JAEA-Research
2006-088

JP0750015

外部ゲル化法による燃料粒子製造技術開発

Development of Fuel Microspheres Fabrication by the External Gelation Process

冨田 豊　森平 正之　田巻 喜久*　西村　一久*
庄司 修一*　木原 義之　加瀬 健　小泉 務

Yutaka TOMITA, Masayuki MORIHIRA, Yoshihisa TAMAKI*, Kazuhisa NISHIMURA*
Shuichi SHOJI*, Yoshiyuki KIHARA, Takeshi KASE and Tsutomu KOIZUMI

東海研究開発センター
核燃料サイクル工学研究所
サイクル工学試験部

Nuclear Cycle Engineering Department
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Tokai Research and Development Center

January 2007

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発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ（http://www.jaea.go.jp/index.shtml）より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っております。

〒319-1195　茨城県那珂郡東海村白方白根2番地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
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

*〒319-1195　茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4　日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

© Japan Atomic Energy Agency, 2007

JAEA-Research 2006-088

外部ゲル化法による燃料粒子製造技術開発

日本原子力研究開発機構　東海研究開発センター
核燃料サイクル工学研究所　サイクル工学試験部
冨田　豊，森平　正之，田巻　喜久[*1]，西村　一久[*2]，
庄司　修一[*3]，木原　義之[+1]，加瀬　健，小泉　務

（2006 年 12 月 1 日　受理）

振動充填燃料は製造工程の遠隔化に適していることや微粉末の発生が少ないために核物質の工程内滞留を低減できることから、製造工程における作業員の被ばく防止が大きな課題となる低除染ＴＲＵ燃料の有望な候補の一つとして、高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究において検討がなされた。

外部ゲル化法による燃料粒子製造技術開発はスフェアパックタイプの振動充填燃料に使用するマイクロスフェアを製造する技術に関するものであり、フェーズＩでは燃料粒子製造の大きな課題である直径約 70μｍの小径粒子の量産製造技術開発を行い、その成立性について技術的見通しを得た。

フェーズⅡでは大径粒子の製造条件の把握、アンモニア廃ガス処理の軽減を目的とした外部ゲル化法の改良方法の検討及び低除染燃料特有の核分裂生成物の影響について検討し、下記の結果を得た。

(1) 大径粒子の製造条件を把握し、目標仕様を満たす最大径 910μｍの大径粒子の製造に成功した。
(2) アンモニアガスによる前固化を省略した改良外部ゲル化法の実現性を確認した。
(3) 低除染燃料に含まれるＦＰの中で含有率の高い希土類元素を添加し、燃料製造に与える影響を検討したが、製造工程における漏出はほとんど無く、さらに焼結粒子内での偏析も観察されないなど特に問題ないことを確認した。
(4) 外部ゲル化原料液の耐放射線性をγ線照射によって評価した結果、原料液中の硝酸濃度を１Ｎ以下に抑えれば、ＭＡ含有量 5%に相当する線量下において滴下可能な粘度を保持することが明らかになった。

これらの成果とフェーズＩで得られた小径粒子の製造技術に関する成果とあわせて、低除染湿式再処理対応の振動充填燃料用燃料粒子製造に外部ゲル化法が適応できる技術的な見通しを得た。

核燃料サイクル工学研究所：〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33
＋1　次世代原子力システム研究開発部門　次世代燃料製造システムユニット
＊1　三菱マテリアル株式会社
＊2　原子燃料工業株式会社
＊3　検査開発株式会社

Development of Fuel Microspheres Fabrication by the External Gelation Process

Yutaka TOMITA, Masayuki MORIHIRA, Yoshihisa TAMAKI[*1], Kazuhisa NISHIMURA[*2], Shuichi SHOJI[*3], Yoshiyuki KIHARA[+1], Takeshi KASE and Tsutomu KOIZUMI

Nuclear Cycle Engineering Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,
Tokai Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 1, 2006)

Sphere-pac fuel has been expected as a promising fuel for the low decontamination TRU fuel, due to the advantage in exposure reduction because of the remote controllable and dust free process in the fuel fabrication. JAEA has developed sphere-pac fuels in the feasibility study on commercialized FBR cycle systems as one of the candidates for low decontamination TRU fuels.

Development of the fuel microspheres fabrication process by the external gelation process was carried out for sphere-pac fuels. The development of a mass production technology for fine sphere (70 μm) was conducted in Phase-Ⅰ, and the technical feasibility was confirmed.

Optimization of the fabrication condition for coarse spheres, development of an improved external gelation process, and examination of peculiar problems for the low decontamination fuel were carried out in Phase-Ⅱ. The results are shown as follows.

(1) Fabrication condition of coarse spheres was optimized and coarse UO_2 microspheres (910 μm in diameter) were successfully fabricated and satisfied the target values.
(2) Feasibility of the improved external gelation process was confirmed.
(3) Rare earth elements did not bring any problem for the characteristic of spheres and fabrication condition.
(4) Radiation resistance of the feed solution was evaluated by gamma ray irradiation tests. The results clearly showed that the feed solution maintained necessary viscosity under the dose that corresponded to the 5%MA content of radioactivity, if free nitric acid concentration in the solution was 1N or less.

Results of Phase-Ⅰ and Phase-Ⅱ show the feasibility of the external gelation process for the low decontamination TRU fuel microspheres fabrication.

Keywords: Sphere-pac, Low Decontamination TRU Fuels, External Gelation Process

+1 Advanced Fuel Fabrication Unit, Advanced Nuclear System Research and Development Directorate
*1 Mitsubishi Materials Corporation
*2 Nuclear Fuel Industries, Ltd.
*3 Inspection Development Company Ltd.

目　次

1. はじめに ･･ 1
  1.1　概要 ･･ 1
  1.2　外部ゲル化法について ･･ 3
2. 大径粒子製造試験 ･･･ 4
  2.1　目的 ･･ 4
  2.2　実施内容 ･･ 4
    2.2.1　大径粒子ノズルの設計・製作 ･･････････････････････････････････ 4
    2.2.2　大径粒子製造条件の最適化 ････････････････････････････････････ 4
  2.3　滴下条件の予備検討 ･･ 7
    2.3.1　目的 ･･ 7
    2.3.2　検討結果 ･･ 7
  2.4　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅰ ････････････････････････････････････ 10
    2.4.1　目的 ･･ 10
    2.4.2　試験方法及び結果 ･･ 10
    2.4.3　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅰのまとめ ････････････････････････ 23
  2.5　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅱ ････････････････････････････････････ 25
    2.5.1　目的 ･･ 25
    2.5.2　試験方法及び結果 ･･ 25
    2.5.3　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅱのまとめ ････････････････････････ 36
  2.6　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅲ ････････････････････････････････････ 38
    2.6.1　目的 ･･ 38
    2.6.2　試験方法及び結果 ･･ 38
    2.6.3　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅲのまとめ ････････････････････････ 44
  2.7　大径粒子製造試験のまとめ ･･ 46
  2.8　ＭＯＸ原料液への適用性検討 ･･ 47
3. 改良外部ゲル化法の検討 ･･･ 48
  3.1　目的 ･･ 48
  3.2　二層化槽の考案 ･･ 48
  3.3　コールド試験による原理実証試験 ････････････････････････････････････ 49
    3.3.1　目的 ･･ 49
    3.3.2　二層化槽表面からのアンモニアガスの揮発状態確認 ････････････････ 49
    3.3.3　模擬原料液の滴下による生成ゲルの観察 ････････････････････････ 50
    3.3.4　界面活性剤選定 ･･ 51
    3.3.5　粒子付着シリコンオイルの除去 ････････････････････････････････ 54
  3.4　ウラン試験による確認試験 ･･ 55
    3.4.1　目的 ･･ 55

3.4.2 試験方法及び結果 …… 55
3.4.3 考察 …… 59
4. 希土類元素が燃料粒子製造に与える影響評価 …… 61
4.1 目的 …… 61
4.2 サマリウムを用いた予察試験 …… 61
4.2.1 目的 …… 61
4.2.2 試験方法 …… 61
4.2.3 試験結果 …… 62
4.2.4 考察 …… 63
4.3 希土類元素の影響評価試験 …… 64
4.3.1 目的 …… 64
4.3.2 試験方法及び結果 …… 64
4.3.3 考察 …… 66
4.4 希土類元素の影響評価のまとめ …… 67
5. 外部ゲル化原料液の耐放射線性試験 …… 77
5.1 目的 …… 77
5.2 試験条件の検討 …… 77
5.2.1 吸収線量率 …… 77
5.2.2 照射設備 …… 78
5.2.3 照射時間 …… 78
5.2.4 試験試料の組成 …… 78
5.2.5 試験方針 …… 79
5.3 高線量率照射試験 …… 80
5.3.1 目的 …… 80
5.3.2 試験方法 …… 80
5.3.3 試験結果 …… 80
5.4 低線量率照射試験 …… 83
5.4.1 目的 …… 83
5.4.2 試験方法 …… 83
5.4.3 試験結果 …… 84
5.4.4 考察 …… 89
5.4.5 外部ゲル化原料液の耐放射線性試験のまとめ …… 94
6. まとめ …… 94
参考文献 …… 95

Contents

1. Introduction ··· 1
1.1 Overview of the tests ··· 1
1.2 The external gelation method ··· 3
2. Coarse spheres fabrication tests ··· 4
2.1 Purpose ··· 4
2.2 Content of tests ··· 4
2.2.1 Design and production of nozzles for coarse spheres fabrication ··· 4
2.2.2 Optimization of processing condition for coarse spheres fabrication ··· 4
2.3 Preliminary tests for droplets formation ··· 7
2.3.1 Purpose ··· 7
2.3.2 Test results ··· 7
2.4 Optimization tests I for coarse spheres fabrication ··· 10
2.4.1 Purpose ··· 10
2.4.2 Test methods and results ··· 10
2.4.3 Summary of optimization tests I ··· 23
2.5 Optimization tests II for coarse spheres fabrication ··· 25
2.5.1 Purpose ··· 25
2.5.2 Test methods and results ··· 25
2.5.3 Summary of optimization tests II ··· 36
2.6 Optimization tests III for coarse spheres fabrication ··· 38
2.6.1 Purpose ··· 38
2.6.2 Test methods and results ··· 38
2.6.3 Summary of optimization tests III ··· 44
2.7 Summary of coarse spheres fabrication tests ··· 46
2.8 Discussion for MOX feed solution ··· 47
3. Tests of the improved external gelation method ··· 48
3.1 Purpose ··· 48
3.2 Design of a doubleness tank ··· 48
3.3 Principle demonstration tests ··· 49
3.3.1 Purpose ··· 49
3.3.2 Confirmation of ammonia gas from surface of a doubleness tank ··· 49
3.3.3 Gelation of substitutional solution ··· 50
3.3.4 Selection of surface active agent ··· 51
3.3.5 Removal of silicon oil on spheres ··· 54
3.4 Confirmatory test by uranium test ··· 55
3.4.1 Purpose ··· 55

3.4.2 Test methods and results ··· 55
3.4.3 Discussion ··· 59
4. Evaluation of influence that rare earth elements give to sphere fuel fabrication ··· 61
4.1 Purpose ··· 61
4.2 Preliminary test with samarium ··· 61
4.2.1 Purpose ··· 61
4.2.2 Test methods ··· 61
4.2.3 Test results ··· 62
4.2.4 Discussion ··· 63
4.3 Test for evaluation of rare earth elements influence ··· 64
4.3.1 Purpose ··· 64
4.3.2 Test methods and results ··· 64
4.3.3 Discussion ··· 66
4.4 Summary of evaluation of rare earth elements influence ··· 67
5. Radiation resistant tests for feed solution of the external gelation process ··· 77
5.1 Purpose ··· 77
5.2 Consideration of test condition ··· 77
5.2.1 Absorbed dose rate ··· 77
5.2.2 Irradiation equipment ··· 78
5.2.3 Irradiation time ··· 78
5.2.4 Chemical composition of test samples ··· 78
5.2.5 Test policy ··· 79
5.3 High dose rate irradiation test ··· 80
5.3.1 Purpose ··· 80
5.3.2 Test methods ··· 80
5.3.3 Test results ··· 80
5.4 Low dose rate irradiation test ··· 83
5.4.1 Purpose ··· 83
5.4.2 Test methods ··· 83
5.4.3 Test results ··· 84
5.4.4 Discussion ··· 89
5.4.5 Summary of radiation resistant tests ··· 94
6. Summary ··· 94
Reference ··· 95

1．はじめに

1.1 概要

振動充填燃料は製造工程の遠隔化に適していることや微粉末の発生が少ないために核物質の工程内滞留を低減できることから、製造工程における作業員の被ばく防止が大きな課題となる低除染ＴＲＵ燃料の有望な候補の一つとして、ＦＢＲサイクル実用化戦略調査研究 [1]（以下「ＦＳ」とする）において検討がなされた。振動充填燃料は湿式再処理で得られた重金属硝酸溶液を原料としてゲル化法で製造した球状燃料粒子を燃料ピンに充填するスフェアパック燃料と乾式再処理製品の電解析出物を粉砕して得られた非球状粒子を充填するバイパック燃料に分けられる。本報告は前者のスフェアパック燃料用の球状燃料粒子の製造技術開発に関するものである。

湿式再処理製品である重金属硝酸溶液を出発物質とする球状粒子燃料の製造技術開発は、1950年代末から米国オークリッジ国立研究所において開発されたゾルゲル法 [2] から始まった。その後、ヨーロッパにおいてゾルゲル法よりも優れた方法として、外部ゲル化法、内部ゲル化法が開発された。外部ゲル化法はイタリアで開発されたＳＮＡＭ法 [3] を改良した製造法で、1980 年代に英国において工学規模の照射試験燃料製造が行われた [4]。また、オランダ電力研究所においては内部ゲル化法が開発され、スイスの Paul Scherrer Institut（ＰＳＩ）等で盛んに研究がなされた [5]。外部ゲル化法、内部ゲル化法はそれぞれ一長一短あり、優劣を付けるのが困難であることから、ＦＳにおいては両プロセスの低除染燃料製造への適用について検討を行った。

内部ゲル化法による球状粒子燃料製造については、豊富な経験・実績を持つＰＳＩとオランダの Nuclear Research & Consultancy Group（ＮＲＧ）との間で実施した共同研究「Research and Development of Advanced Sphere-pac Fuel」の中で行われたＭＯＸ燃料粒子及びＮｐ含有ＭＯＸ燃料粒子の製造から低除染燃料製造への適用性評価に必要な製造データを入手することが可能であった [6) 7)]。このため、機構の内部実施による研究開発は、外部ゲル化法に的を絞り行うことにした。

外部ゲル化法については、原子燃料工業㈱におけるＨＴＴＲ用被覆燃料粒子の燃料核の量産実績から、直径 600μｍ程度の粒子の製造については問題が無いことが分っている。しかし、高速炉用スフェアパック燃料用には、850μｍ程度の大径粒子と 70μｍ程度の小径粒子が必要であり、これらのサイズの粒子製造への適用性について確認する必要があった。このため、サイクル機構時代より内部実施によって燃料粒子製造技術開発を進めた。フェーズＩでは燃料粒子製造の大きな課題である直径約 70μｍの小径粒子の量産製造技術開発を行い、その成立性について技術的見通しを得た [8]。

フェーズⅡでは、大径粒子の製造条件の把握を行うと共に外部ゲル化法の低除染ＴＲＵ燃料粒子製造への適用性をさらに検討するため、低除染ＴＲＵ燃料特有の課題に取り組んだ [9]。

目標とする直径約 850μｍの大径粒子の製造については、液滴の分割は小径粒子よりも容易であるが、液滴が約 3ｍｍと大きいため、ゲル化の過程で変形が起こり易いことが予想された。そのため、製造条件の最適化を行った。また、アンモニア廃ガスの処理軽減のために、改良外部ゲル化法を考案して [10]、その適用性の検討を行った。

低除染ＴＲＵ燃料特有の課題として、微量のマイナーアクチニド元素（以下ＭＡとする）や核分裂生成物（以下ＦＰとする）が含まれるため、それらが燃料粒子製造に与える影響を評価する

必要がある。ＭＡについてはＰＳＩ/ＮＲＧとの共同研究の中でＮｐを5%添加した燃料粒子製造が行われ 5%のＮｐは内部ゲル化法による燃料製造に悪影響を与えないことが明らかになった。内部ゲル化法と外部ゲル化法の違いは、アンモニアによるゲル化反応が粒子の内部から生じるか外部から生じるかの違いであり、本質的にゲル化の化学反応は同じであるため、外部ゲル化法においても 5%のＮｐは燃料粒子製造に問題を与えないと考えられる。そこでＦＰの影響評価のため、ＦＰ中で含有率が高いと考えられる希土類元素を原料液に添加し、燃料粒子製造への影響を調べた。さらに、ＭＡ及びＦＰが原料液に含まれるために原料液の放射能が高くなることから、外部ゲル化法の原料液の耐放射線性について模擬原料液の照射試験を行い評価した。

本報告書ではフェーズⅡで実施した外部ゲル化法によるこれらの燃料粒子製造技術開発について報告する。

1.2 外部ゲル化法について

外部ゲル化法はイタリアで 1962 年頃に開発されたＳＮＡＭ法を改良した球状粒子製造法であり、現在は高温ガス炉用の燃料核の製造に用いられている[11]。

外部ゲル化法の原料液としては、重金属硝酸溶液にポリビニールアルコール（以下、ＰＶＡとする）またはメチルセルロース等を添加した後にテトラヒドロフルフリルアルコール（以下、ＴＨＦＡとする）を混合したものを用いる。ＰＶＡやＴＨＦＡには増粘効果があり、液滴がアンモニア水に着水した時の変形防止や後工程におけるゲル粒子の球状維持の役割を担っている。ＳＮＡＭ法以前に検討されたゾルゲル法では水溶性酸化物ゾルの調製工程が複雑であったのに比べ、外部ゲル化法では上記のようにゾル調製の必要がなく原料液調製工程がシンプルなのが特徴である。

調製した原料液を振動ノズル等で微小液滴に分割してアンモニア水中に滴下し、ゲル粒子を形成させる。ウラン原料液の場合では、原料液中のウラニルイオンがアンモニウムイオンと反応して、主に重ウラン酸アンモニウム（$(NH_4)_2U_2O_7$, 以下ＡＤＵとする）が形成すると考えられる。

得られたゲル粒子を洗浄してクラックの発生原因となる硝酸アンモニウムを除去した後、焙焼して有機物を除去する。その後、還元雰囲気中でUO_2に還元し、さらに焼結を行い、96%TD 以上の高密度のUO_2粒子を調製する。

外部ゲル化法のフロー図を図 1.2-1 に示す。

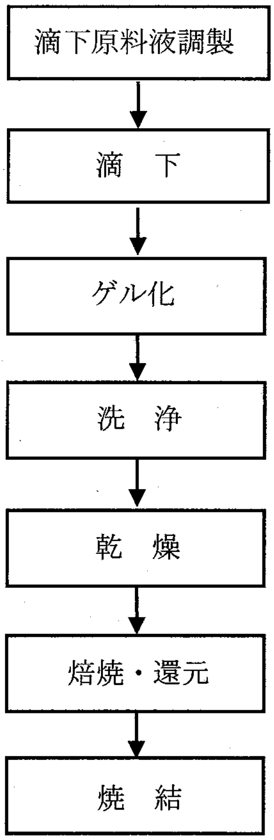


図 1.2-1　外部ゲル化法のフロー

2. 大径粒子製造試験

2.1 目的

外部ゲル化法では、滴下時のノズル径、振動数、送液圧力等を変えることで粒径の制御を行うことができる。振動充填燃料において80%以上のスミア密度を達成するためには粒子径の異なる2～3成分の粒子を必要とする。高速炉燃料仕様の細径ピンの場合、2成分系では約70μmの小径粒子と、約850μmの大径粒子が必要となる。

外部ゲル化法の原料液は粘度が高いため微小液滴の調製が困難であり、小径粒子の製造が本法の燃料粒子製造への適用に関する大きな課題と考えられたため、フェーズⅠにおいてはウラン試験によって小径粒子の製造技術開発を実施した。その結果、直径約70μmの小径粒子製造の技術的見通しが得られた。一方、大径粒子については、液滴の分割は小径粒子より容易であるが、液滴が大きいために粒子の変形が生じやすいことが予想された。そのため、フェーズⅡでは大径粒子製造条件の把握を目的にウラン試験を実施した。

2.2. 実施内容

2.2.1 大径粒子ノズルの設計・製作

直径約850μmのUO_2焼結粒子を製造するためには、硝酸ウラニル溶液にＴＨＦＡとＰＶＡをを添加した下記の組成の原料液を、直径約 3.3mmの液滴に分割する必要がある。この条件を前提として、ノズルを内径700μm～1600μmの範囲で3種類設計した。

ウラン濃度：0.7mol/ｌ、
ＴＨＦＡ割合:40vol%
ＰＶＡ:原料液粘度が40ｃＰ～80ｃＰになるように添加

2.2.2 大径粒子製造条件の最適化

上記ノズルを用いて、原料液調製、滴下、熟成、洗浄、乾燥、焙焼・還元、焼結、物性測定を行い、大径粒子製造条件の最適化を行った。図2.2.2-1に試験フローを示す。最適化試験は、後述する最適化試験Ⅰ～Ⅲを実施した。以下に各工程の詳細を記す。

(1) 原料液調製

原料液は硝酸ウラニル溶液にＴＨＦＡとＰＶＡを添加したものを用いた。ウラン濃度：0.7mol/l、 ＴＨＦＡ:40vol%は固定として、ＰＶＡの添加量により、40ｃＰ～80ｃＰの粘度を有する2種類の原料液を調製した。ＰＶＡは重合度2500のものを使用した。

(2) 滴下

ノズルヘッドにはノズル1個が装着できるシングルノズルヘッドを用いて、これに大径粒子ノズルを取り付けたものを使用した。(1) で調製した原料液を液滴に分割し、アンモニアガスを充満した前固化領域を通過させ、アンモニア水に滴下した。試験パラメータは、ノズル径(700μm～1600μmの範囲で3種類)、原料液粘度(40ｃＰ～80ｃＰの範囲で2点)、振動数(40Hz～100Hzの範囲で3点)とする。滴下時の目視観察で、明らかに変形して球状にならない場合

やサテライト（大径液滴に付随して発生する小径液滴）が生成した場合、熟成以降の工程は行わないこととした。

(3) 熟成

滴下により生成した湿潤ゲル粒子を25%アンモニア水中に浸漬させた。

(4) 洗浄

熟成後の湿潤ゲル粒子を純水で洗浄し、洗浄廃水のｐＨが約9になったことを確認した後に湿潤ゲル粒子をイソプロピルアルコール（以下、ＩＰＡとする）中に浸漬させた。

(5) 乾燥

洗浄後の湿潤ゲル粒子は、真空脱ガスにより、温度80℃で3時間以上乾燥させた。

(6) 焙焼・還元

乾燥ゲル粒子の物性測定において、真球度（粒子の顕微鏡写真から測定して算出した長径/短径比を真球度とする）に優れ（真球度が1.0により近い）、粒度分布が目標とする径（約1700μm）に対して近く、直径（(長径+短径)/2）の標準偏差がより小さいバッチについて、焙焼・還元、焼結を行うこととした。

乾燥ゲル粒子の焙焼は、空気雰囲気において400℃で2時間以上保持することで行った。また、還元では5%H_2-95%Ａｒ雰囲気中において600℃で2時間以上保持した。

(7) 焼結

焙焼粒子の焼結は、5%H_2-95%Ａｒ雰囲気中において1600℃で6時間保持して行った。

(8) 評価項目

(8.1) 滴下

サテライト生成の有無は、ストロボスコープを用い、目視により確認した。また、アンモニア水への着水時の変形の有無も目視により確認した。

(8.2) 湿潤ゲル粒子

顕微鏡写真により洗浄後の湿潤ゲル粒子の直径測定、真球度測定を行った。

(8.3) 乾燥ゲル粒子

直径測定、粒度分布測定、真球度測定、表面観察、内部観察をＳＥＭ写真により行った。内部観察は粒子を樹脂に埋め込み、硬化後に研磨して断面状態を観察した。

(8.4) 焙焼粒子

直径測定、真球度測定、表面観察をＳＥＭ写真により行った。

(8.5) 焼結粒子

直径測定、粒度分布測定、真球度測定、表面観察、内部観察をＳＥＭ写真により行った。密度は液浸法にて測定した。

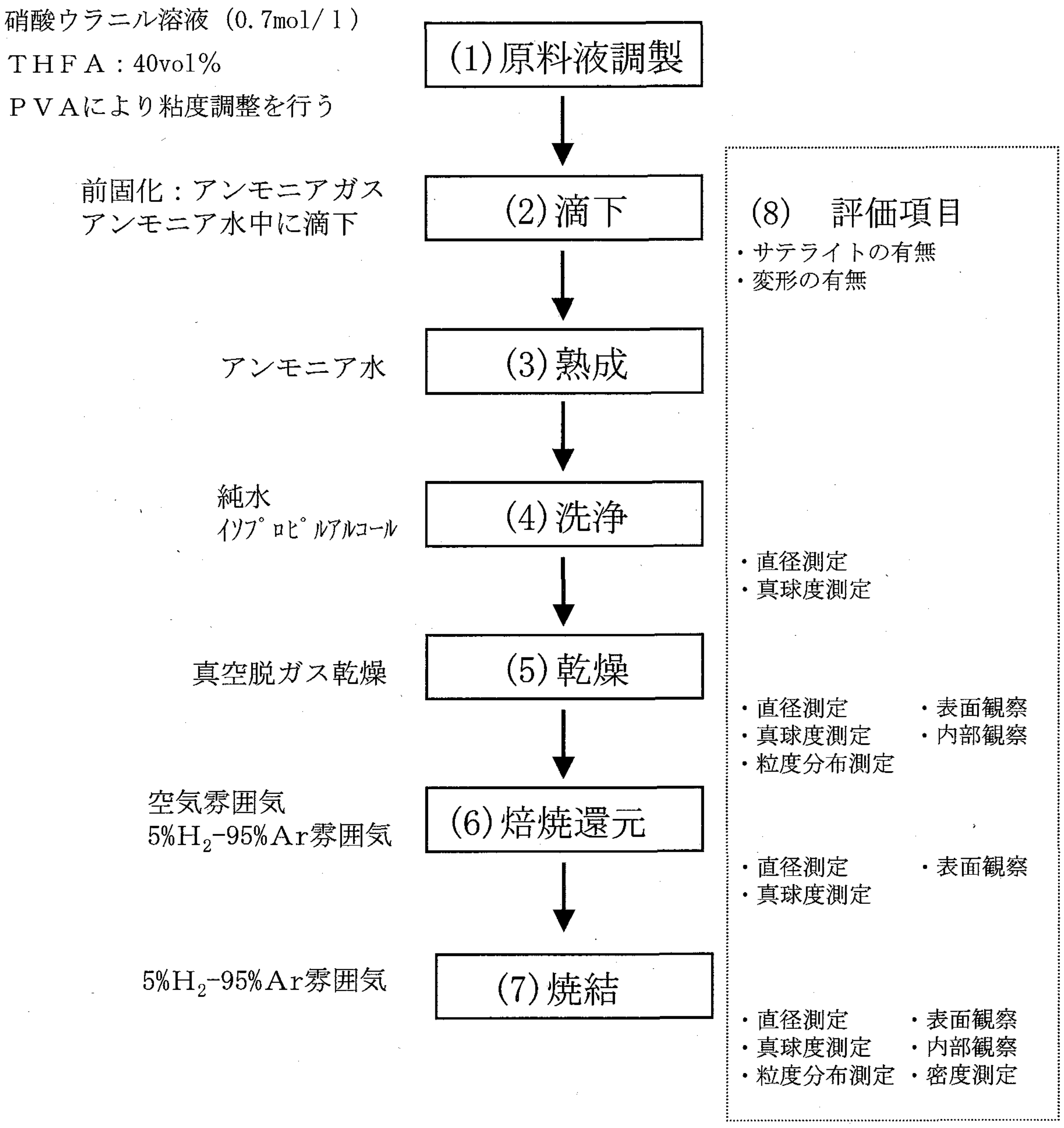

硝酸ウラニル溶液（0.7mol/ｌ）
ＴＨＦＡ：40vol%
ＰＶＡにより粘度調整を行う
(1)原料液調製
前固化：アンモニアガス
アンモニア水中に滴下
(2)滴下
アンモニア水
(3)熟成
純水
ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ
(4)洗浄
真空脱ガス乾燥
(5)乾燥
空気雰囲気
5%H_2-95%Ar雰囲気
(6)焙焼還元
5%H_2-95%Ar雰囲気
(7)焼結
(8)　評価項目
・サテライトの有無
・変形の有無
・直径測定
・真球度測定
・直径測定　・表面観察
・真球度測定　・内部観察
・粒度分布測定
・直径測定　・表面観察
・真球度測定
・直径測定　・表面観察
・真球度測定　・内部観察
・粒度分布測定　・密度測定

図 2.2.2-1　試験フロー

2.3. 滴下条件の予備検討

2.3.1 目的

大径粒子の製造条件の最適化の前に、滴下に関する基本的な製造条件の確認を目的として、ノズル径、原料液組成、振動数等の滴下条件の検討を実施した。

2.3.2 検討結果

(1) ノズル径の選択

原料液を直径約 3.3mmの液滴に分割可能であると思われるノズル内径として、700μm、850μm、1000μmを選択した。

(2) 原料液組成

原料液の調製は硝酸ウラニル溶液にＰＶＡ、ＴＨＦＡを添加して調製を行った。詳細について下記に記す。

①ＰＶＡ

ＰＶＡは信越化学工業製の C-25（完全けん化型）を使用した。このＰＶＡの特性を表 2.3.2-1 に示す。ＰＶＡは粉末であるため、これを 95℃以上に加熱した蒸留水に徐々に投入し、攪拌をしながら完全に溶解させた。また、溶解後、溶液温度が低下するにつれて液面にＰＶＡの膜が生成し濃度差が生じるのを防ぐために室温になるまで攪拌を継続した。原料となるＰＶＡ水溶液は 5～10wt%となるよう調製した。

表 2.3.2-1　ＰＶＡの基本特性

銘柄	C-25
製造元	信越化学工業
重合度	2500
けん化度(mol%)	98.0 以上
純分(%)	94 以上
揮発分(%)	5 以下
粘度(ｃＰ)	67±5(4%、20℃)

②ＴＨＦＡ

和光純薬工業製の純度 98%以上のＴＨＦＡを用いた。

③硝酸ウラニル

硝酸ウラニル溶液は、八酸化三ウラン(U_3O_8)を硝酸溶液に溶解して調製した。使用した硝酸ウラニル溶液中のウラン濃度を測定は蛍光X線分析法を用いて行った。その結果ウラン濃度は、412gU/l（1.73mol/l）であった。

硝酸ウラニル溶液中の遊離硝酸濃度は酸化還元滴定分析法で測定した。その結果、硝酸ウラニル溶液中のフリー硝酸濃度は、約 1.0Nであった。硝酸ウラニルの化学形態が$UO_2(NO_3)\cdot 6H_2O$であるので、フリー硝酸を含めたNO_3^-濃度は 4.46N (=1.73N×2+1.0N)

となり、硝酸とウランのモル比（NO_3/U）は、約 2.6 であることが確認された。

④原料液の調製

原料液のウラン濃度は 0.7mol/1、ＴＨＦＡは 40vol％で一定とし、ＰＶＡ濃度を変えることで粘度を調製した。25℃の原料液粘度のＰＶＡ濃度依存性を図 2.3.2-1 に示す。

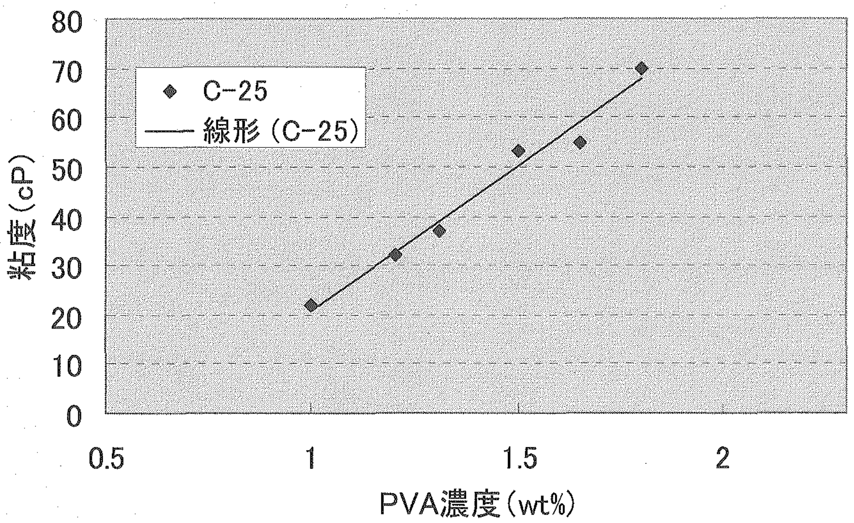


図 2.3.2-1　原料液粘度のＰＶＡ濃度依存性

原料液の調製は、予め調製されたＰＶＡ水溶液に硝酸ウラニルを添加し、撹拌しながらＴＨＦＡを徐々に添加した。

試験に用いた原料液の粘度とＰＶＡ濃度を以下に示す。

・原料液(a)：粘度 70ｃＰ、ＰＶＡ濃度 1.80wt％

・原料液(b)：粘度 55ｃＰ、ＰＶＡ濃度 1.65wt％

(2) 滴下条件

調製した原料液をジャケット付き供給槽に入れ、ジャケットに 25℃の水を流すことで原料液温度を一定に保った。供給槽の原料液は圧空によって振動ノズルに送液され、そこで振動機によって液滴に分割される。液滴は滴下中にアンモニアガスにより表面が固化(前固化)され、熟成槽中の 25％アンモニア水溶液で重ウラン酸アンモニウムゲル粒子となる。

内径 1000μｍのノズルを用いて送液圧力を小径粒子滴下条件と同じ 0.5～1.0ｂａｒで滴下を始めたところ、原料液は勢いよくノズルから放出されたため液滴を形成するのが困難であった。内径 850、700μｍのノズルでも同様の現象が起こり、約 500ml の原料液が数分で滴下されたため、振動数調整が行えなかった。このため、装置の送液圧力ラインをこれまでの高圧から低圧（ｍｂａｒ単位）に変えて滴下を行った。

粘度 70ｃＰ、55ｃＰの原料液(a)、および(b)を用いた滴下試験結果を表 2.3.2-2 および表 2.3.2-3 に示す。

表 2. 3. 2-2　原料液(a)によるパラメータ試験

	ノズル内径(μm)		
振動数(Hz)	700	850	1000
40	×	×	×
60	サテライト	×	良好
90	×	×	×

×:液滴が形成できない、サテライト:大径液滴に付随して発生する小径液滴

表 2. 3. 2-3　原料液(b)のパラメータ試験

	ノズル内径(μm)		
振動数(Hz)	700	850	1000
40	×	サテライト	良好
60	×	×	サテライト
90	サテライト	×	良好

×:液滴が形成できない、サテライト:大径液滴に付随して発生する小径液滴

振動数 40Hz、60Hz、90Hz の 3 点で滴下を行ったが、粘度 70cP の原料液(a)では液が連続して流れるか、または 2 つの液滴がつながった形状のものがほとんどであった。これは粘度が高いために液滴の分割が生じにくいためだと思われる。粘度 55cP の原料液(b)では比較的、液滴の分割が容易であった。

