

# 低密度ペレット製造条件確立試験 (IX)

密度低下現象解明試験(2)

1994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

## 低密度ペレット製造条件確立試験 (IX)

## 密度低下現象解明試験(2)

実施責任者；上村勝一郎\*  
報告者；川瀬啓一\*\*，成田大祐\*，遠藤秀男\*  
山本純太\*，羽成章\*\*\*，吉田真之\*\*\*

## 要 旨

Pu工場において「もんじゅ」内側炉心ペレット製造が行われている時に、あるロットから著しく焼結密度が低下する現象が発生した。これらのロットのペレットでは、金相観察においてクラック状の空孔（ミミズ状ポア）が多数発生していることが判明した。その原因として、乾式回収粉と混合転換粉の焼結挙動に差が生じ、密度低下現象（ミミズ状ポア〔参考写真参照〕の発生）が起きたと推定された（製造課エンジニアリングシートNo.製造-92-257参照）。そこで、Pu開発室において、密度低下現象解明試験(1)を実施した。その結果、製造工程の条件にはほとんど関係なく、ミミズ状ポアの発生には乾式回収粉の性状が大きく影響していると推定される結果が得られた<sup>1)</sup>。

そこで本試験では、Pu開発室において結晶粒を成長（不活性化を進行）させた数種類の乾式回収粉を製造し、乾式回収粉の性質がペレットに及ぼす影響を調べた。その結果、乾式回収粉の結晶粒径によって、密度低下の割合が異なることが判明した。しかし、ポアフォーマの添加の有無によって密度低下の傾向が異なり、結晶粒径と密度低下の割合との相関は明らかにできなかった。ミミズ状ポアの発生には、乾式回収粉と他の原料粉末との粒径の比が影響していると推定され、正確な発生条件の解明には、原料粉末の粒径、粒度分布を揃えた条件での試験が必要であると考えられる。また、Pu工場における燃料製造においては、乾式回収粉の物性値の他に乾式回収用のペレットの結晶粒径についても把握しておく必要があると考えられる。

---

\* : 核燃料技術開発部 プルトニウム燃料開発室  
\*\* : 現 転換技術開発室  
\*\*\* : 検査開発(株)

## 目 次

1. 試験の目的及び概要 .....	1
2. 試験内容 .....	2
2.1 ペレットの再焼結 .....	2
2.2 乾式回収粉の製造 .....	3
2.3 ペレット製造 .....	4
2.4 収縮特性試験 .....	5
2.5 焼結ペレットの評価 .....	5
3. 分析について .....	6
4. 試験結果 .....	11
4.1 ペレットの再焼結 .....	11
4.2 乾式回収粉の製造 .....	11
4.3 ペレット製造 .....	12
4.4 収縮特性試験 .....	15
4.5 焼結ペレットの評価 .....	17
5. 考 察 .....	19
6. 結 論 .....	25
7. 謝 辞 .....	26
8. 参考文献 .....	27



## 1. 試験の目的及び概要

プルトニウム燃料工場（以下「Pu工場」と呼ぶ）において「もんじゅ」内側炉心ペレット製造が行われているある時点から、焼結密度低下が著しく、収率が下がるロットが認められた。その原因として、密度低下現象の起こっているロットではミミズ状ポア（クラック状ポア）が発生していた。このミミズ状ポアの発生には、乾式回収粉の性状が関係していると考えられた。焼結を進行させたペレットからの乾式回収粉では結晶粒が成長し、不活性化が進行していることが考えられる。このため乾式回収粉と混合転換粉の焼結挙動に差が生じ、ミミズ状ポアの発生（密度低下現象）が起こっていると予想された（製造課エンジニアリングシートNa製造-92-257参照）。

そこで、プルトニウム燃料開発室（以下「Pu開発室」と呼ぶ）において、密度低下現象解明試験(1)を実施した。その結果、製造工程の条件にはほとんど関係なく、乾式回収粉添加率が20および40wt%の場合にミミズ状ポアの発生が認められ、ミミズ状ポアの発生には乾式回収粉の性状が大きく影響していると推定される結果が得られた<sup>1)</sup>。

そこで本試験では、Pu開発室において結晶粒を成長（不活性化を進行）させた数種類の乾式回収粉を製造し、乾式回収粉の性質がペレットに及ぼす影響を調べた。

## 2. 試 験 内 容

本試験では、焼結ペレットをP u工場より受入れ、P u開発室で再焼結・乾式回収を行い乾式回収粉を製造した。乾式回収粉以外の原料粉については、P u工場で使用しているものを受入れて、製造した乾式回収粉と混合してペレットの製造を行ない、評価を行った。

### 2.1 ペレットの再焼結

P u工場より受け入れたペレットの製造履歴を表2.1-1 に示す。また、再焼結の条件を表2.1-2 に示す。P u工場から受け入れたペレットは、結晶粒径を成長させた数種類の乾式回収粉を製造するために第一開発室R-129室(G. B. No.65)の焼結炉において再焼結を行った。結晶粒径を成長させるためには、焼結雰囲気酸素ポテンシャルを上げて成長促進させる手法が最良であるが、焼結炉材への影響等があるために本試験では、焼結時間をパラメータとして再焼結を行った。再焼結においては、一般には、時間よりも温度の方が結晶粒径の成長に大きな効果があると言われている。そこで、本試験においてはSARIの論文<sup>2)</sup>の中で示されている粒成長の計算式(式2.1-1)を用いて、焼結温度1400℃~1700℃の間での粒成長について計算を行い検討を行った。

$$D^3 - D_0^3 = 1.11 \times 10^{12} \cdot \exp(-445870/RT) \cdot t \quad (\text{式2.1-1})$$

但し、 D : 焼結後の結晶粒径 (μm)

D<sub>0</sub> : 初期の結晶粒径 (μm)

R : 気体定数

T : 再焼結温度 (K)

t : 再焼結時間 (分)

また、式2.1-1では成長率が3乗の値で表されるため、初期の結晶粒径(D<sub>0</sub>)を、これまでの試験で得られている結晶粒径から、4, 6, 10μmとして再焼結後の粒径を算出した。その結果を、図2.1-1~図2.1-3に示す。この結果、温度による結晶粒成長の効果は大きい、通常の焼結炉の使用温度(1680℃)でも適当な再焼結時間を選定することで、結晶粒径に差ができることが判明した。また、その再焼結時間も3時間程度の間隔を設定してやれば良いことが推定されたため、本試験では再焼結時間を表2.1-2に示すように0, 3, 6, 9時間とすることとした。再焼結後は、金相観察による結晶粒径の評価を行い、再焼結による結晶粒径の差が生じていることの確認を行った。

ここで、表2.1-2 の条件で結晶粒径にはっきりとした差が認められない場合は、9時間再焼結したペレットについて更に再焼結を行い、結晶粒を成長させることとした。

## 2.2 乾式回収粉の製造

再焼結を行ったペレットの乾式回収は、第一開発室R-125室の熱処理炉を用いて焙焼還元を行った。焙焼・還元条件についてはPu工場と同一条件（表2.2-1）としたが、還元雰囲気については、設備の都合上N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>雰囲気を実施した（Pu工場ではAr-H<sub>2</sub>雰囲気を実施）。焙焼還元後の粉碎は、Pu工場ではジェットミルを使用しているが、本試験ではステンレス製乳鉢を用いて粉碎を行い、ステンレス製篩（20メッシュ）で分級して乾式回収粉とした。

表2.1-1 受け入れペレットの製造履歴

ロットNo.	L1C208
乾式回収粉添加率	30
バインダ添加率	0.5
ポアフォーム添加率	1.2
グリカント添加率	0.6
焼結条件	1675℃×3時間
焼結密度	84.49 ± 0.655

表2.1-2 ペレット再焼結条件

再焼結温度	1680℃（一定）
再焼結時間	0, 3, 6, 9時間 （3時間の再焼結を繰り返す）
昇温速度	600℃/h

表2.2-1 焙焼還元条件

焙焼温度・時間	670℃×3時間
焙焼雰囲気	空気雰囲気
還元温度・時間	800℃×2時間
還元雰囲気	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> 雰囲気

### 2.3 ペレット製造

Pu開発室において製造した乾式回収粉、およびPu工場から受け入れる混合転換粉、劣化ウラン粉を用いてペレットの製造をR-129室(G.B.No.56, 65)において行った。ペレット製造条件を表2.3-1に、また製造手順を図2.3-1に示す。

乾式回収粉添加率は、密度低下現象解明試験(1)<sup>1)</sup>の結果では、添加率20~40wt%においてミミズ状ポアの発生が確認されており、本試験では30wt%を代表例として用いる(この添加率は、Pu工場における最近の乾式回収粉添加率と同じである)。

焼結温度については、Pu工場において高い焼結温度のペレットで焼き膨れが見られたことから、2水準で焼結を行い焼き膨れの発生について確認を行う。

表2.3-1 ペレット製造条件

Pu富化度	21.5 wt%
乾式回収粉添加率	30 wt%
バインダー添加率	0.5 wt%
ルブリカント添加率	0.6 wt%
ポアフォーマ添加率	0, 1, 1.5, 2 wt%
焼結温度	1640℃, 1690℃ (昇温速度600℃/h)
焼結時間	3時間

#### 2.4 収縮特性試験

結晶粒径の異なる乾式回収粉，ポアフォーマ（p. f.）添加率 0，1.5w%の予焼後ペレットの収縮特性を，R-232の高温加熱炉を用いて，Ar-H<sub>2</sub>雰囲気中，400°C/hの昇温速度で1750°Cまで昇温し，1750°Cで15分間保持して調べた。

#### 2.5 焼結ペレットの評価

焼結ペレットについて，焼結密度，金相観察（縦断面，横断面の組織，結晶粒度）による焼結ペレットの評価を行い，乾式回収粉の性状がミミズ状ポアの発生に与える影響について評価を行った。

### 3. 分析について

分析については、基本的にP u開発室において実施するが、P u開発室で実施できないものについてはP u工場検査課に依頼して分析を行った。

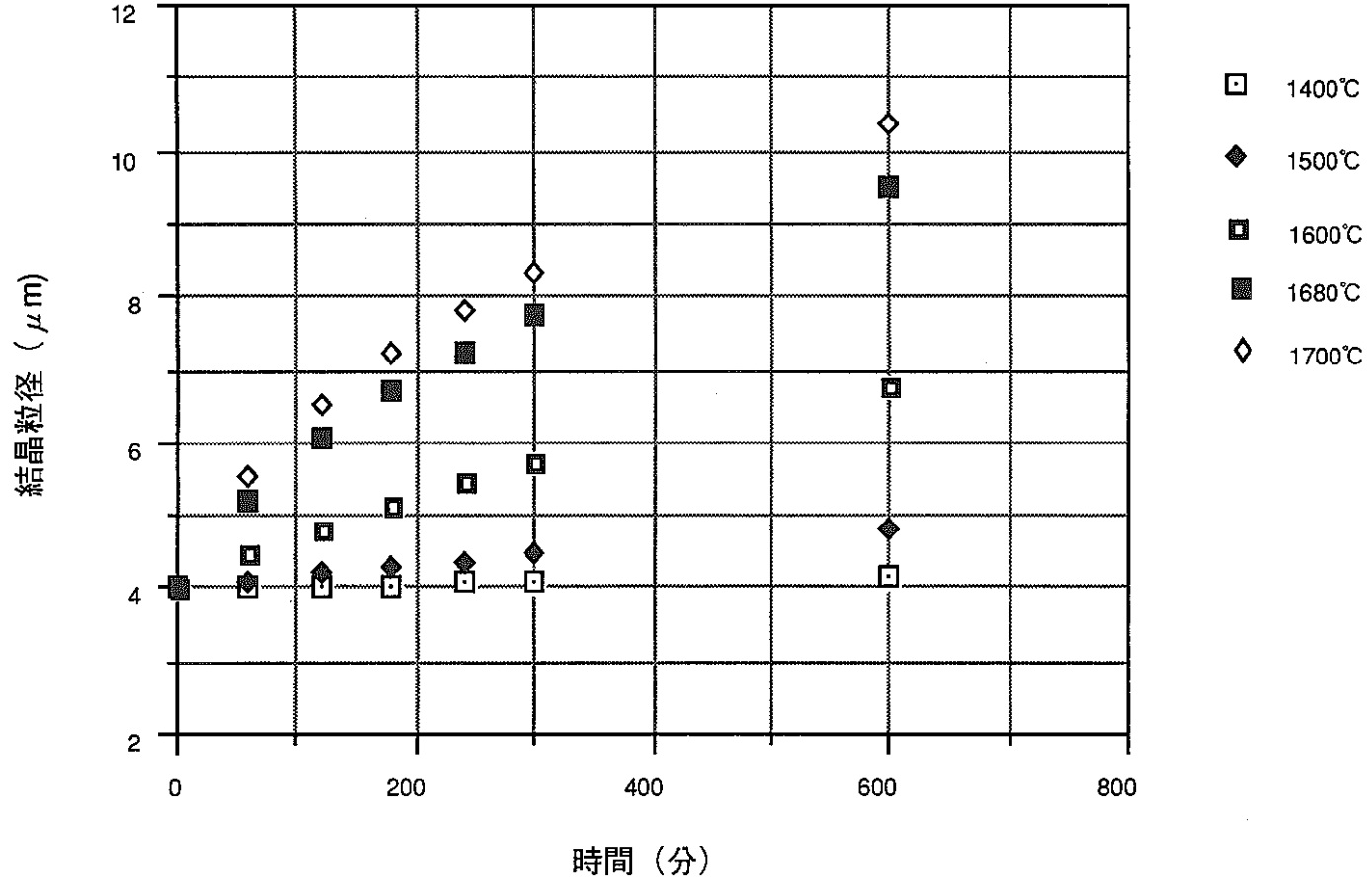


図2.1-1 粒成長計算値 ( $4\mu\text{m}$ )

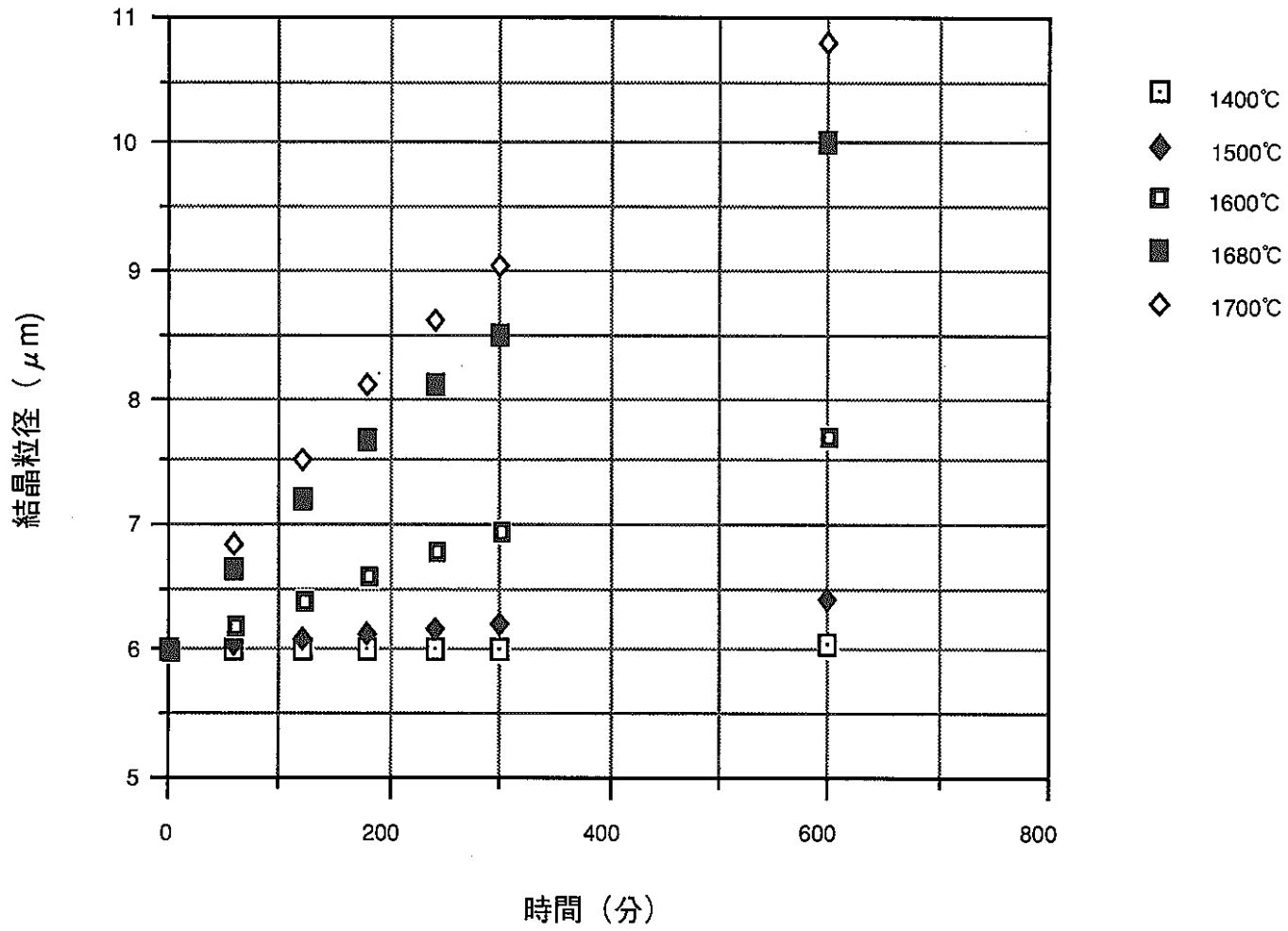


図2.1-2 粒成長計算値 (6 μm)



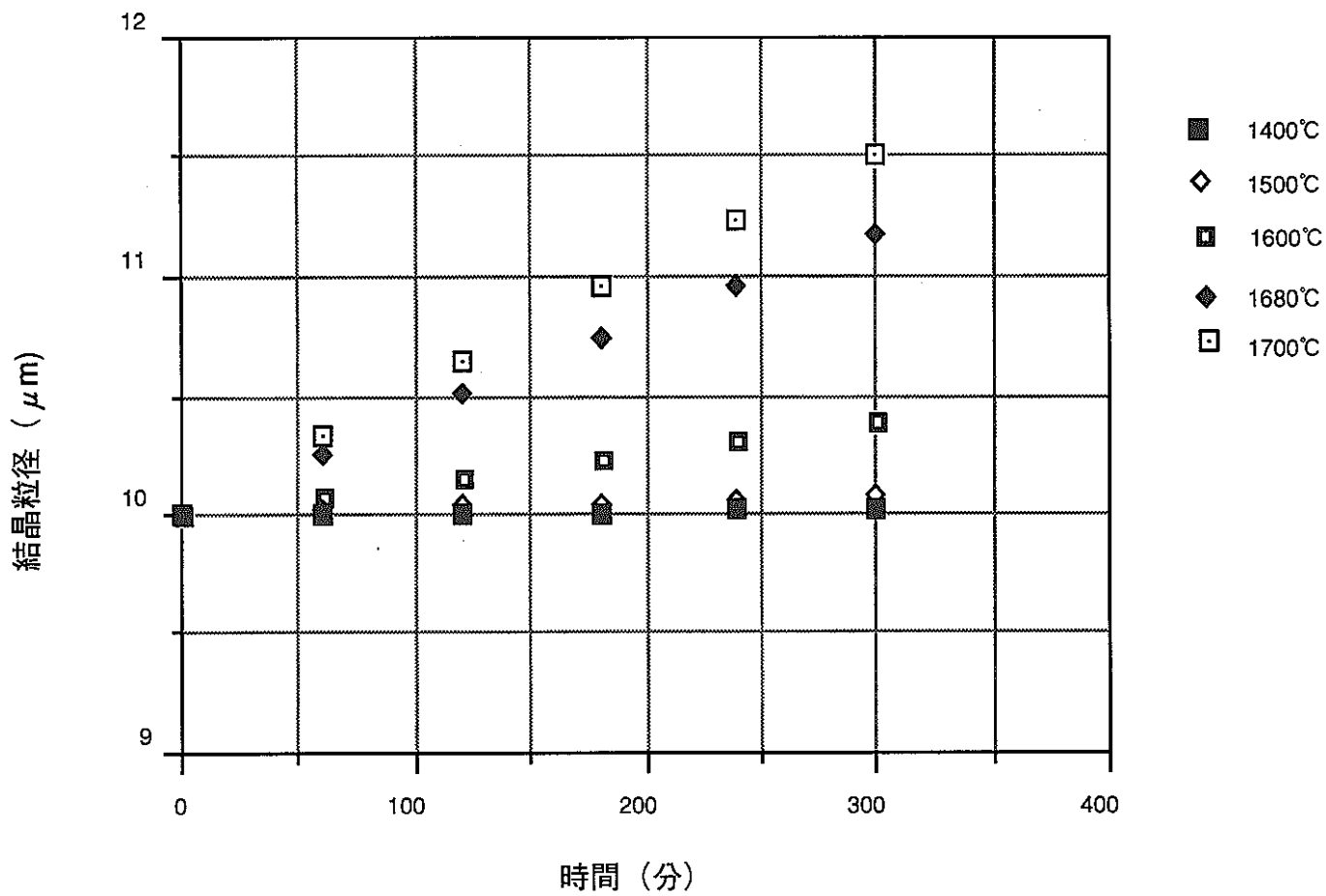


図2.1-3 粒成長計算値 (10 μm)

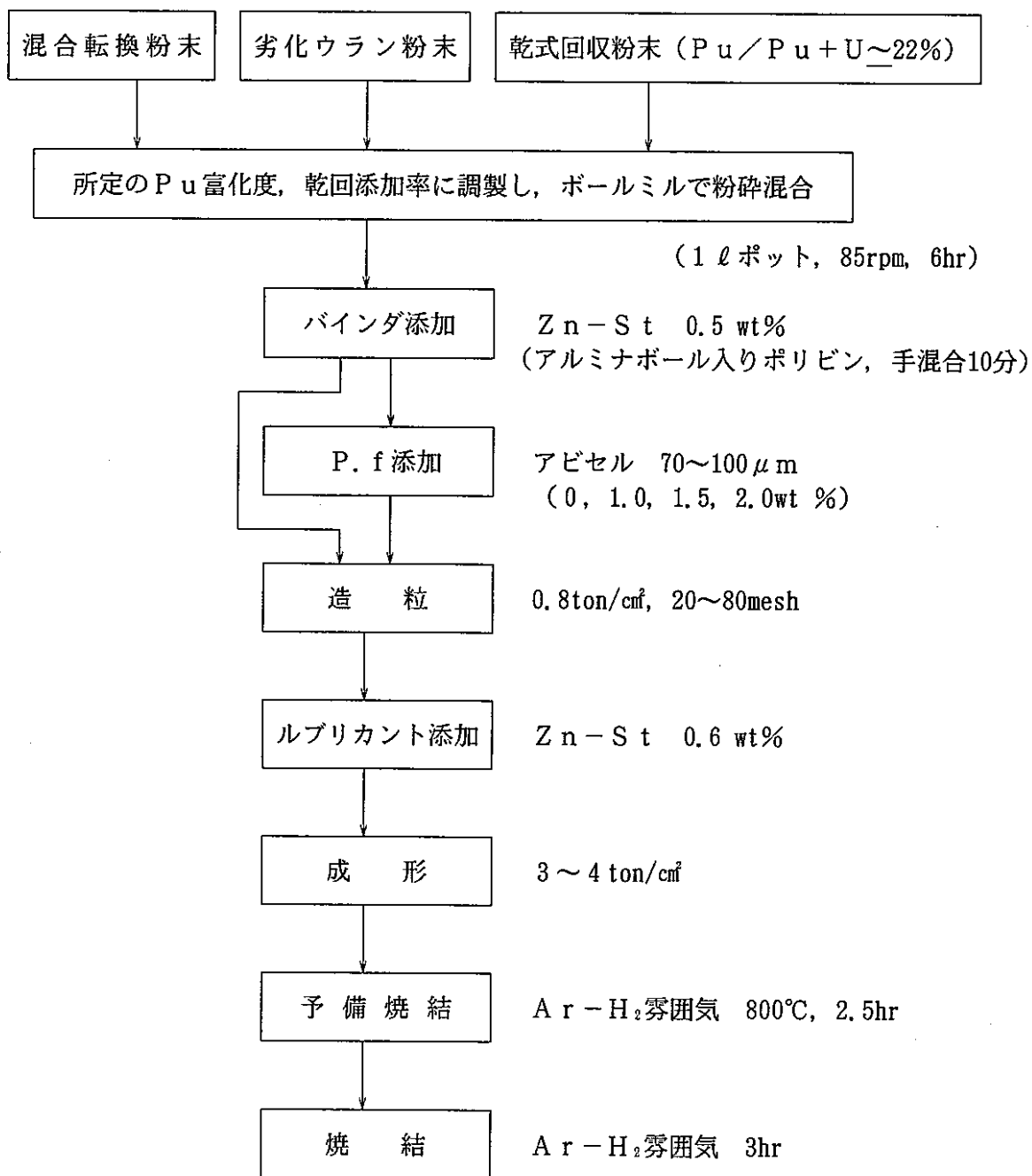


図2.3-1 製造フロー

## 4. 試 験 結 果

### 4.1 ペレットの再焼結

P u工場より受け入れた焼結ペレットを表2.1-2の条件で再焼結を行った後の、それぞれの金相写真を図4.1-1～図4.1-4に示す。また、再焼結後のペレットの密度、金相写真より画像解析装置により求めた平均の結晶粒径を表4.1-1に示す。ここで、平均の結晶粒径は、エッチング後の金相写真から観察された結晶粒の形状を画像解析により円に近似し、円相当径としてそれぞれの粒径を求め、それらの平均値を平均結晶粒径としたものである。測定範囲は、エッチング後の金相写真の全面（ $300\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ の範囲）である。エッチング後の金相観察範囲については、検査課の担当者が抽出した部分である。

表4.1-1 再焼結後密度，結晶粒径

再焼結時間 (h)	密度 (%TD) *1	結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )
0	84.74 $\pm$ 0.36	4 *2
3	85.99 $\pm$ 0.49	6
6	86.47 $\pm$ 0.58	—————
9	86.72 $\pm$ 0.47	7

\* 1 : P u開発室での10個測定結果

\* 2 : P u工場でのデータ

結晶粒径の測定結果で、再焼結時間が6時間のペレットについて金相観察では結晶粒界が明瞭に観察できなかつたために、結晶粒径が測定できなかつた。そこで、6時間の再焼結を行ったペレットの結晶粒径を推定するために、再焼結時間と結晶粒径をグラフにプロットし相関を調べた。そのグラフを図4.1-5に示す。このグラフより、再焼結時間6時間のペレットの結晶粒径は約 $6.7\mu\text{m}$ と推定された。

### 4.2 乾式回収粉の製造

再焼結を行ったペレットを、再焼結時間ごとにステンレス製乳鉢で粗砕し、熱処理炉（R-125室）を用いて焙焼・還元を実施して乾式回収粉を製造した。焙焼・還元後の粉碎については、P u工場ではジェットミル、ボールミルで粉碎を行っているが、今回の試

験では取扱量、装置の点からこれらの処理は実施できなかった。そのため、ステンレス製乳鉢で粉碎した後、篩（ステンレス製、20メッシュ）で分級して得られた粉末を乾式回収粉として用いることとした。製造したそれぞれの乾式回収粉のSEM写真を図4.2-1～4.2-4に示す。これらのSEM写真を観察すると、どの乾式回収粉も約800  $\mu\text{m}$ の粒子径であり、その粒子にはクラックが存在していて、粉碎が不十分であったと推定された。また、表4.3-1に示した平均粒子径の測定結果でも、25  $\mu\text{m}$ 以上という測定範囲よりも大きな粒径を持っている結果が得られている。このように粉碎不足の乾式回収粉を使用して試験を行ったが、ペレット製造のところで記述するように均一化混合後の粉末物性値から判断すると、均一化混合時に粉碎が不十分であった乾式回収粉が粉碎され、これまでの試験での均一化混合粉と比較しても乾式回収粉の粉碎不足によると考えられる大きな差は認められなかった。

#### 4.3 ペレット製造

本試験のために、Pu工場より受け入れた原料粉末と、Pu開発室で製造した乾式回収粉の粉末物性値を表4.3-1に示す。乾式回収粉については、前述したように粉碎が不十分であったため平均粒径、比表面積については未破碎の塊状物の値を示していると考えられる。

次にそれぞれの乾式回収粉を用いて、原料粉とボールミルで均一化混合を行った後の粉末の物性値を表4.3-2に示す。この中で均一化混合粉のロット番号は、ハイフン（-）の次の数字が乾式回収粉の原料としたペレットの再焼結時間を表す。均一化混合後の粉末では、平均粒径、比表面積の値では大きな差はみられなかったが、かさ密度、タップ密度といった粉末の密度では乾式回収粉の結晶粒径が大きくなる（ペレットの再焼結時間が長くなる）につれて値が小さくなる（粉末密度が低くなる）傾向が確認された。また、密度低下現象解明試験(1)の粉末と比較すると、乾式回収粉の添加率が今回は30wt%であり前回の試験と同一ではないが、粉末密度が全体的に今回の試験の粉末のほうが高くなっていた。

これらの均一化混合粉に、所定のポアフォーマ（p. f.）、バインダーを添加し造粒を行った後、ルブリカントを添加し成形を行い、焼結を実施した。グリーンペレット、焼結ペレットの製造データを表4.3-3にまとめて示す。なお、グリーンペレットのペレットデータについては10個の、焼結ペレットのデータについては全数（各ロット20個程度）の測定結果から算出した値である。

図4.3-1にグリーン密度とp. f. 添加率を、図4.3-2, 図4.3-3に焼結密度とp. f. 添加率をプロットしたグラフを示す。グリーンペレットに関しては、乾式回収粉の結晶粒径に関係なく、p. f. 添加量とペレットの密度はほぼ直線の関係が得られていた。一方、焼結ペレットでは、ほぼ直線的ではあるが、若干下に凸の曲線を描いていた。また、焼結温度による密度の差については、高い温度(1680℃)で焼結したロットの方が密度は高くなっており、焼き膨れについては確認されなかった。

表4.3-1 原料粉末の物性値

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	O/M値
混合転換粉	0.72	4.48	2.31
劣化ウラン粉	0.75	2.60	2.17
乾回粉(0時間)*	> 25.0	0.47	2.04
乾回粉(3時間)*	> 25.0	0.52	2.03
乾回粉(6時間)*	> 25.0	0.40	2.01
乾回粉(9時間)*	16.9	0.34	2.01
乾回粉(前回)**	6.54	0.23	2.31

\* : ペレット再焼結時間

\*\* : 密度低下現象解明試験(1)の試験時の乾式回収粉<sup>1)</sup>

表4.3-2 均一化混合粉の粉末物性値

混合粉	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	かさ密度( $\text{g}/\text{cc}$ )	タツ密度( $\text{g}/\text{cc}$ )
MZ2-0	0.83	2.70	3.05	4.06
MZ2-3	0.80	2.57	2.85	3.80
MZ2-6	0.80	2.72	2.83	3.77
MZ2-9	0.88	2.42	2.77	3.69
MZ-20*	—————	—————	2.52	3.54
MZ-40**	—————	—————	2.73	3.76

\* : 密度低下現象解明試験(1)の乾式回収粉添加率20wt%の混合粉<sup>1)</sup>\*\* : 密度低下現象解明試験(1)の乾式回収粉添加率40wt%の混合粉<sup>1)</sup>

表4.3-3 ペレット製造データ

焼結温度 (°C)	乾回粉用ペレット 再焼結時間(hr) [結晶粒径(μm)]	β770-マ添加率(wt%)	ルリカト添加率(wt%)	成形圧 (平均値) (ton/cm <sup>2</sup> )	グリーンペレット				焼結ペレット			
					直径 (mm)	σ	密度(%TD)	σ	直径 (mm)	σ	密度(%TD)	σ
1640	0 [4]	0	0.6	3.27	7.296	0.001	63.63	0.04	6.368	0.009	90.26	0.22
		1.0		3.29	7.294	0.002	61.11	0.07	6.465	0.005	81.78	0.24
		1.5		3.44	7.293	0.001	59.96	0.05	6.440	0.004	80.46	0.30
		2.0		3.49	7.291	0.001	58.67	0.07	6.450	0.004	78.02	0.16
	3 [6]	0	0.6	3.44	7.293	0.001	63.38	0.06	6.403	0.006	88.80	0.22
		1.0		3.51	7.292	0.001	60.95	0.15	6.492	0.005	80.90	0.22
		1.5		3.49	7.290	0.001	59.95	0.16	6.478	0.003	79.20	0.16
		2.0		3.49	7.290	0.001	58.95	0.05	6.466	0.004	77.64	0.22
	6 [6.7]	0	0.6	3.46	7.291	0.000	63.06	0.09	6.409	0.009	88.32	0.32
		1.0		3.42	7.288	0.001	60.72	0.07	6.442	0.001	82.34	0.24
		1.5		3.46	7.289	0.001	59.73	0.08	6.462	0.003	79.97	0.19
		2.0		3.46	7.287	0.001	58.74	0.04	6.443	0.003	78.43	0.13
	9 [7]	0	0.6	3.46	7.290	0.001	62.90	0.09	6.420	0.005	87.53	0.19
		1.0		3.49	7.289	0.001	60.46	0.19	6.463	0.003	81.34	0.12
		1.5		3.49	7.289	0.001	59.34	0.06	6.470	0.003	78.92	0.13
		2.0		3.46	7.288	0.001	58.39	0.10	6.458	0.004	77.35	0.17
1680	0 [4]	0	0.6	3.27	7.296	0.001	63.63	0.04	6.332	0.011	91.22	0.44
		1.0		3.29	7.294	0.002	61.11	0.07	6.425	0.005	83.10	0.20
		1.5		3.44	7.293	0.001	59.96	0.05	6.420	0.006	81.32	0.27
		2.0		3.49	7.291	0.001	55.67	0.07	6.420	0.004	79.04	0.20
	3 [6]	0	0.6	3.44	7.293	0.001	63.38	0.06	6.375	0.006	89.28	0.28
		1.0		3.51	7.292	0.001	60.95	0.15	6.442	0.004	82.52	0.20
		1.5		3.49	7.290	0.001	59.95	0.16	6.471	0.004	79.33	0.21
		2.0		3.49	7.290	0.001	58.95	0.05	6.452	0.005	78.18	0.20
	6 [6.7]	0	0.6	3.46	7.291	0.000	63.06	0.09	6.389	0.005	88.71	0.22
		1.0		3.42	7.288	0.001	60.72	0.07	6.419	0.004	83.18	0.22
		1.5		3.46	7.289	0.001	59.73	0.08	6.423	0.006	81.25	0.22
		2.0		3.46	7.287	0.001	58.74	0.04	6.427	0.005	78.89	0.21
	9 [7]	0	0.6	3.46	7.290	0.001	62.90	0.09	6.415	0.005	87.58	0.17
		1.0		3.49	7.289	0.001	60.46	0.19	6.439	0.005	82.13	0.15
		1.5		3.49	7.289	0.001	59.34	0.06	6.439	0.004	79.93	0.12
		2.0		3.46	7.288	0.001	58.39	0.10	6.418	0.008	78.68	0.22

#### 4.4 収縮特性試験

結晶粒径が異なる乾式回収粉，p. f. 添加率 0, 1.5wt% の予焼後のペレットを用いて測定した収縮特性曲線を図 4.4-1～4.4-8 にそれぞれ示す。また、表 4.4-1 に試験に使用したペレットの試験前後の寸法，密度を示す。

p. f. 添加率 0 wt% のペレットでは、乾式回収粉の結晶粒径が異なっても最終の収縮率には大きな差は認められなかった。また、単位温度（50℃）当たりの収縮率を比較すると、1350℃付近と、1500～1550℃付近の 2 ヶ所で収縮速度が遅くなり、単位温度当たりの収縮率に 3 つのピークが存在することが、どのペレットでも確認された。乾式回収粉の結晶粒径との関係では、結晶粒径が大きくなるほど、それぞれのピークが高温側にシフトしているという傾向が確認された。更に、乾式回収粉の結晶粒径が 6.7 μm（乾式回収用ペレット再焼結時間が 6 時間）以上では、1300℃付近の低温側のピークが小さくなり、乾式回収粉の結晶粒径が 7 μm のペレットではほとんど無くなっていた。最大収縮率を比較すると、乾式回収粉の結晶粒径が 6.7 μm のペレットだけが、3 つのピークのうち 2 つ目（1500℃付近）のピークが最大となっていたが、それ以外のペレットでは一番高温側（1550℃付近）のピークが最大であった。

p. f. 添加率 1.5 wt% のペレットでは、乾式回収粉の結晶粒径が 6 μm のペレットの最終収縮率が、他のペレットに比べて小さくなっていた。また、単位温度（50℃）当たりの収縮率では、p. f. を添加しなかったペレットで観察された収縮率のピークが明瞭に 3 つに分かれるといった現象は観察されず、どのペレットでも 1600℃付近で最大の収縮率を示していた。しかし、低温側にハッキリしないが収縮率が変化している部分が存在しており、その温度領域も p. f. を添加しなかったペレットでのそれぞれのピークの位置に相当していた。

