

JAERI-M

8414

ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料中の  
炭素の定量

1979年9月

半田宗男・前多 厚・塩沢憲一

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、お申しこしてください。

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炭素の定量

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・塩沢 憲一

(1979年8月10日受理)

ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料中の炭素を電量法により定量した。不活性ガス雰囲気グローブボックス内で試料を粉碎，秤量した後，スズカプセルに気密圧封する新しい試料調製法を採用した。試料をアルゴンガス雰囲気および大気中に放置したときの炭素の損失量を測定したほか，粉末状および塊状など試料形態が分析精度に与える影響について調べた。18種類の混合炭化物燃料についての定常分析を，平均標準偏差0.039%，平均変動係数0.65%の高精度で行うことができた。

JAERI-M 8414

Determination of Carbon in Mixed Uranium/Plutonium  
Carbide Fuel

Muneo HANDA, Atsushi MAEDA and Ken-ichi SHTOZAWA

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment,  
JAERI

(Received August 10, 1979)

Carbon in mixed uranium/plutonium carbide fuel was determined by coulometry. A new sample preparation method was employed; i.e. a sample is crushed, weighed, and sealed airtight in a tin capsule, in a high purity argon atmosphere glove box. The loss of carbon in the sample in the argon atmosphere and in the air was measured. The effect of sample form on accuracy of carbon determination was also examined. Routine analysis for 18 mixed carbides could be carried out with average standard deviation 0.039 % and coefficient of variation 0.65 %.

Keywords: Carbon Determination, Mixed Uranium/Plutonium Carbide, Coulometry, Argon Atmosphere Glove Box, Routine Analysis, Sample Preparation Method, Accuracy

## 目 次

1. まえがき .....	1
2. 装置, 分析法および性能試験 .....	2
2.1 装置および分析法 .....	2
2.2 性能試験 .....	2
3. 実験および結果 .....	3
3.1 試料 .....	3
3.2 アルゴン雰囲気中放置実験 .....	3
3.3 大気中放置実験 .....	3
3.4 塊状試料による炭素定量 .....	3
4. 考察 .....	7
5. 定常分析 .....	8
6. あとがき .....	10

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Apparatus, analytical method and performance test .....	2
2.1 Apparatus and analytical method .....	2
2.2 Performance test .....	2
3. Experimental and result .....	3
3.1 Samples .....	3
3.2 Loss of carbon for the sample exposed in argon atmosphere .....	3
3.3 Loss of carbon for the sample exposed in air .....	3
3.4 Carbon determination with lump sample .....	3
4. Discussion .....	7
5. Routine analysis .....	8
6. Conclusion .....	10

## 1. ま え が き

ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料は、高速増殖炉用新型燃料(Advanced fuel)として有望視され、世界各国で研究開発が進められている<sup>1)</sup>。国内においても混合炭化物燃料ペレットの製造、照射、高温挙動などの研究開発を目標として、原研大洗研究所に燃料研究棟が建設された<sup>2)</sup>。同研究棟に整備した化学分析ラインの設計、製作ならびにウラン化合物を用いた性能試験についてはすでに報告した<sup>3)</sup>。

炭化物燃料中の炭素の定量は、スエリング、被覆材との化学的両立性など燃料健全性を大きく左右するC/M比を求める上で重要である。このため炭素の定量は、炭化物の成分分析のなかで最も正確度を要求される。

非放射性物質および大気中で安定な化合物中の炭素の分析法はほぼ確立されている。すなわち、試料を酸素気流中で加熱燃焼させ炭素成分を二酸化炭素ガスとして抽出する。加熱炉には抵抗炉および高周波炉が用いられている。抽出した二酸化炭素ガスの測定には、重量法、電気伝導度法、熱伝導度法、電量法、ガス容量法などが用いられている。

炭化ウラン中の炭素の定量についても多数の報告があり分析法の比較検討がなされている<sup>4,5)</sup>。国内においても、日本原子力研究所核燃料・炉材料等分析委員会により国内7事業所で共同分析が行われ、炭化ウランの共通試料が作成されている<sup>6)</sup>。ウラン・プルトニウム混合炭化物燃料中の炭素の定量については英国(ガス容量法)<sup>7)</sup>、西ドイツ(電気伝導度法)<sup>8)</sup>、スイス(熱伝導度法)<sup>9)</sup>およびフランス(ガス容量法)<sup>10)</sup>の報告があるのみで炭化ウランに比べて少ない。各分析法とも一長一短があるが、著者らは分析時間が短く、かつ、鉄鋼中の炭素の管理分析に使用され多くの実績のある電量法を採用した。加熱炉は、グローブボックス内に設置するため安全性を考慮して高周波炉を用いた。

