

JAERI-M

9943

混合炭化物ペレットの焼結機構および
照射用ペレットの試作

1982年2月

鈴木 康文・笹山 龍雄・荒井 康夫・渡辺 斉

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

混合炭化物ペレットの焼結機構および照射用ペレットの試作

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

鈴木康文・笹山龍雄・荒井康夫

渡辺 齊

(1982年1月14日受理)

粒度の異った炭化物粉末を用いてウラン・プルトニウム混合炭化物の焼結速度を測定した。この試験ではほぼ単相の一炭化物ペレットを製造し、焼結ペレットの密度と焼結時間、収縮率と焼結時間との関係を調べた。また、結晶粒の大きさや気孔率はペレットの中心部と周辺部で異っていた。さらに、照射試験用の炭化物ペレットの試作を行い、炭素含有量の異なる二種類のペレットを製造した。この試作において三二炭化物が析出すると焼結が促進されると共に粒成長の妨げられることが観察された。

Sintering Kinetics of Mixed Carbide Pellets and
Trial Production of Pellets for Irradiation Tests

Yasufumi SUZUKI, Tatsuo SASAYAMA, Yasuo ARAI
and Hitoshi WATANABE

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 14, 1982)

Sintering kinetics of uranium-plutonium mixed carbides were determined, using the carbide powders having different particle size distributions. Single phase monocarbide pellets were fabricated in this experiment and some informations were obtained with regard to the relations between the density of sintered pellets and sintering time, and between shrinkage and sintering time. It was also found that porosity and grain size in the outer part of a pellet were different from those in its center. In addition, a trial production of carbide pellets for irradiation tests was carried and two kinds of pellets having different carbon contents were fabricated. It was observed in the trial production that the precipitates of the sesquicarbide accelerated sintering, while they retarded grain growth.

Keywords: Uranium Carbide, Plutonium Carbide, Sintering, Pellet, Sintered Density, Sintering Time, Shrinkage, Irradiation Test, Porosity.

目 次

| | |
|------------------------|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 混合炭化物の焼結機構 | 2 |
| 2.1 実験方法 | 2 |
| 2.1.1 出発物質 | 2 |
| 2.1.2 実験手順 | 2 |
| 2.2 結果および考察 | 4 |
| 3. 照射用ペレットの試作 | 8 |
| 3.1 照射用ペレットの仕様 | 8 |
| 3.2 照射用ペレットの試作方法 | 8 |
| 3.3 結 果 | 10 |
| 4. まとめ | 12 |
| 謝 辞 | 12 |
| 参考文献 | 13 |

Contents

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | Introduction | 1 |
| 2. | Kinetics of the sintering of mixed carbides | 2 |
| 2.1 | Experimental | 2 |
| 2.1.1 | Materials | 2 |
| 2.1.2 | Procedure | 2 |
| 2.2 | Results and discussion | 4 |
| 3. | Trial production of pellets for irradiation tests ... | 8 |
| 3.1 | Specifications of pellets for irradiation tests ... | 8 |
| 3.2 | Method of pellet production | 8 |
| 3.3 | Results | 10 |
| 4. | Summary | 12 |
| | Acknowledgements | 12 |
| | References | 13 |

1. はじめに

混合炭化物系核燃料物質は混合酸化物系核燃料物質と比べて熱伝導度が大きく、核分裂性物質の密度が高いなどの点で高速増殖炉用核燃料物質として優れた性質を有しており、その改良型燃料として有望視されてきた。したがって、この混合炭化物系核燃料物質の製造法に関してはこれまでに多くの研究が報告されている^{1~3)}。その一般的な製造方法は、まず酸化物から炭素熱還元法によって炭化物を調製し、粉碎、圧粉体化した後に焼結を行うものである。この焼結時における炭化物の挙動に関する情報は燃料ペレットの密度を制御する上で不可欠であり、照射用ペレットのようにその寸法が厳しく規定されているものを製造する場合にもペレットの収縮など焼結時の挙動への対応が必要である。

炭化物ペレットの焼結挙動はきわめて複雑で、多くの要因によって影響を受ける^{3,4)}。その影響因子として、例えば、焼結温度や時間、昇温速度、雰囲気条件、炭化物粉末の粒度分布、比表面積、化学組成（炭素および酸素含有量、Pu/(U+Pu)比など）、成形条件、バインダーや焼結助剤の添加の有無など、さらに、これらの因子の複合効果の存在も考えられる。再現性のある結果を得るためにはこれらの諸因子の効果の大きさを順次明らかにしておく必要がある。しかし、混合炭化物(U, Pu)Cペレットの焼結時の挙動に関する実験例はきわめて少なく、体系的なものはPicklesら⁴⁾の報告しているもののみである。炭化物ペレットの焼結に影響を与える要因のなかで、成形条件、焼結温度や時間、雰囲気条件などについては検討を進めており、90%T.D.(T.D.;理論密度)以上で酸素含有量が約0.3wt.%の(U, Pu)Cペレットを調製する技術を確立することができた³⁾。しかし、80~90%T.D.の中・低密度のペレットの製造法を確立するためには、さらに焼結時の挙動に関する実験的研究を進める必要がある。

この報告書の前半には粒度分布の異なる混合炭化物粉末を使用し、焼結温度および焼結時間がペレットの密度に及ぼす影響を実験的に調べた研究結果を示した。また、後半には現在計画中の照射試験に使用する混合炭化物系燃料ペレットを製造するための先行実験の結果をまとめた。この照射試験計画では初年度に外径6.5mmの細管ピンを用いてJRR2で照射する予定である。ここで行った実験はこの照射用ペレットの仕様に比較的近いものを試作することを目的として、その焼結挙動を調べたものである。

2. 混合炭化物の焼結機構

2.1 実験方法

2.1.1 出発物質

原料物質としては二酸化ウラン (UO_2), 二酸化プルトニウム (PuO_2), および黒鉛粉末を用いた。 UO_2 粉末は Spencer Chemical Co. (U.S.A.) 製のもので, その主な特性を Table 1 に示す。この UO_2 粉末はアルゴン (Ar) - 8% 水素 (H_2) 混合ガス気流中において約 1000 °C で 2 時間加熱して化学量論組成の $\text{UO}_{2.00}$ に調整してから PuO_2 粉末などと混合した。 PuO_2 粉末は BNFL (U.K.) から入手したものを使用した。この粉末の Pu 同位体比や不純物含有量を Table 2 に示す。 PuO_2 粉末の大部分は Pu 純度を高め, かつ, 作業中の外部被ばくをできるだけ低減化するためにイオン交換法によりアメリシウム (Am) を除去した。すなわち, PuO_2 粉末を溶解して約 7^N 硝酸溶液とし, 陰イオン交換樹脂 (ダウ・ケミカル社製, Dowex 1-X 8) を用いて Pu と Am とを分離した。精製液中の Pu はシュウ酸塩として沈澱させた後, 洗浄, 仮焼 (空气中, 800 °C) して PuO_2 粉末に転換した。得られた PuO_2 粉末は最終的に真空中 (0.2 Pa) で約 600 °C に再度加熱することによって脱ガスした後に UO_2 粉末などと混合した。

黒鉛粉末は原子炉級天然黒鉛 (西ドイツ, Graphitwerk Kropfmühl 製) を真空中で約 300 ~ 400 °C に加熱して用いた。その特性は Table 3 に示すとおりである。

2.1.2 実験手順

UO_2 および PuO_2 粉末は $\text{Pu}/(\text{U} + \text{Pu}) = 0.20$ (原子比) になるように直示天秤を用いて ± 1 mg の精度で秤量し, まず, V 型ブレンダー (硬質ガラス製) で混合した。目視によって均質になったと判断された時点 (約 1 時間) で $\text{C}/(\text{UO}_2 + \text{PuO}_2) = 2.975$ (モル比) に相当する黒鉛粉末をこの酸化物混合体に加え, 外観上均質になるまでさらに V 型ブレンダーで混合した。 UO_2 と PuO_2 粉末を先に混合し, その後から黒鉛を加えたのは酸化物と黒鉛との比重が大幅に異なっていることを考慮したためである。また, 炭素添加量の値は今までの経験から単相の (U, Pu)C を調製するために最適であると考えられるものであり, 炭素熱還元時に少量の酸素が残留して (U, Pu)C 中に固溶することを仮定している^{3,5)}。このようにして得た UO_2 , PuO_2 , および黒鉛粉末で構成される混合体は V 型ブレンダーからアルミナ製ボールミルに移し, さらに 48 時間混合した。

V 型ブレンダーおよびボールミルによって混合した酸化物と黒鉛との混合体は油圧プレス (最大 6 トン) を用いて円板状の圧粉体 ($12 \text{ mm}^{\phi} \times 3 \sim 4 \text{ mm}^{\text{H}}$) とした。これは還元反応の間に試料が飛散するのを防止し, かつ, 粉末相互の接触度を高めることを目的としたもので, 使用した油圧プレスの下限使用圧力 (約 60 MPa) に近い 80 ~ 100 MPa で成形した。圧粉体とした後は CO ガスの放出を容易にするために 4 ~ 5 mm 角のブロック状に破碎してから還元反応

を行った。

炭素熱還元反応は、このブロック破片をタングステン (W) 製のつばにに入れて反応炉 (W抵抗加熱炉, 10 kVA) で実施した。雰囲気条件は油回転ポンプで得られる真空, すなわち, $0.1 \sim 10 \text{ Pa}$ ($10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ Torr}$) とした。油拡散ポンプを使用して得られる高真空 (約 10^{-3} Pa) は還元反応中における Pu 損失を著しく増加させる恐れがあるので避けた³⁾。昇降温速度は $600 \text{ }^\circ\text{C/h}$ とし, 1510 から 1535 $^\circ\text{C}$ の間で 3.5 から 6 時間加熱した。加熱時間は装荷量などによって変え, 最終的には約 0.15 Pa の真空度に到達するのを目安にして決めた。還元反応の前後では試料重量を測定し, 重量変化が計算値 (重量減少: 18.5%) と合致するのを確認してから粉碎工程に移った。

炭素熱還元反応で得たブロック状の炭化物は化学分析や X 線回折用の試料を採取した後, 主にめう乳鉢を用いて粉碎した。従来の (U, Pu)C ペレットの製造工程ではタングステン炭化物製ボールミルを用いて炭化物を粉碎する方法が採用されてきた^{3,5)}。しかし, 焼結特性を調べる場合には一定の粒度分布を持った粉末が必要になるのに対してボールミルなどによる粉碎では細かい粉末が多く得られるので実験技術上不相当であり, 今回の試験ではモルターグラインダーあるいはめう乳鉢で粉碎してからふるいにかけて。使用したふるいは実験室用の小型のもの ($150 \text{ mm} \phi$, ステンレス鋼製) で, 200 ~ 400 メッシュのふるいを振とう器にかけてふるい分けした。

