

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

## MOX燃料の粉末調整・焼結機構に関する技術調査

1990年4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

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



## MOX 燃料の粉末調整・焼結機構に関する技術調査

三島 耕\* 遠藤 秀男\*2 加藤 直人\*2  
高橋 邦明\*2 鈴木 徹\*3 宮本 寛\*4  
中島 靖雄\*5

### 要旨

FBR 燃料加工コスト低減のためには、現状の燃料ペレット製造プロセスにとらわれない製造技術の革新、及びプロセスの安定化と高速炉燃料仕様の変化への対応を目指した燃料製造技術基盤の構築を図らねばならない。

本報告書では粉末工程(粉末製造も含む)と焼結工程に分け、それぞれについてまず開発目標を設定した。次に現状のペレット製造工程を評価し、さらに各技術の一般概要(産業界における粉末製造法、焼結機構研究サーベイ)の調査を行った。

そして、開発目標に基づき燃料製造技術高機能化のための諸条件を整理し、ペレット製造工程の現状と各技術の一般的概要調査とをひかくすることにより技術開発項目の抽出、整理を行った。最後に開発スケジュールを示した。

今後、プルトニウム燃料開発室では関係部署の協力を得つつ、本計画書に基づいて燃料製造技術開発を進めて行く。

\* 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室長 (現本社核物質管理部管理課長)

\*2 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室

\*3 核燃料技術開発部転換開発室

\*4 核燃料技術開発部先端技術開発室

\*5 技術開発推進部炉心・燃料設計室

## 目 次

1. 目 的	1
2. 開発目標	4
3. 燃料製造技術の現状	6
3-1. 粉末製造（転換）	6
3-2. 粉末調整	6
3-3. 焼結工程	9
4. 各技術の一般的概要	11
4-1. 産業界における粉末調整技術	11
4-1-1. Breaking-down process	11
4-1-2. Building-up process	13
4-2. 核燃料物質の粉末製造法	16
4-3. 焼結機構	18
4-3-1. 焼結機構・理論	18
4-3-2. 結晶粒成長	27
4-3-3. 気孔の収縮と消滅	31
4-3-4. 気孔内ガスの挙動	34
4-3-5. 焼結に及ぼす酸素ボテンシャルの効果	36
5. 燃料製造技術高機能化のための諸条件	39
5-1. 粉末工程（粉末製造、粉末調整）	39
5-2. 焼結技術	41
6. 技術開発項目	42
6-1. 粉末調整技術開発	42
6-2. 焼結技術開発	44
7. 開発スケジュール	46
別 添	

## 1. 目的

FBR開発目標の基本的考え方は、LWRにおけるウラン利用に優る技術体系としてFBRにおけるプルトニウム利用体系の確立を目指すということである。燃料サイクルについて言えば、LWRの燃料サイクルコスト（円／kwh）以下のFBR燃料サイクルコストの実現を目指すことになる。このことから、FBR燃料加工単価（円／kg）の目標として、LWRのそれの3倍を設定することができる。

現状のFBR燃料の製造コストを分析すれば、スケールメリットは50ton／年規模でほぼ飽和して、約60万円／kgと推定される。（図-1.1）この値は、LWR加工単価の約8倍に相当する。したがって、LWR比3倍程度を実現するためには、大幅な製造コストの圧縮が必要になる。そのためには製造機器の高速処理化及びコンパクト化等現状のMOX製造技術を高度化する一方で、製造プロセスの簡略化、若しくは省略化、更に遠隔保守技術や新包蔵技術の採用等現状のMOX製造技術のブレークスルーを進めて行かねばならない。（以上、参考1), 2)参照）

ここでは、燃料ペレット製造プロセスに着目し、現状のプロセスにとらわれない製造技術の革新策、及び燃料ペレット製造プロセスの安定化と高速炉燃料仕様の変化への対応を目指した燃料製造技術基盤の構築策について述べる。

燃料ペレット製造は次の2つのプロセスに分けることができる。

### ① 粉末製造

硝酸ウラニル溶液 + 硝酸プルトニウム溶液 → MOX粉末

### ② ペレット製造

MOX粉末 → ペレット（セラミックス）

おののののプロセスについて製造技術の高機能化を図ることにより、コスト低減のみならず、高燃焼度を達成させることのできるような高性能燃料（例えば、ペレット結晶粒径のコントロール）も可能となろう。

以上のことから、各プロセスの主要工程である粉末製造及び調整（プロセス①及び②）、焼結（プロセス②）について製造技術の高機能化を図るべく、検討を行った。

なお、ここで述べている燃料製造技術高機能化計画とは核開部プルトニウム燃料開発室の研究開発テーマの図-1.2図で示す範囲を統合した呼び名のことである。

参考 1) FBRサイクル検討W/G報告書（1989年）

2) DINAMAN (Phase II) 報告書（1988年）

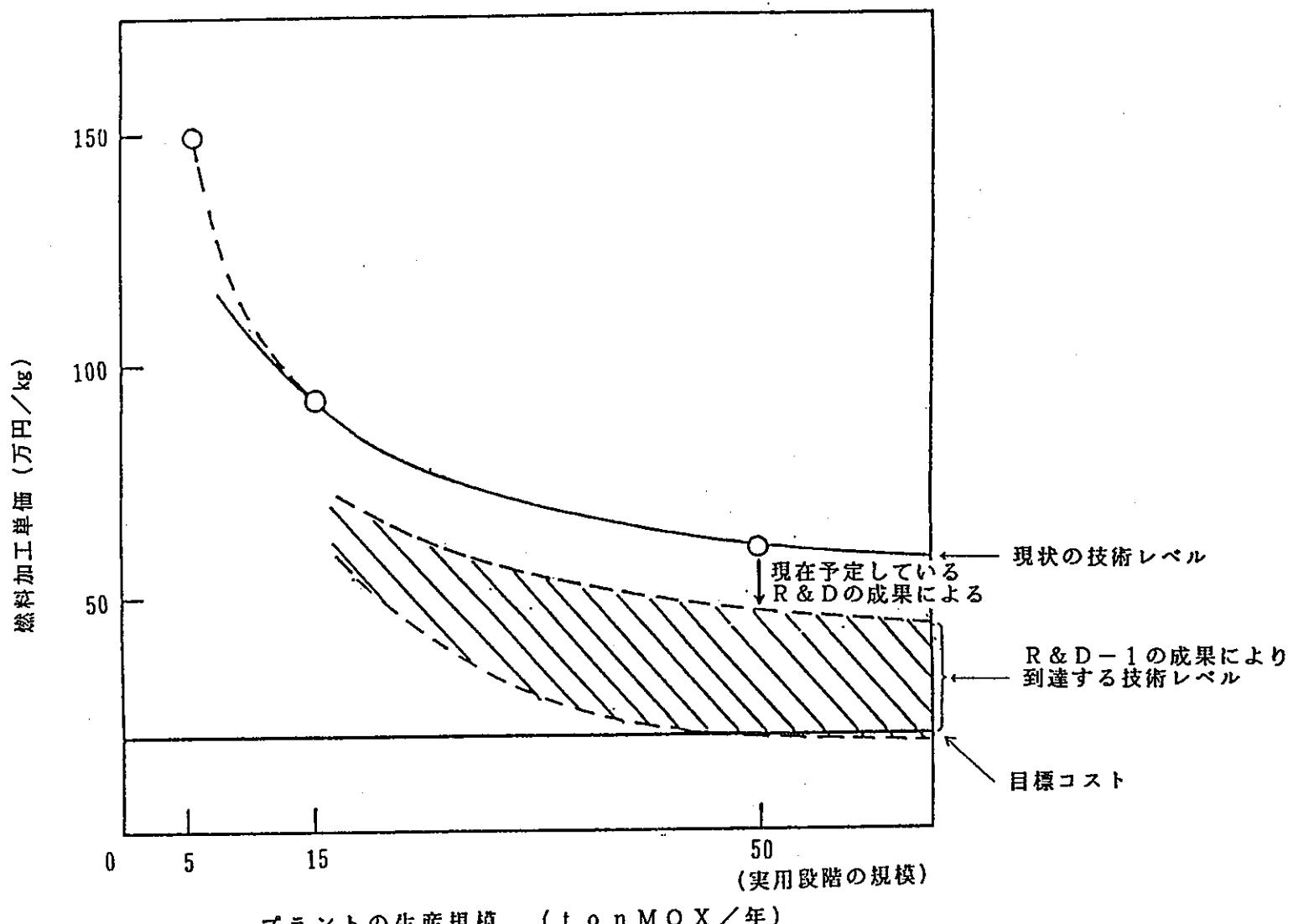


図 - 1. 1 目標コストと研究開発成果の関連

平成2年度研究開発テーマのWBS 要目

ニーズ指向研究開発  
(プロジェクト) 燃料材料技術開発

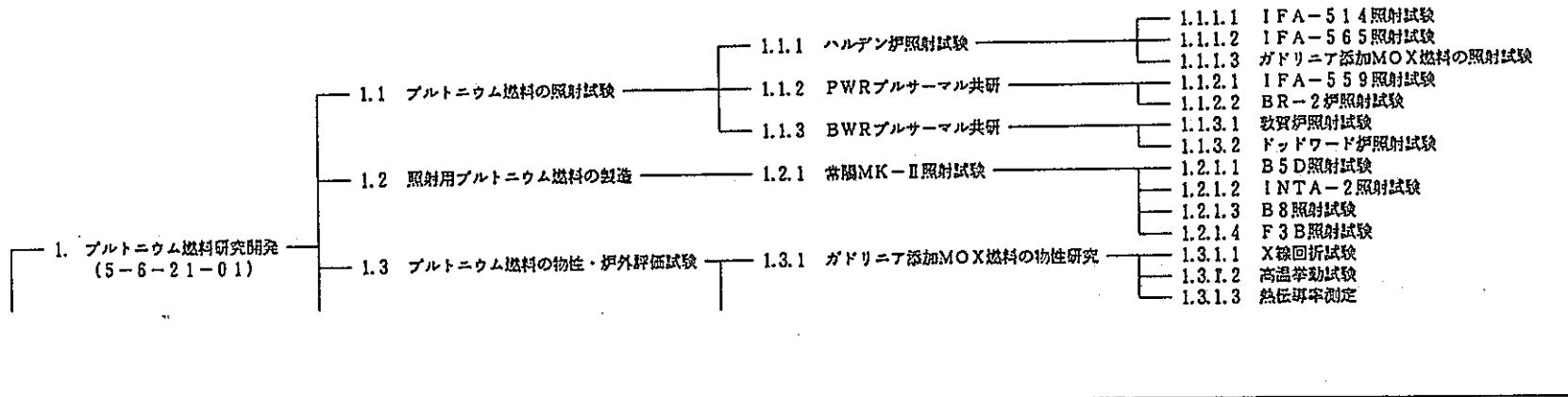
研究開発分野

大

中

小

末



↓  
燃料製造技術高機能化計画

図-1.2 プルトニウム燃料開発室の研究開発テーマ

## 2. 開発目標

現状の事業団でのPu燃料の製造プロセスを図-2.1に示す。再処理で分離・精製された硝酸プルトニウム溶液(PuN)、硝酸ウラニル溶液(UNH)は、このように多くの工程を経ることにより燃料集合体となる。図-2.1からわかるように多くの工程は粉末の調整(混合、粉碎)のためのものであり、現在の燃料製造では必須となっている。さらに、粉末製造とペレット製造が別建屋であるために、必要となっている工程も多くある。しかし、現状ではPu燃料の製造は特殊燃料を含めると様々な製造仕様ないしは製造規模のものを生産しなければならないため、必然的にPu富化度調整は粉末段階での実施となりこのようなプロセスが好都合であることが多い。

しかしながら、高速炉実用化時代では、生産量が増大し、さらに製造コスト低減が絶対的条件であるため、現在のプロセスでは無駄が多く、コスト高の要因となろう。そのため図-2.2のように、一つの建屋で原料溶液から集合体まで連続したプロセスとし、さらに粉末調整工程を可能な限り減らしたプロセスとすることが合理的である。また、ペレット製造においては原料粉末のもつている特性が製造工程の安定度または製品品質を決定するため、原料粉末の流動性、粒度分布、粒子形状などの特質の的確なコントロールを可能として、製造工程を安定化させ製品ペレットをより高品質化させることが肝要である。したがって、現在用いている従来型粉末調整法から脱却して、より合理的で簡素化され、かつ粉末特性コントロールの容易な粉末調整法を構築する必要がある。

焼結工程では、焼結機構がいまだ不明確であり、焼結コントロールが可能となるように焼結挙動を決定する因子を把握することは極めて重要である。また、焼結はサイエンスの側面からも非常に興味深い分野であり、微視的に焼結機構の解明を図り、これを巨視的な焼結挙動のコントロールに結びつけてゆく。さらに、焼結機構を把握した上で、焼結の高速化の技術的可能性を追求し新焼結技術開発を進める。

