

本資料は 年 2001. 6. 6 日付で登録区分、
変更する。

[技術情報室]

MOXペレットの焼結挙動解明試験 (I)

— 巨視的な観点からの試験結果の評価及び焼結挙動解明の方向性 —

1993年10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

社 内 資 料
PNC ■ N 8410 93-280
1 9 9 3 年 10 月

MOXペレットの焼結挙動解明試験（I）

－巨視的な観点からの試験結果の評価及び

焼結挙動解明の方向性－



実施責任者 上村 勝一郎*

報告者 遠藤 秀男*, 加藤 直人*, 鈴木 満**

中島 靖雄***, 成田 大祐*, 森平 正之*

飛田 典幸*

要 旨

試験は昭和60年から平成元年にかけて、Pu, U混合転換粉を用いて行われた。本報告書は、その集大成としてまとめたものである。試験の結果、予焼後残留C量が多いペレットをN₂-H₂混合ガス下で焼結すると、Cが MOX中のOを直接奪う還元反応と窒化物生成を伴う炭素熱還元反応によってCOガスが発生すること、発生したCOガスがクローズドポアにトラップされた時に生ずる圧力によって焼きぶくれが生ずること、したがって焼きぶくれはクローズドポアが早期にできやすい焼結速度の速い条件下での焼結時に発生しやすいこと、そして予焼後残留 C量を少なくするには CO₂ガスの使用が効果的であること、が明らかとなった。

また、焼結挙動のメカニズムの検討を行い、いまだわかっていない課題を整理するとともに、今後行うべき焼結挙動解明の方向性について述べた。

* 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室

** 現プルトニウム燃料工場製造加工部製造課

*** 現技術開発推進部炉心燃料設計室

目 次

1. はじめに	1
2. 実験手法	3
2.1 手 法	3
2.2 評価項目	3
3. 製造パラメータの効果を評価した試験結果	6
3.1 目 的	6
3.2 試験パラメータ	6
3.3 試験結果	6
3.4 結 論	8
4. 焼結中の化学反応を評価した試験結果	37
4.1 目的及び試験概要	37
4.2 試験パラメータ	37
4.3 試験結果	37
4.4 結 論	39
5. 試験で得られた結論の整理	58
6. 考 察	59
6.1 予焼雰囲気の効果について	59
6.2 焼結中のCOガス発生及びN量変化について	59
6.3 焼きぶくれ発生について	61
6.4 炉装荷量の効果について	62
7. 得られた知見及び残された課題	77
7.1 焼結挙動の整理	77
7.2 得られた知見及び残された課題	77

8. 焼結挙動及びそのメカニズムの評価	88
8.1 焼結に影響する因子	88
8.2 焼結メカニズムの考察及び評価	89
9. 焼結挙動解明試験の基本的な考え方	102
謝 辞	104
参考文献	105

付録 1 UO₂ 焼結メカニズム研究の文献調査結果及びMOX 焼結メカニズムの考察

2 MOX 燃料焼結メカニズムの再考察

1. はじめに

動燃事業団では混合酸化物燃料ペレット（以下「MOXペレット」という）の製造手法として、機械混合法を採用し開発を進めてきた。そのフローシートを図1に示す。ここで、MOX粉末とはPuO₂（又はPu, U混合転換粉）、UO₂粉及び乾式回収粉を所定のPuO₂富化度となるように配合した粉末のことであり、ステアリン酸亜鉛は造粒と成形の助剤として、ポアフォーマは適切な焼結密度を得るためのポア形成剤として添加される。また、予焼はそれら添加剤を焼結前に分解除去する工程である。

所定の構造、特性を持つ MOXペレットを製造するには個々の製造パラメータの効果について多くの知見が要求される。中でも予焼及び焼結の焼成過程は最終製品仕上がりを決定する上で極めて重要であり、詳細な評価がなされなければならない。

具体的な事例としては、昭和58年より原料粉としてPu, U混合転換粉を使用するようになったことを契機として現れるようになった問題点、すなわち①本番ロット製造前に先行試験で製造条件を求めたが、本番ロットでは焼きぶくれが生じることがたびたびあり、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、ということが挙げられる。その主な原因としてPu, U 混合転換粉の焼結性がよいため焼結速度が速くなり、焼結コントロールができないとなったためと考えられ、焼結挙動解明の重要性が改めて認識させられた。

プルトニウム燃料開発室では、第3開発室における「もんじゅ」燃料ペレット製造を勘案し、旧プルトニウム燃料部設計開発課時代の昭和60年より焼結特性評価試験を行ってきた。⁽¹⁾

⁽²⁾, ⁽³⁾ それらの成果は、「もんじゅ」燃料ペレット製造工程に直接反映させるべく平成2年より行われている低密度ペレット製造条件確立試験に引き継がれた。本報告書は、昭和60年から平成元年にかけて行われた試験の集大成としてまとめたものであるとともに、残された課題を整理して焼結挙動解明試験の進むべき方向性を示したものである。

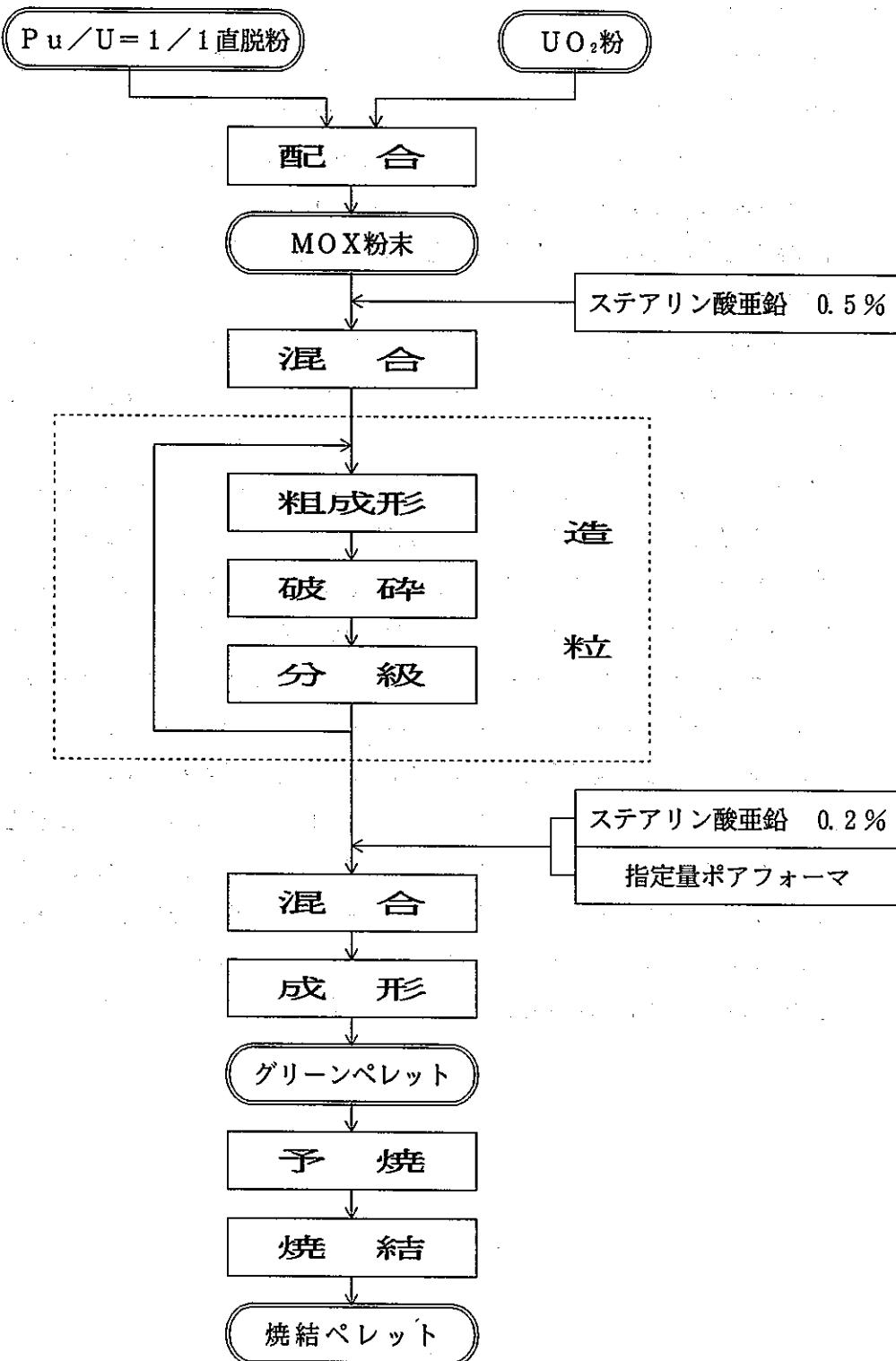


図1 ペレット製造工程フロー

2. 実験手法

2.1 手法

図1で示したフローに則ってペレット製造試験を行ったが、MOX粉末配合はボールミルによる混合粉碎によって行った。製造試験の基本条件を表1に示す。

試験は当初Pu燃料第1開発室 R-125室で行ったが、焼結中に発生するガスを分析すべく焼結炉とガスクロマトグラフを接続した試験はPu燃料第1開発室 R-129室で行った。両室とも予焼炉と焼結炉は最大15kgまで装荷できる炉を用い、雰囲気ガスは炉下部より流入し焼成中に発生するガスとともに上部から排出される構造となっている。焼結試験概略図を図2に示す。

なお、MOX粉末配合はPu富化度約26.4w/oとなるようにし、直径は約 ϕ 5.4mmとし、「もんじゅ」燃料を想定した。

2.2 評価項目

予焼後及び本焼後の窒素（以降N）、炭素（以降C）含有量、焼結ペレットの寸法密度、酸素対金属の化学量論比（以降O/M比またはO/U比）の測定及び金相観察、焼結中に発生するガス分析、などの評価項目によってペレットの焼結特性を評価した。

表1 製造試験基本条件

工 程	基 本 条 件
MOX粉末配合	ボールミルポット：1 ℥ ボール材質：タンガステンカーバイド 配合時間：4 hr
粗成形	粗成形圧：～1.5 ton/cm ²
分 級	20～100メッシュ (150～800 μm)
成 形	成形圧：3～4 ton/cm ²
ポアフォーマ添加	ポアフォーマ種類：K-3 (グリセリン トリヒドロキシステアラート) ポアフォーマ添加率：0～3 wt%
予 焼	雰囲気種類：N ₂ -5%H ₂ 混合ガス, CO ₂ ガス 昇温速度：200°C/hr 保持温度及び時間：800°C×2 hr
焼 結	雰囲気種類：N ₂ -5%H ₂ 混合ガス, Ar-5%H ₂ 混合ガス 昇温速度：400°C/hr 保持温度及び時間：1650°C～1700°C×2 hr

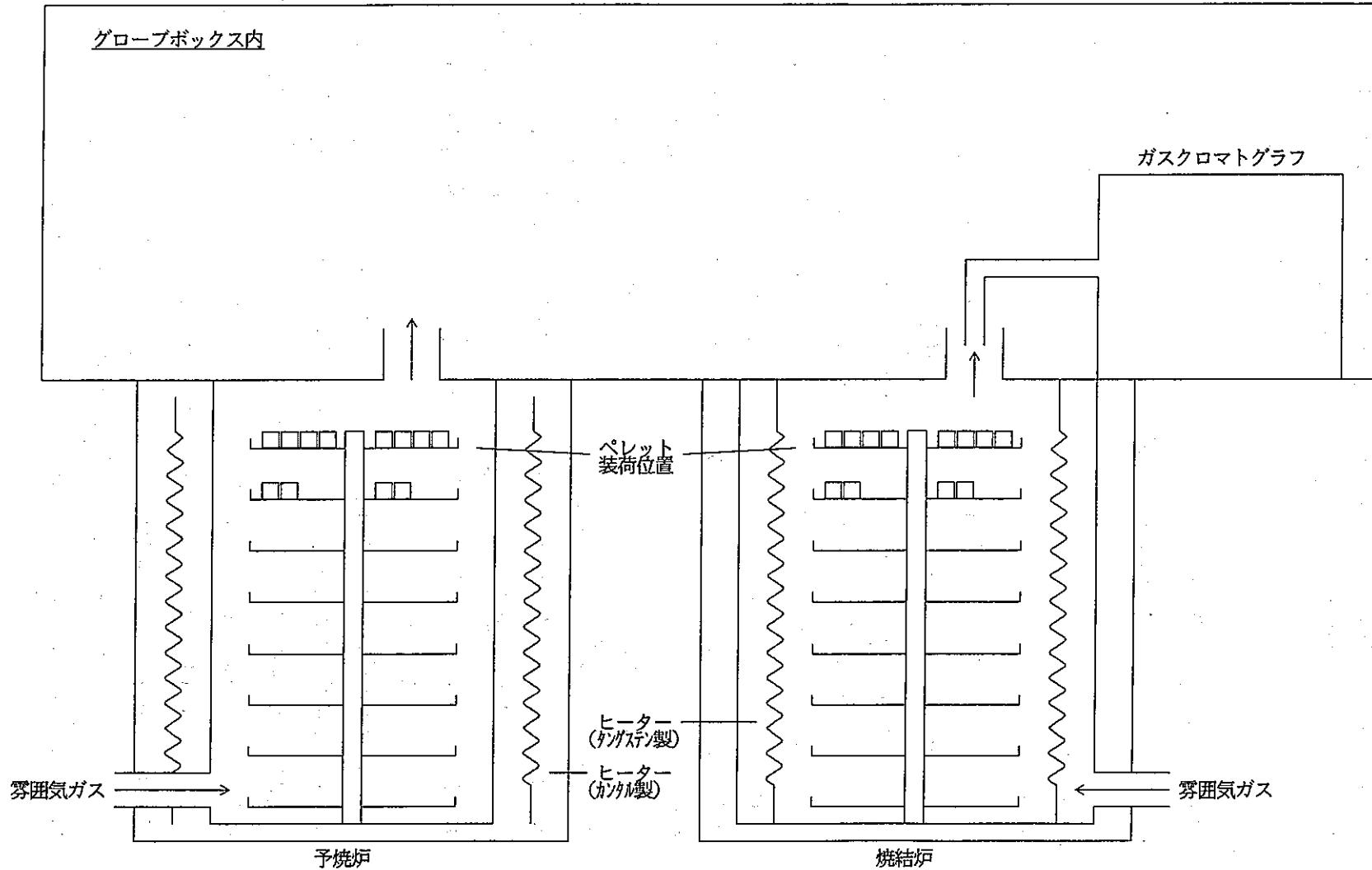


図2 烧結試験概略図（ガスクロマトグラフはR-129室のみ）

3. 製造パラメータの効果を評価した試験結果

3.1 目的

「1.はじめに」でも述べたように、 MOXペレットを製造する上で個々の製造パラメータの効果について多くの知見が必要であるため、 製造条件を試験パラメータとして試験を行った。

3.2 試験パラメータ

試験パラメータ、 水準、 そしてパラメータとして選んだ理由を表2に示す。なお、 焼結雰囲気はすべてN₂-5%H₂混合ガスを使用した。

3.3 試験結果

(1) 焼結密度

図1の製造フローに則って、 Pu、 U混合転換粉を用いた MOXペレット製造試験から始めた。最初に表2の①～④をパラメータとした試験を行った。なお、 ポアフォーマは無添加である。試験は2回繰り返して行い、 焼結密度の結果を図3(1), (2)に示す。パラメータ①～③の効果は見られないが、 パラメータ④の効果はたいへん大きい。すなわち、 CO₂ガス予焼では繰り返し試験の結果焼結密度はパラメータ①～③に関係なくほぼ同じ値になり標準偏差も小さい。それに対してN₂-5%H₂混合ガス予焼では再現性は見られず、 標準偏差も大きくなつた。またこの時の焼結密度低下は焼結中のペレット寸法経時変化の測定（収縮特性試験）（図4参照）より、 焼きぶくれによるものであることが判明した。

図3より焼結密度に与えるパラメータ④（予焼雰囲気）の効果が大きいことがわかつたため、 パラメータ④と⑧（ポアフォーマ添加）の相乗効果について評価した。試験は4回繰り返したが、 大きな差が生じなかつたため代表例を図5に示す。図5は図3とは異なり、 予焼雰囲気の効果が顕著に現れることはなく、 N₂-5%H₂混合ガス予焼でも焼きぶくれは生じなかつた。ところが、 収縮特性試験結果を図6に示すが、 図4と同じようにN₂-5%H₂予焼では焼きぶくれが生じた。

図3、 図5の試験フローは、 図5のポアフォーマ添加した場合を除いてまったく同一であるが、 予焼及び焼結条件が異なり、 それは図3の試験の予焼炉及び焼結炉装荷量は約665gMOXであるのに対し、 図5のそれは約300gMOXである。そのため、 表2のパラメータに加え、 予焼炉及び焼結炉装荷量をパラメータにした試験を行つた。結果を図7に示す。ポアフォーマ無添加の場合は、 N₂-5%H₂混合ガス予焼した時に炉装荷量の効果が顕著に現れており、 炉装荷量大（1000gMOX）で焼きぶくれによる焼結密度低下が生じた。この現象は前述した図3の実験結果（炉装荷量は665gMOX）と同じである。ところが、 炉装荷量小（100gMOX）ではN₂-5%H₂混合ガス予焼であつても焼きぶくれは生じなかつた。これは図5

の実験結果（炉装荷量約300gMOX）と同じである。すなわち、炉装荷量300gMOXから665gMOXの間の値をしきい値として、炉装荷量が大きい場合は焼きぶくれが生じるのに対し、小さい場合は生じないと考えられる。しかし、図7より、ポアフォーマを2%添加すると、N₂-5%H₂混合ガスの方が焼結密度が低下する傾向にあるものの、炉装荷量の影響は現れず、また焼きぶくれも生じなかった。

表2の④～⑦をパラメータとした試験（炉装荷量は1200g）の結果を図8、9に示す。ここで、図8は原料粉としてPu, U混合転換粉を単独で用い、図9は回収Uを単独で用いた。図8では、一様に焼きぶくれと思われる原因で再焼結後に2%以上も密度が低下し、また非常に特徴的な現象として、ボールミル粉碎を行いつつバインダを添加したものは他の条件より10%以上も密度が低くなかったことが挙げられ、これは猛烈な焼きぶくれが生じたことを示す。それは、図10に示す収縮特性試験でも確認できた。図9では図8のような特徴的な現象は生じていないが、再焼結後密度が上昇し、その程度はボールミル粉碎を行った方が小さく、このことはボールミル粉碎により焼結活性度が上がったことを示唆する。そうだとするならば、図8における猛烈な焼きぶくれ発生はボールミル粉碎による焼結活性度向上と因果関係があることになる。一方、造粒実施の有無についてはその影響が明確に現れず、他のパラメータよりも影響の程度は小さいことは疑いない。

(2) C, N分析

C, N分析結果を図11～図20に示す。図11, 12は図3(1)に、図13, 14は図5に、図15, 16は図7に、図17, 18は図8に、図19, 20は図9にそれぞれ対応する。C, N分析結果は試験条件、原料粉末の種類に関係なく、定性的には一定の傾向が現れている。つまり、予焼後のC含有量はCO₂ガスによる予焼では少ないのでに対し、N₂-5%混合ガスでは多く脱炭効果が小さい。予焼後残留Cは、N₂-5%H₂予焼の場合にバインダまたはポアフォーマを添加したときに増大する傾向にあることから、それら添加物が熱分解しきれずに残留するものと考えられる。また、ポアフォーマを添加した場合のように予焼後残留Cが多い場合に顕著に現れているが、残留Cが焼結後にNに置き換わってN增加を引き起こしている。

(3) 焼結ペレットO/M比

焼結後ペレットO/M比分析結果を図21～23に示す。図21は図3(1), 11, 12に、図22は図5, 13, 14に、図23は図7, 15, 16にそれぞれ対応する。図21, 22では一部を除いてCO₂予焼の場合よりもN₂-5%H₂予焼の場合の方が焼結後のO/M比が低下する傾向にあるが、図23では逆にCO₂予焼の場合の方が焼結後O/M比が低下している。

(4) 結晶粒径

焼結ペレット金相写真を画像解析して結晶粒径を求め、表3～6に示す。表3は図3(1)に、表4は図5に、表5は図7に、表6は図8、9にそれぞれ対応する。全体から見える傾向は、MOXペレットの場合、CO₂予焼の方がN₂-5%H₂予焼よりも結晶粒径が成長するということである。表6より回収Uを用いた試験ではその傾向は見られない。また、表5より炉装荷量の影響を受け、炉装荷量が大きい方が、さらに、表6よりボールミル粉碎を行った方が結晶粒径が成長している。焼結条件（昇温速度、保持時間）はすべて同じであるから、結晶粒径が成長するということは焼結が進展していることを示し、つまりそれだけ焼結速度が速かったことを意味する。したがって、MOXペレットについては、CO₂予焼、炉装荷量大及びボールミル粉碎によって焼結速度は速くなり、また、UO₂ペレットについてはボールミル粉碎により焼結速度が速くなる。炉装荷量の効果及びボールミル粉碎の効果を焼結密度結果（図7、8）と照らし合わせると、焼きぶくれは焼結速度が速い場合に発生することを示唆する。一方、表6よりPu、U混合転換粉の方が回収Uよりも結晶粒径が大きく焼結速度が速い。これは、図10の収縮特性曲線からも確認できる。

3.4 結論

- (1) 予焼雰囲気にN₂-5%H₂混合ガスを用いると予焼後残留Cが多いが、CO₂ガスでは残留Cが少なくなり脱炭効果がよい。
- (2) ポアフォーマを添加すると、予焼後残留CがN₂-5%H₂焼結後にNに置き換わって焼結後N量が増大することが顕著に観察される。
- (3) 結晶粒径の大きさより、MOXペレットではCO₂予焼または炉装荷量大もしくはボールミル粉碎実施の場合が、またUO₂ではボールミル粉碎実施の場合が焼結速度が速い。さらに、Pu、U混合転換粉の方が回収Uよりも焼結速度が速い。
- (4) Pu、U混合転換粉を用いたMOXペレット製造試験では、焼きぶくれは以下の3つの条件が整ったときに発生しやすくなった。
 - ① 予焼雰囲気にN₂-5%混合ガスを用いたときのように、予焼後残留C量が多い場合。
 - ② ボールミル粉碎を行って焼結活性度を増大させたり、または炉装荷量を大きくしたりすることによって、焼結速度が速い場合。
 - ③ ポアフォーマを添加しない場合。

- (5) 使用した炉では、MOXペレット焼きぶくれ発生のしきい値は300～650gMOX にあると考えられる。
- (6) 回収Uを用いた試験では上記①, ②, ③の条件にもかかわらず焼きぶくれは発生しなかった。
- (7) 原料粉末熱処理温度を800～900°C, その雰囲気として N_2 -5% H_2 混合ガスと CO_2 ガス, 混合粉碎後保管日数は0日と14日について評価したが、それらの効果は確認できなかつた。また、造粒実施の有無の影響は明確に現れなかつた。

表2 製造パラメータの効果を評価する試験における試験パラメータ

パラメータ	水 準	パラメータとして選んだ理由
①原料粉末熱処理 温度 (°C)	800, 850, 900	原料粉末熱処理による焼結活性度低下及び均質化の効果を評価するため
②原料粉末熱処理 雰囲気	N ₂ -5%H ₂ 混合ガス, CO ₂ ガス	
③混合粉碎後保管日数 (日)	0, 14	混合粉碎後の経時変化の効果を評価するため
④予焼雰囲気ガス種類	N ₂ -5%H ₂ 混合ガス, CO ₂ ガス	予焼後残留不純物量の効果を評価するため
⑤粉碎実施の有無	有(4hr), 無	原料粉末の焼結活性度の効果を評価するため
⑥造粒実施の有無	有, 無	二次粒子形成の効果を評価するため
⑦バインダー添加率 (W/O)	0, 0.5	
⑧ポアフォーマ添加率 (W/O)	0, 1, 2, 3	有機物添加の効果を評価するため

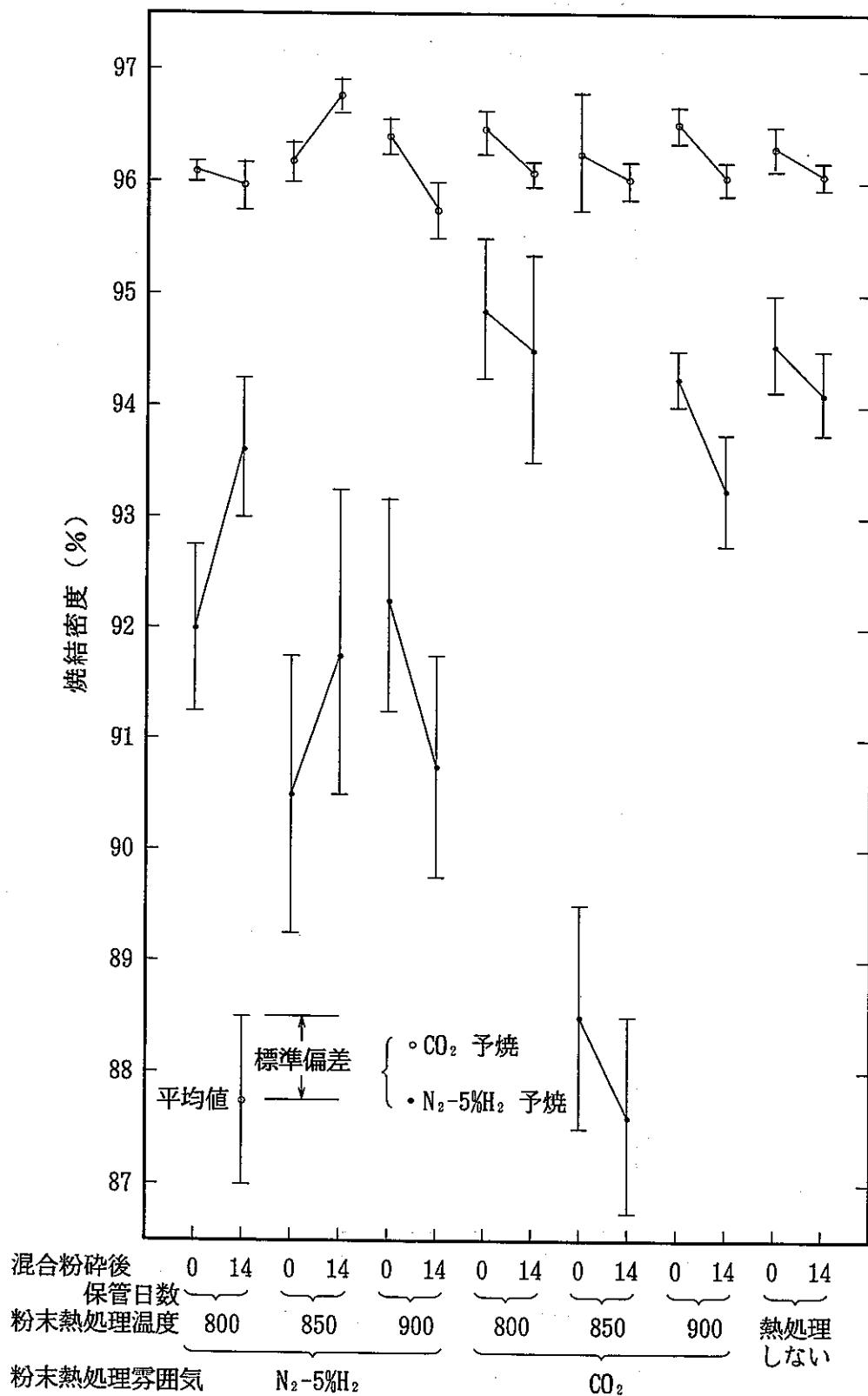


図3(1) 焼結密度 (パラメータ①~④) (1回目)

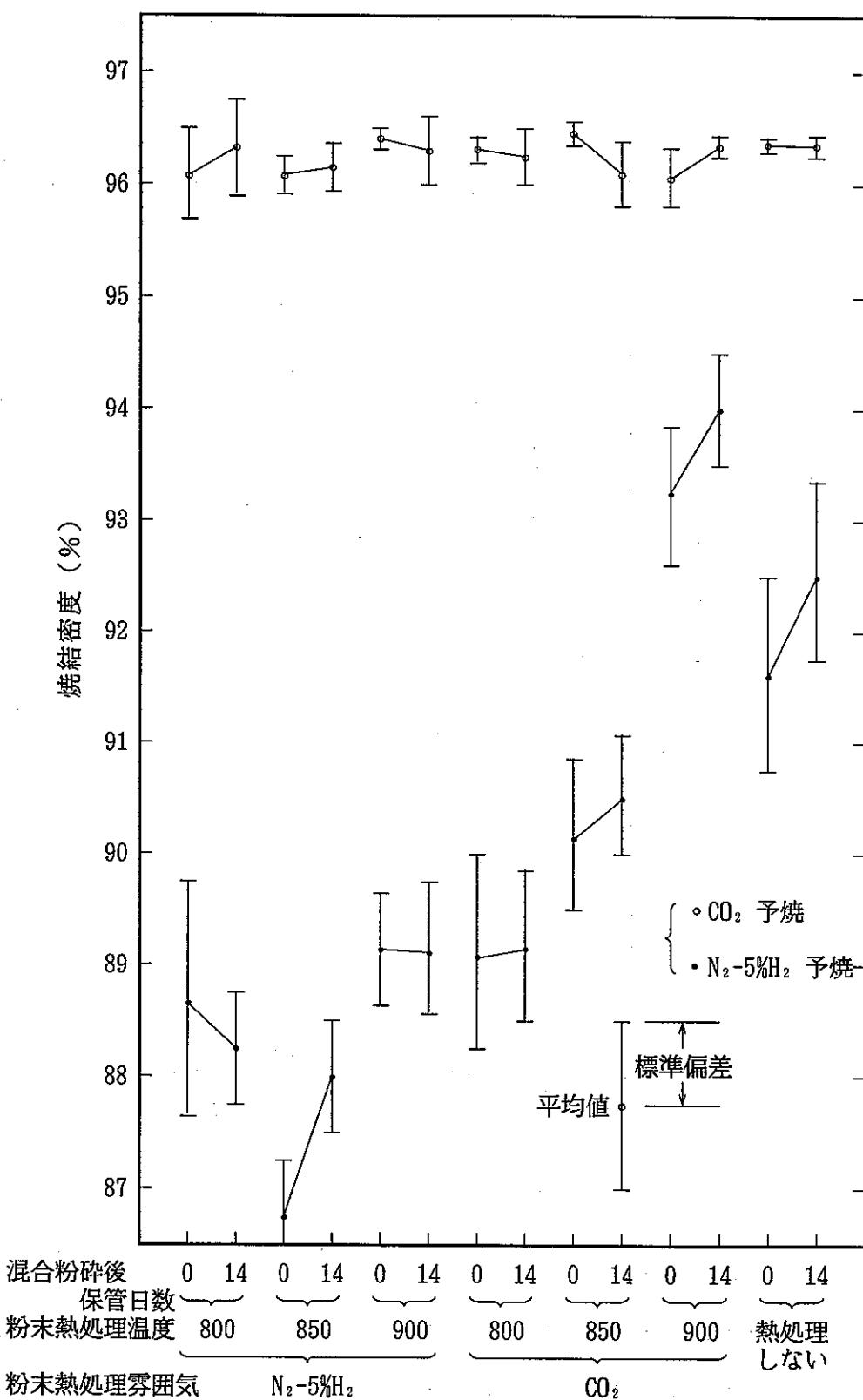


図 3(2) 焼結密度 (パラメータ①~④) (2回目)

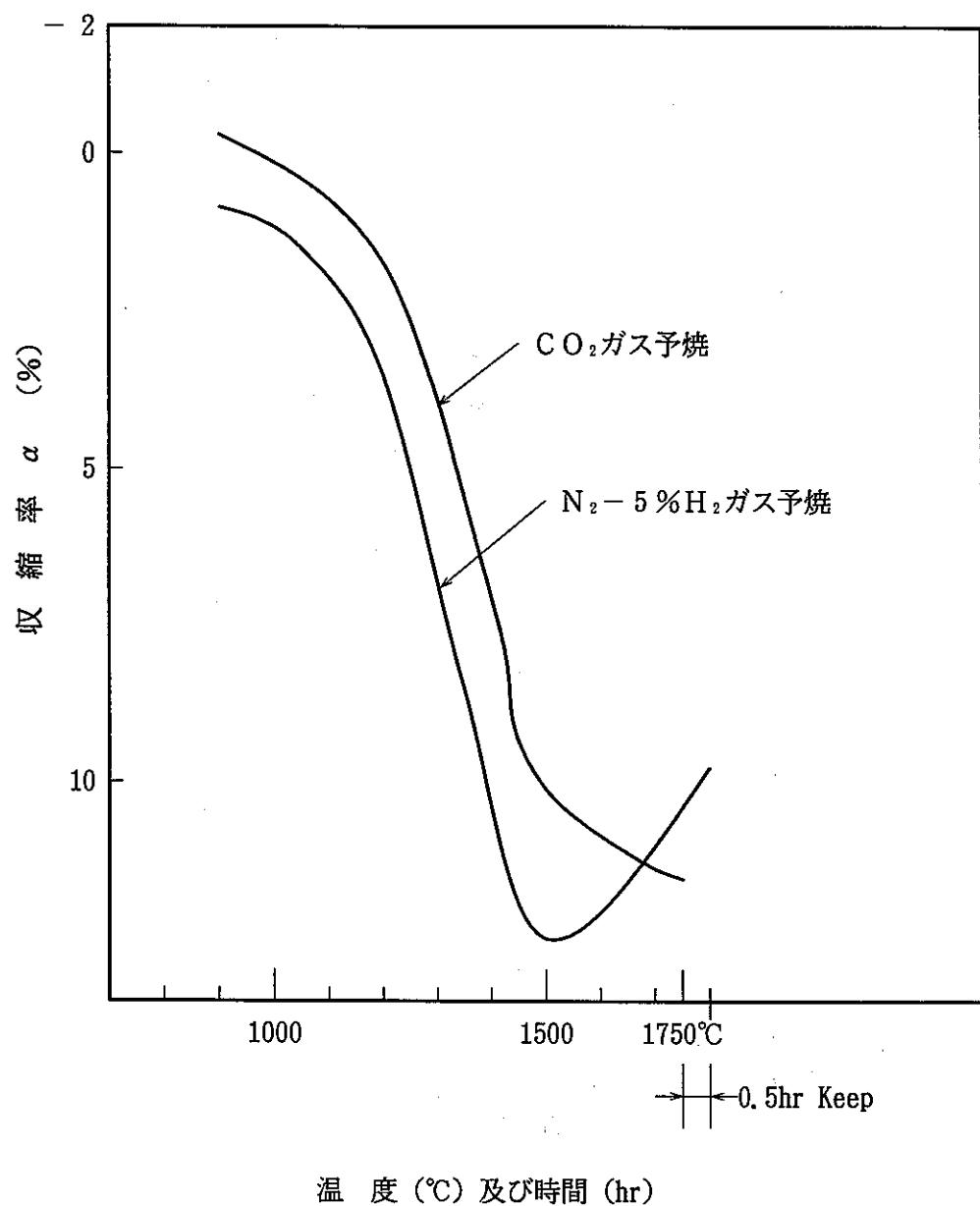


図4 収縮特性曲線（図3の試験サンプル）

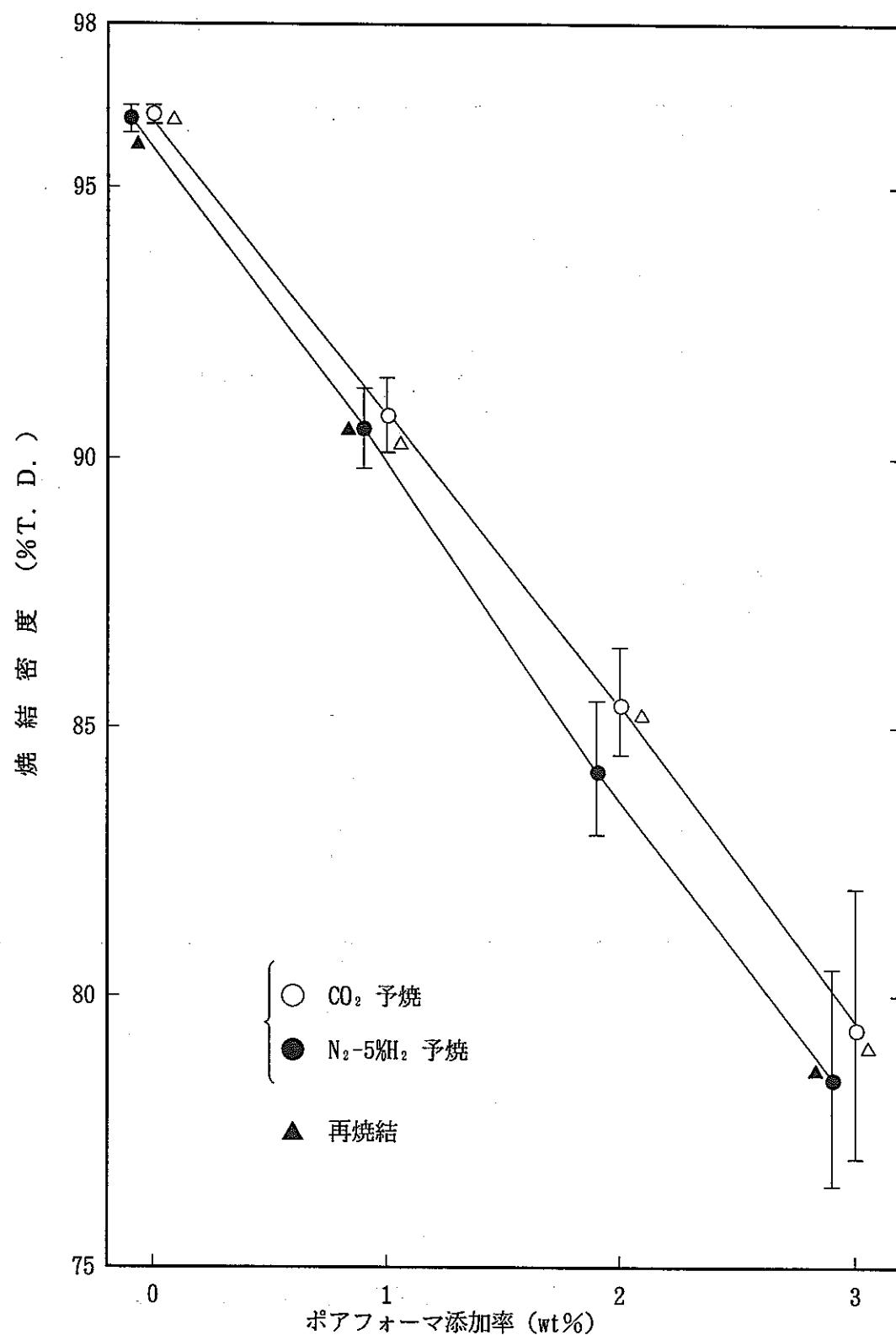


図 5 焼結密度 (パラメータ④, ⑧)

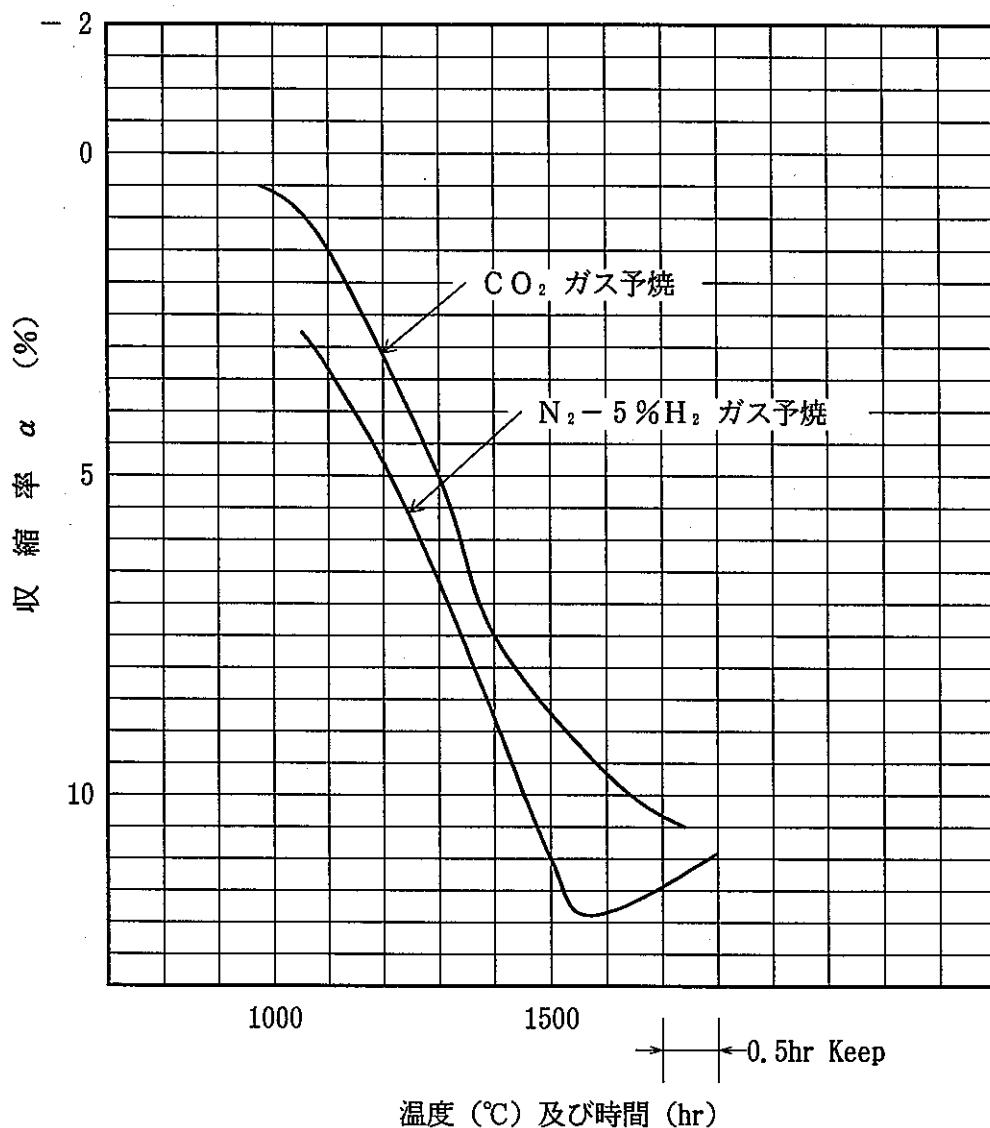


図 6 収縮特性曲線 (図 5 の試験サンプル, ただしポアフォーマ 3 %添加)

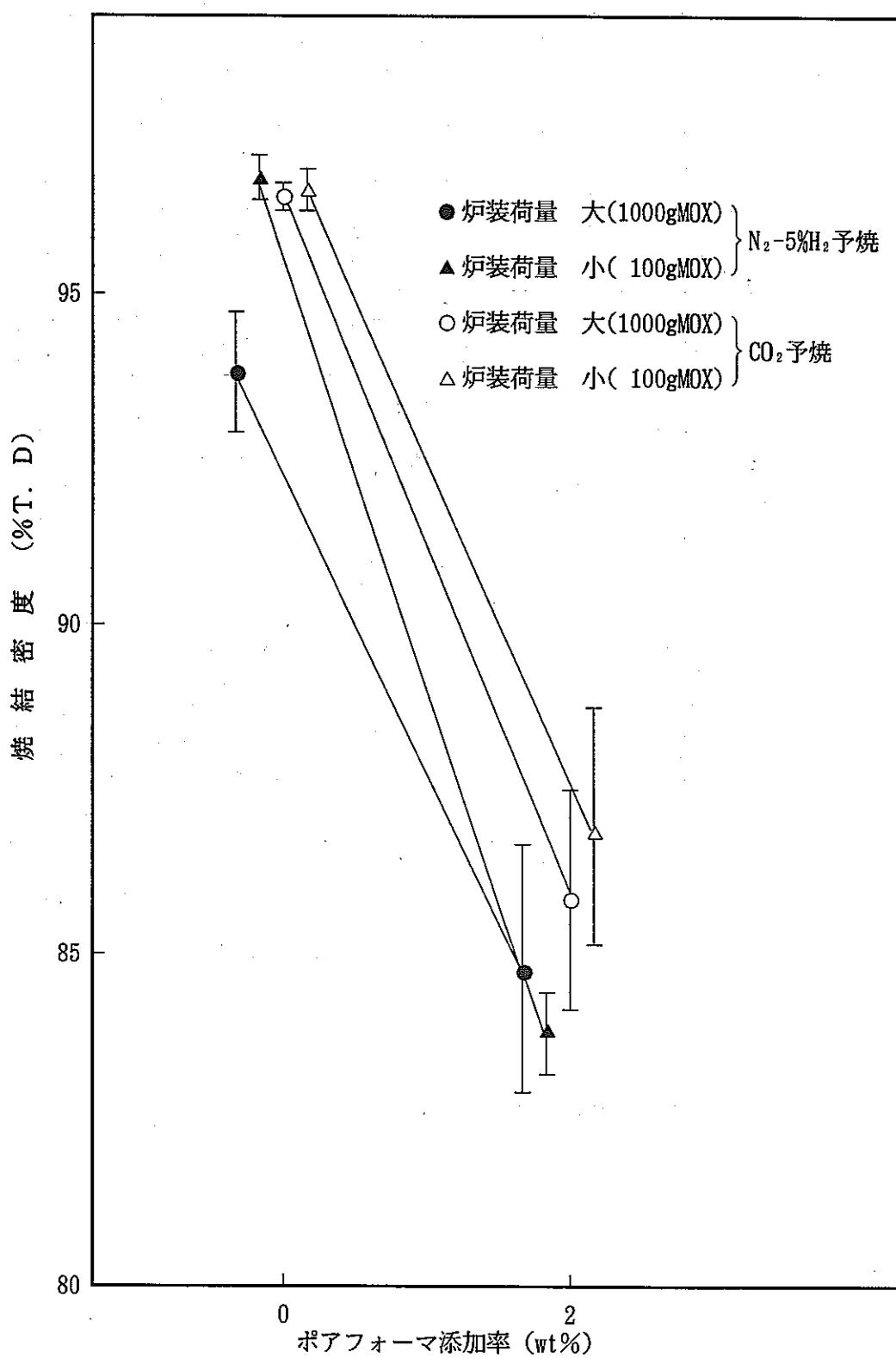


図7 焼結密度 (パラメータ : ④, ⑧及び炉装荷量)

