二酸化ウラン焼結体におよぼす真空雰囲気の影響*

小倉 正士**・河崎 逸夫**・渡辺 孝章**

Tadashi Ogura, Itsuo Kawasaki and Kosho Watanabe: Effects of Vacuum Sintering Atmosphere on the Properties of Sintered UO_2 Pellets. Changes of the properties of UO_2 compacts such as density, porosity, weight, O/U ratio and average grain size, with increasing sintering temperature were determined for three different kinds of UO_2 powder, varying the sintering atmosphere. Hydrogen, vacuum and several combinations of these were compared. Conditions of compacting, sintering time, both heating and cooling rates were fixed constant throughout the experiment.

In the intermediate stage of sintering, it was revealed that the temperature range where the pronounced progress of densification occurred was 200 to 300°C lower and that more marked grain growth was encountered in vacuum, compared with in hydrogen. As the kinetics of such acceleration of sintering, the followings were suggested. In hydrogen atmosphere, the finer the particle size of the powder, the higher the surface energy, and thus the easier the sintering. In vacuum, the relation was similar so far as the particle size of the powder was concerned. Furthermore, it was concluded that the retention of higher excess oxygen content to the temperature higher than 1,000°C, the activation of the surface layer of the powder by the low pressure, and the cleaning of the powder surface by the desorption of adsorbed gas could be the main mechanisms of acceleration of sintering in vacuum.

In the last stage of sintering, however, more closed pores were inclined to appear in vacuum compared with in hydrogen, which inhibited the grain growth, and the weight loss by mass evaporation became remarkable. (Received Sept. 15, 1963)

1 緒 言

二酸化ウラン核燃料の焼結については、すでに多くの論文が発表されている¹⁾²⁾³⁾。二酸化ウランの焼結現象は一般金属粉末と同様、焼結の初期段階に起こる粉末粒子の接着結合と、中期以降の段階に起こる収縮にともなう緻密化および気孔の移動、著しい結晶成長などに大別される。これらの焼結反応の難易は原料粉末の粒子の大きさ、形状、化学的組成などの個々の粉末自体の性質のほか、添加物、成形圧力、焼結温度、時間、雰囲気などの処理条件によって大きく左右される。

焼結雰囲気としては従来一般に水素又は分解アンモニア雰囲気が使用されているが、焼結雰囲気が二酸化ウランの焼結の難易に及ぼす影響は少ない。二酸化ウラン粉末は過剰酸素をもった非化学量論的組成をもち、過剰酸素イオンは O/U 原子数比 2.26 まで結晶格子系を変えることなく格子間に存在し、その拡散の活性化エネルギーがウランイオンのそれより遙かに小さいため、アルゴン、水蒸気、二酸化炭素などの中性又は弱酸化性雰囲気中で過剰酸素を保持したまま焼結すれば、水素雰囲気と比べ、より低温で容易に緻密化が起こることが認めら

れている¹⁻⁷⁾。

近時焼結雰囲気として真空を用いた焼結が、種々の粉末についておこなわれるようになり⁸⁾、真空中における脱ガスが緻密化に好影響をもたらすといわれている⁹⁾。しかし二酸化ウランについて真空雰囲気で焼結し、他のガス雰囲気と比較した例は少ない。わずかに Williams らの研究²⁾⁴⁾が発表されているが、真空中では中性雰囲気と同程度若しくはやや劣る程度の緻密化促進作用があると報告しているにすぎない。著者らはさきに 1,300°C 以上の高温での種々の雰囲気中における二酸化ウランの焼結に関連して、真空雰囲気中では水素気流中よりも低温で高密度になり、アルゴン、湿潤水素と同程度の緻密化促進効果があり、しかもアルゴン、湿潤水素と比べ、焼結体の O/U 比が 2.00 にまで減少することを発表した¹⁰⁾¹¹⁾。また 1,700°C 以上の高温での真空焼結体の表面組織は Photo.1 に示すように成長ステップの生成が少なく、二重の結晶粒界を示すなど、水素中では見られない特異な構造を示すことを認めた¹²⁾。しかし真空雰囲気が

* 当会昭和37年秋期大会に発表

** 三菱原子力工業(株)研究所 大宮市北袋町1の297

(a) Sintered in H_2 . $1700^{\circ}C \times 2hrs.$ (b) Sintered in vac. $1700^{\circ}C \times 2hrs.$ (c) Sintered in vac. $1800^{\circ}C \times 2hrs.$ Photo. 1 Surface structure of sintered UO_2 pellets. $\times 4,000$

