

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6138772号  
(P6138772)

(45) 発行日 平成29年5月31日 (2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日 (2017.5.12)

(51) Int. Cl.	F I		
G 2 1 C 3/60 (2006.01)	G 2 1 C 3/60		
G 2 1 C 21/02 (2006.01)	G 2 1 C 21/02	N	
G 2 1 C 21/04 (2006.01)	G 2 1 C 21/04		
G 2 1 C 23/00 (2006.01)	G 2 1 C 23/00	F	
G 2 1 G 4/08 (2006.01)	G 2 1 G 4/08	T	
請求項の数 22 (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2014-516340 (P2014-516340)	(73) 特許権者	502124444
(86) (22) 出願日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2014-526033 (P2014-526033A)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(43) 公表日	平成26年10月2日 (2014.10.2)		フランス国 エフー75015 パリ、
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/061938		パテイマン 「ル ポナン デー」、
(87) 国際公開番号	W02012/175596		リュ ルブラン 25
(87) 国際公開日	平成24年12月27日 (2012.12.27)	(74) 代理人	110001416
審査請求日	平成27年6月18日 (2015.6.18)		特許業務法人 信栄特許事務所
(31) 優先権主張番号	1155551	(72) 発明者	アルヌ ジェローム
(32) 優先日	平成23年6月23日 (2011.6.23)		フランス国, エフー22800 ル ヴ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	イルティ グザヴィエール
			フランス国, エフー04860 ピエール
			ヴェール, カルティエ パラン, 23
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\gamma$ -準安定相のウランとモリブデンを主成分とする合金の粉末、この粉末を含む粉末組成物、及び前記粉末と組成物の使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 準安定相でウランを主成分としモリブデンを含む合金の粉末であって、前記合金から成る核を含む粒子から形成され、前記核が、前記核に接して位置するアルミナ層で覆われた粉末。

【請求項 2】

前記アルミナ層が、少なくとも厚さ50nmである、請求項1に記載の粉末。

【請求項 3】

前記アルミナ層が、50nm~3 $\mu$ mの範囲である、請求項2に記載の粉末。

【請求項 4】

前記粒子が、1 $\mu$ m~300 $\mu$ mの範囲の寸法を有する、請求項1~3のいずれか一項に記載の粉末。

【請求項 5】

ウランを主成分にしモリブデンを含む前記合金が、ウランとモリブデンの二元合金である、請求項1~4のいずれか一項に記載の粉末。

【請求項 6】

前記合金の質量モリブデン含有率が、5~15%の範囲である、請求項5に記載の粉末。

【請求項 7】

ウランを主成分にしモリブデンを含む前記合金が、ウラン、モリブデン、及びウランと

モリブデン以外の化学元素 X の三元合金である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の粉末。

【請求項 8】

前記化学元素 X が、金属と半導体の中から選択された、請求項 7 に記載の粉末。

【請求項 9】

前記合金の質量モリブデン含有率が、5 ~ 15 % の範囲であり、前記化学元素 X の質量含有率が、6 % 以下である、請求項 7 又は請求項 8 に記載の粉末。

【請求項 10】

アルミニウムを含む粉末と混合された、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項による - 準安定相のウランを主成分としてモリブデンを含む合金の粉末を含む、粉末組成物。

10

【請求項 11】

前記アルミニウムを含む粉末が、少なくとも 80 % の質量アルミニウム含有率を有する、請求項 10 に記載の粉末組成物。

【請求項 12】

前記アルミニウムを含む粉末が、アルミニウム粉、又はアルミニウムとシリコンを含む合金の粉末である、請求項 10 に記載の粉末組成物。

【請求項 13】

前記アルミニウムを含む粉末がアルミニウムとシリコンを含む合金の粉末である場合に

前記アルミニウムとシリコンを含む合金の質量アルミニウム含有率が、88 ~ 98 % の範囲であり、前記アルミニウムとシリコンを含む合金の質量シリコン含有率が、2 ~ 12 % の範囲である、請求項 12 に記載の粉末の組成物。

20

【請求項 14】

ウランを主成分としモリブデンを含む前記合金粉末が、65 ~ 90 質量 % の前記粉末組成物である、請求項 10 ~ 13 のいずれか一項に記載の粉末組成物。

【請求項 15】

核燃料要素を製造するための、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の - 準安定相のウランを主成分としモリブデンを含む合金の粉末、又は請求項 10 ~ 14 のいずれか一項に記載の粉末組成物の使用法。

【請求項 16】

放射性元素の生産用のターゲットを製造するために、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の - 準安定相のウランを主成分としモリブデンを含む合金の粉末、又は請求項 10 ~ 14 のいずれか一項に記載の粉末組成物の使用法。

30

【請求項 17】

核燃料要素又は放射性元素の生産用のターゲットを製造する方法であって、請求項 10 ~ 14 のいずれか一項に記載の粉末組成物でシースを充填する工程と、それにより得られたアセンブリに少なくとも 1 つの熱処理を適用する工程とを含む方法。

【請求項 18】

前記粉末組成物中の前記アルミニウムを含む粉末が、アルミニウム粉である、請求項 17 に記載の製造方法。

40

【請求項 19】

コアと前記コアを保持するシースを含み、前記コアが粒子が分散されたアルミニウムマトリクスから形成され、これらの粒子が - 準安定相のウランを主成分としモリブデンを含む合金から成る核を含み、前記核が前記核と接して位置するアルミナ層によって覆われた、核燃料要素又は放射性元素を作成するためのターゲット。

【請求項 20】

前記粉末組成物内の前記アルミニウムを含む粉末が、アルミニウムとシリコンを含む合金の粉末である、請求項 17 に記載の製造方法。

【請求項 21】

コアと前記コアを保持するシースを含み、前記コアがアルミニウムと粒子が分散された

50

シリコンとを含むマトリクスから形成され、前記粒子が - 準安定相のウランを主成分としモリブデンを含む合金から成る核を含み、前記核が前記核と接して位置するウラン、モリブデン、アルミニウム及びシリコンを含む層によって覆われ、前記核との接点でそのシリコン含有率が少なくとも50 at.%であり、前記層自体がアルミナ層で覆われている、核燃料要素又は放射性元素を作成するためのターゲット。