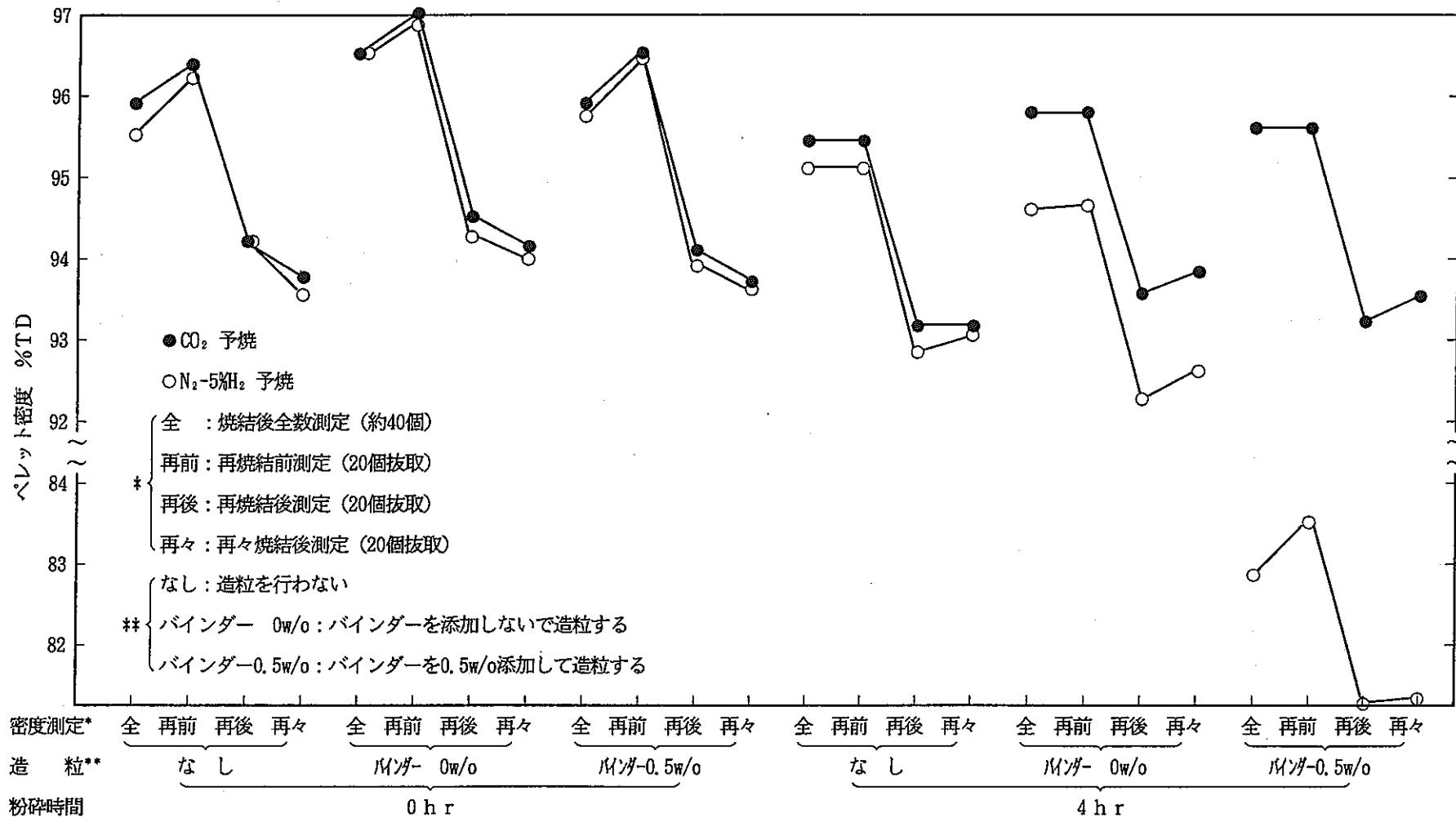


図8 焼結密度 (パラメータ④~⑦) (Pu, U混合転換粉)

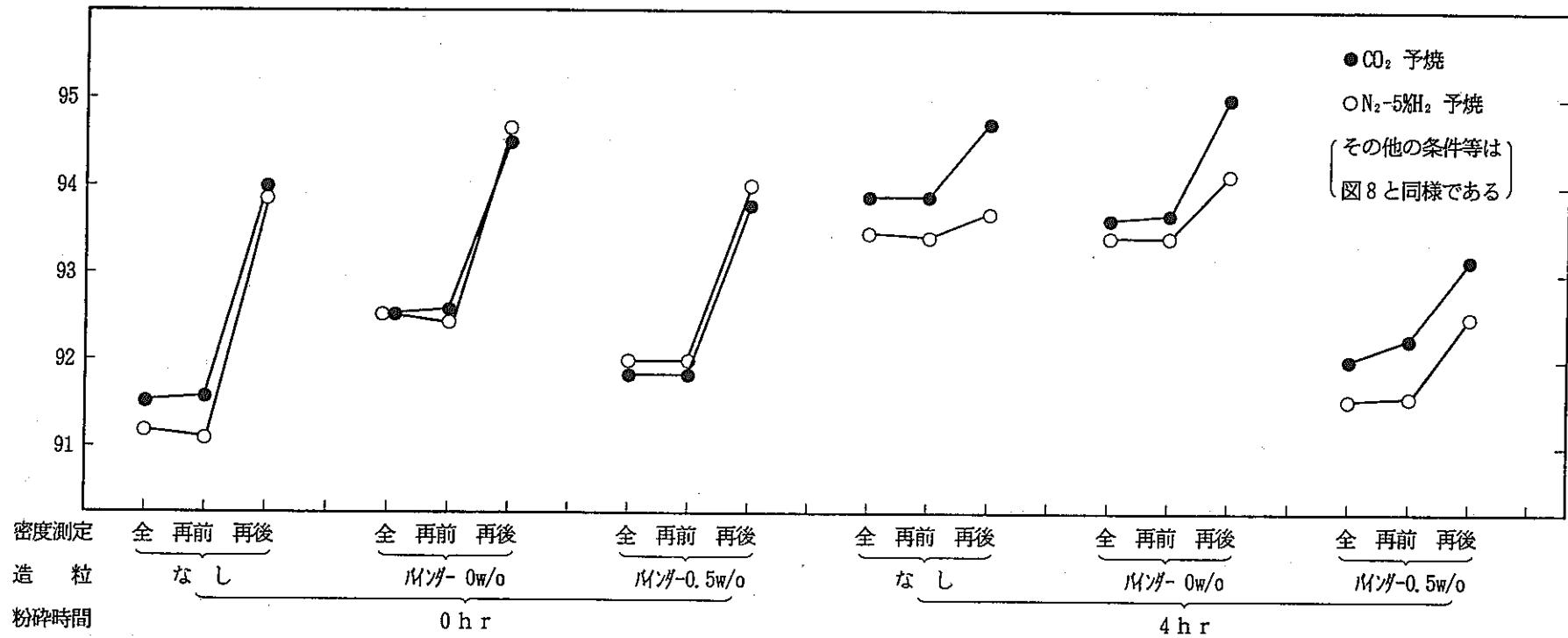


図9 梶結密度(パラメータ④～⑦)(回収U)

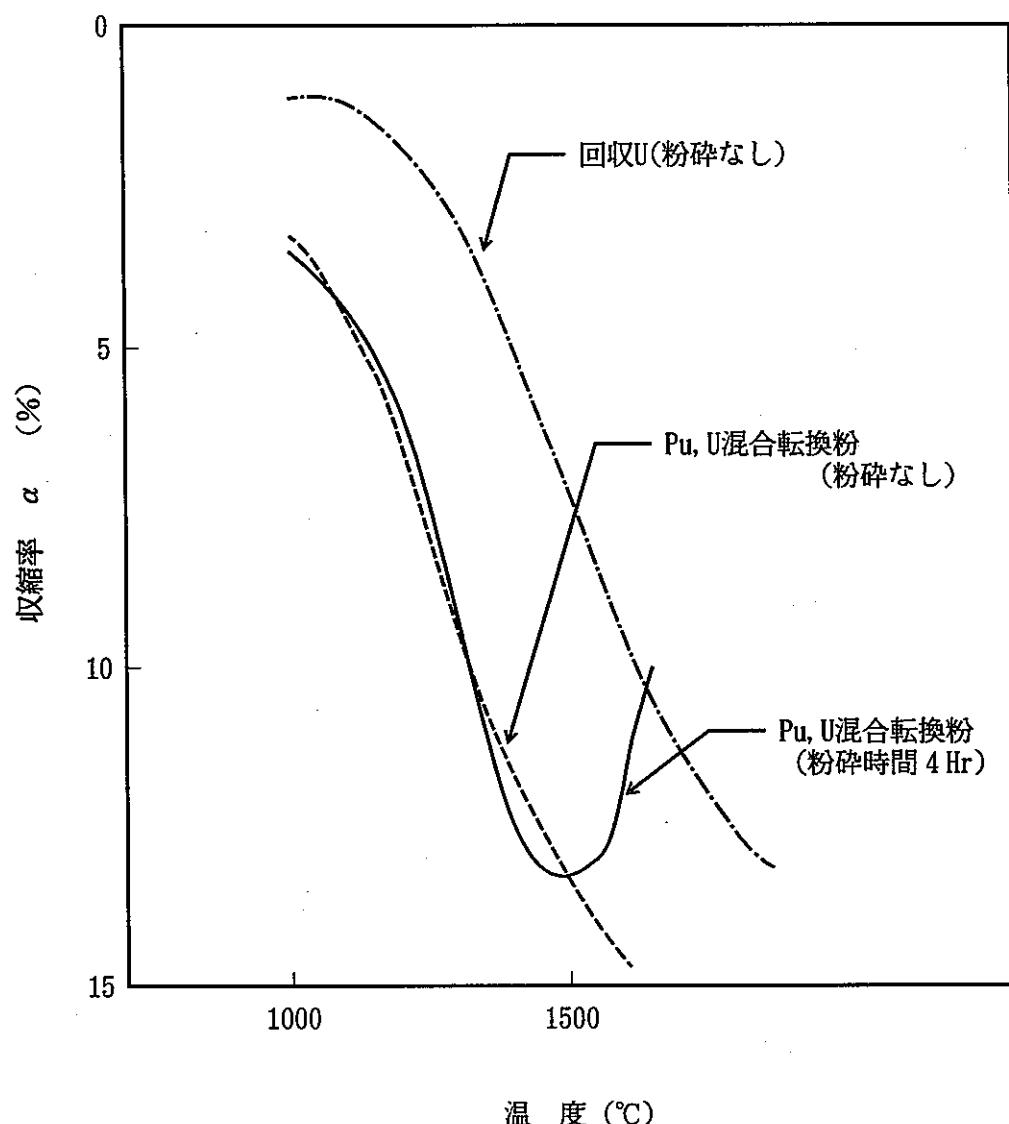


図10 収縮特性曲線 (図8, 9の試験サンプル)

(ただし、
造粒条件 バインダー添加0.5w/o
予焼雰囲気 N_2 -5% H_2 混合ガス)

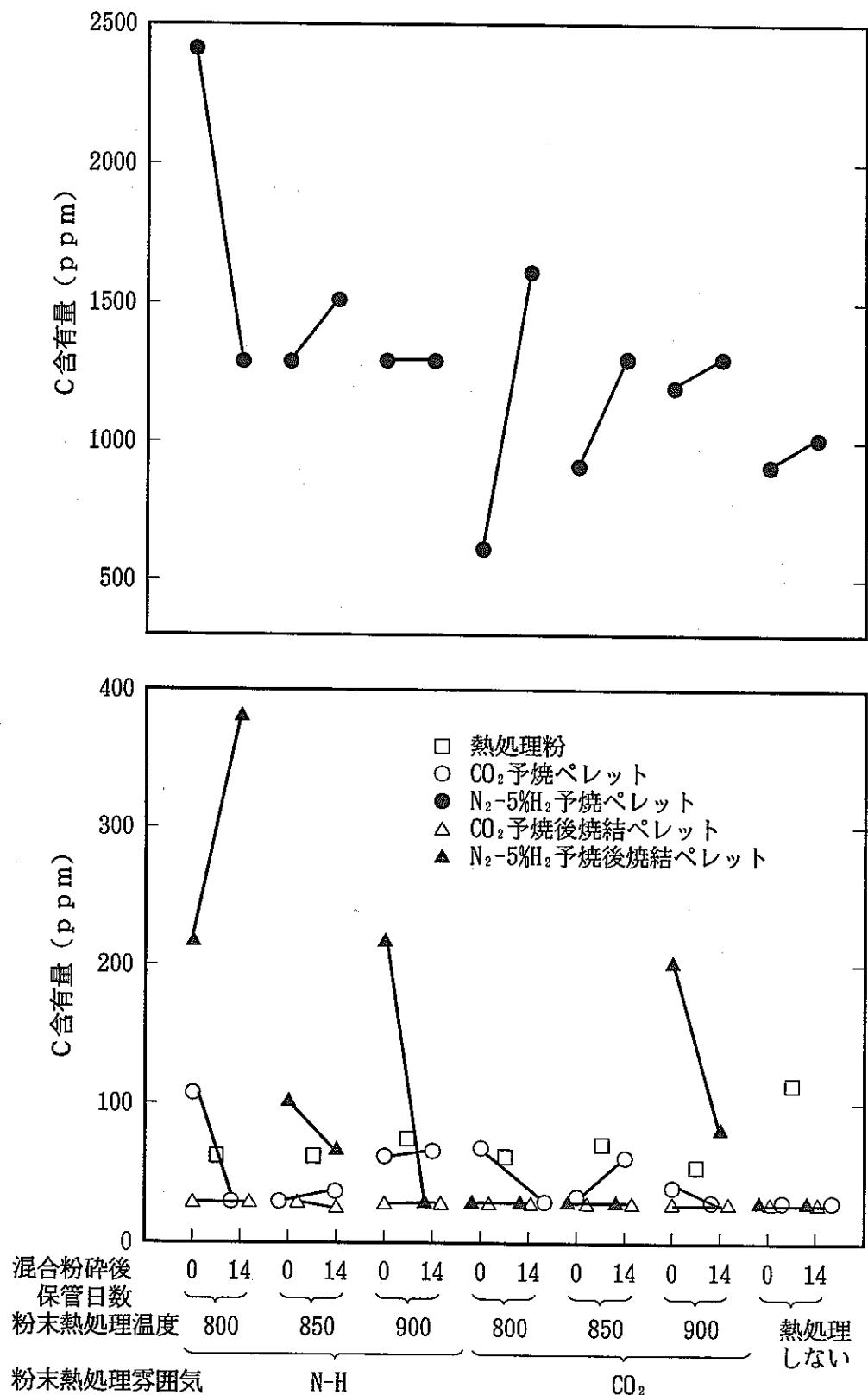


図11 C分析 (パラメータ①~④)

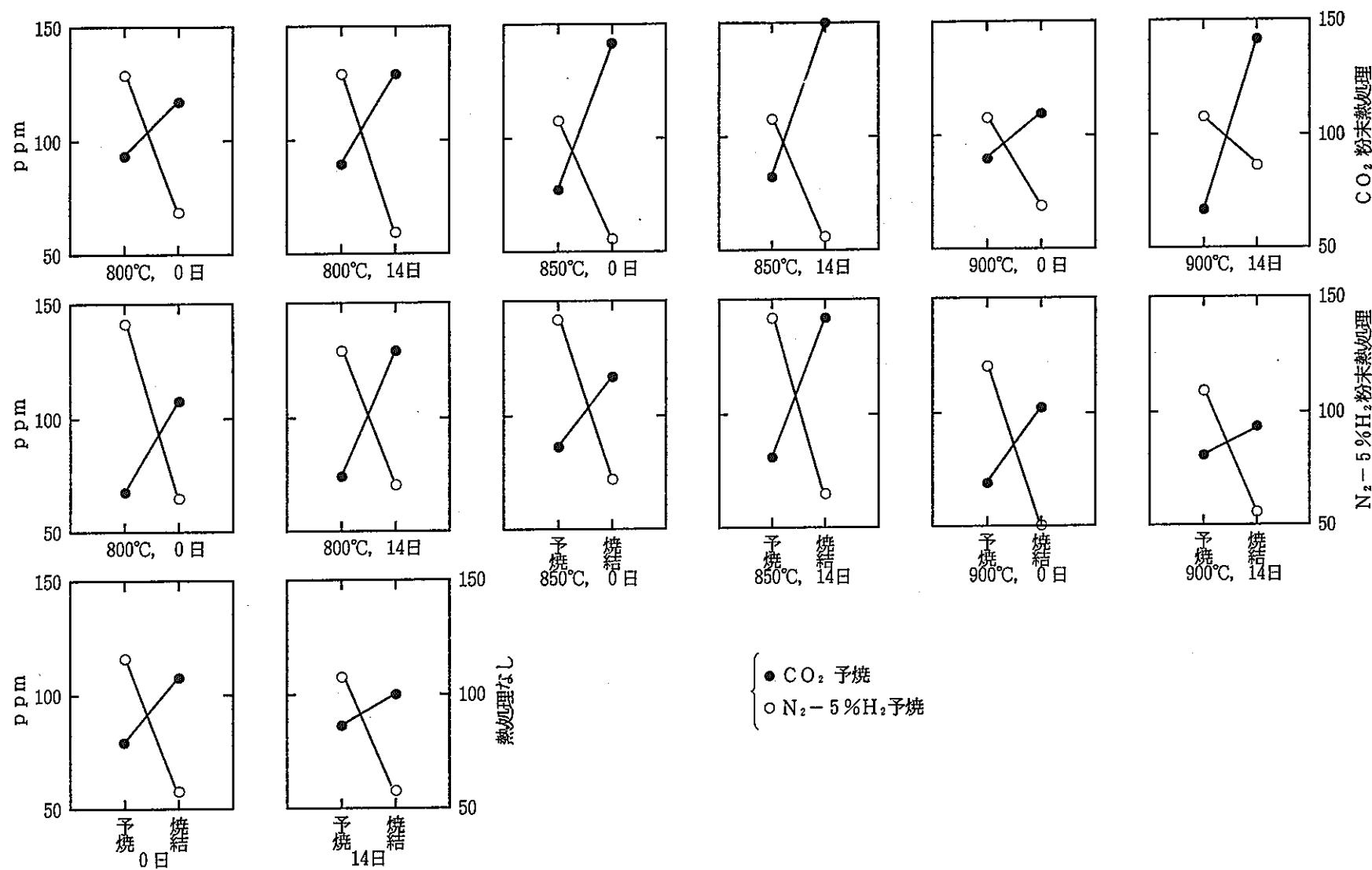


図12 N分析 (パラメータ①~④)

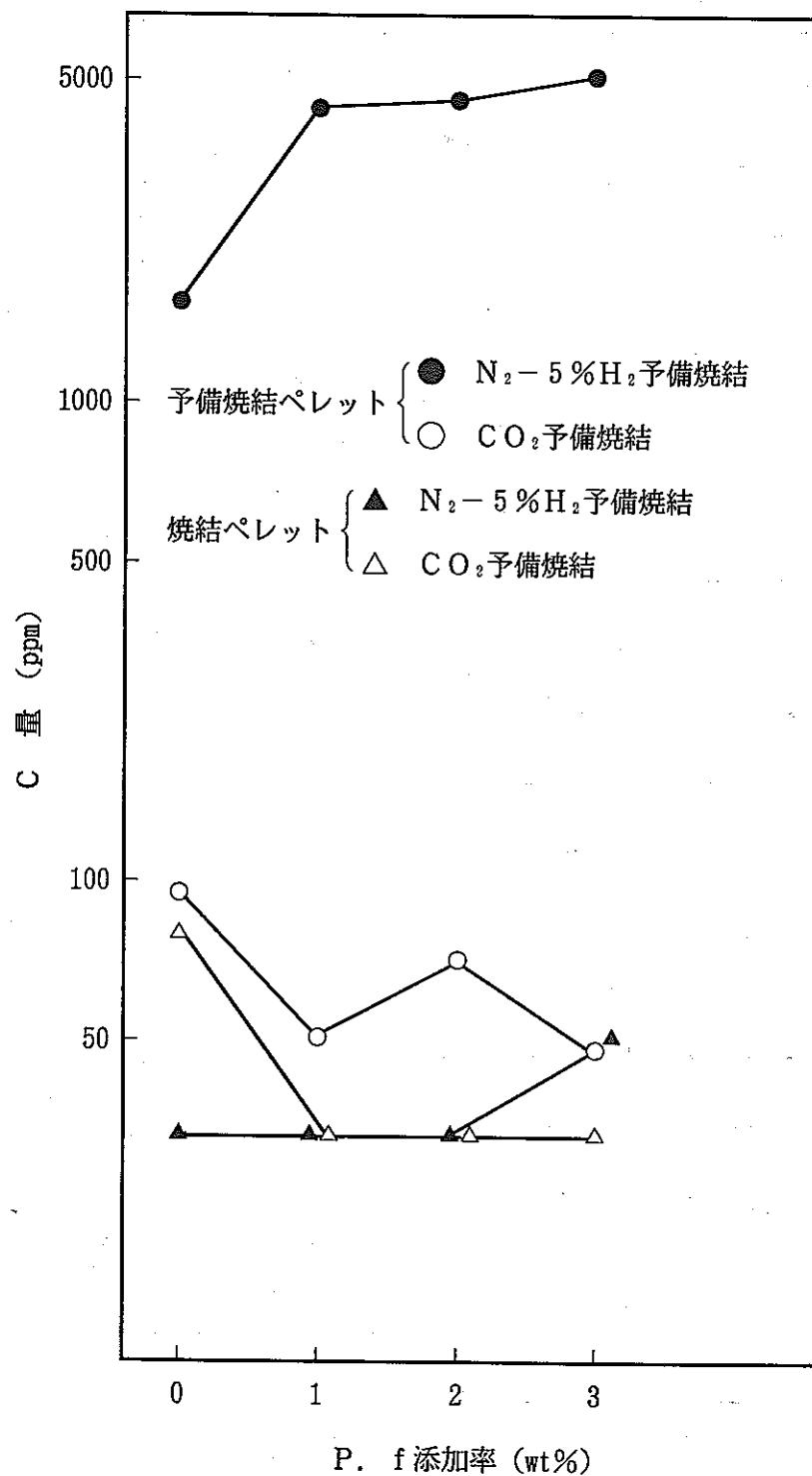


図13 C分析 (パラメータ④, ⑧)

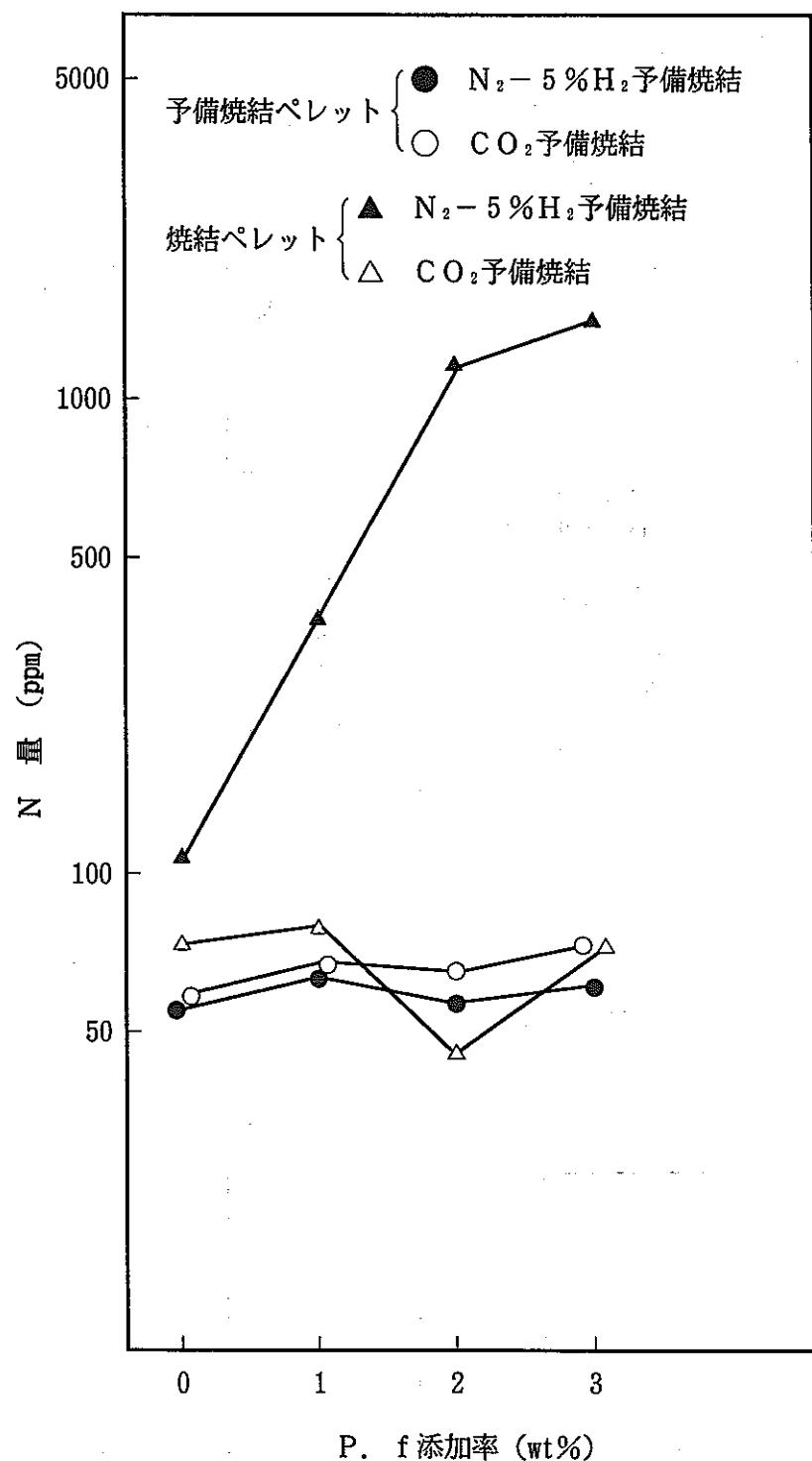


図14 N分析 (パラメータ④, ⑧)

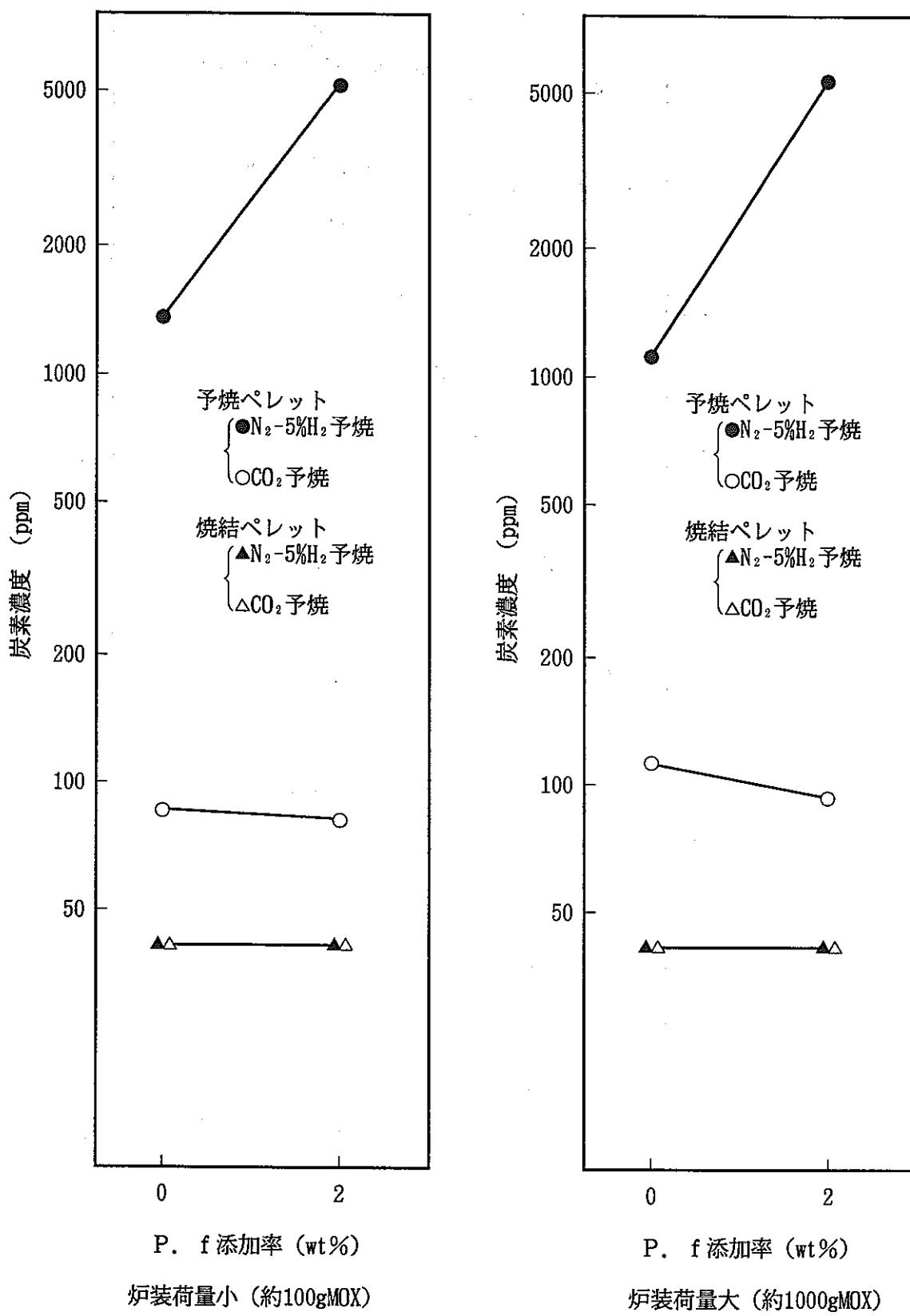


図15 C分析 (パラメータ④, ⑧及び炉装荷量)

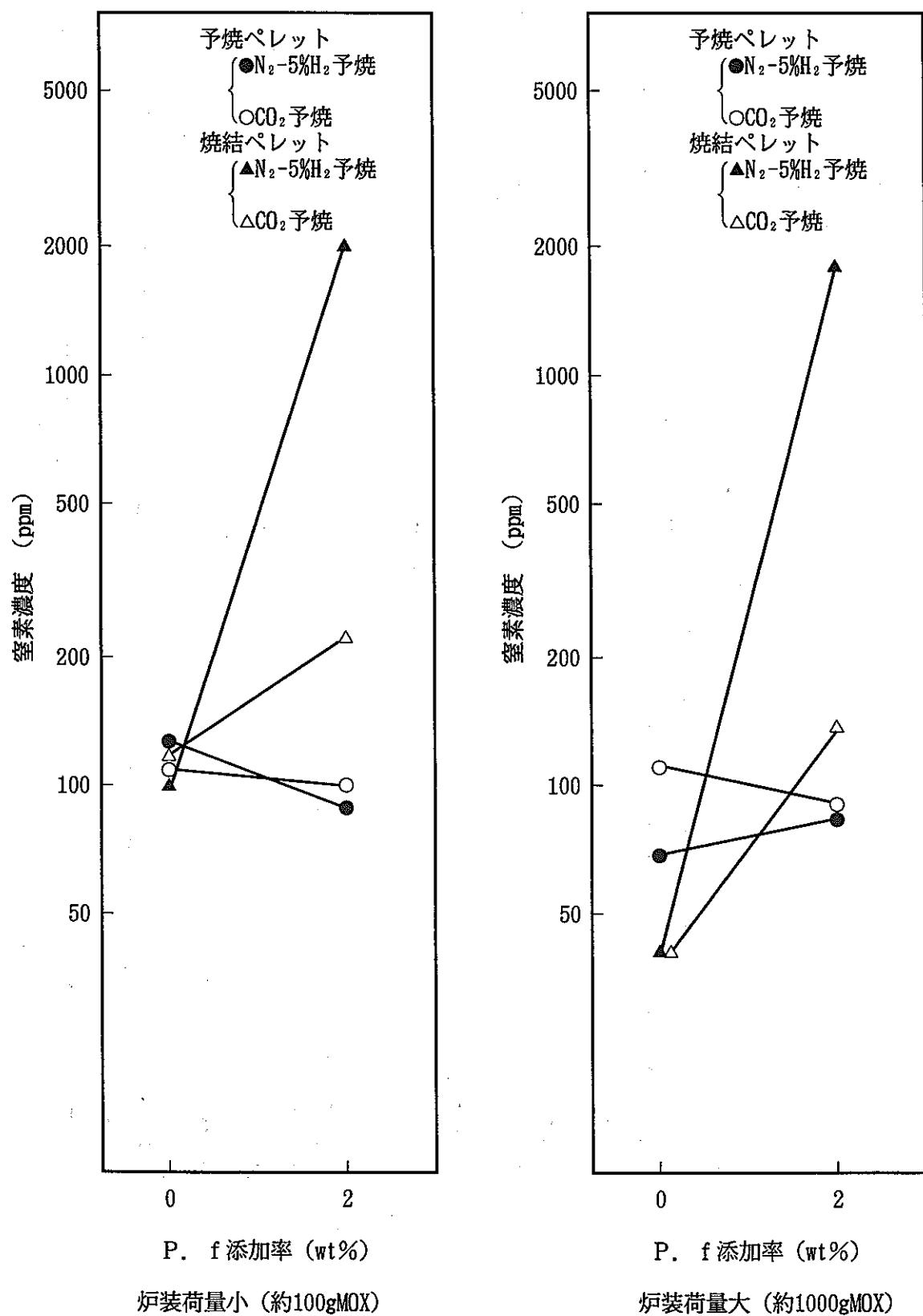


図16 N分析 (パラメータ④, ⑧及び炉装荷量)

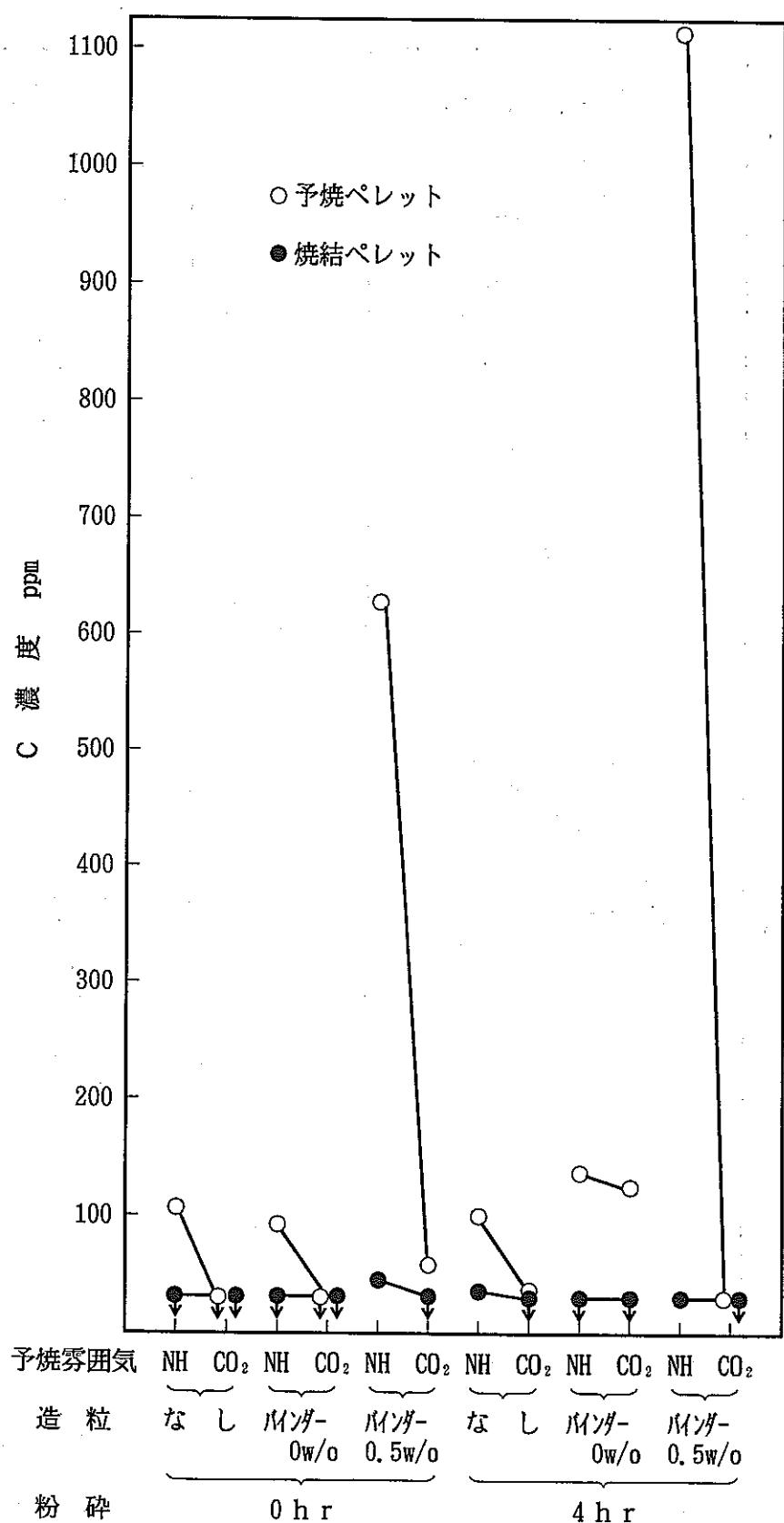


図17 C分析(パラメータ④～⑦) (P, U混合転換粉)

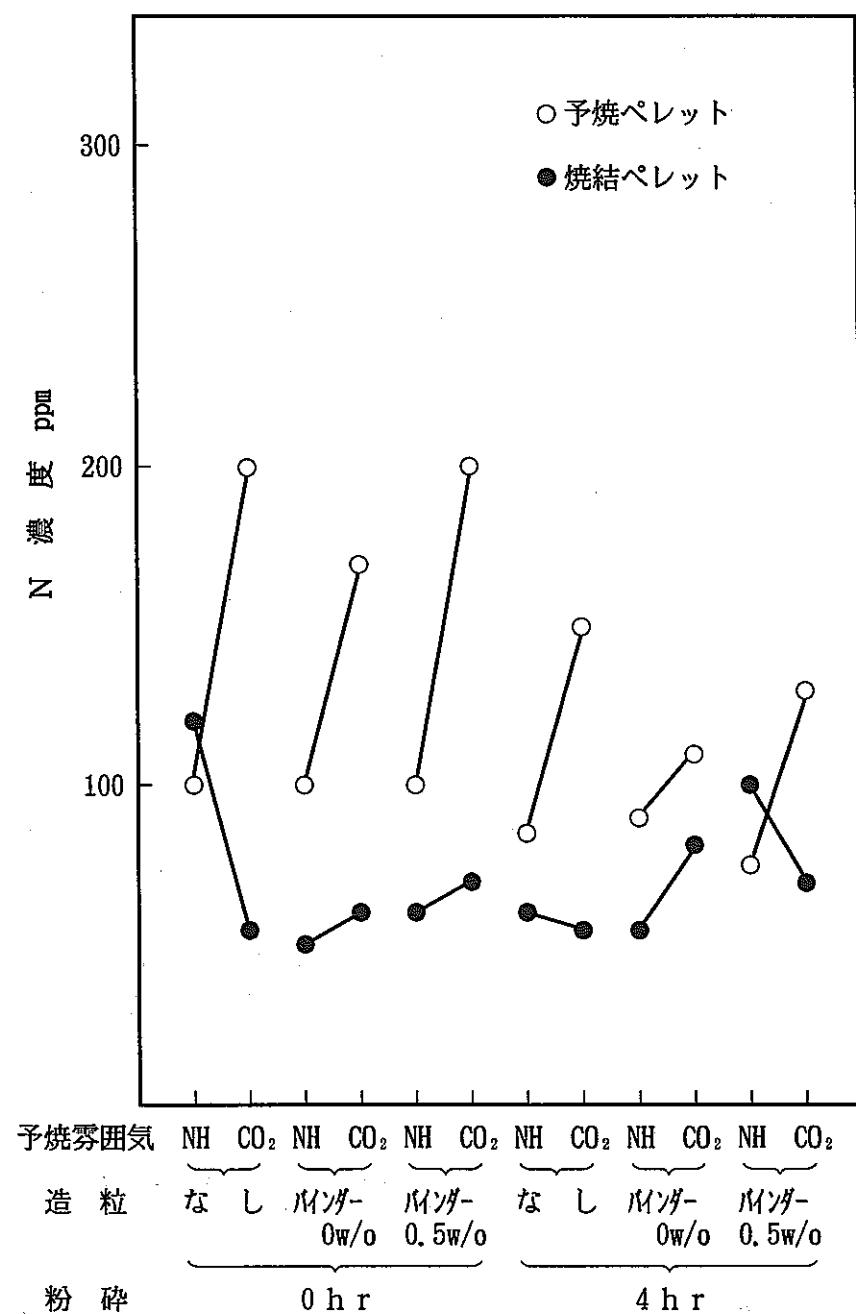


図18 N分析 (パラメータ④~⑦) (P, U混合転換粉)

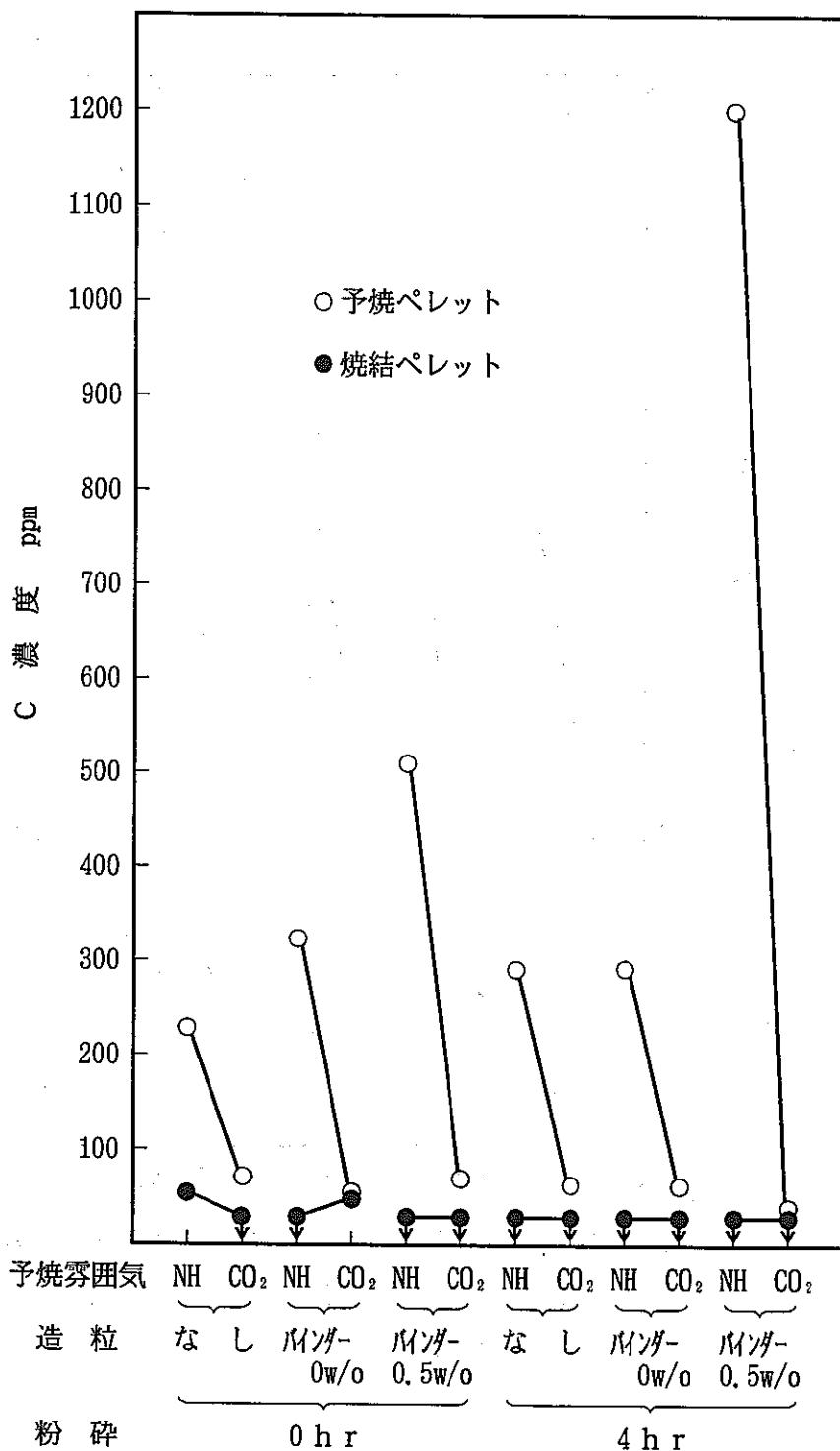


図19 C分析 (パラメータ④～⑦) (回収U)

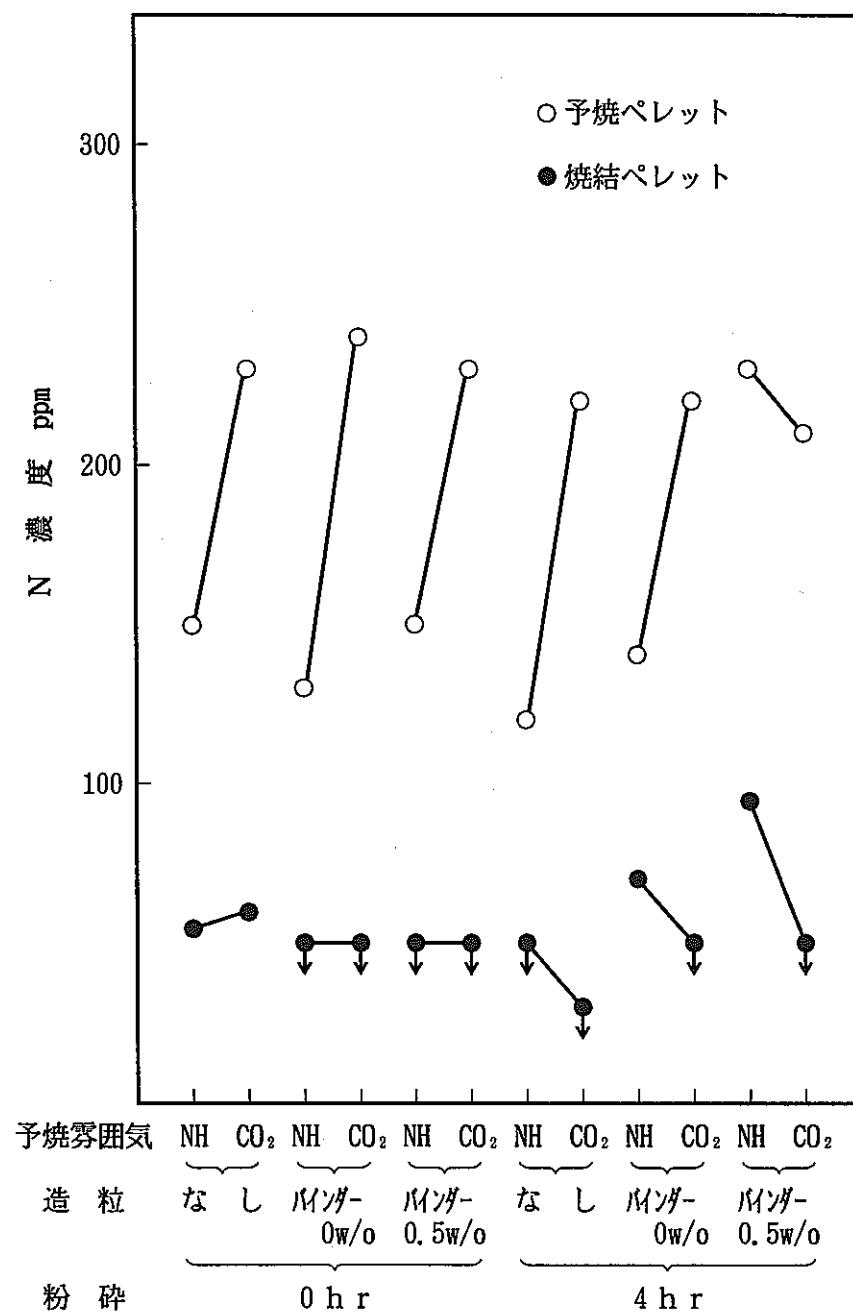


図20 N分析(パラメータ④～⑦)(回収U)

