

JAERI-Research  
97-050



内部ゲル化法によるUN微小球の調製

1997年7月

白数淑郎・山岸 滋

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、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。

入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。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。

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷(株)

内部ゲル化法によるUN微小球の調製

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

白数 淑郎・山岸 滋

(1997年6月13日受理)

高温シリコーン油カラム中の内部ゲル化法により得た( $\text{UO}_3 + \text{C}$ )ゲル粒子からUN微小球を調製した。ゲル粒子は洗浄・乾燥後480°C窒素中で仮焼した。その仮焼粒子を1400~1800°Cで2方式の窒素ベース雰囲気で炭素熱還元・窒化した。一方は、前半を窒素中、後半を $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中で、もう一方は最初から $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中で行った。いずれの場合でも、密度は低いものの、酸素、炭素不純物とも500ppm程度の高純度UN微小球が得られた。

Preparation of UN Microspheres by Internal Gelation Process

Yoshiro SHIRASU and Shigeru YAMAGISHI

Department of Chemistry and Fuel Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 13, 1997)

UN microspheres were prepared from  $(\text{UO}_3 + \text{C})$  microspheres internally gelled in a hot silicone oil column. The gel microspheres were calcined at 480°C in nitrogen, after washing and drying. The calcined ones were carbothermically nitrided at 1400-1800°C in a nitrogen-based atmosphere in two ways: one in  $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ , and the other in  $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$  only. In both cases, highly pure UN microspheres around 500 ppm of both oxygen and carbon impurities were obtained, although their densities were still low.

Keywords: Uranium Nitride, Microspheres, Fabrication, Internal Gelation Process, Carbothermic Reduction

## 目 次

1.はじめに .....	1
2.実験 .....	3
2.1 ゲル化原液の調製 .....	3
2.2 ゲル化 .....	3
2.3 洗浄・熟成・乾燥 .....	3
2.4 仮焼 .....	4
2.5 窒化 .....	5
2.6 化学分析 .....	7
2.7 粒子密度評価 .....	7
3.結果と考察 .....	8
3.1 SiC炉を用いての窒化 .....	8
3.2 Wメッシュ炉を用いての窒化 .....	9
3.3 若干の問題についての考察 .....	12
4.まとめ .....	15
謝辞 .....	15
参考文献 .....	16

## Contents

1.Introduction .....	1
2.Experimental .....	3
2.1 Preparation of Gelation Broth .....	3
2.2 Gelation .....	3
2.3 Washing, Aging and Drying .....	3
2.4 Calcination .....	4
2.5 Nitriding .....	5
2.6 Chemical Analysis .....	7
2.7 Evaluation of Microsphere Density .....	7
3.Results and Discussion .....	8
3.1 Nitriding Using a SiC Furnace .....	8
3.2 Nitriding Using a W-mesh Furnace .....	9
3.3 Discussion on Some Aspects .....	12
4.Summary .....	15
Acknowledgments .....	15
References .....	16

# 1. はじめに

窒化物燃料は、重金属密度、融点、熱伝導度の特性に優れており、高速炉燃料として研究されてきた。その燃料の形態としては、ペレット型燃料と「スフェアパック」燃料が研究されている。スフェアパック燃料は、内部ゲル化法で調製した（酸化物+炭素）ゲル粒子から転換した窒化物粒子を使用している。ペレット型燃料でも、通常の粉末成型法の他に、窒化物粒子をプレス・焼結するSGMP法によるものも使用されている。いずれの方法でも、窒化物は酸化物・炭素混合物を窒素含有雰囲気で炭素熱還元して得ている<sup>(1-13)</sup>。純窒素を適用した場合、炭素が残留するので水素を利用して炭素を除去する報告<sup>(4)</sup>。以後、初めから窒素・水素混合ガス中で炭素熱還元／窒化を行う方法（1段階窒化法と略記）も検討<sup>(5-8)</sup>される一方、前半を純窒素中、後半を窒素・水素混合ガス中で行う方法（2段階窒化法と略記）が検討<sup>(9-12)</sup>されてきた。また、水素の役割については、単に遊離炭素を除去するだけでなく、HCNを生成して酸化物の熱還元／窒化にも直接働くことを示唆する研究<sup>(13)</sup>も報告され、1段階窒化法と2段階窒化法のいずれが有利かについて再検討する必要も生じている。

窒化物燃料を実際に使用する場合、窒化物中の酸素・炭素不純物量が重要である。酸素不純物が多いとスエリング量を増大させる。また、炭素不純物が多いと、金属被覆管炭化という両立性問題に加えて、酸溶解時の有機物発生に基づく再処理工程複雑化が問題となる。これらのことから、窒化物燃料の酸素・炭素不純物量は、500 ppm以下であることが望まれており、許容量としてもそれぞれ1000 ppm以下とされている<sup>(1-3)</sup>。

一方、原研では、軽水炉使用により蓄積する長寿命 $\alpha$ 放射体であるNp、Am、Cm等のTRU（マイナーアクチノイド：MA）の消滅処理用のために、2種のMA専焼炉が構想された<sup>(14)</sup>。その一方には、窒化物粒子燃料（TiN被覆）が使用される。この場合の窒化物燃料の不純物レベルの仕様は提示されていない。しかし、窒化物被覆があるので、上と同レベルのものを考えれば十分であろう。

本研究は、将来TRU窒化物粒子を内部ゲル化法により調製することを念頭に、第1段階として高純度UN粒子を内部ゲル化法を利用して調製する目的で開始した。内部ゲル化のためのゲル化原液滴の加熱方法としては、通常の高温シリコンオイル加熱法を採用した。内部ゲル化で得た（ $\text{UO}_3 + \text{C}$ ）ゲル粒子〔注：ウラニル塩とアンモニアの反応で生成する固体の水系での組成は、 $\text{UO}_2(\text{OH})_{2-x}(\text{ONH}_4)_x$ の形<sup>(15)</sup>であるが、簡略化のために、以後 $\text{UO}_3$ ゲルと表記し、炭素を分散させたものを（ $\text{UO}_3 + \text{C}$ ）ゲルと表記する。〕のUNへの転換には、窒素中、ついで窒素・水素混合ガス中で2段階窒化するのが一般的<sup>(10-12)</sup>であるが、高密度UN粒子を得る方法として、まずAr-4%H<sub>2</sub>中で炭素熱還元してUC粒子とした後窒化する方法の報告もある<sup>(12)</sup>。しかし、これをTRU窒化物粒子調製に利用するのは、Am<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の不安定性<sup>(16)</sup>のためと思われる炭素熱還元中のAmの蒸発によるロスが多く<sup>(17)</sup>、問題点が多い。したがって、本研究では、この方法は採用せず、最初から窒素含有雰囲気で窒化する方法により、まず高純度、次いで高密度を目指すことにした。

一方、本研究と並行して行っているマイクロ波加熱内部ゲル化法<sup>(18)</sup>の研究では、冷却不要の

ゲル化原液調製・供給法を開発した<sup>(18)</sup>。この方法で ( $\text{UO}_3 + \text{C}$ ) ゲル粒子を調製するには、ゲル化直前まで原液構成要素を (酸不足型硝酸ウラニル [ADUN] + 炭素) 溶液と (ヘキサメチレンテトラミン [HMTA] + 尿素) 溶液とに二分しておき、ゲル化時に滴下ノズルへの輸送途中のノズル直前で混合する。この場合、全構成要素を混合しておく通常の方法に比べて、炭素微粉濃度の高い溶液が必要となる。高濃度ほど均一分散が困難となるので、炭素/ウラン比のなるべく低い ( $\text{UO}_3 + \text{C}$ ) ゲル粒子から効率よく窒化物に転換できる技術の確立が望まれる。

以上のことから、本研究は、不純物酸素・炭素レベルについては、当面 1000 ppm 以下、最終的には 500 ppm 以下を目指として、一般的な 2 段階窒化法 ( $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ ) により開始した。次いで、 $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$  中 1 段階窒化法の適用を検討した。

## 2. 実験

### 2. 1 ゲル化原液の調製

内部ゲル化用原液は、Table 1に示す4種の溶液等を混合して調製した。①の酸不足型硝酸ウラニル（ADUN）溶液は、水蒸気脱硝法<sup>(20)</sup>により調製したNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Uモル比が1.55でU濃度が3mol/lのものを用いた。②の炭素微粉（カーボンブラック）は、ASTMグレード”N 3 26”<sup>(21)</sup>を使用した。2プロパノール（イソプロピルアルコール、IPA）は、炭素をよく分散させる目的で使用した。IPA添加量を制御するため、あらかじめ2.5%の水溶液としておいたものを用いた。ヘキサメチレンテトラミン（HMTA）と尿素は、それぞれの濃度が3mol/lの混合溶液を、前もって調製・冷却保存しておいたものを使用した。混合後のゲル化原液のU濃度は1.1mol/l、HMTA・尿素/Uモル比は1.5である。

調製手順を以下に記す。まず、常温において、①のADUN溶液に、②の炭素微粉と③のIPA水溶液の半分量を添加した。振動子を直接液に浸す型の超音波振動器で、十分炭素を分散させた後、振動子に付着した炭素微粉を残りのIPA水溶液で洗浄し、容器内に回収した。この混合液の入った容器ごと、別の超音波洗浄器内であらかじめ約0°Cに冷却しておいた冷媒中に浸し、約2°Cに冷却した。その後、④のHMTA・尿素混合溶液を加え、攪拌器と超音波洗浄器を併用して炭素分散状態を維持した。

### 2. 2 ゲル化

ゲル化には、概要をFig. 1に示すような、高さ約1m、温度75~80°Cのシリコンオイルカラムを使用した。このカラム上部に位置する滴下ノズルに、原液をチューブポンプで送り、滴下した。滴下までの原液の経路は、すべて約0°Cの冷媒で冷却した。オイルは、ポンプにより加熱器を通してカラム上部に供給し、カラム内部を下方に向けて流した。カラム底部から細くした流路内の流れにのせてゲル粒子をゲル粒子受器に移動し回収した。