検討の結果、滴下状況が良好であったノズル径 1000μm を用いた原料液(a)による 60Hz での試験(最適化試験 I)、および原料液(b)による 90Hz、40Hz での試験(最適化試験 II)を実施することにした。各試験の詳細を次章以降に記す。

2.4. 大径粒子製造条件の最適化試験 I

2.4.1 目的

予備検討において、原料液(a)を用いて良好な滴下が行えた条件をベースとして、目標とする大径粒子の製造条件の把握を目的として試験を実施した。

2.4.2 試験方法及び結果

原料液(a)を用いて、「2.2.2 大径粒子製造条件の最適化」に示した試験フローに従い、製造条件の検討を実施した。試験方法の詳細と結果を以下に記す。

(1) 滴下

原料液(a)を用いて振動数60Hzで行った試験の原料液組成および滴下条件を表2.4.2-1に示す。ノズル内径は1000μmである。内径1000μmのシングルノズルから滴下された液滴は、アンモニアガスにより前固化された後、室温の25%アンモニア水中に着水した。

表2.4.2-1 原料液(a)組成と滴下条件

ウラン濃度	mol/l	0.7
ＰＶＡ濃度	wt%	1.80
ＴＨＦＡ割合	vol%	40
粘度	ｃＰ	70
送液圧力	ｍｂａｒ	50
振動数	Ｈｚ	60

(2) 熟成

湿潤ゲル球は滴下槽の体積的な理由から、滴下後すぐに熟成槽より取り出され水洗浄したものと、25%アンモニア水中で3時間熟成したものに分けてＲｕｎ1-1、Ｒｕｎ1-2として、熟成効果を観察した。滴下後すぐに水洗浄した湿潤ゲル球の熟成槽における滞留時間は概ね15分前後である。これら2種類の湿潤ゲル球の外観、色に違いは見られなかった。

(3) 洗浄

洗浄は洗浄廃液がｐH9程度になるまで水によるバッチ洗浄を繰り返し行った後、ＩＰＡで2回洗浄した。

ＩＰＡはゲル粒子の形状を保持しているＰＶＡ、ＴＨＦＡを除去しすぎずに、硝酸アンモニウムを含む水を除くことができるほか、乾燥時間の短縮により、ゲルの形状変化を少なくする効果がある。

水洗浄に要した時間は1時間程度である。ＩＰＡによる1回目の洗浄は繰り返し使用により水が混入した純度の低いものであり、2回目の洗浄は純度98%のＩＰＡを使用した。アルコール洗浄2回目で使用したＩＰＡ廃液は、アルコール洗浄1回目に再利用した。アルコール洗浄時間は1時間程度である。水洗浄とアルコール洗浄はどちらも攪拌羽を用いて洗浄液を攪拌した。湿潤ゲル球を図2.4.2-1に示す。

湿潤ゲル粒子の粒度分布、真球度分布を図 2.4.2-2 および図 2.4.2-3 に示す。平均粒径は 2480 μm（標準偏差σ：120 μm）、平均真球度は 1.040（標準偏差σ：0.048）であった。

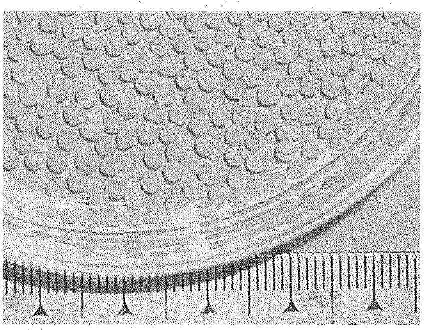


図 2.4.2-1　湿潤ゲル球外観

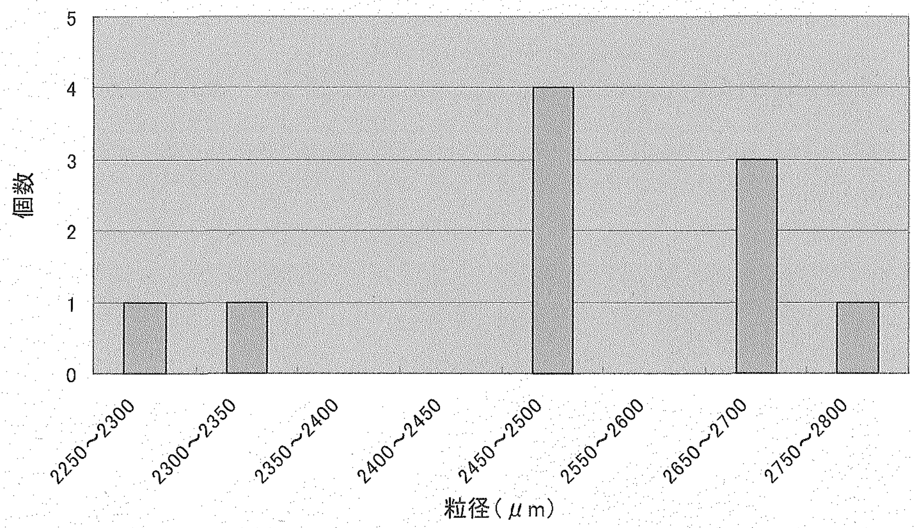


図 2.4.2-2　湿潤ゲル粒子の粒度分布

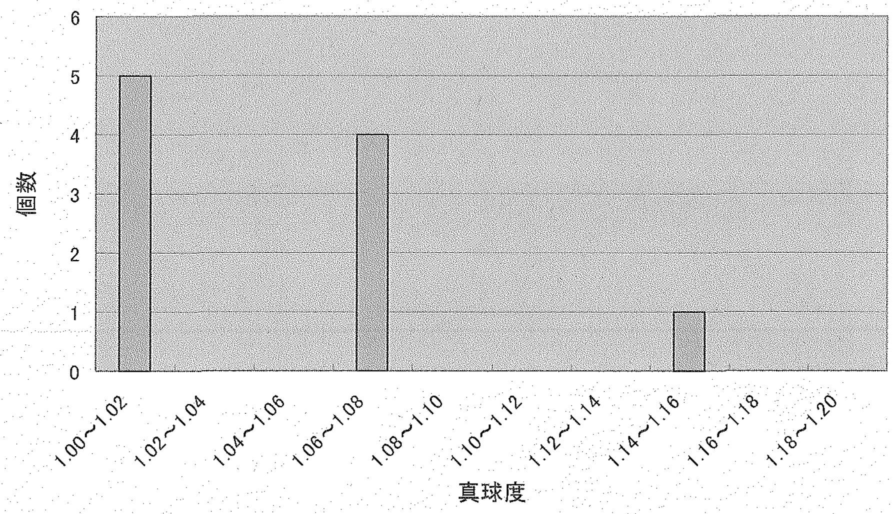


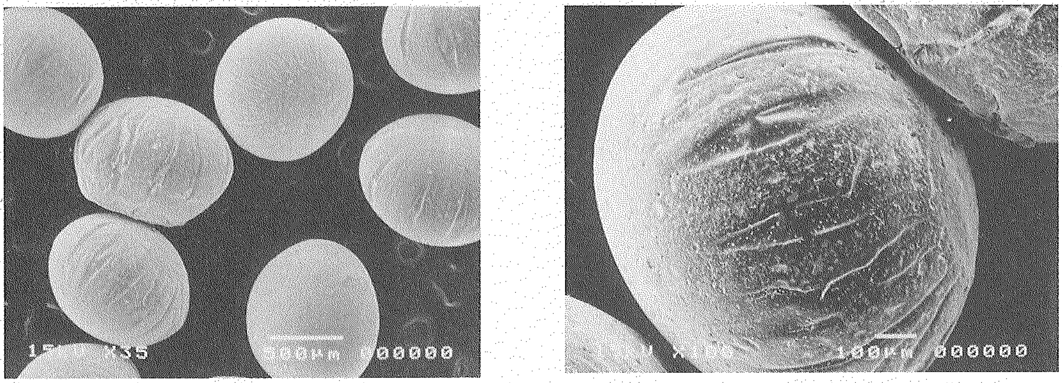
図 2.4.2-3　湿潤ゲル粒子の真球度分布

(4) 乾燥

洗浄後の湿潤ゲル球をロータリーエバポレーターで粒子を回転させながら真空乾燥した。ウォーターバスの温度は 80℃、蒸発ガス温度は 30℃から 40℃であった。真空乾燥時間は約 1 時間であった。乾燥ゲル粒子で、熟成時間 15 分のＲｕｎ1-1 の粒子を図 2.4.2-4 に、熟成時間 3 時間のＲｕｎ1-2 の粒子を図 2.4.2-5 に示す。Ｒｕｎ1-1 とＲｕｎ1-2 の粒子断面写真を図 2.4.2-6 に示す。粒子断面の写真を撮る際、乾燥ゲル粒子は樹脂に埋められ硬化した後で研磨されたが、研磨後、時間が経つにつれ粒子断面にクラックが入っていく様子が観察された。このことから、写真のクラックは乾燥ゲル粒子から水分等の揮発成分が蒸発する過程で、樹脂で固定された外側と粒子内部で収縮による応力差により生じたものと考えられる。よって、乾燥ゲル粒子の断面写真からは粒子内部のクラックおよび空孔の有無を判断することは適切でない。

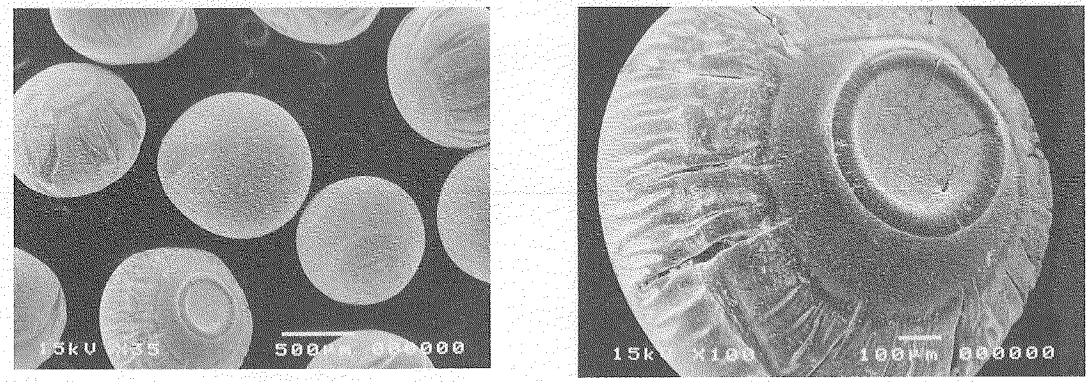
表面状態から熟成時間の違いによる粒子を観察すると、熟成時間による違いはないものと思われる。そのため以降の滴下では、時間短縮の観点から 25%アンモニア水中滞留時間を約 15 分として試験を進めることとした。

Ｒｕｎ1-1 の乾燥ゲル粒子の粒度分布、真球度分布を図 2.4.2-7 と図 2.4.2-8 に示す。平均粒径は 980μｍ（標準偏差σ：40μｍ)、平均真球度は 1.088（標準偏差σ：0.054）であった。



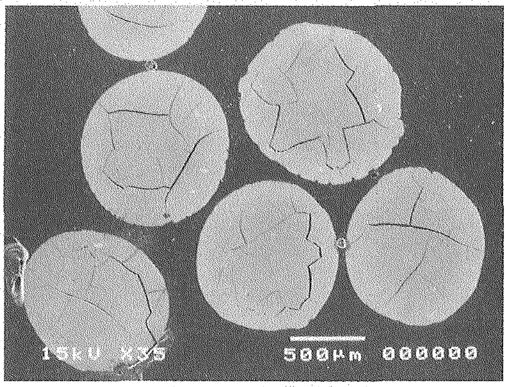
(×35)　　　　(×100)

図 2.4.2-4　乾燥ゲル粒子外観（熟成 15min）

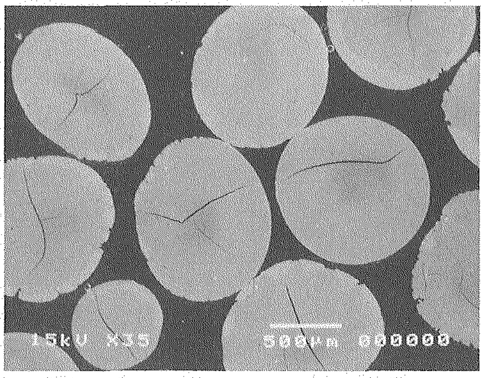


(×35)　　　　(×100)

図 2.4.2-5　乾燥ゲル粒子外観（熟成 3h）



(Ｒｕｎ1-1)



(Ｒｕｎ1-2)

図 2.4.2-6　乾燥ゲル粒子断面

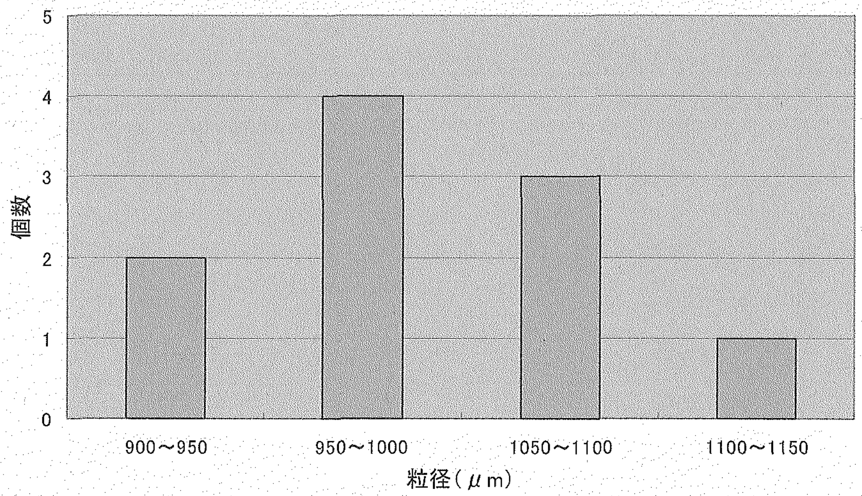


図 2.4.2-7　乾燥ゲル粒子（Ｒｕｎ1-1）の粒度分布

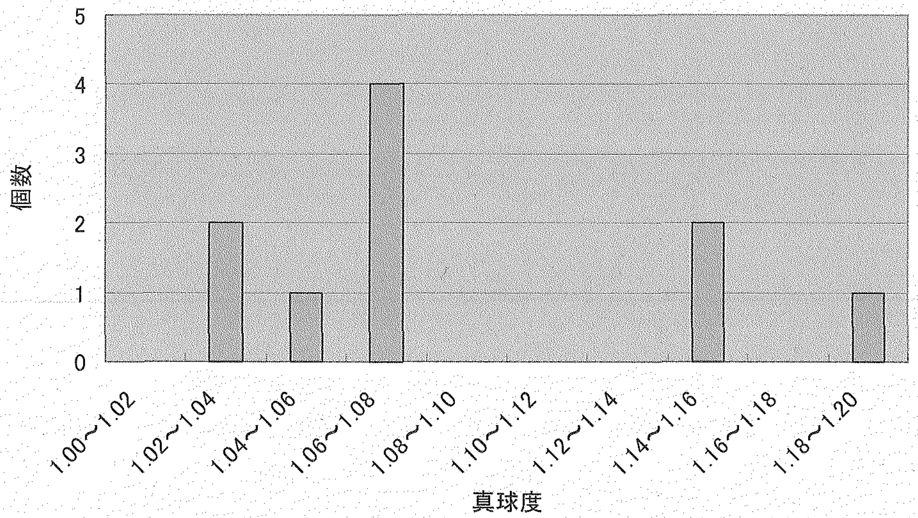
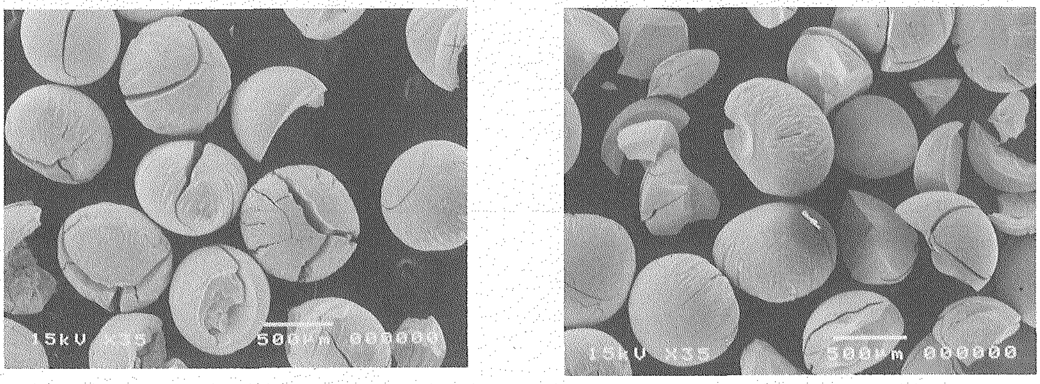


図 2.4.2-8　乾燥ゲル粒子（Ｒｕｎ1-1）の真球度分布

(5) 焙焼・還元

乾燥ゲル粒子を400℃の空気雰囲気で2時間、600℃のアルゴン水素雰囲気(5%H_2-95%Ａｒ)で2時間、焙焼・還元した。昇温速度は500℃/ｈとした。熟成をそれぞれ15分と3時間行ったＲｕｎ1-1、Ｒｕｎ1-2の焙焼・還元粒子を図2.4.2-9に示す。

全ての粒子でひどいクラックが発生した。このため以下の工程は行わず、クラック発生の原因を見つけ、これを改善するための試験を行うこととした。



(Ｒｕｎ1-1)　(Ｒｕｎ1-2)

図2.4.2-9　焙焼・還元粒子外観

(6)　焙焼・還元条件の改善

Ｒｕｎ1の焙焼・還元工程において、クラックの発生する原因を解明するためにＲｕｎ2-1では乾燥粒子のＴＧ-ＤＴＡ測定を行った。測定はまず焙焼時の条件を模擬するために空気雰囲気で測定した。昇温速度は300℃/ｈとした。この結果を図2.4.2-10に示す。重量減少は昇温直後から緩やかに始まり、220℃と300℃近辺で急激に降下した。示差熱では約100℃で水の蒸発による吸熱ピークが見られ、約220℃で硝酸アンモニウムの分解と思われる発熱ピークが小さく見られる。また、430℃付近の発熱はＰＶＡの熱分解によるものである。急激な重量減少が起こる理由は、クラックの発生により粒子内部の硝酸アンモニウムの分解およびＡＤＵの熱分解が急速に起こったためであると考えられる。Ｒｕｎ2-2として220℃とＲｕｎ2-3として350℃での焙焼粒子の表面観察を行い、この温度でクラックが発生していることを確認した。図2.4.2-11に空気雰囲気で220℃まで昇温したＲｕｎ2-2の粒子を、図2.4.2-12に空気雰囲気で350℃まで昇温したＲｕｎ2-3の粒子を示す。

クラックは粒子自身の収縮による体積変化が急激な場合、応力差に耐え切れなくなり、さらに拡大することや硝酸アンモニウムの熱分解時の脱ガスで生じる収縮により拡大していくのではないかと考えられる。

次に粒子内部の拡散を起こりやすくするために、Ｒｕｎ3として雰囲気をH_2に変更してＴＧ-ＤＴＡ測定を行った。昇温速度は300℃/ｈとした測定をＲｕｎ3-1とし、この結果を図2.4.2-13に示す。示差熱では硝酸アンモニウムの熱分解が見られるが、重量減少は比較的緩やかであった。ＴＧ-ＤＴＡ測定後の粒子の外観を図2.4.2-14に示す。空気雰囲気の場合と比較してもクラックの発生に違いは見られなかった。以上のことから、粒子の体積変化を緩やかにするため、Ｒｕｎ

3-2、Ｒｕｎ3-3 として昇温速度を 120℃/ｈと 60℃/ｈとして粒子の表面観察をした。図 2. 4. 2-15 と図 2. 4. 2-16 に粒子外観を示す。昇温速度が遅い条件の粒子では、クラック発生の割合が小さくなった。

本試験の結果をまとめると、クラックの発生は焙焼・還元雰囲気が空気とH_2で違いは見られなかった。昇温速度を遅くすることでクラックの発生率が改善できたものの、焙焼・還元条件の最適化のみでは完全に無くすことはできなかった。

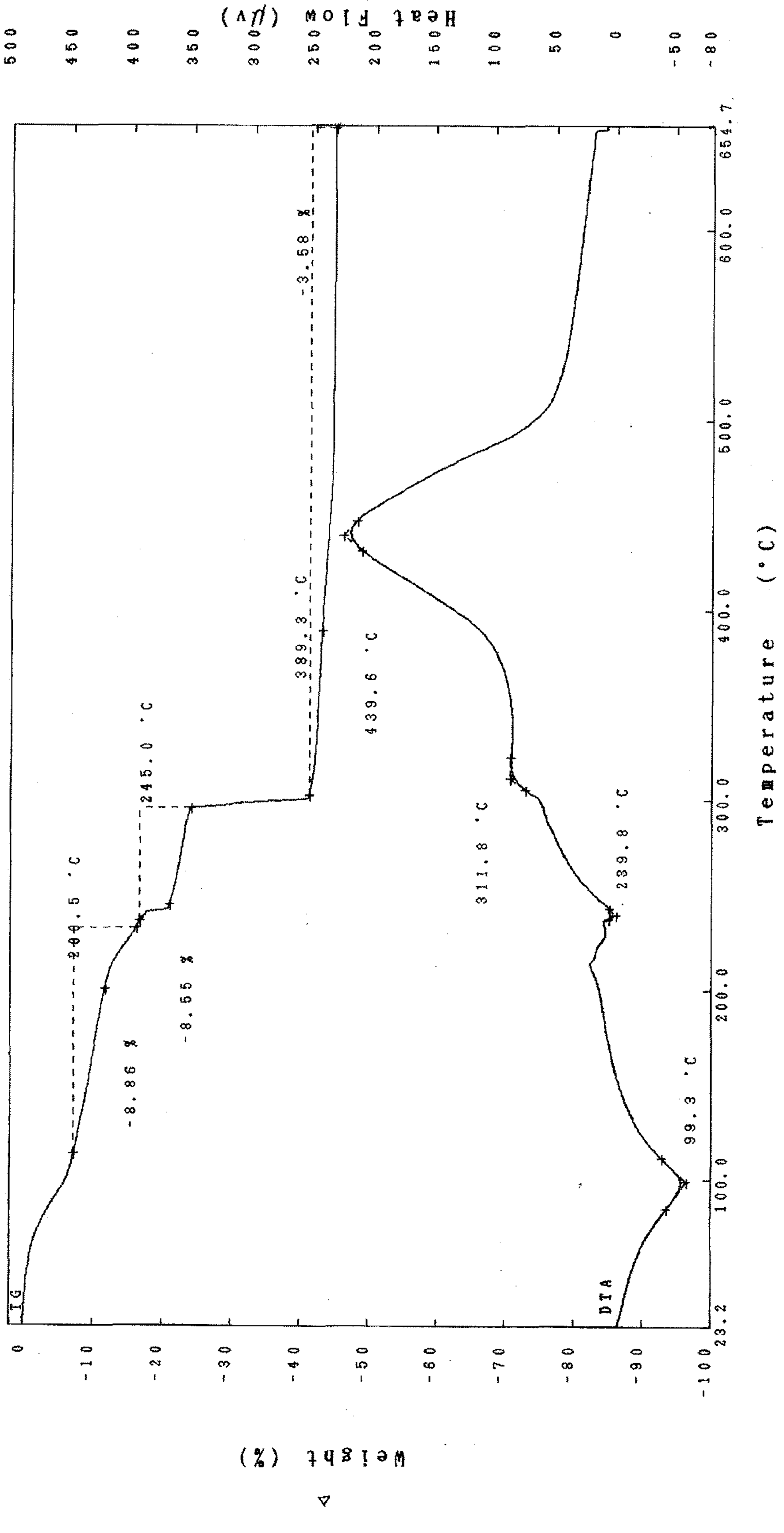


図 2.4.2-10　空気雰囲気によるＴＧ-ＤＴＡ測定

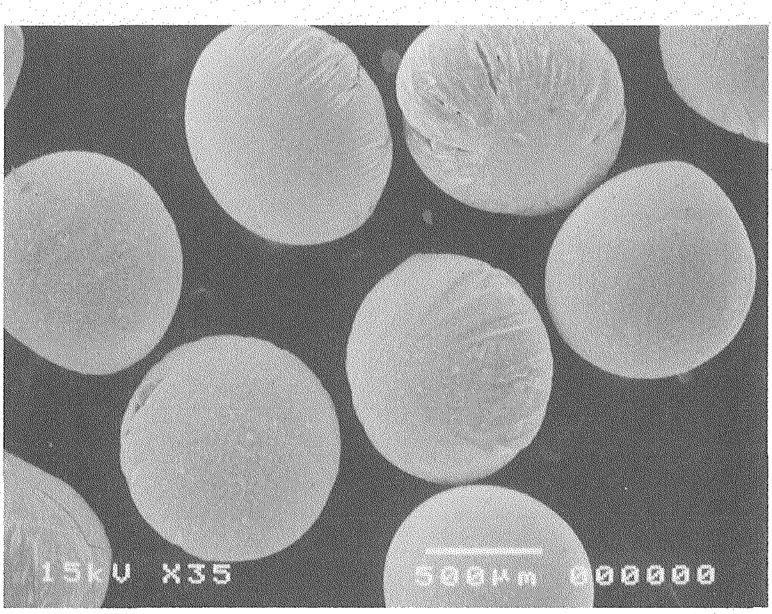


図 2.4.2-11 220℃の焙焼粒子外観(Run2-2)

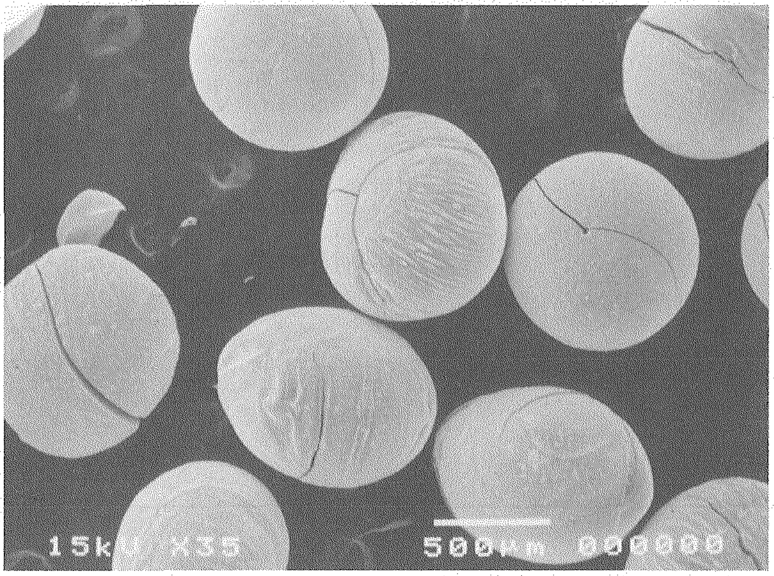


図 2.4.2-12 350℃の焙焼粒子外観（Ｒｕｎ2-3）

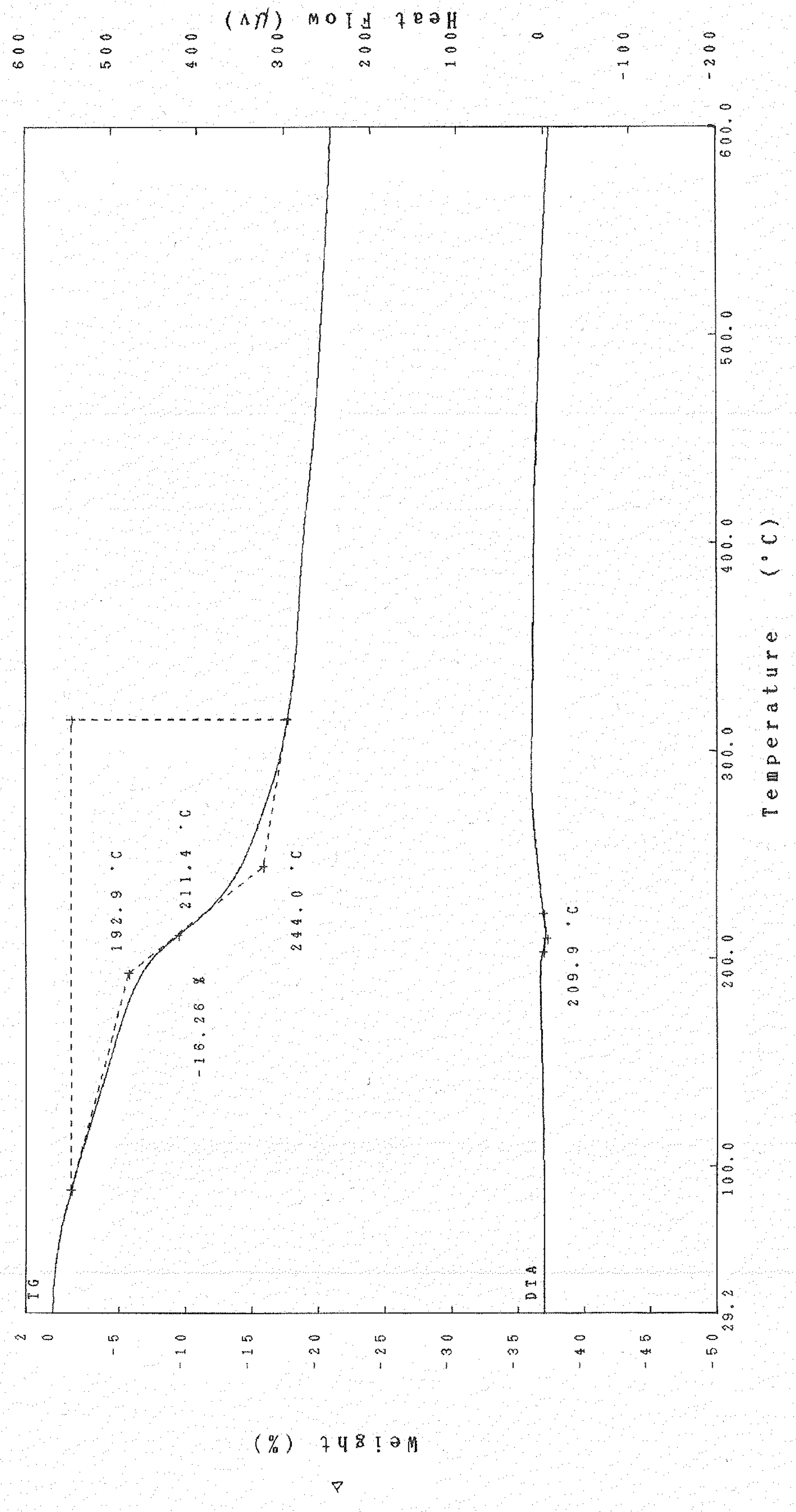


図 2.4.2-13 H_2雰囲気によるTG-DTA測定

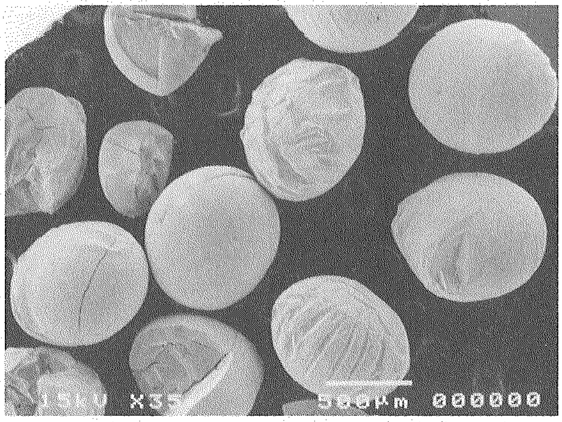


図 2. 4. 2-14　還元粒子外観（Ｒｕｎ3-1）

図 2. 4. 2-15　還元粒子外観（Ｒｕｎ3-2）

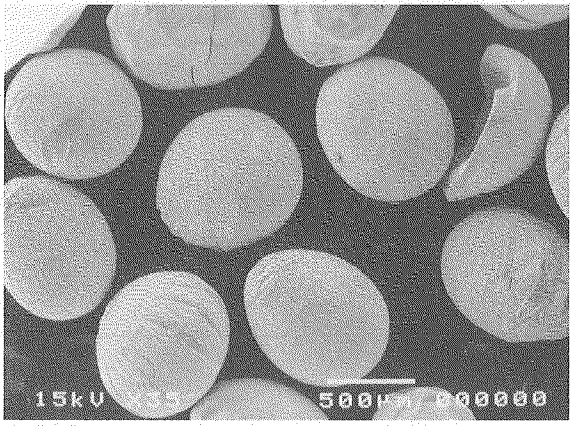


図 2. 4. 2-16　還元粒子外観（Ｒｕｎ3-3）

(7) 洗浄・乾燥条件の改善

焙焼・還元条件のみではクラックの発生を防止できなかったため、クラックの原因と思われる硝酸アンモニウムを完全に除去するように洗浄方法を改善した。硝酸アンモニウムは水への溶解度が高いため（20℃：192.4g/100g）、水洗浄時間を長くすることで硝酸アンモニウムの粒子中の残量を減らすことを試みた。

Ｒｕｎ1と同じ組成・条件で再度滴下を行い、Ｒｕｎ4-1、Ｒｕｎ4-2として洗浄時間を2.5時間と18時間で比較した。洗浄時間はｐＨが約9になった時間を出発点とし、攪拌羽による攪拌を継続した。アルコール洗浄は2.4.1に示した同じ条件で行った。その結果、18時間洗浄では、粒子が水分を過剰に取り込んで大きく膨張して粒子強度が低下したため、攪拌により破壊された。2.5時間水洗浄した粒子では粒子表面の破壊は起こらなかった。

洗浄後の粒子は収縮を緩やかにするために数時間かけてロータリーエバポレータで空気雰囲気にて回転乾燥し、さらにH_2-N_2雰囲気中350℃で還元した。還元粒子を図2.4.2-17に示す。

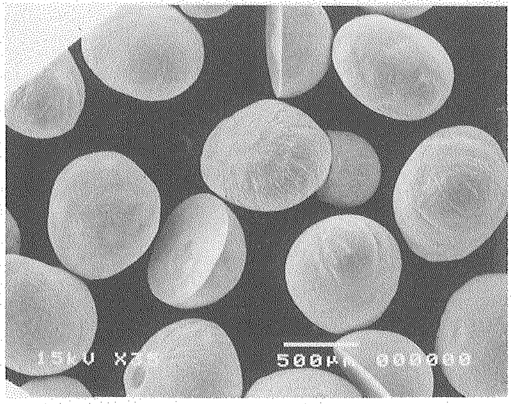
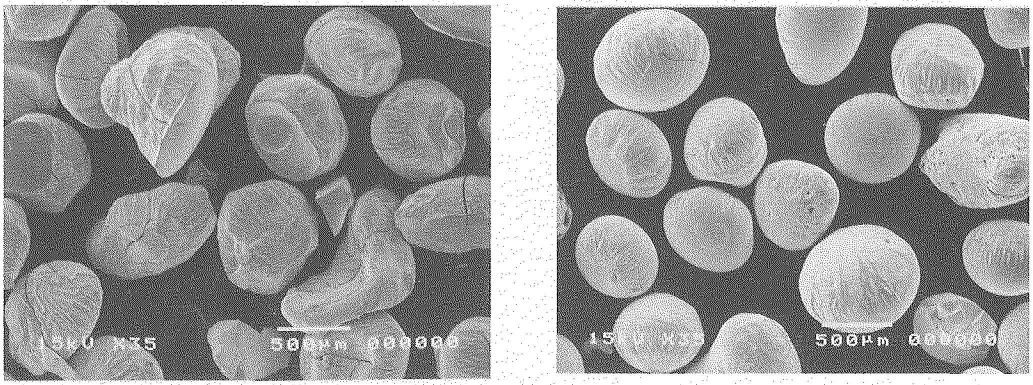


