(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6289449号
(P6289449)

(45)発行日　平成30年3月7日(2018.3.7)　(24)登録日　平成30年2月16日(2018.2.16)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 23/12	(2006.01)	C08L	23/12
C08L 23/06	(2006.01)	C08L	23/06
C08L 91/00	(2006.01)	C08L	91/00
C08K 3/08	(2006.01)	C08K	3/08
C08K 3/22	(2006.01)	C08K	3/22

請求項の数 12　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-510781 (P2015-510781)
(86)(22)出願日　平成25年5月7日(2013.5.7)
(65)公表番号　特表2015-516018 (P2015-516018A)
(43)公表日　平成27年6月4日(2015.6.4)
(86)国際出願番号　PCT/EP2013/059438
(87)国際公開番号　WO2013/167563
(87)国際公開日　平成25年11月14日(2013.11.14)
審査請求日　平成28年4月25日(2016.4.25)
(31)優先権主張番号　1254327
(32)優先日　平成24年5月11日(2012.5.11)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　311015001
コミサリヤ・ア・レネルジ・アトミク・エ・オ・エネルジ・アルテルナテイブ
フランス国、エフ－７５０１５・パリ、リユ・ルブラン・２５、バテイマン“ル・ポナン・デ”
(74)代理人　110001173
特許業務法人川口國際特許事務所
(72)発明者　ブリク，ジュリアン
フランス国、１３０１１・マルセイユ、アブニュ・マリー－ジャンヌ・ベルナルディ、レ・ビラ・ドゥ・ラ・バロンティーヌ－ニュメロ－７３２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオレフィンおよびアクチニド粉末を用いて充填された組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

有機マトリックスおよび単一のアクチニド粉末またはアクチニド粉末の混合物を含むアクチニド粉末を用いて充填された組成物であって、それが少なくとも、

－　パラフィン又は１００００ｇ／ｍｏｌ～１２０００ｇ／ｍｏｌの平均モル質量を有するポリプロピレン又はパラフィン及び１００００ｇ／ｍｏｌ～１２０００ｇ／ｍｏｌの平均モル質量を有するポリプロピレンを含み、有機化合物のみの全容積の２０％～７０％の間の容積含量を占める、可塑剤；

－　少なくとも１種の、ポリエチレン、少なくとも１０００００ｇ／ｍｏｌの平均モル質量を有するポリプロピレン又はポリエチレン及び少なくとも１０００００ｇ／ｍｏｌの平均モル質量を有するポリプロピレンから選択されるポリオレフィン性ポリマーを含み、そして有機化合物のみの全容積の２０％～５０％の容積含量を占める、バインダー；

－　カルボン酸またはそれらの塩を含み、その容積含量が、有機化合物のみの全容積の１０％未満である、分散剤；

を含み

－　前記アクチニド粉末または前記アクチニド粉末の混合物が、前記充填されたマトリックスの容積の４０％～６５％の間を占める、

ことを特徴とする、アクチニド粉末を用いて充填された組成物。

【請求項２】

前記ポリオレフィン性ポリマーがポリエチレンであることを特徴とする、請求項１に記

載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項３】
前記ポリオレフィン性ポリマーがポリプロピレンであることを特徴とする、請求項１に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項４】
前記可塑剤がパラフィンを含むことを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項５】
前記可塑剤がポリプロピレンを含むことを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項６】
前記アクチニド粉末が酸化ウラン粉末であることを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項７】
前記アクチニド粉末の粒子の比表面積が、１m^2／ｇ～１５m^2／ｇの間であることを特徴とする、請求項１～６のいずれか１項に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項８】
前記アクチニド粉末のタップ密度が、前記粉末の前記化合物の理論密度の１０％～７０％の間であることを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項９】
前記粉末の構成成分原料の理論密度が、２～２０の間であることを特徴とする、請求項１～８のいずれか１項に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項１０】
前記粉末の構成成分原料の理論密度が、７～１０の間であることを特徴とする、請求項９に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項１１】
前記カルボン酸またはその塩が、少なくとも１００ｇ／ｍｏｌに等しいモル質量を有することを特徴とする、請求項１～１０のいずれか１項に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【請求項１２】
前記カルボン酸またはその塩のアクチニド粉末の質量に対する質量比率が、０．０１％～１質量％の間であることを特徴とする、請求項１～１１のいずれか１項に記載のアクチニド粉末を用いて充填された組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の分野は、アクチニド粉末をベースとし、射出システムに適合したレオロジーを与えるために射出成形することが可能となる利点を有する組成物の分野である。主たる応用分野の一つは、核燃料（より一般的には、アクチニドベースの構成要素／原料）の製造に関連するであろう（これに限定される訳ではない）。
【０００２】
より一般的には、本発明は、金属、酸化物、炭化物、さらには窒化物のいずれの形態であるかには関わらず、アクチニドを含む多少なりとも複雑な形状を有する構成要素の製造に関する。燃料の標準的および工業的な製造は、現在のところ主として、（成形するべき構成要素／燃料を構成する粉末を加圧し、加圧後に得られた圧縮成形物を焼結することをベースとした）粉末冶金法の開発を介して進行している。
【背景技術】
【０００３】

しかしながら、粉末冶金法を使用すると、修正工程を必要とせずに、複雑な形状の構成要素を製作したとき、あるいは製造するべき構成要素のサイズを極めて良好に調節したいとき（それらの構成要素が複雑な形状であればさらに）には、いくつかの欠陥および障害が生じる。

【０００４】

現在のところ、核燃料（アクチニド化合物）の製造は、典型的には、粉末を冶金することをベースとする標準的なプロセスで実施されている。そのためには、二つの主たる工程が開発されている：

－　燃料の構成成分の粉末を成形する工程（粉体を調製する前に加圧する工程）；

－　粉末加圧工程の後で得られた圧縮成形物を焼結する工程。

【０００５】

このタイプのプロセスは、実証されており、工業的にも使用されているが、少なくとも四つのタイプの欠陥が誘発される：

－　焼結の後に得られる構成要素の形状（加圧金型中での粒状スタックの調節によって、それ自体が支配され、原料の分布の均質性にも関連する）を調節することが困難。ここで、アクチニド粉末のいくつかでは、粘着性が比較的に高いので、この調節が簡単ではなく、通常は、成形する前にそれらの粉末を調製しておく必要がある。ある種の用途のためには、形状的な配慮を加えて、粉末を冶金することによって生じる可燃性の対象物を整える必要がある；