しかし、これらの試験のデータは 1 回の測定の結果であること、測定誤差の問題もあるため、上述の点については断定することは出来ない。

表 4.4-1 収縮試験データ

試験シリーズ名	乾式回収粉 結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	ポアフォーム 添加率 (wt%)	試験前				試験後				収縮率 (%)	
			外径(mm)	高さ(mm)	重量(g)	密度(%T.D)	外径(mm)	高さ(mm)	重量(g)	密度(%T.D)	外 径	高 さ
MZ2-00-00	4	0	7.268	7.406	2.127	63.05	6.381	6.660	2.106	90.06	12.20	10.07
MZ2-30-00	6	0	7.276	7.326	2.095	62.64	6.374	6.584	2.074	89.91	12.40	10.13
MZ2-60-00	6.7	0	7.267	7.860	2.234	62.41	6.383	7.052	2.216	89.44	12.16	10.28
MZ2-90-00	7	0	7.268	7.677	2.180	62.34	6.393	6.902	2.161	88.83	12.04	10.10
MZ2-00-15	4	1.5	7.277	7.737	2.070	58.59	6.373	7.013	2.041	83.09	12.42	9.36
MZ2-30-15	6	1.5	7.273	7.787	2.085	58.70	6.410	7.067	2.057	82.15	11.86	9.25
MZ2-60-15	6.7	1.5	7.268	7.835	2.090	58.56	6.367	7.054	2.062	83.62	12.40	9.97
MZ2-90-15	7	1.5	7.272	8.157	2.164	58.17	6.390	7.376	2.137	82.28	12.13	9.57



#### 4.5 焼結ペレットの評価

焼結ペレットの金相観察結果と試験条件と試料番号の対照表を表 4.5-1 にまとめて示す。それぞれの金相写真を図 4.5-1 ～図 4.5-32 に示す。

p. f. 添加なしのペレットのエッチング後の写真を比較すると、同じ焼結温度であれば乾式回収粉の結晶粒径が大きくなるにつれて、ミミズ状ポア（クラック状ポア）発生が顕著になっており、ミミズ状ポアの周囲において焼結後の結晶粒径の差が大きくなっていた。また、焼結温度の違いでは、乾式回収粉の結晶粒径が  $4\ \mu\text{m}$  と  $7\ \mu\text{m}$  のペレットでは焼結温度の高いほうがミミズ状ポアの発生が多いように見え、 $6\ \mu\text{m}$  と  $6.7\ \mu\text{m}$  のペレットでは焼結温度が低いほうがミミズ状ポアの発生が多いように感じられたが、大きな違いは確認されず、定量的な評価も出来なかった。

また、金相写真から求めた結晶粒径を p. f. 添加率に対してプロットしたものを図 4.5-33, 4.5-34 に示す。ここでの結晶粒径も、4.1 のペレット再焼結試験のところで記述した方法と同様に結晶粒毎の円相当径を求め、その平均値を結晶粒径として評価している。結晶粒径の測定範囲は、エッチング後の金相写真の全面（ $300\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  の範囲）である。この測定範囲は、結晶粒径に対して十分に大きく、また、金相観察が実験の内容を詳細に知らない第三者（検査課の担当者）によって無作為に抽出した部分の観察結果であることから、それぞれのペレットの代表値として考えることができる。これによると、焼結温度  $1680^\circ\text{C}$  の場合では、どの乾式回収粉を用いた場合でも p. f. 添加率が  $1 \sim 1.5\text{wt}\%$  の範囲で結晶粒径がいったん下がり、p. f. 添加率が  $2\ \text{wt}\%$  で高くなる、凹型の傾向が示された。結晶粒径の変動幅については、乾式回収粉の結晶粒径が  $4\ \mu\text{m}$  と  $7\ \mu\text{m}$  のものでは大きく、 $6\ \mu\text{m}$  と  $6.7\ \mu\text{m}$  の場合では比較的小さかった。しかし、 $1640^\circ\text{C}$  で焼結したペレットでは、乾式回収粉の結晶粒径の違いにより、傾向がばらばらであった。

表4.5-1 金相観察結果

焼結温度(°C)	乾回粉用ペレット 再焼結時間(hr) [結晶粒径(μm)]	ボツホ-マ 添加率(wt%)	試料番号	金相観察結果							O/M値	
				結晶粒径(μm)	ボイド分布	粒大誌	造粒界	造粒界分布	クラック	備考		
1640	0 〔4〕	0	MZ2-02-00	2.04	均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	—————	
		1.0	MZ2-02-10	2.96	不均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		1.93	
		1.5	MZ2-02-15	2.82	均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	—————	
		2.0	MZ2-02-20	2.12	均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	1.90	
	3 〔6〕	0	MZ2-32-00	2.44	均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	—————	
		1.0	MZ2-32-10	1.75	不均一	不均一	有	均一	全面にクラック・マイクロクラック有		1.93	
		1.5	MZ2-32-15	2.19	均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	—————	
		2.0	MZ2-32-20	2.11	均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	1.90	
	6 〔6.7〕	0	MZ2-62-00	2.33	均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	—————	
		1.0	MZ2-62-10	1.94	均一	不均一	有	均一	外周部にマイクロクラック有		1.93	
		1.5	MZ2-62-15	1.98	均一	不均一	有	均一	中心に向かって1箇所	横断面のみ	—————	
		2.0	MZ2-62-20	2.12	均一	均一	有	均一	—————	横断面のみ	1.90	
	9 〔7〕	0	MZ2-92-00	2.10	均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	—————	
		1.0	MZ2-92-10	2.49	不均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		1.93	
		1.5	MZ2-92-15	1.67	不均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	—————	
		2.0	MZ2-92-20	1.99	均一	不均一	有	均一	—————	横断面のみ	1.88	
	1680	0 〔4〕	0	MZ2-01-00	4.05	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		—————
			1.0	MZ2-01-10	2.52	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		1.92
			1.5	MZ2-01-15	2.70	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		—————
			2.0	MZ2-01-20	3.86	均一	不均一	有	均一	—————		1.92
3 〔6〕		0	MZ2-31-00	3.22	不均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		—————	
		1.0	MZ2-31-10	3.81	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		1.93	
		1.5	MZ2-31-15	3.31	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		—————	
		2.0	MZ2-31-20	3.90	均一	不均一	有	均一	—————		1.88	
6 〔6.7〕		0	MZ2-61-00	4.13	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		—————	
		1.0	MZ2-61-10	3.46	均一	均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		1.93	
		1.5	MZ2-61-15	3.19	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		—————	
		2.0	MZ2-61-20	3.49	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		1.91	
9 〔7〕		0	MZ2-91-00	4.64	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		—————	
		1.0	MZ2-91-10	3.79	均一	不均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		1.93	
		1.5	MZ2-91-15	3.58	均一	均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		—————	
		2.0	MZ2-91-20	5.02	均一	均一	有	均一	全面にマイクロクラック有り		1.80	

## 5. 考 察

### (1) 乾式回収粉の製造について

今回の試験では、乾式回収粉製造においてP u工場での条件と同一条件での製造が行えなかった。このため、密度低下現象解明試験(1)の試験時の乾式回収粉<sup>1)</sup>と比較して、乾式回収粉自体の物性値に大きな差が生じた。これは、今回の粉砕がステンレス乳鉢での粉砕だけであり、工場で行っているジェットミル等の粉砕を行わなかったために粉砕が不十分であったと考えられる。このことは、乾式回収粉のSEM観察の結果からも推定される。しかし、均一化混合粉の物性値を比較すると、前回の試験と大きな差は認められなかった。これは、均一化混合時のボールミル混合時に乾式回収粉が粉砕されたものと考えられる。

### (2) 焼結ペレットについて

#### ① 焼結密度とp. f. 添加率との関係について

焼結密度とp. f. 添加率との関係については、p. f. 添加率が高くなるにつれてほぼ直線的に焼結密度が下がる傾向であり、焼き脹れ等の現象も確認されなかった。

#### ② 乾式回収粉の結晶粒径と焼結密度の関係について

図5.1～5.4に示すように乾式回収粉の結晶粒径と焼結密度の関係を調べると、p. f. 添加率0 wt%の場合は単純に結晶粒径が大きくなると焼結密度が低くなっているのに対し、p. f. を添加した場合は結晶粒径が $6.7 \mu\text{m}$ （乾式回収粉製造用ペレットの再焼結時間が6時間のもの）のところで焼結密度が高くなって、焼結密度の逆転が起こっていた。このことは、焼結密度の逆転が起こっているところの乾式回収粉製造用ペレットの結晶粒径は推定値ではあるが、乾式回収粉製造のためのペレット再焼結時間が6時間で、3時間と9時間の間であることや、ペレットは同一ロットのものを使用し、また同時に再焼結を行っていることから、結晶粒径は $6 \mu\text{m}$ （3時間再焼結）と $7 \mu\text{m}$ （9時間再焼結）の間にあることは疑いなく、定性的には正しい現象であると考えられる。

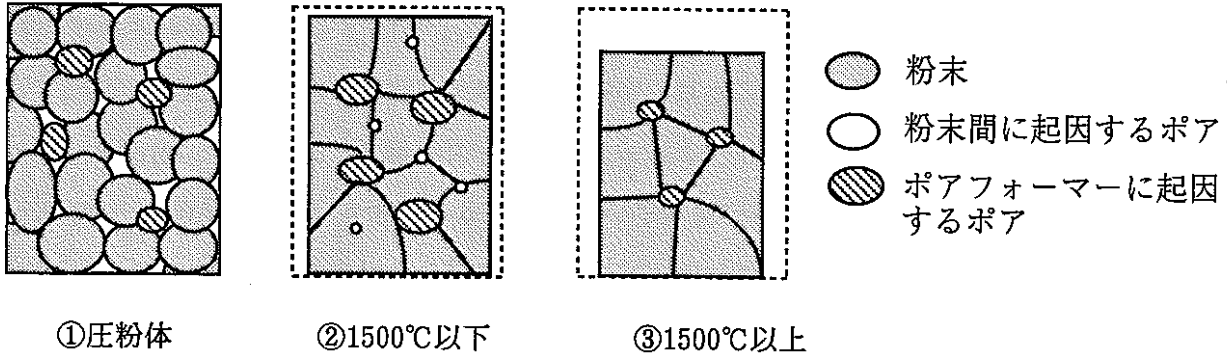
#### (i) 収縮特性からの考察

このように、p. f. 添加の有無によって焼結密度と乾式回収粉の結晶粒径との関係が変化する現象が生じた原因については焼結性（収縮特性）の違いが考えられる。この点について、収縮特性の試験結果からp. f. 添加の有無による収縮挙動の違いを比較してみる。ここで、図5.5と図5.6にp. f. 添加の有無に分けて収縮特性をまとめた図を示す。また、図5.7と図5.8に単位温度（ $50^{\circ}\text{C}$ ）毎の収縮率（つまり収縮速度）を比較した図を示す。

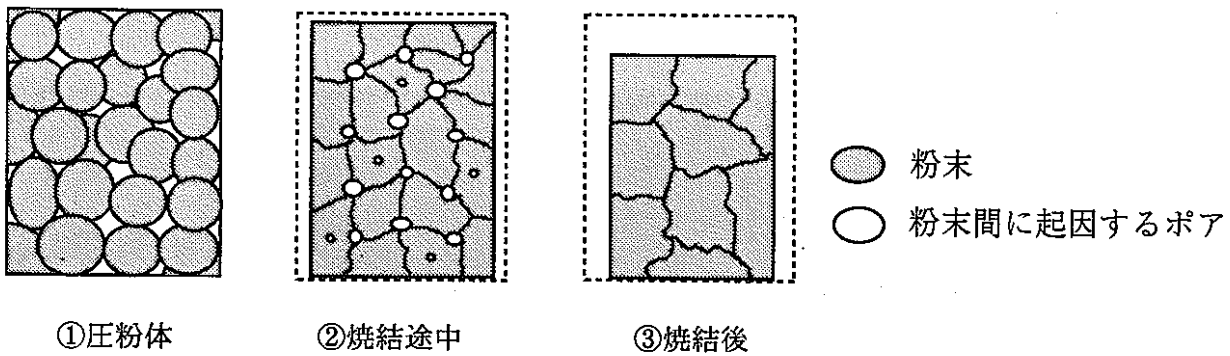
これによると、図5.5と図5.6からは収縮特性に大きな違いがあるようには見えないが、図5.7と図5.8の収縮速度を現した図では、図5.7のp.f.添加率0 wt%の場合は1200℃～1500℃において収縮率を示す曲線がM字型を描いて収縮率が変動しているのに対して、図5.8のp.f.添加率1.5 wt%の場合ではこの収縮率の変動があまり大きくない。このように、p.f.が添加されることにより低温域（1200℃～1500℃付近）での収縮が抑制されていることが、p.f.添加の有無によって、焼結密度と乾式回収粉の結晶粒径との関係が変化する現象に関連していると考えられる。ここで、収縮特性の測定が各条件1回の測定であること、測定方法が50℃毎であり目視による測定を行っている等の誤差の要因も捨てきれないが、乾式回収粉の結晶粒径の4条件に共通した現象であることから、定性的な結果としてはある程度の信頼性はあると考えられる。

では、何故このように収縮挙動に差が生じたのかが問題となるが、これはp.f.を添加しない場合には、乾式回収粉の粒径が大きくなるにつれて乾式回収粉同士が接触してできる隙間の割合が多くなり、ここに、細かい粒子が充填されて、圧粉体を形成する。焼結を行うと、隙間に充填された細かい粒子が比較的低い温度で緻密化を起こして収縮を開始する。ところが、細かい粒子の収縮がある程度進行すると、大きな結晶粒径を持つ乾式回収粉が接触をする部分での粒成長が、ペレット全体の収縮に寄与することになる。ところが、大きな粒子の粒成長は比較的速度が遅く、非等温加熱である今回の収縮特性の測定法では、焼結温度が上昇するにしたがって、粒成長速度も変化することから、高い温度範囲での収縮となって現れる。このため、収縮率を示す曲線がM字型に変動したと考えられる。これに対して、p.f.を添加することによって、ペレット（圧粉体）中には微小ポア（以降「ポア」と呼ぶ）の他にボイドが人為的に作りだされている（下図Aの①参照）。通常の焼結（緻密化）は、隣接しあう結晶粒同士が焼結によって結合し、その中に取り込まれたポアを源として、vacancy（格子欠損）が発生し粒内を拡散して、結晶粒界に到達して消滅することによって起こる（下図B参照）。ここで、ペレット中にボイドが存在すると、粒界に拡散してきたvacancyはボイドに吸収されるため、ボイドは成長するものの収縮には寄与しない（下図Aの②）。ところが、ある温度（1500℃）以上になると、焼結が進行してポアが消滅することから、存在するボイドに影響されずに急速に収縮（緻密化）が進行する（下図Aの③）。このために、p.f.添加の有無による収縮挙動の違いが生じると考えられる。しかし、収縮とポア分布の相関関係については評価しておらず、今後収縮挙動とポア分布の相関について調査を行うための試験を

行っていく必要があると考えられる。



図A p. f. 添加した場合

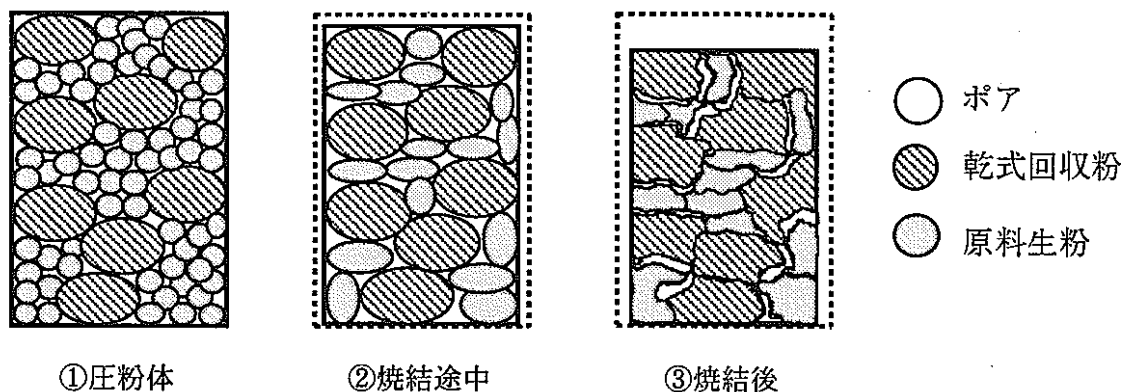


図B p. f. 添加しない場合

(ii) 原料粉末の結晶粒径からの考察

焼結密度に乾式回収粉の結晶粒径が影響している点については、原料生粉（混合転換粉と劣化ウラン粉）と乾式回収粉の一次粒子同士の大きさ（粒径）の比が異なることにより生じていると推定される。これは、比較的粒径の大きな乾式回収粉と比較的粒径の小さな原料粉（混合転換粉や劣化ウラン粉）のような粒径の違いによって焼結速度の差があることが原因と考えられる。p. f. を添加しない場合には、原料生粉と乾式回収粉が圧粉体として緻密に充填された状態（下図Cの①）であり、比較的粒径の小さな粒子の緻密化が進行して局部的に密度が上昇しても、焼結速度の遅い大きな粒径の乾式回収粉の収縮が進行しにくいために、比較的粒径の大きな（焼結速度が遅い）乾式回収粉と比

較的粒径の小さな（焼結速度の早い）原料粉との間に隙間が生じ（下図Cの②）、この隙間が焼結中に消滅するまでには至らないために、結果的にクラック状の気孔（ミミズ状ポア）として残留して緻密化の障害となったと考えらる（下図Cの③）。このために、乾式回収粉の結晶粒径が大きくなるにしたがって、残留するミミズ状ポアの量が多くなったと考えられる。このことは、金相写真（例えば図4.5-17, 4.5-21, 4.5-25, 4.5-29）を比較してみると、クラック状の気孔（ミミズ状ポア）の発生が、乾式回収粉の結晶粒径が大きくなるほど多くなっていることとも一致する。このことは、一般のセラミック（アルミナ粉末）における研究でも粒径の異なる粉末を混合した場合に粒径の比率、混合割合によって焼結密度（理論密度に対する割合）が低下したり、クラック状の気孔が生じる、また収縮速度が変化するという焼結（収縮）挙動に差が生じた現象が報告されている<sup>3)</sup>ことから、MOXの場合においても同様の現象が生じていると推定される。



図C

一方、p. f. を添加した場合には、焼結温度やp. f. の添加率に関係なく乾式回収粉の結晶粒径が6.7  $\mu\text{m}$ の場合において焼結密度が上昇していたことは、p. f. の添加によって圧粉体の中に形成されたポアの影響が考えられる。このポアによって、焼結初期においてペレット中では気孔の体積分率は大きく、緻密化と粒成長を抑制する働きをする（図A①参照）。これが、焼結が進行することによって、非常に小さなポアが徐々に消滅して、ある程度の収縮（緻密化）が起こったところで、ポアの数、大きさがすべての粒成長を妨げるのにちょうど適した状況が存在すると考えられる（図A②）。このような平

衡状態からわずかでもバランスが崩れ、さらにポアの消滅が起こると、それに伴い粒界が移動をする(図A③)。ここで、ある粒子が粒成長をすることを想定すると、その粒子は隣り合う粒子を消費しながら更に大きく粒成長を起こしてゆく。このような粒子が、ある程度大きくなると、これらの粒子の成長が存在するポア濃度によりもはや抑制されなくなり、ポア濃度により粒成長が抑制されていた状態での粒成長速度に比べて急速に粒成長が起こる。この粒成長はポア消滅によるものであるから、緻密化も加速される。この時、粒子中にはポアが残っており、この残留するポアのためにある限界密度(理論密度の約90%程度)にまでしか最終的な焼結密度は到達しない<sup>4)</sup>。乾式回収粉の結晶粒径が推定値で6.7  $\mu\text{m}$ の場合においては、乾式回収粉の粒径がこのような状態を起こすのに適当な大きさになっていると考えられ、適度に乾式回収粉と原料生粉との緻密化が促進されたことにより、焼結密度が上昇したものと推定される。つまり、焼結前の圧粉体を形成している粉末の粒径とポアの状態によって、焼結中の圧粉体の緻密化が支配され、p. f. を添加すると自動的に焼結密度が低下するのではなく、結晶粒径とポアの大きさ・濃度とのバランスによって焼結密度が上昇する可能性もあると考えられる。

### ③ 焼結ペレットの結晶粒径について

つぎに、金相観察から求めた結晶粒径については、先ず焼結前に結晶粒が成長している乾式回収粉と焼結を行っていない混合転換粉、劣化ウラン粉を混合して使用しているため、焼結前に結晶粒径の分布が二群となっていると推定される。この様な圧粉体を焼結した場合、乾式回収粉の様な粒径の大きな粒子は周囲の細かな粒子を大量に消費し、結晶粒径の大きさに比較して異常に成長速度が速い粒成長を起こすのに対し、混合転換粉、劣化ウラン粉のような粉末の細かい粒径を持つ粉末はお互いに結合してより遅い粒成長を起こす<sup>5)</sup>。初期の結晶粒径の差により結晶粒の成長速度に差が生じることから、焼結後のペレットにおいても結晶粒径の二群構造が生じていると考えられる。このことは、金相写真から求めた結晶粒径の値(表5.1)にも現れている。しかし、これらの値は測定方法も問題があり、精度の点で疑問が残るが、焼結温度やp. f. 添加率の効果によると考えられる差ははっきりしなかった。さらに、ボイドの状況(大きさ、形状)についても同様に金相写真からの測定を実施したが、形状が複雑なこと等のため有意な測定値は得られなかった。

表 5.1 金相写真から求めた結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ ) \*

焼結温度	1640℃				1680℃			
p. f. 添加率	0 wt%		2 wt%		0 wt%		2 wt%	
乾回粉結晶粒径	大結晶	小結晶	大結晶	小結晶	大結晶	小結晶	大結晶	小結晶
4 $\mu\text{m}$	10	~ 1.3	7	< 1.3	8	~ 2.5	10	~ 2.5
6 $\mu\text{m}$	10	~ 1.3	6	~ 1.3	10	~ 2.5	10	~ 2.5
6.7 $\mu\text{m}$	13	~ 1.3	8	~ 1.3	10	~ 1.3	9	~ 1.3
7 $\mu\text{m}$	13	~ 1.3	7	< 1.3	10	~ 1.3	10	~ 1.3

\* : ここで示した結晶粒径は、金相写真上に3本の直線を適当に引き、その直線上に存在する結晶粒について粒径を測定し、その最大値と最小値を示してある。但し最小値（小結晶）については、測定に使用した定規の最小目盛りの関係で1.3  $\mu\text{m}$ 以下の測定は出来なかった。

以上のように、今回の試験において乾式回収粉の結晶粒径が密度低下現象に大きな影響を与えていること、また、p. f. を添加すると自動的に焼結密度が低下するのではなく、粉末の結晶粒径とポアの大きさ・濃度とのバランスによって焼結密度が上昇する可能性もあることが判明したが、どのような条件（原料粉末の粒径との相関関係、p. f. 添加の影響、原料の混合割合等）のときに、どの程度起こるかについてはまだ試験データが不十分であり、原料粉末の粒度分布等を正確にコントロールした試験として、原料粉末の粒径と混合割合と焼結密度との関係、原料粉末の粒径とp. f. 添加量やp. f. の粒径と焼結密度との関係等の解明試験、今回の試験では実施できなかった圧粉体中の焼結前・焼結中・焼結後におけるポアの状態の評価をも含めた試験を実施して、密度低下現象の発生する定量的な条件を解明してゆく必要がある。また、Pu工場における「もんじゅ」燃料製造においては、乾式回収粉の物性値の他に乾式回収粉の原料となるペレットの結晶粒径についても把握しておく必要があると考えられる。



## 6. 結 論

今回の試験において、乾式回収粉の結晶粒径が密度低下現象に影響を及ぼしており、この現象の発生には乾式回収粉の結晶粒径と原料生粉の粒径との比率が影響しており、また、p. f. を添加すると自動的に焼結密度が低下するのではなく、粉末の結晶粒径とポアの大きさ・濃度とのバランスによって焼結密度が上昇する可能性もあることが推定された。しかし、密度低下現象の発生条件の確定には到らなかった。この密度低下現象の発生条件を調査するためには、原料粉末の製造工程から粉末の粒度分布等の管理を行った試験、ペレット中のポアの状態の評価をも含めた試験が必要とされる。

また、「もんじゅ」燃料製造工程においては、乾式回収粉の物性値の他に乾式回収粉の原料となるペレットの結晶粒径についても把握しておく必要があると考えられる。

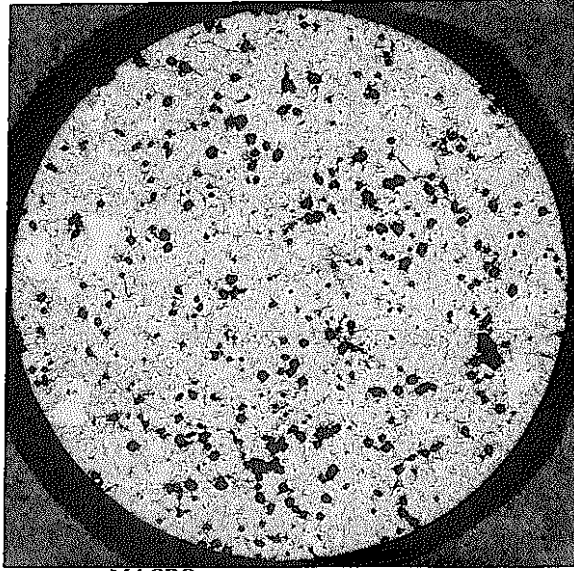
## 7. 謝 辞

本試験を実施するにあたり、金相観察等の分析で御協力を頂いたP u工場検査課分析1係の方々、また試験内容について有意義なアドバイスを頂いたP u工場製造課の方々に、この場を借りて感謝の意を表します。

## 8. 参 考 文 献

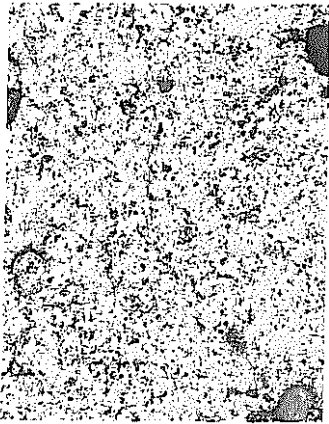
- 1) 川瀬, 成田他 ; 「低密度ペレット製造条件確立試験 (Ⅷ) - 密度低下現象解明試験(1) -」,  
PNC ZN8410 93-201
- 2) C. SARI ; 「GRAIN GROWTH KINETICS IN URANIUM-PLUTONIUM MIXED OXIDES」,  
Journal of Nuclear Materials 137 (1986) 100-106
- 3) 樽田, 北島他 ; 「粒度の異なるアルミナ混合粉体の充填及び焼結挙動に与える粗いアルミ  
ナ粒子径の影響」  
: Journal of the Ceramic Society of Japan, 101 [5], 583-588 (1993)
- 4) 宗宮, 守吉編 ; 「焼結-ケーススタディー」: 内田老鶴圃
- 5) Kun Woo Song, Woong Kil Choo et. al ; 「Effect of sintering processes on the  
duplex grain structure of  $UO_2$ 」, Journal of Nuclear Materials  
200 (1993) 41-49
- 6) Kun Woo Song, Woong Kil Choo ; 「Changes in the duplex grain structure of  $UO_2$  with  
a bimodal grain size distribution and irregular grains」, Journal of  
Nuclear Materials 203 (1993) 122-127

CERAMOGRAPHY AS POLISHED  
MZA6101



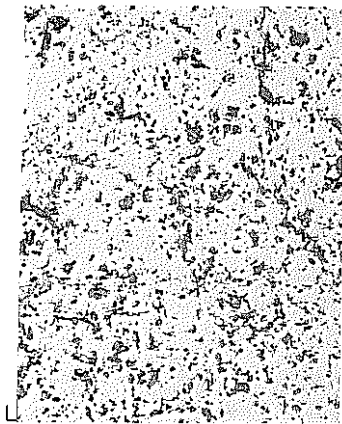
MACRO

500  $\mu$ m  
×20



MICRO

50  $\mu$ m  
×200



25  $\mu$ m  
×400

CERAMOGRAPHY AS POLISHED  
MZA6101  
MACRO

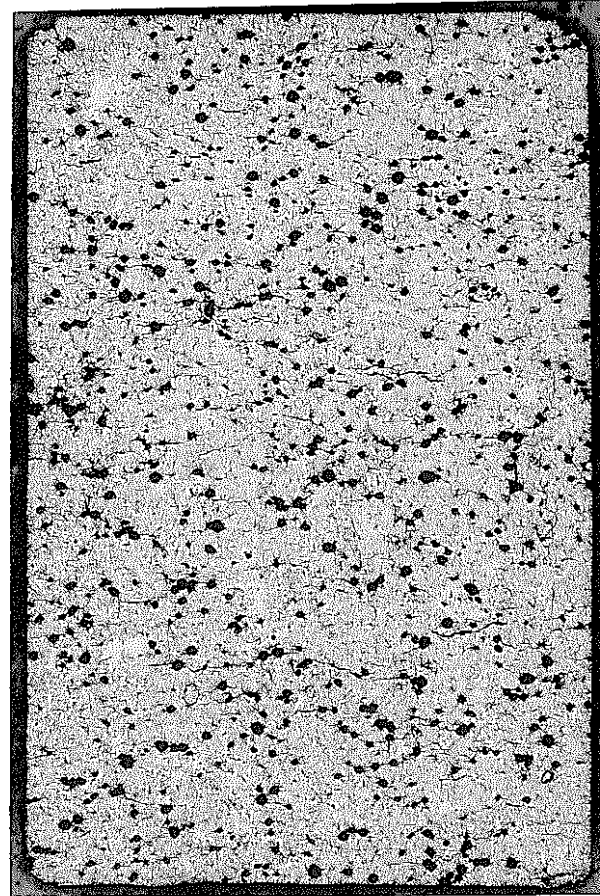
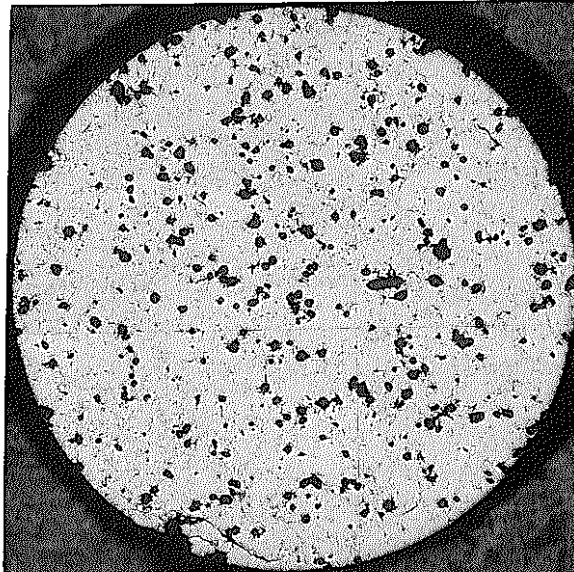


图4.1-1 金相写真（再焼結0時間）

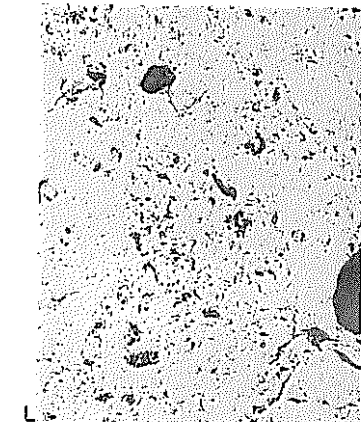
CERAMOGRAPHY  
MZA6102

AS FOLISHED



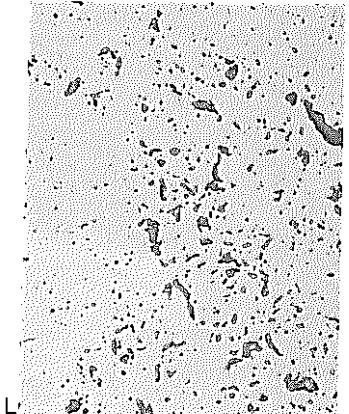
MACRO

500 μm  
x 20



MICRO

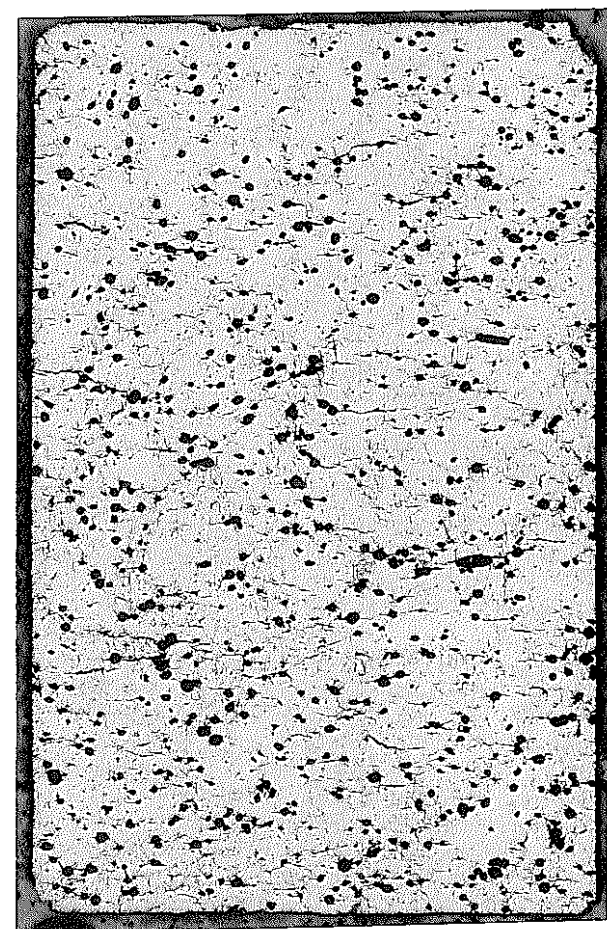
50 μm  
x 200



25 μm  
x 400

CERAMOGRAPHY  
MZA6102

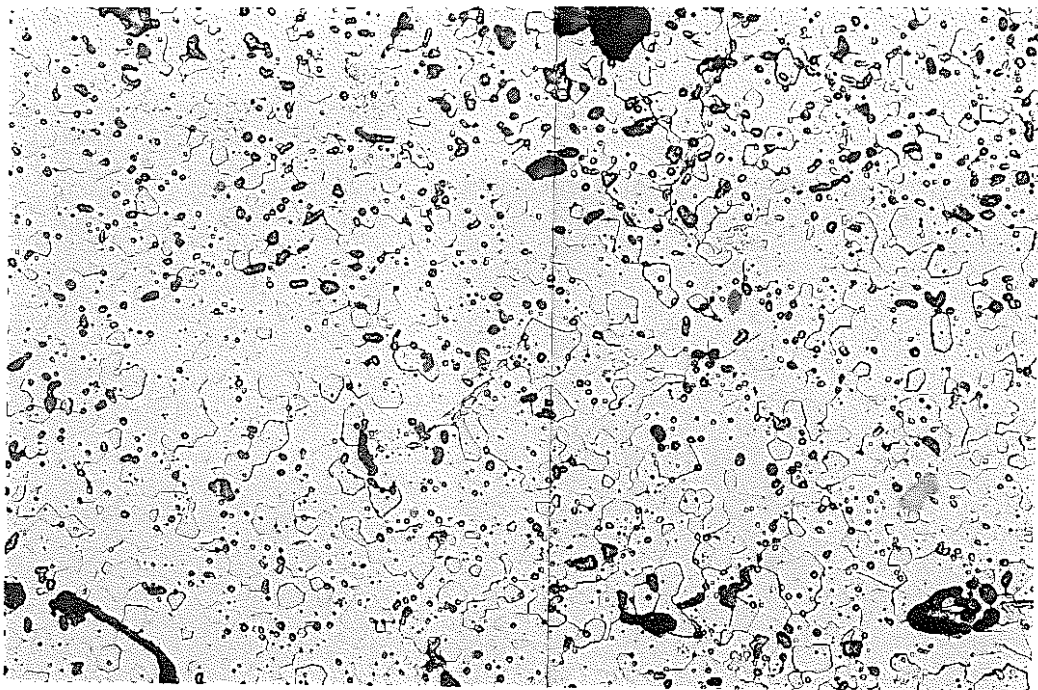
AS FOLISHED  
MACRO



500 μm  
x 20

図4.1-2 金相写真 (再焼結 3 時間)

