

JAERI-M  
8406

ウラン・プルトニウム混合炭化物  
燃料中の酸素の定量

1979年8月

半田 宗男・前多 厚・矢幡 胤昭

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料中の酸素の定量

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

半田宗男・前多 厚・矢幡胤昭<sup>+</sup>

(1979年8月2日受理)

ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料中の酸素を不活性ガス融解—電量法により定量した。試料調製中の酸素汚染を最小限に抑えるため、試料を高純度アルゴンガス雰囲気中で粉碎または薄片化した後、白金カプセルに気密圧封する方法を採った。不活性ガス雰囲気中で粉碎したときの酸素汚染量を測定し、この汚染量を定量値から差引くことにより、試料量の真の酸素含有量を推定した。炭素熱還元法で調製された32種類のウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定常分析を変動係数1.6%の高精度で行うことができた。

---

<sup>+</sup> 日本原子力研究所大洗研究所プルトニウム技術開発室

JAERI-M 8406

Determination of Oxygen in Mixed Uranium-Plutonium Carbide  
Fuels

Muneo HANDA, Atsushi MAEDA and Taneaki YAHATA<sup>+</sup>

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment,  
JAERI

(Received August 2, 1979)

Determination of oxygen in mixed uranium-plutonium carbide fuels is made by inert gas fusion-coulometry. To minimize oxygen contamination during sample preparation, the sample is crushed, weighed and sealed air-tight in a platinum capsule in an argon gas atmosphere glove box. The true oxygen content is estimated by subtracting the oxygen contamination from the oxygen determined. Routine analysis of 32 samples of mixed uranium-plutonium carbides is performed with a coefficient of variation of 1.6 %.

Keywords: Oxygen Determination, Mixed Uranium-Plutonium Carbide,  
Inert Gas Fusion-Coulometry, Oxygen Contamination,  
Argon Gas Atmosphere Glove Box, Routine Analysis

---

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

## 目 次

1. まえがき.....	1
2. 装置および予備実験.....	2
2.1 試料調製装置.....	2
2.2 酸素分析装置.....	2
2.3 ウラン化合物中の酸素の定量.....	2
3. ウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定量.....	3
3.1 試料.....	3
3.2 実験および結果.....	3
3.3 考察.....	3
4. ウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定常分析.....	5
4.1 試料調製法.....	5
4.2 定常分析.....	5
5. あとがき.....	5

## Contents

1. Introduction.....	1
2. Apparatus and preliminary experiments.....	2
2.1 Sample preparation apparatus .....	2
2.2 Oxygen analyzer.....	2
2.3 Determination of oxygen in uranium compounds .....	2
3. Determination of oxygen in uranium-plutonium mixed carbides.....	3
3.1 Samples .....	3
3.2 Experimental and results .....	3
3.3 Discussion.....	3
4. Routine analysis of uranium-plutonium mixed carbides.....	5
4.1 Sample preparation method.....	5
4.2 Routine analysis .....	5
5. Summary .....	5
References	

## 1. ま え が き

ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料は、混合酸化物燃料に比べて核分裂性物質密度が約30%高いことおよび熱伝導率が3~5倍大きいなど高速炉用燃料としてすぐれた特性を有しており世界各国で開発が進められている<sup>1)</sup>。炭化物燃料の製造法として炭素熱還元法が一般に用いられているが、本法で製造した燃料中には通常数1,000 ppmの不純物酸素が含まれている。この不純物酸素は燃料の諸物性に大きな影響を及ぼすので、炭化物燃料の健全性を評価するためには、燃料中の酸素含有量を正確に把握しておくことが必要である。

金属およびセラミックス中の酸素の定量法として、インパルス炉を用いた不活性ガス融解法が広く利用されている<sup>2)</sup>。混合炭化物は、化学的に活性な化合物で大気中で取扱った場合室温で水分および酸素と反応し、炭酸化物、酸化物、炭素および炭化水素に変質する。従って、炭化物中の酸素を定量するためには、試料を大気に露出させることなく分析装置に導入しなければならない。Taylerらは<sup>3)</sup>、Parker<sup>4)</sup>によって考案されたSimple vacuum lockを不活性ガス雰囲気(水分濃度: 400 ppm, 酸素濃度: 40 ppm)内に設置して、この試料導入器と空気雰囲気グローブボックス内に設置した分析装置を金属配管で結合することにより不活性ガス雰囲気から直接装置へ導入した。Smithらは<sup>5)</sup>、不活性ガス雰囲気(水分および酸素濃度とも2 ppm以下)中で試料をガラスコック付のSample transfer deviceに入れて、これを共通ジョイントで分析装置に結合した。Wedemeyerらは<sup>6)</sup>、燃料調製ラインの不活性ガス雰囲気(水分および酸素濃度とも20 ppm以下)内に分析装置を組込んでいる。しかし、Taylerらは不活性ガス雰囲気中に粉末試料を24時間放置した場合、酸素含有量が数1,000 ppm増大することを明らかにしている。また、Sowdenらは<sup>7)</sup>、炭化物を不活性ガス雰囲気に放置した時、表面に5~10 Åの単一酸化物層が形成されたことに相当する0.2~0.4%まで酸素含有量が急激に増大するが、それ以降はほとんど増大しないと報告している。これらの結果から不活性ガス雰囲気中においても試料を粉末状で長時間取扱った場合、酸素汚染は分析精度上無視できないといえる。この問題を解決するために、Taylerらは不活性ガス雰囲気下で、かつ、デカリン溶液中で試料を粉碎する方法および粉碎しないで塊状試料を用いる方法を提案している。しかし、実際にこれらの方法によって、ウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素を定量した値として、不活性ガス雰囲気中で粉碎したときの定量値1.40%に対して、デカリン中で粉碎したとき0.112%、塊状試料のとき0.033%を報告している。このように定量値は、試料調製法によって大きく変動しており、デカリンを使用した方法が彼らの推測どおり信頼できる値なのか、塊状試料から完全に酸素が抽出されているのかさらに検討する必要がある。

