

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

# プルトニウム燃料製造に使用する 有機化合物熱分解試験

1991年8月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

転載、  
いた今



## プルトニウム燃料製造に使用する有機化合物熱分解試験

高橋 邦明\* , 和田 勉\*\* , 山口 俊弘\*\*\*

檜山 敏明\* , 上村勝一郎\* , 長井修一朗\*

### 要 旨

#### 1. 目 的

低密度プルトニウム燃料を製造する際に使用される有機化合物が予備焼結工程でどのように挙動し、その配管系に対しどのような影響を与えるかを把握するための基礎データを取得する。

#### 2. 方 法

熱天秤、ガスクロマトグラフー質量分析装置等を用いた熱分析試験及び管状電気炉等による熱分解生成物重量測定試験を実施した。

#### 3. 結 果

アルゴン-水素雰囲気における熱分解試験の結果、アビセルの熱分解生成物の生成割合は、残渣約27%、CO、CO<sub>2</sub>、エチレン等の気体約60%、ベンゼン、アルデヒド等の液体約7%、フェノール等の粉末として約6%であった。また、グリーンペレット熱分解試験の結果、K-3添加ペレットよりもアビセル添加ペレットの方が系内残留分解生成物は約10%程少なかった。

#### 4. 結 論

低密度プルトニウム燃料製造のために使用するポアフォームとしては、予備焼結工程及び配管系への影響を考慮すると、K-3よりもアビセルの方が好ましいポアフォームと言える。

\* 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室

\*\* プルトニウム燃料工場検査課

\*\*\* プルトニウム燃料工場製造加工部製造課

## 目 次

I. 目的及び試験概要 .....	1
II. 熱分析試験 .....	2
1. 試験方法 .....	2
2. 試験結果 .....	3
3. 考 察 .....	10
4. まとめ .....	16
III. 熱分解生成物重量測定試験 .....	40
1. 試験装置及び試薬類 .....	40
2. 試験方法 .....	43
3. 試験結果及び考察 .....	46
4. まとめ .....	88
IV. 結 論 .....	89
V. 参考文献 .....	90

## I. 目的及び試験概要

低密度プルトニウム燃料製造工程における予備焼結工程は、目的の1つとしてポアフォーマ、バインダ等有機化合物の添加剤を熱分解することにある。この予備焼結工程において、これらの添加剤が気体状分子に分解されず、液体あるいは微粒子状で排気された場合、予備焼結炉、配管、ワックスセパレータ及びフィルタ部への分解生成物の付着、目詰まり等の問題を生じる恐れがある。

そこで、プルトニウム燃料開発室では、低密度プルトニウム燃料の製造の際に使用されるアビセル、K-3及びステアリン酸亜鉛が予備焼結工程でどのように挙動し、また、その配管系に対しどのような影響を与えるかを把握するための基礎データを取得する目的で、熱分析試験及び熱分解生成物重量測定試験を実施した。

熱分析試験は、熱天秤-ガスクロマトグラフ質量分析装置（以下「TG-GC/MS」という。）及び熱天秤-質量分析装置（以下「GC-MS」という。）を使用し、空気、ヘリウム、アルゴン-水素各雰囲気中におけるアビセル、K-3及びステアリン酸亜鉛の熱重量変化及び熱分解生成物の定性分析を行うものである。

熱分解生成物重量測定試験は、管状電気炉、上皿電子天秤等を使用し、アルゴン-水素、二酸化炭素各雰囲気中におけるアビセル、K-3、ステアリン酸亜鉛及びこれを添加したグリーンペレットの熱分解による残渣生成率、装置各部への付着率、気体分子放出率等を求めるものである。

## Ⅱ. 熱分析試験

### 1. 試験方法

本試験では、熱分解温度及び熱減量を測定するTG（熱天秤）と熱分解生成ガスの成分分析を行うGCMS（ガスクロマトグラフ質量分析計）を組み合わせた熱重量ガスクロマトグラフ質量分析計を用い、次の試験を実施した。

- TG-GC/MS試験 …… 試料温度を一定の速度で変化させ、質量変化を熱天秤により測定する熱重量測定中の発生ガスをトラップする。  
その後、トラップ管を急速加熱して発生ガスをGCカラムに導き、混合成分の定性を行う。
- TG-MS試験 …………… 熱重量測定中の時々刻々の混合ガスを直接質量分析計に導く方法で、温度変化に伴う試料の重量変化と発生ガス濃度の比較データを得る。

以下に試験装置、試験条件等を示す。

- (1) 試験場所 …… (株)UBE科学分析センター 枚方研究室
- (2) 試験装置 …… (株)島津製作所製熱分析装置・質量分析計複合システム（TGシステム：TGA-50H形，GCMSシステム：GCMS-QP1000形を使用した。  
本装置の概念図を図-1に示す。
- (3) 試験試料 …… ① アビスル（結晶性セルロース）  
② K-3（グリセリントリヒドロキシステアラート）  
③ ステアリン酸亜鉛  
なお、各試料の分子式を別添に示す。
- (4) 試験雰囲気 …… ① 空気  
② He（純度：99.995%以上）  
③ Ar-7.5% $H_2$
- (5) 試験手順 …… 本試験の試験フローを図-2に示す。
- (6) 試験条件 …… TGシステム
  - ① 昇温速度：20°C/min
  - ② 試験温度範囲：R. T. ～1000°C（空気雰囲気）  
R. T. ～1300°C（He，Ar- $H_2$ 雰囲気）
  - ③ ガス流量：50ml/min

### GCMSシステム

- ① トラップ材質：TENAX-GC
- ② トラップ温度：ドライアイス冷却
- ③ トラップ追い出し温度：320℃
- ④ カラム：パacked・カラム (TENAX-GC 60/80) ,  
2.6 φ×1.1 m
- ⑤ カラム温度：100～300℃ (15℃/min)
- ⑥ キャリアーガス：He (40ml/min)
- ⑦ セル温度：220℃
- ⑧ パイプ温度：250℃
- ⑨ イオン化方式：EI法 (70 eV)  
(ステアリン酸亜鉛-He 雰囲気において、CI (Chemical Ionization) 法 (イソブタン) を併用した。)

## 2. 試験結果

### (1) TG-GC/MS試験

#### ① アビセル

##### a. 空気雰囲気

アビセルの空気雰囲気中での熱減量曲線を図-3(a)に示す。図-3(a)から、アビセルの空気雰囲気中での熱減量は3段から成り、第1段は40～100℃、第2段は320～350℃、第3段は470～610℃である。なお、これらの熱減量開始・終了温度は、熱減量曲線に接線を引き、減量前・減量中、減量中・減量後の接線の交点から求めた値である。第1、2段の熱減量は84.31%、第3段の熱減量は15.34%であり、トータル99.65%であった。

検出された熱分解生成ガスのガスクロマトグラムを図-4(a)に示す。なお、本試験条件ではトラップからの熱分解生成物の追い出し温度が320℃であるため、検出されるガスは沸点が320℃以下の物質に限られる。図-4(a)に示されるように多数のピークが検出され、そのうち同定できた物質は、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、アセトアルデヒド、プロピル、フラン、アセトン、2-フランカルボキシルド、2-フランメタノール、酢酸である。なお、DATA No.が約15のピークは雰囲気ガスである空気成分を含んでいる。

試験終了後のTG装置内部を観察した(本装置ではTG内部のみ観察することができた。)結果、煤の発生及び残渣は観察されなかった。

## b. He 雰囲気

アビセルのHe 雰囲気中での熱減量曲線を図-3(b)に示す。図-3(b)から、アビセルのHe 雰囲気中での熱減量は3段からなり、第1段は40~110℃、第2段は320~380℃、第3段は1070℃~であるが、第3段に関しては装置の制約から試験温度の最高が1300℃であり、1300℃では熱減量が継続していたため終了温度はわからなかった。第1, 2段の熱減量は94.65%、第3段の熱減量は2.02%、トータル97.47%であり、残量は2.53%であった。

検出された熱分解生成ガスのガスクロマトグラムを図-4(b)に示す。図-4(b)に示されるように多数のピークが検出され、そのうち同定できた物質は、CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, アセチン, エチン, 1-プロペン, ホルムアルデヒド, プロピン, プロパジエン, アセトアルデヒド, フラン, アセトン, 2-プロパノール, ベンゼン, 2-フランカルボキシルアルデヒド, 2-フランタノールである。なお、DATA No.が約210, 266の大きなピークは同定できなかった。

試験終了後のTG装置内部を観察した結果、炉管内部の試料皿を吊るしているワイヤの保護管が薄く色づく程度の煤の発生が認められた。さらに、アビセル残渣は、黒色の燃えかすのようなもの(木綿布を燃やした後のかすに似ている)であり、触れると粉状になることが観察された。

c. Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気

アビセルのAr-H<sub>2</sub> 雰囲気中での熱減量曲線を図-3(c)に示す。図-3(c)から、アビセルのAr-H<sub>2</sub> 雰囲気中での熱減量は3段からなり、第1段は60~200℃、第2段は320~380℃、第3段は1130℃~であり、1300℃では熱減量が継続していたため終了温度はわからなかった。第1, 2段の熱減量は70.27%、第3段の熱減量は19.75%、トータル90.02%であり、残量は9.98%であった。

検出された熱分解生成ガスのガスクロマトグラムを図-4(c)に示す。図-4(c)に示されるように9本のピークが検出され、そのうち同定できた物質は、CO, CO<sub>2</sub>, エチン, プロピルン, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, プロピン, プロパノール, 2-メチルフラン, ベンゼン, ジメチルフラン, 2-フランカルボキシルアルデヒド, フェノール, 5-メチル-2-フランカルボキシルアルデヒド, 1,1-ジオキシドテトラヒドロオフェンである。なお、DATA No.が約15のピークは雰囲気であるArを含んでいる。

試験終了後のTG装置内部を観察した結果、炉管内部の試料皿を吊るしているワイヤの保護管が色づき(He 雰囲気より濃い)の煤の発生が認められた。さらに、試料皿の底に付着した黒色の残渣があり、掻き取ると粉末になることが観察された。

## ② K-3

## a. 空気雰囲気

K-3の空気雰囲気中での熱減量曲線を図-5(a)に示す。図-5(a)から、K-3



の空気雰囲気中での熱減量は2段からなり、第1段は310～440℃、第2段は560～660℃である。第1段の熱減量は97.48%、第2段の熱減量は2.98%でありトータル100.41%であった。

検出された熱分解生成ガスのガスクロマトグラムを図-6(a)に示す。図-6(a)に示されるように多数のピークが検出され、そのうち同定できた物質は、CO、CO<sub>2</sub>、プロピル、プロパン、ペンテン、アセトン、酢酸、ブタン、2-ペンテン、プロピオン酸、メタノール、及び炭化水素、カルボン酸である。なお、DATA No.が約10のピークは雰囲気である空気成分を含んでいる。

試験終了後のTG装置内部を観察した結果、煤の発生及び残渣は観察されなかった。

#### b. He 雰囲気

K-3のHe雰囲気中での熱減量曲線を図-5(b)に示す。図-5(b)から、K-3のHe雰囲気中での熱減量は2段からなり、第1段は360～520℃、第2段は680～770℃である。第1段の熱減量は96.57%、第2段の熱減量は4.82%であり第1、2段の間に0.59%の増量があり、トータル101.12%であった。

検出された熱分解生成ガスのガスクロマトグラムを図-6(b)に示す。図-6(b)に示されるように多数のピークが検出され、そのうち同定できた物質は、プロピル、ブテン、ブタジエン、プロパノール、3-ペンテン-1-イン、ヘキセン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、メタン、エチルベンゼン、デセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘキサデカン、ヘプタデセン、オクタデカノール、2-ノナデカン及びカルボン酸、炭化水素、ベンゼン誘導体である。

試験終了後のTG装置内部を観察した結果、煤の発生及び残渣は観察されなかった。

#### c. Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気

K-3のAr-H<sub>2</sub>雰囲気中での熱減量曲線を図-5(c)に示す。図-5(c)から、K-3のAr-H<sub>2</sub>雰囲気中での熱減量は2段からなり、第1段は370～440℃、第2段は1200℃～であり、1300℃では熱減量が継続していたため終了温度はわからなかった。第1段の熱減量は99.25%、第2段の熱減量は1.72%、トータル100.97%であった。

検出された熱分解生成ガスのガスクロマトグラムを図-6(c)に示す。図-6(c)に示されるように多数のピークが検出され、そのうち同定できた物質は、CO、CO<sub>2</sub>、エチル、プロピル、ブテン、ブタジエン、ペンテン、プロパノール、3-ペンテン-1-イン、ヘキセン、ベンゼン、トルエン、メタン、デセン、スチレン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ナフタレン、ヘキサデセン、ヘキサデカン、ヘプタデセン及びカルボン酸、炭化水素である。なお、DATA No.が約15のピークは雰囲気であるArを含んでいる。

## ③ ステアリン酸亜鉛

## a. 空気雰囲気

ステアリン酸亜鉛の空気雰囲気中での熱減量曲線を図-7(a)に示す。図-7(a)から、ステアリン酸亜鉛の空気雰囲気中での熱減量は4段からなり、第1段は230～320℃、第2段は350～400℃、第3段は450～460℃、第4段は510～550℃である。第1段の熱減量は22.32%、第2段の熱減量は40.54%、第3、4段の熱減量は24.29%、トータル87.11%であり、残量は12.89%であった。

検出された熱分解生成ガスのガスクロマトグラムを図-8(a)に示す。図-8(a)に示されるように多数のピークが検出され、そのうち同定できた物質は、CO、CO<sub>2</sub>、アセトアルデヒド、アセトン、酢酸であり、その他は同定できなかった。なお、DATA No.が約15のピークは雰囲気ガスである空気成分を含んでいる。

試験終了後のTG装置内部を観察した結果、煤の発生は観察されなかったが、白色の残渣が観察された。

## b. He雰囲気

ステアリン酸亜鉛のHe雰囲気中での熱減量曲線を図-7(b)に示す。図-7(b)から、ステアリン酸亜鉛のHe雰囲気中での熱減量は3段からなり、第1段は230～450℃、第2段は660～970℃、第3段は1050℃～であり、1300℃では熱減量が継続していたため終了温度はわからなかった。第1段の熱減量は86.74%、第2段の熱減量は7.43%、第3段の熱減量は3.41%であり、第2、3段の間に0.83%の増量があり、トータル96.75%であった。残量は3.25%であった。

検出された熱分解生成ガスのガスクロマトグラムを図-8(b)に示す。図-8(b)に示されるように多数のピークが検出され、そのうち同定できた物質は、CO、CO<sub>2</sub>、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ベンゼン、ヘプテン、オクテン、オクタン、トルエン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサペン、ヘキサヘキサン、ヘプタヘキサン、ヘプタヘキサン、ヘキサデカール、ヘキサデカール、2-ペンタデカール、オクタデカール、2-ノナデカールであった。

試験終了後のTG装置内部を観察した結果、煤の発生は観察されなかったが、白色の残渣が試料皿の縁に付着していた。

c. Ar-H<sub>2</sub>雰囲気

ステアリン酸亜鉛のAr-H<sub>2</sub>雰囲気中での熱減量曲線を図-7(c)に示す。図-7(c)から、ステアリン酸亜鉛のAr-H<sub>2</sub>雰囲気中での熱減量は3段からなり、第1段は230～450℃、第2段は650～780℃、第3段は1030℃～であり、1300℃では熱減量が継続していたため終了温度はわからなかった。第1、2段の熱減量は87.96%、第3段の熱減量は9.38%であり、トータル97.34%であった。残量は2.66%であった。

検出された熱分解生成ガスのガスクロマトグラムを図-8(c)に示す。図-8(c)に示

されるように多数のピークが検出され、そのうち同定できた物質は、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ペンテン、3-ペンテン-1-イン、ペンタジエン、ヘキセン、ベンゼン、トルエン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、トリデカン、テトラデセン、テトラデカン、ペンタセン、ペンタデカン、ヘキサデセン、ヘプタデセン、ヘプタデカン、ペンタデカナール、ヘキサデカナール、2-ヘプタデカン、オクタデカナール、2-ノナデカンであった。なお、DATA No.が約15のピークは雰囲気であるArを含んでいる。

以上の結果をまとめて表-1に示す。

## (2) TG-MS試験

### ① アビセル

#### a. 空気雰囲気

アビセルの空気雰囲気中でのTG-MS試験時の熱減量曲線を図-9(a)に示す。得られたマスキロマトグラムを図-10に示す。図-10において、全イオン強度(TII)はシングルピークであり、そのピーク温度は約410°Cであり、高温側にテールを引いている。第1段の熱減量時には減量に相当するマスキロマトグラムのピークはみられない。第2段の熱減量時には、約380°Cにアセトン、フラン、アセトアルデド等の放出ピーク、約390°CにH<sub>2</sub>Oの放出ピーク、O<sub>2</sub>の減少ピーク、約410°CにCO<sub>2</sub>、酢酸の放出ピークがみられる。また、H<sub>2</sub>Oの放出ピーク、O<sub>2</sub>の減少ピークはよく一致しており、CO<sub>2</sub>、酢酸のピークは高温側にテールを引いている。第3段の熱減量時には、約580°CにCO<sub>2</sub>のピーク(約410°Cのピークのテールに乗った形状)がみられる。

なお、COは約480°Cで最大となる緩やかなピークをもち、1000°Cまでテールを引いている。また、ガス放出(H<sub>2</sub>O)の開始温度は約310°Cである。

#### b. He雰囲気

アビセルのHe雰囲気中でのTG-MS試験時の熱減量曲線を図-9(b)に示す。得られたマスキロマトグラムを図-11に示す。図-11において、全イオン強度は、約400°Cにピークをもち、約1100°Cまでテールを引き、約1100°Cから増加している。第1段の熱減量時には、約80°CにH<sub>2</sub>Oの放出ピークがみられる。第2段の熱減量時には、約380°CにH<sub>2</sub>O、ガスキロマトグラム(図-4(b))のData No.129のピークに相当する物質の放出ピーク、約390°Cにアセトン、フラン、Data No.120, 66のピークに相当する物質の放出ピーク、約400°CにCO<sub>2</sub>、アセトアルデド、Data No.67, 194, 216, 266のピークに相当する物質の放出ピーク、約610°Cに酢酸及びカルボン酸のピークがみられる。なお、放出ピークに対応する形で約400°CにO<sub>2</sub>の減少がみられる。また、質量数29(アセトアルデド)、60(酢酸、266のピーク)、69(216のピーク)、70(194, 209, 216のピーク)のフラグメントはテールを引いており、特に質量数60のピーク及び69のピークのテールは波状の形

をしている。第3段の熱減量時には、第2段の熱減量時に放出ピークを示した物質全てが増加傾向を示すが、CO, CO<sub>2</sub>, 質量数29 (アセトアルデヒド), 55 (67のピーク), 60 (酢酸, 266のピーク), 69 (216のピーク), 70 (194, 209, 216のピーク)のフラグメントに顕著な増加がみられ、H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>の減少がみられる。質量数29 (アセトアルデヒド), 55 (67のピーク), 60 (酢酸, 266のピーク), 69 (216のピーク), 70 (194, 209, 216のピーク)のフラグメントは、約110°Cから放出を開始している。また、ベンゼンは約360°Cから放出を開始しているが、ピークは作らない。

c. Ar-H<sub>2</sub>雰囲気

アビセルのAr-H<sub>2</sub>雰囲気中でのTG-MS試験時の熱減量曲線を図-9(c)に示す。得られたマスキロマトグラムを図-12に示す。図-12において、全イオン強度は特にピークがみられない。(22, 23分にみられるピークは質量数39のノイズによるものである。)第1段の熱減量時には、約60°CにH<sub>2</sub>Oの増加がみられる。第2段の熱減量時には、約390°CにH<sub>2</sub>Oの放出ピーク、約400°Cにジメチルフラン(質量数96のフラグメント)の放出ピーク、約430°Cにガスクロマトグラム(図-4(c))のData No.226のピークに相当する物質の放出ピーク、約460°Cにホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの放出ピーク、約470°Cにプロピル, フェニル, 2-メチルフラン, 2-フランカルボキシルアルデヒド, 5-メチル-2-フランカルボキシルアルデヒドの放出ピークがみられる。放出ピークに対応する形でのO<sub>2</sub>の減少はみられない。第3段の熱減量時には、第2段の熱減量時に放出ピークを示した物質全てが増加傾向を示すが、CO, 質量数29 (アルデヒド類)のフラグメントに顕著な増加がみられた。また、H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>の減少はみられなかった。

なお、第1段の熱減量時以降におけるガス放出の開始温度は、約300°Cである。

② K-3

a. 空気雰囲気

K-3の空気雰囲気中でのTG-MS試験時の熱減量曲線を図-13(a)に示す。得られたマスキロマトグラムを図-14に示す。図-14において、全イオン強度は明確なピークではないが、約250, 480, 680°Cに3つのピークがみられる。(COの放出カーブとほぼ同じ形状を示している。)第1段の熱減量時には、約190°Cにカルボン酸, 炭化水素の弱い放出ピーク、約250°CにCOの放出ピーク、約360°Cに炭化水素, アセトンの弱い放出ピーク、約410°CにCO<sub>2</sub>の放出ピーク、約440°CにCOの弱い放出ピーク、510°Cにカルボン酸, 炭化水素, アセトン及びガスクロマトグラム(図-6(a))のData No.28, 52に相当する放出ピーク、約530°CにData No.175に相当する放出ピークがみられる。また、O<sub>2</sub>は320°C付近での減少がみられる。第2段の熱減量時には、約680°CにCOの放出ピーク、約710°CにCO<sub>2</sub>の放出ピークがみられる。

なお、ガス放出（カルボン酸、炭化水素、CO等）は約160°Cから開始している。

b. He雰囲気

K-3のHe雰囲気中でのTG-MS試験時の熱減量曲線を図-13(b)に示す。得られたマスクロマトグラムを図-15に示す。図-15において、全イオン強度は約480°Cのピーク、さらにそのピークのテール上に約620°Cの弱いピークがみられる。第1段の熱減量時には、約460°CにH<sub>2</sub>Oの放出ピーク、約480°CにCO<sub>2</sub>、フタジエン、ナフタール、炭化水素、ガスクロマトグラム（図-4(b)）のData No.115に相当するピーク（ベンゼン誘導体）の放出ピーク、約550°Cにカルボン酸の放出ピーク、約620°Cにフタジエン、炭化水素、トルエンの放出ピークがみられる。また、約480°CにO<sub>2</sub>、COの減少がみられる。第2段の熱減量時には、約870°CにData No.115に相当する放出ピーク、約930°Cにベンゼンの弱い放出ピーク、約1100°CにCOの放出ピークがみられる。また、炭化水素が約1200°Cから増加している。

なお、約60°CにH<sub>2</sub>Oの小さな放出ピークがみられる。また、ガス放出（炭化水素）は約60°Cから開始している。

c. Ar-H<sub>2</sub>雰囲気

K-3のAr-H<sub>2</sub>雰囲気中でのTG-MS試験時の熱減量曲線を図-13(c)に示す。得られたマスクロマトグラムを図-16に示す。図-16において、全イオン強度は約560°Cにピークがあり、高温側にテールを引いている。第1段の熱減量時には、約530°CにH<sub>2</sub>Oの放出ピーク、約560°CにCO<sub>2</sub>、フタジエン、炭化水素、ベンゼン、ガスクロマトグラム（図-4(b)）のData No.20（プロピレン）、29,66に相当するピークの放出ピーク、約570°Cにカルボン酸、トルエンの放出ピーク、約610°Cに3-ペンテン-1-インの放出ピーク、約620°Cにトルエンの放出ピーク、約700°Cにベンゼンの高温側にテールを引いた放出ピーク、約730°CにCOの放出ピーク、ナフタレンの高温側にテールを引いた放出ピークがみられる。また、O<sub>2</sub>、COの減少はみられない。第2段の熱減量時には、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、炭化水素、カルボン酸、トルエン、ナフタレンの増加がみられる。