【請求項22】

板又はロッドの形態である、請求項19又は請求項21に記載の核燃料要素又は放射性元素を作成するためのターゲット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、 - 準安定相のウランとモリブデンを主成分とする合金の粉末、及び詳細にはU(Mo)二元合金又はU(MoX)三元合金の粉末に関し、ここで、Xは、ウランとモリブデン以外の化学元素を表わす。

【0002】

本発明は、また、この合金粉末を含み、アルミニウムを含む粉末と混合された粉末組成物に関する。

【0003】

本発明は、また、前記合金粉末及び前記粉末組成物の使用法に関する。

【0004】

20

係る合金粉末及び係る粉末組成物は、実際には、核燃料要素の製造と、詳細にはCEA Cadarache(フランス)のJules Horowitz炉(JHR)、Institut Laue-Langevin of Grenoble(フランス)の高中性子束炉(HFR)、又はMolサイト(ベルギー)の高中性子束炉BR-2など、頭文字MTR(材料試験炉)でよく知られる実験原子炉用の燃料要素に使用されることがある。

【0005】

また、例えばテクネチウム99mなど、特に医用イメージングに役立つ放射性元素の生産用に意図されたターゲットの製造に使用されてもよい。

【0006】

30

本発明は、また、核燃料要素又は放射性元素を生産するためのターゲットを製造する方法、並びに核燃料要素及びこの方法によって得られる放射性元素を生産するためのターゲットに関する。

【背景技術】

【0007】

1950年代まで、MTRに専用の燃料は、実質的に、ウランの固有充填量が1cm<sup>3</sup>当たり1.2gになるように質量含有率93%のウラン235を含むウランとアルミニウムの合金からなっていた。

【0008】

1977年から、アメリカ合衆国の誘導によって、核兵器の拡散の危険を減らし、それによりMTRに専用の燃料のウラン濃縮率を下げようとするプログラムが国際的に確立されてきた。これは、RERTRプログラム(試験研究炉の濃縮率低減: Reduced Enrichment for Research and Test Reactor)であった。

40

【0009】

このときから、MTRで核燃料として使用でき同時にウラン235の質量含有率が20%以下の新しいウラン合金の開発が、多くの研究につながった。

【0010】

こうして特に、ウランとシリコンを主成分とする合金と、ウランとモリブデンを主成分とする合金が研究されるようになった。

【0011】

50

この後者のタイプの合金は、特に、燃料  $1 \text{ cm}^3$  当たり  $8.5 \text{ g}$  のウランの固有装填量を達成でき、一方この装填量は、ケイ化ウランの場合にはせいぜい  $1 \text{ cm}^3$  当たり  $4.8 \text{ g}$  しかないので、最も興味深い特性を有するものである。

【0012】

初期には、アルミニウムマトリクス中に分散された形態のウランとモリブデンを主成分とする合金を使用することが提案され、その理由は、アルミニウムが、 $100$  に近い温度で十分な中性子透過性、十分な水耐蝕性、及び十分な機械的性質を有するからである。

【0013】

しかしながら、アルミニウムマトリクス中に分散されたウランとモリブデンを主成分とする合金から成る核燃料は、比較的中程度の暴露であっても、中性子照射を受けたときに特性が低下することが明らかである。これは、特に、中性子照射を受けたとき、ウランとモリブデンを主成分とする合金がまわりのアルミニウムと相互作用して、使用条件において好ましくない  $\text{UAl}_4$  や  $\text{U}_6\text{Mo}_4\text{Al}_{43}$  などのアルミニウムに富む化合物が形成されるという事実による（非特許文献1～4）。

10

【0014】

この問題に対処するために、アルミニウムとシリコンの合金から成るマトリクスを除き、アルミニウムマトリクスを使用することは提案されなくなった。

【0015】

実際には、製造中に核燃料要素に適用される熱処理の影響下では、マトリクス中に沈殿物の形で存在するシリコンが、 $\text{U}(\text{Mo})$  合金粒子の方に拡散して、それらの粒子のまわりにシリコンに富む相互作用層が形成されることが分かる。

20

【0016】

このシリコンに富む相互作用層は、特殊な物理的性質を有し、この物理的性質によって中性子照射を受けたときに安定したままになり、またウランとモリブデンを主成分とする合金へのアルミニウムの拡散が減少する。これにより、 $\text{U}(\text{Mo})$ -アルミニウム相互作用を減少させることができる。

【0017】

更に、中性子照射を受けたとき、 $\text{U}(\text{Mo})$  合金の粒子の近くにあるシリコン沈殿物は、前に形成されたシリコンに富む相互作用層の安定化と、アルミニウムの拡散に関する保護的役割を改善するのに役立つ。

30

【0018】

アルミニウムとシリコンの合金から成るマトリクスを使用する利点は、MTR炉内で適度な暴露条件下で中性子照射を受けたときの試験によって検証された（非特許文献5～8）。

【0019】

しかしながら、そのような燃料が、例えば、ウラン235消費率が50%を超える状態で表面出力密度（surface power density） $500 \text{ W/cm}^2$  の照射など、前述の非特許文献5～8で使用されたものより高レベルの照射を受けた場合、そのようなマトリクスが、ウランとモリブデンを主成分とする核燃料の特性を改善する能力には多くの不確実性がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】フランス国特許出願2777688号

【特許文献2】米国特許第4,915,987号

【特許文献3】米国特許第5,978,432号

【特許文献4】日本国特許出願第55-054508号

【非特許文献】

【0021】

【非特許文献1】M.K.Meyer et al., J.Nuclear Mater.304 (2002) 221

50

【非特許文献2】G.L.Hofman et al., RERTR 2003, Chicago, USA

【非特許文献3】A.Leeaers et al., J.Nuclear Mater.335 (2004) 39

【非特許文献4】F.Huet et al. in: The Proceedings of the 9th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) 2005, Budapest, Hungary

【非特許文献5】A.Leeaers et al. in: The Proceedings of the 12th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) 2008, Hamburg, Germany

【非特許文献6】D.D.Keyser et al. in: The Proceedings of the 13th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) 2009, Vienna, Austria

10

【非特許文献7】Y.S.Kim et al. in: The Proceedings of the 13th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) 2009, Vienna, Austria

【非特許文献8】M.Ripert et al. in: The Proceedings of the 15th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) 2011, Rome, Italy

