焼結二酸化ウラン燃料の性状に関する研究 (I)

——高密度焼結二酸化ウランペレットの製造の研究*——

真 木 野 宗 次**

Munetsugu Makino: Studies for the Characteristics of Sintered Uranium Dioxide Fuel (Part I). Fabrication Study of High Density Sintered UO_2 Pellets.

Sintered UO_2 pellets of high densities are used as fuel for water-cooled reactors. Relations between physical properties ... such as bulk density, tap density, specific surface area, average particle size and compatibilities or sinterabilities of as-received, oxidation-reduction treated or ball-milled powders were examined. In these experiments, powders were compacted at $2\sim 7 \text{ t/cm}^2$ and were sintered for $1\sim 10$ hours at temperatures from 1400°C to 1650°C in an atmosphere of cracked ammonia.

The results are summarized below:

- 1) The specific surface areas of UO_2 powders increased with increasing oxidation-reduction cycles; however only small change was observed in the ball-milled UO_2 powders.
- 2) In contrast to the ball-milled UO_2 powder, the green density of the oxidation-reduction treated UO_2 decreased with increasing specific surface area. Ball-milling and oxidation-reduction treatment improved the sinterability.
- 3) The activation energy of the densification of UO_2 during sintering in cracked ammonia was calculated.
- 4) It was found that the densification factors are proportional to the specific surface area of as-received or activation treated powders.

(Received September 26, 1968)

I 結 言

現在、軽水炉の二酸化ウラン（以下、 UO_2 と記す）燃料は Tabel 1 に例示するとく、約 95% T.D.（理論密度比%）の円柱形ペレットが使用されており、一般に UO_2 粉末に成形剤を添加後、冷間圧縮成形し、非酸化性雰囲気中で焙焼・焼結することにより製造される。 UO_2 は高融点 (2805°C)¹⁾ 物質であるため 95% T.D. の高密度焼結体を得るためには長時間焼結を試みたとしても少なくとも $1380^\circ\text{C}^{2,3)}$ 以上の高温焼結が必要となる。また、一方、 UO_2 焼結体の量産用還元雰囲気炉の使用可能温度が 1800°C 以下であるという制限もあり、軽水炉用高密度 UO_2 焼結体燃料の製造においては、原料粉末の焼結性の良否が重要な問題となっている。焼結性に関連する UO_2 粉末の特性としては比表面積、粒径、粒度分布、粒子形などの粉末の物理的性質以外に粒子の表面自由エネルギー、粒子内部のひずみエネルギー、製造履歴などがあるが⁴⁻⁷⁾、そのほか O/U 比、不純物含有量な

Table 1 Specification of UO_2 pellets for JPDR.

Diameter (mm)	12.50 ± 0.025		
Length (mm)	≥ 19		
Density (%T.D.)	95 ± 1.5		
Surface roughness (μ)	≤ 3		
Volatile materials (μl/g-UO ₂ , N.T.P.)	≤ 80		
O/U ratio	2.00 – 2.03		
Impurities (p.p.m.)			
Cl	≤ 25	Cu	≤ 10
F	≤ 25	Fe	≤ 500
C	≤ 400	Mg	≤ 100
Si	≤ 400	Mo	≤ 25
Ca	≤ 400	Ni	≤ 70
Ag	≤ 1	Pb	≤ 5
Al	≤ 500	Sn	≤ 20
B	≤ 1	N	≤ 200
Cd	≤ 1		
Cr	≤ 30		

* 昭和42年11月本協会秋季大会（九州）にて発表

** (株)日立製作所茨城県日立市幸町3丁目1番1号

ども UO_2 粉末の焼結性を論ずる場合考慮しなければならない。これら粉末の特性などの諸因子が個々に焼結性にどのように関係するかについてはまだ明確でない点が多い。本研究は高密度、高純度焼結 UO_2 ペレットを製造することを目的とし、 UO_2 粉末の焼結性を促進する方法として知られている酸化還元による化学的粉碎処理およびボールミルによる機械的粉碎処理とその処理粉末の物理化学的性質および成形性、焼結性などの冶金学的性質との相関、ならびに粉末の物理化学的性質と焼結性との関係を検討したものである。

