

JAERI - M

89-035

酸化トリウム系被覆粒子燃料の高温塩素化反応と  
破損粒子の検出

1989年3月

白鳥 徹雄・赤堀 光雄

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 株高野高速印刷

酸化トリウム系被覆粒子燃料の高温塩素化反応と破損粒子の検出

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

白鳥 徹雄・赤堀 光雄

( 1 9 8 9 年 2 月 2 1 日受理 )

高温ガス冷却炉用被覆粒子燃料の被覆破損や欠陥の有効な検出法の一つである塩素化法を酸化トリウム系被覆粒子に適用し、その実用化を検討した。

四塩化炭素の熱分解から塩素ガスを得る方式を用いることによって安全性と簡易化をはかった塩素化装置で実験した。その結果、無拘束 (loose) の  $\text{ThO}_2$  と  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  被覆粒子の有効な塩素化条件は、 $1200^{\circ}\text{C}$  - 2h 以上であることがわかり、また、欠陥粒子の検出を X 線ラジオグラフや補集した重金属塩化物の分析などで確認した。なお、被覆破損粒子と塩素との高温反応の状態を顕微鏡と E P M A で観察し、破損検出に関連した特徴を考察した。

High-Temperature Chlorination Reactions and Detection of Defective  
Particles for Thorium Oxide Based Coated Particle Fuels

Tetsuo SHIRATORI and Mitsuo AKABORI

Department of Fuels and Materials Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 21, 1989)

The practical application of the high-temperature chlorine leach techniques to detect coating failures and defects of thorium oxide based coated particle fuels for HTGRs was examined.

Simplification and safety in chlorination apparatus and procedures were improved by supplying chlorine gas by means of the thermal decomposition of carbon tetrachloride. As a result of the chlorination experiments, the effective chlorination condition for loose ThO<sub>2</sub> and (Th,U)O<sub>2</sub> coated particle fuels was found to be 2 hours and over at 1200°C, and the detection of the defective coated particle fuels was experimentally confirmed with microradiography and chemical analysis of the collected reactants as heavy metal chloride. The distinctive features of the defective particles chlorined at high-temperature were also examined with optical microscopy and EPMA.

Keywords: HTGR, Thorium, Coated Particles, Defective Particles,  
Chlorination, Detection, Kernels, SiC Coating,  
Uranium Oxide

## 目 次

1. 序 論 .....	1
2. 実験方法 .....	3
3. 結果と考察 .....	5
3.1 燃料核の塩素化 .....	5
3.2 被覆粒子の塩素化 .....	6
3.3 破損粒子の検出 .....	7
4. 結 論 .....	10
謝 辞 .....	11
参考文献 .....	12

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental Procedure .....	3
3. Results and Discussion .....	5
3.1 Chlorination Condition for Thorium Oxide Kernels .....	5
3.2 Chlorination of Thorium-oxide Based Coated Particle Fuels .....	6
3.3 Detection of Defective Coated Particles .....	7
4. Conclusions .....	10
Acknowledgments .....	11
References .....	12

## 1. 序論

トリウム燃料の実用化を考えるときに、トリウム燃料サイクルの特徴が生かされ、特に中性子経済上有利な原子炉の一つに高温ガス冷却炉（HTGR）がある。トリウムは fertile（親物質）燃料であるために HTGR でこれを利用する場合、通常 fissile（核分裂性物質）燃料— $\text{UO}_2$ ,  $\text{UC}_2$ などと共に別々に分離して用いるか、あるいはウランとの混合物— $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ ,  $(\text{Th}, \text{U})\text{C}_2$ などにして用いる必要がある。

HTGR の燃料の基本形状は被覆粒子と呼ばれている微小球で、直径数百ミクロンの燃料核に低密度と高密度の二重の熱分解炭素層（PyC）を被覆した BISO 型粒子と、BISO 型粒子に更に炭化ケイ素（SiC）と高密度炭素層を加えて四重被覆した TRISO 型粒子とがある。現在、fissile 燃料はほとんど TRISO 型が採用されており、一方 fertile 燃料としての酸化トリウム被覆粒子の場合は、FP 放出、粒子破損と照射健全性、燃料の再処理などを考慮して、主流は BISO 型であるが、TRISO 型も採用の対象となっている。

被覆粒子は更に黒鉛マトリックスに拘束（bonded）された燃料体として成形し、HTGR で用いられる。燃料体の形状は「燃料コンパクト」と呼ばれる中空ペレット形や「ペブルベッド」と呼ばれるボール状のものなどであるが、いずれの形状であるにせよ FP 放出のバリアとしての粒子の被覆層の欠陥と破損をより少なくすることが一つの大きな研究課題となっている。被覆の欠陥や破損は被覆粒子製造時や、粒子取扱工程、照射中などで生じる。また、欠陥や破損の状態もピンホールのような極小のものから被覆層のうちの一部が欠損するもの、あるいは被覆層全体が二分割されるようなものなど種々とありうる。それらの被覆欠陥の有無や健全な粒子に対する破損粒子の発生量（破損率）を何らかの方法で検出し、定量的に把握する必要がある。数千粒あるいはそれ以上大量の被覆粒子を試料として取扱い、その破損の有無を調べなければならない場合は、すでに湿式酸浸出法が実施されてきており、また高温塩素化法も試みられている。

当燃料開発研究室ではこれまでに研究対象としてとりあげてきた  $\text{ThO}_2$  および  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  核の被覆粒子について、高温塩素化法による破損粒子検出の実用化を検討するために実験を行った。従って以下に、酸化トリウム系被覆粒子に関する実験結果を述べ、fissile の燃料のうちの  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UC}_2$  被覆粒子あるいはトリウム系燃料核でも  $\text{ThC}_2$  や  $(\text{Th}, \text{U})\text{C}_2$  などの炭化物については、関連した点のみ最少限度ふれるにとどめる。

$\text{ThO}_2$  は化学的に安定な物質であって、酸・アルカリに対する耐食性がよい。高温耐久性もすぐれています。また、一般的には空気雰囲気下で  $1000^\circ\text{C}$  以上の高温でも取扱いうる。逆に酸化トリウムを溶解する場合、溶液は濃硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) にフッ素イオンの添加が不可欠なためフッ酸 ( $\text{HF}$ ) を加え、かつ、これを沸騰状態で用いなければならない。酸浸出法による酸化トリウム系被覆粒子の破損検出にはこの溶液を使う。この湿式法では被覆層のクラックがある程度大きければ溶液はクラックに浸入して、粒子の中心の燃料核を溶解し、トリウムを粒子外へ溶出することができる。しかし、クラックが微細であったりピンホールである場合、溶液は浸入・溶出しきれないこともあって検出され難い。

この場合でも、ピンホール状の微細な被覆欠陥が燃料核に達していれば、原子炉で照射燃焼中にFPは当然被覆粒子外へ放出され、被覆層はバリアとしての本来の役目をはたしていないことになる。

一方、高温塩素化法を用いればこの問題に対してより精密な検出が可能である。すなわち、被覆層に塩素分子の大きさ( $d \approx 0.36 \text{ nm}$ )以上のピンホールやクラックがあると塩素ガスはその雰囲気下で燃料核へ浸入し、これと反応して塩化トリウム(主に $\text{ThCl}_4$ )を生成する。そして、塩化トリウムはバッファ層などの被覆層内にまず拡散し、 $\text{ThCl}_4$ 分子の大きさ( $d \approx 0.72 \text{ nm}$ )以上のピンホールやクラックがあれば、そこから粒子外へ出てくるはずである。破損粒子の検出は、粒子外へ出てきた塩化ナトリウムを捕集して定量測定する方法、破損が量的に多い場合は、塩素化前後の試料の重量変化で破損程度を把握する方法、あるいは燃料核の欠損や被覆層への塩化ナトリウムの拡散とTRISO被覆のSiC層の塩素化反応(SiC中のSiが塩化ケイ素となって失われる)をX線ラジオグラフから観測する方法などで行う。

被覆層の破損検出やガス透過性の試験に関する開発研究と照射後試験への適用結果がすでにいくつか報告されている。J. L. CookとR. L. Hamner<sup>1</sup> がまず $\text{UC}_2$ , ( $\text{U}, \text{Th}$ ) $\text{C}_2$ , ( $\text{U}, \text{Th}$ ) $\text{O}_2$ などで被覆のない燃料核、被覆粒子および燃料成形体について非破壊法としての高温塩素化によるトリウム・ウラン捕集回収実験を行い、方法と結果の可能性を検討している。実験装置の材質は塩素ガスの耐食性対策のために、ガラス、石英、テフロンおよびモネル(減圧弁、バルブ類)等を用い、試料用ボードにポーラスな炭素を使った。実験用試料の組成は主に炭化物のトリウムとウランであるが、燃料成形体(黒鉛マトリックス)中のトリウム系被覆粒子の場合にArガス(125cc/min)で希釈した塩素ガス(80cc/min)を流し、1000°C-16hの塩素化で有効な結果が得られると結論している。その後、D. E. LaValleら<sup>2</sup> は破損粒子検査法として同じ方法を用い、照射後の無拘束(loose)の $\text{ThO}_2-\text{BISO}$ 粒子等を試料としてホットラボ・セル内にて1000°C-8hの塩素化を行う一方、製造時の未照射の燃料体については塩素化時間を短縮するために温度を上げ、1500°C-2hで実施した。そして、反応後の $\text{ThCl}_4$ を希塩酸で溶解回収し、アルセナゾ試薬による吸光光度法によりトリウムを定量測定して、そのデータから破損粒子の量を求めている。また、B. A. ThieleやD. P. Stintonら<sup>3, 4</sup> は燃料核から放出されるFPのバリアとして適した被覆層はどれかをガス透過性の面から調べるために、高密度PyC層の密度、オープンボロシティ、配向異方性(Anisotropy)、被覆層厚さなどをパラメータにした無拘束のfertile  $\text{ThO}_2-\text{BISO}$ 粒子とfissile  $\text{UC}_2-\text{TRISO}$ 粒子を試料に1500°C-18hの条件で塩素化実験を行った。その結果、被覆層を透過した塩素によって $\text{ThO}_2$ 核表面が塩化トリウムとなって失われて小さくなったり、塩化トリウムが被覆層中に拡散したりしている状態をX線ラジオグラフによって明らかにし、ガストイトな被覆層の選択と照射挙動を予想するのに塩素化法が有効な方法であることを証明した。

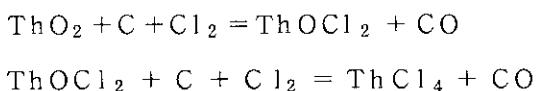
高温塩素化によるこれらの試験法は、腐食性の強い塩素ガスを1000°C以上で取扱わなくてはならないので、装置の材質等に制限が生じる。特に高純度の高圧塩素ガスを流すにはモネル材の減圧弁や配管、バルブ等を必要とし、試験装置も大掛かりで高価なものになる。かつ、常時有毒な塩素ガスを保有・取扱う危険性もある。そこで、基本的な実験方法は同じであるが塩素ガスを四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ )の熱分解から得ることによって装置の簡易化と安全性をはかった改良手段が考えられた。塩化トリウム( $\text{ThCl}_4$ )を生成させるために高温で $\text{ThO}_2$ と $\text{CCl}_4$ とを接触させる方法は一般的に行われている。この反応を利用した実験は、先のCookらによって800~1000°Cの条件で試みられたが、 $\text{CCl}_4$