【非特許文献9】J.Allenou et al., J.Nuclear Mater.399 (2010) 189

【非特許文献10】M.Mirandou et al., J.Nuclear Mater.384 (2009) 268

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

そこで、発明者は、ウランとモリブデンを主成分とする核燃料が中性子照射を受けたとき、またこれらの燃料が高レベルの照射を受けたときでも、きわめて十分な特性が与えられ得る手段を見つけることを目的とする。

20

【0023】

より具体的には、発明者は、中性子照射を受けたときに、ウランとモリブデンを主成分とする合金とこの合金が分散されたマトリクスとの間で起こる可能性のある相互作用を、このマトリクスが、アルミニウムだけから成るかアルミニウムとシリコンの合金から成るかにかわらず、できるだけ減少させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0024】

これら及び他の目的は、本発明によって達成され、本発明は、最初に、 - 準安定相のウランとモリブデンを含む合金の粉末を提案し、この粉末は、前記合金からなる核を含む粒子からなり、この核と接して位置するアルミナ層で覆われる。

30

【0025】

実際には、その研究の一部として、発明者は、驚くべき方法で、ウランとモリブデンを含む合金の粒子上にアルミナ層を堆積させる効果が、

- 合金粒子が、アルミニウムマトリクス内に分散された場合に、そのような粒子の表面上に、中性子照射を受けるアルミニウムの拡散に対する障壁を形成し、その障壁が、その厚さに応じて、 $U(Mo)$  アルミニウム相互作用の存在を可能にし、したがって、中性子照射を受けたとき好ましくない特性を有するアルミニウムに富む化合物の形成を大幅に減少するか又は完全になくすことを可能にする。

40

- 合金粒子が、アルミニウムとシリコンのマトリクス内に分散された場合に、核燃料要素の製造中に適用される熱処理の際にシリコンがそのような合金粒子の方に拡散される速度を高めて、その手段によって、前述の非特許文献5～8で得られた層よりもシリコンに富みかつ厚く、したがって中性子照射を受けたアルミニウムの拡散に対してより保護特性の高い相互作用層を形成させることに気付いた。

【0026】

いずれの場合も、これらの効果は、ウランを含む核分裂性粒子と核燃料内のアルミニウムマトリクスとの間の相互作用の量を減少させ、中性子照射を受けた核分裂性ガスの可溶化と保持を改善し、核燃料のスウェリングを減少させ、及び最終的に、高レベルの照射を受けたときを含むそのような燃料の特性を大幅に改善するようなものである。

50

## 【0027】

本発明によれば、合金粒子の核を覆うアルミナ層は、好ましくは、少なくとも厚さ50 nmであり、その厚さは、好ましくは50 nm～3 μmの範囲であり（例えば、50 nm、100 nm、150 nm、200 nm、250 nm、300 nm、350 nm、400 nm、450 nm、500 nm、550 nmなど）、またより好ましくは100 nm～1000 nmの範囲である。

## 【0028】

このアルミナ層は、金属粒子を金属又は金属酸化物の薄層で覆うことを可能にする任意の技術によって覆われてもよく、特に、

- 従来熱CVD、有機金属CVD (MOCVD)、大気圧CVD (APCVD)、減圧CVD (LPCVD)、超高真空CVD (UHVCVD)、エーロゾル支援CVD (AACVD)、直接液体注入CVD (DLICVD)、高速熱CVD (RTCVD)、開始CVD (iCVD)、原子層CVD (ALCVD)、ホットワイヤCVD (HWCVD)、プラズマ強化CVD (PECVD)、遠隔プラズマ強化CVD (RPECVD)、マイクロ波プラズマCVD (MWPCVD) など、より一般にCVDとして知られる全ての形態の化学蒸着技術、

- 陰極スパッタPVD、真空蒸発PVD、イオンビームスパッタリングPVD、アークPVD、例えば陰極アークPVD、パルスレーザ蒸着 (PLD) など、より一般にPVDとして知られる全ての形態の物理蒸着技術、

- 複合物理化学蒸着技術 (HPCVD)、

- メカノフュージョン、特許文献1に記載されたような「ハイブリタイザ」法、磁気支援衝突による被覆、回転流動層、シータグラインダ (theta grinder)、高剪断ミキサ、変調圧力ペレタイザなど、マイクロメトリック粒子 (基板粒子) の表面に極微粒子 (被覆粒子) を強力に接着する、全ての形態の機械的作用による堆積技術によって覆われてもよい。

## 【0029】

本発明によれば、合金粉末は、寸法が、回折とレーザ拡散によって決定されるような、1～300 μm、より好ましくは20～100 μmの粒子から形成されることが好ましい。

## 【0030】

ウランとモリブデンを含む合金は、この粉末の粒子の核を形成し、好ましくは、

- U (Mo) 二元合金、即ち、ウランとモリブデンだけから成る合金、この場合、モリブデンは、この合金の5～15質量%が好ましく、より好ましくは7～10質量%であり、

- U (MoX) 三元合金、式中、Xは、ウランとモリブデン以外の、中性子照射を受ける核燃料の特性を更に改善することができる化学元素であり、その場合、モリブデンは、この合金の5～15質量%が好ましく、より好ましくは7～10質量%であり、一方、Xは、特にチタン、ジルコニウム、クロミウム、ニオブ、白金、スズ、ビスマス、ルテニウム若しくはパラジウムなどの金属、又はシリコンなどの半導体でよく、典型的には合金の6質量%以下、より好ましくは4質量%以下である。

## 【0031】

本発明によれば、この合金は、 - 準安定相のウランとモリブデン合金を粉末の形態で製造することを可能にする任意の既知の方法と、特に、特許文献2～4に記載されたような「溶融微粒化 (melting-atomisation)」として知られる方法、「機械的溶融断片化 (mechanical melting-fragmentation)」として知られる方法、「化学的溶融断片化 (chemical melting-fragmentation)」として知られる方法、及び前述の事柄から導き出される方法によって調製されてもよい。

## 【0032】

本発明の別の目的は、前述のように、アルミニウムを含む粉末と混合された、 - 準安定相のウランとモリブデンを含む合金の粉末を含む粉末組成物であり、この粉末のアルミニウム質量含有率は、少なくとも80%である。

## 【0033】

この粉末組成物では、アルミニウムを含む粉末は、好ましくはアルミニウム粉末（即ち、アルミニウムだけを含む粉末）、あるいは、アルミニウムとシリコンを含む合金の粉末、例えば二元合金Al(Si)の粉末であり、この場合、アルミニウムは、典型的には、この合金の88～98質量%、より好ましくは92～96質量%であり、一方、シリコンは、典型的には、この合金の2～12質量%、より好ましくは4～8質量%である。

