

# MOXペレットの焼結挙動解明試験（Ⅱ）

～原料粉末の性状が焼結特性に与える影響～

1995年2月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

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

## MOXペレットの焼結挙動解明試験（Ⅱ） ～原料粉末の性状が焼結特性に与える影響～

上村勝一郎\*、大代 操\*、大沼 紀彦\*\*  
成田 大祐\*、関 正之\*、飛田 典幸\*\*\*  
山本 純太\*

### 要 旨

本試験は、焼結条件等の外的要因をできるだけ一定にし、内的要因である粉末特性を熱処理によって変化させ、それらと成形体特性及び焼結挙動の関係を評価するために実施したものである。

その結果、以下のことが分かった。

- (1) 熱処理温度を高くするにつれ、混合粉の比表面積が顕著に小さくなり、バルク密度が大きくなった。
- (2) 成形体の空孔構造を細孔分布測定で調べた結果、成形時に凝集粒子がほとんど破壊され、開空孔の大部分が一次粒子の空隙に起因すると分かった。また、成形体中の開空孔を小孔径側から累積した体積が全開空孔積の90%に相当する開空孔の直径は熱処理温度を高くしても変化しなかった。
- (3) 今回の試験では、熱処理（室温、900℃及び1200℃）を行っても成形体及び焼結体密度が変わらなかった。また、焼結時の収縮速度も変化しなかった。

---

\* 核燃料技術開発部 プルトニウム燃料開発室  
\*\* 検査開発株式会社  
\*\*\* 現在 プルトニウム燃料工場 工程内滞留低減対策班

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 試験方法 .....	2
2-1 試験試料 .....	2
2-2 粉末の物性測定 .....	2
2-3 成形体の物性測定 .....	2
2-4 焼結体の物性測定 .....	3
2-5 試験粉末の焼結収縮曲線測定 .....	3
3. 試験結果 .....	4
3-1 粉末の性質 .....	4
3-2 成形体の空孔構造 .....	6
3-3 収縮特性と密度 .....	7
3-4 均一性と微細構造 .....	7
4. 考 察 .....	9
4-1 粉末の性質と収縮特性 .....	9
4-2 成形体の空孔構造と焼結性 .....	9
4-3 均一性と微細構造 .....	10
5. まとめ .....	11
6. 今後の課題 .....	12
7. 参考文献 .....	13

## 表 リスト

表 1	原料粉の特性 .....	2
表 2	各粉末のO/M比 .....	4
表 3	各粉末の粒径 .....	4
表 4	粉体密度の測定結果 .....	5
表 5	d <sub>90</sub> と焼結密度の関係 .....	6
別表 1	PuO <sub>2</sub> 粉末の分析値 .....	63
別表 2	UO <sub>2</sub> 粉末と乾式回収粉の分析値 .....	64

## 図 リスト

図 1	試験フロー	14
図 2	超音波照射時間をパラメータにした粉末Aの粒度分布（個数基準）	15
図 3	超音波照射時間をパラメータにした粉末Bの粒度分布（個数基準）	16
図 4	超音波照射時間をパラメータにした粉末Cの粒度分布（個数基準）	17
図 5	超音波照射時間をパラメータにした粉末Aの粒度分布（体積基準）	18
図 6	超音波照射時間をパラメータにした粉末Bの粒度分布（体積基準）	19
図 7	超音波照射時間をパラメータにした粉末Cの粒度分布（体積基準）	20
図 8	各粉末の分散条件に対する95%径の変化	21
図 9	各種粉末の熱処理温度と比表面積値の関係	22
図10	各種粉末の密度の比較	23
図11	各試料のH. R. 及びC. R.	24
図12	各種成形体の細孔分布の比較	25
図13	成形体Aの差分細孔分布	26
図14	成形体Bの差分細孔分布	27
図15	成形体Cの差分細孔分布	28
図16	d <sub>90</sub> と焼結密度の関係	29
図17	各試料の収縮特性曲線の比較	30
図18	各試料の収縮特性の比較	31
図19	各試料の成形及び焼結密度	32

## 写真 リスト

写真 1	粉末AのSEM写真	33
写真 2	粉末BのSEM写真	35
写真 3	粉末CのSEM写真	37
写真 4	成形体Aの $\alpha$ オートラジオ	39
写真 5	成形体Bの $\alpha$ オートラジオ	41
写真 6	成形体Cの $\alpha$ オートラジオ	43
写真 7	焼結体Aの $\alpha$ オートラジオ	45
写真 8	焼結体Bの $\alpha$ オートラジオ	47
写真 9	焼結体Cの $\alpha$ オートラジオ	49
写真10-1	焼結体Aの金相写真	51
写真10-2	焼結体Aの金相写真	53
写真11-1	焼結体Bの金相写真	55
写真11-2	焼結体Bの金相写真	57
写真12-1	焼結体Cの金相写真	59
写真12-2	焼結体Cの金相写真	61

## 1. はじめに

焼結中において起こる物理的現象の挙動は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、微視的挙動とは微細構造の発達過程と整理できる<sup>1)</sup>が、それらは相互に関連し合っている。それが故に、焼結挙動に及ぼす種々の特性について把握し難く、原料粉末の種々の特性、あるいは成形体の空孔構造と焼結密度との間の明確な関係は未だによく分かっていない。したがって、粉末特性及び成形体特性と焼結挙動の関係を定量的に評価することを目的に本試験を実施した。

Pu富化度が同じである混合粉、また、加熱処理を施し粉末特性をコントロールした粉体を用いて、粉体のキャラクタリゼーションを行い、成形圧力を一定にした焼結条件下（等速昇温法）における粉体の焼結挙動を調べ、焼結条件（焼結温度、焼結時間等）、焼結環境（焼結雰囲気、焼結炉の構造等）また添加剤の量などの外的要因をできるだけ一定にし、内的要因である粉末特性と成形体特性及び焼結挙動（到達焼結密度、収縮特性及び微細構造等）との関係を実験的に求め、評価した。



## 2. 試験方法

### 2-1 試験試料

本試験で使用した試料は、「海外粉（COGEMA製PuO<sub>2</sub>粉）製造条件確立試験（I）～追試験～」<sup>2)</sup>にて用いたPu富化度22%（乾式回収粉…25wt・%）の均一化混合粉である。このCOGEMA製PuO<sub>2</sub>粉の不純物含有率等の分析結果を別表1、UO<sub>2</sub>粉及び乾式回収粉の分析結果を別表2に示す。また、各原料粉の特性を表1に示す。なお、乾式回収粉は通常の処理である670℃×3h、800℃×2hの熱処理を行ったものである。

なお、この混合粉を900℃（以下、「試料B」）及び1200℃（以下、「試料C」）の温度でAr-5% H<sub>2</sub>ガス雰囲気中で4時間熱処理を行ったものと熱処理を行わなかったもの（以下、「試料A」）の3水準の粉末を試験試料とした。熱処理温度については、先にプルトニウム燃料開発室の前身である設計開発課にて実施された試験<sup>2)</sup>から焼結密度に差が生じた温度を参考として用いた。

この試験試料をボールミル粉碎混合無し、バインダー及びポアフォーマー添加せず、3～4 ton/cm<sup>2</sup>で成形後、Ar-5% H<sub>2</sub>ガス雰囲気中で脱脂及び焼結を行った。なお、焼結の条件は、400℃/hrの昇温速度で1680℃、2時間とした。

なお、試験フローを図1に示す。

表1 原料粉の特性

	比表面積値 (m <sup>2</sup> /g)	SSS値 (μm)
PuO <sub>2</sub> 粉	4.17	1.07
UO <sub>2</sub> 粉	2.95	2.54
乾式回収粉	0.43	1.60

### 2-2 粉末の物性測定

粉末の流動性及び充填性を評価するために、バルク密度及びかさ密度を測定した。また、比表面積測定（窒素分子の吸着による流動法によって得られた値をBET多点法により比表面積を算出）及び粒度分布測定（レーザ回折により得られた光強度分布より、粒度分布を測定）をも行った。なお、タップ密度は、50mlのメスシリンダーを用いて100回タップすることにより測定した。

### 2-3 成形体の物性測定

成形後に得られた各成形体については、その空孔構造を調べるために細孔分布（水銀圧入法により測定）、均一性を評価するためにPuO<sub>2</sub>スポットを測定した。

#### 2-4 焼結体の物性測定

焼結ペレットについては、金相（組織、結晶粒度）観察、不純物、O/M比、細孔分布及びPuO<sub>2</sub>スポットを測定した。

#### 2-5 試験粉末の焼結収縮曲線測定

各試験粉末の焼結過程を明確にするため、上述の成形体をAr-5% H<sub>2</sub>ガス雰囲気中、400℃/hrの昇温速度で室温から1750℃まで加熱し、緻密化曲線を測定した。曲線測定は、光学式の熱膨張収縮計を用いて行った。

### 3. 試験結果

#### 3-1 粉末の性質

##### (1) O/M比

2-1節のように熱処理をした3種類の粉末のO/M比の結果を表2に示す。

表2 各粉末のO/M比

	O/M比	O/M比*
粉末A	2.25	1.97
粉末B	2.04	1.97
粉末C	2.00	1.96

\* ; 焼結パレット

熱処理なしの粉末のO/M値は2.25、熱処理温度900℃及び1200℃は2.04、2.00と熱処理温度を高くするにつれO/M比が小さくなった。しかし、焼結体のO/M値には差がなかった。

##### (2) SEM写真像観察

各試料粉のSEM写真をそれぞれ写真1～3に示す。これから、熱処理温度が高い粉末ほどその一次粒子が丸みを有することが分かった。

##### (3) 粒度分布

各粉末の粒度分布測定の結果を表3に示す。なお、粒径は平均粒子径にて表すために積算（頻度）50%粒子径（D50）を採用した。また、分散条件（超音波照射）に対する粒度分布の変化を図2から図7に示す。

表3 各粉末の粒径

	粒径（個数基準）	粒径（体積基準）	比表面積径
粉末A	0.15	4.8	0.17
粉末B	0.14	4.8	0.23
粉末C	0.15	9.0	0.41

（単位； $\mu\text{m}$ ）

表3から熱処理温度が高い粉末Cは、個数基準の粒径が他のものと変わらず、体積基準の粒径が大きいことが分かる。また、一次粒子の大きさを示していると考えられる比表面積径については、他よりも大きかった。

図5から図7より、いずれの粉末においても、超音波照射時間の増加により粒度分布及び粗大粒子は小さくなる傾向を示した。そこで、粗大粒子の変化の違いをより明確に表すために、各粉末の超音波照射時間に対する95%径(D95)の変化を図8に示す。なお、いずれの場合も超音波照射時間0sの時の95%粒子径は、測定範囲限度の30 $\mu$ mとした。どの粉末も、95%粒子径はある超音波照射時間(試料によって、その時間は異なる)を過ぎると一定になることが認められた。また、熱処理温度が低い粉末ほどより短い時間で一定になる結果となった。

凝集の程度(ここでは、凝集度の尺度として、体積基準径/比表面積径を用いる)を表す値については、それぞれ28、21及び22で熱処理を行っていない粉末の値が小さくなった。しかし、これらの値の間に差があるのか、ないのかは現在調査中である。

#### (4) 比表面積

次に、各粉末の比表面積値を図9に示す。この図から、熱処理温度の上昇に伴い比表面積値が小さくなることが明らかに分かる。

#### (5) 密度

表4に種々の粉体密度の測定結果を示す。また、各粉末の密度を図10、H.R.及びC.R.の関係を図11に示す。なお、H.R.及びC.R.はそれぞれHausner Ratio(粒子相互の滑りやすさ・タップ密度/バルク密度)、Compaction Ratio(充填性・成形密度/バルク密度)を表している。

表4 粉体密度の測定結果

	バルク密度*	タップ密度*	成形密度*	H. R.	C. R.
粉末A	2.80	3.70	7.03	1.32	2.51
粉末B	2.84	3.55	6.89	1.25	2.43
粉末C	2.96	3.64	6.97	1.23	2.35

\* ; g / c m<sup>3</sup>

一般に熱処理温度上昇に伴ってバルク密度は高くなり、C.R.は低く(充填性が良くなる)なることが知られているが、今回の試験からもバルク密度が2.80から2.96と高くなり、C.R.値は2.51から2.35と低くなった。また、粒子相互の滑りやすさを表すH.R.値も1.32から1.23と低く(滑りが良い)なった。

熱処理温度の高い粉末Cは、C.R.値が低いにもかかわらず、成形密度は他の粉末と比べて差がなかった。

### 3-2 成形体の空孔構造

図12にそれぞれの粉末から得られた成形体の開空孔径分布曲線を示す。なお、図中の横軸、縦軸はそれぞれ、細孔を球と想定したときの平均直径、試料のグラム当たりの水銀の圧入量の積算を表している。この図から、細孔直径 $1\mu\text{m}$ 以上ではどの試料も同じ分布をもっているが、細孔分布 $1\mu\text{m}$ 以下では熱処理温度が低いものほど分布が小孔径側にシフトしていた。言い換えれば、凝集粒子内の空孔構造に差が生じたが、凝集間の空孔構造は同じであった。このことより、成形時に凝集粒子がほとんど破壊され、開空孔の大部分が一次粒子間の空隙によるものだということが分かる。

次に、各成形体の差分細孔分布図をそれぞれ図13から図15に示す。これからも、大孔径側のピークに変化がないことが分かる。

しかし、 $\text{UO}_2$ 粉末を用いた先の試験<sup>3)</sup>では、原料粉を熱処理した後の成形体の空孔分布は熱処理温度の上昇に伴って大孔径側に広がる傾向を示す結果となっている。上述に示したように今回の結果は、先の試験結果とは逆の結果となった。

野村、山口ら<sup>4)</sup>は、成形体の空孔構造と焼結密度の間に相関があることを報告しており、先の試験<sup>3)</sup>においても焼結密度と $d_{90}$ （成形体中の開空孔を小孔径側から累積した体積が全開空孔積の90%に相当する開空孔の直径）の間に良い相関関係（原料粉の製造履歴にかかわらず、 $d_{90}$ が小さいと焼結密度が大きい）があると報告している。今回の試験での $d_{90}$ と焼結密度の関係を表5に示し、先に報告された試験結果と今回で得られた結果をまとめて図16に表す。なお、図中のA、B、Cは先に報告された<sup>3)</sup>試験での試料を表しており、Aは蓚酸塩を前駆体とする $\text{UO}_2$ 粉末、Bは硝酸塩を前駆体とする $\text{UO}_2$ 粉末及びCはADUを前駆体とする $\text{UO}_2$ 粉末である。

表5  $d_{90}$ と焼結密度の関係

	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	焼結密度 (T.D.%)
粉末A	0.1 >	96.76 $\pm$ 0.16
粉末B	0.1 >	96.88 $\pm$ 0.30
粉末C	0.1 >	96.64 $\pm$ 0.29

試料（前回は $\text{UO}_2$ 粉、今回は $\text{PuO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 及び乾式回収粉の混合粉）並びに焼結温度（前回は $1650^\circ\text{C}$ 、今回は $1680^\circ\text{C}$ ）が異なるが、図16から今回得られた結果は、前回の結果の延長線上にあるようだ。

しかし、今回実施した試験では、試験数が3水準と少ないこと、試料間において d90 に大きな差がなかったことより今後はこれらのことを考慮して、d90と焼結密度の関係がどのようになるかを把握しなければならない。

### 3-3 収縮特性と密度

#### (1) 収縮特性

図17に3種類の粉末からの成形体の焼結収縮曲線を示す。試料Aと試料Bは800℃位から収縮が開始するのに対し、試料Cは約1200℃から収縮が始まるように試料Aと試料B及び試料Cとの間には違いが見られた。しかし、どの試料も1650℃から収縮の変化が緩やかになっている。

次に、収縮曲線から50℃ごとの収縮率をプロットしたものを図18に示す。この図からも試料AとBが同じような傾向を示しているのが分かる。また、いずれの場合にも2個の極大値のピークをもっている。試料AとBの場合には、そのピークは約1420℃と1520℃に現れ、そのピークの収縮率は試料によって異なり、試料Bの方が高温側のピークの収縮率がより大きくなっている。それに比べて、試料Cでは、約1480℃と1580℃の高温側にシフトしている。

#### (2) 密度

各試料の成形体及び焼結体の密度を図19に示す。先の試験<sup>2)</sup>の結果では、熱処理温度を高くするにつれ、成形体の密度は大きくなり、焼結体の密度は反対に小さくなったが、今回の試験結果では熱処理温度を変化させても密度は変化しなかった。

### 3-4 均一性と微細構造

#### (1) 均一性

各成形体及び焼結体の $\alpha$ オートラジオグラフィーの結果をそれぞれ写真4から写真9に示す。成形体のオートラジオからは、約80~100 $\mu$ mの大きさのPuスポットがどの試料についても数個点在しているのが確認される。また、焼結体では、特に目立ったスポットが確認されなかった。このことより、 $\alpha$ オートラジオグラフィーからは焼結することより、PuO<sub>2</sub>とUO<sub>2</sub>のMixingが起り均一になったと言える。しかし、 $\alpha$ オートラジオ観察では、光学顕微鏡程度の倍率でしか観察することができず、もっと微視的な均一性の観察には限度があると思われる。したがって、今後実施する試験では、倍率の高い(例えば、EDXあるいはEPMA等)装置を用いて均一性を確認しなければならない。

## (2) 微細構造

各焼結体の金相写真を写真10から写真12に示す。横断面では、熱処理温度を高くするにつれ、ポアの量が少なく、ポアの大きさが小さくなることが観察されるが、縦断面では、試料間に変化がなかった。

また、エッチング面写真から、いずれの試料も粒界に存在するポアの大きさは、結晶粒内にあるポアよりも大きく、粒界上のポアの形状は球状ではなく、粒内のそれは球状であることも観察される。これは、通常の焼結の場合にも観察されることである。

インターセプト法より求めたそれぞれの結晶粒径の大きさは、約 $6.4\mu\text{m}$ 、約 $5.7\mu\text{m}$ 及び約 $6.4\mu\text{m}$ 、形状は4角以上の多角形を有しており、それぞれ大きさ差はなかった。

焼結体の細孔分布測定から求められた気孔率  $\{ (\text{全細孔容積} \times \text{試料重量}) \times 100 / (\text{セル容積} - \text{最大圧力における水銀容積}) \}$  は、それぞれ6.2% (焼結体の密度; 96.98 T.D.%)、2回目測定 (同一ロットの別のペレットの測定結果) においては、6.9% (焼結体の密度; 96.60 T.D.%)、2.9% (焼結体の密度; 96.87 T.D.%) 及び2.1% (焼結体の密度; 96.70 T.D.%) である。また、成形体の気孔率は35.4% (成形体の密度; 64.02 T.D.%)、36.6% (成形体の密度; 62.72 T.D.%) 及び35.5% (成形体の密度; 63.52 T.D.%) である。これから、成形時の気孔は同じ位であったのにもかかわらず、焼結時には熱処理温度の上昇に伴い気孔率が小さくなった。

