

平成27年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

微細構造を制御した高MA含有不定比
酸化物燃料の物性予測手法に関する研究

成果報告書

平成28年3月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が実施した平成26-27年度「微細構造を制御した高MA含有不定比酸化物燃料の物性予測手法に関する研究」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	vii
1. はじめに	1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	3
2.2 各年度計画	3
2.2.1 原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係の解明	3
2.2.2 MA 燃料製造技術の最適化手法の開発	3
2.2.3 各種物性に及ぼす高濃度 MA 添加の影響評価	3
2.2.4 研究推進	4
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係の解明	5
3.1.1 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における焼結特性評価 (平成 26 年度 再委託先：大阪大学)	5
3.1.2 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における焼結特性評価 (平成 27 年度 再委託先：大阪大学)	8
3.1.3 MA 含有燃料原料粉末の性状評価 (平成 26 年度)	11
3.2 MA 燃料製造技術の最適化手法の開発	13
3.2.1 計算機シミュレーションを用いた MA 含有酸化物燃料の焼結最適化手法評価 (平成 26 年度 再委託先：JFCC)	13
3.2.2 計算機シミュレーションを用いた MA 含有酸化物燃料の焼結最適化手法評価 (平成 27 年度 再委託先：JFCC)	19
3.2.3 MA 含有酸化物燃料における焼結特性評価 (平成 26 年度)	23
3.2.4 MA 含有酸化物燃料における焼結特性評価 (平成 27 年度)	26
3.3 各種物性に及ぼす高濃度 MA 添加の影響評価	30
3.3.1 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における物性評価 (平成 26 年度 再委託先：大阪大学)	30
3.3.2 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における物性評価 (平成 27 年度 再委託先：大阪大学)	33
3.3.3 MA 含有酸化物燃料における物性評価 (平成 27 年度)	37
3.4 研究推進	41
4. 結言	42

表一覧

表 2.1-1	事業全体計画	45
表 3.1.1-1	U、MA 元素及び模擬 MA 元素の原子量及びイオン半径	46
表 3.1.1-2	試料組成	46
表 3.1.1-3	コールドプレス後の試料密度	46
表 3.1.1-4	焼結試験後の試料密度	47
表 3.1.1-5	UO ₂ 試料密度の雰囲気依存性	47
表 3.1.2-1	U、Pu、Am 及び模擬 MA・FP 元素の原子量及びイオン半径	47
表 3.1.2-2	Nd20 at%焼結試験前後の試料寸法と密度	48
表 3.1.2-3	Nd10 at%, 50 at%焼結試験前後の試料寸法と密度	48
表 3.2.4-1	試料調製条件	49
表 3.3.1-1	SPS 後の試料密度	49
表 3.3.1-2	室温における音速及び熱機械的特性	49
表 3.3.2-1	模擬元素添加試料の密度及び音速・弾性率	50
表 3.3.2-2	熱伝導率の解析パラメータ	50
表 3.3.3-1	測定対象試料の密度	51
表 3.3.3-2	音速測定結果	51

図一覧

図 3.1.1-1	出発物質の XRD パターン	52
図 3.1.1-2	出発物質の SEM 観察像 (a)UO ₂ (b)CeO ₂ (c)Pr ₆ O ₁₁	52
図 3.1.1-3	熱膨張計の外観及び試料設置部	53
図 3.1.1-4	コールドプレス後の表面 SEM 観察像と元素分布	53
図 3.1.1-5	試料の焼結挙動図	54
図 3.1.1-6	CeO ₂ 及び Pr ₆ O ₁₁ の焼結挙動	54
図 3.1.1-7	前処理による Pr25 試料の焼結挙動の変化	54
図 3.1.1-8	窒素気流下及びアルゴン気流下での UO ₂ の焼結挙動	54
図 3.1.1-9	雰囲気を変えた UO ₂ 粉末焼結後の表面 SEM 観察像	55
図 3.1.1-10	焼結試験後の表面 SEM 観察像と元素分布	55

図 3. 1. 2-1	焼結試験用試料作製の流れ	56
図 3. 1. 2-2	Nd20 at%-UO ₂ 試料の XRD パターン	56
図 3. 1. 2-3	Nd20 at%-UO ₂ 混合粉末の焼結前後の表面 SEM 観察像及び Nd 元素分布 (1/2)	57
図 3. 1. 2-3	Nd20 at%-UO ₂ 混合粉末の焼結前後の表面 SEM 観察像及び Nd 元素分布 (2/2)	58
図 3. 1. 2-4	固溶粉末の焼結前後の表面 SEM 観察像及び Nd 元素分布 (1/2)	59
図 3. 1. 2-4	固溶粉末の焼結前後の表面 SEM 観察像及び Nd 元素分布 (2/2)	60
図 3. 1. 2-5	Nd20 at%-UO ₂ 焼結体相対密度の焼結温度依存性	61
図 3. 1. 2-6	Nd10 at%, 50 at%-UO ₂ 試料の XRD パターン	61
図 3. 1. 2-7	Nd10 at%, 50 at%-UO ₂ 試料の表面 SEM 観察像	62
図 3. 1. 2-8	焼結前後の相対密度の Nd 量依存性	63
図 3. 1. 3-1	Am 含有原料粉末分取容器	64
図 3. 1. 3-2	試料台と導電テープ	64
図 3. 1. 3-3	マグネトロンスパッタによる Au-Pd 膜のコーティング	64
図 3. 1. 3-4	走査型電子顕微鏡	64
図 3. 1. 3-5	UO ₂ 原料粉末の二次電子像 (低解像度モード)	65
図 3. 1. 3-6	UO ₂ 原料粉末の二次電子像 (高解像度モード)	65
図 3. 1. 3-7	長期保管 PuO ₂ 原料粉末の二次電子像 (低解像度モード)	65
図 3. 1. 3-8	長期保管 PuO ₂ 原料粉末の二次電子像 (高解像度モード)	65
図 3. 1. 3-9	UO ₂ +AmO ₂ 混合原料粉末の二次電子像 (低解像度モード)	66
図 3. 1. 3-10	UO ₂ +AmO ₂ 混合原料粉末の二次電子像 (高解像度モード)	66
図 3. 2. 1-1	焼結時の物質移動経路	67
図 3. 2. 1-2	焼結初期のモデル (頸部成長モデル)	67
図 3. 2. 1-3	MC 法解析での格子概念図	67
図 3. 2. 1-4	MC 法解析の入力因子のリスト	67
図 3. 2. 1-5	焼結計算実施時の組織変化	67
図 3. 2. 1-6	UO ₂ 焼結の頻度因子	67
図 3. 2. 1-7	焼結初期組織の断面図	67
図 3. 2. 1-8	収縮曲線	68
図 3. 2. 1-9	焼結時の組織断面図 (図 3. 2. 1-8 各点の組織)	68
図 3. 2. 1-10	昇温曲線	69
図 3. 2. 1-11	焼結シミュレーション結果 (焼結密度)	69
図 3. 2. 1-12	密度-粒径曲線	69
図 3. 2. 1-13	密度が同じで平均結晶粒径が異なる組織	69
図 3. 2. 1-14	平均結晶粒径が同じで密度が異なる組織	70
図 3. 2. 1-15	初期粉末粒径が異なる成形体組織の断面図	70

図 3.2.1-16	初期粉末粒径の違いによる収縮の違い	71
図 3.2.1-17	UO ₂ 焼結の頻度因子	71
図 3.2.1-18	UO ₂ 緻密化曲線 (シミュレーション)	71
図 3.2.1-19	CeO ₂ 焼結の頻度因子	71
図 3.2.1-20	CeO ₂ 緻密化曲線 (シミュレーション)	71
図 3.2.1-21	UO ₂ -CeO ₂ 複合体の初期モデル (緑 : UO ₂ 、茶 : CeO ₂)	71
図 3.2.1-22	種々の多相系の初期組織	72
図 3.2.1-23	四角い粒子が第 2 相として存在する初期組織	72
図 3.2.2-1	MC 法解析での格子概念図	73
図 3.2.2-2	MC 法解析の入力因子のリスト	73
図 3.2.2-3	UO ₂ 焼結パラメータ	73
図 3.2.2-4	二段焼結法 の概念図	74
図 3.2.2-5	昇温プロファイル (昇温速度 150°C/h)	74
図 3.2.2-6	二段焼結による密度変化	75
図 3.2.2-7	二段焼結による Sintering trajectory	75
図 3.2.2-8	昇温速度の影響解析 (昇温プロファイル)	76
図 3.2.2-9	昇温速度の影響解析 (密度変化)	76
図 3.2.2-10	昇温速度の影響解析 (Sintering trajectory)	77
図 3.2.2-11	昇温速度・TSS の効果 (昇温プロファイル)	77
図 3.2.2-12	昇温速度・TSS の効果 (密度変化)	78
図 3.2.2-13	昇温速度・TSS の効果 (Sintering trajectory)	78
図 3.2.2-14	昇温プロファイルの最適化 (昇温プロファイル)	79
図 3.2.2-15	昇温プロファイルの最適化 (密度変化)	79
図 3.2.2-16	昇温プロファイルの最適化 (Sintering trajectory)	80
図 3.2.2-17	昇温プロファイルの最適化 (1400°C保持、昇温プロファイル)	80
図 3.2.2-18	昇温プロファイルの最適化 (1400°C保持、密度変化)	81
図 3.2.2-19	昇温プロファイルの最適化 (1400°C保持、Sintering trajectory)	81
図 3.2.2-20	昇温プロファイルの最適化 (1300°C保持、昇温プロファイル)	82
図 3.2.2-21	昇温プロファイルの最適化 (1300°C保持、密度変化)	82
図 3.2.2-22	昇温プロファイルの最適化 (1300°C保持、Sintering trajectory)	83
図 3.2.2-23	最適昇温プロファイル	83
図 3.2.2-24	DEM2 成分粒子初期組織	84
図 3.2.2-25	DEM 第 2 相 0% の緻密化スナップショット	84
図 3.2.2-26	DEM2 成分系の緻密化速度	84
図 3.2.2-27	DEM 凝集初期組織	85
図 3.2.2-28	凝集初期組織の焼結速度	85
図 3.2.2-29	粗大粒子の影響	86
図 3.2.2-30	粗大粒子の影響 (緻密化)	86

図 3.2.3-1	装置構成概略図	87
図 3.2.3-2	酸素分圧制御装置外観	87
図 3.2.4-1	焼結温度パターン	88
図 3.2.4-2	反応焼結（一段温度パターン）により得られた焼結体の密度	88
図 3.2.4-3	反応焼結（多段温度パターン）により得られた焼結体の密度	88
図 3.2.4-4	固溶体粉末焼結（一段温度パターン）により得られた焼結体の密度	89
図 3.2.4-5	XRD パターン	89
図 3.2.4-6	固溶体粉末焼結（多段温度パターン）により得られた焼結体の密度	89
図 3.2.4-7	ペレット焼結体（20%Am-MOX）	90
図 3.2.4-8	ペレット焼結体における破面の SEM 像（20%Am-MOX）	90
図 3.2.4-9	グローブボックスへ接続した酸素分圧制御装置	90
図 3.2.4-10	酸素濃度測定結果	91
図 3.2.4-11	酸素ポンプによる酸素分圧制御結果	91
図 3.2.4-12	Ar と Ar-H ₂ 混合ガスによる酸素分圧制御結果	92
図 3.2.4-13	Ar-O ₂ と Ar-H ₂ 混合ガスによる酸素分圧制御結果	92
図 3.2.4-14	グローブボックス内の TG-DTA	93
図 3.2.4-15	酸素分圧制御下における燃料熱分析（20%Am-MOX）	93
図 3.3.1-1	SPS 装置の外観及び試料セット部	94
図 3.3.1-2	シングア라운드装置の外観	94
図 3.3.1-3	熱処理後試料の XRD パターン	94
図 3.3.1-4	格子定数の変化	94
図 3.3.1-5	熱機械的特性の Pr 量依存性	95
図 3.3.1-6	熱伝導率の温度依存性	95
図 3.3.2-1	模擬元素添加試料の XRD パターン	96
図 3.3.2-2	格子定数の変化	97
図 3.3.2-3	縦波音速の気孔率依存性	97
図 3.3.2-4	熱伝導率の温度依存性（1/2）	98
図 3.3.2-4	熱伝導率の温度依存性（2/2）	99
図 3.3.2-5	UO ₂ の熱伝導率解析	99
図 3.3.2-6	4 価の固溶元素を含む UO ₂ の熱伝導率解析	100
図 3.3.2-7	固溶元素及び酸素欠陥を含む UO ₂ の熱伝導率解析	100
図 3.3.2-8	U _{0.6829} Pu _{0.2952} Am _{0.0219} O _x の熱伝導率と解析からの近似曲線	101
図 3.3.3-1	音速測定手順	101
図 3.3.3-2	グローブボックスでの音速測定	102

図 3.3.3-3 弾性率測定値	102
図 3.3.3-4 熱伝導率測定結果	103

略語一覧

EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy	(エネルギー分散型 X 線解析)
FP: Fission Product	(核分裂生成物)
MSC: Master Sintering Curve	(マスター焼結曲線)
RCS: Rate-Controlled Sintering	(速度制御焼結)
SEM: Scanning Electron Microscope	(電子顕微鏡)
SPS: Spark Plasma Sintering	(放電プラズマ焼結)
TG-DTA: Thermo Gravimetry-Differential Thermal Analysis	(熱重量・示差熱分析)
TSS: Two-Step Sintering	(二段焼結)
XRD: X-Ray Diffraction	(X 線回折)

概略

高レベル放射性廃棄物からのマイナーアクチニド (MA) の分離変換技術は、多様な MA リサイクル戦略の中の枢要技術であり、着実な研究開発の推進が求められている。MA リサイクルシステムの実用化には、照射品質を満足する標準化された燃料製造技術の確立と高精度の燃料物性データの蓄積が必要不可欠となる。本研究は、計算機シミュレーションによる焼結特性の予測評価、ウランベース模擬 MA 含有酸化物燃料を用いた広範な燃料製造試験及び物性試験、MA 含有実燃料を用いた製造技術の確立と物性データの取得からなる。これらの知見を効果的に融合させることにより、最大 50% までの高濃度の MA を含有する酸化物燃料における製造技術の最適化を図るとともに、各種物性データに及ぼす MA 含有の影響を明らかにすることを目的としている。

平成 26 年度は、ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の原料粉末性状評価、焼結特性評価、相状態評価を実施し、原料粉末性状と焼結特性との関係を明らかにすること、MA 含有酸化物燃料の焼結特性試験に供する各種原料粉末 (UO_2 原料粉末、長期保管 PuO_2 原料粉末、 UO_2+AmO_2 混合原料粉末) の形態を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) で観察し、その性状を評価すること、製造プロセス最適化の設計指針を得るため、微細組織を解析する焼結シミュレーションを実施すること、また、原料粉末の性状と焼結体微細構造との関係を計算機シミュレーションにより解析すること、酸素ポテンシャルの高い Am 含有燃料の O/M 比調整技術の確立を目指した高酸素分圧制御装置を製作し、基本性能を確認すること、ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の焼結体における熱伝導率や弾性率等の物性測定を実施し、各種測定データに及ぼす模擬 MA 添加の影響を定量的に評価し、定式化すること、を目的として事業を遂行した。

平成 27 年度は、ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の原料粉末性状評価、焼結特性評価、相状態評価を実施し、原料粉末性状と焼結特性との関係を明らかにすること、微細構造を解析する計算機シミュレーションを用いて、製造プロセス最適化のための設計指針を得ること、また、所定の組成に調整するために用いる原料粉末性状に応じた最適な試料調製条件と焼結体微細構造との関係を計算機シミュレーションにより解析すること、高濃度の Am を含有する酸化物燃料の焼結特性を評価するとともに、燃料の熱的特性に強く影響する酸素と金属の元素比 (O/M 比) の調整技術を開発すること、ウランベースの模擬 MA 及び模擬 FP 含有酸化物燃料の焼結体における熱伝導率や弾性率等の物性測定を実施すること、各種測定データに及ぼす模擬 MA 及び模擬 FP 添加の影響を定量的に評価し、定式化すること、高濃度の Am を含有する酸化物燃料の焼結体における熱伝導率や弾性率等の物性測定を実施し、各種測定データに及ぼす Am 添加の影響を明らかにすること、を目的として事業を遂行した。

ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の原料粉末性状評価、焼結特性評価、相状態評価では、Pu、Am の模擬として Ce、Pr を選定して試料を調製し、各種特性評価試験に供した。焼結特性の評価において、単相の UO_2 粉末では一段階のみの焼結が見られた一方、Ce 含有試料では二段階の焼結が見られた。Pr 含有試料の挙動も Pr_6O_{11} の焼結挙動との足し合わせで説明できるものの、Pr 及び U の価数の変化によると考えられる膨張などが見られた。また、模擬 MA (Am, Cm) / 核分裂生成物 (Fission product: FP) 元素として Nd を使用し、出発物質の固溶の有無の影響及び添加量依存性を評価した結果、混合させただけの粉末と比較して、あらかじめ固溶させた粉末では同じ焼結温度でより高い相対密度が得られた。さらに、固溶粉末における添加量依存性試験では、20 at% までは相対密度の低下が見られ、50 at% まで増やすと粒成長及び相対密度の増加が見られた。

MA 含有酸化物燃料の焼結特性評価及び物性評価に資する基礎データの取得については、原料粉末の微細構造を SEM で観察し、その性状を評価した。

計算機シミュレーションでは、まず、文献データを用いた解析により酸化物燃料の焼結挙動を再現した。このパラメータを用いて、二段焼結法を適用した計算を実施した結果、粒成長を抑制した高密度化が可能であることが明らかとなった。また、ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の焼結特性評価の一環で実施した焼結実験の結果を用いて、 UO_2 及び CeO_2 のシミュレーションパラメータを最適化した。さらに、MA 添加の効果を把握するため、MA 含有酸化物燃料の形態観察結果に基づき、2 相からなる粉末の焼結初期組織を作成した。一連のモンテカルロ法を用いたシミュレーションにより、昇温速度の増大、二段焼結法の適用、二段焼結法後の再昇温を経る熱処理により、従来法に比べ緻密化が可能であることを示した。また、多成分系の焼結挙動を理解するために、DEM (離散要素法) を用いて焼結シミュレーションを実施した。その結果、拡散係数の小さな第 2 相を分散することで、緻密化速度が低下することを確認した。また、凝集粉体を模擬した初期組織を作成して焼結計算を実施することにより、単分散したときと同様に様な収縮速度の低下が認められた。

Am 含有酸化物燃料 (10%Am-MOX、20%Am-MOX、10%Am- UO_2 、20%Am- UO_2 、50%Am- UO_2) の焼結特性を評価した。その結果、従来の反応焼結に比べて昇温速度の増大、二段焼結法の適用、二段焼結法後の再昇温を経る熱処理の概念を適用することで、焼結体の密度が向上する結果が得られた。また、あらかじめ固溶体を作製して熱処理することで、MA 含有燃料の焼結特性が改善されることがわかった。

MA 含有燃料の O/M 比調整技術の確立を目指し、広範囲な酸素分圧に制御できる装置を製作するとともに、熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) 装置を組み合わせた技術開発により、高い酸素ポテンシャルを有する MA 含有酸化物燃料の O/M 比が調整できる見通しを得た。

ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の焼結体における物性評価については、Am の模擬物質として Pr を採用した。 UO_2 及び $(U_{0.75}Pr_{0.25})O_{1.875}$ 、 $(U_{0.5}Pr_{0.5})O_{1.75}$ 固溶体粉末を作製し、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) 法により 90 %TD 以上の高密度試料を得た。これらの試料に対する音速測定結果から、弾性率、Debye 温度といった特性を評価した。いずれの値も Pr 量とともに線形に減少する傾向が見られ、ここから物性の変化を定式化した。熱伝導率は UO_2 と比較して大きく減少しており、2 試料はともに近い値を示した。これは置換及び酸素欠陥による点欠陥-フォノン散乱で説明できるものと思われる。また、模擬 MA、模擬 FP 元素として Y, Zr, Nd, Gd, Er, Th を含む高密度 UO_2 試料を作製し、その音速及び弾性率、また熱伝導率を測定した。音速及び弾性率の変化は小さく、5 at%程度までの含有率では過去に報告されている気孔率依存性の式から評価できるものと思われた。一方、熱伝導率については緩和時間近似による解析を行い、MA 及び FP 元素、また酸素欠陥を含むときの熱伝導率を評価した。測定結果から決定したパラメータより、Np, Am, Cm など既知の原子量・イオン半径を含む UO_2 の熱伝導率を予測できることを確かめた。

実 Am を含有する酸化物燃料 (10%Am- UO_2 及び 20%Am- UO_2) 焼結体を音速測定及び熱伝導率測定に供した。測定した音速からヤング率、剛性率を評価した結果、いずれの値も Am 含有量の増加とともに線形に減少する傾向が見られた。また、 UO_2 に Am を添加することにより、主に低温側で熱伝導率が低下することを実験的に明らかにした。

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物に含まれる MA を分離・回収し、長寿命核種を短寿命核種あるいは安定な核種に変換する、いわゆる分離変換は、放射性廃棄物処分場の実効処分容量の増加（廃棄物減容）、放射性廃棄物の潜在的有害度の総量・長期リスクを大幅に低減すること（有害度低減）が期待される技術であり、将来の我が国におけるエネルギー戦略の中軸となる環境負荷低減を考慮した核燃料サイクルシステムの構築・実現に必要な不可欠な技術である。

高速炉を用いた分離変換技術としては、低濃度の MA を酸化物燃料に添加して燃焼させる高速炉均質型、比較的高濃度の MA を酸化物燃料に添加した小数の燃料体を非均質に装荷することにより集中的に燃焼させる高速炉非均質型の 2 種類が挙げられる。これらの変換形態を有する高速炉 MA リサイクルシステムの実用化には、照射に必要な品質保証基準を満たすスペックの MA 含有燃料を安定的に製造する技術の確立が不可欠であり、組成や寸法等の燃料仕様を定めるとともに、焼結温度や焼結時間等の燃料の製造条件を明らかにする必要がある。また、この MA 含有燃料の原子炉における性能や健全性を評価するためには、燃料の物性（熱的・機械的特性）についての知見が重要であり、MA の添加により燃料の物性がどのような影響を受けるかを正しく理解することが求められる。さらに、燃料仕様の一つである酸素と金属の元素比（O/M 比）は、酸化物の各種物性に強く影響を及ぼすことが知られており、焼結特性の把握や燃料製造手法の最適化、原子炉で使用される燃料の性能及び健全性を的確に評価するためにも重要なパラメータである。したがって、O/M 比の適切な制御は、酸化物燃料を採用する核燃料サイクルシステムを実現するための必須の技術である。

高速炉における MA 含有燃料に関する先行研究では、5%までの Am を含有するウラン・プルトニウム混合酸化物（MOX）燃料の遠隔操作による製造が行われ、照射試験に必要な品質を満足する所定の仕様に焼結するとともに、O/M 比の調整技術の確立に成功している⁽¹⁾。また、この濃度範囲での各種物性に及ぼす Am 添加の影響が評価されている⁽²⁾。一方、高速炉非均質型の燃料開発としては、10～20%の Am を添加した MOX 燃料の製造技術開発が行われている⁽³⁾。この研究では、20%までの Am を添加した MOX 燃料ペレットの製造に成功しているが、従来の燃料製造手法を適用すると、Am 添加量の増加とともに焼結密度が低下する傾向が見られた。また、この燃料に対しての O/M 比の調整は行われていない。このため、高濃度 MA 添加燃料の製造技術に関しては、工学的成立性の見通しを得ているものの、照射品質を満足するための燃料製造手法の改善、最適化が必要である。さらに、酸化物燃料の物性に及ぼす高濃度領域に至るまでの MA 含有の影響に関する実験データも非常に限られていることから、高濃度 MA を含有する酸化物燃料を分離変換技術に利用するためには、さらなる技術開発が必要である。

本研究の目的は、高濃度の MA を含有する酸化物燃料の最適な製造条件を確立するとともに、燃料の物性測定を実施し、物性変化に及ぼす MA 含有量の影響を評価することにある。このため、「原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係の解明」、「MA 燃料製造技術（焼結特性及び燃料の熱的特性に強く影響する O/M 比調整）の最適化手法の開発」、「各種物性に及ぼす高濃度 MA 添加の影響評価」の観点で研究を進め、燃料製造技術及び物性データに及ぼす MA 含有の影響を明らかにする。広範囲にわたる MA 含有の影響を体系的に理解するため、MA の濃度範囲は最大 50% とする。その際、計算機シミュレーションにより、原料粉末特性と焼結体微細構造との関係を解析により明らかにするとともに、ウランベースの燃料に模擬 MA を添加した試料を用いて広範な

条件で原料粉末と微細構造との関係、微細構造と物性との相関関係を明らかにする。これらの結果を総合的に評価し、MA 含有実燃料における焼結特性と物性変化に及ぼす MA 添加の影響を予測評価するとともに、実際に Am を添加した酸化燃料の試験研究により、MA 添加の影響を実験的に明らかにする。

MA 含有酸化燃料は、MA からの高い放射線量の影響に起因した実験の困難さにより、試験研究を行うフィールドが限られている。国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（原子力機構）の照射燃料試験施設（AGF）では、豊富な照射済燃料の取扱い経験に基づく高線量核燃料物質の適切な管理技術を駆使し、3%を超える濃度の Am を含有する燃料の研究開発が精力的に実施されてきた。本研究は、これまでに蓄積した AGF における遠隔操作技術を用いた燃料の取扱い、製造及び分析技術を最大限に活かし、酸化燃料の製造性及び物性に及ぼす MA 含有の影響を最大 50% という高濃度領域まで拡張する新たな試みである。また、計算機シミュレーションを用いることで、焼結体の結晶粒径・密度に影響する因子を評価し、最適な焼結プロセスを合理的に設計する。従来、燃料ペレットの製造プロセスは経験に基づき設計されているが、原料粉末の組成、特性（粒径、充填性など）の影響が十分に把握されていない。本研究において、これまでの知見を評価するとともに、一般財団法人ファインセラミックスセンター（JFCC）が開発したマルチスケールシミュレーション手法などを有効に活用することで、製造プロセス最適化のための設計指針を得ることが可能となる。また、数量に限りのある MA を含有する原料粉末を用いた試験に先立ち、固体核燃料の取扱い経験が豊富で、数多くの研究成果を上げている国立大学法人大阪大学（大阪大学）において、ウランベースの燃料に模擬 MA を添加した模擬高 MA 含有酸化燃料の原料粉末性状評価、焼結特性評価、相状態評価を実施し、原料粉末性状と焼結特性との関係を明らかにする。このように、計算機シミュレーション、ウランベース燃料試験、MA 含有燃料を用いた実証試験での知見を効率的、効果的に融合させる研究により所定の成果が達成できれば、これまでに得られていなかった高濃度 MA 含有酸化燃料の焼結特性が明らかとなり、適切な O/M 比への制御が可能となる。

一方、燃料物性に及ぼす MA 添加の影響については、低濃度の MA を含有した酸化燃料における既往の物性研究から、含有する MA の量に応じて融点や熱伝導率などの熱的特性が低下する傾向にあることが知られている。高濃度の MA を含有する酸化燃料の熱物性も MA の含有量に強く依存することが予想されるが、その影響の程度に関する知見は少ない。本研究において高濃度まで含有した MA の影響を定量的に把握することは、炉心設計評価手法及び照射挙動評価手法の高度化に必要不可欠である。

参考文献

- (1) H. Yoshimochi et al., J. Nucl. Sci. Technol. 41 (2004) 850.
- (2) K. Tanaka et al., Proc. GLOBAL 2007, pp. 897-902, Boise, Idaho, USA, Sep. 9-13, (2007).
- (3) 文部科学省原子力システム研究開発事業 成果報告書（H17～H21 年度「効果的環境負荷低減策創出の為の高性能 Am 含有酸化燃料の研究」）。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本事業は平成 26 年度から 2 ヶ年の計画で実施し、原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係を解明し、高濃度マイナーアクチニド (MA) 含有酸化物燃料の製造標準化手法 (焼結特性及び燃料の熱的特性に影響する酸素と金属の元素比 (O/M 比) 調整技術) を開発するとともに、熱伝導率、弾性率などの物性データに及ぼす MA 添加の影響を明らかにすることを目的とする。実 MA としては Am 含有の影響に関する研究を実施するが、模擬 MA としては、Am とともに Cm や随伴希土類 FP の影響も評価対象とする。表 2.1-1 に 2 ヶ年の事業全体計画を示す。

2.2 各年度計画

各年度の計画の概要は以下のとおりである。

2.2.1 原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係の解明

(1) 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における焼結特性評価 (再委託先: 大阪大学)

ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の原料粉末性状評価、焼結特性評価、相状態評価を実施し、原料粉末性状と焼結特性との関係を明らかにする (平成 26~27 年度)。

(2) MA 含有燃料原料粉末の性状評価

MA 含有酸化物燃料の焼結特性試験に供する各種原料粉末 (U-Am 酸化物、Pu-Am 酸化物、U 酸化物) の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、その性状を評価する (平成 26 年度)。

2.2.2 MA 燃料製造技術の最適化手法の開発

(1) 計算機シミュレーションを用いた MA 含有酸化物燃料の焼結最適化手法評価 (再委託先: JFCC)

製造プロセス最適化の設計指針を得るため、微細組織を解析する焼結シミュレーションを実施する。また、原料粉末の性状と焼結体微細構造との関係を計算機シミュレーションにより解析する (平成 26 年度)。

微細構造を解析する計算機シミュレーションを用いて、製造プロセス最適化のための設計指針を得る。所定の組成に調整するために用いる原料粉末性状に応じた最適な試料調製条件と焼結体微細構造との関係を計算機シミュレーションにより解析する (平成 27 年度)。

(2) MA 含有酸化物燃料における焼結特性評価

酸素ポテンシャルの高い Am 含有燃料の O/M 比調整技術の確立を目指した高酸素分圧雰囲気制御装置を製作し、基本性能を確認する (平成 26 年度)。

高濃度の Am を含有する酸化物燃料の焼結特性を評価するとともに、燃料の熱的特性に強く影響する酸素と金属の元素比 (O/M 比) の調整技術を開発する (平成 27 年度)。

2.2.3 各種物性に及ぼす高濃度 MA 添加の影響評価

(1) 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における物性評価 (再委託先: 大阪大学)

ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の焼結体における熱伝導率や弾性率等の物性測定を実施する。弾性率評価装置を導入し、確認試験を行うほか、熱伝導率測定についても確認試験を行う。各種測定データに及ぼす模擬 MA 添加の影響を定量的に評価し、定式化する (平成 26 年度)。

ウランベースの模擬 MA 及び模擬 FP 含有酸化物燃料の焼結体における熱伝導率や弾性率等の物性測定を実施する。各種測定データに及ぼす模擬 MA 及び模擬 FP 添加の影響を定量的に評価し、定式化する（平成 27 年度）。

(2) MA 含有酸化物燃料における物性評価

高濃度の Am を含有する酸化物燃料の焼結体における熱伝導率や弾性率等の物性測定を実施し、各種測定データに及ぼす Am 添加の影響を明らかにする（平成 27 年度）。

2.2.4 研究推進

研究代表者の下、各研究機関との連絡を密に行い、情報、知見、データを共有しながら研究を進める。実施にあたっては、計算機シミュレーションと実験を融合させ、相互の成果をフィードバックすることにより効果的に研究を遂行する（平成 26～27 年度）。

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係の解明

3.1.1 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における焼結特性評価

(平成 26 年度 再委託先：大阪大学)

(1) 目的

UO₂の焼結特性については多くの検討例があるが、Amを20%以上含む系のMOX燃料についての知見は少ない。また、取扱量に限りのあるMA含有原料粉末を用いた試験に先立ち、模擬試料において焼結挙動を把握しておくことが望ましい。ここではウランベースの燃料に模擬MAを最大50%添加した試料において焼結特性を評価した。

(2) 試験方法

① 模擬 MA 試料

表 3.1.1-1 に Pu 及び Am のイオン半径及び原子量を示す⁽¹⁾。Pu、Am はともに炉内雰囲気中で 3 価及び 4 価となりうる元素であり、そのイオン半径は類似している。平成 26 年度は Ce、Pr をそれぞれ Pu、Am の模擬元素とした。Ce 及び Pr は原子量こそ異なるものの、Pu と Am と同様に 3 価及び 4 価をとる元素であり、そのイオン半径が類似している。

② 試料調製

出発物質として原子力機構から送付された UO₂ 粉末及び CeO₂ 粉末 (Aldrich 社、99.9%)、Pr₆O₁₁ (Aldrich 社、99.9%) を使用した。ここで UO₂ 粉末については O/U 比を 2 とするため、前処理として 7%水素-アルゴン気流中 600℃で 2 時間保持した。また CeO₂ と Pr₆O₁₁ 粉末については特に Pr₆O₁₁ について吸湿によると思われる不純物が見られたため、大気中 600℃で 2 時間加熱した。確認のため、得られた粉末について X 線回折 (X-Ray Diffraction analysis, XRD) 法を用いて結晶構造を評価した。装置はリガク製 Ultima IV を使用し、Cu K_α 線を用いて 20 度から 120 度までの範囲で測定した。それぞれの粉末の XRD パターンを図 3.1.1-1 に示す。不純物ピークは見られず、いずれも蛍石型構造の単相であることが確かめられた。ここで Pr 酸化物については大気中で加熱しても酸素欠陥を有しており、大気中加熱により Pr₆O₁₁ になるとされている⁽²⁾。このため Pr₆O₁₁ と仮定して秤量した。またこれらの粉末については電子顕微鏡 (SEM) 観察によりその粒径と形状を観察した。図 3.1.1-2 に粉末の SEM 観察像を示す。UO₂ は直径 100 nm 程度の 1 次粒子が凝集し、1~10 μm 程度の二次粒子を形成している。CeO₂ の粒径は分布が大きく、サブミクロンから数 μm 程度であり、UO₂ と比較して大きいといえる。Pr₆O₁₁ は一次粒子の径が 100 nm 程度と UO₂ に近いものの、一部に巨大な粒のように見える部分が存在する。これは吸湿によるものと思われる。Pr₆O₁₁ については吸湿が強く、ごく短時間でこのような変化が見られた。

試料組成は UO₂ に対して CeO₂ と PrO_{11/6} が 25 at% または 50 at% となるよう秤量し、メノウ乳鉢を用いて乾式で 15 分混合した。試料組成を表 3.1.1-2 に示す。表に示したとおり、以下、CeO₂ を 25 at% 添加した UO₂ を Ce25、PrO_{11/6} を 25 at% または 50 at% 添加した UO₂ を Pr25 及び Pr50、CeO₂ と PrO_{11/6} をそれぞれ 25 at% ずつ添加した UO₂ を Ce25Pr25 と称する。なお当初湿式のボールミルによる混合も試みたが、Pr 含有試料に大きな吸湿が見られたこと、また原子力機構において実施する Am 含有酸化物燃料の製造も乾式混合を想定していることから乾式混合を採用することとした。

混合した粉末について、超硬ダイスを用いて 200 MPa でコールドプレスを行い、得られたペレットを焼結試験に供した。直径、高さともに約 4 mm になるよう調整した。

③焼結特性

得られたプレス後の試料を Bluker AXS 社製 TD5020SA を用いて、室温から 1450°C までの範囲で収縮挙動を評価した。装置の外観を図 3.1.1-3 に示す。これは膨張率が既知であるアルミナ棒を標準試料及び端子として、天秤を用いて示差法により評価するものである。測定前に点検を行い、天秤の動きに問題がなく、またサファイア標準試料の熱膨張率が誤差 5 % 以内に収まることを確認した。試料にかける荷重は 20g とし、昇温速度は 10 K/min、また雰囲気は窒素気流下とした。雰囲気の影響を知るため、 UO_2 のみアルゴン気流下でも評価した。試験後の試料について、Au コーティング後に SEM 観察により表面観察を行った。しかし、Pr 含有試料については測定後しばらく大気中で保管することで粉砕してしまったため、試験後の表面観察はできなかった。

(3) 試験結果及び考察

①試料調製

プレス後の試料の寸法及び密度を表 3.1.1-3 に示す。表に示した理論密度比は UO_2 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} の理論密度をそれぞれ 10.96 g/cm³(³)、7.30 g/cm³(⁴)、6.77 g/cm³(⁵) と仮定して求めている。理論密度比はいずれも 55 % 程度となった。これは過去に UO_2 ベース試料の焼結試験に供された 53~54%(⁶)、 $52 \pm 1\%$ (⁷) の値とほぼ同じである。プレス後のペレット表面についての SEM 観察像と元素分布図を図 3.1.1-4 に示す。出発物質の観察からもわかるように、粒径からは UO_2 と Pr_6O_{11} を見分けることが難しい。元素分布には数 μm 程度の濃淡が見られており、粒径と同程度で均質に混合されているとはいえない。ペレット全体でみれば均一に混ざっているが、混合手法については実 MA 含有試料と比較して今後の検討が必要といえる。なお乾式混合による大きな粒の形状及び径の変化は見られなかった。

②焼結特性

それぞれの試料における焼結時の収縮挙動を図 3.1.1-5 に示す。 UO_2 は 800°C 付近から収縮が始まり、1400°C ではこの収縮はほぼ収束している。一方 CeO_2 添加試料では 800°C 付近から焼結が始まるものの、その傾きは比較して小さい。また 1200°C 付近でもう一段階の収縮が見られている。一方、Pr 含有試料の挙動は複雑であり、まず 400°C 近くから膨張が見られる。その後 800°C 付近から収縮が見られ、1200°C 付近でもう一度収縮が見られている。 $Ce_{25}Pr_{25}$ 試料はこれらを足し合わせた挙動を示している。表 3.1.1-4 に得られた試料の密度を示す。後述する通り固溶体が一部形成されているため、理論密度はそれぞれの足し合わせと仮定している。このため理論密度比は正確ではないが、Pr 含有試料については明らかに収縮が妨げられており、高密度試料が得られていない。 Pr_{50} 試料、 $Ce_{25}Pr_{25}$ 試料に至っては密度が低下してしまっている。

この挙動を明らかにするため、 CeO_2 及び Pr_6O_{11} についても収縮挙動を評価した。結果を図 3.1.1-6 に示す。 CeO_2 は UO_2 よりも高い 1200°C 付近で収縮が見られている。このため Ce_{25} 試料の二段階の収縮は UO_2 粉末と CeO_2 粉末の焼結挙動の足しあわせで説明できる。 Pr_6O_{11} については 400°C 付近からわずかな膨張が見られているが、その後 800°C から収縮に転じ、1100°C からその勾配が変わっている。 Pr_6O_{11} の焼結による収縮は UO_2 と同程度の温度で起こ

っていると考えられる。Pr 含有試料においても基本的な挙動はそれぞれの粉末の挙動の足し合わせで表現できるように思われるが、Pr50 試料で見られたような大きな膨張は見られなかった。ここで Pr-0 系は酸素不定比性があり、Pr₆O₁₁ から Pr₂O₃ までの間に Pr_nO_{2n-1} となるいくつかの相が存在することが知られている⁽⁵⁾。Pr₆O₁₁ で見られた複雑な膨張・収縮挙動は、焼結による収縮以外に、Pr の 3 価及び 4 価の間の酸化還元反応によるものと考えられる。このため Pr25 試料について湿式混合したのちに 7%水素-アルゴンガスで還元した試料と比較した。このときの収縮挙動を図 3.1.1-7 に示す。Pr が還元された割合は不明なもの、イオン半径が Pr³⁺ > Pr⁴⁺ であるため膨張が抑制されると思われたが、結果は逆であり、あらかじめ還元熱処理を施した試料のほうが大きな膨張を示した。UO₂ 粉末と混合することの影響、また吸湿の影響など、Pr 含有試料の挙動については不明な部分が多い。Am についても数百度で還元による価数の変化が起きるとされており、焼結を妨げる原因となることが示唆される。このような挙動が実 MA 含有試料で見られるかの確認が必要と思われる。

一方、UO₂ 試料について過去の報告と比較すると、アルゴンあるいは水素-アルゴン混合ガス中で行った例と比較して 400°C から 500°C も低温から収縮が始まっている⁽⁷⁾。このため、雰囲気を変えて試験を行った。結果を図 3.1.1-8 に示す。窒素気流中、アルゴン気流中で行った結果はほぼ一致した。同じ文献において、一般グレードの窒素気流中で行った際は焼結温度が大きく減少した例が報告されており、本研究で得られた収縮曲線はこのデータと非常に近い。この理由は明らかではないが、ガス中の不純物酸素等の影響の可能性が考えられる。これが装置由来のものか確かめるため、モリブデンヒーター炉を用いた焼結実験を追加で行った。UO₂ 粉末について同条件でコールドプレスを行い、10⁻³ Pa まで真空引きしたのち高純度アルゴン気流及び窒素ガス気流中で焼結した。昇温・降温速度は 10 K/min、温度は 1450°C と焼結試験と同様とした。試験前後の試料密度を表 3.1.1-5 に示す。焼結後の密度は 93-94%程度と同程度であり、また前述の UO₂ 試料における 96.5 % と大きく変わらない。過去文献との差異の原因はガス中の不純物ではなく、試料粉末そのものの状態の影響と考えられる。図 3.1.1-9 に焼結後の表面 SEM 観察像を示す。微細構造についても雰囲気の違いは特段見られず、ばらつきが大きいものの粒径は 1~4 μm 程度となった。

焼結試験後の UO₂、Ce25、Ce25Pr25 試料の表面 SEM 観察像を図 3.1.1-10 に示す。UO₂ 試料ではほぼ気孔が見られず、粒径は 2~5 μm 程度となっている。前述のモリブデンヒーター炉を用いたときよりも粒径が揃っており、また大きくなっている。Ce25 試料では気孔が多く存在し、また粒径のばらつきも大きい。また、ところどころ Ce 濃度が高い部分が見られ、まだ固溶が進んでいないことがわかる。Ce25Pr25 ではより気孔が多くなり、粒のばらつきも大きい。Ce 濃度については濃淡が見られるが、Pr についてはそのような偏りは見られなかった。これは初期粒径の大きさが影響していると思われる。

(4) まとめ

MA 含有による焼結挙動の変化についての知見を得るため、CeO₂ 及び Pr₆O₁₁ を多量に加えた UO₂ の焼結挙動を評価した。およそ 1450°C までにおいて、UO₂ 及び CeO₂ の混合試料においてはそれぞれの収縮挙動の足し合わせで説明でき、ある程度高密度の試料が得られた。一方、Pr 含有試料では酸化還元によると思われる複雑な挙動を示し、密度も低いものに留ま

った。焼結時の価数変化が Am を模擬できているとすれば、密度低下を防ぐためにはその価数変化の制御が重要と考えられる。実 MA 含有試料との比較が必要と思われる。

参考文献

- (1) R. D. Shannon, Acta Crystallographica A32 (1976) 751.
- (2) F. J. Lincoln et al., J. Solid State Chem. 74 (1988) 268.
- (3) JCPDS data for UO_2 (No: 01-071-6416).
- (4) JCPDS data for CeO_2 (No: 00-034-0394).
- (5) JCPDS for Pr_6O_{11} (No: 00-024-1006).
- (6) K. Une, J. Nucl. Mater. 158 (1988) 210.
- (7) T. R. G. Kutty et al., J. Nucl. Mater. 282 (2000) 54.