著者らは混合炭化物系燃料の化学分析ラインの設計に際して、不活性ガス雰囲気(水分および酸素濃度とも1 ppm以下)中で試料を粉碎した後、白金カプセルに気密に圧封する新しい試料調製法を開発した<sup>8)</sup>。本報告書では、次章において試料調製装置、不活性ガス融解・電量法による酸素分析装置ならびにウラン化合物を用いた予備実験について述べる。第3章においてウラン・プルトニウム混合炭化物粉末の不活性ガス雰囲気下における酸化挙動、粉碎に伴う酸

素汚染を差引いた真の酸素含有量の推定、薄片試料を用いたときの酸素抽出率の測定などについて記述する。第4章では、32種類の炭化物について行った酸素の定常分析結果について報告する。

## 2. 装置および予備実験

### 2.1 試料調製装置

本装置はラム、手動油圧ポンプおよび油圧指示計より構成されており、不活性ガス（アルゴン）雰囲気グローブボックス<sup>9)</sup>（水分および酸素濃度とも1 ppm以下）内に設置されている。先端の曲率半径1 mm、巾20 mmの超硬合金製の一对のダイスがラムに設置されており、このダイスの間に白金カプセルの入口部をはさんで気密に圧封切断する。油圧ポンプの圧力を200 kg/cm<sup>2</sup>以上で圧封すればカプセルのヘリウムリーク率を $1 \times 10^{-9}$  atm. cc/sec以下に保持することができる。従って、一旦カプセルに圧封した試料は、大気中に長時間保管しても酸素の汚染は分析精度上無視できる<sup>10)</sup>。

### 2.2 酸素分析装置

鉄鋼の管理分析用に開発された国際電子工業(株)製の酸素および窒素分析装置（サーマチック-ON）および炭素分析装置（クローマチック-C）を組合せて使用した。すなわち、白金カプセルに気密圧封した試料を黒鉛ルツボに入れて不活性ガス気流中でインパルス炉を用いて高温に加熱して、酸素を一酸化炭素ガスとして抽出した。このガスを350°Cに加熱した酸化銅ベッドで二酸化炭素ガスに酸化した後、クローマチック-Cの吸収セルに導き電量法で酸素を定量した。サーマチック-ONでは抽出したガスの測定にクロマトグラフを使用しており酸素の最大測定重量は約1 mgである。このため、酸化ウラン中の酸素（八酸化三ウラン中の酸素含有率15.2%）を定量するには試料重量を数mgに制限しなければならないので秤量誤差（±0.2 mg）から分析精度が悪くなってしまう。これに対して、クローマチック-Cには抽出したガスの分取器が設けられており、分取率（1/1~1/50）を変えることにより最大40 mgの酸素を測定できる。なお、吸収セルの定格流量は、150 ml/minなので、サーマチック-ONにヘリウムキャリアガス100 ml/minを流し、クローマチック-Cに酸素キャリアガスを50 ml/min流して、両ガスを合わせて吸収セルに導入した。本装置のガス流路図をFig. 1に示す。図に示されているように装置の主要部分はプルトニウム含有試料を安全に取扱えるように2台の空気雰囲気グローブボックス内に組込まれている<sup>8)</sup>。

### 2.3 ウラン化合物中の酸素の定量

予備実験として大気中で2時間600°Cに加熱処理した八酸化三ウランを標準物質に用いて



素汚染を差引いた真の酸素含有量の推定、薄片試料を用いたときの酸素抽出率の測定などについて記述する。第4章では、32種類の炭化物について行った酸素の定常分析結果について報告する。

## 2. 装置および予備実験

### 2.1 試料調製装置

本装置はラム、手動油圧ポンプおよび油圧指示計より構成されており、不活性ガス（アルゴン）雰囲気グローブボックス<sup>9)</sup>（水分および酸素濃度とも1 ppm以下）内に設置されている。先端の曲率半径1 mm、巾20 mmの超硬合金製の一对のダイスがラムに設置されており、このダイスの間に白金カプセルの入口部をはさんで気密に圧封切断する。油圧ポンプの圧力を200 kg/cm<sup>2</sup>以上で圧封すればカプセルのヘリウムリーク率を $1 \times 10^{-9}$  atm. cc/sec以下に保持することができる。従って、一旦カプセルに圧封した試料は、大気中に長時間保管しても酸素の汚染は分析精度上無視できる<sup>10)</sup>。

### 2.2 酸素分析装置

鉄鋼の管理分析用に開発された国際電子工業(株)製の酸素および窒素分析装置（サーマチック-ON）および炭素分析装置（クローマチック-C）を組合せて使用した。すなわち、白金カプセルに気密圧封した試料を黒鉛ルツボに入れて不活性ガス気流中でインパルス炉を用いて高温に加熱して、酸素を一酸化炭素ガスとして抽出した。このガスを350°Cに加熱した酸化銅ベッドで二酸化炭素ガスに酸化した後、クローマチック-Cの吸収セルに導き電量法で酸素を定量した。サーマチック-ONでは抽出したガスの測定にクロマトグラフを使用しており酸素の最大測定重量は約1 mgである。このため、酸化ウラン中の酸素（八酸化三ウラン中の酸素含有率15.2%）を定量するには試料重量を数mgに制限しなければならないので秤量誤差（±0.2 mg）から分析精度が悪くなってしまう。これに対して、クローマチック-Cには抽出したガスの分取器が設けられており、分取率（1/1~1/50）を変えることにより最大40 mgの酸素を測定できる。なお、吸収セルの定格流量は、150 ml/minなので、サーマチック-ONにヘリウムキャリアガス100 ml/minを流し、クローマチック-Cに酸素キャリアガスを50 ml/min流して、両ガスを合わせて吸収セルに導入した。本装置のガス流路図をFig. 1に示す。図に示されているように装置の主要部分はプルトニウム含有試料を安全に取扱えるように2台の空気雰囲気グローブボックス内に組込まれている<sup>8)</sup>。