## 【0034】

全ての場合に、  
- 準安定相のウランとモリブデンを含む合金粉末は、粉末組成物の好ましくは65～90質量%、より好ましくは80～90質量%である。

## 【0035】

本発明の別の目的は、核燃料要素を製造するための前述のような  
- 準安定相のウランとモリブデンを含む合金の粉末又は前述のような粉末の組成物と、特に、CEA Cadarache（フランス）のJules Horowitz炉（JHR）、Institut Laue-Langevin of Grenoble（フランス）の高中性子束炉（HFR）、又はMolサイト（ベルギー）の高中性子束炉BR-2などの実験原子炉用の燃料要素の使用法である。

## 【0036】

別の目的は、特に例えばテクネチウム99mなどの医用イメージングに役立つ、放射性元素の生産用のターゲットを製造するための、前述のような  
- 準安定相のウランとモリブデンを含む合金の粉末、又は前述のような粉末の組成物の使用法である。

## 【0037】

本発明の別の目的は、前述のような粉末の組成物でシースを充填し、そうして得られたアセンブリに少なくとも1つの熱処理を適用することを含む、核燃料要素又は放射性元素の生産用のターゲットを製造する方法である。

## 【0038】

この方法の第1の好ましい実施形態では、粉末組成物中に存在するアルミニウムを含む粉末は、アルミニウム粉である。この場合、この方法によって得られる核燃料要素又は放射性元素の生産用のターゲットは、コアが中に保持されるシースを含み、このコアは、粒子が分散されたアルミニウムマトリクスから構成され、それらの粒子は、  
- 準安定相のウランとモリブデンを含む合金から成る核を含み、またこの核は、核に接して位置するアルミナ層によって覆われる。

## 【0039】

本発明による方法の別の実施形態では、アルミニウムを含む粉末は、粉末組成物中にあり、アルミニウムとシリコンを含む合金の粉末、例えばAl(Si)二元合金の粉末である。この場合、この方法によって得られた核燃料要素又は放射性元素の生産用のターゲットは、コアが中に保持されるシースを含み、このコアは粒子が分散されたアルミニウムとシリコンを含むマトリクスから形成され、そのような粒子は  
- 準安定相のウランとモリブデンを含む合金から成る核を含み、核はこの核に接して位置するウラン、モリブデン、アルミニウム及びシリコンを含む層によって覆われ、この原子シリコン含有量は前記核との接点で少なくとも50%であり、層自体はアルミナ層で覆われている。

## 【0040】

核燃料要素又は放射性元素の生産用のターゲットは、全ての場合に、板又はロッドの形態をとると好都合である。

## 【0041】

本発明のその他の特徴及び利点は、ウランとモリブデンの二元合金の固体基板上的アルミナ層の堆積の実施例と、アルミニウムとアルミニウム及びシリコンの合金とが存在する状態でこの方法で得られた基板の化学反応性の実証の実施例に関する以下の追加の説明から明らかになる。

## 【0042】

これらの実施例が、本発明の目的を示すためにのみ示され、決してこの目的の限定にな

10

20

30

40

50

らないことは自明である。

【0043】

ウランを主成分とする粉末の取り扱いが、固体基板の取り扱いよりも繊細でより大きい危険を有するので、以下に報告される実施例が、実験者の安全のために、U(Mo)二元合金を粉末の形ではなく固体基板の形で使用することによって達成されたことに注意されたい。

【0044】

しかしながら、これは、得られた実験結果の妥当性に影響しない。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1A】二次電子モードの走査電子顕微鏡(SEM)で得られた50,000倍率の画像である。この画像は、 $\gamma$ -準安定相の8質量%のモリブデンを含むウランとモリブデンの合金(以下では「 $\gamma$ -U(8Mo)合金」と呼ぶ)で作成された固体基板に堆積されたアルミナ層の厚さを示す。図1Aは、厚さ約50nmのアルミナ層の堆積物に対応する。

【図1B】二次電子モードの走査電子顕微鏡(SEM)で得られた50,000倍率の画像である。この画像は、 $\gamma$ -準安定相の8質量%のモリブデンを含むウランとモリブデンの合金(以下では「 $\gamma$ -U(8Mo)合金」と呼ぶ)で作成された固体基板に堆積されたアルミナ層の厚さを示す。図1Bは、厚さ約100nmのアルミナ層の堆積物に対応する。

【図1C】二次電子モードの走査電子顕微鏡(SEM)で得られた50,000倍率の画像である。この画像は、 $\gamma$ -準安定相の8質量%のモリブデンを含むウランとモリブデンの合金(以下では「 $\gamma$ -U(8Mo)合金」と呼ぶ)で作成された固体基板に堆積されたアルミナ層の厚さを示す。図1Cは、厚さ約400nmのアルミナ層の堆積物に対応する。

【図2A】二次電子モードのSEMにより得られた500倍率の画像であり、図1Aに示されたアルミナ層の表面状態を示す。

【図2B】二次電子モードのSEMにより得られた500倍率の画像であり、図1Bに示されたアルミナ層の表面状態を示す。

【図2C】二次電子モードのSEMにより得られた500倍率の画像であり、図1Cに示されたアルミナ層の表面状態を示す。

【図3】 $\gamma$ -U(8Mo)合金で作成されアルミナ層で覆われた固体基板が、アルミニウム又は7重量%のシリコンを含むアルミニウムとシリコンの合金(以下では「Al(7Si)合金」と呼ぶ)で作成された部分に埋め込まれて、熱処理によって活性化された拡散対において、アルミニウムがある状態と、アルミニウムとシリコンの合金がある状態で $\gamma$ -U(8Mo)合金の化学反応性を試験する方法を概略的に示す。

【図4】摂氏温度で示された $\gamma$ -U(8Mo)合金のTTTグラフ(温度、時間、変態)を表わし、このTTTグラフによって、この合金の相が不安定になる時間を決定することができる。

【図5A】後方散乱電子モードのSEMで得られた200倍率の画像を示し、この画像は、 $\gamma$ -U(8Mo)合金で作成されアルミナとアルミニウムの層で覆われた固体基板から成る拡散対の $\gamma$ -U(8Mo)/Al界面を示し、図5Aは、アルミナ層が厚さ約50nmの拡散対に対応する。

