

JAERI-Tech

JP0250565

2002-085



ZrC-TRISO 被覆燃料粒子の開発計画と ZrC 蒸着試験装置の製作

2002年11月

植田 祥平・飛田 勉*・猪 博一・高橋 昌史*・沢 和弘

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

本レポートは、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、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 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行っております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

ZrC-TRISO 被覆燃料粒子の開発計画と ZrC 蒸着試験装置の製作

日本原子力研究所大洗研究所高温工学試験研究炉開発部

植田 祥平・飛田 勉*・猪 博一・高橋 昌史**・沢 和弘

(2002年9月6日受理)

被覆燃料粒子をさらに高温領域で使用するためには、従来の被覆層として使用されている炭化ケイ素 (SiC) よりもさらに耐熱性の高い被覆材を用いることが有効である。炭化ジルコニウム (ZrC) は、約 2000°C の高温下で健全性を保ち、通常運転条件下での燃料核移動 (アメーバ効果)、核分裂生成物による腐食に対して耐性が高いことが分かっており、GENERATION-IVにおいて VHTR 燃料の候補として提案されている。商用規模での ZrC 被覆燃料粒子の開発を行うために、先行研究のレビューに基づきこれからの研究開発の課題を摘出し、これに基づいた研究開発計画を作成した。これを受け、臭化物プロセスによる 100g バッチ規模の ZrC 蒸着試験装置を新たに製作し、各種試験を実施することとした。本報告では、先行研究についてのレビュー、摘出した研究開発課題および研究計画、ZrC 蒸着試験装置の概要について述べる。

大洗研究所：〒311-1394 茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀 3607

* 原子力エンジニアリング株式会社

** 原子燃料工業株式会社

Plan of Development of ZrC-TRISO Coated Fuel Particle and Construction of ZrC Coater

Shohei UETA, Tsutomu TOBITA*, Hiroichi INO, Masashi TAKAHASHI** and Kazuhiro SAWA

Department of HTTR Project
Oarai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received September 6, 2002)

In order to use coated fuel particle under higher temperature condition, more refractory coating material, which is more refractory than conventional silicon carbide (SiC), should be applied. Zirconium carbide (ZrC) is considered to be one of the promising materials, which is proposed as candidate for VHTR fuel material in GENERATION-IV, because of its intactness under high temperature of around 2000°C and its higher stability against kernel migration (amoeba effect) and fission product corrosion under normal operating condition. In order to develop ZrC coated particle for commercial use, research and development items were extracted based on review of the previous works. Research and development plan was determined. Based on the plan, a new ZrC coater of 100g batch size, which applies bromine process, was constructed. This report describes the review of precious works, extracted research and develop items and plan, and specifications of the ZrC coater.

Keywords : Coated Fuel Particle, Zirconium Carbide (ZrC), VHTR, GENERATION-IV
Chemical Vapor Deposition (CVD), Bromide, Coater

* Nuclear Engineering Company Ltd.

** Nuclear Fuel Industries Ltd.

目 次

1. はじめに	1
2. 先行研究における成果と課題	5
2.1 ZrC の一般的物性	5
2.2 ZrC 被覆粒子の製造技術	5
2.3 臭化物法における定比 ZrC の蒸着条件	7
2.4 定比 ZrC の組織性状	10
2.5 照射特性	11
2.6 酸化特性	13
2.7 ZrC 被覆燃料粒子の開発課題	13
3. 研究開発計画と蒸着試験装置の製作	20
3.1 研究開発計画	20
3.2 ZrC 蒸着試験装置の製作	25
4. まとめ	40
謝辞	41
参考文献	41

Contents

1. Introduction	1
2. Review of Previous Works and Research and Development Items	5
2.1 Physical and Chemical Characteristics of ZrC	5
2.2 Fabrication Technique of ZrC Coated Fuel Particle	5
2.3 Condition of Chemical Vapor Deposition of ZrC _{1.0} by Bromide Process	7
2.4 Morphology of ZrC _{1.0}	10
2.5 Irradiation Characteristics of ZrC Coated Fuel Particle	11
2.6 Oxidizing Characteristics of ZrC Coated Fuel Particle	13
2.7 R&D Items of ZrC Coated Fuel Particle	13
3. Construction of Coater and Research and Development Plan	20
3.1 Research and Development Plan	20
3.2 Construction of ZrC Coater	25
4. Conclusions	40
Acknowledgements	41
References	41

1. はじめに

高温工学試験研究炉 (High Temperature Engineering Test Reactor ; HTTR) の初装荷燃料を Fig. 1-1 に示す。HTTR では、高温ガス炉に特徴的な被覆燃料粒子を用いている。被覆燃料粒子は、低濃縮二酸化ウランの燃料核を熱分解炭素 (PyC ; Pyrolytic Carbon) 及び炭化ケイ素 (Silicon Carbide ; SiC) の薄い層で四重に覆った直径約 1mm の粒子である。被覆燃料粒子の被覆層写真を Fig. 1-2 に示す。HTTR では、被覆燃料粒子を黒鉛粉末とフェノール樹脂バインダの混合粉末でオーバーコートし、円筒形状に成型・焼成した燃料コンパクトとしている。さらに、燃料コンパクトを円筒形の黒鉛スリーブの中に装填したものを燃料棒とし、燃料棒を六角注状の黒鉛ブロックに装填したものを燃料体としている⁽¹⁾。

高温ガス炉燃料の特徴の一つは、燃料からの核分裂生成物 (Fission Product : FP) の放出を防ぐ機能を主に被覆燃料粒子の被覆層に持たせていることである^(2,3)。特に SiC 層は被覆層の中で最も機械的強度が高く、その健全性が被覆燃料粒子全体の健全性を決定している⁽⁴⁾。この SiC 層の照射健全性は、燃料核移動、パラジウム (Pd) による SiC 層腐食、内圧、高温腐食といった破損機構に対する耐性で決まる⁽⁵⁾。これらの破損機構の現れ方は、照射中の温度に強く依存するが、SiC 被覆層は温度が 1600°C を超えると、 β 相から α 相への相変化が起こり、SiC の熱分解により FP の放出及び強度低下をもたらす⁽⁶⁾ため、1600°C が SiC 被覆燃料粒子の許容設計限界とされている。

高温ガス炉燃料をさらに高温まで使用するためには、従来の被覆燃料粒子の被覆層として使用されている SiC よりもさらに耐熱性の高い被覆層を用いることが有効であり、その候補として炭化ジルコニウム (Zirconium Carbide ; ZrC) を被覆層とする被覆燃料粒子が期待されている。

ZrC 被覆燃料粒子は、GENERATION-IV において将来型炉の候補の一つとして挙げられている超高温ガス炉 (Very High Temperature Reactor ; VHTR) の燃料として提案されている⁽⁷⁾。VHTR の燃料に要求される性能は、①冷却材であるヘリウムガス温度を従来の 850°C から 950 ~ 1000°C へ高温化できること、②燃料の許容限界温度を 1600°C 以上とできること、③最高燃焼度を従来の 80GWd/t から 150 ~ 200GWd/t へ上昇できること、④従来の出力密度 ($\sim 6\text{MW/m}^3$) を越える高い出力密度が得られることである⁽⁷⁾。ZrC 被覆燃料粒子は、SiC 被覆燃料粒子の約 1600°C に対して、約 2000 度の高温時の耐破損性能に優れており、①においてヘリウムガス温度を上昇させるための燃料温度の高温化が可能であり、さらに②許容設計限界温度の上昇及び④出力密度の拡大が可能である。また、ZrC 被覆燃料粒子は SiC 被覆燃料粒

子に比べて、通常運転条件下での燃料核移動（アメーバ効果）による燃料核と ZrC 層の接触に対する化学的強度及び、高燃焼度において生成する FP を含めた耐腐食性にも優れていることが明らかになっており⁽⁸⁾、③燃料の高燃焼度化が期待できる。こうした長所から、ZrC 被覆燃料粒子は、SiC 被覆燃料粒子を使用する場合よりも、冷却材温度に対する原子炉出力の拡大、さらに原子炉プラントコストの低下へつながると期待されており、VHTR 燃料としての有力な素材の一つであると考えられている⁽⁷⁾。

一方、GENERATION-IV では ZrC 被覆燃料粒子の研究開発課題として、①拡大バッチ規模での製造試験、②高燃焼度照射データの取得、③ZrC 層中の核分裂生成物、特に Ag の拡散係数の取得、④ZrC 層の酸化特性の研究及び耐酸化性能の開発、⑤ZrC 被覆燃料粒子の破損モデルの開発、が挙げられている⁽⁷⁾。これらはこれまでの ZrC 被覆燃料粒子の基礎研究開発の中で、以下の理由により課題として提起されている。

- ① ZrC 被覆燃料粒子の製造方法として化学蒸着法が確立され、原研では臭化物法により実験室規模で定比 ZrC 蒸着条件が確立された^(9,10)。しかし、臭化物法による製造は困難であり、量産規模（3kg バッチ規模）における蒸着条件を確立するに至っておらず、ZrC 被覆層の諸特性との系統的な相関は得られていない。
- ② ZrC 被覆燃料粒子の照射特性について、原研においては 4.5%FIMA までの結果が得られている⁽¹¹⁾が、軽照射試験による結果がほとんどであり、照射実績は少ない。
- ③ 将来型の高温ガス炉システムである直接サイクル型ガスタービンにおいて問題とされる Ag の保持能力は、ZrC 被覆燃料粒子は SiC 被覆燃料粒子よりも高い結果が得られている^(12,13)が、データが少ない。
- ④ ZrC 被覆燃料粒子は酸化雰囲気中で活性であり⁽¹⁴⁾、冷却材喪失事故においては被覆層の酸化による破損が想定される。しかしながら、系統的な酸化試験のデータは少なく、耐酸化性能を付加するための開発は現在行われていない。
- ⑤ 実用化においての燃料設計及び安全設計のためには破損モデルを構築する必要があるが、詳細な破損メカニズムは知られておらず、モデル化のための系統的なデータ取得はされていない。

そこで本研究では、GENERATION-IV の ZrC 被覆燃料粒子の開発課題を受け、ZrC 被覆燃料粒子の実用化を目的として、以下の 5 つの研究計画を作成した。

- ① 実用化を念頭に置いた被覆条件の確立
- ② 酸化特性を含めた ZrC 層の物性データの取得
- ③ 核分裂生成物及び Ag に対する保持性能の検討

④ 高燃焼度下における挙動評価

⑤ 破損モデルの開発

本報では、2章においてこれまでのZrC被覆燃料粒子の研究開発成果のレビューを行い、
GENERATION-IVに挙げられる研究開発課題を整理する。これを受け、3章において
ZrC-TRISO被覆燃料粒子の研究開発計画をまとめるとともに、新たに製作したZrC蒸着試験
装置の概要について述べる。

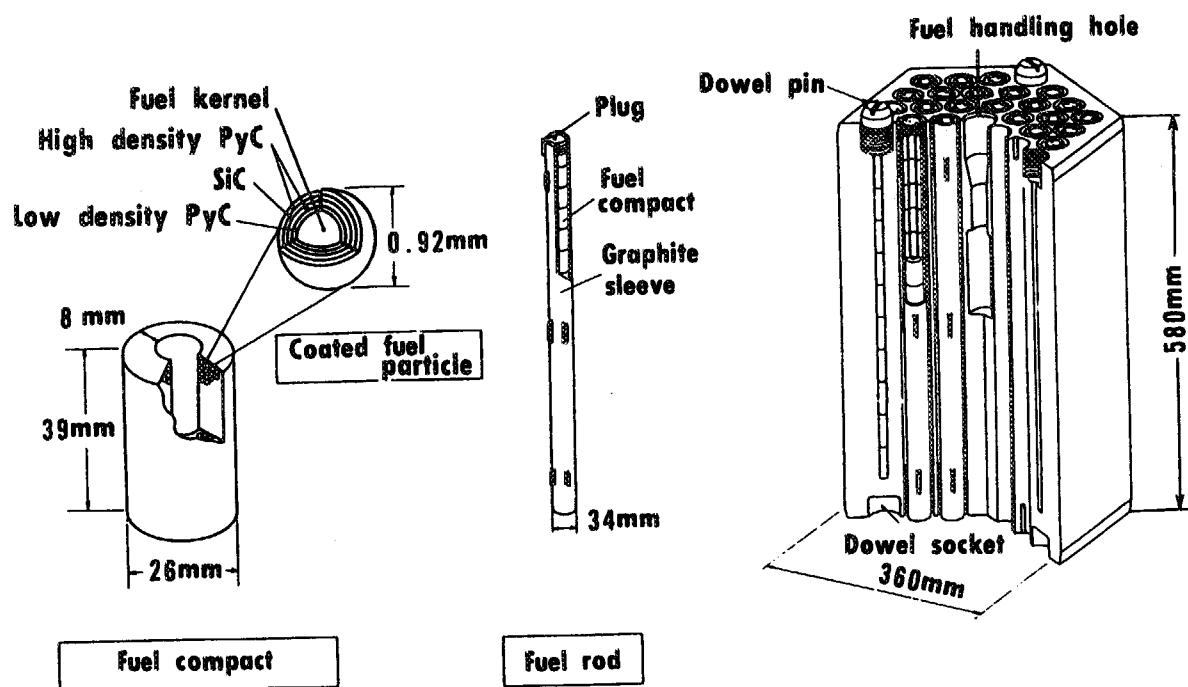


Fig.1-1 Fuel Assembly of the HTTR.

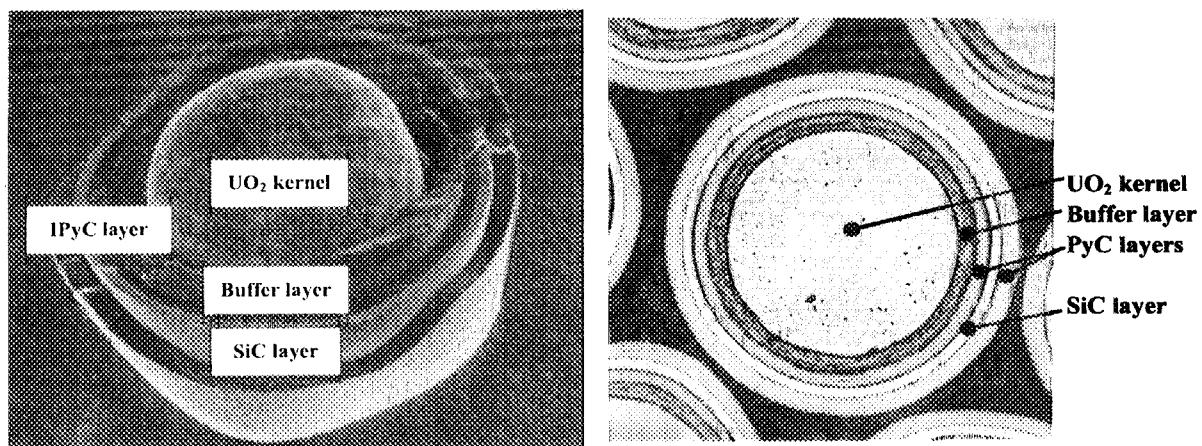


Fig. 1-2 Coated fuel particle.