### 2.3 ウラン化合物中の酸素の定量

予備実験として大気中で2時間600°Cに加熱処理した八酸化三ウランを標準物質に用いて

酸素の抽出率を測定した。また、炭化ウラン粉末からの酸素の抽出率に与える加熱温度、加熱時間および白金添加量などの影響について調べた。この結果、加熱温度 2700°C 以上、加熱時間 30 秒、白金添加量 1.8 g (白金カプセル重量約 0.8 g を含む) の条件で、これらの化合物から酸素をほぼ 100% 抽出できることを確認した<sup>10)</sup>。そこで、この分析条件を以下に述べるようにウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定量に適用することにした。

### 3. ウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定量

#### 3.1 試料

不活性ガス雰囲気グローブボックス (水分および酸素濃度とも 5 ppm 以下) 7 台よりなる燃料調製ラインにより炭素熱還元法で製造された 3 種類のウラン・プルトニウム混合炭化物ペレット (以下試料 A, B および C と呼ぶ) を試料として用いた。試料の製造条件、密度ならびに炭素定量値を Table 1 に示す。

#### 3.2 実験および結果

水分および酸素とも 1 ppm に保持した高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス中で試料を薄片 (1 個の重さは 5 ~ 20 mg) および 250 メッシュ以下まで粉碎した。得られた試料 50 ~ 100 mg を 2.1 節でのべた試料圧封装置を用いて白金カプセルに気密圧封した。この試料を空気雰囲気グローブボックスに移して 2.2 節で述べた装置および 2.3 節でウラン化合物中の酸素の定量に適用した条件で分析した。分析回数は 1 試料につき 3 回以上を原則とした。この分析実験では以下に述べるように分析前の試料の酸素汚染 (酸化) が分析の正確さならびに精度に及ぼす影響を明らかにすることに重点を置いた。

##### (1) 不活性ガス雰囲気中での粉末試料の酸化挙動

各試料を不活性ガス雰囲気中で粉碎した直後および同雰囲気中に一定時間放置した後白金カプセルに圧封して酸素を定量した。

##### (2) 薄片試料からの酸素の抽出率

薄片試料 B および C を白金カプセルに圧封して酸素を定量した。

##### (3) 大気中での粉末試料の酸化

粉末試料 B を大気中に 1 時間露出させた後、再度不活性ガス雰囲気中に搬入して、白金カプセルに圧封して酸素を定量した。

##### (4) 保管中の試料ペレットの酸化

実験(1)に使用した試料 A および B のペレットの残りの破片を不活性ガス雰囲気中でステンレス製容器 (上面に蓋があり、ネオプレン製の O-リングで気密が保持される) に入れて、それぞれ 120 および 40 日間保管した後、再度(1)でのべた実験を行った。

以上の実験で得られた結果をまとめて Table 2 に示す。

酸素の抽出率を測定した。また、炭化ウラン粉末からの酸素の抽出率に与える加熱温度、加熱時間および白金添加量などの影響について調べた。この結果、加熱温度 2700°C 以上、加熱時間 30 秒、白金添加量 1.8 g (白金カプセル重量約 0.8 g を含む) の条件で、これらの化合物から酸素をほぼ 100% 抽出できることを確認した<sup>10)</sup>。そこで、この分析条件を以下に述べるようにウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定量に適用することにした。

### 3. ウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定量

#### 3.1 試料

不活性ガス雰囲気グローブボックス (水分および酸素濃度とも 5 ppm 以下) 7 台よりなる燃料調製ラインにより炭素熱還元法で製造された 3 種類のウラン・プルトニウム混合炭化物ペレット (以下試料 A, B および C と呼ぶ) を試料として用いた。試料の製造条件、密度ならびに炭素定量値を Table 1 に示す。

#### 3.2 実験および結果

水分および酸素とも 1 ppm に保持した高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス中で試料を薄片 (1 個の重さは 5 ~ 20 mg) および 250 メッシュ以下まで粉碎した。得られた試料 50 ~ 100 mg を 2.1 節でのべた試料圧封装置を用いて白金カプセルに気密圧封した。この試料を空気雰囲気グローブボックスに移して 2.2 節で述べた装置および 2.3 節でウラン化合物中の酸素の定量に適用した条件で分析した。分析回数は 1 試料につき 3 回以上を原則とした。この分析実験では以下に述べるように分析前の試料の酸素汚染 (酸化) が分析の正確さならびに精度に及ぼす影響を明らかにすることに重点を置いた。

(1) 不活性ガス雰囲気中での粉末試料の酸化挙動

各試料を不活性ガス雰囲気中で粉碎した直後および同雰囲気中に一定時間放置した後白金カプセルに圧封して酸素を定量した。

(2) 薄片試料からの酸素の抽出率

薄片試料 B および C を白金カプセルに圧封して酸素を定量した。

(3) 大気中での粉末試料の酸化

粉末試料 B を大気中に 1 時間露出させた後、再度不活性ガス雰囲気中に搬入して、白金カプセルに圧封して酸素を定量した。

(4) 保管中の試料ペレットの酸化

実験(1)に使用した試料 A および B のペレットの残りの破片を不活性ガス雰囲気中でステンレス製容器 (上面に蓋があり、ネオプレン製の O リングで気密が保持される) に入れて、それぞれ 120 および 40 日間保管した後、再度(1)でのべた実験を行った。