【図5B】後方散乱電子モードのSEMで得られた200倍率の画像を示し、この画像は、 $\gamma$ -U(8Mo)合金で作成されアルミナとアルミニウムの層で覆われた固体基板から成る拡散対の $\gamma$ -U(8Mo)/Al界面を示し、図5Bは、アルミナ層が厚さ約100nmの拡散浸透層に対応する。

【図5C】後方散乱電子モードのSEMで得られた200倍率の画像を示し、この画像は、 $\gamma$ -U(8Mo)合金で作成されアルミナとアルミニウムの層で覆われた固体基板から成る拡散対の $\gamma$ -U(8Mo)/Al界面を示し、図5Cは、アルミナ層が厚さ400nmの拡散対に対応する。

10

20

30

40

50

【図5D】参考として、図5Dは、同じ条件でSEMで得られた画像を示し、固体基板と、アルミナ層で覆われていない - U ( 8 M o ) 合金とから成る拡散対とアルミニウムの - U ( 8 M o ) / A l 界面を示す。

【図6A】後方散乱電子モードのSEMで得られた1,000倍率の画像を表わし、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され、厚さ約50nmのアルミナ層で覆われた固体基板から成る拡散対とアルミニウムとの - U ( 8 M o ) / A l 界面を示す。

【図6B】後方散乱電子モードのSEMで得られた1,000倍率の画像を表わし、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され、厚さ約50nmのアルミナ層で覆われた固体基板から成る拡散対とアルミニウムとの - U ( 8 M o ) / A l 界面を示し、図6Bは、この界面でエネルギー分散分光学 ( S E M - E D S ) と結合されたSEMによって得られた、酸素のXマッピングを表わす。

10

【図6C】後方散乱電子モードのSEMで得られた1,000倍率の画像を表わし、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され、厚さ約50nmのアルミナ層で覆われた固体基板から成る拡散対とアルミニウムとの - U ( 8 M o ) / A l 界面を示し、図6Cは、この界面でエネルギー分散分光学 ( S E M - E D S ) と結合されたSEMによって得られた、アルミニウムのXマッピングを表わす。

【図7A】後方散乱電子モードのSEMで得られた1,000倍率の画像を表わし、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され厚さ約400nmのアルミナ層で覆われた固体基板から成る拡散対とアルミニウムの - U ( M o ) / A l 界面を示す。

【図7B】後方散乱電子モードのSEMで得られた1,000倍率の画像を表わし、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され厚さ約400nmのアルミナ層で覆われた固体基板から成る拡散対とアルミニウムの - U ( M o ) / A l 界面を示し、図7Bは、この界面でSEM - E D S によって得られた酸素のXのXマッピングを表わす。

20

【図7C】後方散乱電子モードのSEMで得られた1,000倍率の画像を表わし、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され厚さ約400nmのアルミナ層で覆われた固体基板から成る拡散対とアルミニウムの - U ( M o ) / A l 界面を示し、図7Cは、この界面でSEM - E D S によって得られたアルミニウムのXマッピングを表わす。

【図8A】後方散乱電子モードのSEMで得られた1,500倍率の画像を示し、この画像は、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され、厚さ約400nmのアルミナ層で覆われた固体基板から成る拡散対と、A l ( 7 S i ) 合金との - U ( 8 M o ) / A l ( 7 S i ) 界面を、この界面でSEM - E D S によって得られたシリコンのXマッピングと共に示す。

30

【図8B】後方散乱電子モードのSEMで得られた1,500倍率の画像を示し、 - U ( 8 M o ) 合金で作成されアルミナ層で覆われていない固体基板から成る拡散対とA l ( 7 S i ) 合金との - U ( 8 M o ) / A l ( 7 S i ) 界面を示す同じ条件下でSEMによって得られた画像を、この界面でSEM - E D S によって得られたシリコンのXマッピングと共に表わす。

【図9A】後方散乱電子モードのSEMで得られた2000倍率の画像を表わし、この画像は、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され厚さ約400nmのアルミナ層で覆われた固体基板からなる拡散対とA l ( 7 S i ) 合金との - U ( 8 M o ) / A l ( 7 S i ) 界面を示す。

40

【図9B】後方散乱電子モードのSEMで得られた2000倍率の画像を表わし、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され厚さ約400nmのアルミナ層で覆われた固体基板からなる拡散対とA l ( 7 S i ) 合金との - U ( 8 M o ) / A l ( 7 S i ) 界面でSEM - E D S によって作成された酸素のXマッピングを表わす。

【図9C】後方散乱電子モードのSEMで得られた2000倍率の画像を表わし、 - U ( 8 M o ) 合金で作成され厚さ約400nmのアルミナ層で覆われた固体基板からなる拡散対とA l ( 7 S i ) 合金との - U ( 8 M o ) / A l ( 7 S i ) 界面でSEM - E D S によって作成されたアルミニウムのXマッピングを表わす。

【発明を実施するための形態】

【0046】

50

実施例 1 : - U ( 8 M o ) 合金で作成された固体基板上へのアルミナ層の蒸着

パルスレーザー蒸着技術によって、厚さ約 50、100 および 400 nm のアルミナ層を、長さ  $4 \pm 0.5$  mm、幅  $4 \pm 0.5$  mm、及び厚さ  $1 \pm 0.5$  mm を有する基板上に堆積させ、この基板は、準安定相の 8 質量 % のモリブデンを含むウランとモリブデンの合金 ( - U ( 8 M o ) ) から成る。

【 0 0 4 7 】

この技術は周知なので、この技術が、パルスレーザービームによって堆積される材料から成るターゲットを真空筐体内で衝突させることにあることだけ想起される。レーザー出力密度が十分に高いとき、一定量の材料が、ターゲットから、その表面に垂直に射出され、ターゲットと反対側に位置決めされ加熱された基板に堆積されてもよい。

10

【 0 0 4 8 】

この場合、使用されるターゲットはアルミナターゲットであり、筐体内の圧力は、約  $10^{-6}$  mbar (高真空) であり、基板は、パルスレーザー蒸着操作の際に加熱されない。

【 0 0 4 9 】

基板の表面は、事前にミクロン研磨され、第 1 に純水、第 2 にエタノール、第 3 にシクロヘキサンを含む連続した槽内で超音波によって洗浄され、超音波槽内で費やされる時間は、槽ごとに約 30 秒である。