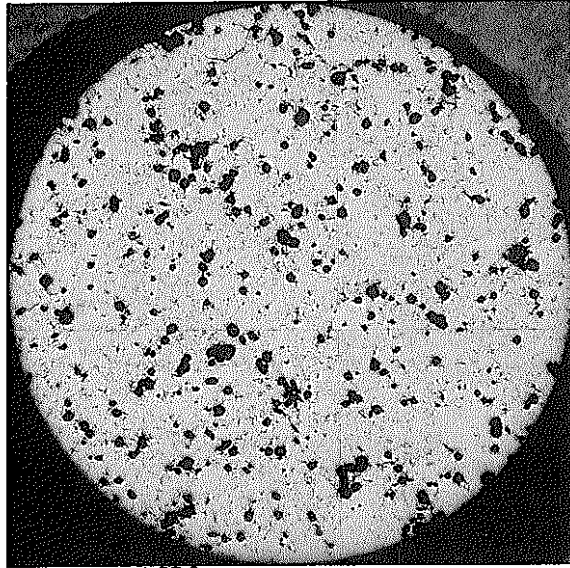
# MZA6102



25  $\mu$ m  
×400

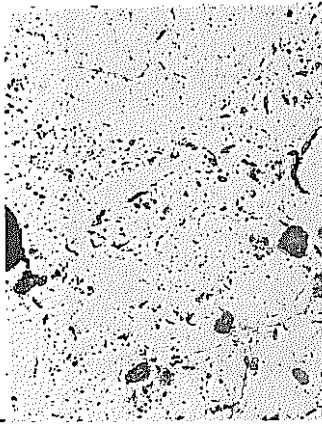
図4.1-2 金相写真 (再焼結 3 時間)

CERAMOGRAPHY  
AS FOSHU  
MZA6103



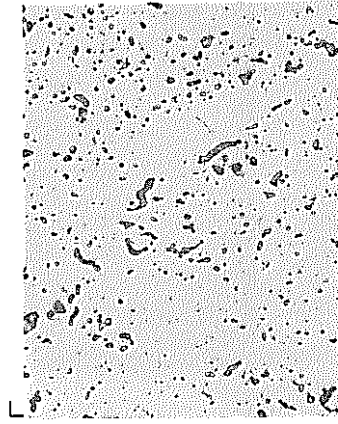
MACRO

500  $\mu$ m  
x 20



MICRO

50  $\mu$ m  
x 200



25  $\mu$ m  
x 400

CERAMOGRAPHY  
AS FOSHU  
MZA6103  
MACRO

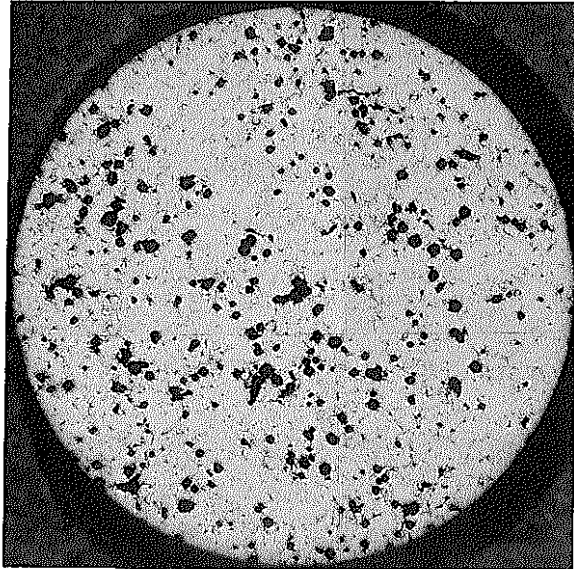


500  $\mu$ m  
x 20

図4.1-3 金相写真 (再焼結 6 時間)

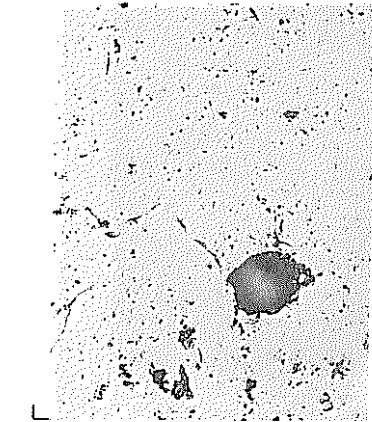
CERAMOGRAPHY  
MZA6104

AS FOLIOLET



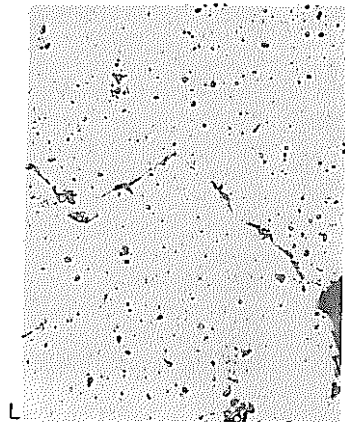
MACRO

500  $\mu$ m  
x20



MICRO

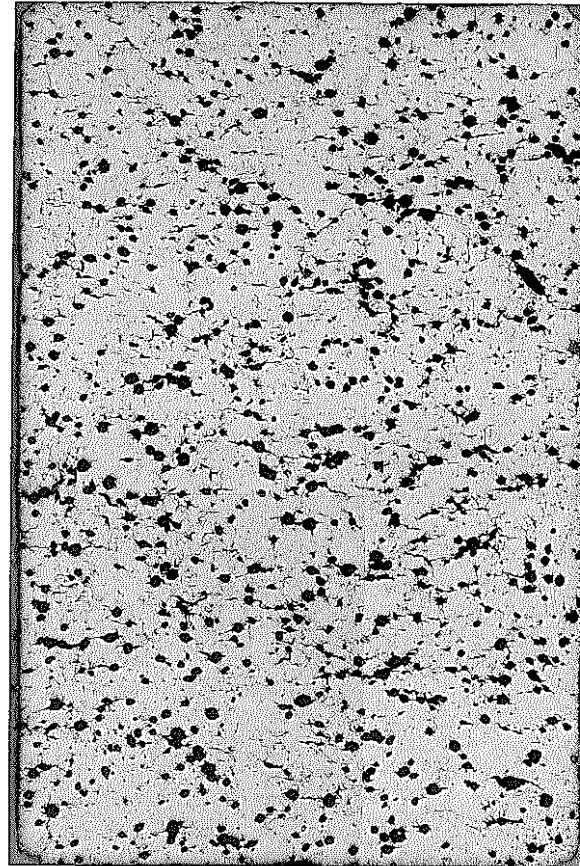
50  $\mu$ m  
x200



25  $\mu$ m  
x400

CERAMOGRAPHY  
MZA6104

AS FOLIOLET  
MACRO

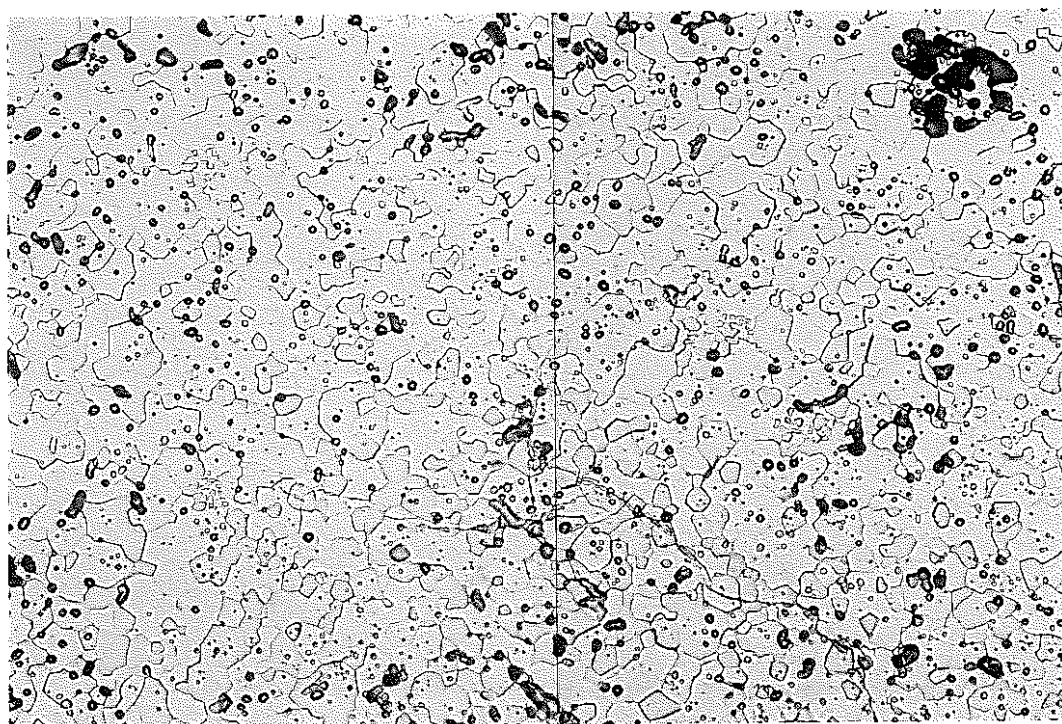


500  $\mu$ m  
x20

図4.1-4 金相写真 (再焼結 9 時間)



# MZA6104



25  $\mu$ m  
×400

図4.1-4 金相写真 (再焼結 9 時間)

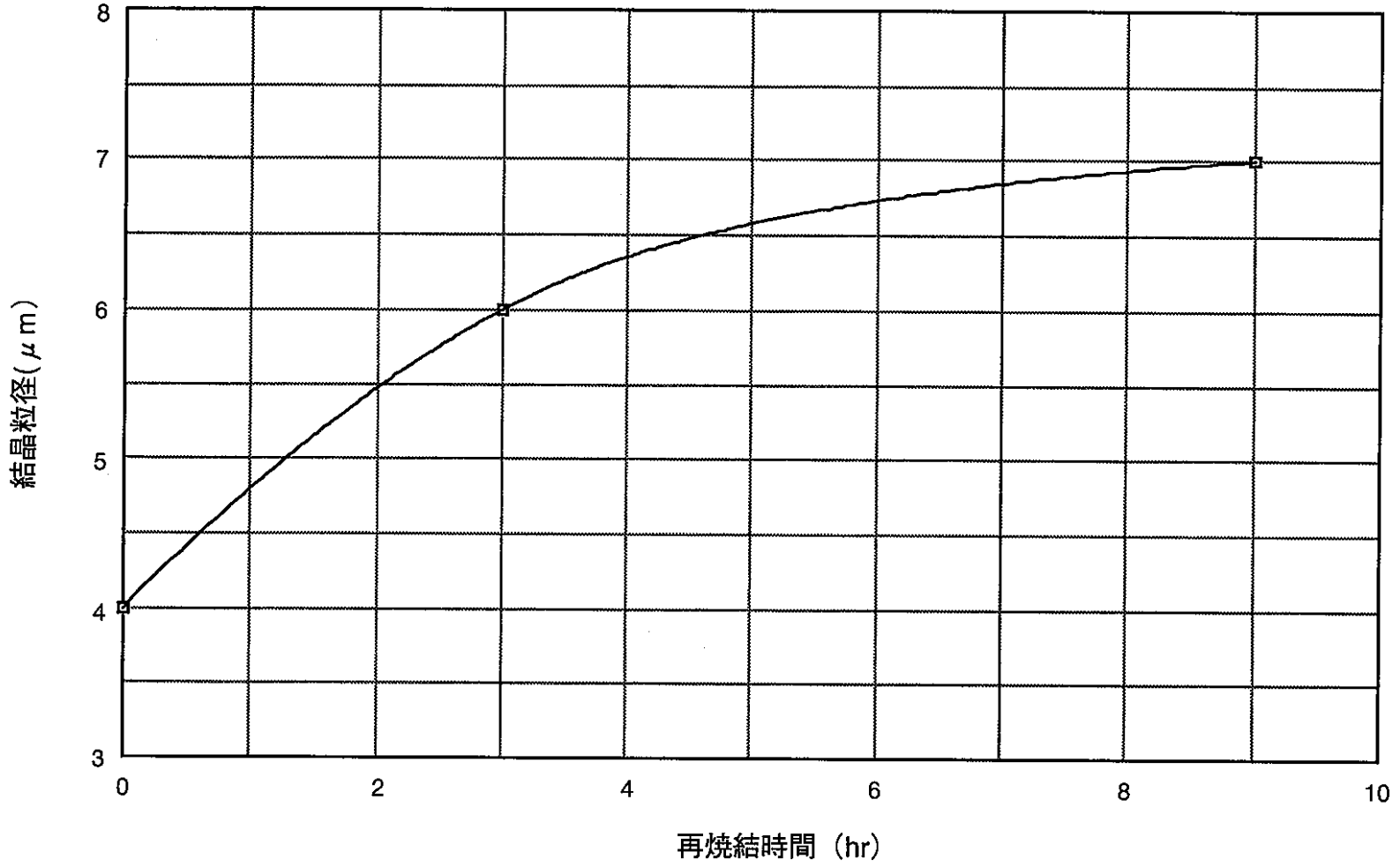


図4.1-5 乾式回収粉用ペレット結晶粒径

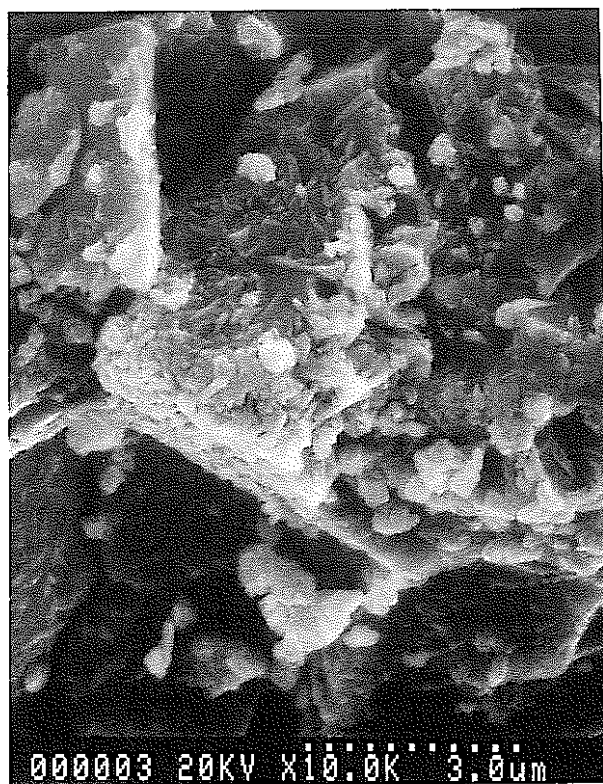
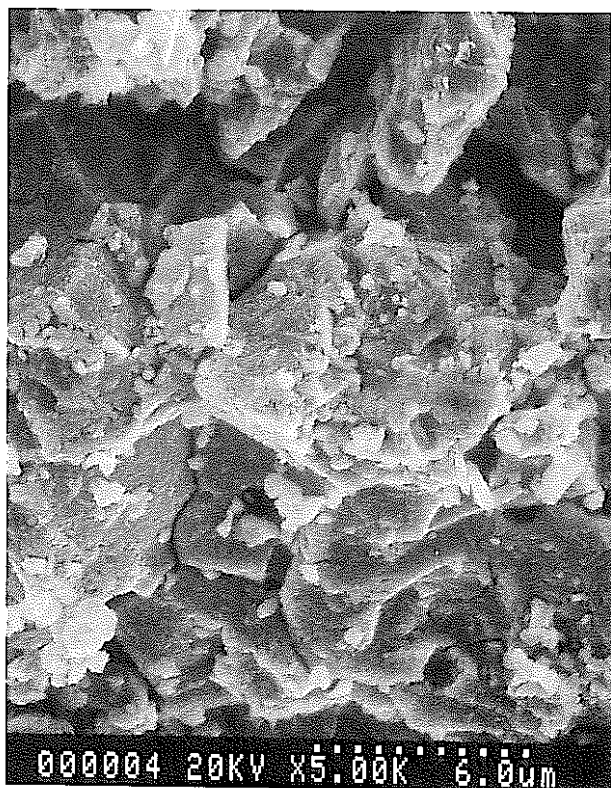
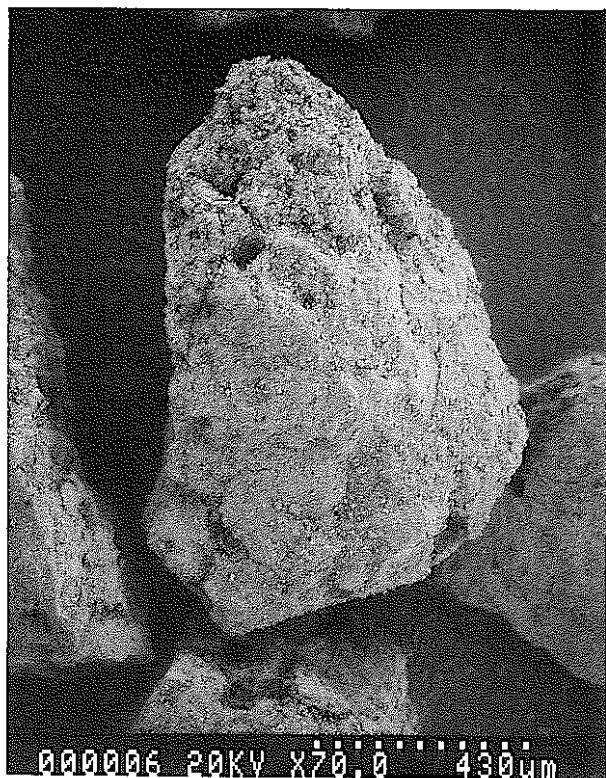


图4.2-1 SEM写真 (再焼結 0 時間)

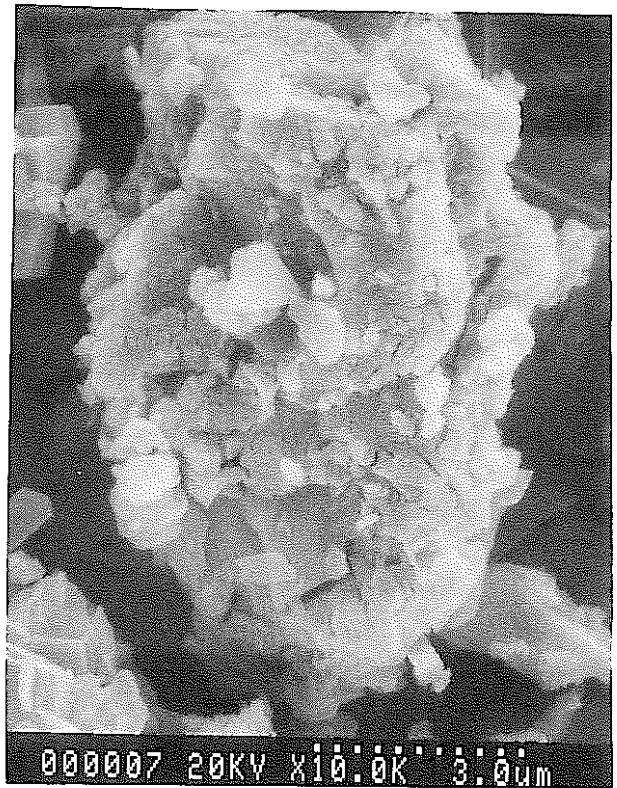
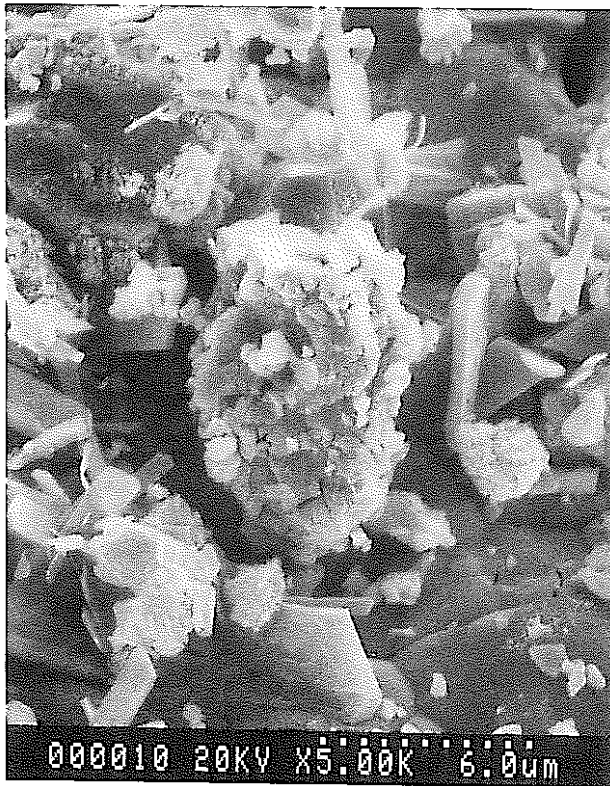
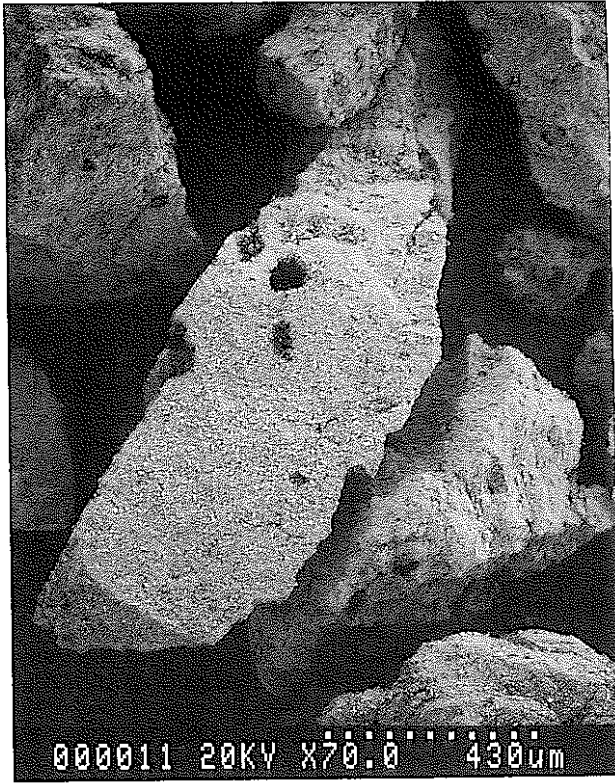


図4.2-2 SEM写真 (再焼結 3 時間)



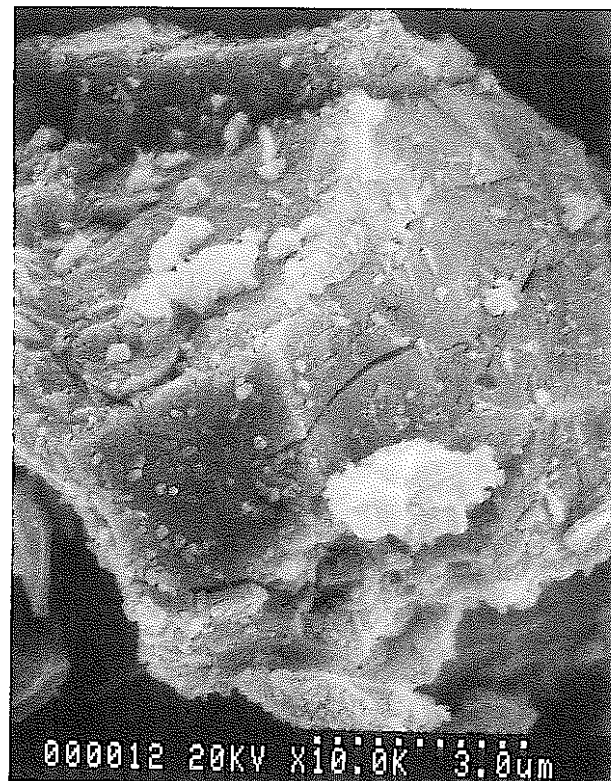
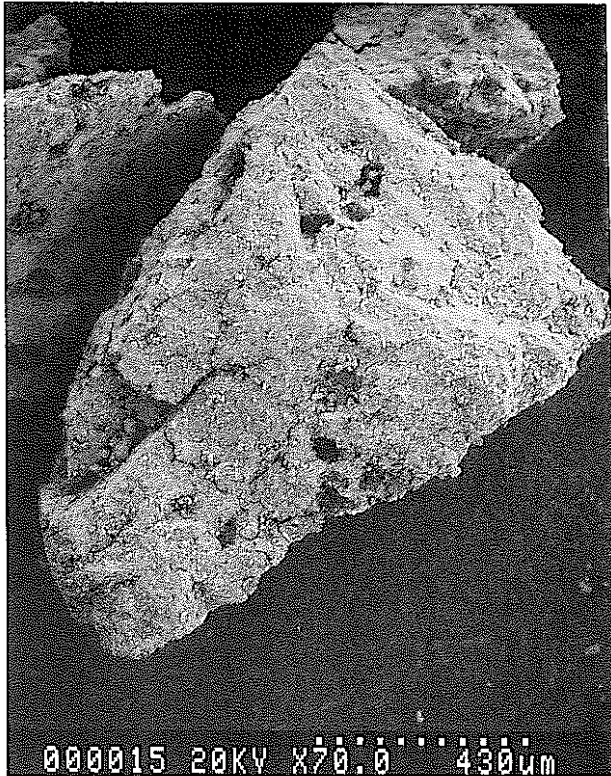


図4.2-3 SEM写真（再焼結6時間）

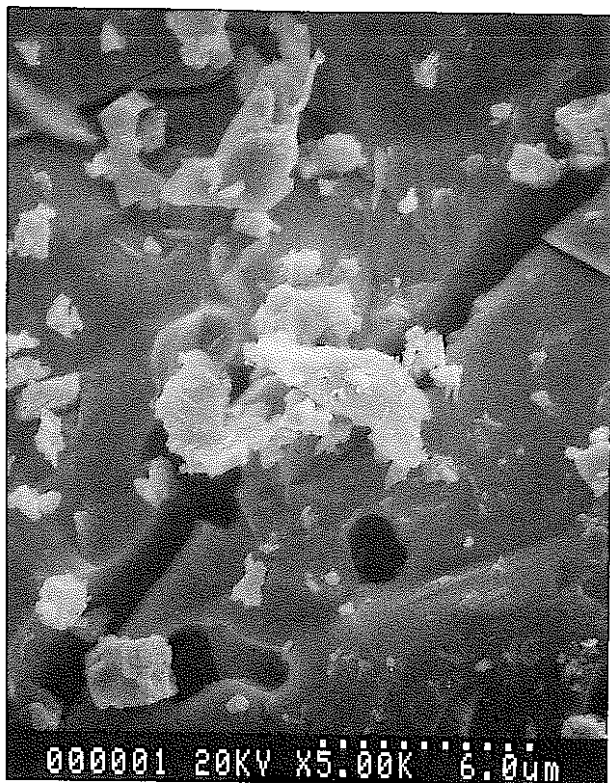
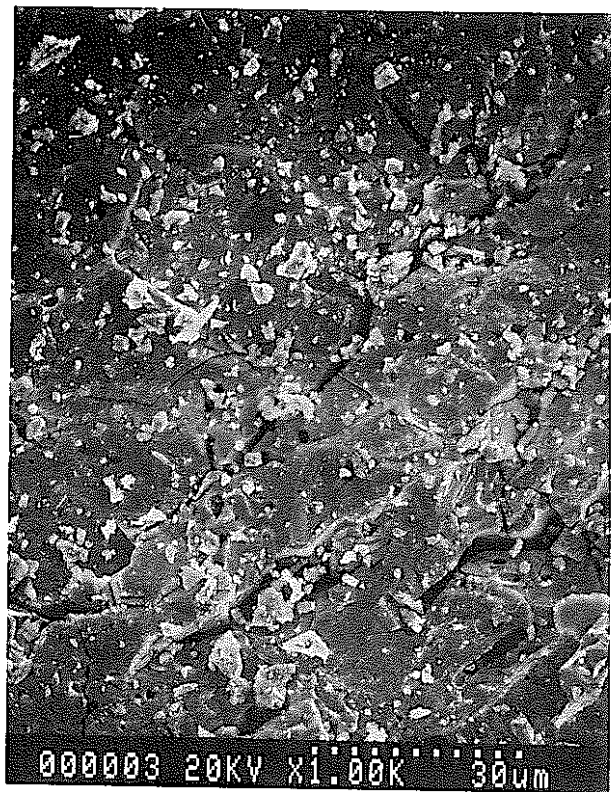
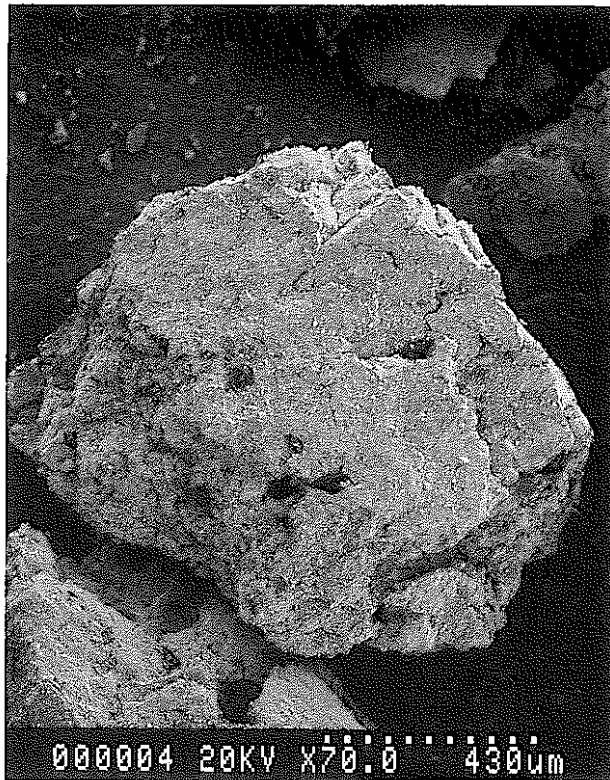


図4.2-4 SEM写真 (再焼結9時間)

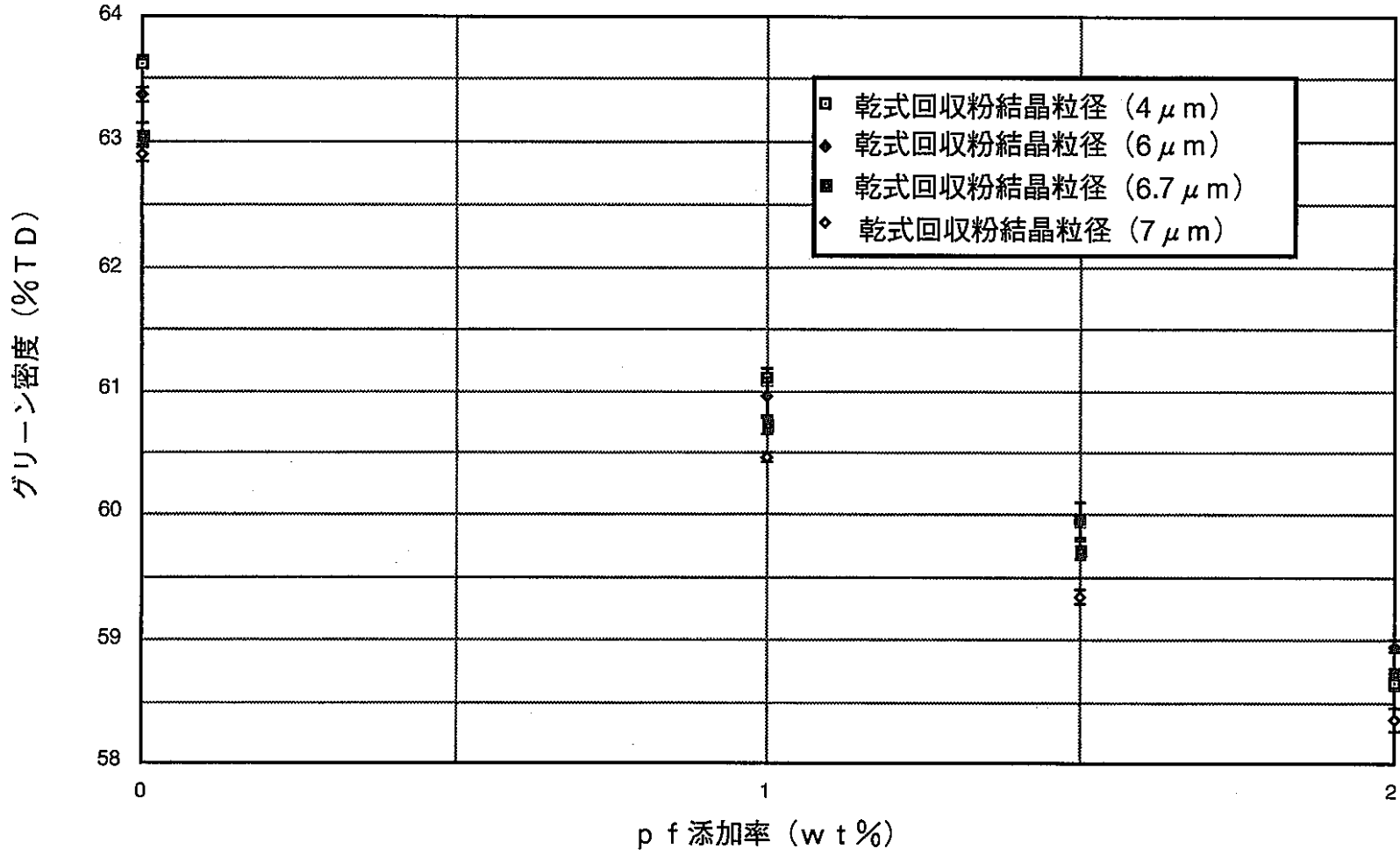


図4.3-1 グリーン密度とpf添加率

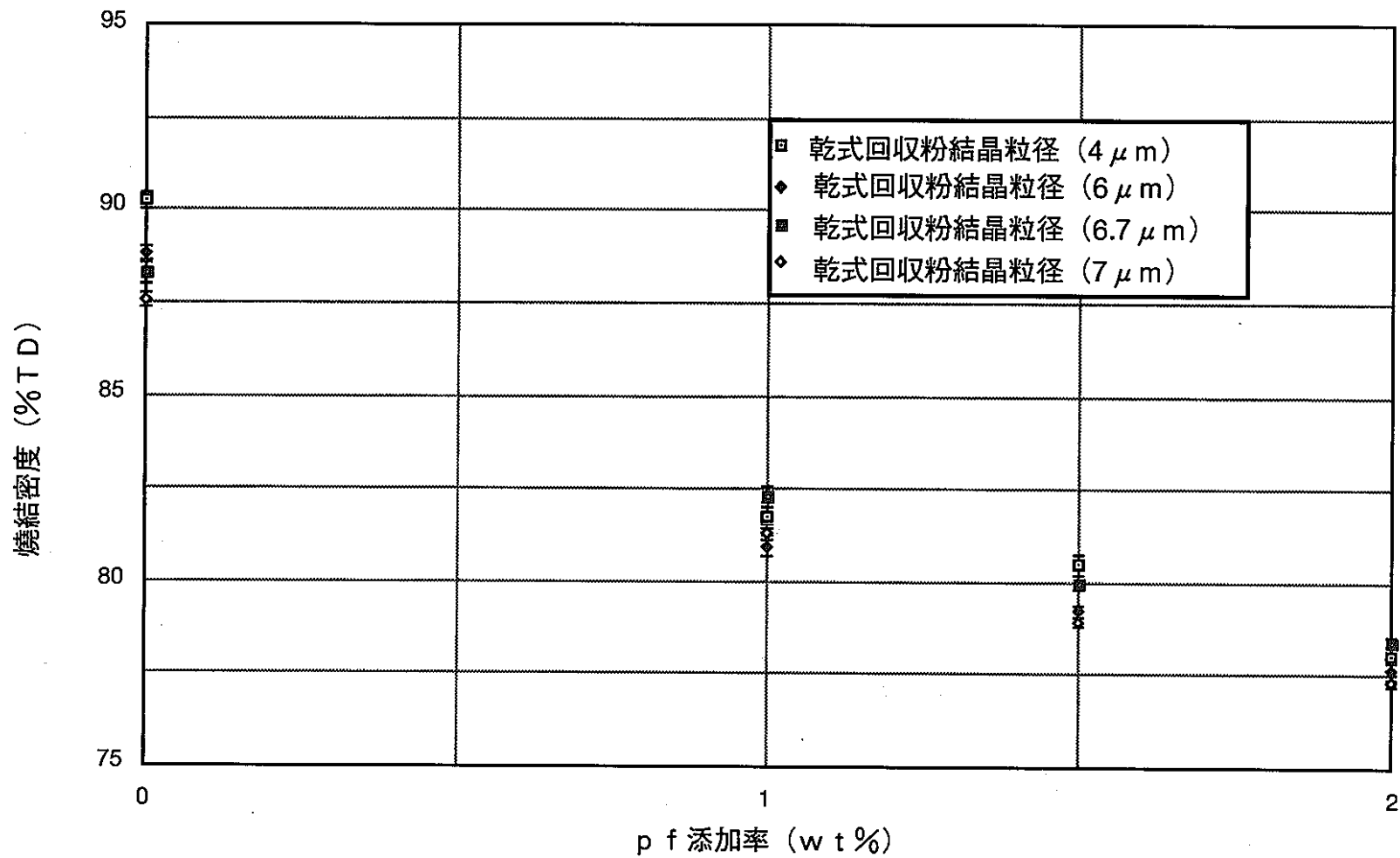


圖4.3-2 燒結密度 (1640°C 3時間燒結)