二酸化ウランの焼結を促進する原因については十分明らかにされていなかった。そこで本研究においては粒度を異にした三種類の二酸化ウラン粉末を用いて、一般粉末冶金的方法により、一定条件で圧縮成形後、一旦 $1,000^{\circ}C$ 1hr 水素中で還元して O/U 比をなるべく 2.00 に近づけた三種の圧粉体を実験試料とし、 $700 \sim 1,650^{\circ}C$, 2hr 焼結して、主として緻密化並びに結晶成長などの焼結現象の立場から、真空雰囲気焼結を促進する要因を検討した。

II 実験試料

ウラン濃度 $60g/l$, pH 8 に調製した硝酸ウラニル溶液に比重 0.90 のアンモニア水を添加して沈澱せしめた重ウラン酸アンモンを汙過乾燥後、Table 1 に示すような条件で空气中焙焼、水素中還元をおこなって二酸化ウラン粉末としたのち、 CO_2 ガスを満たした振動ボールミル中で 6hr 粉碎して供試粉末とした。これらの粉末につき、見掛密度、タップ密度のほか、フィツシャーサブシーブ

サイザーによる平均粒径、マイクロメログラフによる沈降粒度分布、BET 法（クリプトンガス吸着）による比表面積、酸化増量法による O/U 比、活性度の比較値として、 $30^{\circ}C$, 70% 相対湿度に三週間放置後の増量値、毎分 $6^{\circ}C$ の速度で空气中で加熱した場合の酸化示差熱分析曲線などを測定し、それぞれの測定値を Table 1 に示した。このほか電子顕微鏡により、粒子の大きさ、形状、凝集状態などを観察した。その 1 例を Photo. 2 に示す。これらの性質のうち見掛密度、タップ密度、平均粒径、粒度分布などは粒子の形状、凝集状態などにより複雑な影響をうけるので、これらの測定値からは粉末の性質の実態を把握しにくい。一般に二酸化ウラン粉末は還元後空气中で放置すると、再酸化して O/U 比は 2 以上になるが、粒子が微細なほどこの比は高くなり、空气中での重量増加も多くなる。酸化示差熱分析曲線では第 1 ピーク ($UO_2 \rightarrow U_3O_8$ 反応に対応するといわれている)

B powder

A powder

C powder

Photo. 2 Electron micrograph of UO_2 powders. $\times 8,000$

Table 1 Preparation conditions and properties of UO_2 powders.

Identification of powders			'B' powder	'A' powder	'C' powder
Preparation Conditions and properties					
Preparation conditions	Calcination temp. (°C)		500	800	500
	Reduction temp. (°C)		1,400	900	900
	Milling time (hr)		6	6	6
Properties	Apparent density (g/cc)		3.2	2.6	3.0
	Tapped density (g/cc)		4.3	3.6	4.1
	BET surface area	Specific surface area (m ² /g)	0.81	1.95	5.08
		Equivalent particle dia. (μ)	0.7	0.3	0.1
	O/U ratio		2.06	2.07	2.17
	Weight increase after 3 weeks in air (%) (30°C, 70% humidity)		0.05	0.10	0.40
	Oxydizing DTA curve (6°C/min)	1st peak temp. (°C)	245	225	180
		Difference betw. 1st and 2nd peak (°C)	135	140	180
	Average particle size by Fisher Sub-sieve sizer (μ)		0.9	1.5	1.1
	Particle size distribution by Micromerograph (W/0)	>2μ	53.0	64.5	44.5
		2~8μ	31.5	20.0	15.5
>8μ		15.5	15.5	40.0	

の現われる温度が低くなり、第1ピークと第2ピーク ($\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ 反応に対応するといわれている) の間隔が大きくなるのが普通である。これらの酸化活性を示す値から見ると、明らかに C, A, B の順に粒子が微細であるといえる。より直接的な測定値である比表面積と電子顕微鏡写真によれば、B 粉末は平均 0.7 μ 程度の緻密な粗大粒子からなり、A 粉末はやや微細で平均 0.3 μ 程度の粒子

からなり、C 粉末は供試粉末のうちではもっとも微細で平均 0.1 μ 程度の微粒子が著しく凝集していることが推定された。

これらの三種類の粉末を組型に入れ、3t/cm² の一定圧力で約 12×12×5mm 寸法の圧粉体に圧縮成形したのち、約 5l/min の浄化水素気流中で常温から約 200 $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度で加熱し、1,000 $^{\circ}\text{C}$, 1hr 保って再還元し、圧

Table 2 Properties of UO_2 compacts.

