

窒化物燃料製造試験報告書（I）

—UNペレット製造試験—

1998年5月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technology Management Section Tokai Works Power Reactor and Nuclear
Fuel Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-1194, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation) 1998

公開資料
P N C T N 841098-111
1998年5月

窒化物燃料製造試験報告書(Ⅰ)

-UNペレット製造試験-

森平 正之* 羽成 章**
矢野総一郎* 林 賢一***
古村誠太郎**
上村勝一郎**** 榎山 敏明*

要旨

プルトニウム燃料開発室においては新型燃料技術評価作業の一環としてウラン・プルトニウム混合窒化物燃料の開発を行っており、平成7年から8年にかけて試験設備の性能確認とプルトニウム試験の予備試験を兼ねたUNペレットの製造試験を実施した。そして、還元炉・焼結炉を中心としたハード的な課題を解決し、最終的に焼結密度93.0%TDの単相UNペレットが得られた。これらの結果を受けて、平成8年12月より(U, Pu)Nペレット製造試験を開始した。本報は、この間の試験経過についてまとめたものである。

なお、UN試験で最終的に得られた試料の化学分析は、工程上の問題とアスファルト固化施設における爆発事故の影響によるプルトニウム燃料第一開発室の運転停止のために確認することができなかつた。しかし、UN試験後に実施した(U, Pu)N試験では、製造条件は異なるものの、窒素量5.51%、酸素不純物量0.11%というデータが得られていることから、UN試験においても同程度の純度の試料が得られているものと推定される。

* 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室

** 検査開発(株)

*** 三菱マテリアル(株)

****核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室（現(財)原子力発電技術機構）

P N C T N 8410 98-111
M a y 1 9 9 8

Nitride Fuel Pellets Fabrication Tests (1)

— UN Pellets Tests —

Masayuki MORIHARA*	Akira HANARI**
Soichiro YANO*	Kenichi HAYASHI***
Seitaro KOMURA**	
Katsuichiro KAMIMURA***	Toshiaki HIYAMA*

Abstract

Uranium-Plutonium Mixed Nitride fuel development has been done as one of the feasibility study of advanced nuclear fuel in PFDF (Plutonium Fuel Development Facility) Tokai PNC. UN tests were performed to check fabrication equipments and as pretests for MN tests in 1995~1996. Some problems for a reducing furnace and a sintering furnace were solved. Finally high density single phase UN pellets (93.0%TD) were successfully obtained. (U, Pu)N tests were started on December 1996.

Impurity analysis for the products on final stage of UN tests was not performed because all tests in PFDF were stopped relating to an accident in TRP (Tokai Reprocessing Plant). We expect that nitrogen content and oxygen impurity content of the UN are not so different from the analytical value of (U, Pu)N products which were fabricated just after final UN tests. They are N=5.51% and O=0.11%. Carbon impurity was not analyzed for both UN and (U, Pu)N.

* Plutonium Fuel Technology Development Section, Tokai PNC
** Inspection Development Co.Ltd
*** Mitsubishi Material Co.Ltd
**** Plutonium Fuel Technology Development Section (Currently NUPEC)

目 次

1. 序 論	1
1.1 はじめに	2
1.2 窒化物燃料ペレット製造の概要	3
1.3 試験の経過	5
 2. 試 験	12
2.1 炭素熱還元予備試験	13
2.2 原料粉O/U調整条件把握試験	16
2.3 第1回ペレット試作試験	20
2.4 第2回ペレット試作試験	24
2.5 仮成形工程における成形不良の原因検討	32
2.6 黒鉛混合時におけるO/U及び水分量変化の確認試験	36
2.7 第3回ペレット試作試験	39
2.8 第4回試作試験 (ペレット表面酸化の原因究明試験)	45
2.9 UNの酸化反応に係る熱力学的考察	52
2.10 第5回試作試験 (酸素不純物低減・ペレット高密度化試験)	59
2.11 第6回試作試験 (炭素熱還元ガスの流量効果試験)	69
2.12 第7回試作試験 (黒鉛添加量増加による残留酸素低減化試験)	71
2.13 第8回試作試験 (還元炉改造後の確認試験)	73
 3. まとめ	86
 参考文献	88
 資料1 試験に使用した物質の組成	89
資料2 試験データ一覧	91
資料3 格子定数からの炭素不純物量の推算	95
資料4 写真集	97

図リスト

図1.2.1 (U, Pu)Nペレット製造フロー	9
図1.2.2 窒化物燃料試験設備概略配置図	10
図2.1.1 炭素熱還元予備試験フロー	15
図2.3.1 第1回ペレット試作試験フロー	23
図2.4.1 X線回折試験結果(ペレット表面部)	31
図2.4.2 X線回折試験結果(ペレット内層部)	31
図2.6.1 試験フロー	38
図2.7.1 X線回折試験結果(炭素熱還元タブレット)	44
図2.7.2 X線回折試験結果(焼結ペレット)	44
図2.8.1 X線回折試験結果(炭素熱還元タブレット)	51
図2.8.2 X線回折試験結果(焼結ペレット)	51
図2.9.1 酸素ボテンシャルの比較①(酸化した炉材とUN)	56
図2.9.2 酸素ボテンシャルの比較②(還元/焼結ガスとUN)	57
図2.9.3 酸素ボтенシャルの比較③(CO/CO ₂ とUN)	58
図2.10.1 X線回折試験結果(還元後・着色あり・粉碎試料)	66
図2.10.2 X線回折試験結果(還元後・着色なし・粉碎試料)	66
図2.10.3 X線回折試験結果(還元後・着色あり・試料表面を測定)	67
図2.10.4 X線回折試験結果(焼結ペレット・粉碎試料)	67
図2.10.5 X線回折試験結果(焼結ペレット・ペレット端面を測定)	68
図2.12.1 試料皿ホルダーの改造	72
図2.13.1 還元炉の概略構成と炉内ガス流線	79
図2.13.2 各試験バッチにおける炉内ガス流線の比較	80
図2.13.3 X線回折試験結果(還元第2バッチ・上段装荷試料・表面測定)	81
図2.13.4 X線回折試験結果(還元第2バッチ・下段装荷試料・表面測定)	81
図2.13.5 X線回折試験結果(還元第3バッチ・上段装荷試料・表面測定)	82
図2.13.6 X線回折試験結果(還元第3バッチ・下段装荷試料・表面測定)	82
図2.13.7 X線回折試験結果(還元第4バッチ・新設計試料皿・表面測定)	83
図2.13.8 X線回折試験結果(還元第4バッチ・従来型試料皿・表面測定)	83
図2.13.9 X線回折試験結果(1650℃焼結ペレット・表面測定)	84
図2.13.10 X線回折試験結果(1700℃焼結ペレット・表面測定)	84
図2.13.11 第8回までの試験で得られた製造条件	85

表リスト

表2.2.1 試験パラメータ	16
表2.2.2 試験結果	17
表2.3.1 試験結果（焼結ペレット）	21
表2.4.1 分析結果（炭素熱還元後）	25
表2.4.2 いくつかの試験データのX値の比較	26
表2.4.3 試験結果（焼結ペレット）	29
表2.5.1 分析結果	33
表2.5.2 測定結果	35
表2.6.1 試験結果	37
表2.7.1 試験結果①（炭素熱還元後）	40
表2.7.2 試験結果②（焼結ペレット）	40
表2.7.3 試験データのX値の比較	41
表2.7.4 試験結果③（ペレット密度）	42
表2.8.1 試験結果（炭素熱還元後）	47
表2.8.2 試験結果（焼結ペレット）	47
表2.10.1 試験結果（炭素熱還元後）	60
表2.10.2 試験結果（焼結ペレット）	64
表2.11.1 試験パラメータ	69
表2.11.2 試験結果（炭素熱還元後）	70
表2.12.1 試験結果	71
表2.13.1 還元試験の設定条件	73
表2.13.2 試験結果①（還元タブレット外観）	75
表2.13.3 試験結果②（炭素熱還元後）	75
表2.13.4 試験結果③（焼結ペレット）	76
資料1. 表-1 使用したガスの組成	90
資料2. 表-2 試験結果一覧	92

写真リスト

写真1.2.1 アルゴン雰囲気グローブボックス外観	11
写真1.2.2 圧封前後のニッケルキャップセル	11
資料4.	97
写真1 UO ₂ /黒鉛混合粉の仮成型タブレット（還元前）	98
写真2 UNタブレット（還元後）	98
写真3 熱処理後のUO ₂ 粉末	99
写真4 ボールミル粉碎後のUN粉末	99
写真5 焼結前後のUNペレット	100
写真6 UN焼結ペレット	100
写真7 着色タブレットの例	101
写真8 着色ペレットの例	101
写真9 UNペレット金相 (as polished; ×200)	102
写真10 UNペレット金相 (as etched; ×400)	102

1. 序論

1.1 はじめに

プルトニウム燃料開発室では、新型燃料技術評価作業の一環として窒化物燃料の開発を行っている。本報は、(U, Pu)Nペレットの製造試験に先立って実施したUNペレットの製造試験の結果についてまとめたものである。UN試験は、①新設した試験設備の性能確認、②(U, Pu)N試験の予備試験、の2つの目的から実施したもので、平成7年1月に着手したUO₂試験に引き続き同年2月に試験を開始したが、その後還元炉及び焼結炉に不具合が生じたことや、炉の還元性能が不十分であったことなどから改造が必要となり、二度にわたって試験の中止を余儀なくされた。そして、平成8年11月以降ようやくハード上の課題をクリアし、UNペレットの製造試験を軌道に乗せることができた。

この段階で得られたUNペレットの製造条件には改善の余地が大いにあり、さらに試験を重ねて製造条件の最適化を図った上で(U, Pu)N試験に移行するのが望ましい手順と考えられた。しかし、窒化物燃料開発の本来のターゲットは(U, Pu)Nであり、そのサンプル供給の遅れが物性試験や分析技術開発の進捗を律速していることを考慮すると、UNペレット製造の目途が立った時点で速やかに(U, Pu)N試験に移行すべきであるとの判断から、平成8年12月に(U, Pu)N試験を開始した。

UN試験の結果、R-130室に新設した試験設備において窒化物ペレットの製造が可能であることが実証され、炭素熱還元法により酸素不純物量1200ppm、炭素不純物量1000ppm未満(格子定数からの計算値)の単相UNと焼結密度93.0%TDのUNペレットを得ることができた。本報はこの間行ったUN試験の報告であるが、その作成にあたっては結果のまとめよりも試験経過の記録に重点を置いた。すなわち、試料の調製に際してどのような課題が発生し、それに対してどのような考察を行ったのか、その考察に基づく確認試験の結果どのような結論が得られたのか、といった試行錯誤の流れに沿った構成にしてある。そして、これらの試験をとおして得られた知見を第3章にまとめた。

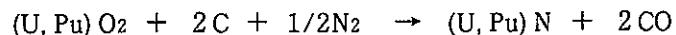
本試験に続いて開始した(U, Pu)N試験は、その後3月に発生したアスファルト固化施設における火災爆発事故の影響によりプルトニウム燃料第一開発室の運転が停止されたため、中断のやむなきに至ったが、その間、窒素量5.51%、酸素不純物量0.11%の富化度20%の炭素熱還元(U, Pu)Nと、焼結密度92.8%TDのペレットが得られている。

1.2 窒化物燃料ペレット製造の概要

1.2.1 基本プロセス

窒化物燃料 (UN 、 $(\text{U}, \text{Pu})\text{N}$) の製造法には出発物質を酸化物とする方法と金属燃料とする方法の二つがある。後者の方法は高純度の試料が比較的容易に得られる利点があるが、量産用のプロセスとしては前者が主流と考えられている。

酸化物を出発物質とする方法は、①酸化物から窒化物への転換、②得られた塊状窒化物のペレット化、の2段階のプロセスである。このうち窒化物への転換には次式で表される炭素熱還元法が用いられる。



以下に炭素熱還元法を用いた窒化物ペレット製造プロセスの概略について説明する。また、混合窒化物ペレットの製造基本フローを図1.2.1に示す。

- ① O/Mを調整した原料酸化物粉に黒鉛粉末を混合した後、仮成型する。この際、試料のハンドリングを容易にする、酸化物と黒鉛の接触圧を上げる、反応ガスの通気性を良くする、などの理由から $1.0\text{t}/\text{cm}^2$ 程度の低圧でタブレット状にする。
- ② 仮成型タブレットを還元炉に装荷し、 1500°C 程度の $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ 気流中で $5\sim 10\text{h}$ 還元する。低い還元温度は反応速度を遅くし、逆に高すぎると焼結の進行により反応ガスの拡散速度が遅くなるため、大体上記の条件となる。雰囲気ガス中の水素は、過剰に添加された炭素を除去する目的で使用するが、(a) $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ のみを使用する単段階法、(b) 純 N_2 による還元と $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ による脱炭の2段階法、の二とおりの方法がある。本試験では原研における実績や、より簡便な方法であることを考慮して前者の方法を用いた。
- ③ これ以降の工程は酸化物の場合と基本的に同じである。まず、得られた窒化物タブレットのボールミル粉碎を行う。粉碎にはタンクステンカーバイド (WC) ボールを用いるが、長時間の加熱保持によってタブレット焼結が進んでいることと、一般的に窒化物粉末の焼結速度が遅いことから、粉碎は 48h 程度の長時間行う。また、窒化物の粉末は空気中の酸素によって容易に酸化されるため、炭素熱還元取り出し以降の作業は不活性雰囲気中で行う必要がある。
- ④ 成型機を用いて窒化物粉末を $3\sim 4\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力でグリーンペレットに成型する。本試験においては、この際バインダやルブリカントの添加は行わなかったが、潤滑用に金型に若干の流動パラフィンを塗布した。
- ⑤ グリーンペレットをアルゴン気流中で $1700^\circ\text{C}\times 5\text{h}$ 程度の焼結を行う。

1.2.2 試験設備

前述したように、粉末状態の窒化物は常温の空气中で酸化されるため、その取り扱いは不活性雰囲気中で行う必要がある。このため、プルトニウム燃料開発室では窒化物燃料開発を行うに当たり、プルトニウム燃料第一開発室放射化学分析室(R-130)にペレット製造設備を包蔵したアルゴン雰囲気グローブボックスを新設した(写真1.2.1参照)。このグローブボックスはアルゴンガス中のO₂及びH₂Oを各々10ppm以下に維持できる設計である¹⁾²⁾が、本試験中は各々1~2ppm以下に維持されていた。ただし、このアルゴンガス純度は窒化物よりもさらに活性な炭化物燃料の取り扱いに必要なレベルであり、窒化物のみを取り扱う場合にはこれほどの純度は必要ないと考えられる。他方、焼結体となった窒化物は常温ではほとんど酸化されないため、ペレットの外周研削装置については通常の空気雰囲気グローブボックス内に設置した。窒化物燃料試験設備の詳細については既に報告済み¹⁾²⁾があるので、概略配置のみを図1.2.2に示す。

また、窒化物試料の分析に際しては、分析装置が空气中に設置されているため試料の酸化防止対策が必要である。このため、窒素含有量及び酸素不純物量の分析に際しては、試料をニッケル製キャップセルに圧封し、分析装置内でガス置換した後キャップセルごと融解/抽出する方法を採用している。分析試料圧封装置とニッケルキャップセルの外観を写真1.2.2に示す。また、X線回折試験については粉末化した試料をセルロース系接着剤と混練することで酸化を防止する方法を探っている。その他の分析方法については、一定O/Mの酸化物に酸化してから分析に扱い出す方向で検討中である。

1.3 試験の経過

UNペレット製造試験は試作が主目的であったため、順調にいけば1ロットで終了するはずであったが、試験中に生じた課題を解決するために10項目以上の追加試験を行った。これらの試験の概要について以下に述べる。

(1) 炭素熱還元予備試験

UO_2 のUNへの転換試験を、原研の窒化物ペレット製造プロセスに基づいて行ったが、十分な純度の試料は得られなかった。原因としては、原料粉のO/U調整のための熱処理温度が高過ぎたため粉末の初期焼結が進み、その結果酸化物と黒鉛の混合が不十分になっていたことが考えられた。このため、粉末の活性度を維持しつつ一定のO/Uに確実に調整する条件を見い出すための試験を行うことにした。

(2) 原料粉O/U調整条件把握試験

炭素熱還元予備試験の結果を受け、原料粉のO/U処理条件について試験を行った。しかし、5%以下という許認可上の H_2 使用条件下でO/Uを2.00に調整しようとすると、初期焼結の進行による還元性への悪影響が避けられないとの判断から、今後は原料 UO_2 の熱処理を行う都度O/U分析を行い、その結果を元に黒鉛の添加量を決定することにした。

(3) 第1回ペレット試作試験

混合/粉碎工程を簡略化した製造条件でUNペレットの試作を試み、R-130室の試験設備を用いてUNペレットの製造が可能であることを確認した。ただし、得られたペレットは十分な純度、密度を有するものではなく、その理由として、黒鉛混合と還元タブレットの粉碎を乳鉢で行ったことなどが挙げられたため、当初の計画どおりの試験条件に基づき第2回の試作試験を行うことにした。

(4) 第2回ペレット試作試験

本来の試験条件に基づき、100 g バッチ規模でUNペレット試作を行った。その結果、酸化物と黒鉛のボールミル混合を24h行うと仮成型時にラミネーションを生じることが分かったが、この点については混合時間を6hに短縮することによって解決した。

また、炭素熱還元キープアウト後の N_2 バージが不十分であることや、ボールミルポットへの空気の混入によると見られる焼結ペレットの表面酸化が認められ、焼結密度も88%TDと低かった。

このため、UN試料の取り扱い時の酸化や U_2N_3 生成の防止に留意しながら3回目のペレット試作を行うことにした。

(5) 仮成形工程における成形不良の原因検討

第3回の試作試験において、UO₂/黒鉛の混合粉の仮成形を行っても圧粉体にならず崩れてしまう事象が発生したため、その原因について調べた。その結果、UO₂/黒鉛混合時の雰囲気の影響が考えられたため、次の試験において混合時におけるO/Uと水分吸着量の変化を調べることにした。

(6) 黒鉛混合時におけるO/U及び水分量変化の確認試験

UO₂/黒鉛混合粉の成型性とO/U又は水分吸着量の関係について調べた。その結果、吸着水分量の差が成形性に影響している可能性があることが分かった。他方、O/Uについては混合雰囲気によって大きく変化することはなかった。このことから、UO₂と黒鉛を混合する前に一旦空気に晒すことが成形不良対策として有効であることが分かった。

(7) 第3回試作試験

ペレットの試作試験を再開したが、炭素熱還元で得られたUNの酸素不純物量は依然として1%以上あり、目標の0.1%程度に比べて多かった。従来炭素熱還元後の降温時に生成していると考えられたU₂N₃については、降温後のN₂バージ時間を延長することによって抑制できた。焼結ペレットの表面には酸化物と思われる部分的な黒色部が認められ、炉内に存在するタンクステンやモリブデンの酸化物が焼結ガス中の水素によって還元されて生じた水の影響が考えられた。このため、焼結ガスをAr-5%H₂から高純度アルゴン（純度99.995%）に切り替えるなどの対策を行ったところ表面酸化の程度は減少した。焼結密度は83～86%TDであった。

ペレット焼結中の表面酸化の防止を徹底するために、グリーンペレット表面性状と焼結温度の効果を調べる4回目のペレット試作試験を行うことにした。

(8) 第4回試作試験（ペレット表面酸化の原因究明試験）

焼結時に見られたペレットの表面酸化は、焼結温度を1750℃から1650℃に下げたところ軽減された。また、計算結果からタンクステンやモリブデンの酸化物はUNを酸化させるに足る酸素ボテンシアルを有することが分かった。そして、現に炉内にタンクステン酸化物が析出していることから、これらが酸素供給源となっていることが推測された。

また、本試験では、炭素熱還元により酸素不純物量が0.15%の高純度のUNが得られたが、タブレットの表面には部分的に酸化が見られた。

焼結ペレット密度は、焼結温度1650℃と1750℃で変わらなかったため、ボールミル粉碎が不十分であったと考えられた。

(9) UNの酸化反応に係る熱力学的考察

タングステンやモリブデン炉材の酸化物、酸素/水を含むガス等の酸素ポテンシャルを計算し、還元/焼結中にUNの酸化が生じる可能性について調べた。その結果、炭素熱還元タブレットの表面酸化の原因は、超化学量論組成の UO_{2+x} の酸素と還元ガス中の H_2 の反応で生じた水が有力と考えられ、対策として炭素熱還元時の昇温速度を下げることが挙げられた。また、焼結ペレットの表面酸化の原因としては、タングステンやモリブデン炉材の酸化物と還元ガスの反応で生じる水が有力と考えられる。炉材の酸化物が酸化の原因であるとすれば、焼結炉を繰り返し使用するうちに酸素が遊離し、新たな酸化は生じなくなると考えられた。

(10) 第5回試作試験（酸素不純物低減・ペレット高密度化試験）

炭素熱還元時の酸素不純物低減、ペレット高密度化並びに炭素熱還元タブレットと焼結ペレットに見られる着色の原因究明を目的として5回目のペレット試作試験を行った。

その結果、以下のことが分かった。

- ① 炭素熱還元タブレットの着色は、 U_2N_3 の生成、タングステン酸化物やモリブデン酸化物の付着ではなく、UNが酸化して生じた酸化物による。
- ② 第4回試作試験の際に炭素熱還元タブレットの着色が従来より顕著になった原因是、試料が炉内下部にある炉床プレートやインナーケース底部に近接していたため、そこに存在した酸化物から遊離した O_2 又は H_2O による酸化を受けやすかったか、試料皿の位置が下側に移動したことにより下段の皿付近のガスの流れが悪くなつたため、試料から生じる H_2O の除去が緩慢になり、当該試料自身の表面が酸化された。
- ③ 今回の焼結試験ではペレットを第4回試作試験のペレットと比較して黒っぽい着色は低減された。これは2.8.4.4で指摘されているように炉内の酸素供給源が減少したことを示している。その反面、今回の1650℃焼結ペレットには吹きつけたような白色の着色が見られ、同じ色のタングステン化合物が炉内に析出していることから、その付着によると推定された。
- ④ ペレットの密度は92.5%TDまで向上したが、目標の95%TDには達しなかつた。その原因として、ボールミル装荷量が依然適正装荷量の7割程度であり、粉碎効率が不十分であったことが考えられた。

(11) 第6回試作試験（炭素熱還元ガスの流量効果試験）

還元炉のオフガス配管の閉塞が頻発したため、ガス系を「炉側給気/炉底排気方式」から「炉底給気/炉蓋排気方式」に変更することを検討した。この場合、オフガスの冷却ができなくなるため還元ガスの流量を制限する必要性が予想された。そこで、ガス流量を減らした場合の影響について調べた。その結果、炭素熱還元時のガス流量を $5\ell/min \times 12h$ としても、従来の $10\ell/min \times 8h$ と同程度の純度のUNが得られることが分かった。また、試験に用いた還元炉は、試料へのガスの当り方に改善の余地があることが分かり、依然オフガス配管の閉塞が再発することから、ガス系を上記のように変更することにした。

(12) 第7回試作試験（黒鉛添加量増加による残留酸素低減化試験）

炭素熱還元後の残留酸素量を低減するために、添加する黒鉛のC/O値を従来の1.30から1.32に増加したが、酸素不純物量の差は見られなかった。また、併せて新設計の還元炉用試料皿ホルダーの比較試験を行ったが、この皿では炉内のガス流が悪化し十分な還元ができないことが分かった。

(13) 第8回試作試験（還元炉改造後の確認試験）

炭素熱還元用還元炉のガス系を「炉側給気/炉底排気方式」から「炉底給気/炉蓋排気方式」に改造した結果を受けて、①ガス系改造後の性能確認、②ポールミル装荷量の適正化によるペレットの高密度化、の2点を目的として試験を行った。

その結果、ガス系改造により試料の還元性が向上したこと、炭素熱還元に際しては試料へのガスの当たりが極めて重要であることが確認された。また、ポールミル装荷量の適正化を行っても焼結密度は93%TDまでしか上がらなかった。

しかし、UN試験は、試験設備の性能確認と(U, Pu)N試験の予備試験を兼ねて実施してきたものであるが、上記の改造により懸案となっていた還元炉のオフガス配管閉塞と還元性能はクリアできた。また、窒

化物ペレットの製造条件としては合理化の余地はあるものの、基本条件の妥当性を確認できた。

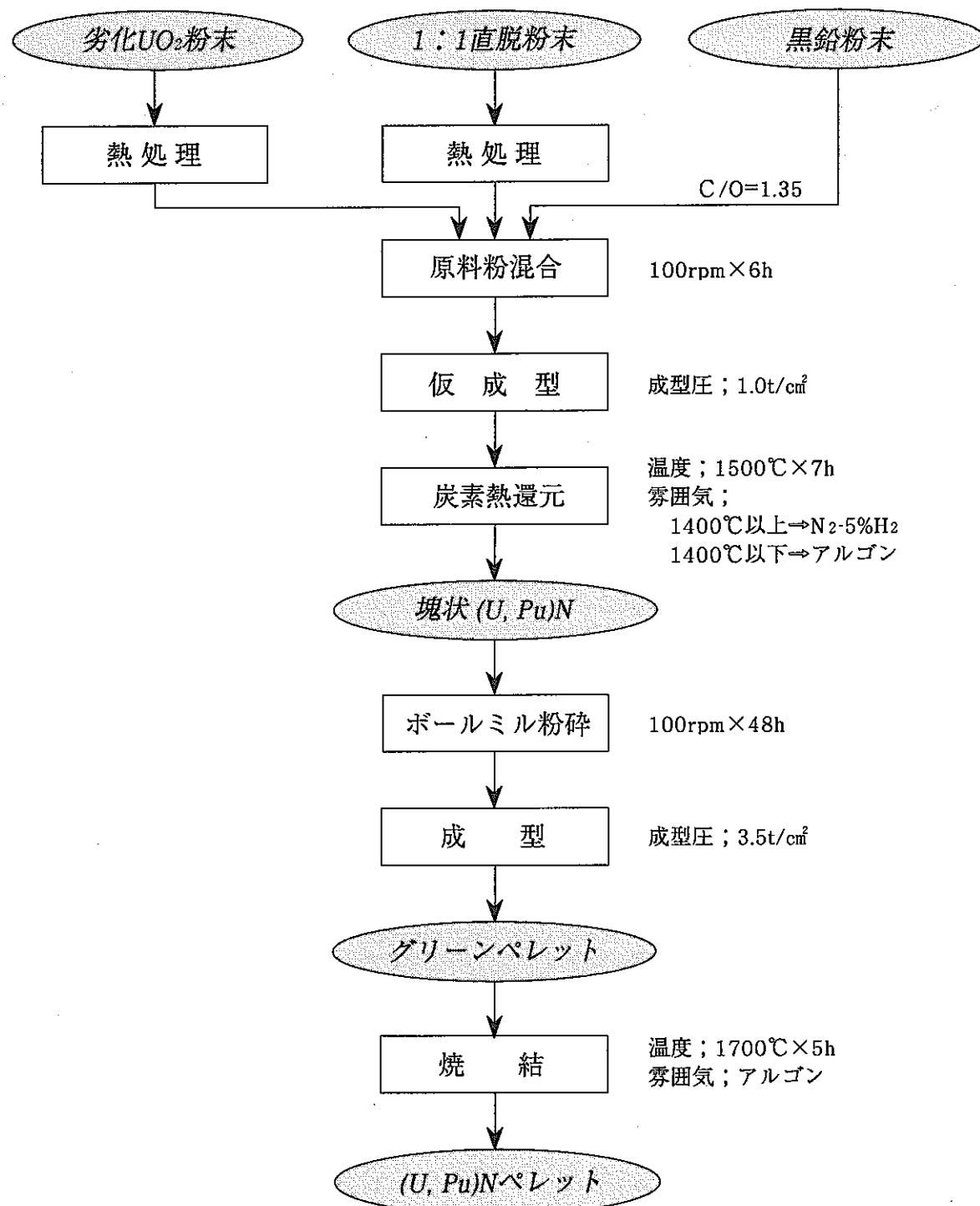


図1.2.1 (U, Pu)Nペレット製造フロー

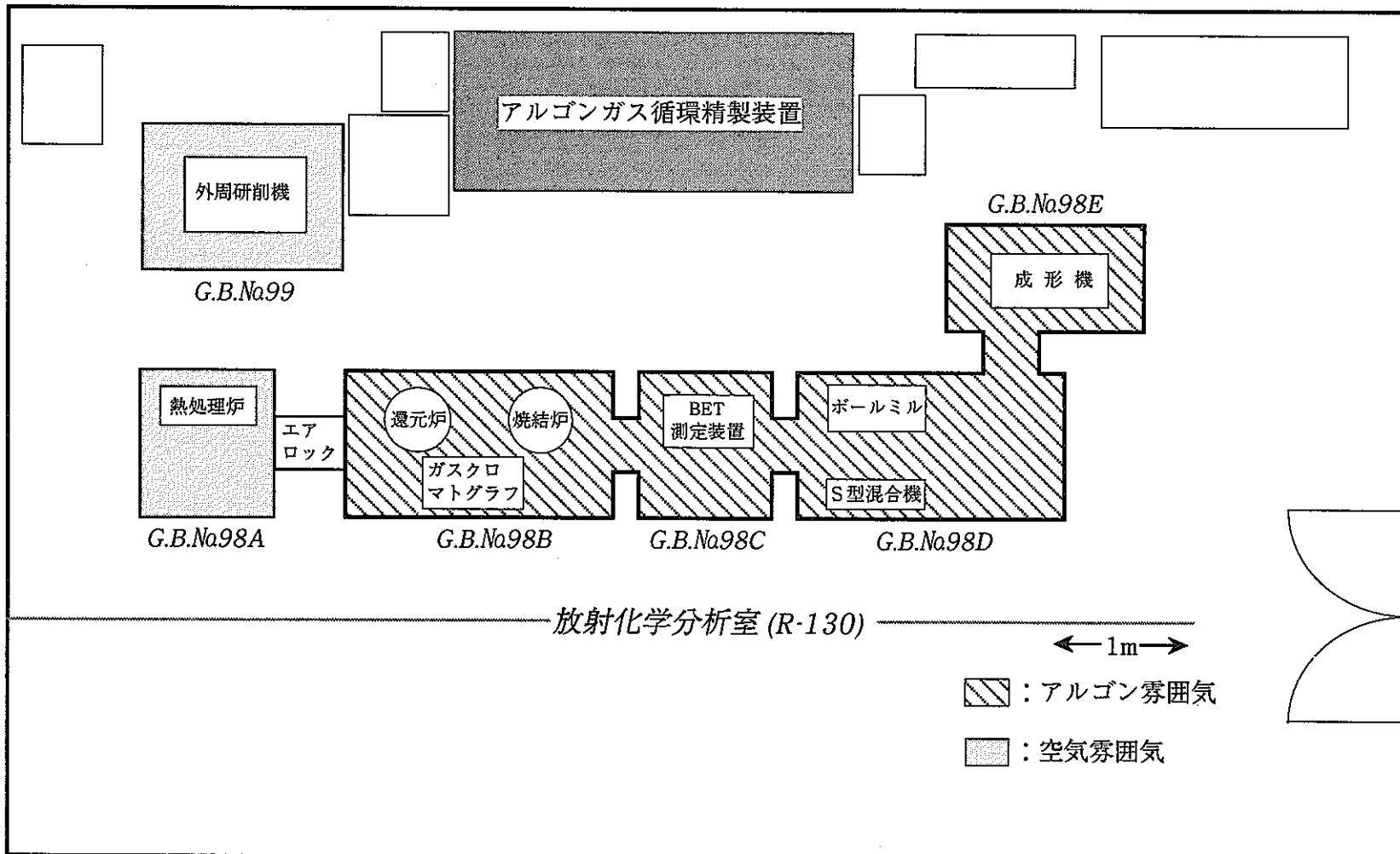


図1.2.2 窒化物燃料試験設備概略配置図

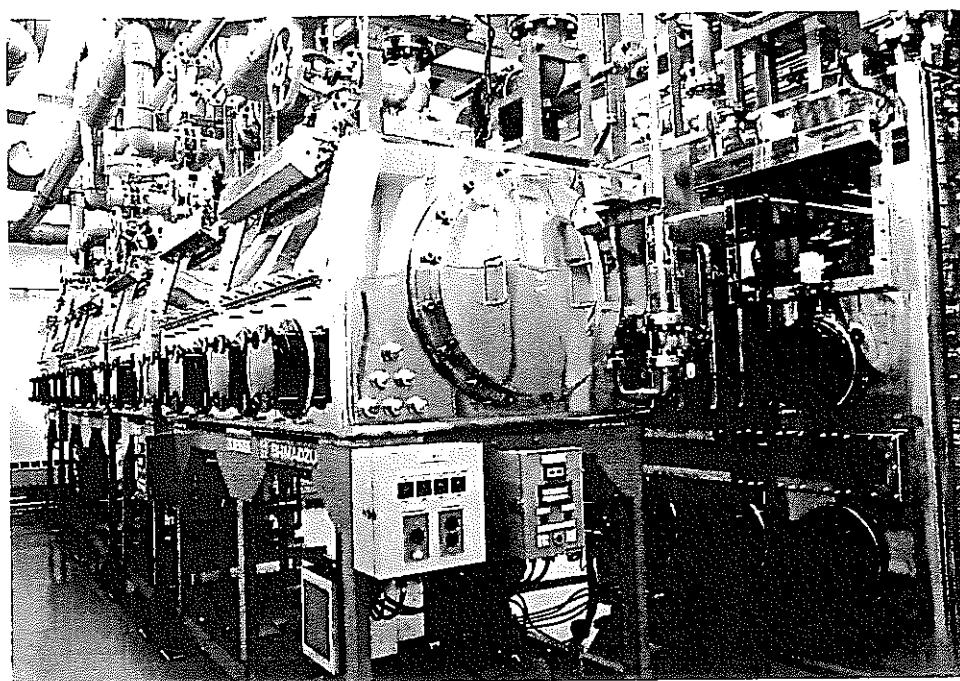


写真1.2.1 アルゴン雰囲気グローブボックス外観

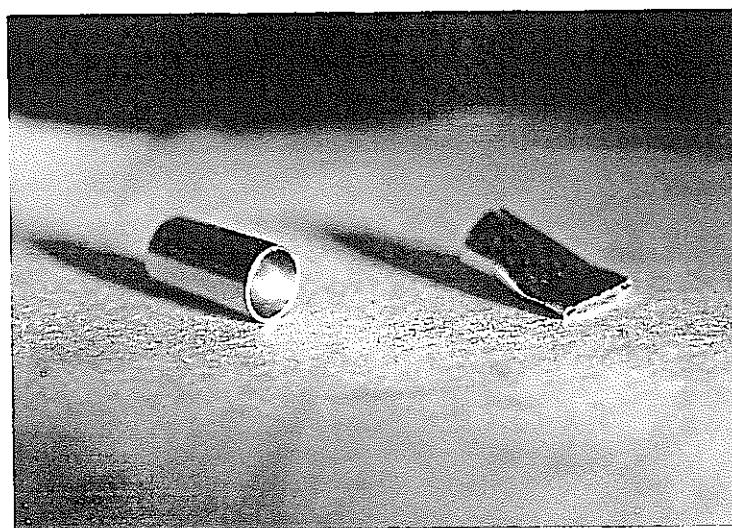


写真1.2.2 圧封前後のニッケルキャップセル

2. 試 驗

2.1 炭素熱還元予備試験

2.1.1 目的

UO_2 のUN転換試験を原研の窒化物ペレット製造プロセスに基づいて行った。

2.1.2 試験方法

- ① 昇温速度600°C/min、1000°C×3hの熱処理を行った UO_2 粉（O/U分析値；2.04）に、C/U=2.50相当の黒鉛を添加し、WCボールを装荷したボールミルで24h混合した。
- ② 混合粉をφ12mmのダイスを用い、成形圧1.0t/cm²で仮成形した。
- ③ 炭素熱還元は1500°C×7.0h、N₂-5%H₂を流量10 l/minの下で行った。昇降温時には1400°C以下では高純度アルゴンを用いた。
- ④ 試験フローを図2.1.1に示す。

2.1.3 結果

- ① 炭素熱還元時の重量減少率は理論値の16wt%に対し12wt%となり、重量転換率は75%であった。
- ② 還元後のタブレットの外観は、本来の鉛色と異なる茶紫色を呈していた。
- ③ 還元後のタブレットを縦割りして観察したところ、断面は中心部の1mm強の厚さの黒色部とこれを取り巻く1mm厚の茶紫色の表皮から構成される「ドラ焼き」状を呈していた。
- ④ 窒素分析の結果、窒素量は3.20%（理論値：5.56%）、酸素量は2.73%であった。

2.1.4 考察

試験結果は、試料がタブレット外側から窒化したものの、内部まで十分には還元されなかったことを示している。その原因として以下が挙げられた。

- ① 原料粉のO/U調整時の還元が不十分であったため、出発酸化物のO/Uが2.00以上であった。
- ② O/U調整時の温度が高かったため初期焼結が相當に進行し、 UO_2 と黒鉛の混合を十分に行うことができなかった。このため、還元時のN₂、C、COの拡散距離が大きくなり、還元が十分に行われなかった。
- ③ 黒鉛の添加量が不十分であった。
- ④ 仮成形時の成形圧が高かったか、タブレットが厚かったために還元時のガス拡散速度が遅くなり、十分に還元できなかった。
- ⑤ 還元温度が低かった。
- ⑥ 降温時のガス置換が不十分であったため U_2N_3 が生成し、見かけの重量減少率が小さくなつた。

上記項目を検討した結果は次のとおりである。

- (1) O/U調整粉末のO/Uは2.04であり、目標の2.00には達していなかった。しかし、転換率に著しく影響するとは考えにくい。
- (2) O/U調整は、焼結炉を用い炉蓋から排気する方式で行ったが、温度は炉底排気方式の校正データに基づいて設定した。このため実際の温度は目標の1000°Cより50°C高い1050°Cとなっていた。熱処理後の粉末はある程度の強度をもつ塊状になっており、焼結の進行を示していた。また、BET値を測定した結果も、生粉の $2.10\text{ m}^2/\text{g}$ に対しO/U調整のための熱処理後が $1.46\text{ m}^2/\text{g}$ と、焼結が進んでいることを示していた。
- (3) 黒鉛は、初期O/Uが2.00であることを前提として添加したが、実際のO/Uは2.04であったため添加量が不足していた。しかし、工程記録を検討したところ添加率の計算違いや計量ミスは見られなかったことから、転換率が著しく低くなるほどの不足ではなかったと考えられる。
- (4) 仮成形時の成形圧及びタブレットの厚さは、原研の製造条件と同じで十分に薄いため、その影響は考えられない。
- (5) 炭素熱還元時の温度は、最新の温度校正データを用いて行った。排気系統や設定温度の間違いもなかった。
- (6) 窒素分析の結果から、降温時のガス置換不足により多量のU₂N₃が生成し、見かけの重量減少率が小さくなかったことは考えられない。

以上の考察から、本試験で転換が不十分であった理由は、出発酸化物のO/U調整が不適当であったことと考えられる。

なお、出発酸化物のO/Uは必ずしも2.00である必要はないが、O/U調整の都度分析を行わなければならぬことが煩わしいのと、初期O/Uの違いが多少なりとも転換条件に影響することを避ける意味で、最大限還元して確実に2.00にする方法を採用した。

このため、粉末の活性度を維持しつつ一定のO/Uに確実に調整する条件を見いだす必要がある。

2.1.5 まとめ

炭素熱還元によるUO₂からUNへの転換試験を行ったが、転換は不十分であった。原因としては、原料粉のO/U調整に際しての熱処理温度が高すぎたため、粉末の初期焼結が進み、その結果黒鉛との混合が不十分であったことが考えられた。このため、粉末の活性度を維持しつつ一定のO/Uに確実に調整する条件を見いだすこととする、O/U調整条件把握試験を行うこととする。

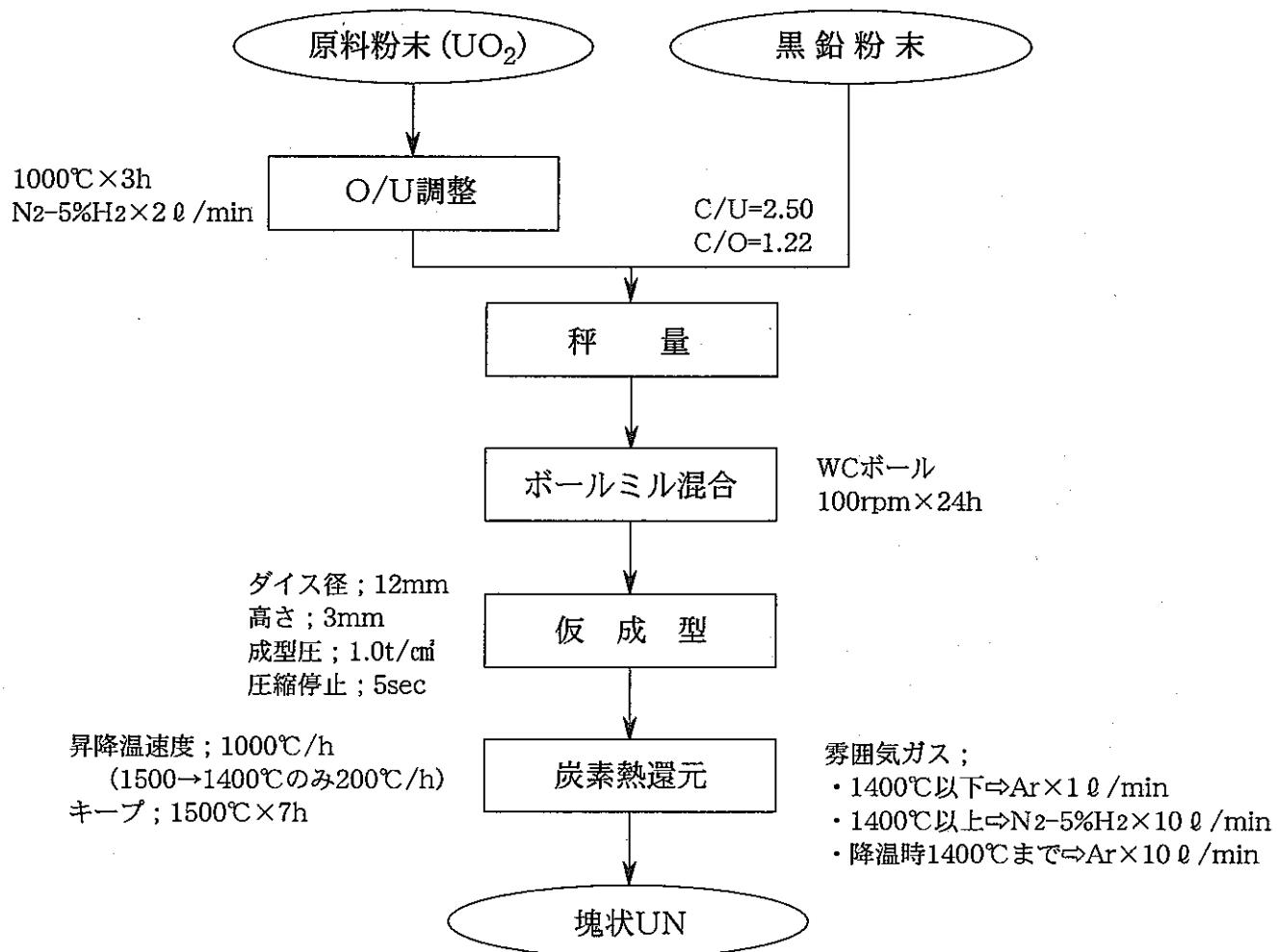


図2.1.1 炭素熱還元予備試験フロー

2.2 原料粉O/U調整条件把握試験

2.2.1 目的

2.1節で述べたように、前回試験でUNへの転換に失敗した原因として、原料UO₂粉の熱処理が不適切であったために熱処理後のUO₂と黒鉛の混合が不十分になったことが考えられたため、原料粉の熱処理条件把握試験を行った。

2.2.2 热処理条件への要求

要求される熱処理条件は以下のとおりである。

- ① O/Uを確実に2.00にアジャストできること。
- ② 原料粉の初期焼結が進むと、次工程における黒鉛との混合性が悪くなり、炭素熱還元に長時間を要するようになる。したがって、できるだけ低い熱処理温度とすること。
- ③ 粉末のO/Uが高いほど初期焼結は進み易くなるため、熱処理時にはゆっくりと昇温し、キープ温度に達する前に極力O/Uが低下していることが望ましい。すなわち、前項②で述べた初期焼結防止の観点から昇温速度はできるだけ遅くすること。なお、試験に用いた原料粉のO/Uは2.20であった。
- ④ 前項②③と相反するが、熱処理工程に極端に長い時間を要しないこと。
- ⑤ 热処理時のガス流量は、粉末飛散を避けるために極端な大流量にしないこと。なお、試料装荷後の炉内ガス置換は、ボックス内雰囲気がアルゴンであるため、行わないこととした。

2.2.3 試験方法

(1) 試験パラメータ

試験パラメータを表2.2.1に示す。

表2.2.1 試験パラメータ

ロットNo.	試験条件		
	熱処理温度	キープ時間	装荷量
UHT093	900℃	3h	50g
UHT095		5h	50g*
UHT103	1000℃	3h	50g
UHT105		5h	50g*

* 3hキープ試料を再装荷し、試料皿は上から3段目を使用した。

(2) その他の試験条件

- ① 昇温速度はすべて200°C/hとした。
- ② 雰囲気ガスはN₂-5%H₂とし、流量は3 ℥/min、降温時は1 ℥/minとした。
- ③ 炉は還元炉を使用し、試料皿は炉蓋吊り下げ方式とした。

(3) 分析等

各試料についてO/U分析を行った。

2.2.4 結 果

- ① 試験の結果、いずれの条件でもO/Uは2.07～2.08となり、目標の2.00にアジャストすることはできなかった。又、ロット間の差は見られなかった。
- ② 試験結果を表2.2.2に示す。

表2.2.2 試験結果

試験条件		試験結果
熱処理温度×キープ時間	装荷量(g)	O/U
900°C×3h	50	2.07
900°C×5h	42	2.08
1000°C×3h	50	2.07
1000°C×5h	42	2.08

2.2.5 考 察

- (1) UO₂のO/Uは、状態図から判断すると平衡論的には900°C以上で還元することにより2.00にアジャストできるが、5時間のキープでは時間的に不十分であった可能性がある。また、原研ではO/U調整に際して8%H₂を使用しているのに対し、本試験では5%H₂を用いたことも還元が不十分であった原因と考えられるが、水素ガスの混合率を上げることは許認可上困難である。
- (2) 2.1節のUN転換試験では、1050°Cで熱処理した原料粉は初期焼結が進行しており、そのことが黒鉛とUO₂粉の混合が不十分となり還元率が極端に低下した原因と考えられたが、この推論は2.3節で述べる第1回試作試験において900°Cで熱処理粉を用いた炭素熱還元に成功したことから当を得ていると思われる。
- (3) 今回の試験では試料装荷量をパラメータにしなかったが、装荷量が増えれば十分な還元を行うことがさらに厳しくなる可能性がある。

(4) 本試験は、原料粉を熱処理する都度O/U分析を行うことが煩わしいため、常に最大限還元してO/Uを2.00に調整する条件を把握しようと考えて実施したものである。しかし、MOX粉の場合、還元し過ぎればハイボ組成になるため確実に2.00にアジャストすることは難しい可能性があり、常にO/M分析が必要になることが予想される。したがって、当面のウラン試験のためのO/U調整条件の把握に時間を掛けるのは得策ではないと考えられる。

2.2.6 炭素添加率の表記方法について

炭素熱還元においては、黒鉛は酸化物中の酸素をCOとして除去するために添加するので、重要なのは酸化物中の酸素量に対する添加炭素の量である。従来は酸化物に対する黒鉛添加率をC/M (C/U) で表してきた。これは、原料粉のO/Mが一定であるという前提があったためである。例えば原研では原料粉のO/Mを2.00に調整した上で黒鉛を添加している。また、三菱マテリアルではO/Uが2.43で一定のUO₂粉を出発物質として用いている³⁾。

しかし、本節のO/U熱処理試験の結果、原料粉の熱処理条件によってO/Uが変わる可能性が大となった。特にMOX粉の場合、PNCでは原研のようにUO₂とPuO₂を別々に熱処理することができないため、Pu混合率や粉末物性の異なるO/Mを常に一定にアジャストすることは難しいことが予想される。

このように、O/Mが一定でない場合、C/M値では黒鉛添加条件を正確に表現できない。そこで、今後はこれを表すパラメータとしてC/O値を用いるべきと考えられる。

ここで、原研の窒化物転換最適条件はO/M=2.00に対しC/M=2.50であるから、C/Oは1.25ということになる。他方、三菱の最適条件はO/M=2.43に対しC/M=2.60であるから、C/Oは1.07ということになる。三菱の試験結果では、C/O=1.07～1.23では単相UNが得られたが、C/O=0.99ではUO₂が検出されたと報告している。

今回、R-130室で実施した試験条件はO/U=2.08に対しC/M=2.50であるから、C/Oは1.20であったことになる。

2.2.7 黒鉛添加量及び還元による重量減少率の計算式

(1) 黒鉛添加量の計算式

炭素熱還元用黒鉛添加量を求める式は以下で算出することができる。

原料UO_{2+x}の重量をm g とすると、そのモル数は

$$M = m / (238.029 + 15.999 \cdot O/U) \text{ (モル)}$$

である。この中に含まれる酸素のモル数は、

$$O = M \cdot O/U$$

したがって、添加する炭素のモル数は、

$$C = O \cdot C/O$$

よって、炭素の添加重量は、

$$\underline{C = M \cdot O/U \cdot C/O \cdot 12.011 \text{ (g)}}$$

となる。

(2) 炭素熱還元に伴う重量減少率の計算式

炭素熱還元に伴う重量減少率は、各元素の質量をO、C、N、Uで表すと次式で求めることができる。

$$\begin{aligned} X &= 100 \times (UO_{2+x} + yC - UN) / (UO_{2+x} + yC) \\ &= 100 \times [(U + O + C) - (U + N)] / (U + O + C) \\ &= 100 \times (O + C - N) / (U + O + C) \end{aligned}$$

ここで、原料 UO_{2+x} のモル数をMとすると、各元素の重量は、

$$U = 238.029M$$

$$O = M \cdot O/U \cdot 15.999$$

$$C = M \cdot O/U \cdot C/O \cdot 12.011$$

$$N = M \cdot 14.007$$

で表せる。

よって、重量減少率は、

$$X = 100 \times [(15.999 \cdot O/U \cdot M) + (12.011 \cdot O/U \cdot C/O \cdot M) - (14.007M)] / [238.029M + (15.999 \cdot O/U \cdot M) + (12.011 \cdot O/U \cdot C/O \cdot M)]$$

$$\therefore \underline{X = 100 \times [(15.999 + 12.011 \cdot C/O) O/U - 14.007] / [238.029 + (15.999 + 12.011 \cdot C/O) O/U]}$$

となる。

2.2.8 まとめ

原料粉のO/Uを2.00に調整することを試みたが、現行の条件では2.07~2.08が限度であり、5%という H_2 の使用規制の下で2.00に調整するためには、熱処理温度を上げるか、著しくキープ温度を延ばす必要がある。その場合、初期焼結の進行により炭素熱還元時工程に悪影響を及ぼす可能性がある。また、ウラン試験の場合、 UO_2 粉末を最大限還元することでO/U分析を省略できる利点があるが、(U, Pu)N試験の場合は常に分析が必要になると思われる。

このため、O/U調整条件の把握についてはこれ以上は行わず、今後 UO_2 の熱処理を行う場合は常にO/U分析を行い、その結果を元に黒鉛の添加量を決定することにする。

2.3 第1回ペレット試作試験

2.3.1 目的

R-130室の試験設備を用いてUNペレットの製造が可能であることを実証するために、バッチ50 gにスケールを縮小し、一部手作業でUNペレットの試作を行った。

2.3.2 試験方法

- ① 原料粉は900°C × 3hの熱処理を行ったUO₂粉 (O/U分析値；2.08) を用いた。
- ② 試料の量がボールミルの適正装荷量の1/5程度であったため、UO₂と黒鉛の混合は乳鉢で2h行った。黒鉛添加量はC/O=1.20 (C/U=2.50) とした。
- ③ 炭素熱還元は1500°C × 6.6h、N₂-5%H₂、流量10 l/minで行った。試料皿は焼結用の皿を用いた。
- ④ 炭素熱還元後のUNの粉碎も乳鉢で2h行った。
- ⑤ UN粉の成形に際してはバインダやルブリカントは添加しなかった。ただし、パンチに若干の流動バラフィンを塗布した。
- ⑥ 焼結雰囲気は、三菱マテリアル委託試験⁴⁾ではアルゴンを使用したが、本試験は原研の窒化物焼結条件と同じAr-5%H₂を用いた。焼結温度については、熱電対の不調のため1700°C近辺であることを確認している。又、急激な降温を2回行っているが、計5hのキープを行った。
- ⑦ 試験フローを図2.3.1に示す。

2.3.3 結果

(1) 炭素熱還元により得られたタブレット

- ① 還元タブレットの外観は鉛色を呈していたが、僅かに薄紫色の着色が見られた。タブレットにクラックや崩壊は見られず、ボックス床面に落としても破損しない程度の強度を有していた。
- ② タブレットを割ったところ、内部は均一な性状、色を呈していた。
- ③ 還元前後の重量減少率は理論値の16.3wt%に対し15.5wt%であった。
- ④ 炭素熱還元時の生成ガスは、ガスクロマトグラフの結果COのみであった。

(2) 焼結ペレット

- ① 焼結ペレットの外観及び断面は均一な鉛色を呈しており、着色は見られなかった。又、クラック、キャッピング等の異常も見られなかった。
- ② 理論密度を14.32 g/cm³として計算したペレットの密度は、グリーンが58.36%TD、焼結ペレットが78.16%TDと低かった。
- ③ 化学分析の結果、窒素量は5.02% (理論値は5.56%)、酸素量は0.73% (三菱マテリアル委託試験ではO=0.16%、C=0.44%) であった。

④ X線回折試験は、酸化防止のため試料をセルロース系接着剤でホルダーに固定して行った。その結果、UNとUO₂のピークが観察された。UNの格子定数は0.488981nmであり、文献値の0.48892nm⁵⁾⁶⁾と良く一致した。結果を表2.3.1に示す。

表2.3.1 試験結果(焼結ペレット)

項目		焼結ペレット
分析値	N (%)	5.02
	O (%)	0.73
	C (%)	—
X線	相	UN、UO ₂
	格子定数 (nm)	0.48898
グリーン密度 (%TD)*		58.36
焼結密度 (%TD)*		78.16

* 組成をUN=100%として計算した。

2.3.4 考 察

- (1) 相同定及び格子定数測定の結果から、得られた化合物はUNであると考えられる。
- (2) 格子定数のシフトが見られなかったことから、今回の試料はほとんど炭素を固溶していないと考えられる。これはUO₂のピークが存在することと一致し、原料UO₂に対する黒鉛の添加率が過小であったことを示している。UNは、炭素の固溶によって格子定数のシフトを生じるが⁷⁾、酸素についてはほとんど固溶しない⁸⁾⁹⁾。
- (3) X線回折用試料は、酸化防止のためセルロース系接着剤でホルダーに固定した。検出されたUO₂相が試料に含まれていたものなのか、ホルダーに固定した後に試料が酸化したものなのかを現時点では弁別することはできないが、UNを上記種類の接着剤と混練した試料のX線回折試験が基本的に可能であることを確認した。
- (4) 酸素不純物が多かった理由として以下の4点が考えられる。
 - ① UO₂に対する黒鉛添加量が過少であった。
 - ② UO₂と黒鉛の混合を乳鉢で2h行つただけであるため、両者が十分均一に混じていなかった。本来の計画ではボールミルで24h混合することになっている。
 - ③ 炭素熱還元の際に焼結用試料皿を使用したため、皿の構造並びに試料相互の重なりによってガスの流れが阻害された。
 - ④ 還元時間が6.6hとやや短かったため、還元が不十分であった。本来の計画では7hとなっている。

(5) 焼結ペレットの密度が低かった理由として、炭素熱還元タブレットの粉碎を乳鉢で2h行つただけであるため粉末が不活性であったことが挙げられる。本来の計画ではボールミルで48h混合することになっている。

2.3.5 まとめ

- (1) 比較的大雑把な製造条件の下でUNペレットの試作を試み、現有設備でUNペレットの調製が可能であることを確認した。
- (2) 得られたペレットが十分な純度、密度を有するものではなかった理由として、黒鉛混合、還元タブレットの粉碎を手作業で行ったことなどが挙げられた。このため、当初計画した製造条件に基づき2回目の試作試験を行う。

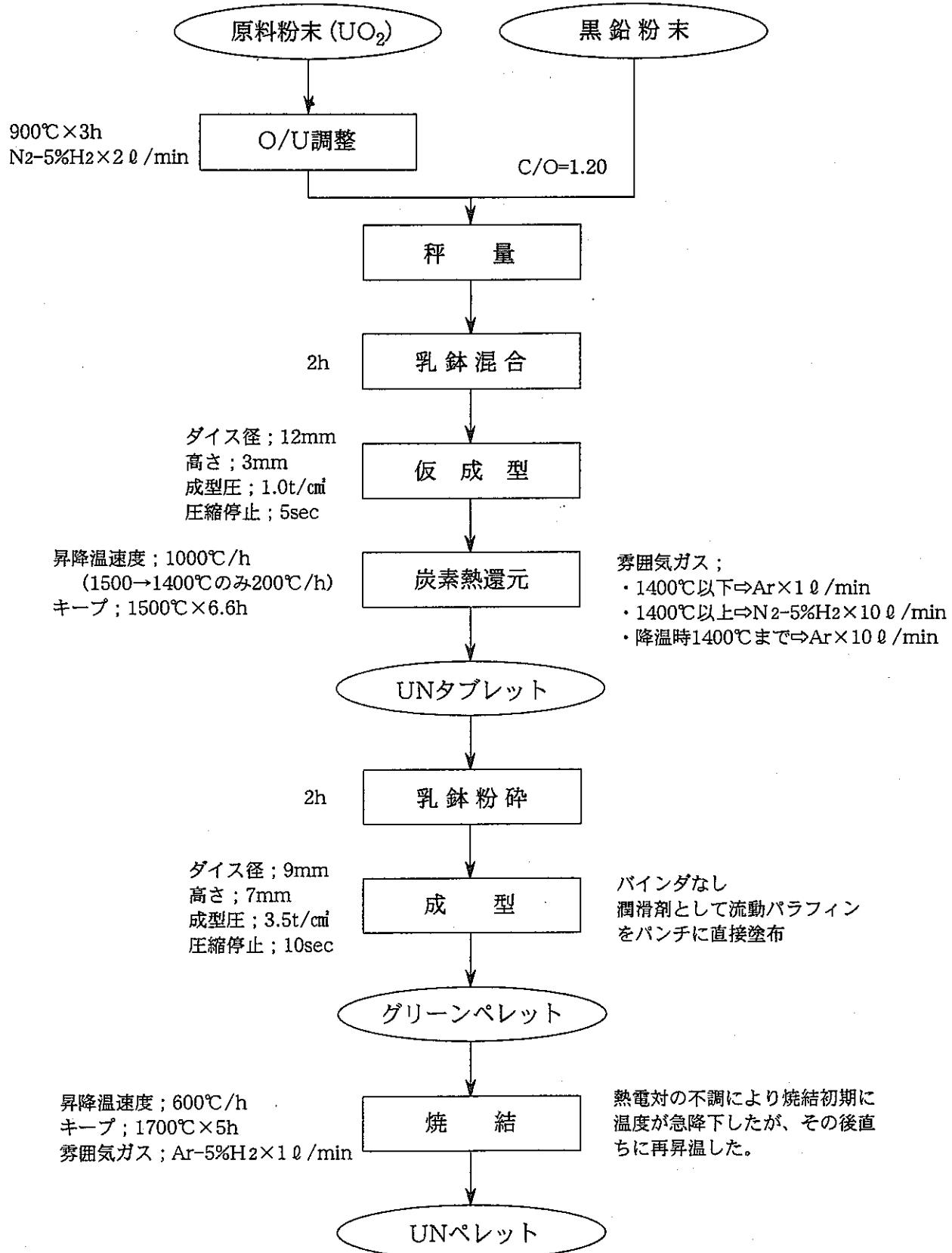


図2.3.1 第1回ペレット試作試験フロー

2.4 第2回ペレット試作試験

2.4.1 目的

第1回試作試験では、簡略化した製造条件でペレットの試作を行い、R-130室の試験設備で窒化物ペレットの製造が可能であることを確認した。本試験では、本来の試験条件に基づき、100 g バッチ規模で UNペレット試作を行った。

2.4.2 仮成形（1回目）

2.4.2.1 試験条件及び結果

- ① 原料粉には $900^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ の熱処理を行った UO_2 粉 (O/U分析値；2.06) を用いた。
- ② 黒鉛添加量はC/O = 1.25とし、Sブレンダで15min粗混合したのちWCボールを装填したボールミルで24h混合した。
- ③ 黒鉛混合粉を充填量5mm、成形圧 $1\text{t}/\text{cm}^2$ 、圧縮停止時間5secの条件で仮成形したところ、ほとんどのタブレットにラミネーションが発生した。成形圧を $0.8\text{t}/\text{cm}^2$ に下げたところ発生率は低下したが、タブレットの強度は極めて低く、取り扱いにくいものとなった。

2.4.2.2 考察（その1）

第1回試験で、同じ原料粉を用い黒鉛を乳鉢混合したときにはラミネーションは生じなかった。このことから、ラミネーションの原因として、WCボール入りのボールミルで混合したことによる過粉碎が考えられた。ちなみに、原研では黒鉛混合時間を24hとしているが、粉碎力の弱いアルミナボールを用いている。そこで、条件を変更し、WCボールを用いたまま粉碎時間を6hに短縮して試験を行うことにした。

2.4.3 仮成形（2回目）

2.4.3.1 試験条件及び結果

- ① 原料粉には前回と同じ UO_2 粉 (O/U分析値；2.06) を用いた。
- ② 黒鉛添加量は、炭素熱還元後の酸素不純物量の低減を優先するために前回のC/O = 1.25から1.30に変更した。そして、Sブレンダで15min粗混合したのちWCボール入りボールミルで6h粉碎した。
- ③ この混合粉を用いたところ、充填量5.5mm、成形圧 $1\text{t}/\text{cm}^2$ 、圧縮停止時間5secの条件で健全なタブレットを得ることができた。タブレット1個当たりの重量は約1gであった。

なお、成形圧を $0.8\text{t}/\text{cm}^2$ にした場合、タブレットは強度が低く取り扱いに耐えられないものであった。また、充填量を6mmにするとピンセットで掴み易い厚さ(約3mm)をもつタブレットとなつたが、還元時の反応速度が減少するおそれがあるため最終的に充填量は5.5mmとした。この場合のタブレットの厚さは約2mmであった。

2.4.3.2 考察（その2）

- ① WCボールで24h混合した場合、仮成形時に成形不良を生じることが確認された。長時間の混合はポットのライニング材やボールによるSi、W、C不純物の増加につながるため、混合時間は最小限にすべきである。今回の試験では混合時間を6hとしたが、その妥当性及び更に短縮が可能かどうかについては別途調べる必要がある。
- ② 得られたタブレットは依然強度が低く取り扱い時の崩壊が少なからず生じた。これは、MUFの増加につながるため好ましくないが、成形圧を上げると還元時の反応速度が減少する可能性があるため、条件の最適化が必要である。

2.4.4 炭素熱還元

2.4.4.1 試験条件及び結果

- ① 約100 g のタブレットを還元炉に装荷して炭素熱還元を行った。還元は1500°C×7.0hとし、昇降温速度は1000°C/hとした。雰囲気ガスにはN₂-5%H₂を用い流量を10 l/minとし、1400°C以下では高純度アルゴンとなるように切り替えを行った。また、試料皿にはメッシュ式還元用皿(巻末資料4、写真1参照)を用いた。還元時のオフガス成分をガスクロマトグラフで分析した結果、雰囲気ガス組成以外にはCOのみが認められた。
- ② 炭素熱還元による重量減少率は16.65wt%であった。これは、理論値16.86wt%の98.75%に相当する。
- ③ タブレットの表面は薄紫色を呈していた(巻末資料4、写真7参照)が、タブレットの断面は均一な鉛色であった。一部のタブレットには表面の剥離が認められた。
- ④ タブレットの分析結果はN=5.13% (理論値は5.56%)、O=2.90%であった。
- ⑤ ボールミル粉碎後の粉末のX線回折試験を行ったところUNとUO₂のみが相同定された。UNの格子定数は0.48866nmであった。分析結果を表2.4.1に示す。

