

JAERI-M  
82-042

炭化ウランペレット中の高温放出  
ガスの定量

1982年5月

半田 宗男・高橋 一郎・渡辺 斉

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 Section, Division  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,  
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 山田軽印刷所

炭化ウランペレット中の高温放出ガスの定量

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

半田 宗男・高橋 一郎<sup>+</sup>・渡辺 斉

(1982年4月7日受理)

(U. Pu)Cの予備試験として、UCペレットからの高温放出ガスを汎用高温実験装置により定量し、同装置が、所定の性能を有していることを確認した。Puを包蔵するために、ガス抽出ラインの途中に、新機構ガスラインフィルタを設置した。このフィルタは、加熱脱ガス処理をすることにより、空試験値を十分小さく抑えることができ、かつ、その性能が保持されることがわかった。種々な雰囲気ガス中に放置したUCペレットからの高温放出ガス量は、大気中に168時間放置した場合で約 $20 \mu\text{l/g}$ 、アルゴンガス中 ( $\text{H}_2\text{O} \doteq 50$ ,  $\text{O}_2 \doteq 10 \text{ ppm}$ ) 3時間では約 $10 \mu\text{l/g}$ であり、UCの化学的不安定性から予想された値よりも、はるかに小さかった。高温放出ガスの主成分は、水素(75~80%)、一酸化炭素(12~20%)およびメタン(最大で5.5%)であった。これらの結果から、(U. Pu)C燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気は、フンスルー方式によるアルゴンガスで良いことを明らかにした。

---

+) 大洗研究所管理部

Determination of Volatile Impurity Gases in Uranium Carbide Pellets

Muneo HANDA, Ichiro TAKAHASHI<sup>+</sup> and Hitoshi WATANABE

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received April 7, 1982)

The outgassing of uranium carbide pellets following storage in various atmosphere has been investigated as a preliminary test for mixed uranium-plutonium carbide and for examining the glove box atmosphere necessary for carbide fuel pin preparation line. A universal high-temperature heat treatment furnace was used throughout the experiments. A gas line filter with new exchange mechanics was installed in the impurity gas exhausting line. The blank value of the filter was kept in a very low level by preheating the filter element for degassing. The efficiency of the filter was not deteriorated by repetition of the degassing.

Amounts of impurity gases from the uranium carbide pellets were far smaller than those expected from their chemical instability, i.e., less than 20  $\mu\text{l/g}$  and 10  $\mu\text{l/g}$  were evolved from the pellets stored in air for 168 hrs and in argon (<50 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ , <10 ppm  $\text{O}_2$ ) for 3 hrs, respectively. The main products of the impurity gases were hydrogen (75-80%), carbon monoxide (12-20%) and methane (max. 5.5%). From the results obtained, it is considered that the atmosphere of the glove box for the fuel pin preparation line is sufficient with once-through of argon gas.

Keywords : Volatile Impurity Gas, Uranium Carbide, Uranium-Plutonium Carbide, Advanced Fuel, Gas Line Filter, LMFBR, Plutonium Confinement, Glove Box, Inert Gas Atmosphere

---

<sup>+</sup>) Division of Administrative Services, Oarai Research Establishment, JAERI

## 目 次

1. はじめに.....	1
2. 実 験.....	2
2.1 試 料.....	2
2.2 高温放出ガス定量装置.....	2
2.3 実験手順.....	4
3. 結果および考察.....	4
3.1 空試験値.....	4
3.2 新機構ガスライン・フィルタの性能.....	5
3.3 炭化ウランペレット中の高温放出ガスの定量.....	5
3.4 高温放出ガスの組成.....	6
3.5 照射用炭化物燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気.....	7
謝 辞.....	7
文 献.....	7

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	2
2.1 Sample .....	2
2.2 Apparatus .....	2
2.3 Procedures .....	4
3. Results and Discussion .....	4
3.1 Blank Test .....	4
3.2 Gas Line Filter with New Exchange Mechanics .....	5
3.3 Determination of Volatile Impurity Gases in Uranium Carbide Pellets .....	5
3.4 Composition of Impurity Gases .....	6
3.5 Atmosphere of Glove Box for Carbide Fuel Pin Preparation Line .....	7
Acknowledgements .....	7
References .....	7

## 1. はじめに

液体金属冷却高速増殖炉 (LMFBR) 用の新型燃料として、ウラン・プルトニウム混合炭化物系燃料をステンレス鋼で被覆した燃料ピンの開発が世界各国で進められている<sup>1)</sup>。本燃料は、大気中で不安定であり、水分および酸素と室温で反応してメタン、水素、一酸化炭素および二酸化炭素などのガスを発生する。これらのガスは、照射中に燃料表面から離脱して核分裂ガス (キセノンおよびクリプトン) と共に燃料ピンの内圧を上昇させる。さらに、燃料ペレットの半径方向への炭素の気相熱拡散を誘発して、燃料と被覆材との化学的相互作用 (FCCI) に大きな影響を及ぼす<sup>2, 3)</sup>。このために、燃料中の高温放出ガスの定量は、新型燃料ピンの安全性を評価する上で、必須のデータである。プルトニウム系燃料の高温放出ガス定量装置は、Burtら<sup>4)</sup>によって開発され、その後 Waterburyら<sup>5)</sup>によって改良されたものが American Society for Testing Materials (ASTM) の Nuclear Standards に採用されている<sup>6)</sup>。この装置は、主要部がすべてガラス製であり、グローブボックスの内部にガス抽出部を格納し、グローブボックスの外部にガス分析部が設置されている。これらの両部は、ガラス管で連結されており、この管の途中にはプルトニウムを包蔵するために石英ガラスワール製のプラグが2箇所設けられている。しかし、本プラグの気密性、捕集効率および耐圧などに対する性能は明らかにされていない。さらに、交換する場合の対策が全く考慮されていない。これに対して、著者らは、HEPA フィルタと同等の性能 (0.3  $\mu\text{m}$  の D.O.P. 粒子に対する捕集効率 ; 99.97% 以上) を有し、かつ、交換時にはプルトニウムを飛散させることなく安全に操作できる新機構ガラスイン・フィルタを試作して採用した<sup>7)</sup>。また、著者らの実験装置は、高温放出ガスを定量するための専用装置ではなく、「ウラン・プルトニウム混合炭化物系燃料の汎用高温実験装置」<sup>7)</sup>の一部として組込まれている。本報告書の目的は、炭素熱還元法で製造した照射用の炭化物燃料ペレットを燃料ピンに溶封するまでに許容できる取扱い雰囲気について検討し、炭化物燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気を選定するための基礎資料を得ることである。また、高温放出ガスの定量装置としては、新機構ガラスイン・フィルタが設置された場合でも所定の性能が保持されることを確認することである。現在、炭化物燃料中の高温放出ガスの量に関する許容値は明確にされていないが、FFTF (Fast Flux Test Facility) の炭化物燃料については、ガス抽出温度 1600°C で 50  $\mu\text{g/g}$  以下と規定されている。この許容値は、炭化物燃料についても一応基準値として適用できるものと考えられる。従って、本実験においては、炭化ウランペレットを 1600°C で加熱脱ガス処理し、これを種々な雰囲気中に一定時間露出させた後に、再度 1600°C の温度で加熱することにより高温放出ガスを抽出した。この抽出ガスは、ガスクロマトグラフにより定量し、ガス量と露出雰囲気および時間などの関係について検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