【 0 0 5 0 】

パルスレーザー蒸着操作に使用される動作パラメータを、下の表に、堆積されたアルミナ層の厚さごとに示す。

20

【 0 0 5 1 】

【表 1】

アルミナ層の厚さ (nm)	約 50	約 100	約 400
レーザー出力 (mJ)	200	200	200
レーザー周波数 (Hz)	2	2	3
堆積時間 (分)	15	30	60

【 0 0 5 2 】

パルスレーザー蒸着操作後、各基板を、二次電子モードで走査型電子顕微鏡 (SEM) による分析にかけて、

30

- 最初に、この基板上に堆積されたアルミナ層の厚さを測定する。この測定は、この層の破断とその横断面の観察によって行われる。

- 次に、アルミナ堆積体の品質と、特にアルミナ層の表面に見えるマイクロメトリック規模の欠陥の存在を評価する。

【 0 0 5 3 】

厚さ測定の結果を図 1 A、図 1 B 及び図 1 C に示し、表面状態の観察の結果を図 2 A、図 2 B 及び図 2 C に示す。

【 0 0 5 4 】

これらの図で分かるように、アルミナ層は、実際には、予想厚さ (即ち、図 1 A では約 50 nm、図 1 B では約 100 nm、及び図 1 C では約 400 nm) を有し、全ての場合において均一の表面状態を有し、マイクロメトリック規模の欠陥がない。

40

【 0 0 5 5 】

実施例 2 : アルミニウム又は Al ( 7 S i ) 合金が存在する状態で、 - U ( 8 M o ) 合金で作成されアルミナ層で覆われた固体基板の化学反応性

上の実施例 1 で示されたようなアルミナ層で覆われた - U ( 8 M o ) 合金で作成された基板の化学反応性は、熱処理によって活性化された拡散対で、最初にアルミニウムが存在する状態で試験され、次に 7 質量 % のシリコンを含むアルミニウムとシリコンの合金 ( Al ( 7 S i ) ) がある状態で試験される。

【 0 0 5 6 】

この実験技術は、実証されており、現在の分散燃料の技術的解決策を開発するために使

50

用される（非特許文献 9，10）。

【0057】

拡散対試験の実行は、アルミニウム又は Al (7Si) 合金で作成された部分の表面状態をこれらの試験で使用されるように準備しなければならないことを意味する。したがって、ミクロン研磨後に、直径  $6 \pm 0.1$  mm で高さ 6 mm の棒の形を取るこれらの部分の端面の一方を、 $\gamma$ -U (8Mo) 合金で作成された基板の表面の洗浄に関して上の実施例 1 で述べた方法と同じ方法で洗浄する。

【0058】

次に、アルミナ層で覆われた  $\gamma$ -U (8Mo) 合金で作成された各基板を、アルミニウム又は Al (7Si) 合金で作成された部分のこのように作成された端面に堆積させ、図 3 に表わされた略図にしたがってこの部分に埋め込み、

- 参照数字 1 と 1' はそれぞれ、 $\gamma$ -U (8Mo) 合金で作成された基板を埋め込む前と後の、アルミニウム又は Al (7Si) 合金で作成された部分にそれぞれ対応し、
- 参照番号 2 と 2' はそれぞれ、この基板を埋め込む前と後の  $\gamma$ -U (8Mo) 合金で作成された基板に対応し、
- 参照番号 3' と 3 はそれぞれ、前記基板を埋め込む前と後のこの基板を覆うアルミナ層に対応する。

【0059】

このようにして、直径約 9 mm × 高さ約 3 mm の寸法のコンパクトが得られる。

【0060】

次に、このコンパクトを厚さ 30  $\mu$ m のタンタルシートに包み、次にステンレス鋼で作成されたクランプ装置の顎の間に挿入する。この場合、タンタルシートは、コンパクトの材料とクランプ装置のステンレス鋼との間の反応を防ぐことを意図している。次に、この装置を、トルクレンチとトルクソケット番号 6 を使用して、 $4 \pm 0.04$  N · m のトルクで締め付ける。

【0061】

次に、コンパクト / クランプ装置アセンブリを、体積比 95 / 5 のアルゴンと水素から成る還元雰囲気を含む管状炉内に位置決めする。

【0062】

温度とアニール時間は、図 4 に示された TTT 図（温度、時間、変形）に基づいて、 $\gamma$ -U (8Mo) 合金が共析分解しないように決定される。

【0063】

拡散対化学反応性試験では、アニール温度と時間は、やはり、これらのパラメータが拡散対を構成する材料間の拡散を活性化するのに十分に大きくなるように選択される。

【0064】

これらの両方の条件を満たすアニール温度とアニール時間は、この事例では、600 の温度と 0.5 ~ 4 時間である。

【0065】

参考として、 $\gamma$ -U (8Mo) 合金で作成されアルミニウム層で覆われた基板で試みられる化学反応性試験も、 $\gamma$ -U (8Mo) 合金で作成されているがアルミナ層が堆積されていない基板と厳密に同一の実験条件下で行われる。

【0066】

全ての事例で、アニール後に、拡散対を、頭文字 EDS でよく知られるエネルギー分散分光法による分析と組み合わされた、後方散乱電子モードの SEM による分析にかける。  
- まず、 $\gamma$ -U (8Mo) / Al 又は  $\gamma$ -U (8Mo) / Al (7Si) 界面に相互作用ゾーンが形成されたかどうかを決定し、形成された場合は、その相互作用ゾーンの厚さを測定する。

- 次に、拡散対の  $\gamma$ -U (8Mo) / Al 又は  $\gamma$ -U (8Mo) / Al (7Si) 界面にある酸素とアルミニウムをマッピングする。この  $\gamma$ -U (8Mo) 合金で作成された基板は、アルミナ層を局所化するようにそのアルミナ層で覆われている。

10

20

30

40

50

-最後に、Al(7Si)合金を含む拡散対の -U(8Mo)/Al(7Si)界面にあるシリコンをマッピングする。

【0067】

これらの分析の結果を、図5A～図9Cに示し、これらは、以下の拡散対に対応する。

図5A： -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50nm；

図5B： -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100nm；

図5C： -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 400nm；

図5D： -U(8Mo)/Al。前の3つの対の参考。

図6A、図6B及び図6C： -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50nm；

図7A、図7B及び図7C： -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 400nm 10

；

図8A： -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al(7Si)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 400nm；