3.1.2 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における焼結特性評価

(平成 27 年度 再委託先：大阪大学)

(1) 目的

UO_2 の焼結特性については多くの検討例があるが、Am を 20%以上含む系の MOX 燃料についての知見は少ない。また MA 取扱量の制限のため模擬試料においてその挙動を把握しておくことが望ましい。表 3.1.2-1 にイオン半径及び原子量を示す⁽¹⁾。Pu、Am はともに炉内雰囲気中で 3 価及び 4 価となりうる元素であり、そのイオン半径は類似している。Nd は原子量こそ異なるものの、3 価のイオン半径が類似している。一方、Cm は 3 価となりやすいことが知られている。ここでは模擬 Am または Cm 及び FP 元素として Nd に着目し、これが含有することによって焼結特性がどのように変化するかを評価する。特に粉末の固溶状態について検討し、これらの結果から、Am、Cm、FP の含有による焼結特性の変化に関する知見を得る。

(2) 試験方法

① 試料調製

出発物質として原子力機構から送付された UO_2 粉末及び Nd_2O_3 粉末 (Aldrich 社、99.9 %) を使用した。ここで UO_2 粉末については O/U 比を 2 とするため、前処理として 7 %水素-アルゴン気流中 600°C で 2 時間保持した。また Nd_2O_3 粉末については吸湿しやすいため、大気中 800°C で 2 時間加熱した。

本節では原料粉末の性状として固溶状態に着目する。具体的には UO_2 及び Nd_2O_3 の単なる混合粉末と、割合が等しくあらかじめ固溶させた $(U, Nd)O_{2-d}$ 粉末について焼結特性の違いを評価した。粉碎・粒径条件を統一するため、まず UO_2 粉末は 4%水素-アルゴン気流中で、 Nd_2O_3 粉末は大気中にて 1600°C で 10 時間保持し、粒成長をさせたのちに秤量し、アセトンを用いた湿式ボールミルで 10 時間混合した。これを 4%水素-アルゴン気流中 600°C で熱処理し乾燥させた粉末を出発物質とした。以下ではこの粉末を混合粉末とする。またもう一方の固溶粉末については、 UO_2 及び Nd_2O_3 粉末をボールミルで 2 時間湿式混合したのちに 200 MPa でコールドプレスし、これを 4%水素-アルゴン気流中 1600°C で 10 時間保持することで

固溶させた。これを湿式ボールミルで 10 時間粉碎したのち同様に乾燥させた粉末を出発物質とした。以下これを固溶粉末とする。作製の流れを図 3.1.2-1 に示す。

二種類の粉末について、超硬ダイスを用いて 200 MPa でコールドプレスを行い、得られたペレットを焼結試験に供した。いずれもおおよそ直径、高さともに 4 mm 程度になるよう調整した。混合割合は U に対して Nd が 20 at%とした。また Nd 量依存性を評価するため、Nd 割合を 10 at%, 50 at%とした固溶粉末についても作製した。

②焼結特性

コールドプレス後の試料の寸法・重量から密度を算出するとともに、表面を SEM/EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) により観察した。その後モリブデンヒーター炉を用いて、4%水素-アルゴン気流中で焼結した。昇温速度及び降温速度は 10 K/min、保持時間はゼロとした。焼結温度は Nd 量 20 at%の試料については 1100°C、1500°C、1600°C、1700°C の 4 条件で行い、10 at%, 50 at%Nd の固溶粉末については 1700°C のみの条件で行った。焼結後に密度評価及び SEM/EDX 観察を行い、また XRD 測定を行うことで相状態等を評価した。

(3) 試験結果及び考察

①焼結温度依存性

焼結前後における Nd 量 20 at%試料の XRD パターンを図 3.1.2-2 に示す。また、SEM 観察画像及び EDX 測定による Nd 元素分布を図 3.1.2-3 から 3.1.2-4 に示す。固溶粉末の XRD パターンではいずれも UO_2 の蛍石型構造に起因するピークのみが見られており、また Nd 分布も同様であることから、目的通り $(U, Nd)O_{2-d}$ 固溶体が得られているものと思われる。一方で混合粉末は、強度は低いものの 30 度付近に弱い Nd 酸化物に起因するピークが見られている。焼結後は強度が弱くはっきりしないが、Nd 分布から 1100°C から 1600°C までの焼結では焼結後にも完全な固溶体は形成されていないことがわかる。また固溶粉末から形成させた焼結体は粒径がほぼ同様であるのに対して、混合粉末から作製した試料では大きなばらつきが見られる。これは異相が存在することによる局所的な粒成長が起こったためと思われる。ただボールミル処理条件を同一にしたにも関わらず、焼結前時点から既に粒径のばらつきが見られている。これは前処理として行った熱処理による粒成長が、 UO_2 と Nd_2O_3 では単相であるため大きかったためと考えられる。

焼結試験前及び各焼結温度で試験した後の試料の寸法及び密度を表 3.1.2-2 に示す。ここで混合粉末では固溶が部分的に起こっており、理論密度の評価が難しい。ここでは推定値として、 UO_2 の理論密度を 10.97 gcm^{-3} : ρ_{UO_2} 、 Nd_2O_3 の理論密度を 7.33 gcm^{-3} : $\rho_{Nd_2O_3}$ として、比率で足し合わせた 10.24 gcm^{-3} : $0.8\rho_{UO_2}+0.2\rho_{Nd_2O_3}$ を用いている。いずれも焼結前の相対密度は 64 %程度と近く、また焼結温度の増加に伴って密度が増加した。この焼結温度依存性を図 3.1.2-5 に示す。1100°Cでの焼結ではいずれもほとんど密度が増加していないが、1500°Cから増加し始めており、いずれの焼結温度においても固溶粉末のほうが高い密度を示した。これは混合粉末においては焼結とともに原子の拡散である固溶反応が進み、焼結を起こす表面拡散などが制限されたためと思われる。それぞれの相での拡散の速さ、粒形状変化の影響などもあり一概には言えないが、他の UO_2 燃料でも異相物質の混入によるこうした焼結密度の減少は報告されている。以上のことは MA 添加燃料にも適用できると考え

られ、密度の向上にはあらかじめ固溶をさせておくことが効果的であることが示唆される。

②Nd 濃度依存性

Nd 濃度の依存性を評価するため、10 at%及び 50 at%Nd を加えた UO_2 試料についても焼結試験を行った。いずれもあらかじめ固溶させた粉末を用い、焼結温度は $1700^{\circ}C$ としている。図 3.1.2-6 にその焼結試験後の XRD パターンを、図 3.1.2-7 に SEM 画像を示す。Nd20 at%試料と同様に、いずれも蛍石型構造に起因するピークのみが見られている。過去の報告では $NdO_{1.5}$ の固溶限は 81 at%⁽²⁾ とされており、50 at%試料でも完全な固溶体が形成されていると思われる。一方粒径には大きな差が見られ、特に 50 at%加えた試料では粒が大きく成長した。これは 20 at%程度までは UO_2 としての拡散が支配的であるのに対して、50 at%試料では Nd が半分を占めるためその影響が大きくなったためと思われる。

焼結試験後の試料寸法と密度を表 3.1.2-3 に示す。また、昨年行った UO_2 の $1450^{\circ}C$ での焼結試験で得られた試料の密度もともに示す。相対密度は前述したものと同様に足し合わせで評価した。いずれも焼結によって密度が大きく増加している。この Nd 量依存性を図 3.1.2-8 に示す。20 at%までは焼結試験後の相対密度は低下した。これは他元素が固溶していることにより原子拡散が阻害されたためと思われ、これは MA 元素でも同様と考えられる。一方で 50 at%試料は相対密度が 20 at%試料よりも高くなっている。この原因ははっきりしないものの、50 at%試料では著しい粒成長が見られており、原子拡散の大きな変化が見られていることから、固溶の影響に加え Nd 元素自身の特徴が現れたためと考えられる。MA についても適用できると仮定すると、少なくとも 20 at%程度までは MA 元素の固溶により焼結はしにくくなることが予想される。一方で 50 at%ほどの大量に固溶させた場合はむしろ MA 元素自身の焼結しやすさの影響が出てくるものと思われる。

(4)まとめ

ここでは MA (Am または Cm) 及び FP 含有による焼結挙動の変化についての知見を得るため、模擬 MA/FP 元素として Nd を使用し、出発物質の固溶の有無の影響及び添加量依存性を評価した。混合させただけの粉末と比較して、あらかじめ固溶させた粉末では同じ焼結温度でより高い相対密度が得られた。また固溶粉末における添加量依存性試験では、20 at%までは相対密度の低下が見られ、50 at%まで増やすと異なる粒成長及び相対密度の増加が見られた。以上の結果から、MA を大量に含む UO_2 燃料を高密度化させるためには、あらかじめ固溶させた粉末を用いることが望ましいことが示唆される。また、少なくとも 20 at%程度までは MA/FP 元素の添加により焼結しにくくなる傾向が見られた一方で、非常に高濃度とした場合は MA 元素自身の特徴が強く表れ、異なる傾向を示すことが示唆される。

参考文献

- (1) R. D. Shannon, Acta Crystallographica, A32 (1976) 751.
- (2) C. Keller, A. Boroujerdi, J. Inorganic and Nuclear Chem., 34 (1972) 1187.

3.1.3 MA 含有燃料原料粉末の性状評価（平成 26 年度）

(1) 目的

MA 含有酸化燃料の焼結特性評価及び物性評価に資するため、本研究で使用する核燃料物質の原料粉末の性状を観察し、微細構造を評価した。

(2) 試験方法

① 観察対象試料

試験に供した試料は以下の通りである。

- ・ UO_2 原料粉末
- ・ 長期保管 PuO_2 原料粉末（約 9%Am 含有 PuO_2 ）
- ・ UO_2+AmO_2 混合原料粉末（50% UO_2 -50% AmO_2 ）

観察対象とした原料粉末を少量分取し、 UO_2 原料粉末はポリ容器、Am を含有する原料粉末はステンレス製の容器へそれぞれ収納した。ステンレス製原料粉末分取容器を図 3.1.3-1 に示す。

② 試料調製及び観察方法

各試料容器から極微量の原料粉末をスパチュラで分取し、アルミ製試料台に固定したカーボンテープに塗布した。図 3.1.3-2 に試料台とカーボンテープを示す。その後、カーボンテープに塗布した試料の導電性を向上させるため、マグネトロンスパッタ装置（真空デバイス製：MSP-1S）により Au-Pd 金属膜を蒸着した。処理条件は、1 分間の真空排気後、約 35mA の電流値で 30 秒間コーティングした。図 3.1.3-3 にマグネトロンスパッタ装置におけるコーティング時の状況を示す。導電処理を施した試料を走査型電子顕微鏡：SEM（テクネックス工房製：Tiny-SEM Mighty-8）による二次電子像観察に供した。図 3.1.3-4 に SEM の外観を示す。観察時の加速電圧は 17kV とし、下記の 2 種類の条件で観察した。

・ 低解像度モード

ノイズの少ない状態での観察が可能であるが、微細構造の観察には不向きであり、倍率が上がらない。

・ 高分解度モード

高倍率まで微細形態の観察が可能であるが、ノイズが多い。

(3) 試験結果及び考察

図 3.1.3-5 は、 UO_2 原料粉末を低解像度モードで観察した二次電子像である。微細な粉末が凝集している形態を示している。図 3.1.3-6 は、 UO_2 原料粉末の高解像度モードでの観察結果である。0.1~0.2 μm 程度の一次粒子が凝集している形態であることがわかる。

図 3.1.3-7 は長期保管 PuO_2 原料粉末（約 9%Am 含有 PuO_2 ）を低解像度モードで観察した二次電子像である。フレーク状及び板状の粒子が凝集している形態を示しており、図 3.1.3-8 の高分解度モードの観察結果からも、その微細構造がわかる。

図 3.1.3-9 は UO_2+AmO_2 混合原料粉末（50% UO_2 -50% AmO_2 ）を低解像度モードで観察した二次電子像である。また、図 3.1.3-10 は、高分解度モードで観察した結果である。これらの観察結果から、微細粉末と板状または矩形の結晶からなることがわかる。本 SEM に付属のエネルギー分散型 X 線分光器（EDX：Energy Dispersive X-ray spectroscopy）により、微細構造結晶からウラン、板状または矩形の結晶からは Am が検出された。これらの結果から、

微細構造の UO_2 と板状または矩形の AmO_2 が 1 : 1 で混合されている原料粉末であることがわかった。

(4) まとめ

MA 含有酸化物燃料の焼結特性評価及び物性評価に資するため、原料粉末の微細構造を観察した。試験に供した試料は、 UO_2 原料粉末、長期保管 PuO_2 原料粉末（約 9%Am 含有 PuO_2 ）、 UO_2+AmO_2 混合原料粉末（50% UO_2 -50% AmO_2 ）である。原料粉末を極微量分取し、試料ステージに固定したカーボンテープに塗布した後、マグネトロンスパッタ装置により Au-Pd 金属膜を蒸着し、走査型電子顕微鏡（SEM）による二次電子像観察を実施した。

その結果、 UO_2 は約 0.1~0.2 μm の微細粒子からなること、長期保管 PuO_2 原料粉末はフレーク状及び板状の粒子が凝集している形態を示すこと、 UO_2+AmO_2 混合原料粉末は微細構造の UO_2 と板状または矩形の AmO_2 が 1 : 1 で混合されている性状を示すことがわかった。

3.2 MA 燃料製造技術の最適化手法の開発

3.2.1 計算機シミュレーションを用いた MA 含有酸化物燃料の焼結最適化手法評価

(平成 26 年度 再委託先：JFCC)

(1) 目的

製造プロセス最適化の設計指針を得ることを目的として、微細組織を解析する焼結シミュレーションを実施した。また、原料粉末の性状と焼結体微細構造との関係を計算機シミュレーションにより解析した。

(2) 焼結モデルの調査

MA 含有酸化物燃料の焼結条件を最適化するためにシミュレーションを用いるが、実際の焼結プロセスにおいてどのような手法が用いられているか、俯瞰して本研究に役立てることが重要である。ここでは、基本となる焼結理論を示すとともに実際の焼結に焼結理論を適用する場合の基本的な考え方を整理する。また、焼結条件の最適化を実現するための従来の主な手法について示す。

① 焼結の基礎理論

焼結現象は、収縮及び粒成長を伴う粉末冶金プロセスであるが、その理論モデルは 1950 年代から構築されてきた。拡散現象とともに、粒子の幾何学的な配置を考慮する必要があるため、主に焼結初期、中期、後期と 3 段階に分けて議論された。以下にそれぞれのステージにおける主要モデルを示す。

・ 焼結初期のモデル

焼結初期の物質移動経路を模式的に図 3.2.1-1 に示す。粒子が接触する頸部への物質移動として、表面拡散、蒸発凝縮、粒界拡散、体積拡散が考えられる。この中で緻密化（2 粒子間の距離が縮まる現象）に寄与するのは、粒界もしくは体積拡散を通して頸部に物質が移動する場合である。このとき、2 つの球の間の頸部半径の成長速度と粒子間距離の収縮速度は拡散係数と幾何学的な配置から計算される（図 3.2.1-2）。この関係を用いて焼結初期の緻密化速度から拡散係数を評価できるといった研究が行われている。

・ 焼結中期のモデル

ケルビン多面体と呼ばれる幾何学モデルを採用し、各辺及び頂点に気孔が存在する場合の緻密化速度と拡散係数を関係づける研究が行われている。

・ 焼結後期のモデル

緻密化がほぼ終了し、組織変化として粒成長と気孔成長を扱うモデルである。粒成長速度に及ぼす拡散係数のモデル化や、粒界に存在する第二相や気孔によるピン留め効果がモデル化されている。金属材料の分野における溶製材の粒成長で議論されるモデルでもある。

上記 3 モデルからわかることは、初期の研究では緻密化と粒成長を同時に検討することはなかった。このため、セラミックス材料の組織制御（粒径コントロール）といったことについては直接これらの理論を適用できないが、焼結現象の理解には大いに役立つ。一方、1980 年代になると、粉末冶金製品の分野で、機械的特性に及ぼす粒径の効果が広く知られるようになってきた。このような認識の下、アルミナ、ジルコニアなどのエンジニアリングセラミックスの焼結組織に関心が持たれるようになってきた。この中で、Haramer ら⁽¹⁾

はアルミナの粒成長と緻密化に関する詳細な実験を行うとともに、気孔率が 10%以下の焼結体についてモデル化を以下のように行った。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{CN_g D \gamma \Omega}{kTG^n}$$

$$\frac{dG}{dt} = \frac{C'N_g^q D}{G^n (1-\rho)^m}$$

ここで、 ρ : 密度、 t : 時間、 C : 係数、 N_g : 一粒子あたりの気孔数、 D : 拡散係数、 γ : 表面エネルギー、 Ω : 律速イオンの体積、 G : 結晶粒径、 n, m, q : 指数、である。上記式は緻密化と粒成長に及ぼす拡散係数や気孔の影響を定量的に示している。ここから、緻密化速度と粒成長速度をそれぞれ別々に議論することはできないことがよくわかる。

上記研究とともに、実際の全焼結プロセスを模擬できるような以下の制御方法が提案された。

②Master Sintering Curve (MSC)

Johnson⁽²⁾により以下のように緻密化速度がモデル化された。

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)D_0}{kT(G(\rho))^n} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

ここで、 ρ : 密度、 γ : 界面エネルギー、 G : 結晶粒径、 Q : 活性化エネルギー、 t : 時間、 T : 絶対温度、 R : 定数、 Γ : 駆動力である。このモデルでは、 Γ 、 G は密度にも依存する、すなわちそれ以外の微細組織には依存しない、としている。この式を展開して、活性化エネルギーで定義される右辺 ($\theta(t, T(t))$) と密度に依存した関数である左辺 ($\phi(\rho)$ の関数) とに分解でき、この関係を MSC と称する。

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega D_0}{kT} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt$$

$$\frac{k}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt$$

$$\theta(t, T(t)) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt$$

$$\phi(\rho) = \frac{k}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho$$

ここから、MSC は所与の粉末、成形プロセスに対してユニークであると考えられる。この考え方をを用いて、特定の条件で得られた成形体について、MSC を得る。それにより、種々の昇温速度での焼結曲線を予測することが可能となる。

この考え方を酸化物核燃料の焼結に応用した研究も行われている。Kutty ら⁽³⁾は ThO₂ 燃料の焼結及び Nb₂O₅ 添加の効果について、MSC 解析を実施している。また、ThO₂-UO₂ 系の焼結について、Banerjee ら⁽⁴⁾が MSC の概念を用いて活性化エネルギーの評価を行っている。

MSC は、単一の焼結メカニズムを仮定していることから、焼結前期/焼結後期を通した解析では多段階ステージを意識した解析が行われている。MSC の考え方では、特定の成形密度、

成型方法に対してユニークな曲線が得られる。従って、異なる粉末充填状態に対して適用することが難しい。また焼結過程を通して同一の活性化エネルギーを仮定している点にも注意が必要となる。

③Two-step Sintering (TSS)

一般の工業用セラミックスでは、結晶粒を粗大化させないことが求められる場合が多い。このため、焼結後期でも粒成長しない手法が求められてきた。Chen⁽⁶⁾によって TSS が報告されて以来、多くの研究⁽⁶⁾が行われてきた。TSS では粒成長を抑制して緻密化させるため、この結果得られる組織は従来の焼結手法で得られた同一密度の試料よりも結晶粒径が小さい。これは、高密度化を達成するのにも優れる手法となる。

④Rate-controlled Sintering (RCS)

Palmour⁽⁷⁾により、1960 年代に提唱された概念で、緻密化速度を制御することが重要であるとの考え方である。それ以降多くの研究が行われ、その概念を反映した装置なども工業化された。しかし、その根拠となる理論的背景が明確になっておらず、緻密化速度を制御する意味については十分に理解されていない。広義の意味で、前項で示した TSS は RCS の一種であるとも言える。これらの理論的背景を十分に整理できたなら、難焼結性酸化物燃料の高密度化の指針が得られる可能性がある。これら理論的な検討を行う際には、本研究で実施する焼結シミュレーションを活用してメカニズム理解に役立てることが重要である。

(3) 焼結シミュレーション手法

今年度の研究では、JFCC が開発したモンテカルロ (MC) 法を用いた⁽⁸⁾。これは、Potts モデルによる MC シミュレーション^{(9), (10)}を基礎とした焼結シミュレーションプログラム (SinterPro) であり、焼結過程における組織形成を解析することができる。図 3.2.1-3 に示されるような三角格子の格子点に結晶方位を割り当て初期組織とする。同じ結晶方位を有する領域は一つの結晶と見なし、異なる結晶方位の間には過剰エネルギーを与え、それが粒界と見なされる。また、気相セルと固相セルの間には表面エネルギーを与える。ランダムに選択した格子点の結晶方位を変えることにより初期組織を成長させる⁽¹¹⁾。図中の数字が結晶方位を、太線が粒界を、それぞれ示す。本シミュレーションでは、全格子数に等しい試行 (セルをランダムに抽出して結晶方位もしくは固相気相の変更を評価する) 数を 1 MCS (モンテカルロステップ) と定義し、時間に対応させる。長さに関しては、1 格子長さを基本単位と考える。図 3.2.1-4 に示される因子がシミュレーション実施時のパラメータとして扱われる。物質移動に係わる因子として、粒成長を律則する粒界拡散、気孔消滅に係わる拡散、気孔の表面・粒界拡散の比較値を意味する頻度因子 (F_{gg} , F_{sink} , F_{hd}) が定義される。それぞれ、粒成長、気孔消滅、気孔移動の評価を開始の確率 (0~1) である。本解析では、実験によって得られた密度及び結晶粒径などを反映してこれら頻度因子を最適化する。したがって、拡散係数などの物理量そのものを入力値とするわけではない。

具体的なシミュレーション手順は以下のとおりである。まずランダムにセルを選択し、そのセルが固相か気相かを判断する。固相セルの場合には粒成長の可能性を評価する。選択したセルの結晶方位を隣接するいずれかの結晶方位に変更し過剰エネルギーを評価する。過剰エネルギーが負となれば結晶方位の変更は成功し、新しい結晶方位が割り当てられる。

過剰エネルギーはあらかじめ定義された粒界エネルギーを用いて評価される。この一連の粒成長の評価を開始する際、実施するか否かの確率が前述の F_{gg} で与えられる。

一方、気孔セルが選ばれた時には、気孔消滅もしくは気孔移動のモードが選択される。いずれかのモードを選択する確率が F_{sink} , F_{hd} であたえられ、 $F_{sink} + F_{hd}$ は 1 以下となる。気孔消滅が選択された場合には、その気孔セルを random walk させて粒界にぶつかった場合に気孔を消滅させ、最表面の固相を気孔に変更する。このモードにより収縮を実現する。もう一つの移動モードである気孔移動が選択された場合には固相表面や粒界を通して気孔を random walk させ、過剰エネルギー変化が負の場合には気孔セルと固相セルを置換する。このモードでの変化は気孔の形状成長や形状緩和に寄与する。シミュレーション実施の入力としてこれら頻度因子と過剰エネルギー（粒界エネルギーを 1 としたときの表面エネルギーの比： γ ）を用いる。

セラミックスの焼結では初期の粉末のパッキングや原料中の微量不純物が焼結挙動に大きく影響する。したがって、拡散係数などの物理量だけで実際の焼結挙動を模擬することは極めて困難である。本手法は焼結実験データを反映してパラメータを決定することで、粉末特性を反映したシミュレーションが実現できる。

図 3.2.1-5 は本シミュレーションで解析を実施した時の緻密化及び粒成長を示す焼結体組織の典型的な変化図である。MCS の進展とともに、気孔が消滅するとともに粒成長が進行する様子が分かる。

なお、MC 法は上述のように元々時間や長さなどの実際の物理量を直接扱うわけではなく、MC 法において時間に相当する試行回数を、次項に示される図 3.2.1-6 のような頻度因子を用いて時間と対応させている。従って、本報告書で示される MC 法計算結果に関しては、本文中の記述では議論をわかりやすくするために、対応する温度、時間を $^{\circ}\text{C}$ 、分などの単位を用いて表現するが、図に関しては温度、時間に関しては単位を記していない。また、密度に関しては相対密度を示す。

(4) 単相焼結の検討

①解析条件

まず、本研究で扱う酸化物の一つである UO_2 の焼結シミュレーションを実施した。実験で用いる UO_2 粉末の粒径は、大阪大学及び原子力機構での SEM 観察結果より $0.1\ \mu\text{m}$ 程度であることが確認された（図 3.1.1-2 及び図 3.1.3-6）。この結果から、本研究で使用する粉末は公開されている過去の文献データとほぼ同様の焼結挙動を示すことが予測されたので、シミュレーションパラメータを決定するために、文献データによる収縮曲線を参照にした⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。ここでは UO_2 を想定した単相焼結解析であるが、MA 含有酸化物燃料の固溶体粉末を出発原料として扱う場合には、同様の考え方で評価することが可能である。

②焼結解析（シミュレーションパラメータの決定）

焼結シミュレーションでは 3 次元の計算を実施した（ $120 \times 120 \times 120$ セル）。文献データをもとにシミュレーションパラメータを図 3.2.1-6 のように決定した。 F_{gg} は粒成長に関わる頻度因子を示し、 F_{sink} は緻密化に関わる頻度因子を示す。温度とともに物質の拡散係数が変化するのに対応してシミュレーション入力値である頻度因子を変化させた。通常の焼結では連続的な昇温を行っているが、本解析では 50°C おきにステップ状に加熱する昇温

過程を模擬して 50°Cおきに頻度因子を変化させた。表面の過剰エネルギー（ γ =表面エネルギー/界面エネルギー）に関しては温度依存性がなく、 $\gamma=1.5$ とした。初期組織の断面図を図 3.2.1-7 に示す。得られた収縮曲線を図 3.2.1-8 に示す。図 3.2.1-9 に図 3.2.1-8 に示される緻密化に伴う組織変化を示す。緻密化が進んだ P6、P7 では顕著な粒成長が進むとともに、P7 では粒内に気孔が取り残される様子が再現できている。

③焼結解析（二段焼結法）

高密度化を達成するための昇温プロファイルについて、図 3.2.1-6 に示されるシミュレーションパラメータを用いて検討した。なお、これまでの焼結シミュレーションを用いた研究では、二段焼結法など昇温プロファイルを検討した研究はほとんど報告されてない。前節で示した実験によるアプローチの中で、二段焼結法を適用した。昇温条件として、図 3.2.1-10 に示される昇温プロファイルを用いた。a) は通常の焼結で実施される一定の昇温速度で加熱する方法である。b) は一定の昇温速度で加熱していくが、途中で急速に温度降下させた後、低い温度で長時間保持するものである。

焼結シミュレーションの結果を図 3.2.1-11 に示す。横軸は時間（分）で縦軸は相対密度である。a) は通常焼結の結果で、図 3.2.1-8 と同じ結果である。b) は二段階焼結の結果であり、温度を下げてから緻密化速度が極端に小さくなっていることがわかる。この焼結挙動の違いを密度-粒径曲線として図 3.2.1-12 に示す。二段階焼結を行った b) では、同じ密度であっても結晶粒径が小さい。

二段階焼結では結晶粒径が小さいほど最終的に高密度化しやすいことを利用している。例えば、図 3.2.1-13 に示されるような、密度が同じで結晶粒径が異なる組織があったとする。この場合の緻密化速度は、Harmer ら¹⁾の研究で以下の式で表される。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{CN_g D \gamma \Omega}{kTG^n} \quad C: \text{constant}, N_g: \text{number of pore per grain}, D: \text{Diffusion coefficient}, \Omega: \text{volume of material}, \gamma: \text{interface energy}, n: \text{exponent}$$

すなわち、結晶粒径が小さいほど、また一粒子に隣接する気孔が多いほど、緻密化速度は大きくなる。また、粒成長速度に着目した場合、図 3.2.1-14 のような結晶粒径が同じで密度が異なる組織を考える。この場合の粒成長速度は以下の式で表される。

$$\frac{dG}{dt} = \frac{C' N_g^q D}{(1-\rho)^m G^n} \quad C': \text{constant}, N_g: \text{number of pore per grain}, D: \text{Diffusion coefficient}, \Omega: \text{volume of material}, n, m, q: \text{exponents}$$

密度が高いほど、結晶粒径が小さいほど、粒成長速度は大きくなる。すなわち、緻密化が進んだ高温では粒成長が急速に進むことを示している。これらの焼結理論を整理することで、二段焼結法の有効性が理解される。

(5)原料粉末の性状と微細組織との関連

原料粉末の性状が焼結組織にどのように影響するか確認するために、初期粒径が異なる粉末の焼結解析を実施した。図 3.2.1-15 に示される 2 種類の初期組織を準備した。図 3.2.1-16 に計算で得られた収縮曲線を示す。初期粉末粒径が小さい方が収縮しやすいことがわかる。この結果から、高濃度 Am 添加により高密度ペレットが得られない組成の場合には、原料粉末の微細化が有効な手法であることが理解される。

図 3.2.1-8 に示されるように、前節では従来の研究結果と整合するよう UO₂ 焼結のシミュレーションパラメータを図 3.2.1-6 のように決定した。しかし、大阪大学における実験結

果では焼結温度が従来の研究に比べ大幅に低いことが確認された。このため、大阪大学での結果を用いて、図 3.2.1-17 に示されるようにシミュレーションパラメータを決定した。なお、前節と同様に、50°Cおきのステップ状の昇温を模擬し、表面の過剰エネルギー γ は 1.5 とした。図 3.2.1-18 にこのときの緻密化曲線を示す。図 3.2.1-6 に比べ高い頻度因子となった。このことから、焼結に関わる拡散係数が従来研究に比べ高くなっていることが推測される。

大阪大学では、 CeO_2 の焼結実験も実施している (図 3.1.1-6)。その収縮曲線を用いて CeO_2 焼結のシミュレーションパラメータを決定した。図 3.2.1-19 にシミュレーションパラメータを、図 3.2.1-20 に緻密化曲線をそれぞれ示す。焼結前後の SEM 観察結果によれば、 CeO_2 が凝集していることがわかる (図 3.1.1-2 及び図 3.1.1-4)。この凝集を単純化して、図 3.2.1-21 のような初期組織をモデル化した。

(6) 多相初期組織作成方法の検討

酸化物燃料に MA を添加した効果を把握するためには多成分での焼結シミュレーションが必要となる。焼結解析を実施するために、シミュレーションに供する MA 添加初期組織作成方法の検討を行った。

図 3.2.1-22 は 2 相の添加量の違いや、粒子サイズの異なる粒子系を模擬する初期組織である。原子力機構における粉末観察結果では、 UO_2 - AmO_2 粉末では四角い粒子が観察された (図 3.1.3-9 及び図 3.1.3-10)。実際の試料の状況を模擬して粗大な粒子を添加した初期組織を図 3.2.1-23 に示す。このように、原料粉末の性状に応じて種々の初期組織を作成することができた。

(7) まとめ

高 MA 含有不定比組成酸化物燃料の製造技術最適化手法の開発のため、微細組織を解析する焼結シミュレーションを実施した。まず、文献データを用いて焼結シミュレーションにより酸化物燃料の焼結挙動を再現した。このパラメータを用いて、二段焼結法を適用した解析を実施した結果、粒成長を抑制して高密度化が可能であることが明らかとなった。また、大阪大学で実施した焼結実験の結果を用いて、 UO_2 及び CeO_2 のシミュレーションパラメータを最適化した。さらに、 UO_2 + CeO_2 複合体の焼結初期組織を作成した。また、焼結密度におよぼす初期粉末粒径の影響を解析した結果から、原料粉末の微細化が高密度化に有効であることがわかった。

参考文献

- (1) J. Zhao, M. P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 830.
- (2) H. Su, D.L. Johnson, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 3211.
- (3) T. R. G. Kutty, J. Nucl. Mater. 327 (2004) 211.
- (4) J. Banerjee, J. Nucl. Mater. 443 (2013) 467.
- (5) I. Wei Chen, Nature 404 (2000) 168.
- (6) C.J. Wang, Ceramics International 35 (2009) 1467.
- (7) H. Palmour III, Proc. Int. Symp. Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, (1978), p. 278.

- (8) H. Matsubara, J. Ceram. Soc. Japan 113 (2005) 263.
- (9) M.P. Anderson et al., Acta metal. 32 (1984) 783.
- (10) M. Braginsky et al., Int. J. Solids and Structures 42 (2005) 621.
- (11) M. Shimizu et al, J. Ceram. Soc. Japan 111 (2003) 205.
- (12) T.R.G.Kutty, J. Nucl. Mater. 282 (2000) 54.
- (13) K.W. Song, J. Nucl. Mater. 288(2001)929.
- (14) D. Horlait, J. Nucl. Mater. 441 (2013) 40.

3.2.2 計算機シミュレーションを用いた MA 含有酸化物燃料の焼結最適化手法評価

(平成 27 年度 再委託先 : JFCC)

(1) 目的

微細構造を解析する計算機シミュレーションを用いて、製造プロセス最適化のための設計指針を得る。所定の組成に調整するために用いる原料粉末性状に応じた最適な試料調製条件と焼結体微細構造との関係を計算機シミュレーションにより解析した。

(2) モンテカルロ法 (MC 法) による解析

①解析方法及び二段焼結法

昨年度の研究と同様に、JFCC が開発したモンテカルロ (MC) 法を用いた⁽¹⁾。これは、Potts モデルによるモンテカルロシミュレーションを基礎とした焼結シミュレーションプログラム (SinterPro) であり、焼結過程における組織形成を解析することができる。図 3.2.2-1 に示されるような三角格子の格子点に結晶方位を割り当て初期組織とする。同じ結晶方位を有する領域は一つの結晶と見なし、異なる結晶方位の間には過剰エネルギーを与えそれが粒界と見なされる。また、気相セルと固相セルの間には表面エネルギーを与える。ランダムに選択した格子点の結晶方位を変えることにより初期組織を成長させる⁽²⁾。図中の数字が結晶方位、太線が粒界をそれぞれ示す。本シミュレーションでは、全格子数に等しい試行数を 1 MCS と定義し、時間に対応させる。長さに関しては、1 格子長さを基本単位と考える。図 3.2.2-2 に示される因子がシミュレーション実施時のパラメータとして扱われる。物質移動に係わる因子として、粒成長を律則する粒界拡散、気孔消滅に係わる拡散、気孔の表面・粒界拡散の比較値を意味する頻度因子が定義される。それぞれ粒成長、気孔消滅、気孔移動の試行を始める際の頻度因子である。本解析では、実験によって得られた密度及び結晶粒径などを反映してこれら頻度因子を最適化する。従って、拡散係数などの物理量そのものを入力値とするわけではない。セラミックスの焼結では初期の粉末のパッキングや原料中の微量不純物が焼結挙動に大きく影響する。従って、拡散係数などの物理量だけで実際の焼結挙動を模擬することは極めて困難である。本手法は焼結実験データを反映したパラメータを決定することで、粉末特性を反映したシミュレーションが実現できる。

昨年度の研究で UO_2 に関するシミュレーションパラメータを最適化した。今年度はこのパラメータを用いて解析を行った。昨年度決定したパラメータを図 3.2.2-3 に示す。

昨年度の報告で示したように、一般の工業用セラミックスでは、結晶粒を粗大化させな

いことが求められる場合が多い。このため、焼結後期でも粒成長しない手法が求められてきた。Chen⁽³⁾によって二段焼結 (TSS) が報告されて以来、多くの研究⁽⁴⁾が行われてきた。TSS では粒成長を抑制して緻密化させる。この結果得られる組織は、従来の焼結に比べ、同一密度で結晶粒径が小さい。これは、高密度化を達成するのにも優れる手法となる。図 3.2.2-4 に TSS の概念図を示す。図 3.2.2-4 b) に示される Sintering trajectory からわかるように、粒成長を抑制することで高密度化をはかることが可能になる。

②二段焼結法の解析：保持温度の影響

図 3.2.2-5 に解析で用いた昇温プロファイルを示す。Conventional と記してあるものは、150°C/h で昇温して 1700°C で 1h 保持する従来方法のプロファイルである。それ以外は二段焼結法の昇温プロファイルである。図中に記される二段焼結法の表記の左側の数字は最高温度を示し、右側は保持温度を示す。例えば 1400/1300 は 1400°C まで昇温した後、1300°C に下げて保持することを意味する。本検討では、最高温度 1400、1500°C について検討を行った。

図 3.2.2-6 には、図 3.2.2-5 のプロファイルで昇温したときの密度変化を示す。また、図 3.2.2-7 にはそのときの Sintering trajectory を示す。二段焼結を行った場合には温度が低くなるため、緻密化するための時間が非常に長くなる。例えば、最高温度を 1400 度として保持温度を 1200°C にした場合には十分な密度が得られない。保持温度を 1350°C にすることで緻密化するが、従来法に比べ長時間を必要とする。

一方、図 3.2.2-7 に示されるように、二段焼結法を適用した場合、同じ密度で結晶粒径が小さな組織となる。昨年度の報告で示した焼結理論の検討から、同じ密度であれば結晶粒径が小さい方が緻密化の駆動力が大きいことがわかる。このことから、二段焼結法を適用することで高密度化の可能性 (図 3.2.2-7 で二段焼結法の曲線は conventional 法の曲線より右下にある) が示された。

③二段焼結法の解析：昇温速度の影響

緻密化に及ぼす昇温速度の影響を検討した。図 3.2.2-8 は昇温速度の影響解析に用いた昇温プロファイルを示す。従来法に比べ、昇温速度を 2 倍、4 倍にした昇温プロファイルで解析を行った。図 3.2.2-9 はこのときの密度変化を示す。昇温速度を大きくした場合には、短い時間で緻密化が進行するが、1700°C に達したときの密度は従来法で昇温したときの方が高い密度となった。図 3.2.2-10 に Sintering trajectory を示す。昇温速度を大きくすることで曲線は右下側にシフトし、昇温速度増大の効果が確認された。しかし焼結が進行するとともに Sintering trajectory 曲線は従来法と同じ軌跡を描いた。

以上の点から、昇温速度増大の効果が確認できたものの、まだ昇温プロファイルが最適化されていないことがわかった。

④焼結プロファイルの最適化 1

上記、①、②、③項での検討結果を踏まえ、焼結プロファイルの最適化に関する検討を行った。図 3.2.2-11 は昇温速度と TSS の効果を検証するために用いた昇温プロファイルである。昇温速度を 4 倍にするとともに、二段焼結法を適用した。図 3.2.2-12 は昇温速度増大と TSS を適用することにより得られた密度変化である。昇温速度を 4 倍にして最高温度 1500°C、保持温度を 1400°C にすることで通常法と同じ焼結時間でほぼ同様の密度を得るこ

とが可能となる。図 3.2.2-13 は昇温速度増大と TSS を適用したときの Sintering trajectory である。従来法に比べ焼結軌跡は下側になることがわかった。これは同じ密度で小さい結晶粒径であることを示しており、従来法に比べ緻密化駆動力が大きい状態であることがわかる。

上記検討結果を踏まえ、昇温プロファイルの更なる最適化を検討した。図 3.2.2-14 は最適化した昇温プロファイルである。図 3.2.2-12、3.2.2-13 から昇温速度を 4 倍にして最高温度 1500℃、保持温度を 1400℃にすることで、従来法に比べ粒成長を抑制して緻密化することができることがわかった。この 1400℃保持状態では緻密化の駆動力が、従来法で 1700℃まで昇温したときに比べ大きいので、再度昇温することで緻密化が進行することが期待される。このため、図 3.2.2-14 に示されるように 1400℃の保持状態から再度昇温した。図 3.2.2-15 はこのときの密度変化を示す。最適化された昇温プロファイルを用いることで、従来法で 2 時間保持したときと同じ時間で、さらに高い密度の焼結体を得ることが可能となる。図 3.2.2-16 に最適化された焼結での Sintering trajectory を示す。1400℃で保持後 1700℃まで再度昇温したときの軌跡は、最後まで 1400℃で保持したときの軌跡とほぼ同じである。すなわち、二段焼結法において、低温保持する場合には途中から再度昇温する方が合理的であることを示す。

以上のことから、高密度化をはかるための昇温プロファイルとして、

- ・昇温速度の増大
- ・二段焼結法の適用
- ・二段焼結法保持後に再昇温

というプロファイルの適用が有効であることが明らかになった。

⑤焼結プロファイルの最適化 2

前項④の結果を踏まえ、通常焼結と同じ時間で焼結を完了する、という前提の元に再度最適化の解析を実施した。

図 3.2.2-17 は保持温度を 1400℃に固定し、従来焼結時間と同じになるようにしたプロファイルである。▲は 1400℃で保持し、従来昇温速度で再昇温、●は 1400℃で保持し、緩やかに昇温して 1550℃から従来昇温速度、◆は 1400℃で保持し、緩やかに昇温して 1500℃から 4 倍昇温速度した場合である。図 3.2.2-18 及び図 3.2.2-19 は、その密度変化と Sintering trajectory をそれぞれ示す。2 度目の昇温で 4 倍昇温する場合（◆）は最終密度がやや低い結果となった。

図 3.2.2-20 は保持温度を 1300℃に固定し、従来焼結時間と同じになるようにしたプロファイルである。●は 1300℃で保持し、緩やかに昇温して 1500℃から従来昇温速度、◆は 1300℃で保持し緩やかに昇温して 1500℃から 4 倍昇温速度度した場合である。図 3.2.2-21 及び図 3.2.2-22 は、その密度変化と Sintering trajectory をそれぞれ示す。2 度目の昇温で 4 倍昇温する場合（◆）は最終密度がやや低い結果となった。

上記結果より、保持温度は 1400℃より 1300℃の方が Sintering trajectory を見る限り、最初は有利だが焼結の後半ではほとんど変わらない。あまり温度を下げすぎるとほとんど緻密化しない、という可能性もあるので、100℃下げるとするのが良いと考えられる。2 回

目の昇温速度に関しては、昇温速度を 4 倍にすると、高温での総時間が少なくなるので、今回の条件下（総焼結時間一定）では不利となる。

これらの考察から、解析結果を踏まえた昇温プロファイルは図 3.2.2-23 のようになる。

- ・ 通常の昇温速度の 4 倍で昇温する。
- ・ 1500°C 程度まで昇温する。この温度は粒成長が生じやすくなる幾何学的な配置が関連する。このため、75%TD 程度になる温度と考えられる。
- ・ 100~200°C 温度を下げ、通常温度プロファイルと交わるころから、通常の昇温プロファイルにする。

(3) DEM による解析

成形体中の粉末粒子を球形粒子と仮定して粒界拡散による緻密化を離散要素法 (Discrete Element Modeling: DEM) 用いてモデル化した⁵⁾。焼結メカニズムとして粒界拡散による緻密化を考えた。なお、前節の MC 法を用いた解析から明らかなように、焼結現象は緻密化とともに粒成長を伴って組織発展する。DEM 法では粒成長はモデル化されていないので、その適用範囲は粒成長が優位となる密度、およそ 85%TD 程度までと一般に考えられている。このような制限があるものの、緻密化におよぼす粉体の初期配置の影響などを評価するためには有用な方法である。

①2 相焼結の検討

2 種類の粒子が均一に分散した状態での緻密化挙動を評価した。図 3.2.2-24 に初期組織を示す。第 2 相が 10% 間隔で増加する組織を作成した。この初期組織を用いて焼結解析を行った。MOX 燃料酸化物に関して十分な物性データが得られていない。そこで本研究では MOX に対する Am 等の添加効果を相対的に評価することを目的として、DEM 法の基本原理を使って以下の事項についてその影響を評価した。成形体中の第 2 相の存在量、第 2 相の分散状態および粒子径の影響である。このため分散相の焼結特性がマトリックス相と異なったものにするため、以下に示されるように 2 水準の拡散係数を設定した。ここで particle1 は MOX マトリックス相、particle2 は焼結を抑制する Am 等を代表することを想定している。焼結条件は以下のようである。

- ・ 粒子径 : 0.5 μm
- ・ $D_g \times \delta g$ particle1 : 4×10^{-17} (cm^3/s)
- ・ $D_g \times \delta g$ particle2 : 4×10^{-18} (cm^3/s)
- ・ 表面エネルギー : 1720 (dyne/cm)

ここで、 D_g は粒界拡散係数、 δg は粒界厚みをそれぞれ示す。

図 3.2.2-25 に 2 相割合が 0% の組織の緻密化のスナップショットを示す。近接した粒子が急速に緻密化することで、局部的に空隙が広がる様子が見られる。図 3.2.2-24 に示される初期組織を用いて焼結した時の収縮速度を図 3.2.2-26 に示す。この図の縦軸は、第 2 相が 0% の時の収縮速度で規格化している。これにより拡散係数が小さな第 2 相が増加することにより次第に緻密化速度が低下することが確認できた。

②粉体凝集効果の検討

2 種類の粒子が存在し、その分散状態が変わるときの緻密化挙動を評価した。図 3.2.2-

27 にその初期組織を示す。第 2 相の割合及び、凝集状態を変化させた初期組織を作成した。約 5 粒子程度の凝集体を分散させ、焼結解析を行った。焼結条件は①項と同じである。解析結果を図 3.2.2-28 に示す。この図の縦軸は、第 2 相が 0% の時の収縮速度で規格化している。凝集量が増加するに従い、収縮速度が低下していった。また、均一分散の結果を示す図 3.2.2-26 にくらべ、やや S 字曲線となっており、凝集の影響を確認できた。

③粒径の異なる粉末の影響

粒径が異なる粉末を模擬して初期組織を作成した。図 3.2.2-29 に解析に用いた初期組織を示す。図 3.2.2-30 に密度変化を示す。粗大粒子を除去した組織は、図 3.2.2-24 に示される単相組織の緻密化とほぼ同じ傾向であった。しかし、粗大粒子を含む組織は初期密度が高いものの、緻密化速度は小さい傾向が見られた。これらのことから、焼結初期においては粗大粒子や気候の影響は少ないと考えられる。粒成長を伴う緻密化の段階で粗大粒子や緻密化の影響が顕著になると考えられる。

(4)まとめ

高 MA 含有不定比組成酸化物燃料の製造技術最適化手法の開発のため、微細組織を解析する焼結シミュレーションを実施した。焼結シミュレーションにより酸化物燃料の焼結を再現することができた。さらに、二段焼結法をシミュレーションで実施し、粒成長を抑制した焼結が可能であることを明らかにした。昨年度作製した UO_2 に関するパラメータを用いて MC 法で焼結プロファイルの最適化を行った。その結果、昇温速度の向上、二段焼結法の適用、二段焼結法後の再昇温、ということにより、従来法に比べ緻密化が可能であることを示した。多成分系の焼結挙動を理解するために、DEM を用いて焼結シミュレーションを実施した。拡散係数の小さな第 2 相を分散することで、緻密化速度が低下することを確認した。また、凝集粉体を模擬した初期組織を作成して焼結計算を実施した。単分散の場合と凝集体の場合で若干の収縮挙動の違いが確認できた。

参考文献

- (1) H. Matsubara, J. Ceram. Soc. Japan 113[4] (2005) 0263-0268.
- (2) M. Shimizu, H. Matsubara, H. Nomura, H. Tomioka, J. Ceram. Soc. Japan 111[3] (2003) 0205-0211.
- (3) Wei Chen, Nature, 404 (2000) 168-171.
- (4) C. J. Wang, Ceramics International, 35 (2008) 1467-1472.
- (5) C. L. Martin, Acta Materialia, 51 (2003) 373-386.

