

JAERI - M
88-267

炭化ケイ素とパラジウムとの反応に関する研究(II)

1989年1月

難波 隆司*・湊 和生・山脇 道夫**・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, 1988

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 株式会社高野高速印刷

炭化ケイ素とパラジウムとの反応に関する研究 (II)

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部
難波 隆司*・湊 和生・山脇 道夫**・福田 幸朔

(1988年12月19日受理)

高温ガス炉用TRISO被覆燃料粒子における、核分裂生成物PdによるSiC層の腐食に関して、炉外実験を行なった。ここでは、この腐食の機構を明らかにすることを目的に、この腐食に対するPd活量の影響を調べた。Pd含有率の異なる7種類のAu-Pd合金を調製し、模擬TRISO被覆燃料粒子をこれらの合金粉末中で1473及び1573Kで加熱した。Pd-SiCの反応領域については、XMAを用いて観察・分析した。その結果、この腐食反応の速度は、Pd活量に依存することが明らかになった。また、反応速度の温度及び時間依存性について検討した。

A Study on the Reaction between SiC and Pd (II)

Takashi NAMBA^{*}, Kazuo MINATO, Michio YAMAWAKI^{**}
and Kousaku FUKUDA

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

(Received December 19, 1988)

An out of pile experiment was performed on the corrosion of the SiC layer by fission product Pd in the Triso-coated fuel particles of high temperature gas-cooled reactor. In order to clarify the corrosion mechanism, influence of Pd activity on the corrosion was studied. Seven Au-Pd alloys with different Pd contents were prepared and simulated Triso-coated particles were heated in the powder of the alloys at 1473 and 1573K. The Pd-SiC reaction zones were observed and analyzed by XMA. From the experimental results, the reaction rate was found to be dependent on Pd activity. The dependence of the reaction rate on temperature and time was also discussed.

Keywords: HTGR, Coated Fuel Particles, Pyrolytic Carbon, Silicon Carbide, Palladium, Fission Product, Reaction, Activity

* Tokyo Electric Power Company

** University of Tokyo

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	1
2.1 試料	1
2.2 合金中のPd活量の決定	1
2.3 腐食反応実験	2
3. 実験結果	3
3.1 Au-Pd合金中のPd活量	3
3.2 腐食領域の走査電顕観察	3
3.3 XMAによる分析	4
3.4 反応層厚さのPd分率(活量)依存性	4
3.5 反応層厚さと反応時間の関係	4
4. 考 察	5
4.1 反応様式のまとめ	5
4.2 反応量とPd分率(活量)との関係	5
4.3 反応層成長速度の比較	6
5. 結 論	6
謝 辞	6
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Specimen	1
2.2 Measurement of Pd activity	1
2.3 Experiment of Pd-SiC reaction	2
3. Results	3
3.1 Pd activity in Au-Pd alloys	3
3.2 Scanning electron microscope analysis	3
3.3 XMA analysis	4
3.4 Pd activity dependence of reaction layer thickness	4
3.5 Relation between reaction layer thickness and time	4
4. Discussion	5
4.1 Morphology of reaction	5
4.2 Relation between amount of reaction and Pd activity	5
4.3 Comparison of reaction rate	6
5. Conclusions	6
Acknowledgement	6
References	7

1. はじめに

高温ガス炉用TRISO被覆燃料粒子においては、核分裂生成物(FP)であるパラジウム(Pd)が炭化ケイ素(SiC)被覆層と反応し、この被覆層のもつFP保持機能を劣化させる現象が知られている⁽¹⁻⁸⁾。この現象は、被覆燃料粒子の寿命を決定する重要な要因の一つと考えられているが、その機構については十分に理解されているとは言えない。前報⁽⁹⁾においては、PdによるSiC層の腐食反応に関する基礎研究として、厚さの異なる熱分解炭素(PyC)層を持つ模擬TRISO被覆燃料粒子を用いた炉外実験を行ない、この反応に対するPyC層の抑制効果を調べた結果について報告した。そこでは、反応の極く初期においては、PyC層のPdの拡散が反応を支配し得ることが認められたが、本質的には、PyC層はPdに対する十分な拡散障壁とはなり得ないことが明らかとなった。

本研究では、PdによるSiC層の腐食反応に対して、従来二次的要因とされているPd活量(Pd濃度と言い換えても良い)に注目し、その影響を明らかにするための炉外実験を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に用いた模擬TRISO被覆燃料粒子の粒子断面及び寸法をFig. 1に示す。この模擬被覆燃料粒子は、燃料核の代りに直径約750 μm のSiC球を核としており、約6 μm 厚さの高密度PyC層、約21 μm 厚さのSiC層、及び約63 μm 厚さの高密度PyC層を順に被覆したものである。なお、粒子の寸法は、X線ラジオグラフ顕微鏡法により製造メーカーで測定されたものである。

Pdは金(Au)との合金として反応に供した。合金は、300メッシュのAu粉末と325メッシュのPd粉末を所定量混合した後、前報⁽⁹⁾の場合と同様に、圧粉(4t/cd)、プラズマアーク溶解、冷間圧延、エアージェインダーによる切削の手順で作成した。こうして作成した合金は、Pd原子分率(X_{pd})にして20%から80%までの6種類であり、実験には純Pdを含む7種類の組成の粉末を用いた。

2.2 合金中のPd活量の決定

Au-Pd合金中のPd活量はKnudsenセルと質量分析計を結合した高温質量分析計により、合金上のPd平衡分圧を測定することから求めた。用いた装置はNuclide社製高温質量分析計12-90HTである。装置の詳細は省略し、極く簡単に本装置を用いた蒸気圧測定法を記すにとどめる。

