauvin, S. Pillon : "Program on Fuels for Transmutation: Present Status and Prospects", in Proc. of GLOBAL2001, September 13, Paris, France, p. 133-139 (2001).
- 7) 逢坂正彦, 吉持宏, 堂野前貴子, 井上賢紀 : "高速炉用 Am 含有ターゲット候補選定に関する検討", JNC TN9420 2003-002, (2003).
- 8) N. Chauvin, R. J. M. Konings, HJ. Matzke : "Optimisation of Inert Matrix Fuel Concepts for Americium Transmutation", J. Nucl. Mater., Vol. 274, p. 105-111 (1999).
- 9) Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez, R. J. M. Konings, F. Desmouliere, L. Donnet : "Fabrication of Transmutation Fuels and Targets: the ECRIX and CAMIX-COCHIX experience", J. Nucl. Mater., Vol. 320, p. 11-17 (2003).
- 10) A Fernandez, D. Haas, R. J. M. Konings, J. Somers : "Transmutation of actinides", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, p. 694-696 (2002).
- 11) I. Munoz-Viallard, M Bauer, J. -M. Bonnerot, : "Modeling, Manufacturing and Thermomechanical Characterization of Spinel-Uranium Dioxide Composite Fuels", J. Nucl. Mater., Vol. 274, p. 34-39 (1999).
- 12) F. Valdivieso, P. Goeuriot and p. Matheron, J. Nucl. Mater., Vol. 320, p.1-10 (2003).

- 13) Rose, Trans. Inst. Chem. Engrs., vol. 37 No. 2 (1959) 47-64
- 14) Schulz, High Temperatures – High Pressures, vol. 13 (1981) 649-660
- 15) J. H. Koenig, Rutgers. Univ. N. J. Ceram. Research Sta. Rogr. Rept. 6 (1952) 1-98
- 16) T. R. G. Kutty, K. B. Khan, P. V. Hegde, A. K. Sengupta, S. Majumdar, D. S. C. Purushotham: “Densification behaviour and sintering kinetics of PuO₂ pellets”, J. Nucl. Mater., Vol. 297, p. 120-128 (2001).
- 17) Hj. Matzke and T. Sorensen, Nonstoichiometric Oxides, Academic Press, New York, p. 156 (1981).

Table 1 Fundamental specifications of MA-containing fuels/targets

Fuel/target	Composition	Characteristics
MA-containing oxide target	(Pu,Am)O _{2-x} +MgO (Pu,Np)O _{2-x} +MgO	Macro dispersed Micro dispersed
MA-containing fuel for FR	(U,Pu,Np)O _{2-x} (U,Pu,Np)N	High Np content (up to 12 %)
MA-containing nitride target for ADS	(Pu,Np,Zr)N	Same Np/Pu composition as (Pu,Np)O _{2-x} +MgO

Table 2 Specific surface area of MgO and CeO₂ particles

	Weight [g]	Surface are [m ²]	Specific surface area [m ² /g]
MgO	0.3908	4.884	12.5
CeO ₂	1.1846	2.763	2.33

Table 3 Impurity concentration of MgO

Element	Concentration [massppm]
Ca	1
Na	10 ~ 20
Mn	2
Y	10
Zn	30
Zr	50

Table 4 Thermal conductivity of 5 %, 10 % and 20 % CeO₂ - MgO target

ID	CeO ₂ content [wt. %]	Specific heat [kJ/kgK]	Thermal diffusivity [10 ⁻⁴ m ² /s]	Thermal conductivity [W/(mK)]
sample 1	5	0.893	0.163	52.9
sample 2	10	0.841	0.155	48.6
sample 3	20	0.792	0.142	44.0

Table 5 Size and weight change of 5 %, 10 % and 20 % CeO₂ - MgO target by heat treatment

	sample 1	sample 2	sample 3
As sintered (1700 °C – 3 h in He gas)			
Diameter [mm]	5.35	5.35	5.36
Height [mm]	4.03	4.00	4.05
Weight [mg]	336	343	366
1700 °C – 3 h in He gas Heat treatment			
Diameter change [mm]	+0.02	+0.02	+0.02
Height change [mm]	0	+0.03	-0.01
Weight change [mg]	-4	-3	-7

Table 6 Solubility of 5 %, 10 % and 20 % CeO₂ - MgO target to 8 M nitrate solution

	sample 1	sample 2	sample 3
Weight [mg]			
0 h	334.0	342.3	357.6
0.5 h	136.3	148.6	160.6
1 h	33.3	39.5	46.2
Dissolution time			
	1 h 25 min	1 h 32 min	1 h 40 min