図2.4.2-17　還元粒子外観（Ｒｕｎ4-1）

水洗浄時間を2.5時間と長くすることでクラックの発生は減少した。次にＲｕｎ1と同じ組成・条件で滴下を行い、さらにＲｕｎ4-3として水洗浄時間を5時間にした粒子とＲｕｎ4-4として超音波洗浄をした粒子を比較し、クラックを完全に除去することを試みた。両者は粒子収縮を緩やかにするために数時間空気雰囲気でロータリーエバポレータを使い回転乾燥し、H_2-N_2雰囲気中350℃で還元した。図2.4.2-18に5時間水洗浄と超音波洗浄を行った還元粒子を示す。



（Ｒｕｎ4-3）　　　　　　　　　　　（Ｒｕｎ4-4）

図 2. 4. 2-18　還元粒子外観

5 時間水洗浄を行い空気中で回転乾燥させたＲｕｎ4-3 の粒子は、1 回に乾燥させる粒子の量が多かったため、乾燥に 1 日要した。この間、一部の粒子は回転円筒の側面に固着したまま乾燥しために粒子は大きく変形したと考えられる。一方、超音波洗浄したＲｕｎ4-4 ではクラックの発生は大幅に減少したものの、粒子表面に多数の空孔が観察された。超音波洗浄中に粒子が徐々に砕け、洗浄液中に粒子の断片が放出されていく様子が観察された。粒子は超音波により破壊され、その衝撃により空孔が残ったと考えられる。

Ｒｕｎ4-5 として 5 時間水洗浄を行いロータリーエバポレータによって真空乾燥させ、H_2-N_2雰囲気中 350℃で還元させた粒子を図 2. 4. 2-19 に示す。乾燥時間は 1 時間程度と短いため、粒子の変形は空気乾燥と比較して小さく、クラックはほとんど認められなかった。これらの結果より水洗浄時間を長くすることで、クラック発生は防止できる見通しを得た。

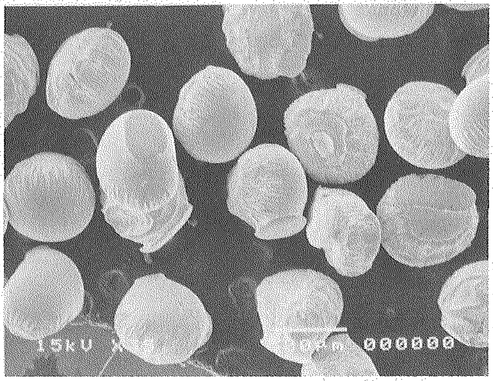


図 2. 4. 2-19　還元粒子外観（Ｒｕｎ4-5）

次にＲｕｎ5 として、粒子中に含まれる硝酸アンモニウムの拡散浸出を早めるため、温水による洗浄効果を観察した。Ｒｕｎ1 と同様の組成・条件で滴下した粒子を用いて、洗浄水がｐＨ約 9 となった後、約 60℃の温水に粒子を移し、攪拌羽で 20 分間攪拌した。攪拌による粒子の破壊は起こらなかったが、粒子は大きく膨張した。湯洗浄後の粒子はアルコール洗浄し、真空乾燥を行った。真空乾燥後の粒子を図 2. 4. 2-20 に示す。

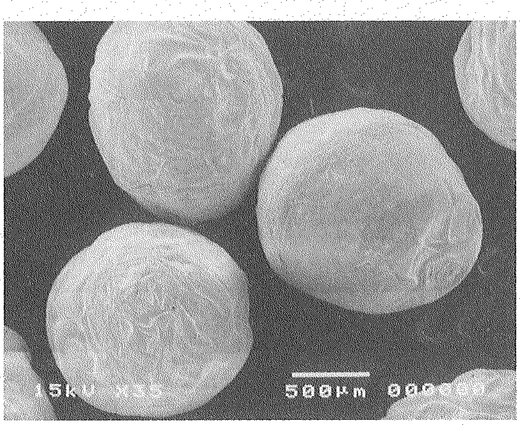
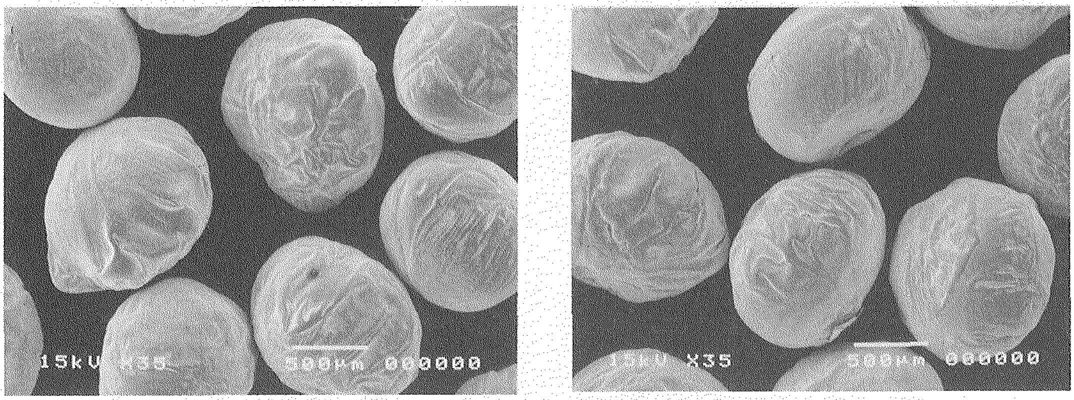


図 2. 4. 2-20　乾燥ゲル粒子外観（Ｒｕｎ5）

乾燥後の粒子はH_2-N_2雰囲気（Ｒｕｎ5-1）と空気雰囲気（Ｒｕｎ5-2）でそれぞれ 350℃まで昇温を行い、クラック発生の有無を比較した。図 2. 4. 2-21 にH_2-N_2雰囲気による還元粒子と空気雰囲気による焙焼粒子を示す。

温水洗浄では粒子膨張により表面が若干ふやけた状態になるものの、洗浄時間を大幅に短縮でき、かつH_2-N_2雰囲気においても、また空気雰囲気においてもクラックの発生はなかった。湯洗浄では温度が高い分、水の粒子内への拡散が早く起こり、かつ硝酸アンモニウムの水への溶解度は 60℃で 421g/100g で 20℃の水に比べ 2 倍以上の溶解度があることから短時間で洗浄ができたものと考えられる。



（Ｒｕｎ5-1）　　　　（Ｒｕｎ5-2）

図 2. 4. 2-21　還元粒子外観

2.4.3 大径粒子製造条件の最適化試験Ｉのまとめ

粘度 70ｃＰの原料液でノズル径 1000μｍから振動数約 60Ｈｚで滴下した結果、目標とする 3500μｍの湿潤ゲル粒子よりも小さく、直径は約 2500μｍであった。

得られた湿潤ゲル球は、小径粒子製造方法と同じ工程条件では焙焼時にクラックが発生した。乾燥ゲル粒子のＴＧ-ＤＴＡ測定を行ったところ、硝酸アンモニウムの熱分解ピークが僅かではあるが観察された。

焙焼・還元工程において空気雰囲気に代えて、H_2雰囲気で行ったが効果は認められなかった。昇温速度をより遅くしたところ、クラック発生の割合を減少させることができた。しかし、クラックの発生を完全に防止することはできなかった。

そこで、硝酸アンモニウムを完全に粒子から洗い出すため、水洗浄時間を長くした結果、クラック発生率はさらに改善された。また、水の温度を 60℃まで上げて拡散浸出を早めた結果、洗浄時間は 20 分と短かったにもかかわらず、クラックが防止でき、焙焼・還元工程において空気雰囲気、H_2-N_2雰囲気ともにクラックは発生しなかった。

これらの結果を表 2.4.3-1 にまとめて示す。

表 2. 4. 3-1　大径粒子製造条件の最適化試験 I の結果

Run			1		2			3			4					5	
No.			1	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4	5	1	2
液組成	ウラン濃度	mol/l	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	PVA濃度	wt%	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
	THFA割合	vol%	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	粘度	cP	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
滴下条件	送液圧力	mbar	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	振動数	Hz	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
熟成	アンモニア濃度	%	25		25			25			25					25	
	時間	min	15	180	15			15			15					15	
水洗浄	外観		良好		良好			良好			良好					良好	
	水温	℃	室温		室温			室温			室温					60	
	方法		攪拌		攪拌			攪拌			攪拌			超音波	攪拌	攪拌	
	時間	h	1		1			1			2.5	18	5	5min×3	5	0.5	
乾燥	外観		良好		良好			良好			良好					しわ	
	方法		回転		回転			回転			回転					回転	
	雰囲気		真空		真空			真空			空気				真空	真空	
	温度	℃	80		80			80			80					80	
焙焼還元	外観		割れ		割れ			割れ			一部割れ	×	割れ		良好	良好	
	雰囲気		空気、H_2-N_2		空気			H_2			H_2-N_2	×	H_2-N_2			H_2-N_2	空気
	温度	℃	400、600		600	220	350	600	400	400	350	×	350			350	
	昇温速度	℃/h	500		300			300	120	60	300	×	300			300	
	保持時間	h	2、2		—			—			—	×	—			—	
備考								昇温速度を緩やかにすることで、クラック改善の方向			水洗浄5時間、真空乾燥で良好						

2.5.　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅱ

2.5.1　目的

予備検討において、原料液(b)を用いて良好な滴下が行えた条件をベースとして、最適化試験Ⅰの知見も加えて目標とする大径粒子の製造条件の把握を目的として試験を実施した。

2.5.2　試験方法及び結果

原料液(b)を用いて、「2.2.2　大径粒子製造条件の最適化」に示した試験フローに従い、製造条件の検討を実施した。試験方法の詳細と結果を以下に記す。

(1)原料液調製

原料液(b)を用いた試験の原料液組成および滴下条件を表 2.5.2-1 に示す。

表 2.5.2-1　原料液(b)の組成と滴下条件

液組成	ウラン濃度	mol/l	0.7	
	ＰＶＡ濃度	wt%	1.65	
	ＴＨＦＡ割合	vol%	40	
	粘度	cP	55	
	Run		6	7
滴下条件	送液圧力	mbar	50	20
	振動数	Hz	90	40

粘度 55ｃＰの原料液(b)では、粘度 70ｃＰの原料液(a)より粘度が低いため、液滴の分割が比較的容易だった。しかし、液滴はアンモニア水着水時に扁平になり、球形を保つことはできなかった。着水時の衝撃を小さくするため、ノズルを徐々にアンモニア水に近づけて滴下を行うことを試みたが、ゲル粒子の変形を防ぐことができなかった。さらにノズルがアンモニア水液面に近づくと、液面から揮発するアンモニアガス及び前固化用アンモニアガスと原料液がノズル先端部で反応してノズルが閉塞し、滴下することができなかった。

(2)前固化方法の検討

次に液滴の前固化が行われる距離を長くしてアンモニアガス雰囲気中の通過時間を長くすることで液滴表面をより固化して、ゲル粒子の変形を防止しようと試みた。装置のアンモニアガスの導入から吸引口までの距離は１ｃｍ程度と非常に短いので、ガス層の長さを調製するために前固化用ガス槽（アクリル製）を熟成槽上部に取り付けた。前固化用ガス層を装置に取り付けた様子を図 2.5.2-1 に示す。

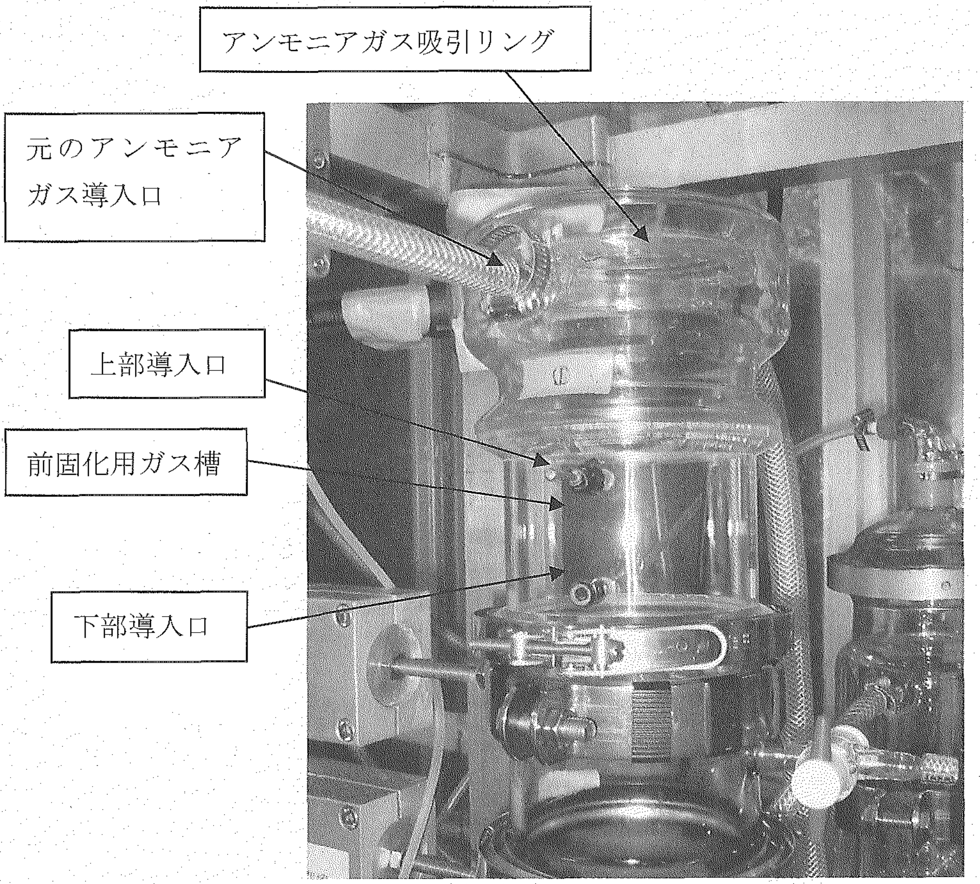


図 2. 5. 2-1　前固化用ガス槽

前固化用ガス槽の下部導入口にアンモニアガスラインを取り付けた場合、アンモニアガス吸引リングとの距離は約 15ｃｍ、上部導入口を使う場合は約 10ｃｍである。この前固化用ガス槽を用いた滴下試験を行った。しかし、上部および下部のどちらの導入口を用いた場合も反応液面で粒子は扁平になり球形を保つことはできなかった。上部導入口を使用した場合では、反応液面とノズルとの距離は約 30ｃｍ、下部導入口では 35ｃｍ以上となり、前固化の効果より液滴の落下距離の増加による着水時の衝撃が勝ったためと考えられた。

前固化槽を外し、前固化の効果を高める目的で滴下槽上面に液滴が落下する個所のみに直径約 3ｃｍの穴をあけた蓋を作り、ノズルと液面の距離を長くすることなくガス層距離を大きくすることを行った。しかし、蓋に開けられた穴部分からアンモニアガスが集中的にノズルに到達し、ノズル先端で原料液とアンモニアガスの反応が起こった。ノズルと一旦反応が起こると、滴下される液が左右に揺らぎ、穴部分に滴下することが出来なくなった。また、ノズルとの反応により反応液面に到達した原料液を球形に保つことが不可能になった。滴下槽上部に蓋を取り付けて滴下した様子を図 2. 5. 2-2 に示す。

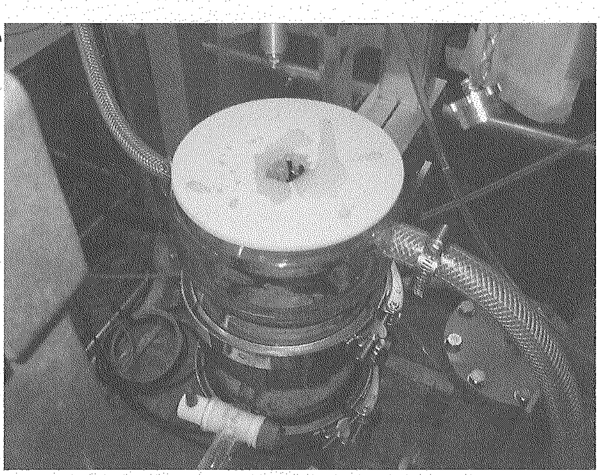


図 2. 5. 2-2　滴下槽上部を覆った滴下

(3) クッション層の形成

前固化ではゲル粒子の変形を防止できなかったことから、着水時の衝撃を緩和させるためにアンモニア水上部にクッション層[12]を形成して滴下を試みた。クッション層は市販の両性界面活性剤をアンモニア水に直接添加し、アンモニア水をエアーポンプによりバブリングすることによって形成した。クッション層上に滴下した様子を図 2. 5. 2-3 に示す。

界面活性剤は 10 l のアンモニア水に対して、1ml 程度の添加量で十分起泡することが可能であった。エアーポンプの流量により約 3ｃｍ～5ｃｍクッション層をアンモニア水上に形成した後に表 2. 5. 2-1 の条件で滴下を行った結果、振動数 90Ｈｚでは約 2000μｍ、40Ｈｚでは約 3500μｍの良好なゲル粒子を得ることができた。

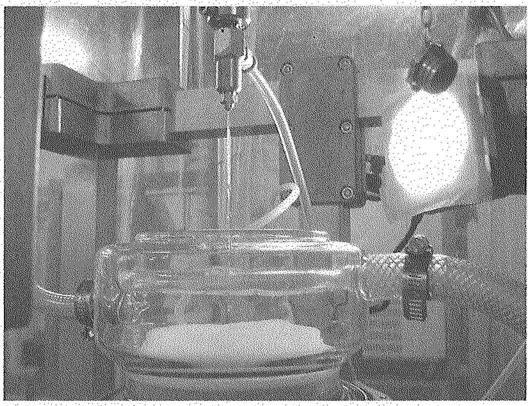


図 2. 5. 2-3　クッション層を用いた滴下

(4)滴下・熟成・洗浄

Ｒｕｎ6の90Ｈｚでの滴下試験とＲｕｎ7の40Ｈｚでの試験のどちらの条件で滴下された粒子も洗浄水のｐＨが約 9 となるまで蒸留水を用いて洗浄され、さらに約 60℃の温水で 20 分間洗浄された。水・温水洗浄後のゲル粒子はＩＰＡで2回洗浄された。ＩＰＡ洗浄後の湿潤ゲル粒子を図 2.5.2-4 に示す。Ｒｕｎ6の湿潤ゲル粒子の粒度分布を図 2.5.2-5 に、真球度分布を図 2.5.2-6 に示す。平均粒径は 2190μｍ(標準偏差σ：70μｍ)、平均真球度は 1.025（標準偏差σ：0.030）であった。

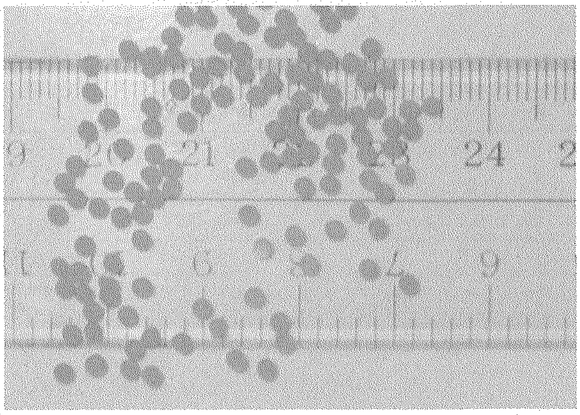


表 2.5.2-4　湿潤ゲル粒子外観（Ｒｕｎ6）

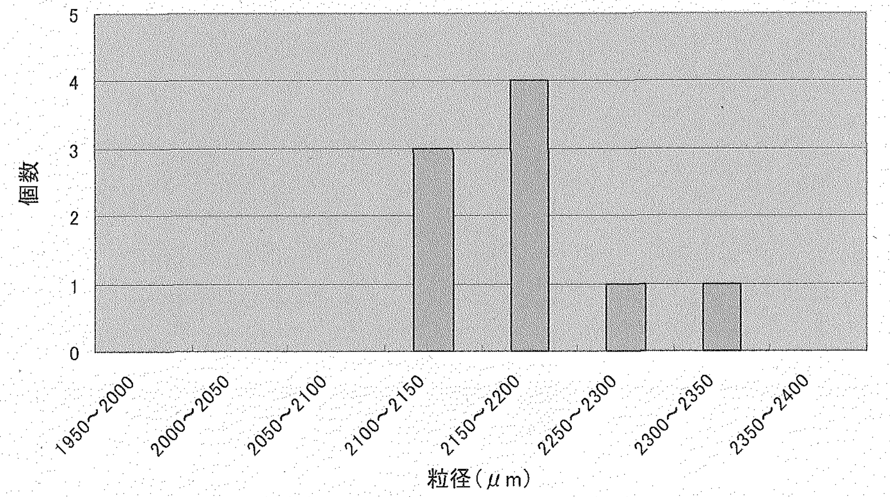


図 2.5.2-5　湿潤ゲル粒子の粒度分布（Ｒｕｎ6）

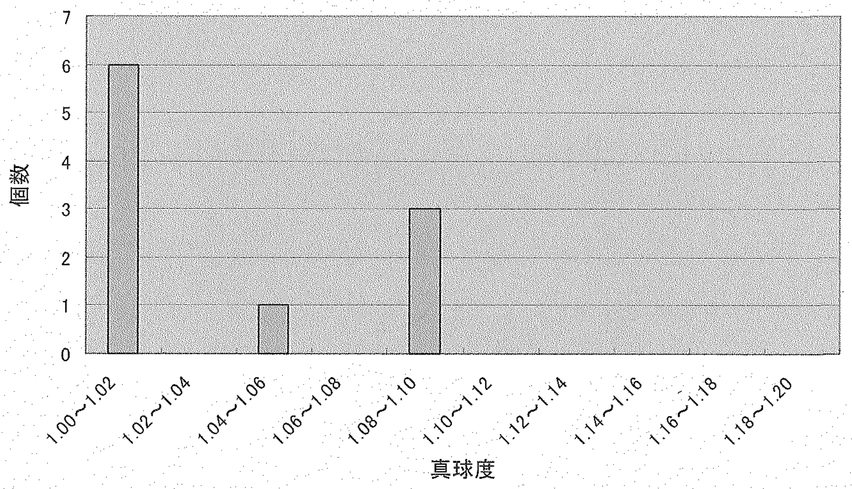


図 2. 5. 2-6　湿潤ゲル粒子の真球度分布（Ｒｕｎ6）

Ｒｕｎ7 の湿潤ゲル粒子外観を図 2. 5. 2-7 に示す。また、粒度分布を図 2. 5. 2-8、真球度分布を図 2. 5. 2-9 に示す。Ｒｕｎ7 では粒度分布が広いが、平均粒径が大きなためである。平均粒径は 3680μｍ（標準偏差σ：100μｍ)、平均真球度は 1. 020（標準偏差σ：0. 032）であった。

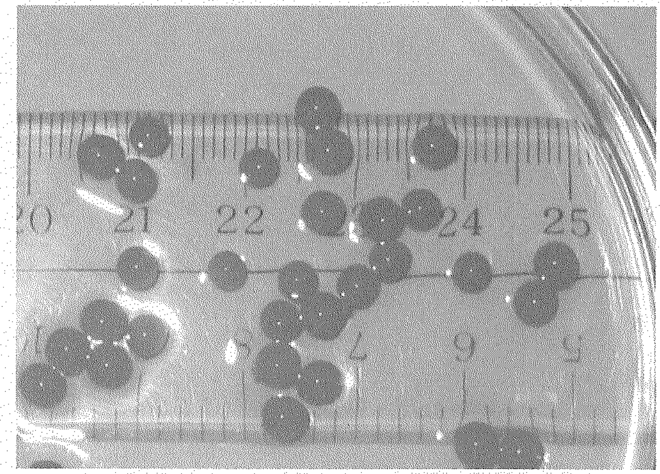


図 2. 5. 2-7　湿潤ゲル粒子外観（Ｒｕｎ7）

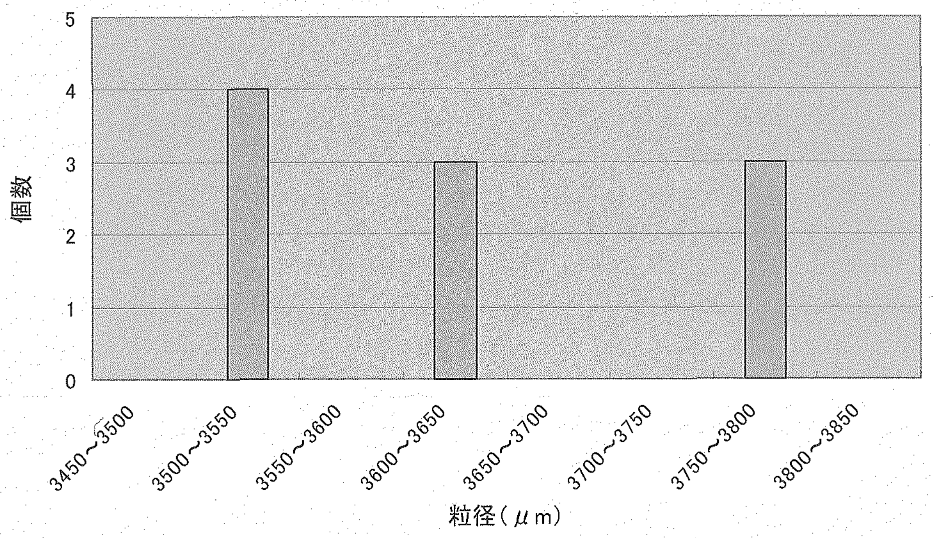


図 2.5.2-8　湿潤ゲル粒子の粒度分布（Ｒｕｎ7）

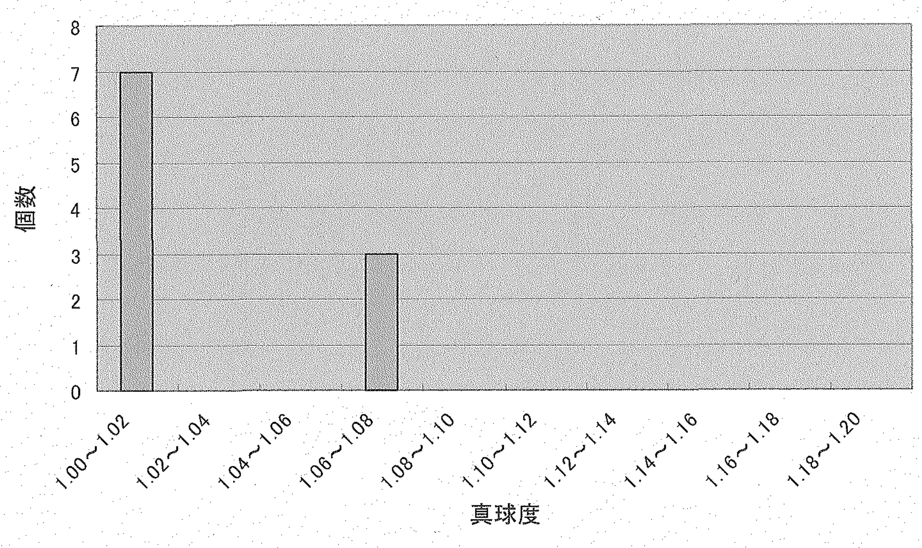
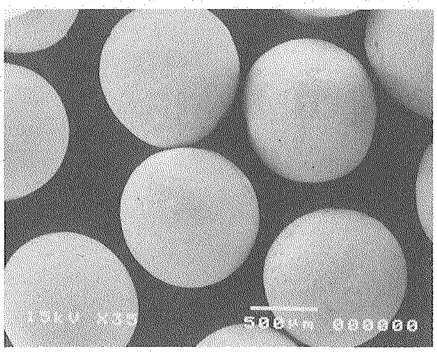


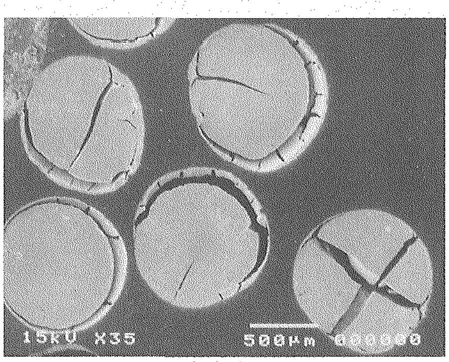
図 2.5.2-9　湿潤ゲル粒子の真球度分布（Ｒｕｎ7）

(5) 乾燥

乾燥はロータリーエバポレータを用いて 80℃で行った。ロータリーエバポレータの回転数は 15～20ｒｐｍとし、フラスコ内で粒子が十分回転する速度で行った。減圧装置にはアスピレーターを用いて真空度は 10～30mmＨｇとした。Ｒｕｎ6 の真空乾燥粒子外観と断面写真を図 2.5.2-10 に示す。



外観



断面

図 2. 5. 2-10　真空乾燥粒子の外観（Ｒｕｎ6）

断面には樹脂硬化時に粒子外側が束縛されたことによると考えられる大きなクラックが見られた。Ｒｕｎ6 の乾燥粒子粒度分布と真球度分布を図 2. 5. 2-11 と図 2. 5. 2-12 に示す。平均粒径は 1050μｍ（標準偏差σ：9μｍ）、平均真球度は 1. 035（標準偏差σ：0. 024）であった。

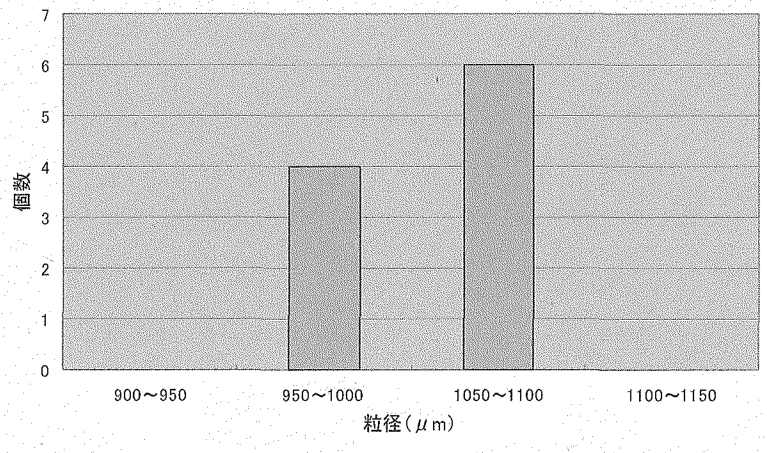


図 2. 5. 2-11　真空乾燥粒子の粒度分布（Ｒｕｎ6）

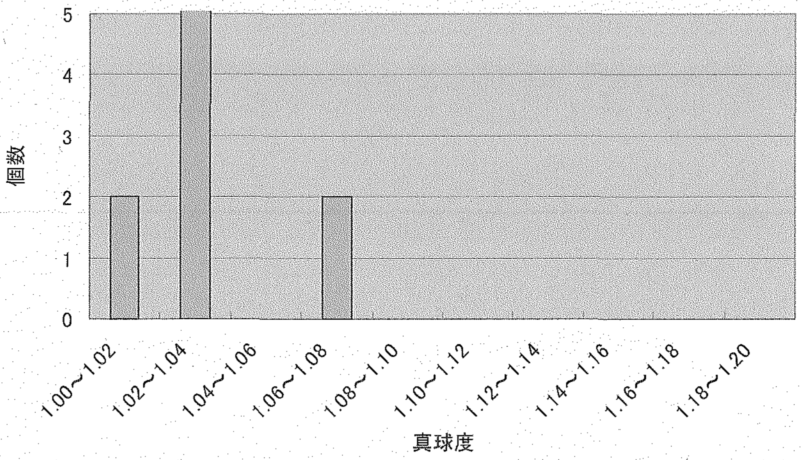
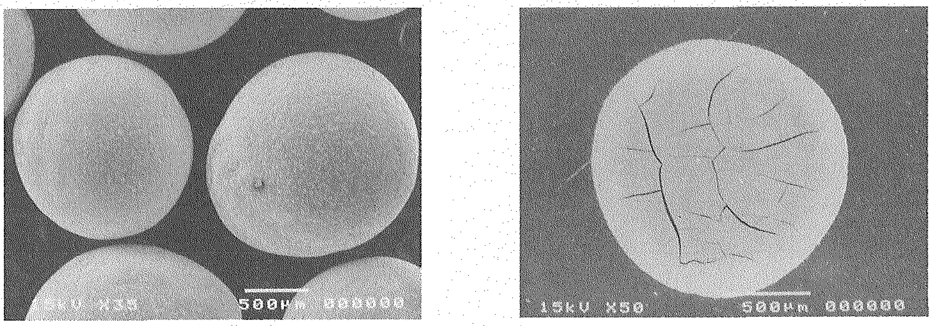


図 2. 5. 2-12　真空乾燥粒子の真球度分布（Ｒｕｎ6）

図 2.5.2-13 にＲｕｎ7 の真空乾燥粒子外観と断面写真を示す。また、真空乾燥粒子粒度分布と真球度分布を図 5.2-14 と図 5.2-15 に示す。平均粒径は 1560μｍ(標準偏差σ:85μｍ)、平均真球度は 1.049（標準偏差σ：0.020）であった。Ｒｕｎ6 とＲｕｎ7 では真球度はＲｕｎ6 の方が優れており、粒度分布も狭い。平均粒径はＲｕｎ7 が目標の 1700μｍに近い結果となった。