Identification of compacts		'B' compacts	'A' compacts	'C' compacts
Properties				
As compacted green density ($\frac{3\text{t}}{\text{cm}^2}$) (g/cc)		7.24	6.10	6.20
Beginning of shrinkage ($^{\circ}\text{C}$) (by dilatometer, 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, H_2)		~1,000	~800	500~600
Reduced at 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 1hr. H_2	Density (g/cc)	7.34	6.22	6.80
	Linear shrinkage (%)	0.7	1.0	3.5
	Weight decrease (%)	0.35	0.4	1.1
	O/U ratio	2.02	2.03	2.07
Reduced at 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 2hrs. H_2	Density (g/cc)	7.34	6.22	6.80
	Linear shrinkage (%)	0.7	1.0	3.5
	Weight decrease (%)	0.37	0.4	1.1
	O/U ratio	2.02	2.02	2.06
Reduced at 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 5hrs. H_2	Density (g/cc)	7.34	6.23	6.80
	Linear shrinkage (%)	0.7	1.1	3.5
	Weight decrease (%)	0.35	0.4	1.2
	O/U ratio	2.02	2.02	2.06

粉体の O/U 比を一定に揃えるように努めた。再還元した圧粉体の性質を Table 2 に示す。C 粉末ではすでに収縮、緻密化が顕著に進行していた。さらに注意すべき現象は、再還元後の圧粉体の O/U 比が B, A, C それぞれ 2.02, 2.03, 2.07 であったことである。この再還元後の O/U 比は、1,000°C で 2hr または 5hr 再還元しても殆んど変わらなかった。もっとも微細な C 粉末では再還元取出直後、粉末の温度が上昇したり、重量が徐々に増加したりする現象が認められた。またこれらの圧粉体の水素中における重量変化を熱天秤により測定したところ、600°C 以上で恒量となることなどからみて、水素中で 1,000°C に 1hr 加熱することにより、一旦 O/U 比は 2.00 になるが、空気中に出た後再酸化するものと見做された。

III 実験方法

上述のようにして調製した試料を内径約 50mm, 長さ約 60mm のモリブデン板製ルツボに入れ、これをタングステン線抵抗加熱式で、ガス、真空いずれの雰囲気でも使用可能な縦型加熱炉に入れて焼結した。焼結雰囲気としては、(1) 常温より 1l/min の浄化水素気流中で加熱焼結する方法、(2) 常温より 10^{-6} mmHg の真空中で加熱焼結する方法、(3) 浄化水素気流中で 1,000°C まで加熱したのち、真空中に切換えてさらに加熱焼結する方法、(4) 水素気流中で 1,000°C まで加熱後一旦常温まで冷却し、しかる後に真空として加熱焼結する方法、(5) 真空中で 700°C まで加熱後水素気流に切換えて引き続き加熱焼結する方法などを用いた。各々の雰囲気条件における加熱速度は毎時 200°C とし、焼結温度は各雰囲気につき原則として 1,000, 1,200, 1,350, 1,500 および 1,650°C とし、各温度に 2hr 保ったのち、毎時約 300°C の速度で冷却した。温度は光高温計により試料温度を直接測定した。使用した装置の系統図を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Schematic diagram of sintering equipment.

Fig. 2 An example of furnace pressure change during sintering UO_2 compacts in vacuum atmosphere.

真空炉の内容積は約 60l, 真空漏洩量は $0.05\mu\text{Hg}/\text{sec}$ 以下, 油拡散ポンプの排気速度は最大 900l/sec, 油拡散エジェクターポンプの排気速度は最大 30l/sec, 廻転真空ポンプの排気速度は最大 300l/min のものを使用した。なお真空度は電離真空計により読みとった。常温より真空中で焼結した場合、温度の上昇にともない、ほぼ一定の温度範囲で真空計の読みが極大値を示した。真空計の読みの一例を Fig. 2 に示す。水素は Deoxo 浄化装置を通して脱酸脱水し、露点 -40°C としたものをを使用した。焼結体は密度、気孔率、重量減少率、O/U 比、組織などの性質を測定し、各雰囲気条件ごとに焼結温度の上昇にともなう性質変化をしらべた。これらの数値は各三個の試料の測定値の平均をとった。なお密度は既知の比重のテトラリン液中で試料を減圧置換したのち測定し、テトラリンの侵入量より通気孔率を算出し、密度と理論密度より求めた全気孔率より通気孔率を差引いて閉気孔率を算出した。重量減少率は焼結前後の重量差を百分率で求め、O/U 比は空気中で 1,000°C, 1hr 焙焼酸化せしめ、 U_3O_8 としてその重量増加量より算出した。吸着水分および不純物による補正はおこなわなかった。焼結体の重量および O/U 比の測定にあたり、密度が充分高くない焼結体は空気中で秤量すると、酸化の進行のために正確な値がえられなかったため、容量、重量既知の気密容器にアルゴンと共に試料を入れ、そのまま重量を測定したのち、次式により空気中の重量に換算した。

$$W = (W_3 - W_2) / \{1 - (W_2 - W_1) / \rho \times V\}$$

ただし W : 焼結体の空气中重量 (g)