2. 先行研究における成果と課題

2.1 ZrC の一般的物性

ZrC は耐熱材として、また化学的に安定な化合物として知られている。Table 2-1 に ZrC の物性値を示す⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。また、ZrC-C 二元系状態図をそれぞれ Figs. 2-1 に示す⁽¹⁸⁾。図に示すように、ZrC は広い不定比組成幅にわたって存在する。中でも、化学量論的組成比（C/Zr 比）が C/Zr = 1.0 である定比 ZrC（Fig. 2-1 の ZrC と表す領域）については、融点が 3540°C と最も高く、 β -SiC の 0.3~0.7 Wcm⁻¹°C⁻¹⁽¹⁵⁾ と同程度の熱伝導度を持つ。一方、不定比領域（Fig. 2-1 の ZrC 単相領域以外）においては、ZrC 中の結合性は大きく変化し、融点は低下する。また、後述するが、ZrC 蒸着において発生する余剰の C 成分（遊離炭素）は、密度を定比 ZrC (6.59 g/cm³) よりも著しく減少させ、さらに ZrC+C 相（Fig. 2-1 の ZrC 単相領域よりも C 過多である領域）の析出をもたらす⁽¹⁰⁾。さらに熱伝導度は、C/Zr 比が 1.0 以下では 0.10 Wcm⁻¹°C⁻¹ 以下となり、一般の酸化セラミクス並となる⁽¹⁵⁾。従って、高温ガス炉燃料としての ZrC 被覆層としては、定比 ZrC を用いることが理想である。

1 章で述べたように、現在の高温ガス炉燃料に用いられている SiC 被覆燃料粒子の許容設計限界温度は 1600°C であるのに対し、ZrC の燃料被覆材としての許容設計限界は、ZrC 層に接する熱分解炭素（PyC）層との境界における ZrC-C 相の共融点での温度 2927°C となる⁽¹⁸⁾。

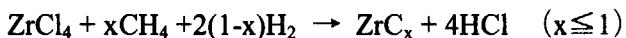
2.2 ZrC 被覆粒子の製造技術

2.2.1 化学蒸着法（CVD 法）による ZrC 蒸着技術

ZrC 被覆層の化学蒸着技術の開発は、1960 年代から英国、米国、日本、ロシアにおいて進められてきた⁽¹⁹⁾。SiC 被覆燃料粒子と同様に、被覆燃料粒子への ZrC 被覆層の蒸着方法として、流動床（流動状態により、噴流床又はスパウトベッド（Spouted bed）とも呼ぶ）を持つ電気炉を用いた CVD 法が開発された。CVD 法では、高純度の蒸着物が得られ、ガス組成により蒸着物の性状を制御しやすいという利点を有している⁽²⁰⁾。被覆燃料粒子は、流動床で原料ガス及びキャリアガスにより噴流されながら加熱される。この時、原料ガスの気相反応により生成する ZrC が粒子表面に均一に蒸着される。

ZrC の CVD 法としては、原理的にはハロゲン化ジルコニウムと炭化水素の反応を用いる。ハロゲン化ジルコニウムの供給方法が異なる CVD 法として、四塩化ジルコニウム（ZrCl₄）粉末の昇華による方法（粉末蒸着法）⁽²¹⁾及び、ハロゲン化ジルコニウム蒸気を流動床の下部領域で生成させる方法^(10,22-28)が開発された。粉末蒸着法の原料としては、CH₄ ガス、H₂ ガス、

Ar ガス及び ZrCl₄ 粉末を用いる。ZrCl₄ は室温で固体であり、温度 352℃で昇華する。ZrCl₄ 粉末は加熱した Ar ガスで供給され、流動床内の被覆粒子表面に、以下の反応により組成比 0.59≤x≤0.98 の安定な単相 ZrC が蒸着される⁽²¹⁾。



こうした粉末蒸着法の特徴は、蒸着物の化学量論組成比が制御しやすい反面、蒸着物性状に大きく影響する供給速度を一定にするのは困難であった⁽²¹⁾。一方後者は、流動床でのハロゲン化ジルコニウム蒸気の生成を基本とする気相反応法であり、日本においては塩化物法⁽²²⁾、二塩化メチレンによる方法⁽²³⁾、ヨウ化物法^(24,25)、臭化物法が検討された^(10, 26-28)。このうち、臭化物法においてのみ、定比 ZrC を蒸着することに成功している。

2.2.2 臭化物法^(9,10)

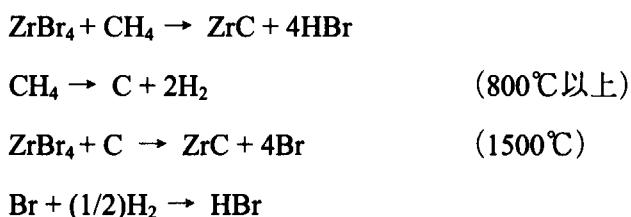
臭化物法では、まず、液体臭素 (LBr) より Ar ガスをキャリアとして Br₂ ガスを発生させ、加熱した金属 Zr との反応により Zr 臭化物の蒸気を生成する。これを、CH₄ ガス及び H₂ ガスと混合し、流動床へ供給する。蒸着装置の特徴としては、Zr 臭化物を生成させる領域（臭化物反応部）と、ZrC を蒸着する流動床を持つ直列 2 段の電気炉を用いる。

Zr 臭化物の反応プロセスの概略式を以下に示す。被覆実験により、金属 Zr と LBr の消費量の関係から、生成する Zr 臭化物は主に ZrBr₄ であると考えられる。



また、CH₄ ガスは H₂ ガスとの混合ガスとして供給される。CH₄ ガスは、800℃より低い温度でも熱分解する。そのため、H₂ ガスは、CH₄ ガスの熱分解平衡反応 (CH₄ ⇌ C + 2H₂) により、流動床以前での CH₄ ガスの熱分解を抑制するために用いる。

流動床での反応プロセスの概略式を以下に示す。温度 1300~1500℃で CH₄ ガスの熱分解反応による C と ZrBr₄ との反応により ZrC を蒸着する。Br と H₂ の反応により生成する HBr が排気ガス中に含まれる。



今後の研究開発は、臭化物法に基づき進める。次に、これまで行われた臭化物法による小規模装置による試作研究のうち、蒸着物の物性に関して特に重要な、定比 ZrC の蒸着条件及び蒸着物性状について得られた知見について整理する。

2.3 臭化物法における定比 ZrC の蒸着条件

ZrC の蒸着条件のパラメータとしては、ガス組成、蒸着温度、粒子の流動状態、流動床（スパウトベッド）形状が挙げられる。ZrC 蒸着実験では、これらのパラメータを固定した状態で、蒸着時間を様々に設定することで被覆層厚さを制御する。すなわち、蒸着条件を固定することにより、蒸着速度が決定される。これらは被覆層厚さ、密度、化学量論組成比等の蒸着物性状に影響することが分かっている。各パラメータが ZrC 蒸着物性状に与える影響を以下にまとめる。

2.3.1 原料ガス組成

小川（原研）は、臭化物法の Zr-C-H-Br 系の化学平衡を含む ZrC 生成反応について、自由エネルギー最小化法による化学平衡計算により、反応機構の検討を行った⁽¹⁰⁾。その結果、原料ガス組成に対する定比 ZrC 生成の状態図として Figs. 2-2 及び 2-3 が得られ、Table 2-2 に示す平衡反応に関わる化学反応式が導出された。1800Kにおける各々の生成熱 $\Delta fH^{(48)}$ を併せて Table 2-2 に示す。

以上の化学平衡計算の結果と被覆実験の結果から、次のことが要約された⁽¹⁰⁾。

- ① ZrC 単相領域は、原料ガス組成の広い範囲で存在する。
 - ② H₂ は ZrC+C 相領域における遊離炭素の発生を抑制し、ZrC の蒸着量を増大させる。
 - ③ ZrC 単相領域では、CH₄ 濃度により ZrC 析出量が決定される。すなわち、H₂ が過剰な雰囲気下において、蒸着速度は CH₄ 濃度に依存する。
 - ④ 一方、ZrC+C 相領域では、熱分解 CH₄ から ZrC への転換率は、ZrBr₄ 供給量の影響を受ける。ZrBr₄ 供給により、ZrC+C 相領域として存在する遊離炭素を ZrC 単相へ転換できる。すなわち、H₂ が過剰な雰囲気下において、ZrC_x の組成は ZrBr₄ 濃度に依存する。
- 熱分解 CH₄ による C 供給量に対する ZrC への転換効率は、以下の CH₄ 熱分解効率 E_f により表される。

$$E_f = \frac{\text{ZrC} \text{へ転換された炭素の量}}{\text{CH}_4 \text{として供給された炭素の量}}$$

従って、ZrBr₄ 供給量に対して CH₄ 供給量を決定しても、 E_f が高ければ遊離炭素が析出する可能性がある。 E_f は、流動床への粒子装荷量及び流動床の形状、加熱位置等の温度条件により異なるため、化学平衡計算では求められない。しかしながら、小川の計算結果は、CH₄ 供給量に対して E_f を補正することにより、ZrBr₄ 供給量の増減に伴う蒸着物の重量及び組成を予測でき、被覆実験の結果に一致することが示された⁽¹⁰⁾。

このように、定比 ZrC 蒸着の律速段階として、CH₄熱分解効率の制御が重要であることが分かった。従って、臭化物法で ZrC を蒸着する場合は、蒸着物中に過剰の遊離炭素が析出しないように蒸着条件を適切に制御する必要がある。

2.3.2 蒸着温度

蒸着温度は、定比 ZrC を得るための初期条件として重要なパラメータである。ZrC の密度は、化学量論的組成 (C/Zr 比) と蒸着状態に依るところが大きく、これらは温度に極めて敏感である。臭化物法による蒸着試験結果では、蒸着温度 1500°C 以下では密度が 6.4~6.6g/cm³ の定比 ZrC が得られたが、1550°C を越えると熱分解 C は大量の煤となって消費され、その結果、蒸着物が遊離炭素を含むことにより C/Zr 比が大きい (C/Zr>1) 不定比 ZrC となり、密度が低下した⁽¹⁰⁾。このように、ZrC の組成及び密度は、蒸着温度が約 1500°C で定比 ZrC が得られ密度は極大を示すが、これは、上記の化学平衡計算条件の範囲内では、CH₄熱分解効率が温度 1500°C で極大を示すことに関係している⁽¹⁰⁾。

2.3.3 スパウトベッド形状

スパウトベッド形状は、①単位時間あたりの蒸着量及び②単位時間あたりの蒸着厚さを決める要素となる⁽¹⁰⁾。スパウトベッド形状とは、コーン形のスパウトベッド開口部の径および軸方向の長さで決定されるが、スパウトベッド中の粒子装荷量が一定の時、これによりベッド表面積（コーン部分と粒子の落下するエリアの面積）およびベッド深さ（スパウトベッド中の粒子の深さ）が決定され、蒸着条件のパラメータとなる。

まず、①単位時間あたりの蒸着量について整理する。まず、高速度で蒸着された組織は気相核生成が支配的となり、蒸着結晶子の配向が等方的となる⁽³⁰⁾。ZrC の蒸着反応についても粒子表面上ではなく気相中で行われると考えられている⁽¹⁰⁾。Fig. 2-4 に、スパウトベッド中の気体の流れを模式的に示す。この時、ZrC 蒸着反応が起こる領域は、気相反応が起こる領域、すなわち、原料ガスが噴流する部分 (Fig. 2-4 のスパウト (Spout) 部) であり、単位時間あたりの蒸着量は、粒子のスパウト中での滞在時間により決定される。実際、蒸着実験の結果において、単位時間あたりの蒸着量はスパウトの大きさに比例し、ベッド表面積の影響は無視できるほどに小さかったことが分かった⁽¹⁰⁾。

この時、ベッド深さがスパウトの大きさ以上ある場合は、単位時間あたりの蒸着量は一定となる。一方、ベッド深さがスパウトの大きさより小さく、粒子が高さを持って噴き上がるような場合は、粒子のスパウト中での滞在時間が短くなり、単位時間あたりの蒸着量はベッ

ド深さに比例して減少する。従って、ベッド深さの最適値は、粒子装荷量によっても若干の調整が可能である。

一方、②単位時間あたりの蒸着厚さは、ベッド表面積に依存することが分かった⁽¹⁰⁾。すなわち、ベッド表面積が小さいと、粒子がスパウト中に滞在する頻度が増加することにより、単位時間あたりの蒸着厚さは大きくなる。この時、ベッド表面積は単位時間あたりの蒸着量（重量）に影響しなかった⁽¹⁰⁾。すなわち、ベッド表面積の効果は ZrC 蒸着物の組織性状及び密度に影響すると言える。このように、スパウトベッド形状は被覆層の厚さ、蒸着組織を決める初期条件となる。

2.3.4 流動状態

流動床中の粒子の流動状態は、粒子装荷量、粒子の大きさ、粒子密度の他、ガス組成、ガス流量、温度の条件が関係する。そのため、Wallroth により報告されている方法⁽³¹⁾により、粒子の流動状態を管理している。この時、粒子の流動状態は、無次元数である次の 3 つのパラメータにより表される。

$$Ar = Ne \text{Re}^2 = \frac{\pi d_p^3 (q_p - q_f) g}{6 h^2 q_f}$$

$$Be = \frac{\pi \text{Re}}{6 Ne} = \frac{V_g^3 q_f}{gh(q_p - q_f)}$$

$$G_o = \frac{W}{V_{mf}}$$

ここで、 Ne : ニュートン数

h : 動粘性係数

d_p : 粒子直径

V_g : 静止流体中での球形粒子の等速落

q_p : 粒子密度

下速度（終末速度）

q_f : 流体密度

W : 空塔速度

g : 重力加速度

V_{mf} : 最小流動化速度

である。また、最小流動化速度 V_{mf} は次の式で表される⁽³¹⁾。

$$V_{mf} = \frac{d_p}{d_t} \left(\frac{d_i}{d_t} \right)^n \left[\frac{2gL(q_p - q_f)}{q_f} \right]$$

