Am含有MOX燃料の焼結に及ぼす 酸素ポテンシャルの影響

(研究報告)

2005年4月

核 燃 料 サイクル 開 発 機 構 大 洗 工 学 センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。 〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49 核燃料サイクル開発機構 技術展開部 技術協力課 電話:029-282-1122 (代表) ファックス:029-282-7980 電子メール: jserv@jnc.go.jp Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Cooperation Section, Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4–49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319–1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2005

Am 含有 MOX 燃料の焼結に及ぼす 酸素ポテンシャルの影響

(研究報告)

三輪周平1),逢坂正彦1),吉持宏1),田中健哉1),関崇行2),関根伸一3)

要 旨

酸素ポテンシャルが、アメリシウム(Am)を含有した混合酸化物(MOX)燃料の焼結特性に及ぼす影響について実験的に評価した。実験にあたっては、まず通常の機械混合法により Am 含有 MOX 燃料(U0.68Pu0.27Am0.05)O2の成形体を作製した。その成形体について、酸素ポテンシャルがパラメータとなるよう条件を変えて焼結試験を行い、その焼結ペレットに対して密度測定、金相観察及び EPMA を用いた元素分析を実施した。

酸素ポテンシャルがパラメータとなる試験条件としては、①焼結試験の降温時に加 湿を 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃で停止し、酸素ポテンシャルを低下させる、② 1700 ℃焼結時の加湿条件を変えて酸素ポテンシャルを変化させる、③焼結温度を 1500 ℃、1600 ℃及び 1700 ℃とする、ことの 3 つの条件に着目して実施した。

①については、800 ℃で加湿を停止した場合の焼結体で、安定した組織を示したの に対し、他の2例にはクラックが入るなどの問題が見られた。

②の加湿量を変えて得た焼結体のうち(降温時 800 ℃で加湿停止)、酸素ポテンシャルが-520 kJ/mol から-390 kJ/mol に増加するに従い、高いかさ密度の焼結体が得られた。しかし-340 kJ/mol の場合には、逆に低いかさ密度のものが得られた。組織観察の結果、その密度の低下は、酸素ポテンシャルの違いに基づく、気孔構造の相違に起因するものとわかった。

③の焼結温度を変えた試験(降温時 800 ℃で加湿停止)では、いずれの焼結体も高密 度で良好な組織が得られた。これは、焼結温度を低減できる可能性を示すものである。

3) 原子力技術㈱

¹⁾ 大洗工学センター照射施設運転管理センター燃料材料試験部照射燃料試験室

²⁾ 検査開発㈱

Effect of Oxygen Potential on the Sintering behavior of MOX fuel containing Am

(Research Document)

Shuhei MIWA¹⁾, Masahiko OSAKA¹⁾, Hiroshi YOSHIMOCHI¹⁾, Kenya TANAKA¹⁾, Takayuki SEKI²⁾, Shinichi SEKINE³⁾

Abstract

The effect of oxygen potential on the sintering behavior of MOX fuel containing Am (Am-MOX) was investigated. Green pellets of Am-MOX were prepared by a conventional powder metallurgical technique. For Am-MOX fuel pellets sintered at various oxygen potential conditions, density measurement, microstructural observation and element analysis by EPMA were performed

The effects of oxygen potential on sintering behavior are evaluated from the viewpoints as follows, ①effect of changing oxygen potential at the cooling process, ②effect of changing oxygen potential at 1700°C by the amount of moisture and ③ effect of sintering temperature.

① High density pellets having good structure were obtained due to oxygen potential change of sintering atmosphere from high oxygen potential to low oxygen potential at 800 °C in the cooling process.

⁽²⁾ For the pellets sintered at -520 kJ/mol, -390 kJ/mol and -340 kJ/mol, the sintered density increases with increase of oxygen potential up to -390 kJ/mol (threshold oxygen potential), then decreases above the threshold oxygen potential. The differences of sintering behavior for Am-MOX pellets which were observed by changing the oxygen potential were attributable to the difference of pore structure, which was supposed to be caused by the valence state of Am in the oxides.

③ For the pellets sintered at 1500 °C, 1600 °C, 1700 °C, the high dense pellets are obtained. Therefore, this results show the possibility of fabrication of good fuel pellets at lower temperature than 1700 °C.

¹⁾ Alpha Gamma Section, Fuel and Material Division, Irradiation Center, O-arai Engineering Center

²⁾ Inspection Development Co. Ltd.

³⁾ Nuclear Technology and Engineering Co. Ltd.

1.	序論	i		1
2.	試験	方法	法	3
2	.1.	Am-	n-MOX 燃料製造条件	3
2	.2.	特性	生評価試験方法	4
	2.2.2	1.	密度測定	4
	2.2.2	2.	組織観察	4
	2.2.3	3.	EPMA 測定	4
3.	結果	:及び	び考察	5
3	.1.	焼結	結降温時の酸素ポテンシャル変化が焼結に及ぼす影響	5
	3.1.	1.	焼結密度	5
	3.1.2	2.	組織観察結果	5
	3.1.3	3.	酸素ポテンシャル低下が焼結に及ぼす影響	5
3	.2.	酸素	素ポテンシャルが焼結に及ぼす影響	7
	3.2.3	1.	焼結密度	7
	3.2.2	2.	組織観察結果	7
	3.	2.2.1	.1. 光学顕微鏡観察結果	7
	3.	2.2.2	.2. 画像解析結果	7
	3.2.3	3.	EPMA 測定	8
	3.2.4	4.	気孔構造変化に及ぼす酸素ポテンシャルの影響	8
	3.2.8	5.	焼結に及ぼす酸素ポテンシャルの影響	10
3	.3.	焼結	結温度の影響	12
	3.3.1	1.	焼結密度	12
	3.3.2	2.	組織観察	12
	3.3.3	3.	低焼結温度による製造可能性	12
4.	結論	i		13

(表一覧)