W_1 : 容器の空气中重量 (g)

W_2 : アルゴンを封入した容器の空气中重量 (g)

W_3 : 焼結体を入れ、アルゴンを封入した容器の空气中重量 (g)

V : 容器の内容積 (cc)

ρ : 焼結体の通気孔を除いた密度 (g/cc)

なお焼結過程における O/U 比および重量の変化は、1,000°C 以下における値も重要なので、真空中並びに水素中で 1,000°C 以下に加熱した試料についても測定した。

IV 実験結果

各供試圧粉体の浄化水素気流中並びに真空中における焼結温度の上昇にともなう密度の変化を Fig. 3 に示す。粉末の粒度、形状などの性質の相違によって、その変化はそれぞれ異なり、水素気流中の密度の変化を比較すると、B 試料、A 試料、C 試料の順に粉末粒子が微細でかつ O/U 比が高くなるにしたがい、密度上昇がもっとも急激に起る温度範囲が、1,300~1,500°C、1,200~1,400°C、1,000~1,200°C と低温に移り、粒子が微細な

Fig. 3 Changes of density of UO_2 compacts with increasing sintering temperature in hydrogen and vacuum atmosphere.

ほど緻密化しやすいことを示している。真空中ではこの温度範囲がそれぞれ 1,100~1,300°C、1,000~1,200°C、1,000°C 以下となり、水素気流中の変化と比べ、それぞれ約 200°C 低温で急激な密度上昇が起っている。すなわち真空中では水素中と比べ、より低温で密度上昇が起るが、粒度の影響はやはり似た関係を示している。つぎに圧粉密度よりの緻密化度を計算し、Fig. 4 に焼結温度との関係を示す。ここで

$$\text{緻密化度} = (\text{焼結密度} - \text{圧粉密度}) / (\text{理論密度} - \text{圧粉密度}) \times 100\%$$

Fig. 4 Changes of densification parameter from green compacts with increasing sintering temperature in various atmospheres.

とした。Fig. 4 には水素中、真空中の緻密化度曲線のほか、水素中で 1,000°C まで加熱し、それ以上は真空とした場合、水素中で 1,000°C まで加熱し、一旦冷却してから常温から真空中で再び加熱した場合、真空中で 700°C まで加熱したのち、それ以上は水素中で加熱した場合の緻密化度曲線もあわせて示す。これらによれば、

粉末の粒度の相違による影響は何れの雰囲気でも類似となる。真空中で 700°C まで加熱してもこれ以上の温度を水素中で加熱した場合は、水素中で全焼結過程を加熱した場合と比較して緻密化度曲線はあまり変っていない。1,000°C まで水素中で加熱しても、その後真空中に切換えることによって曲線は低温側に移る。高温側でのデータが充分ではないが、水素中で 1,000°C まで加熱後冷却し、真空中で焼結すると、さらに曲線は低温側に移る。しかしそれでも全焼結過程を真空中でおこなった場合と比較すれば、まだかなり著しい相違が存在する。以上の雰囲気が緻密化の難易に及ぼす影響を総括すると、全加熱過程を真空中でおこなった条件が、他の 4 条件と比べ、顕著に緻密化しやすく、他の 4 条件の間ではその相違が比較的少ない。この 4 条件の共通な点は、700°C 以上で一度は水素雰囲気中にあることで、真空との相違はここに原因があると考えてよい。また 4 条件のうちでは 1,000°C 以上に真空雰囲気をを用いた 2 条件の方が水素を用いた 2 条件より緻密化しやすい。すなわち高温で真空雰囲気に保持することも緻密化促進に効果がある。さらに前者 2 条件のうちでは、常温から真空を用いた方がやや有効である。後者 2 条件のうちでは 700°C 以下を真空とする方がやや有効であるが、1,300°C になるとその効果は殆んど消失する。

焼結過程における重量変化および O/U 比の変化の 1 例を Fig. 5 に示す。水素中においては 400°C 以下ですでに過剰酸素の還元が始まり、O/U 比が減少して 700°C 以上では殆んど 2.00 となり、重量も減少してほぼ一定値となる。真空中では O/U 比の変化は水素中ほど急激でなく、徐々に減少して 1,600°C 以上ではほぼ 2.00 になる。重量変化も 1,000°C 以下では水素中ほど急激でなく、徐々に減少するが一定値とならず、1400°C 以上の高温では急激に減少するようになる。すなわち 1,000°C まで水素中で加熱することによって O/U 比は

Fig. 5 Changes of O/U ratio and weight of UO_2 compacts during sintering in hydrogen and vacuum atmosphere.

