研究論文

359. UO_2 の硬サと焼ナマシに伴う結晶組織の変化

西島 寅次*, 川田 俊行*

Hardness and Annealing Behavior of UO_2

By Toraji NISHIJIMA and Toshiyuki KAWADA

The behavior of sintered UO_2 pellets (96.0%T.D.) at elevated temperature was preliminarily investigated and following results were obtained:

- (1) Hardness was measured in the temperature range from -180° to 800°C : With increasing temperature hardness of UO_2 decreased rapidly at the lower temperature range and slowly in the temperature range above $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$. For comparison, hardness of several kinds of metal was measured under the same condition as UO_2 , among which tungsten showed similar temperature dependence of hardness with UO_2 .
- (2) Microscopic observation was done around the indentation caused by the diamond pyramid indenter of the Vickers hardness tester: It was found that the number of cracks in the specimen indented decreased gradually with increasing temperature and disappeared completely in the specimens indented above 500°C .
- (3) Specimens were annealed in hydrogen atmosphere after indented at various temperatures: No change was observed in the specimens indented at relatively low temperatures. While in the specimens indented at temperatures above 400°C , abnormal grain growth was observed around the indentation after annealing at $1,700^\circ\text{C}$.

Finally these experimental facts were discussed and it was concluded that they would be due to the plastic nature of UO_2 .

I. 緒 言

核燃料としての UO_2 が原子炉内で核分裂をおこし、その結果発生する核分裂生成物質によって種々の影響を受けるという条件を除外する限り、そこにおいて予想される事態は高温・高圧下における諸現象ということと尽きられると思われる。高温はもちろん核反応によってもたらされるものであり、高圧は密閉管内での核分裂生成物の発生や、温度勾配のために生ずる熱応力によってもたらされることが想像される。またある種の製造法による燃料体では、製作工程での強力な内部応力を蓄えたまま高温にさらされる事態も考えられる。したがって、核燃料としての UO_2 の研究には、高温・高圧下における燃料体の挙動に関して豊富な知識が必要なものとして著者らは考えた。ところが、このような分

野の研究はまだ新しく報文も少ない。

そこで著者らは、このような分野での研究の第1歩として Vickers 硬サ試験機で UO_2 の硬サを測定してみた。脆いセラミックに対してこのような方法を適用することに問題はあるが、広い温度範囲で測定してみたところ、その硬サは著しい温度依存性を示した。しかもその変化の傾向は、比較的脆い金属の変化と類似していた。そこで第2段階として、硬サ試験機の圧子によって形成された圧痕の観察と、これを再加熱した場合の圧痕周辺の組織の観察に入った。

本報は上述した一連の実験において、著者らがこれまでに得た知見を整理したものである。ここで用いら

* 東京芝浦電気(株)中央研究所 (Central Res. Lab., Tokyo Shibaura Elec. Co., Ltd.)

れた試料はすべて焼結体であるため空孔が介在しており、したがって厳密な考察を行なうには、ある程度の限界のあることは避けられなかった。本報はいずれ問題のより基本的考察に入る前の予備的実験というべきものであることをあらかじめお断りしておく。

Ⅱ. 試料および実験方法

1. 試料

用いた UO_2 はすべて UNC 製 UO_2 粉末を 3 t./cm^2 で圧縮成形後、水素気流中で $1,700^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ 加熱して得た密度 96% T.D., O/U 比 2.003 の焼結体で、寸法は $13\phi \times 13 \text{ h}$ のものである。これらの端面を鏡面研磨仕上げして試料とした。

この他に硬サの測定では、比較のため代表的金属として Ni, また脆い金属として Mo および W の 3 種を用いた。これら 3 種の金属の履歴および試料作製条件を Table 1 に示した。

Table 1 History of Metal Specimens

Specimen	Treatment	Annealing after polishing
Ni	As cast	$850^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$
Mo	Hot swaged	$1,200^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$
W	Hot swaged	$1,500^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$