炭化物燃料の分析において特に注意しなければならない点は、試料が化学的に活性であり大気中で取扱った場合、室温においても酸素や水分と容易に反応し組成が変化することである。酸素によるゆるやかな酸化では酸炭化物と遊離炭素を生成するが、発火を伴う場合は二酸化炭素ガスを生じ試料中の炭素損失が起る。また、水分との反応ではゆるやかな加水分解が進み炭化水素ガス(主成分はメタン)を生じ同様に試料中の炭素が減少する。この分析前の試料の変質を防止するためには、試料を不活性ガス雰囲気中で取扱わなければならない。しかし、前述したように炭素分析では、キャリアガスに酸素を用いるため分析装置を不活性ガス雰囲気グローブボックス内に設置した場合、試料交換時などにキャリアガスがボックス内に漏出して不活性ガス雰囲気が悪化してしまう。この問題を解決するために著者らは、高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス<sup>11)</sup>内において混合炭化物燃料ペレットを粉碎、秤量した後、スズカプセルに入れ、入口部を油圧により気密圧封する試料調製法を開発した。この圧封した試料を炭素分析装置を設置したグローブボックス内に移し炭素の定量を行った。

本報告書では、分析装置、分析法および非放射性ならびに炭化ウランの標準試料を用いた性能試験結果については別報ですでに報告している<sup>3)</sup>ので概略の記述にとどめ、混合炭化物燃料

中の炭素定量，特に分析試料の調製法の評価のために行った混合炭化物粉末試料をアルゴンガス雰囲気および大気中に放置した場合の試料中の炭素の損失量の測定，および試料を粉末化せずに塊状で炭素を定量した結果について述べる。最後に混合炭化物燃料の炭素の定常分析の結果を付記する。

## 2. 装置・分析法および性能試験

### 2.1 装置および分析法

水分，酸素とも 1ppm 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<sup>1)</sup>中で炭素分析試料を調製する。燃料ペレットを粉碎後，約 100mg の粉末をスズカプセルに入れて秤量し，カプセル入口部をタンガロイ製のダイスにはさみ油圧により 200 kg/cm<sup>2</sup>以上に加圧し気密圧封する。

炭素分析装置は国際電子工業機製“クローマチック-C”を基本にしてプルトニウム含有試料の分析を安全に行えるように高周波燃焼部およびガス吸収セル部を空気雰囲気グローブボックス内に設置するなど改造した装置を使用した。

アルゴンガス雰囲気グローブボックスから搬出したカプセル試料は，助燃剤スズ 1 g とともに酸化アルミニウム製ルツボに入れ酸素気流中で高周波加熱により燃焼させる。試料中の炭素成分は二酸化炭素ガスとして抽出し，過塩素酸バリウム液の入った吸収セルに導く。二酸化炭素ガスの吸収により吸収セルの水素イオン濃度が変化するが，一定電気量のパルス放電により電解を行い，水素イオン濃度を元の値に戻すときに要するパルス数から炭素量を求める。

### 2.2 性能試験

既知量の二酸化炭素ガスを吸収セルに導き装置の検量を行った。また日本鉄鋼協会製の標準鉄鋼試料および NBS 製の炭化タングステン中の炭素の定量を行い標準値と比較した。さらに，発光分光用高純度黒鉛 3 ~ 7.5 mg をスズカプセルに圧封して分析した。得られた結果は正確さ，精度とも十分満足できるものであった<sup>3)</sup>。

上述した非放射性物質による性能試験をふまえ炭化ウラン中の炭素を定量した。用いた炭化ウランは，原研核燃料・炉材料等分析委員会により，国内 7 事業所がそれぞれ電量法，重量法およびガス容量法で共同分析された共通試料 N である<sup>6)</sup>。共同分析値 4.93 ± 0.07%，変動係数 1.4% に対し，4.91 ± 0.06%，変動係数 1.2% の分析結果が得られた<sup>3)</sup>。



中の炭素定量，特に分析試料の調製法の評価のために行った混合炭化物粉末試料をアルゴンガス雰囲気および大気中に放置した場合の試料中の炭素の損失量の測定，および試料を粉末化せずに塊状で炭素を定量した結果について述べる。最後に混合炭化物燃料の炭素の定常分析の結果を付記する。

## 2. 装置・分析法および性能試験

### 2.1 装置および分析法

水分，酸素とも 1ppm 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<sup>1)</sup>中で炭素分析試料を調製する。燃料ペレットを粉碎後，約 100mg の粉末をスズカプセルに入れて秤量し，カプセル入口部をタンガロイ製のダイスにはさみ油圧により 200 kg/cm<sup>2</sup>以上に加圧し気密圧封する。

炭素分析装置は国際電子工業機製“クローマチック-C”を基本にしてプルトニウム含有試料の分析を安全に行えるように高周波燃焼部およびガス吸収セル部を空気雰囲気グローブボックス内に設置するなど改造した装置を使用した。

アルゴンガス雰囲気グローブボックスから搬出したカプセル試料は，助燃剤スズ 1 g とともに酸化アルミニウム製ルツボに入れ酸素気流中で高周波加熱により燃焼させる。試料中の炭素成分は二酸化炭素ガスとして抽出し，過塩素酸バリウム液の入った吸収セルに導く。二酸化炭素ガスの吸収により吸収セルの水素イオン濃度が変化するが，一定電気量のパルス放電により電解を行い，水素イオン濃度を元の値に戻すときに要するパルス数から炭素量を求める。