殆んど 2.00 になるのに対し、真空中では 1,000°C ではまだかなりの過剰酸素が存在し、緻密化が殆んど完了する 1,200°C 付近まである程度の量を保持している。

真空中、水素中および水素—真空中における焼結温度の上昇にともなう気孔率の変化を原料別に Fig. 6 に示す。一般に急激な緻密化に対応して通気孔率の急激な減少が起り、これが数%程度に低下すると閉気孔が発生し、焼結の最終段階に移行する。真空中では水素中と比べ、通気孔の減少消失が低温で起る。水素—真空中ではその中間となる。

C 試料の各雰囲気における 1,200°C の焼結体の表面組織の電子顕微鏡写真を Photo. 3 に示す。真空中ではもっとも顕著に結晶が発達しており、水素—真空雰囲気中の試料がこれにつぎ、水素中では発達が顕著でない。すな

Fig. 6 Changes of porosity in UO_2 compacts during sintering in various atmosphere.

Photo. 3 Surface structure of C specimens sintered at 1200°C×2hrs. in various atmospheres. ×8,000

Photo. 4 Fractured structure of UO_2 specimens sintered at 1200°C×2hrs. in vacuum and in H_2 . ×8,000

わち 1,000°C 以上を真空中で加熱することによって結晶成長が促進される。また Photo.4 の破面組織によれば、真空中では比較的大きな、丸い形状の気孔が生成される。

以上緻密化の顕著に起る段階での観察結果をとりまとめると、粒度が微細なほど緻密化が低温で起こるが、水を全く用いないで圧粉体の過剰酸素を高温まである程度保持した場合、常温より真空中で加熱して脱ガスを充分おこなった場合、1,000°C 以上を真空中で加熱した場合に、緻密化並びに結晶成長の立場から見て、それぞれ焼結が促進されることを知った。

つぎに緻密化がさほど顕著でなくなっているからの焼結の後期の段階について述べる。焼結温度が 1,400°C 以上になると、焼結密度は粉末の粒度、雰囲気にかかわらずほぼ同様になるが、Fig. 4 C 試料に示すように粒子が微細になると真空中では密度が再び低下する傾向がある。また Fig. 5 に示すように焼結体の O/U 比はいずれも殆んど 2.00 になるが、真空中では重量減少が顕著になる。気孔の変化は Fig. 6 に示す通り、通気孔率が数%程度に減少すると閉気孔が発生し、通気孔がほぼ消失する温度で閉気孔率は極大値に近い値を示す。それ以上の温度では閉気孔は徐々に減少するが、粒子の微細なものほど減少がおそく、また真空中では逆に増加する傾向がある。顕微鏡組織からは 1,200°C 前後では真空中の方が水素中に比べ、明らかに結晶成長が顕著であったが、1,400°C 以上になると逆に水素中の方が結晶が発達し、温度の上昇にともなう結晶成長率は真空中では低い。真空中、水素—真空中、水素中における焼結温度と平均粒径との関係を Fig. 7 に示す。同一粉末、同一雰囲気では、平均粒径の対数値は絶対温度の逆数値と原則的にほぼ直線関係を示し、真空中における C 試料以外は同一雰囲気では粉末の種類にかかわらず、その勾配はほぼ同一であり、雰囲気を比較すると、水素、水素—真空中、真空の順に勾配が緩やかになった。C 試料の異常は密度低下、閉気孔増加の起こる条件に見られる。

V 考 察

Carteret らによれば¹³⁾、6~14m²/g の比表面積で O/U 比が 2.03 程度の UO_2 粉末を加熱した場合、水素中では 800°C 以上で徐々に比表面積を減少するのに対し、真空中では 500°C 付近から急激に減少することを報告している。すなわち焼結初期の粒子間の結合がこの程度の温度から起ることを示しているが、本実験で検討した焼結中

期の段階でも、真空中ではこれに引続き低温で密度上昇が起ることを知った。全加熱過程を真空中でおこなったものが、ある段階を水素中で加熱した他の条件と比べ、緻密化が著しく容易になるのは、O/U 比の相違が主因であるということが出来る。すなわち中性又は弱酸性雰囲気中で焼結した場合に一般に認められていると同様に、顕著な緻密化の起る温度範囲まである程度高い過剰酸素濃度を保持しているために、拡散が容易となり、密度上昇も低温で起こるものと考えられる。

つぎに過剰酸素を水素中で除いた場合を含め、1,000°C 以上の高温を真空中で加熱した場合、緻密化の促進効果

Fig. 7 Dependence of average grain size in UO_2 specimens on sintering temperature in various atmospheres.

