

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760835

研究課題名(和文) 界面電気化学プロセスの *in-situ* 観察に基づく焼結挙動の新規評価手法の確立

研究課題名(英文) New evaluation method for sintering behavior based on the direct measurement of interfacial electrochemical processes

研究代表者

三輪 周平 (MIWA, Shuhei)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 大洗研究開発センター 福島燃料材料試験部・研究員

研究者番号：50421780

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：焼結における粉末間の相互作用を直接的に測定することにより焼結挙動を評価する手法を開発することを目的として、電気化学インピーダンス測定(EIS)装置を用いてモリブデン及び酸化セリウム成型体の高温でのインピーダンス変化を測定し、焼結中の界面における物質移動挙動評価へのEISの適用性を確認した。高温でのEISの結果、焼結初期過程における粉末の界面の変化に起因した局所的なインピーダンスの変化をバルクと分離して測定できることを確認した。これにより本手法を用いることにより焼結中における界面/バルク相の量比変化を評価できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：For the development of new evaluation method for the sintering behavior by the direct measurement of interaction between powder interfaces, the applicability of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in evaluating the mass transfer behavior under the sintering was experimentally investigated by the EIS measurements of molybdenum and cerium oxide compacts at high temperature. The impedance change corresponding to the change of interface such as neck growth and powder connection could be measured separately from that of bulk. From the result, there is the possibility that the mass transfer behavior at powder interfaces under the sintering could be evaluated by using EIS.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：焼結挙動 電気化学インピーダンス測定

1. 研究開始当初の背景

環境負荷低減を目指した将来の有望な核燃料候補として、ウラン(U)とプルトニウム(Pu)の混合酸化物(MOX)燃料に使用済み燃料から排出されるマイナーアクチノイドや核分裂生成物を少量添加した多元系酸化物燃料が提唱されている。これらの酸化物燃料は、蛍石型構造を有し、酸素の不定比性を示すことが知られている。この酸素不定比は、燃料の重要な特性である酸素ポテンシャルや焼結挙動、熱物性等に多大な影響を及ぼすことから[1]、燃料中の酸素対金属比(O/M比)は非常に重要なパラメータとなっている。

このような先進型燃料の実用化には、製造技術の確立が最も重要な課題となる。マイナーアクチノイドを添加したMOX燃料をはじめとした先進型燃料の製造特性、特に焼結挙動に着目した研究開発が進められてきた[2]。これらの研究よりUO₂燃料の焼結密度はPuやAmを添加することにより焼結雰囲気中の酸素分圧に大きく影響を受けることが明らかにされた[2]。この影響は、価数の異なる元素を添加したことにより焼結中における燃料のO/M比が変化することに起因しているものと考えられるが、そのメカニズムは未だ不明である。したがって、核燃料における焼結条件の最適化は実験研究を重ねて行われているのが現状であり、先進燃料の開発には多大なコスト・期間を要してしまうことから、焼結メカニズムの解明は喫緊の課題となっている。

焼結メカニズムに関する研究は古くから行われているが、焼結に関するプロセスは非常に複雑であり、従来は極簡単な系、例えば2球体間において簡素な物理式で表現されていた。一方、酸化物燃料の焼結挙動評価に関する実験的アプローチ手法としては、現状、膨張計を用いたものが主体である。これは調整した酸素分圧下において焼結試験を行うことにより、収縮率と酸素分圧の関係から、酸化物燃料の焼結挙動を推測するというものである。しかしながら、この手法では試料全体の平均的な収縮挙動のみの評価に限定され、焼結メカニズム解明のキーとなる粉末間の相互作用を観察することはできない。したがって、物理的意義のあるメカニズムを解明するためには膨張計を用いた手法では限界があった。

2. 研究の目的

本研究では上述した従来の焼結挙動評価とは異なる新規手法を用いることにより粉末間の相互作用を評価できる手法を確立することを目指す。

物質の局所的な特性評価を行う手法の一つとして電気化学インピーダンス測定(EIS)が挙げられる。EISはポテンショ/ガルバノスタットを使用して、電気化学セルを直流電位あるいは直流電流で制御しながら、交流信号を印加して、インピーダンスを測定する手法