本実験に用いた試料は、炭素熱還元法で調製した炭化ウラン粉末を、円柱状に圧粉成型し、これを焼結して直径および高さが  $4.0 \pm 0.3$  mm に成型された焼結体（以下ペレットと称す）である。このペレットは、C/M比  $1.07 \pm 0.02$ 、密度87% T. D. および重量  $0.62 \pm 0.01$  g である。また、クリプトン吸着法によって求めたBET表面積は、 $20 \sim 30$  cm<sup>2</sup>、不純物量は酸素と窒素の合計で1000 ppm以下、遊離炭素は120 ppmおよびその他の金属不純物の合計は200 ppm以下である。ペレットは、本実験に使用されるまで、不活性ガスとともにガラス製のアンブルに封入して保管した。なお、高温放出ガスの定量実験には、3個のペレットを同時に使用した。

### 2.2 高温放出ガスの定量装置

前述したように、本装置は、高温放出ガスを定量する専用装置ではなくて、主にウラン・プルトニウム混合炭化物系燃料の化学的な高温挙動の実験を行うために製作されたものである。高温放出ガスを定量するために使用した装置の構成、抽出ガスの計量およびガス分析用の流路をFig. 1に示す。加熱炉は、タングステンのメッシュ発熱体とタングステンおよびモリブデン6枚の熱反射板で構成されている。加熱炉とガス抽出部とは、タングステンの炉芯管で分離されている。試料は、タングステンのルッポに装荷して、タングステンの細い鎖で吊した後、鎖の端部を反応ヘッド内の試料巻上げ器のステンレスの鎖に連結する。試料の加熱温度は、タングステンのルッポ内と加熱炉の発熱体の近くに設置したタングステン-レニウム(5-26%)熱電対により測温し、前もって作成した検温線にもとづいて補正した。また、加熱温度の制御は、プログラム温度調節方式(PID)によって行った。高温に加熱した試料からの放出ガスは、グローブボックス内に設けた水銀拡散ポンプで汲みあげ、ボックスの側壁に設置した新機構ガスライン・フィルタを経由して簡易グローブボックスのガス分析部に導かれる。ガス抽出ラインの体積は、新機構ガスライン・フィルタが設置されたことによって増加する。この体積の増加に伴うガス捕集の遅延は、簡易グローブボックス内に水銀拡散ポンプを設けて、再度抽出ガスを汲みあげることによって防止した。抽出ガスは、過塩素酸マグネシウムの脱水ベッドを通過した後に、自動テプラポンプで汲みあげて計量管へ捕集する。この計量管は、内径3.5 mm、長さ約160 mmであり、上端部にはガラス製のコック(グリースレス)が取付けられている。計量管の横には、平行に水銀マンオメータが設けてあり、このマンオメータへの水銀は自動テプラポンプの水銀溜から供給されている。自動テプラポンプの水銀溜は、容量が十分に大きいので、マンオメータの水銀面が上下動しても、これに伴う水銀位の移動は無視することができる。従って、計量管内の圧力は、マンオメータの水銀面を計量管の上端部に相当する位置まで上げた状態



で、計量管とマンメータとの水銀面の差を読み取ることにより測定できる。計量管に捕集したガスの体積と圧力の関係を Fig. 2 に示す。本計量管は、Fig. 2 から明らかなように、0.001 ~ 0.3 ml 程度までのガスの定量に適している。計量管内に捕集したガスは、計量後に、次の操作によって分析装置のガス導入ピペット（容積：5 ml）へ導かれる。まず、計量管上部のガラス製コックを開く。次に、自動テプラポンプの水銀溜に空気を徐々に流入させて計量管内の水銀をガス導入ピペットの近くまで押し上げる。本操作によって、計量管内の約 45% のガスは真空排気されているガス導入ピペット内に導かれる。このピペット内のガスは、付設の分析用プラグを押し込むことにより、ガスクロマトグラフへ導入してガスの組成を分析する。以上述べたように、本装置の特長は、高温放出ガスの抽出、捕集、計量および組成分析などを連続の作業として実施することができる。また、1章で述べたように、ASTM で採用されたプルトニウムの汚染拡大防止用の石英ガラスウール製プラグに代えて、本装置では、フィルタ・エレメント（以下エレメントと略す）とフィルタ装置とから構成された新機構ガスライン・フィルタを採用したことである。このエレメントの断面を Fig. 3 に、また、フィルタ装置を Fig. 4 に示す。本エレメントは、円筒形であり、筒状のケースはステンレス鋼製である。ケースの外周面の両端部近くに設けた環状の溝には、2本のO-リング（バイトン製）が装着されている。また、ケース内部には、濾過材が取付けてあり、この濾過材の両面はステンレス製のメッシュで保持されている。エレメントは以上のような構造であるので、 $1.5 \text{ kg/cm}^2$  の圧力差に耐えられる。従って、真空ポンプ等で急激に排気しても本エレメントは破損しない。エレメントの性能は、 $0.3 \mu\text{m}$  の D.O.P. 粒子に対して 99.97% 以上の捕集効率を有し、また、風量は  $50 \text{ mmAq}$  の圧力差で空気を流した場合に  $16 \text{ l/min}$  である。なお、このエレメントは、グローブボックスの側壁に設置されたフィルタ装置の円筒（鏡面加工されている）内に装着して用いられ、エレメントの交換操作は次の手順によって行われる。最初に、グローブボックス外側のフランジ部（押し棒が付設されている）を取りはずして、内部の汚染検査をする。次に、フィルタ装置の鏡面加工された円筒内に新しいエレメントを挿入してフランジ部を取付ける。（この状態で、円筒内には新旧2個のエレメントが装着されている）続いて、グローブボックス内側のフランジ部（エレメント止め具が付設されている）を取りはずす。この状態で、グローブボックス外側のフランジ部に付設されている押し棒を操作してエレメントをグローブボックスの内側方向に押し込み（このとき、エレメント外周部の2本のO-リングが鏡面加工された円筒内壁をスライドする）、これによって、旧エレメントはグローブボックスの内部に押し出されて新しいエレメントはフィルタ装置内部の所定の位置に装着される。最後に、グローブボックス内側のフランジ部を取付ける。なお、フィルタ装置の外周壁部にはリボンヒータが設置されておりエレメントの濾過材およびO-リング等の加熱脱ガス処理ができる。また、フィルタ装置の取付部には水冷ジャケットを設けて加熱脱ガス処理によるグローブボックスへの熱伝達を防止している。