以上の実験で得られた結果をまとめて Table 2 に示す。

### 3.3 考察

粉末試料を不活性ガス雰囲気中に放置した際の試料の酸化挙動を知るために縦軸に酸素定量値を横軸に放置した時間の平方根で図にした結果を Fig. 2 に示す。水分および酸素不純物濃度を 1 ppm 以下に保持した高純度不活性ガス雰囲気中においても試料を粉末状で扱った場合、短時間で分析精度上無視できないほど試料の酸素汚染が起ることがわかる。試料 A と試料 B および C とは異った酸化挙動を示している。すなわち、試料 A では放置直後から 1 時間ぐらいまで急激に酸化が進み、それ以降は放置時間の平方根に比例して酸化が進む。これに対して、試料 B および C では初期の急激な酸化は実験ではほとんど観測されない。試料 A でみられた酸化挙動は、Matzke<sup>11)</sup> が炭化ウラン単結晶と水分の反応で得た結果と同様な傾向を示している。従って、初期の急激な酸化は、試料ペレットを粉砕した時生じた新しい表面と不活性ガス雰囲気中の水分および酸素不純物との反応に伴うものであり、放置時間の平方根に比例したゆるやかな酸化は、表面に形成された酸化膜中を拡散した水分または酸素と試料の反応によるものと推定される。

Fig. 2 において不活性ガス雰囲気中に放置した時間を零まで外挿して酸素含有量を読み取れば、粉末状態で試料が受けた酸素汚染を除去した試料中の真の酸素含有量を推定することができる。得られた結果を Table 3 に示す。試料 A については、ステンレス容器に保管した後再度測定した結果 (Fig. 3 参照のこと) も類似した曲線であると仮定して外挿した。これまでに報告された炭化物中の酸素の定量に際しては第 1 章でのべたように試料調製に使用した不活性ガス雰囲気中の不純物濃度は明示されているが、粉砕後同雰囲気中に放置した時間についてはほとんど記載されていない。また、粉末試料の調製法として白金箔に包むかまたは白金カプセルに填めた後入口をペンチ等がかしめるという方法が用いられている。これらの試料調製法では試料が不活性ガス雰囲気グローブボックスと完全に隔離されていないので試料を分析するまで酸素汚染が進んでいると考えられる。試料調製に伴う酸素汚染を差引いた真の酸素含有量の推定は、3.2 節で述べた試料調製法を採用することによりはじめて得られた結果である。

Melamed<sup>12)</sup> は、炭化物中の酸素の定量を薄片試料を用いて行っているので、次にこの問題について考察する。Table 2 に示した薄片試料 B および C を用いた酸素定量値と上述した真の酸素推定値を比較した結果を Table 3 に示す。表に示したように薄片試料を用いた場合真の推定値に比べて 16~18% 低い値が得られている。これは試料からの酸素抽出率が低いことに起因していると思われる。また、薄片試料を用いると分析の変動係数が大きい。これは Tayley らが指摘しているように、試料の偏析が原因であると推定される。抽出率を改善するために試料の加熱温度をもっと高くするか加熱時間を長くすることは装置の安定性および耐久性などの点からむずかしい。

試料 A および B のペレットの破片を不活性ガス雰囲気中で置換したステンレス容器 (体積は約 1 ℓ) にそれぞれ 120 日および 40 日保管した後、再び同雰囲気中で粉砕して真の酸素含有量を推定した結果を 1 回目の実験結果 (Fig. 2 に同じ) と合せて Fig. 3 に示す。試料 A では約 600 ppm、試料 B では約 350 ppm 保管中に酸素含有量が増大した。これは容器からのアウトガスによるものと考えられるので炭化物の酸化を防止して保管するためにはアウトガスの少な

い、換言すると小型の金属またはガラス容器に溶封することが必要であることを示している。

## 4. ウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定常分析

### 4.1 試料調製法

前章でのべたように不活性ガス雰囲気中においても試料を粉末状で長時間取扱うと分析上無視できないほど酸素汚染が起る。Fig. 2 および 3 に示した真の酸素含有量の推定法を定常分析に適用することは分析に必要な労力から判断してむずかしい。これに対して薄片試料を用いると、Table 2 および 3 に示したように試料からの酸素抽出率が低下するほか定量の変動係数も大きくなる。試料の粉碎を開始してから秤量、白金カプセルへの気密圧封を行うに要する時間は15分あれば十分である。このため、不活性ガス雰囲気中に15分放置した場合の酸素含有量をFig. 2 から読み取り、真の酸素推定値と比較した結果をTable 3 に示す。試料Aでは最初急激な酸化が起るので推定値に対して159%と高い値が得られたが、試料BおよびCではそれぞれ102%および104%と良い値が得られた。これらの結果から、定常分析法として1試料について粉碎直後および薄片試料を用いて分析し、両定量値を比較すれば、分析した試料が不活性ガス雰囲気中で試料A型かまたは試料BおよびC型の酸化挙動を示すか判別できる。試料A型の場合は、真の酸素含有量は薄片試料の定量値の+20%程度であると推定される。これに対して、試料BおよびC型の場合は真の酸素含有量は粉碎直後の定量値の-5%程度であると予測される。このように粉末および薄片試料について分析する方法を採用すると1試料につき6回の酸素定量が必要であることおよび薄片試料を用いた場合分析精度が悪いことから、定常分析の試料調製法としては粉碎直後に白金カプセルに気密圧封する方法を採用した。

### 4.2 定常分析

炭素熱還元法によるウラン・プルトニウム混合炭化物の調製法に関する研究のために種々な条件で製造された32種類のペレット試料中の酸素を定量した。炭素熱還元の反応機構を調べるために途中で反応を中止した試料もあり酸素含有量は約100ppmから10%近くまでの広範囲にわたっている。得られた結果をまとめてTable 4 に示す。酸素定量値の変動係数は最大値で5.7%、平均値で1.6%であり、高精度で定常分析を遂行することができた。

## 5. あとがき

大洗研究所の燃料研究棟では高速炉用炭化物燃料の研究開発を進めている。本研究は、同棟108号室に整備した化学分析ラインのうち、酸素分析に関する最終報告書である。同化学分析ラインでは、酸素の定常分析に加えて、炭素の定常分析もすでに行われている。また、窒素、ウラン、プルトニウムの定量に関してもウラン化合物を用いた予備試験をまもなく終了し、定常分析に入る予定である。

