

JAERI - M  
92-114

高温工学試験研究炉用燃料の空気酸化挙動

1992年8月

菊地 啓修・林 君夫・福田 幸朔

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。  
入手の間合わせは、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、お申しこしてください。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, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1992

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 株式会社原子力資料サービス

高温工学試験研究炉用燃料の空気酸化挙動

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

菊地啓修・林 君夫・福田幸朔

(1992年7月8日受理)

本研究は、高温工学試験研究炉（HTTR）の安全評価において想定されている空気侵入事故に関連して、空気が十分に供給される極限状態での燃料の健全性および酸化挙動を実験的に把握することを目的とした空気酸化実験に関するものである。HTTR用燃料について、空気雰囲気中、900～1400℃、最大600時間（温度1300℃）の加熱を行った。空気酸化後に測定したSiC層破損率は、製造時の破損率を超えない範囲にとどまり、本実験範囲においては加熱温度および加熱時間に対する依存性は見られなかった。また、空気酸化後のSiC層の表面には、酸化膜が形成されたことが走査型電子顕微鏡観察、X線回折、およびレーザラマン分光分析によって確認された。

Air Oxidation Behavior of Fuel for the High  
Temperature Engineering Test Reactor (HTTR)

Hironobu KIKUCHI, Kimio HAYASHI and Kousaku FUKUDA

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

(Received July 8, 1992)

The oxidation behavior of the HTTR fuel was studied with respect to the scenario of an air ingress accident which had been assessed in the HTTR safety analysis. The coated fuel particles were heated under a sufficient air flow in the temperature range of 900-1400 °C for maximum duration of 600 h (at 1300 °C). Failure fractions of the SiC coating layer after the heat treatments remained within the fraction at the fuel production. And the failure behavior of the SiC layer did not depend on such heating conditions as the temperature and the duration in the present experiment. It was confirmed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and laser Raman spectroscopy that a thin oxide film was formed on the SiC layer by the heat treatments.

Keywords: HTTR, Fuel, Oxidation, Air Ingress, Accident, Silicon Carbide, Coating, Failure, Coated Fuel Particle, Raman Spectroscopy

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実験方法 .....	2
2.1 実験方法の概要 .....	2
2.2 試料 .....	2
2.3 製造時SiC層破損率の測定 .....	3
2.4 空気酸化実験 .....	3
2.5 空気酸化実験後の測定 .....	4
3. 結果および考察 .....	5
3.1 燃料コンパクトの酸化による重量減少 .....	5
3.2 SiC層破損率およびFP残留率 .....	5
3.3 SiC層の走査型電子顕微鏡観察 .....	6
3.4 SiC層のX線回析 .....	7
3.5 SiC層のレーザラマン分光分析 .....	7
4. 結 論 .....	7
謝 辞 .....	8
参考文献 .....	8
付 録 試料容器選定のための予備実験 .....	20

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental Method .....	2
2.1 Outline of Experimental Method .....	2
2.2 Sample .....	2
2.3 Measurement of Failure Fraction of SiC Coating Layer Introduced during Fuel Production .....	3
2.4 Air Oxidation Experiment .....	3
2.5 Measurement after Oxidation Experiment .....	4
3. Results and Discussion .....	5
3.1 Weight Loss of Fuel Compact by Oxidation .....	5
3.2 Failure Fraction of SiC Coating Layer and Residual Fraction of Fission Product .....	5
3.3 Observation of SiC Coating Layer by Scanning Electron Microscopy .....	6
3.4 X-ray Diffraction of SiC Coating Layer .....	7
3.5 Laser Raman Spectroscopy of SiC Coating Layer .....	7
4. Conclusions .....	7
Acknowledgements .....	8
References .....	8
Appendix Preliminary Experiment for Choosing Sample Container .....	20

## 1. はじめに

本報告は、日本原子力研究所が建設をすすめている高温工学試験研究炉（HTTR）の安全評価に関し、想定されている事故事象の一つである空気侵入事故時の燃料挙動について実験的に調べたものである。

HTTR用の炉心燃料（A型燃料体）<sup>(1,2)</sup>の構造をFig. 1<sup>(3)</sup>に示す。被覆燃料粒子（以下、被覆粒子とする）は、直径が600 $\mu\text{m}$ の微小球状 $\text{UO}_2$ を燃料核として、内側から厚さ60 $\mu\text{m}$ の低密度熱分解炭素（バッファ層）、厚さ30 $\mu\text{m}$ の高密度熱分解炭素（IPyC層）、厚さ25 $\mu\text{m}$ の炭化ケイ素（SiC層）、および厚さ45 $\mu\text{m}$ の高密度熱分解炭素（OPyC層）によって四重に被覆したものである。被覆粒子は、バインダーを含む黒鉛粉末でオーバーコートされ、外径26mm、内径10mm、および長さ39mmの中空円柱状の燃料コンパクトに成型される。燃料コンパクトの被覆粒子充填率は、30vol%である。燃料コンパクトは、黒鉛スリーブに挿入されて燃料棒となる。さらに、燃料棒は黒鉛ブロックの燃料棒挿入孔に挿入されて燃料体を構成し、これらがHTTR炉心に装荷される。

被覆粒子燃料においてSiC層の役割は特に重要である。SiC層は、金属核分裂生成物（金属FP）の拡散障壁および被覆粒子としての機械的強度を保つ機能を有している。したがって、空気侵入事故において十分な空気が供給され、燃料コンパクトの黒鉛マトリックスおよび被覆粒子のOPyC層が酸化消失した場合、SiC層に破損が生じると炭素材であるIPyC層およびバッファ層も酸化消失して貫通破損粒子となり、被覆層のFP保持機能が失われることになる。

HTTRの安全評価においては、1次冷却設備の2重管破断により空気侵入事故が起きた場合、原子炉格納容器内の全ての空気が黒鉛構造材と反応しても構造物としての強度は保たれ、かつ、燃料要素に著しい酸化は生じないと判断されている<sup>(1,4)</sup>。すなわち、燃料要素の酸化は黒鉛スリーブにとどまり、燃料コンパクトはほとんど酸化されることはない。さらに、黒鉛スリーブの底板の酸化についても、それによって燃料コンパクトが落下することはないと評価されている。しかし、HTTRの安全性を評価する際には想定される事故シーケンスよりも厳しい条件下における挙動を把握しておくことが有用である。

本研究では、格納容器による空気量の制限を無視し、空気が十分に供給される極限状態での燃料ふるまいについて把握することを目的として空気酸化実験を行い、燃料の健全性を評価する上で重要なSiC層の酸化挙動を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験方法の概要

本実験では、文献(4)の解析結果を参考にして、次のような酸化条件を設定した。

(a) 1400℃, 40時間

(b) 1300℃, 600時間

加熱中の雰囲気については、空気侵入事故としての極限状態を想定し、空気100%とした。

(a)は、原子炉停止後に、崩壊熱によって燃料が最高温度に到達し、そこへ、侵入した空気が供給される状態を模擬したものである。(b)は、燃料温度が最高に達した後、原子炉圧力容器冷却系の効果が現れて、燃料温度が徐々に下がる状態を模擬したものである。(b)については、約1300℃の状態が50時間程度続くとされているが余裕を見て、ここでは最大600時間とした。

実験方法の概要をFig. 2に示す。未照射試料については、製造段階でのSiC層破損率を測定し、それと同一製造バッチの試料について空気酸化実験を行った。未照射試料のうちの燃料コンパクトについては、加熱温度と重量減少の関連を調べるために、1400℃の温度で40時間の加熱も行った。

空気酸化後の未照射の試料については、SiC層破損率を求め、さらに、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)、X線回折装置、およびレーザーラマン分光分析装置を使用してSiC層表面の酸化の状態について調べた。一方、照射済みの被覆粒子については、酸化前後の放射能の比、すなわちFP残留率を求めた。

### 2.2 試料

試料には、未照射の被覆粒子および燃料コンパクト、ならびに照射済みの被覆粒子を用いた。試料の寸法、密度等の特性をTable 1に示す。

未照射の被覆粒子および燃料コンパクトは、第11次OGL-1照射用燃料試料と同一製造バッチの製品であり、被覆粒子は同燃料試料の燃料コンパクト成型前のものである。燃料コンパクトは、外径24mm、内径8mm、長さ40mmであり、被覆粒子充填率は30vol%である。照射済みの被覆粒子は、原研大洗研究所の材料試験炉(JMTR)に設置した炉内ガスループOGL-1で照射した第8次OGL-1燃料試料の燃料コンパクトを電気化学的に解砕して採取したものである。照射済み被覆粒子については、破損が無いことを加熱前にX線ラジオグラフィで確認した。第8次OGL-1燃料から試料として採取した被覆粒子の照射条件をTable 2に示す。

