

JAERI-M

8072

高温塩素洗浄法による燃料コンパクトの  
被覆粒子破損率の検査

1979年2月

小川 徹・井川勝市・岩本多実

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高温塩素洗浄法による燃料コンパクトの被覆粒子破損率の検査

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

小川 徹・井川 勝市・岩本 多実

(1979年1月9日受理)

HTGR燃料コンパクト中の被覆粒子破損率を、非破壊的に検査する方法として、高温塩素洗浄法を検討した。実験では二種の装置を試作し、裸核を有する模擬燃料コンパクトを、 $700^{\circ}\text{C}$ ～ $1200^{\circ}\text{C}$ で塩素ガスと接触させ、ウランを抽出した。その結果、石英反応管を用いた静止法では、裸核ウランの100%抽出は達成されたが、塩素がコンパクト中に除去されない形で残った。一方、反応管材質にグラッシーカーボンを用いたガス流通法で処理した場合には、コンパクト中の塩素は容易に除去することができた。以上の二つの方法の比較から、より簡便な静止法が照射後試験に、塩素を十分に除去しうる流通法が照射前検査に、適していると結論した。

Hot Chlorine Leaching Techniques For Determining Failed-  
Particle Fraction in HTGR Fuel Compacts

Toru OGAWA, Katsuichi Ikawa and Kazumi IWAMOTO

Division of Nuclear Fuel Research

Tokai Research Establishment, JAERI

( Received January 9, 1979 )

The high-temperature chlorine leaching techniques as nondestructive inspection of the failed-particle fraction in HTGR fuel compacts have been studied. Compacts containing bare  $UO_2$  kernels were leached with chlorine gas at temperatures from  $700^\circ$  to  $1200^\circ C$  by two methods. The static method using a closed quartz reaction vessel completely extracted the uranium, but it was difficult to purge the compact completely of chlorine. The flow method wherein chlorination was made in the gas stream within a glassy carbon tube had no problem of the residual chlorine. The static method simpler in operation is suitable for the post-irradiation experiment, and the flow method for the pre-irradiation inspection.

Keywords : HTGR Fuel Compact, Failed Particle Fraction, Uranium Dioxide Kernel, Hot Chlorine Leaching, Pre-Irradiation Inspection, Post-Irradiation Experiment

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 試料 .....	2
3. 実験装置 .....	3
3.1 静止法 .....	3
3.2 流通法 .....	3
4. 結果 .....	4
4.1 静止法 .....	4
4.2 流通法 .....	5
5. おわりに .....	5
謝 辞 .....	6
参 考 文 献 .....	6

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Samples .....	2
3. Experimental Apparatus .....	3
3.1 Static Method .....	3
3.2 Flow Method .....	3
4. Results .....	4
4.1 Static Method .....	4
4.2 Flow Method .....	5
5. Conclusion .....	5
Acknowledgement .....	6
References .....	6

## 1. はじめに

原研で設計を進めている多目的高温ガス炉では、 $UO_2$  球核を熱分解炭素と炭化ケイ素とで被覆した、いわゆる被覆粒子燃料が用いられている。被覆は核分裂生成物 (FP) を燃料粒子内に閉じ込めるためのものであり、健全であるかぎりその FP 阻止能はきわめて高い。したがって、炉の冷却系の放射能レベルは、被覆に損傷を有する燃料粒子 (以下、破損粒子と呼ぶ) の割合によって、ほぼ決定される。燃料コンパクトは、被覆燃料粒子を黒鉛マトリックス中に分散して成形したものであるが、成形時にある割合の燃料粒子の被覆が破損することは避けられない。原研の現設計基準では、炉装荷前のコンパクトの破損粒子の割合を、信頼度 95% で  $10^4$  個あたり 1 個以下としている。

現在、被覆燃料粒子製造時の破損率測定は硝酸浸出法によっている。しかし、この方法では、被覆のクラックが微細な場合には、硝酸がクラック中に浸入しきらない可能性がある。また、同法をコンパクトに適用するためには、予備処理として、コンパクトを電気化学的に解砕しなければならない。<sup>(1)</sup>コンパクト中の被覆粒子破損率の検査としては、このような破壊法による抜き取り検査によるよりも、非破壊法による全数検査が望ましい。許容破損率を現在の設計値より下げようとしたり、あるいは、信頼度をより上げようとする事は、統計的サンプリング・プランに基づいた破壊法では経済的に困難であると考えられるからである。

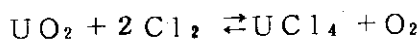
非破壊法としては、これまでに考案された方法が幾つかある。コンパクトを低照射したのち、加熱時に放出される  $Xe^{137}$ ,  $Xe^{138}$  等の検出により破損率を推定する、という方法が、<sup>(2)</sup> 仏国、<sup>(3)</sup> 米国特許として公告されている。また、ドラゴン計画では、製造時に  $Ra^{226}$  を燃料核に添加しておき、コンパクト成形後に加熱により娘核種の  $Rn^{222}$  の放出を測定する方法が試みられている。<sup>(4)</sup>

本研究では新たな方法としてハロゲン洗浄法を採用した。これは、破損粒子のウランを揮発性のハロゲン化合物に転換して、コンパクト外に抽出し、それを検知する方法である。このさい、ハロゲンは次の 2 つの要請を満たさなければならない。

- ①  $UO_2$  と反応して揮発性のハロゲン化合物を形成すること。
- ② 黒鉛と安定な層間化合物をつくらないこと。

ヨウ素は  $UC_2$  とは反応するが、 $UO_2$  とは炭素の存在下でも反応しないので、<sup>(5)</sup> ① を満たさない。また、臭素は②の条件を満たさない。臭素雰囲気中で安定な黒鉛臭素層間化合物は、臭素蒸気圧の減少とともに臭素を放出するが、臭素蒸気圧がゼロとなっても黒鉛中の臭素量はゼロとはならない。<sup>(6)</sup>したがって、取扱いが面倒なフッ素を除外すると、塩素だけが残る。