外観　　　　　　　　断面

図 2.5.2-13　真空乾燥粒子（Ｒｕｎ7）

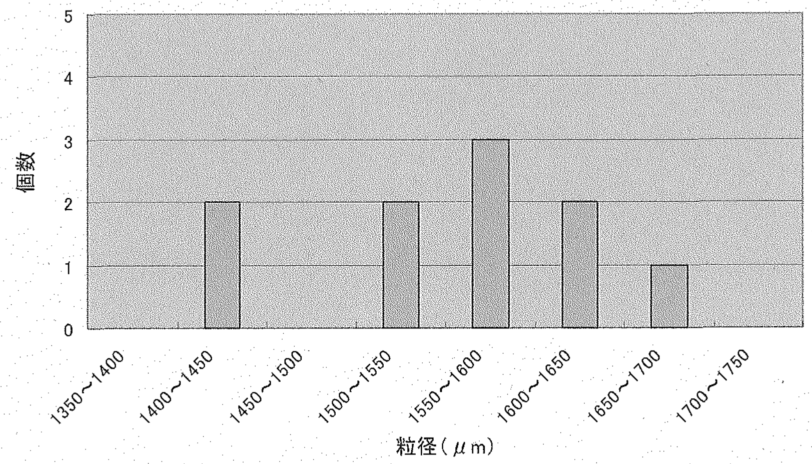


図 2.5.2-14　真空乾燥粒子の粒度分布（Ｒｕｎ7）

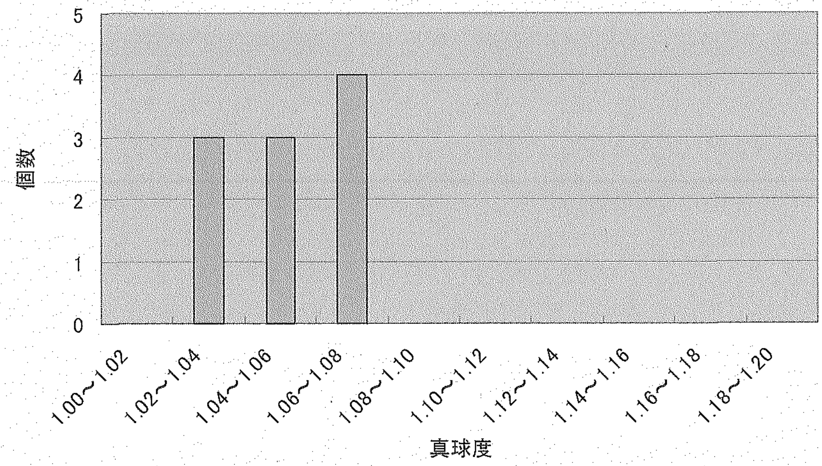
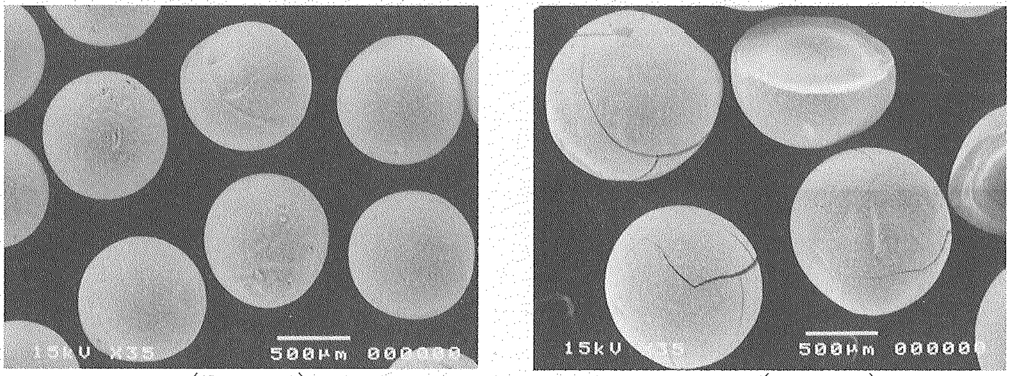


図 2.5.2-15　真空乾燥粒子の真球度分布（Ｒｕｎ7）

(6)焙焼・還元

焙焼・還元は連続する１つの工程で行った。焙焼は空気雰囲気下で　300℃/ｈで昇温し、400℃で２時間保持した。次にN_2により炉内の空気を置換した後、5%H_2-95%Ａｒ雰囲気に切り換えて300℃/ｈの昇温速度で600℃まで加熱し、600℃では２時間保持した。Ｒｕｎ6とＲｕｎ7の焙焼・還元後の粒子外観を図2.5.2-16に示す。Ｒｕｎ6では粒子の破壊を防ぐことができた。一方、Ｒｕｎ7ではほとんどの粒子で割れてしまった。Ｒｕｎ6と比較して体積が大きな分、クラックの発生を防止できなかったものと考えられる。Ｒｕｎ6 の焙焼・還元粒子の断面写真を図2.5.2-17に示す。粒子には内部空孔が発生していないことがわかる。図2.5.2-18 にＲｕｎ6 の還元粒子の粒度分布、図 2.5.2-19 に真球度分布を示す。平均粒径は880μｍ（標準偏差σ：16μｍ)、平均真球度は1.019（標準偏差σ：0.029）であった。このＲｕｎ6の還元粒子を焼結まで行った。



(Ｒｕｎ6)　　　　　　　　　　(Ｒｕｎ7)

図2.5.2-16　焙焼・還元粒子外観

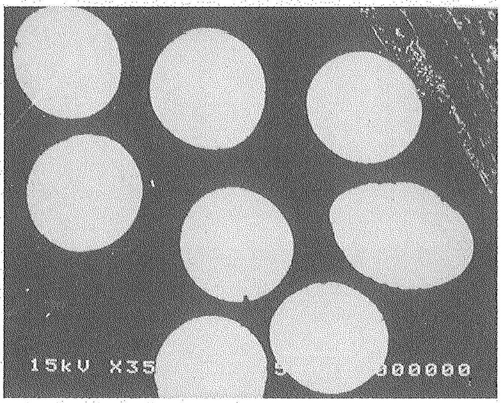


図2.5.2-17　還元粒子断面（Ｒｕｎ6）

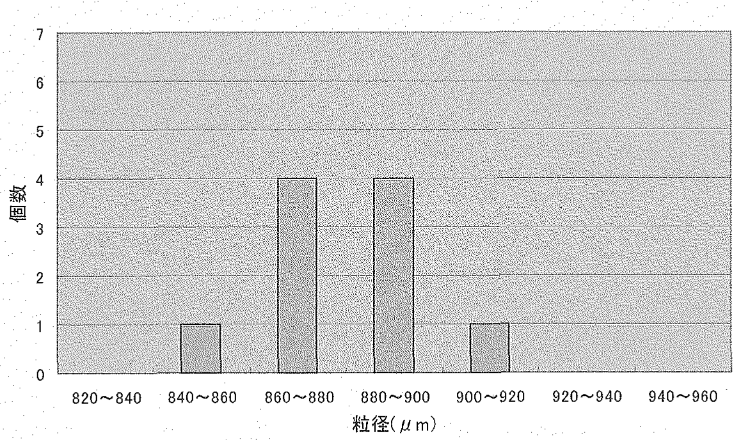


図 2.5.2-18　焙焼・還元粒子の粒度分布（Ｒｕｎ6）

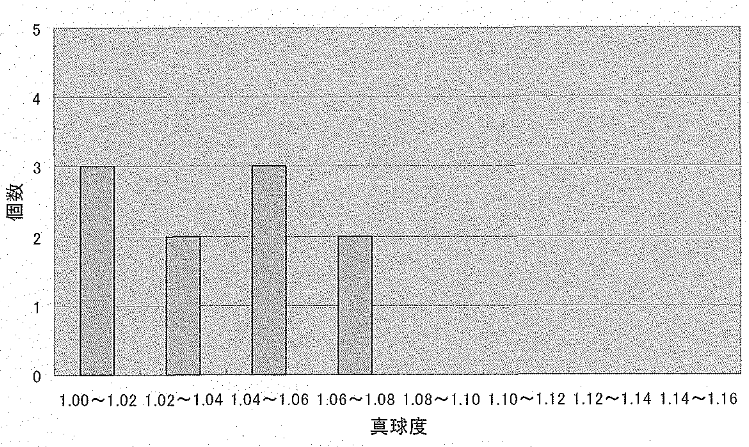
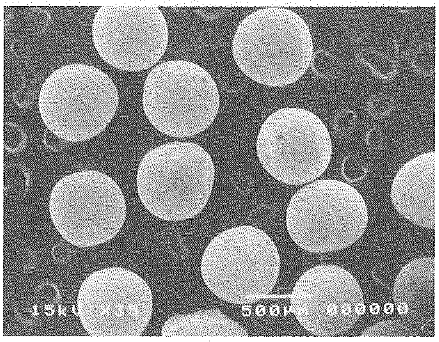


図 2.5.2-19　焙焼・還元粒子の真球度分布（Ｒｕｎ6）

(7)焼結

Ｒｕｎ6の焙焼・還元粒子を 5%H_2-95%Ａｒ雰囲気において 180℃/ｈで 1600℃まで昇温し、6 時間保持して焼結を行った。焼結粒子外観と断面を図 2.5.2-20 に示す。液浸法によって粒子の密度を測定した結果、97.1%TD であった。図 2.5.2-21 にＲｕｎ6の焼結粒子の粒度分布、図 2.5.2-22 に真球度分布を示す。平均粒径は 580μｍ（標準偏差σ：11μｍ)、平均真球度は 1.019（標準偏差σ：0.016）であった。表 2.5.2-2 にＲｕｎ6とＲｕｎ7の試験条件・結果を示す。



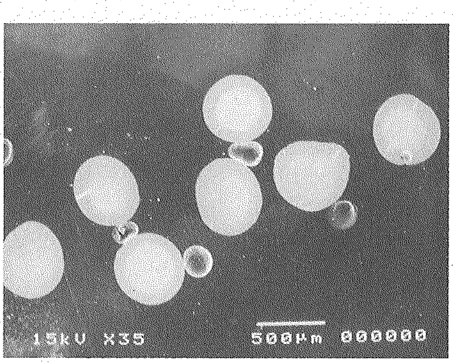


図 2. 5. 2-20　焼結粒子外観（Ｒｕｎ6）

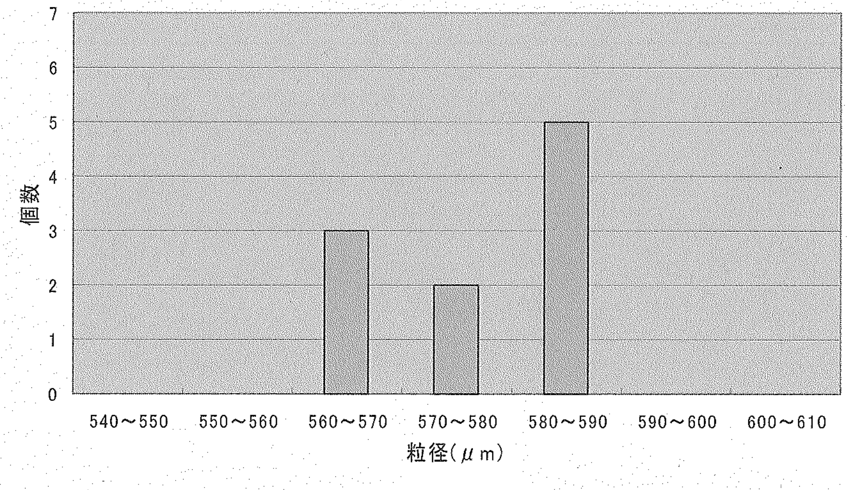


図 2. 5. 2-21　焼結粒子の粒度分布（Ｒｕｎ6）

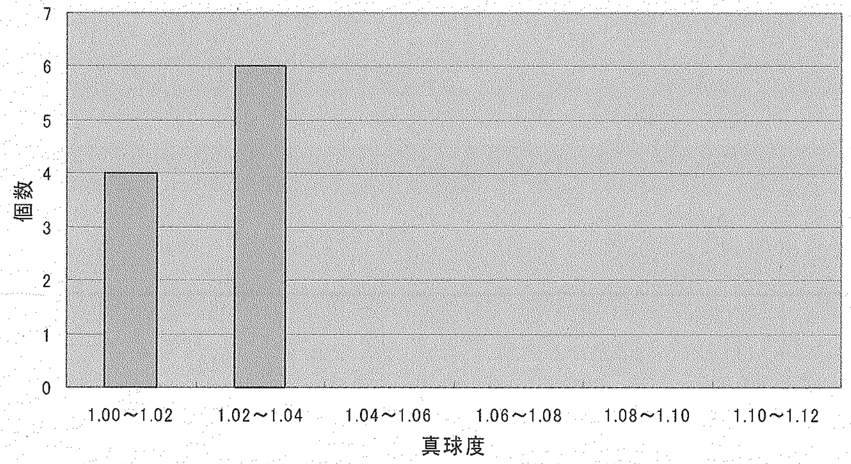


図 2. 5. 2-22　焼結粒子の真球度分布（Ｒｕｎ6）

2.5.3　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅱのまとめ

粘度 55ｃＰの原料液でノズル径 1000μｍを使用した結果、振動数約 40Ｈｚで目標であった 3500μｍの湿潤ゲル粒子を得ることができた。乾燥後の平均粒径は 1560μｍであった。しかし、焙焼・還元工程においてほとんどの粒子にクラックが入ってしまった。

また、粘度 55ｃＰの原料液では粘度が低いため、反応液面到達時にゲル粒子が扁平になる。これを防止するためにアンモニア水面に界面活性剤によるクッション剤を使用することで、真球度に優れた大径ゲル粒子を得ることができた。

振動数を約 90Hz とした場合は、2190μｍの湿潤ゲル粒子を得ることができた。この粒子は真空乾燥後、平均粒径 1050μｍとなった。焙焼・還元工程および焼結工程においても、クラックの発生は認められなかったが、焼結後の粒径は 580μｍであり、目標の 850μｍには達していなかった。

以上の結果を表 2.5.2-2 にまとめて示す。

表 2.5.2-2　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅱの結果

	Run		6	7
液組成	ウラン濃度	mol/l	0.7	0.7
	PVA濃度	wt%	1.65	1.65
	THFA割合	vol%	40	40
	粘度	cP	55	55
滴下条件	送液圧力	mbar	50	20
	振動数	Hz	90	40
洗浄	外観		良好	良好
	方法		水洗浄後、60℃で20分	水洗浄後、60℃で20分
	粒径	μm	2190	3680
乾燥	外観		良好	良好
	方法		回転	回転
	雰囲気		真空	真空
	温度	℃	80	80
	粒径	μm	1050	1560
焙焼還元	外観		良好	割れ
	雰囲気		空気、5%H_2-95%Ar	空気、5%H_2-95%Ar
	昇温速度	℃/h	300	300
	保持温度	℃	400、600	400、600
	保持時間	h	400℃:2、600℃:2	400℃:2、600℃:2
	粒径	μm	800	—
焼結	外観		良好	
	雰囲気		空気、5%H_2-95%Ar	
	昇温速度	℃/h	180	
	保持温度	℃	1600	
	保持時間	h	6	
	粒径	μm	580	
	密度	%TD	97.1	

2.6　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅲ

2.6.1　目的

最適化試験Ⅱの結果、焼結後の粒径が 580μmまでのクラックのない健全な粒子を製造することができたが、それ以上の粒径の粒子ではクラックが発生してしまい、目標の 850μmには達しなかった。

これまでの試験結果から、洗浄時間を長くすること及び焙焼・還元時の昇温速度を穏やかにすることでクラックの発生を抑制する効果があることが確認できた。そこで、目標 850μmの粒子を製造することを目的に、洗浄条件および焙焼･還元条件を更に最適化することを試みた。

2.6.2　試験方法及び結果

(1)滴下

Ｒｕｎ6の粒径 880μmの焙焼・還元粒子は焼結で 580μmとなる。Ｒｕｎ7で粒径 1100μm程度の健全な焙焼・還元粒子ができた場合の焼結粒子粒径は、約 725μmと予想される。目標とする 850μmの粒子を得るためには、さらに大きなゲル粒子を得ることが必要であると思われる。このためＲｕｎ6、7と同じ組成の原料液を用いて、振動数を小さくすることでゲル粒子を大きくすることを試みた。これまでの滴下方法は、振動数と加振器出力を調整してノズルから流れ出る原料液にくびれを作っていき､液滴となる条件で滴下を行っていたが、この方法ではＲｕｎ7 での粒径が限界である。そのため、ノズル先端から液を個々に切出して液滴を得る方法で滴下した。滴下条件をＲｕｎ8として表 2.6.2-1 に示す。

表 2.6.2-1　追加試験の滴下条件

	Run		8
液組成	ウラン濃度	mol/l	0.7
	PVA濃度	wt%	1.65
	THFA割合	vol%	40
	粘度	cP	55
滴下条件	送液圧力	mbar	70～80
	振動数	Hz	7

(2)洗浄

Ｒｕｎ6、7ではゲル粒子を大きくすると水・温水洗浄を行なっても焙焼・還元工程で割れてしまった。Ｒｕｎ8では滴下されたゲル粒子を、洗浄水のｐＨが約 9 となるまで蒸留水を用いて洗浄し、さらに約 60℃の温水で 20 分間洗浄したあとにＩＰＡ洗浄時間を長くして粒子内部の硝安を含んだ水とＩＰＡを完全に置換させることを考えた。滴下されたゲル粒子は水・温水洗浄後に IPA 中に一晩静置した後、さらに純度 98%のＩＰＡで 2 回洗浄した。洗浄後の湿潤ゲル粒子を図 2.6.2-1 に示す。ＩＰＡ洗浄後の湿潤ゲル粒子の粒径は約 3400μm、平均真球度は 1.06 となった。図 2.6.2-2 に湿潤ゲル粒子の粒度分布、図 2.6.2-3 に真球度分

布を示す。平均粒径は 3360 μ m（標準偏差 σ ：123 μ m)、平均真球度は 1.019（標準偏差 σ ：0.016）であった。

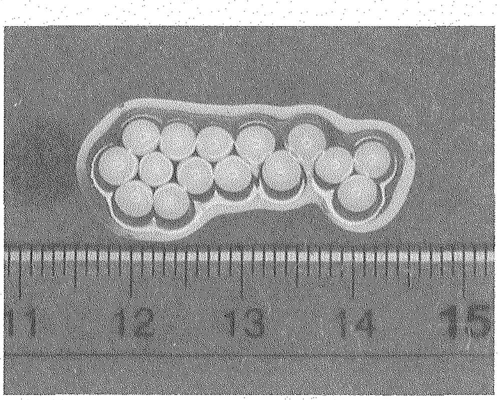


図 2.6.2-1　湿潤ゲル粒子外観（ＩＰＡ中で一晩静置）

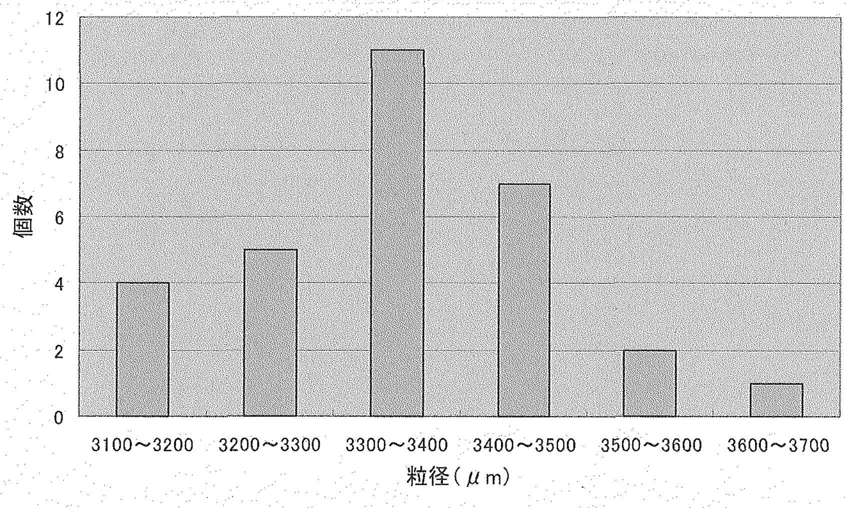


図 2.6.2-2　湿潤ゲル粒子の粒度分布（Ｒｕｎ8）

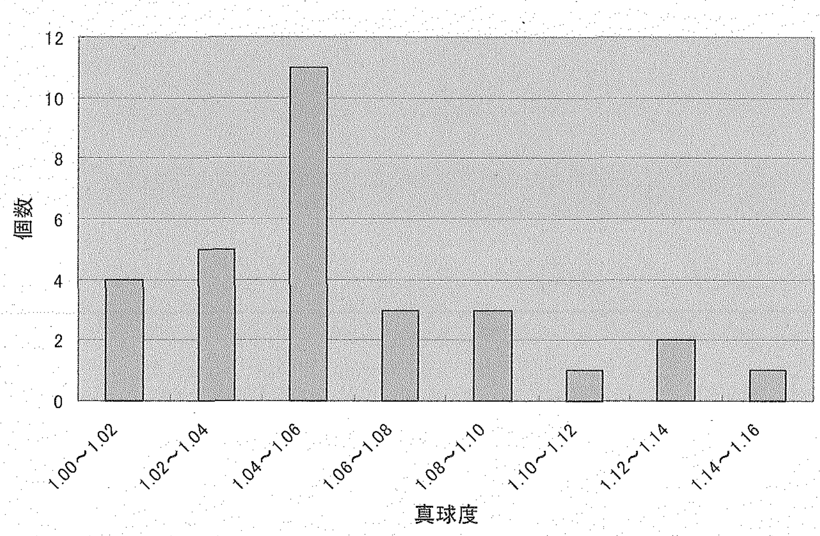
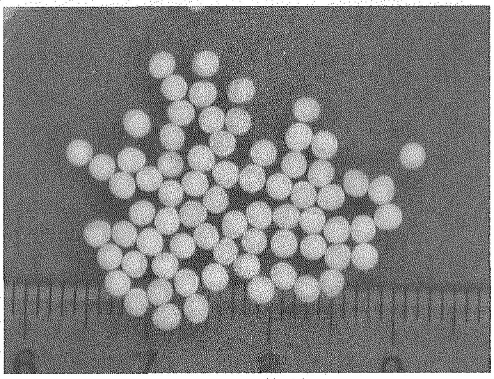


図 2.6.2-3　湿潤ゲル粒子の真球度分布（Ｒｕｎ8）

(3) 乾燥

上記のとおり洗浄した粒子をＲｕｎ6､7 と同様にロータリーエバポレータを用いて 80℃で真空乾燥した。乾燥粒子の外観を図 2.6.2-4 に示す。図 2.6.2-5 に乾燥粒子の粒度分布、図 2.6.2-6 に真球度分布を示す。平均粒径は 1690μｍ（標準偏差σ：63μｍ)、平均真球度は 1.044（標準偏差σ：0.039）であった。



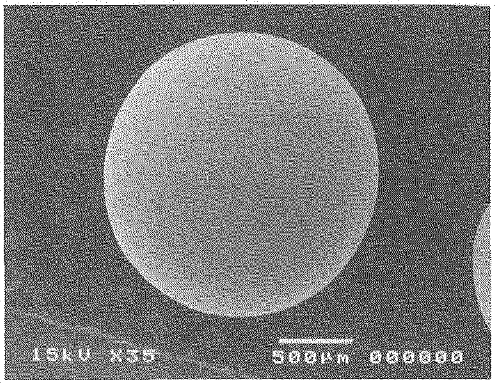


図 2.6.2-4　真空乾燥粒子外観（Ｒｕｎ8）

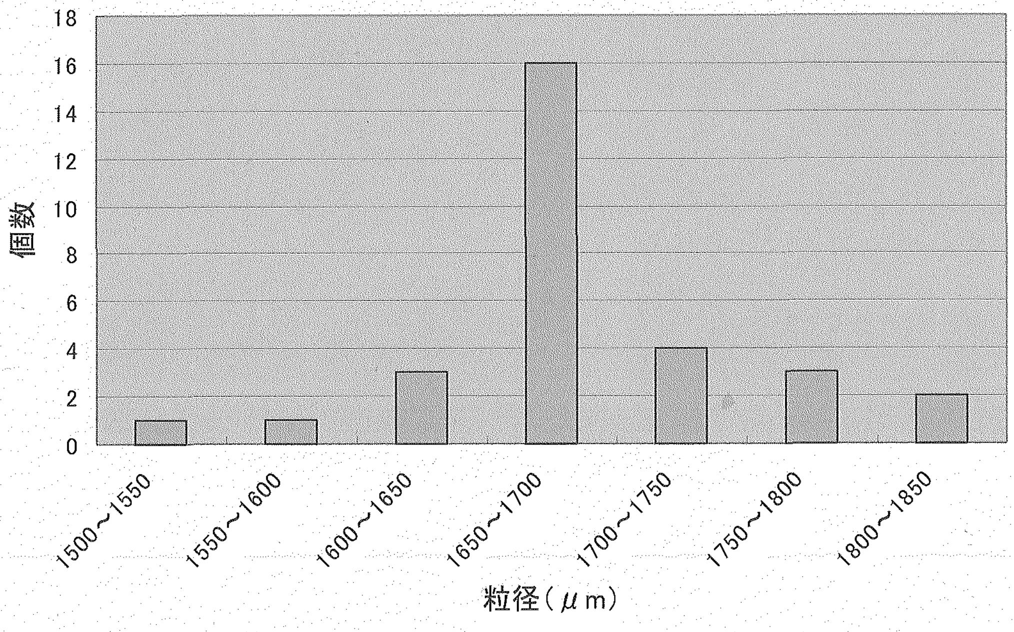


図 2.6.2-5　真空乾燥粒子の粒度分布（Ｒｕｎ8）

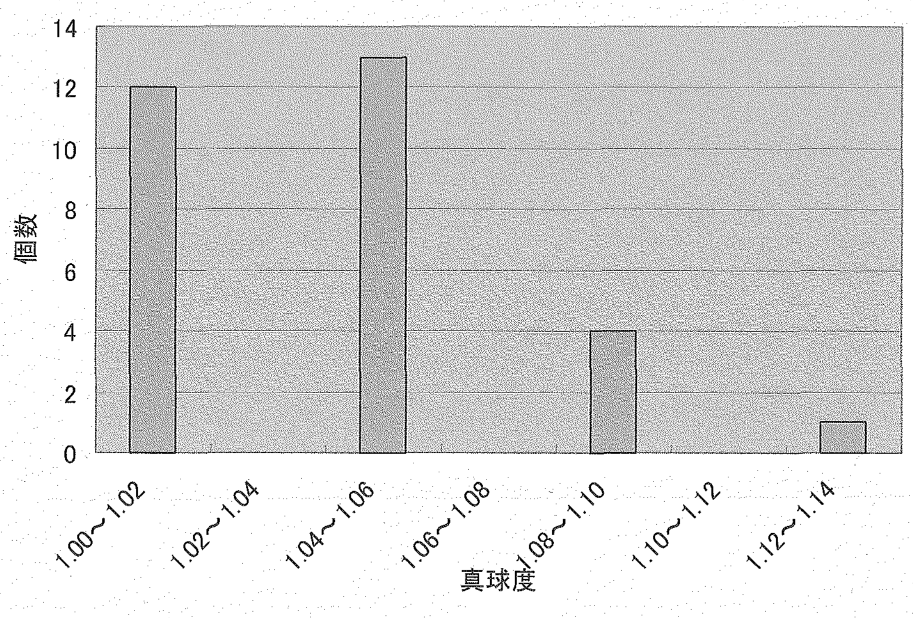


図 2.6.2-6　真空乾燥粒子の真球度分布（Ｒｕｎ8）

(4)焙焼・還元

図 2.4.2-10 の空気雰囲気によるＴＧ-ＤＴＡ測定の結果より、硝安の分解が始まる 220℃近傍と 300℃およびＰＶＡの熱分解 200℃～430℃でクラックが発生している可能性が大きい。十分な洗浄を行った結果、粒子内に含まれる硝安は減らすことが出来たと考えられるが、増粘剤であるＴＨＦＡの沸点が 178℃であるため、それ以下の 150℃で保持時間を長くして粒子の体積変化が穏やかに起こるようにした。その結果、昇温速度 60℃/ｈで 150℃とＰＶＡの分解がはじまる 350℃で 2 時間ずつ保持時間を取ることでクラックの発生を防止することができた。保持時間を長くとることで粒子内部の温度勾配が少なくなり粒子に発生する応力差が減少したためと考えられる。

また、昇温速度を 300℃/ｈとしてもクラックは発生せず、十分な洗浄により硝安の含有量を低下させることができたことがわかった。空気雰囲気において昇温速度 300℃/ｈで昇温し、150℃と 350℃で 2 時間保持した後、5%H_2-95%Ａｒ雰囲気で 600℃まで昇温した条件を図 2.6.2-7 に示す。このときの粒子外観を図 2.6.2-8 に示す。図 2.6.2-9 に焙焼・還元粒子の粒度分布、図 2.6.2-10 に真球度分布を示す。平均粒径は 1310μｍ（標準偏差σ：45μｍ）、平均真球度は 1.053（標準偏差σ：0.030）であった。

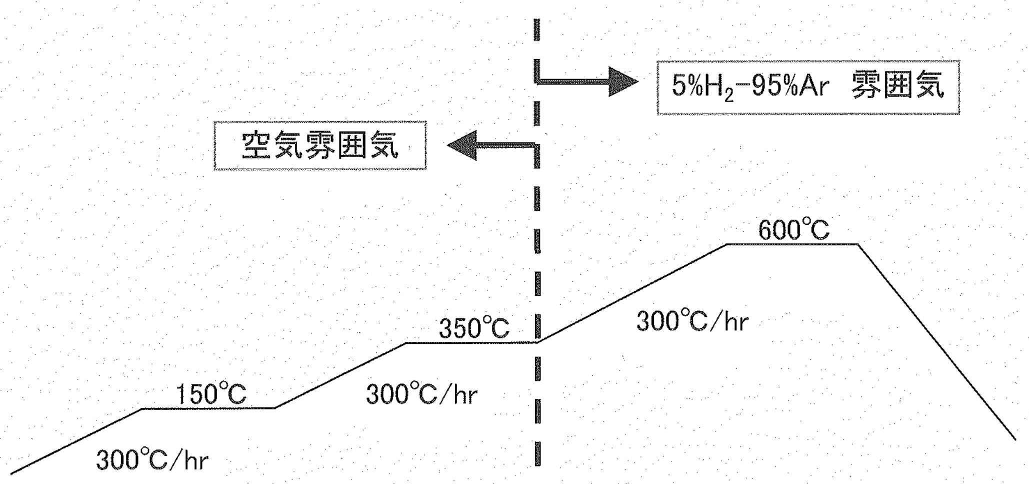


図 2.6.2-7　焙焼・還元条件（Ｒｕｎ8）

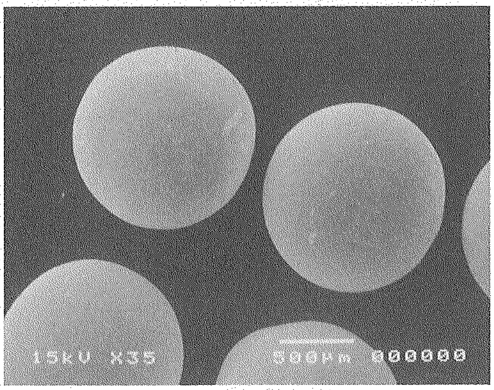


図 2.6.2-8　焙焼・還元粒子外観（Ｒｕｎ8）

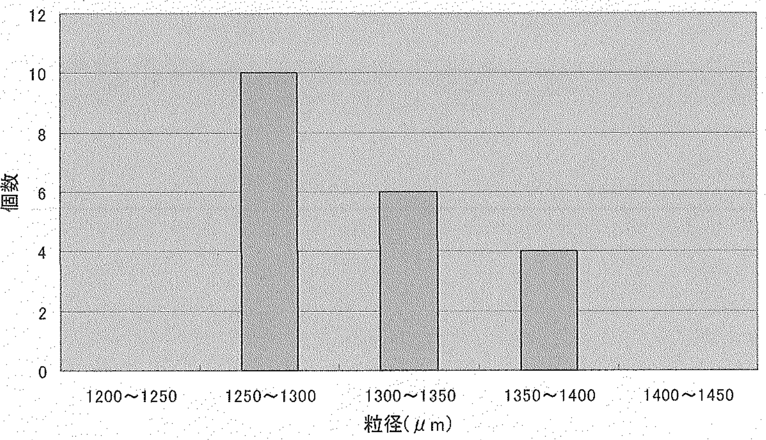


図 2.6.2-9　焙焼・還元粒子の粒度分布（Ｒｕｎ8）

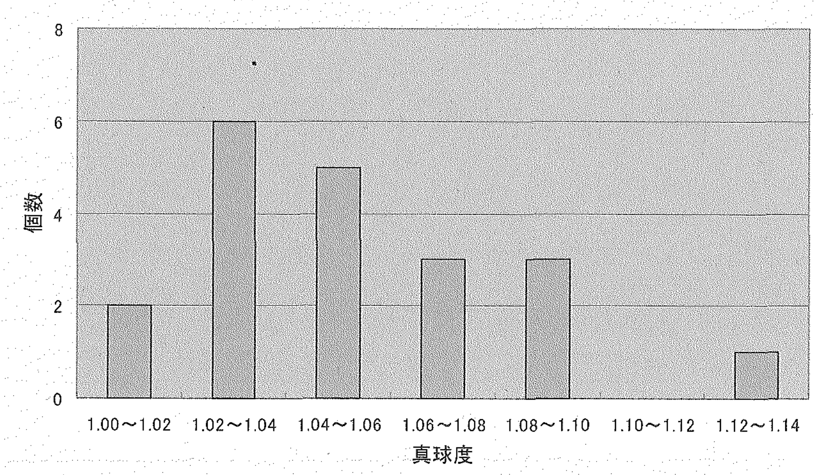
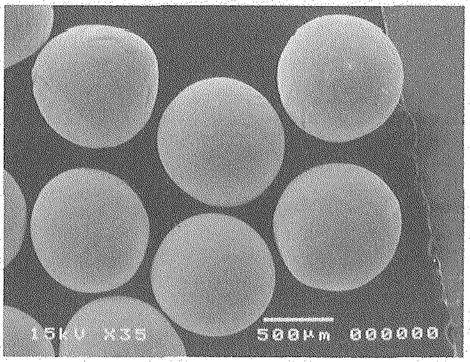


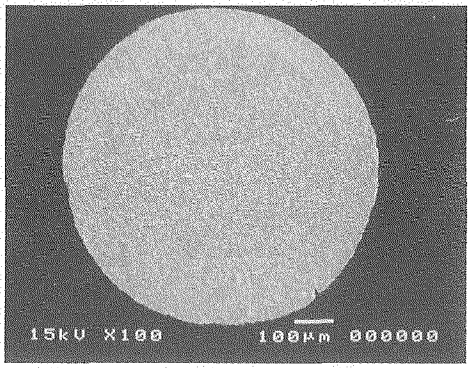
図 2.6.2-10　焙焼・還元粒子の真球度分布（Ｒｕｎ8）

(5)焼結

焙焼・還元でクラックの発生がなかったことから、これをＲｕｎ6 と同じ条件で焼結した。焼結粒子外観にはクラックの発生もなく健全な粒子を製造することができたため、液浸法により密度測定を行った。また、参考として酸化重量法によりＯ/Ｕ比を測定した結果、密度は 98.3%TD、Ｏ/Ｕ比は 2.08 となった。焼結粒子外観と断面の様子を図 2.6.2-11 に示す。平均粒径は 910μｍ（標準偏差σ：18μｍ）と目標値より若干大きくなった。平均真球度は 1.031（標準偏差σ：0.035）となった。図 2.6.2-12 に焼結粒子の粒度分布、図 2.6.2-13 に真球度分布を示す。