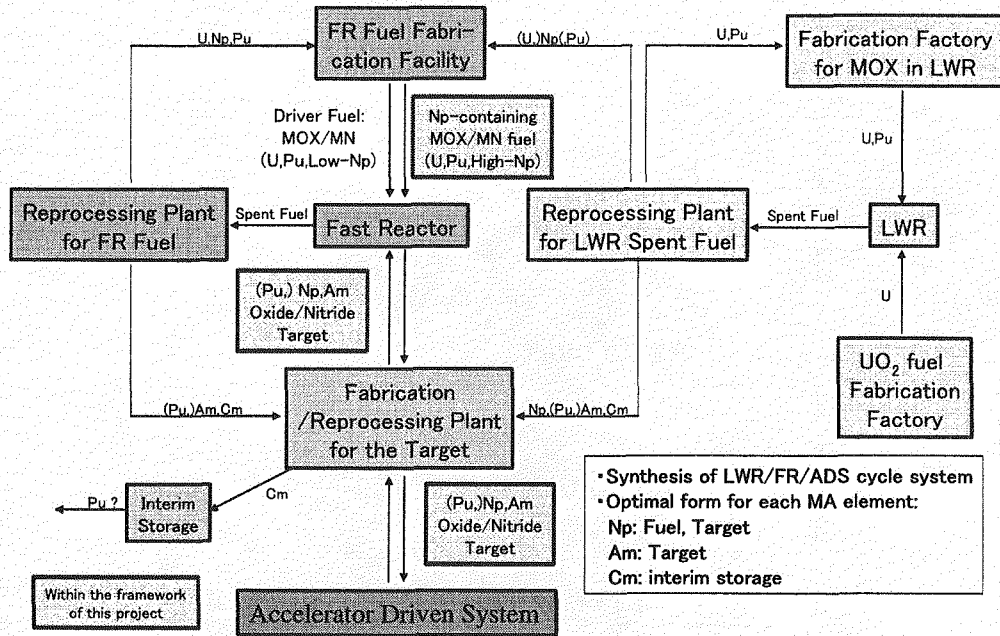


Fig. 1 An integrated future nuclear cycle based on FR and ADS

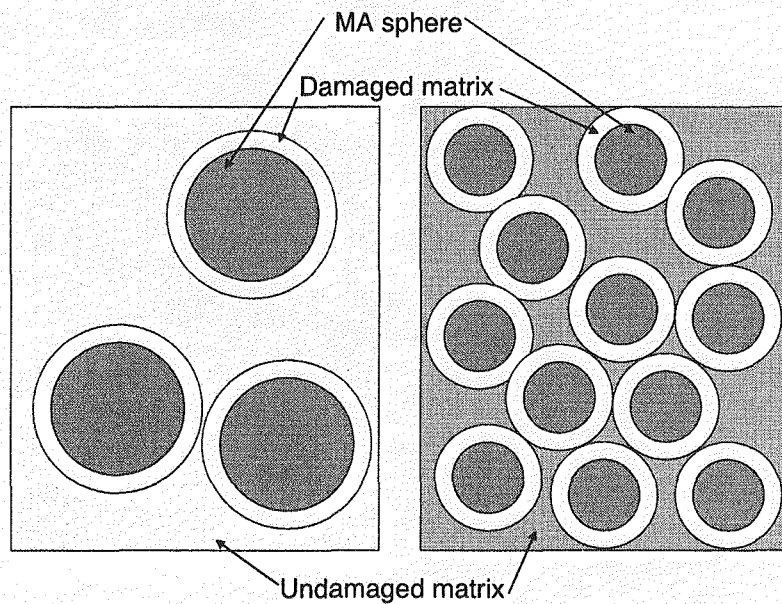


Fig. 2 Schematic view of MA-containing composite target for the use in the nuclear field