図8B： -U(8Mo)/Al(7Si)。図8Aの拡散対の参考。

図9A、図9B及び図9C： -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al(7Si)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 400nm。

【0068】

これらの全ての拡散対を、600（即ち、製造中又はMTR炉内で照射中に核燃料要素に適用されることがある温度より高い温度）で4時間処理した。

【0069】

図5A～図5D、図6A及び図7Aに示されたように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50nmの -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al拡散対(図5Aと図6A)と、 -U(8Mo)/Alの参考の拡散対(図5D)において、 -U(8Mo)/Al界面に相互作用ゾーンが観察される。これと反対に、この相互作用ゾーンは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100nm(図5B)とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 400nm(図5Cと図7A)の -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al拡散対にはない。 20

【0070】

更に、相互作用ゾーンは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50nmの -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al拡散対では厚さ20μmしかなく(図5Aと図6A)、それに対して、 -U(8Mo)/Alの参考の拡散対では厚さ275μmである(図5D)。

【0071】

したがって、アルミナ層の存在により、熱処理の作用下で、 -U(8Mo)合金とこの合金が分散されたアルミニウムマトリクスとの間の形成された相互作用ゾーンの厚さを小さくすることができ、更に、前記アルミナ層が厚さ約100nm以上のとき、この相互作用ゾーンを完全になくすことができる。 30

【0072】

更に、図6Bと図7Bに示されたように、酸素とアルミニウムのXマッピングは、薄いアルミナ層の存在を示し、このアルミナ層は、図6Bと図7Bに矢印で示されており、またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50nmの -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al拡散対におけるアルミニウムの側と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 400nmの -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al拡散対における -U(8Mo)/アルミニウム界面に位置決めされる。

【0073】

ここで図8A、図8B及び図9Aを参照した場合、熱処理の作用下で、 -U(8Mo)合金と、 -U(8Mo)合金が分散されたAl(7Si)合金マトリクスとの間の形成された相互作用ゾーンの厚さは、 -U(8Mo)合金の粒子が、アルミナ層(30μmに対して30～35μm)で覆われるか覆われない場合に少しだけ異なることが分かる。 40

【0074】

同様に、 -U(8Mo)合金粒子がアルミナ層で覆われていてもいなくても、この相互作用ゾーンには、異なるシリコン濃縮度の層内への特定の層化が生じることが分かる。

【0075】

これと反対に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 400nmの -U(8Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al(7Si) 50

拡散対の相互作用ゾーン内には、シリコン濃縮度が約51%で、厚さが約10 $\mu$ mの層が存在することが分かる。

【0076】

したがって、この層は、 $-U(8Mo)/Al(7Si)$ の参考の拡散浸透層を含む最もシリコンに富む層よりもシリコンに富みまた厚さが3倍であり、この原子シリコン濃縮度は、2~3 $\mu$ mの厚さにわたって46%を超えない。

【0077】

最後に、図9Bと図9Cに示されたように、酸素とアルミニウムのXマッピングは、 $Al_2O_3$  400nmの $-U(8Mo)/Al_2O_3/Al(7Si)$ 拡散対における $Al(7Si)$ 合金の側に薄いアルミナ層(図9Bに矢印で示された)の存在を明らかにする。

10

【0078】

前述の実施例において、 $-U(8Mo)$ 合金で作成された基板の化学反応性を、その製造中とMTR炉内での照射中に核燃料要素に適用されることがある温度よりも高い温度を様々な拡散対に適用することによって試験した。その結果、この例に見られるような、 $-U(8Mo)$ 合金で作成された基板上的アルミナ層の存在によって得られる利益は、本発明の産業用途において、前記実施例で使用されたアルミナ層よりもかなり薄いアルミナ層以外で得られることが予想される。