II 原料粉末

核燃料用 UO_2 ペレットは Fig. 1 に示したような重ウラン酸アンモニウム (A.D.U.) 法により作られるのが最も一般的である。したがって、本研究もこの方法により製造された UO_2 を使用することにした。すなわち、本実験用原料粉末は Fig. 1 中の点線区画に示した部分の UO_2 粉末、Lot A、Lot B および Lot C の3種類の粉末（ただし、Lot C は酸化還元過程における比表面積の検討にのみ用いた）で、Table 2 には Fisher sub-sieve sizer で測定した粉末の平均粒径（以下、Fisher 粒径と呼ぶ）、BET 法（吸着ガス： N_2 ）で求めた比表面積および嵩密度ならびにタップ密度が示されている。また、酸化重量法で測定した O/U 比および不純物含有量

については後述する (Table 3, 4) が、いずれも軽水炉燃料用原料として使用される高純度品である、Lot A と Lot B との主な相違点は Fisher 粒径であり、前者は 1μ より大きい粉末、後者はそれより小さい粉末である。

Table 2 Physical properties of as-received UO_2 powders.

Powder	Lot A	Lot B	Lot C
Property			
Average particle size* (μ)	1.28	0.83	—
Specific surface area (BET, m^2/g)	1.36	3.46	0.21
Bulk density (g/cm^3)	1.19	1.21	—
Tap density (g/cm^3)	2.38	2.11	—

* Measured by using the Fisher sub-sieve sizer

III 粉末の処理方法および結果

III-1 酸化還元処理

粉末の焼結性を向上させる方法として酸化還元処理とボールミル処理を採用して検討した。本処理は Fig. 1 では Activation treatments と示したところに当る。

III-1-1 予備的検討

UO_2 と酸素との反応に関しては、 UO_2 は -183°C 以上で酸素を化学吸着し⁹⁾、 60°C 以上においてはかなりの速度で酸化されるといわれている⁹⁾。また、 UO_2 焼結体を 30% まで酸化させ酸素との反応速度 (mg/cm^2 , hr) を検討した結果、最高反応速度は $450\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲であったという報告がある¹⁰⁾。 $300\sim 900^\circ\text{C}$ で UO_2 焼結体を酸化させた場合、 $325\sim 600^\circ\text{C}$ においては U_3O_8 が 100% 生成したが、 900°C 以上では U_3O_8 の収率が減少したという報告がある¹¹⁾。上記諸報告を参考にして、まず、 UO_2 粉末の酸化について検討した。Lot A 粉末を $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で空气中加熱し、示差熱分析曲線および重量分析曲線とをとり検討した (Fig. 2, 3)。この結果、示差熱分析曲線の発熱ピークは 210°C および 370°C にあり、重量分析曲線より試料が均一組成になっているとして計算すると $\text{UO}_{2.34}$ および $\text{UO}_{2.67}$ に

Fig. 1 Diagram of fabrication procedure of uranium dioxide pellets.

Fig. 2 Curve of differential thermal analysis of Lot A UO_2 powder.

Fig. 3 Weight change during oxidation of UO_2 to U_3O_8 .

相当する。K.A. Peakall¹⁰⁾ の実験結果に基づいて Lot A 粉末 (Fisher 粒径 1.28μ) が U_3O_8 に酸化され尽す時間を求めると $450\sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲では 1 分間以内の短時間で終る計算になり、短時間であることと酸化反応熱発生のため、 600°C で還元後、引き出し炉外空气中で酸化したとしても酸化時に温度降下はほとんどなく十分に酸化が行なわれるものと推論された。

次に、 U_3O_8 から UO_2 への還元は 400°C 以上ではかなりの速度で起こり高温ほど速度は大きい、還元温度が高過ぎると生成 UO_2 粉末が粗大¹²⁾ となり、焼結性の低い粉末となる¹³⁾ といわれている。