表-1	焼結条件	.16
表-2	EPMA 線分析による均質性評価	.17

(図一覧)

図-1	Am-MOX 燃料のセル内遠隔製造フロー図	18
叉-2	酸素ポテンシャルを低下させた温度と得られた焼結体のかさ密度の関係	19
図-3	1700 ℃で酸素ポテンシャルを変化させた試料の金相観察結果	20
図-4	800 ℃で酸素ポテンシャルを変化させた試料の金相観察結果	21
図-5	150 ℃で酸素ポテンシャルを変化させた試料の金相観察結果	22
図-6	Am-MOX 焼結体の酸素分圧と O/M 比の関係 ¹⁶⁾	23
꾌-7	5 %Am-MOX の焼結密度の酸素ポテンシャル依存性	24
図-8	-520 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体の金相観察結果	25
図-9	-390 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体の金相観察結果	26
⊠-10	-340 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体の金相観察結果	27
圐-11	Am-MOX 焼結体の気孔解析結果(気孔径、気孔数密度及び気孔率)	28
⊠-12	エッチング後金相観察結果(a)-520 kJ/mol as-polished、(b)-390 kJ/mol	29
圐-13	結晶粒径測定結果	30
圐-14	-520 kJ/mol で焼結した試料の元素分布測定(3%Am-MOX); (a)SEM 像、	
	(b)U、(c)Pu 及び(d)Am	31
⊠-15	-390 kJ/mol で焼結した試料の元素分布測定; (a)SEM 像、(b)U、(c)Pu	
	及び(d)Am	32
図-16	元素分布測定(線分析); (a)-520 kJ/mol (3%Am-MOX)及び(b)-390 kJ/mol	33
⊠-17	焼結密度の酸素ポテンシャル依存性 ^{20,21)}	34
図-18	Am-MOX 気孔形成メカニズム ²⁰⁾	35
図-19	各々の焼結温度で作製した焼結体のかさ密度	36
図-20	各々の焼結温度で焼結した試料の金相観察結果; (a)1500 ℃、(b)1600 ℃	
	及び(c)1700 ℃	37

1. 序論

環境負荷低減等を目指した高速炉燃料サイクルにおいては、使用済み燃料に おける放射性毒性の高いマイナーアクチニド(以下、MA)を核変換させるとい う概念が検討されている。この MA の中でもアメリシウム(以下、Am)は生成 量が多く、高放射能を有するために特に着目すべき核種である。この Am の 核変換形態として、既存のウラン・プルトニウム混合酸化物(以下、MOX) に最大 5 %程度添加して燃料(以下、Am-MOX)とする方式が有望な候補と して検討されている¹⁾。

照射燃料試験室においては、その開発の一環として、17 年度に実施が予定 されている最大5%のAmを含有したAm-MOXの「常陽」における照射試験 を目指して、遠隔製造技術開発及び特性評価を行っている²⁾。これらAm-MOX 燃料の製造技術の開発において、焼結挙動に及ぼす種々のパラメータの影響を 評価することは、健全なペレットを安定して製造するために重要である。

従来のウラン酸化物(UO₂)^{3,4,5)}及び MOX^{6,7,8,9,10)}の焼結挙動に関する研究に おいて、酸素ポテンシャルがその焼結挙動に大きな影響を及ぼすことが報告さ れている。すなわち、酸素ポテンシャルが高い状態での焼結は、それが低い場 合に比べ、より低い温度にて促進されるということである。これは不定比によ る U 及び Pu の価数変化に伴う両元素の拡散定数が変化することに起因して いる。両元素の拡散定数は、高い酸素ポテンシャルでは、低い場合と比較し、 4~5桁も増加することが報告されている³⁻⁹⁾。

一方、従来の研究から、アメリシウム酸化物(AmO₂)は UO₂¹¹)及び MOX^{12,13}) と比較して、非常に高い酸素ポテンシャルを有することが明らかにされている ¹⁴⁾。そのため、Am を UO₂燃料及び MOX 燃料に添加すると、酸素ポテンシャ ルはそれらに比べて高くなることが確認されている^{15,16)}。また M. Beauvy ら によると¹⁷⁾、Pu、Am 及び Cm 等の超ウラン元素を含む MA 酸化物は、共析 反応による 2 相分離を防ぐために酸化性雰囲気による熱処理が必要であると している。

これらの知見から、均質で健全な Am-MOX 燃料ペレットを製造するために は、酸素ポテンシャルによる焼結挙動変化を評価することが非常に重要である。 また、これは世界的に知見の少ない MA に関するデータベース補充の観点か らも重要となる。

このため本研究では、Amを5%含有するAm-MOXに対して、その焼結挙 動に及ぼす酸素ポテンシャルの影響を評価することとした。本研究においては、 まず機械混合法を用いて成形体を作製し、それを用いて酸素ポテンシャルの影 響評価として、以下に示す条件にて焼結試験を行った。

・焼結降温時 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃において加湿を停止し、酸素ポテ ンシャルを低下させる。

・加湿量により、酸素ポテンシャルをそれぞれ-520 kJ/mol、-390 kJ/mol 及

び-340 kJ/mol に調整する。

これらの焼結体に対して、密度測定、組織観察及び EPMA による元素分布 測定を行い、焼結密度、気孔構造、結晶粒径及び各元素の均質性の酸素ポテン シャル依存性について評価を行った。また、焼結温度の影響(1500 ℃、1600 ℃ 及び 1700℃焼結)についても同様な評価を行った。 2. 試験方法