の熱分解によるタール状の炭素が試料に付着して塩素化を妨げるために良い結果が得られなかつたとしている。しかし、飛田ら<sup>5</sup>はCCl<sub>4</sub>をArガスに飽和させて流し、あらかじめ熱分解して塩素ガスを供給する一方、余分の炭素をフィルターで取り除く方法をとり入れて塩素化によるUO<sub>2</sub>-TRISO粒子の破損率測定試験を成功させた。そして無拘束の被覆粒子の場合の塩素化条件で850°C-10h、燃料成形体（燃料コンパクト）の場合で850°C-50hの結果を報告している。

当燃料開発研究室でもこの四塩化炭素熱分解方式の塩素化装置を採用し、ThO<sub>2</sub>および(Th, U)O<sub>2</sub>核のBISO又はTRISO粒子の欠陥・破損被覆粒子検出に必要な塩素化温度・時間の条件を検討し、また、破損粒子の検出手段とそれに関連した被覆粒子と塩素との高温における反応の結果を考察した。

## 2. 実 験 方 法

熱した酸化トリウムに塩素と炭素を接触させると次のような二段階の反応によってトリウムの安定な塩化物として四塩化トリウムが生成する。<sup>6</sup>



このThCl<sub>4</sub>の生成にはCやCOなどの炭素成分が必要であつて、ThO<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub>のみでは1050°Cまでの温度で、ほとんどThCl<sub>4</sub>が生成しない。

ThCl<sub>4</sub>は融点770°C、沸点920°C、密度4.59g/cm<sup>3</sup>の無色針状結晶であつて、沸点以上の温度条件でThO<sub>2</sub>を塩素化すれば、反応管の低温域に固体として凝縮する。

一方、(Th, U)O<sub>2</sub>の塩素化についてはThO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>混合酸化物の再処理に関する実験研究で塩素化法を用いた例<sup>7</sup>で、Cl<sub>2</sub>:CCl<sub>4</sub>:N<sub>2</sub>=4:1:1のガスを流し、約750°Cで効率よく反応して低温域の350°CのアルミナフィルタのベッドにThCl<sub>4</sub>を、250°CのNaCl吸着ベッドにUCl<sub>5</sub>を各々90%以上捕集している。温度が高いほど反応は急速になるが、高温塩素化法を用いる目的がHTGRの被覆粒子の被覆層破損の検出である場合は、1500°C以上の温度での塩素化になると健全な被覆層自体に悪影響をおよぼしかねない。LTI(Low Temperature Isotropic)PyC層はアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)やプロピレン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)を1200~1300°Cで熱分解して被覆形成させており、TRISO粒子のSiC層は1600~1650°Cにおけるメチルトリクロロシラン(CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>)の熱分解によるものである。特に、SiCは1000°C以上で塩素とかなりよく反応して主に四塩化ケイ素(SiCl<sub>4</sub>)となって揮発拡散し、あとにポーラスな炭素層を残す。

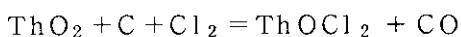
これらのこと考慮し、かつ、試験装置の加熱反応炉や耐塩素材料の制限もあって、酸化トリウム系被覆粒子の場合の塩素化温度を1000~1400°Cの範囲に設定して実用可能な条件を検討した。また、四塩化炭素から塩素を得る場合、CCl<sub>4</sub>→C+2Cl<sub>2</sub>の熱分解温度は675°Cで94%になる<sup>6</sup>としているが、CCl<sub>4</sub>蒸気をArガスに飽和させて加熱炉内で連続的に熱分解し、ThO<sub>2</sub>と反応させるに充分なCl<sub>2</sub>量を得るにはAr流量と加熱炉の発熱量にもよるが、1000°C以上ないと分解しきれずに試料(ThO<sub>2</sub>)表面に炭素の付着をおこして塩素化を妨げてしまう。従って、CCl<sub>4</sub>の連続的な熱分解温度を1200°Cに設定した。今回の塩素化実験装置の概略図をFig.1に示す。四塩化

の熱分解によるタール状の炭素が試料に付着して塩素化を妨げるために良い結果が得られなかつたとしている。しかし、飛田ら<sup>5</sup>はCCl<sub>4</sub>をArガスに飽和させて流し、あらかじめ熱分解して塩素ガスを供給する一方、余分の炭素をフィルターで取り除く方法をとり入れて塩素化によるUO<sub>2</sub>-TRISO粒子の破損率測定試験を成功させた。そして無拘束の被覆粒子の場合の塩素化条件で850°C-10h、燃料成形体（燃料コンパクト）の場合で850°C-50hの結果を報告している。

当燃料開発研究室でもこの四塩化炭素熱分解方式の塩素化装置を採用し、ThO<sub>2</sub>および(Th, U)O<sub>2</sub>核のBISO又はTRISO粒子の欠陥・破損被覆粒子検出に必要な塩素化温度・時間の条件を検討し、また、破損粒子の検出手段とそれに関連した被覆粒子と塩素との高温における反応の結果を考察した。

## 2. 実験方法

熱した酸化トリウムに塩素と炭素を接触させると次のような二段階の反応によってトリウムの安定な塩化物として四塩化トリウムが生成する。<sup>6</sup>



このThCl<sub>4</sub>の生成にはCやCOなどの炭素成分が必要であつて、ThO<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub>のみでは1050°Cまでの温度で、ほとんどThCl<sub>4</sub>が生成しない。

ThCl<sub>4</sub>は融点770°C、沸点920°C、密度4.59g/cm<sup>3</sup>の無色針状結晶であつて、沸点以上の温度条件でThO<sub>2</sub>を塩素化すれば、反応管の低温域に固体として凝縮する。

一方、(Th, U)O<sub>2</sub>の塩素化についてはThO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>混合酸化物の再処理に関する実験研究で塩素化法を用いた例<sup>7</sup>で、Cl<sub>2</sub>:CCl<sub>4</sub>:N<sub>2</sub>=4:1:1のガスを流し、約750°Cで効率よく反応して低温域の350°CのアルミナフィルタのベッドにThCl<sub>4</sub>を、250°CのNaCl吸着ベッドにUCl<sub>5</sub>を各々90%以上捕集している。温度が高いほど反応は急速になるが、高温塩素化法を用いる目的がHTGRの被覆粒子の被覆層破損の検出である場合は、1500°C以上の温度での塩素化になると健全な被覆層自体に悪影響をおよぼしかねない。LTI(Low Temperature Isotropic)PyC層はアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)やプロピレン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)を1200~1300°Cで熱分解して被覆形成させており、TRISO粒子のSiC層は1600~1650°Cにおけるメチルトリクロロシラン(CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>)の熱分解によるものである。特に、SiCは1000°C以上で塩素とかなりよく反応して主に四塩化ケイ素(SiCl<sub>4</sub>)となって揮発拡散し、あとにポーラスな炭素層を残す。

これらのこと考慮し、かつ、試験装置の加熱反応炉や耐塩素材料の制限もあって、酸化トリウム系被覆粒子の場合の塩素化温度を1000~1400°Cの範囲に設定して実用可能な条件を検討した。また、四塩化炭素から塩素を得る場合、CCl<sub>4</sub>→C+2Cl<sub>2</sub>の熱分解温度は675°Cで94%になる<sup>6</sup>としているが、CCl<sub>4</sub>蒸気をArガスに飽和させて加熱炉内で連続的に熱分解し、ThO<sub>2</sub>と反応させるに充分なCl<sub>2</sub>量を得るにはAr流量と加熱炉の発熱量にもよるが、1000°C以上ないと分解しきれずに試料(ThO<sub>2</sub>)表面に炭素の付着をおこして塩素化を妨げてしまう。従って、CCl<sub>4</sub>の連続的な熱分解温度を1200°Cに設定した。今回の塩素化実験装置の概略図をFig.1に示す。四塩化

炭素熱分解用と試料の塩素化用の二連の電気炉（シリコニット炉）は共に水平の状態で使用した。電気炉内の反応管はアルミナとし、配管や継手部分（テーパジョイント等）、液体容器およびコックなどは一般的なパイレックスガラス、塩化ビニール管を使った。塩素ガス生成部分（電気炉）より前方の装置の Ar ガス用減圧弁も流量計や配管も同様に一般的な金属、ガラスを用いることができた。

実験の手順は次のとおりである。

- (1) 塩素化用試料を黒鉛製の深いボートに入れて、反応管内に設置したあと、Ar ガスをバイパス系（CCl<sub>4</sub> をバーリング飽和させない）で流して実験装置系内を不活性（Ar）雰囲気にする。流量は 200 cc/min を基準にした。
- (2) その状態のまま CCl<sub>4</sub> 熱分解用電気炉を 1200 °C に、塩素化用を 1000 °C 以上の設定温度に昇温する。
- (3) 電気炉が各々設定温度に達したあと、Ar ガスのバイパス系から CCl<sub>4</sub> をバーリング飽和させる系に切替え、塩素化を開始する。（室温の CCl<sub>4</sub> を 200 cc/min の Ar ガスに飽和させた結果、塩素化後の CCl<sub>4</sub> 減量から 100 % 熱分解したものとして換算すると生成した塩素の流量は約 70 cc/min になった）。余分の塩素ガスは下流の水酸化ナトリウム水溶液に通して中和した。
- (4) 設定した塩素化時間経過後、再び Ar ガスのみのバイパス系に切替えて塩素化を終了する。
- (5) 電気炉の冷却後、ボートに入った試料を回収する一方、アルミナ反応管をとりはずして加熱部分より下流の低温域に凝縮している反応物質（塩化トリウム等）を約 3 ~ 4 M HCl（液全量で約 500 ml）で洗浄溶解して回収する。なお反応物質を捕集するために石英フィルターなどの特別な部品を今回も用ひなかった。

試料は、ThO<sub>2</sub> および (Th, U)O<sub>2</sub> が塩素化条件（温度 - 時間）でどの程度反応するかを調べるために、まず被覆していない燃料核（直径 450 ~ 500 μm）を 0.5 g ~ 1 g（約 2000 粒）づつ使用した。それによって実用的な塩素化条件を設定したあと、被覆層の健全な粒子と人工的に貫通破損させた粒子とを使って塩素化による挙動を観察した。

塩素化結果の検出には、三つの方法を用いた。まず、燃料核の試料は塩素化前後の重量差から反応量を求めた。また、回収した塩化トリウム（又は塩化ウラン）の溶液をアルセナゾ発色試薬を用いた吸光分光分析<sup>8</sup>,<sup>9</sup>、あるいは誘導プラズマ発光分光による定性・定量分析を行い、反応量と捕集率を求めた。被覆粒子の試料については、分光分析と塩素化後の粒子の X 線ラジオグラフとから反応量と反応結果を観測した。更に人工欠損の被覆粒子について顕微鏡と EPMA (Electron Probe Micro - Analyzer) による塩素との反応の状態や組織変化などの結果を観察した。

### 3. 結 果 と 考 察

#### 3.1 燃料核の塩素化

被覆していない  $\text{ThO}_2$  と  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  燃料核を試料として温度と時間をパラメータに塩素化量の測定を行った。試料の特性を Table 1 に示す。 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  核の組成のうち  $\text{U}/(\text{Th}+\text{U})$  比は 6 wt % である。