### 2.2 性能試験

既知量の二酸化炭素ガスを吸収セルに導き装置の検量を行った。また日本鉄鋼協会製の標準鉄鋼試料および NBS 製の炭化タングステン中の炭素の定量を行い標準値と比較した。さらに，発光分光用高純度黒鉛 3 ~ 7.5 mg をスズカプセルに圧封して分析した。得られた結果は正確さ，精度とも十分満足できるものであった<sup>3)</sup>。

上述した非放射性物質による性能試験をふまえ炭化ウラン中の炭素を定量した。用いた炭化ウランは，原研核燃料・炉材料等分析委員会により，国内 7 事業所がそれぞれ電量法，重量法およびガス容量法で共同分析された共通試料 N である<sup>6)</sup>。共同分析値 4.93 ± 0.07 %，変動係数 1.4 % に対し，4.91 ± 0.06 %，変動係数 1.2 % の分析結果が得られた<sup>3)</sup>。

### 3. 実験および結果

#### 3.1 試料

3種類の混合炭化物ペレットを実験に用いた。各試料とも  $Pu/U+Pu=0.2$  のほぼ単相の混合炭化物ペレットであり、酸素 3 ppm 水分 5 ppm 以下のアルゴンガス雰囲気グローブボックスにおいて、原料酸化物と黒鉛粉末の機械混合、真空中の炭素熱還元、アルゴン中の焼結のプロセスによって製造された。炭素熱還元および焼結過程は各々異なり以下の通りである<sup>12)</sup>。

試料A 1530°Cで4時間炭素熱還元, 1540°Cで3時間焼結

試料B 試料Aをさらに1610°Cで4時間焼結

試料C 1510°Cで4時間炭素熱還元, 1610°Cで3時間焼結

#### 3.2 アルゴン雰囲気中放置実験

ペレット状の試料Aを高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス(酸素水分濃度とも約1 ppm)において乳鉢により粉碎, 44~63ミクロンの粒径にふるいわけた。この粉末試料をそのまま同雰囲気中に放置し一定時間後に秤量, スズカプセルに圧封した。この分析試料の炭素定量結果をTable 1に示す。また, アルゴン雰囲気放置時間の平方根と炭素定量値との関係をFig. 1に示す。

#### 3.3 大気中放置実験

試料Bを試料Aと同様に粉碎し, ふるいにより63ミクロン以下に粒径をそろえた。その一部分をただちにスズカプセルに秤量圧封した。残りの粉末を2回にわけてアルゴンガス雰囲気グローブボックスから空気雰囲気グローブボックスに静かに取り出し大気中に放置した。一定時間後再びアルゴン雰囲気に戻し秤量圧封した。この試料の分析結果をTable 2に示す。また, 参考のためにこの試料の酸素分析結果もあわせて示す。大気中放置時間の平方根と炭素定量値との関係をFig. 2に示す。

#### 3.4 塊状試料による炭素定量

試料Cをアルゴン雰囲気中で2~3 mm 角の塊状に粉碎し, 1~5個(50~130 mg)をスズカプセルに秤量圧封した。また, 塊状試料を大気中に18時間放置した後炭素を定量した。塊状試料および63ミクロン以下の粉末状試料の炭素定量結果をあわせてTable 3に示す。

Table 1 Carbon determined for powdered sample A  
exposed in argon atmosphere

Exposed time (hr)	Square root of time ( $\sqrt{hr}$ )	Carbon determined (%)	Average value (%)
2	1.4	4.74, 4.72, 4.71, 4.70	$4.72 \pm 0.02$
20	4.5	4.74, 4.71, 4.69, 4.68	$4.71 \pm 0.02$
44	6.6	4.74, 4.71, 4.67	$4.71 \pm 0.03$
67	8.2	4.72, 4.70, 4.62	$4.68 \pm 0.04$
236	15.4	4.72, 4.70, 4.63, 4.62	$4.67 \pm 0.04$