なお、H<sub>2</sub>Oは約70°Cに小さな放出ピークがみられる。また、ガス放出（炭化水素）は約100°Cから開始している。

③ ステアリン酸亜鉛

a. 空気雰囲気

ステアリン酸亜鉛の空気雰囲気中でのTG-MS試験時の熱減量曲線を図-17(a)に示す。得られたマスクロマトグラムを図-18に示す。図-18において、全イオン強度は約570°Cに幅広のピークがある。第1段の熱減量時には、約290°Cにアセトンの放出ピーク、約310°Cにアセトアルデヒド、炭化水素、酢酸の放出ピークがみられる。第2段

の熱減量時には、約 430°C に H<sub>2</sub>O の放出ピーク、約 440°C の CO<sub>2</sub> の放出ピークがみられる。また、約 430°C に O<sub>2</sub> の減少がみられる。第 4 段の熱減量時には、約 550°C に CO<sub>2</sub> のピークがみられる。なお、ガス放出（炭化水素）は約 80°C から開始している。

#### b. He 雰囲気

ステアリン酸亜鉛の He 雰囲気中での TG-MS 試験時の熱減量曲線を図-17(b) に示す。得られたマスキロマトグラムを図-19 に示す。図-19 において、全イオン強度は約 490°C、約 1260°C に 2 つのピークがある。第 1 段の熱減量時には、約 470°C に CO<sub>2</sub> の放出ピーク、約 490°C に炭化水素の放出ピーク、約 530°C にアルデヒド、質量数 65（亜鉛に相当）の放出ピークがみられる。第 2 段の熱減量時には、約 770°C に CO<sub>2</sub> の弱い放出ピークがみられる。第 3 段の熱減量時には、約 1240°C に H<sub>2</sub>O、炭化水素、アルデヒド、ガスクロマトグラム（図-6(b)）の Data No.262, 281 に相当する放出ピーク、約 1250°C に質量数 65（亜鉛に相当）の放出ピーク、約 1260°C に CO<sub>2</sub> の放出ピークがみられる。また、O<sub>2</sub> の減少はみられない。

なお、約 70°C に H<sub>2</sub>O の弱い放出ピークがみられる。また、ガス放出（アルデヒド）は約 140°C から開始している。

#### c. Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気

ステアリン酸亜鉛の He 雰囲気中での TG-MS 試験時の熱減量曲線を図-17(c) に示す。得られたマスキロマトグラムを図-20 に示す。図-20 において、全イオン強度は複雑な形状を示し、特にピークらしいものは示さない。第 1 段の熱減量時には、約 440°C に CO<sub>2</sub> の放出ピーク、約 550°C に炭化水素、カルボン酸、アルデヒドの放出ピーク、約 580°C にトルエン、キシレン、質量数 65（亜鉛に相当）の放出ピークがみられる。第 2 段の熱減量時には、約 700°C に CO の放出ピーク、約 790°C にベンゼン、H<sub>2</sub>O の弱い放出ピークがみられる。第 3 段の熱減量時には、CO、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、炭化水素、アルデヒド、カルボン酸の増加がみられる。特に、CO の増加が著しい。また、O<sub>2</sub> の減少はみられない。

なお、約 50°C に H<sub>2</sub>O の弱い放出ピークがみられる。また、ガス放出（アルデヒド）は約 270°C から開始している。

### 3. 考 察

- (1) 今回実施した TG-GC/MS 試験においては、ガスのトラップ追い出し温度が 320°C であることから、ガスクロマトグラムで分離・検出できるガス成分は常温常圧下では、沸点が 320°C 以下の物質となる。この条件下における、アビセルの熱分解により生成するガス成分は、TG-GC/MS 試験の結果から雰囲気ガスにより異なるものの、CO、CO<sub>2</sub>、低級脂肪族の有機化合物、ベンゼン及びベンゼン誘導体、フラン及びフラン誘導体が主であることがわかった。特に、フラン及びフラン誘導体は、今回実施した他の K-3、ステアリ

ン酸亜鉛にはみられない物質であり、アビセルに特有の分解生成物である。このことは、アビセルの熱分解の反応機構は不明であるものの、単純にアビセルの構成単位であるグルコース分子の開裂、脱水、脱炭酸による分解でないことが示唆される。

アビセルのTG曲線においてみられる約40～60℃の第1段の熱減量は、He及びAr-H<sub>2</sub>雰囲気でのマスクロマトグラムにおいて、H<sub>2</sub>Oの放出ピークのみが現れていることから、この第1段の熱減量はアビセルの吸着水分の脱離によるものであると考えられる。なお、空気雰囲気中のマスクロマトグラムにおいて、H<sub>2</sub>Oの放出ピークが現れないのは、雰囲気ガスに含まれる水分によりマスクされているためであると思われる。そこで、熱減量からアビセルに吸着されている水分量を求めると、1.3～3.7wt%で平均2.4%となる。

アビセルの空気雰囲気中での熱分解は、そのTG-MS試験結果から約350℃をピーク(DTG曲線)とした熱減量により約83%が減量し、この時にO<sub>2</sub>が減少し、他のガス成分の放出ピークがあることから、ここで酸化・分解反応が生じていると思われる。また、これに引き続いてだらだらとした減量があるが、この時にはCO<sub>2</sub>ガス放出のテール及びテール上の弱いピークがみられる他は放出ピークがみられないことから、約350℃の熱分解の生成物で沸点の高い物質(炭化水素)がゆっくりと酸化されてCO<sub>2</sub>ガスを放出している可能性が考えられるが、本試験の範囲では詳細はわからない。

アビセルのHe雰囲気中での熱分解は、そのTG-MS試験結果から約360℃をピークとした熱減量により約93%が減量し、この時に、カルボン酸を除くガス成分の放出ピークがあることから、ここで熱分解反応が生じていると思われる。また、遅れてカルボン酸のだらだらとした放出ピークがあることに関しては、TG-GC/MS試験結果からプロパナール等の放出があることから、熱分解によりプロパナール等が生成し、これが酸化されて酢酸等のカルボン酸に変わる反応が起きていると思われる。アビセルのAr-H<sub>2</sub>雰囲気中での熱分解は、そのTG-MS試験結果から約350℃をピークとした熱減量により約76%が減量する。この時に放出されるガスは、物質により放出にタイムラグがあり、はじめにH<sub>2</sub>O、次にジメチルフラン、次にホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド、続いてプロピレン等の放出がある。また、ベンゼンに関しては、プロピレンとほぼ同時に放出を開始するが、ピークは作らず高温まで放出が続く。特に注目すべきは、このベンゼンの放出挙動であり、ベンゼンは直接の熱分解生成物でなく、2次的な生成物であろうことが示唆される。さらに、He雰囲気においては、ガス成分の放出開始温度が約110℃と他の雰囲気約300℃に比べて約200℃低い温度であるが、その原因については不明である。

- (2) アビセルのHe雰囲気及びAr-H<sub>2</sub>雰囲気中での熱重量分析では、黒色の熱分解残渣が残ったが、1000℃超の温度領域においてTG曲線が減量を示すが、この減量が試験終了温度である1300℃で終了していないことから、この残渣と1000℃超で熱減量している物質は

同一であり、約 360°Cの熱分解残渣であると思われる。1000°C超のHe 雰囲気及びAr-H<sub>2</sub> 雰囲気でのマスクマトグラムから、CO、CO<sub>2</sub>以外にもガス成分の増加がみられることから、この残渣は、炭素だけでなく水素、酸素も含むと考えられる。また、雰囲気ガスにより残渣量に差があり、残渣量は空気（酸化性）雰囲気（残渣なし）<He（不活性）雰囲気<Ar-H<sub>2</sub>（還元性）雰囲気である。このことは、アビセルの熱分解残渣量は雰囲気の酸素ポテンシャルに依存すると思われる、熱分解残差をなくするためには雰囲気の酸素ポテンシャルを高くすればよいと思われる。詳細には雰囲気の酸素ポテンシャルを変化させた熱分解試験を行い、酸素ポテンシャルと残渣量との関係を求める必要がある。

アビセルをポアフォームとして使用する場合は、(U,Pu)O<sub>2-x</sub>のグリーンペレット中に分散された状態において、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気中で予備焼結（at 800°C）により熱分解することになる。したがって、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気中ではあるが、(U,Pu)O<sub>2-x</sub>からの酸素の拡散による供給が見込まれることから、熱分解挙動としては本試験におけるAr-H<sub>2</sub>雰囲気での熱分解挙動よりもHe 雰囲気に近い挙動を示すと思われる。このことは、アビセルを用いた低密度燃料ペレット製造試験の結果、造粒前にアビセルを添加した場合予備焼結後の燃料ペレット中の炭素残留量は最大でも約1800 ppm（アビセル残渣が炭素と仮定すると、残渣量は9%に相当する。）であった<sup>1)</sup>ことから明らかである。予備焼結後の燃料ペレットの最大炭素残留量が約1800 ppmであり、これは炭素の全てがアビセルの残渣によるものとする、アビセル添加量の9%に相当する。本試験の結果から800°Cにおけるアビセルの残渣量は、He 雰囲気で約7%、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気で約30%である。

なお、参考に予備焼結後ペレット中のアビセル残差量が初期添加量（2.0 wt%）に対して10%、20%、30%であった場合に、残差が100%炭素から成ると仮定し、焼結時に燃料ペレット中の酸素と反応し、COに分解してペレットから抜けた時の焼結後ペレットのO/M値の低下を計算した。計算に当たっては、予焼後のペレットのO/M値を経験的に2.05と仮定した。その結果、

残 渣 量	焼結後の推定O/M値	O/M値低下量
10%	2.00	0.05
20%	1.96	0.09
30%	1.91	0.14
予焼後炭素量1800 ppm	2.01	0.04

となり、アビセルの予焼後残渣量が20%以下であれば、焼結時にマトリックス中の酸素と反応してCOとして抜けたとしても、O/M仕様値（1.97+0.02, -0.03）を満足する。

アビセルの熱安定性に関しては、熱重量分析の結果からは熱分解温度は雰囲気によらず

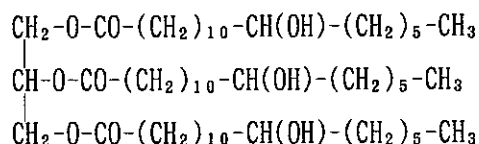


350～370℃であり、減量開始温度は約 320℃であった。また、ガスクロマトグラムの結果からはガスの放出開始温度は、空気、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では約 300℃であるが、He 雰囲気では約110℃という結果が得られた。さらに、本試験とは別に実施された熱変形試験からは、アビセルの外観は 251℃までは変化がなく、300℃で赤茶色に変色、351℃では黒化・収縮が観察されるという結果が得られている。<sup>1)</sup> 以上のことから、アビセルは空気、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では 300℃までは熱的に安定であるといえる。また、He 雰囲気においては、ガス放出が微量ではあるが約 110℃から生じていることから、100℃までは安定である。しかし、アビセルは融解しないこと減量開始温度及びガス放出ピークの立ち上がる温度が約 300℃であることから、ポアフォームとして使用する場合は300℃までは問題ないと考える。

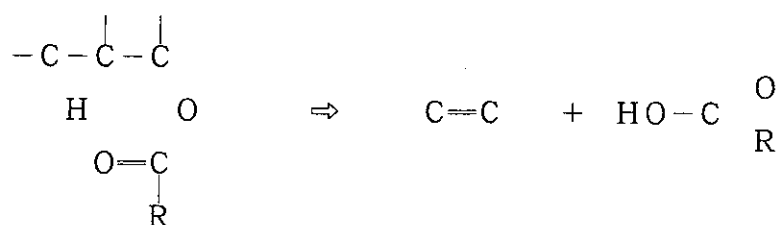
- (3) K-3 の熱減量中心温度は空気雰囲気で320～340℃、He 雰囲気、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気で410～430℃という結果である。この温度は表-1 から、K-3 の沸点もしくはそれ以上の温度であることから、この熱減量は蒸発による可能性も高い。一方、ガスクロマトグラムよりK-3 の熱分解が生じているのは明らかであることから、熱分解による減量であることも考えられる。この点に関しては、本試験からは相変化に関する知見は得られないため、これを明らかにするには、示差走査熱量測定を行う必要がある。

K-3 の熱分解生成物は、TG-GC/MS 試験の結果から、詳細にみれば雰囲気によって異なっているが、傾向としては脂肪族炭化水素及びそのカルボン酸、アルデヒド、ケトン及びベンゼンであることがわかる。雰囲気による熱分解生成物の特徴は、空気雰囲気ではカルボン酸が多い。He 雰囲気ではカルボン酸が減少し、アルデヒドが多い。Ar-H<sub>2</sub>雰囲気ではカルボン酸、アルデヒドは少なく脂肪族炭化水素が主となる。即ち、熱分解生成物の酸化の度合いは、空気雰囲気<He 雰囲気<Ar-H<sub>2</sub>雰囲気の順に酸化が進んでいる。また、ベンゼンについては、空気雰囲気<He 雰囲気<Ar-H<sub>2</sub>雰囲気の順に多い。したがって、この雰囲気による熱分解生成物の違いは、雰囲気の酸化力の差（即ち、酸素ポテンシャルの差）によることが明らかである。

ここで、K-3 の熱分解反応の機構を考えてみると、K-3 はグリセリンと12-ヒドロキシオクタデカン酸のエステルで、その分子式は、



である。一般的にカルボン酸エステルのような-CH-C-O-CO-Rの構造をもつ物質は、下記の反応式の左辺にある立体配置をとった場合、シン脱離反応が起きることが知られている。



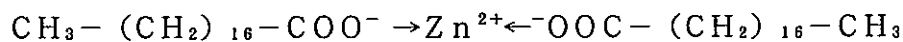
K-3はそのエステル結合部が上記構造をとることから、シン脱離反応によりエステル結合が切れ、カルボン酸と二重結合ができるために、不飽和脂肪族炭化水素のカルボン酸が生成する。そして、雰囲気によりこの不飽和炭化水素のカルボキシル基の脱水反応の起きる確率が異なるために、空気雰囲気ではカルボン酸が、He雰囲気ではアルデヒドが、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では不飽和炭化水素が生成すると思われる。また、炭素数の異なる脂肪族炭化水素の生成は、上記のシン脱離反応に加えて、熱によりアルキル基がアルキルラジカルを生成し、分解するためと思われる。また、ベンゼンに関しては、マスクロマトグラムからベンゼンの放出温度が他の熱分解生成物の放出温度より高い温度であることから、熱分解により生成した不飽和炭化水素から2次的にベンゼンを生成しているのではないと思われる。

- (4) K-3の熱分析試験の結果、K-3は本試験の範囲内では雰囲気によらず、熱分解残渣は残らないことがわかった。K-3をポアフォームとして使用する場合は、(2)で述べた条件と同一の条件で熱分解させることから、800℃での残渣量が問題となるが、熱分析試験の結果からは殆ど100%熱減量している。しかし、実際にK-3を造粒前に添加した低密度燃料ペレット製造試験の結果は、添加率2.0%で予備焼結後の炭素残留量が3000~4000ppmであった<sup>1)</sup>という事実と反している。このことは、K-3の熱分解生成物に炭素数の多い脂肪族炭化水素ができることから、K-3がペレット中で熱分解し気体となっても、一部に分子量が大きい物質が生成するため、全てがペレット中から抜け出せずに残渣が残ってしまうのではないと思われるが、本試験範囲内では明確なことはわからなかった。

一方、K-3の熱的安定性に関しては、熱重量分析から熱減量中心温度が空気雰囲気では320~340℃、He雰囲気、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では410~430℃、減量開始温度が空気雰囲気では310℃、He雰囲気、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では360~370℃という結果が得られた。また、マスクロマトグラムからガスの放出開始温度は、空気雰囲気では160℃、He雰囲気では60℃、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では100℃という結果が得られている。さらに、別途実施された熱変形試験から、K-3は80℃で変形するという結果が得られている<sup>1)</sup>。以上のことから、K-3のポアフォーム

として使用する場合は60℃以下が望ましいが、He雰囲気でのガス放出ピークの立ち上がる温度が300℃以上であり、60～80℃ではガス放出が微量であること、融解による変形がクリティカルと考えられることから、80℃までは使用可能と考える。

- (5) ステアリン酸亜鉛の熱分解生成物は、TG-GC/MS試験の結果から、空気雰囲気中とHe雰囲気及びAr-H<sub>2</sub>雰囲気中ではそのガスクロマトグラムが大きく異なっている。空気雰囲気中の熱分解生成物は、CO, CO<sub>2</sub>, アセトアルデヒド, アセトン, 酢酸, その他に同定はできていないがアルキル基, カルボキシル基の存在がマススペクトルから確認されている。He雰囲気及びAr-H<sub>2</sub>雰囲気中熱分解生成物は、CO, CO<sub>2</sub>, 脂肪族炭化水素及びそのアルデヒド, アルコール及びベンゼン, ベンゼン誘導体である。この空気雰囲気と他の雰囲気による熱分解生成物の差は、空気雰囲気において空気中に含まれる酸素による酸化のためと思われる。そこで、ステアリン酸亜鉛の熱分解機構を考えると、ステアリン酸亜鉛の構造が



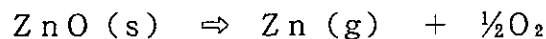
であることから、カルボキシルイオンの脱炭酸反応, アルキル基のアルキルラジカル生成による分解反応が主に起こっていると考えられる。

- (6) ステアリン酸亜鉛は、本試験の範囲内では完全に熱分解することはなく、白色の残渣が残った。残渣量は、空気雰囲気中で12.9%, He雰囲気中で3.2%, Ar-H<sub>2</sub>雰囲気中で2.7%という結果が得られた。空気雰囲気中でのステアリン酸亜鉛の残渣は、白色粉末であることから酸化亜鉛であると推定される。残渣が酸化亜鉛とすると、その残量の計算値は、

$$\frac{M_{\text{ZnO}}}{M_{\text{Zn-st}}} = \frac{81}{631} = 0.128$$

となり、実験値の12.9%とよく一致する。また、酸化亜鉛は昇華性の物質であるが、その蒸気圧は1500℃で12mmHg, 1950℃で760mmHgであることから、1000℃での蒸気圧は<12mmHgであることから、昇華せずに残渣として残ったものと思われる。

ところで、He雰囲気及びAr-H<sub>2</sub>雰囲気での残渣は空気雰囲気と比べその20～30%と少なくなっている。このことから、酸化亜鉛が次式により金属亜鉛と酸素に分解し、



雰囲気の酸素分圧の違いにより上記結果を生じているとも考えられる。そこで、上式のΔG(ギブスの自由エネルギー), 平衡定数を計算し、空気の酸素分圧を0.2atm, Heの酸素分圧を5.0×10<sup>-6</sup> atmと仮定し、Zn(g)の分圧を計算すると、空気・1300K; 1.4×10<sup>-8</sup>, He・1500K; 8.8×10<sup>-4</sup>という値が得られた。したがって、酸化亜鉛が金属亜鉛と酸素に分解するという反応はごく僅かであると考えられる。

一方、亜鉛の質量数に相当する65のフラグメント（TG-GC/MS試験の結果、ガスクロマトグラムのピーク物質のマススペクトルにおいて、65のフラグメントは殆ど検出されていないことから、亜鉛とみなしてよいと思われる。）のHe雰囲気及びAr-H<sub>2</sub>雰囲気のマスクロマトグラムが他の熱分解生成物と同様の温度プロファイルをもつ。以上のことから、He雰囲気及びAr-H<sub>2</sub>雰囲気においては熱分解時にZn-RorZn(Metal)として放出されていると思われる。

また、ステアリン酸亜鉛の熱分解残差と思われる酸化亜鉛は、上記に示したように1950℃で760mmHgの蒸気圧をもつことから、予備焼結で残渣として残っても本焼結（1700℃、2hr）により昇華してなくなると思われる。

ステアリン酸亜鉛の熱的安定性に関しては、熱重量分析から減量開始温度が230℃であり、TG-MS試験からガス放出開始温度は空気雰囲気では約80℃（≒放出ピーク立ち上がり温度）、He雰囲気では約140℃、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では約270℃という結果が得られている。また、別途実施された熱変形試験から、ステアリン酸亜鉛は123℃で溶融するという結果が得られている<sup>1)</sup>。以上のことから、ステアリン酸亜鉛の使用温度としては80℃以下が望ましいと思われるが、プルトニウム燃料工場での使用実績からは80℃以上の温度でも添加剤としての機能が消滅しているとはいえないことから、今後添加剤機能（バインダー機能、ルブリカント機能）の消滅の観点で試験・評価し、使用温度範囲を検討する必要がある。

#### 4. まとめ

- (1) アビセルの熱分解温度は、350～370℃であり、空気雰囲気では全量分解するがHe雰囲気では約3%、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では約10%の残渣が残る。また、分解生成物は雰囲気により異なるがCO、CO<sub>2</sub>低級脂肪族化合物、ベンゼン及びベンゼン誘導体、フラン及びフラン誘導体である。

アビセルをポアフォームとして使用する場合、予備焼結以前の工程雰囲気温度を約300℃以下に保持し、空気雰囲気と同等以上の酸化雰囲気では600℃以上の温度で予備焼結を行えば、残渣を残すことなしにポアを形成できると推測される。但し、現行の予備焼結においても、本焼結後にはO/Mの低下を伴うが残渣はなくなることが予想される。

- (2) K-3の熱減量温度は、空気雰囲気では320～340℃、He、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では410～430℃であり、熱分解残渣はなかった。また、分解生成物は雰囲気により異なるがCO、CO<sub>2</sub>、脂肪族炭化水素（飽和、不飽和）及びそのカルボン酸、アルデヒド、ケトン、ベンゼン及びその誘導体である。

K-3をポアフォームとして使用する場合、融点が85～87℃であるため、予備焼結以前

の工程雰囲気温度を80℃未満に保持し、700℃以上の温度で予備焼結を行えばポアを形成できると推測される。

(3) 本試験の結果から、低密度燃料ペレットの製造に用いるポアフォーマとしては、予備焼結以前の工程雰囲気温度が80℃を超える可能性があることから、K-3よりもアビスセルの方が適していると思われる。

(4) ステアリン酸亜鉛の熱減量温度は、空気雰囲気では310～440℃、He、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では430～460℃であり、空気雰囲気では約13%、He、Ar-H<sub>2</sub>雰囲気では約3%の残渣が残り、残渣は酸化亜鉛と推定される。

ステアリン酸亜鉛をバインダーとして使用する場合は、成形までの雰囲気温度を80℃以下に保持することが望ましい。予備焼結後の残渣を減少させるには不活性または還元雰囲気がよいが、本焼結によりなくなると推定される。