い、換言すると小型の金属またはガラス容器に溶封することが必要であることを示している。

## 4. ウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定常分析

### 4.1 試料調製法

前章でのべたように不活性ガス雰囲気中においても試料を粉末状で長時間取扱うと分析上無視できないほど酸素汚染が起る。Fig. 2 および 3 に示した真の酸素含有量の推定法を定常分析に適用することは分析に必要な労力から判断してむずかしい。これに対して薄片試料を用いると、Table 2 および 3 に示したように試料からの酸素抽出率が低下するほか定量の変動係数も大きくなる。試料の粉碎を開始してから秤量、白金カプセルへの気密圧封を行うに要する時間は15分あれば十分である。このため、不活性ガス雰囲気中に15分放置した場合の酸素含有量をFig. 2 から読み取り、真の酸素推定値と比較した結果をTable 3 に示す。試料Aでは最初急激な酸化が起るので推定値に対して159%と高い値が得られたが、試料BおよびCではそれぞれ102%および104%と良い値が得られた。これらの結果から、定常分析法として1試料について粉碎直後および薄片試料を用いて分析し、両定量値を比較すれば、分析した試料が不活性ガス雰囲気中で試料A型かまたは試料BおよびC型の酸化挙動を示すか判別できる。試料A型の場合は、真の酸素含有量は薄片試料の定量値の+20%程度であると推定される。これに対して、試料BおよびC型の場合は真の酸素含有量は粉碎直後の定量値の-5%程度であると予測される。このように粉末および薄片試料について分析する方法を採用すると1試料につき6回の酸素定量が必要であることおよび薄片試料を用いた場合分析精度が悪いことから、定常分析の試料調製法としては粉碎直後に白金カプセルに気密圧封する方法を採用した。

### 4.2 定常分析

炭素熱還元法によるウラン・プルトニウム混合炭化物の調製法に関する研究のために種々な条件で製造された32種類のペレット試料中の酸素を定量した。炭素熱還元反応機構を調べるために途中で反応を中止した試料もあり酸素含有量は約100ppmから10%近くまでの広範囲にわたっている。得られた結果をまとめてTable 4 に示す。酸素定量値の変動係数は最大値で5.7%、平均値で1.6%であり、高精度で定常分析を遂行することができた。

## 5. あとがき

大洗研究所の燃料研究棟では高速炉用炭化物燃料の研究開発を進めている。本研究は、同棟108号室に整備した化学分析ラインのうち、酸素分析に関する最終報告書である。同化学分析ラインでは、酸素の定常分析に加えて、炭素の定常分析もすでに行われている。また、窒素、ウラン、プルトニウムの定量に関してもウラン化合物を用いた予備試験をまもなく終了し、定常分析に入る予定である。

い、換言すると小型の金属またはガラス容器に溶封することが必要であることを示している。

## 4. ウラン・プルトニウム混合炭化物中の酸素の定常分析

### 4.1 試料調製法

前章でのべたように不活性ガス雰囲気中においても試料を粉末状で長時間取扱うと分析上無視できないほど酸素汚染が起る。Fig. 2 および 3 に示した真の酸素含有量の推定法を定常分析に適用することは分析に必要な労力から判断してむずかしい。これに対して薄片試料を用いると、Table 2 および 3 に示したように試料からの酸素抽出率が低下するほか定量の変動係数も大きくなる。試料の粉碎を開始してから秤量、白金カプセルへの気密圧封を行うに要する時間は15分あれば十分である。このため、不活性ガス雰囲気中に15分放置した場合の酸素含有量をFig. 2 から読み取り、真の酸素推定値と比較した結果をTable 3 に示す。試料Aでは最初急激な酸化が起るので推定値に対して159%と高い値が得られたが、試料BおよびCではそれぞれ102%および104%と良い値が得られた。これらの結果から、定常分析法として1試料について粉碎直後および薄片試料を用いて分析し、両定量値を比較すれば、分析した試料が不活性ガス雰囲気中で試料A型かまたは試料BおよびC型の酸化挙動を示すか判別できる。試料A型の場合は、真の酸素含有量は薄片試料の定量値の+20%程度であると推定される。これに対して、試料BおよびC型の場合は真の酸素含有量は粉碎直後の定量値の-5%程度であると予測される。このように粉末および薄片試料について分析する方法を採用すると1試料につき6回の酸素定量が必要であることおよび薄片試料を用いた場合分析精度が悪いことから、定常分析の試料調製法としては粉碎直後に白金カプセルに気密圧封する方法を採用した。

### 4.2 定常分析

炭素熱還元法によるウラン・プルトニウム混合炭化物の調製法に関する研究のために種々な条件で製造された32種類のペレット試料中の酸素を定量した。炭素熱還元の反応機構を調べるために途中で反応を中止した試料もあり酸素含有量は約100ppmから10%近くまでの広範囲にわたっている。得られた結果をまとめてTable 4 に示す。酸素定量値の変動係数は最大値で5.7%、平均値で1.6%であり、高精度で定常分析を遂行することができた。

## 5. あとがき

大洗研究所の燃料研究棟では高速炉用炭化物燃料の研究開発を進めている。本研究は、同棟108号室に整備した化学分析ラインのうち、酸素分析に関する最終報告書である。同化学分析ラインでは、酸素の定常分析に加えて、炭素の定常分析もすでに行われている。また、窒素、ウラン、プルトニウムの定量に関してもウラン化合物を用いた予備試験をまもなく終了し、定常分析に入る予定である。

最後に炭素熱還元法で調製したウラン・プルトニウム混合炭化物試料を提供していただいた燃料工学部プルトニウム燃料研究室の鈴木、笹山、荒井の各氏ならびにアルゴン雰囲気グローブボックスの運転に多大な協力を得ました福島氏に、また、本実験にあたり有益な助言をいただいた下川純一燃料工学部長、岩本多実同部次長、渡辺齊プルトニウム燃料研究室長に深く感謝の意を表します。