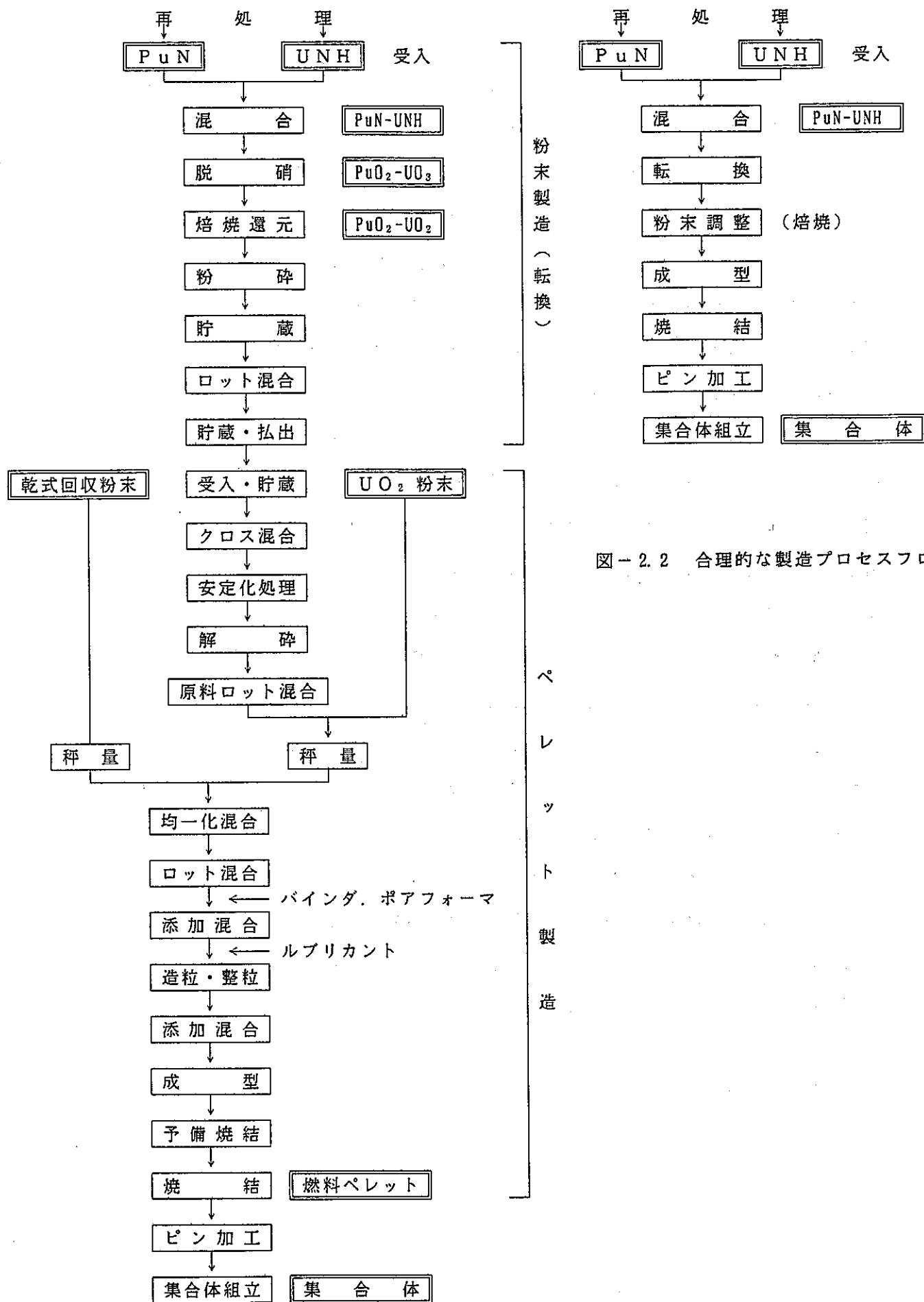


図-2.2 合理的な製造プロセスフロー

図-2.1 現状の製造プロセスフロー

### 3. 燃料製造技術の現状

#### 3-1 粉末製造（転換）

現在事業団で実施しているPu転換のフローを図-3.1に示す。再処理で分離・精製されたPuN, UNHを受入れたのち、Pu/U=1/1に混合調整する。その溶液をマイクロ波加熱直接脱硝法によりPuO<sub>2</sub>-UO<sub>3</sub>とし、粗碎したのち、空気による焙焼と、95%N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>による還元を行って、PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>粉末(MOX粉末)とする。焙焼還元後の粉末は凝集粒子も多く入っているため、粉碎したのち、中間貯蔵(2.5kgMOX/缶)して、これを粉末の性状、同位体組成比を1ロット分一定とするためにロット混合(40kgMOX/ロット)して製品粉末とする。製品粉末は貯蔵されたのち、必要に応じて製造部門に払出される。

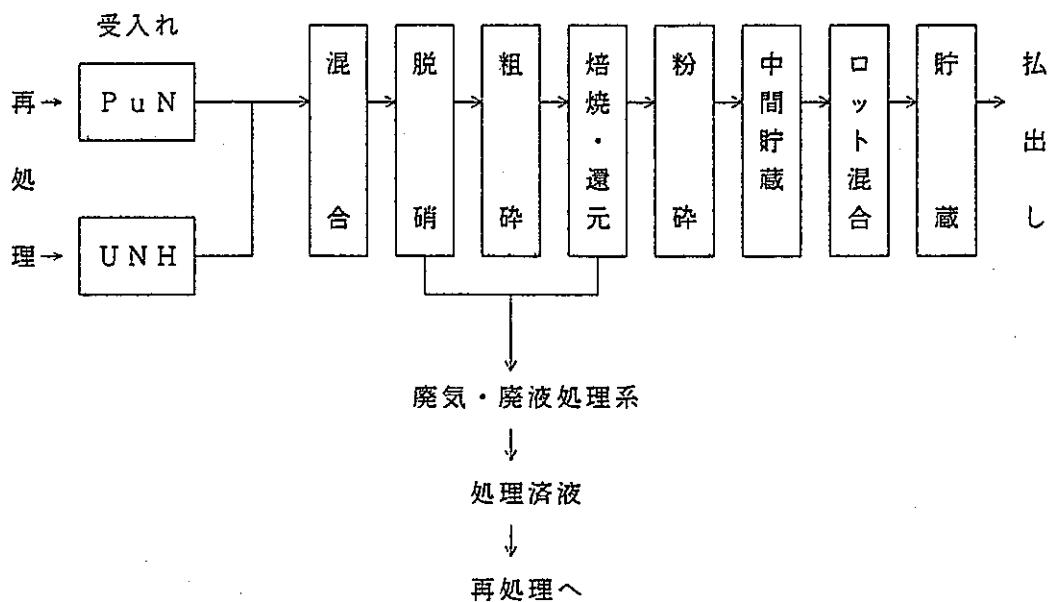


図-3.1 現状のPu転換フロー

#### 3-2 粉末調整

現在事業団が実施している粉末調整フローを図3.2に示す。フローに示すように、燃料製造の出発原料は粉末であり、原料粉末にはPuO<sub>2</sub>粉末とPuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>粉末があり、PuO<sub>2</sub>粉末は海外より購入したものである。また、PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>粉末はマイクロ波直接脱硝法により混合転換したものである。この転換粉は活性度が高くPuとUの固溶性がよい等の長所を有するものの、バッチ式処理であるため粉末特性のバラッキ等があり燃料製造上、残された問題がある。原料粉末受入後も成形工程まで数多くの工程をなけば

ならず、その中においても粉末特性のコントロールは可能できない。また、機械混合で均一化混合を行うためには長時間（6～10時間）を要し、乾式造粒においても分級・整粒の必要性から何回かサイクルが必要となり長時間を要する。その他にもバインダ、ルブリカントといった不純物の原因となる有機物添加を行っている。

以下に、図3.2の現工程の概要を示す。

- |                   |   |
|-------------------|---|
| (クロス混合)           | Pu同位体比の異なるPuO <sub>2</sub> 粉末の秤量、組合せにより所定のPu同位体比の粉末とする。   |
| (安定化処理)           | 熱処理によって粉末の活性度を低減し、性質のばらつきを小さくする。  |
| (解碎)              | Puスポットを無くするために、所定の粒度以下の粉末に調整する。   |
| (原料ロット混合)         | PuO <sub>2</sub> 粉末（またはPuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> 粉末）の原料ロットを構成するための混合を行う。                              |
| (原料秤量)            | PuO <sub>2</sub> 粉末（またはPuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> 粉末）とUO <sub>2</sub> 粉末を所定の比率で秤量する。                   |
| (乾式回収粉末秤量)        | 原料粉末に加えて再使用するために、乾式回収粉末を秤量する。   |
| (均一化混合)           | PuO <sub>2</sub> 粉末（またはPuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> 粉末）とUO <sub>2</sub> 粉末及び回収粉末を乾式ボールミルによりバッチ式で均一に混合する。 |
| (粉末ロット混合)         | バッチサイズの混合粉末を数バッチ分まとめて混合し、より大きな製造ロットを構成する。   |
| (バインダ、ポアフォーマ添加混合) | 粉末の結合を容易にして造粒し易くするためのバインダと、焼結体の密度を調整するためのポアフォーマを、設定量だけ添加して混合する。   |
| (造粒、整粒)           | 微粉末の状態は扱いにくいため造粒する。造粒はバインダとポアフォーマを添加した粉末を圧縮によって板状にした後、これを回転ロールによって粗粉碎することで行う。                                 |

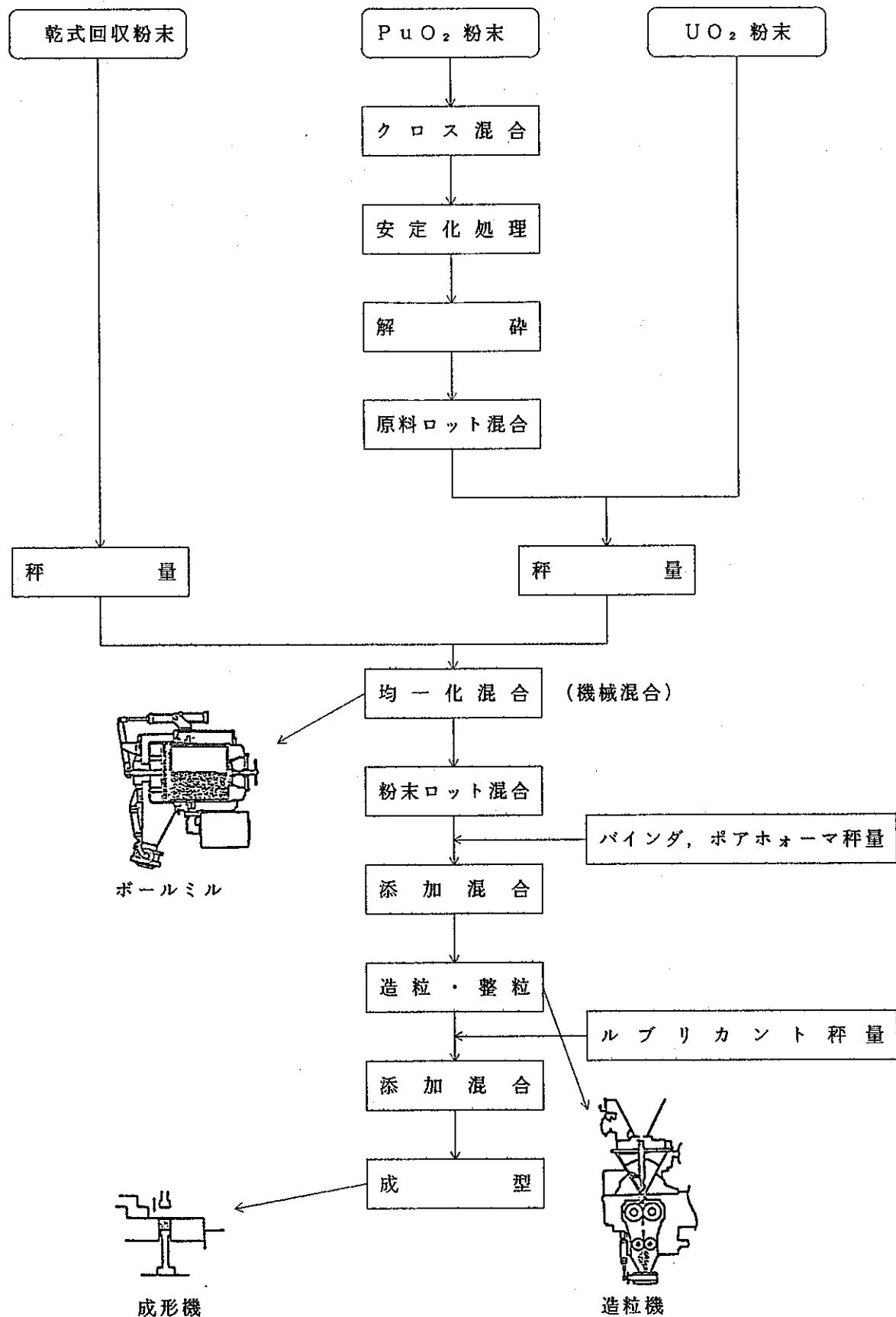


図-3.2 現在の粉末調整フロー

## 3 - 3 焼結工程

現在の焼結は予備焼結と本焼結の2つがある。予備焼結で粉末工程で添加した有機物を除去し、本焼結でセラミック状に焼き固めている。

ところが、予備焼結で有機物等の不純物が十分に除去しきれず、焼結に大きな影響を与えており、これについては、旧設計開発課時代に行った焼結特性試験によって明らかとなっている。<sup>1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8)</sup> (試験の概要を別添に示した。)

また、焼結には不純物以外にも種々の因子が影響を及ぼす。その因子として考えられるのは、粒子形状、粒子径、表面活性度、構造欠陥等の粉末特性に起因するもの、その他に焼結雰囲気及びその中の水分、酸素等の不純物等の外的要因があるが、種々ある因子の中でどれが決定的であるのか、またどのような焼結機構の下に焼結が進行するのかわかつていいのが現状であり、あらかじめ焼結の結果を予測することはできず、原料粉末が変わるとたびに先行試験を余儀なくされている。

## 参考文献

- 1) 直脱粉ペレット製造条件評価試験（その1） Z N 8430 86-15
- 2) 直脱粉ペレット製造条件評価試験（その2） Z N 8410 87-69
  - 密度降下剤添加試験 -
- 3) 直脱粉ペレット製造条件評価試験（その3） (回議中)
  - 比焼結雰囲気流評価試験 -
- 4) 直脱粉ペレット製造条件評価試験（その4） (回議中)
  - 粉碎、造粒工程評価試験 -
- 5) 直脱粉ペレット製造条件評価試験（その5） (回議中)
  - 焼結中の窒素、炭素挙動評価試験 -
- 6) 直脱粉ペレット製造条件評価試験（その6） (回議中)
  - COGEMA製粉末を用いた直脱粉との比較評価試験 -
- 7) 直脱粉ペレット製造条件評価試験（その7） (回議中)
  - 乾式回収粉添加評価試験 -

8) 直脱粉ペレット製造条件評価試験（その8）（回議中）

— 混合粉碎条件評価試験 —

参考文献の著者名は以下のとおりである。

イ), 2) 横内, 飛田, 遠藤ら 3), 4), 5), 6), 7), 8) 三島, 飛田, 遠藤,  
加藤ら

#### 4. 各技術の一般的概要

##### 4-1 産業界における粉末調整技術

粉末の製造法には、(A) Breaking-down process と (B) Building-up process がある。A法は、粗粒子から微粉体を得る方法で、機械的粉碎法が広く利用されるが、 $1 \mu m$ 以下の微粒子を効率よく製造するのは困難であり、粉碎過程で不純物が混入する欠点がある。この方法は事業団が現在行っている粉末調整法である。B法は、イオン、原子から核生成と成長の2つの過程によって粒子をつくり、粉体を合成する方法で、 $1 \mu m$ 以下の微粒子が容易に得られる。以下に概要を述べる。

##### 4-1-1. Breaking-down process<sup>1)</sup>

最も一般的な方法として機械的粉碎法が用いられ、粉碎機の種類や粉碎条件によって粒子の大きさや形、分布、微細化の限界などもかなり異なってくる。代表的な粉碎機を図-4.1に、その粉碎機構を表-4.1に示す。

表-4.1 粉碎機の粉碎機構

粉碎機	圧縮	衝撃	摩擦	せん断	曲げ
(a) ジョークラッシャー	○				
(b) ジャイレトリークラッシャー	○			○	
(c) ロールクラッシャー	○			○	
(d) エッジランナー	○		○	○	
(e) ハンマークラッシャー		○			
(f) ボールミル		○	○		
(g) ジェットミル		○	○		
(h) ディスククラッシャー			○	○	