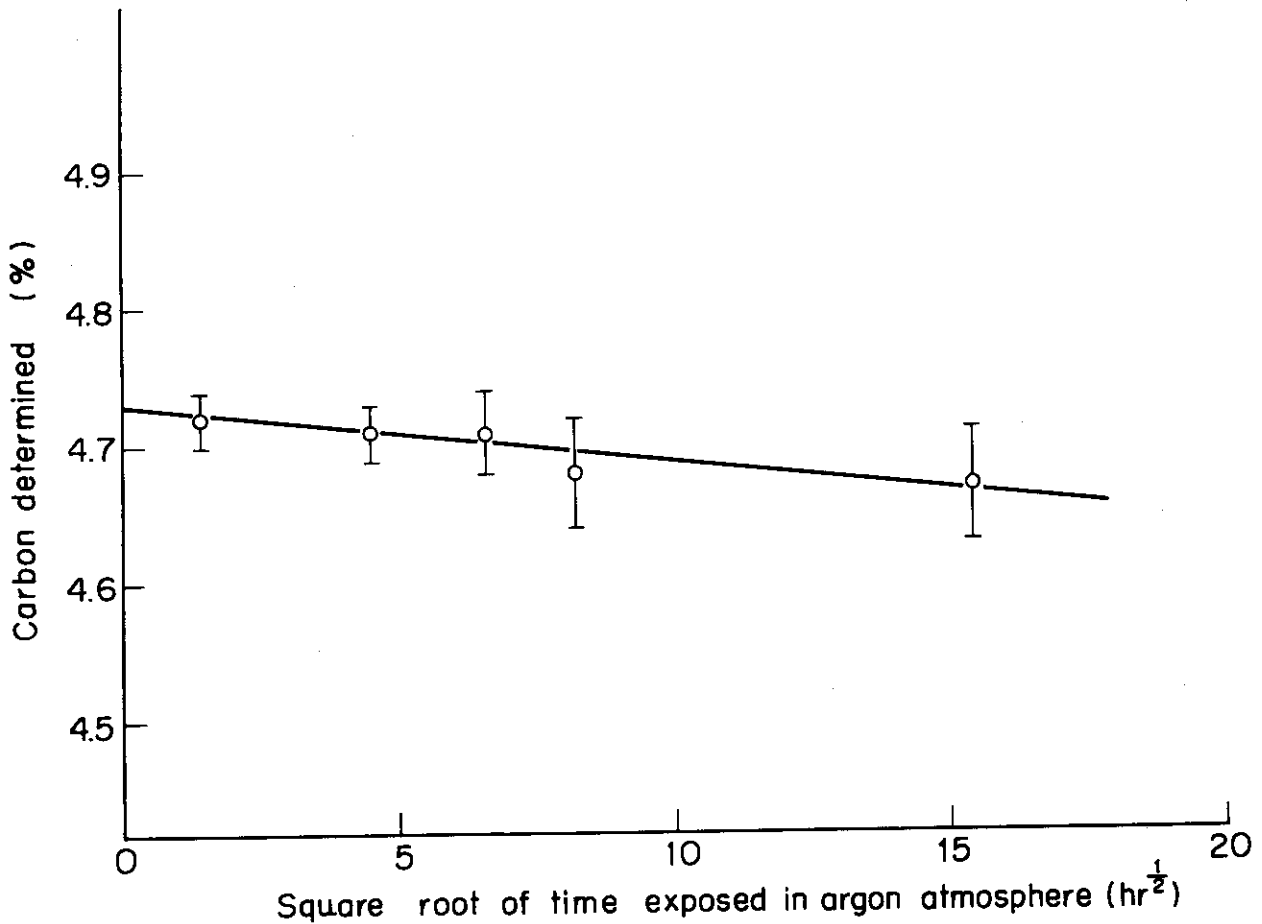


Fig. 1 Carbon determined for powdered sample A  
exposed in argon atmosphere

Table 2 Carbon and oxygen determined for powdered sample B exposed in air

Experiment	Exposed time in air (hr)	Square root of exposed time ( $\sqrt{\text{hr}}$ )	Carbon determined (%)	Average value (%)	Oxygen determined (%)
	0	0	4.74, 4.69, 4.68 4.66, 4.65	4.68 $\pm$ 0.03	0.28
First	1	1	4.58, 4.39	4.49	0.47
	24	4.9	4.34	4.34	—
Second	1	1	2.38, 2.38, 2.36	2.37 $\pm$ 0.01	5.93
	19	4.4	2.14, 2.11, 2.11	2.12 $\pm$ 0.01	8.87
	113	10.6	2.11, 2.11	2.11	8.57

Table 3 Carbon determined with lump and powdered Sample C

Sample	Carbon determined (%)	Average value (%)
Powder	4.63, 4.60, 4.55	4.59 ± 0.03
Lump	4.65, 4.58	4.62
Lump (exposed in air for 18 hours)	4.65, 4.53	4.59