3.2.3 MA 含有酸化物燃料における焼結特性評価 (平成 26 年度)

(1)目的

燃料仕様の一つである酸素と金属の元素比 (O/M 比) は、酸化物の融点や熱伝導率などの各種物性に影響を及ぼすことが知られており、焼結特性の把握や燃料製造手法の最適化、原子炉で使用される燃料の性能及び健全性を的確に評価するためにも重要なパラメータである。したがって、O/M 比の適切な制御は、酸化物燃料を採用する核燃料サイクルシステ

ムを実現するための必須の技術である。これまでに、5%まで Am を含有した MOX 燃料において O/M 比の調整技術は確立している⁽¹⁾ものの、高濃度の Am を含有する燃料に対しては、その調整技術の確立が課題となっている。そこで、酸素ポテンシャルの高い Am 含有燃料に対する適切な O/M 比調整手法の確立を目指した高酸素分圧雰囲気調整技術を開発することを目的として、広範囲な酸素分圧に制御可能な装置を製作した。

(2) 装置構造

①装置仕様概要

酸素分圧制御装置は、MA 含有酸化物燃料の O/M 比調整のための熱処理雰囲気（酸素分圧）を制御するものであり、管理区域内の気密型グローブボックス等（以下、GB 等）内の加熱装置及び物性測定装置等に接続することにより、所定の酸素分圧に制御したガスを当該装置等に導入するものである。GB 等に接続する際の境界を構成する配管、コネクタ等の設備は気密を確保できるものとする。ワンスルー（非循環）により、酸素分圧を所定の値（制御範囲： $1\sim 10^{-30}\text{atmO}_2$ ）に制御できる能力を有する設備とする。

②設備の構成・仕様

酸素分圧制御装置は、水素（ H_2 ）と水蒸気（ H_2O ）の加湿平衡を利用した湿式方式とジルコニア酸素ポンプを用いた乾式方式を組み合わせた併用システムを採用し、任意に両方式の切り替えが可能な設備である。流量仕様 200SCCM の乾式、湿式酸素ポンプユニット各 1 式、内部酸素センサー 1 式、GB 等用の酸素センサー 1 式、流量制御装置 1 式、制御部 1 式などから構成される（図 3.2.3-1 参照）。制御部では乾式、湿式酸素ポンプ制御、ガスフロー制御、インターロック制御などを行う。以下に各構成の仕様を示す。

・基本仕様

乾式酸素ポンプ方式	: ジルコニア式
同上制御範囲	: $1\sim 10^{-22}\text{atmO}_2$
湿式酸素ポンプ方式	: 加湿平衡ガス方式
同上制御範囲	: $10^{-20}\sim 10^{-30}\text{atmO}_2$
処理ガス流量	: Max200SCCM

・乾式型酸素分圧制御

制御方式	: 電圧制御ジルコニア式酸素ポンプ
酸素イオン伝導体	: 白金電極付きジルコニア固体電解質（YSZ）
ガスフロータイプ	: 非循環式
酸素分圧設定	: デジタル式
酸素分圧制御範囲	: $1\sim 10^{-22}\text{atmO}_2$

・湿式型酸素分圧制御

制御方式	: 加湿平衡ガス
加湿方式	: 拡散管方式
拡散管	: 低濃度用（50ppmv 以下～200ppmv H_2O ） 中濃度用（100～1000ppmv） 高濃度用（1000ppmv H_2O 以上 スイープ式）
温度調節	: 冷凍機付き恒温水槽

- 酸素分圧制御範囲 : $10^{-20} \sim 10^{-30} \text{atmO}_2$
- ・酸素センサー : 装置内部搭載及びグローブボックス内用
 - 測定濃度範囲 : $1 \sim 10^{-30} \text{atmO}_2$
 - 測定方式 : ジルコニア式
- ・配管機器
 - ガス流量調節器 : Ar、4% H_2 /Ar 用マスフローコントローラー
(0~500sccm : 計 2 台)
 - 減圧弁 : 接ガス部メタルダイヤフラム式
 - バルブ : 空圧及び手動メタルダイヤフラムバルブ
 - 配管 : 1/4" 及び 1/8" ステンレス (SUS-316BA)
 - 流量制御 : マスフローコントローラー
 - 圧力センサー : メタルダイヤフラム式 -100~1000kPa
 - 逆止弁 : クラッキング圧力 0.023kgf/cm²、SUS316 製
 - ラインヒーター : 加湿ガス水分の結露予防 (80°C制御)
- ・制御装置
 - CPU : マイコン
 - 操作・表示部 : 液晶タッチパネル
 - デジタル I/O : IN16 点/OUT16 点
 - A/D 及び D/A : 16 ビット A/D×1、及び 12 ビット D/A×12
 - 温度制御 : PID 式、4CH
- ・装置架台
 - 寸法 : 幅 500 以下×奥 600 以下×高 1600 以下
 - 材質 : スチール (焼き付け塗装)
 - 転倒防止 : アンカーボルト 4 本
- ・ユーティリティ
 - 供給ガス : アルゴン及び 4%水素/アルゴンガス
 - 供給ガス圧力 : Max 0.3MPa
 - 供給ガス純度 : 標準グレードボンベガス相当
 - 電源 : AC100V×30A
- ・安全装置
 - ラインヒーター過熱 : ラインヒーター過加熱時における警報表示及びヒーター電源遮断
 - 緊急遮断 : 緊急遮断用手動スイッチをガス制御架台前部に設置

(3) 製作装置及び性能確認結果

図 3.2.3-2 に製作装置を示す。外観検査により有意なキズや変形がないこと、所定の員数・寸法であることを確認した後、純酸素、乾燥空気、10ppm 酸素標準ガス、加湿平衡ガスを用いて酸素センサーの校正を行った。その結果、酸素センサー1 (外部測定機器 in 側)、酸素センサー2 (外部測定機器 out 側) とともに、標準ガスに含有する酸素に相当する分圧を表示することを確認した。また、本装置の使用目的である酸素分圧の制御については、

湿式及び乾式によりその機能を確認した。その結果、湿式方式、乾式方式とも、所定の範囲での酸素分圧が制御できることを確認した。さらに、電源絶縁抵抗試験、インターロック動作を確認する試験を実施し、異常のないことを確認した。

(4) まとめ

酸素ポテンシャルの高いAm含有燃料のO/M比調整技術の確立を目指した高酸素分圧雰囲気制御装置を製作し、基本性能を確認した。

参考文献

- (1) K. Tanaka et al., Proc. GLOBAL 2007, pp. 897-902, Boise, Idaho, USA, Sep. 9-13, (2007).

3.2.4 MA含有酸化物燃料における焼結特性評価（平成27年度）

(1) 目的

高濃度のAmを含有する酸化物燃料を対象として、焼結特性に及ぼす試料調製手法について評価し、特に密度の上昇に効果的な手法を実験的に明らかにする。また、燃料の熱的特性に強く影響する酸素と金属の元素比（O/M比）の調整技術を開発する。O/M比の調整には、酸素分圧を変化させたときの試料重量変化から試料中の酸素量を求めることが必要となる。本研究では、O/M比の調整手法として、広い範囲で酸素分圧を制御し、その際の試料重量変化を捉える技術を開発する。

(2) 焼結特性評価

① 試験方法

焼結試験に供した原料粉末は以下の通りである。

- ・UO₂原料粉末：図3.1.3-5及び図3.1.3-6参照
- ・長期保管PuO₂原料粉末（約9%Am含有PuO₂）：図3.1.3-7及び図3.1.3-8参照
- ・UO₂+AmO₂混合原料粉末（50%UO₂-50%AmO₂）：図3.1.3-9及び図3.1.3-10参照

これらの原料粉末を所定の組成となるように秤量し、ボールミルによる粉砕混合、バインダー添加、成形、予備焼結、本焼結の順に試料調製を行った。表3.2.4-1に試料調製条件を示す。本試験で対象とした燃料組成は以下のとおりである。

- ・10%のAm、30%のPuを含有するU-Pu-Am混合酸化物（10%Am-MOX）
- ・20%のAm、30%のPuを含有するU-Pu-Am混合酸化物（20%Am-MOX）
- ・10%のAmを含有するU-Am混合酸化物（10%Am-UO₂）
- ・20%のAmを含有するU-Am混合酸化物（20%Am-UO₂）
- ・50%のAmを含有するU-Am混合酸化物（50%Am-UO₂）

本焼結の温度パターンは、従来焼結の条件（一段温度パターン）とともに、「3.2.1」及び「3.2.2」で述べた昇温速度の増大、二段焼結法の適用、二段焼結法後の再昇温を経る熱処理（多段温度パターン）の概念を用いた温度パターンも適用した。図3.2.4-1に本試験で使用した温度パターンを示す。焼結試験は、従来の反応焼結（混合した原料粉末を成形し、熱処理により高温で反応させながら焼結体を調製する方法）とともに、あらかじめ

め固溶体を作成した後に試料を解砕・粉砕し、再度成形、熱処理することで焼結体を作成する方法（固溶体粉末焼結）もあわせて行った。焼結雰囲気は加湿した Ar-5% H_2 気流中とした。一連の試料調製（原料粉末の調製、成形、熱処理、寸法重量法による密度測定等）は、ホットセル内に設置された遠隔操作型燃料製造設備を用い、試料のハンドリングはマニプレーターにより行った。

試料の固溶状態を確認するために X 線回折装置：XRD（リガク製 RAD-C System：核燃料用に改造されたセル内設置型）、焼結体の組織を確認するために走査型電子顕微鏡：SEM（テクネックス工房製：Tiny-SEM Mighty-8）をそれぞれ用いた。

②結果及び考察

1) 反応焼結

図 3.2.4-2 に従来の熱処理パターンを用いた反応焼結により得られた焼結体の密度を示す。10%Am-MOX では約 91%、20%Am-MOX では約 88%の相対密度を持つ試料を得た。一方、U-Am 混合酸化物（10%Am- UO_2 、20%Am- UO_2 、50%Am- UO_2 ）については、いずれの試料においても得られた密度は 75%を下回っており、特に粉砕した原料粉末のみを成形・焼結した 50%Am- UO_2 は 70%と極めて低い値を示した。この原因は現段階では明らかでないが、本熱処理中の雰囲気（加湿 Ar-5% H_2 気流中）は、この 50%Am- UO_2 の焼結条件としては適切ではなかった可能性も考えられる。

従来の一段温度パターンを用いた反応焼結により 90%TD 前後の密度が得られた 10%Am-MOX と 20%Am-MOX において、多段温度パターンを適用した熱処理を実施した。その結果を図 3.2.4-3 に示す。図中には、リファレンスとして UO_2 試料を多段温度パターンで熱処理した結果も合わせて示す。いずれの試料においても多段温度パターンの熱処理により焼結体の密度が上昇する傾向が認められた。この結果は、「3.2.1」及び「3.2.2」で述べた多段温度パターンの概念が、核燃料の焼結特性改善に効果がある可能性を示唆するものである。

2) 固溶体粉末の一段温度パターンによる焼結

10%Am-MOX、20%Am-MOX において、あらかじめ固溶体を調整した後、ペレットを解砕し、ボールミルで粉砕した粉末を成形し、再度熱処理する試験を実施した。なお、固溶体化の熱処理は、反応焼結と同条件とした。固溶体化した粉末を成形し、従来の一段温度パターンを用いた熱処理を行った。

図 3.2.4-4 に固溶体粉末を用いた熱処理により得られた焼結体の密度を示す。あらかじめ試料の固溶体を調整した後に焼結することで、焼結体の密度が上昇する傾向が認められ、「3.1.2」で述べた模擬 MA 添加 UO_2 燃料の挙動と類似する結果となった。これは、従来の反応焼結においては、熱処理中に試料に付与されるエネルギーが固溶体化と緻密化の双方へ分配されるのに対し、固溶体粉末熱処理では、緻密化のみにエネルギーが消費されることから、焼結体の密度が上昇したものと考えられる。

3) 固溶体粉末の多段温度パターンによる焼結

10%Am-MOX、20%Am-MOX、10%Am- UO_2 、20%Am- UO_2 、50%Am- UO_2 試料を熱処理した後に解砕・粉砕し、各組成の固溶体が形成されていることを XRD により確認した。図 3.2.4-5 は一例として 20%Am-MOX 及び 20%Am- UO_2 の XRD パターンを UO_2 の結果とともに示す。この粉末を成形し、多段温度パターンを用いた熱処理を施した。密度測定結果を図 3.2.4-6 に示す。

いずれの試料においても、あらかじめ固溶体に調製した後に多段温度パターンで焼結することにより、従来の方法（一段温度パターンを用いた反応焼結）よりも焼結体の密度が増加する結果が得られた。一例として 20%Am-MOX ペレットの焼結体を図 3.2.4-7 に、破面の SEM 像を図 3.2.4-8 にそれぞれ示す。この結果から、高密度ペレットが得られていることがわかる。このような多段温度パターンの採用、あらかじめ固溶体を調製してから焼結するなどの試料調製手法を適用することにより、MA 含有酸化物燃料の焼結特性が改善されることが明らかとなった。

(3) O/M 比調整技術開発

①酸素分圧制御装置のグローブボックスへの設置及び性能確認

平成 26 年度に設計・制作した酸素分圧制御装置を MA 含有試料が取扱えるグローブボックスへ接続し（図 3.2.4-9）、性能確認を行った。図 3.2.4-10 は、乾燥空気、約 1%酸素標準ガス、約 100ppm 酸素標準ガスを用いて酸素濃度を測定した結果である。それぞれ、所定の酸素分圧となることを確認した。

②酸素分圧制御試験

本装置は、「3.2.3」に示したとおり、ジルコニア酸素ポンプを用いた乾式方式とともに、水素（ H_2 ）と水蒸気（ H_2O ）の加湿平衡を利用した湿式方式とを組み合わせた併用システムを採用し、任意に両方式の切り替えが可能な設備である。

図 3.2.4-11 は、酸素ポンプを用いた乾式により酸素分圧を制御した結果の一例である。プロセスガス（酸素分圧の制御対象であるガス）に純 Ar、パージガス（酸素ポンプにおいてプロセスガスに酸素を供給するためのガス）に乾燥空気を使用し、酸素分圧を 10^{-3} atm から 10^{-10} atm までの範囲で制御した結果である。初期値として酸素分圧を 10^{-6} atm に設定し、その後 10^{-3} atm に変更した結果、速やかに酸素濃度が上昇し、所定の値で一定に制御できた。次に、 10^{-10} atm に設定値を下げたところ、 10^{-6} atm 付近で変化が緩やかになるが、最終的には設定値である 10^{-10} atm に到達し、その後も一定に制御できた。再度酸素分圧を 10^{-3} atm に設定すると再び速やかに上昇し、所定の分圧で制御できた。この装置の特性上、酸化側への変化は速やかだが、還元側は多少時間が必要であることがわかった。

図 3.2.4-12 は湿式方式における酸素分圧制御試験の一例であり、Ar と水素含有アルゴン（Ar- H_2 ）を一定の混合比で加湿しながら酸素分圧を制御した結果である。これは従来、核燃料の O/M 比の調整に用いられている手法である。図に示すとおり、低酸素分圧側は Ar-4% H_2 、高酸素分圧側は Ar-0.05% H_2 を用いることで、 10^{-10} atm から 10^{-25} atm までの範囲で酸素分圧が制御できることを確認した。この従来手法における基本的な考え方を活用しつつ、Ar ガスに微量の酸素が含有したガス（Ar-100ppm O_2 ）を用いて酸素分圧を制御した結果を図 3.2.4-13 に示す。Ar-4% H_2 と Ar-100ppm O_2 の混合ガスでは、制御できる酸素分圧は 10^{-27} atm から 10^{-18} atm の範囲であるが、Ar-0.05% H_2 ガスを用いて、その混合割合を変化させることにより 10^{-4} atm まで段階的に酸素分圧の調整が可能となった。 10^{-4} atm を越える高酸素分圧が必要な場合には、Ar-1% O_2 ガス、乾燥空気、純酸素等を用いることにより、適切なガスの組み合わせで段階的な酸素分圧の制御が可能であることも確認した。

③MA 含有酸化物燃料への適用

酸素分圧制御装置のガスラインをグローブボックス内に設置されている水平差動型の熱

重量・示差熱分析装置 (Thermo Gravimetry-Differential Thermal Analysis: TG-DTA; リガク製 TG-8120、図 3.2.4-14) に接続し、酸素分圧の調整による MA 含有酸化燃料の重量変化を測定した。試料は 20%Am-MOX 燃料の小片とし、アルミナパンに装荷して 1000°C の熱処理に供した。この熱処理中、図 3.2.4-15 (a) に示すように広範囲に酸素分圧を制御した。その結果、酸素分圧の変化に応じて燃料の重量 (O/M 比) が変化していることを確認した (図 3.2.4-15 (b))。本技術を用いることにより、様々な組成の MA 含有酸化燃料の O/M 比の調製に必要な基礎データとなる酸素分圧と試料重量の関係が得られることがわかった。

(4) まとめ

Am 含有酸化燃料 (10%Am-MOX、20%Am-MOX、10%Am-UO₂、20%Am-UO₂、50%Am-UO₂) の焼結特性を評価した。その結果、従来の一段温度パターンを用いた反応焼結に比べて、昇温速度の向上、二段焼結法の適用、二段焼結法後の再昇温を経る多段温度パターンを適用することで、焼結体の密度が向上する結果が得られた。また、あらかじめ固溶体を作製して熱処理することで、Am 含有酸化燃料の焼結特性が改善されることがわかった。

Am 含有燃料の O/M 比調整技術の確立を目指した高酸素分圧雰囲気制御装置を製作し、基本性能を確認した。従来の Ar ガスと Ar-H₂ ガスを一定の混合比で加湿しながら酸素分圧を制御する機能に加えて微量の酸素を含有した Ar を活用すること、また、酸素ポンプを適用することにより、広い範囲で酸素分圧が制御できることを確認した。また、この酸素分圧制御装置と TG-DTA を組み合わせた技術により、高い酸素ポテンシャルを有する MA 含有酸化燃料の O/M 比が調整できる見通しを得た。

3.3 各種物性に及ぼす高濃度MA添加の影響評価

3.3.1 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における物性評価

(平成 26 年度 再委託先：大阪大学)

(1) 目的

UO₂ 燃料の物性に及ぼす多量の置換元素の影響を評価した研究は、燃料初期組成としての (U, Pu)O₂、(U, Th)O₂ や放射性毒物としての (U, Gd)O_{2-x} などいくつかの系に限られる。ここでは模擬 Am 元素として Pr に着目し、これが多量に含有することによって燃料の熱機械的特性がどのように変化するかを評価する。これらの結果から、Am 含有による物性の変化に関する知見を得ることを目的とする。

(2) 試験方法

① 試料調製

3.1.1 に示したとおり、乾式混合と常圧焼結では物性評価が可能な高密度試料の作製が現時点で難しいため、先に固溶体を形成後、放電プラズマ焼結 (SPS) することで試料を作製した。SPS 法はホットプレスと同様の加圧焼結法であり、試料及び導電性ダイスを流れる電流によって昇温を行うものである。図 3.3.1-1 に装置及び試料セット部分の外観を示す。試料粉末は黒鉛ダイスに詰められており、上下に配置した電極を兼ねたピストンで加圧しながら焼結を行う。これによって低温短時間での焼結が可能となる⁽¹⁾。

試料としては乾式混合後の UO₂、Pr25、Pr50 (試料の略称は表 3 参照) を対象とし、これら粉末を 200 MPa で成型後、10⁻⁴ Pa の真空中 1600°C で 10 時間反応させることで固溶体を形成した。これを粉砕したのち黒鉛ダイス中に粉末を充填し、アルゴン気流中で SPS 法による焼結を行った。UO₂ については 1300°C、Pr25 及び Pr50 試料については 1550°C で 10 分保持することで焼結体を得た。なお焼結圧力はいずれも 50 MPa とした。

② 音速測定

作製した試料について、シングア라운드法による音速測定を行い、ここから弾性率と Debye 温度を求めた。シングア라운드法では物質中に超音波パルスを輪唱させ、このときの時間から試料音速を測定する。物質中の振動が伝わる速度は原子間の結合の強さに依存するため、ここから機械的性質を得ることができる。シングア라운드法では超音波パルスを 100~10000 回同経路を繰り返し通過させ値を読み取ることにより、高精度の評価が可能となる。本事業で購入した装置の外観及び測定の概略図を図 3.3.1-2 に示す。1 組の平行平面をもった試料に対してその片面からトランスデューサーによってパルス音波を照射し、試料中を伝播して対向する面から反射されて戻るまでの時間を求める。このときの試料厚さ L 及びパルス波が戻ってくるまでに要する時間 T から

$$V_L, V_S = \frac{2L}{T}$$

として物質中の音速を得ることができる。パルス音波発生源として水晶トランスデューサーを用いており、カットする結晶面を変えることで発生するパルス波を縦波及び横波とすることができる。これにより、縦・横波それぞれの伝播速度 V_L 、 V_S を求めることができる。得られた V_L 、 V_S より各種弾性率 (ヤング率 E 、剛性率 G) 及び Debye 温度 θ_D を次式で評価することができる⁽²⁾。

$$E = \frac{G(3V_L^2 - 4V_S^2)}{(V_L^2 - V_S^2)}$$

$$G = \rho V_S^2$$

$$\theta_D = \frac{h/k_B (9N/4\pi V)^{1/3}}{(1/V_L^3 + 2/V_S^3)^{1/3}}$$

測定はすべて室温で行った。超音波の送受信には 5 MHz の縦波トランスデューサー及び 10 MHz の横波トランスデューサーを用い、その計測制御には音速測定装置（超音波工業株式会社製 UVM-2）を使用した。トランスデューサーと平行面との接着には GSONIC カップラント SH-H を用いた。得られた音速より上式を用いて各種弾性定数を評価した。

③熱伝導率測定

熱伝導率は不純物や他元素の固溶、粒界等によって減少することが知られている。ここではレーザーフラッシュ熱定数測定装置（アルバック社製 TC-6000）により、ハーフタイム法によって作製した焼結体の熱拡散率を測定した。温度範囲は室温から 1100°C までとし、100°C 間隔で測定を行った。各温度で 3 回測定を行い、その平均値を測定結果とした。ここで得られた熱拡散率 α 、比熱容量 C_p 、試料密度 ρ から熱伝導率 κ を以下の式により求めた。

$$\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

ここで比熱容量としては UO_2 及び Pr_2O_3 の比熱容量⁽³⁾の足し合わせで評価した値を用いた。

(3) 試験結果及び考察

①試料調製

熱処理後試料の XRD パターンを図 3.3.1-3 に示す。いずれも蛍石型構造をもつ UO_2 のデータと一致しており、不純物ピークは見られなかった。このため Pr は固溶しており、単相の試料粉末が得られていると思われる。このピークから得られた Pr 添加による格子定数の変化を Pr_6O_{11} 、 Pr_2O_3 の文献値とともに図 3.3.1-4 に示す。なお Pr_2O_3 は立方晶のもの値を示している⁽⁴⁾。Pr 添加とともに試料格子定数はわずかに増加する傾向を示した。Pr25、Pr50、 Pr_2O_3 の格子定数は直線的に変化しており、Vegard の法則が成り立っていると考えられる。このことから熱処理後の Pr は全て 3 価になっているものと推測される。3 試料の組成を UO_2 、 $(U_{0.75}Pr_{0.25})O_{1.875}$ 、 $(U_{0.5}Pr_{0.5})O_{1.75}$ と仮定して求めた SPS 後の試料密度を表 3.3.1-1 に示す。SPS 法の適用により、いずれも 90 %TD 以上の高密度試料が得られている。

②音速測定

音速測定結果ならびに、ここから求めた弾性率及び Debye 温度の結果を表 3.3.1-2 に示す。またヤング率、剛性率、Debye 温度の Pr 濃度依存性を図 3.3.1-5 に示す。また、 UO_2 における過去の報告値⁽⁵⁾をともに示している。 UO_2 についてはいずれの物性もほぼ報告値に近い値を示している。ヤング率、剛性率、Debye 温度はいずれも Pr 濃度とともにほぼ線形に減少した。これらの結果から $U_{1-x}Pr_xO_{2-x/2}$ のヤング率 E 、剛性率 G 、Debye 温度 θ_D は、

$$E = 208.4 - 0.9687x$$

$$G = 78.8 - 0.3548x$$

$$\theta_b = 377.8 - 0.6280x$$

と定式化できた。多量の希土類や MA 元素の添加においても、これら弾性率や音速は線形に変化することが示唆される。

③熱伝導率測定

図 3.3.1-6 に熱伝導率の温度依存性を示す。次式に示す Maxwell-Eucken 式により気孔率補正を行ったデータをとともに示している。

$$\kappa = \kappa_{100} \frac{1-P}{1+\beta P}$$

ここで κ が気孔率 P をもつ固体試料の熱伝導率、 κ_{100} が気孔を含まない試料の熱伝導率を表し、 β は気孔形状によるパラメータで、球形気孔では $\beta=0.5$ となるとされており⁽⁶⁾、本研究でもこの値を用いた。UO₂ と比較して Pr 含有試料の熱伝導率は大幅に低下している。これは置換元素である Pr だけでなく、導入された酸素欠陥も強くフォノンを散乱させたためと考えられる。ThO₂ でも 4 価の元素よりも 3 価の元素で Th を置換したほうが熱伝導率は大きく低下する傾向が見られている⁽⁷⁾。ここで置換元素等による点欠陥-フォノン散乱の緩和時間 τ_A は、

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{4\pi} \frac{\delta^3}{v_s^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 x(1-x) \left\{ \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \varepsilon_s \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2 \right\} \xi^4$$

と表される⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。ここで δ 、 v 、 k_B 、 \hbar はそれぞれ原子の平均体積、平均音速、ボルツマン定数とプランク定数である。 X は置換量であり、 ΔM と Δr はそれぞれUイオンとの原子量差及びイオン半径差を示している。このため質量差、イオン半径差が大きいほど緩和時間が減少し、熱伝導率が低下する。またこれは置換割合 $x(1-x)$ に比例して大きくなるため、熱伝導率の減少は置換量に対して線形にはならない。Si_{1-x}Ge_x⁽³⁴⁾やTh_{1-x}U_xO₂⁽³¹⁾などの多くの固溶体においては、 $x=0.2\sim 0.3$ 付近まで熱伝導率は減少するものの、その後 $0.3 < x < 0.7$ では熱伝導率は近い値をとる。このために Pr25 と Pr50 が近い値を示したものと考えられる。より正確な解析のためには酸素欠陥量の同定が必要である。

(4)まとめ

UO₂ 及び (U_{0.75}Pr_{0.25})O_{1.875}、(U_{0.5}Pr_{0.5})O_{1.75} 固溶体粉末を作製し、SPS 法により 90 %TD 以上の高密度試料を得た。音速測定から弾性率、Debye 温度といった特性を評価した。いずれの値も Pr 量とともに線形に減少する傾向が見られ、ここから物性の変化を定式化した。Pr を含有する 2 試料の熱伝導率は UO₂ と比較して大きく減少しており、それらはともに近い値を示した。これは置換及び酸素欠陥による点欠陥-フォノン散乱で説明できるものと思われる。

参考文献

- (1) M. Omori, Mater. Sci. and Eng. A 287 (2000) 183.
- (2) E. Schreiber et al., Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, (1973).
- (3) Factsage database.

- (4) M. Gasgnier et al., J. Less-Common Metals 116 (1986) 31.
- (5) I. J. Fritz, J. Appl. Phys. 47 (1976) 4353.
- (6) Roy W. Rice, Porosity of Ceramics, Marcel Dekker Inc., New York, (1998).
- (7) H. Muta et al., J. Nucl. Mater. 434 (2013) 124.
- (8) P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc. (London), A68 (1955) 1113.
- (9) J. Callaway, Hans C. von Baeyer, Phys. Rev., 120 (1960) 1149.
- (10) B. Abeles, Phys. Rev. 131 (1963) 1906.

3.3.2 模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における物性評価

(平成 27 年度 再委託先：大阪大学)

(1) 目的

UO₂ の燃料物性への置換元素の影響はこれまで多く評価されてきた。しかし MA 元素についてはその取扱量が制限され、また自己照射効果による物性の変化等もあり、その影響毎により詳しく評価する必要があると考えられる。ここでは模擬 MA 及び FP 元素として様々な元素を加えた試料を作製し、ここから任意の MA・FP 元素を含む系の物性を定量的に予測する手法について検討する。

(2) 試験方法

① 試料調製

前述のとおり常圧焼結では、物性評価が可能な高密度試料の作製が難しいため、先に固溶体を形成後、放電プラズマ焼結 (SPS) することで試料を作製した。SPS 法はホットプレスと同様の加圧焼結法であり、試料及び導電性ダイスを流れる電流によって昇温を行うものである。試料粉末は黒鉛ダイスに詰められており、上下に配置した電極を兼ねたピストンで加圧しながら焼結を行う。これによって低温短時間での焼結が可能となる。

模擬 MA・FP 元素としては Y, Zr, Nd, Gd, Er, Th を対象とし、これら粉末を湿式ボールミルで 2 時間混合したのち、4%水素-アルゴン気流中 1600℃で 10 時間保持し、固溶粉末を形成させた。これを 200 MPa で成型後、10⁻⁴ Pa の真空中 1600℃で 10 時間反応させることで固溶体を形成した。これを粉砕したのち黒鉛ダイス中に粉末を充填し、アルゴン気流中で SPS 法による焼結を行った。焼結温度と保持時間はそれぞれ 1500℃及び 10 分間とした。なお焼結圧力はいずれも 50 MPa とした。得られた試料について研磨し形状を整えたのち、O/M 比調整のため、4%水素-アルゴン気流中で熱処理を施した。

② 音速測定

作製した試料について、シングア라운드法による音速測定を行い、ここから弾性率と Debye 温度を求めた。シングア라운드法では物質中に超音波パルスを送り、このときの時間から試料音速を測定する。物質中の振動が伝わる速度は原子間の結合の強さに依存するため、ここから機械的性質を得ることができる。シングア라운드法では超音波パルスを 100~10000 回同経路を繰り返し通過させ値を読み取ることにより、高精度の評価が可能となる。昨年度本事業で購入した装置について、今年度は新たに縦波用遅延材付探触子を取りつけ、もって試料の音速を評価した。1 組の平行平面をもった試料に対してその

片面から探触子によってパルス音波を照射し、試料中を伝播して対向する面から反射されて戻るまでの時間を求める。このときの試料厚さ L 及びパルス波が戻ってくるまでに要する時間 T から

$$V_L \cdot V_S = \frac{2L}{T}$$

として物質中の音速を得ることができる。パルス音波発生源として水晶トランスデューサーを用いており、カットする結晶面を変えることで発生するパルス波を縦波及び横波とすることができる。これにより、縦・横波それぞれの伝播速度 V_L 、 V_S を求めることができる。得られた V_L 、 V_S より各種弾性率（ヤング率 E 、剛性率 G ）及び Debye 温度 θ_D を次式で評価することができる⁽¹⁾。

$$E = \frac{G(3V_L^2 - 4V_S^2)}{(V_L^2 - V_S^2)}$$

$$G = \rho V_S^2$$

$$\theta_D = \frac{h/k_B (9N/4\pi V)^{1/3}}{(1/V_L^3 + 2/V_S^3)^{1/3}}$$

ここで、 h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数、 N は単位格子あたりの原子数、 V は格子体積である。測定はすべて室温で行った。超音波の送受信には 5 MHz の縦波及び 10 MHz の横波トランスデューサーを用い、その計測制御には音速測定装置（超音波工業株式会社製 UVM-2）を使用した。トランスデューサーと平行面との接着には GSONIC カップラント SH-H を用いた。得られた音速より上式を用いて各種弾性定数を評価した。

③熱伝導率測定

熱伝導率は不純物や他元素の固溶、粒界等によって減少することが知られている。ここではレーザーフラッシュ熱定数測定装置（アルバック社製 TC-6000）により、ハーフタイム法によって作製した焼結体の熱拡散率を測定した。温度範囲は室温から 1100°C までとし、100°C 間隔で測定を行った。各温度で測定を 3 回行い、その平均値を測定結果とした。ここで得られた熱拡散率 α 、比熱容量 C_p 、試料密度 ρ から熱伝導率 κ を以下の式により求めた。

$$\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

ここで C_p としては UO_2 及び添加酸化物の比熱容量⁽²⁾ の足し合わせで評価した値を用いた。

(3) 試験結果及び考察

①試料調製

熱処理後の 5 % 添加試料についての XRD パターンを図 3.3.2-1 に示す。いずれも蛍石型構造をもつ UO_2 のデータと一致しており、不純物ピークは見られなかった。このためそれぞれの元素は固溶しており、単相の試料粉末が得られていると思われる。試料密度を表 3.2.1 に示す。いずれの相対密度も 95 % 以上となっており、SPS により十分高密度の試料を得ることができた。XRD ピークから得られた格子定数の変化を図 3.3.2-2 に示す。ここ

で、シャノンのイオン半径から求めた U^{4+} とのイオン半径差を Δr (nm)、酸素欠陥量を d とし、下記式で表すことを考える。

$$a = A\Delta r \cdot x + \Delta O \cdot d + B \quad (\text{nm})$$

得られた格子定数の実験値から A , B , ΔO を下記の通り求めた。

$$a = 0.013853 \Delta r \cdot x - 0.042219 \cdot d + 0.54715 \quad (\text{nm})$$

図 3.3.2-2 には上式の直線をとともに示している。ここから、MA を含む任意の元素が固溶したときも、イオン半径と原子量さえわかれば格子定数の変化を予測できる。以上から、MA 元素固溶に伴う格子定数の変化を定量的に評価する式が得られた。

②音速測定

表 3.3.2-1 に得られた音速測定結果、ならびにここから求めた弾性率及び Debye 温度の結果を示す。平均音速ならびにヤング率、剛性率、Debye 温度はいずれも大きく変化していない。図 3.3.2-3 に平均音速の気孔率依存性を示す。音速は気孔率の増加とともに減少している。図中の赤線は UO_2 における過去の報告値⁽³⁾であり、ほぼ同様の傾向が見られた。したがって、今回の添加量の範囲内では音速及び弾性定数への影響は小さく、ほぼ気孔率の影響で値が変化していると考えられる。

③熱伝導率測定

図 3.3.2-4 に熱伝導率の温度依存性を示す。次式に示す Maxwell-Eucken 式により気孔率補正を行ったデータをとともに示している。

$$\kappa = \kappa_{100} \frac{1-P}{1+\beta P}$$

ここで κ が気孔率 P をもつ固体試料の熱伝導率、 κ_{100} が気孔を含まない試料の熱伝導率を表し、 β は気孔形状によるパラメータで、球形気孔では $\beta=0.5$ となるとされており⁽⁴⁾、本研究でもこの値を用いた。 UO_2 と比較して Th 添加の影響は小さいものの、いずれも元素置換によって熱伝導率は減少している。また Y, Nd, Gd, Er 添加試料の熱伝導率は大幅に低下しており、これは置換だけでなく導入された酸素欠陥が強くフォノンを散乱させたためと考えられる。同様の傾向は ThO_2 でも見られている⁽⁵⁾。

Am などを含む MA 添加においては、置換のみならず酸素欠陥も熱伝導率に影響するため、これらの影響を分けて評価できることが望ましい。このため、緩和時間近似による熱伝導率の解析を行った。緩和時間近似において熱伝導率 κ は次式で表される。

$$\kappa = \sum_p \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\max}} C \cdot v \cdot \Lambda \cdot d\omega$$

ここで C は既知の比熱項であり、 v はフォノンの群速度、 Λ はフォノンの平均自由行程、 ω はフォノン周波数、 ω_{\max} はカットオフ周波数である。ここでフォノンの群速度は UO_2 の音速の報告値：3226 msec⁻¹⁽³⁾を用いて評価し、また分散関係としては sin 関数モデル⁽⁶⁾を使用した。残るフォノンの平均自由行程を示す項は次式で表される。

$$\Lambda = v\tau_{\text{total}}, \quad \tau_{\text{total}} = \tau_U + \tau_{\text{imp}} + \tau_{\text{gb}} + \dots$$

ここでそれぞれの τ は緩和時間であり、フォノンが散乱される頻度を示している。主なフォノンの散乱限は格子散乱であるウムクラップ散乱、不純物散乱、粒界散乱があり、そ

それぞれの緩和時間は τ_U 、 τ_{imp} 、 τ_{gb} としている。

まず不純物を含まないときの熱伝導率を評価するため、 UO_2 の熱伝導率の解析を行う。得られた UO_2 の熱伝導率及び過去の報告値を図 3.3.2-5 に示す。ここで、ウムクラップ散乱の緩和時間 τ_U は次式で示される。

$$\tau_U^{-1} = B_1 \omega^2 T \exp(-B_2/T)$$

$$B_2 = \frac{\theta_{max}}{3}, \theta_{max} = \text{cut off temp.}$$

粒界がない単結晶で純粋な UO_2 の場合、フォノンの散乱はウムクラップ散乱のみとなる。このためまず Bates ら単結晶 UO_2 のデータ⁽⁷⁾ からパラメータ B_1 、 B_2 をそれぞれ 9.99 secK^{-1} 、 59.2 K と決定した。得られた赤で示した曲線はデータをよく表している。一方、今回得られたデータならびに過去の報告値^(8,9) はこれより値が低い。通常であればこれは粒界散乱の影響であるが、過去の単結晶の値⁽⁸⁾ と同じ値となっているため、粒界散乱が原因とは考えにくい。このため、このずれは仮想的な不純物によるものと見なすこととした。不純物による緩和時間 τ_{imp} は次式で示される。

$$\tau_{imp}^{-1} = A \omega^4, A = \frac{\Gamma \delta^3}{4\pi v^3}$$

ここで、 δ^3 は原子の平均体積である。この Γ に初期項 Γ_0 が存在するものとしてフィッティングを行い、 $\Gamma_0 : 0.05$ とした。これらパラメータから得られた値を黒い曲線で図に示している。値、温度依存性ともに今回及び過去のデータとよく一致していると言える。

続いて固溶元素の影響を評価するため、4価である Zr と Th を加えた試料の解析を行う。図 3.3.2-6 にこの熱伝導率の解析結果を示す。固溶元素の影響は次式で示される⁽¹⁰⁻¹²⁾。

$$\Gamma_{sol} = \sum_i x_i \left\{ \left(\frac{\Delta M_i}{M} \right)^2 + \varepsilon \left[\frac{\Delta r_i}{r} \right]^2 \right\}$$

ここで x_i は置換量であり、 ΔM と Δr はそれぞれ U イオンとの原子量差及びイオン半径差を示している。このため質量差、イオン半径差が大きいほど緩和時間が減少し、熱伝導率が低下する。ここで不明のパラメータは ε のみであり、実験データからこれを 21.2 と決定した。解析から得られたそれぞれの曲線を同図中に示している。

最後に酸素欠陥の影響について考える。酸素サイトの欠陥による ε 値は不明であるため、ここではこの項を Γ_{oxy} として別途評価することとした。酸素欠陥を含む Nd, Gd 添加試料の熱伝導率の解析結果を図 3.3.2-7 に示す。フィッティングとのずれがあるものの、ここから Γ_{oxy} を 0.9 と決定した。

以上求めたパラメータを表 3.3.2-2 に示す。これらパラメータを使用することで、任意の MA 及び FP 元素を含む UO_2 燃料における熱伝導率を定量的に予測することができる。図 3.3.2-8 には過去の MA を含む $U_{0.6829}Pu_{0.2952}Am_{0.0219}O_x$ の熱伝導率データ⁽¹³⁾ への適用例を示す。プロットが実験値、曲線が求めたパラメータを用いた解析例である。なお、それぞれの価数と組成は論文に基づき下記の通りと仮定した。

O/M=1.999 : U4+ 0.6829, Pu4+ 0.2952, Am4+ 0.0199, Am3+ 0.002, 01.999

O/M=1.963 : U4+ 0.6829, Pu4+ 0.2952, Pu3+ 0.0521, Am3+ 0.0219, 01.963

O/M=1.922 : U4+ 0.6829, Pu4+ 0.1611, Pu3+ 0.1341, Am3+ 0.0219, 01.922

このように非常に複雑な価数など含むにも関わらず、解析パラメータから得られた曲線は非常によく実験値と一致していると言える。パラメータの決定にはPu, Amの実験データは用いておらず、原子量とイオン半径のデータのみから熱伝導率が予測できている。同様に原子量、イオン半径が既知である任意のMA : Np, Am, Cmを含む試料の熱伝導率の予測が可能である。以上から、燃料物性のうち熱伝導率について、任意のMA及びFP元素、また酸素欠陥を含むときの変化を定量的に評価する式を構築できた。

(4) まとめ

模擬MA, FP元素としてY, Zr, Nd, Gd, Er, Thを含むUO₂試料を作製し、その音速及び弾性率、また熱伝導率を測定した。音速及び弾性率の変化は小さく、5 at%程度までは過去に報告されている気孔率依存性の式から評価できるものと思われる。熱伝導率については緩和時間近似による解析を行い、熱伝導率評価に必要なパラメータを決定した。ここから任意のMA及びFP元素、また酸素欠陥を含むときの熱伝導率を評価することができる。

参考文献

- (1) E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.
- (2) Factsage database.
- (3) V. Roque, et al., J. Nucl. Mater., 277 (2000) 211. 及び J.P. Panakkal, et al., J. Mater. Sci. Lett., 3 (1984) 835.
- (4) Porosity of Ceramics, Roy W. Rice, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- (5) H. Muta, T. Kawano, M. Uno, Y. Ohishi, K. Kurosaki, S. Yamanaka, J. Nucl. Mater., 434 (2013) 124.
- (6) V. Roque, et al., J. Nucl. Mater., 277 (2000) 211.
- (7) J. L. Bates, J. B. Sayers, Technical Reports Series - IAEA, 59 (1966) 68.
- (8) J. P. Moore, J. Am. Ceram. Soc., 54 (1971) 40.
- (9) M. Hirai, S. Ishimoto, J. Nucl. Sci. Technol., 28 (1991) 995.
- (10) P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc. (London), A68 (1955) 1113.
- (11) J. Callaway, Hans C. von Baeyer, Phys. Rev., 120 (1960) 1149.
- (12) B. Abeles, Phys. Rev., 131 (1963) 1906.
- (13) K. Morimoto, M. Kato, M. Ogasawara, M. Kashimura, J. Nucl. Mater., 374 (2008) 378.