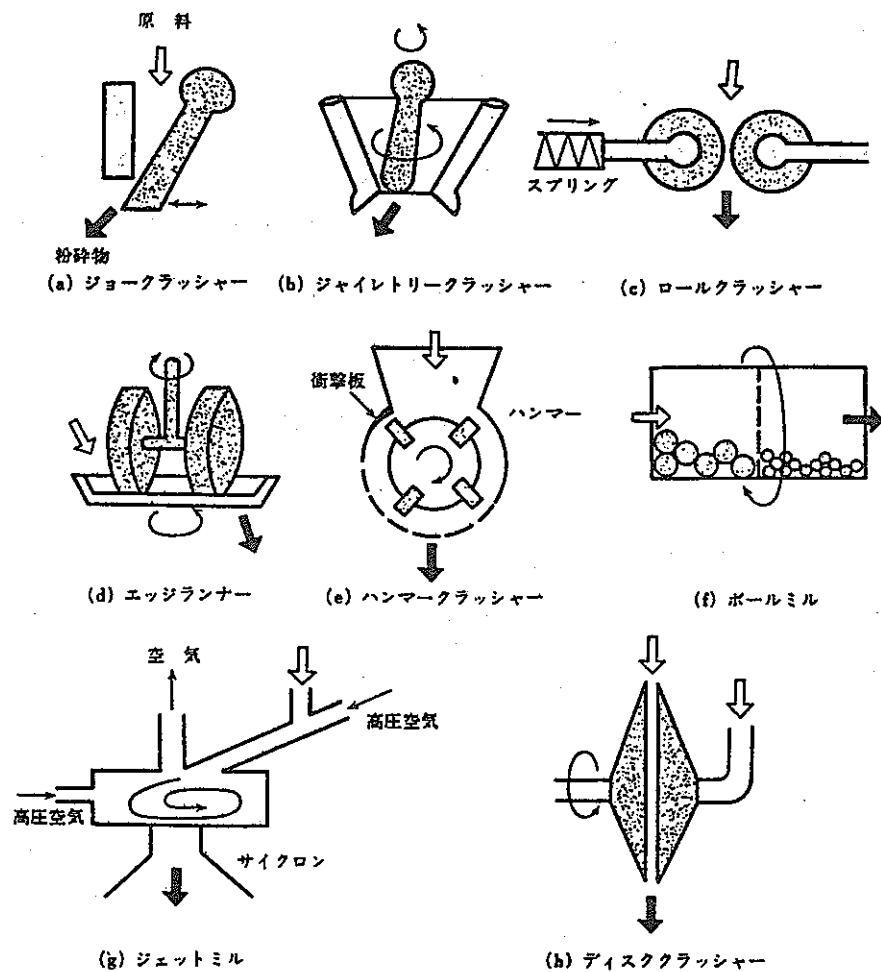


図 - 4. 1 代表的な粉碎機

表-4.1において(a), (b)は粗碎機として用いられ, 100mm以下の大きさの原料を40mm以下の大きさに粉碎する。(c), (d), (e), (h)は中碎機で50~6mmの原料を10~3mmとし, (f), (g)は微粉碎機で10~3mmの原料を $150\mu\text{m}$ 以下とする。粗碎機, 中碎機, 微粉碎機の粉碎比(原料と粉碎物との大きさの比)は, それぞれ 3~4, 5~10, 20~50である。

セラミック製造用の微粉体は主として微粉碎機により作成されるが, この方面には新機種が多い。通常のボールミルやロッドミルを容器, 駆動部ともに振動させる振動ミル, 高圧空気の噴射の場で粒どうしを衝突させて粉碎するジェットミルなどが, その代表である。たとえば, 磁気テープ用フェライトの製造には通常の微粉碎機では形状が球状となったり凝集粒子となりやすいので, 衝撃力を利用するジェットミルが適当で,  $1\mu\text{m}$ 程度の針状粒子を得ることができる。

4-1-2. Building-up process<sup>2)</sup>

この方法は液相法、気相法の2つに分類できる。

## ① 液相からの粉末調整

沈殿法と溶媒蒸発法に大別され、沈殿剤の添加や加水分解によって可溶性金属塩を難溶性化合物に変えるか、あるいは溶媒の蒸発によって沈殿を生成させるかもしくは直接酸化物粉体を得るものである。（図-4.2 参照）

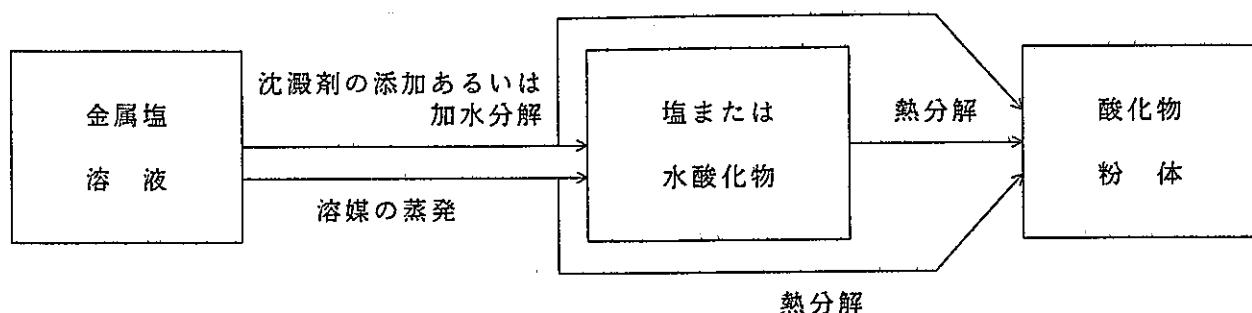


図-4.2 液相からの粉末調整

沈 濱 法

共沈法、アルコキシド加水分解法、均一沈殿法等があり、以下に概要を述べる。

- ・共沈法 …… 混合金属塩溶液から沈殿剤で各成分の均一混合物を沈殿させ、これを熱分解して多成分系酸化物を得る方法。
- ・アルコキシド加水分解法 …… 金属アルコキシドM(OR)<sub>n</sub> (M: 金属元素, R: アルキル基) のアルコール溶液を加水分解して酸化物を得る方法。大きさの等しい球状粒子の製造が可能である。
- ・均一沈殿法 …… 沈殿剤を溶液内での化学反応によって生成させ沈殿剤の局所的不均一性をなくす方法。  
例えば、尿素水溶液を加熱して沈殿剤NH<sub>4</sub>OHを得る。  

$$(NH_4)_2CO + 3H_2O \longrightarrow 2NH_4OH + CO_2$$
この方法により、凝集の少ない超微粒子が得られる。
- ・sol-gel 法 …… 金属酸化物あるいは水酸化物の濃厚ソルをゲルに変え、乾燥後仮焼して酸化物を得る方法。

### 溶媒蒸発法

金属塩溶液の溶媒を蒸発させる方法であり、溶液を噴霧する方法が主流である。大きく分類すると凍結乾燥法 (Freeze drying), 噴霧乾燥法 (Spray drying), 噴霧熱分解法 (Spray pyrolysis)がある。

- ・凍結乾燥法 …… 金属塩を凍結して昇華による脱水の後、熱分解して粉体を得る方法。
- ・噴霧乾燥法 …… 溶液を熱風中に噴霧し急速に乾燥させた後、熱分解する方法。
- ・噴霧熱分解法 …… 溶液を高温雰囲気中に噴霧して、瞬間的に溶媒蒸発と熱分解を同時に使う方法。

溶媒蒸発法の概要を図-4.3にまとめる。

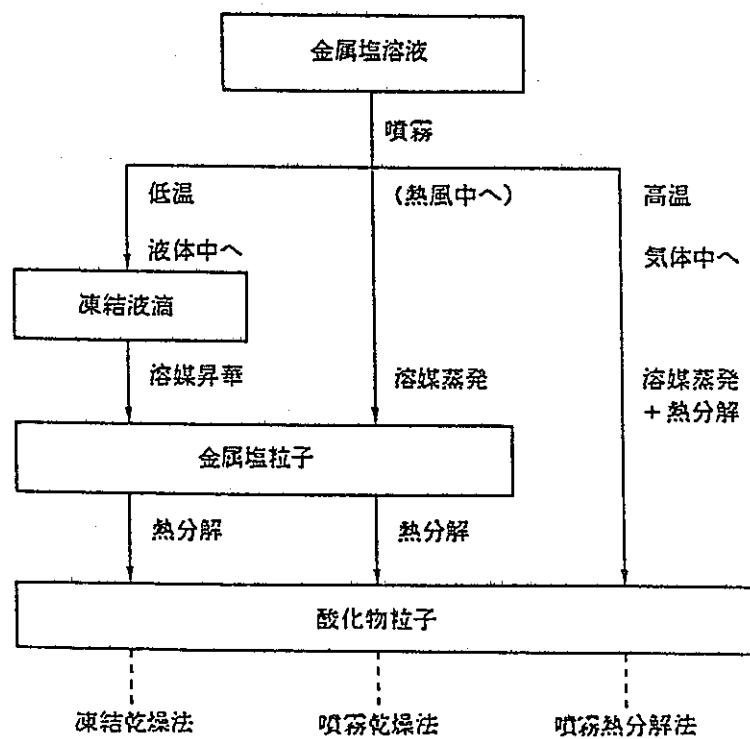


図-4.3 金属塩溶液の噴霧による溶媒蒸発法

## ② 気相からの粉末調整

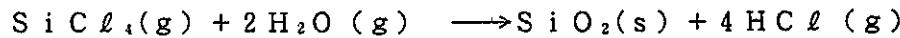
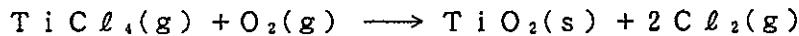
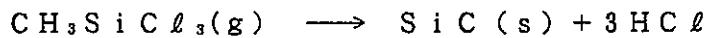
蒸発凝縮法と気相反応がある。

### 蒸発凝縮法<sup>3)</sup>

原料を高温に加熱して気化させ、つぎに急冷して凝縮させる方法である。この方法で、 $0.05\sim 0.1 \mu m$ の超微粒子が得られる。加熱方法は、抵抗加熱、アーク放電、プラズマジェット、高周波誘導加熱、電子ビーム、CO<sub>2</sub>レーザーがある。セラミックス粉体の製造では、超高温が要求されるためエネルギー密度の極めて高いCO<sub>2</sub>レーザー加熱が有望と考えられている。

### 気相反応

金属化合物蒸気の化学反応を利用する方法で、熱分解と化学種間の反応が用いられる。例を以下に示す。



平衡定数により粉体の生成が可能かどうかが決まる。また、反応条件の制御によって、粒径分布が狭く粒径が数10Å～1μmの超微粒子が容易に得られる。

### 参考文献

- 1) 荒井康夫、"粉体の材料化学"、培風館
- 2) 荒川正文、小石真純、角田光雄他編、"最新粉体の材料設計"、(株)テクノシステム
- 3) 真空冶金㈱(ULVAC)技術資料(No.A6-0005)、"ガス中蒸発法による金属超微粉"

## 4-2 核燃料物質の粉末製造法

核物質の粉末製造法で現在主流になっているのはBuilding-up Process であるが凝集粒子の分散や粒度調整等の目的で機械的粉碎法もプロセスの中の一工程で用いられている。粉末製造法の主なものを以下に示す。<sup>1)</sup>

沈殿法 (S o l - g e l 法)

ショウ酸沈殿法	硝酸プルトニウム溶液にショウ酸を加えて沈殿物を生成させ焙焼することにより $PuO_2$ を得る。
A D U 法	硝酸ウラニル溶液にアンモニアを加えて沈殿物を生成させ、焙焼還元することにより $UO_2$ を得る。
A U C 法	硝酸ウラニル溶液にアンモニアと炭酸ガスを加えて沈殿物を生成させ焙焼還元することにより $UO_2$ を得る。
A U P U C 法	$Pu-U$ 混合溶液にアンモニアと炭酸ガスを加えて共沈物を生成させ焙焼還元することにより $PuO_2-UO_2$ を得る。
$H_2O_2$ 沈殿法	硝酸ウラニル溶液に過酸化水素を加えて沈殿物を生成させ、焙焼還元することにより $UO_2$ を得る。

沈殿法では、一般産業界での方法と同じく沈殿条件により粒度をコントロールでき、かなり粒度分布の狭い粒子が製造できること、また、焼結性が良好であることから、粉末製造法の主流となっている。

特に A U P U C 法は、極めて良好な粉末特性を持ち、粉碎工程なしで成型できるという利点があるため、プロセスの簡略や汚染・被ばく防止の観点から注目されている。しかし、それ以外の方法は、いずれも一長一短であり、甲乙つけ難い。共通の欠点として、プロセスが長大、自動化が困難、沈殿条件の操作が困難、多量の液体廃棄物が発生するといった問題があり、核燃料原料粉末の製造法としては、今後これらの点を改善する必要が生じてくると思われる。

### 溶媒蒸発法

M H 法             $\text{Pu} - \text{U}$  混合溶液をマイクロ波により直接脱硝したのち、焙焼還元により  $\text{PuO}_2 - \text{UO}_2$  を得る。

流動床法            硝酸ウラニル溶液を流動床にスプレー噴射して脱硝したのち、焙焼還元により  $\text{UO}_2$  を得る。

N I T R O X 法             $\text{Pu}, \text{U}$  溶液を冷却して結晶化し、真空中で結晶を溶融させずに脱硝したのち、焙焼還元により  $\text{PuO}_2, \text{UO}_2$  を得る。

溶媒蒸発法は、ピューレックス法のプロダクトである  $\text{Pu}, \text{U}$  の硝酸塩が比較的低温度（約250°C）で分解して酸化物になることを応用したものであり、廃棄物が非常に少なくなり、工程もシンプルになるため、有望な転換法として開発が進められてきた。

また、 $\text{UO}_2$  製造で当初行われていたバッチのポット式の加熱脱硝法は現在行われておらず、流動床法も硬い顆粒状の粉末が生成し、ペレット製造に適さない。一方、M H 法と N I T R O X 法は脱硝条件を工夫することにより、ペレット製造に適した粉末を製造することに成功している。

一方、溶媒蒸発法の欠点としては、粒度のコントロールが困難であることであり、ペレット製造やハンドリング等の観点から、粒度コントロールの技術を開発する必要があると考えられる。

溶媒蒸発法は、廃棄物が少なくシンプルなプロセスであることから、コスト面でかなり有利であり、今後、上記の欠点を克服して行く必要がある。

### 参考文献

- 1) P. A. Haas, "A Comparison of Processes for the Conversion of Uranyl Nitrate into Ceramic-Grade  $\text{UO}_2$ ", Nucl. Tech., 81, 393(1988)

## 4-3 焼結機構

焼結理論、焼結中の微視的な挙動について文献サーベイを行った。以下に多少長くなるものの代表的なものを整理して概要をまとめた。

## 4-3-1. 焼結機構・理論

焼結機構の研究は1920年代から行われているが、1948年まではほとんど見るべきものではなく、1948年にRhinesが原子空孔拡散の機構を初めて取り入れた。次いで、1949年にKuczynskiがそれまでの粉末の集団を対象とした研究手法に対し、孤立した2粒子間の焼結モデルを提案し、以後、このモデルによる焼結理論解析が行われるようになった。この2粒子モデルによる解析は今日まで受け継がれており、ここで紹介する。

モデルは図-4.4のように、半径 $r$ なる粒が2個が1点で接着する模型で示される。

- (a)は収縮が起こらず、接着点における質量移動が粒表面の原子のみによって行われて、粒半径がわずかに減少する場合である。
- (b)はかなり多くの質量移動が起こることによって収縮が起こる場合である。(a), (b)ともにネック成長が見られる。

