

# 二酸化ウランの焼結過程とその機構

## Sintering Process and Mechanism of Uranium Dioxide

野 中 甲 蔵\*  
Kohzo Nonaka

### 内 容 梗 概

原子炉に使用される二酸化ウラン燃料体は、通常その粉末を成形・焼結して高密度のペレットに製造される。その製造技術は現在ほぼ確立されているが、焼結の現象や機構についての基本的な検討はあまりなされていない。したがってそれらを解明する目的で以下のような研究を行なった。

粉末の緻密化に及ぼす焼結条件および粉末の性質の影響、および緻密化に伴う気孔率の変化や収縮過程を検討し明らかにした。また焼結体の表面と破面を光学および電子顕微鏡により観察し、結晶粒ならびに気孔の変化や微視的状态、気孔の大きさの分布などを詳細に調べた。気孔の分布から計算した気孔率はその直接測定値とかなりよく一致した。焼結過程の大部分では質量移動がvacancyの体積拡散の機構によって起ることが説明できるが、初期には粒子の表面や界面拡散さらに蒸発凝縮の機構も相当に寄与していると考えられる。

### 1. 緒 言

原子炉燃料には近年セラミック燃料が広く利用されるようになってきたが、それには U, Th および Pu の酸化物、炭化物、窒化物あるいはケイ化物などが挙げられる<sup>(1)</sup>。そのうちで二酸化ウラン燃料は海外で早くから注目されて最も開発が進んでおり、国内でもすでに生産実用に供されている。UO<sub>2</sub>はセラミックの特性として、金属Uに比して融点が高くなる(2,750°C)、熱サイクル効果がなく、また照射変形および冷却材や被覆材との反応性が小さいなどという利点があるため、とくに動力炉用燃料として意義がある。しかし反面熱伝導率が相当に小さく、熱衝撃に弱いなどの欠点があるので、それらの点をよくするために上記の炭化物その他の化合物が研究されているが、まだ UO<sub>2</sub>に代わるものとはなっていない。

UO<sub>2</sub>燃料体の製造法には種々の方法がある。最も一般には ceramic grade の UO<sub>2</sub>粉末を冷間圧縮または押出成形した後、還元性ないし非酸化性ふん囲気中で焼結して、理論密度の95%前後の高密度ペレットを作り、これを金属の被覆管内に充てん密封する。また最近では充てん密度の高い粉末を直接長い被覆管内に充てんしたまま、高密度のものを得る引抜加工のスエーピング法、あるいは振動充てん法などが発展してきた。燃料体の製造法は今後技術的にも経済的にもますます進むであろうが、現在ではほとんど焼結ペレットが使用されている。

このような UO<sub>2</sub>粉末<sup>(2)(3)</sup>および焼結ペレット<sup>(4)-(8)</sup>の製造法や性質に関しては、従来きわめて多数の研究があるが、大部分は製造技術的な見地からのもので、焼結現象の過程や機構などについての基礎的研究はあまり報告されていない<sup>(6)(7)(10)</sup>。後述するように UO<sub>2</sub>においては焼結の進行に及ぼす種々の因子の影響が大きいので、焼結の基本的問題に多くの知見を与えるものと予想される。以下 UO<sub>2</sub>の焼結における緻密化過程とそれに伴う結晶粒および気孔の微視的状态や変化を詳しく調べ、焼結の機構について検討した結果を述べる。

### 2. 焼 結 過 程

UO<sub>2</sub>粉末を圧縮加熱すると緻密化が起こるが、その過程は焼結のふん囲気、温度、時間などの条件、ならびに粉末の粒度やO/U比、圧縮密度などの性状により影響されることが知られている<sup>(4)-(8)(10)</sup>。しかしこれらの相互関係は十分明らかにされているとはいえず、さらに系統的に知ることが焼結の過程や機構の研究にまず必要であるので、以下のような一連の実験を行なった。

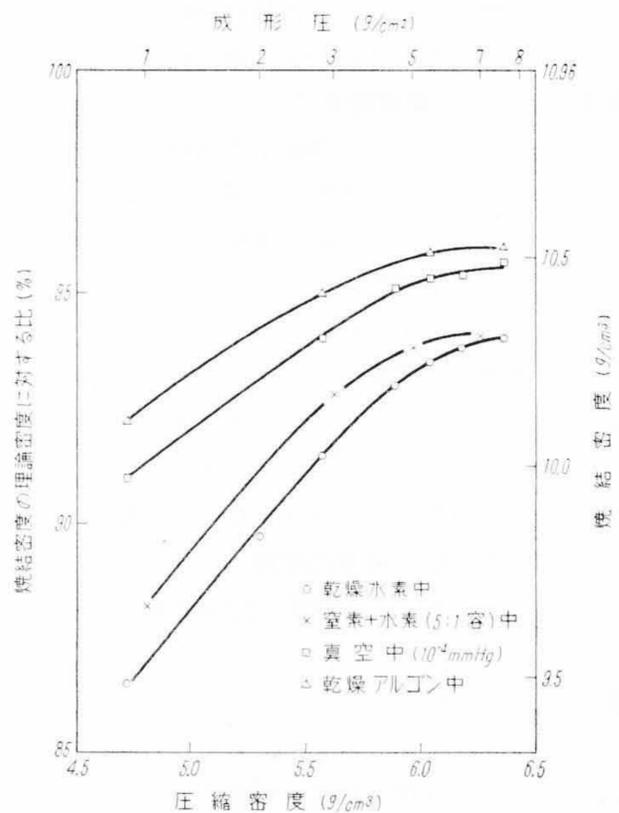
### 2.1 焼結条件の緻密化に及ぼす影響

#### 2.1.1 焼 結 方 法

実験に主として使用した UO<sub>2</sub>粉末は MCW 製の ceramic grade で、電子顕微鏡による単一粒子の大きさは平均 0.16 μ 位、O/U比は 2.07 程度であり、純度は第 1 表に示すようである。この粉末に少量の有機結合剤を混ぜ 10 φ × 10 mm のペレットに加圧成形したものを、水素またはアルゴン中で仮焼して結合剤を除去した後、水素、アルゴン、窒素または窒素と水素の混合気流中および真空中(〜10<sup>-4</sup> mmHg)において、1,100〜1,700°C の各種温度で種々の時間焼結を行なった。ガスにはいずれも市販の高純度ポンペを用いたが、水素は Deoxo purifier に通し、アルゴンと窒素は活性化銅によって微量の含有酸素も除き、さらに塩化カルシウムとシリカゲルで乾燥した。なおガスふん囲気中の焼結には炭化ケ

第 1 表 UO<sub>2</sub>粉末および焼結体の分光分析結果 (ppm)

試料	不純物	B	Ag	Fe	Ni	Mo	Cr	Cu	Mn	V	Si
粉 末	A	0.9	<0.1	51	13	<1.1	<8	2	<0.5	<10	104
焼 結 体	(H <sub>2</sub> 中1,500°C 3h)	<0.25	<0.1	25	10	<1.0	<8	1	<0.5	<10	130

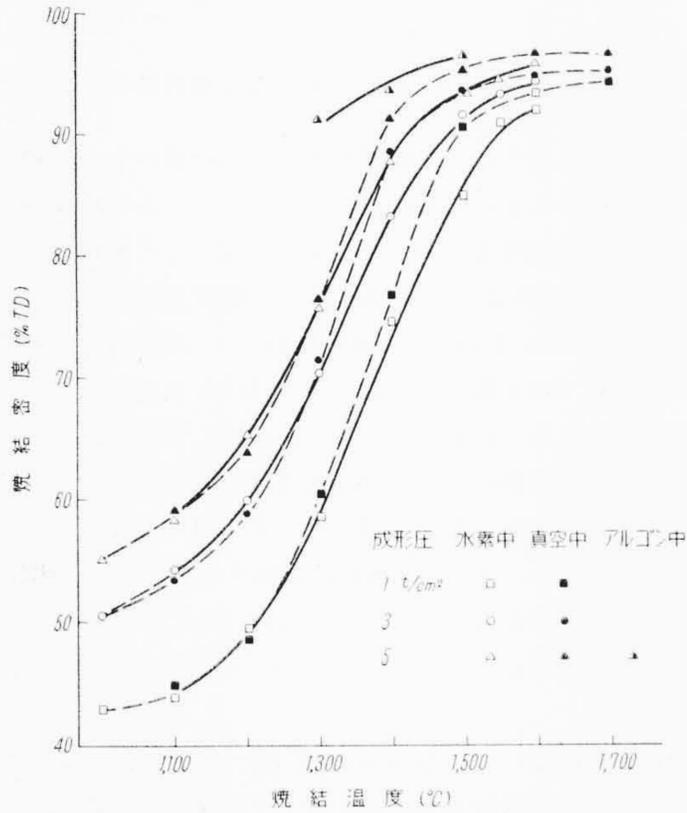


第 1 図 UO<sub>2</sub>を各種ふん囲気中 1,500°C 3 hr 焼結した場合の圧縮密度と焼結密度の関係

\* 日立製作所日立研究所

第2表  $UO_{2.07}$  粉末の各種ふん囲気、温度における焼結体の密度と O/U 比

焼結ふん囲気	温度 (°C)	時間 (h)	圧縮密度 (g/cm <sup>3</sup> )	焼結密度 (%)	焼結後の O/U 比
水素	1,300	3	6.19	77.65	2.044
	1,400	3	6.06	87.9	2.010
	1,500	3	6.01	92.8	2.000
	1,600	3	5.99	96.0	2.005
窒素	1,500	3	6.2	94.06	2.019
	1,400	3	6.01	91.5	2.001
	1,500	3	6.02	95.34	1.999
	1,600	3	5.9	96.5	1.998
アルゴン	1,300	3	6.05	91.7	2.018
	1,400	3	5.98	94.5	2.016
	1,500	3	6.04	96.6	2.028