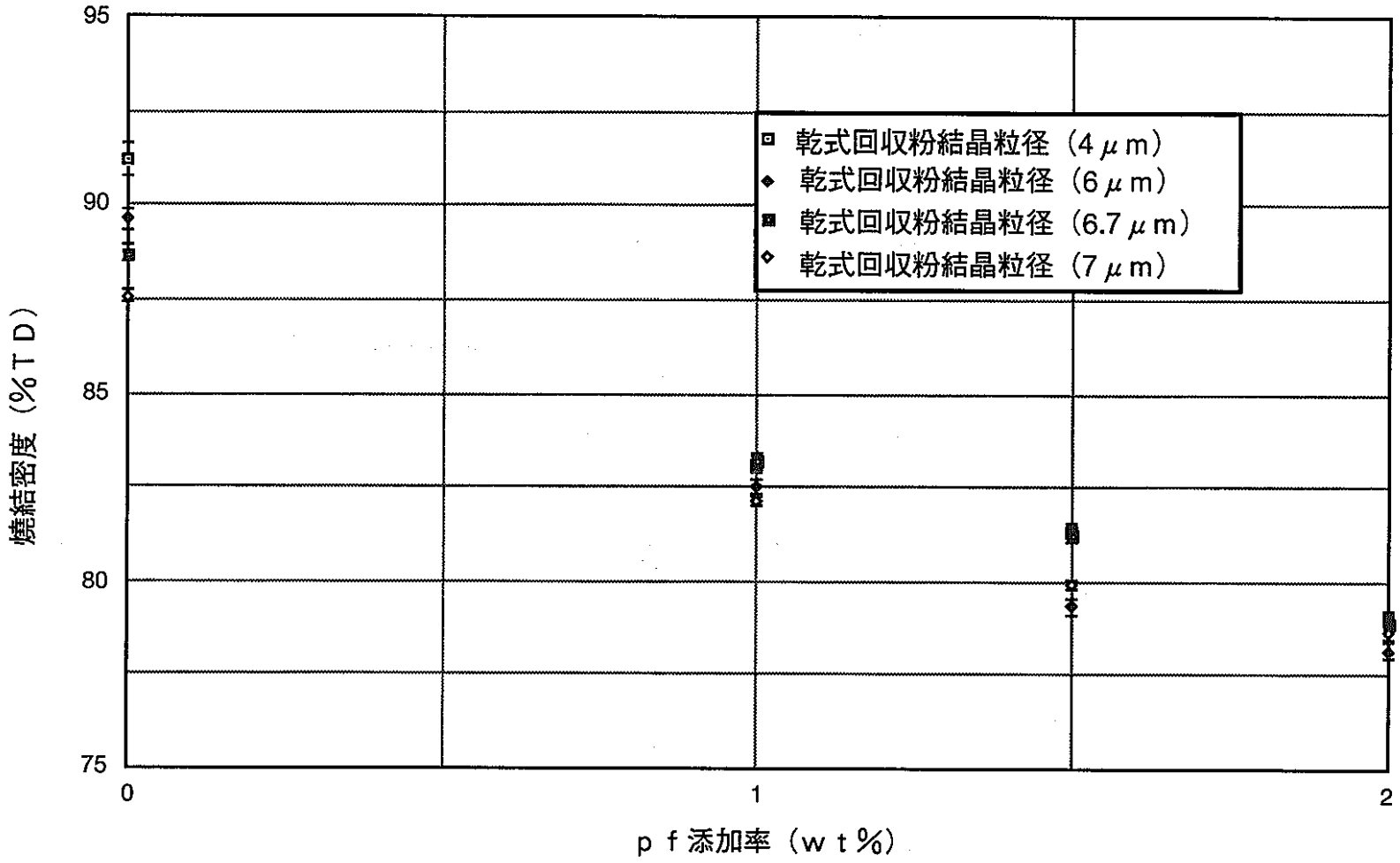


圖4.3-3 燒結密度 (1680°C 3時間燒結)

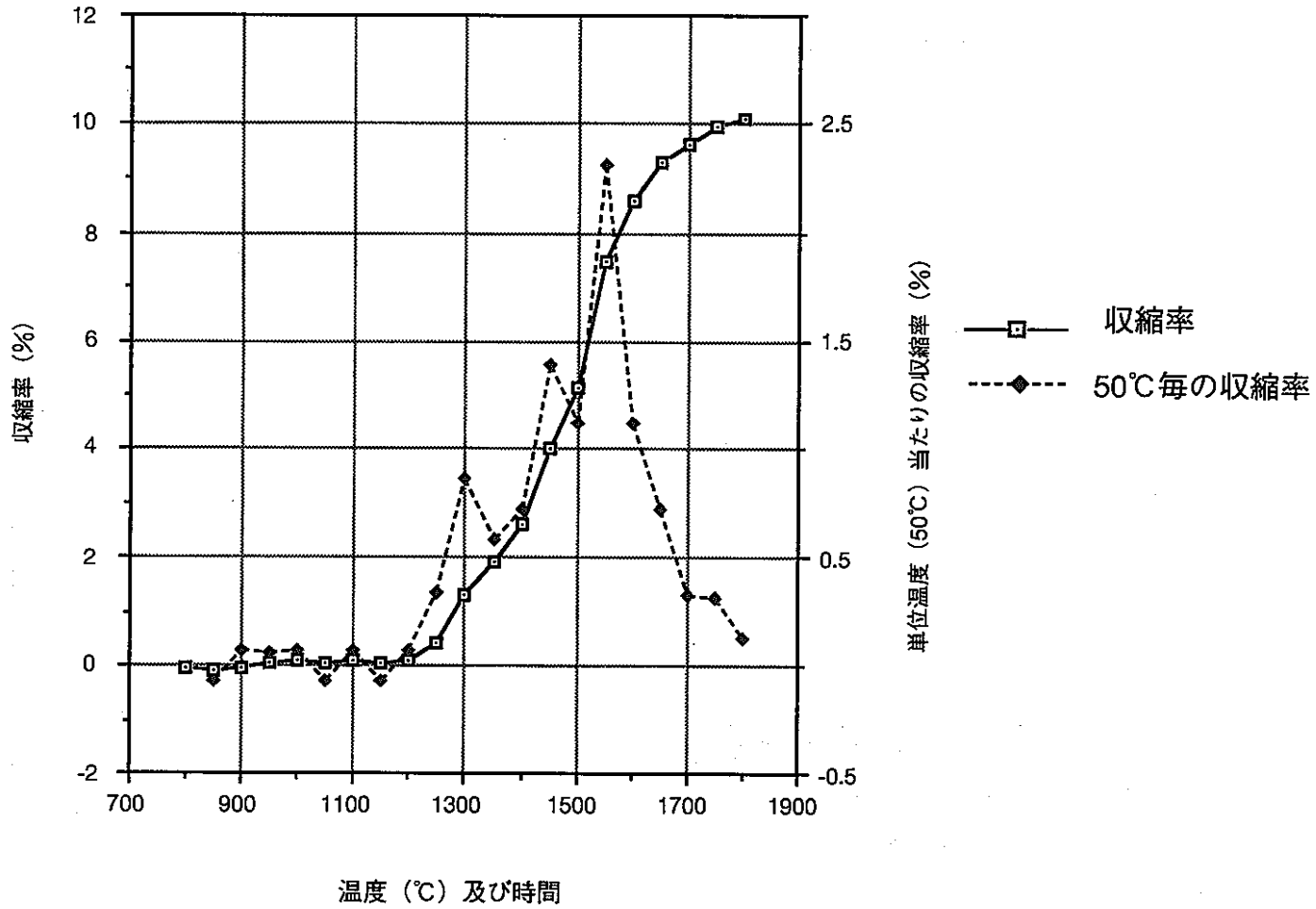


図4.4-1 収縮特性 (M Z 2-00-00)

乾式回収粉結晶粒径 ; 4  $\mu$ m  
 p.f.添加率 ; 0wt%

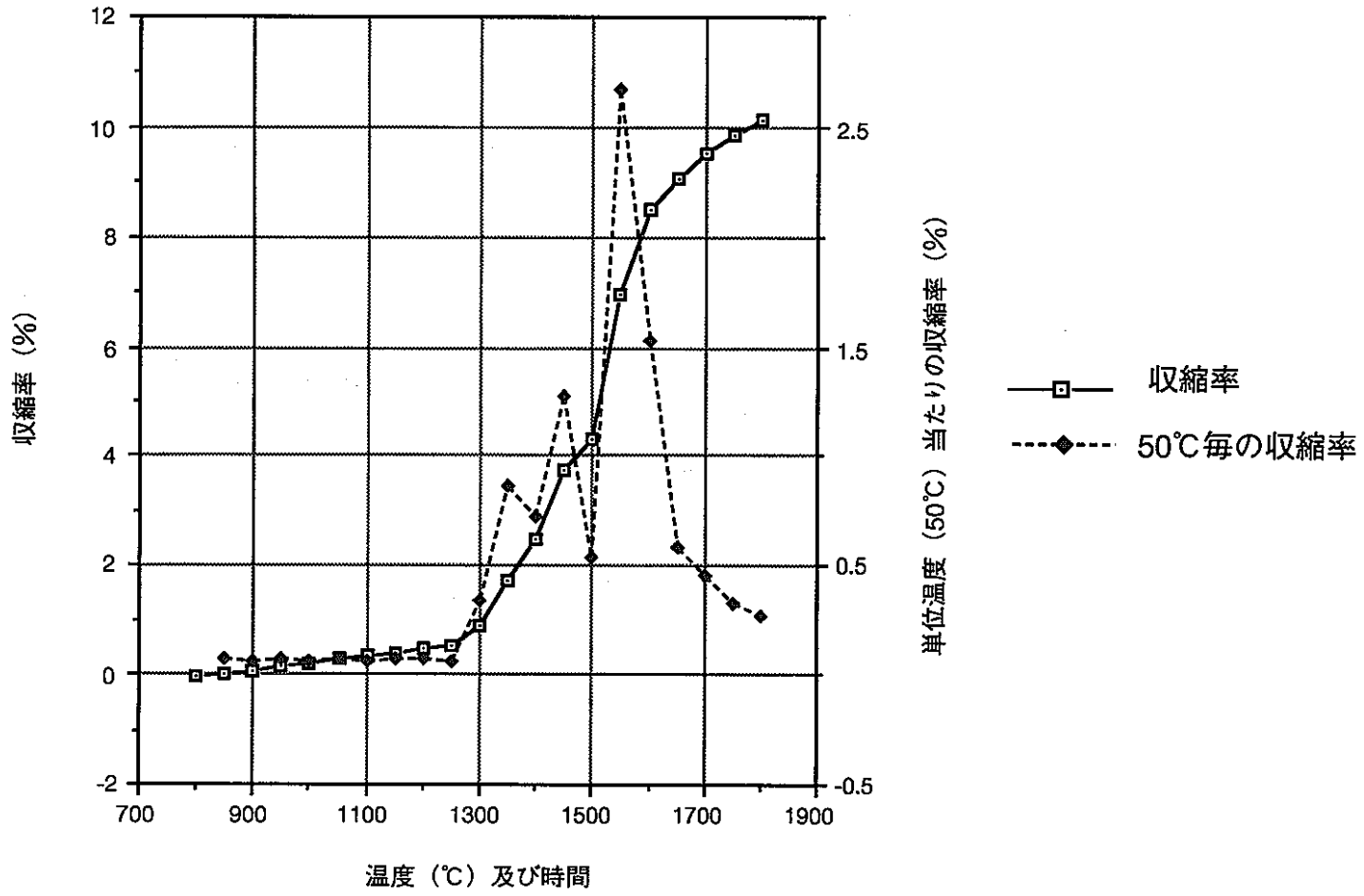


図4.4-2 収縮特性 (MZ 2-30-00)

乾式回収粉結晶粒径 ; 6  $\mu$ m  
 p.f.添加率 ; 0wt%

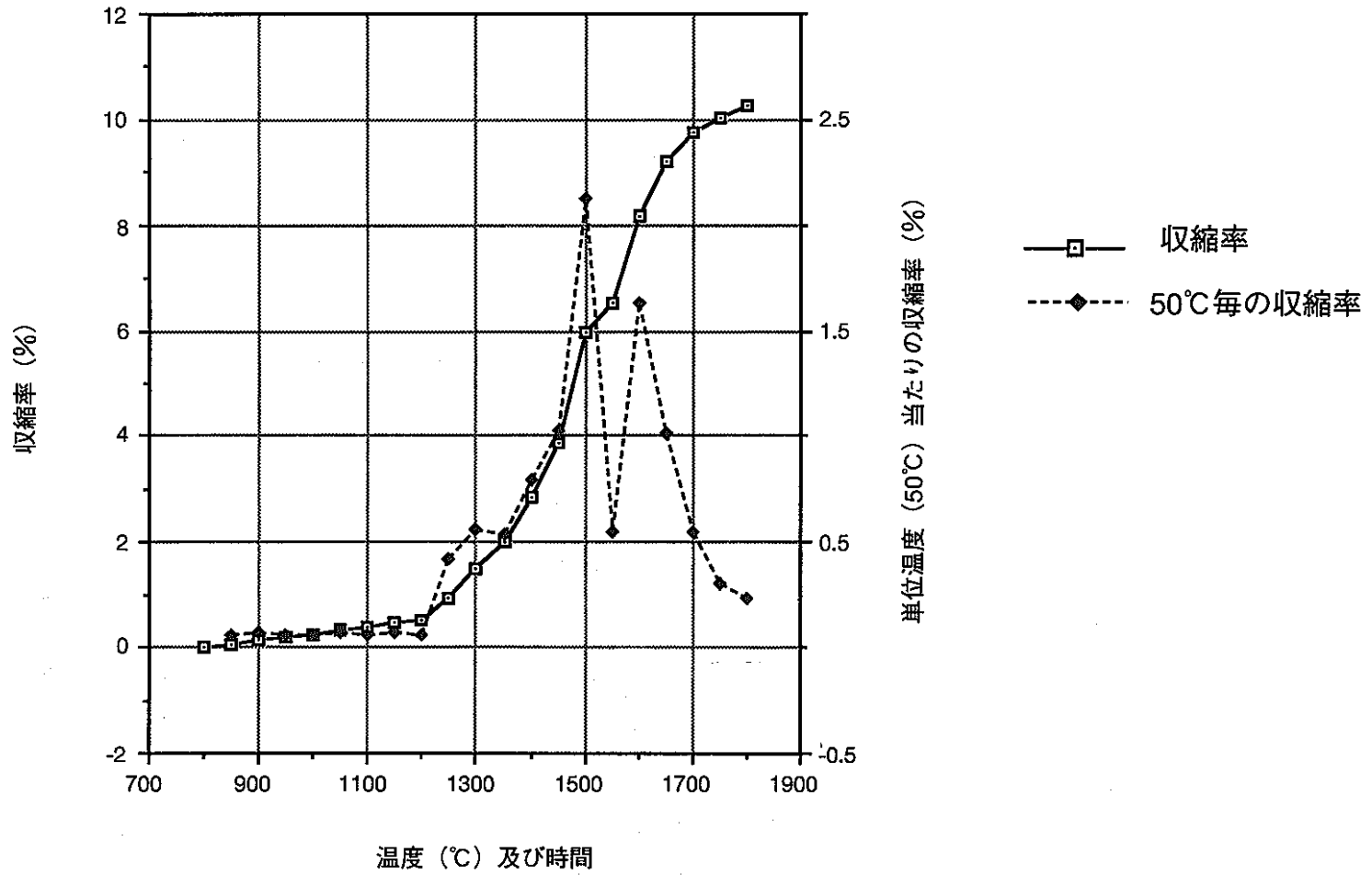


図4.4-3 収縮特性 (MZ 2-60-00)

乾式回収粉結晶粒径 ; 6.7 μm  
 p.f.添加率 ; 0wt%

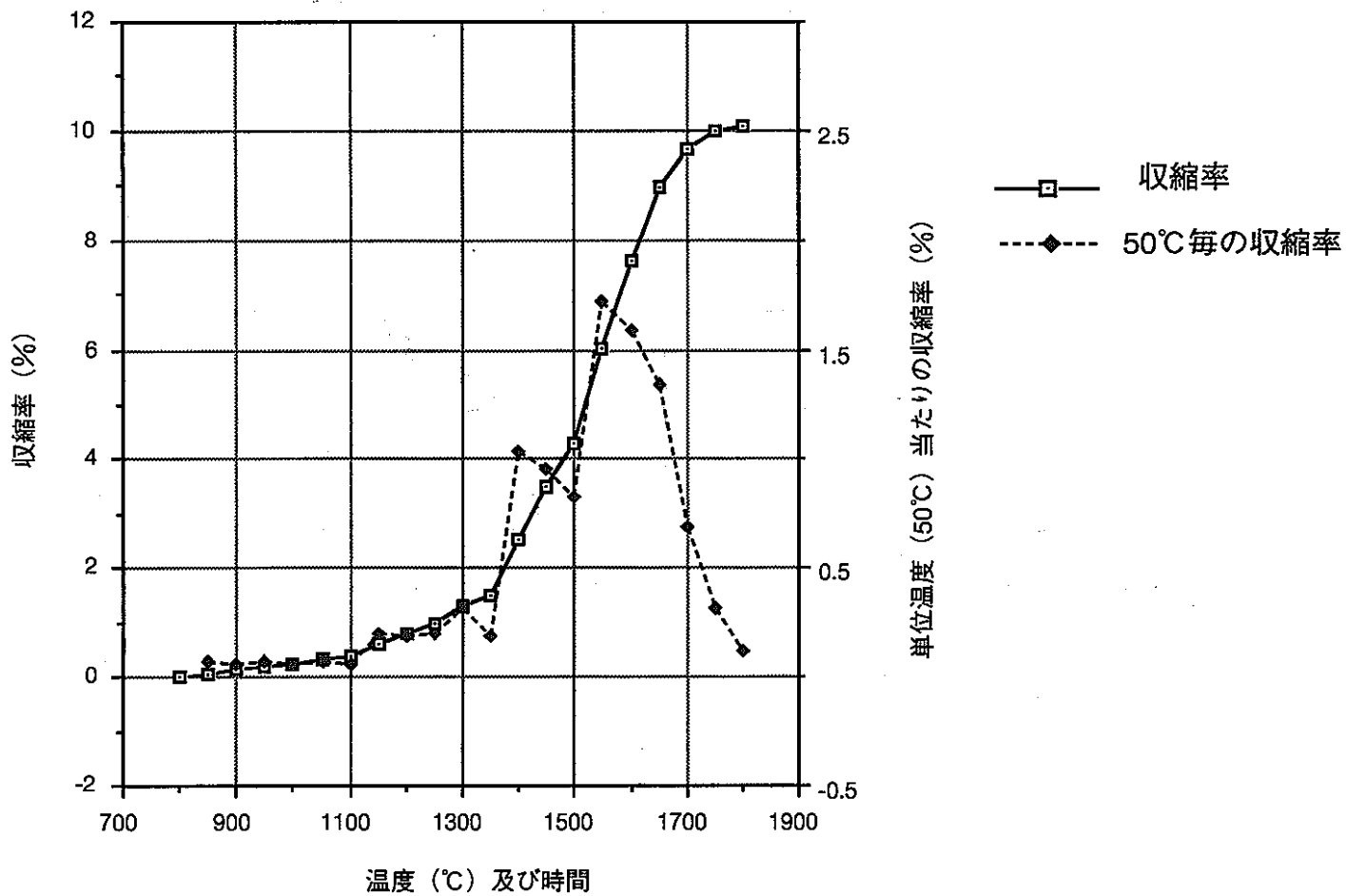


図4.4-4 収縮特性 (MZ 2-90-00)

乾式回収粉結晶粒径 ; 7 μm  
 p.f.添加率 ; 0wt%

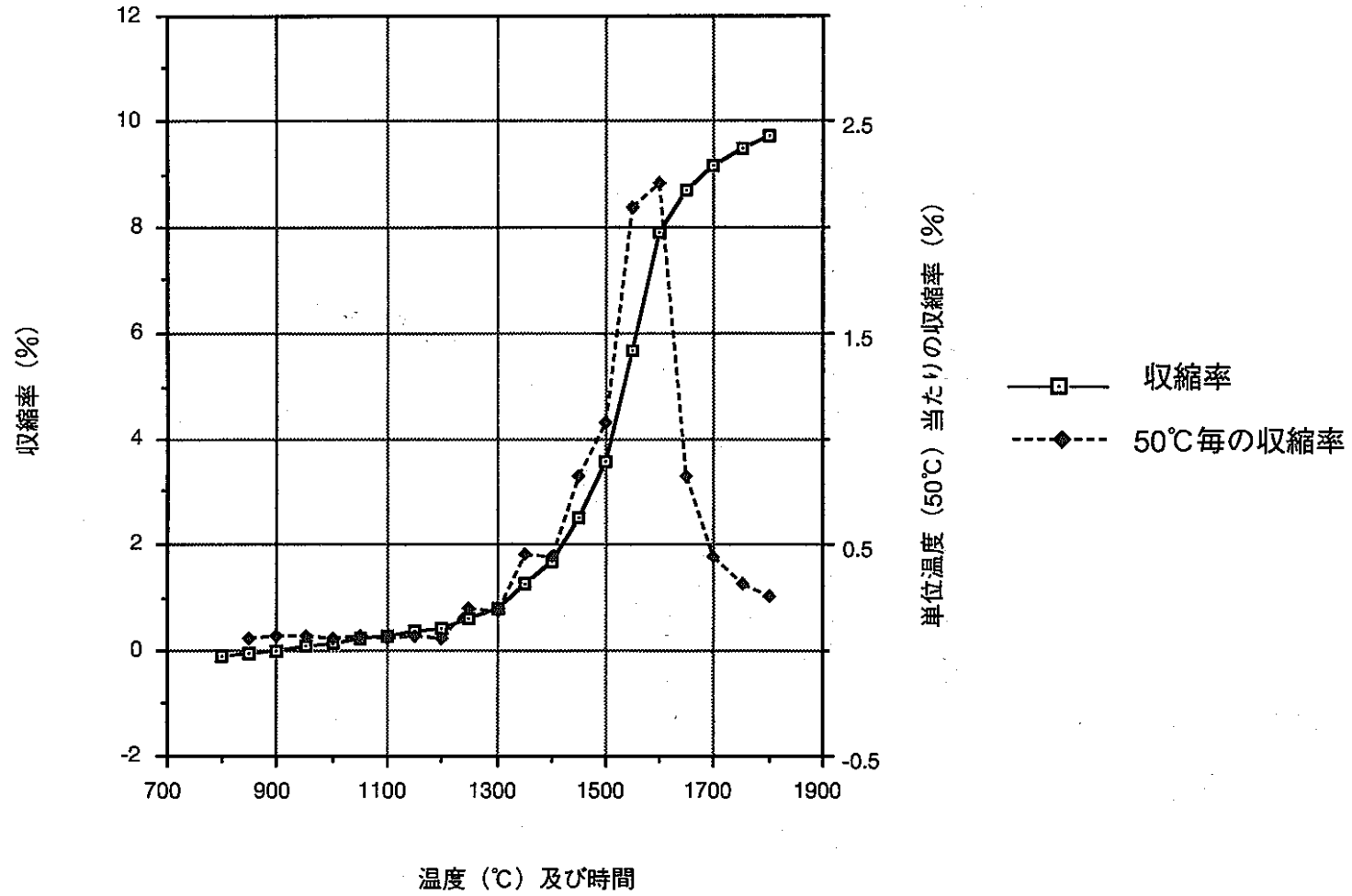
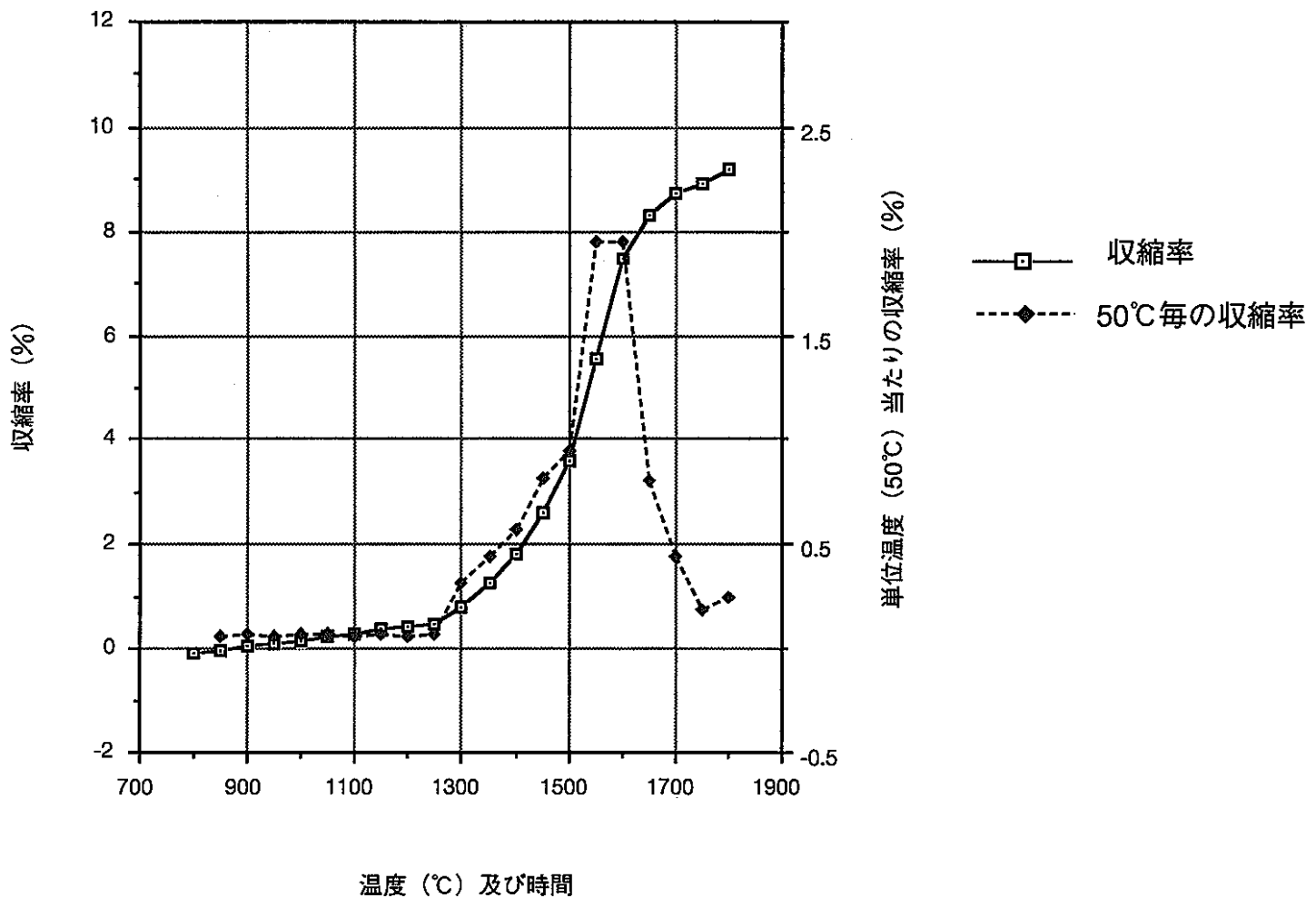


図4.4-5 収縮特性 (MZ 2-00-15)

乾式回収粉結晶粒径 ; 4  $\mu$ m  
 p.f.添加率 ; 1.5wt%



**図4.4-6 収縮特性 (MZ2-30-15)**  
 乾式回収粉結晶粒径 ; 6  $\mu$ m  
 p.f.添加率 ; 1.5wt%

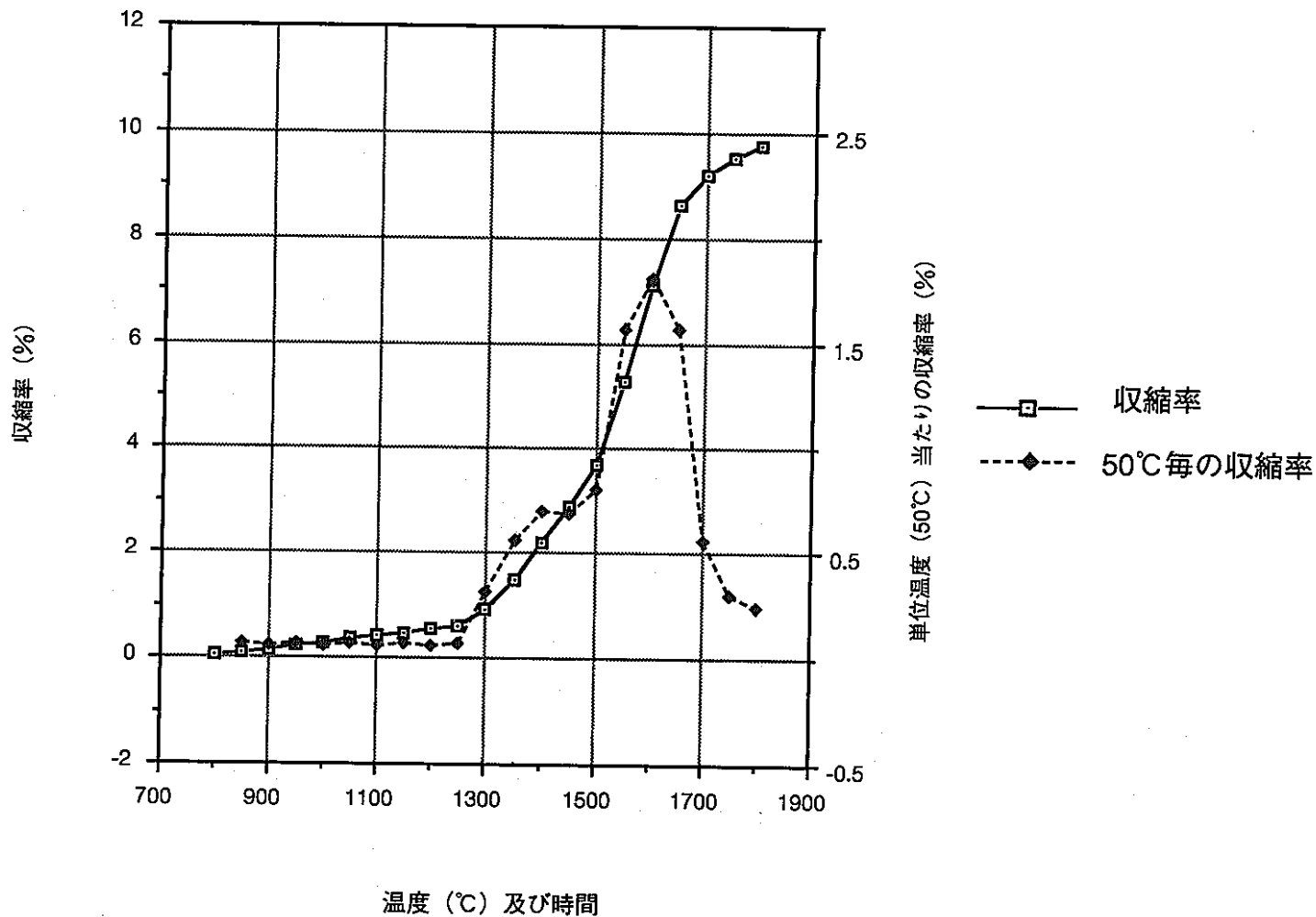


図4.4-7 収縮特性 (MZ2-60-15)

乾式回収粉結晶粒径 ; 6.7  $\mu\text{m}$   
 p.f.添加率 ; 1.5wt%



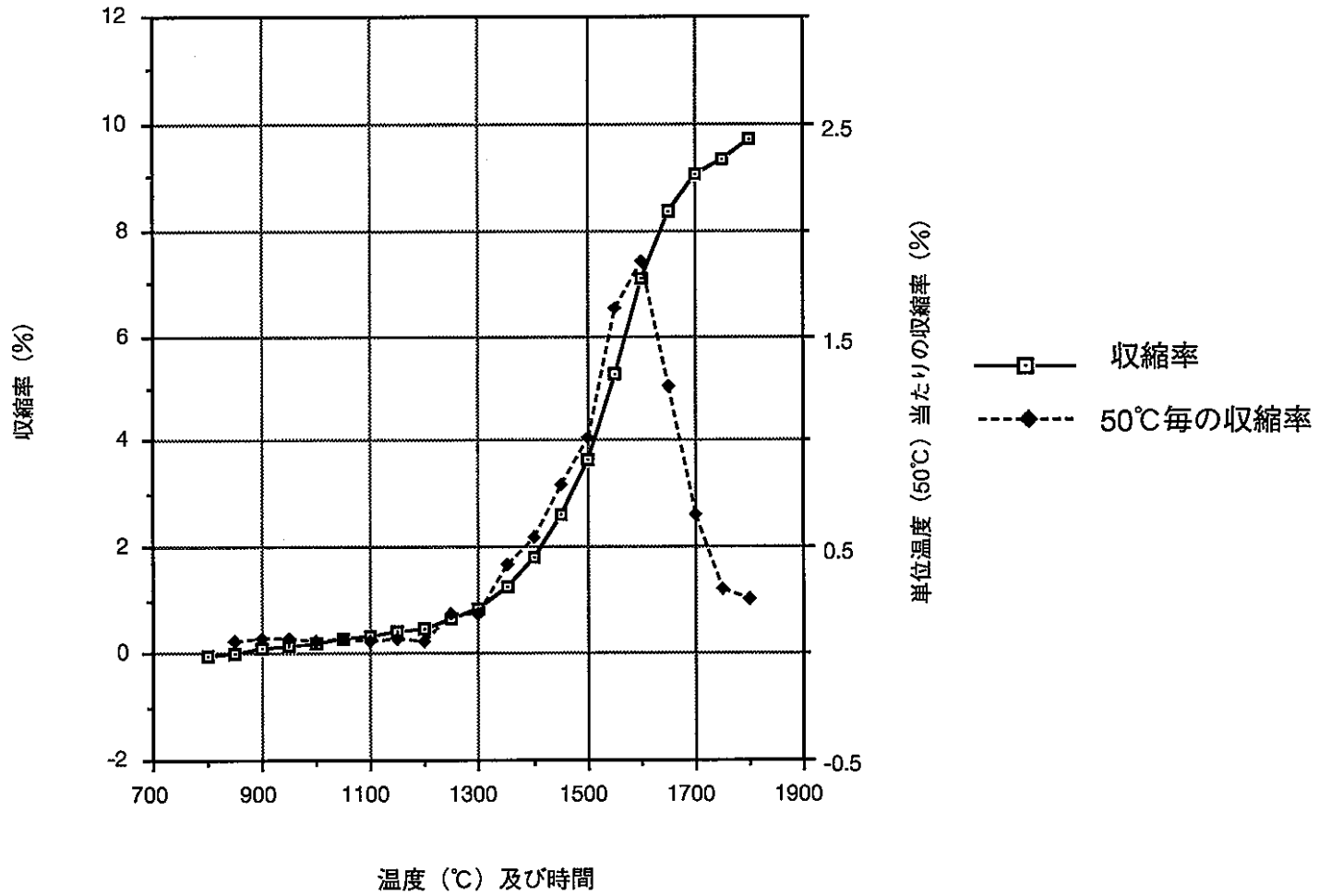
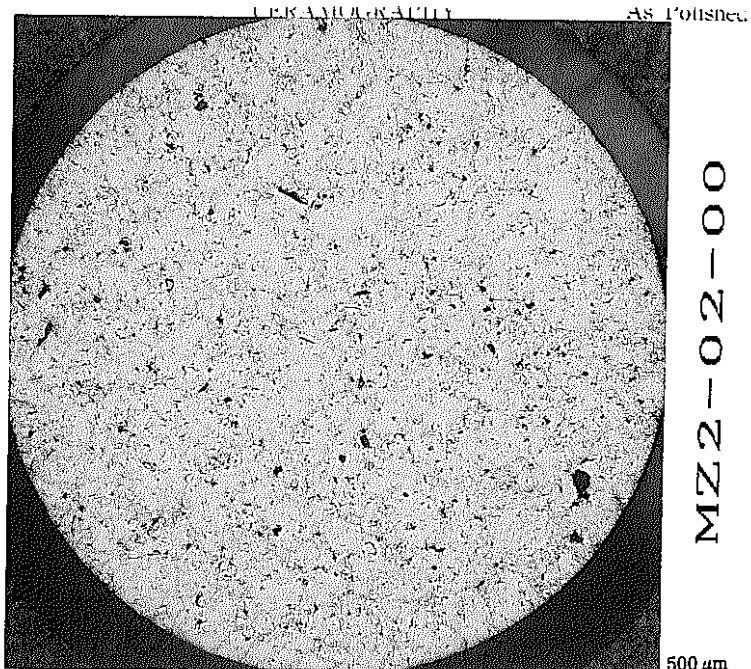