##### (1) $\text{ThO}_2$ 燃料核の塩素化

$\text{ThO}_2$  核の塩素化温度を 1000, 1200, 1400°C とし、1~約 6 h の範囲で塩素化率（塩素化前後の重量減少率）を測定した。その結果を Table 2 と Fig. 2 に示す。1000°C - 5 h の塩素化率は 3.0% であった。次に温度を 1200°C にして 1~6.3 h の間で行った結果、塩素化率は最高 59.3% になった。1200°C - 3 h の条件での再現性をみたが、Fig. 2 でわかるように 20~28% の間で塩素化率にバラツキがみられた。これは、同じロットの試料を使った測定であるから何か塩素化状態に起因するものと考えられるので、設定温度と時間における最適な状態で塩素化すればバラツキのあるデータのうちの最高の値をとるものとしてよいであろう。Fig. 2 の各温度の内・外挿線はそのような意味で示してある。1400°C で行った結果も同様であって、1.5 h 後の塩素化率は 50% 以上になった。そして、1000~1400°C での塩素化率のデータから温度が高くなるほど反応が急速になることがわかった。

##### (2) $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 燃料核の塩素化

$(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  核の塩素化は 1000, 1200°C の温度で行った。塩素化率は先の Table 2 (Fig. 2) のとおりであった。はじめに 1200°C - 4 h で行ったところ、塩素化後の試料は 100% 反応して、すでに黒鉛ポートの中にも残っていなかった。1200°C - 1 h でも同じ結果であったため、1000°C - 0.6 h (35 min) の条件で行ったところ、塩素化率は 46.5% であった。類似した実験装置による  $\text{UO}_2$  核の塩素化<sup>5</sup> では 850°C - 2 h で 80% 以上の塩素化率が得られており、 $\text{ThO}_2$  の塩素化率に比べて  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  の場合は、ウランが 6 wt % ほどの少ない割合の混合であっても塩素化はかなり速いことがわかった。

##### (3) 塩素化条件の検討

より効率のよい塩素化条件を調べるために実験条件を変えてデータをとった。一つは Ar + CCl<sub>4</sub> 流量（すなわち熱分解による塩素ガス流量）に関するものである。塩素化はすべて Ar ガスを 200 cc/min の流速で CCl<sub>4</sub> を飽和させて電気炉に送ったが、それが熱分解して反応に充分な塩素ガスとして供給されたかを検討するために、1200°C - 3 h の  $\text{ThO}_2$  の塩素化の一例では、Ar ガスの流速を 600 cc/min にした。結果は Fig. 2 に○印でプロットしたとおりで、Ar ガス 200 cc/min の場合と変らず、Ar ガス 600 cc/min で CCl<sub>4</sub> を飽和させて流せば塩素ガス量は充分であることを確認した。

次に試料用ポートの材質のちがいによる塩素化率の変化に関するものである。第 2 章実験方法のところで述べたように  $\text{ThO}_2$  と C<sub>12</sub>との高温での反応を促進させるためには炭素の存在が必要であるが、

$\text{CCl}_4$ の熱分解によって $\text{Cl}_2$ を送れば炭素Cも同時に供給される。その結果を確認するために、試料用ポートの材質を本来の黒鉛材の場合とアルミナ材の場合とで比較した。今回の実験では通常、黒鉛ポートを使ったが、それをアルミナ製のものにした結果、1000, 1200°Cにおける $\text{ThO}_2$ の塩素化では塩素化率に差がみられなかった。しかし、1400°C - 3 hにおける $\text{ThO}_2$ の結果では57.4%の塩素化率となり、Fig.2の黒鉛製ポートでの $\text{ThO}_2$ の1400°Cにおける塩素化率（外挿線上）にくらべてかなり低い。外挿線から推定すれば、1400°C - 3 hでは100%塩素化されていることになる。1200°C以下の温度では塩素化率に差がみられず、1400°Cでは大きな差になったのは、おそらく温度が高くなるほど塩素化も急速になることと、塩素ガスと共に供給された炭素が試料用ポート中の $\text{ThO}_2$ 粒子表面で常に充分作用していなかったことが考えられる。Fig.3に $\text{ThO}_2$ 核と( $\text{Th}, \text{U}$ ) $\text{O}_2$ 核試料の塩素化前・後の典型的な外観例（写真）を比較して示したが、これによれば真球だった塩素化前の試料は、塩素化後に球形を保ちながら平均的に小径になってゆく粒（その中でも速く小さくなった粒子もあり、未だ大きい粒子もある）、あるいは( $\text{Th}, \text{U}$ ) $\text{O}_2$ の例のように球の片面のみ速く反応して偏平になっている粒など一様ではないことがわかる。これが塩素化率のちがいをおこしている要因となっているのであろう。

#### (4) まとめ

以上の塩素化実験の結果から、後述の $\text{ThO}_2$ の被覆粒子の塩素化による被覆層の欠陥の有無を判定するに健全な被覆層に出来る限り影響を与える、かつ塩素化に有効な条件は1200°Cにおける2時間以上との結論を得た。すなわち、何らかの方法を用いて被覆粒子の欠陥・破損を検出するには、塩素化率が実質的に数%以上あることが必要であり、その塩素化条件は1000°C - 3 h以上、1200°C - 1 h以上などである。従って塩素化率が10 ~ 20%に達すれば欠陥・破損の有無は明白になろう。その点では、1400°C - 30 min でもよいであろうが、温度を比較的低くして時間も適度な条件を考慮すれば1200°Cの方がよい。

一方、( $\text{Th}, \text{U}$ ) $\text{O}_2$ の塩素化条件は塩素化率が20%以上になる1000°C - 15 min 以上であれば充分と考えられ、酸化トリウム系被覆粒子の塩素化ということで統一すれば、 $\text{ThO}_2$ の塩素化条件(1200°C - 2 h以上)で一様に取扱えよう。

なお、 $\text{ThO}_2$ 燃料核を100%塩素化するにはFig.2の1200°Cの外挿線から約11時間を要し（あるいは1400°C - 2.5時間）、( $\text{Th}, \text{U}$ ) $\text{O}_2$ 燃料核では1000°C - 90 min（又は1200°C - 1 h）程度ということになる。

### 3.2 被覆粒子の塩素化

$\text{ThO}_2$ と( $\text{Th}, \text{U}$ ) $\text{O}_2$ の被覆していない燃料核の塩素化実験で得られた結果から塩素化条件を設定して、被覆粒子を試料とした塩素化による破損粒子検出の実験を試みた。 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ は $\text{ThO}_2$ よりも塩素化しやすいことが認められたので、試料として塩素化には厳しい方の条件となる $\text{ThO}_2$  - BISOおよびTRISO粒子を主体にし、比較観察のために一部( $\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ -BISOおよびTRISO粒子についても実施した。被覆粒子試料の特性は先のTable 1に並記した。

塩素化法による欠陥・破損粒子の検出の利点は、欠陥や破損が極めて微少な場合にも適用できることであるが、その利点を生かした検査法を確立するための実験では試料として人工的に微小なピンホー

ルを被覆層にあけるような技術がないので、試料の中に都合よくそのような欠陥粒子が偶然に含まれていることを期待して結果をみるしかない。従って、今回の被覆粒子の塩素化実験では、①健全な被覆層を形成しているはずの製品（被覆粒子）が塩素化後に健全であったかを確認する。②被覆層を二分割するほどの大きな貫通破損（割れ）を人工的につくった粒子を健全な粒子にまぜて試料とし、塩素化後の状態を比較観察する。以上二つの場合について検討した。塩素化条件は1200°Cを基準にして1300~1400°Cの場合も比較するために試み、時間は2時間を基準に1~8時間の間で行った。その結果をまとめると次のようになる。

- ①  $\text{ThO}_2-\text{BISO}$ , TRISOの健全な粒子は1200°C-8h, 1300°C-5h, 1400°C-4.5hの範囲内で塩素化後、外観、X線ラジオグラフなどから異状がみられる粒子は皆無であった。 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2-\text{BISO}$ 粒子は1200°C-2h,  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2-\text{TRISO}$ 粒子は1200°C-2h, 1300°C-5hの範囲内で異状な粒子は見られなかった。

燃料核が塩素化されず、あるいは、少なくとも塩化トリウムや塩化ウランが被覆粒子外へ出て来なかつたことは、実験のいくつかについて行った反応物質の捕集・回収液中のトリウムとウランの定量分析からも確認した。捕集率と定量分析に関しては、まとめて後述する。

- ② 健全な $\text{ThO}_2-\text{TRISO}$ 粒子中に人工破損させた粒子（数十粒）を混ぜた試料の1200°Cにおける塩素化では、2h後に人工破損粒の直径600μmの燃料核が平均542μmになっていた。これは約26%の塩素化率に相当する。同様に6hで2回行った実験では、各々約21%と38%が塩素化された。比較するためにそのデータもFig. 2にプロットしてある。それによると人工破損粒の塩素化率のデータは条件もちがうし、バラツキもあって定量的な評価ができるが被覆層にある程度大きな破損があれば1200°C-2h以上で $\text{ThO}_2$ 燃料核が充分塩素化されうることを確認できた。

$(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 核の被覆粒子についても充分に適用できるものと考えられる。

### 3.3 破損粒子の検出

塩素化法による破損粒子検出の手段は、第2章実験方法のところで述べたように3つの方法を用いた。被覆粒子の場合、塩素化反応量（破損粒子の有無や破損粒の割合）を重量変化からは求められない。被覆層に囲まれているためトリウムやウラン核燃料の塩素化量は極微量になりうるし、また、被覆層自体の塩素との反応による重量変化もありうるからである。従って、こゝでは $\text{ThO}_2-\text{TRISO}$ の健全な被覆粒子と人工破損粒子とを試料とした塩素化で、塩素と被覆粒子の反応の様子をEPMAで観察することによって、X線ラジオグラフから得られる破損粒子の特徴とその状態を考察する。そして最後に塩素化反応の捕集物質を化学定量分析し、その結果から破損粒子の検出について検討したい。

#### (1) 被覆粒子の塩素化反応

Fig. 4は $\text{ThO}_2-\text{TRISO}$ 粒子の1200°C-6hの塩素化後の状態を実体顕微鏡で観察した写真である。(a)と(a')は健全な粒子の例で、(b)と(b')は塩素化前に人工的に破損させた粒子の例である。健全な粒子の最外層( $\text{OPyC}$ )表面は、塩素化の損傷によるポツポツとした小穴があいているが、その下の第3層( $\text{SiC}$ )には達していない。この健全な粒子を二分割してみると写真(a')のよ

うに燃料核は被覆第1層(バッファPyC)にしっかりと固定されて、本来の光沢ある表面をしている。ThO<sub>2</sub>核は白色であるが熱分解炭素の被覆によって、この写真ではそれが黒く付着してみえる。被覆層に外観上の異状はみられず、後述のEPMA観察からもそれを確認した。

ところが、人工破損粒子の塩素化後は写真(b)にみられるような破損状態だった粒子を(b')のように割って断面をみると、中心のThO<sub>2</sub>核が塩素化によって丸く均等に小さくなり、シェル状の被覆層の中でコロコロと動きまわった。ThO<sub>2</sub>核の表面も塩素化によって黒色の炭素付着物は失われ、本来の白い色を呈している。