## 2.3 実験手順

加熱炉と高温放出ガス抽出系は、油回転ポンプおよび拡散ポンプを用いて真空排気し、加熱炉を  $10^{-6}$  torr 以下に、また、ガス抽出系を  $1 \times 10^{-3}$  torr 以下とする。次に、試料加熱用のタングステン・ルッポ、新機構ガスライン・フィルタおよび過塩素酸マグネシウム脱水ベッドは以下の条件で加熱脱ガス処理をする。すなわち、タングステン・ルッポについては、試料を装荷しない状態で加熱炉の炉芯管内に吊して  $1700^{\circ}\text{C}$  で、また、新機構ガスライン・フィルタは、 $110^{\circ}\text{C}$  で、さらに、過塩素酸マグネシウム脱水ベッドは、 $150^{\circ}\text{C}$  で、それぞれ数時間脱ガス処理を行う。その後、加熱炉の温度を  $1600^{\circ}\text{C}$  に保持して、新機構ガスライン・フィルタおよび過塩素酸マグネシウム脱水ベッドの温度は室温まで下げる。この状態で、ガス抽出系内のガスは、自動テブラポンプにより汲みあげて計量管へ捕集する。このように、加熱炉の炉芯管内には試料を装荷しない状態で、本実験と同じ加熱条件下におけるガス抽出系内のガスを30分間計量管へ捕集して測定する。こゝで求めた値は、以下において空試験値とした。この空試験値が所定の値（3.1節参照）以下であることを確認した後に、加熱炉の温度を室温まで下げる。加熱炉の炉芯管内に吊したタングステン・ルッポは、巻上げ器を操作して反応ヘッド部まで上げる。反応ヘッドの蓋を開いてタングステン・ルッポ内に試料（炭化ウランペレット3個）を装荷して、このルッポは再度、加熱炉の炉芯管内へ吊す。加熱炉およびガス抽出系は真空排気してから、加熱炉の温度を昇温して  $1600^{\circ}\text{C}$  に保持して試料を約30分間、脱ガス処理する。試料の脱ガス処理が終了した後は、加熱炉の温度を室温まで下げてから試料を炉外に取出して種々な雰囲気中に一定時間放置する。この試料は、本実験に備えて反応ヘッド内のタングステン・ルッポ内に装荷する。加熱炉およびガス抽出系を真空排気してから、加熱炉の温度を  $1600^{\circ}\text{C}$  に昇温して保持し、この状態で空試験値を測定する。次に、試料が装荷されたタングステン・ルッポを  $1600^{\circ}\text{C}$  に加熱保持されている加熱炉の炉芯管内へ挿入する。以下、上述の手順を繰返して種々な雰囲気中に放置した試料からの高温放出ガスを抽出して、ガスの定量および組成分析を行う。

## 3. 結果および考察

### 3.1 空試験値

本装置において予想される空試験値の発生源は、過塩素酸マグネシウム脱水ベッド、新機構ガスライン・フィルタ、水銀拡散ポンプ、タングステン・ルッポおよび炉芯管などである。これら各発生源における空試験値の測定は、各発生源からガス抽出系に連結された配管に取付けられている開閉バルブで発生源を切替えて、系内のガスを自動テブラポンプにより捕集して行った。この結果、空試験値は、過塩素酸マグネシウム脱水ベッドで約  $7\mu\text{l}$ 、新機構ガスライン・フィルタと水銀拡散ポンプ（2台）で約  $3\mu\text{l}$  およびタングステン・ルッポと炉芯管で約  $10\mu\text{l}$  であり、各部の合計は、約  $20\mu\text{l}$  であった。得られた結果を Fig.5 に示す。空試験値について

## 2.3 実験手順

加熱炉と高温放出ガス抽出系は、油回転ポンプおよび拡散ポンプを用いて真空排気し、加熱炉を  $10^{-6}$  torr 以下に、また、ガス抽出系を  $1 \times 10^{-3}$  torr 以下とする。次に、試料加熱用のタングステン・ルッポ、新機構ガスライン・フィルタおよび過塩素酸マグネシウム脱水ベッドは以下の条件で加熱脱ガス処理をする。すなわち、タングステン・ルッポについては、試料を装荷しない状態で加熱炉の炉芯管内に吊して  $1700^{\circ}\text{C}$  で、また、新機構ガスライン・フィルタは、 $110^{\circ}\text{C}$  で、さらに、過塩素酸マグネシウム脱水ベッドは、 $150^{\circ}\text{C}$  で、それぞれ数時間脱ガス処理を行う。その後、加熱炉の温度を  $1600^{\circ}\text{C}$  に保持して、新機構ガスライン・フィルタおよび過塩素酸マグネシウム脱水ベッドの温度は室温まで下げる。この状態で、ガス抽出系内のガスは、自動テブラポンプにより汲みあげて計量管へ捕集する。このように、加熱炉の炉芯管内には試料を装荷しない状態で、本実験と同じ加熱条件下におけるガス抽出系内のガスを30分間計量管へ捕集して測定する。こゝで求めた値は、以下において空試験値とした。この空試験値が所定の値（3.1節参照）以下であることを確認した後に、加熱炉の温度を室温まで下げる。加熱炉の炉芯管内に吊したタングステン・ルッポは、巻上げ器を操作して反応ヘッド部まで上げる。反応ヘッドの蓋を開いてタングステン・ルッポ内に試料（炭化ウランペレット3個）を装荷して、このルッポは再度、加熱炉の炉芯管内へ吊す。加熱炉およびガス抽出系は真空排気してから、加熱炉の温度を昇温して  $1600^{\circ}\text{C}$  に保持して試料を約30分間、脱ガス処理する。試料の脱ガス処理が終了した後は、加熱炉の温度を室温まで下げてから試料を炉外に取出して種々な雰囲気中に一定時間放置する。この試料は、本実験に備えて反応ヘッド内のタングステン・ルッポ内に装荷する。加熱炉およびガス抽出系を真空排気してから、加熱炉の温度を  $1600^{\circ}\text{C}$  に昇温して保持し、この状態で空試験値を測定する。次に、試料が装荷されたタングステン・ルッポを  $1600^{\circ}\text{C}$  に加熱保持されている加熱炉の炉芯管内へ挿入する。以下、上述の手順を繰返して種々な雰囲気中に放置した試料からの高温放出ガスを抽出して、ガスの定量および組成分析を行う。

## 3. 結果および考察

### 3.1 空試験値

本装置において予想される空試験値の発生源は、過塩素酸マグネシウム脱水ベッド、新機構ガスライン・フィルタ、水銀拡散ポンプ、タングステン・ルッポおよび炉芯管などである。これら各発生源における空試験値の測定は、各発生源からガス抽出系に連結された配管に取付けられている開閉バルブで発生源を切替えて、系内のガスを自動テブラポンプにより捕集して行った。この結果、空試験値は、過塩素酸マグネシウム脱水ベッドで約  $7\mu\text{L}$ 、新機構ガスライン・フィルタと水銀拡散ポンプ（2台）で約  $3\mu\text{L}$  およびタングステン・ルッポと炉芯管で約  $10\mu\text{L}$  であり、各部の合計は、約  $20\mu\text{L}$  であった。得られた結果を Fig. 5 に示す。空試験値について