Fig. 1 に、次の反応の平衡定数と温度との関係を示す。<sup>(6)</sup>



1000°C 付近で  $K \approx 1$  であり、要請①については塩素は問題ない。生成物の  $UCl_4$  は、沸点を 792°C に持ち、気相として抽出される。また、塩素と  $UO_2$  との反応では、高次塩化物  $UCl_5$ ,  $UCl_6$  も生成するが、これらはいずれも極めて揮発性の高い化合物である。<sup>(5)</sup>

要請②については以下の通りである。0℃以上では塩素は黒鉛層間化合物を形成しない。また、0℃以上で形成された層間化合物も、塩素蒸気圧がゼロとなれば完全に分解する<sup>(7)</sup>。しかし、他方、塩素を用いての黒鉛精製において、精製後の黒鉛中に残留する微量塩素は除去できなかった、という報告がある<sup>(8)</sup>。さらに、種々の金属塩化物が黒鉛層間化合物を形成することが知られている。Table 1<sup>(9)</sup>に種々の例を示す。したがって、塩素が要請②を満たすか否かは、実験結果によらなければ判断できない。

以上述べてきたことから、本研究の目的を次の二点に置いた。第一に、塩素洗浄法を、製品検査のための技術として適当なものとする条件を探ることである。このためには手法は簡略なほど、また、所要時間は短いほど良い。第二に、こうして確立された手法で処理された燃料コンパクト中の、残留塩素を分析することである。

なお、本実験に着手した段階では、コンパクト成型前の被覆燃料粒子の破損率を塩素洗浄法で測定するというオーストリア特許<sup>(10)</sup>が存在した。しかし、本実験の進行中に、同法のコンパクトへの応用が報告された。これは、高周波誘導加熱で1500℃に昇温したコンパクト上に、塩素を流すものである<sup>(12)</sup>。後述するように我々は、これより簡略な二種の手法を開発し、照射前検査、照射後試験の二つの目的によって使い分けられることを示している。

## 2. 試 料

試料には、2種類の模擬燃料コンパクトを用いた。一種類は裸の燃料核を80mg程度、もう一種類は数粒だけ含む。一粒のUO<sub>2</sub>燃料核の重量は約0.7mgであった。以下では、前者をAコンパクト、後者をBコンパクトと呼ぶことにする。調製法はいずれも次の通りである。

平均粒度約20μmの針状黒鉛粉末に、20重量%のフェノール樹脂をアセトンで溶かして湿式混合した。これを、乾燥後、鉄製乳鉢で粉碎した。この黒鉛-樹脂混合粉末を、鋼製ダイス中に半分程満たし、その中央にくぼみを作り、裸核の集団を置いた。その上に混合粉末を追加したのち、圧粉を行なった。燃料核の集団をコンパクト中心部に集めたのは、塩素の核までの通過径路を長くとるためである。上記の手法により核がほぼ中心部におさまっていることは、成型後2個のコンパクトを壊して確認した。圧粉後の寸法は10.5mmφ～15mmℓであった。これを、300℃まで20～30時間かけて空気中で加温した。そののち、アルゴン雰囲気中で9時間かけて900℃まで昇温して、樹脂を炭化させ、さらに10<sup>-2</sup>mmHgの真空中で1700℃1時間の脱ガス処理を施した。

模擬コンパクトのマトリックス密度は、寸法と重量から算出した。その際、UO<sub>2</sub>はすべて周囲の黒鉛と反応してUC<sub>2</sub>に変換していると仮定した。こうして求めた密度は、コンパクトごとに異なり、1.59～1.86g/cm<sup>3</sup>であった。



要請②については以下の通りである。0℃以上では塩素は黒鉛層間化合物を形成しない。また、0℃以上で形成された層間化合物も、塩素蒸気圧がゼロとなれば完全に分解する<sup>(7)</sup>。しかし、他方、塩素を用いての黒鉛精製において、精製後の黒鉛中に残留する微量塩素は除去できなかった、という報告がある<sup>(8)</sup>。さらに、種々の金属塩化物が黒鉛層間化合物を形成することが知られている。Table 1<sup>(9)</sup>に種々の例を示す。したがって、塩素が要請②を満たすか否かは、実験結果によらなければ判断できない。

以上述べてきたことから、本研究の目的を次の二点に置いた。第一に、塩素洗浄法を、製品検査のための技術として適当なものとする条件を探ることである。このためには手法は簡略なほど、また、所要時間は短いほど良い。第二に、こうして確立された手法で処理された燃料コンパクト中の、残留塩素を分析することである。

なお、本実験に着手した段階では、コンパクト成型前の被覆燃料粒子の破損率を塩素洗浄法で測定するというオーストリア特許<sup>(10)(11)</sup>が存在した。しかし、本実験の進行中に、同法のコンパクトへの応用が報告された。これは、高周波誘導加熱で1500℃に昇温したコンパクト上に、塩素を流すものである<sup>(12)</sup>。後述するように我々は、これより簡略な二種の手法を開発し、照射前検査、照射後試験の二つの目的によって使い分けられることを示している。

## 2. 試 料

試料には、2種類の模擬燃料コンパクトを用いた。一種類は裸の燃料核を80mg程度、もう一種類は数粒だけ含む。一粒のUO<sub>2</sub>燃料核の重量は約0.7mgであった。以下では、前者をAコンパクト、後者をBコンパクトと呼ぶことにする。調製法はいずれも次の通りである。

平均粒度約20μmの針状黒鉛粉末に、20重量%のフェノール樹脂をアセトンで溶かして湿式混合した。これを、乾燥後、鉄製乳鉢で粉碎した。この黒鉛-樹脂混合粉末を、鋼製ダイス中に半分程満たし、その中央にくぼみを作り、裸核の集団を置いた。その上に混合粉末を追加したのち、圧粉を行なった。燃料核の集団をコンパクト中心部に集めたのは、塩素の核までの通過径路を長くとるためである。上記の手法により核がほぼ中心部におさまっていることは、成型後2個のコンパクトを壊して確認した。圧粉後の寸法は10.5mmφ～15mmℓであった。これを、300℃まで20～30時間かけて空気中で加温した。そののち、アルゴン雰囲気中で9時間かけて900℃まで昇温して、樹脂を炭化させ、さらに10<sup>-2</sup>mmHgの真空中で1700℃1時間の脱ガス処理を施した。