## References

- 1) Technical Editors, J. Leary and H. Kittle, "Topical Meeting Proceedings of Advanced LMFBR Fuels", Tucson, Arizona, Oct. 10-13 (1977).
- 2) A. Mead, "The Determination of Oxygen and Nitrogen in Some Nitrides and Carbides by Inert Gas Fusion Using an Impulse Heating Furnace", AERE-R 6537 (1970).
- 3) B. L. Tayler and H. A. Prior, "A Semi-micro Vacuum Fusion Apparatus for the Determination of Oxygen in Uranium and Plutonium Carbides", AERE-R 4216 (1963).
- 4) A. Parker, "A Simple Lock for Use on a High Vacuum Apparatus", AERE-R 3525 (1960).
- 5) M. E. Smith, J. M. Hansel and G. R. Waterbury, "An Inert Atmosphere Enclosure for the Preparation of Samples prior to the Determination of Oxygen", LA-3344 (1965).
- 6) H. Wedemeyer and E. Guenther, "Preparation of Uranium-Plutonium Mixed Carbide", KFK-2238 (1975).
- 7) R. G. Sowden, N. Hodge, M. J. Moreton-Smith and D. B. White, "The Behavior of Carbides in Hydrogen and Oxygen", Carbide in Nuclear Energy, Ed. by L. E. Russell et al., Vol. I, 297 (1962).
- 8) 半田, 前多, 塩沢, 星野, 「高速炉用ウラン・プルトニウム混合炭化物系燃料の分析ラインの設計, 製作ならびに性能試験」 JAERI-M 8312 (1979).
- 9) 福島, 阿部, 高橋, 前多, 渡辺, 「Pu 炭化物分析試料取扱い用不活性ガス雰囲気グローブボックス」 JAERI-M 7528 (1978).
- 10) 半田, 前多, 矢幡, 星野, 「炭化ウラン中の酸素の定量」日本原子力学会誌に投稿中.
- 11) H. J. Matzke, "Effect of Humidity on the Surface Oxidation of UC Single Crystals at Room Temperature", J. Appl. Phys., 40, No. 9, 3819 (1969).
- 12) J. Melamed, "Determination of Nitrogen, Oxygen and Carbon in Carbides, Nitrides and Carbonitrides Mixed with Uranium and Plutonium", CEA-M-1584 (1972).



Table 1 Sample of uranium-plutonium mixed carbides

Materials	Plutonium content (%)	Carbothermic reduction		Sintering		Density (% of TD)	Carbon content (%)		
		Temp. (°C)	Time (hr)	Temp. (°C)	Time (hr)				
Sample A	20	1530	4	in vac.	1540	3	in argon	78-81	4.72±0.02
Sample B	20	1530	4	in vac.	1540	3	in argon	78-81	4.68±0.03
					1610	4	in argon		
Sample C	20	1510	4	in vac.	1610	3	in argon	90.4	4.59±0.03

Table 2 Oxygen determined for uranium-plutonium mixed carbides

Materials	Form	Time exposed in argon atm. (hr)	Square root of time <sup>1/2</sup> (hr <sup>1/2</sup> )	Oxygen determined (%)	No. of determined	Coeff. of variation (%)
Sample A		(First experiment)				
		0.66	0.84	0.254±0.008	6	3.1
		4.40	2.10	0.300±0.011	3	3.7
		24.7	4.57	0.343±0.017	3	5.0
		52.7	7.26	0.363±0.015	5	4.1
		(Second experiment)*				
	Powder	0.25	0.50	0.256±0.009	3	3.4
		0.78	0.89	0.339±0.012	3	3.5
		1.50	1.22	0.344	1	---
		3.50	1.87	0.357±0.005	3	1.4
	5.75	2.40	0.358	2	---	
Sample B		(First experiment)				
		0.33	0.58	0.355±0.012	5	3.4
		0.75	0.87	0.356±0.001	3	0.3
		1.25	1.12	0.356±0.004	3	1.1
		1.75	1.32	0.366±0.004	3	1.0
		3.42	1.85	0.368±0.003	3	0.8
		5.17	2.27	0.374±0.004	3	1.0
		(Second experiment)*				
	Powder	0.17	0.41	0.389±0.016	3	4.1
		1.08	1.04	0.395±0.004	3	1.0
		2.33	1.54	0.412±0.015	3	3.6
		21.7	4.66	0.462±0.007	3	1.5
		Exposed in air for one hour		0.462±0.010	3	2.1
Lump	---	---	0.285±0.040	4	14.0	
Sample C		0.13	0.37	0.241±0.008	3	3.3
		0.55	0.74	0.242±0.008	3	3.3
	Powder	0.82	0.90	0.253±0.005	3	1.6
		1.83	1.35	0.263±0.005	3	1.9
	Lump	---	---	0.203±0.011	5	5.4

\*After the first experiments, the fragments of sample A and B were stored in stainless steel vessel for 120 and 40 days, respectively

Table 3 Oxygen estimated or determined for powdered and lump samples

Materials	Oxygen estimated*		Lump oxygen determined Ratio to the oxygen estimated (%)	Exposed in argon atmosphere for 15 min	
	(%)	(%)		Oxygen perceived from Fig.2 (%)	Ratio to the oxygen estimated (%)
Sample A	0.126	—	—	0.200	159
Sample B	0.347	0.285	82	0.353	102
Sample C	0.233	0.197	84	0.243	104

\* Oxygen contamination during sample preparation is subtracted from the oxygen determined