表-1 試験試料の性状

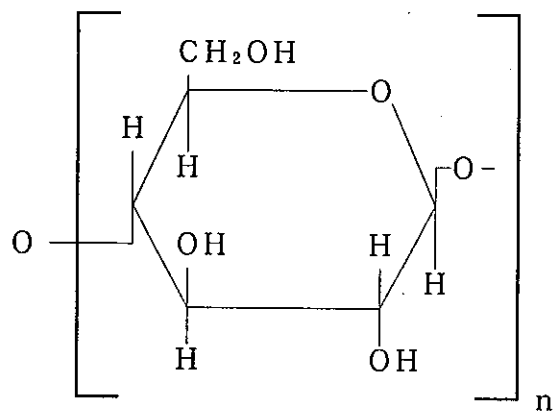
試料名	融点	沸点	分子式
アビセル	350-400°C <sup>3)</sup> (分解温度)		
K-3	85-87°C <sup>4)</sup>	300-350°C <sup>4)</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH(OH)}-(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_3 \\   \\ \text{CH-COO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH(OH)}-(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{-COO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH(OH)}-(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_3 \end{array}$
ステアリン酸亜鉛	約140°C <sup>5)</sup>	161.3-357.4 °C (分解) <sup>6) 7)</sup> (1-760 Torr)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Zn}$

表-2 TG-GC/MS試験結果

試料名	雰囲気	試験温度 (°C)	第1段 重量減少 (°C)	第2段 重量減少 (°C)	第3段 重量減少 (°C)	第4段 重量減少 (°C)	全重量 減少率	残差	煤の 発生	ガス成分
アピセル	Air	RT~1000	40/100	320/350	470/610	/	100%	なし	なし	CO, CO <sub>2</sub> , フラン, フラン誘導体等 その他同定できず
	He	RT~1300	40/110	320/380	1070/	/	97.5%	黒色	あり	CO, CO <sub>2</sub> , フラン, ベンゼン, 等 その他同定できず
	Ar-H <sub>2</sub>	RT~1300	60/200	320/380	1130/	/	90.0%	黒色	あり	CO, CO <sub>2</sub> , エチレン, ベンゼン, フェノール, アルデヒド, フラン誘導体等
K-3	Air	RT~1000	310/440	560/660	/	/	100%	なし	なし	CO, CO <sub>2</sub> , プロピレン, プロパン, ペンテン, アセトン, ケトン, カルボン酸等
	He	RT~1300	360/520	680/770	/	/	100%	なし	なし	プロピレン, プテン, ブタジエン, プロペナル, ベンゼン, トルエン, 他多数
	Ar-H <sub>2</sub>	RT~1300	370/440	1200/	/	/	100%	/	なし	CO, CO <sub>2</sub> , エチレン, プロピレン, ベンゼン, トルエン, アルケン, 他多数
ステアリン酸 亜鉛	Air	RT~1000	230/320	350/400	450/460	510/550	87.1%	白色	なし	CO, CO <sub>2</sub> , 7セトアルデヒド, 酢酸, その他同定できず
	He	RT~1300	230/450	660/970	1050/	/	96.8%	白色	なし	CO, CO <sub>2</sub> , ベンゼン, アルカン, アルケン(C <sub>3</sub> -17), アルデヒド, ケトン等
	Ar-H <sub>2</sub>	RT~1300	230/450	650/780	1030/	/	97.3%	/	なし	エチレン, プロピレン, ベンゼン, アルケン(C <sub>3</sub> -17), アルデヒド, ケトン等

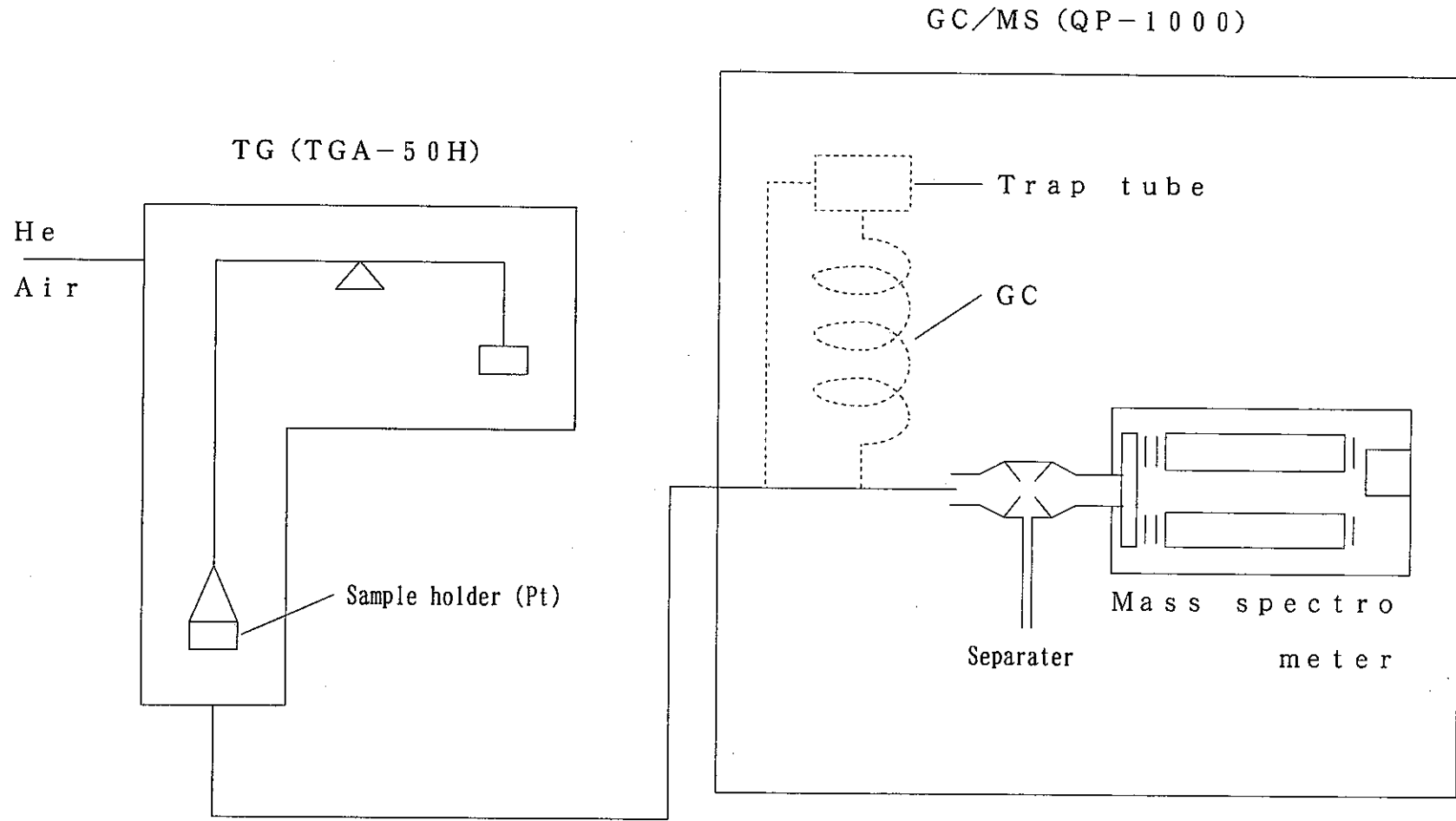


图-1 TG-GC/MS装置概念图



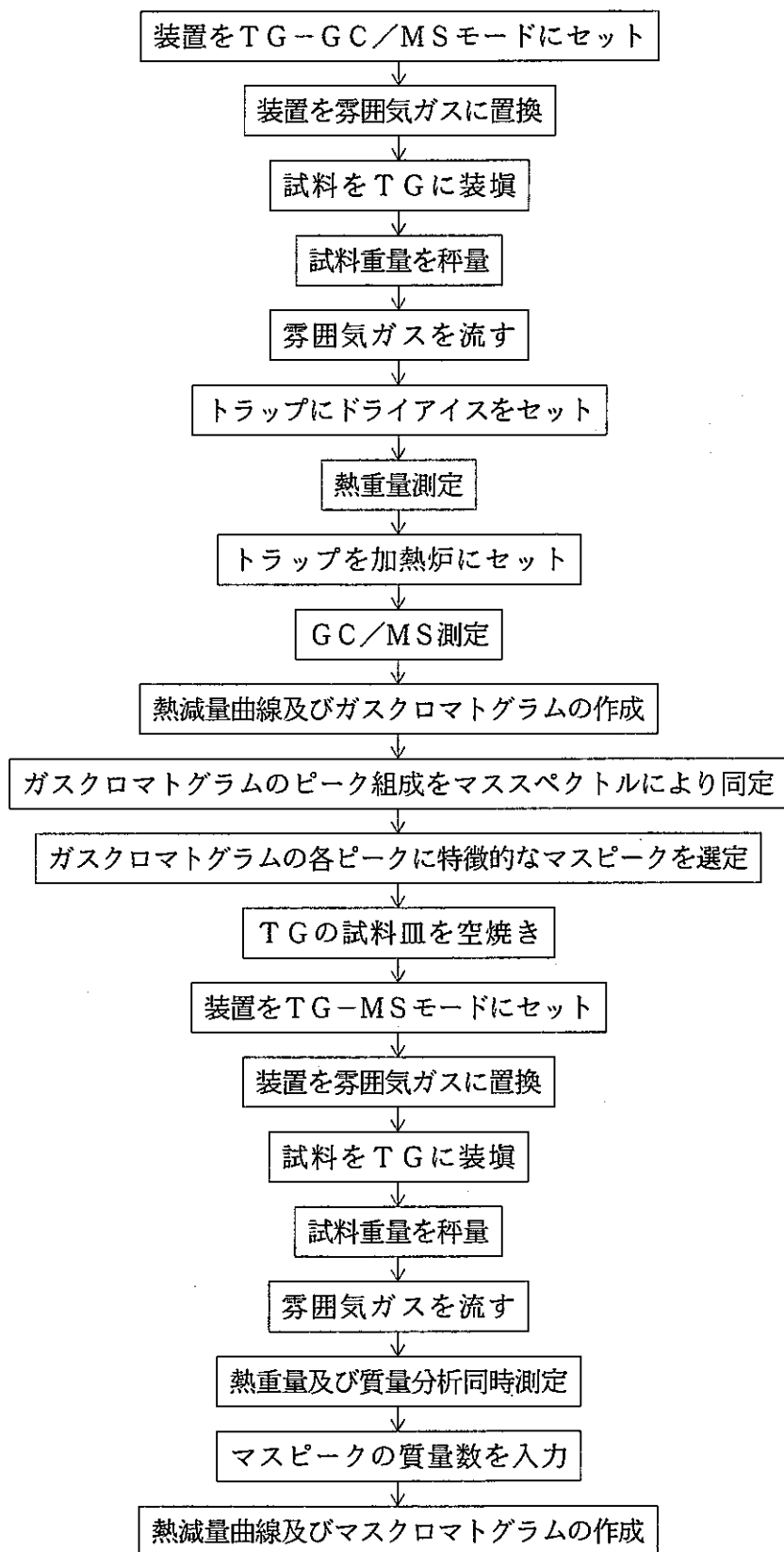
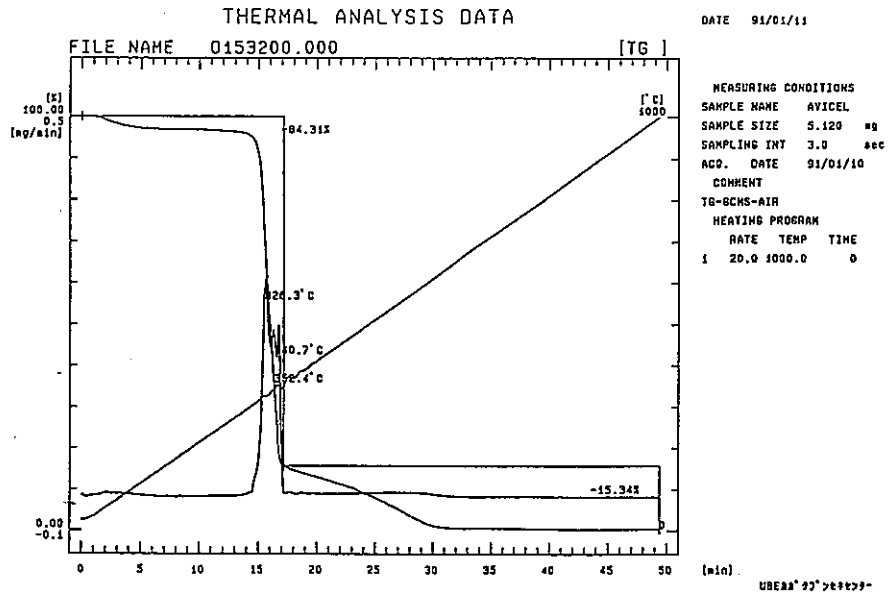
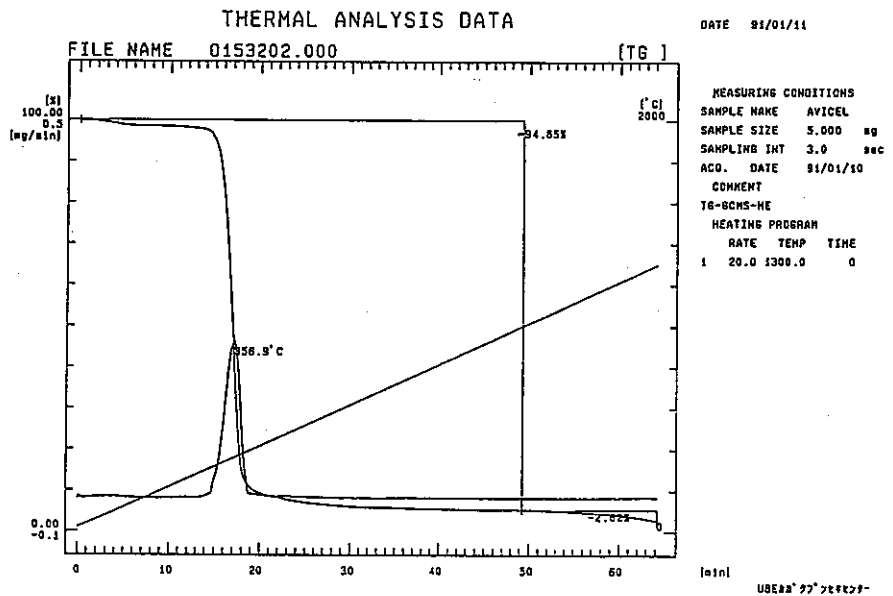


図-2 試験フロー

(a) 空気



(b) He



(c) Ar-H<sub>2</sub>

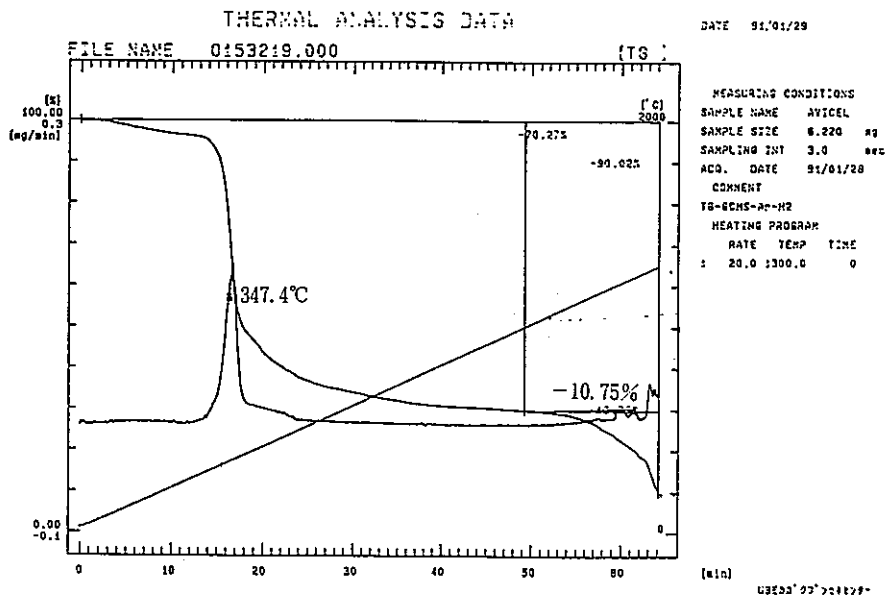


図-3 アビセルのTG-GC/MS試験時の熱減量曲線

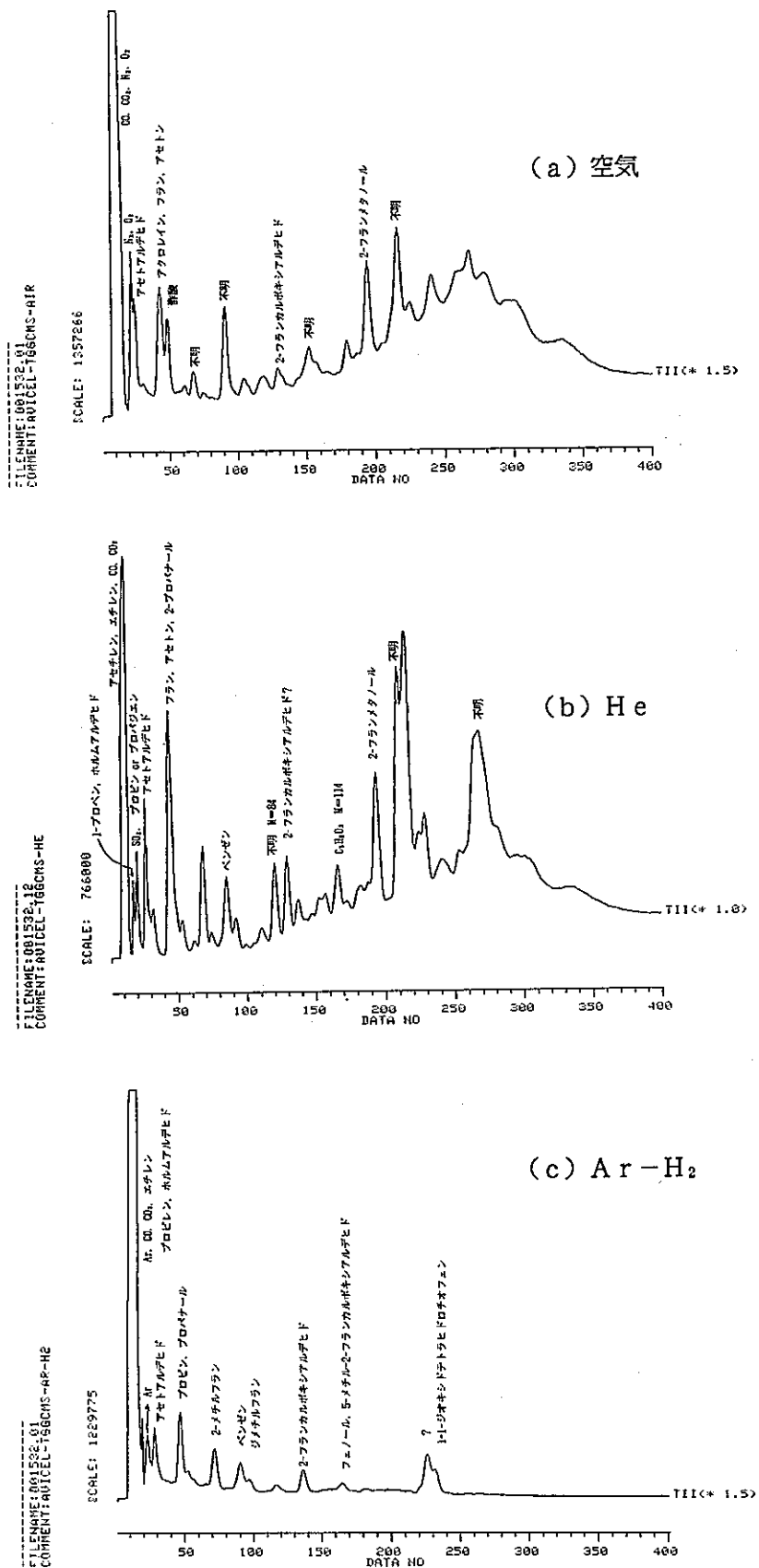
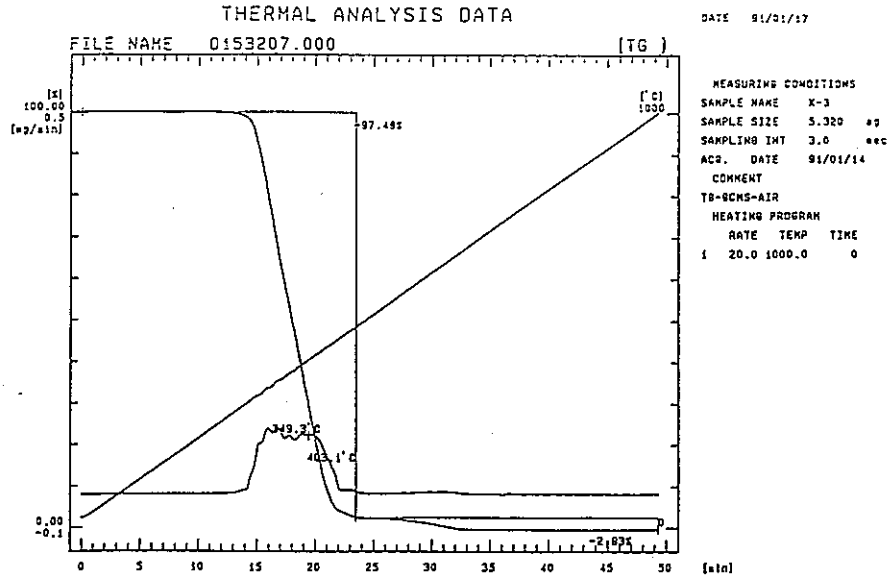
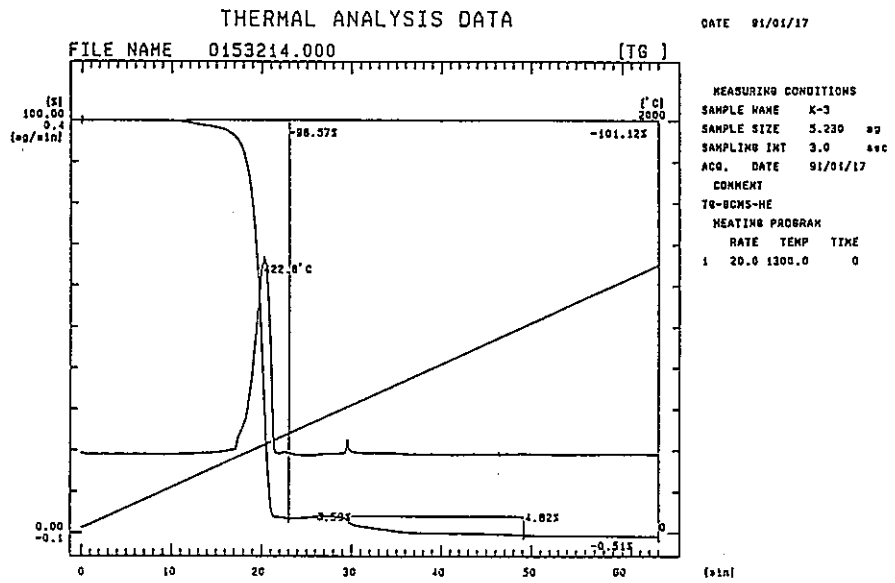