### 2. 3 洗浄・熟成・乾燥

ゲル粒子は、まず、ヘキサンでオイルを洗浄し、次いで、希アンモニア水で洗浄した。その後、直径200mmのふるい上に移し、大気中で風乾し、130°Cの乾燥器中で2h乾燥した。乾燥前と乾燥後のゲル粒子の外観写真をFig. 2に示す〔図には、本報告中最高密度を得たUN粒子の写真(d)と、その前段階のゲル(a)、乾燥後(b)、仮焼後(c)の写真を等倍率で比較して示す〕。乾燥後亀裂のある粒子もある程度存在するが、洗浄・熟成・乾燥条件は別に検討することにし、亀裂のある粒子を除外して、以後の熱処理工程条件の検討に使用した。

## 2. 4 仮焼

初期においては、仮焼と窒化を分離せずに、乾燥粒子をそのままMoポートに入れて窒化まで連続して行う方法も検討した。しかし、ポートの表面が劣化したので、仮焼を別に行うこととした。

### (1) 装置

仮焼は、次節で詳述するSiC炉を用い、乾燥粒子をアルミナポートに入れて窒素気流中で行った。窒素ガスは、高純度のものを酸素除去カラム（性能：酸素<0.002 ppm）、および水分除去カラム（性能：水分<0.5 ppm）を通して更に精製したもの用いた。炉の下流には、COガスマニタ（島津製作所製、赤外線式濃度測定装置URA-106型）を配置し、生成ガスの放出状態を連続記録するようにした。

ただし、このCOガスマニタは、試料セル内のガスを透過した赤外光をCO吸収帯に合せた光学フィルタ（最大透過波長：4.7 μm、半値幅：0.17 μm）を通して検出器（器内に封入したCOガスが赤外線を吸収したエネルギーを圧力変化として検出する型）に送るものである。この光学特性は、後述の窒化の際に用いるN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>がCあるいはU(N, C)と反応して生成するHCN（吸収波長：4.77 μm）にも大きく感ずるものである。そのため、HCNモニタの役割をも果たすことになる。

### (2) 条件

昇温速度は120K/h、仮焼温度は480°C(2h保持)とした。この昇温速度は、TGAを用いた予備実験の結果、UO<sub>3</sub>→U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>の変化に対応する重量変化速度の急激な約500°C以下の昇温を高速度(300K/h)で行うと粒子に亀裂が入りやすいことが分ったことから採用した。また、仮焼温度は、前記COガスマニタで記録される放出ピークの谷間温度から決めた。

乾燥粒子を加熱するとモニタに記録されるピークは、①290~330、②380~400、③560~570°Cの3箇所に現れた。①は脱水反応に関わる何等かの反応（例えばC+H<sub>2</sub>O→CO+H<sub>2</sub>）により放出されるものと想像される。②③は、TGA予備実験で観察されたCによるUO<sub>3</sub>→U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>→UO<sub>2</sub>への2段の還元反応と同じ温度であることから、その反応で主として生成するCO<sub>2</sub>の他に一部生成するCOによるものと考えられた。粒子を(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+C)の段階までの仮焼で止めるため、②③のピークの谷間(480°C)を仮焼温度に選択した。（初期においては、(UO<sub>2</sub>+C)の段階まで仮焼するため、550°Cで2h加熱した。）

### (3) 仮焼粒子組成

乾燥粒子中に必ず存在するアンモニアおよび水分、あるいは残留可能性のある硝酸アンモニウム、有機物でも、480°Cまで加熱すれば分解・除去されると考えられるので、仮焼粒子は、(ウラン酸化物+炭素)で構成されていると考えられる。本報告で使用した4種の仮焼粒子を、2.6節に示す方法で分析した組成をTable 2にまとめた。

表から分るように、粒子によってはO/U比がU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>より大きいが、仮焼後に大気中に取り出

すことにより酸化された結果である。このことは、次の実験で確認した。すなわち、大気中に取り出した仮焼粒子を同一条件で加熱すると前記の第2のCO放出ピーク ( $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ に対応) が現れるのに対して、仮焼後大気中に取り出さずに再加熱した場合には、その第2ピークが現れなかった。

## 2. 5 窒化

### (1) 装置

窒化には、仮焼にも用いたSiC炉とWメッシュ炉の二つを用いた。窒素、窒素-水素 ( $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ ) 、アルゴン-水素 ( $\text{Ar} - 4\% \text{H}_2$ ) 、アルゴン等の反応(雰囲気)ガスは、前節で述べた酸素・水分除去カラムを通して上記反応炉に供給した。反応炉の下流には前節と同様にCOガスマニタを配置した。ガス流速は、SiC炉の場合は  $200 \text{ ml/min}$  、Wメッシュ炉の場合は  $50 \text{ ml/min}$  とした。1回の処理に用いる粒子数は55粒を標準とした。試料容器(ポートまたはるつぼ)内でほとんど重ならないようにした。

これら二つの反応炉には、次のように、一長一短ある。加熱可能温度については、SiC炉が常用温度  $1400^\circ\text{C}$  (無理しても  $1500^\circ\text{C}$  が限度) であるのに対してWメッシュ炉は  $1800^\circ\text{C}$  の加熱も可能である。反応ガス供給・生成ガス除去の効率については、以下に比較するように、SiC炉が高いが、Wメッシュ炉は劣る。

#### a) SiC炉

螺管型SiC発熱体の中にアルミナ炉心管を水平に挿入したものである。使用した炉心管は内径  $30 \text{ mm}$  、長さ  $1000 \text{ mm}$  である。この中央に板厚  $0.3 \text{ mm}$  のMo板を折曲げて作成した外ポート(長さ  $80 \text{ mm}$  、幅  $19 \text{ mm}$  、深さ  $14 \text{ mm}$ )の中に内ポート(長さ  $35 \text{ mm}$  、幅  $17 \text{ mm}$  、深さ  $10 \text{ mm}$ )を置き、その中で粒子を加熱した。初期の実験(Table 3)で標準より多くの粒子を処理した場合でも、粒子が重ならない程度にした。雰囲気ガス流速は、 $200 \text{ ml/min}$  である。

#### b) Wメッシュ炉

この炉の基本形は軸を鉛直方向にとった円筒(内径  $267 \text{ mm}$ )で、側面に排気系への接続、W電極の取出し、制御用熱電対の取出しのための円筒状の口が付加されたものである。その内容積は約  $25 \text{ l}$  である。

この炉体のガスの流れに関する部分を単純化した図をFig. 3に示す。図の最外部は水冷されており、その内部に反射板群が配置されている。反射板群は図に示すように、側面、上下面とも各8枚の薄い金属板で構成され、各反射板はルーズに組み合わせたものであるので、隙間を気体が自由に通り得る構造になっている。反射板群の内部に、試料を入れたWるつぼ(内径  $12 \text{ mm}$  、深さ  $29 \text{ mm}$  、肉厚  $1 \text{ mm}$ )をセットするための試料ホルダ(外径  $20 \text{ mm}$  、内径  $18 \text{ mm}$  、深さ  $34 \text{ mm}$ )を下部の支持棒に固定してを挿入する。反射板群の上部には、測温のため内径  $10 \text{ mm}$  の穴がある。Wメッシュ発熱体は、図示していないが、反射板群の内側で試料ホルダを囲む

ように配置されている。図の反射板群の側面の両側に示す白抜き部分の穴（内径3.4、および7.0mm）は、電極取り出し口である。また、その穴の上部の側面の反射板には、電極挿入のため幅1.6mmの溝が切ってある。

ガスは、主として、図の実線の矢印に沿って流れるが一部は、点線矢印に示すように反射板の隙間を流れる。点線矢印の流れを無視すれば、ガスは反射板群の内側と外側とに分岐して流れる。反射板群の内側を流れる割合は、下部の開口部の断面積比に比例するとすれば、87%（435m<sup>1</sup>/min）である。（しかし、実際には、内側は外側より高温でガス密度が低ので、対流による逆流成分が存在するはずである。そのため、温度差のない場合に比べて内側を流れる割合はより小さいと考えられる。）

### c) 反応ガス供給・生成ガス除去の効率の比較

この効率の指標として、①換気頻度、②試料容器上面開口部でのガス流の線速度、③試料容器上面の開口部面積／深さの比、の3つを比較してみると、いずれの点でも、Wメッシュ炉の効率が悪いといえる。

#### ①換気頻度

この計算には換気される部屋の大きさとして、SiC炉では外ポートの納っている炉心管内部全体（30φ×80mm）、Wメッシュ炉では反射板群内部の（試料ホルダ及び支持棒を除く）空洞を探ると、それぞれ、56.5、663m<sup>1</sup>と計算される。これより、換気頻度は、

$$\text{SiC炉} : \geq 3.5 \text{回/min},$$

$$\text{Wメッシュ炉} : \leq 0.65 \text{回/min}$$

と概算できる。

#### ②試料容器上面開口部でのガス流の線速度

SiC炉では、最小値として、ポートのない炉心管空洞部分について計算した。また、Wメッシュ炉では試料ホルダの上面での水平方向の線速度を計算すべきであるが、最大値として試料ホルダ外側を下方に流れる線速度を計算した。

$$\text{SiC炉} : \geq 28 \text{ cm/min},$$

$$\text{Wメッシュ炉} : \leq 12 \text{ cm/min}$$

#### ③試料容器上面の開口部面積／深さの比

SiC炉では、内ポートについて計算した。Wメッシュ炉では、開口部面積として試料ホルダの値を用いて計算した。

$$\text{SiC炉} : 5.95 \text{ cm},$$

$$\text{Wメッシュ炉} : 0.77 \text{ cm}$$

## (2) 加熱条件

仮焼粒子は、窒素あるいはN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>気流中で、120K/hの速度で550°Cまで昇温し2h保持後、300K/hで1400~1800°Cに加熱し、窒化した。窒化後、雰囲気をAr-4%H<sub>2</sub>に変えて1h同一温度に保持した後冷却することにより、U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>相生成を防止した。冷却は、炉内で300K/h（設定）またはそれ以下の速度で行った。なお、初期の実験（Table 3参照）

では、Ar-4%H<sub>2</sub>の代わりにアルゴンを用いた。また、Wメッシュ炉の場合、300°C以下では昇温速度の制御が困難だったので、0.1~0.2 hで300°Cまで昇温後1 h保持し、以下同様に昇温した。冷却前のアルゴン系雰囲気への切換えに限らず、途中でガスを変えた直後は、所定の流速の200 ml/min (SiC炉の場合) または500 ml/min (Wメッシュ炉の場合) の約2倍の速度で1 h流すようにした。