Table 4 Routine analysis of oxygen in uranium-plutonium mixed carbides

Sample No.	Oxygen determined (%)	Average (%)	Stand. deviation (%)	Coeff. of variation (%)
1	0.433, 0.438, 0.423	0.431	±0.006	1.3
2	0.260, 0.263, 0.266	0.263	±0.002	0.8
3	0.373, 0.372, 0.373	0.373	±0.0005	~0
4	0.158, 0.161, 0.167	0.162	±0.004	2.4
5	0.467, 0.457, 0.470	0.465	±0.006	1.2
6	0.361, 0.352, 0.356	0.356	±0.004	1.1
7	0.571, 0.583, 0.581	0.578	±0.005	0.8
8	9.176, 9.392, 9.435	9.334	±0.113	1.2
9	8.779, 8.826, 8.777	8.794	±0.023	0.2
10	7.804, 7.852, 7.728	7.795	±0.051	0.6
11	0.158, 0.157, 0.164	0.160	±0.030	1.8
12	8.908, 8.892, 9.023	8.941	±0.058	0.6
13	8.694, 9.433, 9.064	9.064	±0.302	3.2
14	0.496, 0.506, 0.485	0.496	±0.009	1.8
15	4.862, 4.983, 4.974	4.940	±0.055	1.1
16	7.824, 7.873, 7.622	7.773	±0.109	1.4
17	0.144, 0.143, 0.134	0.140	±0.004	2.8
18	0.141, 0.143, 0.143	0.142	±0.001	0.7
19	9.794, 9.648, 9.643	9.695	±0.070	0.7
20	9.175, 9.542, 9.507	9.408	±0.165	1.7
21	8.227, 8.317, 8.242	8.262	±0.039	0.4
22	0.427, 0.429, 0.429	0.428	±0.001	0.2
23	0.269, 0.269, 0.269	0.271	±0.002	0.7
24	0.262, 0.254, 0.256	0.257	±0.003	1.2
25	0.274, 0.299, 0.270	0.281	±0.013	4.6
26	0.280, 0.267, 0.243	0.263	±0.015	5.7
27	0.263, 0.263, 0.269	0.265	±0.003	1.1
28	0.284, 0.281, 0.272	0.279	±0.005	1.8
29	0.241, 0.240, 0.252	0.244	±0.005	2.0
30	0.284, 0.293, 0.300	0.292	±0.007	2.4
31	0.225, 0.252, 0.237	0.238	±0.011	4.6
32	0.248, 0.257, 0.255	0.253	±0.004	1.6