図4.4-8 収縮特性 (M Z 2-90-15)

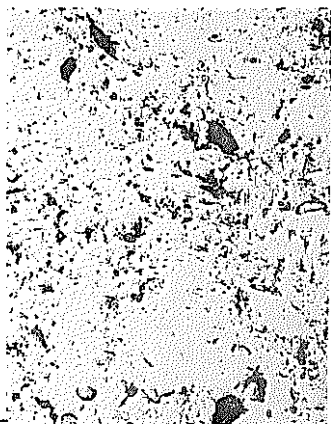
乾式回収粉結晶粒径 ; 7  $\mu$ m  
 p.f.添加率 ; 1.5wt%



MZ2-02-00

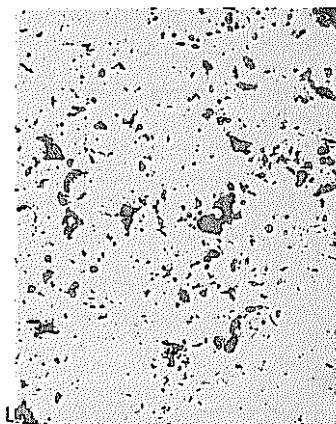
MACRO

500 μm  
×20



MICRO

50 μm  
×200

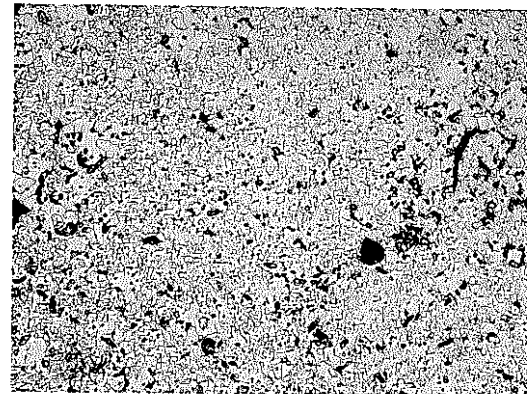


25 μm  
×400

MZ2-02-00

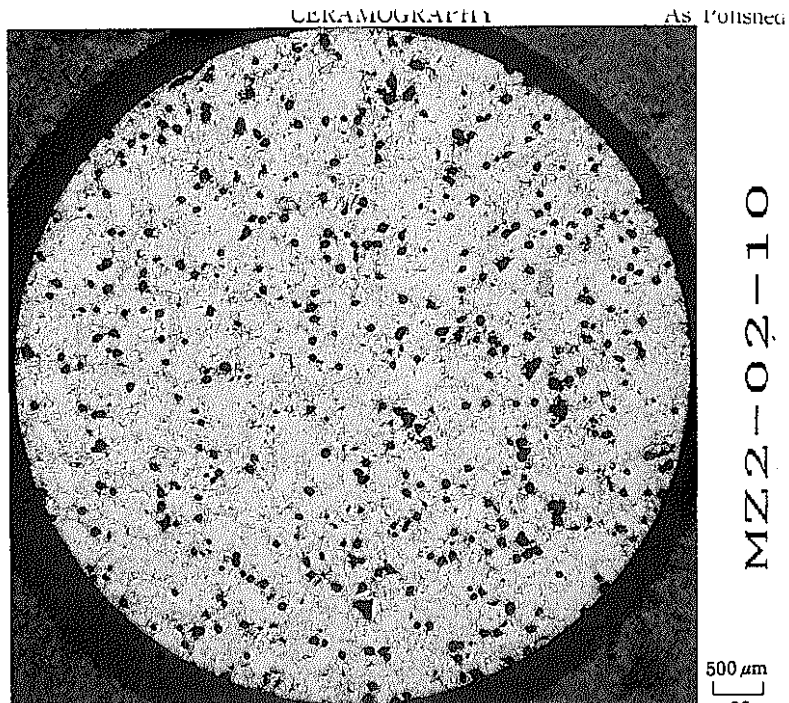
製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 4 μm  
 p.f. 添加率 ; 0 wt%  
 焼結温度 ; 1640 °C

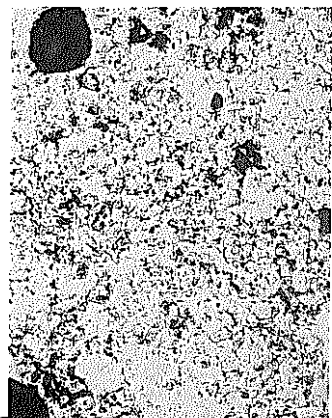


25 μm  
×400

图4.5-1 金相写真



MACRO



MICRO



25 μm  
×400

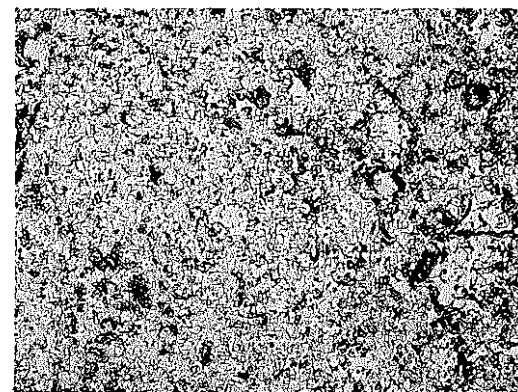
CERAMOGRAPHY

As Etched  
MICRO

MZ2-02-10

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 4 μm  
 p. f. 添加率 ; 1.0 wt%  
 焼結温度 ; 1640 °C



25 μm  
×400

图4.5-2 金相写真

AS MICRO

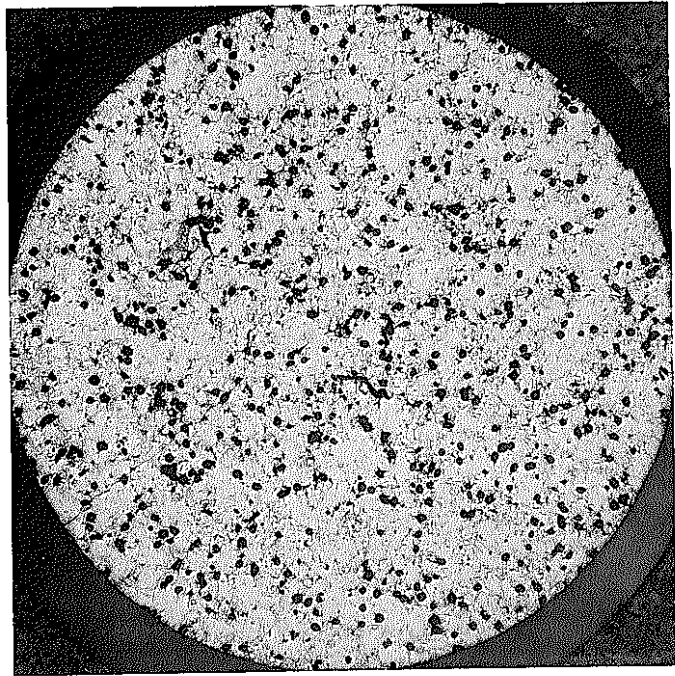
MZ2-02-15

製造条件

乾式回收粉結晶粒径； 4 μm

p.f. 添加率； 1.5 wt%

焼結温度； 1640 °C

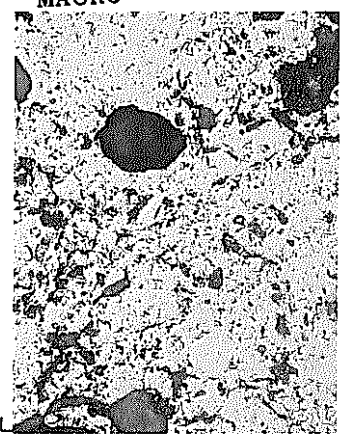


MZ2-02-15

500 μm

×20

MACRO



MICRO

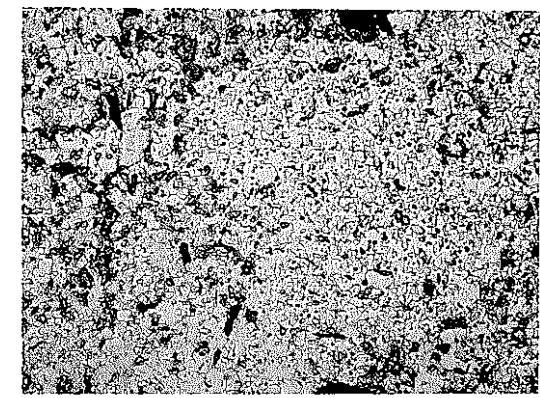
50 μm

×200



25 μm

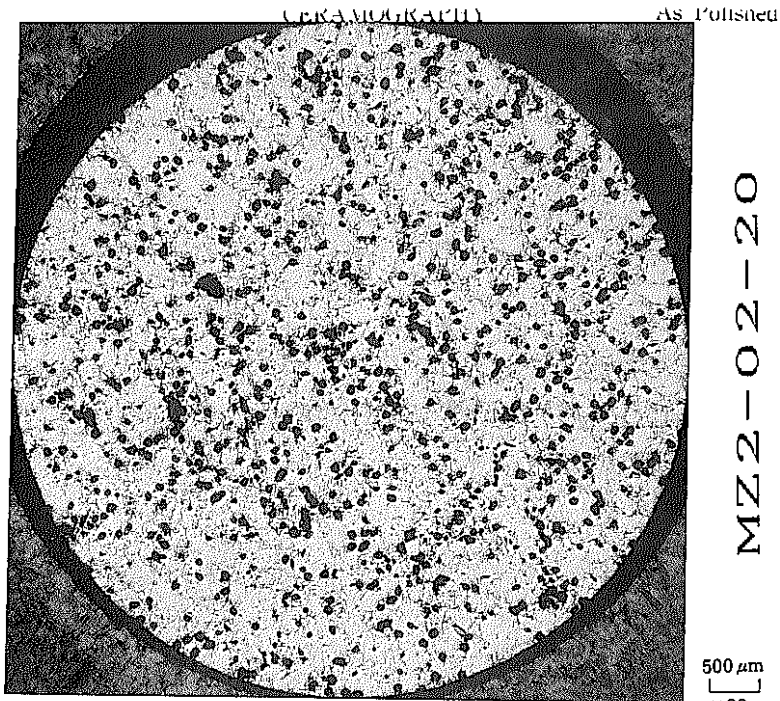
×400



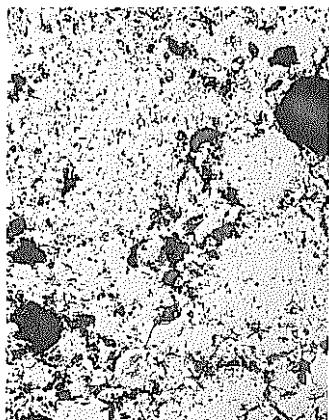
25 μm

×400

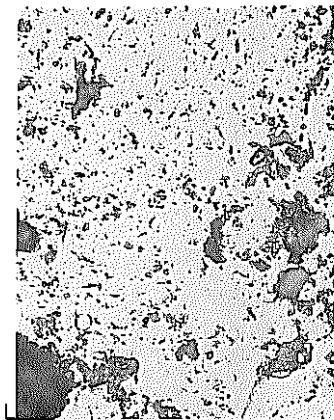
图4.5-3 金相写真



MACRO



MICRO



x 400

CERAMOGRAPHY

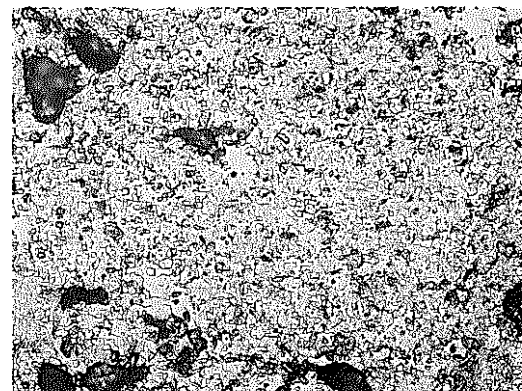
AS Etched

MICRO

MZ2-02-20

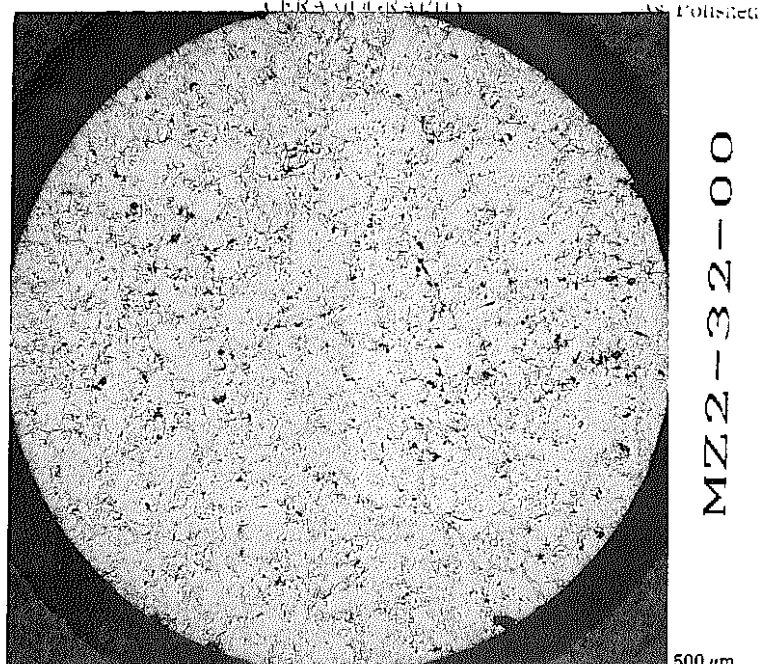
製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 4  $\mu$ m  
 p. f. 添加率 ; 2.0 wt%  
 燒結溫度 ; 1640  $^{\circ}$ C

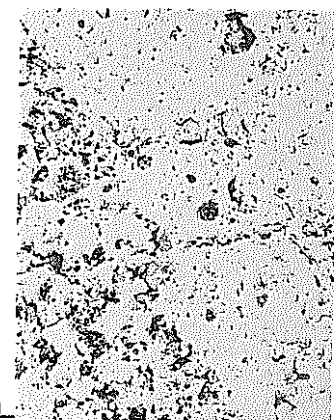


x 400

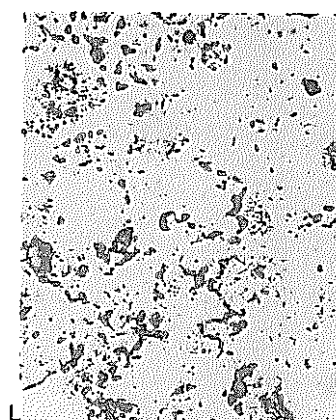
图4.5-4 金相写真



500  $\mu$ m  
x20



50  $\mu$ m  
x200



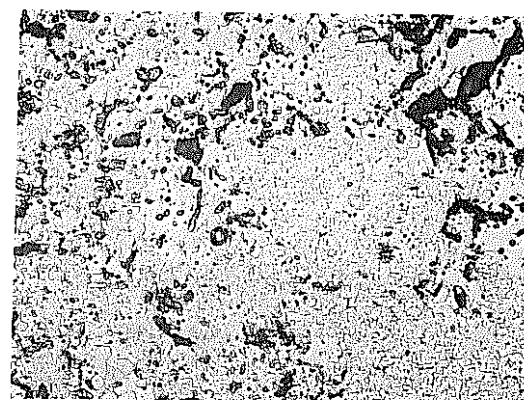
25  $\mu$ m  
x400

MICRO

MZ2-32-00

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 6  $\mu$ m  
p. f. 添加率 ; 0 wt%  
焼結温度 ; 1640  $^{\circ}$ C

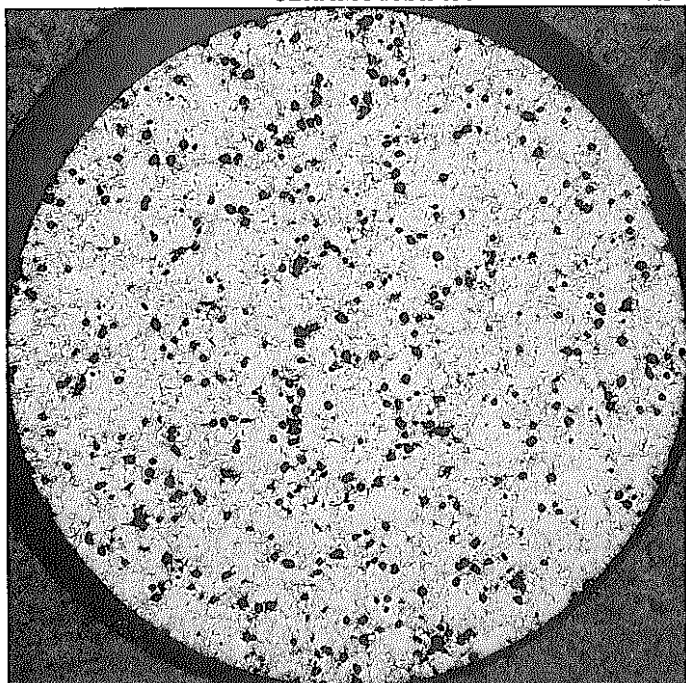


25  $\mu$ m  
x400

図4.5-5 金相写真



CERAMOGRAPHY AS Polished



MZ2-32-10

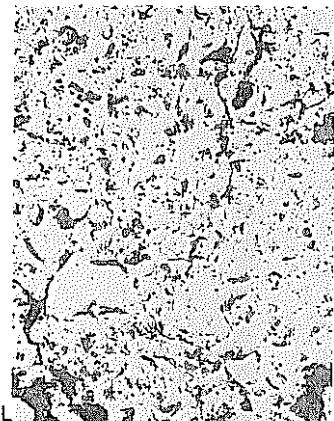
500 μm  
x 20

MACRO



50 μm  
x 200

MICRO



25 μm  
x 400

CERAMOGRAPHY

AS Etched  
MICRO

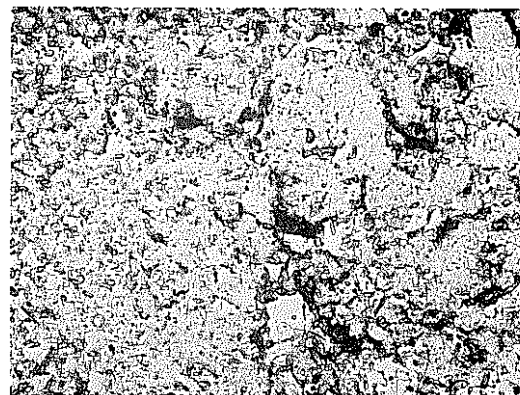
MZ2-32-10

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 6 μm

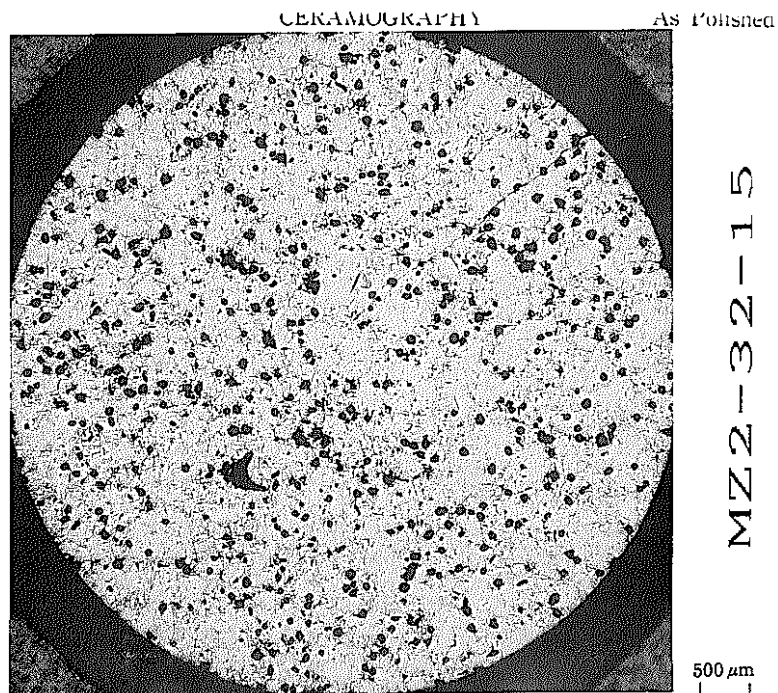
p. f. 添加率 ; 1.0 wt%

燒結溫度 ; 1640 °C

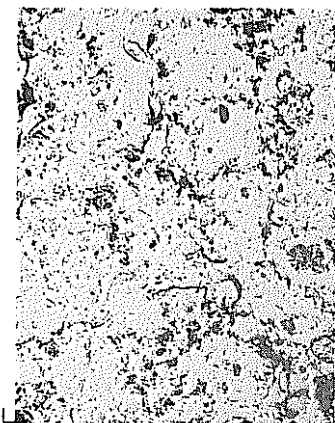


25 μm  
x 400

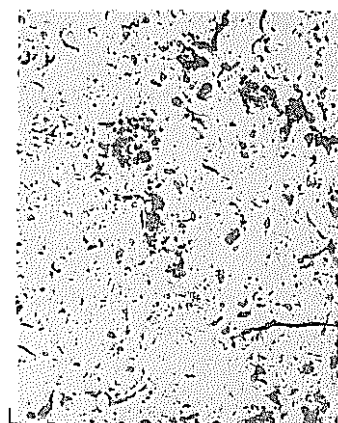
图4.5-6 金相写真



MACRO



MICRO



CERAMOGRAPHY

AS Etched

MICRO

MZ2-32-15

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 6 μm

p. f. 添加率 ; 1.5 wt%

燒結溫度 ; 1640 °C

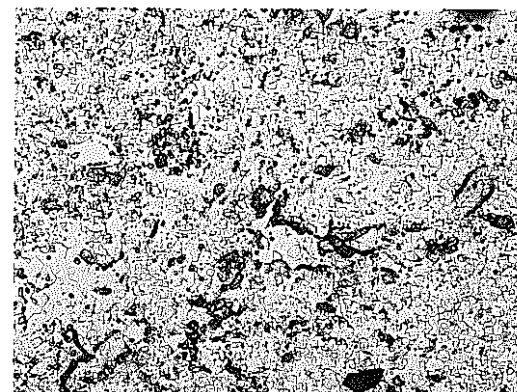
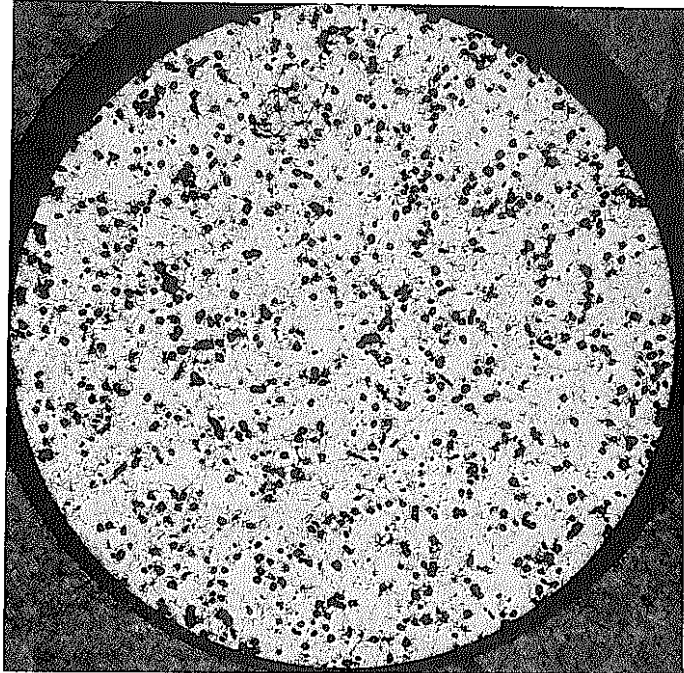


图4.5-7 金相写真



CERAMOGRAPHY

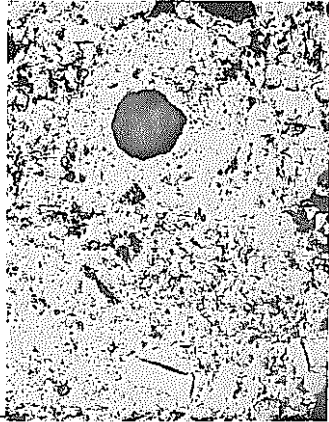
AS FOUNDED



MZ2-32-20

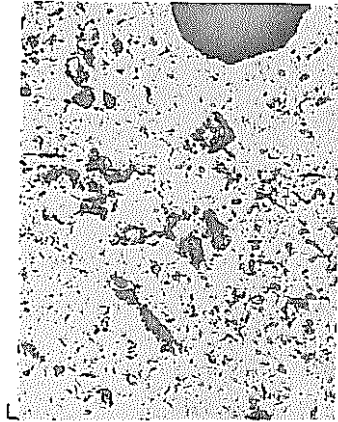
500 μm  
×20

MACRO



MICRO

50 μm  
×200



25 μm  
×400

CERAMOGRAPHY

AS FOUNDED

MICRO

MZ2-32-20

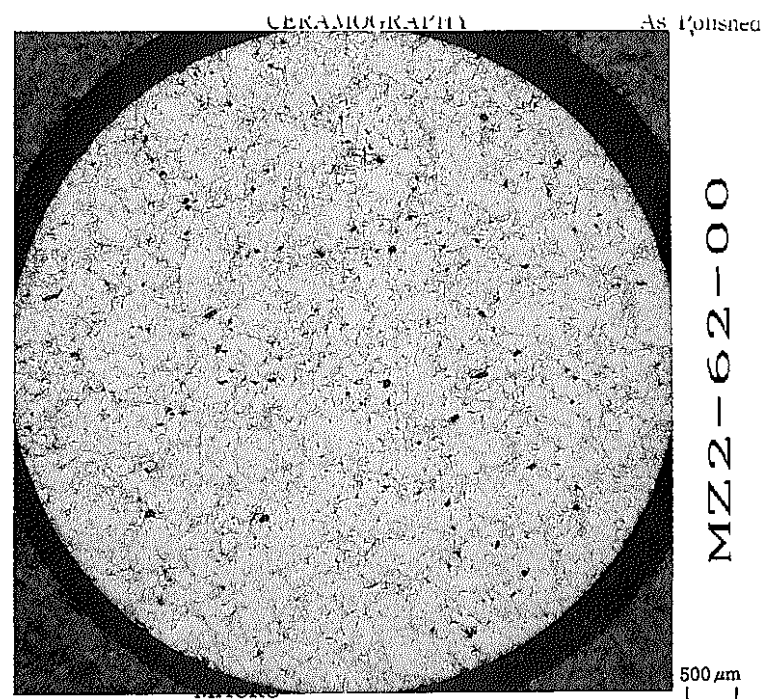
製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ;	6 μm
p. f. 添加率 ;	2.0 wt%
焼結温度 ;	1640 °C

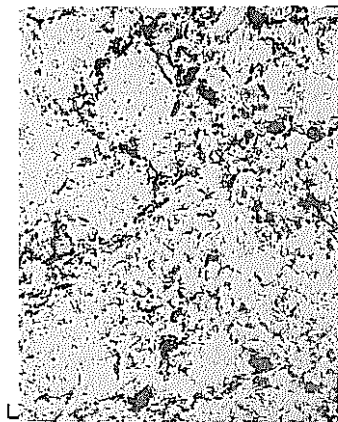


25 μm  
×400

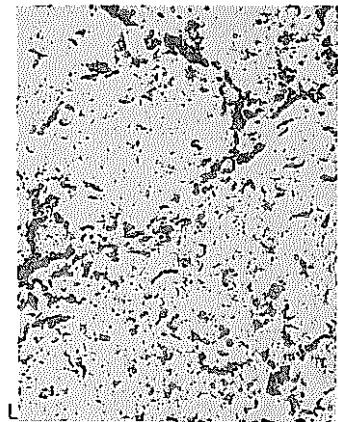
图4.5-8 金相写真



MACRO



MICRO



25 μm  
x 400

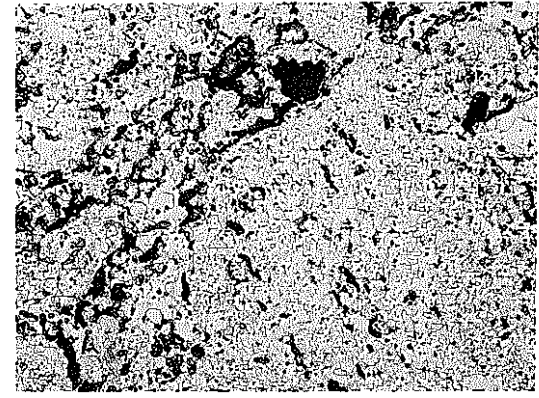
CERAMOGRAPHY As Etched

MICRO

MZ2-62-00

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 6.7 μm  
p. f. 添加率 ; 0 wt%  
焼結温度 ; 1640 °C

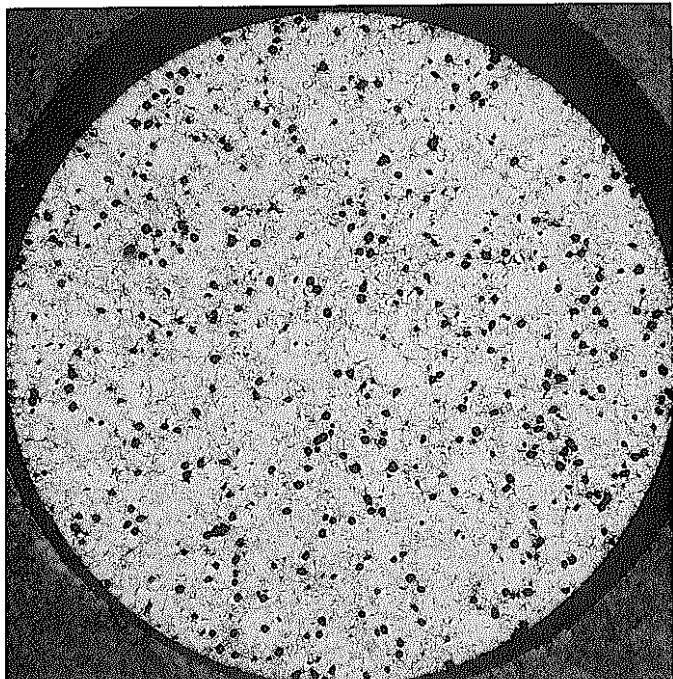


25 μm  
x 400

图4.5-9 金相写真

CERAMOGRAPHY

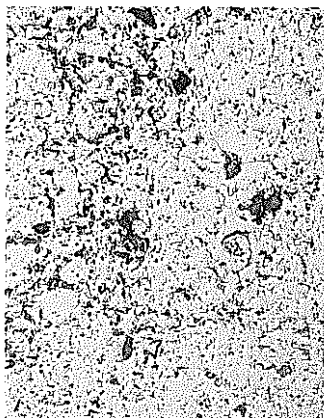
As Polished



MZ2-62-10

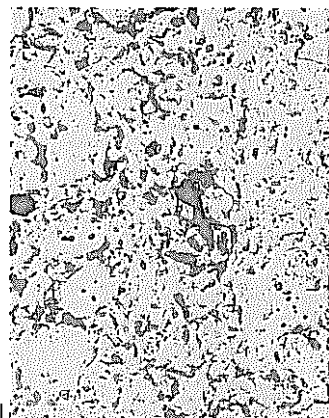
500 μm  
× 20

MACRO



MICRO

50 μm  
× 200



25 μm  
× 400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

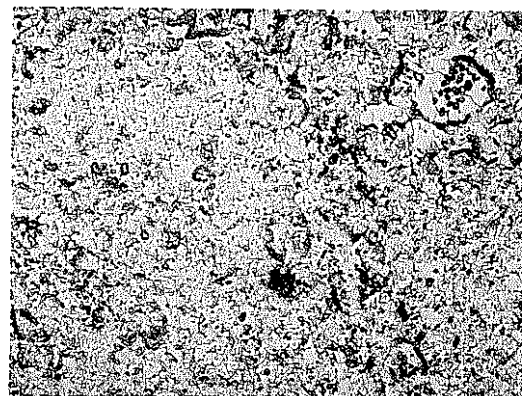
MZ2-62-10

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 6.7 μm

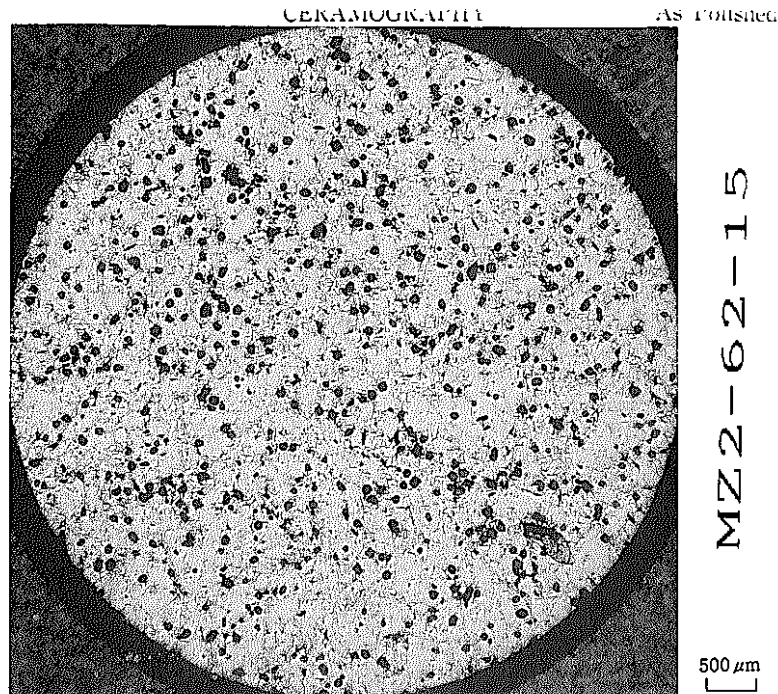
p.f. 添加率 ; 1.0 wt%

焼結温度 ; 1640 °C

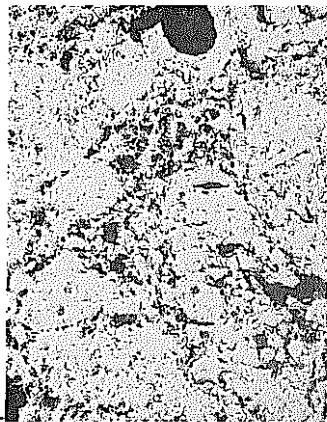


25 μm  
× 400

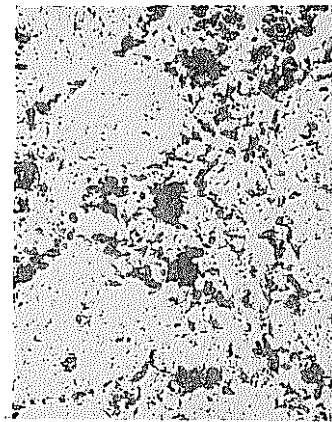
图4.5-10 金相写真



MACRO



MICRO



25  $\mu$ m  
x400

CERAMOGRAPHY

AS Etched

MICRO

MZ2-62-15

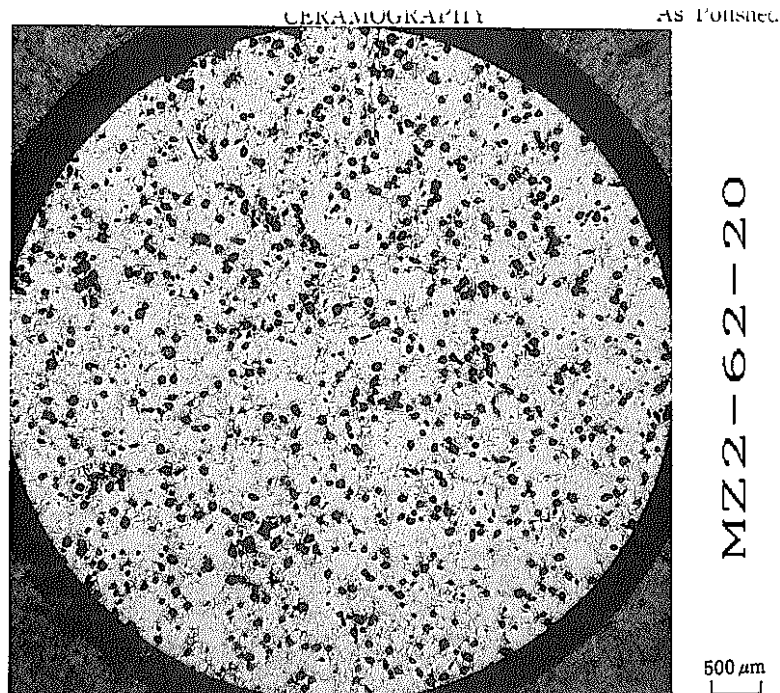
製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 6.7  $\mu$ m  
 p. f. 添加率 ; 1.5 wt%  
 燒結溫度 ; 1640  $^{\circ}$ C