これら燃料の製造方法は、HTTRの炉心燃料(初装荷燃料)の場合と同一である。



## 2.3 製造時SiC層破損率の測定

SiC層破損率は、被覆粒子総数に対するSiC層が破損した粒子（SiC層破損粒子）の割合として定義される。以下に示す通常の燃焼・酸浸出法により燃料コンパクト試料について製造時のSiC層破損率を測定した。

空気流量3.8ℓ/min, 900℃で試料を加熱し、黒鉛マトリックスおよび被覆粒子のOPyC層が燃焼除去されていることを確認した後、さらに、6時間加熱した。加熱後の試料については、7規定硝酸溶液中で5時間煮沸し、SiC層破損粒子中のウランを浸出させた。その後に、浸出液中のウラン量をウラン蛍光光度計（島津製作所製 UM-2S型）を用いて定量し、定量した浸出液中のウラン量と、<sup>235</sup>Uの185keVガンマ線スペクトル分析によって非破壊的に求めた燃料コンパクト試料中の全ウラン量（原子燃料工業㈱測定）との比をSiC層破損率とした。

未照射の被覆粒子についても、製造時のSiC層破損率を求めた。その方法は、試料として被覆粒子を用いることを除けば上と同じである。

## 2.4 空気酸化実験

### 2.4.1 実験装置

空気酸化実験装置の模式図をFig. 3に示す。電気炉のアルミナ製炉芯管に試料を入れ、乾燥空気を流しながら加熱した。試料の温度制御には、電気炉の発熱体外側にある熱電対（Pt-6%Rh/Pt-30%Rh）を使用した。加熱中に炉芯管内部の試料位置での温度を熱電対（Pt/Pt-13%Rh）で測定することによって、電気炉制御温度と試料温度との差を予め校正した。試料温度のほうが高い値であり、その差は試料温度が1400℃の時に20℃程度であった。

試料容器については、付録に記述する、試料容器選定のための予備実験の結果を踏まえて次のものを使用した。燃料コンパクト試料の空気酸化実験には、SiC被覆を施した黒鉛製容器（SiC被覆黒鉛容器）に入れ、これをさらにアルミナ製の試料容器に入れて使用した。アルミナ製容器は、SiC被覆黒鉛容器とアルミナ製の炉芯管との反応を防ぐために用いたものである。被覆粒子試料の空気酸化実験には、ムライム製容器を用いた。これらの試料容器については、加熱中に試料のSiC層と著しい反応が起らないことを予備実験において確認した。

### 2.4.2 実験

#### (1) 燃料コンパクト

予備的な実験として、未照射の燃料コンパクトについて、加熱温度と重量減少の関連を調べるために、1400℃の温度で40時間の加熱を行った。時間ごとの重量の減少量を測定するために昇温/降温を繰り返すので、昇・降温時はヘリウム雰囲気切换到昇・降温時の重量減少が生じないようにした。空気流量は、200ml/minとした。この流量は燃料コンパクトの酸化を行うのに十分量であり、これ以上流量を多くしても酸化速度に影響がないことを予め確かめた。

燃料コンパクト試料については、SiC被覆黒鉛容器を用いて、1400℃で、20時間の空気雰囲気での加熱を行った。空気流量は、上と同じく200ml/minとした。

(2) 未照射被覆粒子

ムライト製試料容器を用いて、5g(約3000粒)の加熱を行った。加熱温度は900℃から1400℃まで100℃ごととし、加熱時間は10時間から最大600時間(この時の温度は、1300℃)とした。空気流量は、被覆粒子を酸化させるのに十分な量であることを確認して、45ml/minとした。

(3) 照射済み被覆粒子

照射済みの被覆粒子については、ムライト製試料容器に1粒ずつ装荷し、1200℃から1400℃の温度範囲において、40時間の加熱を行った。空気流量は、上記(2)と同じく45ml/minとした。

## 2.5 空気酸化実験後の測定

(1) SiC層破損率

空気酸化による被覆粒子の破損を調べるため、空気酸化後の試料のSiC層破損率を測定した。測定方法は、2.3節に述べたのと同じである。

(2) 重量減少

未照射燃料コンパクトを試料容器に装荷した状態での加熱前後の重量を化学天秤で測定することによって重量減少を求めた。

(3) 外観観察

空気酸化後の被覆粒子をSEM(日立/明石<sup>(株)</sup>製, MSM-2型)で観察した。SiC層表面の酸化膜を除去するために、空気酸化後の被覆粒子を2規定フッ酸-2規定硝酸の混合溶液中に浸し、赤外線ランプを用いて50℃程度に加熱した。その後、被覆粒子を水で洗浄し、再びSEMで観察した。

(4) X線回折およびレーザーラマン分光分析

空気酸化後の被覆粒子についてX線回折装置(理学電機<sup>(株)</sup>製RU-200B型)を用いて回折した。同じく空気酸化後の被覆粒子について、アルゴン励起レーザー(日本電気<sup>(株)</sup>製GLG-3200型)を使用したレーザーラマン分光分析装置(日本分光工業<sup>(株)</sup>のNR-1000型)を用いて波数100cm<sup>-1</sup>から1100cm<sup>-1</sup>までの走査範囲を分析した。

(5) 照射済み被覆粒子の放射能分析

照射済み被覆粒子のFP量測定には、純ゲルマニウム検出器を使用した波高分析器(CANBERRA社, シリーズ35プラス)を用いた。FP放射能の絶対量の校正には、<sup>137</sup>Cs, <sup>152</sup>Eu, および<sup>60</sup>Coの標準線源を用いた。放射性核種の定性・定量の解析には解析用ソフトウェアPC-GAMMA(東陽テクニカ<sup>(株)</sup>)を用いた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 燃料コンパクトの酸化による重量減少

燃料コンパクトの空気酸化による重量変化をFig. 4に示す。これは、燃料コンパクトの空気酸化前の重量に対する空気酸化後の重量の割合を示したものである。燃料コンパクトの重量率は、約20時間の空気雰囲気での加熱によって、43%の最小値で一定となった。この43%という値は、SiC層が剥き出しになった被覆粒子（裸のSiC粒子）の燃料コンパクト全重量に対する重量率に対応する。

Photo. 1に、燃料コンパクトの空気酸化に伴う外観変化の経過を示す。Photo. 1(b)に示す2時間加熱後の外観を見ると、実験中の空気の流れに当る上流側から酸化が進行しているのがわかる。Photo. 1(c)は20時間加熱後の外観である。Photo. 1(c)からも、約20時間の空気雰囲気での加熱によって、裸のSiC粒子となったことがわかる。上記の結果から、Fig. 4で見られたように重量が最小値となるのは、炭素材である黒鉛マトリックスおよび被覆粒子のOPyC層が除去され、裸のSiC粒子となり重量減少が停止したためであることが明らかである。

#### 3.2 SiC層破損率およびFP残留率

##### (1) SiC層破損率

製造時のSiC層破損率をTable 3に示す。SiC層破損率の95%信頼限界は、小川ら<sup>(5)</sup>によって検討された方法（二項分布による区間推定）によって求めた。空気酸化後の燃料コンパクトおよび被覆粒子のSiC層破損率の測定結果をTable 4に示す。等価破損率は、試料粒子数とSiC層破損率の積として求めたものであり、推定破損粒子数は、破損粒子数が整数であるはずであることから推定したものである。

実験No. 1および11は、製造時のSiC層破損率である。試料に被覆粒子を用いた場合、約3000粒の全粒子に対する1粒子破損は $3.2 \times 10^{-4}$ 程度に相当するので、この値より破損率ははるかに小さな実験 No. 3, 5, 7および9は破損粒子数がゼロであると推定される。実験No. 2, 4, 6, 8および10については、破損はあるが製造時のSiC層破損率の95%信頼限界内にあるので、酸化による有意な破損の増加はなかったと判断できる。試料に燃料コンパクトを用いた場合も同様に、実験 No. 11に比べて実験 No. 12の値は十分に低く、酸化後のSiC層破損率は製造時のSiC層破損率を下回っていて、酸化による有意な破損の増加は生じていないと判断できる。したがって、加熱温度を900℃から1400℃までの範囲で変化させ、加熱時間を最大600時間（温度1300℃）としたが、空気酸化後のSiC層破損率は製造時の破損率の95%信頼限界を超えない範囲にとどまったと言える。そして、加熱温度および加熱時間の変化に伴うSiC層破損率の有意な変化は見られない。