－　この粉末調製法では、多くの場合、粉末の飛散が起き、そのため、その製造プロセスの閉じ込めチャンバーの中での残留量が増大することになる。その結果、放射線的リスクが増大する；

－　その形状が複雑である（すなわち、いかなる形状であってもよい）、および／または軸対称でないような構成要素／燃料を得ることが不可能である（工業的にはその成形が、一軸加圧によって実施されるため）；

－　（特に、そのアクチニドが、金属または炭化物の形態にある場合）自然発火のリスクを制限するために、アクチニド粉末を含む閉じ込めチャンバーを不活性雰囲気にしておく必要がある。

【０００６】

これらの欠陥すべてに対処するために、本願出願人は、充填された組成物を提案するが、それによって、粉末射出成形（ＰＩＭ）法として公知のプロセスを使用することが可能となる。

【０００７】

しかしながら、アクチニド粉末の使用に対して、このタイプのプロセスを実施可能とするためには、有機化合物の構成要素からなる、一般的にはポリマーをベースとする有機マトリックスが利用可能となり、それによって、粉末を前記有機マトリックスの中に（均質な分散という意味で）良好に組み入れることができるようになる必要がある。この有機マトリックスは、使用される核物質の特殊性、および目標としている燃料の規格に鑑みて、このタイプのプロセスに伴うすべての、対象となる機能および制約を満足するものでなければならない。

【０００８】

現時点において、アクチニド構成要素を調製するための有機マトリックスの配合は、技術的および科学的文献にはまったく記載されていない。このことは特に、充填された有機マトリックスにかかってくる数々の制約／基準によって説明できるかもしれない。これらは、特殊な性質を有するアクチニド粉末を使用すること、および満足のいく条件下（すなわち、その特性が、粉末冶金法によって得られるものと少なくとも同等であるような構成要素を得ることが可能となる条件）ということを考慮に入れなければならない。

【０００９】

したがって、ＰＩＭプロセスを介してアクチニド燃料／構成要素を製造する際の、この一般的な問題を、満足のいくような方法で解決するためには、想定される充填されたマト

リックスが、付随して、以下のような基準を満たしている必要がある：
－　充填されたマトリックス中のアクチニド粉末充填剤含量が、脱バインダー後に、４０％よりも高い粒状スタック密度を得るのに十分であること。（脱バインダー操作によって、複合材料の充填剤の構成成分の炭素ベースの化合物を除去することが可能となるということを、思い出してほしい。この脱バインダーは、従来法のようにして、熱を作用させて充填剤を蒸発させることにより実施することができる。）

【００１０】

とりわけ、ＰＩＭプロセスをアクチニド粉末に適用して、その特性が、粉末冶金法によって得られる特性と類似になるような対象物を得ようとする場合には、成形したポリマーの脱バインダー工程の後で、粘着性である、すなわちそれらの形状を保持することが必要とされる粒状スタックが得られ、その密度が、一軸粉末加圧法（粉末冶金法）によって得られたものと同等であることが必要である。それが特に、Ｇｅｌｄａｒｄの定義（クラスＣ）を満たすか、または１．４よりも高いＨａｕｓｎｅｒ係数を有しているのならば、その粉末は粘着性であると考えてよい（Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅｓ ｄｅ ｌ’ｉｎｇｅｎｉｅｕｒ ｍｉｓｅ ｅｎ ｆｏｒｍｅ ｄｅｓ ｐｏｕｄｒｅｓ，Ｊ ３ ３８０－１）。この最小充填剤含量値を達成するためには、アクチニド粉末（および特にそれらの酸化物）の場合に通常そうであるように、粉末が粘着性であるならば、その粉末が、充填剤のブレンド／調製の間にデアグロメレートされることが必要である。この前提条件は、以下の理由から、それ自体で軽視できない：

－　充填剤の射出成形性：先に挙げた充填剤含量の判定基準にも関わらず、金型の中で（または、押出し加工をするのならダイを通過させて）充填されたマトリックスを使用することができる必要があるが、そのためには、射出成形の際に、速度勾配１００ｓ$^{-1}$で、５０～１００００Ｐａ・ｓの間の剪断粘度範囲、好ましくは１０００Ｐａ・ｓ未満の範囲でなければならない；

－　温度、より一般的にはブレンド条件に伴う剪断減粘性挙動および、レオロジー的挙動の堅牢性。充填剤のレオロジー的挙動は、抑止的であることが判明するかもしれない。さらに、アクチニド粉末が、比較的に濃厚で、粘着性で、ポリモーダルである可能性もあるので、ブレンドの際に、配合や混合条件がよくない場合に、充填されたマトリックスの中で、成分分離／沈降が起きるリスクを回避する必要が特にある。

－　充填されたマトリックスの性質の安定性、これは、以下の基準を意味している：
・物理化学的混和性、特にＰＩＭプロセスの作業条件下でのポリマーの不混和性；
・化学的安定性（すなわち、ポリマー同士の間、およびポリマーと使用されるアクチニド粉末との間で、顕著な化学的相互作用がないこと）。特に、この判定基準は、マトリックスの構成成分のポリマーの混合物が、少なくとも有機化合物のマトリックスの構成成分の最低分解温度までは安定であることを必要とする。