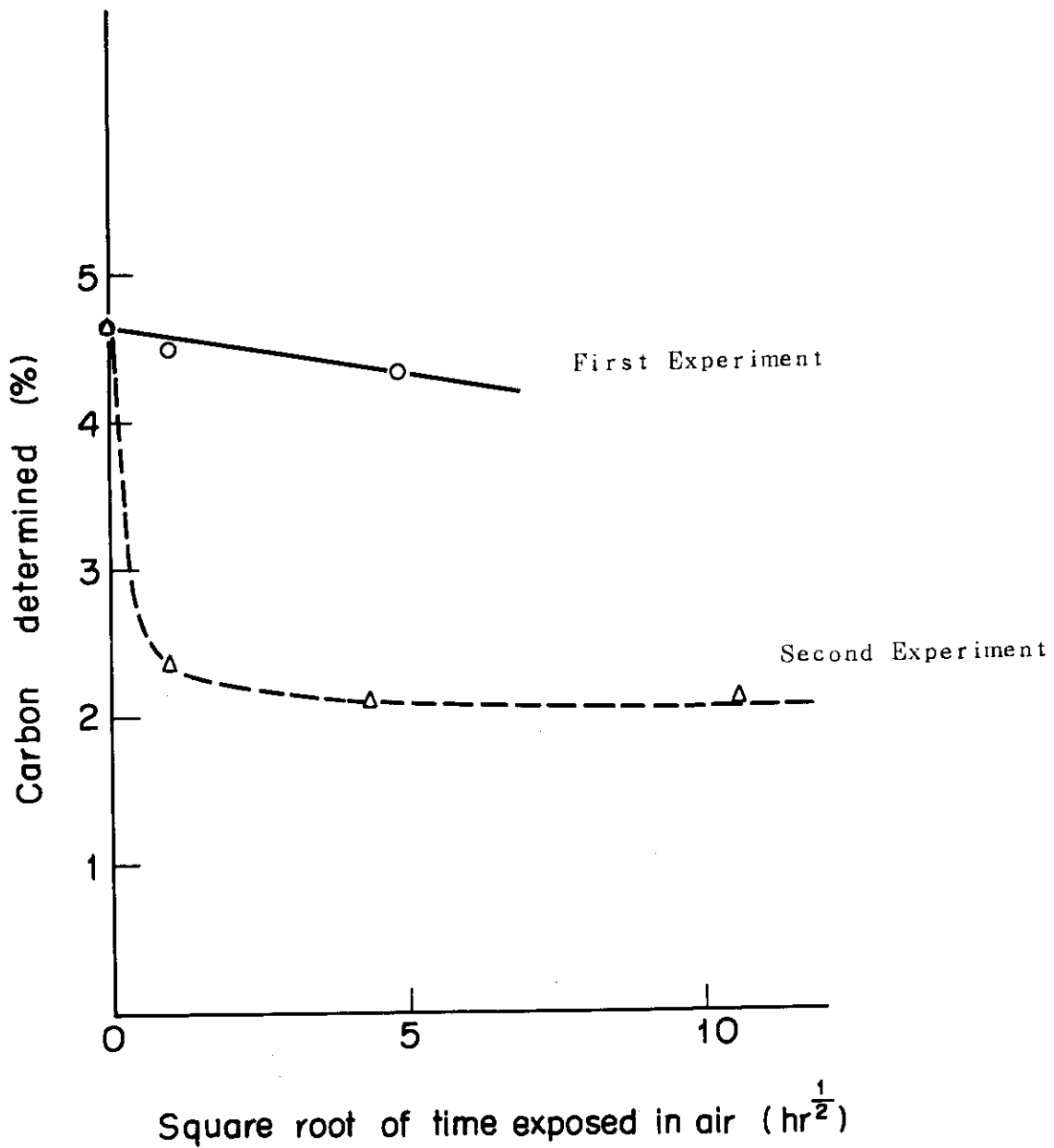


Fig. 2 Carbon determined for powdered sample B exposed in air

## 4. 考 察

混合炭化物中の炭素の定量において、その正確さおよび精度を評価するためのプルトニウム炭化物の標準物質の入手はむずかしい。このため著者らは核燃料・炉材料等分析委員会により共同分析された炭化ウラン中の炭素を定量し、ほぼ同一な分析結果が得られたのでこの条件を用いてプルトニウムを含む混合炭化物の炭素を定量した。Table 1, 2 および 3 に示したようにアルゴン雰囲気中において粉碎した炭素含有量 4.59 ~ 4.72 % の試料についての分析の標準偏差は 0.04 % 以下であった。また得られた分析値は、X線回折、金相試験による相同定および酸素分析から推定される結果とほぼ差異のないものであった。したがって、混合炭化物中の炭素定量の検討は、分析試料調製時の雰囲気による炭化物の組成変化が炭素定量に及ぼす影響に重点をおいた。

炭化物粉末を取扱う不活性ガス雰囲気グローブボックスは高純度に管理されていなければならない。<sup>13)</sup> Harrisonらは酸素および水分濃度を種々に変えたアルゴン雰囲気中でウラン炭化物粉末の重量変化をもとめている。著者らが粉碎、秤量に用いたアルゴンガス雰囲気グローブボックスで同様に水分、酸素とも 2ppm 以下、ボックス内温度 24 ~ 27.5 °C の条件で 44 ~ 63 ミクロンの炭化ウラン粉末を放置し重量変化を調べたところ 5 時間で 0.003 %、22 時間で 0.014 %、80 時間で 0.045 % 増加した<sup>11)</sup>。この結果は、Harrisonらの条件に近いものに比べて増加量は少なくアルゴン雰囲気は高純度に管理されていることがわかった。しかし、このような高純度不活性ガス雰囲気においても、組成変化は無視できない。本報告で用いた混合炭化物試料 3 種を同様にアルゴン雰囲気中で粉碎し放置した後、酸素を定量した結果、1 時間放置で 100 ~ 1000 ppm の増加がみられた<sup>14)</sup>。Taylorら<sup>15)</sup>は炭化物粉末のアルゴン雰囲気（水分 400 ppm 酸素 40 ppm）での酸素量の大幅な増加が、同時に水素含有量の増加を伴っていることを指摘している。これは、不活性雰囲気下において炭化物粉末は微量酸素とともに水分との反応性が大きいことを示している。