2. 測定法

一般に脆い物体の硬サ表示には Mohs 硬サが採用されるが、著者らは UO_2 の硬サ測定に Vickers 硬サ試験機を用いた。これによれば広い温度範囲で測定できる利点がある。硬サ測定は低温側と高温側とに分けて行なった。低温側 ($-190^\circ\text{C} \sim \text{R.T.}$) は Vickers 微小硬サ試験機に簡単な低温槽をとりつけて空気中で測定した。その略図を Fig. 1 に示す。試料に加熱用ニクロム細線を巻きつけて銅製容器の中に固定し、容器の外側に液体チッ素を満たして間接的に冷却した。ニクロム線ヒータの電流を調節することにより試料温度を -190°C から室温 (R.T.) まで自由に変化させることができた。硬サ試験機の圧子が触れることによって試料測定部の温度が局部的に変化するのを避けるために、試料表面と圧子の先端部とに熱電対をはりつけ、これらが等しい温度を示してから加圧するようにした。硬サ測定時の荷重は $1,000 \text{ g}$ とした。高温側 (R.T. $\sim 800^\circ\text{C}$) は島津製作所製の真空高温硬サ試験機を用い、荷重 10 kg で測定した。測定中の真空度は $1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ 以上に保った。

Fig. 1 Schematic Representation of Container for Low Temperature Hardness Measurement

再加熱の実験では、Vickers 硬サ試験機のダイヤモンド圧子で加圧した UO_2 試料を水素気流中で加熱し、そこに現われる結晶組織を顕微鏡で観察した。加圧の温度、再加熱の温度と時間等の条件を Fig. 2 に一括して示した。

Fig. 2 Procedure Used for Annealing Experiment

Ⅲ. 実験結果

- (1) UO_2 および比較のために同条件で測定した Ni, Mo, W の $-180^\circ \sim 800^\circ\text{C}$ における硬サ変化を Fig. 3 に示した。 UO_2 と W とが類似の硬サ変化を示しているのが注目される。
- (2) R.T. $\sim 800^\circ\text{C}$ の各温度でつけた Vickers 硬サ試験機の圧痕の観察結果を Plate 1 (a) $\sim$ (e) に示した。圧痕近傍に発生したクラックが、硬サ測定温度の上昇とともに消滅しているのが見られる。
- (3) UO_2 試料に R.T. $\sim 800^\circ\text{C}$ の各温度で硬サ試験機の圧痕をつけ、これらをさらに $1,200^\circ \sim 1,700^\circ\text{C}$ で再加熱したとき見られる結晶組織の代表的例を Plate 2 および 3 (a) $\sim$ (f) に示した。再加熱温度が

Fig. 3 Temperature Dependence of Hardness of UO_2 and Metals

Plate 1 Micrographs of UO_2 Indented at 24°C (a), 75°C (b), 140°C (c), 315°C (d) and 810°C (e), respectively

低いと長時間加熱しても Plate 2 に見られるようになんらの変化もおこらなかった。再加熱温度が高い場合でも、約300°C以下の温度で圧痕をつくった試料では、Plate 3 (a)~(c)に示すように組織

の異常は認められなかったが、約400°C以上の温度で圧痕をつくった試料には Plate 3 (d)~(f)に示すような結晶組織の変化が見られた。Plate 3 はいずれも 1,700°C×10 hr 加熱した場合であるが、1,700°C×1~2 hr の場合もほぼこれと同じ組織変化が観察された。再加熱温度が 1,500°C のものにも類似の組織変化が見られたが、1,700°C 加熱のものほど顕著ではなかった。

Plate 2 Grain Structure of UO_2 Annealed at 1,200°C for 10 hr after Indented at 800°C

Plate 3 Grain Structure of UO_2 Annealed at 1,700°C for 10 hr after Indented at 24°C (a), 230°C (b), (c), 500°C (d), (e) and 750°C (f), respectively