ここで、 d_t : ノズル外径

n : 実測

d_i : ノズル孔径

L : spouting 前の粒層厚

である。このうち、 Ar は Archimedes 数、 Re は Reynolds 数であり、それぞれ浮力と粘性力の比及び流体速度に対する慣性力と粘性力の比を表す⁽³²⁾。実際の蒸着試験においては、粒子装荷量、ガス流量、温度条件等のパラメータに対する 3 つの無次元数の分布と、粒子の流動状態との関係を経験的に把握することで、流動状態を予測することができる。

粒子の流動状態は、特に装置の規模によって大きく変わる。スパウトベッド形状、大きさ等の条件が変わることには、適切な状態を把握する必要がある。特に粒子装荷量は、スパウトベッド形状、原料ガス流量及びガス組成が固有である場合、粒子装荷量によりベッド深さが変化し、粒子の流動状態及びスパウトの大きさに影響する。従って、量産規模での被覆条件を把握するためには、拡大したバッチ規模で実際に流動試験及び蒸着試験を行い、流動条件のデータを蓄積する必要がある。

2.4 定比 ZrC の組織性状

2.4.1 流動状態による効果

ZrC 被覆層の微細構造は蒸着温度又は単位時間当たりの蒸着厚さにより異なり、層状又は等軸晶に近い形で結晶化している⁽²⁸⁾。また、定比 ZrC の組織性状は、粒子の流動状態が大きく影響する。ZrC 層の被覆に限ることではないが、極めて不安定な噴流状態やスラッギング状態では、被覆層の均質性が損なわれる。過去の蒸着実験の経験では、安定した流動状態では、X 線回折による分析の結果明らかな方位配列を示し、より乱れの大きい流動状態で得られた蒸着物は結晶の配向がランダムになり、X 線回折の結果では無定形に近い組織性状を有した⁽⁴⁹⁾。こうした蒸着物組織に対する流動状態の効果、又は蒸着温度の効果については解明されておらず、系統的なデータは得られていない。

2.4.2 焼鈍及び焼結による効果

ZrC 層は約 1500°C 以上の高温で加熱されると、結晶組織が変化し始め、蒸着条件による結晶組織の差異は失われた⁽⁴⁹⁾。これは焼鈍効果によるものと考えられ、この焼鈍効果は ZrC 蒸着中にも進行し、ZrC 組織性状がスパウトベッド形状に影響するのは、固有の焼鈍時間によるものと考えられている⁽⁴⁹⁾。すなわち、スパウトベッド表面積が大きいと、粒子がスパウト中に滞在し蒸着される時間は相対的に短くなり、粒子が流動し再び蒸着されるまでに焼鈍される時間が相対的に長くなる。

さらに、温度 1800°C を越える高温で加熱すると、結晶粒が成長し粒径が粗大化することが分かった^(33,34)。これは、組織の再結晶化、すなわち焼結の効果が開始されたためと考えられ

る。焼結では、融点の 6 割からそれ以上の温度で加熱されることにより粒子間が結合し、組織が緻密化される⁽⁴⁶⁾。特に、炉外試験の結果では、温度 1600℃で 1 時間の加熱では再結晶化が完了せず、組織が不均一になったことから、ZrC の再結晶温度は 1700~1800℃と推測されている⁽⁴⁹⁾。一方、燃料コンパクト焼成を模擬した条件として、炉外試験により温度 1800℃、1 時間の加熱を行った結果、蒸着組織性状の差異はほとんど消滅した⁽⁴⁹⁾。従って、ZrC 層の結晶性状は、最終的にはコンパクト成形時の焼結効果に依存し、蒸着条件に無関係となると考えられる。しかしながら、組織の再結晶化による粒径の粗大化は、粒界を拡大し、被覆層としての核分裂生成物閉じ込め機能を低下させる可能性が高い。

2.5 照射特性

ZrC 被覆燃料粒子の照射特性については、これまで燃焼度約 1.5%FIMA、照射温度約 900℃までの照射試験を完了している^(11,34-36)。さらに、わずかではあるが、最高 1650℃で約 4.5%FIMA までの照射試験が行われ⁽¹¹⁾、現在、照射後試験は一部を除き終了している。以下に、これまでに原研で得られた ZrC 被覆燃料粒子の照射試験による知見について示す。

2.5.1 燃料核移動

本現象は、照射下において燃料核が温度勾配の方向に沿って燃料粒子被覆層の中に食い込んでいくものである。すなわち、温度勾配が存在すると、燃料核の燃焼に伴って過剰となつた酸素が炭素被覆層（バッファー層）と反応して一酸化炭素を生じ、熱力学的な平衡から一酸化炭素は低温側に輸送されてそこで酸素と析出炭素に解離する結果、バッファー層の炭素が高温側から低温側へ移動し、燃料核が低温側から高温側へ移動するとするものである。

TRISO 粒子の場合、燃料核が SiC 層に接触すると、SiC 層がその健全性を維持できなくなると考えており、HTTR 初装荷燃料の場合、高温試験運転（原子炉冷却材出口温度が 950℃の運転）の期間を制限する一要因となっている。ZrC 層の場合、燃料核移動によって UO₂ 燃料核が ZrC 層と接触しても ZrC 層には反応は見られなかった^(8, 37)。このように、ZrC は高温で化学的に安定であり、燃料核移動による破損は SiC 被覆燃料粒子に比べて軽減できると考えられる。

2.5.2 Pd による腐食

SiC 層は、高燃焼度において Pu の核分裂により生成する Pd と反応して化合物を生成し、結果として内面から腐食され、健全性を喪失すると考えられている。一方、ZrC 層について

は、Pd との腐食は観察されていない。これは、Pd が ZrC と反応せず透過してしまうためと考えられている⁽¹¹⁾。結論として、被覆燃料粒子の健全性の観点からは、ZrC 層は Pd 腐食に対して SiC よりも耐性が大きいと言えるが、Pd が透過する原因について、高燃焼度での被覆層の劣化及び ZrC 層の粒界の粗大化によるものを含めて検討する必要がある。

2.5.3 核分裂生成物の保持能力

核分裂生成物に対する ZrC 中及び SiC 中の拡散係数を Table 2-3 に示す。セシウム等、ほとんどの核種の拡散係数は SiC 層よりも小さい値であると考えられているが、¹⁰⁶Ru については、SiC 層よりも大きな拡散係数が得られている⁽³⁸⁾。

一方、将来有望な高温ガス炉システムの一つとして設計・検討が進められている直接サイクル型ガスタービンにおいて、ガスタービンの保守・補修の観点から Ag の挙動評価が重要であると考えられている⁽¹²⁾。Ag の同位体のうち、^{110m}Ag は半減期が約 250 日と長く、高エネルギーのガンマ線を放出する。^{110m}Ag の ²³⁹Pu の核分裂収率は ²³⁵U の核分裂収率よりも約 2 衡大きく、高燃焼度で燃料を用いる場合、特に問題となる。SiC 被覆燃料粒子からの Ag の放出率は破損率に依存せず一定 (10^3 オーダー) であり、燃料コンパクト、黒鉛スリープによる保持能力も低いと考えられている⁽³⁹⁾。^{110m}Ag については、SiC 被覆粒子に比べて放出割合が少なかったとの照射結果も得られている⁽¹³⁾が、一方では、化学的挙動が類似している Pd が透過しやすいという結果⁽¹¹⁾も得られており、詳細なデータの取得が不可欠である。

2.5.4 高燃焼度での核分裂生成物の保持能力

これまでの照射試験は主に低照射 (1.5%FIMA) で行われたが、近年比較的高い照射 (4.5%FIMA) を行った ZrC 被覆燃料粒子の照射後試験結果が得られている⁽¹¹⁾。その結果、内側の PyC 層のガス透過性及び ZrC 粒界の変化と ZrC 層の健全性に相関がある可能性があることが分かった。すなわち、1800°Cで 3000 時間加熱後の ZrC 被覆燃料粒子において、内側熱分解炭素 (IPyC) 層が破損した粒子の ZrC 層の内側に変質が見られた。また、2000°Cで 100 時間加熱後の ZrC 被覆燃料粒子研磨断面の観察では、OPyC 層の破損は認められなかつたが、ほとんどの粒子において、IPyC 層の破損及び ZrC 層の変質が見られた。この加熱中試験中には、核分裂ガスの放出は検出されなかつた。このことは、被覆層の貫通破損が生じなかつたことを意味している。加熱試験後の粒子の X 線ラジオグラフによつても、被覆層の貫通破損がないことを確認した。しかし、2000°Cの加熱試験においては、大量のセシウムの放出が検出された。この原因は、研磨断面で見られた ZrC 層の変質によるものと考えられる。

2.5.5 高温強度

炉外試験により、ZrC は高温下でも強度低下が生じないと言う結果が得られている⁽³⁴⁾。また、温度 2400°Cまで加熱しても、有意な貫通破損は発生しないという知見が得られていた⁽³⁴⁾。しかし、前述のように、1800°Cを超えると ZrC 層の粒径の粗大化による劣化が生じている可能性が分かってきた⁽¹¹⁾。これは、前節で述べた焼結効果による再結晶化によるものと考えられ、核分裂生成物の漏洩の増加、ZrC 層の強度低下等をもたらしたと考えられる。

2.6 酸化特性

熱力学計算により、通常の酸化事故条件では ZrC は安定な酸化被膜を生じず、下記のようないわゆる Active な酸化反応を引き起こすことが分かっている⁽¹³⁾。



そのため、ZrC 被覆燃料粒子を原子炉燃料とする場合には、空気侵入事故や水侵入事故に対する考慮が必要となる。ただし、定量的な破損率評価に必要な、酸化速度等の実験的データは未だ取得されておらず、今後の検討課題の一つとなっている。

2.7 ZrC 被覆燃料粒子の開発課題

以上の研究結果から、GENERATION-IV に挙げられる ZrC 被覆燃料粒子の 5 つの開発課題について整理した。

- ① 拡大バッチ規模の製造試験：量産規模での定比 ZrC 被覆条件は実験室規模とは大きく異なると予想される。従って、従来の数 10g バッチ規模から拡大した蒸着試験装置により実際に流動試験及び蒸着試験を行い、パラメトリックなデータ取得を行う必要がある。また、定比 ZrC の組織性状について、被覆条件に対応させて把握する必要がある。特に、蒸着物組織に対する流動状態と蒸着温度の効果について、熱サイクルが蒸着物性状に与える効果等を含めて考察していく必要がある。
- ② 高燃焼度照射データの取得：ZrC 被覆燃料粒子の高燃焼度における照射データが少ない。特に、高温照射時の核分裂生成物の拡散挙動に ZrC 粒界の粗大化が及ぼす効果についてはまだ知られていない。従って、10%FIMA を狙った照射試験及び照射後試験によって ZrC 層の組織状態の詳細な分析を行い、粗大化した結晶組織と核分裂生成物拡散挙動の関係について、焼鈍・焼結効果と併せて考察する必要がある。
- ③ ZrC 層中の核分裂生成物、特に Ag の拡散係数の取得：高燃焼度において問題となる Ag 及び Pd の ZrC 層中の拡散挙動については詳細が明らかでない。従って、照射試験とは独

立して、炉外加熱試験により Ag 等の拡散係数の詳細なデータを取得することが必要である。

- ④ ZrC 層の酸化特性の研究及び耐酸化性能のための開発：ZrC 被覆粒子の酸化挙動として、定量的な破損率評価に必要な酸化速度等の実験データを取得する必要がある。一方、耐酸化性能のための開発は現在行われていない。
- ⑤ ZrC 被覆燃料粒子の破損モデルの開発：実用化のための燃料設計及び安全設計に際して ZrC 被覆燃料粒子の破損モデル開発が必要であるが、破損機構が解明されていないため、モデル化に関わる系統的なデータ取得はされていない。破損機構の解明は、主に照射試験及び酸化試験を通して実施する必要がある。

Table 2-1 Major characteristics of ZrC.*

Density (g/cm ³) ⁽¹³⁾	6.59
Melting point (°C) ⁽¹⁶⁾	2850
Thermal expansion coefficient (°C ⁻¹) ⁽¹⁴⁾	6.83 × 10 ⁻⁶
Thermal transition rate W/ (cm · °C) ⁽¹⁵⁾	0.45
Young modulus (GPa) ⁽¹⁴⁾	480
Poisson ratio ⁽¹⁷⁾	0.26

* C/Zr ratio of stoichiometry ZrC is 0.97.