2.1. Am-MOX 燃料製造条件

図-1 に、Am-MOX 燃料のセル内遠隔製造フロー図を示す。原料粉として UO₂粉末、PuO₂粉末及び高濃度 AmO₂含有 PuO₂粉末(AmO₂粉末)を用いた。 UO₂粉末は、ADU(ammonium diuranate)法により製造されたものである。 PuO₂粉末は、硝酸プルトニウム溶液にシュウ酸を加え、沈殿及び焙焼還元を 行って得られたものであり、崩壊 ²⁴¹Am を約 10 %含有している。AmO₂粉末 は、MOX スクラップ燃料溶解液から TRUEX 法により ²⁴¹Am を抽出し、溶液 中 U 及び Pu と混合して濃度調整を行い、シュウ酸による沈殿及び焙焼還元 を行って得られたものであり、²⁴¹Am を約 54%含有している(Pu 約 44 %含有)。

これら各々の原料粉末について、O/M 比調整のため Ar-5%H2 還元ガス雰囲 気下、約 600°C で 2 時間の熱処理を施した。熱処理後、Am 含有量が 5 wt.%、 Pu 含有量が 27 wt.%となるように組成調製を実施した。

組成調製を施した原料粉末に対して、ボールミルポットを用いて約 120 rpm で約 8~10時間粉砕混合を実施した。粉砕混合後、原料粉末に 0.7 wt.%のス テアリン酸亜鉛を添加し、さらに 40 rpm で 20 分間混合した。

これらの原料粉に対して約40 MPa で成形を施した。この成形体に対し、ス テアリン酸亜鉛をはじめとした不純物を除去するために、5%H₂-Ar 雰囲気下 800℃で2時間の熱処理を行った。

熱処理後、焼結試験を実施した。焼結試験は、①焼結降温時における酸素ポ テンシャル変化(焼結降温時の加湿を停止することにより、高酸素ポテンシャ ルから低酸素ポテンシャルに変化させる)が焼結に及ぼす影響、②酸素ポテン シャルが焼結に及ぼす影響及び③焼結温度の影響の観点から焼結試験を実施 した。これらの試験条件を表-1に示す。

①の焼結試験においては焼結温度を 1700 ℃、保持時間を 3 h とした。 5%H₂-Ar 還元ガス雰囲気下で焼結を行い、加湿により酸素ポテンシャルを 1700 °C において・390 kJ/mol となるように調整した。温度を保持した後の降 温時において、それぞれ 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃にて加湿を停止するこ とにより酸素ポテンシャルを低下させた。酸素ポテンシャルの低下は、降温時 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃の加湿停止により、それぞれ・390 kJ/mol から -520 kJ/mol、・212 kJ/mol から・287 kJ/mol 及び・84 kJ/mol から・111 kJ/mol であった。

②の焼結試験においては焼結温度を 1700 °C、保持時間を 3 h とした。 5%H₂-Ar 還元ガス雰囲気下で焼結を行い、加湿量により酸素ポテンシャルを 調整した。1700 ℃における酸素ポテンシャルをそれぞれ-520 kJ/mol、-390 kJ/mol 及び-340 kJ/mol とした。降温時 800 °C において加湿を停止させ、酸 素ポテンシャルを低下させた。 ③の焼結試験においては、1500 ℃、1600 ℃及び 1700 ℃で焼結を行い、 保持時間を3hとした。5%H₂-Ar 還元ガス雰囲気下で焼結を行い、酸素ポテ ンシャルは、加湿量を一定とし 1500 ℃焼結においては、-350 kJ/mol(at 1500 ℃)、1600 ℃焼結においては、-370 kJ/mol(at 1600 ℃)、1700 ℃焼結 においては、-390 kJ/mol(at 1700 ℃)とした。降温時 800 ℃において加湿を 停止させ、酸素ポテンシャルを低下させた。

2.2. 特性評価試験方法

2.2.1. 密度測定

作製した焼結ペレットについて、電子天秤(メトラー・トレド社製)を用いて 重量測定を行った。レーザースキャン(キーエンス社製; LS-3100 Laser Scan Diameter)を用いて焼結ペレットの寸法を測定し、これらの結果より焼結体の かさ密度を算出した。

2.2.2. 組織観察

焼結ペレットをエポキシ系樹脂で固定し、ペレット横断面の研磨を行い、金 相観察に供した。研磨にはダイヤモンドスラリーを使用し、鏡面に仕上げた。 試料表面に対して、光学顕微鏡により金相観察を実施した。さらに、イオンエ ッチングにより粒界を腐食させ、金相観察を行った。

2.2.3. EPMA 測定

金相観察試料にカーボンコーティングを施した試料に対し、EPMA 装置を 用いて元素分布を測定した。測定対象元素はそれぞれ U、Pu 及び Am で、特 性 X 線として U Mα線、Pu Mβ線及び Am Mα線を用いて測定した。併せて二 次電子像の観察も行った。測定条件として加速電圧は 15 kV、電流値は約 40 nA、電子ビーム径は約 10 μm とした。今回の試験においては、U、Pu 及び Am の各種スポットの有無、均質性について特性 X 線強度を用いて評価を行っ た。 結果及び考察

3.1. 焼結降温時の酸素ポテンシャル変化が焼結に及ぼす影響

3.1.1. 焼結密度

図-2に、降温時 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃の温度で加湿を停止し、酸素 ポテンシャルを低下させたときの 5% Am-MOX 焼結体のかさ密度を示す。5% Am-MOX の理論密度は、Am-MOX を完全固溶体と仮定し、X 線回折試験より 求めた格子定数(O/M = 2.00)を用いて算出し、その値を 11.1[g/cm³]とした¹⁸⁾。 降温時 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃で酸素ポテンシャルを低下させた焼結体 のかさ密度は、それぞれ 90.1 %TD、94.1 %TD 及び 93.9 %TD であった。降 温時 800 ℃及び 150 ℃で酸素ポテンシャルを低下させた焼結体において高 密度の焼結体が得られたが、1700 ℃の場合は、それより数%低いかさ密度と なった。

3.1.2. 組織観察結果

図-3、図-4及び図-5に、それぞれ降温時 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃で酸 素ポテンシャルを低下させた焼結体の金相観察結果を示す。図-3 より、降温 時 1700 ℃で酸素ポテンシャルを低下させた焼結体においては、気孔が高密度 に形成されており、as-polished 試料において結晶粒界が観察された。さらに、 クラックの発生が認められた。