図-4 アビセルのTG-GC/MS試験による放出ガスのクロマトグラム

(a) 空気



(b) He



(c) Ar-H<sub>2</sub>

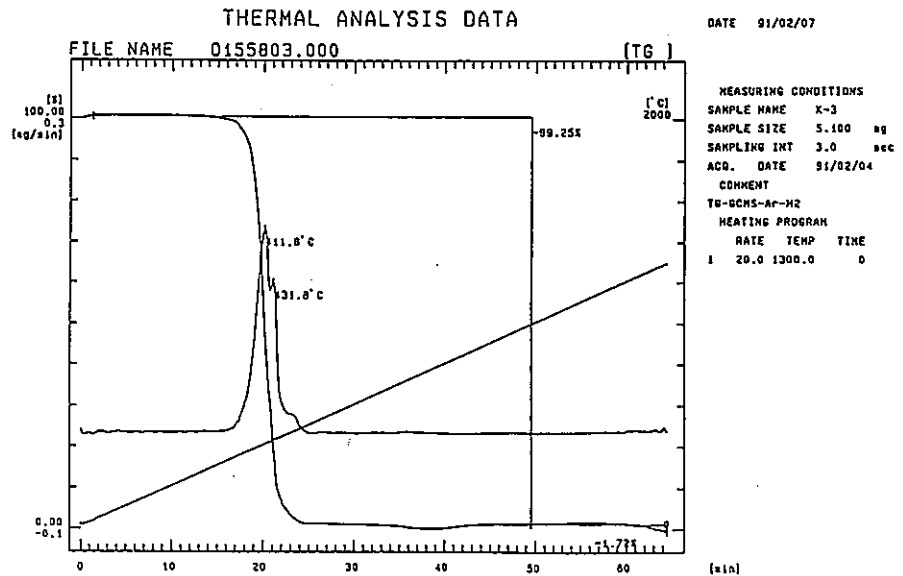


図-5 K-3のTG-GC/MS試験時の熱減量曲線

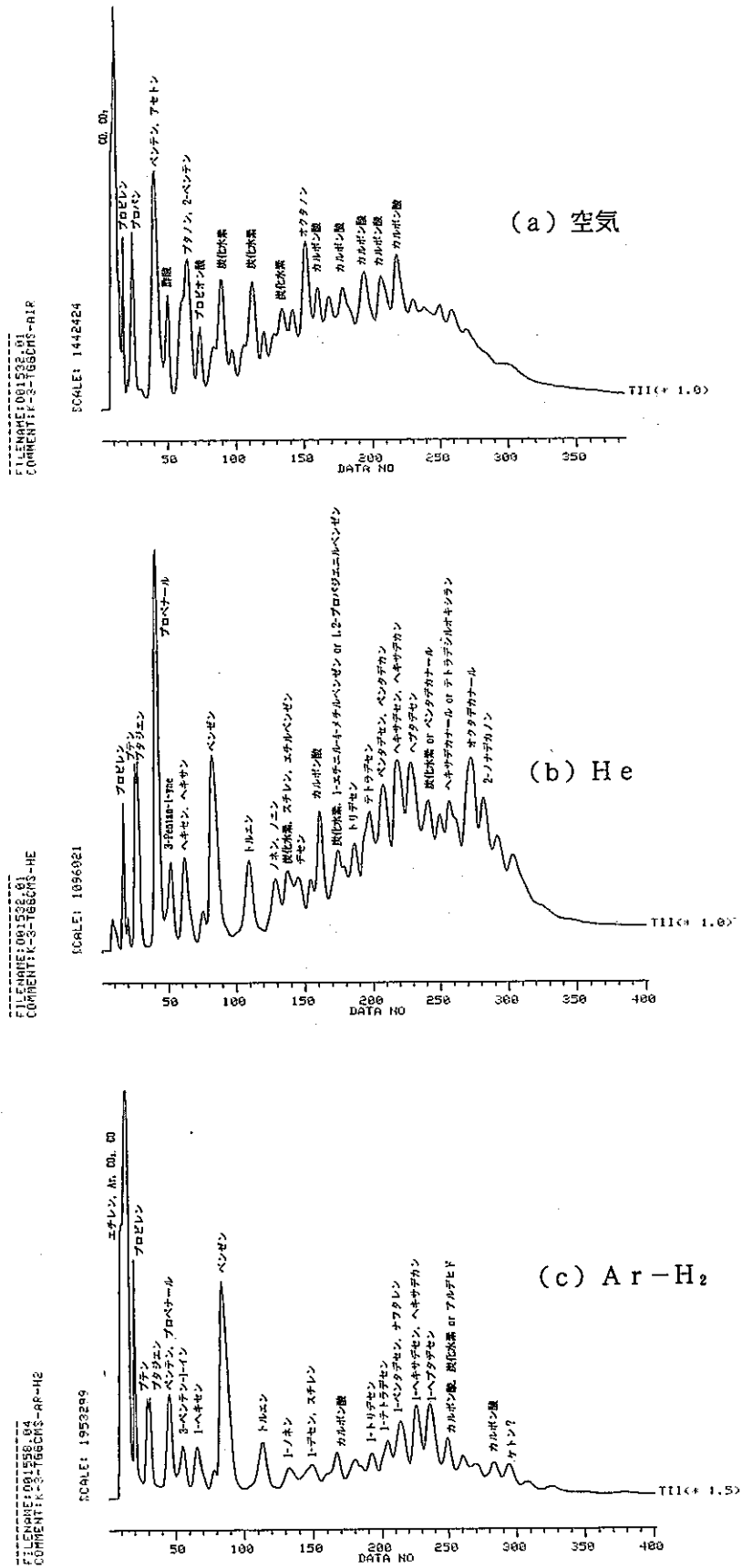


図-6 K-3のTG-GC/MS試験による放出ガスのクロマトグラム

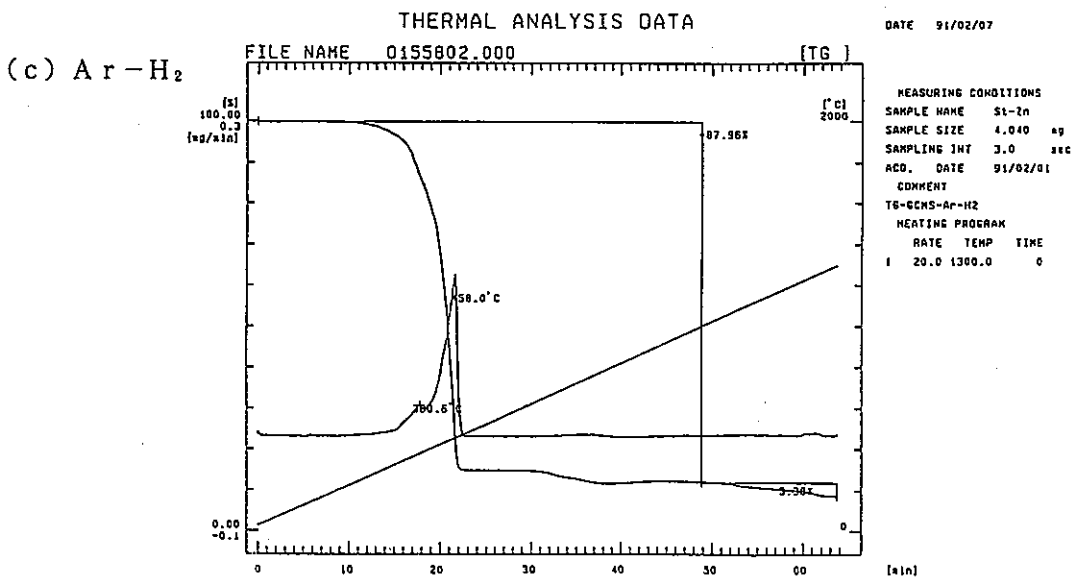
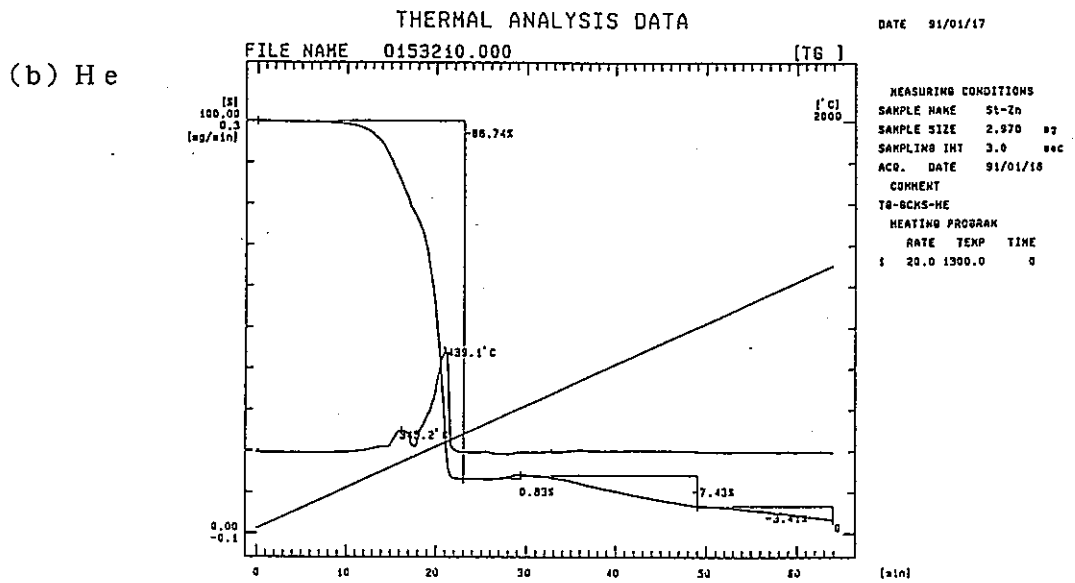
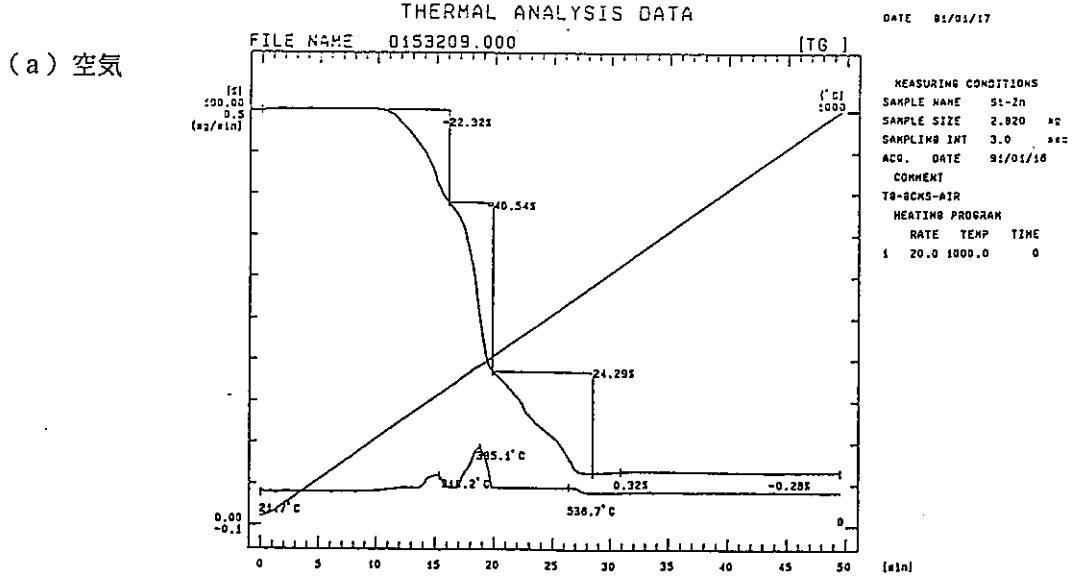


図-7 ステアリン酸亜鉛のTG-GC/MS試験時の熱減量曲線

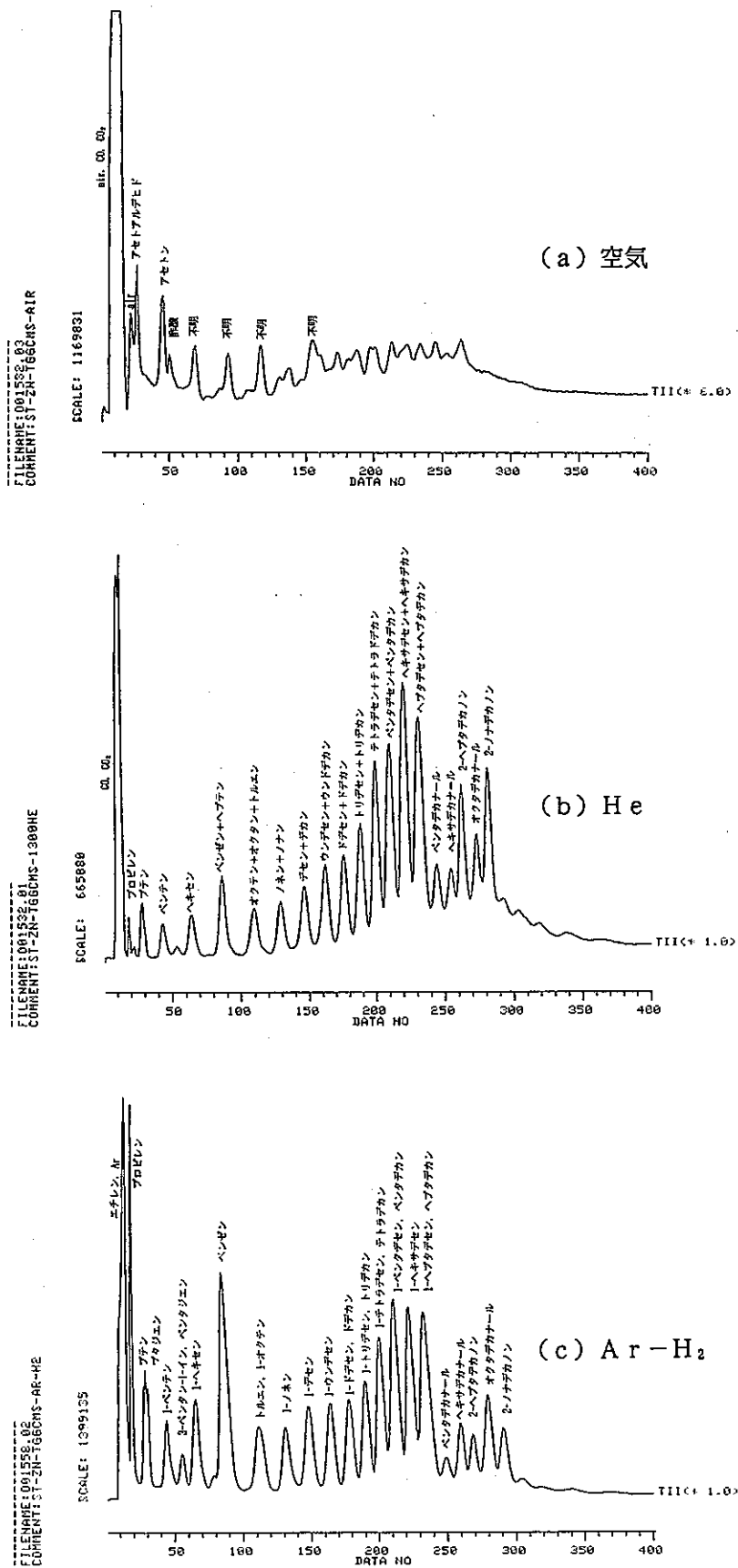
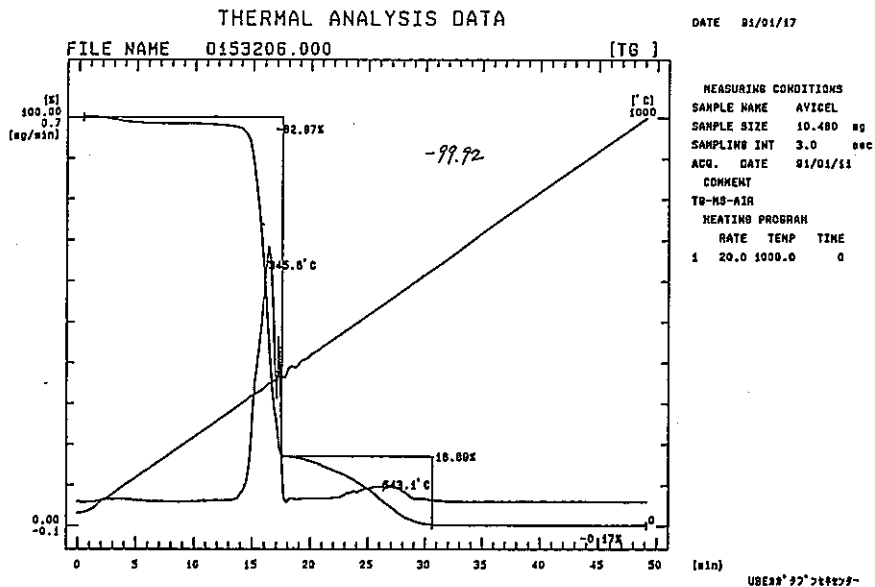
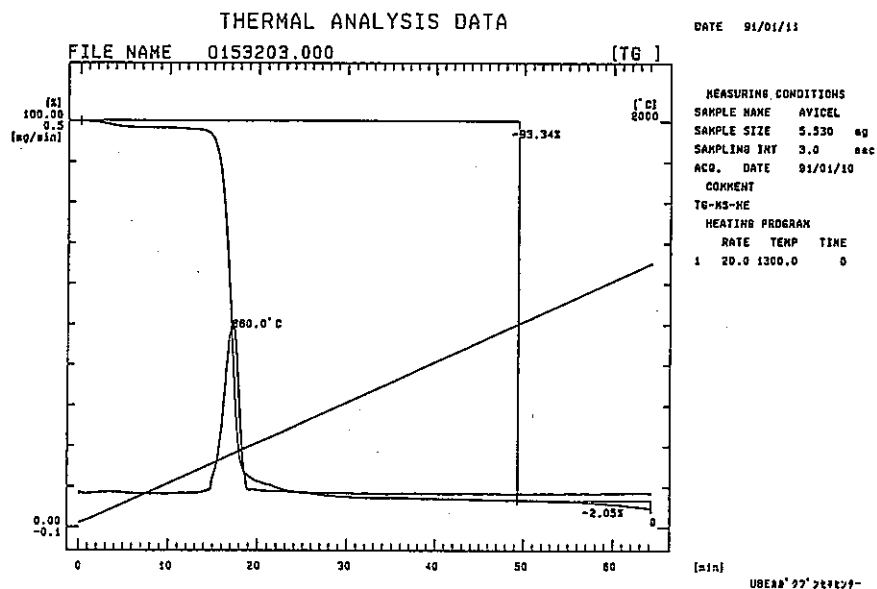