Table 2-2 Heat of formation of the reactions for ZrC producing.⁽²⁹⁾

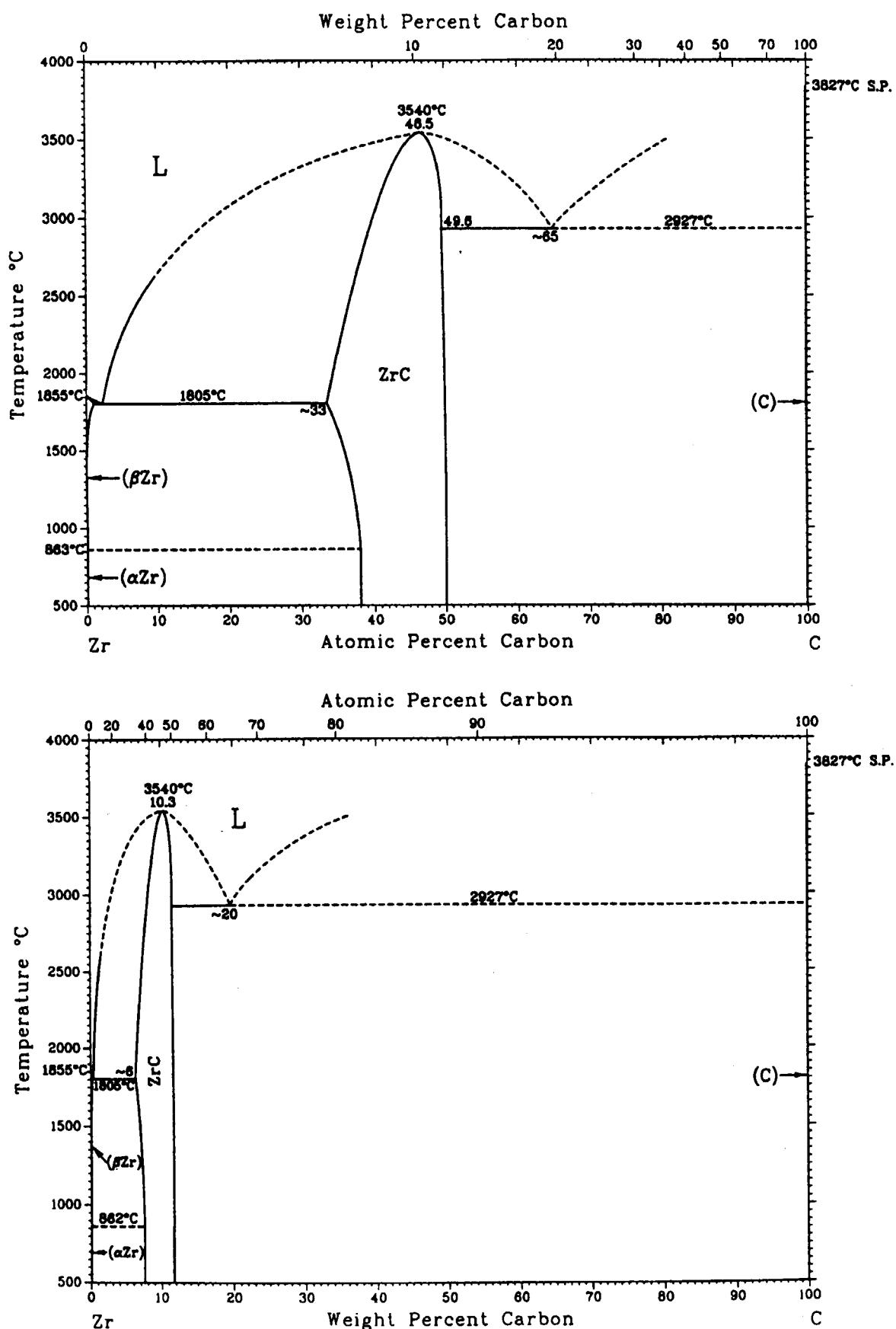
Eq. No.	Reactions	Δ fH kJ/mol (Temp.)
(1)	CH ₄ (g)=C(s)+2H ₂ (g)	92.8 (at 1800K)
(2)	C(s)+4HBr(g)=CH ₄ (g)+4Br(g)	527.6 (at 1800K)
(3-1)	ZrBr ₄ (g)+(1/2)H ₂ (g)=ZrBr ₃ (g)+HBr(g)	165.9 (at 1800K)
(3-2)	ZrBr ₃ +(1/2)H ₂ =ZrBr ₂ (g)+HBr(g)	-54.7 (at 1800K)
(4-1)	ZrBr ₄ (g)+C(s)=ZrC(s)+4Br(g)	911.9 (at 1800K)
(4-2)	ZrBr ₃ (g)+C(s)=ZrC(s)+3Br(g)	590.9 (at 1800K)
(4-3)	ZrBr ₂ (g)+C(s)=ZrC(s)+2Br(g)	220.3 (at 1800K)
(5)	Br(g)+(1/2)H ₂ (g)=HBr(g)	-155.1 (at 1800K)

Table 2-3 Comparison of diffusion coefficients for fission products in ZrC and SiC.

Species	Diffusion coefficient in ZrC (m^2/s) ^(*)	Diffusion coefficient in SiC (m^2/s) ^(*) ⁽⁴⁰⁾
Cs	$1 \times 10^{-18} \sim 1 \times 10^{-16}$ (1212 ~ 1623 °C) ⁽⁴¹⁾ $2.3 \times 10^{-7} \exp(-3.18 \times 10^5/RT)$ (1260 ~ 1600 °C) ⁽⁴²⁾ $1 \sim 5 \times 10^{-18}$ (1600 °C) ⁽³⁵⁾	$\leq 6.8 \times 10^{-12} \exp(-1.77 \times 10^5/RT)$ (1200 ~ 1400 °C)
Sr	1.5×10^{-15} (1600 °C) ⁽⁴²⁾ 2×10^{-18} (1400 °C) ⁽³⁸⁾	$1.2 \times 10^{-9} \exp(-2.05 \times 10^5/RT)$ (1600 ~ 1850 °C)
Ce	2.0×10^{-16} (1600 °C) ⁽⁴²⁾ 6.4×10^{-18} (1500 °C) ⁽¹³⁾	$2.0 \times 10^{-16} \exp(-2.51 \times 10^5/RT)$ (1600 ~ 1850 °C)
Ru	1.2×10^{-16} (1400 °C) ⁽³⁸⁾ 3×10^{-16} (1600 °C) ⁽³⁵⁾	$2.3 \times 10^{-7} \exp(-3.06 \times 10^5/RT)$ (1600 ~ 1850 °C)
Ba	$2.9 \sim 4.6 \times 10^{-18}$ (1400 °C) ⁽³⁸⁾ $2.3 \times 10^{-9} \exp(-3.01 \times 10^5/RT)$ (1700 ~ 2200 °C) ⁽¹³⁾ 1.3×10^{-17} (1500 °C) ⁽¹³⁾	$1.2 \times 10^{-9} \exp(-2.05 \times 10^5/RT)$ (1600 ~ 1850 °C)
Ag	$2.6 \times 10^{-10} \exp(-2.25 \times 10^5/RT)$ (1700 ~ 2200 °C) ⁽¹³⁾	$6.8 \times 10^{-11} \exp(-1.77 \times 10^5/RT)$ (1200 ~ 1400 °C)

(*) R is gas constant (8.314J/mol·K)

T is temperature (K)

Fig. 2-1 Phaze diagrams of ZrC-C system.⁽¹⁸⁾

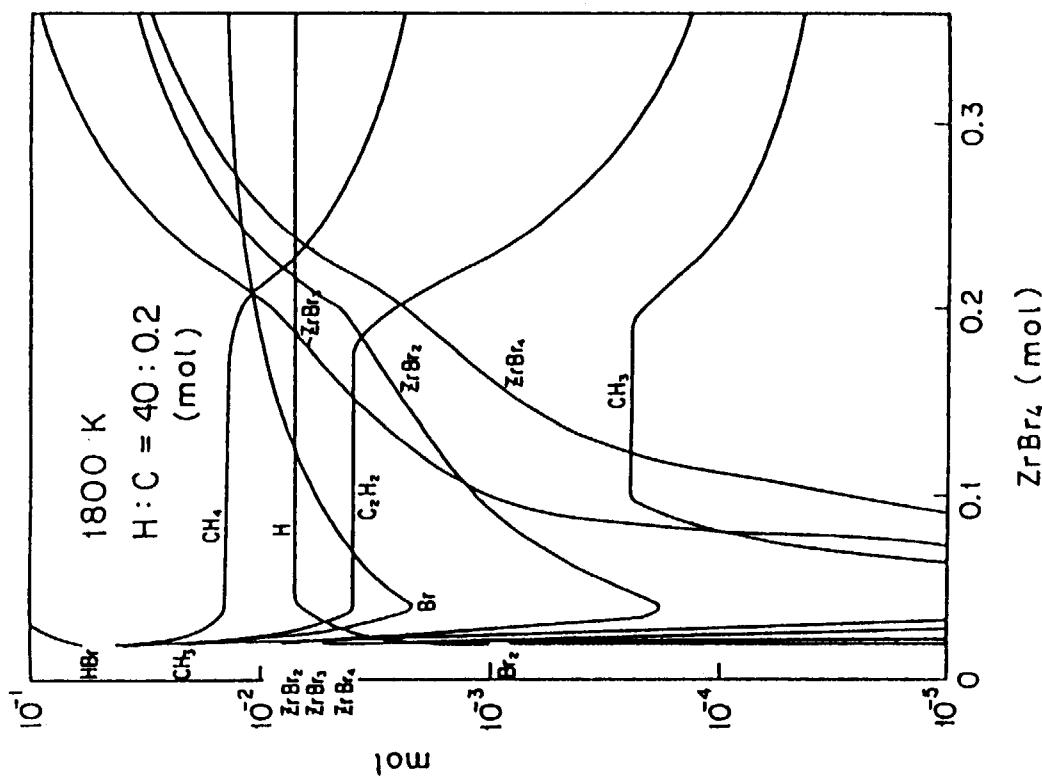
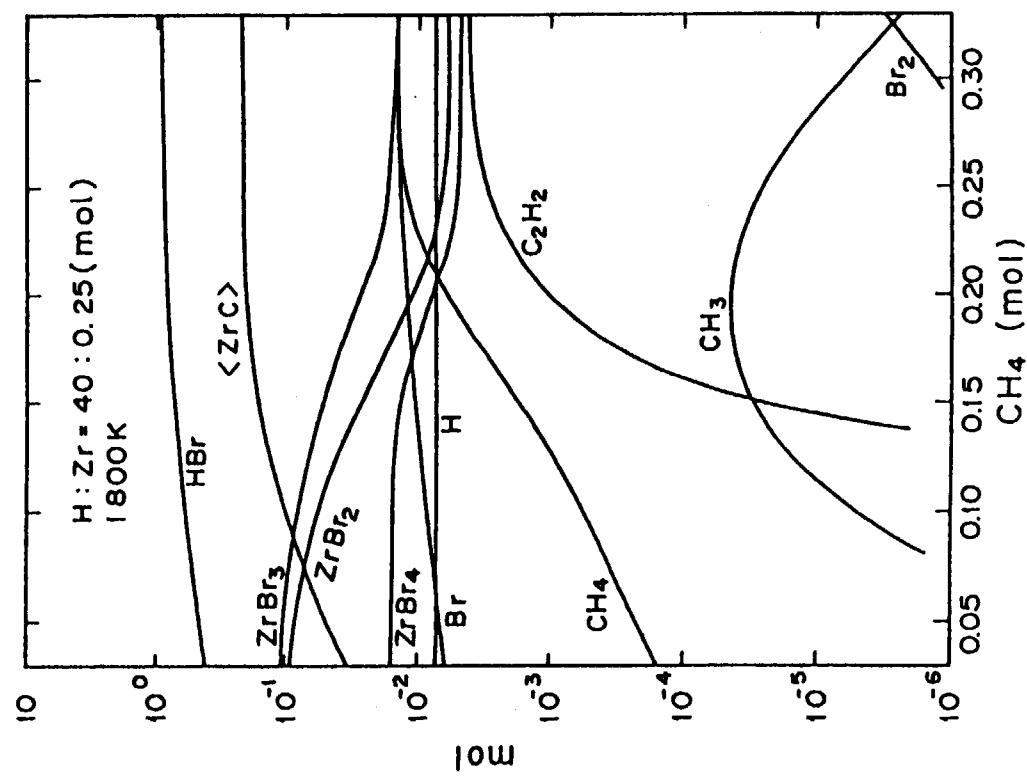


Fig.2-2 Variation in the amount of ZrC and gaseous species as function of methane supply.⁽¹⁰⁾
Fig.2-3 Variation in the amount of gaseous species as function of ZrBr₄ supply.⁽¹⁰⁾



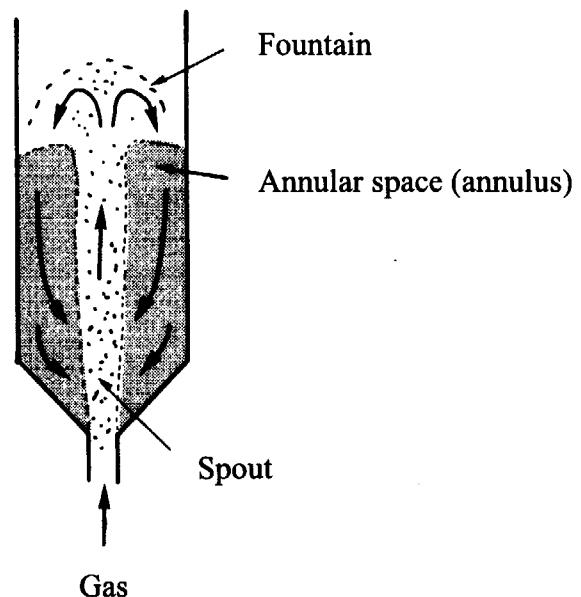


Fig.2-4 Spouted bed⁽³²⁾.