【００１１】

さらに、アクチニドが、充填されたマトリックスの構成成分の炭素ベースの化合物の分解を促進することが知られている化合物であることを考慮に入れれば（参照、「Ｔｈｅ ａｃｔｉｖｉｔｙ ａｎｄ ｍｅｃｈａｎｉｓｍ ｏｆ ｕｒａｎｉｕｍ ｏｘｉｄｅ ｃａｔａｌｙｓｔｓ ｆｏｒ ｔｈｅ ｏｘｉｄａｔｉｖｅ ｄｅｓｔｒｕｃｔｉｏｎ ｏｆ ｖｏｌａｔｉｌｅ ｏｒｇａｎｉｃ ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ」，Ｓ．Ｈ．Ｔａｙｌｏｒ，Ｃ．Ｓ．Ｈｅｎｅｇｈａｎａ，Ｇ．Ｊ．Ｈｕｔｃｈｉｎｇｓａ，ｅｔ ａｌ．，Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｔｏｄａｙ，５９：２４９～２５９，２０００；「Ａ ｓｔｕｄｙ ｏｆ ｕｒａｎｉｕｍ ｏｘｉｄｅ ｂａｓｅｄ ｃａｔａｌｙｓｔｓ ｆｏｒ ｔｈｅ ｏｘｉｄａｔｉｖｅ ｄｅｓｔｒｕｃｔｉｏｎ ｏｆ ｓｈｏｒｔ ｃｈａｉｎ ａｌｋａｎｅｓ」，Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｂ：ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔａｌ，２５：１３７～１４９，２０００，Ｓ．Ｈ．Ｔａｙｌｏｒ ｅｔ ａｌ．）、特に、ＰＩＭプロセスの実施中に、マトリックスの構成成分の化合物と接触状態にあるアクチニドの酸化度を変化させるリスク、または脱バインダーさせることが不可能な炭素ベースの残渣が生成するリスク（このことは、そのために、その残存物含量に依存して、製造終了時で

は不利となり得る）のいずれかがあって、この性質の安定性に関わる判定基準を達成するのは容易ではない；

－　水溶液を使用する必要がなく、水を一切含まない、脱バインダーさせることが可能な充填されたマトリックス。とりわけ、アクチニド粉末を使用すると、水を使用した際の臨界性のリスクが増大し、またこの使用によってさらに、核環境においてはいつの場合でも、扱うのが困難な液状の流体の発生も起きる。

【００１２】

充填されたマトリックスについてのこれら受容可能性基準は、尊重されねばならず、さらに付随して、その目標とされたアクチニド燃料／構成要素は、粉末冶金法によって達成しうる特性と少なくとも同等の特性を有していなければならない、すなわち、特に：

－　構成要素を焼結させた後で、目標としているアクチニド化合物の理論密度の少なくとも９５％に等しい密度；

－　微細構造の均質性、すなわち粒度と多孔度の均質な分布；

－　サイズのコントロール、すなわち、予想される平均寸法に対する燃料の寸法の変動、すなわち、たとえば普通には、修正されたＲＥＰペレット（８．１９±０．０１２ｍｍ）の場合の±１２ミクロンの許容差；

－　０．０５％未満の残存炭素質量含量（炭化物以外の粉末の場合）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【００１３】

【非特許文献１】「Ｔｈｅ ａｃｔｉｖｉｔｙ ａｎｄ ｍｅｃｈａｎｉｓｍ ｏｆ ｕｒａｎｉｕｍ ｏｘｉｄｅ ｃａｔａｌｙｓｔｓ ｆｏｒ ｔｈｅ ｏｘｉｄａｔｉｖｅ ｄｅｓｔｒｕｃｔｉｏｎ ｏｆ ｖｏｌａｔｉｌｅ ｏｒｇａｎｉｃ ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ」，Ｓ．Ｈ．Ｔａｙｌｏｒ，Ｃ．Ｓ．Ｈｅｎｅｇｈａｎａ，Ｇ．Ｊ．Ｈｕｔｃｈｉｎｇｓａ，ｅｔ ａｌ．，Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｔｏｄａｙ，５９：２４９～２５９，２０００

【非特許文献２】「Ａ ｓｔｕｄｙ ｏｆ ｕｒａｎｉｕｍ ｏｘｉｄｅ ｂａｓｅｄ ｃａｔａｌｙｓｔｓ ｆｏｒ ｔｈｅ ｏｘｉｄａｔｉｖｅ ｄｅｓｔｒｕｃｔｉｏｎ ｏｆ ｓｈｏｒｔ ｃｈａｉｎ ａｌｋａｎｅｓ」，Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｂ：ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔａｌ，２５：１３７～１４９，２０００，Ｓ．Ｈ．Ｔａｙｌｏｒ ｅｔ ａｌ．

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

充填されたマトリックスに直接関わる基準およびこの同一の充填剤のＰＩＭによって達成することが可能な対象物に予想される基準のすべてが、本発明がその解決法を提案する、特定の重要な問題を規定する。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

これが、本発明の一つの主題が一組の充填された組成物である理由であるが、それによって、上述のアクチニド粉末の極めて特異的で不利になる特性にも関わらず、ＰＩＭプロセスにおいてそれらの粉末に（上述の特定の問題という意味で）満足のいく実施をすることが可能となる。

【００１６】

したがって、本発明の一つの主題は、アクチニドを用いて充填された組成物であって、それによって、射出成形タイプの標準的なプロセスにおいて、射出、脱バインダーおよび焼結の後に、アクチニド化合物を含み、標準的な粉末冶金法によって得られていたのと同等の顕微鏡的品質を有する、複雑で、制御された形状の構成要素を得ることが可能となる。そのような配合物ではさらに、核燃料の工業的製造のために、それに特別な準備をすることなく、現在使用されているアクチニド粉末を使用することも可能としている。

【００１７】
さらに具体的には、本発明の一つの主題は、有機マトリックスおよび単一のアクチニド粉末またはアクチニド粉末の混合物を含む、アクチニド粉末を用いて充填された組成物であり、それが少なくとも以下のものを含むことを特徴としている：
－　その最長のラジカル連鎖が少なくとも数十個の炭素原子を含むアルカンを含み、有機化合物のみの全容積の２０％～７０％の間の容積含量を占める、可塑剤；
－　少なくとも１種のポリオレフィン性ポリマーを含み、有機化合物のみの全容積の約２０％～５０％の容積含量を占める、バインダー；
－　カルボン酸またはそれらの塩を含み、その容積含量が、有機化合物のみの全容積の１０％未満である、分散剤；
－　充填されたマトリックスの容積の４０％～６５％の間に相当する、前記アクチニド粉末または前記アクチニド粉末の混合物。
【００１８】
本発明の一つの変形形態においては、そのポリオレフィン性ポリマーが、少なくとも１００００ｇ／ｍｏｌの平均モル質量を有している。
【００１９】
本発明の一つの変形形態においては、そのポリオレフィン性ポリマーがポリエチレンである。
【００２０】
本発明の一つの変形形態においては、そのポリオレフィン性ポリマーがポリプロピレンである。
【００２１】
本発明の一つの変形形態においては、そのポリオレフィン性ポリマーが、約１００　０００ｇ／ｍｏｌよりも大きいモル質量を有するポリプロピレンである。
【００２２】
本発明の一つの変形形態においては、その可塑剤がパラフィンを含んでいる。本発明の一つの変形形態においては、その可塑剤がポリプロピレンを含んでいる。
【００２３】
本発明の一つの変形形態においては、その可塑剤が、約１００００ｇ／ｍｏｌのモル質量を有するポリプロピレンを含んでいる。
【００２４】
本発明の一つの変形形態においては、前記アクチニド粉末の粒子の比表面積が、約１m^2／ｇ～１５m^2／ｇの間である。
【００２５】
本発明の一つの変形形態においては、前記アクチニド粉末のタップ密度が、その粉末化合物の理論密度の約１０％～７０％の間である。
【００２６】
本発明の一つの変形形態においては、その粉末の構成成分の物質の理論密度が、２～２０の間である。
【００２７】
本発明の一つの変形形態においては、その粉末の構成成分の物質の理論密度が、７～１０の間である。
【００２８】
本発明の一つの変形形態においては、カルボン酸またはその塩が、少なくとも１００ｇ／ｍｏｌに等しいモル質量を有している。
【００２９】
本発明の一つの変形形態においては、前記カルボン酸またはその塩のアクチニド粉末の質量に対する質量比率が、約０．０１％～１質量％の間である。
【図面の簡単な説明】
【００３０】

