

本資料は 年 月 日付で登録区分、  
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

## 原料粉末の安定化処理試験〔1〕

### UO<sub>2</sub> 粉末の熱処理と焼結特性

Thermal Treatment for Stabilization of  
Various Raw Material Powders [I]

Effect of Heat Treatment on Sinterability of UO<sub>2</sub> Powders

1982年6月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

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大字村松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

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

配布す  
この

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

1981年2月

## 原料粉末の安定化処理試験〔I〕

UO<sub>2</sub>粉末の熱処理と焼結特性実施責任者 (前期) 金子 洋光<sup>\*1</sup>  
(後期) 横内 洋二<sup>\*2</sup>報告者 成田 大祐<sup>\*2</sup> 青木 義一<sup>\*2</sup>  
井坂 和彦<sup>\*3</sup> 増田尚一郎<sup>\*4</sup>  
長井修一朗<sup>\*5</sup>

期 間 1980年4月1日～1982年6月30日

目 的 もんじゅ燃料製造時に予定されている原料粉末の安定化処理のための予備試験として、前駆体（出発母塩）の異なる3種類のUO<sub>2</sub>粉末を使用して粉末の熱処理条件と焼結特性との相関性を調べた。要 旨 以下に示す実験結果から、もんじゅ燃料の安定化処理を行う場合雰囲気としてN<sub>2</sub> - 5%H<sub>2</sub>ガスを使用するならば、1300℃の温度を考慮する必要があると結論される。

1. 焼結性の異なる粉末をN<sub>2</sub> - 5%H<sub>2</sub>ガス雰囲気中、1300℃で熱処理することにより、特定の焼結性を有する粉末に揃えることが可能である。
2. グリーンペレットの加熱による収縮特性の変化と、粉末熱処理による焼結特性の変化との間に良い相関関係を得た。
3. グリーンペレット中の開空孔を小径側から累積した体積が、全開空孔体積の90%に相当する開空孔の直径であるd<sub>90</sub>と焼結密度との間に、非常に良い相関関係を得た。
4. グリーンペレット中の空孔構造は、粉末粒子の大きさのみならず、その凝集強度によって決定される。その際、凝集強度はグリーンペレットの圧裂破壊強度を測定することによって定性的に推定し得る。

\*1 現プル燃料部製造一課

\*3 常陽産業(株)

\*5 現燃材部 AGS

\*2 " 設計開発課

\*4 検査開発(株)

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実験方法 .....	2
3. 実験結果及び考察 .....	3
3.1 原料粉の性質と収縮特性 .....	3
3.2 原料粉の熱処理効果とB.M粉碎 .....	8
3.3 グリーンペレットの空孔構造とその焼結性 .....	18
3.4 グリーンペレットの破壊強度と空孔構造 .....	24
4. まとめ .....	32
参考文献 .....	33
謝 辞 .....	34

## 1. 緒 言

もんじゅ燃料製造時には、原料粉末として再処理から転換加工されたMO<sub>x</sub>燃料の使用が予定されているが、転換加工された粉末にはその焼結性に種々の変動が予測されるため、工程安定化的目的として原料粉末に安定化処理を行うことが予定されている。

しかしながら、原料粉末の種々の変動に対してそれらを安定化させる熱処理条件と、それによる焼結挙動や焼結体の諸性質に及ぼす影響については、実験的に十分確証されているとは言い難い。

本試験は、種々の焼結性を有する粉末と焼結挙動との関連において最適な熱処理条件を見い出すことを目的に、混合酸化物燃料を使用する前の予備試験として、酸化物前駆体の異なる3種類のUO<sub>2</sub>粉末、すなわち住友鉱山製UO<sub>2</sub>（蔵酸ウラニル）、直接脱硝 UO<sub>2</sub>（硝酸ウラニル）及び共沈 UO<sub>2</sub>（ADU）を使用して安定化処理条件の検討を行った。

## 2. 実験方法

3種類の  $\text{UO}_2$  に対して以下の実験を行い、安定化処理条件を検討した。

### 2.1 原料粉末の焼結収縮曲線測定

各原料粉末の焼結過程を明確にするために、原料粉末をバインダーを加えず、 $1 \text{ ton/cm}^2$ でグリーンペレットに調製し、 $\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$  ガス雰囲気中、 $400^\circ\text{C}/\text{hr}$  の昇温速度で、室温から $1650^\circ\text{C}$ まで加熱し、緻密化曲線を測定した。曲線測定は、光学式の熱膨張収縮計を用いて行った。

### 2.2 原料粉末の熱処理及びボールミル粉碎

各原料粉末を $\text{N}_2 - 5\%$ ガス雰囲気中、 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  5水準の温度で4時間加熱を行った。また、熱処理粉をボールミルで6時間粉碎した。熱処理粉及びボールミル粉碎粉をバインダーを加えず、 $2 \text{ ton/cm}^2$ で成形後、 $\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$  ガス雰囲気中、 $400^\circ\text{C}/\text{hr}$  の昇温速度で $1700^\circ\text{C}$ 、2時間焼結を行った。

### 2.3 粉末の物性測定

各粉末の焼結特性を評価するために、粉末形態として、BET, SSS, 結晶子径及びSEMを測定した。また、粉末の充填性及び流動性を評価するために、バルク、タップ密度及び安息角を測定した。なお、タップ密度は、 $50 \text{ mL}$ のメスシリンドーを用いて100回タップすることにより測定し、安息角は、ターンテーブル型安息角測定装置を使用して測定を行った。

### 2.4 グリーンペレットの空孔構造及び圧裂破壊強度の測定

$2 \text{ ton/cm}^2$ で成形したグリーンペレット中の空孔構造を調べるために、Hgポロシメーターを用いて開空孔径分布を測定した。また、粒体硬度計を用いて厚さ約3mmに成形したグリーンペレットの圧裂破壊強度を測定した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 原料粉の性質と収縮特性

3種類の原料粉末の物性値及び化学分析値をそれぞれ表1, 表2に示す。またSEM写真による観察結果をphoto. 1に示す。

一般に酸化物の焼結性は、その前駆体(母塩)によっても著しく影響されることが知られているが本実験で使用した蔵酸塩を前駆体とする粉末(以下Aという)は、1次粒子が小さく2次粒子が大きい。つまりSEMによる写真からみられるように凝集し易い粉末であると考えられる。また、比較的広い粒度分布を有している。これは、bulk密度の結果と一致している。<sup>(1)</sup>

硝酸塩を前駆体とする粉末(以下Bという)は、1次粒子、2次粒子ともに大きい。SEM写真からもみられるように、凝集しにくく、比較的狭い粒度分布を有する粉末であると考えられる。

ADUを前駆体とする粉末(以下Cという)は、1次粒子、2次粒子ともに小さい。Bと同様に凝集しにくく、狭い粒度分布を有する粉末であると考えられる。表1に示すH.R(Tap密度/bulk密度)<sup>(2)</sup>は、Berrinらによれば、粒子相互の滑り易さを表わすものであるが、Bの値が、A、Cのそれに比較して大きいことは、Bが相対的に固い凝集粒子からなる粉末であることを示しているものと考えられる。

図1に3種類の粉末の焼結収縮曲線を示す。粉末間で焼結特性がかなり異なる結果が得られた。A及びCが600°C位から収縮が始まるのに対して、Bは750°C位から収縮が始まっている。さらに、A、Cは、1500°C位から収縮の変化がゆるやかになっているのに比べてBは、1650°Cにおいてさえ変化が急速である。これらは、BがA、Cと比べて難焼結性であることを示している。焼結過程をさらに明確に知るために、収縮曲線から50°C毎の収縮率をプロットしたものが図2である。B、Cとともに、1100°C付近に変曲点がみられ、この点を境にして、さらに高い温度領域では、収縮特性がかなり異なることがみられる。特にCについては、急速な収縮が起こることを示している。

一方Aについてみると、少々のギクシャクはあるが収縮特性の変化は概して単調であり、変曲点はみられない。しかし低温部から、収縮が相対的に大きい。

これらの粉末間の差異が生ずる原因として考えられるのがo/u比の違いである。Aのo/u比は、B、Cと比較するとかなり高い。つまり、拡散律速種であるUイオン空位が多いために比較的低温から、焼結が促進されたものと考えられる。

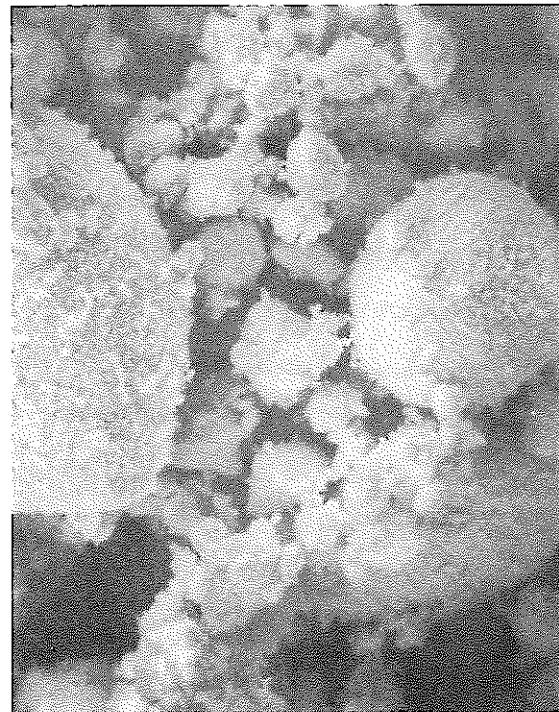


Table. 1 Physical properties of  $\text{UO}_2$  powders

	B E T ( $\mu\text{m}$ )	S S S ( $\mu\text{m}$ )	crystallite size ( $\text{\AA}$ )	bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Tap density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	H.R
A ( Oxalate )	0.14	0.78	824	2.53	3.32	1.31
B ( Nitrate )	0.31	0.80	416	1.78	2.55	1.43
C ( ADU )	0.15	0.45	450	1.63	2.07	1.27

Table. 2 Chemical analysis of  $\text{UO}_2$  powders

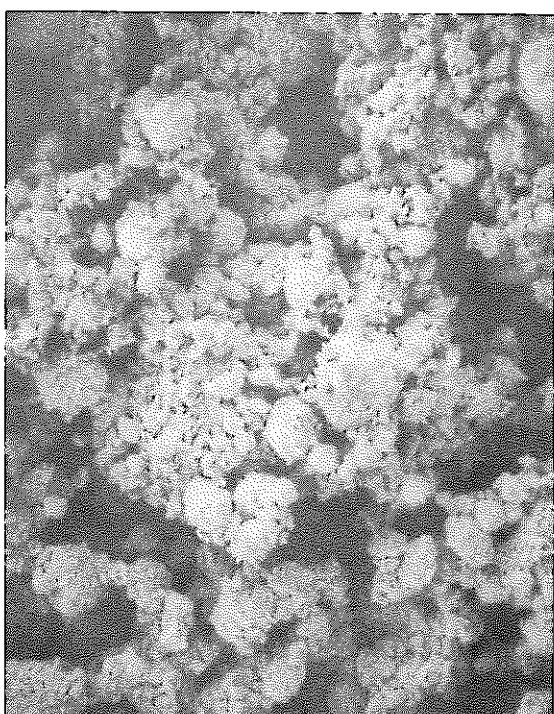
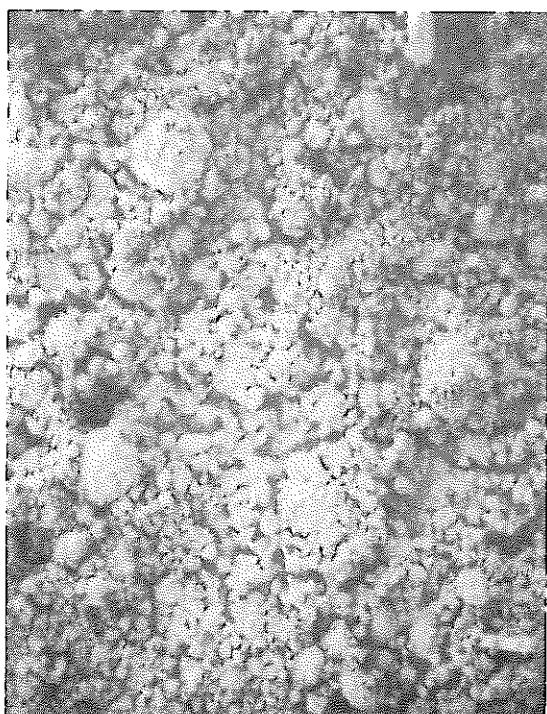
	o/u														
		Ag	Al	B	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Mo	Si	V	Zn
( Oxalate )	2.16	<0.2	<10	<0.3	<1.0	<10	<1	<10	<2	<6	<10	<10	<10	<10	<50
( Nitrate )	2.03	0.4	<10	<0.3	<1.0	15	5	45	2	<6	<10	10	20	<10	<50
( ADU )	2.08	0.6	<10	0.4	<1.0	15	30	45	3	<6	<10	20	30	<10	<50