水分および酸素と炭化物の反応については高温において詳しく調べられているが、室温近くの挙動についてはほとんど報告がない。Matzke<sup>16)</sup>は室温における炭化ウラン単結晶の表面酸化における湿度の影響を調べ、異なる湿度における表面酸化膜の形成について報告している。この結果等を、炭素定量に関連して考察した場合、まえがきで述べたように、酸素とのゆるやかな反応では、炭化物は炭酸化物、酸化物へ変質するが、全炭素量の減少は起らず、水分との反応により炭素成分はメタンなどの炭化水素となり、炭素量が減少していくと考えられる。

Table 1において、アルゴン雰囲気における炭素量の変化は、長時間放置しておくごく微量であるが減少を示し、分析値の標準偏差も大きくなる傾向があることがわかる。しかし、実際の分析試料調製を考慮した場合、分析値は粉末の状態でも 2 日間ほど放置していても分析誤差内にありほとんど影響を受けない。Fig. 2はこの炭素定量値と放置時間の平方根との関係を示しているが、炭素量の減少はゆるやかでほぼ直線関係がある。前述した同試料の酸素定量値の変化は、Matzkeの炭化ウランの表面酸化膜の形成過程と同じく、放置時間の平方根 ( $\sqrt{t}$ )

に対して初期に急激な増加がみられ、以後 $\sqrt{t}$ に比例してゆっくり増加する曲線が得られている。前者は、新しい活性表面の酸化であり後者は酸化膜を拡散した水分または酸素との反応であると推定している<sup>14)</sup>。炭素の減少については、このような関係ははっきりとしないが、表面酸化膜の形成後きわめてゆるやかに微量水分との反応、 $(U, Pu)C + 2H_2O \rightarrow (U, Pu)O_2 + CH_4$ が生じていると推定される。

Huwyler<sup>9)</sup>は、混合炭化物燃料中の炭素定量において試料を水分酸素とも10 ppm以上の窒素雰囲気において秤量し酸化アルミニウム製のルツボに入れて放置しておき翌日分析する方法をとっている。この放置中での変質の評価のため、水蒸気で飽和した空気雰囲気に試料の入ったルツボを放置し炭素定量を行った。その結果は放置前5.10%、17時間で5.06%、48時間後は5.08%であり、このことから24時間以内の窒素雰囲気での組成変化は無視できるとしている。分析した炭化物試料は振動充填(Sphere pac)に用いる800ミクロン程度の粒状試料である<sup>17)</sup>。著者らの大気中放置実験結果は、Table 2に示したように、第1回の実験では、24時間以内に全炭素量の減少が顕著にみられ、第2回の実験では放置直後に燃焼を伴う変化が起っている。用いた試料は微粉末状であり、第2回の実験のように大気中で急激な酸化がおきことは予知される。しかし、第1回の実験のように比較的ゆるやかな場合でも全炭素量の減少が大きいことから、Huwylerの結論とは一致しない。またFig. 2において放置時間の平方根との関係を示すが、第1回の実験では $\sqrt{t}$ に比例して炭素量が減少する傾向がある。

酸化をさけるために分析試料を粉砕しないで塊状または薄片状で分析する場合もある。塊状で分析する場合の問題点は試料の偏析があげられる。また、塊状では抽出が不完全になることも考えられる。Table 3に粉末状、塊状および塊状試料を18時間大気中に放置した試料の炭素定量値を比較しているが、3種類について大きな差はなかった。これは試料ペレットの粉砕時の発火を防止することに注意すれば塊状試料では試料を取扱う雰囲気は厳密な不活性雰囲気は必要としないこと、および、塊状試料でも抽出はほぼ完全であることを示している。この結果から大気中で塊状試料を秤量すればよいと判断することもできるが前述したように炭化物の安定性は製造履歴や保存状態により異なっておりTable 3の結果は用いた炭化物試料の密度が理論密度の90%以上のものであったため影響が少なかったとも判断できる。また、偏析による分析値のばらつきを防止することからも、ある程度粉砕した試料の方が精度よい分析が可能であると推定される。このため次章にのべる混合炭化物ペレットの定常分析では、アルゴン雰囲気中で粉砕した試料を秤量したのちスズカプセルに圧封する試料調製法を採用した。

## 5. 定常分析

原研大洗研究所燃料研究棟における混合炭化物燃料ペレットの製造研究の一環として、調製された種々の混合炭化物に対する炭素定量を行った。Table 4にその結果を示す。4.48～5.12%炭素量の18種類の混合炭化物の分析結果は、平均標準偏差 $\sigma_{total} = 0.39\%$ また変