以下の記述（いかなる限定を与えるものではない）を読み、添付した図面を参照する手段により、本発明をより明らかに理解し、その他の利点もより明らかに浮かび上がることであろう。

【図１】本発明の充填された組成物を用いて実施されるＰＩＭプロセスの全部を説明した図である。

【図２】貧弱な配合条件またはブレンド条件（ｐｏｏｒ　ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎ　ｏｒ　ｂｌｅｎｄｉｎｇ　ｃｏｎｄｉｔｉｏｎ）の典型的な場合における、剪断速度の関数としての流れ圧力の不安定性の割合の例を示す図である。

【図３】本発明による各種の充填された組成物：Ｆａ、ＦｂおよびＦｃについて、２２０℃における、剪断速度の関数としての剪断粘度を示す図である。

【図４】Ｆａタイプの配合物との、ブレンド前後の粒子（粘着性セラミックタイプ）の直径の容積配分の例を示す図である。

【図５ａ】各種の組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃにおける、時間の関数としてのブレンドトルクにおける変化を示す図である。

【図５ｂ】各種の組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃにおける、時間の関数としてのブレンドトルクにおける変化を示す図である。

【図５ｃ】各種の組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃにおける、時間の関数としてのブレンドトルクにおける変化を示す図である。

【図５ｄ】充填剤含量の関数としてのブレンドトルクにおける変化を示す図である。

【図５ｅ】充填剤含量の関数としてのブレンドトルクにおける変化を示す図である。

【図６ａ】脱バインダー操作の間に、本発明による組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃの例の質量損失における実験的変化を示し、理論曲線（単独で成形されたポリマーの挙動）と比較した図である。

【図６ｂ】脱バインダー操作の間に、本発明による組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃの例の質量損失における実験的変化を示し、理論曲線（単独で成形されたポリマーの挙動）と比較した図である。

【図６ｃ】脱バインダー操作の間に、本発明による組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃの例の質量損失における実験的変化を示し、理論曲線（単独で成形されたポリマーの挙動）と比較した図である。

【図７】本発明の組成物をかけた、Ａｒ／H_2雰囲気下の脱バインダー操作における温度サイクルの例を示す図である。

【図８ａ】本発明の組成物について実施した、熱重量分析（ＴＧＡ）および示差熱分析（ＤＴＡ）測定の応答を示す図である。

【図８ｂ】本発明の組成物について実施した、熱重量分析（ＴＧＡ）および示差熱分析（ＤＴＡ）測定の応答を示す図である。

【図８ｃ】本発明の組成物について実施した、熱重量分析（ＴＧＡ）および示差熱分析（ＤＴＡ）測定の応答を示す図である。

【図９ａ】本発明の組成物のＸＲＤスペクトルを示す図である。

【図９ｂ】本発明の組成物のＸＲＤスペクトルを示す図である。

【図９ｃ】本発明の組成物のＸＲＤスペクトルを示す図である。

【図１０】脱バインダー操作の前、および焼結操作の後に得られたペレットの高さの関数として測定した直径の変動を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００３１】

一般的には、本発明の充填された組成物は、満足のいく性質を有し、以下において説明し図１にまとめた工程で示したＰＩＭプロセスに従って実施することを可能とする、アクチニド充填剤を得ることを目的としている。

【００３２】

出発原料の混合およびブレンドに相当する、第一の工程１においては、すべての（すなわち本発明における）出発原料を共に混合し：その有機マトリックスM_{org}は、可塑剤

、バインダー、分散剤、およびアクチニド粉末P_iをベースとする充填剤を含んでいる。手順に関して述べれば、一般的には、ブレンダーを使用して、他の加熱した出発原料の混合物にその粉末を徐々に添加するが、そのブレンダーにはパドルが備わっていて、高い剪断速度が得られるように、したがって、全体の均質性が保証されるようになっているのがよい。

【００３３】

第二の工程２においては、射出成形の工程を次のようにして実施することができる：先に得られた流体の充填されたマトリックスを、射出成形機に入れる。次いで、以下のようにして射出サイクルを進める：射出成形機のホッパーに加えた原料が、適切な温度に加熱されたシースの中に到達し、次いでエンドレススクリューを介して、所望の形状を有する金型に直結された射出ノズルに送られる。原料が計量値（射出される構成要素の容積にリンクした容積）に達すると、スクリューの回転が停止し、金型が加圧充填される（スクリューがピストンとして機能する）。次いで、圧力が保持されている間に、その混合物が金型の形状に圧縮成形される。次いで、その混合物を十分に冷却して（十分な剛性となってから）その構成要素を排出させる。この工程を支配する主なパラメーターは、出発原料の温度、金型の温度、射出圧力、および射出速度である。

【００３４】

第三の工程３は、脱バインダー操作に相当する。脱バインダーは、このプロセスのキーとなる操作であって、構成要素を射出成形した後に、その充填されたマトリックスから有機物質を除去することからなっている。この操作の品質は、その構成要素において、いかなる物理的損傷（クラック）や化学的損傷（カーバイド化）も起きないようにするためには、本質的に重要である。焼結をした後で出てくる欠陥の大部分は、脱バインダーが不十分であることが原因で発生する。