模擬コンパクトのマトリックス密度は、寸法と重量から算出した。その際、UO<sub>2</sub>はすべて周囲の黒鉛と反応してUC<sub>2</sub>に変換していると仮定した。こうして求めた密度は、コンパクトごとに異なり、1.59～1.86g/cm<sup>3</sup>であった。

### 3. 実験装置

以下に記すように、静止法、流通法の二種の装置を構成して、それぞれについて実験により評価検討した。

#### 3.1 静止法 (static method)

塩素を雰囲気とする閉じた系の中に燃料コンパクトを置いて、反応を行なわせる方法である。実験ではまず一定量の塩素ガスを採取し、これをコンパクトを入れた密閉系に接続して反応を行わせた。Fig. 2 に、塩素採取装置を示す。ポンペから出た塩素は、一度液体窒素温度でコールド・トラップ中に固化される。次いで固体塩素上を真空排気することにより、酸素および窒素を除去する。コールド・トラップを室温に戻せば、容積 1 ℓ のフラスコ中に約 700 mmHg の塩素が採取される。このフラスコを、Fig. 3 のように、内径 12 mm φ、容積 50 cc 弱の不透明石英管に接続し、反応管内を約  $10^{-3}$  mmHg に真空排気したのち、フラスコと反応管とを通じるコックを開く。反応管底部に置いた燃料コンパクトを、電気炉で所定の温度に昇温保持することにより、塩素との反応を行わせる。反応生成物である塩化ウランは、反応管上部管壁に析出する。

同法の長所は、反応装置の組立て解体が容易であること、及び塩化ウランの析出する部分が、反応管内の温度分布にしたがって限定されるので、反応後のウラン分析がし易いことにある。一方、短所は、反応温度が高くなるに伴い、塩素と反応管壁との反応が問題となってくることにある。

#### 3.2 流通法 (flow method)

Fig. 4 に示した流通法塩素洗浄装置では、グラッシー・カーボン反応管に塩素ガスを通し、コンパクトと反応させる。大気による反応管の燃焼を防ぐためにアルミナ管を外管とし、二つの管の間にアルゴンガスを流す構造になっている。

同法の長所は、塩素と反応管壁との反応の問題がないことである。短所は、塩素ガスが流れているために、塩化ウランが広い領域にわたって、すなわち、反応管後方に接続したガラスフィルターや配管内にまで析出することにある。このことは、塩化物として抽出されたウランの定量を、静止法の場合よりも困難にする。

## 4. 結 果

### 4.1 静止法

Aコンパクトを用いて、 $700^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ での静止法によるウラン抽出率の温度依存性を調べた。抽出率は反応前後のコンパクトの重量変化から求めた。Fig. 5 に各温度における反応時間と抽出率との関係を示す。 $1200^{\circ}\text{C}$ での抽出率は著しく低かった。そこで、同温度で反応させた後のコンパクトを、 $900^{\circ}\text{C}$ で酸素気流中で燃焼してみた。その結果、ウラン酸化物の粉末を包み込む形で、白色の薄い袋状の物質が残った。この物質は、塩素を介して、反応管の $\text{SiO}_2$ （もしくは $\text{Si}$ ）がコンパクト上に輸送され、蒸着したものであると考えられる。試みに、同様の静止法を用い、反応管管壁を水冷しながら高周波炉加熱により、 $1200^{\circ}\text{C}$ で塩素洗浄を行なった結果を、同図中に破線で示す。この場合には、予想された通り、蒸着物は少なく、抽出率は増加した。

Fig. 6 には、反応時間を4時間に規格化した、抽出率と反応温度との関係を示す。ただし、 $1200^{\circ}\text{C}$ での抽出率には、上述の高周波炉による結果を採用した。いずれの反応温度においても反応管壁からの輸送は起こっており、コンパクトの重量変化から求めた抽出率には、蒸着物による数mgの重量の寄与が誤差として入っている。同図から、静止法での最適な反応温度を $800^{\circ}\text{C}$ と決定した。

なお、以上は塩素採取圧を約 $700\text{ mmHg}$ としたときの実験結果であるが、減圧の効果を見るために、 $370\text{ mmHg}$ 採取圧で $800^{\circ}\text{C}$ 5時間の塩素洗浄を行なった。この場合の抽出率は19%にすぎなかった。

Fig. 5, 6 から分かる通り、4~5時間程度の塩素洗浄では100%のウラン抽出は困難であった。そこで、抽出率70%をこえたものについて、 $950^{\circ}\text{C}$ 1.5時間の真空加熱を施した。Fig. 5 に書き入れてある矢印は、その結果を示すものである。塩素洗浄によるウラン抽出率が75%を超えていたコンパクトでは、この真空加熱により、100%抽出が達成された。

以上から、静止法では、約 $700\text{ mmHg}$ の塩素雰囲気中、 $800^{\circ}\text{C}$ , 4~5時間の処理と、それに引き続く $950^{\circ}\text{C}$ , 1.5時間の真空加熱によって、100%のウラン抽出が可能であると判断された。そこで、この条件を用いてBコンパクトの塩素洗浄を行なった。抽出率の測定は、反応管内に析出したウラン塩化物を1:1硝酸溶液で洗い出した溶液の、ウラン蛍光測定によった。さらに、塩素洗浄後のBコンパクト中の残留塩素の定量を行なった。

塩素の定量は次の方法によった。コンパクトをアルミナボートにのせて、 $15\sim 30\text{ ml/min}$ の酸素気流中で $950^{\circ}\text{C}$ で燃焼した。燃焼管からの排出ガスは、 $1.25\text{ N}$ 苛性ソーダ溶液中に通した。燃焼終了後、苛性ソーダ溶液を硝酸で中和し、チオシアン酸水銀と鉄明バンを使用する比色法<sup>(14)</sup>により溶液中の塩素を定量した。また、アルミナボート上の燃焼残渣を1:1硝酸溶液で1時間煮沸し、この浸出液についてウラン蛍光測定を行なった。