## 2. 6 化学分析

仮焼粒子、窒化粒子の組成は、U、N、C、及びOで構成されていると近似し、酸素・窒素・炭素を分析し、残りをUであるとした。

酸素・窒素成分の分析には、HORIBA製のEMGA-550型酸素・窒素分析装置を用いた。分析試料は、He気流中黒鉛るつぼ内で抽出剤(Ni, Sn)と共に2350°Cに30 s加熱し、酸素はCO、窒素はN<sub>2</sub>として、それぞれ赤外線検出器、および熱伝導度検出器で同時分析した。試料は1回に、仮焼粒子の場合は1粒、窒化粒子の場合には10粒を使用し、それぞれ3回分析した。

炭素成分分析には、HORIBA製のEMIA-110型炭素分析装置を用いた。試料は、酸素気流中アルミナポート内で抽出剤(Sn)と共に1250°Cで燃焼し、赤外線吸収法で分析した。試料は1回に、仮焼粒子の場合は3粒、窒化粒子の場合には5粒を使用し、各3回分析した。

Tables 2~6では、成分分析値の誤差として標準偏差を示している。また、これらから計算した値にもそれを基にした誤差を示している。

## 2. 7 粒子密度評価

本研究では、高純度UN粒子調製条件の検討を第一目的としてきたので、1回の処理量が少なく、精密な密度測定に供し得る粒子がない。そこで、10粒子の重量と13倍写真上で測定した直径から評価した体積から密度を評価した。写真上での直径は14 mm前後である。直径の測定誤差として0.3 mmを見積もると、体積評価誤差は約6%となる。これは40~50%TDの密度の誤差としては±3%TDに相当する。しかし、写真的ピント合せ誤差、粒子が完全球形でないことを考慮すると、その倍(±6%TD)ぐらいの誤差があると思われる。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 SiC炉を用いての窒化

##### (1) 1400°Cでの窒化

初期の実験結果をTable 3に示す。この場合のみ2.4、および2.5で述べたのと異なった条件で処理している。すなわち、550°C仮焼粒子を用い、昇温時の550°C保持をせず、冷却をアルゴン中で行った。Exp.S1では、窒素気流中で1400°C-11h加熱した。S2では、これと同様の加熱後に、継続してN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>気流中で3h加熱した。

窒素中1400°C-11h加熱では、酸素、炭素とも多量に残存し、特に炭素の約半分は、未反応の状態で残ることが分る。しかし、N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中で3h加熱を継続すると、炭素、酸素とも減少し窒化が進んだことが分る。特に、炭素量は100 ppm程度まで激減し、最終目標の500 ppmをもクリアした。

##### (2) 1500°Cでの窒化

前項の1400°C実験の結果、酸素、炭素不純物とも目標レベルまで低減するには、温度を上げて窒化した後N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>雰囲気で加熱して残存炭素を除去するのが有効と判断した。しかし、アルミナ炉心管を水素雰囲気でより高温で使用するのは不適当であるので、N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>導入は140°Cで行う方法で実験した。この場合、N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中1400°C加熱時間が3hではCOまたはHCNの放出量が高く安定しないので、9hまで延長した。その結果がTable 4である。

初期C/U=2.75のものをスケジュールどおりに加熱した場合(S3)には、酸素(1030 ppm)では当面目標をほぼクリアし、炭素(100 ppm)では最終目標をも達成した。また、SiC発熱体の劣化のため1500°Cまでの昇温に3.9h余計の時間を要した場合(S4)には、酸素レベルはさらに低く(660 ppm)なり、当面目標を達成した。炭素もさらに少なく(30 ppm)なった。これより、さらにゆっくりと昇温すれば、酸素濃度も最終目標をクリアすることが可能と考えられる。しかし、粒子密度は低く、初期C/U=2.75では、40~44%TDであった。S4の試料の破面のSEM写真をFig. 4に示す。この試料のKr吸着BET表面積は1894 cm<sup>2</sup>/g(等価球直径: 2.21 μm)であった。

初期C/U=3.00のものをS3またはS4と同時処理した結果(S5, S6)は、酸素、炭素ともC/U=2.75のものに比べて若干多く残ってはいるが、ほぼ同じ不純物レベルの粒子が得られた。また、1500°Cまでの昇温に3.9h余計の時間を要した場合(S6)に酸素、炭素共残留量が少なくなることもC/U=2.75の場合と同様であった。初期炭素導入量が多くても230~70 ppmまで低減できたことは、この処理方法が炭素残留量低減に有効であると結論できる。また、初期炭素導入量をC/U=2.75より高くすることは不要といえる。

##### (3) 窒化粒子の大気中放置による酸化

このような低密度の粒子は、炉から取り出し後に空気中の酸素あるいは水分と反応することが

予想された。そこで、ゲル No. 29 ( $C/U = 2.75$ ) の乾燥粒子を、Table 4 の実験と同じ条件で窒化した粒子を取り出した後、空気中に放置し、時間をおいて酸素・窒素分析(10粒使用、各1回)を行った。その結果をFig. 5に示す。酸素量は、空気中取り出し直後は700 ppmであったものが約100 hにわたって約1700 ppmまで増大し、窒素量も減少することが分る。この結果を踏まえて、本報告の中の酸素・窒素分析は試料を取り出した直後に行った。炭素については、取り出した試料を直ちにデシケータに保管し、翌日分析した。

### 3. 2 Wメッシュ炉を用いての窒化

前節で述べたように、SiC炉を用いて目標不純物レベルの高純度UN粒子を得ても、密度が低いと調製後に酸化が進み不純物量が増大する。これを改善するには、より高い温度で焼結を進ませることが不可欠であろう。そこで、2.5(1)で比較したように、反応ガス供給・反応生成ガス除去効率が劣るけれども高い温度を提供できるWメッシュ炉を利用して窒化を試みた。ここでは、加熱温度の影響のほか、加熱雰囲気の影響について調べた。すなわち、窒化反応の初期を窒素中で行い後半を $N_2-8\%H_2$ 中で行う場合(Table 5参照)と、全窒化反応を $N_2-8\%H_2$ 中で行う場合(Table 6参照)を比較検討した。また、前者の場合では、ウランを $UO_2$ に還元する550℃までは $N_2-8\%H_2$ を用いる場合についても検討した。また、低温(1500℃以下)で加熱・窒化後に高温(1700℃)にして高密度化を目指した検討も行った(W7、W12～W14参照)。

#### (1) $N_2$ 中で初期窒化を行う2段階窒化法の場合

室温から1500～1800℃まで昇温しその温度で11 h保持するまで窒素中で加熱し、続いて $N_2-8\%H_2$ 中で同温度に9 h加熱した結果を、Table 5のW2～W5に示す。W1は、W4の窒素中加熱後の状態を知るために、後半の $N_2-8\%H_2$ 中加熱を省略したものである。また、W6は、W4との比較の目的で、550℃までの $UO_2$ への還元までを $N_2-8\%H_2$ 中で行い、Cを浪費しないで後の窒化により多く残しておく効果を知るために行った。W7は、W2と同様の処理の後で1700℃加熱を追加したものである。これらには、すべて、同じバッチ(G29:  $C/U = 2.75$ )の仮焼粒子を使用した。

全て(W1～W7)の場合、最初に1500℃以上の温度で窒素中11 h加熱しているが、これにより酸素は当面目標(1000 ppm)をクリアし、一部は最終目標(500 ppm)をもクリアした。炭素については、1700℃でも窒素中11 h加熱のみでは残留量が多い(W1: 3070 ppm)が、1400℃(S1)の場合と異なり、ほとんどがU(N, C)の形で残り遊離炭素としては残っていないことが分る。後半に $N_2-8\%H_2$ 中9 h加熱を継続すると、炭素量は1500～1800℃のいずれでも当面目標(1000 ppm)をクリアしている。しかし、1500℃加熱(W2)のものをSiC炉の場合(S3)と比較すると、炭素残留量は約1桁多い。この差異については、後で考察する。

温度依存性に着目してW2～W5を比較すると、高温ほど酸素残留量が少なく炭素熱還元がよく進んでいることが明らかである。しかし、炭素は、1600℃が最少でそれ以上の高温では増加する傾向が観られる。また、1600℃(W3)の場合、炭素分析誤差が他のものより大きいとはい

え、他の場合と異なって、炭素はU(N, C)でなく遊離炭素の形で残っていると解析された。これは、他に比べて酸素量が同程度で、かつ窒素量が大きいことから導かれている。中間温度で炭素存在形が異なるのは、奇妙であるので、大きい誤差を与えた基の分析データをチェックすると1000, 300, 300 ppmである。この1000 ppmを示した5粒の粒子の中に最初から大きな炭素粒子がたまたま混入していて、その一部が未反応で残ったとも想像される。いずれにしろ、U(N, C) → UNの転換率が最高であることは事実と推定される。純度目標との関連では、1600°Cの場合、酸素・炭素とも最終目標に近いレベル(520~530 ppm)の高純度UN粒子(密度: 43% TD)が得られた。1700および1800°Cでは、密度(47~48% TD)と組成がほとんど同じものが得られ、残留炭素量は大きいが、酸素は少なく最終目標を達成した。W3~W5の試料の破面のSEM写真をFig. 4に示す。1700°C(W4)と1800°C(W5)の結晶粒径はほとんど同じであるが、1600°C(W3)の結晶粒は、それらに比べて小さい。高温(W4, W5)で炭素残留量が多い原因としては、①窒素雰囲気・過剰炭素存在下で平衡のU(N, C)固溶体中のUCの割合は高温ほど高い<sup>(22)</sup>ために、窒素雰囲気加熱中の炭素量が多い状態で結晶粒が大きくなつた、あるいは、②結晶粒が大きくなつた状態での後半のN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>との反応段階において、粒内への反応ガス供給・粒外への反応生成ガス排出が抑えられたことが考えられる。

W6とW4を比較すると、残留酸素量はほぼ同レベルであるが、UO<sub>2</sub>への還元に水素を利用した(W6)場合に残留炭素量が多く、また、密度が明らかに低い。これは、窒化反応に供する実効炭素量を多くした結果、遊離炭素が遅い段階まで存在したためと考えられる。また、U(N, C)中のCの割合が高い状態で後半のN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中加熱を迎えた結果、最終的な残留量も多くなつたと推察される。このことは、UO<sub>2</sub>への還元に水素を利用して、初期炭素導入量をその分少なくすれば、炭素残留量をW4程度に下げられることを示しているといえる。