のことである。周波数を変えて得られるインピーダンスを解析することで、図1に示すような物質の界面とバルクのインピーダンス、すなわち電気伝導率の測定できる[3]。

そこで、本研究では、EIS装置を用いた手法により、焼結時の物質の界面/バルクのインピーダンス変化を測定し、焼結密度とインピーダンス測定結果の相関より、焼結中における界面/バルク相の量比変化を評価する手法を検討する。

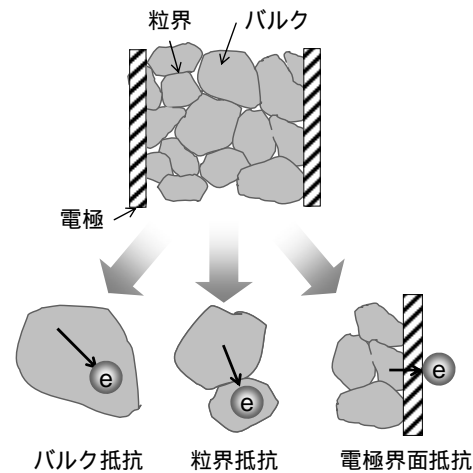


図1 電気化学インピーダンス測定概念図

3. 研究の方法

多元系酸化物の焼結では、カチオンの移動が支配因子となるものの、その挙動は異種元素添加や酸素欠陥(O/M比)といった様々な因子に影響を受ける。蛍石型構造を有する酸化物では、酸素のイオン伝導性を示すが、例えばO/M比の低下によりカチオンが還元されると電子伝導性を示すなど、測定においては様々な現象に起因した重畳的なデータを得ることになる。

本概念の最終的な対象は多元系酸化物であるが、本研究では、焼結中の界面における物質移動挙動評価へのEISの適用性を確認することを第一の目的とし、純物質を用いることとした。まずは電子伝導性のみを示すことから物質移動が比較的観察しやすい単相のモリブデン金属(Mo)を用いた測定を実施し、焼結時におけるインピーダンス変化を測定できることを確認する。その後、イオン電導性を示す化学量論的組成のセリウム酸化物(CeO₂)を用いた測定を実施し、焼結時における物質移動に係る局所的なインピーダンス変化を抽出して測定できることを確認する。

本成果により、EISを用いて焼結中の物質移動を測定できる手法の適用性が確認できれば、多元系酸化物で重畳的に生じる現象を考慮したパラメータを適切に設定し、測定を行うことで、多元系酸化物における焼結中の物質移動挙動を測定することが可能になるものと考えられる。

Mo及びCeO₂を用いた実験方法は以下の通

りである。Mo の粉末（高純度化学研究所製、 $< 63 \mu\text{m}$ ）及び CeO_2 （シグマアルドリッチ社製、 $0.7 \mu\text{m}$ ）の粉末をそれぞれ成型体の高さが約 5 mm となるように秤量し、 10 mm 径のダイスを用いて 200 MPa で 2 分間成型を行い、EIS に供した。

Mo 及び CeO_2 成型体の EIS は、交流電流の振幅を 0.1 mA と一定にし、周波数を $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$ に変化させインピーダンスの周波数応答を測定した。測定温度は 1000 とし、昇温速度は 10 /min とした。Mo 成型体については最高温度に到達後、 10 分後に EIS を実施した。焼結雰囲気は $4\% \text{H}_2\text{-Ar}$ ガスフローとした。また、 CeO_2 成型体については、最高温度に到達後、 5 、 35 、 95 、 215 分後に EIS を実施した。焼結雰囲気は空気雰囲気とした。

測定後の試料は走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察に供した。SEM 観察は Mo 及び CeO_2 成型体表面に対して $5,000 \sim 50,000$ 倍の倍率にて実施した。

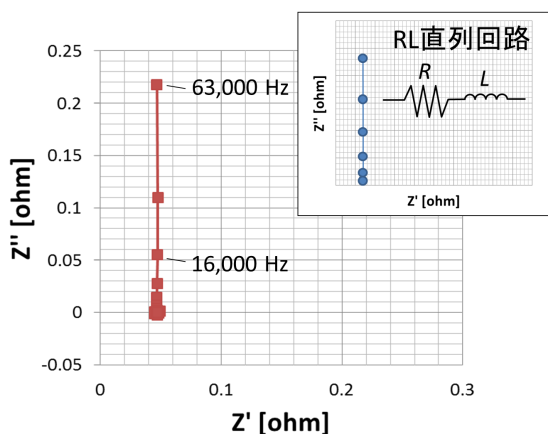


図 2 Mo 成型体のナイキスト線図と等価回路

4. 研究成果

(1) Mo のインピーダンス測定

焼結時の組織変化によるインピーダンス変化を確認するために、 1000 の熱処理前後においてインピーダンス変化の測定を行った。Mo 成型体の EIS 結果（ナイキスト線図）を図 2 に示す。ナイキスト線図における Z'

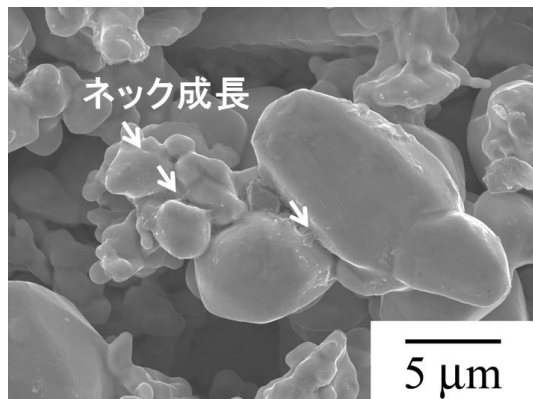


図 3 1000 熱処理後の Mo 成型体の SEM 観察結果

及び Z'' はそれぞれ、インピーダンス $Z (= Z' + iZ'')$ の実数成分及び虚数成分にマイナスをかけた値を示す。図 2 に示す測定結果は、図中に示す RL 等価回路で示されるナイキスト線図とほぼ同じである [4]。室温 ~ 1000 に至る各温度条件の測定においても Z'' の周波数依存性はほぼ一定であったことから、等価回路の L は装置固有の値であると考えられる。したがって、Mo の評価においては、 Z' の値、すなわち抵抗値 R の値を用いることとした。Mo 成型体の 1000 の熱処理前後の室温における測定結果を表 1 に示す。 1000 の熱処理による密度増加はわずかであるが、抵抗値は大幅に低下した。

図 3 に 1000 で熱処理した Mo 成型体の SEM 画像を示す。この温度での熱処理により焼結が開始し、物質移動により粒子表面が連結している、すなわちネックが成長していることがわかった。ネック成長時には体積収縮は生じないことから、表 1 に示す 1000 の熱処理による抵抗値の低下は、ネック成長による表面積の減少、すなわち電気伝導における断面積の増加により生じたものと考えられる。

以上の結果より成型体を用いて温度を制御した EIS を実施することにより焼結初期のネック成長時におけるインピーダンス変化を測定できることを確認した。

表 1 熱処理前後の抵抗値変化

| | 密度 [%TD] | 抵抗値 [ohm] |
|------|----------|----------------------|
| 熱処理前 | 48.0 | 1.7×10^{-1} |
| 熱処理後 | 49.0 | 1.5×10^{-2} |

(2) CeO_2 のインピーダンス測定

定比のセリウム酸化物 (CeO_2) を用いて焼結時における物質移動に係る局所的なインピーダンス変化を測定できることを確認するために、 1000 の昇温時において CeO_2 成型体の測定を行った。 CeO_2 成型体の 1000 、保持時間 215 分における EIS 結果を図 4 に示す。図 5 に示す CeO_2 焼結体に対する EIS 結果を示すが、この結果と同様に CeO_2 成型体のインピ

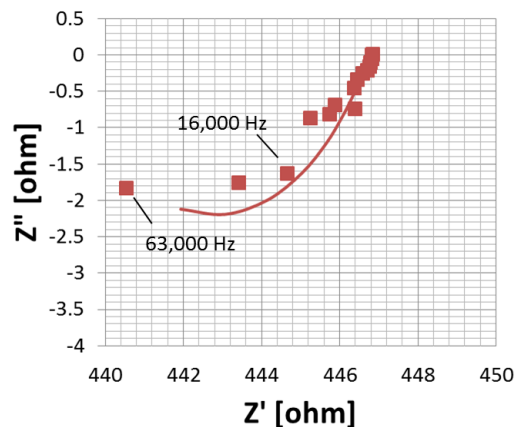


図 4 1000 における CeO_2 成型体のナイキスト線図

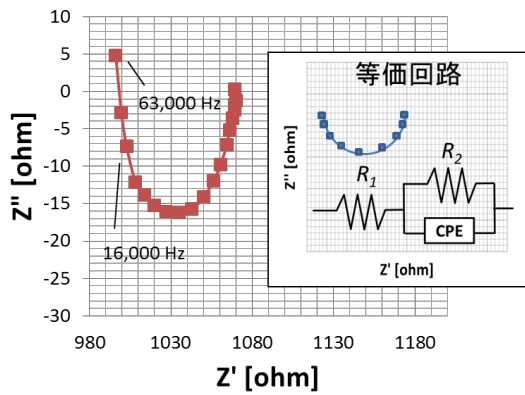


図 5 1000 における CeO₂ 焼結体のナイキスト線図と等価回路

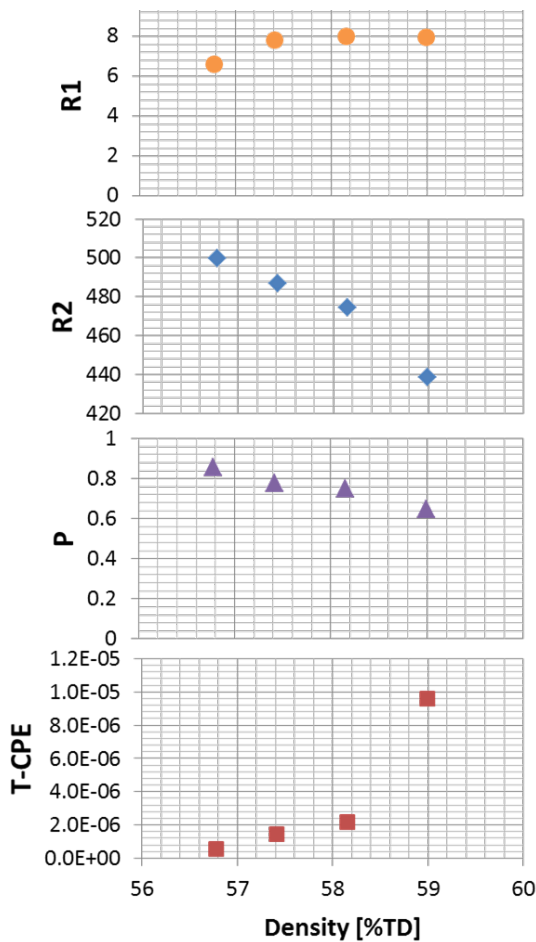


図 6 1000 における CeO₂ のインピーダンスにおける各要素の値と焼結密度の関係

ーダンスも下に凸の曲線となった。CeO₂ 成型体においては、その形状がポーラス状となっていることから等価回路は複雑になると考えられるが、ここでは CeO₂ 焼結体と同様のインピーダンス曲線を示していることから、図 5 中に示された簡易的な等価回路を用いて評価を行うこととした[4]。

表 2 に CeO₂ 成型体の各経過時間における密度を示す。時間経過とともに密度は増加し、焼結が進行していることが示されている。

図 5 中に示された等価回路におけるインピーダンスは次式により表される。

$$Z = R_2 + \frac{R_1}{1 + (j\omega)^P R_1 T_{CPE}} \quad (1)$$

ここで、R₁ 及び R₂ は抵抗、T_{CPE} 及び P は二重層容量 CPE (抵抗とコンデンサーの両方の特性を有する) における CPE 定数及び CPE 指数を示す[4]。図 6 にこの各要素の値と焼結密度の関係を示す。焼結密度の増加に伴い、R₂ は低下し、R₁ はわずかに増加した後一定値となった。また CPE における定数 P の値は低下し、T_{CPE} の値は増加した。

表 2 密度変化

| 経過時間 [min] | 密度 [%TD] |
|------------|----------|
| 0 | 56.3 |
| 5 | 56.8 |
| 35 | 57.4 |
| 95 | 58.2 |
| 215 | 59.0 |

図 7 に 1000 熱処理後の CeO₂ 成型体の SEM 観察結果を示す。熱処理後 30 分においては粒子がほとんど連結されていないのに対し、215 分では粒子間にネックが形成され、粒子同士が連結し、焼結が促進されていた。

以上の結果より、図 6 に示す各要素の値と焼結密度について以下のように解釈を行った。R₂ は、電解質のバルクにおける抵抗値を示すと考えられることから[4]、ネック成長による粉末表面積の減少、すなわち電気伝導における断面積の増加により抵抗値が低下

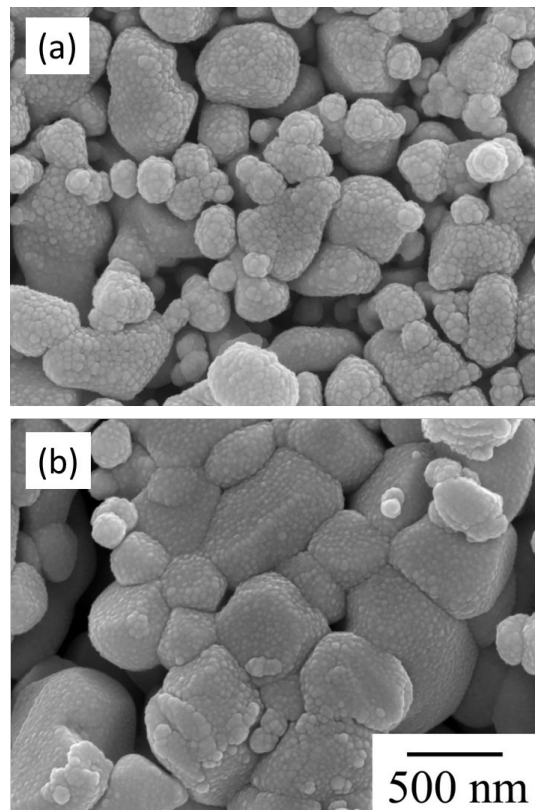


図 7 1000 熱処理後の CeO₂ 成型体の SEM 観察結果：(a)30 分後、(b)215 分後

したことを示しているものと考えられる。R1は電極と電解質の間の抵抗を示すと考えられることから、本実験条件においては接触面積がほとんど変化しなかったことを示しているものと考えられる。CPEの値は周波数応答の変化を示す[4]ことから、本実験においてはポーラス構造、すなわち界面及び粒子構造の変化を示しているものと考えられる。

以上の結果より、データ拡充により微細組織とEIS結果の相関を詳細に評価することが必要となるが、成型体を用いて温度を制御したEISを実施することにより焼結初期過程における界面相の変化に起因したインピーダンス変化をバルクと分離して測定できる可能性を確認した。これより本手法を用いることにより焼結中における界面/バルク相の量比変化を評価できる可能性が示された。

(3) まとめ

焼結における粉末間の相互作用を直接的に測定することにより焼結挙動を評価する手法を開発することを目的として、EIS装置を用いてMo及びCeO₂の成型体の焼結初期におけるインピーダンス変化を測定し、焼結中の界面における物質移動挙動評価へのEISの適用性を確認した。

Mo成型体に関しては、ネック成長等の微細組織変化に起因した抵抗値の低下を測定できることを確認した。CeO₂成型体に関しては実験体系の等価回路を設定し、その各要素値の変化を測定することで、物質移動に係る局所的な微細組織変化、すなわちネック成長及び結晶粒の連結挙動をバルクと分離して測定できることを確認した。以上の結果より、焼結初期過程における界面/バルク相の変化に起因したインピーダンス変化を測定できる可能性を確認し、本手法を用いることにより焼結中における界面/バルク相の量比変化を評価できる可能性が示された。

参考文献

- [1] 例えば、M. Osaka et al., J. Alloys Compd. 397 (2005) 110.
- [2] 例えば、S. Miwa, et al., Recent advances in actinide science, RSC publishing, Cambridge, UK, p.400-402, 2006,
- [3] 例えば、J. Ross Macdonald (Ed.), Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, 1987.
- [4] 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法, 丸善出版株式会社, 平成 23 年 7 月 10 日.

5 . 主な発表論文等

無し

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

三輪 周平 (Miwa Shuhei)

独立行政法人日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 大洗研究開発センター
福島燃料材料試験部・研究員

研究者番号 : 50421780