H T T Rにおける製造時のS i C層破損率の仕様値は、 $1.5 \times 10^{-3}$ （予定）である。Table 3に示すように空気酸化後のS i C層破損率は、このH T T Rの仕様値と比べても十分に低い値である。

以上のことから、本実験の条件内では、S i C層破損率は、製造時のレベルにとどまっており、本実験条件での空気酸化による破損の有意な増加は生じていないと判断することができる。

## (2) 照射済み被覆粒子のF P残留率

S i C層には、第1章で述べたように金属F Pの保持という重要な役割がある。S i C層の健全性を評価するために、健全なS i C層を持つ被覆粒子では $^{137}\text{Cs}$ が被覆粒子内に保持されるという特性を考慮して $^{137}\text{Cs}$ の被覆粒子内残留率を測定した。残留率は、空気酸化前に被覆粒子内に保持されていた $^{137}\text{Cs}$ 量のうち、空気酸化後に被覆粒子内に残留している量の割合である。

照射済み被覆粒子の $^{137}\text{Cs}$ 残留率の結果をTable 5に示す。Table 5からわかるように、加熱温度が変化しても残留率は1に極めて近い値であり、加熱温度による有意な差は見られない。F P残留率のバラツキは波高分析器による測定誤差の範囲である。なお、加熱後の試料容器の放射能も測定し、被覆粒子からの有意なF P放出のないことを確認した。

以上のように、 $^{137}\text{Cs}$ 残留率がほぼ1であることから、F P保持性能の面からみてもS i C層は健全であると判断できる。

H T T Rの安全評価においては、空気侵入事故時に燃料コンパクトに著しい酸化は生じないとされている。上の結果から、炉心の全燃料が酸化されるという極限状態を仮定した場合でも、燃料温度が $1400^\circ\text{C}$ 程度を超えない時には、燃料からのF P放出割合は製造時のS i C層破損率程度以下にとどまるものと考えられる。

## 3.3 S i C層の走査型電子顕微鏡観察

S E M観察による空気酸化後のS i C層の表面状態をPhoto. 2に示す。

Photo. 2(a)および(b)には、それぞれS i C層の加熱前の表面状態および $900^\circ\text{C}$ 、40時間加熱後の表面状態を示す。この熱処理では、変化は認められなかった。

Photo. 2(c)および(d)には、それぞれ $1300^\circ\text{C}$ 、100時間加熱後および $1400^\circ\text{C}$ 、40時間加熱後のS i C層の表面状態を示す。Photo. 2(c)および(d)では、Photo. 2(a)および(b)と比べて表面が滑らかになっていることがわかる。これは、加熱温度が高いため、空気酸化によって表面状態が変化したものと考えられる。このことからS i C層の空気酸化後の表面状態については加熱温度への依存性があることがわかる。

Photo. 2(e)および(f)には、Photo. 2(c)および(d)に示す粒子を、フッ酸-硝酸混合溶液中に浸した後のS i C層表面状態をそれぞれ示す。Photo. 2(c)および(d)に比べ、S i C層の表面は加熱前の状態に近いものとなっていることがわかる。これは、フッ酸-硝酸混合溶液によって、S i C層表面の酸化膜が除去されて下地のS i C層がむきだしの状態になったため、Photo. 2(a)に示したような加熱前のS i C層の表面状態に近くなったものと考えられる。

以上のことから、Photo. 2(c)および(d)では空気酸化によってS i C層表面に酸化膜が形成さ

れ、Photo. 2 (e)および(f)ではその酸化膜がフッ酸-硝酸混合溶液によって取り除かれたと考えることができる。

### 3.4 SiC層のX線回折

前節の結果を踏まえて、空気酸化によってSiC層表面に形成された物質の組成を調べるため、X線回折を行った。

回折結果をFig. 5に示す。UO<sub>2</sub>、炭素、 $\alpha$ -SiC、および $\beta$ -SiCのピークの他に、矢印で示したピークが見られた。このピークは、SiO<sub>2</sub>の結晶型の一つ（トリジマイト<sup>(6)</sup>）に対応している。加熱温度が1400℃以下であることから、Si-O系状態図<sup>(7)</sup>を考慮すると形成された酸化膜は、トリジマイトであると推定される。

### 3.5 SiC層のレーザラマン分光分析

空気酸化後のSiC層表面の性状を調べるため、レーザラマン分光分析を行った。

分析結果をFig. 6に示す。 $\beta$ -SiCのピークが顕著に見られる。一方、それとは異なる物質のピークも見られるが、同定はできていない。

## 4. 結 論

HTTR用燃料の空気侵入事故における極限状態での燃料ふるまいについて把握することを目的として空気酸化実験を行い、燃料の健全性および酸化挙動を調べた結果、次のことが明らかになった。

- ① 1400℃、200 ml/minの流量での加熱により燃料コンパクトの黒鉛マトリックスおよび被覆粒子のOPyC層は完全に酸化除去され、全てSiC層の露出した被覆粒子となった。
- ② 加熱温度を900℃から1400℃までの範囲で変化させ、加熱時間を最大600時間（温度1300℃）とした空気酸化後のSiC層破損率は、被覆粒子および燃料コンパクトのいずれの場合でも、製造時の破損率を超えない範囲にとどまり、加熱温度および時間に対する依存性は見られなかった。
- ③ 加熱温度を1200℃から1400℃まで変化させた結果、<sup>137</sup>Cs残留率はほぼ1であり、温度による有意な差は見られなかった。このことから、被覆層の重要な機能であるFP保持の面からみてもSiC層は健全であったと判断できる。
- ④ 空気酸化後のSiC層表面には、酸化膜が形成されていたことがSEM観察、X線回折、およびレーザラマン分光分析によって明らかになった。

以上の結果から、本実験の条件内では、空気酸化によるSiC層破損率は製造時のレベルにとどまり、破損率の有意な増加は生じないと判断できる。

れ、Photo. 2 (e)および(f)ではその酸化膜がフッ酸-硝酸混合溶液によって取り除かれたと考えることができる。

### 3.4 SiC層のX線回折

前節の結果を踏まえて、空気酸化によってSiC層表面に形成された物質の組成を調べるため、X線回折を行った。

回折結果をFig. 5に示す。UO<sub>2</sub>、炭素、 $\alpha$ -SiC、および $\beta$ -SiCのピークの他に、矢印で示したピークが見られた。このピークは、SiO<sub>2</sub>の結晶型の一つ(トリジマイト<sup>(6)</sup>)に対応している。加熱温度が1400℃以下であることから、Si-O系状態図<sup>(7)</sup>を考慮すると形成された酸化膜は、トリジマイトであると推定される。

### 3.5 SiC層のレーザラマン分光分析

空気酸化後のSiC層表面の性状を調べるため、レーザラマン分光分析を行った。

分析結果をFig. 6に示す。 $\beta$ -SiCのピークが顕著に見られる。一方、それとは異なる物質のピークも見られるが、同定はできていない。

## 4. 結 論

HTR用燃料の空気侵入事故における極限状態での燃料ふるまいについて把握することを目的として空気酸化実験を行い、燃料の健全性および酸化挙動を調べた結果、次のことが明らかになった。

- ① 1400℃、200 ml/minの流量での加熱により燃料コンパクトの黒鉛マトリックスおよび被覆粒子のOPyC層は完全に酸化除去され、全てSiC層の露出した被覆粒子となった。
- ② 加熱温度を900℃から1400℃までの範囲で変化させ、加熱時間を最大600時間(温度1300℃)とした空気酸化後のSiC層破損率は、被覆粒子および燃料コンパクトのいずれの場合でも、製造時の破損率を超えない範囲にとどまり、加熱温度および時間に対する依存性は見られなかった。
- ③ 加熱温度を1200℃から1400℃まで変化させた結果、<sup>137</sup>Cs残留率はほぼ1であり、温度による有意な差は見られなかった。このことから、被覆層の重要な機能であるFP保持の面からみてもSiC層は健全であったと判断できる。
- ④ 空気酸化後のSiC層表面には、酸化膜が形成されていたことがSEM観察、X線回折、およびレーザラマン分光分析によって明らかになった。