炭化物粉末の成形は前で述べた油圧プレスを用いて行った。金型は超合金内張りで $7.0 \text{ mm} \phi$ のものを使用した。バインダーとしてはポリエチレングリコール 6000 (カーボワックス 6000 と同一) をトリクロルエチレンに溶して 0.25 wt. % 添加した。トリクロルエチレンは約 20 時間真空排気することによって成形前に除去した。成形は主に 300 MPa で行い, ペレットの高さは径と同じ 7 mm とした。得られた圧粉体 (グリーンペレット) について寸法 (高さおよび径, $\pm 0.01 \text{ mm}$) および重量 ($\pm 0.02 \text{ g}$) を測定した。

焼結は焼結炉 (W 抵抗加熱炉, 25 kVA) を用いて Ar ガス気流中 ($3 \text{ } \ell/\text{min}$) で行った。この Ar ガスはボンベ詰め純ガス (純度 99.9995% 以上, 酸素 0.2 ppm 以下) を精製しないでそのまま用いた。焼結特性を調べる試験では昇降温共に $600 \text{ }^\circ\text{C/h}$ で行った。また, バインダーが熱分解すると炭化物ペレットの組成を変動させる可能性があるかと予想されたので, 低温 ($300 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$) における昇温はプログラム制御を行わず, 約 3 時間で段階的に加熱してバインダーを除去した。反応炉および焼結炉での温度測定はパイロメーター (PbS および Si セル使用) を用いて行い, Pt - 13% Rh 熱電対に対して校正した。

得られた焼結ペレットについては化学分析 (炭素および酸素含有量), X 線回折, 密度測定, および金相試験などの確性試験を行った。Pu/(U + Pu) 分析に関しては前回の試験結果³⁾ から今回の焼結条件では焼結ペレット中の最終 Pu 濃度は当初の混合比 0.20 からほとんど変わらないことがわかっているので実施しなかった。ペレット中の全炭素および酸素含有量はそれぞれ高周波加熱電量法⁶⁾, 不活性ガス融解電量法⁷⁾ で定量した。分析用試料は主に酸化防止の見地から高純度 Ar ガス雰囲気グローブボックス⁸⁾ 内でそれぞれ Sn あるいは Pt キャプセルに圧封してから空気雰囲気グローブボックス内にある各分析機器で定量した。X 線回折は CuK α 線を用いて粉末ディフラクトメーター法によって行った。回折用試料は Ar ガス雰囲気グローブ

ボックス内でエポキシ樹脂と混合してAl 試料板に接着固定した。また、格子定数の値は $\cos^2 \theta$ (θ : 回折角) に対してプロットし、 $\theta = 90^\circ$ ($\cos^2 \theta = 0$) に内挿することによって補正した。ペレット密度はダイヤルゲージ (磁気式) および直示天秤によって測定された寸法と重量から計算した。金相試験はシリコンカーバイド研磨紙 (グリッド 240 ~ 600) およびダイヤモンドペースト (6, 3 および 1 μm) により研磨し、次いでエッチングする方法によって実施した。エッチング液は硝酸 2, 氷酢酸 1, 水 1 で構成されるものを使用し、一般的に炭化物のエッチングに用いられる硝酸 1, 氷酢酸 1, 水 1 のものはエッチング速度が遅かったので用いなかった。写真撮影は 35 mm カメラを使用した。

混合炭化物ペレットの調製工程および確性試験の一部については高純度 Ar ガス雰囲気グローブボックス^{3,9)}内に格納されている各種機器を利用して実施した。通常作業時におけるグローブボックス内の不純物濃度は酸素 3 ppm, 水分 5 ppm 以下に保持し、炭化物粉末の酸化を防止した。

2.2 結果および考察

最初に炭化物粉末の粒度分布が (U, Pu)C ペレットの密度にどのような影響を与えるかについて焼結条件のなかで焼結温度と焼結時間とを一定にして検討した。炭素熱還元反応 (1510 $^\circ\text{C}$, 4 時間) によって得たブロック状の (U, Pu)C をモルターグラインダーで粉碎し、さらに、ふるい分けをしたところ次のような粒度分布をもつ粉末が得られた。

| | |
|---|------|
| 200 ~ 270 メッシュ (53 ~ 74 μm) | 12 % |
| 270 ~ 325 メッシュ (44 ~ 53 μm) | 9 % |
| 325 ~ 400 メッシュ (37 ~ 44 μm) | 9 % |
| 400 メッシュ以下 (37 μm 以下) | 70 % |

これら 4 種類の (U, Pu)C 粉末を前節で述べたような手順で圧粉体としてから 1700 $^\circ\text{C}$ で 3 時間加熱することによって焼結ペレットにした。得られた結果を Table 4 にまとめて示す。この表から粉末が細くなるのにしたがってグリーンおよび焼結密度の両方共に増加するが、焼結密度の方がより強く影響を受けていることがわかる。一方、収縮率に関しては径方向では粒度が小さくなると共に収縮が大きくなる傾向が認められるが、高さ方向に関しては必ずしもはっきりしていない。焼結ペレットの化学組成や (U, Pu)C 相の格子定数は粉末粒度の違いによって影響を受けず、その差は分析精度内であってほぼ一定の値が得られている。これは製造工程における雰囲気条件がきわめて良好であるために、(U, Pu)C 粉末の酸化がほとんどおこっていないことに起因すると判断できる。すなわち、仮に雰囲気条件が悪ければ炭化物粉末の表面で酸化がおこり、表面積の大きな細かい粉末の方がその影響を強く受けるので細かい粉末から調製したペレットほど酸素量の増加や炭素量の減少が観察されるはずである。また、(U, Pu)C の格子定数は酸素を固溶すると小さくなるといわれており、格子定数の値が変化していないこともこのことを裏付けていると考えられる。

炭化物粉末の粒度分布が焼結特性にどのような影響を与えるかさらに詳しく検討するために焼結時間 (焼結温度 1700 $^\circ\text{C}$ で加熱保持している時間) を 0.1 から 16 時間まで変化させて焼結

密度や収縮率の変化を観察した。Fig. 1 から 3 はこうして得られた焼結ペレットの密度および収縮率（径方向，高さ方向）の焼結時間に対する変化を示したものである。さらに，Table 5 では得られた焼結ペレットの一部について実施した化学分析およびX線回折の結果を示す。まず，焼結密度と焼結時間との関係から - 200，+ 270 メッシュでふるい分けた粉末（粗い粉末）を使って得られたペレットについては焼結密度が焼結時間にきわめて強く依存していることが明らかであり，8 時間以上の焼結を行ってもさらに密度の増加しているのが観察されている。また，このペレットと 270 メッシュ以上の粉末（細かい粉末）から調製したペレットとの間ではその差が歴然としていることも特徴的である。すなわち，細かくふるい分けした 3 群の粉末（- 270 ~ + 325，- 325 ~ + 400，および - 400 メッシュ）を原料としたペレットでは焼結密度と粒度分布との関係がはっきりせず，ふるい分けの効果の小さいことがわかる。この傾向はグリーンペレットの密度についても観察されており，実験 G-11 から G-14 で得られた結果（Table 4 参照）と一致していない。この不一致の理由として粉砕方法が異なっていることも挙げられるが，それと同時に炭化物粉末が凝集し，ふるい分けによっても分離しなかった可能性も指摘される。仮に，ふるい分けによって単一粒子ごとに分離されていないとすれば，ふるいのメッシュ番号と粒度分布とは対応せず，上に述べたような不一致は十分に起りうると考えられる。そのほか，細かい粉末から得られたペレットについては比較的短い時間（1 ~ 3 時間程度）で高密度（90 ~ 93 % T.D.）が得られており，さらに時間を延長しても密度の増加はほとんど認められない。一方，+ 270 メッシュの粗い粉末では 16 時間焼結した場合に約 12.5 g/cm^3 （約 92 % T.D.）の密度に達し，この焼結時間ではじめてそのほかのペレットとの差がなくなっていることが認められる。

Table 5 に示した化学分析値と格子定数の値に関する結果では 16 時間という比較的長い焼結にもかかわらず，ほとんど組成変化が起きていないことがわかる。しかし，実験番号 G-102 と G-107，および G-112 と G-117 との比較では酸素量がわずかに減少しており，焼結中にきわめて僅少の酸素が CO ガスの形で放出されている可能性が指摘される。粉末粒度が組成に与える影響については今回の試験で全く認められなかった。これは前にも述べたように炭化物を取扱う雰囲気条件が良好であるためと判断される。(U, Pu) C 相の格子定数については 0.4964 ~ 0.4966 nm の値を得た。この値は比較的酸素含有量の小さい (U, Pu) C 相の格子定数として妥当なものであると判断できる。

収縮率と焼結時間との関係（Fig. 2 および 3）は密度と焼結時間との関係（Fig. 1）と比較的よい対応を示している。すなわち，+ 270 メッシュの粗い粉末では収縮率が焼結時間と共に大きく減少するのに対して，細かい粉末では焼結初期（4 時間以内）を除いてほとんど変化していない。また，高さ方向の収縮率を比較したところ，径方向の方が僅かに大きいことがわかり，前に述べた結果とも一致している（Table 4 参照）。さらに，高さ方向および径方向共にそれぞれ粗い粉末と細かい粉末とから得たペレットの収縮率に対応する曲線が共に 4 時間のところで交差し，きわめて興味深い現象であると考えられる。

焼結特性に関する試験で得たペレットの一部について金相試験を行った。その代表的な写真を Photo. 1 から 3 に示すが，どのペレットもほぼ (U, Pu) C 単相であることがわかる。結晶粒の大きさはそれぞれ類似しているが，細かい粉末を用いた方がより大きな結晶粒を持つこと

が Photo. 1 と Photo. 3 の比較からわかる。一方、同じ粉末を原料とした場合、焼結時間の違いにもかかわらず結晶粒の大きさはほとんど同じであった。これらの傾向は焼結密度と焼結時間、粉末粒度との関係 (Fig. 1) とよい対応を示すものである。すなわち、細かい粉末の場合、短い焼結時間で焼結がほぼ完了していると考えられる。しかし、粗い粉末では16時間焼結しても結晶粒の成長は十分でなく、焼結が依然として進行中であるといえる。Photo. 4 は同一ペレットの中心部と周辺部との写真を比較して示したものである。このペレットは -270, +325 メッシュの粉末を用いて16時間焼結することによって調製したもので、その密度は 12.8 g/cm^3 であった。この写真から中心部では比較的気孔が少なく、結晶粒も成長していることが観察される。一方、ペレットの周辺部においては気孔 (黒色) が多く、結晶粒の大きさも中心部ほど大きくない。これらの結果は気孔が焼結時に中心部から周辺部へ移動しており、同時に、気孔の存在が粒成長を妨げていることを示唆している。