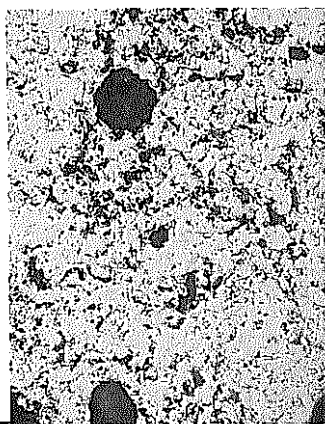


25  $\mu$ m  
x400

图4.5-11 金相写真

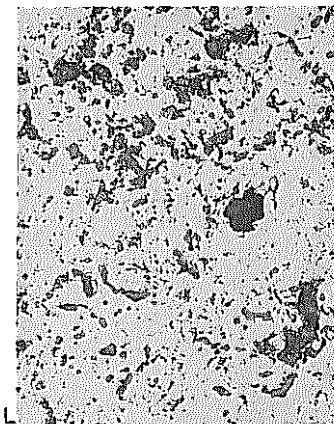


MACRO



MICRO

50  $\mu\text{m}$   
x200



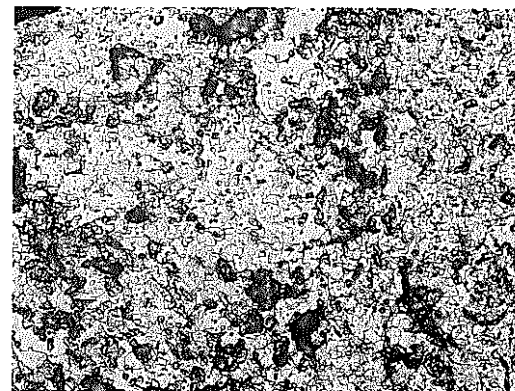
25  $\mu\text{m}$   
x400

CERAMOGRAPHY AS Etched  
MICRO

MZ2-62-20

製造条件

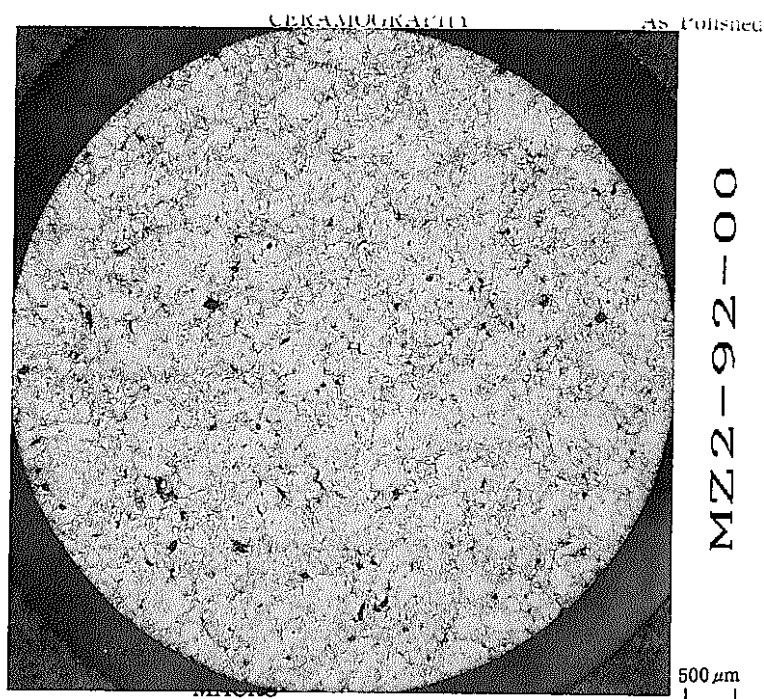
乾式回收粉結晶粒徑 ; 6.7  $\mu\text{m}$   
 p. f. 添加率 ; 2.0 wt%  
 燒結溫度 ; 1640  $^{\circ}\text{C}$



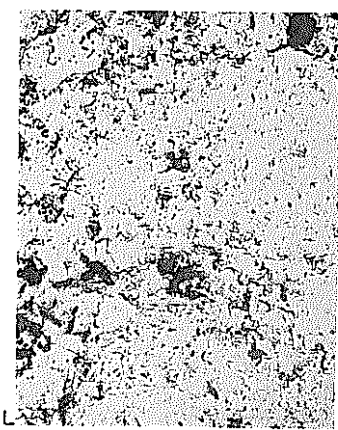
25  $\mu\text{m}$   
x400

图4.5-12 金相写真

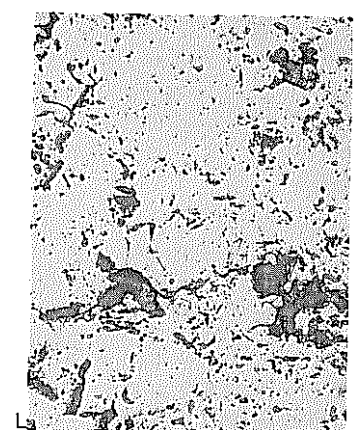




MACRO



MICRO



x400

CERAMOGRAPHY AS Etched  
MICRO

MZ2-92-00

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 7 μm

p. f. 添加率 ; 0 wt%

焼結温度 ; 1640 °C

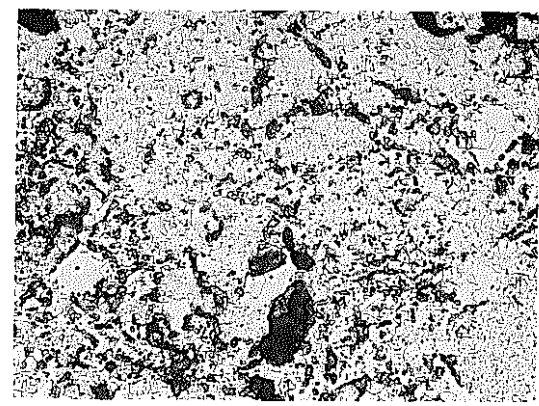
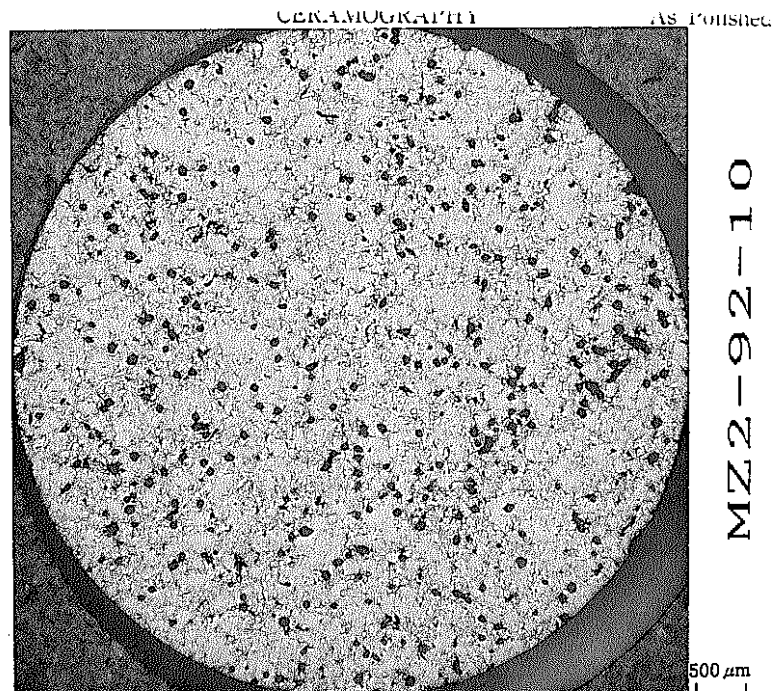
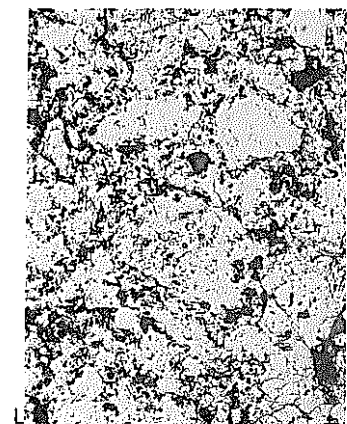


图4.5-13 金相写真

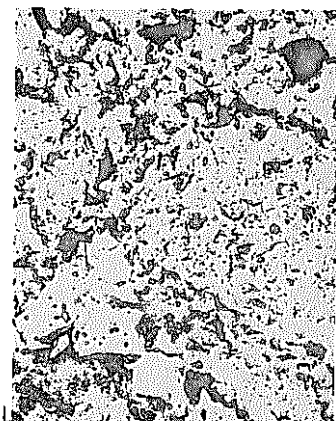


MACRO



MICRO

$\times 200$



$\times 400$

CERAMOGRAPHY AS Etched MICRO

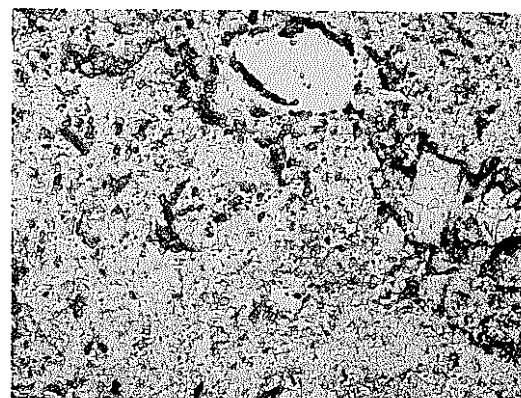
MZ2-92-10

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 7  $\mu$ m

p. f. 添加率 ; 1.0 wt%

燒結溫度 ; 1640  $^{\circ}$ C

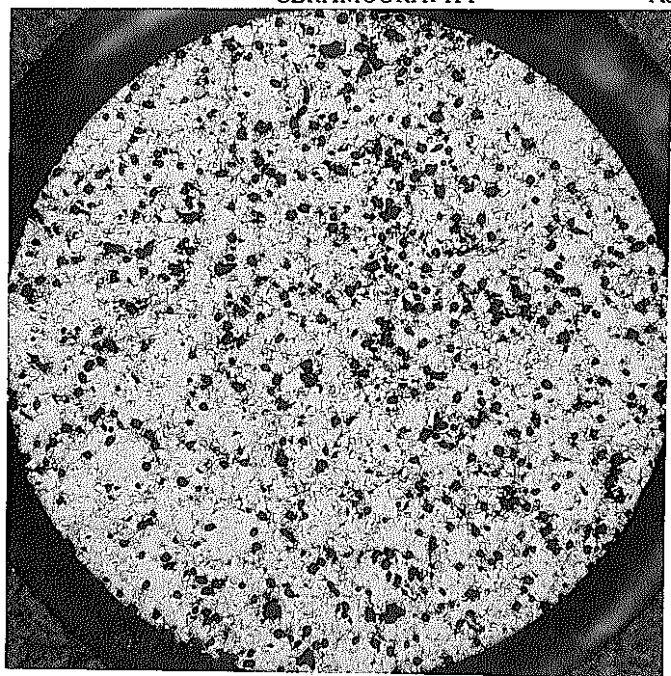


$\times 400$

圖4.5-14 金相写真

CERAMOGRAPHY

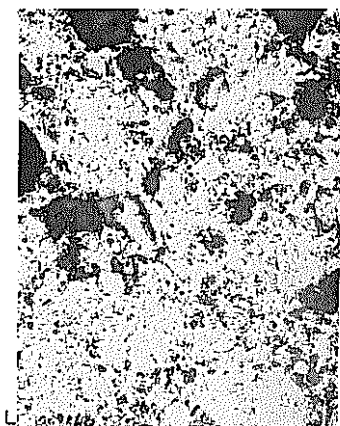
AS Polished



MZ2-92-15

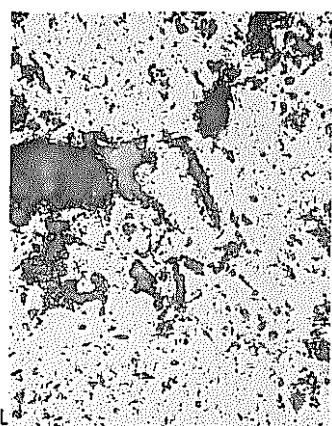
500 μm  
×20

MACRO



MICRO

50 μm  
×200



25 μm  
×400

CERAMOGRAPHY

AS Etched

MICRO

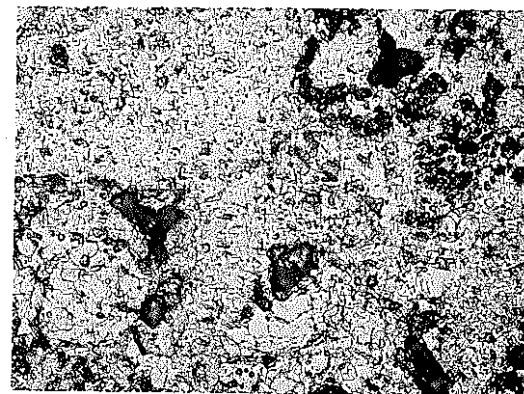
MZ2-92-15

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 7 μm

p. f. 添加率 ; 1.5 wt%

燒結溫度 ; 1640 °C



25 μm  
×400

图4.5-15 金相写真



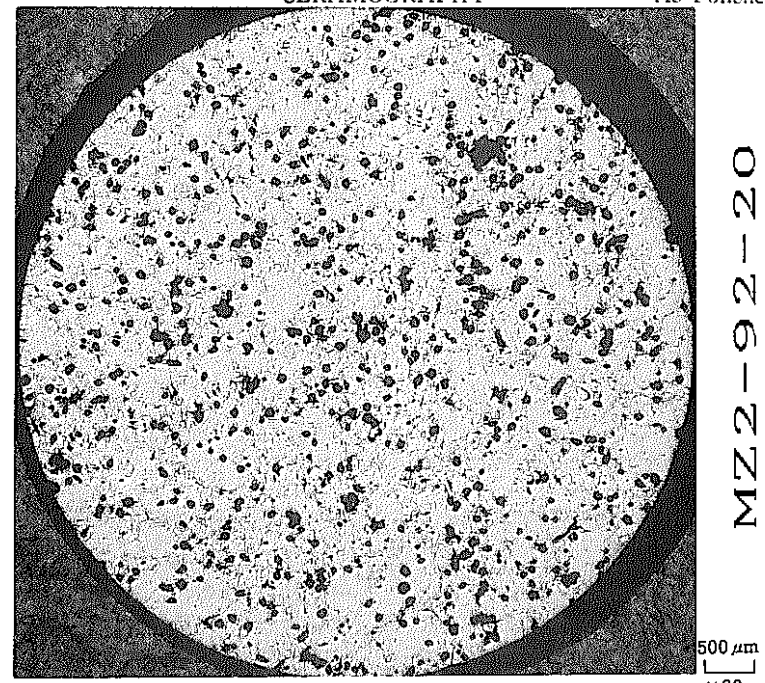
CERAMOGRAPHY AS Polished

CERAMOGRAPHY AS Etched

MICRO

MZ2-92-20

MZ2-92-20



500 μm  
×20

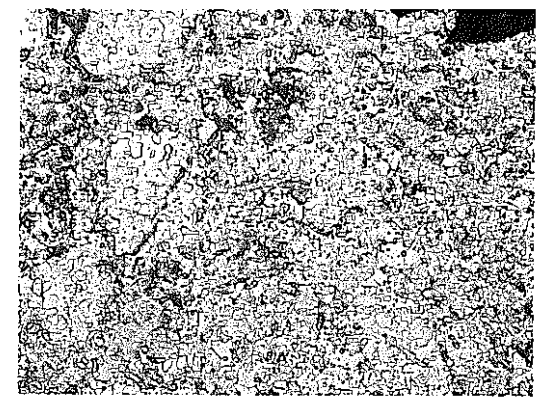
MACRO

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 7 μm

p. f. 添加率 ; 2.0 wt%

焼結温度 ; 1640 °C

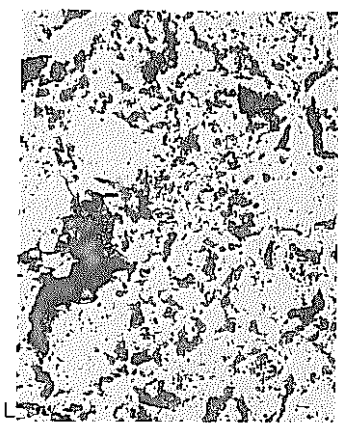


25 μm  
×400



50 μm  
×200

MICRO

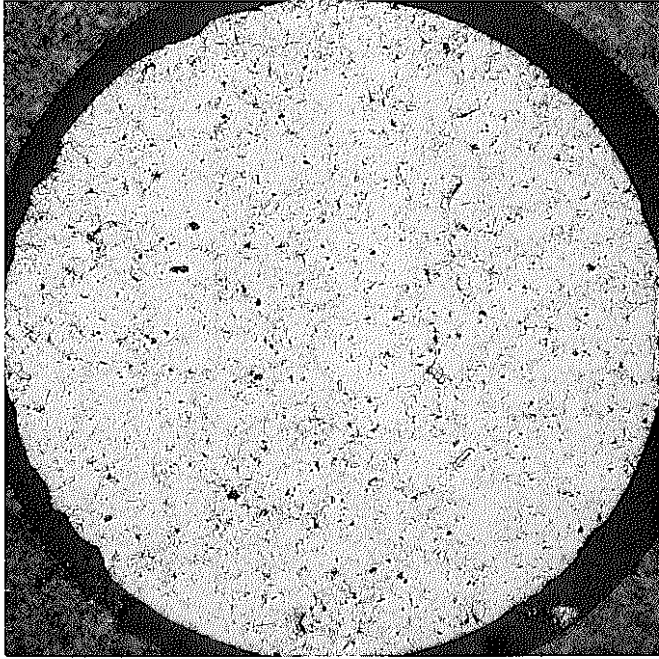


25 μm  
×400

図4.5-16 金相写真

CERAMOGRAPHY

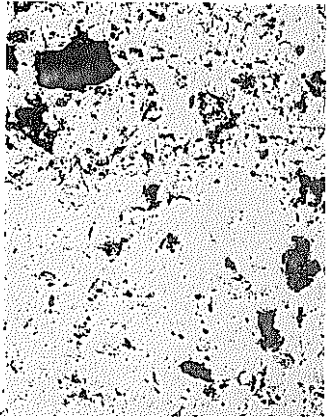
As Polished



MZ2-01-00

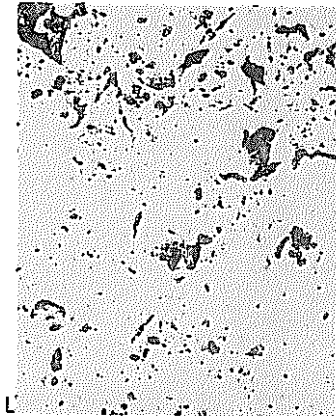
500 μm  
×20

MACRO



MICRO

50 μm  
×200



25 μm  
×400

CERAMOGRAPHY

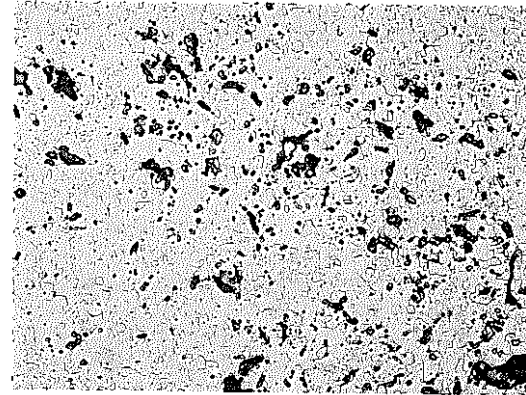
As Etched

MICRO

MZ2-01-00

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ;	4 μm
p.f. 添加率 ;	0 wt%
焼結温度 ;	1680 °C

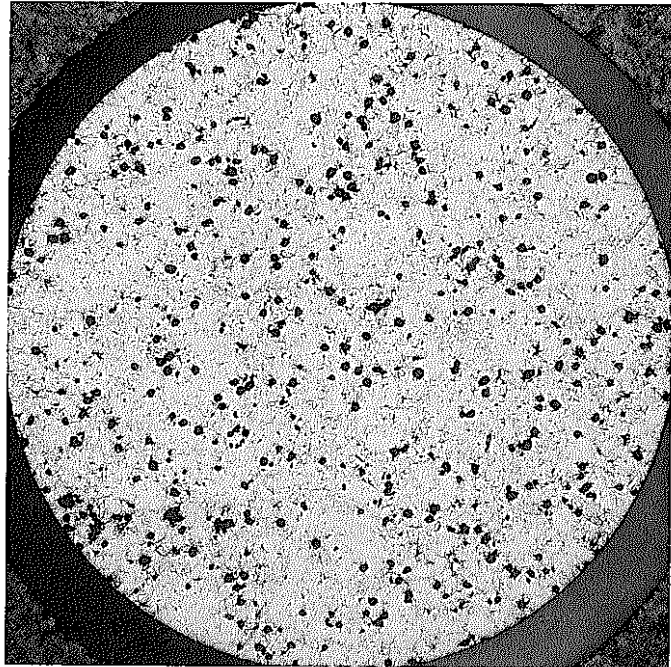


25 μm  
×400

图4.5-17 金相写真

CERAMOGRAPHY

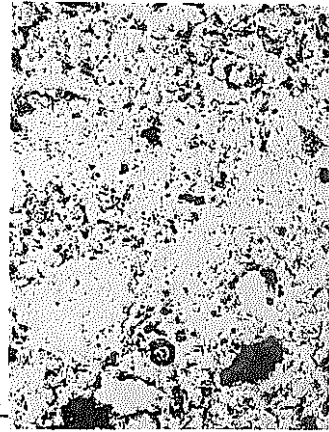
As Polished



MZ2-01-10

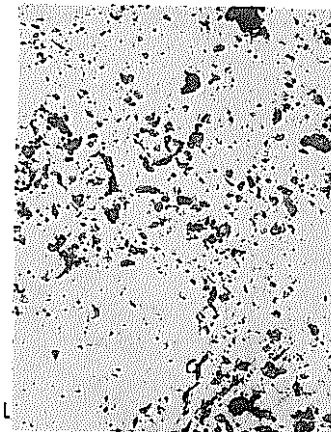
500 μm  
×20

MACRO



MICRO

50 μm  
×200



25 μm  
×400

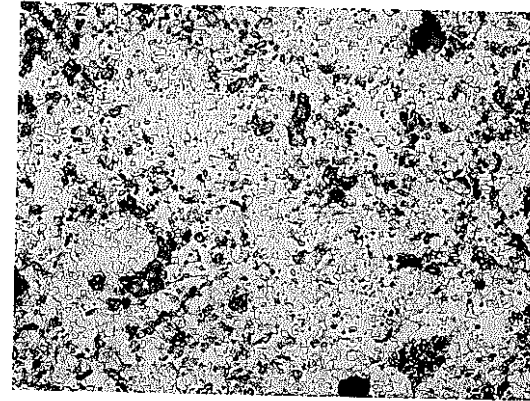
CERAMOGRAPHY

As Etched  
MICRO

MZ2-01-10

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ;	4 μm
p. f. 添加率 ;	1.0 wt%
焼結温度 ;	1680 °C

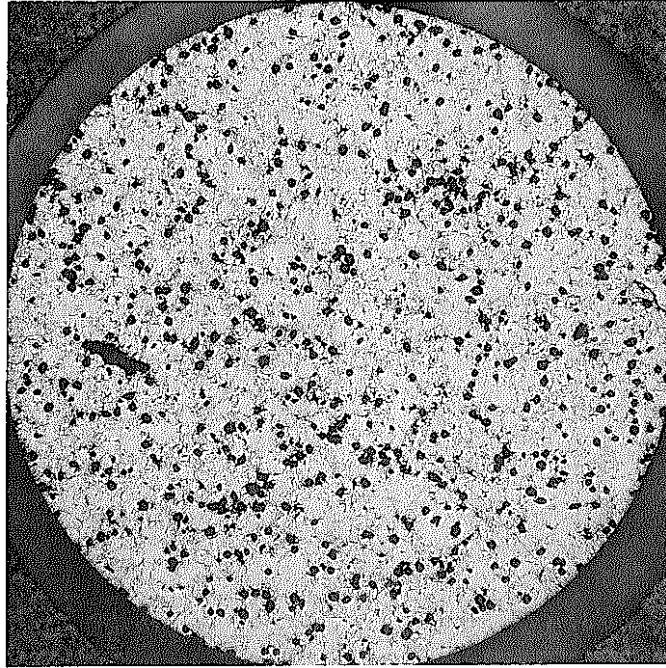


25 μm  
×400

图4.5-18 金相写真

CERAMOGRAPHY

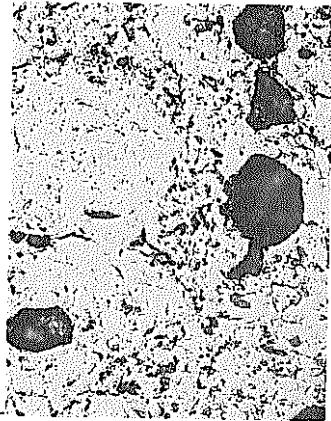
As Polished



MZ2-01-15

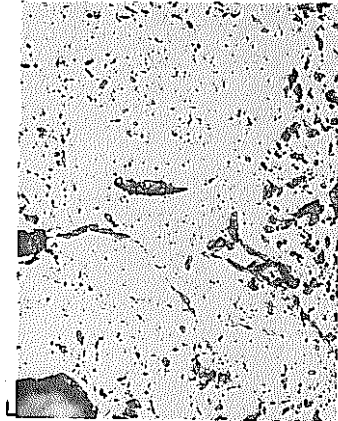
500 μm  
×20

MACRO



MICRO

50 μm  
×200



25 μm  
×400

CERAMOGRAPHY

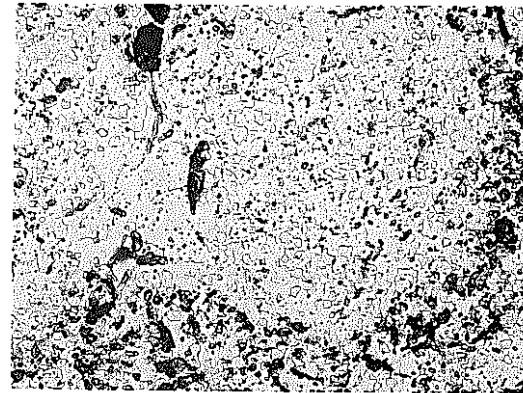
As Etched

MICRO

MZ2-01-15

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ;	4 μm
p. f. 添加率 ;	1.5 wt%
燒結溫度 ;	1680 °C

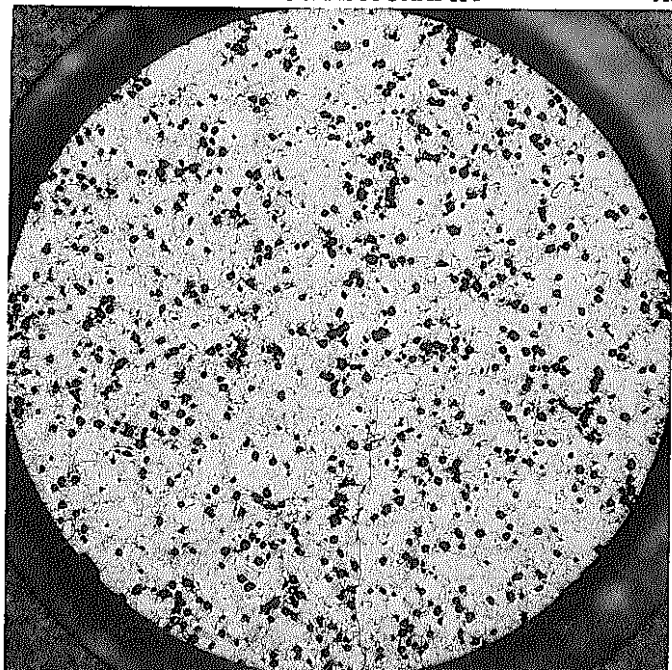


25 μm  
×400

图4.5-19 金相写真

CERAMOGRAPHY

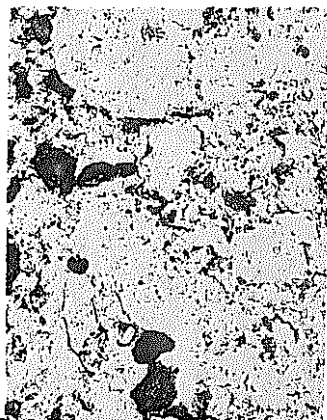
As Polished



MZ2-01-20

500 μm  
× 20

MACRO



MICRO

50 μm  
× 200



25 μm  
× 400

CERAMOGRAPHY

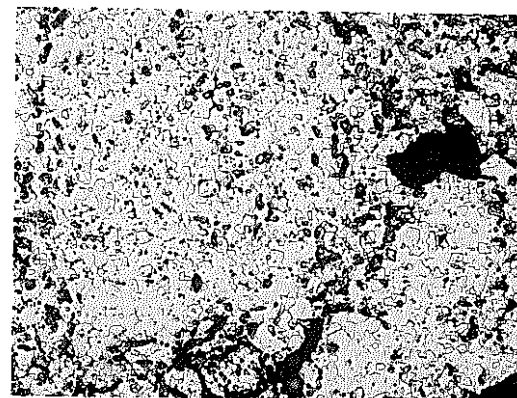
As Etched

MICRO

MZ2-01-20

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ;	4 μm
p. f. 添加率 ;	2.0 wt%
焼結温度 ;	1680 °C



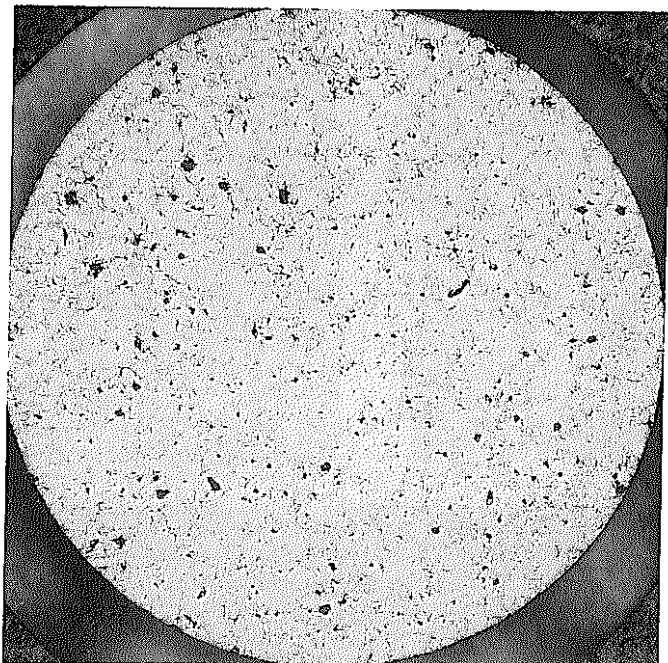
25 μm  
× 400

图4.5-20 金相写真



CERAMOGRAPHY

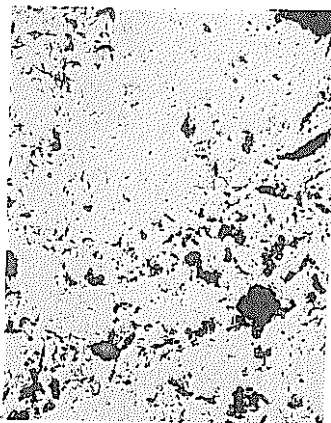
As Polished



MZ2-31-00

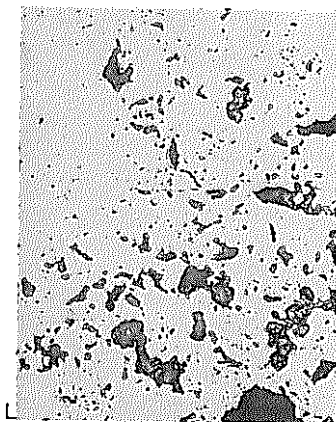
500 μm  
×20

MACRO



MICRO

50 μm  
×200



25 μm  
×400

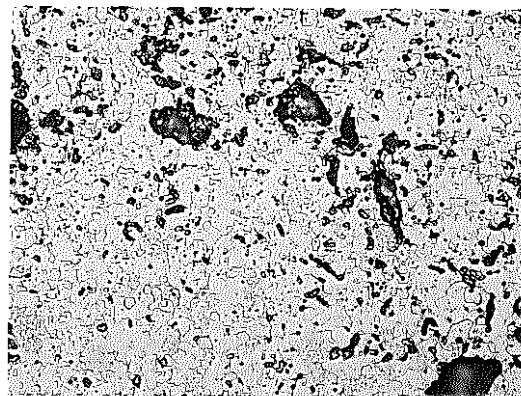
CERAMOGRAPHY

As Etched  
MICRO

MZ2-31-00

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ;	6 μm
p. f. 添加率 ;	0 wt%
燒結溫度 ;	1680 °C