外観



断面

図 2.6.2-11　焼結粒子外観（Ｒｕｎ8）

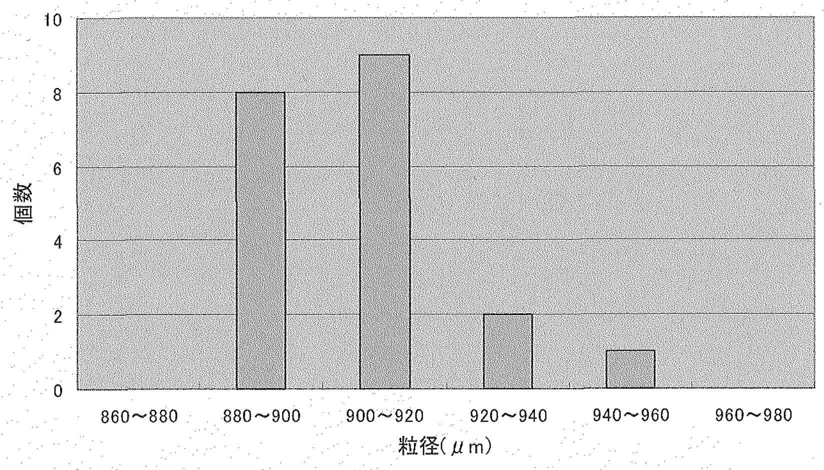


図 2.6.2-12　焼結粒子の粒度分布（Ｒｕｎ8）

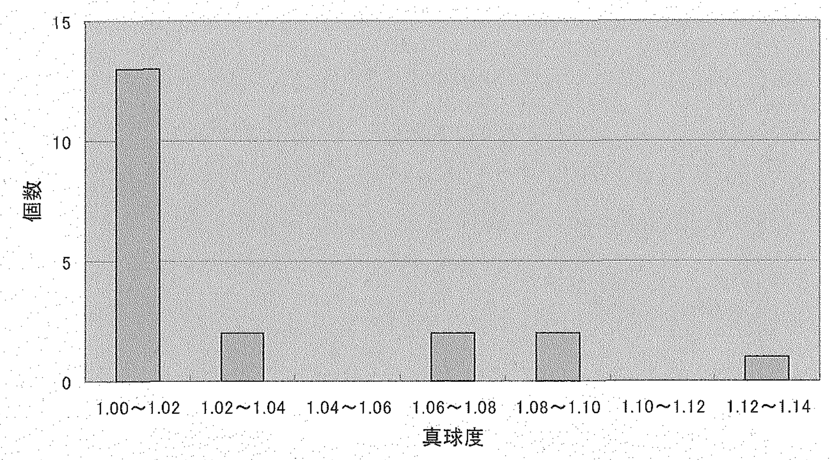


図 2.6.2-13　焼結粒子の真球度分布（Ｒｕｎ8）

2.6.3　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅲのまとめ

目標 3500μｍの湿潤ゲル粒子を調製するために、振動ノズルの振動数を小さくすることでゲル粒子を大きくすることを試み、振動数 7Ｈｚで滴下してほぼ目標を満足する湿潤ゲル粒子を得ることができた。

また、クラック防止対策として、ＰＶＡ、ＴＨＦＡ、硝酸アンモニウムの分解温度付近（150℃、350℃）2 時間保持することでクラックを防止することができた。

以上の条件の最適化により、目標とする粒子径、真球度を満足する大径粒子を調整することができた。表 2.6.2-2 に試験条件及び結果を示す。

表 2.6.2-2　大径粒子製造条件の最適化試験Ⅲの結果

	Run		8
液組成	ウラン濃度	mol/l	0.7
	PVA濃度	wt%	1.65
	THFA割合	vol%	40
	粘度	cP	55
滴下条件	送液圧力	mbar	70～80
	振動数	Hz	7
洗浄	外観		良好
	洗浄水		水・温水
	IPA洗浄		一晩静置後2回
	真球度		1.06
	粒径	μm	3400
乾燥	外観		良好
	方法		回転
	雰囲気		真空
	温度	℃	80
	真球度		1.04
	粒径	μm	1700
焙焼還元	外観		良好
	雰囲気		空気、5%H2-95%Ar
	昇温速度	℃/h	300
	保持温度	℃	150、350、600
	保持時間	h	2、2、2
	真球度		1.05
	粒径	μm	1300
焼結	外観		良好
	雰囲気		5%H2-95%Ar
	昇温速度	℃/h	180
	保持温度	℃	1600
	保持時間	h	6
	真球度		1.03
	粒径	μm	910
	密度	%TD	98.3

2.7 大径粒子製造試験のまとめ

外部ゲル化法による燃料粒子製造では、二成分系の場合、直径 800μmの大径粒子は製造実績[4]もあり、十分実用化が可能と考えられた。しかし、今回の試験を通して、大径粒子はアンモニア水への着水時で容易に変形し、また熱処理工程でクラックが発生しやすく製造条件の最適化が予想以上に困難であった。文献に記載されない製造上のノウハウによる部分が大きいことが推測される。

幾多の課題があったもののトライアルアンドエラーを繰り返しながら製造条件の最適化を検討した結果、振動充填燃料に適した大径粒子の製造条件（表 2.6.2-2 参照）を把握することができた。本試験を通して得られた知見について下記に示す。

(1) 液滴の変形防止策

原料液中のウラン濃度を 0.7Mとした場合、目標とする 850μmの焼結粒子を得るためには約 3.3mmの液滴を形成する必要がある。液滴径が大きいために着水時の衝撃で容易に変形が生じた。対応策として、液滴の表面をより強固に固化させることを考え、アンモニア雰囲気中の通過時間を長くしたが、粒子の変形は改善されなかった。

そこで、アンモニアガスによる前固化に加え、アンモニア水表面に界面活性剤による泡を形成し、クッションとしたことで変形を防止できた。

(2) クラックの発生防止策

焙焼時にクラックが発生する原因として①乾燥ゲル粒子中の硝酸アンモニウムの分解、②増粘剤（ＰＶＡ、ＴＨＦＡ）の分解による急激な体積変化の 2 点が考えられる。それぞれについて、下記の対策を実施し、クラックの発生を防止することに成功した。

① 乾燥ゲル粒子中の硝酸アンモニウムの除去

原料中の硝酸とゲル化に用いるアンモニア水が反応して、硝酸アンモニウムがゲル粒子内に生成する。硝酸アンモニウムは約 210℃で下記の反応を起こして水と亜酸化窒素に分解し、この反応によって粒子にクラックが生じるものと考えられる。

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O \quad + \quad 29.5\mathrm{kcal}$$

このためクラック防止のためには、ゲル粒子中の硝酸アンモニウムを洗浄工程で除去することが重要である。

小径粒子（焼結粒子直径：70μm）の場合、ｐＨが 9 になるまで水洗浄を行うことでクラックの発生は防ぐことができた。それに対して、大径粒子の場合はそれだけでは不十分であった。これは、湿潤ゲル粒子の粒子径は約 0.3mmであるのに対し、大径粒子の場合約 3.4mmで、直径が約 10 倍もあるため、粒子内部の硝酸アンモニウムは水洗浄のみでは除去できなかったと推測された。そこで、水洗浄後に、60℃の温水 20 分間の洗浄を加えた。温度の上昇により、水が粒子内に浸透するスピードが上がることに加え、60℃の温水への硝酸アンモニウムの溶解度は 421g/100g であり、20℃の水の 2.2 倍も溶解することから、粒子中の硝酸アンモニウムを短時間で除去する効果があったと考えられる。

水・温水洗浄の後に、洗浄と予備乾燥をかねてＩＰＡ中に湿潤ゲル粒子を浸漬させ、粒

子中の水をＩＰＡと置換することで、硝酸アンモニウムを含む水の除去を行った。ＩＰＡを用いた理由としては、水・温水洗浄を繰り返すとゲル粒子の形状を保持しているＰＶＡやＴＨＦＡが除去されすぎてゲル粒子の形状保持が弱くなってクラックの発生原因となることと、大径粒子の場合乾燥に時間がかかると自重で粒子の底面が潰れて真球度が悪くなるがＩＰＡは水よりも蒸発速度が速いため乾燥工程における変形も防止する効果があるためである。

② 増粘剤の分解による急激な体積変化の防止

外部ゲル化法の原料液には、粒子の形状維持を目的として、ＴＨＦＡとＰＶＡが添加されている。特にＴＨＦＡは原料液の 40vol%を占めている。含有率が高いため洗浄工程を経ても粒子中に相当残留していると考えられる。また、ＰＶＡについては、添加割合は1.2wt%と少ないものの、重合度が 2500 と高いため、洗浄工程ではほとんど洗浄水に移行しないと考えられる。

そこで、ＴＨＦＡの沸点（178℃）以下の 150℃まで温度を上げ、そこで 2 時間保持した。さらにＰＶＡの分解がはじまる 350℃で 2 時間保持することで、ＴＨＦＡとＰＶＡの分解による体積変化を緩やかにすることでクラックの発生を防止することができた。

2.8 ＭＯＸ原料液への適用性検討

本試験によりウラン原料液における大径粒子の製造条件を把握することができた。本試験で得た技術的知見のＭＯＸ原料液への適用性を検討するために文献調査を行った。その結果、ウラン原料液とプルトニウム原料液の違いとしては、ウラン原料液ではUO^{2+}による増粘剤（本試験ではＰＶＡが該当し、研究機関によってはメチルセルロース等を用いることもある）の劣化を防ぐためにＴＨＦＡが添加されているが、プルトニウム原料液の場合はＴＨＦＡの添加が必要ないことである[13)]。ＭＯＸ原料液の場合、ウランも含まれているためＴＨＦＡの添加は必要であるが、ＴＨＦＡの添加割合についてはウラン原料液の場合よりも少なくなると推測され、原料液組成の最適化を行う必要がある。滴下から焼結までの工程については、ウラン原料液の場合もプルトニウム原料液の場合も違いはなく、ＭＯＸ原料液についても本試験で得られたクッション層による液滴の変形防止策及び洗浄工程における硝酸アンモニウムの除去と熱処理工程の最適化によるクラック発生防止策は有効であると考えられる。

以上のことから原料液調製工程におけるＴＨＦＡの添加割合についてはＭＯＸ試験において確認する必要があるものの、大径粒子製造の変形やクラック防止策については本試験の結果を反映できるものと考えられる。

3　改良外部ゲル化法の検討

3.1 目的

2.2 で述べた通り原料液滴がアンモニア水に着水する際の衝撃による変形防止対策としてアンモニアガスによる前固化とエアバブリングによるクッション層の形成を採用することで真球度の良好なゲル粒子を調製することができた。しかし、アンモニアガスによる前固化では、アンモニアガスのオフガス処理の必要性が生じ、量産設備におけるコスト増加が懸念された。また、前固化用アンモニアガスが原料液の滴下ノズルまで移動し、ノズル先端で原料液と反応して閉塞することが観察された。

そこで、シリコンオイルをアンモニア水の上に加えた反応槽（以下二層化槽とする）を用いることでアンモニアガスによる前固化を省略した改良外部ゲル化法の適用性を検討した。

3.2 二層化槽の考案

内部ゲル化法では、原料液滴を熱したシリコンオイル中に滴下すると、原料液とシリコンオイルとの界面張力の違いで液滴が球状になる。この点に着目し、外部ゲル化法においてもシリコンオイルよりも比重の重い原料液を二層化槽に滴下すれば、シリコンオイル中で液滴が球状になって沈降してアンモニア水側に移行してゲル化し、球状粒子が得られると考えた。

さらにシリコンオイル層がアンモニアの揮発を抑制することでノズルを二層化層の液面近くまで接近可能となり、液滴の着水時の衝撃が少なくなることで大径粒子の変形防止の効果も期待された。

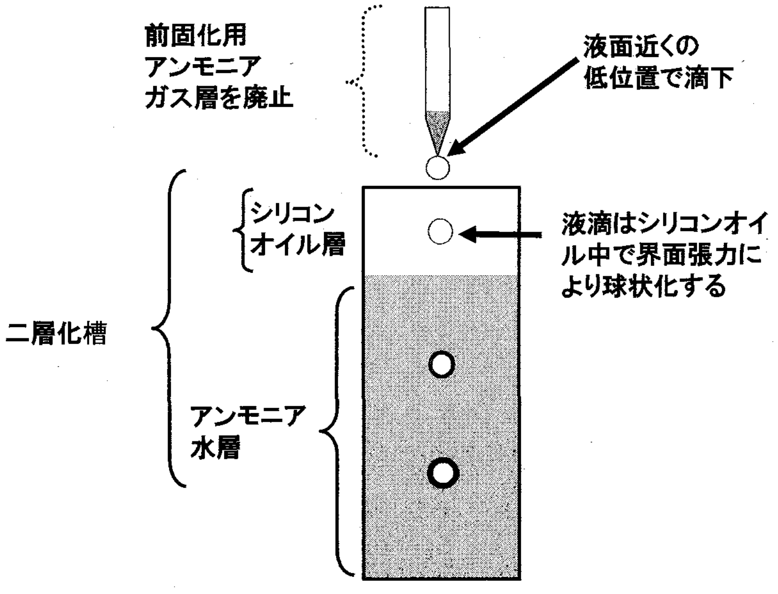


図 3.2-1　二層化槽

3.3　コールド試験による原理実証試験

3.3.1　目的

外部ゲル化法への二層化槽の適用の可否を判断するため、原理実証試験として下記の4試験を実施した。

①二層化槽表面からのアンモニアガスの揮発状態確認
②模擬原料液の滴下による生成ゲルの観察
③粒子付着のシリコンオイルの除去性確認
④界面活性剤の選定

3.3.2 二層化槽表面からのアンモニアガスの揮発状態確認

(1) 目的

二層化槽におけるシリコンオイル層によるアンモニアガスの揮発抑制効果を確認することを目的に、二層化槽の重量変化とｐＨ試験紙によるアンモニアガスの確認を行った。

(2) 試験方法

メスシリンダ(20ml) 2本のうち1本にアンモニア水(25%) 12ml を採取し (試料-1)、他の1本にアンモニア水 7ml+シリコンオイル 5ml を入れ (試料-2)、10分程度間隔で秤量し、重量の変動を確認した。

また、試験管(10ml) 2本のうち1本にアンモニア水(25%) 3ml (試料-3)、他の1本にシリコンオイル 2ml+アンモニア水 3ml を入れ (試料-4)、試験管上部にｐＨ試験紙をセットし、アンモニアガス発生の有無を確認した。

(3) 試験結果

アンモニア水とシリコンオイル+アンモニア水のメスシリンダの重量変化測定結果を表3.3.2-1 に示す。

表 3.3.2-1 の秤量結果より、試料-1 のアンモニア水は、時間経過に伴い重量が減少しており、揮発していることが確認されたが、シリコンオイルでアンモニア水の表面を覆った試料-2 では、重量の減少がなかった。

ｐＨ試験紙によるアンモニアガスの揮発確認結果は、試料-3 はｐＨ試験紙のセットとほぼ同時にｐＨ7 からｐＨ12 に変色し、試料-4 はｐＨ試験紙のセット後2分程度でｐＨ7 からｐH11 に変色した。

表 3.3.2-1　秤量測定結果

秤量時間(min)	試料-1(g) *	試料-2(g) **
0	51.78	50.47
10	51.69	50.47
20	51.64	50.47
30	51.60	50.47
40	51.55	50.47
50	51.51	50.47

*：アンモニア水、**：シリコンオイル+アンモニア水

(4)考察

試験結果より、シリコンオイルは、アンモニアガスの揮発を完全には防止できていないが、その揮発量は、重量が変動しない程度のごく微量であることが確認できた。

アンモニアガスの揮発を完全に防止するためには、アンモニア水の温度を低くするか、または、シリコンオイル層を厚くするなどの対策が考えられる。しかし、アンモニアガスの発生量は、ごく微量であるため、滴下ノズルを閉塞させない処置としては、真空ポンプなどを使用して簡易的に給気や排気を行うことで、十分対応可能であると考えられる。

3.3.3　模擬原料液の滴下による生成ゲルの観察

(1)目的

原料液を二層化槽に滴下し、液滴がシリコンオイル中で球状になった後にアンモニア水にスムーズに移行して良好な球状粒子を形成するかを確認するため、ＺｒをＵの模擬物質として調製した模擬原料液を用いてゲルの生成過程、形状等について観察を行った。

(2)試験方法

①模擬原料液の調製

模擬原料液として、下記の組成の滴下原料液を調製した。

原料液組成：　Ｚｒ濃度；0.7mol/l、ＰＶＡ濃度；10g/l、ＴＨＦＡ割合；40vol%

②二層化槽の準備

試験管に25%アンモニア水を10ml程度採取した後、シリコンオイルを5ml加えた。

③模擬原料液の滴下

シリンジへ原料溶液を採取し、外径 0.5mmのシリンジ針から二層化槽に模擬原料液を滴下し、液滴の挙動を観察した。

(3)試験結果

滴下した液滴はシリコンオイル中では球型化し、アンモニア水側に沈降したが、液滴がシリコンオイルとアンモニア水の境界面に達した時点で停止してしまい、界面上で徐々にゲル

化が始まり、変形したゲルが生成された。生成したゲルを図 3.3.3-1 に示す。

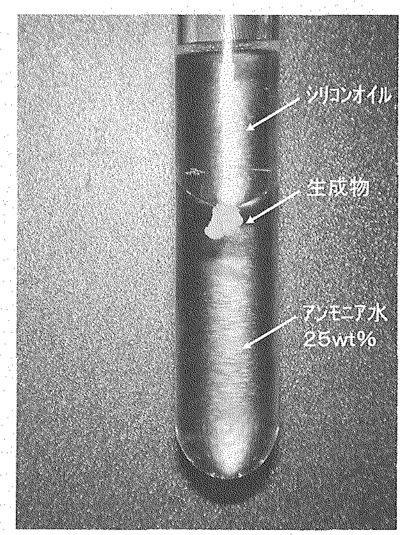


図 3.3.3-1　二層化槽への滴下

(4)考察

液滴が界面上で停止したことについては、シリコンオイルとアンモニア水との界面張力が大きいことが原因と考えられる。

液滴がシリコンオイルとアンモニア水の界面をスムーズに通過するためには、界面張力を減少させる必要があり、方法としては微量の界面活性剤を添加することが考えられる。

3.3.4　界面活性剤選定

(1)目的

界面活性剤の添加で界面張力を下げる方法の有効性の確認と、最適な界面活性剤の選定を目的として試験を実施した。

(2)試験方法

使用目的に適すると思われる界面活性剤を 12 種類準備し、各々を二層化槽に加えて調製した。これらに、模擬原料液を滴下し、液滴の挙動を観察した。試験手順を下記に記す。

①　原料液の調製

模擬原料液として、下記の組成の滴下原料液を調製した。

原料液組成：　Ｚｒ濃度；0.7mol/l、ＰＶＡ濃度；10g/l、ＴＨＦＡ割合；40vol%

②　二層化槽の準備

12 本の試験管にそれぞれ、25%アンモニア水を 10ml 程度採取した後、シリコンオイルを 5ml 加えた。その後、12 種類の界面活性剤を 1 種類ずつ試験管に 2 滴加えた。

③　模擬原料液の滴下

シリンジで模擬原料液を採取し、外径 0.5ｍｍの針から二層化槽に滴下して液滴の挙動を観察した。

④ 生成したゲル粒子を純水で十分に洗浄したのち、40℃で約6時間乾燥させた。

(3)試験結果

界面活性剤の種類によって界面の通過時間は異なるが、界面活性剤の添加により液滴がアンモニア水側に移行するのを確認した。しかし、界面の通過の際、粒子に突起が生じるのが観察された。

界面の通過時間と粒子の形状で界面活性剤の評価を行った結果を表 3.3.4-1 に示す。No.7の植物を原料とした非イオン界面活性剤が短時間で通過し、生成した粒子も球状に最も近かった。図 3.3.4-1 に No.7 を用いて調整した乾燥粒子を、また図 3.3.4-2 に乾燥粒子の真球度分布を示す。

表 3.3.4-1 界面活性剤選定試験結果

	界面通過	粒子形状	総合評価
No.1	△	×	×
No.2	△	×	×
No.3	○	△	△
No.4	○	×	×
No.5	×	×	×
No.6	○	△	△
No.7	○	○	◎
No.8	×	×	×
No.9	△	×	×
No.10	○	×	×
No.11	○	△	△
No.12	○	×	×

界面通過：○；2～3 秒で通過、△；5 秒程度で通過、×；5 秒以上必要
粒子形状：○；小さな突起があるが球形、△：突起が長い、×；球形でない

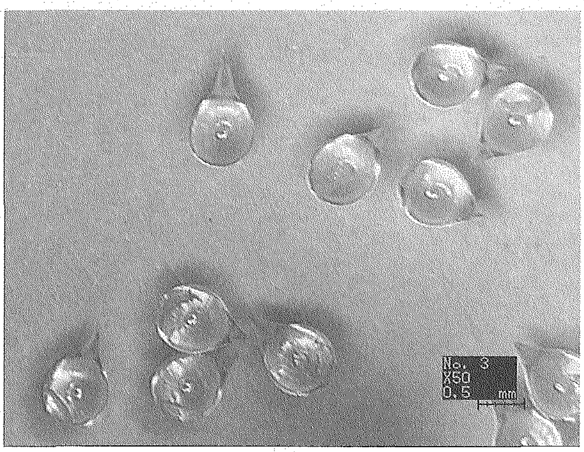


図 3.3.4-1　乾燥粒子の外観

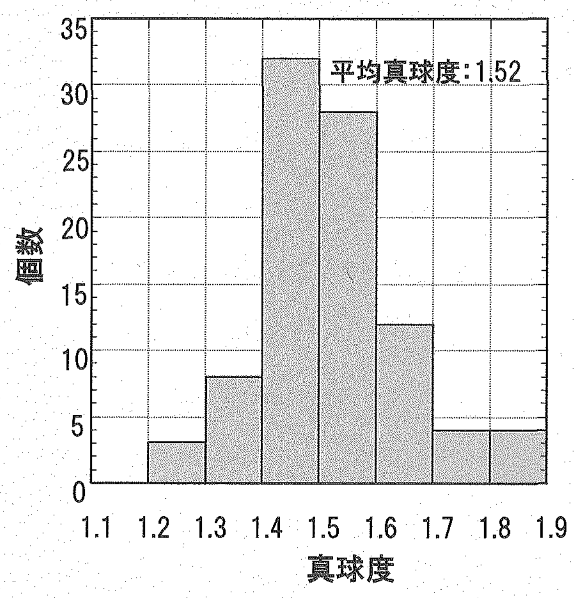


図 3.3.4-2　乾燥粒子の真球度分布

(4) 考察

液滴がシリコンオイルからアンモニア水側に移行したことから、シリコンオイルとアンモニア水との界面張力を小さくするために、界面活性剤の添加が非常に有効であることが確認できた。

粒子に突起が生じた原因としては、シリコンオイルからアンモニア水に液滴が移行する際、液滴の界面張力が液滴の上部（シリコンオイル側）方向に生じたためと考えられる。変形の大きな粒子は、シリコンオイルからアンモニア水への沈降速度が速い場合に生じた。このため、ノズルの位置をシリコンオイルの液面に極力近づけて、シリコンオイル層への沈降速度を遅くすることで突起を減少させることができると考えられた。

また、本試験の結果より最も良好な粒子が得られた No. 7 の界面活性剤をウラン試験用に選定した。

3.3.5 粒子付着シリコンオイルの除去

(1) 目的

原料液を二層化槽へ滴下し、ゲル粒子が生成できた場合、ゲル粒子表面に付着したシリコンオイルを洗浄または乾燥の工程において除去する必要がある。

内部ゲル化法では、クロロセン等の有機溶剤で洗浄してシリコンオイルを除去しているが、有機溶剤の回収・精製工程の負担が大きいという課題がある。乾燥工程でシリコンオイルを揮発させることが可能であれば、シリコンオイルの洗浄に伴う廃液処理が不要となることが期待できる。また、今回使用したシリコンオイルは、製造メーカ側より 90℃程度の乾燥でほぼ 100%除去できるとの情報も得ていことから、乾燥工程におけるシリコンオイルの揮発（除去）性を確認するために試験を実施した。

(2) 試験方法

試験方法としては、ゲル粒子の模擬粒子として、CeO_2（直径 900μm）粒子を用いた。約 5g の CeO_2 粒子に表面を覆う程度のシリコンオイル（0.75g）を付着させたものを試料とした。この試料を乾燥機で 90℃、時間 4h 乾燥し、乾燥前後の重量を電子天秤（島津製作所製 AYU220）で測定してシリコンオイルの揮発性を確認した。

(3) 試験結果

乾燥前後の重量測定結果を表 3.3.5-1 に示す。シリコンオイルの除去率は 99.65%でほぼ除去された。

表 3.3.5-1　乾燥結果

乾燥前重量（g）			乾燥後重量（g）	除去率（%）
CeO_2 粒子	シリコンオイル	合計		
5.0281	0.7503	5.7784	5.0307	99.65

(4) 考察

使用した電子天秤の繰り返し性の標準偏差が 0.001g（σ）であることからばらつきを 2σ と考えると±0.0002g となる。また直線性は±0.0002g であることから、両方を考慮すると最大±0.0004g のばらつきの幅がある。乾燥後と乾燥前の重量差が 0.0026g であることから、ごく微量ではあるものの有意量のシリコンオイルが粒子に残留したと考えられる。

残留量がごく僅かであることから、有機溶剤等での洗浄の必要性はないと思われるが、さらに粒子中の Si の含有率を定量的に確認しておく必要があると思われる。

3.3.6 原理実証試験のまとめ

今回の試験結果より、二層化槽を使用した外部ゲル化法における燃料粒子の製造は、原理的に成立することを確認できた。次のステップとして、ウラン試験において、粒子形状の改善策の検討等を行った。

3.4　ウラン試験による確認試験

3.4.1　目的

3.3 で述べた原理実証試験の結果、アンモニアガスによる前固化を省略できる二層化槽の外部ゲル化法への適用が原理的に可能であることが確認できた。しかし、シリコンオイルからアンモニア水への移行の際の界面張力により、粒子に突起が生じたことから、粒子形状の改善が必要であることが分かった。

そこで、ウラン試験によって二層化槽の外部ゲル化法の適用性を確認するため、ノズル高さの最適化による粒子形状の改善を行い、さらに調製した粒子を用いて一成分充填試験を行い突起が充填性に与える影響を確認した。また、粒子におけるシリコンオイルの残留について評価するため、還元粒子のＳｉの含有率を分析した。

3.4.2　試験方法及び結果

ノズルを可能な限り二層化槽に近づけた状態で、ウラン原料液を滴下し、調製した粒子について、形状観察、Ｓｉ含有率測定、充填性評価を実施した。試験手順を下記に示す。

(1) 原料液の調製

硝酸ウラニル溶液（U濃度：1.67 mol/l、酸濃度：0 N）にＰＶＡ及びＴＨＦＡを添加して攪拌混合し、下記の組成の原料液を調製した。

原料液組成： U濃度；0.7mol/l、ＰＶＡ濃度；1.3wt%、ＴＨＦＡ割合；40vol%

調製後の滴下原料液の粘度は 65ｃＰ(21℃)で、大径粒子の滴下に適切な粘度であった。

(2) 二層化槽の調製

25%アンモニア水 100ml を 200ml のトールビーカに採取した後にシリコンオイル（信越シリコン；KF96L-2cs）50ml を加え、更に 3.3.4 界面活性剤の選定で最も良好な粒子が得られた界面活性剤（No.7）を 0.5ml 添加して二層反応槽を用いた。シリコンオイル層の液厚は約 2.0ｃｍであった。

(3) 滴下・熟成

本試験では滴下液量が 80ml と少量であることから、ポンプより送液速度 0.8ml/min で内径 ϕ 0.25ｍｍに送液し、二層反応槽へ滴下する簡便な方法を用いた。生成したゲル粒子は、25%アンモニア水で 20 時間熟成させた。熟成後のゲル粒子を図 3.4.2-1 に示す。

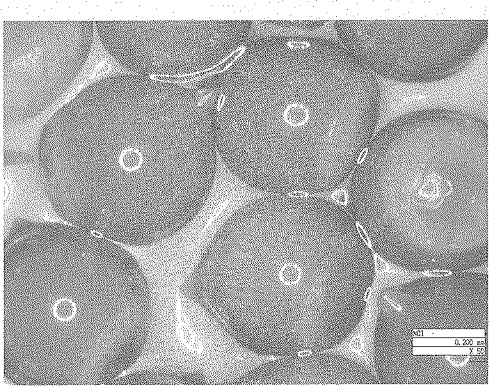


図 3.4.2-1　20 時間熟成後のゲル粒子の外観

(4)洗浄

200ml の純水で熟成後ゲル粒子を 6 回洗浄し、洗浄廃水の硝安濃度及びｐＨをｐＨ/イオン計を用いて測定した。測定結果を表 3.4.2-1 に示す。

表 3.4.2-1　洗浄廃水の硝安濃度及びｐＨ及び

	硝安濃度（ｐｐｍ）	ｐＨ
1 回目	5980.0	11
2 回目	495.0	11
3 回目	86.3	10
4 回目	14.0	10
5 回目	7.9	9.5
6 回目	7.7	9

(5)乾燥

洗浄粒子を少量のエタノールですすいだ後、エタノール 100ml に一昼夜（20 時間）浸漬させた。その後、エタノールを除き、ゲル粒子の入ったビーカを回転させながら、ドライヤによって温風乾燥した。図 3.4.2-2 に乾燥粒子を示す。

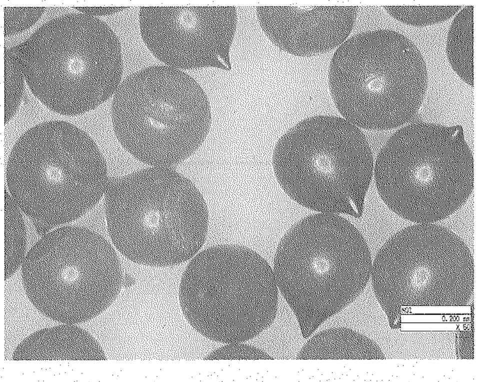


図 3.4.2-2　乾燥粒子の外観

(6) 洗浄効果確認

下記の条件で加熱処理を行い、洗浄効果の確認を行った。

熱処理条件：150℃×2h（空気 0.1 l/min)、350℃×2h（空気 0.1 l/min)

その結果、粒子にクラックが発生したことから、超音波洗浄器で 1 時間洗浄した後、(5)と同様に乾燥を行った。

(7) 焙焼・還元

乾燥粒子を下記の条件で焙焼・還元した

焙焼：昇温速度；100℃/h

保持温度・時間；150℃×2h（空気 0.1 l/min)、350℃×2h（空気 0.1 l/min)

還元：昇温速度；150℃/h

保持温度・時間；600℃×2h（5%H_2+95%Ａｒ）0.1 l/min)

(8) 焼結

焙焼・還元熱処理後、下記の条件で焼結を行った。焼結粒子を図 3.4.2-3 に示す。

焼結温度：1600℃×2ｈ保持（雰囲気ガス：5%H_2+95%Ａｒ 0.1 l/min)

昇温速度：300℃／ｈ

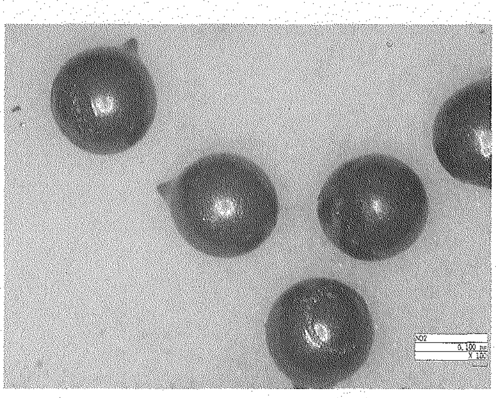


図 3.4.2-3　焼結粒子

(9) 分析、物性測定

①形状評価

焼結粒子の粒度分布及び真球度を焼結粒子の顕微鏡画像から測定した。粒度分布の評価には短径と長径の平均を代表値として用いた。粒度分布を図 3.4.2-4 に示す。平均粒径は 767μｍ、標準偏差 31μｍであった。また、図 3.4.2-5 に真球度の分布を示す。真球度は突起を含む直径を長径に取り、長径/短径の比として求めた。真球度は 1.12 であった。図 3.4.2-6 に焼結粒子の拡大写真を示すが、図中の白円が真円である。突起部分を除けば粒子の形状は、真円に近いことが分かる。突起部分を除いて真球度を測定したところ、真球度は 1.02 でこの推測を裏付ける結果が得られた。

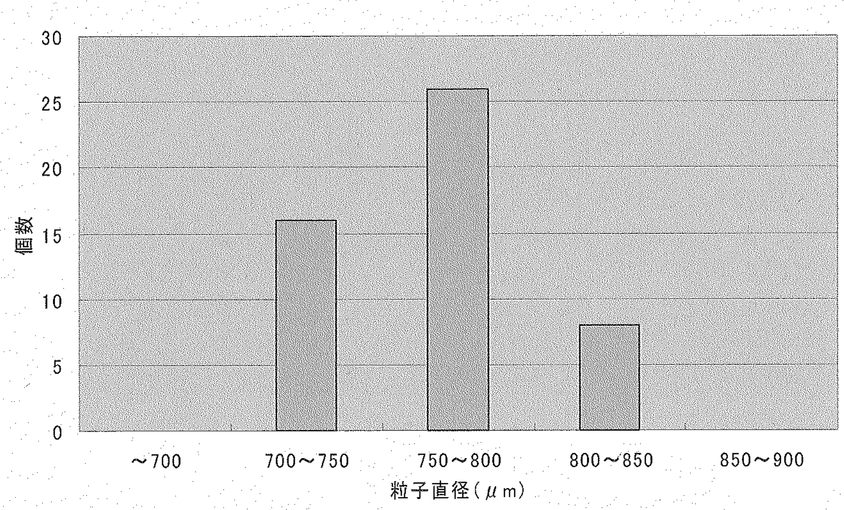


図 3.4.2-4　焼結粒子の粒度分布

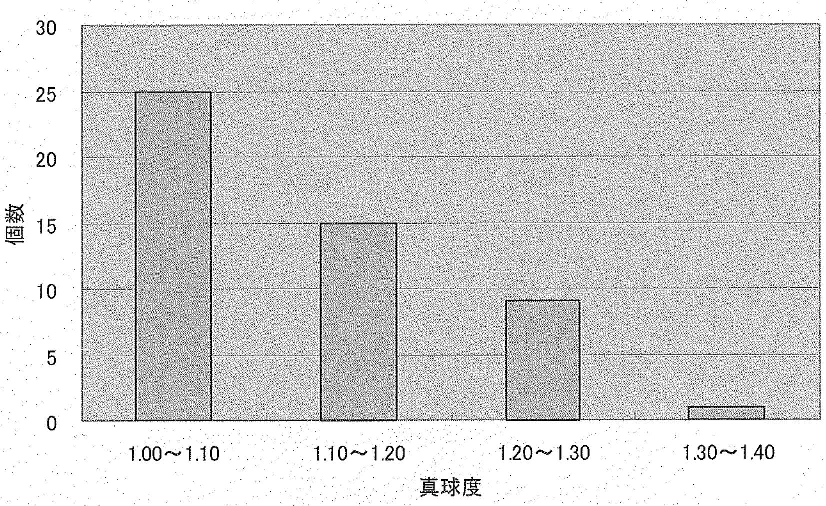


図 3.4.2-5　焼結粒子の真球度分布

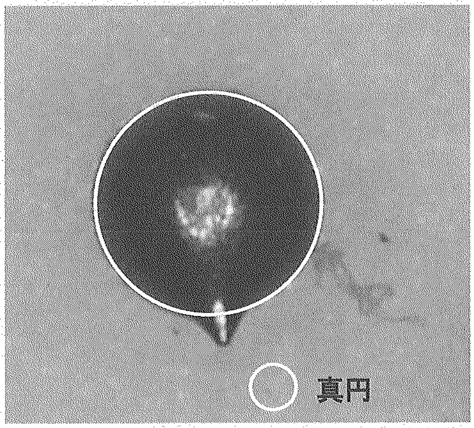


図 3.4.2-6　焼結粒子の拡大写真

②充填挙動評価

突起のある粒子の充填性への影響を確認するため、目開き1.40mmと1.14mmの篩で分別したガラスビーズ（真球度：1.02）と本試験で製造した突起のある乾燥粒子（真球度：1.18）を内径11.4mmのアクリル管に装荷し、加速度25G、振動数500～1000Hzで掃引させながら3分間加振後の充填率を測定した。測定結果を表3.4.2-2に示す。なお、充填によるウラン乾燥粒子の突起部分の破損はほとんどなかった。