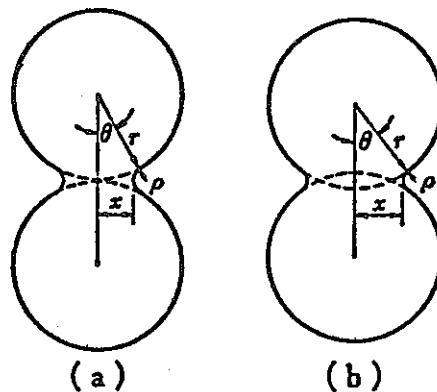


図-4.4 2球体モデル

2球体モデルによる焼結速度式は、一般に

$$X^m / r^n = F(T) \cdot t \quad (T \text{は温度}, t \text{は時間}) \quad (1)$$

の形に表すことができる。<sup>11, 21, 31, 41, 51</sup>

2球体モデル自体はあくまでも粒子が球形に近い焼結初期をモデル化したものであるが、焼結理論を構築する上で非常に重要である。そこで、始めに、2球体モデルによる焼結理論をレビューしておく。

## ① 蒸発-凝縮機構（気化-凝縮機構）

Kuczynskiによって提案され<sup>61</sup>、後にKingeryが補足した<sup>71</sup>ものである。

球の表面は正の曲率であるため蒸気圧が高く、ネック部表面は負の曲率で蒸気圧が低い。このことによって、粒表面から物質が気化し、気相を通してネック表面部に凝

縮するという考え方であり、焼結速度式は、

$$X^3 / r = F(T) \cdot t \quad (2)$$

で与えられる。

蒸気-凝縮機構によれば、ネックは成長するが収縮は起こらない。また、比較的蒸気圧が低く、溶融温度の高いセラミック素地の焼結には無視できないようであるが、通常の酸化物ではこの機構による焼結は起こらない。<sup>2)</sup>よって、燃料製造では考えなくてよいと思われる。

## ② 自己拡散機構

固体の融点を  $T_m$  (K) とすると、一般に  $0.3 T_m$  程度の温度で表面の原子・イオンがかなり移動しやすくなり、 $0.5 \sim 0.6 T_m$  ( $0.6 T_m$  を Tamman 温度という)になると、格子内の原子・イオンまでが移動するようになる。このとき、格子欠陥濃度分布が不均一であれば、原子・イオンの移動はこれを打消すような特定方向の物質移動となる。これを自己拡散と呼ぶ。ネック表面は負の曲率を持ち、負の圧力が作用しているので空孔濃度が高い。ここから拡散した空孔は粒子表面や粒界に拡散して消滅するので、結果的にネックが成長する。

Kuczynski<sup>8)</sup> はこれに基づく焼結速度式を提案した。その後、Kingery<sup>7)</sup>、Coble<sup>8)</sup>、Johnson<sup>9)</sup> らの研究によって多くの速度式が提案されたが、これらはいずれも

$$X^m / r^n = F(T) \cdot t \quad (3)$$

の形に表される。 $m$ 、 $n$  は、詳しいモデルのたて方によって変わる。モデルをたてる際に最も重要なのは、自己拡散がどのような経路を通って行われるかということである。

図-4.5 は物質移動の経路を示しており、拡散には a. 結晶格子内 b. 表面 c. 粒界の 3 つの経路があることがわかる。この観点から自己拡散機構は、

- a. 体積拡散（格子内拡散）
- b. 表面拡散
- c. 粒界拡散

の 3 つに分類される。（なお、図-4.5 には(1)

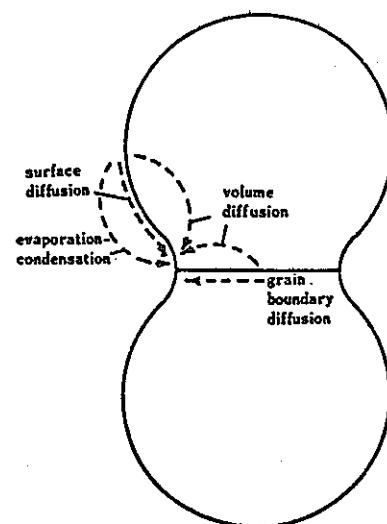


図-4.5 物質移動の経路

- ①で述べた気化・凝縮機構も併せて示した。)

(3)式の  $m$ ,  $n$  は、拡散経路だけでなく、空位源やシンクの位置、粒子モデルによって多種多様であるので、ここではその一例を表-4.2<sup>2)</sup>に示すにとどめ、詳しくは成書に譲る。

表-4.2 自己拡散機構の  $X$ ,  $r$  の指数

空位シンク	拡散経路	接触粒子系モデル	$m$	$n$	
粒子境界	体 積	球—球	4.7	1.7	Johnson と Cutler
"	粒子境界	"—" "	7	3	"
"	"	"—" "	6	2	Coble
粒子表面	体 積	球—平面	5	2	Kuczynski
"	粒子表面	"—" "	7	3	"
粒子境界	体 積	球—球	5	2	Kingery と Berg
"	"	"—" "	4	1	Coble
粒子表面	"	"—" "	5	2	Cabrera

一般に、自己拡散機構は焼結において重要な機構である。

### ③ 粘性流動機構（可塑変形機構）

ネック成長の現象が発見されるよりも以前、Frenkel<sup>10)</sup>は粘性流動による焼結速度式を提案していた。

この式は、

$$\frac{X^2}{r} = F(T) \cdot t \quad (4)$$

と表される。

粘性流動とは、高温のもと、結晶にかかる応力（表面張力など）を緩和する方向に応力に比例して起こる物質移動である。ネック部には強い表面張力が作用しているので、これを打消す方向に粘性流動してネックが成長する。

この機構はガラスなどで認められるが、一般には支持されることが少ない。

#### ④ 焼結速度式の適用

対象となる焼結現象がどのような焼結機構によって進行しているのかを検討するため、一定温度下での球体の収縮率の変化を測定し、既に述べた焼結速度式と比較する、ということが行われる。例えば、収縮率  $\Delta l / l_0$  ( $l_0$ : 試験片の初期長さ  $\Delta l$ : 収縮長) と保持時間  $t$  との関係を調べ、時間によらず  $\Delta l / l_0 = 0$  であれば、収縮を伴わない気化-凝縮機構によると考えることができるし、その他の焼結速度式に従うのであれば、 $\Delta l / l_0$  と  $t$  の両対数プロットは直線関係となるはずである。この場合はさらに、直線の勾配と、図-4.4(b)に近似的に適用できる  $\Delta l / l_0 = -X^2 / 4r^2$  の関係とから、いずれの速度式が最もフィットするかを調べれば、焼結機構を推定できる（表-4.5 参照）。一般に体積拡散機構の場合は勾配が0.4～0.5、粒界拡散機構の場合は0.25～0.3である。

また、焼結機構が変化しない温度範囲内であれば、アレニウス式

$$\Delta l / l_0 = k' t e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5)$$

が成り立つ（ $k'$  はある温度での速度定数、Rは気体定数）。従って、アレニウスプロットの傾きから、焼結の活性化エネルギーQを求めることができる。

さらに、(5)式に対数をとることにより、

$$\ln \frac{t_2}{t_1} = \frac{Q}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (6)$$

となるので、ある温度  $T_1$  での焼結時間  $t_1$  から、他の温度  $T_2$  での焼結時間  $t_2$  を論ずることができる。

しかし、実際の焼結は温度や焼結段階によっていろいろな焼結機構が複合して起こり、どの機構が支配的かを判断するのは困難である。また多くの場合、粉体は粒径の均一な球体の集合ではあり得ず、不純物、重力の影響もあるので、適切な補正なしに理想的な2球体モデルから出発した焼結理論を適用するのは限界がある。

#### ⑤ シミュレーション

Hwang と German<sup>21)</sup> は、

(1) 焼結には2つ以上の機構が寄与しているのが普通である。

(2) 焼結が進行するほど実際の幾何学的形状を 2 球体モデルとのずれが大きくなる。

という 2 つの理由から、実測値とモデル速度式とを比較して機構を決定するのは不充分と考え、計算機によるコンピューター・シミュレーションを行った。

Hwang らはまず、複数の機構の複合を考慮するために、コンピュータープログラムの中に 5 つの主要な物質移動機構による速度式を組み込んだ。図-4.6 に示すようにこれらの機構はいずれも 2 球体モデルに基づくものである。図中の S.S., S.V などの記号は、空位シンク (S : 表面, G : 粒界) と、拡散経路 (S : 表面, V : 格子, E : 気化 - 凝縮) とを表している。表面が空位シンクである 3 つは、粒子中心間距離の収縮がないので図-4.4 の(a)に、粒界が空位シンクである 2 つは収縮するので(b)に属する機構である。

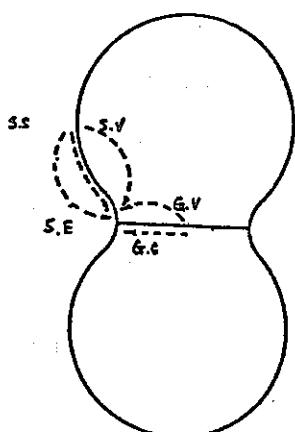


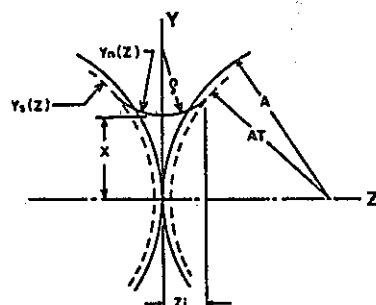
図-4.6 Hwang らの選んだ  
5 つの機構

これらの機構に対する速度式 (ネック成長速度式) として、Hwang らが用いたものを、表-4.3 に示す。これらの 5 つの式は表面シンク型機構と粒界シンク型機構とに分け(7), (8)式のよ

表-4.3 Neck Growth Rate Equations for the Five Major Sintering Mechanisms

Mechanism	Rate Equations
S.S.	$\dot{X} = D_s \cdot F \cdot (\frac{1}{\rho} - \frac{1}{X} + \frac{2}{A}) \cdot 2 \cdot \pi \cdot X \cdot \delta^{**} / (\rho \cdot dV/dX)$
S.V.	$\dot{X} = D_v \cdot F \cdot (\frac{1}{\rho} - \frac{1}{X} + \frac{2}{A}) \cdot \text{AREA}^{***} / (\rho \cdot dV/dX)$
S.E.	$\dot{X} = P_o \cdot F \cdot (\frac{1}{\rho} - \frac{1}{X} + \frac{2}{A}) \cdot \text{AREA} \cdot (M/2\pi KT)^{1/2} / (TD \cdot dV/dX)$
G.G.	$\dot{X} = 8 \cdot F \cdot D_b \cdot (X + \rho) \cdot \pi \cdot \delta / (\rho \cdot X \cdot dV/dX)$
G.V.	$\dot{X} = 4F \cdot D_v \cdot (X + \rho) \cdot \pi \cdot J(\rho \cdot dV/dX) \quad \text{AREA} = \pi X^2$

\*  $F = \gamma \cdot \Omega / (K \cdot T)$       \*\*  $\delta$  = atomic diameter  
\*\*\*  $\text{AREA} = 2 \int_0^{Zi} 2\pi Y_n(Zi) \cdot \sqrt{1+Y_n^2(Zi)} dz$



$\Omega$  : 原子体積 ( $m^3$ )

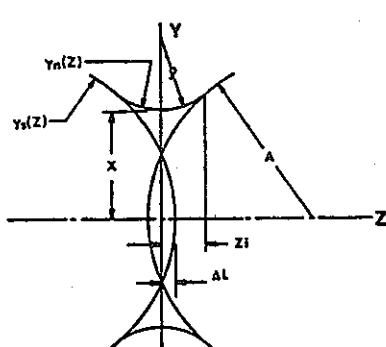
$\gamma$  : 表面エネルギー ( $J/m^2$ )

TD : 密度 ( $g/cm^3$ )

$\rho$  : ネックの曲率半径

V : ネックの体積

X : ネック半径



うに加算されたうえで、後述する計算ステップの中で独立に用いられている。

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{表面シンク}} = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{S.S}} + \left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{S.V}} + \left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{S.E}} \quad (7)$$

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{粒界シンク}} = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{G.V}} + \left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{G.G}} \quad (8)$$

次に、焼結の進行による幾何形状のずれの拡大に対して、Hwang らのプログラムでは、微小時間ステップを用い、前段での計算によって得られた幾何形状を逐次、次の計算ステップに使用してゆくことによって対処している。この過程をフローシート（図-4.7）を用いて説明しておく。

i) 拡散定数などの物性値、および幾

何形状 ( $X$ ,  $\rho$  など) の初期値を用  
い、表-4.3 の式および(7)式を使っ  
てある時刻  $t$  における、表面シンク  
型機構によるネック成長速度

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_s \quad \text{を計算する。}$$

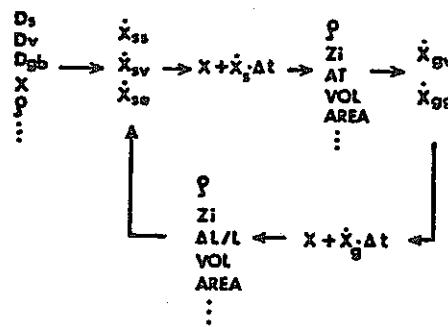


図-4.7 計算のフローシート

ii) 微小時間  $\Delta t$  経過後のネック半径は、  $X + \left( \frac{dx}{dt} \right)_s \cdot \Delta t$  となる。

iii) 新しいネック半径  $X + \left( \frac{dx}{dt} \right)_s \cdot \Delta t$  を用いて、  $\Delta t$  後の幾何形状を計算する。

iv) 新しい幾何形状に基づき、表-4.3 の式及び(8)式を用いて粒界シンク型機構の  
ネック成長速度  $\left( \frac{dx}{dt} \right)_g$  を計算する。

v) ii)と同様にして、さらに  $\Delta t$  経過後のネック半径は  $X + \left( \frac{dx}{dt} \right)_g \cdot \Delta t$  である。

vi) iii)と同様にして、新しいネック半径  $X + \left( \frac{dx}{dt} \right)_g \cdot \Delta t$  を用いて  $\Delta t$  後の幾  
何形状を計算する。

vii) i)と同様にしてネック成長速度を計算する。

viii) 以下、 ii)～vii)を繰り返す。

この焼結速度解析のコンピュータプログラムは、球粒子半径は一定であるというような従来の速度解析で不可欠であった幾何学仮定を必要としない。さらに、加熱昇温中における変化をもシミュレーションできる利点がある。現実の焼結実験には、等温条件達成前に必ず昇温過程があるから、これをシミュレーションするうえで非常によい方法といえる。

Hwang らは、球状銅粒子の1050°Cでの等温焼結のシミュレートによって、計算プログラムをテストしている。以下に、その出力例を紹介する。

図-4.8は、機構の複合を考えずに、単独の機構のみの計算結果である。

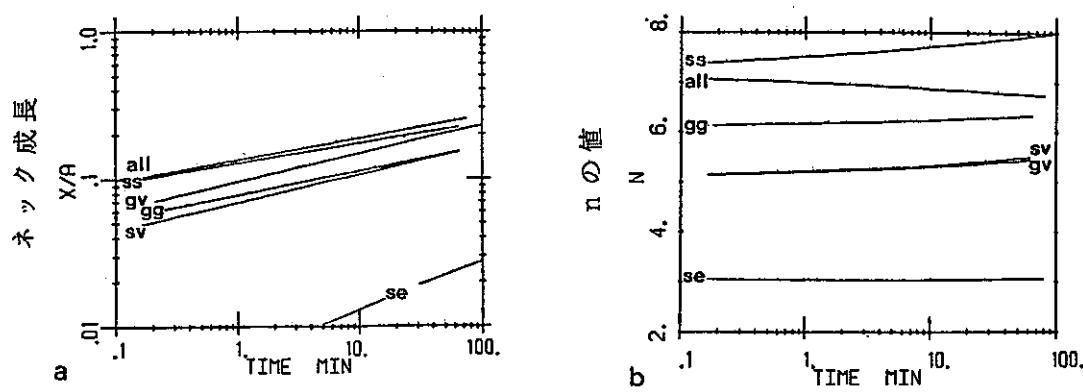


図-4.8 機構の複合を考えないときの結果

表-4.4 計算値と実測値の比較

Mechanism	n (this work)	n (prior work)	Reference
S.S.	7.4 - 8.0	7	2
S.V	5.1 - 5.5	5	2
S.E	3.0 - 3.1	3	3
G.G	6.1 - 6.4	6.2	5
G.V	5.1 - 5.5	4.1	5