以上の結果から、本実験の条件内では、空気酸化によるSiC層破損率は製造時のレベルにとどまり、破損率の有意な増加は生じないと判断できる。

## 謝 辞

本報告をまとめるにあたり、有益な助言を下された湊和生氏をはじめとする燃料照射研究室の方々および小川徹燃料開発研究室長に感謝致します。本実験条件の検討については、H T T R 原子炉開発室の沢和弘氏および塩沢周策室長代理に御教示頂いた。また、本研究を実施するにあたり、激励を頂いた燃料・材料工学部の近藤達男部長および半田宗男次長に感謝致します。

## 参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所, “日本原子力研究所大洗研究所原子炉設置許可申請書H T T R (高温工学試験研究炉) 原子炉施設の設置”, 平成元年2月(平成元年11月一部補正, 平成2年10月一部補正)。
- (2) 林 君夫, 塩沢周策, 沢 和弘, 佐藤貞夫, 丸山 創, 小林紀昭, 福田幸朔, “高温工学試験研究炉用燃料の設計方針, 製作性及び総合的健全性評価”, JAERI-M 89-161 (1989)。
- (3) 林 君夫, 塩沢周策, 新藤雅美, 伊与久達男, 浅海正延, 菊地孝行, 沢 和弘, 中川繁昭, 鹿志村悟, 菊地啓修, 福田幸朔 “高温工学試験研究炉の異常状態時における燃料及び炉心の安全評価上の判断基準の検討”, JAERI-M 91-140 (1991) p. 5.
- (4) 丸山 創, 岡本太志, 中川繁昭, 新藤雅美, “H T T R の 1 次冷却設備配管破断事故に関する安全解析”, JAERI-M 91-195 (1990)。
- (5) 小川 徹, 井川勝市, “被覆燃料粒子の S i C 層破損率の統計的検討”, JAERI-M 83-051 (1983)。
- (6) Von O.W.Florke, “Die Kristallarten des SiO<sub>2</sub> und ihr Umwandlungsverhalten”, BERICHTED eut. Keram. 38, (1961) p. 89.
- (7) T.B.Massalski, ed., “Binary alloy phase diagrams”, Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1986, p.1788.

## 謝 辞

本報告をまとめるにあたり、有益な助言を下された湊和生氏をはじめとする燃料照射研究室の方々および小川徹燃料開発研究室長に感謝致します。本実験条件の検討については、H T T R 原子炉開発室の沢和弘氏および塩沢周策室長代理に御教示頂いた。また、本研究を実施するにあたり、激励を頂いた燃料・材料工学部の近藤達男部長および半田宗男次長に感謝致します。

## 参 考 文 献

- (1) 日本原子力研究所, “日本原子力研究所大洗研究所原子炉設置許可申請書H T T R (高温工学試験研究炉) 原子炉施設の設置”, 平成元年2月(平成元年11月一部補正, 平成2年10月一部補正)。
- (2) 林 君夫, 塩沢周策, 沢 和弘, 佐藤貞夫, 丸山 創, 小林紀昭, 福田幸朔, “高温工学試験研究炉用燃料の設計方針, 製作性及び総合的健全性評価”, JAERI-M 89-161 (1989)。
- (3) 林 君夫, 塩沢周策, 新藤雅美, 伊与久達男, 浅海正延, 菊地孝行, 沢 和弘, 中川繁昭, 鹿志村悟, 菊地啓修, 福田幸朔 “高温工学試験研究炉の異常状態時における燃料及び炉心の安全評価上の判断基準の検討”, JAERI-M 91-140 (1991) p. 5.
- (4) 丸山 創, 岡本太志, 中川繁昭, 新藤雅美, “H T T R の 1 次冷却設備配管破断事故に関する安全解析”, JAERI-M 91-195 (1990)。
- (5) 小川 徹, 井川勝市, “被覆燃料粒子の S i C 層破損率の統計的検討”, JAERI-M 83-051 (1983)。
- (6) Von O.W.Florke, “Die Kristallarten des SiO<sub>2</sub> und ihr Umwandlungsverhalten”, BERICHTED eut. Keram. 38, (1961) p. 89.
- (7) T.B.Massalski, ed., “Binary alloy phase diagrams”, Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1986, p.1788.



Table 1 試料の特性 (実測値\*)

項目		第8次 OGL-1 燃料	第11次 OGL-1 燃料	
燃料核	$^{235}\text{U}$ 濃縮度 (wt %)	19.71	19.307	
	直径 ( $\mu\text{m}$ )	595	585	
	密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	10.56	10.25	
被覆層	バッファ層	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	64.5	61.5
		密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	1.11	1.15
	IPyC層	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	27.5	31.5
		密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	1.85	1.85
	SiC層	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	24.5	24.5
		密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	3.21	3.21
	OPyC層	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	43.0	45.5
		密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	1.88	1.84
被覆粒子	直径 ( $\mu\text{m}$ )	914	911	
	密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	4.26	4.23	
燃料コンパクト	外径 (mm)	—	23.99	
	内径 (mm)	—	8.05	
	長さ (mm)	—	39.91	
	粒子充填率 (vol %)	—	29.8	

\*：製造バッチの平均値

Table 2 第8次OGL-1燃料の照射条件

燃料コンパクト 試料名	燃焼度 (%FIMA)*1	温度*2 ( $^{\circ}\text{C}$ )	高速中性子照射量 ( $10^{24}\text{m}^{-2}, E>29\text{fJ}$ )
820P1-14*3 (本実験試料)	0.78	1245	0.92
820P1-9 (参考)	1.00	1384	1.20

\*1: Fission per initial metal atom

\*2: 熱計算 (STPDSP-2コード) による値

\*3: 燃料体の軸方向中央位置に装荷した燃料コンパクト

Table 3 製造時のSiC層破損率

試料	SiC層破損率	SiC層破損率の95%信頼限界	
		95%上限	95%下限
被覆粒子	$5.7 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-4}$
燃料コンパクト	$1.2 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-4}$

Table 5 照射済み被覆粒子の空気酸化後の $^{137}\text{Cs}$ 残留率

加熱温度* ( $^{\circ}\text{C}$ )	加熱前 $A_0$ (MBq)	加熱後 $A_1$ (MBq)	$^{137}\text{Cs}$ 残留率 $A_1/A_0$
1200	0.775	0.786	1.01
1300	0.931	0.942	1.01
1400	0.769	0.763	0.99
1400	0.624	0.614	0.99

\*：加熱時間は40h

Table 4 空気酸化実験後のSiC層破損率

実験 No.	試料	試料重量	粒子数	実験条件		SiC層破損率	等価 破損 粒子数	推定 破損 粒子数
				温度(°C)	時間(h)			
1*	被覆粒子	5.00	3126	900	15	$5.7 \times 10^{-4}$	1.78	2
2	被覆粒子	5.04	3151	900	40	$2.3 \times 10^{-4}$	0.72	1
3	被覆粒子	5.00	3127	1000	40	$5.1 \times 10^{-6}$	0.02	0
4	被覆粒子	5.01	3128	1100	40	$3.6 \times 10^{-4}$	1.13	1
5	被覆粒子	5.02	3136	1200	40	$1.0 \times 10^{-6}$	0.00	0
6	被覆粒子	5.00	3125	1300	100	$3.0 \times 10^{-4}$	0.94	1
7	被覆粒子	5.02	3136	1300	200	$5.0 \times 10^{-7}$	0.00	0
8	被覆粒子	5.00	3123	1300	600	$5.4 \times 10^{-4}$	1.69	2
9	被覆粒子	4.97	3108	1400	10	$2.3 \times 10^{-6}$	0.01	0
10	被覆粒子	4.98	3114	1400	40	$3.2 \times 10^{-6}$	0.10	1
11*	燃料コンバクト	37.59	10461	900	54	$1.2 \times 10^{-3}$	12.6	13
12	燃料コンバクト	37.61	10599	1400	20	$6.9 \times 10^{-4}$	7.3	8