UO_2 の融点は 2805°C であるので 814°C 以上では表面拡散が起こる³⁾ と考えると、 814°C より低い温度ならば還元中に粒径が大きくなり、焼結性が低下することはないであろうと予想される。そこで、酸化温度が 700°C 以下が望ましいこともあわせ考慮して還元温度 500°C あるいは 700°C の場合について検討した。Lot A 粉末の 1 回酸化品をナイトロニールガスで還元した結果、 700°C では 10 分程度で完全に UO_2 になるが、 500°C では 1.5 時間で UO_2 が 96% 生成することを認めた。以上の結果、さらに 600°C で還元した場合を検討し、1 時間以内で完全に UO_2 になる結果を得た。ここで用いたナイトロニールガスはボンベからのアンモニアガスを熱分解し、生成した水素の一部に空気を混合して燃焼させ、残留する微量の酸素をパラジウム触媒により 10 p.p.m. 以下にし、次いでシリカゲル、活性アルミナにより脱湿した $\text{H}_2:\text{N}_2=20:80$ (vol%) の組成のガスである。したがって、本研究では、上記実験結果から、還元はナイトロニールガス中で 600°C 、1.5 時間、酸化は 600°C の UO_2 粉末をそのまま炉外空气中に取り出し、1.5 時間保持という条件を採用することにした。

III-1-2 処理方法

不銹鋼 (SUS-42) 製ボートに原料粉末を入れ、厚さ 10mm 以下に薄くひろげ、 600°C に加熱保持した電気炉に挿入して 1.5 時間で U_3O_8 とした。この U_3O_8 粉末を 1/3 量採取した (1 回酸化)。次に、電気炉にナイトロニールガスを流し、残りの U_3O_8 を 600°C で 1.5 時間

UO_2 まで還元した。その後炉外空气中に取り出して 1.5 時間放置酸化して U_3O_8 とした。この U_3O_8 を 1/2 採取した (2 回酸化)。残りの U_3O_8 粉末を再び電気炉に入れ前回同様 600°C 、1.5 時間還元して UO_2 としたのち炉外に引き出して U_3O_8 とした (3 回酸化)。以上の方式で作った 1 回、2 回および 3 回酸化の U_3O_8 粉末を別々に前記不銹鋼製ボートに入れ、ナイトロニールガス中、 600°C 、1.5 時間還元して 1 回、2 回および 3 回の各酸化還元処理粉末を作った。

III-2 ボールミル処理

本実験用ボールミルは高純度アルミナ (Al_2O_3 : 95.5% 以上) 製で内径 80mm、高さ 120mm、内容積 550ml のミルに、直径 10mm の高純度アルミナボールを入れたものである。原料粉末あるいはボールをそれぞれミル容積の 1/3 量、合計 2/3 量になるように入れたのち、ミルの回転速度を臨界速度の 70% の 90 r.p.m. とし、1 時間、3 時間および 5 時間処理の粉末を作った。

III-3 実験結果

III-3-1 比表面積、粒径、粒度分布

原料粉末および処理粉末の比表面積を窒素を吸着ガスとして BET 法で測定した結果、Fig. 4 に示すごとく、

Fig. 4 Relationship between number of oxid.-red. cycle or time of ball milling and specific surface area of uranium dioxide powders.

酸化還元粉末はサイクル回数が増すと比表面積は急激に大きくなり、たとえば、比表面積が $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ の Lot A 原料粉末は酸化還元サイクル 3 回処理により $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ と約 3 倍となる。しかし、ボールミル処理粉末では 5 時間でも原料粉末の 1.4 倍と比表面積の増加は比較的少ない。D. R. Stenquist⁴⁾ らは 64 時間までのボールミル処理において、比表面積は処理時間とともに徐々に大きくなったことを報告しており、本実験でもさらに長時間処理することにより、いくぶん増大するかも推測されたが、今回は不純物混入量を考慮して 5 時間までにとどめた（後述参照）。電子顕微鏡により Lot A 原料粉末および処理粉末を観察した結果は、Photo 1~3 に典型的な写真を例示したごとく、酸化還元処理サイクル 3 回の UO_2 粉末では二次粒子が形骸粒子の形状で解粒の傾向を示し、その一次粒子は原料粉末に比しくいくぶん角張っ

×10,000

Photo. 1 As-received UO_2 powder.