図-4.8(a)から、表面拡散機構(S.S.)の寄与が大きいこと。(b)からnは焼結中変化することがわかる。また、過去の実験データと比較(表-4.4)すると、比較的よい一致がみられる。

図-4.9は、同じ系において機構の複合を考慮したとき、それぞれの機構がどれほど重要かを出力したものである。表面拡散の寄与が徐々に減少してゆく様子がわかって興味深い。

焼結実験では、昇温速度を高くする必要があることが指摘されているが、図-4.10を見るとこのことがよくわかる。特にnは、昇温速度が低いほど収束しにくく真の値を得るのが難しい

このように、Hwang らのシミュレーションは、従来にない知見を得られるという意味でも画期的な方法であり、今後の焼結現象研究の流れの先鞭をつけたものと言える。ただし、若干の不正確な仮定（例えば、ネックの輪郭は円形であるという仮定）を用いており、より現実的な計算をするためには、プログラムの巨大化は避けられないことであろう。

#### ⑥ 焼結中・後期の焼結理論

焼結が進むと、ネックとネックが結合して粒子は多面体状となる。この段階では、もはや2球体モデルは適用できない。Coble<sup>11)</sup>、Kaker<sup>12)</sup>は中・後期の焼結速度式を粒子に囲まれたシリンダー状ないしは独立した球状の気泡の体積割合の変化として表した。これらは、気孔表面からの空位の流れが体積拡散によるか、粒界拡散によるかによって2つに分けることができる。

##### (a) 体積拡散モデル

Coble は十四面体粒子をKaker は立方体粒子及び十二面体粒子をモデルにしてそれぞれ速度式を求めている。これらは、気孔体積割合をPc、気孔が消失するまで

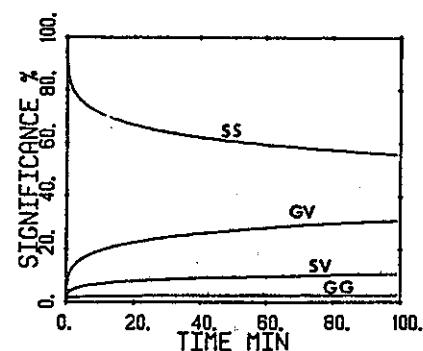


図-4.9 各々の機構の重要度の変化

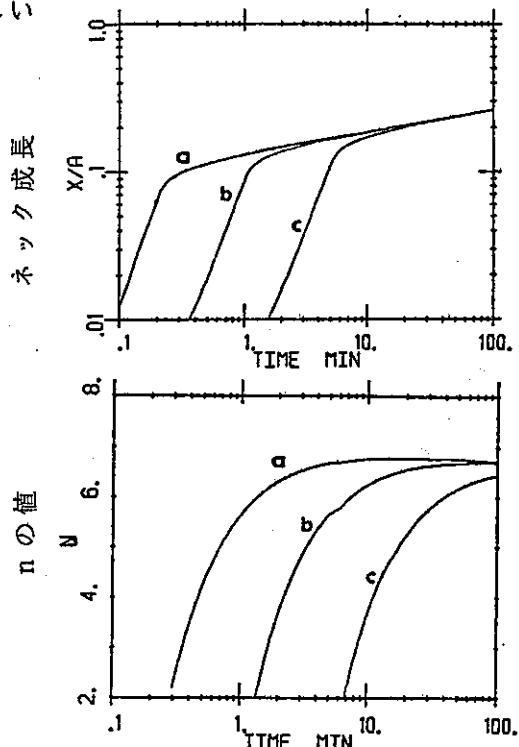


図-4.10 昇温速度の影響

a:5000°C/min b:1000°C/min c:200°C/min

の時間を  $t_1$  とすると、温度  $T$  と時間  $t$  によって

$$P_c = F(T) \cdot (t_1 - t) \quad (9)$$

の形で表現される。焼結が進み、気孔が連続している状態から、不連続なクローズドポアの状態に変わっても、速度式が大きく変化することはない。

### (b) 粒界拡散モデル

粒界拡散の場合も、基本となるモデルは体積拡散の場合と同じ多面体モデルである。しかし、拡散が粒界の厚さ  $W$  に支配されるので、速度式にも  $W$  が入って、次のような一般式になる。

$$P_c = F(T) \cdot W^{2/3} \cdot t^{2/3} \quad (10)$$

### ⑦ 焼結理論のまとめ

モデル速度式を表-4.5にまとめておく。

表-4.5 モデル速度式のまとめ

	焼結初期			焼結中・後期	
	気化-凝縮機構	自己拡散機構	粘性流動機構	体積拡散機構	粒界拡散機構
一般式	$\frac{X^3}{r} = F(T)t$	$\frac{X^3}{r} = F(T)t$	$\frac{X^2}{r} = F(T)t$	$P_c = F(T)(t_1 - t)$	$P_c = F(T)W^{2/3}t^{2/3}$
主な研究者	Kuczynski Kingery	Kuczynski Kingery Coble	Frenkel Kuczynski	Coble Kaker	Coble Kaker
駆動力	ネック部(曲率が負)の低い蒸気圧	ネック部の高い空孔濃度	ネック部に働く表面張力	空位濃度差	空位濃度差
その他	<ul style="list-style-type: none"> <li>・収縮は起らない。</li> <li>・酸化物では重要なことが多い。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・拡散経路によって 〔体積拡散 表面拡散〕</li> <li>・粒界拡散 に分けられる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・一般に焼結の主体ではないと考えられている。</li> </ul>		
$\frac{\Delta l}{l}$ (一定温度)	$\frac{\Delta l}{l} = 0$	$\frac{\Delta l}{l} \propto r$	$\frac{\Delta l}{l} \propto r^{-1} t$		
基本モデル	2球体モデル			多面体モデル	

## 4-3-2. 結晶粒成長

結晶粒径は、焼結の進行にしたがって大きくなる。これは、多数の小さな結晶粒が粒界の移動によって、互いに合体を繰返しながら成長し、少数の大きな結晶粒になってゆくもので、図-4.11

に、この素過程を模式的に示した。2つの結晶粒A, Bに注目すると、粒界a, bの移動に伴ってA

が成長し、最後にはa, bは消失して、大きな結晶が残る。結晶粒の成長は、焼結現象と記述する指標の一つであると言える。

## ① 駆動力

結晶粒成長の駆動力は、粒界の表面張力である。粒界は曲率の中心方向へ移動することによって、その面積を減らし、表面エネルギーの低い安定な状態に落ち着こうとする。

このとき、粒界の交点（3つの結晶粒の接合点）と $120^\circ$ の角度になろうとするので、辺の数が6より少ない粒の粒界は外側に凸、辺の数が6より多い粒の粒界は内側に凸になる。（図-4.12）

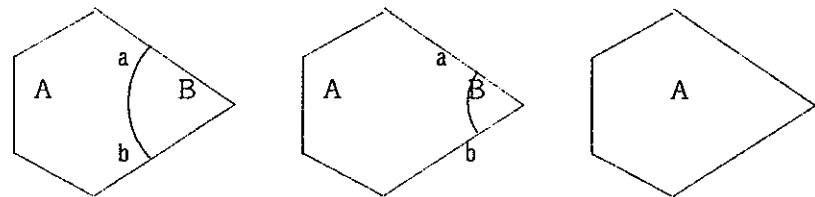


図-4.11 粒界の移動による粒の合体

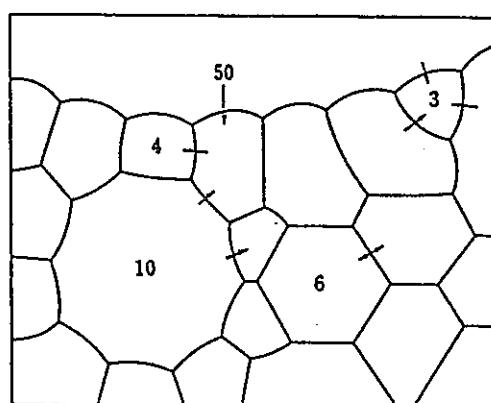


図-4.12 辺の数、曲率、粒界の移動方向

従って、辺の数が6より多い結晶粒は成長し（成長しながらますます辺の数が増える

ので、より成長しやすくなる）、6より少ない粒は、消失する傾向がある。

## ② 粒成長速度

前節の議論から、粒の成長速度を考えるには、粒界の移動速度を考えればよいことがわかる。粒界の移動速度は、その駆動力、すなわち曲率半径の「小ささ」に比例する。従って、粒子の成長速度は、粒径に反比例する。これを定式化すると、

$$\frac{dD}{dt} \propto \frac{1}{D} \quad (11)$$

D : 粒径

または

$$D^2 - D_0^2 = k t \\ = k' t e^{-\frac{E}{RT}} \quad (12)$$

$D_0$  :  $t = 0$  での粒径

$k, k'$  : 定数

となる。<sup>(12)</sup>式は一般には

$$D^n - D_0^n = k t \quad (13)$$

と表され、 $UO_2$ のような多孔質成形体の場合、 $n \sim 3^{(13)}$  である。

Burke<sup>(14)</sup>は、この考え方を発展させ、気孔や介在物による妨害効果（<sup>(2)</sup> – <sup>(3)</sup>参照）による項を考慮し、

$$\frac{dD}{dt} = k \left[ \frac{1}{D} - \frac{1}{D_m} \right] \quad (14)$$

とした。ここで、 $D_m$  は粒成長がそれ以上進まなくなった時の粒径、すなわち限界粒径である。これを積分すると、

$$D_m (D_0 - D) + D_m^2 \ln \left[ \frac{(D_m - D_0)}{(D_m - D)} \right] = k t \\ = k' t e^{-\frac{E}{RT}} \quad (15)$$

となる。この式から、 $D_0$ （初期粒径）、 $D_m$ 、 $k$  がわかれば、 $D$  の時間依存性、即ち結晶粒成長を知ることができる。まず、 $D_0$  は容易に実測できる。次に  $D_m$  であるが、 $D_m$  は一般に

$$D_m = A e^{-\frac{B}{T}} \quad (16)$$

の形をとる温度の関数であるので、<sup>20)</sup> 何点か実測し、 $\ln D_m$  を $1/T$  に対してプロットして A, B を定める。同様に k も、各温度での実測値をもとにアレニウスプロットすれば定めることができる（このとき、同時に焼結の活性化エネルギーを求めることが可能）。Ainscough<sup>20)</sup> は、この方法で  $UO_2$  の  $D_m$ , k の温度依存性を計算した。 $D_m$ , k についてのプロットを、それぞれ図-4.13, 4.14 に示す。これ等のプロットより、(17), (18) 式が得られる。

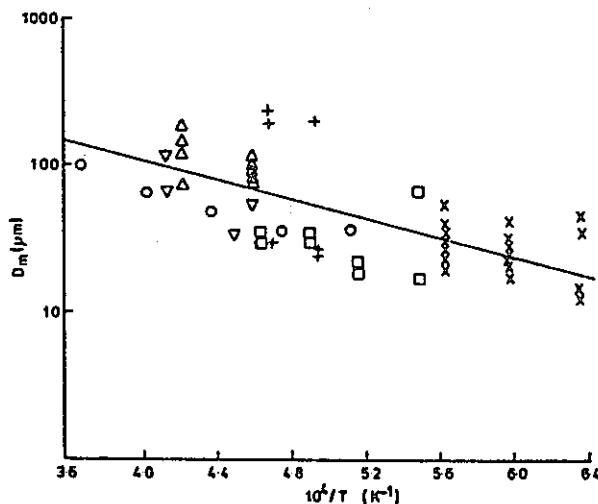
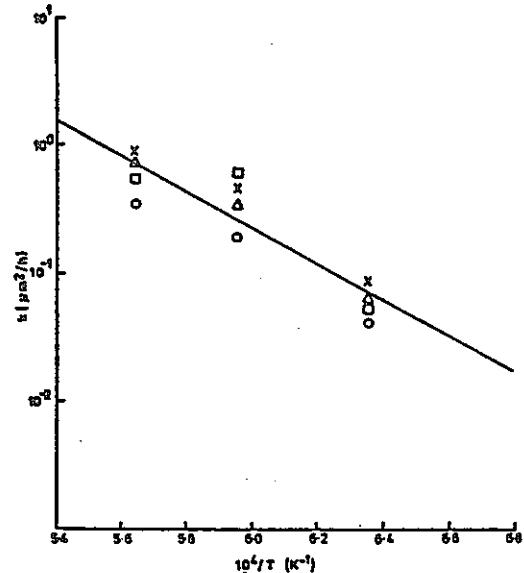
図-4.13 限界粒径  $D_m$ 

図-4.14 速度定数 k

$$D_m = 2.23 \times 10^3 \exp \left[ \frac{-7620}{T} \right] (\mu\text{m}) \quad (17)$$

$$k = 5.24 \times 10^7 \exp \left[ \frac{-2.67 \times 10^5}{RT} \right] (\mu\text{m}^2/\text{h}) \quad (18)$$

彼らはこの式より、表-4.6 の結果を得ている。

表-4.6  $D_m$  と k の計算結果

$T (^{\circ}\text{C})$	$k (\mu\text{m}^2/\text{h})$	$D_m (\mu\text{m})$
1000	$5.74 \times 10^{-4}$	5.6
1100	$3.61 \times 10^{-3}$	8.7
1200	$1.77 \times 10^{-2}$	12.7
1300	$7.06 \times 10^{-2}$	17.6
1400	$2.40 \times 10^{-1}$	23.5
1500	$7.07 \times 10^{-1}$	30.4
1600	$1.86 \times 10^0$	38.2
1700	$4.44 \times 10^0$	47.0
1800	$9.74 \times 10^0$	56.6
1900	$1.99 \times 10^1$	67.1
2000	$3.81 \times 10^1$	78.2

### ③ 粒成長の終点

理想的には、粒成長は系全体がひとつの単結晶になるまで進行するはずであるが、実際にある程度まで成長すると、それ以上の成長は事実上みられなくなる。これは、系の中には必ずと言ってよいほど第二相介在物が存在し、粒界はこれを通過することが困難である、ということに帰因する。なぜなら、粒界が介在物を離れる時に、必然的に粒界の面積の増大が要求されるからである。もし面積の増大を伴うことなく、粒界が移動しようとすれば、介在物を引きずりながら移動しなければならず、速度は大幅に低下する。こうして、粒界が介在物に“ピン止め”された状態になる。

最終的な粒径  $D_f$  は

$$D_f = \frac{d}{f} \quad (19)$$

$d$  : 介在物の平均径

$f$  : 不純物の体積分率

と表される。<sup>15)</sup> ソラリゼーション（いわゆる“焼膨れ”）を起こした試料を観察すると、気孔径は(19)式から求められる値よりも大きい。このことから、ソラリゼーション現象は、最終的な粒径が達成されたあとに発生すると考えられている<sup>16)</sup>。

### ④ 粒成長への気孔の影響

気孔も、他の介在物と同じ理由で、粒成長を妨げる。焼結初期は、気孔率がひどく大きいので  $D_f$  は小さく、粒は成長しない。焼結が進行すると気孔率の減少とともに小さな気孔は減少し、粒成長がみられるようになる。さらに進行すれば、やがて粒成長は終息する。この状況では、経験によれば平均気孔径は粒径の1/10である。普通、焼結体の焼結後密度（限界密度）は90%～95%T.D であるが、(14)式によって計算すると最終的な気孔率が10%（つまり焼結密度 90%T.D）となって、両者の一致をみるとができる。

### ⑤ 異常粒成長

連続粒成長（全体が均等に成長してゆく）が充分進行して最終粒径  $D_f$  に達すると、少数の巨大粒子だけが辺の数を増やしながらますます成長してゆくようになる。このように、少数の結晶粒のみが巨大に成長することを、異常粒成長という。大きな粒子が成長しやすいのは、大きな粒子は広い粒界面積を持っているので、介在物や気

孔を通過しても面積増加の割合が小さく、これらに“ピン止め”されにくいかからである。

介在物の濃度が高いと  $D_A$  が小さく抑えられる。この場合、特定の結晶粒だけが成長して、異常粒成長を引き起こしやすい。また、異常粒成長が発生すると、孤立した気孔が結晶粒中に取残され、高密度を達成することが困難となるので、好ましくない。

異常粒成長をモデル化し、発生する条件、成長速度などについて定式化した例はないようである。

#### 4-3-3. 気孔の収縮と消滅

##### ① 気孔と粒子再配列

Verela<sup>17)</sup> は、体積収縮率  $\left( \frac{\Delta V}{V_0} \right)$  と平均気孔径の変化  $\left( \frac{d}{d_0} \right)$  の関係、及び線収縮率  $\left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)$  と表面積減少率  $\left( \frac{\Delta S}{S_0} \right)$  の関係を導いている。

$$\left( \frac{\Delta V}{V_0} \right) = \lambda \left[ \left( \frac{d}{d_0} \right)^3 - 1 \right] \quad \lambda : \text{気孔率} \quad (20)$$

$$\left( \frac{\Delta S}{S_0} \right) = \left[ \frac{16 \rho_0}{\rho_t} \left( \frac{\Delta L}{L_0} + 1 \right)^3 - 2 \right] \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (21)$$

$\rho_0$  : 初期密度

$\rho_t$  : 理論密度

(20), (21)式は焼結の速度を表すものではないが、収縮率  $\left( \frac{\Delta V}{V_0}, \frac{\Delta L}{L_0} \dots \right)$  容易に測定できる) と、気孔率や表面積(焼結挙動上重要な値である)とを結びつけるものとして、焼結挙動解析には重宝である。但し、焼結初期には「粒子再配列」という現象がみられるので、若干の補正が必要になるかも知れない。

粒子再配列とは、焼結初期のように、低密度で粒子間の結合が弱い状態下で、粒子が移動する現象である。再配列により巨大気孔が選択的に減少するので、初期の気孔径の減少は体積収縮量からの計算値よりも大きく、表面積の減少は線収縮量から計算されるより小さい。

## ② 孤立気孔の消失

焼結末期には、結晶粒内に孤立した気孔が取り残されているのが観察される。（図 - 4.15 参照）

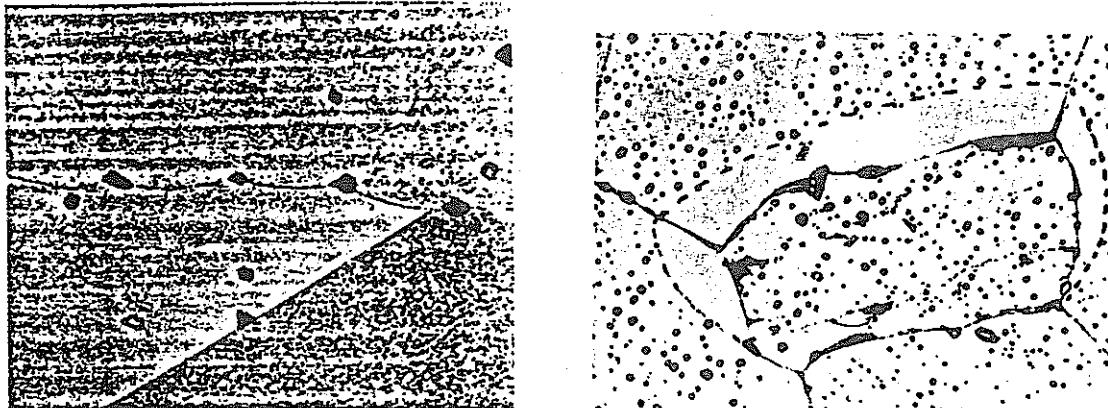


図 - 4.15 孤立気孔の例

図には、孤立気孔（結晶粒内に取残された気孔）のほか粒界上の気孔も見られる。

孤立気孔が収縮、ないし消失するのは粒界が移動してこれに捕らえられるか、または気孔そのものが表面に移動しない限り、粘性流動か、体積拡散いずれかの機構による。

Kuczynski<sup>18)</sup>は、粘性流動による気孔半径  $r$  の減少を、次のように表した。

$$r = r_0 - \frac{\gamma t}{2\eta} = r_0 - F(T) \cdot T \quad (22)$$

したがって、気孔が消失するのに要する時間  $t_c$  は  $\frac{2\eta r_0}{\gamma}$  である。

体積拡散の場合は、次のようになる。

$$r^3 = r_0^3 - \frac{3\gamma\delta^3 D_v}{R T} t = r_0^3 - F(T) \cdot t \quad (23)$$

$\delta^3$  : 拡散空位の体積

### ③ 粒界上の気孔の挙動

気孔の表面では粒界よりも化学ポテンシャルが低いので、物質は粒界から気孔へ流れる傾向にある。Coble<sup>11), 18)</sup>は、焼結終期の球に近い気孔の物質の流れを、次のように表した。

$$J = 4 \pi D_v \Delta C \left( \frac{r_p R}{R - r_p} \right) \quad (24)$$

$\Delta C$  : 空孔あるいは物質の濃度差

$D_v$  : 空孔の拡散係数

$r_p$  : 空孔の半径

$R$  : 物質源（あるいは空孔のシンク）の有効半径

より巨視的に見てみよう。焼結終期でかつ気孔が4粒子の境界にあるときの気体の体積分率  $P_s$  を表す式がある<sup>11), 18)</sup>。

$$P_s = \left( \frac{\pi}{\sqrt{2}} \right) \left[ \frac{r_p^3}{l_s^3} \right] \quad (25)$$

$l_s$  : 粒子の稜の長さ

焼結末期、もはや密度の上昇が終息した段階では、(25)式から  $r_p / l_s = \text{一定}$  となると予想されるがこのことは実際に観察されていて、粒界型気孔の場合は、粒成長と気孔成長が同時進行することがわかっている。UO<sub>2</sub>における観察例<sup>5)</sup>を述べると  $I_p / I_s = 0.25$  ( $I_p$  は気孔径、 $I_s$  は粒径) でほぼ一定で、この時の密度は約95% T.D であり上式と一致する。

(2)-③で述べたように、粒界上の気孔は粒界から離れにくいので、粒界と共に移動する、という特徴がある。

粒界上の気孔が粒界と共に移動することの難易については気孔と粒のなす二面角  $\phi$  (図-4.16) の大きさが影響する。気孔率が同じならば、 $\phi$  が小さいほど気孔移動の駆動力となる気孔の曲率の変化が小さく、粒界と共に移動することが難しい。

従って、

(i) 粒成長の遅れ

(ii) 異常粒成長の抑制

が起こりやすい。 $\phi$  は気孔内ガス圧に依存するが、これについては次節で述べる。

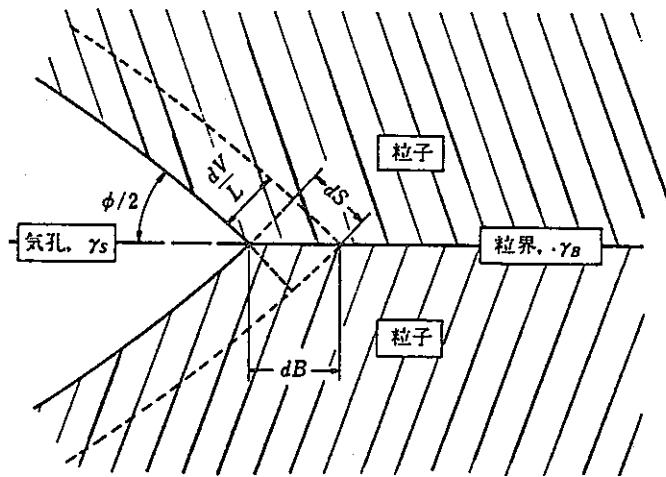


図-4.16 気孔が移動する時の気孔-粒界の交点の幾何学的形状

## 4-3-4. 気孔内ガスの挙動

気孔内のガス圧  $P$  が一定ならば、平衡時の二面角  $\phi$  を求めることができる。気孔が微小移動したときの粒界面積変化を  $dB$ 、気孔表面積変化を  $dS$ （符号は正とする）、気孔の稜の長さを  $L$ 、気孔体積変化を  $dV = L (dV/L)$ 、気孔と粒界の表面自由エネルギーを  $\gamma_s$ 、 $\gamma_b$  とすると、（図-4.16）

$$2\gamma_s dS - \gamma_b dB - P dV = 0 \quad (26)$$

となる。この式から、

$$\cos \frac{\phi}{2} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\gamma_b + P(L) (\sin \frac{\phi}{2})}{\gamma_s} \right) \quad (27)$$

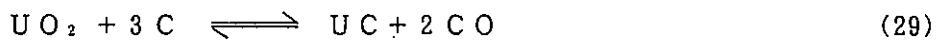
が導出される。特に、 $P = 0$  の場合、

$$\cos \frac{\phi}{2} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\gamma_b}{\gamma_s} \right) \quad (28)$$

となり、表面張力だけで表されることがわかる。 $\gamma_b / \gamma_s = 0.5$  程度なので、 $\phi$  は  $150^\circ$  ぐらいになる。

(27)式から、 $P > 0$  の場合、 $\phi$  は小さくなるはずである。

$UO_2$  の例では、焼結体表面近くの気孔と内部の気孔とでは 2 面角が異なる ( $140^\circ$  と  $90^\circ$ ) ことが観察されている。このことは、内部でガスが発生したことを示唆している。焼結後期の高温 ( $1600-1700^\circ C$ ) では、化学吸着メカニズムは考えにくいので、



の反応による  $CO$  ガスが原因と考えられている。<sup>5)</sup>  $\phi$  が小さい気孔は粒成長を妨げる

((3) - ③参照) ので、結局、気体を内包したり気体が発生したりすると、焼結の進行が遅れることになる。

一方、気体の圧力ではなく量が一定と仮定する場合には

$$2 \gamma_s dS - \gamma_s dV - nRT d\ln V = 0 \quad (30)$$

となるが、気体の存在が $\phi$ を小さくすることは同じである。

このように、ガスの挙動は粒成長に影響する。極端な場合にはスウェーリングやソラリゼーションを起こすことにもなる。これらの現象を解明するためには、

①ガス発生 及び ②ガスの拡散 の競争過程 並びに

③ガス圧の大きさ 及び ④ 塑性変形 の可能性

を総合的に考えなくてはならない。各々のアプローチ法として、それぞれ—— ①：化学熱力学や S O L G A S M I X コード、②：気体状態方程式や拡散方程式、③：気体状態方程式、④：材料力学と物性測定 —— がある。

## 4-3-5. 焼結に及ぼす酸素ポテンシャルの効果

焼結雰囲気の酸素ポテンシャルと MOX 燃料の化学量論比 (O/M 比) の間には相関があり、定性的に言えば、酸素ポテンシャルが大きいと O/M 比は大きくなり、酸素ポテンシャルが小さければ逆に O/M 比は小さくなる。この相関について定量的に調べる研究が数多くなされてきている。実験は、CO/CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いて、CO と CO<sub>2</sub> の混合比を変えることによって酸素ポテンシャルをパラメータとして行われている。実験例の一つを図-4.17<sup>22)</sup> に示す。

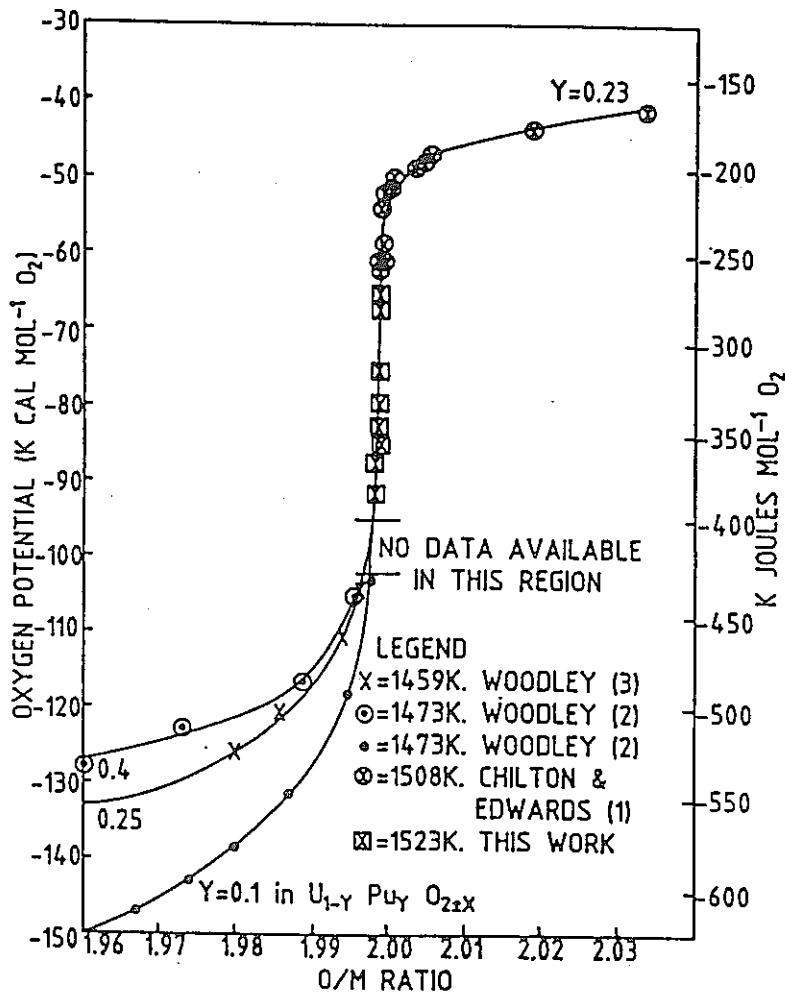


図-4.17 酸素ポテンシャルと O/M 比の相関

また、酸素ポテンシャルは拡散係数にも大きく影響する。酸素ポテンシャルが変化すると、図-4.17 のように O/M 比も変化し、その結果として金属原子の原子空孔 (vacancy) または原子間割り込み (interstitial) の結晶欠陥が生じ、金属原子の拡散係数も変化する。酸素ポテンシャルをパラメータとするために、H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O、CO/CO<sub>2</sub> の混合ガスを用い、さらに MOX 中への Pu-238 トレーサーの浸入により評価した実験例を表-4.7 と図-4.18<sup>23)</sup> に示す。

