

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 6月12日現在

機関番号：82110  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20560780  
 研究課題名（和文）アスベスト廃材の有効利用による核燃料焼結体の密度制御  
 研究課題名（英文）DENSIFICATION OF ADVANCED NUCLEAR FUELS USING ASBESTOS WASTE-DERIVED MATERIALS AS A SINTERING ADDITIVE  
 研究代表者  
 逢坂 正彦（OSAKA MASAHIKO）  
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・大洗研究開発センター燃料材料試験部・研究副主幹  
 研究者番号：10421471

研究成果の概要（和文）：先進核燃料における簡素かつ低焼結温度を可能とする粉末冶金プロセスとして、アスベスト廃材由来の化合物を焼結助剤に適用する概念を構築した。MgO、Mo または Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を母材とした先進核燃料の基本的な作製条件を見出した。

研究成果の概要（英文）：A new concept for fabrication of the advanced nuclear fuels using asbestos waste-derived materials as a sintering additive was proposed for the establishment of simple fabrication process with lower sintering temperature. The fundamental fabrication processes of MgO-, Mo- and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based advanced nuclear fuels were established.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,280,805
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：原子力工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：アスベスト、核燃料、粉末冶金、焼結助剤、マイナーアクチニド

1. 研究開始当初の背景

マイナーアクチニド(以下、MA)を使用済燃料より回収して燃料として加工し、再び原子炉に装荷して燃焼させ、核的に安定な核種に変換するプロセスは、環境負荷低減を前提とした将来の原子力システムにおける重要技術である。MAの原子炉における効果的な核変換のために、MA化合物や核燃料物質と不活性母材を組み合わせた非均質型燃料(図1)の開発が世界的に行なわれている。

その製造法は多岐に渡るが、我々のグループでは、焼結助剤を用いた簡素かつ低焼結温度の粉末冶金プロセスを採用することによ

り焼結体の密度制御を行う手法を開発してきた[1]。これまで、MgO、SiO<sub>2</sub>およびPd等の単体化合物を主な助剤とした常圧焼結により、200℃以上低い焼結温度で、加圧焼結等

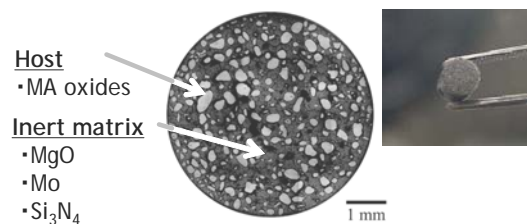


図1 非均質型燃料概念

通常適用される方法における場合と同等の高密度を達成することが出来る条件を見出している[2-3]。しかしながら、助剤は貴重な資源でもあり、それらの節約は、本概念に係わらず、助剤焼結による核燃料やセラミックスの密度制御技術全般に共通した課題である。

そこで本研究では、その処理処分が社会問題となっているアスベストの廃材の助剤としての適用に着目した。アスベストは、万能な保温・断熱材として建築物に多用されてきた一方で、長期の潜伏期間後に肺がん等を発症させることから、安全かつ効果的な処理・処分方法の確立は、環境負荷低減、コスト低減等の観点からも喫緊の課題となっており、助剤としての再利用はその一助となる可能性がある。

## 2. 研究の目的

社会的に大きな問題となっているアスベスト廃材を有効利用すること、ならびに将来の原子力システムにおける環境負荷低減へ貢献することを目指して、アスベスト廃材由来の化合物を焼結助剤として用いることにより、核燃料焼結体の密度を制御する手法を確立することが本研究の目的である。アスベスト廃材由来化合物は、不純物の含有等により組成が一定ではないため、本研究により組成が焼結密度へ与える影響が解明されれば、粉末冶金学や耐火物の物質化学に大きく貢献することが期待される。

## 3. 研究の方法

熱特性や粉末冶金への適合性の観点から、先進核燃料の不活性母材における有望候補材である MgO、Mo 及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を研究の対象とした。アスベスト廃材由来の助剤として、アスベスト廃材の熱処理により生成されるフォルステライト ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) およびエンスタタイト ( $\text{MgSiO}_3$ ) を選定し、これらの助剤が MgO、Mo 及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を母材とした非均質型燃料の焼結特性に与える影響を実験的に評価した[4]。