3.3.3 MA含有酸化物燃料における物性評価 (平成27年度)

(1) 目的

高濃度のAmを含有する酸化物燃料の焼結体における熱伝導率及び弾性率の測定を実施し、

各種測定データに及ぼす Am 添加の影響を明らかにする。

(2) 試験方法

① 試料調製

測定対象試料は、あらかじめ固溶体に調製した後、解砕、粉砕した粉末を成形し、多段温度パターンで熱処理した 10%Am-UO₂、20%Am-UO₂ 試料である（「3.2.4」参照）。焼結後の試料を寸法重量法により密度測定し、物性測定に供した。表 3.3.3-1 に試料の密度データを示す。ペレット形状の試料は音速測定に、ディスク状の試料は熱伝導率測定にそれぞれ供した。なお、リファレンスとして UO₂ もあわせて測定した。

② 音速測定

試料中における超音波の音速を測定することにより弾性定数を評価した。使用した装置は日本マテック製 ECHO-meter1060 であり、各々の試料について横波音速 V_s （使用プローブ：Valpey fisher 製 V-SS052）及び縦波音速 V_L （プローブ：Karl deutsch 製 DS6HB2-10）を測定した。

図 3.3.3-1 に測定手順を示す。まず、プローブにカップリング剤を少量塗布し、ペレット試料をのせた後、治具によりペレットを押さえて固定した。超音波を発振させてオシロスコープにより波形を捉え、試料を往復する超音波の時間を測定し、ペレット高さから音速を求めた。図 3.3.3-2 にグローブボックスにおける音速測定状況を示す。

③ 熱伝導率測定

焼結試料の熱拡散率をレーザーフラッシュ法により測定した。使用した装置は、京都電子社製雰囲気調整型レーザーフラッシュ測定装置（KEM LFA-502）である。測定雰囲気は Ar フロー中とした。測定した熱拡散率 α から、比熱 C_p 、室温での試料密度 ρ を用いて以下の式により熱伝導率 κ を求めた。

$$\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

C_p については UO₂⁽¹⁾ 及び AmO₂ の文献値⁽²⁾ から Neumann-Kopp 則に従うとして計算により求めた。

焼結体試料の熱伝導率は気孔率に強く依存することから、その値を評価するためには理論密度（100%TD）における値に補正する必要がある。熱伝導率における気孔率補正としては、Maxwell-Eucken の式^(3,4) 及び Schulz の式⁽⁵⁾ が広く知られている。Maxwell-Eucken の式の適用範囲は気孔率 0.1 までとされており、それ以上の気孔率を有する試料には適さない。そこで、本研究では幅広い気孔率に適用できるとされている下記に示す Schulz の式を用いた。Schulz の式では、気孔形状が球状である時の気孔率依存性係数が 1.5 になるとされている。

$$\kappa = \kappa_{100} (1 - P)^{1.5}$$

ここで、 κ は気孔率 P の熱伝導率、 κ_{100} は 100%TD における熱伝導率である。

(3) 試験結果及び考察

① 音速測定

表 3.3.3-2 に音速測定結果を示す。測定結果から以下の式を用いて弾性定数を計算した。

$$G = \rho V_S^2$$

$$E = \frac{G(3V_L^2 - 4V_S^2)}{(V_L^2 - V_S^2)}$$

ここで、 E はヤング率、 G は剛性率、 ρ は試料密度である。また、計算した弾性定数は、MOX燃料における気孔率と弾性定数に関する以下の関係式⁽⁶⁾を用いて、理論密度(100%TD)における値に補正した。

$$E_{T.D.} = \frac{E}{1 - 2.03P}$$

$$G_{T.D.} = \frac{G}{1 - 2.05P}$$

ここで、 $E_{T.D.}$ は理論密度におけるヤング率、 $G_{T.D.}$ は理論密度における剛性率、 P は気孔率である。本測定で得られた弾性率(ヤング率及び剛性率)を UO_2 における過去の報告値⁽⁷⁾をとともに図 3.3.3-3 に示す。 UO_2 についてはいずれの物性もほぼ報告値と近い値を示している。ヤング率、剛性率はいずれも Am 濃度の増加とともにほぼ線形に減少することが明らかとなった。

②熱伝導率測定

図 3.3.3-4 に熱伝導率の温度依存性を示す。 UO_2 に Am が 10%添加すると室温における熱伝導率は約半分の値にまで低下した。Am 濃度が 20%になると、さらに熱伝導率が低下し、室温においても $3.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度の値を示す。10%Am- UO_2 及び 20%Am- UO_2 の熱伝導率が測定温度の上昇とともに低下する傾向は UO_2 と類似している。1400K を越えるあたりから各組成の熱伝導率に明確な差異は認められなくなり、ほぼ同じ値を示す。この傾向は、 UO_2 に Gd_2O_3 を添加した試料における挙動⁽⁸⁾と類似しており、固溶した Am 原子がフォノン散乱因子となり、熱伝導率を低下させているものと考えられる。なお、参考のために、図 3.3.3-4 には $(U_{0.5}Am_{0.5})_{0.92}$ の文献値⁽⁹⁾をあわせてプロットした。本研究で得られた測定結果よりもさらに低い値として報告されていることがわかる。このように、 UO_2 に添加する Am の量が増加すると、熱伝導率は単調に低下する傾向にあることから、高 Am 含有酸化物燃料を原子炉において使用する際には、この Am 含有量に応じた熱的特性の変化を考慮した設計や挙動の評価が必要である。

(4)まとめ

あらかじめ固溶体を調製した試料を解砕・粉砕した粉末を成形し、多段温度パターンによる熱処理において得た焼結体の 10%Am- UO_2 及び 20%Am- UO_2 を音速測定及び熱伝導率測定に供した。音速測定からヤング率、剛性率を評価した結果、いずれの値も Am 含有量の増加とともに線形に減少する傾向が見られた。また、 UO_2 に Am を添加することにより、主に低温側で熱伝導率が低下することを実験的に明らかにした。

参考文献

- (1) J. J. Carbajo et al., J. Nucl. Mater. 299 (2001) 181.

- (2) E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings (Eds.), Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products, North-Holland, Amsterdam, (1990).
- (3) A. Eucken, Forsh. Gebiete Ingenieurw. B3[Forschungsheft No. 353] (1932) 16.
- (4) J. C. Maxwell, A treatise on electricity and magnetism, vol. 1, Clarendon Press, Oxford, (1892) 440.
- (5) B. Schulz, High Temp.-High Press. 13 (1981) 649.
- (6) A. W. Nutt, A. W. Allen, J. Am. Cer. Soc. 53 (1970) 205.
- (7) I. J. Fritz, J. Appl. Phys. 47 (1976) 4353.
- (8) M. Hirai, S. Ishimoto, J. Nucl. Sci. Technol., 28 (1991) 995.
- (9) H. E. Schmidt et al., J. Less-Common Met., 121 (1986) 621.

3.4 研究推進

上記の 3.1~3.3 で述べてきたとおり、各研究機関で得られた、情報、知見、データを共有しながら、相互の成果をフィードバックすることにより効果的に研究を進め、計画された事業は、予定通り遂行できた。得られた研究成果は、下記のとおり学会において口頭発表を行った。

(口頭発表)

1. 田中康介、小山真一、松田哲志、牟田浩明、「微細構造を制御した高 MA 含有不定比酸化物燃料の物性予測手法に関する研究 (1) 研究概要」、日本原子力学会「2015 年秋の大会」J01、2015 年 9 月、静岡大学静岡キャンパス
2. 松田哲志、田中康介、牟田浩明、「微細構造を制御した高 MA 含有不定比酸化物燃料の物性予測手法に関する研究 (2) 焼結シミュレーション」、日本原子力学会「2015 年秋の大会」J02、2015 年 9 月、静岡大学静岡キャンパス
3. 牟田浩明、大石佑治、黒崎健、山中伸介、田中康介、松田哲志、「微細構造を制御した高 MA 含有不定比酸化物燃料の物性予測手法に関する研究 (3) 模擬 MA 含有燃料の特性評価」、日本原子力学会「2015 年秋の大会」J03、2015 年 9 月、静岡大学静岡キャンパス

4. 結言

本研究は、原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係を解明し、高濃度 MA 含有酸化物燃料の製造標準化手法（焼結特性及び燃料の熱的特性に影響する酸素と金属の元素比（O/M 比）調整技術）を開発するとともに、熱伝導率、弾性率などの物性データに及ぼす MA 添加の影響を明らかにすることを目的として、平成 26 年度から 2 ヶ年で実施した。その際、実 MA としては Am 含有の影響に関する研究を実施した。一方、模擬 MA としては、Am とともに Cm や随伴希土類 FP の影響も評価対象とした。以下、研究目的ごとに得られた成果を総括する。

（原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係の解明）

ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の原料粉末性状評価、焼結特性評価、相状態評価では、Pu、Am の模擬として Ce、Pr を選定して試料を調製し、各種特性評価試験に供した。焼結特性の評価において、単相の UO_2 粉末では一段階のみの焼結が見られた一方、Ce 含有試料では二段階の焼結が見られた。Pr 含有試料の挙動も Pr_6O_{11} の焼結挙動との足し合わせで説明できるものの、Pr 及び U の価数の変化によると考えられる膨張などが見られた。また、模擬 MA (Am, Cm)/FP 元素として Nd を使用し、出発物質の固溶の有無の影響及び添加量依存性を評価した結果、混合させただけの粉末と比較して、あらかじめ固溶させた粉末では同じ焼結温度でより高い相対密度が得られた。さらに、固溶粉末における添加量依存性試験では、20 at%までは相対密度の低下が見られ、50 at%まで増やすと粒成長及び相対密度の増加が見られた。

MA 含有酸化物燃料の焼結特性評価及び物性評価に資する基礎データの取得については、原料粉末の微細構造を SEM で観察し、その性状を評価した。また、あらかじめ固溶体を作製して熱処理することで、MA 含有燃料の焼結特性が改善されることを明らかにした。

以上、実 MA 燃料及び模擬 MA 燃料を用いた研究を実施することにより、原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係を明らかにする基礎的な知見が得られ、当初の目標を達成した。

（MA 燃料製造技術の最適化手法の開発）

計算機シミュレーションでは、まず、文献データを用いた解析により酸化物燃料の焼結挙動を再現した。このパラメータを用いて、二段焼結法を適用した計算を実施した結果、粒成長を抑制した高密度化が可能であることが明らかとなった。また、ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の焼結特性評価の一環で実施した焼結実験の結果を用いて、 UO_2 及び CeO_2 のシミュレーションパラメータを最適化した。さらに、MA 添加の効果を把握するため、MA 含有酸化物燃料の形態観察結果に基づき、2 相からなる粉末の焼結初期組織を作成した。一連のモンテカルロ法を用いたシミュレーションにより、昇温速度の増大、二段焼結法の適用、二段焼結法後の再昇温を経る熱処理により、従来法に比べ緻密化が可能であることを示した。また、多成分系の焼結挙動を理解するために、DEM（離散要素法）を用いて焼結シミュレーションを実施した。その結果、拡散係数の小さな第 2 相を分散することで、緻密化速度が低下することを確認した。また、凝集粉体を模擬した初期組織を作成して焼結計算を実施することにより、単分散したときと同様に一様な収縮速度の低下が認められた。

Am 含有酸化物燃料（10%Am-MOX、20%Am-MOX、10%Am- UO_2 、20%Am- UO_2 、50%Am- UO_2 ）を対象として焼結特性を評価した結果、従来の反応焼結に比べて昇温速度の増大、二段焼結法の適用、二段焼結法後の再昇温を経る多段温度パターンからなる熱処理を適用することで、焼結体の

密度が向上する結果が得られた。

MA 含有燃料の O/M 比調整技術の確立を目指し、広範囲な酸素分圧に制御できる装置を製作するとともに、TG-DTA 装置を組み合わせた技術開発により、高い酸素ポテンシャルを有する MA 含有酸化物燃料の O/M 比が調整できる見通しを得た。

以上、計算機シミュレーションによる解析評価と実 MA 燃料を用いた試験研究を実施することにより、原料粉末性状に応じた最適な試料調製条件と焼結体微細構造との関係を明らかにするとともに、それを実 MA 燃料で実証した。また、O/M 比の調整技術を開発することにより、当初の目標を達成する成果が得られた。

(各種物性に及ぼす高濃度 MA 添加の影響評価)

ウランベースの模擬 MA 含有酸化物燃料の焼結体における物性評価については、Am の模擬物質として Pr を採用した。UO₂ 及び (U_{0.75}Pr_{0.25})O_{1.875}、(U_{0.5}Pr_{0.5})O_{1.75} 固溶体粉末を作製し、SPS 法により 90 %TD 以上の高密度試料を得た。これらの試料に対する音速測定結果から、弾性率、Debye 温度といった特性を評価した。いずれの値も Pr 量とともに線形に減少する傾向が見られ、ここから物性の変化を定式化した。熱伝導率は UO₂ と比較して大きく減少しており、2 試料はともに近い値を示した。これは置換及び酸素欠陥による点欠陥-フォノン散乱で説明できるものと思われる。また、模擬 MA、模擬 FP 元素として Y, Zr, Nd, Gd, Er, Th を含む高密度 UO₂ 試料を作製し、その音速及び弾性率、また熱伝導率を測定した。音速及び弾性率の変化は小さく、5 at%程度までの含有率では過去に報告されている気孔率依存性の式から評価できるものと思われた。一方、熱伝導率については緩和時間近似による解析を行い、MA 及び FP 元素、また酸素欠陥を含むときの熱伝導率を評価した。測定結果から決定したパラメータより、Np, Am, Cm など既知の原子量・イオン半径を含む UO₂ の熱伝導率を予測できることを確かめた。

実 Am を含有する酸化物燃料 (10%Am-UO₂ 及び 20%Am-UO₂) 焼結体を音速測定及び熱伝導率測定に供した。測定した音速からヤング率、剛性率を評価した結果、いずれの値も Am 含有量とともに線形に減少する傾向が見られた。また、UO₂ に Am を添加することにより、主に低温側で熱伝導率が低下することを実験的に明らかにした。

以上、実 MA 燃料及び模擬 MA 燃料を用いた試験研究を実施することにより、各種物性測定データに及ぼす実 Am 及び模擬 MA の添加の影響を評価し、当初の目標を達成した。

(各種特性に及ぼす Cm、随伴希土類 FP の影響評価)

実 MA として Am を添加した酸化物燃料では、Am 添加量の増加とともに焼結性が低下する傾向を示した。一方、Cm (または Am) 及び随伴希土類 FP 元素の模擬として Nd を用いたウランベース燃料における模擬 MA/FP 酸化物燃料の焼結挙動も、実 Am の添加の影響と類似していることがわかった。このため、Cm 及び随伴希土類 FP の添加により酸化物燃料の焼結密度は低下する傾向にあると推測されることから、焼結性の観点からは、Cm や随伴希土類 FP の含有量は少なく抑えることが好ましいといえる。一方、物性に及ぼす影響についても、本研究において実施した UO₂ に希土類を添加した試料の測定結果から、各種物性値が低下する傾向にあることが明らかとなった。また、熱伝導率については、希土類とともに、Cm の添加の影響まで拡張可能な解析モデルを開発することができた。

以上、模擬 MA/模擬 FP を添加した試料における試験結果に基づき、当初の目標を達成する

Cm 及び随伴希土類 FP の影響の予測評価に関する知見が得られた。

このように、計算機シミュレーション、ウランベース燃料試験、MA 含有燃料を用いた実証試験での知見を効率的、効果的に融合させる研究により、所定の目的を果たす成果を上げることができた。

表 2.1-1 事業全体計画

区分	H26 年度		H27 年度	
	上期	下期	上期	下期
(1)原料粉末性状と焼結体相状態との相関関係の解明 ①模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における焼結特性評価 (大阪大学) ②MA 含有燃料原料粉末の性状評価		←→	←→	←→
(2)MA 燃料製造技術の最適化手法の開発 ①計算機シミュレーションを用いた MA 含有酸化物燃料の焼結最適化手法評価 (JFCC) ②MA 含有酸化物燃料における焼結特性評価		←→	←→	←→
(3)各種物性に及ぼす高濃度 MA 添加の影響評価 ①模擬 MA 含有ウラン酸化物燃料における物性評価 (大阪大学) ②MA 含有酸化物燃料における物性評価		←→	←→	←→
(4)研究推進		←→	←→	←→

表 3.1.1-1 U、MA 元素及び模擬 MA 元素の原子量及びイオン半径

イオン種	原子量	イオン半径 (Å)
U ⁴⁺	238.029	1.00
Pu ³⁺	239	1.11
Pu ⁴⁺		0.96
Am ³⁺	243	1.09
Am ⁴⁺		0.95
Ce ³⁺	140.116	1.14
Ce ⁴⁺		0.97
Pr ³⁺	140.908	1.126
Pr ⁴⁺		0.96

表 3.1.1-2 試料組成

略称	UO ₂ 分率 (at%)	CeO ₂ 分率 (at%)	PrO _{11/6} 分率 (at%)
UO ₂	100	-	-
Ce25	75	25	-
Pr25	75	-	25
Pr50	50	50	-
Ce25Pr50	50	25	25

表 3.1.1-3 コールドプレス後の試料密度

	UO ₂	Ce25	Pr25	Pr50	Ce25Pr25
厚さ (mm)	3.993	3.952	4.109	4.177	4.042
直径 (mm)	4.019	4.019	4.019	4.019	4.019
質量 (g)	0.2961	0.2827	0.2868	0.2670	0.2674
密度 (g/cm ³)	5.85	5.64	5.50	5.04	5.21
理論密度比 (%)	53.3	56.1	55.5	56.8	57.9

表 3.1.1-4 焼結試験後の試料密度

	UO ₂	Ce25	Pr25	Pr50	Ce25Pr25
厚さ (mm)	3.284	3.371	3.782	4.324	4.026
直径 (mm)	3.293	3.429	3.899	4.135	4.069
質量 (g)	0.2962	0.2825	0.2865	0.2658	0.2645
密度 (g/cm ³)	10.6	9.07	6.34	4.58	5.05
理論密度比 (%)*	96.5	90.3	64.0	51.6	56.1

*固溶は考慮せず、UO₂, CeO₂, Pr₆O₁₁ の密度の足し合わせで理論密度を評価した。

表 3.1.1-5 UO₂ 試料密度の雰囲気依存性

雰囲気ガス	アルゴン		窒素	
	焼結前	焼結後	焼結前	焼結後
厚さ (mm)	3.967	3.320	3.889	3.232
直径 (mm)	4.024	3.325	4.021	3.316
質量 (g)	0.2947	0.2941	0.2901	0.2891
密度 (g/cm ³)	5.84	10.20	5.87	10.36
理論密度比 (%)*	53.2	93.0	53.5	94.4

*固溶は考慮せず、UO₂, CeO₂, Pr₆O₁₁ の密度の足し合わせで理論密度を評価した。

表 3.1.2-1 U、Pu、Am 及び模擬 MA・FP 元素の原子量及びイオン半径

イオン種	原子量	イオン半径
U4+	238.029	1.00
Pu3+	239	1.11
Pu4+		0.96
Am3+	243	1.09
Am4+		0.95
Y3+	88.90585	1.019
Zr4+	81.224	0.84
Nd3+	144.24	1.109
Gd3+	157.25	1.053
Th4+	232.0381	1.05

表 3.1.2-2 Nd20 at%焼結試験前後の試料寸法と密度

焼結温度	粉末	直径 (mm)	高さ (mm)	質量 (g)	密度 (gcm ⁻³)	相対密度* (%TD)
焼結前	混合	5.027	3.731	0.483	6.52	63.7
	固溶	5.024	3.736	0.487	6.56	64.2
1100℃	混合	5.019	3.420	0.447	6.61	64.5
	固溶	5.019	3.537	0.463	6.61	64.6
1500℃	混合	4.984	3.812	0.503	6.76	66.0
	固溶	4.901	3.750	0.495	7.00	68.3
1600℃	混合	4.946	3.656	0.478	6.81	66.4
	固溶	4.789	3.551	0.480	7.50	73.2
1700℃	混合	4.886	3.644	0.484	7.08	69.1
	固溶	4.667	3.504	0.486	8.11	79.2

*理論密度はUO₂とNd₂O₃の理論密度の足し合わせとして評価した。

表 3.1.2-3 Nd10 at%, 50 at%焼結試験前後の試料寸法と密度

Nd 量	粉末	直径 (mm)	高さ (mm)	質量 (g)	密度 (gcm ⁻³)	相対密度* (%TD)
0%**	焼結前	4.019	3.993	0.2961	5.85	53.3
	焼結後	3.293	3.284	0.2962	10.6	96.5
10%	焼結前	5.031	3.574	0.478	6.72	63.4
	焼結後	4.404	3.183	0.474	9.77	92.1
50%	焼結前	5.031	4.315	0.475	5.54	60.5
	焼結後	3.992	4.663	0.459	7.86	85.9

*理論密度はUO₂とNd₂O₃の理論密度の足し合わせとして評価した

**比較のため平成27年度報告書のUO₂の値を示した(焼結温度は1450℃)

表 3. 2. 4-1 試料調製条件

粉砕混合	回転数×時間	120rpm×6h
	粉砕ボール	Al ₂ O ₃ (乾式)
	径×個数	φ 10mm×30 個
揺動混合	回転数×時間	40rpm×5min
	揺動数	14cycle/min
バインダ混合	バインダ	ステアリン酸亜鉛
	添加量	0.7wt%
	回転数×時間	40rpm×30min
	揺動数	14cycle/min
成形	方法	押さえ抜き成形方式
	ダイセットサイズ	φ 6.375mm
	成形圧力×保持時間	380MPa×60sec

表 3. 3. 1-1 SPS 後の試料密度

	UO ₂	Pr25	Pr50
厚さ (mm)	2.616	2.509	2.521
直径 (mm)	10.12	10.15	10.06
質量 (g)	2.2745	1.854	1.6716
密度 (g/cm ³)	10.81	9.13	8.34
理論密度比 (%)*	98.5	92.3	95.9

表 3. 3. 1-2 室温における音速及び熱機械的特性

	UO ₂	Pr25	Pr50
縦波音速 (m/s)	5356	5135	5261
横波音速 (m/s)	2730	2697	2745
平均音速 (m/sec)	3059	3016	3071
ヤング率 (GPa)	213	174	165
剛性率 (GPa)	80.6	66.4	62.8
ポアソン比	0.324	0.310	0.313
体積弾性率 (GPa)	203	152	147
Debye 温度 (K)	379	359	348

表 3.3.2-1 模擬元素添加試料の密度及び音速・弾性率

添加元素	添加量 (at%)	表記	相対密度 (%TD)	平均音速 (m sec ⁻¹)	ヤング率 (GPa)	剛性率 (GPa)	Debye 温度 (K)
なし	0	UO2	96.2	3053	206	78.1	375
Y	2	2Y	98.4	3077	212	80.2	381
	5	5Y	98.3	3094	213	80.0	384
Zr	2	2Zr	97.0	3048	207	78.1	376
	5	5Zr	98.6	3082	213	79.9	383
Nd	2	2Nd	97.4	3059	210	79.2	378
	5	5Nd	99.3	3065	212	79.6	381
	10	10Nd	98.5	3062	215	80.4	380
	20	20Nd	99.2	3068	213	79.9	381
	50	50Nd	97.5	3100	217	82.3	384
Gd	2	2Gd	98.2	3077	212	80.2	381
	5	5Gd	96.6	3052	209	78.6	376
Er	2	2Er	96.9	3063	211	79.3	378
	5	5Er	96.2	3053	206	78.1	375
Th	2	2Th	98.4	3077	212	80.2	381
	5	5Th	98.3	3094	213	80.0	384

表 3.3.2-2 熱伝導率の解析パラメータ

散乱源	パラメータ
ウムクラップ散乱	$B_1 : 9.99 \text{ secK}^{-1}$ 、 $B_2 : 59.2 \text{ K}$
初期不純物	$\Gamma_0 : 0.05$
固溶元素	$\varepsilon : 21.2$
酸素欠陥	$\Gamma_{\text{oxy}} : 0.9$

表 3. 3. 3-1 測定対象試料の密度

試料	焼結体密度 (%TD)	
	ペレット	ディスク
UO ₂	93.9	91.4
10%Am-UO ₂	87.3	87.3
20%Am-UO ₂	83.0	84.2

表 3. 3. 3-2 音速測定結果

試料	重量 (g)	高さ (mm)	外径 (mm)	密度 (%TD)	横波音速 (m/s)	縦波音速 (m/s)
UO ₂	1.6720	7.34	5.308	93.9	2703	5062
10%Am-UO ₂	1.8194	7.048	5.852	87.3	2349	4351
20%Am-UO ₂	1.5562	6.041	5.973	83.0	1924	3114

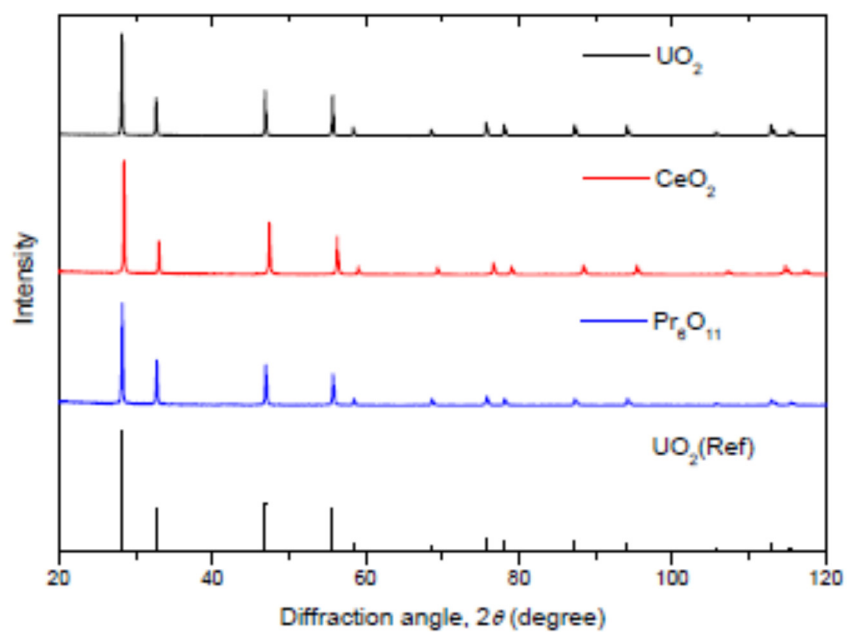


図 3. 1. 1-1 出発物質の XRD パターン

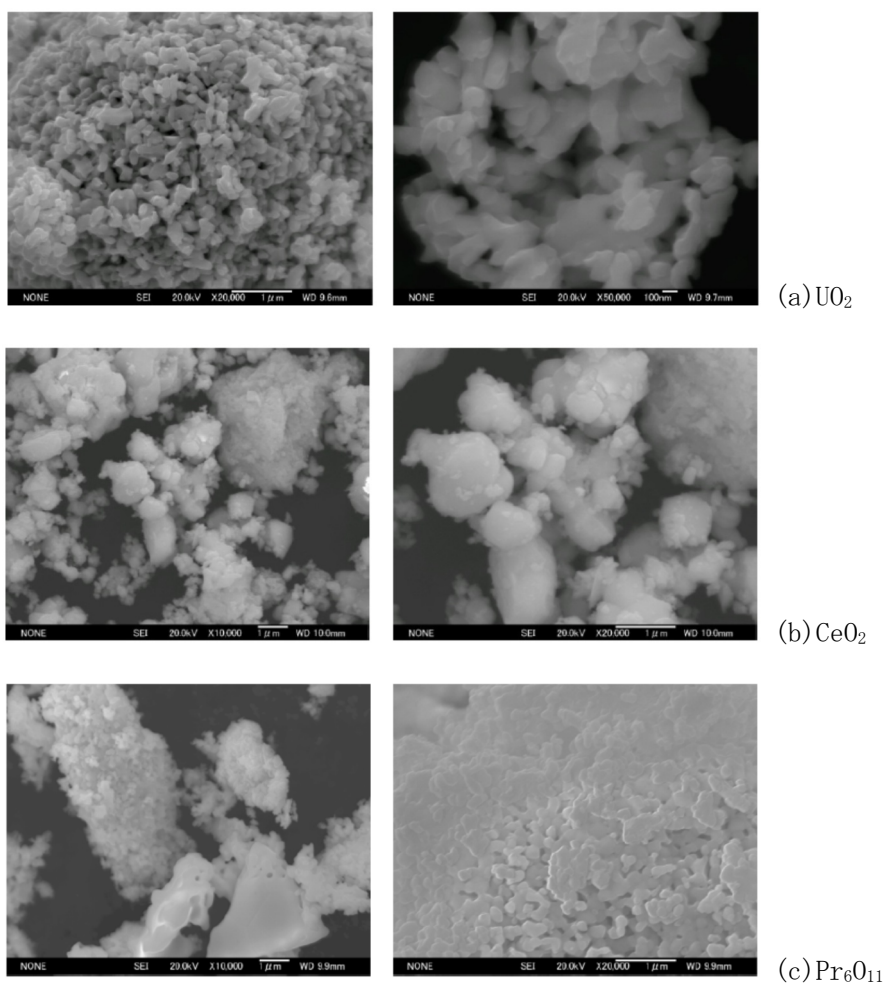


図 3. 1. 1-2 出発物質の SEM 観察像 (a)UO₂ (b)CeO₂ (c)Pr₆O₁₁

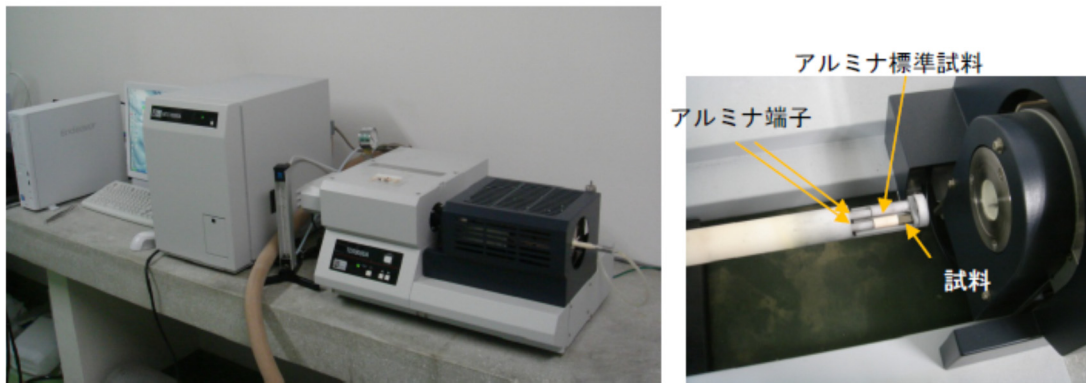


図 3. 1. 1-3 熱膨張計の外観及び試料設置部

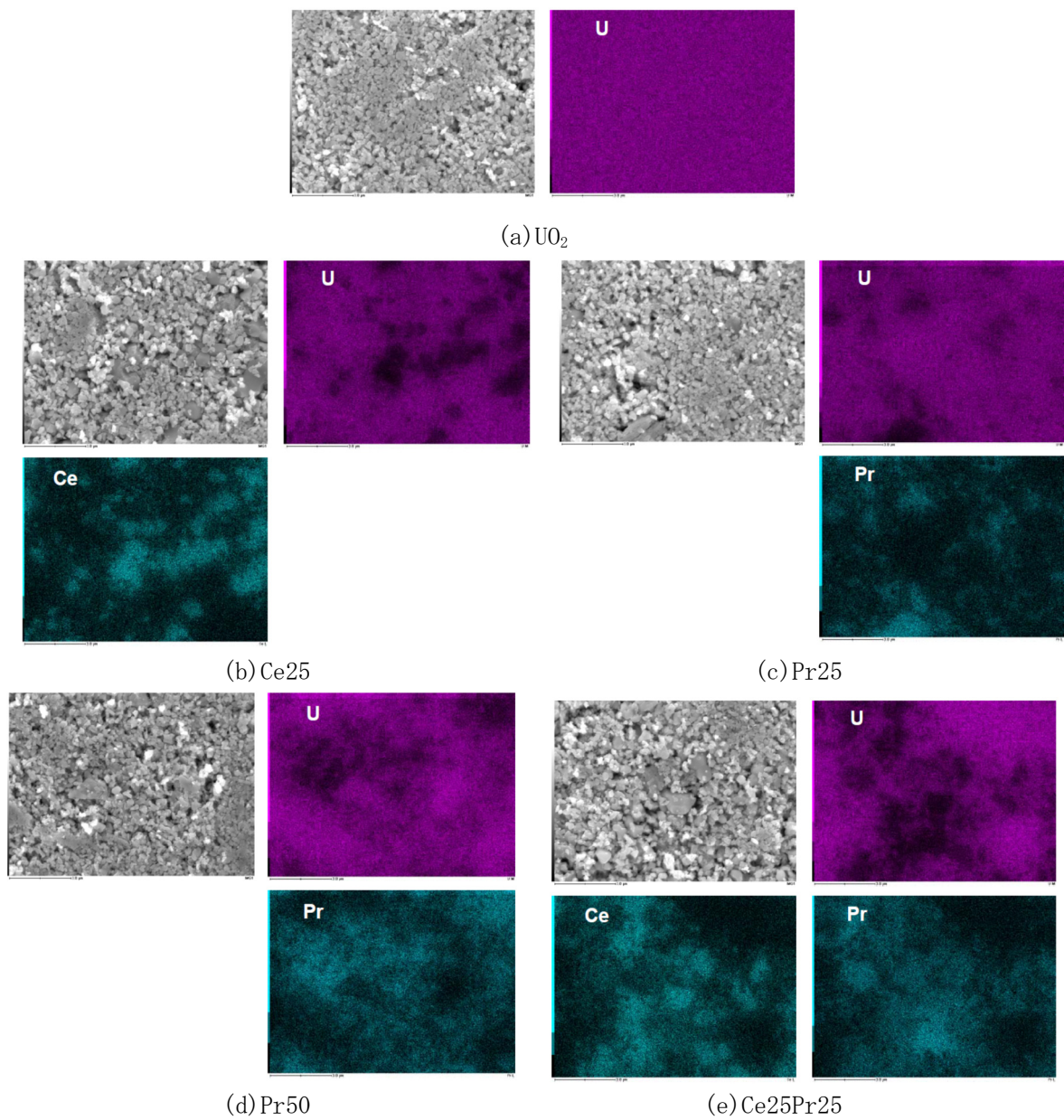


図 3. 1. 1-4 コールドプレス後の表面 SEM 観察像と元素分布

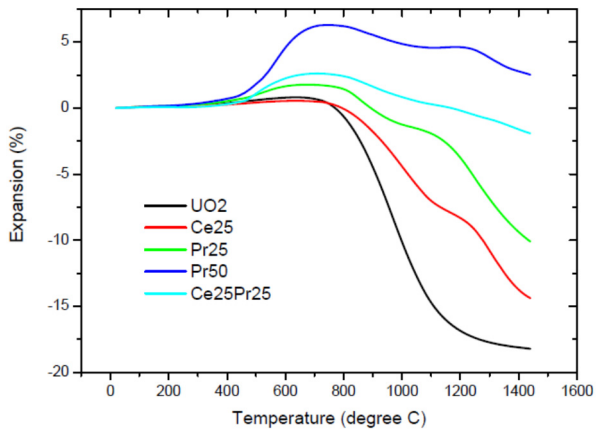


図 3. 1. 1-5 試料の焼結挙動図

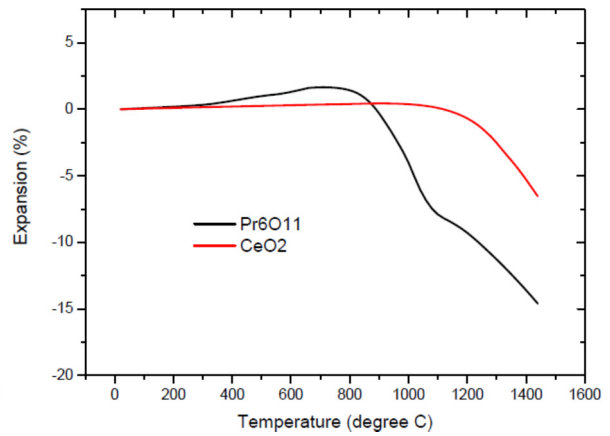


図 3. 1. 1-6 CeO_2 及び Pr_6O_{11} の焼結挙動

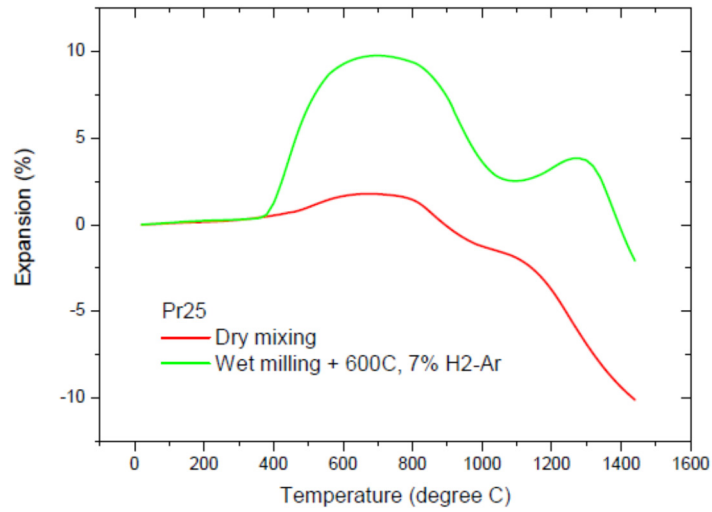


図 3. 1. 1-7 前処理による Pr25 試料の焼結挙動の変化

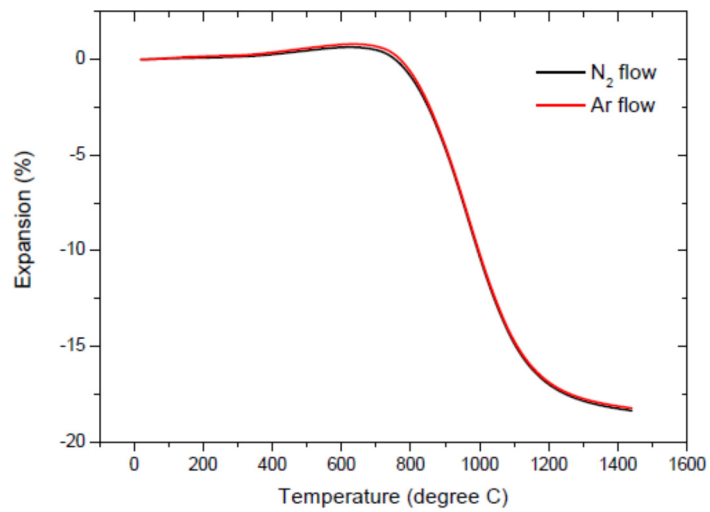
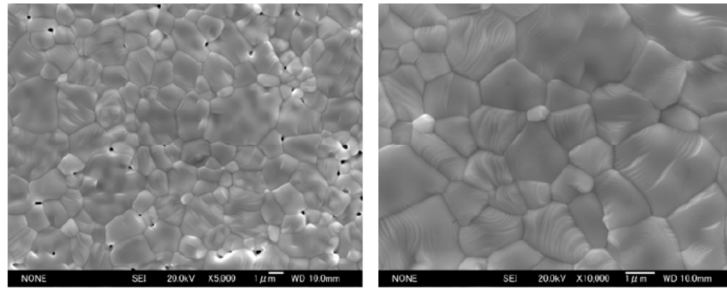
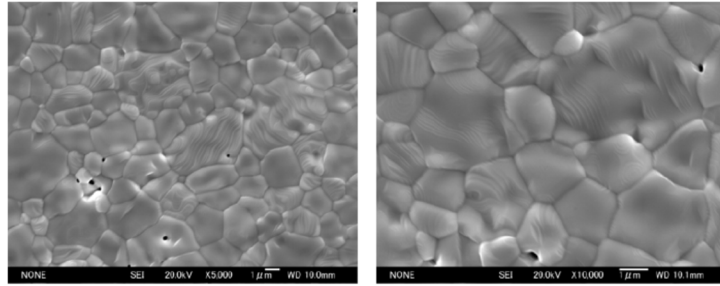