本装置は、平衡蒸気種を電子衝撃によりイオン化したのち、電磁場により質量分離を行ない、特定の（質量／電荷）比を持つイオン種による電流値を計数するものである。計数された電流値を I_i^+ とすると、対応する蒸気圧 P_i との間には次式が成立する。

$$I_i^+ \cdot T_i = k \cdot \sigma_i \cdot \nu_i \cdot P_i \quad (1)$$

ここに、 T_i は絶対温度、 σ_i は蒸気種のイオン化断面積、 ν_i はイオン検出部の2次電子増倍率、 k は装置定数である。蒸気圧 P_i を求めるには k 、 σ_i 、 ν_i を知る必要があるが、このうち σ_i は文献値をもとに決定する。 ν_i は測定毎に実測可能である。装置定数 k は装置固有のものであるが、同一装置においても測定毎に異なる値を取り得る。この k を消去するためここでは内部標準法を用いた。蒸気圧を求めるべき Au-Pd 合金粉末と同時に、蒸気圧既知の内部標準物質を Knudsen セル内に装荷し、同一条件で測定を行なう。標準物質に対する(1)式は次のように書ける。

$$I_{st}^+ \cdot T_{st} = k \cdot \sigma_{st} \cdot \nu_{st} \cdot P_{st} \quad (2)$$

(1)および(2)より

$$P_i = \frac{(I_i^+ \cdot T_i) \cdot \sigma_{st} \cdot \nu_{st}}{(I_{st}^+ \cdot T_{st}) \cdot \sigma_i \cdot \nu_i} \cdot P_{st} \quad (3)$$

従って、(3)式より各々の物質の σ 、 ν を既知として、標準物質、対象物質の $I^+ \cdot T$ の測定値から問題とする物質の平衡蒸気圧が得られる。本実験では、内部標準物質として LiCl を用いた。測定温度範囲は腐食実験での反応温度を考慮して 1423 K から 1623 K の間とした。

2.3 腐食反応実験

実験装置は前報⁽¹⁾で使用したものと同一であり、シリコニット加熱炉にアルゴンガス導入部を取り付けたものを用いた。内径4mmの一端封じアルミナ管を反応セルとし、この中に模擬被覆燃料粒子数個と Au-Pd 合金粉末約 300 mg を入れた。このようなセル4個を同時に炉心管中央部にセットし、アルゴン気流中で反応させた。アルゴンは、あらかじめシリカゲル、過塩素酸マグネシウム、スポンジジルコニウムで精製して用いた。腐食反応実験の条件を Table 1 に示す。反応後の試料は導電性熱間硬化樹脂に埋め込み、耐水研磨紙及びダイヤモンド研磨板（30 μ m, 60 μ m）で研磨した後、ダイヤモンドペースト（1 μ m）を用いて仕上げた。これらの試料は、日本電子製 JXA-733 型 X 線マイクロアナライザーで、走査電顕観察を行なうとともに、特性 X 線ライン分析や元素の定量分析を行なった。

3. 実験結果

3.1 Au-Pd合金中のPd活量

高温質量分析計により得られた、各試料のPd分圧をFig. 2に示す。この図は、 $I^+ \cdot T$ を $1/T$ に対してプロットしたもので、上からPd分率が各々1.0, 0.8, 0.375, 0.286及び0.20である。平衡蒸気圧の絶対値を決定するためには、(3)式中の σ_i 等の値が必要となるが、活量にはこれらの値を必要とせず、より簡単に求まる。即ち、純Pd上の平衡蒸気圧を P_0 、イオン電流値を I_0^+ とすれば、Pd活量 a は(3)式を考慮して

$$a = P_i / P_0 = (I_i^+ \cdot T) / (I_0^+ \cdot T) \quad (4)$$

となる。ここに T は蒸気圧測定温度である。Fig. 3に、このようにして評価した1473Kと1573KでのPd活量をPd分率に対して図示する。Pd活量は、Pd分率の小さい領域でやや負に偏奇し、高Pd分率で若干正に偏奇しているが、いずれにしても理想溶体に極めて近い。また、1473Kより1573Kと高温の方が、より理想溶体に近いことがわかる。この図より、Pd活量をPd分率と言い換えても議論に支障のないことが理解できる。

3.2 腐食領域の走査電顕観察

反応実験終了後、試料粒子を研磨し、研磨断面を走査電顕で観察した。予想されるように、Pd濃度の高いほど反応が進行していた。1573K, 4hの実験条件では、 $X_{Pd} \geq 0.286$ の試料において全て2層よりなる反応層が観察された。後にも示すが、このうち外側の反応層(外層)は、炭素を含まないほぼ純粋な Pd_2Si 単一相、内側の反応層(内層)は $Pd_2Si + C$ の2相領域であり、前報⁽⁹⁾での観察結果と同じであった。1573Kで4時間反応させた $X_{Pd} = 0.2$ の試料では、SiCの外側に高輝度の相が認められた。この相は、XMAによる線分析により、Pdの凝縮相であることは明らかになったが、 Pd_2Si が生成しているかどうかは確認できなかった。1573Kで4時間反応させた $X_{Pd} = 0.8$ 及び1.0の高Pd分率の条件では、多くの試料に外側のPyC層の割れが認められ、その領域でSiCとPdの反応が急激に進行していた。

走査電顕写真の例として、Fig. 4及びFig. 5に、1573Kで4時間反応させた $X_{Pd} = 1.0$ の試料の反応部の2次電子像を示す。Fig. 4は反応が穏やかに進んだ部分、Fig. 5は外側PyC層の亀裂部で反応が急激に進んだ部分であり、両者は同一試料断面の写真である。Fig. 5ではSiC層は全てPdと反応し、 Pd_2Si に変わっていることがわかる。全反応層厚さは、35 μm にもわたっている。

1473Kで反応させた試料においても、反応層としては、1573Kの場合と同じ2層が観察された。1473K, 4hの実験条件の試料では、 $X_{Pd} \leq 0.6$ の場合には、反応層は認められなかった。

3.3 XMAによる分析

それぞれの試料において何箇所かXMAを用いた点分析により元素の定量を行なった。Fig. 6にその一例を示す。これは $X_{Pd} = 1.0$ 試料の1573 K, 4h反応部の一断面であり、Fig. 4とFig. 5の丁度中間域のデータとなっている。定量はSi及びPdのみについて行ない、炭素はバランスとして評価した。この図の横軸はSiC層内表面を原点にとり、半径方向外向きに計った距離を表している。この図より、最右端に存在するPyC層の内側の $r \sim 24 \mu\text{m}$ 付近はPd/Siの比が約2でありCが全く認められない純粋なPd₂Si層が生成していることが分かる。その内側約10 μm 程度はPd/Si ~ 2 であるがCがかなり存在している。即ち、この領域がPd₂Si + Cの2相領域である。更に内側（左端）はC/Siの比がほぼ1に近く、Pdのほとんど存在しない未反応SiC層であり、この層がほぼ12 μm 残っていることが分かる。

