

氏名	みわ しゅう へい 三輪周平
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成22年 3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)量子エネルギー工学専攻
学位論文題目	酸化マグネシウムを母材としたマイナーアクチニド含有イナートマトリックス燃料作製に関する基礎研究
指導教員	東北大学教授 長谷川 晃
論文審査委員	主査 東北大学教授 長谷川 晃 東北大学教授 三村 均 東北大学教授 四竈 樹男 東北大学准教授 新堀 雄一 東北大学准教授 佐藤 修彰

## 論文内容要旨

### 1. 研究背景、目的

長寿命かつ高放射性核種であるマイナーアクチニド(以下、MAs)を使用済燃料からリサイクルし、高速炉内において安定核種に核変換する技術は、環境負荷の低減を前提とした将来の燃料サイクルにおいて必須である。そのような燃料概念の一つとして、高濃度の MAs と不活性母材を組み合わせたイナートマトリックス燃料(以下、IMF)がある。IMF は、効率的な核変換を可能とし、その優れた熱的特性や機械的特性により安全性の向上が期待できる概念として世界的に研究開発が進められてきた。しかしながら、その形態は MOX 等の均質固溶体燃料と異なるために、核燃料サイクルの枢要技術である作製においてさえも大幅なプロセス変更が必要とされており、実用化に向けては新規設備の投入や付随する技術開発が必要とされていた。そこで本研究では、MAs、とりわけ Am を含有した IMF の高速炉移行期における早期実用化を目指し、作製手法として開発リードタイムの短縮が期待できる既存 MOX 燃料作製技術への適合性を有する粉末焼結法/無加圧焼結を用いる概念を構築した。しかしながら、Am を含有した IMF に関しては、そのようなプロセスを用いた作製の知見は皆無に等しく、また IMF 作製に及ぼす Am の影響については全く評価されていないのが現状である。

そこで、本研究では、MgO を母材とした Am 含有 IMF 作製の基礎基盤技術を確立することを目的に、以下の試験・評価を実施した。Am 含有 IMF として、照射による熱的特性劣化などを防ぐため Am 酸化物を粒径 100 μm 以上の顆粒状とし、これを MgO 母材中に分散させた顆粒分散型、また作製プロセスの簡素化が期待できる粒径 10 μm 以下の Am 酸化物粉末を MgO 母材中に分散させた混合型を対象とした。まず、これら顆粒分散型および混合型 IMF に対して、粉末焼結法に基づき、

Table 1 に示す基本仕様を満たす IMF の基本的作製プロセスを確立する。次に、そのホスト相となる Am 含有酸化物の基礎特性評価を行い、Am 添加の影響を評価する。これらの知見を基に、Am 含有 IMF 作製技術の根幹となる焼結挙動を明らかとする。

Table 1 Am 含有 IMF の基本仕様

Fuel	Shape Density [%TD]	Sintered columnar pellet > 90
Host phase	Chemical form	(Pu,Am)O <sub>2-x</sub>
	Weight fraction	0.50
Inert matrix phase	Morphology	Sphere, >φ 100 μm/ Particle, <φ 10 μm : Homogeneous distribution
	Chemical form	MgO

### 2. MgO を母材とした Am 含有 IMF の基本的作製プロセスの確立

顆粒分散型 IMF に関して、現行 MOX 燃料作製に使用される粉末焼結法/無加圧焼結に基づいたプロセスを用いて作製試験を実施した。Fig. 1 に MAs 含有顆粒分散型 IMF の基本的作製プロセスを示す。