に対して初期に急激な増加がみられ、以後 $\sqrt{t}$ に比例してゆっくり増加する曲線が得られている。前者は、新しい活性表面の酸化であり後者は酸化膜を拡散した水分または酸素との反応であると推定している<sup>14)</sup>。炭素の減少については、このような関係ははっきりとしないが、表面酸化膜の形成後きわめてゆるやかに微量水分との反応、 $(U, Pu)C + 2H_2O \rightarrow (U, Pu)O_2 + CH_4$ が生じていると推定される。

Huwyler<sup>9)</sup>は、混合炭化物燃料中の炭素定量において試料を水分酸素とも10 ppm以上の窒素雰囲気において秤量し酸化アルミニウム製のルツボに入れて放置しておき翌日分析する方法をとっている。この放置中での変質の評価のため、水蒸気で飽和した空気雰囲気に試料の入ったルツボを放置し炭素定量を行った。その結果は放置前5.10%、17時間で5.06%、48時間後は5.08%であり、このことから24時間以内の窒素雰囲気での組成変化は無視できるとしている。分析した炭化物試料は振動充填(Sphere pac)に用いる800ミクロン程度の粒状試料である<sup>17)</sup>。著者らの大気中放置実験結果は、Table 2に示したように、第1回の実験では、24時間以内に全炭素量の減少が顕著にみられ、第2回の実験では放置直後に燃焼を伴う変化が起っている。用いた試料は微粉末状であり、第2回の実験のように大気中で急激な酸化がおきことは予知される。しかし、第1回の実験のように比較的ゆるやかな場合でも全炭素量の減少が大きいことから、Huwylerの結論とは一致しない。またFig. 2において放置時間の平方根との関係を示すが、第1回の実験では $\sqrt{t}$ に比例して炭素量が減少する傾向がある。

酸化をさけるために分析試料を粉碎しないで塊状または薄片状で分析する場合もある。塊状で分析する場合の問題点は試料の偏析があげられる。また、塊状では抽出が不完全になることも考えられる。Table 3に粉末状、塊状および塊状試料を18時間大気中に放置した試料の炭素定量値を比較しているが、3種類について大きな差はなかった。これは試料ペレットの粉碎時の発火を防止することに注意すれば塊状試料では試料を取扱う雰囲気は厳密な不活性雰囲気は必要としないこと、および、塊状試料でも抽出はほぼ完全であることを示している。この結果から大気中で塊状試料を秤量すればよいと判断することもできるが前述したように炭化物の安定性は製造履歴や保存状態により異なっておりTable 3の結果は用いた炭化物試料の密度が理論密度の90%以上のものであったため影響が少なかったとも判断できる。また、偏析による分析値のばらつきを防止することからも、ある程度粉碎した試料の方が精度よい分析が可能であると推定される。このため次章にのべる混合炭化物ペレットの定常分析では、アルゴン雰囲気中で粉碎した試料を秤量したのちスズカプセルに圧封する試料調製法を採用した。

## 5. 定常分析

原研大洗研究所燃料研究棟における混合炭化物燃料ペレットの製造研究の一環として、調製された種々の混合炭化物に対する炭素定量を行った。Table 4にその結果を示す。4.48～5.12%炭素量の18種類の混合炭化物の分析結果は、平均標準偏差 $\sigma_{total} = 0.39\%$ また変



Table 4 Results of routine carbon analysis in(U, Pu) C samples

Sample No	Carbon determined (%)	Average value (%)	Coefficient of variation (%)
1	5.14, 5.13, 5.10	$5.12 \pm 0.02$	0.39
2	5.05, 5.00, 4.97	$5.01 \pm 0.04$	0.80
3	4.80, 4.79, 4.75, 4.72	$4.77 \pm 0.03$	0.63
4	4.80, 4.78, 4.70	$4.76 \pm 0.04$	0.84
5	4.77, 4.75, 4.70, 4.69	$4.73 \pm 0.03$	0.63
6	4.77, 4.69, 4.65	$4.70 \pm 0.05$	1.06
7	4.71, 4.69, 4.68	$4.69 \pm 0.01$	0.21
8	4.72, 4.69, 4.62	$4.68 \pm 0.04$	0.85
9	4.69, 4.64, 4.63	$4.65 \pm 0.03$	0.65
10	4.68, 4.63, 4.60	$4.64 \pm 0.03$	0.65
11	4.66, 4.64, 4.57	$4.62 \pm 0.04$	0.87
12	4.63, 4.62, 4.61	$4.62 \pm 0.01$	0.22
13	4.65, 4.62, 4.59	$4.62 \pm 0.03$	0.65
14	4.66, 4.62, 4.59	$4.62 \pm 0.03$	0.65
15	4.60, 4.58, 4.53	$4.57 \pm 0.03$	0.66
16	4.59, 4.56, 4.49	$4.55 \pm 0.04$	0.88
17	4.53, 4.50, 4.50	$4.51 \pm 0.01$	0.22
18	4.52, 4.49, 4.43	$4.48 \pm 0.04$	0.89