これらの状態をEPMAによって更に詳細に観察した。まず、健全な粒子の場合、Fig. 5(a)の被覆層断面のSi, Cl, Thの線分析のとおり被覆層内に塩素化によるClは浸入していないし、ThO<sub>2</sub>核からのThも塩化トリウムなどになって拡散していないことがわかる。かつ、Siの線分析結果にみられるようにSiC層の異状もない。(c)の反射電子像と(d)のSiのX線像でもSiの拡散ではなく、SiC層は被覆したときの状態を保っている。写真(b)はSiC層とIPyC層の拡大断面で、特にSiC層は密で堅固な層を形成したままである様子を示している。それに対して破損粒子の方は、塩素化によって特徴のある変化がいくつかおきている。Fig. 6は破損粒子の塩素化後の様子を拡大して観察した写真である。写真(a)は破損粒子の外観で、人工破損の程度と塩素化によるOPyC表面のポツポツとした損傷がみられる。この粒子を破損面にそって二分割し、被覆層断面を更に拡大したのが(b)と(c)である。被覆粒子の中心にあった燃料核は塩素化によってより小さくなってしまい、二分割したときに転がり出てしまった。写真(b)からOPyCの外表面の損傷の小穴の大きさが観察できよう。また、SiC層の両面(OPyCの内表面とIPyCの外表面)にも高密度PyCのポツポツとした穴が損傷として生じているのがわかる。バッファ層(低密度PyC)もかなりくずれた形の損傷がみられる。写真(c)はSiC層とIPyCとの部分を更に拡大したものである。Fig. 5(b)の健全な粒子のSiCの緻密で堅固な本来の被覆層に較べると、こちらの塩素化されたSiC層はかなりポーラスになっていることがわかる。これはCl<sub>2</sub>とSiC層中のSiとが反応して塩化ケイ素(主にSiCl<sub>4</sub>)となってSiC層外へ拡散してしまい、あとに炭素が残った状態を示している。その確証を次のFig. 7およびFig. 8から得た。Fig. 7(a)の被覆層断面のC, Cl, Si, Thの線分析と写真(b)のC, SiのX線像とから被覆層全体にCの存在と塩素化によるClの存在がわかる。塩素化されたはずのThは被覆層のどこにも残っておらず、わずかに汚染としてOPyC外表面に付着している。一方、SiC層にはCが他のPyC層と同様に存在しているのに対してSiが全く失われている。Fig. 5(d)の健全な粒子のSiC層のSi(X線像)とくらべればそれが明瞭であろう。Fig. 7(b)のSiのX線像を詳細に観るとOPyC層の中にわずかにSiがあるようである。それでOPyCを拡大して観察した結果がFig. 8である。OPyC層の中に写真(a)に示したような興味深い微小な球状析出物がみられた。本来のPyC層にこのような析出物は存在しない。この析出物の元素分析の結果を写真(b)と(c)に示した。OPyC層中の全面的なCの存在、一様に残留しているCl、それにThの存在しないことがわかる。またSiの線分析(b)とX線像(c)とから析出物の位置のSiの存在がわかる。このSiはSiC層から拡散してきてOPyCに析出したものである。しかし、ClのX線像からこの析出物の中にClの存在はみられないからSiCl<sub>4</sub>などではない。また、CのX線像からは析出物中のCの存在の有無を判断できないので、それがSiのみなのかSiCとして存在するのかはわからない。ただし、OPyC中のSi析出物は量的に少ないのでSiC層のSiの大部分は、粒子外へ拡散していったものと考えられる。

## (2) X線ラジオグラフによる検出

X線ラジオグラフから得られる塩素化後の被覆粒子の破損にかゝわるいくつかの観察例を前述の塩素化反応と関連づけながら検討する。Fig. 9にそのX線ラジオグラフによる典型的な例を示した。試料は $\text{ThO}_2$ -TRISO粒子で、 $1400^{\circ}\text{C}$ -4.5 hの比較的厳しい条件で塩素化し、かつ典型的な破損のX線ラジオグラフが得られるように人工的に破損させたものである。まず、写真(a)は比較のために示した同じ塩素化後の健全な被覆粒子の例である。約 $600\mu\text{m}$ の $\text{ThO}_2$ 核の周囲に白くみえる被覆層はSiC層である。その外周にOPyC層(約 $40\mu\text{m}$ 厚)があって健全であるが、このX線ラジオグラフからは、はっきりとはみえない。次に写真(b)であるが、中央の2粒にSiC層が写っていない。これはOPyCに破損があってSiCのSiが失われたことを意味している。SiCの密度は約 $3.2\text{ g/cm}^3$ であるのに対して高密度PyCは $1.8 \sim 1.9\text{ g/cm}^3$ である。SiC中のSiが失われてCだけのポーラスになった層の密度はPyC程度か、もっと低くなっている。それでX線ラジオグラフでは、白黒の明度の差となって出ない。また、この2粒は $\text{ThO}_2$ 核が塩素化されておらず異状がみられないからIPyCに破損や欠陥はない。従ってこれらの被覆粒子は貫通破損がなく、OPyCのみに被覆上の欠陥があったものと断定できる。次の写真(c)の中央の1粒は、被覆層に貫通した破損があって $\text{ThO}_2$ 核が塩素化されて小球になりつつある例である。当然SiC層のSiも失われている。また、写真(c)の右上の1粒は、写真(b)の2粒と同様にOPyCのみに欠陥がある、SiC層が部分的に塩素化されている例である。これは更に塩素化を続ければ、SiC層のSiが全部失われるであろう。

これらの他の例としては塩素化法の利点を生かして被覆粒子の破損検出を行う本来の目的で極微小のピンホールなどの被覆欠陥がある場合、塩素化された重金属(燃料核のトリウムやウラン)が被覆層内(特にバッファ層)に拡散している様子をX線ラジオグラフから観察できるはずである。しかし、今回の一連の塩素化実験からはそのよいサンプルが得られなかった。

以上、 $\text{ThO}_2$ -TRISO粒子を例にして検討したが、 $\text{ThO}_2$ -BISO粒子もTRISO被覆の第3層(SiC)と第4層(OPyC)がない場合の試料と考えればよいし、 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ -BISOおよびTRISO粒子は燃料核が $\text{ThO}_2$ よりも塩素化されやすい $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ であることを考えれば、塩素化上、同様に扱っても特に問題はないであろう。

## (3) 塩素化物の定量分析からの検出と捕集率の測定

被覆粒子の燃料核が塩素化されたかどうかを検出するのに重量変化やX線ラジオグラフを用いる方法の他に、塩素化後の塩素化物(塩化トリウムや塩化ウラン)を捕集し、それを化学的に定性・定量分析して結果を得る方法がある。この方法によれば燃料核のわずかな塩素化やX線ラジオグラフからは判定できない場合も有効である。一方、この方法には別に塩素化物を100%捕集・回収できるかという捕集率の問題がある。そのため塩素化後の塩化トリウム(一部、 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 粒子については塩化ウランを含む)の捕集率測定実験を行った。その結果をTable 3にまとめて示す。塩素化の試料に被覆していない $\text{ThO}_2$ 燃料核を用い、塩素化前後の試料の重量差と捕集・回収して定量分析した結果とを比較して捕集率を求めた。捕集方法は、実験方法の章で述べたとおり、塩素化後の反応管低温域を塩酸液で洗浄回収する方法をとった。溶液はそのままサンプリングしてアルセナゾ発色試薬による吸光分光分析に用いることができる所以都合がよい。なお定性・定量分析には一部、誘導プラズマ発光分光分析も用いられた。Table 3の捕集率のデータにみられるように $1000^{\circ}\text{C}$ で3~5 h塩素化した $\text{ThO}_2$ 核の場合、100%捕集されたことを確認した。更に $1200^{\circ}\text{C}$ の4 hと6.3 hと

で試みた結果では、捕集率がそれぞれ 9.0.7% と 3.6.7% であった。これは 1000°C の場合にくらべて高い塩素化温度であったため、塩化トリウムが反応管のより低温域へ逃げてゆき、捕集・回収しきれなかつたものと考えられる。従って、1200°C で長時間の塩素化をする場合は、捕集用のガラスフィルターあるいは塩酸液のバブラーなどをもうければ 100% の捕集ができるであろう。

Table 3 には被覆粒子の塩素化後の捕集データも並記されている。1200°C - 2 h 塩素化で、健全な  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2 - \text{BISO}$  および TRISO 粒子を約 1150 粒混合して黒鉛ポートに入れて実施した結果、試料の外観や X 線ラジオグラフから異状は認められず、かつ定量分析からは Th が 0.5 mg, U は検出限界以下の捕集量のデータを得た。この場合 Th がわずかに検出されており、 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  核 1 粒の重量が平均 0.68 mg であるから、あるいは、1150 粒中の 1 粒分が塩素化されたのかも知れない。しかし、U が全く検出されないことなどから、この場合むしろ一連の塩素化実験に使った反応管の汚染によるものと考えた方がよい。もう一つの 1200°C - 6 h 塩素化の  $\text{ThO}_2 - \text{TRISO}$  粒子の場合は、試料の被覆粒子 0.4 g (約 250 粒) 中に約 30 粒の人工破損粒子を混合させた。その結果、捕集・回収液から Th 5.6 mg が検出されたが、これは主に人工破損粒子の塩素化によるもので、捕集液の定量分析からもその結果が確認されたわけである。ただし、この例では粒子破損率は明らかでない。

#### 4. 結論

高温ガス冷却炉用燃料としての酸化トリウム系被覆粒子の被覆欠陥・破損を検出する方法として高温塩素化法を適用し、その実用化を検討した。

まず第 1 に塩素化法による欠陥被覆粒子検出試験装置として、アルゴンガスに飽和させた四塩化炭素を 1200°C で連続的に熱分解させて塩素ガスを得る方法を採用することによって装置の安全性や簡易化をはかった。

次にその試験装置で酸化トリウム系燃料核 -  $\text{ThO}_2$ ,  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  の塩素化率を温度・時間をパラメータにして求め、適切な塩素化条件を設定した。その結果、Fig. 2 に示したように、 $\text{ThO}_2$  燃料核の 1000°C - 5 h 塩素化で 3% の塩素化率を得、以下 1200°C - 3 h で 28%, 1400°C - 1.5 h で 5.6% の塩素化率を得た。一方、 $(\text{Th}_{0.94}, \text{U}_{0.06})\text{O}_2$  燃料核は 1000°C - 35 min で 46.5%, 1200°C - 1 h で 100% 塩素化された。従って、 $\text{ThO}_2$  核の被覆粒子の塩素化によって被覆層の欠陥の有無を検出できる有効な条件を 1200°C - 2 h 以上に設定した。

その塩素化条件で人工的に破損させた  $\text{ThO}_2 - \text{TRISO}$  粒子を塩素化して塩素との反応の状態を E P M A 等で観察した。その結果、貫通破損粒子の燃料核が塩素化されて小さくなっていることがわかり、また、SiC 層の Si が Cl<sub>2</sub> との反応によりほとんど、粒子外へ拡散しポーラスな炭素層を残すことを観察した。そしてこれらの変化を X 線ラジオグラフから判断して破損粒子を検出できる確認を得た。