図-8 ステアリン酸亜鉛のTG-GC/MS試験による放出ガスのクロマトグラム

(a) 空気



(b) He



(c) Ar-H<sub>2</sub>

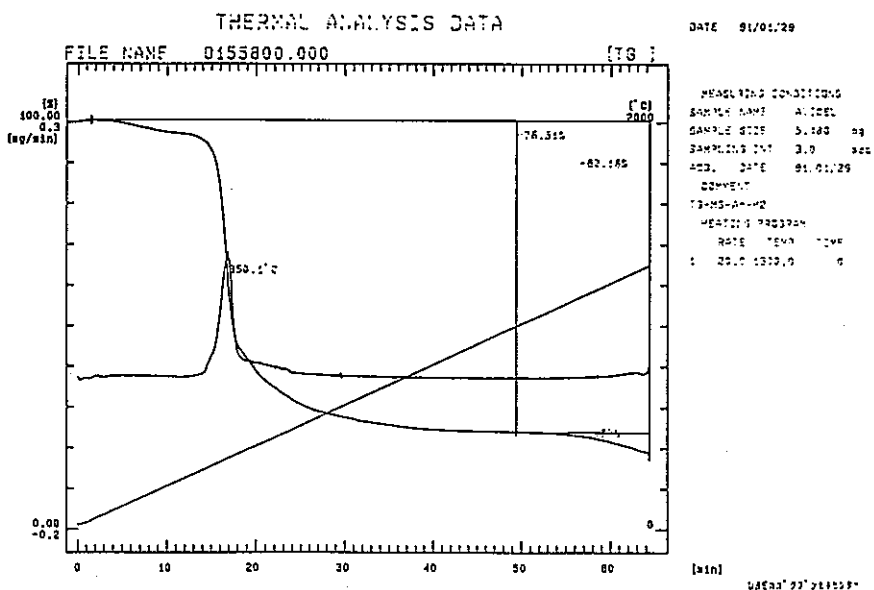


図-9 アビセルのTG-MS試験時の熱減量曲線



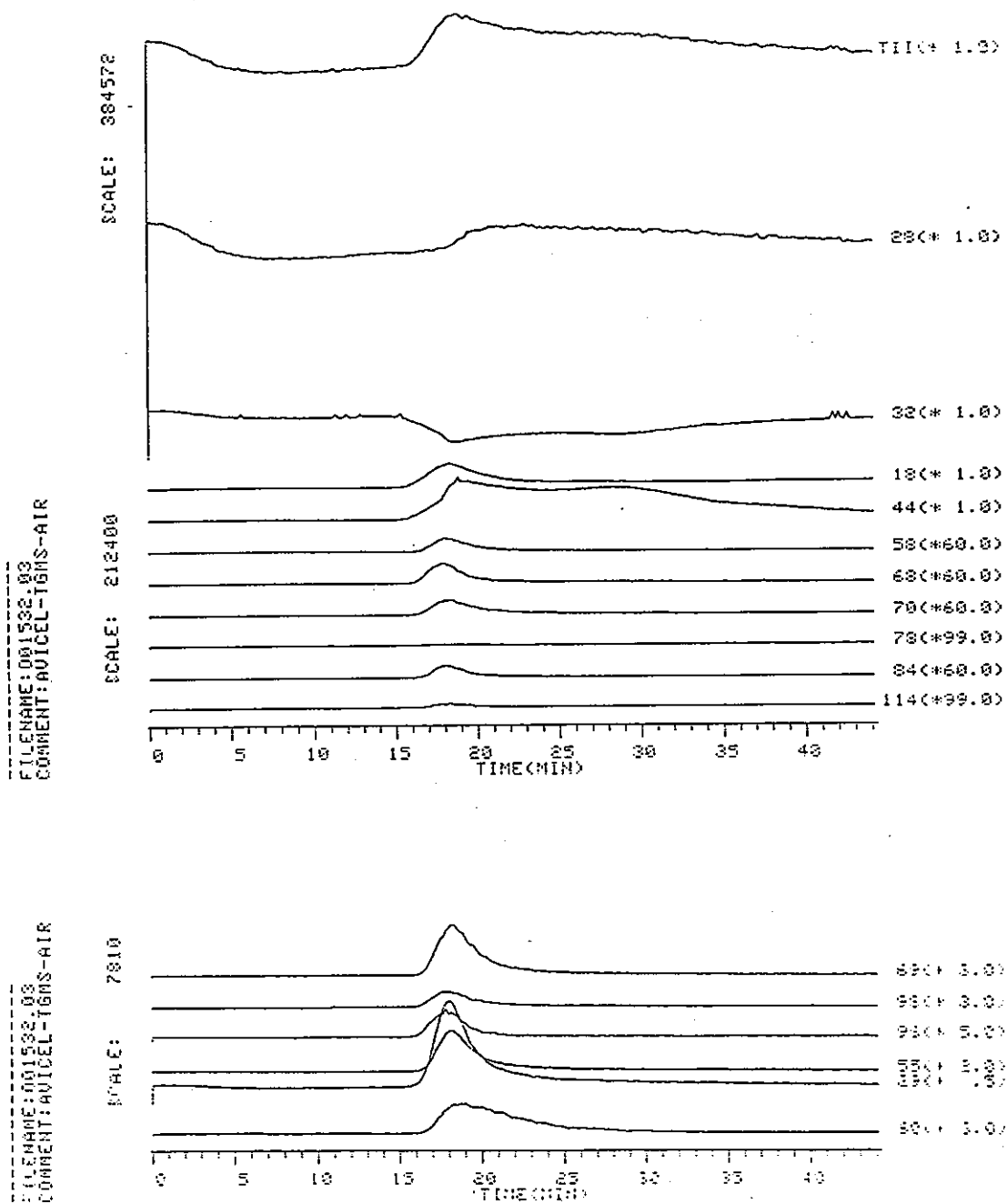


図-10 アビセルの空気雰囲気中の放出ガスのマスクロマトグラム

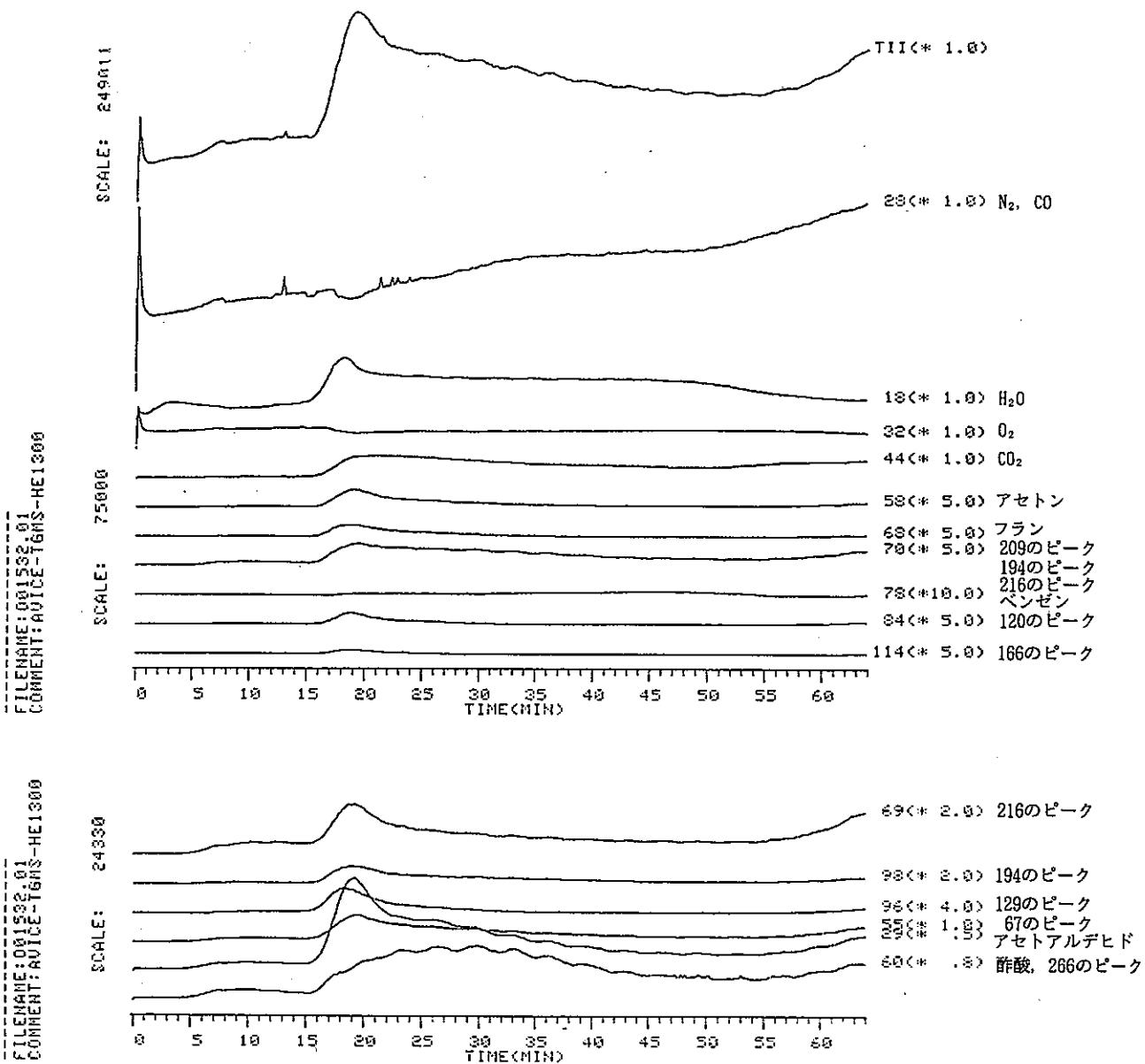


図-11 アビセルのHe雰囲気中の放出ガスのマスクロマトグラム

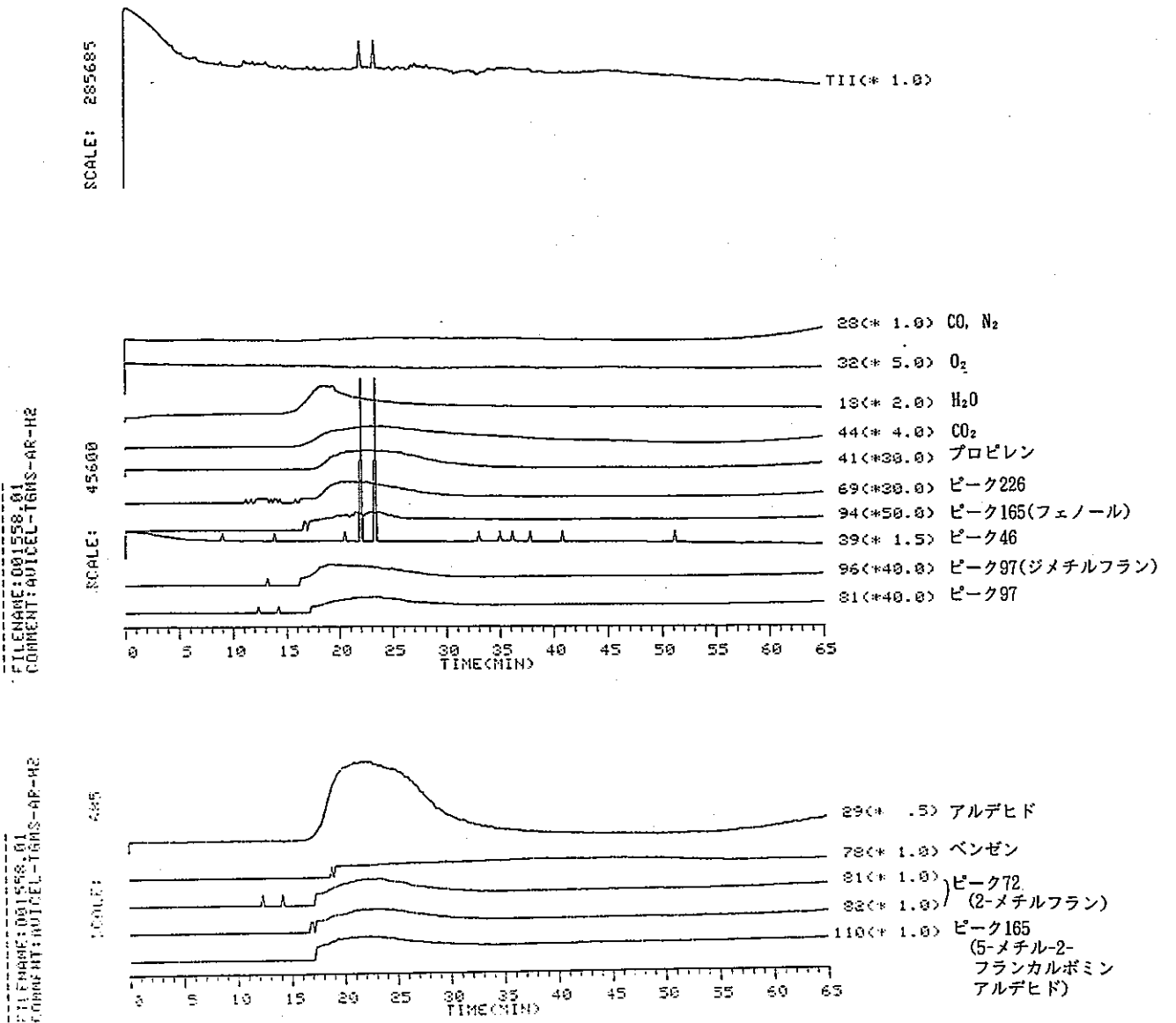
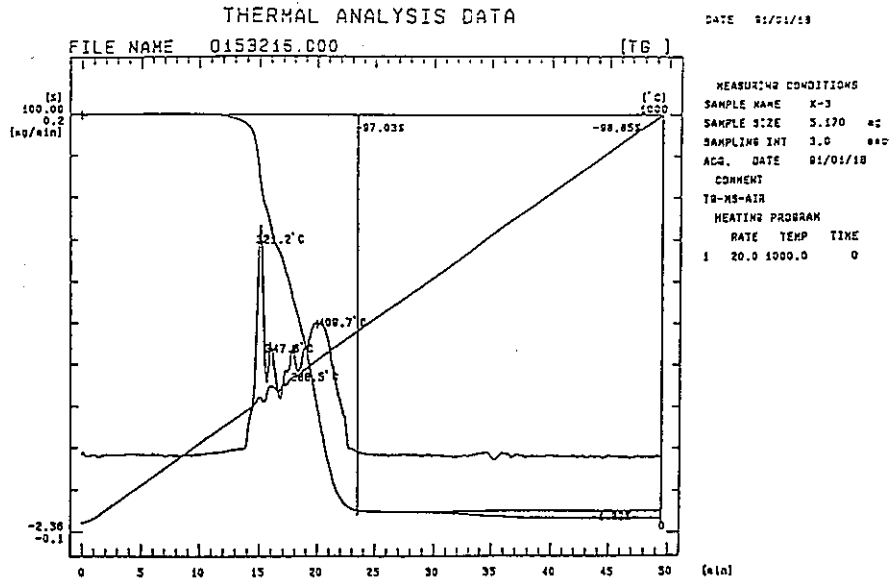
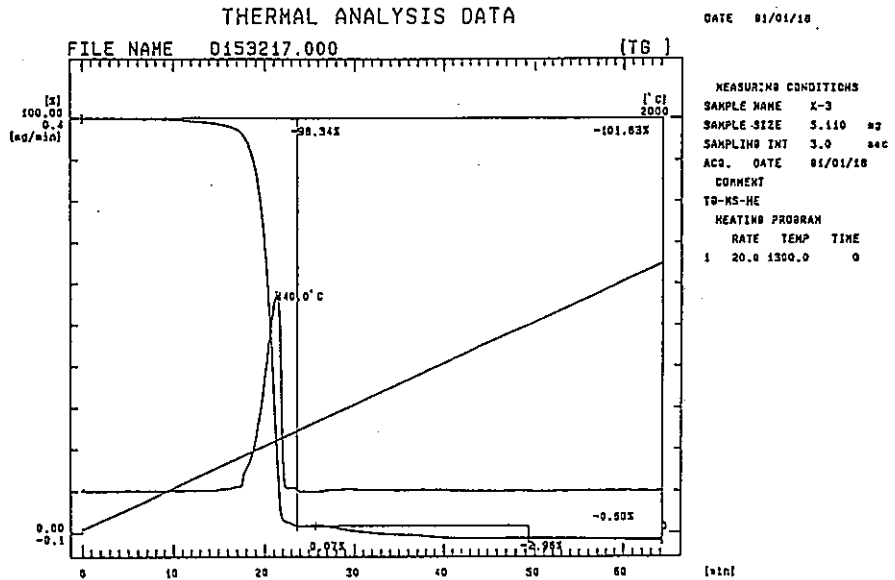


