

JAERI - M
90-143

高温酸浸出法による酸化トリウム系被覆粒子燃料の
破損粒子の検出

1990年9月

赤堀 光雄・白鳥 徹雄・福田 幸朔

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広済会資料センター（〒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, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 横高野高速印刷

高温酸浸出法による酸化トリウム系被覆粒子燃料の破損粒子の検出

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

赤堀 光雄・白鳥 徹雄・福田 幸朔

(1990年8月3日受理)

高温ガス炉用酸化トリウム系被覆燃料粒子の破損粒子を検出する方法として、高温酸浸出法について実験的に調べた。

耐熱・耐圧の密閉容器を用いて、フッ素イオン源としてNaFを添加した硝酸による ThO_2 及び $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 被覆燃料粒子の高温酸浸出試験を140°C及び160°Cで行った。また、浸出挙動に対するフッ化物生成、被覆層腐食等の影響について検討した。

Detection of Defective Particles for ThO₂-based Coated Particle
Fuels by High-temperature Acid Leaching Technique

Mitsuo AKABORI, Tetsuo SHIRATORI and Kousaku FUKUDA

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

(Received August 3, 1990)

To detect the defective particles of ThO₂-based coated particle fuels for high-temperature gas-cooled reactors, an acid leaching technique at high temperature was examined. By using a closed, heat and pressure resistant vessel, the high-temperature acid leaching for ThO₂ and (Th,U)O₂ coated particles was investigated at 140 and 160°C, where HNO₃ solution added with NaF as a fluorine ion source was used as a leaching solution. The leaching behavior was discussed with respect to the formation of thorium and uranium fluorides and the corrosion of coating layers.

Keywords: Defective Particles, Coated Fuel Particle, Thorium Oxide,
High Temperature, Acid Leaching

目 次

| | |
|--|---|
| 1. 序論 | 1 |
| 2. 実験 | 1 |
| 2.1 実験装置 | 1 |
| 2.2 試料及び浸出液 | 2 |
| 2.3 実験条件 | 2 |
| 2.4 手順 | 3 |
| 3. 結果及び考察 | 3 |
| 3.1 洩れ試験 | 3 |
| 3.2 酸浸出試験 | 4 |
| 3.2.1 ThO ₂ -BISO 及び TRISO 粒子 | 4 |
| 3.2.2 (Th, U) O ₂ -TRISO 粒子 | 4 |
| 3.2.3 最適試験条件 | 5 |
| 4. 結論 | 6 |
| 謝辞 | 6 |
| 参考文献 | 7 |

Contents

| | |
|---|---|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Experimental | 1 |
| 2.1 Apparatus | 1 |
| 2.2 Samples and Leaching Solution | 2 |
| 2.3 Experimental Conditions | 2 |
| 2.4 Procedure | 3 |
| 3. Results and Discussion | 3 |
| 3.1 Leak Test | 3 |
| 3.2 Acid Leaching Tests | 4 |
| 3.2.1 ThO ₂ -BISO and -TRISO Particles | 4 |
| 3.2.2 (Th, U) O ₂ -TRISO Particles | 4 |
| 3.2.3 Optimum Test Conditions | 5 |
| 4. Conclusions | 6 |
| Acknowledgements | 6 |
| References | 7 |

1. 序 論

UO_2 系高温ガス炉用被覆粒子燃料の露出ウラン測定の手段として硝酸を用いた酸浸出法が広く適用され、製造時の露出ウラン率及び照射後の貫通破損率の評価が行われている。この湿式酸浸出法では、被覆層にある程度の大きさを持つ貫通亀裂またはピンホール等の欠陥が存在する場合、浸出液が粒子内に侵入し燃料核を溶解し、さらに粒子外に溶出することにより、粒子破損の検出を行うものである。従って、浸出液が侵入できないような極く微細な被覆欠陥は検出できない。このような微細な欠陥を持つ粒子の検出には、塩素化法等⁽¹⁾の適用が検討されている。一方、高温ガス炉用燃料として旧くから有望視されている ThO_2 系燃料では、 ThO_2 及び $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ が UO_2 に比べて硝酸、塩酸等に非常に溶け難いことから、その被覆粒子燃料の露出ウラン率（粒子破損率）評価への酸浸出法の適用には限界があった。通常、 ThO_2 及び ThO_2 濃度の高い $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ において、硝酸により迅速な溶解を得るために、フッ化水素酸またはフッ化物イオンなどの強力な錯化剤の添加が必要であることが知られている⁽²⁾⁽³⁾。しかし、フッ素イオンを含有した溶解液を使った酸浸出法では、フッ素の強力な腐食作用による容器材料の制約、周辺機器への影響等のために、その適用は現在までのところ見送られてきている。一方、 ThO_2 系燃料では、仮に溶解液としてフッ素含有硝酸を用いても沸点温度以下では UO_2 ほどの迅速な溶解速度は得られないことから、溶解促進のための様々な研究が行われてきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

最近、我々は市販の密閉反応容器を用いて ThO_2 及び $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ の高温溶解実験を行い、常圧での沸点以上に溶解温度を上げることによりかなりの溶解促進効果が得られることを明らかにした⁽⁷⁾。この方法では、溶解温度を沸点以上に上げる効果とともに、容器内圧力が溶解液の飽和蒸気圧になるために上昇する。従って、高温溶解法の被覆粒子の破損率評価への適用を考えた場合、 ThO_2 系酸化物燃料核の溶解促進効果とともに、より微小な被覆欠陥の検出が可能となることが期待される。また、密閉状態での試験が可能であることから、周辺機器の腐食の問題がない。本研究の目的は、耐熱・耐圧性密閉容器を用いた高温酸浸出法の ThO_2 系被覆粒子の破損率評価への適用を検討し、ホットラボにおける照射済燃料の粒子破損率測定技術を確立することである。