200  $\mu$ 10  $\mu$ Photo. 1-1 SEM of  $\text{UO}_2$  powder A



200  $\mu$

10  $\mu$



200  $\mu$

10  $\mu$

Photo. 1-2 SEM of UO<sub>2</sub> powders B, C

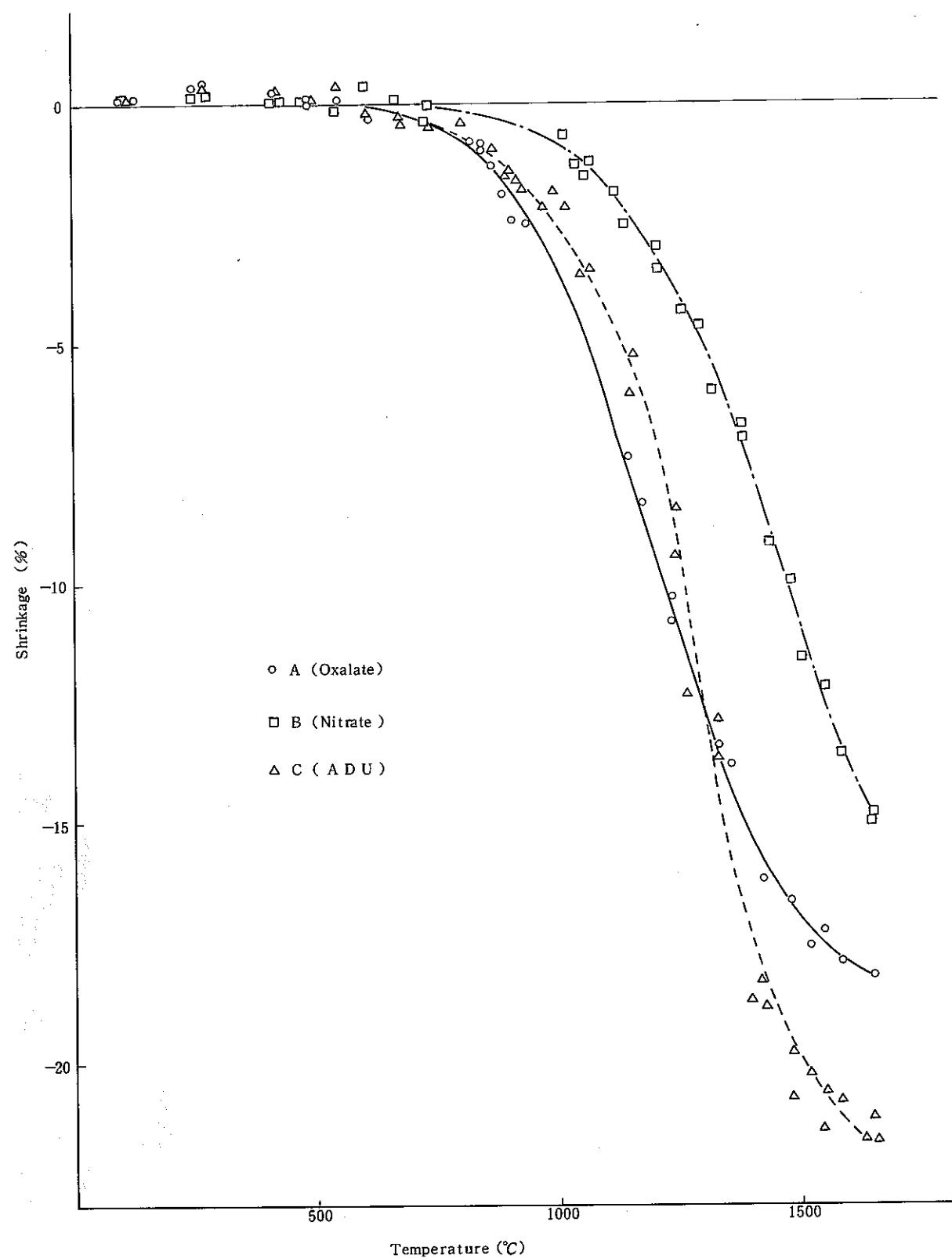


Fig. 1 Densification curves of  $\text{UO}_2$  green compacts

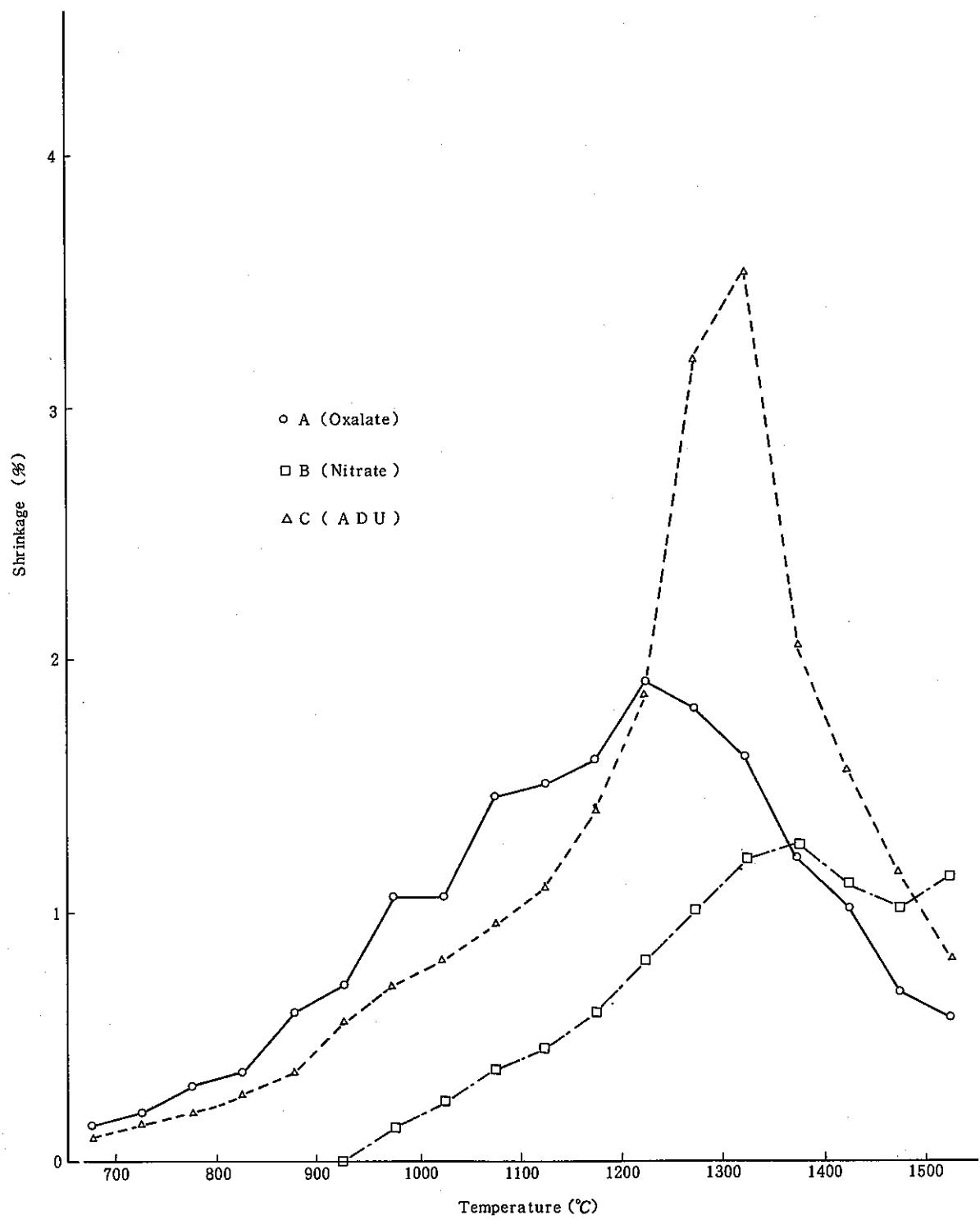


Fig. 2 Shrinkage characteristics of  $\text{UO}_2$  green compacts

### 3.2 原料粉の熱処理効果とB, M粉碎

3種類の $\text{UO}_2$ 粉末を $900\text{ }^\circ\text{C} \sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 5水準の温度で4時間熱処理した時の焼結密度に及ぼす熱処理温度の影響を図4に示す。熱処理は図3に示した熱処理容器1及び2を使用して行った。

図からみられるように、原料粉間の熱処理効果に差異が観察された。Aについては、容器によって効果が異なることが観察された。容器1で熱処理したB, C(容器2のCも含む)については、 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で熱処理の効果が顕著に現われ始め、特にCについてその効果が著しい。これに対して容器1で熱処理したAは、熱処理温度の上昇に対応して急速な密度の減少が現われているが、容器2で熱処理したものは、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で効果が顕著に現われるようになる。

容器2で熱処理したAの熱処理効果がB, Cに比較して約 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 低い温度で顕著になるのは、その粉末粒子形態に起因するものと考えられる。熱処理温度の上昇による焼結密度の減少は、熱処理によって凝集粒子が強固に変化することにより、結果として成形時に、グリーンペレット中に形成される大きな開空孔による影響(凝集粒子の強度は、熱処理温度に依存する)と考えられるが、AはB, Cと比較して特に大きな凝集粒子を含むものである。また、これらの粒子は、熱処理によって強固な粒子に変化していることがSEM観察結果(photo. 2-1)からみられる。従ってAの熱処理粉はグリーンペレット中に大きな開空孔を形成し易いものと考えられる。また、容器1で熱処理したAについて低温から効果が現われているのは、粉末粒子形態に加えて、化学量論組成比の影響によるものと考えられる。すなわち容器1は、上部にのみ開口部のあるもので、ガスは加熱炉の底から上部に向って流れる。従って熱処理中はAのo/u比が高いことから、容器内の酸素分圧が高くなり、比較的低温から、粉末粒子の焼結が促進されたものと考えられる。これは表3に示すように、一般に熱処理温度の上昇に伴なってbulk密度は高くなり、C.R(グリーン密度/bulk密度)は低くなるが、AのそれらがB, Cに比べて、著しく異なることからも理解される。

これら粉末熱処理による焼結密度の減少曲線は、図2に示したグリーンペレットの収縮特性曲線と良い関係を示すことがわかる。B及びCについては非常に良い相関関係がみられる。Aについては、容器1で処理した結果について比較的関連性がみられるが、容器2で処理した結果は関連性がみられない。これはo/u比による酸素分圧等が複雑に影響を及ぼすためであろう(Aの原料粉を化学量論比付近まで還元後、ペレットを調製し、収縮特性を調べれば、あるいは容器2の結果と関連性がみられるかも知れない)。

いずれにせよ、酸素分圧の影響等に留意すれば、焼結性の異なる粉末に対して熱処理を行う場合の条件を決定するために、焼結収縮曲線データが定性的な情報を提供し得ることを示している。

以上のように、3種類の $\text{UO}_2$ 粉末間で熱処理効果に差異がみられたが、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理を行ったものは、焼結密度がいずれも79%T.D付近に揃うことが観察された。つまり、この温度で3種類の $\text{UO}_2$ 粉末の焼結性をほぼ同程度に安定化し得ることを示している。

熱処理粉をボールミル6時間粉碎後、焼結密度の変化を調べたのが図5である。図からみられるように、ボールミル粉碎後の密度の上昇が明らかである。これらの結果はかなり高温で熱処理を行

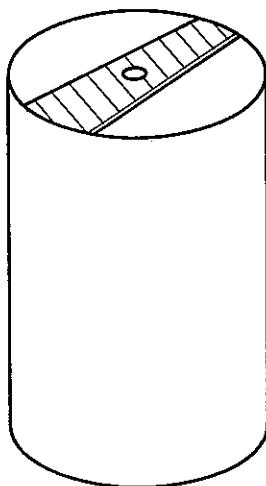
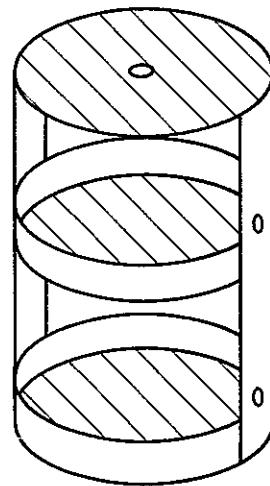


図3 热処理容器 1



熱処理容器 2

なってもボールミル粉碎によって粉末の焼結性を高めることができることを示している。1300 °C熱処理粉についてみると、B及びCの密度は、差異がなく、94% T. D程度になることがみられるが、容器1で処理したAは、かなり低く、容器2で処理したものでさえ2% T. D程度低くなっている。

このために、さらにボールミル粉碎を4時間加え、合計10時間粉碎した場合の結果を表3に示す。10時間粉碎粉の焼結密度は、かなり高密度に到達しており、同様に10時間粉碎したB、Cに比べてほとんど差異がなくなることが観察される。さらに、グリーン密度についても3種類間で大きな差がなくなり、しかも高密度になることがわかる。従って、燃料製造工程における原料粉末の安定化処理条件として、1300 °C熱処理、ボールミル10時間粉碎という条件が考えられる。ここで、グリーン密度がかなり高いことは、焼結ペレットの寸法安定性(hour glass shape等)にとっても望ましい傾向にあると考えられる(本実験では、バインダーを加えずに成形するために片押しの油圧プレスを使用したので、これらのデータはとっていない)。

ちなみに、900 °C熱処理粉についてみると、焼結密度は、96~97% T. D付近に揃っていることが観察されているが、グリーン密度はかなりバラツキがみられ、AとCでは、12% T. Dもの差(ボールミル6時間粉碎粉)がみられる。これらの差は、ボールミルを10時間行っても、なお9% T. Dの差となって残る。従ってこの条件においては、成形時において焼結ペレットのスペックを満たすために種々の原料粉末に対応したダイスの交換等が必要になることが考えられ、安定化処理条件としては不十分であると考えられる。

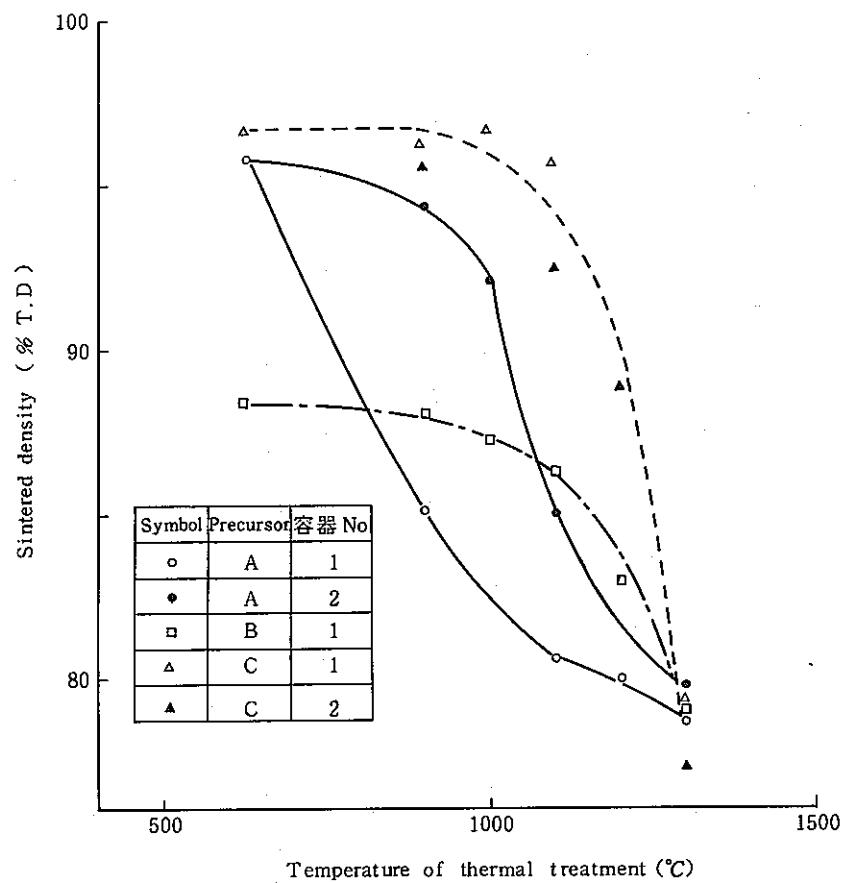


Fig. 4 Sintered density as a function of temperature of thermal treatment

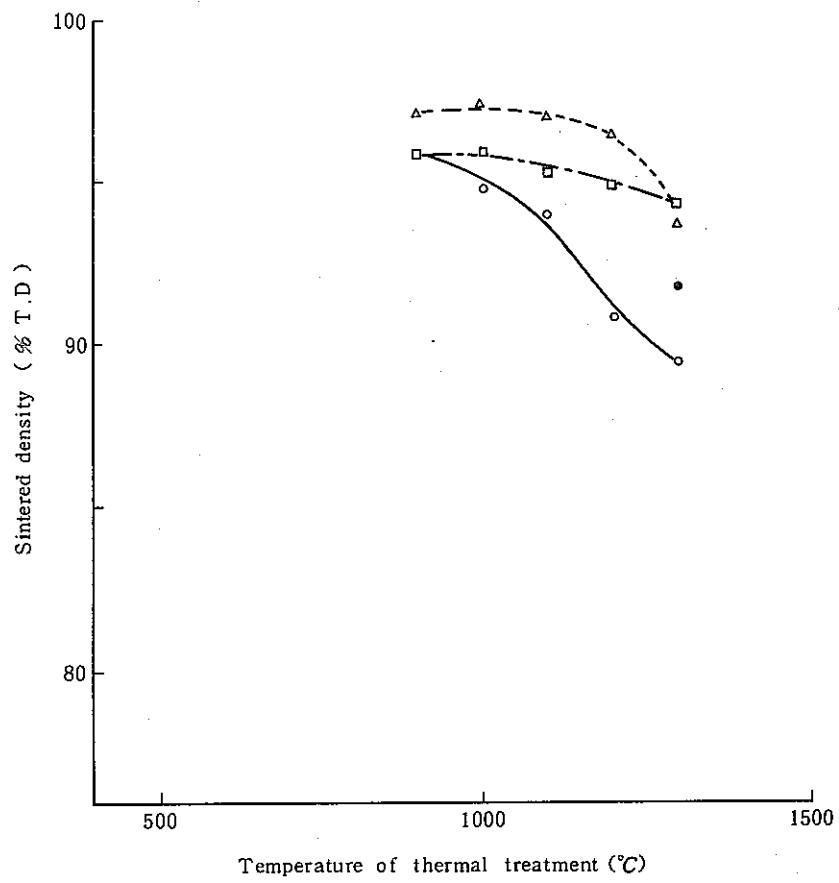


Fig. 5 Sintered density as a function of temperature of thermal treatment after ball milling

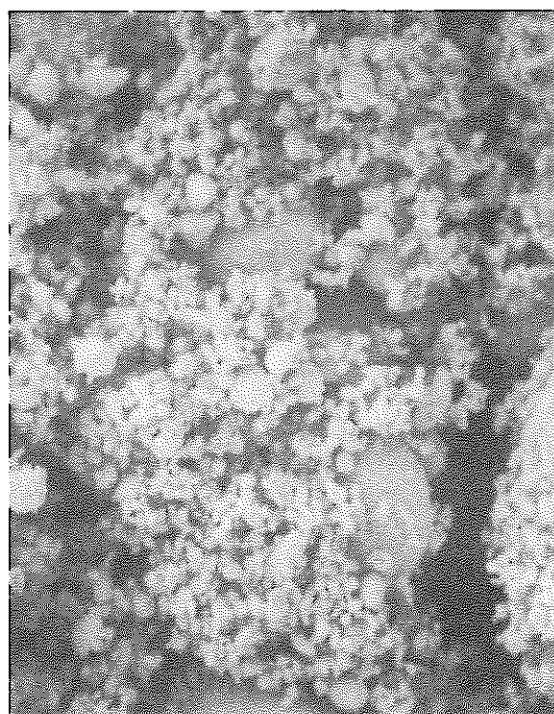
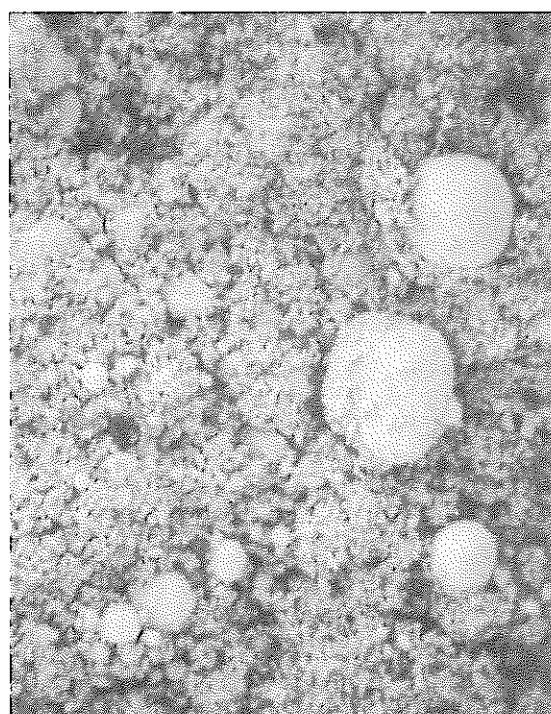
Table. 3 Typical powder properties and densification characteristics