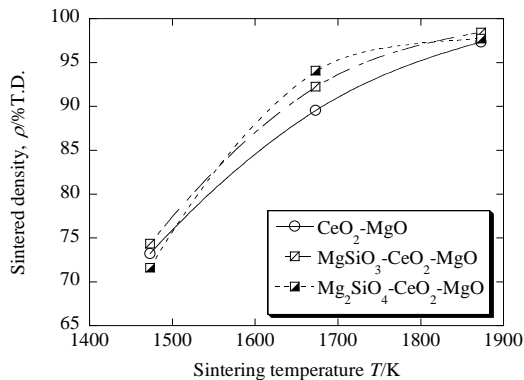


図2 MgOを母材としたCeO<sub>2</sub>含有非均質型燃料の焼結密度

### (1) MgO、Mo を母材とした非均質型燃料

先ず、MA化合物相の模擬材であるCeO<sub>2</sub>を用いてアスベスト廃材由来の助剤が焼結密度に及ぼす影響を評価した。

MgOまたはMoに対するCeO<sub>2</sub>の含有率はそれぞれ40 wt.%(25 vol.%)および41 wt.%(50 vol.%)とした。助剤に対して遊星ボールミルを用いて600 rpm、20分間の粉碎を行った。1wt.%の助剤を添加し、バインダーを0.6 wt.%加えて乳鉢にて15分間混合した。これらの粉末を200 MPaにて2分間成型し、保持時間3時間においてそれぞれ1473 K~1873 Kの間で変化させ焼結を行なった。焼結したペレットに対して寸法・重量測定により焼結密度を算出した。

これらの結果に基づいて、MoまたはMgOとPuO<sub>2</sub>からなる非均質型燃料の焼結試験を実施した。MgOまたはMoに対するPuO<sub>2</sub>の含有率はそれぞれ50 wt.%(25 vol.%)および53 wt.%(50 vol.%)とした。作製条件は上記CeO<sub>2</sub>を用いた実験に合わせた。

### (2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を母材とした非均質型燃料

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>についても同様にCeO<sub>2</sub>を用いて焼結密度および各種特性に及ぼす助剤の影響を評価した。

助剤とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を湿式のボールミルにて24時間混合した後、遊星ボールミルを用いて600 rpm、2時間の粉碎を行った。助剤添加量は、フォルステライトおよびエンスタタイトでそれぞれ7 wt.%および5 wt.%(SiO<sub>2</sub>濃度を3 wt.%で一定)とした。粉碎したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末にバインダーを2 wt.%加えて湿式ボールミルにてCeO<sub>2</sub>と24時間混合した。CeO<sub>2</sub>の含有率は16 wt.%とした。これらの粉末を60 MPaにて1分間成型し、1723 K~1923 Kにて保持時間4時間の焼結を行なった。

焼結したペレットに対してアルキメデス法により密度を算出した。また、燃料としての適性を評価するために熱伝導率の他、燃料の湿式再処理への適用性の観点から、硝酸へ

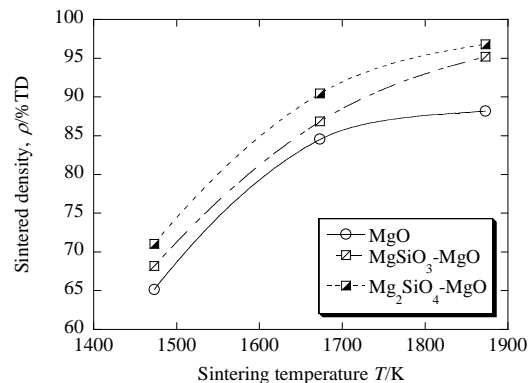


図3 MgOの焼結密度に及ぼす助剤添加量の影響

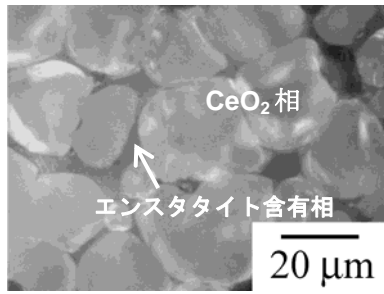


図4 CeO<sub>2</sub>にエンスタタイトを添加した試料の微細組織(1673 K 焼結)