塩素化後の被覆粒子の破損率を検出するもう一つの方法として、反応管の低温域に凝縮する塩素化反応物質を捕集し、塩酸液で洗浄回収してトリウムやウランの定量分析から結果を得る試験を行った。そして 100% 捕集できる見通しを得た。

で試みた結果では、捕集率がそれぞれ 9.07% と 3.67% であった。これは 1000°C の場合にくらべて高い塩素化温度であったため、塩化トリウムが反応管のより低温域へ逃げてゆき、捕集・回収しきれなかったものと考えられる。従って、1200°C で長時間の塩素化をする場合は、捕集用のガラスフィルターあるいは塩酸液のバブラーなどをもうければ 100% の捕集ができるであろう。

Table 3 には被覆粒子の塩素化後の捕集データも並記されている。1200°C - 2 h 塩素化で、健全な  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2 - \text{BISO}$  および TRISO 粒子を約 1150 粒混合して黒鉛ポートに入れて実施した結果、試料の外観や X 線ラジオグラフから異状は認められず、かつ定量分析からは Th が 0.5 mg, U は検出限界以下の捕集量のデータを得た。この場合 Th がわずかに検出されており、 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  核 1 粒の重量が平均 0.68 mg であるから、あるいは、1150 粒中の 1 粒分が塩素化されたのかも知れない。しかし、U が全く検出されないことなどから、この場合むしろ一連の塩素化実験に使った反応管の汚染によるものと考えた方がよい。もう一つの 1200°C - 6 h 塩素化の  $\text{ThO}_2 - \text{TRISO}$  粒子の場合は、試料の被覆粒子 0.4 g (約 250 粒) 中に約 30 粒の人工破損粒子を混合させた。その結果、捕集・回収液から Th 5.6 mg が検出されたが、これは主に人工破損粒子の塩素化によるもので、捕集液の定量分析からもその結果が確認されたわけである。ただし、この例では粒子破損率は明らかでない。

#### 4. 結 論

高温ガス冷却炉用燃料としての酸化トリウム系被覆粒子の被覆欠陥・破損を検出する方法として高温塩素化法を適用し、その実用化を検討した。

まず第 1 に塩素化法による欠陥被覆粒子検出試験装置として、アルゴンガスに飽和させた四塩化炭素を 1200°C で連続的に熱分解させて塩素ガスを得る方法を採用することによって装置の安全性や簡易化をはかった。

次にその試験装置で酸化トリウム系燃料核 -  $\text{ThO}_2$ ,  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  の塩素化率を温度・時間をパラメータにして求め、適切な塩素化条件を設定した。その結果、Fig. 2 に示したように、 $\text{ThO}_2$  燃料核の 1000°C - 5 h 塩素化で 3% の塩素化率を得、以下 1200°C - 3 h で 28%, 1400°C - 1.5 h で 56% の塩素化率を得た。一方、 $(\text{Th}_{0.94} \text{U}_{0.06})\text{O}_2$  燃料核は 1000°C - 3.5 min で 46.5%, 1200°C - 1 h で 100% 塩素化された。従って、 $\text{ThO}_2$  核の被覆粒子の塩素化によって被覆層の欠陥の有無を検出できる有効な条件を 1200°C - 2 h 以上に設定した。

その塩素化条件で人工的に破損させた  $\text{ThO}_2 - \text{TRISO}$  粒子を塩素化して塩素との反応の状態を E PMA 等で観察した。その結果、貫通破損粒子の燃料核が塩素化されて小さくなっていることがわかり、また、SiC 層の Si が C12 との反応によりほとんど、粒子外へ拡散しポーラスな炭素層を残すことを観察した。そしてこれらの変化を X 線ラジオグラフから判断して破損粒子を検出できる確証を得た。

塩素化後の被覆粒子の破損率を検出するもう一つの方法として、反応管の低温域に凝縮する塩素化反応物質を捕集し、塩酸液で洗浄回収してトリウムやウランの定量分析から結果を得る試験を行った。そして 100% 捕集できる見通しを得た。

今回の破損粒子検出のための塩素化実験では無拘束粒子を試料として取り扱い、塩素化条件や破損検出のデータなどについて検討したが、本来、被覆粒子は燃料体として黒鉛マトリックスに拘束成形された形で使用される。今後の酸化トリウム系被覆粒子の実用化と共に、その燃料体を含む定常的な試験検査法として塩素化法を確立させるために、定量的な粒子破損率が得られる条件を設定してゆくことがこれから課題となろう。

### 謝　　辞

今回の一連の塩素化実験をはじめるにあたり、実験装置や実験方法に関して燃料照射研究室 飛田勉氏から多くの御教示をいたしました。また、塩素化後のトリウムとウランの定性・定量分析は、化学部分析センター 武石秀世氏がすべて担当された。両氏に深謝申し上げます。

本実験研究を遂行するにあたって御支援下さった燃料・材料工学部部長 近藤達男氏、同次長 柴是行氏に謝意を表します。また、トリウム燃料開発研究の一環として御協力下さった当燃料開発研究室の謝氏に謝意を表す。

今回の破損粒子検出のための塩素化実験では無拘束粒子を試料として取り扱い、塩素化条件や破損検出のデータなどについて検討したが、本来、被覆粒子は燃料体として黒鉛マトリックスに拘束成形された形で使用される。今後の酸化トリウム系被覆粒子の実用化と共に、その燃料体を含む定常的な試験検査法として塩素化法を確立させるために、定量的な粒子破損率が得られる条件を設定してゆくことがこれから課題となろう。

### 謝　　辞

今回の一連の塩素化実験をはじめるにあたり、実験装置や実験方法に関して燃料照射研究室 飛田勉氏から多くの御教示をいたしました。また、塩素化後のトリウムとウランの定性・定量分析は、化学部分析センター 武石秀世氏がすべて担当された。両氏に深謝申し上げます。

本実験研究を遂行するにあたって御支援下さった燃料・材料工学部部長 近藤達男氏、同次長 柴是行氏に謝意を表します。また、トリウム燃料開発研究の一環として御協力下さった当燃料開発研究室の謝氏に謝意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) J.L. Cook and R.L. Hamner,  
"The Removal of Uranium and Thorium from Fueled-Graphite Materials by Chlorination", ORNL-3586 (1964)
- 2) D.E. LaValle, D.A. Constanzo et al.,  
"The Determination of Defective Particle Fraction in High-Temperature Gas-Cooled Reactor Fuels", Nucl. Technol. 33, p.290 (May 1977)
- 3) B.A. Thiele, D.P. Stinton et al.,  
"Detection of Gas-Permeable Fuel Particles for High-Temperature Gas-Cooled Reactors", Carbon 18, p.125 (1980)
- 4) D.P. Stinton, B.A. Thiele et al.,  
"Detection and Control of As-Produced Pyrocarbon Permeability in Biso-Coated High Temperature Gas-Cooled Reactor Fuel Particles", Ceram. Bulletin 61, 2, p.245 (1982)
- 5) 飛田勉他「塩素化法による被覆燃料粒子の破損率測定」日本原子力学会（昭58年）年会要旨集G 38 (1983)
- 6) O.C. Dean and J.M. Chandler,  
"The Preparation of Anhydrous Thorium Tetrachloride", Nucl. Sci. and Eng. 2, p.57 (1957)
- 7) A.V. Hariharan, S.P. Sood et al.,  
"Direct Chlorination Volatility Processing of Nuclear Fuels — Laboratory Studies", Nucl. Metallurgy 15, p.261 (1969)
- 8) S.B. Savvin (USSR),  
"Analytical Applications of ARSENAZO-III-II, Determination of Th, U, Pa, Np, Hf and Sc", Talanta 11, p.1 (1964)
- 9) 「無機応用比色分析5」  
(トリウム定量法——吸光光度法)  
無機応用比色分析編集委員会編 P.232 共立出版 (昭55年)

Table 1 Characteristics of specimens for chlorine leach experiments

## 燃料核

組 成	密 度	直 径
ThO <sub>2</sub>	99.1%TD	455μm
(Th <sub>0.94</sub> , U <sub>0.06</sub> )O <sub>2</sub>	99.8%TD	506μm

## 被覆粒子

型 式	燃料核		被覆層	
	密度	直径(μm)	厚さ(μm)	密度(g/cm <sup>3</sup> )
ThO <sub>2</sub> - BISO	99.1%TD	601	Buffer:66	1.02
			OPyC :60	1.90
ThO <sub>2</sub> - TRISO	98.9%TD	600	Buffer:68	0.96
			IPyC :28	1.91
			SiC :20	3.20
			OPyC :41	1.86
(Th, U)O <sub>2</sub> -BISO	99.8%TD	506	Buffer:60	1.17
			OPyC :76	1.95
(Th, U)O <sub>2</sub> -TRISO	n	n	Buffer:60	1.17
			IPyC :30	1.93
			SiC :29	3.20
			OPyC :45	1.94

Table 2 Chlorination fraction of uncoated ThO<sub>2</sub> and (Th,U)O<sub>2</sub> kernels

試 料		塩素化条件		塩素化率(%) (塩素化前後の試料重量減少率)
組成	重量(g)	温度	時間(h)	
ThO <sub>2</sub>	0.60		3.5	1.8
	0.68	1000°C	〃	1.6
	0.70		5.0	3.0
	0.41		1.75	8.8
	0.53		3.0	28.2
	0.75		〃	20.0
	0.91	1200°C	〃	25.1*
	0.64		3.25	17.4
	0.87		4.0	30.8
	0.64		4.5	30.4
(Th, U)O <sub>2</sub>	0.64		6.3	59.3
	1.01	1400°C	1.0	39.6
	0.63		1.5	56.1
(Th, U)O <sub>2</sub>	0.75	1000°C	0.6	46.5
	1.38	1200°C	1.0	100
	0.69		4.0	100

\* Ar+CCl<sub>4</sub> 流量 600ml/minの場合,

その他のデータはすべて200ml/min.