×10,000

Photo. 2 Oxidation-reduction UO_2 powder (Cycle:3).

×10,000

Photo. 3 Ball milled UO_2 powder (Time:5hrs).

ている。しかし、直角二軸方向平均径はほとんど変わらず約 0.2μ である。ボールミル処理粉末では原料粉末に比し、二次粒子が多くなっている傾向があるが、一次粒子は形状、大きさともに原料粉末と変わらない。これら 3 種類の粉末の一次粒子の直角二軸方向平均径を横軸に、個数を縦軸にとって粒度分布を検討した結果では、いずれも正規分布していることを認めた。次に、Fisher 粒径を検討すると、Fig. 5 に示すごとく、酸化還元処理粉末ではサイクル回数が増えるとともに小さくなっており比表面積と相関する。これに対し、ボールミル処理粉末では 1 時間程度の短時間処理では一たん小さくなるが、3 あるいは 5 時間と時間が長くなると逆に大きくなってくる。一次粒子の変化はないことから二次粒子の大きさが Fisher 粒径に影響してくるものと考えられ、ボールミル短時間処理では一たん解粒し、さらに処理を続けると逆に、凝集あるいは集合してくるものと推論される。

Ⅲ-3-2 嵩密度、タップ密度

原料粉末および酸化還元 1, 2, 3 回処理粉末ならびにボールミル 1, 3, 5 時間処理粉末の嵩密度およびタップ

Fig. 5 Relationship between number of oxid.-red. cycle or time of ball milling and average particle size of uranium dioxide powders.

密度を Fig. 6, 7 に示す。酸化還元処理粉末ではサイクル回数が増すとともに嵩密度、タップ密度は低下するが、ボールミル処理粉末では処理時間とともに増加する。

Fig. 6 Relationship between number of oxidation-reduction cycle and density of uranium dioxide powders.

Fig. 7 Relationship between ball milling time and density of uranium dioxide powders.

III-3-3 O/U 比, 不純物含有量

原料粉末および処理粉末の O/U 比および不純物含有量を Table 3, 4 に示す。いずれの粉末も O/U 比は同程度で、しかも不純物含有量が少なく、O/U 比あるいは含有不純物が焼結性に異なった影響を及ぼすとは考えられない。ただ、ボールミル処理粉末ではミルおよびボール材質の Al_2O_3 が時間とともに著しく増加する。これは焙焼・焼結過程で高温処理されても飛散しがたいので、高純度焼結ペレットの製造に当ってはこの点を配慮する必要がある。また、活性化処理により増加している元素に C (炭素) がある。この程度ならば焙焼・焼結過程で除去されるので問題にならないが、500 p.p.m. をこす場合は対策が必要となる。

IV ペレット加工方法および結果

IV-1 実験方法

Fig. 1 の実線区画したところに当るが UO_2 粉末にボ

Table 3 Impurities in Lot A UO_2 powder.

As-received	Ball milling			Oxid.-red.
	1 hr	3 hr	5 hr	
O/U ratio	2.066	2.07	2.07	2.08
Ag (p.p.m.)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Al (")	<5	280	300	430
B (")	0.9	0.5	0.7	0.5
C (")	30	312	273	218
Ca (")	<10	<10	<10	<10
Cd (")		0.26	0.15	0.48
Cl (")	5.7	9.7	15.7	12.8
Cr (")	<5	<5	<5	20
Cu (")	1.4	3.2	2.9	3.2
F (")		<5	<5	<5
Fe (")	15	44	32	39
Mo (")	<1	<1	<1	<1
N (")	<10	<10	<10	<10
Ni (")	3	3	3	4
Pb (")	5	5	5	5
Si (")	38	41	36	38
Sn (")	<1	<1	<1	<1

Table 4 Impurities in Lot B UO_2 powder.