	A - 1	A - 900	A - 1000	A - 1100	A - 1200	A - 1300	B - 1	B - 900	B - 1000	B - 1100	B - 1200	B - 1300	C - 1	C - 900	C - 1000	C - 1100	C - 1200	C - 1300		
Temperature of thermal treatment(°C)		900	1000	1100	1200	1300		900	1000	1100	1200	1300		900	1000	1100	1200	1300		
Thermal treated powders.	B E T ( $\mu$ )	0.14		1.31			0.31				1.19		0.15				0.42			
	S S S ( $\mu$ )	0.78		5.10			0.80	1.41			1.90		0.45				2.21			
	Bulk ( g/cm <sup>3</sup> )	2.53	3.45	3.66	4.24	4.67	4.59	1.78	1.88	2.03	2.14	2.26	2.24	1.63	1.45	1.71	1.94	2.56	3.35	
	Tap ( g/cm <sup>3</sup> )	3.32	4.46	4.90		6.34	6.27	2.55	3.09	3.06	3.12	3.46		2.07			3.81	4.69		
	C . R	2.27	1.86	1.87	1.80			3.0	3.15	2.95	2.82	2.73	2.82	3.29	3.73	3.20	2.89	2.34	2.44	
	Green density ( % T.D )	52.43	59.30	63.53				52.36	53.48	54.31	54.45	55.66	56.98	48.87	49.64	50.33	50.93	54.75	61.46	
			51.99	53.14*	59.07*										48.87*		51.78*		62.91*	
	Shrinkage ( % )	18.65						16.97							20.45					
	Sintered density ( % T.D )	95.58	85.24	80.10	80.55	79.98	78.73		88.26	88.13	87.30	86.29	82.98	79.08	96.24	96.44	96.80	95.78	88.98	79.39
			94.38	92.11*	84.95*		79.79								95.61*		92.52*		77.32*	
Ball milled powders.	B E T ( $\mu$ )			1.41					1.85				0.81					0.41		
	S S S ( $\mu$ )			1.30					1.05				1.28					0.95		
	Bulk ( g/cm <sup>3</sup> )		2.74	2.72	3.00	3.25	3.25		2.23	2.30	2.29	2.47	2.41		1.78	1.88	2.16	2.30	2.75	
	Tap ( g/cm <sup>3</sup> )		3.90	4.26		4.49	4.49		3.33	3.37	3.17	3.67	3.70		2.80	2.72	4.27	3.15	4.15	
	C . R		2.55	2.69	2.50	2.40	2.40		3.21	3.13		2.99	3.06		3.67	3.47	3.03	2.86	2.74	
	Angle of repose		36	36	38	45	41		44	40	36.5	38	36		37.5	35	39.5	38	35.5	
	Green density ( % T.D )		64.82	67.70	69.29	69.93	70.41*		59.52	60.12	59.80	61.13	61.83		52.81	54.33	55.19	59.45	64.54	
			64.85**				69.58*							63.84**		55.87**			64.57**	
	Shrinkage ( % )		13.26					9.56*			15.48			13.62		15.58			12.48	
							11.15							13.58**				13.12**		
	Sintered density ( % T.D )		95.86	94.75	94.01	90.88	89.47*		95.77	95.88	95.27	94.90	94.28		96.68	97.39	97.16	96.33	93.74	
							91.81*							95.82**				96.27**		

\* 容器 2 で熱処理

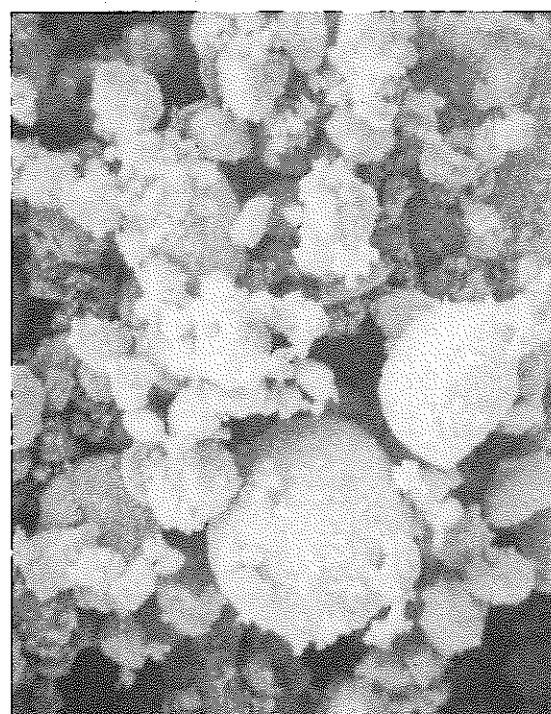
\*\* ボールミル 10 hrs 粉碎

その他はすべて 1 で熱処理 ボールミルは 6 hrs



200  $\mu$

50  $\mu$



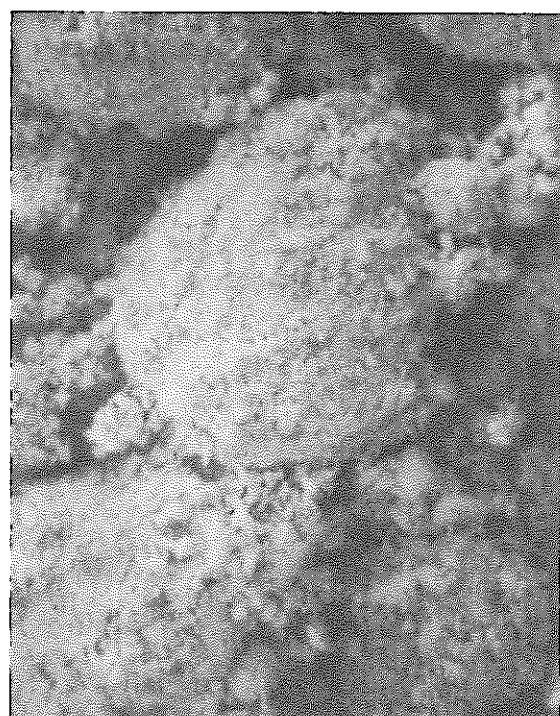
10  $\mu$

2  $\mu$

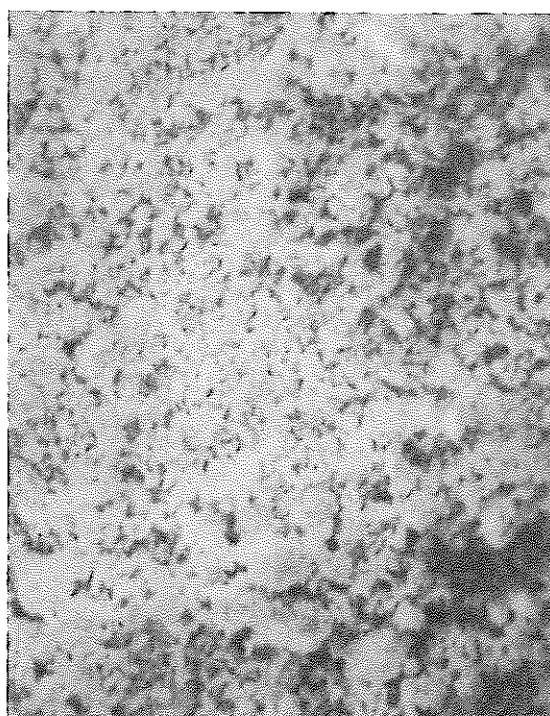
Photo. 2 - 1 SEM of  $\text{UO}_2$  powder A-1000



200  $\mu$



50  $\mu$

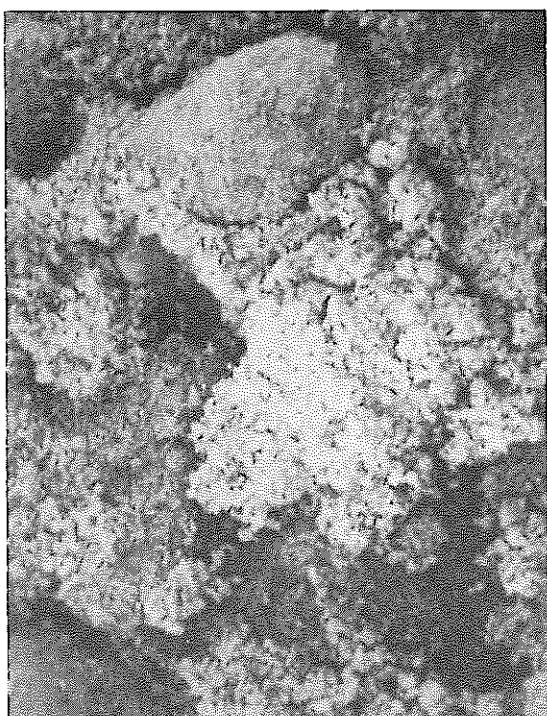


10  $\mu$

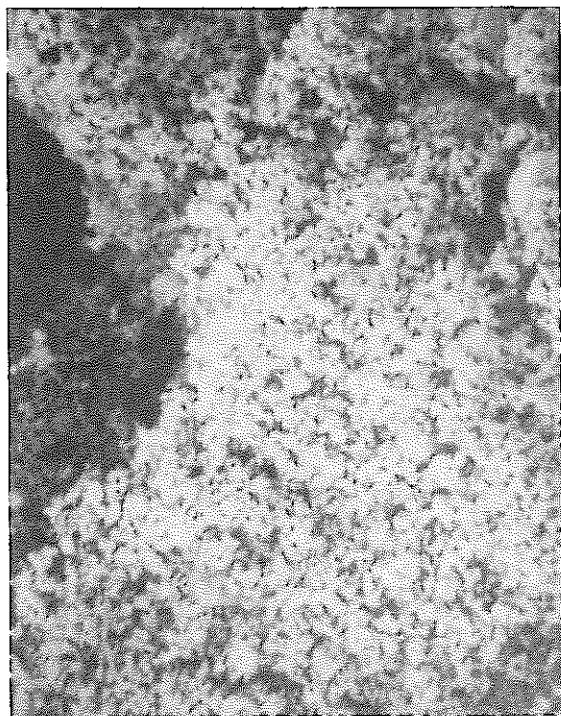


2  $\mu$

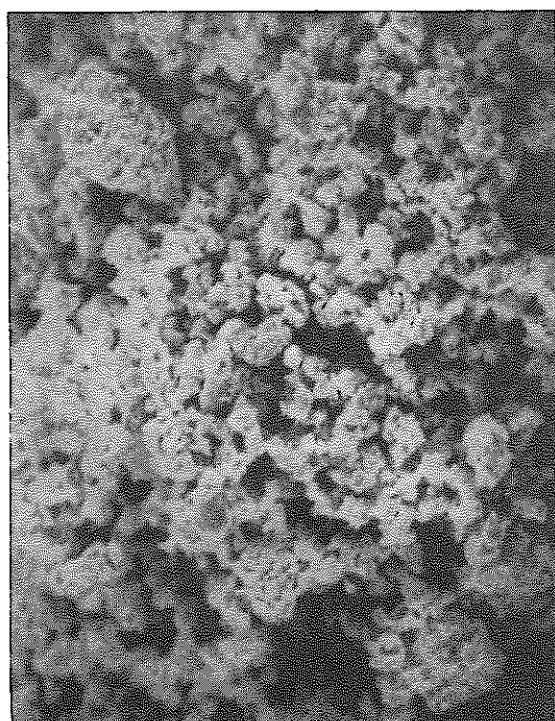
Photo. 2-2 SEM of UO<sub>2</sub> powder A-1000 B.M



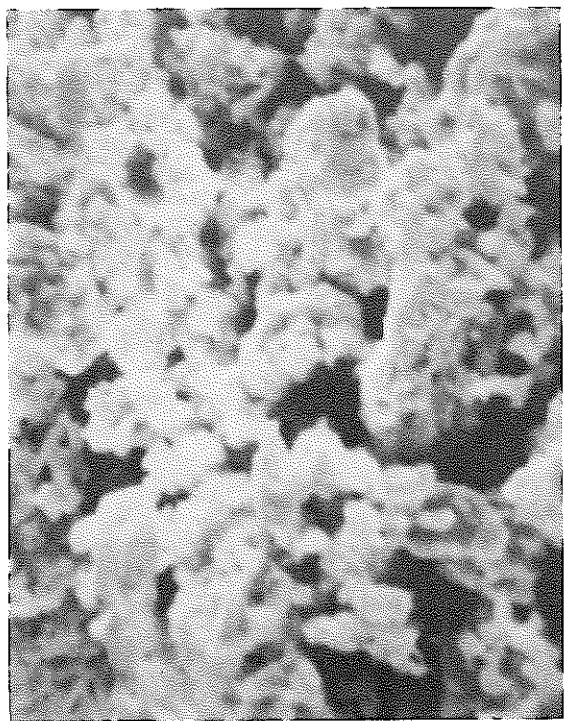
200  $\mu$



50  $\mu$

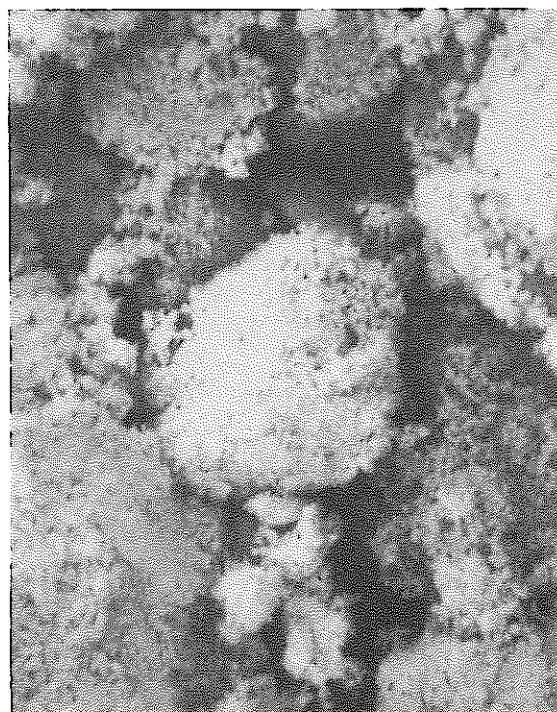


10  $\mu$



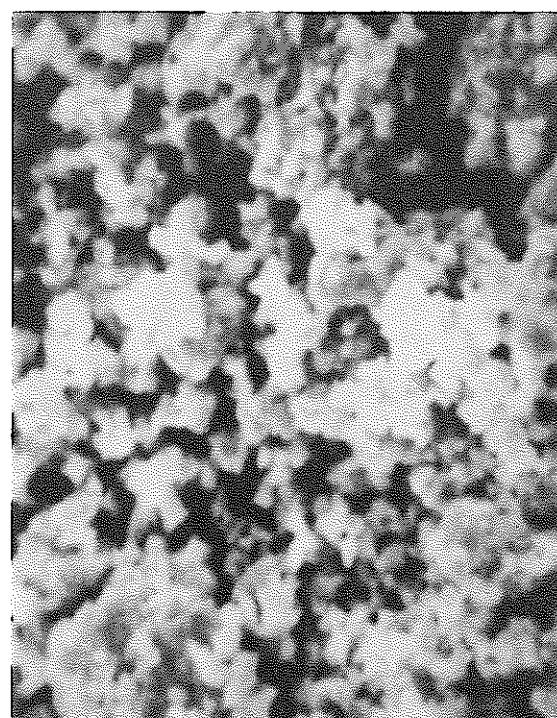
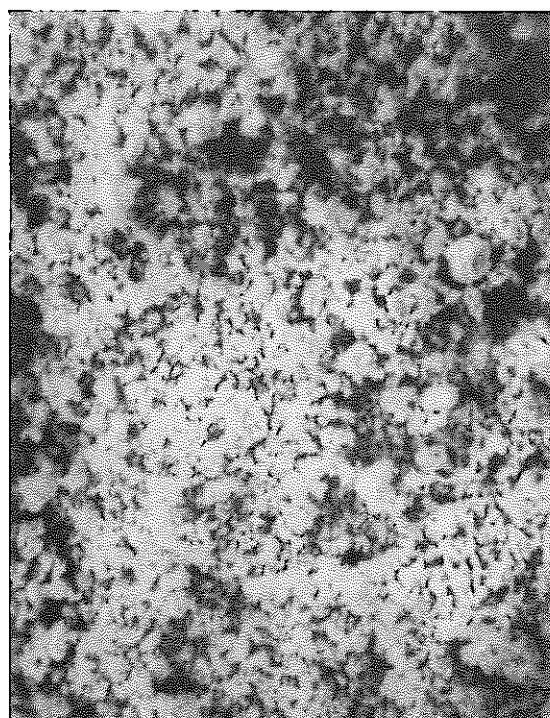
2  $\mu$