ては、ASTMで採用されている値は $10\mu\text{L}/30$ 分であり、この値にくらべると本装置では約2倍大きい。しかし、この空試験値は、二度続けて測定すると、精度は $\pm 2\mu\text{L}/30$ 分で再現性がある。従って、空試験値を、より小さく抑える手段としては、高温放出ガスを定量する本実験の直前に空試験値を測定することである。このように空試験値を測定して本実験値から差引くことによって、定量精度はASTMで採用されている値と比べて大差のない結果が得られる。なお、Fig.2から明らかなように、空試験値は、加熱時間にほぼ比例して大きくなる。また、試料からの高温放出ガスの抽出は、3.3節で述べるように約10分間で終了している。これらのことから、空試験値を $10\mu\text{L}/30$ 分以下に抑えたい場合には、ガスの抽出時間を短縮することである。すなわち、空試験値を測定するときのガス抽出時間は、試料からの高温放出ガスの抽出が終了する時間と同程度にすれば解決されるものと考ええる。

### 3.2 新機構ガスライン・フィルタの性能

2.2節で述べたように、新機構ガスライン・フィルタは、エレメントとフィルタ装置とによって構成されている。このフィルタ装置の外周壁部にはリボンヒータが取付けてあり、エレメントの透過材およびOリングなどの脱ガス処理を行うことができる。フィルタ・エレメントについては、加熱脱ガス処理による加熱の影響を調べるために、5回脱ガス処理したエレメントについて捕集効率を測定した。この結果、捕集効率は、99.97%であり、脱ガス処理を行う前に測定した値(99.99%)と比べて若干の低下がみられた。HEPAフィルタの捕集効率については、一般には99.97%以上と規定されているので、本エレメントにおける性能の低下は問題ではないが、原因を究明した。この結果、エレメントの透過材を固定するために使用された接着剤が加熱によって劣化したことによるものであった。このため、現在は、耐熱用の接着剤を用いて新たな加工を施した改良型のエレメントを使用している。

### 3.3 炭化ウランペレット中の高温放出ガスの定量

本実験では、グローブボックス内にアルゴンガスを1時間にボックス体積の約10倍ワンズルーさせたアルゴンガス雰囲気(水分;  $30\sim 50$  ppm, 酸素;  $4\sim 10$  ppm), 真空中( $3\times 10^{-3}\sim 9\times 10^{-2}$  mm Hg)および実験室の大気中(相対湿度;  $30\sim 50$  %, 温度範囲;  $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ )に露出させた炭化ウランペレットを用いた。得られた結果をTable 1に示す。実験は、Table 1に示した順序で行ったが、大気中に3時間露出させた炭化ウランペレットでの実験後に、同ペレットの表面に変質によると推定される模様が生じた。このために、次の実験からは、新たな炭化ウランペレット(UC-2)を使用した。炭化ウランペレット中の高温放出ガスの抽出挙動については、大気中に22時間放置した場合を代表例として、Fig.6に示す。なお、この実験を行う直前に測定した空試験値は、 $18\mu\text{L}/30$ 分であり、Fig.5に示した値と同様にガスの放出速度はほぼ一定であった。炭化ウランペレット中の高温放出ガスの抽出から、抽出されたガスを自動テブラポンプで計量管へ捕集するまでに要する時間は、約10分間である。計量管内のガス体積は、ガスの捕集後においても増加するが、この増加速度は空試験値とほぼ同じで

あるので、増加分は、空試験値に相当するものである。この結果から、高温放出ガスの抽出に要する時間は、30分間であれば十分である。高温放出ガスの量が少ない場合には、3.1節で述べたように、空試験値による定量精度の悪化を防ぐために、ガスの抽出時間を10～15分間に短縮すればよい。高温放出ガスの量は、Table 1に示すように、炭化ウランペレットをアルゴンガス雰囲気中に0.2時間露出させた場合と、大気中に168時間放置した場合とでは、その量が後者で約2倍大きくなるだけである。この結果から考察されることは、炭化ウランペレット中の高温放出ガスの量は、ペレットを露出させた雰囲気および時間には大きく影響されないことである。また、炭化ウランペレットを大気中に放置した場合には、放置時間に関係なく、高温放出ガスの量は、ほぼ一定である。これらの結果と類似した挙動は、炭化ウランと水分の反応<sup>8)</sup>、炭化ウランおよびウラン・プルトニウム混合炭化物粉末試料をアルゴンガスまたは、大気中に露出させた試料中の酸素含有量<sup>9, 10)</sup>についても観測されている。これらの挙動は、炭化物と雰囲気中の水分および酸素とによる反応、または、吸着によって誘発されるものであり、炭化物の表面で進行する現象は、本質的には同一であると見なすことができる。このことは、次の実験結果からも明らかである。すなわち、加熱脱ガス処理された炭化ウランペレットを、ある雰囲気中に露出させた場合には、まず、同ペレットの表面(幾何学的な表面ではなく、BET法で求められる表面)に単原子層の酸化物膜が形成されるまで急速に反応または、吸着が進行する。この速度は、不純物の分圧に比例するので、大気中のように水分および酸素の分圧が高い場合には短時間で終了する。しかし、これらの分圧が低いアルゴンガス雰囲気および真空中においては、長時間を要する。炭化物の表面に酸化物層が形成されると、以後の反応では、この酸化物層における水分または、酸素の拡散現象によって律速されるので、特に、大気の温度が低い状態では、前述の現象に比べて進行速度が無視できるほど遅くなる。このように、炭化ウランと水分または、酸素との反応機構は、初期に起きる表面律速反応と、その後の拡散律速反応とに区分される。今回の実験で得られた炭化ウランペレット中の高温放出ガスの絶対値は、10～20 $\mu\text{l/g}$ であり、炭化ウランの化学的な不安定性から予想された値よりもはるかに小さかった。この結果は、上述の反応機構を考慮すれば十分に理解できるものである。

### 3.4 高温放出ガスの組成

炭化ウランペレット中の高温放出ガスの組成分析は、熱伝導度検出器(TCD)付ガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-3T型)とデータ処理装置(島津製作所製EIA型)とを組合せた分析装置により行った。得られた結果をTable 1にまとめて示す。ガス成分の分析値については、ガスクロマトグラフへのガス導入量に対して前以って作成した検量線により検定した。分析したガス成分の合計量は、88～110%であり、約±10%の誤差が生じた。この原因は、ガスクロマトグラフのキャリアガスに、ヘリウムが用いられているので水素ガスの定量精度が悪いためである。なお、分析ガス成分中に少量の酸素および窒素が検出されたが、これらは抽出ガスをガスクロマトグラフへ導入する過程で、分析系から混入したものと推定される。従って、Table 1に示したガス成分以外に、分析ガス中に含有するガスは、1%以下であると推測され

る。炭化ウランペレット中の高温放出ガスの主成分は、Table 1から明らかなように、水素(75~88%)および一酸化炭素(12~20%)であり、これらに少量のメタン(5.5%以下)が含まれている。