3.4 反応層厚さのPd分率（活量）依存性

走査電顕像から測定した、1573 K, 4時間反応試料における最大反応層厚さを模式的に示したものがFig. 7である。この図では、横軸に元のSiC層内側表面から半径方向外向きに計った距離 r をとり、縦軸に供給したPd合金中のPd分率をとっている。これにより、 $X_{Pd} \geq 0.286$ でいずれも2層の反応層が生成していることが分かる。又、 $0.286 \leq X_{Pd} \leq 0.6$ においては反応が比較的穏やかに進んでいるが、 $X_{Pd} = 0.8$ および1.0の試料においては急激な反応の進行が観測され、SiC層の一部は完全に内側まで反応が終了していると同時に、外層であるPd₂Si層が50 μm の厚さにまで成長しているケースもあることが分かる。このように急激な反応の進展が見られる箇所には、例外なく外側のPyC層の亀裂が認められた。

Fig. 8には、反応層の厚さをやはりPd分率に対してプロットしているが、ここでは、外側のPyC層の亀裂部に見られた急激な反応部を含む最大反応層厚さ（Maximum）と、比較的穏やかな反応部（Moderate）とに分けてその様子を示した。Moderateの場合には、Pd₂Si層厚さ及びPd₂Si層厚さ及びPd₂Si + C層厚さの他に、全反応層厚さを図示した。Moderate領域での全反応層厚さは、ほぼ X_{Pd} とともに増加していることが分かる。

3.5 反応層厚さと反応時間の関係

1573 Kでは反応時間を4時間に固定したが、1473 Kにおいては4, 12, 20時間と3種類に変化させた。Table 1から分かる通り、すべてのPd分率に対し、この3つの反応時間で実験を行なったわけではないので、十分な時間依存データが取得できたとは言い難い。Fig. 9にはそのうち $X_{Pd} \geq 0.6$ の3種類について、反応層厚さの時間依存性を示した。この図においてもMaximum, ModerateはFig. 8と同様の意味を持っている。

最大反応層厚さでは、ほぼ X_{Pd} の値の増加に伴って厚さも増しているが、Moderate部ではその点必ずしも明確ではない。特に、 $X_{Pd} = 1.0$ のPd₂Si層厚さは時間と共に減少している。これは、1試料の1断面のみの観測に基づいているためであり、多数試料による統計処理の必要

性を示していると言えよう。測定データが少ないため、現段階では反応の時間依存性を議論するには至らない。

4. 考 察

4.1 反応様式のまとめ

本研究ではパラメータとして、合金のPd活量(分率)、反応温度、及び反応時間の3つをとった。これらのパラメータに対して本実験条件下で、どのような反応生成物、反応層ができたかをFig. 10にまとめた。この図において白抜きの丸は2層の反応層が生成したことを意味している。黒丸は2層の反応層が生成したもののうち、特に部分的にSiC層が完全にPdと反応した箇所のあることを示す。一印は、SiCの表面にPdの蓄積は認められたものの、その層が薄いこともあり、XMA分析によっては反応層であることが確認できなかったことを意味している。無印の部分はその条件で実験が行なわれなかったことを示している。今回の実験では1473K、4hのうち $X_{Pd} \leq 0.6$ で反応層の存在を確認していないが、前報⁽⁹⁾での実験ではより低温の $T=1423K$ において $X_{Pd} = 0.5$ 、 $t = 4h$ の条件で2層の反応層の生成を認めている。反応層の生成には試料粒子と合金粉末との接触条件等も密接に関連していよう。

4.2 反応量とPd分率(活量)との関係

SiCのPdによる腐食反応量は、次の反応式における $2n$ の値で表すことができる。



反応に関与したPdの量 $2n$ (モル)の算出法については、既に報告している⁽⁹⁾のでここでは最終的な式を掲げるにとどめる。

$$2n = [Pd/Si] \times (\rho_{SiC} \cdot R_i - \rho_{Pd_2Si} \cdot R_o) + 2 \rho_{Pd_2Si} \cdot R_o \quad (6)$$

ここに、 $[Pd/Si]$ は内層におけるPdとSiのモル比

ρ_{SiC} , ρ_{Pd_2Si} は各々 β -SiC, Pd_2Si の分子密度

R_i , R_o は各々内層, 外層の厚さ

(6)式を基に、1573K、4h反応の各試料について $2n$ を計算し、Fig. 11にPd分率に対して図示した。図中、白丸は反応が穏やかに進行した部分に、黒丸は亀裂の発生に伴い急激に反応の進行した部分に相当している。破線の丸はPd蓄積のみ観測された試料に対応している。白丸で示した点からは、反応に関与したPdの量がPdの分率にほぼ比例して増加していることが分かる。これらの点を最小自乗法で直線回帰して次の関係式を得た。

$$2n = (7.8 X_{Pd} - 0.5) \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \quad (7)$$

4.3 反応層成長速度の比較

今回得られた反応層の成長速度が従来より各所で求められている炉外、炉内実験のデータと比べてどのような位置付けになるかを明確にするためその比較を試みた。従来より反応の侵入深さの時間依存性については必ずしも定まった見解はない。そこでLinear, Parabolicの両方の場合についてFig. 12に比較した。本実験のデータは $X_{Pd} \geq 0.6$ では X_{Pd} による差異があまり認められないが $X_{Pd} \leq 0.5$ では X_{Pd} の減少に伴い成長速度も減少しておりPd分率依存性があると考えるのが妥当であろう。破線は文献値^{1),2),7),10),11)}を代表させたもので線自体には特に意味はない。100℃毎に縦線を記しているが、これはこの範囲にデータがばらついていることを示すものである。

本実験の結果は従来の成長速度に比べ、Linearを仮定すると約2桁、Parabolicを仮定するとほぼ1桁大きい。従来の結果は生成あるいは供給したPd量が少なく反応がノジュールとして進行しており本結果とは直接比較し得ないが、本実験で反応速度にPd活量依存性が認められたことを考慮すればほぼ妥当な結果と言えよう。今後、より低Pd活量での研究の進展が望まれる。