## 4. 考 察

### 4-1 粉末の性質と収縮特性

表4より、熱処理温度の高い粉末CのC.R.値（充填性）が小さくなっていることより、充填性が良くなったと言える。これは、表3において粉末Cは個数基準の粒径が他と変わらず、体積基準の粒径が大きいことより、粒度分布が広がった（大粒径側に分布が広がった）ためと推定される。

図8に示した超音波照射時間に対する95%径の変化から、どの場合もある照射時間（試料によって、時間は異なっている）を過ぎると一定になっていることより、粗大粒子が二次粒子として存在し、これが容易に解砕されたと思われる。また、熱処理温度の高いほどこの時間が長いことから、粉末に熱処理を行うにつれ凝集力が増すと推定される。

図17の収縮特性曲線より、ある程度の熱処理を行うことより収縮開始温度が約800℃から約1200℃へと高温側に移行した。これは、熱処理温度を高くするにつれ比表面積値が小さくなっているため、焼結活性度が減少したためと推定される。

熱処理温度の上昇に伴い、バルク密度が高くなり、充填性を表す値及び粒子の滑りやすさを表す値が小さくなった。しかし、今回の試験では成形体密度は変化しなかった。今回実施した熱処理温度（室温、900℃、1200℃）は、凝集粒子の内部までその特性に影響を与えなかったが、初期焼結によって表面付近の粒子の結合（ネック成長）が進行したために凝集力がわずかに増大したこと、また凝集粒子が球状になったためと推定される。

収縮率をプロットした図18において、2個の収縮カーブが存在した。その理由として(1)焼結の初期過程から中期過程の転移点<sup>5)</sup>、(2)固溶体の形成のため<sup>6)</sup>、等が挙げられているが、現時点では詳細な理由は分からない。

### 4-2 成形体の空孔構造と焼結性

開孔径分布曲線を示した図12より、熱処理温度の低い粉末からの成形体がわずかに小孔径側に広がった空孔分布をもつが、大きな空孔には変化がなかった。したがって、いずれの試料も成形時に凝集粒子がほとんど破壊され、開空孔の大部分が一次粒子間の小さな空隙によるものだと分かる。よって、今回の温度では、凝集粒子内での焼結が進み、粒子の凝集力が大きくなり強固な凝集粒子に変化しなかったと思われる。

また、上記の理由でd90（成形体中の開空孔を小孔径側から累積した体積が開空孔積の90%に相当する開空孔の直径）が、変化しなかったと思われる。原料粉の製造履歴にかかわらず、d90が小さいと焼結密度が大きくなる関係より、今回の試験においては、そのd90が熱処理を行っても変わらなかったため焼結密度に差が生じなかったと推定される。



#### 4-3 均一性と微細構造

焼結体の金相写真から、いずれの試料も粒界に存在するポアの大きさは結晶粒内にあるポアよりも大きく、粒界上のポアの形状は球状ではなく、粒内のそれは球状を有していることが観察される。これは、粒界と気孔の界面自由エネルギーの相対的な差からくるものだと言われている。

焼結体の気孔率に関しては、熱処理温度を高くするにつれ、気孔率（開気孔率）の値が相対的に小さくなっていること、また、それらの焼結密度に差がないことから、熱処理温度を高くするにつれ開気孔に比べ閉気孔が多くなることが考えられる。しかし、熱処理温度なしのものについて気孔率と焼結密度を足すと100TD%を超える（103TD%）。

なぜこのような結果が生じたかを調査するために、細孔分布測定後の試料の密度測定あるいは測定後の試料の金相写真観察を実施したが、よく分からなかった。これについては、随時考察していく予定である。

## 5. ま と め

以上の結果をまとめる。

- (1) 今回の試験では、処理温度を高くするにつれ、比表面積値が顕著に小さくなった。

また、粒度分布測定の際、超音波照射による粗大粒子径の変化から、どの粉末も粗大粒子が二次粒子として存在し、これが容易に解砕されることが分かり、処理温度の高い粉末の方が解砕される時間が短いことより凝集力がわずかに大きくなっていると思われる。

今回実施した熱処理温度（室温、900℃、1200℃）は、凝集粒子の内部までその特性に影響を与えなかったが、初期焼結によって表面付近の粒子の結合（ネック成長）が進行したために凝集力がわずかに増大したと推定される。したがって、熱処理温度の上昇に伴い、バルク密度が高くなり充填性を表す値及び粒子の滑りやすさを表す値がそれぞれ小さく（充填及び滑りが良く）なったと考えられる。しかし、表面付近の凝集粒子の凝集力がわずかしか増大しなかったため、到達焼結密度の値に差がなかったと推定される。

- (2) 成形体の空孔構造に関しては、凝集粒子内の小さな空孔にはわずかながら差が生じたが、凝集間の大きな空孔には変化がなかった。このことより、成形時に凝集粒子がほとんど破壊され、開空孔の大部分が一次粒子の空隙によるものだと分かる。

また、焼結密度と良い相関関係があると言われている  $d_{90}$  は熱処理温度を高くしても変化がなかった。これは、上述したように、凝集粒子全体の凝集力が変化しなかったため成形体に大きな形骸を残さなかったためと考えられる。

- (3) 今回の試験では、熱処理を行っても成形体密度及び焼結体密度が変わらなかった。その理由として、成形体の空孔構造に大きな差が生じなかったことから、熱処理温度の上昇に伴い凝集粒子内部における粒子の凝集力が増大し強固な凝集粒子に変わり、成形の際粒子が破壊されにくくなることが起こらなかったためと考えられる。

- (4) 粉末の持つ  $O/M$  比に関しては、 $O/M$  比が大きい試料ほど収縮速度が速いことが収縮特性曲線から分かる。しかし、 $O/M$  比が変わっても収縮が変化しなくなる温度は変わっていないため、粉末の  $O/M$  比は焼結密度にさほど影響を与えないと思われる。

## 6. 今後の課題

空孔構造あるいは  $d_{90}$ （開空孔を小孔径側から累積した体積が全開空孔積の90%に相当する開空孔の直径）が明らかに異なるような試料を用いて試験を実施し、粉末特性及び成形体特性と焼結挙動の関係を把握する。

微細構造（例えば、結晶粒の成長）と収縮特性の関係を調査し、焼結の微視的挙動についてのデータの蓄積を行う。

Pu 富化度の異なる試料を用いて、PuO<sub>2</sub>が焼結挙動に及ぼす影響について調査を行う。

## 7. 参 考 文 献

- (1) 遠藤、加藤、鈴木、中島、成田、森平、飛田、上村、PNC、SN-8410-93-280, (1993) .
- (2) 川瀬、成田、吉田、遠藤、上村、PNC技術資料登録予定.
- (3) 成田、青木、井坂、増田、長井、PNC、SN-841-82-44, (1981) .
- (4) 野村、山口、粉体および粉末冶金、26 (1979) 、250.
- (5) M.KINUGASA、K.KAWAMATA、S.KASHIMA、PNC、T-831-81-01, (1981) .
- (6) R.MANZEL、W.O.DORR、Ceramic Bulletin、59 (1980) 、601.

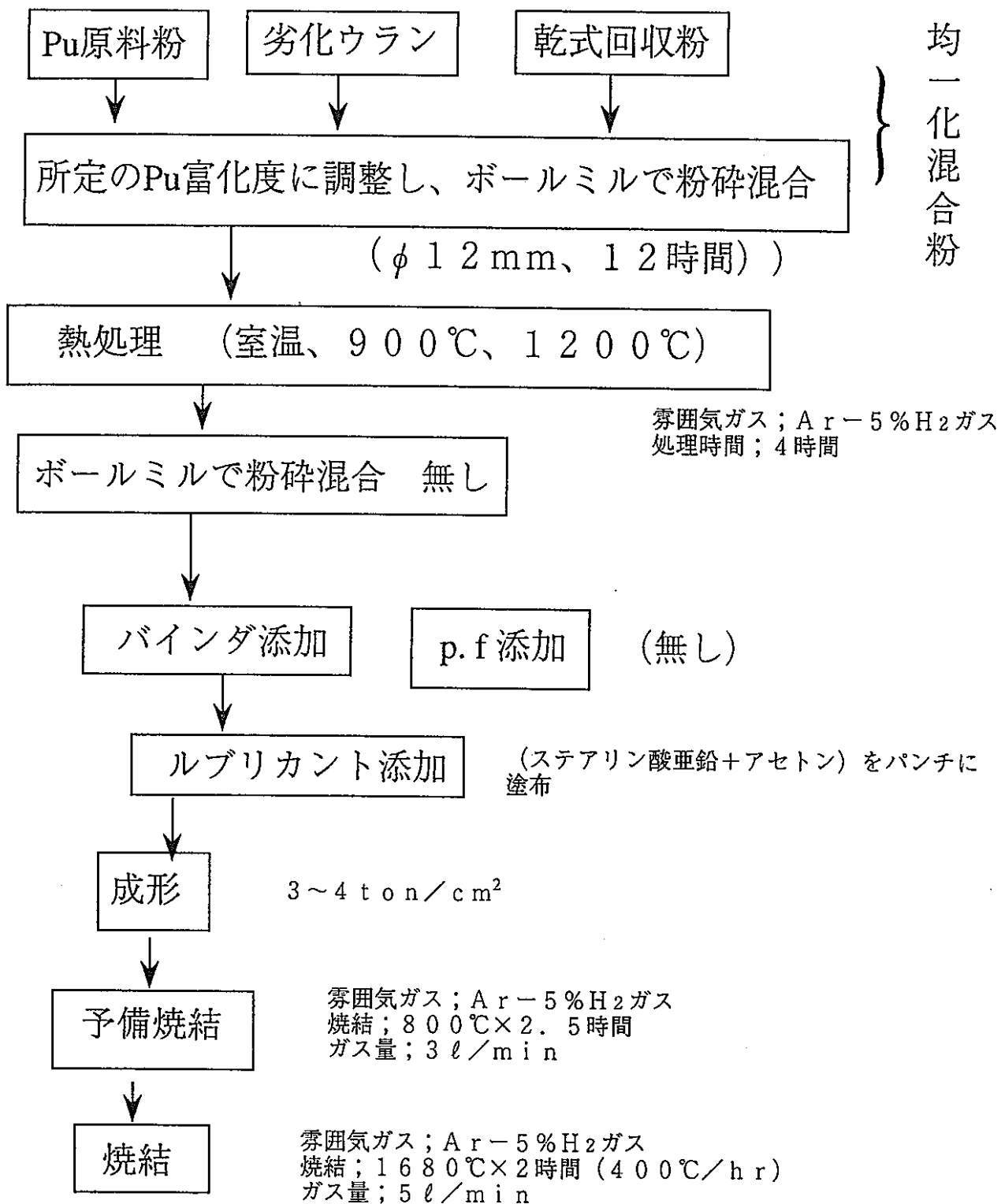


図1 試験フロー

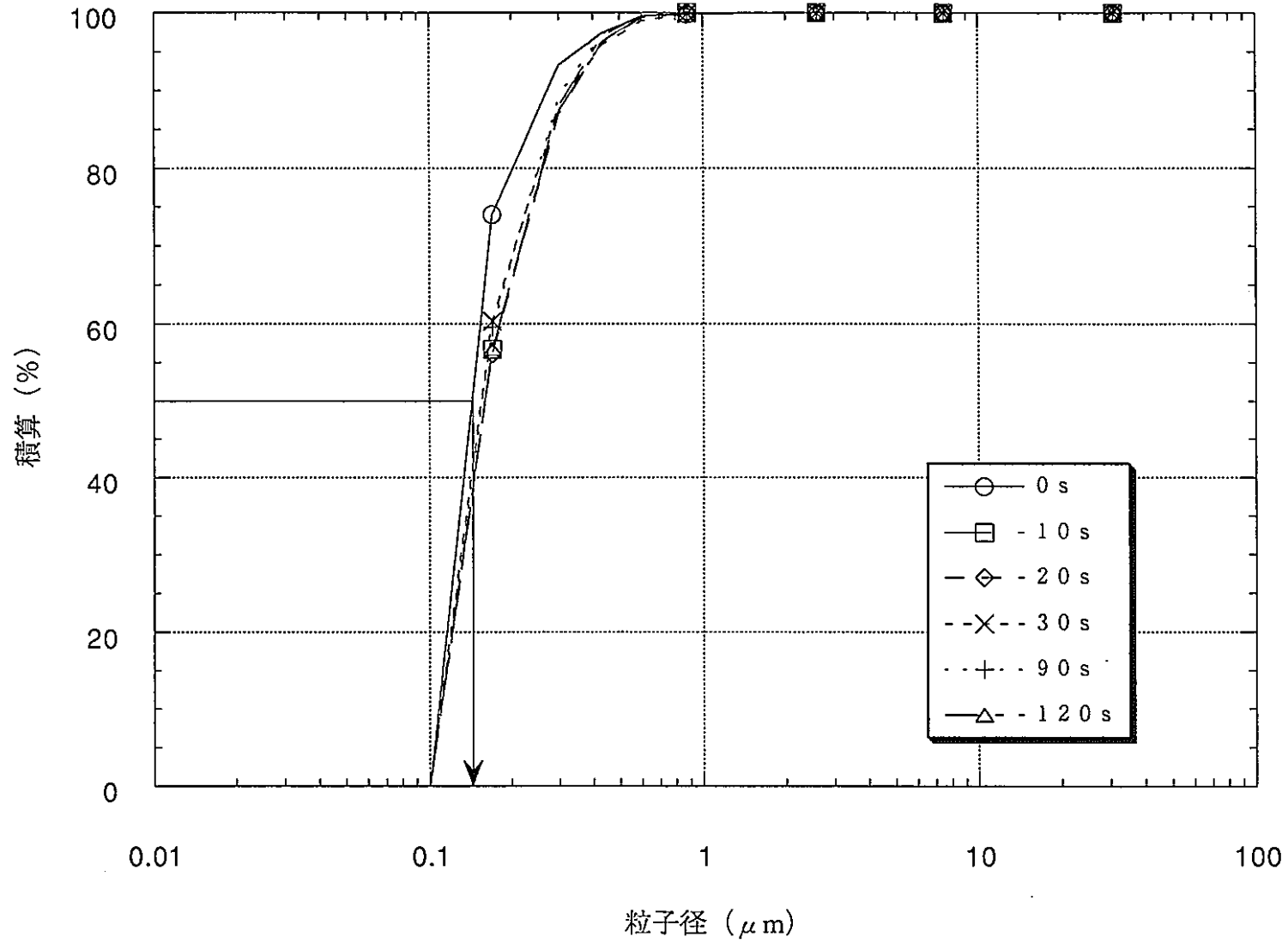


図2 超音波照射時間をパラメータにした粉末Aの粒度分布 (個数基準)

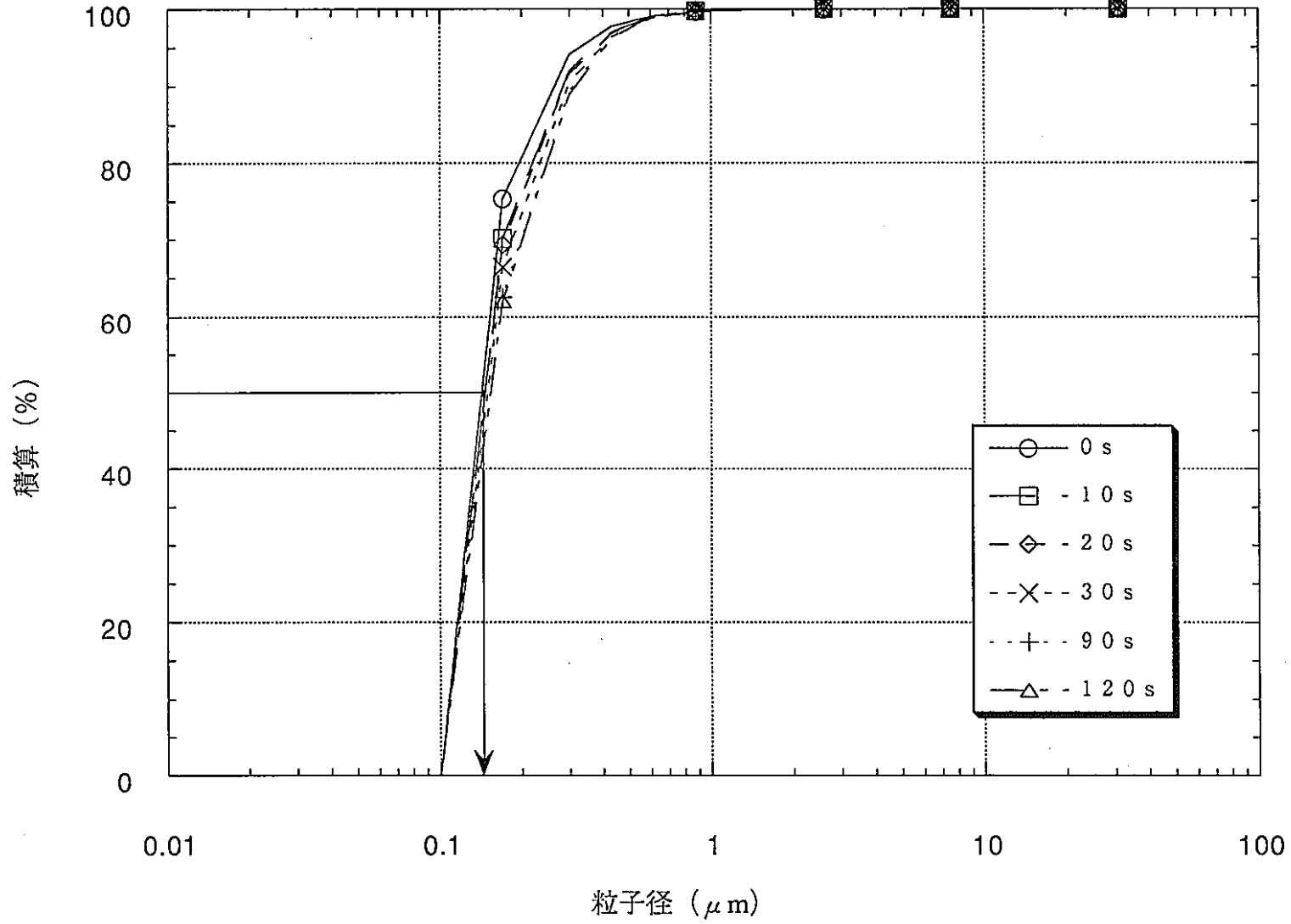


図3 超音波照射時間をパラメータにした粉末Bの粒度分布 (個数基準)