【符号の説明】

【0079】

- 1、1' 部分
- 2、2' 基板
- 3、3' 基板を覆うアルミナ層

20

【図1A】

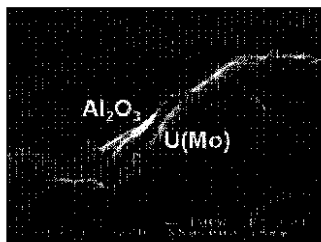


FIG. 1A

【図1C】

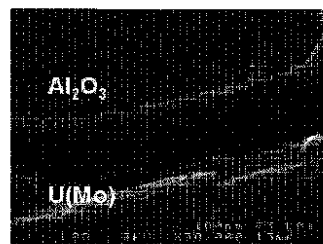


FIG. 1C

【図1B】

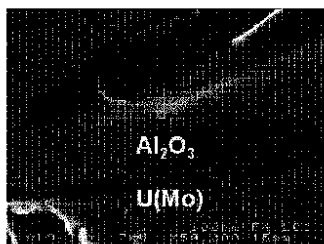


FIG. 1B

【図2A】

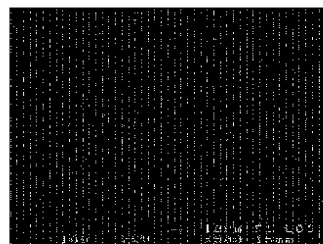


FIG. 2A

【 図 2 B 】

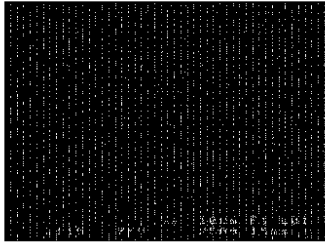


FIG. 2B

【 図 2 C 】

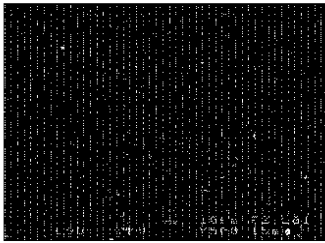


FIG. 2C

【 図 3 】

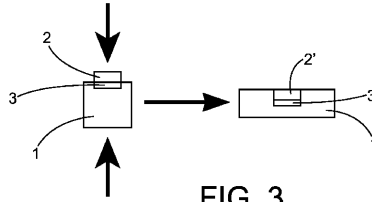


FIG. 3

【 図 4 】

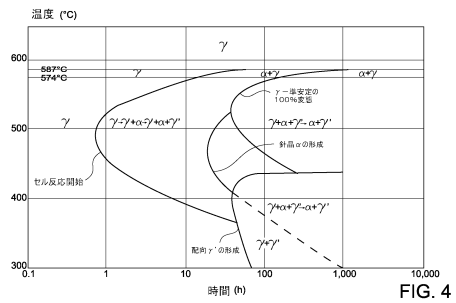


FIG. 4

3/16

【 図 5 A 】

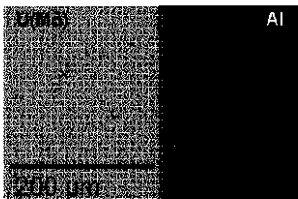


FIG. 5A

【 図 5 C 】



FIG. 5C

【 図 5 B 】



FIG. 5B

【 図 5 D 】

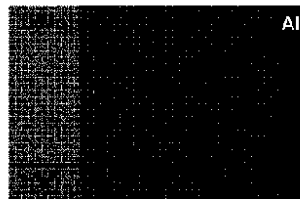


FIG. 5D

【図 6 A】

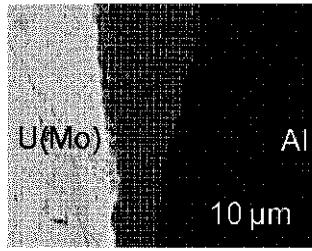


FIG. 6A

【図 6 B】

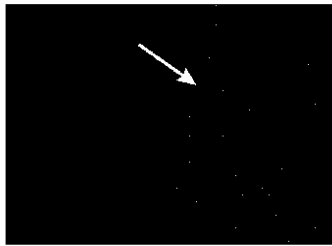


FIG. 6B

【図 6 C】

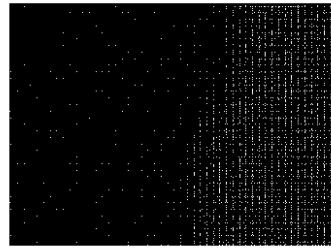


FIG. 6C

【図 7 A】

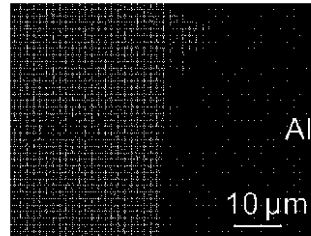


FIG. 7A

【図 7 B】



FIG. 7B

【図 7 C】



FIG. 7C

【図 8 A】

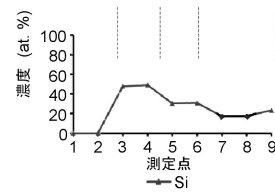
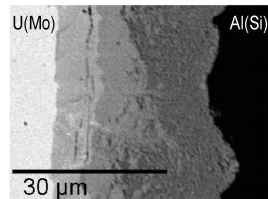


FIG. 8A

【 図 8 B 】

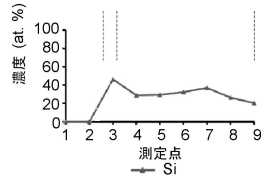
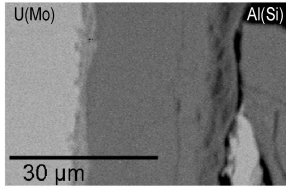


FIG. 8B

【 図 9 B 】

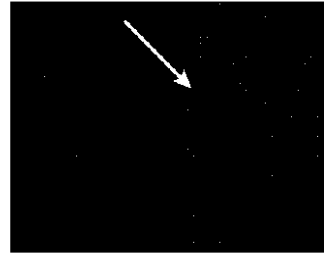


FIG. 9B

【 図 9 C 】

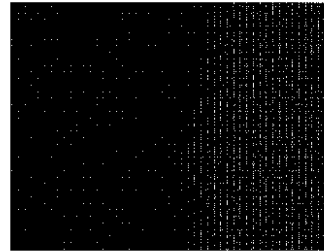


FIG. 9C

【 図 9 A 】

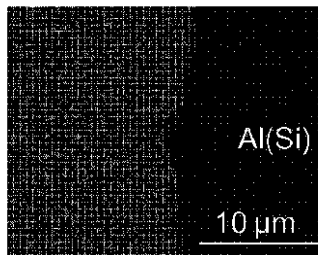


FIG. 9A

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 2 C	28/00	(2006.01)	C 2 2 C	28/00 B
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00 R
B 2 2 F	1/02	(2006.01)	B 2 2 F	1/00 J
C 2 2 C	21/02	(2006.01)	B 2 2 F	1/02 D
B 2 2 F	7/00	(2006.01)	C 2 2 C	21/02
C 2 2 C	1/04	(2006.01)	B 2 2 F	7/00 Z
			C 2 2 C	1/04 E

- (72)発明者 シャロレ フランソワ  
フランス国, エフ - 8 4 5 3 0 ヴィルロール, シュマン デュ マルドリック, 5 6 5
- (72)発明者 トゥゲ オリヴィエ  
フランス国, エフ - 3 5 0 0 0 レンヌ, リュ アラン ブシャール, 3 9
- (72)発明者 パステュレル マチュー  
フランス国, エフ - 3 5 4 4 0 モントルイユ シュル イル, ラ ロッシュ
- (72)発明者 ドピュティエ ステファニー  
フランス国, エフ - 3 5 0 0 0 レンヌ, アヴェニユ デュ ボワ ラベ, 2 0

審査官 青木 洋平

- (56)参考文献 特開2001-108777(JP, A)  
特開2011-002370(JP, A)  
特開昭47-013400(JP, A)  
特開2000-219901(JP, A)  
特開2010-133021(JP, A)  
特表2005-501176(JP, A)  
A.SAVCHENKO, et al, SPECIFIC FEATURES OF UMO FUEL-AL MATRIX INTERACTION, ENS RRFM 2006:  
10th international topical meeting on research reactor fuel management. Transactions,  
ベルギー, European Nuclear Society(ENS), 2006年, P.121-125

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 2 1 C 3 / 3 0 - 3 / 6 2  
G 2 1 C 2 1 / 0 2  
G 2 1 C 2 1 / 0 4  
G 2 1 G 4 / 0 8  
C 2 2 C 2 8 / 0 0  
G 2 1 C 2 1 / 0 2  
B 2 2 F 7 / 0 0  
B 2 2 F 1 / 0 2