W7の実験は、次の目的で行った。前述のW2とS3において残留炭素量がS3の方が約1桁も少ない原因の一つに後半のN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中加熱温度を低く(1400°C)したことが考えられた。そこで、S3と同じ履歴を経た後に、さらにN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中1700°C加熱を追加すれば炭素がS3と同様に少なくて、かつ、焼結が進んで密度も高いものが得られると予想して行った。しかし、酸素は若干減少したもの、期待した密度増加も観られず、残留炭素量は予想に反してW2と比べてもはるかに多くなつた。この理由については、後で考察する。

## (2) N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中で初期から窒化を行う1段階窒化法の場合

前項のUO<sub>2</sub>への還元段階で水素を利用すれば炭素導入量を下げられる可能性があるという結果を受けて、高温での窒化も初めからN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中で行った結果をTable 6に示す。W8~11では、加熱時間を、Table 5のW2~W6の場合の総加熱時間(11 h + 9 h)と同じ20 hに揃え、温度を1500または1700°Cにした。W8とW9を比較すると、高温ほど残留酸素量は小さく炭素量が大きいのは、Table 5のW2~W5の傾向と同じである。すなわち、高温は、炭素熱還元(酸素減少)には有利であること、また、N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>によるU(N, C) → UNへの転換(炭素減少)には不利であることは同様である。

1500°CのW8をTable 5のW2と比較すると酸素は同程度であるが炭素が少なく、W8の方が

( $\text{UO}_2$  の炭素熱還元／窒化に利用できる) 実効炭素導入量が多いにもかかわらず、炭素除去(窒化)がよく進んだことをが分る。一方、1700°CのW9をW4と比較すると、酸素・炭素とも同程度でこの方法の優位性が認められないようであるが、実効炭素導入量が多いためである。実効炭素導入量の同じW6と比較すると残留炭素は少ないので、初めから $\text{N}_2-8\%\text{H}_2$ 中で加熱するこの方法の優位性が認められる。

W10とW11は初期C/U=2.50のもので、炭素導入量の効果をW9と比較するために1700°Cで行ったものである。(W11では通常の保持温度550°Cの代わりに650°Cとして、保持温度の比較を試みたが結果は大差なかった。) 前項(1)の結果からは、炭素導入量が少ないと、反応物質(C)が少ないために酸素は多く残るかもしれないが残留炭素は少なくなると予想された。結果は、酸素は予想どおり多かったが、炭素は予想とは逆に多かった。しかし、密度について観ると、炭素導入量が少ないこの2例では、本報告の中では最高の52~54%TDを示した。このことは、反応途中で遊離炭素が早い段階でなくなるので粒成長・焼結がより進み、その結果、 $\text{N}_2-8\%\text{H}_2$ とU(N,C)中のCとの反応が抑えられ、UN化が遅れたものと推定される。(組織観察と炭素導入量を少なくした低温での実験例を追加すれば、さらに明確になると考えられる。) したがって、高密度を目指すには、炭素導入量の少ない試料を初めから $\text{N}_2-8\%\text{H}_2$ 中で加熱し、粒成長の進みにくい低温で $\text{N}_2-8\%\text{H}_2$ 中で十分窒化した後、高温で焼結する方向を追究すればよいと推論される。

W12、W13は、低温(1500°C)で高純度UN粒子にした後、高温(1700°C)にすることにより焼結を進ませ密度を高くするのを目的とした。両者は、雰囲気・加熱条件とも共通であるが、W13では550°Cから昇温し1500°Cで20h保持する間のガス流速を2.4倍に上げている。(高流速期間を限定したのは、ポンベ容量不足のためである。) これは、2.5節で記したようにWメッシュ炉でのガス供給・排出条件がSiC炉に比べて劣るので、ガス流速の効果を調べる目的で実施したものである。まず両者を比較すると組成はほとんど一致しており、前半の1500°C加熱までをこの程度に流速変化させても影響がないことが明かである。全過程で高流速にしないと真の流速効果は分らない。

次に、W12、W13とW8とを比較すると、高温処理の追加により、期待どおり密度は43→48%TDへと増大したことが分る。また、酸素量も530→360 ppmへと減少し最終目標をクリアしている。しかし、炭素量は逆に470→1670 ppmへと増加している。この原因はW7の場合と同じと考えられる。

この原因追究のために、W14の実験を行った。W7、W12、W13の場合に1500°C加熱終了後に温度を1700°Cに上げての追加加熱をしたところ、それぞれの追加加熱をしない場合(S3、W8)に比べて、反って炭素量が増加したが、現象としては、

- ①追加加熱中に実際に炭素が増加する、
- ②追加加熱をしない場合の冷却前処理(ガスをAr-4%H<sub>2</sub>に変えて同温度で1h加熱)の間にさらに炭素が減少する、

の二つのどちらかである。後者のチェックのために、追加加熱なしの場合(W8)と同じ条件で窒化後に同じ冷却前処理(同温度でAr-4%H<sub>2</sub>中1h加熱)をし、その後でAr-4%H<sub>2</sub>中で1700°C加熱を行った。なお、ゲル化バッチG29の粒子を使いきってしまったので、この実験には、そ

れに近い、G36（初期C/U=2.70）の粒子を用いた。その結果、炭素残留量はさらに増大（8200 ppm）し、窒素量も明らかに減少したが、酸素量はほとんど変らなかった。これより、追加加熱により炭素が増加することが明かとなった。この炭素の由来については、後で考察する。

### 3.3 若干の問題についての考察

#### (1) 加熱炉による炭素残留量の差について

初期C/U=2.75の粒子をSiC炉で窒素中1500°C加熱後、N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中1400°C加熱した試料（S3、S4）中の残留炭素量はいずれも100 ppm以下である。それに対して、Wメッシュ炉ではほぼ同様（後半のN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中加熱は1500°C）の処理をした場合（W2）の炭素残留量は、約1桁多い830 ppmである。後半の温度が異なるのでその影響も考えられるが、仮に結晶粒径が同じであるとすれば、後半の加熱を高温でした方（W2）が反応は進み、炭素量は少なくなると考えられる。W2の組織観察が未了のため、直接検討できないが、加熱時間の同じS3とW2の密度は同じ（40%TD）であるので、両者の結晶粒径も同程度と推測される。反応がよく進むと想像されるW2の方が炭素残留量が1桁近く多いのは、加熱炉の特性によると推定される。

2.5で両炉の反応ガス供給・生成ガス除去効率を比較して示したように、Wメッシュ炉はSiC炉に比べて圧倒的にこの効率が劣っている。SiC炉の場合のポートの開口部面積/深さ比が比較的大きいので、試料粒子の表面のガスは多少なりともバージされると考えられるのに対し、Wメッシュ炉では同比が小さく、るつぼの底にある粒子表面のガスの入れ替えは完全に拡散のみに依存していると考えられる。この窒化反応にはバッチサイズ、ガス流速（換言すれば、反応ガス供給・生成ガス除去効率）が大きく影響する<sup>(10, 11)</sup>ので、反応ガス供給・生成ガス除去効率の著しく劣るWメッシュ炉の場合の反応がSiC炉に比べて遅れることは十分想像されることである。

また、2.5の比較では考慮していないが、SiC炉を実際に炭素熱還元/窒化に使用した後のアルミナ反応管内部の観察では、試料の下流側のみならず上流側にも炭素の沈着が観られた。この炭素は、炭素熱還元反応で生成したCOが(C+CO<sub>2</sub>)へ解離した結果である。上流への沈着は、ガスの逆流があることを示す。Wメッシュ炉においては、ガスの流れは上から下に向うが、熱対流のため上方への逆流率はさらに増えると予想される。この逆流を考慮すると、Wメッシュ炉の生成ガス除去効率はさらに悪いと考えるべきであろう。

SiC炉に比べてWメッシュ炉の場合の炭素残留量が多い原因是、反応ガス供給・生成ガス除去効率が劣ることであろう。

#### (2) 高温追加加熱による炭素增加現象について

W14の実験の結果、W7、W12、W13において期待とは逆に炭素残留量が多かったのは、N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中1700°Cでの高温追加加熱によって実際に試料中の炭素が増加し窒素が減少したことが確認できた。その増加した炭素の起源としては、

①装置に供給したガス中の不純物炭素化合物、

②前述の炉内沈着炭素と供給ガスとの反応生成ガス（メタン等）の二つが考えられる。N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>中の不純物によるならば、W4、W9でもその影響があるはずであるが、炭素量はW7、W12、W13より少ないので①は否定できる。結局、②に原因を求めるほかない。

その場合、炭素が沈着していた低温部の追加加熱時の温度上昇に伴い、N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>、または、Ar-4%H<sub>2</sub>中の水素が式(1)のように沈着炭素をメタン等にガス化して試料部に運ぶ。そこで、すでに大部分窒化していた試料U(N, C)中の一部のUNを式(2)のようにUCへと再炭化すると考えるほかない。



Naoumidis et al.<sup>(22)</sup>によれば、過剰炭素と窒素ガスとの共存・平衡状態のU(N, C) 固溶体中のUCの割合は高温ほど高く、窒素圧が低いほど高い。したがって、何等かの（式(1)のような）形で試料に炭素を供給できる条件下では、（追加加熱時のように）高温にすると炭素量は増加する可能性があると考えられる。また、（Ar-4%H<sub>2</sub>中追加加熱したW14のように）窒素圧が低いほどその増加量が大きくなることも考えられる。これらのことと、高温追加加熱した場合に炭素量が増加し、窒素を含まないAr-4%H<sub>2</sub>(W14)の方がN<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>(W12)より再炭化量が多かった実験事実とは矛盾しない。

ここで、W12、W14の場合について、1700°C追加加熱前の状態をW8と同じ(C/UNモル比=0.010)と仮定して、最初に仮焼粒子として導入した炭素量に対する再炭化量の割合を計算した結果は、W12では1%、W14では6%である。この値はやや大きすぎるようにも思えるが、ガスの置換効率が悪いというWメッシュ炉の特性を考えると否定はできない。