【００３５】

第四の工程４は、焼結操作に相当する。脱バインダー工程が完了したら、焼結工程によってその構成要素を固結させなければならない。焼結は、圧縮成形した粉末を、通常はそれらの融点より低い温度に加熱することによって、それらに冷却後の凝集を与え、最終的な材料が所望の微細構造を得られるようにする加熱プロセスである。焼結の原理は、原子的な拡散に基づいており、粒子が絶対温度融点の半分よりも高い温度にさらされると、接触状態にある粒子が原子移動現象により、拡散を介して溶着して、最終的な目的物O_Fが得られる。

【００３６】

本発明において使用される、充填された組成物の例：

本発明の組成物を（上述の特定の問題という意味で）満足のいく方法で使用することが可能であることを示す目的で、可塑剤、バインダー、および粘着性であることが知られているアクチニド粉末を用いた本発明に記載された分散剤を含む、いくつかの充填された組成物を、工業用酸化ウラン粉末を用いて調製した。

【００３７】

ＰＩＭプロセスにおいてアクチニド粉末を使用することによって生じる、主な困難の一つが、このタイプの粉末の粘着性と関わっているので、本発明の説明のために使用した粉末の例が、この特性を代表している。これを実施するために、酸化ウランの粉末を使用したが、それの微結晶（その粉末の構成成分の元素状の対象物）は、アグリゲートに分類され、それ自体塊状化されてアグロメレートとなる。

【００３８】

本発明を説明するために主として使用される粉末の主たる特性は次の通りである：

－　形成されるアグロメレートの直径：$D_{agglomerate}$；１０～２００μｍの間；

－　形成されるアグリゲートの直径：$D_{aggregate}$；１μｍに等しい；

－　形成される微結晶の直径：$D_{crystallite}$；０．３μｍに等しい；

－　比表面積：$Ssa = 2 m^2/g$。

【００３９】
図２には、貧弱な配合条件またはブレンド条件の典型的な場合での、剪断速度（単位：s^{-1}）の関数としての流れ圧力の割合を示しているが、これは典型的には、標準的なポリマーを含む有機マトリックスから得ることができる。
【００４０】
以下の表１に列挙した、本発明による各種の充填された複合材料組成物について、検討した。
【００４１】
【表１】

配合例の参照記号	構成成分	有機化合物の間の容積パーセント	UO_{2+x}の容積充填剤含量
Fa	低密度ポリエチレン/パラフィン/ステアリン酸/UO_{2+x}	20/27.5/2.5	50%
Fb	ポリプロピレン/パラフィンワックス/ステアリン酸/UO_{2+x}	20/27.5/2.5	50%
Fc	低密度ポリエチレン/ポリエチレン/ステアリン酸/UO_{2+x}	20/27.5/2.5	50%

【００４２】
【表２】

プロセス工程	操作条件
ブレンド工程(パドルブレンダー中で実施)	T°=175℃ 時間=60分 パドル回転速度=30rpm
射出による成形工程	射出圧力:1500bar 保持圧力:1200bar 温度:225℃ 冷却時間:30s 金型密閉力:80kN 射出速度:20cm^3/s
脱バインダー(加熱)工程	加熱サイクル:Ar/5%H_2雰囲気下、室温から570℃まで、各種の工程で、各種の温度上昇
焼結工程	加熱サイクル:300℃/h で昇温、次いで 1700℃で 4 時間の恒温ステージ、そして 降温速度 600℃/h

【００４３】
上記の表２に、本発明の組成物を調製した操作条件の例を示している。
【００４４】
以下の本発明の説明は、特に本発明の問題点に関連して記載された、充填された組成物のための各種の受容可能性基準を達成するための要素を与える。
【００４５】
本発明による充填された組成物における、射出成形性および充填剤含量：

図３に、組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃの射出成形性の図を与えるが、ブレンド工程の温度１７５℃、充填剤含量５０容積％の場合で２２０℃における、剪断速度（単位：$ｓ^{-1}$）の関数としての剪断粘度で代表させている。$Ｃ_{３Ｆａ}$、$Ｃ_{３Ｆｂ}$および$Ｃ_{３Ｆｃ}$の曲線はそれぞれ、組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃに関連している。

【００４６】

これらの配合物における剪断粘度の値から照らし合わせて、これらの充填された組成物は、充填剤含量が比較的広いにも関わらず、実際のところ、レオロジー判定基準に関しては受容可能であると示唆することが可能であるが、その理由は、それが５０～１００００Ｐａ・ｓであるからである。

【００４７】

これらの配合物はさらに、図４に見られるように、粘着性の粉末をデアグロメレートさせることも可能であるが、この図では、ブレンド工程前（曲線$Ｃ_{４ａ１}$）とブレンド工程後（曲線$Ｃ_{４ａ２}$）の粒子（粘着性セラミックタイプ）の直径の容積配分の例を示していて、より小さい粒子直径が得られるようになっているということにも注目すべきである。

【００４８】

図５ａ、５ｂおよび５ｃは、３種の組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃについて、経時的にかけた温度とブレンドトルクの関係を示している。

【００４９】

図５ｄは、充填された組成物Ｆｂと、同一の出発原料をいくつかのタイプの粉末と混合したものについて、充填剤含量（容積パーセント）の関数としてのブレンドトルクの変化を示している。参照サンプルのＣＮＶは、乾燥ルートで得られた$ＵＯ_{2+x}$粉末に相当するものである。他の３種の参照サンプルは、充填されたパルプのレオロジーおよび脱バインダー前の射出成形対象物の機械的強度に対する放射線分解の影響を限定することができるアルミナ粉末である。参照記号のＣｒは、摩砕品であることを示す製造名であり、参照記号のＧＥは、非摩砕品であることを示している。以下の数字は、粉末の比表面積を示している。

ＣＲ１５：摩砕アルミナ粉末、比表面積１５$ｍ^2$／ｇ；
ＣＲ３０：摩砕アルミナ粉末、比表面積３０$ｍ^2$／ｇ；
ＧＥ１５：非摩砕アルミナ粉末、比表面積１５$ｍ^2$／ｇ。

【００５０】

図５ｅは、配合物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃについてのブレンドトルク値を示しているが、$ＵＯ_2$粉末の組み入れ度は５０容積％、充填された組成物ＦａおよびＦｃでは温度$Ｔ_{ｂｌｅｎｄｉｎｇ}$＝１４５℃、充填された組成物Ｆｂでは温度$Ｔ_{ｂｌｅｎｄｉｎｇ}$＝１７５℃である。

【００５１】

本発明による充填された組成物の性質の安定性：

前述の３種の充填された組成物について、脱バインダー操作の間にさらなる評価をして、それらの結果を理論的な結果と比較した。図６ａ、６ｂおよび６ｃはそれぞれ、充填された組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃに関連し、マトリックスの有機構成成分の相互作用が事実上ないということを示しており、それらの総合的な脱バインダー挙動は、後者の個別の挙動の一次結合とみなすことができる。さらに具体的には、曲線$Ｃ_{６ａ１}$、$Ｃ_{６ｂ１}$および$Ｃ_{６ｃ１}$は、理論曲線に関連し、曲線$Ｃ_{６ａ２}$、$Ｃ_{６ｂ２}$および$Ｃ_{６ｃ２}$は、実験曲線に関連する。

【００５２】

この目標としている安定性はさらに、次の表３に見られるように、各種の構成成分を、個別に、または混合物として取り上げたときの、それらの融点の比較によっても確認される。

【００５３】

【表３】

	LDPE	PP2	PW	PP1
ポリマー単独	112.4	165.4	74.5	155.8
Fa	97.8		58.9	
Fb		147.1	60.1	
Fc	108			155.6

表3

注:LDPE:低密度ポリエチレン

PP2:ポリプロピレン、モル質量200　000g/mol

PW:パラフィンワックス

PP1:ポリプロピレン、モル質量12　000g/mol

【００５４】

脱バインダープロセスにおいて、アルゴンおよび水素の雰囲気下で使用できる温度サイクルの例を図７に示し、３種の充填された組成物：Ｆａ、ＦｂおよびＦｃに適用するが、この短い温度サイクルを実施すると、得られた組成物を迅速に評価することが可能となる。一般的には、工業的な処理で成形された粉末の製造が構成要素の完全性を保持できるように、長い脱バインダーサイクル（典型的には、数時間）が好ましいであろう。

【００５５】

図８ａ、８ｂおよび８ｃは、充填された組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃの熱的挙動に関連させた、脱バインダー操作を示している。さらに具体的には、曲線C_{8a1}、C_{8b1}およびC_{8c1}は、ＴＧＡ測定の結果に関連し、曲線C_{8a2}、C_{8b2}およびC_{8c2}は、ＤＴＡ測定の結果に関連する。これらは、熱重量分析（ＴＧＡ）および示差熱分析（ＤＴＡ）測定である。

【００５６】

示差熱分析（ＤＴＡ）は、温度処理の関数として、物質の中での変化に相当する温度を測定するために使用される方法である。それは、サンプルおよび参照物質を、調節された雰囲気下で、プログラムされた温度変化にかけたときの、サンプル（Ｔｅ）と参照物質（Ｔｒ）（熱的に不活性な物質）との間の温度差を、時間または温度の関数として測定することからなっている。

【００５７】

一般的には、相転移および溶媒の蒸発が、吸熱ピークとして反映される。その一方で、結晶化、酸化およびある種の分解反応が、発熱ピークで特色づけられる。ＤＴＡは一般的には、熱重量分析（ＴＧＡ）と関連づけられるが、後者によって、サンプルの質量の変化を加熱処理温度の関数として測定することが可能である。この質量の変化は、たとえば蒸気の放出のような質量損失であったり、たとえばガスの固着の場合の質量増加であったりする。

【００５８】

これらの図の曲線では、何の発熱ピークもなく、あるいは、溶融および充填されたマトリックス構成成分の分解／蒸発の現象以外には注目すべき事象も示しておらず、このことが、これらの配合物の安定性を証明している。

【００５９】

これらの測定は、ＸＲＤ測定によってその結論が補強されるが、ＸＲＤ測定は、粉末を製造するプロセスの最後、したがって焼結操作の後に実施された。図９ａ、９ｂおよび９ｃは、この目的のための、充填された組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃのＸＲＤスペクトルを示しているが、燃料のUO_2相には何の変化も認められず、このことは、アクチニド粉末と成形用ポリマーとの間で顕著な相互作用がないということを支持しており、それが本発

明の充填された組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃが目的としていることである。

【００６０】

本発明による充填された組成物の脱バインダー能力：

脱バインダー能力の判定基準に関しては、成形用のポリマーが脱バインダーされたときに構成要素の完全性が保持され、焼結の際に除去できず、さらに、焼結されたアクチニド材料の微細構造に変化を与える可能性がある炭素ベースの残渣が過剰な割合で存在しないように、脱バインダー操作を実施できるということが必要である。

【００６１】

この判定基準に関連して、充填された組成物Ｆａ、ＦｂおよびＦｃの例の受容可能性を説明するために、次の表４に、焼結で得られた構成要素における炭素ベースの残渣のパーセントを、酸化条件下で焼結させたＦａ配合のＴＧＡシグナルの形の図とともに、示している。

【００６２】

【表４】

配合	焼結後の残存炭素含量
Fa	0.0155%wt
Fb	0.0141%wt
Fc	0.0111%wt

表４

【００６３】

焼結させた後では、脱バインダー操作前および焼結操作後に得られたペレットの高さの関数として測定した直径の変動に関わる図１０に見られるように、それらの構成要素はさらに制御された形状および微細構造を有している。