Average: 1.6

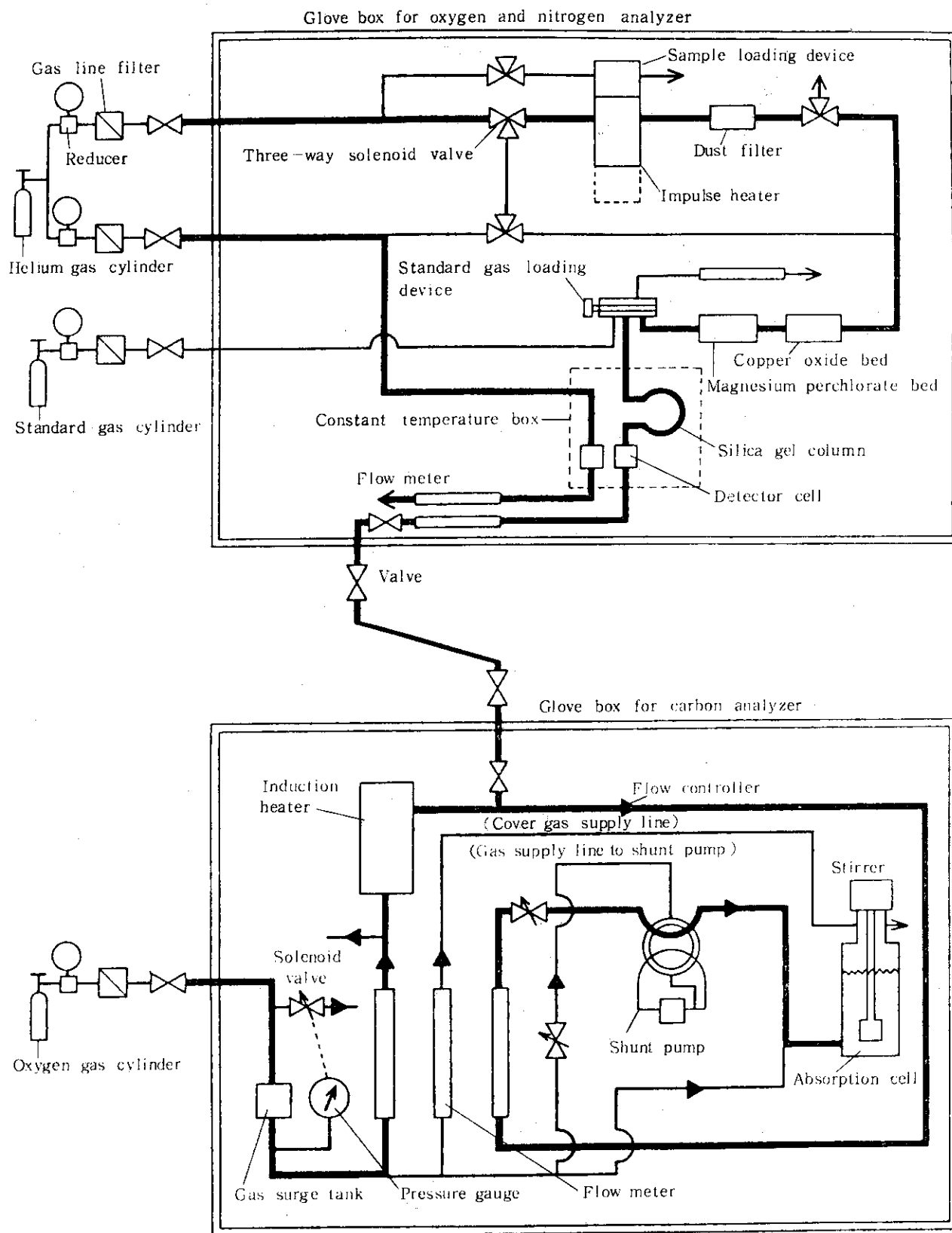


Fig. 1 Gas flow diagram of oxygen analyzer by inert gas fusion-coulometry

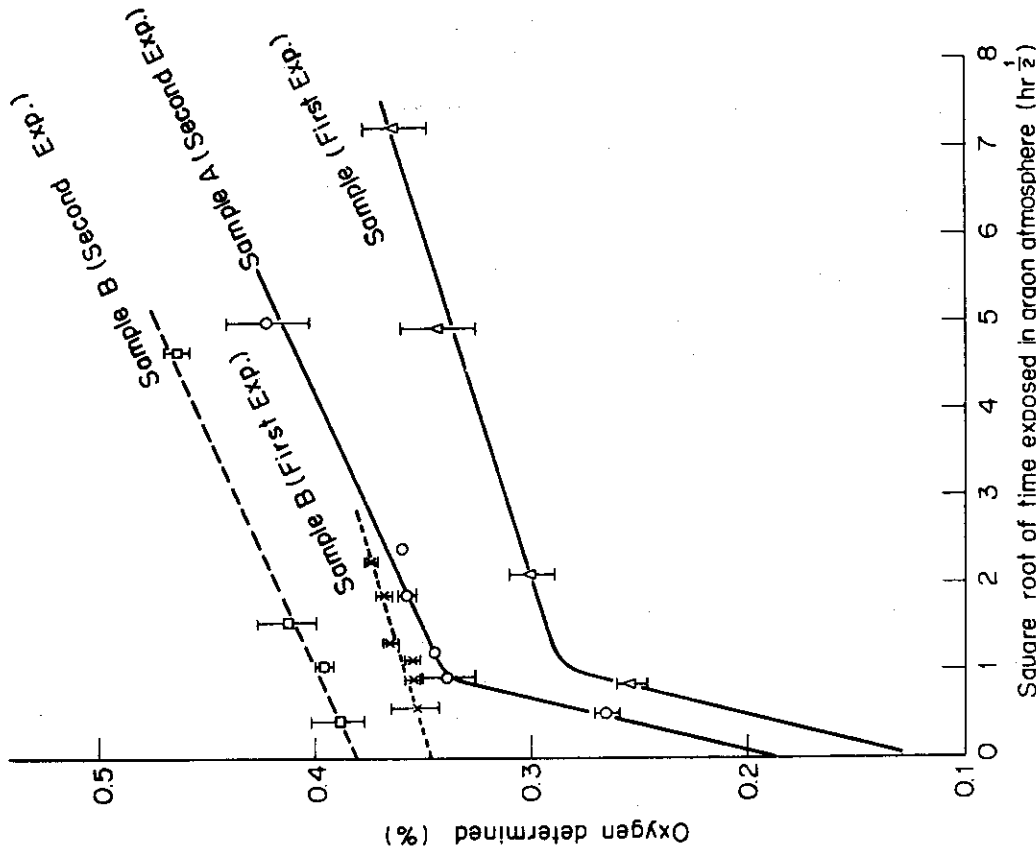


Fig. 3 Oxygen determined for pellet samples stored in stainless steel vessel

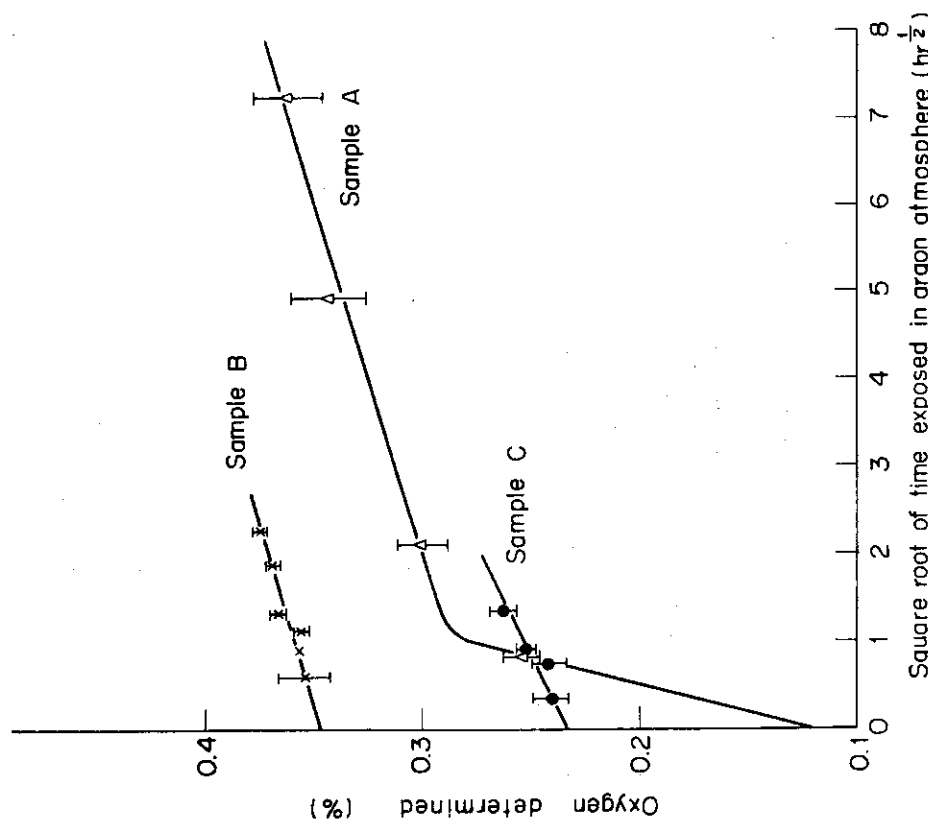


Fig. 2 Oxygen determined for powdered samples exposed in argon atmosphere