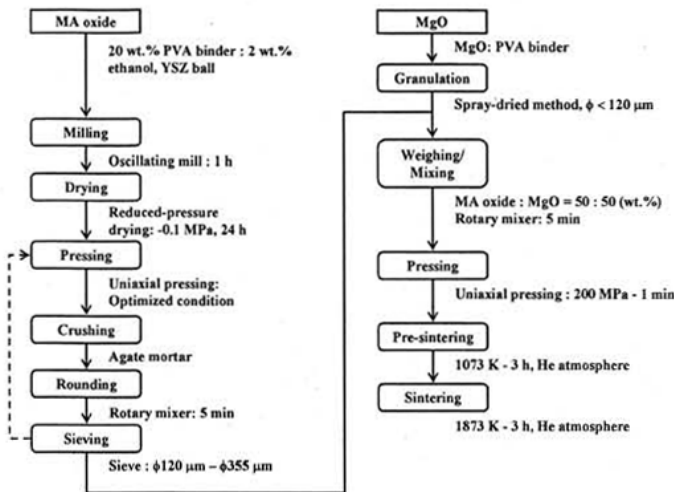


Fig. 1 顆粒分散型 MAs 含有 IMF の基本的作製プロセス

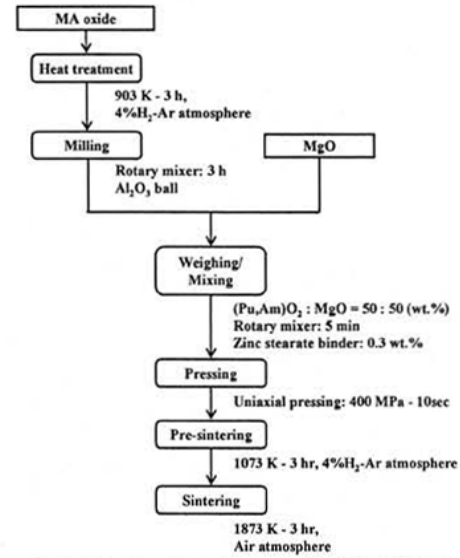


Fig. 2 混合型 MAs 含有 IMF の基本的作製プロセス

顆粒作製については、原料粉末の低圧力(10~30 MPa)での仮成型、粉碎、ミルポット回転台を用いた整粒工程により、原料粉末性状に応じた条件を設定することで、球状で安定した顆粒が得られることを見出した。ホスト相顆粒と母材顆粒の混合時間は、ホスト相顆粒の混合時の粉碎を抑制するために短縮する必要があるが、ホスト相顆粒の粒径と MgO 顆粒の粒径を同等に設定することにより混合を促進させ、5 分という短い時間においてもホスト相顆粒が均質に分散することを明らかにした。成形圧は高いほど焼結体密度が高くなることがわかり、さらに 300 MPa における成型においても分散顆粒は粉碎やクラック等は生じず、IMF は健全な微細組織を有することがわかった。焼結については、還元雰囲気と比べ不活性雰囲気での焼結で高密度が得られ、成型圧 200 MPa、He 雰囲気にて 1873 K、保持時間 3 時間の焼結で 90 %TD 以上の高密度が得られることを明らかにした。

混合型燃料に関しては、粉末焼結法/無加圧焼結に基づいたプロセスにより  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  を用いた作製試験を実施した。Fig. 2 に混合型 MA 含有 IMF の基本的作製プロセスを示す。

焼結試験の結果、Fig. 3 に示すように Am 含有 IMF の焼結密度は、焼結雰囲気の酸素ポテンシャルに大きく依存することがわかった。また焼結雰囲気の酸素ポテンシャルが高い方が焼結密度は高くなり、成型圧 400 MPa、空気雰囲気で 1873 K、保持時間 3 時間の焼結で 90 %TD 以上の高密度が得られることを明らかにした。

上記条件で作製した顆粒分散型および混合型燃料ペレットは共に、ホスト相が均質に分散しており、ホスト相、マトリックス相共に割れ・クラック等が無く、またこれらの界面も健全であった。これより、粉末焼結法/無加圧焼結に基づいた手法により Table 1 の基本仕様を満たす顆粒分散型および混合型 IMF の基本的作製プロセスを見出した。