### 3.5 照射用炭化物燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気

本グローブボックスの雰囲気は、循環方式による高純度アルゴンガス(ガス精製装置とグローブボックス間にアルゴンガスを循環させる。水分および酸素; 5 ppm以下)、ワンスルー方式によるアルゴンガス(水分; 10~50 ppm, 酸素; 2~10 ppm)および空気が考えられる。これらのうち、どの雰囲気が適当であるかについては、3.3節で述べた結果により結論づけられる。すなわち、炭化ウランペレットの密度が90% T.D.以上であれば1週間(168 hrs)程度大気中に露出させてもペレット中の高温放出ガス量は許容できる。この炭化ウランペレットを溶封した燃料ピンは、圧力上昇の観点から推測した安全性に問題がない。従って、燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気は、空気ですべてである。しかし、最近では燃料と被覆材との機械的な相互作用を緩和する目的で、炭化物燃料ペレットの密度は、80~90% T.D.が好ましいとされている<sup>1)</sup>。このような低密度の炭化物燃料ペレットでは、当然 BET 表面積が大きくなり、高温放出ガスの量が増大するものと考えられる。Everedらの1000°Cでのデータ<sup>1)</sup>を解析すると、密度が88%~79.4% T.D.に小さくなった場合には、高温放出ガスの量は約3倍増大している。この値をTable 1の大気中に放置した炭化ウランペレットにおける高温放出ガスの量(約20  $\mu\text{l/g}$ )に乗じると、約60  $\mu\text{l/g}$ となり炭化物燃料ペレットにおける基準値(50  $\mu\text{l/g}$ )を越えてしまう。このため、炭化物燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気は、アルゴンガスにすることが必要である。このアルゴンガス雰囲気については、Table 1に示したように、ワンスルー方式によるアルゴンガス雰囲気に露出した場合の炭化ウランペレットで得られた高温放出ガスの量から推測して、循環方式による高純度アルゴンガスは必要がなく、ワンスルー方式によるアルゴンガスであれば十分であると判断される。

## 4. 謝 辞

本研究にあたり、御指導いただきました燃料工学部の下川純一部長並びに佐々木泰一特別研究員に感謝致します。また、新機構ガスライン・フィルタのエレメントの設計および性能試験に御協力いただいた忍足研究所の川村秀夫氏に深く感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) Tech. Eds. J. Leary and H. Kittle, "Advanced LMFBR Fuels", Tucson, Oct. 10-13 (1977).

る。炭化ウランペレット中の高温放出ガスの主成分は、Table 1から明らかなように、水素(75~88%)および一酸化炭素(12~20%)であり、これらに少量のメタン(5.5%以下)が含まれている。

### 3.5 照射用炭化物燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気

本グローブボックスの雰囲気は、循環方式による高純度アルゴンガス(ガス精製装置とグローブボックス間にアルゴンガスを循環させる。水分および酸素; 5 ppm以下)、ワンスルー方式によるアルゴンガス(水分; 10~50 ppm, 酸素; 2~10 ppm)および空気が考えられる。これらのうち、どの雰囲気が適当であるかについては、3.3節で述べた結果により結論づけられる。すなわち、炭化ウランペレットの密度が90% T.D.以上であれば1週間(168 hrs)程度大気中に露出させてもペレット中の高温放出ガス量は許容できる。この炭化ウランペレットを溶封した燃料ピンは、圧力上昇の観点から推測した安全性に問題がない。従って、燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気は、空気で十分である。しかし、最近では燃料と被覆材との機械的な相互作用を緩和する目的で、炭化物燃料ペレットの密度は、80~90% T.D.が好ましいとされている<sup>1)</sup>。このような低密度の炭化物燃料ペレットでは、当然 BET 表面積が大きくなり、高温放出ガスの量が増大するものと考えられる。Everedらの1000°Cでのデータ<sup>1)</sup>を解析すると、密度が88%~79.4% T.D.に小さくなった場合には、高温放出ガスの量は約3倍増大している。この値をTable 1の大気中に放置した炭化ウランペレットにおける高温放出ガスの量(約20  $\mu\text{l/g}$ )に乗じると、約60  $\mu\text{l/g}$ となり炭化物燃料ペレットにおける基準値(50  $\mu\text{l/g}$ )を越えてしまう。このため、炭化物燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気は、アルゴンガスにすることが必要である。このアルゴンガス雰囲気については、Table 1に示したように、ワンスルー方式によるアルゴンガス雰囲気に露出した場合の炭化ウランペレットで得られた高温放出ガスの量から推測して、循環方式による高純度アルゴンガスは必要がなく、ワンスルー方式によるアルゴンガスであれば十分であると判断される。

## 4. 謝 辞

本研究にあたり、御指導いただきました燃料工学部の下川純一部長並びに佐々木泰一特別研究員に感謝致します。また、新機構ガスライン・フィルタのエレメントの設計および性能試験に御協力いただいた忍足研究所の川村秀夫氏に深く感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) Tech. Eds. J. Leary and H. Kittle, "Advanced LMFBR Fuels", Tucson, Oct. 10-13 (1977).

る。炭化ウランペレット中の高温放出ガスの主成分は、Table 1から明らかなように、水素(75~88%)および一酸化炭素(12~20%)であり、これらに少量のメタン(5.5%以下)が含まれている。

### 3.5 照射用炭化物燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気

本グローブボックスの雰囲気は、循環方式による高純度アルゴンガス(ガス精製装置とグローブボックス間にアルゴンガスを循環させる。水分および酸素; 5 ppm以下)、ワンスルー方式によるアルゴンガス(水分; 10~50 ppm, 酸素; 2~10 ppm)および空気が考えられる。これらのうち、どの雰囲気が適当であるかについては、3.3節で述べた結果により結論づけられる。すなわち、炭化ウランペレットの密度が90% T.D.以上であれば1週間(168 hrs)程度大気中に露出させてもペレット中の高温放出ガス量は許容できる。この炭化ウランペレットを溶封した燃料ピンは、圧力上昇の観点から推測した安全性に問題がない。従って、燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気は、空気ですべてである。しかし、最近では燃料と被覆材との機械的な相互作用を緩和する目的で、炭化物燃料ペレットの密度は、80~90% T.D.が好ましいとされている<sup>1)</sup>。このような低密度の炭化物燃料ペレットでは、当然 BET 表面積が大きくなり、高温放出ガスの量が増大するものと考えられる。Everedらの1000°Cでのデータ<sup>1)</sup>を解析すると、密度が88%~79.4% T.D.に小さくなった場合には、高温放出ガスの量は約3倍増大している。この値をTable 1の大気中に放置した炭化ウランペレットにおける高温放出ガスの量(約20  $\mu\text{l/g}$ )に乗じると、約60  $\mu\text{l/g}$ となり炭化物燃料ペレットにおける基準値(50  $\mu\text{l/g}$ )を越えてしまう。このため、炭化物燃料ピン製作グローブボックスの雰囲気は、アルゴンガスにすることが必要である。このアルゴンガス雰囲気については、Table 1に示したように、ワンスルー方式によるアルゴンガス雰囲気に露出した場合の炭化ウランペレットで得られた高温放出ガスの量から推測して、循環方式による高純度アルゴンガスは必要がなく、ワンスルー方式によるアルゴンガスであれば十分であると判断される。

## 4. 謝 辞

本研究にあたり、御指導いただきました燃料工学部の下川純一部長並びに佐々木泰一特別研究員に感謝致します。また、新機構ガスライン・フィルタのエレメントの設計および性能試験に御協力いただいた忍足研究所の川村秀夫氏に深く感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) Tech. Eds. J. Leary and H. Kittle, "Advanced LMFBR Fuels", Tucson, Oct. 10-13 (1977).