図-12 アビセルの Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気中の放出ガスのマスクロマトグラム

(a) 空気



(b) He



(c) Ar-H<sub>2</sub>

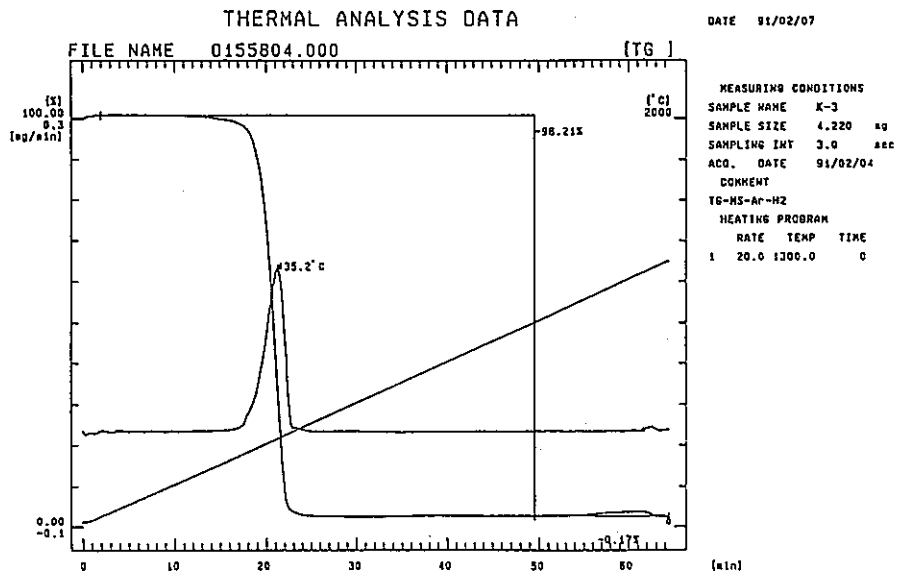


図-13 K-3のTG-MS試験時の熱減量曲線

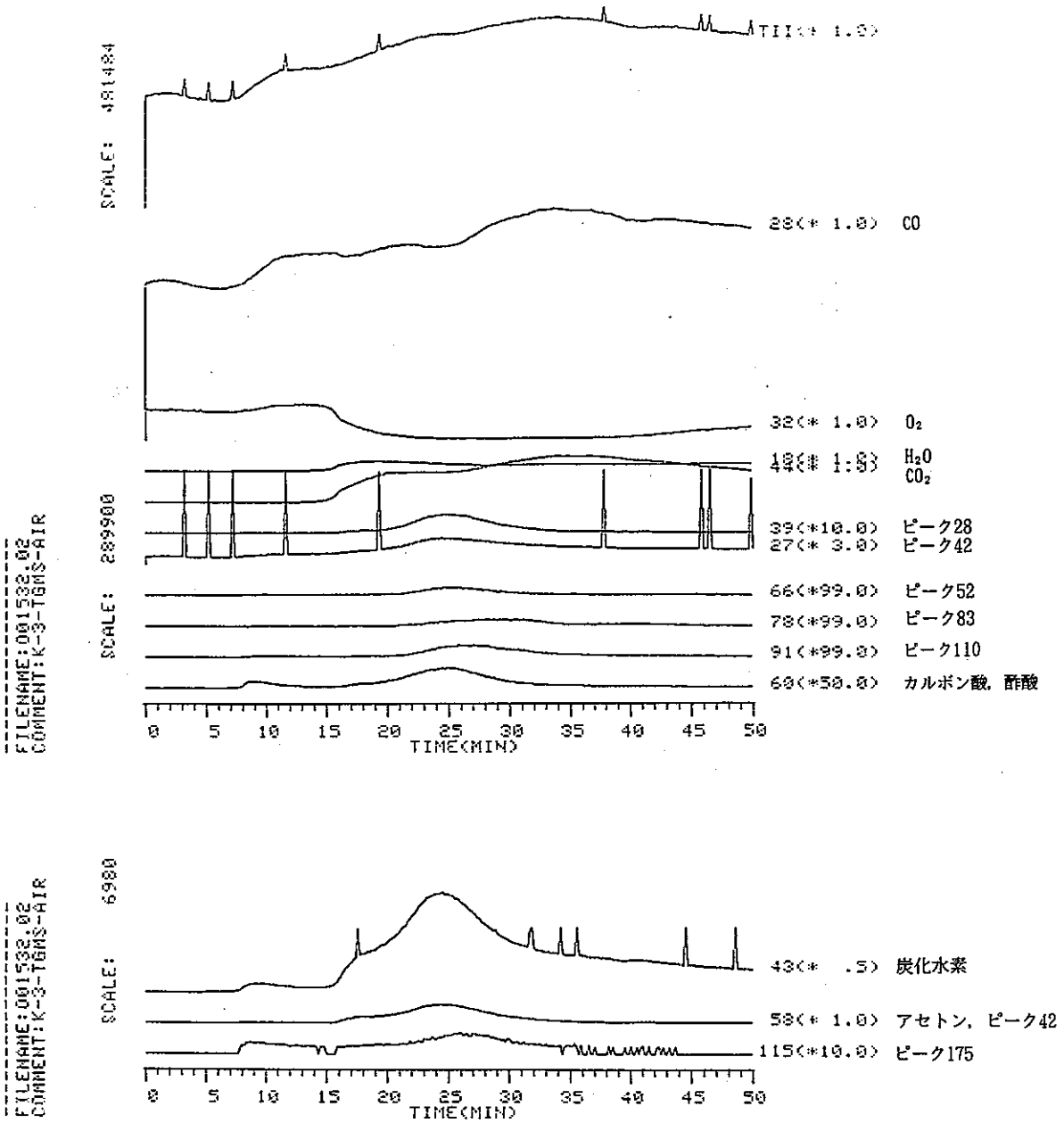


図-14 K-3の空気雰囲気中のTG-MS試験のマスクロマトグラム

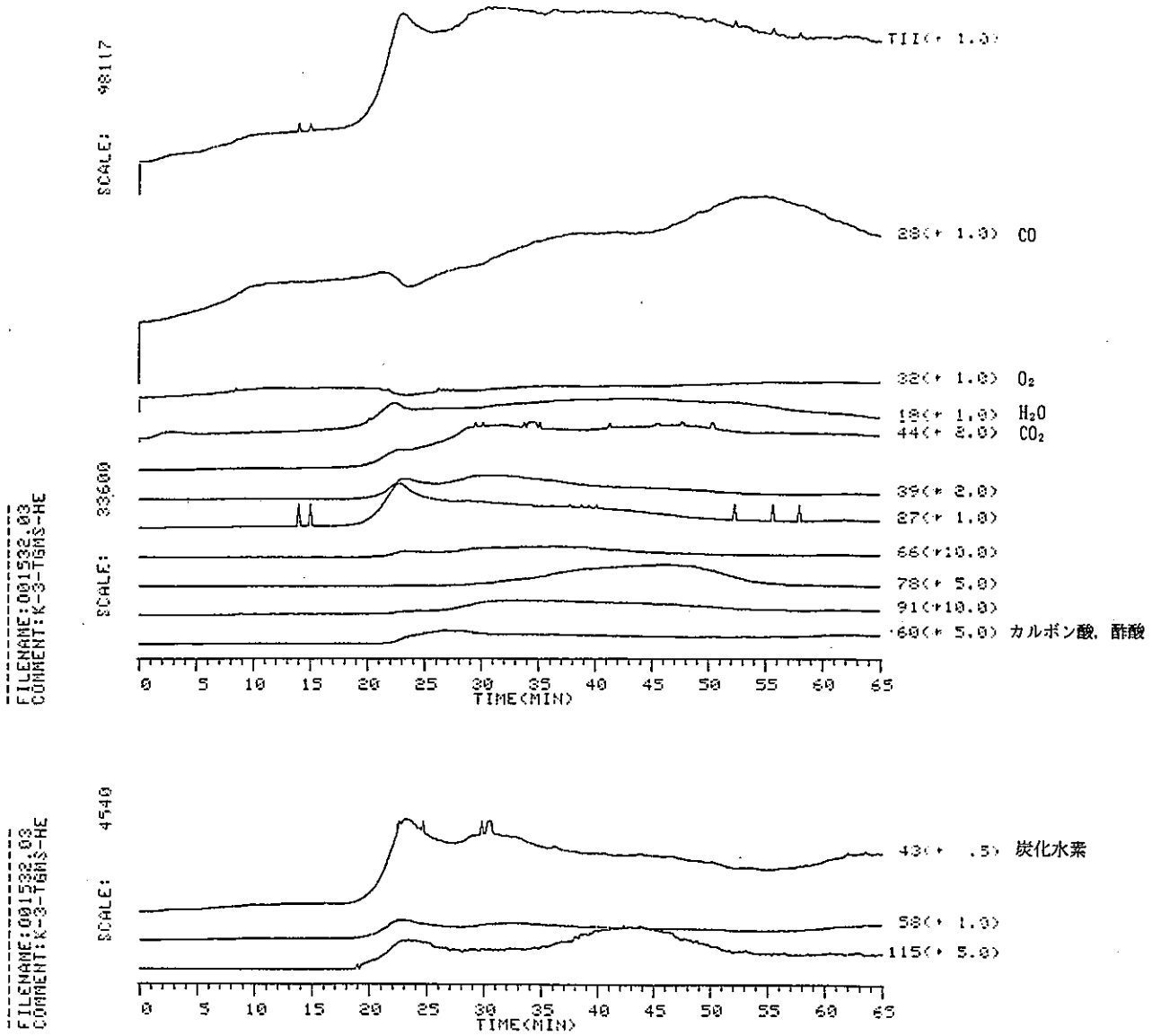


図-15 K-3のHe雰囲気中のTG-MS試験のマスクロマトグラム

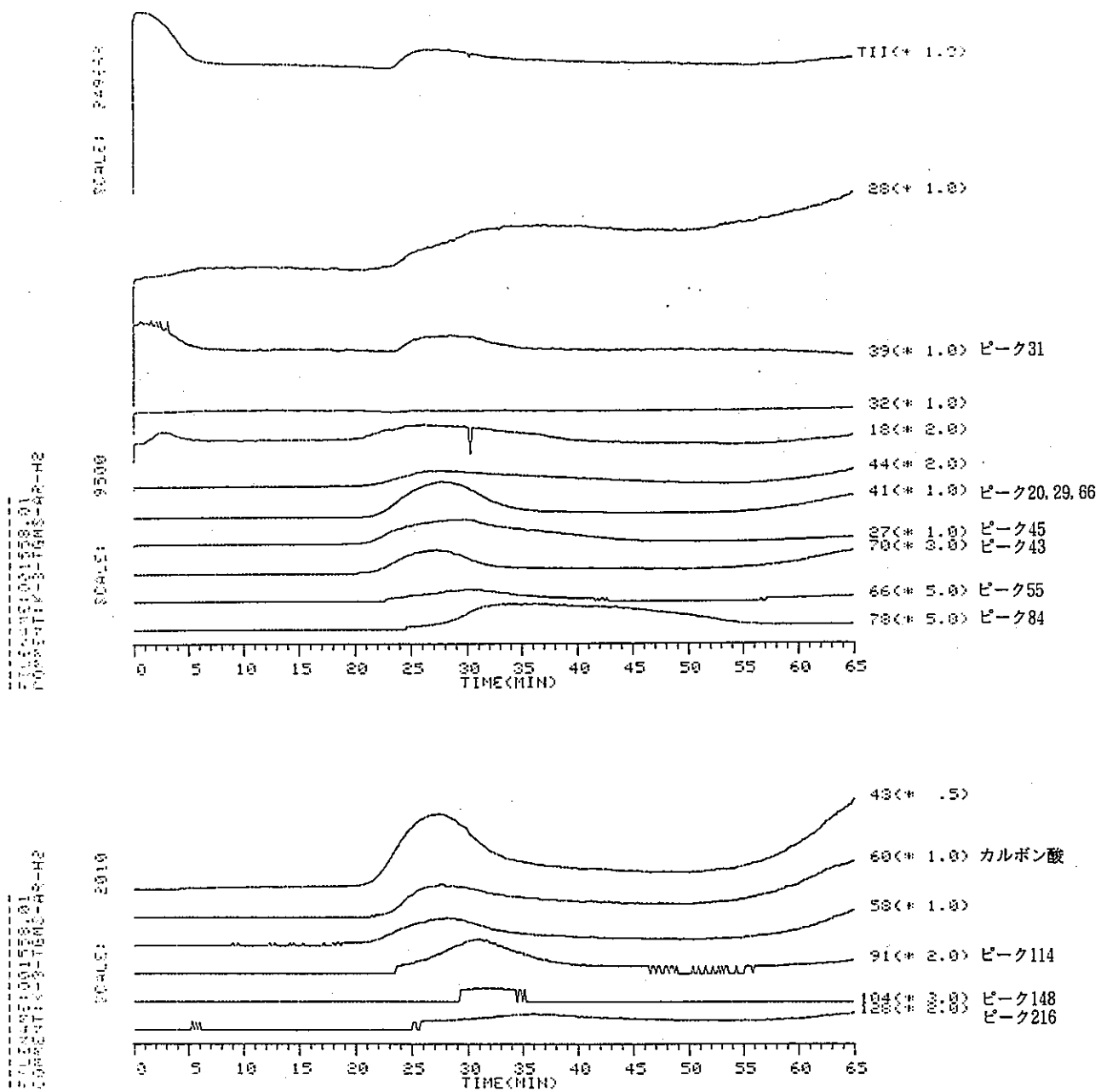


図-16 K-3のAr-H<sub>2</sub> 雰囲気中の放出ガスのマスクロマトグラム

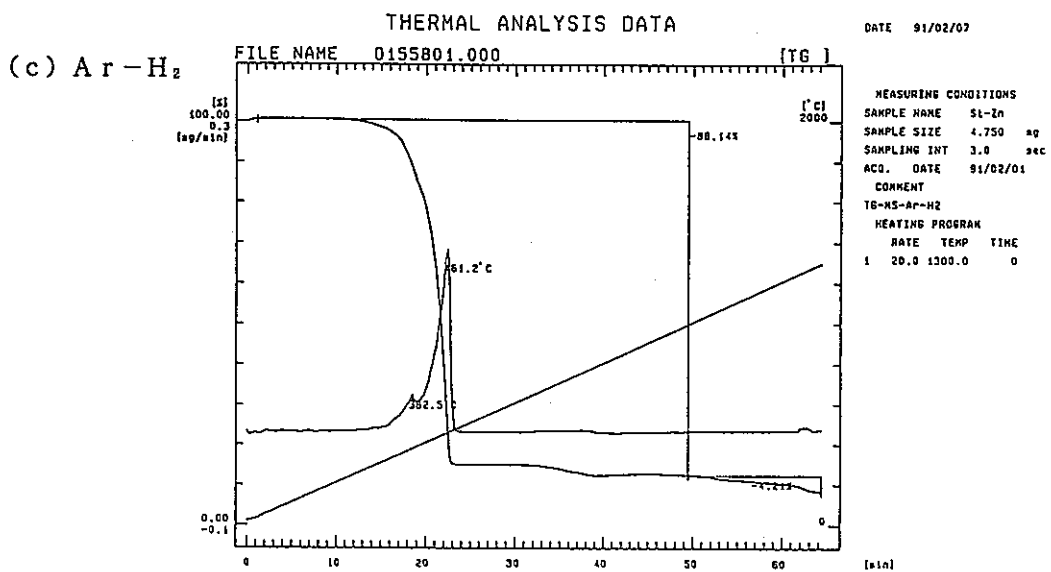
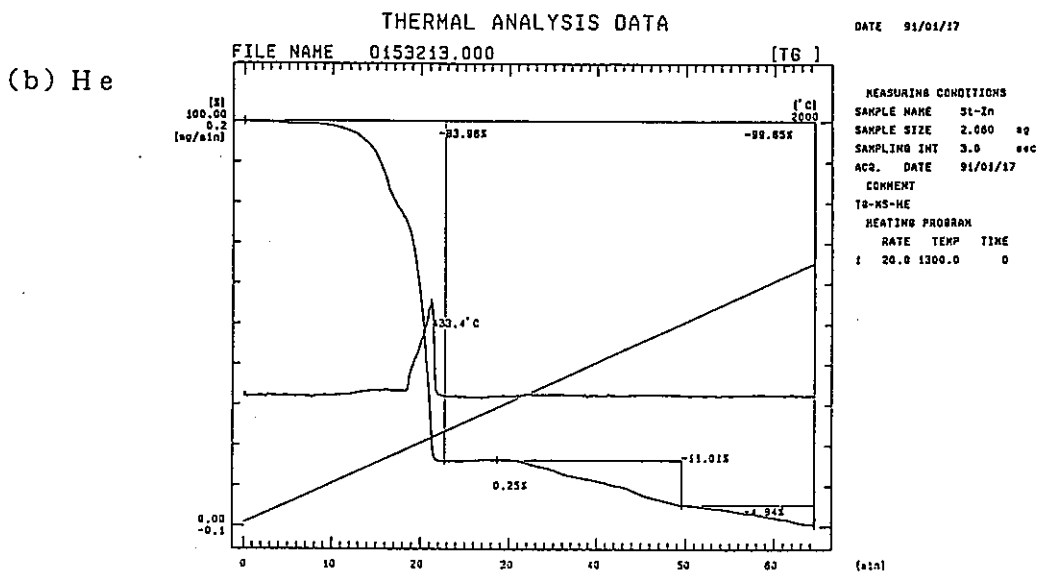
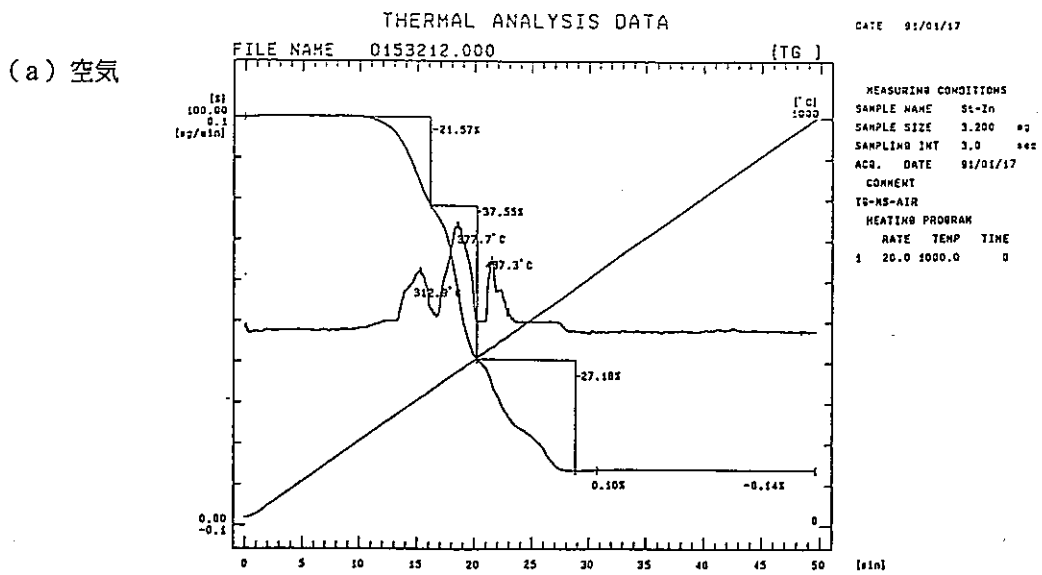


図-17 ステアリン酸亜鉛のTG-MS試験時の熱減量曲線



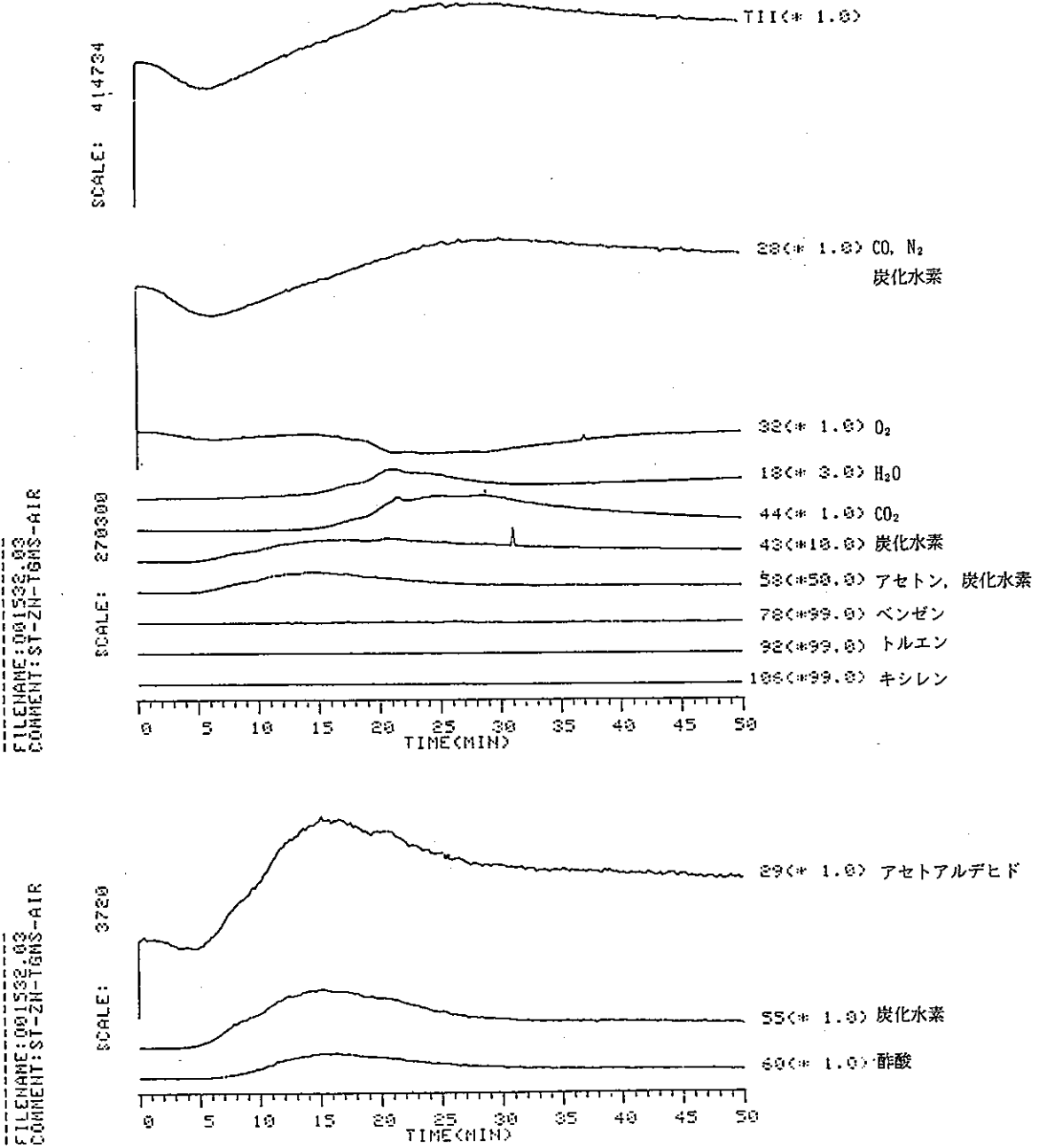


図-18 ステアリン酸亜鉛の空気雰囲気中のTG-MS試験のマスクロマトグラム

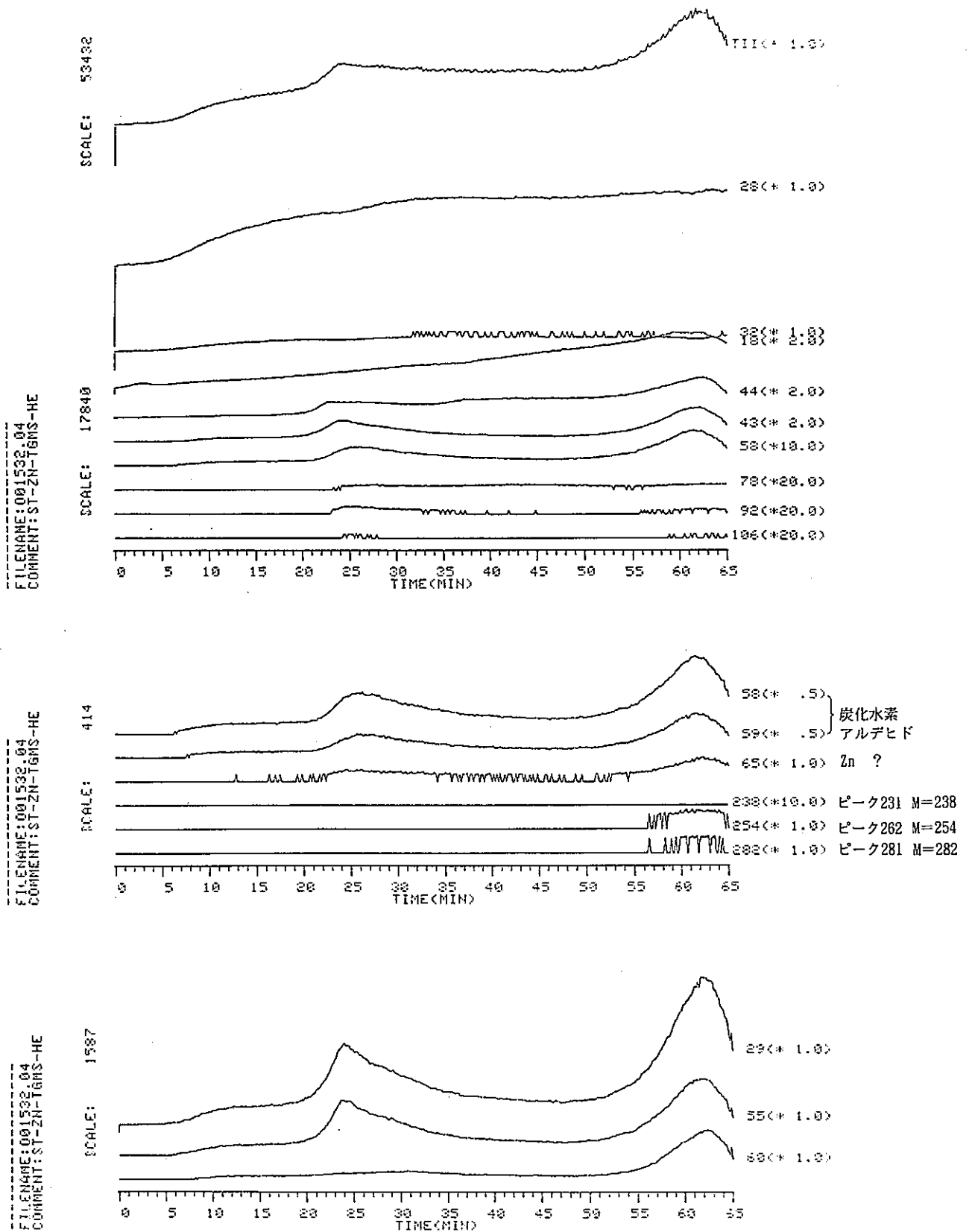


図-19 ステアリン酸亜鉛のHe雰囲気中のTG-MS試験のマスクロマトグラム

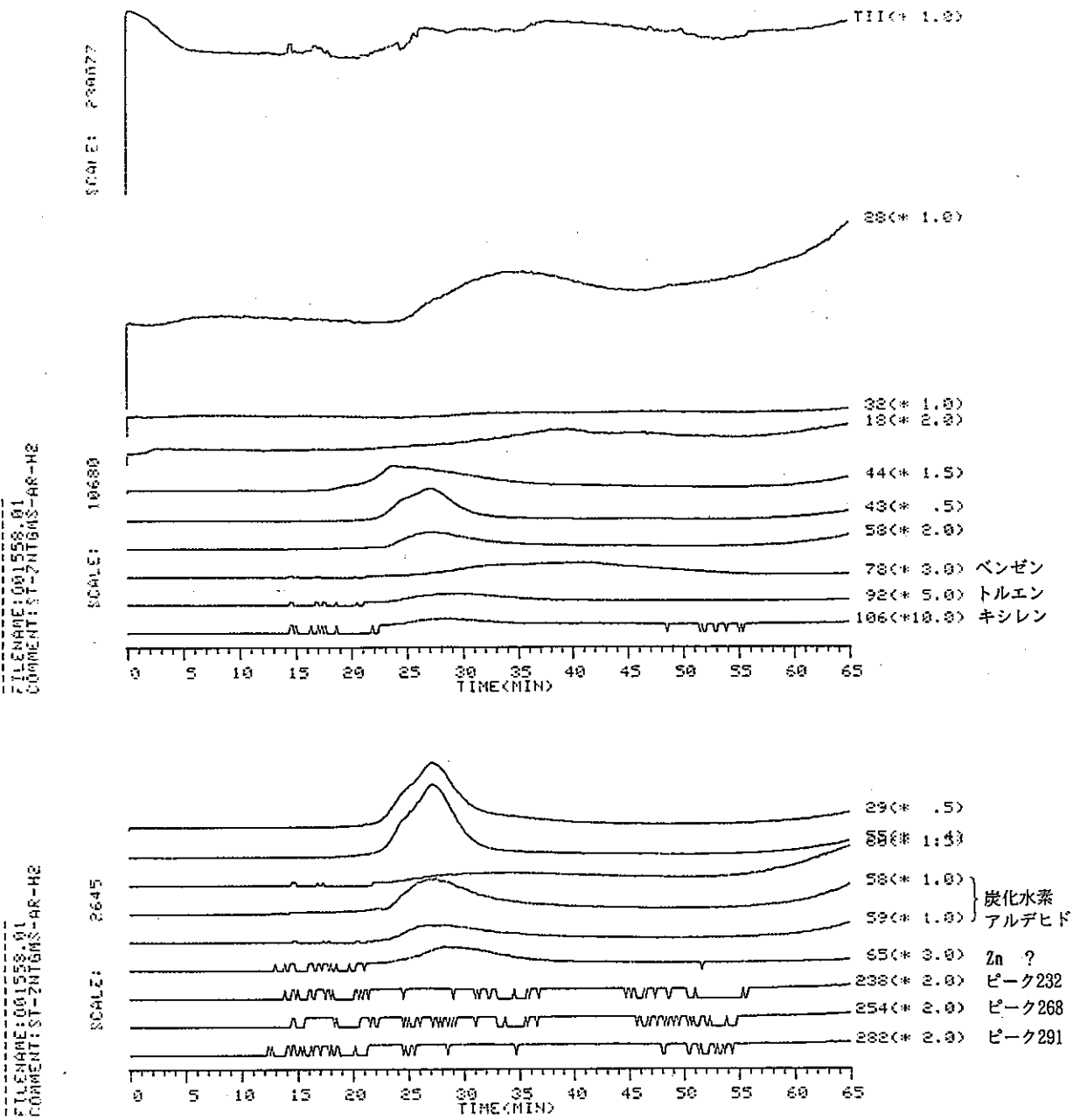


図-20 ステアリン酸亜鉛の Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気中の放出ガスのマスクロマトグラム

### Ⅲ. 熱分解生成物重量測定試験

#### 1. 試験装置及び試薬類

##### 1.1 試験装置

(1) 管状電気炉

最高使用温度 1100℃

(2) 試料ポート

白金製

(3) 上皿電子天秤

感量 1 mg

(4) 液体トラップ

(5) 粉末トラップ

充填剤：シリカウール

図-1 に試験装置の概要を示す。

##### 1.2 試薬類

(1) 雰囲気ガス

① 95%Ar - 5% $H_2$ 混合ガス

②  $CO_2$ ガス(JIS 2種 普通炭酸)

(2) 試験試料

① アビセル (ポアフォーム)

② ステアリン酸亜鉛 (バインダ, ルブリカント)

③ K-3 (ポアフォーム)

④ グリーンペレット

アビセル (2%) 及びステアリン酸亜鉛(0.7%)を添加し, 製造した物

⑤ グリーンペレット

K-3 (2%) 及びステアリン酸亜鉛(0.7%)を添加し, 製造した物

表-1 に試験番号及び試験試料を示す。

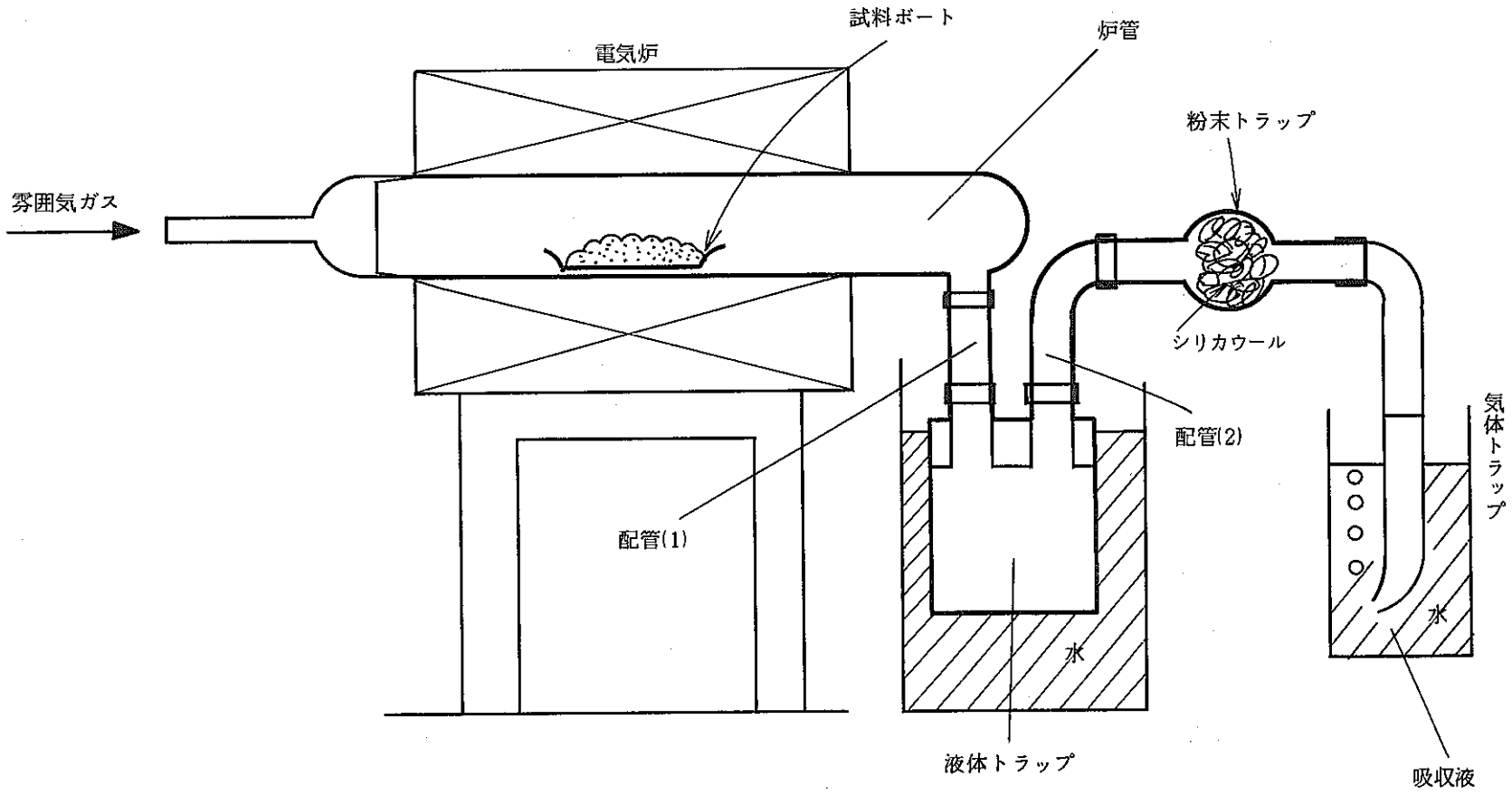


図-1 試験装置概略図

表-1 試料No.及び試験試料

試験条件 試料No.	雰囲気ガス	試験試料
No.1	Ar (95%) - H <sub>2</sub> (5%)	アビセル
No.2	〃	ステアリン酸亜鉛
No.3	〃	K-3
No.4	〃	3 : 1 アビセル+ステアリン酸亜鉛
No.5	〃	3 : 1 K-3+ステアリン酸亜鉛
No.6	〃	グリーンペレット (アビセル(2%) + ステアリン酸亜鉛(0.7%))
No.7	〃	グリーンペレット (K-3(2%) + ステアリン酸亜鉛(0.7%))
No.8	CO <sub>2</sub>	アビセル
No.9	〃	ステアリン酸亜鉛
No.10	〃	K-3
No.11	〃	3 : 1 アビセル+ステアリン酸亜鉛
No.12	〃	3 : 1 K-3+ステアリン酸亜鉛
No.13	〃	グリーンペレット (アビセル(2%) + ステアリン酸亜鉛(0.7%))
No.14	〃	グリーンペレット (K-3(2%) + ステアリン酸亜鉛(0.7%))