3. 研究開発計画と蒸着試験装置の製作

2章で述べた研究開発成果と課題を受け、本研究では以下の研究開発を行うこととした。これらの内容について本章で詳しく述べる。

- ① 実用化を念頭に置いた被覆条件の確立
- ② 酸化特性を含めたZrC層の物性データの取得
- ③ 核分裂生成物、Agに対する保持性能の検討
- ④ 高燃焼度下における挙動評価
- ⑤ 破損モデルの開発

3.1 研究開発計画

3.1.1 実用化を念頭に置いた被覆条件の確立

定比ZrCの蒸着条件と蒸着物性状の相関関係について、これまでの実験室規模のバッチ量から大型化した100gバッチ規模のZrC蒸着試験装置を用いて系統的に取得する。製作したZrC蒸着試験装置の詳細については3.2節で述べる。ZrC層蒸着試験は、まずSiC核模擬粒子を用いて行い、その後UO₂核燃料粒子を用いて行う。具体的には、蒸着条件をパラメータとして、化学量論組成(C/Zr比)、密度、蒸着速度(蒸着時間と被覆層厚さ)、これらの均質性、製造時を模擬した繰返し蒸着による安定性等を検討する。これに基づき、定比ZrCを得られる範囲を設定し、製造のためのデータベースを構築する。パラメータとする蒸着条件について以下に述べる。

① 蒸着速度

粒子装荷量、ガス組成及び蒸着温度等を一定とし、蒸着時間と被覆層厚さの関係を把握する。被覆層厚さの測定については3.1.2節で述べる。

② ガス組成

噴流ガス及びキャリアガスであるArガス及び、原料ガスとなる炭化水素ガス及びBr₂ガスの供給量を制御する。

③ 粒子装荷量

装置に装荷できるバッチ量は、密度差によりSiC模擬粒子及びUO₂核燃料粒子では大きく異なり、現段階ではSiC模擬粒子では最大で約40gバッチ量、UO₂核燃料粒子では約100gバッチ量としている。スパウトベッド形状によってはこれより大きいバッチ量の装荷が可能である。

④ 蒸着温度分布

ZrC 及び PyC 蒸着中のスパウトベッドの温度分布を光温度計により測定する。この時、粒子装荷量に対するベッド高さの他、高周波出力及びワークコイル位置を制御する。

⑤ 流動状態

2.2.3 節に述べた方法により、原料ガス組成より密度、粘度を求め、粒子装荷量等をパラメータとして流動状態の分布を把握する。また、噴流粒子の噴流高さ及び落下位置は常温時に目視確認により把握する。

⑥ スパウトベッド形状

ベッド表面積、ベッド深さ、ノズル口径等をパラメータとする。この他、スパウトベッド部に蓄積する遊離カーボン及び遊離 ZrC の分布を抑える形状等、量産規模の装置設計に向けてより実際的なデータについても取得する。

特に以下の機構については、重点的に検討を行う。

- ① 定比 ZrC 蒸着温度領域は約 1500℃であるが、一方のメタンガス分解領域は 800℃以上である。スパウトベッド上でのそれぞれの温度領域位置が離れると、先に炭素蒸着され、臭化物は粒子上の炭素と反応する確率が高くなる。従って、領域が近接するほど反応は気相で行われ、より等方質の被覆層が得られると考えられる。蒸着速度はベッド表面積及び原料ガス流速によるため、様々なノズル径を持つスパウトベッドを用いて蒸着させ、結晶組織観察により等方質、柱状質、層状質に分類し、等方質となるガス流速を求める。
- ② 原料ガスは Ar により希釈されて供給される。原料ガス濃度が高いと蒸着速度が大きくなると期待される。原料ガス組成については 2.2.3 節で述べたとおりだが、Ar に対する原料ガス濃度の効果については報告されていない。そこで、CH₄ 熱分解効率、蒸着速度が最大となる原料ガス濃度を調べる。方法として、ZrC を燃焼させて CO 量を分析し、ZrC 層中の炭素量を求め、以下の式により CH₄ 熱分解効率を求める。

$$E_f = \frac{W_C^{ZrC}}{W_C^{CH_4}}$$

W_C^{ZrC} : ZrC 層中の炭素量 (g/h)

$$W_C^{CH_4} = Q \times \frac{12}{22400} \quad (g/h)$$

Q : メタン流量 (cm³/h)

- ③ ZrC 組織性状と核分裂生成物拡散挙動の関係を把握するため、組織観察による結晶性状、粒界が粗大化する焼鈍温度に対して拡散係数を取得し、結晶成長前後での保持能

力の違いについて調べる。方法として、後述する Ag による方法に則して行う。将来的には、照射温度に対する組織変化と併せて考察していく。

- ④ 安定した流動状態では、温度効果により組織性状を最も制御しやすい条件といえる。一方、乱れの大きい流動状態では、粒子は蒸着温度領域である高温部と、その外にある低温部を往来する。こうした熱サイクル効果がある場合、焼鈍効果にも影響を与えると考えられ、最終的には、焼結における粒界成長を決定する要因につながる可能性がある。そこで、ZrC 組織性状に対する流動状態と蒸着温度の効果について調べる。方法として、熱サイクルの周期及び温度範囲を、粒子装荷量及び粒子の噴き上がり高さ（蒸着中は噴き上がり高さを実測できないため、流動条件を当てはめる）により変化させ、この時の結晶構造を X 線回折により調べる。

3.1.2 酸化特性を含めた ZrC 層の物性データの取得

ZrC 層の物性データ取得のための測定方法を以下に示す。また、ZrC 被覆燃料粒子に特有な検査方法の検討を併せて行う。

① X 線ラジオグラフ

X 線ラジオグラフ撮影装置を用いてガラス乾板に撮影する。また、標準スケールを写し込んだ X 線ラジオグラフ写真により、被覆粒子直径を測定する。

② 金相試験、被覆層厚さの測定

被覆粒子を樹脂固化し、金相試料を作成する。X 線ラジオグラフにより被覆粒子直径が既知であるものについては、回転円盤式の研磨装置を用いて、被覆粒子の赤道面まで研磨する。その後、金属顕微鏡により写真撮影し、撮影倍率及びスケールにより被覆層厚さを測定する。

③ 密度

重液を用いた浮遊沈降法、または液体置換法により測定する。浮遊沈降法による場合は、樹脂固化した試料を被覆層のみを残すまで研磨し、溶剤を用いて被覆層の切片を取り出して試料とする。一方、ZrC 層の密度測定では、浮遊沈降法で用いる適当な重液が知られていない。そのため、ZrC 被覆粒子を高温で燃焼させ二酸化ジルコニウムとし、酸化処理前後の重量及び、m-キシレンを用いた液体置換法による蒸着前後の粒子密度から計算により求める⁽⁴³⁾。

④ 微細組織分析

必要に応じ、重クロム酸混液($K_2Cr_2O_7$ - HNO_3 溶液)を用いた湿式酸化、熱塩酸煮沸、また

プラズマ酸化による方法⁽²⁸⁾により組織を露出させて SEM 観察する。

⑤ 結晶構造及び化学量論組成 (C/Zr 比)

結晶構造及び化学量論組成比については、X 線回折により調べる。ZrC 被覆層は層状又は等軸晶に近い形で結晶化している⁽²⁸⁾。一方、PyC 被覆層については、回折ピークが得られない等方性を目指した蒸着を行う。

また将来的に、酸化特性について以下のデータを取得する。

- ① 破損モデルの開発に重要な酸化速度のデータを取得する。ZrC 層の酸化試験は、最外 PyC 層を蒸着した ZrC 被覆粒子を、電気炉内で O₂、H₂O、CO₂ 等の酸化雰囲気下で加熱する。ZrC 被覆層の断面及び粒界面の観察及び形成された反応層の厚さの測定は、SEM 及び EPMA により行い、反応層の厚さより、被覆層の酸化速度を求める。
- ② 耐酸化性能のための技術開発を行う。原研では、これまで耐酸化コンパクトの開発において、シリコンスリップ法及びシリコンボンド法の概念検討及び小規模の酸化試験が行われた⁽⁴⁴⁾。そこで、本研究では将来的に、酸素捕捉材の改良及びオーバーコート方法の改良を予定している。また、ZrC 被覆層の酸化メカニズムに基づき、ZrC 被覆層へ直接付加する耐酸化技術についても検討する予定である。

3.1.3 核分裂生成物、Ag に対する保持性能の検討

ZrC 層中の Ag の拡散係数は、SiC 層よりも小さい結果が得られている⁽¹³⁾が、実験データ数は不十分であり、検討課題となっている。そこで、ZrC 層中の銀の拡散挙動を検討する。試験の流れを Fig. 3-1 に示す。

被覆層中の Ag 量の定量は、以下の方法で行う。

① 試料の作成

Ag 粉末と黒鉛粉末の混合物に、蒸着試験で得られた ZrC 被覆粒子を加えて電気炉で焼結させる。焼結後、被覆粒子を取り出して試料とする。

② 銀の拡散の測定

ZrC 被覆層内の銀の分布を測定する方法として、以下の方法を検討している。

i) EPMA による方法

安定核種の Ag を含む被覆粒子を研磨し、その断面から被覆層中の Ag の分散の様子を EPMA を用いて調べる。

ii) 放射化による方法

Ag を含む被覆層を段階的に溶解し、その溶液を放射化させて放射能を測定する。

- (1) OPyC 層をプラズマ酸化により除去する（又は ZrC 層を最外層とする粒子を準備する）。
- (2) HCl 溶液で煮沸洗浄する。
- (3) ZrC 層を $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}$ 溶液（4：1：4）で段階的に溶解する。
- (4) 照射により放射化させ、各段階における溶液中の Ag 放射能を Ge 検出器で測定する。

3.1.4 高燃焼度照射試験及び破損モデルの開発

(1) 高燃焼度照射試験及び照射後試験

高燃焼度における ZrC 被覆燃料粒子の性能を調べるために、HTTR 又は JMTR において照射キャップセルを用いて燃焼度 10%FIMA を狙う照射試験を実施する。試料として UO_2 核 ZrC 被覆粒子を使用し、照射中はガススワイープにより核分裂生成物希ガス放出率 (R/B) の測定を行う。照射後試験の流れを Fig. 3-2 に示す。試験項目としては、3.1.2 項に挙げた項目の他、破損率測定、FP インベントリ測定による燃焼度測定、EPMA による被覆層中の核分裂生成物の拡散挙動の観察を行う。ZrC 被覆燃料粒子の破損率測定は、SiC 被覆燃料粒子と同様、酸浸出法^(40,45)で行う。一方、ZrC 層破損率の測定は、SiC 層破損率測定で行う燃焼酸浸出法 (Burn-leach 法)⁽⁴⁰⁾では、PyC 層の燃焼除去の際、ZrC 層までも酸化除去され測定することができないため、今後、測定方法を開発する必要がある。

また、ZrC 層の高温照射による組織変化について調べるため、照射後加熱試験を行い、X 線回折により結晶構造の変化を調べる。これは比較的短期間の照射試験でも可能であり、試料として SiC 核 ZrC 被覆模擬粒子を用いる。

(2) 破損モデルの開発

これまでに ZrC 被覆燃料粒子の照射後試験で得られた粒子研磨断面の観察及び熱力学的解析の結果から、ZrC 被覆燃料粒子に見られた性能劣化の機構は次のように考えられる。

- ① IPyC 層の破損
- ② ZrC 層と CO ガスの接触
- ③ ZrC 層の CO ガスによる酸化
- ④ ZrC 層の照射による体積変化

これらの ZrC 被覆燃料粒子の破損機構の解明及び、燃料設計・安全設計評価のための破損モデルの開発は、照射試験を通して実施する予定である。破損機構のモデル化は、SiC 被覆燃料粒子の破損モデルに基づき、SiC 被覆燃料粒子とは異なる ZrC 被覆燃料粒子の破損機構を

摘出し、新たに破損モデルを開発することを検討している。

3.1.5 開発スケジュール

本研究の開発スケジュールを **Table 3-1** に示す。具体的には、以下のように進める。

- ① 第 1 期として、SiC 核模擬粒子を用いたコールド試験を行う。主に、被覆層蒸着試験を行い、被覆条件の取得を含めた ZrC 蒸着試験装置の最適化及び ZrC 物性データを得る。
- ② 第 2 期として、UO₂核粒子を用いた試験を実施する。主に、UO₂核燃料粒子による被覆条件を取得し、照射試料の製作及び照射試験を実施する。また、炉外試験として、Ag 拡散試験等の FP 保持性能に関する試験を実施する。
- ③ 第 3 期として、高燃焼度を狙う照射試験及び照射後試験、FP 保持性能に関する試験、耐酸化特性のための技術開発を行う。

3.2 ZrC 蒸着試験装置の製作

これまでの研究で用いられた ZrC 蒸着装置はペンシル型の数十 g バッチ規模であった。実用化を念頭に置いた被覆条件を確立するために、従来のバッチ規模にして数倍の装置を製作した。

3.2.1 基本設計

ZrC 層の被覆は臭化物法によるものとし、さらにその上に PyC 層を被覆できるものとした。本装置の系統図を **Fig. 3-1** に示す。本装置は、直列型の電気炉を本体として、原料ガスとなる臭素ガス、炭化水素ガスを調製し供給するガス供給装置、及び蒸着後に発生する臭化水素ガス及び水素ガスなどの排気ガスを処理する排気ガス処理装置で構成する。

(1) ZrC 蒸着

ZrC 蒸着反応のプロセスは、2.2 節で述べたとおりである。電気炉反応炉部において温度 400~600°C で Zr スポンジと Br₂ を反応させ、Zr 臭化物（主に ZrBr₄）を生成する。CH₄ ガスは H₂ ガスとの混合ガスとして供給し、これらのガスをノズルより蒸着炉部の流動床（以下、スパウトベッド）へ導入し、粒子を噴流させる。

蒸着炉内では温度 1300~1500°C で CH₄ ガスの熱分解により C を発生させ、ZrBr₄ との反応により ZrC を蒸着する。Br は H₂ と反応し HBr となる。排気ガスは C (煤状)、HBr、H₂、Ar 等であり、排気ガスは後述する排気ガス処理系で処理した後放出する。

(2) PyC 蒸着

反応炉において温度 600°C に予熱した C₃H₆ ガスをノズルより蒸着炉部スパウトベッドに噴流させ、以下の熱分解反応により PyC を蒸着させる。



C₃H₆ がノズル前で熱分解し、ノズルを閉塞するおそれがあるため、スパウトベッドは縦長として温度勾配を付ける。

(3) ガス組成及び流量

本装置で使用するガス組成及び流量の検討結果を示す。これまでの被覆試験結果によるガス組成及び流量と蒸着量の関係を Table 3-2 に示す。太字部分の条件が最適なガス組成比であったことから、実験における最適ガス組成濃度を次とした。



ガス流量については、流動状態を形成するための最小流動化速度 V_{mf} (2.2.3 節参照)⁽³¹⁾により決定した。この時、UO₂ 核被覆粒子 100g バッチ規模で流動層を形成するためのガス量は 9000~13000 cm³/min と求められ、この総流量と組成から、Table 3-3 及び Table 3-4 のように原料ガス流量および排気ガス流量を予測した。

3.2.2 各設備の設計

上記の基本設計に基づき各設備を設計・製作した。

(1) 電気炉

電気炉の概略図及び外観写真をそれぞれ Fig. 3-2 及び Fig. 3-3 に示す。

電気炉は、高周波加熱方式による加熱部（蒸着炉部）、その下に抵抗加熱方式による加熱部（反応炉部）を持つ直列 2 段構造とし、黒鉛管本体をベルジャー型の石英管により密封する構造とした。蒸着炉部は下方からのガス噴流で燃料粒子を流動させ、高温反応で ZrC 及び PyC を蒸着させる部分である。反応炉部は、Br₂ ガスと Zr スポンジを反応させて Zr 臭化物を生成する機能及び炭化水素ガスを予熱する部分である。原料ガスは反応炉部下方から 4 系統（炭化水素ガス 1、Br₂ ガス 1、Ar ガス 2）で供給する。