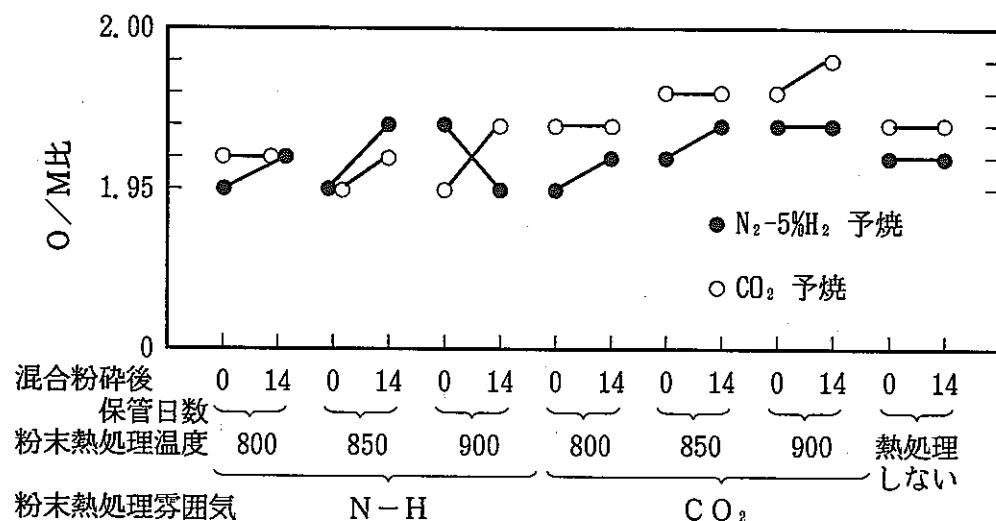


図21 焼結後ペレットO/M比分析(パラメータ①～④)

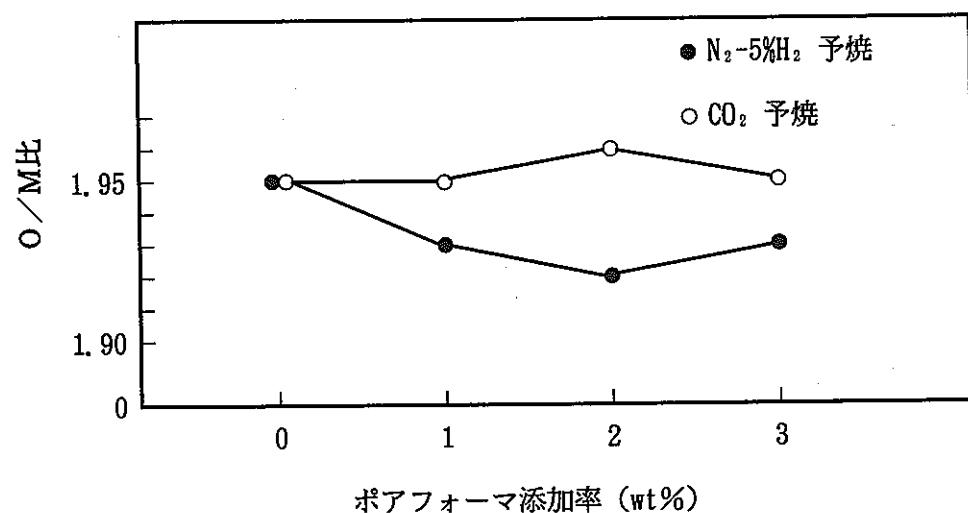


図22 塗結ペレットO/M比分析(パラメータ④, ⑧)

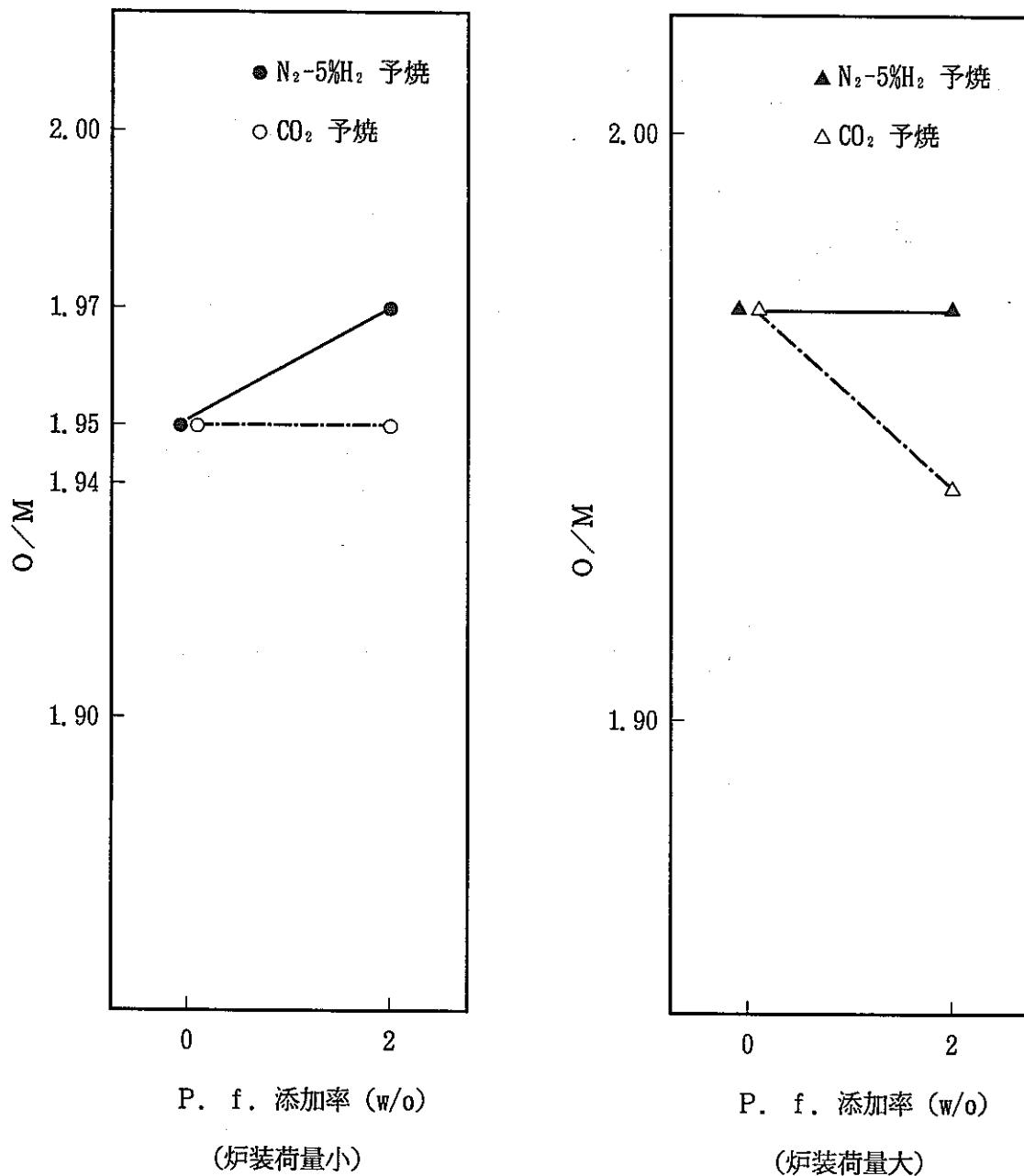


図23 焼結ペレット O/M 比分析 (パラメータ④, ⑧及び炉装荷量)

表3 結晶粒径 (パラメータ①~④)

熱処理雰囲気	熱処理温度	混合粉碎後の 保管時間	予焼雰囲気	結晶粒径 (μm)
$N_2 - 5\%H_2$	800°C	0日	$N_2 - 5\%H_2$	5.00
			CO_2	7.62
		14日	$N_2 - 5\%H_2$	5.39
			CO_2	6.69
	850°C	0日	$N_2 - 5\%H_2$	4.56
			CO_2	5.95
		14日	$N_2 - 5\%H_2$	5.23
			CO_2	5.86
CO_2	900°C	0日	$N_2 - 5\%H_2$	4.55
			CO_2	7.90
		14日	$N_2 - 5\%H_2$	4.51
			CO_2	6.89
	800°C	0日	$N_2 - 5\%H_2$	4.94
			CO_2	8.54
		14日	$N_2 - 5\%H_2$	4.80
			CO_2	5.30
	850°C	0日	$N_2 - 5\%H_2$	4.75
			CO_2	7.79
		14日	$N_2 - 5\%H_2$	5.07
			CO_2	8.03
	900°C	0日	$N_2 - 5\%H_2$	6.07
			CO_2	8.15
		14日	$N_2 - 5\%H_2$	5.45
			CO_2	7.43
\	\	0日	$N_2 - 5\%H_2$	5.63
			CO_2	7.78
		14日	$N_2 - 5\%H_2$	5.21
			CO_2	8.62

表4 結晶粒径 (パラメータ④, ⑧)

ポアフォーマ 添加率(wt%)	予 燒 霧 圍 氣	結晶粒径 (μ m)
0.0	N ₂ -5%H ₂	4.46
	CO ₂	6.71
1.0	N ₂ -5%H ₂	3.00
	CO ₂	5.86
2.0	N ₂ -5%H ₂	2.55
	CO ₂	5.80
3.0	N ₂ -5%H ₂	2.88
	CO ₂	6.24

表5 結晶粒径 (パラメータ④, ⑧及び炉装荷量)

ポアフォーマ添加率 (%)	予焼雰囲気	炉 装 荷 量	結晶粒径 (μm)
0	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	小 (100 g MOX)	5.51
		大 (1000 g MOX)	9.51
	CO_2	小 (100 g MOX)	6.90
		大 (1000 g MOX)	9.23
2	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	小 (100 g MOX)	3.09
		大 (1000 g MOX)	5.47
	CO_2	小 (100 g MOX)	3.04
		大 (1000 g MOX)	10.17

表6 結晶粒径 (パラメータ④~⑦)

原料粉末	粉碎時間 (hr)	造粒条件	予焼雰囲気	結晶粒径 (μm)
Pu, U 混合 転換粉	0	なし	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	7.45
			CO_2	9.04
		バインダ-添加 0 w/o	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	10.79
			CO_2	12.16
			$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	10.33
			CO_2	10.12
	4	なし	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	8.73
			CO_2	14.50
		バインダ-添加 0 w/o	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	10.11
			CO_2	15.11
			$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	10.42
			CO_2	11.01
回収 U	0	なし	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	6.82
			CO_2	5.25
		バインダ-添加 0 w/o	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	5.67
			CO_2	6.18
			$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	6.22
			CO_2	5.80
	4	なし	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	8.98
			CO_2	8.31
		バインダ-添加 0 w/o	$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	8.15
			CO_2	9.22
			$\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$	5.06
			CO_2	6.80

4. 焼結中の化学反応を評価した試験結果

4.1 目的及び試験概要

前章の試験で、予焼後残留Cが起因して焼結中に化学反応が生じ（それによって焼結後C量は低下し、N量が増加する），その反応は焼きぶくれ発生にも関与していることが考えられる。そこで、焼結中に生じている化学反応を評価するために2つの試験を行った。1つは予焼及び焼結雰囲気をパラメータとして、焼結を途中で停止させ（昇温途中で停止），その時のC量、N量を評価した。もう1つは予焼炉または焼結炉とガスクロマトグラフを接続し、焼成中に発生するガスを評価した。

4.2 試験パラメータ

試験は第3章とは異なり、原料粉末単独で製造試験を行った。原料粉末の種類は、Pu、U混合転換粉、天然UO₂粉、劣化UO₂粉、そしてPuO₂粉である。また、製造条件のパラメータは、予焼及び焼結雰囲気、有機物種類と添加率である。

4.3 試験結果

(1) 焼結中のC量、N量の変化

原料粉としてPu、U混合転換粉と天然UO₂粉を用いて、予焼雰囲気にN₂-5%H₂混合ガスとCO₂ガス、焼結雰囲気にN₂-5%H₂混合ガスとAr-5%H₂混合ガスを使用したときの、焼結中のC量、N量の変化をそれぞれ図24、25に示す。なお、使用粉量はそれぞれ600g、有機物はZn-ステアレートをバインダ、ルブリカントとして合計0.7w/o添加し、ポアフォーマは添加していない。

図24、25は昇温を途中停止して降温後に分析を行った結果であるため、降温中でのC量、N量の変化もあることから、各温度における真のC量、N量は不明であるが、両図よりC量、N量変化の傾向を定性的に評価することができる。すなわち、予焼後残留Cが多くとも、焼結雰囲気にかかわらずC量は焼結中に減少するが、N₂-5%H₂ガス焼結ではC量減少と対応するようにN量が1000°C弱の温度より増加を始めるということである。それに対して、Ar-5%H₂ガス焼結ではN量増加は見られない。また、予焼後残留Cが少ないと、N₂-5%H₂ガス焼結でもN量増加量は小さい。これらの現象はPu、U混合転換粉、天然UO₂粉とともに同様な現象が現れたが、天然UO₂粉の方がC量の減少速度(°C当たり)は遅くまたN量の増加量が多い。

以上の実験事実より、焼結中のN量の増加はペレットに含まれるCと焼結ガス中のN₂ガスが関与していると判断できる。

(2) 焼成中に発生するガス分析結果

試験は原料粉として、劣化 UO_2 粉、天然 UO_2 粉、 PuO_2 を用い、予焼、焼結雰囲気にそれぞれ、 $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ ガスと CO_2 ガス、 $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ ガスを用いた。また、予焼昇温速度は $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ に固定したが、予焼温度は 800°C または 500°C で行い、焼結は昇温速度、温度、時間とともにそれぞれ $400^\circ\text{C}/\text{hr}$ 、 1700°C 、2 hr に固定した。なお、焼結炉容積は 40ℓ もあるが、サンプリングガス量は1 cc、サンプリング時間は20分間隔である。

試験結果を試験条件とともに表7に示す。また、焼成中のガス放出パターンの有機物種類による違いはないため、原料粉末種類、及び焼成雰囲気ごとに代表例を図26～31に示す。これらの図より、以下のことがわかる。 $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ ガス予焼では、 300°C 近辺より CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 の各ガスがほぼ同時に放出され始め、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_4 の各ガスは $600\sim800^\circ\text{C}$ までに放出が終了するが、 CO ガスは保持時間に入っても1時間程度放出を続けており、残留Cは $2000\sim4000\text{ppm}$ と多量にもかかわらず（表7参照）、ガス放出が途中でなくなる。その残留Cの多い予焼ペレットを $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ ガス下で焼結すると、 1000°C 以下から CO ガスの放出が始まり、 UO_2 粉では保持時間に入っても30分以上続くが、 PuO_2 粉では保持時間前に終了する。この事実を図24、25と照らし合わせると、 UO_2 の場合の焼結中にC量が減ってN量が途中まで増加する現象は CO ガス発生を伴う反応によるものと思われる。以上のガス放出現象は UO_2 粉、 PuO_2 粉で同じであるが、表7より予焼後残留C量と焼結後残留N量関係を整理し図32に示すように、 UO_2 粉と PuO_2 粉では両者の関係がまったく異なり、 UO_2 粉ではほぼ比例関係にあるが、 PuO_2 粉では予焼後残留C量が多量であっても焼結後残留Nはほとんどない。したがって、図25の焼結中のN量増加が天然 UO_2 の方が Pu 、U混合転換粉の約3倍にも達したのも、 PuO_2 では焼結中にN量が増えないかまたは増えにくいためと考えられる。また、図32は前章の MOXペレット製造試験（Pu富化度26.4w/o）の結果もプロットした。データにはらつきと偏りはあるが、MOXペレットの焼結中のN量増加は UO_2 と PuO_2 の間にあるのは明らかである。

一方、 CO_2 ガス予焼では、 300°C 近辺よりガス放出が始まり、 CO ガス以外のガス放出が 800°C でほぼ終了するのは $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ ガスの場合と同じであるが、 CO ガスのみが保持時間に入っても放出を続け放出が止まることはないように見える。その理由は、 $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 1/2\text{O}_2$ なる反応が化学平衡にあってつねに CO ガスが存在するからである。図27(1)、図29(1)より、 CO 濃度が時間とともに約 1000ppm と一定となっており、不純物Cが完全に除去されることがわかる。完全除去までの時間は図27(1)は5時間も要しているが、図29(1)では1時間である。そのペレットを $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ ガス下で焼結しても不純物Cがないため、 CO ガス発生は観察されない。

（なお、本試験では MOXペレットのガス放出現象は評価しなかったが、 UO_2 、 PuO_2 と同

様であることを、後に別な試験で確認している。)

4.4 結論

- (1) 予焼中 300°C近辺よりCO₂, CO, CH₄, C₂H₄の各ガスの放出が始まり、CO₂, CH₄, C₂H₄は600~800°Cで放出が終了する。COガスの放出はN₂-5%H₂ガス予焼では予焼後残留C量が2000~4000ppm(ポアフォーマ添加の場合)と多量にもかかわらず、保持時間に入って1時間程度で終了するのに対して、CO₂ガス予焼では不純物C除去によるCOガス放出は数時間で終了し、予焼後残留C量も少ない。
- (2) 予焼後残留Cが多いペレット(UO₂及びMOX)をN₂-5%H₂ガス下で焼結すると、C量は減少しN量がそれと対応するように増加する。この現象はN₂ガス成分が関与し、COガス発生を伴うものと思われ、1700°Cの保持時間に入っても30分~1時間COガス放出を続ける。一方PuO₂でも予焼後残留Cが多いペレットをN₂-5%H₂ガス下で焼結するとCOガスが発生するが、1600°C前に終了する。
- (3) 予焼後残留Cが多くても、Ar-5%H₂ガス焼結ではN量増加はない。
- (4) 上記(1)~(2)のガス放出現象はUO₂粉、PuO₂粉、MOX粉ともに同様に現れるが、UO₂粉の方が焼結中のC量の減少速度は遅くまたN量の増加速度は速い。さらに、焼結後残留N量はUO₂粉では予焼後残留C量とほぼ比例関係にあるのに対し、PuO₂粉ではほとんどなくなり、またMOXではそれらの中間にある。
- (5) (1)で述べたガス放出パターンは有機物種類によらない。

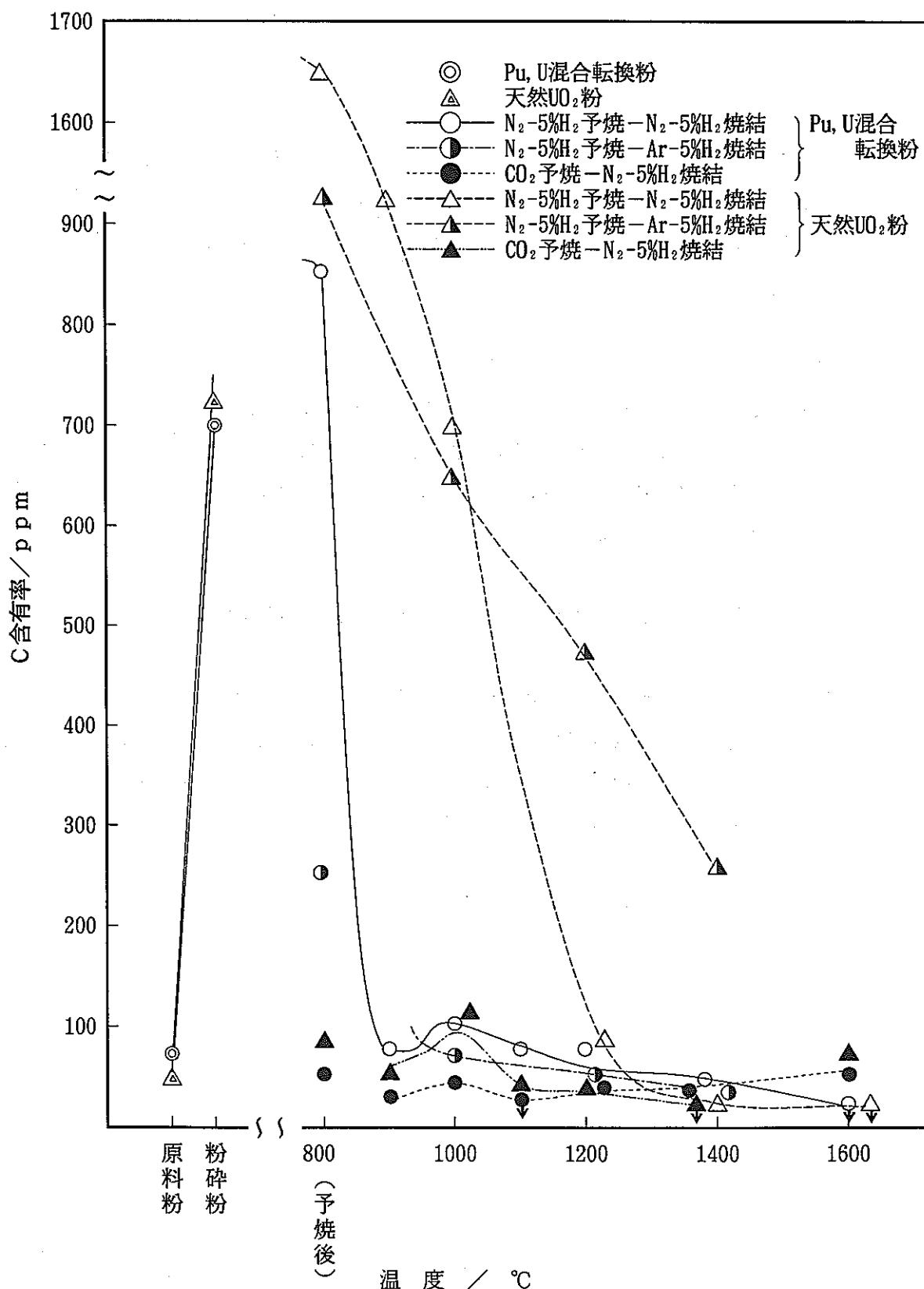


図24 焼結中のC量変化

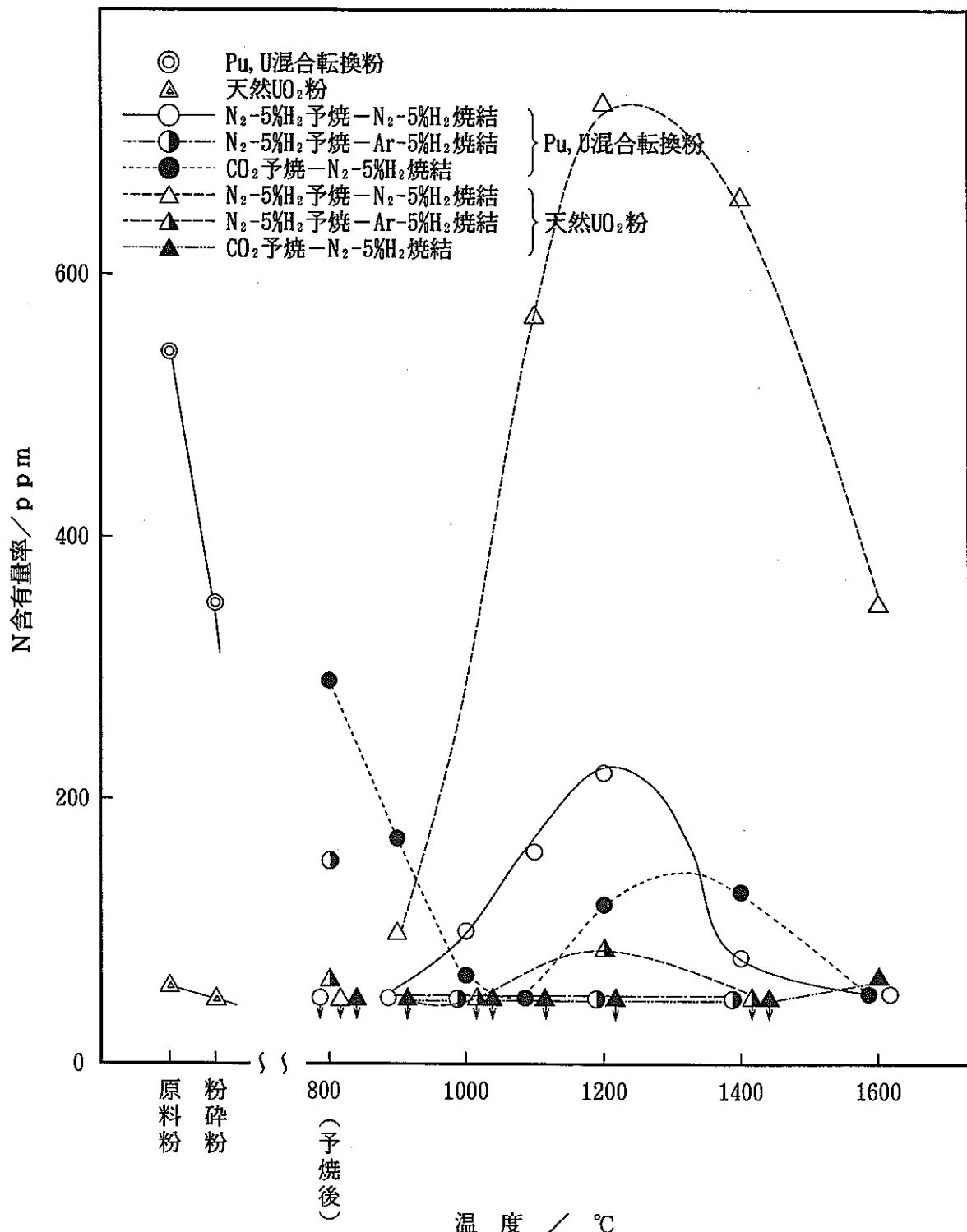


図25 焼結中のN量変化

表7(1) 焼成中に発生するガス分析結果(劣化UO₂粉)

Lot No.	添加物	予 燃			条 件	焼結時 検出ガス	焼結ペレット		
		条 件	予 燃 時 検出ガス	予 燃 ベレット 分析 値			N	C	Gas
DP-01-01	Zn-ステアレート 0.5 wt%	N ₂ -5%H ₂ ガス 800°C×2.5hキープ	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	C; 3700PPM N; 300PPM	N ₂ -5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO	2900PPM	<30PPM	
DP-01-02		N ₂ -5%H ₂ ガス 800°C×1.5hキープ後 降温し、400°C35minキープ	同上	C; 4100PPM N; 310PPM		N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO	3400PPM	<30PPM	測定限界 以上
DP-03-01	K 3 2.0 wt%	N ₂ -5%H ₂ ガス 800°C×2.5hキープ	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₄	C; 3900PPM N; 270PPM	N ₂ -5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO	3000PPM	<30PPM	
DP-03-02		CO ₂ ガス 800°C×6hキープ	CO ₂ , CO, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , O ₂	C; 95PPM N; 330PPM		N ₂ -5%H ₂ ガス Ar-5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ H ₂ , (Ar)	550PPM 60PPM	105PPM <30PPM
DP-04-01	アビセル 2.0 wt%	N ₂ -5%H ₂ ガス 800°C×2.5hキープ	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	C; 2400PPM N; 300PPM	N ₂ -5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO	3100PPM	<30PPM	
DP-04-02		CO ₂ ガス 800°C×4hキープ	CO ₂ , CO, H ₂ , CH ₄ , O ₂	C; 600PPM N; 330PPM		N ₂ -5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO	700PPM	<30PPM
DP-05-01	No Additives	N ₂ -5%H ₂ ガス 800°C×1.5hキープ	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	C; 1100PPM N; 370PPM	N ₂ -5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ ,	640PPM	<30PPM	

原料粉 C : 1600PPM

N : 400PPM

表7(2) 焼成中に発生するガス分析結果(天然UO₂粉)

- 43 -

Lot No.	添加物	予 燃			焼 結		焼結ペレット		
		条 件	予 燃 時 検出ガス	予 燃 ベレット 分析 値	条 件	焼 結 時 検出ガス	分 析 値		
							N	C	Gas
NP-01-01	Zn-ステアレート 0.5wt%	N ₂ -5%H ₂ ガス 800°C×2.5hキープ	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₄	C; 1700PPM N; 55PPM	N ₂ -5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO	1100PPM	<30PPM	>400
NP-01-02	K 3 2.5wt%	CO ₂ ガス 800°C×2hキープ	CO ₂ , CO, O ₂ , CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄	C; 75PPM N; <50PPM	N ₂ -5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ ,	360PPM	<30PPM	130
NP-03-01	K 3 2.0wt%	N ₂ -5%H ₂ ガス 500°C×2hキープ	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	C; 2200PPM N; 55PPM	N ₂ -5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO	1500PPM	<30PPM	測定限界 以上
NP-05-01	No Additives	N ₂ -5%H ₂ ガス 800°C×1.5hキープ	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CH ₄	C; 40PPM N; 55PPM	N ₂ -5%H ₂ ガス	N ₂ , H ₂ , O ₂ ,	250PPM	<30PPM	

原料粉 C:<30PPM

N:<50PPM

表7(3) 焼成中に発生するガス分析結果 (PuO₂粉)

- 4 -

Lot No.	添加物	予 燃			燃 結		燃結ペレット		
		条 件	予 燃 時 検出ガス	予 燃 ベリット 分析 値	条 件	燃 結 時 検出ガス	分 析 値		
							N	C	Gas
PP-01-01	K 3 3.0wt%	N ₂ -5%H ₂ ガス 800°C×2.5h#-7	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	C; 2600PPM N; 280PPM	N ₂ -5%H ₂ #入	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO	130PPM	<30PPM	310
PP-01-02			N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	C; 4100PPM N; 270PPM		N ₂ ガス	80PPM	<30PPM	>400
PP-01-03		N ₂ -5%H ₂ ガス 500°C×2.5h#-7	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	C; 4300PPM N; 450PPM	N ₂ ガス	N ₂ , O ₂ , CO	130PPM	165PPM	>400
PP-02-01	Zn-ステアレート 3.0wt%	N ₂ -5%H ₂ ガス 800°C×2.5h#-7	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	C; 2300PPM N; 300PPM	N ₂ ガス	N ₂ , O ₂ , CO, H ₂	<50PPM	180PPM	>400
PP-02-02		N ₂ -5%H ₂ ガス 500°C×2.5h#-7	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	C; 3700PPM N; 390PPM	N ₂ ガス	N ₂ , O ₂ , CO	55PPM	85PPM	>400

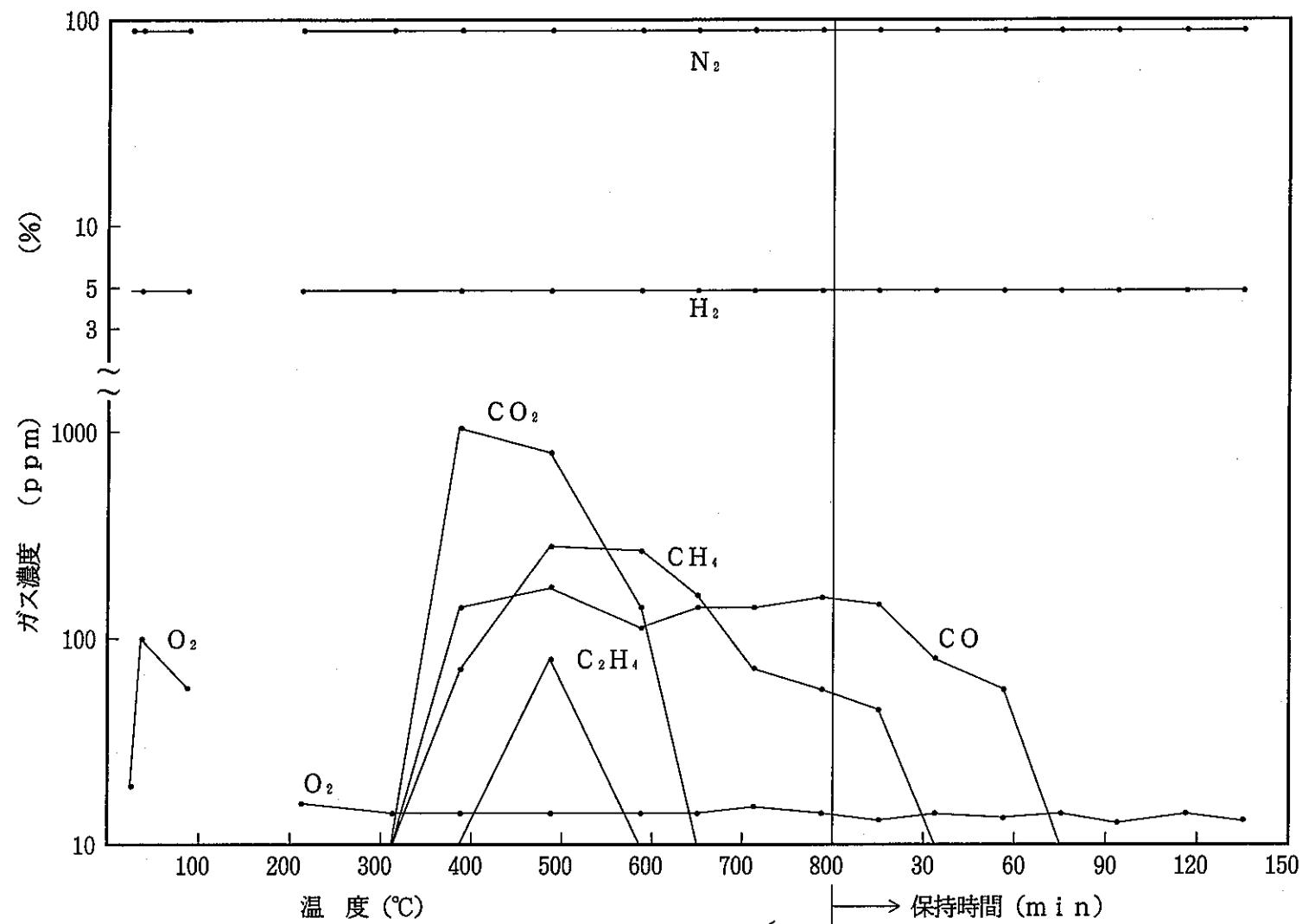
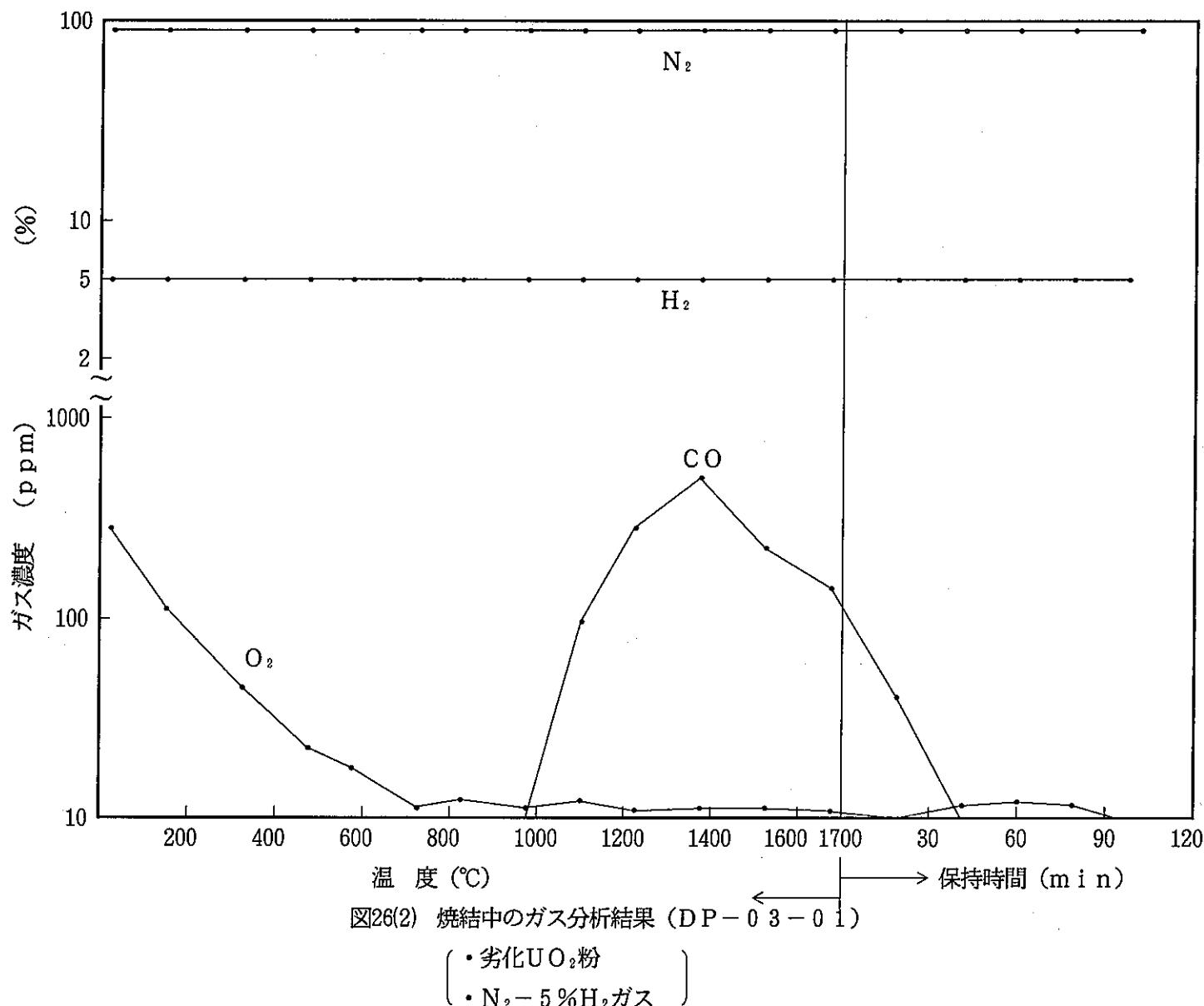


図26(1) 予焼中のガス分析結果 (DP-03-01)

(• 劣化 UO_2 粉
• $\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$ ガス)



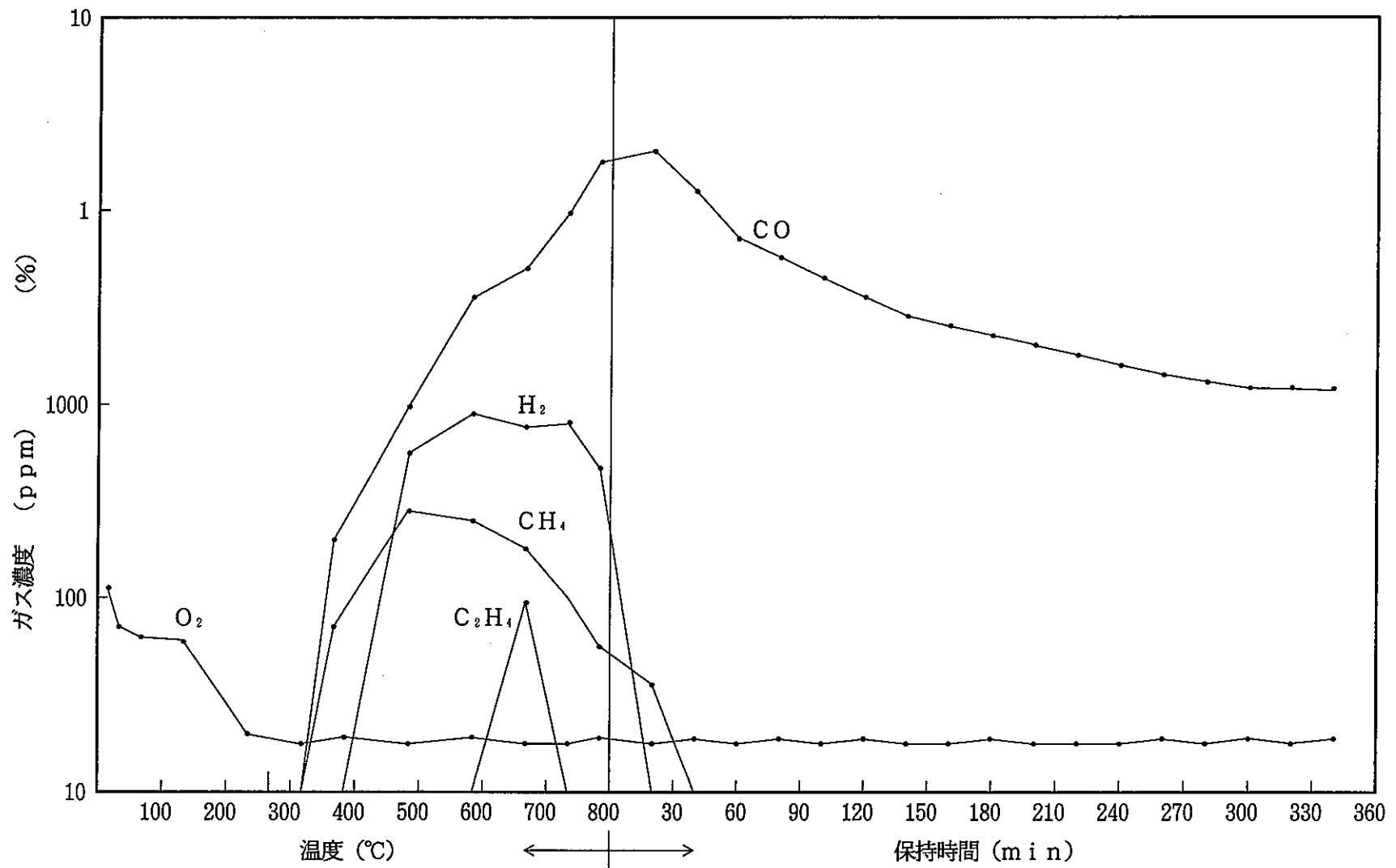


図27(1) 予焼中のガス分析結果 (DP-03-02)

[• 劣化UO₂粉]
 [• CO₂ガス]

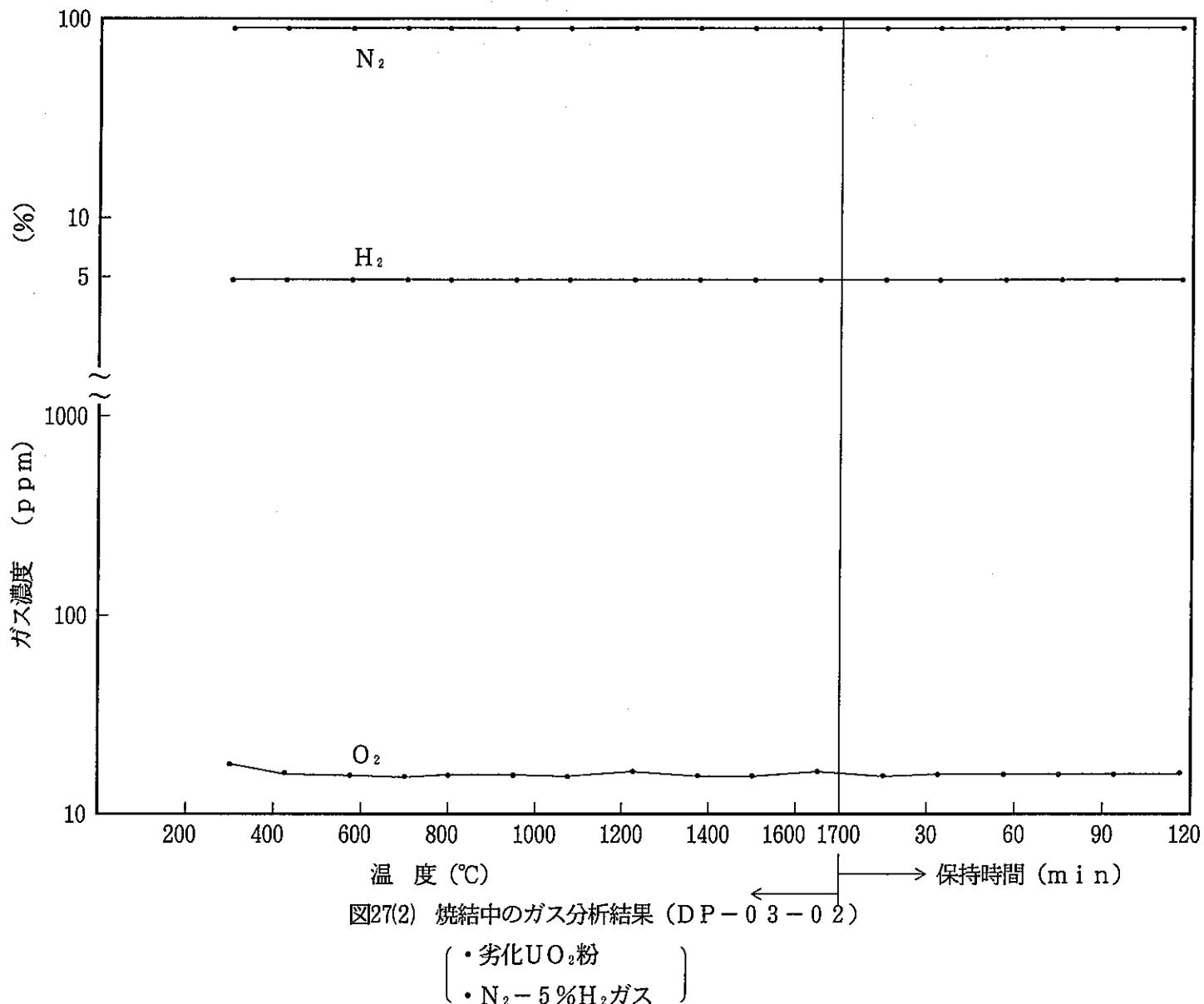


図27(2) 焼結中のガス分析結果 (DP-03-02)

(• 劣化 UO_2 粉
 • $\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$ ガス)

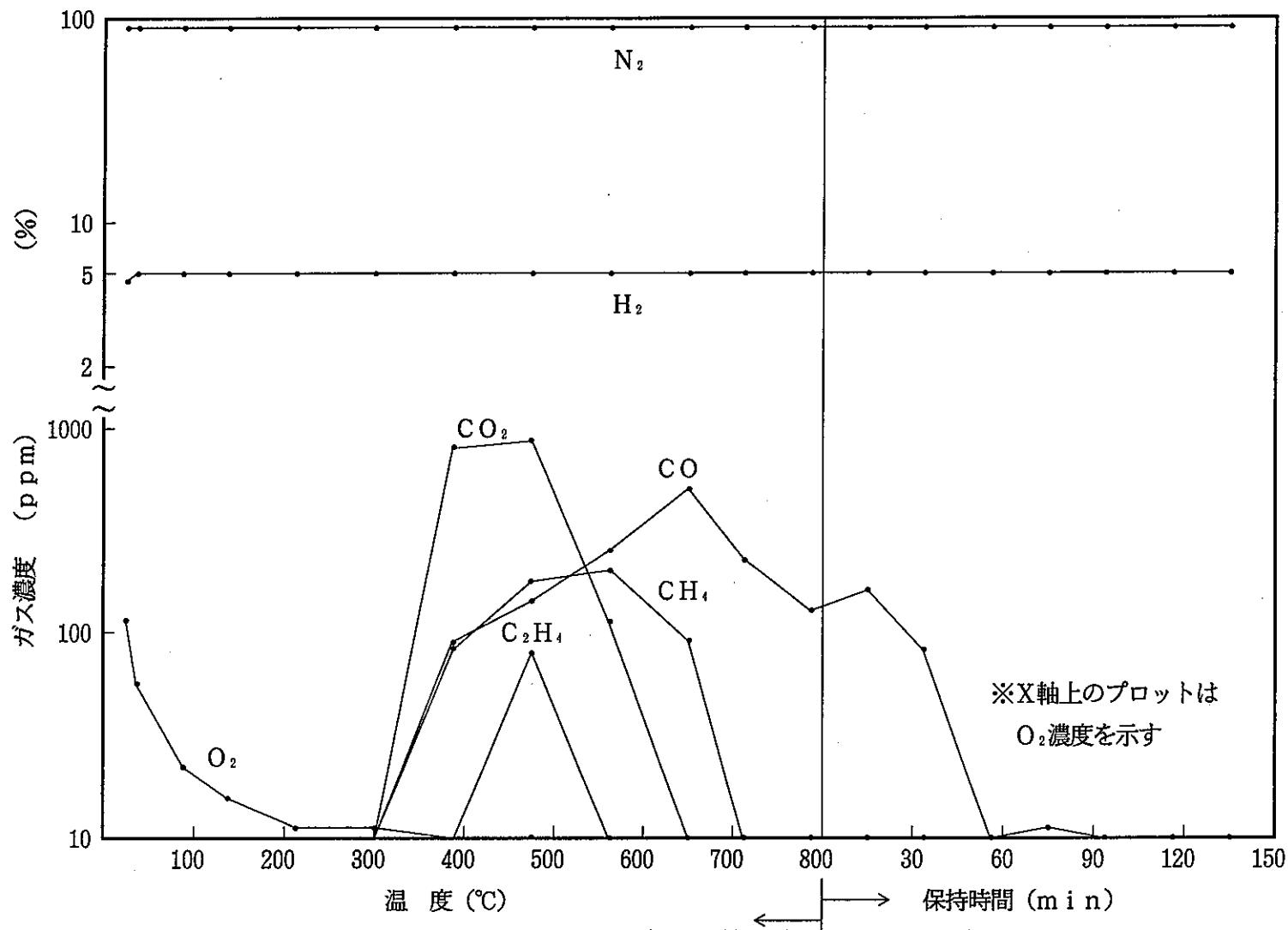


図28(1) 予焼中のガス分析結果 (NP-01-01)