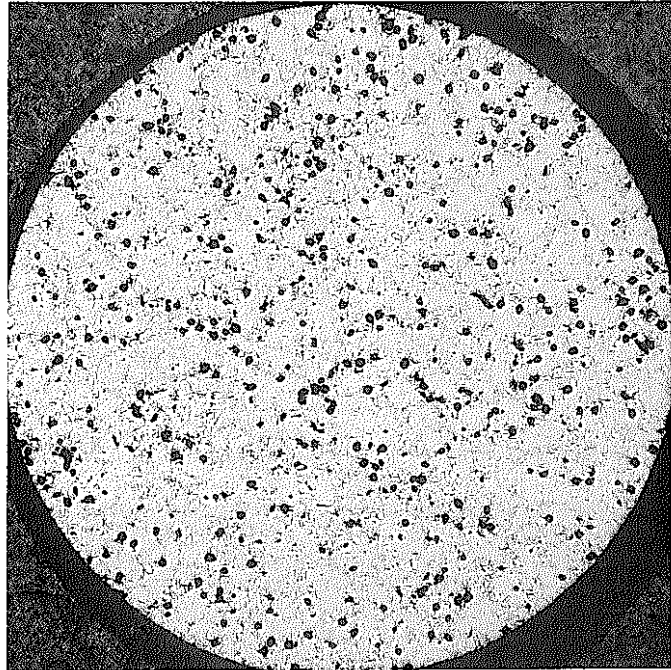


25 μm  
×400

图4.5-21 金相写真

CERAMOGRAPHY

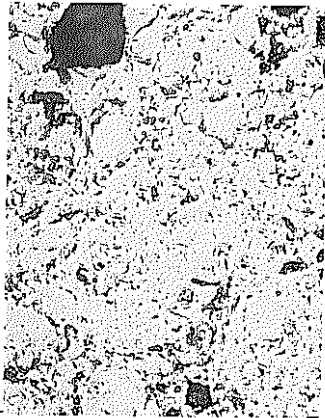
As Polished



MZ2-31-10

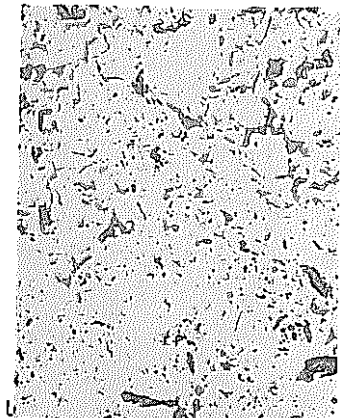
500 μm  
× 20

MACRO



MICRO

50 μm  
× 200



25 μm  
× 400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

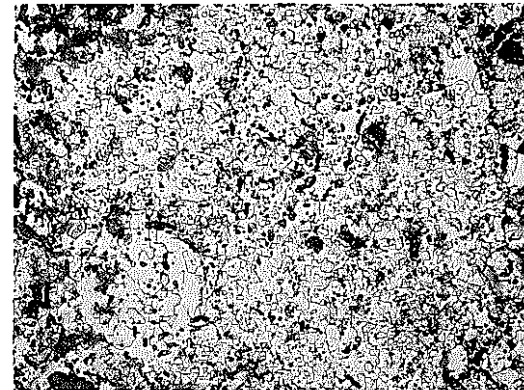
MZ2-31-10

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 6 μm

p. f. 添加率 ; 1.0 wt%

焼結温度 ; 1680 °C

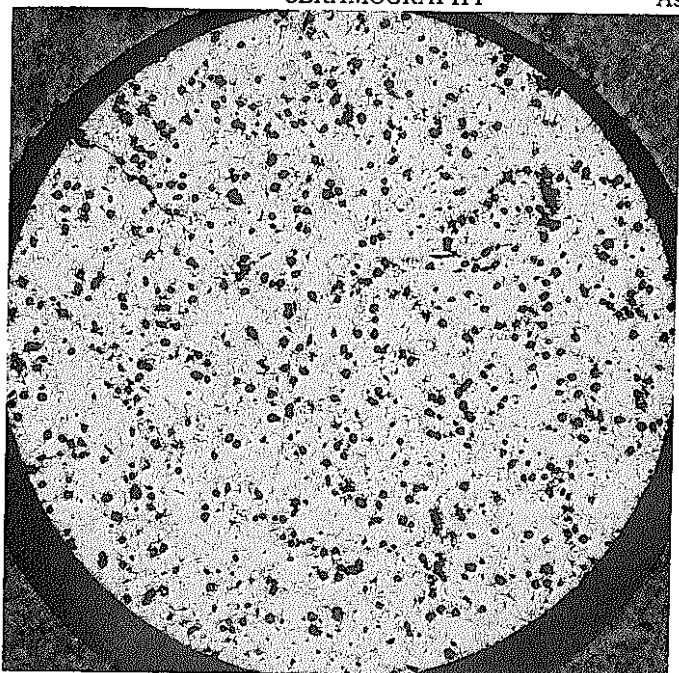


25 μm  
× 400

图4.5-22 金相写真

CERAMOGRAPHY

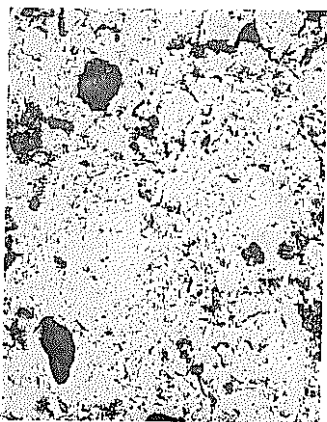
As Polished



MZ2-31-15

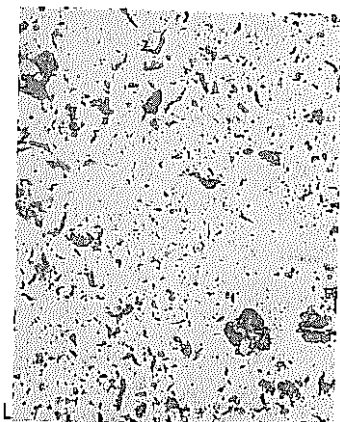
500 μm  
× 20

MACRO



MICRO

50 μm  
× 200



25 μm  
× 400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

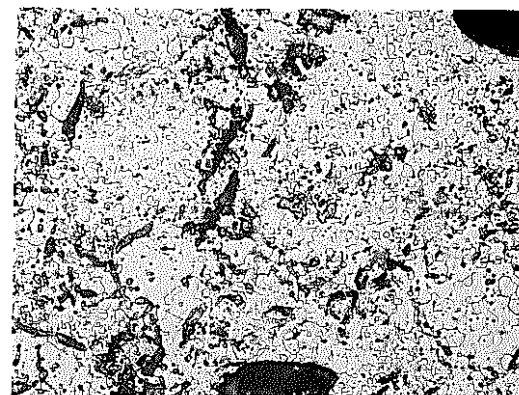
MZ2-31-15

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 6 μm

p. f. 添加率 ; 1.5 wt%

燒結溫度 ; 1680 °C



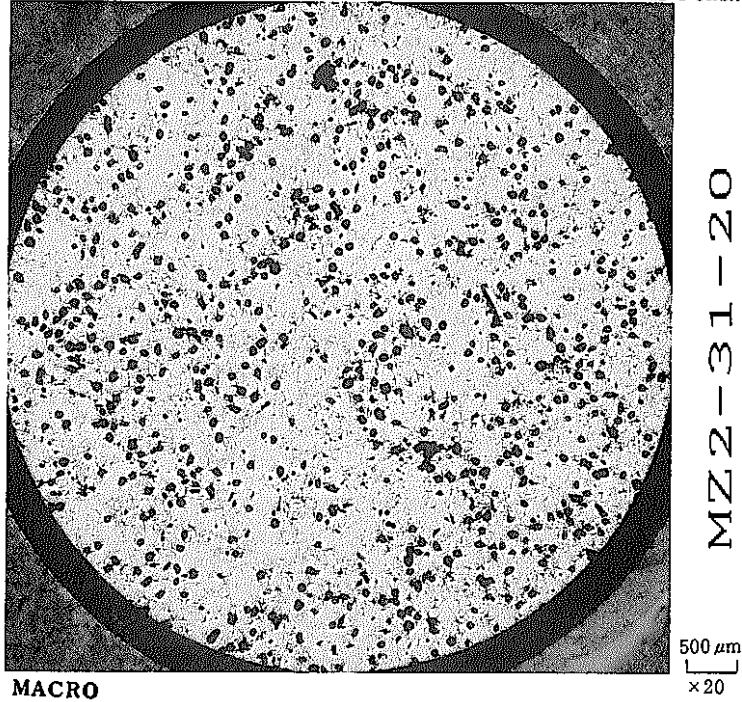
25 μm  
× 400

图4.5-23 金相写真

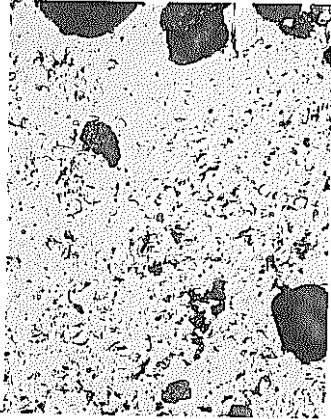


CERAMOGRAPHY

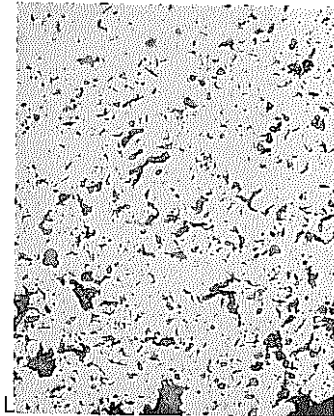
As Polished



MACRO



MICRO



50 μm  
×200

25 μm  
×400

CERAMOGRAPHY

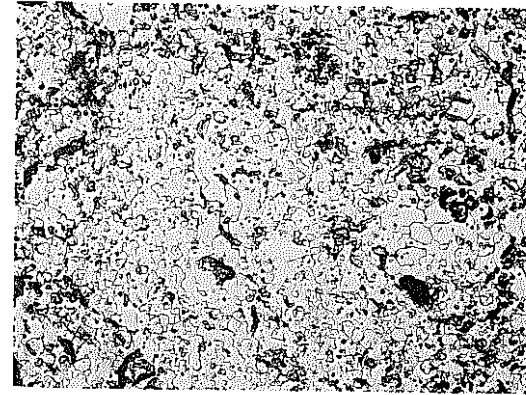
As Etched

MICRO

MZ2-31-20

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 6 μm  
 p. f. 添加率 ; 2.0 wt%  
 焼結温度 ; 1680 °C

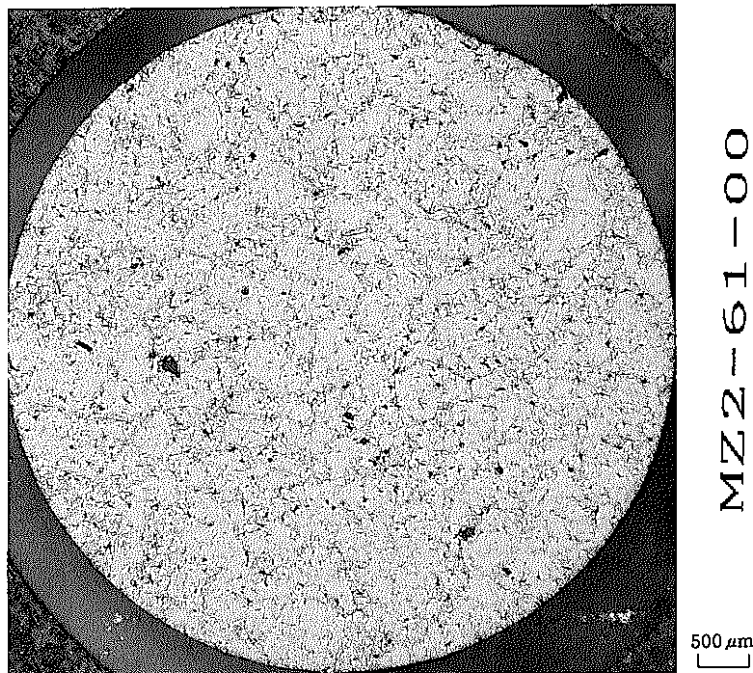


25 μm  
×400

图4.5-24 金相写真

CERAMOGRAPHY

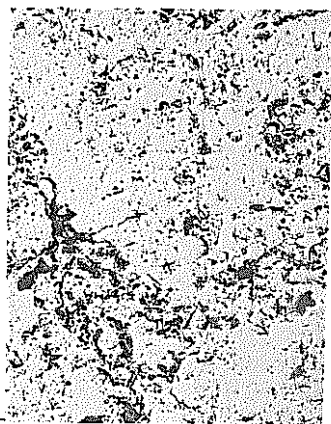
As Polished



MZ2-61-00

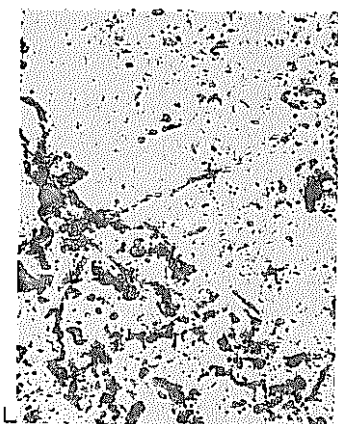
500 μm  
x20

MACRO



50 μm  
x200

MICRO



25 μm  
x400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

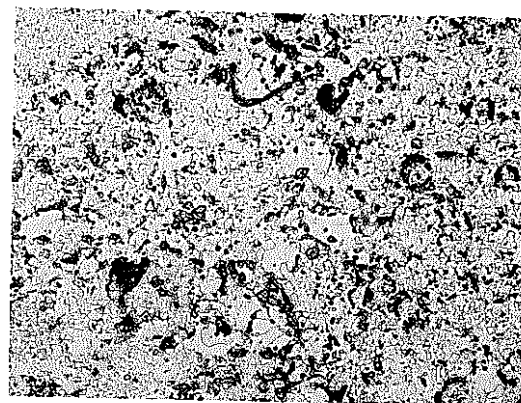
MZ2-61-00

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 6.7 μm

p. f. 添加率 ; 0 wt%

焼結温度 ; 1680 °C

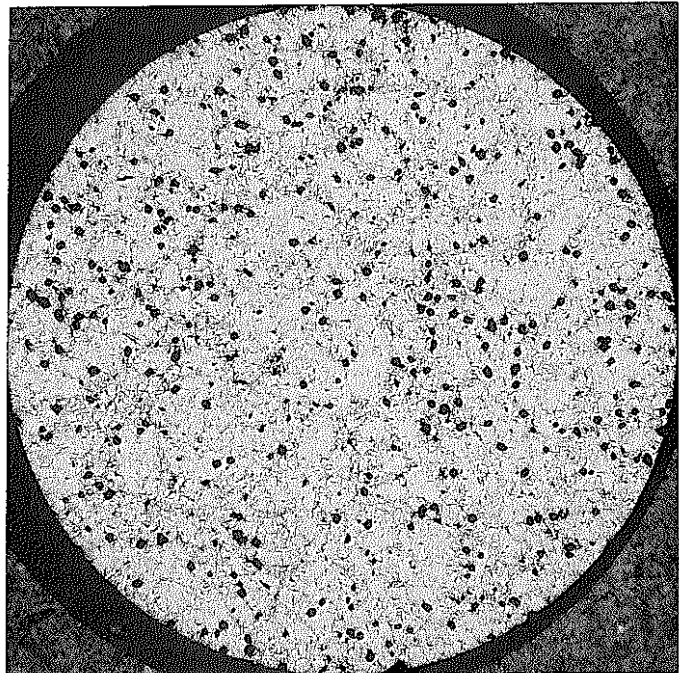


25 μm  
x400

图4.5-25 金相写真

CERAMOGRAPHY

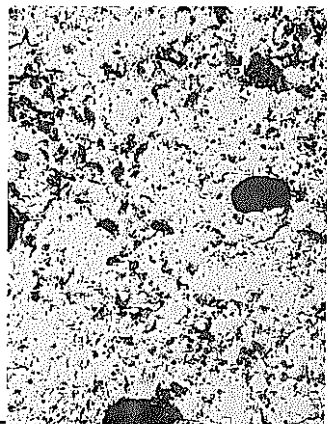
As Polished



MZ2-61-10

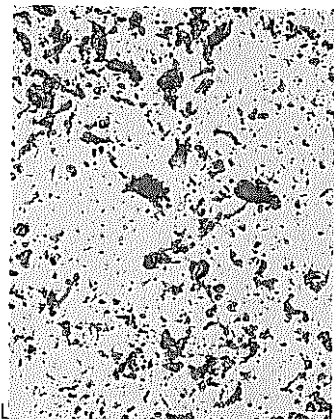
500 μm  
× 20

MACRO



50 μm  
× 200

MICRO



25 μm  
× 400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

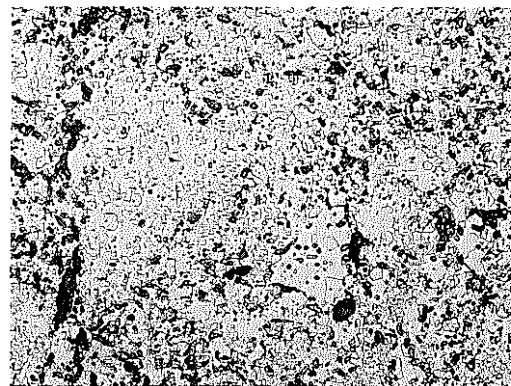
MZ2-61-10

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 6.7 μm

p. f. 添加率 ; 1.0 wt%

燒結溫度 ; 1680 °C

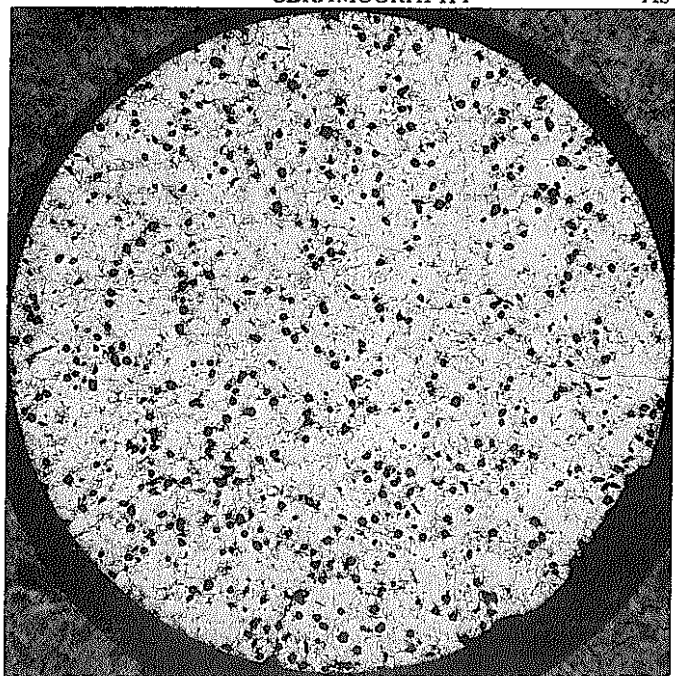


25 μm  
× 400

圖4.5-26 金相写真

CERAMOGRAPHY

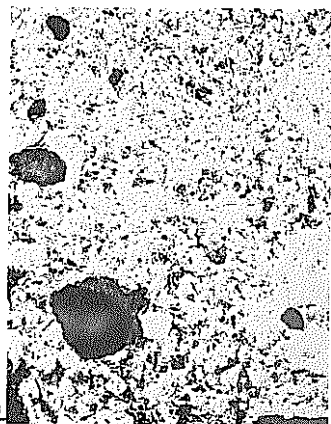
As Polished



MZ2-61-15

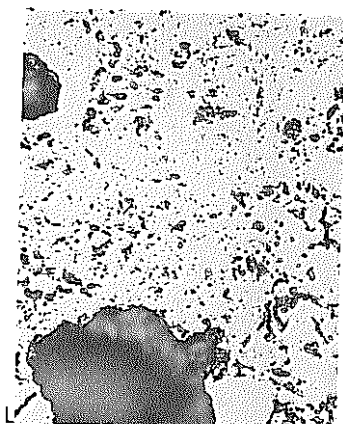
500 μm  
×20

MACRO



MICRO

50 μm  
×200



25 μm  
×400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

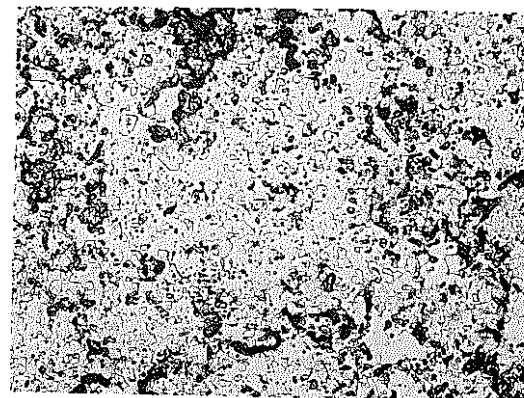
MZ2-61-15

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 6.7 μm

p. f. 添加率 ; 1.5 wt%

燒結溫度 ; 1680 °C

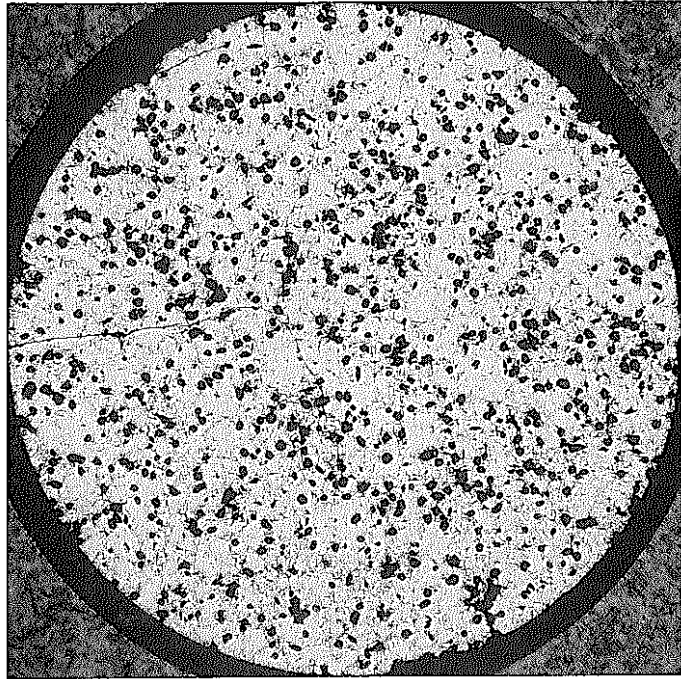


25 μm  
×400

图4.5-27 金相写真

CERAMOGRAPHY

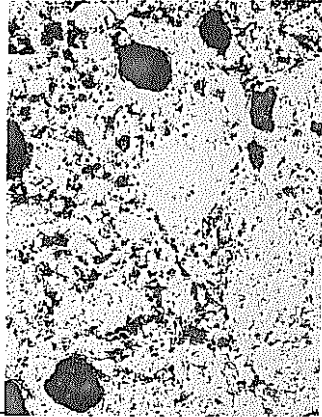
As Polished



MZ2-61-20

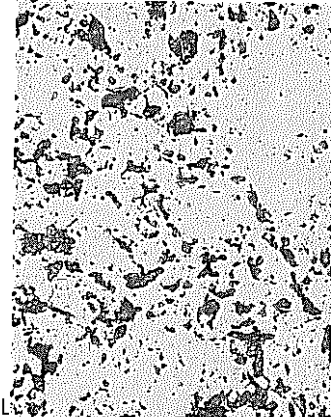
500 μm  
x20

MACRO



MICRO

50 μm  
x200



25 μm  
x400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

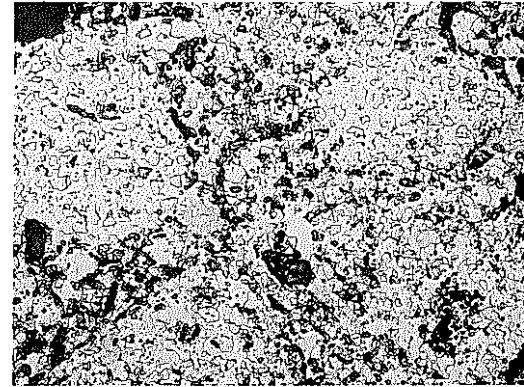
MZ2-61-20

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 6.7 μm

p. f. 添加率 ; 2.0 wt%

燒結溫度 ; 1680 °C



25 μm  
x400

図4.5-28 金相写真



CERAMOGRAPHY

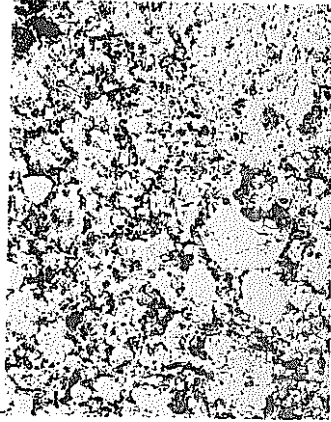
As Polished



MZ2-91-00

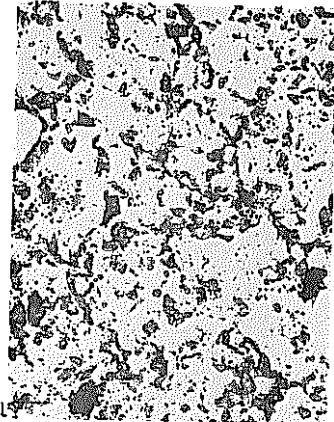
500 μm  
x 20

MACRO



MICRO

50 μm  
x 200



25 μm  
x 400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

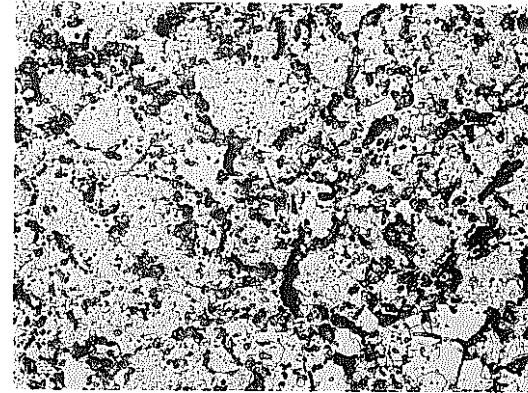
MZ2-91-00

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 7 μm

p. f. 添加率 ; 0 wt%

燒結溫度 ; 1680 °C

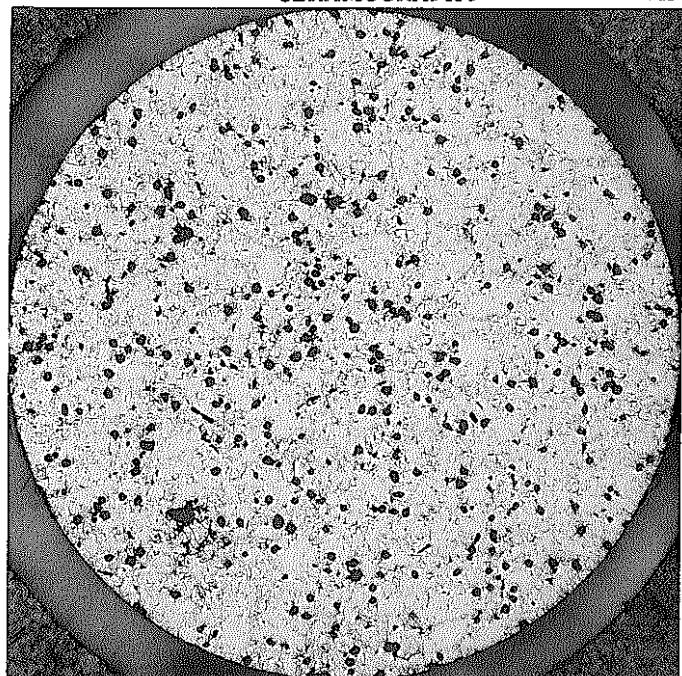


25 μm

图4.5-29 金相写真

CERAMOGRAPHY

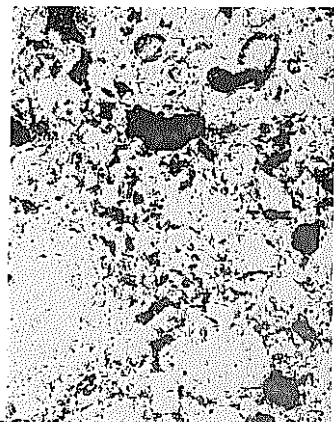
As Polished



MZ2-91-10

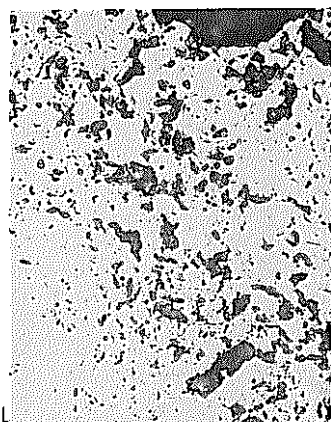
500 μm  
× 20

MACRO



MICRO

50 μm  
× 200



25 μm  
× 400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

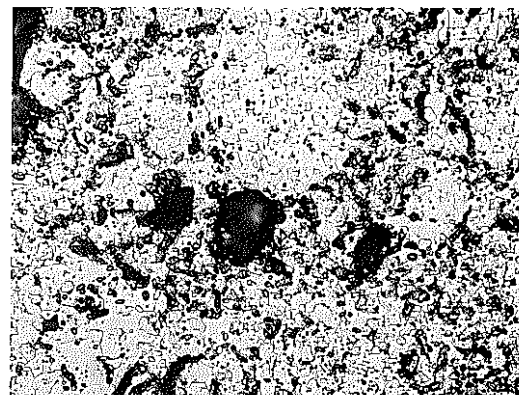
MZ2-91-10

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 7 μm

p. f. 添加率 ; 1.0 wt%

燒結溫度 ; 1680 °C

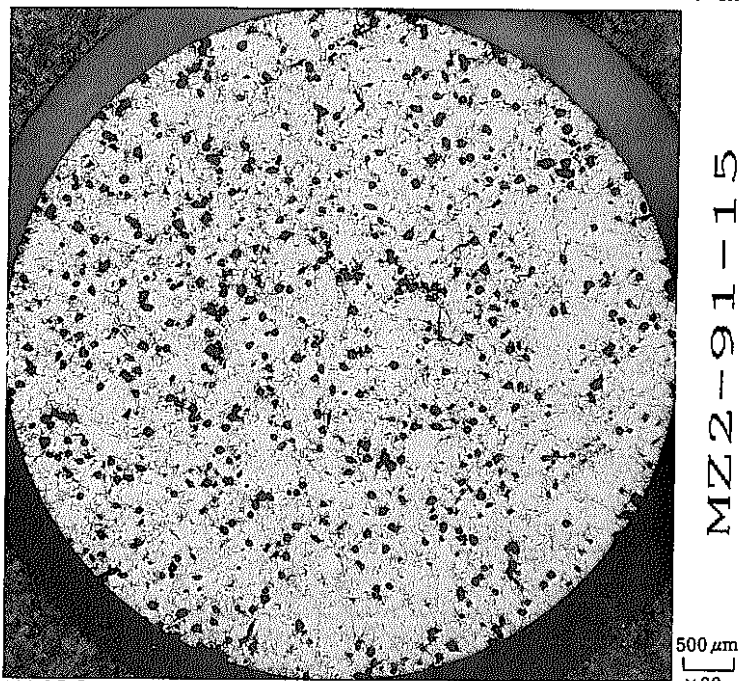


25 μm

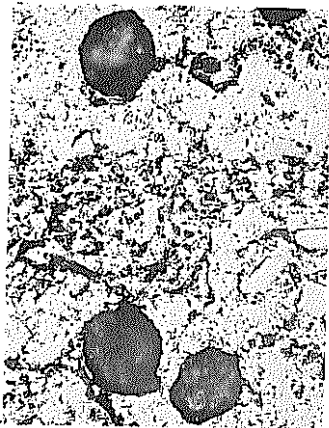
圖4.5-30 金相写真

CERAMOGRAPHY

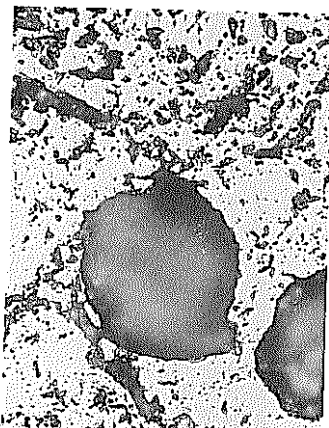
As Polished



MACRO



MICRO



CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

MZ2-91-15

製造条件

乾式回收粉結晶粒徑 ; 7 μm

p. f. 添加率 ; 1.5 wt%

燒結溫度 ; 1680 °C

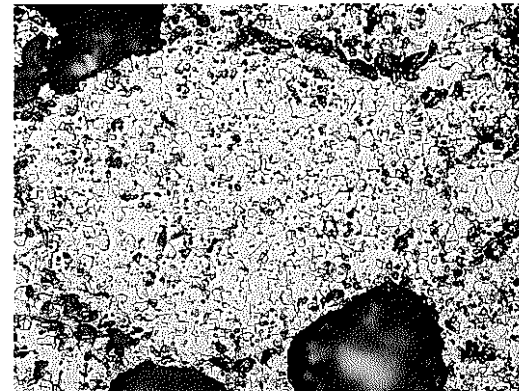
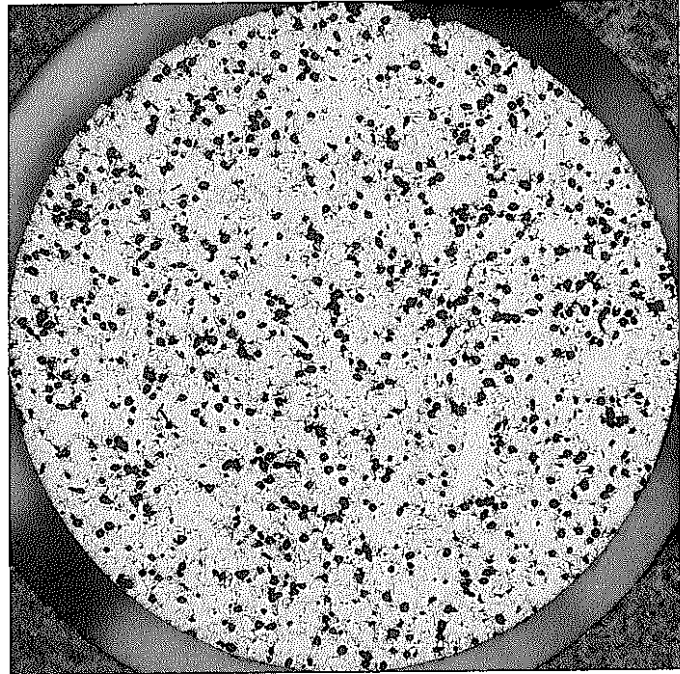


图4.5-31 金相写真



CERAMOGRAPHY

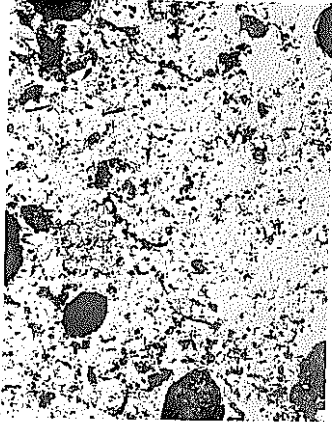
As Polished



MZ2-91-20

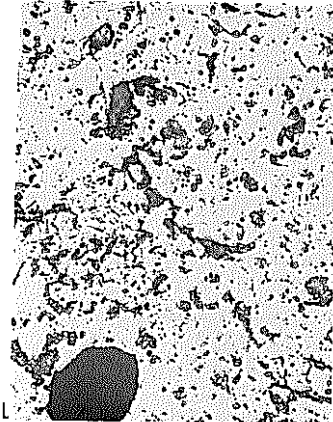
500 μm  
×20

MACRO



MICRO

50 μm  
×200



25 μm  
×400

CERAMOGRAPHY

As Etched

MICRO

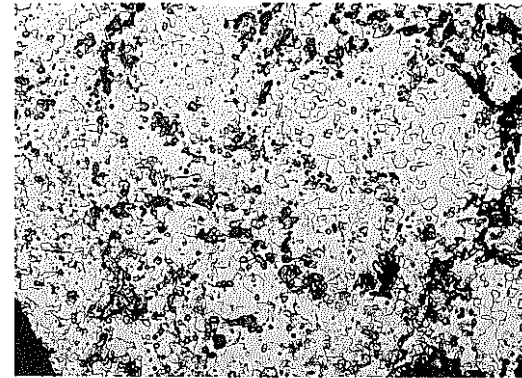
MZ2-91-20

製造条件

乾式回收粉結晶粒径 ; 7 μm

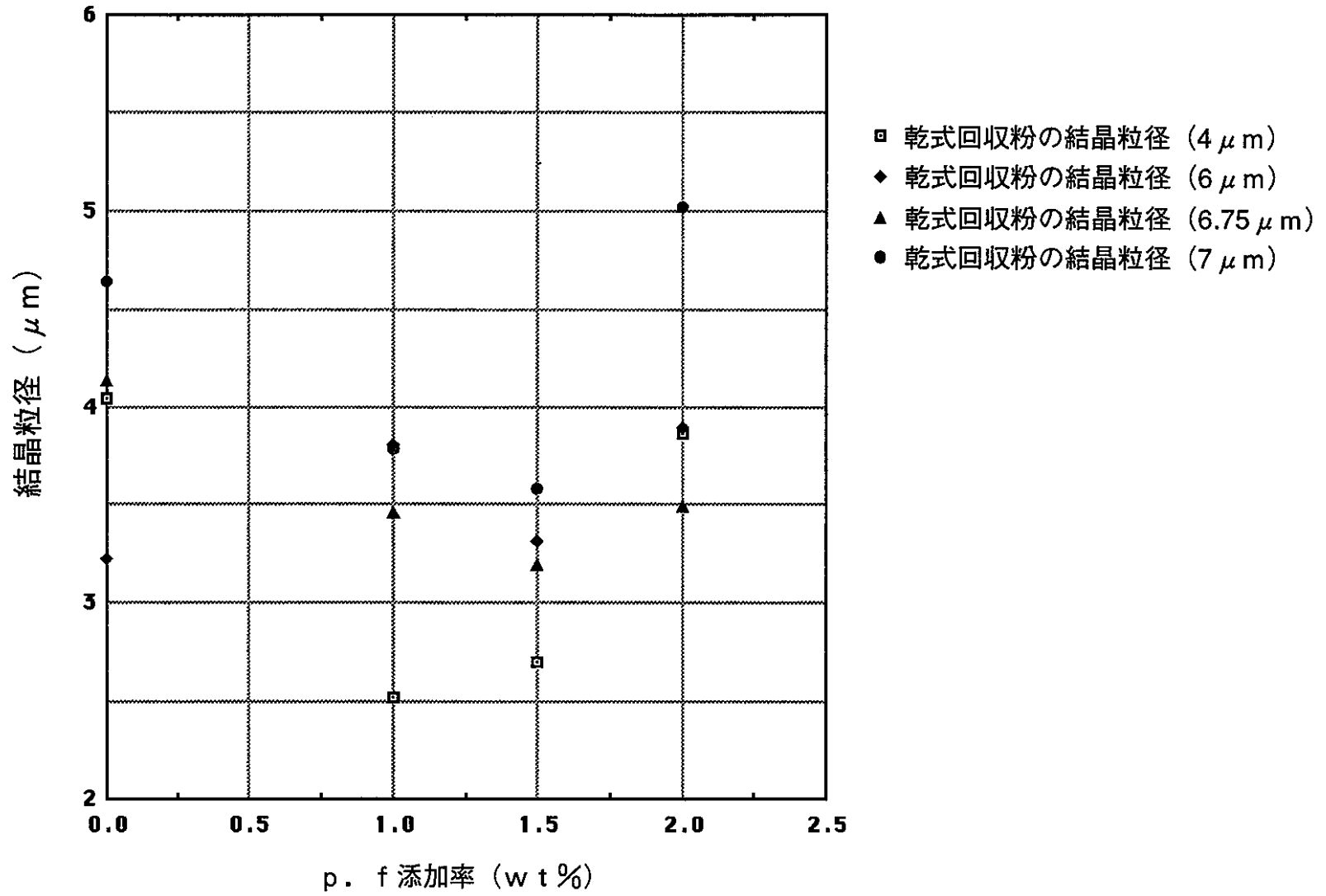
p. f. 添加率 ; 2.0 wt%

焼結温度 ; 1680 °C



25 μm

图4.5-32 金相写真

図4.5—33 p.f添加率と結晶粒径 (焼結温度 $1680^{\circ}\text{C}$ )