5. 結 論

高温ガス炉用TRISO被覆燃料粒子における、PdによるSiC層の腐食の機構を解明するために、模擬TRISO被覆燃料粒子をPd原子分率20～100%の組成の7種類のAu-Pd合金粉末中で、1573K及び1473Kで加熱し、この腐食に対するPd活量の影響を調べた。その結果、つぎのことが明らかになった。

- (1) PdとSiC層との反応は、Pd₂Si相及びPd₂Si+C相からなる2層構造の反応層を形成して進行した。この構造自体は、本実験の条件下では、温度ないしPd分率(活量)には依存しないことが明らかになった。
- (2) 本実験条件下では、反応速度はPd分率(活量)にほぼ比例して増加し、反応速度のPd分率(活量)依存性が存在することが明らかになった。
- (3) Pd分率(活量)が0.6を越えると、外側の熱分解炭素層の亀裂発生を伴う、SiC層の激しい腐食が認められた。

謝 辞

実験の遂行に多大の御協力を頂いた、東大工学部学生(当時)村上栄氏に感謝します。

参 考 文 献

- (1) T. N. Tiegs, ORNL/TM-7203 (1980).
- (2) R. L. Pearson, T. B. Lindemer and E. C. Beahm, ORNL/TM-6991 (1980).
- (3) 湊 和生, 小川 徹, 福田幸朔, 井川勝市, 岩本多実, JAERI-M 88-002 (1984).
- (4) F. Montgomery, DOE/ET/35300-T3 (1981).
- (5) K. Bongartz and H. Nabielek, Smirt paper, C4/2 (1981).
- (6) T. N. Tiegs, Nucl. Technol., 57, 389 (1982).
- (7) R. J. Lauf, T. B. Lindemer and R. L. Pearson, J. Nucl. Mater., 120, 6 (1984).
- (8) T. Ogawa and K. Ikawa, High Temp. Sci., 22, 179 (1986).
- (9) 難波隆司, 湊 和生, 山脇道夫, 福田幸朔, JAERI-M 87-218 (1987).
- (10) GAT, GA-A 15842 (1980).
- (11) R. L. Pearson, R. J. Lauf and T. B. Lindemer, ORNL/TM-8509 (1982).

Table 1 Experimental conditions of Pd-SiC reaction.

Reaction Temperature T / K		1 5 7 3		1 4 7 3	
Reaction Time t / h		4	4	1 2	2 0
Pd contents in Au-Pd alloy (Pd AT.%)	1 0 0	○	○	○	○
	8 0	○	○	○	
	6 0	○	○	○	○
	5 0	○	○	○	
	3 7 . 5	○	○		
	2 8 . 6	○	○		○
	2 0	○	○		○

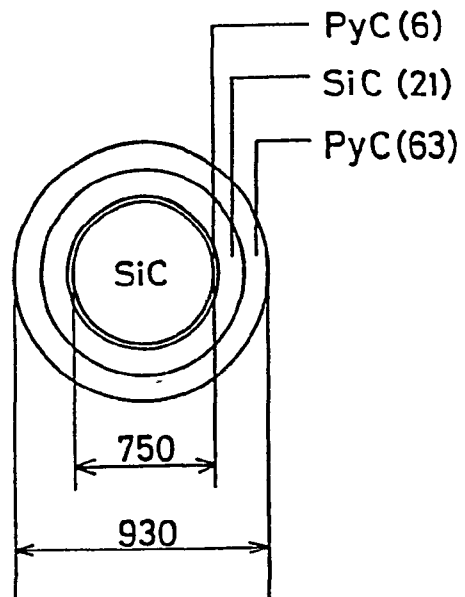


Fig. 1 Schematic view of the cross section of a SiC-kerneled TRISO-coated particle. Numerals are dimensions in μm .

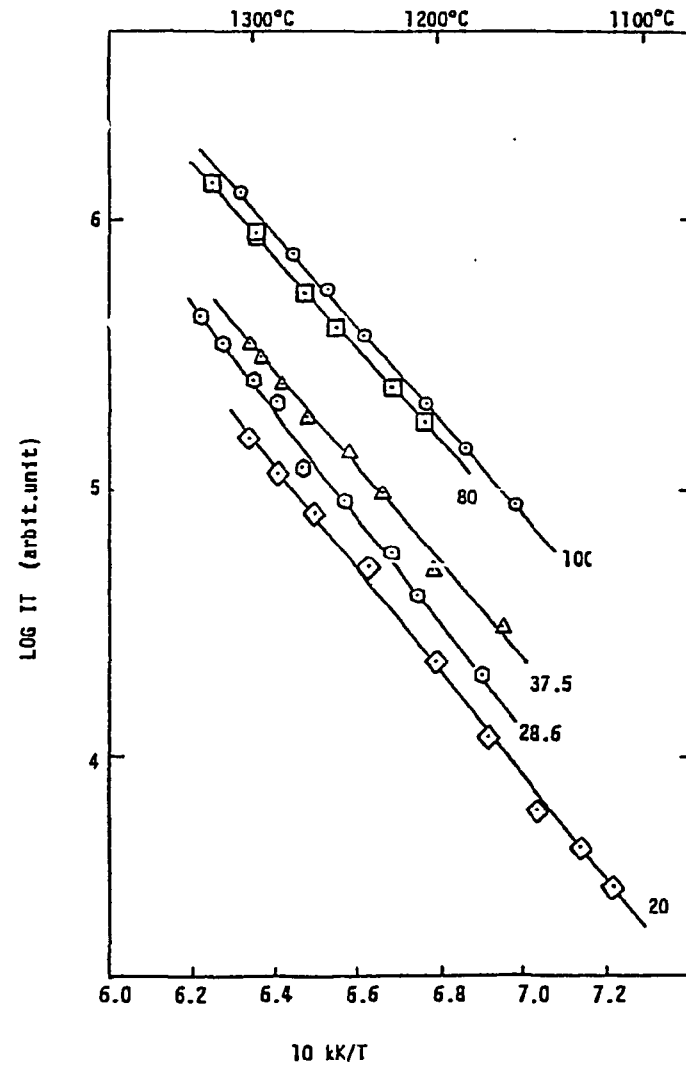


Fig. 2 Vapor pressure of Pd over Au-Pd alloys as a function of temperature. Numerals are Pd contents (at.%) in the alloys.