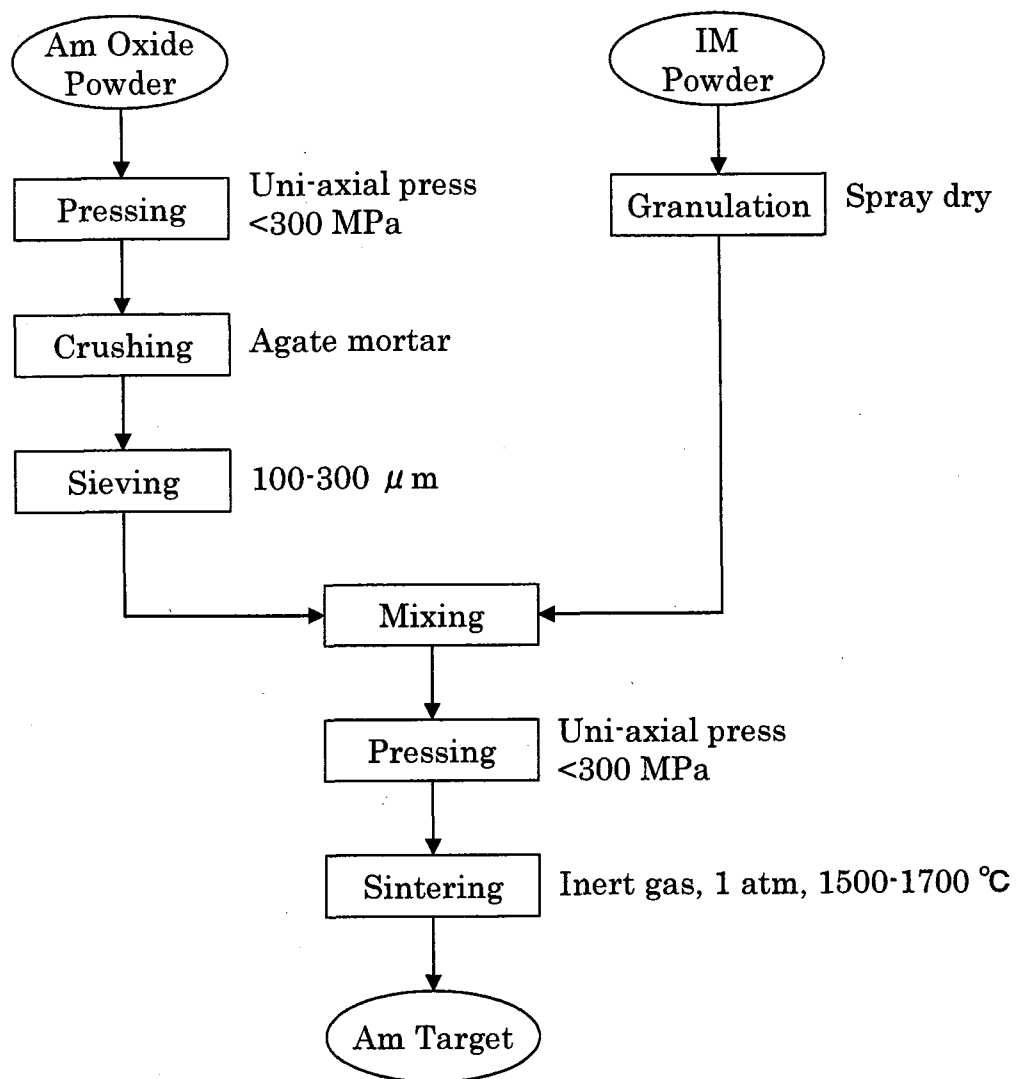


Fig. 3 Fundamental fabrication flow for Am-containing target

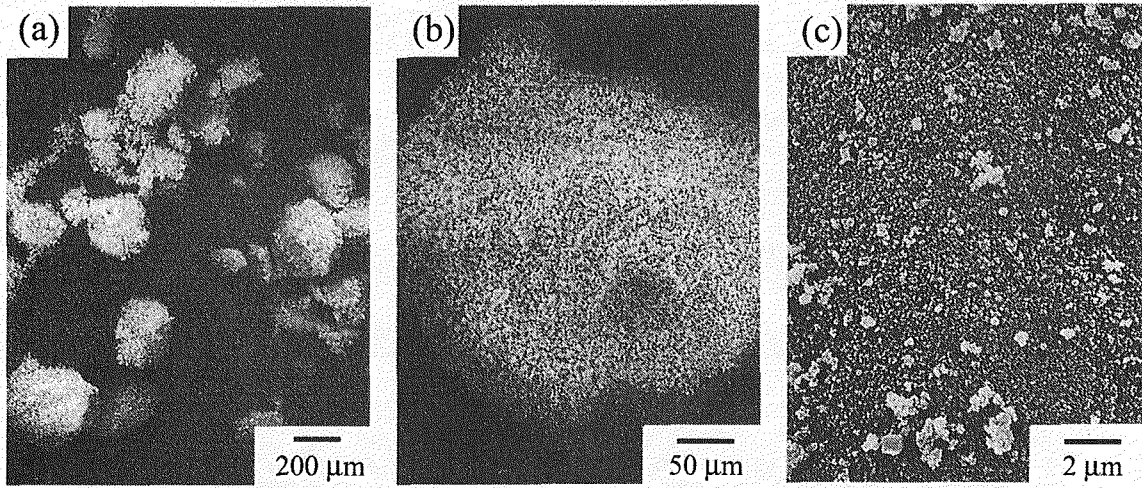


Fig. 4 Ceramography of CeO_2 particles: (a) $\times 50$, (b) $\times 250$ and (c) $\times 6000$