の溶解特性を評価した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定値、密度から文献値より得た比熱容量を用いて算出した。熱拡散率の測定温度は室温とした。硝酸への溶解特性は、試料を 3 mol/l 硝酸に 353 K で浸漬させ、重量変化を測定することにより評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) MgO、Mo を母材とした非均質型燃料

##### ①MgO を母材とした非均質型燃料の緻密化に及ぼす助剤の影響

図2にフォルステライト、エンスタタイトを添加して焼結した MgO を母材とした CeO<sub>2</sub> 含有非均質型燃料の密度を示す。助剤の添加により 1673 K で緻密化が促進され、理論密度比 90 % 以上の高い密度が得られることがわかった。

図3に MgO 単体に助剤を添加した焼結体についての結果を示すが、助剤添加により焼結密度は増加することがわかった。これは Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の液相形成温度が 2133 K [5] と焼結温度よりも高いことから、液相は形成せず、主として助剤により粒成長が最適化されたためと考えられる。

CeO<sub>2</sub> 単体に関しても、MgO の場合と同様に、助剤の添加により焼結密度は増加することがわかった。これは図4に示すように助剤添加により 1673 K で液相が形成することから、液相形成による粒の再配置等が促進され、密

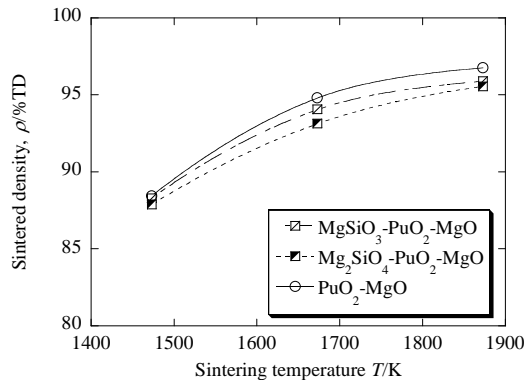


図5 MgO を母材とした PuO<sub>2</sub> 含有非均質型燃料の焼結密度

度が増加したものと考えられる。

これらの結果より、MgO を母材とした CeO<sub>2</sub> 含有非均質型燃料の 1673 K における緻密化は、助剤添加による MgO の粒成長の最適化ならびに CeO<sub>2</sub> の液相形成の効果により促進されたものと考えられる。

図5にフォルステライト、エンスタタイトを添加して焼結した MgO を母材とした PuO<sub>2</sub> 含有非均質型燃料の密度を示すが、助剤添加により密度はわずかに低下した。これは、予備実験により PuO<sub>2</sub> 単体の 1673K における焼結密度が、助剤添加により理論密度比で 10 %TD 以上と大幅に増加することがわかっていることから、MgO と PuO<sub>2</sub> の間で緻密化挙動の不一致が生じたためと考えられる。

##### ②Mo を母材とした非均質型燃料の緻密化に及ぼす助剤の影響

フォルステライト、エンスタタイトを添加

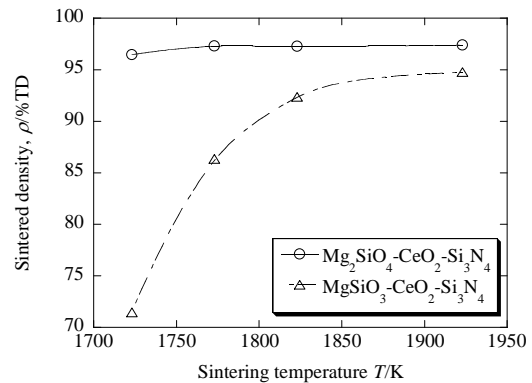


図6 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を母材とした CeO<sub>2</sub> 含有非均質型燃料の焼結密度

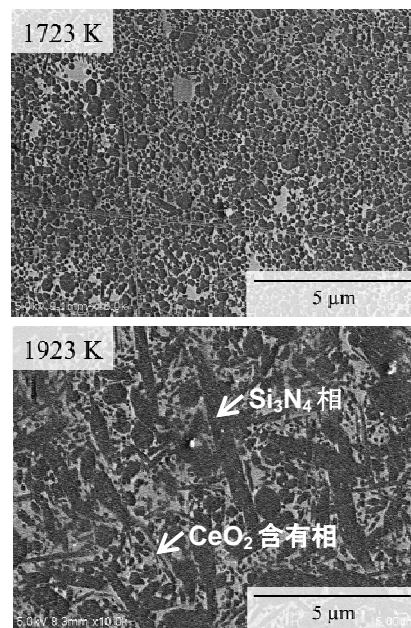


図7 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を母材とした CeO<sub>2</sub> 含有非均質型燃料の微細組織