第2図 各種ふん囲気中で 3 hr 焼結した  $UO_2$  の密度と焼結温度の関係

イ素発熱体の管状炉を、また真空焼結には炭素抵抗加熱式炉を使用した。

2.1.2 焼結ふん囲気の影響

まず O/U ~ 2.07 の粉末を各種ふん囲気中で 1,500°C 3h 焼結した場合の密度を比較すると第1図のようになる。以下  $UO_2$  の理論密度を 10.96 g/cm<sup>3</sup> (25°C) として、密度は理論値に対する比で表わした。焼結密度はアルゴン中が最も高く、ついで真空、窒素さらに水素の順に低下するが、窒素に少量の水素を (5:1) 混合してもあまり差異はみられない。しかしこのふん囲気による差は焼結温度によって異なり、第2表や第2図にみられるように、一定の圧縮密度におけるアルゴンと真空または水素中の焼結密度の差は低温になるほど大きくなる。また 1,400°C 以上で水素および真空中で焼結したものは、O/U 比がいずれも 2.01 以下の stoichiometric な値に近づいているが、アルゴンや窒素中焼結のもの O/U 比は 2.02~2.03 程度でやや高い。

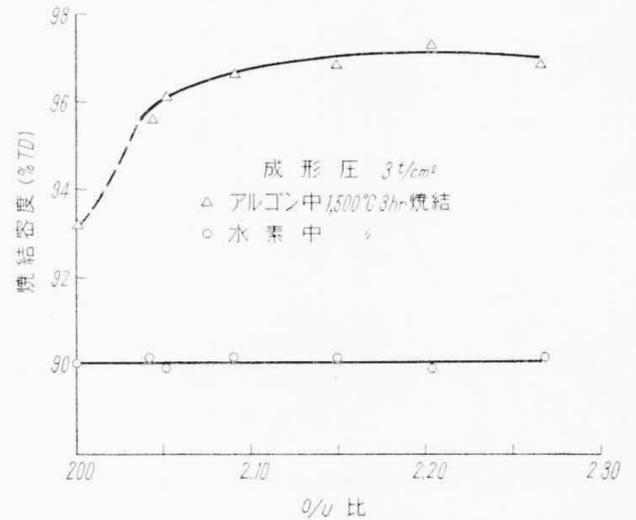
2.1.3 焼結温度、時間および成形圧の影響

種々のふん囲気中各温度で 3 時間焼結した場合の密度は第2図のようになる。水素および真空中ではともに 1,100°C くらいから緻密化が始まり、1,200°C 以上になると急速に進行する。水素中の場合は 1,600°C 以上で密度は飽和に近づくが、真空中では 1,500°C を越すとほぼ極限値に達する。また成形圧 (圧縮密度) の増大により焼結密度は上昇するが、高温になるにつれて低い成形圧で飽和密度に近づく。一方収縮率は焼結温度が高く成形圧が低いほど

第3表 平均粒度の異なる  $UO_2$  粉末の焼結密度

粉末	粉末の O/U 比	成形圧 (t/cm <sup>2</sup> ) 平均粒子直径 (μ)	水素中 1,500°C 3h の焼結密度 (%TD)				
			1	3	(g/cm <sup>3</sup> ) <sup>*</sup> 5	7	
C	2.18	0.10	92.5	95.5	5.9	96.2	96.3
A	2.07	0.16	87.7	92.0	6.02	93.5	94.0
B	2.08	0.25	86.6	90.6	6.10	92.3	92.9
D	2.01	0.8	80.2	84.2	7.09	87.1	87.5

\* 圧縮密度



第3図 二酸化ウラン粉末の O/U 比と焼結密度の関係

増加し、密度の飽和とともに飽和するが、1,300°C 以下の低温では成形圧の高いものが収縮率は多少大きくなる。このことは成形圧が高いほど粒子間の接触面積が増大し、それが焼結の初期段階の進行に大きく寄与するためと考えられる。さらに一定の温度では焼結時間とともに密度は上昇し飽和値に達するが、高温におけるほど到達時間は短くなる。以上のような焼結の進行過程は収縮過程の連続的な観察によって一層明瞭になるが、それについては後に詳しく述べる。

2.2 粉末の性質の緻密化に及ぼす影響

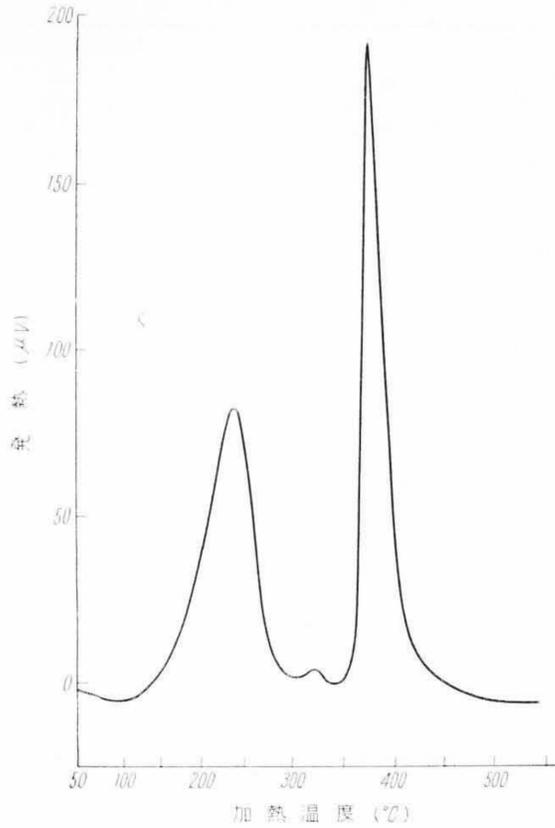
2.2.1 粒子の大きさの影響

電子顕微鏡による単一粒子の平均粒度が異なる  $UO_2$  粉末の各成形体を、水素中 1,500°C で 3 時間焼結した場合の密度を第3表に示す。一定の成形圧 (たとえば 5 t/cm<sup>2</sup>) では粒度が小さくなるにつれ圧縮密度は低下するにもかかわらず、焼結密度はその影響を打消して増大している。しかもこれらの粉末は同時に O/U 比が異なっているので、その影響も考慮せねばならない。しかし次項に述べるように水素中での焼結密度は O/U 比に依存しないので、第3表の結果は粒度による変化とみなされる。

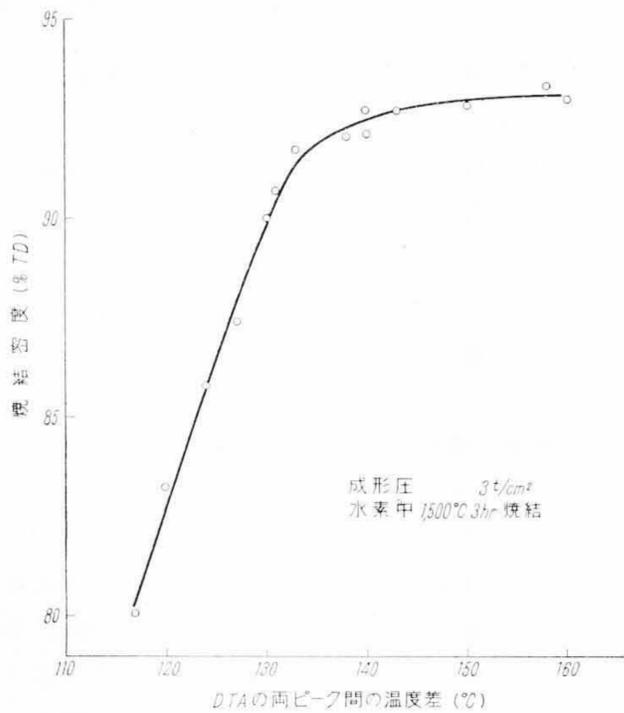
一般に粒子が小さくなるにつれ粉末の比表面積が増大するため緻密化は促進されると考えられる。しかし微粒子ほど酸化されやすく<sup>(11)(12)</sup>、自然に放置すると O/U 比は次第に増加して安定になるが、0.1 μ 以下の微粒子では 2.2 程度にまで達する。

2.2.2 O/U 比の影響

以上のように  $UO_2$  粉末の粒度と O/U 比は密接に関連しているので、従来の研究ではあまりこれらを分離して検討してはいない。しかし O/U 比の影響をみるには粒度をできるだけ一定にする必要があるため、原料を水素中 500°C で完全に還元冷却した粉末、およびそれを空气中 130°C 以下の低温で酸化して、粒度がほぼ一定 (~0.2 μ) な種々の O/U 比 (2.27 以下) の粉末を作成した。これら粉末に結合剤を加えずに 3 t/cm<sup>2</sup> で成形し、乾燥した水素およびアルゴン中で 1,500°C 3h 焼結した密度を第3図に示した。水素中での焼結密度は O/U 比によって変わらないが、アルゴン中では O/U 比が stoichiometric な値 (2.00) から少し大きくなると密度は急に上昇し、O/U 比が 2.10 を越すとほぼ一定になり、か



第4図 UO<sub>2</sub>の酸化示差熱分析曲線の例



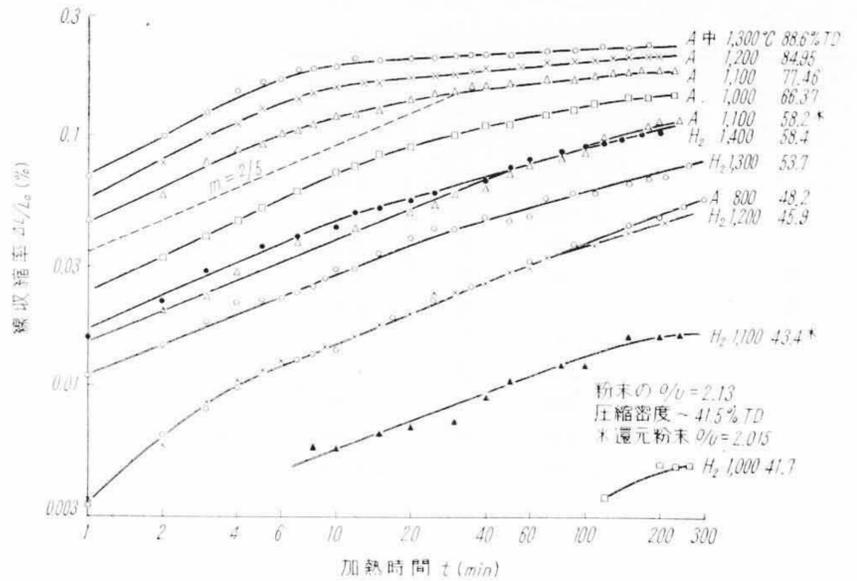
第5図 UO<sub>2</sub>粉末の酸化示差熱分析曲線における第1, 第2ピーク間の温度差と焼結密度の関係