図-4 より、800 ℃で酸素ポテンシャルを低下させた焼結体においては、比較的大きな気孔が数箇所で形成されていたが、図-4(b)で示すように 1700 ℃で見られた高密度の気孔形成はなく、良好な組織が得られた。図-5 より、降温時 150 ℃で酸素ポテンシャルを低下させた焼結体についても、図-4 に示したものと同様に良好な組織が得られているが、クラックの発生が認められた。

3.1.3. 酸素ポテンシャル低下が焼結に及ぼす影響

焼結降温時 800 ℃で加湿停止により酸素ポテンシャルを低下させた条件に おいて、高密度で良好な組織を有する焼結体が得られた。1700 ℃の場合は、 気孔が高密度に形成されており、クラックが認められた。また 150 ℃の場合 では、良好な微細組織が得られたが、クラックの発生が認められた。

従来の(U,Pu)O₂の焼結挙動の知見より、H₂-Arの還元性雰囲気において焼結した場合に比べ、加湿を施した場合の方が良好な組織の焼結体が得られている。さらに、降温時に加湿を停止することにより、クラックの発生が抑制されることが報告されている¹⁹⁾。これは、焼結時(降温時)の酸素ポテンシャルを調節し、O/M 比を調整することによりクラックの発生を抑制できるというものである。したがって、本件における降温時 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃で加湿停止により酸素ポテンシャルを低下させた Am-MOX 焼結体における焼結挙動の変化は、その O/M 比の変化に大きく依存するものと考えられる。本件に

おいては、酸素分圧と O/M 比変化の関係を用いて本試験結果について定性的 な考察を行う。

図-6 に、Osaka らによる(U_{0.68}, Pu_{0.27}, Am_{0.05})O_{2-x}における酸素分圧と O/M 比の測定結果を示す¹⁶⁾。この試験は測定温度を一定とし、それぞれ 1150 ℃、 1000 ℃及び 850 ℃において酸素分圧を変化させたときの O/M 比の変化を測 定している。図-6 の O/M 比変化の傾向としては、温度が高いほど酸素分圧が 高くなっている。また、温度が高いほど、酸素分圧に対する O/M 比の変化が 大きくなっている。本試験の酸素ポテンシャル変化は酸素分圧で示すと、 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃においてそれぞれ 10⁻¹⁰から 10⁻¹⁴ への変化である。 図-6 において、1150 ℃で酸素分圧を 10⁻¹⁰から 10⁻¹⁴ に変化させた場合、O/M 比は 2.00 から 1.98 と大きく低下することから、1700 ℃においてはさらに大 きく O/M 比が低下するものと考えられる。

また、Osaka らの相状態に関する報告によると¹⁸⁾、(U_{0.68}Pu_{0.27}Am_{0.05})O_{2-x} の O/M 比が 1.985 以下の試料においては、粒界が顕著に観察されており、本 件の 1700 ℃で酸素ポテンシャルを低下させた試料と類似した組織が得られ ている。このことから、1700 ℃で酸素ポテンシャルを低下させた場合は、O/M 比が降温時に大きく低下したものと考えられ、その結果として低 O/M 比に典 型的な組織を有する焼結体が得られたものと考えられる。

焼結の降温時 150 ℃及び 800 ℃において酸素ポテンシャルを変化させた 焼結体は、良好な組織が得られ、さらに高いかさ密度が得られた。しかし 150 ℃の場合においては、クラックの発生が認められた。

これは、従来の(U,Pu)O_{2-x}の焼結挙動の研究から¹⁹⁾、クラックは O/M 比の 局所的な増加による内部応力に起因して発生するという報告があり、低温にお ける高酸素ポテンシャル化により発生することが知られている。つまり 150 ℃の場合においては、降温時に酸素ポテンシャルの高い状態が続くため に、局所的に O/M 比が増加して勾配が生じる。これにより内部応力が発生し、 クラックが発生したものと考えられる。

一方で、図-6より 850 ℃において酸素分圧を 10⁻¹⁰から 10⁻¹⁴に変化させた 場合には O/M 比の変化は見られない。このことから 800 ℃近傍において酸素 ポテンシャルを低下させることにより、O/M 比を大きく低減させることなく、 かつ低温時の高酸素ポテンシャル化に伴う局所的な O/M 比の勾配によるクラ ックの発生を抑制できるものと考えられる。

以上の試験結果より、800 ℃において酸素ポテンシャルを低下させること で良好な組織が得られ、かつクラックの発生を抑制できることから、以下の試 験において降温時の酸素ポテンシャル変化は800 ℃で行うものとする。 3.2. 酸素ポテンシャルが焼結に及ぼす影響

3.2.1. 焼結密度

図-7 に、加湿量を調節し、酸素ポテンシャルが-520 kJ/mol、-390 kJ/mol 及び-340 kJ/mol で焼結を行った Am-MOX 焼結体のかさ密度を示す。酸素ポ テンシャルが-520 kJ/mol、-390 kJ/mol 及び-340 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体において、密度はそれぞれ 92.3 %、94.0 %及び 91.1 %であった。図-7 より、酸素ポテンシャルが-520 ~ -390 kJ/mol の範囲においては酸素ポテンシ ャルの増加に伴い密度は増加し、-390 kJ/mol の値を超えると密度が低下する という結果が得られた。

3.2.2. 組織観察結果

3.2.2.1.光学顕微鏡観察結果

図-8、図-9 及び図-10 に、それぞれ酸素ポテンシャルが-520 kJ/mol、-390 kJ/mol 及び-340 kJ/mol で焼結した Am-MOX の金相観察結果を示す。

図-8(a)に示すように-520 kJ/mol で焼結した試料においては、全体的に大小の気孔が高密度に形成されている。また図-8(b)の高倍観察結果より、結晶粒界が顕著に認められ、さらに結晶粒内で小さな気孔が、また粒界で大きな気孔が観察された。気孔は内面が粗く、多角形状を呈していた。