Table 3 Collected fraction of heavy metal chlorides from thorium-oxide based fuel particles

塩素化条件	試 料	試料量 (g)	塩素化によるThO <sub>2</sub> の重量減 (mg)	捕集率 * (%)
1000°C-3.5h	ThO <sub>2</sub>	0.7	11.0	100
"	"	0.6	10.7	100
1000°C- 5h	"	0.7	21.1	100
1200°C- 4h	"	0.9	269.5	90.7
1200°C-6.3h	"	0.6	164.0	36.7
1200°C- 2h	(Th, U)O <sub>2</sub> -- BISO&TRISO	1.1 (1150粒)	0	Th: 0.5mg捕集 (U : ND) **
1200°C- 6h	ThO <sub>2</sub> -TRISO	0.4 ①)	—	(Th: 5.6mg捕集)

1) 250粒中人工破損粒30粒を含む ND: 検出限界以下

\* アロセナゾMによる吸光光度法定量分析結果

(ただし \*\*のみ誘導プラズマ発光分光分析値)

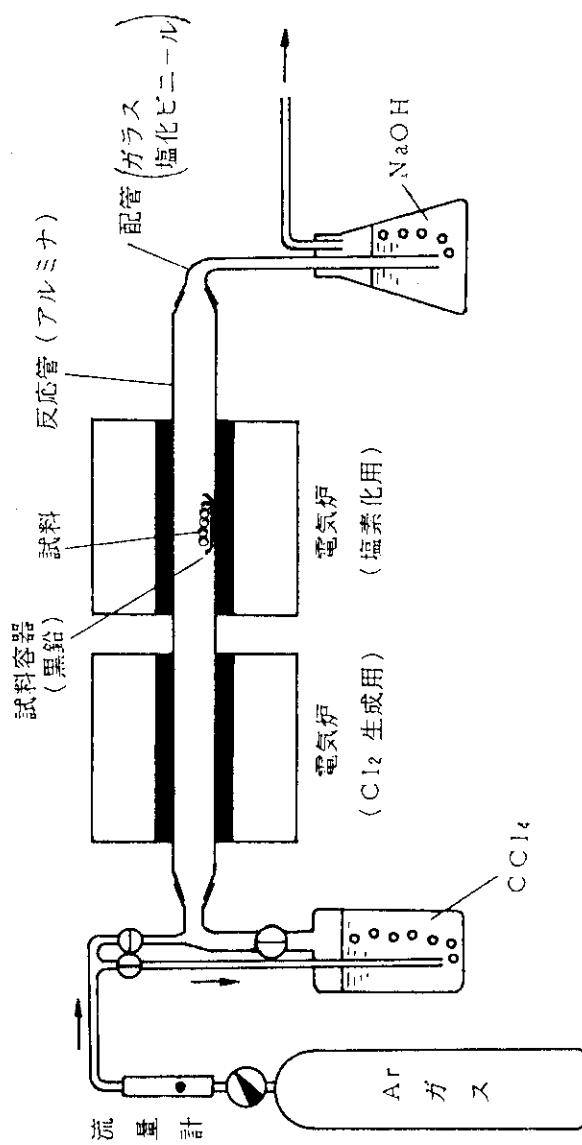


Fig. 1 Experimental apparatus for chlorination

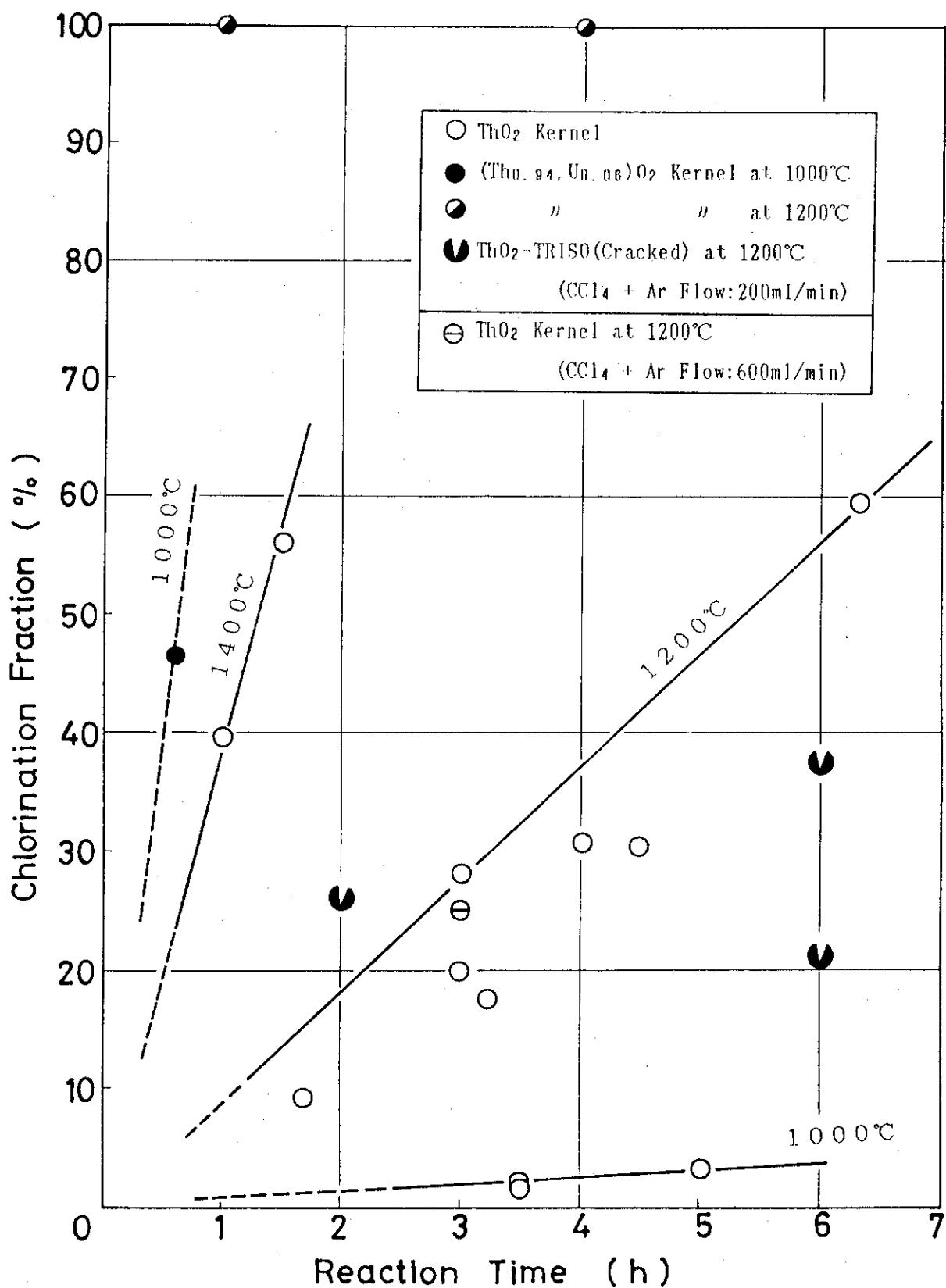
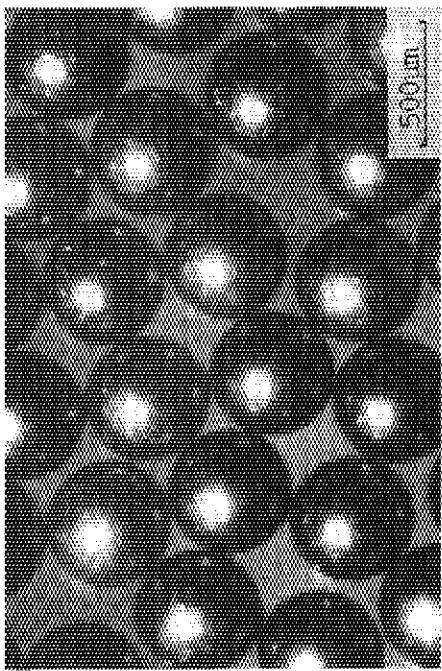
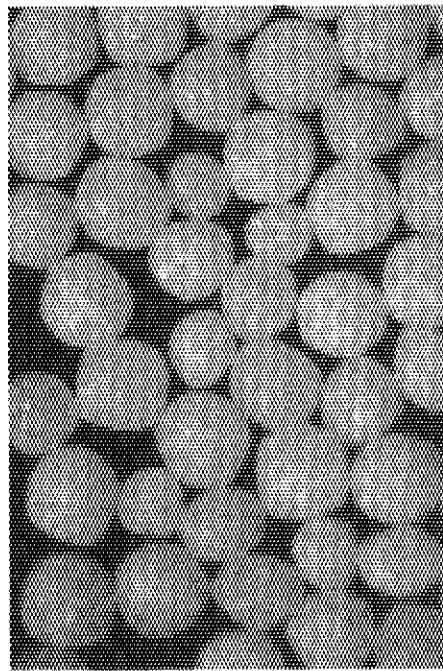


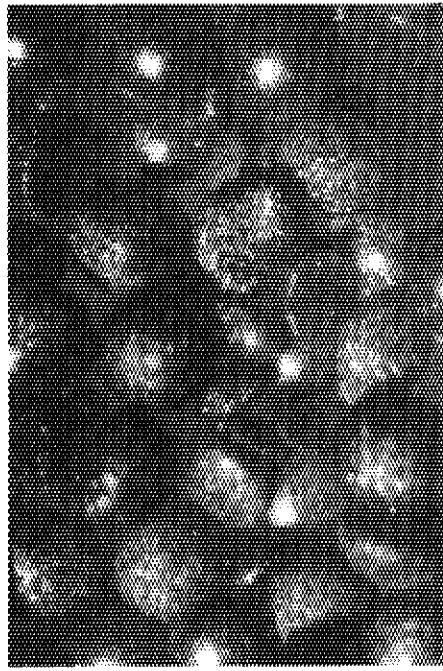
Fig. 2 Chlorination fraction of uncoated  $\text{ThO}_2$  and  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  kernels and cracked  $\text{ThO}_2$ -TRISO particles



(a) Original ThO<sub>2</sub> kernels



(a') ThO<sub>2</sub> kernels after chlorination (1400 °C-3h)



(b) Original (Th,U)O<sub>2</sub> kernels

(b') (Th,U)O<sub>2</sub> kernels after chlorination (1000 °C-35min)

Fig. 3 Typical aspects of ThO<sub>2</sub> and (Th,U)O<sub>2</sub> kernels before and after chlorination