並びに比較的低温における結晶粒の成長が認められた。二酸化ウランの平衡蒸気圧は Fig. 8 に示すような値とされ¹⁴⁾、 10^{-5} mmHg の真空中では平衡蒸気圧に近づくため、1 気圧のガス雰囲気中より粒子の表面エネルギーは当然上昇するであろう。したがって水素中と真空中とを比較した場合、真空中では粒子の表面が活性化され、表面における分子又はイオンの易動度が大きくなると考えられるが、その結果 Photo.1 に見られるように、高温における真空焼結体の表面には、水素中におけるような成長ステップが少なく、また粒界の移動が速やかになるものと解釈される。

また $1,000^\circ\text{C}$ 以下を真空中で加熱することや緻密化の促進に効果があったが、これは Fig. 2 に見られるような $1,000^\circ\text{C}$ 以下のガス放出を行なわせることによって粉末の表面を清浄化すると同時に緻密化の段階に

Fig. 8 Equilibrium vapor pressure of UO_2 at high temperature. (by W. Van Lierde et al¹⁴⁾)

においてこれを妨害するガス発生を減少せしめる効果があると考えられる。Bel らによれば¹⁵⁾、粒子の表面に吸着している水素を真空中で除去することにより、吸着水素に起因する二酸化ウラン結晶格子欠陥の生成量や易動度の抑制を解放するため、焼結を容易にするのであろうとしている。

つぎに $1,400^\circ\text{C}$ 以上で密度上昇が緩慢になってからの焼結後期では、真空中では粒度の微細な圧粉体は閉気孔が増加し、密度が低下する現象が見られた。これは粒度が微細な上、真空中では過剰酸

素の減少が緩慢なため、緻密化が著しく促進され、通気孔の閉止が低温で起るが、その後引き続き過剰酸素がやや急速に放出されるために気孔の発生が起こるものと考えられる。焼結後期でもっとも顕著な現象は結晶粒の成長であるが、雰囲気が水素、水素-真空、真空となるにつれて再結晶が低温で起こり、同時に温度の上昇にともなう成長速度の上昇率は小さくなる。すなわち結晶成長の活性化エネルギーは低くなる。結晶成長の段階では、焼結体中に存在する気孔の大きさ、分布などが成長に重要な影響を与えることが多いが、閉気孔の増加が認められる場合には、とくにその成長が抑制される。

VI 結 言

粒子の大きさ、凝集状態などが異なる三種類の二酸化ウラン粉末を原料とし、圧縮成型条件、焼結時間、加熱並びに冷却速度などの条件を一定とし、焼結雰囲気を水素、真空および数種のこれらの組合わせに変化せしめた場合の、焼結温度の上昇にともなう密度、気孔率、重量変化、O/U 比、平均結晶粒径などの焼結体の性質変化につき検討した。焼結の中期段階では、真空中では水素中と比べ、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 低温で顕著な緻密化を示すと共に、結晶粒のより著しい成長が起こっているが、この焼結促進の主原因は次のように考えられる。水素中では粉末の粒度が異なる場合、微細な粉末ほど表面エネルギーが高く、焼結が促進されるが、真空中ではこれのみに留まらず、過剰酸素の $1,000^\circ\text{C}$ 以上までの保持、低圧のための粒子表面の活性化、吸着ガスの脱着による清浄化なども主原因となる。しかし真空中では焼結後期段階では閉気孔の発生を招きやすく、結晶の成長を妨げる傾向があり、且つ蒸発により重量損失が増大する。

終りにのぞみ、本稿の校閲を賜った岩瀬慶三先生に厚く感謝申し上げると共に、本研究の発表を許可された三菱原子力工業研究所長大井上博博士に謝意を表する次第であります。

文 献

- 1) R. W. Thackray and P. Murray: AERE, M/R-614 (1950)
- 2) J. Williams, E. Barnes, R. Scott and A. Hall: J. Nucl. Materials, 1 (1959), 28
- 3) J. Belle and B. Lustman: TID-7546, *Paris Fuel Element Conference*, (1957), 442
- 4) P. Murray, S. F. Pugh and J. Williams: TID-7546, *Paris Fuel Element Conference*, (1957), 432
- 5) C. A. Arenberg and P. Jahn: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958), 179
- 6) W. E. Baily, J. C. Danko, H. M. Ferrari and R. Colombo: Am. Ceram. Soc. Bull., 41 (1962), 768
- 7) I. Amato, R. L. Colombo and A. M. Protti: J. Nucl. Materials, 5 (1963), 137
- 8) 渡辺: 機械と工具, Dec. (1959), 25
- 9) O. Winkler: Powder Metallurgy, No. 1/2 (1958), 114
- 10) 渡辺, 山本, 寺田: 日本学術会議第3回原子力シンポジウム報文集Ⅰ, (1959), 313
- 11) 渡辺, 山本, 田中: 本協会昭和35年度秋期大会に講演
- 12) 高橋, 久保田, 土井, 四本: 日本学術会議第3回原子力シンポジウム報文集Ⅱ, (1959), 306
- 13) Y. Carteret, M. Portnoff, J. Elston et R. Caillat: *Reactivity of Solid*, Amsterdam (1961), 540
- 14) W. Van Lierde, R. Strumane, E. Smets and S. Amelinckx: J. Nucl. Materials, 5 (1962), 250
- 15) A. Bel and Y. Carteret: *Second U. N. International Conference*, P/1165, (1958)