つ全般に水素中の場合よりかなり高い。

さらに水素中焼結したものはいずれも O/U 比が 2.01 以下に還元されているが、アルゴン中での焼結体は O/U 比が 2.03~2.10 であり、粉末の O/U 比が高いものほど大きい。水素中では O/U 比の高い圧縮粉末でも緻密化が進む以前にほとんど還元されているために、最初の O/U 比によって焼結密度に差が生じないものと考えられる。一方 UO<sub>2+x</sub> 粉末をアルゴン中で焼結すると、その格子中に過剰酸素が含まれた状態で焼結が行なわれるため、第4章に述べる理由で緻密化が促進されるものと思われる。なお第3図では O/U 比が 2.00 の粉末でも、アルゴン中で焼結したものが水素中の場合より密度が相当高くなっている。それは還元直後はきわめて酸化しやすいので、成形など焼結前の操作中に多少酸化したためと思われる(実際に成形ペレットの O/U 比はやや高い)。非常に困難ではあるがこのような酸化を完全に防げば、水素中の場合と同程度の密度に低下することが予想される<sup>(10)</sup>。

### 2.2.3 粉末の酸化性と焼結性の関係

UO<sub>2</sub> 粉末は空気中で放置または加熱すると、容易に酸化が進み



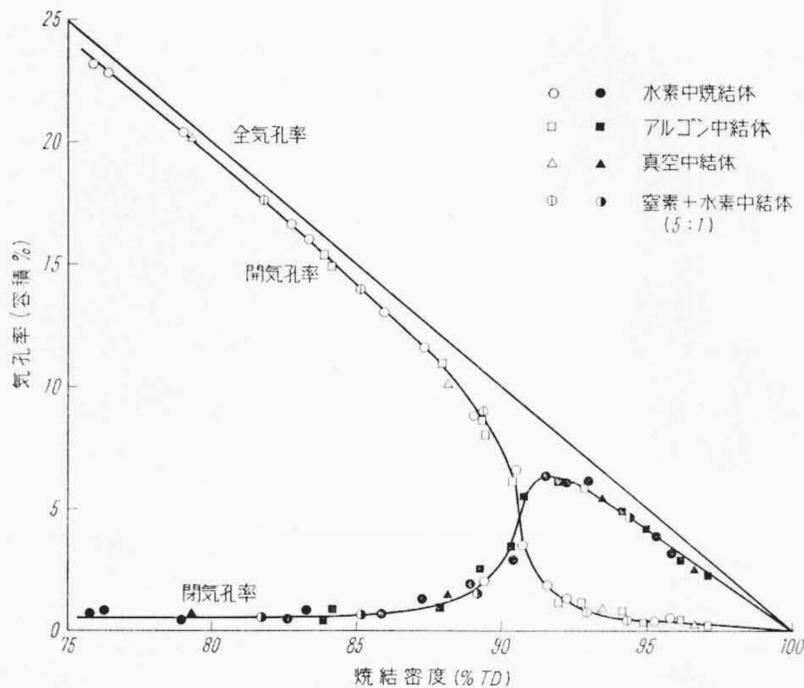
第6図 UO<sub>2</sub>圧縮体の焼結時間による線収縮率の変化

最後に U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> に達する。この酸化性は還元直後のものや粒子が小さく比表面積の大きい粉末ほど大きい。このような粉末の酸化性と焼結性の間には関連があるが、その目安として酸化の示差熱分析(DTA) 曲線がある<sup>(5)</sup>。一般に UO<sub>2</sub> の酸化過程の熱てんびん重量増加曲線は UO<sub>2</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> と U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の二段階に分かれるが、それに対応して第4図に示したように DTA 曲線にも二つの発熱ピークが現われる。高温側のピークは 380°C 前後のほぼ一定温度に生じるが、低温側のピークの温度は粉末の性状によって 220~260°C にわたり相当な変化が認められる。種々の粉末について両ピークの温度差と、水素中 1,500°C 3 hr の焼結密度との関係を示すと第5図のようになる。温度差がほぼ 135°C 以下のものでは焼結密度が温度差に比例して増大するが、それ以上になるとほとんど変わらない。

Alberman et al<sup>(11)</sup>や Aronson et al<sup>(12)</sup>の研究によると UO<sub>2</sub> の第一段階の酸化は酸素過剰の相を通しての酸素の拡散によって進行するので、粒子が小さく比表面積の大きい粉末ほど第一段の酸化はより低温で進むであろう。また第二段の酸化は結晶核の発生と成長によりおこるので、出発粒子の性状にはあまり関係せずほぼ一定の温度において進行する。一方焼結機構は後述するように原子の拡散に起因し、とくに初期の過程では粒子表面の寄与が大きいので、粉末の酸化性すなわち DTA ピークの温度差が大きいほど、焼結密度が増大することは理解できる。しかし緻密化につれて粒成長がおこり粒子の表面や界面は減少して行き、密度が 90% 程度を越すと急に粒子が粗大化する。したがってその後は焼結の進行にほとんど差異がなくなり、やがてその温度における飽和密度に達するものと考えられる。

### 2.3 焼結時における収縮過程

2.1 にも述べたような焼結時における収縮過程を連続的に観測するため、粒度 0.25 μ で O/U 比が 2.13 およびこれを還元した O/U 比が 2.015 の粉末について圧縮密度約 4.5 g/cm<sup>3</sup>, 6×5×25.1 mm の成形試料を、水素またはアルゴン気流中であらかじめ一定温度に加熱した炉内に急にそう入し、その直後から炉心管の一端に取り付けた硝子窓を通して、読取望遠鏡により各時刻における試料の両端の位置を読みその長さを測定した。収縮が極限値に達するまで(約5時間)測定してから室温に冷却した後再び測定し、その長さの差から熱膨張による変化分を求めて加熱時の焼結に起因する真の収縮率を算出した。その結果を log(ΔL/L<sub>0</sub>) - log t の関係で示すと第6図のようになる。O/U 比が 2.13 の粉末はアルゴン中では 1,000°C においてさえ、最初から水素中 1,400°C の場合より収縮率が大きく、速やかに緻密化がおこり、高温になるにつれて短時間に飽和値に達する。一般に収縮率 15% 程度以下の領域では曲線はほぼ 2/5 の傾斜を



第7図  $UO_2$  焼結体の密度と気孔率の関係

持った直線となるが、このことから第4章に述べるような焼結機構が考えられる。

#### 2.4 焼結密度と気孔率の関係

焼結体中には一般に開気孔と閉気孔が存在するが、 $UO_2$ の焼結体における両気孔率とかさ密度の関係を示すと第7図のようになる。それらの測定は真空中キシレン置換法により行なったもので、微細な気孔も十分に液で置換されていると考えられる。開気孔率は密度90% TD付近から急激に減少し、一方閉気孔率は急に増加して92~93%で最大に達した後低下する。この気孔率曲線は焼結のふん囲気や温度によってほとんど差異はみられない。以上の結果は従来の研究<sup>(5)</sup>と一致している。

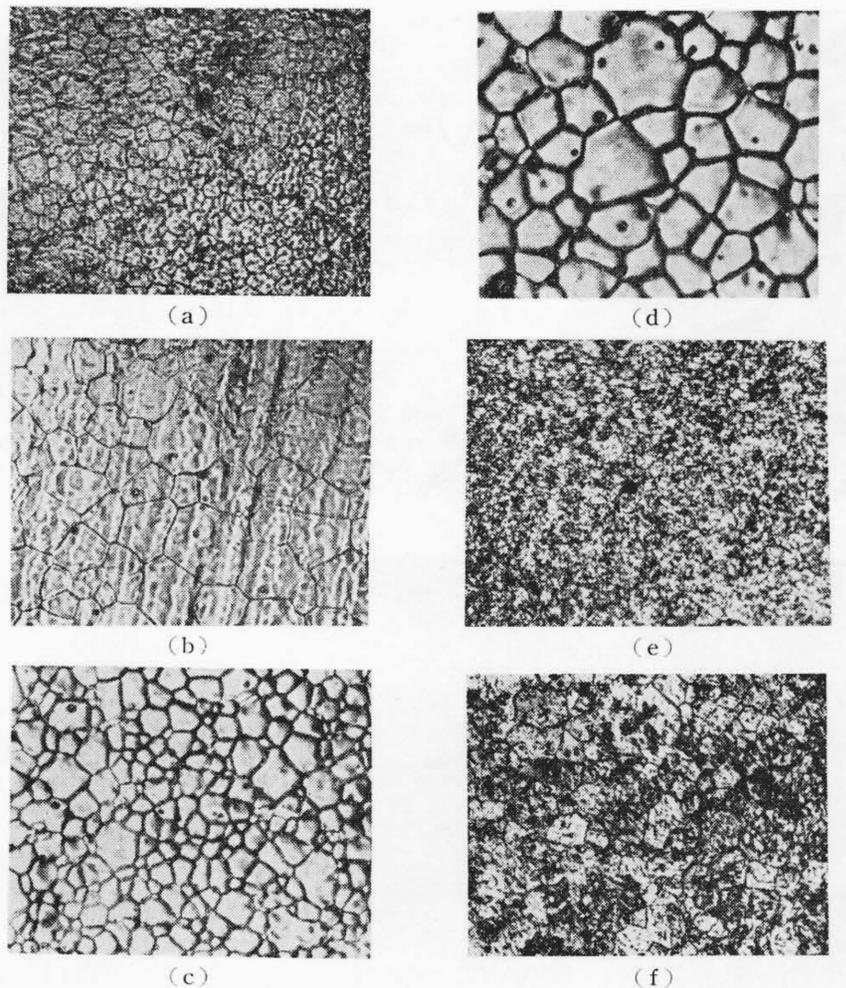
### 3. 焼結体の結晶粒と気孔

前章に述べたような焼結の際の緻密化に伴って起こる結晶粒の成長、ならびに気孔の変化や微細構造を調べることは、焼結の過程や機構を検討するうえにさらに必要である。 $UO_2$ 焼結体についての電子顕微鏡観察は最近いくつか行なわれているが<sup>(14)(15)</sup>、あまり系統的に詳しくなされていない。それゆえ種々の条件で焼結した $UO_2$ ペレットの表面および衝撃による破面を、光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡を用いて詳細に観察した。