Bコンパクトについて得られた結果をTable 2 に示す。ほぼ100%のウラン抽出が達成

されたが、コンパクト・マトリックス中には、塩素が残留し、真空加熱によっても除去されなかったことが示されている。

塩素がどのような形でコンパクト中に残留するのかわからないが、反応管壁と塩素との反応によってコンパクト上に輸送されたケイ素が一因を担っていることが考えられる。この点は、以下に述べるように、反応管材質をグラッシー・カーボンとした流通法の結果により、間接的に証明された。

## 4.2 流通法

Fig. 4 の流通法装置により模擬コンパクトに塩素洗浄を施した結果は、次の2点で静止法による場合とは異なっていた。第1に、ウラン抽出率は、反応温度800℃よりも1200℃の方が高かった。第2に、塩素洗浄後のコンパクトを燃焼しても、静止法の場合のような白色の袋状の物質は残らなかった。

同装置を用いて、Bコンパクトに、1200℃で塩素洗浄を行った結果は、5時間でほぼ全量のウランが抽出された。Table 3 にその結果を示す。先に述べた比色法によれば、コンパクト中に残留塩素は検出されなかった。また、さらに放射化分析法により、塩素の存在の確認を試みた。Table 3 に示す条件で処理した模擬コンパクトを、JRR-3により $2 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>・sec の中性子束で30分間気送管照射した。照射終了約30分後、NaIディテクターを有するマルチチャンネルγ線スペクトロメーターで測定した。塩素が存在する場合には、存在度24.6%の<sup>37</sup>Clが放射化されて半減期37.5分の<sup>38</sup>Clが生成する。<sup>38</sup>Clは1.60および2.17 MeVのγ線を放出する。照射コンパクトのγ線スペクトル中にはこれらに相当するピークは観察されなかった。この結果から、流通法塩素洗浄装置は残留塩素の問題を実質的にまぬがれ、放射化分析の感度から塩素は残留しても数ppm以下であると判断された。

## 5. おわりに

以上の実験結果から、流通法塩素洗浄装置により、燃料コンパクト中粒子破損率の照射前検査が可能である、と結論した。条件としては、1200℃、5時間、常圧での塩素洗浄と、塩素放出処理として1000℃以上2時間程度の真空加熱で十分であると考えられる。ただし、実験装置では一回の塩素洗浄毎に装置を解体して、抽出されたウラン塩化物を捕集しなければならない。実用化に当たっては、装置の大型化・処理数量の増大に伴い、このウラン塩化物捕集法について工夫が必要となる。

実用への第一段階として、本研究室では、スweepガスキャプセル照射試料の照射前試験に利用することを計画している。スweepガス照射では、照射中の放出FPガスの測定により、燃料の照射健全性を評価する。したがって、照射前に燃料コンパクト中の破損粒子のウランを除去しておけば、純粹に照射の効果によるFP放出を調べることができる。このことは、燃料コンパクト中の被覆燃料粒子の照射挙動研究にとっては、大きな利点である。

また、照射後試験にも塩素洗浄法は強力な手段となり得る。例えば、米国オークリッジ国立研究所では、塩素洗浄法を照射後試験に用いて成果を挙げている。その結果、照射後外観検査では健全な熱分解炭素層がガス透過性を示すことなどが明らかにされている。<sup>(15)</sup>照射後試験に塩素洗浄法を利用する場合は、コンパクト中に塩素が残留しても問題ないので、操作の簡便な静止法が適していると考えられる。

## 謝 辞

燃料工学部野村末雄前部長（現企画室長）には、本研究を進めるうえで助言していただき感謝します。原稿の精細な批評をしていただいた下川純一現部長に感謝します。また、本実験に助力して下さった、燃料照射研究室、飛田勉氏、小林紀昭氏、倉田有司氏に感謝します。

## 参 考 文 献

- (1) 飛田 勉, 岩本多実: JAERI-M 5265 (1973)
- (2) Chenebait P. and Pointud M.L.: French Pat. 2188250/A/07 (1972)
- (3) Chenebait P. and Pointud M.L.: U.S. Pat. 3,842,283 (1974)
- (4) Hancock P. and Pummery F.C.W.: AERE-R 7756 (1974)
- (5) Katz J.J. and Rabinowitch E.: "The Chemistry of Uranium", Dover, New York, (1961)
- (6) Singh R.N. and Coble R.L.: J. Cryst. Growth 21, 261 (1974)
- (7) Hooley J.G.: in Walker, Jr P.L. ed. "Chemistry and Physics of Carbon", Dekker, New York, (1969), p. 321
- (8) Juel L.H.: AECD-3758 (1952)
- (9) Croft R.C.: Austral. J. Chem. 9, 184 (1956)
- (10) Bildstein H. and Knotik K.: Öster. Pat. 245127 (1966)
- (11) Koss P. and Bildstein H.: Conf-660524 (1966) p. 253
- (12) Lavallo D.E. et al.: ORNL-TM-5483 (1976)
- (13) 日本原子力研究所「多目的高温ガス炉開発の現状」(1977)
- (14) 内海 喻: 日化誌, 13, 835 (1952)
- (15) Malinauskas A.P.: in Homan F.J. and Kasten P.R. ORNL-5274 (1977), p. 151

されたが、コンパクト・マトリックス中には、塩素が残留し、真空加熱によっても除去されなかったことが示されている。

塩素がどのような形でコンパクト中に残留するのかわからないが、反応管壁と塩素との反応によってコンパクト上に輸送されたケイ素が一因を担っていることが考えられる。この点は、以下に述べるように、反応管材質をグラッシー・カーボンとした流通法の結果により、間接的に証明された。

## 4.2 流通法

Fig. 4 の流通法装置により模擬コンパクトに塩素洗浄を施した結果は、次の2点で静止法による場合とは異なっていた。第1に、ウラン抽出率は、反応温度800℃よりも1200℃の方が高かった。第2に、塩素洗浄後のコンパクトを燃焼しても、静止法の場合のような白色の袋状の物質は残らなかった。