図 3. 1. 1-8 窒素気流下及びアルゴン気流下での UO_2 の焼結挙動

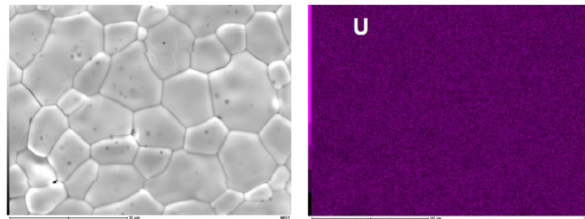


(a) アルゴン

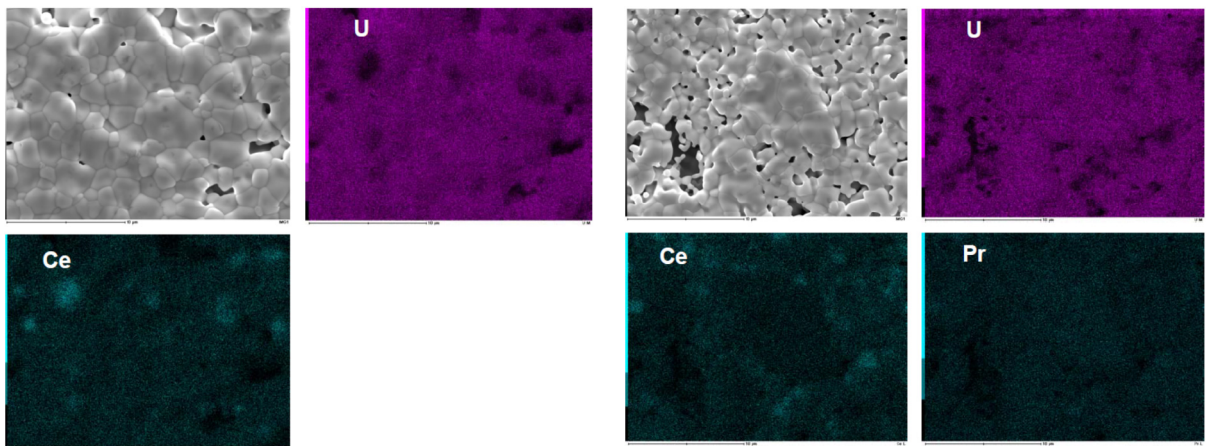


(b) 窒素

図 3. 1. 1-9 雰囲気を変えた UO_2 粉末焼結後の表面 SEM 観察像



(a) UO_2



(b) Ce25

(c) Ce25Pr25

図 3. 1. 1-10 焼結試験後の表面 SEM 観察像と元素分布

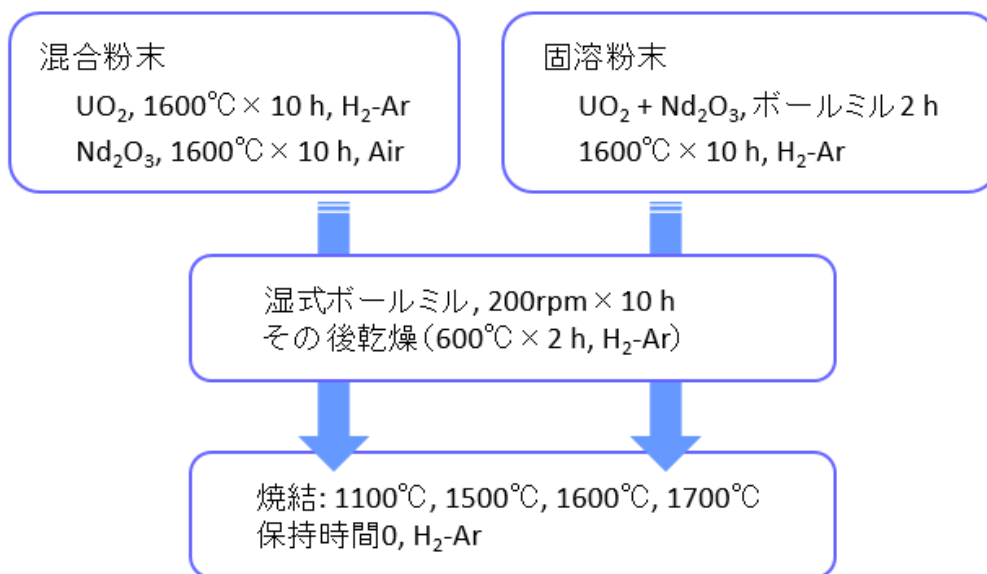


図 3. 1. 2-1 焼結試験用試料作製の流れ

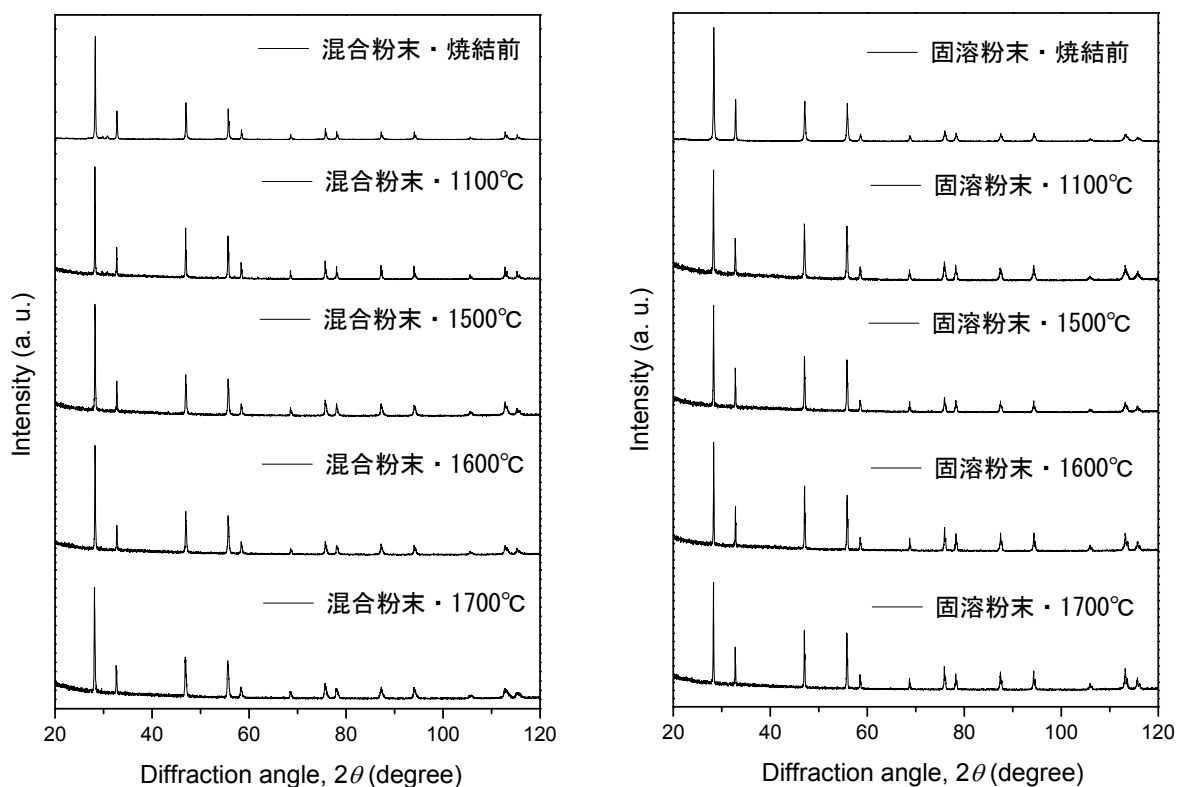
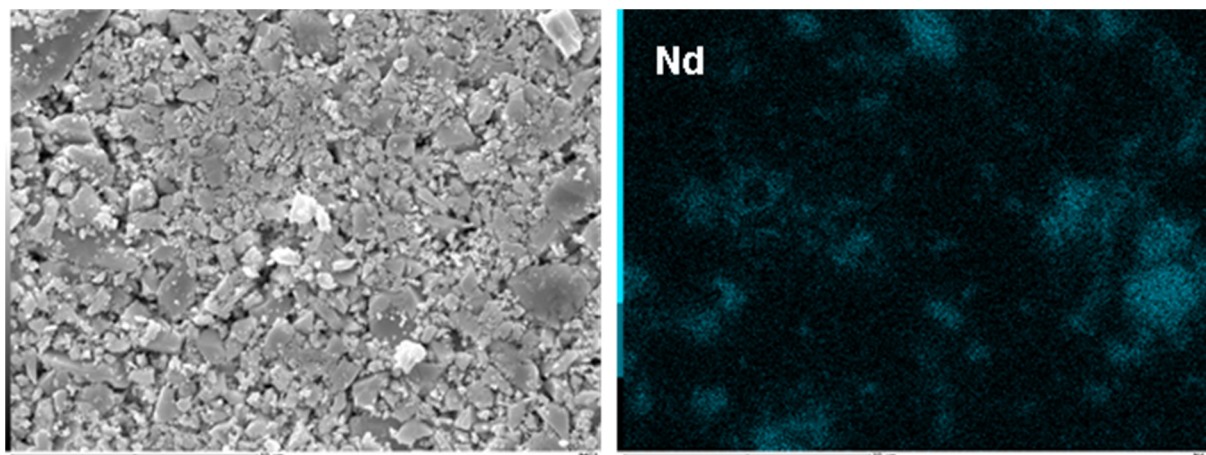
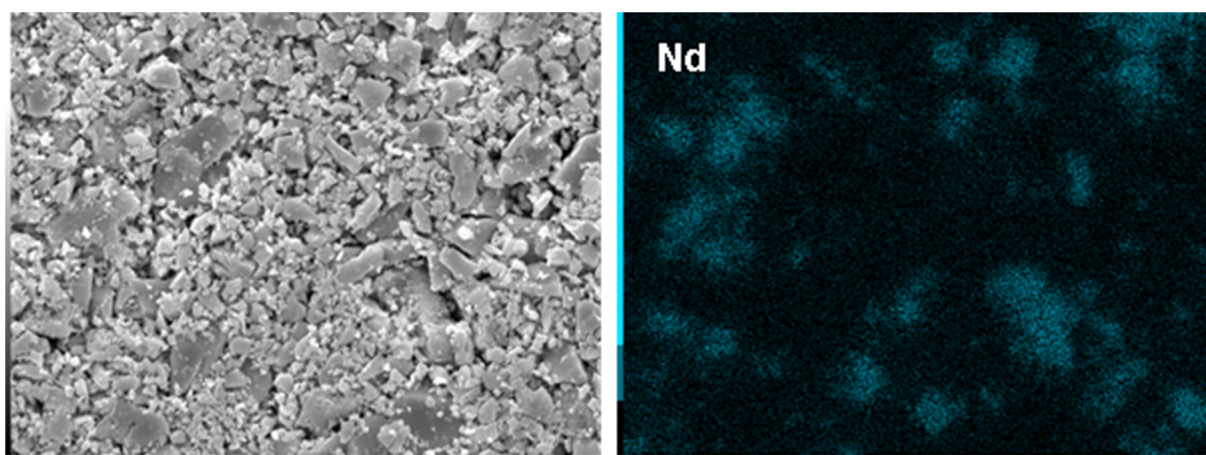


図 3. 1. 2-2 Nd20 at%- UO_2 試料の XRD パターン

(a) 混合粉末・焼結前



(b) 混合粉末・1100°C焼結



(c) 混合粉末・1500°C焼結

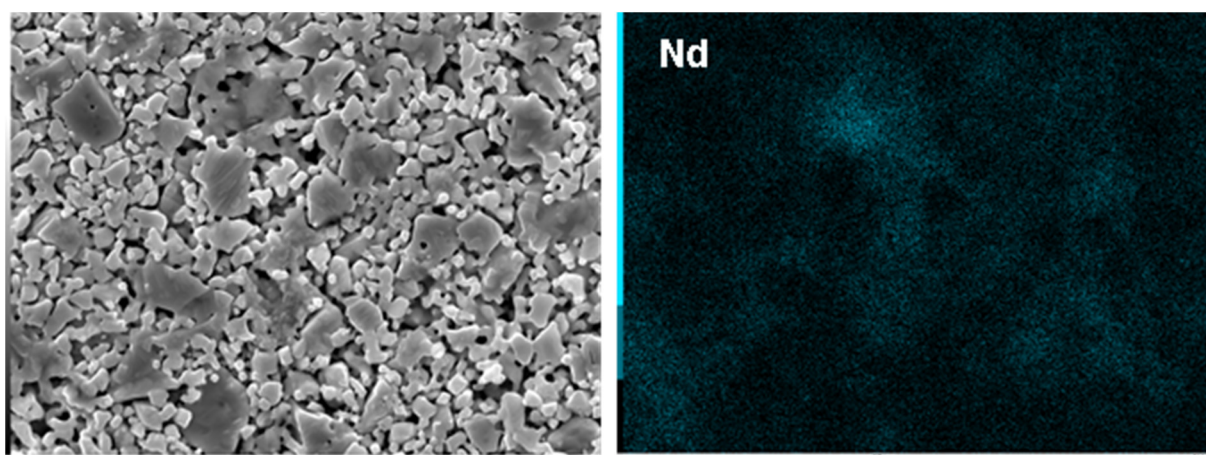
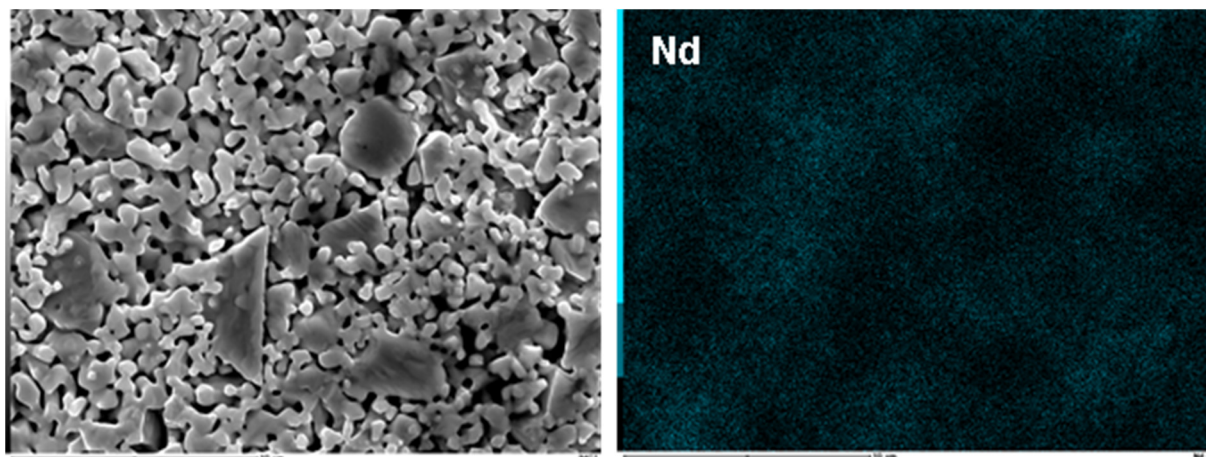


図 3.1.2-3 Nd20 at%-UO₂ 混合粉末の焼結前後の表面 SEM 観察像及び Nd 元素分布 (1/2)
(a) 焼結前 (b) 1100°C 焼結 (c) 1500°C 焼結

(d) 混合粉末・1600°C焼結



(e) 混合粉末・1700°C焼結

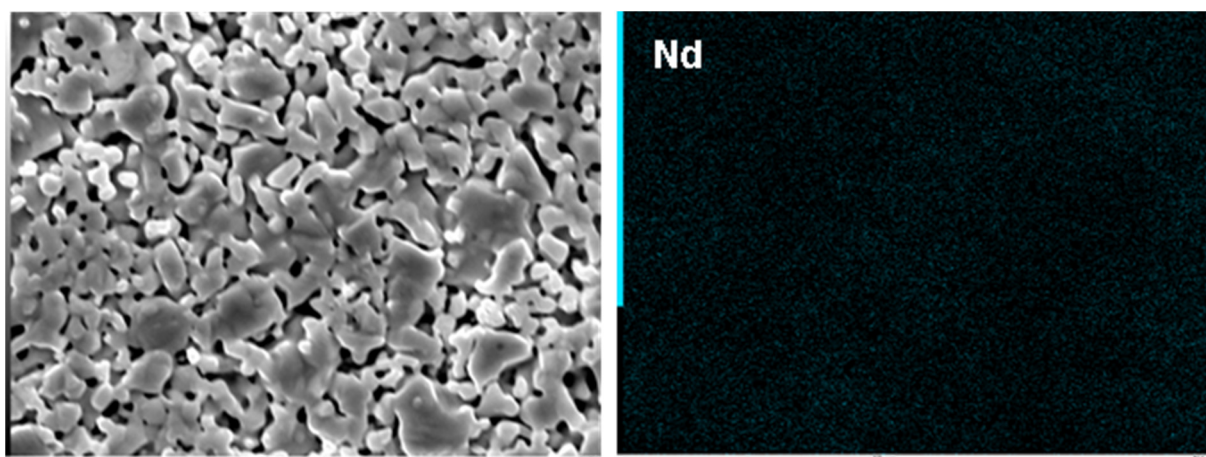
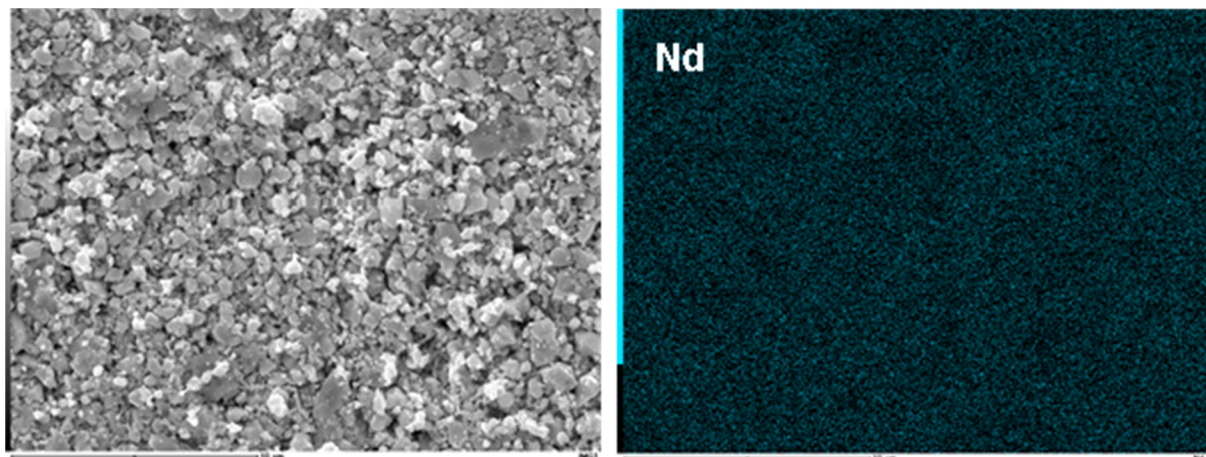
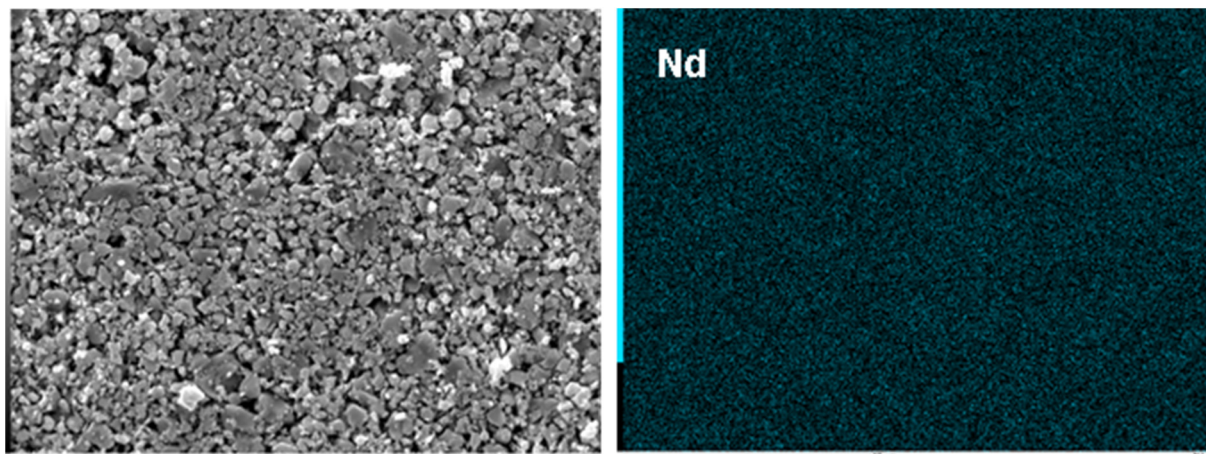


図 3. 1. 2-3 Nd20 at%-UO₂ 混合粉末の焼結前後の表面 SEM 観察像及び Nd 元素分布 (2/2)
(d) 1600°C焼結 (e) 1700°C焼結

(a) 固溶粉末・焼結前



(b) 固溶粉末・1100°C焼結



(c) 固溶粉末・1500°C焼結

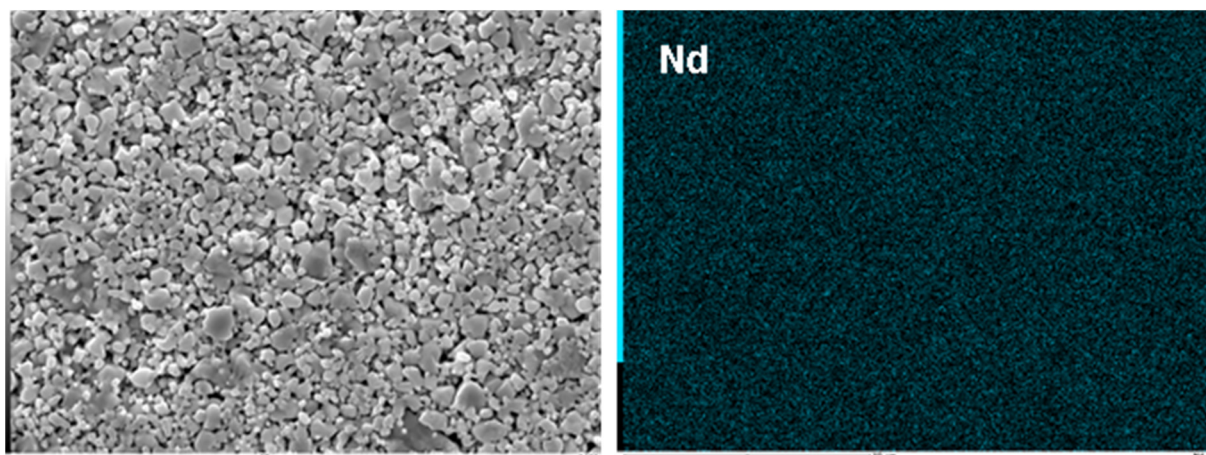
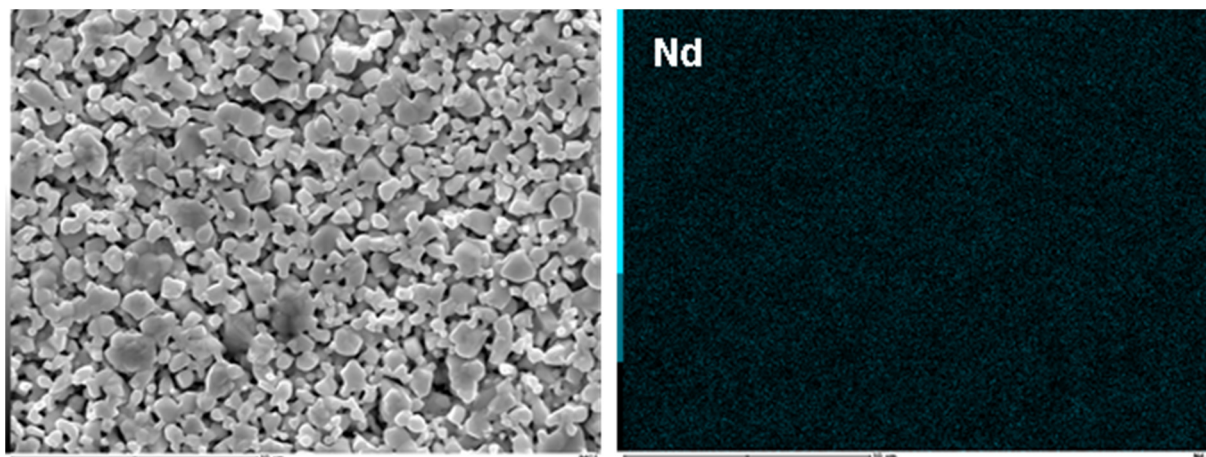


図 3. 1. 2-4 固溶粉末の焼結前後の表面 SEM 観察像及び Nd 元素分布 (1/2)
(a) 焼結前 (b) 1100°C 焼結 (c) 1500°C 焼結

(d) 固溶粉末・1600°C焼結



(e) 固溶粉末・1700°C焼結

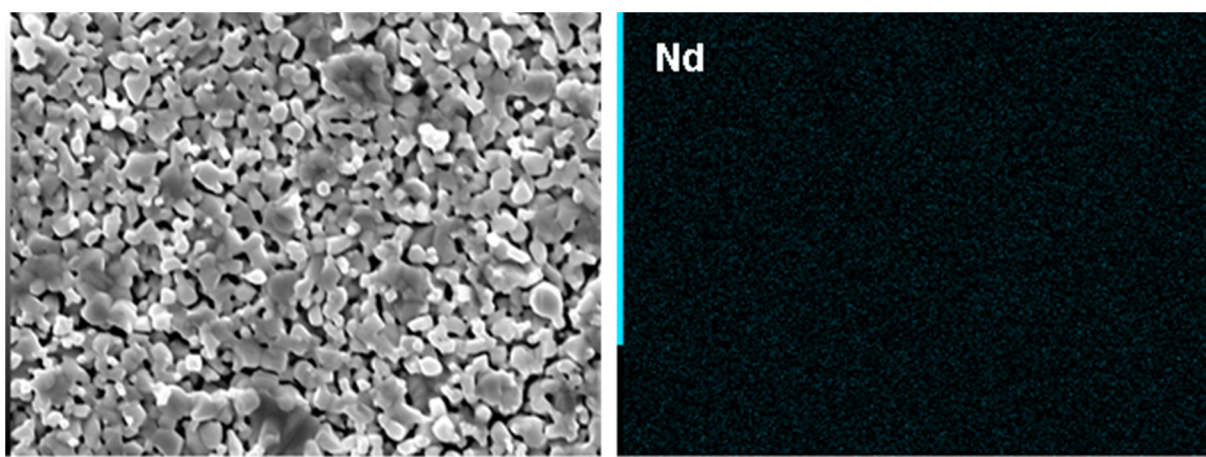


図 3.1.2-4 固溶粉末の焼結前後の表面 SEM 観察像及び Nd 元素分布 (2/2)

(d) 1600°C焼結 (e) 1700°C焼結

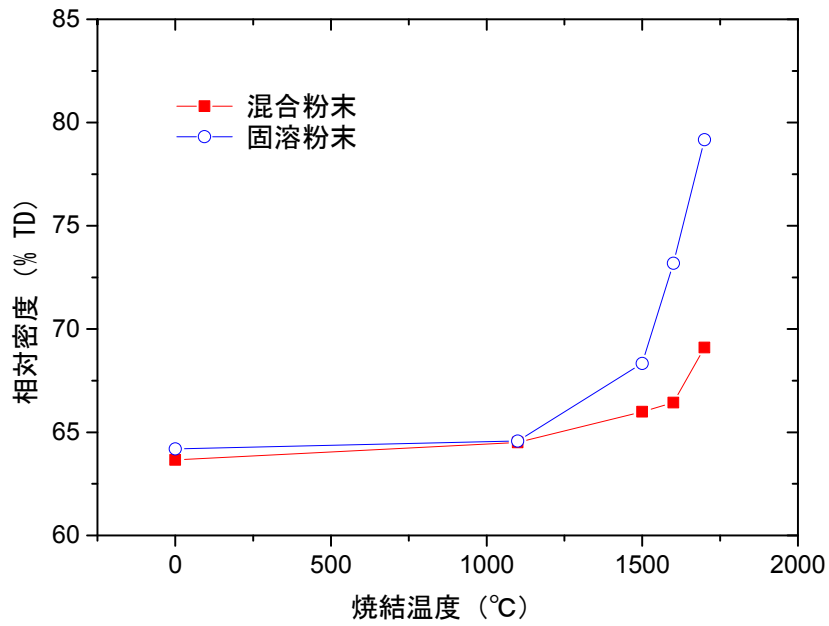


図 3. 1. 2-5 Nd20 at%-UO₂ 焼結体相対密度の焼結温度依存性

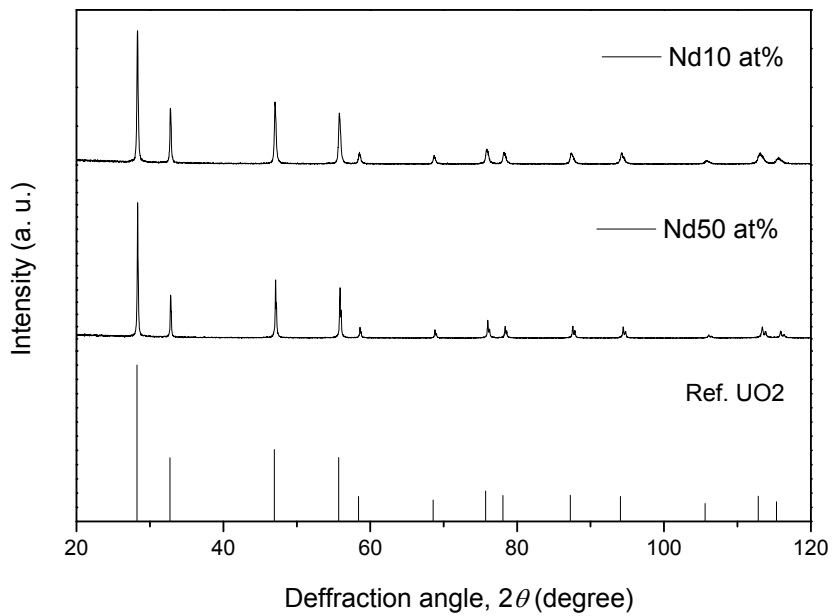
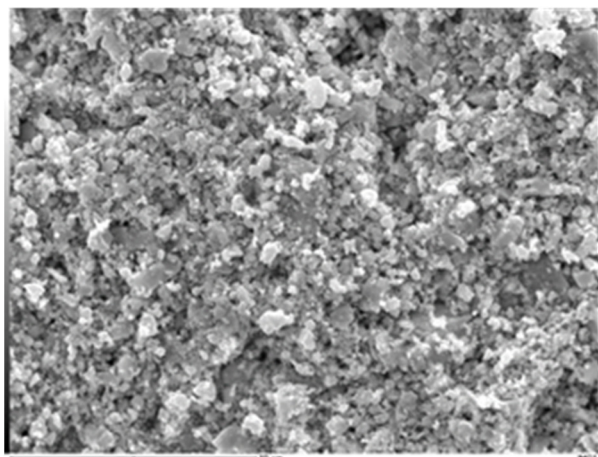
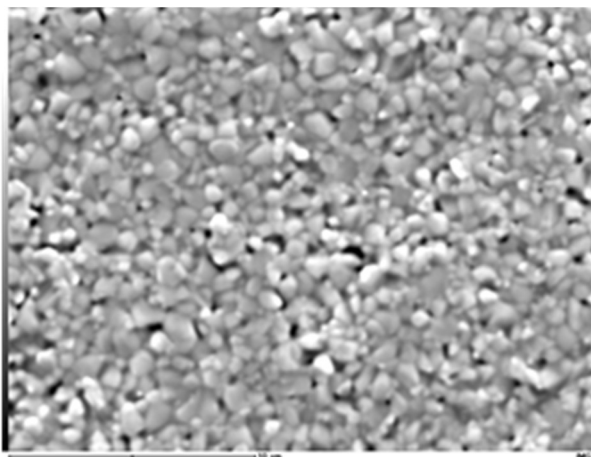