2. 実 験

2.1 実験装置

高温酸浸出実験に用いた装置は、そのほとんどがホットラボケーブ内の照射後試験における遠隔操作性、安全性等を考慮して各々改良・開発されたものである。

まず用いた溶解容器の構成部品の外観をFig. 1に示す。この溶解容器は、耐酸性のテフロン

1. 序 論

UO_2 系高温ガス炉用被覆粒子燃料の露出ウラン測定の手段として硝酸を用いた酸浸出法が広く適用され、製造時の露出ウラン率及び照射後の貫通破損率の評価が行われている。この湿式酸浸出法では、被覆層にある程度の大きさを持つ貫通亀裂またはピンホール等の欠陥が存在する場合、浸出液が粒子内に侵入し燃料核を溶解し、さらに粒子外に溶出することにより、粒子破損の検出を行うものである。従って、浸出液が侵入できないような極く微細な被覆欠陥は検出できない。このような微細な欠陥を持つ粒子の検出には、塩素化法等⁽¹⁾の適用が検討されている。一方、高温ガス炉用燃料として旧くから有望視されている ThO_2 系燃料では、 ThO_2 及び $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ が UO_2 に比べて硝酸、塩酸等に非常に溶け難いことから、その被覆粒子燃料の露出ウラン率（粒子破損率）評価への酸浸出法の適用には限界があった。通常、 ThO_2 及び ThO_2 濃度の高い $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ において、硝酸により迅速な溶解を得るために、フッ化水素酸またはフッ化物イオンなどの強力な錯化剤の添加が必要であることが知られている⁽²⁾⁽³⁾。しかし、フッ素イオンを含有した溶解液を使った酸浸出法では、フッ素の強力な腐食作用による容器材料の制約、周辺機器への影響等のために、その適用は現在までのところ見送られてきている。一方、 ThO_2 系燃料では、仮に溶解液としてフッ素含有硝酸を用いても沸点温度以下では UO_2 ほどの迅速な溶解速度は得られないことから、溶解促進のための様々な研究が行われてきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

最近、我々は市販の密閉反応容器を用いて ThO_2 及び $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ の高温溶解実験を行い、常圧での沸点以上に溶解温度を上げることによりかなりの溶解促進効果が得られることを明らかにした⁽⁷⁾。この方法では、溶解温度を沸点以上に上げる効果とともに、容器内圧力が溶解液の飽和蒸気圧になるために上昇する。従って、高温溶解法の被覆粒子の破損率評価への適用を考えた場合、 ThO_2 系酸化物燃料核の溶解促進効果とともに、より微小な被覆欠陥の検出が可能となることが期待される。また、密閉状態での試験が可能であることから、周辺機器の腐食の問題がない。本研究の目的は、耐熱・耐圧性密閉容器を用いた高温酸浸出法の ThO_2 系被覆粒子の破損率評価への適用を検討し、ホットラボにおける照射済燃料の粒子破損率測定技術を確立することである。

2. 実 験

2.1 実験装置

高温酸浸出実験に用いた装置は、そのほとんどがホットラボケーブ内の照射後試験における遠隔操作性、安全性等を考慮して各々改良・開発されたものである。

まず用いた溶解容器の構成部品の外観を Fig. 1 に示す。この溶解容器は、耐酸性のテフロン

製内容器（内容積 60 cc）と耐圧のための SUS 製外容器とから構成されているミニオートクレープであり、最高 250 °C、40 気圧までの使用が保証されている。従って、この容器を用いることにより、常圧下よりも高い沸点で、強酸等を用いて、試料の溶解を行うことができる。溶解容器の加熱は容器外形に加熱部を合せ熱伝達を改良したマントルヒータにより、温度制御は容器表面温度を C A 熱電対で計測することにより行った。また、もしも加熱中に容器からフッ素を含む硝酸蒸気がリークした場合でも、周辺機器を腐食しないように、マントルヒータを SUS 製のフードで囲み、さらに上部から排気できる構造とした。このフード付マントルヒータ及び温度調節器の外観を Fig. 2 に示す。

一方、加熱平衡状態における温度制御用熱電対位置（ほぼ容器中央）の容器表面温度と容器内の溶液温度との温度差は、約 20 °C ~ 30 °C であることを予備実験により確認した。従って、温度制御はこの温度差を考慮して行った。また、容器内の溶液が所定の温度に到達するのに、120 °C ~ 200 °C の条件で約 1.5 時間 ~ 2 時間の時間が必要であることを予備実験により確認した。

2.2 試料及び浸出液

酸浸出実験には Table 1 に示した 4 種の ThO₂ 系被覆粒子燃料を用いた。燃料核が ThO₂ のものでは、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、及び BISO 型粒子に更に炭化ケイ素（SiC）と高密度熱分解炭素層を加えて四重被覆した TRISO 型粒子の 2 種類を、一方、(Th, U)O₂ 燃料核ではウラン組成の異なる 2 種類（6 % 及び 20 %）TRISO 型粒子を試料とした。今回の試験法の粒子破損率評価への適用を検討するためには、試料中に適当な量の欠陥粒子を含有することが望ましい。しかし、通常、製造時の未照射被覆粒子の貫通破損率は 10⁻⁴ 以下と低いため、そのまま試料として用いた場合、10000 粒以上の多量の試料が必要となる。本実験では、少量の試料でも本試験法の適用性評価が可能となるよう、予め試料に貫通破損粒子を添加することとした。貫通破損粒子は、マイクロメータを用いて人工的に圧縮力を加えることにより、被覆層に貫通亀裂を導入したものである。これらの欠陥粒子 1 ~ 2 %（数にして 5 ~ 10 粒）を健全粒子に混合したものを酸浸出用試料とした。

Fig. 3 に典型的な人工欠陥粒子の外観を示す。

酸浸出液としては、市販の特級濃硝酸（約 13M）にフッ素イオンとして NaF を 2.3 節で述べるように必要量えたものを用いた。通常、ThO₂ 及び (Th, U)O₂ ベレット燃料の再処理における前処理段階では、0.05 M HF 及び 0.1 M Al(NO₃)₃ を加えた 13 M HNO₃（トレックス溶解液相当）が最適とされている。

2.3 実験条件

本実験では、その条件選定にあたって、Th 系酸化物粒子の高温溶解実験の結果と、ホットラボ作業を想定して、溶解液中フッ素イオン濃度、溶解時間等の各種制約等を考慮した。ホットラボでの試験を想定した場合、周辺機器及びセル本体の腐食防止の観点からはできるだけ含有のフッ素濃度が低いことが、また、時間的にも短時間で行われることが望ましい。結果として、酸浸

出液として 13 M HNO₃ - 0.01 M NaF 混合溶液を、浸出温度として 140 °C または 160 °C、及び浸出時間として 6 時間に限定して実験を行った。