抄 録

銅-コバルト合金は鉄系粉末部品を強化する [E. H. Rennhach: Metal progress, 38 (1963), 93~96]

強度, 耐磨耗性の高い粉末製品の要求にこたえて, Fe-Cu 複合体の使用が増加して来たが, Fe スケルトン中に Cu を溶浸させる事は Fe の Cu への溶解により試料表面を損ない応力集中源となる。これを防ぐ為に Cu を Fe を前もって飽和させる事が行なわれているが, これも温度により制限をうけ工業的には Cu-Fe 合金に2~6%の Mn が加えられたものが用いられる。ところがこの Fe-Cu-Mn は Mn の酸化物が最初の溶浸材の20%も出来て経済的に不利であり, 故に Fe 粉末材に Cu 系の溶浸材を開発し溶食と残渣を無くして優れた性能を得るのがこの研究の目的である。

(1) 溶浸材として最適の合金は Cu 基の状態図を参考にし, Fe と高融点の金属間化合物を作る元素は粘性が高い為, 試料の毛細管を閉塞するので避けられた。この結果 Cu-Co 系合金が用いられた。塊状の Cu-Co 合金を標準 MPIF 引張試料の形の Fe 圧粉体にせ (重量は多孔率の83%に相当する) 1100°C×30min H₂ 気流中で溶浸した。Co を1.0~3.7%含む Cu-Co 合金が最も試料の表面状態, 機械的性質もよい。下にその値を示すがこの結果から Co の量を変える事により広範囲の強度が得られる事がわかった。Co の添加により Cu の融点が高くなるが Co 1.0~5.0% 添加では1086~1140°C に液相線があって溶浸可能である。又 Co は Cu 中への Fe の

Infiltrant	Tensile strength	Elongation	H _B
	kg/mm ²		
pure Cu	45.9	2	107
Cu-1.0Co	46.9	5	133
Cu-3.0Co	52.3	3	137
Cu-3.7Co	53.1	5	137

Infiltration cycle: 30min at 1100°C

溶解度を減ずるので Fe の溶食を防ぐ事ができる。この耐溶食性を確認する為に Armco Fe インゴットを種々の Cu-Co 溶融合金に浸し, 3hr 迄放置しその溶解度をみた。この結果 Cu 中への Fe の溶解度は Co が増すにつれ低下する事がわかった。

(2) 上の結果を元として合金粉末の使用を検討した。1.1~5.0% Co を含む Cu-Co 合金粉末を air atomizing によって作った。2.5% 以上の Co を含む合金粉末は形状が不規則であるが Co がそれ以下では球状で成形が困難である。この不規則粉末の溶浸性能を決定する為に未焼結の Fe 圧粉体を用い, 溶浸材は 2.8kg/mm² で成形し, Fe 焼結体の多孔率の83%を満たす重量をとった。この結果を下に示したが, 方法を変えているにも拘わらず 2.5~4.6% Co の合金粉末を使用した時の性質, 表面状態は(1)で述べた同じ組成の加工材を溶浸材とした時と一致している。Cu-5.5Co 合金の場合は 1149°C で完全に溶けない為溶浸率が低く, 強度の低下する原因となっている。Co は比較的高価なので, Fe が Co の代りになるが決定する為に, Cu-3Fe-3Co 合金粉末を用いた。この粉末は一部分球形をしており, 圧縮性が悪く Fe は粒形に有害である事を示した。下表中の Cu-3Co-3Fe のデータで明らかな様に合金粉末中の Fe は Co の代用になり得るが, Fe は明らかに溶浸体の強度と硬さを減じ,

Infiltrant	Tensile strength	Elongation	H _B	Surface condition
	kg/mm ²	%		
Cu-2.5%Co	51.9	2	143	
Cu-3.7 Co	52.6	2	143	
Cu-4.6 Co	51.4	2	138	
Cu-5.5 Co	47.6	2	143	
Cu-3.0Co-2.9Fe	47.8	2	130	

* Infiltrated 30min in H₂ at 1120°C (except Cu-5.5 Co at 1149°C) and pressed to the density of 5.87g/cm³.

Properties and surface condition of green iron powder skeleton.