して焼結した Mo を母材とした  $CeO_2$  含有非均質型燃料の密度は、助剤を添加することにより低下し、緻密化は助剤添加により阻害されることがわかった。また、 $PuO_2$  を用いた焼結試験においても、 $CeO_2$  の場合と同様に助剤を添加することにより密度は低下することがわかった。これは、比較的低温における Mo を母材とした非均質型燃料の緻密化には、Mo 相において液相焼結が必要であり、今回用いた助剤では Mo 相に液相が形成しなかったためと考えられる。

### (2) $Si_3N_4$ を母材とした非均質型燃料

#### ① $Si_3N_4$ を母材とした非均質型燃料の緻密化に及ぼす助剤の影響

図 6 に  $Si_3N_4$  を母材とした  $CeO_2$  含有非均質型燃料の密度を示す。フォルステライト、エンスタタイトを添加することにより無加圧焼結においても緻密化が促進されることがわかった。フォルステライトを添加したものは、エンスタタイトを添加したものに比べて低温にて密度は増加しており、含有する Mg 量が多い方が緻密化の効果は大きいことがわかった。図 7 の 1723 K および 1923 K で焼結したペレットの微細組織写真から、緻密化は液相形成により促進されており、焼結温度が高いほど、 $Si_3N_4$  結晶粒が成長していることがわかった。

#### ② $Si_3N_4$ を母材とした非均質型燃料の燃料特性に及ぼす助剤の影響

表 1 に熱伝導率の評価結果を示す。焼結温度が高いほど、またエンスタタイトを添加したもので熱伝導率は高い値となった。焼結温度による違いは、図 7 に示した微細組織の成長に、また助剤による違いは Mg 量の違いに起因するものと考えられる。

図 8 に  $Si_3N_4$  を母材とした  $CeO_2$  含有非均質型燃料の硝酸溶解性試験における重量変化を示す。 $Si_3N_4$  は硝酸には難溶ではあるが、複合材は数%の溶解性を示した。これは  $Si_3N_4$  相以外の  $CeO_2$  を含む粒界相 (MA 化合物を含有すると想定される相) が、硝酸に溶解することを示している。

表 1  $Si_3N_4$  を母材とした  $CeO_2$  含有非均質型燃料の熱伝導率

Sintering temperature	Thermal conductivity [W/m K]	
	1823 K	1923 K
$Mg_2SiO_4-CeO_2-Si_3N_4$	19.6	36.3
$MgSiO_3-CeO_2-Si_3N_4$	22.3	40.1

### (3) まとめ

MgO を母材とした非均質型燃料に関して、助剤を添加することにより、MgO 単体、また  $CeO_2$  や  $PuO_2$  単体で緻密化が促進されることを

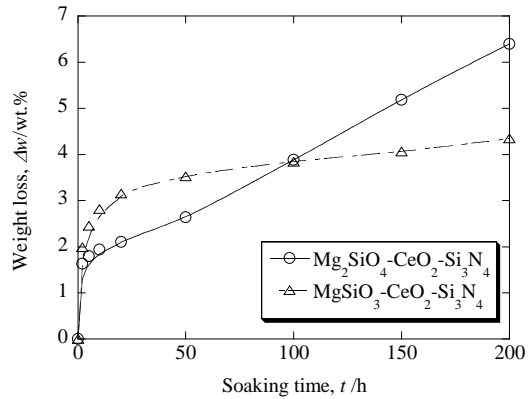


図 8  $Si_3N_4$  を母材とした  $CeO_2$  含有非均質型燃料の硝酸溶解性試験における重量変化

明らかにした。原料粉の粒径を調整する等、各相における緻密化挙動を一致させることで助剤添加により比較的低温にて高密度が達成できる可能性を見出した。

Mo を母材とした非均質型燃料に関しては、助剤の添加により緻密化は阻害されるという結果であったが、 $CeO_2$  や  $PuO_2$  単体で緻密化が促進されることから、Pd 等、Mo 相の緻密化を促進する助剤と併用することにより比較的低温にて高密度が得られる可能性があるものと考えられる。