【図１】

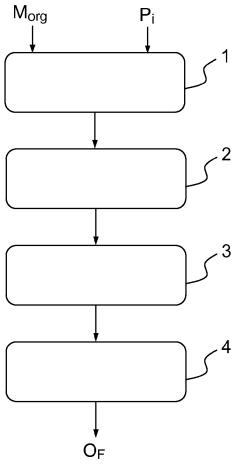


FIG.1

【図２】

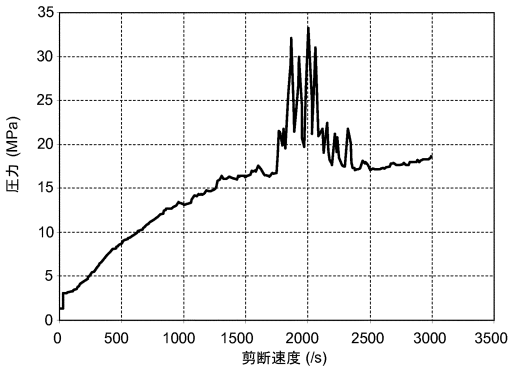


図2

【図３】

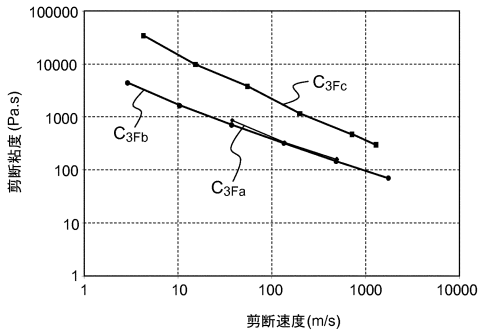


図3

【図４】

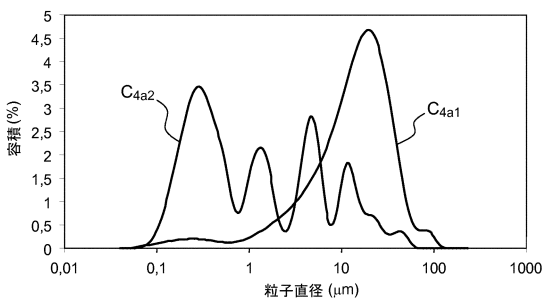


図4

【図５ａ】

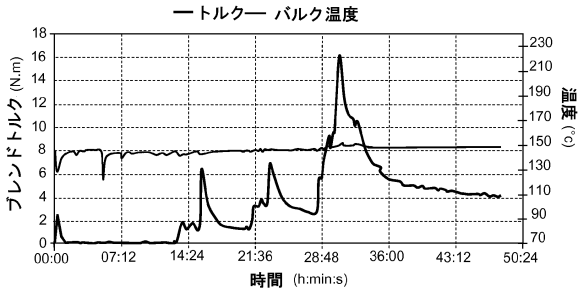


FIG.5a

【図５ｂ】

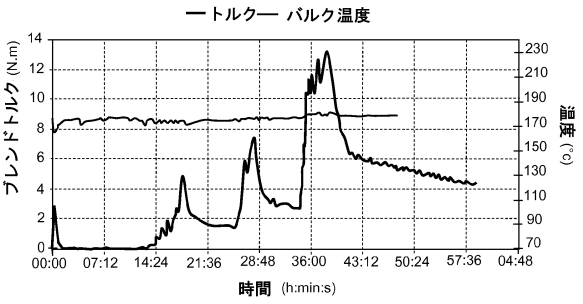


FIG.5b

【図５ｃ】

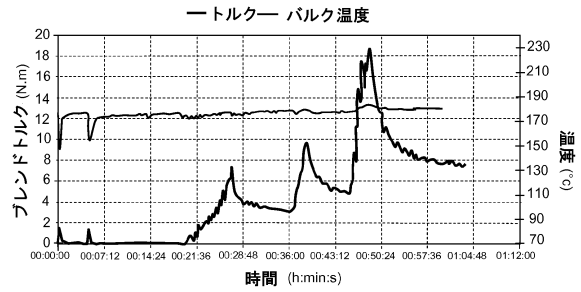


FIG.5c

【図５ｄ】

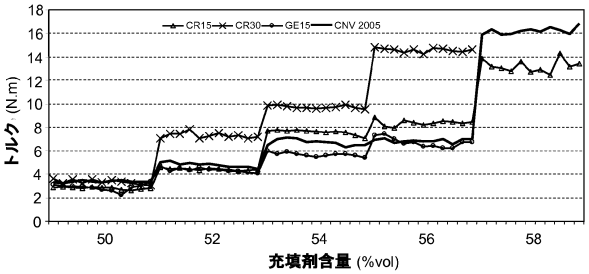


FIG.5d

【図５ｅ】

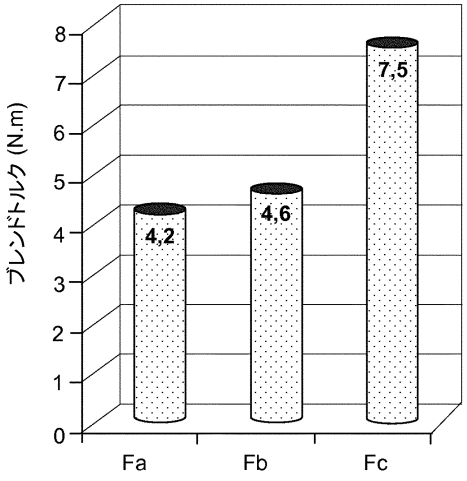


図5e

【図６ａ】

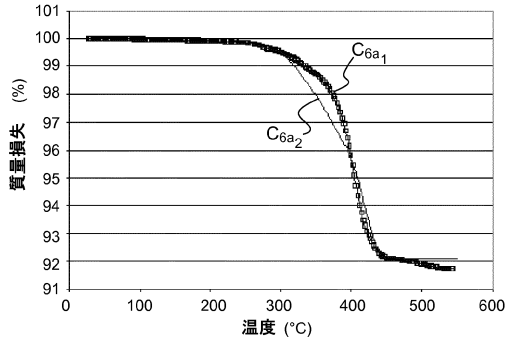


FIG.6a

【図６ｃ】

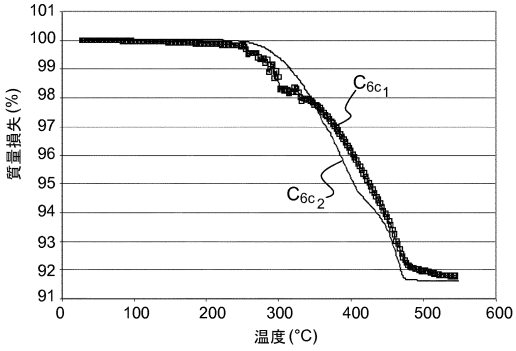


図6c

【図６ｂ】

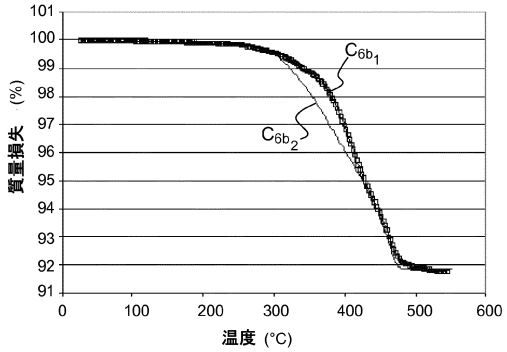


FIG.6b

【図７】

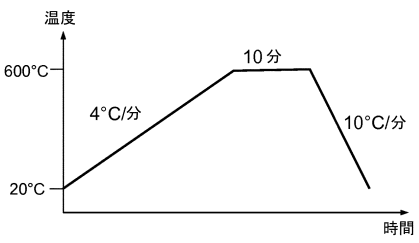


図7

【図８ａ】

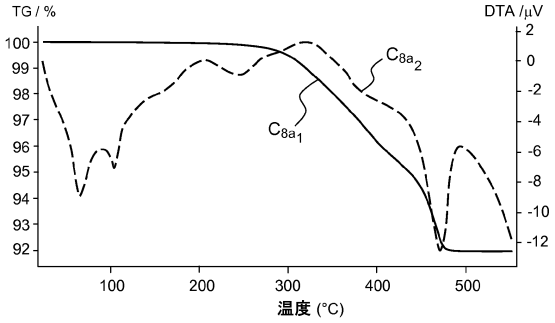


FIG.8a

【図８ｂ】

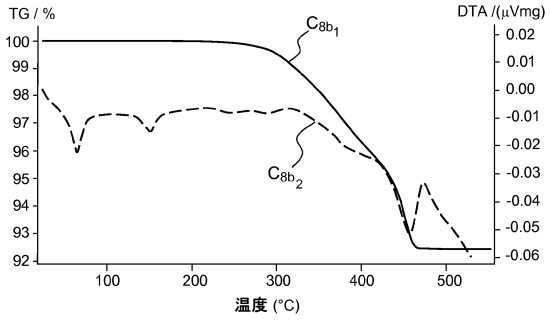


FIG.8b

【図８ｃ】

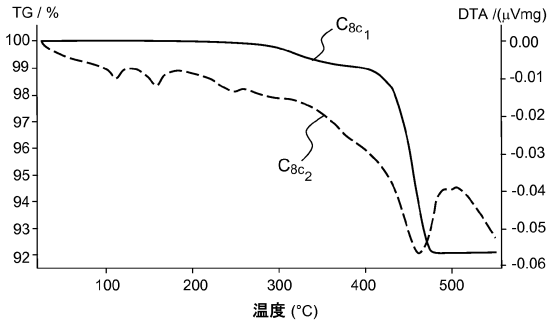


FIG.8c

【図９ａ】

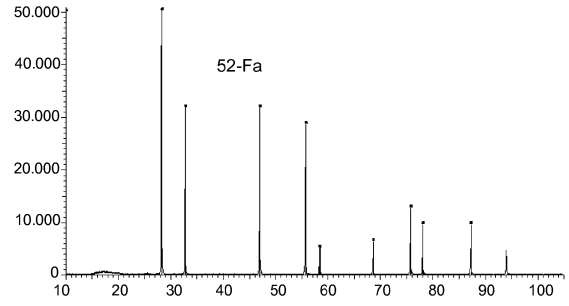