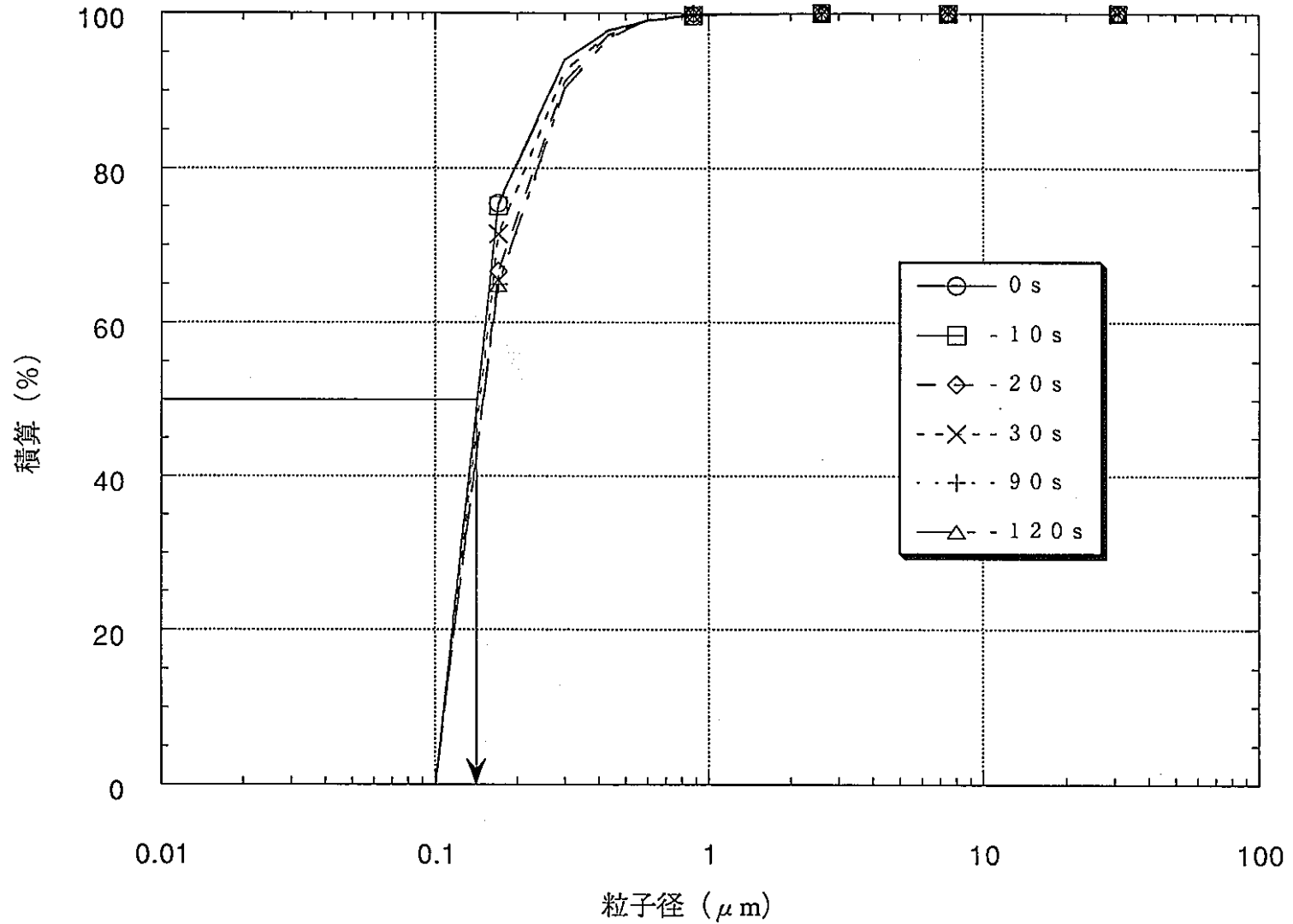


図4 超音波照射時間をパラメータにした粉末Cの粒度分布 (個数基準)



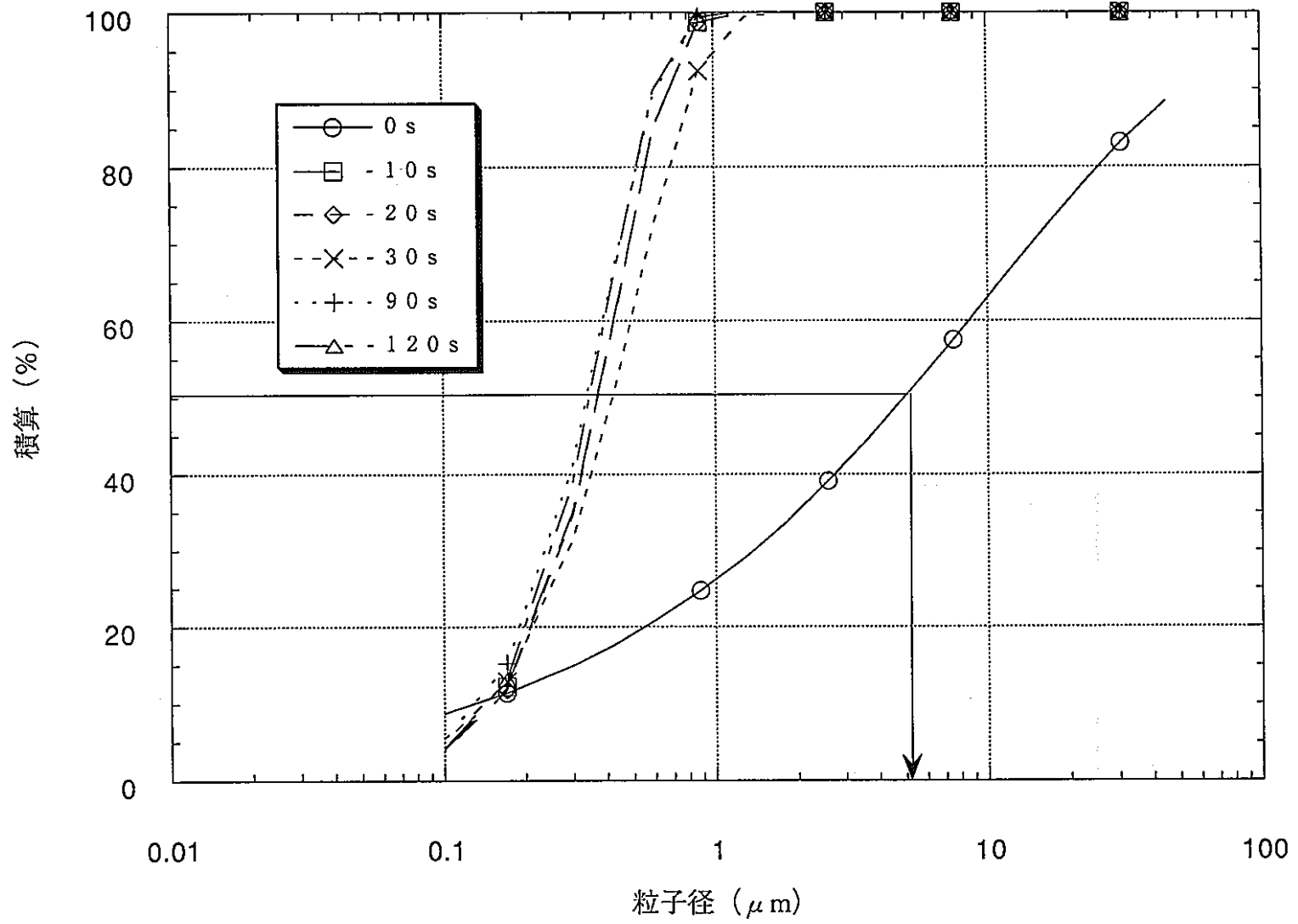


図5 超音波照射時間をパラメータにした粉末Aの粒度分布（体積基準）

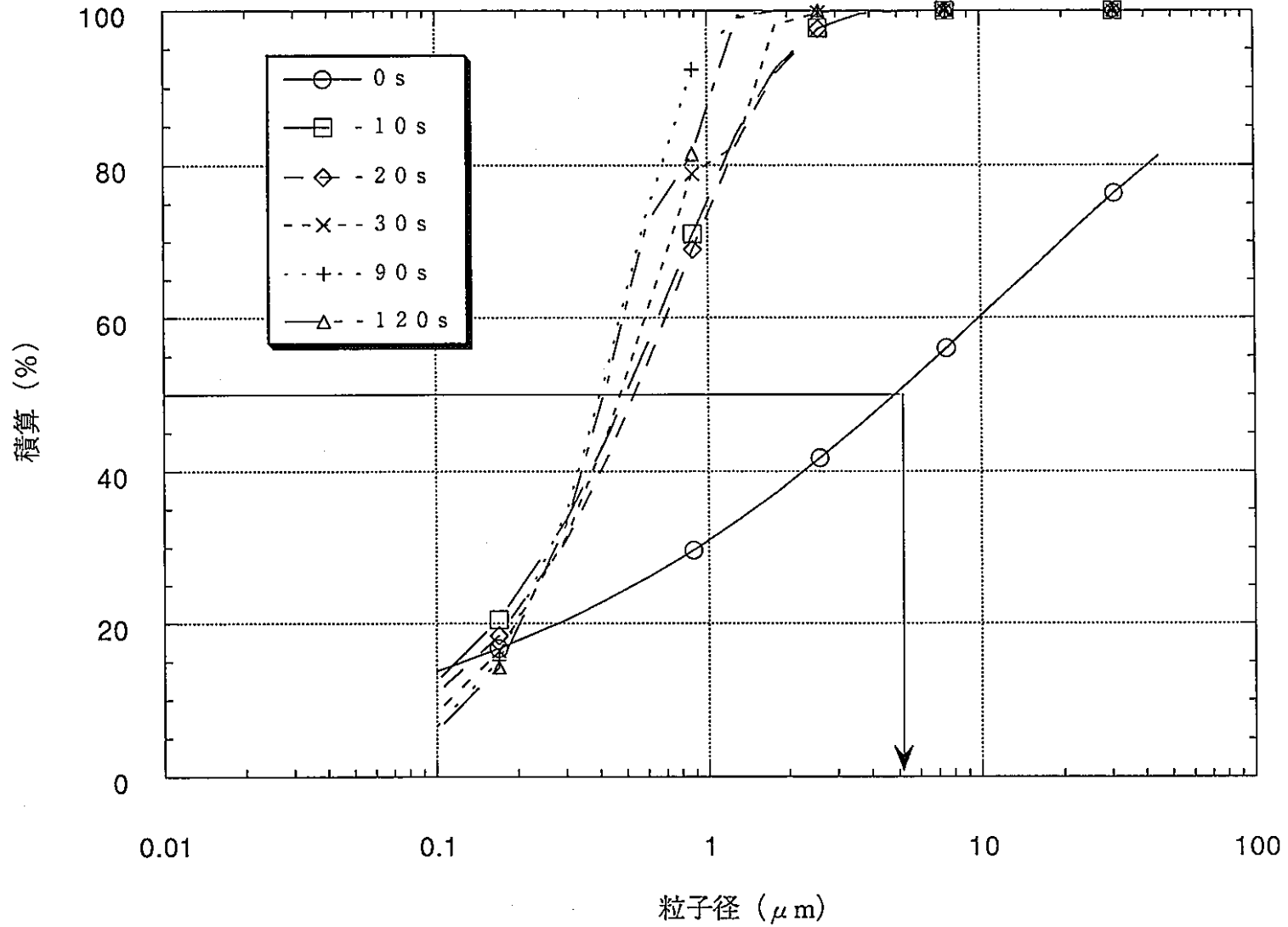


図6 超音波照射時間をパラメータにした粉末Bの粒度分布 (体積基準)

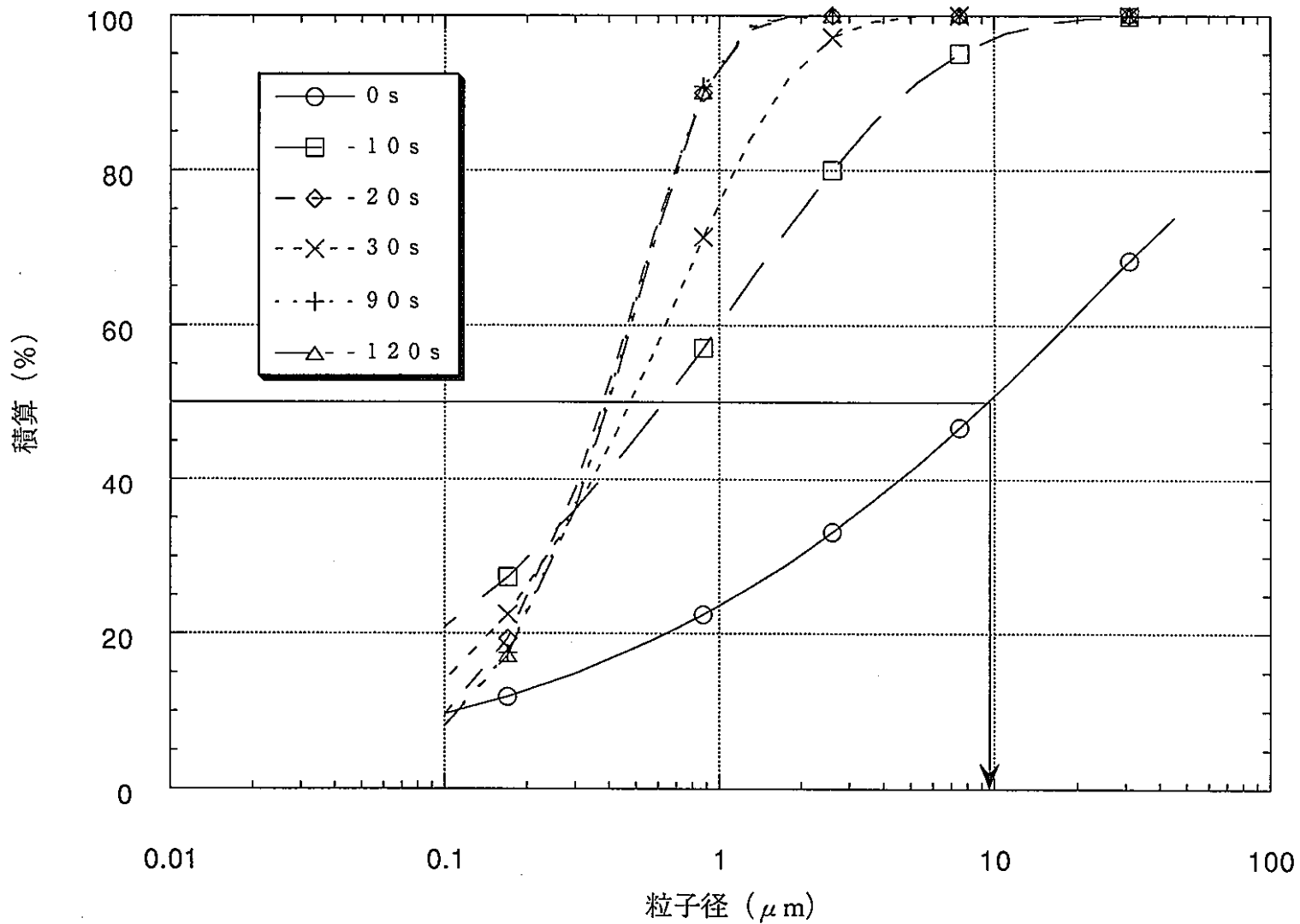


図7 超音波照射時間をパラメータにした粉末Cの粒度分布 (体積基準)