Photo. 3-1 SEM of UO<sub>2</sub> powder B-1200



200  $\mu$

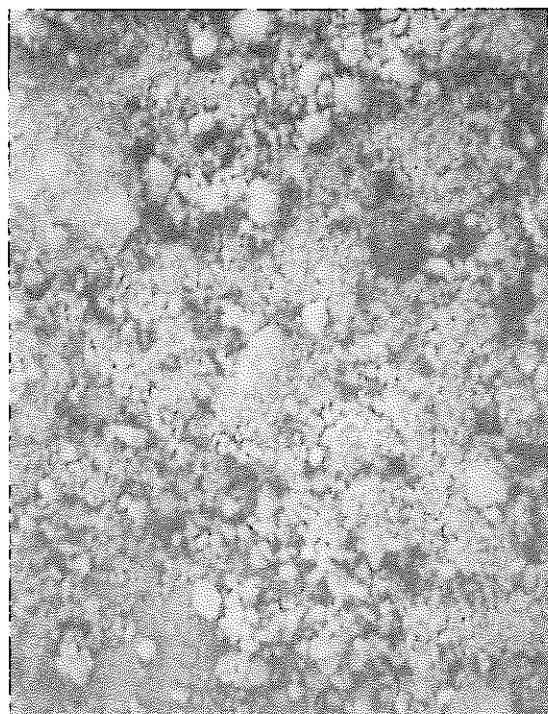
50  $\mu$



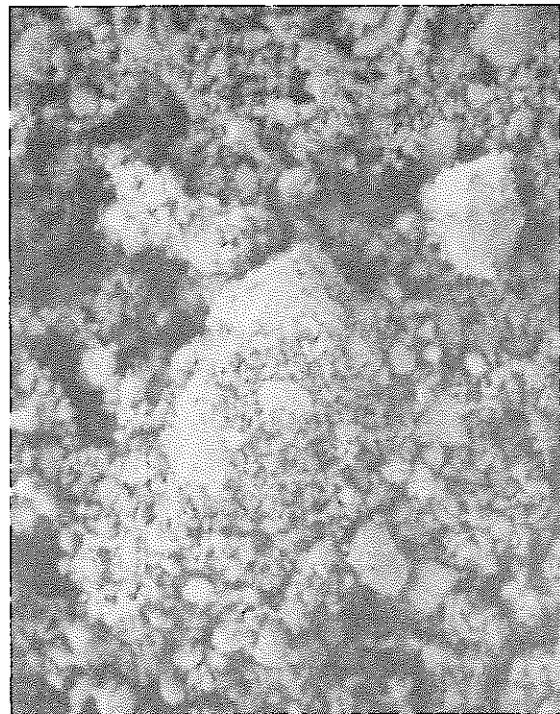
10  $\mu$

2  $\mu$

Photo. 3 - 2 SEM of  $\text{UO}_2$  powder B - 1200 B.M



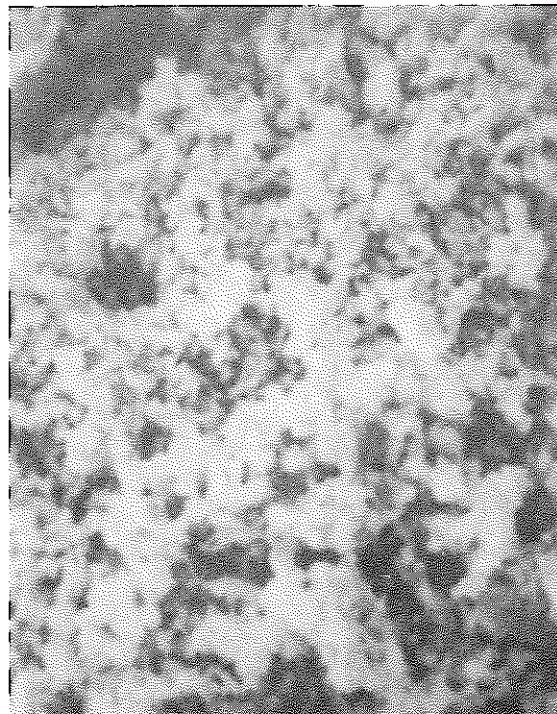
200  $\mu$



50  $\mu$

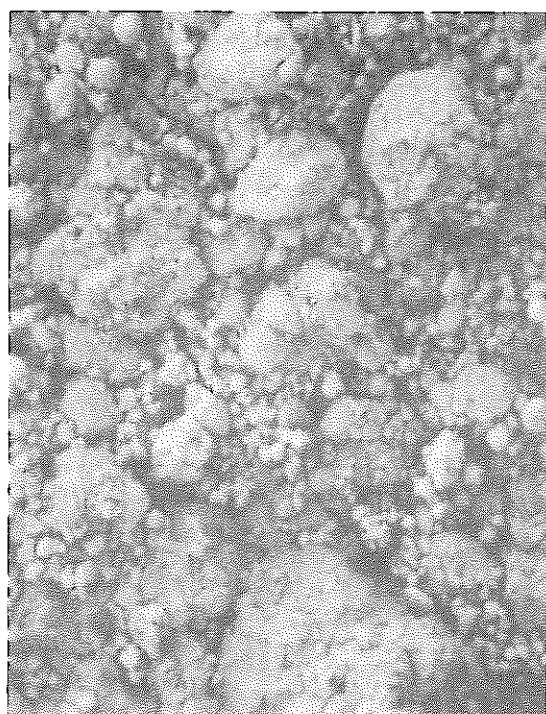


10  $\mu$

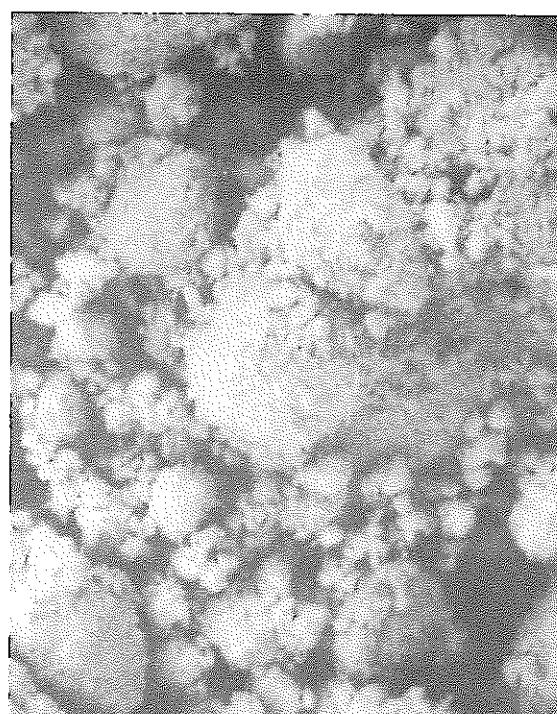


2  $\mu$

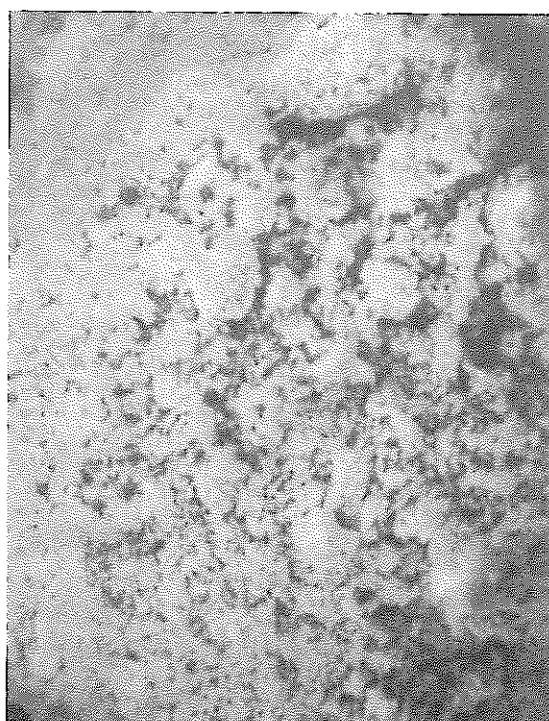
Photo. 4 - 1 SEM of UO<sub>2</sub> powder C 2 - 1200



200  $\mu$



50  $\mu$



10  $\mu$



2  $\mu$

Photo. 4 - 2 SEM of UO<sub>2</sub> powder C - 1200 B.M

### 3.3 グリーンペレットの空孔構造とその焼結性

原料粉に熱処理を加えたり、さらにボールミル粉碎をすると、粉末粒子の粒度分布、凝集状態、粒子形状が変化する。これらの粉末を加圧してグリーンペレットにすると、グリーンペレット中でこれらの因子は複雑に影響し合ってグリーンペレットの特性を決定する。この節においてはグリーンペレットの特性を表わす因子の一つとして、グリーン密度の他に、グリーンペレット中の開空孔構造に注目し、これと粉末特性、焼結性の関係を調べた。

<sup>(4)</sup> 浜野によれば固相の焼結性を決定する諸因子を列挙すると表4の様になる。

Table - 4 固相の焼結に影響を与える要因

前段的要因	内的要因		外的要因
	本質的	(副次的)	
<ul style="list-style-type: none"> <li>・母塩の種類</li> <li>・母塩の調製条件</li> <li>・母塩の分解温度</li> <li>・母塩の分解時間</li> <li>・仮焼温度</li> <li>・仮焼時間</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・クリスタリッド大きさ</li> <li>・粒子の大きさ</li> <li>・粒度分布</li> <li>・粒子の形状</li> <li>・表面状態</li> <li>・表面エネルギー</li> <li>・拡散係数</li> <li>・粘度</li> <li>・移転温度</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・不純物の種類</li> <li>・不純物の量</li> <li>・構造欠陥</li> <li>・構造歪</li> <li>・状態の安定度合</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・添加剤の種類</li> <li>・添加剤の量</li> <li>・粉碎処理</li> <li>・爆発衝撃処理</li> <li>・高エネルギー照射</li> <li>・超音波処理</li> <li>・貯蔵雰囲気</li> <li>・成形方法</li> <li>・成形圧</li> <li>・焼結温度</li> <li>・焼結時間</li> <li>・加熱速度</li> <li>・加圧</li> <li>・焼結雰囲気</li> </ul>

#### 3.3.1 熱処理による粉末特性の変化とグリーンペレットの空孔構造について

粉末を熱処理すると凝集粒子を形成している一次粒子間に焼結が起り、凝集粒子の凝集力が増大する。また凝集粒子間にも焼結が起り粒度が大きくなることも考えられるが、SEM観察等では熱処理によって粒度が著しく大きくなるということは認められず、原料粉の粒度・粒子形状と余り差はなかった。この凝集力増大の程度は母塩の違い、熱処理温度の違いにより異なるが、これらの粉末をグリーンペレットにすると粒子の凝集が強い（固い）粉末粒子は成形の際粒子の破壊が進まず大きな開空孔<sup>\*</sup>を生じる。

一方凝集力が弱い粉末粒子は、粒子の破壊が進みやすく小さな開空孔を生じる。また開空孔の大きさは粉末粒子の粒度・形状にも影響されると考えられる。従ってグリーンペレットの空孔構造は粉末の諸特性と加圧条件を総合したものと考えられグリーンペレットの特性を評価する上で重

\*開空孔とは、グリーンペレット内の空孔のうち、外気と通気のある孔である。これらは、水銀ポロシメーターで検知しうる。しかし、粒子内にとじ込められた空孔の大きさは測定できない。

要な因子である。逆にグリーンペレットの空孔構造を調べることにより粉末の熱処理による特性の変化を推察することも可能である。

図6に3種類のUO<sub>2</sub>原料粉と熱処理粉グリーンペレットの開空孔径分布曲線を、図7にこれらの熱処理粉をボールミルした粉末のグリーンペレット開空孔径分布を示す。

図6によるとAとCの原料粉を成形したグリーンペレットは直径0.10～0.15μの範囲にある比較的小さい開空孔の割合が多く、分布のプロフィルは似ている。この2種類の原料粉は平均粒径(SSS)が、Aの方が約2倍(A:0.78μ, C:0.45μ)も大きく、SEM写真もこれを裏付けているが、成形するとほぼ同一の空孔構造を持つグリーンペレットになる。このことは、A原料粉粒子の凝集力が弱く成形時に凝集粒子が破壊されやすいためと思われる。一方、B原料粉の平均粒径(SSS値0.80μ)は、A原料粉のそれとほぼ同じであるが、グリーンペレットは直径0.30～0.35μの範囲の大きさをピークとして小孔径側に広い分布を持つ開空孔分布を示す。これは、B原料粉粒子が相対的に強固な凝集粒子であるため、成形時に粒子が破壊されにくいためと考えられる。

これらの原料粉を熱処理し成形するとAとCの空孔径分布は熱処理温度の上昇に伴って広がる傾向を示す。特にAは熱処理温度の上昇によるプロフィル変化が大きく、一方Cは1100℃までは変化があまりなく1100℃以上で変化が大きい。粉末をSEMで観察すると粒子の大きさ・形状は原料粉のそれと余り大きな変化がないにもかかわらずグリーンペレットにした場合、空孔分布が大きく異なっている。これは粉末粒子を熱処理することにより凝集粒子内の焼結が進み粒子の凝集力が大きくなり強固な凝集粒子に変るため、成形の際粒子が破壊されにくくグリーンペレット中に大きな開空孔を残すものと考えられる。粒子の凝集力の大小は母塩の違い、熱処理温度の違いにより大きく異なり、Aは低温でも極めて強固な凝集粒子に変り、Cは1100℃以上で強固な凝集粒子に変る。一方、Bのグリーンペレットの空孔径分布プロフィルは熱処理温度の上昇に伴って大孔径側に移行するが、プロフィルはほとんど変わらない。SEM観察によれば、B粉粒子の形状・大きさは原料粉と熱処理粉の間でそれほど大きな違いはない。従ってB粉粒子も熱処理により一層強固な凝集粒子に変るものと思われる。

一方、これらの熱処理粉をボールミルして成形すると、空孔径分布はピークが小孔径側にあり分布範囲も極めて狭いプロフィルとなる。ボールミルの目的は、熱処理により粒度分布・凝集力が変化した粉末粒子を、粒径・形状を均一にすることである。SEM観察によればボールミルした粉末粒子の形状・大きさは原料粉によらずほとんど同じである。しかしボールミル粉グリーンペレットの空孔分布において熱処理温度が高い粉末を用いたものほど大きな空孔の割合が多い。これは熱処理温度の高い粉末ほど粒子が強固な凝集粒子に変わるためボールミルによっても粉碎されにくくなることを示している。特にAは低温から強固な凝集粒子に変わるためボールミルによる粉碎が促進されず大きな開空孔を残す。

A, B及びC粉末の熱処理による特性(特に粒子凝集力)の変化をグリーンペレット中の空孔

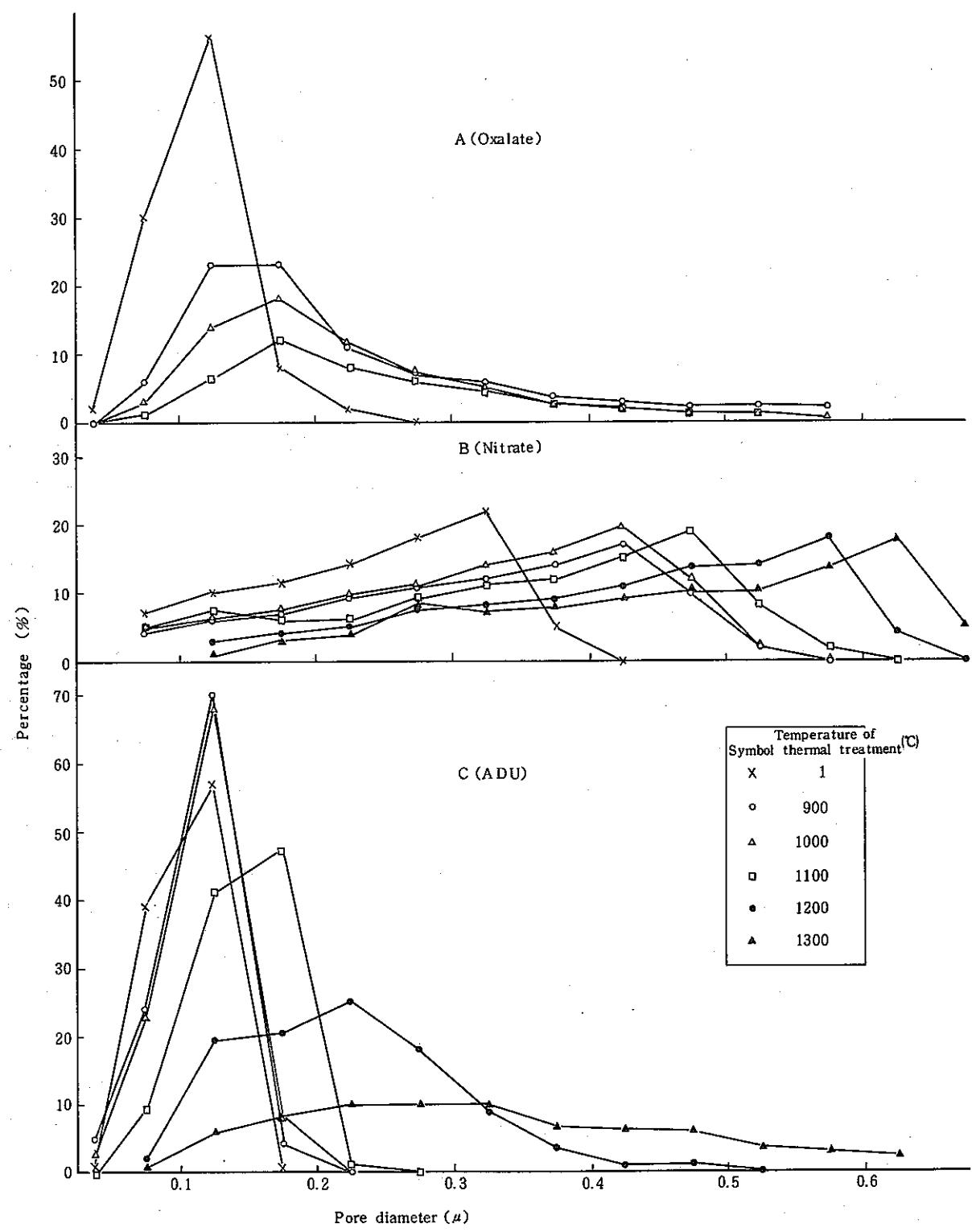


Fig. 6 Pore size distribution of green pellets  
(thermal treated powder)