As-received	Ball milling			Oxid.-red.
	1 hr	3 hr	5 hr	
O/U ratio	2.059	2.07	2.07	2.07
Ag (p.p.m.)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Al (")	<5	130	170	340
B (")	0.8	0.4	0.5	0.5
C (")	65	118	327	276
Ca (")	<10	<10	<10	<10
Cd (")		<0.02	0.37	0.05
Cl (")	20.5	10.4	15	11.8
Cr (")	<5	<5	<5	40
Cu (")	0.8	3.1	5.1	3.0
F (")		<5	<5	<5
Fe (")	9	22	18	29
Mo (")	<1	<1	<1	<1
N (")	<10	<10	<10	<10
Ni (")	3	2	2	2
Pb (")	<1	<1	<1	<1
Si (")	37	51	51	48
Sn (")	<1	<1	<1	<1

リエチレングリコール 1% (UO_2 粉末に対する重量%, 以下同様), ポリビニールアルコール 0.5% およびステアリン酸 0.5% を混合後, 40 メッシュの不銹鋼製ふるいを通して造粒した。この造粒粉末を 8 g とり浮動式ダイスホルダーに取り付けた直径 12mm 金型に充填し, 2~7 t/cm² の範囲で 1 t/cm² ごとに圧力を変えて圧縮成形した。また、一定密度の成形体の焼結性を検討するため、各粉末について 6 g/cm³ の成形体をあわせて製作した。次

に、成形体を乾燥水素雰囲気中で最高温度 750°C, 2 時間焙焼した後、アンモニア分解ガス雰囲気中最高温度 1400, 1500, 1550, 1600あるいは1650°Cの各一定温度において3時間、一部は1, 5 あるいは10時間での焼結を行なった。焼結体の直径および長さはマイクロメーターで測定し、秤量結果から密度を算出した。

IV-2 実験結果

IV-2-1 成形性

各粉末のグラニュールを成形した場合の成形圧力と成形体密度との関係を Fig. 8 に示す。Lot A, Lot B とともに酸化還元粉末の成形体密度は原料粉末に比し低下するが、ボールミル粉末では逆に、著しく向上する。

以上の結果、ボールミル処理は粉末の成形性（ここではある一定圧力で加圧した場合の成形体の密度をもって表わし、密度が高いほどよいとする）を向上するのに効果的であると結論できる。

Fig. 8 Relationship between compacting pressure and apparent density of green pellets.

IV-2-2 焼結性

各粉末を造粒したのち 2~7 t/cm² の圧力で成形し、焙焼後、アンモニア分解ガス雰囲気中 1400~1650°C の

温度範囲で50または 100°C ごとに温度を変え、3時間焼結した結果、処理粉末の焼結性（ここでは同一条件で成形、焼結した場合の焼結体の密度で表わし、密度が高いほどよいとする）はよくなっていることがわかる。4 t/cm² で圧縮成形後焼結した結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 の Lot A 粉末についてみると、1600°C 加熱で 10.0 g/cm³ (91%T.D.) の密度にしかなかった原料粉末は、酸化還元処理3回あるいはボールミル3時間処理により同焼結条件で 10.4 g/cm³ (95%T.D.) に達する。ここで、1500~1650°C の温度範囲ではボールミル処理粉末の方が酸化還元処理粉末よりも焼結体の密度差が少ないことが一つの特徴である。

Fig. 9 Relationship between sintering temperature and density of pellets.

V 実験結果の検討

V-1 処理粉末の物理的性質

UO₂ 粉末の比表面積を著しく増大するに効果的な酸化還元処理について比表面積の小さい Lot C 粉末を用いて検討した (Fig. 10)。本実験条件下で酸化時に U₃O₈ が還元時に UO₂ が 100% 生成していることを O/U 比測定で確かめた。Fig. 10 より、UO₂ が U₃O₈ に変化すると比表面積は著しく増加することがわかる。ボール

Fig. 10 Specific surface areas of UO₂ and U₃O₈ vs number oxidation-reduction cycle.