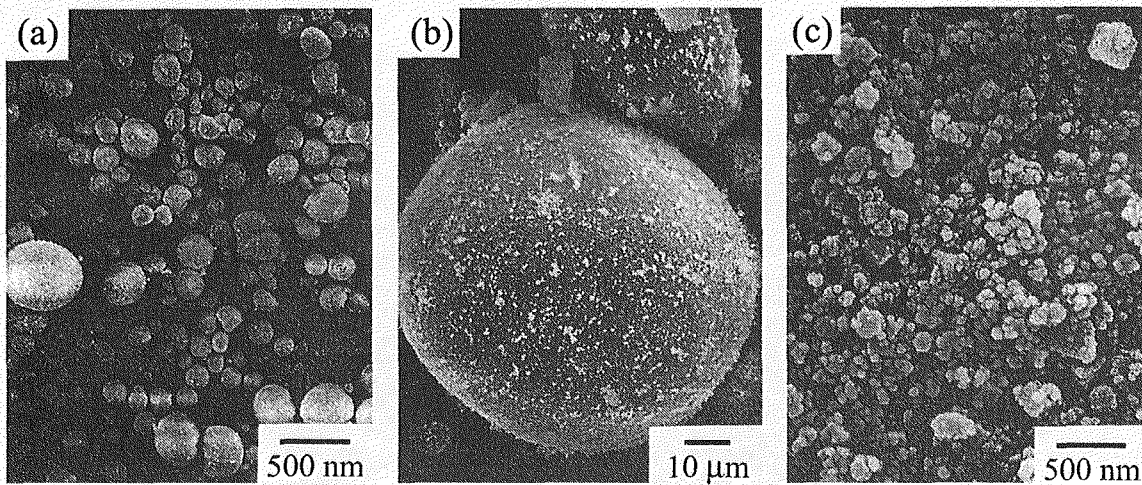


Fig. 5 Ceramography of MgO particles: (a) $\times 150$, (b) $\times 1000$ and (c) $\times 30000$