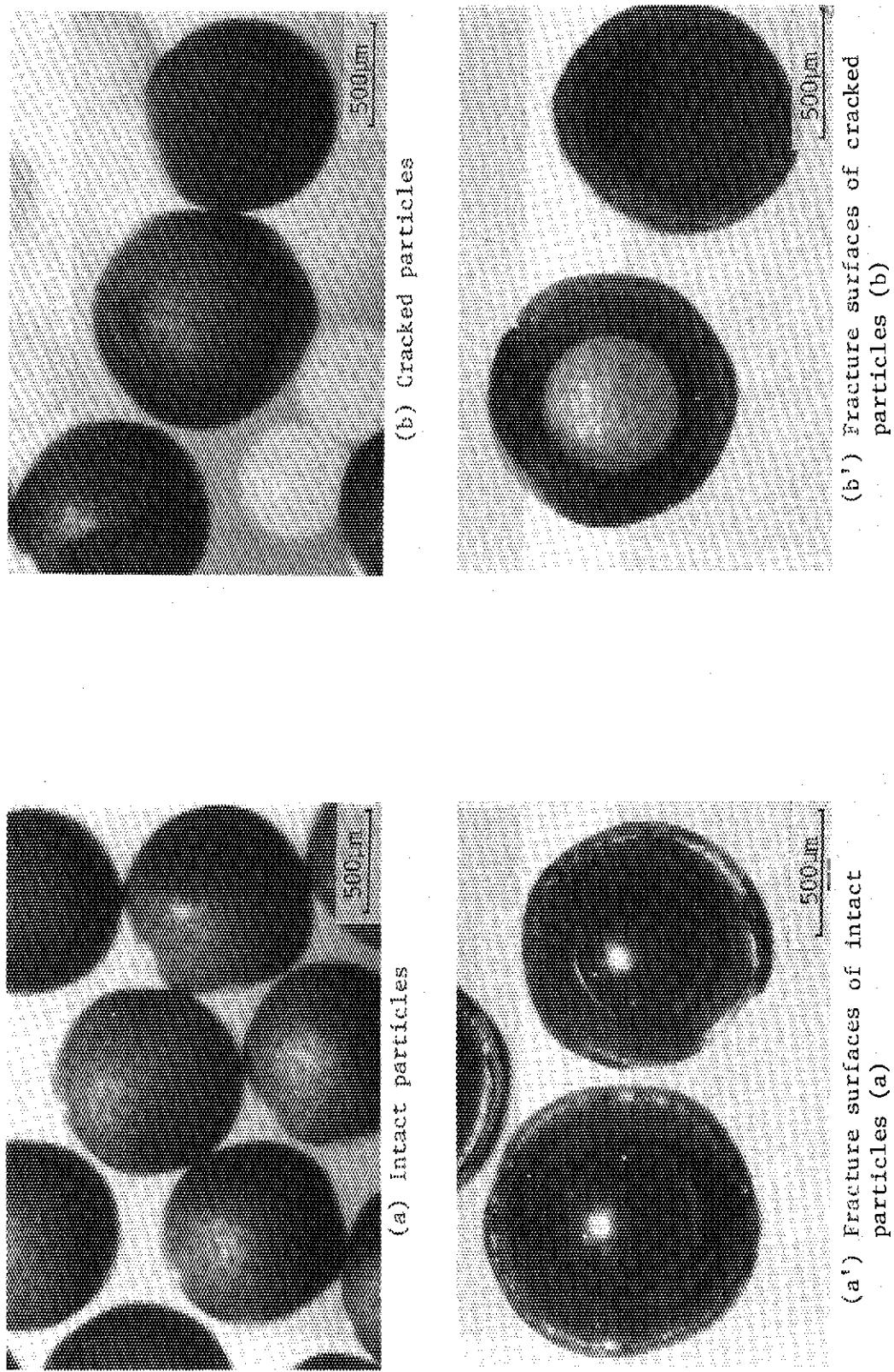
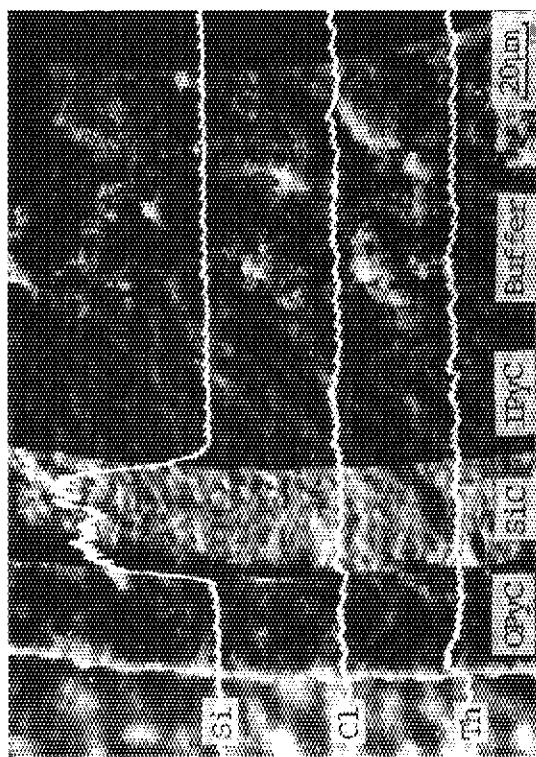
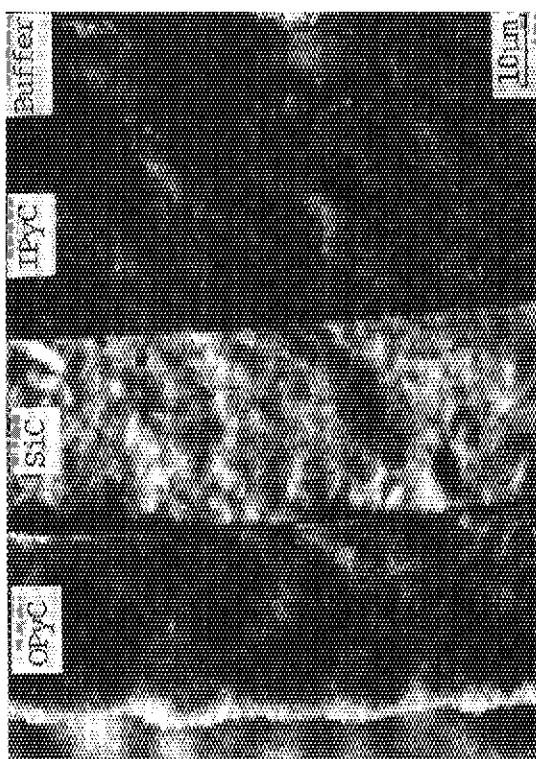


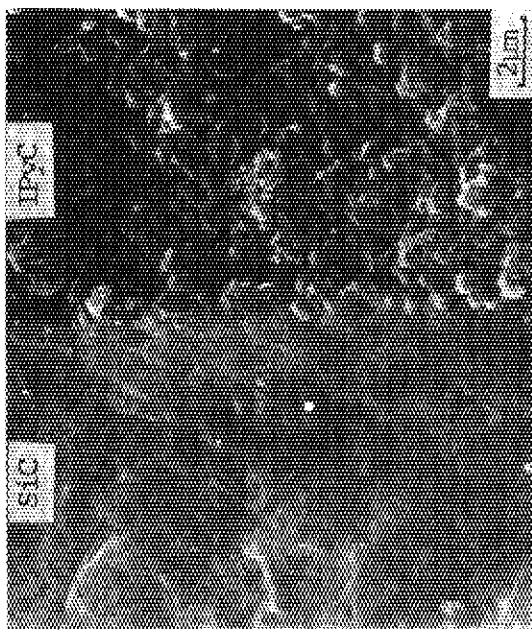
Fig. 4 Typical aspects of intact and cracked  $\text{ThO}_2$ -TRISO particles after chlorination ( $1200^\circ\text{C}$ -6h)



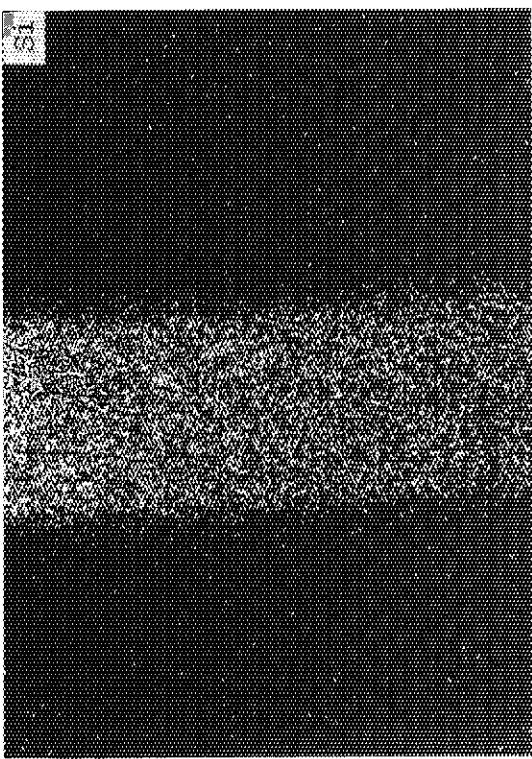
(a) Elemental line analysis of Si, Cl and Th on coatings



(c) BSE image for elemental X-ray display (d)



(b) Higher magnification of fracture surface of SiC



(d) X-ray display of Si

Fig. 5 Electron microprobe analysis on intact coatings of  $\text{ThO}_2$ -TRISO particles after chlorination ( $1200^\circ\text{C}$ -6h)

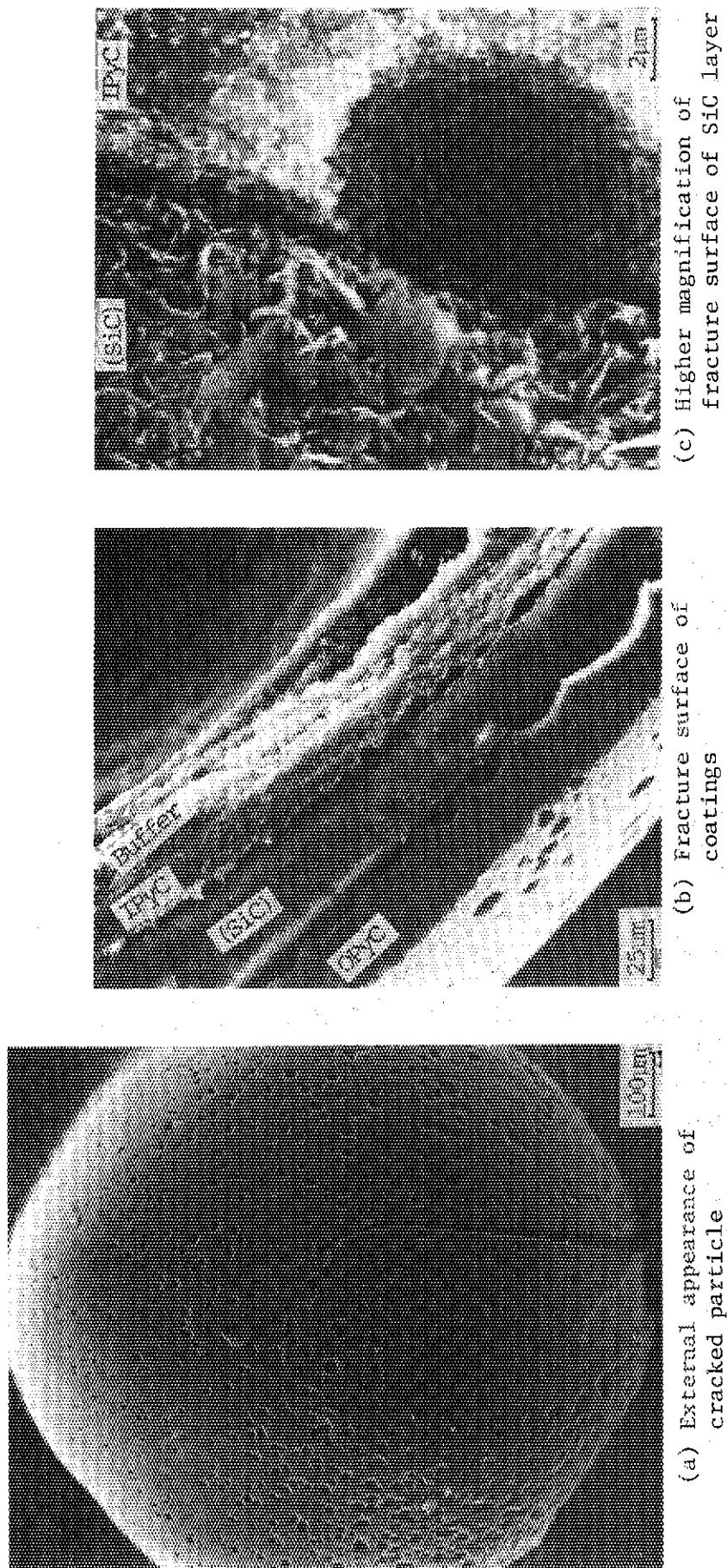
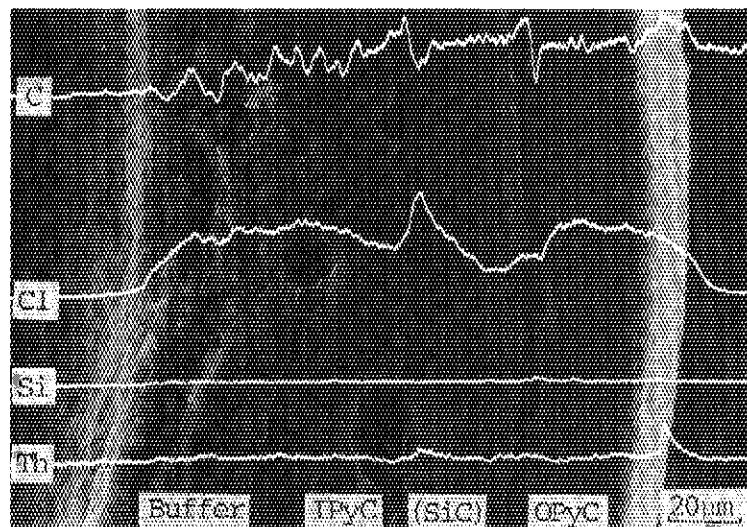
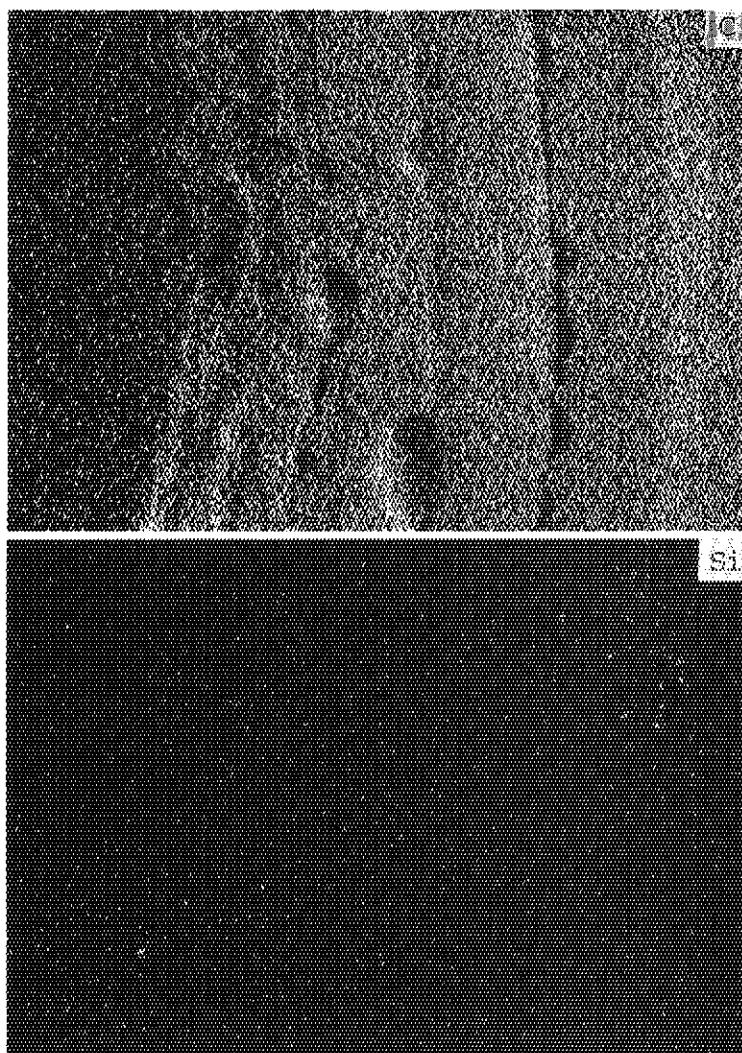