図 3. 1. 2-6 Nd10 at%, 50 at%-UO₂ 試料の XRD パターン

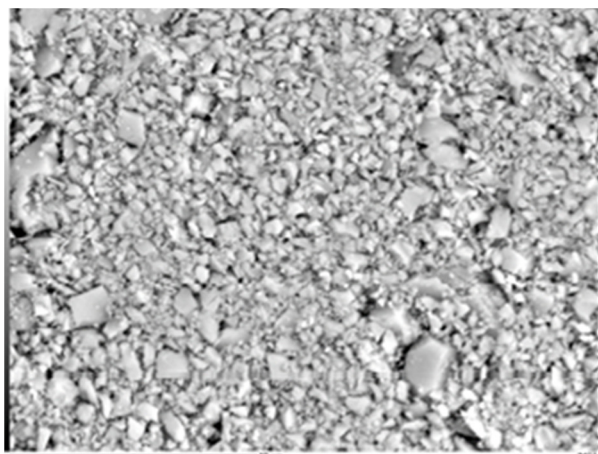
(a) Nd 量 10 at%・焼結前



焼結後



(b) Nd 量 50 at%・焼結前



焼結後

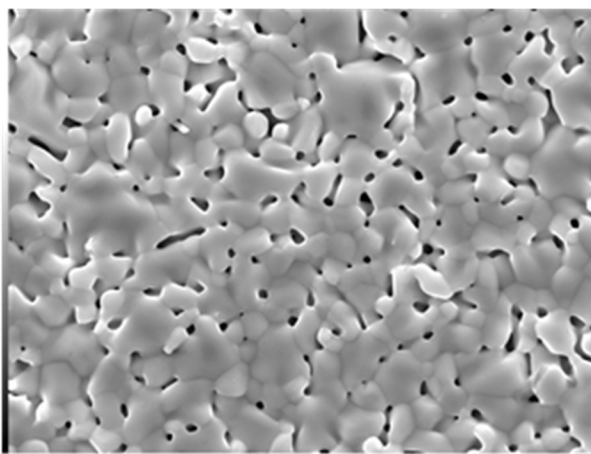


図 3.1.2-7 Nd10 at%, 50 at%-UO₂ 試料の表面 SEM 観察像
(a) Nd10 at% (b) Nd50 at%

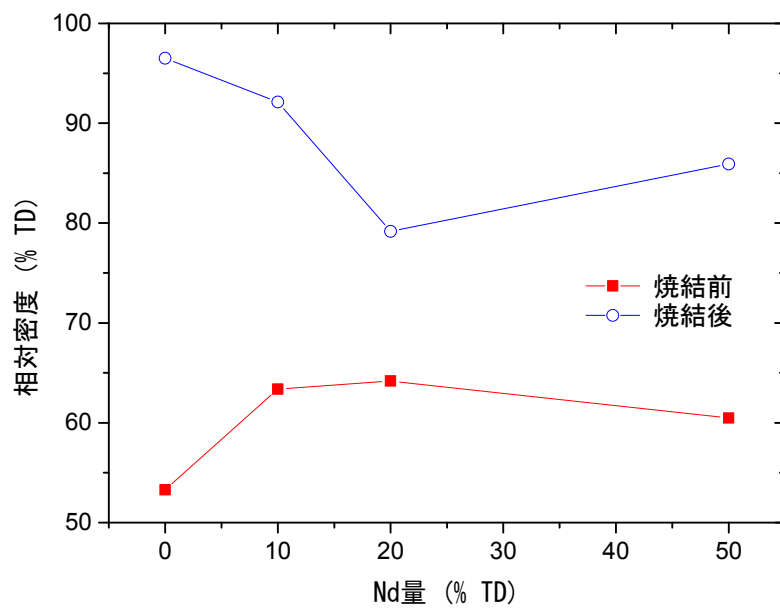


図 3. 1. 2-8 焼結前後の相対密度の Nd 量依存性



図 3.1.3-1 Am 含有原料粉末分取容器



図 3.1.3-2 試料台と導電テープ

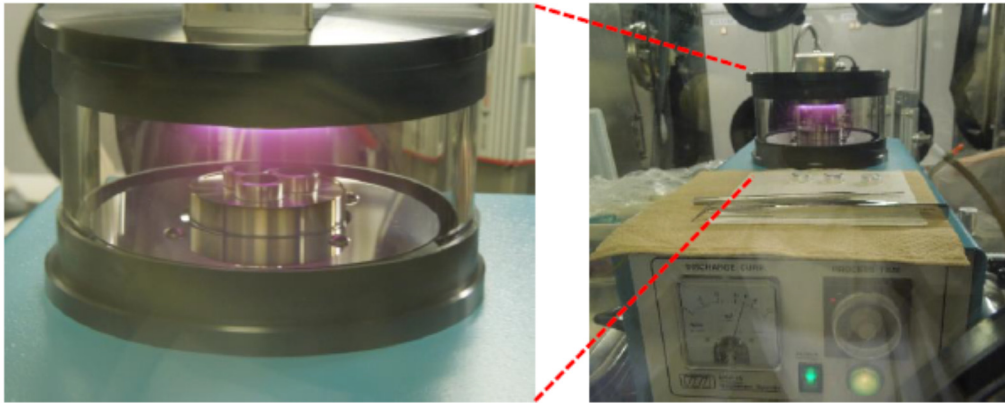


図 3.1.3-3 マグネトロンスパッタによる Au-Pd 膜のコーティング

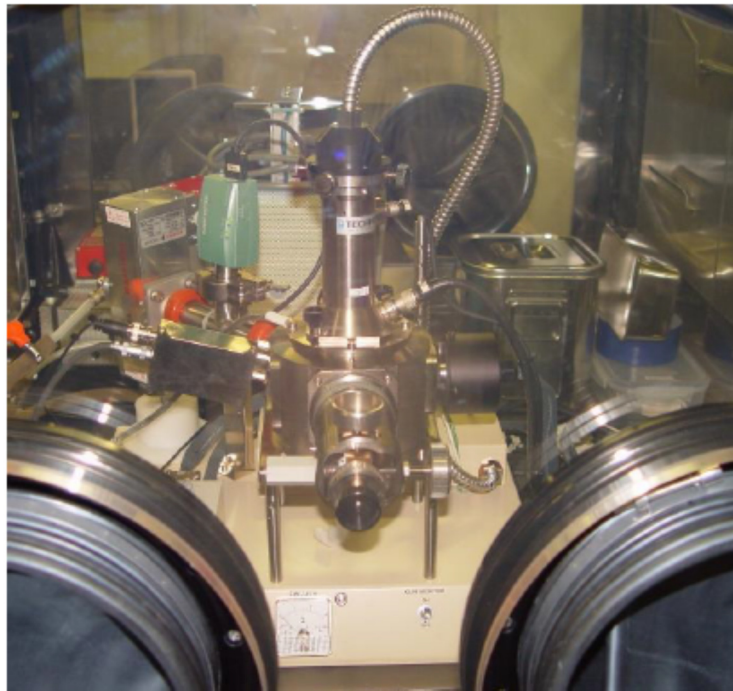


図 3.1.3-4 走査型電子顕微鏡

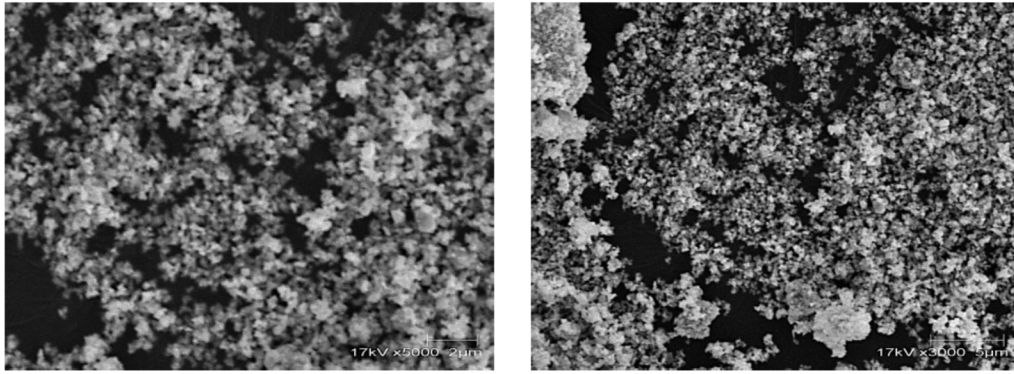


図 3. 1. 3-5 UO₂原料粉末の二次電子像（低解像度モード）

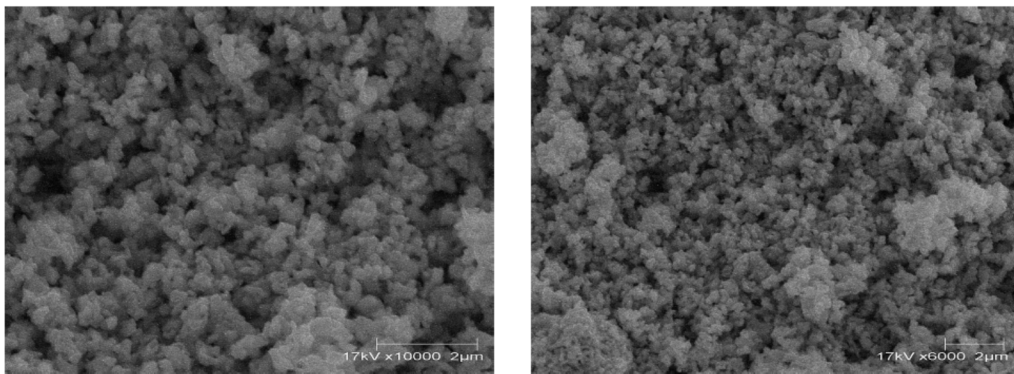


図 3. 1. 3-6 UO₂原料粉末の二次電子像（高解像度モード）

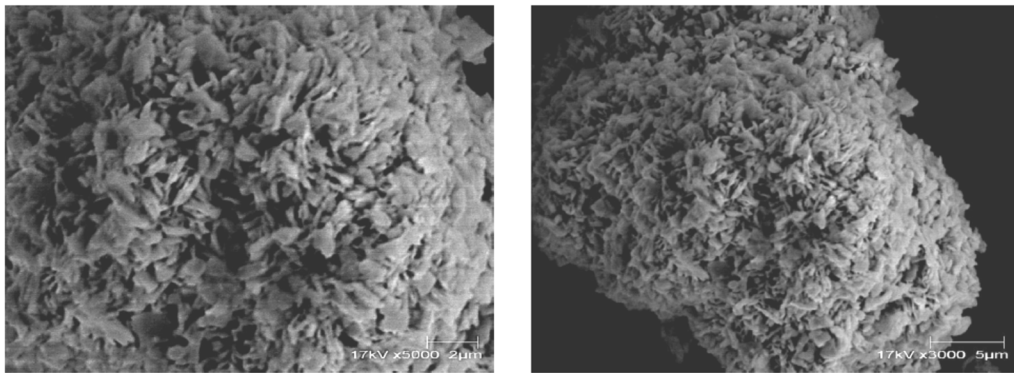


図 3. 1. 3-7 長期保管 PuO₂原料粉末の二次電子像（低解像度モード）

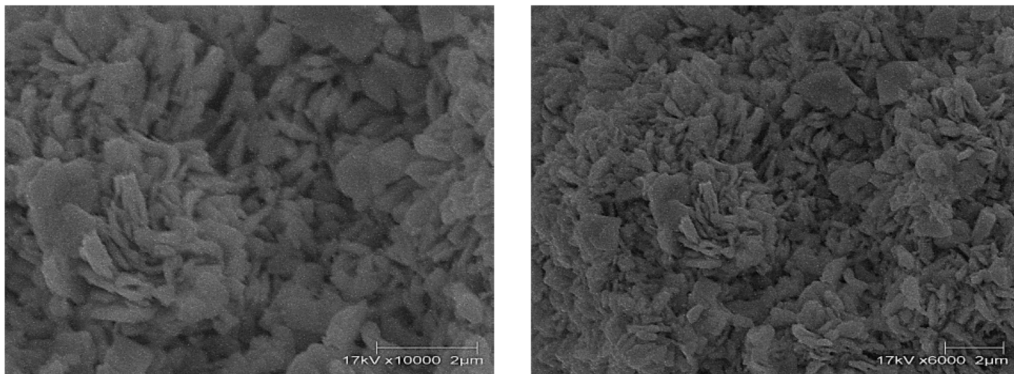


図 3. 1. 3-8 長期保管 PuO₂原料粉末の二次電子像（高解像度モード）

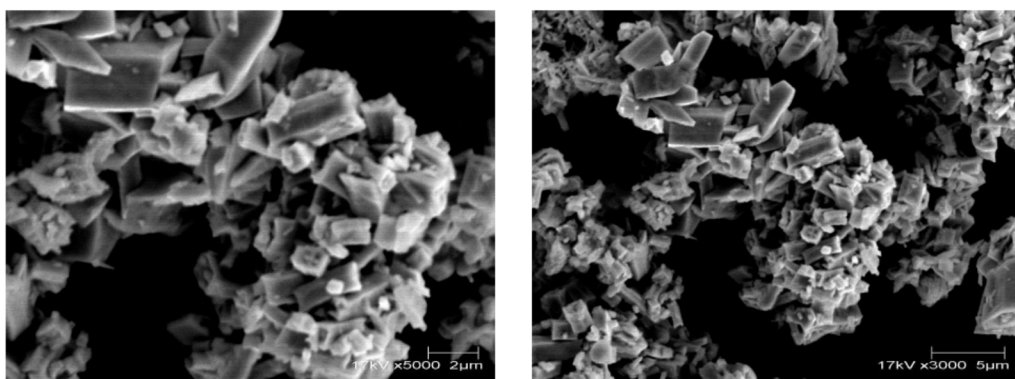


図 3.1.3-9 UO_2+AmO_2 混合原料粉末の二次電子像（低解像度モード）

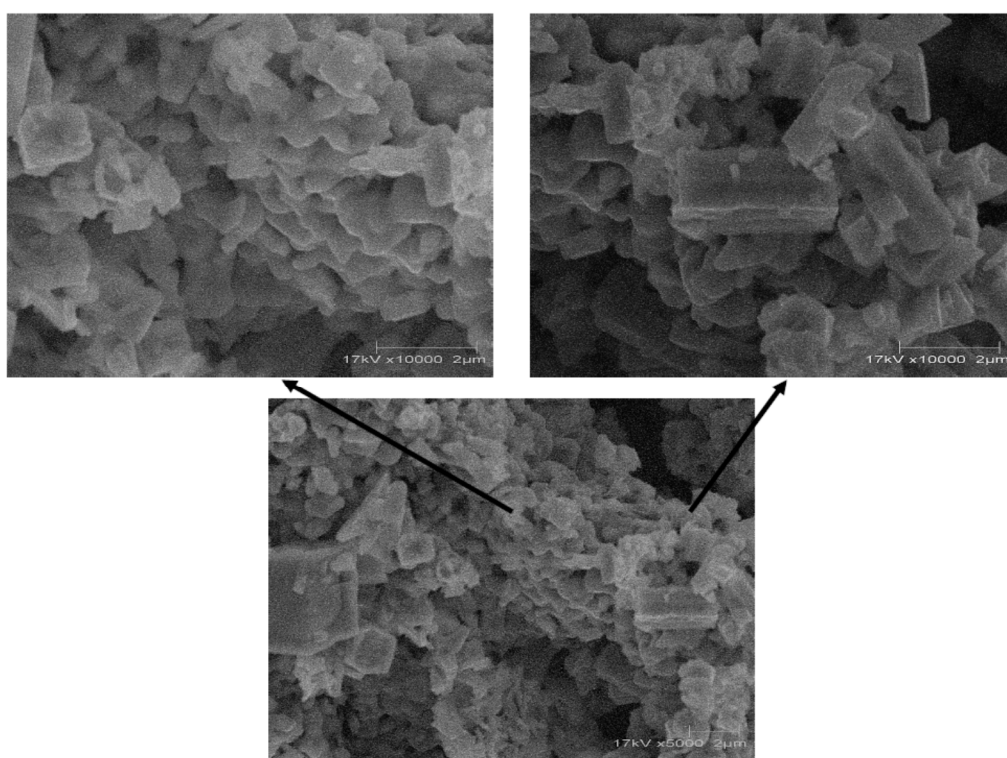


図 3.1.3-10 UO_2+AmO_2 混合原料粉末の二次電子像（高解像度モード）

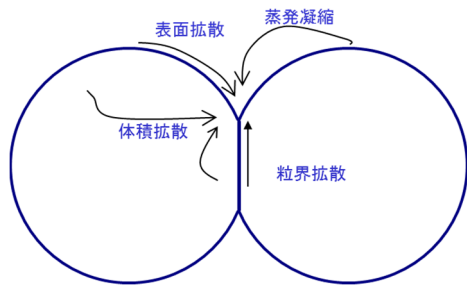


図 3. 2. 1-1 焼結時の物質移動経路

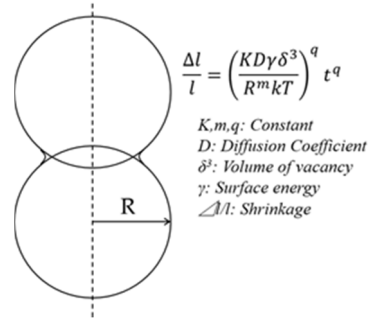


図 3. 2. 1-2 焼結初期のモデル (頸部成長モデル)

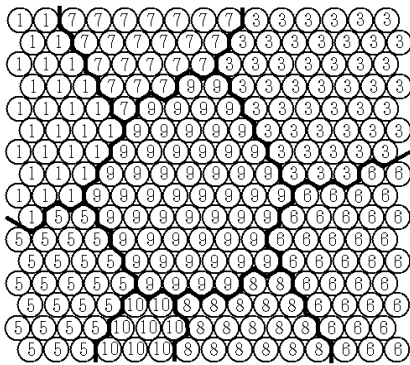


図 3. 2. 1-3 MC 法解析での格子概念図

結晶方位
界面エネルギー比
物質移動因子
<ul style="list-style-type: none"> ・ 粒成長 ・ 気孔消滅 ・ 気孔の表面拡散

図 3. 2. 1-4 MC 法解析の入力因子のリスト

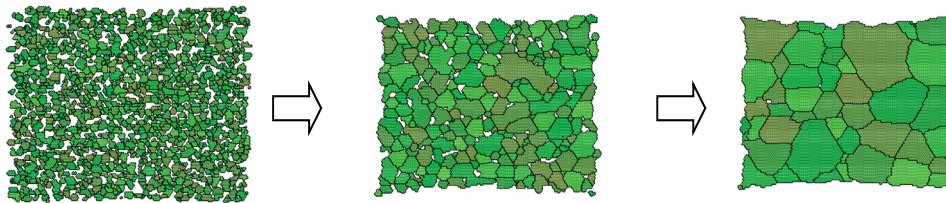


図 3. 2. 1-5 焼結計算実施時の組織変化

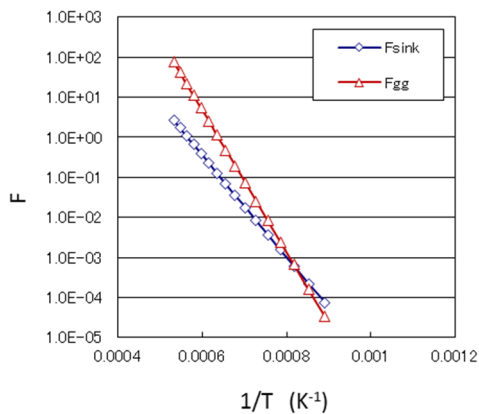


図 3. 2. 1-6 UO₂ 焼結の頻度因子

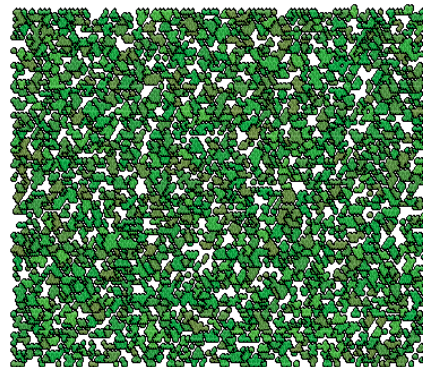


図 3. 2. 1-7 焼結初期組織の断面図

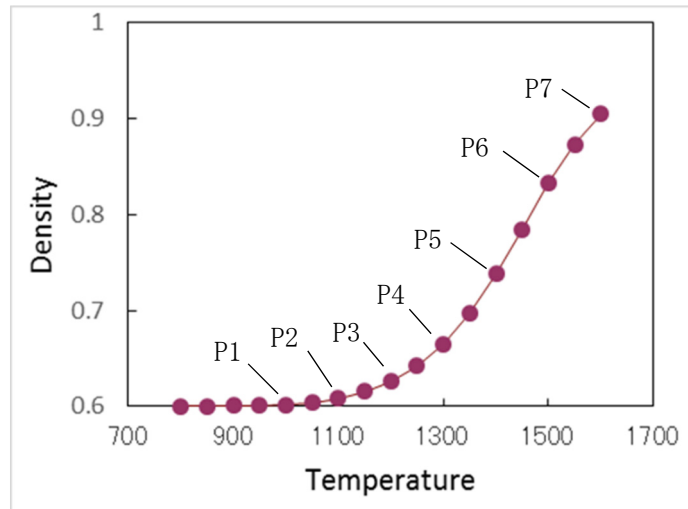


図 3. 2. 1-8 収縮曲線

図 3. 2. 1-9 焼結時の組織断面図 (図 3. 2. 1-8 各点の組織)

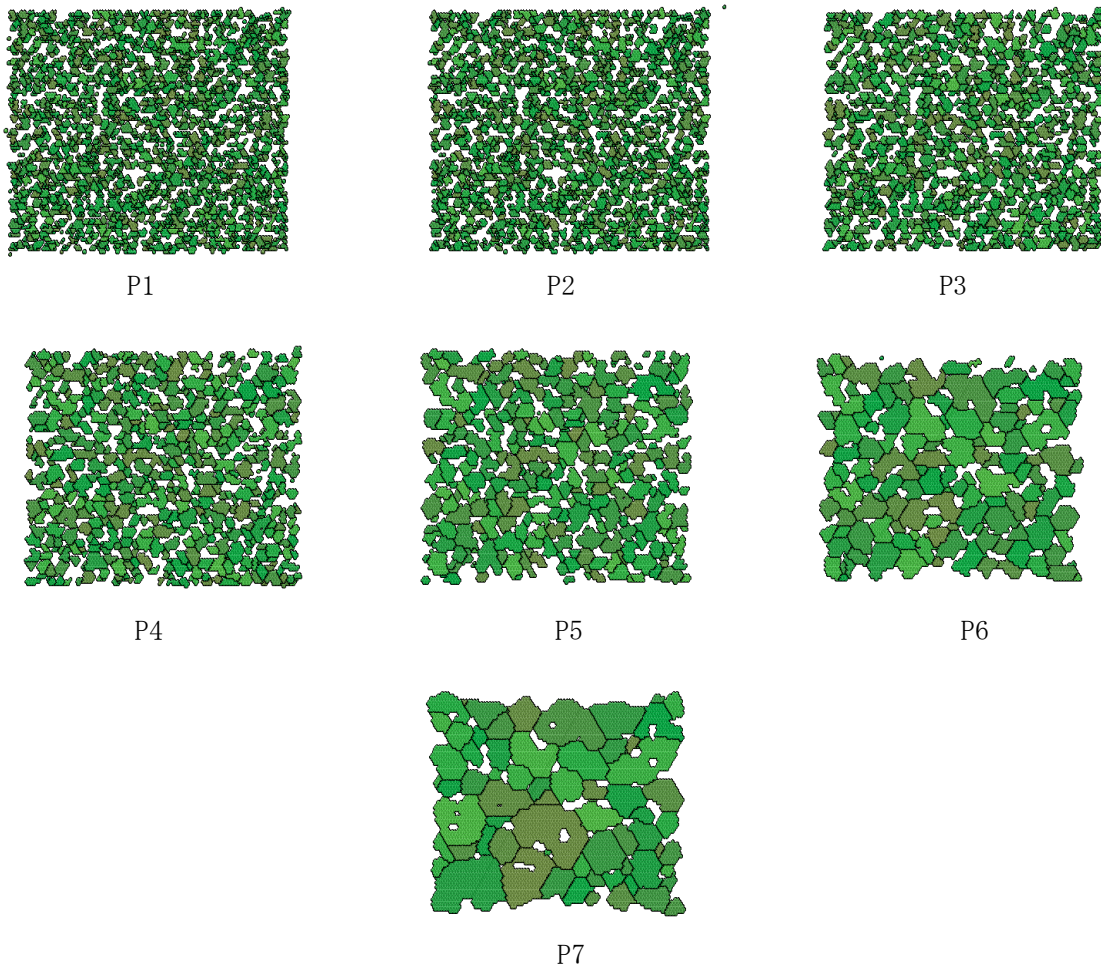


図 3. 2. 1-9 焼結時の組織断面図 (図 3. 2. 1-8 各点の組織)

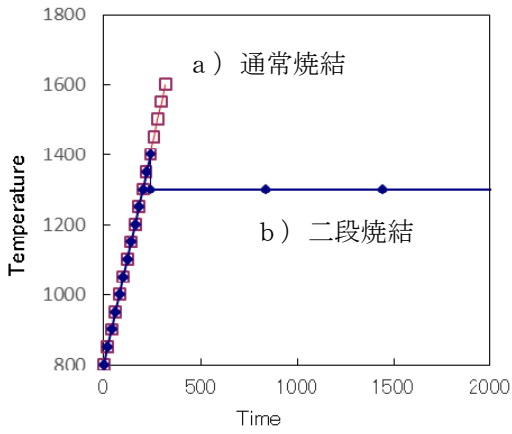


図 3.2.1-10 昇温曲線

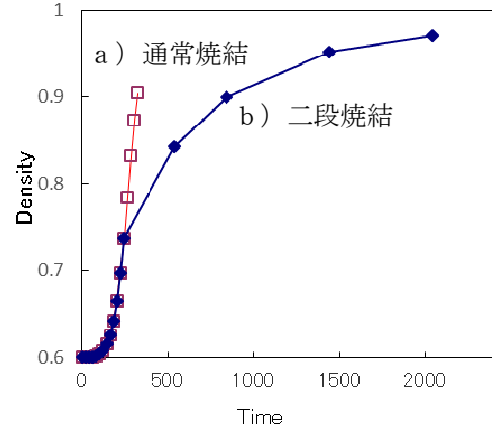


図 3.2.1-11 焼結シミュレーション結果 (焼結密度)

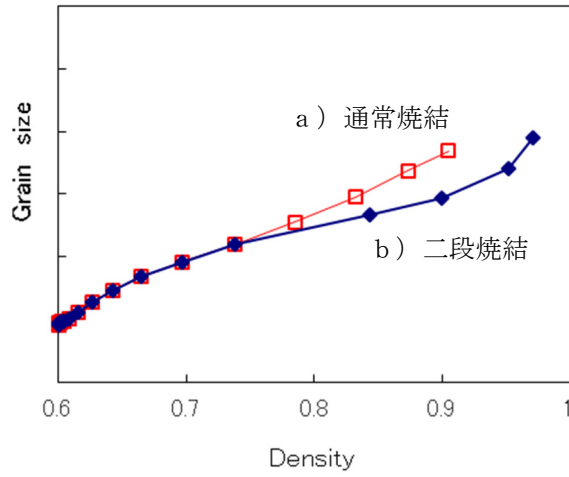
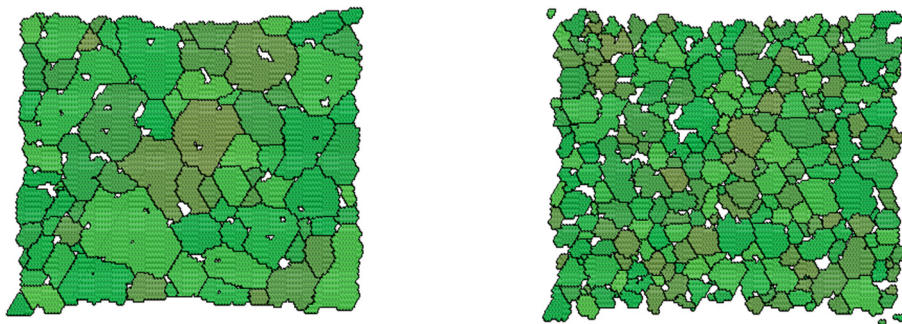


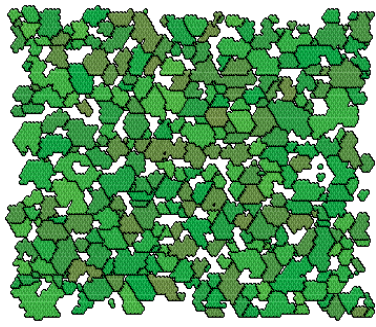
図 3.2.1-12 密度-粒径曲線



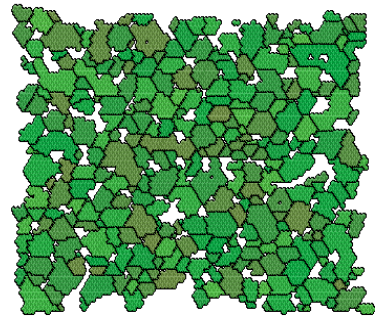
a) 結晶粒径大

b) 結晶粒径小

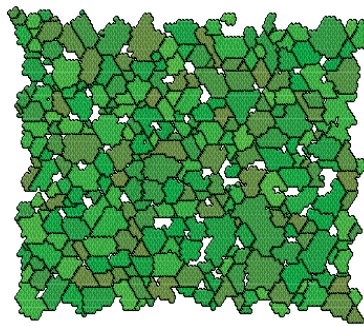
図 3.2.1-13 密度が同じで平均結晶粒径が異なる組織



a) 相対密度 0.76 の組織

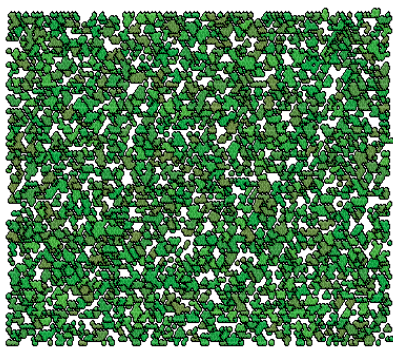


b) 相対密度 0.83 の組織

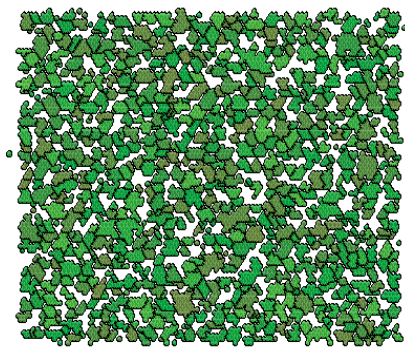


c) 相対密度 0.89 の組織

図 3.2.1-14 平均結晶粒径が同じで密度が異なる組織



a) 粉末粒径小



b) 粉末粒径大

図 3.2.1-15 初期粉末粒径が異なる成形体組織の断面図

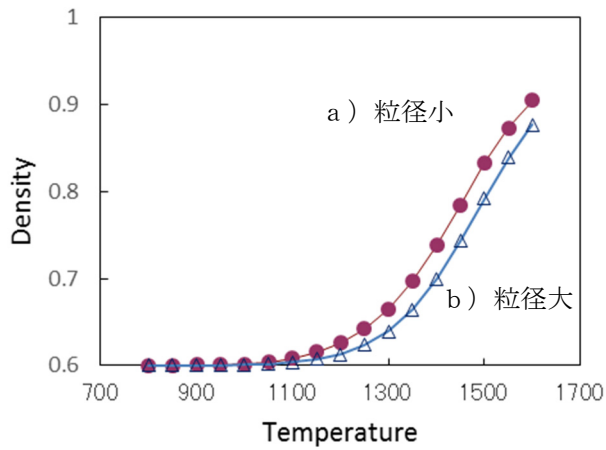


図 3.2.1-16 初期粉末粒径の違いによる収縮の違い

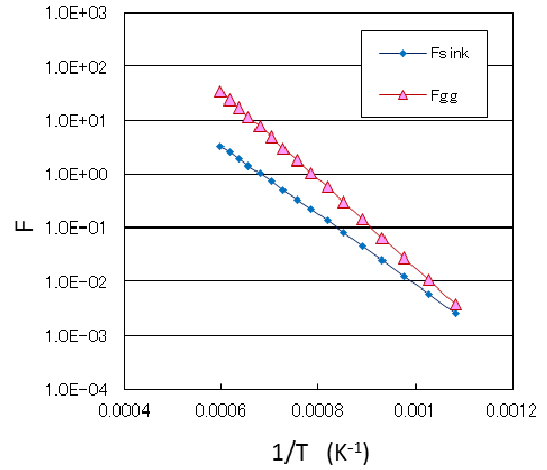


図 3.2.1-17 UO₂ 焼結の頻度因子

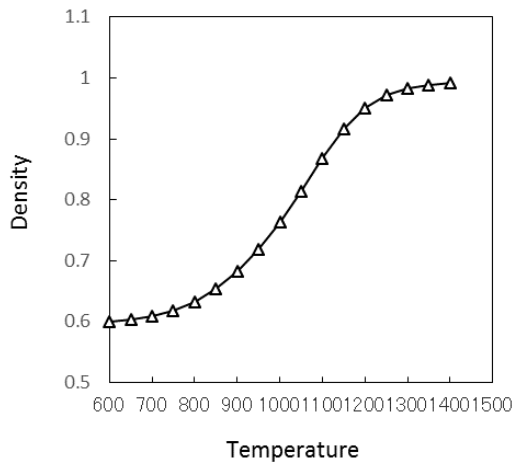


図 3.2.1-18 UO₂ 緻密化曲線 (シミュレーション)

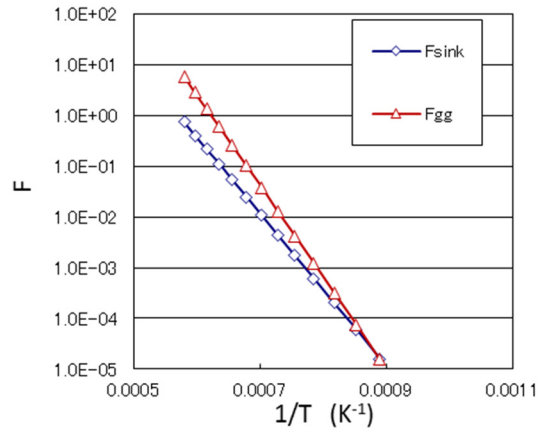


図 3.2.1-19 CeO₂ 焼結の頻度因子

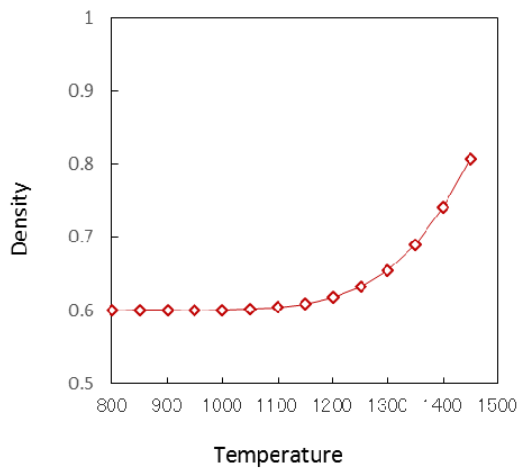


図 3.2.1-20 CeO₂ 緻密化曲線 (シミュレーション)

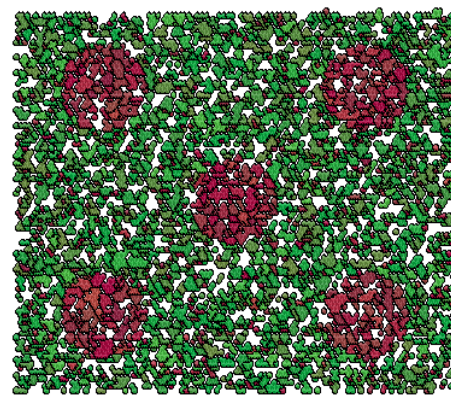
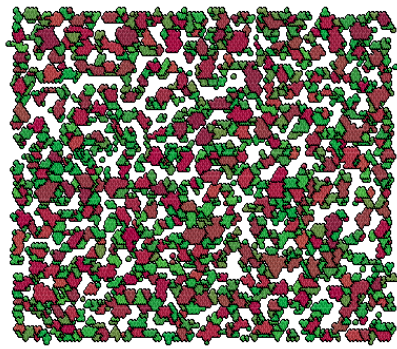
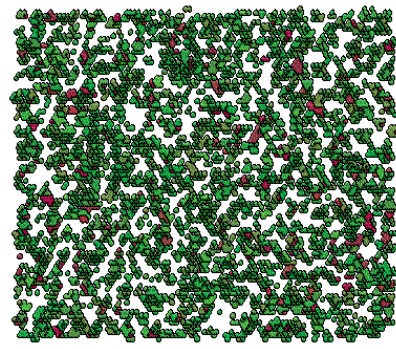


図 3.2.1-21 UO₂-CeO₂ 複合体の初期モデル (緑 : UO₂、茶 : CeO₂)



a) 気孔率 40%

(相 1 : 緑 30%、相 2 : 赤 30%)



b) 気孔率 50%

(相 1 : 緑 45%、相 2 : 赤 5%)

図 3. 2. 1-22 種々の多相系の初期組織

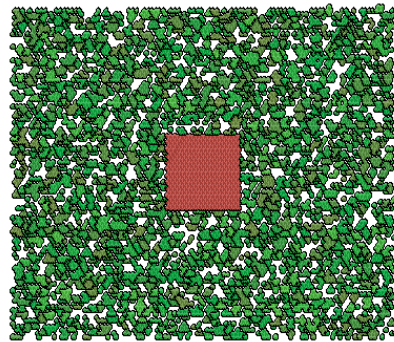


図 3. 2. 1-23 四角い粒子が第 2 相として存在する初期組織

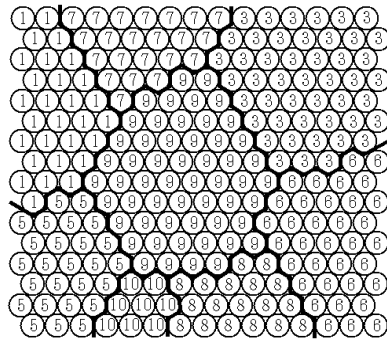


図 3. 2. 2-1 MC 法解析での格子概念図

結晶方位
界面エネルギー比
物質移動因子
<ul style="list-style-type: none"> ・ 粒成長 ・ 気孔消滅 ・ 気孔の表面拡散

図 3. 2. 2-2 MC 法解析の入力因子のリスト

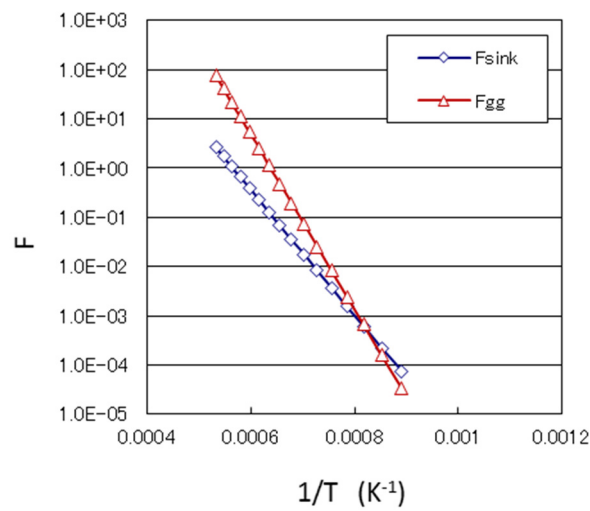


図 3. 2. 2-3 UO₂ 焼結パラメータ

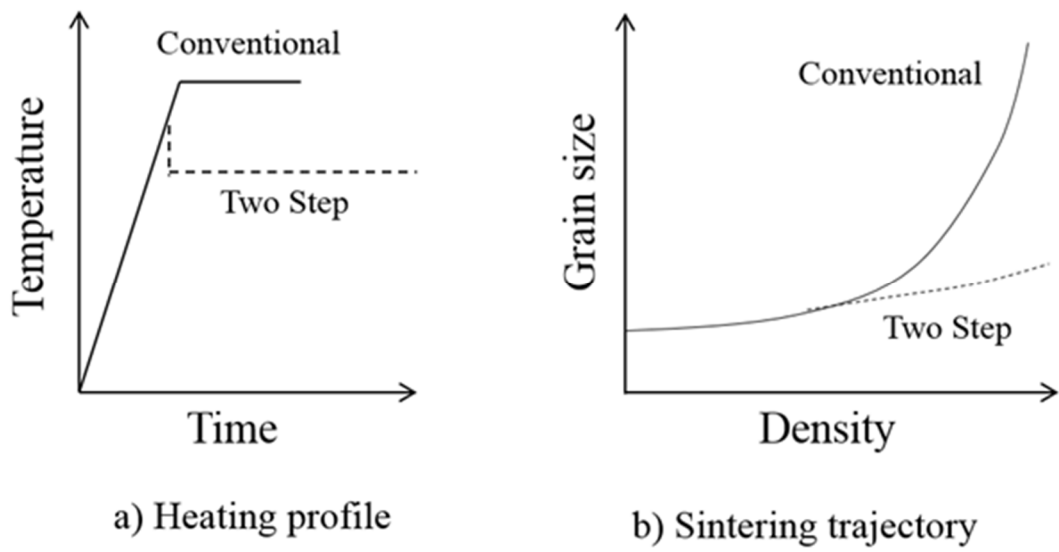


図 3. 2. 2-4 二段焼結法の概念図

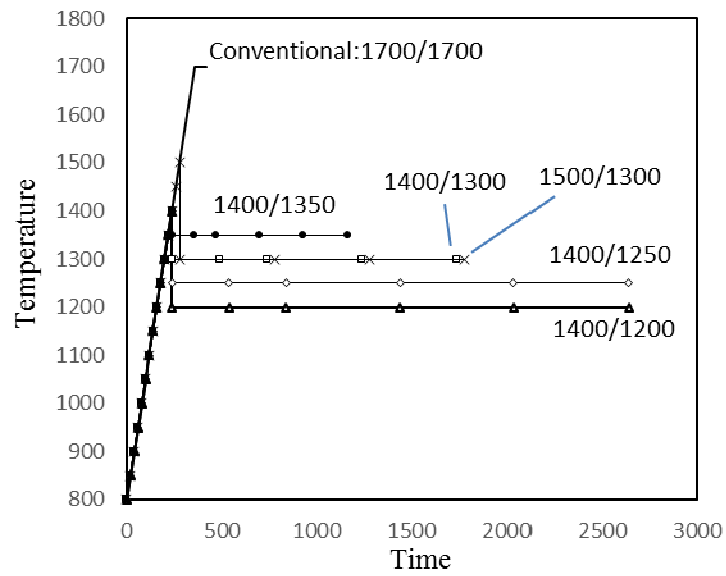


図 3. 2. 2-5 昇温プロファイル (昇温速度 150°C/h)

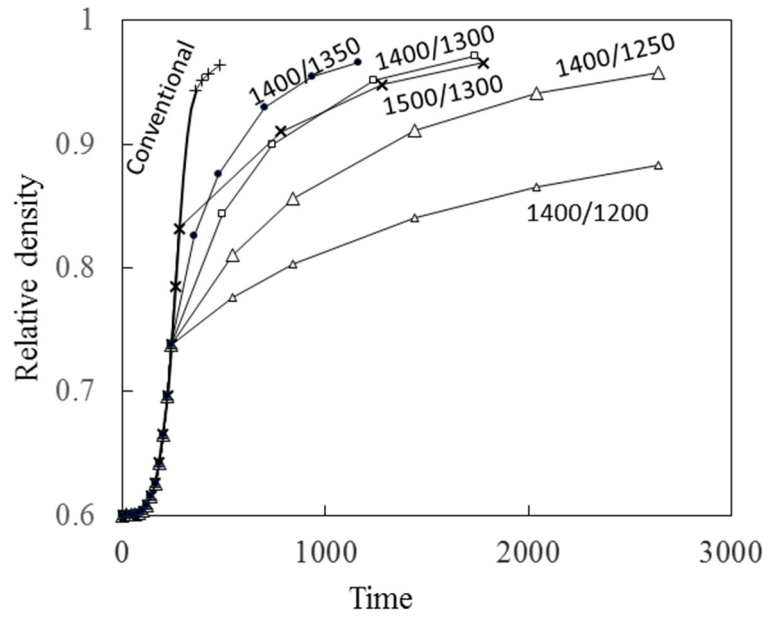


図 3.2.2-6 二段焼結による密度変化

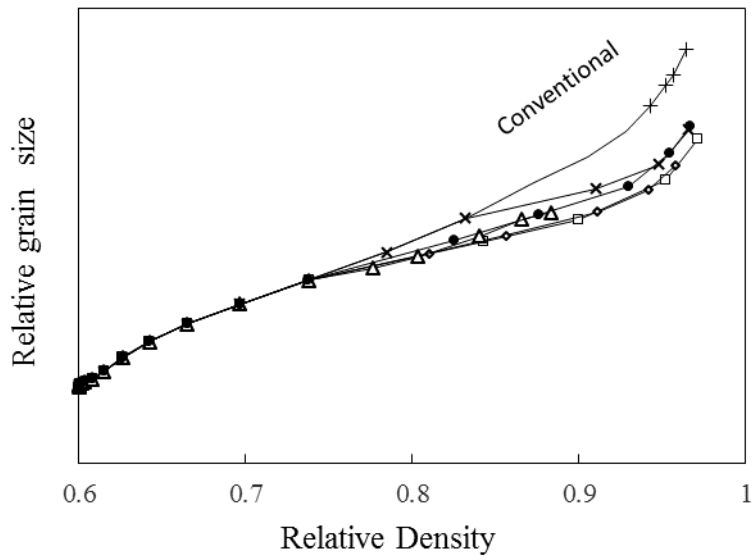


図 3.2.2-7 二段焼結による Sintering trajectory

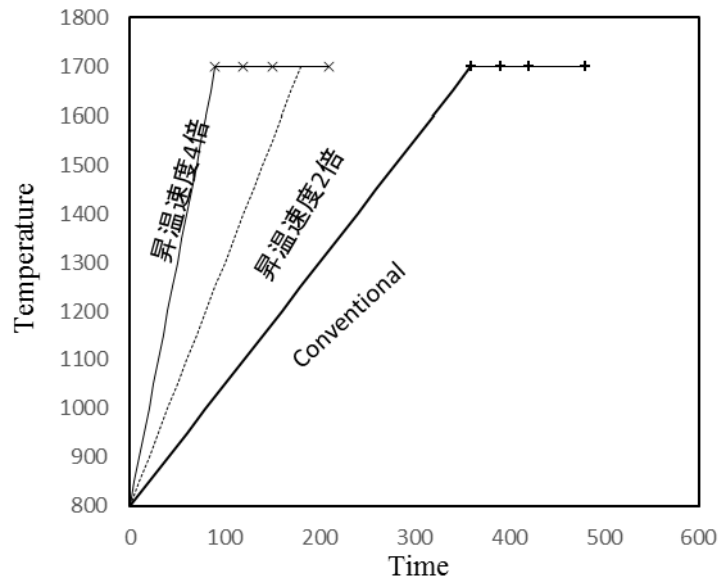


図 3.2.2-8 昇温速度の影響解析 (昇温プロファイル)

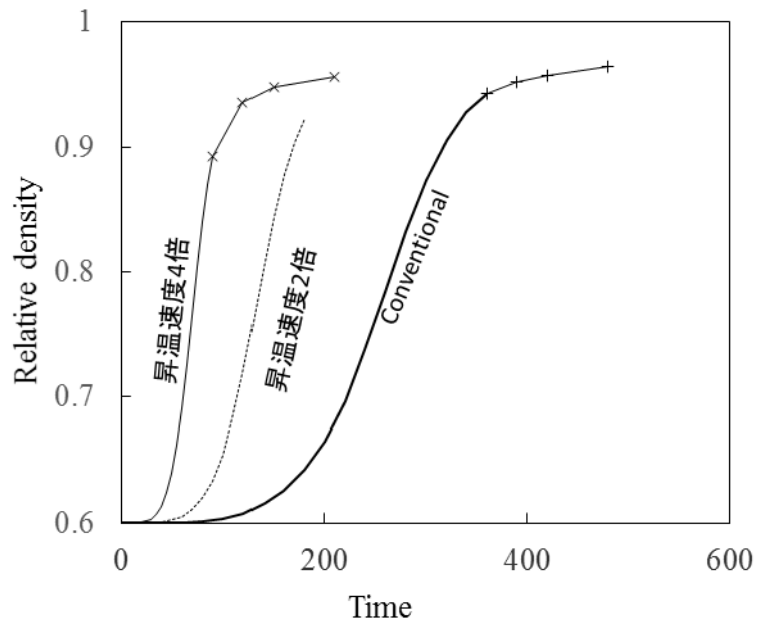


図 3.2.2-9 昇温速度の影響解析 (密度変化)

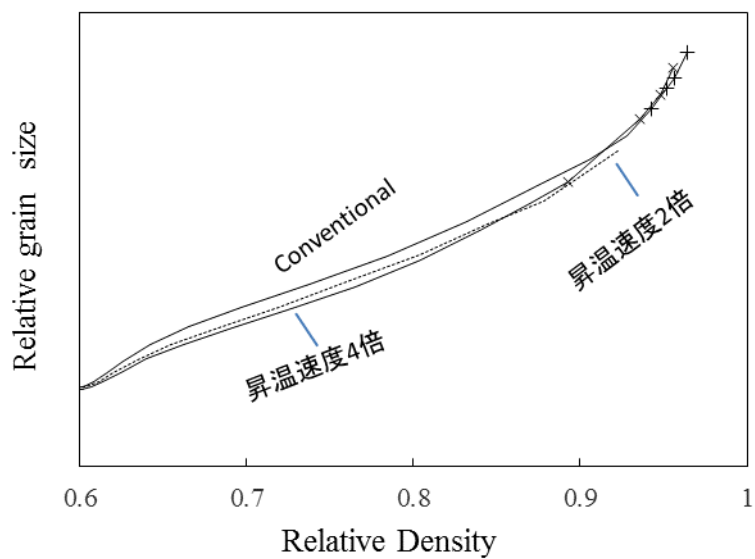


図 3. 2. 2-10 昇温速度の影響解析 (Sintering trajectory)