図-9(a)及び図-10(a)に示すように、-390 kJ/mol 及び-340 kJ/mol で焼結した Am-MOX においては、大きな気孔が数箇所見られるが、小さな気孔が比較的均質に分布しており、比較的良好な組織が得られている。図-9(b)及び図-10(b)に示す高倍観察結果より、図-8(b)に見られるような結晶粒界は観察されず、良好な組織が得られている。また気孔は内面が滑らかなで球状の形状を呈している。-390 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体と比較し、-340 kJ/mol で焼結したものにおいて、気孔の粗大化が見られた。

3.2.2.2. 画像解析結果

3.2.2.1.に示したように、酸素ポテンシャル-390 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体と比較し、-340 kJ/mol において、気孔の粗大化が確認され た。これらの気孔構造を定量的に評価するために、金相観察結果に対して画像 解析を行った。図-11 に平均気孔径、気孔数密度及び気孔率(金相観察像上にお ける割合)について解析を行った結果を示す。

これより、-520 kJ/mol で焼結した試料に関しては、気孔率が高くなっており、これは小さな気孔が高密度に形成されていることに起因しているという結果が得られた。また、-340 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体に関しては、気孔数密度は-390 kJ/mol のものとほぼ等しいが、気孔の粗大化により気孔率が増加するという結果が得られた。これより、3.2.1 に示した酸素ポテンシャ

ルの変化による密度変化、特に-390 kJ/mol 近傍のしきい酸素ポテンシャル以 上における焼結密度の低下は、気孔構造の変化に起因しているものと考えられ る。

一方、図-12にエッチングを施した-390 kJ/mol で焼結した試料の金相観察 結果を-520 kJ/mol で焼結した as-polished 試料と併せて示す。この図からわ かるように、-390 kJ/mol で焼結した試料では、ほとんどの気孔が粒界に形成 している。図-13 に、-520 kJ/mol 及び-390 kJ/mol で焼結した試料の平均結 晶粒径を示す。なお、-520 kJ/mol で焼結した試料においては、as-polished 試料について結晶粒径を算出した。これより、結晶粒径は若干-340 kJ/mol の 方が大きいが、ほとんど両者で違いは見られなかった。

3.2.3. EPMA 測定

図-14に、-520 kJ/molで焼結した3%Am-MOX焼結体における2次電子像、 U、Pu 及び Am 元素の特性 X 線強度分布を示す。また図-15 に-390 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体における U、Pu 及び Am 元素の特性 X 線強度分 布を示す。図-14 及び図-15 より-520 kJ/mol 及び-390 kJ/mol で焼結した試料 において、U、Pu 及び Am の高濃度スポットは見られなかった。

図-16に線分析結果を示す。気孔による特性X線強度低下は見られるものの、 マトリックスの領域においてピーク強度の傾きは見られず、一定の値を示した。 また、線分析結果をもとに、さらに詳細な領域の均質性の評価を、ピーク変化 の標準偏差を平均ピーク強度にて規格化することにより行った。その結果を表 -2に示す。表-2より-520kJ/molで焼結した試料で-390kJ/molと比べ、若干 高い値を示している。これは、-520kJ/molの試料の結晶粒内には、微小で高 密度な気孔が形成しており、これによりX線強度にばらつきが出て、値が高 くなったものと考えられる。以上の結果を考慮すると、各々の元素は両試料に おいて、均質に分布しているといえる。

3.2.4. 気孔構造変化に及ぼす酸素ポテンシャルの影響

図-7 に示した酸素ポテンシャルに依存する焼結密度変化は、金相観察及び 画像解析結果から、気孔構造に起因するという結論が得られた。

従来の研究から、焼結に及ぼす酸素ポテンシャルの影響については数多く報告されているが^{3·10}、図-7に示すような密度低下を引き起こすしきい酸素ポテンシャルの存在は、UO₂及び(U,Pu)O₂焼結体においては報告されていない。 一方で、高酸素ポテンシャルを有する Gd を含有した(U,Gd)O₂で、図-17に示すように密度低下を引き起こすしきい酸素ポテンシャルの存在が報告されている^{20,21,22)}。このメカニズムに関しては R. Yuda 及び K. Une により、以下に示すように原子拡散に起因する気孔の形成という観点から考察が行われてい Z²⁰⁾

UO₂粉末間(U-U 相互拡散)の反応における U の拡散は、酸素ポテンシャル が高いほど促進される³⁻⁶⁾。これは Matzke ら²³⁾による格子欠陥理論により説 明でき、U の不定比に起因する欠陥により、カチオンの拡散が促進されると いうものである。つまり価数が比較的容易に 4 価以上になる U に関しては酸 素ポテンシャルが増加することにより不定比を示し、価数変化に伴い U の拡 散が促進される。実際、U の拡散定数は O/U 比が 2.02 の場合で O/U が 2.00 の場合と比較し、10⁸桁も高い数値を示すことが報告されている⁵⁾。

一方で Gd は 3 価の形態が安定であるため、拡散定数は酸素ポテンシャルに ほとんど依存せず、温度のみに依存する²⁰⁾。つまり、UO₂粉末と Gd₂O₃粉末 (U-Gd 相互拡散)反応は酸素ポテンシャルに関係なくほぼ一定の温度で生じる。 このような U 及び Gd の特性から、酸化性雰囲気下では、酸素ポテンシャル が高く、比較的低い温度で焼結が開始し、焼結初期段階で U-U 相互拡散が促 進される。U-Gd 相互拡散 (Gd の U に対する固溶)は、1500 ℃近傍で生じる。 焼結後期段階において U-Gd 相互拡散が生じるため、焼結駆動力は小さく、 元々Gd₂O₃粉末が存在した領域が Gd の固溶により気孔となって残存する。こ のようなメカニズムにより、酸素ポテンシャルが高い場合に大きな気孔が形成 され、密度が低下するということが報告されている。