\*:製造時のSiC層破損率

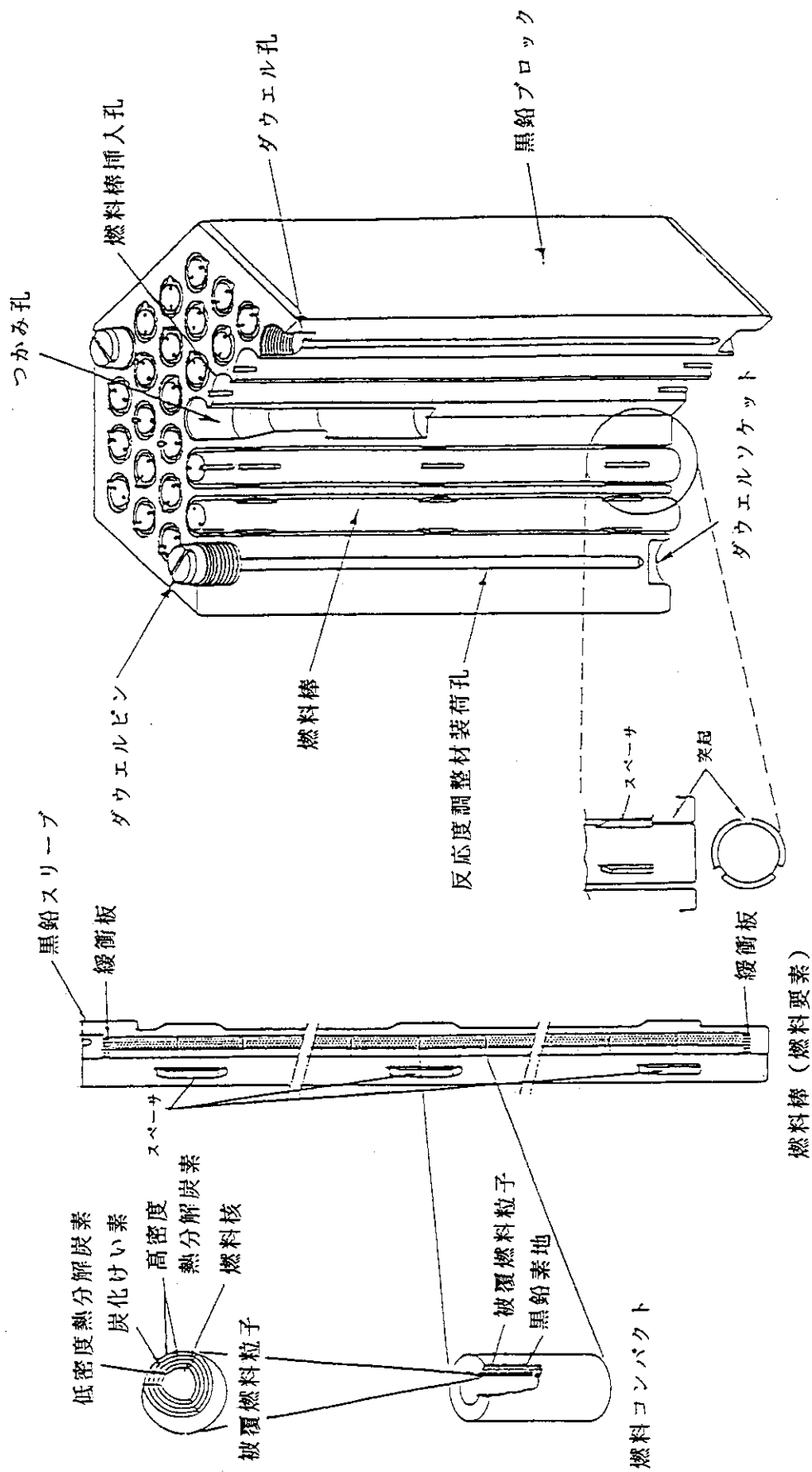


Fig. 1 H T T R 燃料体の構造 (3)