(
 • 天然UO₂粉
 • N₂ - 5%H₂ガス
)

- 50 -

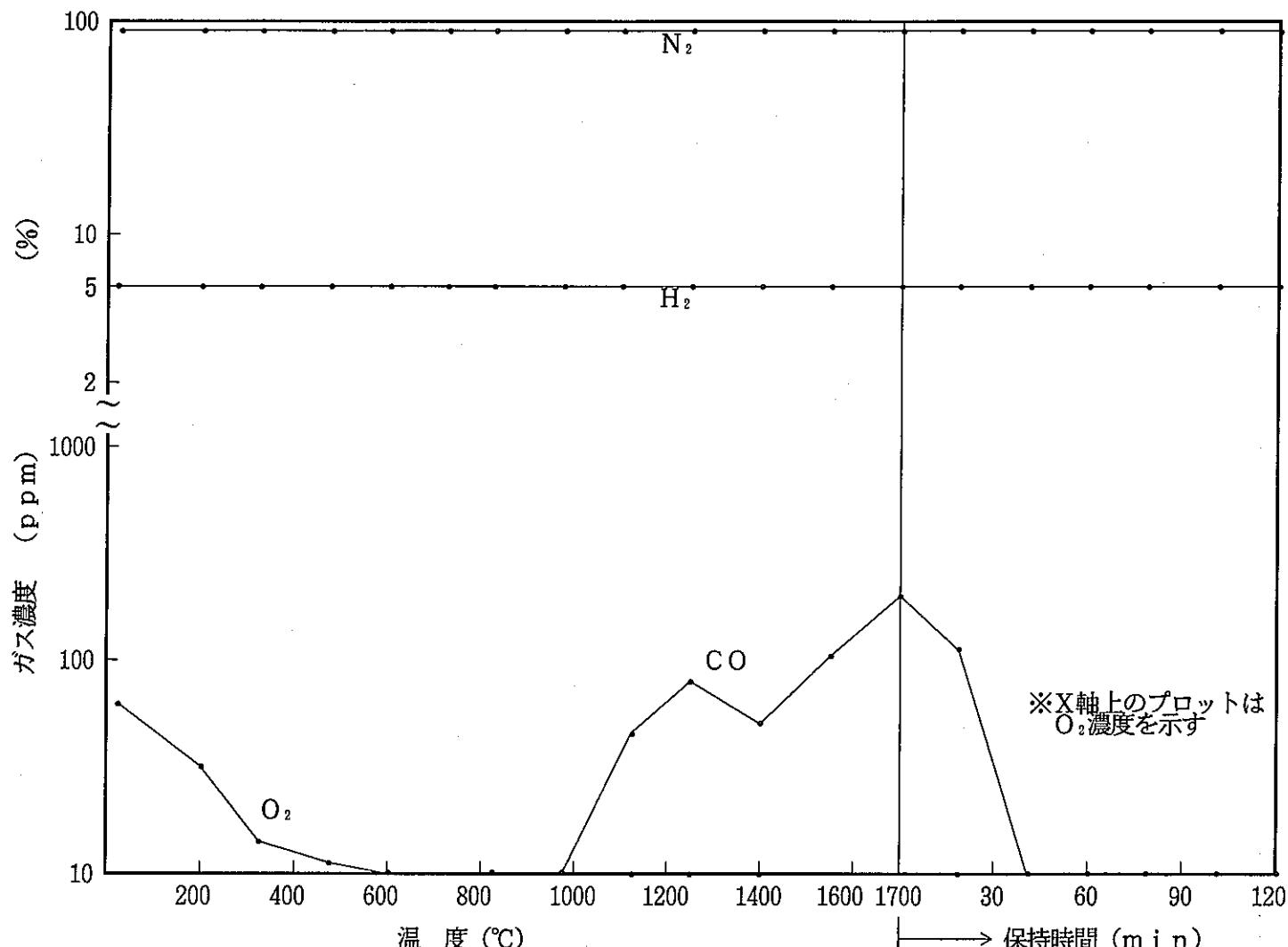
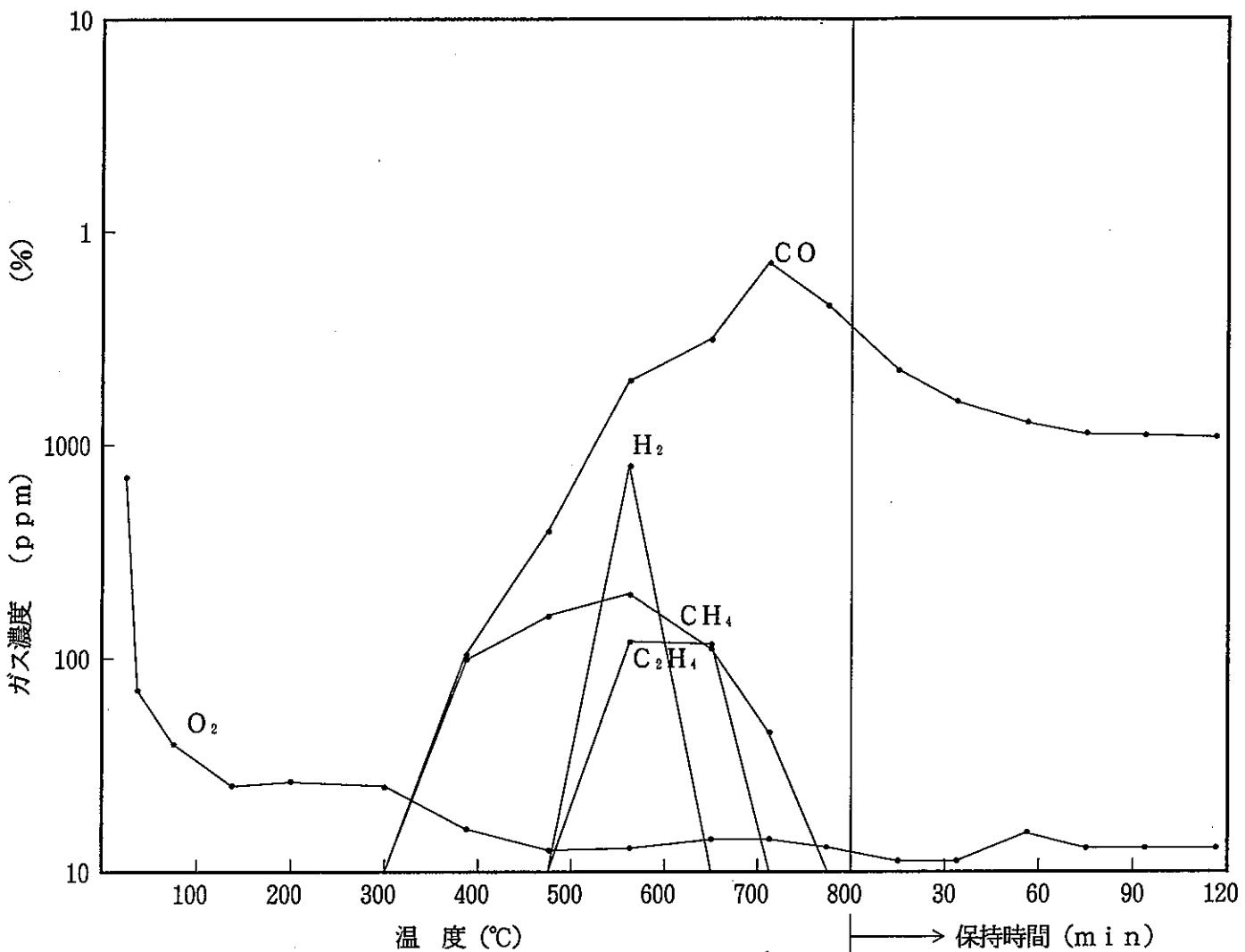


図28(2) 烧結中のガス分析結果 (NP-01-01)

- 天然 UO_2 粉
- $\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$ ガス



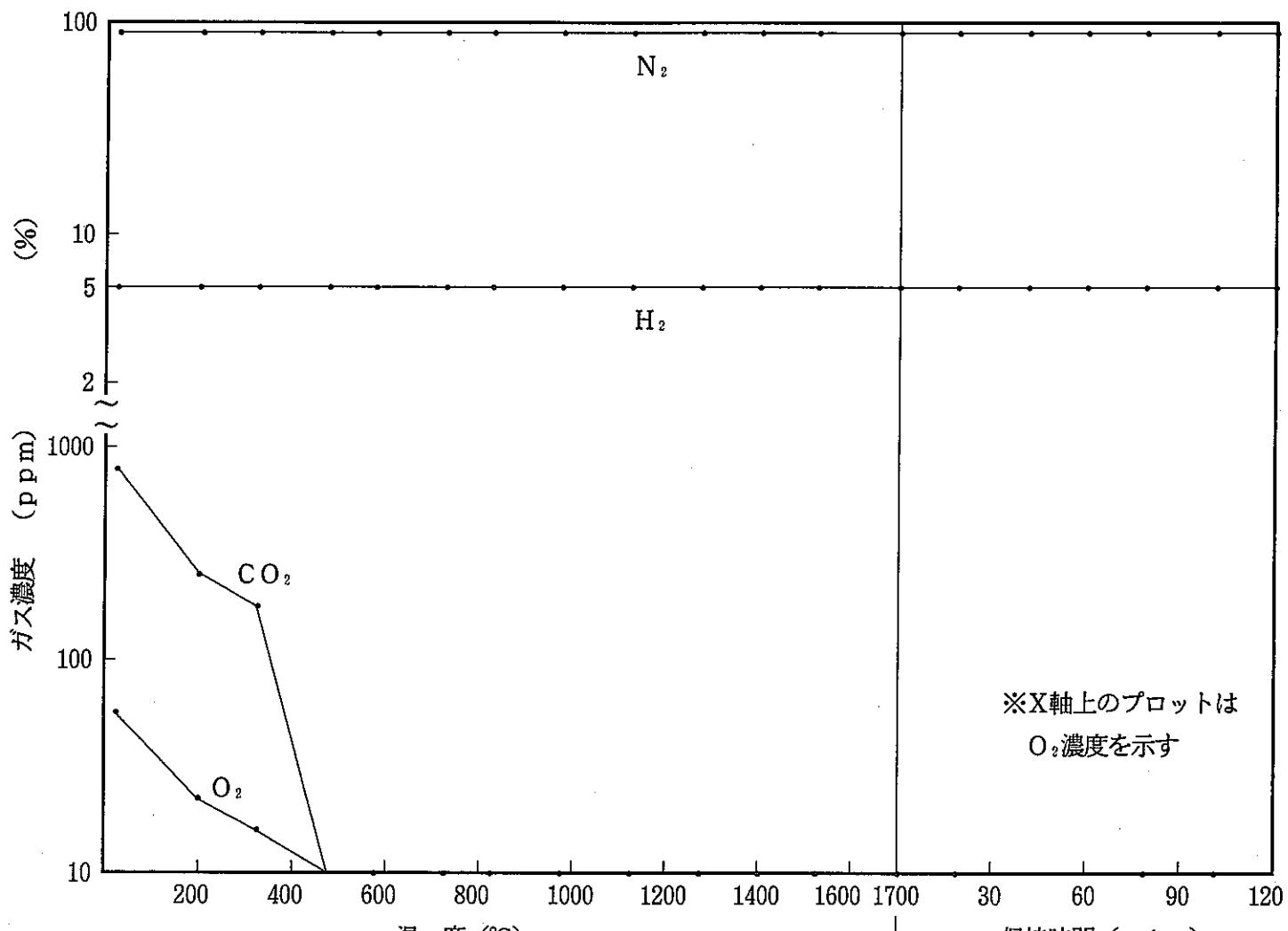


図29(2) 焼結中のガス分析結果 (NP-01-02)

(• 天然 UO_2 粉
 • $\text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$ ガス)

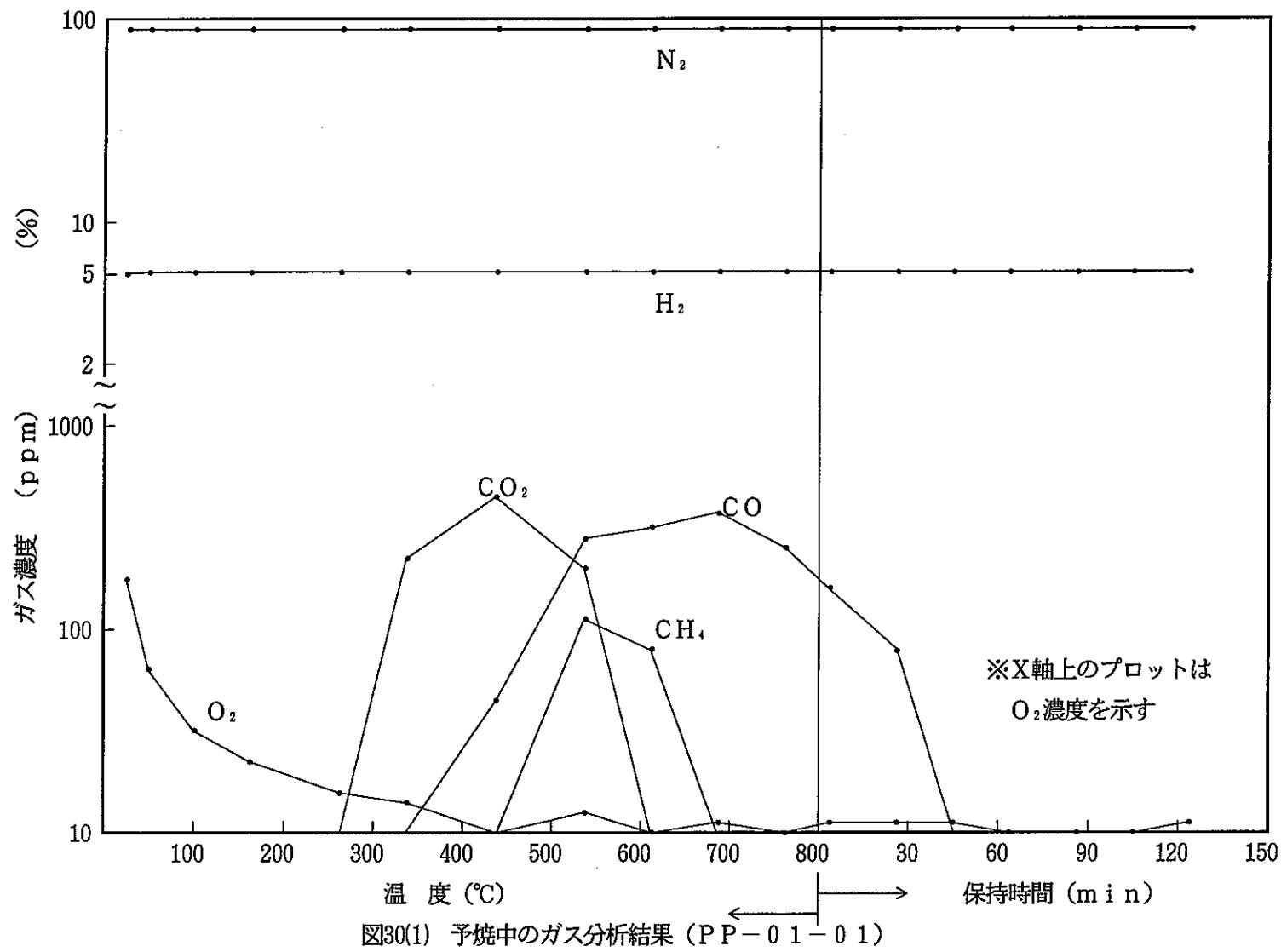
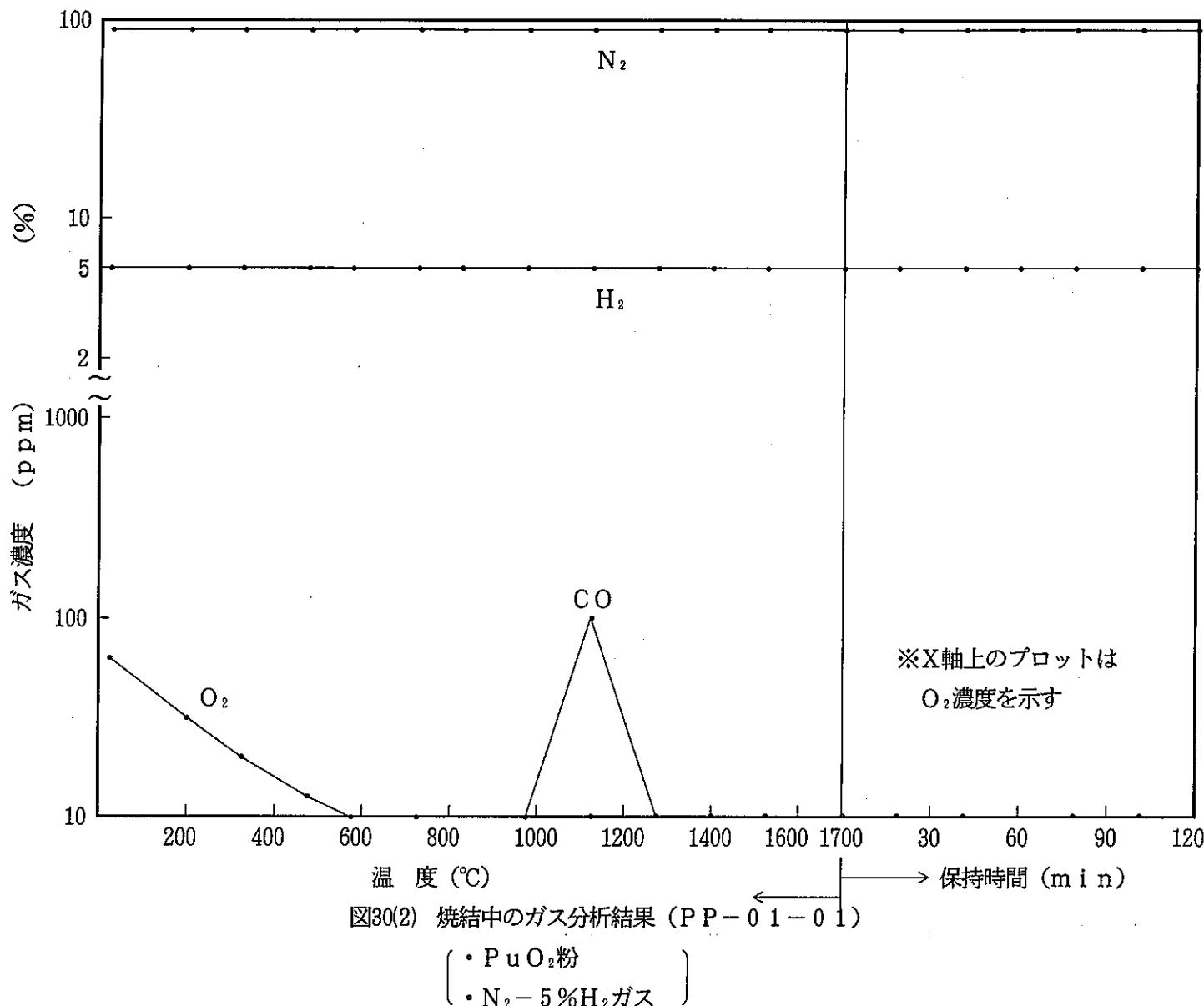


図30(1) 予焼中のガス分析結果 (PP-01-01)

$$\left[\begin{array}{l} \bullet \text{PuO}_2 \text{粉} \\ \bullet \text{N}_2 - 5\% \text{H}_2 \text{ガス} \end{array} \right]$$



- 95 -

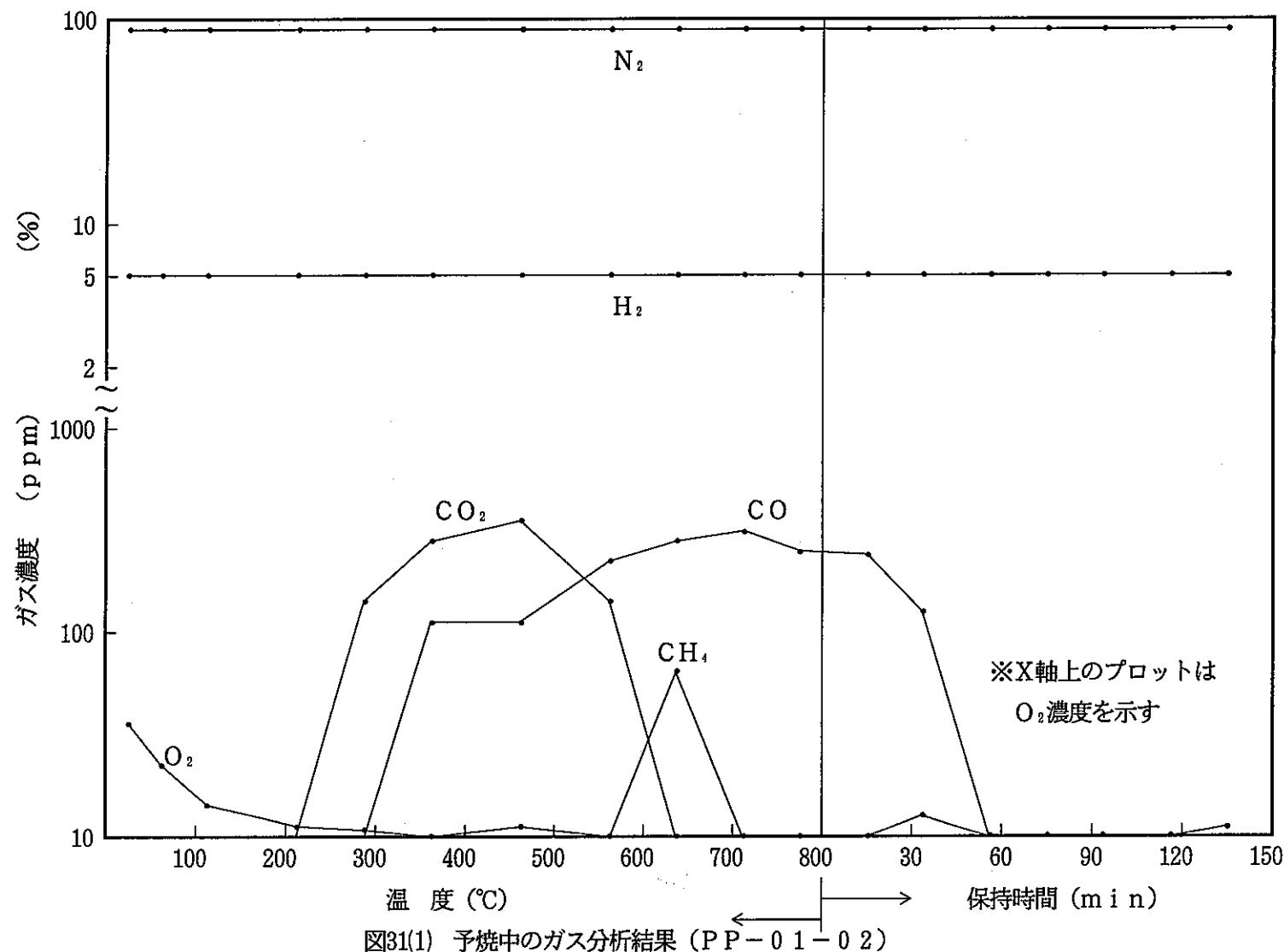
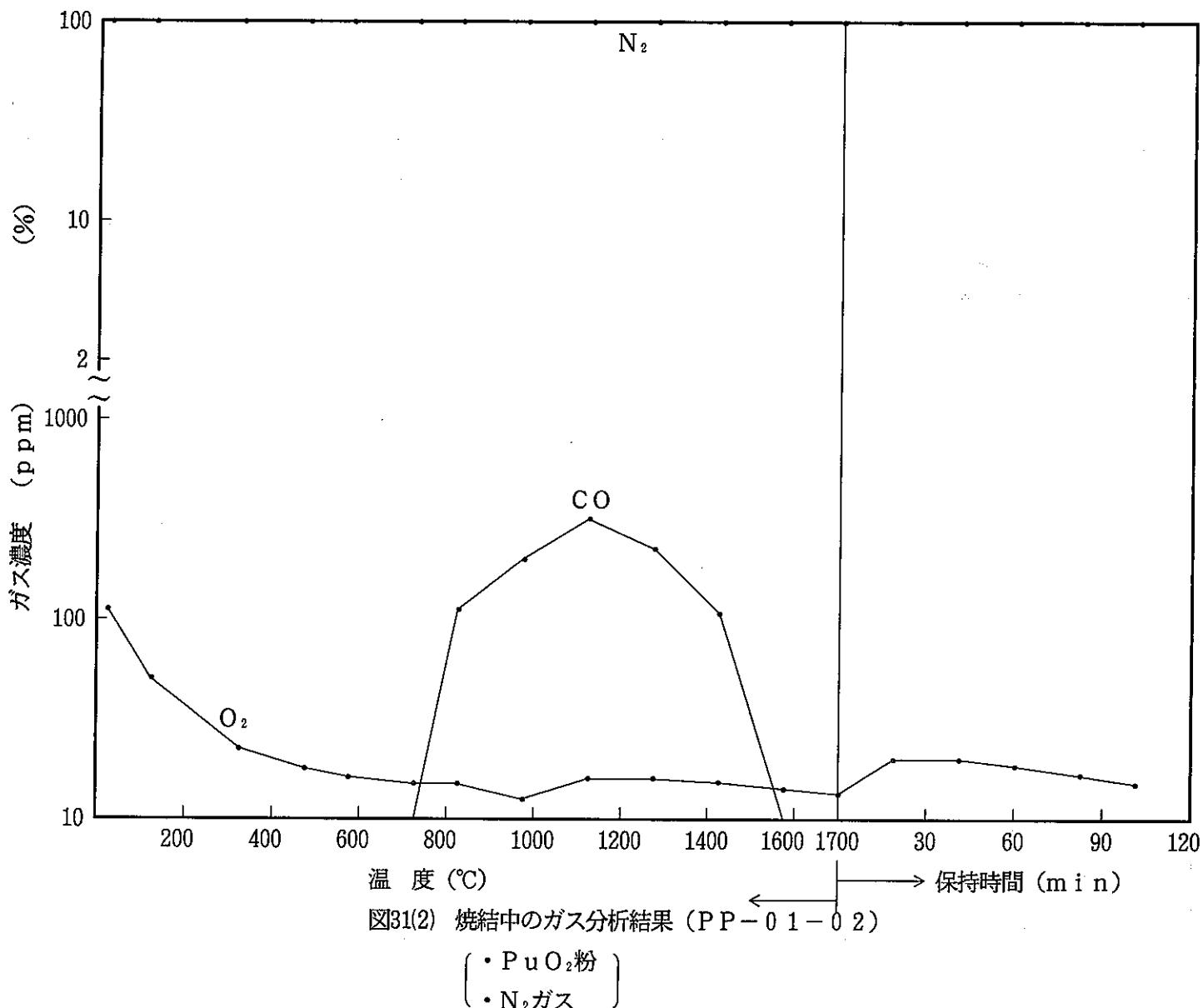


図31(1) 予焼中のガス分析結果 (PP-01-02)

$\left[\begin{array}{l} \cdot \text{PuO}_2\text{粉} \\ \cdot \text{N}_2-5\%\text{H}_2\text{ガス} \end{array} \right]$

- 56 -



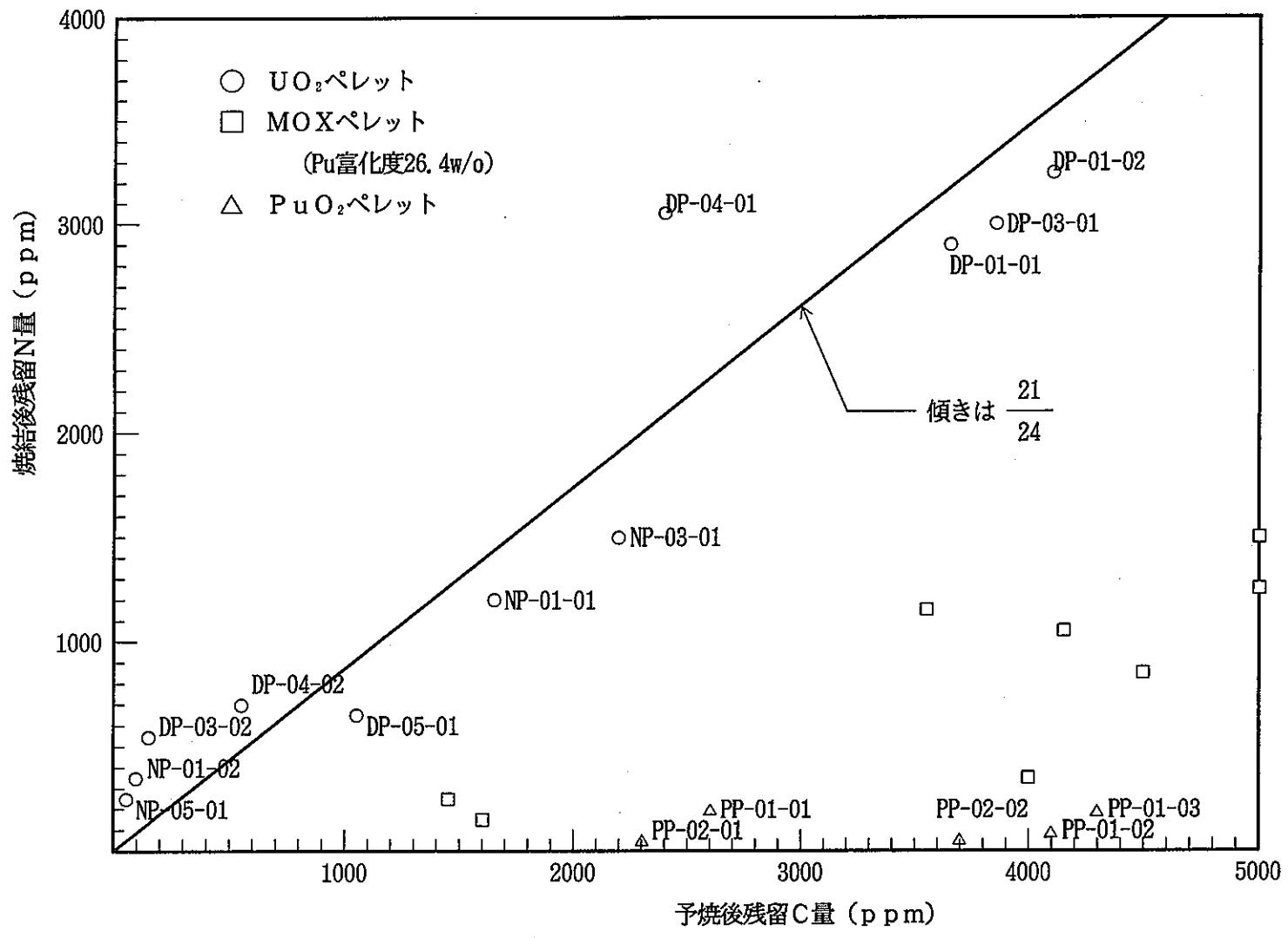


図32 予焼後残留C量と焼結後残留N量の関係

5. 試験で得られた結論の整理

第3、4章の結論を照らし合わせて整理すると以下のような事実が明らかになった。

- (1) N_2 -5% H_2 ガス予焼では予焼後残留Cが多いが、 CO_2 ガス予焼では残留Cが少なくなり脱炭効果がよい。
- (2) 予焼後残留Cが多い UO_2 ペレット、または MOXペレットを N_2 ガスのある雰囲気で焼結すると N_2 が関与して焼結中にN量が増加し焼結後残留N量が増える。その反応の際にCOガス発生が伴うものと思われる。 UO_2 では予焼後残留C量と焼結後残留N量がほぼ比例関係にあり、MOXでは UO_2 よりは少ない。
- (3) 予焼後残留Cが多い PuO_2 ペレットでは、 N_2 ガスのある雰囲気で焼結するとCOガスが発生するのは UO_2 ペレット、MOXペレットと同じであるが焼結後残留Nはない。また、 PuO_2 ではCOガス発生終了時期が UO_2 より早い。
- (4) Pu、U混合転換粉を用いたMOXペレット製造試験では、 CO_2 予焼または炉装荷量大もしくはボールミル粉碎実施の場合は焼結速度が速い。また、Pu、U混合転換粉の方が回収Uよりも焼結速度が速い。
- (5) Pu、U混合転換粉を用いた MOXペレット製造試験では、
 - ① 予焼後残留Cが多く、 N_2 -5% H_2 ガス焼結でCOガスが発生する場合
 - ② ボールミル粉碎を行って焼結活性度を増大させたり、または炉装荷量を大きくしたりすることによって、焼結速度が速い場合
 - ③ ポアフォーマを添加しない場合の3条件がそろうと焼きぶくれが発生しやすくなった。
- (6) 試験で使用した炉では、MOXペレット焼きぶくれ発生のしきい値は 300~650 g MOXにあると考えられる。
- (7) 回収Uを用いた試験では焼きぶくれは(5)の①~③に条件にもかかわらず、焼きぶくれは発生しなかった。

6. 考 察

前章で述べた試験結果についての考察を行った。考察を行うに当たり確認試験も行っているため、その結果も含めて以下に報告する。

6.1 予焼雰囲気の効果について

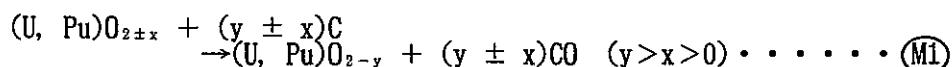
ステアリン酸亜鉛(Zn-ステアレイト) 及びポアフォーマは予焼過程にて熱分解され除去される。ステアリン酸亜鉛とK3(混合はしなかった)をN₂-5%H₂ガス及びCO₂ガス下で熱分解した試験を行なった。結果を図33, 34に示す。ガス放出パターンは図26(1)～図31(1)に示した予焼中に発生するガス分析結果のそれと等しい。また、図34の試験(CO₂ガスによる熱分解)では残渣は残らなかったが、図33の試験(N₂-5%H₂ガスによる熱分解)では固体状のCが残渣として残った。したがって、N₂-5%H₂ガス予焼後も同様に固体状のCが残留すると考えられる。

図35にCO₂+C→2COなる反応によって生成するCOの分圧P_{CO}を示すが、予焼温度である800°CではCOが生成する方向に反応が進むことがわかる。第5章の結果(1)(以降、第5章の結果を引用する場合、第5章は省略する。)で述べたように残留C低減には予焼雰囲気としてCO₂ガスが有効だったのは、上記反応によりCが除去されることによる。

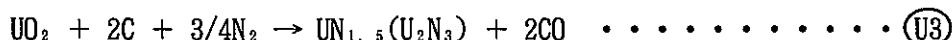
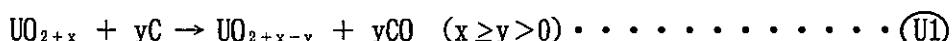
6.2 焼結中のCOガス発生及びN量変化について

予焼後残留Cがあることによって、燃料ペレット焼結中にCOガスが発生する(結果(2)～(4))ということから、焼結中に起こると考えられる反応は以下の通りである。

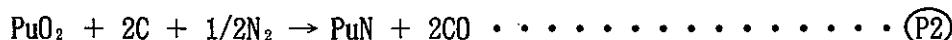
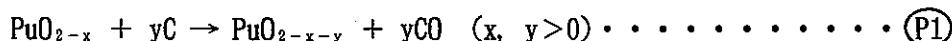
MOXペレット



UO₂ペレット



PuO₂ペレット



なお、U, Pu混合酸化物は非化学量論比の領域は広いが、U酸化物ではO/U > 2, Pu酸化物で

は $O/Pu < 2$ であり、またU窒化物としてはUNと U_2N_3 が存在するが、Pu窒化物では Pu_2N_3 は存在しない。

上記反応式のうち、焼結後にN量増加を引き起こす反応は窒化物生成を伴う(M2), (U2), (U3), (P2)の各反応である。(U2), (U3), (P2)の反応について、free energy ΔG_T を求めた。 ΔG_T は、

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

より求めた。⁽⁴⁾ 結果を図36に示す。なお、図36は100% N_2 ガスで計算したが、 N_2 -5% H_2 混合ガスの ΔG_T との差はわずか0.1kcal/mol程度である。(M2)の反応のtree energyは物性値不明のため計算できないが、おそらく(U2)と(P2)のfree energyの中間程度と考えられる。したがって、図36より焼結温度領域である1700°C以下では(M2), (U2), (P2)の各反応は起こりにくいが、(U3)の反応は容易に起こることがわかる。事実、(U2), (M2)の反応は熱力学的に容易に進む反応ではなく、窒素分圧を高くしてCOガスを放出させる場合のように非平衡条件下で進むと報告されている。⁽⁵⁾ 反応(U3)ではCとNのモル比は4:3、重量比にすると24:21になる。その傾きを図32にプロットすると、 UO_2 ペレットのデータはその直線の近くにばらつくため、結果(2)のうち UO_2 ペレットの焼結中のN量増加は反応(U3)によるものと考えてよいであろう。また、焼結後N量の多かった UO_2 ペレットを $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torr, 1300°Cで真空熱処理してN量変化を調べたところ図37のようになった。真空熱処理によってN量は減少するが、最初の量の2/3のところで一定となった。これは、真空熱処理によって、



なる反応(図36より、1300°Cで十分に起こる。)によって、 U_2N_3 がUNに変化したと考えることによって説明できる。ところで、COガスは反応(U1)によっても発生する。反応(U1)は低温部でも進むため、 $UO_{2.00}$ と完全に還元されるまで反応(U1)によってCOガスが発生(ただし、(U1)によって費やされる量は少ない。)し、それ以後は反応(U3)によるCOガスが発生していると考えられる。

一方、 PuO_2 では焼結中のCOガス発生は1600°C前に終了する(結果(3))ため図36より反応(P2)が起こりにくい温度領域でCOガスが発生しており、(P1)の反応によるCOガス発生と思われる。これは、焼結後N量が増加しないことからも伺える。反応(P2)は $PuO_{2.00}$ と化学量論比をとっているときに進む反応であり、反応(P1)によって還元が進み $PuO_{2.00}$ は存在しなくなるから、反応(P2)が起こらないのは当然である。

MOXについてのN量増加は、 UO_2 と同じようにセスキ窒化物(U, Pu)₂ N_3 が生じた結果ではな

いことは、図32より明らかである。なぜなら、 $(U, Pu)_2N_3$ が生じるならば予焼後残留C量と焼結後残留N量の関係が UO_2 と $(U, Pu)O_2$ でまったく同じになるはずだからである。このことを示唆する研究例として2つある。1つはセスキ窒化物における UとPuの固溶限界はPu富化度15%との報告⁽⁸⁾であり、本試験のPu富化度26.4w/oは固溶限界を超えている。2つめは U-Pu-N系の計算で求めた1000°Cの状態図⁽⁶⁾であり、図38に示す。この状態図ではセスキ窒化物中のPuの固溶はほとんどなく、 $U/U+Pu=0.736(1-0.264)$ のところでは、 U_2N_3 と $(U, Pu)N$ の二相混合物となっている。

また、先に述べたように反応②は起こりにくいから、 $(U, Pu)N$ が生じた結果でもないと思われる。炭素熱還元反応と呼ばれる反応④、②のメカニズムは、中間生成物の検出が難しいためまだ明らかにされていないが、最初の中間生成物は酸窒化物 $MN_{1-x}O_x$ または炭窒化物 $MN_{1-x}C_x$ に直接転換されるか、どちらかだと考えられている。⁽⁵⁾したがって、MOXの焼結中のN量増加の原因は、 $MN_{1-x}O_x$ または $MN_{1-x}C_x$ 、もしくは両方の生成と考えられる。また、MOXペレットの場合のCOガス発生は、 MO_2 に還元されるまでは反応①、それ以後は反応②によるものと思われる。

ここで、N增加の起きた MOXペレット断面のBPMAによるN分布測定を図39に、N增加の起きた UO_2 ペレットの金相写真を図40に示す。図39ではポア周囲にNが増加しているのが観察でき、図40でもポア周囲に明らかに異相が析出しているのが観察できる。これらはポア中に残留Cが析出したために窒化物が生成した結果と思われる。

6.3 焼きぶくれ発生について

結果(5)で述べた焼きぶくれ発生について考察する。炉装荷量の効果についての考察は別の節に譲るが、焼きぶくれ発生のメカニズムは、前節で述べたCOガスの発生する化学反応によって考察でき、焼結中に発生したCOガスがクローズドポアにトラップされた時に生ずる圧力によって焼きぶくれが生ずるものと考えることができる。焼きぶくれの発生した焼結ペレットの断面金相写真を図41に示すが微小なクローズドポアが多数観察される。

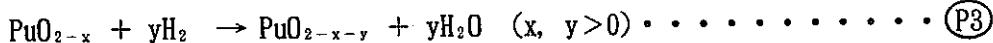
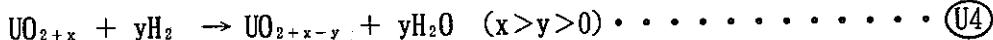
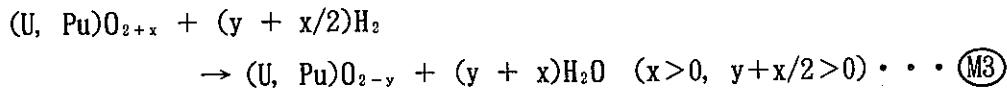
ところが、ポアフォーマを添加することによって残留Cが約5000ppmと大量に残った(図13、15参照)場合でも焼きぶくれは発生しなかった。そのペレットの断面金相写真を示した図42より、ポアフォーマ添加によって粒径200 μm 程度のボイドが生じるのがわかる。焼結中に発生したCOガスは、ペレット内の微小なクラックまたは粒子合体前に存在する隙間を移動するが、移動経路に形成したボイドに吸収するために、焼きぶくれを生じしめるほどの大きな圧力が発生しなかったのではないかと思われる。

一方、 UO_2 についてはMOXと同様に焼結中にCOガスが発生し、しかも UO_2 ではCOガスが発生する時間は長い(結果(3))にもかかわらず、どのような条件でも焼きぶくれは生じなかった

(結果(7))。この傾向は UO_2 または PuO_2 の固有の特性によるものなのか、それとも Pu , U 混合転換粉の持つ特性によるものなのか評価するために、仏国COGEMAによって回収された PuO_2 粉（昭和59年に受け入れた PuO_2 粉）を用いた MOXペレット製造試験（ Pu 富化度は第3章の実験と同じ26.4w/o、またポアフォーマは無添加、炉装荷量約700gMOX）での焼結密度結果を図43に示す。 $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ 予焼後の残留Cは他の試験（図11, 13, 15, 17, 19）と同様に約1000ppmと多量であったにもかかわらず、また炉装荷量約700gMOXと600gMOXより大きいにもかかわらず、図43では Pu , U 混合転換を用いたときの試験（図3, 8）のように、予焼雰囲気（つまり予焼後残留C）の影響を強く受けることはなく、 $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ ガスによる予焼、焼結であっても焼きぶくれは生じていない。ただし、 $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ ガス使用の方が標準偏差が大きく、焼結挙動にわずかに影響を与えたことを示唆している。したがって、結果(5), (6)で述べた焼きぶくれ発生現象は PuO_2 粉使用による現象ではなく、 Pu , U 混合転換粉独自の特徴による結果であると言える。その特徴とはおそらく粉末特性と思われる。すなわち、 Pu , U 混合転換粉はポーラスである等の原因により焼結活性度が高くなり、そのためCOガスがマイクロポアにトラップされやすくなったものと考えられる。また、結果(7)より試験で用いた UO_2 粉の焼結活性度が低く、焼きぶくれ発生まで至らなかったものと考えることができる。

6.4 炉装荷量の効果について

焼料ペレットの焼結中にCOガスが発生する反応の他に、



なる水分が発生する還元反応も起きている。ただし、図2で示したガスフロマトグラフは水分を分析できないため、水分発生は確認できなかった。これらの反応は、焼結中に酸化物から発生する水分によって焼結ガスを加湿させ、その酸素ポテンシャルを増加させるということを意味する。炉装荷量が大きくなるとその分発生する水分も多くなり、炉装荷量小の時より焼結ガス酸素ポテンシャル増加を引き起こす。

核物質の焼結は、分子またはイオンの拡散によって生じる。そのうち、収縮を律速しているのは金属イオンの拡散であり、金属イオン拡散係数は酸素ポテンシャルの影響を強く受ける。 UO_{2+x} 中のUイオンの自己拡散係数の測定例⁽⁷⁾を図44に、 $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_2 \pm x$ 中のPuイオンの自己拡散係数の測定例⁽⁸⁾を図45に、 $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_2 \pm x$ 中のUイオンとPuイオンの相互拡散係数の測定例⁽⁹⁾を図46に示す。

図44より、 UO_{2+x} 中のUイオンの拡散係数は $0/\text{U}=2.00$ で最小となり、 $0/\text{U}=2.00$ と $0/\text{U}=2.$

01で3桁も異なることから、O/Uが焼結に影響することが考えられたため、O/UをパラメータとしたUO_{2+x}の焼結試験を行った。試験は、原料UO_{2+x}粉のO/Uを変化させるために、未処理粉(O/U=2.24)、N₂-5%H₂ガスによる還元粉(O/U=2.05)、空気による焙焼粉(O/U=2.78)の3種類用意し、それを予焼中のO/U変化を最少にするためにHeガス下で予焼を行い、さらにN₂-5%H₂ガスで焼結した。各処理のO/U変化を図47に、そして密度変化を図48に示す。なお、図48では、未処理粉の予焼後ペレット、焙焼粉のグリーンペレットと予焼後ペレットはクラックが多数発生し(特に焙焼粉のペレット)もろかったために密度測定誤差が大きくかっこを付している。しかし、未処理粉と焙焼粉の予焼による密度上昇は明らかであり、図47との比較により出発O/Uが2.24、2.78と大きい場合は800°C予焼の場合でも収縮が生じ、O/Uが大きいとUイオンの自己拡散係数も大きくなる効果が現れたものと思われる。

図45、46ではどちらも極小値を持ち、そのときの酸素ポテンシャルに対応するO/Mは1.98である。図45のPuイオンの自己拡散係数は1500°C、1600°Cの測定値であり、どちらの温度でもO/M=1.98で極小となる。図46のUイオンとPuイオンの相互拡散係数は、1600°Cのみの値であるが、1950°Cという高温ではO/Mが1.967と1.975の間に極小値を持つとの報告⁽¹⁰⁾もある。したがってMOXペレットの焼結速度は、O/Mが2.00より若干低めの値で最小となることが予想できる。予焼後のMOXペレットのO/Mは2.05~2.10であり、図22、23に示したように焼結終了時にはO/Mは、1.98以下にまで低下するものの、(M3)なる還元速度は遅いため収縮が起きている1000~1500°C(図4、6参照)でのO/Mは1.98以上と考えることができる。ここで炉装荷量が大きい場合と小さい場合を比較すると、前者の方が反応(M3)によって発生する水分量が多いためO/Mも大きくなり、したがって拡散係数も大きくなることから焼結速度が速くなっていることが考えられる。これは、表5に示した焼結ペレットの結晶粒径の大きさが裏付けている。なぜなら、炉装荷量が大きい方が焼結粒径が大きくなっており焼結が速く進行したことを示唆しているからである。したがって、炉装荷量が大きい方がクローズドボアも早く生成し、そこにCOガスがトラップされて焼きぶくれが生じたものと考えられる。