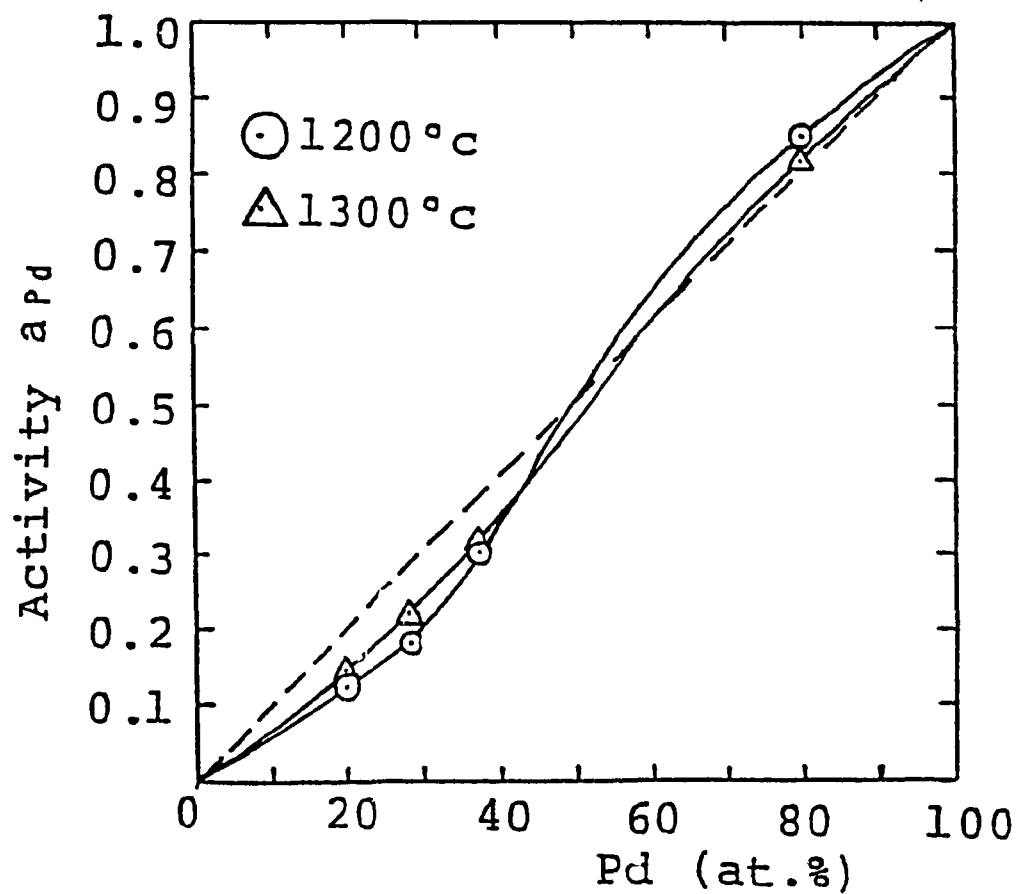


Fig. 3 Activity of Pd in Au-Pd alloys at 1473K and 1573K.

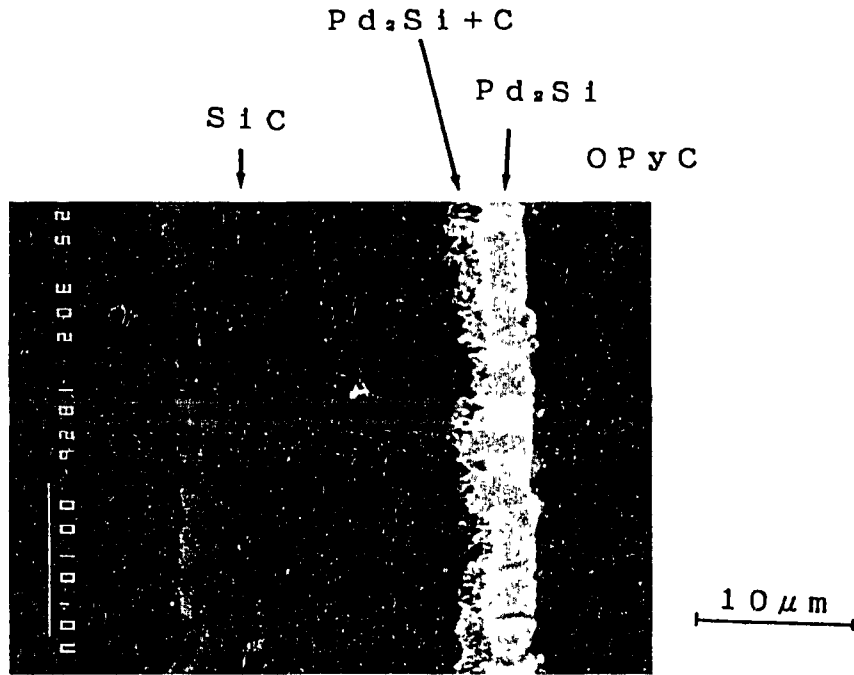


Fig. 4 Secondary electron image of Pd-SiC moderate reaction zone. The particle was heated in Pd powder at 1573K for 4h.