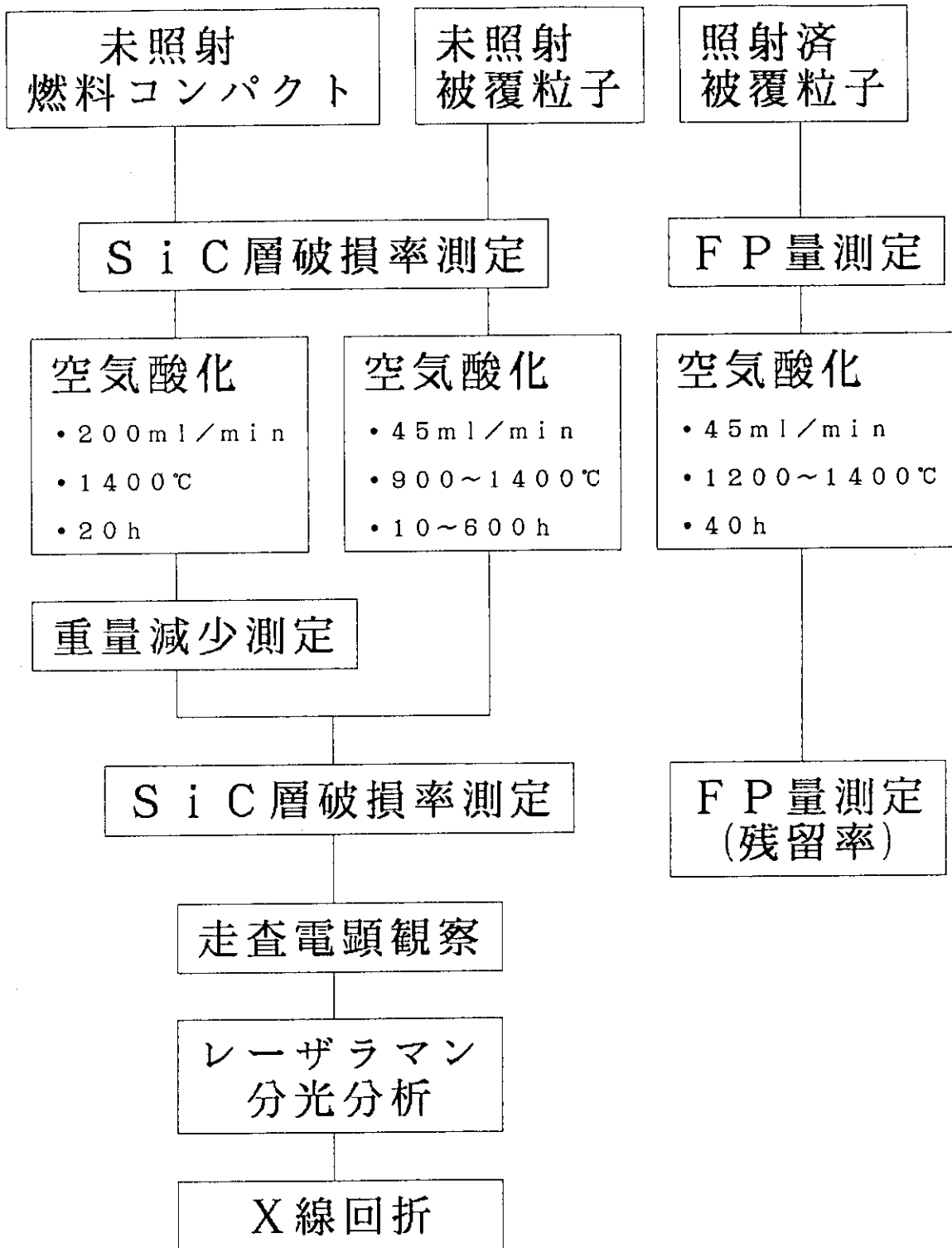


Fig. 2 実験方法の概要

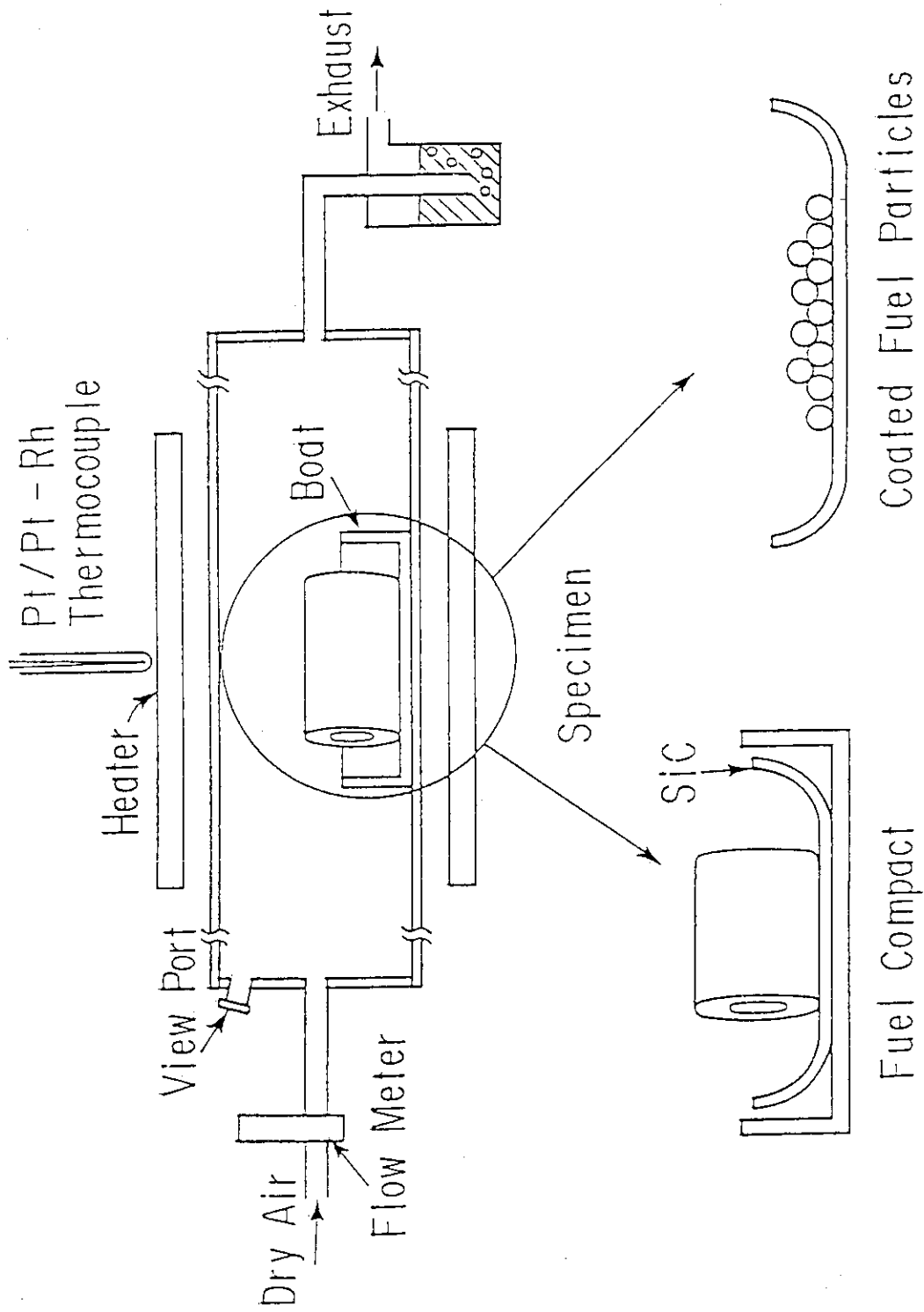


Fig. 3 空 気 酸 化 実 験 装 置 の 模 式 図

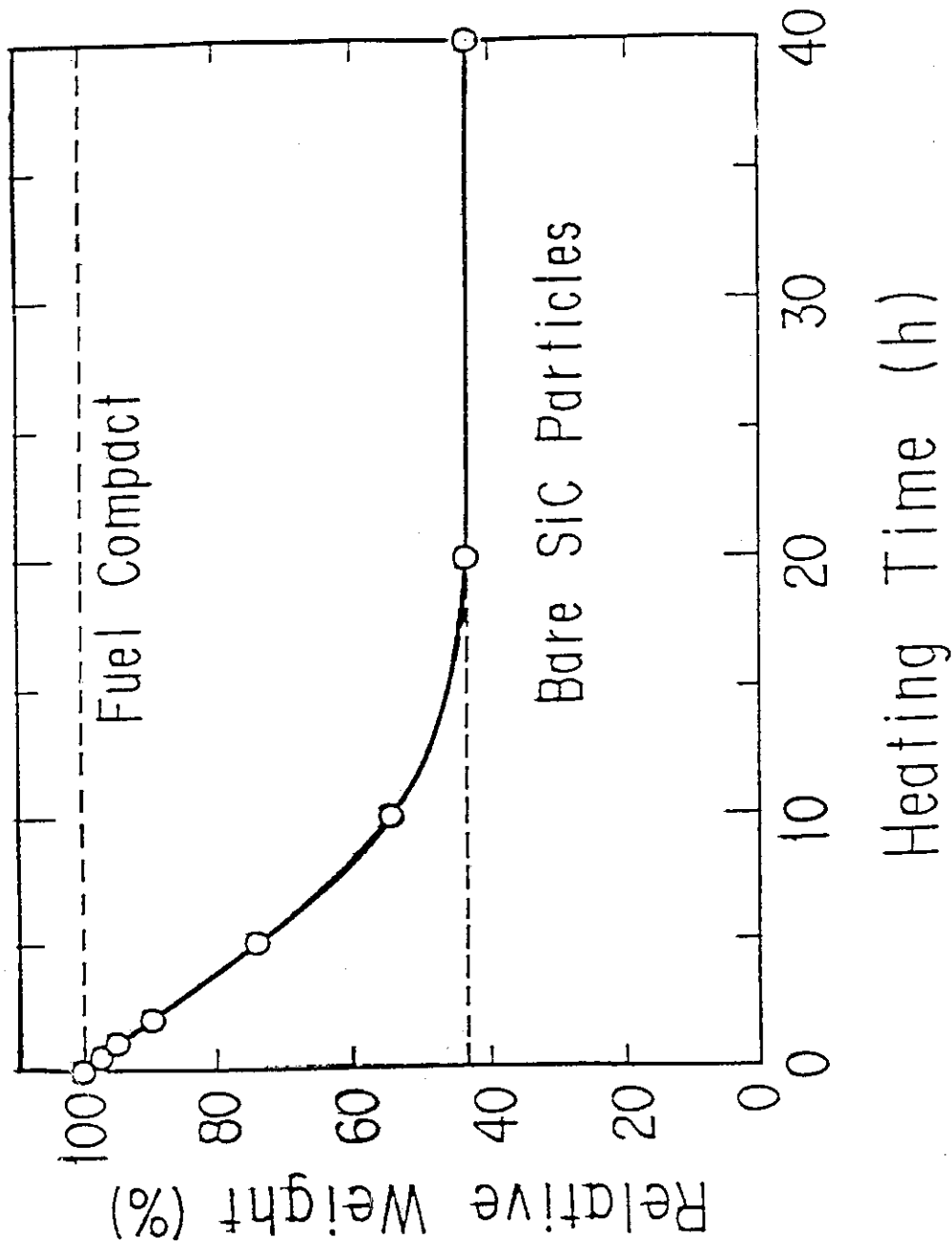
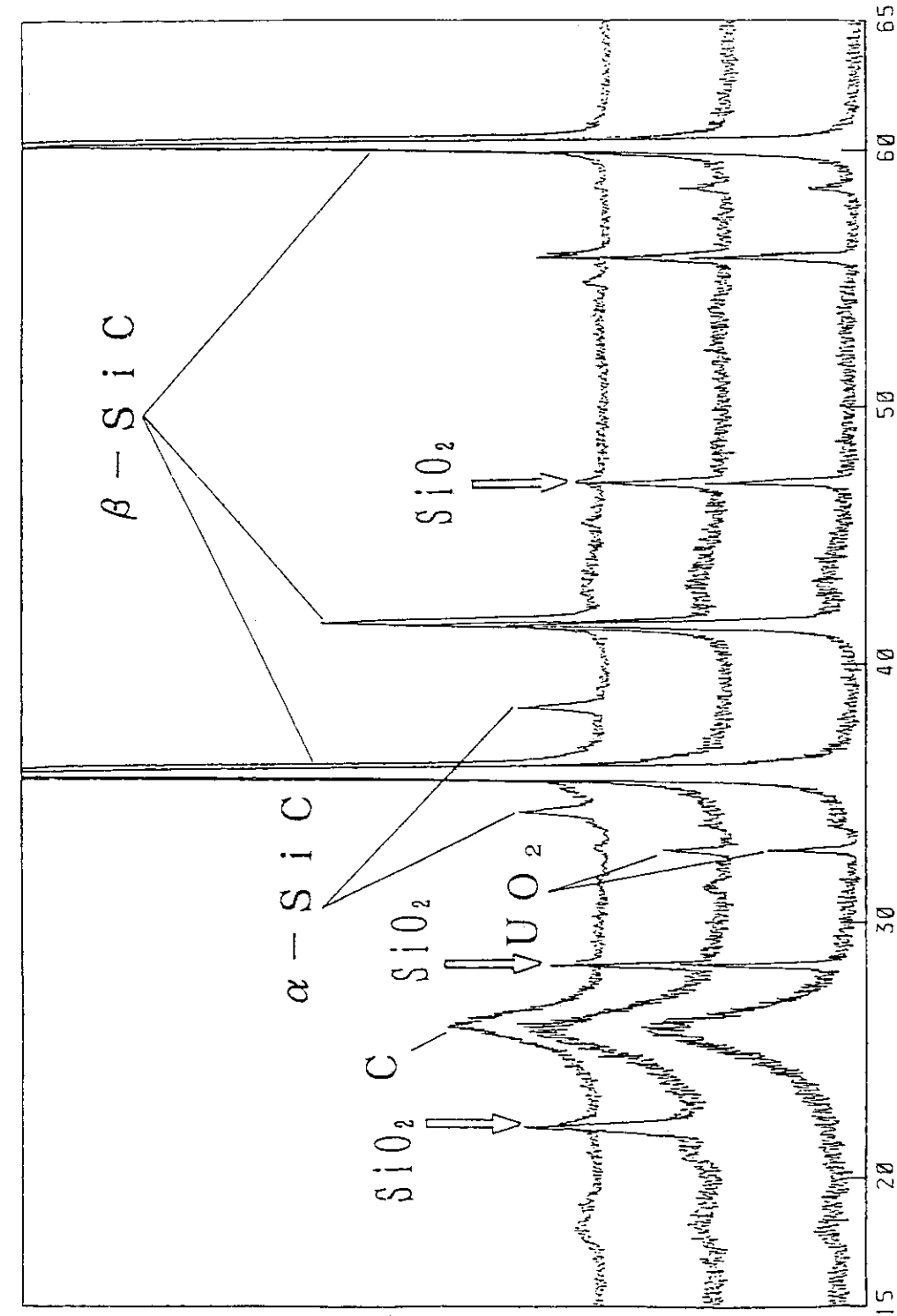