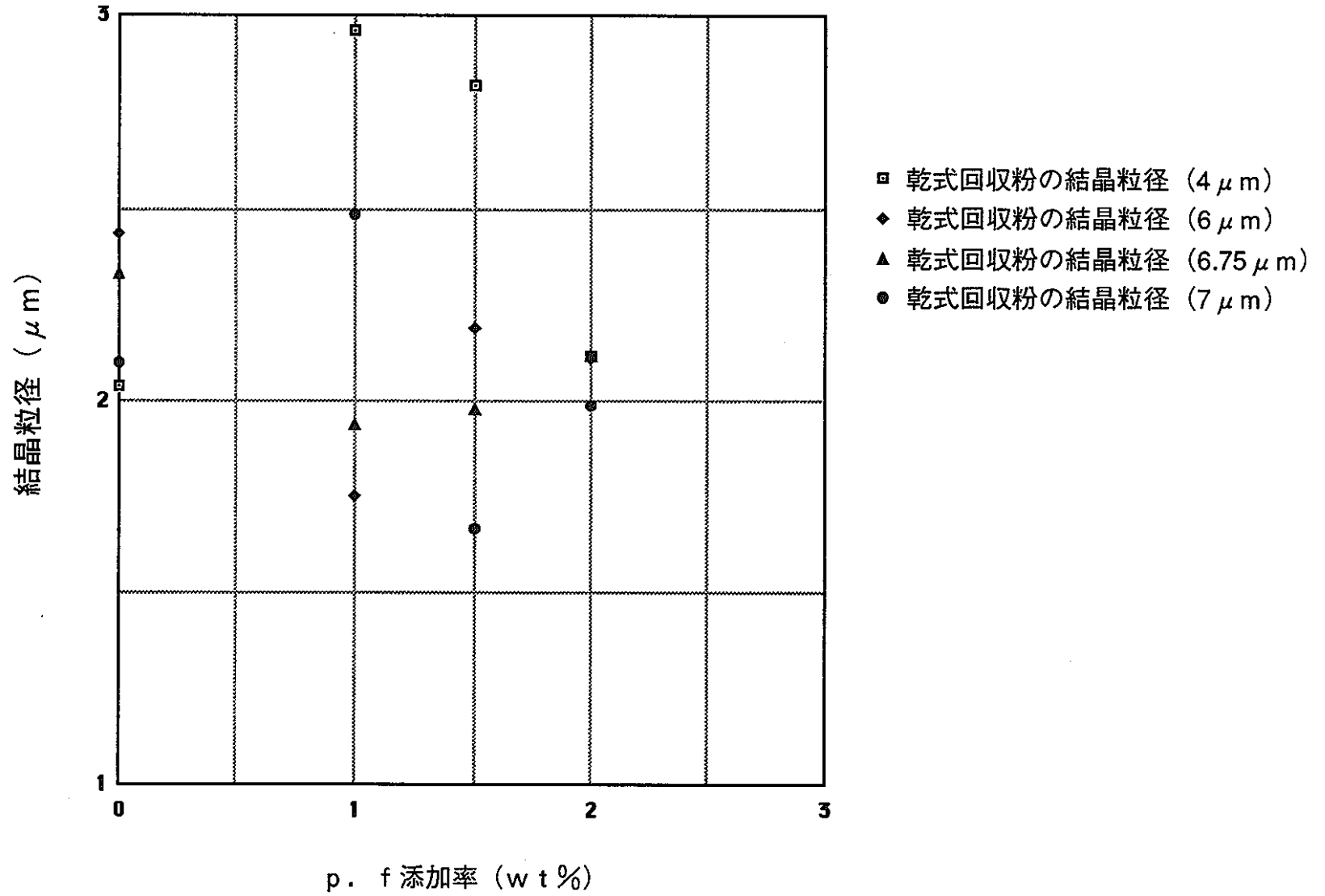


図4.5-34 p.f添加率と結晶粒径 (焼結温度1640°C)

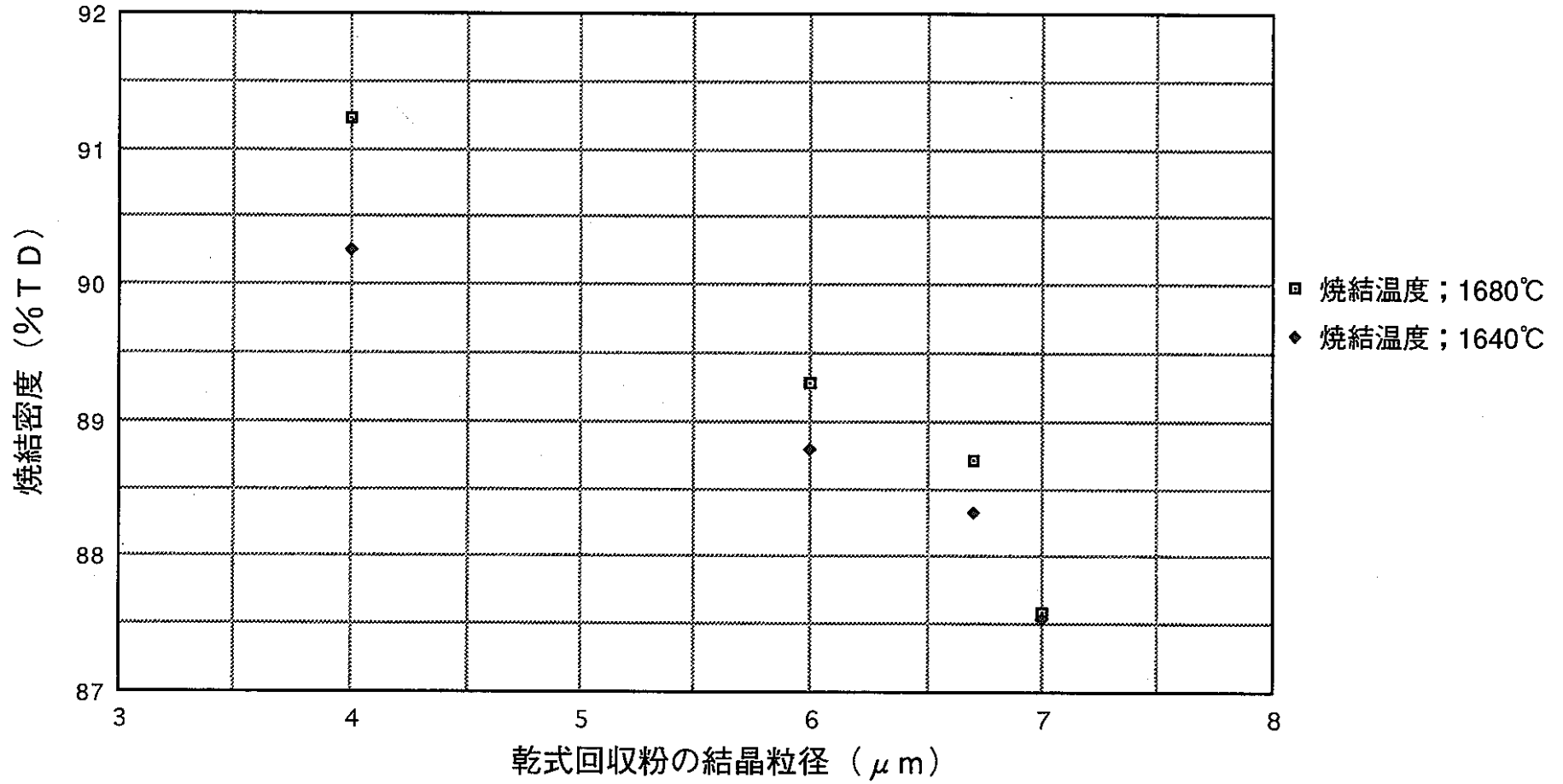


図5.1 乾式回収粉の結晶粒径と焼結密度 (p.f添加率0wt%)

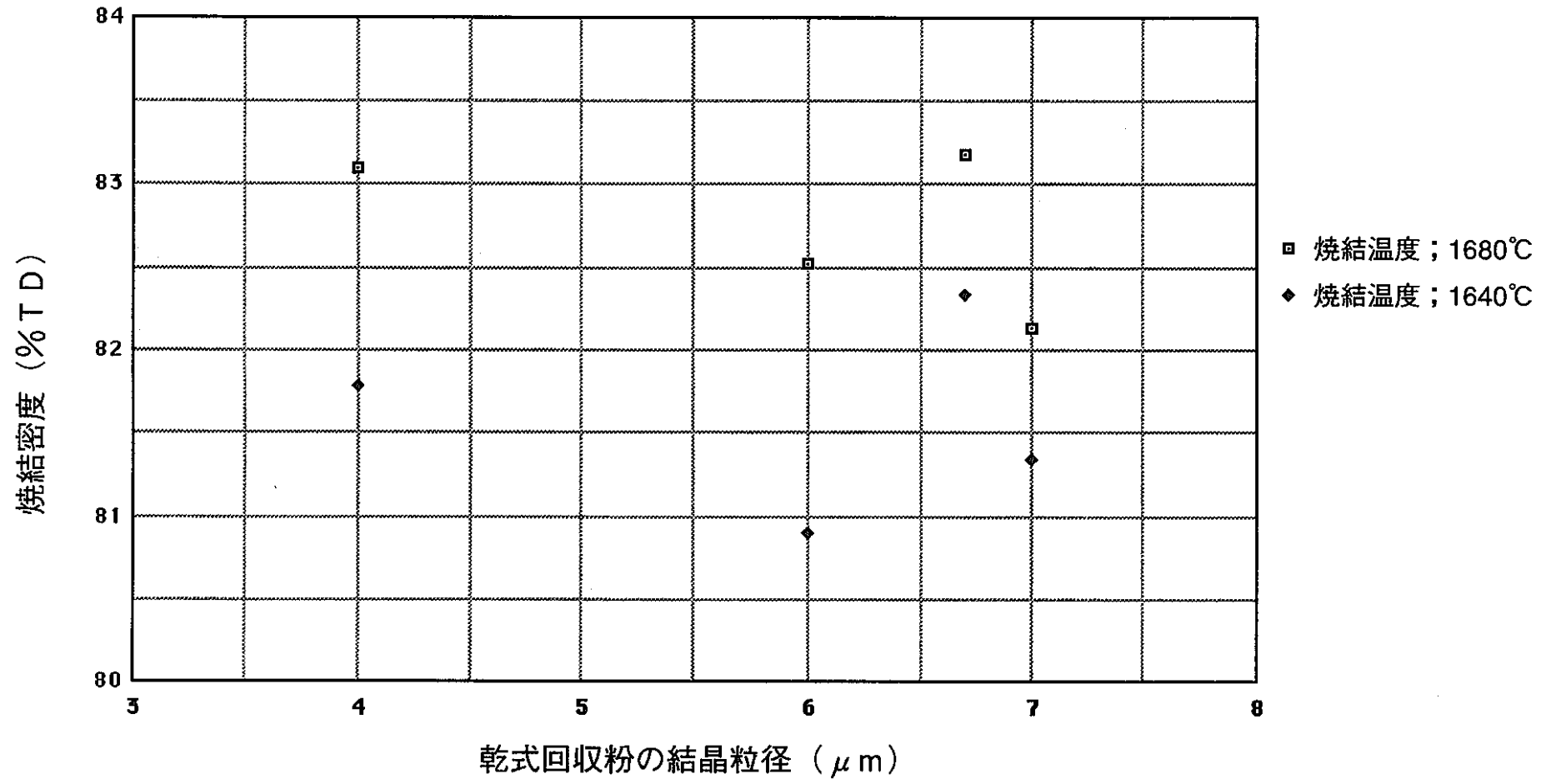


図5.2 乾式回収粉の結晶粒径と焼結密度 (p.f添加率1wt%)

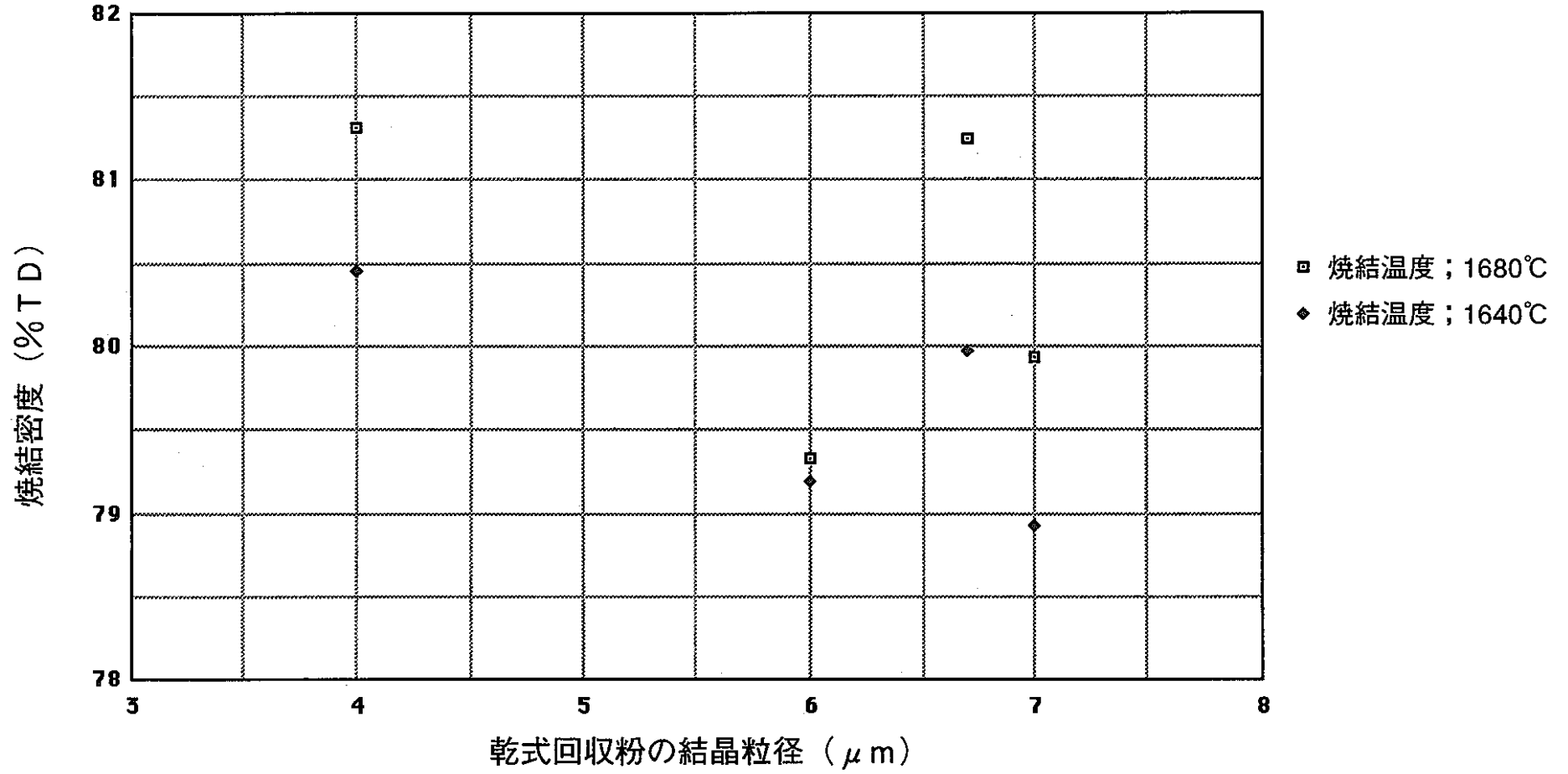


図5.3 乾式回収粉の結晶粒径と焼結密度 (p.f添加率1.5wt%)

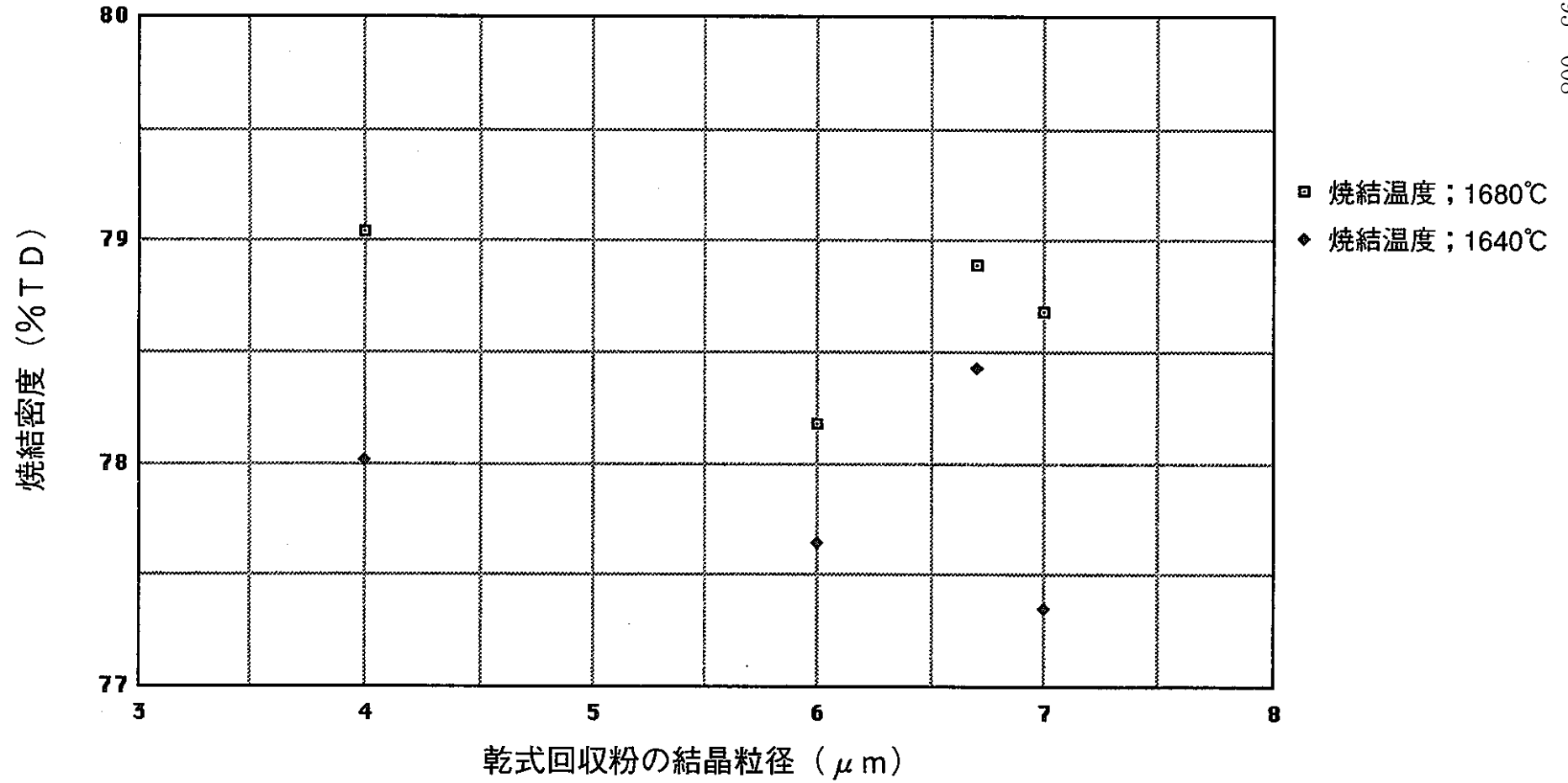


図5.4 乾式回収粉の結晶粒径と焼結密度 (p.f添加率2wt%)

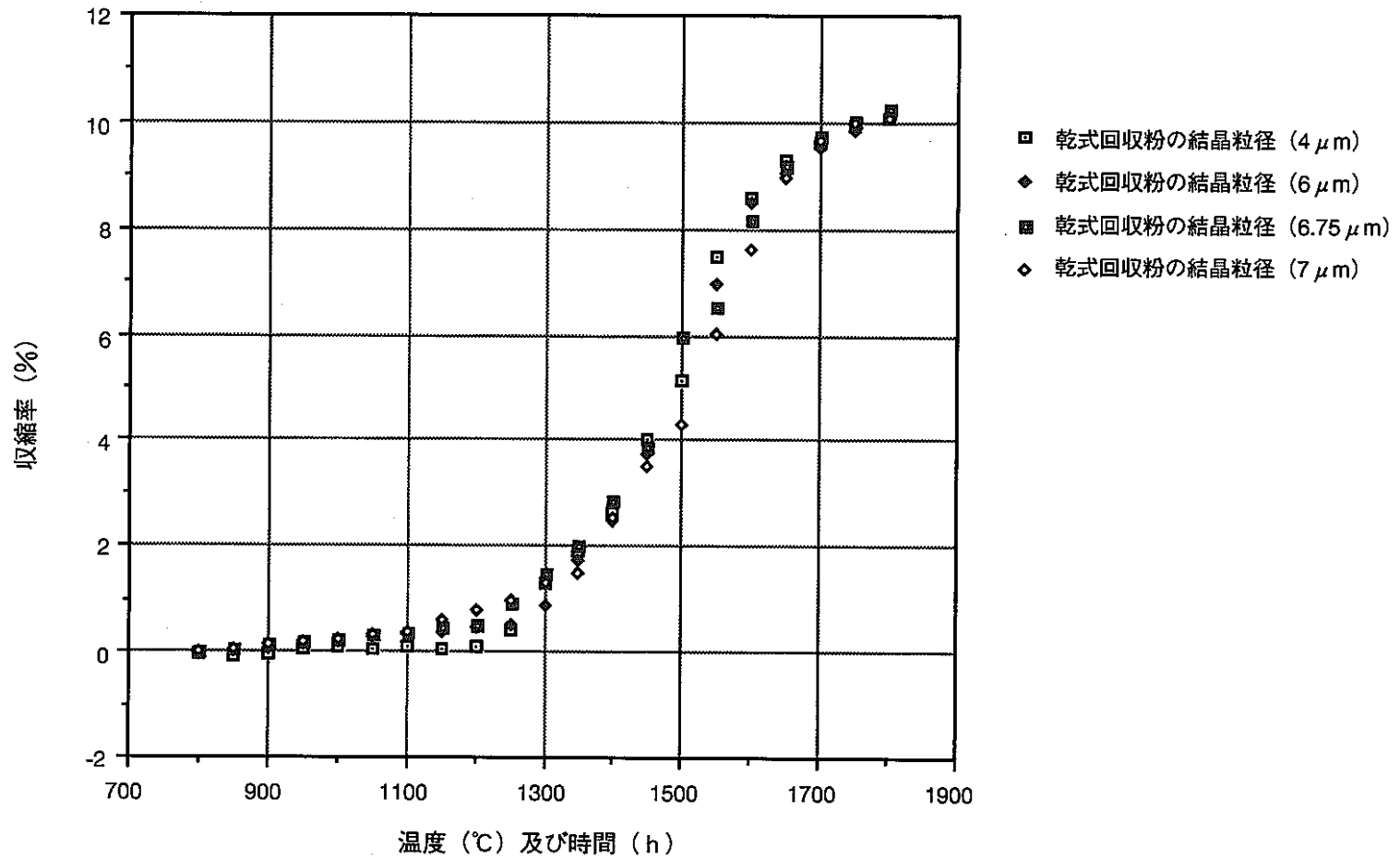


図5.5 収縮特性の比較 (p.f 添加率0w t %)



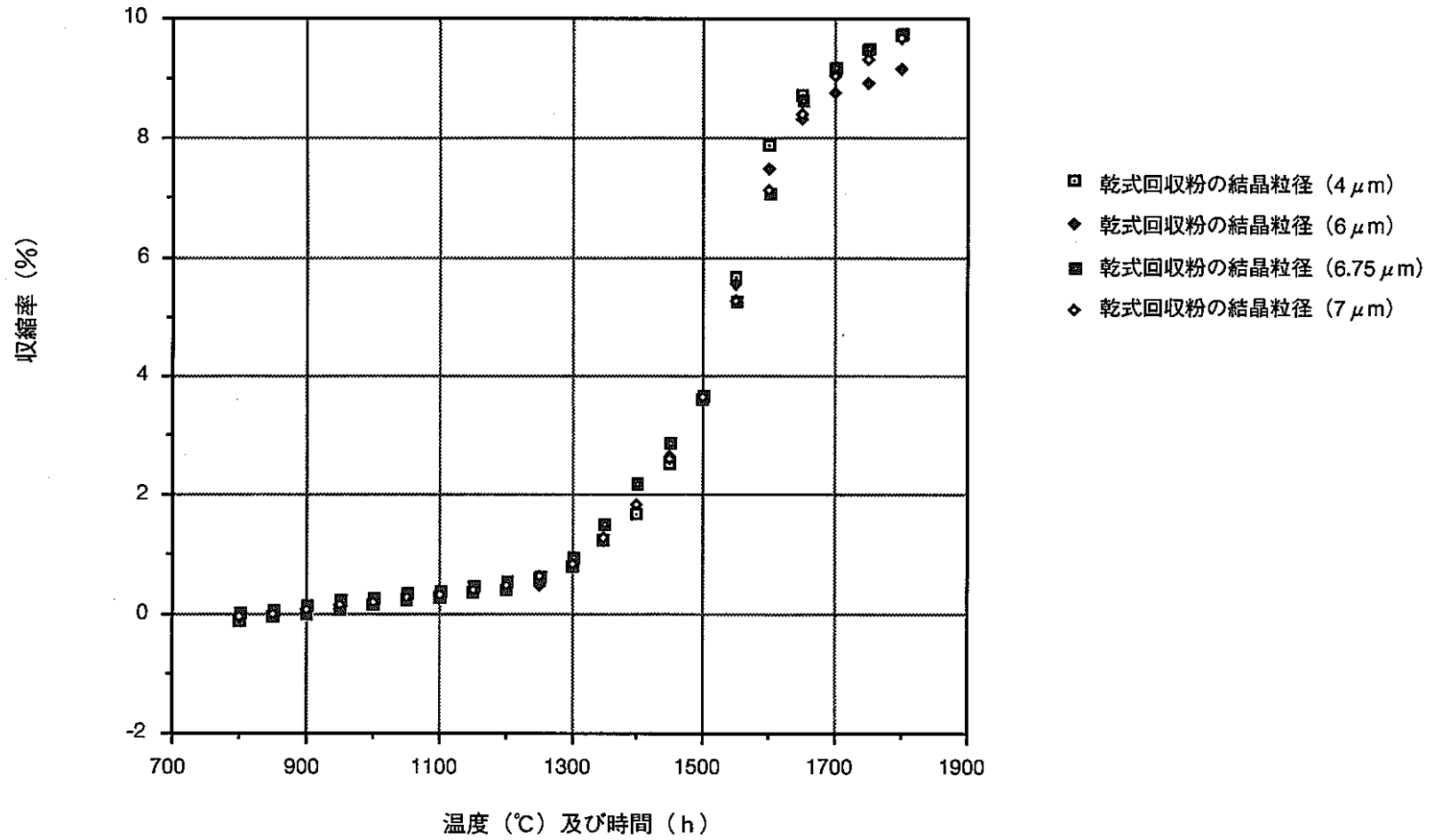


図5.6 収縮特性の比較 (p.f 添加率1.5w t %)

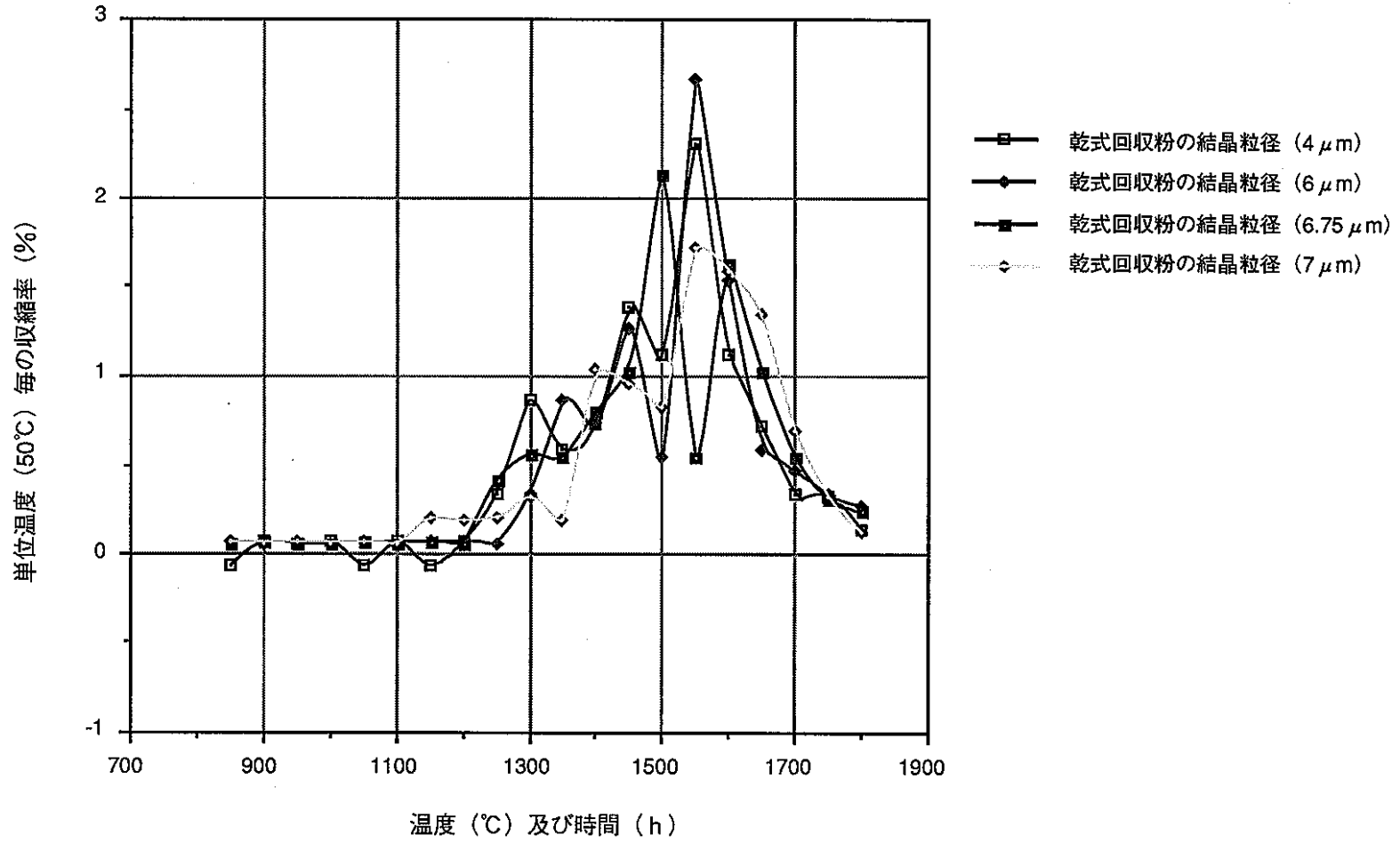


図5.7 単位温度 (50°C) 毎の収縮率の比較  
(p.f 添加率0wt%)

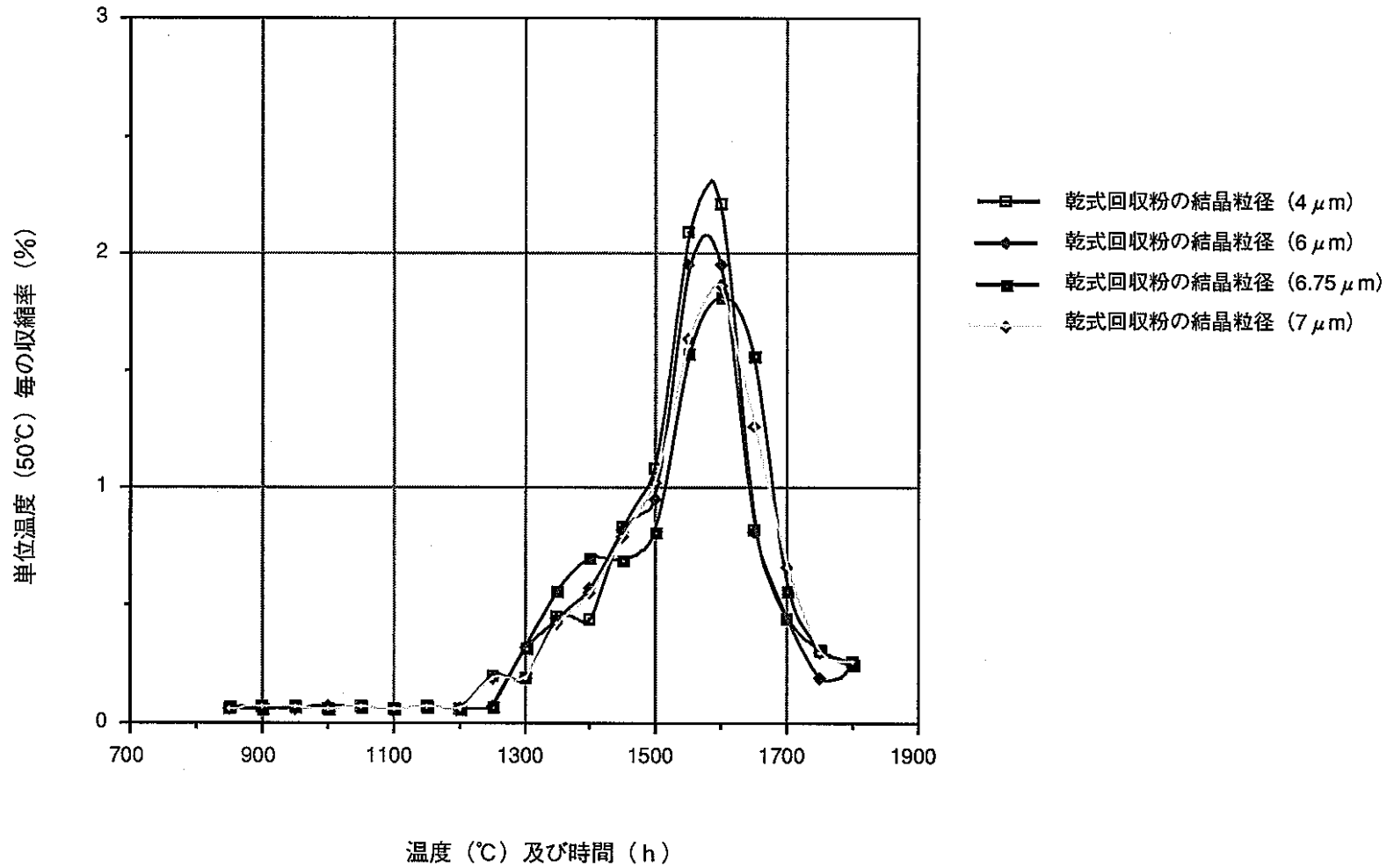


図5.8 単位温度 (50°C) 毎の収縮率の比較  
(p. f 添加率1.5w t %)