## 2. 試験方法

### 2.1 試験手順

- (1) 試験前における装置の炉管、配管(1)、液体トラップ、配管(2)及び粉末トラップの重量を測定後、試験装置を組み立てる。
- (2) 試料ボートの重量を測定した後、試料を採取し重量測定後、炉管内に試料ボートを挿入する。
- (3) 試験用雰囲気ガスの流量を100mℓ/minに調整する。(粉末トラップ及びガストラップを設けており、系内の抵抗が大きいため、適度に調整した。)
- (4) 液体トラップの冷却水に氷を入れ、5℃以下に調整する。(捕集効率をできるだけ高めるとともに、G.B内で制御可能な温度とした。)
- (5) 管状電気炉のスイッチを入れ約800℃/hrで昇温し、熱分解生成物の発生状況を、100～800℃の間において、100℃間隔で目視観察する。
- (6) 800℃に達した後、2時間保持するとともに、この間、液体トラップの冷却水温度を15℃以下に保持する。(Pu工場の予備焼結炉コールドトラップ冷却水温度は20℃であるが、この値よりも低く抑えることにより保守的な評価とするため。)
- (7) 加熱終了後、管状電気炉のスイッチを切り、試験用雰囲気ガスを流したまま翌朝まで自然放冷する。
- (8) 翌日、試料ボート並びに試験装置の炉管、配管(1)、液体トラップ、配管(2)及び粉末トラップの重量を測定し、残渣生成率、捕集率及び付着率を求める。また、各部への付着状態を目視観察する。

### 2.2 試験条件

#### (1) 雰囲気ガス及び流量

- ① 95%Ar－5%H<sub>2</sub>混合ガス  
流量 : 100mℓ/min
- ② CO<sub>2</sub>ガス (JIS 2種 普通炭酸)  
流量 : 100mℓ/min

#### (2) 加熱方法及び時間

- ① 昇温 : 室温から800℃までを約1時間で昇温する。
- ② 加熱 : 800℃で2時間保持する。
- ③ 降温 : 雰囲気ガスを流しながら翌朝まで自然放冷する。

#### (3) 液体トラップ冷却水温度

試験中、加熱開始から800℃で2時間加熱までは、冷却水温度を15℃以下に維持する。

### 2.3 残渣生成率の測定

試料ポートの風袋重量 ( $W_1$ ) 及び試料採取量 ( $W_2$ ) を予め測定しておき、3.1の操作後の試料ポートの重量 ( $W_8'$ ) を測定することにより求める。

ただし、グリーンペレット試料では、ペレット自身の還元反応に伴う重量変化があるため、残渣生成率は求めない。

$$\text{残渣生成率 (\%)} = \frac{W_8' - W_1}{W_2} \times 100$$

### 2.4 捕集率及び付着率の測定

#### (1) 液体トラップ捕集率の測定

液体トラップの風袋重量 ( $W_5$ ) 及び試料採取量 ( $W_2$ ) を予め測定しておき、2.1の操作後の液体トラップの重量 ( $W_{11}'$ ) を測定することにより求める。

$$\text{液体トラップの捕集率 (\%)} = \frac{W_{11}' - W_5}{W_2} \times 100$$

#### (2) 粉末トラップ捕集率の測定

粉末トラップの風袋重量 ( $W_7$ ) 及び試料採取量 ( $W_2$ ) を予め測定しておき、2.1の操作後の粉末トラップの重量 ( $W_{13}'$ ) を測定することにより求める。

$$\text{粉末トラップの捕集率 (\%)} = \frac{W_{13}' - W_7}{W_2} \times 100$$

#### (3) 炉管付着率の測定

炉管の重量 ( $W_9$ ) 及び試料採取量 ( $W_2$ ) を予め測定しておき、2.1の操作後の炉管重量 ( $W_9'$ ) を測定することにより求める。

$$\text{炉管付着率 (\%)} = \frac{W_9' - W_9}{W_2} \times 100$$

#### (4) 配管(1)付着率の測定

配管(1)の重量 ( $W_4$ ) 及び試料採取量 ( $W_2$ ) を予め測定しておき、2.1の操作後の配管(1)の重量 ( $W_{10}'$ ) を測定することにより求める。

$$\text{配管(1)付着率 (\%)} = \frac{W_{10}' - W_4}{W_2} \times 100$$

#### (5) 配管(2)付着率の測定

配管(2)の重量 ( $W_6$ ) 及び試料採取量 ( $W_2$ ) を予め測定しておき、2.1の操作後の配管(2)の重量 ( $W_{12}'$ ) を測定することにより求める。

$$\text{配管(2)付着率 (\%)} = \frac{W_{12}' - W_6}{W_2} \times 100$$



なお、グリーンペレット試料では、試料採取量 ( $W_2$ ) 中に含有する添加物量 ( $W_0$ ) を次式より求め、捕集率及び付着率を算出する。

$$W_0 = W_2 \times \frac{a}{100} + W_2 \times \frac{b}{100}$$

a : アビスセル又はK-3添加率 (%)

b : ステアリン酸亜鉛添加率 (%)

## 2.5 気体分子放出率の算出

残渣生成率、液体トラップ及び粉末トラップへの捕集率並びに炉管、配管(1)及び(2)への付着率から気体分子放出率を求める。

ただし、グリーンペレット試料については、還元反応に伴う重量変化があるため算出しない。

$$\text{気体分子放出率 (\%)} = 100 - (A+B+C+D+E+F)$$

A : 残渣生成率 (%)

B : 炉管付着率 (%)

C : 配管(1)付着率 (%)

D : 液体トラップ捕集率 (%)

E : 配管(2)付着率 (%)

F : 粉末トラップ捕集率 (%)

## 2.6 分解生成物の発生状況の観察

昇温は、約800°C/hrで行い、分解生成物の発生状況を100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800°Cの各温度において目視観察する。

## 2.7 分解生成物の付着状態の観察

試験終了後、試料ボートに残った残渣物、試験装置の炉管、配管(1)及び(2)に付着した付着状態、液体トラップ及び粉末トラップに捕集された捕集状態を目視観察する。

## 3. 試験結果及び考察

3.1 95%Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気における加熱分解試験

## 3.1.1 加熱分解生成物重量測定試験結果

表-2に加熱分解生成物重量測定試験結果を、表-4に有機化合物の性質を示す。

## (1) アビセル (No.1)

## ① 系内残留率

分解生成物のうち系内残留率は、残渣が16.5%と1番多く、ついで炉管に付着したものが10.3%、液体トラップに捕集されたものが7.4%、粉末トラップに捕集されたものが5.8%の順であり、これらを合計すると40%となった。

## ② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は、試料採取量全体の60%を占めた。

## ③ O/M変化量への影響

アビセルの残渣生成率は16.5%であり、表-4に示すようにアビセルの炭素（以下「C」という。）組成比は約44%であることから残渣が全てCであるとすればアビセル中のC全体の約36%が残留する。

仮にアビセル中のC全体の約36%が予焼ペレット中に残留した場合、燃料ペレットに与えるO/M変化量は約0.07に相当する。

以下にその根拠を示す。

1gの核燃料混合酸化物（以下「MOX」という。）にアビセルを2%添加した場合のCの量は

$$1 \times 0.02 \times 0.44 \times 0.36 \approx 3.2 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\Rightarrow 3.2 \times 10^{-3} / 12 \approx 2.7 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

1gのMOX中の酸素（以下「O」という。）のmole数は、O/M = 2.00の場合

$$\frac{1}{(239 + 32)} \times 2 \approx 7.4 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

従って、本焼結時にCとOが反応し、全てCOとして放出されたとすると、O/M変化率は以下の通り3.6%であるから

$$\left\{ 1 - \left( \frac{7.4 \times 10^{-3} - 2.7 \times 10^{-4}}{7.4 \times 10^{-3}} \right) \right\} \times 100 \approx 3.6 \%$$

予焼ペレットのO/Mを2.00とすると

$$2.00 \times 0.036 \approx 0.07$$

である。

図-2 にアビセルの分解生成物のパレート図を示す。

(2) ステアリン酸亜鉛 (No. 2)

① 系内残留率

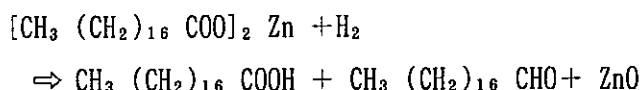
分解生成物のうち系内残留率は、炉管に付着したものが47.7%と1番多く、ついで液体トラップに捕集されたものが17.8%、残渣が9.6%が残り、粉末トラップに捕集されたものが8.2%の順であり、これらを合計すると83.3%となった。

② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は、試料採取量全体の18.7%であった。

③ 分解生成物

分解生成物として、次の反応が考えられる。



この反応より、酸化亜鉛、高級カルボン酸、高級アルデヒドが生成する。

なお、ここで生成した高級カルボン酸及び高級アルデヒドの一部は、更に分解が進行し、炭化水素と低級カルボン酸、アルデヒドに分解すると考えられる。

また、残渣生成率は9.6%であり、これをZnOと考えると以下の通り理論値は12.9%となり

$$\frac{65.4 + 16}{631.4} \times 100 \approx 12.9 \%$$

試験誤差を考慮すればほぼ一致する。

図-3 にステアリン酸亜鉛の分解生成物のパレート図を示す。

(3) K-3 (No. 3)

① 系内残留率

分解生成物のうち系内残留率は、炉管に付着したものが86.0%と大部分を占め、ついで粉末トラップに捕集されたものが2.7%、液体トラップに捕集されたものが1.6%、残渣が0.1%の順であり、これらを合計すると90.4%となった。

② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は、試料採取量全体の9.4%である。

図-4 にK-3の分解生成物のパレート図を示す。

(4) アビセル+ステアリン酸亜鉛 (3 : 1) (No. 4)

① 系内残留物

分解生成物のうち系内残留率は、残渣が21.4%と1番多く、ついで炉管に付着したものが14.2%、粉末トラップに捕集されたものが10.2%、液体トラップに捕集されたものが3.2%の順であり、これらを合計すると49.0%となる。

## ② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は、試料採取量全体の51.0%を占めた。

この気体分子放出率は、アビセル試験での放出率60.0%とステアリン酸亜鉛試験での放出率16.7%から求めた放出率49.2%とほぼ一致した。

$$\frac{0.721 \times 0.6 + 0.240 \times 0.167}{0.961} \times 100 = 49.2\%$$

## ③ 残渣生成率

残渣生成率は21.4%であり、アビセル試験での残渣生成率16.5%とステアリン酸亜鉛試験での残渣生成率9.6%から求めた残渣生成率14.8%より約7%多かった。

$$\frac{0.721 \times 0.165 + 0.240 \times 0.096}{0.961} \times 100 = 14.8\%$$

図-5にアビセルとステアリン酸亜鉛(3:1)混合物の分解生成物のパレート図を示す。

## (5) K-3 + ステアリン酸亜鉛(3:1) (No.5)

## ① 系内残留物

分解生成物のうち系内残留率は、炉管に付着したものが46.3%と1番多く、ついで粉末トラップに捕集されたものが14.5%、液体トラップに捕集されたものが12.4%、配管(1)に付着したものが4.4%、残渣が2.5%の順であり、これらを合計すると80.1%となった。

## ② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は、試料採取量全体の19.9%である。

この気体分子放出率は、K-3試験での放出率9.6%とステアリン酸亜鉛試験での放出率16.7%から求めた放出率11.4%より約9%多かった。

$$\frac{0.612 \times 0.096 + 0.204 \times 0.167}{0.816} \times 100 = 11.4\%$$

## ③ 残渣生成率

残渣生成率は2.5%であり、K-3試験での残渣生成率0.1%とステアリン酸亜鉛試験での残渣生成率9.6%から求めた残渣生成率2.5%と一致した。

$$\frac{0.612 \times 0.001 + 0.204 \times 0.096}{0.816} \times 100 = 2.5\%$$

図-6にK-3とステアリン酸亜鉛(3:1)混合物の分解生成物のパレート図を示す。

## (6) アビセル(2%)及びステアリン酸亜鉛(0.7%)添加グリーンペレット (No.6)

## ① 系内残留率

炉管から排気工程へ移行する分解生成物は、液体トラップに10.2%及び粉末トラップに6.3%捕集され、これらを合計すると16.5%となる。

② 試料重量の減少

試料の試験前のグリーンペレット重量4.725 g、が試験後には、4.540 g となり、0.185 g 減少し、減少率は3.9%であった。

これはアビセル (0.0945 g) 及びステアリン酸亜鉛 (0.0331 g) 添加量0.128gより0.057 g 多く減少したこととなり、減少率は1.21%である。

仮に燃料ペレット中の酸素1.21%がCOとして放出した場合、燃料ペレットのO/M変化量は、約0.024に相当する。

以下にその根拠を示す。

1 gのMOX中の酸素は、O/M=2.00の場合、 $7.4 \times 10^{-3}$  moleであり、その1.21%の酸素がCOとして放出されたとすると、O/M変化量は以下の通りである。

$$7.4 \times 10^{-3} : 7.4 \times 10^{-3} \times 0.0121 = 2.00 : x$$

$$\therefore x = \frac{7.4 \times 10^{-3} \times 0.0121 \times 2.00}{7.4 \times 10^{-3}} = 0.024$$

(7) K-3 (2%) 及びステアリン酸亜鉛(0.7%) 添加グリーンペレット (No.7)

① 系内残留率

炉管から排気工程へ移行する分解生成物は、粉末トラップに18.7%及び液体トラップに6.2%捕集され、炉管に2.3%付着した。これらを合計すると17.2%が残留した。

② 試料重量の減少

試料の試験前のグリーンペレット重量4.762 gが試験後には、4.583 g となり、0.179 g 減少し、減少率は3.8%である。

これはK-3(0.0952 g) 及びステアリン酸亜鉛 (0.0333 g) 添加量0.129 g より0.05 g 多く減少し、減少率は、1.05%である。

仮に燃料ペレット中の酸素1.05%がCOとして放出した場合、燃料ペレットに与えるO/M変化量は、約0.021に相当する。

以下にその根拠を示す。

1 gのMOX中の酸素は、O/M=2.00の場合、 $7.4 \times 10^{-3}$  moleであり、その1.05%の酸素がCOとして放出されたとするとO/M変化量は以下の通りである。

$$\frac{7.4 \times 10^{-3} \times 0.0105 \times 2.00}{7.4 \times 10^{-3}} = 0.021$$

③ アビセル (2%) 及びステアリン酸亜鉛 (0.7%) 添加グリーンペレットとの比較

以上の結果を3.1.1項の(6)の結果を比較し、その結果を下記に示す。

イ. 液体トラップ捕集率は、アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレット

で約10%, K-3及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットで約6%であり, アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットの方が4%程多く捕集された。

- ロ. 粉末トラップ捕集率は, アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットで約6%, K-3及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットで約19%であり, アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットの方が13%程少ない。
- ハ. 試料重量の減少から求めた O/Mの変化量は, アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットで0.024, K-3及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットで0.021であり, あまり差異はなかった。

図-19にAr-H<sub>2</sub>混合ガスにおけるポアフォーマの違いによる試験結果を示す。

### 3.1.2 目視観察結果

#### (1) アビセル (No.1)

##### ① 分解生成物の発生状況

アビセルの分解は, 約200°Cから白煙が発生し, 約500°Cで終了した。この白煙は直ちに炉管内壁に液滴となり付着し, その液滴が成長し, 炉管下部に流れ落ち黄色の油状の液となり炉管下部に留まった。その後800°Cまでの温度上昇に伴い, この液は濃縮され, 蒸気として排気される過程で冷えて配管に付着するとともに液体トラップ及び粉末トラップに捕集された。

また, 濃縮後の残留物は, 炉管部に黒い炭化物として付着した。

##### ② 分解生成物の付着状態

###### イ. 炉管

高温部には, コールタールを炭化したような黒い付着物が多量に残った。(写真-1)

###### ロ. 液体トラップ

赤茶色の水飴状の液が少量捕集された。(写真-2)

###### ハ. 粉末トラップ

シリカウールは, 黄茶色に付着した。(写真-3)

###### ニ. 配管

黄色の液滴が少量付着した。

###### ホ. 試料ポート

ポート内に残っていた残渣物は, 炭素粉を軽く固めたような黒い物である。

#### (2) ステアリン酸亜鉛 (No.2)

##### ① 分解生成物の発生状況

ステアリン酸亜鉛の分解は, 約300°Cから白煙が発生し約500°Cで終了した。

この白煙は、黄白色粉となり炉管下部に多量に堆積する他、配管に付着するとともに液体トラップ及び粉末トラップに捕集された。その後 800℃までの温度上昇に伴い炉管内の黄白色粉は、溶解し、配管側へ流出するが配管に付着している黄白色粉に流れを妨げられ黄色のロウ状物となり配管に付着した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

高温部には、コールタールを炭化したような黒い付着物が少量残った。

出口配管には、黄色のロウ状の物が付着して完全に閉塞し、Ar-H<sub>2</sub>混合ガスが流れなくなったため、800℃の加熱保持時間2時間のところを1時間で停止した。

ロ. 液体トラップ

黄白色粉が多量に捕集された。(写真-4)

ハ. 粉末トラップ

黄白色粉が多量に捕集された。(写真-5)

ニ. 配管

黄白色粉が少量付着した。

ホ. 試料ポート

ポート内に残渣物は残らなかったが試料ポートが白く変色した。

(3) K-3 (No.3)

① 分解生成物発生状況

K-3の分解は、約350℃から白煙が発生し、約500℃で終了した。この白煙は白色粉となり、炉管及び配管に付着した。その後800℃までの温度上昇に伴い炉管の白色粉は、溶解し、更に気化して無くなった。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

低温部(出口付近)に、白色のワックス状のものがコーティングしたように付着した。

炉管の配管に、白色のロウ状の物が付着し、閉塞率<sup>(注)</sup>は約70%である。

ロ. 液体トラップ

白色粉が少量捕集された。(写真-6)

ハ. 粉末トラップ

白色粉が少量トラップされるとともにシリカウールが黄色に着色した。(写真-7)

ニ. 配管

白色粉が極微量付着した。

ホ. 試料ポート

ポート内に残渣物は残らなかった。

(注) 炉管出口のガラス管内径面積に対し、付着物により閉塞した割合

(4) アビセル+ステアリン酸亜鉛(3:1) (No.4)

① 分解生成物の発生状況

アビセル及びステアリン酸亜鉛混合物の分解は、約300°Cから白煙が発生し、約500°Cで終了した。この白煙は直ちに炉管内壁に液滴となり付着し、その液滴が成長し、炉管下部に流れ落ち、黄色の油状に液となり炉管下部に溜まった

また、配管には黄白色粉が付着した。

その後800°Cまでの温度上昇に伴い炉管内の黄色の油状の液は、濃縮され蒸気として排気され、また、濃縮後の残留物は、炉管内に黒い炭化物として付着した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

高温部には、コールタールを炭化したような黒い付着物が多量に残った。

低温部(出口付近)には、茶色のグリス状の物を塗りつけたように付着した。

ロ. 液体トラップ

黄白色粉が多量に捕集され、その表面は溶けて茶色に変色した。(写真-8)

ハ. 粉末トラップ

黄白色粉が多量に捕集され、その表面は溶けて茶色に変色した。また、シリカウールは、薄茶色に着色した。(写真-9)

ニ. 配管

黄白色粉が少量付着した。

ホ. 試料ポート

ポート内の残渣物は、炭素粉を軽く固めたような黒い物であった。(写真-10)

(5) K-3+ステアリン酸亜鉛(3:1) (No.5)

① 分解生成物の発生状況

K-3及びステアリン酸亜鉛混合物の分解は、約300°Cから白煙が発生し約500°Cで終了した。この白煙は、黄白色粉となり炉管及び配管に付着した。その後800°Cまでの温度上昇に伴い炉管内の黄白色粉は溶解し茶色の油状の液となり配管側へ移行した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

高温部(試料ポートの上部)には、黒ペンキを塗ったような付着物が残った。

低温部(出口付近)は、全体的に灰色に曇り、その中に黒く炭化した細かい斑点が付着した。



炉管の配管には、黄土色のグリス状の物が付着し、閉塞率は約90%に達していた。

ロ. 液体トラップ

黄白色粉が多量に捕集され、その表面は溶けて茶色に変色した。(写真-11)

ハ. 粉末トラップ

黄白色粉が多量に捕集され、その表面は溶けて茶色に変色した。また、シリカウールは黄茶色に着色した。(写真-12)

ニ. 配管

黄白色粉及びその溶解物が少量付着した。

ホ. 試料ポート

ポート内側には、黒ペンキを塗ったような付着物が残った。

(6) アビセル(2%)及びステアリン酸亜鉛(0.7%)添加グリーンペレット(No.6)

① 分解生成物の発生状況

グリーンペレット中のアビセル及びステアリン酸亜鉛の分解は、約300°Cから白煙が発生し約500°Cで終了した。この白煙は、白色粉となり炉管内に付着した。その後800°Cまでの温度上昇に伴い、この白色粉は溶解乾固し、炉管が薄茶色に着色した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

低温部(出口付近)は、全体的に茶色に着色した。

ロ. 液体トラップ

容器の底に白いワックス状の物がコーティングしたように捕集された。

ハ. 粉末トラップ

シリカウールが黄色に着色した。(写真-13)