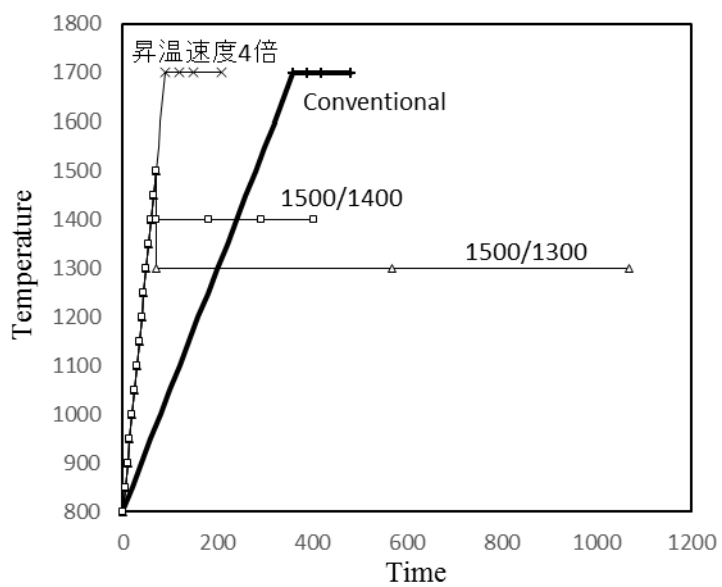


図 3. 2. 2-11 昇温速度・TSS の効果 (昇温プロファイル)

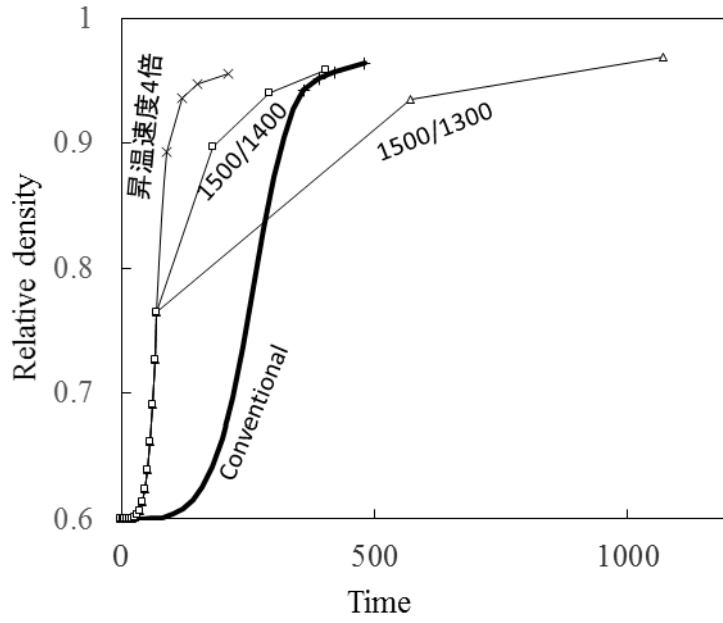


図 3.2.2-12 昇温速度・TSS の効果 (密度変化)

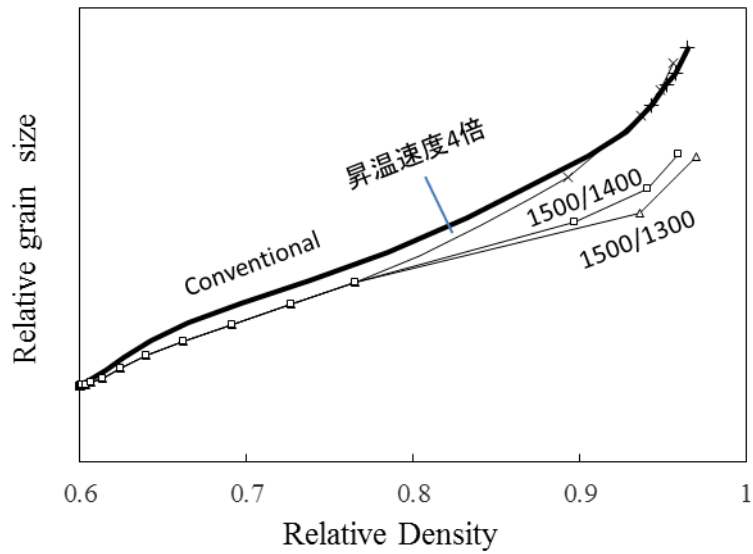


図 3.2.2-13 昇温速度・TSS の効果 (Sintering trajectory)

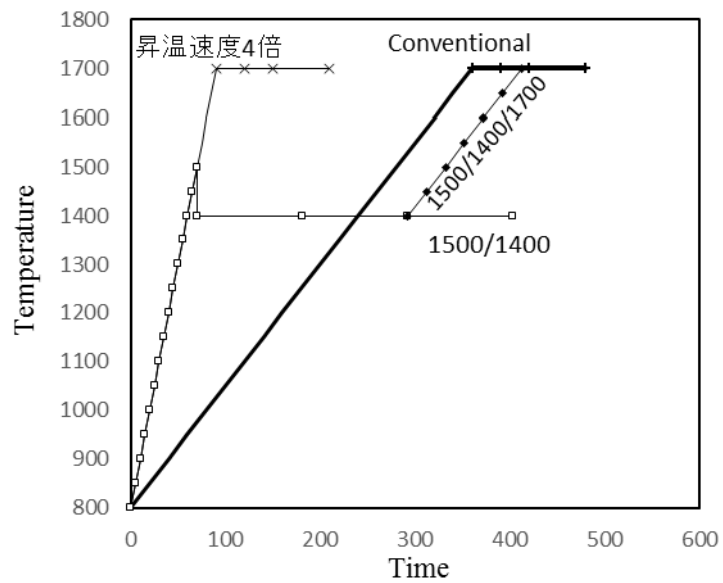


図 3.2.2-14 昇温プロファイルの最適化 (昇温プロファイル)

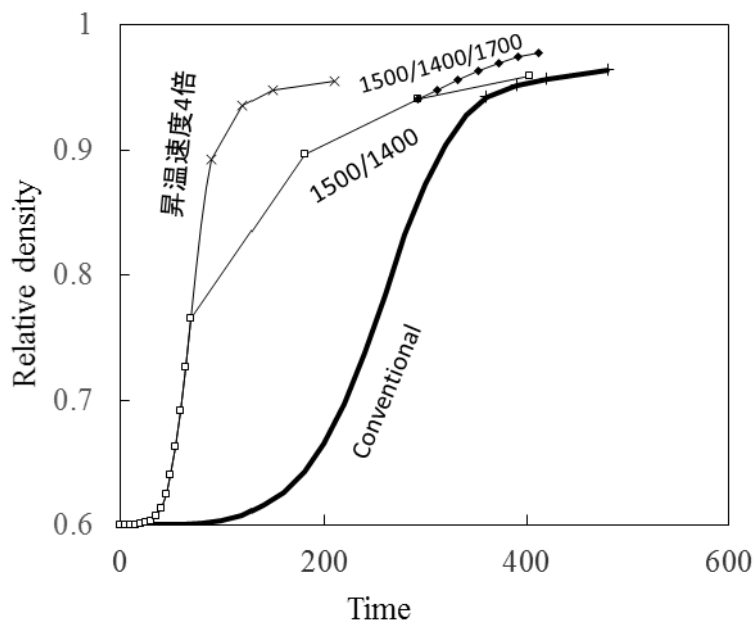


図 3.2.2-15 昇温プロファイルの最適化 (密度変化)

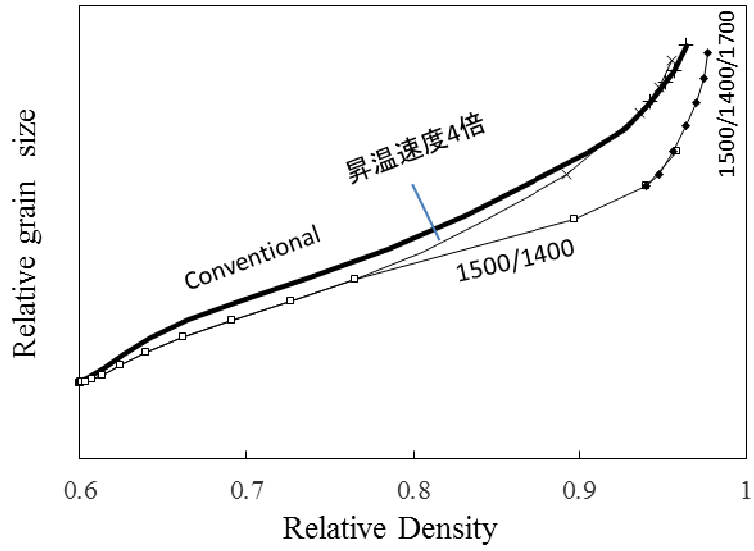


図 3. 2. 2-16 昇温プロファイルの最適化 (Sintering trajectory)

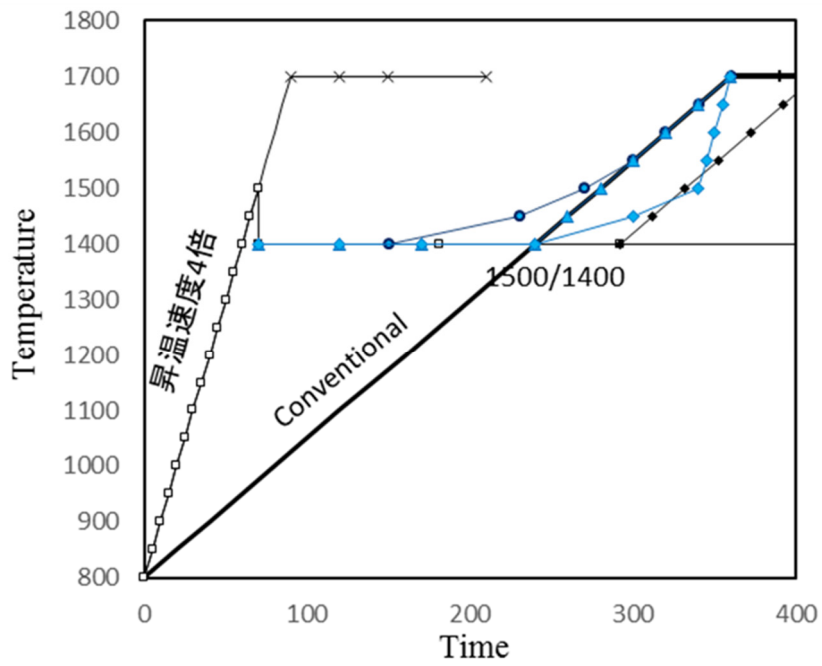


図 3. 2. 2-17 昇温プロファイルの最適化 (1400°C保持、昇温プロファイル)

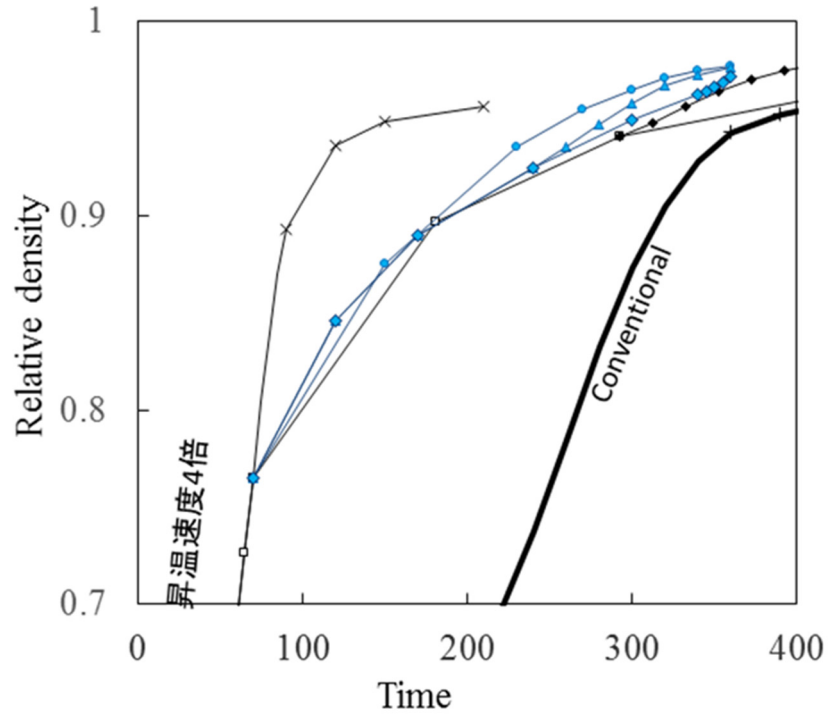


図 3. 2. 2-18 昇温プロファイルの最適化 (1400°C保持、密度変化)

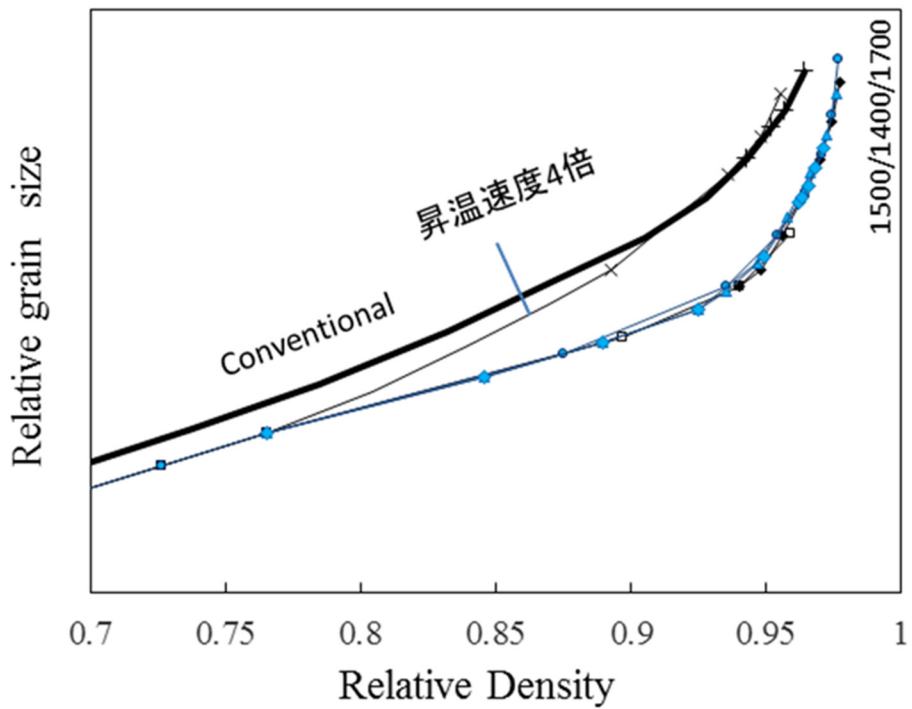


図 3. 2. 2-19 昇温プロファイルの最適化 (1400°C保持、Sintering trajectory)

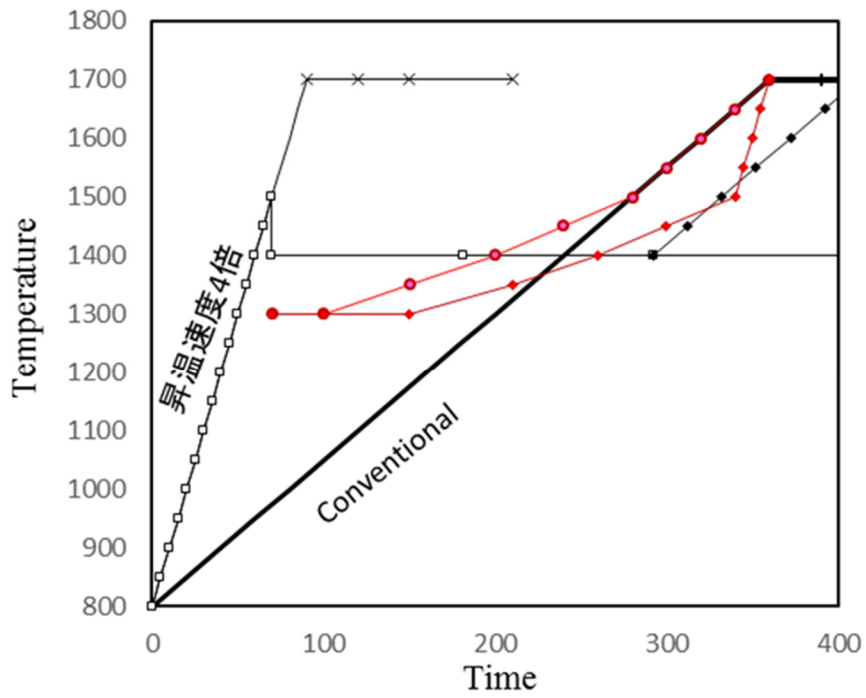


図 3.2.2-20 昇温プロファイルの最適化 (1300°C保持、昇温プロファイル)

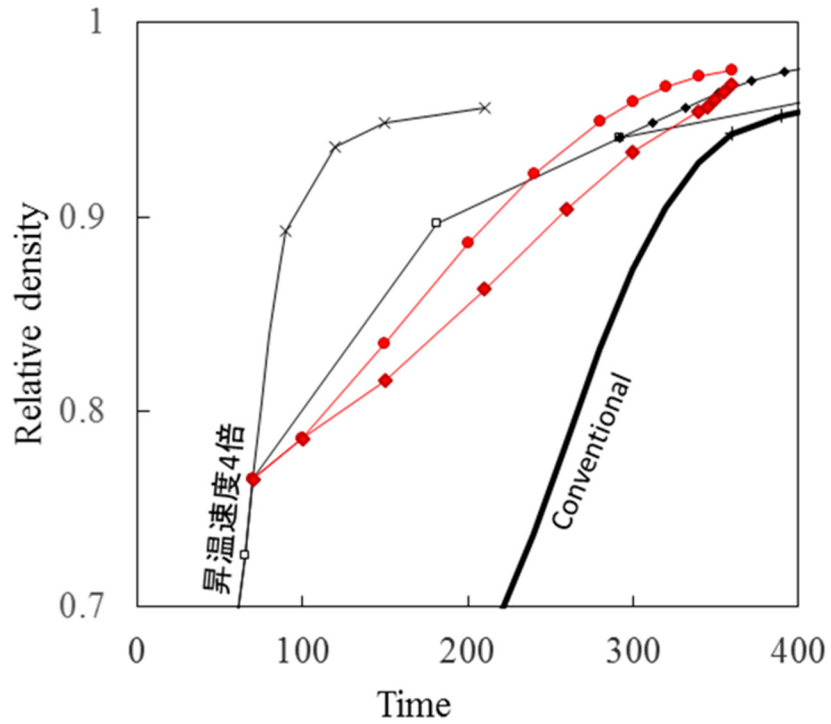


図 3.2.2-21 昇温プロファイルの最適化 (1300°C保持、密度変化)

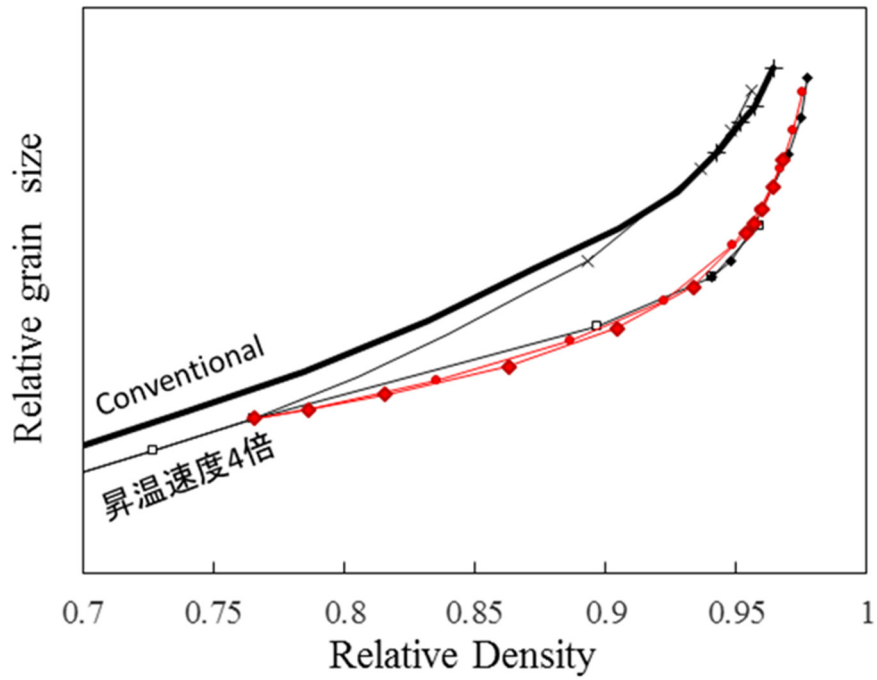


図 3. 2. 2-22 昇温プロファイルの最適化 (1300°C保持、Sintering trajectory)

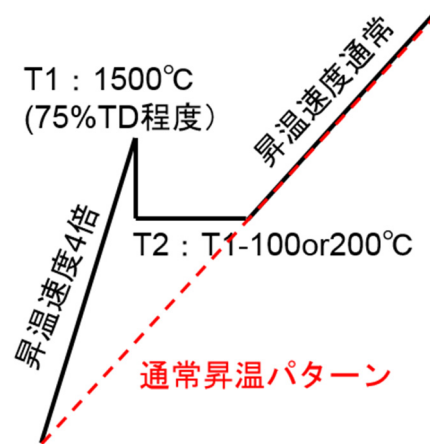


図 3. 2. 2-23 最適昇温プロファイル

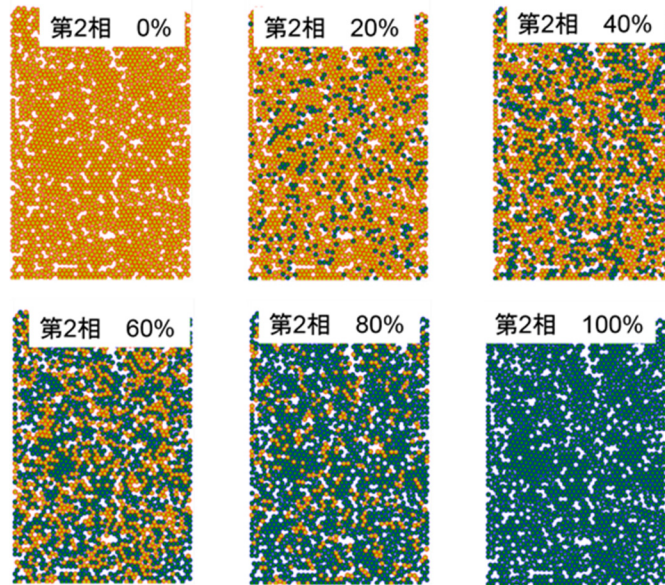


図 3. 2. 2-24 DEM2 成分粒子初期組織

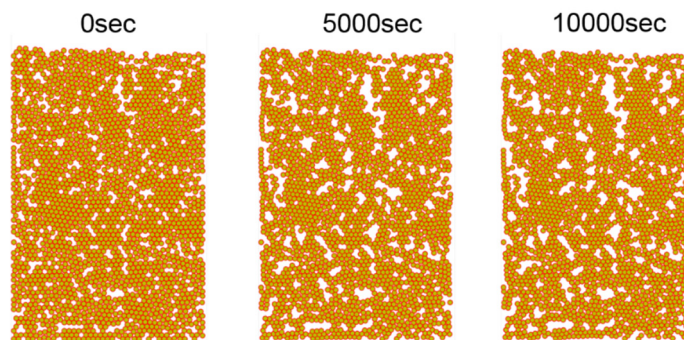


図 3. 2. 2-25 DEM 第 2 相 0%の緻密化スナップショット

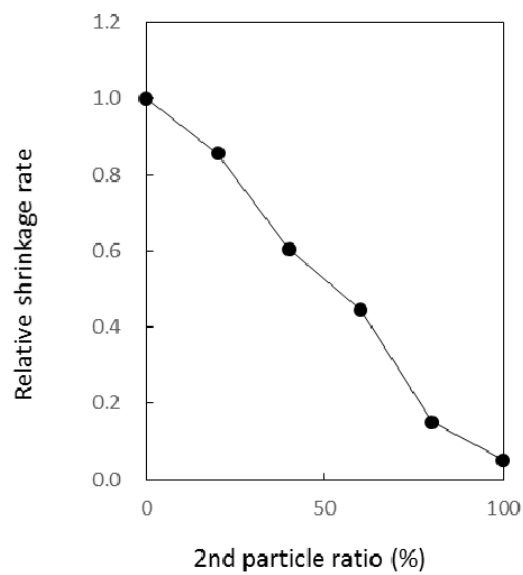


図 3. 2. 2-26 DEM2 成分系の緻密化速度

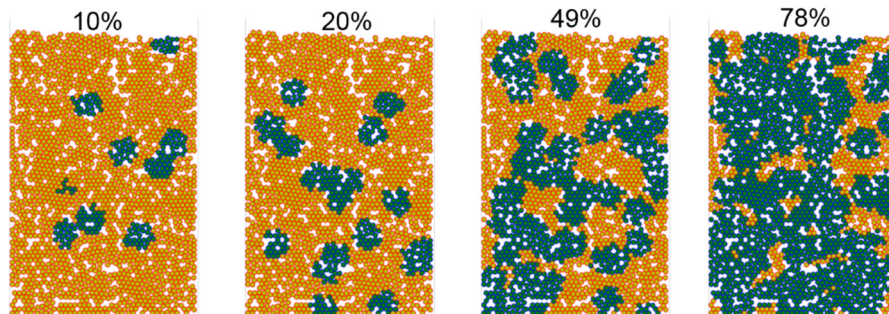


図 3. 2. 2-27 DEM 凝集初期組織

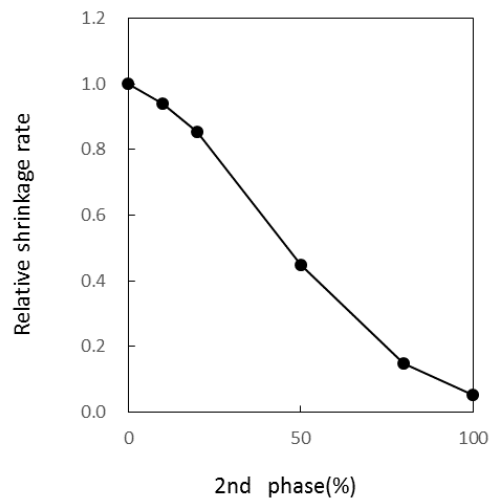
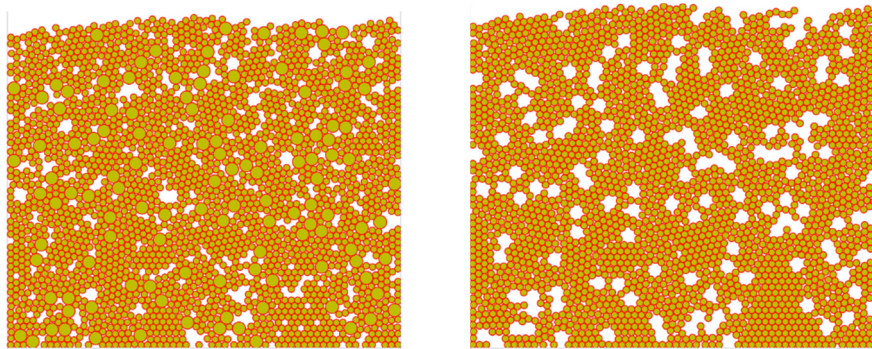


図 3. 2. 2-28 凝集初期組織の焼結速度



a) 粗大粒子を有する組織 b) 粗大粒子除去組織

図 3. 2. 2-29 粗大粒子の影響

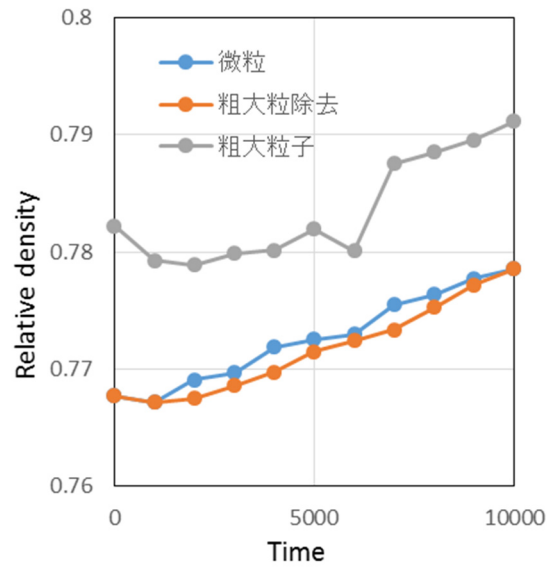


図 3. 2. 2-30 粗大粒子の影響 (緻密化)

(微粒 : 図 3. 2. 2-24 の第 2 相 0%、
粗大粒子除去 : 図 3. 2. 2-29 b)、
粗大粒子 : 図 3. 2. 2-29 a))

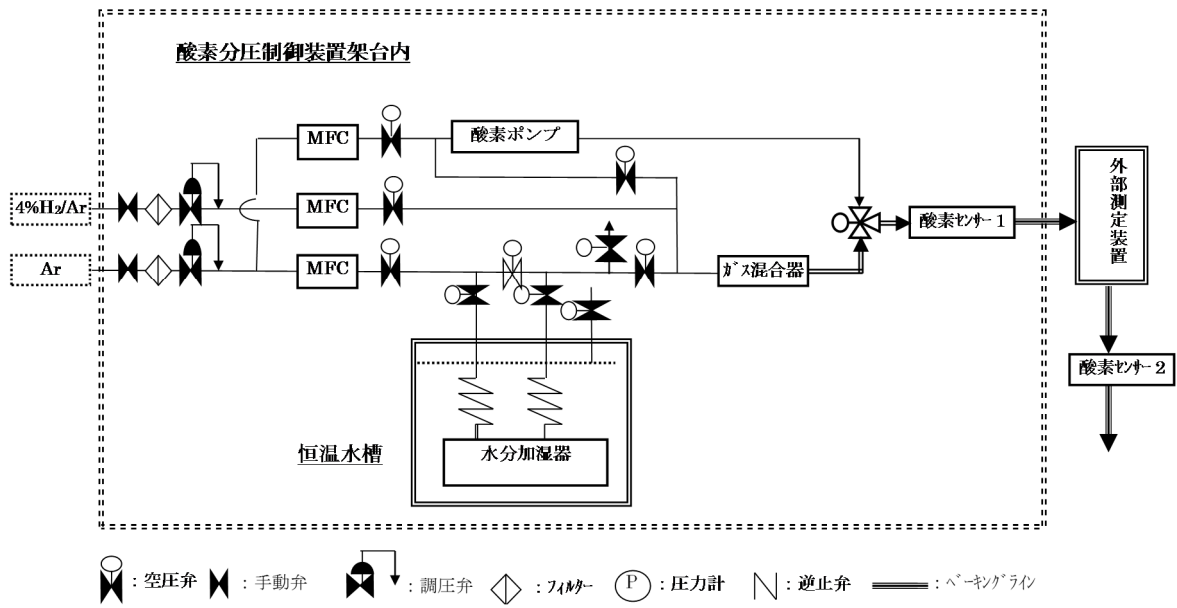
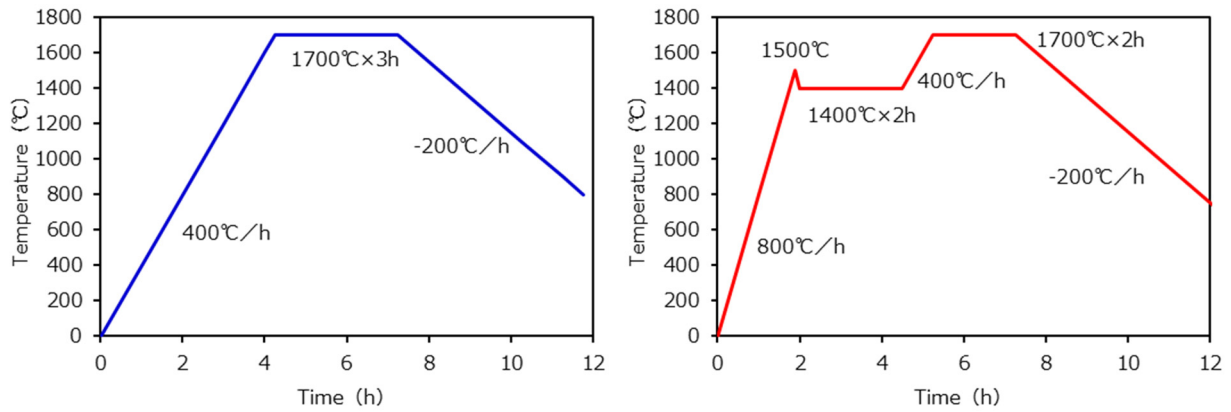


図 3.2.3-1 装置構成概略図



図 3.2.3-2 酸素分圧制御装置外観



(a) 一段温度パターン (従来焼結) (b) 多段温度パターン

図 3. 2. 4-1 焼結温度パターン

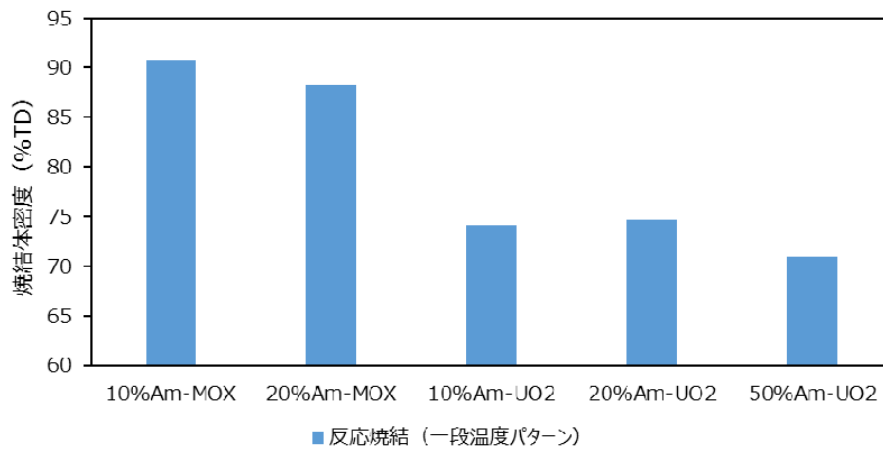


図 3. 2. 4-2 反応焼結 (一段温度パターン) により得られた焼結体の密度

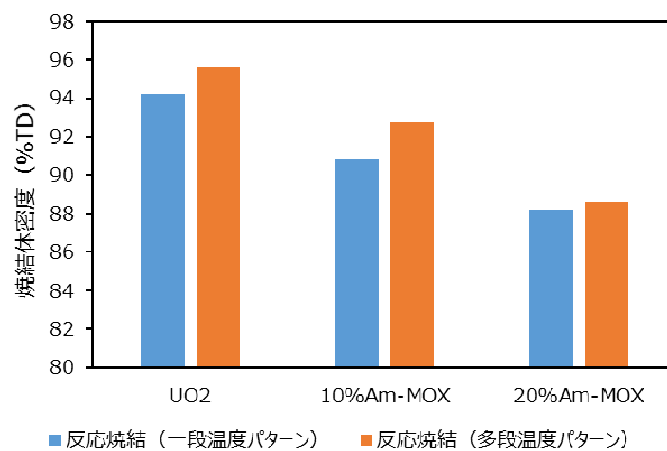


図 3. 2. 4-3 反応焼結 (多段温度パターン) により得られた焼結体の密度

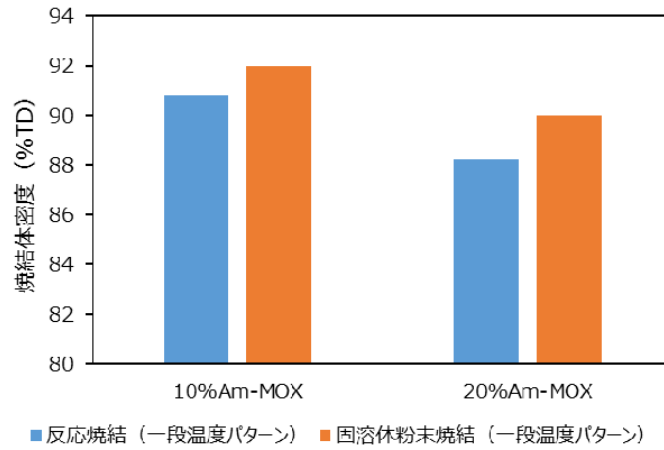


図 3. 2. 4-4 固溶体粉末焼結 (一段温度パターン) により得られた焼結体の密度

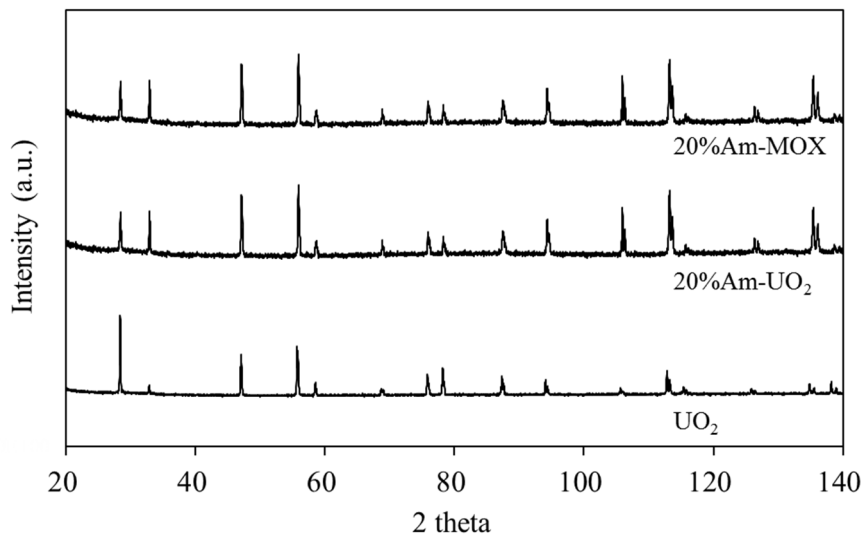


図 3. 2. 4-5 XRD パターン

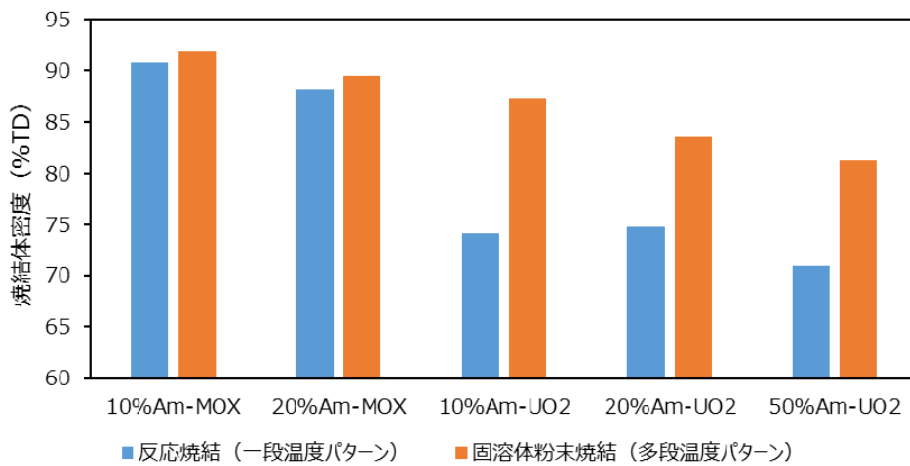


図 3. 2. 4-6 固溶体粉末焼結 (多段温度パターン) により得られた焼結体の密度

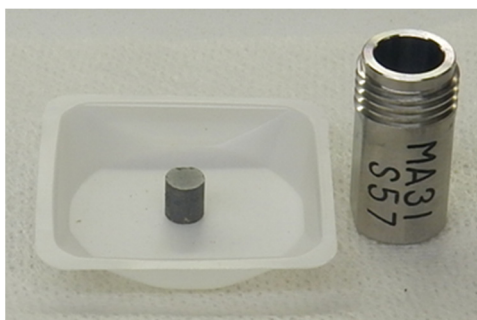


図 3. 2. 4-7 ペレット焼結体 (20%Am-MOX)

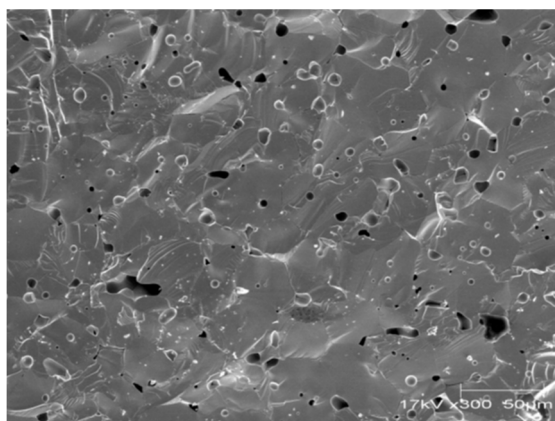


図 3. 2. 4-8 ペレット焼結体における破面の SEM 像 (20%Am-MOX)