同装置を用いて、Bコンパクトに、1200℃で塩素洗浄を行った結果は、5時間でほぼ全量のウランが抽出された。Table 3 にその結果を示す。先に述べた比色法によっては、コンパクト中に残留塩素は検出されなかった。また、さらに放射化分析法により、塩素の存在の確認を試みた。Table 3 に示す条件で処理した模擬コンパクトを、JRR-3により $2 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>·sec の中性子束で30分間気送管照射した。照射終了約30分後、NaIディテクターを有するマルチチャンネルγ線スペクトロメーターで測定した。塩素が存在する場合には、存在度24.6%の<sup>37</sup>Clが放射化されて半減期37.5分の<sup>38</sup>Clが生成する。<sup>38</sup>Clは1.60および2.17 MeVのγ線を放出する。照射コンパクトのγ線スペクトル中にはこれらに相当するピークは観察されなかった。この結果から、流通法塩素洗浄装置は残留塩素の問題を実質的にまぬがれ、放射化分析の感度から塩素は残留しても数ppm以下であると判断された。

## 5. おわりに

以上の実験結果から、流通法塩素洗浄装置により、燃料コンパクト中粒子破損率の照射前検査が可能である、と結論した。条件としては、1200℃、5時間、常圧での塩素洗浄と、塩素放出処理として1000℃以上2時間程度の真空加熱で十分であると考えられる。ただし、実験装置では一回の塩素洗浄毎に装置を解体して、抽出されたウラン塩化物を捕集しなければならない。実用化に当たっては、装置の大型化・処理数量の増大に伴い、このウラン塩化物捕集法について工夫が必要となろう。

実用への第一段階として、本研究室では、スweepガスキャプセル照射試料の照射前試験に利用することを計画している。スweepガス照射では、照射中の放出FPガスの測定により、燃料の照射健全性を評価する。したがって、照射前に燃料コンパクト中の破損粒子のウランを除去しておけば、純粹に照射の効果によるFP放出を調べることができる。このことは、燃料コンパクト中の被覆燃料粒子の照射挙動研究にとっては、大きな利点である。

また、照射後試験にも塩素洗浄法は強力な手段となり得る。例えば、米国オークリッジ国立研究所では、塩素洗浄法を照射後試験に用いて成果を挙げている。その結果、照射後外観検査では健全な熱分解炭素層がガス透過性を示すことなどが明らかにされている。<sup>(15)</sup>照射後試験に塩素洗浄法を利用する場合は、コンパクト中に塩素が残留しても問題ないので、操作の簡便な静止法が適していると考えられる。

## 謝 辞

燃料工学部野村末雄前部長（現企画室長）には、本研究を進めるうえで助言していただき感謝します。原稿の精細な批評をしていただいた下川純一現部長に感謝します。また、本実験に助力して下さった、燃料照射研究室、飛田勉氏、小林紀昭氏、倉田有司氏に感謝します。

## 参 考 文 献

- (1) 飛田 勉, 岩本多実: JAERI-M 5265 (1973)
- (2) Chenebait P. and Pointud M.L.: French Pat. 2188250/A/07 (1972)
- (3) Chenebait P. and Pointud M.L.: U.S. Pat. 3,842,283 (1974)
- (4) Hancock P. and Pummery F.C.W.: AERE-R 7756 (1974)
- (5) Katz J.J. and Rabinowitch E.: "The Chemistry of Uranium", Dover, New York, (1961)
- (6) Singh R.N. and Coble R.L.: J. Cryst. Growth 21, 261 (1974)
- (7) Hooley J.G.: in Walker, Jr P.L. ed. "Chemistry and Physics of Carbon", Dekker, New York, (1969), p. 321
- (8) Juel L.H.: AECD-3758 (1952)
- (9) Croft R.C.: Austral. J. Chem. 9, 184 (1956)
- (10) Bildstein H. and Knotik K.: Öster. Pat. 245127 (1966)
- (11) Koss P. and Bildstein H.: Conf-660524 (1966) p. 253
- (12) Lavallo D.E. et al.: ORNL-TM-5483 (1976)
- (13) 日本原子力研究所「多目的高温ガス炉開発の現状」(1977)
- (14) 内海 喻: 日化誌, 13, 835 (1952)
- (15) Malinauskas A.P.: in Homan F.J. and Kasten P.R. ORNL-5274 (1977), p. 151

また、照射後試験にも塩素洗浄法は強力な手段となり得る。例えば、米国オークリッジ国立研究所では、塩素洗浄法を照射後試験に用いて成果を挙げている。その結果、照射後外観検査では健全な熱分解炭素層がガス透過性を示すことなどが明らかにされている。<sup>(15)</sup>照射後試験に塩素洗浄法を利用する場合は、コンパクト中に塩素が残留しても問題ないので、操作の簡便な静止法が適していると考えられる。

## 謝 辞

燃料工学部野村末雄前部長（現企画室長）には、本研究を進めるうえで助言していただき感謝します。原稿の精細な批評をしていただいた下川純一現部長に感謝します。また、本実験に助力して下さった、燃料照射研究室、飛田勉氏、小林紀昭氏、倉田有司氏に感謝します。

## 参 考 文 献

- (1) 飛田 勉, 岩本多実: JAERI-M 5265 (1973)
- (2) Chenebault P. and Pointud M.L.: French Pat. 2188250/A/07 (1972)
- (3) Chenebault P. and Pointud M.L.: U.S. Pat. 3,842,283 (1974)
- (4) Hancock P. and Pummery F.C.W.: AERE-R 7756 (1974)
- (5) Katz J.J. and Rabinowitch E.: "The Chemistry of Uranium", Dover, New York, (1961)
- (6) Singh R.N. and Coble R.L.: J. Cryst. Growth 21, 261 (1974)
- (7) Hooley J.G.: in Walker, Jr P.L. ed. "Chemistry and Physics of Carbon", Dekker, New York, (1969), p. 321
- (8) Juel L.H.: AECD-3758 (1952)
- (9) Croft R.C.: Austral. J. Chem. 9, 184 (1956)
- (10) Bildstein H. and Knotik K.: Öster. Pat. 245127 (1966)
- (11) Koss P. and Bildstein H.: Conf-660524 (1966) p. 253
- (12) Lavalley D.E. et al.: ORNL-TM-5483 (1976)
- (13) 日本原子力研究所「多目的高温ガス炉開発の現状」(1977)
- (14) 内海 喻: 日化誌, 13, 835 (1952)
- (15) Malinauskas A.P.: in Homan F.J. and Kasten P.R. ORNL-5274 (1977), p. 151