Br₂ ガスの通る配管にはテフロンチューブを用い、それ以外の管は SUS316TP または SUS304TP を使用し、一定期間使用の後に交換できる構造とした。蒸着プロセス開始前に、蒸着炉部及び反応炉部内の空気及び不純物を除去するため、系内を真空排気できるポンプを設けている。ベルジャー型石英管は耐熱・耐腐食性を持つ黒鉛ガスケットによりシールし、0.1Torr 程度の真空度が得られる。

(2) 反応炉部

反応炉部は石英製のジルコニウム装荷炉心管を持ち、炉心管中央を炭化水素ガス予熱のための二重管が通る構造とした。炭化水素ガス予熱用の二重管は、ZrC 被覆プロセス、PyC 被覆プロセスで共用する。蒸着炉部供給時の圧力損失を考慮し、先端をノズル導入部にできるだけ近づけ、かつ CH_4 の熱分解蒸着によるノズル口の閉塞を防止するため、二重管の内管に炭化水素・水素混合ガス、外管に Ar ガスを通してノズルにガスを導入する構造とした。 Br_2 ガスの接触面積を大きくするため、顆粒状の Zr スポンジを炉心管と二重管の間に装荷し、下部から臭素ガスを供給する設計とした。この時、Zr 臭化物を安定して供給できるよう、均熱部を 300mm 以上設けることとした。また、Zr 臭化物輸送のため、ノズル部炉心管と黒鉛管の間にも Ar ガスを流す構造とした。さらに、脱着時の Br_2 ガスおよび HBr ガスの残留を考慮し、黒鉛管下端に切り欠きを設けて石英ジャケットと黒鉛管の隙間をスウェープできる構造とした。

加熱は抵抗加熱方式で行い、温度は PID 制御方式とした。ジルコニウム装荷部を均熱とし、常用使用温度は $600 \pm 5^\circ\text{C}$ (最高温度 650°C) とした。

(3) 蒸着炉部

蒸着炉部は内部に黒鉛製のスパウトベッドを持ち、そこに装荷された粒子をノズルからの原料ガスにより噴流させた状態で、粒子表面に ZrC 層を高温化学蒸着する部分である。スパウトベッド及びノズルは一体構造であり、スパウトベッド形状を変更できるよう脱着式とした。黒鉛管及びスパウトベッドの材料は、不純物濃度の低い ET-10 を使用している。また、ノズル下部の材料は、炭素蒸着を防止するために、高周波による昇温が無く、線膨張係数が黒鉛 (40°C で 0.0786K^{-1}) と同程度のアルミナ ($20\sim800^\circ\text{C}$ で 0.080 K^{-1}) ⁽⁴⁷⁾ とした。

スパウトベッドの大きさ及び形状は、ベッド下部のオリフィスから流入するガス流速に対して燃料粒子が適切に噴流するよう、過去の実験データを参考に定めた。これまでの ZrC 蒸着実験で使用されたコーンの最適角度は 60° であった。しかしながら、今回は同じスパウトベッドを用いて 1 回の試験で ZrC 被覆と PyC 被覆を連続で行う。この場合、PyC 被覆プロセスでは C_3H_6 の熱分解温度は CH_4 の熱分解温度より低く、遊離炭素のノズル前での蒸着が多くなるため、コーン開き角度を小さくし、ベッド高さ (装荷したときの初期の粒子層の高さ) を高くしてスパウトベッドに軸方向の温度勾配をとることとした。これにより、ノズル前での熱分解を緩和することにした。コーンの開き角度は約 40° とし、100g の粒子を装荷した時のベッド高さが約 50mm になるように黒鉛管内径を $\phi 35\text{mm}$ とした。

蒸着炉部は出力 30kW の高周波加熱方式とし、光温度計による温度・出力制御を可能とし

た。スパウトベッドの均熱部は、ノズル開口部上 70mm までとし、ZrC 被覆プロセスでは常用使用温度 $1500 \pm 30^{\circ}\text{C}$ （最高使用温度 1550°C ）とした。PyC 被覆プロセスでは常用使用温度 $1400 \pm 30^{\circ}\text{C}$ （最高使用温度 1450°C ）とし、スパウトベッドの均熱部についてはワークコイル位置を動かすことでスパウトベッド内で温度勾配を持たせることができるようにした。

(4) ガス供給装置

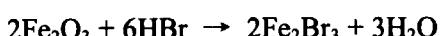
ガス供給装置は Br_2 ガス供給系、炭化水素ガス供給系からなる。臭素ガス供給系は、Ar をキャリアガスとして、液体 Br をベーパライザー内で蒸気化し、反応炉部へ供給する系である。臭素ガスの濃度調節は、キャリアガス流量をマスフローコントローラにより調節し、液体臭素の蒸気圧を変えることで行う。安全上、ベーパライザー及び恒温槽は専用ボックス内に設置する。1 系統の Br_2 ガス供給管及び 2 系統の Ar ガス供給管を設けるが、 Br_2 ガス供給管でも Ar ガスのみの供給ができる。

ベーパライザーは容積約 2000cm^3 で、腐食を考慮して材質は耐熱ガラス製とした。臭素タンクとの液体臭素の輸送は、耐食性のある小型電動ポンプにより行う。

炭化水素ガス供給系は、ZrC 被覆プロセスにおいてはメタンガスと水素ガスを混合して供給し、PyC 被覆プロセスではプロピレンガスと水素ガスを混合して供給するものである。ガス供給は高圧ガスボンベより行い、1 系統を各プロセスで共有する。 CH_4 ガスまたは C_3H_6 ガスの切換及び流量調節は、マスフローコントローラで行う。配管には SUS304TP を使用した。

(5) 排気ガス処理装置

排気ガス処理装置を Fig. 3-4 に示す。排気ガス処理装置は、HBr 及び H_2 ガスを処理するもので、化学ドラフト内に設置する。本装置は、各被覆プロセスで発生する煤を除去するフィルター、ZrC 被覆プロセスで生成する HBr ガスを吸着除去する活性炭吸着塔、残留する可燃性ガスを処理する燃焼装置で構成する。排気ガスはフィルターを通って煤を除去した後、酸化鉄 (Fe_2O_3) を吸着剤とする活性炭吸着塔で、以下の反応により HBr を吸着除去する。



その後、燃焼装置により可燃性ガスを燃焼処理し、化学ドラフト内を経て大気中へ放出する。腐食性ガスの通るガス管については、SUS316TP を使用した。

その他、記録計、インターロックシステム、安全系等を設置している。

3.2.3 蒸着試験

ZrC 蒸着試験装置の各設備の単体性能を確認した後、総合機能試験を行い、次いで蒸着試験を実施する。以下に、単体機能試験及び総合機能試験の概要を示す。

(1) 単体機能試験

単体での機能試験の主な項目を以下に示す。

① 冷却水通水確認

高周波発振器および電気炉の冷却水が通水することを確認した。

② 電気炉反応炉部昇温試験

電気炉反応炉部の 600°Cまでの昇温を実施した。プログラム制御確認、温度計測、記録確認、反応炉温度分布測定試験を行った。

③ 高周波発振器運転確認試験

高周波発振器の 1000°Cまでの昇温試験を実施した。プログラム制御確認、温度計測、記録確認を行った。

④ ベーパライザー液面レベル制御確認

液体臭素が供給ポンプによりベーパライザー内へ供給されることを液面レベル計にて確認した。

⑤ ベーパライザー温度制御

ベーパライザーの温度がチラーにより 57°C一定に制御されていることをベーパライザー内熱電対により確認した。

⑥ 水素燃焼装置の性能確認試験

実験条件を想定した混合ガスについて、安全に水素を燃焼させ、規定濃度以下で排出できることを確認した。

⑦ 安全保護回路作動試験

電気炉、ガス供給系、排ガス処理系の安全保護回路について連動性を確認した。

(2) 総合機能試験

総合機能試験では、各装置の連動性を確認した。主な確認項目は、以下のものである。

① 供給ガス配管保温温度の確認

臭素ガス供給配管が 57°C一定で保温されることを確認した。

② 吸着塔の性能確認

臭化水素ガス検知器が誤作動しないことを確認した。今後の蒸着試験において排ガス中の許容濃度(0.1ppm 以下)を常時監視する。

③ フィルタ差圧の監視

蒸着試験において大量の煤が発生すると予想されるため、今後の蒸着試験においてプレフィルタ差圧を常時監視する。

④ 排気ガス温度の監視

放射温度計窓及びプレフィルタの保護のため、蒸着試験中は常時監視する。

Table 3-1 Schedule of R&D of ZrC-TRISO particle.

～2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016～

軽照射試験 <ZrCの有効性確認>

高燃焼度照射・照射後試験 <破損機構の解明>

100gパッチ規模被覆装置の製作

<臭化物法による被覆条件の確立>

試作試験(SIC核球)

<蒸着条件データベース拡充> <量产規模の蒸着条件の確立>

物性データ取得(組成、寸法、微細構造、耐熱性、密度、等)

炉外試験(FP保持能試験)

照射試験・照射後試験(SIC核球) 照射試験・照射後試験(実燃料)

試作試験(実燃料)

第1期

第2期

第3期

3kg/パッチ
<量产規模ZrC蒸着装置の設計>

数10gパッチ
<蒸着条件による被覆条件の確認>

Table 3-2 Results of coating experiments.⁽¹⁰⁾

	Deposition g	ZrBr ₄ mol/min	CH ₄ mol/min	H ₂ mol/min	Ar mol/min	Deposition rate g/h
SU-3/1	55	1	1.25	95	-	9.8
SU-3/2	65	1	1.19	59	59	17.0
LU/1	50	1	1.19	59	44	*17.1
LU/2	62	1	1.12	56	57	17.6
LU/3	50	1	1.19	129	-	8.7
SU-1/1	70	1	1.27	91	-	14.2
SU-2/1	55	1	1.89	59	-	11.7

*corrected by the critical bed depth.

Table 3-3 Flow rates of the source gases for ZrC process.

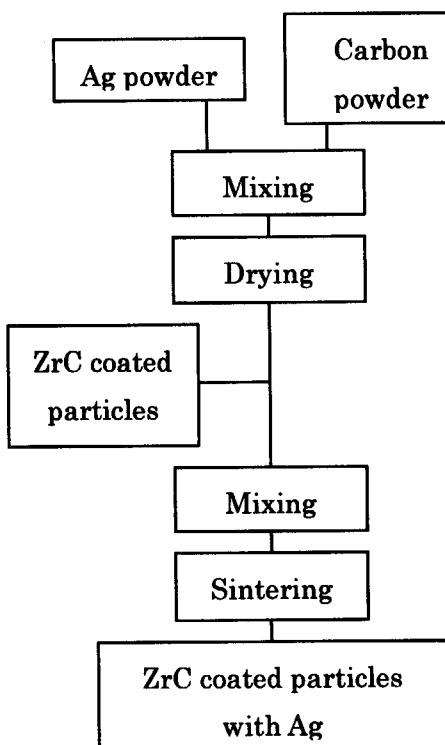
Gas	Flow rate (cm ³ /min)	Flow rate (mol/min)
ZrC process : ~0.5kg/cm²		
Br ₂	80~150	0.005~0.009
CH ₄	80~300	0.005~0.02
H ₂	3500~7000	0.2~0.4
Ar	3000~5000	0.2~0.3
PyC process : ~0.5kg/cm²		
C ₃ H ₆	700~1500	0.04~0.1
H ₂	3500~7000	0.2~0.4
Ar	3000~6000	0.2~0.3

Table 3-4 Flow rates of the disposal gases.

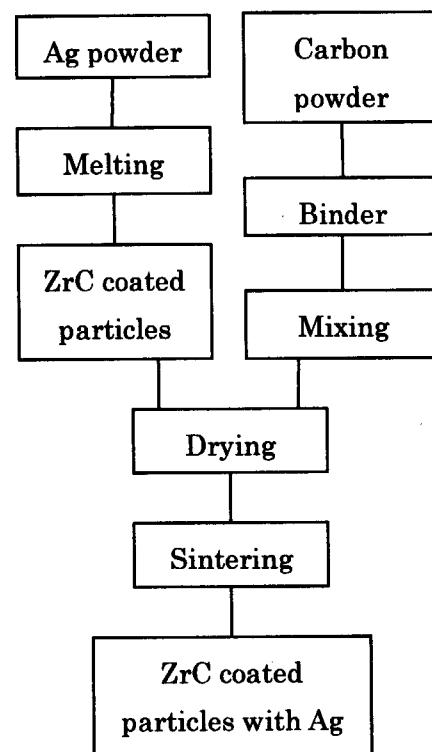
Gas	Flow rate (mol/min)	Flow rate mol/exp. (1~2h.)
ZrC process		
HBr	0.01~0.02	1.2~2.4
H ₂	0.2~0.4	12~50
Ar	0.2~0.3	12~36
PyC process		
H ₂	0.2~0.4	12~50
Ar	0.2~0.3	12~36

(1) Fabrication process of ZrC coated particles with Ag.

(A)

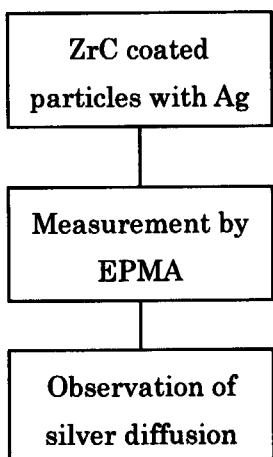


(B)



(2) Diffusion experiments.