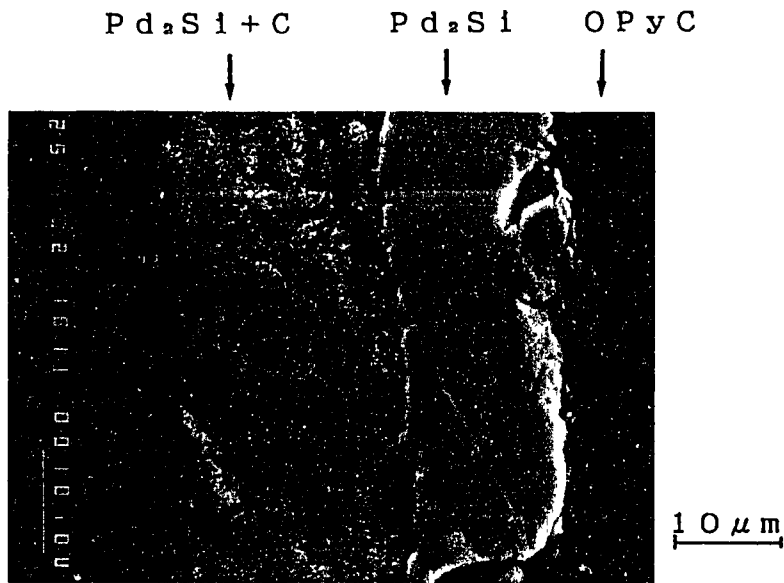


Fig. 5 Secondary electron image of Pd-SiC rapid reaction zone. The particle was heated in Pd powder at 1573K for 4h.

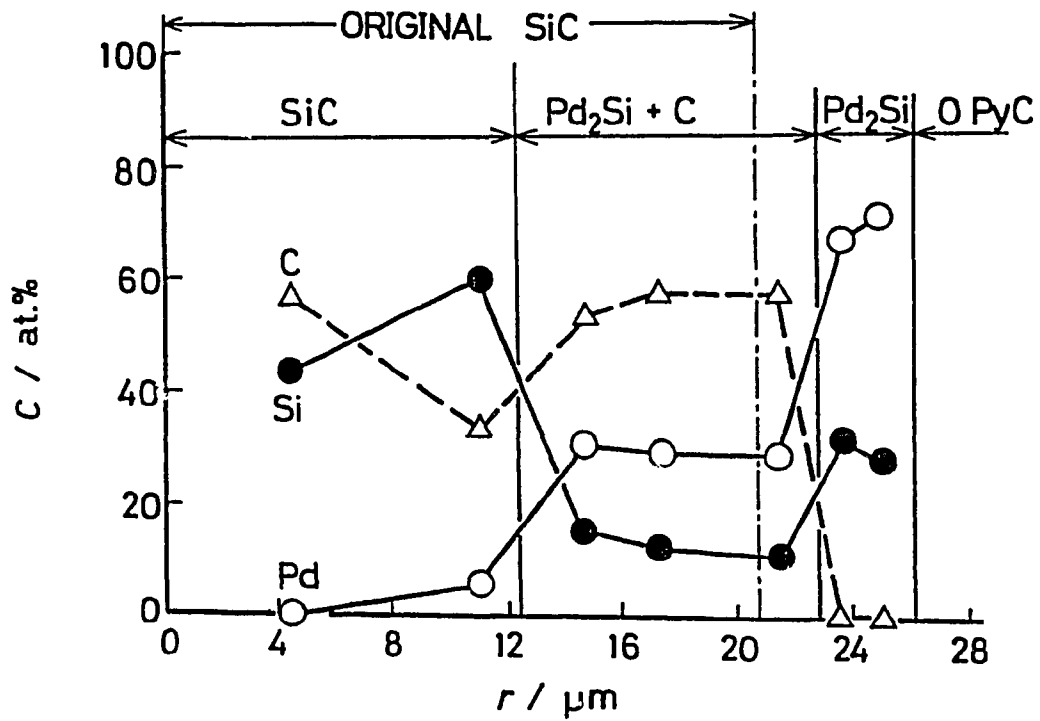


Fig. 6 Analysis of reaction zone by XMA. The particle was heated in Pd powder at 1573K for 4h.

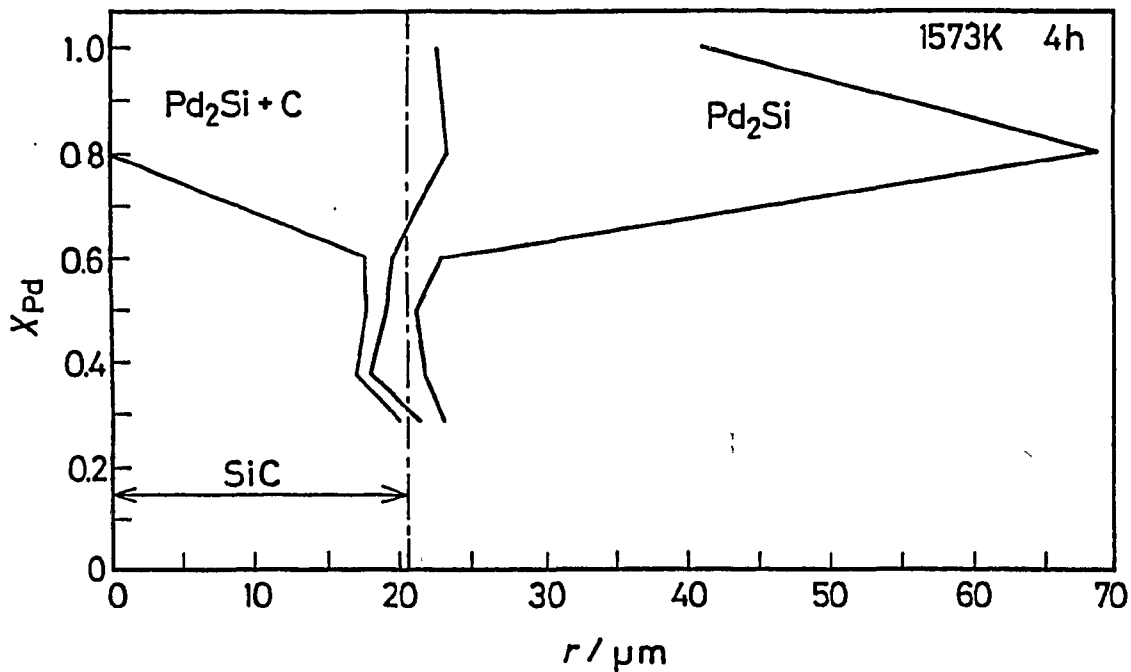


Fig. 7 Maximum thickness of reaction layers as a function of Pd contents in Au-Pd alloys. Reaction temperature is 1573K and reaction time 4h.