しかし、図4に示した収縮特性曲線では、N₂-5%H₂ガスで予焼したペレットは1個のみの試験でも焼きぶくれた。これについては、例えば炉装荷量の評価で用いた焼結炉と収縮特性試験炉の構造の違い及び収縮特性試験炉ではガス中の不純物酸素を除去する脱酸素剤を使用していること等によってO/M変化挙動が異なったことが原因として挙げられようが、まったく未知の領域の要因が焼結速度に影響を及ぼしていることも十分考えられ、今後解明すべき課題の一つである。

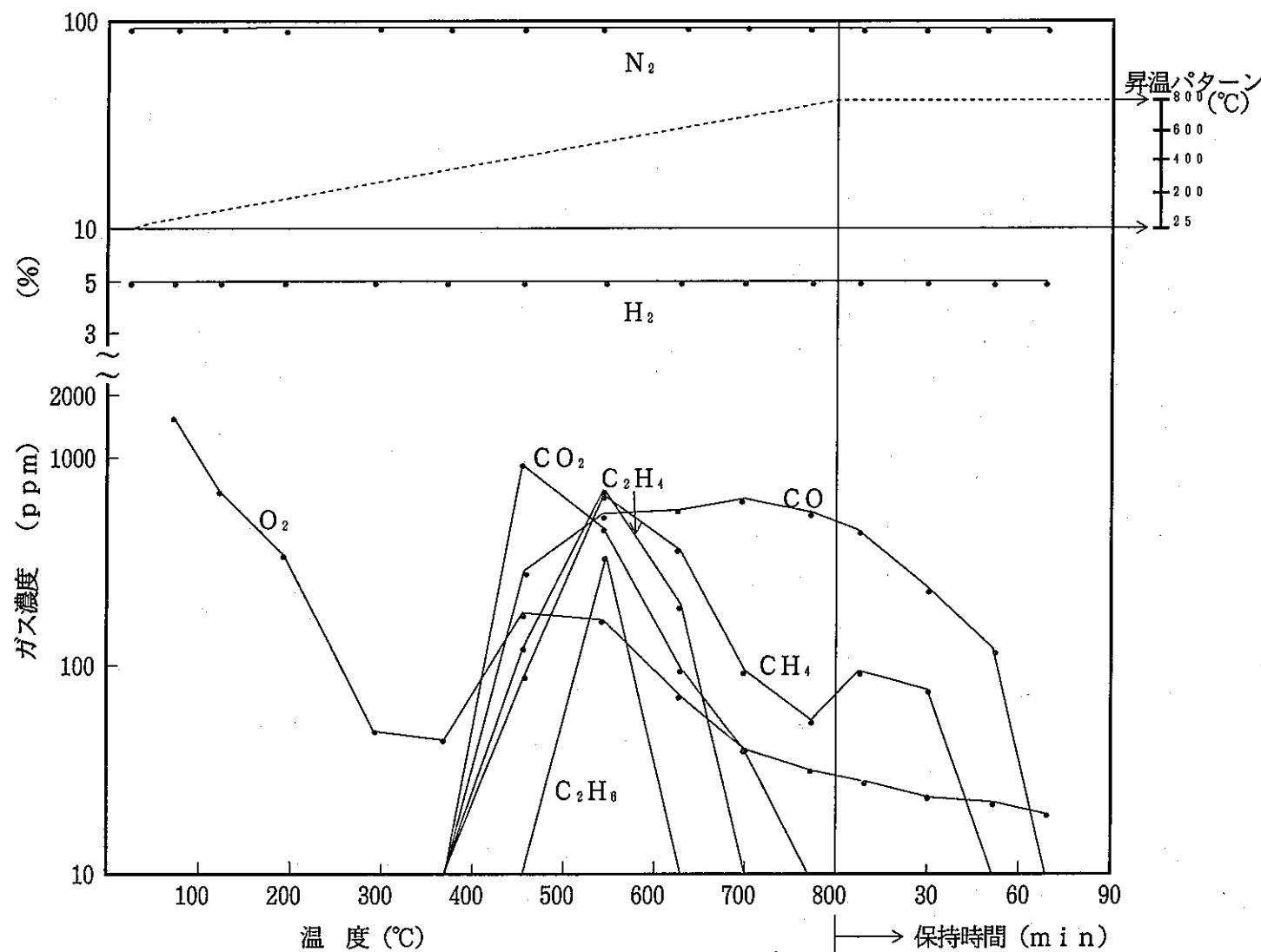
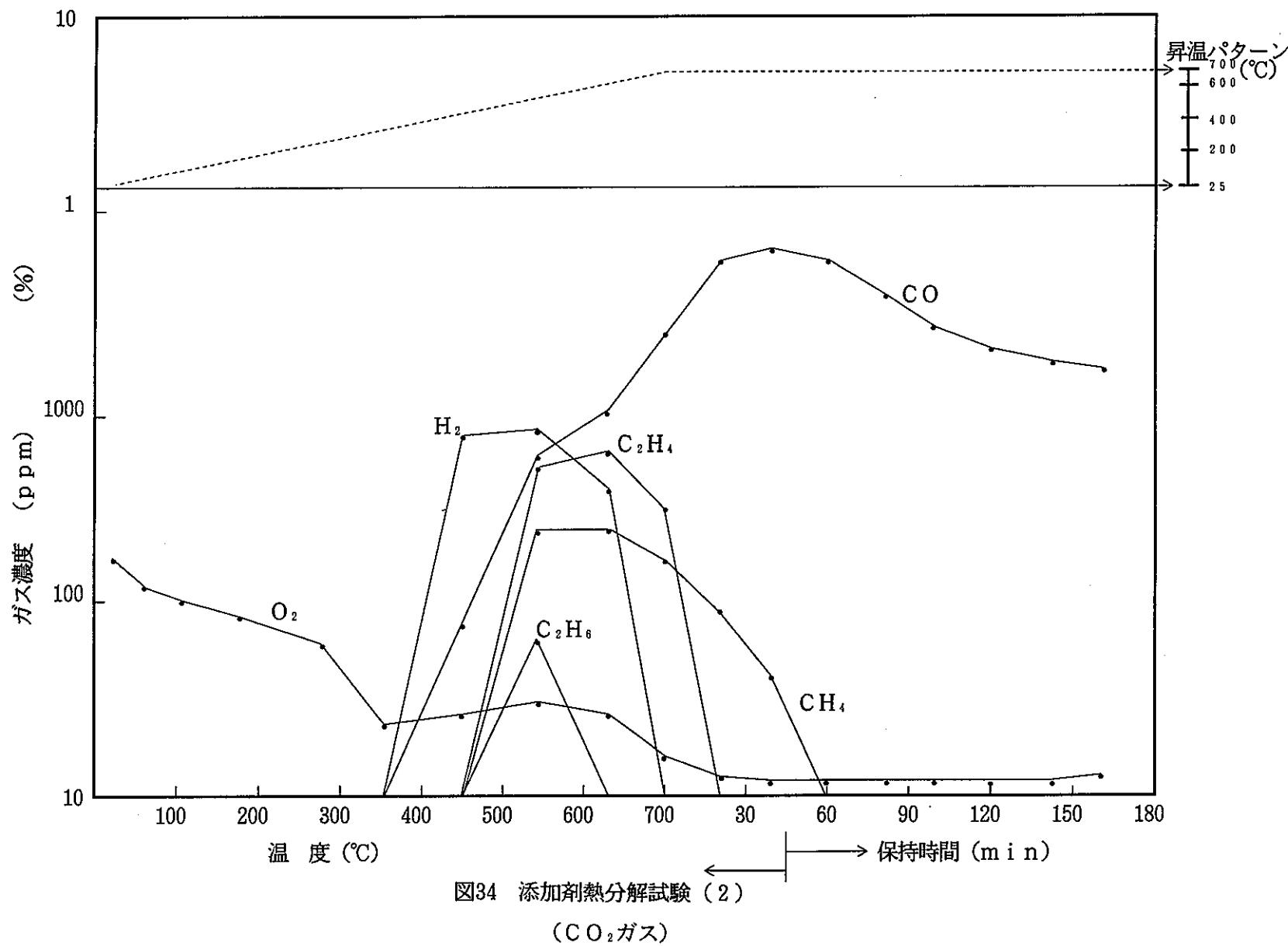
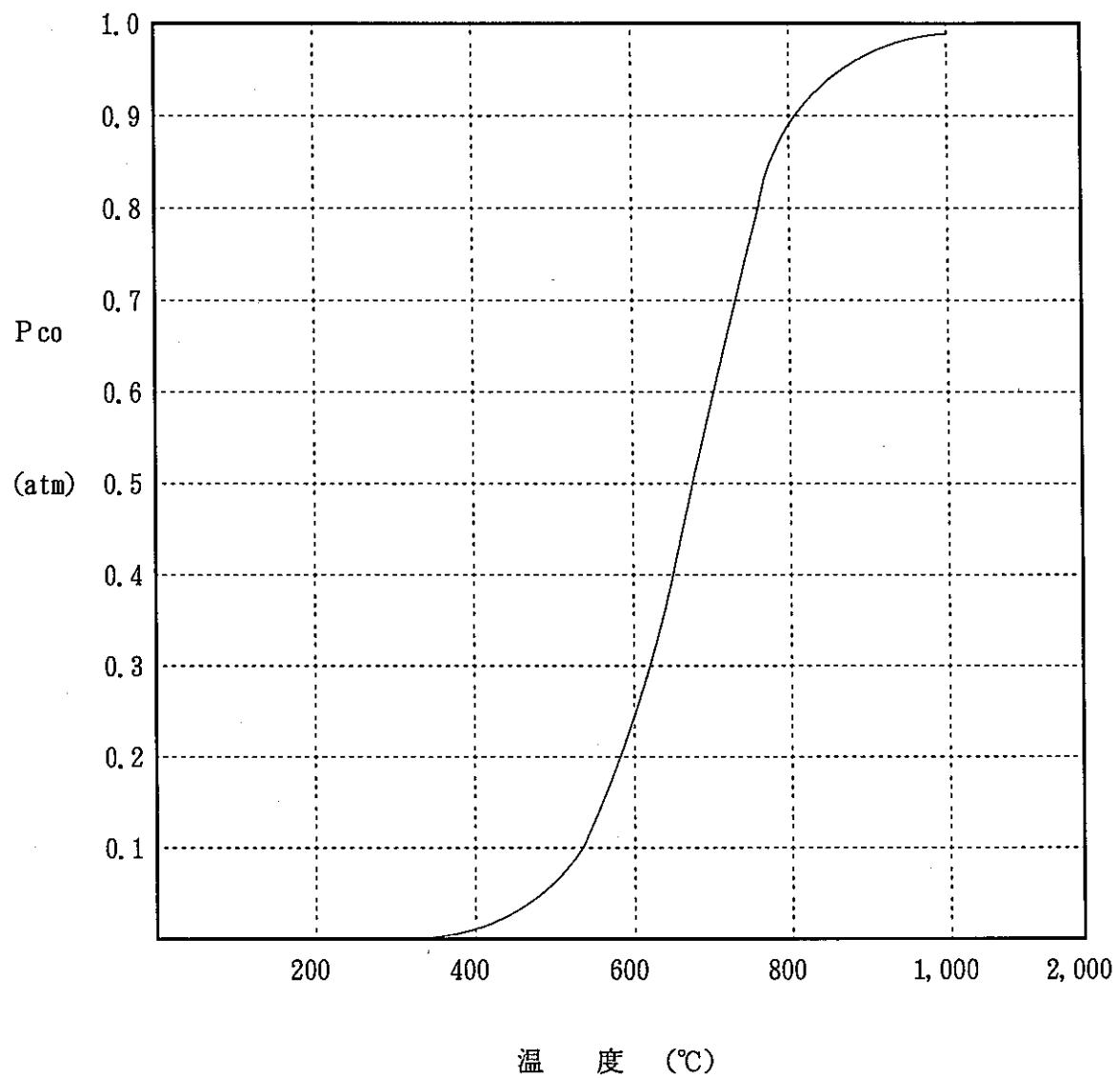


図33 添加剤熱分解試験 (1)

(N₂ - 5% H₂ガス)





{ 各温度において($CO_2 + C \rightarrow 2CO$)の反応によって
 CO_2 から分解生成するCOの混合ガス1atm中の分圧 }

図35 $(CO_2 + C \rightarrow 2CO)$ 反応の平衡圧

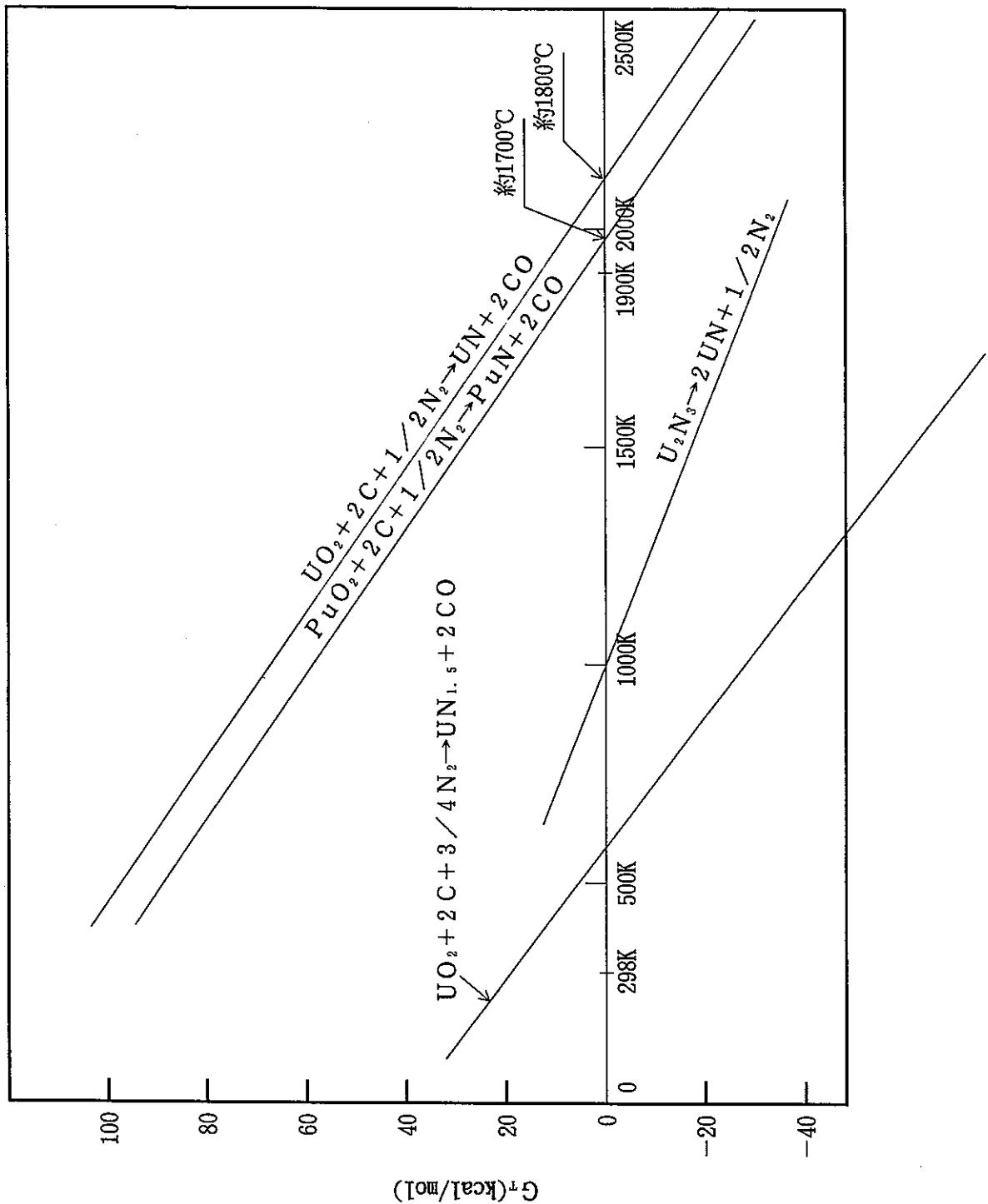


図36 窒化物生成反応のfree energy

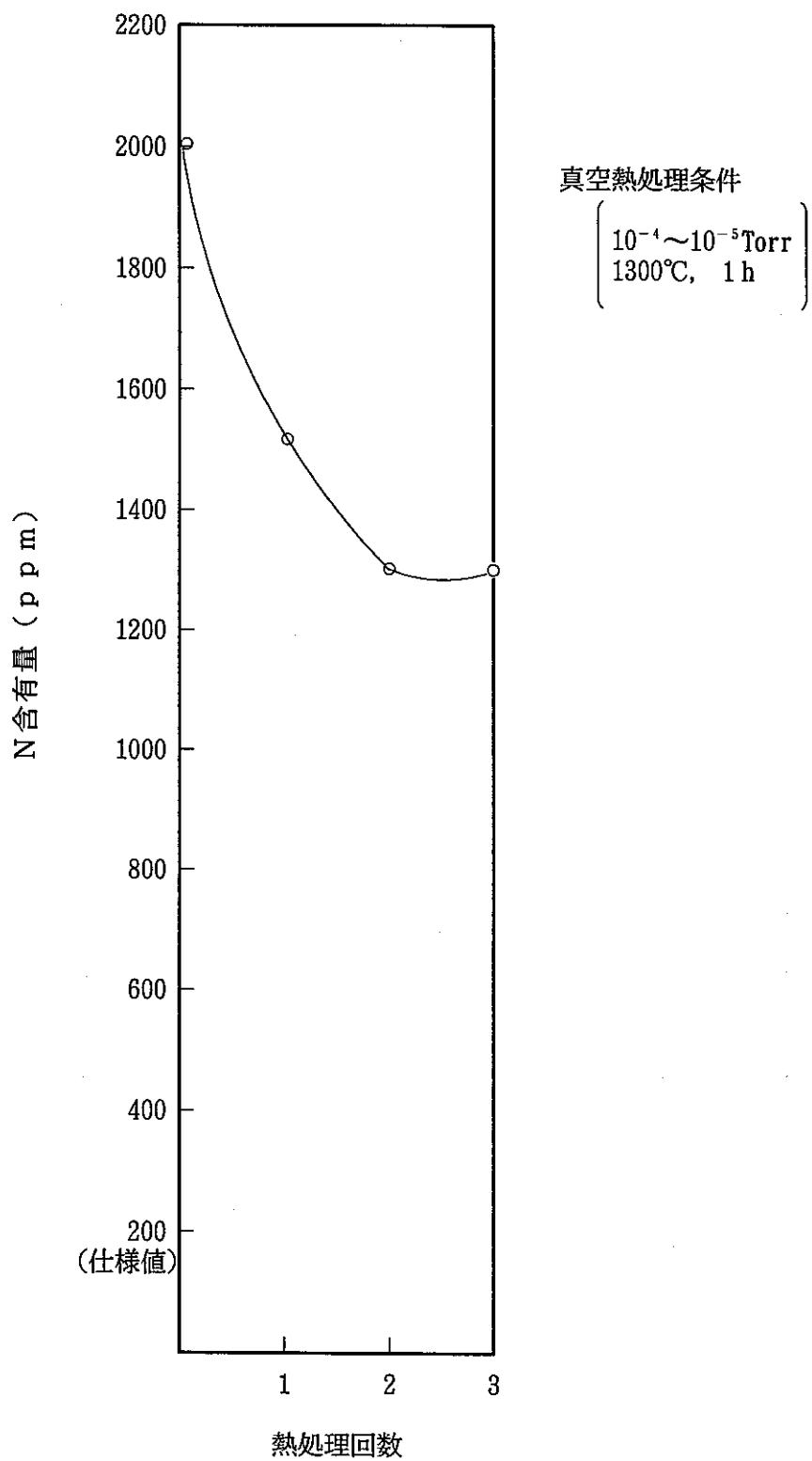


図37 UO_2 ペレット中のN量の真空熱処理による変化

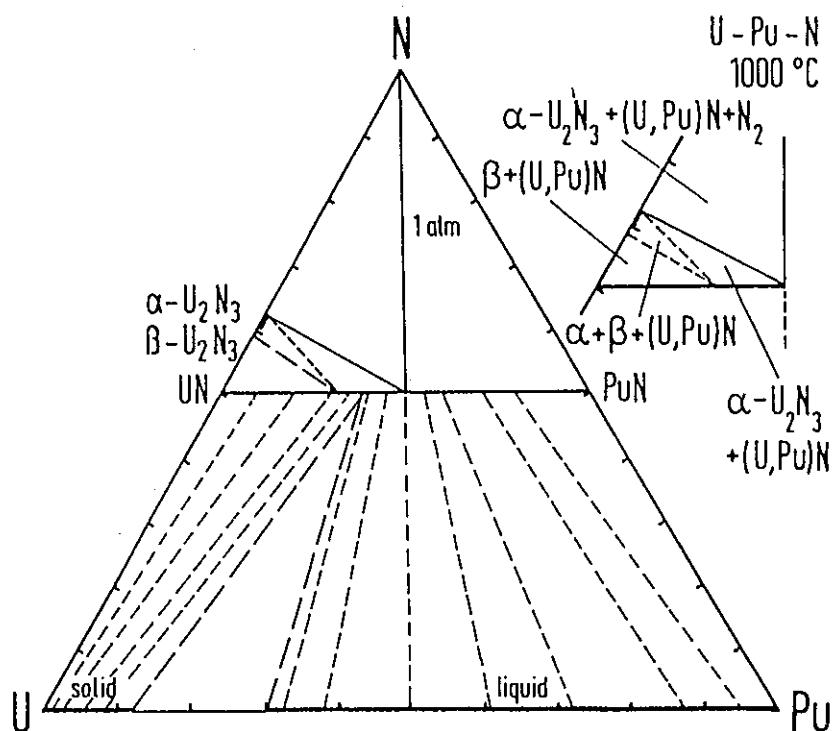


図38 計算による1000°CのU-Pu-N系状態図⁽⁶⁾

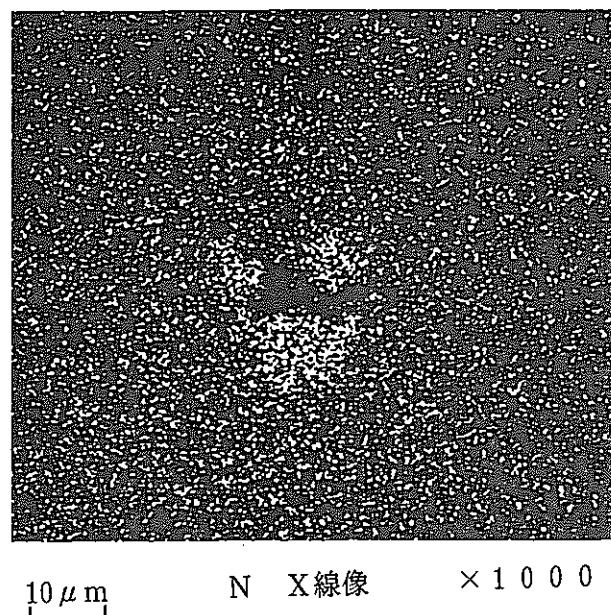


図39 N増加の起きたMOXペレット断面のE PMAによるN分布測定

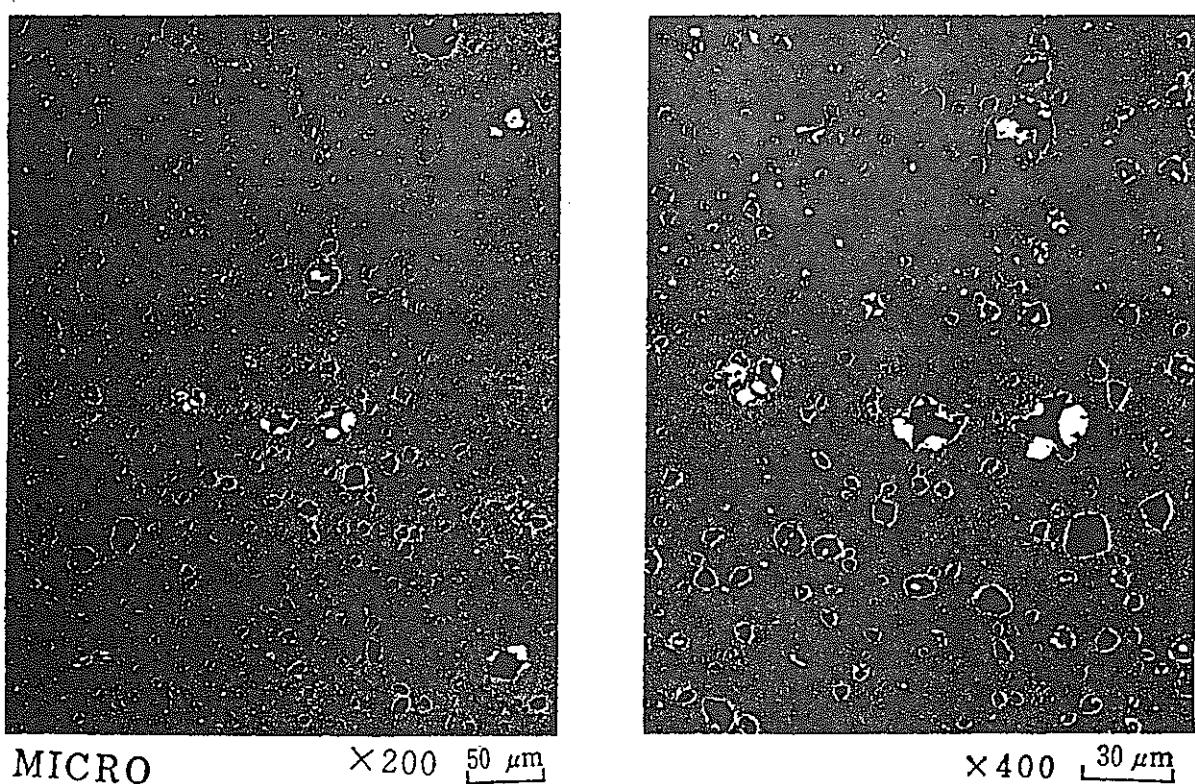
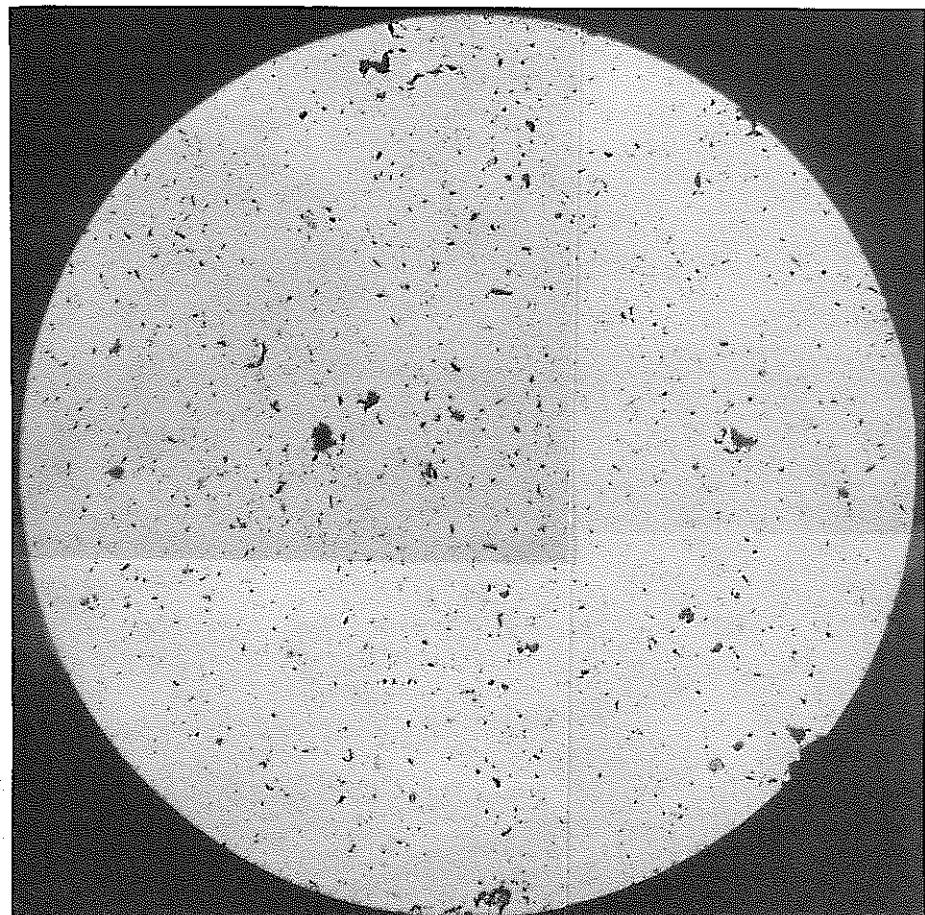
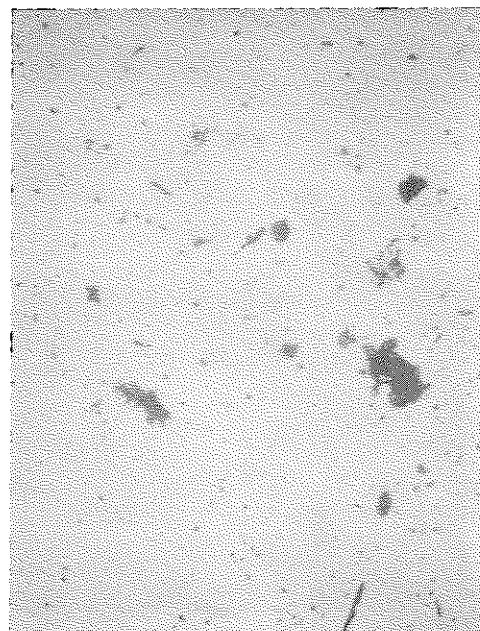


図40 N増加の起きたUO₂ペレットの金相写真

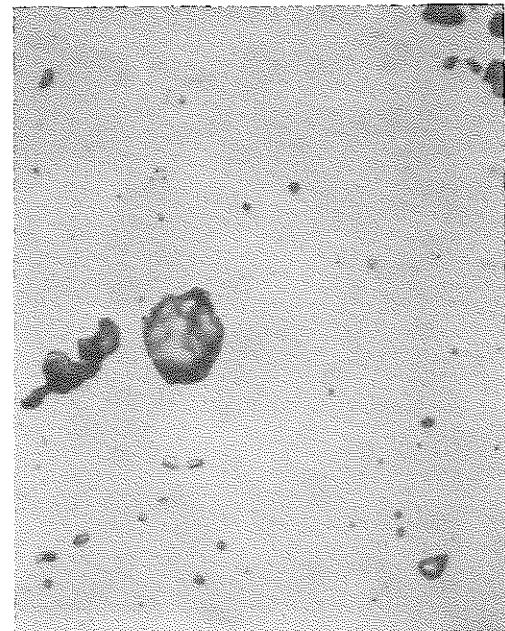
PNC PN8410 93-280



500μ



100μ



25μ

図41 ポアフォーマ無添加焼結ペレットの断面金相写真

PNC PN8410 93-280

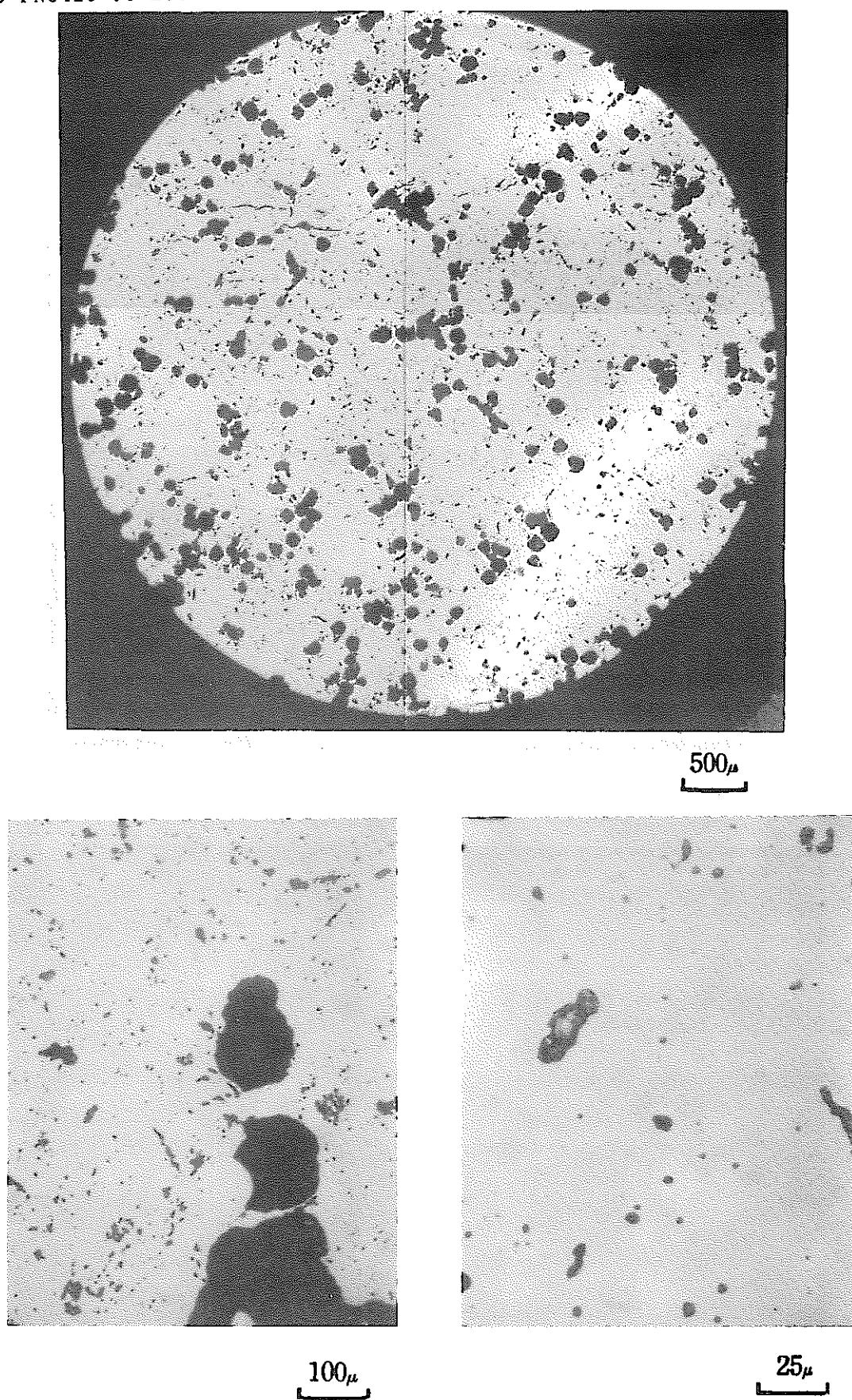


図42 ポアフォーマ添加焼結ペレットの断面金相写真

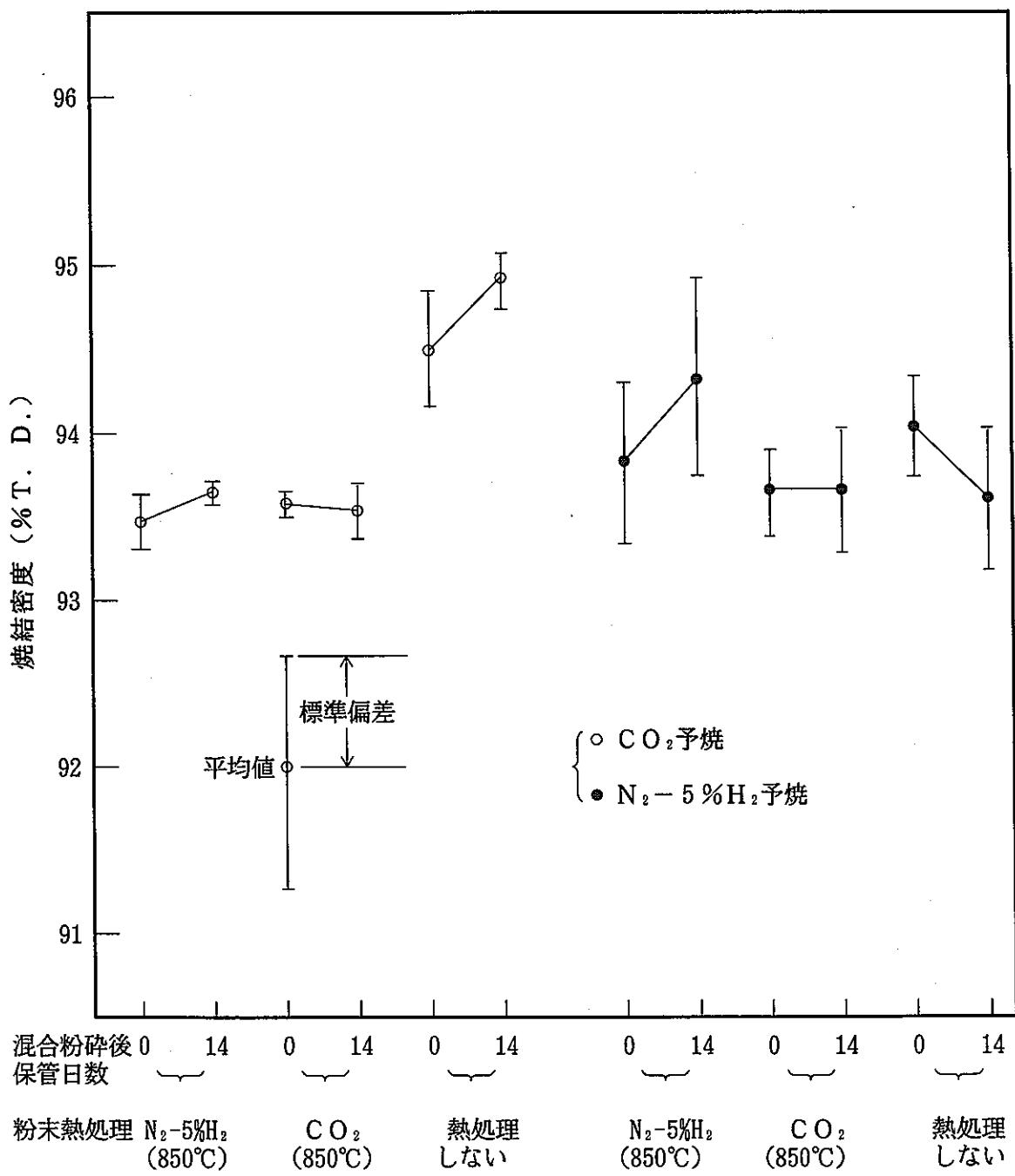


図43 COGEMA製PuO₂粉を用いたMOXペレットの焼結密度

(Pu/Pu+U=26.4w/o, ポアフォーマ無添加, 炉装荷量約700g MOX)

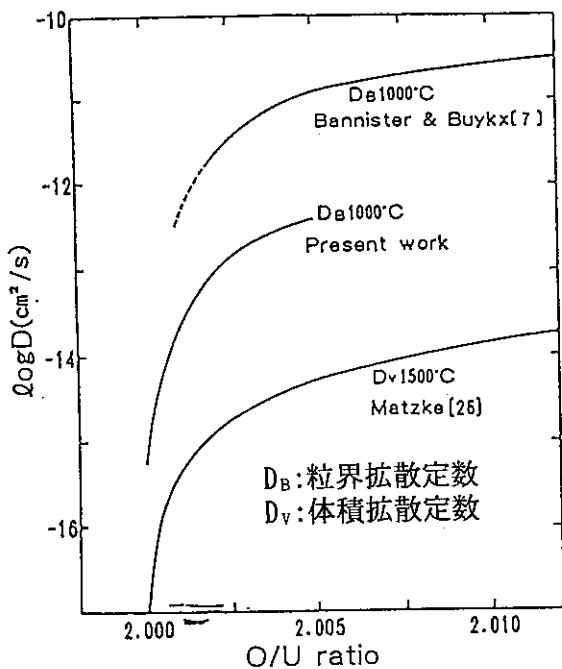


図44 UO_{2+x} 中の U イオンの自己拡散係数の測定例⁽⁷⁾

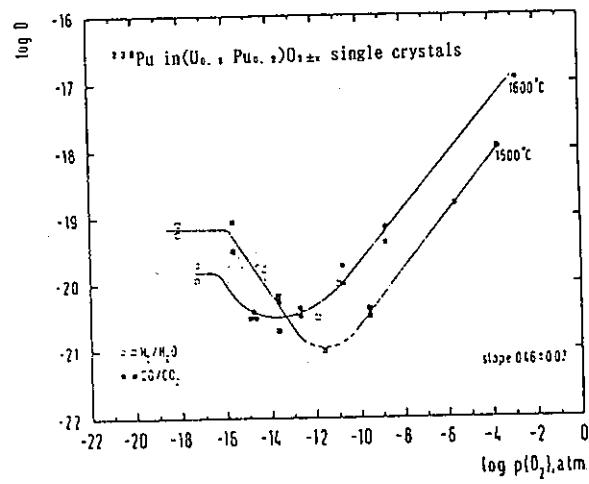


図45 $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2-x}$ 中の Pu イオンの自己拡散係数の測定例⁽⁸⁾

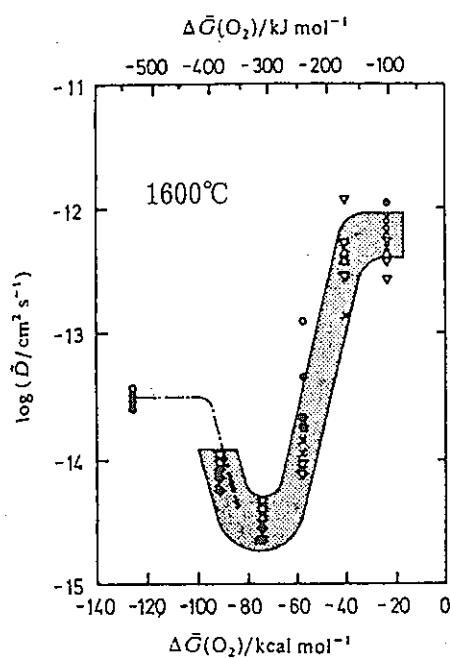


図46 $(\text{U}_{0.8}, \text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2-x}$ 中の U イオンと Pu イオンの相互拡散係数の測定例⁽⁹⁾

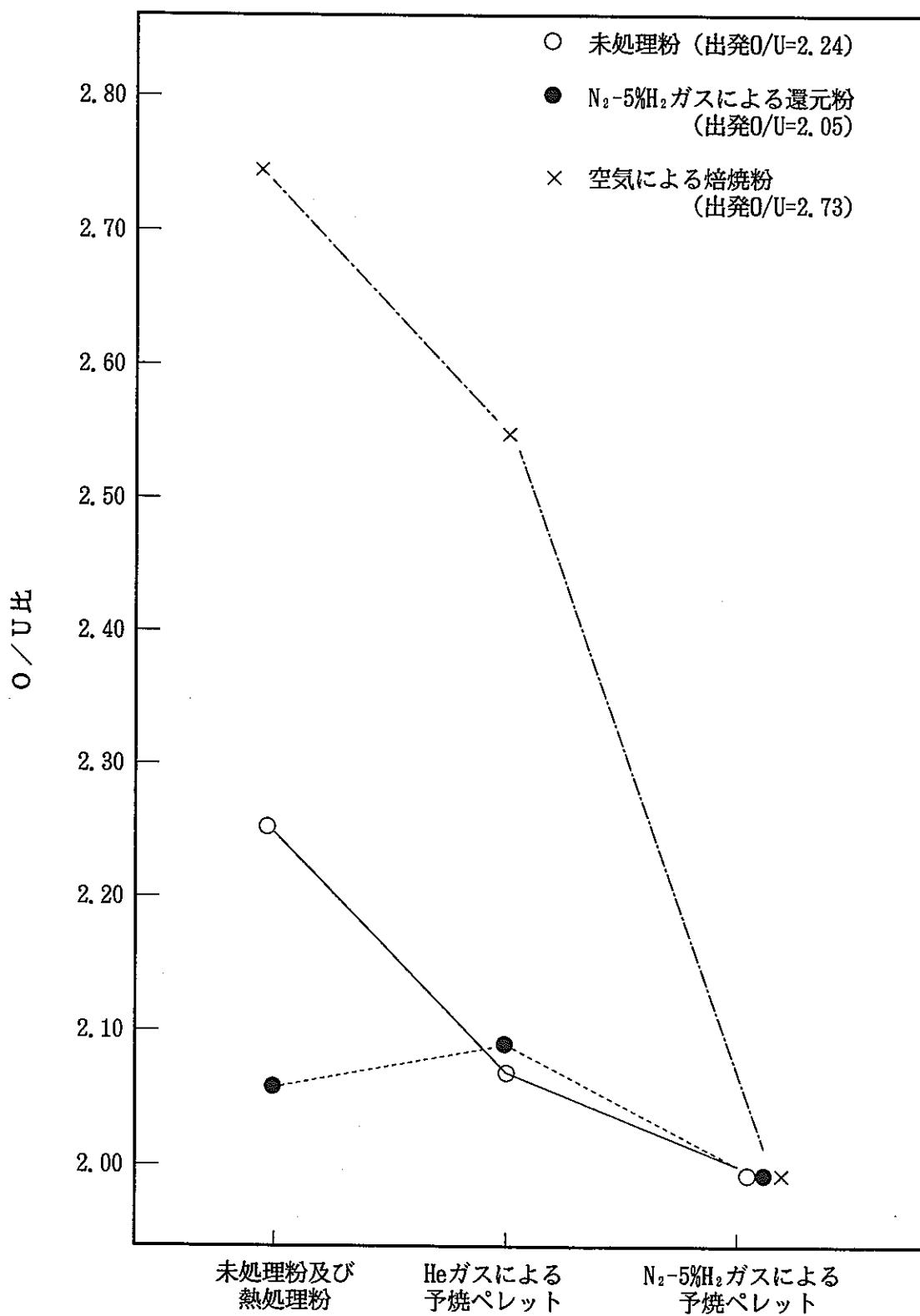


図47 U酸化物のO/U変化

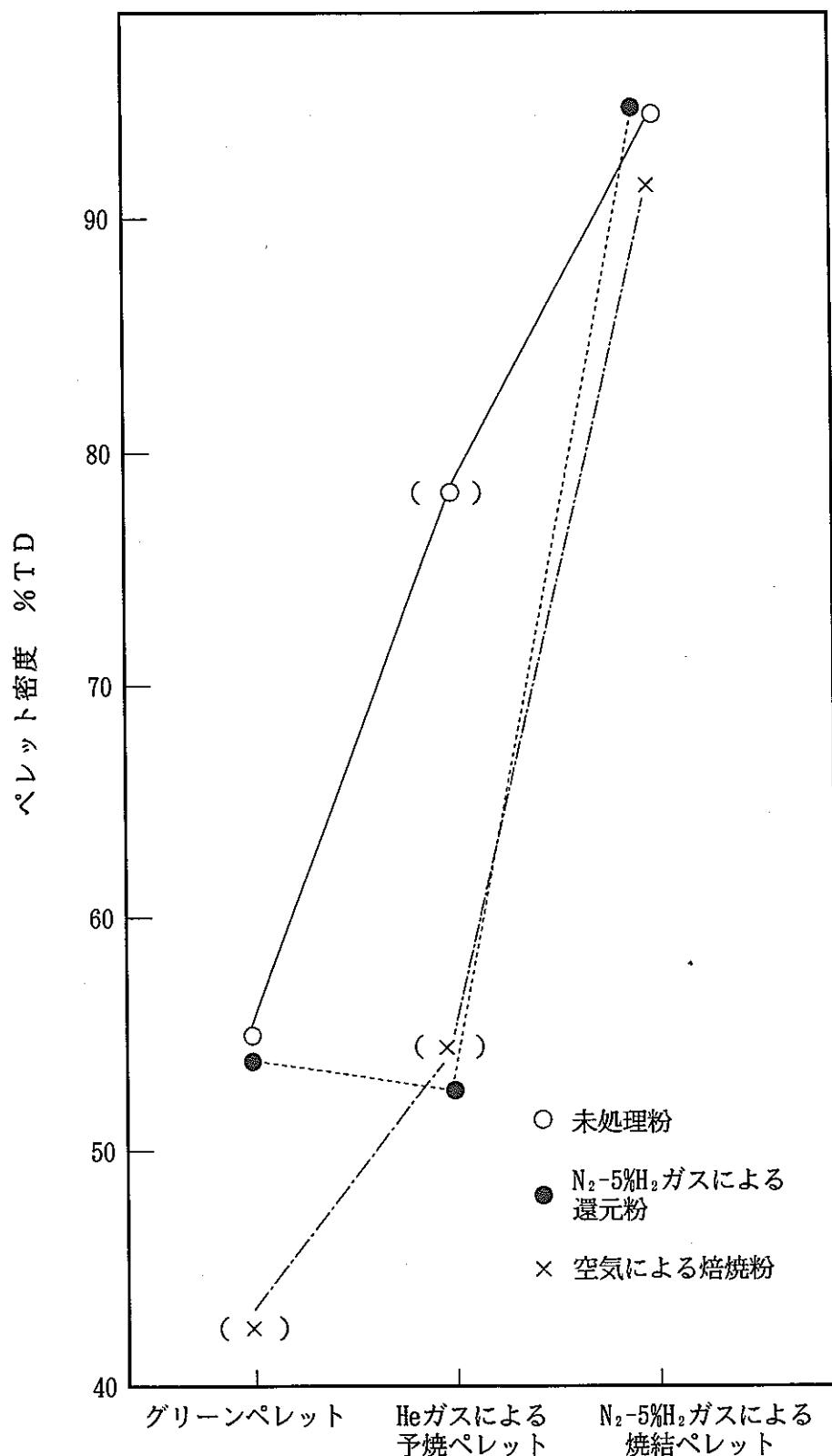


図48 O/Uをパラメータとした UO_{2+x} の密度

7. 得られた知見及び残された課題

7.1 焼結挙動の整理

焼結という物理現象において、挙動とは2つに大別でき、巨視的挙動と微視的挙動がある。巨視的挙動とは到達焼結密度と収縮速度、微視的挙動とは微構造の発達過程と整理できるが、それらは相互に関連し合っている。