### 3. Am 含有 IMF 作製に関する基礎特性評価

Fig. 3 で示したように IMF の焼結挙動は焼結雰囲気の酸素ポテンシャルに依存し、特に Am を含むことでその挙動が顕著になることを明らかにした。この挙動を明らかにするために、 $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  の相状態の実験的評価および  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.08}\text{Nd}_{0.11})\text{O}_{2-x}$  の酸素ポテンシャル測定を実施し、Am 添加が  $\text{PuO}_2$  の諸特性

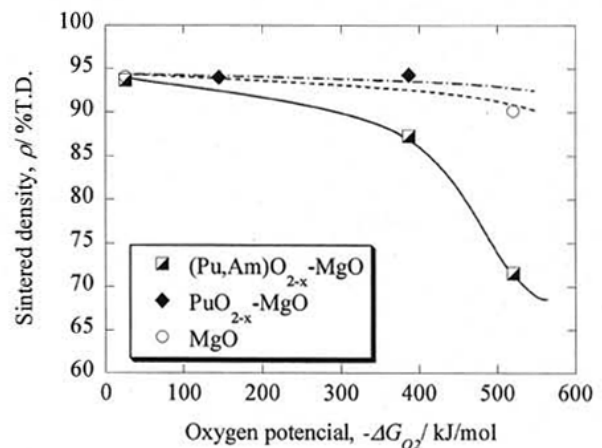


Fig. 3 混合型 IMF の焼結密度と焼結雰囲気の関係

に及ぼす影響を実験的に評価し、その知見を基に Am 含有 IMF の焼結メカニズムについて考察を行った。

Fig. 4 に示差熱分析、結晶構造解析および微細組織観察結果に基づき作成した  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  の相状態を示す。 $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  は、O/M 比が 1.89 ~ 2、1273 K 以上で蛍石構造単相となることがわかった。相状態図は、 $\text{AmO}_{2-x}$  および  $\text{PuO}_{2-x}$  と同様の形態を示した。しかしながら、単相-二相転移温度は約 1223 K で、 $\text{PuO}_{2-x}$  のもの(約 903 K)よりも高く、 $\text{AmO}_{2-x}$  のもの(約 1323 K)に近い温度となり、Am の添加により単相-二相転移温度が大幅に上昇することを明らかにした。O/M 比が 1.96 以下においては約 903 K で相転移に起因するピークが見られており、この O/M 比を境にして相状態は異なることを明らかにした。

また  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.08}\text{Nd}_{0.11})\text{O}_{2-x}$  について熱重量分析法により O/M が 1.89 ~ 1.945、1123 K、1273 K および 1423 K の酸素ポテンシャルを測定した。 $(\text{Pu}_{0.81}\text{Am}_{0.08}\text{Nd}_{0.11})\text{O}_{2-x}$  の酸素ポテンシャルは、O/M 比の高い領域で非常に高い値を示すことを明らかにした。

ここで、Am 含有酸化物の相状態、酸素ポテンシャルに及ぼす Am 添加の影響を検討するため、Am の価数状態について以下の仮説を基に考察を行い、実験結果の解釈を行った。「 $(\text{Pu},\text{Am})\text{O}_{2-x}$  において O/M 比が減少する過程で、まず Am が +IV 価から +III 価に還元され、Am が全て +III 価になった後に、Pu が +IV 価から +III 価に還元される。」