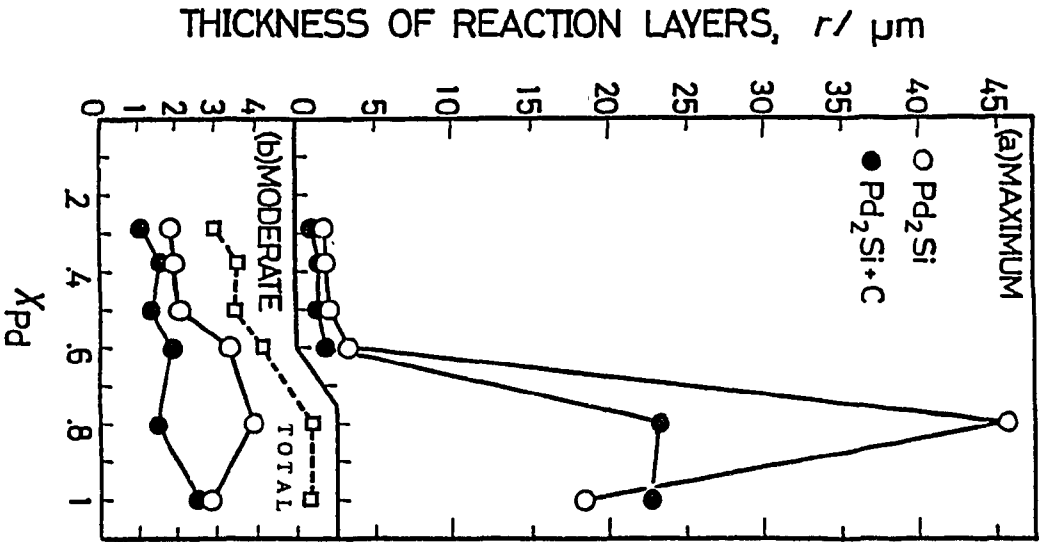


Fig. 8 Thickness of reaction layers as a function of Pd contents in Au-Pd alloys. Reaction temperature is 1573K and reaction time 4h.

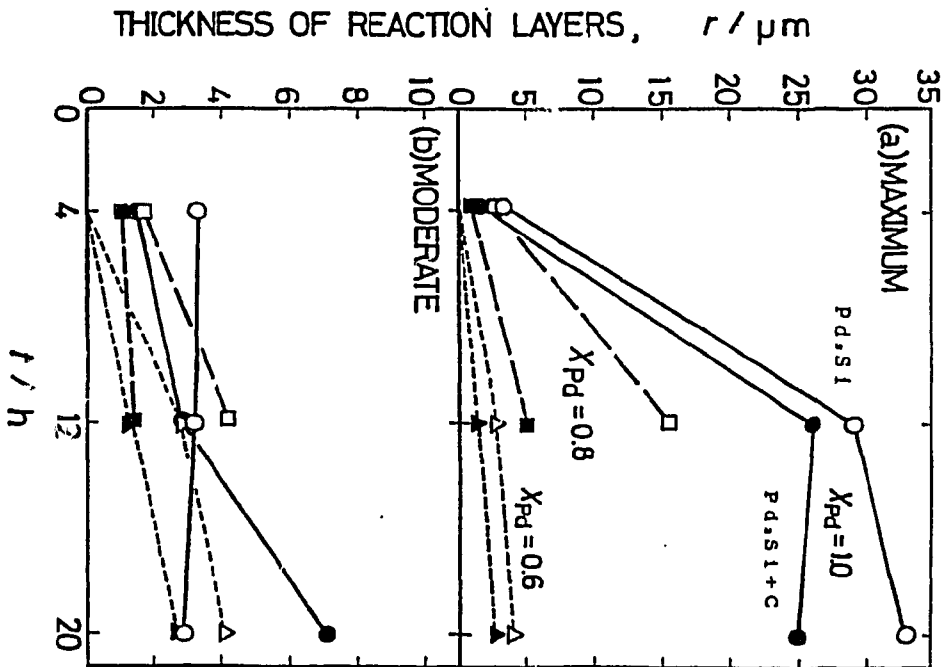


Fig. 9 Thickness of reaction layers as a function of reaction time. Reaction temperature is 1473K.

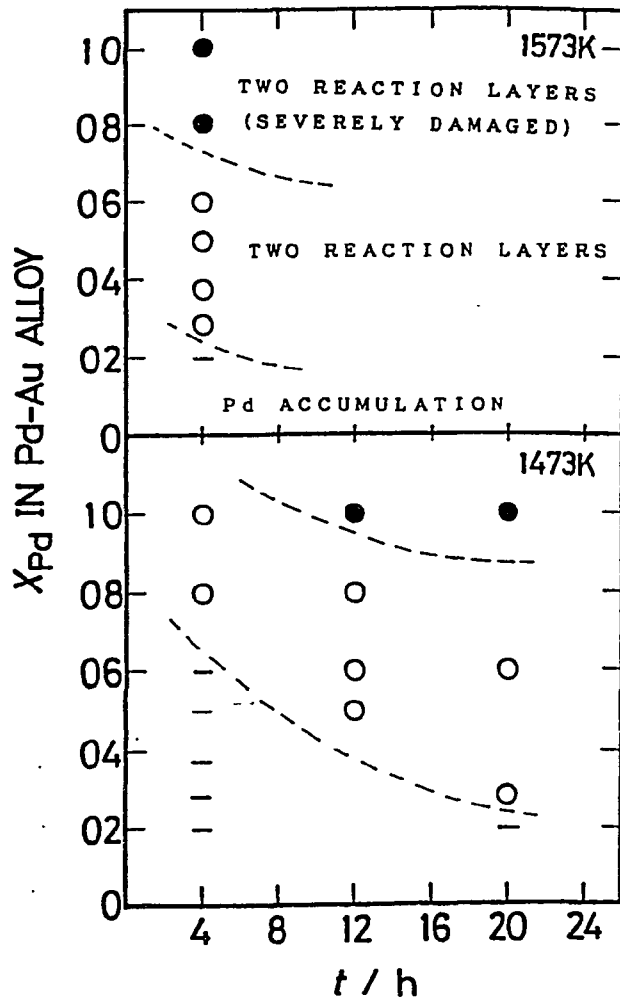


Fig. 10 Morphology of Pd-SiC reaction observed in the present work.