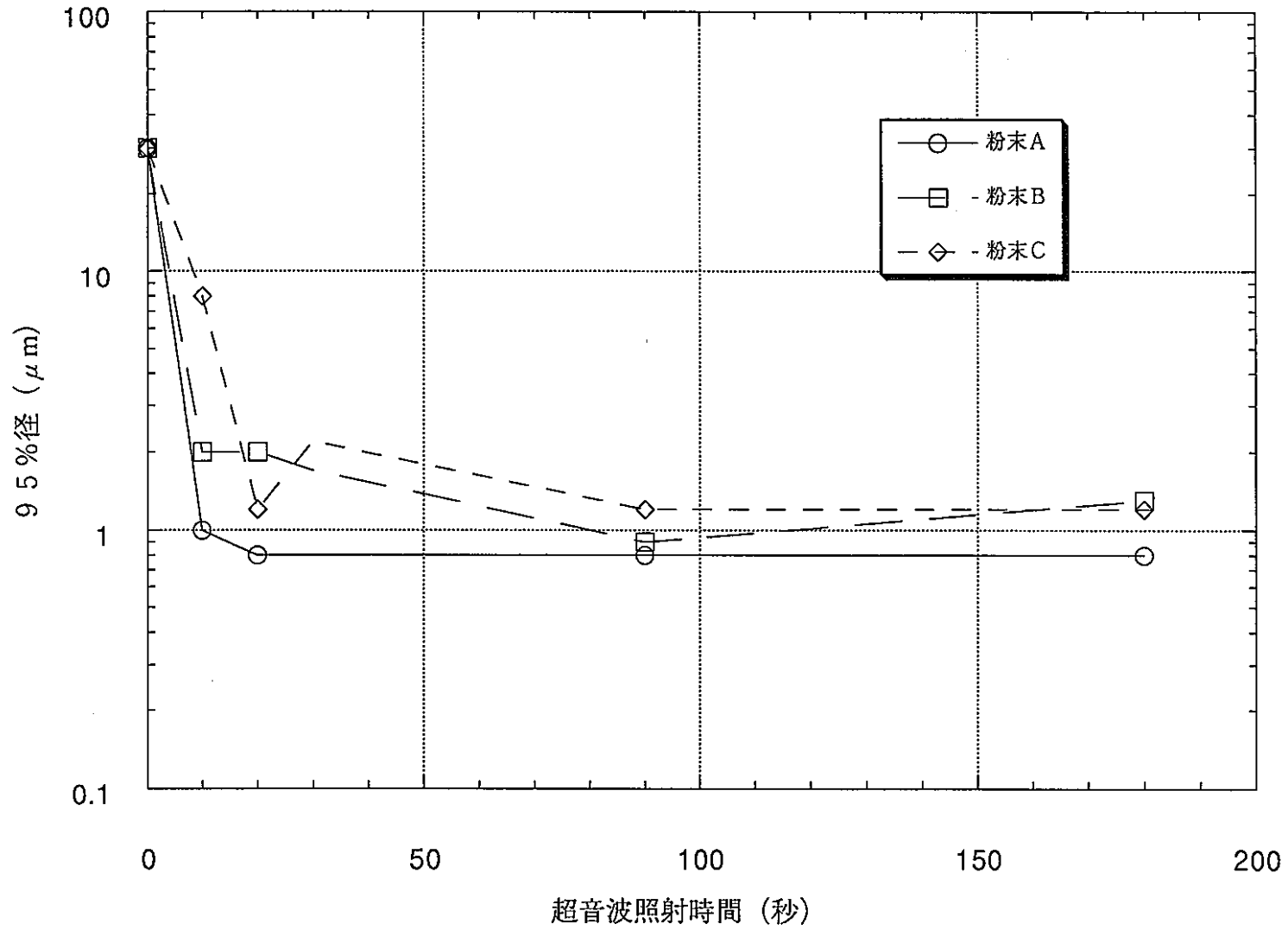


図8 各粉末の分散条件に対する9.5%径の変化

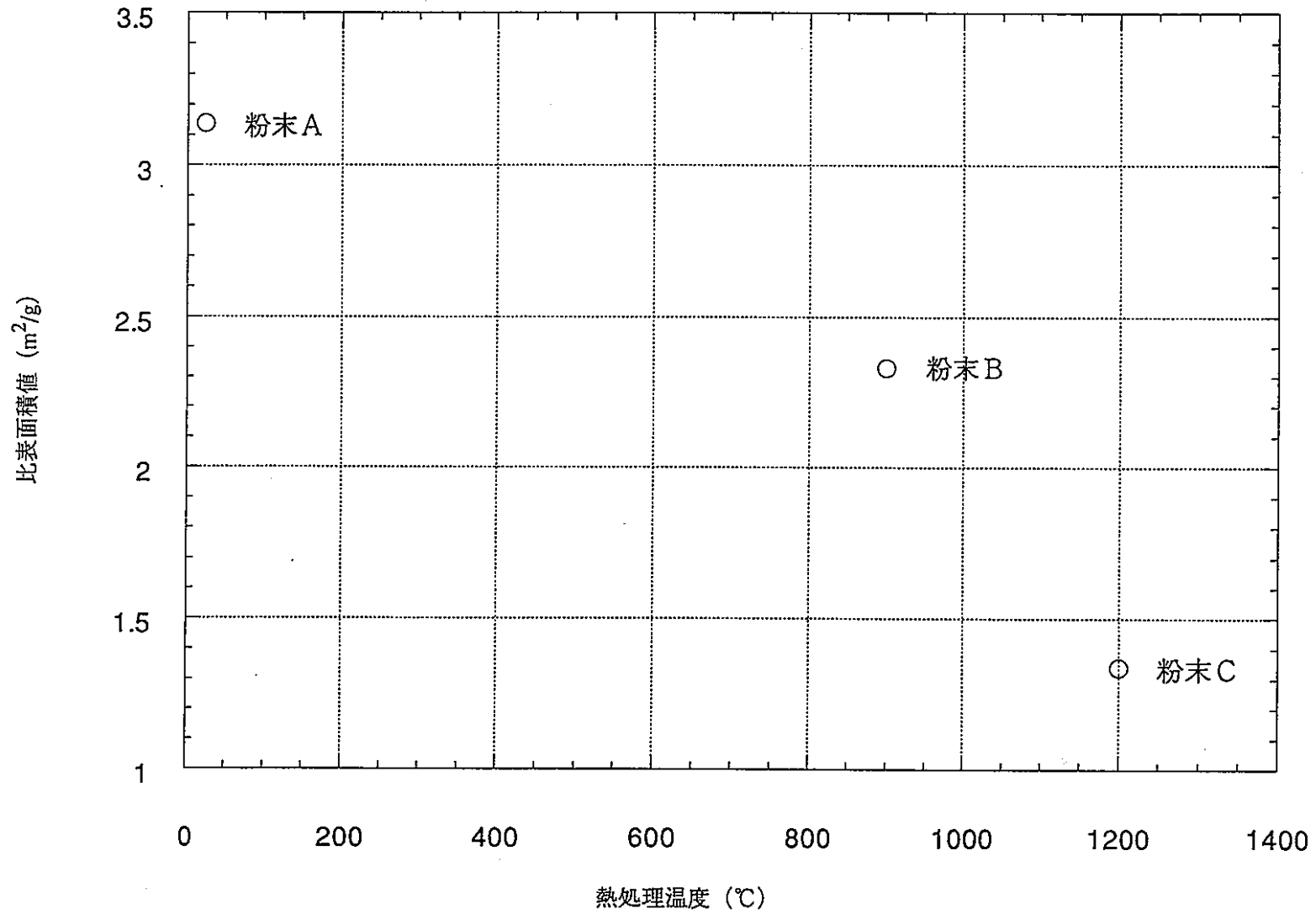


図9 各種粉末の熱処理温度と比表面積値の関係

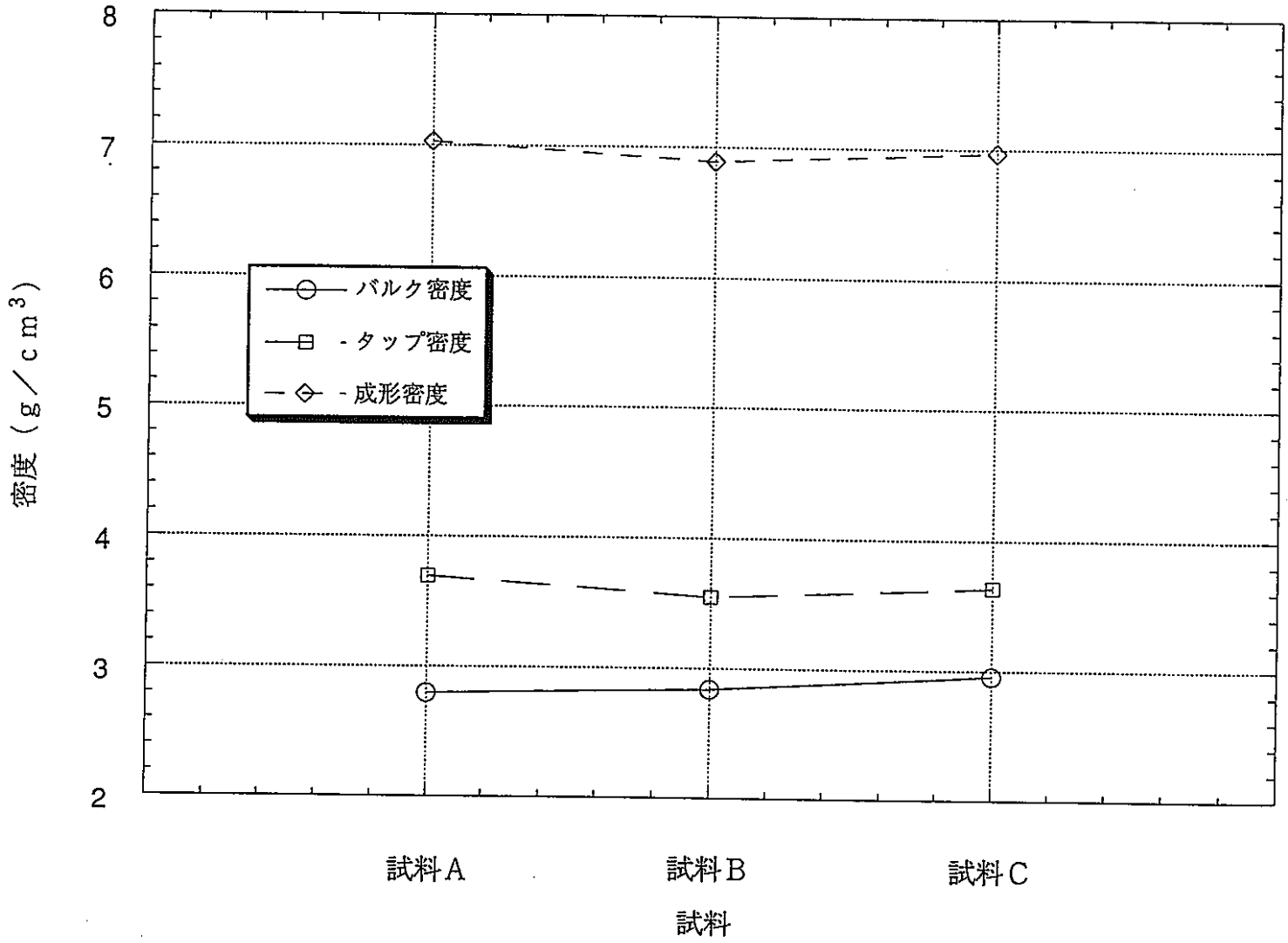


図10 各種粉末の密度の比較

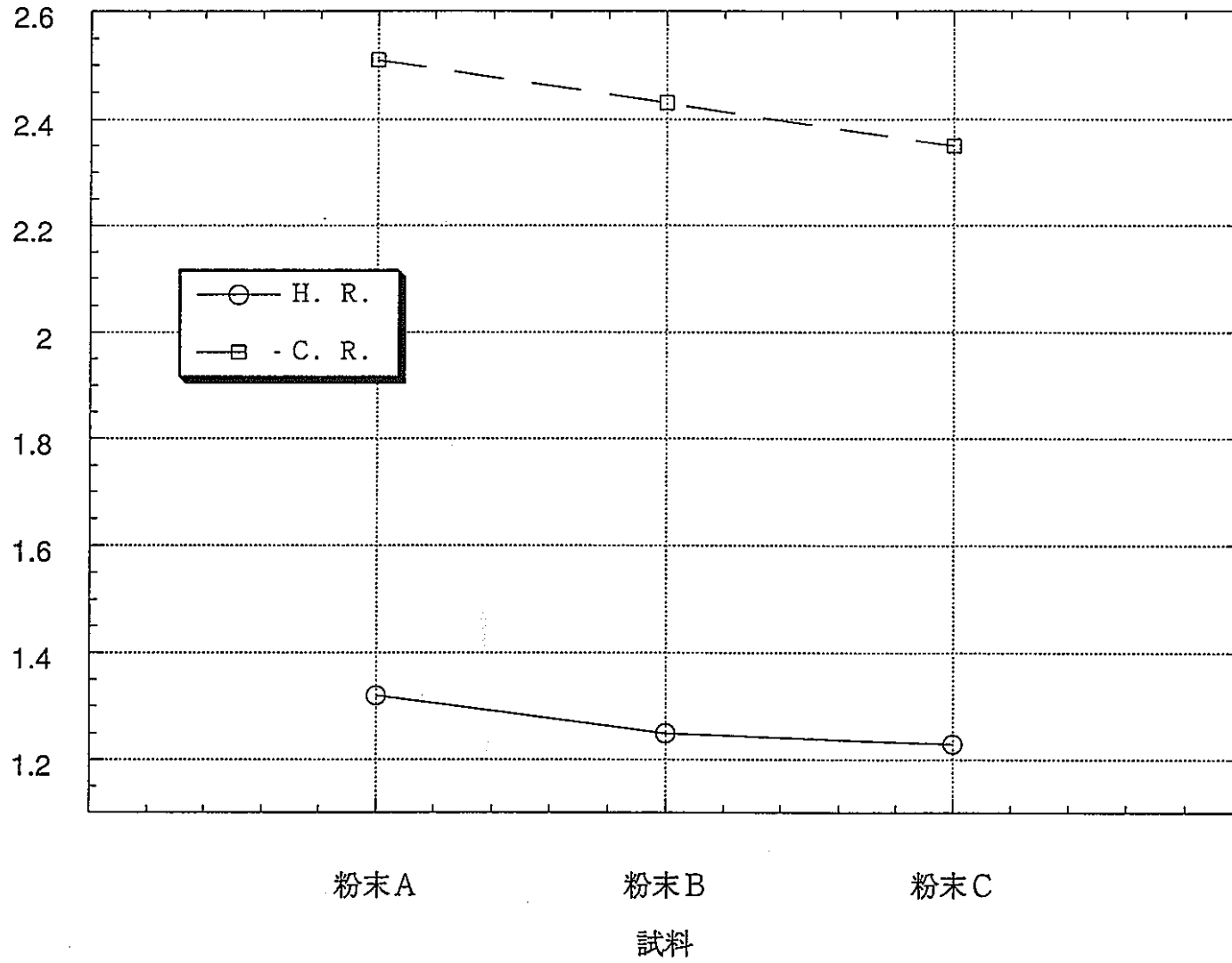


図11 各試料のH. R. 及びC. R.