一方、それら焼結挙動を決定するファクターも2つに大別でき、燃料ペレットに内在するファクター（内部ファクター）と外部からの影響（外部ファクター）がある。内部ファクターには、粉末特性（粉末粒子の形状・寸法、固体特性）、成形体特性（密度、成形体内部の微構造）、含有不純物（固体不純物、気体不純物、液体不純物）、混合酸化物の特性（化学量論比、Pu富化度）、外部ファクターには、焼結条件（温度、時間）と焼結環境（焼結雰囲気、焼結炉の構造、バッチ量）がある。

内部ファクターは、粉末粒子の形状、成形体特性、Pu富化度を除いて外部ファクターによって決まるかまたは強く影響を受けるため、外部ファクターは焼結挙動に間接的に影響していると考えることができる。また、内部ファクターも相互に関連し合っているものが多い。したがって、焼結挙動、内部ファクター、外部ファクターの相互関連を図示すると図49のようになる。

7.2 得られた知見及び残された課題

これまでの MOX燃料製造で得られた経験則及び本試験で得られた成果、そして未知あるいは不明確な課題について整理する。

(1) 粉末特性

粉末粒子が小さいほど焼結活性度は高くなり、その結果として収縮速度が速くなりかつ結晶粒径が大きくなるのは明らかである。それは粉末粒子が小さいと比表面積が大きくなり、焼結とは比表面積を小さくする固相反応だからである。また、Pu、U直接脱硝粉末に代表されるように必ずしも小粒径ではないがポーラスで比表面積が大きい粉末は焼結活性度は高くなるが、粉末粒子の形状効果が定量的に評価されたことはない。

粉末粒子の固体特性（表面特性、内部特性、等）については、図44、45で代表されるように金属イオンの自己拡散係数は信頼できるデータが蓄積されているが、図46のUとPuの相互拡散係数は一例であり、 $O/M=1.98$ で最小値を持つと最終確認はされていない。また、表面拡散係数は信頼できるデータがない。それ以外の固体特性として、粒界及び転位の効果が挙げられる。それらの部位では拡散が促進されるため、焼結にも影響すると考えられるが、いまだ実験的に評価されていない。

また、多種類粉末配合を行う場合、乾式回収粉のような粒子径が大きく焼結活性度の低

い粉末を焼結活性度の高い粉末と配合するような極端な場合は、焼結挙動に影響を及ぼす。すなわち、焼結活性度の低い粉末の配合比が高いほど粉末粒子の比表面積平均値が小さくなるため粉末全体の焼結活性度は落ち、さらに結晶粒径の大きさが元の粉末の粒子径の大きさをそのまま反映させたかのようにばらつくとともに、大結晶群と小結晶群の境界に細長いみみず状のポアが生成することがある。しかし、このような二重結晶粒組織が出発粉末の粒径の二重組成のみの影響であるかの、それとも他にも原因があるのか、そしてその組織の発達履歴はどのようなものかはわかっていない。

(2) 成形体特性

成形密度と焼結密度は正の相関があることはよく知られており、それは成形密度が低いと空隙部分（ポア）が多く焼結によって完全に消滅することができないためであるが、成形密度、言い換ればポアの成形体中の占める割合の収縮速度に与える影響は調べられていない。

また、成形体内部に存在するポアは焼結中に消滅するかそれとも成長するかどちらかの挙動を示すが、それを決定する要因は何であるかは評価されていない。

(3) 含有不純物

第6章までの試験によってC不純物の効果が明らかになった。すなわち、焼結中にC不純物があるとそれがCOガスに変化し、焼結活性度が高いとクローズドポアに閉じ込められることによって焼きぶくれを引き起こし、到達焼結密度を低くすること、さらにクローズドポア生成によって多数のマイクロポアができることがある。しかし、C不純物自体もしくはCOガスは拡散に何らかの影響を及ぼしているはずであり、結果として収縮速度もそれら不純物の存在によって変化すると考えられるが、どのような影響を及ぼすのか、そしてそのメカニズム（言い換れば有機物添加量の効果）についてはわかっていない。また、マイクロポア生成過程もわかっていない。

その他の固体不純物(Fe, Al, Si等の原料粉末に含まれる金属不純物, Zn-ステアレイトの分解残渣として残留すると考えられるZn), N₂, H₂等の脱ガス工程によって低減可能な気体不純物、さらに水分に代表される液体不純物の効果についてはよくわかっていない。特に気体不純物、液体不純物は核物質貯蔵中に吸着することも考えられ、それがある化学反応を伴ってO/M比等の核物質特性を変化させれば核物質特性の経時変化の直接の原因となる。また、固体不純物によって核物質の格子欠陥を増加させることになり、拡散量を増大させていると思われる。

(4) 混合酸化物の特性

図48でわかるように、化学量論比が2.00を大きく越えるところでは、明らかに収縮速度が速い。現実の燃料ペレットの焼結は化学量論比が2.00近傍で行われる。図45⁽⁸⁾、図46⁽⁹⁾で示されたように金属イオンの拡散係数が $O/M=1.98$ で最小値を持つならば、その値で収縮速度も最も遅くなるはずであるが、まだ実験的に確認されていない。

Pu富化度の効果は、図50に示したPu富化度をパラメータとしたU-Pu相互拡散係数 \tilde{D} の測定例⁽¹¹⁾、つまりPu富化度大の方が \tilde{D} も大きいという測定が正しいとすれば、Pu富化度が大きいと収縮速度が速くなるはずである。現在Pu燃料工場で進められている「もんじゅ」内側燃料製造と「もんじゅ」外側燃料製造での差（後者の方が焼結速度が速く焼結密度コントロールが困難）の原因の1つとしてこの効果が考えられる。しかし、定量的な評価試験は行われていない。

化学量論比、Pu富化度ともに拡散係数に大きく影響しているが、しかし(1)及び(3)で述べたように粉末内部特性である粒界や転位、また含有不純物の効果も大きく、どれが支配的なのかはわかっていない。重要なことは粉末内部特性、含有不純物、化学量論比、Pu富化度等の各因子を評価して、U、Puの拡散現象を解明することである。

また、(3)でも一部述べたが、核物質保管中に核物質特性が変化していると考えざるを得ず、何がどのように経時変化しているのか確認する必要がある。

(5) 焼結条件

焼きぶくれが発生する場合を除いて、焼結温度が高いほどまた焼結時間が長いほど到達焼結密度が大きくなるのは明らかである。それは拡散係数が温度とともに大きくなり、また焼結は時間とともに進展するからである。また、昇温速度の効果については、昇温速度が遅い方が不純物COガスをクローズドボア生成前に放出させやすくなるので、昇温速度が遅いと焼きぶくれ防止及びマイクロボア生成防止に効果があるのはわかっている。しかし、COガス発生がなく、ガスによる焼きぶくれ発生とマイクロボア生成がない場合の昇温速度の焼結挙動に与える具体的な影響、つまり、昇温速度と収束速度は比例関係にあるのか、また、到達密度、結晶粒径に対しても影響があるのか、それらについてはわかっていない。

(6) 焼結環境

焼成雰囲気は焼結に大きく影響することは、第6章までで明らかになった。すなわち、予焼雰囲気としてのCO₂ガスまたはN₂-5%H₂ガスの差は大きく、前者はC+CO₂→2CO反応によって脱炭効果は大きいが、後者では予焼後残留Cが多量に残った。別の試験によ

って、Ar-5%H₂ガスもN₂-5%H₂ガスと同様に脱炭効果がないことが確認されている。^(1,2)

また、焼結雰囲気については、予焼後残留Cが多いとN₂-5%H₂ガス下での焼結で焼結後残留N量が窒化物生成（窒化物形態は不明）によって増加することが第6章までの試験で明らかとなり、さらに、別の試験によって予焼後残留Cが多くてもAr-5%H₂ガス焼結では焼結後残留Nが増加しないことが確認されている。^(1,2)このように、焼成雰囲気による化学反応はわかってきてている。

一方、焼結炉の構造そしてバッチ量（炉装荷量）が焼結に影響することは経験的にも、また、第6章までの試験でも明らかである。第6章までの試験では、バッチ量大（炉装荷量大）の方が焼結速度が速く、それは焼結雰囲気の酸素ポテンシャルが異なるためと推論したが、まだ確認されていない。また、これまでの経験から焼結炉の構造の効果があることは明らかであるが、焼結炉構造が異なると例えば焼結ガスの流れも異なり、そのことが焼結に影響していると考えられるものの、これまでメカニズム評価がされたことはない。

以上(1)～(6)の議論を整理して図51(1)～(5)に示す。

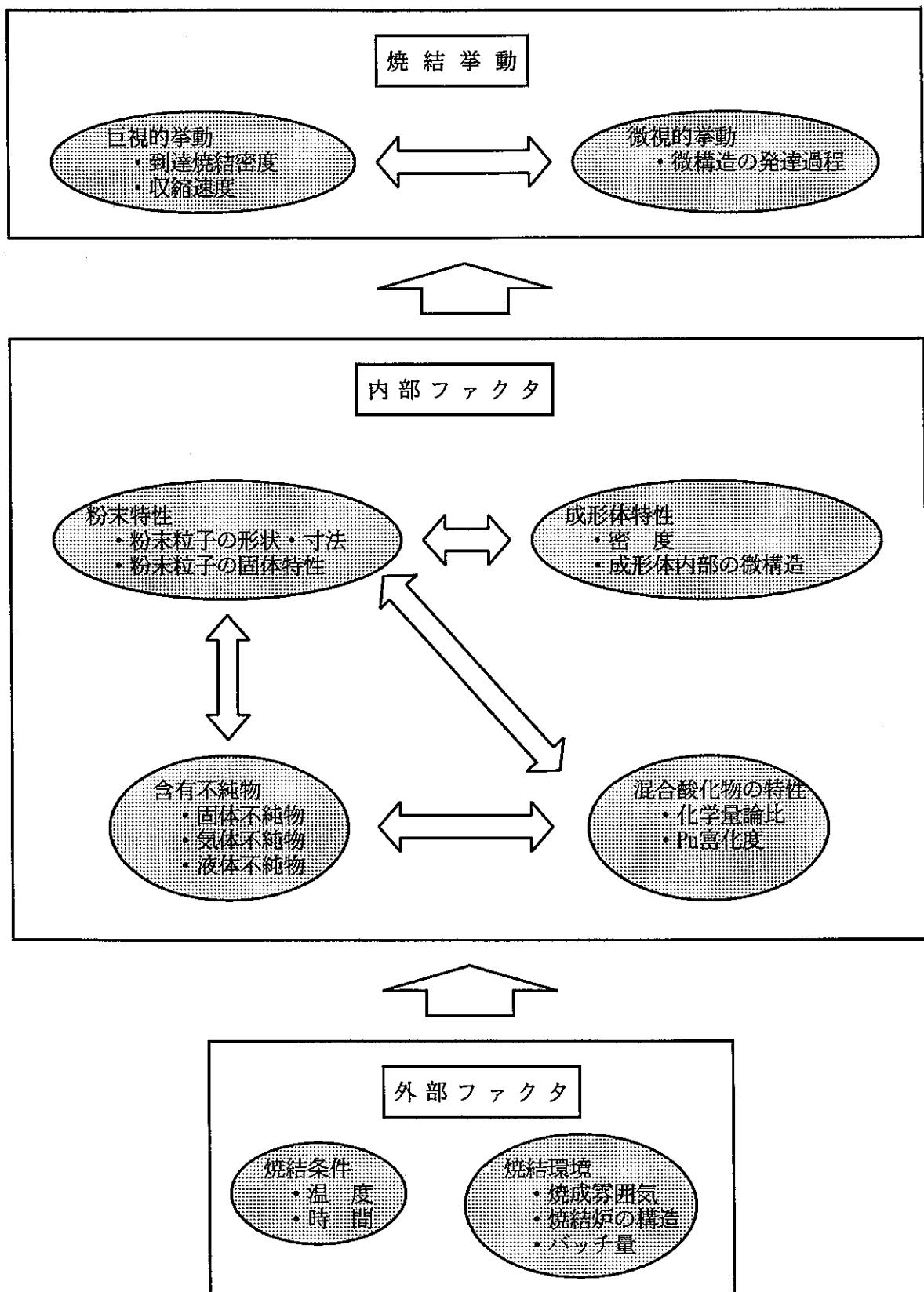


図49 焼結挙動及びファクターの相互関連

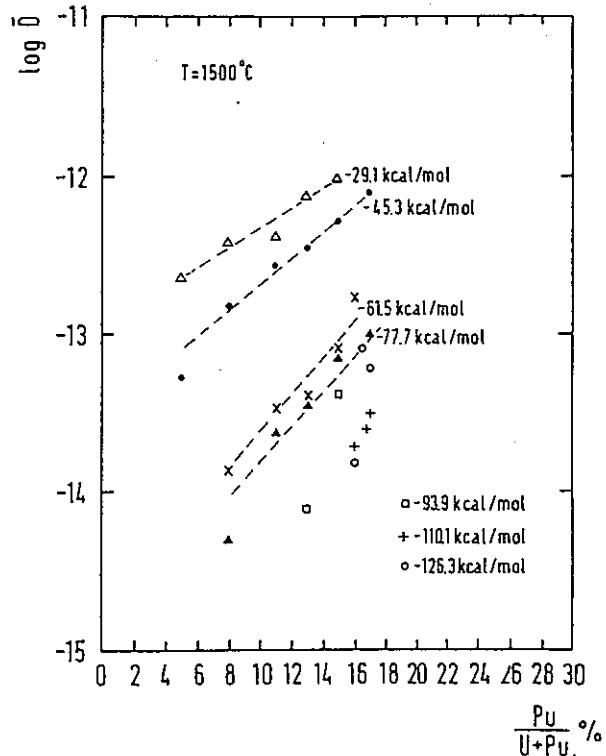
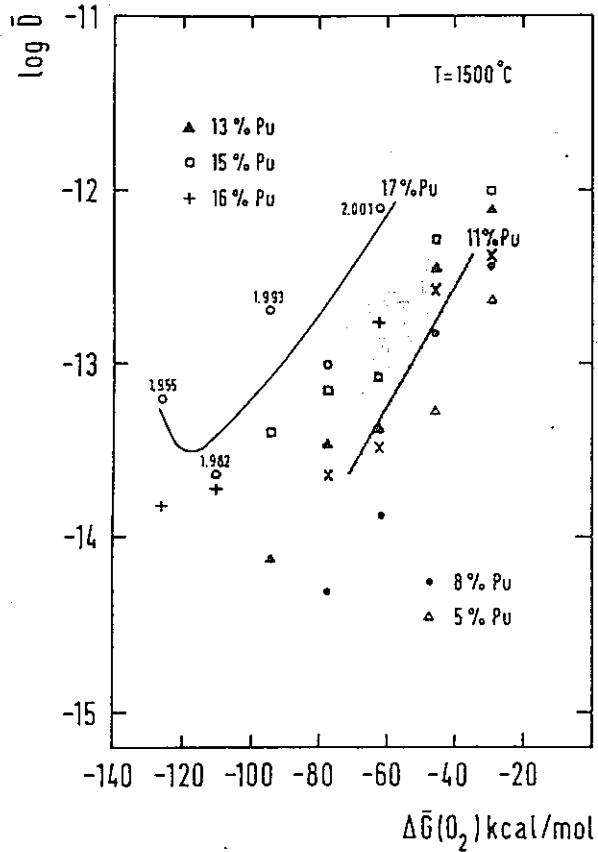
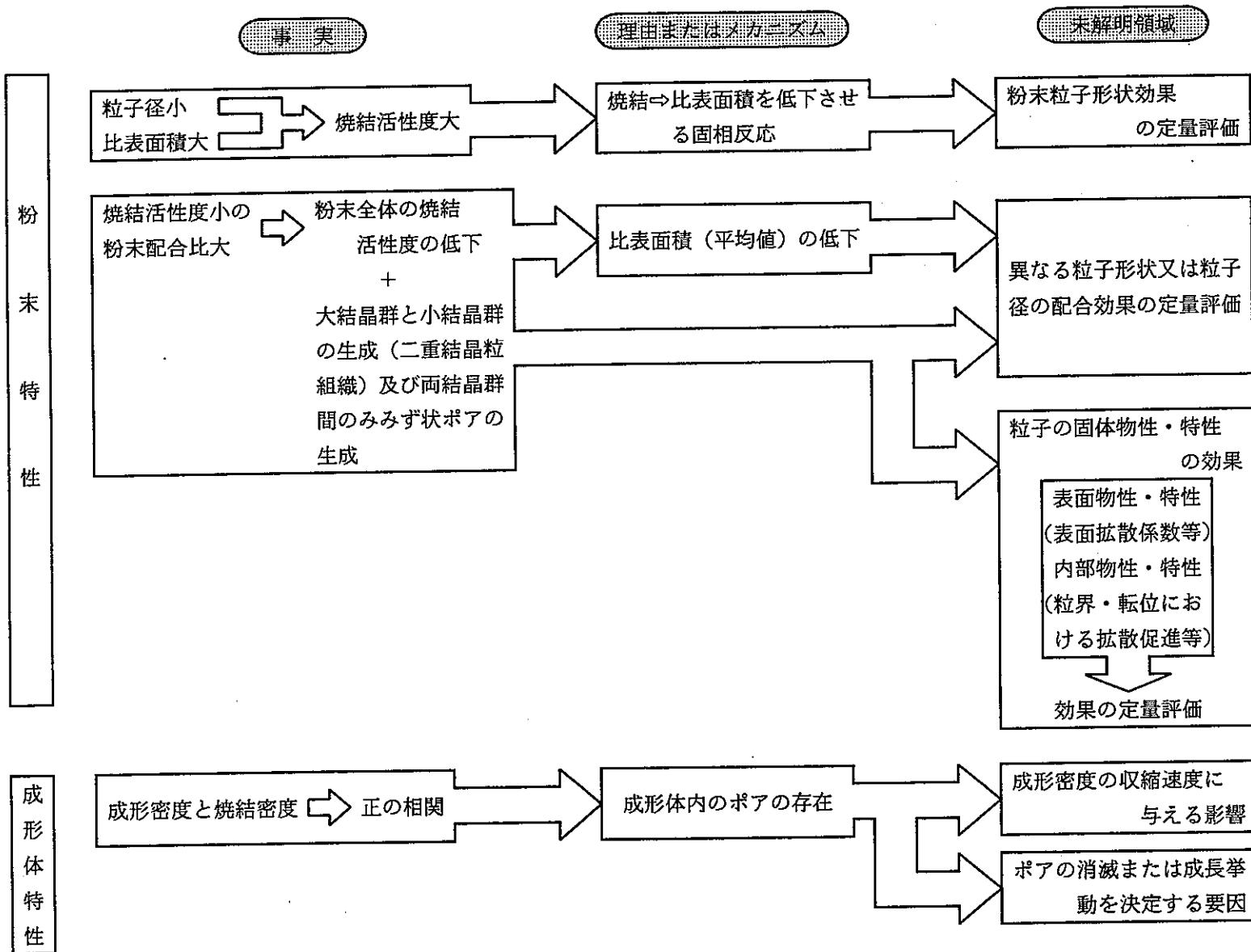


図50 Pu富化度をパラメータとしたU-Pu相互拡散係数の測定値⁽¹¹⁾



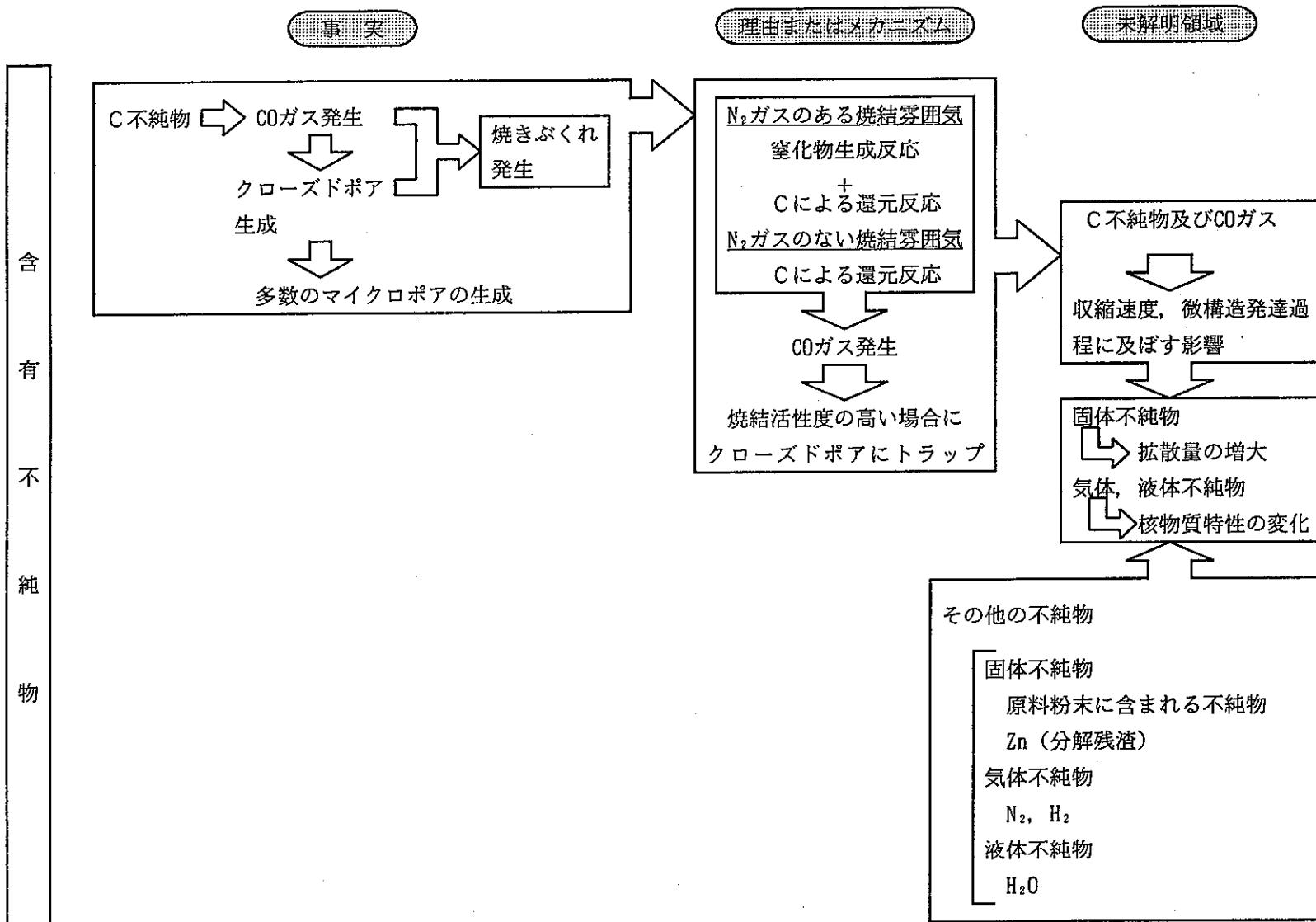
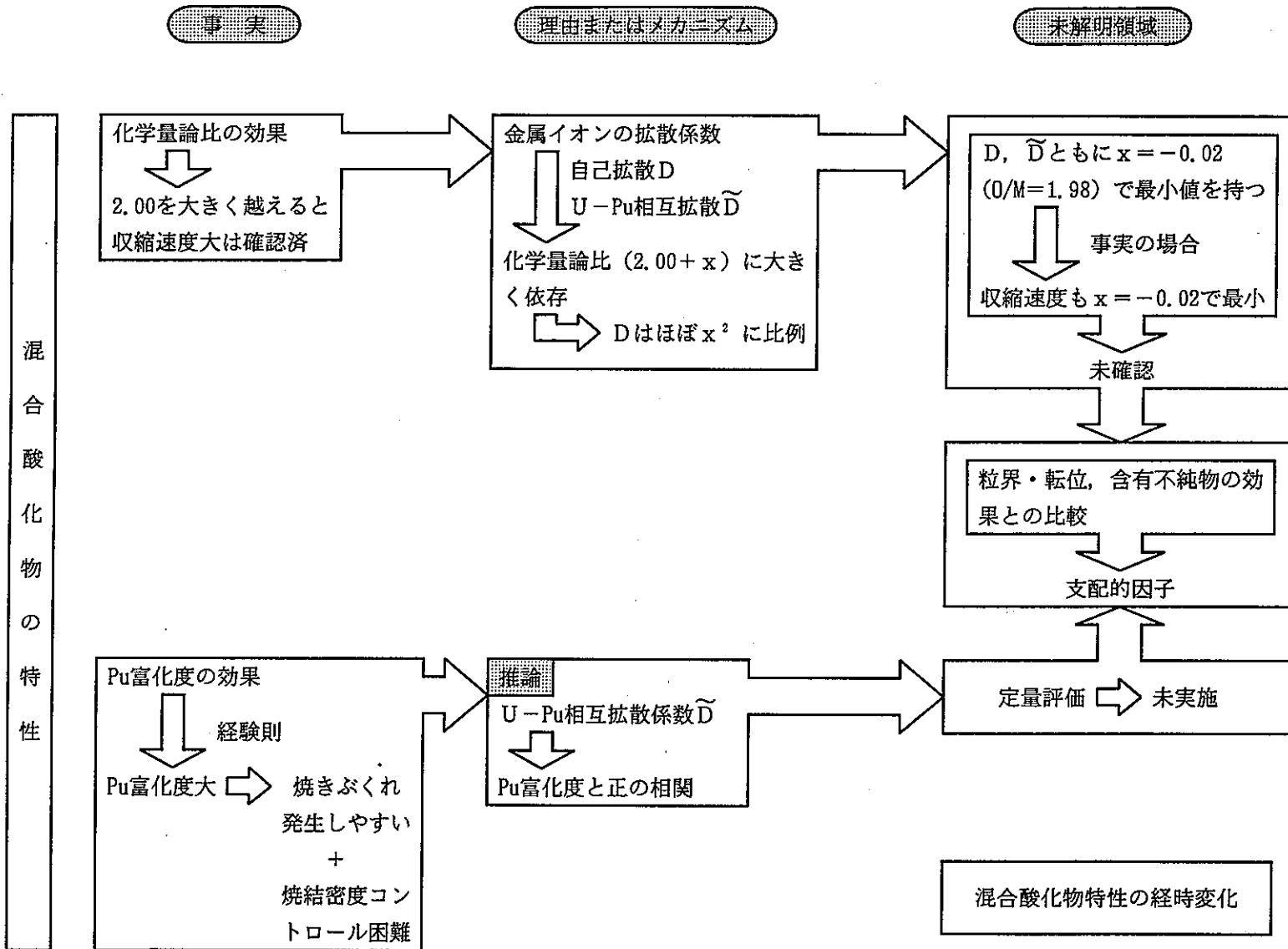


図51(2) 得られた知見及び残された課題

図51(3) 得られた知見及び残された課題



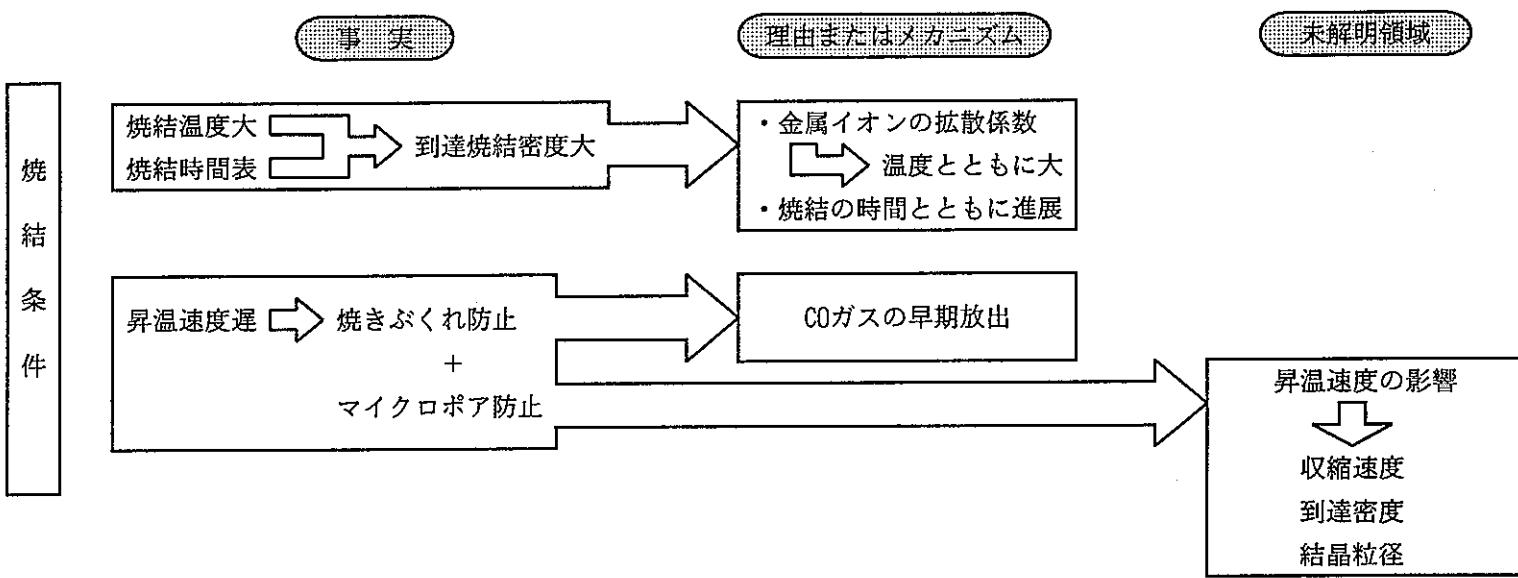
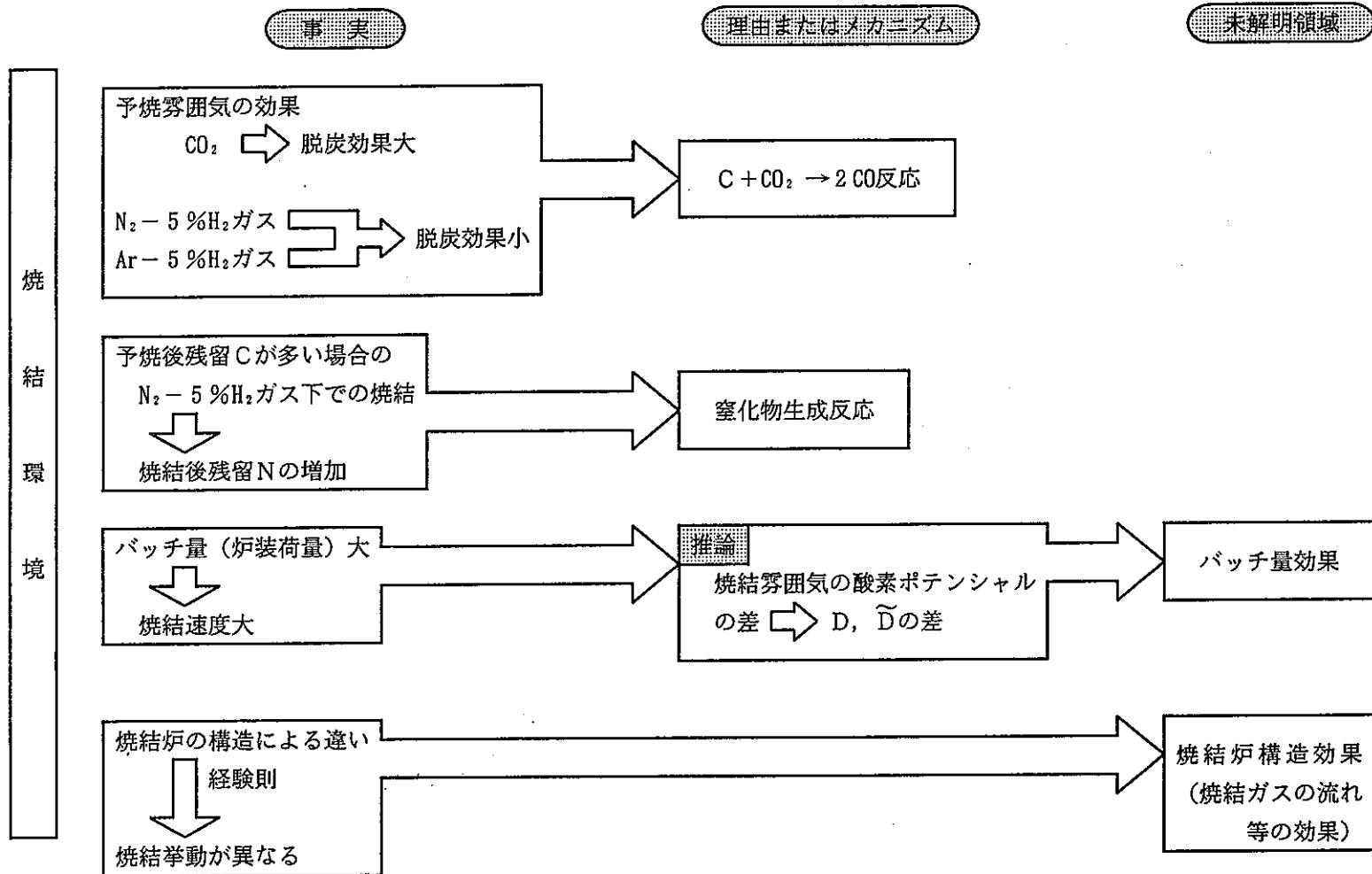


図51(4) 得られた知見及び残された課題

図51(5) 得られた知見及び残された課題



8. 焼結挙動及びそのメカニズムの評価

8.1 焼結に影響する因子

焼結における物質の移動経路を図52、表8に示す⁽¹³⁾。図52、表8では6つのメカニズムに基づいており、ワイヤもしくは球を接触させて焼結させたときのネック成長及び密化の速度方程式を6つのメカニズムそれぞれについて定式化でき、表9に示す⁽¹³⁾。なお、Stage 0は焼結開始直後に起こる接触、Stage 1は個々とのワイヤもしくは球が識別できる段階における拡散によるネック成長、Stage 2はネックが大きく成長し円柱状ポアの生成(ワイヤのみ)、Stage 3は球状孤立ポアの生成(球のみ)の各段階を示す。表9は単純化したモデルではあるものの、速度方程式に現れる変数または物理定数の数は多く、関与しているものは以下のとおりである。

変 数

- a : ワイヤもしくは球の径
- x : 2つのワイヤもしくは球の接触部分の半径
- y : 2つのワイヤもしくは球の侵入距離の半分の長さ
- ρ : ネックの曲率半径
- θ : ワイヤもしくは球の中心とネック曲率の中心を結んだ直線と粒界の延長線のなす角度
- K_1, K_2, K_3, K_m : ワイヤもしくは球の接触部分の曲率
(表9のシンボル説明参照、 $K_1 K_2 = K_m^2$)
- N : 転位密度

物理定数

- P_v : 蒸気圧
- $\delta_s D_s$: 表面拡散係数
- $\delta_b D_b$: 粒界拡散係数
- D_v : 体積拡散係数
- γ_s : 表面エネルギー
- μ : せん断弾性係数
- Ω : 原子または分子の体積
- k : ボルツマン定数

変数のうち、Nを除いた a , x , y , ρ , θ , K は、ワイヤもしくは球の接触という単純化したモデルで現れるものであるため現実の体系ではそぐわないが、単純化したモデルにおける粉末粒子の寸法及び形状効果を表現するものと考えることができる。また、Nは粉末粒子の内部特性である。一方、物理定数のうち、 Ω と k を除けばすべて混合酸化物の特性によって変化する粉末粒子もしくは混合酸化物の固体物性である。なお、参考文献(13)では図52、表8の6つのメカニズムのうち、1番、4番、5番が現象を支配すると述べており、そうだとすれば P_v , N , μ の3つはあまり焼結に影響しないことになる。

以上を整理して、2つの粒子が接触しかつ不純物がない場合の一成分系の焼結に影響する因子を表10に整理する。実際の混合酸化物の焼結には表10に成形体特性と不純物そして三成分系($U-Pu-O$)の効果が加わる。ただし、表10は参考文献(13)を用いて整理したものにすぎないため、まだ未知の因子があるかもしれないことを忘れてはならない。

8.2 焼結メカニズムの考察及び評価

UO_2 の焼結メカニズム研究の文献調査とそれに基づいた混合酸化物焼結メカニズムの考察を行った。その結果はプルトニウム燃料開発室エンジニアリングシートにまとめたので、本報告書の付録として載せる。そこで焼結メカニズムの考察を前節の評価によってアレンジして、図53に図示した。なお、表10における孤立ポアの生成段階は図53では焼結中期段階及び終期段階の両方に相当すると考えられる。また多成分系のため影響因子として $U-Pu$ 相互拡散係数を加えるとともに、 U と Pu の混合(mixing)がJanderモデルの下に進行するとすれば蒸発を伴うため蒸気圧を加えた。

図53は考察の一つに過ぎないが、少くとも焼結を進行させる駆動力は拡散と蒸発(支配因子は拡散)であり、それに多くの影響因子が直接的または間接的に複雑に関与しているのは間違いない。そのため、実際の MOX燃料製造工程で同一粉末同一条件で製造しているのにもかかわらず、それら影響因子をコントロールできないためにロット間で差が生じると考えられる。このように焼結が不規則現象となる要因について以下に項目ごとに考察する。

(1) 拡散係数

6.4節、7.2節で述べたように拡散係数の大きさは化学量論比(つまり焼結雰囲気の酸素ポテンシャル)の影響を強く受ける。点欠陥(vacancy, interstitial)の濃度が化学量論組成からのずれの量と同じであれば、体積拡散係数については理論的に説明できる。その理論は熱的に生成する点欠陥の濃度に基づく点欠陥モデルであり、混合酸化物($MO_{2\pm x}$)の金属イオンの拡散係数の活性化エネルギーは以下のように表すことができる⁽¹⁴⁾。

$$\begin{aligned}
 \text{MO}_{2+x} &: \Delta G_s = 2 \Delta G_{FO} + \Delta H_{VM}^m \\
 \text{MO}_2 &: \Delta G_s = \Delta G_{FO} + \Delta H_{VM}^m \\
 \text{MO}_{2-x} &: \Delta G_s = \Delta H_{VM}^m \\
 &\quad \Delta G_{FM} - \Delta G_s + \Delta H_{MI}^m \\
 &\quad \left. \begin{array}{l} \text{またはクラスター・メカニズムもしくは} \\ \text{M}^{3+} \text{の移動性の増加} \end{array} \right)
 \end{aligned}$$

M=metal, i=interstitial, v=vacancy

ΔG_s =Shottky 欠陥生成自由エネルギー

ΔG_{FO} =酸素Frenkel 欠陥生成自由エネルギー

ΔH^m =移動エネルギー

点欠陥モデルは実験事実をよく説明でき、図45で示した化学量論比が1.98で金属イオンの拡散係数が最小となることも説明し得る。問題は、実験と理論の定量的な一致の追求であり、 UO_{2+x} の ΔG_s , ΔG_{FO} , ΔH^m 等の欠陥パラメータの理論計算が英国で盛んに行われている⁽¹⁵⁾。（なお、炭化物、窒化物では点欠陥モデルによる理論構築はまだなされていない。）

拡散が点欠陥モデルだけで説明できれば、その体系は簡単なものになろうが、実際には拡散現象をかく乱する要因があるため問題を複雑にしている。以下に考察する。

① 不純物の効果

電荷のある不純物が存在すると、電気的中性を保持するために点欠陥濃度は変化する⁽¹⁶⁾。その場合、拡散係数も変化するはずであり、Atkinsonらは、Alを0.17wt%ドープしたNiOのNiの拡散係数がドープしない時に比べて明らかに増加することを見出している⁽¹⁷⁾。また、M.Bi-Sayed Aliらは、 UO_2 に Nd_2O_3 を2.12mole% (2.64wt%) ドープした焼結性試験を行っており、古典的手法(付録1参照)で解析したところ、 Nd_2O_3 をドープすると拡散係数が低下すると報告している⁽¹⁸⁾。

MOX燃料製造では焼結初期に1000ppm (0.1wt%) 以上のC不純物を含む場合もあると考えられる(図13, 15, 17, 19より、ポアフォーマ添加がないときのC不純物はバインダ、ルブリカント添加によるものであり、成形体内に均等に分散していると考えられる。ポアフォーマ添加を行うことによるC不純物量増分はボイド周囲に析出するものであり、それがバルクの焼結に影響するとは考えにくい。)ため、焼結性を変動させていける可能性がある。

② 粒 界

粒界拡散係数 D_a の活性化エネルギーは上記の体積拡散係数 D_v の活性化エネルギーよりも小さい。なぜなら、粒界では原子の充てん密度が結晶内部より低いため、原子の移動性が増すからである。そのため、多結晶体では粒界拡散の寄与により見かけの拡散係数 D_a は増加する。拡散原子が粒界領域に滞留する平均時間の占める割合を f とすれば、

$$D_a = D_v (1-f) + D_v f$$

となり⁽¹⁶⁾、N.N.KhoiらがNiOを用いた実験で f は粒界幅 δ と結晶粒径 ℓ に依存することを見出し、

$$f = 2 \delta / \ell$$

と表わした⁽¹⁹⁾。つまり、 ℓ が小さければ D_a は大きくなることから、 D_a は粉末の粒径、粒度分布等に依存するものと思われる。なお、MOX燃料では D_a は D_v の $10^4 \sim 10^8$ 倍と考えられ（付録1参照）、A. AtkinsonらがNiOでは500～800°Cの温度領域で D_a は D_v の 10^8 倍になることを見出した⁽²⁰⁾。

$D_a / D_v = 10^6$ を用いると、 $D_a / D_v = (1 - f) + 10^8 \cdot f$ となる。さらに、 $\delta = 5 \text{ \AA}$ とすれば、 $f = 10^{-3} / \ell (\mu\text{m})$ であるから

$$D_a / D_v = \left(1 - \frac{10^{-3}}{\ell} \right) + \frac{10^3}{\ell} \quad (\ell \text{ は } \mu\text{m})$$

となる。つまり、 $\ell = 0.1 \mu\text{m}$ のとき $D_a/D_v = 10^4$ 、 $\ell = 1 \mu\text{m}$ では $D_a/D_v = 10^3$ であるから、MOX燃料の焼結では粒界拡散の効果はたいへん大きいことが予想できる。

③ 転 位

転位は非平衡的に導入され、熱的応力、機械的応力によって生成し、金属の場合の転位密度は、十分注意深く調整した試料で $10^2/\text{cm}^2$ 程度、ひどく変形させると $10^{10} \sim 10^{11}/\text{cm}^2$ ぐらいに増加する⁽¹⁸⁾。したがって、ポールミル混合を行うことにより、原料粉末の粒子内の転位密度は相当増加するものと思われる。

転位は拡散を促進する。転位芯の中での拡散係数を D_p とすると、見かけの拡散係数 D_a は、粒界拡散効果と同様に、

$$D_a = D_v (1-g) + D_p g$$

と表せる⁽²¹⁾。ここで、 g は転位芯に滞留する平均時間の割合、つまり転位の内側にある瞬間に存在する全原子数の試料全体の原子数の分率である。 g は小さな値であり、転位密度を $10^7/\text{cm}^2$ 、転位1本当りの原子数を10個とすれば、 $g = 10^{-7}$ となる⁽²¹⁾。 $g = 10^{-7}$ としたときの銀金属中の $D_p g / D_v$ の値を表11に示す⁽²¹⁾。T/Tmの値が同じであれ

ば、 $D_{\text{d}}g/D_v$ はどの金属にとっても同じ値であり、 $D_a/D_v \approx D_{\text{d}}g/D_v$ であるから、 $g = 10^{-7}$ のとき融点の半分以下の低温では D_a は転位密度によって決まってしまう⁽²¹⁾。このことがイオン結晶体である混合酸化物でも定性的には当てはまると思われ、ボールミルの粉碎効果は微粒化だけでなく転位密度増加作用もあると考えられ、また原料粉末調整手法によっても転位密度は大きく変わると考えられる。

A. Atkinsonらは、転位による拡散促進についても NiO を用いて実験的に明らかにしている⁽²²⁾。実験は、単結晶 NiO を~25 μm にスライスし、それを TEM で撮影して転位を直接観察する手法で転位密度を求めた。拡散係数の導出は、転位を小傾角境界（つまり subboundary）と考えて参考文献⁽²⁰⁾と同様な方法で求めた。結果を、粒界拡散係数も含め図 54⁽²⁰⁾ に示す。500~800 °C では D_a は D_v の 10^2 倍が得られた。

また、A. D. King は ThO₂ の D_a 測定を試みた⁽²³⁾。単結晶 ThO₂ を用い単位を subboundary と考えて D_a を求めた。結果を図 55⁽²³⁾ に示す。なお、図 55 で δ は subboundary の幅である。A. D. King はまた、単結晶でも転位のような拡散の短絡経路があるため、それまでの UO_{2+x} の U の D_v の測定値に疑問を呈している。

この転位が実際に焼結にどのように影響しているかはまったくわからないが、少なくとも低温域の焼結には影響があるものと思われる。

(2) 表面エネルギー

表面エネルギーを最小にするように物質が分布する傾向は常に存在し、表面張力が低い成分を少量加えると、表面に濃縮され、ごくわずかな量の添加によって表面張力は急激に減少する⁽¹⁶⁾。不純物はこのような作用によって結晶性を低下させている可能性がある。

(3) 蒸気圧

焼結を引き起こす駆動力は拡散が主であり、参考文献⁽¹³⁾でも蒸気圧が焼結に大きく影響しないと述べられているが、U, Pu 混合酸化物は蒸気圧が他の物質よりも高いため、蒸発も焼結初期のネック成長そして U と Pu の混合に関与していることは否定しきれない。混合酸化物の蒸気圧は化学量論比の影響を強く受ける。2000K における (U_{0.8}, Pu_{0.2})