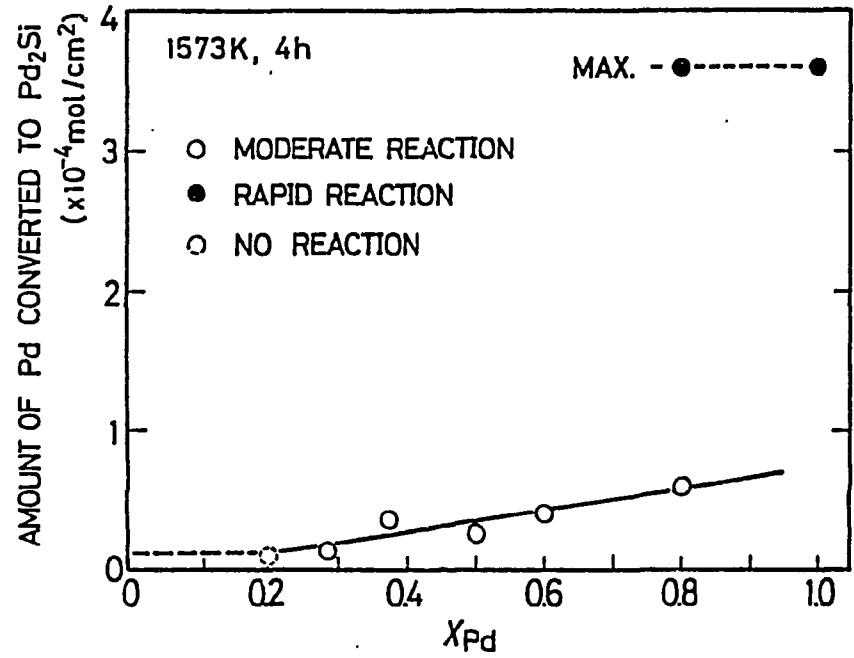


Fig. 11 Amount of Pd converted to Pd_2Si as a function of Pd contents in Au-Pd alloys. Reaction temperature is 1573K and reaction time 4h.

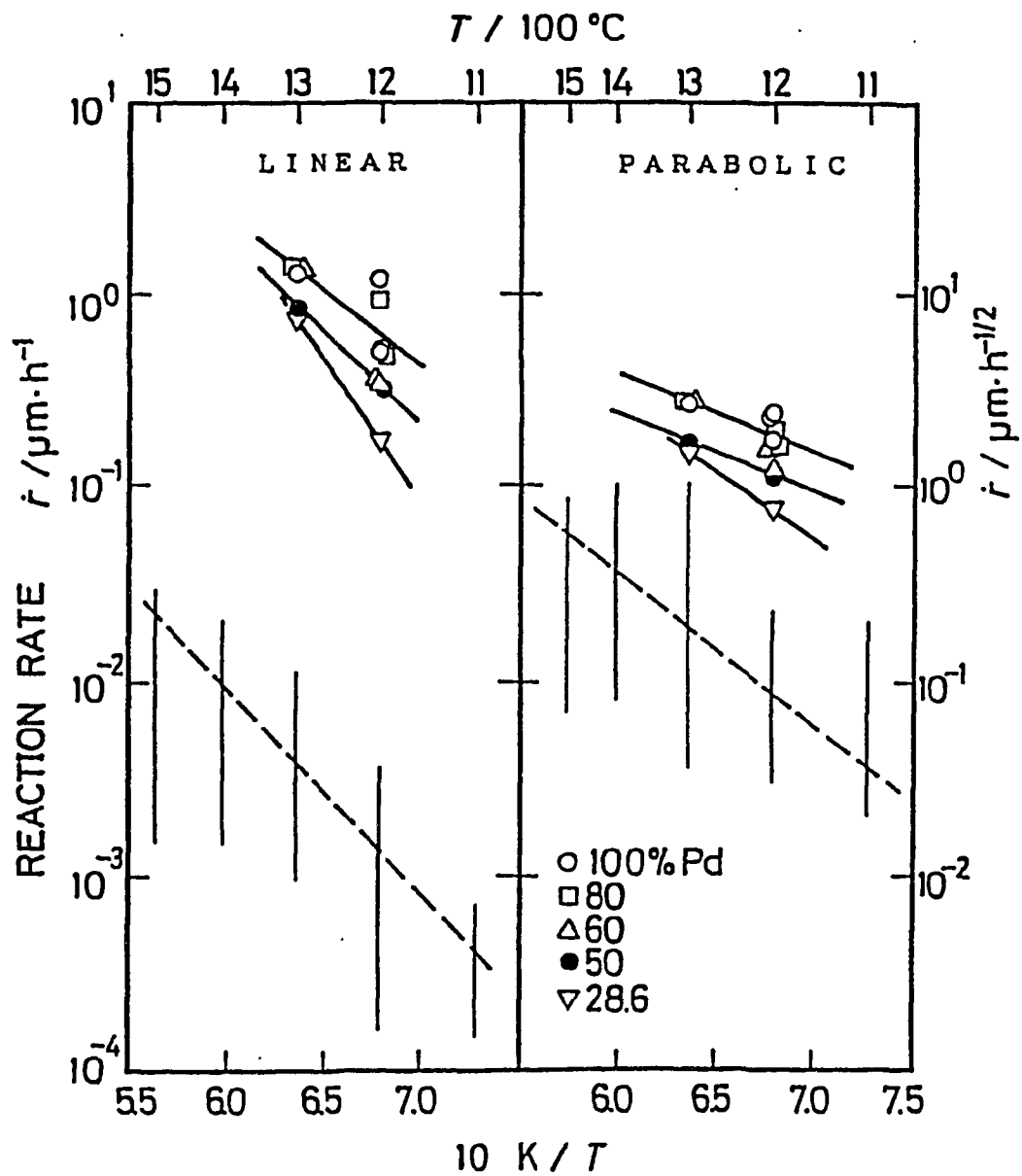


Fig. 12 Comparison of Pd-SiC reaction rate of the present work with that from literature^(1,2,7,10,11).