Table 1 Summary of intercalation test results by Croft

Substances Intercalated in Graphite		Substances not Intercalated in Graphite				
CuCl <sub>2</sub> CuBr <sub>2</sub> AuCl <sub>3</sub> BCl <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub> AlBr <sub>3</sub> GaCl <sub>3</sub> InCl <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub> ZrCl <sub>4</sub> HfCl <sub>4</sub>	SbCl <sub>5</sub> TaCl <sub>5</sub> FeCl <sub>3</sub> CrCl <sub>3</sub> CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CrO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> MoCl <sub>5</sub> WCl <sub>6</sub> UCl <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ReCl <sub>4</sub> CoCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub>	RhCl <sub>3</sub> PdCl <sub>4</sub> PtCl <sub>4</sub> ICl ICl <sub>3</sub> YCl <sub>3</sub> SmCl <sub>3</sub> GdCl <sub>3</sub> YbCl <sub>3</sub> DyCl <sub>3</sub> EuCl <sub>3</sub>	CuCl BeCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub> BaCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> CdCl <sub>2</sub> CdI <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> HgCl <sub>2</sub> CCl <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub> GeCl <sub>4</sub> TiCl <sub>4</sub> SnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> PbCl <sub>2</sub> PbCl <sub>4</sub> ThCl <sub>4</sub> ThI <sub>4</sub> PCl <sub>3</sub> PCl <sub>5</sub>	AsCl <sub>3</sub> SbCl <sub>3</sub> BiCl <sub>3</sub> VCl <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> SOCl <sub>2</sub> SeOCl <sub>2</sub> TeCl <sub>4</sub> MnCl <sub>2</sub> CoCl <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> LaCl <sub>3</sub> CeCl <sub>3</sub> PrCl <sub>3</sub> NdCl <sub>3</sub> ErCl <sub>3</sub> ScCl <sub>3</sub>

Table 2 Results of the static method with B compacts

Nominal U content (mg)	Extracted U by Cl <sub>2</sub> leach.* (mg)	Vacuum heating after Cl <sub>2</sub> leach.		Total ex-tracted U (mg)	Analysis of compact after treatments	
		Temp. (°C)	Extract. U (mg)		U (mg)	Cl (mg)
2.5	2.3	950	0.1	2.4	0.0	-
2.5	0.6	950	1.4	2.0	0.1	1.2
1.9	1.9	1100	0.1	2.0	0.0	1.2
0.6	0.5	1100	0.2	0.7	0.0	3.9

\* At 800°C for 5 hrs with initial Cl<sub>2</sub> pressure of 700 mmHg.

φ

Table 3 Results of the flow method with B compacts

Nominal U content (mg)	Extracted U by Cl <sub>2</sub> leach. (mg)	Vacuum heating after Cl <sub>2</sub> leach.		Total Ex-tracted U (mg)	Analysis of compact after treatments	
		Temp. (°C)	Extract. U (mg)		U (mg)	Cl (mg)
1.3	1.5*	1000	0.0	1.5	0.0	not (a) detected
0.6	0.7+0.0**	1400	0.0	0.7	not analyzed	not (b) detected

\* At 1200°C for 5 hrs.

\*\* At 1200°C for 5+4 hrs.