FIG.9a

【図９ｂ】

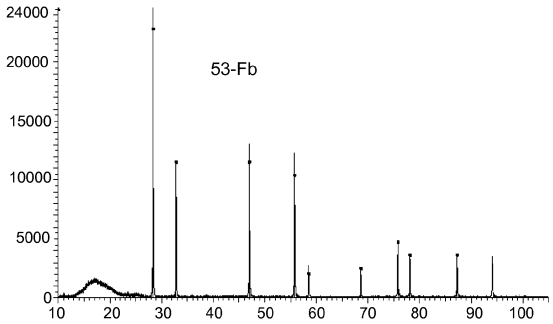


FIG.9b

【図９ｃ】

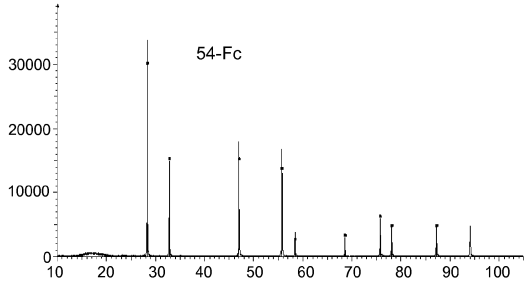


FIG.9c

【図１０】

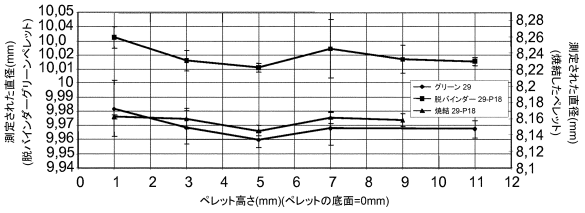


図10

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｃ０８Ｋ　5/09　(2006.01) Ｃ０８Ｋ　5/09

(72)発明者　ブロチエ，メリ
フランス国、１３０９０・エクサン－プロバンス、アブニュ・ドゥ・ラバナス・３８０・ビラ・ニュメロ・１０
(72)発明者　マテロン，ピエール
フランス国、０４１００・マノスク、アレ・デ・ローリエ・８、レ・レスタンク・ドゥ・ラ・トマシーヌ
(72)発明者　アブリゼル，カリーヌ
フランス国、８３５６０・サン－ジュリアン－ルーモンタネ、ルット・ドゥ・ボワセ・１９５
(72)発明者　ジェラン，ジャン－クロード
フランス国、２５０００・ティレロイエ、シュマン・ドゥ・ラ・シャイエ・デ・ティレロイエ・１３

審査官　柳本　航佑

(56)参考文献　特開平０５－３１９９０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１９４１０４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－０６０８９８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３２８１０３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０６２４８９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１５－５１６０１９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　２３／００－２３／３６
Ｃ０８Ｌ　９１／００－９１／０６
Ｃ０８Ｋ　３／００－１３／０８