表-4.7 酸素ポテンシャルをパラメータとした

## 拡散係数の測定例

Atmosphere	T (°C)	$\Delta \bar{G}(O_2)$ (kJ/mol)	$D \times 10^{-20}$ (m <sup>2</sup> /s)
H <sub>2</sub> , dry	1500	-614.9	6; 8.5
wet	1500	-398.5	0.3
dry	1600	-621.2	1.2; 2.4
wet	1600	-392.2	1.0
dry	1700	-627.5	3
dry	"(sinter)	-627.5	6
wet	1700	-386.4	4
wet	"(sinter)	-386.4	7.8
CO:CO <sub>2</sub>			
1:10 <sup>2</sup>	1500	-121.8	110
1:10 <sup>2</sup>	1600	-96.7	1200
1:10	1400	-210.5	13
1:10	1500	-189.6	15
10:1	1500	-325.6	0.3; 0.4
10:1	1600	-311.4	4; 7
10 <sup>1</sup> :1	1500	-393.1	< 0.1
10 <sup>2</sup> :1	1600	-383.0	1.0; 2.0
10 <sup>3</sup> :1	1500	-460.8	0.2; 0.7; 0.7
10 <sup>3</sup> :1	1600	-454.6	0.3; 0.4
10 <sup>4</sup> :1	1500	-528.7	3; 9
10 <sup>4</sup> :1	1600	-526.2	0.3; 0.3; 0.35

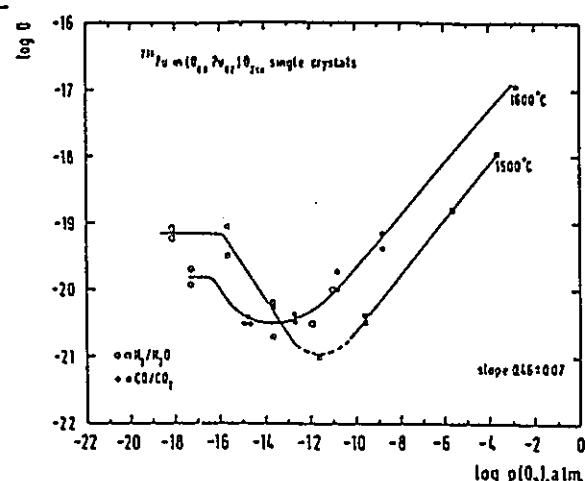
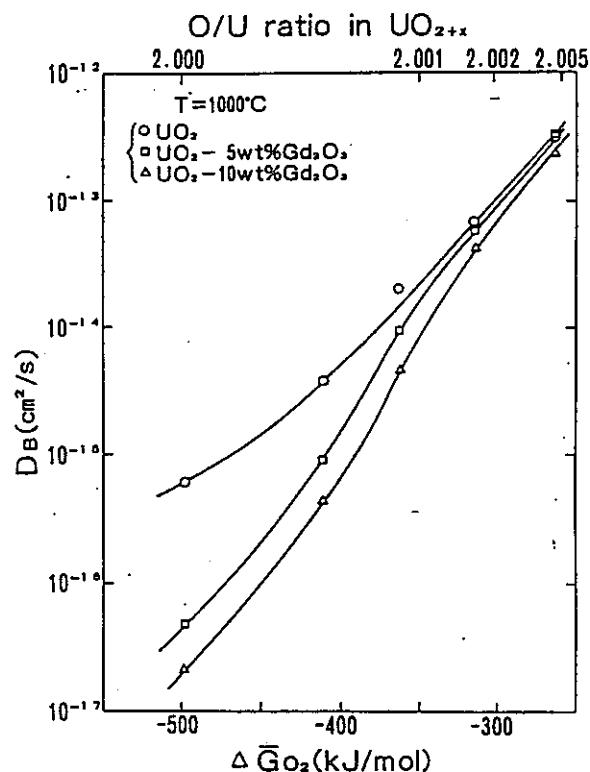


図-4.18 酸素ポテンシャルと拡散係数の相関

H<sub>2</sub>:dry = ratio H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 10<sup>3</sup>:2; wet = ratio H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 32:1  
All (U, Pu)O<sub>2</sub> single crystals contained 18% Pu, the sinters contained 15% Pu.

なお、文献23)では、O/M = 1.98が拡散係数が最小となるとしている。(図-4.18より)

拡散係数の測定は、MOXではなくガドリニア添加UO<sub>2</sub>燃料で日本の中研によつて行われており<sup>24)</sup> (ただし、粒界拡散係数)、その結果を図-4.19に示す。

図-4.19 ガドリニア添加UO<sub>2</sub>燃料の粒界拡散係数と酸素ポテンシャルの相関

## 参考文献

- 1) 松山芳治, 三谷裕康, 鈴木 寿, “総説粉末冶金学”, 日刊工業新聞社
- 2) 橋本謙一, 浜野健哉, “セラミックスの基礎”, 共立出版
- 3) 野田稻吉, 加藤悦郎, 中 重治, “標準応用化学講座24 無機材料化学 - I ”, コロナ社
- 4) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, (小松和蔵, 佐多敏之訳, “セラミックス材料科学入門基礎編”, 内田老鶴園)
- 5) 宗宮重行, 守吉佑介編, “焼結 一 ケーススタディ”, 内田老鶴園
- 6) G. C. Kuczynski, Metal Trans., 1(1949)169
- 7) W. D. Kingery, M. Berg, J. Appl. Phys., 26(1955)1205
- 8) R. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 41, 55(1958)
- 9) D. L. Johnson, I. B. Cutler, ibid., 46, 541(1963)
- 10) Ya. I. Frenkel, J. Phys. (USSR) 9, 385(1945)
- 11) R. L. Coble, J. Appl. Phys. 32, 787(1961)
- 12) A. K. Kaker, J. Am. Coram Soc. 51, 236(1968)
- 13) W. D. Kingery, B. Francois, J. Am. Coram Soc., 48, 546(1965)
- 14) J. E. Bruke, Trans. AIME 180, 73(1949)
- 15) C. S. Smith, Trans. AIME 175, 15(1948)
- 16) I. Amato, R. C. Colombo, J. Nucl. Mat., 11, 348(1964)
- 17) J. A. Varela, J. Am. Ceram Soc., 66, 1, 77(1983)
- 18) G. C. Kuczynski, Powder. Met., 12, 1(1963)
- 19) Coble, J. Appl. Phys., 32, 793(1961)
- 20) J. B. Ainscough, et. al., J. Nucl. Mat., 49, 117(1973/1974)
- 21) K. S. Hwang, R. M. German in Sintering and Heterogeneous Catalysis, G. C. Kuczynski, A. E. Miller, G. A. Sargent, editors. (Plenum Press, New York, 1984)35
- 22) J. Edwards, R. N. Wood, G. R. Chilton, J. Nucl. Mat., 130(1985)505
- 23) H. Matzke, J. Nucl. Mat., 114(1983)121
- 24) K. Une, J. Nucl. Mat., 158(1988)210

## 5. 燃料製造技術高機能化のための諸条件

### 5-1 粉末工程（粉末製造、粉末調整）

粉末工程において高機能化を図るには、工程、成形性、焼結特性に係るものについて検討する必要がある。

工程に係るものについては、プロセスの安定化と簡素化・合理化の二つに分類して考えることができる。プロセスの安定化では、ハンドリング性の観点から流動性の改善と壁面への付着防止、外部被ばく低減の観点から飛散防止、さらに粉末特性コントロールが考えられる。工程の簡素化・合理化では、図-2.1に示した種々の工程の大幅削減を考える。

成形性ではダイス充填の不均一さなわちダイス内の粉体カサ密度の変動を防止することが重要である。つまり、粉末の流動性向上が要求され、粗粒子化と顆粒化（球状粉末）等が必要である。

焼結特性では粉末表面の高活性度化による焼結性向上と活性度コントロールによる焼結特性の安定化が重要であり、微粒子化と粒度コントロールが必要である。また、不純物が焼結に大きく影響するため、不純物量低下も望まれる。

なお、ペレットにするための焼結工程も削減できれば、その効果はコスト、プラント自動化に多大な影響を及ぼす。そのためバイパック方式の可能性も検討する必要がある。

以上を整理するとともに、高機能化条件を細分化して表-5.1に示す。

表 - 5.1 粉末調整高機能化のための諸条件

項目	一次的条件		二次的条件
成形性	流動性向上		<ul style="list-style-type: none"> <li>粗粒子化</li> <li>顆粒化(球状粉末)</li> <li>粒度分布を狭くする</li> </ul>
	可塑性向上		<ul style="list-style-type: none"> <li>粉末を硬くしない</li> </ul>
焼結性	表面の高活性度化		<ul style="list-style-type: none"> <li>微粒子化</li> </ul>
	表面の活性度コントロール		<ul style="list-style-type: none"> <li>粒径コントロール</li> </ul>
	不純物量低減		<ul style="list-style-type: none"> <li>添加剤添加工程の省略</li> </ul>
工程に 関する事項	プロセスの安定化	ハンドリング	<p>流動性向上</p> <p>(成形性と同じ)</p>
		壁面付着防止	<ul style="list-style-type: none"> <li>粗粒子化 (van der Waals 力の低減)</li> <li>静電気作用防止</li> </ul>
	外部被ばく低減		<ul style="list-style-type: none"> <li>顆粒化</li> <li>粒度分布を狭くする</li> </ul> <p>] (微粉末飛散防止)</p>
	粉末特性のコントロール		_____
	プロセス簡素化・合理化	PuO <sub>2</sub> 粉末の均一化処理(クロス混合、安定化処理等)省略	<ul style="list-style-type: none"> <li>PuO<sub>2</sub>粉末特性のコントロール</li> </ul>
		混合省略	<ul style="list-style-type: none"> <li>硝酸溶液段階でのPu濃度調整</li> <li>転換時の偏析防止</li> </ul>
		粉碎省略	<ul style="list-style-type: none"> <li>転換時の偏析防止</li> <li>転換時の粒径コントロール</li> </ul>
	造粒省略		(流動性向上と同じ)
	添加剤添加省略		(可塑性向上、造粒省略、壁面付着防止と同じ)
焼結工程削減	バイパック方式の検討		_____

## 5-2 焼結技術

焼結の高機能化のためには、焼結機構の解明とそれによる焼結技術の高度化の2つを考  
える必要がある。

4-2節で述べたごとく焼結理論・機構は古くから研究されている。それをM O Xに適  
用または拡張して、M O Xの焼結の支配する因子は何かを調べ焼結機構解明を図らねばな  
らない。

そして焼結機構解明により、焼結コントロール技術を確立し、ペレット製造工程の安定  
化に資する。さらに焼結挙動解析コードを構築することによって焼結現象を予測する技術  
開発を進め、先行試験をなくして行くことも重要である。

また、焼結機構解明を短時間焼結といった新焼結技術に結び付けることも重要である。

以上を図-5.1に示す。

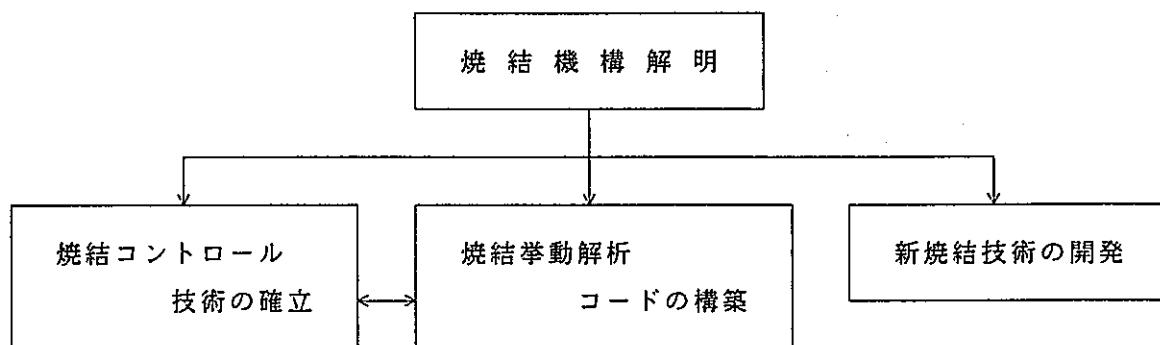


図-5.1 焼結高機能化

## 6. 技術開発項目

### 6-1 粉末調整技術開発

表-5.1より、硝酸溶液を酸化物粉末に転換すると同時に顆粒状粉末を精製する転換技術が要求される。粒径については、粗粒化が望ましい項目と逆に微粒子化が望ましい項目があるが、粉末プロセス全体の中で評価すれば粒径の最適値があるはずである。よって、粒径がコントロールできる技術も必要となる。なお、これによって粒度分布コントロールも可能となる。

以上の粉末調節に要求される技術は、Breaking-down process では不可能であり、Building-up processによる粉末精製技術を採用する。4-1で述べたように、Building-up processには沈澱法、溶媒蒸発法、蒸発凝縮法、気相反応法に大別できる。

気相反応法は塩化物の蒸気反応を利用する方法が広く用いられ、硝酸溶液を塩化物に転換する工程が加わる。また、Pu、U系の平衡定数が未知であり、MOXに適用できるかどうか不明である。そのため、現時点では気相反応については考えないことにする。

工程が最も単純であり、また発生する廃棄物量が少ないので噴霧熱分解法である（図-4.3）。噴霧熱分解法は瞬間に顆粒粉が精製でき、偏析も考えられないことから最も有望な方法である。ただし、4-2で述べたように、流動床を用いた噴霧乾燥法によると粒子が硬くなり、ペレット製造に適さないという重大欠陥がある。それがそのまま噴霧熱分解にもつながるかは不明であるが、開発課題となることは考えられる。さらに、どのような熱源を用いるのか、粉末回収をどうするのか等の設備のエンジニアリング上の課題もある。なお、噴霧熱分解法を拡張して酸化物の融点以上に超高温とすれば、蒸発凝縮法につなげることができる。

沈澱法ではゾル・ゲル法の実績が豊富であるが、ゲル球の仮焼・還元が必要であり、また廃棄物処理（アンモニア処理、ゲル球洗浄）上の問題があることと、臨界上からも大量処理は疑問である。しかし、可塑性がよくループリカントなしで成形可能でペレット製造に適するというメリットもあることと、諸外国（米、西独、英、伊、イス等）で開発が活発に進められているため、噴霧熱分解法（乾式）と同時にゾルゲル法（湿式）についても開発を進めるべきである。