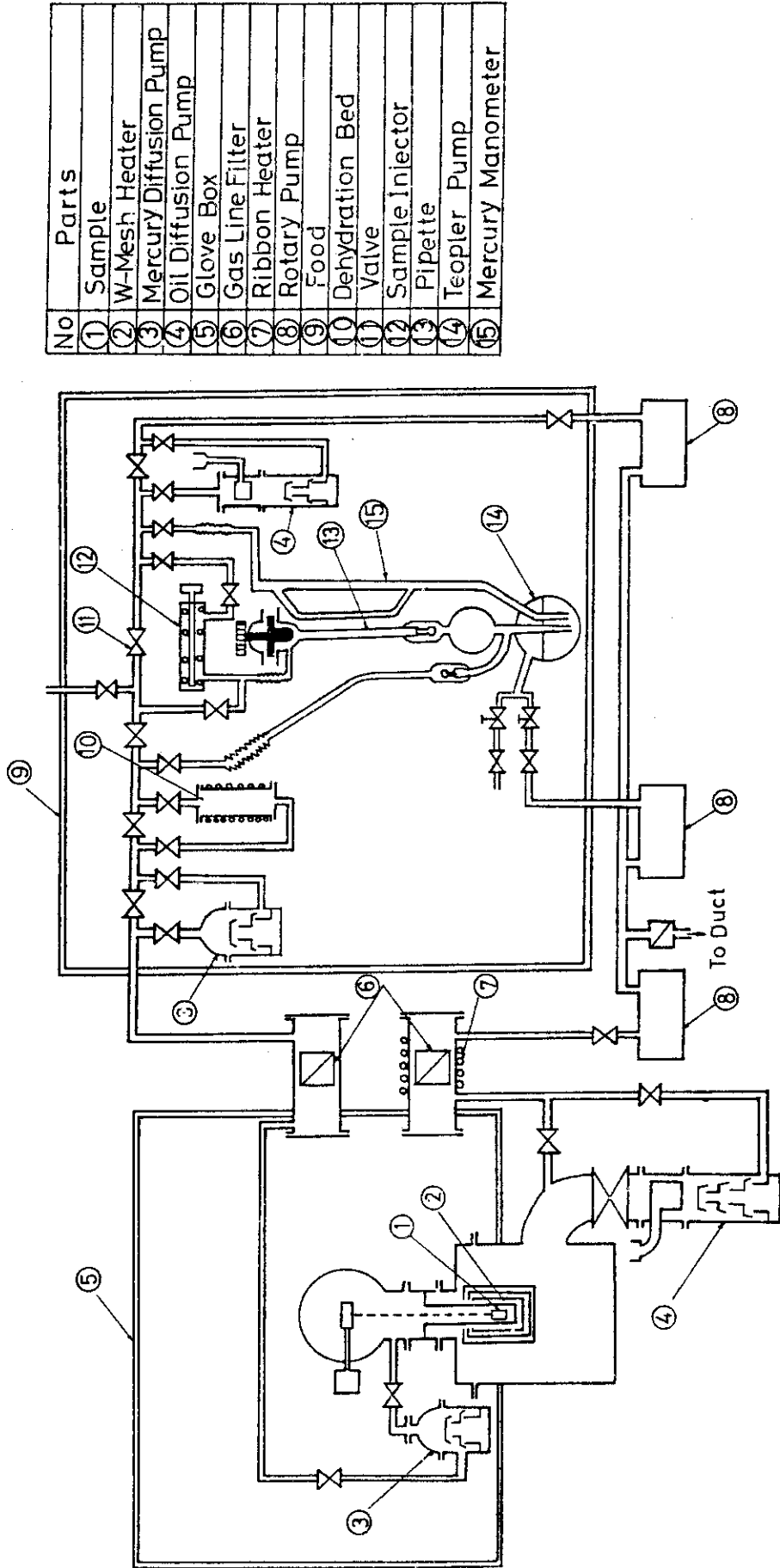
- 2) S.Venter and W.E.Stumpf, "The Effect of Surface Oxidation of Uranium Carbide Powder on Its Compatibility Behavior with Stainless Steels", J.Nucl Mater., 59, 221.(1976).
- 3) H.Kleykamp, "The Chemical State of Irradiated Carbide Fuel Pins", Topical Meeting Proceedings on Advanced LMFBR Fuels", p.166 (1977).
- 4) M.C.Burt, "Apparatus for Measuring Gas Release of Ceramic Nuclear Fuel Materials at High Temperature", Anal.Chem., 41, 549 (1969).
- 5) J.E.Rein, G.M.Matlack, G.R.Waterbury, R.T.Phelps, and C.F.Metg, LA-4622 (1971).
- 6) ASTM, Nucl.Stands., Vol.45 (1978).
- 7) 半田宗男, 高橋一郎, 渡辺斉, "ウラン・プルトニウム混合炭化物系燃料の汎用高温実験装置", JAERI-M 7924 (1978).
- 8) H.J.Matzke, J.Appl.Phys., 40, 3819 (1969).
- 9) 半田宗男, 前多厚, 矢幡胤昭, JAERI-M 8406 (1979).
- 10) 半田宗男, 前多厚, 矢幡胤昭, 星野昭, 日本原子力学会誌, 21, 738 (1979).
- 11) S.Evered, M. J.Moreton-Smith and R.G.Sowden, "The Outgassing of Bulk Uranium and Plutonium Carbide", AERE-M 1593 (1965).

Table 1 Out gassing of Sintered Uranium Carbide Pellets

Sample	Exposure Time (hr)	Exposure Atmosphere	Gas Volume		Gas Composition(%)				
			$\mu\text{L}/1.86\text{g UC}$	( $\mu\text{L}/\text{g}$ )	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
UC-1	0.2	Argon	18	9	88	T*	T	T	12
UC-1	1	H <sub>2</sub> O: 30~50ppm O <sub>2</sub> : 4~10ppm	18	10	**	—	—	—	—
UC-1	3	Temp: 10~20°C	20	11	85	1.6	1.6	T	12.1
UC-1	1	Lab. Air	36	22	79.7	0.4	0.8	5.5	13.5
UC-1	3	Rel. Hum; 30~50%	28	15	79	T	T	1.0	20
UC-2	22	Temp: 10~20°C	41	22	75	1.2	2.2	1.1	19
UC-2	168		38	20	82	T	T	0.6	16
UC-2	72	Vac: $3 \times 10^{-3}$ ~ $9 \times 10^{-2}$ mmHg Temp: 10~20°C	24	13	—	—	—	—	—

\* T ; Trace, Less than 0.1%

\*\* — ; Not Analyzed



No	Parts
①	Sample
②	W-Mesh Heater
③	Mercury Diffusion Pump
④	Oil Diffusion Pump
⑤	Glove Box
⑥	Gas Line Filter
⑦	Ribbon Heater
⑧	Rotary Pump
⑨	Food
⑩	Dehydration Bed
⑪	Valve
⑫	Sample Injector
⑬	Pipette
⑭	Teopler Pump
⑮	Mercury Manometer