ミル処理において比表面積があまり大きく増加しないのは UO_2 がもともと微細であることと UO_2 のままの粉砕であることが主因であろうと考えられる。ただ、Fig. 10 よりみると U_3O_8 が UO_2 に還元された場合、比表面積はいくぶん減少しているが、密度 8.39 g/cm^3 の U_3O_8 が密度 10.96 g/cm^3 の UO_2 に還元した密度変化を考慮した (1) 式より形態係数の比 $\left(\frac{K}{K'}\right)$ を検討すると、ほぼ 1 となることから U_3O_8 が UO_2 に還元されたことによる表面形状あるいは粒径の変化ではなくて、単に密度変化による比表面積減少であると考えられる。

$$\frac{K}{K'} = 0.815 \times \frac{S_{\text{U}_3\text{O}_8}}{S_{\text{UO}_2}} \quad (1)$$

ここで K : UO_2 の形態係数
 K' : U_3O_8 の形態係数
 $S_{\text{U}_3\text{O}_8}$: U_3O_8 の比表面積
 S_{UO_2} : UO_2 の比表面積

V-2 成形性および焼結性

原料粉末および処理粉末に成形剤を 2% 混合して、造粒・成形した場合、ボールミル処理粉末の成形性が著しく増大した理由は、処理による高密度およびタップ密度の向上と電子顕微鏡による観察でみられた一次粒子の変化がないという結果とをあわせ考えると、二次粒子内の一次粒子がより近接したことが主因であろうと推論される。

焼結性についてみると、酸化還元処理およびボールミル処理により粉末の焼結性はともに向上する (Fig. 9)。この場合、Fig. 8 に示したごとく、ボールミル処理粉末は 4 t/cm^2 での圧縮成形で $6.4 \sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ と高い密度が得られるので、焼結過程における緻密化の割合が特別大きくなくても高密度焼結体を得られることがわかる。これに対し、酸化還元処理粉末では成形性は原料粉末よりもむしろ劣る。にもかかわらず、高密度焼結体を得られているのは、焼結過程での緻密化の割合が大きいことを意味する。そこで、焼結過程における緻密化の変化の程度を緻密化度 $\left[\frac{D_s - D_g}{D_T - D_g} \times 100(\%) \right]$ の式で示される。ここで D_s : 焼結密度、 D_T : UO_2 の理論密度 (10.96 g/cm^3)、 D_g : 成形密度と呼ぶこととし、Lot A の原料粉末あるいは処理粉末を 6 g/cm^3 に成形後、アンモニア分解ガス雰囲気 1500°C 、3 時間焼結した場合の緻密化度を検討してみると (Table 5)、ボールミル処理粉末では、長時間処理でも緻密化度は原料粉末と大きな相違はないが、酸化還元粉末では、処理サイクル回数が増えると緻密化度は急激に増大することがわかる。Fig. 8, 9 より算出した各粉末の焼結温度と緻密化度との関係を Fig. 11 にも示したが、Table 5 および Fig. 11 の結果より、ボールミル処理粉末が高密度ペレットを与えるのは主として成形性の向上であり、酸化還元処理粉末

Table 5. Densification factor of Lot A powder.

Activation treatment	Densification factor
Ball milling 5 hours	72.5 %
" 3 "	72.0 "
" 1 "	71.3 "
As-received	70.0 "
Oxidation-reduction 3 cycles	76.8 "
" 2 "	84.1 "
" 1 "	87.9 "
Green pellets :	6.0 g/cm^3
Sintering temp. :	1500°C
" time :	3 hours
" atmos. :	cracked ammonia

Fig. 11 Densification of uranium dioxide pellets.

では焼結時における緻密化が大きく影響していることがわかる。

V-3 緻密化の活性化エネルギー

緻密化度が速度論的に取り扱えると仮定すると (2) 式が成立つ。

$$\sigma = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

ここで σ : 緻密化度
 E : 活性化エネルギー (cal/mol)
 R : 気体定数 ($\text{cal/mol}^\circ\text{K}$)
 T : 温度 ($^\circ\text{K}$)
 A : 頻度因子