Fig. 4 に ThO₂ 及び (Th, U) O₂ 燃料核の HNO₃ - NaF 混合溶液による高温溶解実験における溶解速度の測定結果⁽⁷⁾ のうち、0.01 M NaF / 13 M HNO₃ 溶解液による ThO₂、Th_{0.94}U_{0.06}O₂ 及び Th_{0.8}U_{0.2}O₂ 燃料核の溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$) 及び燃料核全量溶解のための溶解時間 (h) の溶解温度依存性を示す。この図から ThO₂においては 140 °C 及び 160 °C の条件で各々約 1.5 時間及び約 3 時間で、また、(Th, U) O₂ では 160 °C の条件で 6 % 及び 20 % UO₂ ともに 1 時間以内で全量溶解することが分る。ここでホットラボにおける照射後試験の時間として一日規模を想定すると、試験時間として 6 ~ 8 時間程度が適当と考えられる。本試験では試験時間として約 8 時間、つまり最高温度での有効加熱時間としては 6 時間とした。従って、160 °C - 6 時間の条件では、ThO₂ 及び (Th, U) O₂ 被覆粒子とともに、添加した人工欠陥粒子の燃料核が全量溶解することが十分予想される。

2.4 手順

欠陥粒子を 1 ~ 2 % 含む ThO₂ 系被覆粒子燃料約 0.5 g (約 500 粒子) 及び 0.01 M NaF / 13 M HNO₃ 溶解液約 20 cc (重量にして約 28 g) を溶解容器に入れ、140 °C または 160 °C の溶液温度で約 6 時間 (全加熱時間にして約 8 時間) 酸浸出試験を行った。加熱終了後、溶解容器はヒートシンクとしての鉄ブロックに置いた状態で、室温まで冷却した。さらに、酸浸出終了後の被覆粒子は回収・洗浄・乾燥した後、重量変化を測定するとともに、実体顕微鏡で外観観察を行った。さらに、人工欠陥粒子における燃料核浸出の状態を X 線ラジオグラフにより観察した。

3. 結 果 及 び 考 察

3.1 洩れ試験

酸浸出液として腐食性の高いフッ素入り濃硝酸を使用するため、安全上、加熱時における溶液の容器外への洩れの評価は重要である。そこで、本溶解容器の洩れ試験を溶解液の代りとして純水を用いて行った。条件としては液量 20 cc、また溶液温度としては実際の実験条件よりも高い 180 °C (内圧約 10 気圧に相当) で行った。また、洩れ率は加熱前後の純水の重量変化から求めた。その結果、180 °C - 5 時間及び 67 時間で各々 0.013% / h 及び 0.005% / h の洩れ率が得られた。従って、一日規模 (加熱時間にして約 8 時間相当) で酸浸出試験を行った場合、濃硝酸溶解液の洩れ量は約 0.03 g (約 0.02 cc) と極く微量であることが予想され、装置周辺にその量がもし洩れたとしても腐食等の影響は軽微であると考えられる。

出液として 13 M HNO₃ - 0.01 M NaF 混合溶液を、浸出温度として 140 °C または 160 °C、及び浸出時間として 6 時間に限定して実験を行った。

Fig. 4 に ThO₂ 及び (Th, U) O₂ 燃料核の HNO₃ - NaF 混合溶液による高温溶解実験における溶解速度の測定結果⁽⁷⁾のうち、0.01 M NaF / 13 M HNO₃ 溶解液による ThO₂、Th_{0.94}U_{0.06}O₂ 及び Th_{0.8}U_{0.2}O₂ 燃料核の溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$) 及び燃料核全量溶解のための溶解時間 (h) の溶解温度依存性を示す。この図から ThO₂においては 140 °C 及び 160 °C の条件で各々約 1.5 時間及び約 3 時間で、また、(Th, U) O₂ では 160 °C の条件で 6 % 及び 20 % UO₂ ともに 1 時間以内で全量溶解することが分る。ここでホットラボにおける照射後試験の時間として一日規模を想定すると、試験時間として 6 ~ 8 時間程度が適当と考えられる。本試験では試験時間として約 8 時間、つまり最高温度での有効加熱時間としては 6 時間とした。従って、160 °C - 6 時間の条件では、ThO₂ 及び (Th, U) O₂ 被覆粒子とともに、添加した人工欠陥粒子の燃料核が全量溶解することが十分予想される。

2.4 手順

欠陥粒子を 1 ~ 2 % 含む ThO₂ 系被覆粒子燃料約 0.5 g (約 500 粒子) 及び 0.01 M NaF / 13 M HNO₃ 溶解液約 20 cc (重量にして約 28 g) を溶解容器に入れ、140 °C または 160 °C の溶液温度で約 6 時間 (全加熱時間にして約 8 時間) 酸浸出試験を行った。加熱終了後、溶解容器はヒートシンクとしての鉄ブロックに置いた状態で、室温まで冷却した。さらに、酸浸出終了後の被覆粒子は回収・洗浄・乾燥した後、重量変化を測定するとともに、実体顕微鏡で外観観察を行った。さらに、人工欠陥粒子における燃料核浸出の状態を X 線ラジオグラフにより観察した。

3. 結 果 及 び 考 察

3.1 洩れ試験

酸浸出液として腐食性の高いフッ素入り濃硝酸を使用するため、安全上、加熱時における溶液の容器外への洩れの評価は重要である。そこで、本溶解容器の洩れ試験を溶解液の代りとして純水を用いて行った。条件としては液量 20 cc、また溶液温度としては実際の実験条件よりも高い 180 °C (内圧約 10 気圧に相当) で行った。また、洩れ率は加熱前後の純水の重量変化から求めた。その結果、180 °C - 5 時間及び 67 時間で各々 0.013% / h 及び 0.005% / h の洩れ率が得られた。従って、一日規模 (加熱時間にして約 8 時間相当) で酸浸出試験を行った場合、濃硝酸溶解液の洩れ量は約 0.03 g (約 0.02 cc) と極く微量であることが予想され、装置周辺にその量がもし洩れたとしても腐食等の影響は軽微であると考えられる。