#### 3.1 焼結体表面の観察と粒成長

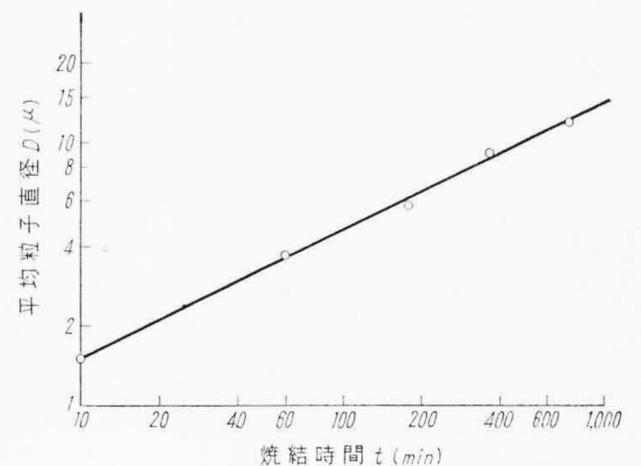
##### 3.1.1 光学顕微鏡による観察

まず水素中で焼結した場合、第8図(a), (b)に示すように1,550°C以上で密度93%程度を越すと、粒界が明瞭になり粒子は10 $\mu$ 前後に成長し、さらに高温、高密度になると20 $\mu$ にも達する。またアルゴンふん囲気中で焼結したものは第8図(c), (d)にみられるように密度91%程度から粒成長が顕著になり、1,500°Cでもすでに粒子は平均10~15 $\mu$ に成長し、1,550°Cになると平均20 $\mu$ に達し、それ以上には成長しない。しかし真空中(~10<sup>-4</sup>mmHg)で焼結したものの表面は第8図(e), (f)のように一般に粗く、95%以上の高密度に達しても粒界は判然としなが、接触面や破面の観察から粒子は前者の場合と同程度に成長しているのが認められた。このような顕微鏡観測から(粒子が小さい場合は電子顕微鏡による)、水素中1,500°Cで焼結した場合の結晶粒の成長速度を調べた。平均粒径と焼結時間のそれぞれ対数をとると第9図にみられるように直線となり、そのこう配は約0.5となる。このことは粒子の成長がいわゆる放物線則に従うことを示している。すなわち $t$ 時間後の平均の粒子直径を $D$ とすれば、 $D$ は次式で与え



(a) 3 t/cm<sup>2</sup> 成形, 1,550°C 3 h H<sub>2</sub> 中焼結, 93.4% TD  
 (b) 1,600°C 3 h H<sub>2</sub> 中, 96.2%  
 (c) 5 t/cm<sup>2</sup>, 1,500°C 3 h A 中, 94.8%  
 (d) 5 t/cm<sup>2</sup>, 1,550°C 3 h A 中, 96.46%  
 (e) 5 t/cm<sup>2</sup>, 1,500°C 3 h 真空中, 93.1%  
 (f) 3 t/cm<sup>2</sup>, 1,700°C 3 h 真空中, 96.9%

第8図 各種ふん囲気における $UO_2$ 焼結体表面の光学顕微鏡写真 (×250)



第9図  $UO_2$ を水素中1,500°Cで焼結した場合の粒成長

られる。

$$D^2 = k \gamma t \dots \dots \dots (1)$$

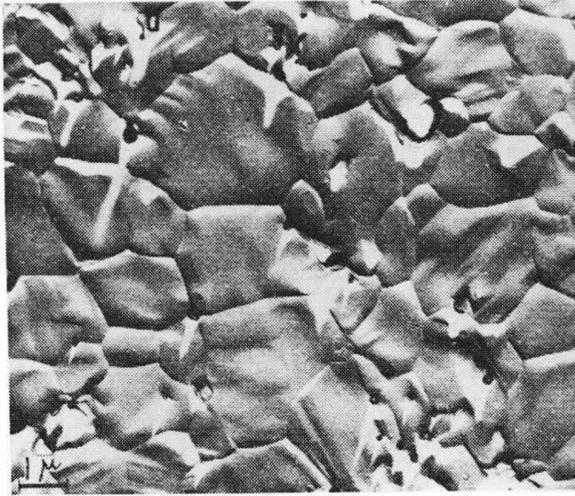
ただし  $k$ : 温度に依存する定数

$\gamma$ : 粒子の表面張力

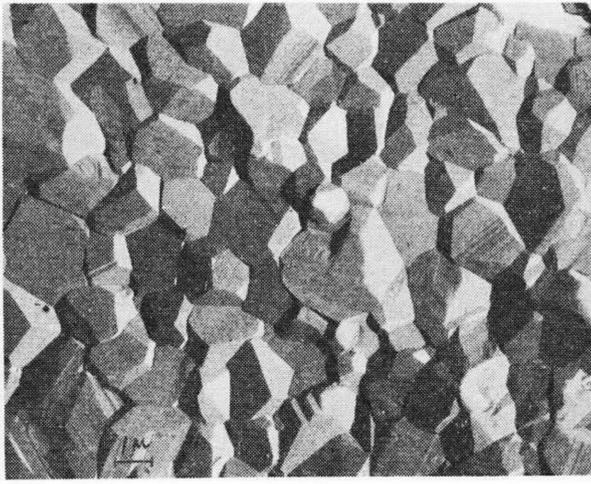
である。以上のような顕微鏡観察によると、一般に焼結温度あるいは到達密度が高いものほど結晶粒は粗大化しているが、粒成長には臨界密度があり、それは前述したように気孔率が急激に変化する付近(91~92% TD)に相当している。

##### 3.1.2 電子顕微鏡による微細構造の観察

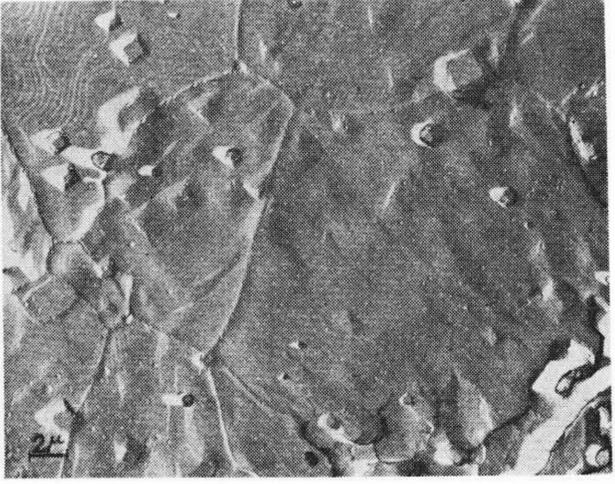
つぎに各種焼結体の表面を二段レプリカ法により電子顕微鏡で観察した例を第10~12図に示す。いずれのガスふん囲気中の場合も、焼結の初期には第10図(a)のように表面とくに粒界に開気孔が存在するのがみられるが、焼結が進むにつれ表面の気孔は次第に消滅する。一方成長した結晶粒の表面には第10図(b), 第11図(b)にみられるように loop 状ないししま状の growth



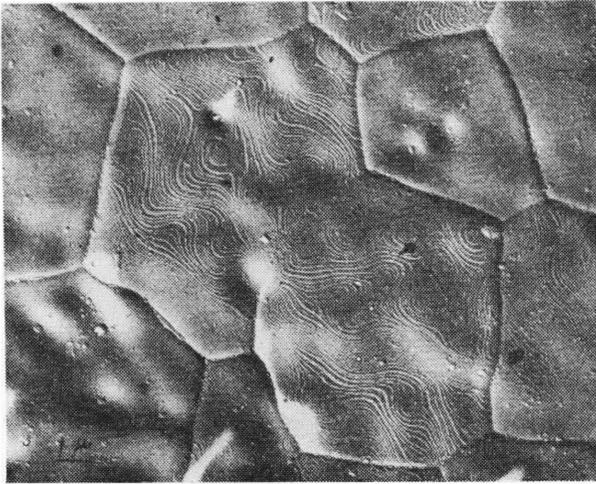
(a)



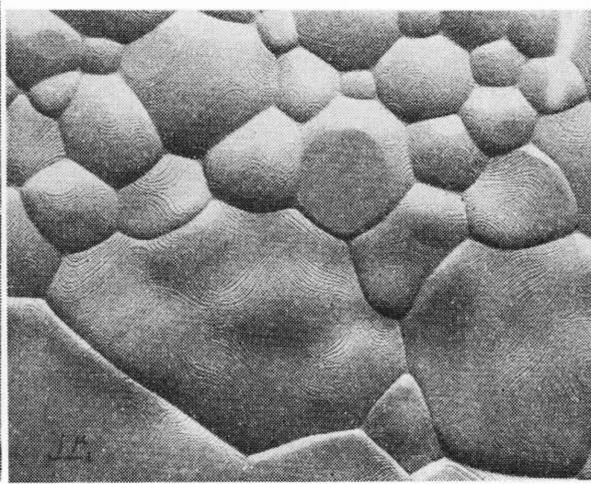
(a)



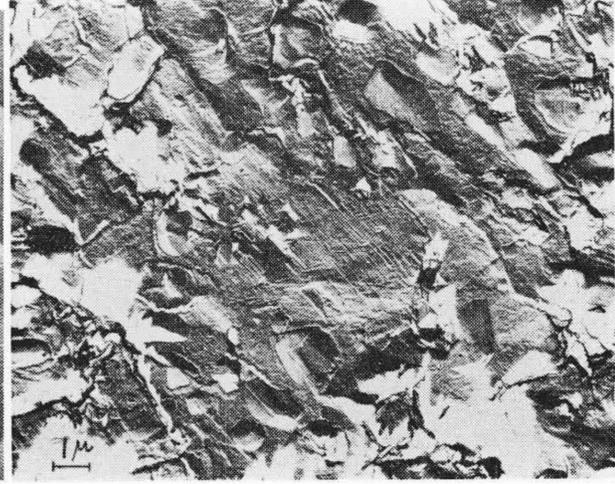
(a)



(b)



(b)



(b)

(a) 3 t/cm<sup>2</sup> 成形, 1,400°C 3 h 焼結, 70.8% TD ×4,500  
(b) 5 t/cm<sup>2</sup> 成形, 1,500°C 3 h 焼結, 93.6% TD ×3,750