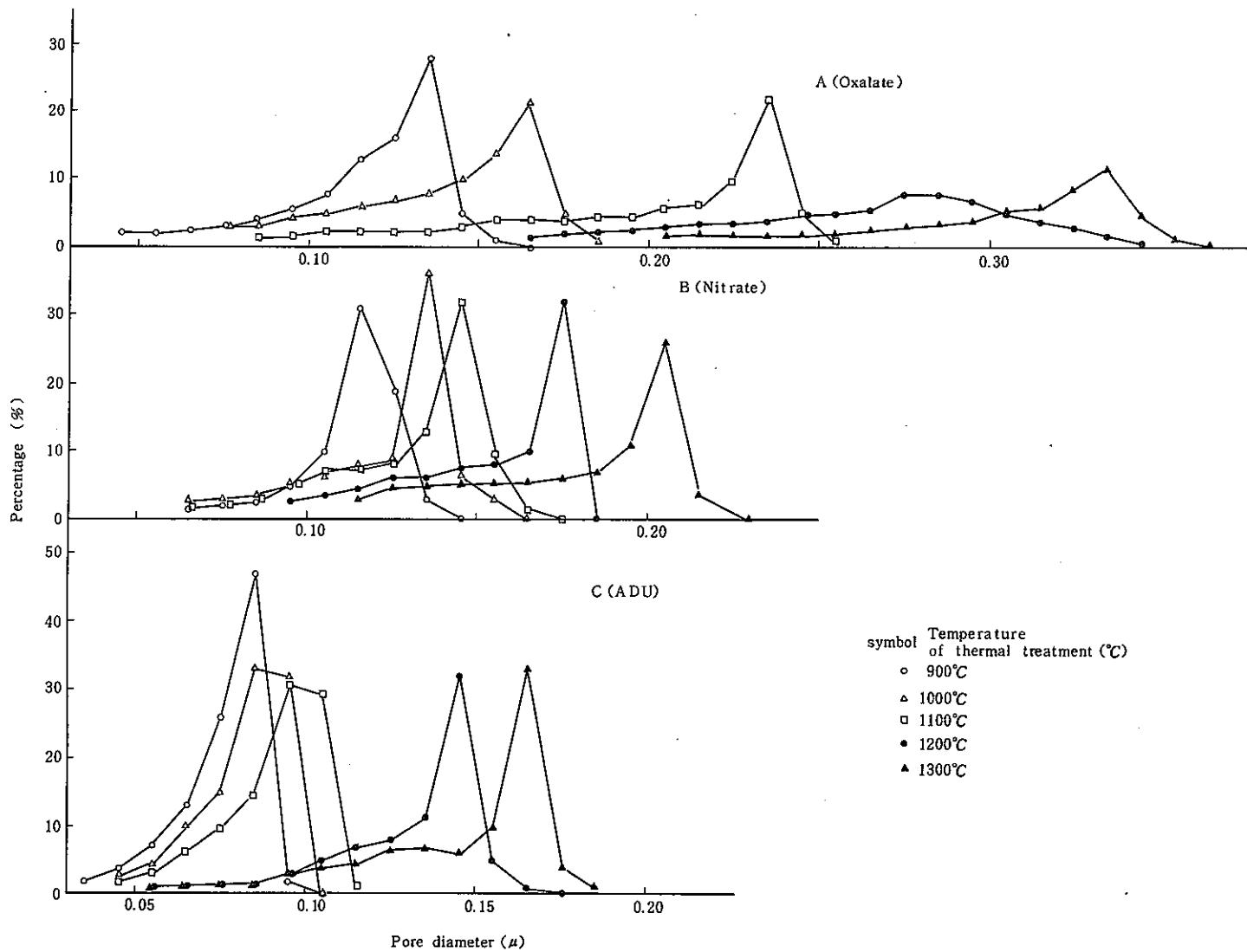


Fig. 7 Pore size distribution of green pellets (Ball milled powder)

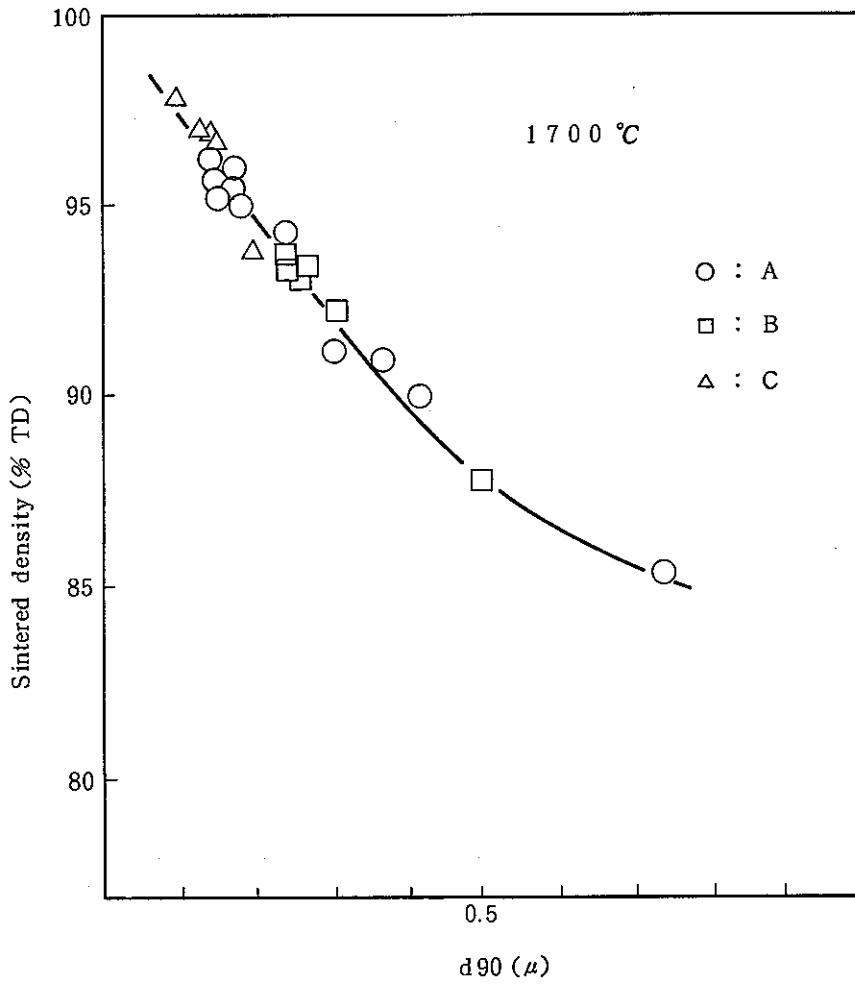
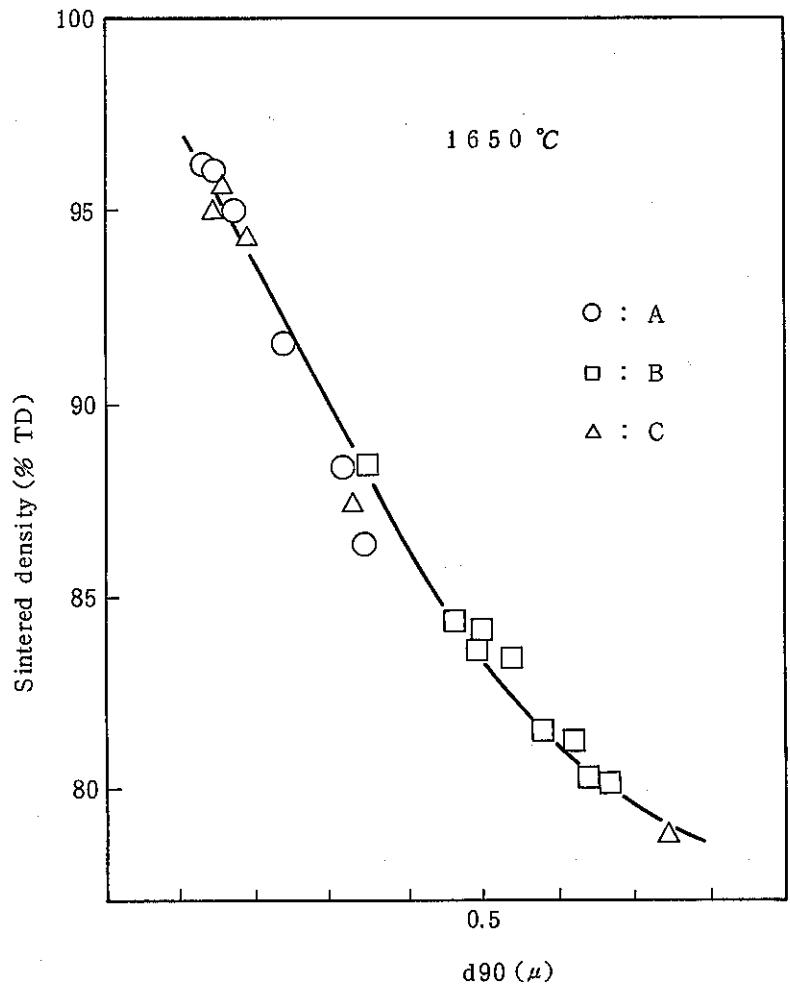


Fig. 8 Relation between d<sub>90</sub> and sintered density. heated at 1650 & 1700 °C for 2hrs

られる。

$d_{90}$  の大小により 1650 °C と 1700 °C で  $D_s$  に差が生じる機構をさらに明確にするために、1650 °C で等温焼結を行ない時間ごとの  $D_s$  の変化を測定した。これを図 10 に示す。焼結は拡散によって進行するが、拡散量は温度と時間の関数として決るために 1700 °C 2 hr の焼結は 1650 °C では 2 hr 以上の焼結に相当する。従って  $d_{90}$  の違いにより、1650 °C で何時間の焼結が 1700 °C 2 hr の  $D_s$  になるかにより収縮の速さがわかる。

図 10 によると 1650 °C に達した後の時間ごとの密度変化は 0 ~ 2 hr 間が最も著しく、その後は変化量が減少する。しかし  $d_{90}$  が大きいペレットは長時間側での密度上昇量が  $d_{90}$  の小さいペレットに比べて大きい。これは  $d_{90}$  の大きいペレットの方が、内部に閉そくされた空孔が大きく、その収縮・消滅速度が遅いことを意味している。

図 10 の関係を  $d_{90}$  と  $D_s$  の関係で時間ごとにプロットすると図 11 の様になる。これによると 1650 °C の焼結において  $d_{90}$  が 0.4 μ のものは 4 hr の焼結が、 $d_{90}$  が 0.55 μ のものは 6 hr の焼結が、 $d_{90}$  が 0.65 μ のものは 8 hr の焼結が、1700 °C, 2 hr の焼結に相当する。すなわち  $d_{90}$  の大きいペレットほど焼結が遅いことが言える。この関係から  $d_{90}$  の小さい(0.2 μ 以下)ペレットでは焼結温度が 1650 °C でも 1700 °C でも 2 hr 以内に同程度の高密度に達することが理解できる。

### 3.4 グリーンペレットの破壊強度と空孔構造

本節では、母塩の異なる 3 種の  $\text{UO}_2$  について粉末粒子の熱処理による凝集の効果を評価するための一手段としてグリーンペレットの圧裂破壊試験を行ない、その結果から熱処理による粒子の凝集性の評価を試みた。

本試験で行ったグリーンペレットの圧裂破壊試験は、試料 3 種類の  $\text{UO}_2$  粉の原料粉およびこれを熱処理やボールミル粉碎した粉末を用い、これを直径 6.5 mm 厚さ約 3 mm のタブレット状に成

型し、図 12 に示す方法で行った。

グリーンペレットにクラックが入った時の荷重を破壊荷重  $P$  とし、グリーンペレットの長さを  $L$ 、直径を  $D$  とすると、圧裂破壊強度 (radial crushing strength  $\sigma_f$ ) は

$$\sigma_f = \frac{2P}{\pi DL} \quad [\text{kg/mm}^2]$$

で求められる。

図 13 に母塩の異なる 3 種の  $\text{UO}_2$  グリーンペレットの  $\sigma_f$  を熱処理温度に対してプロットして示す。これによると  $\sigma_f$  はボールミルの有無に関係なく、熱処理温度が高くなるに