O_{2±x} の蒸気圧の計算値の例を図 56 に示す⁽²⁴⁾。経験上、焼結初期の O/M は 2.10 程度であり、図 56 より 1000°C 程度の比較的低温でも蒸気圧（蒸気種は UO₃）は相当高くなっている可能性はある。さらに、予焼段階では O/M 比は 2.30~2.40 という非常に高い値であるため、予焼時の蒸発挙動も無視できないかもしれない。

表面拡散係数 D_a の測定は行われているが、測定値は大きくばらついており、その原因の 1 つに蒸発による物質ロスがある。気流がある場合とない場合としては高温時の

る⁽²⁵⁾。なぜなら、気流がないと蒸発した物質が気相中を拡散して測定サンプル上に沈着するからである⁽²⁵⁾。つまり、気流がないと見かけ上の表面拡散係数が増大する。だとすれば、気流がある場合とない場合とではネック成長挙動が異なり、気流が焼結に影響することになる。これが焼結炉構造効果の1つであるのかもしれない。

以上の議論によって、図51で示した未解明領域と不規則現象を考察する上でいくつかのヒントを得た。整理して図57に示す。

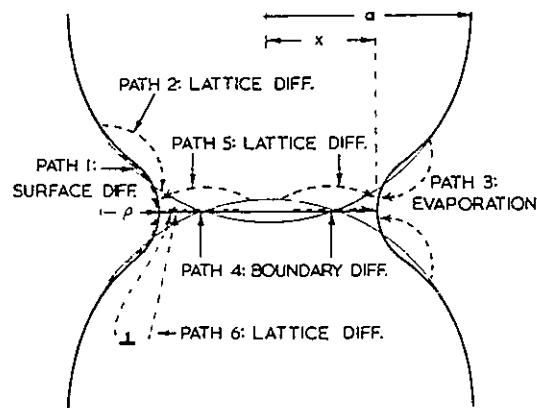


図52 焼結における物質の移動経路⁽¹³⁾
(数字は表8に対応)

表8 焼結における物質の移動経路⁽¹³⁾

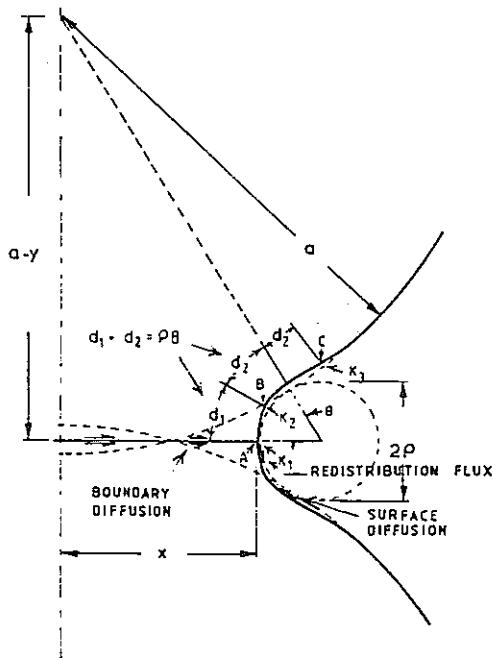
Mechanism	Transport path	Source	Sink
1	Surface Diffusion	Surface	Non-Densifying Neck
2	Lattice Diffusion	Surface	Neck
3	Vapour Transport	Surface	Neck
4	Boundary Diffusion	Boundary	Densifying Neck
5	Lattice Diffusion	Boundary	Neck
6	Lattice Diffusion	Dislocations	Neck

表9 ネック成長及び密度化の速度方程式⁽¹³⁾

		Stage 0 Rate-equations	
		Wires	Spheres
Adhesion	$\dot{x} = \frac{ca}{x}$ for $x < \left[\frac{\gamma_s a}{10\mu} \right]^{1/2}$	$\dot{x} = \frac{ca}{x}$ for $x < \left[\frac{\gamma_s a^2}{10\mu} \right]^{1/3}$	
	$\dot{x} = 0$ for $x \geq \left[\frac{\gamma_s a}{10\mu} \right]^{1/2}$	$\dot{x} = 0$ for $x \geq \left[\frac{\gamma_s a^2}{10\mu} \right]^{1/3}$	
			Stage 1 rate-equations
		Wires	Spheres
<i>Non-Densifying Mechanism</i>			
1. Surface diffusion from a surface source.	$\dot{V}_1 = \frac{3D_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_3 - K_2)}{2d_s kT}$	$\dot{V}_1 = \frac{3\pi x D_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_3 - K_2)}{d_s kT}$	
2. Lattice diffusion from a surface source.	$\dot{V}_2 = \frac{3D_s \gamma_s \Omega (K_3 - K_m)}{2kT}$	$\dot{V}_2 = \frac{3\pi x D_s \gamma_s \Omega (K_3 - K_m)}{kT}$	
3. Vapour transport from a surface source	$\dot{V}_3 = \rho \theta P_v \frac{\gamma_s \Omega}{kT} \left[\frac{\Omega}{2\pi \Delta_0 kT} \right]^{1/2} (K_3 - K_m)$	$\dot{V}_3 = 2\pi x \rho \theta P_v \frac{\gamma_s \Omega}{kT} \left[\frac{\Omega}{2\pi \Delta_0 kT} \right]^{1/2} (K_3 - K_m)$	
<i>Densifying Mechanism</i>			
4. Grain boundary diffusion from a boundary source.	$\dot{V}_4 = \frac{3D_b \delta_b \gamma_s \Omega (1 - K_1 x)}{x^2 kT}$	$\dot{V}_4 = \frac{16\pi D_b \delta_b \gamma_s \Omega}{x kT} \left(1 - \frac{K_1 x}{2} \right)$	
5. Lattice diffusion from a boundary source.	$\dot{V}_5 = \frac{6D_b \rho \theta \gamma_s \Omega (1 - K_1 x)}{x^2 kT}$	$\dot{V}_5 = \frac{32\pi \rho \theta D_b \gamma_s \Omega}{x kT} \left(1 - \frac{K_1 x}{2} \right)$	
6. Lattice diffusion from dislocation sources.	$\dot{V}_6 = \frac{2\pi x^2 N D_s \gamma_s \Omega}{3kT} \left(-K_m - \frac{4\mu x}{\pi \gamma_s a} \right)$	$\dot{V}_6 = \frac{8\pi x^2 \rho \theta N D_s \gamma_s \Omega}{9kT} \left(-K_m - \frac{3\mu x}{2\gamma_s a} \right)$	
<i>Redistribution Mechanism</i>			
Surface diffusion	$\dot{V}_{sr} = \frac{6D_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_1 - K_2)(d_1 + 2d_2)}{kT d_1 (d_1 + 3d_2)}$	$\dot{V}_{sr} = \frac{12\pi x D_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_1 - K_2)(d_1 + 2d_2)}{kT d_1 (d_1 + 3d_2)}$	
Neck growth rate.	$\dot{x} = \sum_1^6 \dot{V}_i$ $\dot{x} = \frac{\sum_1^6 \dot{V}_i}{\theta \rho}$	$\dot{x} = \sum_1^6 \dot{V}_i$ $\dot{x} = \frac{\sum_1^6 \dot{V}_i}{2\pi x \theta \rho}$	
Linear shrinkage rate.	$\dot{y} = \frac{\sum_1^6 \dot{V}_i}{x}$	$\dot{y} = \frac{\sum_1^6 \dot{V}_i}{\pi x^2}$	
Densification rate.	$\frac{\dot{\Delta}}{\Delta_0} = \frac{1.814 \dot{y}/a}{(1 - \dot{y}/a)^3}$	$\frac{\dot{\Delta}}{\Delta_0} = \frac{3 \frac{\Delta(x)}{\Delta_0} \cdot \dot{y}/a}{(1 - \dot{y}/a)^3}$	
		Rate equations	
		Stage 2 wires	Stage 3 spheres
7. Grain boundary diffusion from a boundary source.	$\dot{V}_4 = \frac{3D_b \delta_b \gamma_s \Omega (1 - K_1 x)}{x^2 kT}$	$\dot{V}_4 = - \frac{2\pi D_b \delta_b \gamma_s \Omega K_1}{kT \left(\ln \left(\frac{x + \rho}{\rho} \right) - \frac{1}{2} \right)}$	
8. Lattice diffusion from a boundary source.	$\dot{V}_5 = \frac{2\pi \rho D_b \gamma_s \Omega (1 - K_1 x)}{x^2 kT}$	$\dot{V}_5 = - \frac{4\pi \rho D_b \gamma_s \Omega K_m}{kT \left(\ln \left(\frac{x + \rho}{\rho} \right) - \frac{1}{2} \right)}$	
<i>Redistribution Mechanism</i>			
Surface diffusion.	$\dot{V}_{sr} = \frac{CD_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_1 - K_2)}{\frac{\pi}{3} \rho kT}$	$\dot{V}_{sr} = \frac{4\pi D_s \delta_s \gamma_s \Omega (K_1 - K_2)}{\ln(2) kT}$	
Neck growth rate.	$\dot{x} = \frac{\dot{V}_4 + \dot{V}_5}{\frac{\pi}{3} \rho}$	$\dot{x} = \frac{\dot{V}_4 + \dot{V}_5}{4\pi \rho^2}$	

表9 (続き)

Rate equations		
	Stage 2 wires	Stage 3 spheres
Linear shrinkage rate.	$\dot{y} = \frac{\dot{V}_4 + \dot{V}_5}{x}$	$\dot{y} = \frac{\dot{V}_4 + \dot{V}_5}{\pi(x^2 - \rho^2)}$
Densification rate.	$\frac{\dot{\Delta}}{\Delta_0} = \frac{1.814 \dot{y}/a}{(1 - y/a)^3}$	$\frac{\dot{\Delta}}{\Delta_0} = \frac{0.2a^3(\dot{V}_4 + \dot{V}_5)}{(x + \rho)^6 \left(1 - \frac{1.45\rho^2}{(x + \rho)^2}\right)}$



a	particle radius (m)
a_1	modified particle radius (m)
x	radius of disc of contact of two particles (m)
y	one half of the interpenetration between two particles (m)
ρ	radius of curvature of the neck (m)
K_m, K_1, K_2, K_3	curvatures (m^{-1})
d_1, d_2	diffusion distances for surface redistribution and for surface diffusion (m)
V	diffusive currents (m^2/s)
\dot{x}	rate of neck growth (m/s)
\dot{y}/Δ_0	rate of approach of particle centres (m/s)
\dot{n}	densification rate
$\delta_s D_s$	rate of normal displacement of surface (m/s)
D_v	surface diffusion coefficient times effective surface thickness:
$\delta_b D_b$	$\delta_b D_{b0} \exp - Q_b / RT (m^3/s)$
P_v	lattice diffusion coefficient;
γ_s	$D_v = D_{b0} \exp - Q_v / RT (m^2/s)$
γ_b	grain-boundary diffusion coefficient times effective boundary thickness:
Ω	$\delta_b D_b = \delta_b D_{b0} \exp - Q_b / RT (m^3/s)$
k	vapour pressure:
R	$P_v = P_0 \exp - (Q_{vap}/RT)(N/m^2)$
T	surface free energy (J/m^2)
T_M	grain-boundary free energy (J/m^2)
Δ_0	atom or molecular volume (m^3)
Δ_1	Boltzmann's constant ($1.38 \times 10^{-23} J/K$)
Δ/Δ_0	Gas Constant ($8.31 J/mol$)
μ	absolute temperature (K)
b	melting temperature (K)
N	theoretical density (kg/m^3)
c	initial density of powder compact (kg/m^3)
S	relative density
	shear modulus (N/m^2)
	Burgers' Vector of dislocations, or the atomic or molecular diameter (m)
	dislocation density (m^{-2})
	velocity of sound (taken as $10^3 m/s$)
	a smoothing function used to make non-densifying mechanisms go to zero at the end of Stage 1

表10 焼結に影響する因子（2粒子接触、不純物無、一成分系）

焼結ステージ	影響する因子
粉末粒子間ネックの生成	粉末形状、固体物性（表面エネルギー、せん断弾性係数）
粒子間ネックの成長 (個々の粒子の識別可能)	<p>収縮への寄与無 粉末形状、固体物性（表面エネルギー、蒸気圧 表面拡散係数）</p> <p>収縮への寄与有 粉末形状、粉末内部特性（転位密度） 固体物性（表面エネルギー、せん断弾性係数 体積拡散係数、粒界拡散係数）</p>
孤立ポアの生成	粉末形状、固体物性（表面エネルギー、体積拡散係数、 粒界拡散係数）

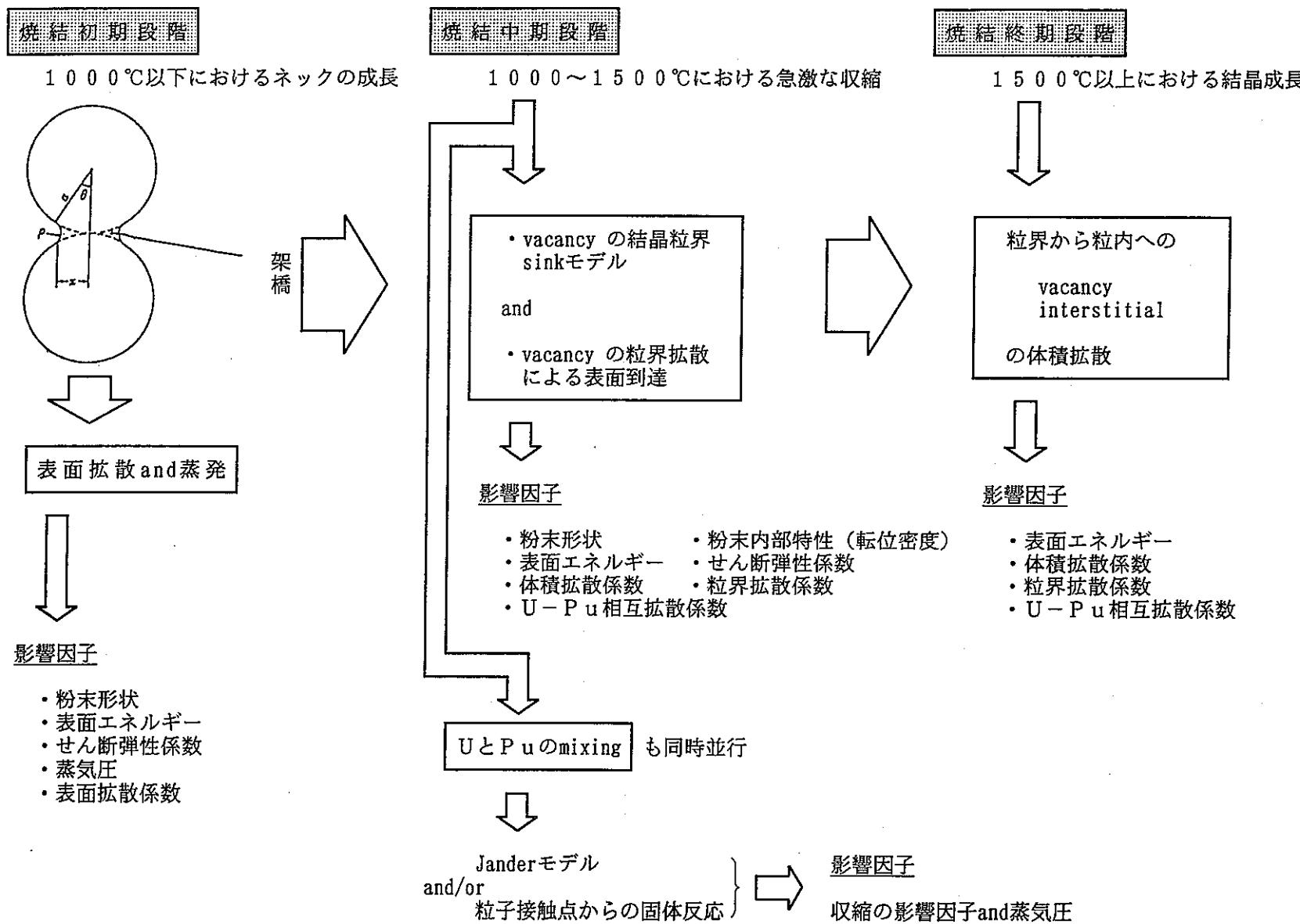
■■■■■ : 参考文献(13)では、焼結への影響が小さい因子

表11 $g = 10^{-7}$ としたときの銀の D_{dg}/D_v ⁽²¹⁾

D_{dg}/D_v	T (°C)	T/T _m
0.08	590	0.7
0.90	465	0.6
27	345	0.5
4500	220	0.4

T_m : 融点

図53 混合酸化物焼結メカニズムの一考察



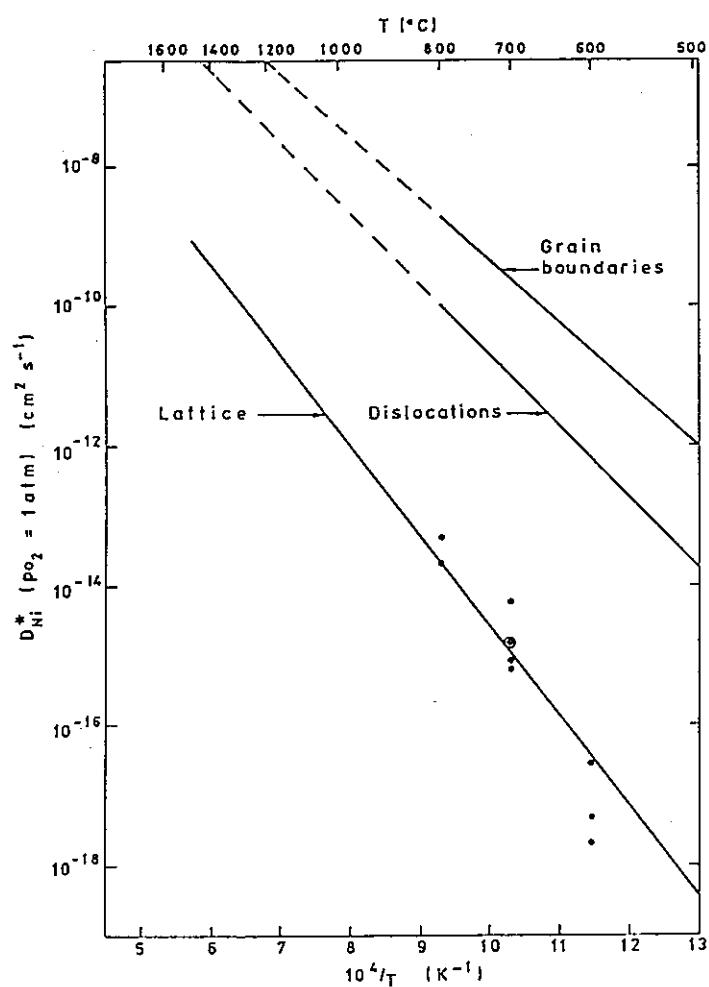


図54 NiO中のNiイオンの拡散係数の測定値⁽²⁰⁾

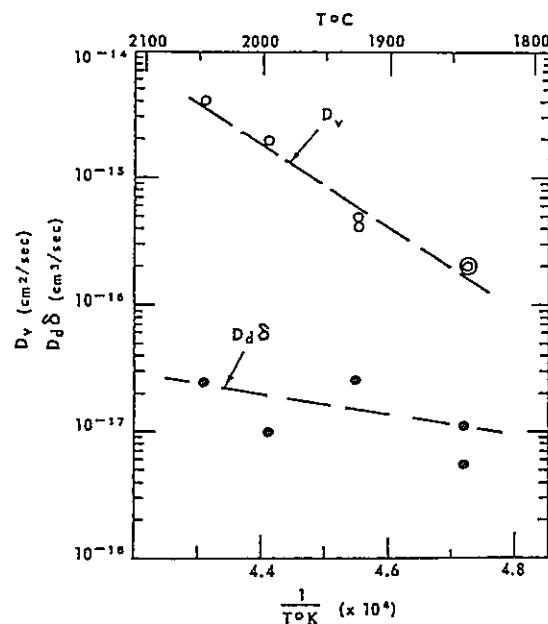


図55 ThO₂中のThイオンのDv及びD_dの測定値⁽²³⁾

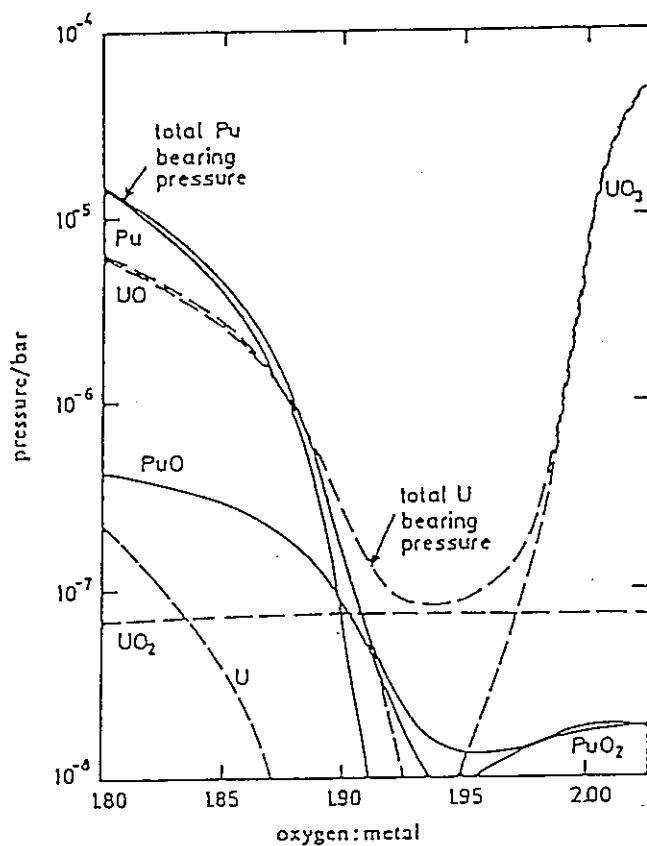
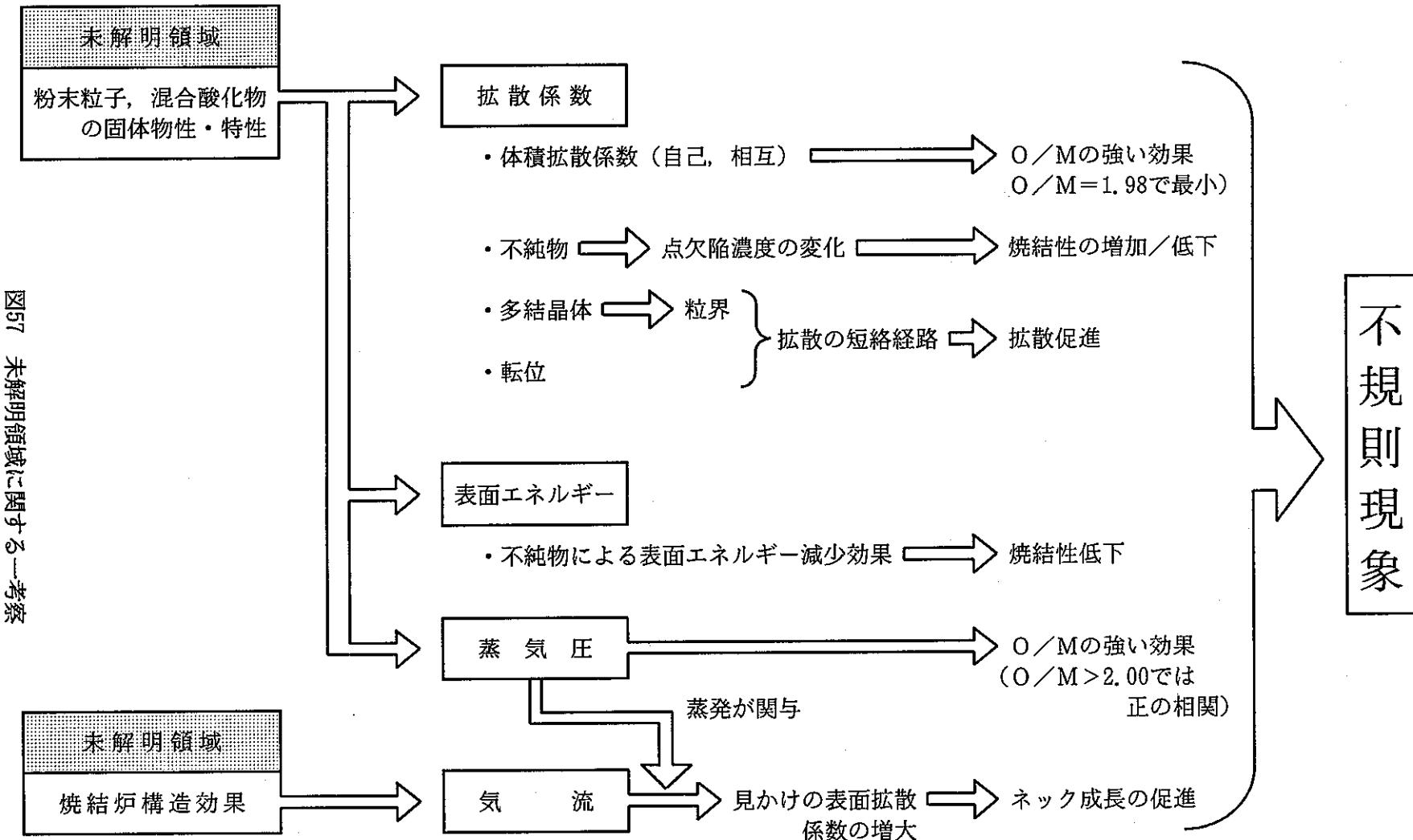


図56 2000Kにおける $(O_{0.8}, Pu_{0.2})O_{2+x}$ の蒸気圧の計算値⁽²⁴⁾



9. 焼結挙動解明試験の基本的な考え方

図51及び図57に基づき焼結挙動解明試験の基本的な考え方について検討した。両図より、焼結挙動に影響する項目を、人為的なコントロールの困難度で分類して以下に列挙する。

- (1) 人為的コントロールが容易にできる項目
 - (a) 異種類粉末の配合効果
 - (b) Pu富化度
 - (c) 升温速度
 - (d) バッチ量
 - (e) 焼結炉構造（焼結ガスの流れ等の効果）
- (2) 人為的コントロールは可能だが、設定値に対してバンド幅を持つ項目
 - (f) 粉末粒子形状（粉末調整手法を変えれば可能）
 - (g) 成形密度
 - (h) 不純物量
 - (i) O/M比
- (3) 人為的コントロールは困難な項目
 - (j) 粉末粒子径
 - (k) 成形体内ボア
 - (l) 粒界及び転位による拡散促進

上記3つに分類した項目のうち、試験のやり易さは(1), (2), (3)の順番であり、(1)については、「もんじゅ」燃料製造支援のための「低密度ペレット製造条件確立試験」等で実質的に行われている。今後行うべき試験については、(1)の項目をさらに追求するとともに、(2)の項目についても着目すべきである。ただし、(j)粉末粒子径の効果が現れないように、同一転換ロットの粉末を用いる必要があり、したがって従来の試験のような多数のペレットを試験製造することは避けるべきで、熱膨張計等を用いた基礎試験に徹すべきである。

試験設備としては熱膨張計、熱重量計は最低限必要であり、ボア挙動を評価するため焼結挙動を直接観察できる高温顕微鏡（現在調査中）の設置も望ましく、それらの設備のガス種類・流量、昇温速度は可変である必要がある。直接観察が当面できないならば、金相観察を行う。なお、O/M比をパラメータとする場合、試験中のO/M比変動は極力避けるべきであるから、不活性雰囲気の中での試験が望ましい。また、(h)不純物量の効果を評価するには、高純度粉末の調整が必要であり、Pu、U精製装置も設置すべきである。

(3)の項目に着目した試験は難しいが、パラメータをブロードなものとし、定性的な評価なら比較的考えやすい。

以上、焼結挙動解明試験の基本的な考え方を述べてきた。今後、試験設備等の充実を図りつつ、上記(a)～(1)の項目を1つづつ着実に評価して行く。

謝　　辞

試験実施期間は昭和60年から平成元年にかけてであり、当時のPu燃料部品質管理課測定係、分析係、そしてPu工場検査課分析第一係の皆様には不純物分析、O/M比測定、金相撮影等で、また試験実施に当たっては原子力技術係、検査開発係の皆様より多大なる御協力を頂きました。御礼申し上げます。

また、焼結中の化学反応を評価した試験の実施に当たり、Pu開発室の三島毅室長（現本社施設部次長）より、そして焼成雰囲気のガスクロマトグラフによる分析の実施に当たりPu開発室の檜山敏明主査より貴重な御助言を頂きました。お二人には心より感謝いたします。

参考文献

- (1) 飛田典幸, 遠藤秀男, 加藤直人ら “直脱粉ペレット製造条件評価試験その(1), ” ZN8430 86-15, 1986年12月
- (2) 飛田典幸, 遠藤秀男, 加藤直人ら “直脱粉ペレット製造条件評価試験その(2)-密度降下剤添加評価試験-, ” ZN8410 87-69, 1987年10月
- (3) 中島靖雄, 加藤直人, 遠藤秀男ら “MOXペレットの焼結挙動評価試験”, 平成4年度核燃料技術開発部紀要, TN8410 92-350
- (4) O. Kubaschewski, C. B. Alcock, “Metallurgical Thermochemistry”, 5th Edition, 1979
- (5) G. Pautasso, K. Richter and C. Sari, J. Nucl. Mat., 1988, Vol. 158, 12
- (6) Hj. Matzke, “Science of Advanced LMFBR Fuels”, 1986
- (7) K. Une, J. Nucl. Mat., 1988, Vol. 158, 215
- (8) Hj. Matzke, J. Nucl. Mat., 1983, Vol. 114, 121
- (9) Hj. Matzke, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1987, Vol. 83, 1121
- (10) G. R. Chilton and J. Edwards, J. Nucl. Mat., 1978, Vol. 78, 182
- (11) D. Glasser-Leme and Hj. Matzke, J. Nucl. Mat., 1982, Vol. 106, 211
- (12) 森平正之, 成田大祐, 加藤直人, 山口俊弘ら, “低密度ペレット製造条件確立試験(I) -不純物低減化試験・密度安定化試験-” ZN8410 91-236, 1991年9月
- (13) F. B. Swinkels and M. F. Ashby, Acta Metallurgica, 1981, Vol. 29, 259
- (14) Hj. Matzke が多くの文献で紹介している。例えば, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1990, Vol. 86(8), 1243
- (15) J. H. Harding, R. A. Jackson らが多くの研究論文を発表している。例えば, ①J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1987, Vol. 83, 1171 and 1177, ②Philos. Mag. A, 1986, Vol. 53, No. 1, 27
- (16) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, 2nd Edition, 1976
- (17) A. Atkinson and A. E. Hughes, Philos. Mag. A, 1981, Vol. 43, No. 5, 1071
- (18) M. El-Sayed Ali and R. Lorenzelli, J. Nucl. Mat., 1979, Vol. 87, 90
- (19) N. N. Khoi, W. W. Smeltzer and J. D. Embury, J. Electrochem. Soc., 1975, Vol. 122, No. 11, 1495
- (20) A. Atkinson and R. I. Taylor, Philos. Mag. A, 1981, Vol. 43, No. 4, 979
- (21) P. G. Shewmon, “Diffusion in Solids”, 1963
- (22) A. Atkinson and R. I. Taylor, Philos. Mag. A, 1979, Vol. 39, No. 5, 581
- (23) A. D. King, J. Nucl. Mat., 1971, Vol. 38, 347
- (24) J. R. Matthews, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1987, Vol. 83, 1273
- (25) D. R. Olander, J. Nucl. Mat., 1981, Vol. 96, 243

付録 1

UO₂ 焼結メカニズム研究の文献調査結果及び MOX焼結メカニズムの考察

(フル開-04-131, 平成4年9月8日)

1. 目的

現在プルトニウム燃料開発室で進めている「低密度ペレット製造条件確立試験」はまさにその名の通り製造条件を確立するための試験であり、低密度ペレットを製造するための対症療法を施すことができたし、今後も施して行くべきである。ところで、その試験の過程で興味深い現象が種々現れてきている。それらは、ペレットを仕様内に納めようとする時、それほど意味がないかもしれない。しかし、焼結挙動を探求しそのメカニズムを評価しようとする時大きな意味を持つ。将来焼結について研究しようとすれば、現在現れている諸現象が研究課題の種になるであろう。

さて、それらの諸現象は実際にハードの試験を行う前に、現在焼結について得られている知見で考察を行うべきであろう。そうすることによって、試験項目が絞り込め、適確な試験が行えるからである。そのためには、まず知見を集め整理することから始めなければならない。そこで、焼結メカニズムを研究した文献の調査を行った。

また、昨年「核燃料の拡散現象に関する文献調査結果」と題して、酸化物燃料の拡散現象に関する文献調査結果をまとめた〔1〕。そこで、焼結メカニズムと拡散現象の2つの文献調査を比較検討し、MOX燃料の焼結メカニズムを考察した。関係各位の御批判を仰ぎたい。

2. 焼結メカニズムの文献調査結果

焼結メカニズムの研究は、1950年代後半から始まっており、1979年が最後のようである。用いた材料はすべて UO_{2+x} である。つまり、1980年代に入ってからは MOX はおろか UO_{2+x} の研究も行われていない。それは UO₂ の場合、体積拡散と粒界拡散の効果の比が単純には決められないためであり、後述する。以下に UO_{2+x} 焼結メカニズムの研究結果と、それらを評価した文献の調査結果について述べる。

2.1 UO_{2+x} 焼結メカニズムを研究した文献の調査結果

現在 UO_{2+x} の金属イオン、酸素イオンそれぞれの拡散定数の測定より、金属イオンの拡散速度は酸素イオンのそれより桁違いに遅く、焼結速度（収縮速度）を決定するのは金属イオンであることがわかっている〔1〕。それを UO_{2+x} について、世界で初めて実験的に示した研究は1964年に発表されたイタリアにおける研究である〔2〕。それは拡散定数の値からではなく焼結の活性化エネルギー Q の測定より導いたもので

のである。文献〔2〕では、自ら測定したQの値と他の研究者によって測定された酸素の自己拡散エネルギーの値を比較して、ウラン金属イオンの方が拡散速度が遅く焼結を律することを示した。つまり、Qは酸素の自己拡散エネルギーより大きい結果が得られたのである。（なお、文献〔2〕によると、1950年代後半から1960年代前半にかけて酸素移動が UO_{2+x} の収縮を律すると言われていたようである。）ただし、その文献では、拡散は体積拡散のみを考慮し粒界拡散は考慮していない。

それ以降の研究は主に焼結初期段階について行われ、体積拡散と粒界拡散の二つを考慮し、1979年までどちらが支配的なのかを論争している。それらの研究は基本的に

$$d(\Delta L/L_0) dt = K / (\Delta L/L_0)^{m-1} r^p \quad \dots \quad ①$$

で表せる焼結初期段階の一般式を用いている〔3〕。ここで、 $\Delta L/L_0$ は収縮率、 r は粒子径、 K 、 m 、 p は粒子の寸法、二面角、拡散機構によって決まる定数である。研究は二種類に分けられ、①式のような微分形を用いた研究〔4-7〕と①式の積分形を用いた研究〔8-12〕がある。

微分形を用いた研究はオーストラリアを中心に1970年代前半に行われた。例えば文献〔4〕について説明すると、初期段階の焼結方程式を

$$d(\Delta \ell / \ell_0) / dt = K (\Delta \ell / \ell_0)^n \quad \dots \quad ②$$

として表わしている。 $\Delta \ell / \ell_0$ は収縮率、 K 、 n は形状と拡散機構によって決まる定数であり、体積拡散の時は、

$$K = 1.95 \gamma \Omega D_V / kr^3 T, n = 1.0 \quad \dots \quad ③$$

そして粒界拡散の時は、

$$K = 0.48 \gamma \Omega D_B \delta_B / kr^4 T, n = 2.1 \quad \dots \quad ④$$

であり、ここで、 γ は表面エネルギー、 Ω は拡散する原子または分子によって輸送される体積、 D は拡散定数（添字 V、B はそれぞれ体積と粒界）、 δ_B は粒界幅、 k は Boltzmann 定数、 r は粒径、 T は絶対温度である。②式より $d(\Delta \ell / \ell_0) / dt \propto \Delta \ell / \ell_0^n$ を対数グラフにプロットすれば、その傾きより n を求めることができる。第一近似として、 K は

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad \dots \quad ⑤$$

と表わせ、 Q は活性化エネルギー、 R はガス定数である。 Q を求める方法は 2 つあり、Dorn method と CRH technique である。Dorn method は Dorn によって開発されたクリープの活性化エネルギーを求める方法を焼結に適用したものであり、次式によって求める〔11〕。

$$Q \approx [RT_1 T_2 / (T_1 - T_2)] \ell n(V_1/V_2) \quad \dots \quad ⑥$$

T_1, T_2 ($T_1 < T_2$) は収縮を測定したときの温度であり, V_1/V_2 は収縮率である。CRH technique のCRH は, Constant-Rate-of-Heatingの意であり, 一定の昇温速度で昇温中の収縮率の測定結果を利用するもので, $\ln(\Delta l/l_0)$ vs $1/T$ をプロットすれば, 直線になり, その傾きは $-Q/R(n+1)$ になることから, n がわかれば Q を求めることができる [5]。このようにして求めた Q と, ②式より求めた n , 及び⑤, ③, ④の各式を用いれば, 拡散定数 D を求めることができる。①式で表わせる微分形を用いた4つの研究 [4-7] のうち, 3つ [4-6] はオーストラリアで行われた一連の研究であり, 残る1つ [7] のみが日本で行われたが, それは文献 [4] に基づいたものである。したがって, 微分形を用いた研究は基本的にはすべて上で説明した手法で行われた。

一方, 積分形を用いた研究は [8-12] は

$$\Delta l/l_0 = K' t^n \quad (t : \text{時間}) \quad \dots \dots \dots \quad ⑦$$

で表わせる式を用いた。これらの研究はアメリカ (GB) とフランス (CBA) で行われ, 文献によって K' 形が多少異なるが, いずれにしても, K' は表面エネルギー γ , 焼結を律するイオン当りの酸化物の体積 Ω , 拡散定数 D , 時間 t , Boltzman定数 k , 絶対温度 T , 粒径 r , の関数であり,

$$K' = f(\gamma, \Omega, D, t, k, T, r) \quad \dots \dots \dots \quad ⑧$$

である。研究は $\Delta l/l_0$ vs t をプロットとしてその傾きから n を求めるか, もしくは⑦式を t で微分して得る

$$\Delta l/l_0 \sim \left[\frac{d(l/l_0)}{dt} \right]^{\frac{n}{n-1}} \quad \dots \dots \dots \quad ⑨$$

を利用し, l/l_0 vs $d(l/l_0)/dt$ をプロットしてその傾きから n を求めるか, どちらかの方法である。

n は1950年代~60年代にアメリカで行われた研究 (Johnson, Kingery, Coble ら) によって, $n=0.46\sim0.50$ のとき体積拡散であり, $n=0.31\sim0.33$ のとき粒界拡散であることが決められた。 n がわかれば, ⑦, ⑧式より D が求まる。また, D も活性化エネルギー Q を用いて

$$D=D_0 \exp(-Q/RT) \quad \dots \dots \dots \quad ⑩$$

と表わせるから, Q も求めることができる。

以上の研究 [4-12] の結果をまとめて表1, 2に示す。これらの表より, 試験条件が異なっているため横並びに比較できないが, 1000°Cはだいたいカバーしており, 1000°Cの時の活性化エネルギー Q の値は

$UO_{2.00}$: $\sim 100 \text{ kcal/mol}$

UO_{2+x} : $\sim 50 \text{ kcal/mol}$

という傾向であり、研究による大きな差はない。ところが、焼結を支配する核種はウランであることは同じでも、その拡散の形態は研究によって体積拡散または粒界拡散に分かれている。一方拡散定数D [文献 4, 7, 8, 10, 12] の値も、トレーサを用いて直接Dを測定した研究結果と比較されており、その例を図1 [10] に示す。 D_V は体積拡散定数を、 D_B は粒界拡散定数を示す。)

以上の研究結果は後にその信頼性に疑問が持たれ、諸データは否定された。これについて次節で詳述する。

一方、焼結終期段階の研究も行われている [13]。この研究は、1972年にイギリスで行われた。その要旨は、

- (a) $1350^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ の温度範囲で密度変化比 $\Delta \rho / \rho$ を測定した。
- (b) この温度範囲の焼結は粒界拡散で行われる。
- (c) 時間とともに収縮率が小さくなるのは空孔の数が減るためである。
- (d) 収縮が起こらない段階でも粒成長はあるが、空孔は粒界に残り消滅しない。
- (e) トラップガスの影響はほとんどない。

である。

2.2 2.1の研究を評価した文献の調査結果

前述した通り、文献 [4-12] の結果は後に信頼性がないと評価された。それを最初に行ったのはMatzkeであり、1975年に行われた「Plutonium 1975 and Other Actinides」で発表した [14]。この文献内容を以下に紹介する。

『収縮における粒界拡散の寄与と体積拡散の寄与の比は $D_B \delta / D_V \ell$ で表わされる。 δ は粒界幅 (5 \AA)、 ℓ は大よそ粒径に等しい。 $D_B \delta / D_V$ はだいたい 5×10^{-5} から 5×10^{-3} の間であるため、 ℓ を考慮すると $D_B \delta / D_V \ell$ は 1 の近傍の値になる。さらに、 $D_B \delta / D_V \ell$ は温度によって変化するために、収縮を支配するメカニズムは決められないし、そのメカニズムも温度によって容易に変化するであろうから、活性化エネルギー Q を測定しても意味がない。また、研究の多くは低温領域で行われており、そこでは不純物と化学量論化からの偏差が重要な要因となる。したがって、研究によって異なるメカニズムが提案されても驚くには值しない。それらの研究は再考察を行うべきである。また、拡散定数Dも焼結試験から求められているが、Dは粉末の粒子径に大きく依存すること、つまり、体積拡散では $D \propto r^3$ 、粒界拡散では $D \propto r^4$ であることも考慮されるべきである。』

以上のようにMatzkeは1975年以前の UO_2 焼結メカニズムの研究を強く否定した。着目すべき点は、収縮における粒界拡散の寄与と体積拡散の寄与の比である $D_B \delta / D_V l$ は 1 の近傍で温度とともに変化するため、どちらの寄与が支配的なのかは決められないということである。つまり、②式で表わした微分形の焼結方程式の K は、 UO_2 の場合③式及び④式のように、体積拡散と粒界拡散を単純に区別して用いることはできないこと、また、⑦式の積分形でも、Kingery らが求めた n の値（体積拡散では $n = 0.46 \sim 0.50$ 、粒界拡散では $n = 0.31 \sim 0.33$ ）を UO_2 に用いることができないことを意味する。1980年代以降、 UO_2 の焼結メカニズムの研究が行われていない理由はここにあると思われる。MOXの場合でも D_B と D_V の値は UO_2 と大差がないため、同様に研究が行われないものと思われる。

なお、Matzkeは同じ文献 [14] でそれまで（1975年以前）の拡散定数の測定値も否定している。参考のために、その理由も以下に示す。

- (a) 拡散の短絡経路 (short-circuit paths), つまり粒界の寄与を補正できない。
そのため、サンプルは単結晶を用いるべきである。
- (b) 短絡経路として蒸発の効果もある。
- (c) 拡散トレーサーとして U-235 を用いる場合、 α 線によってトレーサーの薄い層が乱され、不純物が析出したり、化学量論比が変化してしまう。
- (d) 二つの物質の接触面の粗さをスムージングする効果が現れるため、それを補正しなければならない。

これらの理由のため、過去のデータは信頼できるデータと比較すると、2ないし4桁大きい値であった。

最近になって、Knorr らも焼結メカニズムの研究をレビューしている [3]。それでも、粉末サイズと成形の効果、表面拡散のような収縮に影響しない原子輸送によって焼結試験のデータは大きく左右されるため、過去のデータの比較はするが、厳密には論じないとやんわりと信頼性に疑問を呈している。文献 [3] では UO_2 の焼結メカニズムに考察を加えているので、その部分の抄訳を付録に紹介する。

3. 焼結メカニズムの考察

酸化物燃料の焼結の全 historyを系統的に研究した例はなく、前節で紹介したように UO_{2+x} についての低温領域が中心である。そこで現在得られている知見を基にして、 MOX の焼結メカニズムの考察を試みる。

Pu開発室での収縮特性試験の代表例を図 2 に示す。これより、収縮は1000°Cより若干低い温度より開始し、1500°Cではほとんど終了している。つまり、収縮は1000°C～1500 °Cの間で急激に起きている。

表面拡散（または蒸発凝縮）によるネック成長は収縮を伴わないので、ネック成長は1000°C以下で生じていると考えることができる。表面拡散は余りにも速く、特に高温領域（1700°C以上）のtracer D_s はガスの拡散定数に近いため、高温での表面拡散は蒸発を伴うと考えられている〔1〕。tracer D_s とmass D_s の1000°C以下の測定はないが、図3において1700～2000°Cの UO_2 のtracer D_s とmass D_s の測定値を低温に外挿しても、Uイオン、Puイオンの体積拡散より桁違いに速いことが考えられ、蒸発の効果は不明ではあるが表面拡散によってネック成長が1000°C以下で起きていると考えてよいであろう。なお、表面拡散はUイオン、Puイオン、Oイオンのみが移動するのではなく、U酸化物、Pu酸化物も移動すると考えられており、 D_s は O/M によって変わるであろう。（tracer D_s とmass D_s の物理的意味は参考文献〔1〕を参照のこと。）1000°C上で急激な収縮が起きている。これがすべて粒界拡散もしくは体積拡散によって起こるとすれば相当な拡散距離になるはずである。vacancy が拡散してペレット表面までに達することによって収縮が起きると仮定し、半径方向のみの拡散を考えれば、拡散は等方性であるから vacancy の平均拡散距離はFBR ペレットでは 2 mm にも達する。（半径 3 mm とし、ボアを考慮した時の直線拡散距離）最終的な拡散量の約 1 割が拡散した目やすを示す $2\sqrt{Dt}$ （ここで、D は拡散定数、t は時間）を用いて D を求めると、以下のようになる。

$$2\sqrt{Dt} = 0.2 \text{ mm} = 2 \times 10^{-2} \text{ cm} \quad (\text{最終拡散量 } 2 \text{ mm の } 1 \text{ 割})$$

t : 1000° ~ 1500°C の昇温時間

400°C/h \rightarrow 4500 sec (均等に収縮すると仮定する)

$$\therefore 2 \times \sqrt{450D} = 2 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

$$D = 2.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

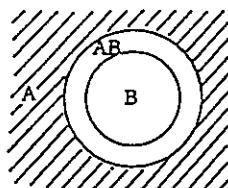
図3より、1000°CのMO_{1.98}のMとUO_{2.00}のUのそれぞれの体積拡散定数 D_v は $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と小さく、1600°CにおけるMO_{2±x}のMの D_v は $10^{-17} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と考えてよいであろう。粒界拡散定数 D_B は D_v より大きいため、 D_B の評価が重要である図1では D_B/D_v は約 10^5 である。また、先に報告したように1975年以前の否定された D は信頼できる D より最大 4 衡大きく、それがすべて粒界の寄与と考えることもできる。

一方、Knorrらによる拡散定数のレビュー〔3〕では、 UO_2 の場合 D_B/D_v を $T_m/2$ (T_m は融点)では $\sim 10^8$ 、 $3T_m/4$ では $\sim 10^6$ と見積もっている。ただし、 D_v はMatzkeの評価(1975年以前の D_v を否定)も考慮しているのに対して、 D_B はトレーサーによる直接測定の例が少ないのでクリープ試験や焼結試験から間接的に得られる D_B も含めてフィッティングしている。同じKnorrらのレビュー〔3〕より、間接的に得られる D_v は直接的に得られるそれより $10\sim 10^3$ 倍も大きい。したがって、Knorrらの D_B/D_v の見積りは過大評価している可能性があり、 $1600^\circ C$ の時の D_B/D_v は $10^4\sim 10^8$ の間にあると考えてよいであろう。そうだとすれば $D_v=10^{-17}\sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$ より、 D_B は $10^{-13}\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。