一方、還元性雰囲気下においては、酸素ポテンシャルが低いため、U-U 相 互拡散は抑制され 1500 ℃近傍において焼結が開始し、U-U 相互拡散と同時 期に、U-Gd 相互拡散が促進される。これらの反応は焼結初期段階で生じるた め、焼結反応が進行し、気孔が収縮するというメカニズムが報告されている ²⁰⁾。

本研究における U 及び Pu の拡散に関しては、従来の研究から、酸素ポテ ンシャルがその挙動に大きな影響を及ぼすことが報告されている^{3·10)}。すなわ ち酸素ポテンシャルが高い状態での拡散は、それが低い場合に比べ、4~5桁 増加する^{3·10)}。

一方、従来の研究から AmO_{2-x} の酸素ポテンシャルは、非常に高いことが明 らかとされている。¹⁴⁾、そのため Am を固溶した ($U_{0.5}Am_{0.5}$) $O_{2-x}^{15)}$ 及び ($U_{0.68}Pu_{0.27}Am_{0.05}$) O_{2-x}^{16} においては、 UO_2 や MOX と比較し、酸素ポテンシャ ルが高くなることが報告されている。さらに Osaka らによる ($U_{0.68}Pu_{0.27}Am_{0.05}$) O_{2-x} の実験的な測定に基づく相状態評価の報告より¹⁸⁾、本 酸素ポテンシャル条件においては、すべての Am は 3 価で存在しているもの としている。つまり、本試験条件下において Am の価数変化はなく、拡散定 数はほぼ温度のみ²⁰)に依存し、酸素ポテンシャルには依存しないものと考え られる。これは、上述した Gd の特性と類似しており、本研究において、Am は(U,Gd)O2における Gd と同様な挙動を示すものと考えられる。

以上の本研究における前提より、図-18 に示すような気孔形成メカニズムが 考えられる²⁰⁾。酸素ポテンシャルが高い状態においては、低温度における焼 結初期段階において U-U 及び U-Pu 相互拡散が促進され、焼結が進行する。 高温における焼結後期段階において(U,Pu)-Am 相互拡散が生じる。焼結後期 段階おける焼結駆動力は低いために元来 AmO_{2-x}が存在した領域において Am の固溶により気孔が形成され、そのまま残存するというメカニズムが考えられ る。その結果、酸素ポテンシャルが高い場合に大きな気孔が形成されたものと 推定される。

一方、低酸素ポテンシャル雰囲気下においては、U-U 及び U-Pu 相互拡散 は抑制されるために高温における焼結初期段階において U-U、U-Pu、U-Am 及び Pu-Am 相互拡散がほぼ同時期に生じ、焼結が進行するものと考えられる。 その後、焼結中期段階及び焼結後期段階を経て、気孔は収縮され、小さな気孔 となるというメカニズムが想定できる。

したがって、本研究における焼結雰囲気-390~-340 kJ/molの領域において 上記メカニズムにより気孔構造が変化したものと考えられ、焼結温度 1700°C においては酸素ポテンシャル-390 kJ/mol 近傍による焼結により高密度な焼結 体が得られるものと考えられる。

3.2.5. 焼結に及ぼす酸素ポテンシャルの影響

-390 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体は、高密度で気孔が小さく、U、 Pu 及び Am も均質に分布しており、良好な組織を有する焼結体であるという 結果が得られた。一方で-520 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体は、-390 kJ/mol で焼結した場合と比較し、若干密度が低下しているが、局所的な気孔 の凝集も見られず、比較的良好な組織が得られている。また、図-13 に示すよ うに結晶粒径に関しても-390 kJ/mol のものと比較して、ほとんど違いは見ら れない。さらに各元素の均質性に関して、従来の Np/Am-MOX 焼結体の製造 試験結果によると、低酸素ポテンシャルの焼結により試料の均質性は低くなり、 Pu や Am スポットが形成されるという報告があるが²⁴⁾、図-14 に示すように 本研究における焼結条件(1700 °C x 3h)においては、低酸素ポテンシャル-520 kJ/mol における焼結においても、十分に均質性の高い焼結体が得られている。

これらの結果は、焼結まま材において低 O/M 比を有する比較的良好な焼結 体が作製できる可能性を示している。

しかし-520 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体においては、結晶粒内で微 小の気孔が高密度で形成された。これら微小な気孔は、熱処理により消滅し、 焼結が進行する可能性が考えられ、焼結体の熱安定性は-390 kJ/mol の試料と 比較して低い可能性が考えられる。 これら結晶粒内における微小な気孔は、焼結速度に起因して生じたものであ ると考えられる。気孔は、粒成長とともに結晶粒界の移動に伴って粒界上を移 動し、蓄積、成長を経て安定になる。しかし、結晶粒界の移動、つまり粒成長 が早いと気孔は取り残されてしまう。従来の UO₂、MOX の熱膨張計を用いた 焼結挙動評価より³⁶⁾、高酸素ポテンシャル下の焼結においては、低温から焼 結が開始し、焼結速度は徐々に増加し、焼結が進行する。一方で低酸素ポテン シャルにおける焼結では、高温で急激に焼結速度が増加し、高温時の焼結速度 は、高酸素ポテンシャルの場合に比べ、大きくなる。つまり本研究においても、 低酸素ポテンシャルの場合では、高温にて急激に焼結が進み、粒成長が促進さ れたために気孔は結晶粒界より取り残され、結晶粒内に気孔が残存したものと 考えられる

また低酸素ポテンシャルにおける焼結により、3.2.4 で示した機構により Am が 3 価で存在し固溶せずに析出する場合も考えられ、組織の不均質性、 Am 蒸発の促進等が懸念される。

以上の結果より、高密度で均質性が高く、良好な組織を有する 5% Am-MOX 焼結体を作製するには、-390 kJ/mol 程度の比較的高酸素ポテンシャル下における焼結が有効であるといえる。