一方、緻密化度は焼結時間の関係でもあるはずである。

筆者は Lot A 粉末の原料粉末、酸化還元処理粉末およびボールミル処理粉末をそれぞれ約 6 g/cm^3 の密度

に成形し、アンモニア分解ガス雰囲気中 1400~1650°C の温度範囲で 1, 3, 5 あるいは 10 時間焼結して、これらの結果から焼結温度 T が一定の場合の焼結時間 t と緻密化度 σ との関係を求めた結果、実用上問題となる σ が 60~90% の範囲で直線的関係があり、ほぼ

$$\sigma = B \cdot t \quad (3)$$

で表わされることが認められた。したがって、(2) 式より一般的に

$$\sigma = A' \cdot t \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

と表わすことができる。

前記の実験結果を緻密化度が 80% になるまでの焼結時間 t_{80} とその時の焼結温度との関係として整理すると Fig. 12 になる。明らかに、各粉末について、 $\log \frac{1}{t_{80}}$ と $\log \frac{1}{T}$ との間に直線関係が成立していることがわかる。これは(4)式で σ を常数 ($\sigma=0.80$) として変形した

$$\frac{1}{t_{80}} = \left(\frac{A'}{\sigma} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4')$$

が当てはまることを示すもので、したがって、(4) 式あるいは (2) 式が成立つことが示されているものであり、Fig. 12 の勾配から活性化エネルギーが求められる。その結果、原料粉末およびボールミル処理粉末ではそれぞれ 70 kcal/mol および 64 kcal/mol、酸化還元処理粉末では 44 kcal/mol となった。従来の結果によれば、 UO_2 の焼結の活性化エネルギーとして、水素中の焼結では 76 kcal/mol であったという J. Belle ら¹⁴⁾ の報告や、中性ガス雰囲気中では 40 kcal/mol であったという C. B. Jordan ら¹⁵⁾、あるいは同種雰囲気中で 32 kcal/mol であったという W. E. Baily ら¹⁶⁾ の報告がある。中性ガス雰囲気における焼結の活性化エネルギーはいずれも二酸化ウランに存在する過剰酸素の拡散の活性化エネルギー 29.7 kcal/mol に近いことから、二酸化ウランの中性ガス雰囲気中における焼結は過剰酸素により進行されると考えられている。活性化エネルギーの大きい

Fig. 12 Relationship between reciprocal of absolute temperature and $\frac{1}{t}$. (t : Sintering time).

水素中の焼結では結晶格子中の酸素が関与するといわれ、結晶格子を飛び出す酸素のエネルギーとその拡散エネルギーの和として説明されている。本実験ではアンモニア分解ガス雰囲気における焼結であり、焼結後の O/U 比が水素中焼結と同じ 2.00 となっていたことから、焼結の活性化エネルギーは 76 kcal/mol 程度になることが予想された。しかし、本実験結果をみると、原料粉末およびボールミル処理粉末では 70 および 64 kcal/mol とほぼ予想どおりの値が得られ、従来の結晶格子中の酸素の移動の活性化エネルギーで説明できる。しかし、酸化還元処理粉末では 44 kcal/mol と前二者に比し 1/2 に近い。値そのものは過剰酸素の拡散エネルギーに近似している。また、酸化還元処理粉末から作った焼結体の O/U 比も原料粉末あるいはボールミル処理粉末から作った焼結体と同様 2.00 であった。以上の結果、このように活性化エネルギーが低くなった原因が何に基づいているか今のところ明らかでないが、酸化還元処理方法などを総合して、酸化還元処理粉末の緻密化の活性化エネルギーが低かったのは、結晶格子の歪、不整、欠陥の生成などが基因したのではないかと想像される。

V-4 粉末の性質と緻密化度

本実験用粉末は重ウラン酸アンモニウムを経過して作られた原料粉末とそれを酸化還元処理あるいはボールミル処理した粉末であるが、今回用いた粉末では BET 法で求めた比表面積と粉末の緻密化度とがほぼ直線関係にあることが明らかになった。その結果を Fig. 13 に示す。ここで用いた粉末は O/U 比、不純物含有量および粒度分布は同じと見なし得るものであり、また、本結果は焼結が粒子の接触点の増大により進むということを考慮していずれも同一密度の 6 g/cm^3 の成形体について比較したものであることから、重ウラン酸アンモニウム法により製造した原料粉末とそれを酸化還元処理あるいはボールミル処理した粉末では比表面積を知ることにより緻密化度を推測することができるものと考えられる。この結果、粉末の成形性をあわせ考えることにより粉末の焼結性を推測できる見とおしを得た。

Fig. 13 Relationship between densification factor of pellets and specific surface areas of UO_2 powders.