以上整理して表-6.1に示す。

なお、表-6.1の開発課題の中で製造条件の把握という課題があり、これに対応させるために、粒径測定、粒度分布測定、流動性測定を行う。

表 - 6.1 粉末調製技術開発課題

粉末精製法	開 発 課 題
乾式法 (噴霧熱分解法)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・製造条件の把握</li> <li>　　・真球状粉末精製</li> <li>　　・粒径コントロール</li> <li>　　・可塑性向上</li> <li>　　・不純物低減</li> <li>・設備上の課題</li> <li>　　・熱源　　・粉末回収</li> <li>　　・ガス (NO<sub>x</sub>等) 回収</li> </ul>
湿式法 (ゾルゲル法)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・手法選定</li> <li>・製造条件の把握</li> <li>　　・粒径コントロール</li> <li>　　・廃棄物処理の効率化</li> <li>・取扱量制限の克服</li> </ul>

## 6 - 2 焼結技術開発

焼結機構解明のためには、まず焼結現象の定量化から始める必要がある。すなわち、焼結過程で何が起きているかを定量的に評価する。定量的評価は、マクロの評価とミクロの評価の二つに大別できる。

マクロの評価では、予備焼結中の添加有機物の分解反応、焼結中に起こる化学反応（予備焼結で取りきれない不純物に起因する）と収縮率の評価が考えられる。これらについては、これまでの試験で定性的な評価の結果より、現象の推論を行ってきており（別添参照），今後行う試験によって定量的評価を行って、推論の確認を行う。なお、焼結化学反応評価試験はガスクロマトグラフを既設焼結炉とつなげることにより、すでに着手している。今後は、T G / D T A と収縮率測定が同時に行える試験炉とガスクロマトグラフ質量分析計を設置して両者をつなげ、さらに焼結雰囲気中の微量酸素をコントロールすることによって、焼結に大きく影響する物理量である酸素ボテンシャルもパラメータとし、焼結現象をマクロ的に正確に評価して行く予定である。なお、燃焼体の特性評価は焼結密度だけでは不十分であるため、水銀ポロシメータを設置してオープンポアとクローズポアの存在比も評価する。

ミクロの評価では、焼結体に現れる固相反応の微視的な観察が挙げられる。観察すべき現象は、粒子ネック成長（焼結速度）、結晶粒成長、ポア挙動等である。この観察は 1600°C 以上の高温に耐え得る高温 SEM が必要であり、その検討を現在メーカーで進めもらっている。

ミクロの焼結現象の定量化とともに、その評価を行うためのバックアップデータとするために、焼結に係る諸物性値の測定を行う必要がある。すなわち、拡散係数、表面特性（表面エネルギー）の測定を行う。なお、ミクロの評価もマクロの評価と同様に焼結雰囲気の酸素ボテンシャルの厳密なコントロール下で行う必要がある。

以上のマクロ、ミクロ両面にわたる焼結の研究を通じて焼結のモデル化を進め、焼結挙動解析コードの構築を図る。

また、焼結機構を解明することによって、ストイキオメトリー及び結晶粒子径のコントロールを可能にし、PCM I 軽減燃料等の高性能燃料の製造を可能とともに、低温焼結技術開発にも結び付ける。さらに、短時間焼結という全く新しい概念の焼結技術開発の糸口も見つけられよう。すなわち、現在の焼結は還元ガス雰囲気中で微視的に熱的平衡を維持しつつ固相反応を進行させるものであり、焼結だけで数時間をも要する。この焼結時間を数分（又は数10分）に減少させる。そのような短時間焼結を可能とするためには、非平衡の熱力学が支配する焼結としなければならない。高速焼結はプラズマ焼結技術を用いた基礎研究が報告されており、M O X への適用を図る。

以上整理して表 - 6. 2 に示す。

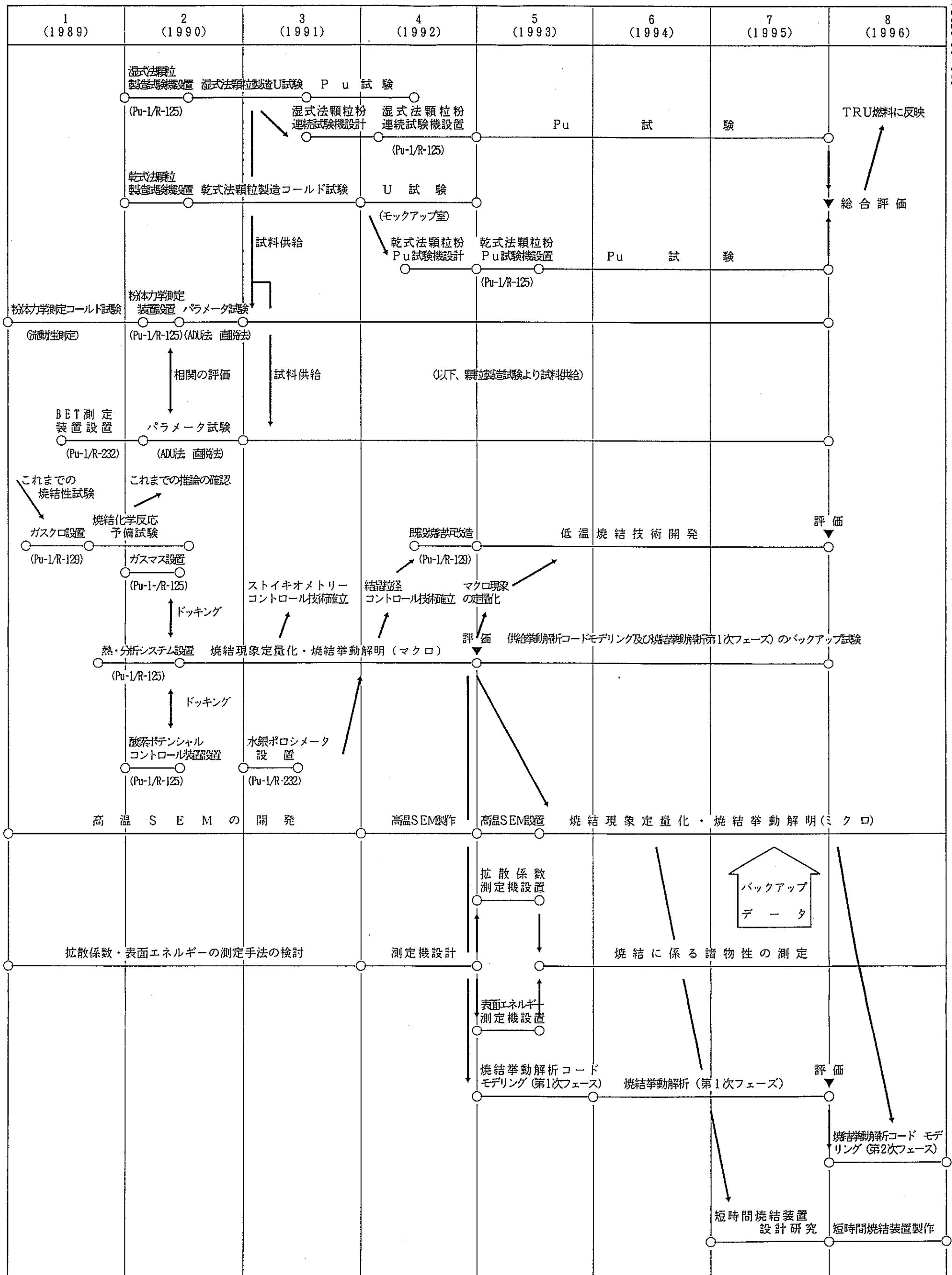
表- 6.2 焼結技術開発課題

開 発 課 題	実 施 項 目
焼結現象の定量化	<p>マクロの評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・焼結化学反応解明試験</li> <li>・収縮率測定</li> <li>↓</li> <li>・定性的評価による推論の確認</li> <li>・酸素ポテンシャルもパラメータとしたマクロ現象の正確な評価</li> </ul>
焼結挙動の解明	<p>ミクロの評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・粒子ネック</li> <li>・結晶粒</li> <li>・ボア</li> </ul> <p>} 挙動観察</p>
ミクロ評価のバックアップデータ	<ul style="list-style-type: none"> <li>・拡散係数</li> <li>・表面特性（表面エネルギー）</li> </ul> <p>} 物性研究</p>
焼結挙動解析コード構築	<ul style="list-style-type: none"> <li>・焼結のモデル化</li> </ul>
新焼結技術開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ストイキオメトリコントロール技術の確立</li> <li>・結晶粒径のコントロール技術の確立</li> <li>・低温焼結技術開発</li> <li>・短時間焼結技術開発</li> </ul>

## 7. 開発スケジュール

開発スケジュールを図-7.1に示す。

なお、開発の長期的目標はFBR実用化時代に対応できる製造技術を構築することにあるが、成果は逐一、第3開発室での燃料製造、第2開発室での照射燃料製造に反映していく。



### 図-7.1 開発スケジュール

## 別添 旧設計開発課で行った焼結特性試験の概要

1. プルトニウム燃料部では昭和58年よりマイクロ波加熱混合脱硝粉末（以下、直脱粉と呼ぶ）を原料とすることになった。直脱粉使用は製造第一課の「常陽」MK-IIドライバー燃料製造と設計開発課の「常陽」MK-II特殊燃料製造で行われたが、焼結密度の安定性に欠け製造収率が低下した。製造工程に現われた主な問題点は、①本番ロット製造前に先行試験で製造条件を求めるが、本番ロット製造では焼きぶくれが生じ、先行試験との間に再現性がない、②焼結後に含有窒素量が増加する、ということであった。原料Pu粉末として直脱粉が主流となる第3開発室FBRラインの安定運転に資するために以上の問題点の原因を究明し、解決を図る必要があった。
  
2. 先行試験により直脱粉の焼結性は非常に良く、粉末の活性度が高いことがわかって いる。それは、SEM撮影等により比表面積が大きいということで裏付けられており、また脱硝時に格子欠陥生成が起こり構造的に不完全になるということも活性度を高めている。直脱粉の高活性度という特性は焼結性を向上させるという点で優れた特性であるが、焼結速度が増大したために焼結のコントロールができなくなり、上記問題点となって現われたものと考えることができる。またその他の原因として、製造工程においてバインダ、ルブリカント、ポアフォーマとして有機物を添加するため、それが予備焼結で抜けきらず残留炭素となること、さらに脱硝時に取りきれないNO<sub>x</sub>もあわせて、これら不純物の影響が考えられた。そのため、直脱粉高活性度と不純物存在という2つの推定した原因に対して影響を与える工程をパラメータとした製造試験を行い、上記問題点①、②の再現とどの工程がどのように関与しているかを追求することとした。そして、高活性度という優れた特性を活かすことのできる製造手法の確立を 図った。
  
3. 直脱粉高活性度の影響を調べることを目的として、活性度を低下させる効果の評価を行うために原料粉末の前処理工程である熱処理工程を、また活性度の時間変化の効果（O/M比変化ないしは水分吸着）の評価を行うために混合粉碎後の保管時間を試験パラメータとした。さらに、活性度の製造工程への寄与を評価するためには、活性度の効果を際立たせることが必要であるため、直脱粉の粉碎を行ったものと行わないもので比較を行った。

一方、熱処理工程では不純物であるNO<sub>x</sub>除去効果の評価も併せて行い、また、残留炭素の影響を評価するため予備焼結工程も試験パラメータとした。

さらに、焼結は焼結雰囲気のペレット1個当たりのガス分圧によっても左右されるため、焼結炉チャージ量つまり焼結バッチサイズについても評価した。

以上の各試験により、以下の事項が明らかになった。

- (1) 熱処理工程及び混合粉碎後の保管時間をパラメータとしても、焼結密度は同じ値となった。すなわち、活性度低下、活性度時間変化及びNO<sub>x</sub>除去の各効果は焼結密度に影響しないことがわかった。
- (2) しかし、予備焼結工程は著しい影響を及ぼし、予備焼結雰囲気として通常用いられるN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスを用いると焼きぶくれが生じ、繰り返し試験の再現性もなかった。これによって、問題点の①を再現できた。それに対してCO<sub>2</sub>ガスを用いると焼結密度は非常に良く安定し、高密度に上昇し、ばらつきも少なく再現性もあった。
- (3) また、予備焼結雰囲気によって炭素含有率にも差が生じ、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>ガスでは予備焼結後に炭素が大量（ポアフォーマ添加なしで約1000ppm、ポアフォーマを添加すると約約5000ppm）に残留するが、CO<sub>2</sub>ガスではほとんど残留しない。また焼結前に炭素が多いと焼結後に窒素が増え、問題点の②を再現できた。なお、予備焼結雰囲気による脱炭反応の効果は熱力学解析によって確認した。
- (4) 直脱粉を粉碎して活性度を増大させると、バインダを添加しN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスで予備焼結したものだけが焼きぶくれを生じた。バインダ等の有機物をまったく添加しなければN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスを用いても焼きぶくれを生じず、また粉碎を行わない場合では、バインダ等の有機物添加の有無にかかわらず焼きぶくれは生じなかった。このことより、粉末が高活性化になり、さらに焼結前に残留炭素があると焼きぶくれが生じることが明らかになった。
- (5) (2), (3), (4)の結果は (Pu, U)O<sub>2</sub>+2C+1/2N<sub>2</sub>→(Pu, U)N+2CO↑で表すことのできる炭素熱還元反応で説明できる。すなわち、焼結ガスもN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスを用いているため、N<sub>2</sub>ガスが残留炭素と反応し、窒化物を生成するとともにCOガスが発生する。さらに、直脱粉高活性度により焼結が促進され、クローズドボアができやすくなり、その中にCOガスがトラップされガス圧によって焼きぶくれが生じたものである。熱力学解析により炭素熱還元反応は焼結温度領域で反応が進むことを確認した。

- (6) バッチサイズの評価では、CO<sub>2</sub>ガスで予備焼結を行うとバッチサイズによる差は生じなかったが、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスを用いると、ポアフォーマ添加をしない時は特に、小バッチでは焼結密度が上昇したのに対し、大バッチでは焼きぶくれが生じて焼結密度が低下した。〔問題①で述べた先行試験（小バッチ）と本番製造（大バッチ）の結果が異なることに通じる。〕
- (7) これはバッチサイズによる焼結速度の違いによるものと考えることができる。すなわち、バッチサイズによってペレット1個当たりのガス分圧が異なり、大バッチでは焼結雰囲気であるN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスによる還元速度が遅いため焼結中のO/M比低下速度も小さくなる。そして、まだO/M比が大きいうちに拡散により物質移動が行われる固相反応領域に達し、O/M比が大きいため拡散係数も大きくなつて焼結速度が早くなる。そのため、クローズドポアが生成しやすくなり、COガスがトラップされると考察することができる。（UO<sub>2+x</sub>ではUO<sub>2.1</sub>からUO<sub>2.001</sub>に変化するとUO<sub>2+x</sub>中のウランの自己拡散係数は10<sup>4</sup>のオーダーも減少する。）なお、粉末の粉碎効果を上げることによっても焼きぶくれが生じやすくなる。これは粉碎の度合いによる粉末活性度による違いであり、その理屈は同じである。
- (8) 一方、ポアフォーマを添加するとバッチサイズによる差が生じなかったが、これはポアフォーマ添加によってペレット中のポアが解放され、発生ガスが逃散するためである。なお、本試験ではパラメータに関係なくバッチサイズが大きいと焼結ペレットの結晶粒径が大きくなつており、大バッチでは焼結速度が速くなることが確認できた。