D_B の評価はその範囲はたいへん広いものになったが、最大の $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ は相当な過大評価をしているおそれがある。しかし、それでも先に評価した $1000\sim 1500^\circ C$ の間に 2 mm のvacancy拡散を生じしめるための平均的な拡散定数 $2.2\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ より小さい値である。

すなわち、 $1000^\circ C\sim 1500^\circ C$ の急激な収縮は拡散だけでは説明しきれない。参考文献〔7〕では、昇温中に成形体表面と内部で生じる温度差によって応力が発生し、それによって粒子の再配置が起きる、と述べられている。恐らく、このような応力による粒子の再配置か、または同様に応力による粘性流動か、それとも二つが混合したものかどうかは不明であるが、急激な収縮と起こす要因に拡散以外の効果もあると考えられる。もしそうだとすれば、この温度領域では粉末粒子の形状、成形体内の密度分布が大きく影響するであろうし、O/Mの影響は小さい(またはない)と考えられる。なお、急激な収縮が起きる際は、表面拡散によるネック成長で生じた粒子間の架橋は破壊されるであろう。また、成形体表面と内部で温度差が生じるとすれば、温度は架橋を通じて伝達されると考えられる。

一方、同じ温度領域では収縮の他にUイオンとPuイオンのmixingも盛んに行われているはずである。mixingは粒内で行われなくてはならないから、体積拡散を考えなくてはならない。しかし、先の評価のように D_v はたいへん小さいため、焼結時間(昇温、降温も含めても10時間程度)内にUイオンとPuイオンのmixingが終了することは有り得ない。つまり、体積拡散以外の効果もあるはずで、それは表面拡散と考えられる。その機構は、下図に示すJanderモデル〔15〕に従うものと思われる。物質Aが表面拡散によっ



て物質Bの表面を覆い、その後濃度拡散によってAとBのmixingが行われる。この反応が占める体積が微量であれば、AとBの濃度拡散距離も小さくて済む。1000~1500°CではO/Mは2より大きいと考えられることから、表面拡散に蒸発が伴うとすれば物質Aは蒸気圧の高い UO_3 であり、Bが PuO_{2-x} であろう。

急激な収縮が終了する1500°C以上では、結晶成長に費される。それは当然拡散の効果であるが、結晶が成長するには粒界が移動しなくてはならず、そのためには粒界から粒内へのvacancyまたはinterstitialの拡散が必要であるため、体積拡散の効果が大きいと考えられる。そうであれば結晶成長はO/Mの影響を受けることになる。それについての研究例はすでに有り、 $MgO_{1.00}$ の結晶成長は $UO_2_{1.00}$ より約5倍大きいが、O/Mが1.97になると約1桁小さくなると報告されている〔16〕。

以上の考察を整理し、図4にマトリックスを示す。

4. 焼結挙動解明試験の基本的考え方（案）

前章で考察した焼結メカニズムに基づいて、焼結挙動解明試験の基本的考え方をまとめた。

(1) 収縮特性評価

粉末特性（粒子形状、粒子径等）と収縮特性の相関をシステムティックに評価し、収縮に与える粉末特性の効果を定量的に明らかにする。

(2) 焼結の観察

高温顕微鏡または高温SEMを用いて、燃料ペレットの焼結を微視的に観察する。そして、図4の焼結メカニズム考察を確認し、焼結のhistoryを明らかにする。

(3) ネック成長メカニズムの評価

二つの球状粒子(UO_2-UO_2 , UO_2-PuO_2 , PuO_2-PuO_2)を接して加熱しネック成長を観察する。それによって、ネック成長に預かる物質が特定でき、表面拡散がネック成長の駆動力であるかどうか確認できる。また、 PuO_2-PuO_2 の体系であれば、 PuO_2 のmass D_s も測定できる。 $(UO_2$ のmass D_s は既知。)

(4) 升温中の収縮メカニズムの評価

温度勾配が形成体内に生じそれによって応力が生じることが真実であるならば、温度勾配が焼結密度を決定するパラメータの1つであることになる。これまでの経験で、昇温速度が200°C/hr~400°C/hrであれば焼結密度に大きな差が生じないことがわかっているため、昇温速度をもっと広い範囲で変えることによりその効果を評価する。

(5) UとPuのmixingメカニズムの評価

UO₂ とPuO₂の微粒子を接して、(3)と同様に加熱して挙動を観察する。それによって、Janderモデルの反応が起きるかどうか確認する。

また、PuイオンとUイオンの濃度拡散定数と O/Mの相関を明らかにする。(Matzkeによれば、 O/M~1.98で最小値を持つかもしれない。)

(6) 結晶成長の評価

O/Mの影響を評価する。

表1 微分形を用いた焼結初期段階の焼結メカニズムの研究の結果

研究 項目	文献〔4〕 J. C. Woolfrey オーストラリア AAEC, 1972	文献〔5〕 J. L. Woolfrey M. J. Bannister オーストラリア AAEC, 1972	文献〔6〕 M. J. Bannister オーストラリア 1977	文献〔7〕 N. Suzuki T. Hase 日本、東工大 1974
活性化エネルギーQ	$86 \pm 8 \text{ kcal/mol}$ \downarrow $-600^\circ \sim 1200^\circ\text{C}$ $- \text{in H}_2$ $- \text{UO}_{2.00}$ \downarrow UO _{2.00} の U イオン拡散の Q と等しい。	—	$53.4 \pm 4.5 \text{ kcal/mol}$ \downarrow -1000°C $- \text{UO}_{2+x}$ $0.003 \leq X \leq 0.14$ \downarrow 他の UO _{2+x} の研究における Q とほぼ等しい。	$36.1 \pm 3.0 \text{ kcal/mol}$ $\sim 675^\circ\text{C}$ $52.5 \pm 4.0 \text{ kcal/mol}$ $-750^\circ \sim 800^\circ\text{C}$ $- \text{UO}_{2.00}$
焼結メカニズム	$n = 2.10 \pm 0.37$ \downarrow $-900^\circ \sim 1100^\circ\text{C}$ \downarrow U イオンの粒界拡散が支配	—	$n = 2 \sim 3$ \downarrow -1000°C \downarrow U イオンの粒界拡散が支配	$n = 0.0 \pm 0.10$ \downarrow $\sim 675^\circ\text{C}$ \downarrow 低温で表面拡散によりネット成長が起こるが、収縮はない。 その後、表面と内部の温度差により応力が生じ、それによって粒子の再配置が行われて収縮が進む
その他	グリーン密度は n, Q の値に影響しない。	CRH technique を紹介している文献	<ul style="list-style-type: none"> 1000°Cでは表面拡散はネット成長に恐らく寄与しない。 D_B は UO_{2+x} の X に比例する。 	$n = 1.24 \pm 0.10$ \downarrow $-750^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ \downarrow U イオンの体積拡散が支配

表2 積分形を用いた焼結初期段階の焼結メカニズムの研究の結果

研究 項目	文献〔8〕 J. J. Bacmann G. Cizeron フランス 1969	文献〔9〕 K. W. Lay R. E. Carter アメリカ GB, 1969	文献〔10〕 M. El-Sayed Ali R. Lorenzelli フランス CEA, 1979	文献〔11〕 J. J. Bacmann G. Cizeron フランス 1968	文献〔12〕 K. W. Lay アメリカ GE, 1971
活性化エネルギーQ	95kcal/mol -700° ~1400°C -UO ₂	107±11kcal/mol (50%信頼性) -700° ~1400°C -UO _{2+x} (X = 0 ~ 0.03)	48.48±3.51kcal/mol -870° ~942°C 89.88±9.87kcal/mol -942° ~1030°C 低温領域の小さいQは 余剰酸素の影響と考え られる。	100kcal/mol -H ₂ 気流中 -700° ~850°C	55kcal/mol -2.03<0/U <2.76 -800° ~1050°C
焼結メカニズム	Uイオンの粒界拡散支配と考えると、収縮曲線を説明できる。	n=0.47 -UO _{2.00} (1155°C, 1355°C) -UO _{2+x} (X = 0.01 ~ 0.03) ↓ Uイオンの体積拡散が 支配	表面拡散と粒界拡散が 同時に起きている。	—	Uイオンの体積拡散が 支配
その他	—	810°Cまでは収縮は起 こらないが、体積拡散 または表面拡散によっ てネック成長は起きて いる。 (大量の物質移動は 起こらない。)	—	—	Uの体積拡散定数は X (O/U = 2 + X) の二乗に比例する。

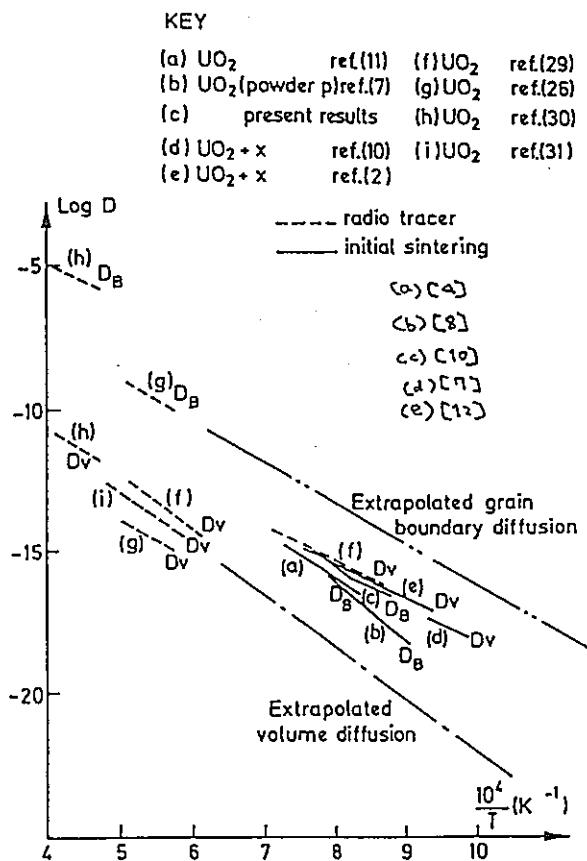


図1 D_V and D_B from initial sintering and tracer measurements

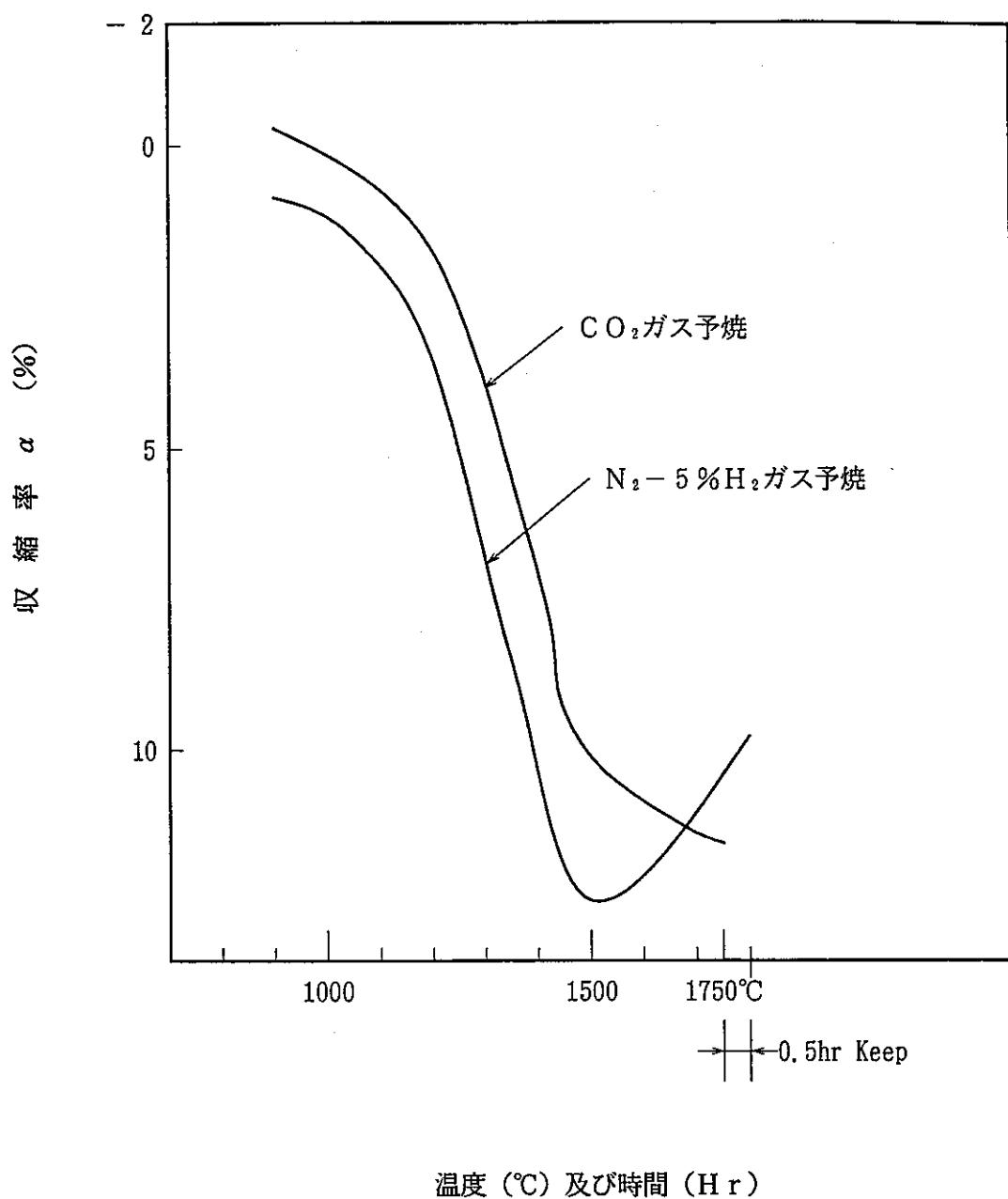


図2 収縮特性曲線

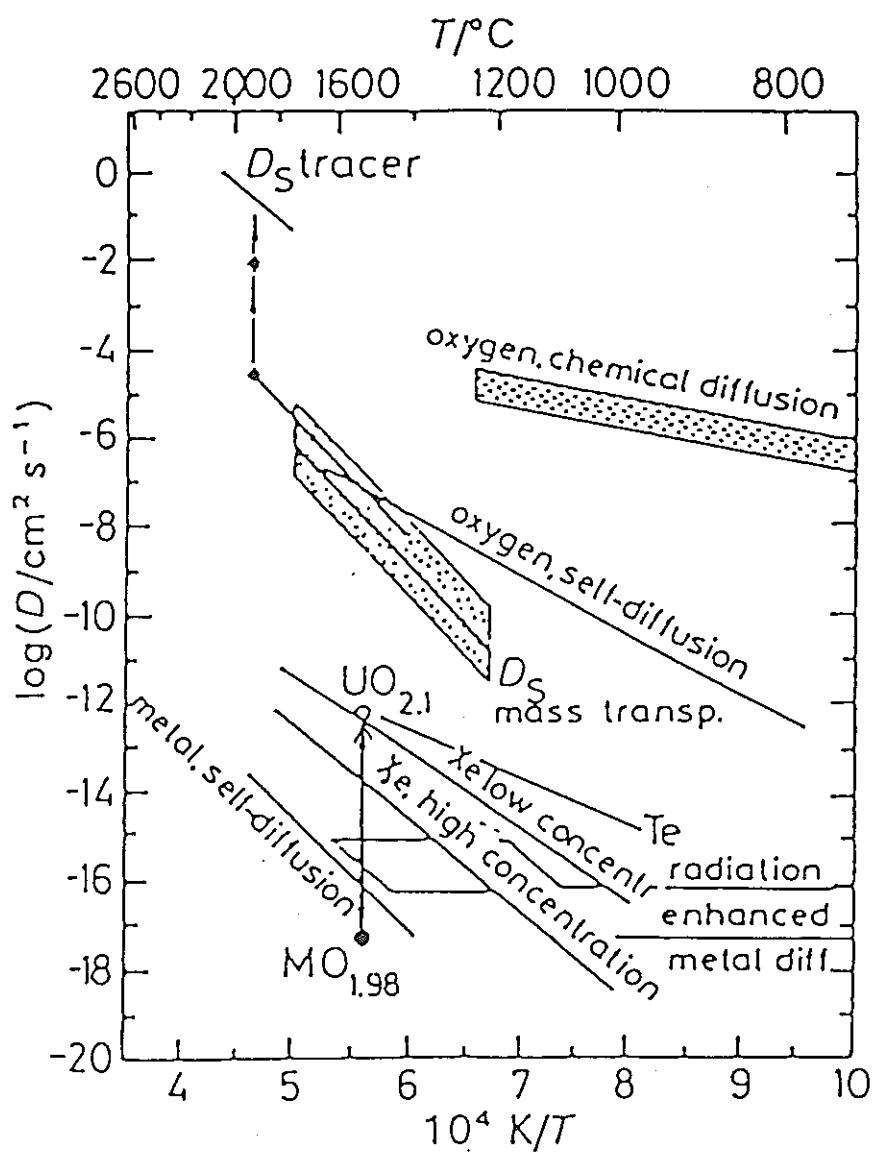


図3 Arrhenius diagram for diffusion processes in UO_2 including surface diffusion by mass transfer methods and by tracer methods as well as radiation-enhanced diffusion during fission, diffusion of the rare gas Xe without trapping (low gas concentrations) or Xe-diffusion retarded by trapping (high gas concentrations), diffusion of Te and the range of D^M at 1770 K between reduced $MO_{1.98}$ and oxidized $UO_{2.1}$

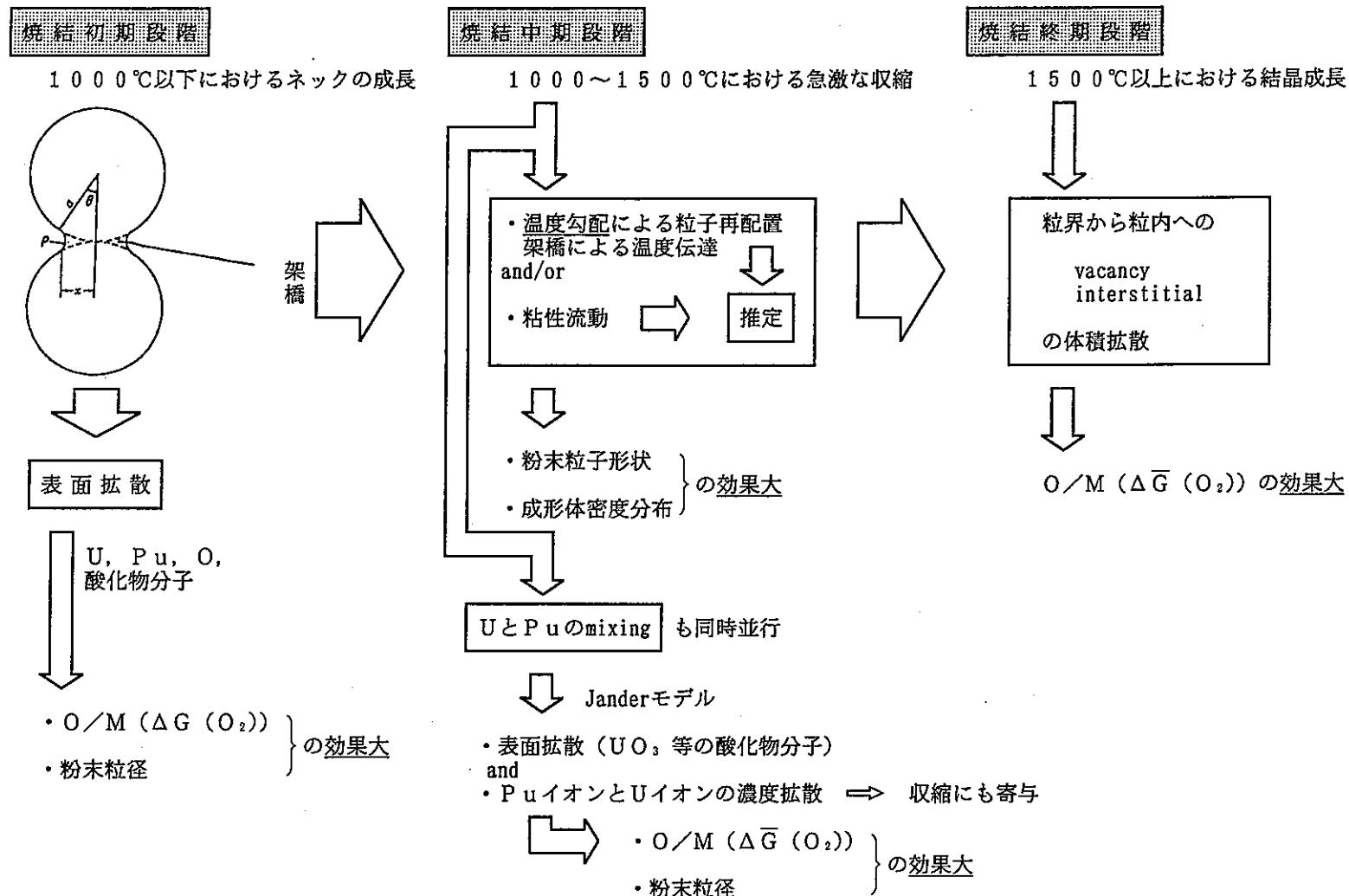


図4 焼結メカニズムのマトリックス（考察）

付録 文献〔3〕の焼結メカニズム考察の抄訳

Uイオンの粒界拡散によって収縮を説明できるが、粒界拡散は収縮率を支配しているかもしれない、と結論付けてもよさそうである。ストイキオメトリックな UO_2 では低温領域のすべての拡散はクリープ測定から導き出した値よりも低いこと、つまり収縮率が予想値より低いことは重要である。ただし、これは高温領域もしくはノンストイキオメトリックでは当てはまらない。界面が拡散クリープをコントロールする条件が見られるが、焼結においても界面の効果は恐らくあるだろう。界面反応の単純なモデルでは複雑な挙動を示す初期段階の焼結に意味のある解析ができない。

表面拡散定数 D_s と粒界拡散定数 D_B の比 D_s/D_B は 1373K 以上で 1 より大きくなる。したがって、1373K 近くでは粒界拡散が収縮をコントロールする。表面拡散は 1673K 以上でネック成長を支配し収縮に影響する。逆に低温では表面拡散は遅く収縮率をコントロールしない。低温に移る温度は 873K と 1173K の間にあると考えられる。その領域（低温）の収縮の動力学は粒界拡散のそれと似てはいるが、収縮率は表面拡散によって抑制される。高温では焼結の活性化エネルギーは表面拡散のそれより小さく、表面拡散が問題とはならないことを示している。

収縮はウランカチオノンの粒界拡散と酸素アニオンの体積又は粒界拡散によって主に起る。U の体積拡散が重要な要因となるには粒子サイズ、ネックサイズが余りにも大きくなってしまう。低温では収縮率はストイキオメトリック物質の粒界拡散から予想される値よりも小さいと思われる。それは表面拡散よりも界面反応によるものであろう。確実な結論は得られない。何故なら、凝集作用、粒度分布、非均一成形体によって異なる結果となるからである。

注) こここの D_s は mass D_s である。

参考文献

- [1] 遠藤, 「核燃料の拡散現象に関する文献調査結果」, プルトニウム燃料開発室Eシート, プル開-03-078
- [2] I. Amato, R. L. Colombo and A. M. Protti, J. Nucl. Mat. 11, 229, 1964
- [3] D. B. Knorr, R. M. Cannon and R. L. Coble, Acta metall. Vol. 37, No. 8, pp. 2103-2123, 1989
- [4] J. L. Woolfrey, J. Am. Ceram. Soc. 55, 383, 1972
- [5] J. L. Woolfrey and M. J. Bannister, J. Am. Ceram. Soc. 55, 390, 1972
- [6] M. J. Bannister and W. J. Buykx, J. Nucl. Mat. 64, 57, 1977
- [7] H. Suzuki, T. Hase, T. Hattori and M. Nakabayashi, J. Nucl. Sci. Tech. 11, 208, 1974
- [8] J. J. Bacmann and G. Cizeron, J. Nucl. Mat. 33, 271, 1969
- [9] K. W. Lay and R. E. Carter, J. Nucl. Mat. 30, 74, 1969
- [10] M. El-Sayed Ali and R. Lorenzelli, J. Nucl. Mat. 87, 90, 1979
- [11] J. J. Bacmann and G. Cizeron, J. Am. Ceram. Soc. 51, 209, 1968
- [12] K. W. Lay, J. Am. Ceram. Soc. 54, 18, 1971
- [13] B. Burton and G. L. Reynolds, J. Nucl. Mat. 45, 10, 1972/73
- [14] Hj. Matzke, in Plutonium 1975 and Other Actinides (North-Holland, Amsterdam, 1976), pp. 801-831
- [15] 伊藤泰郎, 「格子欠陥と酸化物中の拡散過程」, 表面, Vol. 29, No.8, 624, 1991
- [16] C. Sari, J. Nucl. Mat. 137, 100, 1986

付録 2

MOX 燃料焼結メカニズムの再考察

(ブル開-04-194, 平成4年12月8日)

1. はじめに

先に「 UO_2 焼結メカニズム研究の文献調査結果及び MOX焼結メカニズムの考察」と題してエンジニアリングシートをまとめた〔1〕。その中で、MOX燃料焼結メカニズムを考察し、1000°C～1500°Cにおける急激な収縮を引き起こす要因に、昇温中に成形体表面と内部で生じる温度差によって応力が発生し、その応力による粒子の再配置か粘性流動が起こると推測した。ところが、その後、温度勾配の中での焼結に関する文献を種々調査したが、温度勾配下では焼結が促進するというは定説であるもの、そのメカニズムを粒子の再配置もしくは粘性流動と記述したものは一つも見出せなかった。そのため、先の推論の正しさを示すことができず、再度 MOX燃料焼結メカニズムの考察を試みた。

2. 温度勾配中の焼結に関する研究の文献調査結果

温度勾配中の焼結とは大きく2つに分類できる。1つは、昇温速度を非常に速くして成形体内部（径方向）に温度勾配が生じる焼結、もう1つは、成形体長さ方向に温度差を設ける焼結である。

前者の焼結挙動研究は数多く成されており（そのレビューを D. L. Johnsonが行っている〔2〕。），誘導加熱炉を用いた焼結（以下、「誘導焼結」）とプラズマ焼結がある。誘導焼結では、例えばM. Harmerら〔3〕が、加熱ゾーン長さ 5 cm（温度1950°C）の誘導加熱炉の中を0.25～20cm/minの速度でサンプル（pure and doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）を通過させて実験を行った。実験の結果、conventionalな焼結と比較して結晶粒径は約 1 μm と約1/10～1/100 に小さくなるが短時間（10分以内）で高密度が得られた。M. Harmerらは、その理由をconventional焼結ではネック成長が収縮を伴わない表面拡散で行われるが、rapid 焼結では体積拡散による物質異動で行われたためと説明している。また、W. Hermelら〔4〕は誘導焼結のレビューを行い、Fe系合金で短時間（0.5～12min）で高密度が得られた実験例をいくつか示した。

プラズマ焼結では、D. L. Johnson ら〔5, 6〕の研究が代表的である。文献〔5〕の実験装置は不明だが、プラズマ加熱ゾーンをサンプルを通過させた実験を行っており、100°C/sec以上の昇温速度を達成し、undoped アルミナの場合わずか15～25secで96%の高密度焼結体を得ている。文献〔6〕では図1に示す実験装置を用いており、加熱管（f, クォーツ製）は外径13mmで垂直に立てられ、プラズマゾーンを 1～3 cm/min のス

ピードでサンプルを通過させることができる。プラズマサポートガスはH₂, O₂, N₂, Arが用いられた。収縮率と結晶粒径の結果を図2, 3に示す。図2, 3の場合も昇温速度は100°C/sec以上と考えられ、数十秒で収縮がほぼ終了するもののその段階では結晶成長が不十分であることが観察された。D. L. Johnsonらは、この実験結果はプラズマ焼結を行った結果でなく、rapid焼結特有の結果であり、M. Harmerらと同様に表面拡散による焼結を経ずして粒界拡散、体積拡散による収縮が行われるためと考察している。一方、成形体長さ方向に温度勾配を設けた研究例としてD. Berutoら〔7〕の研究がある。サンプルはMgOを用い、サンプル両端（長さ8.4mm）に温度勾配（1235～1303K）を設けて焼結した結果、サンプルの高温側半分の平均焼結密度が1303Kで等温焼結したそれよりも大きく、温度勾配を設けたことにより焼結が促進されることを示した。その原因として、表面拡散か固相拡散かは決められないが、温度勾配によって物質輸送が促進されると考察した。

以上温度勾配下での焼結促進の研究例を示したが、そのメカニズムについて最近R. M. YoungらとD. L. Johnsonが興味深い論争をしている〔8～10〕。R. M. Youngら〔8, 10〕は、conventionalな焼結モデルでは説明できず、温度勾配 ∇T によってvacancy flux J_{therm} が生じて、それがプラズマ焼結のように ∇T が非常に大きい場合($>10^6\text{K/m}$)にはconventionalな等温焼結における曲率によるvacancy flux J_{curv} に対して無視できない量になると考察した。 J_{therm} と J_{curv} の比を

$$\frac{J_{therm}}{J_{curv}} = H_m \cdot \frac{\nabla T/T}{2\gamma\Omega/\rho} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} \right)^{-1}$$

と導出し、それに焼結最終段階の粒子形状を14面体（1個の粒子が14個の粒子と接触している）と仮定し、上式を

$$\frac{J_{therm}}{a^2 J_{curv}} = \frac{\nabla T}{T} \cdot \frac{H_m}{2\gamma\Omega} \cdot \frac{\rho^2}{a^2} \left(1 - \frac{\rho/a}{x/a} \right)$$

∇T : 温度勾配

T : 絶対温度

H_m : vacancy の移動エンタルピー

γ : 等方性表面エネルギー

Ω : 原子体積

ρ : ネックの径

x : ネックサイズ

a : 粒子形

と変形させて、14面体の x/a , ρ/a を代入して J_{therm}/a^2 J_{curv} を求めた。それを図4に示す。なお、図4においてDは焼結体密度(%)である。図4より、粒子径aが1μmの時、 J_{therm} は J_{curv} よりも数倍大きくなり、aが大きくなると J_{therm} の効果が増すことがわかる。

一方、D.L.Johnson [9]は、以下に示すconventionalな焼結最終段階のモデル式でもrapid焼結を説明できるとした。

$$-\frac{dL}{Ldt} = \left(\frac{\gamma \Omega}{kT} \right) \left(\frac{D_v F_v(\rho)}{G^3} + \frac{\delta D_b F_b(\rho)}{G^4} \right)$$

L : サンプル長さ

t : 時間

D_v : 体積拡散係数

D_b : 粒界拡散係数

δ : 粒界幅

G : 結晶粒またはポアの径

ρ : 相対密度

$F_i(\rho)$: 密度関数

k : Boltzmann定数

T : 絶対温度

$F_v(\rho)$, $F_b(\rho)$ に焼結最終段階の式を与える、Gの値を $F_i(\rho)$ の関数であると仮定して、上式を解くと図5が得られ、それはプラズマ焼結の実験結果である図2とよく似ていると結論付けている。また、D.L.Johnsonは温度勾配によって熱拡散は生じるもの、収縮を促進するためには成形体表面から内部への物質移動が必要であるが、rapid焼結の場合の温度勾配では表面からの物質移動は表面粒子のネック成長に費やされてしまうため、熱拡散によってバルクとしての収縮には寄与しないと述べている。それに対して、R.M.Youngら[10]は、D.L.Johnsonの行ったGの値と $F_i(\rho)$ の関数は間違いであり、またD.L.Johnsonは成形体内熱伝達と熱拡散現象を単純に考え過ぎていると批反した。つまり、R.M.Youngら[10]は、成形体内熱伝達は主として粒子をつなぐネックを通した熱伝導で行われるため、大きな温度勾配が生ずると主張し、この解析は将来の課題であると述べている。

温度勾配下の焼結促進メカニズムの解析はYu.V.Kornyushinら[11, 12]も行っている。彼らは、温度勾配下での原子移動を解析し、同時に1000K/minの昇温速度で焼結時間が数桁短縮できることを示した。

3. 焼結メカニズムの再考察

温度勾配下での焼結の研究に関する文献調査結果では、そのメカニズムは拡散によるものと考察しており、前に行った考察〔1〕のように温度勾配によって応力が発生し、それによる粒子の再配置が行われると考察したものは皆無であった。また、MOX燃料の焼結では通常の昇温速度は $400^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 程度と非常にゆっくりとした昇温であり、成形体内熱伝達が粒子間ネックの熱伝導が主であるとしても、成形体内部に生じる径方向温度勾配は無視できると考えるのが自然であると思われる。（この点は前の考察〔1〕では浅慮であった。）そうであれば、前回行った「拡散定数の値を勘案すると拡散だけで、 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ の急激な収縮を説明できない。」という考察は間違いである。前回 vacancyが成形体表面まで拡散しないと収縮が生じないと述べたが、これが間違いであります、正しくは、結晶粒界が vacancyの sinkだと考えるべきである。何故なら、結晶粒界は格子欠陥の集合であり vacancy sinkの役割を果たすと考えられるからである。そう考えれば、拡散距離が短くてすみ、収縮は拡散だけで説明し得るし、粉末粒子が小さいと vacancy の結晶粒界までの拡散距離・時間ともに小さな値になるため、粉末粒子径の焼結活性度に与える効果も説明し得る。また、vacancyが結晶粒界で collapseせずに、粒界拡散によって表面まで達して収縮につながることも有り得よう。さらに、以上のように拡散だけで収縮が説明できるとすれば、収縮に O/M つまり酸素ポテンシャル $\Delta G(O_2)$ も影響することになる。

一方、前回の考察で U と Pu の mixing は体積拡散定数 D_v がたいへん小さいため Jander モデルに従っている可能性を述べた。しかし、 D_v の測定値は焼結体を用いての測定であるため、格子欠陥濃度が O/M と温度だけで決定できる言わば理想状態のものである。実際の焼結は粉碎工程を経た粉末から出発するため、格子欠陥濃度が粉碎工程での機械的衝撃によって増大した状態、すなわち D_v も理想状態のそれより大きい状態で焼結が行われていると考えることができる。したがって、 D_v の増大効果の程度にもよるが、Jander モデルが U と Pu の mixing に絶対必要であるとは言いきれないことになる。（粉体 A と B を混合させて A B を生成する固体反応では A と B の接触点から反応が進行するか、または Jander モデルに従うか、どちらかだと言われているようである。恐らく焼結でも同じであろう。）

以上の再考察に基づき、焼結メカニズムのマトリックスを図 6 のように修正する。

4. 焼結挙動解明試験の基本的考え方（案）の再考

(1) ネック成長の評価

二つの球状粒子 ($UO_2 - UO_2$, $UO_2 - PuO_2$, $UO_2 - (U, Pu)O_2$, 等) を接触させて加熱し, 表面拡散によるネック成長を観察する。それによって, ネック成長に預かる物質(表面拡散係数の大きい物質)が特定でき, ネック成長が収縮に預からないとの確認もできる。なお, ネック成長は低温(1000°C以下)で起きていると考えられ, 市販の高温顕微鏡で観察可能である。

(2) 収縮の評価

① 収縮が拡散律速であれば pore は次のような挙動をするはずである。つまり, 粒内 pore は vacancy の供給源でもありまた消滅場所でもあるならば, 粒内にある小さな pore は消失しやすく, 逆に大きな pore はますます大きくなるはずであり, それは vacancy の体積拡散が起きているためである。また, 粒界に近い位置にある pore ほど消失しやすいならば, Grain-boundary sink model を証明できる。さらに, 粒界の上にのっている pore が消失するならば, それは vacancy の粒界拡散が起きている証拠となる。(以上は, Burke が ZnO を用いて実験的に示した [13]。) 以上の挙動を確認するために, pore の大きさ, 位置と収縮の関係を金相観察で調べる。

② O/M ($\Delta \bar{G}(O_2)$), 粉末粒径の効果をパラメトリックに調べる。そのためには, 霧囲気コントロールの可能な高温熱膨張計が必要である。

(3) 結晶成長の評価

① O/M ($\Delta \bar{G}(O_2)$), の影響を金相観察によって評価する。

② micro-pore が結晶成長を阻害している可能性があり, 金相観察によって確認する。

(4) 焼結の観察

高温 SEM 等を用いて燃料ペレットの焼結を観察し, 焼結の history を明らかにする。ただし, 高温 SEM は装置開発が必要である。

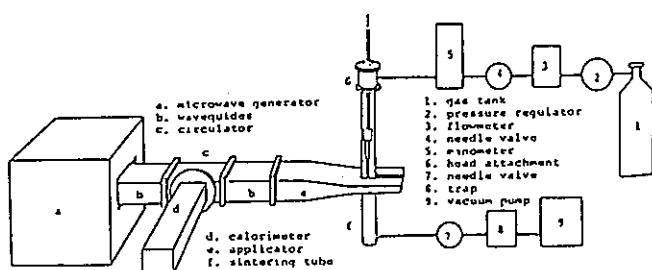


Fig. 1. Schematic of microwave-induced plasma sintering apparatus.

図 1 [6]

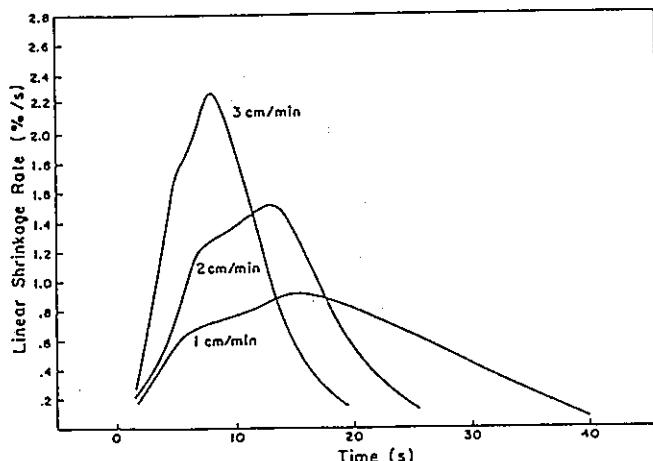


Fig. 8. Linear shrinkage rate as a function of time for samples translated at varying speeds (nitrogen pressure 4.9 kPa, input power 400 W, arbitrary origin at abscissa).

図 2 [6]

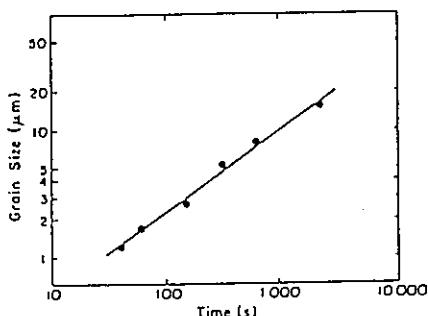


Fig. 7. Average grain size as a function of sintering time (nitrogen plasma pressure 4.9 kPa, input power 400 W).

図 3 [6]

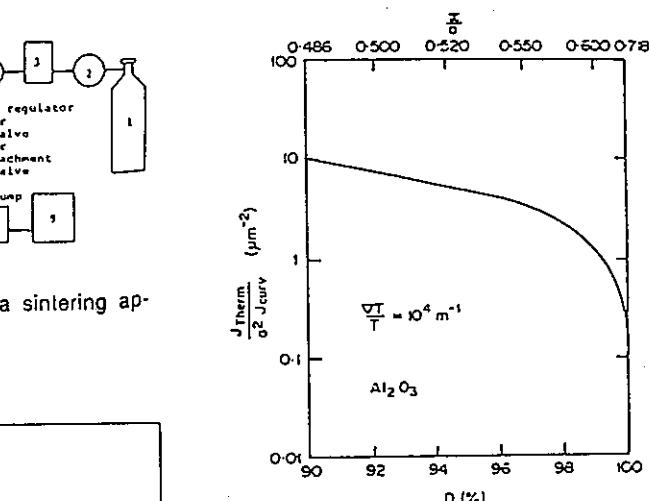


Fig. 1. Flux ratio versus relative density or dimensionless neck radius (a is particle radius in μm).

図 4 [8]

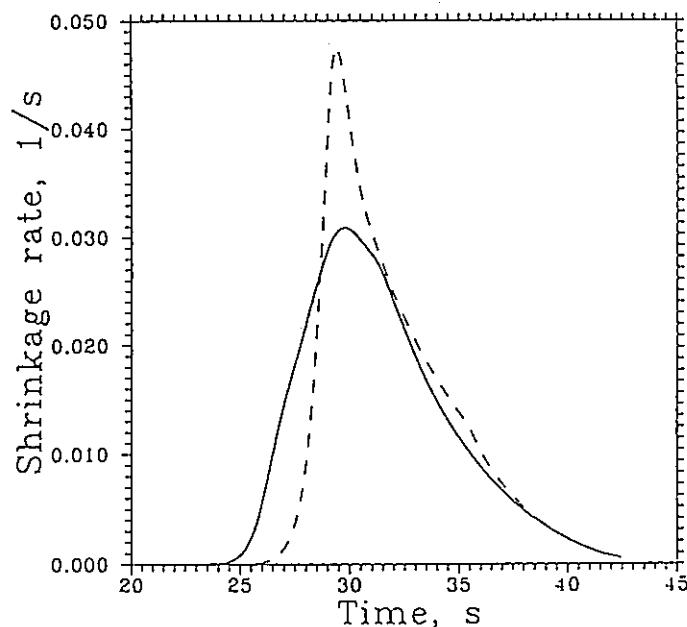


Fig. 3. Linear shrinkage rate as a function of time under rapid pass-through sintering with a maximum heating rate of 100 K/s. The solid and broken lines correspond to the similarly marked density functions shown in Fig. (1).

図 5 [9]

付2-7

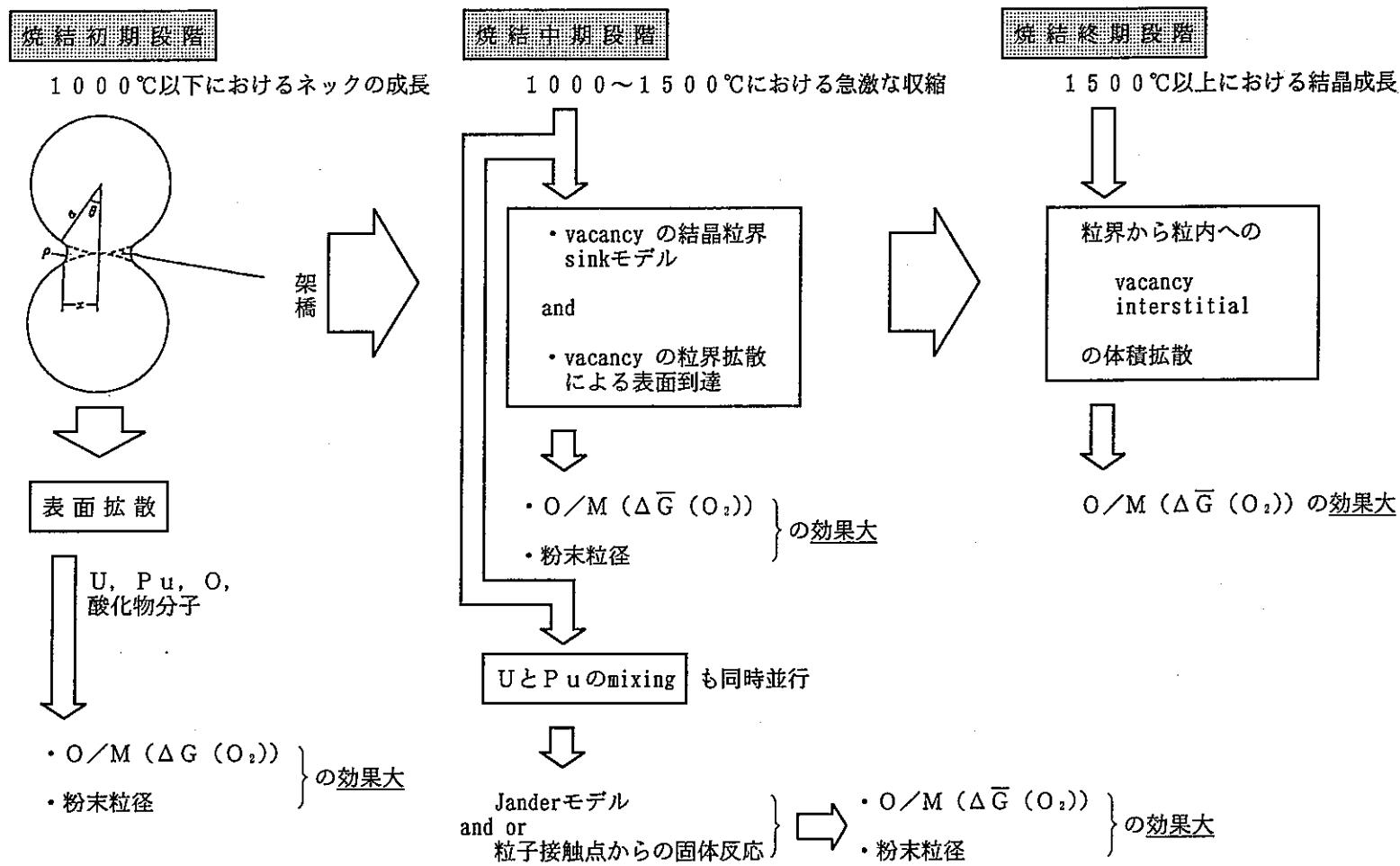


図6 焼結メカニズムのマトリックス（考察）

参考文献

- [1] 遠藤, 「UO₂ 焼結メカニズム研究の文献調査結果及びMOX 焼結メカニズムの考察」, プルトニウム燃料開発室Eシート, プル開-04-131
- [2] D. L. Johnson, "Ultra-Rapid Sintering", pp. 243-252 in Sintering and Heterogeneous Catalysis : Materials Science Research•Volume 16 Edited by G. C. Kuczynski, A. E. Miller and G. A. Sargent, Plenum Press, 1984.
- [3] M. Harmer, E. W. Roberts and R. J. Brook, "Rapid Sintering of Pure and Doped α -Al₂O₃", Trans. J. Br. Ceram. Soc., 78, 1979.
- [4] W. Hermel, G. Leitner and R. Krumphold, "Review of induction sintering : fundamentals and applications", Powder Metallurgy, No.3, 1980.
- [5] J. S. Kim and D. L. Johnson, "Plasma Sintering of Alumina", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 62, No.5, 1983.
- [6] E. L. Kemer and D. L. Johnson, "Microwave Plasma Sintering of Alumina", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 64, No.8, 1985.
- [7] D. Beruto, R. Botter and A. W. Searcy, "Influence of Temperature Gradients on Sintering : Experimental Tests of a Theory", J. Am. Ceram. Soc., 72[2], 232-35, 1989.
- [8] R. M. Young and R. McPherson, "Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 72[6], 1080-81, 1989.
- [9] D. L. Johnson, "Comment on "Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 73[8], 2576-78, 1990.
- [10] R. M. Young and R. McPherson, "Reply", J. Am. Ceram. Soc., 73[8] 2579-80, 1990.
- [11] Yu. V. Kornyushin, "On Kinetics of Early Stages of Direct Resistance Sintering", Phys. Metals, 5[3], 618-20, 1985.
- [12] Yu. V. Kornyushin and S. P. Oshkadyorov, "Driving Process and Kinetics of Diffusional Processes during Sintering", Scince of Sintering, 20(2/3), 97-102, 1988.
- [13] J. E. Burke, "Role of Grain Boundaries in Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 40[3], 80-85, 1957