球状粒子の焼結機構に関しては多くの理論が発表されているが^{10~12)}、そのほとんどは初期焼結に関するものである。中期および最終焼結においては単一の機構だけで焼結が進行するのではなく、多くの現象が並行しておこっていて複雑化していることも予想される。また、混合炭化物の焼結機構についての報告はきわめて少なく、焼結機構自体に言及しているのは Pickles らの仕事⁴⁾があるのみであり、彼らはそこで初期焼結における焼結機構の理論を整理して示している。彼らは焼結助剤として Ni を添加する場合としない場合の両方について実験を行っているが、後者では混合炭化物の焼結は体積拡散によって進行し、炭化物中の化学拡散と同じ活性化エネルギーを持っていると述べている。すなわち、焼結速度は一般的に次式で表わされる。

$$\frac{\Delta L}{L} = \left[\left(\frac{A}{T} \right) \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \right]^m t^m \quad (1)$$

ここで $\Delta L/L$ 収縮率
 A 定数
 T 温度
 Q 活性化エネルギー
 R 気体定数
 t 時間
 m 定数

式(1)は実験上の時間補正 t_0 を考慮にいたした上で次のように書き改めることができる。

$$\log \left(\frac{\Delta L}{L} \right) = B + m \log (t - t_0) \quad (2)$$

ここで B は定数である。Pickles らは混合炭化物の焼結実験のデータを式(2)にあてはめて、m が約 0.5 になることから体積拡散が律速になると結論している。また、式(1)から式(3)を導びくことができる。

$$\frac{1}{m} \ln \left(\frac{\Delta L}{L} \right) = \ln A + \ln \left(\frac{t}{T} \right) - \frac{Q}{RT} \quad (3)$$

こうして式(3)から活性化エネルギーが求められる。Pickles らはほぼ化学量論組成の (U, Pu)

$C_{0.98}O_{0.02}$ に対して $304 \pm 20 \text{ kJ/mol}$ の値を得ている。

焼結速度を律速するものが拡散以外であっても、基本的には式(2)にあてはめて指数 m の値を求めることによって律速となる機構を推測することが可能である。Picklesらと同じ手法を用いると今回得た収縮率に関するデータからも混合炭化物の焼結機構に関する情報の得られることが期待できる。したがって、 $-200, +270$ メッシュの粗い粉末の場合について両対数によるプロットを試みた。そのようすは Fig. 4 に示すが、良好な直線関係は得られず、さらに、部分的に直線を想定して求めた傾き m は0.13と極端に小さな値であってこの試みは成功しなかった。その理由としては次のようなことが考えられる。今回の試験では比較的細かい粉末を原料としてグリーンペレットに成形し、 600°C/h の速度で昇温して焼結を行っている。したがって、所定の焼結温度に達した時点で焼結がかなり進行していて、温度保持開始時あるいは比較的短時間の温度保持で中期焼結段階に移行していたと推測される。中期および最終段階における焼結機構は複雑であって、必ずしも十分に理論展開されていると言えない。さらに、Picklesの方法で解析できるのは初期焼結であるために今回の試験結果と一致しなかったものと思われる。また、Picklesの方法で焼結機構を解析するためには焼結性の悪い粉末を原料として極めて早い昇降温速度で加熱するのが望ましいと考えられる。

Fig. 5 は $-200, +270$ メッシュの原料を用いて調製したペレットについて気孔率と焼結時間との関係を両対数目盛でプロットしたものである。この図では Fig. 4 とは異ってきわめて良好な直線性が得られているのがわかり興味深い。この直線の傾きは約0.3であった。これらの結果はこの粉末の焼結が16時間までの焼結時間内では同じような機構によって進行している可能性の存在を示唆するものであり、今後、さらに検討すべき課題であると考えられる。

3. 照射用ペレットの試作

3.1 照射用ペレットの仕様

混合炭化物系燃料の第1回照射計画で予定されている炭化物ペレットは2種類であって、その基本的な仕様は次に示すとおりである。

ペレット寸法 $5.4 \text{ mm} \phi \times 8.0 \text{ mm}^H$

密度 $90 \sim 95 \% \text{ T.D.}$

Pu濃度 $\text{Pu}/(\text{U} + \text{Pu}) = 0.20$

組成 (1) $\text{C}/(\text{U} + \text{Pu}) = 1.00$, 化学量論組成

(2) $\text{C}/(\text{U} + \text{Pu}) = 1.05$, $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ を10%含む超化学量論組成

混合炭化物系燃料に関しては熱伝導性に優れていることから酸化物系燃料よりも太い約8 mm以上の直径を持つペレットが用いられることが多い。しかし、第1回の照射計画では時間的にこの寸法に合う被覆管の入手が困難であったことから高速原型炉“もんじゅ”用の被覆管（外径6.5 mm, 肉厚0.47 mm）と同一規格のものが採用された。したがって、被覆管とペレットの間のギャップを0.16 mmとすればペレット外径は5.4 mmになる。ペレット外径が5.4 mmに決ったことからセンタレス・グラインディング（芯無研削）する前の焼き上がり寸法は $5.5 \text{ mm} \phi$ 前後であるのが望ましいと判断された。センタレス・グラインダーを使用する場合、これよりもはるかに太い寸法から研削することは勿論可能であるが、Puなどの核燃料の損耗が多くなって不経済である。例えば、5.7 mmから5.4 mmに0.3 mm研削するだけで10%の核燃料の損耗が発生する。高さ方向の寸法については外径寸法に対するほど厳密な寸法規制はないものと判断して一応の目安値として取り扱った。

ペレット密度は今までの経験から $92 \pm 1 \% \text{ T.D.}$ という仕様でも十分に製造可能であると予想された。しかし、実際に照射用ペレットを製造する場合には現在まで使用してきた UO_2 やPu O_2 粉末とは異なる原料を用いる可能性が大きいこと、および製造経験の少ない超化学量論組成のペレットの調製が必要なことなどを考慮して大きな許容幅が設定された。

炭化物ペレットの組成については2種類のものが選ばれた。ひとつは $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}$ 単相の化学量論組成のもの、もうひとつは10%の $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ を含む超化学量論組成のものである。ほぼ化学量論組成のものについてはこれまでの経験^{3,5)}から製造技術に関する知見は得られており、十分に製造可能であると考えられるが、10% $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ を含むものについては経験が少なかった。したがって、後者のペレットの試作にあたっては、その特徴を把握しやすいように極端な条件で行うことにし、仕様の2倍にあたる20% $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ を含む組成を目標とした。

今回の照射用ペレットの試作実験では上に述べた理由などから照射用ペレットの仕様にこだわらず、次に示すような条件でペレットの製造を試みた。

寸法（外径） $5.50 \pm 0.05 \text{ mm} \phi$

| | |
|-------------|---|
| 密度 | 92 ± 1 % T.D. |
| Pu/(U + Pu) | 0.20 |
| 組成 | (1) (U, Pu)C 単相 |
| | (2) (U, Pu)C + 20 % (U, Pu) ₂ C ₃ |

3.2 照射用ペレットの試作方法

照射用ペレットの試作手順については Fig. 6 にまとめて示す。装荷量が両組成のペレットを合計して約60 g と少なかったので変則的なフローシートになっている。原料粉末である UO₂, PuO₂, および黒鉛粉末については前節で述べた焼結特性に関する試験で用いたものと同一のものを使用した (Table 1 ~ 3 参照)。

ほぼ (U, Pu)C 単相の化学量論組成のペレットの試作では、まず V 型ブレンダーおよびアルミナ製ボールミルで $Pu/(U + Pu) = 0.20$, $C/(UO_2 + PuO_2) = 2.975$ になるように各原料物質を混合した後、圧粉体として 1535 °C で炭化物に還元した。得られた炭化物は WC 内張りのボールミルを使用して粉砕した。一方、20 % (U, Pu)₂C₃ を含むペレットについては (U, Pu)C と (U, Pu)₂C₃ とを別工程で調製してから 0.8 : 0.2 (重量比) に混合する方法を選んだ。このほかに (U, Pu)C と黒鉛を混合して熱処理する方法もあり、手順がより簡略になると予想されたが、仮に遊離炭素が多量に生成しても化学分析などによって容易に把握できないという理由からこの方法は選択しなかった。また、最初から酸化物と黒鉛を目標組成になるように混合して炭素熱還元法により直接この組成の炭化物を得ることも検討し、この方法が最も一般的であると判断したが、今回の試験では組成の異った 2 種類のペレットの調製を目標としたために工程が複雑化するので採用しなかった。三二炭化物の調製では、まず、化学量論組成の炭化物が生成するように $C/(UO_2 + PuO_2) = 2.975$ でボールミルした酸化物と黒鉛の混合体の一部を採取し、さらに $C/(UO_2 + PuO_2) = 3.50$ になるように黒鉛を追加してめのう乳鉢で混合した。この混合体を圧粉体とした後に炭素熱還元によって (U, Pu)₂C₃ を得た。

(U, Pu)₂C₃ の生成は X 線回折によって確認した。(U, Pu)C と (U, Pu)₂C₃ との混合はめのう乳鉢で行った。

それぞれの炭化物粉末は前節で述べた方法でバインダーを添加した後、グリーンペレットに成形した。成形圧力がグリーンペレットや焼結ペレットの密度に影響を与えることは既に明らかにされているが^{3,5)}、この効果を再確認するために成形圧力を 230 ~ 490 MPa の間で変えた。焼結は両組成のペレットについて同時に行った。焼結条件は Ar ガス気流中、1725 °C、3 時間とし、昇降温速度はそれぞれ 300 °C/h、および 600 °C/h とした。また、焼結ペレットの一部については結晶粒の成長を観察するために再度焼結を行った。この再焼結は昇温速度を 600 °C/h、焼結時間を 9 時間としたほかは同じ条件で行った。

得られた焼結ペレットに関しては化学分析 (炭素、酸素の定量)、密度測定、X 線回折 (相同定、格子定数)、金相試験などの確性試験を行った。これらの確性試験は前節で述べた焼結特性の試験の場合と同じように実施した。

3.3 結果

照射用ペレットの試作試験で得た結果のなかで密度、ペレット外径、収縮率などについて Table 6 にまとめて示す。実験番号 G-200 から 230 までが化学量論組成のペレット、G-250 から 280 までが超化学量論組成のペレットである。また、化学分析と X 線回折に関しては、これらが成形圧力によって影響を受けないと判断して一部の焼結ペレットについてのみ行った。その結果は Table 7 に示す。これらの結果から焼結ペレットの特性は前節で示した仕様にほぼ合致しており、初期の製作目標をほぼ達成できたことがわかる。

成形圧力がペレット密度や寸法に影響を与えることはこれまでの経験からも知られており、約 300 MPa が成形圧力として適切であると判断されている³⁾。今回の試験でもペレット密度や寸法などが成形圧力によって変化しているが、320 ~ 330 MPa の圧力に注目した場合、外径寸法が 5.53 mm と 5.46 mm であってほぼ試作試験の仕様内にはいっている。さらに、全圧力範囲でも外径寸法は 5.44 mm から 5.57 mm と比較的狭い範囲におさまっていることがわかる。また、超化学量論組成のペレットの方が収縮が大きく、同じ金型を使用しているために外径寸法もより小さくなっている。この理由としては超化学量論組成の方が拡散速度が早く、そのために焼結も早く進行することが考えられる。ペレット密度についてはそれぞれ 12.5 ~ 12.7 g/cm³、および 12.7 ~ 12.8 g/cm³ の値を得た。二種類のペレットに対して理論密度は 13.63 g/cm³ および 13.32 g/cm³ であると評価されるので、これらのペレットの密度はそれぞれ理論密度の 92 ~ 93 % および 95 ~ 96 % に相当する。したがって、ペレット密度に関して化学量論組成のものでは十分に仕様内にはいっていて試験目標を達成しているが、超化学量論組成のペレットでは高密度側にはずれており、照射用ペレットの製造にあたってはさらに検討が必要である。しかし、(U, Pu)₂C₃ の析出量を照射用ペレットの仕様の 2 倍に設定していることを考慮すれば、この点は容易に解決できると判断される。また、収縮率に関しては径方向の方が僅かに大きくなっており、前節の焼結特性の試験の結果と一致している。

化学分析および X 線回折の結果 (Table 7) はこれまでに得られた経験³⁾ や前節の結果 (Table 4, 5) とよい対応を示している。(U, Pu)₂C₃ の含有量は化学分析で得た結果から全ての炭素が結合し、かつ、酸素が炭化物相中に固溶していると仮定して計算から求めた。その結果はそれぞれ 2 wt. % および 17 wt. % であって、比較的目標値に近いといえる。X 線回折による相同定の結果では化学量論組成のペレットについても僅かの (U, Pu)₂C₃ 相の析出が認められており、これも計算の結果と一致している。この傾向は後で述べるように金相試験の結果とも一致する。

金相試験は 3 時間焼結したペレットと、さらに 9 時間再焼結したペレットの両方について行った。3 時間焼結を行った化学量論組成のペレットでは (U, Pu)C マトリックス中に僅少の (U, Pu)₂C₃ 相の析出しているのが観察された。この (U, Pu)₂C₃ 相はペレット断面に平均して析出しているのではなくて局在化しているのが特徴的である。この (U, Pu)₂C₃ 相の析出のようすを Photo. 5 に示す。粒界に白く析出しているのが (U, Pu)₂C₃ 相である。現段階では (U, Pu)₂C₃ 相が偏って析出する理由については明らかにできなかった。このペレットを 9 時間再焼結した場合のようすを Photo. 6 に示す。3 時間焼結したペレットと比較すると (U,

Pu_2C_3 相が完全に消失し、かつ、結晶粒も大きくなっているのがわかる。再焼結によって $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ 相が消失したのは再焼結における加熱でペレット中に残留している酸素の一部が CO ガスの形で放出されたために炭素当量 (C_{eq}) が僅かに低下したからであると推定される。例えば、今回の試験において再焼結中に 0.02 ~ 0.03 wt. % の酸素が放出されると炭素当量は化学量論組成である 4.80 wt. % になると計算できる。このように過剰の $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ の消失、および結晶粒の成長などが観察されており、再焼結の効果は十分に認められる。

一方、超化学量論組成のペレットでは化学量論組成のものと比べてかなり異った現象が観察された。Photo. 7 には 3 時間焼結したペレット、Photo. 8 にはさらに 9 時間再焼結したペレットの組織を示す。この写真から $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}$ 相と $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ 相と同じような大きさの結晶粒を持ち、ほぼ均一に分布していることがわかる。また、結晶粒の大きさは一部に大きなものがあるが、全体的にはきわめて小さいのが特徴である。この結晶粒の大きさはさらに 9 時間加熱した場合でもほとんど変化していない。これらの結果から多量の $(\text{U}, \text{Pu})_2\text{C}_3$ 相の析出によって焼結速度が促進されるが、その反面、結晶粒の成長が妨害されていることが示唆される。この点については既に Pickles ら⁴⁾ によって指摘されている。

これまでの調製実験から得られた経験³⁾ と今回の試作実験の結果から第 1 回目の照射用ペレットの製作に対してきわめて明るい見通しが得られたと考えられる。前に述べたような仕様をもつ照射用ペレットを調製するための手順の代表例として Fig. 7 にそのフローシートを示す。試作実験とは異って単一工程の装荷量が大きくなるので両方の組成のペレットはそれぞれ独立して調製することになる。したがって、超化学量論組成ペレットの調製工程においても最初の V 型ブレンダーによる混合段階で黒鉛の添加を行うことができる。また、第 1 回の照射用ペレットの調製については上で述べたようにほぼ見通しを得たが、使用する原料の PuO_2 粉末の仕様などが今までのものと変わること検討され、さらに、炭化物ペレットの焼結特性がきわめて多くの要因によって左右されやすいことも考慮にいれると、確実性を期するためには実際に照射用ペレットの調製にはいる前に、さらに先行試験を行うのが望ましいと思われる。

4. ま と め

混合炭化物 (U, Pu)C の焼結特性に関する試験では多くの知見が得られた。まず、ふるい分けした炭化物粉末を原料とした場合、よく知られているようにグリーンおよび焼結密度は細かい粉末を用いた時に大きいものが得られた。しかし、その依存度については2回の実験で再現性が認められなかった。また、焼結による収縮率は径方向の方が高さ方向よりも僅かに大きいことがわかった。各粒度の炭化物粉末の焼結に関して焼結時間の影響を調べたが、粗い - 200, + 270 メッシュの粉末以外でははっきりした差異は認められなかった。しかし、粗い粉末については焼結時間に強く影響されることが観察された。また、密度や収縮率が焼結時間から受ける影響について定量化することはできなかったが、+ 270 メッシュの粗い粉末については気孔率と焼結時間とを両対数目盛でプロットすれば直線の得られることがわかった。焼結特性の試験で得たペレットの組成や (U, Pu)C 相の格子定数については粉末粒度の影響は全く認められなかった。これは製造工程での雰囲気条件がきわめて良好であることに起因すると考えられる。また、焼結時間によっても組成や格子定数はほとんど影響を受けず、酸素が僅かに減少する傾向が認められたのみである。金相試験の結果からほぼ単相の (U, Pu)C ペレットの得られたことがわかった。さらに、細かい粉末を用いると早い段階で焼結が止まって比較的大きな結晶粒が得られ、粗い粉末を原料として用いると長時間の焼結にもかかわらず結晶粒が小さいままであることが認められた。また、同一ペレットの中心部と周辺部とを比較したところ、中心部の方が気孔が少なく、結晶粒も成長していることが観察された。

第1回の照射用炭化物ペレットの仕様が内定したのでそれに近い仕様を目標値として設定し、照射用炭化物ペレットの試作実験を行った。その結果、目標とした仕様にきわめて近い特性を持つ二種類のペレットが得られ、実際の照射用ペレットの製造に見通しを得た。同時に、成型圧力がグリーンおよび焼結ペレットの密度に強く影響を与えることが確認された。金相試験においては炭素当量 4.84% のペレットで僅かに三二炭化物の析出している組織が観察されたが、再焼結を行うことによってこの三二炭化物は消失した。一方、超化学量論組成のペレットでは三二炭化物が多量に析出し、単炭化物の結晶粒は小さく再焼結によってもその大きさはほとんど変らなかった。焼結密度については超化学量論組成のペレットの方が大きかったことから、三二炭化物の析出は焼結速度を加速させるが、その反面、結晶粒の成長を妨げると考えられる。

謝 辞

本実験の遂行にあたり有益な御指導、御助言をいただいた燃料工学部下川純一部長、佐々木泰一主任研究員、およびプルトニウム燃料研究室半田宗男室長に深く感謝いたします。

4. ま と め

混合炭化物 (U, Pu)C の焼結特性に関する試験では多くの知見が得られた。まず、ふるい分けした炭化物粉末を原料とした場合、よく知られているようにグリーンおよび焼結密度は細かい粉末を用いた時に大きいものが得られた。しかし、その依存度については2回の実験で再現性が認められなかった。また、焼結による収縮率は径方向の方が高さ方向よりも僅かに大きいことがわかった。各粒度の炭化物粉末の焼結に関して焼結時間の影響を調べたが、粗い - 200, + 270 メッシュの粉末以外でははっきりした差異は認められなかった。しかし、粗い粉末については焼結時間に強く影響されることが観察された。また、密度や収縮率が焼結時間から受ける影響について定量化することはできなかったが、+ 270 メッシュの粗い粉末については気孔率と焼結時間とを両対数目盛でプロットすれば直線の得られることがわかった。焼結特性の試験で得たペレットの組成や (U, Pu)C 相の格子定数については粉末粒度の影響は全く認められなかった。これは製造工程での雰囲気条件がきわめて良好であることに起因すると考えられる。また、焼結時間によっても組成や格子定数はほとんど影響を受けず、酸素が僅かに減少する傾向が認められたのみである。金相試験の結果からほぼ単相の (U, Pu)C ペレットの得られたことがわかった。さらに、細かい粉末を用いると早い段階で焼結が止まって比較的大きな結晶粒が得られ、粗い粉末を原料として用いると長時間の焼結にもかかわらず結晶粒が小さいままであることが認められた。また、同一ペレットの中心部と周辺部とを比較したところ、中心部の方が気孔が少なく、結晶粒も成長していることが観察された。

第1回の照射用炭化物ペレットの仕様が内定したのでそれに近い仕様を目標値として設定し、照射用炭化物ペレットの試作実験を行った。その結果、目標とした仕様にきわめて近い特性を持つ二種類のペレットが得られ、実際の照射用ペレットの製造に見通しを得た。同時に、成型圧力がグリーンおよび焼結ペレットの密度に強く影響を与えることが確認された。金相試験においては炭素当量 4.84% のペレットで僅かに三二炭化物の析出している組織が観察されたが、再焼結を行うことによってこの三二炭化物は消失した。一方、超化学量論組成のペレットでは三二炭化物が多量に析出し、単炭化物の結晶粒は小さく再焼結によってもその大きさはほとんど変らなかった。焼結密度については超化学量論組成のペレットの方が大きかったことから、三二炭化物の析出は焼結速度を加速させるが、その反面、結晶粒の成長を妨げると考えられる。

謝 辞

本実験の遂行にあたり有益な御指導、御助言をいただいた燃料工学部下川純一部長、佐々木泰一主任研究員、およびプルトニウム燃料研究室半田宗男室長に深く感謝いたします。

References

- 1) Strasser A. and Stahl D. : UNC-5134 (1965).
- 2) Horspool J. M., Rose N. F. and Finlayson M. B. : Proc. Nuclear and Engineering Ceramics, Brit. Ceram. Soc., No. 7, 23 (1967).
- 3) Suzuki Y., Sasayama T., Arai Y. and Watanabe H. : J. Nucl. Sci. Technol., 18, 61 (1981).
- 4) Pickles S., Yates G., Bramman J. I. and Finlayson M. B. : J. Nucl. Mater., 89, 296 (1980).
- 5) Suzuki Y., Sasayama T., Abe J., Arai Y., Maeda A. and Watanabe H. : JAERI-M 7601 (1978).
- 6) Handa M., Maeda A. and Shiozawa K. : JAERI - M 8414 (1979).
- 7) Handa M., Maeda A. and Yahata T. : JAERI-M 8406 (1979).
- 8) Fukushima S., Abe J., Takahashi I., Maeda A. and Watanabe H. : JAERI-M 7528 (1978).
- 9) Nomura S., Shimokawa J., Uematsu K. and Noro K. : Proc. Advanced LMFBR Fuels, Tucson, 1977, 61 (Eds. Leary J. et al., 1977).
- 10) Kuczynski G. C. : Trans. AIME, 185, 169 (1949).
- 11) Kingery W. D. and Berg M. : J. Appl. Phys., 26, 1205 (1955).
- 12) Coble R. L. : J. Am. Ceram. Soc., 41, 55 (1958).

Table 1 Characteristics of UO₂ powder.

| | | | |
|--|-----------------------------|-----|--------|
| Oxide composition | UO _{2.03~2.08} | | |
| Uranium content | 87.5 % minimum | | |
| Tap density | 2 g/cm ³ minimum | | |
| Powder size | micron range | | |
| Impurities (ppm, emission spectrography) | | | |
| | Cd | <1 | Fe 130 |
| | Si | 100 | Ni 100 |
| | B | <1 | Al 20 |
| | P | <50 | Mo 3 |
| | Mn | <10 | Sn 2 |
| | Mg | <20 | Cu 3 |
| | Pb | 2 | Ag 0.1 |
| | Cr | <50 | |

Table 2 Characteristics of PuO₂ powder.

| | | | | |
|-------------------|-------------------------------------|------------------------|---------------|----------|
| Isotopic ratio | ²³⁸ Pu | 0.10 % | | |
| | ²³⁹ Pu | 76.69 % | | |
| | ²⁴⁰ Pu | 19.32 % | | |
| | ²⁴¹ Pu | 3.33 % | | |
| | ²⁴² Pu | 0.56 % | | |
| Americium content | ²⁴¹ Am | 990 ppm (March 1974) | | |
| Impurities | B | <0.3 ppm | Mn | <6 ppm |
| | Cd | <1 ppm | Ni | 30 ppm |
| | Ca | 220 ppm | Si | 10 ppm |
| | Cr | <10 ppm | C | 80 ppm |
| | Fe | <10 ppm | N | <50 ppm |
| | Mg | <2 ppm | Total halides | <35 ppm |
| | Total amount of the following | | | <530 ppm |
| | impurities; Ag, Al, B, Bi, Ca, Cd, | | | |
| | Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, | | | |
| | Pb, Si, Sn, Ti, Li, U, V, Zr, Zn | | | |

Table 3 Characteristics of graphite powder.

| | | | | | | |
|-------------------------|------------------------|--------|-----|----|-----|-----|
| Carbon content | 99.994 % | | | | | |
| Moisture | 0.051 % | | | | | |
| Specific surface area | 10.4 m ² /g | | | | | |
| Grain size distribution | 0 - 2 μ m | 9.75 % | | | | |
| | 2 - 3 | 12.14 | | | | |
| | 3 - 4 | 13.43 | | | | |
| | 4 - 5 | 11.94 | | | | |
| | 5 - 10 | 39.80 | | | | |
| | 10 - 20 | 12.44 | | | | |
| | 20 - 32 | 0.20 | | | | |
| | 32 - 40 | 0.30 | | | | |
| Impurities | Ag | 0.1 | ppm | Fe | 11 | ppm |
| | Al | 2.5 | | Mo | 1.9 | |
| | B | 0.05 | | Ni | 3.1 | |
| | Ca | 6 | | S | 38 | |
| | Cd | 0.1 | | Si | 31 | |
| | Co | 0.02 | | Ti | 1 | |
| | Cr | 2.1 | | V | 0.1 | |

Table 4 Characteristics of (U,Pu)C pellets sintered at 1700 °C for 3 h
in flowing Ar.

| Exp. no. | Sieve | Density (g/cm ³) | | Shrinkage | | Chemical Analysis (wt.%) | | | Lattice Parameter of (U,Pu)C (nm) |
|----------|--------------|-------------------------------|-----------------|-----------|----------|----------------------------|--------|--------|-------------------------------------|
| | | Green Pellet | Sintered Pellet | Diameter* | Height** | Carbon | Oxygen | Ceq*** | |
| G-11 | -200 +270 | 7.62 | 10.99 | 0.887 | 0.890 | 4.70 | 0.24 | 4.88 | 0.49650 |
| G-12 | -270 +325 | 7.78 | 11.55 | 0.874 | 0.886 | 4.63 | 0.29 | 4.85 | - |
| G-13 | -325 +400 | 8.00 | 11.83 | 0.874 | 0.892 | 4.66 | 0.24 | 4.84 | - |
| G-14 | -400 | 8.14 | 12.21 | 0.870 | 0.884 | 4.62 | 0.24 | 4.80 | 0.49651 |

* Diameter of sintered pellet / Diameter of green pellet

** Height of sintered pellet / Height of green pellet

*** Carbon equivalent content, $C + \frac{12}{16}O$

Table 5 Chemical compositions and lattice parameters of (U,Pu)C pellets
sintered at 1700 °C for 0.1 h to 16 h.

| Exp. no. | Sieve (mesh) | Sintering time (h) | Chemical analysis (wt.%) | | Lattice parameter of (U,Pu)C (nm) | |
|----------|-------------------|----------------------------|----------------------------|------------|---|----------|
| | | | Carbon | Oxygen Ceq | | |
| G-102 | -200, +270 | 0.5 | 4.63 | 0.29 | 4.85 | 0.496663 |
| G-107 | -200, +270 | 16 | 4.63 | 0.17 | 4.76 | 0.496640 |
| G-112 | -270, +325 | 0.5 | 4.62 | 0.23 | 4.79 | 0.496553 |
| G-117 | -270, +325 | 16 | 4.52 | 0.19 | 4.66 | 0.49658 |
| G-131 | -400 | 0.1 | 4.60 | 0.24 | 4.78 | 0.49657 |
| G-132 | -400 | 0.5 | 4.66 | 0.26 | 4.86 | 0.49656 |

Table 6 Results of the trial production of pellets for irradiation tests, I.
(density, diameter, and shrinkage)

| Exp. no. | C/(UO ₂ + PuO ₂) | Compacting pressure (MPa) | Density (g/cm ³) | | Diameter of sintered pellets (mm) | Shrinkage | |
|----------|---|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------|---------------|
| | | | Green pellet | Sintered pellet | | Diameter | Height |
| G-200 | 2.975 | 230 | 8.63(0.04)* | 12.53(-)* | 5.51(0.02)* | 0.880(0.002)* | 0.900(0.008)* |
| G-210 | 2.975 | 320 | 8.86(0.05) | 12.59(0.08) | 5.53(0.01) | 0.883(0.002) | 0.896(0.005) |
| G-220 | 2.975 | 390 | 8.95(0.05) | 12.62(0.02) | 5.54(0.02) | 0.885(0.002) | 0.895(0.002) |
| G-230 | 2.975 | 490 | 8.99(0.01) | 12.67(-) | 5.57(0.03) | 0.890(0.005) | 0.900(0.007) |
| G-250 | 3.100 | 230 | 8.56(0.01) | 12.71(0.03) | 5.44(0.01) | 0.873(0.002) | 0.885(0.001) |
| G-260 | 3.100 | 330 | 8.73(0.01) | 12.83(0.05) | 5.46(0.01) | 0.875(0.001) | 0.887(0.001) |
| G-270 | 3.100 | 400 | 8.84(0.03) | 12.72(0.06) | 5.49(0.01) | 0.880(0.001) | 0.894(0.003) |
| G-280 | 3.100 | 490 | 8.85(0.03) | 12.77(0.02) | 5.51(-) | 0.881(0.001) | 0.891(0.001) |

* The values in parentheses show the standard deviations.

Table 7 Results of the trial production of pellets for irradiation tests, II.
 (chemical composition and lattice parameter)

| Exp. no. | Chemical analysis (wt.%) | | (U,Pu) ₂ C ₃ content in pellets* (wt.%) | Lattice parameter (nm) | |
|----------|----------------------------|--------|---|--------------------------|------------------------------------|
| | Carbon | Oxygen | | (U,Pu)C | (U,Pu) ₂ C ₃ |
| G-230 | 4.69 | 0.21 | 4.84 | 2 | 0.49646 |
| G-280 | 5.04 | 0.18 | 5.18 | 17 | 0.49646 |
| | | | | | 0.80969 |

* These values were estimated from the carbon equivalent contents.

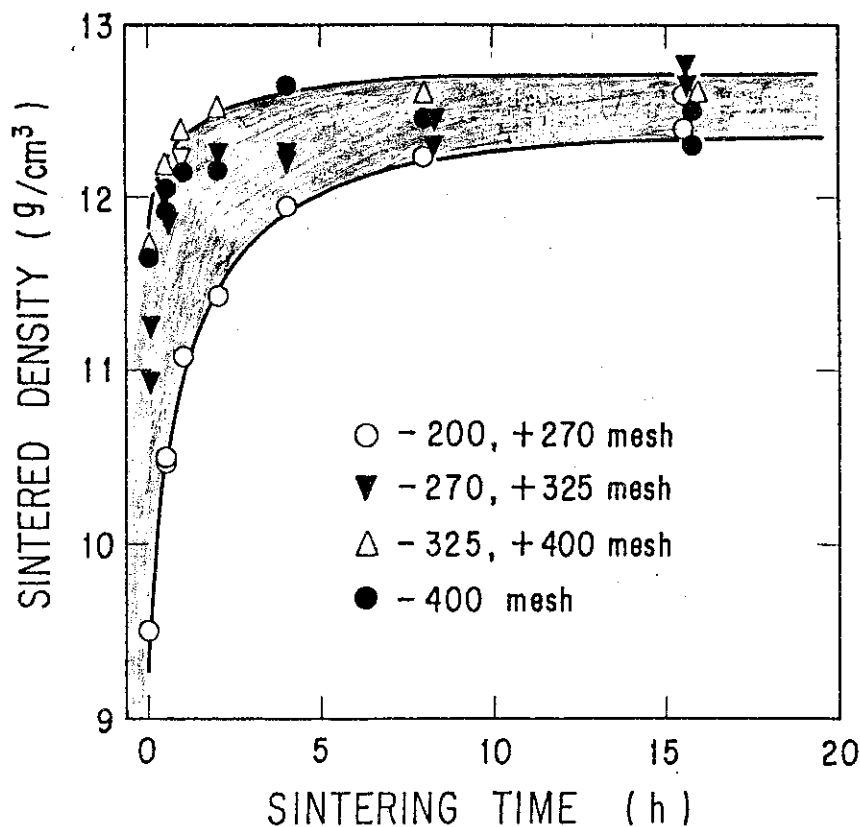


Fig. 1 Influences of sintering time on sintered density of mixed carbide pellets.

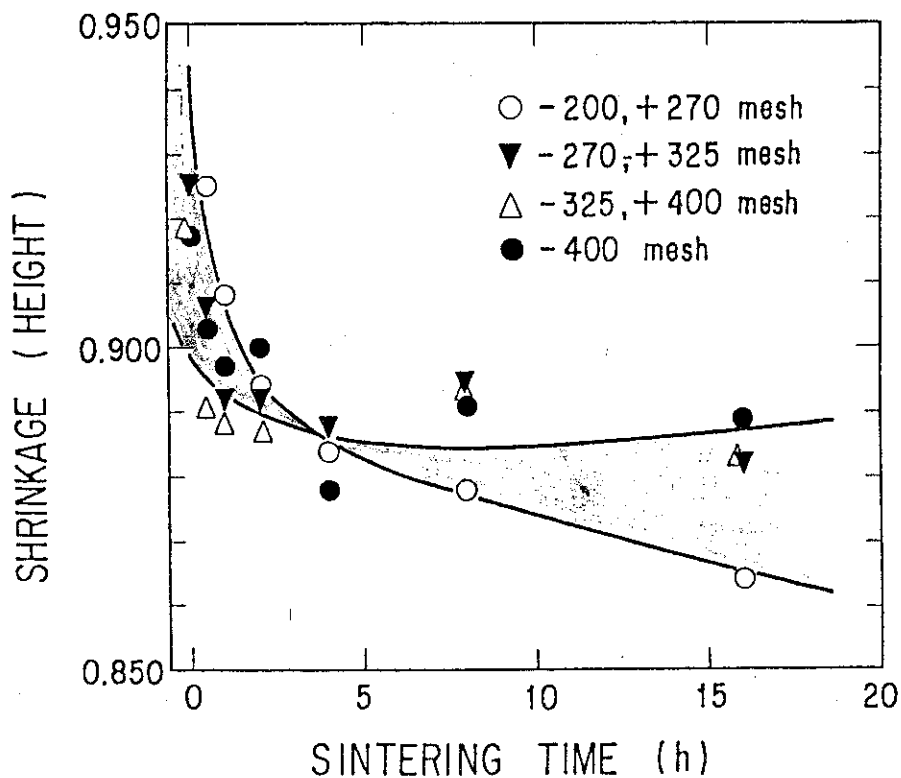


Fig. 2 Influences of sintering time on shrinkage (height) of mixed carbide pellets.

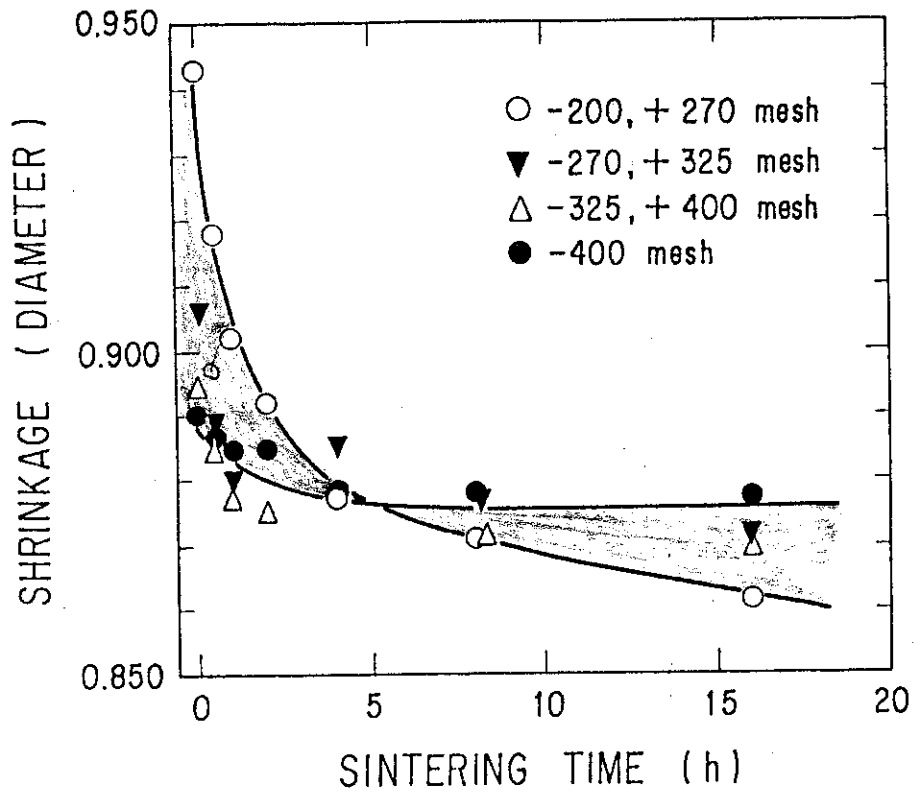


Fig. 3 Influences of sintering time on shrinkage (diameter) of mixed carbide pellets.

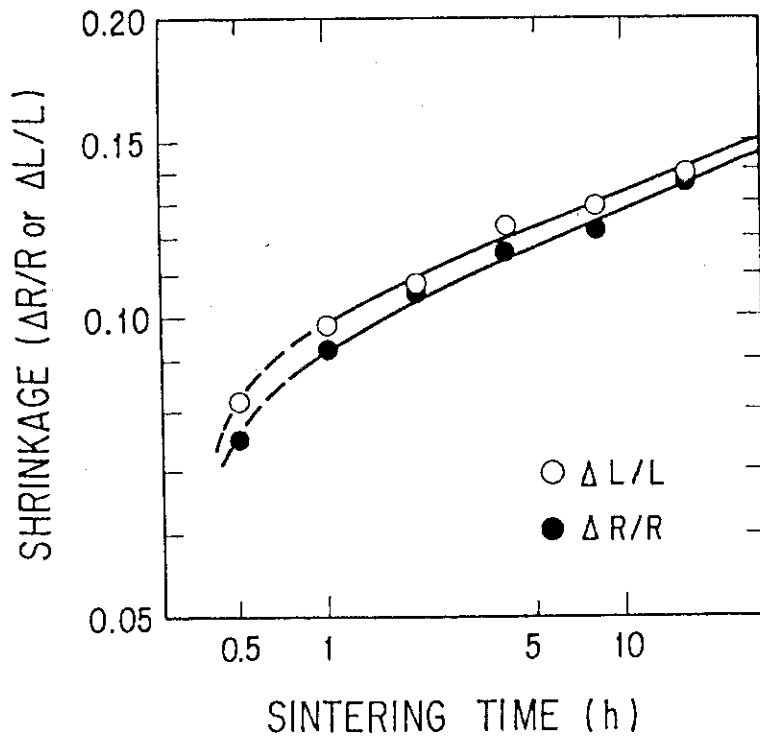


Fig. 4 Relations between shrinkage and sintering time (powder size; -200, +270 mesh). $\Delta R/R$ and $\Delta L/L$ shows the shrinkage of diameter and height, respectively.

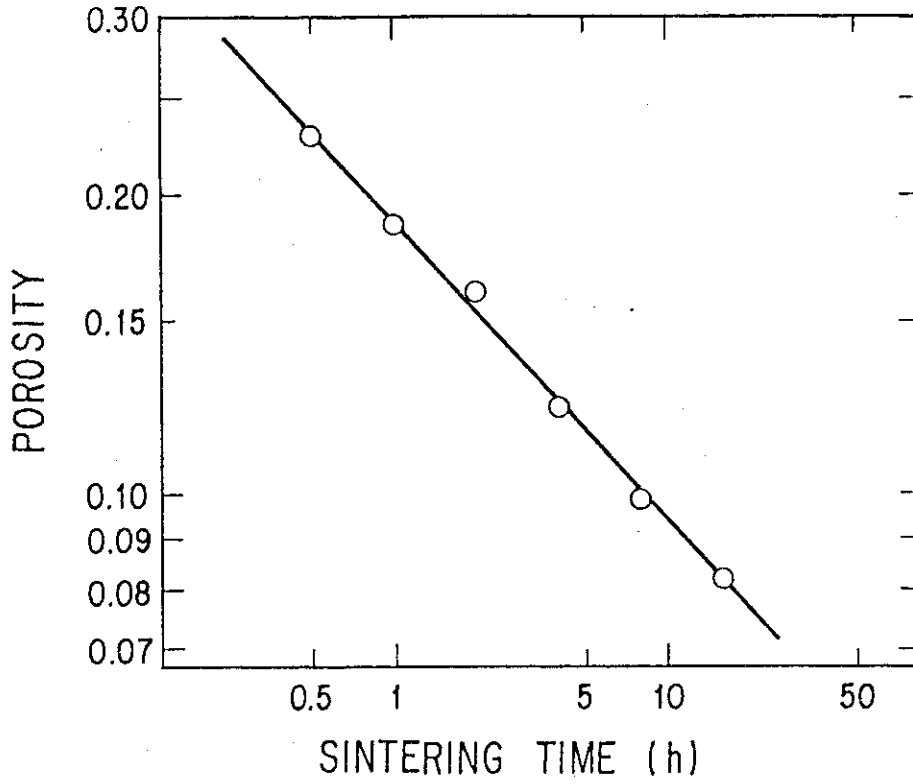


Fig. 5 Relations between porosity and sintering time (powder size; -200, +270 mesh).

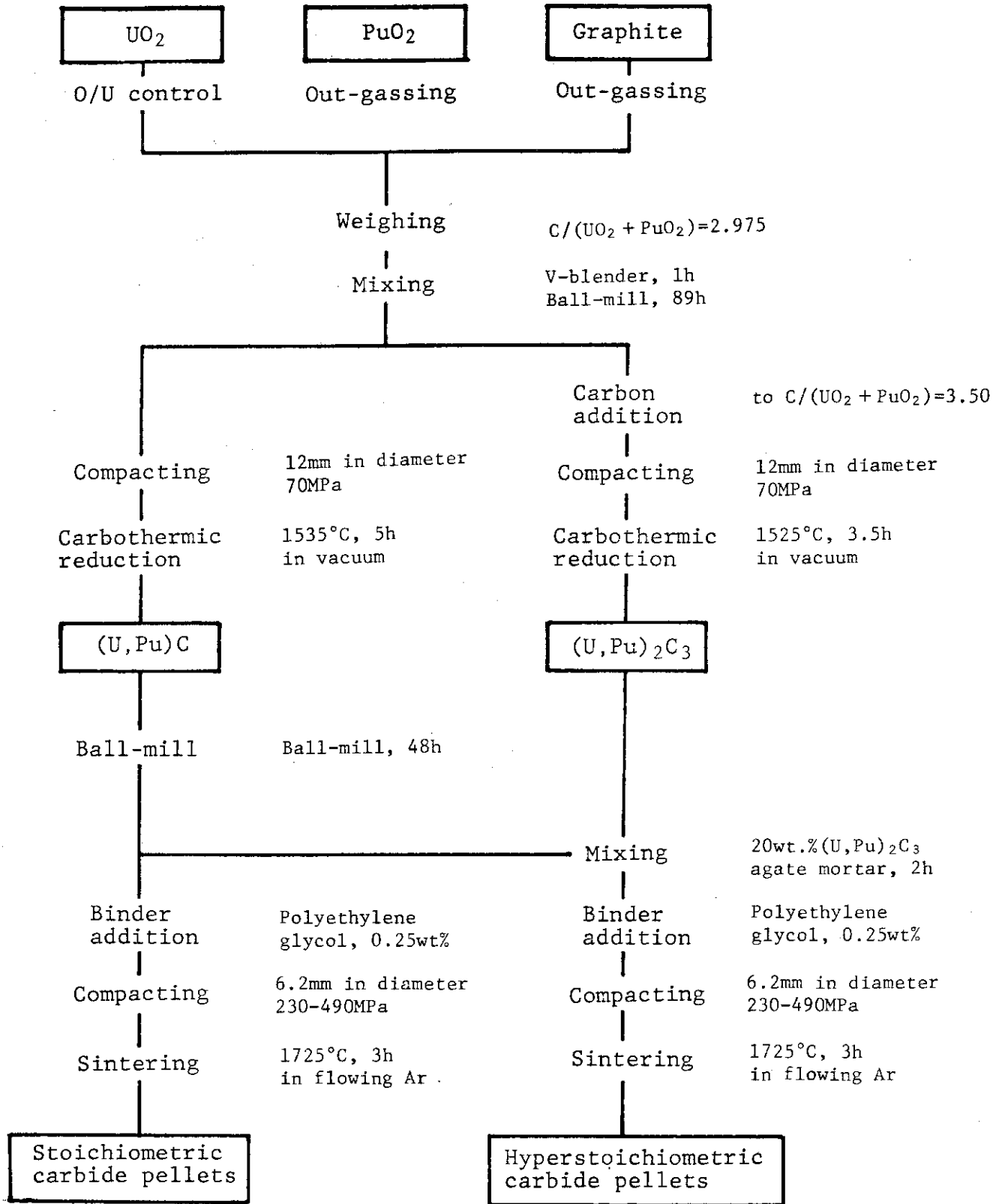


Fig. 6 Flow sheet for the trial production of mixed carbide pellets for irradiation tests.

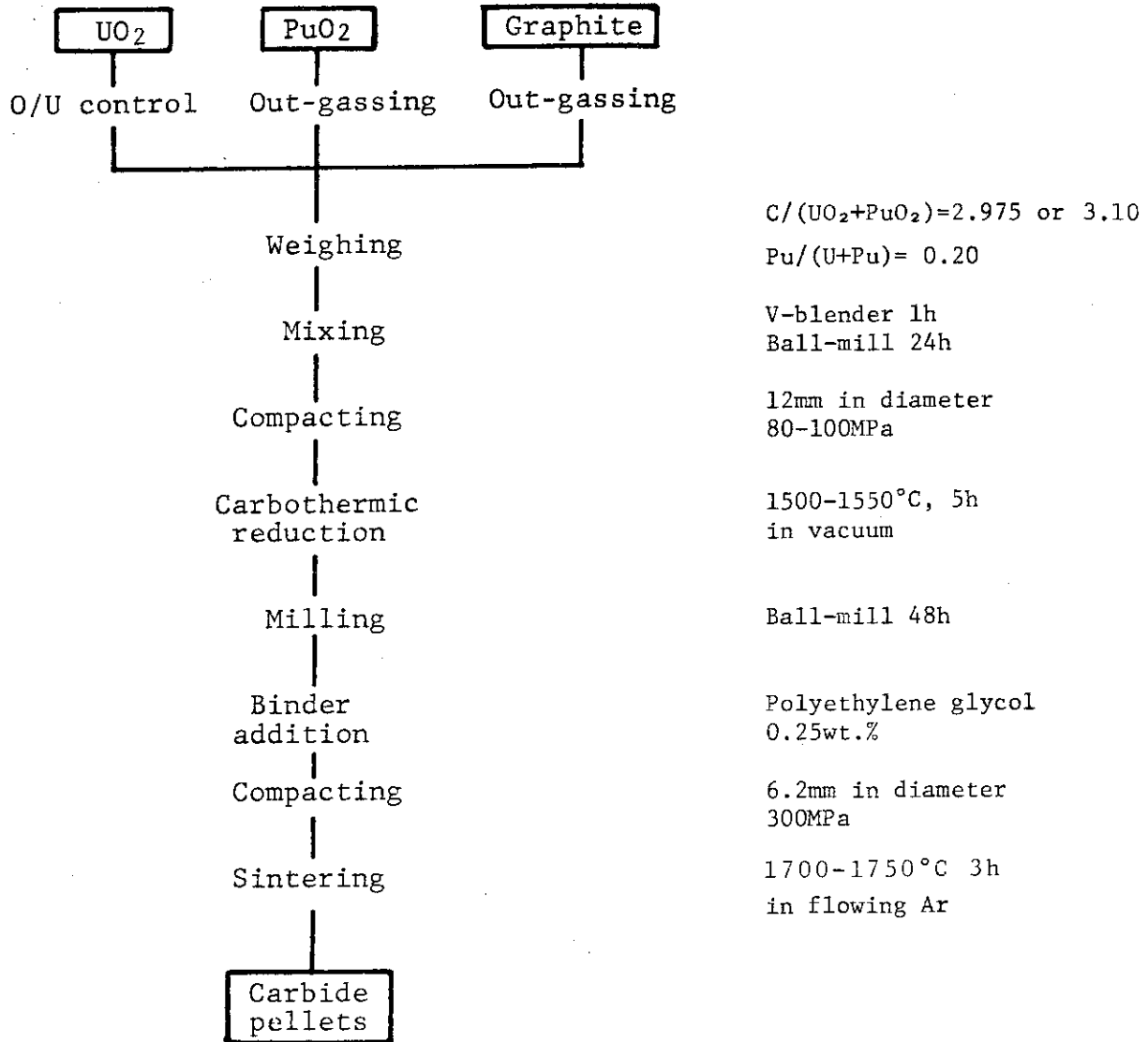


Fig. 7 A example of flow sheets recommended for the production of mixed carbide pellets for irradiation tests.

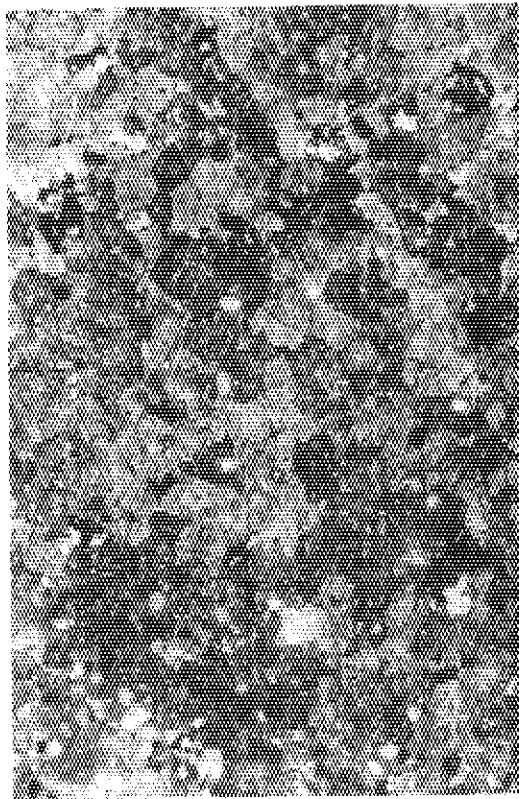


Photo. 1 Microstructure of the pellet sintered for 16 h, x 250.
(powder size ; - 200, + 270 mesh, sintered density ;
12.59 g/cm³)



Photo. 2 Microstructure of the pellet sintered for 2 h, x 250.
(powder size ; - 325, + 400 mesh, sintered density ;
12.53 g/cm³)

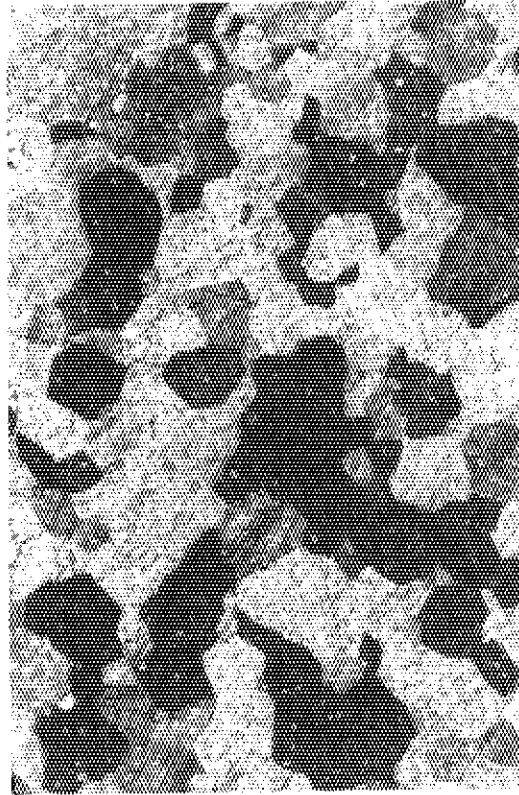


Photo. 3 Microstructure of the pellet sintered for 16 h, x 250
(powder size ; - 325, + 400 mesh, sintered density ; 12.62 g/cm³)