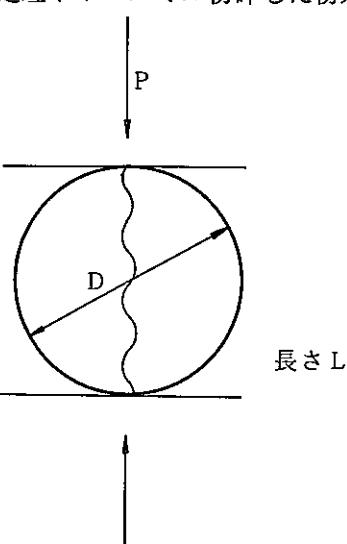


Fig. 12 試験方法

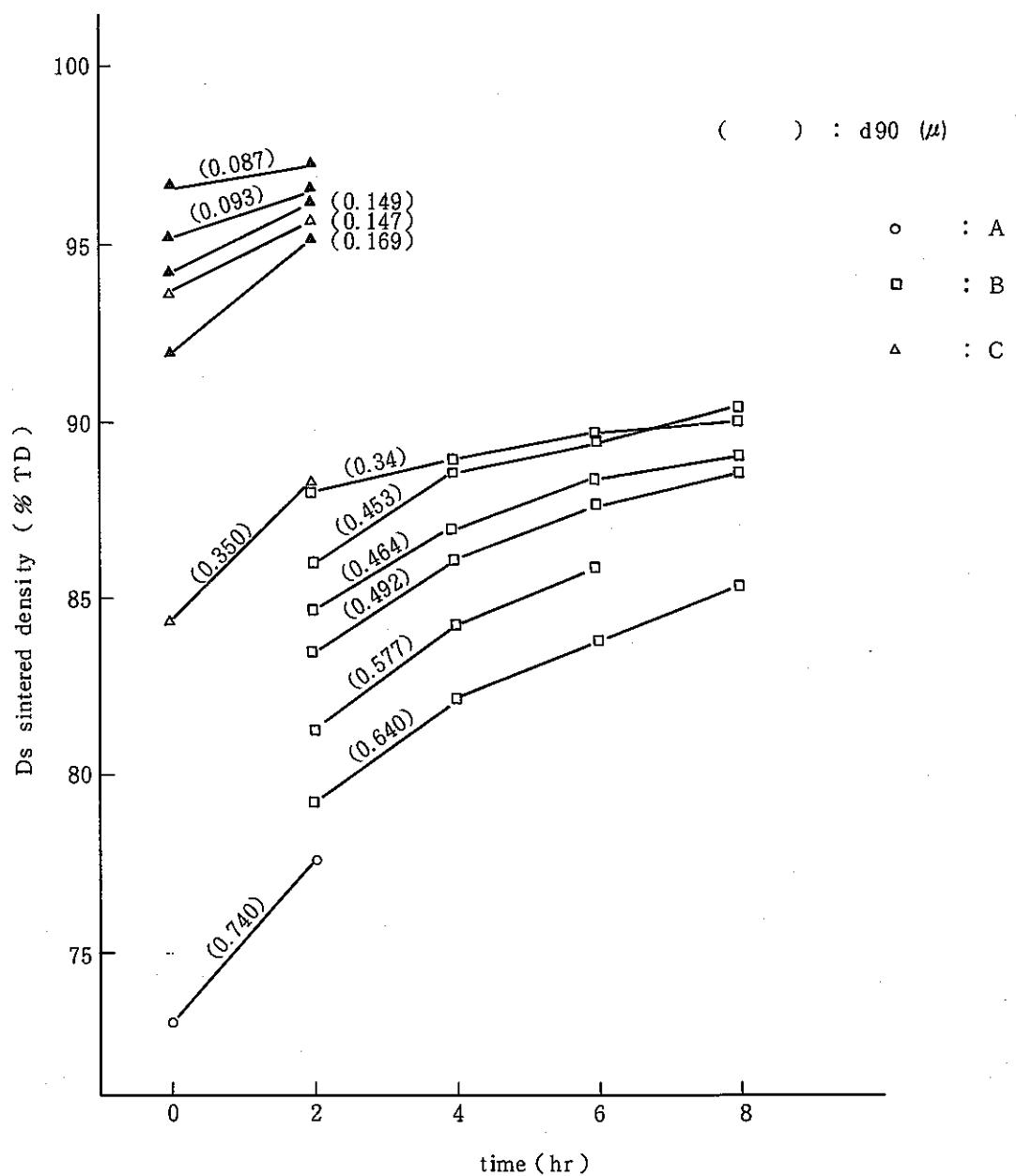


Fig. 10 Isothermal Sintering at 1650 °C

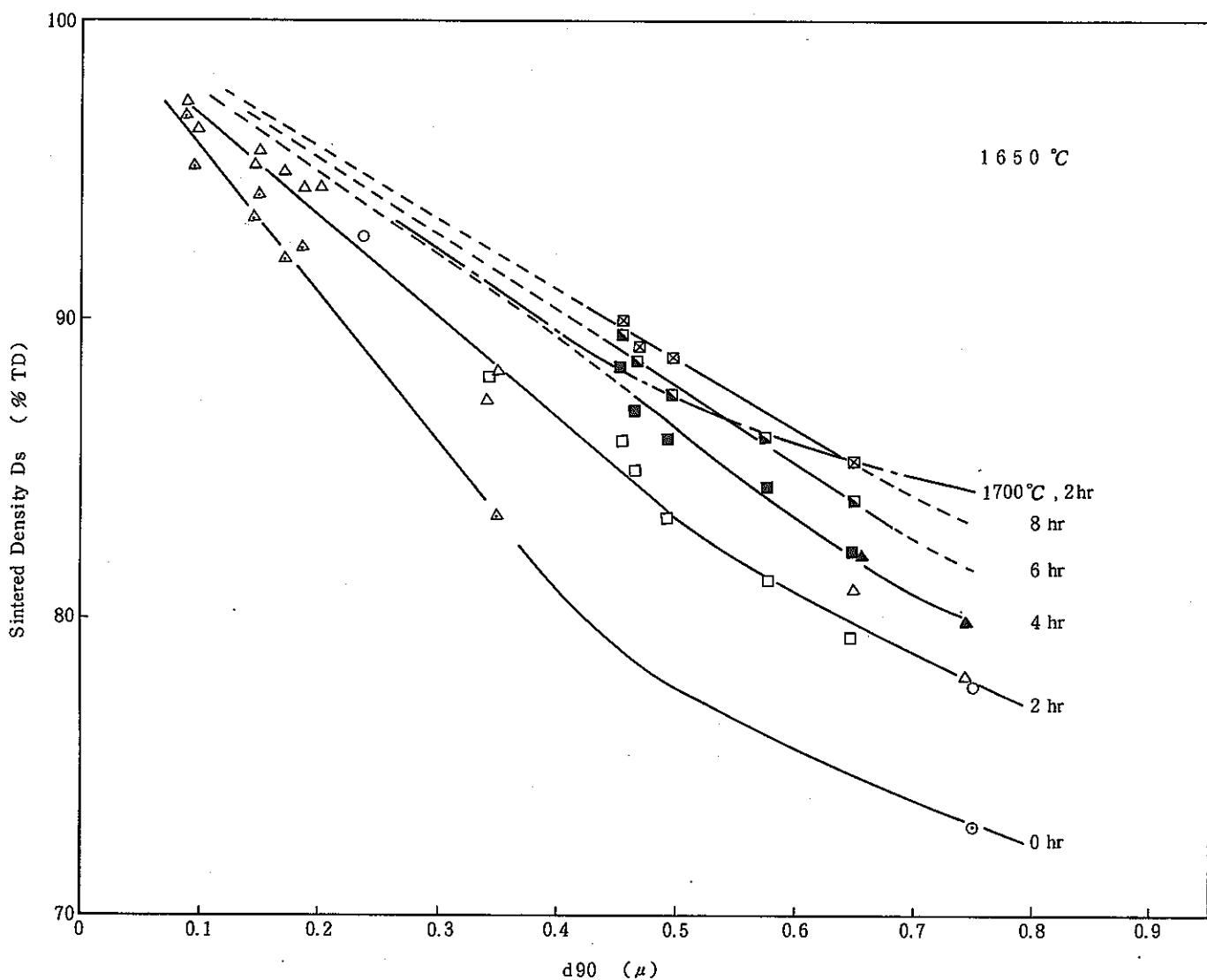


Fig. 11  $D_s$  vs  $d_{90}$  plot at various keep times at 1650 °C

構造から推察すると、Aは熱処理温度に対し非常に敏感であり、温度の効果が著しい。Bは温度の効果は余りなく特性変化は緩やかである。またCは1100°Cまでは温度効果は余りないが、1100°C以上で特性が大きく変化する。同様な傾向は、バルク密度、タップ密度、グリーン密度、および次節で述べるグリーンペレットの圧裂強度からも推察できる。

なお、グリーンペレットの空孔構造とグリーン密度の間には、大きな開空孔を持つグリーンペレットほどグリーン密度が高いという傾向が見られたが、空孔構造を表わすファクター（例えばモード孔径、平均開空孔径）との間には明確な相関はなかった。

### 3.3.2 グリーンペレットの空孔構造とその焼結性

1650°Cおよび1700°Cで2hr焼結を行った3種類のUO<sub>2</sub>粉ペレットの焼結密度(D<sub>s</sub>)とグリーンペレットの開空孔構造との間には、母塩の違いにかかわらず相関性があることが認められた。

野村、山口らは<sup>(5)</sup>  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉のグリーン成型体の空孔構造とD<sub>s</sub>の間に相関があることを報告している。本試験においてはD<sub>s</sub>とd<sub>90</sub>との間に良い相関関係が認められた。ここでd<sub>90</sub>はグリーンペレット中の開空孔を小径側から累積した体積が全開空孔積の90%に相当する開空孔の直径である。D<sub>s</sub>とd<sub>90</sub>とのプロットをとると1650°Cと1700°Cの各焼結温度でそれぞれ一本の曲線で表わされた。図8と図9、に1650°C、1700°C 2hrでの結焼によるD<sub>s</sub>とd<sub>90</sub>の関係を示す。

図8と図9によるとd<sub>90</sub>が小さい(0.2μ以下)グリーンペレットのD<sub>s</sub>は95~97%T.D.と非常に高く焼結温度による差はほとんどない。しかし d<sub>90</sub>の大きいグリーンペレットほどD<sub>s</sub>は低く、焼結温度の違いにより到達密度に差が生じ、d<sub>90</sub>が大きくなるにしたがいこの差が大きくなる傾向を示した。

d<sub>90</sub>が0.2μ以下のグリーンペレットは凝集力が弱い粒子から成る粉末を成形したものであり、グリーンペレット内の粒子表面が大きく焼結に対する駆動力が大きい。また微細な粉末粒子から成るためグリーンペレット単位体積当たりの粒子間の接触点が多く、粒子間のNeck成長により生ずる物質移動(拡散)量が多く焼結しやすい。またグリーンペレット中の開空孔は焼結の進行に伴って、閉そくされた空孔となるが、空孔が小さいので、その収縮・消滅速度が速い。そのため焼結温度が多少違っても比較的短時間に十分高密度に到達し、D<sub>s</sub>(1650°C)とD<sub>s</sub>(1700°C)とで差が生じないと思われる。

一方大きなd<sub>90</sub>のグリーンペレットは熱処理により強固な凝集粒子に变成了粒子から成る粉末を成形したもので、グリーンペレット内の粒子の表面積が小さく焼結に対する駆動力が小さい。また粒子が大きいためグリーンペレット単位体積当たりの粒子の接触点が少なく、Neck成長により生ずる物質移動(拡散)がペレット内で均一に進行しなく、焼結の進行が遅れるものと考えられる。したがってグリーンペレット内の開空孔が大きいのでこれの収縮・消滅速度が遅く、結果として焼結体中に気孔として残留しD<sub>s</sub>が低くなる。この空孔の収縮・消滅速度はより高温の方が速いのでd<sub>90</sub>の大きなペレットでは、D<sub>s</sub>(1650°C)とD<sub>s</sub>(1700°C)で差が生じると考え

従って低下する傾向を示す。またボールミルを行うと  $\sigma_f$  は熱処理粉グリーンペレットに比べて上昇する。

次にグリーンペレットの強度に及ぼす因子として、グリーン密度と空孔構造に着目して解析を試みた。

図 14 に  $\sigma_f$  と  $D_g$  の関係を示す。これによると熱処理粉グリーンペレットとボールミル粉グリーンペレットでは多少異なった関係となる。両者について  $\sigma_f$  と  $D_g$  の間の相関は弱いが、 $D_g$  が小さいほど、つまり空孔率が大きいほど  $\sigma_f$  が大きいという定性的な関係が認められる。

グリーンペレットの強度には粒子の大きさと、その粒度分布、凝集形状、凝集強度が影響を与えると考えられるが、これらの因子はグリーンペレット内においては  $D_g$  のみならず、空孔構造にも影響を与えると思われる。そこで、これに着目して解析を行った。そして空孔構造を表わすファクタの中で  $d_{90}$  と  $\sigma_f$  が良い相関を示すことを見い出した。

$\sigma_f$  と  $d_{90}$  の関係は  $\sigma_f$  と  $D_g$  の関係と同様に熱処理粉グリーンペレットとボールミル粉グリーンペレットでは異なった関係となった。そしてそれについて両対数プロットをとると非常に良い相関が得られた。

以上の結果から熱処理粉グリーンペレットとボールミル粉グリーンペレットの強度特性を考察すると、熱処理粉グリーンペレットは、熱処理により凝集化した粉末粒子を成形したものである。グリーンペレット内においてはこれらの粒子同士のかみ合いが起きているが、熱処理粉グリーンペレットの強度は、この粒子同士のかみ合いの強弱と粒子間の接触による摩擦力により決ると考えられる。粒子が大きくて開空孔が大きくなってしまっても、粒子同士のかみ合いによりグリーンペレットはある程度の強度は有している。このため熱処理粉グリーンペレットの  $\sigma_f$  の変化は  $d_{90}$  の変化に対してゆるやかであると考えられる。一方ボールミル粉グリーンペレットは強固な凝集粒子がボールミルにより破壊された後、再度弱い凝集を生じた粉末を成形したものである。しかしながらグリーンペレット内においては粒子同士のかみ合いは凝集体を形成する粒子（粉碎されずに残った凝集粒子）が固いため弱く、強度はほとんど粒子間の接触による摩擦力により決ると思われる。従って微細な粉末粒子から成るボールミル粉グリーンペレットは小さな開空孔をもち、粒子間の摩擦が大きいので強いが、粒子の粒度が少し大きくなり開空孔径が少し大きくなると摩擦力は大幅に減少し強度が低下する。このためボールミル粉グリーンペレットの  $\sigma_f$  は  $d_{90}$  の変化に対して著しく変化するものと思われる。

次に母塩の異なる  $UO_2$  粉の熱処理温度による  $\sigma_f$  の変化の様子から熱処理の粉末に及ぼす効果について考察すると、A はボールミルの有無に関係なく、熱処理温度が上昇すると急激に  $\sigma_f$  を減ずる。すなわち A は低温で凝集粒子内の一次粒子の焼結が進みやすく粒子の凝集力が強くなり粒子が硬くなりやすい性質があると考えられる。

B は温度の変化に対して  $\sigma_f$  の変化がゆるやかであり、熱処理温度が粉末特性に与える影響は小さい。C は熱処理温度が 1100 ℃までは  $\sigma_f$  は熱処理粉、ボールミル粉とともに原料粉と余り変わらぬ

く、1100℃以下の熱処理で $\sigma_f$ の変化が大きくなり、粉末粒子の凝集化、凝集強度の上昇が起こると考えられる。この結果はグリーンペレット中の開空孔径分布から導いた結論と一致している。

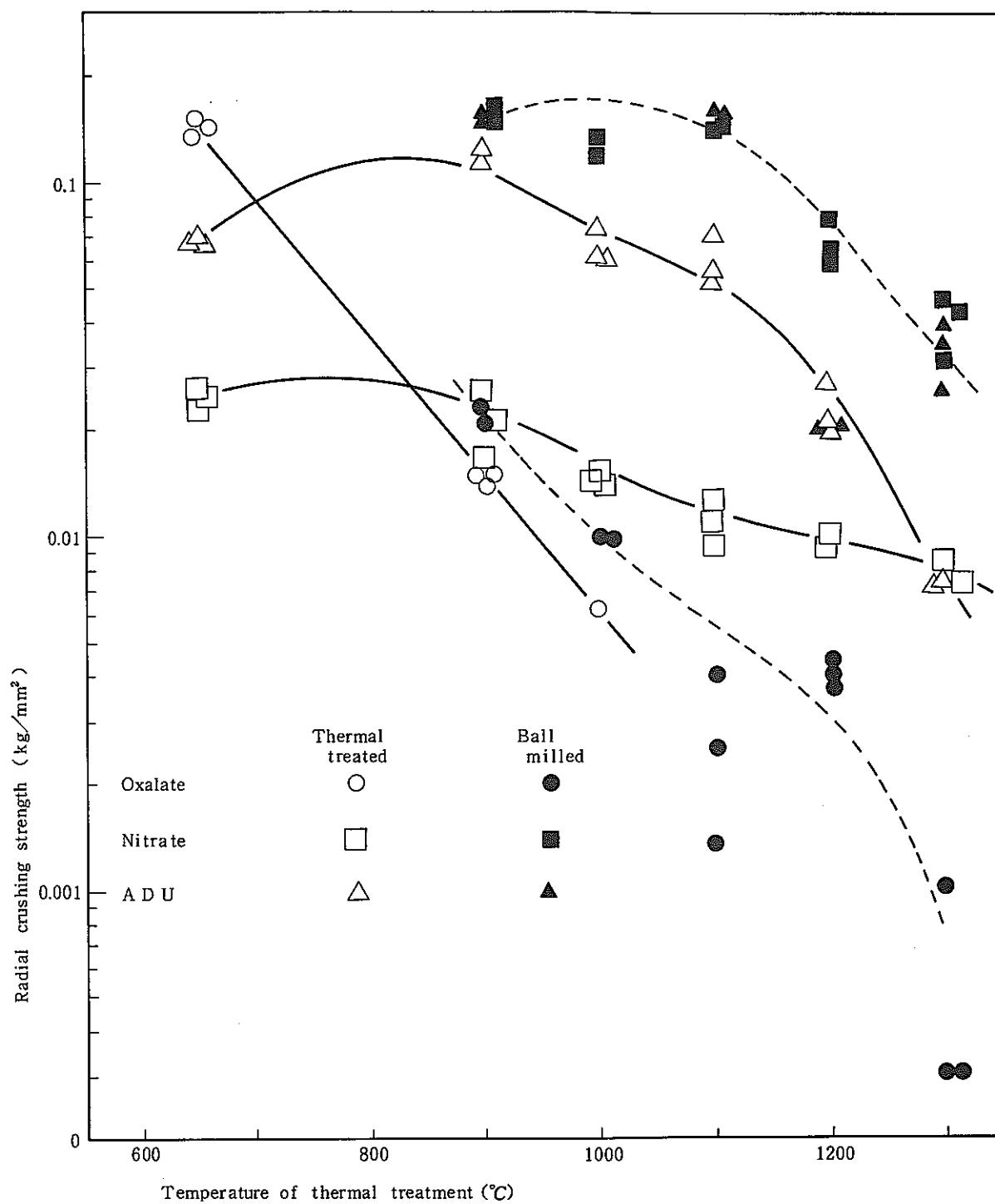
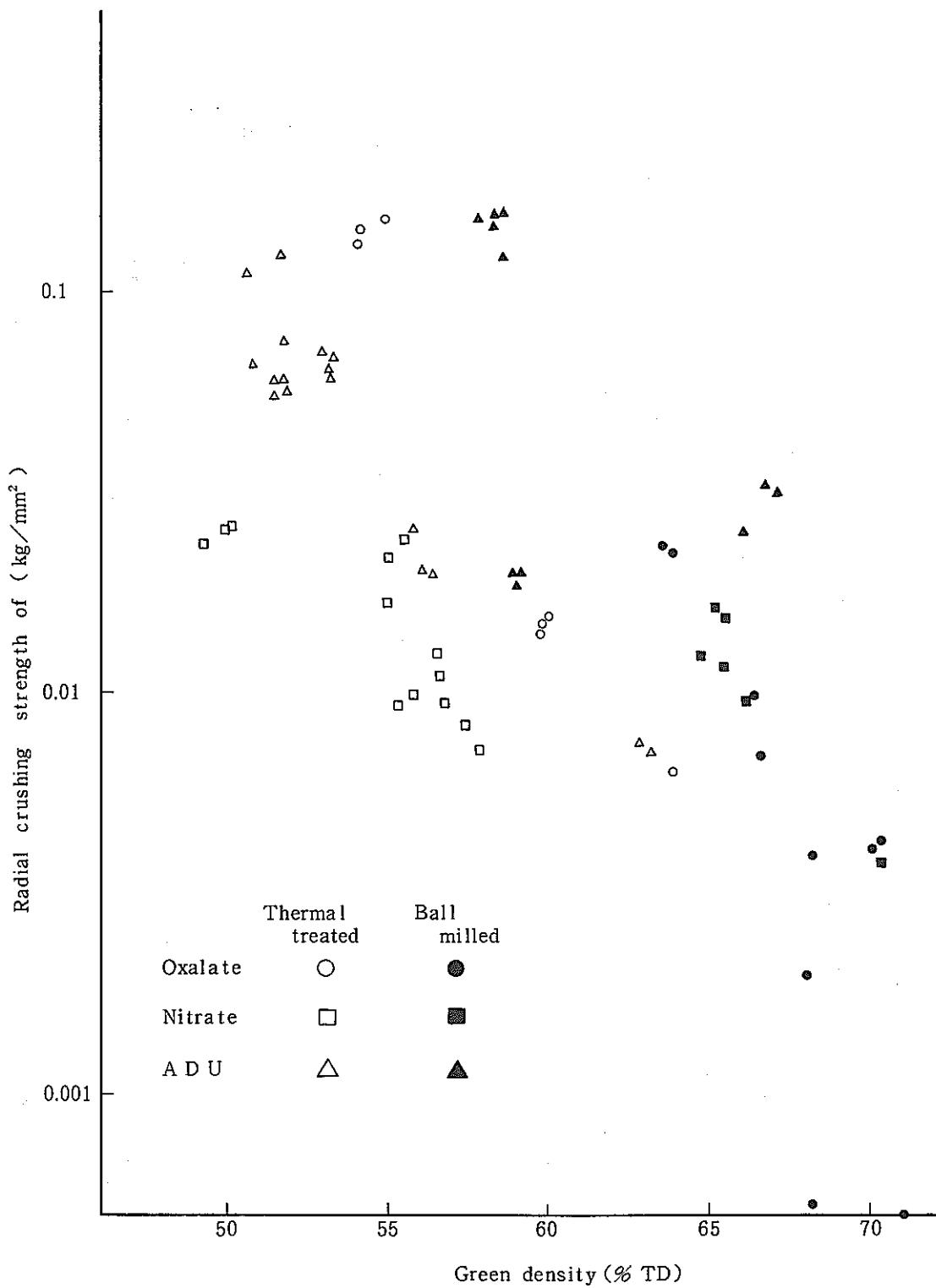