IV. 考 察

まず硬さの変化から論ずると、Niが全温度域にわたってほぼ一様のなだらかな軟化を示しているのに対

し、 UO_2 は低温で著しく高い値を示し、これが温度上昇とともに急速に低下している。約 200°C 以上の温度域になると、 UO_2 でもその変化の度合は小さくなる。一方、W、Moでは硬さ変化は全温度域でNiと UO_2 との中間の値をとるが、特にWの軟化傾向は UO_2 の変化と著しく類似している。こころみに硬さ変化の大きい温度域($-190^\circ\sim 100^\circ\text{C}$)と変化の緩慢な温度域($300^\circ\sim 800^\circ\text{C}$)との2つに区分して、それぞれの温度域における硬さ変化の割合をとったのがTable 2である。

Table 2 Hardness Decrement with Temperature Increment of 1°C

Temperature range ($^\circ\text{C}$)	UO_2	Ni	Mo	W
$-190\sim 100$	2.3	0.20	0.80	1.0
$300\sim 800$	0.14	0.04	0.05	0.10

しかし、ここに見られた硬さの変化をもって、ただちに UO_2 の軟化現象と断定するのは危険であると思う。なぜならば、硬さ試験機のダイヤモンド圧子が試料を局部的に加圧する際の力は強大なものであり、したがって、塑性変形によらず単に結晶が破壊して圧痕を生じたものとも解釈されるからである。そのような場合には、明らかに硬さの測定値の低下が試料の軟化を示すことにはならない。

ところが、圧痕近傍の顕微鏡による観察結果は興味ある事実を示していた。Plate 1 (a)~(c)に見られるように、低温では圧痕の周辺に著しくクラックが発生していて、 UO_2 が破壊したことを示している。しかし約 300°C になると、クラックはピラミッド形圧痕の角だけに限られるようになり、低温の圧痕で見られた稜のクラックは消滅している (Plate 1 (d))。さらに高温では、クラックの発生がまったく認められず、きれいな圧痕となった (Plate 1 (e))。

これらの観察から、硬さ変化の急激な約 150°C までの低温域では、 UO_2 はまだ脆く圧痕には著しいクラックの発生を伴い、測定された硬さも厳密には真の UO_2 の硬さを示しているとは考えることができない。しかし、硬さ変化が緩慢になる中間の温度域では、クラックは減少し、さらに高温域になるとこれがまったくなくなっている。この温度域では、硬さ測定値の低下を軟化とみなしてもよいように思われる。事実、高温でつけられた圧痕には、軟い金属を圧子で加圧したときに見られるような、圧痕近傍の盛り上がりさえしばしば見受けられた。

再加熱による結晶粒の異常成長という実験事実は、

上述した UO_2 の軟化現象をもう1つ別の角度から支持するもののように考えられる。 UO_2 が再加熱を受けて結晶成長する条件は、硬さ測定温度が $400^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ 以上の場合だけであり、それよりも低温度で圧痕をつくった試料にはこの現象が認められていない。この温度はちょうど、硬さ測定値が低下し、圧痕近傍にクラックが少なくなる温度に相当している。

UO_2 のような脆い物体に圧痕をつくった場合には、局部的な破壊が起こって、そこに生じた微粉末が再加熱を受けて再焼結し、結晶成長の原因となる可能性も一応考えられる。ところが、結晶の異常成長が見られるのは、圧痕をつくる温度が $400^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ 以上の場合だけであり、微粉末はそのような温度域よりももっと低温域で発生しやすいはずである。しかし、低温域で圧痕をつくったものの再加熱体には、なんら異常成長が認められていない。したがって、ここで見られた結晶の異常成長が、圧子の圧入のとき生じた微粉末の再焼結によるものとは考えにくいように思われる。