VI 結 言

UO₂ 粉末の焼結性を向上させる方法として酸化還元処理とボールミル処理とを採用し、処理粉末の物理的性質、成形性および焼結性について原料粉末も含めて検討した結果、次のことが明らかになった。

1) 酸化還元処理あるいはボールミル処理ともに粉末の焼結性の向上方法としてかなり効果的であることを確認した。

2) 密度が向上する段階を成形あるいは焼結の過程について検討してみると、一定圧力で加圧した場合の粉末の成形密度は酸化還元処理粉末、原料粉末、ボールミル処理粉末の順序で高くなる。また、焼結過程における密度の向上を緻密化度で表わした結果、ボールミル処理粉末は原料粉末とあまり差はないが、酸化還元処理粉末ではきわめて大きな値をとる。

3) 還元雰囲気での焼結過程における緻密化の活性化エネルギーについて、原料粉末、ボールミル処理粉末はほぼ同じであったが、酸化還元処理粉末はかなり低い値を示した。

4) 酸化還元処理ではサイクル回数が増すとともに比表面積がかなり増大するが、ボールミル処理粉末では5時間処理品でも増加量が少ない。粉末の緻密化度と比表面積とが今回の粉末ではほぼ直線関係にあることを認めた。

終りに本報告作成に關して指導を賜りました東北大学金属材料研究所鈴木進教授に厚く感謝申し上げます。

また、終始ご激励、ご指導いただきました(株)日立製作所日立研究所中戸元部長および同所河原現部長、竹内主管研究員ならびに岡島主任研究員に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) H. Hausner: J. Nucl. Mater., 15 (1965), 179.
- 2) J. Belle: Uranium dioxide, Properties and nuclear applications (1961).
- 3) 久保, 神力: 粉体(丸善), (1964), 389.
- 4) D.R. Stenquist and R.J. Anicetti: HW-51748, (1957).
- 5) J.C. Clayton and S. Aronson: WAPD-BT-15, (1959).
- 6) J.C. Clayton and L. Berrin: WAPD-BT-20, (1960).
- 7) 西島: 粉体および粉末冶金, 11 (1964), 125.
- 8) L.E.J. Roberts: J. Chem. Soc., (1954), 3332; (1955), 3939.
- 9) K.T. Scott and K.T. Harrison: J. Nucl. Mater., 8 (1963), 307.
- 10) K. A. Peakall and J. E. Antill: J. Nucl. Mater., 2 (1960), 194.
- 11) 向坊, 菅野, 三木: 日本原子力学会誌, 18(1966), 76.
- 12) W.R. De Hollander: HW-46685, (1956).
- 13) L. C. Watson: Fuel Element Conf., Paris, Book-2 (1957), 384.
- 14) J. Belle and P. Lustman: WAPD-184 (1957).
- 15) C.B. Jordan and P. Duwez: J. Metals, 1 (1949), 96.
- 16) W.E. Baily, J.C. Danko, H.M. Ferrari and R.L. Colombo: J. Am. Ceram. Soc., 11 (1962), 768.

寄 贈 図 書

本会へ下記の新刊図書が寄贈されました。ご覧になりたい方は事務局へおいで下さい。

1. Металлы
2. Technische Mitteilungen Krupp
3. Stanford Research Institute Journal
4. Metal Powder Report
5. Nuclear Science Abstracts of Japan (日本原子力研究所)
6. Bulletin of the Institute for Chemical Research (京都大学)
7. 研究実用化報告 (電気通信研究所)
8. Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research (理化学研究所)
9. タツタ電線技報
10. American Ceramic Society Bulletin
11. 第7回原子力総合シンポジウム予稿集 (日本原子力学会)
12. 宇宙航空研究所報告(観測ロケット特集号) (東京大学. 研究所)
13. 生産研究 (東京大学. 生産研)
14. 通 研 月 報 (電 通 研)