Fig. 13 Temperature of thermal treatment  
vs radial crushing strength



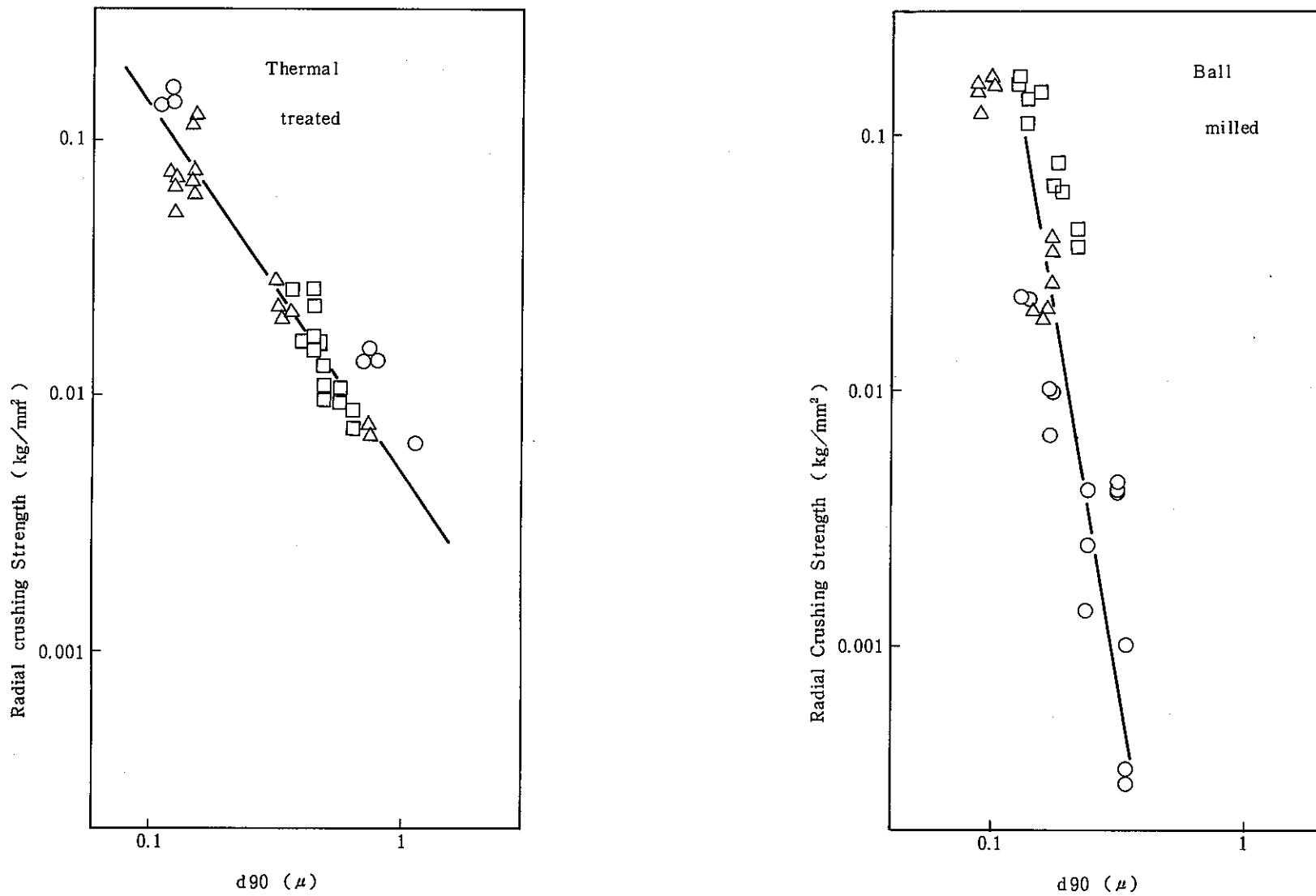


Fig. 15  $d_{90}$  dependence of radial crushing strength of green pellet.

#### 4. ま　と　め

1. 異なった焼結性を有する粉末を  $N_2 - 5\% H_2$  ガス雰囲気中, 1300°Cで4時間熱処理することによって、特定の焼結性を有する粉末に揃えることが可能である。
2. グリーンペレットの加熱による収縮特性の変化と、粉末の熱処理による焼結性の変化との間に良い相関関係を得た。
3. グリーンペレット中の開空孔を小径側から累積した体積が全開空孔体積の 90 %に相当する開空孔の直径である  $d_{90}$  と焼結密度との間に非常に良い相関関係を得た。
4. グリーンペレット中の空孔構造は、粉末粒子の大きさのみならず、その凝集強度によって決定される。その際、凝集強度は、グリーンペレットの圧裂破壊強度を測定することによって定性的に推定し得る。

これらの結果をもとに、もんじゅ燃料の安定化処理を行う場合、雰囲気として  $N_2 - 5\% H_2$  ガスを使用するならば、1300 °Cの温度を考慮する必要があると結論される。

## 参考文献

- (1) 加藤：セラミックス 11 ( 1976 ), 1101
- (2) L. Berrin et al : ibid, 51 ( 1972 ), 840
- (3) W. Timmermans et al : Journal of Nuclear Materials 71 ( 1978 ) 256 - 267
- (4) 浜野：セラミックス 7 [4] 1972, 231
- (5) 野村, 山口：粉体および粉末冶金, 26 ( 1979 ), 250

## 謝 辞

本実験を進めるにあたり、比表面積測定、SEM写真撮影などの物性測定、および化学分析に関してもお世話になった品質管理課の皆さまに心より感謝致します。

また、試験試料粉末を提供していただいた転換技術開発班の皆さまに御礼申し上げます。

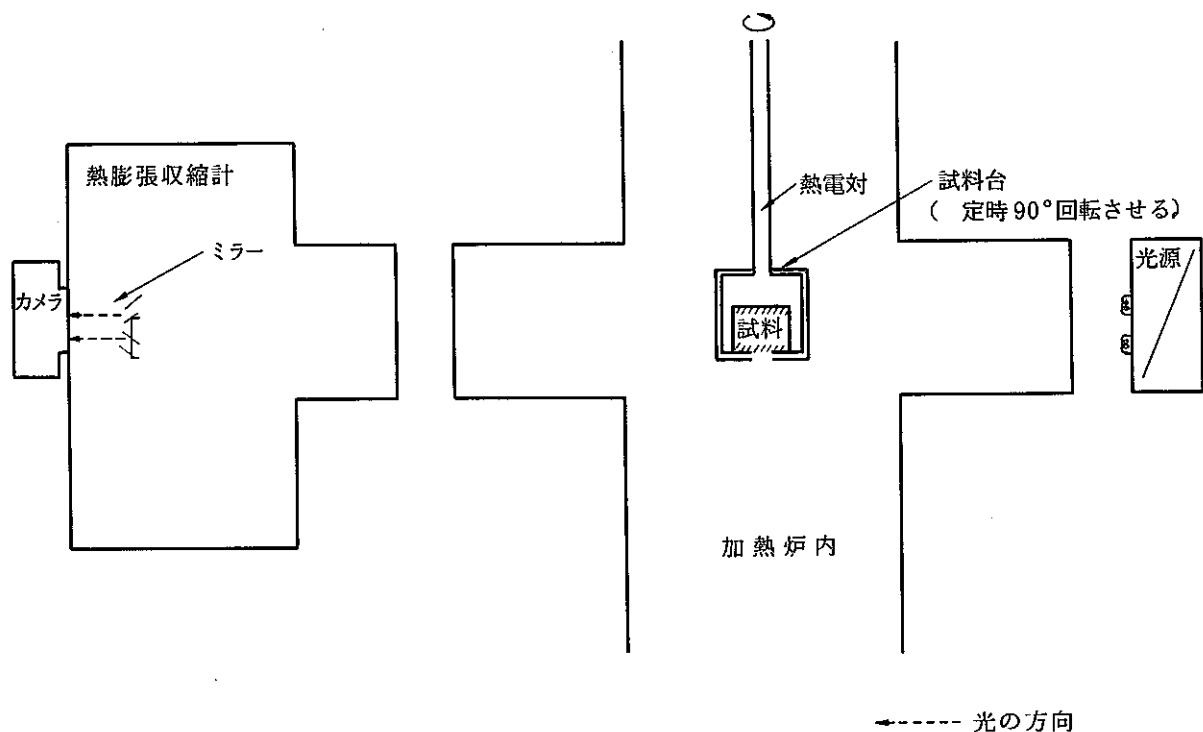
付 錄

I 热膨張収縮計による焼結収縮曲線の測定	.....	36
II Hg ポロシメーターによる開空孔径の測定	.....	39

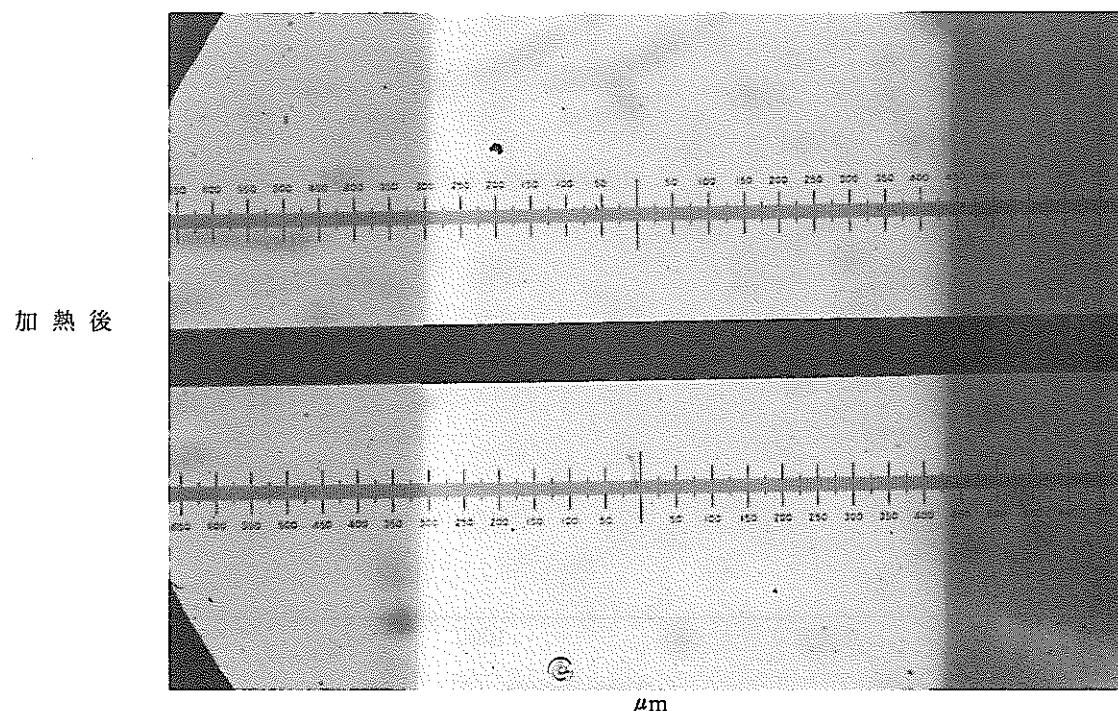
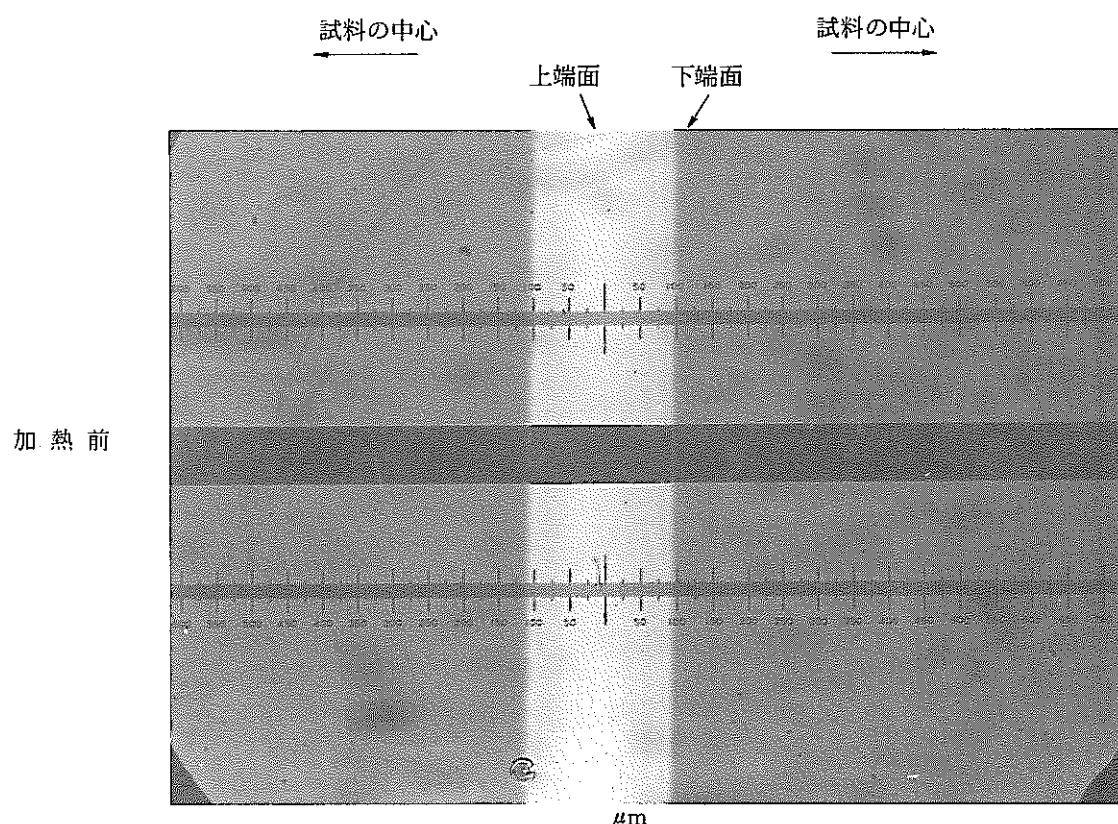
## I 热膨張収縮計による焼結収縮曲線の測定