一般に金属では、再結晶というよく知られた現象がある。これは塑性変形等によって歪みを生じた結晶が、加熱により外部からエネルギーを受けて新しい結晶核を発生し、結晶格子の再配列を行なって歪みの存在した不安定な状態を解消する現象である。高温でかなり軟化した UO_2 に圧子を圧入すれば塑性変形が起こり、そこに歪みが残留する可能性は充分に考えられるので、著者らは金属結晶における再結晶現象との類推から、これらの知見をも眺めるのが妥当であろうと考えている。

ところで UO_2 の塑性に関しては、これまで2,3の報告があり、Scottら⁽¹⁾は化学量論的 UO_2 が $1,600^\circ\text{C}$ 以上の高温で塑性変形すると述べている。これに対しArmstrongら⁽²⁾は $1,250^\circ\text{C}$ で、またChristieおよびWilliams⁽³⁾は 940°C で塑性変形すると報告している。これらはいずれも曲げ試験による研究結果であるが、著者らの得た実験結果を塑性的な面で要約すれば、化学量論的な UO_2 も $400^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ という低温域で、すでに種々の塑性的挙動を示すと結論されるようである。

V. 結 言

UO_2 の塑性的挙動とこれに伴う結晶組織の変化とについて、著者らがこれまでに得た知見をまとめた。

同じセラミックでも MgO や Al_2O_3 については、かなり広範な研究が行なわれており^{(4)~(6)}、単結晶の stress-strain curve さえ求められている。いうまでもなく、この種の知識は材料を扱う場合の基礎となるものであ

るが、 UO_2 に関してはこのような面での研究はまだほとんど行なわれていない。さらに深く研究を進めることが必要であると思われる。

(1963年 11月13日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) R. SCOTT, *et al.*: *J. Nucl. Materials*, **1**, 39 (1959).
- (2) W. M. ARMSTRONG, *et al.*: *ibid.*, **7**, 133 (1962).
- (3) G. CHRISTIE, J. WILLIAMS: *ibid.*, **5**, 1 (1962).
- (4) J. E. MAY, M. L. KRONBERG: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 525 (1960).
- (5) C. O. HULSE, J. A. PASK: *ibid.*, **43**, 373 (1960).
- (6) M. L. KRONBERG: *ibid.*, **45**, 274 (1962).

研究論文

360. 融解ビスマス—融解塩系における諸元素の挙動, (Ⅱ)

融解ビスマス— LiCl-KCl 共融混合物系における銅の挙動

山 岸 滋*, 亀 本 雄 一 郎*

*Studies on the Behavior of Several Elements
in the Fused Bismuth—Fused Salts System, (Ⅱ)*

*On the behavior of copper in the fused bismuth—
fused LiCl-KCl (eutectic) system*

By Shigeru YAMAGISHI and Yuichiro KAMEMOTO

The chemical state and distribution coefficient of copper in the fused bismuth—fused LiCl-KCl system were investigated at 550°C in argon or air atmosphere with and without oxidant and reductant.

In argon atmosphere, a compound of monovalent copper was more stable than a compound of divalent copper in the fused LiCl-KCl . Then, the cupric chloride added to the fused LiCl-KCl was converted to a colorless compound of monovalent copper with lapse of time. On the other hand, a compound of divalent copper was stable in air atmosphere. The distribution coefficient of copper between fused bismuth and fused LiCl-KCl was 3 and 1×10^2 in argon and air atmosphere, respectively, at 550°C .

It was found that the distribution of copper between fused bismuth and fused LiCl-KCl was influenced in argon atmosphere by the presence of reductant or oxidant. Using a bismuth-magnesium alloy (0.2% Mg) in place of bismuth, little copper was extracted from the alloy into the fused LiCl-KCl and the distribution coefficient of copper was made 2×10^{-3} . When excess bismuth chloride was added to the fused LiCl-KCl as an oxidant, copper was almost completely extracted from the fused bismuth into the fused LiCl-KCl and oxidized to a divalent compound. After the bismuth chloride

* 日本原子力研究所 原子力工学部 (Div. Nucl. Engng., Japan Atomic Energy Res. Inst.)