表3.4.2-2　充填率測定結果

		突起UO_2乾燥粒子	ガラスビーズ
充填率	1回目（%）	60.01	59.58
	2回目（%）	60.01	59.26
	平均（%）	60.01	59.42

③Siの含有率測定

測定試料としては、焼結工程を経ても焙焼還元粒子と焼結粒子のSi含有率が変化しないと考えられるため、硝酸への溶解性の良い焙焼還元粒子を選定した。測定方法としては焙焼還元粒子を硝酸に溶解してICP-MSでSiの含有率測定を行った。また、リファレンスとして原料液中のSi濃度の測定も実施した。測定結果を表3.4.2-3に示す。

表3.4.2-3　Siの含有率

	Si含有率（ppm）
原料液	128
焙焼還元粒子	411

3.4.3　考察

二層化槽の界面で生じる突起の改善として、ノズルの閉塞が生じない限界までノズルを二層化槽の液面に近づけることで、液滴がシリコンオイルとアンモニア水の界面をゆっくりと通過するようにした。その結果、コールド試験で調製した乾燥粒子の真球度が1.52なのに対し、今回の試験で得られた焼結粒子の真球度は1.12と飛躍的に改善され、その有効性を確認できた。

また、突起のあるウラン乾燥粒子を用いて一成分充填試験を行い、突起が粒子の充填性に与える影響を調べた結果、ほぼ真球のガラスビーズよりも突起のあるウラン乾燥粒子の方が充填率は良く、少なくとも一成分では突起の形状が充填率を高くなる方向に影響することが確認され、二成分系での充填率についても期待できる結果が得られた。一成分系で充填率が上がった原因としては、焼結粒子の形状観察から突起部分を除けばほぼ真球であり、大きさとしては大径粒子に小径粒子が1個付着したに等しいためでることが考えられる。

今後の課題として本試験で得られた突起のある大径粒子と小径粒子からなる二成分系の充填試験を実施し、突起の影響を確認及び約82%の充填率が達成可能な充填条件の最適化を図る必

要がある。突起の影響で充填率が落ちた場合は、針状の非球形の粒子を充填したバイパック粒子の充填方法[14]を採用するなど、充填方法の最適化により充填率が達成できる可能性も十分あると考えられる。

シリコンオイルを通過させることによるＳｉの残留については、Ｓｉ含有率が 283 ｐｐｍ増加し、411ｐｐｍであった。高速炉の燃料仕様の例として常陽における燃料ペレットの仕様[15]では、Ｃｕ+Ｓｉ+Ｚｎ≦1400 ｐｐｍである。含有率の上限を単純に 3 元素で等分すれば 1 元素の上限は 466ｐｐｍとなり、二層化槽の使用でＳｉの含有率が増加しても、仕様を満足させることは十分可能と考えられる。

上記の試験結果から、アンモニアガスによる前固化を省略できる二層化槽の外部ゲル化法への適用の技術的見通しを得た。

4. 希土類元素が燃料粒子製造に与える影響評価

4.1 目的

低除染ＴＲＵ燃料にはMAやＦＰが含まれるため、それらが燃料粒子製造に与える影響を評価する必要がある。MAについてはＰＳＩ/ＮＲＧとの共同研究の中でＮｐを5%添加した燃料粒子製造が行われ 5%のＮｐは燃料粒子製造に悪影響を与えないことが明らかになった。内部ゲル化法と外部ゲル化法の違いは、アンモニアが粒子の内部から生じるか外部に存在するかの違いであり、本質的にゲル化の化学反応は同じであるため、外部ゲル化法でも 5%のＮｐは燃料粒子製造に問題を与えないと考えられる。また、Ａmについては水酸化物の溶解度積が非常に小さいことからアンモニアと反応しＮｐと同様にＰｕ、Ｕと共沈澱すると思われる。

ＦＰの影響評価については、ＦＰ中で含有率が高いと考えられる希土類元素を添加し、燃料製造への影響を調べた。予察試験としてＳｍを低除染料燃料に含まれると考えられる割合よりも多く添加して希土類元素が燃料粒子製造に与える影響（粒子の変形、割れ）を確認し、次に微量の希土類元素が添加された際の挙動（漏出、粒子内分布）を把握することを目的に試験を実施した。

4.2　サマリウムを用いた予察試験

4.2.1　目的

ＦＳの中で低除染の平衡組成燃料のＦＰ含有量が検討されている[16]。この評価結果から、含有率が 0.01%以上の元素は表 4.2.1-1 に示したＳｍ、Ｙ、Ｇｄ、Ｅｕの 4 種類である。希土類元素の化学的性質は似ていることから、代表元素として含有率の最も高いＳｍを選定し、低除染料燃料に含まれると考えられる割合よりも多く添加し、希土類元素が燃料製造に与える影響を把握することを目的に予察試験として実施した。

表 4.2.1-1　ＦＰ元素の含有率検討結果

	Ｓｍ	Ｙ	Ｇｄ	Ｅｕ
燃料中の含有率（%）	0.15	0.11	0.06	0.03

4.2.2　試験方法

振動充填燃料では、2 または 3 成分の異なる粒径の粒子を充填に用いる。各成分の重量割合は大径粒子が多いが、個数では小径粒子が圧倒的に多く、小径粒子の量産技術の確立が重要なキーとなる。そこで、希土類元素の添加が小径粒子製造に与える影響を確認するため、製造する粒子は小径粒子とした。

小径粒子の製造条件はＦＳのフェーズＩで実施したウラン試験[8]で得られた試験条件を基に設定した。Ｓｍの添加率は分析機器の能力を考慮して決定した。

(1)原料液調製

小径粒子用の原料液（Ｕ；0.7mol/l、ＴＨＦＡ；40vol%、ＰＶＡ；0.65wt%）にＳｍ/Ｕ比で 8 %になるように硝酸サマリウム溶液を添加した。

(2) 滴下

調製した原料液を下記の条件で、振動ノズルより25%のアンモニア水中に滴下した。

振動数：1900Ｈｚ、加速度：1G、送液圧力：0.5 ｂａｒ、

ノズル内径：130μｍ

(3) ゲル化

生成した湿潤ゲル粒子を25%のアンモニア水中で一晩熟成させた。

(4) 洗浄

熟成後の湿潤ゲル粒子を洗浄水のｐＨが8になるまで純水で洗浄した。

(5) 乾燥

洗浄後の湿潤ゲル粒子をエタノールに浸し、湿潤ゲル粒子中の水とエタノールを置換して脱水した後に自然乾燥させた。

(6) 焙焼・還元

空気雰囲気中において150℃及び350℃で2時間保持して焙焼した。その後、還元雰囲気(5% H_2+95%Ａｒ）に切り替えて600℃で2時間保持して還元をした。

(7) 焼結

還元雰囲気中（5% H_2+95%Ａｒ）において、1600℃ 2時間保持した後に還元雰囲気のまま降温した。

(8) 分析評価

①粒子形状

湿潤ゲル粒子、乾燥ゲル粒子、還元粒子、焼結粒子の表面及び形状をデジタルマイクロスコープで観察した。

②Ｓｍ/Ｕ比分析

ＩＣＰ発光分光分析装置で、原料液、還元粒子のＳｍ/Ｕ比を求めた。硝酸への溶解性が良いことから試料には焼結粒子でなく還元粒子を用いた。

4.2.3 試験結果

湿潤ゲル粒子、乾燥ゲル粒子、焼結粒子について、デジタルマイクロスコープを用いて、表面観察を行った結果、有害なクラック等は観察されなかった。図4.2.3-1に本試験で調製したＳｍ含有ウラン粒子とＳｍ添加なしで調製した粒子の写真を比較したものを示す。両者の比較から、Ｓｍ添加した粒子と添加しない粒子の差は無く、8%程度のＳｍの添加では、粒子製造に悪影響を及ぼさないことが分かった。

表4.2.3-1に原料液、焙焼・還元粒子中のＩＣＰ発光分析によるＳｍ/Ｕ比結果を示す。原料液中のＳｍ濃度と比較して、還元粒子中のＳｍ含有率が0.04 %減少していた。

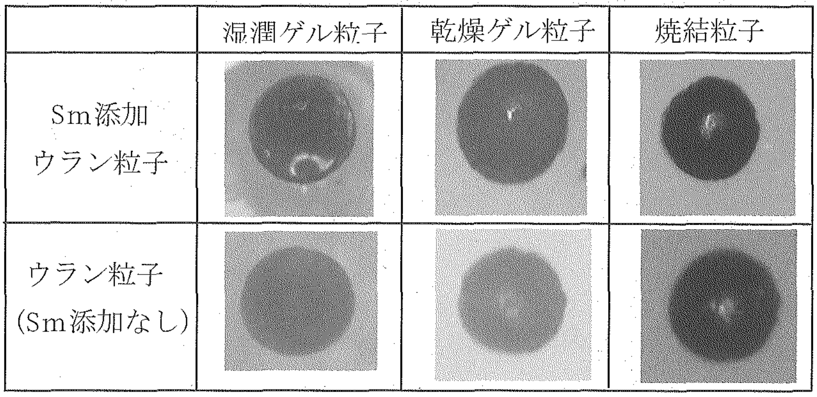


図 4. 2. 3-1　Ｓｍ添加ウラン粒子とウラン粒子の比較

表 4. 2. 3-1 Ｓｍ/Ｕ+Ｓｍ比分析結果

	原料液	還元粒子
Ｓｍ/Ｕ(%)	8. 00	7. 96

4. 2. 4　考察

8%のＳｍを添加し、Ｓｍの添加がゲル粒子の製造条件に与える影響を検討した結果、ゲル化から焼結までの工程で粒子の変形、割れ欠け等の異常は観察されなかった。このことから、8%程度の添加量では湿潤ゲル粒子の強度低下や乾燥/焙焼還元/焼結工程でのクラック発生等の粒子製造が困難になるような影響は生じなかったものと考えられる。また、ＦＳで検討しているＦＰの含有率は総量でも 0. 381%であるため、粒子製造に影響を与えないと考えられる。

表 4. 2. 3-1 より還元粒子中のＳｍ/Ｕ比が原料液と比べ、0. 04 %減少していた。原因としては、ＵとＳｍの沈澱生成速度が異なるために沈澱生成時にＡＤＵと共沈しなかったことや洗浄液中への溶出が考えられる。検討している希土類元素の含有量率が非常に低いため、、微量を添加した際の希土類元素の挙動を調べる必要性があると考えられ、次に述べる「4. 3　希土類元素の影響評価試験」で確認を行った。

4.3　希土類元素の影響評価試験

4.3.1　目的

「4.2　サマリウムを用いた予察試験」において、原料液に過剰のＳｍを添加した結果、還元粒子のＳｍ含有率が原料液よりも僅かに少ないものの、クラックの発生など粒子製造に悪影響を与えないことが明らかになった。そこで、次にＦＳで検討したレベルの微量の希土類元素が添加された際の挙動を把握することを目的にＳｍ、Ｙ、Ｇｄ、Ｅｕを添加した試験を実施した。

4.3.2　試験方法及び結果

低除染ＴＲＵ燃料において、含有率が0.01％以上の元素は表4.2.1-1に示したＳｍ、Ｙ、Ｇｄ、Ｅｕの4種類である。原料液中の希土類元素の濃度が低いほど粒子の洗浄工程等で廃液側に移行する割合が高くなることが考えられたことから保守側の評価にするためにＦＳで検討している含有率よりもこれら4種の非放射性の希土類元素を表4.2.1-1の半分の濃度になるように原料液に添加した。

製造する粒子としては、焼結粒子内の希土類元素の偏析の有無の確認をエネルギー分散型X線分析装置（ＥＤＸ）よって行うため、研磨の容易な大径粒子を製造することとした。

大径粒子の製造条件は2章で得られた試験条件を基に設定した。各工程の主な条件を下記に示す。

(1) 原料液調製

大径粒子の原料液（U：0.7mol/l、ＰＶＡ濃度：1.3wt％、ＴＨＦＡ濃度：40vol％）に表4.3.2-1に示した含有率になるように、希土類硝酸溶液を添加した。調製後の原料液の粘度は64.5cP(21.9℃)で、大径粒子の滴下に適した粘度であった。

表4.3.2-1　希土類元素の目標添加率

希土類元素	Ｓｍ	Ｙ	Ｇｄ	Ｅｕ
粒子中の含有率（ＲＥ/Ｕ ％）	0.075	0.055	0.030	0.015

(2) 滴下

本試験では3章で検討した二層化槽を用いた。二層化槽は25％アンモニア水100ml を200 ml ビーカに入れた後にシリコンオイル（信越シリコン；KF96L-2cs）50ml を加え、更に界面活性剤を0.2ml 添加して調製した。シリコンオイル層の液厚は約1.5ｃｍであった。

原料液をポンプで内径φ0.5mm の滴下ノズル下部に送液し、二層化槽へ滴下した。

(3) ゲル化（熟成）

得られたゲル粒子は25％アンモニア水75ml を張ったビーカに移し替え、アンモニア中で18時間熟成させた。図4.3.2-1に18時間熟成後のゲル粒子を示す。ゲル粒子にはシリコンオイル層からアンモニア水層に移行する際に、界面張力の違いによって液滴がシリコンオイル側に張力が生じるために生じた突起が観察された。

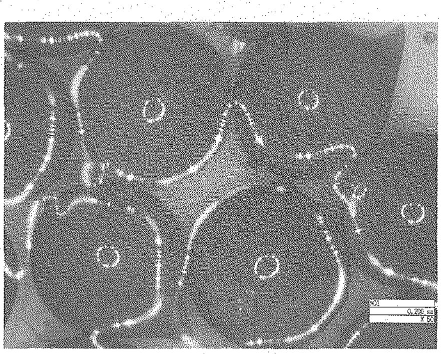


図 4.3.2-1　熟成後の湿潤ゲル粒子

(4) 洗浄

滴下原料液量の 10 倍量の純水を用いて、熟成後の湿潤ゲル粒子を洗浄水のｐＨが 8 になるまで洗浄を繰り返し行った。

(5) 乾燥

洗浄後の湿潤ゲル粒子を少量のエタノールですすぎ、エタノール 30ml に浸漬した後にエタノールを除き、ゲル粒子の入ったビーカを回転させながら、ドライヤによる温風乾燥を 15 分間行った。図 4.3.2-2 に乾燥ゲル粒子を示す。

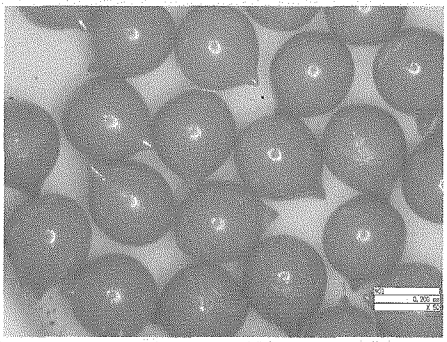


図 4.3.2-2　乾燥ゲル粒子

(6) 焙焼・還元

乾燥ゲル粒子を下記の条件で焙焼・還元した。

焙焼温度：150℃×2ｈ保持＋350℃×2ｈ保持（雰囲気ガス：Air 0.1 l/min）

還元温度：600℃×2ｈ保持（雰囲気ガス：5%H_2+95%Ａｒ0.1 l/min）

昇温速度：300℃／ｈ

(7) 焼結

焙焼・還元熱処理後、下記の条件で焼結を行った。焼結粒子を図 4.3.2-3 に示す。

焼結温度：1600℃×2ｈ保持（雰囲気ガス：5%H_2+95%Ａｒ 0.1 l/min）

昇温速度：300℃／ｈ

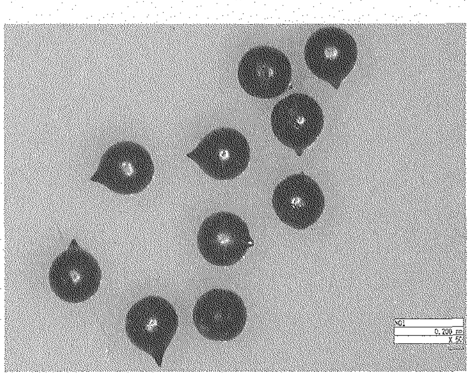


図 4.3.2-3　焼結粒子

(8) 分析

① 原料液及び焙焼還元粒子中の希土類元素及びシリコンの含有率分析

添加した希土類元素の燃料粒子製造工程での漏出を確認するため、原料液と焙焼還元粒子を硝酸に溶解して調製した硝酸ウラニル溶液中の希土類元素（Ｓｍ，Ｙ，Ｇｄ，Ｅｕ）の濃度をＩＣＰ-ＭＳで分析した。なお、Ｕ含有率の分析はＩＣＰ発光分析法で行った。分析結果を表 4.3.2-2 に示す。

表 4.3.2-2　　希土類元素の含有率変化

	Ｓｍ/Ｕ(%)	Ｙ/Ｕ(%)	Ｇｄ/Ｕ(%)	Ｅｕ /Ｕ(%)
原料液	0.072	0.053	0.029	0.014
焙焼還元粒子	0.069	0.048	0.027	0.014

② 焼結粒子中の希土類元素の分布

ＥＤＸを用いて焼結粒子の断面の粒子中心部と端部における希土類元素の分布を測定した。当初は粒子断面全体の希土類元素の分布を面分析（カラーマッピング）する計画であったが、希土類元素の含有率が非常に低いため全面の面分析は不可能であった。そのため、高観察倍率（5000 倍）で、図 4.3.2-4 に示す粒子断面の 3 部位（末端部、中心部、先端部）の希土類元素の特性 X 線の強度を表示させた。分析結果を　図 4.3.2-5～4.3.2-7 に示す。

4.3.3　考察

(1) 希土類元素の漏出

表 4.3.2-2 より、焙焼還元粒子中の希土類元素が 0.02%～0.05%減少していた。原因としては、ＵとＳｍの沈澱生成速度が異なるために、沈澱生成時に希土類元素の水酸化物の一部がＡＤＵと共沈澱しなかったや洗浄工程における洗浄液中への移行が考えられる。しかし、減少量は極僅かであり、ほとんどがＡＤＵと共沈澱してゲル粒子内に取り込まれたと考えられ、システム設計検討に影響を与えないことが明らかになった。

(2) 焼結粒子内の希土類元素の分布

図 4.3.2-5～7 より、焼結粒子の中心部は末端部、先端部よりも希土類元素の強度が低く出ている。ウランの分布を見ると、同様に中心部のウラン濃度が末端部、先端部より低い。これは、中心部にポアが多いため、このポアの部分でウランから放出された特性 X 線が散乱されてしまい検出器に届いていないためと考えられる。同じ理由で、ポアの多い中心部において希土類元素の X 線強度が散乱されて低く出ていたと考えられる。ウランのマッピングデータを指標として希土類元素の分布を比較すると、中心部においても希土類元素の含有率は末端部、先端部と変わらないと推測される。また、この 3 箇所の分析結果ではスポットを形成するような希土類元素の偏在は観察されなかったことから、極端な偏析は生じていないと考えられる。

4.4 希土類元素の影響評価のまとめ

・8%程度の添加量では湿潤ゲル粒子の強度低下や乾燥/焙焼還元/焼結工程でのクラック発生等の粒子製造が困難になるような影響は与えなかった。

・外部ゲル化原料液にウランメタルとの比で 0.2%未満の微量の希土類元素が含まれた場合、希土類元素の燃料粒子製造工程での漏出はほとんど無い。

・UO_2焼結粒子内で希土類元素は著しく偏析しない。

・ 希土類元素の燃料粒子製造工程で悪影響を与えず、漏出もがほとんど無く、また粒子内で著しい偏析がないことから、外部ゲル化法をＦＰとして希土類元素を含む低除染原料液からの燃料粒子製造に適用することは可能と考えられる。

This is a blank page.

UO_2粒子の分析箇所

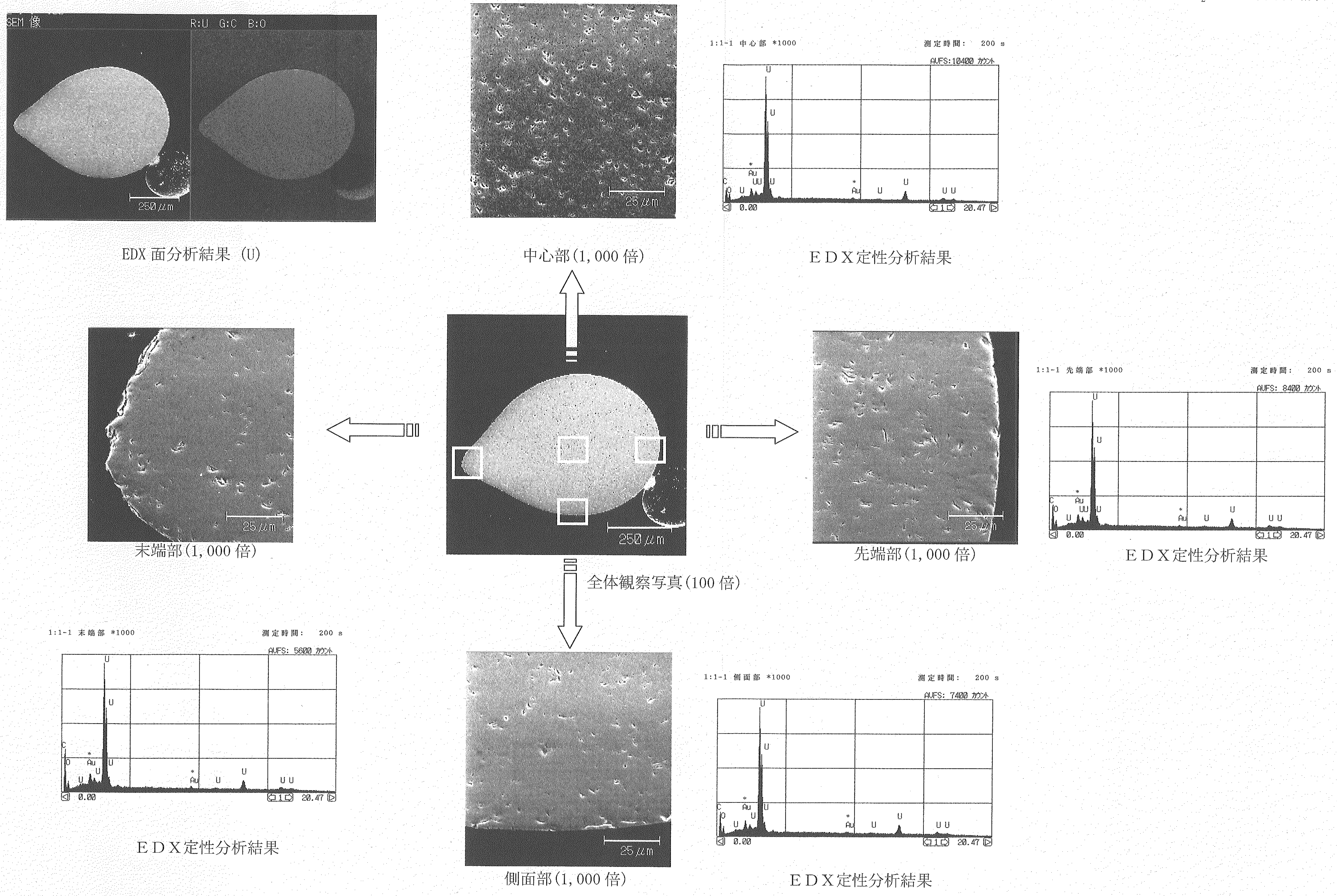
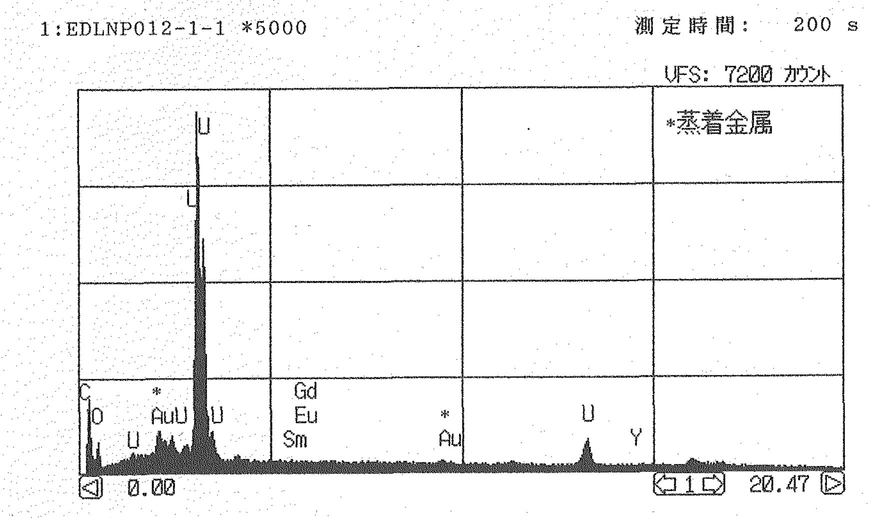


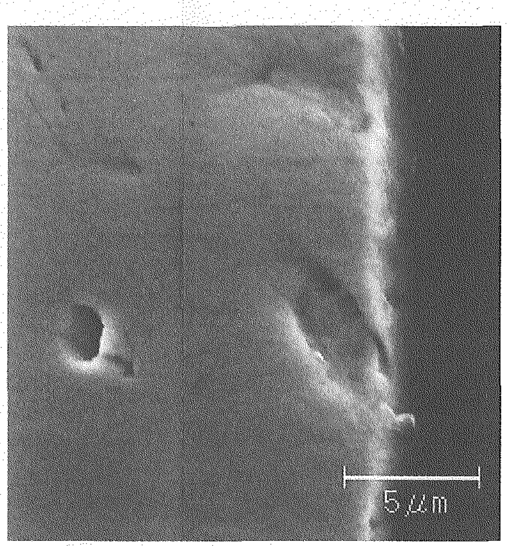
図 4.3.2-4 UO_2粒子断面の分析箇所

UO_2粒子（高倍率観察結果）

観察部位：先端部



EDX 定性分析結果(Sm, Gd, Eu, Y は強制的に表示)



SEM 観察写真(5000 倍)

面分析(カラーマッピング)の結果一覧

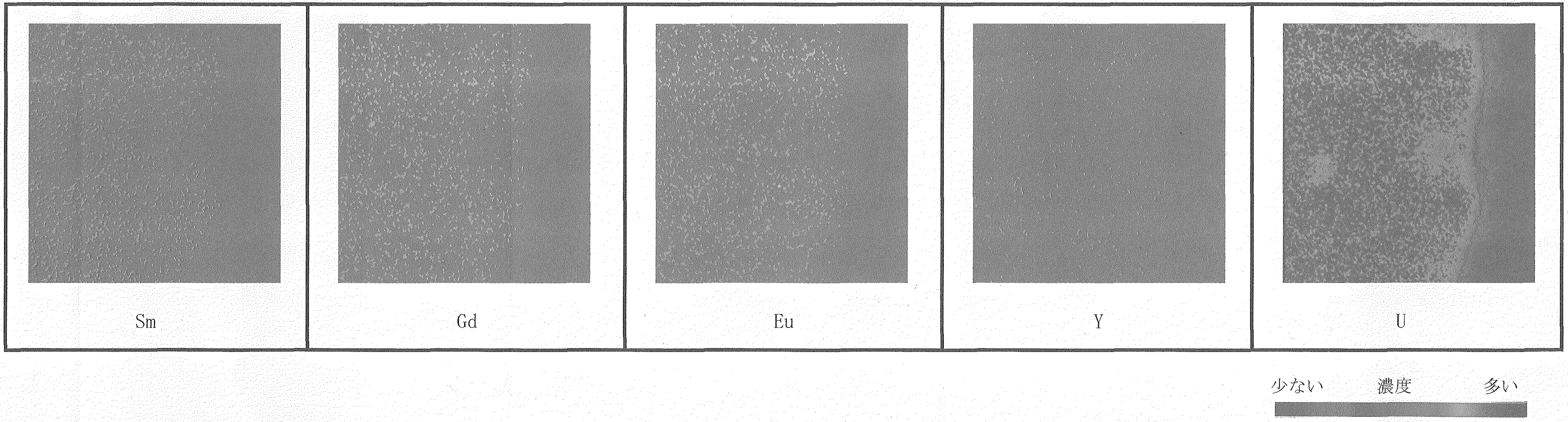
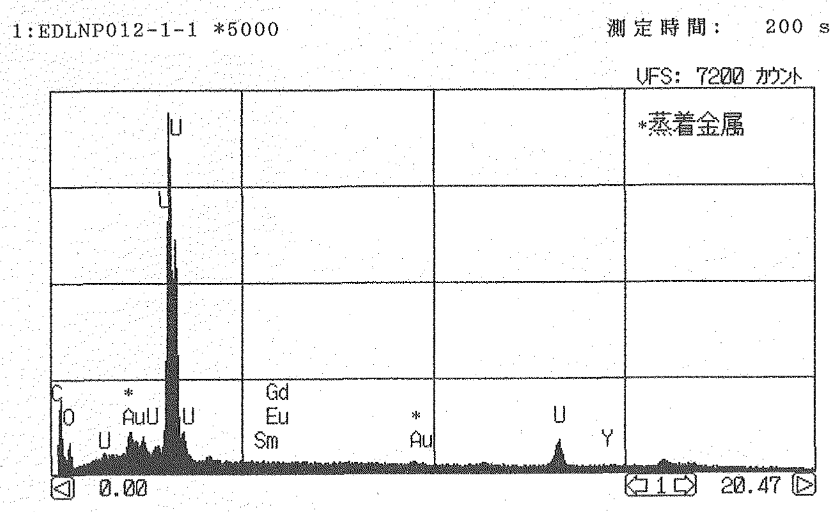
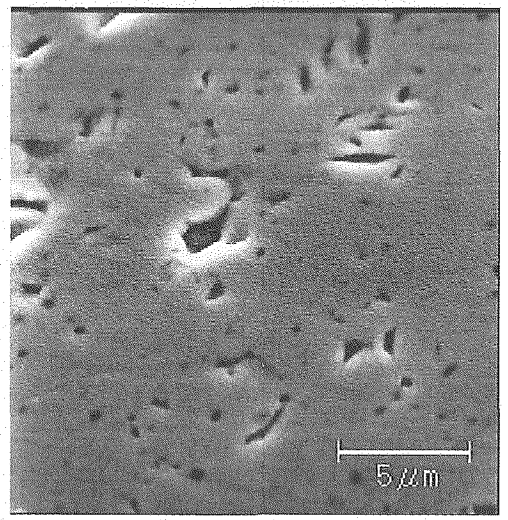


図 4.3.2-5　UO_2粒子先端部の高倍率面分析結果

UO_2粒子（高倍率観察結果）
観察部位：中心部



EDX 定性分析結果(Sm, Gd, Eu, Y は強制的に表示)



SEM 観察写真(5000 倍)

面分析(カラーマッピング)の結果一覧

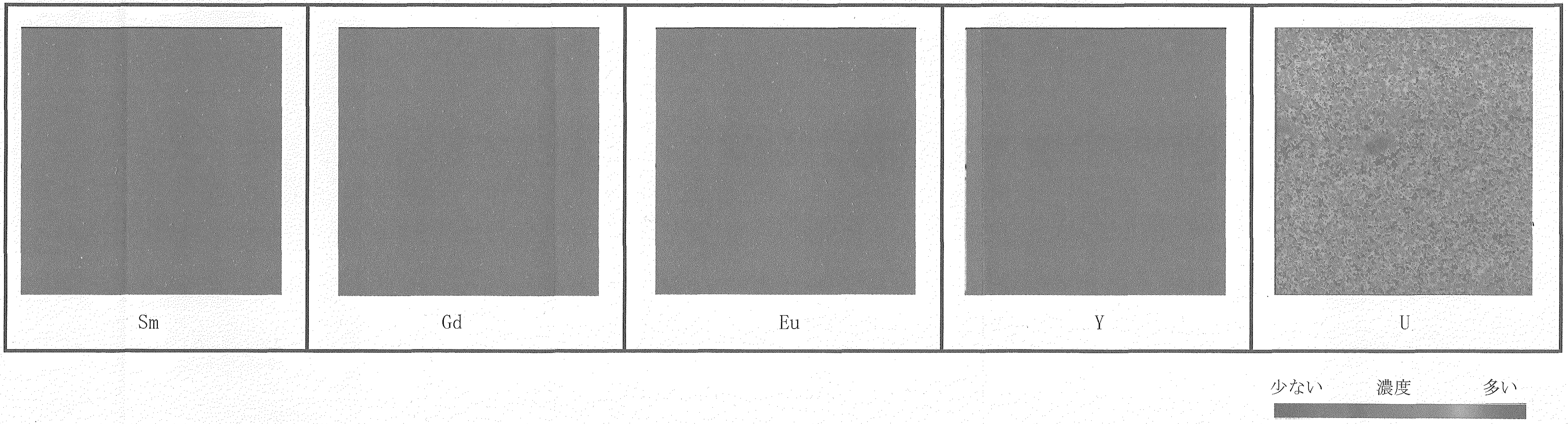
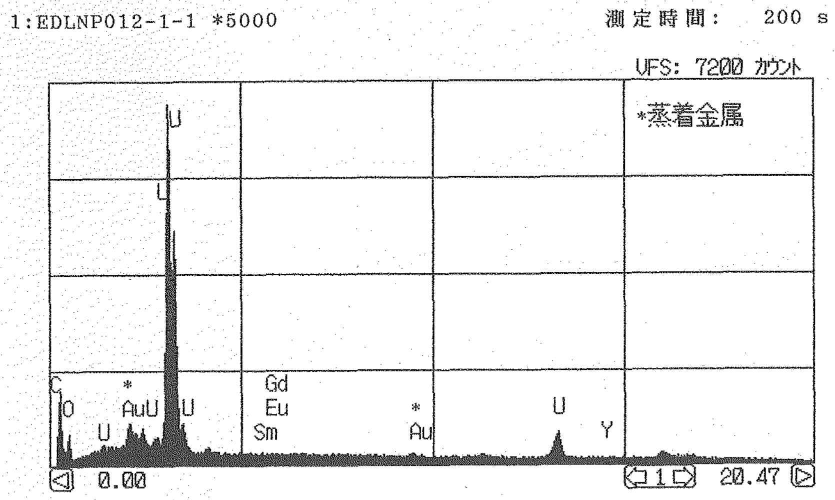