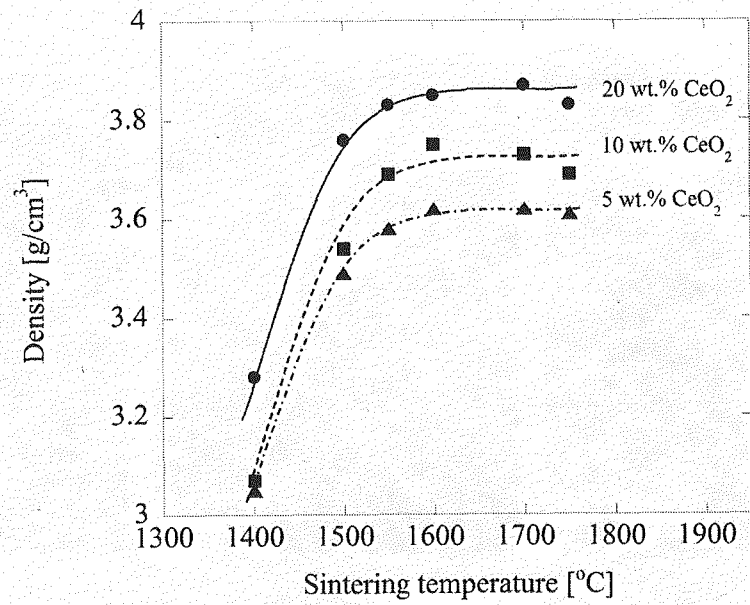


Fig. 6 Sintering density of CeO₂ – MgO target

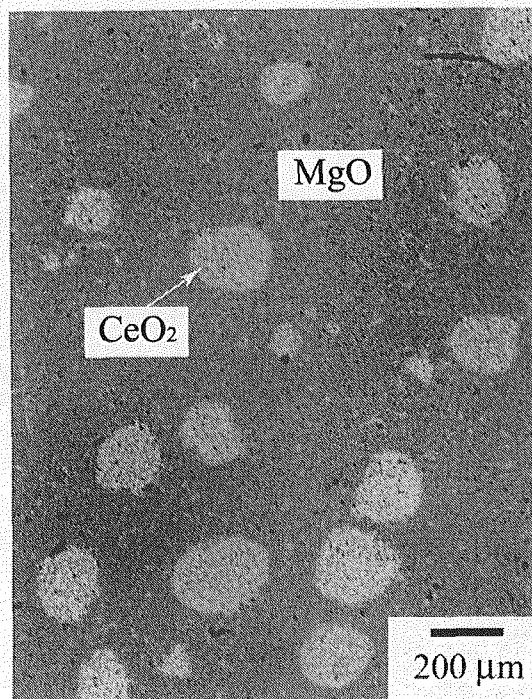


Fig. 7 Microstructure of 20 wt.% CeO₂-MgO target sintered at 1700 °C

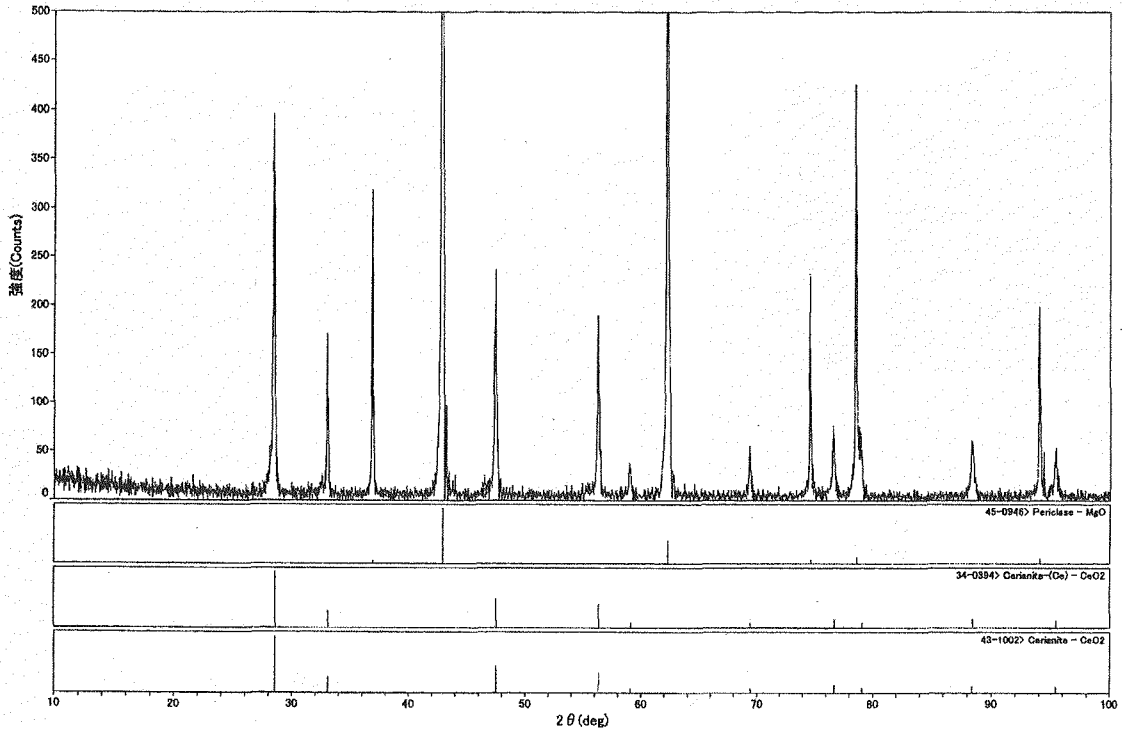


Fig. 8 Results of XRD measurements of 20 wt. % $\text{CeO}_2 - \text{MgO}$ target sintered at 1700 °C

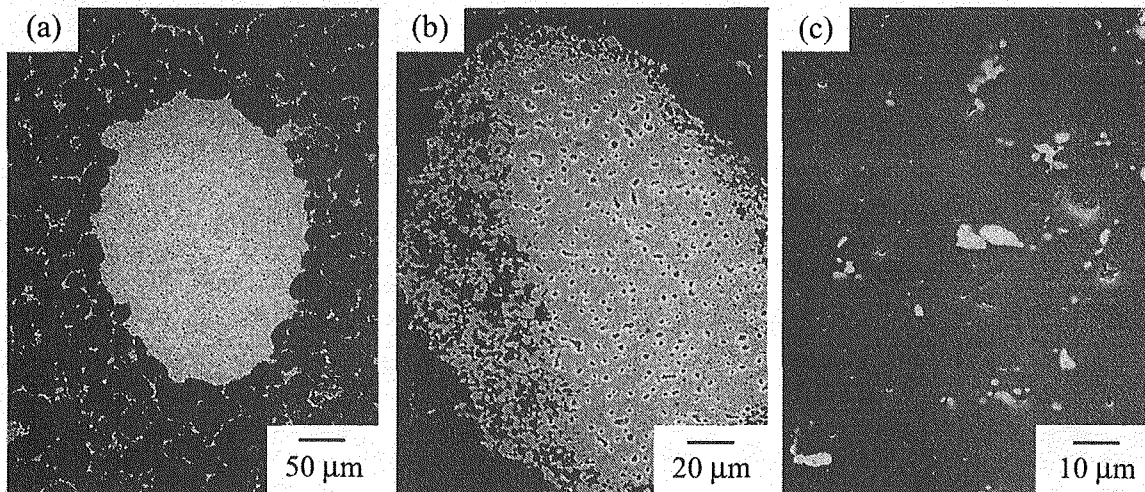


Fig. 9 SEM image of $\text{CeO}_2 - \text{MgO}$ target sintered at 1700 °C, (a) CeO_2 particle (b) MgO-CeO_2 interaction region (c) MgO phase