3.3. 焼結温度の影響

3.3.1. 焼結密度

図-19 に、1500 ℃、1600 ℃及び 1700 ℃で焼結した焼結体のかさ密度を 示す。各温度で焼結した焼結体のかさ密度は、それぞれ 95.4 %TD、95.8 %TD 及び 95.8 %TD であった。すべての試料で高密度の焼結体が得られた。

3.3.2. 組織観察

図-20 に、それぞれ 1500 ℃、1600 ℃及び 1700 ℃で焼結した焼結体の金 相観察結果を示す。全ての試料において、局所的な気孔の偏析や、大きな気孔 の形成も見られず、良好な組織が得られている。

3.3.3. 低焼結温度による製造可能性

本件において、1500 ℃焼結においては若干大きな気孔が形成されたものの、 1600 ℃及び 1700 ℃焼結においては、高密度で気孔が小さい良好な組織が得 られている。Am は従来の研究から、高蒸気圧を有することが報告されており ²⁵⁾、Am の蒸発性等を考慮すると Am-MOX 焼結体は低温度で作製する方が望 ましいと考えられる。

本件の結果より、1500 ℃及び 1600 ℃焼結体は 1700 ℃焼結体と密度が等 しく、組織も 1700 ℃焼結体と同様に良好な組織が得られている。焼結温度が 低いことにより U、Pu 及び Am の各元素の均質性が低下するものと考えられ るが、これらの特性を評価し、焼結作製条件に適用することで Am の蒸発を 抑制した Am-MOX 焼結体の作製が可能であるものと考えられる。 4. 結論

酸素ポテンシャルがAm-MOX燃料の焼結特性に及ぼす影響について実験的 に評価した。実験にあたっては、まず通常の機械混合法によりAm含有MOX 燃料(U0.68Pu0.27Am0.05)O2の成形体を作製した。その成形体について、酸素ポ テンシャルがパラメータとなるよう条件を変えて焼結試験を行い、その焼結ペ レットに対して密度測定、金相観察及びEPMAを用いた元素分析を実施した。

酸素ポテンシャルがパラメータとなる試験条件としては、①焼結試験の降温 時に加湿を 1700 ℃、800 ℃及び 150 ℃で停止し、酸素ポテンシャルを低下 させる、②1700 ℃焼結時の加湿条件を変えて酸素ポテンシャルを変化させる、 ③焼結温度を 1500 ℃、1600 ℃及び 1700 ℃とする、ことの 3 つの条件に着 目して実施し、以下に示す知見が得られた。

①については、800 ℃で加湿を停止した場合の焼結体で、安定した組織を 示したのに対し、他の2例にはクラックが入るなどの問題が見られた。

②の加湿量を変えて得た焼結体のうち(降温時 800 ℃で加湿停止)、酸素ポ テンシャルが-520 kJ/mol から-390 kJ/mol に増加するに従い、高いかさ密度 の焼結体が得られた。しかし-340 kJ/mol の場合には、逆に低いかさ密度のも のが得られた。

組織観察の結果、その密度の低下は、酸素ポテンシャルの違いに基づく、気 孔の構造の相違に起因するものとわかった。これは高い酸素ポテンシャルを有 する(U,Gd)O₂と類似した挙動であり、この機構を参考に U、Pu 及び Am の原 子拡散の観点から、酸素ポテンシャルが気孔構造変化に与える影響について考 察を行い、Am-MOX 焼結体の焼結挙動について解釈した。

-520 kJ/mol で焼結した焼結体においては、各元素の均質性の高いものが得られているが、結晶粒内に高密度の微小な気孔が形成されており、熱安定性が低い可能性がある。

これらの結果より、熱安定性が良く、高密度で均質な Am-MOX 焼結体を作 製するためには、酸素ポテンシャルを-390 kJ/mol とすることが有効であると いえる。

③の焼結温度を変えた試験(降温時 800 ℃で加湿停止)では、いずれの焼結 体も高密度で良好な組織が得られた。これは、焼結温度を低減できる可能性を 示すものである。 参考文献

- K. Aizawa : "R&D for fast reactor fuel cycle technologies in JNC", Proc. Int. Conf. on Back-End of the Fuel Cycle, Paris, France, Sept. 9-13, 2001, p.50 (2001).
- 2) H. Yoshimochi, M. Nemoto, S. Koyama, T. Namekawa : "Fabrication technology for MOX fuel containing AmO₂ by an in-cell remote process", J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 41, p. 850 (2004).
- 3) T. R. G. Kutty, P. V. Hegde, K. B. Khan, U. Basak, S. N. Pillai, A. K. Sengupta, G. C. Jain, S. Majumdar, H. S. Kamath. D. S. C. Purushotham :"Densification behaviour of UO₂ in six different atmospheres", J. Nucl. Mater., Vol. 305, p. 159 (2002).
- 4) P. Murray, S. F. Pugh and H. Williams, Fuels Elements Conference, AEC, Paris, p. 432 (1957).
- 5) K. W. Lay and R. E. Carter :"Role of the O/U ratio on the sintering of UO₂", J. Nucle. Mater., Vol. 30, p. 74 (1969).
- 6) Hj. Matzke and T. Sorensen, Nonstoichiometric Oxides, Academic Press, New York, p. 156 (1981).
- 7) T. R. G. Kutty, P. V. Hegde, R. Keswani, K. B. Khan, S. Majumdar and D. S. C. Purushotham :"Densification behaviour of UO₂-50%PuO₂ pellets by dilatometry", J. Nucl. Mater., Vol. 264, p. 10 (1999).
- G. E. Murch and C. A. Catlow, J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol. 83 (2), p. 1157 (1987).
- 9) Hj. Matzke, J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol. 86, p. 1243 (1990).
- 10) T. R. G. Kutty, K. B. Khan, P. V. Hegde, A. K. Sengupta, S. Majumdar, D. S. C. Purushotham :Densification behaviour and sintering kinetics of PuO₂ pellets", J. Nucle. Mater., Vol. 297, p. 120 (2001).
- 11) N. A. Javed :" Thermodynamic study of hypostoichiometric urania", J. Nucl. Mater., Vol. 43, p. 219 (1972).
- 12) R. E. Woodley : HEDL-SA-1830, (1979).
- 13) R. E. Woodley : "Oxygen potential of plutonia and urania-plutonia solid solutions", J. Nucl. Mater., Vol. 96, p. 5 (1981).
- 14) T. D. Chikalla and L. Eyring : "Dissociation pressures and partial thermodynamic quantities for americium oxide", J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 29, p. 2281 (1967).
- W. Bartscher, C. Sari : "A thermodynamic study of the uranium-americium oxide U_{0.5}Am_{0.5}O_{2±x}", J. Nucl. Mater., Vol. 118, p. 220 (1983).
- 16) M. Osaka, I. Sato, T. Namekawa, K. Kurosaki and Shinsuke Yamanaka :"Oxygen potentials of (U_{0.685}, Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x} solid solution", J. Alloys and Compounds, in press.
- M. Beauvy and J. Larroque :"Synthesis, characterization and properties of actinide compounds", J. Nucl. Mater., Vol. 166, p. 83 (1989).
- 18) M. Osaka, S. Miwa, H. Yoshimochi, K. Tanaka, K. Kurosaki and S. Yamanaka :"An Experimental Investigation of Effects of Americium