表面に残滓を作る。これは粉末化に先立って Co が優先的に Fe と結合して高融点の Fe-Co 固溶体を作るので、溶浸の時この相は液化せず残滓となる。Fig. 1 は種々の量の Cu-3.7Co 合金溶浸材により得られる Fe スケルトンの強化効果を示している。引張り強さは純 Cu 溶浸材で得られた物より高く (約24%)、更に純 Cu で得られる最大強度は約半分の量の Cu-Co 合金で得られる。強度を主目的とする応用例では溶浸材の節約により、可成りコストを下げる事が出来る。そして Cu-Co 合金と従来の Cu-Fe-Mn 溶浸材を比較した時この経済的な長所はもっと明らかになる。

Fig. 1 The Cu-3.7Co infiltrant produces a greater strengthening effect than does pure Cu in green Fe skeletons pressed to a density of 5.87g/cm³ infiltration cycle: 30min at 1121°C.

(3) 合金加工材及び合金粉末で得られた結果を補足する為に Cu-Co 合金の混合粉について調べた。すなわち二種の機械的に混合した Cu-2.5% Co と Cu-4.6% Co の粉末を 1121°C で Fe 圧粉体と焼結 Fe スケルトンに溶浸したが、X線で同定した結果 Co rich の Cu-Co 固溶体が多量に残滓として得られた。これは溶融 Cu 中への Co の溶解速度が Fe スケルトン中に Cu が浸入する速度よりも小さいからである。この様に Cu-Co 溶浸材はそれぞれの元素の混合粉末からは作り得ない。

(4) 析出硬化の可能性について検討した。25%の Cu-4.6Co 合金で溶浸し溶体処理された Fe スケルトンを 499°C で45分までの範囲で時効させた。この溶浸合金を選んだのは Cu 中の Co の最大固溶度に Co 量が近いからである。(1090°C で5.0%) Fe スケルトンは 5.87g/cm³ の密度に圧縮成形し 1121°C×30min で含浸、1090°C まで炉冷して溶体化処理を行ない、そこから水焼入れした。Fig. 2 は溶体化処理材の時効効果を示している。これにより最大強度は15分時効で表われ、30分後には強度が最大値 52.4kg/mm² をとるがこれは時効しないものと比べてわずかに高いに過ぎない。硬さは従来

Fig. 2 This curve illustrates the aging response of Fe skeletons infiltrated with 25% of the alloy Cu-4.6Co. Furnace cycle: 30min at 1121°C, Cool to 1090°C and water quench.

の溶浸圧粉体のブリネル 138 から 200 に増加し全体では 45% の増加となっている。焼入れのみでブリネル 171 (24%増加) になる事は全硬度の大部分が析出硬化よりも固溶体合金化に原因している事を示している。又熱処理により得られる硬さや強度は再加圧により達成され、変形と変色を避ける事が出来る。(山田博幸)

銅を溶浸した鉄成形体 (II) [Robert L. Pettibone: Prec. Met. Mold., 21 (1963), 41~43]

溶浸の方法 殆ど完全に気孔を埋めるような溶浸が望ましいが、製品の性質に影響を与える因子としては、溶浸温度、溶浸時間、溶浸温度までの加熱速度、冷却速度、雰囲気ガスの種類と流量などがある。したがって炉の良否に大きく支配されるが、炉の構造はつぎに述べる四~五部分の温度域をもつものがよい。① 予熱部—成形時の潤滑剤と気孔内の空気の追い出しを行なう。温度は 540°C 位、両高温加熱部の少くとも半分の長さは必要である。② 第1高温加熱部—製品を溶浸温度近くまで昇温させ、粉末表面の酸化物の還元、母材の焼結、Cu-Fe 合金の生成などが行なわれる。第2高温加熱部の半分の長さは必要。③ 第2高温加熱部—1120~1126°C に保持され、液相化した Cu-Fe 合金の事実上の溶浸が行なわれ高強度の材料が得られる。④ 冷却部 (徐冷部と水ジャケット部に分ける)—溶浸を終った製品は徐冷されるべきで、いきなり水ジャケット部で冷却するのは感心しない。徐冷部は高温部と同じ長さが必要である。

その他、雰囲気としては、C を含まないタイプ I 材の場合は発熱ガスでも NH₃ 分解ガスでもよいが、タイプ II, III 材の場合は吸熱ガスを用いて、C 濃度を調整すべきである。ガス流量はいつでも炉内を一掃するに充分は量であることが大切で、炉の出入口は連続的に汚染物の清掃が行なわれていなければならない。加熱速度や溶浸温度での保持時間は、作業量や部品の寸法形状からみて経験と試行によって定める。

溶浸材の機械的性質は母材の製作に用いた鉄粉の良否が相当影響する。安定した結果を得るためには、用いる鉄粉を充分に吟味し、寸法管理をうまく行なって焼結と溶浸を同時に行なうやり方で生産コストを低減させることができる。(田端孝章)