$(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  中で全ての Am が +III 価となる O/M 比は 1.955 であり、 $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  において異なる相状態が観察された境界の O/M 比とほぼ同じである。この O/M 比よりも高い領域では、Am がこの領域で +IV 価から +III 価に還元され、 $\text{AmO}_{2-x}$  の相状態が支配的となる。また低い領域では、Pu がこの領域で +IV 価から +III 価に還元され、 $\text{PuO}_{2-x}$  の相状態が支配的となる。これに起因して約 903 K で相転移のピークが得られたとすることで実験結果を良く解釈できた。 $(\text{Pu}_{0.81}\text{Am}_{0.08}\text{Nd}_{0.11})\text{O}_{2-x}$  の酸素ポテンシャルにおいて、上記仮説を基に Am の平均価数の変化で整理したところ、Fig. 5 に示すように Am 含有酸化物で同じ挙動を示すことがわかった。これはこの領域の酸素ポテンシャル変化が Am の酸化還元に起因することを示しており、O/M 比の高い領域における高い酸素ポテンシャルは  $\text{AmO}_{2-x}$  の影響が支配的であることが明らかになった。以上の結果より、上記の Am 価数に関する仮説は妥当であり、 $\text{PuO}_{2-x}$  への Am 添加の影響として、Am が +IV 価から +III 価に還元する定比組成近傍の O/M 比領域において、 $\text{AmO}_{2-x}$  の影響が支配的になることを明らかにした。これらの知見を用いて、以下において MgO を母材とした  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  含有 IMF の焼結メカニズムについて検討を行った。

Fig. 6 にそれぞれ空気雰囲気(AIR、-25 kJ/mol)、5%  $\text{H}_2$ -Ar ガスに -13°C.D.P. の加湿を行った雰囲気(MHA、-387 kJ/mol) および 5%  $\text{H}_2$ -Ar 雰囲気(DHA、-520 kJ/mol) で焼結した  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x} \cdot \text{MgO}$  ペレットの外径プロフィールを示す。DHA においては、焼き膨れに典型的なプロフィールを示した。また、AIR および MHA で焼結

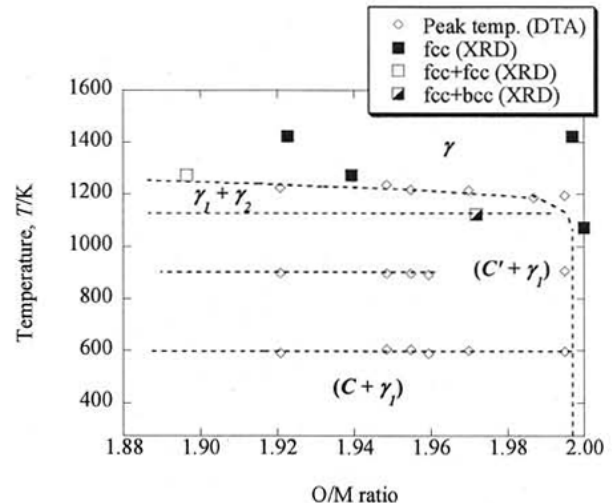


Fig. 4  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  の相状態

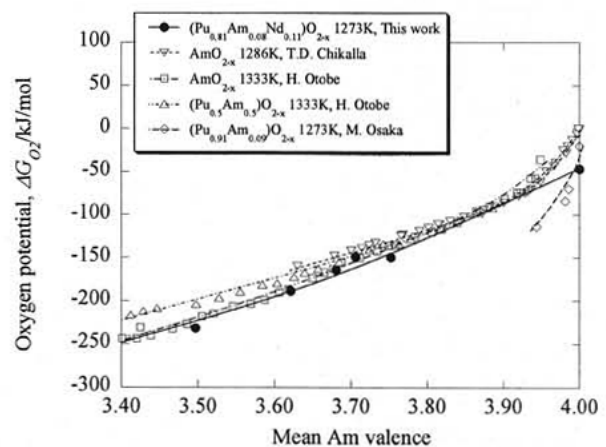


Fig. 5  $\text{AmO}_{2-x}$  および  $(\text{Pu},\text{Am})\text{O}_{2-x}$  の酸素ポテンシャルと Am 平均価数との関係