(a) Colorimetric analysis

(b) Neutron activation analysis

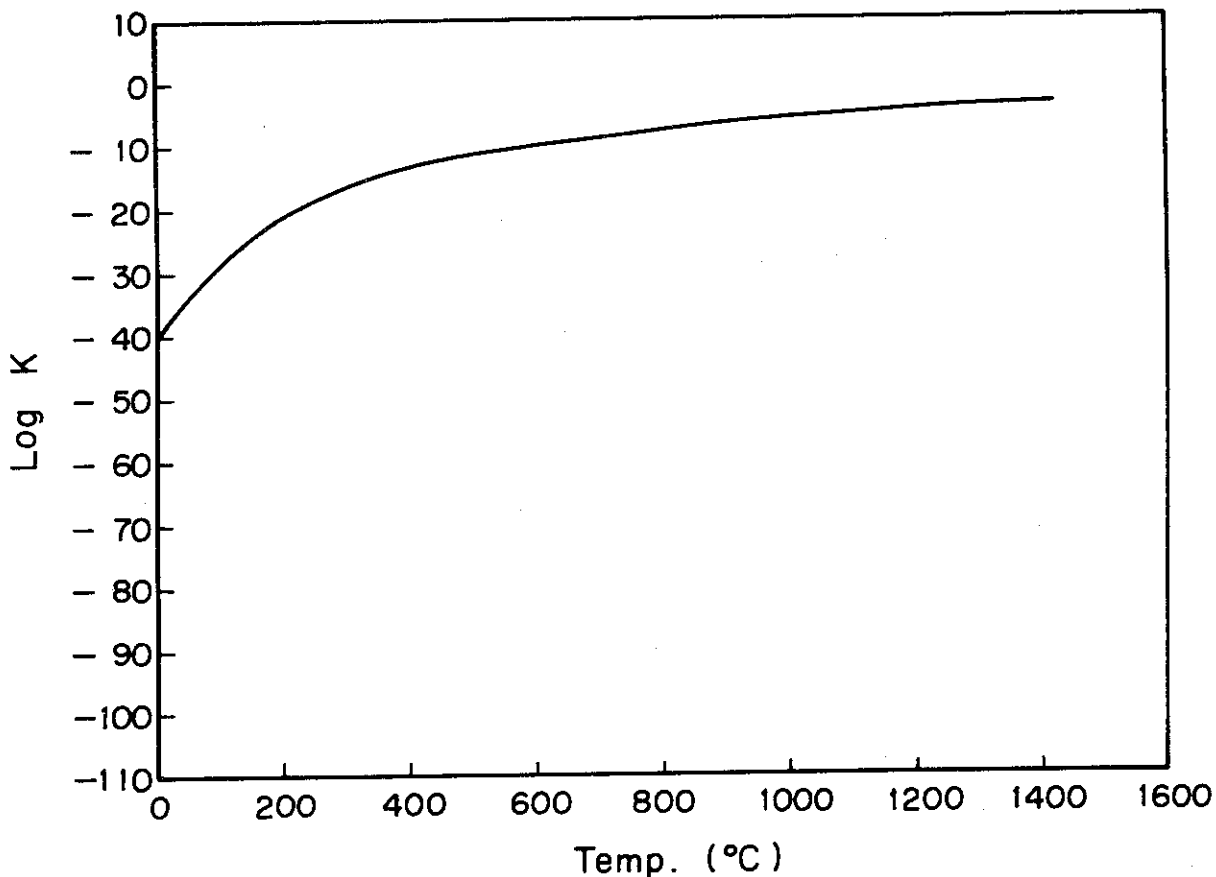


Fig. 1 Equilibrium constant (K) with temperature for the reaction  $UO_2 + 2Cl_2 \rightleftharpoons UCl_4 + O_2$  calculated by Singh and Coble (6).

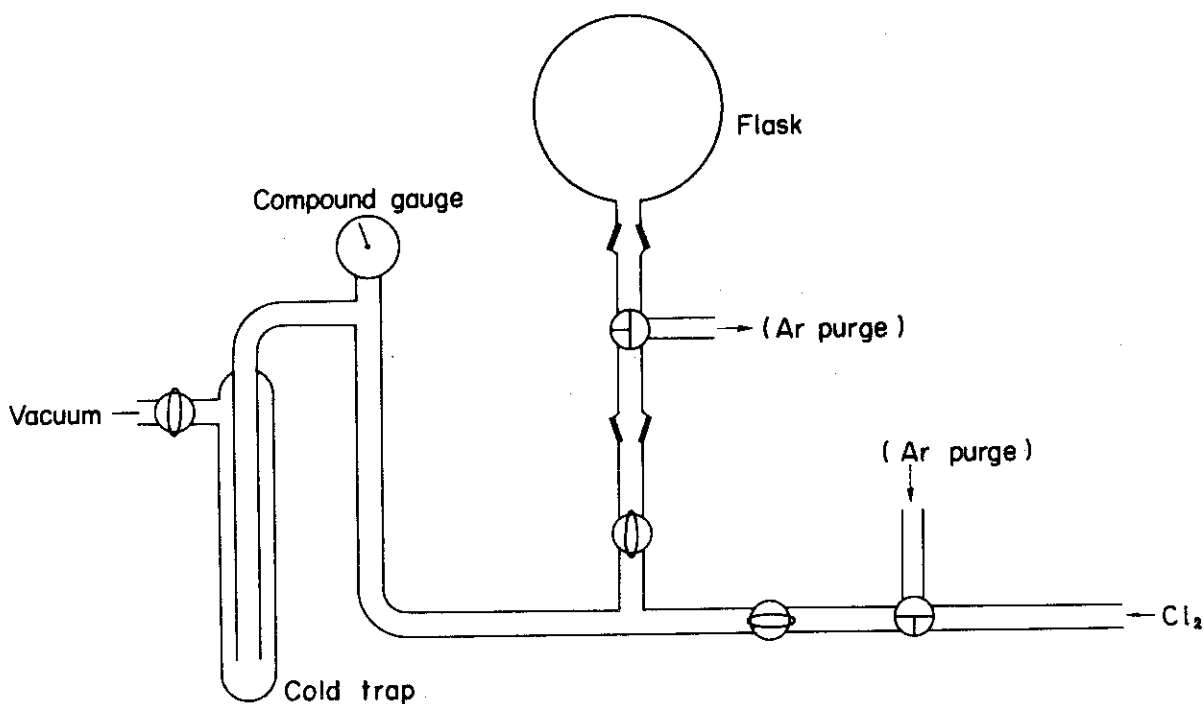


Fig. 2 Chlorine collecting apparatus.