Fig.1 Vacuum Outgassing Apparatus for  $\alpha$  Radioactive Materials

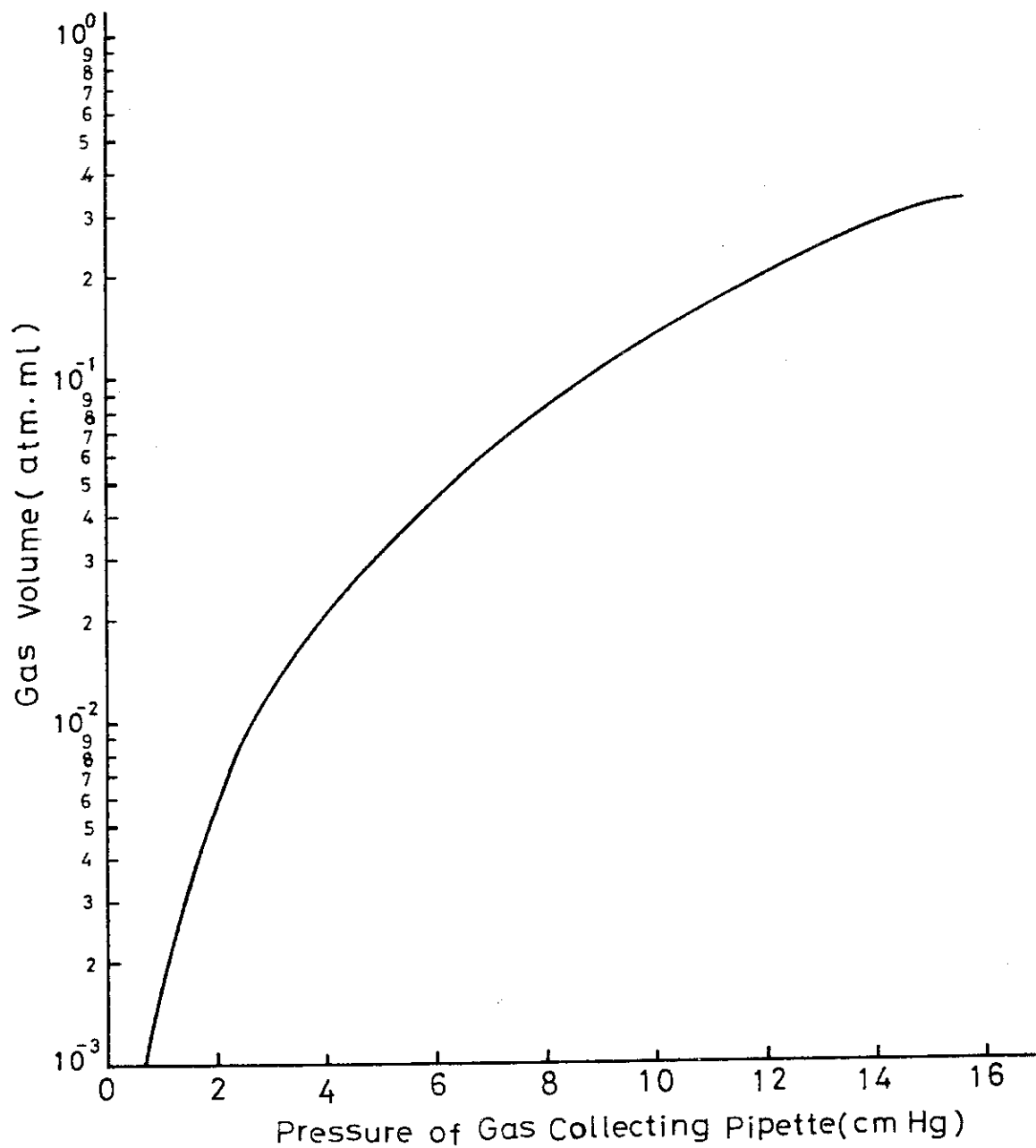


Fig. 2 Calibration Curve between Gas Volume Evolved and pressure of Gas Collecting Pipette

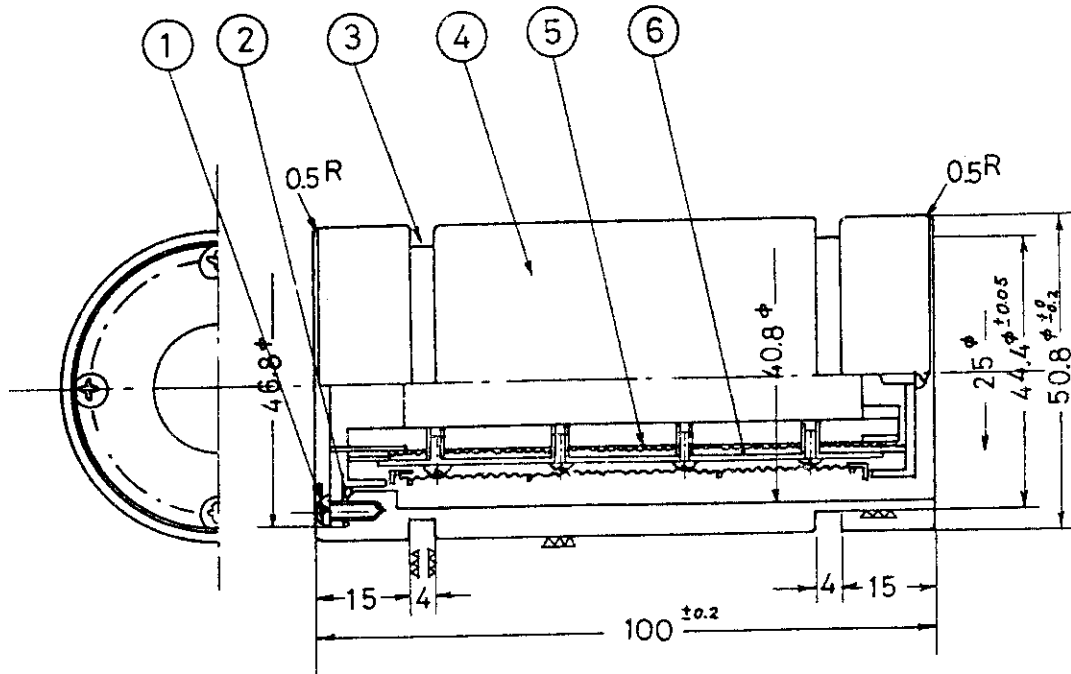


Fig. 3 Gas Line Filter Element

No	Parts	Materials
①	Bolt	SUS 304
②	Packing	Fluorine Contained Rubber
③	Slot for O-ring	Fluorine Contained Rubber
④	Filter Proper	SUS304
⑤	Metal Mesh	SUS304
⑥	Filter Matrix	Glass Fiber