(A)



(B)

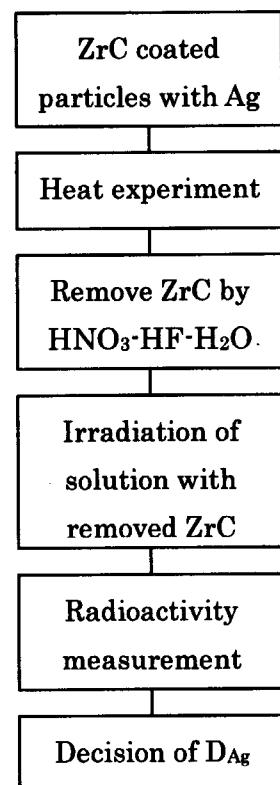
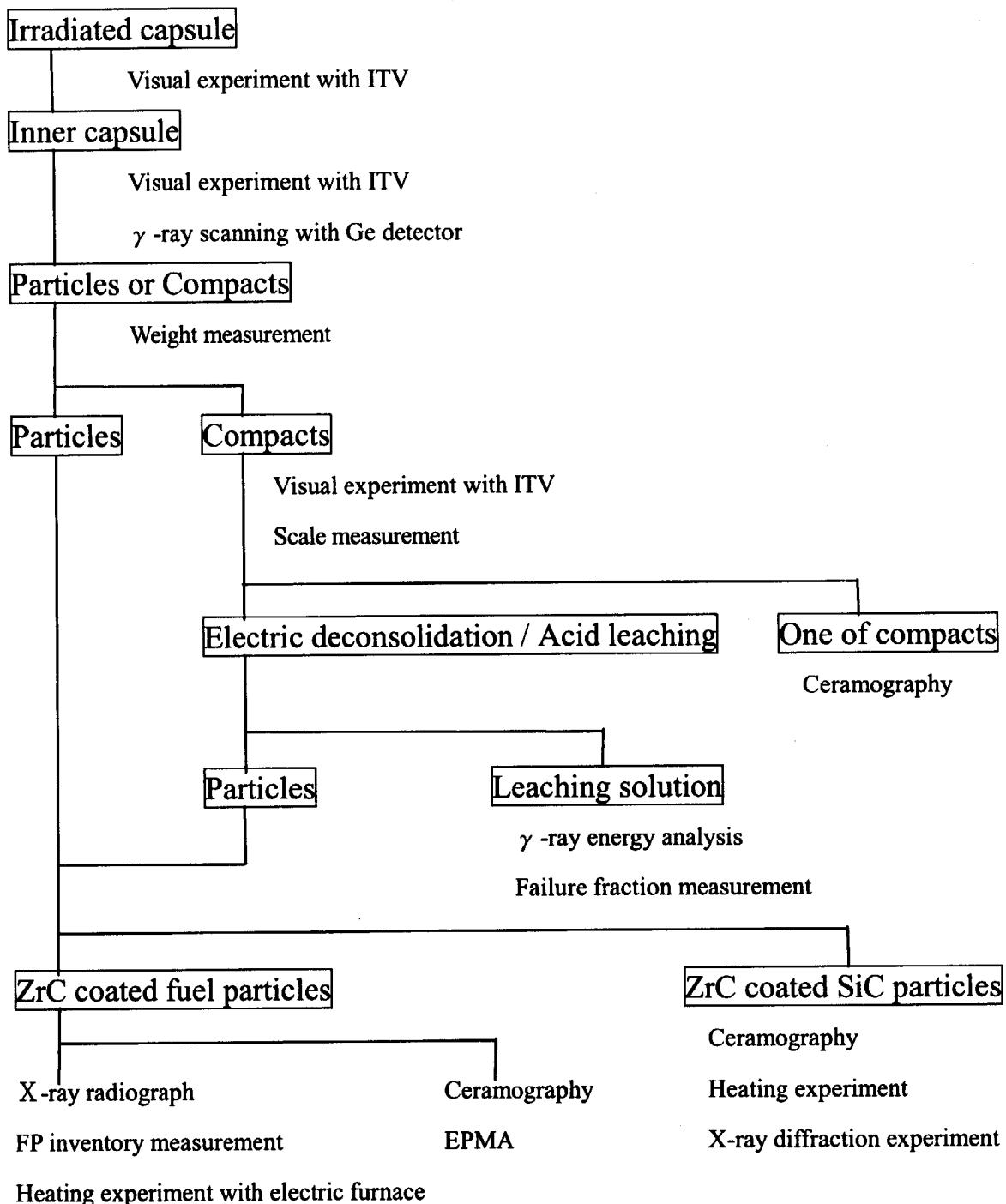


Fig. 3-1 Diffusion experiments of ZrC with Ag.

**Fig. 3-2 Post irradiation experiments of ZrC coated fuel particles.**

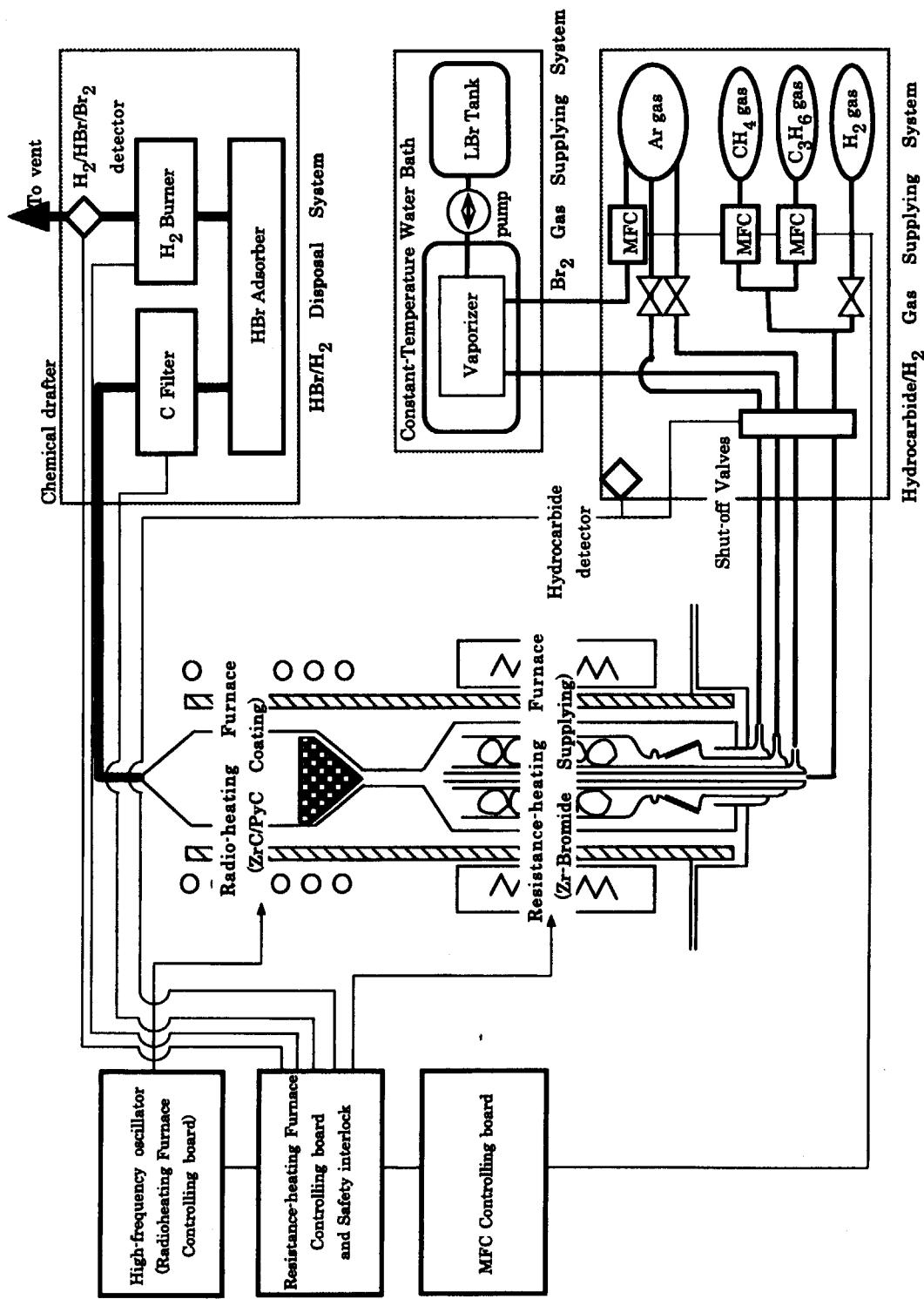


Fig. 3-3 Process flow diagram of the ZrC coating apparatus.

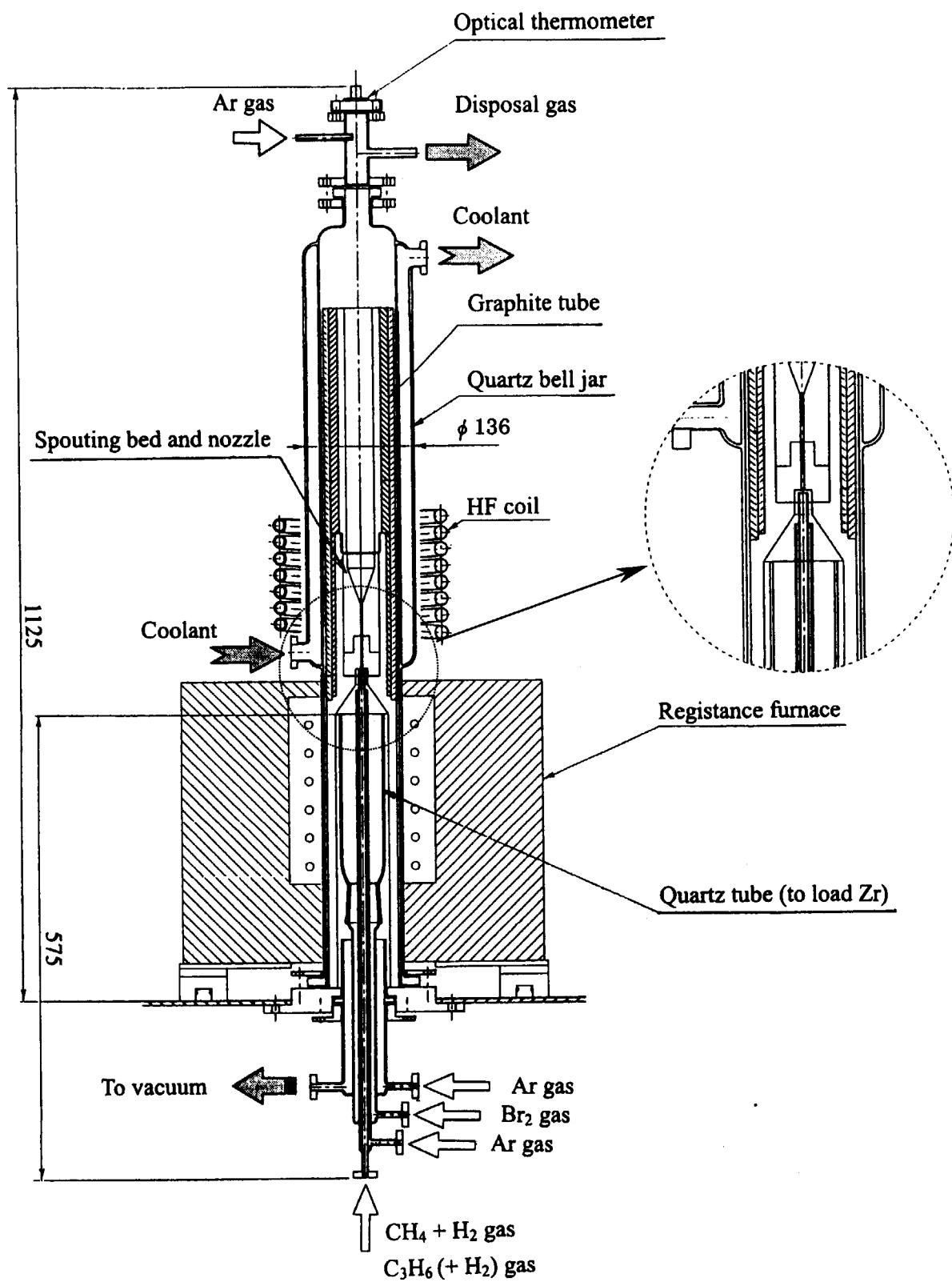


Fig. 3-4 The ZrC coating furnaces.

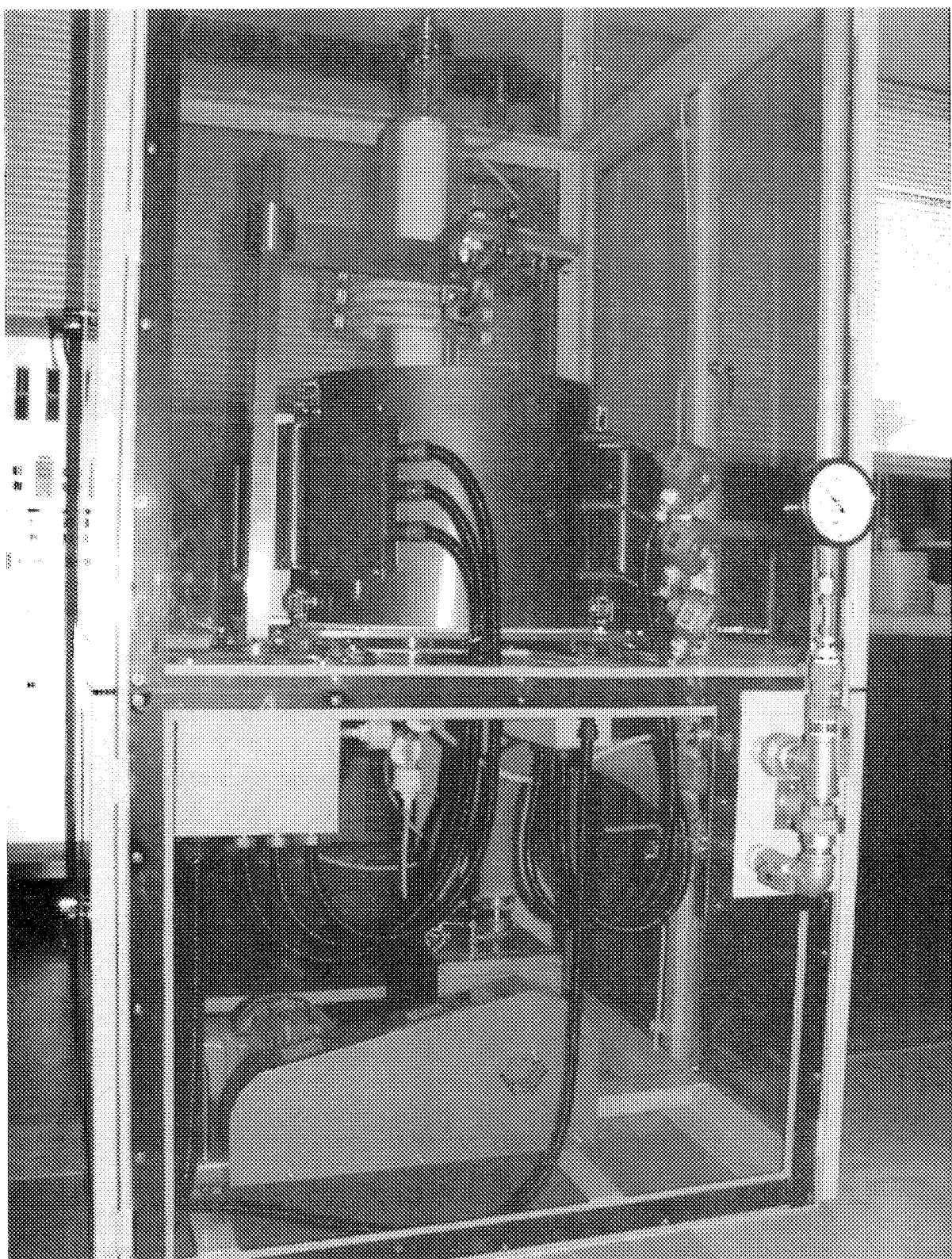


Fig. 3-5 Photo of the ZrC coating furnaces.