いずれにしろ、水素を含まない雰囲気で高温追加加熱を行うならば、炭素增加は起こらないと考えられる。

### (3) 高純度・高密度UN粒子の調製条件について

#### (a) 乾燥までの条件

本研究は、初めに述べたように、乾燥までの工程の最適化を後回しにして窒化工程の検討を優先して進めてきた。しかし、乾燥までの工程は、健全粒子の収率のみならず最終製品の密度にも大きく影響するはずである。一般に、風乾のような不均一乾燥は、均一乾燥に比べて密度の低下をもたらす<sup>(23)</sup>。均一乾燥のためには、加湿雰囲気での加熱乾燥が望ましく、そのためにはゲル粒子を熟成して粒子内の結晶粒径を大きくする必要がある。

内部ゲル化粒子の熟成は、加熱アンモニア水中で行うのが一般的である。最近、炭素フリーのUO<sub>3</sub>ゲル粒子の場合、希アンモニア水中で短時間加熱熟成後に微酸性溶液中で加熱熟成するのが効果的であることが確認されている<sup>(24)</sup>。一方、内部ゲル化粒子自体のpHは酸性側<sup>(25)</sup>である。これらのことと、ゲル化後そのままオイル中で一定時間加熱することで必要な熟成が可能とも考えられるので、検討の価値があろう。

#### (b) 仮焼条件と初期炭素導入量

内部ゲル化法でUN粒子を調製する場合、最終段階の炭素熱還元／窒化反応に必要なのは(UO<sub>2</sub>+C)粒子である。本研究では、当初、ウランをUO<sub>2</sub>まで還元するのにも添加炭素を利用

する前提で初期炭素導入量を選択した。しかし、Table 6にまとめた実験のように、その還元に水素を利用する場合には、その分だけ炭素量を少なくして等価である。一方、密度を高くするには、ゲル粒子の中に（途中でガス化するような）余計な成分を混入させるのは好ましくない。この点から、初期炭素導入量はできる限り少ない方がよい。また、初めに述べたように、新しいゲル化原液調製法（冷却不要・ゲル化直前混合方式）<sup>(19, 24)</sup>の適用においても、炭素導入量はできるだけ少ないと望ましい。

以上を考慮すれば、仮焼を行うとしてもウランを還元せず ( $\text{UO}_3 + \text{C}$ ) の状態に止めておき、その粒子を  $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$  で ( $\text{UO}_2 + \text{C}$ ) 粒子に還元し、空気中に取り出さずに連続して炭素熱還元／窒化反応に供するのが、初期炭素導入量を最少にし、密度も高めるのに最善と考えられる。

Table 5にまとめた実験W1～W5では、 $\text{C}/\text{U} = 2.63$ 、 $\text{O}/\text{U} = 2.72$  の仮焼粒子を用いて  $\text{UO}_2$  への還元に C を利用している。 $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$  の反応でこの還元が行われたとすると、( $\text{UO}_2 + \text{C}$ ) になった時点での  $\text{C}/\text{U}$  比（実効炭素導入量）は 2.27 である。したがって、初期  $\text{C}/\text{U}$  比が 2.2 前後あれば目標純度達成に十分であると推定される。これは、 $\text{MO}_2$  [M: U + Pu] 粉末 + C 粉末からの MN 粉末調製経験<sup>(7, 8)</sup> からも裏付けられる。また、内部ゲル化 ( $\text{UO}_3 + \text{C}$ ) 粒子起源の  $\text{C}/\text{U} = 2.1$  の ( $\text{UO}_2 + \text{C}$ ) 粒子の高純度 UN への窒化の例<sup>(11)</sup> もあり、 $\text{C}/\text{U}$  比をさらに 2.0 に近づけることも可能と考えられる。

#### (c) 窒化雰囲気

本研究では、炭素熱還元／窒化の雰囲気としては、①前半は窒素中で後半を  $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$  中で加熱する 2段階窒化法、と②初めから  $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$  中で加熱する 1段階窒化法、の 2つを検討した。いずれが高純度 UN 粒子調製に有利かを比較できるデータは実効炭素導入量  $\text{C}/\text{U} = 2.63$  の 1組 (W4 対 W9) しかないが、その比較では②の方が酸素、炭素とも残留量が少なく有利のようである。しかし、内部ゲル化粒子の先行研究では①の 2段階窒化法が有利であるとしている<sup>(10-12)</sup>。また、( $\text{MO}_2 + \text{C}$ ) 粉末成型体の窒化についても、同様の報告がある<sup>(9)</sup>。しかし、窒素中と  $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$  中の反応を直接比較した明確な結論はみられないようである。

一方、Miromura et al.<sup>(5)</sup> は、②の 1段階窒化法で ( $\text{UO}_2 + \text{C}$ ) 粉末成型体から高純度 UN を調製する場合に最小限必要な初期炭素導入量 ( $\text{C}/\text{U}$  比) は、 $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$  雰囲気では、1400 °C では 2.3、1600 °C では 2.1 と報告している。また、Arai et al.<sup>(7)</sup> は、 $\text{C}/\text{M} = 2.2$  の ( $\text{MO}_2 + \text{C}$ ) 粉末成型体から、1500 °C - 20 h 加熱で酸素 300 ppm の MN (炭素は遊離炭素として 2000 ppm) を得ている。この 2 例から、内部ゲル化粒子においても、実効炭素導入量が  $\text{C}/\text{U} = 2.1 \sim 2.2$  でも、②の 1段階窒化法で高純度の UN 粒子が得られると考えられるが、実際に比較検討する必要がある。

#### (d) 高密度化条件

Tennery et al.<sup>(26, 27)</sup> は、UN ペレットの窒素雰囲気での焼結において、窒素圧の影響を調べ、窒素圧が低い方が高密度が得られると報告した。内部ゲル化粒子起源の低密度 UN 粒子を窒素圧 2 kPa、1700 °C 加熱で 9.7% TD の高密度に焼結した報告もある<sup>(11)</sup>。したがって、本研究においても、W7、W12～W14 の高温追加加熱を窒素雰囲気で行ていれば高密度になった可能性がある。すなわち、比較的低温で、Fig. 4a に示すような小さい結晶粒で高純度のものを調製した後、アルゴン希釈窒素中での高温追加加熱するのが可能性のある方法であるといえる。

## 4.まとめ

内部ゲル化法により調製した( $\text{UO}_3 + \text{C}$ )ゲル粒子を元に、窒素含有雰囲気での炭素熱還元／窒化により高純度UN微小球を調製する条件について検討した。不純物は、酸素・炭素とも当面 $1000 \text{ ppm}$ 以下、最終的には $500 \text{ ppm}$ 以下を目標レベルとした。窒化の方法については、前半を窒素中、後半を $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中で加熱する2段階窒化法と、最初から $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中で加熱する1段階窒化法について検討した。いずれの方法でも、初期炭素導入量が $\text{C}/\text{U} = 2.75$ のゲル粒子から、当面目標不純物レベルをクリアしたUN粒子が調製できた。最も純度が高いUN粒子の得られた条件は、以下のとおりである。

2段階窒化法では、 $1600^\circ\text{C}$ で窒素中 $11\text{ h}$ 、次いで $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中 $9\text{ h}$ 加熱し、不純物酸素および炭素残留量はそれぞれ $520 \text{ ppm}$ 、 $530 \text{ ppm}$ で最終目標をもほぼクリアしたUN粒子(密度： $43\% \text{ TD}$ )を得た。

1段階窒化法では、 $1500^\circ\text{C}$ で $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中 $20\text{ h}$ 加熱し、不純物酸素および炭素残留量はそれぞれ $530 \text{ ppm}$ 、 $470 \text{ ppm}$ で最終目標をもほぼクリアしたUN粒子(密度： $43\% \text{ TD}$ )を得た。

最高密度( $52\sim 54\% \text{ TD}$ )のUN粒子は、初期炭素導入量が $\text{C}/\text{U} = 2.50$ のゲル粒子を、 $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中 $1700^\circ\text{C}$  $20\text{ h}$ 加熱の1段階窒化法で得られた。不純物酸素量は $470 \text{ ppm}$ で最終目標をクリアしているが、炭素が多く( $1400\sim 1570 \text{ ppm}$ )残留していた。

高純度低密度UN粒子を高温加熱により高密度化する方法を試みたが、まだ目的を達成するに至っていない。しかし、各実験条件を検討し、高純度・高密度を達成する条件の考察を行った。

## 謝辞

高橋良寿氏(元融体・燃料プロセス研究室、現原子力エンジニアリング(株))には、初期において、ゲル化用のADUN溶液調製、ゲル化装置組立、表面積測定等に助力して頂いた。ここに感謝する。

## 4.まとめ

内部ゲル化法により調製した( $\text{UO}_3 + \text{C}$ )ゲル粒子を元に、窒素含有雰囲気での炭素熱還元／窒化により高純度UN微小球を調製する条件について検討した。不純物は、酸素・炭素とも当面 $1000 \text{ ppm}$ 以下、最終的には $500 \text{ ppm}$ 以下を目標レベルとした。窒化の方法については、前半を窒素中、後半を $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中で加熱する2段階窒化法と、最初から $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中で加熱する1段階窒化法について検討した。いずれの方法でも、初期炭素導入量が $C/U = 2.75$ のゲル粒子から、当面目標不純物レベルをクリアしたUN粒子が調製できた。最も純度が高いUN粒子の得られた条件は、以下のとおりである。

2段階窒化法では、 $1600^\circ\text{C}$ で窒素中 $11\text{ h}$ 、次いで $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中 $9\text{ h}$ 加熱し、不純物酸素および炭素残留量はそれぞれ $520 \text{ ppm}$ 、 $530 \text{ ppm}$ で最終目標をもほぼクリアしたUN粒子(密度： $43\% \text{ TD}$ )を得た。

1段階窒化法では、 $1500^\circ\text{C}$ で $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中 $20\text{ h}$ 加熱し、不純物酸素および炭素残留量はそれぞれ $530 \text{ ppm}$ 、 $470 \text{ ppm}$ で最終目標をもほぼクリアしたUN粒子(密度： $43\% \text{ TD}$ )を得た。

最高密度( $52\sim 54\% \text{ TD}$ )のUN粒子は、初期炭素導入量が $C/U = 2.50$ のゲル粒子を、 $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$ 中 $1700^\circ\text{C} 20\text{ h}$ 加熱の1段階窒化法で得られた。不純物酸素量は $470 \text{ ppm}$ で最終目標をクリアしているが、炭素が多く( $1400\sim 1570 \text{ ppm}$ )残留していた。

高純度低密度UN粒子を高温加熱により高密度化する方法を試みたが、まだ目的を達成するに至っていない。しかし、各実験条件を検討し、高純度・高密度を達成する条件の考察を行った。

## 謝辞

高橋良寿氏(元融体・燃料プロセス研究室、現原子力エンジニアリング(株))には、初期において、ゲル化用のADUN溶液調製、ゲル化装置組立、表面積測定等に助力して頂いた。ここに感謝する。

## 参考文献

- (1) R. B. Matthews, K. M. Chidester, C. W. Hoth, R. E. Mason and R. L. Petty: J. Nucl. Mater., 151, 334 (1988).
- (2) H. Blank: J. Nucl. Mater., 153, 171 (1988).
- (3) H. Blank, K. Richter, M. Coquerelle, Hj. Matzke, M. Campana, C. Sari and I. L. F. Ray: J. Nucl. Mater., 166, 95 (1989).
- (4) W. O. Greenhalgh and E. T. Weber: BNWL-SA-1866 (1968).
- (5) T. Muromura and H. Tagawa: J. Nucl. Mater., 71, 65 (1977).
- (6) T. Muromura and H. Tagawa: J. Nucl. Mater., 80, 330 (1979).
- (7) Y. Arai, S. Fukushima, K. Shiozawa and M. Handa: IAEA-TECDOC-466 (1988) p. 25.
- (8) Y. Arai, S. Fukushima, K. Shiozawa and M. Handa: J. Nucl. Mater., 168, 280 (1989).
- (9) G. Pautasso, K. Richter and C. Sari: J. Nucl. Mater., 158, 12 (1988).
- (10) C. Ganguly, P. V. Hegde and A. K. Sengupta: J. Nucl. Mater., 178, 234 (1991).
- (11) S. K. Mukerjee, J. V. Dehadraya, V. N. Vaidya and D. D. Sood, J. Nucl. Mater., 185, 39 (1991).
- (12) G. Ledergerber, Z. Kopajtic, F. Ingold and R. W. Stratton: J. Nucl. Mater., 188, 28 (1992).
- (13) P. Bardelle and D. Warin: J. Nucl. Mater., 188, 36 (1992).
- (14) T. Mukaiyama, H. Takano, T. Takizuka, T. Ogawa, H. Yoshida and Y. Gunji: Trans. ANS 64, 548 (1991).
- (15) W. I. Stuart and T. L. Whateley: J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1639 (1969).
- (16) C. E. Holley Jr., M. H. Rand and E. K. Storms: "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Pt. 6; The Actinide Carbides", IAEA, Vienna (1984).
- (17) T. Ohmichi, S. Nomura and A. Maeda: J. Nucl. Sci. Technol., 22, 329 (1985).
- (18) 山岸 滋、長谷川篤司、小川 徹: JAERI-Tech 94-010(1994).
- (19) 山岸 滋: 日本原子力学会1995年春の年会要旨集(1995)、L48; 日特開平8-189982(1996).
- (20) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Sci. Technol. 33, 147 (1996).
- (21) ASTM, vol. 09.01, D1765-82a(1995).
- (22) A. Naoumidis and H. J. Stocker: "Thermodynamics of Nuclear Materials", IAEA, Vienna (1967) (STI/PUB/162), p. 287.
- (23) S. Yamagishi and Y. Takahashi: J. Nucl. Mater., 144, 244 (1987).
- (24) S. Yamagishi: Submitted for publication in J. Nucl. Mater.
- (25) J. L. Collins, M. H. Lloyd and R. L. Fellows: Radiochimica Acta 42, 121 (1987).
- (26) V. J. Tennery, T. G. Godfrey and R. A. Potter: J. Amer. Ceram. Soc., 54, 327 (1971).
- (27) V. J. Tennery and E. S. Bomar: Trans. ANS: 19, 101 (1974).

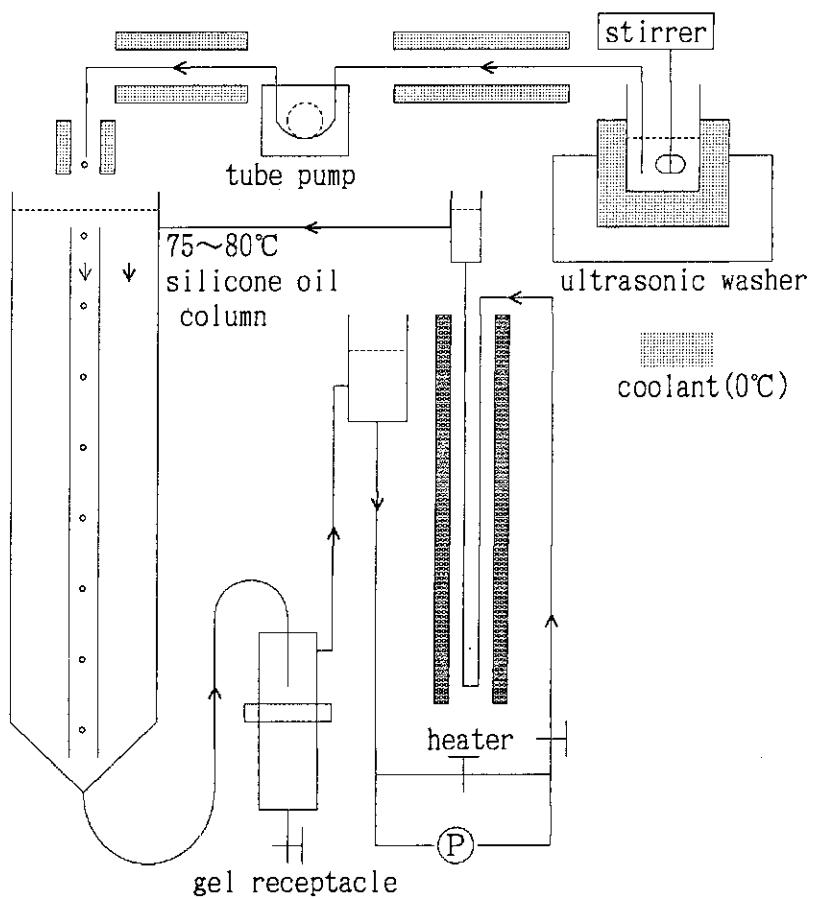
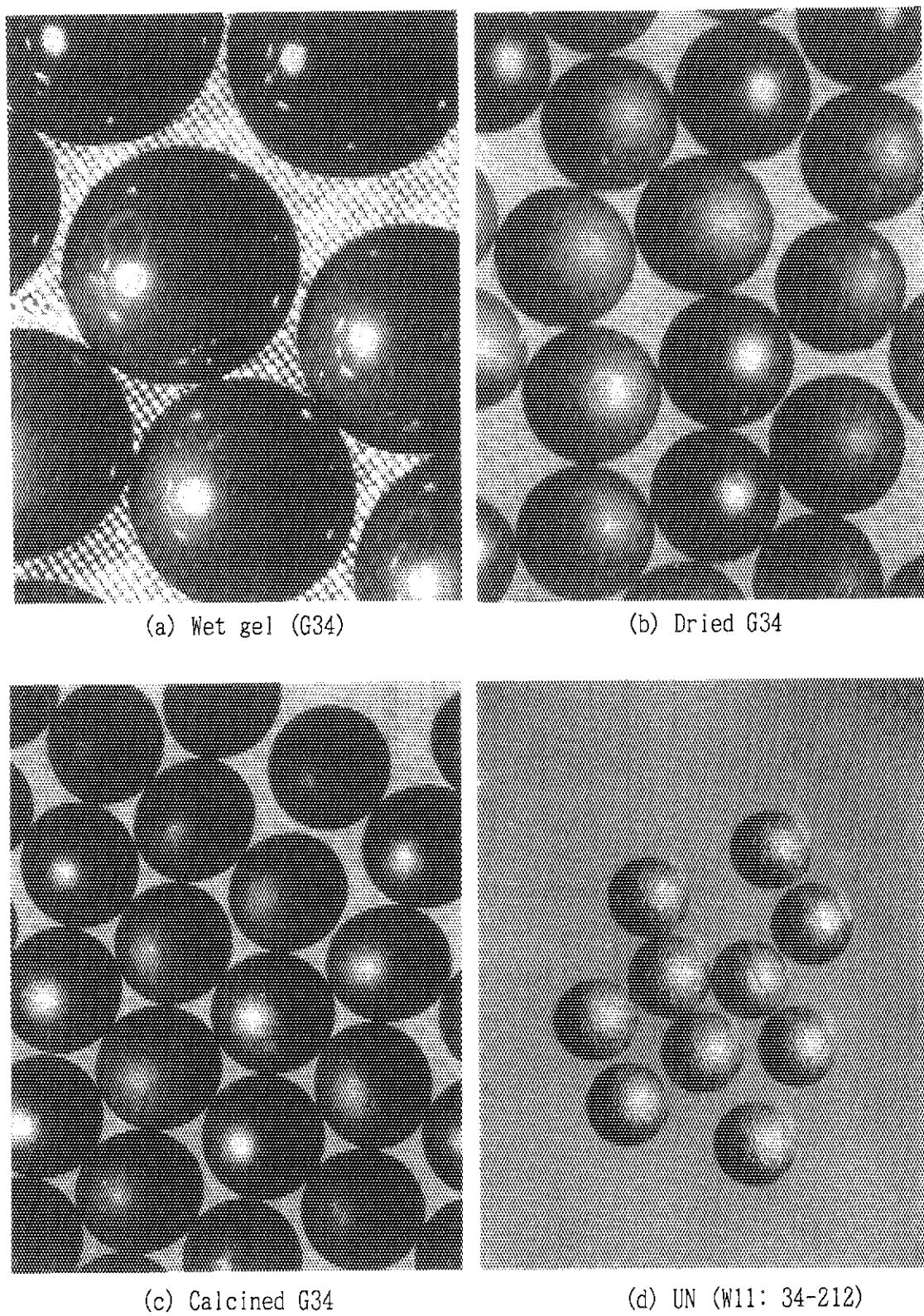


Fig. 1 Gelation apparatus



■ 1 mm

Fig. 2 Internally gelled microsphere G34 and its derivatives

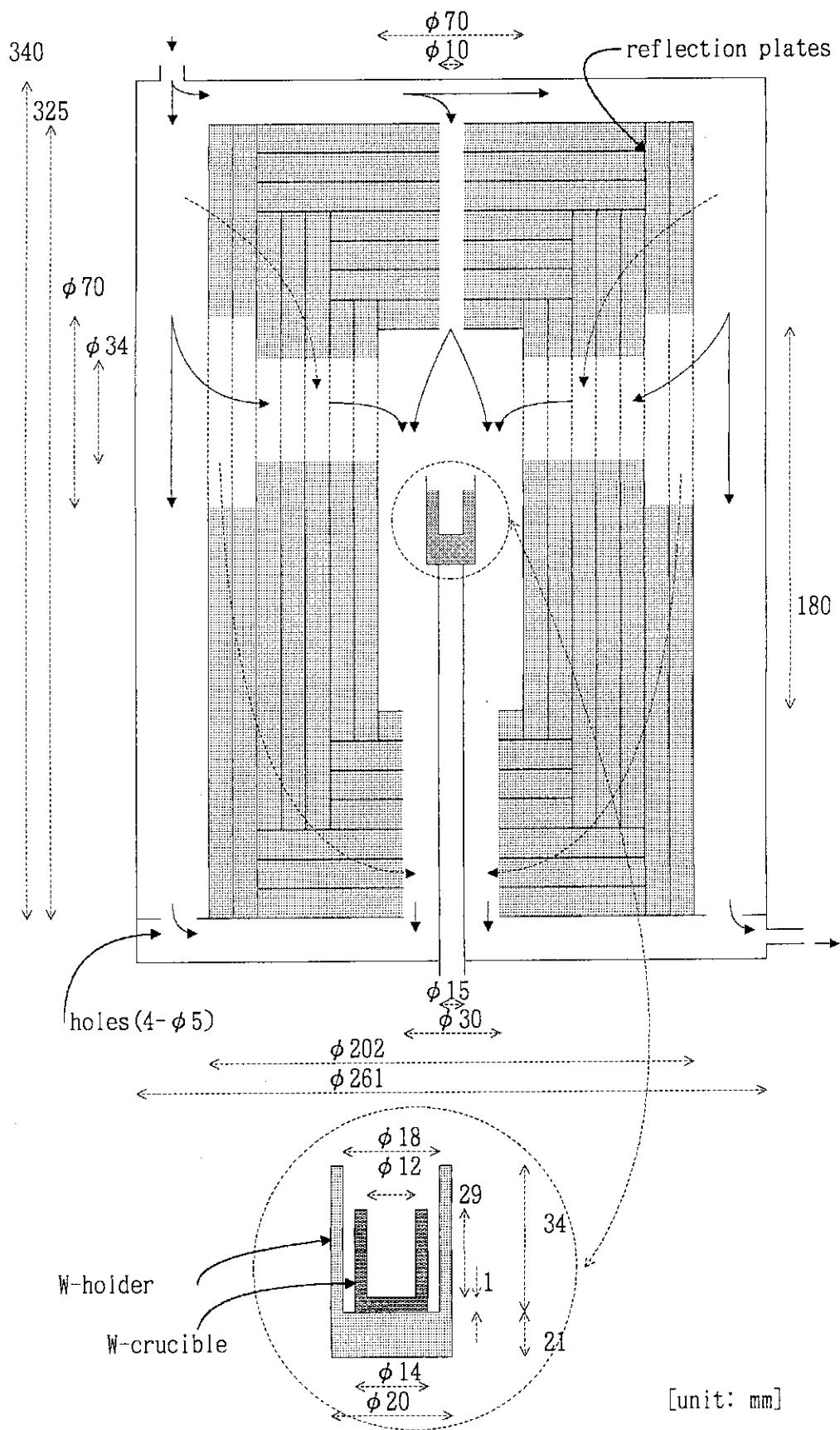
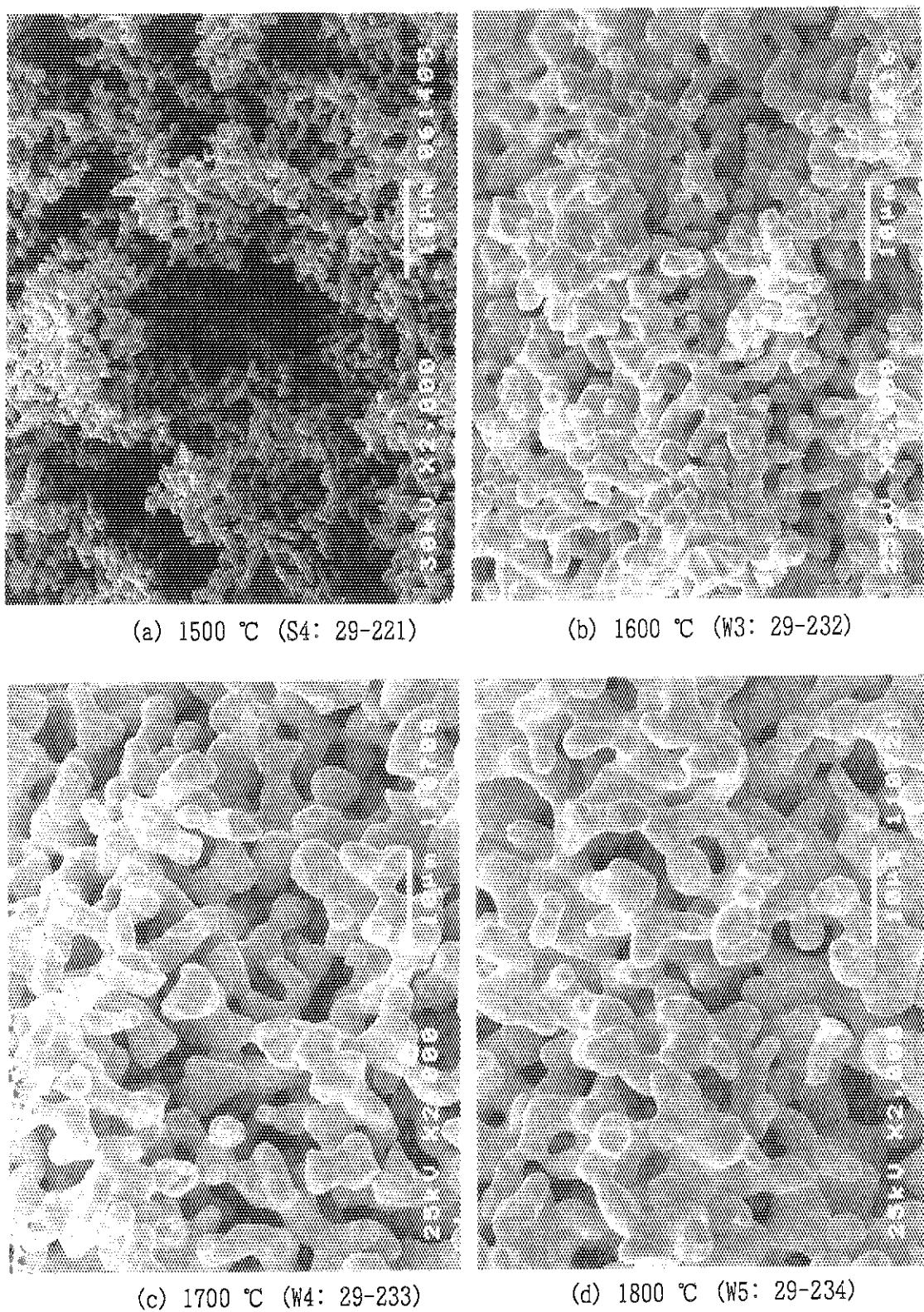


Fig. 3 Schematic drawing of W-furnace (W-mesh heater: not drawn)



[white bar in photo: 10  $\mu\text{m}$ ]

Fig. 4 Fractograph of UN microspheres nitrided at 1500~1800 °C  
in pure nitrogen followed by  $\text{N}_2 - 8\% \text{H}_2$

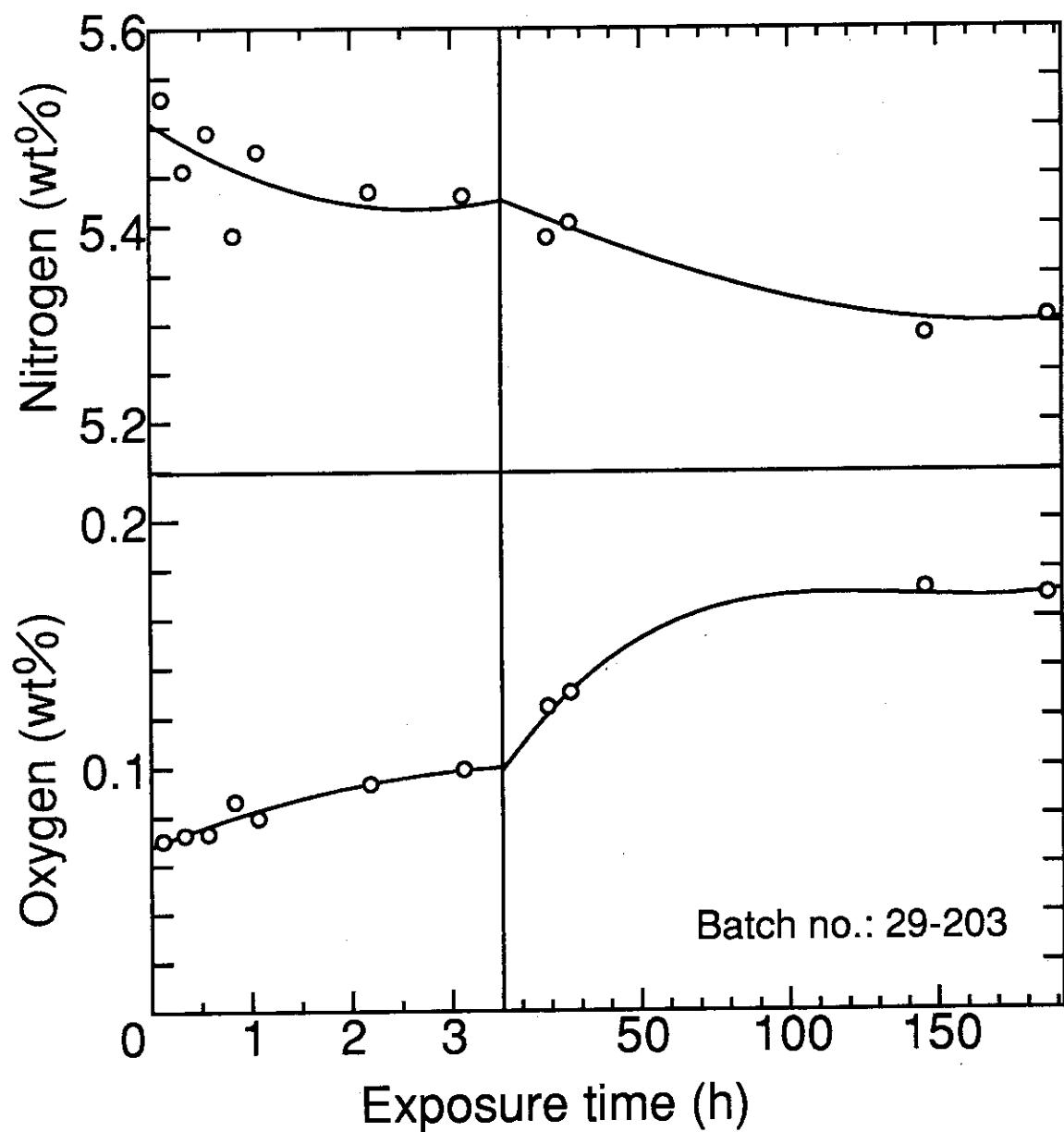


Fig. 5 Oxidation behavior of UN microspheres exposed to air

Table 1 Preparation of broth solutions for C/U=2.5, 2.75 and 3.0

Component	Volume
Before mixing	
①ADUN solution	20.0 ml
U concentration : 3.0 mol/l	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /U molar ratio : 1.55	
②carbon black	
(C/U=2.50) 1.80 g	(1.0 ml)
(C/U=2.75) 1.98 g	(1.1 ml)
(C/U=3.00) 2.16 g	(1.2 ml)
③2-propanol solution	
2-propanol conc. : 2.5 %	
(C/U=2.50)	3.9 ml
(C/U=2.75)	3.8 ml
(C/U=3.00)	3.7 ml
④HMTA-urea solution	30.0 ml
HMTA concentration : 3.0 mol/l	
urea concentration : 3.0 mol/l	
Total volume(①+②+③+④)	54.9 ml
After mixing	
U concentration : 1.1 mol/l	
(HMTA,urea)/U molar ratio : 1.5	

Table 2            Molar ratios C/U and O/U  
of calcined microspheres

Gel microsphere No.	C/U (loaded)	After calcined	
		C/U (analyzed)	O/U (analyzed)
G29	2.75	2.63±0.04	2.72±0.06
G31	3.00	2.86±0.02	2.94±0.08
G34	2.50	2.44±0.02	2.89±0.06
G36	2.70	2.61±0.04	2.95±0.09

Error value is derived from standard deviation of analysis.

Table 3 Characteristics of UN microspheres nitrided with N<sub>2</sub> (followed by N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>) in a SiC furnace under the condition indicated

[RT → 120 K/h → 300 K/h → 1400°C → -300 K/h (or slower) → RT]

Exp. No.	Batch (init.)	Nitriding		Content* <sub>1</sub> (wt%)		Composition* <sub>1</sub> U(N,C) UO <sub>2</sub>	Density as U(N,C) (%TD)	
		Temp. (°C)	Time (h)	N* <sub>2</sub> Atoms.	C 0* <sub>2</sub>			
S1* <sup>3</sup>	29-211	2.75	1400	11 N <sub>2</sub>	4.966 ± 0.109	0.281 ± 0.008	0.666 ± 0.095	978 ± 1 22 ± 1 59 ± 28 81 ± 35 -
S2* <sup>3</sup>	29-212	2.75	1400	11 N <sub>2</sub> " 3 N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub>	5.281 ± 0.137	0.164 ± 0.026	0.008 ± 0.012	987 ± 2 13 ± 2 -35 ± 25 37 ± 25 39 (0) (2)

\*1 This note is common to Tables 3-6.

Error value is standard deviation for component analysis, from which that for composition is derived. The composition is calculated from the analyzed values of N, O and C components by considering that the microspheres consist of U(N,C), UO<sub>2</sub> and free C. In the case that the calculated values for either free C or C as U(N,C) is negative, both of the two values are corrected without changing the total value of C so that the negative one becomes zero. The corrected values are in ( ).

\*2 The state of the N-O analyzer is poorer in this two experiments than that in the latter experiments summarized in Tables 4-6; so, analyzed values are more scattered than in Tables 4-6.

\*3 In these preliminary experiments, the pre-calcination was carried out at 550°C and temperature was raised up to 1400°C without holding at 550°C.

Table 4 Characteristics of UN microspheres nitrided with N<sub>2</sub> (followed by N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>) in a SiC furnace under the condition indicated

[RT→120 K/h→550°C (2h)→300 K/h→1500°C→ -300 K/h→1400°C→ -300 K/h(or slower)→RT]

Exp. No.	Batch (init.)	Nitriding		Content* <sub>1</sub> (wt%)		Composition* <sub>1</sub> (mol/1000molU)		Density free as U(N, C) (%TD)	
		Temp. (°C)	Time (h)	N	C	U(N, C)	UO <sub>2</sub>		
S3	29-231	2.75 [1500 →1400]	11 9	N <sub>2</sub> N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub>	5.551±0.005 0.103±0.003	0.010±0.000 992±0	8±0 11±1 (2)	-9±1 (0)	40
S4* <sub>2</sub>	29-221	"	"	"	5.551±0.006 0.066±0.004	0.003±0.005 995±0	5±0 6±1 (1)	-5±2 (0)	44
S5	31-231	3.00	"	"	5.555±0.001 0.113±0.001	0.023±0.009 991±0	9±0 15±2 (5)	-10±3 (0)	-
-	S6* <sub>2</sub>	31-221	"	"	5.550±0.013 0.095±0.002	0.007±0.009 993±0	8±0 9±3 (1)	-8±3 (0)	43

\*1 See Note \*1 in Table 3.

\*2 Because of degradation of SiC heater, 7.1 h was required for heating-up from 550 to 1500°C, which was 3.9 h longer than the normal 3.2 h.

Table 5 Characteristics of UN microspheres nitrided with N<sub>2</sub> (followed by N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>) in a W-mesh furnace under the condition indicated

[RT→120 K/h→550°C (2h)→300 K/h→1400~1800°C→-300 K/h(or slower)→RT]

Exp. No.	Batch (init.)	C/U	Nitriding		Content* <sup>1</sup> (wt%)	Composition* <sup>1</sup> U(N, C) UO <sub>2</sub>	Density as U(N, C) (%TD)						
			Temp. (°C)	Time (h)	N	C							
W1	29-243	2.75	1700	11	N <sub>2</sub>	5.171±0.027	0.044±0.001	0.307±0.005	997±0	3±0	-2±5	66±5	44
W2	29-246	2.75	"	1500	11 N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub>	5.397±0.017	0.056±0.002	0.083±0.009	996±0	4±0	-7±4	24±4	40
W3	29-232	"	"	1600	11 N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub>	5.543±0.010	0.052±0.002	0.053±0.033	996±0	4±0	14±7	-3±10	43
W4	29-233	"	"	1700	11 N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub>	5.451±0.010	0.037±0.000	0.087±0.005	997±0	3±0	2±2	16±2	47
W5	29-234	"	"	1800	11 N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub>	5.442±0.004	0.037±0.002	0.090±0.000	997±0	3±0	1±1	17±1	48
W6* <sup>2</sup>	29-242	"	"	1700	11 N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub>	5.370±0.017	0.041±0.001	0.183±0.005	997±0	3±0	9±3	30±3	41
W7	29-247	2.75	"	1500	11 N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub>	5.255±0.007	0.039±0.001	0.237±0.005	997±0	3±0	-2±2	51±2	43
				→1400	9 "							(0)	(50)
				→1700	20 "								

\*1 See Note \*1 in Table 3.

\*2 Reduction to UO<sub>2</sub> at 550°C was carried out in N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>.

Table 6 Characteristics of UN microspheres nitrided with N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub> in a W-mesh furnace under the condition indicated

[RT→120 K/h→550°C (2h)→300 K/h→1400~1800°C→-300 K/h(or slower)→RT]

Exp. No.	Batch (init.)	C/U	Nitriding		Content* <sub>1</sub> (wt%)	C	Composition* <sub>1</sub> (mol/1000molU)		Density free as U(N, C) (%TD)				
			Temp. (°C)	Time (h)			U(N, C)	U <sub>02</sub>					
W8	29-245	2.75	1500	20	N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub>	5.555±0.005	0.053±0.003	0.047±0.005	996±0	4±0	15±1	-5±2	43
W9	29-241	"	1700	"	"	5.407±0.057	0.034±0.002	0.090±0.008	997±0	3±0	-5±10	24±11	45
W10	34-211	2.50	"	"	"	5.233±0.066	0.047±0.001	0.140±0.000	996±0	4±0	-26±12	56±12	52
W11*234-212	"	"	"	"	"	5.363±0.007	0.047±0.003	0.157±0.038	996±1	4±0	2±8	31±11	54
W12	29-244	2.75	1500 →1700	20 20	N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub> "	5.373±0.006	0.036±0.001	0.167±0.005	997±0	3±0	5±1	30±2	48
W13*29-251	"	"	"	"	"	5.162±0.024	0.037±0.002	0.180±0.008	997±0	3±0	-32±5	70±5	48
W14	36-111	2.70	1500 →1500 →1700	20 1 20	N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub> Ar-4%H <sub>2</sub> Ar-4%H <sub>2</sub>	4.631±0.133	0.051±0.006	0.820±0.016	996±0	4±0	9±24	163±24	-

\*1 See Note \*1 in Table 3.

\*2 Holding at a lower temperature was carried out at 650°C higher than normal 550°C.

\*3 Gas flow rate in the range 550< T≤1500°C was 1.2 l/min, which was higher than the normal 0.5 l/min.