### I - 1 測定方法

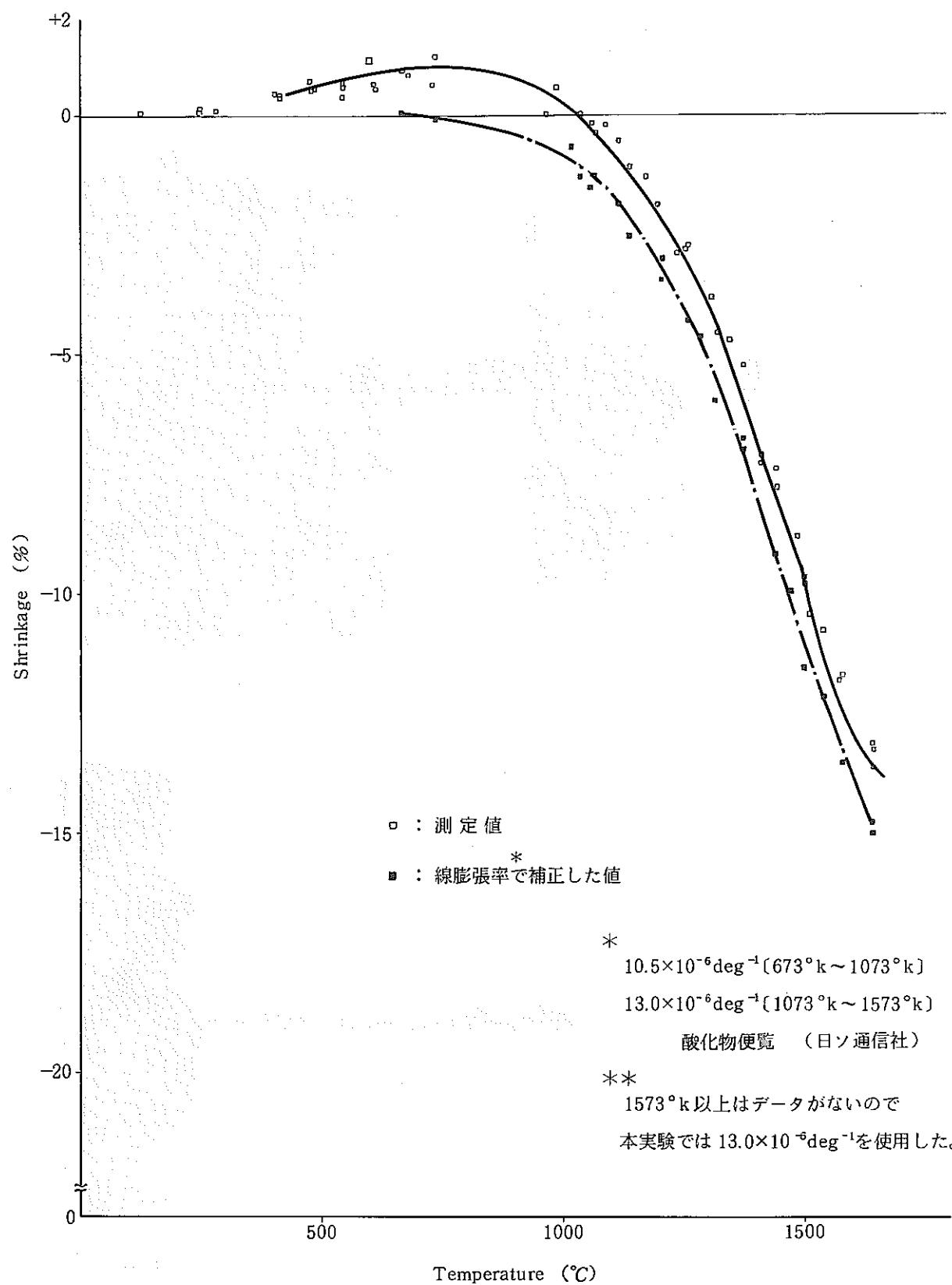
下図に示すように、試料の両端面に平行光線を当て、光源による両端面の拡大シルエット像を同一視野内に反転結像させる。加熱による試料の熱膨張、収縮量を端面像の移動量から求める。移動量は、任意の温度で、カメラで撮影する。



I - 2 測 定 例



## I-3 解析例



## II Hg ポロシメーターによる開空孔径の測定

### II-1 理論

水銀圧入法による細孔径の測定は毛細管に於いて、ぬれない液体の特性に基づいている。ぬれ角 $90^\circ$ 以上を持つ液体は表面張力の為に自分自身では細孔内へは入れない。従って細孔へ液体を入れる為に外側より圧力を加える必要があり、必要とする圧力は細孔径に関係する。

加えた圧力とその時に入る得る細孔径の関係は次式で表わされる。

$$Pr = 2 \sigma \cos \theta \quad \dots \dots \quad (1)$$

ここで

$r$  = 細孔半径

$\sigma$  = 水銀の表面張力

$\theta$  = ぬれ角

$P$  = 加えられた圧力

上記の式は、次の仮定の下に導き出されたものである。細孔の断面を円形とする。液体の表面張力は、細孔の円周と長さにわたって接触する面積に働くものとする。この力、 $2\pi r \sigma$ は、接触表面に直角に働く。細孔より液体を押し出そうとする力は、 $2\pi r \sigma \cos \theta$ となる。この力に反して、接触円周内の面積に加えられるべき力は、 $\pi r^2 P$ となる。

平衡になる為には、この2つの力が等しくなる必要があり、従って

$$2\pi r \sigma \cos \theta = \pi r^2 P$$

このようにして求められた式(1)によると、細孔半径は加えられた圧力に反比例することがわかる。

$$r = 2 \sigma \cos \theta / P$$

水銀を使う場合、表面張力を480 ダイン/cm、ぬれ角を $141.3^\circ$ とし全ての細孔を円柱とすれば、次の式が求まる。

$$r = 75000 / P \quad \dots \dots \quad (2)$$

ここで

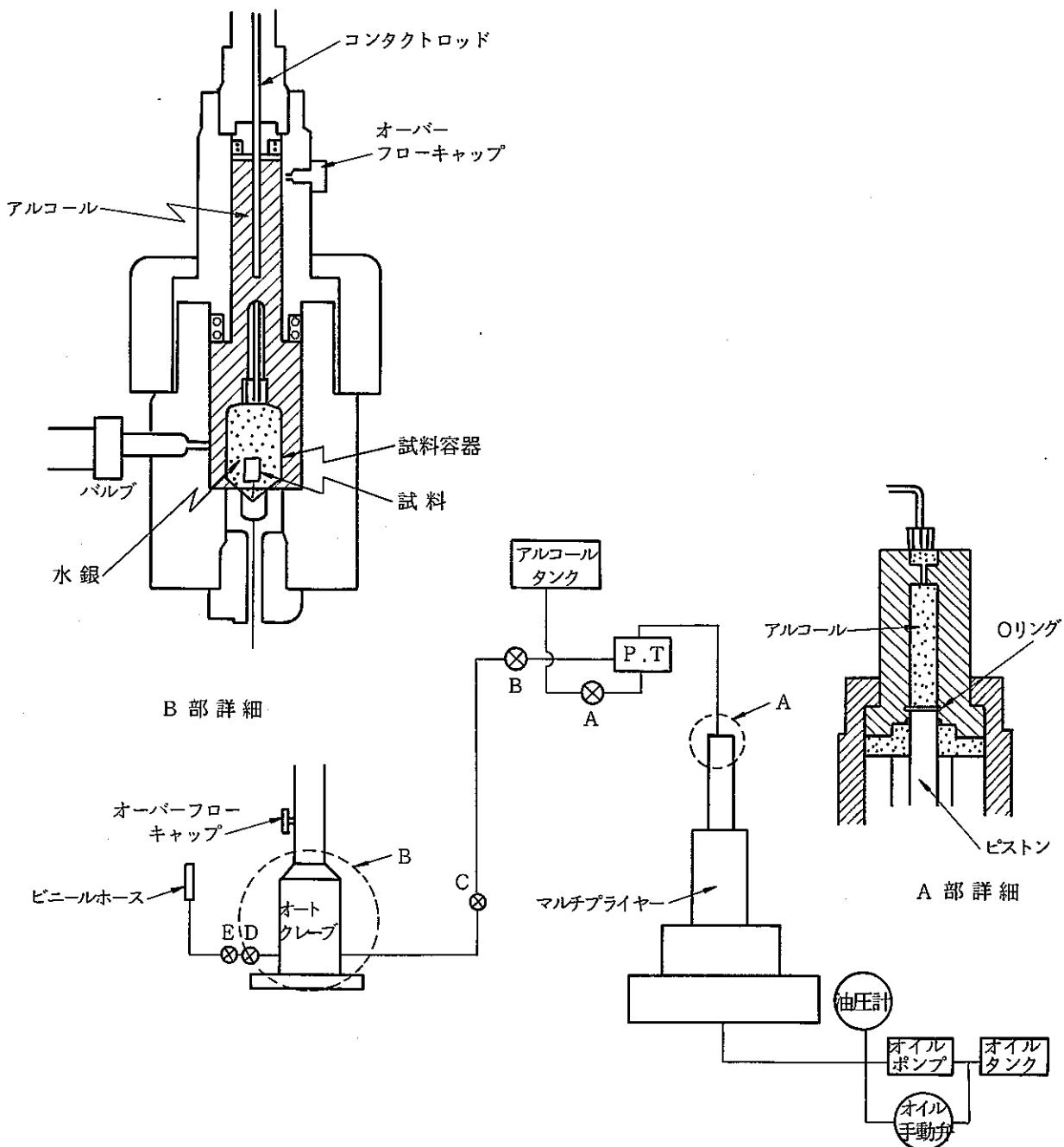
$r$  = 細孔半径 ( $\text{\AA}$ )

$P$  = 加えられた絶対圧 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )

## II-2 Hg ポロシメーターの測定機構

ポンプによりオイルタンクから送られるオイルの圧力が1:100の面積比をもつ2つのピストンから構成されるマルチプライヤーを介してアルコールに伝達され、アルコールがオートクレーブ内にセットされている試料容器の中の水銀に圧力を伝える。

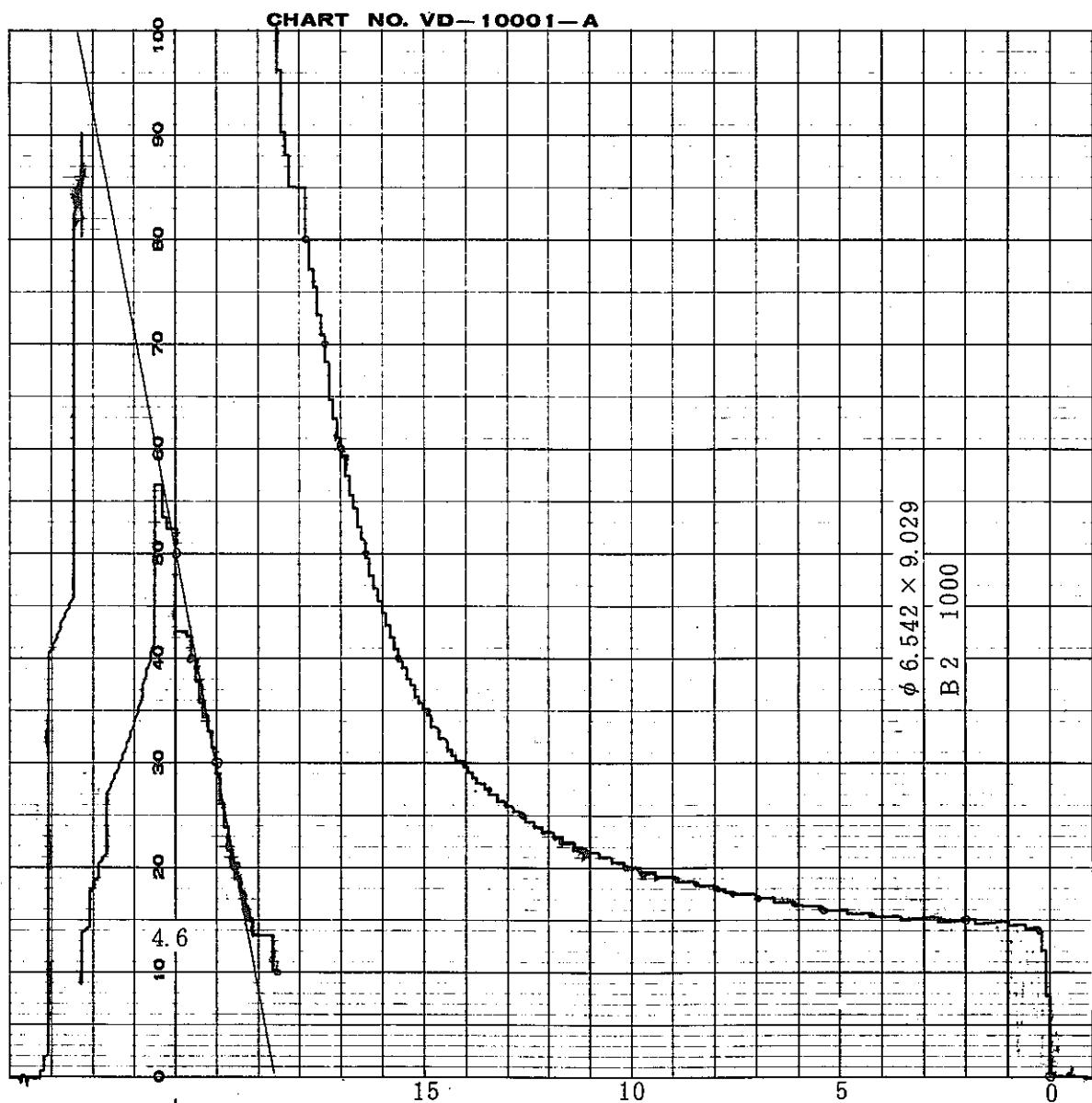
この際試料内に圧入された水銀の量をコンタクトロッドによって自動追隨計測する。



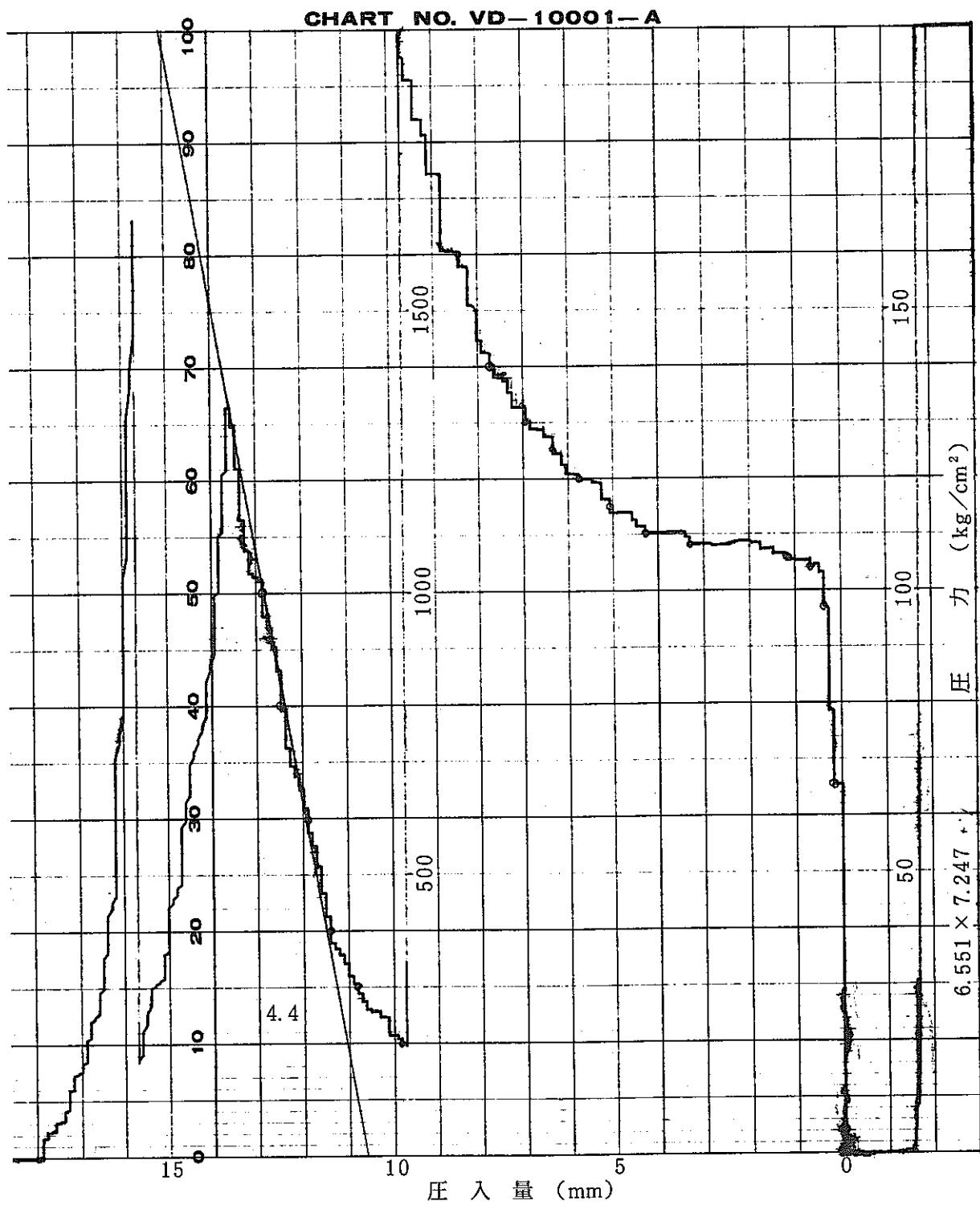
## II - 3 測定例および解析例

以下に B - 1000 および B - 1000 BM の測定および解析例を示す。圧力は、 $200 \text{ kg/cm}^2$  を越えるとフルスケール  $2000 \text{ kg/cm}^2$  に自動的に切り換わる。

測定例 B - 1000



### 測定例 B-1000 B. M.



## 解 析 例