Fig. 4 燃料コンパクトの空気酸化による重量減少



2K

CPS

- 1400°C, 20h  
加熱後の燃料コンパクト
- 1400°C, 40h  
加熱後の被覆粒子
- 900°C, 40h  
加熱後の被覆粒子

Fig. 5 空気酸化前後のSiC層表面のX線回折結果



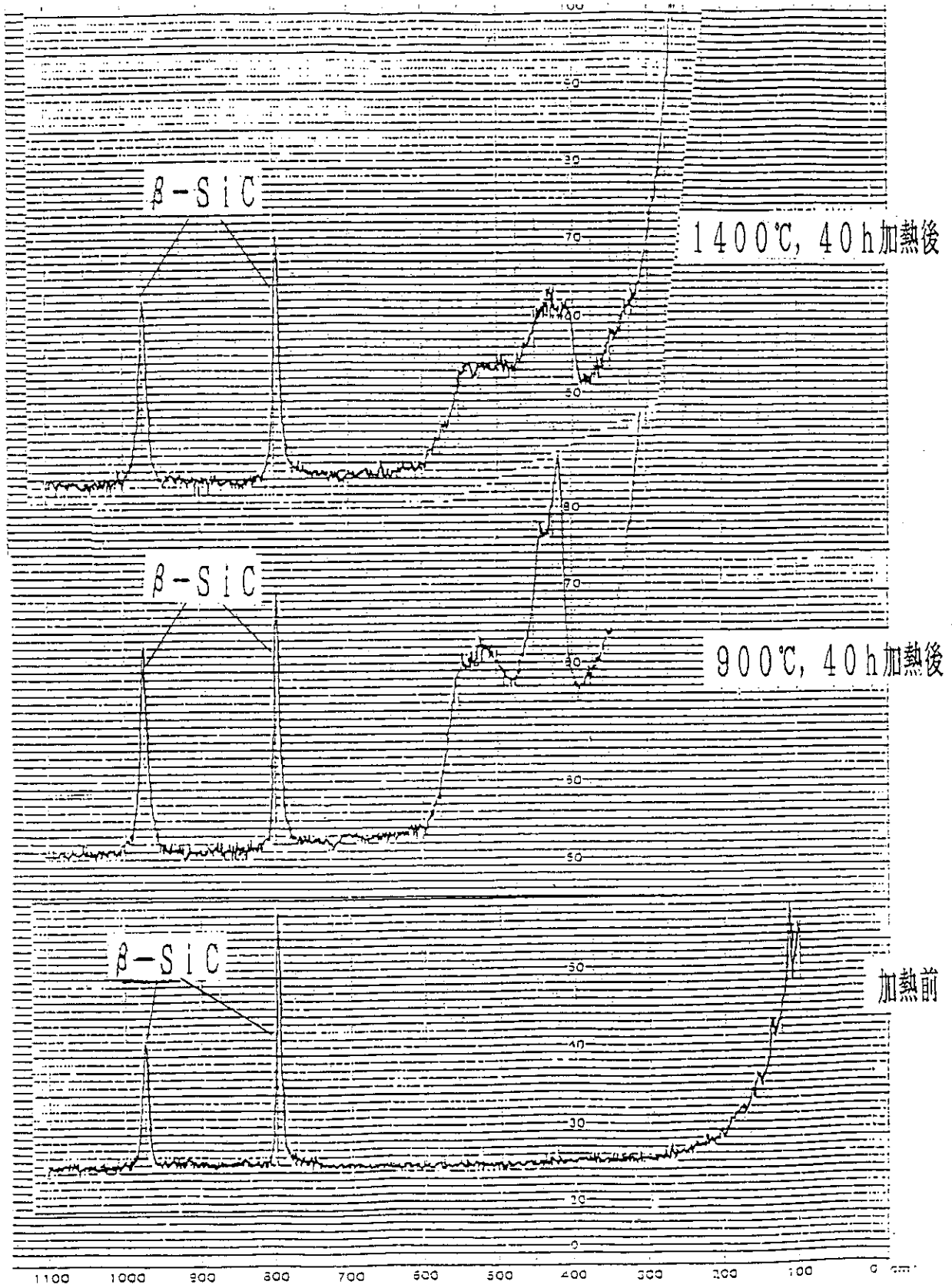
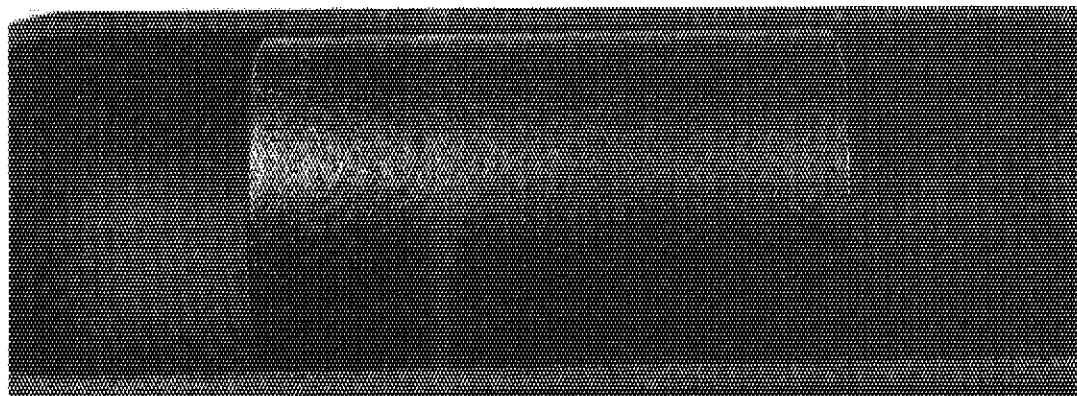