Addition to $(U, Pu)O_{2-x}$ on Phase relation", proceeding of Actinides2005 (2005).

- H. ELBEL, J. KLEWS and R. LOB :"Dependence of the UO₂-PuO₂ pellet structure on fabrication parameters", J. Nucl. Mater., vol. 153, p. 160 (1988)
- 20) R. Yuda and K. Une :"Effect of sintering atmosphere on the densification of UO₂-Gd₂O₃ compacts", J. Nucl. Mater., Vol. 178, p. 195 (1991).
- 21) K. Une :"Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO₂ fuel", J. Nucl. Mater., Vol. 150, p. 93 (1978).
- 22) Kun Woo Song, Keon Sik Kim, Jae Ho Yang, Ki Won Kang, Youn Ho Jung, J. Nucl. Mater., Vol. 288, p. 92 (2001).
- 23) Hj. Matzke, Atomic Energy Canada Ltd. Report AECL-2585 (1966)
- 24) 加藤正人、宇野弘樹、小笠原誠洋、田村哲也、砂押剛雄、森本恭一、 木原、義之:"MA 含有低除染燃料の開発 -Np/Am 含有低除染 MOX ペレットの組織制御-, JNC TN8400 2003-054 (2004)
- R. J. Ackermann R. L. Faircloth and M. H. Rand :"A Thermodynemic Study of the Vaporization Behavior of the Substoichiometric Plutonium Dioxide Phase, J. Chem. Phys., vol. 70, p. 3698 (1966).

Sintering conditions					
Atmosphere	5% H ₂ -95% Ar + H ₂ O				
Test condition ①	1700 °C (-390 \rightarrow -520 kJ/mol)				
Changing oxygen potential (high to low)	800 °C (-212 \rightarrow -287 kJ/mol)				
(1700 °C x 3 h)	150 °C (-84 \rightarrow -111 kJ/mol)				
Test condition 2	-520 kJ/mol				
Oxygen potential (@1700 °C)	-390 kJ/mol				
(1700 °C x 3 h)	-340 kJ/mol				
Test condition ③	1700 °C				
Sintering temperature	1600 °C				
	$1500 \ ^{\circ}\mathrm{C}$				

表-2 EPMA線分析による均質性評価

Owner Potential		σ/m* (%)	
	U	Pu	Am
-520 kJ/mol (3% Am-MOX)	2.5	3.2	5.4
-390 kJ/mol	2.0	2.9	3.7

*m; mean intensity of peaks $\sigma;$ standard deviation of peaks



図-1 Am-MOX 燃料のセル内遠隔製造フロー図



図-2 酸素ポテンシャルを低下させた温度と得られた焼結体のかさ密度の関係



図-3 1700 ℃で酸素ポテンシャルを変化させた試料の金相観察結果

(a)



図-4 800 ℃で酸素ポテンシャルを変化させた試料の金相観察結果

(a)



50 μm

図-5 150 ℃で酸素ポテンシャルを変化させた試料の金相観察結果



図-6 Am-MOX 焼結体の酸素分圧と O/M 比の関係 ¹⁶⁾



図-7 5%Am-MOXの焼結密度の酸素ポテンシャル依存性



図-8 -520 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体の金相観察結果





図-9 -390 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体の金相観察結果



図-10 -340 kJ/mol で焼結した Am-MOX 焼結体の金相観察結果



図-11 Am-MOX 焼結体の気孔解析結果(気孔径、気孔数密度及び気孔率)



図-12 エッチング後金相観察結果(a)-520 kJ/mol as-polished、(b)-390 kJ/mol



図-13 結晶粒径測定結果



図-14 -520 kJ/mol で焼結した試料の元素分布測定(3%Am-MOX); (a)SEM 像、(b)U、(c)Pu 及び(d)Am



図-15 -390 kJ/mol で焼結した試料の元素分布測定; (a)SEM 像、(b)U、(c)Pu 及び(d)Am



図-16 元素分布測定(線分析); (a)-520 kJ/mol (3%Am-MOX)及び(b)-390 kJ/mol



図-17 焼結密度の酸素ポテンシャル依存性 20,21)



図-18 Am-MOX 気孔形成メカニズム²⁰⁾



図-19 各々の焼結温度で作製した焼結体のかさ密度



図-20 各々の焼結温度で焼結した試料の金相観察結果; (a)1500 ℃、(b)1600 ℃及び(c)1700 ℃