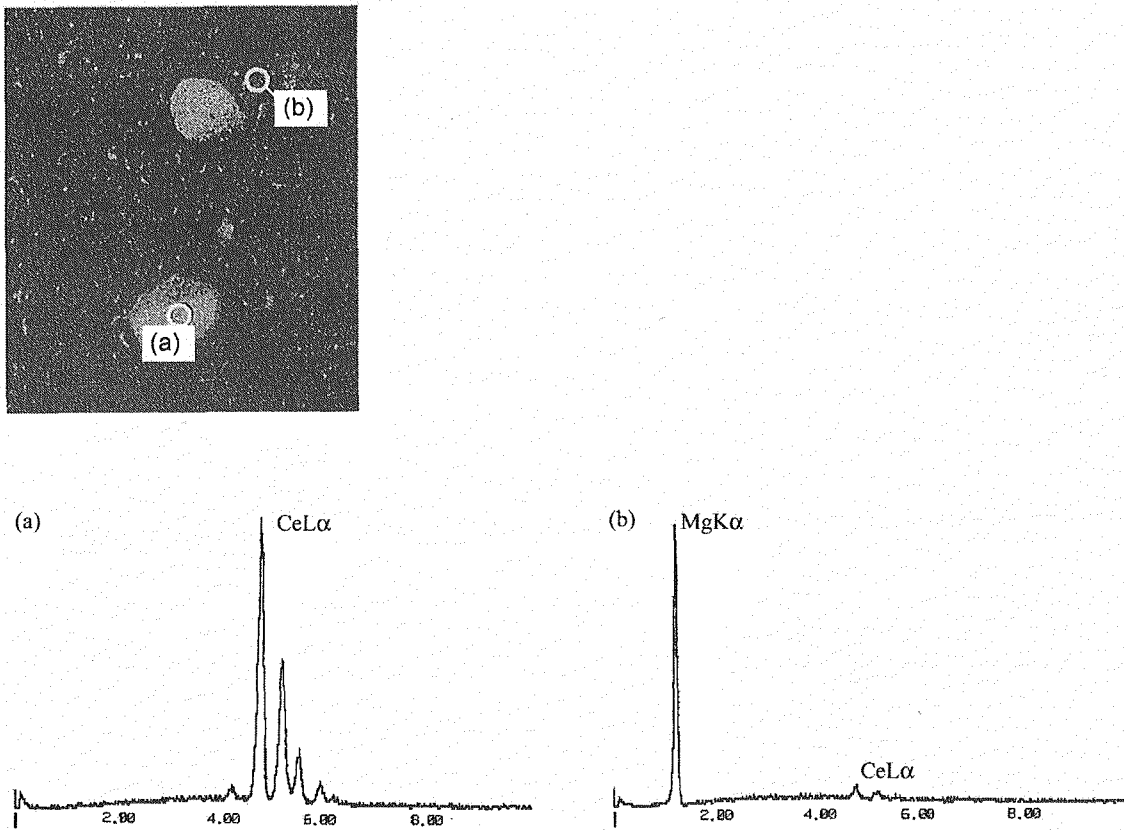


Fig. 10 Results of EDS analysis of CeO₂ – MgO target sintered at 1700 °C

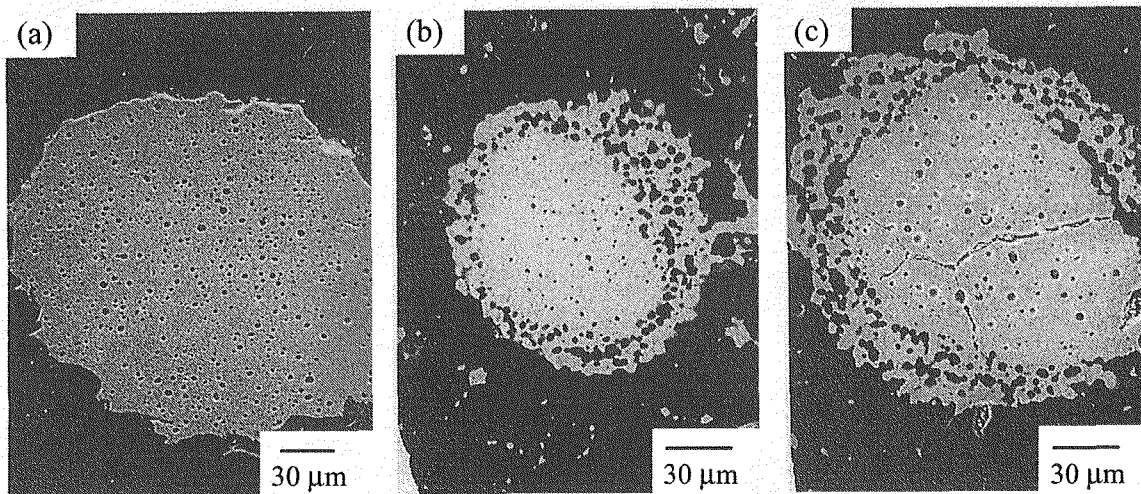


Fig. 11 SEM images of CeO₂ – MgO (CeO₂ particles) target after heat treatment

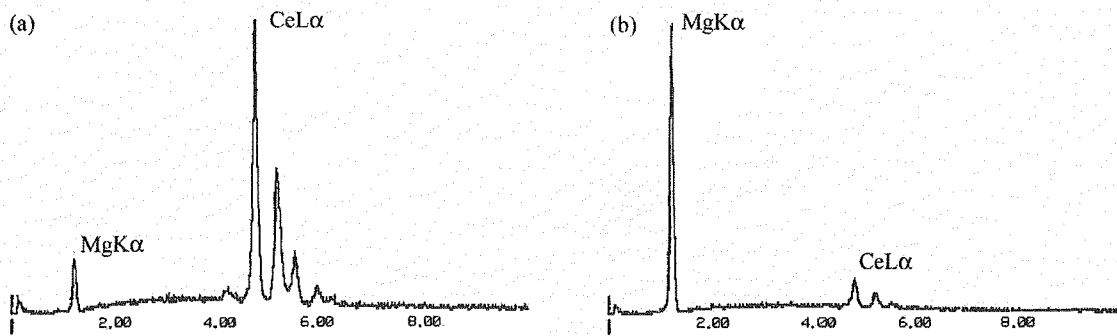