したペレットは緻密化しているが、MHA で外径はわずかに大きい値を示した。Fig. 7 に AIR および MHA で焼結した  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}\cdot\text{MgO}$  ペレットの微細組織観察結果を示す。AIR に比べ、MHA で粒成長が進行し、気孔が大きくなっているのがわかった。これより Fig. 3 および Fig. 6 に示す焼結雰囲気によるペレットの焼結密度および外径プロファイルの違いは、気孔構造に起因していることがわかった。また、XRD 測定の結果より、MHA および DHA にて焼結した  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}\cdot\text{MgO}$  ペレットの  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  相は低い O/M 比を示すことがわかった。このことから低酸素ポテンシャルにて焼結したペレットにおける粒成長および気孔の粗大化は、O/M 比の減少に伴い欠陥濃度が増加し、金属元素の拡散が促進されたことに起因するものと考えられる。Am 添加の影響としては、上述したように  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  の定比組成近傍の酸素ポテンシャルを著しく上昇させるために、低温において O/M 比を低下させ、拡散を促進させるということが考えられる。以上の結果に加え、複合材料の焼結挙動の知見を考慮して、Am 含有 IMF の作製試験結果を解釈できる以下の焼結メカニズムを見出した。

還元雰囲気においては、上述したように低温において  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  ホスト相の粒成長が促進され、これに伴う緻密化挙動と MgO マトリックス相の緻密化挙動に

相違が生じるために、 $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  ホスト相周りにおいて気孔が生成して、焼結の進行と共に気孔が成長する。この気孔が焼結終期においても排出されずにペレット内に残存し、密度低下が生じる。DHA においてはこの挙動が顕著に現れたために焼き膨れ、MHA においては気孔の粗大化が見られたものと考えられる。

一方、酸化雰囲気では、 $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_2$  ホスト相は定比組成であるため欠陥濃度は変わらず、拡散は主として温度に依存する。したがって、 $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  ホスト相と MgO マトリックス相の緻密化は同様に進行するものと考えられ、焼結の進行と共に気孔が排出され、高密度が得られる。

#### 4. まとめ

MgO を母材とした Am 含有 IMF に対し、粉末焼結法により高密度でホスト相が均質に分散し、クラック等の無い健全な組織を有する顆粒分散型および混合型 IMF の基本的作製プロセスを確立した。また Am 含有酸化物の相状態評価並びに酸素ポテンシャル測定を行い、これらの特性に及ぼす Am の影響について考察を行った。この結果より、IMF 作製に及ぼす Am 添加の影響としては、 $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  相の酸素ポテンシャルを上昇させ、低温において欠陥濃度を増加、拡散を促進させ、緻密化速度を上昇させるということを明らかにし、作製試験結果を解釈できる Am 含有 IMF の焼結メカニズムを見出した。IMF の高密度化には MgO マトリックス相との緻密化挙動を一致させることが必要であることから、 $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$  相の緻密化を抑制できる高酸素ポテンシャル雰囲気での焼結が必要であることを明らかとした。これらの知見を以って、MgO を母材とした Am 含有 IMF 作製の基礎基盤技術を確立した。

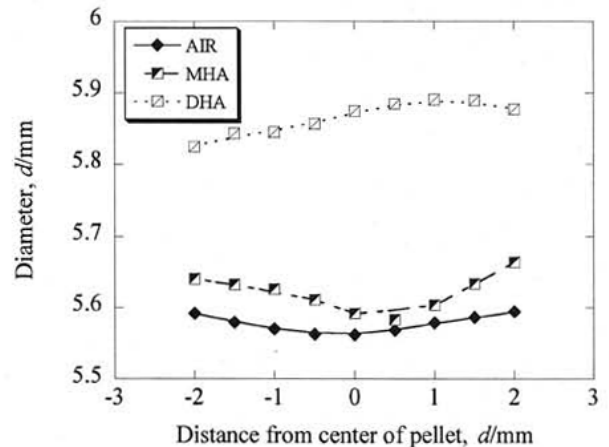


Fig. 6 空気雰囲気(AIR)、5% $\text{H}_2\text{-Ar}$  ガスに $-13^\circ\text{C.D.P.}$ の加湿を行った雰囲気(MHA)、5% $\text{H}_2\text{-Ar}$  ガス雰囲気(DHA)で焼結した  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}\cdot\text{MgO}$  ペレットの外径プロファイル

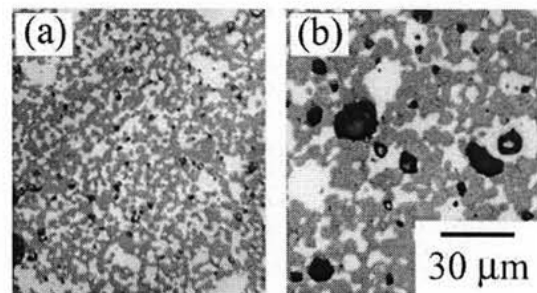


Fig. 7 (a)AIR および (b)MHA で焼結した  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}\cdot\text{MgO}$  ペレットの微細組織観察結果

# 論文審査結果の要旨

長寿命かつ高放射性、高発熱核種であるマイナーアクチニドの核変換技術は、環境負荷の低減等を前提とした将来の核燃料サイクルにおいて必須である。そのような燃料概念の内、高濃度の Am を添加することで効率的な核変換を可能とするイナータマトリックス燃料(IMF)は核変換技術の有望なオプションとして、その実用化が急務となっている。しかしながら、製造プロセスという観点では、その形態が MOX 等の均質固溶体燃料と大きく異なるために大幅なプロセス変更を余儀無くされ、実用化に向けては新規設備の投入や付随する技術開発が必要とされていた。

そこで本論文では、MgO を母材とした Am 含有 IMF の早期実用化を目指し、既存 MOX 燃料作製技術への適合性を有する粉末焼結法/無加圧焼結を用いた基本的作製プロセスの開発を行い、また IMF 作製に及ぼす Am の影響を評価することにより、MgO を母材とした Am 含有 IMF の作製の基礎基盤技術を確立することを目的とした。

そのため、先ず顆粒分散型および混合型それぞれの IMF の作製プロセスにおいて各工程における作製手法および条件を検討し、高密度かつクラック等の無い健全な組織を有する IMF の基本的作製プロセスを見出した。顆粒分散型 IMF に関しては、造粒工程で粉末性状を考慮して調製を行うことで球状のホスト相顆粒が得られること、MgO 顆粒の粒度を調整することにより高いホスト相分散度が得られること、成型圧、予備焼結温度、本焼結温度、焼結雰囲気調整することにより高密度が得られることを示した。また混合型に関しては、Am を用いた IMF の作製試験を実施し、焼結密度は焼結雰囲気に依存し、Am を含むことで挙動が顕著になること、高酸素ポテンシャルにおける焼結により高密度が得られることを示した。

次に上記の IMF の焼結挙動に及ぼす Am の影響を検討するために、Am 含有酸化物の基礎特性評価を行い、Am 添加の影響を金属元素の価数状態の観点から考察した。 $(U,Pu,Am)O_{2-x}$  の焼結挙動評価では、Am を III 価で一定と仮定し、Gd との類似性より Am 添加による焼結メカニズムの変化を明らかにした。 $(Pu,Am)O_{2-x}$  の相状態評価および  $(Pu,Am,Nd)O_{2-x}$  の酸素ポテンシャル測定では、Am が優先的に還元するという仮定によりそれぞれの挙動を解釈できることを示し、その領域で  $AmO_{2-x}$  が支配的となることを示した。この Am に関する知見を基に、Am 含有 IMF の焼結メカニズムを明らかにした。すなわち、 $(Pu,Am)O_{2-x}$  の特性を考慮し、 $(Pu,Am)O_{2-x}$  の緻密化挙動の焼結雰囲気による変化と MgO 母材の緻密化挙動の相違の観点から、試験結果を解釈できる焼結メカニズムを示した。また作製した IMF の健全性を確認するために、IMF の溶融挙動を調べ、本論文の Am 添加量においては大きな影響はないことを示した。以上のことから、Am 含有 IMF の基本的作製プロセスの確立、またその根底となる焼結メカニズムを実験的知見に基づき明らかにしたことにより、Am 含有 IMF 作製の基礎基盤技術を確立した。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。