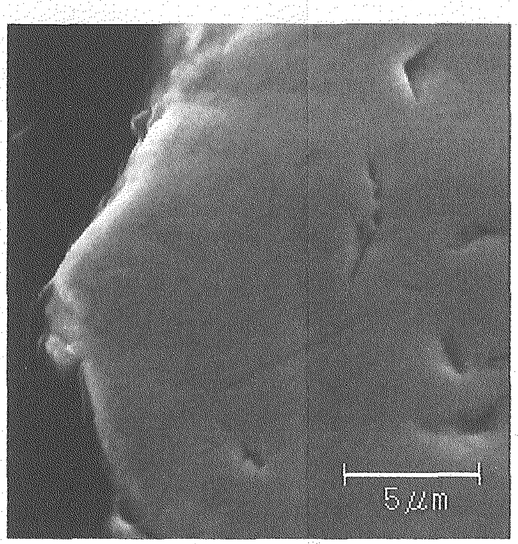
図 4.3.2-6　UO_2粒子中心部の高倍率面分析結果

UO_2粒子（高倍率観察結果）

観察部位：末端部

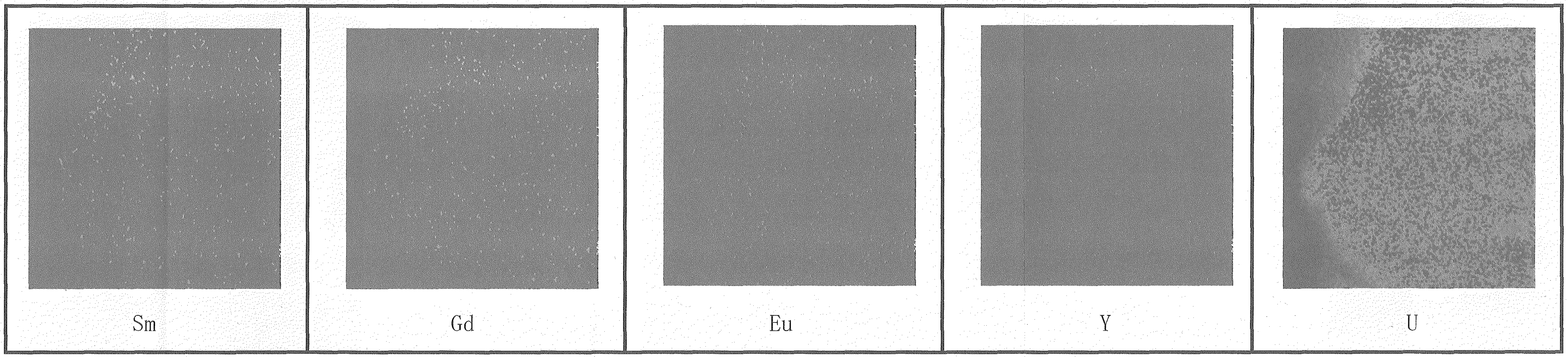


EDX 定性分析結果(Sm, Gd, Eu, Y は強制的に表示)



SEM 観察写真(5000 倍)

面分析(カラーマッピング)の結果一覧



少ない　濃度　多い

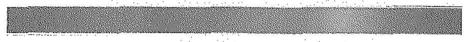


図 4.3.2-7　UO_2粒子末端部の高倍率面分析結果

5 外部ゲル化原料液の耐放射線性試験

5.1 目的

低除染ＴＲＵ燃料はＭＡやＦＰを含むため高除染燃料に比べ比放射能が高い。外部ゲル化法では、重金属硝酸溶液にゲル粒子の形状保持等を目的としてＰＶＡやＴＨＦＡを添加して原料液の粘度を高めるが、放射線によって、これらの添加剤が損傷を受けることが考えられる。そこで、外部ゲル化法の模擬原料液に外部から放射線を照射し耐放射線に関するデータを取得した。

5.2 試験条件の検討

5.2.1 吸収線量率

低除染ＴＲＵ燃料の原料となるウラン、プルトニウム混合溶液は、ＦＰおよびＭＡを含み、α、β、γ線その他多種の放射線を生じるものとなり、その照射を模擬することは困難である。そこでＦＳで想定する低除染ＴＲＵ燃料中のα線、β線、γ線、中性子線による重金属の発熱量（崩壊熱）[16] と等しい発熱量を、外部線源を用いたγ線照射で得られるように試験条件を設定した。

金属 1t 当たりの発熱量W_1(W/ｔHM)を単位換算してW_2(Ｊ/s･ｋｇ)とすれば、(W) ＝(Ｊ/s)、(1ｔHM=1000ｋｇHM)であるから、

$$W_2 = W_1/1000$$

である。次に、この発熱量W_2が吸収線量率ａに等しいと仮定すれば、(J/ｋｇ=Ｇｙ)より

$$a = W_2$$

となり、これを 1 時間あたりの吸収線量率(ｋＧｙ/ｈ)に換算すれば金属の吸収線量率ｂが得られる。

$$b = a \times 3600/1000 = W_1 \times 3600/1000/1000 = 3.6 \times 10^{-3} W_1$$

また、外部ゲル化法で用いる滴下原液は通常約 0.7mol/l のＰｕ、Ｕを含み、このときの溶液の比重はウランのみの場合で約 1.3 である。滴下原液に含まれるメタルの原子量は 240 前後であり、比重は大きく変わらないため、ＭＡやＦＰを含む滴下原料液のメタルの平均原子量を 240 とすると原料液 1ｋｇ当たりの金属量は、ほぼ

$$0.7 \times 240/(1.3 \times 1000) = 0.129 \quad (kg)$$

となり、重量比で 12.9％の金属を含むことになる。したがって、同じ質量の金属に対して原料液の吸収線量率ｘは 12.9％になる。

$$x = 0.129 \times b = 4.644 \times 10^{-4} W_1$$

これらの関係からＭＡの含有率を 0 ％（ＭＯＸ燃料相当）、1.2％および 5.0％を含む原料液の吸収線量率を表 5.2.1-1 に示す。ＦＰの含有率については、先進湿式法再処理+振動充填燃料製の場合、ＦＳのフェーズⅡの最終報告書 [17] において 0.14％となったが、本試験実施時には過渡期の検討結果を用いたため、0.14 ％よりも高い安全側の評価となっている。

表 5.2.1-1　原料液の吸収線量率

ＭＡ添加率 (%)	ＦＰ含有率 (%)	金属の発熱量W_1 (W/ｔHM)	原料液の吸収線量率 x (ｋＧｙ/ｈ)
5.0	2.7	1.350E+04	6.28
1.2	3.8	9.340E+03	4.35
0	0	2.580E+03	1.20

5.2.2　照射設備

日本照射サービス(株)東海センターのガンマ線照射設備（^{60}Ｃｏ線源：約 140 万Ｃｉ)を利用した。目標とする吸収線量率となるように、試料の設置位置については、事前に吸収線量率を測定して決めた。線量率の測定にはポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）線量計を用いた。10 ｋＧｙ/ｈおよび 20ｋＧｙ/ｈ の照射は、汎用の照射ラインの専用容器(以下、トートボックス、800×515×1530ｍｍ)に試料を乗せて行い、それ以下では照射室内の棚などに試料を設置した。

5.2.3　照射時間

原料液の粘度が時間と共にどのように低下するかは、振動滴下製造設備を設計する上で重要である。数十分程度で低下するならば、短時間で少量の原料液を調製し、直ちに滴下するように設備を設計しなくてはならない。一方、数時間以上粘度を保つことができれば、一度に原料液をまとめて調製することが可能で、少量調製するよりも原料調製工程が容易となる。そこで、当日に調製した原料液をその日のうちに滴下することを念頭におき、1 バッチ／日で粒子製造が可能な原料液を調製する目安として、照射時間を最長 8 時間として設定した。

5.2.4　試験試料の組成

試験に供する試料は硝酸、ＰＶＡ及びＴＨＦＡの混合溶液である。照射した試料の組成を表 5.2.4-1 に示す。試料番号 1～3 はＰＶＡ、ＴＨＦＡおよび硝酸のそれぞれの単体である。番号 4～6 は、これらの二つの混合物を調製したものである。試料番号 7～10 は三つの混合物である。

原料液中のＰＶＡ濃度及びＴＨＦＡの割合は、ＰＶＡ：1.9wt%（20g/l）、ＴＨＦＡ：40 vol%とした。ＰＶＡ濃度が 2 章の最適化条件（ＰＶＡ： 1.65 wt%）よりもやや高いが、これは本試験が 2 章の最適化の条件よりも前に実施したため、それ以前の原料液組成を使用したためである。しかし、両者の差は極僅かであるため、本試験で得られた結果を最適化条件に問題なく反映できる。

硝酸については、原料液の粘度低下に影響を与えることが予想されたため、7～8 の試料については 0.01N、１ Ｎ、２ Ｎ、４ Ｎとし、その影響を確認することとした。

表 5.2.4-1　照射試料の組成

番号	ＰＶＡ濃度 (g/l)	ＴＨＦＡ濃度 (vol%)	硝酸濃度 (N)	分類
1	20	0	0	一つの物質
2	0	40	0	
3	0	0	4	
4	20	40	0	二つの物質の混合物
5	20	0	4	
6	0	40	4	
7	20	40	0.01	三つの物質の混合物 (模擬原料液)
8	20	40	1	
9	20	40	2	
10	20	40	4	

5.2.5　試験方針

試料の放射線による粘度変化の傾向を把握するため、高線量率照射試験として低除染ＴＲＵ燃料の検討の中でＭＡ含有率が最も高いとされる 5%相当の吸収線量率 6.28ｋＧｙ/ｈを十分にカバーできる 10 ｋＧｙ/ｈおよび 20ｋＧｙ/ｈ相当の吸収線量率になるように試料を照射することとした。この試験の結果を基に、下記の二通りのどちらかについてさらに試験を実施することとした。

①粘度の低下が見られた場合は表 5.2.1-1 の原料液の照射線量率に相当する範囲（1～4 ｋＧｙ/ｈ）で照射を行い、低線量率のγ線による粘度の低下に関する挙動を検討する。

②粘度の低下が見られない場合は、10ｋＧｙ/ｈおよび 20ｋＧｙ/ｈ以上での長時間照射を行い、当初の予定より高い照射線量率条件下で粘度の低下挙動を検討する。

5.3 高線量率照射試験

5.3.1 目的

低除染ＴＲＵ燃料の検討の中でＭＡ 含有率が最も高い 5%相当の吸収線量率 6.28ｋＧｙ/ｈを十分にカバーできる 10 ｋＧｙ/ｈおよび 20ｋＧｙ/ｈ相当の吸収線量率になるように試料を照射し、外部からの強いγ線照射に対する模擬原料液の粘度変化を確認することを目的に実施した。

5.3.2 試験方法

表 5.2.4-1 に示した 10 種の試料をトートボックスに乗せて汎用ラインにて、事前に行った線量率測定結果をもとにして吸収線量率が 10 ｋＧｙ/ｈおよび 20ｋＧｙ/ｈとなるように照射を行った。なお、照射中の吸収線量はＰＭＭＡ線量計で測定した。トートボックスを図 5.3.2-1 に示す。それぞれ 2 時間照射ごとに試料を取り出し、温度、粘度、線量を測定した。

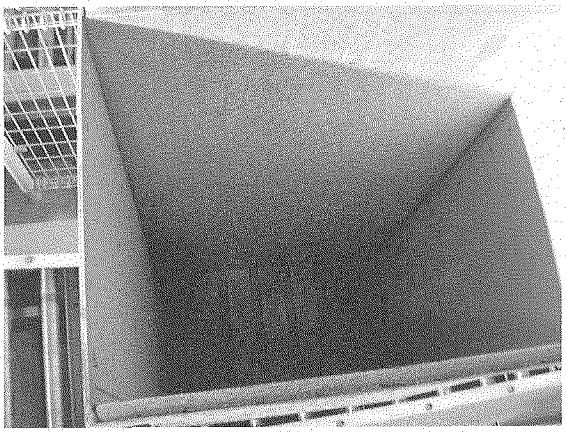


図 5.3.2-1 照射用トートボックス

5.3.3 試験結果

表 5.3.3-1 に 10ｋＧｙ/ｈ、表 5.3.3-2 に 20ｋＧｙ/ｈの照射試験結果を示す。各試料に対する実際の吸収線量率は、平均すると 10ｋＧｙ/ｈの照射条件では 10.3 から 10.8ｋＧｙ/ｈであり、同様に 20ｋＧｙ/ｈでは 21.9 から 22.5ｋＧｙ/ｈであった。したがって、計画通り各試料にほぼ均一にγ線が照射されていたことを確認した。また、照射前から 8 時間照射までの各粘度変化を、液温 20℃をとして補正して粘度の経時変化を図 5.3.3-1、図 5.3.3-2 に示す。

10ｋＧｙ/ｈ、20ｋＧｙ/ｈの照射試験結果もともに同じ傾向を示したので、以下にまとめて記す。

・試料番号 1 のＰＶＡ水溶液は照射によりゲル化を起こした。
・試料番号 2 のＴＨＦＡと試料番号 3 の硝酸はほとんど粘度の変化がなかった。
・試料番号 5 のＰＶＡと硝酸の組み合わせでは粘度が大きく低下した。
・試料番号 6 のＴＨＦＡと硝酸の組み合わせでは粘度の低下は小さかった。
・ＰＶＡ+ＴＨＦＡ+硝酸の組み合わせでは硝酸濃度が高いものほど粘度の低下が大きかった。

表5.3.3-1 10kGy/h 照射試験結果

No.	10-1		10-2		10-3		10-4		10-5		10-6		10-7		10-8		10-9		10-10	
PVA(g/L)	20		0		0		20		20		0		20		20		20		20	
THFA(vol%)	0		40		0		40		0		40		40		40		40		40	
硝酸(N)	0		0		4		0		4		4		0.01		1		2		4	
照射時間	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)
照射前	11.4		4.2		1.3		51.6		13.1		5.1		47.8		58.5		54.3		59.5	
2時間後	ゲル化	22.7	4.0	21.4	1.5	20.3	35.6	19.6	1.4	18.4	4.9	24.2	38.5	23.2	45.3	22.1	27.0	20.9	7.7	16.9
4時間後	ゲル化	17.7	4.1	19.5	1.5	18.5	34.7	21.4	1.0	23.1	5.1	18.7	31.4	21.0	38.9	22.2	11.8	23.5	7.9	25.6
6時間後	ゲル化	24.6	4.8	23.5	1.5	22.6	31.4	20.9	1.7	19.3	5.1	22.9	31.9	21.2	40.0	20.4	6.9	19.6	2.1	17.1
8時間後	ゲル化	17.2	3.8	21.1	1.4	22.2	26.4	23.5	1.5	25.1	4.7	18.7	23.4	19.5	30.7	20.6	6.0	22.1	5.9	23.4
平均吸収線量率(kGy/h)	10.3		10.7		10.5		10.7		10.7		10.6		10.6		0.4		10.8		10.4	

表5.3.3-2 20kGy/h 照射試験結果

No.	20-1		20-2		20-3		20-4		20-5		20-6		20-7		20-8		20-9		20-10	
PVA(g/L)	20		0		0		20		20		0		20		20		20		20	
THFA(vol%)	0		40		0		40		0		40		40		40		40		40	
硝酸(N)	0		0		4		0		4		4		0.01		1		2		4	
照射時間	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)
照射前	9.3		4.0		1.2		54.9		26.4		4.9		53.0		68.0		55.8		63.0	
2時間後	ゲル化	40.4	3.7	41.5	1.4	42.7	32.1	43.8	6.7	44.5	4.9	43.9	32.1	44.9	42.8	47.5	10.5	46.9	9.1	45.0
4時間後	ゲル化	44.8	4.2	44.3	1.4	42.3	26.2	40.8	2.2	40.0	6.5	45.2	27.0	46.3	37.8	45.0	32.5	44.3	8.6	42.5
6時間後	ゲル化	44.1	4.2	45.3	1.6	48.8	24.3	47.3	2.7	48.2	8.2	41.0	26.6	42.4	33.1	43.0	8.3	44.1	6.1	45.3
8時間後	ゲル化	45.5	3.8	46.4	1.4	45.9	20.1	45.3	2.9	42.8	4.1	45.6	19.7	44.1	26.8	42.4	7.7	41.4	7.4	39.3
平均吸収線量率(kGy/h)	21.9		22.2		22.5		22.2		21.9		22.0		22.2		22.2		22.1		21.5	

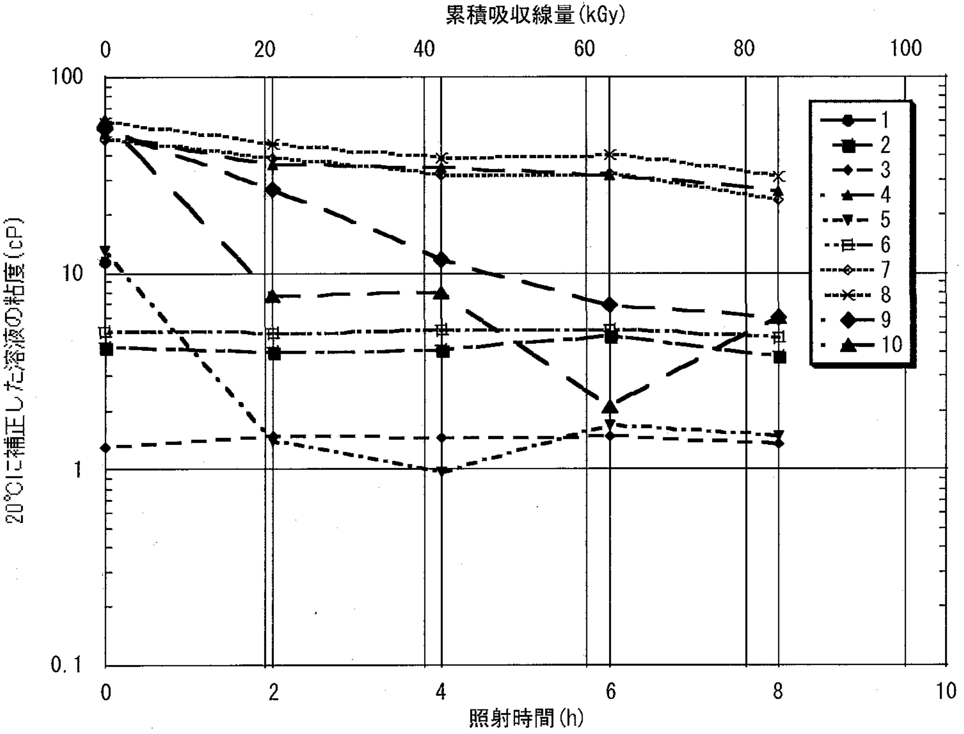


図5.3.3-1　10kGy/hにおける試料の粘度変化
(試料番号と組成の対応は表5.2.4-1を参照)

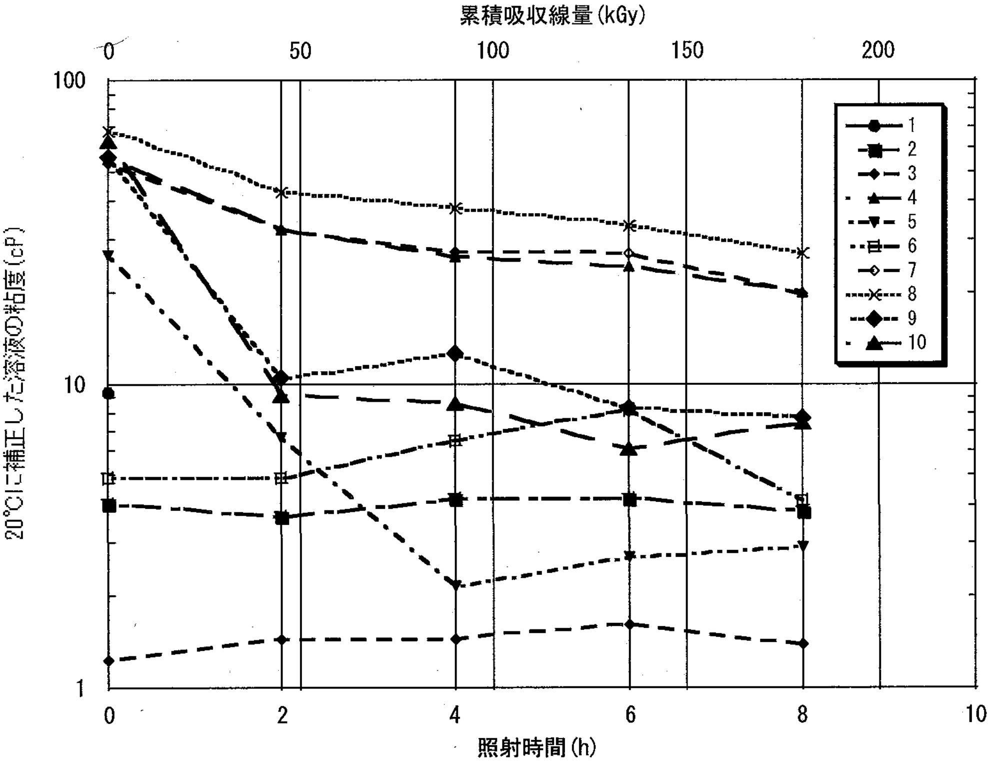


図5.3.3-2　20kGy/hにおける試料の粘度変化
(試料番号と組成の対応は表5.2.4-1を参照)

5.4 低線量率照射試験

5.4.1 目的

高線量率照射試験の結果、粘度の低下がみられたことから、5.2.5 に示した試験方針に従い、表 5.2.1-1 の原料液の吸収線量率に相当する範囲（1～4 ｋＧｙ/ｈ）になるように照射を行い、低線量率のγ線による粘度の低下に関する挙動のデータを取得した。

5.4.2 試験方法

表 5.2.4-1 の試料 10 種のうち、高線量率で粘度低下がみられなかった試料番号 2 のＴＨＦＡ、3 の硝酸および 6 のＴＨＦＡ+硝酸は、低線量率での粘度低下が期待できないことから除外し、残りの 7 種の試料について照射した。

照射線量率は、表 5.2.1-1 のＭＡ含有率 0%から 1.2%をほぼカバーする吸収線量となるように、照射無し(標準)、1、2 および 4ｋＧｙ/ｈの 4 条件とし、合計 28 個の試料を調製した。試料の設置場所は照射室内の固定の場所とし、2 時間照射ごとに試料を取り出し、温度、粘度、線量を測定した。図 5.4.2-1～3 に試料の設置状況を示す。

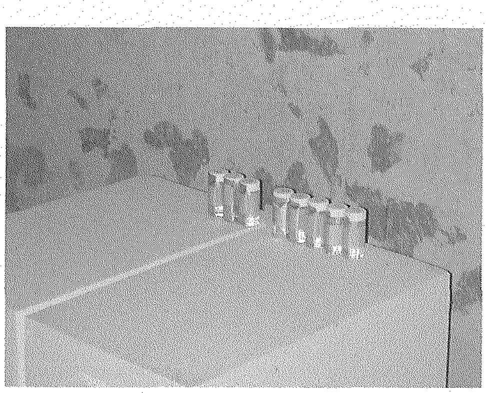


図 5.4.2-1 1ｋＧｙ/ｈの試料設置状況

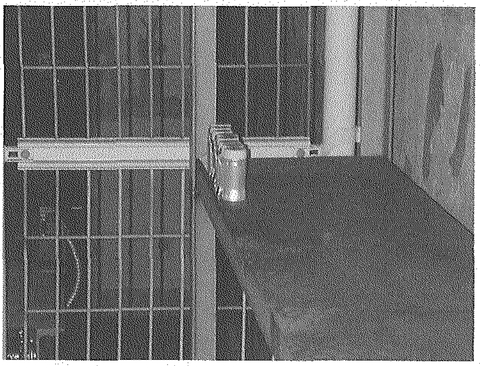


図 5.4.2-2 2ｋＧｙ/ｈの試料設置状況

(試料は右の棚の前に設置した段ボール箱の中)

図 5.4.2-3 4ｋＧｙ/ｈの試料設置状況

5.4.3　試験結果

表 5.4.3-1～4 に 1、2、4ｋＧｙ/ｈの吸収線量の照射試験結果を示す。1、2 及び 4ｋＧｙ/ｈにおける実際の吸収線量率はそれぞれ 1.1～1.2ｋＧｙ/ｈ、2.0ｋＧｙ/ｈ、4.0～4.1ｋＧｙ/ｈであり、計画通りにほぼ均一にγ線照射されていたことを確認できた。

また、照射前から 8 時間照射までの各粘度変化を、液温 20℃をとして補正して粘度の経時変化を図 5.4.3-1～4 に示す。吸収線量率ごとの結果を下記に示す。

1)照射なしの標準試料

・全試料で 8 時間経過後まで粘度の低下は認められなかった。さらに照射後 18 時間経過した時点でもほとんど粘度は低下しなかった。

2)1ｋＧｙ/ｈ照射試料

・試料番号 1 のＰＶＡ水溶液は照射によって段階的に粘度の上昇が見られた。
・試料番号 5 のＰＶＡ+硝酸は 2 時間の照射で完全に粘度が低下した。
・その他の 4 のＰＶＡ+ＴＨＦＡ、7、8、9 および 10 の試料では 8 時間照射終了までに粘度の低下は認められなかった。
・照射後 18 時間後では 10 の硝酸 4Nの試料で急激な粘度の低下が認められたが、それ以外は大きな粘度の低下はなかった。

3)2ｋＧｙ/ｈ照射試料

・試料番号 1 の水溶液はゲル化が進み 4 時間後に完全にゲル化した。
・試料番号 5 のＰＶＡ+硝酸は 2 時間の照射で完全に低下した。
・試料番号 4 のＰＶＡ+ＴＨＦＡ、7、8 および 9 の試料で 8 時間照射終了まで粘度低下はほとんどなかった。
・試料番号 10 の硝酸 4Nの試料では、4 時間後から粘度低下が始まった。
・照射終了まで粘度変化の少なかったから試料番号 8、9 は、18 時間後までに大きく粘度が低下した。

4)4ｋＧｙ/ｈ照射試料

・試料番号 1 のＰＶＡ水溶液は 2 時間後に完全にゲルになった。
・試料番号 5 のＰＶＡ+ＴＨＦＡは 2 時間から 4 時間にかけての照射で粘度の低下が始まった。
・試料番号 9 の硝酸 2Nの試料は 4 時間後から大きな粘度低下が始まった。
・試料番号 10 の硝酸 4Nの試料は 2 時間後から大きな粘度低下が始まった。
・試料番号 4 のＰＶＡ+ＴＨＦＡ、7、8 の低硝酸濃度の試料では 8 時間照射終了まで大きな粘度低下はなかった。
・照射終了 18 時間後までに粘度の低下がある程度起こり、5 および 9 が顕著であった。

表5.4.3-1　標準試料(照射なし)試験結果

No.	0-1		0-4		0-5		0-7		0-8		0-9		0-10	
PVA(g/L)	20		20		20		20		20		20		20	
THFA(vol%)	0		40		0		40		40		40		40	
硝酸(N)	0		0		4		0.01		1		2		4	
照射時間	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)
照射前	10.2		52.1		16.6		45.7		55.4		57.6		72.3	
2時間後	9.6		57.6		16.5		52.4		59.7		61.8		75.2	
4時間後	11.7		59.7		17.5		61.7		62.9		64.9		79.7	
6時間後	11.8		67.5		18.6		67.4		68.6		71.6		87.2	
8時間後	13.6		68.2		18.6		72.3		73.8		76.0		89.3	
照射後18時間	8.9		41.2		14.5		41.0		45.0		48.7		59.1	

表5.4.3-2　1kGy/h　照射試験結果

No.	1-1		1-4		1-5		1-7		1-8		1-9		1-10	
PVA(g/L)	20		20		20		20		20		20		20	
THFA(vol%)	0		40		0		40		40		40		40	
硝酸(N)	0		0		4		0.01		1		2		4	
照射時間	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)	粘度(cP)	吸収線量(kGy)
照射前	10.2		52.1		16.6		45.7		55.4		57.6		72.3	
2時間後	13.5	2.3	50.6	2.4	1.7	2.3	49.5	2.3	53.5	2.3	58.1	2.3	69.0	2.3
4時間後	18.0	2.4	51.0	2.4	13.4	2.2	50.9	2.2	55.8	2.4	55.2	2.4	72.2	2.3
6時間後	26.1	2.4	53.4	2.4	1.8	2.3	54.4	2.3	56.5	2.3	63.9	2.4	71.2	2.3
8時間後	51.2	2.4	58.4	2.3	1.7	2.3	57.7	2.3	62.9	2.3	64.4	2.4	61.0	2.3
照射後18時間	54.2		36.9		2.2		37.0		42.4		42.6		11.0	
平均吸収線量率(kGy/h)	1.2		1.2		1.1		1.1		1.2		1.2		1.2	

表5.4.3-3 2kGy/h 照射試験結果

Ｎｏ.	2-1		2-4		2-5		2-7		2-8		2-9		2-10	
PVA(g/L)	20		20		20		20		20		20		20	
THFA(vol%)	0		40		0		40		40		40		40	
硝酸(N)	0		0		4		0.01		1		2		4	
照射時間	粘度 (cP)	吸収線量	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)
照射前	10.2		52.1		16.6		45.7		55.4		57.6		72.3	
2時間後	17.3	3.8	50.0	3.8	1.3	3.9	50.3	4.0	53.5	4.0	57.8	4.1	69.1	4.2
4時間後	35.2	4.3	45.7	4.2	1.7	4.1	48.3	4.0	54.3	3.9	57.0	3.9	67.3	3.8
6時間後	ゲル化	3.8	52.3	3.9	1.1	3.9	52.7	4.0	56.0	4.1	57.4	4.3	43.8	4.3
8時間後	ゲル化	4.2	54.1	4.2	1.3	4.1	53.2	4.0	59.1	3.9	59.1	3.9	22.1	3.8
照射後18時間	ゲル化		35.0		2.2		31.0		38.2		23.5		7.8	
平均吸収線量率(kGy/h)	2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	

表5.4.3-4 4kGy/h 照射試験結果

Ｎｏ.	4-1		4-4		4-5		4-7		4-8		4-9		4-10	
PVA(g/L)	20		20		20		20		20		20		20	
THFA(vol%)	0		40		0		40		40		40		40	
硝酸(N)	0		0		4		0.01		1		2		4	
照射時間	粘度 (cP)	吸収線量	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)	粘度 (cP)	吸収線量 (kGy)
照射前	10.2		52.1		16.6		45.7		55.4		57.6		72.3	
2時間後	33.2	8.0	44.4	8.0	14.8	7.9	45.4	8.0	49.9	8.1	52.8	8.2	51.0	8.1
4時間後	ゲル化	8.3	41.8	8.3	25.6	8.3	44.0	8.2	47.1	8.1	46.9	8.1	15.5	7.9
6時間後	ゲル化	7.9	42.9	7.9	17.6	8.1	42.3	8.0	44.0	8.1	29.1	8.2	9.2	8.1
8時間後	ゲル化	8.2	42.9	8.2	12.9	8.2	42.2	8.1	41.0	8.0	19.5	7.9	10.1	7.8
照射後18時間	ゲル化		30.5		2.1		30.4		26.1		9.7		8.0	
平均吸収線量率(kGy/h)	4.1		4.0		4.1		4.0		4.0		4.1		4.0	

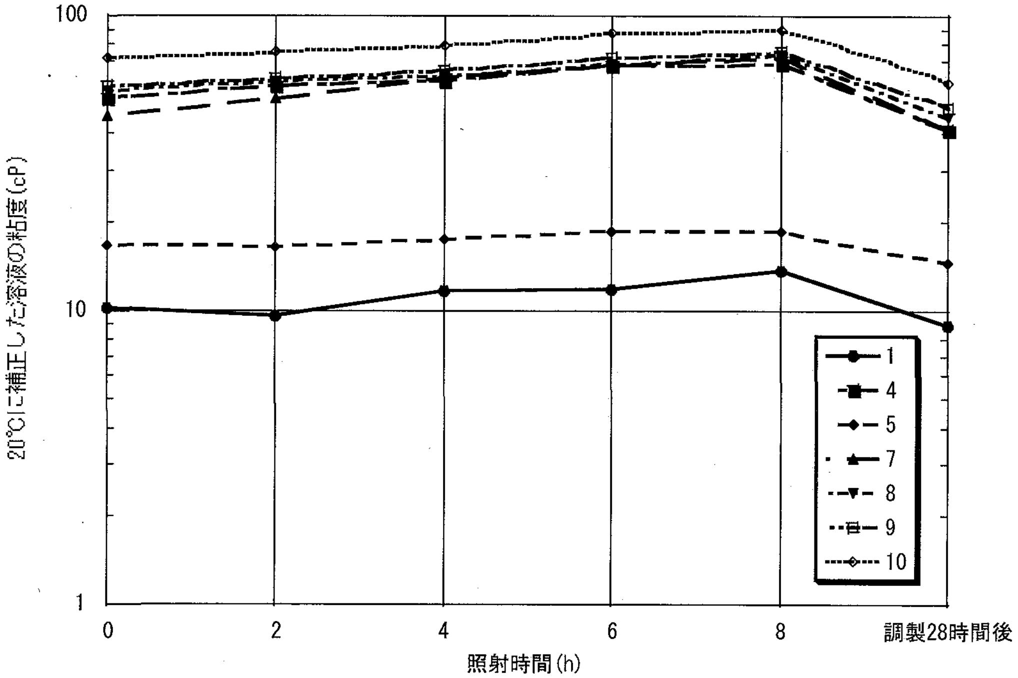


図5.4.3-1 標準試料の粘度変化（照射無し）
（試料番号と組成の対応は表5.2.4-1を参照）

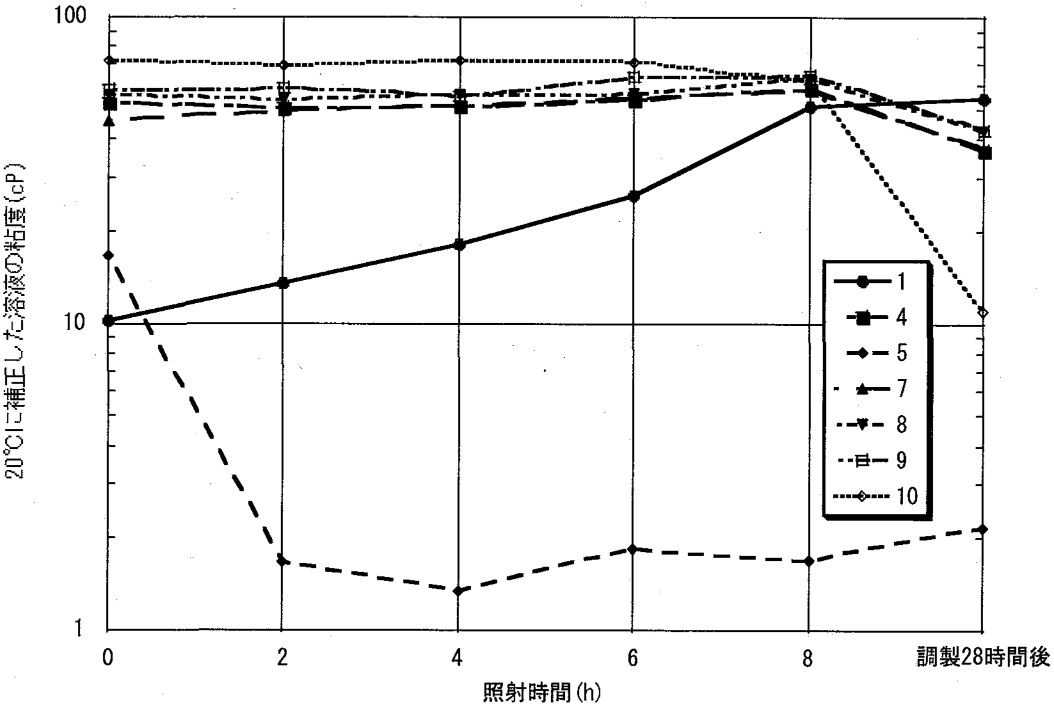


図5.4.3-2 1kGy/hにおける試料の粘度変化
（試料番号と組成の対応は表5.2.4-1を参照）

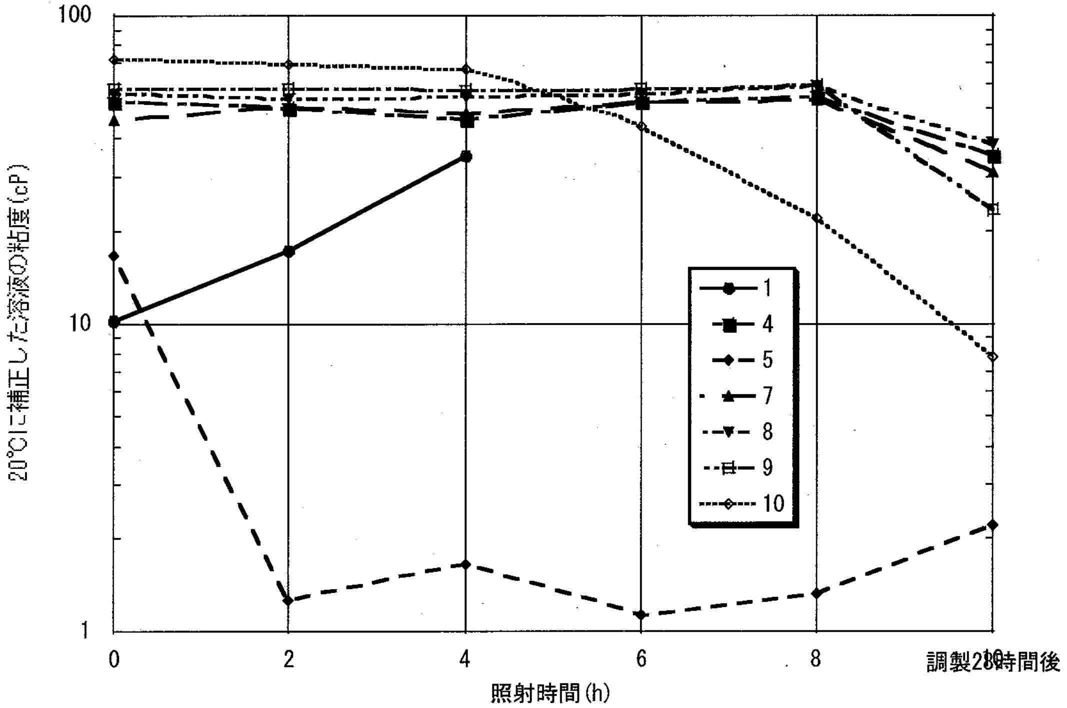


図5.4.3-3　2kGy/hにおけ試料の粘度変化
(試料番号と組成の対応は表5.2.4-1を参照)