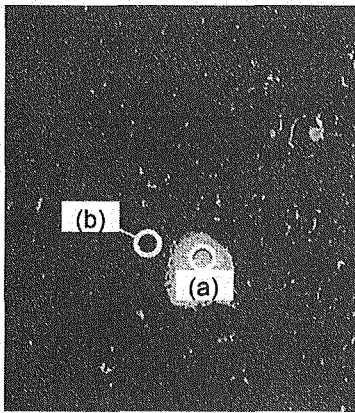


Fig. 12 Results of EDS analysis of $\text{CeO}_2 - \text{MgO}$ target after heat treatment

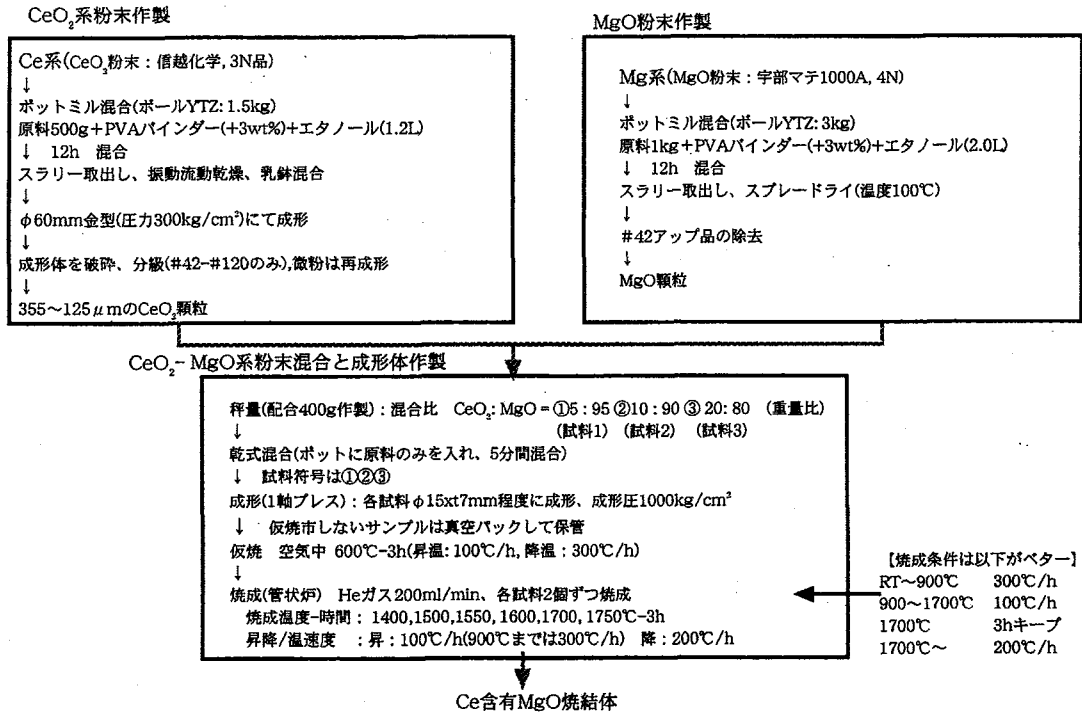


Fig. 13 Fabrication process of CeO₂-MgO target using fundamental metallurgy technique