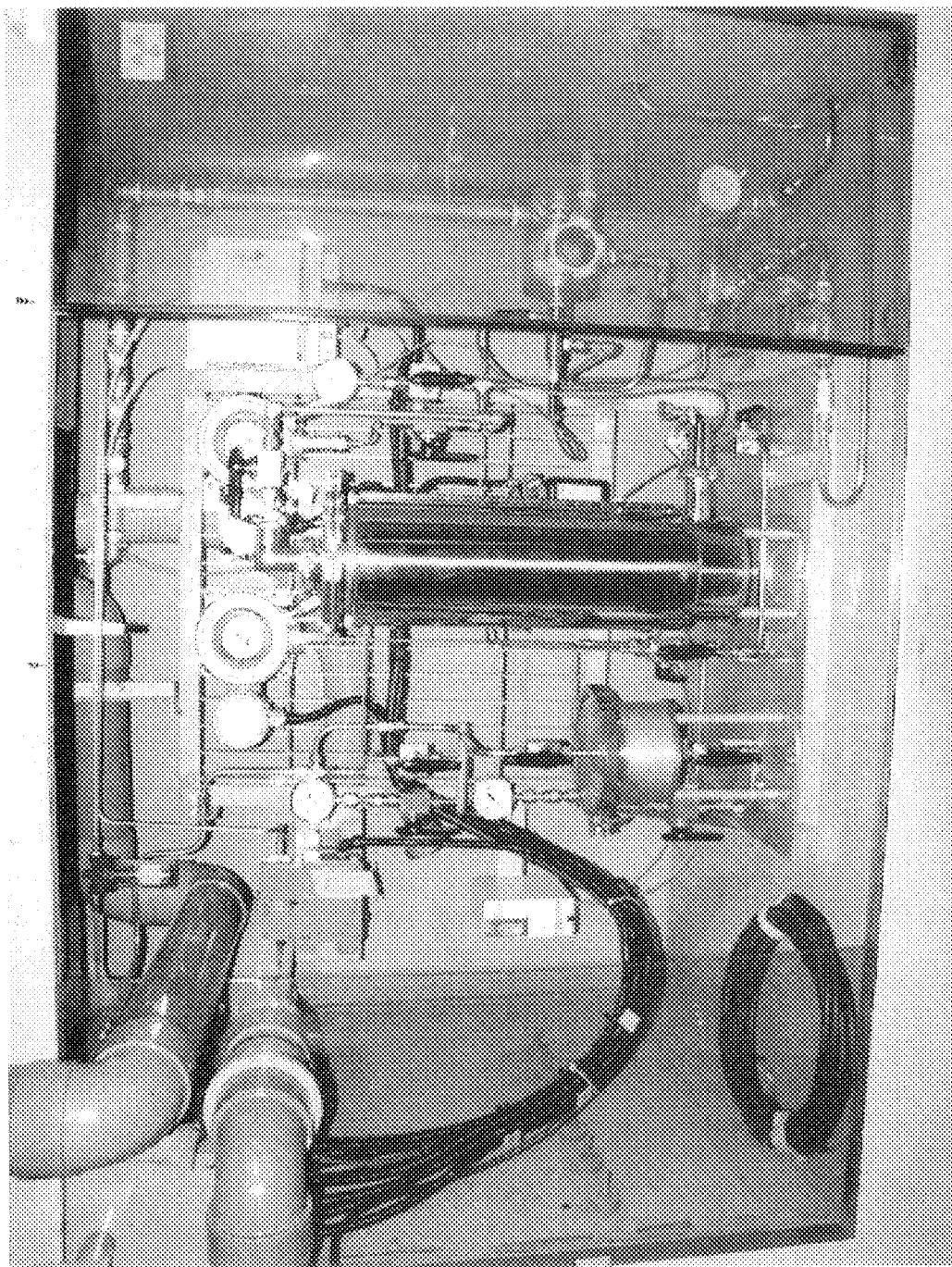


Fig. 3-6 Photo of the HBr/H₂ disposal system.

4. まとめ

高温ガス炉燃料をさらなる高温領域で利用するため、従来の SiC よりも更に耐熱性の高い炭化物である ZrC 被覆燃料粒子が期待されている。ZrC 被覆燃料粒子は GENERATION-IVにおいて VHTR 燃料の有力な候補として提案されており、第 1 章では、VHTR 燃料として要求される性能及び取り上げられている今後の研究開発課題について簡単に述べた。

第 2 章では、先行研究の成果のうち、ZrC の一般的物性、ZrC 蒸着試験経験、照射特性等の知見について述べ、GENERATION-IV で挙げられている研究開発課題を整理した。

これを受け、本研究では ZrC 被覆燃料粒子の実用化を目的として、以下の 5 つの研究開発計画を検討することとし、その内容について第 3 章で述べた。

- ① 実用化を念頭に置いた被覆条件の確立
- ② 酸化特性を含めた ZrC 層の物性データの取得
- ③ 核分裂生成物、Ag に対する保持性能の検討
- ④ 高燃焼度下における挙動評価
- ⑤ 破損モデルの開発

第 3 章では、第 1 期の開発スケジュールとして行う研究開発計画について詳細に述べた。その中で、新たに 100g バッチ規模の ZrC 蒸着試験装置を製作し、ZrC 蒸着試験装置の基本設計、各設備の設計及び装置の最適化に関する蒸着試験について概略を述べた。さらに、SiC 核模擬粒子を用いたコールド試験により、ZrC-PyC 被覆層の蒸着試験を行い、被覆条件の取得及び ZrC 物性データ取得に関して述べた。これらの結果に基づき、定比 ZrC を得られる範囲を設定し、量産規模製造のためのデータベースを構築する計画である。

また第 2 期として、UO₂核粒子を用いた試験を実施し、実燃料での被覆条件を取得し、照射試料の製作及び照射試験を実施する計画である。また、炉外試験として、Ag 拡散試験等の FP 保持性能に関する試験を実施することとし、ZrC 層中の銀の拡散挙動を求める方法について述べた。さらに第 3 期として、耐酸化特性の技術開発を行う計画であり、酸化メカニズムの解明を目的とした酸化試験について簡単に述べた。また、ZrC 被覆燃料粒子の高燃焼度を狙う照射試験及び照射後試験について、ZrC 被覆燃料粒子の破損機構及びモデル化への検討を含めて述べた。

謝辞

本報告をまとめるに当たり、御助言並びに有益なコメントを頂いた 本部企画室林君夫氏、核熱利用研究部核熱利用研究部将来型高温ガス炉システム開発グループ国富一彦リーダー、並びに伊与久達夫 HTTR 技術開発室長をはじめとする HTTR 開発部の皆様方に感謝いたします。

参考文献

1. S. Saito, T. Tanaka, Y. Sudo, O. Baba et al., "Design of High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR)", JAERI-1332 (1994).
2. 林君夫, 沢和弘, 塩沢周策, 佐藤貞夫他：“高温工学試験研究炉用燃料の設計方針、製作製及び総合的健全性評価”, JAERI-M 89-161 (1989).
3. K. Sawa, S. Shiozawa, K. Minato, K. Fukuda, J. Nucl. Technol., 33, 712 (1996).
4. 林君夫, 沢和弘, 塩沢周策, 福田幸朔：“高温工学試験研究炉用燃料の健全性の評価と許容設計限界”, JAERI-M 89-162 (1989).
5. 福田幸朔, 小川徹, 鹿志村悟, 林君夫他：“高温ガス炉用燃料に関する試験研究”, JAERI-M 89-007 (1989).
6. H. Nabielek, W. Schenk, W. Heit, A.-W. Mehner, D. T. Goodin, Nucl. Technol., 84, 62 (1989).
7. 小川益郎：私信 (2002).
8. T. Ogawa et al. : “Research and development of ZrC-coated UO₂ particle fuel at the Japan Atomic Energy Research Institute”, Nuclear Fuel Performance, Proc. BNES Conf., London, 163-169(1985).
9. T. Ogawa, K. Fukuda : “Developing ZrC Coatings for Nuclear Fuel Particles”, Surface Modification Technologies III, ed. by T.S. Sudarshan et.al, the Minerals, Metals & Materials Society, 309-320 (1990).
10. T. Ogawa, K. Ikawa, K. Iwamoto, J. Nucl. Mater., 97, 104-112(1981).
11. K. Minato, T. Ogawa, K. Sawa, J. Nucl. Tech., 130, 272-281(1999).
12. R.P. WICHNER, NUREG/CR-5647(1997).
13. A. Chernikov et al. : “Fission Product Diffusion in Fuel Element Materials for HTGR, Fission Product

- Release and Transport in Gas-Cooled Reactors", IAEA IWGGCR/13, Vienna, 170 (1986).
14. K. Minato, K. Fukuda, IAEA-TECDOC-784, Vienna, 86-91(1995).
 15. E.K.Storms, P. Wagner, High Temp.Sci., 5, 454-462(1973).
 16. E. K. Storms, J. Griffin, High Temp. Sci., 5, 291-310(1973).
 17. P. T. B. Shaffer : "Plenum Press Handbooks of High-Temperature Materials" No.1 Materials Index, Plenum Press, New York (1964).
 18. T. B. Massalski et al. : "Binary Alloy Phase Diagrams" 2nd Ed. Vol. 1, the Materials Information Society, New York (1996).
 19. K. Verfondern (Ed.), IAEA-TECDOC-978 (1997).
 20. 鈴木弘茂 :"高温セラミック材料", 日刊工業新聞社, 東京, 75(1985).
 21. C. M. Hollabaugh, Nucl. Technol., 35, 527-535(1977).
 22. K. Ikawa, J. Less-Common Metals, 29, 233-239 (1972).
 23. K. Ikawa, K. Iwamoto, Yogyo-Kyokai-Shi, 81, 403-406(1973).
 24. K. Ikawa, J. Less-Common Metals, 27, 325-332(1972).
 25. K. Ikawa, K. Iwamoto, J. Nucl. Sci. Technol., 11, 263-267(1974).
 26. K. Ikawa, K. Iwamoto, J. Nucl. Mater., 52, 128-130(1974).
 27. K. Ikawa, J. Less-Common Metals, 44, 207-213(1976).
 28. T. Ogawa, T. Ikawa, K. Iwamoto, J. Mater. Sci., 14, 125-132(1979).
 29. P. Wagner, C. M. Hollabaugh, R. J. Bard, "ZrC, a key ingredient for high-temperature nuclear fuels, Proc. A symposium on gas-cooled reactors with emphasis on advanced systems", Julich, Germany, 13-17 Oct. 1975, IAEA-SM-200, vol.1, Vienna, 277(1976).
 30. 三島良績 :"核燃料工学", 同文書院, 東京, 284(1972).
 31. K. F. Wallroth, JUL-669-RW, 35(1970).
 32. 日本粉体工業技術協会編 :"流動層ハンドブック", 培風館, 東京, 21 (1999).
 33. T. Ogawa, K. Ikawa, J. Nucl. Mater., 99, 85-93(1981).
 34. T. Ogawa et al., J. Am. Ceram. Soc., 75, 2985-2990(1992).
 35. K. Minato, T. Ogawa, K. Fukuda, H. Nabielek, H. Sekino, Y. Nozawa, I. Takahashi, J. Nucl. Mater., 224, 85-92(1995).
 36. K. Minato, T. Ogawa, T. Koya, H. Sekino, T. Tomita, J. Nucl. Mater., 279, 181-188(2000).
 37. T. Ogawa, K. Ikawa and K. Iwamoto, J. Nucl. Mater., 87, 40-48(1979).
 38. T. Ogawa, K. Ikawa, J. Nucl. Mater. 105, 331-334(1982).

39. 沢和弘：“高温ガス炉ガスタービンプラントにおける銀の挙動の検討”，JAERI-Research 95-071 (1995).
40. 福田幸朔他：“高温ガス炉用燃料に関する試験研究”，JAERI-M 89-007 (1989).
41. Stark, Jr. W. A., J. Nucl. Mater. 73, 169 (1978).
42. K. Fukuda et al., J. Nucl. Mater. 87, 367 (1979).
43. 井川勝市他：“燃料粒子の被覆の密度測定”，JAERI-M 5674 (1974).
44. 沢和弘他：“高温ガス炉用耐酸化燃料コンパクトの概念検討”，JAERI-Tech 99-077 (1999).
45. 小林紀昭, 福田幸朔：“高温ガス炉用燃料コンパクトの電気解碎—硝酸浸出法による露出ウラン率検査法”，JAERI-M 87-023 (1987).
46. 守吉佑介, 笹本忠他：“セラミックスの焼結”，内田老鶴圃, 東京 (1995).
47. 日本化学会編：“化学便覧”，丸善, 東京, 457 (1958) .
48. M. W. Chase Jr. : “NIST-JANAF Thermochemical Tables” Fourth Ed., American Institute of Physics, New York(1998).

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束密度	ウェーバ	Wb	V·s
インダクタンス	テスラ	T	Wb/m ²
セルシウス温度	ヘンリイ	H	Wb/A
光束度	セルシウス度	°C	
照度	ルーメン	lm	cd·sr
放射能	ルクス	lx	lm/m ²
吸収線量	ベクレル	Bq	s ⁻¹
線量当量	グレイ	Gy	J/kg
	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	L, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s} (\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)} (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)} (\text{cm}^2/\text{s})$$

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	= 4.184 J(熱化学)
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	= 4.1855 J(15 °C)
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁶	= 4.1868 J(国際蒸気表)
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		1	100
	3.7 × 10 ¹⁰	1	0.01	1	

照射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
	1	3876		1	100
	2.58 × 10 ⁻⁴	1			

(86年12月26日現在)

ZrC-TRISO 極微粒子の開発計画と ZrC 試験装置の製作

R100
古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています