

課題目標・目的及び研究成果

<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>将来の核燃料サイクルにおいては、高速増殖炉による Pu のマルチリサイクルとならび、地層処分による環境負荷低減・処分場面積有効利用の観点から、マイナーアクチノイド (MA) のリサイクルを取り込んだ核燃料サイクルの構築が課題の 1 つに挙げられる。MA のリサイクル方法には、高速炉用 MA 含有 MOX 燃料に代表されるように、発電用燃料に MA を低濃度で添加し、燃焼後再処理を行う均質サイクルと、発電用燃料とは別に MA を高濃度で添加した燃料集合体を構成し、高速炉への非均質装荷や加速器駆動システムによる未臨界炉での燃焼 (核変換) 後、MA 専用の再処理を行う非均質サイクルの概念がある。</p> <p>MA を高濃度で添加し、効率的な核変換を目指す非均質サイクルでは、燃料の熱伝導率が高いことが必要であり、サーメット燃料や窒化物燃料が候補として考えられているが、実際に MA を用いた燃料の製造技術研究事例はこれまでほとんどない。超ウラン元素 (TRU) 窒化物は酸化物に比べて熱伝導率が高く、相互固溶性が良いため組成自由度が高い等、核変換用燃料としての基礎特性に優れた物質と言える。</p> <p>このような背景を踏まえ、本研究開発では、燃料製造の観点から分離変換技術の構築に寄与するために、非均質サイクル用 MA 高含有燃料として、熱的特性に優れた窒化チタン (TiN) を不活性母材とし、Pu 及び MA からなる窒化物固溶体粒子を分散させた燃料ペレットの製造技術開発を実施する。粒子分散型燃料とすることで、核分裂片による照射損傷領域を粒子近傍に抑制するとともに、FP やアクチノイド元素の再分布を抑制し、高燃焼度 (高い核変換効率) を目指す狙いがある。研究開発上の課題として、一般に窒化物は酸化物に比べて難焼結性であることに加え、MA の主要元素である Am は蒸気圧が高く、燃料製造時の蒸発損失を抑制するために、加熱温度を低く抑えた上で所定の高密度が得られる焼結条件を見出す必要がある。さらに、窒化物粒子を均質に分散させた上で、高い母材密度を達成する混合・成型技術を開発する必要がある。これらの要件を満たす各技術の基本原則を考案し、製造試験により条件を最適化した上で、粒子密度については 1600°C 以下の温度で理論密度 (TD) の 85% を、TiN 母材については 1650°C 以下の温度で 90%TD を目安とし、現状で想定される実燃料に適用可能な見通しを立てることを目標とする。</p> <p>研究開発を効率的に進めるために、MA 含有窒化物燃料ペレット製造技術に係る諸条件を、希土類元素で MA を模擬した試験で最適化した後、MA を用いた実証試験を行う。そのために以下の研究開発項目を実施する。</p> <p>(1) 希土類元素を用いた窒化物燃料ペレット製造技術の開発</p> <p>母材の TiN、MA 窒化物を模擬した DyN それぞれについて高密度化のための条件を明らかにするため、粉碎条件を最適化した上で、非酸化物系の種々の焼結助剤候補を添加した焼結試験により、有効な焼結助剤候補を選定する。また、焼結助剤添加による熱伝導率への影響を評価す</p>
--------------------	--

	<p>る。</p> <p>次に、DyN 焼結体を破砕して得た粒子と微粉碎した TiN 粉末とを混合・成型し、焼結を行い、窒化物燃料ペレットを作製する。混合・成型条件を最適化することにより、粒子均質分散性を確保した上で、高密度な窒化物燃料ペレットの製造技術を開発する。また、作製したペレットの熱拡散率を測定し、DyN 粒子の分散状態による熱伝導率への影響を評価する。</p> <p>(2) MA 含有窒化物燃料ペレットの製造実証試験</p> <p>(Pu,Am)N で表される窒化物焼結体を破砕して得た粒子と、微粉碎した TiN 粉末とを混合・成型し、焼結を行い、MA 含有窒化物燃料ペレットの製造を実証する。また、作製したペレットの熱拡散率を測定し、熱伝導率を評価する。なお、実証試験を行うにあたり、(Pu,Am)N によるホット試験で使用する設備・装置で、希土類によるコールド試験を実施し、試験手順を定める。</p> <p>(3) まとめと評価</p> <p>上記 2 項目の研究開発成果をまとめ、照射試験用燃料を想定した小規模な燃料製造への適用に際しての技術的成立性を評価するとともに、実燃料規模への適用に際しての技術的課題を抽出する。</p>
2. 研究成果	<p>【事業項目 1】</p> <p>(当初想定して得られた成果)</p> <p>TiN 及び DyN それぞれについて、遊星型ボールミルを用いた高密度化のための粉碎条件を実験により調べた結果、TiN の微粉碎には軽量の Si₃N₄ (窒化ケイ素) 製ボール及び容器が適しており、回転速度及び粉碎時間を最適化することで、焼結助剤を添加することなく、1650℃の焼結温度で 94%TD を超える緻密で高純度な焼結体が見出された。一方、DyN の微粉碎では比重の高い WC (炭化タングステン) あるいは ZrO₂ (ジルコニア) 製ボール及び容器が適しており、粉碎条件と焼結体密度の関係を定めたものの、固溶酸素濃度が 0.2wt%以下の低い条件下では、1600℃以下の焼結温度で 85%TD に達しないことがわかった。そこで非酸化物系の種々の物質を添加して焼結促進効果を調べた結果、AlN (窒化アルミニウム) 粉末を 0.3wt%添加した際に最大で 4.7%程度密度を向上でき、85%TD の焼結体密度を得た。熱拡散率を測定し、AlN 添加による DyN の熱伝導率への影響を調べた結果、0.5wt%添加しても熱伝導率の有意な低下は認められなかったことから、AlN が希土類窒化物及びおそらくはアクチノイド窒化物の焼結助剤として有望な物質であるとの見通しを得た。</p> <p>DyN 粒子を TiN 母材に分散させた燃料ペレット製造技術の開発に関しては、まず、粒子の均質分散性を確保するための手法を定めた。微粉碎時に生じた TiN 粉末凝集体が均質分散性を阻害する主要因であることを突き止め、これを解砕するため、DyN 粒子表面の微細な凹凸に TiN 微粉末を含浸させるため、DyN 粒子/TiN 微粉末混合物を無水ヘプタン溶媒に浸し、超音波で加振する湿式混合法の条件を定めた。さらに巨視的な粒子の分布を均質化するため、低圧 (100MPa) で仮成型したもの</p>

を砕き、再度高圧（300MPa）で本成型することにより粒子の均質分散性を高めた。

次に、DyN 粒子含有率（10～35mol%、4 種）と粒子径（65 μ m 以下～250 μ m、4 群）をパラメータとした調製試験を行い、製造性の観点からの影響を調べた。DyN 含有率が増加するにつれて TiN 母材密度は 95%TD (0mol%·DyN) から 80%TD (35mol%·DyN) へと直線的に低下することと、粒子径が大きくなるにつれて焼結後のペレット形状が樽型に歪み、研削量が増えることから、DyN 粒子含有率は 20mol%強まで（MA 窒化物換算で 50wt%強）、粒子径は 63～180 μ m 程度が燃料ペレットとして成立する現実的な範囲との結論に達した。粒子形状改善によりさらなる母材密度向上の必要はあるものの、実燃料で想定される Pu 及び MA 窒化物含有率（20～25mol%）をカバーし得る見通しを得た。

さらに、調製したペレットの軸方向熱拡散率を測定し、上記パラメータによる熱伝導率への影響を評価した。まず、TiN の熱伝導率の気孔率依存性データを取得した上で、個々のペレット試料の実効熱伝導率を 2 相積層モデル（平行方向/垂直方向）により算出し、実測値と比較検討した。その結果、積層面垂直方向計算値に対する実測値の比は、DyN 含有率 20mol%、1000℃の例では、約 100%（63 μ m 以下、26W/mK）から 70%（180～250 μ m、18W/mK）へと DyN 粒子径に強く依存して低下したことから、熱伝導率の観点からも粒子径が小さい方が望ましいことがわかった。

窒化物の熱伝導には電子伝導が重要な役割を果たしていることから、調製したペレットの径方向の電気抵抗率を測定し、電子伝導の寄与を見積もるとともに、熱伝導率同様に実効電気伝導率の 2 相積層モデルによる理論計算値と実測値を比較検討した。その結果、実測値は積層面垂直方向計算値よりも格段に大きく、平行方向計算値に近かったことから、ペレット軸方向と径方向で熱伝導に異方性があることが示唆された。

（当初想定していなかったが副次的に得られた成果）

TiN 母材の基礎特性評価として、定比組成近傍((N+O)/Ti=0.99～1.00)で種々の固溶酸素濃度を有する TiN_{1-x}O_x 焼結体を調製し、x 値と格子定数の関係を整理した結果、両者の直線関係を定め、酸素を含まない理論的に純粋な TiN の格子定数を 0.42412±0.00004 nm と推定した。

DyN 粒子を TiN 母材に分散させたペレットの熱伝導率に関して、ペレット径方向の電気伝導率を基に評価した全熱伝導率は、熱拡散率から評価した軸方向の全熱伝導率より 30%程度高くなることを見出した。DyN 粒子長軸がペレット成型時に径方向へ配向していることが組織観察でも認められ、軸方向に比べて径方向の DyN 粒子有効断面積が低下したためと推測される。

（新たな展開が考えられる特筆すべき成果）

上記熱伝導率の異方性に関して、燃料ペレットの熱伝導は径方向が重要であることから、粒子形状をあえて真球形とせず卵形とし、粒子長軸を外周へ向け放射状に効率的に配向することができれば、径方向の熱伝導率を大きく向上できることが期待される。そこで、将来の燃料性能高

度化研究として、粒子形状制御技術、成型時の配向制御技術といった、粒子分散型燃料に固有な工学的研究の展開が考えられる。

【事業項目 2】

(当初想定して得られた成果)

Pu 及び Am を用いた製造実証試験では、現状で取り扱える試料量の制約によりスケールダウンする必要があるため、それに対応した粉碎器具、微量用破砕装置 (振動ミル)、加振器具等を Am 取り扱い用のグローブボックス内に整備し、DyN を用いた一連のコールド試験を予め行い、ホット試験のための手順を定めた。

炭素熱還元法により酸化物から調製した PuN、AmN、(Pu_{0.75}Am_{0.25})N をそれぞれ微粉碎し、焼結体を作製するとともに焼結加熱中の蒸発損失率を評価した。1600 及び 1650°C で 6 時間焼結した際の (Pu_{0.75}Am_{0.25})N の蒸発損失率はそれぞれ 0.14、0.27wt% と許容範囲内であり、88%TD の高密度が得られたことから、微粉碎を適切に行うことにより蒸発損失を低く抑えつつ 85%TD 以上の密度が得られることを実証した。また、微粉碎と焼結加熱を 2 度繰り返したにもかかわらず酸素濃度は 0.26wt% と低く保たれることがわかった。

粒子径 63 μm 以下、63~150 μm の 2 群に分級した PuN 及び (Pu_{0.75}Am_{0.25})N 粒子を、それぞれ含有率 20mol% (約 50wt%) で TiN 微粉末と湿式混合し、1650°C での加熱により MA 含有窒化物燃料ペレットを作製した。ペレット研磨面の組織観察により、粒子の分布に顕著な偏りが無いことを確認した。一方、母材相対密度は最高で 80%TD 程度にとどまり、同じ DyN 含有率のペレットで得られた 85~87%TD に比べて低かった。加熱前後の重量収支の解析と粒子形状の観察結果から、この母材密度低下はスケールダウンに起因するものであり、湿式混合後の溶媒残留 (溶媒除去容器口径の違い) による成型体密度低下と、破砕形式の違いによる粒子エッジ形状増加による組織収縮阻害の相乗効果であることがわかった。それぞれの影響を定量的に評価し、今後展開して行く上での改善策を明らかにした。

ディスク形状に作製した上記試料の熱拡散率を測定し、熱伝導率の実測値と 2 相積層モデルによる計算値とを比較検討した結果、粒子径が小さい方が積層面垂直方向計算値に近く、DyN 含有ペレットと同様の傾向が確認された。1000°C における (Pu_{0.75}Am_{0.25})N 含有試料の熱伝導率は最高で 15 W/mK であり、上述の母材密度低下の影響により、想定される 20 W/mK には達しなかったものの、MOX 燃料より約 1 桁高い値であり、MA 含有窒化物燃料の特長である高熱伝導率を実証することができた。

一方、ディスク状試料径方向に測定した電気抵抗率から、電気伝導率の実測値と 2 相積層モデルによる計算値と比較検討した結果、DyN 含有ペレットと同様、実測値は積層面垂直方向計算値より大きく、平行方向計算値に近い値を示した。電気伝導率を基に評価した径方向の全熱伝導率は垂直方向の実測値より 30%程度大きく、MA 含有窒化物燃料試料においても熱伝導率の異方性が示された。

(当初想定していなかったが副次的に得られた成果)

PuN、AmN 及び(Pu_{0.75}Am_{0.25})N 焼結体の電気抵抗率を室温で測定し、電気伝導率を気孔率に対して整理した結果、固溶体の電気伝導率は構成窒化物の値から線形混合則で近似できることを見出した。アクチノイド窒化物固溶体の熱伝導率の組成依存性を評価する際には、フォノン伝導の寄与と電子伝導の寄与とに分けて整理する必要があるが、電子伝導の寄与は線形混合則により単純化して評価可能なことを示唆する新たな知見である。

(新たな研究の展開が考えられる特筆すべき成果)

粒子長軸のペレット径方向への配向による熱伝導率の異方性が示唆されたが、今後燃料の基礎物性データとして取得する必要がある熱膨張率や熱機械特性も異方性を示すと考えられ、ペレット強度や燃料ピン設計上の制約に対してどの程度の配向が許容されるのかを定量的に評価する必要がある。

【事業全体】

本研究開発で得られた成果と、今後調製規模を拡大して行く上での技術的成立性及び課題について総合的に評価した。

燃料粒子密度に関しては、粉碎を適切に行うことにより、Am 蒸発損失を十分低く抑制しつつ 85%TD 以上を達成可能であることを実証した。混合・成型技術に関しては、湿式加振混合法により粒子の均質分散性が確保され、開発した技術の基本原理が実燃料に適用可能であるとの見通しを得た。粒子形状をより丸く制御する専用装置を設計し、母材密度の向上及びそれに伴う熱伝導率向上が今後の最重要課題である。

照射試験用燃料調製規模（ペレット 10～20 個程度）への適用に際しては、上記課題を踏まえた上で、現状のホットセル及びグローブボックスに遠隔操作用の治具を付加した機器類を設置することで対応可能であり、技術的成立性が見込める。

【得られた成果の外部発表】

(論文発表、特許、データベース化、表彰、受賞、口頭発表、その他)
(講演 2 件)

- ・高野公秀、「TiN 及び DyN の焼結特性」、日本原子力学会 2008 年春の年会、H04、2008 年 3 月 26-28 日、大阪大学
- ・高野公秀、「粒子分散型窒化物燃料の製造技術開発と熱伝導率評価」、日本原子力学会 2009 年春の年会、B23、2009 年 3 月 23-25 日、東京工業大学