表2.4.1 分析結果(炭素熱還元後)

項目		炭素熱還元タブレット
分析値	N (%)	5.13
	O (%)	2.90
	C (%)	—
X線	相	UN、UO ₂
	格子定数(nm)	0.48866
重量転換率(%)		98.75

2.4.4.2 考察（その3）

- ① 前回と同様、還元タブレットの表面には僅かに薄紫色の着色が見られた。以下の理由から、着色部には酸化物もしくはU₂N₃が生成していると思われる。
- (a) タブレットの内部が均一であったことは、表面の着色が還元の進行後もしくは還元反応と並行して生じたことを示している。
 - (b) ②で述べる炭素熱還元後の分析結果
 - (c) 上記の着色タブレットから調製したペレットを焼結したところ、1400°C以上で約1hにわたって少量のN₂の放出が認められた。N₂は試料が酸化した場合にも放出されるが、UNの酸化反応は200°C付近から生じる。したがって、1400°C以上で初めてN₂が放出されたということはU₂N₃の分解を示唆している。
- ② UNの酸素固溶限は900ppm未満であると云われており⁹⁾、それ以上の酸素は炭素熱還元が1500°Cの還元雰囲気中で行われたことからUO₂として析出していると考えられる。
- ③ そこで、この窒化物試料がUN及びUO₂のみの混合物であり炭素その他の成分を含まないと仮定した場合、即ち各々のウラン原子には1個の窒素もしくは2個の酸素のみが結合していると仮定した場合、次式で定義する値Xは、UN、UO₂の組成比によらず5.56% (UN=100%) ~ 5.93% (UO₂=100%) 付近で一定になることが期待される。

$$X = (O/2+N/1)/(U+O+N)$$

今回の試験結果を第1回試作試験及び原研のデータと比較して表2.4.2に示す。これより、今回試験の炭素熱還元後のX値が異常に大きいことが分かる。これは、1個のウラン原子に1個以上の窒素が結合している、即ちU₂N₃が含まれているとすれば説明できる。

なお、U₂N₃は1350°Cで分解してUNになるため、Ar-5%H₂気流下の1750°Cで焼結したペレットにはUNのみが含まれるはずであり、焼結後のX値に異常が見られなかったことと矛盾しない。

表2.4.2 いくつかの試験データのX値の比較

試料名	窒素量 (%)	酸素量 (%)	X (%)
第一回試験	5.02	0.73	5.39
今回試験(還元後)	5.13	2.90	6.58
今回試験(焼結後)	4.65	1.20	5.25
原研UNペレットデータ	5.38	0.12	5.44
原研MNペレットデータ	5.49	0.21	5.60

- ④ 他方、X線回折試験ではU₂N₃の存在は確認できなかった。これは、U₂N₃の存在量が少なかったためか、試料がボールミルにかけた微粉末であったため、ピークがブロードになり検出できなかったためと考えられる。
- ⑤ 炭素熱還元後の降温時には、1350°C以下におけるU₂N₃の生成を避けるため、1400°C到達時に炉内が高純度アルゴンになるように置換を行っている。すなわち、キープ温度である1500°Cから1400°Cに達するまでの間に10 l/minで30min、炉内容積35 lに対し300 lの高純度アルゴンを流すことによりN₂のバージを行ったが、なおも残留していたN₂によってタブレット表面のUNがU₂N₃に高次化した可能性もある。したがって、炭素熱還元後のN₂バージを徹底する必要があると思われる。
- ⑥ 今回試験では、黒鉛添加率を増加したことにより試料中の酸素不純物量の低減が期待されたが、逆に第1回試験の0.71%に対し2.90%と増加した。これは炭素熱還元時の残留酸素量が増加したと考えるよりも、還元取り出し後に酸化した可能性が高いと思われる。この点について2.4.6で考察する。

2.4.5 ペレット調製（第1回目）

2.4.5.1 試験条件及び結果

- ① UNタブレットをWCボール入りボールミルで48h粉碎した。得られた粉碎粉は墨色を呈していた。
- ② UN粉の成形に際してはバインダ、ルブリカント（流動バラフィン）を使用しなかったが、成型時の鳴きやクラックの発生はなかった。成形圧は3.5t/cm²とした。グリーンペレットは艶のない墨色を呈していた。グリーン密度は63.31%TD ($\sigma = 0.306$ 、n=10、理論密度=14.32 g/cm³) であった。
- ③ 約50 g (10個) のグリーンペレットを焼結炉にチャージし、1750°C×5hの焼結を行った。雰囲気ガスは原研と同様Ar-5%H₂ (2 l/min) とし、昇降温速度は600°C/hとした。
- ④ 焼結オフガスのガスクロマトグラフ分析の結果、焼結キープ前に3000ppm程度のN₂が検出された。
- ⑤ 焼結ペレットの表面は黒・灰色の斑状を呈していた。ペレットの断面は均一な鉛色であった。焼結密度は88%TDであった。

2.4.5.2 考察（その4）

- ① ペレット表面の様相は、以前、雰囲気ガス供給配管に空気が混入した状態で焼結したペレットに類似したものであった。また、ペレット内部は均質であったことから、今回も何らかの理由で焼結雰囲気中に空気が混入し、ペレット（もしくはグリーンペレット）の表面が酸化したものと思われる。
- ② 焼結雰囲気中への酸化性ガスの混入原因について検討した結果、以下が挙げられた。
- ポンベ交換時のバージ不足により雰囲気ガス供給配管に空気が混入した。
 - 炉内をガスフローにする際、ガス供給開始と出口手動弁開のタイミングがずれたため、炉内にオフガス系の空気が逆流した。

- (c) ガスクロマトグラフのサンプリングポンプを動かさない状態でオフガス系からの分岐手動弁を開けたため、オフガス系の空気が炉内に逆流した。
- (d) グローブボックス外から炉内へのリークが生じた。
- (e) 酸化した炉材と焼結雰囲気中の水素から生成した水によって酸化が生じた。
- (f) UN中の不純物酸素と水素の反応によって生成した水によって酸化が生じた。
- (g) G.B.内がアルゴン雰囲気であるため昇温前のガス置換を行わなかったが、炉内に少量の酸素が混入していたため試料表面の酸化が生じた。

このうち、(d)については真空度を再チェックしてリークのないことを確認した。(e)については従来の使用条件から可能性は低く、(f)による水の発生量は少ないと考えられた。

- ③ 以上の結果から、差し当たって炉内への空気の混入が生じないように注意した上、再度ペレット焼結試験を行うことにした。

2.4.6 ペレット調製（第2回目）

2.4.6.1 試料調製方法及び結果

- ① 2.4.5の第1回焼結試験と同様の方法でペレットの成形を行った。グリーン密度は前回と同じく63%TDであった。
- ② 焼結条件についても前回と同様としたが、グリーンペレット装荷後に炉内のガス置換を行う(G.B.内はアルゴン雰囲気なので本来ガス置換は必要なく、従来は行っていない)、炉内圧力が十分大気圧に接近してから排気手動弁を開けるなど、炉内に酸素が侵入する要因を排除した。
- ③ 焼結昇温中には1400°Cを超えた当たりから約1hにわたって微量のN₂ガスを検出した。
- ④ 焼結ペレットの外観は、前回ほどではなかったが斑状になっていた。特にペレット端面は酸化物のような黒色を呈していた。密度は前回と同じく88%TDであった。
- ⑤ 焼結ペレットの分析結果は、N=4.65% (UNの理論値は5.56%)、O=1.20%と、いずれも炭素熱還元後のN=5.13%、O=2.90%より減少した。
- ⑥ X線試験はペレット表面部(図2.4.1)と内層部(図2.4.2)について行い、ともにUNとUO₂が同定された。UNの格子定数はそれぞれ0.48904、0.48905nmとなり、試料間の差はなかった。UO₂のピーク強度については、ペレット表面層の方が多少大きかった。

2.4.6.2 考察（その5）

- ① 前回の試験で見られたペレットの異常は、炉内に混入した空気による酸化が原因ではないかと考え、その要因を除いて焼結を行ったが、同じ異常が再現された。その程度は前回より低かったため、これらの要因が関係していた可能性も否定できないが、根本的な原因是他にあると考えられる。
- ② 分析結果から、炭素熱還元後に試料が酸化した可能性が大きいと考えられる。還元後の工程は、還元取り出し・ボールミル粉碎・成形・焼結・焼結取り出し・分析試料調製の6つに限られる。

このうち、今回の試験結果から焼結工程での酸化の可能性は低くなつた。成形・焼結取り出し・試料調製時のG.B.内酸素・水分濃度は10ppm以下であり、この時点での酸化は考えにくい。これに対し、還元取り出し・ボールミル装荷時のボックス内雰囲気はO₂～400ppm、H₂O～数10ppmと純度が低かつた。これは、G.B.起動直後であったためであるが、このため、比較的多くの酸素が試料とともにボールミルに混入されることになり、粉碎と共にUN粉末を部分的に酸化したと考えられる。

- ③ U₂N₃は、UNよりも酸素に対する感受性が大である⁹⁾。今回得られた炭素熱還元タブレットは2.4.4.2で述べたように高次化していた可能性があり、ボックス内の酸素濃度が高かつたことと相まって部分的な酸化が生じたことが考えられる。なお、炭素熱還元後の分析試料は、ボールミルに装荷する前にタブレットを分取・保管し、ボックス内純度が十分に下がってから碎いて試料調製したため、酸化の度合いが低かったものと考えられる。しかし、第1回試作試験に比べて黒鉛添加量を増やしたにもかかわらず酸素量が0.7%から1.2%に増加していることは、タブレットの状態でも酸化されたことを示唆している。
- ④ UNの格子定数は0.48904～0.48905nmと、文献値^{5) 6)}の0.48892nmよりも大きくなつた。これは、UCの固溶によると考えられる。炭素熱還元によって得られたUN中の炭素不純物のほとんどは固溶しており⁴⁾、そのためにUNの格子定数のシフトが生じる。Jainら⁸⁾は、格子定数0.0001nmの変化は固溶炭素量約600ppmに相当すると述べている。また、Potterら¹⁰⁾は、UNの格子定数とUN中に固溶した炭素量の関係式(巻末資料参照)を提案しているが、この式を用いて今回の焼結ペレットの炭素不純物量を計算すると1000ppm未満と推定される。

表2.4.3 試験結果(焼結ペレット)

項目		焼結ペレット
分析値	N (%)	4.65
	O (%)	1.20
	C (%)	—
X線	相	UN、UO ₂
	格子定数 (nm)	0.48904 (表面) 0.48905 (内部)
グリーン密度 (%TD)*		63.3
焼結密度 (%TD)*		88.0

* 組成をUN=100%として計算した。

2.4.7 まとめ

- ① 本来の100gバッチ規模の試験を行いUNペレットを調製したが、酸素不純物量が多く表面着色が見られるなど、課題が生じた。
- ② 酸化物と黒鉛のボールミル混合を24h行ったところ、仮成型時にラミネーションを生じたが、混合時間を6hに短縮することによって解決した。ただし、6hで十分な混合が行われているかどうかについては、今後評価していく必要がある。
- ③ 炭素熱還元試料には、U₂N₃が生じていると推定された。その原因は、炭素熱還元キープアウト後のN₂バージが不十分であったためと考えられる。
- ④ 得られた焼結ペレットの密度は88%TD(試料の組成はUN=100%として求めた)であった。
- ⑤ 焼結ペレットの表面には酸化の痕跡が認められた。原因として幾つかの要因が挙げられたが、UN粉砕のためボールミルポットに装荷した際のボックス内の酸素濃度が400ppm近くあったことが最も有力と考えられた。
- ⑥ 試験結果は、UN試料の取り扱いに際しては、酸化に十分注意する必要があることを示しており、この点とU₂N₃生成の防止に十分留意しながら3回目のペレット試作を行うことにした。

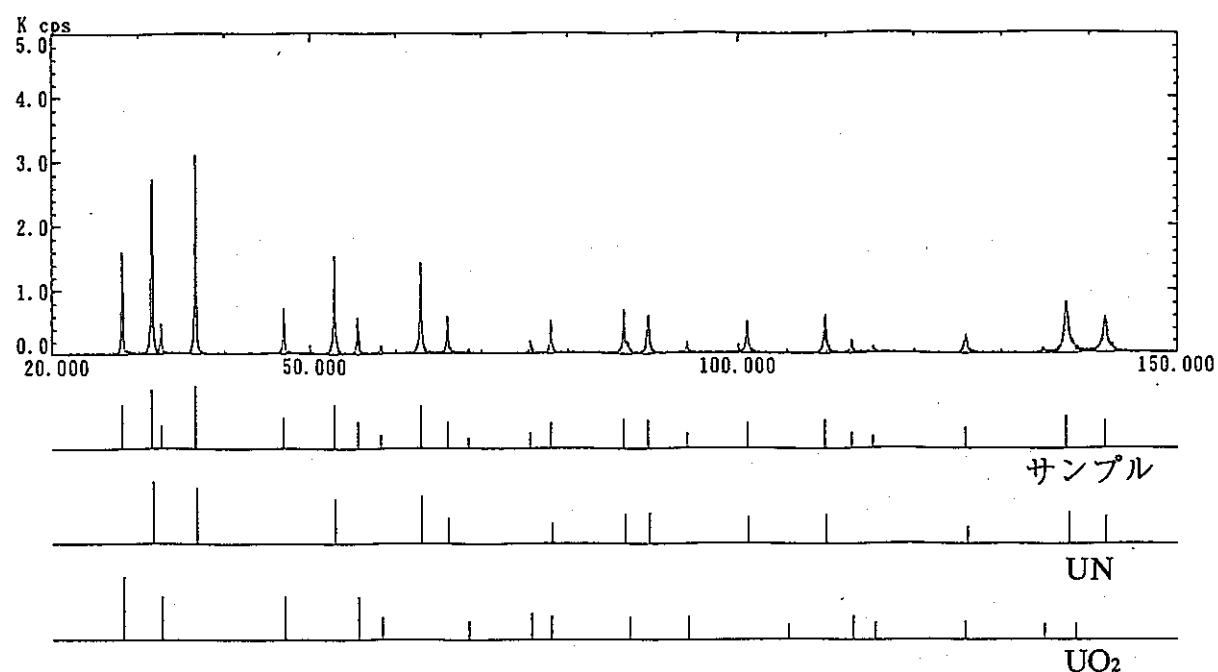


図2.4.1 X線回折試験結果(ペレット表面部)

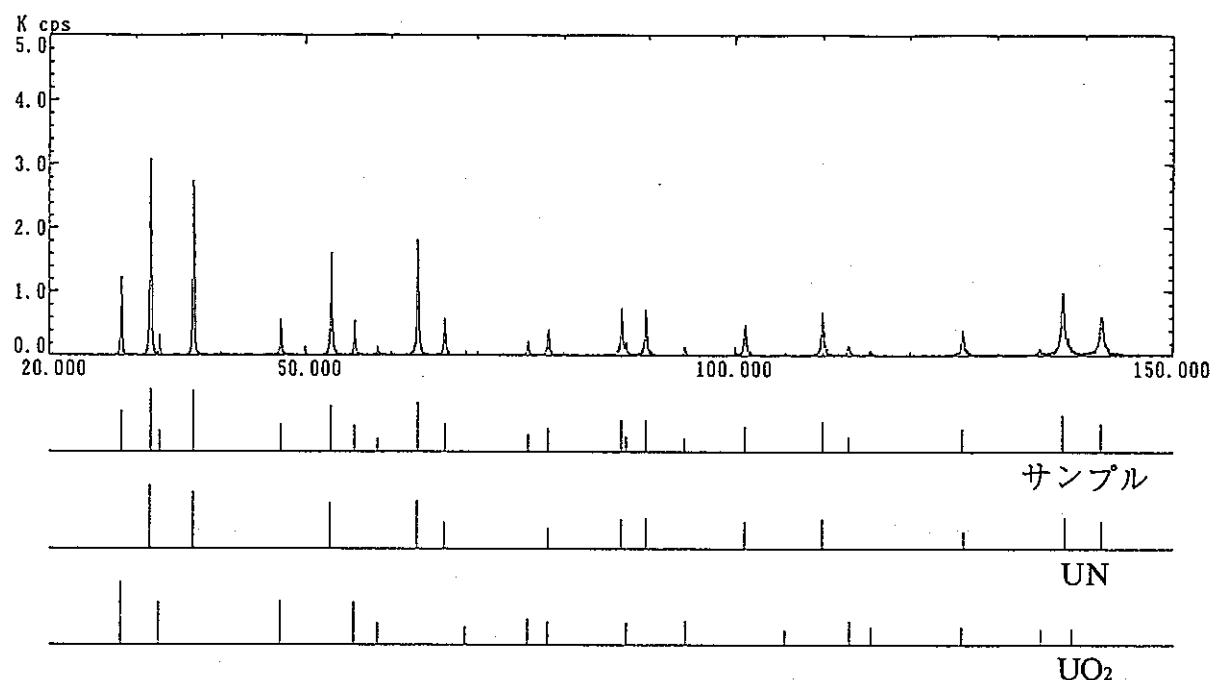


図2.4.2 X線回折試験結果(ペレット内層部)

2.5 仮成形工程における成形不良の原因検討

2.5.1 目的

第3回の試作試験を開始し、UO₂/黒鉛混合粉の仮成形を行ったところ、最大2t/cm²の圧力をかけても崩れてしまい成形体にならないという事象が発生したため、その原因について検討した。

2.5.2 原因の検討（その1）

今回の試験条件を前回試験までの条件と比較し、成形性に影響する可能性のある項目すべてを抽出したところ、以下が挙げられた。

(1) 原料粉の履歴

原料UO₂は、22kgバッチの1つの缶から分取したものであるが、前回までに使用したUO₂粉は、平成7年1月の受け入れ以来アルゴン雰囲気G.B.中に保管してあったものである。これに対し今回使用したUO₂粉は、平成8年1月に空気雰囲気G.B.からアルゴン雰囲気G.B.に受け入れたものである。

このことから、今回使用した粉はアルゴン雰囲気中の滞在期間が短かったため、吸着水分の蒸発量が少なく粉末の活性度が低かった。

(2) 热処理による原料粉の不活性化

O/U調整のための熱処理は還元炉で行ったが、直近に行った炉内均熱試験の測定が粗かったため、熱処理に用いた900℃付近の校正データが正確でなかった。パイロメータの指示では1000℃×50min+850℃×130minのキープを行ったことになっており、高めの温度処理を行ったために粉末が不活性化した。

(3) O/U分析時のサンプリング方法

分析試料のサンプリング方法が不適切であったため、得られたO/U値が代表性のないものであった。ただし、一般にO/Uと成形性に強い相関はない。

(4) 脱ガスによる黒鉛粉末の不活性化

前回までは黒鉛粉末は購入時の状態で使用していたが、今回は500℃で3h脱ガスして使用した。このため、黒鉛の活性度が低下し、成形性に影響した。

(5) 黒鉛の添加ミス

黒鉛添加率は前回と同様C/O=1.30を採用したが、秤量ミスにより添加量が過少(過剰)であった。

(6) 混合条件

装荷量、回転数、混合時間が異なっていた。また、前回は空气中で混合したが、今回は高純度アルゴン中で行ったため、水分吸着や酸化による影響があった。混合後の粉末は、従来より明るい橙色を呈していた。

(7) 成形条件

成形条件は前回と同条件の充填量、成形圧とし、その後圧力を $2t/cm^2$ まで上げたが成形できなかった。

また、下パンチを芯がずれた状態で取り付けていたが、これを直した後も、成形できなかった。

すなわち、下パンチの芯がずれた状態で最大 $3t/cm^2$ の圧力をかけたため、装置に何らかの異常が生じた。

2.5.3 検証及び結果

2.5.2で抽出された項目についての検証を行ったところ、以下のような結果となった。

(1) 原料粉の履歴

本年1月に受け入れた UO_2 生粉のBET値は $2.09 m^2/g$ であった。これは、以前の試験で使用した生粉の $2.10 m^2/g$ と大差なく、特に不活性な原料粉であったとは言えない。

(2) 热処理による原料粉の不活性化

O/U調整後の UO_2 粉のBET値は $2.01 m^2/g$ であった。これは生粉の $2.09 m^2/g$ と大差なく、2.1節の試験において $1050^\circ C$ で熱処理したBET値 $1.46 m^2/g$ の粉末が成形可能であったことを考えると、成形性に影響するとは考えにくく、現に熱処理粉をそのまま成形したところ、圧粉体になることを確認した。

(3) O/U分析時のサンプリング方法

熱処理は試料Ⅲ2段を使用し、各々の皿について表面部と内部の2箇所からサンプリングした。その結果を表2.5.1に示す。これより、分析値には代表性があるといえる。なお、黒鉛添加量の計算に際してはO/U=2.06の値を採用した。

表2.5.1 分析結果

サンプリング箇所	O/U値
上段・表面	2.08
上段・内部	2.05
下段・表面	2.06
下段・内部	2.06

(4) 脱ガスによる黒鉛粉の不活性化

脱ガス前後の黒鉛粉のBET値は、各々 $14.4\text{m}^2/\text{g}$ 、 $15.7\text{m}^2/\text{g}$ と大差なかった。脱ガスした黒鉛のBET値が大きくなった理由は吸着ガスの遊離によって粉末が活性化されたためで、そのことが成形不良の原因になるとは考えられない。

(5) 黒鉛の添加量ミス

検算の結果、添加量の計算に間違いはなかった。また、 UO_2 添加重量、黒鉛添加重量及び両者の混合取り出し重量をチェックし、同条件の前回試験とほぼ同じであることを確認した。

(6) 混合条件

ボールミル装荷量、混合条件とも前回試験と同一条件であった。

色の違いについては原因は不明であるが、O/Uや粉末性状(BET、SSS)を押さえれば成形性への影響は把握できると考えられる。

(7) 成形条件

成形条件は試験計画どおりであった。また、黒鉛混合前の熱処理粉が圧粉体になったことから、装置の異常はないと考えられる。

2.5.4 原因の検討（その2）

2.5.3の結果から、2.5.2で抽出した項目のうち(1)～(5)及び(7)の可能性は低いと考えられる。すなわち、熱処理した UO_2 粉及び脱ガス黒鉛粉の特性には異常が見られず、両者を混合した後に問題が生じていることから、ボールミル混合工程に原因があると考えられる。

ここで、2.3節及び2.4節の第1回及び第2回の試験条件を再チェックしたところ、 UO_2 と黒鉛を機械混合した3バッチは空气中若しくはG.B.起動直後の酸素/水分濃度の高い状態で行われていたことが分かった。また、2.1節の予備試験は乳鉢混合したものであった。すなわち、高純度のアルゴン雰囲気中で混合を行ったのは今回が初めてであることが分かった。

今回のボールミル混合粉が従来に比べて明るい色を呈していたことは、従来の空气中で混合した UO_2 が酸化や水分吸着を生じていたことを示唆している。O/Uが $2.04\sim 2.08$ 付近の UO_2 粉末の酸素/水分感受性がどの程度であるかは不明であるが、粉末がボールミルポット内で粉碎されるときの過渡的状態は、一次粒子までの粉碎と二次粒子への凝集の繰り返しであり、静的な状態よりもはるかに活性であることが予想される。ただし、粉末の酸化や水分吸着が成形性に及ぼす影響については把握できていない。

そこで、粉碎中の粉末性状の変化の有無を知るために、以下の項目について調べることにした。

- ① 6hの粉碎が中途半端であった可能性がないかどうか、(6)の黒鉛混合粉を更に6hボールミルにかけた後、再度成形を試みる。
- ② 空気を充填したボールミルで同じ粉末の混合を行い、色の変化と成形性を調べる。
- ③ BET値測定により、ボールミル混合時の粉末の活性度の変化を調べる。

2.5.5 試験結果

(1) 混合時間の延長

6hの再混合を行った粉末(計12h混合)の成形性に改善は見られなかった。

(2) 粉碎雰囲気の変更

(1)の12h再混合粉末をボールミルポットに装荷し、蓋を開けたまま空気中に10分間放置した。その後、アルゴン雰囲気中で4hの再々混合を行った。

その結果、再々混合により粉末の色は暗レンガ色から暗緑色に変化した。また、再々混合前より粉末の凝集が目立つようになった。

また、この粉末を1~3t/cm³で成形したところ、強度が大とは言えないが圧粉体に成形できた。

(3) 粉末の活性度

黒鉛粉、UO₂粉、UO₂/黒鉛混合粉のBET値測定結果を表2.5.2に示す。これより、空気中で混合することにより粉末が活性になっているように見えるが、混合時間も延びているため、判別できない。

表2.5.2 測定結果

試 料	BET値
黒鉛粉 (脱ガス後)	15.7
UO ₂ 粉 (熱処理後)	2.09
UO ₂ +黒鉛混合粉 (Ar中×6h)	4.28
UO ₂ +黒鉛混合粉 (Ar中×12h+空気中×4h)	4.91

2.5.6 まとめ

- (1) UO₂/黒鉛混合粉の仮成形時に成形体が崩壊してしまい、圧粉体にならない現象が生じた。
- (2) 原因の検討を行った結果、UO₂/黒鉛混合時の雰囲気が影響している可能性が挙げられた。
- (3) このため、混合時のO/U及び水分吸着量の変化を評価することにした。

2.6 黒鉛混合時におけるO/U及び水分量変化の確認試験

2.6.1 目的

2.5節で述べたUO₂/黒鉛混合粉の仮成形工程において脆弱な圧粉体しか得られなかつた原因が、粉末のO/Uもしくは水分吸着量と関係していると考えられたため、確認試験を行つた。

評価項目は以下のとおりである。

- ① 热処理によるUO₂粉末のO/U、水分量及び活性度(BET値)の変化
- ② 脱ガスによる黒鉛粉末の水分量及び活性度(BET値)の変化
- ③ 空気中で混合した際のO/U又は水分量の変化の有無
- ④ 空気中とアルゴン中で混合したときの活性度(BET値)の差の有無

2.6.2 試験方法

試験方法を以下に示す。また、試験フローを図2.6.1に示す。

- ① UO₂粉末を900°C×3h、3 l/minのN₂-5%H₂気流下で熱処理し、生粉と併せてO/U、水分分析及びBET値測定を行つた。また、分析待ちの間のO/U変化を調べるために、熱処理後のO/U分析試料については、(a)ニッケルキャップセルに密封したもの、(b)封入しないもの、の2種類を払い出した。
- ② 黒鉛粉末は、原料粉及び脱ガス粉(500°C×3h)の両方について、水分分析及びBET値測定を行つた。
- ③ 次に、UO₂粉末を50 g×2バッチ分取し、各々にC/O=1.30相当の脱ガス後の黒鉛を添加した。そのうち1バッチはアルゴン雰囲気中でボールミルポットに装荷した。他の1バッチは空気中に30min放置した後ポットに装荷した。混合時間は各々6hとした。なお、空气中放置時の温度及び湿度は記録しなかつた。
- ④ 混合後の各バッチの粉末についてO/U、水分分析及びBET値測定を行つた。O/U分析試料はニッケルキャップセルに密封した状態で払い出した。

2.6.3 結果

- ① UO₂と黒鉛の混合をアルゴン中で行った場合と空气中で行った場合で、従来と同様の成形性の違いが再現された。
- ② 热処理によりUO₂粉末は、O/Uが2.20から2.02に、水分量が1200ppmから920ppmに変化した。分析待ちの間のO/U変化量は、2.00(アルゴン中でキャップセル封入したもの)から2.02(キャップセル封入しなかったもの)であったが、キャップセル封入した試料の分析値のばらつきが大きかった($\sigma=0.04$)。BET値は、热処理前後で $2.09\text{ m}^2/\text{g}$ から $2.49\text{ m}^2/\text{g}$ まで変化した。分析結果を表2.6.1に示す。
- ③ 脱ガスにより、黒鉛粉末の水分量は13000ppmから1300ppmに減少した。

④ UO_2 /黒鉛混合粉については、O/Uはアルゴン中混合が2.10、空气中混合が2.08であった。水分量はアルゴン中混合が610ppm、空气中混合が1200ppmであった。BET値については、前者が $4.78\text{m}^2/\text{g}$ 、後者が $4.74\text{m}^2/\text{g}$ であった。

表2.6.1 試験結果

サンプリング箇所		試験結果		
		O/U [σ]	水分 (ppm)	BET (m^2/g)
UO_2 粉	生 粉	2.20 [0.10]	1200	2.09
	熱処理粉 キャップセル入	2.00 [0.04]	920	2.49
	キャップセル無	2.02 [0.01]		
黒鉛粉	生 粉	—	13000	14.4
	脱ガス粉	—	1300	15.7
$(\text{UO}_2+\text{黒鉛})$ 混合粉	アルゴン中混合	2.10 [0.04]	610	4.78
	空 気 中 混 合	2.08 [0.11]	1200	4.74

2.6.4 考 察

- ① 試験結果では、分析待ちの間にO/Uは2.00(アルゴン中でキャップセル封入したもの)から2.02(キャップセル封入しなかったもの)まで変化したが、キャップセル封入した試料の分析値のばらつきが大きかった($\sigma=0.04$)ため、有意な差であるとは言えない。
- ② 脱ガスによるBET値の変化は、吸着水分量の減少から説明できるものであった。
- ③ 脱ガスにより黒鉛粉末の水分量は脱ガス前の10%に低下し、脱ガスの効果が認められた。
- ④ UO_2 /黒鉛混合時の雰囲気の違いがO/Uに及ぼす影響については、O/Uに関しては分析値のばらつきが $\sigma=0.11$ と大きかったため、有意な差があるとは言えない。しかし、水分量については、空气中で混合した場合はアルゴン中で混合した場合の2倍に増加しており、有意な差である。また、BET値については、空气中で混合した試料の方が小さく、水分吸着の影響とすると説明できるが、その差は小さいため断言はできない。

2.6.5 まとめ

UO_2 /黒鉛混合時の雰囲気の違いによる成形性の差は、粉末の吸着水分量の差に起因している可能性が高い。O/Uの差については厳密な評価はできなかったが、雰囲気の違いによって大きく変化することはないと考えられる。すなわち、空气中で混合を行うことによってO/U、即ち黒鉛添加率(C/O)を大きく変えることなく粉末の成型性を改善できるため、当面は粉末を混合する前に一旦空気にさらすのが良いと考え

られる。

ただし、その場合でも得られる仮成形タブレットの強度は十分ではなく、また、まとめた量の(U, Pu)Nを製造する際には、崩壊熱による吸着水分の蒸発も考えられるため、バインダ類の使用を検討する必要があると思われる。ただし、本試験では炭素熱還元法における酸素及び炭素不純物の残留量を見極めることが目的の一つであるため、原則として有機物の添加は行わないことにした。

また、単独では十分な成形性を有する黒鉛とUO₂粉末が、両者を混合することにより成形できなくなることは、粉末特性のミスマッチに起因すると考えられるが、どのようなメカニズムによるものか興味深い。あるいはまた、油圧式であるR-130室のプレスに固有の現象である可能性もあり、カム式プレス等でも同様の現象が生じるかどうかについて確認する必要があると思われる。

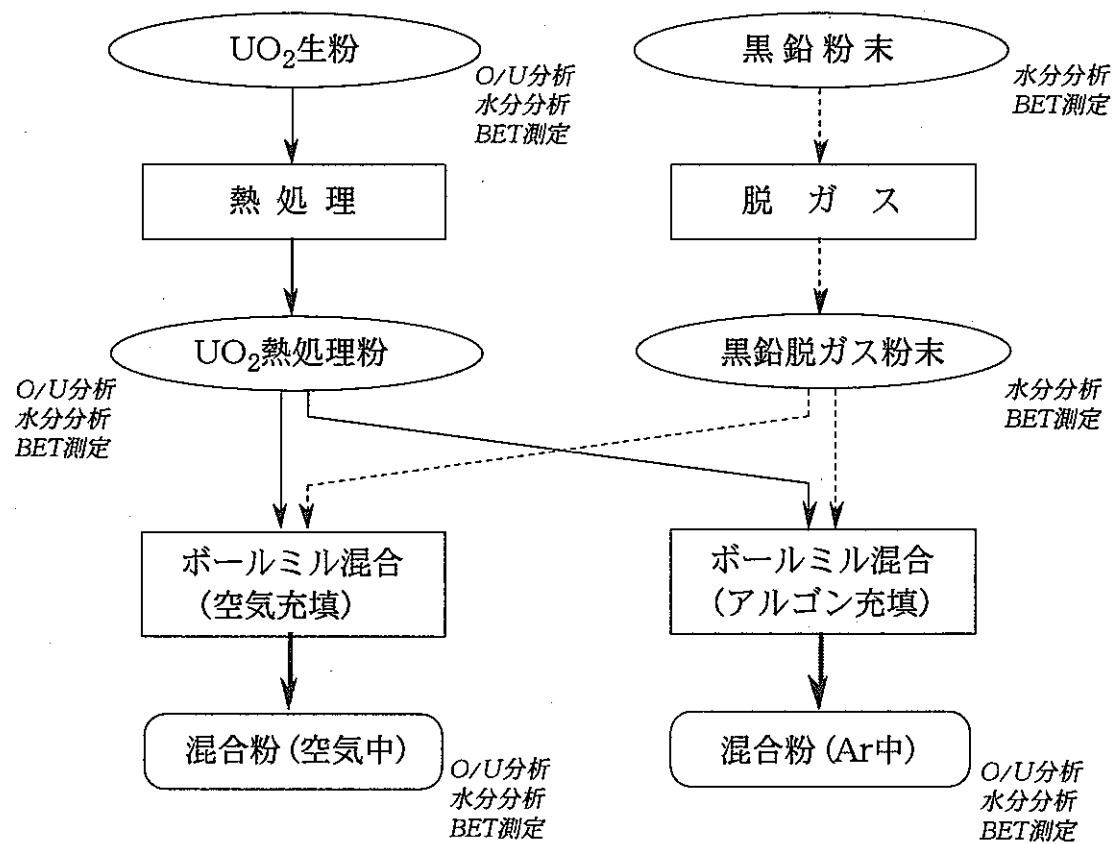


図2.6.1 試験フロー

2.7 第3回ペレット試作試験

2.7.1 目的

2.5節で述べた仮成形時の成型不良により中断していた第3回のペレット試作試験を再開した。試験の目的は、炭素熱還元時の U_2N_3 生成防止と焼結ペレットの表面酸化防止にある。

2.7.2 試験方法及び結果（その1）

2.7.2.1 炭素熱還元

- ① 空気にさらした UO_2 /黒鉛混合粉をポールミルポットに装荷して混合した後、仮成形を行った。このタブレット約80gを還元炉に装荷し炭素熱還元を行った。還元は $1500^{\circ}C \times 7.0h$ とし、昇温速度は $1000^{\circ}C/h$ とした。雰囲気ガスは $N_2-5\%H_2$ 、 $10 l/min$ とし、 $1400^{\circ}C$ 以下は高純度アルゴンとした。還元キープ後の降温は、 $100^{\circ}C/h$ で下げながら高純度アルゴンによる N_2 のバージを1h行い、その後 $1400^{\circ}C$ から $1000^{\circ}C/h$ で降温した。このバージ時間は、今回初めて従来の30minから1hに延長したものであり、ガスクロマトグラフで $1400^{\circ}C$ に到達した時点でオフガス中に窒素は検出されないことを確認した。
- ② 炭素熱還元による重量減少率は $16.68\text{wt}\%$ であった。これは、理論値 $16.86\text{wt}\%$ の 98.93% に相当する。
- ③ タブレット表面の着色は皆無ではないものの、従来に比べて格段に減少していた。タブレットの断面も均一な鉛色であった。タブレット表面の剥離は顕著であった。
- ④ タブレットの分析結果は $N=5.17\%$ （理論値は 5.56% ）、 $O=1.17\%$ であった。（表2.7.1参照）
- ⑤ ポールミル粉碎後の粉末のX線回折試験を行った結果、UNと UO_2 が同定された。
 UO_2 のピークは前回試験に比べて小さかった。UNの格子定数は 0.48888nm であった。（図2.7.1参照）

2.7.2.2 ペレット調製

- ① UNタブレットをWCボールを装荷したポールミルで48h粉碎した。得られた粉碎粉は艶のない墨色を呈していた。
- ② UN粉の成形に際してはバインダ、ルブリカント（流動パラフィン）を使用しなかったが、成型時の鳴きやクラックの発生はなかった。成形圧は $3.5t/cm^2$ とした。グリーンペレットは艶のない墨色であった。グリーン密度は $62.63\%\text{TD}$ ($\sigma=0.094$ 、 $n=6$ 、理論密度= 14.32 g/cm^3) であった。
- ③ 6個のグリーンペレットを焼結炉にチャージし、 $1750^{\circ}C \times 5h$ の焼結を行った。雰囲気ガスは $Ar-5\%H_2$ ($2 l/min$) とし、昇降温速度は $600^{\circ}C/h$ とした。試料が酸化する可能性を排除するために、試料装荷前と昇温前の2回、炉内のガス置換を行った。ガス置換時の到達真空度は $3.0 \times 10^{-3}\text{Torr}$ と十分に低かった。
- ④ 焼結ペレットの表面は、灰色ベースで部分的に黒色を呈していた。ペレットの断面は均一な鉛色であった。焼結密度は $83.50\%\text{TD}$ ($\sigma=0.797$ 、 $n=6$) であった。
- ⑤ 焼結ペレットの分析結果は $N=4.75\%$ （理論値は 5.56% ）、 $O=1.83\%$ であった。（表2.7.2参照）

⑥ X線回折試験の結果、UNとUO₂が同定された。UO₂のピークは炭素熱還元後に比べて大きかった。

UNの格子定数は0.48915nmであった。(図2.7.2参照)

⑦ 分析結果を表2.7.1に示す。

表2.7.1 試験結果①(炭素熱還元後)

分析 値	N (%)	5.17
	O (%)	1.17
	C (%)	—
X 線	相	UN、UO ₂
	格子定数 (nm)	0.48888
重量転換率 (%)		98.93

表2.7.2 試験結果②(焼結ペレット)

分析 値	N (%)	4.75
	O (%)	1.83
	C (%)	0.2
X 線	相	UN、UO ₂
	格子定数 (nm)	0.48915
グリーン密度 (%TD) *		62.63
焼結密度 (%TD) *		83.50

* 組成をUN=100%として計算した。

2.7.3 考察 (その1)

2.7.3.1 炭素熱還元

① 2.4節で報告した第2回試作試験では、炭素熱還元後の試料にU₂N₃が生成していることが推定され、その根拠として次式で表されるX値の特異性を指摘した。

$$X = (O/2 + N/1)/(U + O + N)$$

今回の試験結果を前回までの試験及び原研のデータと比較して表2.7.3に示す。これより、今回試験で得られた炭素熱還元試料のX値には異常が見られないことが分かる。これは、降温時にアルゴンによるN₂バージ時間を延長した効果があったことを示すものと考えられる。なお、焼結前後の窒素量の減少は、分析試料のばらつきか、焼結中の酸化の影響と思われる。

- ② 酸素不純物量は依然1.17%と、目標の0.1%程度に比べて多かったが、その理由としては、(a)黒鉛添加量が依然として不足していた、(b)還元時間が不足していた、ことが考えられる。

表2.7.3 試験データのX値の比較

試料名	窒素量(%)	酸素量(%)	X(%)
第1回試験(焼結後)	5.02	0.73	5.39
第2回試験(還元後)	5.13	2.90	6.58
第2回試験(焼結後)	4.65	1.20	5.25
今回試験(還元後)	5.17	1.17	5.76
今回試験(焼結後)	4.75	1.83	5.67
原研UNペレットデータ	5.38	0.12	5.44
原研MNペレットデータ	5.49	0.21	5.60

2.7.3.2 ペレット焼結

- ① ペレットの着色状況を調べると、ペレット底部の試料皿に接している部分が黒色であるのに対し、試料皿の通気孔に面していた部分はノーマルな鉛色であった。ペレット側面についても、ガスの当たりが悪かったと思われる部分が着色していることが分かった。X線試験及び酸素分析の結果、還元後に比べて焼結ペレット中の酸化物が増えていることから、着色部は酸化によるものである可能性が高いと考えられるが、ガスの当たっている部分が着色していないことから、焼結ガスに空気が混入していた可能性は低いと思われる。また、昇温前のガス置換を徹底したことから、炉内に空気が残留していた可能性も低いと考えられる。
- ② 三菱マテリアル㈱への委託研究報告⁴⁾には、UNの焼結をAr-5%H₂中で行うと若干の酸化が生じるが、高純度アルゴン中ではそのようなことはないと述べられている。同報告書では、その原因が、部分的に酸化しているモリブデンやタンクステン材が水素ガスと反応して生じた水分によるものと推測している。本試験を実施するに当たってはこのような可能性についても検討したが、使用した試料皿及び炉は窒化物ペレットの焼結専用であり、常に還元雰囲気下で使用しており、保管もアルゴンG.B.中であることから、これらが酸化している可能性は低いと判断した。しかし、今回の結果に基づき、③に述べる確認試験を行うことにする。

③ 今回の焼結試験に用いた粉末がペレット6個分残っているため、これを成形する。次に、炉材の酸化物を除去するため、1750°CのN₂-5%H₂気流下で試料皿を装荷した焼結炉を空焼きした後、6個のグリーンペレットを装荷し焼結する。焼結条件は前回と同じとするが、雰囲気は高純度アルゴンとする。また、試料に対するガスの当たりを良くするために、焼結炉のインナーケースは取り外すことにする。

2.7.4 焼結試験及び結果（その2）

- ① 焼結炉内に存在する可能性のあるタンクステン又はモリブデンの酸化物を除去するために、炉内を1750°C×1h、N₂-5%H₂で空焼きした。
- ② 2.7.2.2項で述べた粉碎したUN粉末を同条件で成形し、焼結した。グリーン密度は62.73%TD ($\sigma = 0.076\%$ TD) であった。焼結チャージ前及び昇温前に炉内を 3.0×10^{-3} Torrまで真空引きした後ガス置換を行った。試料に対するガスの当たりを良くするために、インナーケースを取り外した。焼結雰囲気は高純度アルゴンとし、1750°C×5h焼結した。
- ③ 焼結ペレット外観は、従来のような黒及び灰色ではなかったが、鉛色の上に白色を吹き付けたような状態であった。ペレット底部の焼結皿に接している部分は黒色であったが、通気孔に面している部分は、上述したような白銀色であった。
- ④ ペレット密度は85.65%TD ($\sigma = 0.5205\%$ TD) であった。（表2.7.4参照）

表2.7.4 試験結果③(ペレット密度)

グリーン密度 (%TD) *	62.73
焼結密度 (%TD) *	85.65

* 組成をUN=100%として計算した。

2.7.5 考察（その2）

- ① 上記の試験結果から、焼結雰囲気を高純度アルゴンにする、インナーケースの除去によりペレットへのガスの当たりを改善する、空焼きによる炉内酸化物の除去によりペレット表面の酸化を低減できる可能性があると考えられる。よって、この方向からのアプローチを今しばらく継続することにする。
- ② 従来行った試験の中でペレットの表面酸化が認められなかつたのは第1回試験のみである。そのときの試験条件には以下の特徴があった。
 - (a) UNの粉碎を乳鉢で2h行つただけなので粉末がかなり粗かった。
 - (b) 成形時に潤滑剤として流動パラフィンを使用した。
 - (c) 熱電対の異常のため焼結温度が1700°C未満と低かった。

③ 他方、今回の試験で調製したグリーンペレットの特徴に、表面に艶がないことが挙げられる。これは、ボールミル粉碎粉を使用したことと、ルブリカントを用いなかったことにより、ペレット表面が微粉をまぶしたような状態になったためと考えられる。この場合、ペレット表面の凹凸が大きく、焼結が進行しても凹凸が埋まりにくくなる。このため、表面積の大きい状態が長時間維持されるため、やはり酸化され易くなると考えられる。

また、焼結温度が低ければ、モリブデンやタンゲステン酸化物の還元速度が遅くなり、水分の生成量が減少し、その結果ペレットの酸化が抑制される可能性がある。

2.7.6 まとめ

- ① UNペレットの試作を継続したが、炭素熱還元で得られたUNの酸素不純物量は依然として1%以上あり、目標の0.1%程度に比べて多かった。
- ② 従来の試験では炭素熱還元後の降温時にU₂N₃が生成していると考えられたが、今回、降温後のN₂バージ時間を延長したところ、その生成を押さえることができた。
- ③ 焼結ペレットの表面には酸化物と思われる部分的な黒色部が認められたが、断面は均一であった。
焼結密度は83~86%TDであった。
- ④ 焼結中のペレットの表面酸化の原因を検討した結果、炉内に存在するタンゲステンやモリブデンの酸化物が焼結ガス中の水素によって還元されて生じた水の影響が考えられた。このため、焼結ガスをAr-5%H₂から高純度アルゴンに切り替えるなどの対策を行ったところ表面酸化の程度は減少した。
- ⑤ ペレット焼結中の表面酸化の防止策として挙げられた、(a)ペレット成形時にルブリカントを用いる、(b)焼結温度を下げる、の効果を調べるために、4回目のペレット試作試験を行うことにした。

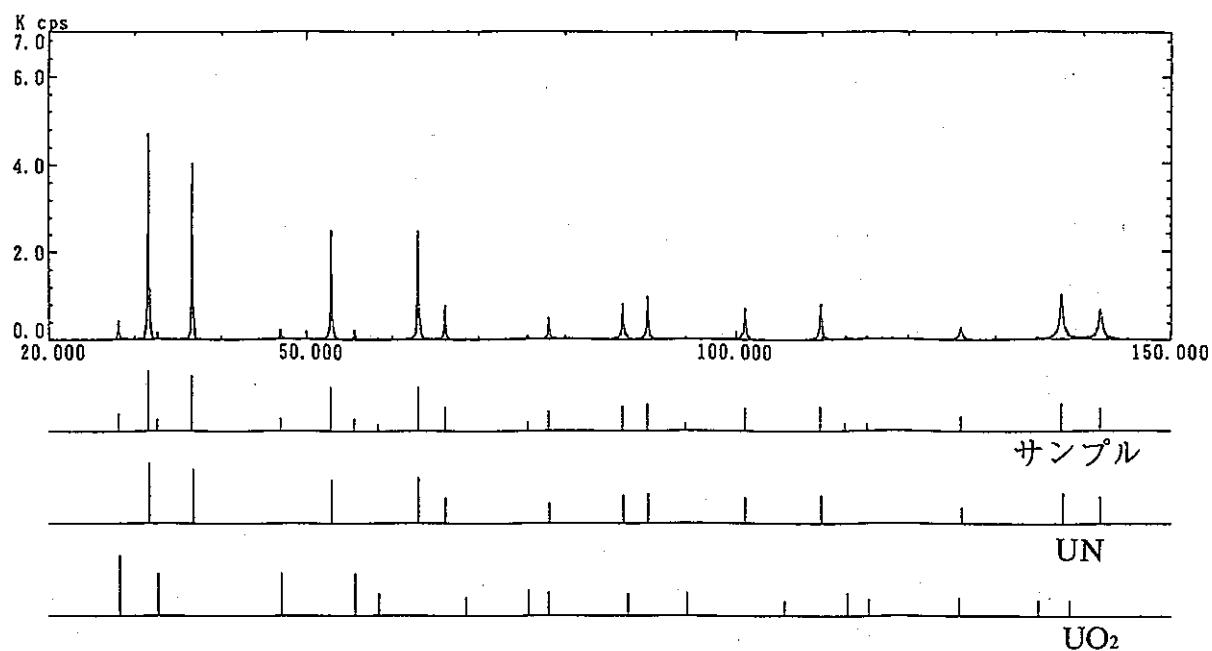


図2.7.1 X線回折試験結果(炭素熱還元タブレット)

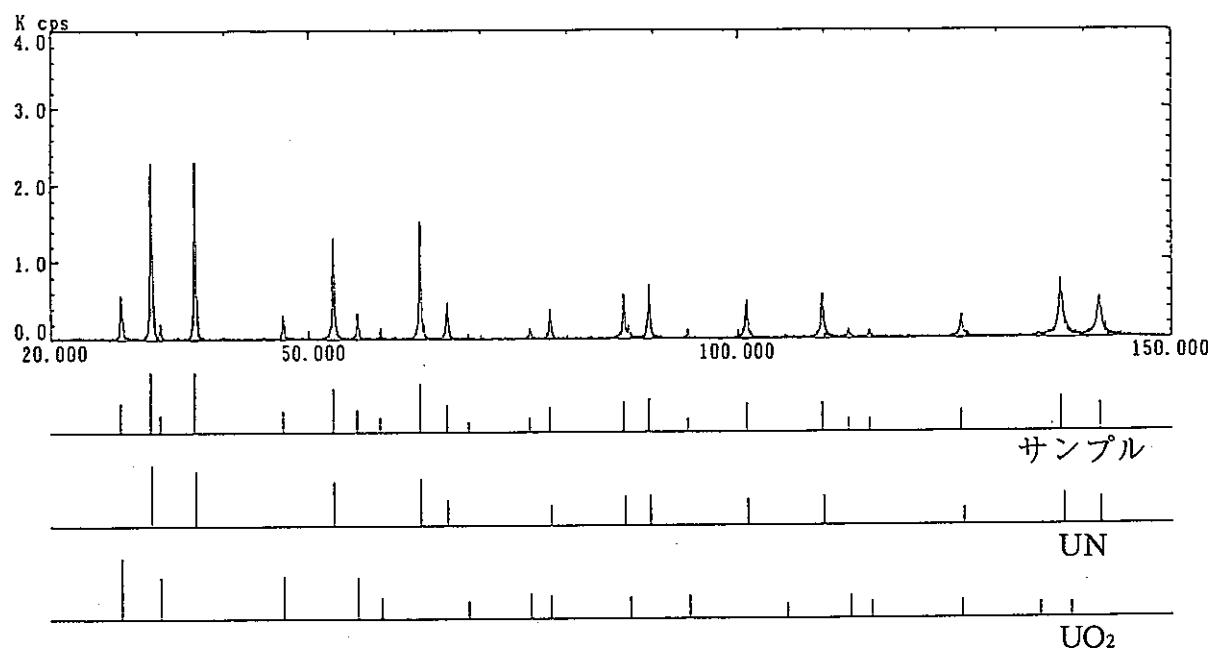


図2.7.2 X線回折試験結果(焼結ペレット)

2.8 第4回試作試験（ペレット表面酸化の原因究明試験）

2.8.1 目的

第3回試験で提案されたペレット焼結時の表面酸化防止策の有効性を調べるために、第4回のペレット試作を行った。

2.8.2 試験のポイント

従来行った試験の中で、焼結ペレット表面酸化が生じなかったのは、第1回試作試験ペレットのみである。このときの試料調製条件をその後の条件と比較すると、以下の相違点が挙げられる。

- (1) 炭素熱還元したUNタブレットの粉碎を、ボールミルではなく乳鉢で2h行っただけで、粉碎が不十分であった。
- (2) UN粉末の成形時にダイス孔を流動パラフィンで潤滑した。
- (3) 焼結時に熱電対のトラブルが生じたため、焼結温度を予定の1750°Cから1600°C台に下げた。

これらの項目が焼結結果に及ぼす影響として以下の点が考えられる。

- ① 粉末粒径が大きかったため、焼結雰囲気の酸素ボテンシアルが高くても酸化されにくかった。
- ② ダイス孔を潤滑したためグリーンペレットの表面が平滑になった。その結果、表面積が小さくなり酸化されにくかった。また、表面積が小さかつたため焼結の進行が速く、早期にペレット表面の凹凸が消失したため酸化されにくかった。
- ③ 焼結温度が低く、酸化した炉材の還元が緩慢となり、遊離する水の量が少なかった。

以上の考察を踏まえ、試験条件の変更を行った。

- (a) 焼結時にグリーンペレット表面が、酸素又は水蒸気と接しても酸化されにくくするために、成形時にダイス孔を潤滑して表面の平滑化をはかる。
- (b) 焼結温度を従来の1750°Cから1650°Cに下げる。
- (c) 焼結雰囲気を Ar-5%H₂から高純度アルゴンに変更する（第3回試験と同じ）。
- (d) 試料へのガスの当たりを良くするために、焼結炉のインナーケースを取り外す（第3回試験と同じ）。

2.8.3 ペレット調製 (その1)

2.8.3.1 試料調製

- ① UO_2 粉末100 g にC/O=1.30の黒鉛を添加し、ボールミルポットに空気を充填した後混合した。この粉末110 g をタブレット状に仮成形した。
- ② 炭素熱還元は $1500^\circ\text{C} \times 7.0\text{h}$ とし、昇降温速度は $1000^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。雰囲気ガスは $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ 、 $10\ell/\text{min}$ とし、 1400°C 以下は高純度アルゴンとした。還元キープ後は $100^\circ\text{C}/\text{h}$ で降温しながら高純度アルゴンによるバージを1h行い、その後 1400°C から $1000^\circ\text{C}/\text{h}$ で降温した。
- ③ UNタブレットをWCボール入りボールミルで48h粉碎した。得られた粉碎粉は従来と同様、艶のない墨色を呈していた。
- ④ UN粉の成形に際してはダイス孔に流動パラフィンを塗布した。成型時の鳴きやクラックの発生はなかった。成形圧は 3.5t/cm^2 とした。グリーンペレット表面は、光沢のある部分と艶消しの部分が見られた。グリーン密度は $61.40\%\text{TD}$ ($\sigma = 0.124\%\text{TD}$, $n=6$, 理論密度= 14.32g/cm^3) であった。
- ⑤ 6個のグリーンペレットを焼結炉にチャージし、インナーケースを取り外した状態で $1650^\circ\text{C} \times 5\text{h}$ の焼結を行った。雰囲気ガスは高純度アルゴン、流量 $2\ell/\text{min}$ とし、昇降温速度は $600^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。試料が酸化する可能性を排除するために、昇温前に炉内のガス置換を行った。ガス置換時の到達真密度は $3.0 \times 10^{-3}\text{Torr}$ と十分に低かった。

2.8.3.2 結 果

- ① 炭素熱還元タブレット表面の茶紫系の着色は第3回試験に比べて増加した。また、試料Ⅲ外周方向の下段に行くほど着色は顕著であった。
- ② タブレットの分析結果はN=5.87%、O=0.15%であった。
- ③ X線回折試験は、従来の乳鉢粉碎/樹脂固定法を用いず、タブレットのまま行った。タブレット表面には UO_2 が同定されたが、酸素不純物量0.15%にしてはかなり大きなピークであった。UNの格子定数は0.48887nmであった。(図2.8.1参照)
- ④ 焼結ペレットの表面は、窒化物特有の色を呈しており、第3試験のような黒色系の着色は見られなかった。試料Ⅲと接している部分も同一の色であった。ただし、色の変化はないものの部分的に表面の荒れ(錆びの浮いた金属面の上から塗装したような状態)が見られた。ペレットの断面は外観と同じ均一な色であった。焼結密度は $89.54\%\text{TD}$ ($\sigma = 0.407\%\text{TD}$, $n=6$) であった。
- ⑤ 焼結ペレットの分析結果はN=5.33%、O=0.79%であった。
- ⑥ X線回折試験の結果は、UN単相であり、格子定数は0.48913nmであった。(図2.8.2参照)
- ⑦ 試験結果を表2.8.1及び表2.8.2に示す。

表2.8.1 試験結果(炭素熱還元後)

分析値	N (%)	5.87
	O (%)	0.15
	C (%)	—
X線	相	UN、UO ₂
	格子定数 (nm)	0.48887

表2.8.2 試験結果(焼結ペレット)

ロット名 項目		焼結①	焼結②	焼結③
パラメータ	焼結温度 (℃)	1650	1750	
	金型潤滑	なし	あり	なし
分析値	N (%)	5.33	—	
	O (%)	0.79		
	C (%)	0.2		
X線	相	UN単相	—	
	格子定数 (nm)	0.48913		
グリーン密度 (%TD)*		61.40	62.02	61.24
焼結密度 (%TD)*		89.54	89.16	89.22

* 組成をUN=100%として計算した。

2.8.3.3 考察(その1)

- ① 今回、焼結ペレット表面の着色を生じなかったことは、成型時における金型の潤滑もしくは焼結温度を下げたことが効を奏した可能性が高い。しかし、グリーンペレットの表面に、光沢のある部分と従来同様艶のない部分があったにもかかわらず、焼結ペレットには色の違いが見られなかつことから、金型の潤滑よりも焼結温度を下げた効果が大きいと考えられる。
- ② 焼結ペレット表面に荒れが生じた原因として、以下が考えられる。
 - (a) グリーンペレット表面に付着した流動パラフィンの厚さにムラがあった。
 - (b) 升温時に、パラフィンが一部粉末とともに滲み出した。
 - (c) 予焼を行わなずに焼結温度まで昇温したため、流動パラフィンの付着部が焼き膨れした。

- ③ 他方、従来の試験で、 UO_2 ペレットの時と異なりUNグリーンペレットの表面が艶消し状態であったのは、以下の理由によると思われる。
- (a) バインダやルブリカントを添加していないため、グリーンペレット表面が UO_2 ほど緻密でない。
 - (b) プレスの特性上、抜き出し時にグリーンペレット表面に粉末が付着し易い。
 - (c) 焼結試験に用いたUN粉末は、ボールミル粉碎時間が48hと長いためMOXに比べて微粉であり、ボックス内が乾燥しているため凝集しにくいこともある、グリーンペレット表面が粉末をまぶしたような状態になっていた。
- ④ 焼結温度を下げたにもかかわらず、焼結密度は前回の83.50%TDから従来の試験結果並の89.54%TDに増加した。これは、前回試験ではボールミルへの粉末装荷量が約67gと今回の約91gに比べて少なく、粉碎効率が低かったためと思われる。グリーン密度は前回の62.63%TDに対し61.40%TDと同程度であった。
- ⑤ 試料皿下段に行くほどタブレットの着色が著しくなった原因として、以下が考えられるが、詳細については2.9節で検討する。
- (a) 試料皿下段は、雰囲気ガスの下流側になるため、上段の試料から生じる水分、 CO_2 によって酸化された。
 - (b) 他で発生したタンゲステン酸化物等を含むガス流は、炉床プレート付近でしばられるため滞留し易くなり、ガスの温度も高くなるため、この部分に存在する試料の表面が酸化された。
 - (c) 炉床プレート等に析出していた酸化物にガスが吹きつけられることによって酸素や水分が遊離・吹き上げられて試料を酸化させた。
- ⑥ 炭素熱還元タブレット、焼結ペレットとともに、X線回折による UO_2 ピークの大きさと酸素分析の結果が相反し、前者はX線の結果が、後者は分析結果が高くなった。これは、X線回折が試料表面を測定したものであるのに対し、酸素分析は試料を碎いたものを分析したためと考えられるが、タブレット全体としての代表性は後者の方にあると思われる。したがって、今回、タブレットの表面が酸化しているものの、タブレット平均の酸素不純物量が1500ppmの窒化物が得られたといえる。
- ⑦ 他方、焼結ペレットの酸素量が還元タブレットより増加している理由として、
- (a) 分析したタブレットはたまたま酸素量の低いものであり、さらに酸素不純物量が多いタブレットも存在した。
 - (b) 還元取り出し以降の粉碎/成形/焼結といったペレット調製工程において酸化した。

ことが考えられるが、焼結ペレット表面が単相UNであったことについては説明できない。

なお、X線試験を行ったのはペレット端部であり、少なくともペレット表面の一部は、ほとんど酸化していなかったことを示している。

2.8.4 ペレット調製（その2）

2.8.4.1 目的

2.8.3の試験で着色を生じなかつた原因について、温度を下げたためか、それとも潤滑剤の効果かを明らかにするため、2.8.3で調製したUN粉碎粉を用いて追加試験を行つた。

2.8.4.2 試料調製

- ① 成形時に、(a)ダイス孔及びパンチに流動パラフィンを十分塗布したペレット、(b)パラフィンを使用しないペレット、を各々4個調製した。
- ② 得られたペレットを焼結炉に装荷し、従来と同じ1750°Cで焼結した。
- ③ 成形、焼結に係るその他の条件は2.8.3節と同様とした。

2.8.4.3 結果

- ① 得られた焼結ペレットは、従来ほどではないが表面に白色の着色が見られた。しかし、試料皿との接触部が黒化していないなど、従来と比べて着色の程度はかなり軽減されていた。
- ② ペレットの外観にパラフィン塗布の有無による違いは見られず、どちらも前回に比べて平滑な表面となっていた。焼結密度は、両者とも89.2%TD前後であった。
- ③ 焼結炉の内壁やインナーケース内側に少量の白色析出物が認められた。

2.8.4.4 考察（その2）

- ① 焼結温度を1650°Cから1750°Cに戻したことによりペレット表面の着色が再現されたことから、着色の発生に温度依存性のあることが確認できた。
- ② 従来に比べて、着色の程度が軽減された理由として、当該焼結炉を繰り返し使用するうちに、炉材酸化物の量が減少してきたことが考えられる。このことは炉材酸化物の新たな発生がないことを示唆している。
- ③ 焼結炉内の析出物は、還元炉のインナーケース内側にも比較的多量の白色析出物が認められ、EPMA分析の結果タンクステンが検出された。
- ④ 今回、流動パラフィンを塗布してもペレット表面の荒れが生じなかつたことから、その原因是、パラフィンの使用そのものに由来するものではなく、塗布の不均一に起因していると考えられる。
- ⑤ 焼結温度を1650°Cから1750°Cに上げたにもかかわらず焼結密度が増加しなかつたことは、焼結が既に飽和していたことを示唆している。その原因として、使用したボールミルポットの適正装荷量が260 gなのにに対し実際に装荷した粉末量が100 gと少なかったため、粉碎効率が低かつたことが考えられる。

2.8.6 まとめ

- (1) ペレット焼結時の表面酸化防止策を講じ、軽減はできたものの十分な防止はできなかった。前回試験で見られた焼結ペレット表面の着色は、焼結温度を1750°Cから1650°Cに下げたところ軽減された。タンゲステン及びモリブデン酸化物の酸素ポテンシャルは、UNを酸化させるに十分な高さを有しており、現に、炉内でタンゲステン酸化物が析出していることから、これらが酸素供給源となって焼結時にUNペレットの表面を酸化させたものと考えられる。
- (2) 炭素熱還元により、酸素不純物量が0.15%の高純度のUNが得られたが、タブレットの表面は酸化していた。
- (3) X線試験を、従来の粉碎/樹脂固定方式から試料表面の直接測定方式に切り替えたところ、化学分析の結果との不一致が生じたことから、試料表面と内部の組成が異なる場合があることが分かった。
- (4) 焼結ペレット密度が、焼結温度1650°Cと1750°Cで変わらなかつたことから、ボールミルの粉碎が依然不十分であったことが考えられる。

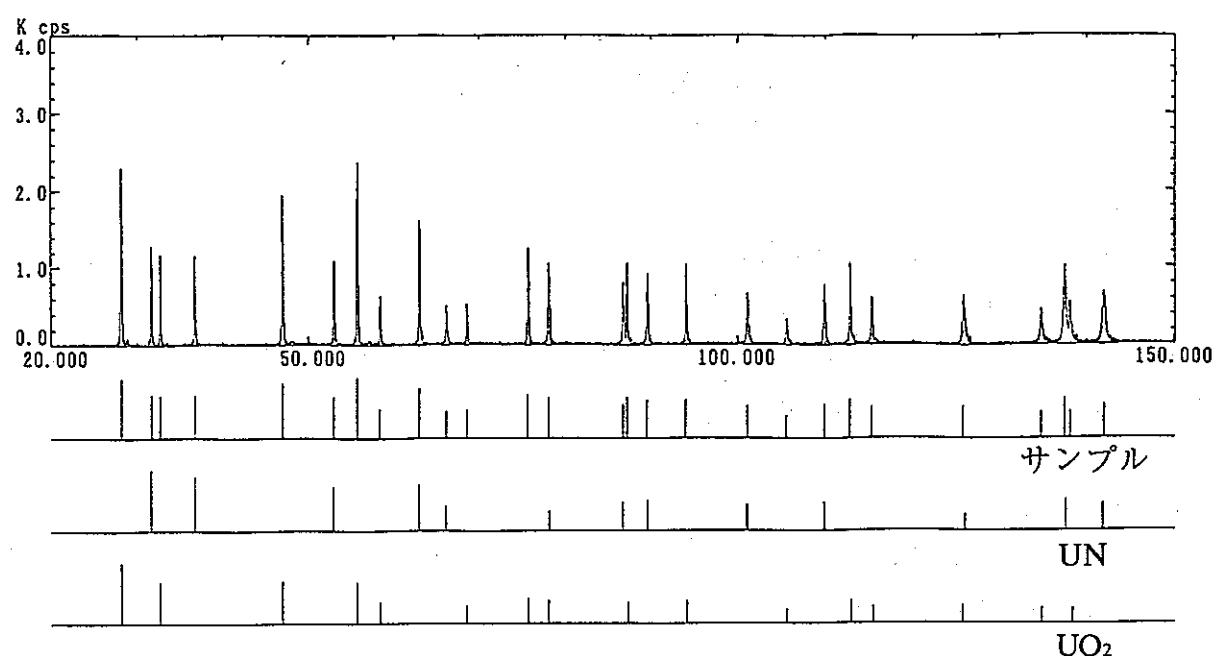


図2.8.1 X線回折試験結果(炭素熱還元タブレット)

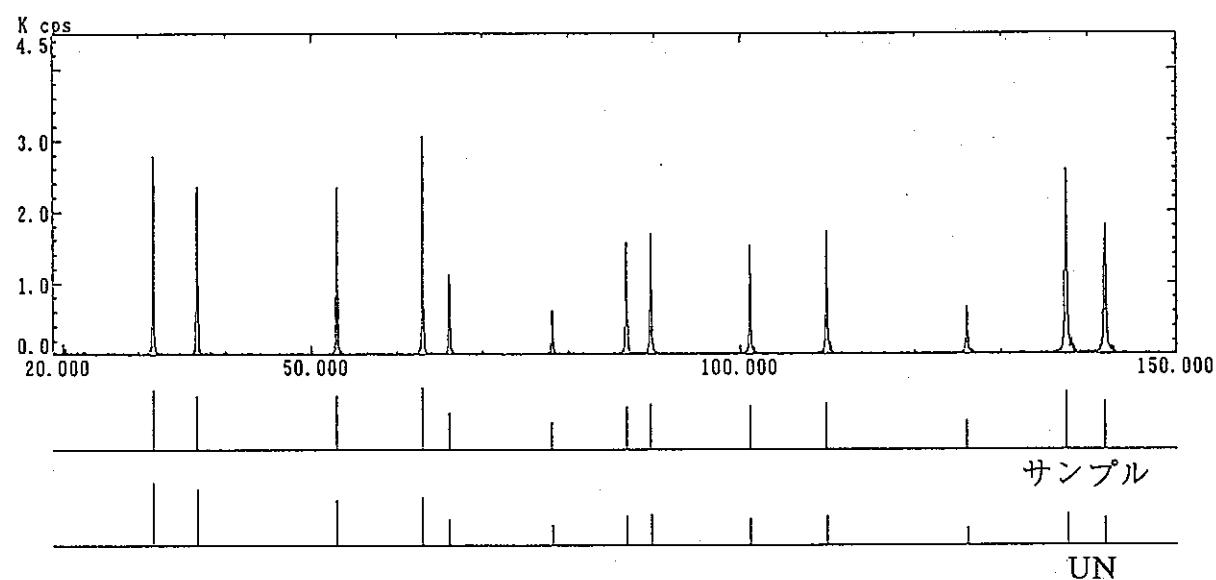


図2.8.2 X線回折試験結果(焼結ペレット)

2.9 UNの酸化反応に係る熱力学的考察

2.9.1 目 的

これまでの試験では、炭素熱還元によって得られたタブレットや焼結ペレットの表面に着色が見られており、それが酸化物である可能性が考えられた。このため、タンクステンやモリブデン等の炉材酸化物、酸素や水を含むガス並びに炭素熱還元反応での生成ガスの酸素ポテンシャルを計算し、還元・焼結時にUNの酸化が生じる可能性があるか平衡論的に調べ、酸素供給源を推定した。

2.9.2 検討方法

本試験で炭素熱還元温度としている1500°Cと、焼結温度である1650、1750°Cについて、下記の酸素ポテンシャルを計算した。

(1) 炉材酸化物の ΔG_{O_2}

- (a) WO_2 : $W + O_2 = WO_2$
- (b) WO_3 : $WO_2 + 1/2O_2 = WO_3$
- (c) MoO_2 : $Mo + O_2 = MoO_2$

(2) 雰囲気ガスの ΔG_{O_2}

- (d) $10ppmH_2O$ (with 0.1ppmH₂) : 水素フリーガス (0.1ppmH₂として計算) 中の10ppmのH₂O
- (e) $10ppmH_2O$ (with 5%H₂) : 5%H₂ガス中に含まれる10ppmのH₂O
- (f) 0.1ppmO₂ : 0.1ppmのO₂
- (g) 1%CO : 1%のCO
- (h) 1000ppmCO₂ : 1000ppmのCO₂
- (i) $P(CO_2) = P(CO)$: 分圧の等しいCO₂とCOを含むガス

(3) UNの ΔG_{O_2}

- (j) UN (in 1000ppm N₂)
: UN + O₂ = UO₂ + 1/2N₂ の平衡反応においてN₂分圧が10⁻³atm (1000ppm) のとき
- (k) UN (in 10ppm N₂)
: UN + O₂ = UO₂ + 1/2N₂ の平衡反応においてN₂分圧が10⁻⁵atm (10ppm) のとき

2.9.3 結 果

- ① 炉内に存在するWO₂、WO₃、MoO₂の酸素ポテンシャルは、炭素熱還元及び焼結温度域においてUNに比べて十分に高い。(図2.9.1参照)
- ② 10ppmのH₂Oの酸素ポテンシャルは、炭素熱還元及び焼結温度域では、5%H₂ガス中でもUNより高いが、水素フリー (0.1ppmH₂として計算) の場合UNに比べて著しく高くなる。(図2.9.2参照)

- ③ 0.1ppmのO₂を含むアルゴンの酸素ポテンシャルは、炭素熱還元及び焼結温度域においてUNに比べて十分に高い。
- ④ 1%のCOの酸素ポテンシャルは、炭素熱還元及び焼結温度域においてUNと同程度であるが、1000ppmのCO₂の酸素ポテンシャルはUNよりも高い。特に、CO₂とCOが共存し両者の分圧が等しい場合、その酸素ポテンシャルは相当高くなる。(図2.9.3参照)
- ⑤ UNの酸素ポテンシャルは、窒素分圧10~1000ppmの範囲では大きく変化しない。

2.9.4 考 察

- ① 計算結果から、WO₂, WO₃, MoO₂から遊離する酸素によってUNの酸化が生じる可能性がある。
- ② 霧囲気中に0.1ppmのO₂が含まれる場合、UNの酸化が生じる可能性がある。
- ③ 霧囲気中に10ppmのH₂Oが含まれると、水素フリーの場合UNの酸化が生じる可能性があるが、5%H₂中では酸化は緩和されると考えられる。
- ④ 従来の試験における炭素熱還元中のオフガスのCO濃度は数千~1万ppm程度であったが、1万ppm程度のCOではUNの酸化は生じない可能性が高い。
- ⑤ 炭素熱還元については、平衡論的には霧囲気中のO₂、酸化した炉材、反応生成ガスのいずれによつても酸化され得るが、試験結果と突き合わせると以下のことが分かる。

(a) 還元ガス中のO₂

還元ガスに含まれるO₂によって炭素熱還元中の試料の酸化が生じるとすれば、還元ガスの上流側に置かれた試料にも酸化が見られるはずであるが、実際にはガス流線の下流側の試料ほど酸化が顕著である。したがって、このO₂が酸素供給源であるとは考えにくい。

(b) 炉材酸化物と還元ガスの反応で生じるH₂O

酸化したタンクステン/モリブデン炉材と水素の反応によって生成した水は、平衡論的にはUNの酸化の原因となり得るが、炉の運転を繰り返すうちに生成量は減少してくるはずである。しかし、炉の使用履歴から新たに炉材が酸化することは考えにくくにもかかわらず、依然としてUNの酸化が生じていることは、ここで問題にしているUNの酸化が他に起因していることを示している。

(c) 試料と還元ガスの反応によって生じるCO又はCO₂

(a)で述べたように炭素熱還元中の試料の酸化は還元ガス下流側で生じている。これは、試料から生じるガスによるものであることを示している。オフガス中のガス成分は、還元炉に接続してあるガスクロマトグラフ分析装置によってCO, CO₂, CH₄等を検出できる。しかし、数回の試験結果では、オフガス中に検出された成分はCOのみであり、図2.9.3よりCOによってUNの酸化が生じる可能性は少ない。

他方、CO₂については、純N₂気流下で炭素熱還元を行う場合、UO_{2+x}の過剰酸素と黒鉛の反応によって発生し得るが、その温度域は727~1027°C¹⁰⁾と炭素熱還元反応開始温度より低く、酸化の原因となっているとは考えにくい。

(d) 試料と還元ガスの反応によって生じるH₂O

還元炉に接続してあるガスクロマトグラフでは、H₂Oはモレキュラーシープによって除去されるため検出できない。しかし、H₂Oは、試料であるUO₂/黒鉛混合粉の仮成型タブレットに吸着水分として含まれる他、若干超化学量論組成になっているUO₂中の酸素が還元ガス中のH₂と反応して生じる可能性がある。

⑥ 試料に起源を持つH₂O若しくはCO₂が表面酸化の原因であるとすれば、炭素熱還元時の対策として以下が考えられる。

- (a) 炭素熱還元ガスとして純N₂を使用し、その後脱炭のためにN₂-5%H₂を使用する2段階工程を採用する。
- (b) 使用するUO₂をあらかじめO/U=2.00まで還元しておく。
- (c) 炭素熱還元反応の開始温度である1300°C付近に達するまでにUO₂が化学量論組成に還元されるように昇温速度を遅くする。

このうち(a)は水素を含まないため、他の原因によって雰囲気中にO₂や水が混入した場合に試料の酸化が顕著に生じることが考えられる。また、(b)については、O/Uを厳密に2.00に調整するためには比較的高温/長時間の還元が必要となり、2.2節で述べたように粉末が不活性になるおそれがある。したがって、(c)が最も有効な対策と考えられる。

⑦ 焼結ペレットの表面酸化の原因是、炭素熱還元時と異なり、タンクステン・モリブデンの酸化物と還元ガスの反応で生じる水以外には考えにくい。なぜならば、炭素熱還元以降UNはアルゴン雰囲気中で取り扱っているため、不純物として含まれる数1000ppm以上に酸化することは考えにくく、水についてもほとんど含まれていないと考えられるからである。上記②③の結果は、焼結ペレットの表面酸化が、高純度アルゴン中よりもAr-5%H₂中で顕著であったという試験結果と矛盾する。しかし、高純度アルゴンの場合、99.995%の高純度(仕様；O₂<5ppm)であったため酸化が軽減されたと考えられる。

いずれにせよ、炉材酸化物が焼結ペレット酸化の原因であるとすれば、新たな炉材の酸化が生じない限り炉の運転を繰り返すうちに酸素ポテンシャルは低下すると考えられ、試験条件が異なるため断定はできないが、これまでの試験結果においてその傾向が見られる。

2.9.5 まとめ

- (1) タングステンやモリブデン炉材の酸化物、酸素/水を含むガス等の酸素ポテンシャルを計算し、還元/焼結中にUNの酸化が生じる可能性について調べた。
- (2) 炭素熱還元タブレットの表面酸化の原因は、超化学量論組成の UO_{2+x} と還元ガス中の H_2 の反応で生じた水が最も有力と考えられ、対策として炭素熱還元時の昇温速度を下げることが挙げられた。なお、酸素又は水分の混入等により炉内が酸化雰囲気になる可能性がなければ、三菱マテリアルへの委託試験⁴⁾のように水素を含まないアルゴンを使用する方法も有効である。
- (3) 焼結ペレットの表面酸化の原因としては、タングステンやモリブデン炉材の酸化物と還元ガスの反応で生じる水が有力と考えられる。炉材の酸化物が酸化の原因であるとすれば、焼結炉を繰り返し使用するうちに酸素が遊離し、新たな酸化は生じなくなると考えられる。

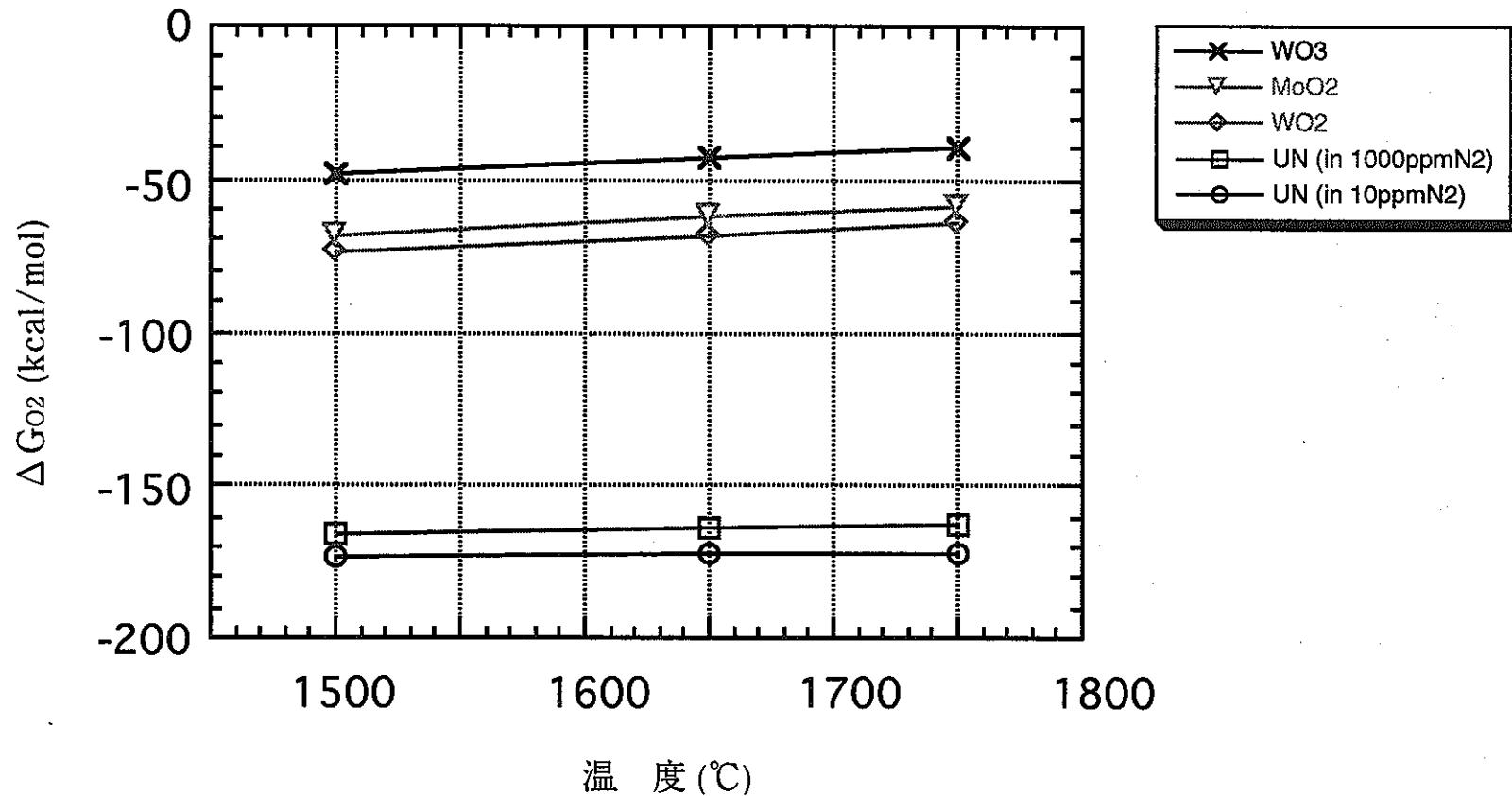


図2.9.1 酸素ポテンシャルの比較①（酸化した炉材とUN）

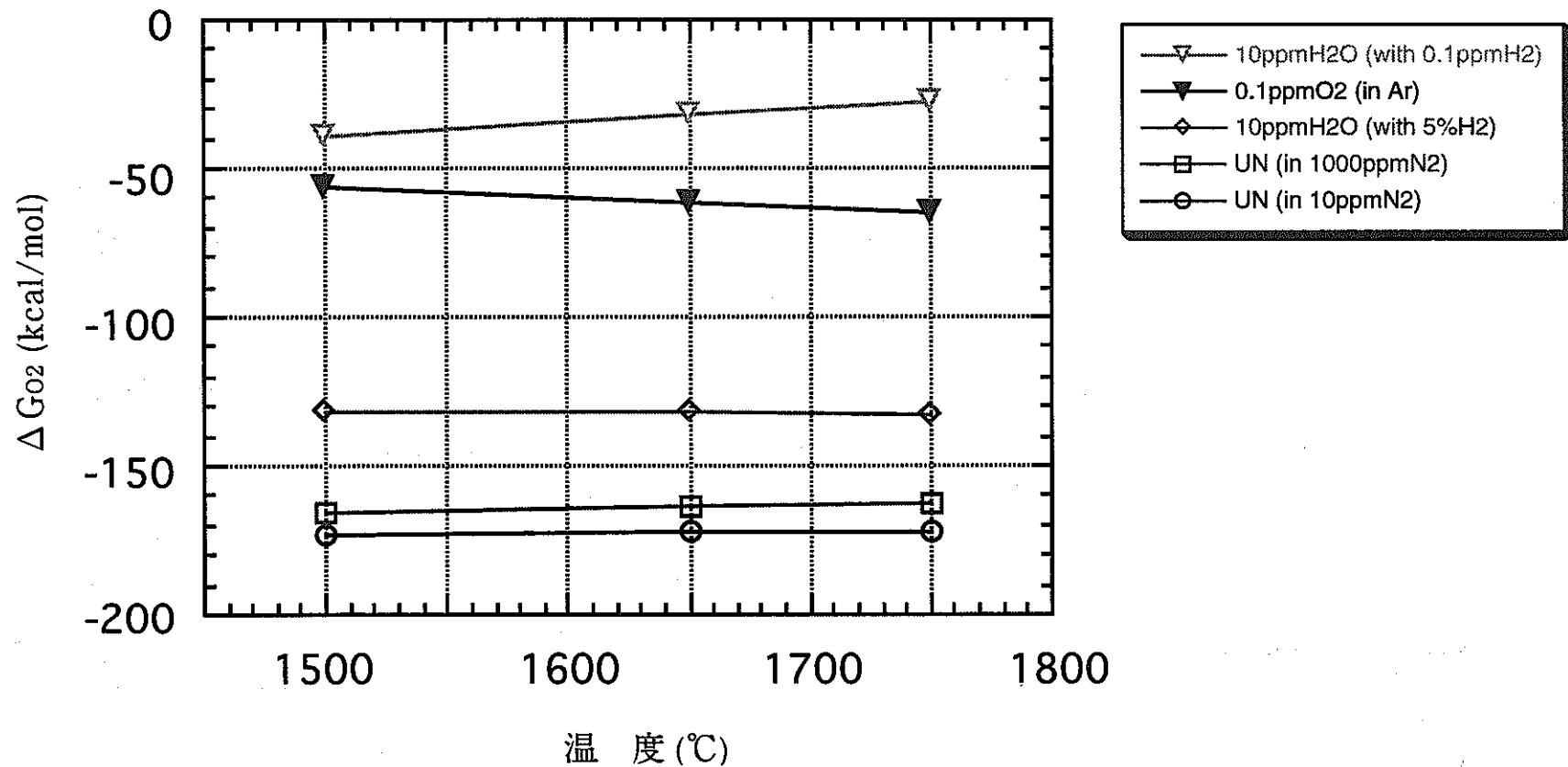


図2.9.2 酸素ポテンシャルの比較②（還元/焼結ガスとUN）

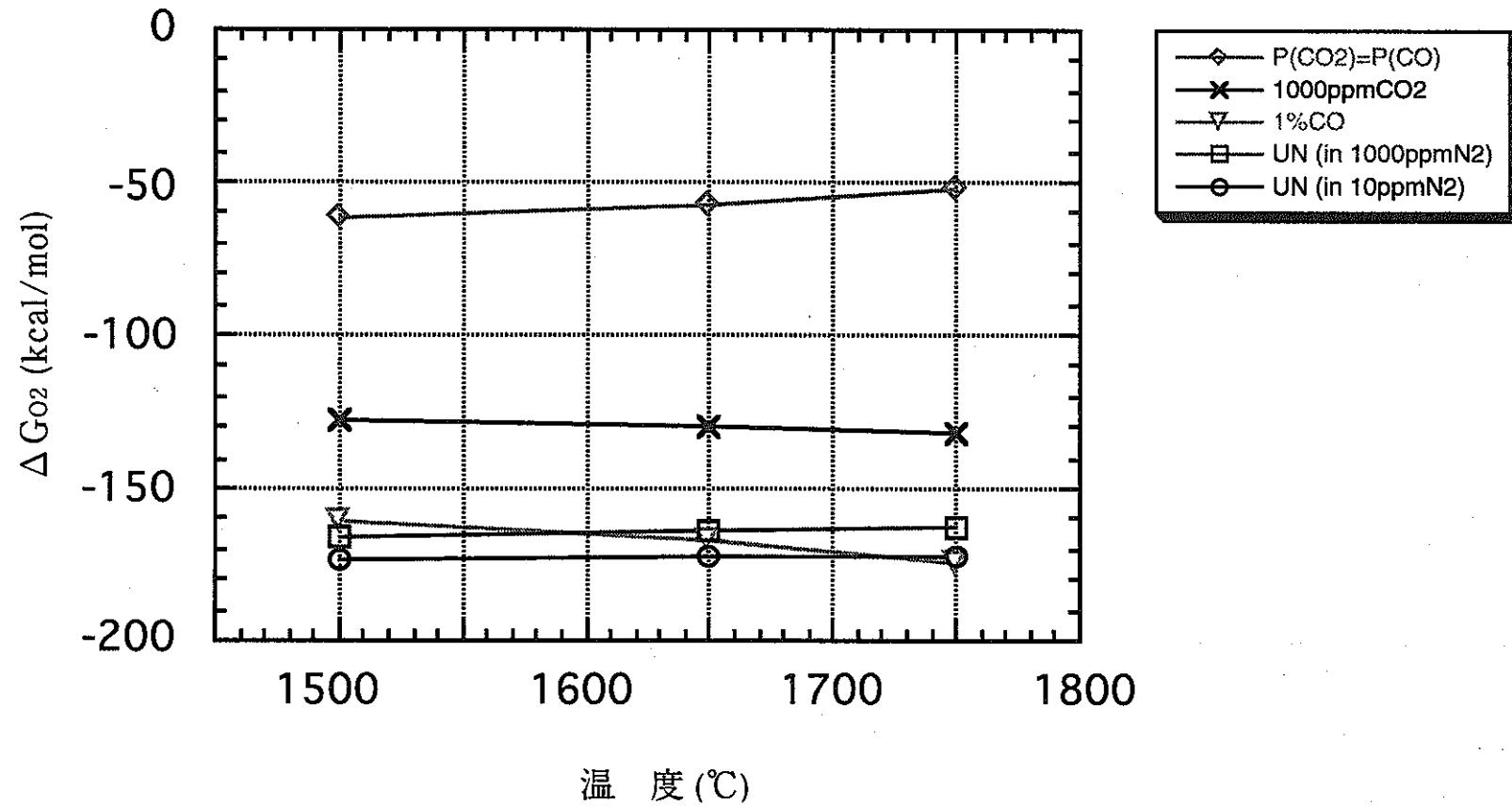


図2.9.3 酸素ポテンシャルの比較③ (CO/CO₂とUN)

2.10 第5回試作試験（酸素不純物低減・ペレット高密度化試験）

2.10.1 目的

ペレット高密度化並びに炭素熱還元タブレットと焼結ペレットに見られる着色の原因究明を目的として5回目のペレット試作試験を行った。

2.10.2 試験のポイント

前回行った第4回試作試験では、試料の化学分析に際して、従来と同様タブレット1個を乳鉢粉碎したものをキャップセル封入する方法を採った。これに対し、X線試験については、従来行ってきた粉碎後に樹脂固定する方法ではなく、タブレットのまま測定した。その結果、化学分析結果では酸素量が1500ppmであったのに対し、X線で検出されたUO₂ピークの大きさから推定される酸素量は明らかにこれよりも大であり、両者の不一致が見られた。これは、タブレットごとX線試験を行った場合その表面だけをX線でスキャンすることから、タブレット表面が内部に比べて酸化していることを示しており、原因としては、2.9節で考察したようにUO_{2+x}が還元ガス中のH₂と反応して生じたH₂Oが有力と思われた。

他方、第4回までの試験においてタブレット表面には赤茶色の着色が見られ、表面部に限定されていることから前述した表面酸化と関係があることが予想されるが、それ以外の要因も考え得る。すなわち、炭素熱還元後の窒素の分析値が5.87%と、理論値の5.56%より大きくなつたことは、以前より減少しているものの依然としてU₂N₃が生成していることを示している。このため、タブレットの着色の原因を明らかにすることにした。

また、焼結ペレットについては、①試料表面の白色系の着色、②密度が上がらない、という二つの課題があった。後者については、ボールミル装荷量が過少であったことが原因と考えられたため、2バッチ分の還元タブレットを装荷して粉碎を行い、その効果を調べた。

2.10.3 炭素熱還元（その1）

2.10.3.1 試験方法

空気中で、UO₂粉末約100 g にC/O=1.30の黒鉛（脱ガスなし）を添加し、ボールミルで混合した。次に、この混合粉を1.0t/cm²でタブレット状に仮成形した。成形性は良好であった。タブレット約110 g を還元炉に装荷し炭素熱還元を行つた。還元は従来より1h延長し、1500°C×8.0hとした。その他の還元条件は従来と同じとした。

2.10.3.2 結 果

- ① タブレットの表面には、第4回試験と同様の赤茶色の着色が認められた。着色は、試料皿の外周に面にした部分と、試料皿中心のロッドに面した部分について、試料皿下段に行くほど顕著に発生していた。タブレットを割ったところ、内部には着色は認められなかった。
- ② タブレットの分析結果は、「着色あり」がN=5.06%、O=0.73%、「着色なし」がN=5.53%、O=0.15%であった。試験結果を表2.10.1に示す。
- ③ 還元タブレットを粉碎・樹脂固定せずにそのままX線回折試験を行ったところ、「着色あり」のタブレットには大きなUO₂のピークが認められた(図2.10.1)が、「着色なし」はUN単相であった(図2.10.2)。

表2.10.1 試験結果(炭素熱還元後)

ロット名 項目	還元(その1)		還元(その2)
	着色なし	着色あり	微着色あり
N (%)	5.53 (5.34)	5.06 (5.09)	5.35
O (%)	0.15 (0.26)	0.73 (1.46)	0.57
C (%)	—	—	—
X 線	相	UN単相	UO ₂ (大)、UN
	格子定数 (nm)	0.48893	0.48898
	重量転換率 (%)	98.86	98.50

※()内は、熱処理後の結果を示す。

2.10.3.3 考 察(その1)

タブレットの着色原因として考えられる項目を抽出した結果、以下の項目が挙げられた。

- (a) 炉内の部品配置を調べたところ、試料皿最下段に取り付けていた受け皿を第4回試験で取り外しており、それ以降タブレットの着色が生じていることが分かった。これより、受け皿を取り外したことにより試料の位置が全体的に30mmほど炉内下側に移動したため炉床プレートやインナーケース底部にガスが当たって舞い上がったタンゲステン酸化物やモリブデン酸化物が下段のタブレットに付着した。
- (b) (a)と同様の経緯により、炉床プレートやインナーケース底部のタンゲステン酸化物やモリブデン酸化物に還元ガスが当たって生成したO₂又はH₂Oが下段のタブレットを酸化させた。
- (c) 試料皿の位置が下側にずれたことにより下段の皿付近のガスの流れが悪くなつた。このため、試料から生じるH₂O等が速やかに除去されなくなり、試料自身の表面が酸化された。
- (d) (c)の理由で降温前の高純度アルゴンによる窒素バージが不十分になり、降温時にU₂N₃が生成した。

- (e) 試料皿の枚数が不足したため、以前使用していたタンクステン製の皿を最下段で使用したが、この皿が酸化しており、そこから遊離したO₂やH₂Oによって下段の試料が酸化した。
- (f) 以上述べたように、着色部には、炉床から舞い上がったタンクステン酸化物やモリブデン酸化物、UNの酸化物もしくはU₂N₃が生成していると考えられた。このうち、U₂N₃は、高純度アルゴン中で1350°C以上に加熱すれば分解してUNになるため、その確認試験を行うことにした。

2.10.4 U₂N₃の熱分解試験と着色原因の検討

2.10.4.1 試験のポイント

前節で得られた炭素熱還元タブレット表面の着色がU₂N₃の生成によるものであるかどうかを調べる。

2.10.4.2 試験方法

前節で得られた「着色あり」と「着色なし」のタブレット各々3個を焼結炉の最上段の皿に装荷し、高純度アルゴン中で1500°C×4h加熱した。U₂N₃は約1350°Cで分解してUNになるため、着色がU₂N₃であれば1500°Cの熱処理によって消失するはずである。

2.10.4.3 結 果

- ① 热処理時のオフガスをガスクロマトグラフでモニタしたが、N₂は検出されなかった。
- ② 热処理によってタブレット表面の着色は消えなかった。他方、「着色なし」のタブレットは、上面に僅かに色が付き、試料皿に接していた底部に着色は生じなかったが、試料皿の通気孔に面していた部分にはかなり濃い着色が生じた。
- ③ X線回折では、UN、UO₂以外の元素は検出できなかった。
- ④ タブレットの重量は、「着色あり」が0.079wt% ($\sigma = 0.009\text{wt\%}$)、「着色なし」が0.112wt% ($\sigma = 0.017\text{wt\%}$) 減少した。
- ⑤ タブレットの分析結果は、「着色あり」がN=5.09% (热処理前；5.06%)、O=1.46% (热処理前；0.73%)、「着色なし」がN=5.34% (热処理前；5.53%)、O=0.26% (热処理前；0.15%) であった。表2.10.1参照

2.10.4.4 考 察 (その2)

- ① 热処理によって着色が消えなかったことと、オフガス中にN₂が検出されなかったことから、着色部がU₂N₃である可能性は否定される (2.10.3.3(d))。しかしながら、热処理によって若干の重量減少が生じたことは、炭素熱還元タブレットにわずかなU₂N₃が含まれており、これが热処理によって分解したことを見唆している。
- ② 2.10.3.2のX線試験と酸素分析の結果では「着色あり」のタブレットの酸化物量が多かったが、热処理後の結果も同様であったことから、赤茶色の着色はUNが酸化して生じたものと考えられる。

- ③ X線回折では、UN、UO₂以外の元素は検出されておらず、タンゲステンやモリブデン酸化物は白色系の色を呈すると考えられるため、2.10.3.3(a)の仮説は否定される。
- ④ 硫化物試料の重量減少はU₂N₃の分解によってのみ生じ、UNが酸化した場合は重量は増加する。熱処理時の重量変化は両者の競争になると考えられるが、重量変化の結果は、「着色あり」の方が「着色なし」に比べて酸化が進んだことを示唆しており、酸素分析値の変化とも一致する。
- ⑤ タブレットの着色が酸化によるものであり、表面に限定されて内部に及んでいないことから、その発生原因は2.10.3.3の考察のうち(b)(c)(e)のいずれかによると考えられる。
- ⑥ 他方、本試験において、高純度アルゴン気流下で熱処理を行ったにもかかわらずタブレットの表面酸化が進行したことは、試験に用いた焼結炉中に酸素供給源が存在することを示唆しており、2.9節で考察した焼結時のペレット表面酸化とも関係している可能性がある。
- ⑦ 第4回試作試験においてX線試験と化学分析結果に矛盾が生じた理由は、本試験でタブレットの表面酸化が生じていることが確認されたことから、2.10.3.3で考察したとおりX線試験が試料表面のみの測定結果であるのに対し、化学分析が試料を丸ごと碎いて調製したものであったためと考えられる。

2.10.5 炭素熱還元（その2）

2.10.5.1 試験方法

試料の位置が炉内下方にあることが着色=酸化に関係しているかどうかを調べるために、2.10.4の「炭素熱還元（その1）」と同条件で炭素熱還元タブレットを調製し、試料の装荷位置のみを「還元（その1）」より約40mm上側になるように変更して還元試験を行った。

2.10.5.2 結果

- ① タブレット表面の着色は、2.10.4「還元（その1）」に比べて低減した。試料皿下段のタブレットについてはほとんど見られなかつたが、上段外周部のタブレットに僅かに認められた。
- ② 僅かに着色したタブレットの分析結果は、N=5.35%、O=0.57%であった。（表2.10.1参照）
- ③ 僅かに着色したタブレットを粉碎・樹脂固定せずにそのままX線回折試験を行ったところ、小さなUO₂のピークが認められた。（図2.10.3参照）

2.10.5.3 考察（その3）

- ① 試料の装荷位置を炉内上方にシフトした結果タブレットの酸化着色が全体的に減少したことから、第4回試作試験で顕著に見られたタブレットの着色は、2.10.3.3で推測した項目のうち(b)(c)項、(b) 試料の位置が炉内下側に移動したため、炉床プレートやインナーケース底部に存在した酸化物から遊離したO₂又はH₂Oによって下段の試料が酸化した。(c) 試料皿の位置が下側に移動したことにより下段の皿付近のガスの流れが悪くなつた。このため、試料自身から生じるH₂Oが速やかに除去されなくなり、試料自身の表面が酸化された。

によると考えられる。

- ② 他方、今回の試験で、僅かではあるが還元ガスの流れとしては上流側に当たる試料皿上段のタブレットに着色が生じたことは、試料皿/試料皿ホルダー間の隙間が僅かであるために①(c)と同様の効果が生じたためと考えられ、炭素熱還元においては試料に対するガスの当たり方が大きく影響することを示唆していると考えられる。

2.10.6 成型・焼結

2.10.6.1 試験方法

- ① 炭素熱還元(その2)で得られた還元タブレットをWCボールを用いたボールミルで48h粉碎した。ポット装荷量は約180 gと従来の約2倍としたが、使用した500 mLポットの適正装荷量である260 g UNには満たなかつた。
- ② ボールミル粉碎粉を、充填量30 mm、成形圧3.5 t/cm²、圧縮停止10secの条件で成形した。成形に際しては、流動パラフィンをダイスに塗布した。
- ③ 成形抜き出しに際して、従来は生じなかった鳴きが発生した。
- ④ グリーンペレット表面には従来よりも光沢が見られたが、依然としてMOXグリーンペレットほどではなかつた。
- ⑤ グリーン密度は、61.18%TD($\sigma=0.37\%$ TD, n=6)であった。
- ⑥ 焼結は2 l/minの高純度アルゴン気流下で行った。焼結条件は、1650°C×5h(従来より100°C低)と1750°C×5hの2水準とした。

2.10.6.2 結 果

- ① 1650°Cで焼結したペレットの外観は鉛色を呈し、従来のような黒っぽい着色はほとんど見られなかつたが、白色塗料を吹きつけたような性状を示した。他方、1750°Cで焼結したペレットは若干黒ずんだ鉛色を呈していた。
- ② 焼結密度は、1650°Cで焼結したペレットが91.91%TD($\sigma=0.55\%$ TD, n=6)、1750°Cで焼結したペレットが92.50%TD($\sigma=0.21\%$ TD, n=7)と、従来の試験よりも約3%TD程度上昇した。
- ③ ペレットの分析結果は、N=5.13~5.26%、O=0.55~0.62%であった。(表2.10.2参照)
- ④ X線回折試験は、粉碎・樹脂固定した状態とペレットの状態の2通りで実施した。その結果、前者はUN単相であったが、後者には僅かにUO₂のピークが認められた(図2.10.4、図2.10.5)。格子定数についてはX線回折装置のトラブルのため測定できなかつた。

表2.10.2 試験結果(焼結ペレット)

項目		ロット名	焼結(その1)	焼結(その2)
パラメータ	焼結温度(℃)		1650	1750
N (%)			5.26	5.13
O (%)			0.62	0.55
C (%)			—	—
X線	相		UN、UO ₂ (小)	—
	格子定数(nm)		—	—
グリーン密度(%TD) [σ (%TD)] {n(個)}			61.18 [0.37] {6}	61.84 [0.29] {7}
焼結密度(%TD) [σ (%TD)] {n(個)}			91.91 [0.55] {6}	92.50 [0.21] {7}

2.10.6.3 考察(その4)

- ① 今回の焼結ペレットを第4回試作試験のペレットと比較すると、1650℃/1750℃ともに今回の方が黒っぽい着色は低減されていた。これは2.8.4.4で指摘されているように炉内の酸素供給源が減少したことを示していると思われるが、それでも焼結温度が高い場合若干の酸化があったことを示している。
- ② 他方、今回の1650℃焼結ペレットに見られた吹きつけたような白色付着物は、同じ色のタンゲステン化合物が炉内に析出していることから、その付着によると考えられる。
- ③ ペレット中の酸素不純物量は、6000ppm前後と比較的多いが、原料に使用したUNタブレットの酸素量が同程度あるため、粉碎/成型/焼結中にどの程度酸化されたかは分からぬ。
- ④ ペレットの密度が上昇したことは、ボールミル装荷量を増やしたことによりUNの粉碎効率は増したためと考えられる。しかし、焼結温度1650℃から1750℃に上げても密度が0.6%TDしか上がらなかつたことは、密度が飽和状態にあることを示しており、粉末の活性化が不十分であることを意味している。その理由として、今回のボールミル装荷量は適正装荷量の7割程度であり、未だ粉碎効率が不十分であったことが挙げられる。

2.10.7 まとめ

- (1) 炭素熱還元タブレットの着色は、U₂N₃やタングステンやモリブデン酸化物ではなく、酸化物の生成によることが分かった。
- (2) 第4回試作試験の際に炭素熱還元タブレットの着色が従来より顕著になった原因是、試料が炉内下部にある炉床プレートやインナーケース底部に近接していたため、そこに存在した酸化物から遊離したO₂又はH₂Oによる酸化を受けやすかったか、試料Ⅲの位置が下側に移動したことにより下段の皿付近のガスの流れが悪くなつたため、試料自身から生じるH₂Oが速やかに除去されなくなり、試料自身の表面が酸化されたためと考えられる。
- (3) 今回の焼結試験ではペレットを第4回試作試験のペレットと比較して黒っぽい着色は低減された。これは2.8.4.4で指摘されているように炉内の酸素供給源が減少したことを示していると思われる。その反面、今回の1650°C焼結ペレットには吹きつけたような白色の着色が見られ、同じ色のタングステン化合物が炉内に析出していることから、その付着によると考えられる。
- (4) ペレットの密度は92.5%TDまで上昇し、ボールミル装荷量を増やしたことによりUNの粉碎効率が良くなつたと考えられるが、今回のボールミル装荷量は適正装荷量の7割程度であり、未だ粉碎効率は不十分であったと思われる。

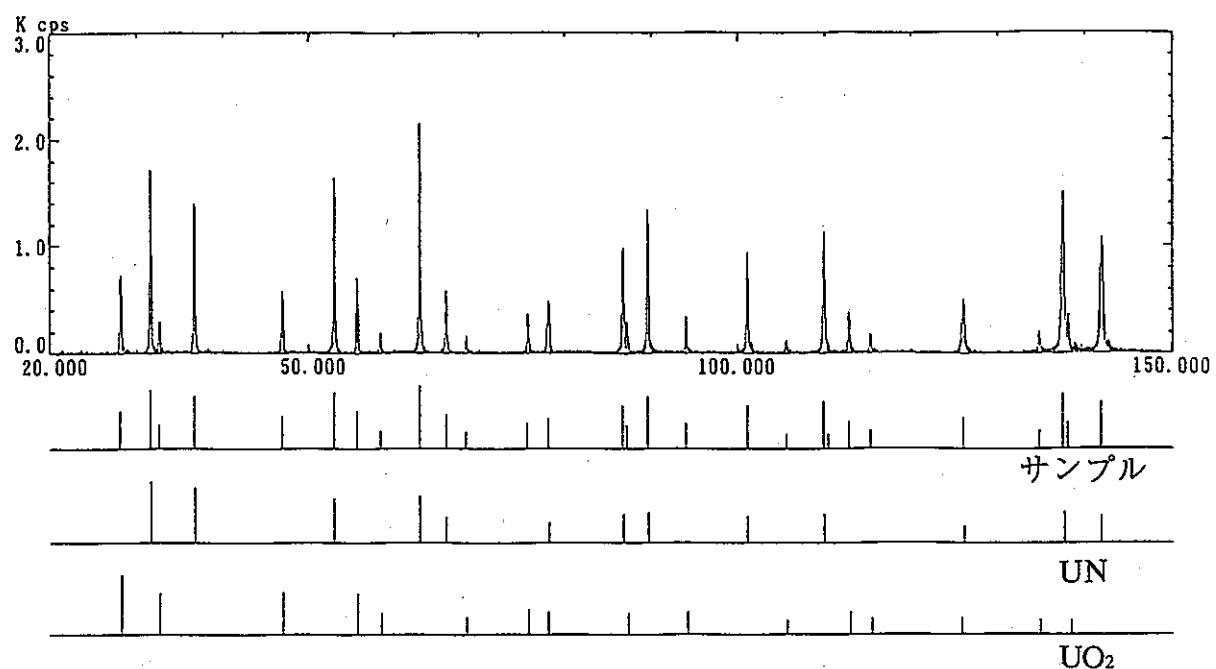


図2.10.1 X線回折試験結果(還元後・着色あり・粉碎試料)

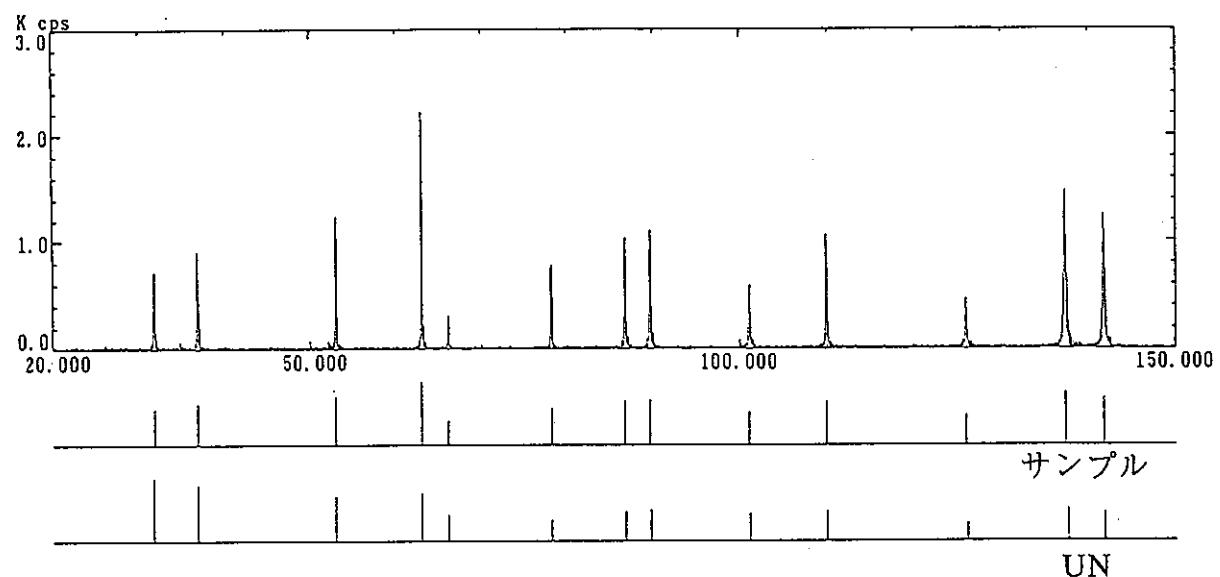


図2.10.2 X線回折試験結果(焼結後・着色なし・粉碎試料)

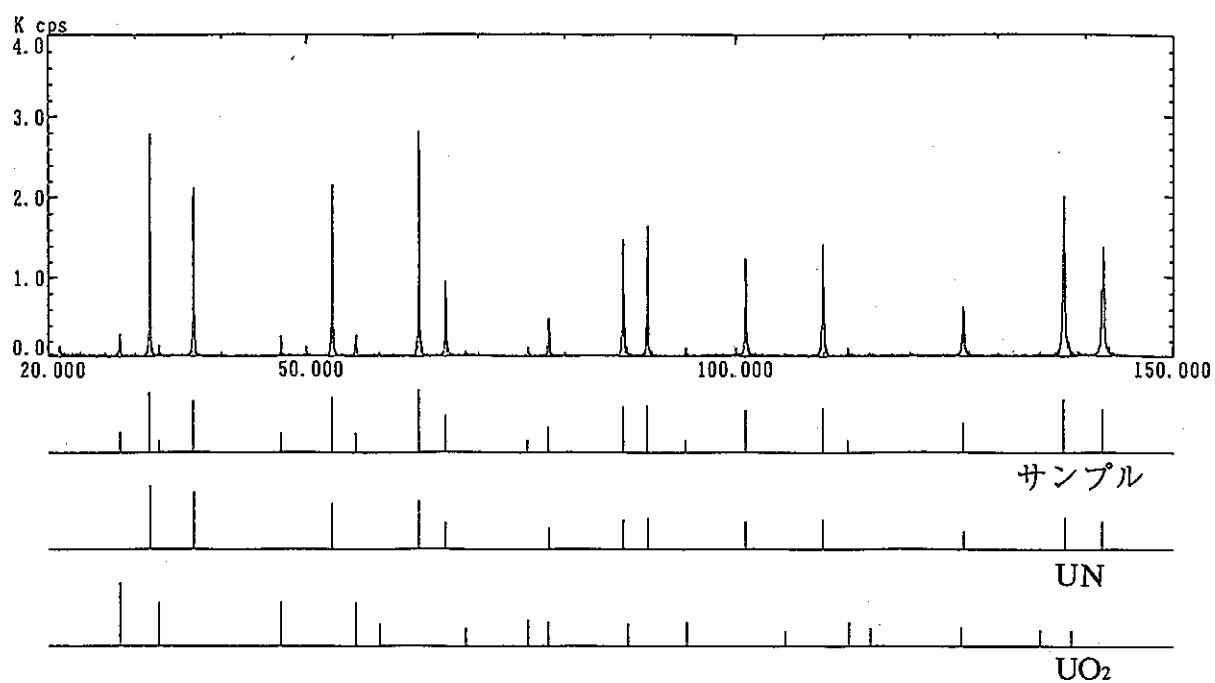


図2.10.3 X線回折試験結果(還元後・着色あり・試料表面を測定)

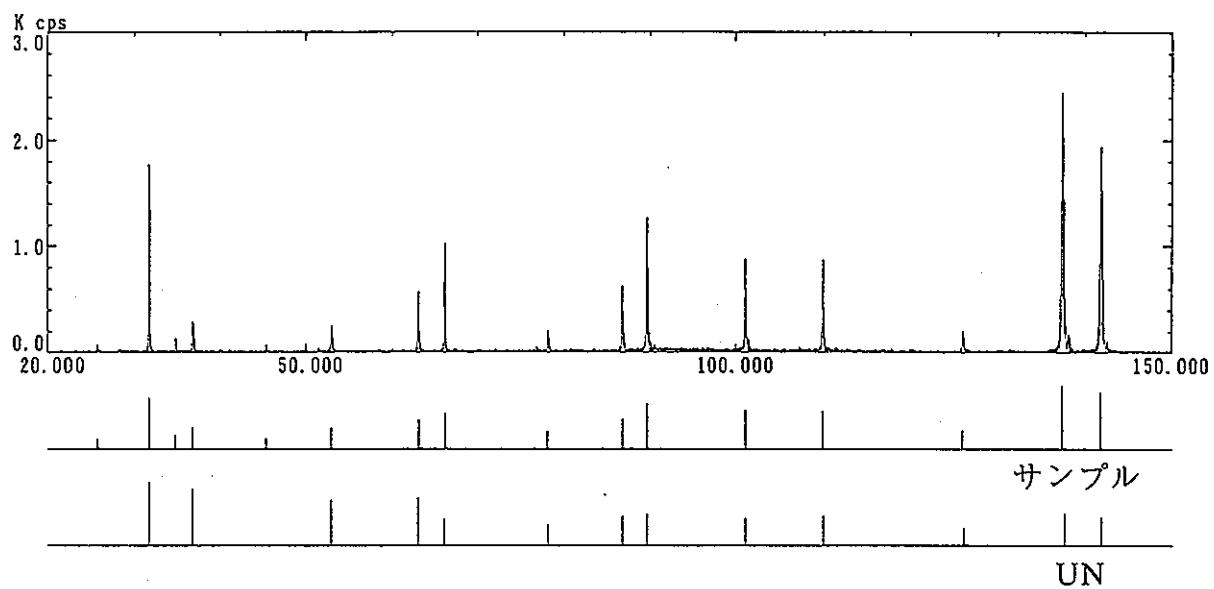


図2.10.4 X線回折試験結果(焼結ペレット・粉碎試料)

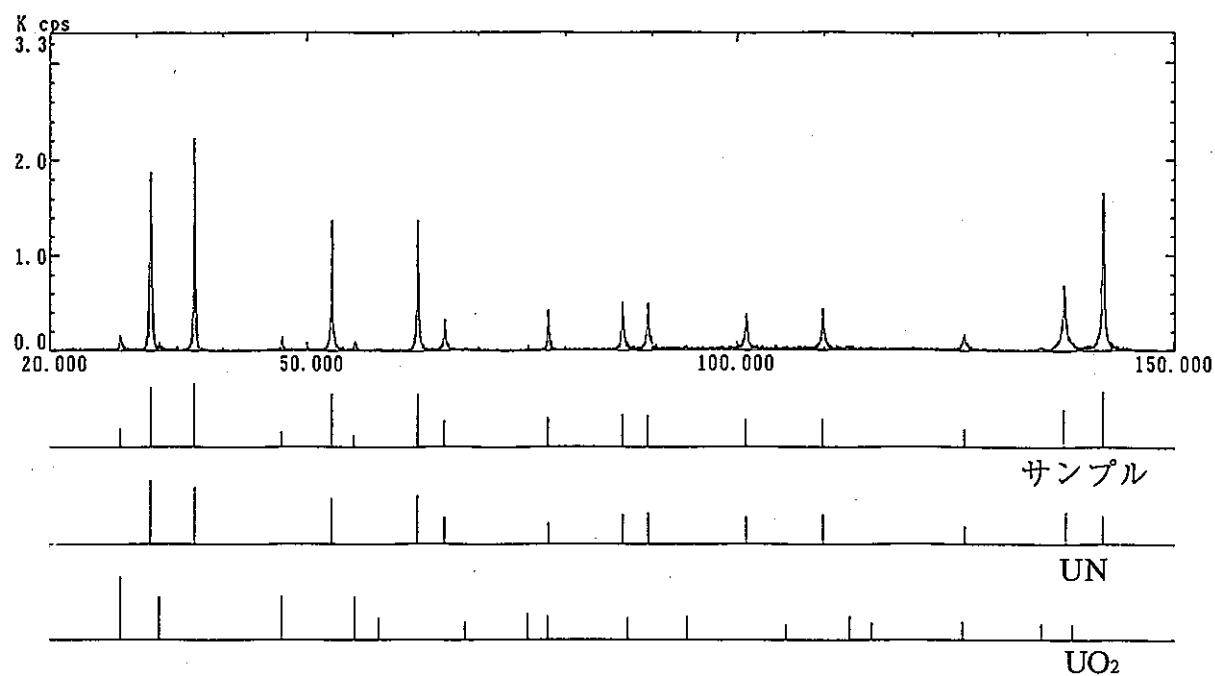


図2.10.5 X線回折試験結果(焼結ペレット・ペレット端面を測定)

2.11 第6回試作試験（炭素熱還元ガスの流量効果試験）

2.11.1 目的

炭素熱還元に使用している還元炉のオフガス配管が、タンクステン炉材の蒸発物によってたびたび閉塞するようになったため、還元ガスの給排気系を「炉側給気/炉底排気方式」から「炉底給気/炉蓋排気方式」に変更することを検討した。この場合、オフガスの冷却ができないため還元ガスの流量を制限する必要があると予想された。そこで、ガス流量を従来の 10 l/min から $5\sim8\text{ l/min}$ に減らした場合の影響について調べた。

2.11.2 試験方法

- (1) 試験に用いた $\text{UO}_2/\text{黒鉛}$ 混合粉の仮成型タブレットは、2.10節の第5回試作試験と同条件で調製した。
- (2) 試験パラメータを表2.11.1に示す。なお、($5\text{ l/min} \times 12\text{h}$)の試料は、($5\text{ l/min} \times 8\text{h}$)の試料を再昇温して4hキープしたものである。
- (3) 前回までの試験で見られた試料の着色を避けるため、タブレットは試料皿上段の同一位置に並べた。

表2.11.1 試験パラメータ

試験名	試験パラメータ(流量×キープ時間)
第6回試験 (今回試験)	$5\text{ l/min} \times 8\text{h}$
	$5\text{ l/min} \times 12\text{h}$
	$8\text{ l/min} \times 8\text{h}$
従来試験	$10\text{ l/min} \times 8\text{h}$

2.11.3 結果

- (1) 表2.11.2に示すように、炭素熱還元時のガス流量を 10 l/min から 8 l/min に下げても、窒化物転換への大きな影響はなかった。
- (2) 流量を 5 l/min にした場合、キープ8hでは還元は不十分であったが、キープを12hに延長することで十分に還元できた。試験結果を表2.11.2に示す。

表2.11.2 試験結果(炭素熱還元後)

ロット名 項目		第6回試作試験(今回試験)			比較データ(第5回試作試験)		
		還元6-1 5ℓ/min ×8h	還元6-2 5ℓ/min ×(8+4)h	還元6-3 8ℓ/min ×8h	還元5-1 10ℓ/min×8h	還元5-2	
流量×キープ時間		5ℓ/min ×8h	5ℓ/min ×(8+4)h	8ℓ/min ×8h	10ℓ/min×8h		
炭素熱還元後	N (%)	5.34	5.59	5.58	5.53	5.06	5.35
	O (%)	0.58	0.12	0.13	0.15	0.73	0.57
	C (%)	—	—	—	—	—	—
	X線相	UN, UO ₂ (小)	UN単相	UN単相	UN単相	UO ₂ (大), UN	UN, UO ₂ (小)
	格子定数 (nm)	—*	—*	—*	0.48893	0.48898	0.48884
	重量転換率 (%)	—	—	99.15	98.86		98.50
試料重量 (g)		35.3		41.3	121.7		111.7
タブレット表面の着色		なし	なし	なし	なし	あり	微かにあり

* : X線回折装置のソフトエラーのため格子定数を測定できなかった。

2.11.4 考 察

- (1) 試験結果から、従来の還元ガス流量(10ℓ/min × 8h = 計4.8m³/回)は過剰であった可能性がある。これは、原研の試験条件(3ℓ × 10h = 計1.8m³/回)や三菱マテリアル委託試験の条件(10ℓ × (3+2)h = 3.0m³/回)に比べても過剰である。
- (2) 今回の5ℓ/minの試験結果は、還元ガスの流量効果を示すものであり、試料表面のフラッシングが還元反応の促進に有効であることを示すものと思われる。しかし、原研等のプロセスと比較して流量の割に還元が十分に行われていないことは、試料にガスが効率良く当たっていないことを示唆しており、炉内のガス流線を効率化する必要があると思われる。

2.11.5 まとめ

- (1) 炭素熱還元反時のガス流量を5ℓ/min × 12h としても10ℓ/min × 8h と同程度の純度が得られた。
- (2) 試験に用いた還元炉は、試料へのガスの当たり方に改善の余地がある。
- (3) その後、依然オフガス配管の閉塞が再発することから、ガス系を「炉側給気/炉底排気方式」から「炉底給気/炉蓋排気方式」に変更することにした。

2.12 第7回試作試験（黒鉛添加量増加による残留酸素低減化試験）

2.12.1 目的

第6回試作試験では炭素熱還元後の酸素不純物が1200ppmとなり、それ以前の試験結果と比べると減少してきているが、さらに低減するために添加する黒鉛の量を従来のC/O=1.30から1.32に増加して還元を行った。併せて新設計の還元炉用試料皿ホルダーの比較試験を行った。

2.12.2 試験方法

- (1) C/O値を従来の1.30から1.32に増加して黒鉛添加を行った。なお、本来はC/Oを1.35にする計画であり、O/Uの予測値に基づいて黒鉛を添加したが、後から入手したO/Uの分析値が予想よりも高かったため、黒鉛添加率を再計算した結果1.32の値を得た。
- (2) 還元ガス流量を(8 ℥ /min × 8h)とした他は、第6回試験と同条件とした。
- (3) 第1バッチは従来の試料皿ホルダーを、第2バッチは新設計のホルダー(図2.12.1参照)を用いた。

2.12.3 結果

- (1) 黒鉛添加量を増加したが、残留酸素量の変化はほとんど見られなかった。
- (2) 流量を8 ℥ /minにした結果は、第6回試験と一致した。
- (3) 新設計の試料皿を用いた第2バッチは窒素量が5.68wt%と、従来型ホルダーを使用した第1バッチの5.49%TDに比べて高かった。試験結果を表2.12.1に示す。

表2.12.1 試験結果

ロット名 項目		第7回試作試験(今回試験)		第6回試験(比較用)
		還元7-1	還元7-2	還元6-3
流量×キープ時間		8 ℥ /min × 8h		8 ℥ /min × 8h
炭素熱還元後	N (%)	5.49	5.68	5.58
	O (%)	0.15	0.14	0.13
	C (%)	—	—	—
	X線相	UN単相	UN単相	UN単相
	格子定数(nm)	—*	—*	—*
	重量転換率 (%)	99.30	—	99.15
装荷重量 (g)		51.4	59.9	41.3
備考		・C/O=1.32に変更	・C/O=1.32 ・新設計ホルダ使用	・C/O=1.30

* : X線回折装置のソフトエラーのため格子定数を測定できなかった。

2.12.4 考 察

- (1) 黒鉛添加量増加の効果が見られなかつたことについては、現時点ではバッチ内の試料のばらつきが大きいこと、また試験を1回しか行っていないことから、効果がないとは言い切れず、再試験の必要があると思われる。
- (2) 新しい試料皿ホルダーを使用したときに窒素量が増えた原因については、ホルダーのサイズが大きめであったため試料付近のガスの流れが悪くなり、炭素熱還元後のアルゴンガスへの置換が十分に行われず、結果的に降温時にセスキ窒化物が生成したことが考えられる。したがって、ホルダーの設計を再検討する必要があると思われる。

2.12.5 まとめ

- (1) 黒鉛添加量を増加したが、今回の試験では得られた窒化物の純度に差は見られなかつた。
- (2) 新設計の試料皿ホルダーのテストを行つたが、炉内のガス流を悪化させている可能性があり、改良の効果は見られなかつた。

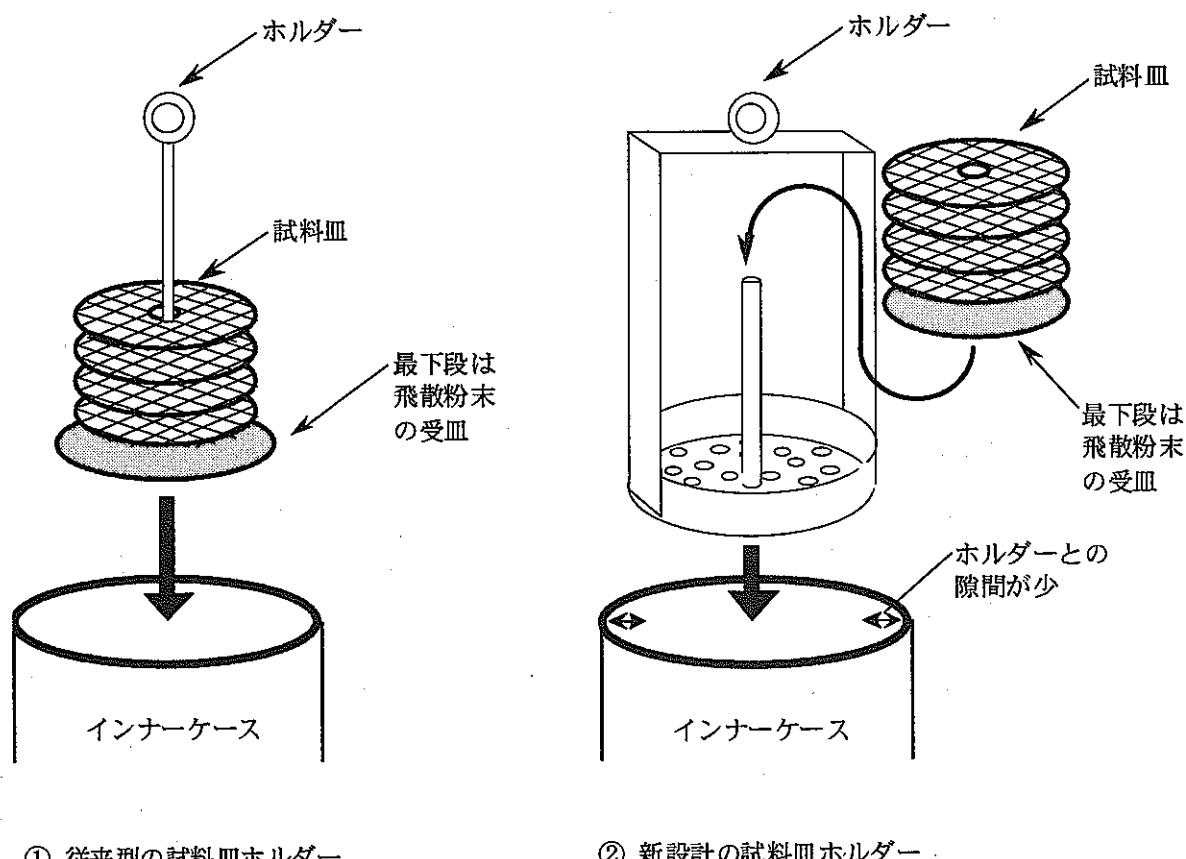


図2.12.1 試料皿ホルダーの改造

2.13 第8回試作試験（還元炉改造後の確認試験）

2.13.1 目的

炭素熱還元用還元炉については、オフガス系配管の閉塞が再発したことと、試料に対するガスの当たりの悪いことが炭素熱還元タブレットの着色や試料皿上下方向の酸素不純物量のばらつきの原因となっていると考えられたため、ガス系を従来の「炉側給気/炉底排気」方式から「炉底給気/炉蓋排気」方式に改造した（図2.13.1参照）。本試験は、①還元炉のガス系改造後の確認、②ボールミル装荷量の適正化によるペレットの高密度化、の2点を目的として行ったものである。なお、本改造に際しては、ヒータ以外の炉材のタンクステンからモリブデンに交換も併せて行った。

2.13.2 試験方法

(1) 還元試験

- ① 900°C × 3hのO/U調整を行った劣化UO₂粉にC/O=1.35の黒鉛を添加し、アルミナボールを充填したボールミルで6h混合した後、1.0t/cm²の成型圧で仮成型した。
- ② 炭素熱還元時の炉のセッティングは、改造後の還元炉を用い表2.13.1の条件で4バッチの試験を行った（図2.13.2参照）。各バッチの装荷量はいずれも約100 gである。還元条件は1500°C × 8hとし、還元ガスはN₂-5%H₂を7 l/min（インナーケース内に4 l/min、インナーケース外に3 l/min）とした。また、昇降温時には1400°C以下はSタイプ高純度アルゴン（純度99.9999%）を用いた。還元試験の結果を表2.13.3及び図2.13.3～2.13.8に示す。

表2.13.1 還元試験の設定条件

試料名	試験条件			試験の目的	備考
	炉床パイプ	試料皿	試料受皿		
第1バッチ	キャップなし	従来型メッシュ	あり	ガス系以外は従来と同条件とし、改造の影響を調べる。	前回途中降温した試料を使用
第2バッチ	〃	〃	なし	受皿の撤去により試料に対するガスの吹きつけが向上するか調べる。	新規に調製した試料を使用
第3バッチ	キャップあり	〃	〃	キャップ取り付けによりガス流線が分散し、試料に対するガスの吹きつけが向上するか調べる。	〃
第4バッチ	〃	パンチメタル型	〃	新設計の試料皿と従来型試料皿の性能比較を行う。	〃

(2) 高密度ペレット製造試験

- ① 還元試験の第2～第4バッチの試料から、500mLボールミルポットの適正装荷重量である260gのUN分取し、100rpmで48h粉碎した。分取は試料の着色のない第2、第3バッチを主体としたが、それだけでは不足のため着色のある第4バッチの試料も混合した。
- ② 成型圧3.5t/cm²で成型した後、ペレット15個をSタイプ高純度アルゴン雰囲気下で焼結した。焼結ガス流量は2ℓ/minとした。焼結は1650℃×5hとし、その後1750℃×3hの再焼結を行った。焼結試験の結果を表2.13.4及び図2.13.9～2.13.10に示す。

2.13.3 結 果

(1) 還元試験

- ① 炉内ガスの流れを「炉側給気/炉底排気」方式から「炉底給気/炉蓋排気」方式に改造した結果、試料の着色は低減した。なお、炉内均熱部上下方向の温度分布は改造の前後とも10℃程度であることを別途確認している。
- ② 従来と同様、試料皿最下段に受皿を取り付けて還元した第1バッチでは、タブレット表面の着色が従来に比べて著しく、特に試料皿下段において顕著であった。これに対し、受皿を取り除いて還元した第2バッチでは、上段に装荷したタブレットの試料皿外周方向に僅かに見られる以外着色はほとんど見られなかった。(表2.13.2の第1バッチと第2バッチ)
- ③ 炉床パイプにキャップを取り付けることにより給気ガスの分散性を向上させたところ、第2バッチに見られた試料皿上段外周方向の着色も極く僅かに低減した。(表2.13.2の第2バッチと第3バッチ)
- ④ 新設計のパンチメタル型試料皿を用いたところ、従来のメッシュ型試料皿のときに比べて着色が著しく増加した。(表2.13.2の第3バッチと第4バッチ)
- ⑤ 試料の窒素及び不純物酸素分析は、分析装置の故障とその後発生したアスファルト固化施設の火災爆発事故の影響によるプルトニウム燃料第一開発室の運転停止のため、実施できなかった。

(2) 高密度ペレット製造試験

- ① 1650℃×5hの焼結を行ったペレットの密度は92.23%TD ($\sigma=0.63\%$ TD, n=10)、1750℃×3hの再焼結後の密度は92.74%TD ($\sigma=0.60\%$ TD, n=6) であった。なお、グリーン密度は64.10%TD ($\sigma=0.16\%$ TD, n=10) と従来より2%TD程度高かった。
- ② 1650℃で焼結したペレットの表面は均一であったが、白色の塗料をスプレーしたような白色を呈していた。他方、1750℃の再焼結後のペレット表面は若干黒ずんだ鉛色を呈した。
- ③ ペレット横断面の金相試験の結果、細かなポアが観察された。(巻末資料3、写真9参照) なお、UNの金相試験は今回初めて行ったものである。
- ④ エッティングの結果、結晶粒成長は20μm程度であった。(巻末資料3、写真10参照)
- ⑤ 試料の窒素及び不純物酸素分析は、(1)で述べた理由により実施できなかった。

表2.13.2 試験結果①(還元タブレット外観)

試料名	試験条件			外観観察結果
	炉床パイプ	試料皿	試料受皿	
第1バッチ	キャップなし	従来型メッシュ	あり	試料の着色は従来に比べて非常に増加しており、試料皿下段に行くほど顕著であった。
第2バッチ	〃	〃	なし	試料の着色は、試料皿外周部に面した部分に僅かに見られた。
第3バッチ	キャップあり	〃	〃	試料の着色はほとんど見られなかった。
第4バッチ	〃	パンチメタル型 (比較用にメッシュ型も使用)	〃	パンチメタル型試料皿に載せた試料の全面に著しい着色が見られた。比較用のメッシュ型試料皿は上段側(下流側)にセットしたにもかかわらず、着色の程度は少なかった。

表2.13.3 試験結果②(炭素熱還元後)

項目	ロット名	第2バッチ		第3バッチ		第4バッチ	
		第1バッチ	上段試料 (微着色有)	下段試料 (着色なし)	上段試料 (微着色有)	下段試料 (着色なし)	パンチメタル型試料皿 (着色大)
流量×キープ時間	7 ℓ/min × 8h						
炭素熱還元後	N (%)	—	—	—	—	—	—
	O (%)	—	—	—	—	—	—
	C (%) *	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
X線	相	—	UN単相	UN, 微UO ₂	UN単相	UN単相	UN, UO ₂
	格子定数 (nm)	—	0.48891	0.48886	0.48892	0.48892	0.48880
重量転換率 (%)	16.07	16.57		17.05		15.86	16.54
試料重量 (g)	99.3	101.4		107.3		122.3	

* 格子定数からの計算値(巻末資料参照)

表2.13.4 試験結果③(焼結ペレット)

ロット名 項目		焼結①	焼結①の再焼結	焼結②
パラメータ	焼結条件	1650°C × 5h +1750°C × 3h	1650°C × 5h +1750°C × 3h	1750°C × 5h
窒素含有率	—	—	—	—
酸素不純物量	—	—	—	—
炭素不純物量	—	—	—	—
X線	相 格子定数	UN、微UO ₂ 0.48903	—	UN、UO ₂ 0.48905
グリーン密度(%TD) [σ (%TD)] {n (個)}	64.10 [0.16] {10}	63.44 [0.53] {8}	—	—
焼結密度(%TD) [σ (%TD)] {n (個)}	92.30 [0.63] {10}	92.98 [0.17] {5}	—	—

2.13.4 考 察

(1) 還元試験

- ① 炉内ガスの流れを「炉側給気/炉底排気」方式から「炉底給気/炉蓋排気」方式に改造した結果、試料の着色が低減したのは、意図したとおりガス流線の変更により試料に対するガスの吹き付けが向上したためと考えられる。
- ② 第1バッチにおいて試料の着色が従来に比べて増加したのは、ガスの給気口が炉底に移設されたことに伴い、試料受皿が給気口と試料を遮断する配置となり、その結果試料に対するガスの当たりが極めて悪くなつたためと考えられる。なお、このバッチにおいては、試料受皿は誤って取り付けられたものであり、炉底給気方式では元々受皿を取り付けることは想ていなかつた。
- ③ 第2バッチの配置ではガス供給口とオフガス出口が直線上に配置されるため、ガスの流れが直線的になり、試料皿外周部付近のガスの流れが不十分になることが予想された。第3バッチは、このような考えから炉床パイプにキャップを設けて給気ガスが分散するようにしたものであるが、効果が見られたことは、この考察の妥当性を示すものと考えられる。
- ④ 新設計のパンチメタル型試料皿を用いたところ試料の着色が顕著になったことは、試料皿の通気性が従来のメッシュ型に比べて悪化していることを示しており、耐久性は劣るもの従来のメッシュ型試料皿の方が性能的に優れていると言える。

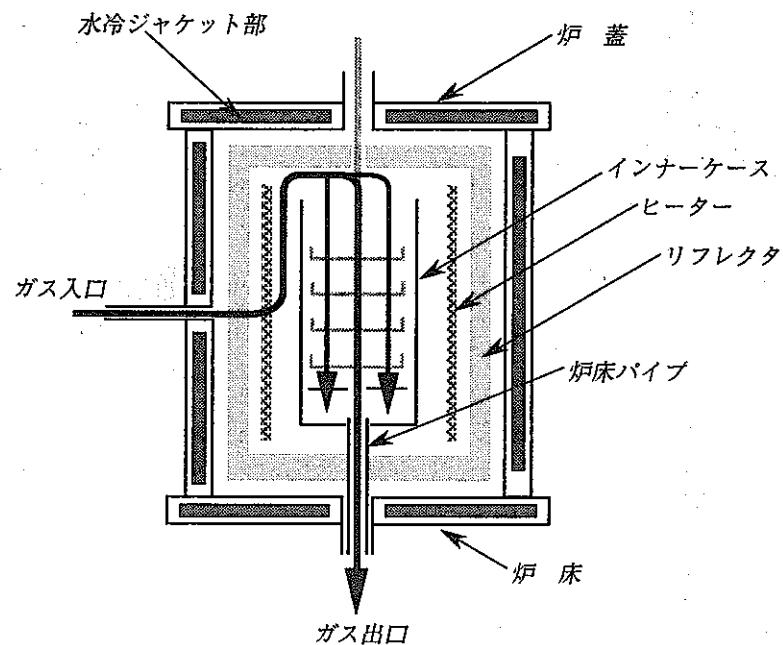
- ⑤ 試験結果より、酸化によるタブレットの表面着色と試料に対するガスのあたり方が密接に関係していることが確認され、酸化を防止する上でオフガスの速やかな除去が有効であることを確認できた。なお、2.9節においてタブレットの表面酸化が UO_{2+x} の酸素と還元ガス中の H_2 の反応で生じた水が原因であると考察したが、今回の結果はこの考察を裏付けるものとなった。
- ⑥ 表2.13.3では着色の有無と酸化物相の有無が一致ない場合があるのは、着色が部分的であるためX線試験の際に必ずしも当該部分を測定できていなかつたためと考えられる。
- ⑦ 本試験の試料の分析はできなかったが、UN試験後に実施した(U, Pu)N試験では、製造条件は異なるものの窒素量5.51%、酸素不純物量0.11%というデータが得られていることから、UN試験においても同程度の純度の試料が得られているものと推定される。

(2) 焼結試験

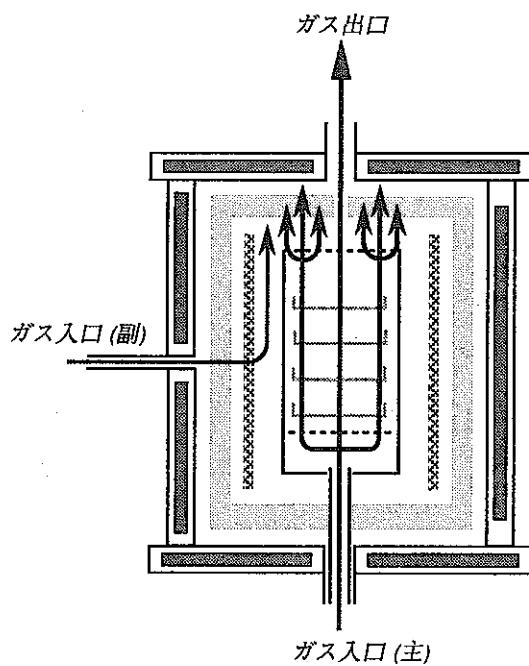
- ① グリーン密度が従来より2%TD上昇した理由は、成型条件が一定であることから、ボールミルの装荷量を最適化したことにより粉碎効率が向上したためと思われる。
- ② 焼結密度が従来と変わらず、1750°Cで再焼結してもほとんど上昇しなかったことは、焼結が飽和状態にあることを示している。金相を見ると、結晶粒が成長している割に細かなポアが残っていることから、この状態からさらに2~3%TD密度を上げるために焼結温度や焼結時間を相当増やす必要があると思われるので、ボールミル粉碎時の粉末の活性度等焼結に影響するパラメータについて評価する必要があると考えられる。
- ③ 外観観察ではペレット表面に荒れが顕著であり、その原因としてダイス潤滑用の流動パラフィンの影響が考えられる。
本試験においては、UN粉へのバインダ及びルブリカントの添加は行っていないが、その代わりに流動パラフィンをダイス孔及びパンチに塗布して潤滑している。ここで、MOXペレットの試験製造で行われるように、アセトンに溶かしたステアリン酸亜鉛をダイスに塗布する場合、潤滑剤が乾燥した後に成型を行うが、流動パラフィンの場合、ダイスが濡れた状態で成型せざるを得ないため、グリーンペレット表面にはパラフィンが滲みた状態になる。本試験においては、流動パラフィンの使用量がごく少量であること、粉末に混合した場合と異なりペレット表面に限定されること、窒化物の焼結速度が遅いため焼膨れを起こすことは考えにくいこと、などの理由から脱脂を行っていない。しかし、流動パラフィンは300°C付近で蒸発するが、600°C/hという比較的速い速度で昇温した場合、液だれや熱分解生成物によって、表面層に凹凸が形成される可能性があり、脱脂の影響を調べる必要があると思われる。
- ④ 炭素・酸素不純物については、(1)で述べたように(U, Pu)N試験の窒素量5.51%、酸素不純物量0.11%という同程度の純度の試料が得られているものと推定される。

2.13.5 まとめ

- (1) 炉内ガス流線や試料Ⅲの変更を試みた結果、炭素熱還元に際しては試料へのガスの当たりが極めて重要であることが改めて確認された。
- (2) 還元炉のガス系改造により試料の還元性が向上し、単相のUNを得られることができた。また、改造後5回の還元を順調に行うことができ、炉の運転状況も安定したことから、改造は妥当であったと判断される。
- (3) 従来、焼結ペレットに係る懸案事項のうち密度が不十分であることについて、ボールミル装荷量の適正化による改善を試みたが、密度は93%TDまでしか上がらなかった。金相試験からも密度は飽和しつつあり、焼結に影響する他の因子について調べる必要がある。
- (4) 炭素・酸素不純物については、本試験後に実施した(U, Pu)N試験の窒素量5.51%、酸素不純物量0.11%と同程度であると推定される。
- (5) UN試験は、試験設備の性能確認と(U, Pu)N試験の予備試験を兼ねて実施してきたものである。このうちハード面については、従来還元炉のオフガス配管閉塞と還元性能が不十分であることが懸案となっていたが、本節で述べた改造とその確認試験の結果、改善されていることを確認でき^{12, 13)}、ハード的な課題はクリアできたと考えられる。また、窒化物ペレットの製造条件としては、合理化の余地は大いにあるものの基本的な条件は押さえられたと言える。本試験までに得られたペレット製造条件を図2.13.11に示す。



(a) 改造前 (炉側給気/炉底排気方式)



(b) 改造後 (炉底給気/炉蓋排気方式)

図2.13.1 還元炉の概略構成と炉内ガス流線

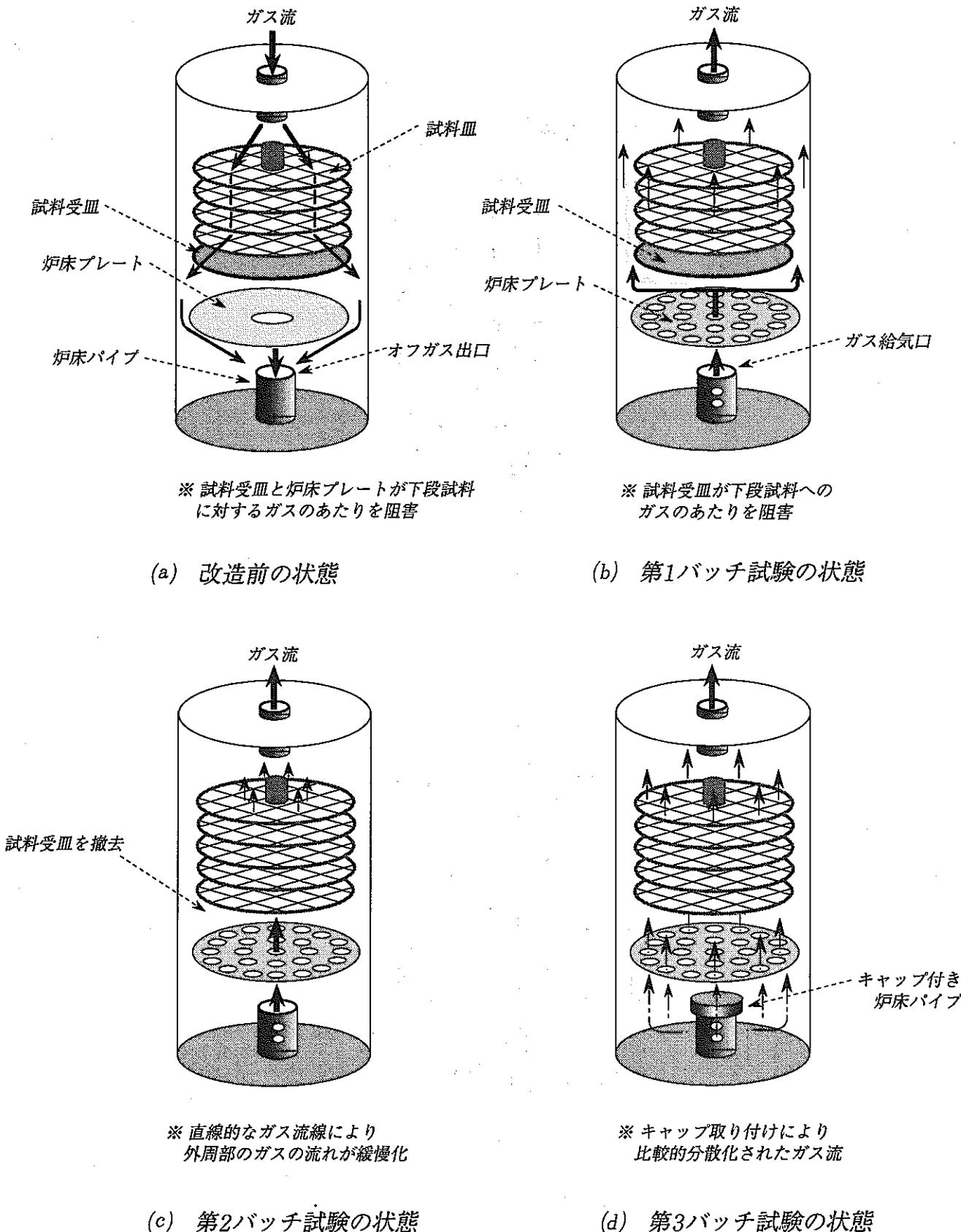


図2.13.2 各試験バッチにおける炉内ガス流線の比較

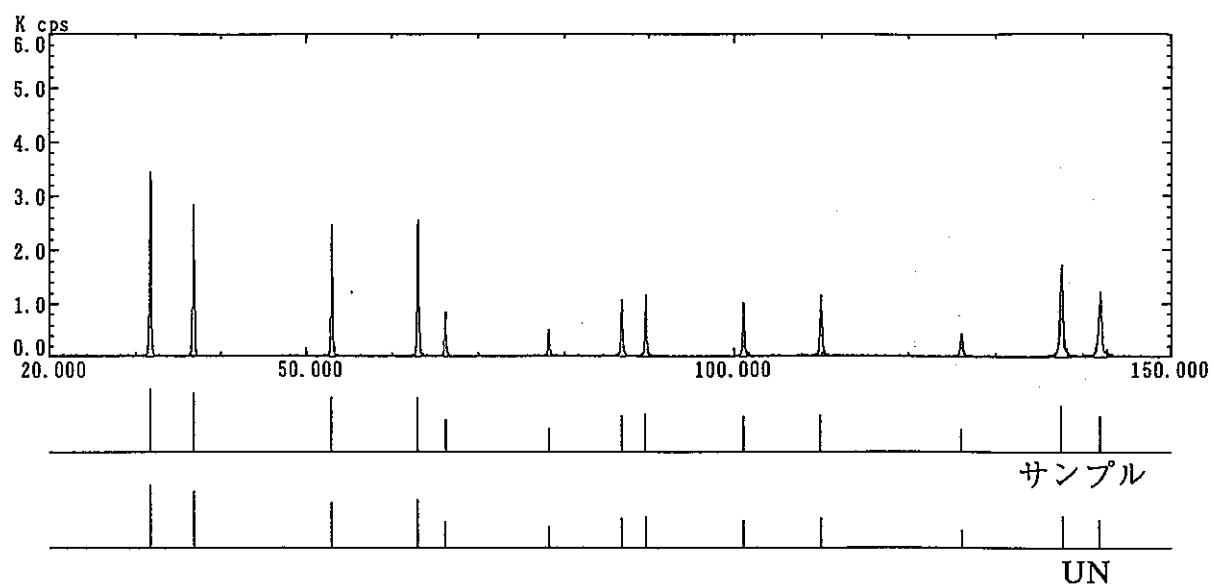


図2.13.3 X線回折試験結果(還元第2バッチ・上段装荷試料・表面測定)

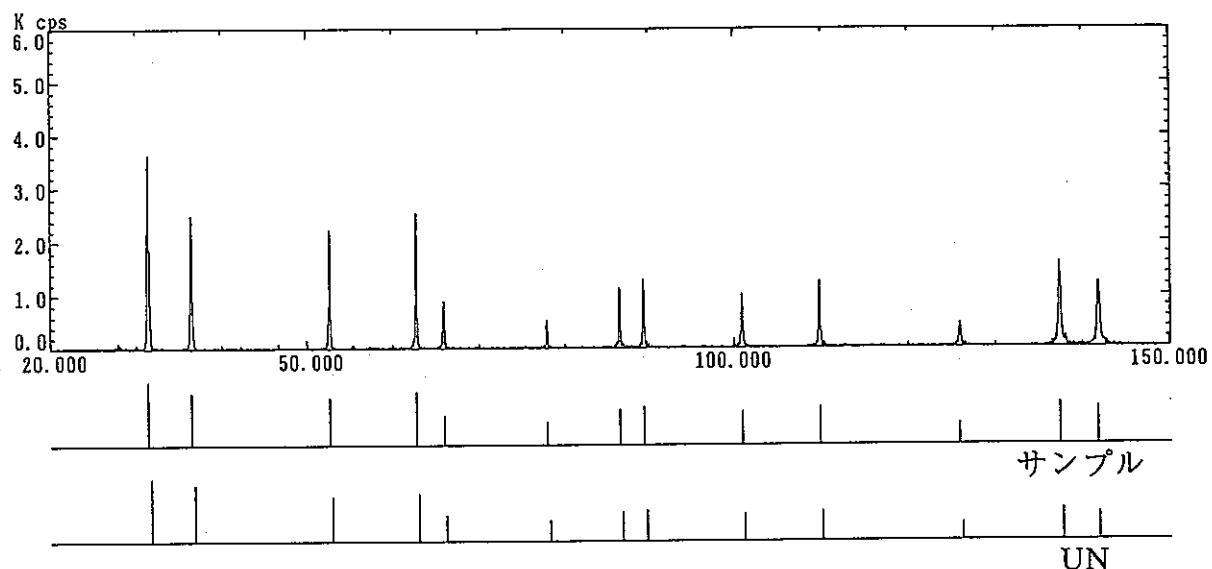


図2.13.4 X線回折試験結果(還元第2バッチ・下段装荷試料・表面測定)

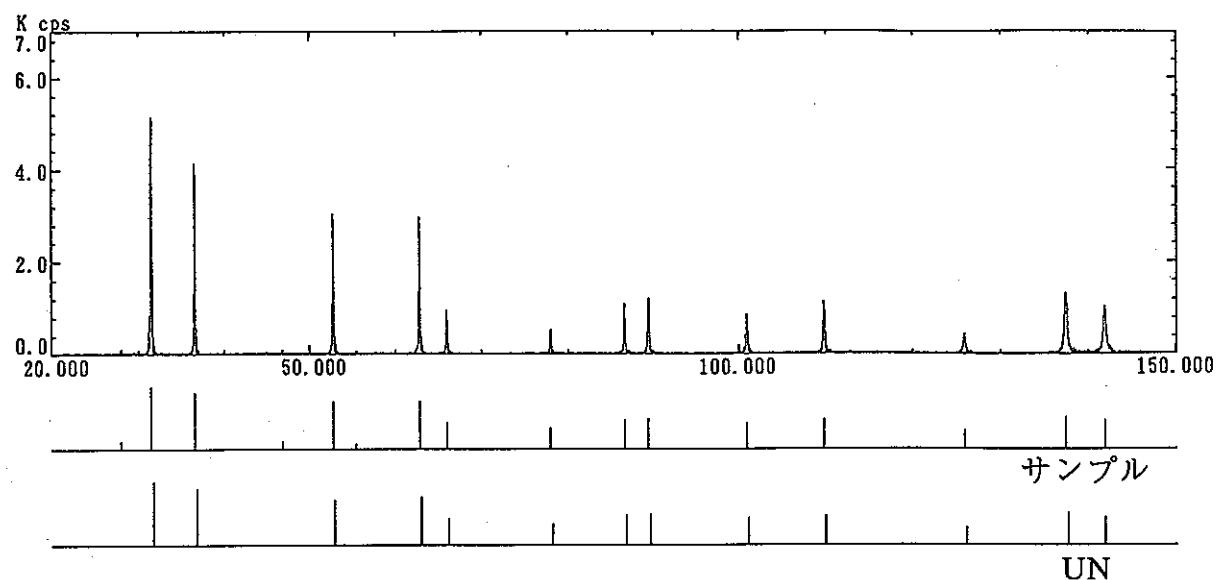


図2.13.5 X線回折試験結果(還元第3バッチ・上段装荷試料・表面測定)

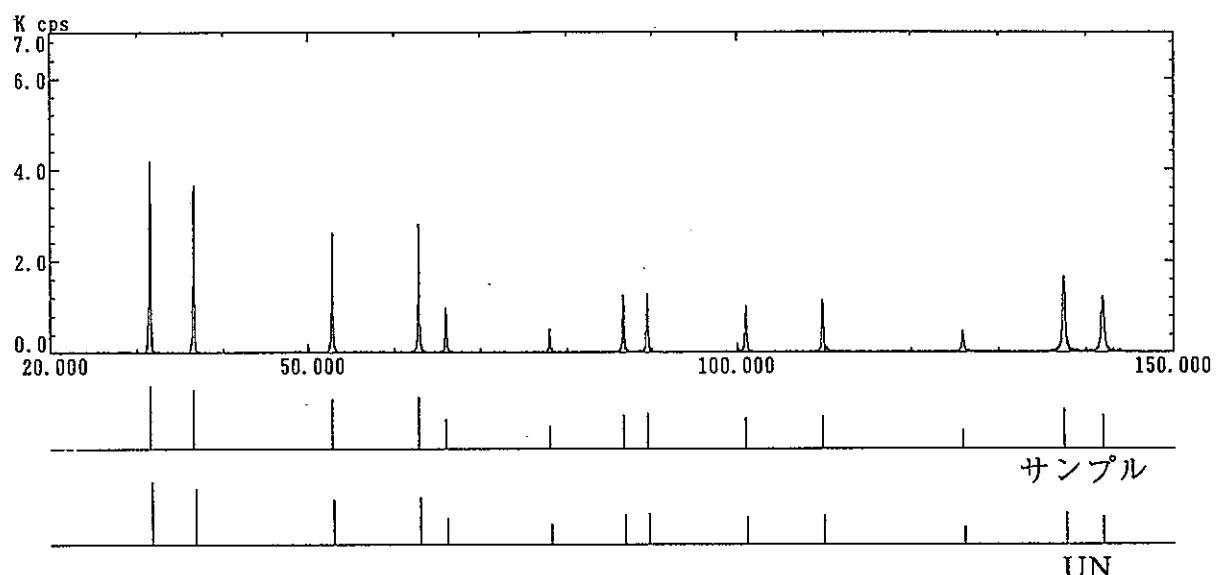


図2.13.6 X線回折試験結果(還元第3バッチ・下段装荷試料・表面測定)

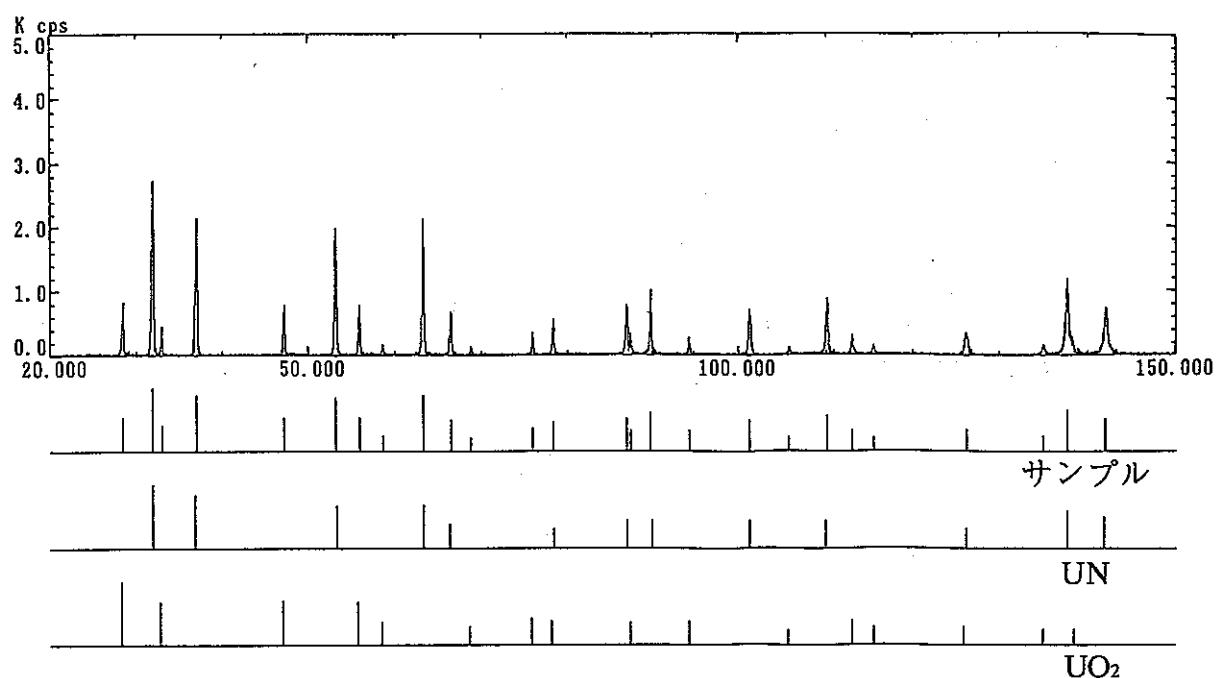


図2.13.7 X線回折試験結果(還元第4バッチ・新設計試料皿・表面測定)

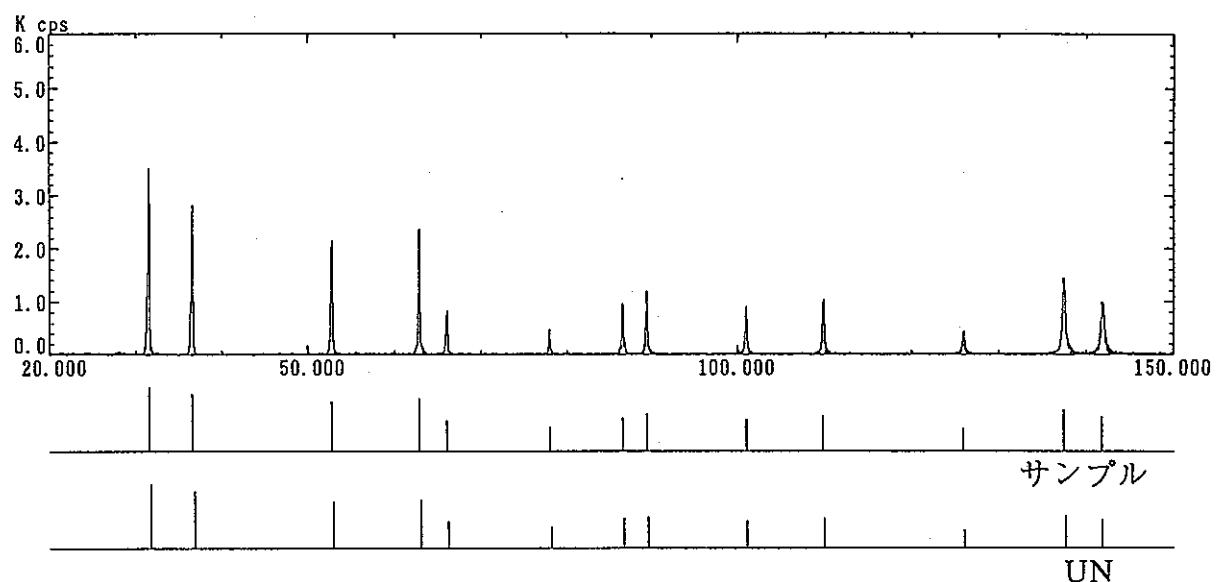


図2.13.8 X線回折試験結果(還元第4バッチ・従来型試料皿・表面測定)

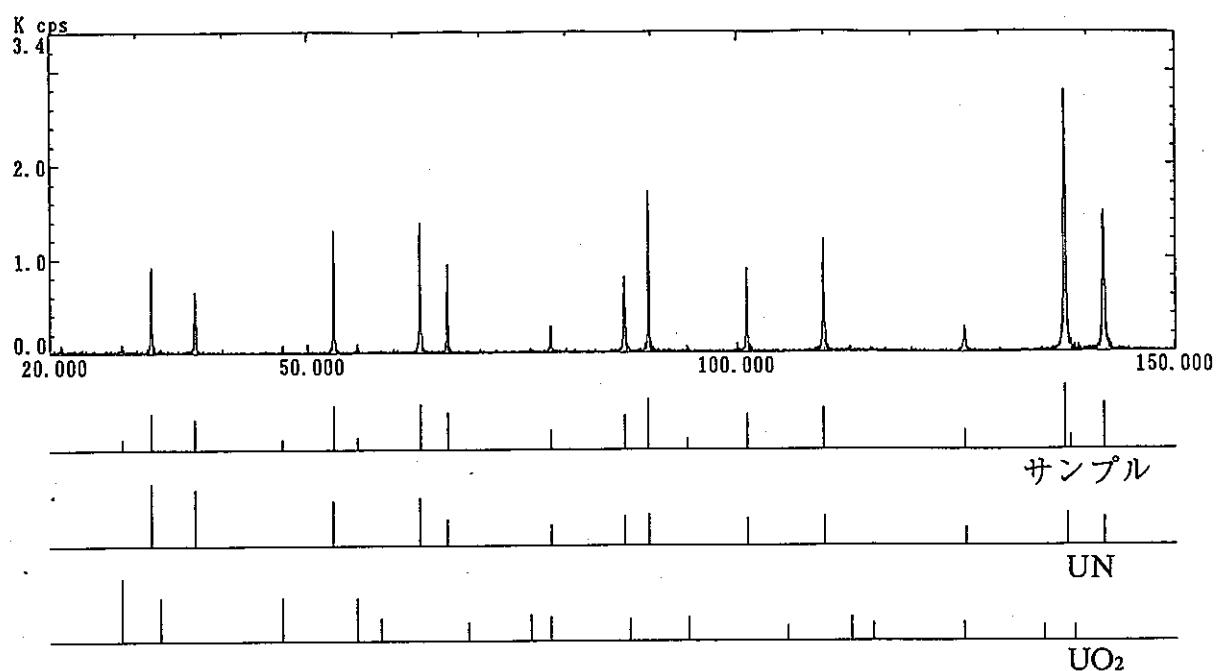


図2.13.9 X線回折試験結果 (1650℃焼結ペレット・表面測定)

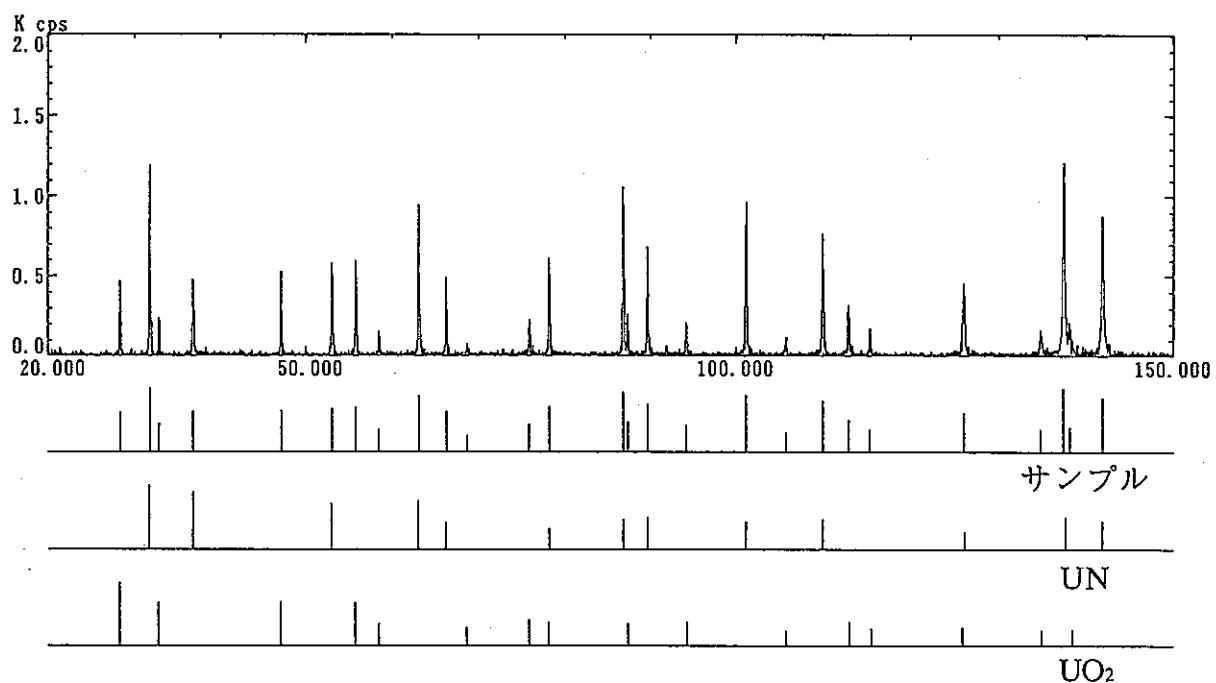


図2.13.10 X線回折試験結果 (1700℃焼結ペレット・表面測定)

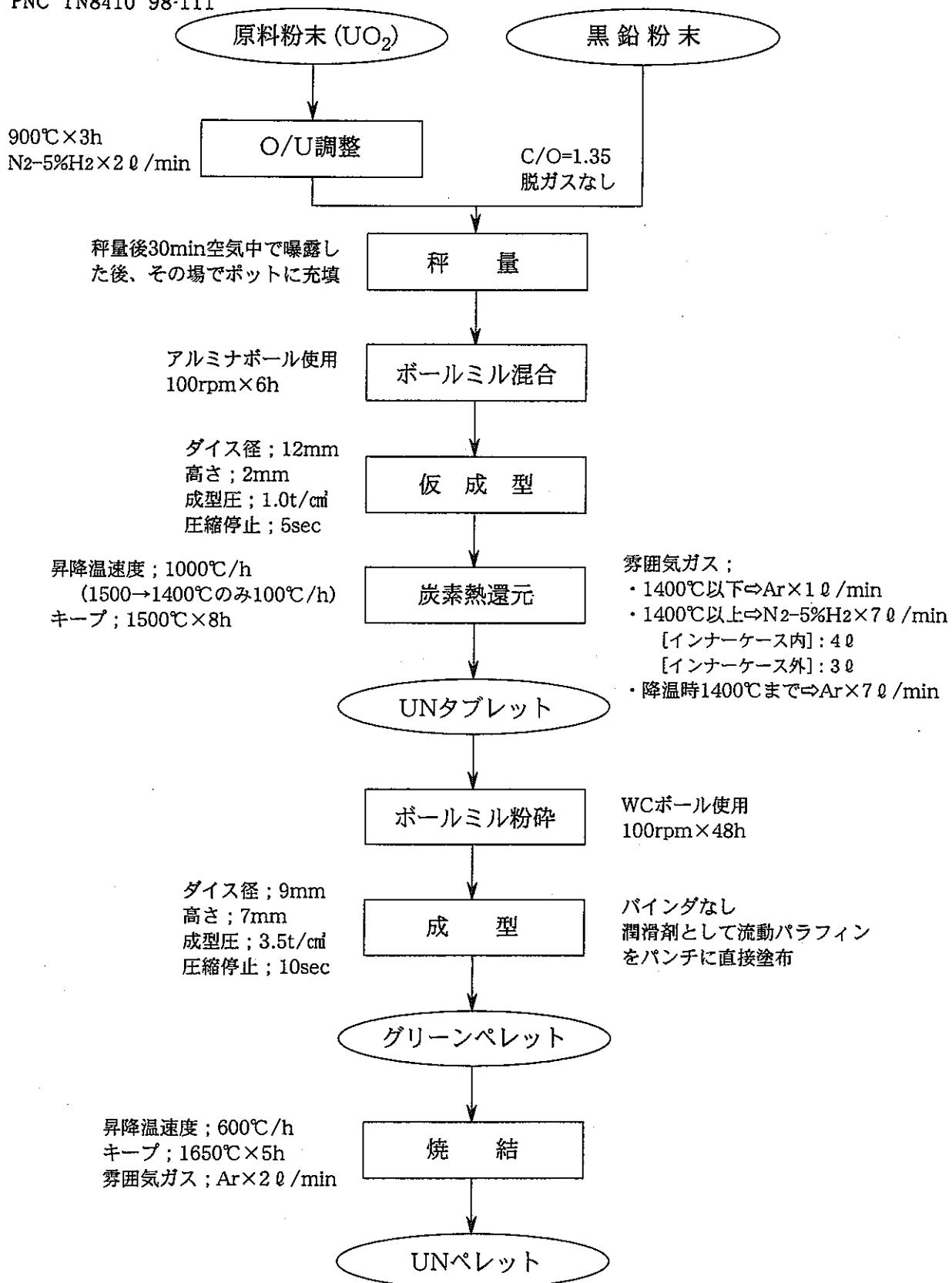


図2.13.11 第8回までの試験で得られた製造条件

3. まとめ

- ① 新型燃料技術評価作業の一環として実施する(U, Pu)Nペレットの先行試験として、炭素熱還元法及び粉末冶金法を用いたUNペレットの製造試験を実施した。
- ② 窒化物製造固有の現象として、超乾燥雰囲気中における原料酸化物粉末の凝集性の低下によると考えられるタブレットの成型性への影響が見られた。また、炭素熱還元及び焼結工程においては、原料酸化物若しくは炉材として使用されているタンゲステン又はモリブデン酸化物と還元ガス中の水素との反応で生じる水によると思われる試料表面の酸化が顕著に生じ、酸素感受性の高い窒化物の高温処理に際しては、雰囲気の酸素ポテンシャルに十分注意すべきであることが分かった。
- ③ 窒化物試験用に製作したアルゴン雰囲気グローブボックスの性能は良好であった。他方、還元炉及び焼結炉については、炉材酸化物の蒸発・析出や均熱部におけるガス流線といった改善すべき点が見られたが、必要な対策を行った結果、これらの課題は解決した。
- ④ UN試験で最終的に得られた試料の分析は、分析装置の故障とその後発生したアスファルト固化施設における火災爆発事故の影響によってプルトニウム燃料第一開発室の運転が停止されたため実施できなかった。しかし、本試験に統一して実施した(U, Pu)N試験では窒素量5.51%、酸素不純物量0.11%の富化度20%の(U, Pu)Nが得られていることから、同程度の試料が得られているものと推定される。この値は、炭素熱還元法で得られた窒化物としては文献値と比較して妥当なものである。ただし、酸素不純物量は、還元のために添加する黒鉛添加量と相関があるので、炭素不純物の残留量と併せて評価する必要があるが、本試験では格子定数からの推定計算値しか得られていない。
- ⑤ UNペレットの焼結密度として93.0%TDを得た。これは文献値の95%より低く原因は今後調べる必要がある。
- ⑥ 以上の結果、R-130の試験設備において窒化物ペレットの製造が可能であることを実証することができた。

参考文献

1) 森平他、PNC ZN8470 93-018：

　　窒化物燃料用アルゴン雰囲気グローブボックスの設計 (1994)

2) 森平他、PNC ZN8470 94-001：

　　窒化物燃料用アルゴン雰囲気グローブボックス性能評価試験報告書 (1993)

3) 三菱マテリアル、PNC ZJ1211 94-007：

　　窒化物燃料製造に関する基礎試験 (III) (1994)

4) 三菱マテリアル、PNC ZJ1211 93-006：

　　窒化物燃料製造に関する基礎試験 (II) (1993)

5) V.J. Tennery, E.S. Bomar : J. Amer. Ceram. Soc., 54,247 (1971)

6) J.M. Leitnaker, R.A. Potter, et. al : High Temp. Sci., 1,389 (1969)

7) Y.Suzuki, Y.Arai, et. al : Nucl. Sci. & Tech. 28, 689 (1991)

8) G.C.Jain, C.Ganguly : J. Nucl. Mater. 202, 245 (1993)

9) T.N.Le, Y.Allain : J. Nucl. Mater. 184, 230 (1991)

10) P.E.Potter, K.E.Spear : IAEA-SM-236/40 (1979)

11) G.Pautasso : J. Nucl. Mater. 158, 12 (1988)

12) 羽成、プルトニウム燃料開発室Eシート；検開-08-18 (1996)

13) 古村、プルトニウム燃料開発室Eシート；検開-08-19 (1996)

資料 1

試験に使用した物質の組成

本試験において使用した原料、ガスの仕様を以下に示す。

(1) UO₂粉末

- ・製造元：日本核燃料コンバージョン㈱
- ・転換法：ADU法
- ・核的組成：劣化UO₂
- ・BET値：2.09 m²/g (本試験における測定値)

(2) 黒鉛粉末

- ・製造元：高純度化学㈱
- ・BET値：14.4 m²/g (本試験における測定値)

(3) ガス

① 炭素熱還元ガス

- ・N₂-5%H₂混合ガス
- ・高純度アルゴンガス (純度>99.995%)
- ・Sタイプ高純度アルゴンガス (純度>99.9999%)

② 焼結ガス

- ・Ar-5%H₂混合ガス (第3回試験まで使用)
- ・高純度アルゴンガス (純度>99.995%)
- ・Sタイプ高純度アルゴンガス (純度>99.9999%)

表-1 使用したガスの組成

純度仕様 ガス種類	純度 (%)	O ₂ (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppm)	露点 (°C)
S・高純度アルゴン	>99.9999	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<-80
高純度アルゴン	>99.995	<5	—	—	—	—
N ₂ -5%H ₂ 混合ガス	>99.9998	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1	<-80
Ar-5%H ₂ 混合ガス	>99.9995	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<-80

資料 2

試験データ一覧

表-2 試験結果一覧(その1)

試験ロット		第1回試作	第2回試作	第3回試作	第4回試作	第5回試作 (還元1)		第5回試作 (還元2)
項目						N (%)	O (%)	
炭素熱還元後	分析値	N (%)	—	5.13	5.17	5.87	5.53	5.06
		O (%)	—	2.90	1.17	0.15	0.15	0.73
		C (%) *	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
	X線	相	—	UN, UO ₂	UN, UO ₂	UN, UO ₂	UN単相	UO ₂ , UN
		格子定数 (nm)	—	0.48866	0.48888	0.48887	0.48893	0.48898
		重量転換率 (%)	95.09	98.75	98.93	99.60	98.86	98.50
装荷重量 (g)		48.0	113.1	80.2	107.8	121.7	111.7	
備考					外周部に着色、下段ほど顕著	着色なし	着色あり	微着色あり

↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓

試験ロット		(焼結)	(焼結)	(焼結1)	(焼結2)	(焼結1)	(焼結2)	(焼結3)	(焼結1)	(焼結2)
項目										
焼結後	分析値	N (%)	5.02	4.65	4.75	—	5.33	—	—	5.26
		O (%)	0.73	1.20	1.83	—	0.79	—	—	0.62
		C (%) *	0.1	0.1	0.2	—	0.2	—	—	—
	X線	相	UN, UO ₂	UN, UO ₂	UN, UO ₂	—	UN単相	—	—	UN, UO ₂
		格子定数 (nm)	0.48898	0.48905	0.48915	—	0.48913	—	—	—
		グリーン (%TD) [σ (n)]	58.36 [(−)]	63.31 [(−)]	62.63 [0.09 (6)]	62.73 [0.08 (6)]	61.40 [0.12 (4)]	62.02 [0.39 (4)]	61.24 [0.15 (4)]	61.18 [0.37 (6)]
密度	焼結 (%TD) [σ (n)]	78.16 [(−)]	88.0 [(−)]	83.50 [0.80 (6)]	85.65 [0.52 (6)]	89.54 [0.41 (4)]	89.16 [0.49 (4)]	89.22 [0.30 (4)]	91.91 [0.55 (6)]	92.50 [0.21 (7)]
	備考			・黒灰色の表面着色 ・底面は黒色		1650℃焼結 着色はなし	1750℃焼結	1750℃焼結	1650℃焼結	1750℃焼結

*: 格子定数からの計算値(資料-3参照)。なお、計算値であるためマイナス値になることがあるが、その場合は" <0.1 "で示した。

表-2 試験結果一覧(その2)

試験ロット		第6回試作 (還元1)	第6回試作 (還元2)	第6回試作 (還元3)	第7回試作 (還元1)	第7回試作 (還元2)
炭素熱還元後	分析値	N (%)	5.34	5.59	5.58	5.49
		O (%)	0.58	0.12	0.13	0.15
		C (%) *	—	—	—	—
	X線	相	UN, UO ₂	UN単相	UN単相	UN単相
		格子定数 (nm)	—	—	—	—
		重量転換率 (%)	—	—	99.15	101.3
装荷重量 (g)		35.3		41.3	51.4	59.9
備 考		・流量5ℓ/min×8h ・着色なし	・流量5ℓ/min×12h ・着色なし	・流量8ℓ/min×8h ・着色なし	・C/O=1.32 ・着色なし	・C/O=1.32 ・新試料ホルダ使用 ・着色なし

試験ロット	
焼結後	分析値
	N (%)
	O (%)
	C (%) *
	X線
	格子定数 (nm)
密度	
密度	グリーン (%TD) [σ (n)]
	焼結 (%TD) [σ (n)]
備 考	

第6回・第7回試作試験では焼結試験を実施せず

* : 格子定数からの計算値(資料-3参照)。なお、計算値であるためマイナス値になることがあるが、その場合は" <0.1 "で示した。

表-2 試験結果一覧(その3)

試験ロット 項目		第8回試作 (第1バッチ)	第8回試作(第2バッチ)		第8回試作(第3バッチ)		第8回試作(第4バッチ)		
			上段試料	下段試料	上段試料	下段試料	着色大	微着色あり	
炭素熱還元後	分析値	N (%)	—	—	—	—	—	—	
		O (%)	—	—	—	—	—	—	
		C (%) *	—	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	X線	相	UN, UO ₂	UN単相	UN, UO ₂	UN単相	UN, UO ₂	UN単相	
		格子定数 (nm)	—	0.48891	0.48886	0.48892	0.48880	0.48890	
重量転換率 (%)		16.07	16.57		17.05		15.05		
装荷重量 (g)		99.3	101.4		107.3		122.3		
備考		・受皿あり ・着色あり	・受皿なし ・微着色あり	・受皿なし	・受皿なし ・微着色あり	・着色なし	・新設計試料皿	・従来型試料皿	

↓

↓

試験ロット 項目			(焼結①)	(焼結①の再焼結)	(焼結②)
焼結後	分析値	N (%)	—	—	—
		O (%)	—	—	—
		C (%) *	0.1	—	0.1
	X線	相	UN, 微UO ₂	—	UN, UO ₂
		格子定数 (nm)	0.48903	—	0.48905
密度	グリーン (%TD) [σ (n)]	64.10 [0.16 (10)]			63.44 [0.53 (8)]
	焼結 (%TD) [σ (n)]	92.30 [0.63 (10)]	92.98 [0.17 (5)]	—	—
備考		・1650°C×5h焼結 ・表面荒れあり	・1750°C×3h再焼結	・1700°C×5h焼結	

* : 格子定数からの計算値(資料-3参照)。なお、計算値であるためマイナス値になることがあるが、その場合は" <0.1 "で示した。

資料 3

格子定数からの炭素不純物量の推算

格子定数からの炭素不純物量の推算

Potterら^{*}は、U-N-C三元系について次式で表されるUNの格子定数とN/Cモル比の関係式を提案している。

いま、①式で得られるC/(N+C)比からUN中の炭素不純物量を求める。

まず、C, N, UC, UNのモル数をそれぞれ M_C , M_N , M_{UC} , M_{UN} 、C/(N+C)比を α とすると、UN及び固溶UCが化学量論組成であるとき、

$$M_C/(M_N + M_C) = M_{UC}/(M_{UN} + M_{UC}) = \alpha$$

より、

$$\begin{aligned} MUC &= \alpha(MUN + MUC) \\ &= \alpha(MUN + \alpha(MUN + MUC)) \\ &= \alpha(1 + \alpha)MUN + \alpha^2MUC \end{aligned}$$

ここで、 $\alpha \ll 1$ より、

$$M_{UC} = \alpha(1 + \alpha) M_{UN} \quad \dots \quad (2)$$

である。

また、UNの質量 W_{UN} は 252.00M_{UN} 、不純物炭素の質量 W_C は $M_{UC} = M_C = \alpha(1 + \alpha)\text{M}_{UN}$ であるから、

$$W_C = 12.01 * \alpha (1 + \alpha) M_{UN}$$

よって、不純物炭素含有量は、

$$\text{Wc/WUN} = 12.01 * \left\{ \alpha (1 + \alpha) M_{\text{UN}} / 252.00 M_{\text{UN}} \right\} * 10^6$$

$$= 12.01 * \left\{ \alpha (1 + \alpha) / 252.00 \right\} * 10^6 \text{ (ppm)}$$

となる。

* P.E.Potter, K.E.Spear, IAEA-SM,236, 40 (1979)

資料 4

写 真 集



写真1 $\text{UO}_2/\text{黒鉛}$ 混合粉の仮成型タブレット（還元前）



写真2 UNタブレット（還元後）

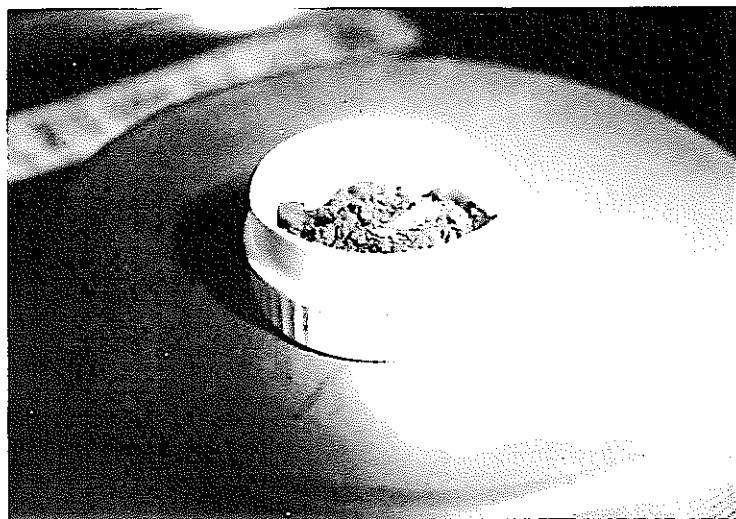


写真3 热処理後のUO₂粉末

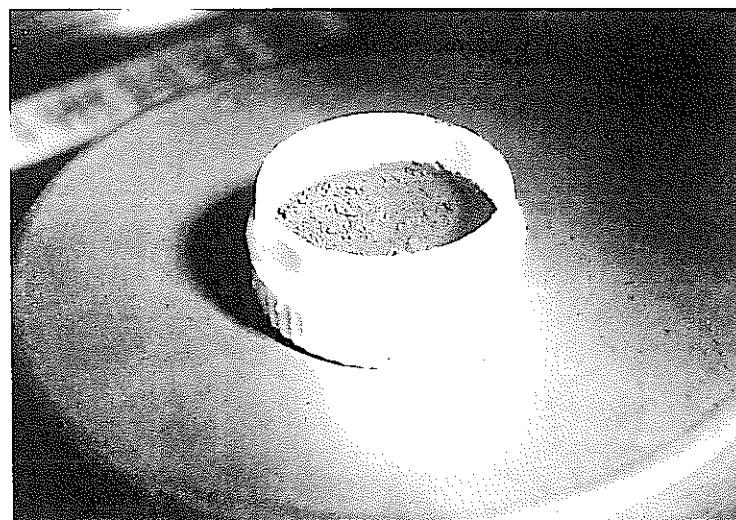
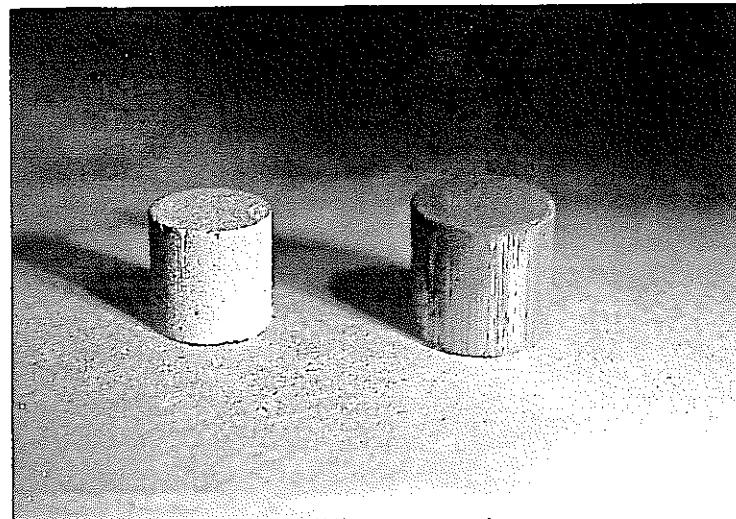


写真4 ポールミル粉碎後のUN粉末



左：焼結ペレット 右：グリーンペレット

写真5 焼結前後のUNペレット

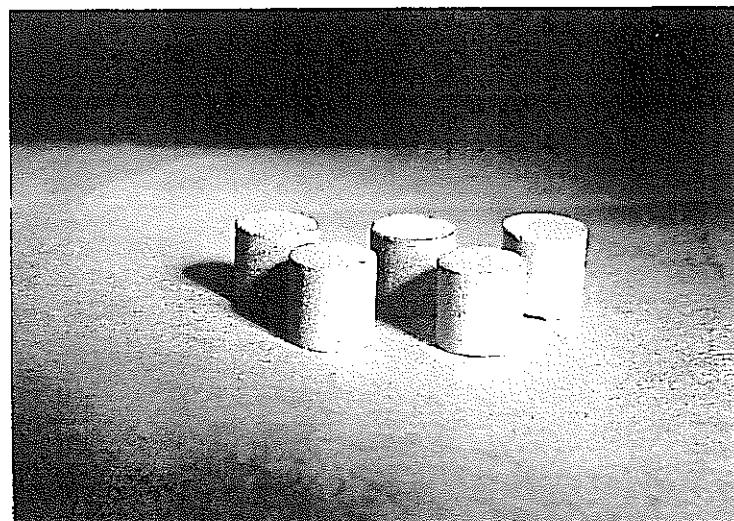


写真6 UN焼結ペレット



写真7 着色タブレットの例

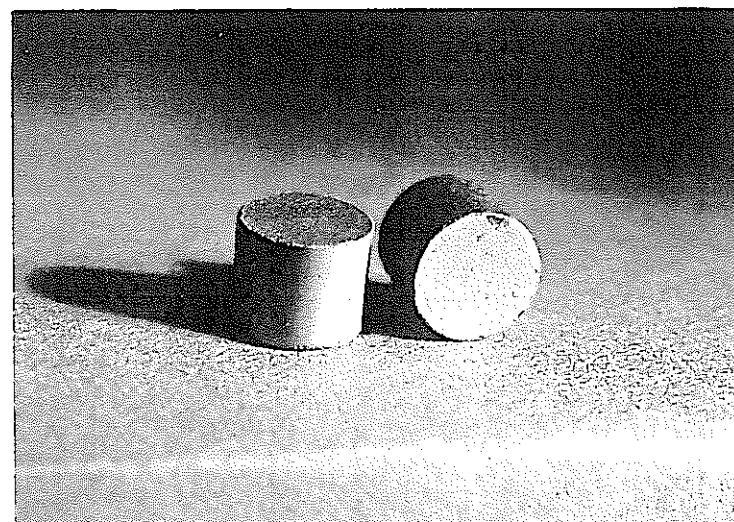


写真8 着色ペレットの例

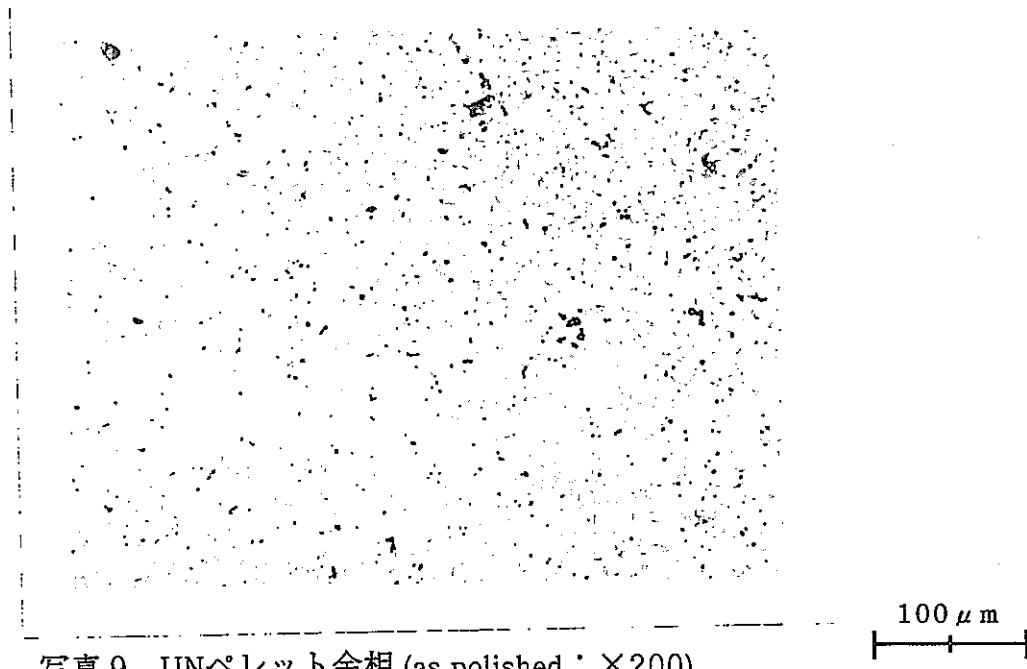


写真9 UNペレット金相 (as polished; ×200)

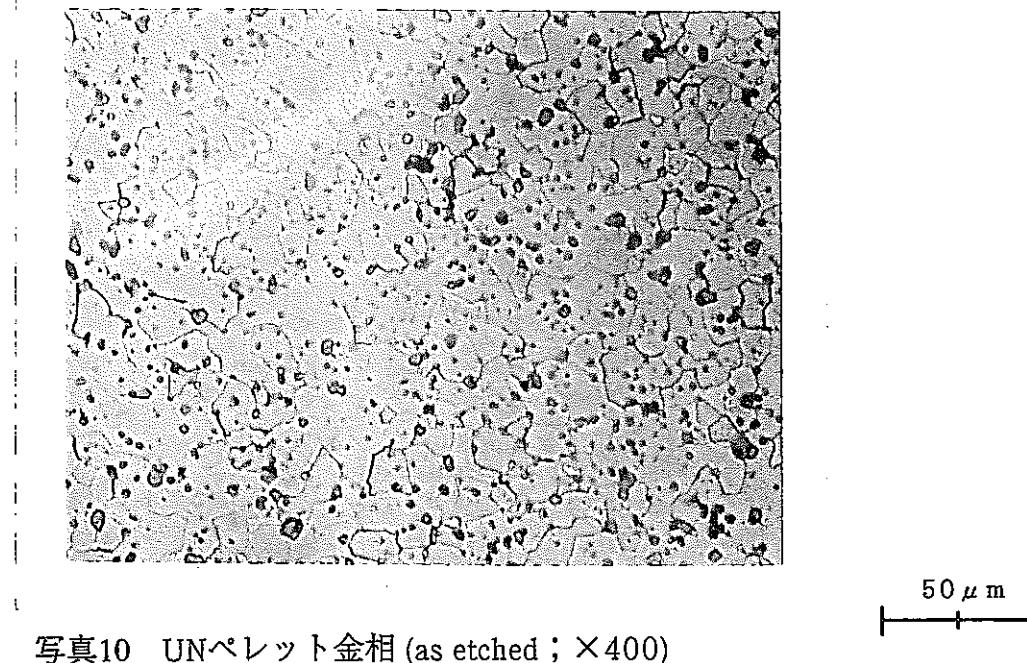


写真10 UNペレット金相 (as etched; ×400)