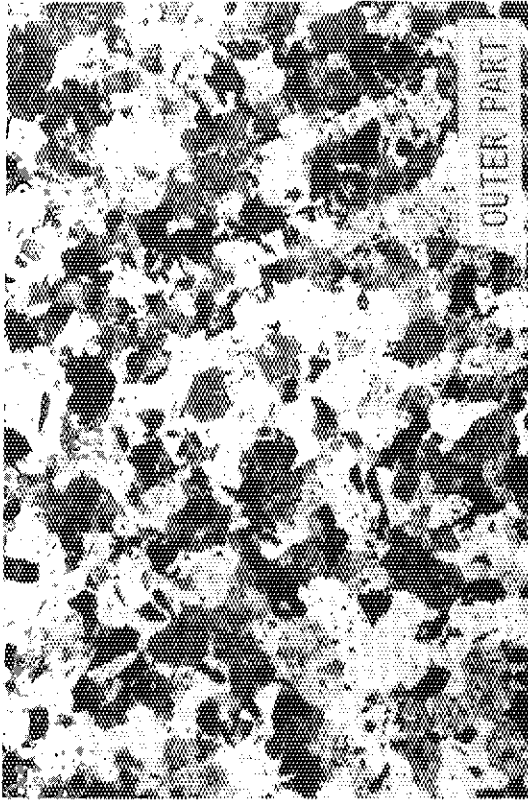


Photo. 4 Microstructure of inner and outer parts of the pellet sintered for 16 h, x 250. (powder size ; - 270, + 325 mesh)

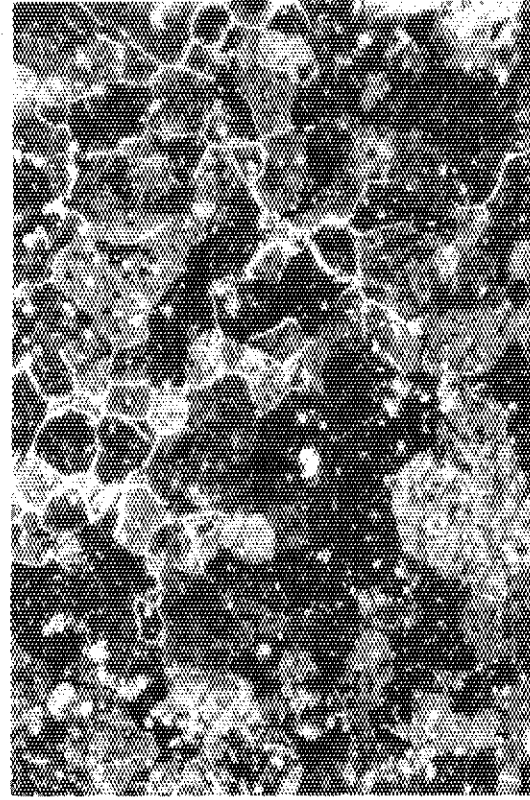
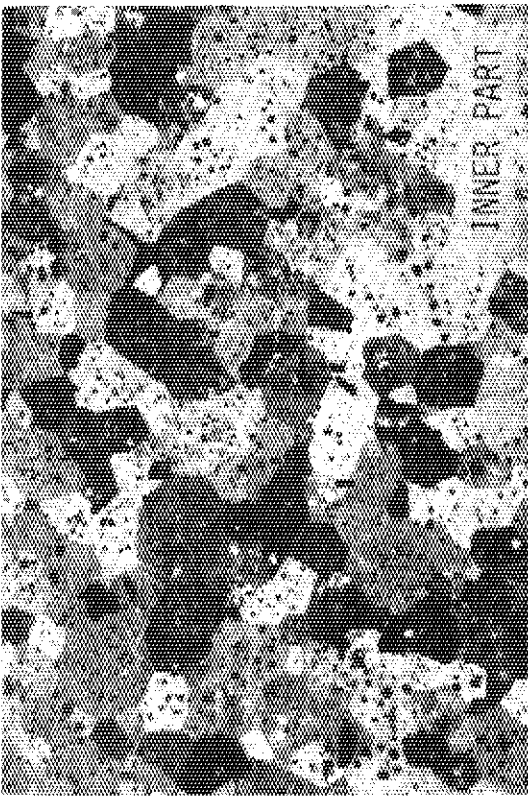
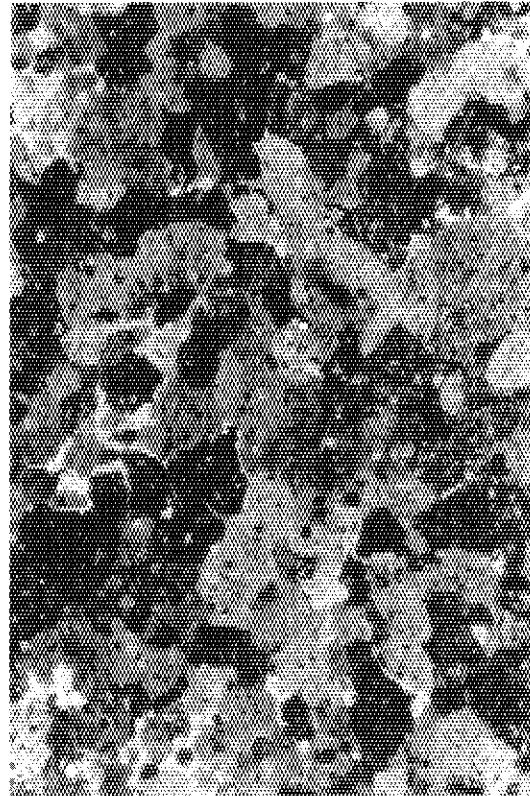


Photo. 5 Microstructure of the near-stoichiometric pellet sintered for 3 h, x 250. White precipitates show sesquicarbide.



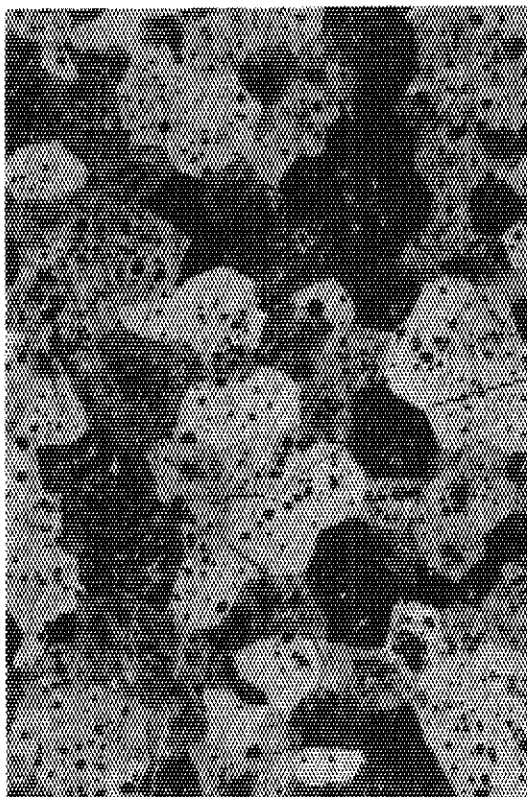


Photo. 6 Microstructure of the near-stoichiometric pellet re-sintered for 9 h, x 250.

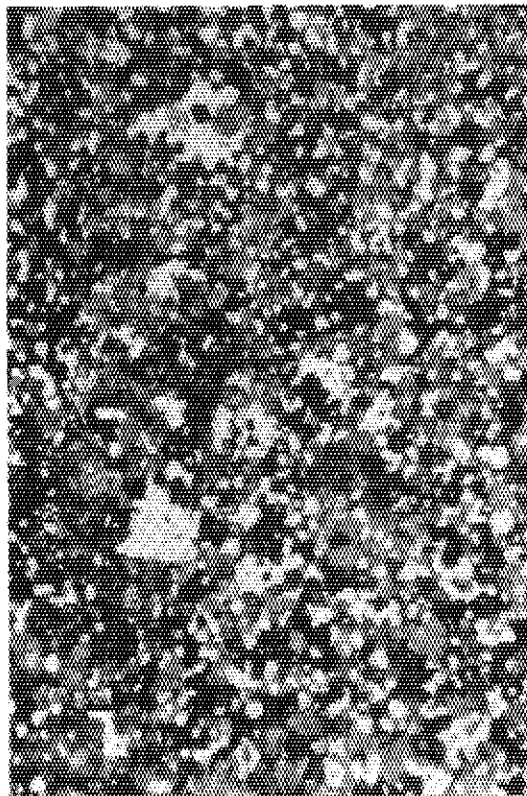


Photo. 7 Microstructure of the hyperstoichiometric pellet sintered for 3 h, x 250.

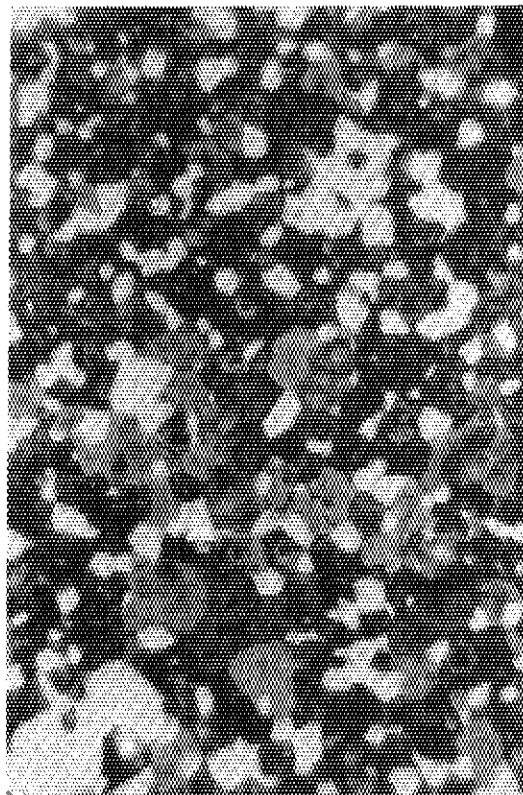


Photo. 8 Microstructure of the hyperstoichiometric pellet re-sintered for 9 h, x 500.