$Si_3N_4$  を母材とした非均質型燃料に関しては、助剤の添加により緻密化が促進されることを明らかとした。また各燃料特性に対する評価と併せて、アスベスト廃材由来の化合物が助剤として有効であることを明らかとした。

以上の結果より、核燃料焼結体の簡素かつ低焼結温度における粉末冶金プロセスを可能とするアスベスト廃材由来の化合物を用いた基本的な作製条件を見出した。

### 参考文献

- [1] M. Osaka, H. Serizawa, M. Kato, et al., "Research and Development of Minor Actinide-containing Fuel and Target in a Future Integrated Closed Cycle System", J. Nucl. Sci. Technol., 44 (2007) 309-316.
- [2] 逢坂正彦、加藤昌宏、"核燃料ペレットの製造方法および核燃料ペレット"、特願 2007-222515、2007/8/29.
- [3] J. Yamane, M. Imai, T. Yano, "Fabrication and Basic Characterization of Silicon Nitride Ceramics as an Inert Matrix", Prog. Nucl. Energy, 50 (2008) 621-624.
- [4] A. F. Gualtieri and A. Tartaglia, Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 20, 9 (2007) 1409-1418.
- [5] S. Kambayashi and E. Kato, A thermodynamic study of (magnesium oxide +

silicon dioxide) by mass spectrometry, J. Chem. Thermodyn., 15, 8 (1983) 701-707.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) S. Miwa, M. Osaka, T. Usuki and T. Yano, Densification of Inert Matrix Fuels Using Naturally-occurring Material as a Sintering Additive, 査読有, Material Research Needs to Advance Nuclear Energy, Mater. Res. Soc., Warrendale, PA, 2010, pp. 47-52, G. Baldinozzi, K. L. Smith, K. Yasuda, Y. Zhang (Eds.)
- (2) S. Miwa, M. Osaka, T. Usuki, T. Yano, Densification of Magnesia-based Inert Matrix Fuels Using Asbestos Waste-Derived Materials as a Sintering Additive, Progress in Nuclear Energy, 査読有, 53 (2010) 1045-1049.
- (3) M. Osaka, S. Miwa, K. Tanaka, Y. Akutsu, K. Ikeda, H. Mimura, T. Suzuki, T. Usuki, T. Yano, Reformation of hazardous wastes into useful supporting materials for fast reactor fuels, Annals of Nuclear Energy, 査読有, 38 (2011) 2661-2666.

[学会発表] (計 14 件)

- (1) S. Miwa, M. Osaka, T. Usuki, T. Yano, Densification of Inert Matrix Fuels Using Naturally-occurring Material as a Sintering Additive, 2009 MRS fall meeting, 2, Dec. 2009, Boston MA, USA.
- (2) M. Osaka, S. Miwa, K. Tanaka, Y. Akutsu, K. Ikeda, H. Mimura, T. Suzuki, T. Usuki, T. Yano, Reformation of hazardous wastes into useful supporting materials for fast reactor fuels, The Third International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-3), 1, Nov. 2010, Tokyo, Japan.
- (3) T. Yano, T. Usuki, K. Yoshida, M. Imai, S. Miwa, M. Osaka, Fabrication and applicability of silicon nitride based inert matrix fuel for transmutation of minor actinides and long-lived fission products, The 9<sup>th</sup> International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, 11, Jul. 2011, Cairns, Australia.

[図書] (計 1 件)

- (1) 矢野豊彦、エヌティエス、「セラミックス機能化ハンドブック」のうち、第7編第4章「原子炉用セラミックスの機能化」、2011、610.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

逢坂 正彦 (Osaka Masahiko)

独立行政法人日本原子力研究開発機構  
大洗研究開発センター 燃料材料試験  
部・研究副主幹

研究者番号：10421417

##### (2) 研究分担者

矢野 豊彦 (Yano Toyohiko)

東京工業大学 原子炉工学研究所・教授  
研究者番号：80158039

三輪 周平 (Miwa Shuhei)

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

研究者番号：50421780