3.2 酸浸出試験

Table 2 に 4 種の ThO_2 系被覆粒子燃料の硝酸浸出の条件及び試験前後の被覆粒子試料の重量変化の結果を示す。

3.2.1 ThO_2 - BISO 及び TRISO 粒子

84 TH-1 (BISO) の 140°C - 6 時間の条件では、酸浸出による重量減少が 7 粒子相当と人工欠陥粒子数 10 粒子よりも少なく、 ThO_2 燃料核は全量浸出していないのは明かである。また、同種の燃料核を持つ 84 TH-2 (TRISO) の 160°C - 6 時間の条件では、14 粒子強と欠陥粒子数よりも高い重量減少から燃料核は全量溶解が予想された。

しかし、酸浸出後の欠陥粒子の X 線ラジオグラフ観察から、燃料核が相当溶け残っていることが明かとなった。Fig. 5 及び 6 に 84 TH-2 における酸浸出後の健全粒子及び人工欠陥粒子の外観及び X 線ラジオグラフを示す。また、Fig. 6 - (C) には酸浸出後的人工欠陥粒子を分割した内部の外観も示した。溶け残っている ThO_2 燃料核の形状はかなり歪んでおり、裸燃料核の溶解のように球状かつ表面平滑を呈していない。これは、被覆粒子の場合、バッファー層の存在により燃料核表面に液が侵入する自由空間が少ないために、溶解が燃料核表面で均一に進行せず、初期は亀裂箇所近傍のみの溶解が進行するためと考えられる。

また、酸浸出後の被覆層には際だった変化は認められないが、外観観察から最外層 (OPyC) の光沢が多少失われているようである。これは、フッ素入り高温硝酸により腐食されたことを示している。一方、SiC 層は X 線ラジオグラフ観察からは試験前後で変化は無いようであった。従って、人工欠陥粒子の数以上の重量減少は、高温下におけるフッ素入り濃硝酸による被覆層、特に PPyC 層の腐食が原因と考えられる。

3.2.2 (Th, U) O_2 - TRISO 粒子

83TU-1 (TRISO) 及び 83TU-2 (TRISO) の酸浸出試験は、どちらも溶解液 0.01 M NaF / 13 M HNO_3 、溶解条件 160°C - 6 時間で行った。Table 2 に示した様に、(Th, U) O_2 被覆粒子における重量減少は数十粒相当と添加した人工欠陥粒子の数よりも相当高く、さらに、同条件 (TRISO 被覆、 160°C - 6 時間) の ThO_2 被覆粒子と比べても 2 ~ 3 倍となっている。高々 500 粒の被覆粒子中、約一割弱に貫通破損があるとは考えられない。従って、この高い重量減少は被覆層の腐食によると考えられる。

Fig. 7 及び 8 に各々 83TU-1 の健全粒子及び人工欠陥粒子における酸浸出試験後の外観及び X 線ラジオグラフ写真を示した。健全粒子では、燃料核及び SiC 層に変化は認められない。しかし、最外層 (OPyC) では ThO_2 被覆粒子の場合と同様に腐食によると考えられる光沢の消失が認められた。一方、人工欠陥粒子では健全粒子の X 線ラジオグラフと比べて明かなように、燃料核が全量溶解して外形を残していないことが分る。しかし、燃料核部の X 線ラジオグラフのコントラストから判断すると、燃料核の溶解残渣が残っており、それが被覆層内全体に広く分布しているようである。これを確認するために、試験後の人工欠陥粒子を割って内部を観察した。その様子を Fig. 9 に示した。被覆粒子内部には燃料核は存在せず、その代りに白色の残留物が

多量に存在することが確認された。 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 燃料核の溶解実験では、このような白色生成物の形成がフッ素濃度が高く(0.05 M NaF)、且つ、溶解温度が低い(120 °C)条件でのみ認められており、また、この生成物はTh及びUのフッ化物(ThF_4 または UF_4)であることがX線回折から確認されている⁽⁷⁾。このことから、今回の実験における被覆粒子内部の白色生成物もフッ化物であると考えられる。また、被覆粒子内の燃料核溶解と裸の燃料核溶解とでは、フッ化物生成に対するフッ素濃度依存性が異なることが明かとなった。被覆粒子の場合、裸の燃料核の溶解の様に表面全体から溶解が均一に進行するのと異なり、欠陥部で局所的に溶解が進行していく。つまり、非常に狭い領域で溶解が起るため、溶解液中のTh濃度が局所的に高まり、結果的に溶解が阻害されるとともにフッ化物生成が促進されるため、裸の燃料核の場合と比べて、低フッ素濃度でもフッ化物生成が起るのではないかと考えられる。

この $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 被覆粒子の内部におけるフッ化物の生成は燃料核の被覆粒子外への溶出を阻害することから、粒子破損率評価に対しては大きな誤差の要因となることが予想される。通常、酸浸出試験における粒子破損率評価では、未照射試料の場合、試験後の浸出液中のTh及びUの分析により、一方、照射済試料の場合、浸出液中の核分裂生成物の分析により粒子破損率を求める。従って、酸浸出試験により燃料核が全量溶解そして溶出されない場合、測定から得られた粒子破損率は実際の破損率よりも小さくなる。このフッ化物生成を防止するためには、酸浸出液中のフッ素濃度の低減及び試験温度の上昇などの方策が考えられ、溶解促進のための条件との関連等、今後の検討課題と考えられる。

3.2.3 最適試験条件

今回の実験条件(160 °C – 6時間)においては、 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 被覆粒子では燃料核が全量溶解したものの、 ThO_2 被覆粒子では相当量の燃料核が溶け残っていた。この結果は、3.2.1及び3.2.2で述べた様に、貫通亀裂入り欠陥粒子の場合、燃料核の溶解が局所的にしか進行しないこと、フッ化物を生成し易い等の原因により、裸の燃料核の溶解に比べて相当長い溶解時間を要することに起因すると考えられる。従って、 ThO_2 系燃料核被覆粒子の高温酸浸出試験における加熱時間として6時間程度を想定した場合、 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ 燃料核被覆粒子では160 °C程度が、一方、 ThO_2 燃料核被覆粒子では、フッ化物生成の抑制及び溶解速度の促進のために160 °C以上の高温下での試験が適当であると考えられる。また、燃料核の不完全な溶解及び溶出による測定破損率の誤差を避け、より正確な粒子破損率測定のためには、浸出液の分析と併せて、X線ラジオグラフによる試験後の全被覆粒子の直接観察を行うべきと考えられる。

4. 結論

高温ガス炉用燃料としての酸化トリウム系被覆燃料粒子の破損を検出する方法として高温酸浸出法を適用し、その最適試験条件等の実用性を実験的に調べた。

耐熱・耐圧性密閉容器の使用により、フッ化物としてNaFを添加した硝酸溶液(0.01M NaF / 13M HNO₃)による沸点以上の高温下における酸浸出試験を人工欠陥粒子を含むThO₂及び(Th, U)O₂燃料核被覆粒子に適用した。そして、(Th, U)O₂被覆粒子では160°C - 6時間の条件で実用可能であること、一方、ThO₂被覆粒子ではさらに高温下での試験が必要であることを明かにした。また、この条件では、熱分解炭素被覆層が腐食されること及び燃料物質のフッ化物が生成されることが明かとなった。

謝辞

本研究の遂行するにあたっては、燃料・材料工学部近藤達男部長、半田宗男次長から御支援を頂きました。実験装置の検討にあたっては、ホットラボ管理室伊藤忠春氏に御指導を頂きました。また、燃料開発研究室の各諸氏には各方面にわたる御指導、御助言を頂きました。ここに以上の諸氏に感謝の意を表します。

4. 結論

高温ガス炉用燃料としての酸化トリウム系被覆燃料粒子の破損を検出する方法として高温酸浸出法を適用し、その最適試験条件等の実用性を実験的に調べた。

耐熱・耐圧性密閉容器の使用により、フッ化物としてNaFを添加した硝酸溶液(0.01M NaF／13M HNO₃)による沸点以上の高温下における酸浸出試験を人工欠陥粒子を含むThO₂及び(Th, U)O₂燃料核被覆粒子に適用した。そして、(Th, U)O₂被覆粒子では160°C-6時間の条件で実用可能であること、一方、ThO₂被覆粒子ではさらに高温下での試験が必要であることを明かにした。また、この条件では、熱分解炭素被覆層が腐食されること及び燃料物質のフッ化物が生成されることが明かとなった。

謝辞

本研究の遂行するにあたっては、燃料・材料工学部近藤達男部長、半田宗男次長から御支援を頂きました。実験装置の検討にあたっては、ホットラボ管理室伊藤忠春氏に御指導を頂きました。また、燃料開発研究室の各諸氏には各方面にわたる御指導、御助言を頂きました。ここに以上の諸氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) D.E. LaValle et al., "The Determination of Defective Particle Fraction in High-Temperature Gas-Cooled Reactor Fuels", Nucl. Technol., 33, 290 (1977).
- 2) W.D. Bond, "Dissolution of Sintered Thorium-Uranium Oxide Fuel in Nitric Acid-Fluoride Solutions", ORNL-2519 (1958).
- 3) M.E. Shying et al., "Oxide Dissolution Mechanism I: The Role of Fluoride in the Thorium/Nitric/Hydrofluoric Acid System", J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3493 (1970).
- 4) R.W. Dyck et al., "Dissolution of $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ in Nitric Acid-Hydrofluoric Acid Solutions", AECL-5957 (1977).
- 5) J.B. Pickett et al., "Roasting and Dissolution Studies on Nonirradiated Thorium Dioxide/Uranium Dioxide Pellets", DP-1590 (1982).
- 6) E. Zimmer and E. Merz, "Dissolution of Thorium-Uranium Mixed Oxides in Concentrated Nitric Acid", J. Nucl. Mater., 124, 64 (1984).
- 7) 赤堀 光雄, 白鳥 徹雄, "トリウム系酸化物の高温溶解", 日本原子力学会 1990 年年会 (1990 年 4 月, 東京) G 25.

Table 1 Characteristics of ThO_2 and $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ coated particles.

| Batch name of CFP (Coating type) | Fuel kernel | | | Coating layer | |
|--|---|--------------------|-------------------------------|--------------------------------|--|
| | Composition | Density (%T.D.) | Diameter (μm) | Thickness (μm) | Density ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$) |
| 84 TH-1 (BISO) | ThO_2 | 9.91 | 601 | 66/60* ¹ | 1.02/1.90* ¹ |
| 84 TH-2 (TRISO) | ThO_2 | 9.91 | 601 | 68/28/20/41* ² | 0.96/1.91/3.20/1.86* ² |
| 83 TU-1 (TRISO) | $\text{Th}_{0.94}\text{U}_{0.06}\text{O}_2$ | 9.96 | 497 | 61/27/25/43* ² | 1.15/1.90/3.31/1.86* ² |
| 83 TU-2 (TRISO) | $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{O}_2$ | 10.06 | 493 | 62/26/28/41* ² | 1.01/1.90/3.20/1.71* ² |

*1: Buffer/PyC

*2: Buffer/IPyC/SiC/OPyC

Table 2 Weight loss of coated particles after acid leaching tests.

| Batch name of CFP (Coating type) | Defective CFP number | Leaching conditions | Weight loss (Kernel equiv. number) |
|---|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| 84 TH-1 (ThO_2 -BISO) | 10 | 140°C-6h | 6.7 |
| 84 TH-2 (ThO_2 -TRISO) | 10 | 160°C-6h | 14.1 |
| 83 TU-1 ($(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ -TRISO) | 5 | 160°C-6h | 35.3 |
| 83 TU-2 ($(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ -TRISO) | 5 | 160°C-6h | 40.6 |



Fig. 1 Components of a closed vessel for acid leaching tests.

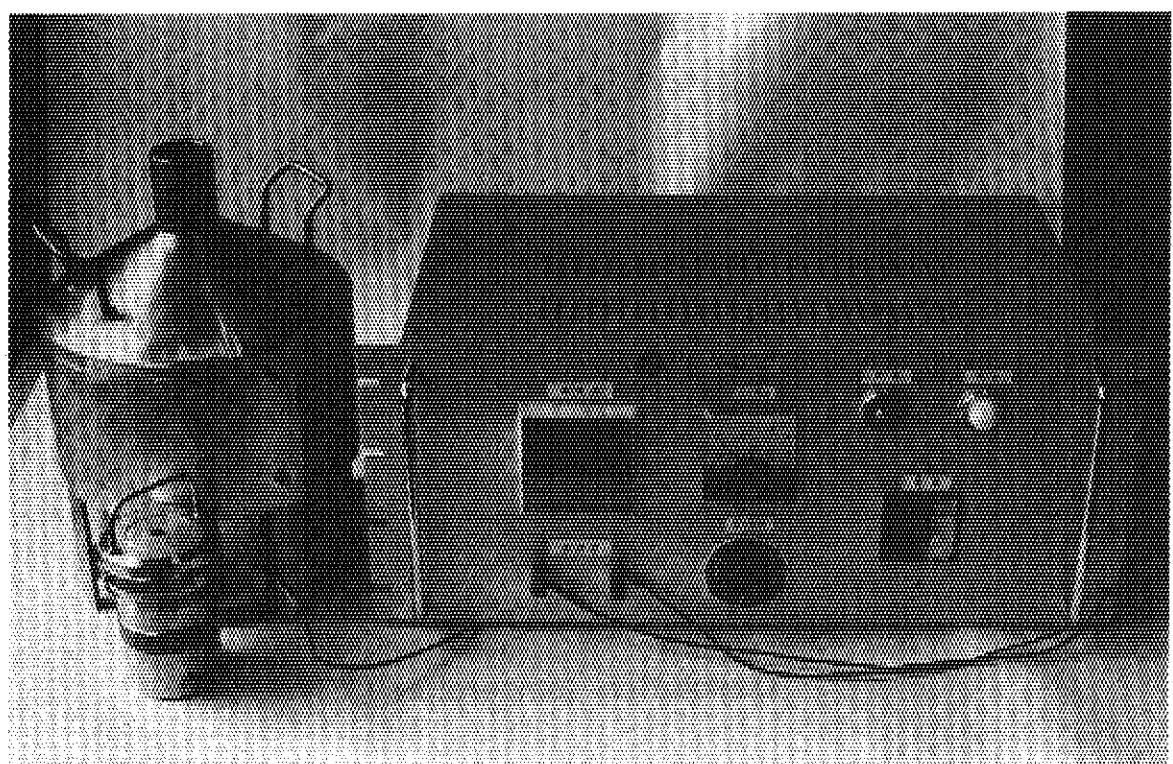


Fig. 2 Apparatus for acid leaching tests.

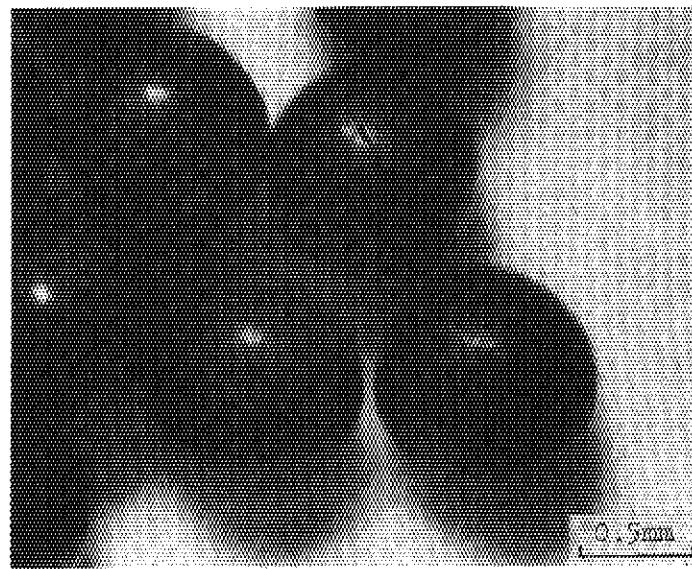


Fig. 3 Typical aspect of coated particles cracked by artificial means (84TH-1, BISO).

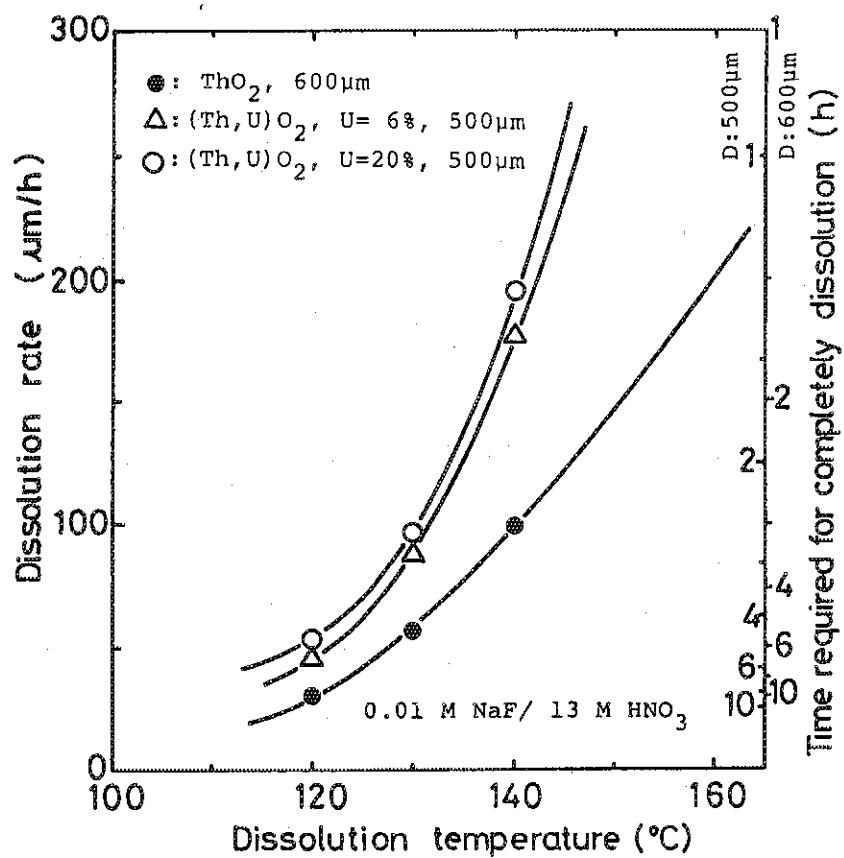


Fig. 4 Effect of dissolution temperature on dissolution rate of ThO_2 and $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ fuel kernels.

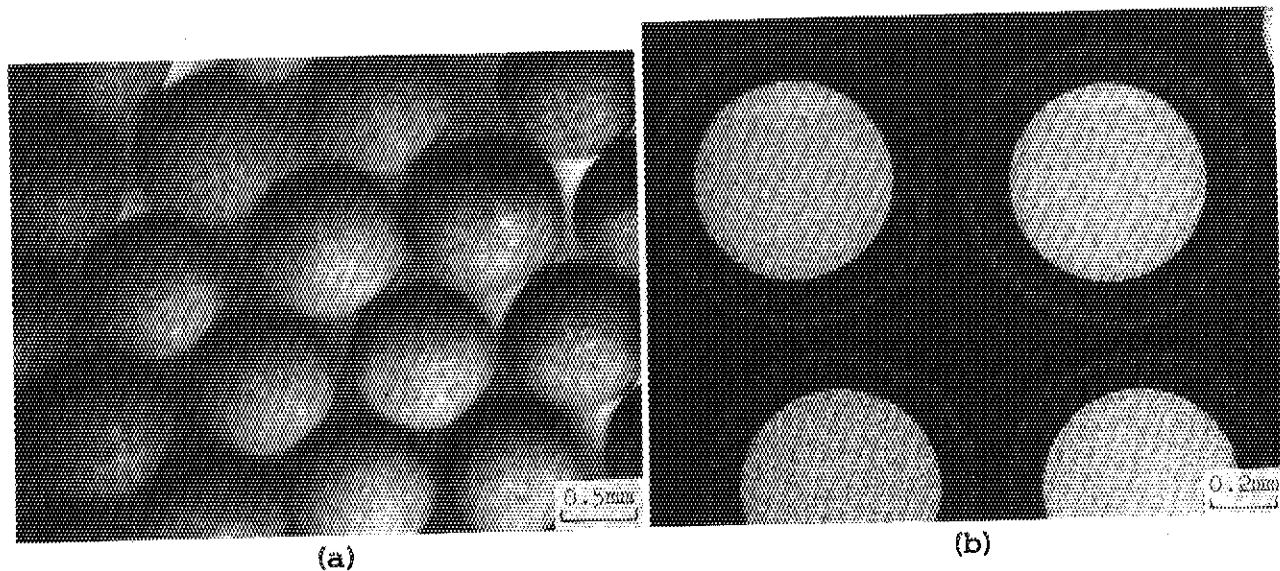


Fig. 5 Intact Th₂-TRISO particles (84TH-2) after acid leaching.
(a) External view, (b) X-ray radiograph.

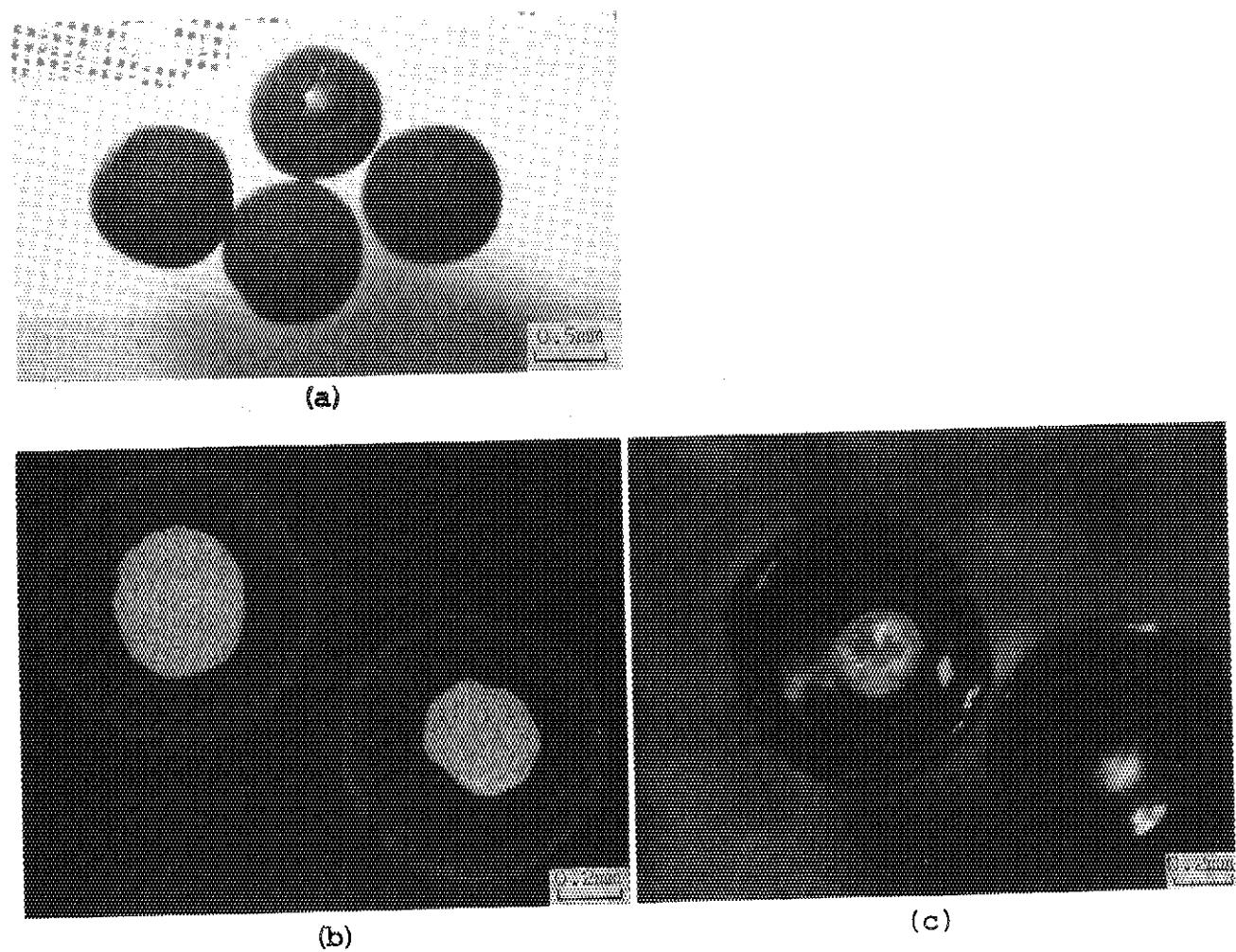


Fig. 6 Cracked Th₂-TRISO particles (84TH-2) after acid leaching.
(a) External view, (b) X-ray radiograph, (c) internal view.