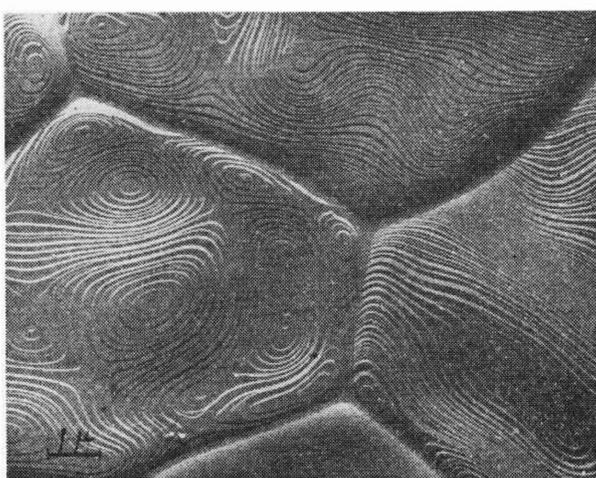
第10図 UO<sub>2</sub> の水素中焼結体表面の電子顕微鏡写真

(a) 1,400°C 3 h 焼結, 69.4% TD ×3,750  
(b) 1,500°C 3 h 焼結, 93.5% TD ×3,750

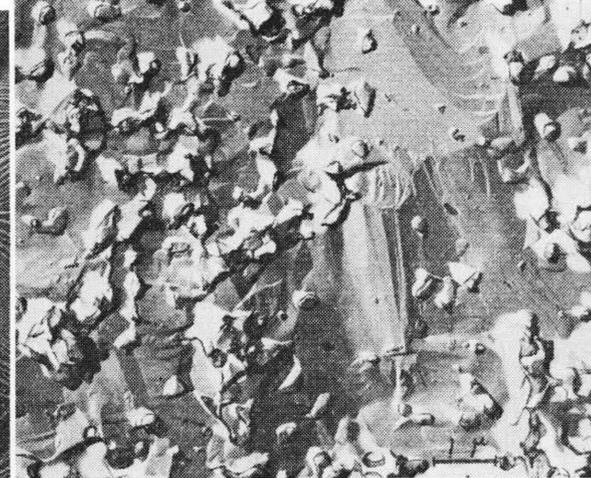
第11図 UO<sub>2</sub> のアルゴン中焼結体の表面

(a) 1,500°C 3 h 焼結, 94.5% TD ×2,000  
(b) 1,600°C 3 h 焼結, 96.5% TD ×3,750

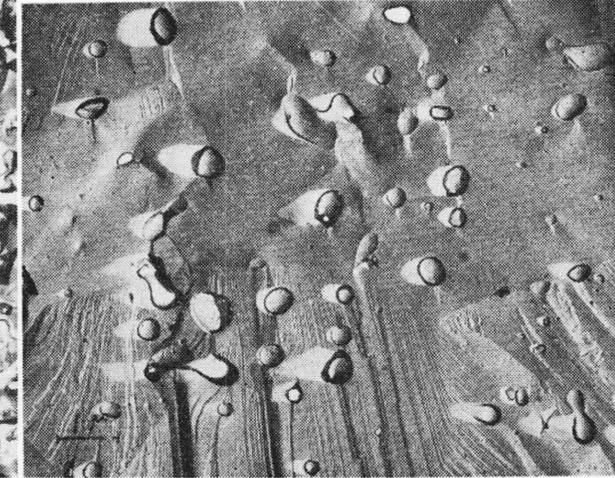
第12図 UO<sub>2</sub> の真空中焼結体の表面



第13図 TiO<sub>2</sub> 0.05 Wt% 添加した UO<sub>2</sub> の水素中 1,500°C 焼結体 (94.2% TD) の表面 ×5,000



(a) 1,400°C 3 h 焼結, 82.7% TD ×6,000



(b) 1,500°C 3 h 焼結, 92.1% TD ×6,000

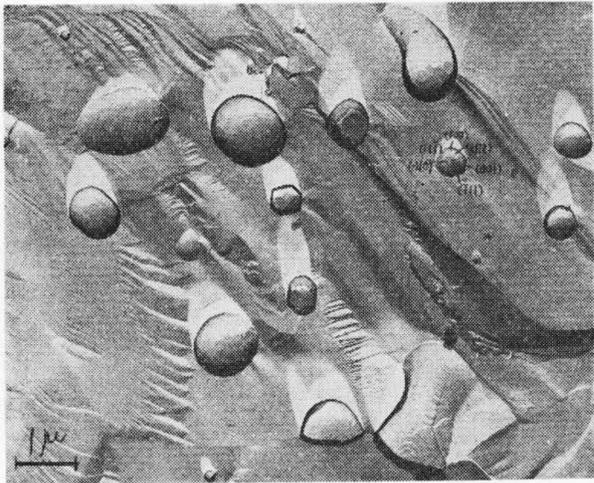
第14図 UO<sub>2</sub> の水素中焼結体破面の電子顕微鏡写真 カarbon直接レプリカ法

stepが形成されている。とくに少量の TiO<sub>2</sub> を添加すると緻密化は著しく促進されるが, growth step も第13図のように顕著に発達している。このような step の形成は NiO その他の酸化物焼結体<sup>(16)</sup> にもみられ, 後述するように表面における拡散および蒸発凝縮による結晶粒の成長に起因するものと考えられるが, TiO<sub>2</sub> の添加はこれらの現象をきわめて促進する。真空中の焼結では 1,600°C 以上の高温になると, 第12図(b)にみられるように表面は腐食された様相を呈し, 粒界も不明であるのは蒸発が激しくなるためであろう。

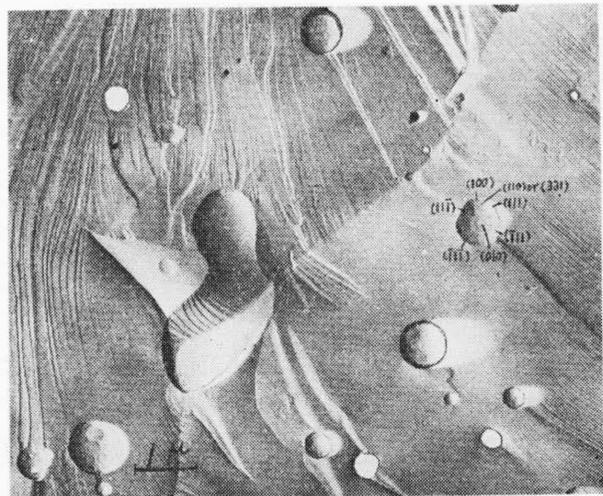
### 3.2 破面の電子顕微鏡観察と気孔の微細構造

UO<sub>2</sub> 焼結体の破面を観察する場合の電顕試料作成にはカーボン直接レプリカ法<sup>(14)</sup> を用いた。すなわち破面にカーボンを蒸着し硝酸液中に入れて溶解はく離した後, 膜の試料に接していた側の面に Pt-20% Pd のシャドーを行なった。

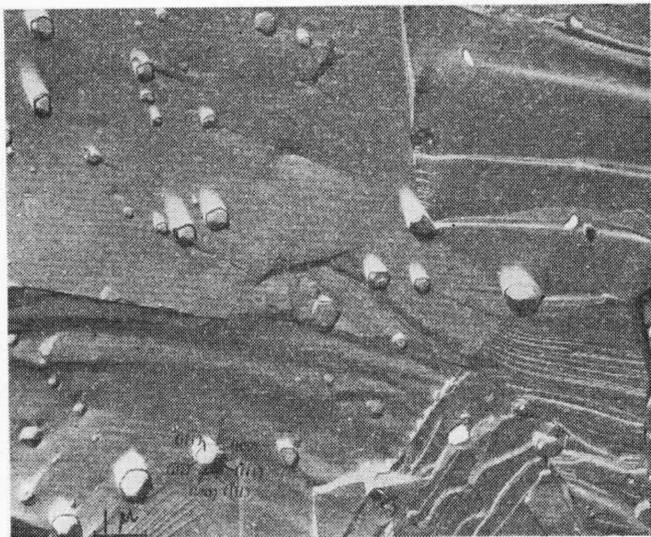
まず水素中で焼結した場合をみると, 密度の低い焼結の初期段階の間は, 第14図(a)のように不規則な形の気孔がおもに結晶粒界に多数存在している。これらの不規則な気孔は密度の上昇につれ次第に丸味を帯びてきて, 密度が92%程度をこえると第14図(b)のように気孔はほぼ球状のものが多くなり, 粒界からむしろ粒内に移動している。焼結の終期では第15図にみられるように, 比較的小さい気孔は(111)面や(100)面で囲まれた八面体その他の多面体の規則的な形状を示すものが多く, また表面に loop 状の結晶成長(気孔側からみれば消滅)の step が認められる小平面により囲まれた大きな球状気孔も存在する。これら step で囲まれた小平面はおもに(111)および(100)面であるが<sup>(14)(15)</sup>, (111)面の間に(110)面ないしは後述するようにそれに近い(331)の高指数面と思われる面が現われる場合もある。このような気孔の変化や微細構造はアルゴン中(第16図)や窒素ふん囲気中で焼結した場合もほとんど類似してい



第15図  $\text{UO}_2$  の水素中  $1,500^\circ\text{C}$  3 h 焼結体 (94.7% TD) の破面  $\times 6,000$



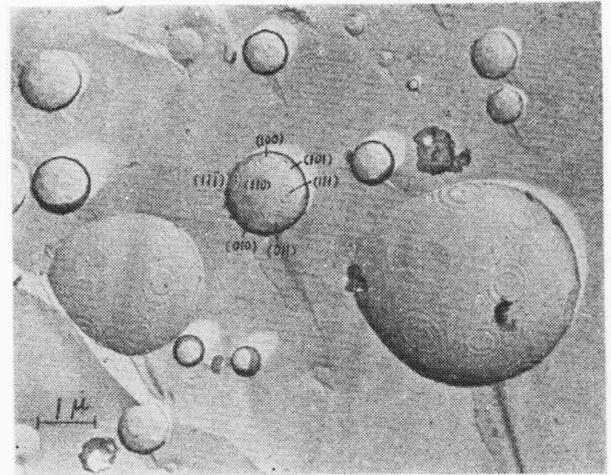
第16図  $\text{UO}_2$  のアルゴン中  $1,500^\circ\text{C}$  3 h 焼結体 (95.1% TD) の破面  $\times 6,000$



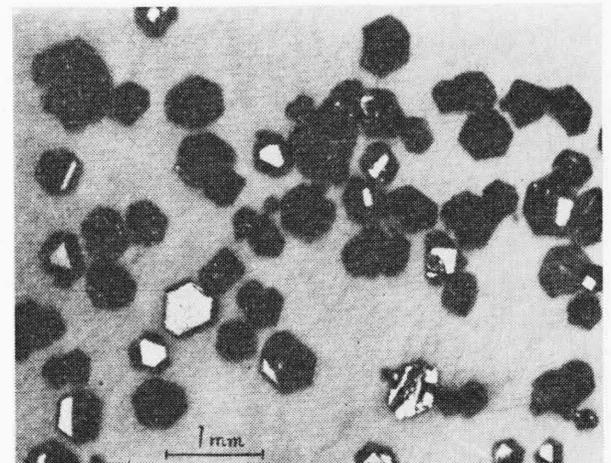
第17図  $\text{UO}_2$  の真空中  $1,600^\circ\text{C}$  3 h 焼結体 (96.5% TD) の破面  $\times 5,000$

る。ただ真空中焼結したものでは焼結温度により気孔の形にかなり顕著な相異が認められる。とくに  $1,600^\circ\text{C}$  で焼結したものには第17図のように (111) および (100) 面よりなる多面体の気孔のみが存在している。さらに少量の  $\text{TiO}_2$  や  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を加えたものは比較的低温で焼結が著しく進み、第18図にみられるようにほぼ完全な球形気孔が形成されて、その表面は loop step の発達した上記のような小平面で囲まれているものが多い。いずれの場合にも気孔のなかには結晶粒界にひっかかって長く伸びたもの、ひっかかったまま粒界が動いて生じたと思われる半球ないし紡錘形状のもの、あるいは数個の気孔が結合収縮の途中にあるものも認められる。また比較的緻密化の進んだ焼結体の破面には平滑な部分と階段状の面とがみられるが、前者は  $\text{UO}_2$  結晶の劈開面(へきかいめん) (111)<sup>(47)</sup> に平行な破面、後者はそれに傾斜して現われた破面と考えられる。

以上述べたように気孔の表面に現われる対称性は結晶成長の場合と密接な関係がある。すなわち気孔(空洞)の表面はそれを取り囲む



第18図 0.1 wt %  $\text{TiO}_2$  を添加した  $\text{UO}_2$  の水素中  $1,500^\circ\text{C}$  焼結体 (96.5% TD) の破面  $\times 6,000$



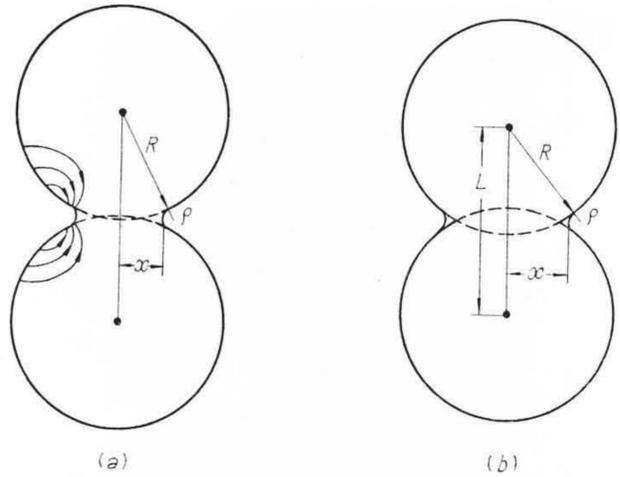
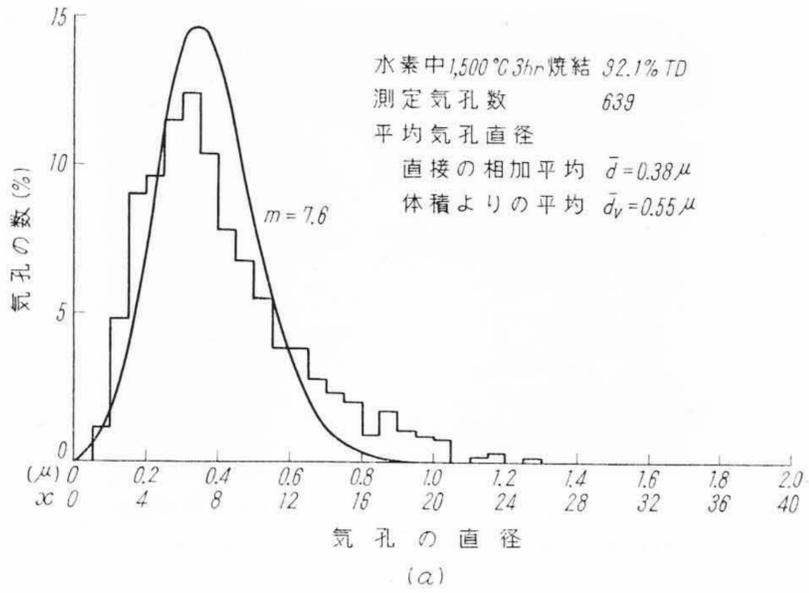
第19図  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  の熔融塩電解により析出した  $\text{UO}_2$  単結晶  $\times 10$

結晶粒の面にほかならないので、気孔の表面には成長する結晶面が現われるのも当然である。 $\text{UO}_2$  結晶は  $\text{CaF}_2$  形の立方晶であり、焼結の初期には第11図(a)のように明らかに結晶面が外形に認められる場合がある。また Robins<sup>(48)</sup> および筆者の実験によると  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  の熔融塩電解により成長した  $\text{UO}_2$  単結晶には、第19図にみられるように (111), (100) 面で囲まれた cubo-octahedron や (111) 面の間に (331) 面が発達した多面体がある。(331) 面は (110) 面に非常に近く、また一般に (111) 面が最も現われやすいことから、前に述べた気孔の場合も (110) よりむしろ (331) 面が現われていると考えた方がよいであろう。このように気孔の habit は結晶成長の habit をよく反映しているので、単結晶についてさらに検討を進めたい。

### 3.3 気孔の分布

つぎに上記のような破面の電子顕微鏡写真にみられる気孔の大きさ(二軸方向の平均直径)を、種々の試料に対してそれぞれ 300~500 個の気孔について測定し分布状態を調べた。その分布の例を第20図に示す。密度が 91~98% TD の間のものでは気孔直径は一般に  $0.05 \mu$  位から  $1.2\sim 2 \mu$  にわたり、 $0.15\sim 0.35 \mu$  の間の気孔が最も多い。平均の気孔直径は水素中焼結したものでは密度により変化しないが(約  $0.5 \mu$ )、アルゴンや真空中の場合には始めのうちは大きく、95% 付近から急に減少して水素中の場合と同程度の極限值(約  $0.5 \mu$ ) に達する。一方単位体積に含まれる気孔の数(存在密度)は、焼結密度の上昇につれ次第に減少して行く。このような気孔の平均体積と存在密度から、単位体積中の気孔の体積の割合(気孔率)を求めると第21図のようになる。それらの結果は気孔率の直接測定値に比して  $1/3\sim 1/4$  程度の値となるが、実際の写真にはきわめて不規則な形状の気孔もかなりあり、かような方法では避けられない誤差が含まれるので一応合理的な結果といえる。事実  $\text{TiO}_2$  を添加したものでは気孔率の計算値が測定値に相当近くなっているのは、ほぼ完全な球形の孤立した気孔が多いので誤差が小さいからである。

さらに気孔の分布形を説明するために少しく統計的な取り扱いを

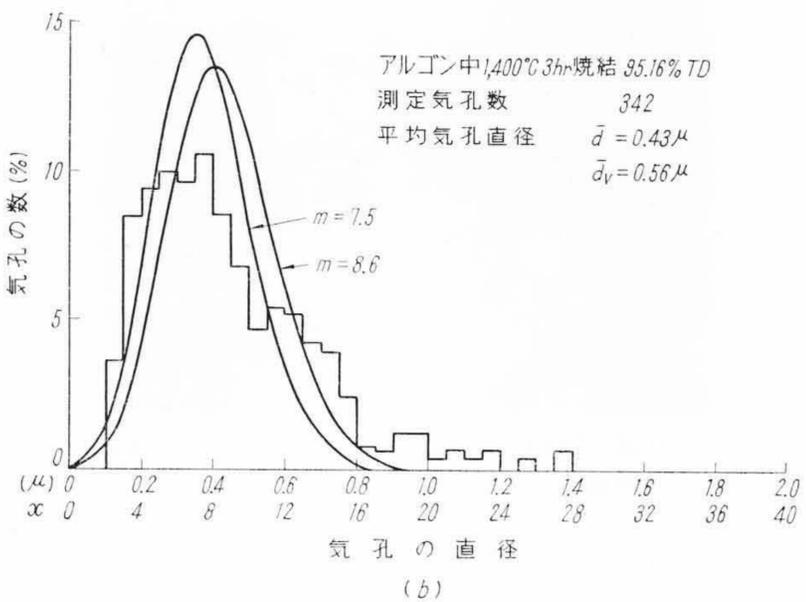


第22図 焼結過程にある2個の球粒子の模型

Poisson 分布に従うとすれば、 $P(x)$  は次式で与えられる。

$$P(x) = \frac{e^{-m} m^x}{x!} \dots\dots\dots (2)$$

第20図に示した例においては、上式により計算したひん度は実線で示した曲線になる。(a)では測定した気孔直径の相加平均値は  $0.38 \mu$  で  $m=7.6$  となり、(b)では全部の気孔に対する  $m$  の値は  $8.6$  となるが、あまり大きな気孔は形成過程や単位の違いが異なる別ものと考え、 $0.8 \mu$  以上を除外すれば  $m=7.5$  となり、それらの計算曲線は実測分布とかなりよく一致する。しかしいずれの試料においてもこのような計算で実測の分布形を説明できるとは限らない。本来なら三次元的に単位気孔が結合して生じる気孔の体積の分布を考えるべきであるので、その計算は容易ではないであろうが今後試みたいと思っている。



第20図  $UO_2$  焼結体中の気孔の大きさの分布

4. 焼 結 機 構

前章までに述べた焼結過程を総括すれば、粉末を加熱すると時間の経過につれて粒子間の結合部 (neck) は次第に肥大するとともに、空げきの体積は減少して行く。さらに緻密化が進むと空げきの連結が断たれるため、急激に閉気孔率は減少し閉気孔率が増大する。その後閉気孔も収縮し規則的な多面体ないし球形に近づく。気孔のなかには収縮してついに消滅するものもあろうが、比較的大きな気孔は最後まで残って容易に消滅しない。このことは  $UO_2$  の焼結の終期における平均の気孔直径が一定値におちつくことから明らかである。このような焼結現象は粒子間に相当多量の質量移動が起こっている結果にほかならない。

かかる質量移動の機構<sup>(19)(20)</sup>として考えられるものには(1)粘性流動、(2)塑性流動、(3)蒸発と凝縮、(4)表面ないし界面拡散、(5)体積拡散などがある。一般に第22図(a)に示すように接触している半径  $R$  なる2個の球粒子間の neck が加熱によって肥大するとき、この neck の半径  $x$  と時間  $t$  との関係から質量移動の機構が判定される。その関係式は一般に

$$\left(\frac{x}{R}\right)^n = \frac{A(T)}{R^{n-m}} t \dots\dots\dots (3)$$

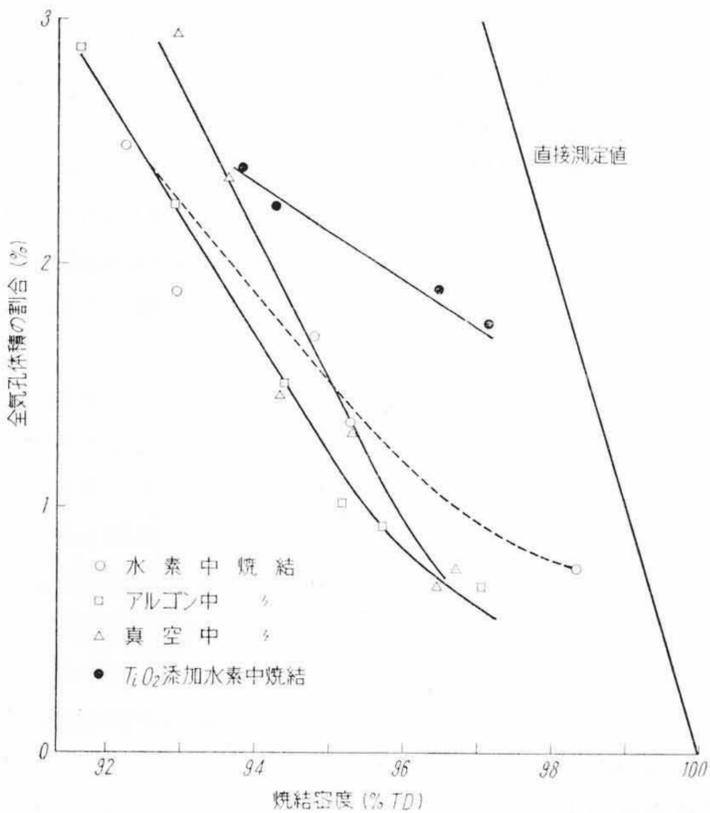
で表わされる<sup>(21)</sup>。 $A(T)$  は温度のみの関数で、 $n$  および  $m$  の値によって移動の機構が決まり、次のようになる。

- 粘性または塑性流動に対しては  $n=2, m=1$
- 蒸発と凝縮に対しては  $n=3, m=1$
- 体積拡散に対しては  $n=5, m=2$
- 表面拡散に対しては  $n=7, m=3$

以下実験結果に基づいて  $UO_2$  の焼結機構を考察しよう。

4.1 実験結果の考察

まず粘性流動の機構は Kuczynski<sup>(19)</sup> によると一般に金属の場合でも実験結果を説明できないし、また  $Al_2O_3$ <sup>(21)</sup> ではきわめて高温



第21図  $UO_2$  焼結体中の全気孔体積と密度との関係

試みた。前に述べたような焼結過程における気孔の変化から、種々の大きさの気孔はある大きさの単位気孔が一定の確率で結合をくり返して生じたものと考えてよいだろう。単位気孔の直径を  $0.05 \mu$  とし、これを単位として表わした気孔の直径を整数値  $x$ 、その相加平均値を  $m$  とする。いま計算を簡単にするために一次元で考え、単位気孔の  $x$  回の結合が起る (直径が  $x$  の気孔となる) 確率  $P(x)$  が

か不純物の混在する場合以外にはその寄与が認められていない。UO<sub>2</sub>においても他の酸化物の場合と同様に、融点よりはるかに低温で液相の出現もなしに緻密化が進むので、通常の焼結条件では粘性流動が寄与するとは考えられない。

つぎに物質移動が塑性変形による流動の結果でそれが転位の運動に起因するとしても、焼結のような大量の物質移動が起こるためには、neckの近傍の転位が動いた後に次々に新しい転位が形成されねばならない。しかし表面張力程度の応力では転位の運動エネルギーはさほど大きくなり得ない<sup>(22)</sup>ので、転位の大量形成は期待できない。また Scott<sup>(23)</sup>らは1,000 g程度の荷重下におけるUO<sub>2</sub>のbendingの実験で、UO<sub>2.00</sub>では1,600°C以上ではじめて塑性変形が認められ、O/U比が2.06以上のものでは800°Cですでに塑性変形が起こると報告しているが、焼結の際には表面張力による応力以外には荷重が加わらない。このような理由で焼結における物質移動には塑性流動も大した寄与はしないであろう。

もともと現在のUO<sub>2</sub>粉末のように0.2 μ程度の微粒子の焼結過程では、前述したような物質移動の機構の判定のために粒子間のneckの大きさを相当の精度で測定することはまず不可能である。しかしもし粘性流動または体積拡散によって質量移動が起こる場合には、球粒子の中心間の距離が減少して圧縮体の収縮が予期される。Kingery and Berg<sup>(24)</sup>にしたがえば粒界をvacancy sinkと考え、第22図(b)のようなモデルで体積拡散により質量移動が起こるとすれば、(3)式は次の形で与えられる。

$$\frac{x^5}{R^2} = \frac{80 \gamma a^3}{k T} D_v t \dots\dots\dots (4)$$

ここに R: 球粒子の半径                      x: neckの半径  
 γ: 粒子の表面張力                      a: 原子間距離  
 D<sub>v</sub>: 原子の自己拡散係数              k: Boltzmann定数  
 T: 絶対温度                              t: 加熱時間

この場合球粒子の中心間距離をLとすれば、中心の接近速度は

$$\frac{dL}{dt} = \frac{d\rho}{dt} = \frac{x}{2R} \frac{dx}{dt}$$

であるから、(4)式を用いて線収縮率は次のようになる。

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left[ \frac{20 \gamma a^3 D_v}{\sqrt{2} R^3 k T} \right]^{2/5} t^{2/5} \dots\dots\dots (5)$$

UO<sub>2</sub>粉末について測定した等温収縮率曲線を両対数で示したのが前記の第6図である。水素およびアルゴン中いずれの温度においても、焼結のきわめて初期および終期を除いては、収縮曲線は傾斜がほぼ2/5の直線となっている。この結果からUO<sub>2</sub>における緻密化の大部分の段階では、おもにvacancyの体積拡散の機構によって質量移動が起こるものと解釈される。同様な結果はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(25)</sup>およびNiOにおいても得られている。

一方UO<sub>2</sub>の蒸気圧はAckermann<sup>(1)(26)</sup>の測定によると、1,600~2,700°Kにおいては

$$\log P(\text{mmHg}) = 13.340 - \frac{3.7337 \times 10^4}{T} + \frac{3.6700 \times 10^6}{T^2} + \frac{2.4638 \times 10^9}{T^3}$$

で表わされる。その値は第4表に示すとおりであるので、高温になるにしたがって蒸発凝縮の因子も相当に寄与してくると考えられる。また極微粒子では表面原子の割合が大きいため、表面拡散の寄与も無視できなくなる。すなわち焼結の初期には粒子の表面拡散、さらに進むと粒界の界面拡散によって原子の移動が起こるとと思われる。このような表面や界面拡散、蒸発凝縮による原子の移動ではあまり大きな収縮ないし緻密化の起こることは予期されないが、第3章で述べたような結晶粒や気孔の表面にみられるgrowth stepの形

第4表 UO<sub>2</sub>の蒸気圧<sup>(26)</sup>

温度 (°C)	蒸気圧 (mmHg)
1,351	1.65×10 <sup>-8</sup>
1,504	7.07×10 <sup>-7</sup>
1,727	6.67×10 <sup>-5</sup>
1,955	3.60×10 <sup>-3</sup>
2,151	4.21×10 <sup>-2</sup>
2,388	9.66×10 <sup>-1</sup>

成は、主としてこれらの機構に起因するものと考えられる<sup>(16)</sup>。すなわち結晶の表面は一般に原子間隔以上の高さを有する階段状の低指数面から成っているとみなされる。このようなstepのkink付近ではvacancyの濃度が高いと思われるので、表面の他の部分の原子は表面拡散および蒸発と凝縮によってkinkに向って移動する結果stepは前進する。しかし結晶の表面に存在する格子欠陥(格子間過剰酸素)や添加物または不純物などの異種原子の場所で、stepは捕えられてその前進が止まるであろう。そうすれば後から前進してくるstepもそこで停止し、次々に重なって数百Åに及ぶ非常に高いstepが形成されることも可能である。またstepの間隔がほぼ等しいのは、結晶のエネルギーを低くするように格子の不完全さが規則的な間隔で存在する結果と考えることができる。

以上述べたようにUO<sub>2</sub>の焼結では体積拡散の機構による質量移動が最も顕著であるが、さらにいくつかの機構が寄与していることが結論される。

#### 4.2 UO<sub>2</sub>格子中の自己拡散

UO<sub>2</sub>の焼結における質量移動がおもに体積拡散によるならば、その焼結速度は拡散速度のおそい成分によって支配されることになる。UO<sub>2</sub>格子中に入りやすい過剰酸素は格子間位置を占めていて非常に拡散しやすい。Auskern and Belle<sup>(27)</sup>の研究によれば、O/Uがわずかに増大すると、その活性化エネルギーはUO<sub>2.00</sub>の場合(U=65.3 kcal/mole)の1/2以下になり拡散は速くなる。またUO<sub>2.00</sub>中のU<sup>4+</sup>イオンの自己拡散の活性化エネルギーは88 kcal/moleで、上記O<sup>2-</sup>イオンに比して拡散速度はかなりおそい。一方UO<sub>2</sub>の塑性変形の活性化エネルギーは約95 kcal/moleで、U<sup>4+</sup>イオンの拡散のそれとほぼ等しく、O/U比が増加するにつれ塑性変形の活性化エネルギーが減少することが知られている<sup>(23)</sup>。このことからUO<sub>2</sub>中の過剰酸素の量が多くなると、U<sup>4+</sup>イオンの自己拡散の活性化エネルギーも減少して、その拡散速度は増大することが予期される。したがって第2章に述べたように過剰酸素を含むUO<sub>2+x</sub>粉末をアルゴンや窒素中で焼結すると、水素中の場合のようにUO<sub>2.00</sub>近くまで還元されないまま焼結が行なわれるので、両イオンの拡散速度が大きくなり、緻密化が促進されるものと解釈される。またTiO<sub>2</sub>などの添加も同様な効果を与えるものと考えられる。

### 5. 結 言

以上UO<sub>2</sub>の焼結過程を詳しく調べ、焼結条件および粉末の性質の影響、結晶粒ならびに気孔の変化や分布を明らかにするとともに、焼結の機構を検討した。その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 焼結密度はアルゴン中が最も高く真空、窒素、水素の順に低下し、また温度や時間とともに上昇して飽和値に達する。
- (2) 粉末の粒度が小さいほど焼結性は高く、水素中の焼結密度は粉末のO/U比に依存しないが、アルゴン中ではO/U比が大きくなると密度が増大する。またDTA曲線の発熱ピークの温度差によって粉末の焼結性が予測できる。
- (3) 焼結時の収縮率~時間曲線を各種のふん囲気、温度において調べたが、大部分の領域ではほぼ2/5の傾斜の直線となる。

(4) 焼結体の密度と両気孔率の関係を調べ、表面の顕微鏡観察から結晶粒の成長や微細構造を検討した。

(5) 破面を電子顕微鏡により観察し、緻密化に伴う気孔の形状の変化や微細構造を明らかにした。気孔表面に現われる面の対称性やgrowth stepは結晶成長の場合ときわめて類似している。

(6) 電顕写真から気孔の大きさの分布を調べ、気孔の平均直径と存在密度から気孔率を計算した結果は実測値とかなりよく一致した。また気孔直径の分布はPoisson分布に近いと思われる。

(7) 以上の実験結果を基にして  $UO_2$  の焼結機構を検討した。焼結の大部分の段階では、主として vacancy の体積拡散による質量移動の機構で緻密化が行なわれるが、初期には表面および界面拡散、さらに蒸発凝縮の機構も寄与することが結論される。

以上二酸化ウランの焼結に関して基本的な研究結果を述べた。粉末および焼結体の性質についても検討すべき種々の問題があるが、後の機会に譲る。また実際の使用とくに高燃焼させる場合にあっては、炉内におけるペレットおよび被覆燃料要素の照射性状を明らかにしておくことが重要であり、今後の課題であろう。

終わりに臨み本研究の遂行に多大のご支援を戴いた日立製作所日立研究所三浦所長、中戸川部長をはじめ関係各位、ならびに実験に従事された研究室の諸氏に深く感謝の意を表す。

参 考 文 献

(1) R. W. Nichols: Nucl. Eng., 3, 327 (1958)  
 (2) C. D. Harrington: TID-7546 p. 369 (1958)  
 (3) L. C. Watson: TID-7546 p. 384 (1958)  
 (4) Ulf. Runfors, Nils Schönberg and Roland Kiessling: 2nd Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Paper p/142 (1958)  
 (5) C. H. Chalder, N. F. H. Bright, D. L. Paterson and L. C. Watson: 2nd Int. Conf., Paper p/192 (1958)  
 (6) J. Belle and B. Lustman: Report WAPD-184 (1957);

TID-7546, p. 442 (1958)  
 J. Belle: 2nd Int. Conf., Paper p/2404 (1958)  
 (7) C. Arne Arenberg and Paul Jahn: J. Am. Ceram. Soc., 41, 179 (1958)  
 (8) P. Murray, S. F. Pugh and J. Williams: TID-7546, p. 432 (1958)  
 (9) O. J. C. Runnalls: Nucleonics, 5, 104 (1959)  
 (10) J. Williams, E. Barnes, R. Scott and A. Hall: J. Nucl. Mat., 1, 28 (1959)  
 (11) K. B. Alberman and J. S. Anderson: J. Chem. Soc., S 303 (1949)  
 (12) P. Perio: Bull. Soc. Chim. France, 20, 256 (1953)  
 (13) S. Aronson, R. B. Roof, Jr., and J. Belle: J. Chem. Phys., 27, 137 (1957)  
 (14) Thomas R. Padden: Report WAPD-T-586 (1959)  
 (15) 高橋, 久保田, 土井, 打越: 日本原子学誌 2, 73 (1960)  
 S. Takahashi et al: Report AEC-tr-4246 (1961)  
 (16) 野中, 飯田, 尾崎, 出石, 梶崎: 名工試報告 4, 30, 284 (昭30)  
 野中: 電子顕微鏡 4, 69 (1955)  
 (17) R. G. Robins and P. J. Baldock: J. Am. Ceram. Soc., 43, 228 (1960)  
 (18) R. G. Robins: J. Nucl. Mat., 2, 189 (1960); 3, 294 (1961)  
 (19) G. C. Kuczynski: Trans. AIME, 185, 169 (1949); J. Appl. Phys., 20, 1160 (1949); 21, 632 (1950)  
 (20) 増田: 金属物理 1, 101 (1955)  
 (21) G. C. Kuczynski, L. Abernethy and J. Allan: Kinetics of High Temperature Processes, W. D. Kingery (Ed.), p. 163 (1959, Tech. Press MIT and John Wiley & Sons)  
 (22) C. Herring: The Physics of Powder Metallurgy, W. Kingston (Ed.), p. 143 (1951, Mc Graw-Hill)  
 (23) R. Scott, A. R. Hall and J. Williams: J. Nucl. Mat., 1, 39 (1959)  
 (24) W. D. Kingery and M. Berg: J. Appl. Phys., 26, 1205 (1955)  
 (25) R. L. Coble: J. Am. Ceram. Soc., 41, 55 (1958)  
 (26) R. J. Ackermann: Report ANL-5482 (1955)  
 (27) A. B. Auskern and J. Belle: J. Nucl. Mat., 3, 267, 311 (1961)



特 許 の 紹 介



特許第258512号

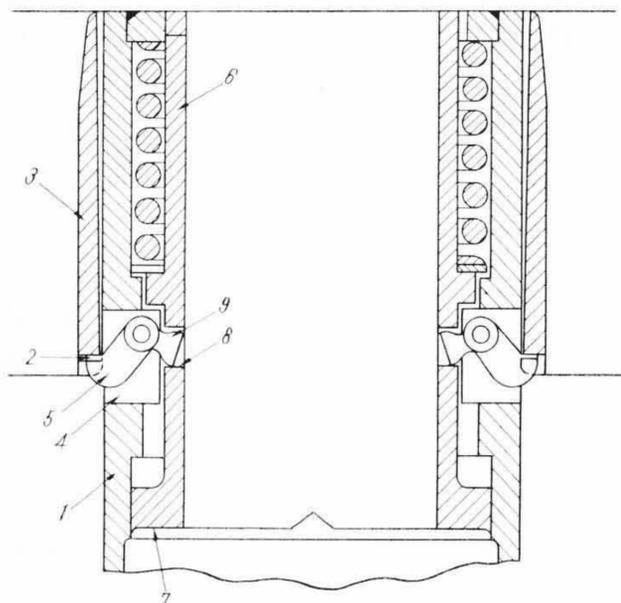
守 田 孝 博・佐々木 正 祥  
 星 野 要・逸 見 文 彦

原 子 炉 燃 料 要 素 着 脱 装 置

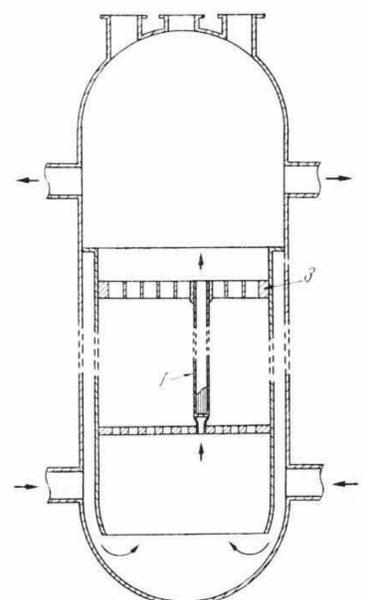
原子炉内に装てんされる燃料要素を着脱するには、従来特殊な回転運動その他の複雑な操作手段を必要としたが、この発明は、マニプレータの操作によって簡単に燃料要素の着脱を行なえる装置を提案するものである。

この発明によると、燃料要素外筒1に、上部グリッド板3に係合する爪金5が設けられ、この爪金5を、外筒内に嵌り相対的な軸方向の動作を行なう中空管6によって操作するように構成される。爪金5は、グリッド板3に係合する鉤2と、中空管6に形成された係合孔8に係合する突起9を有し、燃料要素外筒1に回転自在に設けられており、燃料要素をグリッド板3から引き上げる際には、マニプレータを中空管6の中空部に差し入れて、鏝部7を持ち上げ突起9を中空管の動作により回転させることにより爪金5を回転させ、鉤2のグリッド板3に対する係合を解いて持ち上げる。中空管6は鏝部4により燃料要素外筒1に係合しているため、中空管6を持ち上げれば燃料要素を取り出せる。燃料要素をそう入する際も、同様に中空管6を吊り、グリッド板にはめ込めば自動的に装着することができる。

この発明によるとこのように燃料要素の着脱装置は簡単な構造で



第1図



第2図

操作も容易である。

(丸山)