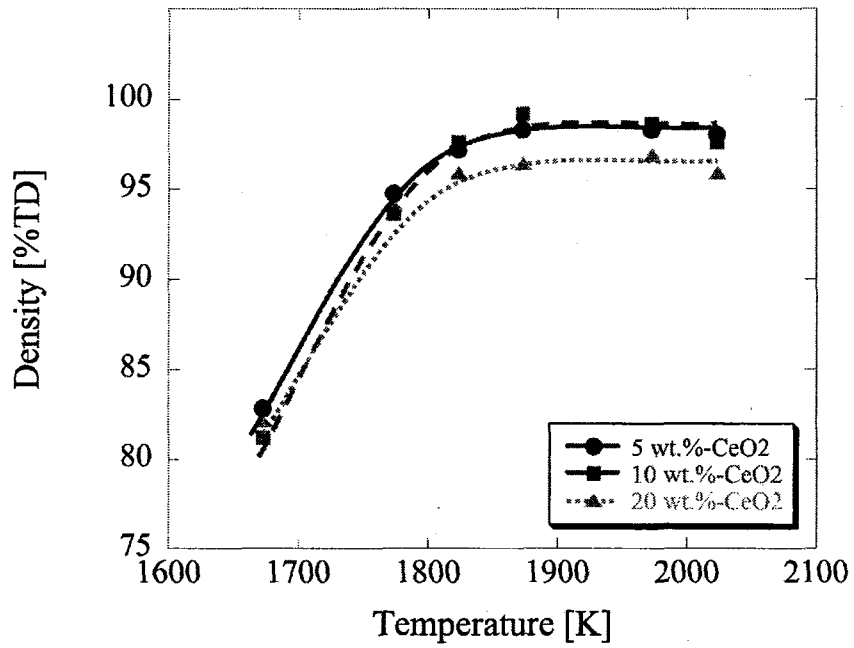


Fig. 14 Density to the theoretical density of CeO₂-MgO target

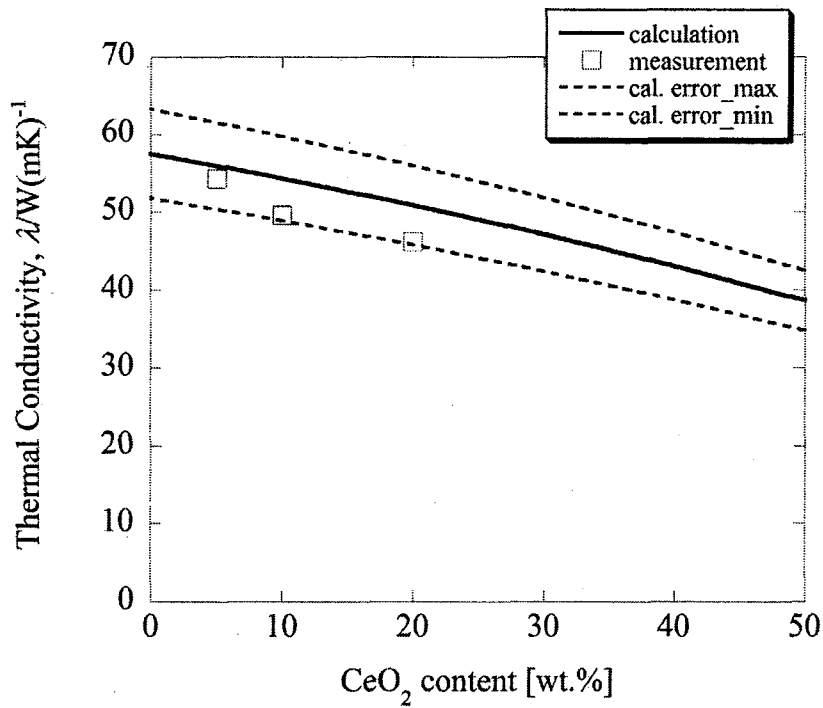


Fig. 15 Thermal conductivity of CeO₂-MgO target as a function of CeO₂ contents