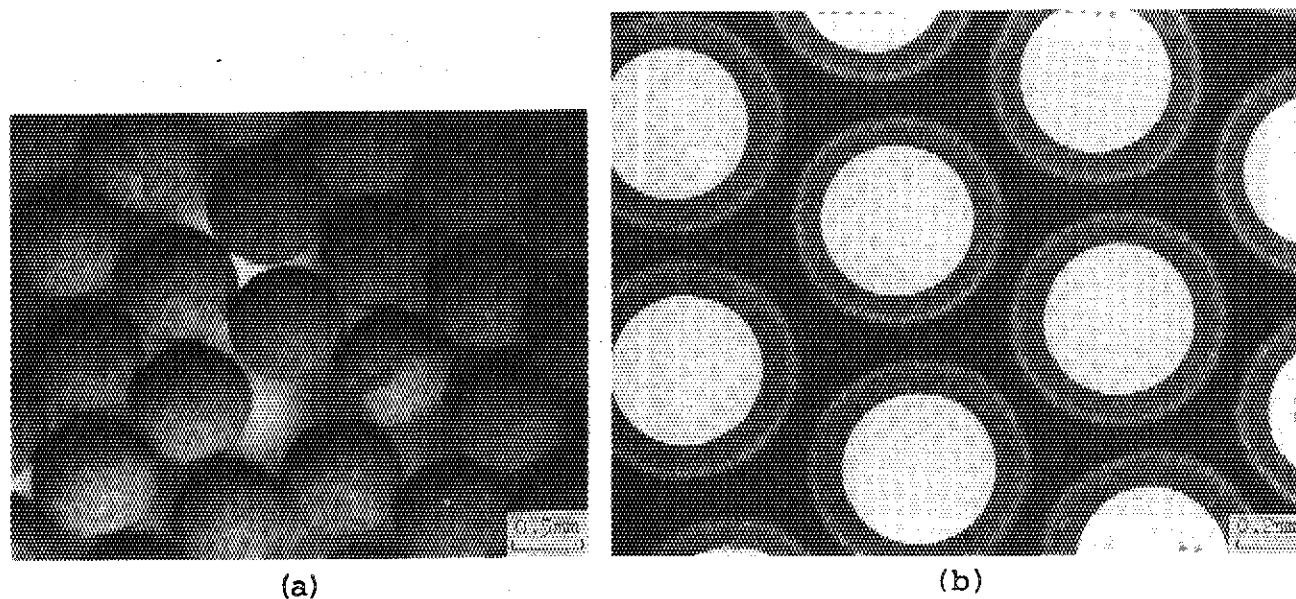


Fig. 7 Intact $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ -TRISO particles (83TU-1) after acid leaching.
(a) External view, (b) X-ray radiograph.

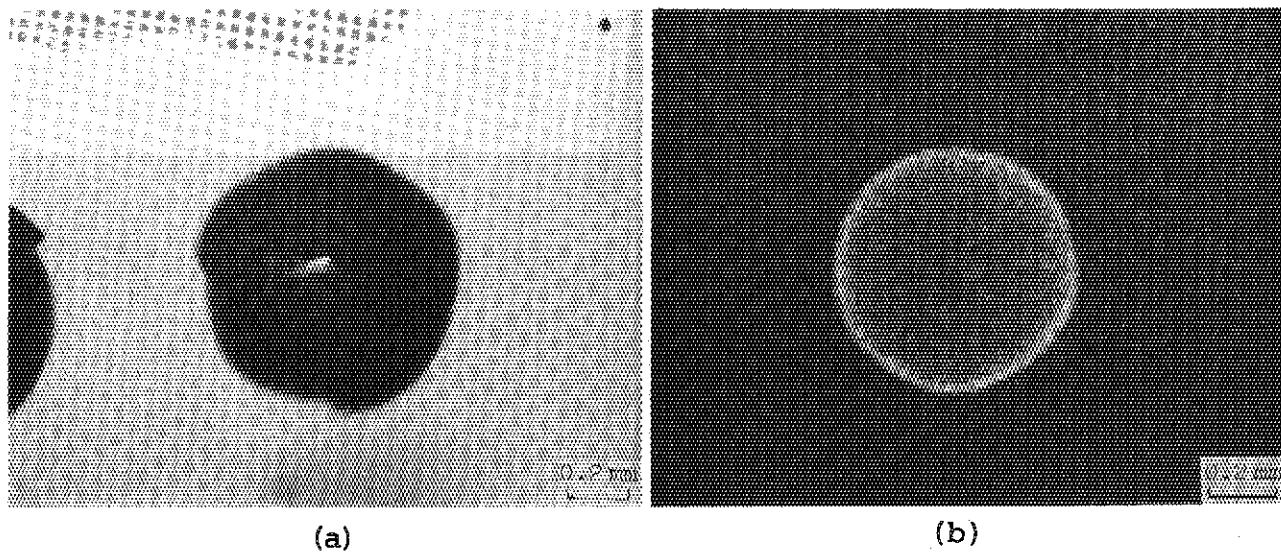


Fig. 8 Cracked $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$ -TRISO particles (83TU-1) after acid leaching.
(a) External view, (b) X-ray radiograph.

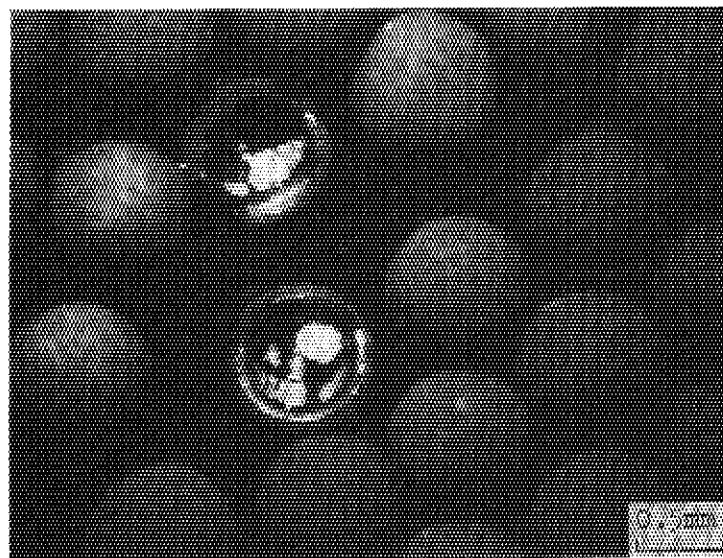


Fig. 9 Residues in cracked (Th,U)O₂-TRISO particles
(83TU-1) after acid leaching.