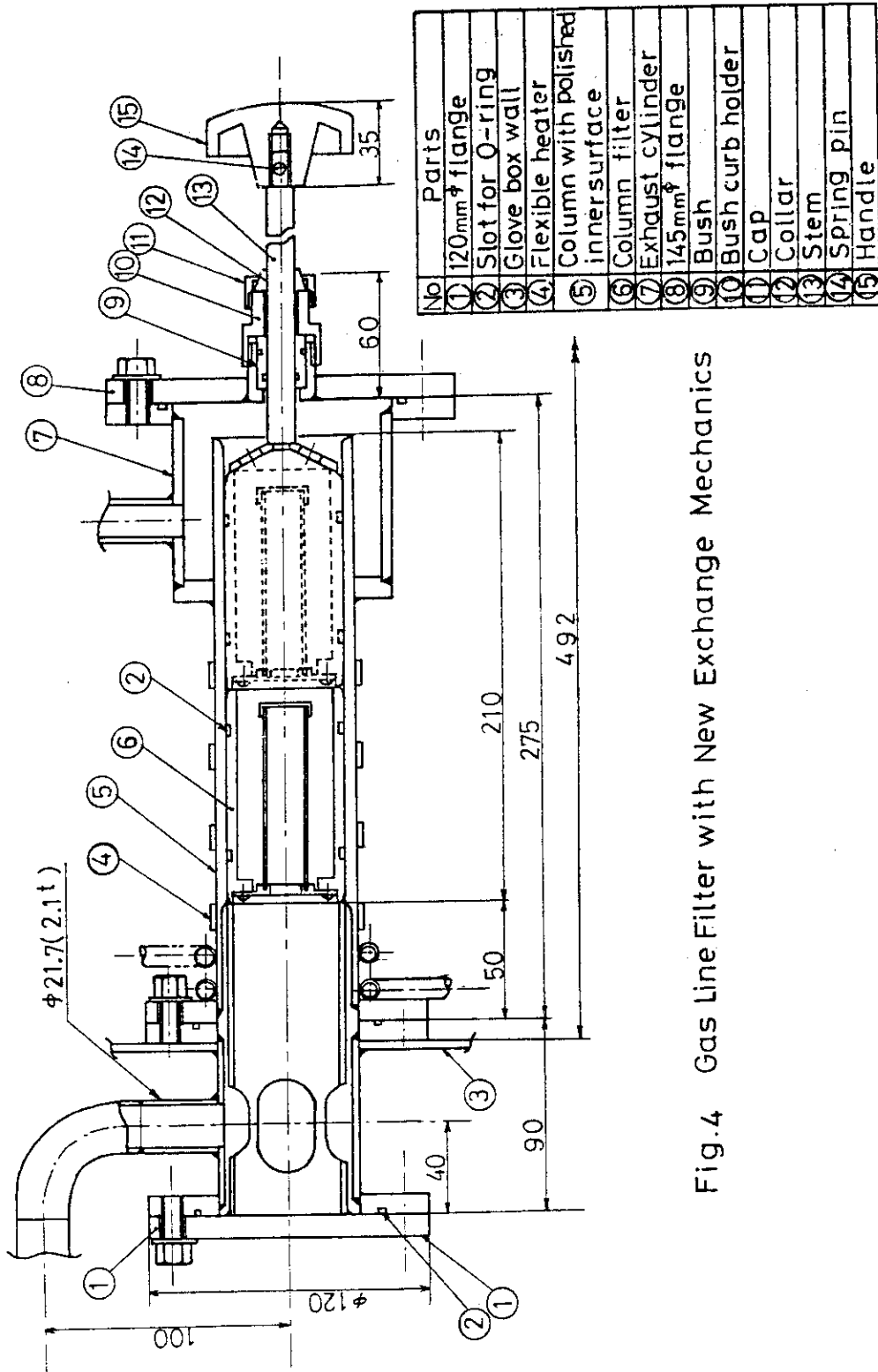


Fig.4 Gas Line Filter with New Exchange Mechanics

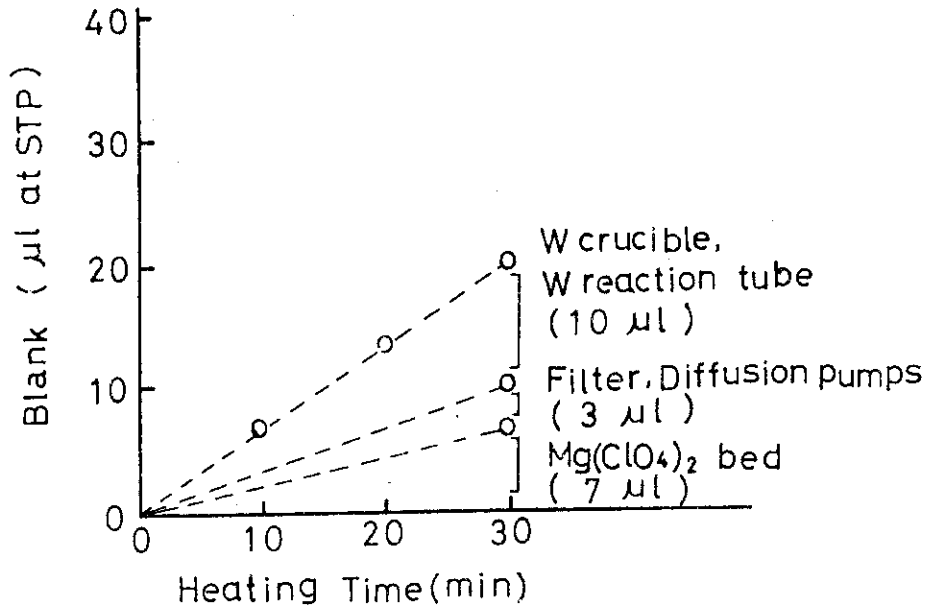


Fig.5 Analysis of Blank Source

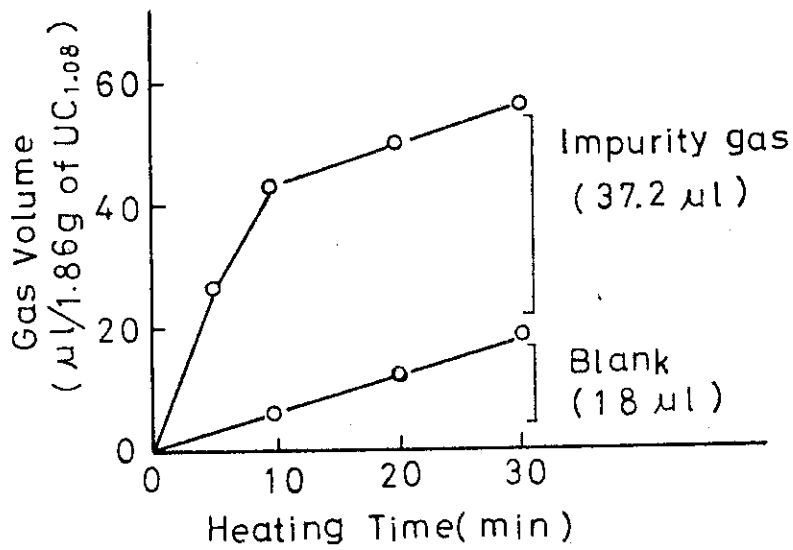


Fig.6 Volatile Impurity Gas Evolved from Uranium Carbide pellets and Blank