図 3. 2. 4-9 グローブボックスへ接続した酸素分圧制御装置

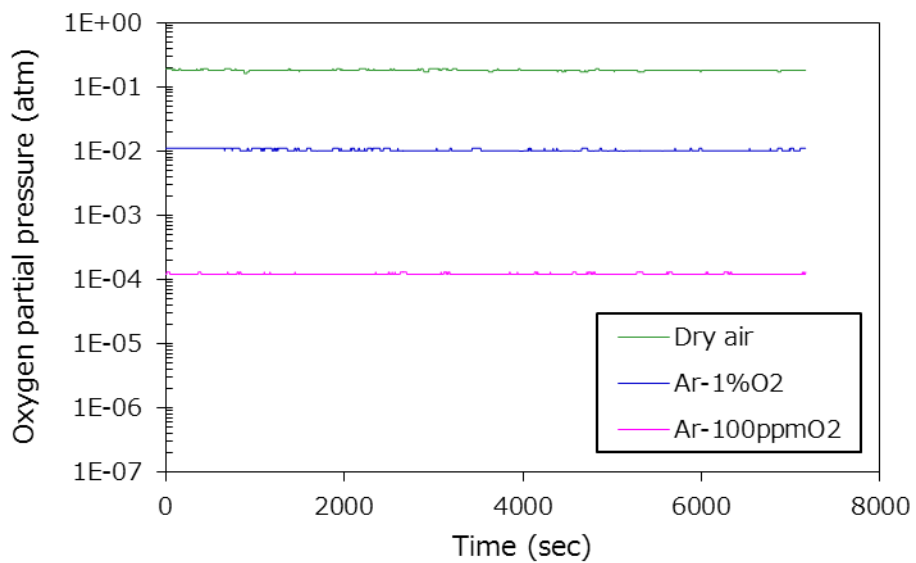


図 3. 2. 4-10 酸素濃度測定結果

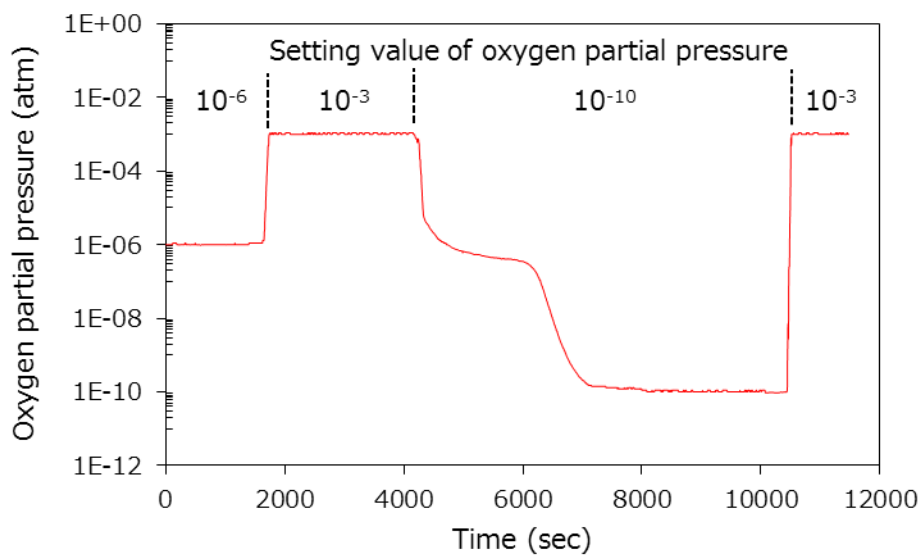


図 3. 2. 4-11 酸素ポンプによる酸素分圧制御結果

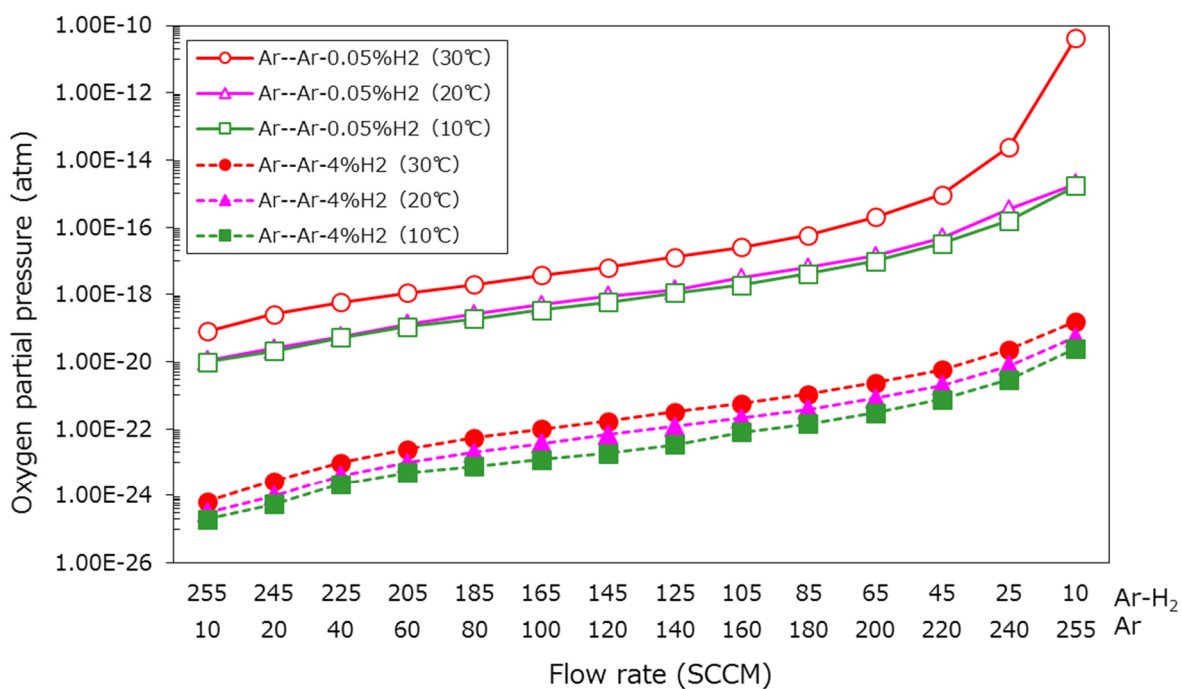


図 3.2.4-12 Ar と Ar-H₂ 混合ガスによる酸素分圧制御結果

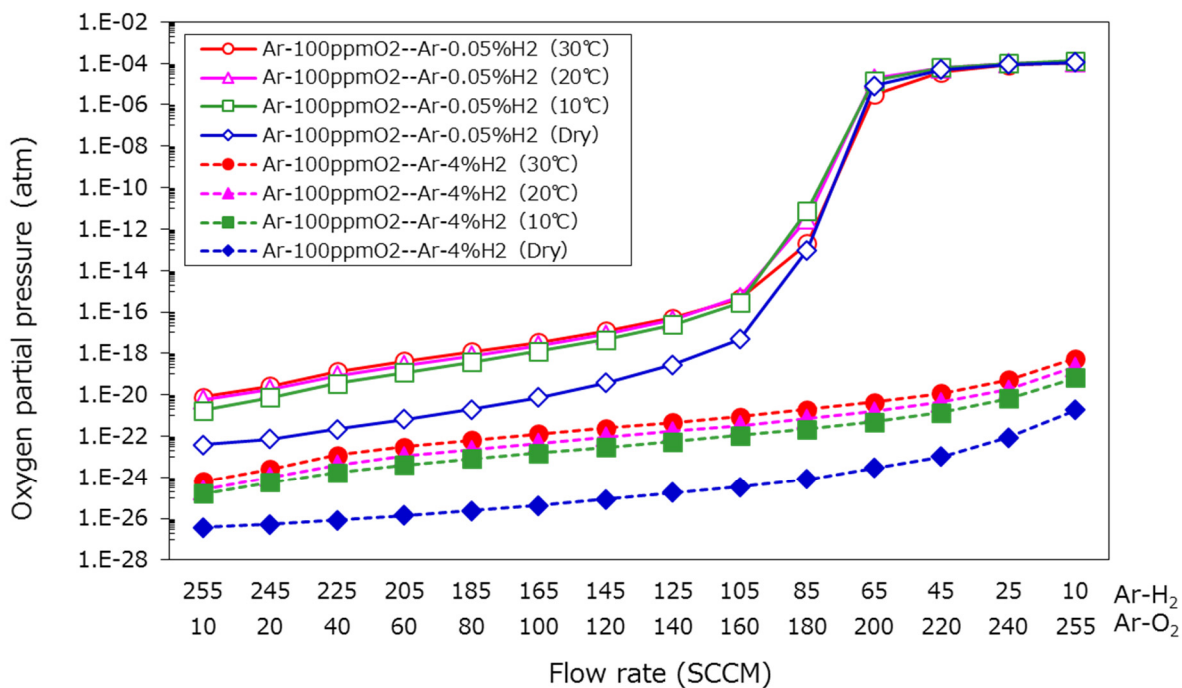


図 3.2.4-13 Ar-O₂ と Ar-H₂ 混合ガスによる酸素分圧制御結果

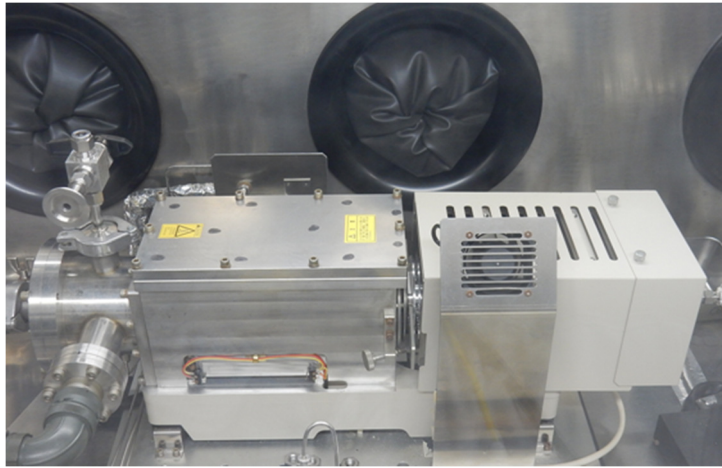


図 3. 2. 4-14 グローブボックス内の TG-DTA

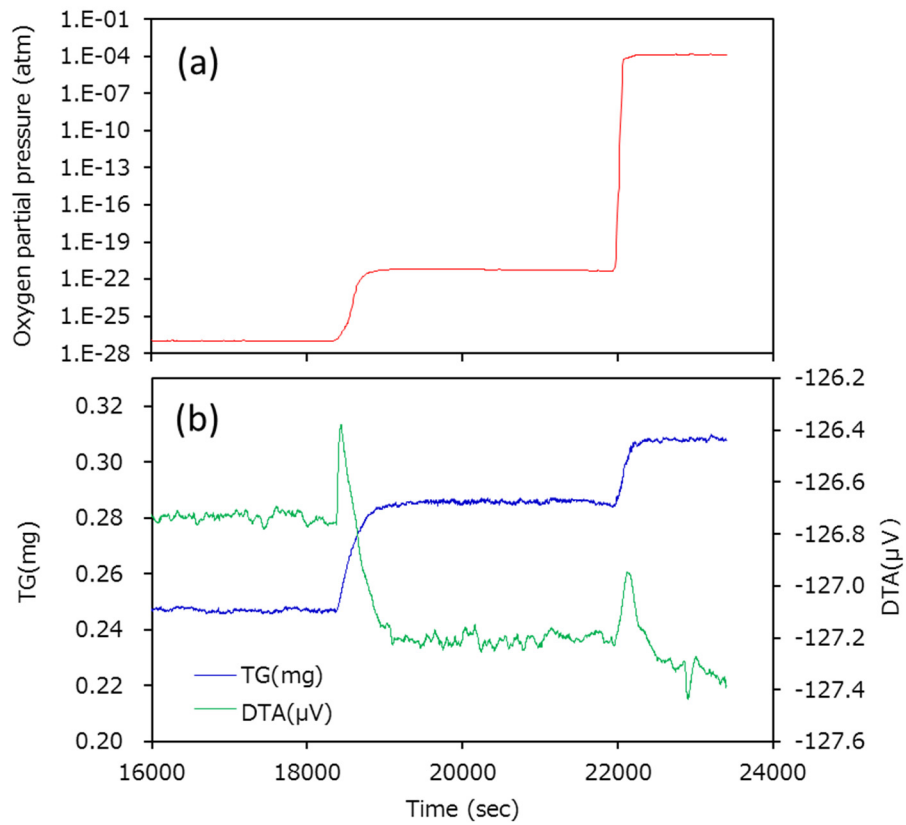


図 3. 2. 4-15 酸素分圧制御下における燃料熱分析 (20%Am-MOX)

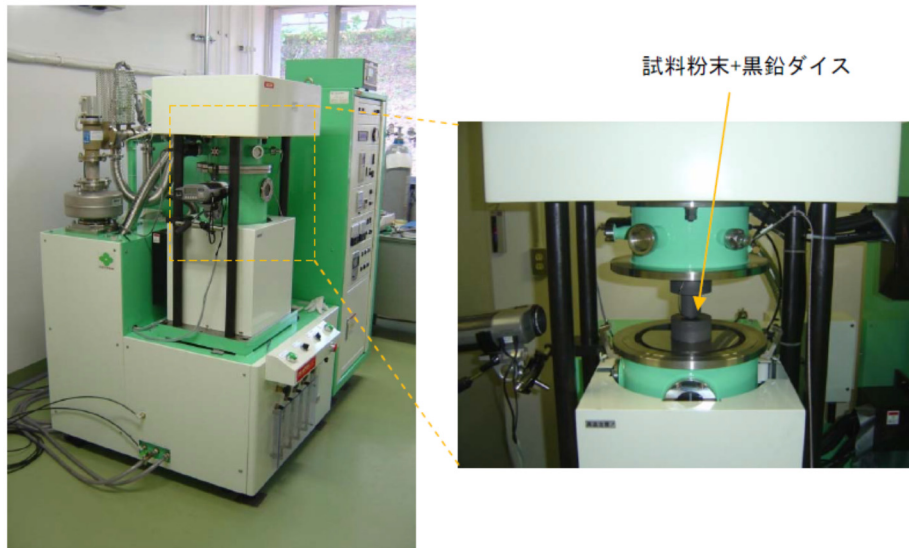


図 3.3.1-1 SPS 装置の外観及び試料セット部

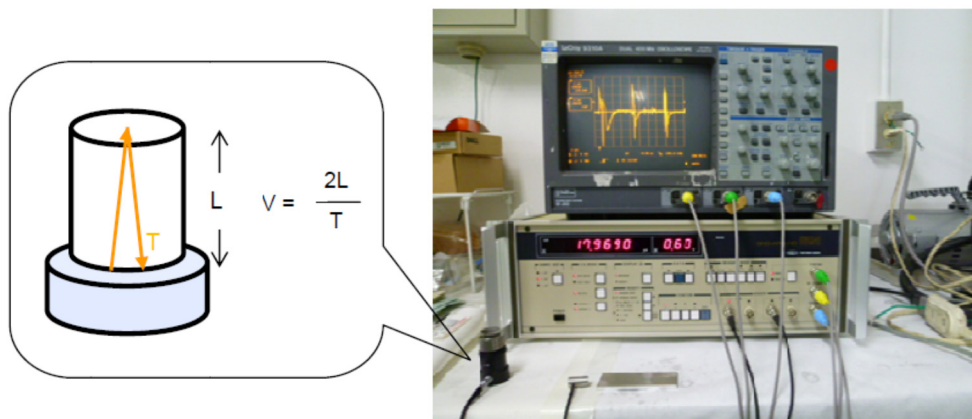


図 3.3.1-2 シングアラウンド装置の外観

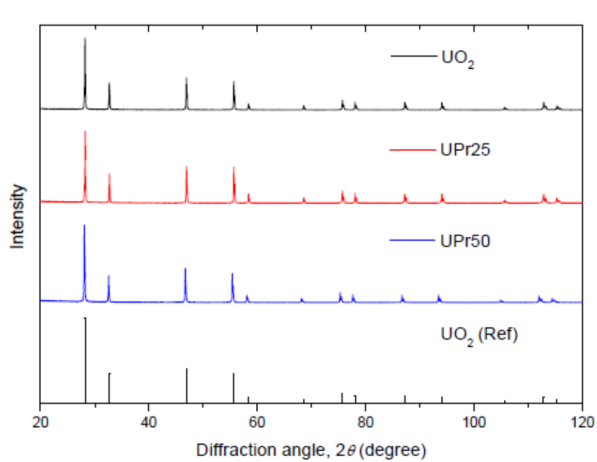


図 3.3.1-3 熱処理後試料の XRD パターン

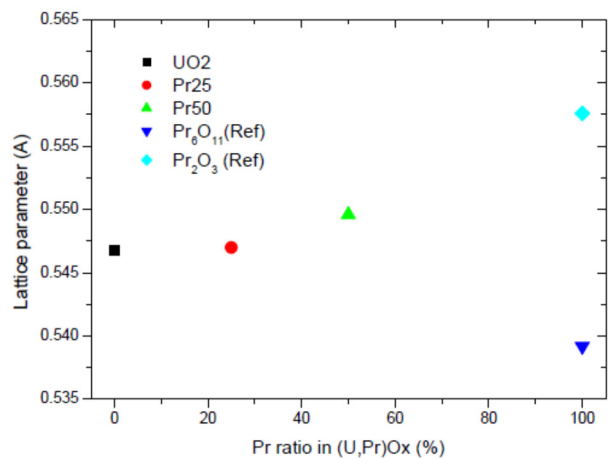


図 3.3.1-4 格子定数の変化

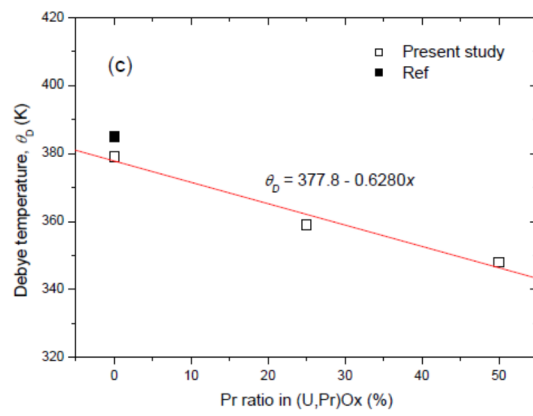
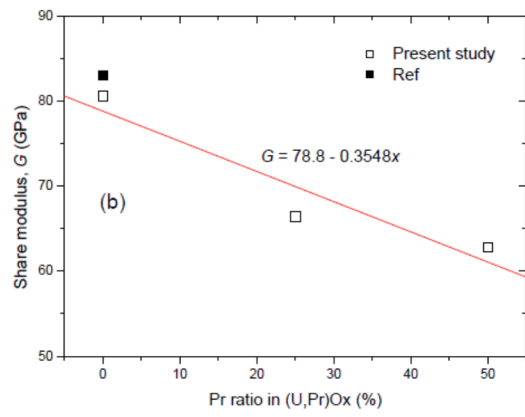
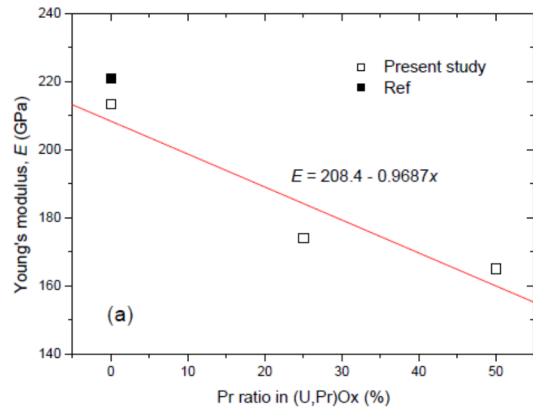


図 3. 3. 1-5 熱機械的特性の Pr 量依存性

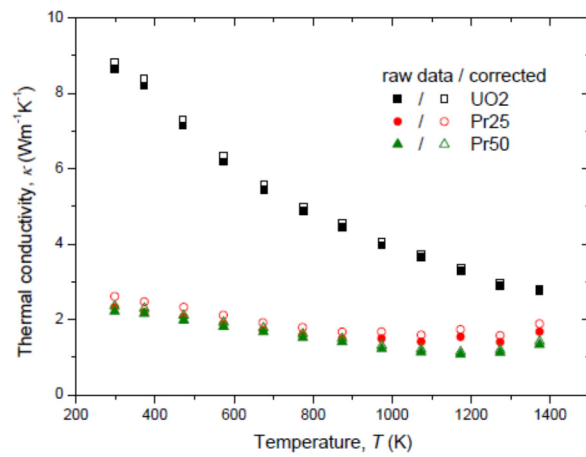


図 3. 3. 1-6 熱伝導率の温度依存性

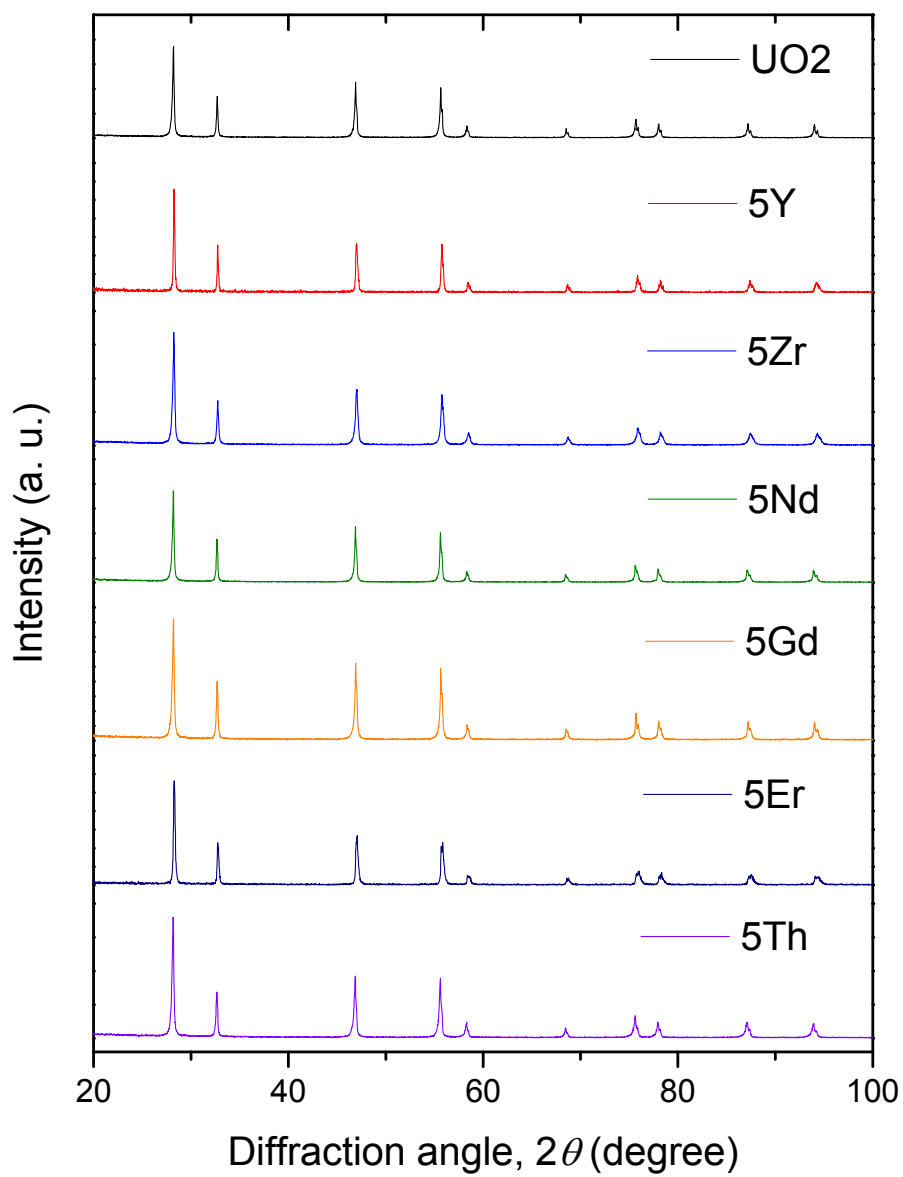


図 3.3.2-1 模擬元素添加試料の XRD パターン

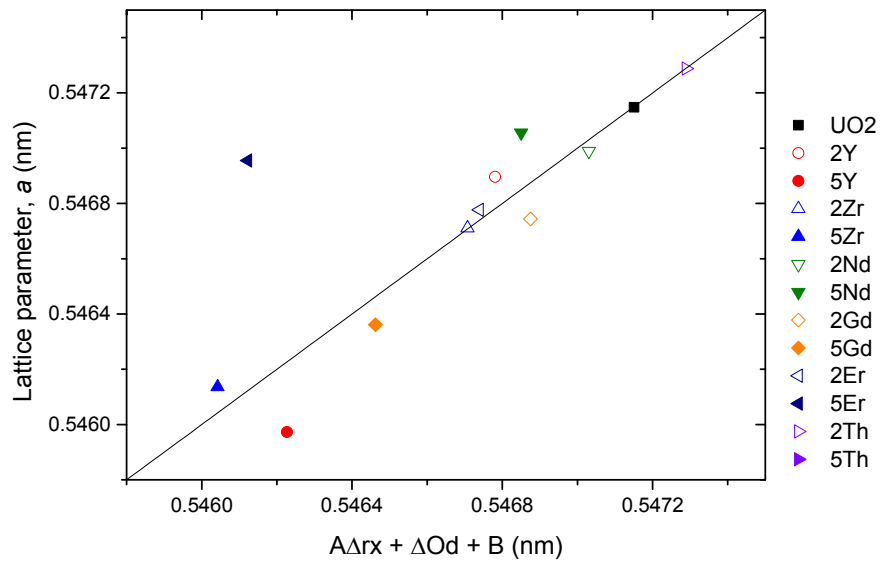


図 3. 3. 2-2 格子定数の変化

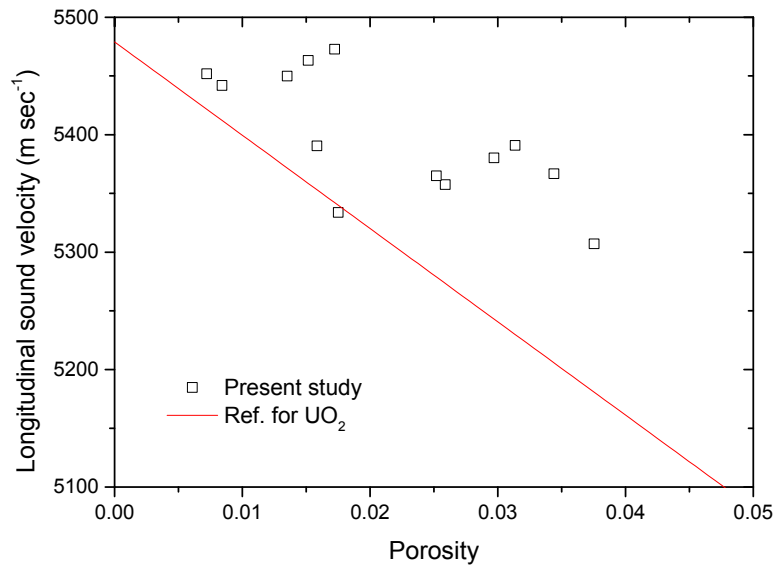


図 3. 3. 2-3 縦波音速の気孔率依存性

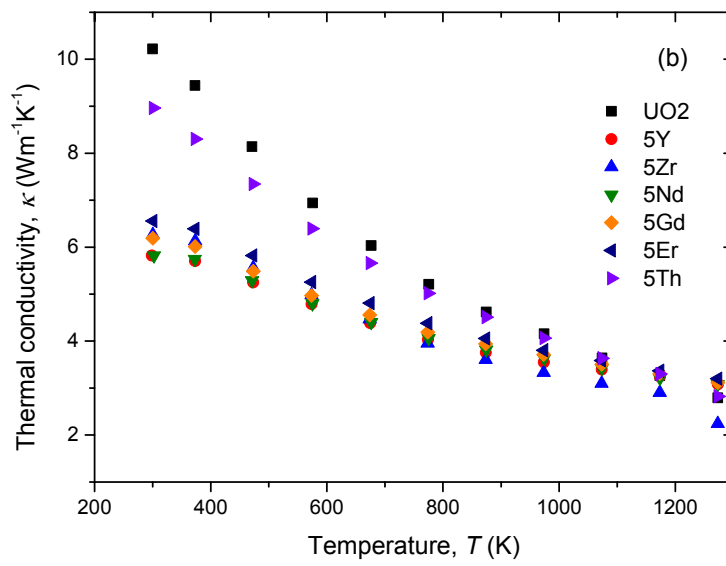
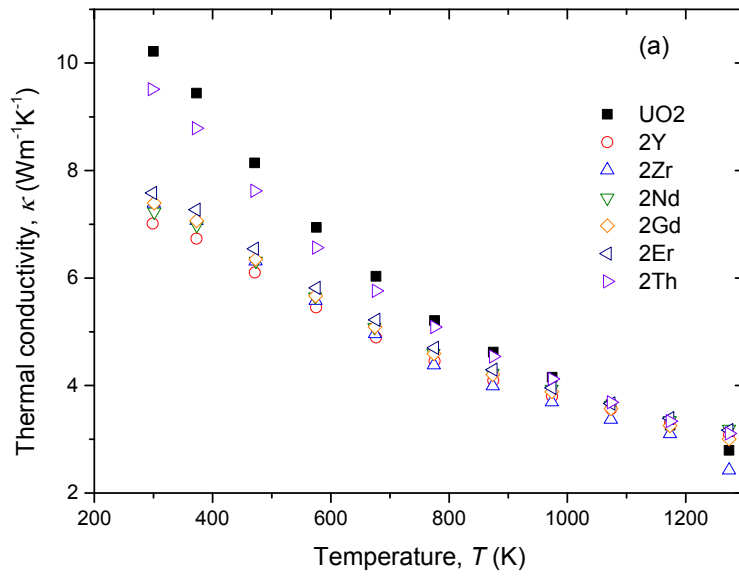


図 3.3.2-4 熱伝導率の温度依存性 (1/2)
 (a) 2%置換試料 (b) 5%置換試料 (c) Nd 添加試料

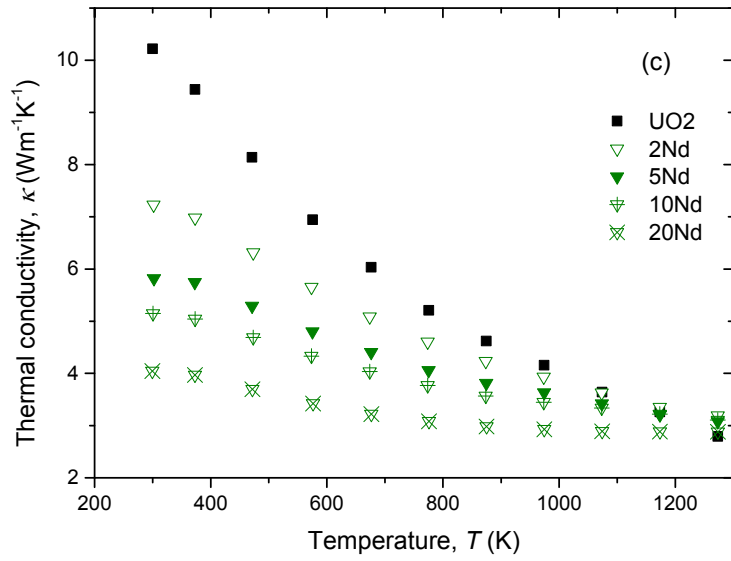


図 3.3.2-4 熱伝導率の温度依存性 (2/2)
 (a) 2 %置換試料 (b) 5 %置換試料 (c) Nd 添加試料

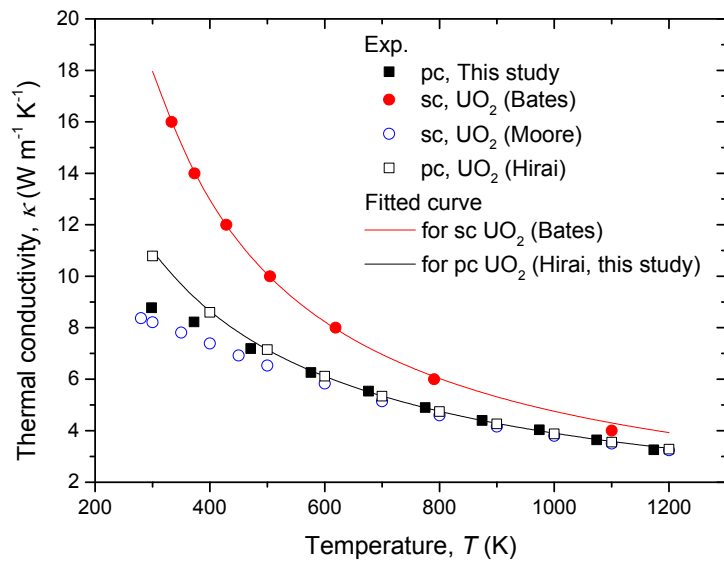


図 3.3.2-5 UO_2 の熱伝導率解析

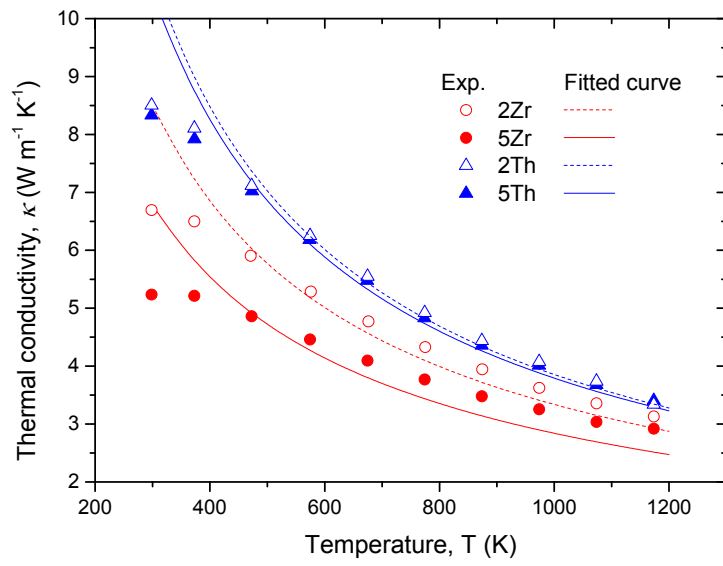


図 3. 3. 2-6 4 価の固溶元素を含む UO_2 の熱伝導率解析

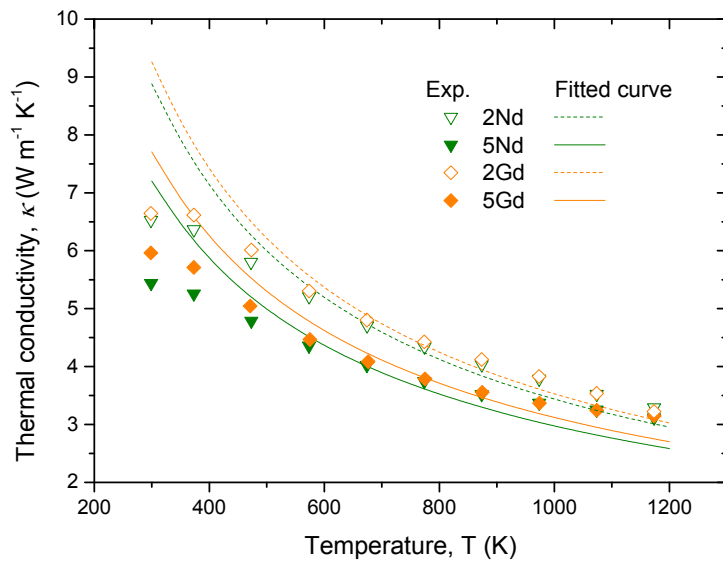


図 3. 3. 2-7 固溶元素及び酸素欠陥を含む UO_2 の熱伝導率解析

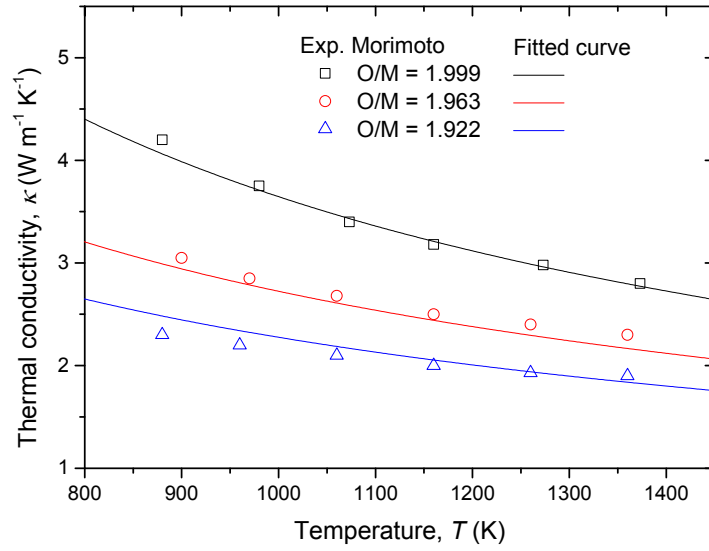


図 3. 3. 2-8 $U_{0.6829}Pu_{0.2952}Am_{0.0219}O_x$ の熱伝導率と解析からの近似曲線

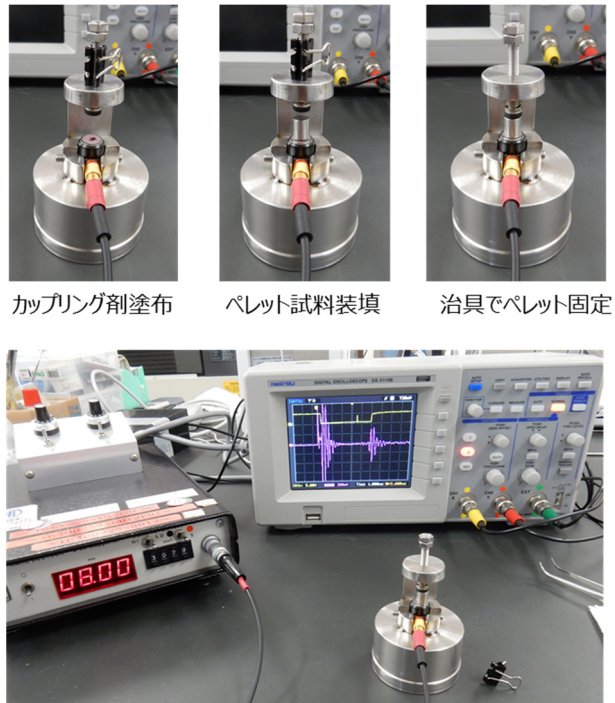


図 3. 3. 3-1 音速測定手順

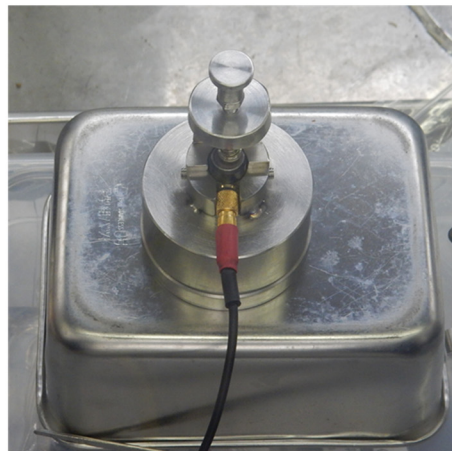
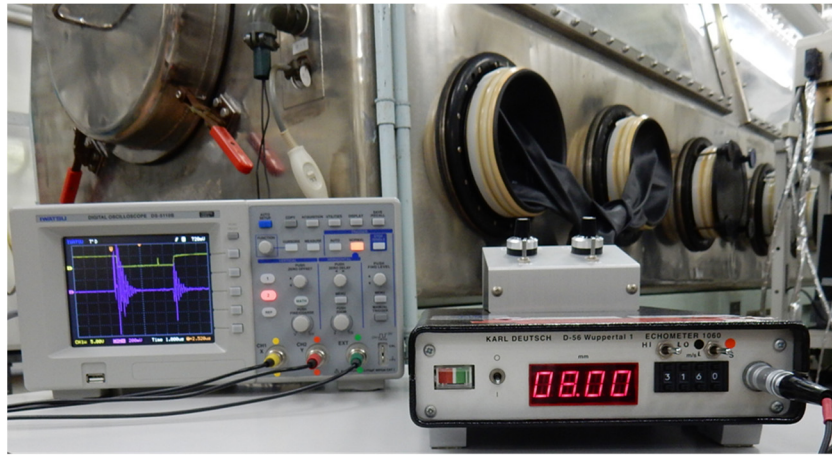


図 3.3.3-2 グローブボックスでの音速測定

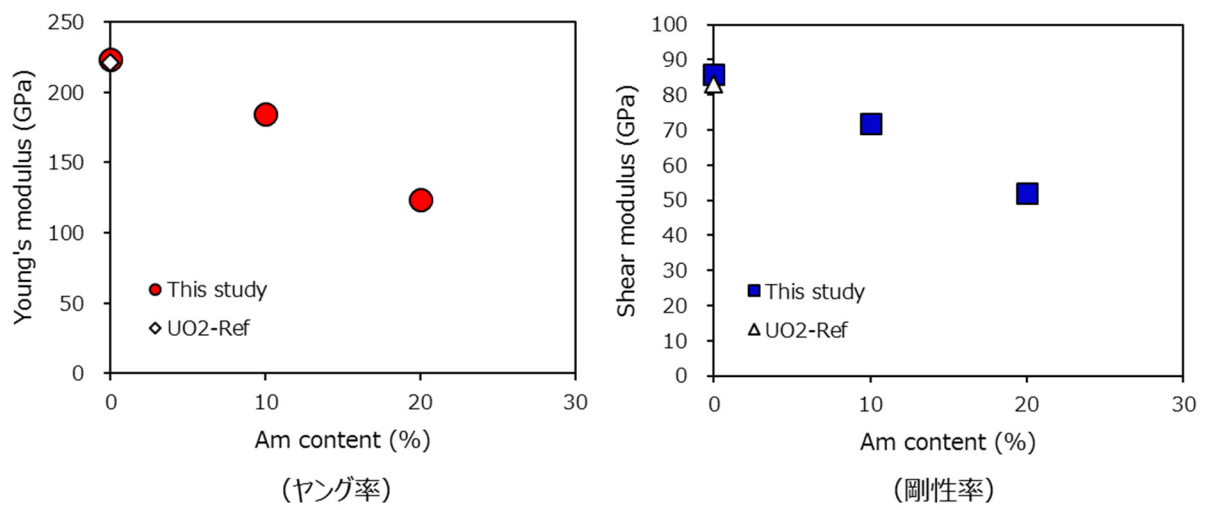


図 3.3.3-3 弾性率測定値

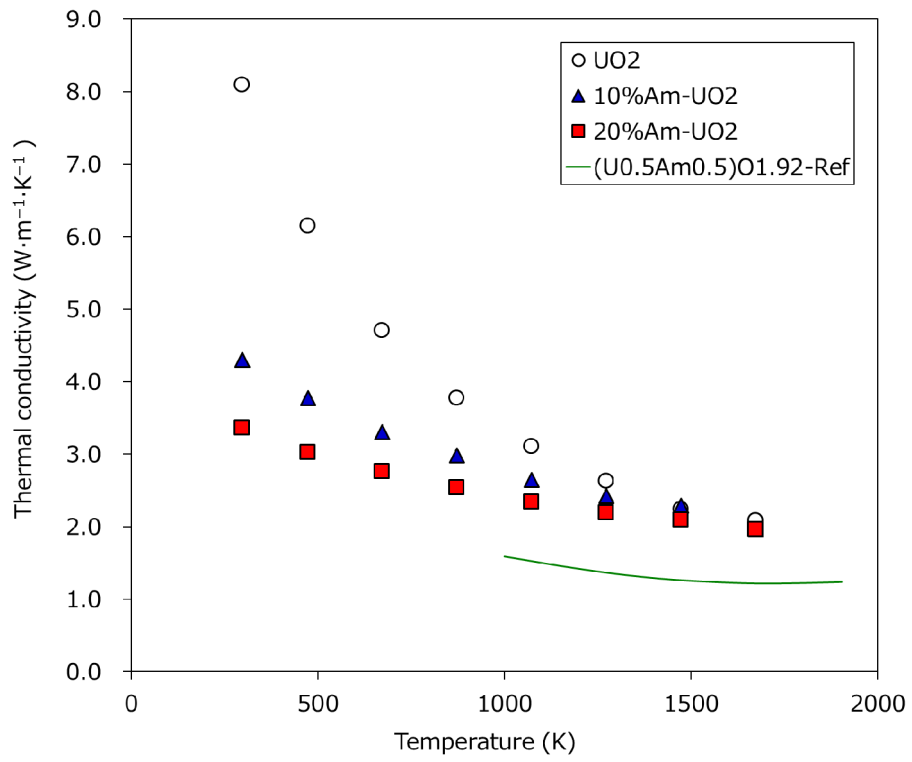


図 3. 3. 3-4 熱伝導率測定結果