Fig. 6 Observations on cracked  $\text{ThO}_2$ -TRISO particles after chlorination ( $1200^\circ\text{C}$ -6h)

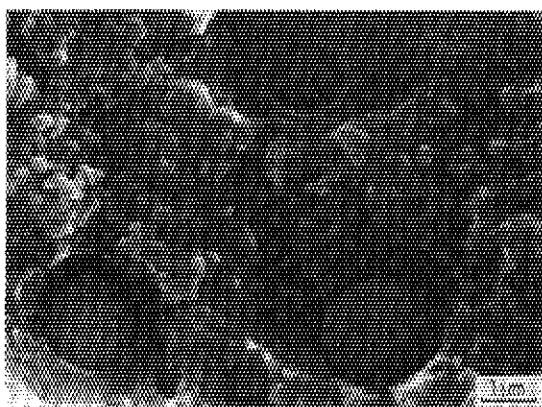


(a) BSE image and elemental line analysis of C, Cl, Si and Th on coatings

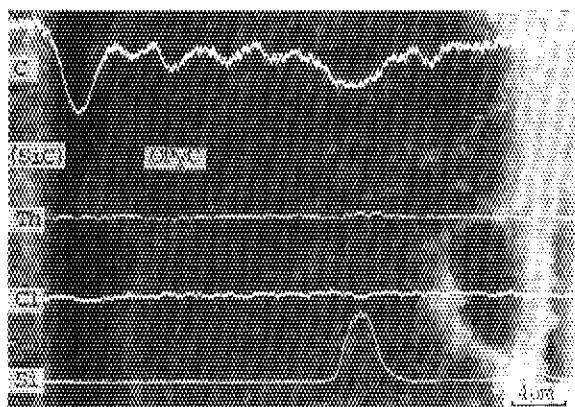


(b) X-ray displays of C and Si  
(Note: No Si in a portion of SiC layer)

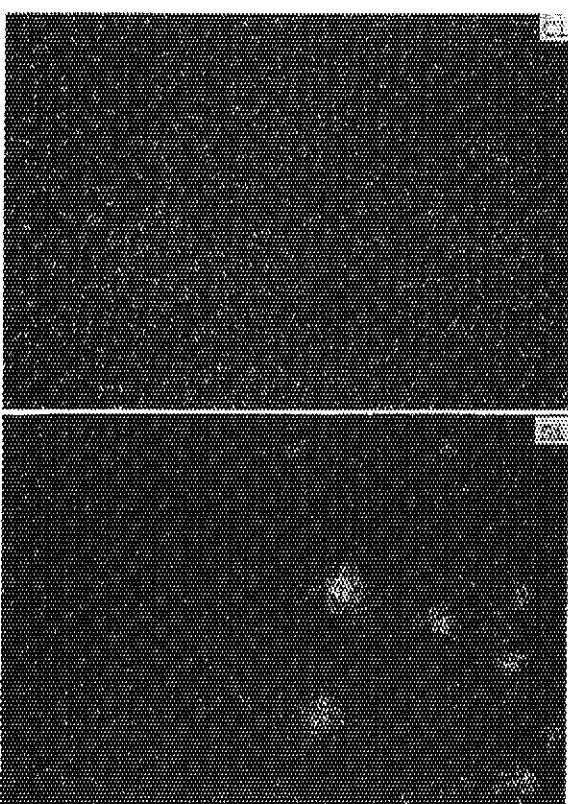
Fig. 7 Electron microprobe analysis on coatings of cracked  $\text{ThO}_2$ -TRISO particles after chlorination ( $1200^\circ\text{C}$ -6h)



(a) Optical micrograph of Si inclusions in OPyC



(b) Elemental line analysis of C, Th, Cl and Si, and BSE image for X-ray displays (c)



(c) X-ray displays of Cl, Si, C and Th in OPyC

Fig. 8 Electron microprobe analysis on OPyC layer of cracked Th<sub>0.2</sub>-TRISO particles after chlorination (1200°C-6h)

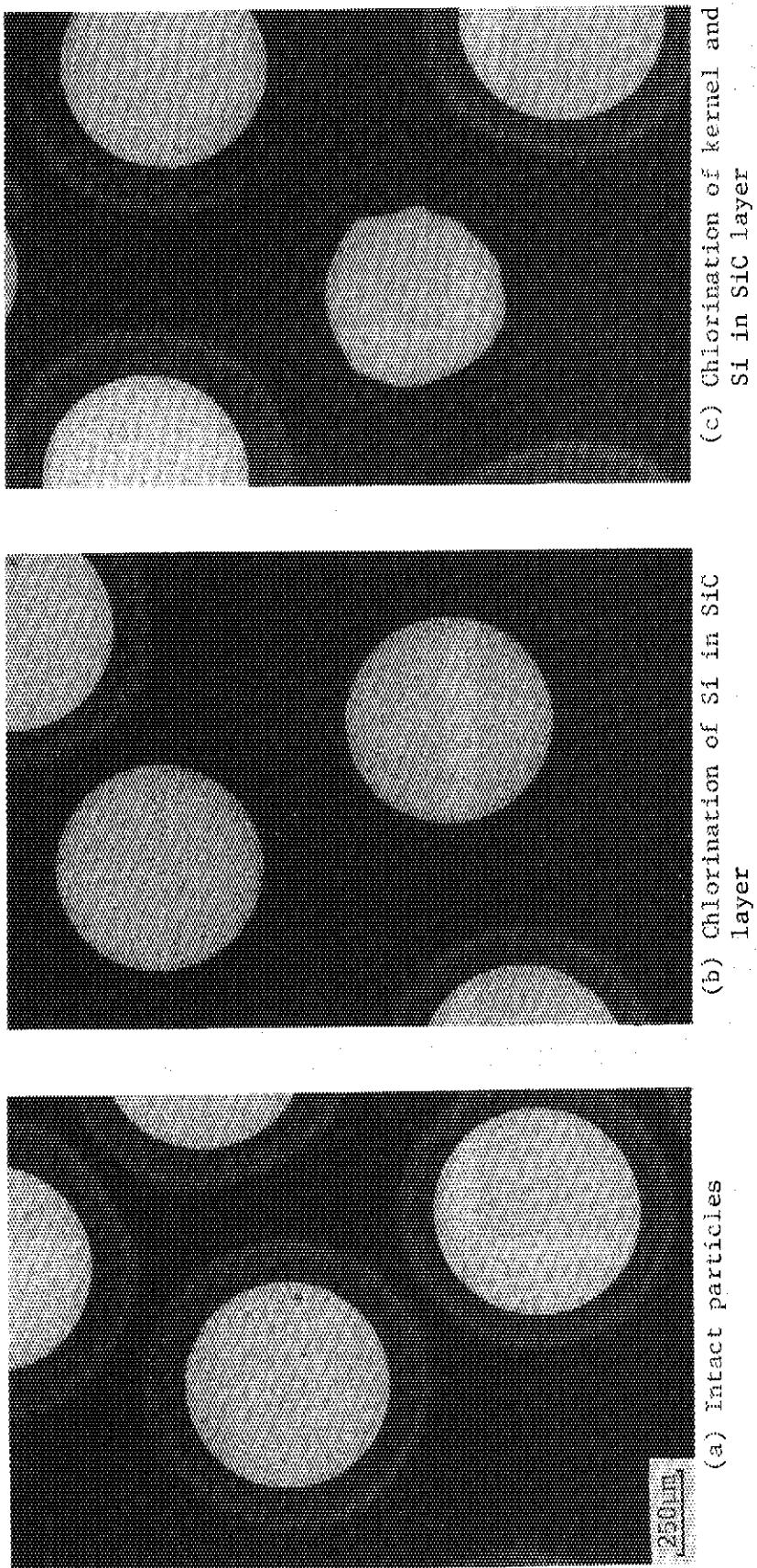


Fig. 9 X-ray radiographs of intact and failed  $\text{ThO}_2$ -TRISO particles after chlorination  
(1400°C-4.5h)