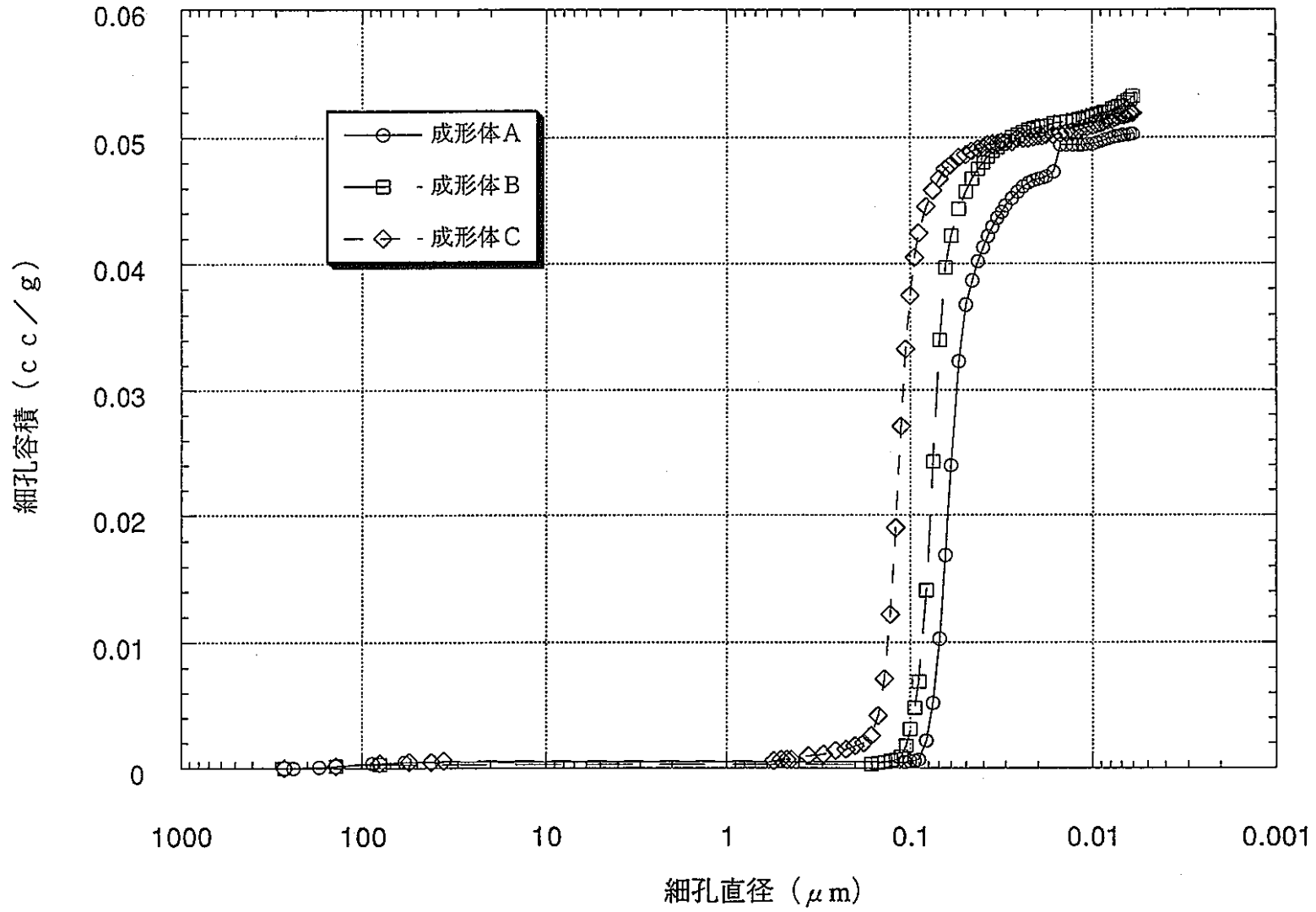


図 1.2 各種成形体の細孔分布の比較



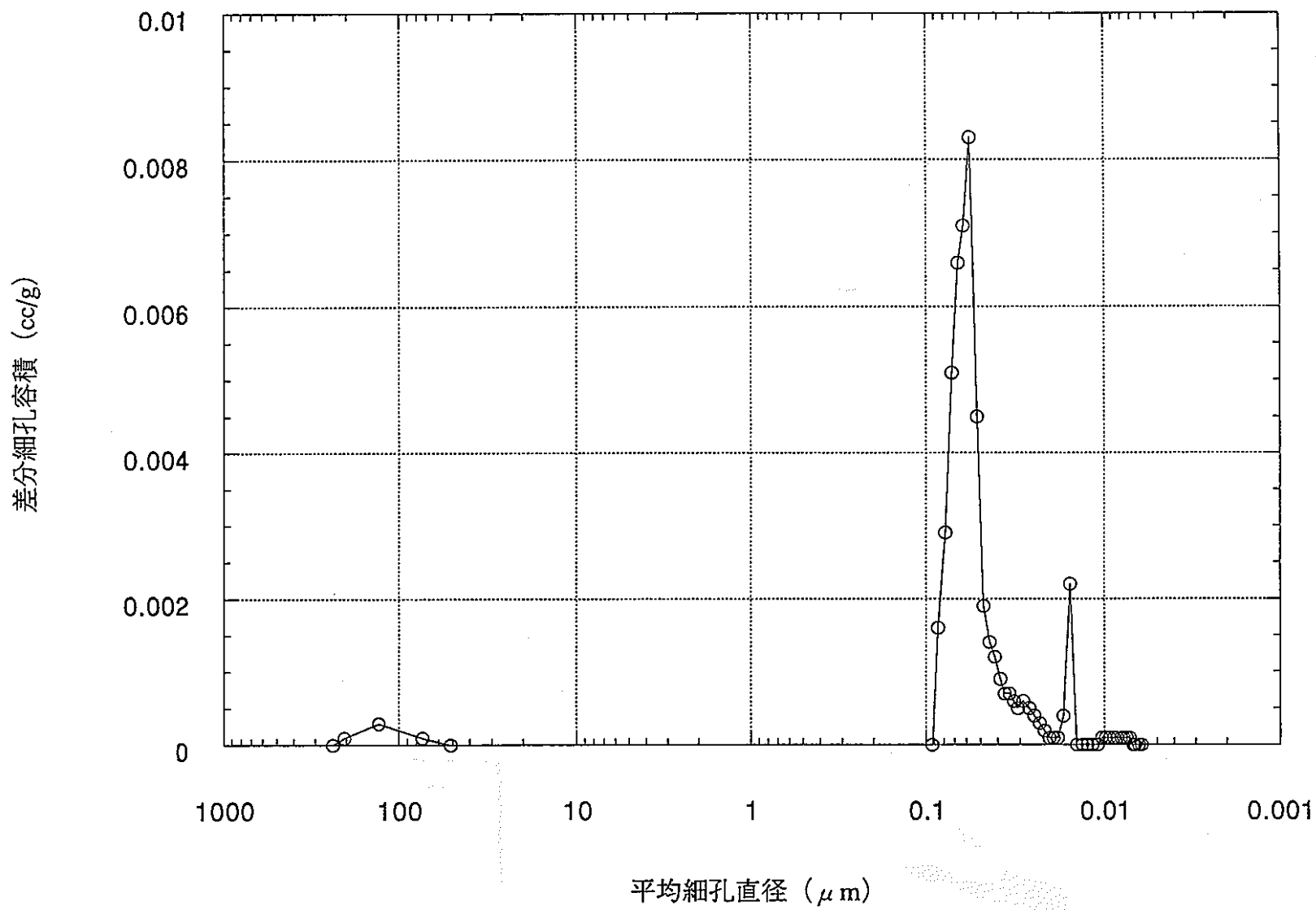


図 1 3 成形体 A の差分細孔分布

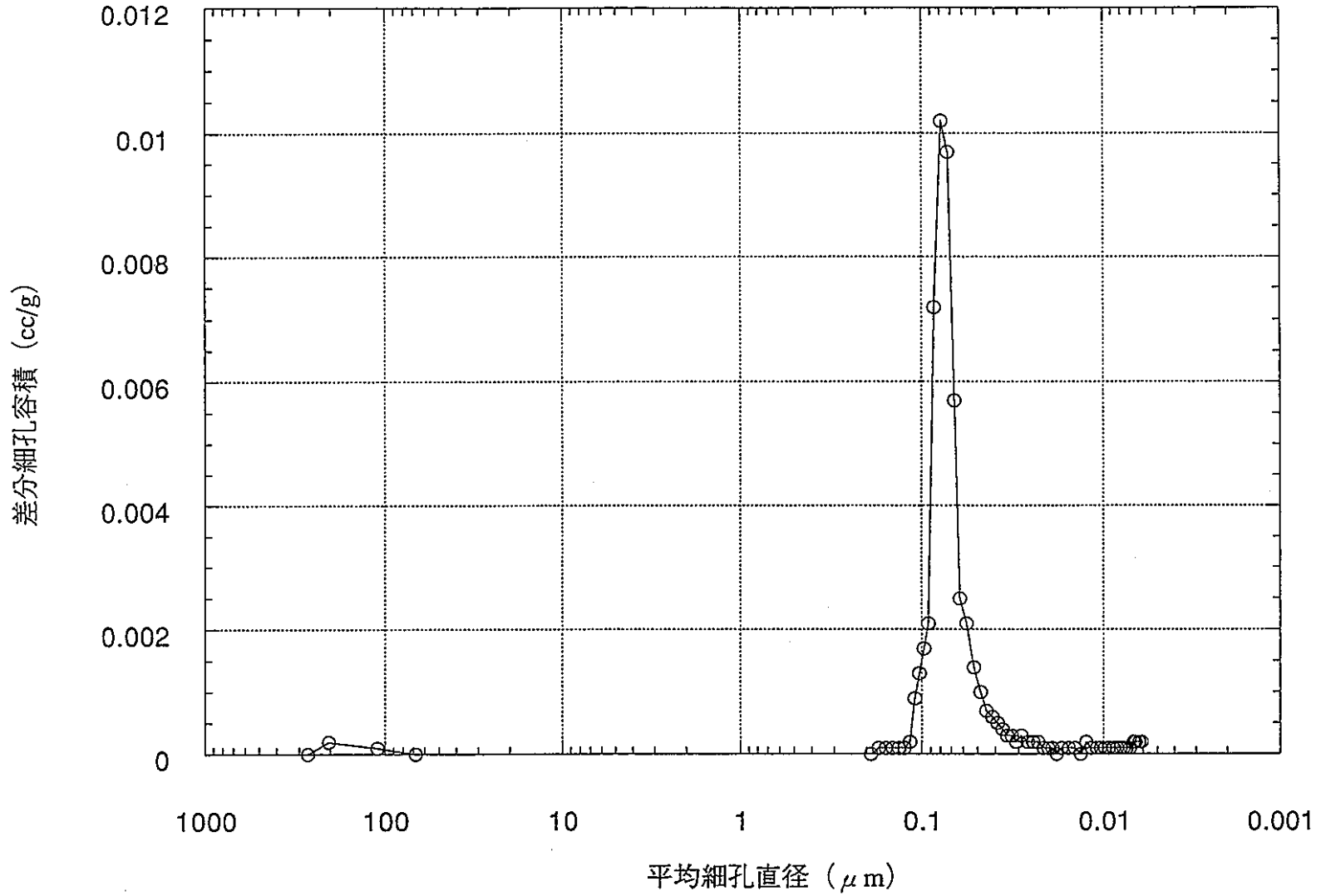


図 1 4 成形体 B の差分細孔分布

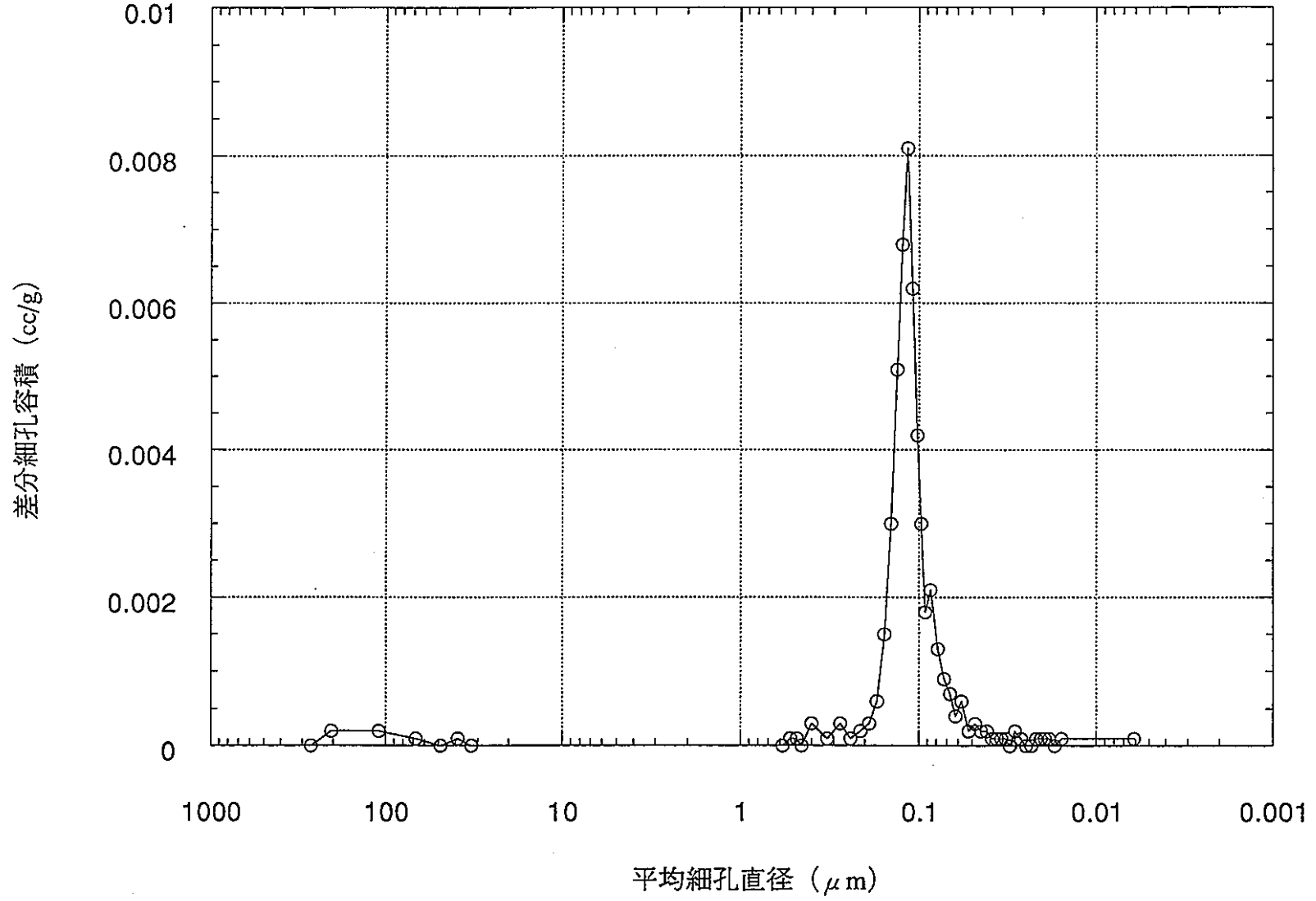


図 1 5 成形体 C の差分細孔分布

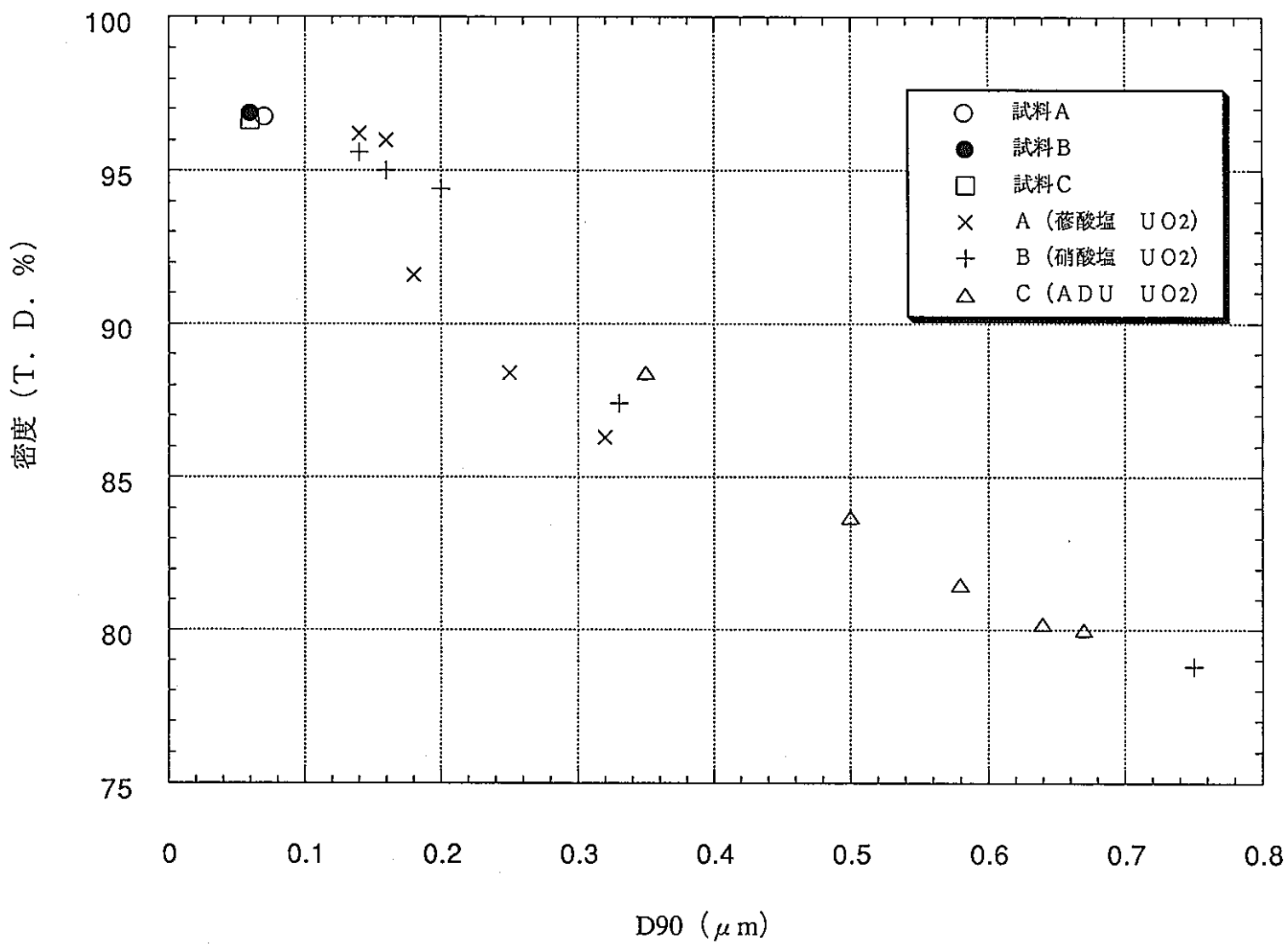


図16 d90と焼結密度の関係

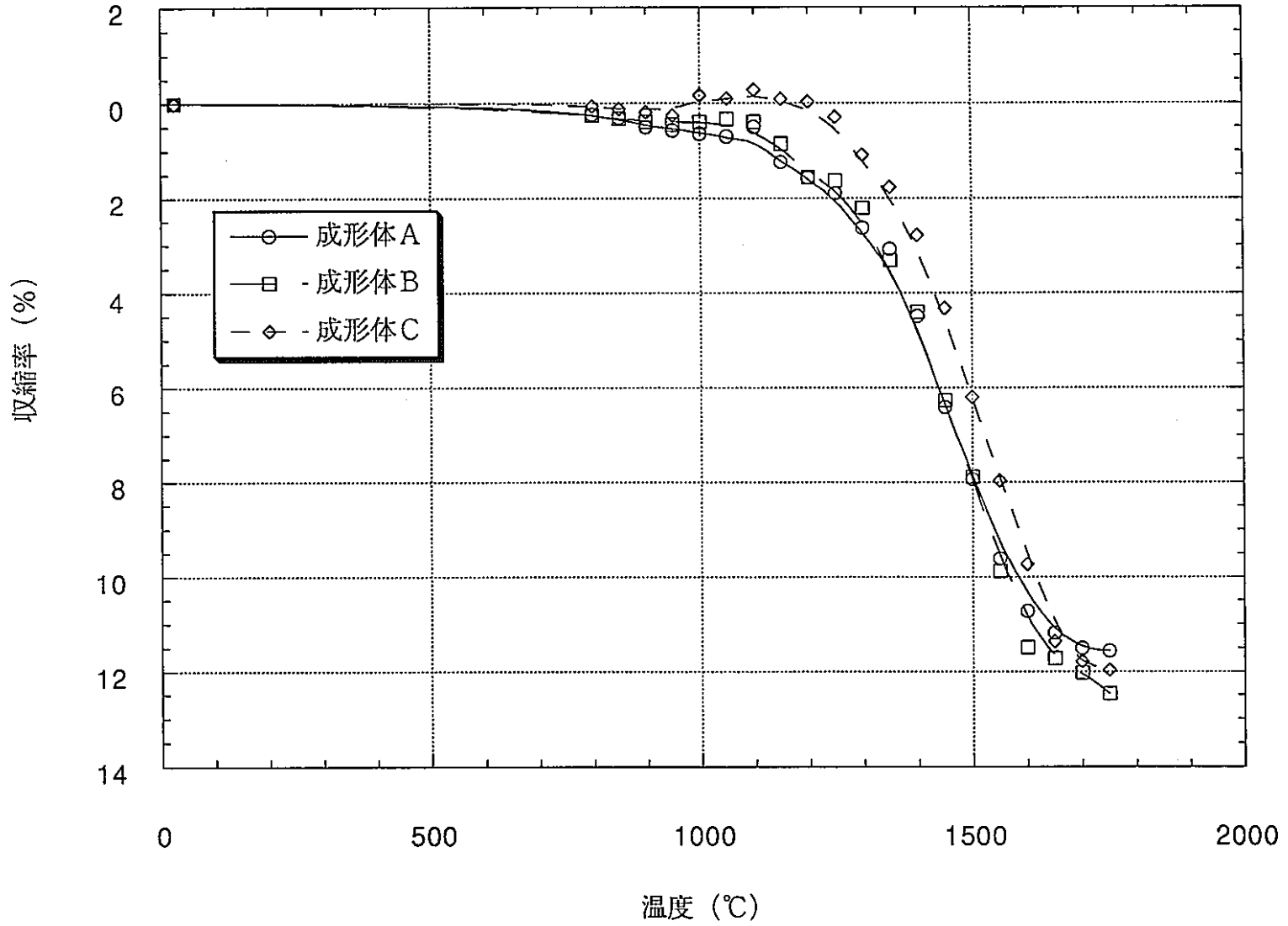


図 1 7 各試料の収縮特性曲線の比較

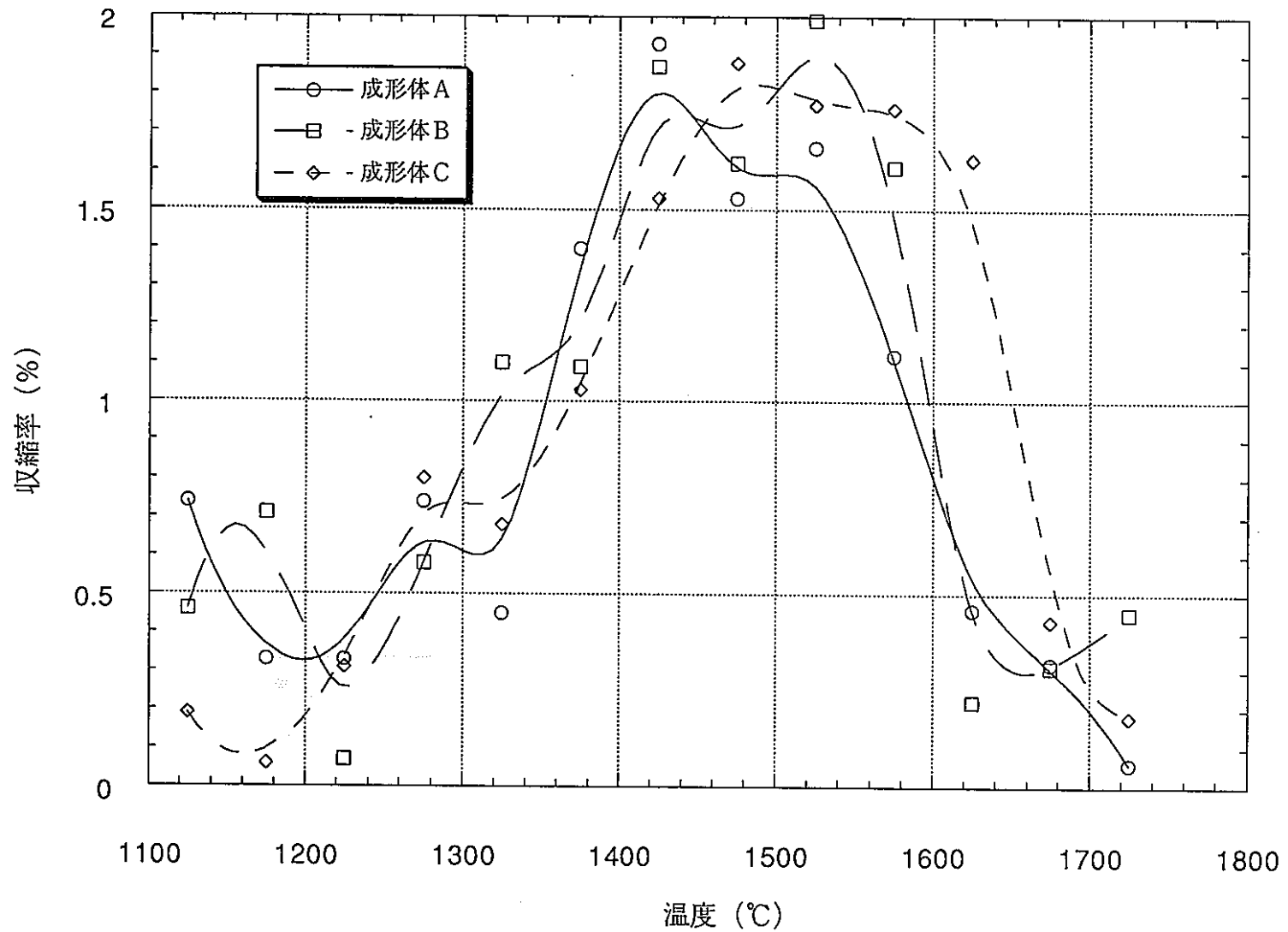


図18 各試料の収縮特性の比較

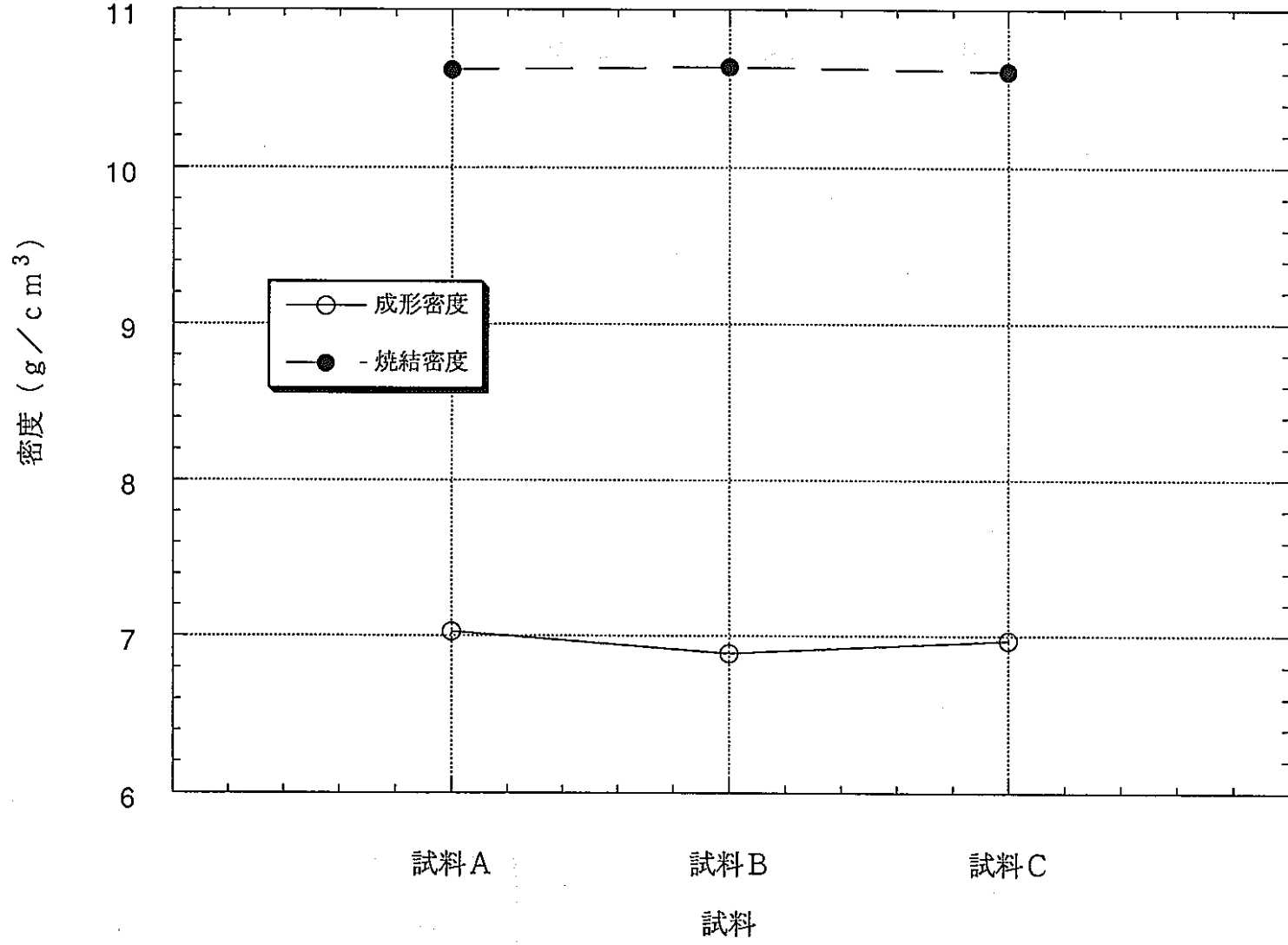


図 1 9 各試料の成形及び焼結密度

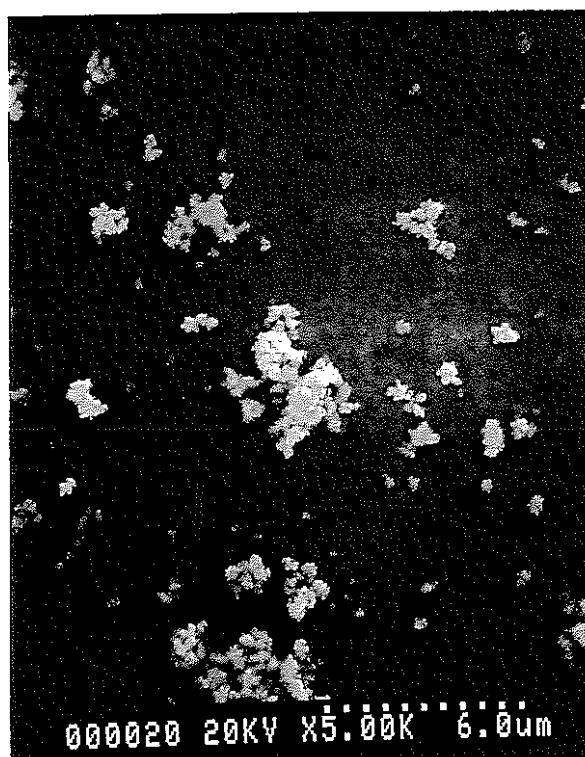
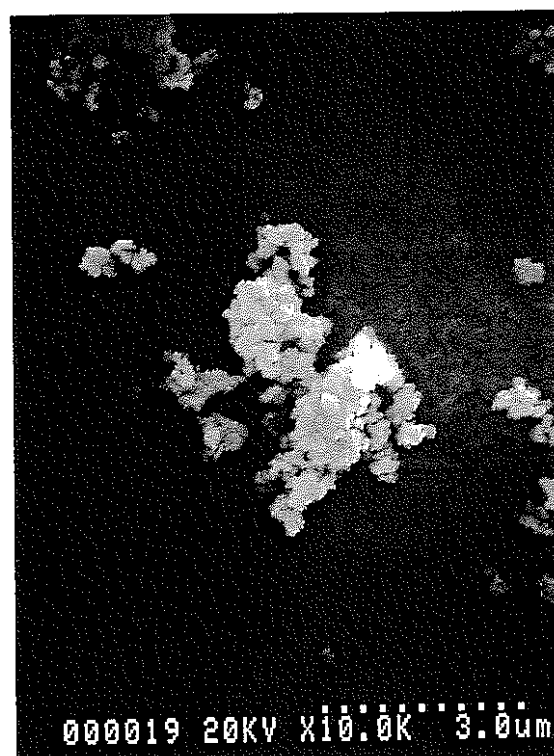
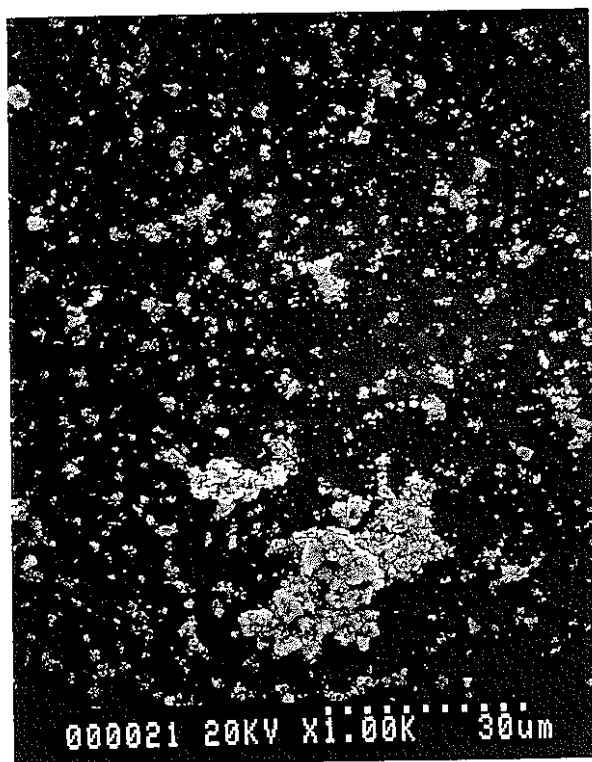


写真1 粉末AのSEM写真



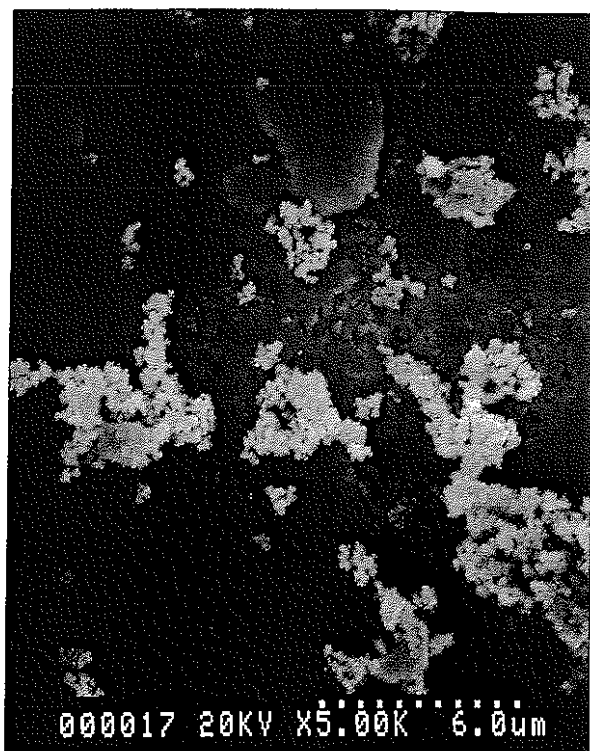
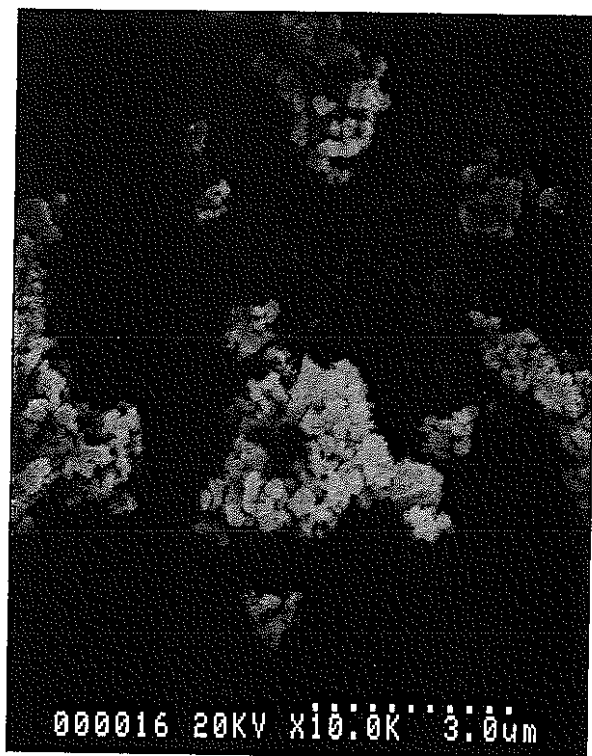
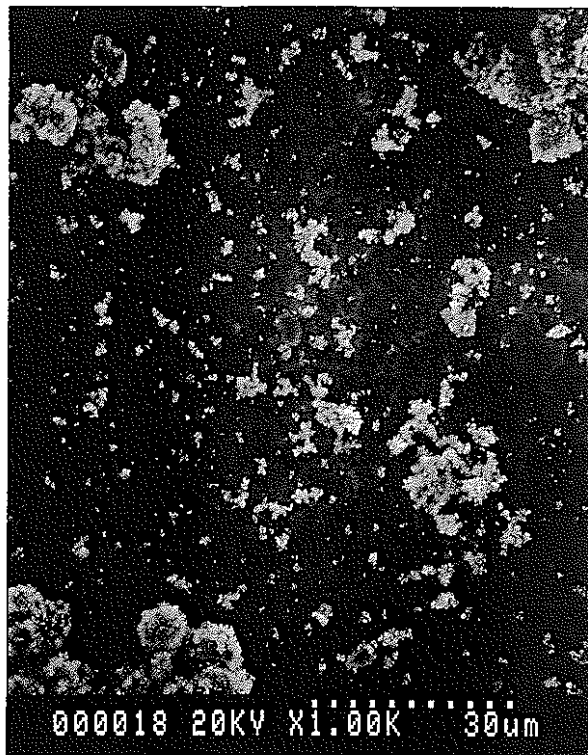


写真2 粉末BのSEM写真

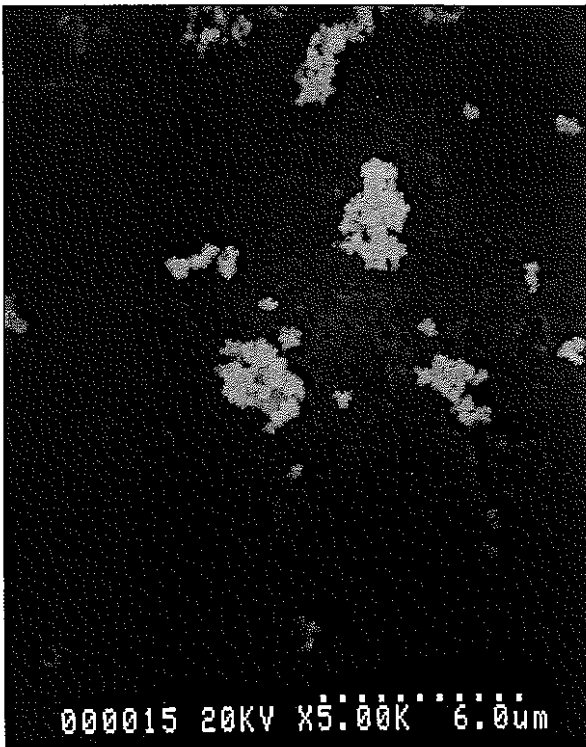
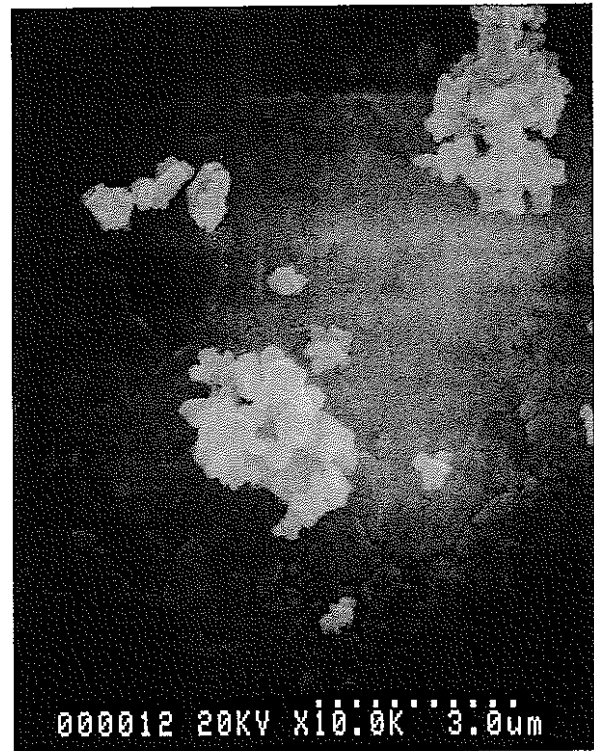
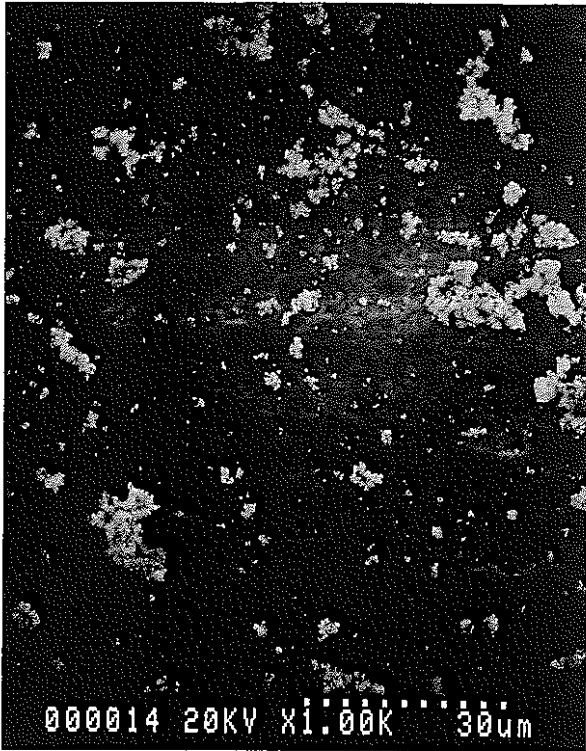
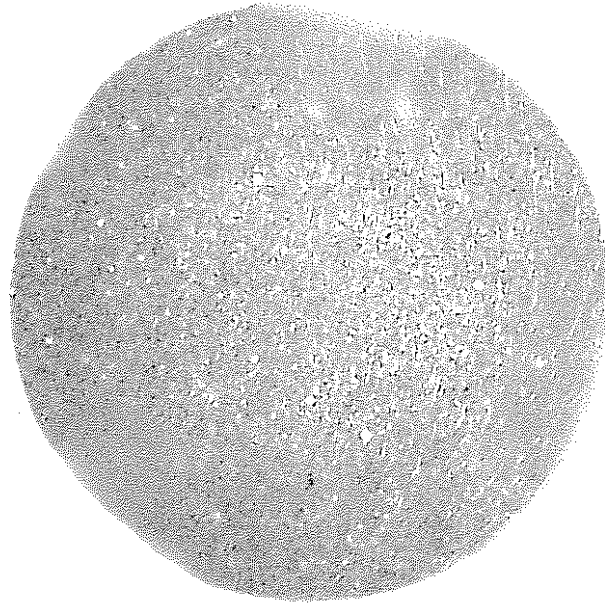


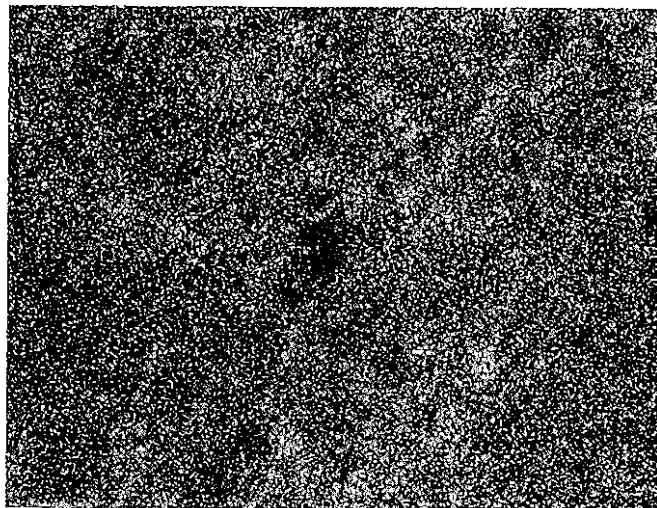
写真3 粉末CのSEM写真

SCP4101



MACRO

1 mm

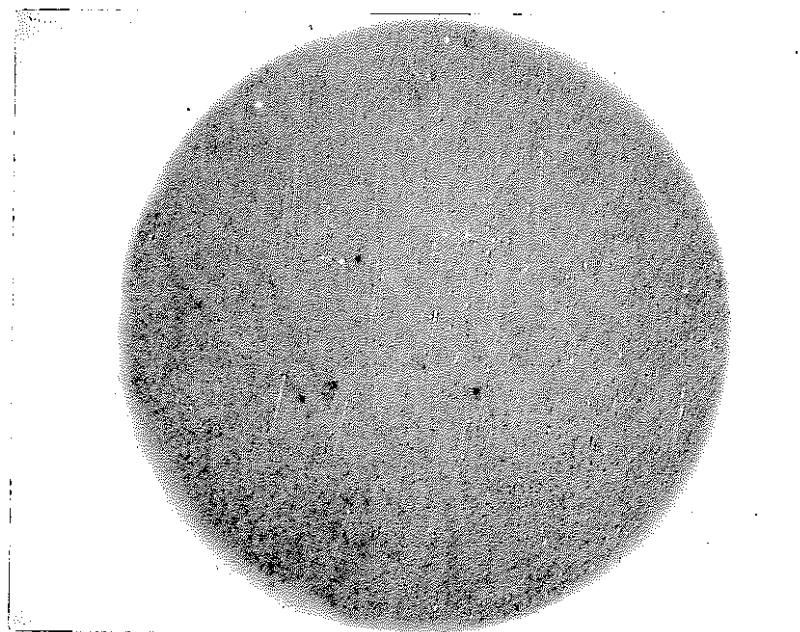


MICRO

100  $\mu$ m

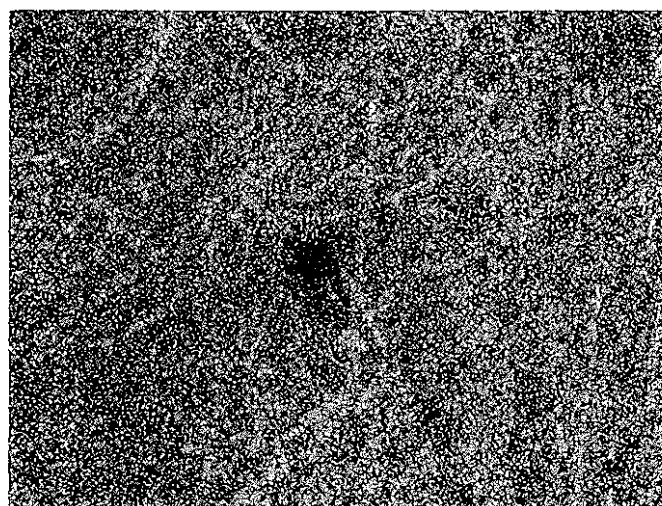
写真4 成形体Aの $\alpha$ オートラジオ

SCP4102



MACRO

1 mm

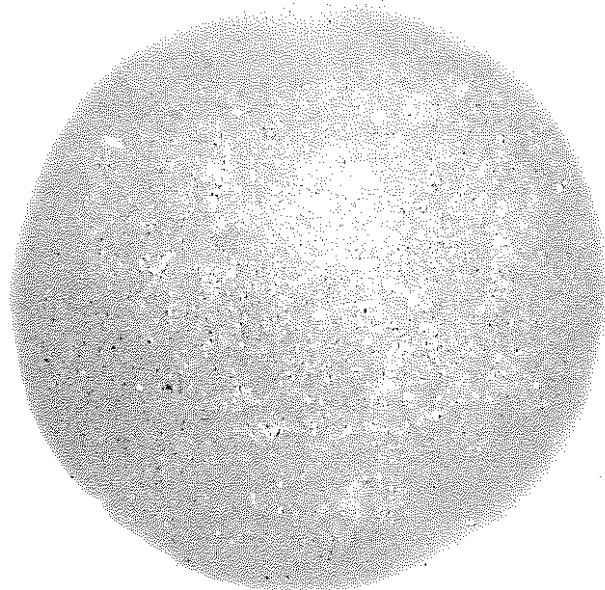


MICRO

100 μm

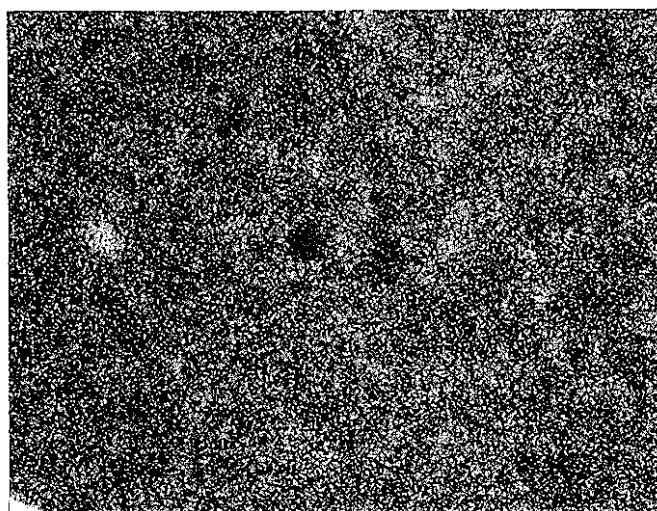
写真5 成形体Bの $\alpha$ オートラジオ

SCP4103



MACRO

1 mm



MICRO

100 μm

写真6 成形体Cの $\alpha$ オートラジオ

SCP6101

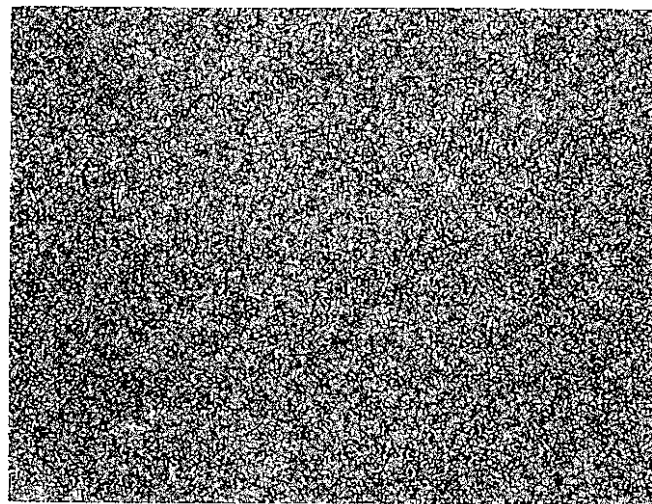
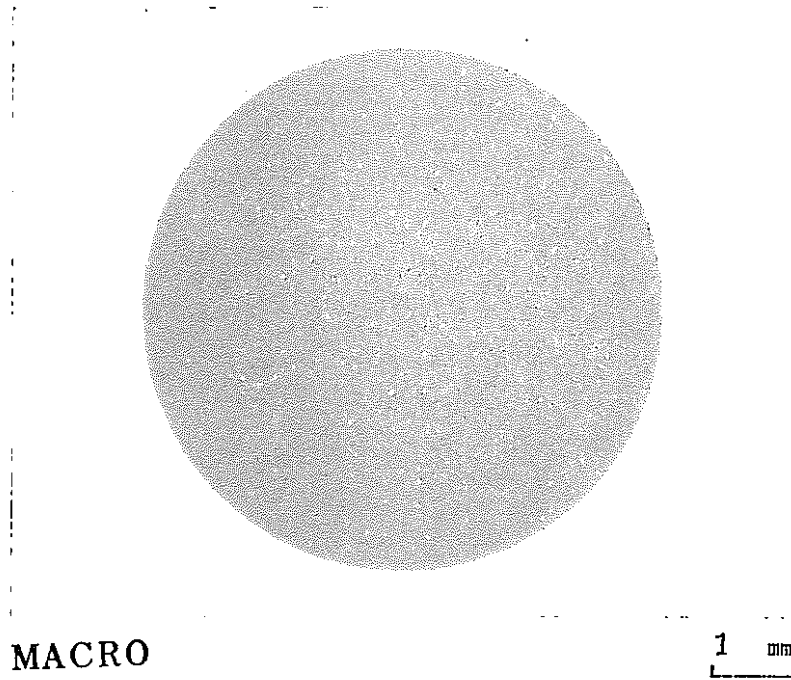


写真7 焼結体Aの $\alpha$ オートラジオ

SCP6102

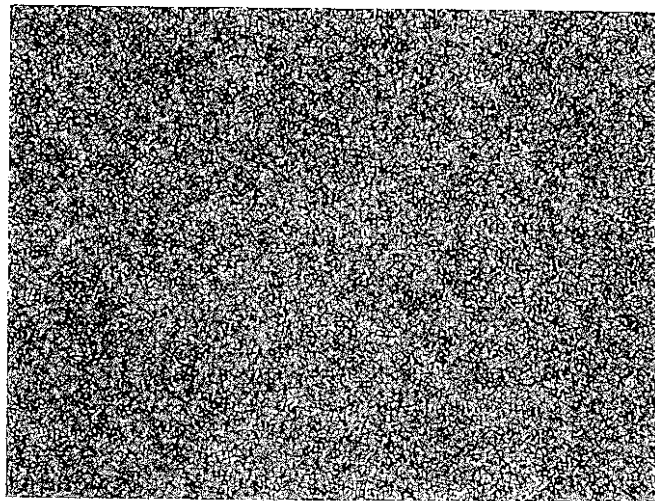
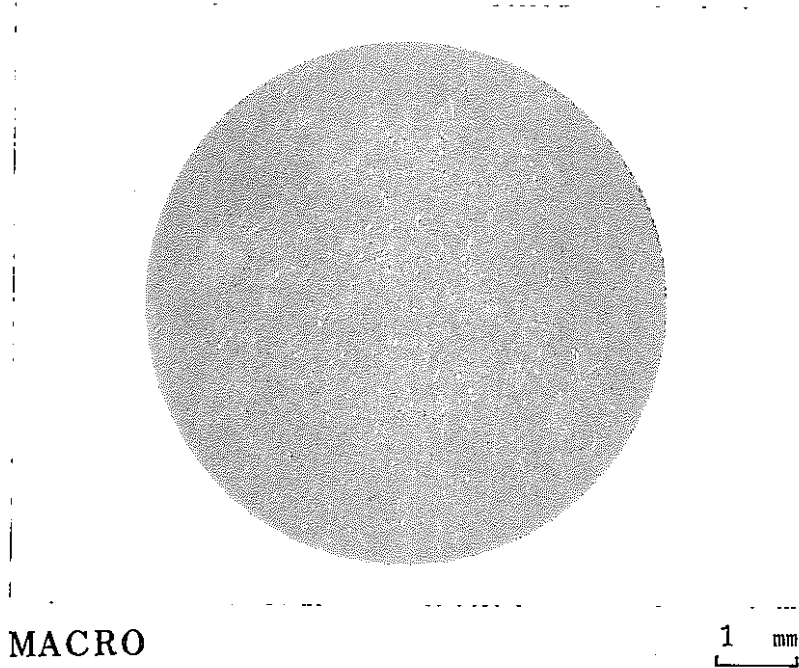


写真8 焼結体Bの $\alpha$ オートラジオ

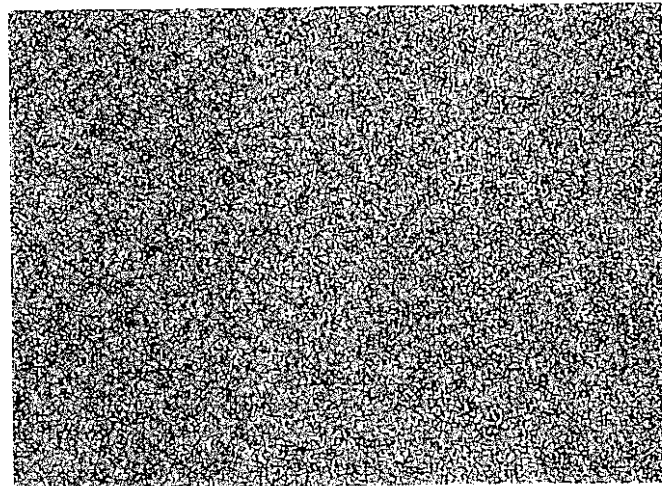


SCP6103



MACRO

1 mm



MICRO

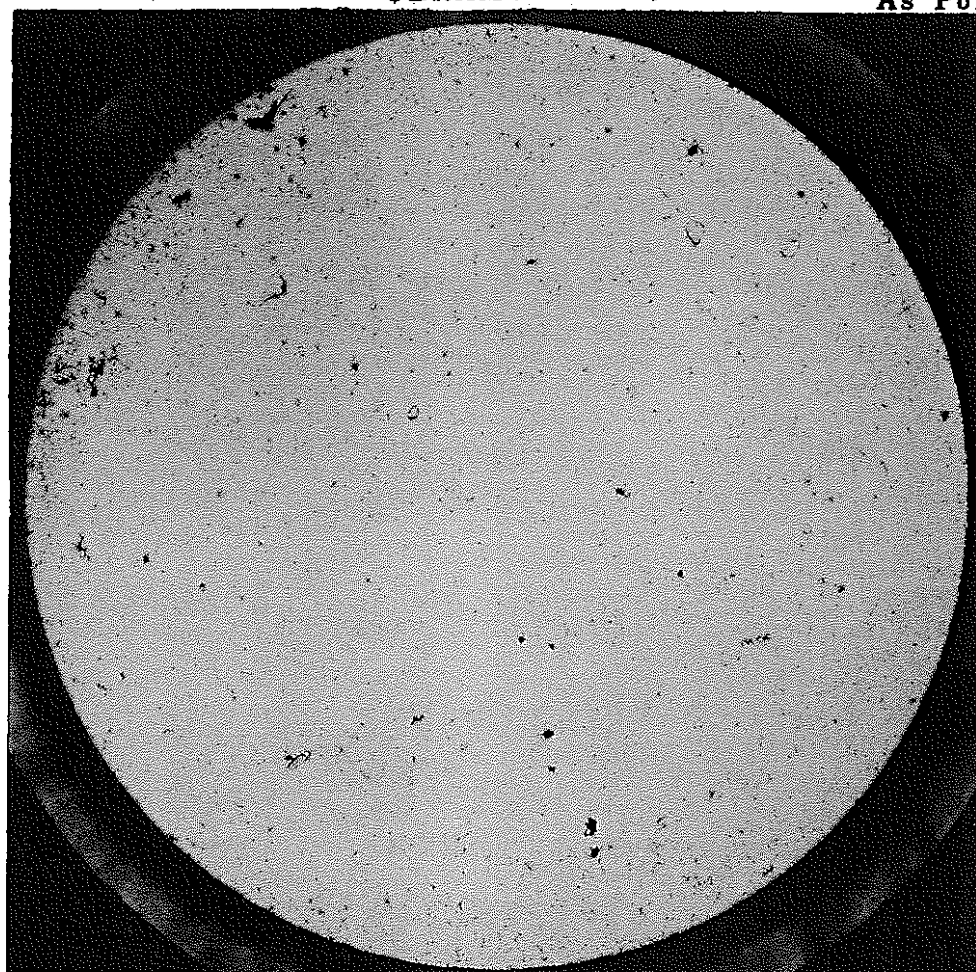
100 μm

写真9 焼結体Cの $\alpha$ オートラジオ



CERAMOGRAPHY

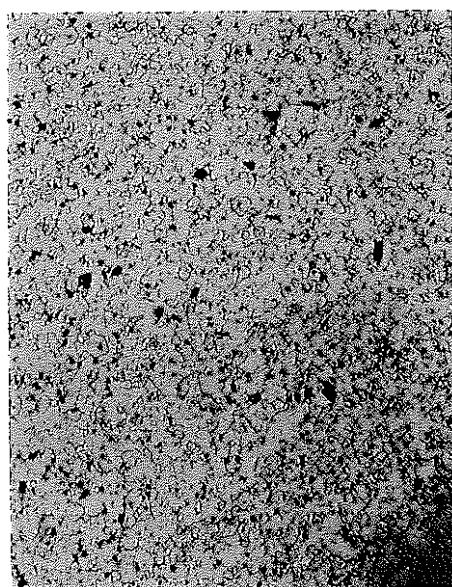
As Polished



MACRO

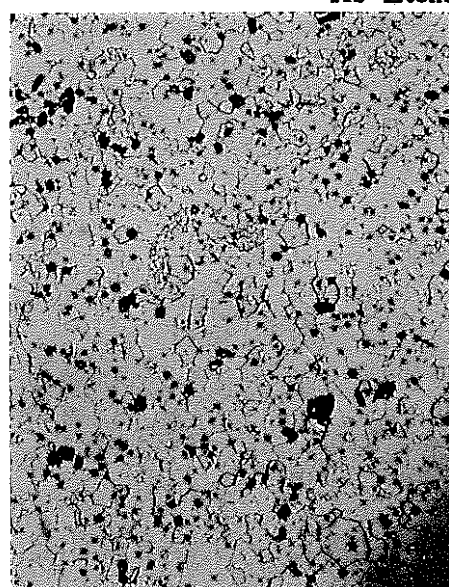
500  $\mu\text{m}$

As Etched



MICRO

$\times 200$  50  $\mu\text{m}$

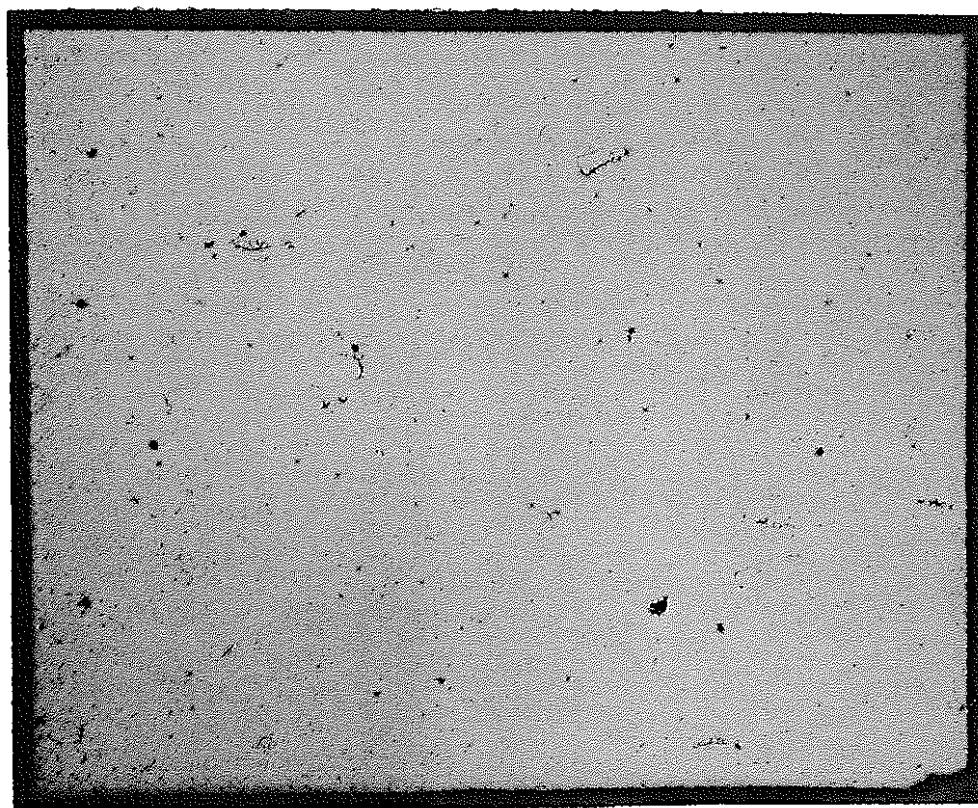


$\times 400$  30  $\mu\text{m}$

写真10-1 焼結体Aの金相写真

CERAMOGRAPHY

As Polished



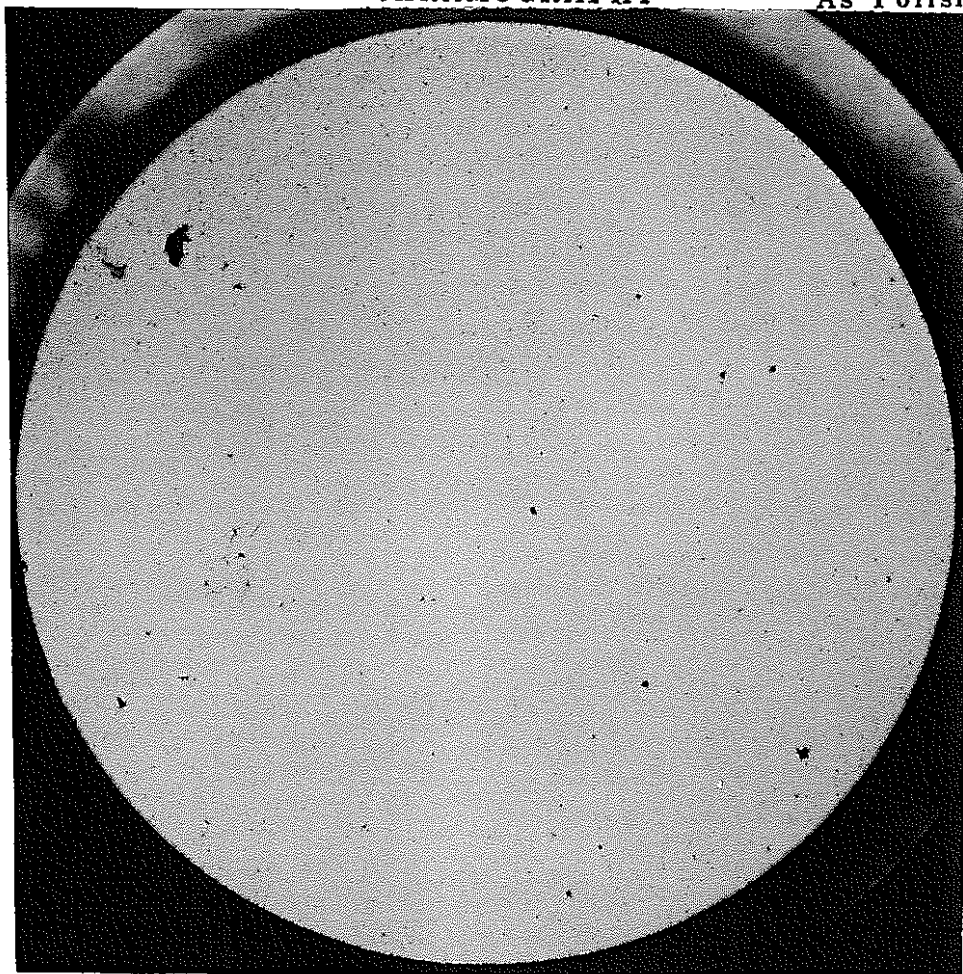
MACRO

500  $\mu\text{m}$

写真10-2 焼結体Aの金相写真

CERAMOGRAPHY

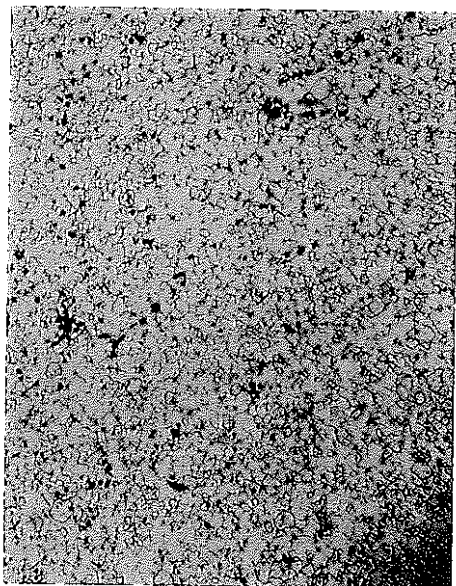
As Polished



MACRO

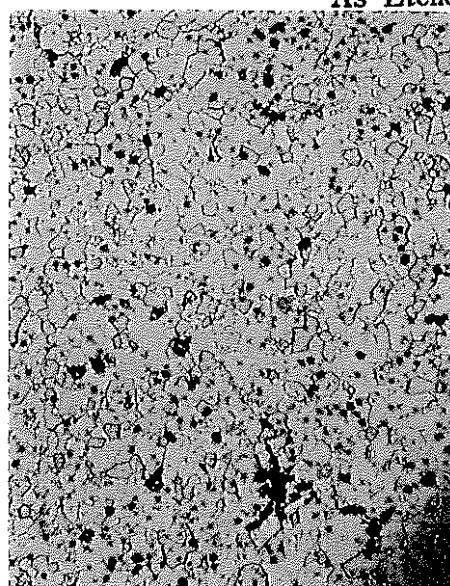
500  $\mu\text{m}$

As Etched



MICRO

$\times 200$  50  $\mu\text{m}$



$\times 400$  30  $\mu\text{m}$

写真11-1 焼結体Bの金相写真

CERAMOGRAPHY

As Polished



MACRO

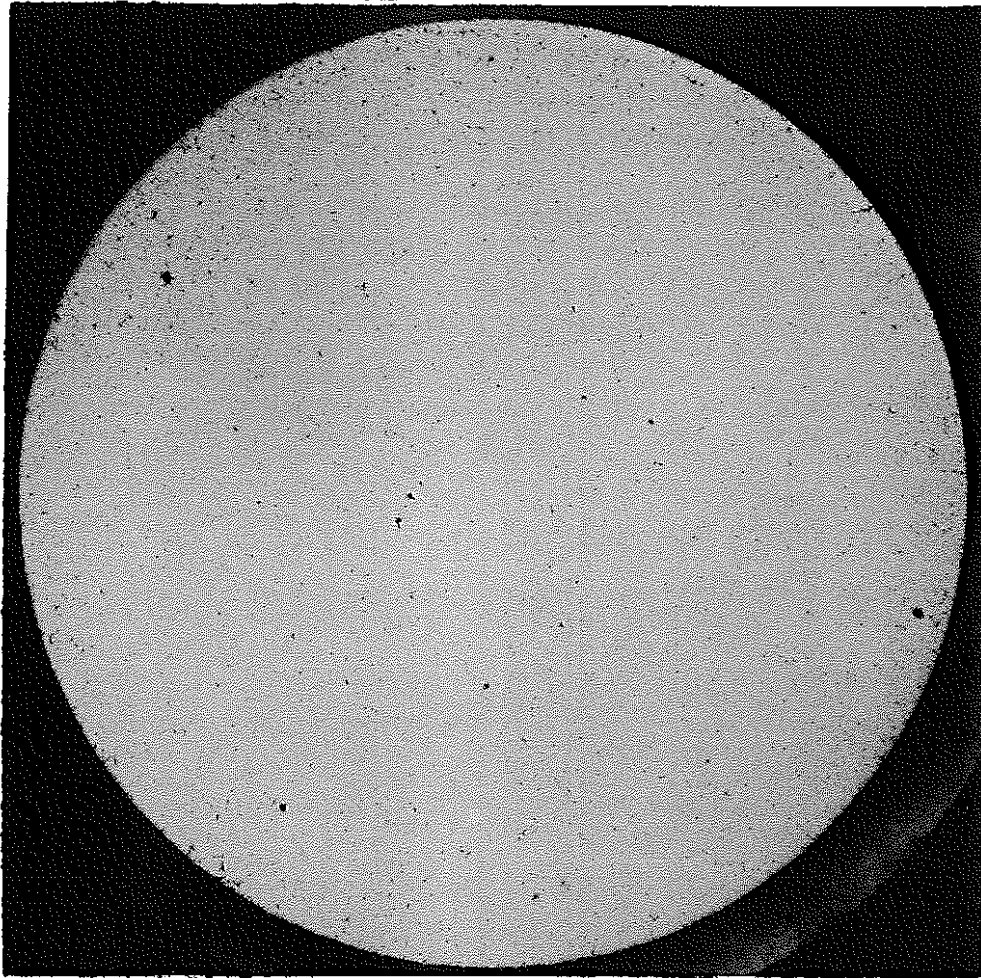
500  $\mu\text{m}$

写真11-2 焼結体Bの金相写真



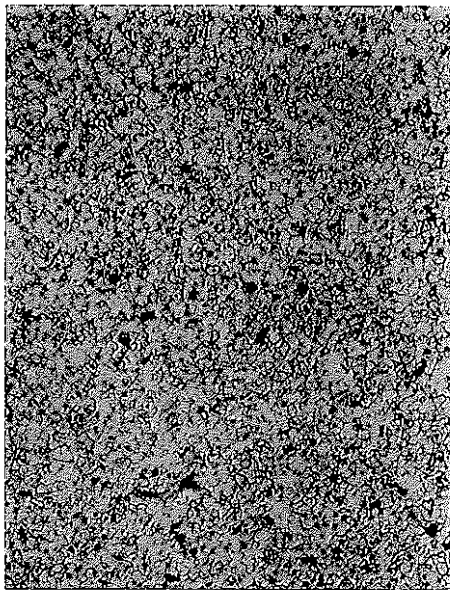
CERAMOGRAPHY

As Polished



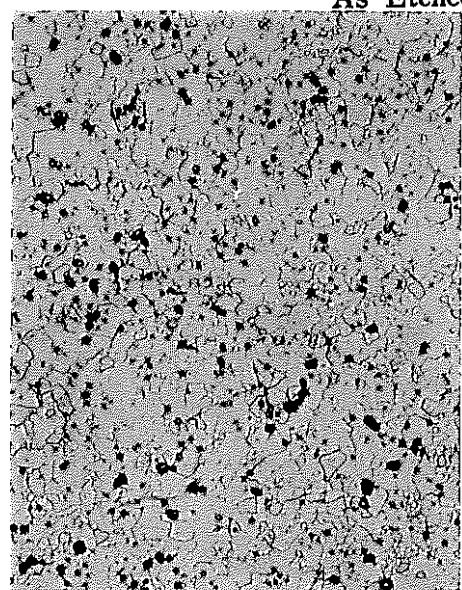
MACRO

500  $\mu\text{m}$



MICRO

$\times 200$  50  $\mu\text{m}$



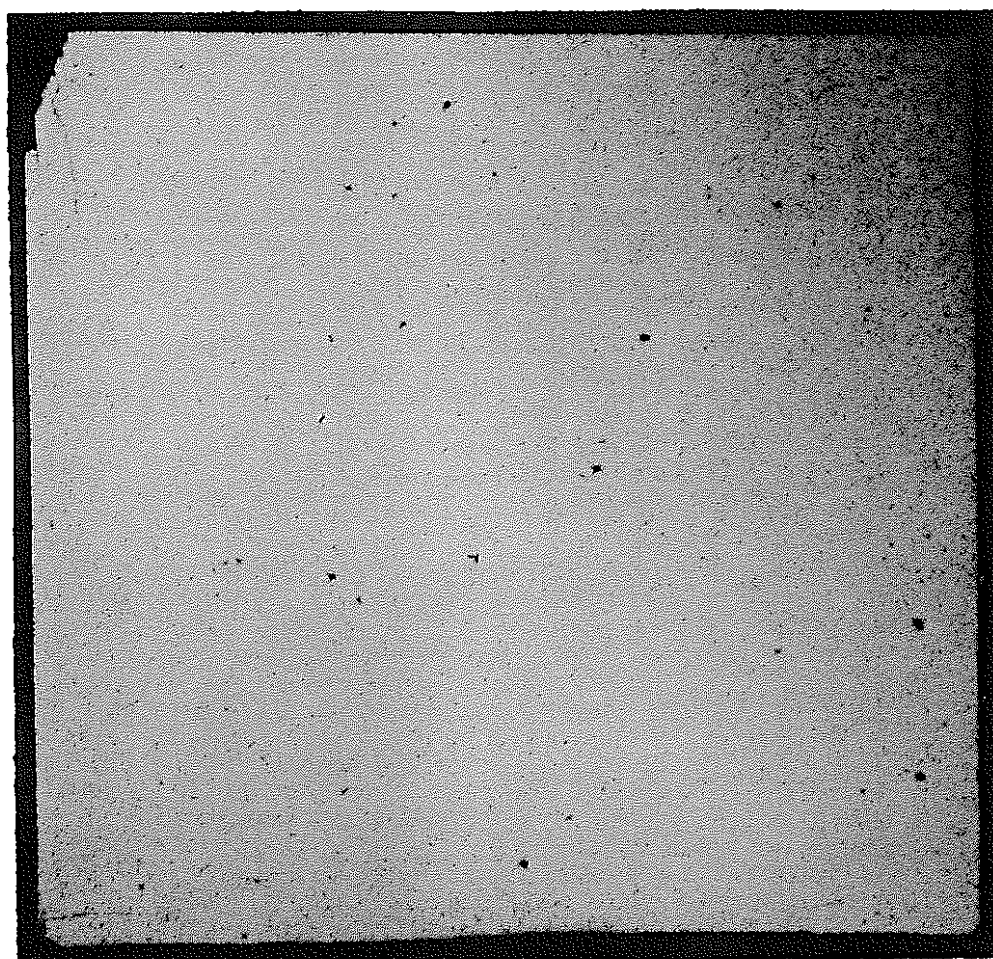
As Etched

$\times 400$  30  $\mu\text{m}$

写真12-1 焼結体Cの金相写真

CERAMOGRAPHY

As Polished



MACRO

500  $\mu$ m

写真12-2 焼結体Cの金相写真

別表1

ロット No.		Lop00573	
Pu含有率 (wt%)		85.56* <sup>1</sup>	85.94* <sup>2</sup>
Am含有率 (ppm)		22,000	23,918
水分含有率 ( $\mu\text{l/g}$ )		3,000	—
不純物含有率 (ppm)	Ag	< 5	< 2
	Al	< 100	< 50
	B	< 5	< 1
	C	160	50
	Ca	< 30	20
	Cd	< 5	< 1
	Cl	< 10	< 20
	Cr	< 50	< 10
	Cu	< 10	< 10
	F	30	< 20
	Fe	< 100	< 25
	Mg	< 15	< 10
	Mn	< 20	< 5
	Mo	< 50	< 25
	N	240	—
	Ni	< 50	< 25
	Pb	< 30	15
	Si	< 100	< 100
	Sn	< 30	< 10
V	< 50	< 25	
Zn	< 100	< 10	

\*1 PFPFでの測定値

\*2 COGEMAでの測定値

別表2

ロット No.	UO <sub>2</sub> (L1U006)	乾式回収粉 (L1T0167)	
Pu含有率 (wt%)	—————	24.72	
UO含有率 (wt%)	87.82	61.38	
水分含有率 (wt%)	0.13	—————	
不純物含有率 (ppm)	Ag	< 0.2	< 5
	Al	< 5	< 100
	B	< 0.2	< 5
	C	—————	—————
	Ca	< 2	< 30
	Cd	< 1	< 5
	Cl	—————	—————
	Cr	< 3	< 50
	Cu	< 1	< 10
	F	—————	—————
	Fe	< 15	< 100
	Mg	< 1	< 15
	Mn	—————	< 20
	Mo	< 2	< 50
	N	—————	—————
	Ni	< 7	< 50
	Pb	—————	< 30
	Si	< 12	< 100
	Sn	< 2	< 30
V	—————	< 50	
Zn	—————	< 100	