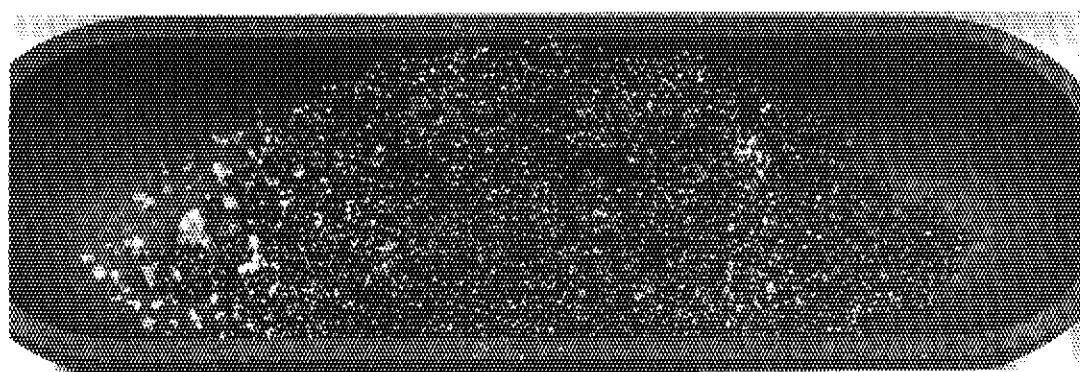
Fig. 6 空気酸化前後のSiC層表面のレーザーラマン分光分析の結果



(a) 加熱前

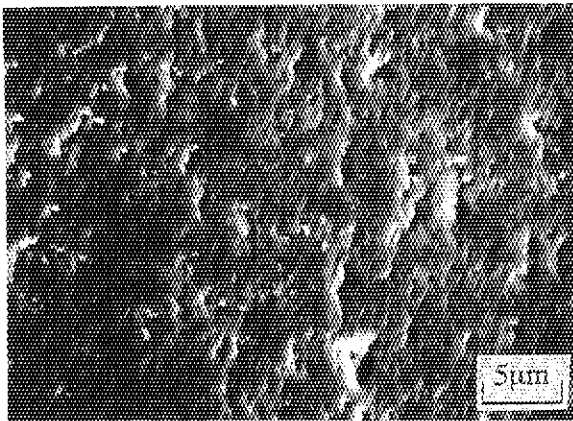


(b) 2時間加熱後

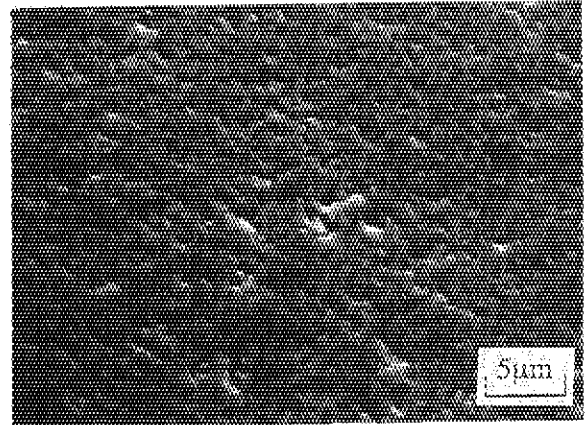


(c) 20時間加熱後

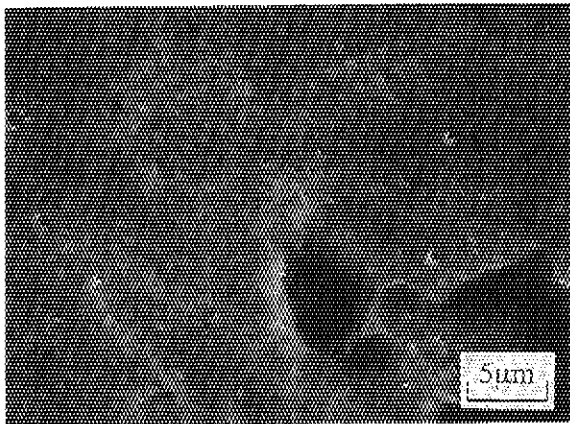
Photo. 1 空気酸化前後の燃料コンパクトの外観



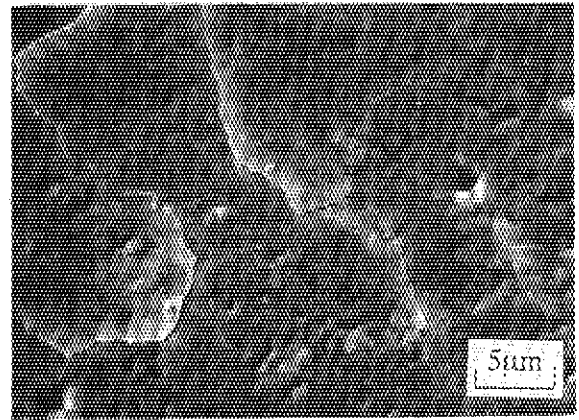
(a) 加熱前



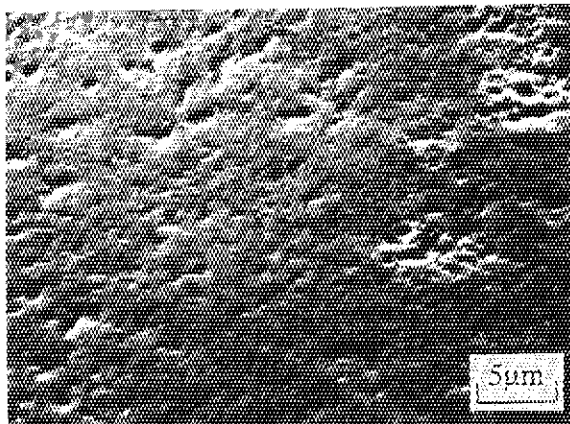
(b) 900°C, 40h



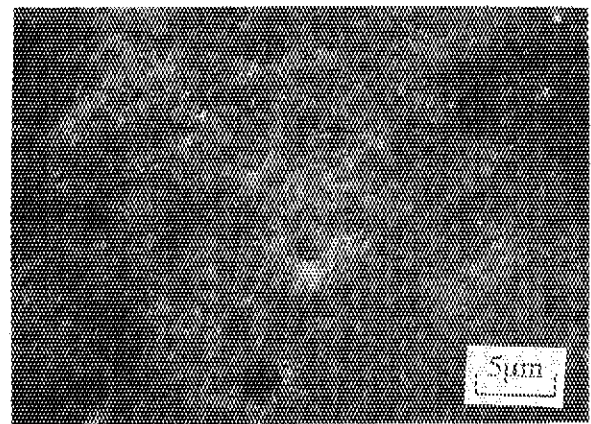
(c) 1300°C, 100h



(d) 1400°C, 40h



(e) 1300°C, 100h  
HF 溶解処理後



(f) 1400°C, 40h  
HF 溶解処理後

Photo. 2 空気酸化前後のSiC層表面状態のSEM観察結果

## 付録 試料容器選定のための予備実験

空気酸化実験の前に、試料と試料容器との反応を調べる予備実験を行った。本予備実験は、空気雰囲気中で試料を加熱し、試料と各種試料容器との反応を調べるものである。実験温度は、最高1500℃までの温度範囲であり、保持時間は最大60時間である。

まず始めに、一般によく使用されている高純度のアルミナ（日本化学陶業(株)製、規格SSA-S）を用いて実験を行った。温度は、1300℃、1400℃、および1500℃で、保持時間は、いずれも40時間である。その結果、試料と試料容器は著しく反応した。すなわち、第4層が酸化除去された後のSiC層とアルミナ容器が反応して両者の界面に溶解した反応層が生じていた。特に、1500℃では激しく反応し、ほとんどの粒子が試料容器との反応のために破損した。したがって、空気酸化の際に、試料と反応の生じない試料容器を探す必要が生じた。

予備実験として用いた試料容器の材質は、アルミナ( $Al_2O_3$ )、アルミナ・シリカ(ムライト)、マグネシア( $MgO$ )、ジルコニア( $ZrO_2$ )、窒化ホウ素(BN)、および炭化ケイ素(SiC)被覆黒鉛の6種類である。

予備実験の結果、1300℃で加熱した場合  $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、およびBNには、試料との著しい反応が観察されたが、ムライトおよびSiCには、著しい反応は観察されなかった。

以上の予備実験の結果をふまえてムライト製またはSiC被覆黒鉛製の試料容器を用いることにした。