動係数の平均値は0.65%であった。この結果は本報告で述べた分析法が信頼性が高く、かつ、再現性が良好であることを示している。なお、分析時間は1試料につき10分であった。

## 6. あとがき

混合炭化物燃料中の炭素の定量は昭和53年8月より定常分析を開始し、製造研究等に必要  
な分析データを提供している。今後の課題として、全炭素量のみならず、遊離炭素と結合炭素  
を分離定量する技術の開発があげられる。

## 謝 辞

分析装置の設計、分析法の検討において多大な協力を得た原研原子炉化学部分析センター星  
野昭、磯修一、伊藤光雄の各氏、混合炭化物燃料ペレット試料を提供していただいたプルトニ  
ウム燃料研究室の鈴木康文、笹山龍雄、荒井康夫の各氏、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奨氏に感謝いたします。また本実験の遂行にあたり適切な助  
言をいただいた燃料工学部長下川純一氏、同部次長岩本多実氏、プルトニウム燃料研究室長渡  
辺斉氏に感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) 半田宗男, JAERI-M 6851(1976).
- 2) 渡辺斉, 栗原正義, 日本原子力学会誌, 19 No 8, 526(1977).
- 3) 半田宗男, 前多厚, 塩沢憲一, 星野昭, JAERI-M 8312(1979).
- 4) G.Serrini and J.Collin, Anal. Chim. Acta, 32, 148-156(1965).
- 5) 動燃調査報告, PNCT-6005(1968).
- 6) 核燃料・炉材料等分析委員会, JAERI 1242(1976).
- 7) D.Crossley and E.Foster, AERE-R 4359(1963).
- 8) W.Bartscher and D. pel, Anal. Chim. Acta, 68, 197-202(1974).
- 9) S.Huwlyler, EIR-Bericht Nr.327(1977).
- 10) J.Molamed, CEA-N-1584(1972).
- 11) 福島奨, 阿部治郎, 高橋一郎, 前多厚, 渡辺斉, JAERI-M 7528(1978).
- 12) 鈴木康文, 笹山 雄, 荒井康夫, 私信.

動係数の平均値は0.65%であった。この結果は本報告で述べた分析法が信頼性が高く、かつ、再現性が良好であることを示している。なお、分析時間は1試料につき10分であった。

## 6. あとがき

混合炭化物燃料中の炭素の定量は昭和53年8月より定常分析を開始し、製造研究等に必要  
な分析データを提供している。今後の課題として、全炭素量のみならず、遊離炭素と結合炭素  
を分離定量する技術の開発があげられる。

## 謝 辞

分析装置の設計、分析法の検討において多大な協力を得た原研原子炉化学部分析センター星  
野昭、磯修一、伊藤光雄の各氏、混合炭化物燃料ペレット試料を提供していただいたプルトニ  
ウム燃料研究室の鈴木康文、笹山龍雄、荒井康夫の各氏、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奨氏に感謝いたします。また本実験の遂行にあたり適切な助  
言をいただいた燃料工学部長下川純一氏、同部次長岩本多実氏、プルトニウム燃料研究室長渡  
辺齊氏に感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) 半田宗男, JAERI-M 6851(1976).
- 2) 渡辺齊, 栗原正義, 日本原子力学会誌, 19 No 8, 526(1977).
- 3) 半田宗男, 前多厚, 塩沢憲一, 星野昭, JAERI-M 8312(1979).
- 4) G.Serrini and J.Collin, Anal. Chim. Acta, 32, 148-156(1965).
- 5) 動燃調査報告, PNCT-6005(1968).
- 6) 核燃料・炉材料等分析委員会, JAERI 1242(1976).
- 7) D.Crossley and E.Foster, AERE-R 4359(1963).
- 8) W.Bartscher and D. pel, Anal. Chim. Acta, 68, 197-202(1974).
- 9) S.Huwlyler, EIR-Bericht Nr.327(1977).
- 10) J.Molamed, CEA-N-1584(1972).
- 11) 福島奨, 阿部治郎, 高橋一郎, 前多厚, 渡辺齊, JAERI-M 7528(1978).
- 12) 鈴木康文, 笹山 雄, 荒井康夫, 私信.

- 13) J.D.L.Harrison, J.W.Isaacs, W.G.Roberts and L.E.Russell, "Carbide in Nuclear Energy" Macmillan & Co Ltd, Vol. 2, 629(1964).
- 14) 半田宗男, 前多厚, 矢幡 昭, JAERI-M 8406(1979).
- 15) B.L.Taylor and H.A.Prior, AERE-R 4216(1963).
- 16) Hj. Matzke, J.Appl. Phys., 40, No9, 3819(1969).
- 17) R.W.Stratto and K.Bischoff, Nuclear Energy Maturity, Vol.3, 413(1975).