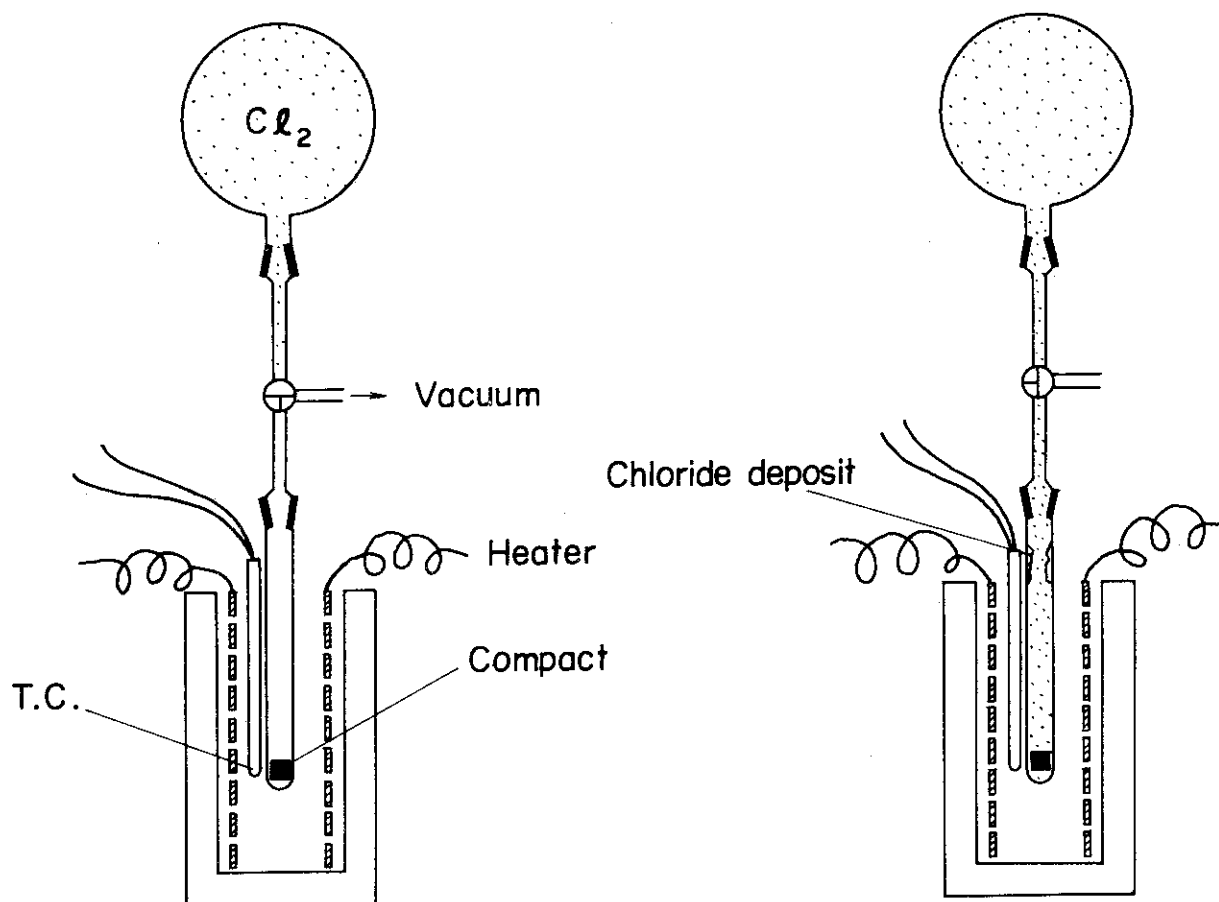


Fig. 3 Apparatus for hot chlorine leaching by the static method.

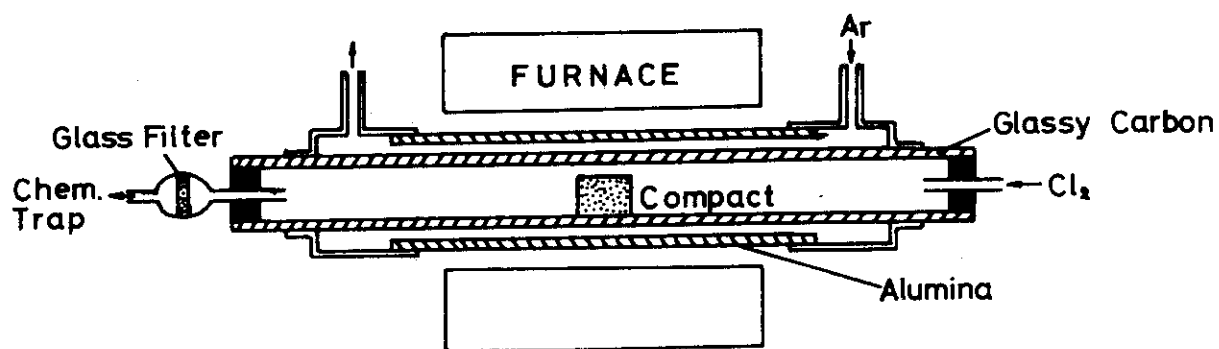


Fig. 4 Apparatus for hot chlorine leaching by the flow method.

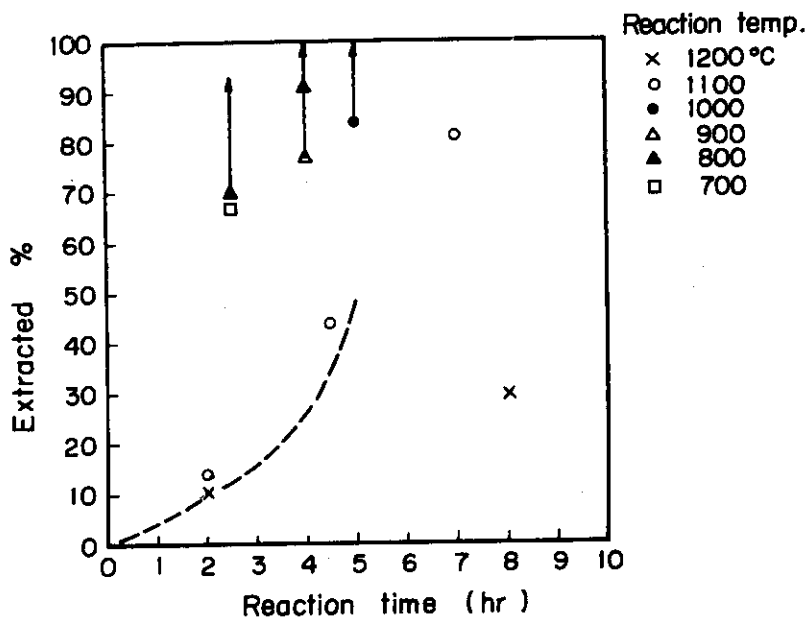


Fig. 5 Dependence of the extracted uranium fraction upon reaction time at temperatures from 700° to 1200°C by the static chlorination method. Arrows indicate how the extracted fractions were increased by vacuum heating.

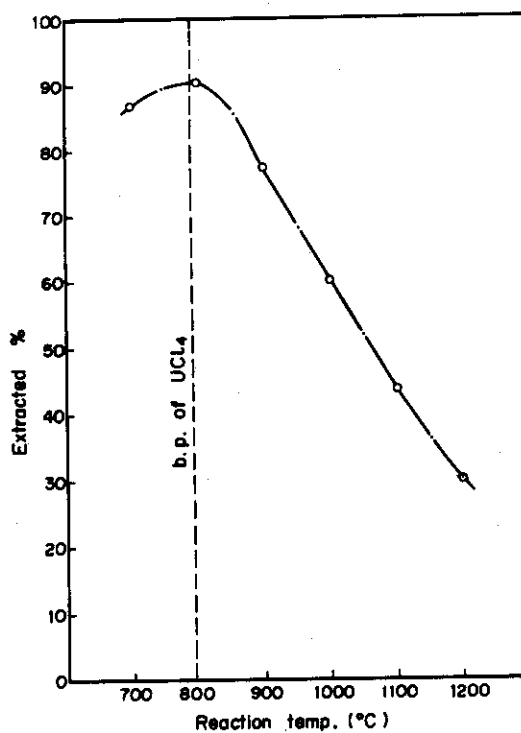


Fig. 6 Temperature dependence of the extracted uranium fraction after 4hrs by the static chlorination method. The figure was deduced from Fig. 5.