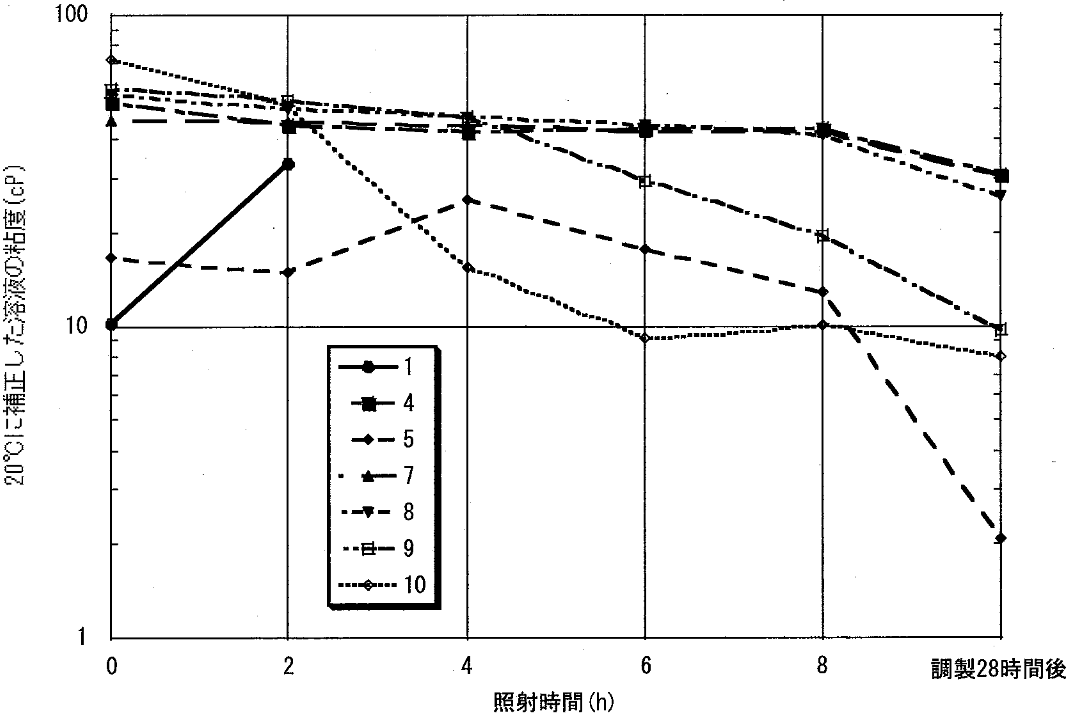


図5.4.3-4　4kGy/hにおける試料の粘度変化
(試料番号と組成の対応は表5.2.4-1を参照)

5.4.4 考察

(1) ＰＶＡのゲル化

ＰＶＡは放射線により分解して粘度が低下する反面、分子間の放射線橋かけにより重合することが予想された。

今回の試験から累積吸収線量が 1～2ｋＧｙでＰＶＡ水溶液の粘度が上昇し、7ｋＧｙまでは水溶液であるが 8～9ｋＧｙにかけて水に不溶の白色透明な寒天状ゲル、いわゆるハイドロゲルが発生した。図 5.4.4-1 に照射時間と粘度、ゲル化を開始した時間について示す。この図から照射線量率に関係なく、累積吸収線量（約 8ｋＧｙ）が寄与したことが明らかになった。

8 時間の照射終了後の白色ゲルとして 8、16、32、80 および 160ｋＧｙ照射したものが得られた。ゲルの外観を比較すると、32ｋＧｙまでは白色透明な寒天状の脆いゲル、80ｋＧｙ以上では不透明な固いゲルであった。図 5.4.4-2 に 16 ｋＧｙと 160ｋＧｙで照射されたゲルを示す。照射によってゲル化が進んでいることがわかる。この固いゲルは 80℃の熱湯に 1 時間浸しても溶解せず、元の粉末状ＰＶＡとは性状の異なるものになっていることが確認された。放射線重合で橋かけが起こり、より大きな分子をもつＰＶＡに変化したものと考えられる。

その一方、ＰＶＡにＴＨＦＡ、硝酸を添加した試料ではゲル化が進行しなかったことから、これらの物質の存在は、γ線による橋かけ構造の発生を妨害していると考えられる。特に, ＴＨＦＡはこれまで、ＰＶＡの放射線分解や粘度の低下を抑えるために添加しているとされてきたが、ＰＶＡの橋かけによるハイドロゲル化を抑制する効果があることが確認された。

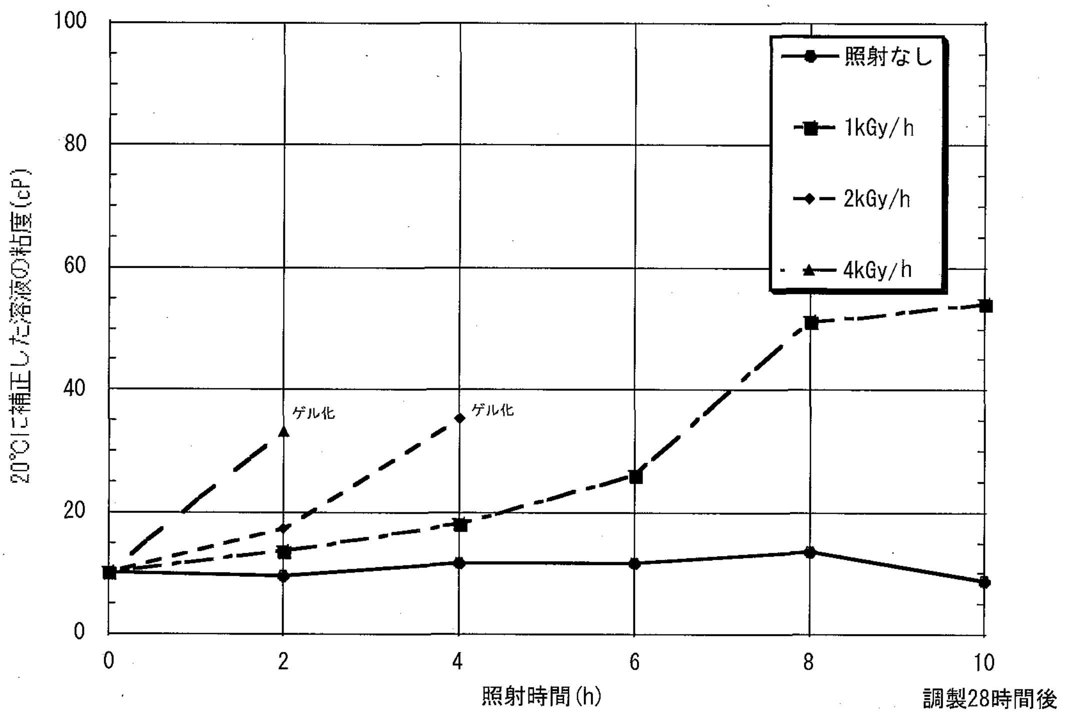


図5.4.4-1 PVA20g/l水溶液のガンマ線照射によるゲル化開始時間

図 5.4.4-2　照射後のＰＶＡ（ハイドロゲル）
（右側が 16ｋＧｙ、左側が 160ｋＧｙ）

(2)　酸濃度の影響

ＰＶＡ、ＴＨＦＡおよび硝酸からなる試料での酸濃度と粘度の関係を図 5.4.4-3～6 に示す。0 および 1ｋＧｙ/ｈでは照射時間中に粘度の低下は確認されず、2ｋＧｙ/ｈでは硝酸 4Ｎで、4ｋＧｙ/ｈでは硝酸 2Ｎおよび 4Ｎで照射中に粘度の低下が確認された。このことから酸濃度と吸収線量率が高いほど、粘度の低下が促進されると言える。

1Ｎの硝酸濃度で 10ｋＧｙ/ｈの条件では 8 時間まで 30ｃＰを保持できたが、2Ｎの硝酸濃度で 10ｋＧｙ/ｈでは、2 時間で既に粘度が大きく低下していた。したがって、ＭＡ含有率を 5%とするならば、原料液中の遊離酸濃度は 1Ｎ以下を目標とすべきと考えられる。ＭＡ含有率を 1.2%とするのであれば、2Ｎでも 6 時間以内に滴下すれば粒子製造は可能と考えられる。

(3) 累積吸収線量効果

硝酸濃度 1Ｎおよび 2Ｎの試料の累積照射線量と粘度変化の関係を図 5.4.4-7～8 に示す。これらの図から、吸収線量率にかかわらず累積吸収線量が同じであれば同等の粘度変化を示す傾向が見られた。

(4) 間接反応の影響

試料 7～10 の中で 8 時間の照射終了直後までは 30ｃＰ以上の粘度を保っていたものの、18 時間経過すると粘度が低下した試料が多くあった。これは、水酸基や水分子がγ線によりラジカル化し、それが粘度の低下に寄与する化学反応を起こす間接反応によるものと考えられる。

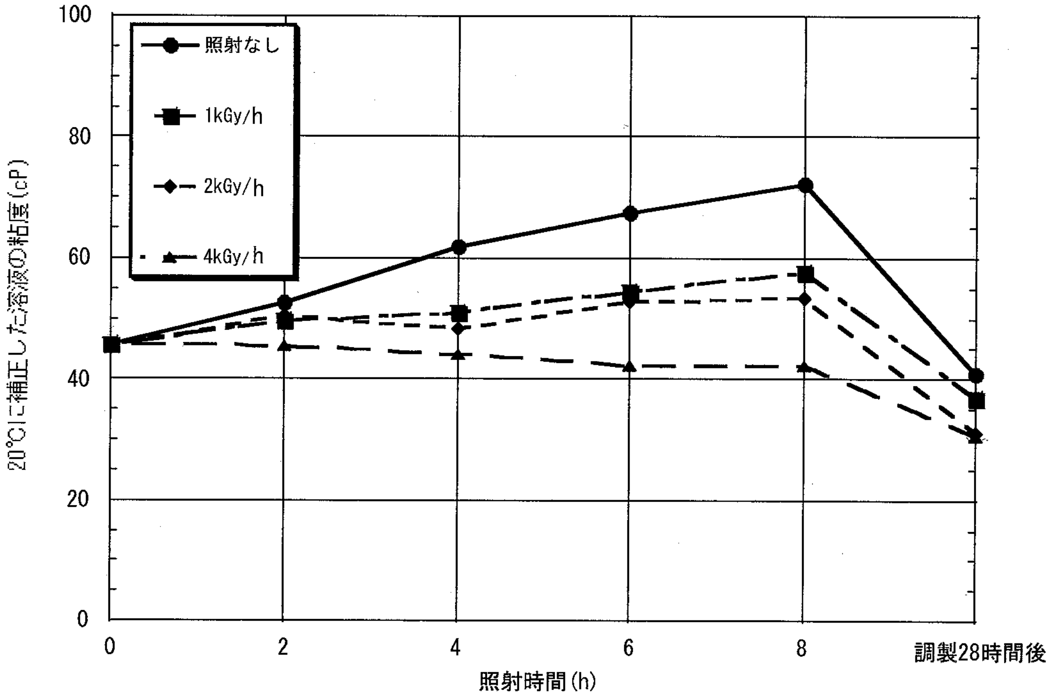


図5.4.4-3　試料番号7(硝酸0.01N,PVA20g/l、THFA40vol%)の照射による粘度変化

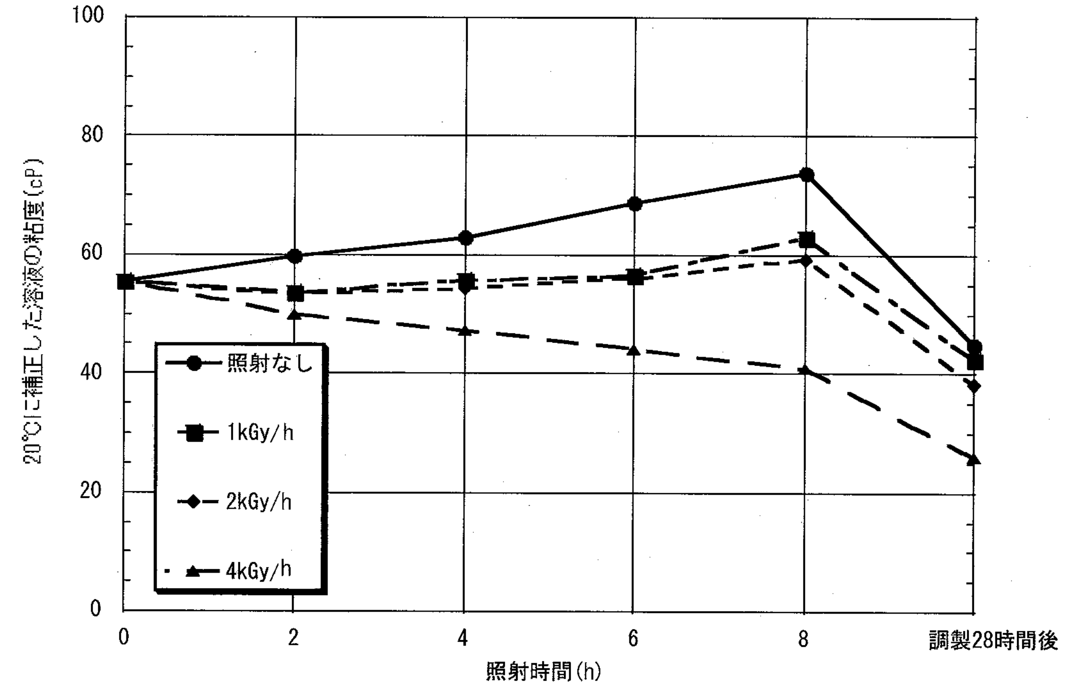


図5.4.4-4　試料番号8(硝酸1N,PVA20g/l,THFA40VOL%)の照射による粘度変化

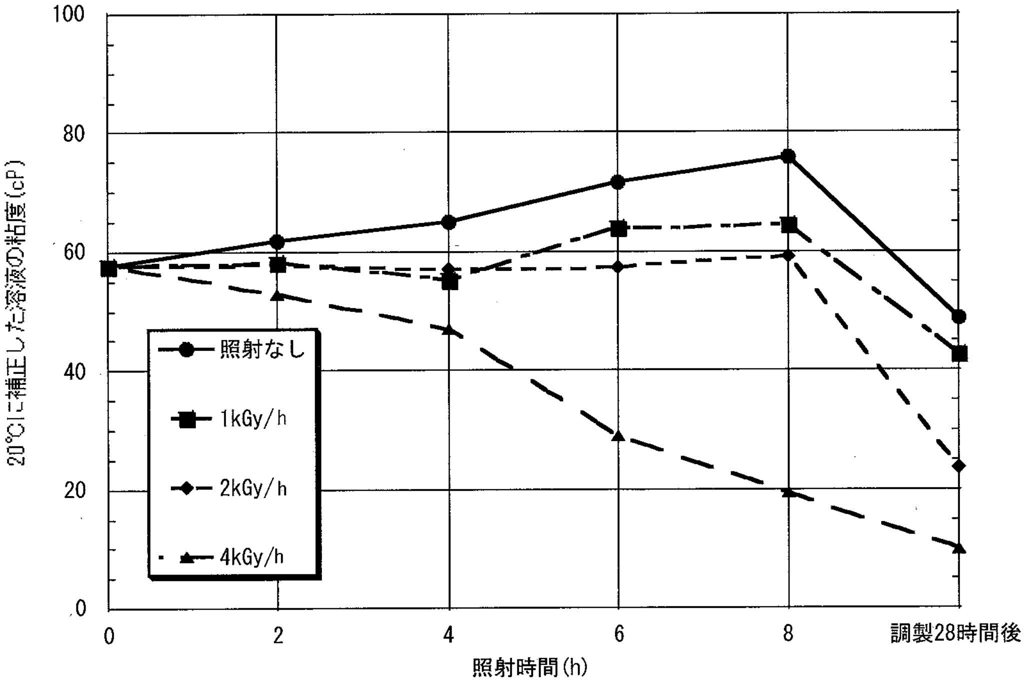


図5.4.4-5　試料番号9(硝酸2N、PVA20g/l、THFA40vol%)の照射による粘度変化

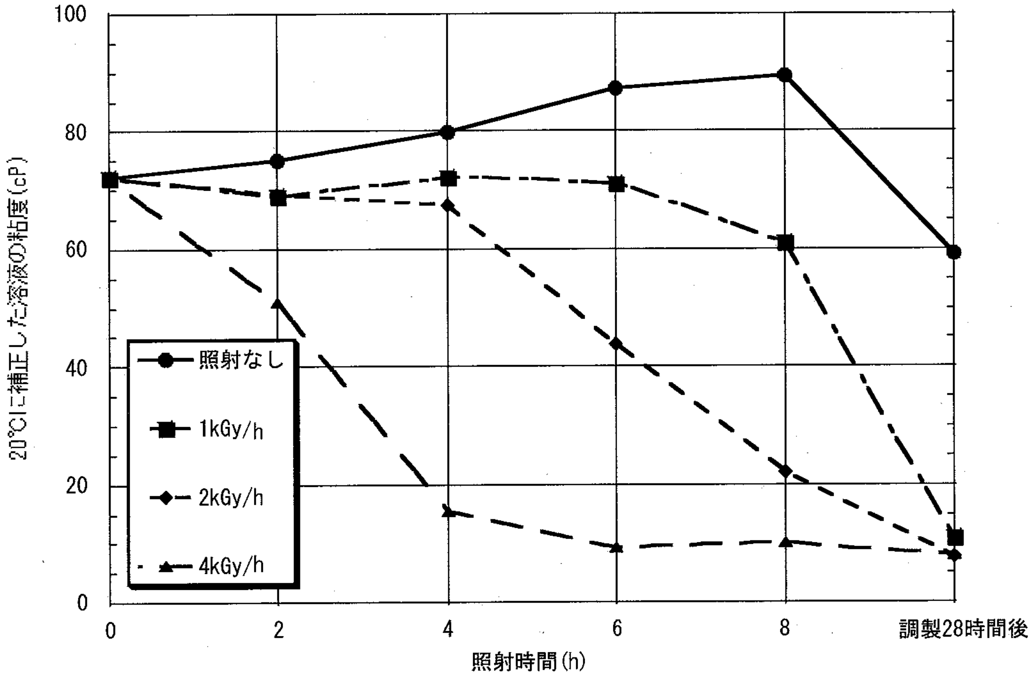


図5.4.4-6　試料番号10(硝酸4N、PVA20g/l、THFA40vol%)の照射による粘度変化

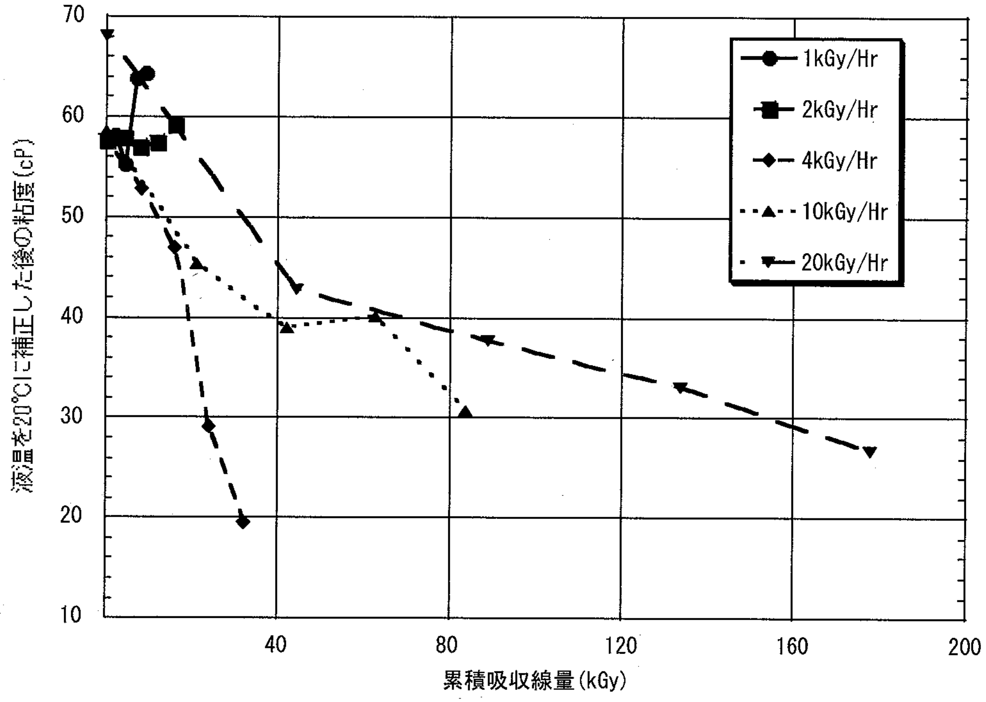


図5.4.4-7　累積吸収線量による試料番号8（硝酸濃度1N）の粘度変化

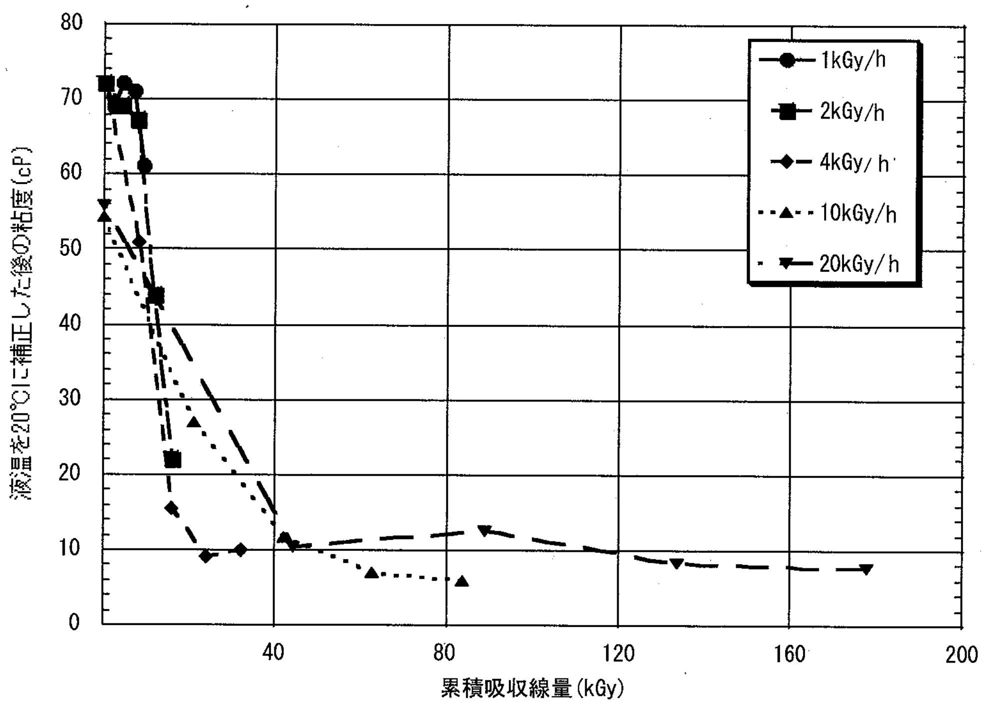


図5.4.4-8　累積吸収線量による試料番号9（硝酸濃度2N）の粘度変化

5.4.5 外部ゲル化原料液の耐放射線性試験のまとめ

試料に低除染ＴＲＵ燃料に相当するγ線を外部から照射し、粘度の低下挙動を調査した。試験の結果、ＭＡ添加率5%の場合、硝酸濃度1N以下で外部ゲル化法による低除染ＴＲＵ燃料製造が可能な見通しが得られた。また、ＴＨＦＡにはＰＶＡが放射線重合によりハイドロゲル化を抑制する効果があることを確認した。

6. まとめ

フェーズⅡで実施した外部ゲル化法による燃料粒子製造技術開発によって下記の成果が得られた

(1) 目標とする物性の大径粒子製造の製造条件を把握した。

(2)アンモニアガスによる前固化を省略した改良外部ゲル化法の実現性を確認した。

(3)低除染ＴＲＵ燃料に含まれるＦＰとして最も含有率の高い希土類元素を添加して、燃料製造に与える影響を検討したが、燃料製造に悪影響を与えず、製造工程で漏出もほとんど無く、さらに焼結粒子内における偏析も観察されず、問題ないことを確認した。

(4)外部ゲル化原料液の耐放射線性をγ線照射によって評価した結果、原料液中の硝酸濃度を1N以下に抑えれば、ＭＡ添加率5%の場合にも滴下可能な粘度を保持することが明らかになった。

これらの成果と、フェーズＩで得られた小径粒子の製造技術に関する成果[8)]とあわせて、低除染湿式再処理対応の振動充填燃料用燃料粒子製造に外部ゲル化法が適応できる技術的な見通しが得られた。

参考文献

1) 鈎孝幸,佐藤和二郎他, “高速増殖炉サイクル実用化戦略調査研究の概要”, サイクル機構技報 No.12 別冊,p.5-18(2001)

2) A.L.Lotts comp, “Fast Breeder Reactor Oxide Fuels Development Final Report, ORNL-4901(1973)

3) G.Brambilla, P.Gerontopoulos, D.Neri, “The Snam process for the preparation of ceramic nuclear fuel microspheres :laboratory studies”, Energia Nuclear Vol.17 No.4, p217-224 (1970)

4) R.L.Nelson, N.Parkinson, W.C.L.KENT, “U.K. Development Toward Remote Fabrication of Breeder Reactor Fuel”, Nuclear Technology Vol.53,p.196-203(1981)

5) H.P.Alder, G.Ledergerber, R.W.Stratton, “Advanced Fuel for Fast Breeder Reactors Produced by Gelation Methods”, IAEA-TECDOC 466, p81-95(1988)

6) M.A.Pouchon, F.Ingold, et al., “Fabrication and Characterization of MOX Microspheres for the FUJI Project”, GLOBAL 2003, 16-20 November 2003, p.653-657 (2003)

7) 森平正之 他, “振動充填燃料開発に関するスイス PSI・オランダ NRG との共同研究成果報告書（I）”, JNC TN8400 2004-014, (2004)

8) 尾上毅 他, “小径粒子滴下ウラン試験”, JNC TJ8400 2001-040, (2001)

9) Y. Tomita, M. Morihira, et al., “Fuel microsphere fabrication tests for sphere-pac fuel by external gelation process”, GLOBAL 2005, 9-13 October, Paper No.198 (2005)

10) 森平正之 他, “球状核燃料粒子を製造するための外部ゲル化法”, 特許第 3759504 号

11) 原子力学会, 高度燃料技術 研究専門委員会編, “最新核燃料工学-高度化の現状と展望”, p459-466 (2001)

12) 冨田豊 他, ゲル化法による粒子の製造方法と装置およびその球状粒子, 特願 2003-208358

13) G.Brambilla, P.Gerontopoulos, et al., “THE SNAM PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CERSMIC NUCLEAR FUEL MICROSPHERES”, CONF-700502(1970)

14) S.MATSUYAMA, K.ISHII, et al., “Vibro-Packing Experiment of Granular UO_2 with Uranium Particles, GLOBAL 2005, 9-13 October 2005, Paper No.195 (2005)

15) 茅野雅志, “MK-Ⅲ初装荷燃料ペレット製造実績と開発成果”, サイクル機構技報 No.21 別冊, p41-47 (2003)

16) 梅村昭男 他, “ゲル化顆粒燃料製造ライン構成の調査”, JNC TJ9400 2003-002, (2003)

17) 日本原子力研究開発機構、 日本原子力発電株式会社, “高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究 フェーズⅡ最終報告書”, (2006)

This is a blank page.

国際単位系（SI）

表１．SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表２．基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m^2
体積	立法メートル	m^3
速さ，速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波数	毎メートル	m-1
密度（質量密度）	キログラム毎立法メートル	kg/m^3
質量体積（比体積）	立法メートル毎キログラム	m^3/kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
（物質量の）濃度	モル毎立方メートル	mol/m^3
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈折率	（数の）1	1

表５．SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	ヨタ	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	c
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	P	10^{-6}	マイクロ	µ
10^{12}	テラ	T	10^{-9}	ナノ	n
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	p
10^{6}	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^{3}	キロ	k	10^{-18}	アト	a
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z
10^{1}	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表３．固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン[(a)]	rad		$m\cdot m^{-1}=1$[(b)]
立体角	ステラジアン[(a)]	sr[(c)]		$m^2\cdot m^{-2}=1$[(b)]
周波数	ヘルツ	Hz		s^{-1}
力	ニュートン	N		$m\cdot kg\cdot s^{-2}$
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2	$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-2}$
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	$N\cdot m$	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}$
工率，放射束	ワット	W	J/s	$m^2\cdot kg\cdot s^{-3}$
電荷，電気量	クーロン	C		$s\cdot A$
電位差（電圧），起電力	ボルト	V	W/A	$m^2\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot A^{-1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2}\cdot kg^{-1}\cdot s^4\cdot A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2}\cdot kg^{-1}\cdot s^3\cdot A^2$
磁束	ウエーバ	Wb	$V\cdot s$	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-1}$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2	$kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-1}$
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-2}$
セルシウス温度	セルシウス度[(d)]	℃		K
光束	ルーメン	lm	$cd\cdot sr$[(c)]	$m^2\cdot m^{-2}\cdot cd=cd$
照度	ルクス	lx	lm/m^2	$m^2\cdot m^{-4}\cdot cd=m^{-2}\cdot cd$
（放射性核種の）放射能	ベクレル	Bq		s^{-1}
吸収線量，質量エネルギー分与，カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2\cdot s^{-2}$
線量当量，周辺線量当量，方向性線量当量，個人線量当量，組織線量当	シーベルト	Sv	J/kg	$m^2\cdot s^{-2}$

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表４に示されている。
(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“１”は明示されない。
(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m℃のようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表４．単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	$Pa\cdot s$	$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	$N\cdot m$	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}$
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	$kg\cdot s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}=s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s^2	$m\cdot m^{-1}\cdot s^{-2}=s^{-2}$
熱流密度，放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	$kg\cdot s^{-3}$
熱容量，エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot K^{-1}$
質量熱容量（比熱容量），質量エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	$J/(kg\cdot K)$	$m^2\cdot s^{-2}\cdot K^{-1}$
質量エネルギー（比エネルギー）	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2\cdot s^{-2}\cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	$W/(m\cdot K)$	$m\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m^3	$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	$m\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m^3	$m^{-3}\cdot s\cdot A$
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m^2	$m^{-2}\cdot s\cdot A$
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3}\cdot kg^{-1}\cdot s^4\cdot A^2$
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot mol^{-1}$
モルエントロピー，モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	$J/(mol\cdot K)$	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
照射線量（Ｘ線及びγ線）	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1}\cdot s\cdot A$
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2\cdot s^{-3}$
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4\cdot m^{-2}\cdot kg\cdot s^{-3}=m^2\cdot kg\cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2\cdot sr)$	$m^2\cdot m^{-2}\cdot kg\cdot s^{-3}=kg\cdot s^{-3}$

表６．国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1°＝(π/180) rad
分	’	1’＝(1/60)°＝(π/10800) rad
秒	”	1”＝(1/60)’＝(π/648000) rad
リットル	l、L	$1l=1\ dm^3=10^{-3}m^3$
トン	t	$1t=10^3\ kg$
ネーパ	Np	1Np=1
ベル	B	1B=(1/2)ln10(Np)

表７．国際単位系と併用されこれに属さない単位で SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.60217733(49)\times10^{-19}J$
統一原子質量単位	u	$1u=1.6605402(10)\times10^{-27}kg$
天文単位	ua	$1ua=1.49597870691(30)\times10^{11}m$

表８．国際単位系に属さないが国際単位系と 併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里		1海里=1852m
ノット		1ノット=1海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	$1\ a=1\ dam^2=10^2m^2$
ヘクタール	ha	$1\ ha=1\ hm^2=10^4m^2$
バール	bar	$1\ bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10^5Pa$
オングストローム	Å	$1\ Å=0.1nm=10^{-10}m$
バーン	b	$1\ b=100fm^2=10^{-28}m^2$

表９．固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	$1\ erg=10^{-7}\ J$
ダイン	dyn	$1\ dyn=10^{-5}N$
ポアズ	P	$1\ P=1\ dyn\cdot s/cm^2=0.1Pa\cdot s$
ストークス	St	$1\ St=1cm^2/s=10^{-4}m^2/s$
ガウス	G	$1\ G\ \hat{}\ 10^{-4}T$
エルステッド	Oe	$1\ Oe\ \hat{}\ (1000/4\pi)A/m$
マクスウェル	Mx	$1\ Mx\ \hat{}\ 10^{-8}Wb$
スチルブ	sb	$1\ sb=1cd/cm^2=10^4cd/m^2$
ホト	ph	$1\ ph=10^4lx$
ガル	Gal	$1\ Gal=1cm/s^2=10^{-2}m/s^2$

表10．国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリー	Ci	$1\ Ci=3.7\times10^{10}Bq$
レントゲン	R	$1\ R=2.58\times10^{-4}C/kg$
ラド	rad	$1\ rad=1cGy=10^{-2}Gy$
レム	rem	$1\ rem=1\ cSv=10^{-2}Sv$
X線単位		$1X\ unit=1.002\times10^{-4}nm$
ガンマ	γ	$1\gamma=1\ nT=10^{-9}T$
ジャンスキー	Jy	$1\ Jy=10^{-26}W\cdot m^{-2}\cdot Hz^{-1}$
フェルミ		$1\ fermi=1\ fm=10^{-15}m$
メートル系カラット		$1\ metric\ carat=200\ mg=2\times10^{-4}kg$
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリー	cal	
ミクロン	µ	$1\ \mu=1\mu m=10^{-6}m$

（第７版，1998年改訂）