ニ. 配管

付着物は無かった。

(7) K-3(2%)及びステアリン酸亜鉛(0.7%)添加グリーンペレット(No.7)

① 分解生成物の発生状況

グリーンペレット中のK-3及びステアリン酸亜鉛の分解は、約300°Cから白煙が発生し約500°Cで終了する。この白煙は、白色粉となり炉管内に付着する。その後800°Cまでの温度上昇に伴い、この白色粉は溶解乾固し、炉管が黄色に着色した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

低温部(出口付近)は、白く少し曇った。

炉管の配管には黄茶色の液滴が少量付着した。

ロ. 液体トラップ

容器の底に白いワックス状の物がコーティングしたように捕集された。

ハ. 粉末トラップ

シリカウールが黄色に着色した。

ニ. 配管

付着物は無かった。

### 3.2 CO<sub>2</sub>ガス雰囲気における加熱分解試験

#### 3.2.1 加熱分解生成物重量測定試験結果

表-3に加熱分解生成物重量測定試験結果を、表-4に有機化合物の性質を示す。

##### (1) アビセル (No.8)

###### ① 系内残留率

分解生成物のうち系内残留率は、残渣が17.3%と1番多く、ついで炉管に付着したものが11.0%、粉末トラップに捕集されたものが7.0%、液体トラップに捕集されたものが5.8%、配管(1)に付着したものが2.1%の順であり、これらを合計すると43.2%となった。

図-7にアビセル分解生成物のパレート図を示す。

###### ② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は、試料採取量全体の56.8%を占めた。

###### ③ O/M変化量

アビセルの残渣生成率は17.3%であり、表-4に示すようにアビセルのC組成比は約44%であることから、残渣が全てCであるとすれば、アビセル中のC全体の約48%が残留する。

仮にアビセル中のC全体の約48%が予焼ペレット中に残留した場合、燃料ペレットに与えるO/M変化量は約0.09に相当する。

なお、算出根拠は、3.1.1項、(1)の③と同様である。

###### ④ Ar-H<sub>2</sub>混合ガス試験との比較

以上の結果と3.1.1項の(1)を比べ、残渣生成率、炉管及び配管付着率、液体トラップ及び粉末トラップ捕集率、気体分子放出率等に大差は見られなかった。従って、アビセルの分解は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガスとCO<sub>2</sub>ガス雰囲気ではほとんど差異は認められない。

図-12にAr-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのアビセル試験結果を示す。

##### (2) ステアリン酸亜鉛 (No.9)

###### ① 系内残留率

分解生成物のうち系内残留率は、炉管に付着したものが43.1%と1番多く、ついで粉末トラップに捕集されたものが18.2%、液体トラップに捕集されたものが14.8%、残渣

が13.1%、配管(1)に付着したものが4.9%、配管(2)に付着したものが1.1%の順であり、これらを合計すると95.1%となった。

図-8にステアリン酸亜鉛分解生成物のパレート図を示す。

② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は、試料採取量全体の4.9%であった。

③ 残渣生成物

残渣生成率は、13.1%であり、これをZnOと考えると以下の通り理論値は12.9%となり

$$\frac{65.4+16}{631.4} \times 100 = 12.9\%$$

試験誤差を考慮すれば良く一致する。

④ Ar-H<sub>2</sub>混合ガス試験との比較

以上の結果と3.1.1項の(2)を比べ、残渣生成率、炉管付着率、配管(1)付着率、液体トラップ捕集率及び配管(2)付着率に大差は見られなかった。

しかし、粉末トラップ捕集率で約10%多く、気体分子放出率で約12%少ない。

図-13にAr-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのステアリン酸亜鉛試験結果を示す。

(3) K-3 (No.10)

① 系内残留率

分解生成物のうち系内残留率は、配管(1)に付着したものが48.2%と1番多く、ついで炉管に付着したものが24.0%、液体トラップに捕集されたものが、14.0%、粉末トラップに捕集されたものが6.0%、配管(2)に付着したものが0.7%の順であり、これらを合計すると92.8%となった。

図-9にK-3分解生成物のパレート図を示す。

② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は、試料採取量全体の7.2%である。

③ Ar-H<sub>2</sub>混合ガス試験との比較

以上の結果と3.1.1項の(3)を比べ、残渣生成率、配管(2)、粉末トラップ捕集率及び気体分子放出率に大差は見られなかった。しかし、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気では大部分が炉管に付着したのに対しCO<sub>2</sub>ガス雰囲気では炉管、配管(1)及び液体トラップに分散されて付着した。

図-14にAr-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのK-3試験結果を示す。

(4) アビセル+ステアリン酸亜鉛(3:1) (No.11)

① 系内残留率

分解生成物のうち系内残留率は、粉末トラップに捕集されたものが、29.6%と1番多く、ついで残渣が21.1%、炉管に付着したものが9.8%、液体トラップに捕集されたもの

が5.2%，配管(1)に付着したものが0.7%の順であり，これらを合計すると66.4%となった。

図-10にアビセル(3)及びステアリン酸亜鉛(1)の分解生成物のパレート図を示す。

## ② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は，試料採取量全体の33.7%を占めた。

この気体分子放出率は，アビセル試験での放出率56.8%とステアリン酸亜鉛試験での放出率4.9%から求めた放出率43.8%より約10%少なかった。

$$\frac{0.537 \times 0.568 + 0.179 \times 0.049}{0.716} \times 100 = 43.8\%$$

## ③ 残渣生成率

残渣生成率は，21.1%である。

この残渣生成率は，アビセル試験での生成率17.3%とステアリン酸亜鉛試験での生成率13.1%から求めた生成率16.3%より約5%多かった。

$$\frac{0.537 \times 0.173 + 0.179 \times 0.131}{0.716} \times 100 = 16.3\%$$

## ④ Ar-H<sub>2</sub>混合ガス試験との比較

以上の結果と3.1.1項の(4)を比較した。

その結果を下記に示す。

イ. 残渣生成率，炉管付着率，配管(1)付着率，液体トラップ捕集率及び配管(2)付着率に大差は見らなかった。

ロ. 粉末トラップ捕集率は，Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気では約10%，CO<sub>2</sub>ガス雰囲気では約30%であり，CO<sub>2</sub>ガス雰囲気の方が20%程多く捕集された。

ハ. 気体分子放出率は，Ar-H<sub>2</sub>ガス雰囲気では約51%，CO<sub>2</sub>ガス雰囲気では約34%であり，Ar-H<sub>2</sub>混合ガスの方が17%程多く放出された。

図-15にAr-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのアビセル(3)及びステアリン酸亜鉛(1)試験結果を示す。

## (5) K-3+ステアリン酸亜鉛(3:1) (No.12)

### ① 系内残留率

分解生成物のうち系内残留率は，粉末トラップに捕集されたものが34.4%と1番多く，ついで液体トラップに捕集されたものが30.6%，炉管に付着したものが18.6%，残渣が2.8%，配管(1)に付着したものが2.2%，配管(2)に付着したものが1.9%の順であり，これらを合計すると90.5%となった。

図-11にK-3(3)及びステアリン酸亜鉛(1)分解生成物パレート図を示す。

## ② 気体分子放出率

分解生成物のうち気体分子放出率は、試料採取量全体の9.5%である。

この気体分子放出率は、K-3試験での放出率7.2%とステアリン酸亜鉛試験での放出率4.9%から求めた放出率6.6%より3%程多かった。

$$\frac{0.480 \times 0.072 + 0.160 \times 0.049}{0.640} \times 100 = 6.6 \%$$

## ③ 残渣生成率

残渣生成率は、2.8%である。

この残渣生成率は、K-3試験での生成率は無かったことから、ステアリン酸亜鉛試験での生成率13.1%から求めた生成率3.3%とほぼ一致した。

$$\frac{0.160 \times 0.131}{0.640} \times 100 = 3.3\%$$

④ Ar-H<sub>2</sub>混合ガス試験との比較

以上の結果と3.1.1項の(5)を比較した。

その結果を下記に示す。

イ. 残渣生成率、配管(1)付着率及び配管(2)付着率に大差は見られなかった。

ロ. 炉管付着率は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で約46%、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で約19%であり、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気の方が27%程多く付着した。

ハ. 液体トラップ捕集率は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で約12%、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で約31%であり、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気の方が約19%多く捕集された。

ニ. 粉末トラップ捕集率は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で約14%、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で約35%であり、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気の方が約21%多く捕集された。

ホ. 気体分子放出率は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で約20%、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で約10%であり、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気の方が約10%程少なかった。

図-16にAr-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのK-3(3)及びステアリン酸亜鉛(1)試験結果を示す。

## (6) アピセル(2%)及びステアリン酸亜鉛(0.7%)添加グリーンペレット(No.13)

## ① 系内残留率

炉管から排気工程へ移行する分解生成物は、液体トラップに捕集されたものが16.6%、粉末トラップに捕集されたものが6.3%、炉管に付着したものが0.8%、配管(1)に付着したものが0.8%であり、これらを合計すると23.7%となった。

## ② 試料重量の減少

試料の試験前のグリーンペレット重量4.680gが試験後には、4.480gとなり、0.200g減少し、減少率は4.3%である。

これは、アビセル (0.0936 g) 及びステアリン酸亜鉛 (0.0928 g) 添加量0.126 g より 0.064 g 多く減少し、減少率は1.37%である。

仮に燃料ペレット中の酸素1.37%がCOとして放出した場合、燃料ペレットに与えるO/M 変化量は、約0.027 に相当する。

以下にその根拠を示す。

1 gのMOX中の酸素は、O/M=2.00の場合、 $7.4 \times 10^{-3}$  moleであり、その1.37%の酸素がCOとして放出されたとすると、O/Mの変化量は、以下の通りである。

$$\frac{7.4 \times 10^{-3} \times 0.0137 \times 2.00}{7.4 \times 10^{-3}} = 0.027$$

### ③ Ar-H<sub>2</sub>混合ガス試験との比較

以上の結果を3.1.1項の(6)を比較した。

その結果を下記に示す。

イ. 液体トラップ捕集率は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で約10%、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で約17%であり、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気の方が約7%多く捕集された。

ロ. 粉末トラップ捕集率は、両方のガス雰囲気とも約6%であり、大差は見られなかった。

ハ. 試料重量の減少量から求めたO/Mの変化量は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で0.024、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気では0.027であり、大きな差異は見られなかった。

図-17にAr-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのアビセル(2%)及びステアリン酸亜鉛(0.7%) 添加グリーンペレット試験結果を示す。

### (7) K-3 (2%) 及びステアリン酸亜鉛 (0.7%) 添加グリーンペレット (No.14)

#### ① 系内残留率

炉管から排気工程へ移行する分解生成物は、粉末トラップに捕集されたものが20.5%、ついで液体トラップに捕集されたものが18.1%、炉管に付着したものが0.6%、配管(1)に付着したものが0.6%、配管(2)に付着したものが0.6%の順であり、これらを合計すると40.4%となった。

#### ② 試料重量の減少

試料の試験前のグリーンペレット重量6.133 gが試験後には5.875 gとなり、0.258 g減少し、減少率は4.2%である。

これは、K-3 (0.1227 g) 及びステアリン酸亜鉛(0.0429 g) 添加量0.166 g より0.092 g 多く減少し、減少率は1.50%である。

仮に燃料ペレット中の酸素1.50%がCOとして放出した場合、燃料ペレットに与えるO/M 変化量は約0.030に相当する。

以下にその根拠を示す。

1 gのMOX中の酸素は、 $O/M=2.00$ の場合、 $7.4 \times 10^{-3}$  moleであり、その1.05%の酸素が $CO$ として放出されたとすると、 $O/M$ 変化量は、以下の通り0.03である。

$$\frac{7.4 \times 10^{-3} \times 0.015 \times 2.00}{7.4 \times 10^{-3}} = 0.03$$

### ③ Ar-H<sub>2</sub>混合ガス試験との比較

以上の結果と3.1.1項の(7)を比較した。

その結果を下記に示す。

- イ. 炉管付着率、配管(1)付着率及び配管(2)付着率は、両方のガス雰囲気とも少量であり、大差は見られなかった。
- ロ. 液体トラップ捕集率は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で約6%、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で約18%であり、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気の方が12%程多く捕集された。
- ハ. 粉末トラップ捕集率は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で約19%、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で約21%であり、その差は約2%とわずかであった。
- ニ. 試料重量の減少量から推定した $O/M$ の変化量は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で0.021、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で0.030である。

### ④ アビセル(2%)及びステアリン酸亜鉛(0.7%)添加グリーンペレットとの比較

以上の結果と3.2.1項の(6)の結果を比較した。その結果を下記に示す。

- イ. 炉管付着率、配管(1)付着率、液体トラップ及び配管(2)付着率に大差はみられなかった。
- ロ. 粉末トラップ捕集率は、アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットで約6%、K-3及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットで約21%であり、アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットの方が15%程少ない。
- ハ. 試料重量の減少量から推定した $O/M$ の変化量は、アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットで0.027、K-3及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットで0.030であり、大きな差異はなかった。

図-18にAr-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのK-3(2%)及びステアリン酸亜鉛(0.7%)添加グリーンペレット試験結果を、図-20にCO<sub>2</sub>ガスにおけるポアフォーマの違いによる試験結果を示す。

## 3.2.2 目視観察結果

### (1) アビセル (No.8)

#### ① 分解生成物の発生状況

アビセルの分解は、約200℃から白煙が発生し約500℃で終了した。この白煙は直ちに

炉管内壁に液滴となり付着し、その液滴が成長し、炉管下部に流れ落ち黄色の油状の液となり炉管に溜まった。その後800℃までの温度上昇に伴い、この液は濃縮され、蒸気として排気される過程で冷えて配管に付着するとともに液体トラップ及び粉末トラップに捕集された。

また、濃縮後の残留物は、炉管部に黒い炭化物として付着した。

以上の発生状況は、Ar-H<sub>2</sub>混合ガス試験とほとんど変わらなかった。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

高温部には、コールドロールを炭化したような黒い付着物が多量に残った。

低温部（出口付近）には茶色のグリス状の物が付着した。（写真-14）

ロ. 液体トラップ

赤茶色の水飴状の液が少量捕集された。（写真-15）

ハ. 粉末トラップ

シリカウールは、黄茶色に着色した。（写真-16）

ニ. 配管

黄色の液滴が少量付着した。

ホ. 試料ボート

ボート内に残っていた残渣物は、炭素粉を軽く固めたような黒い物である。

(2) ステアリン酸亜鉛 (No.9)

① 分解生成物の発生状況

ステアリン酸亜鉛の分解は、約300℃から白煙が発生し約500℃で終了した。この白煙は、黄白色粉となり炉管下部に多量に堆積する他、配管、液体トラップ及び粉末トラップに付着した。その後、800℃までの温度上昇に伴い炉管内の黄白色粉は、溶解し流出するが、配管に付着した黄白色粉に流れを妨げられ、黄色のロウ状の物となり配管に付着した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

高温部（試料ボート上部）には乳白色の汚れが付着した。

低温部（出口付近）には、油を塗布したような汚れがわずかに付着した。

配管部には、黄色のロウ状の物が付着し、閉塞率は約99%であった。

ロ. 液体トラップ

白色粉が多量にトラップされ、その白色粉の表面は黄白色に変色した。（写真-17）

ハ. 粉末トラップ

黄白色粉が多量にトラップされた。



また、シリカウールの着色は無かった。(写真-18)

ニ. 配管

黄白色粉が多量に付着した。

ホ. 試料ボート

ボート内側に乳白色のペンキを塗ったような付着物が残った。

(3) K-3 (No.10)

① 分解生成物の発生状況

K-3の分解は、約350℃から白煙が発生し約500℃で終了した。この白煙は、白色粉となり炉管、配管に付着した。その後、800℃までの温度上昇に伴った炉管の白色粉は、溶解、蒸発して無くなった。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

高温部には、茶色の斑点状の汚れが極微量付着した。

配管部には、白色のロウ状物が付着し、閉塞率は約90%であった。

ロ. 液体トラップ

白色粉が多量に捕集された。(写真-19)

ハ. 粉末トラップ

白色粉が多量に捕集され、その表面は黄色に着色した。また、シリカウールはわずかに黄色に着色した。(写真-20)

ニ. 配管

炉管の近くの配管には、白色のロウ状の物が付着し、閉塞率は約95%に達した。

また、他の配管には白色粉が付着した。

ホ. 試料ボート

ボート内に残渣は、全く無かった。

(4) アビセル+ステアリン酸亜鉛(3:1) (No.11)

① 分解生成物の発生状況

アビセル及びステアリン酸亜鉛混合物の分解は、約300℃から白煙が発生し、約500℃で終了した。この白煙は直ちに炉管内壁に液滴となり付着し、その液滴が成長し、炉管下部に流れ落ち黄色の油状の液となり炉管下部に溜まった。

また配管には、黄白色粉が付着した。

その後800℃までの温度上昇に伴い炉管内の黄色の油状の液は、濃縮され蒸気として排气され、また、濃縮液の残留物は、炉管内に黒い炭化物として付着した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

高温部には、コールタールを炭化したような黒い付着物が多量に残った。

(写真-21)

ロ. 液体トラップ

黄白色粉が多量に捕集された。(写真-22)

ハ. 粉末トラップ

黄白色粉が多量に捕集された。その表面は溶けて茶色に変色した。また、シリカウールは黄色に着色した。(写真-23)

ニ. 配管

黄白色粉が付着した。

ホ. 試料ポート

ポート内の残渣物は、炭素粉を軽く固めたような黒い物である。

(5) K-3 + ステアリン酸亜鉛 (3 : 1) (No.12)

① 分解生成物の発生状況

K-3 とステアリン酸亜鉛の混合物の分解は、約300°Cから白煙が発生し約500°Cで終了した。この白煙は、黄白色となり炉管及び配管に付着した。その後、800°Cまでの温度上昇に伴い炉管の黄白色粉は、溶解し茶色の油状の液となり配管へ移行した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

高温部 (試料ポートの上部) には、乳白色のペンキを塗布したような付着物が残った。

低温部 (出口付近) には、黄色のグリス状の物が付着した。

配管部には、黄色のグリス状の物が付着し、閉塞率は約30%であった。

ロ. 液体トラップ

黄白色粉が多量に捕集され、その表面は溶解し黄茶色に変色した。(写真-24)

ハ. 粉末トラップ

黄白色粉が多量に捕集され、その表面は溶解し茶色に変色した。また、シリカウールも少し黄色に着色した。(写真-25)

ニ. 配管

黄白色粉が付着した。

ホ. 試料ポート

ポート内側に乳白色のペンキを塗ったような付着物が残った。

(6) アビセル (2%) 及びステアリン酸亜鉛 (0.7%) 添加グリーンペレット (No.13)

① 分解生成物の発生状況

グリーンペレット中のアビセル及びステアリン酸亜鉛の分解は、約200°Cから白煙が発

生し約400℃で終了した。この白煙は、炉管及び配管に細かい液滴として付着した。その後800℃までの温度上昇に伴い、この液は乾固し、炉管が黄色に着色した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

低温部（出口付近）には、コールタールを薄めた液の乾固物が斑点状に付着（茶色）した。

ロ. 液体トラップ

付着物は無かった。

ハ. 粉末トラップ

シリカウールは、わずかに黄色の着色があった。

ニ. 配管

付着物は無かった。

(7) K-3（2%）及びステアリン酸亜鉛（0.7%）添加グリーンペレット(No.14)

① 分解生成物の発生状況

グリーンペレット中のK-3及びステアリン酸亜鉛の分解は、約300℃から白煙が発生し約400℃で終了した。この白煙は、白色粉となり炉管及び配管に付着した。その後800℃までの温度上昇に伴い、この白色粉は、溶解乾固し、炉管が黄色に着色した。

② 分解生成物の付着状態

イ. 炉管

茶色のコールタール状の乾固物が斑点状に極少量付着した。

ロ. 液体トラップ

黄色のグリス状の物が薄くコーティングしたように付着した。

ハ. 粉末トラップ

シリカウールは、わずかに黄色に着色した。

ニ. 配管

付着物は無かった。

表-2 加熱分解生成物重量測定試験結果

雰囲気ガス：95%Ar-5%H<sub>2</sub>混合ガス  
流 量：100ml/min

資 料 番 号	試料採取量 (g)	残 渣 量 (g)	残渣生成率 (%)	炉管付着率 (%)	配管(1)付着 率 (%)	液体トラップ 捕集率(%)	配管(2)付着 率 (%)	粉末トラップ 捕集率(%)	装置回収率(%) 気体放出率(%)
No.1 アビセル	1.025	0.169	16.49	10.34	0.0	7.41	0.0	5.76	40.00
									60.00
No.2 ステアリン酸亜鉛	0.365	0.035	9.59	47.67	0.0	17.81	0.0	8.22	83.29
									16.71
No.3 K-3	0.919	0.001	0.11	85.96	0.0	1.63	0.0	2.72	90.42
									9.58
No.4 アビセル+ステアリン 酸亜鉛 (3:1)	0.961 (0.721+ 0.240)	0.206	21.44	14.15	0.10	3.23	0.0	10.20	49.12
									50.88
No.5 K-3 +ステアリン 酸亜鉛 (3:1)	0.816 (0.612+ 0.204)	0.020	2.45	46.32	4.41	12.38	0.0	14.46	80.02
									19.98
No.6 グリーンペレット アビセル(2%)+ ステアリン 酸亜鉛(0.7%)	4.725 (0.0945 + 0.0331)	4.540 * -0.185	△	▲	▲	10.19	▲	6.27	16.46
									?
No.7 グリーンペレット K-3(2%) + ステアリン 酸亜鉛(0.7%)	4.762 (0.0952 + 0.0333)	4.583 * -0.179	△	2.33	0.0	6.22	0.0	18.66	27.21
									?

\* : グリーンペレットの重量変化  
- : 試料の減衰重量  
△ : 測定不可  
▲ : 未測定  
? : 不明な点がある為計算しない

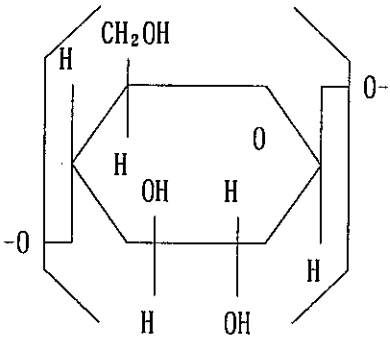
表-3 加熱分解生成物重量測定試験結果

雰囲気ガス：CO<sub>2</sub>ガス  
流 量：100ml/min

資 料 番 号	試料採取量 (g)	残 渣 量 (g)	残渣生成率 (%)	炉管付着率 (%)	配管(1)付着 率 (%)	液体トラップ 捕集率(%)	配管(2)付着 率 (%)	粉末トラップ 捕集率(%)	装置回収率(%) 気体放出率(%)
No. 8 アビセル	0.771	0.133	17.25	11.02	2.08	5.84	0.0	7.00	43.19
									56.81
No. 9 ステアリン酸亜鉛	0.473	0.062	13.11	43.13	4.86	14.80	1.06	18.18	95.14
									4.86
No.10 K-3	1.003	0.0	0.0	24.03	48.16	13.96	0.70	5.98	92.83
									7.17
No.11 アビセル+ステアリン 酸亜鉛 (3 : 1)	0.716 (0.537+ 0.179)	0.151	21.09	9.78	0.70	5.17	0.0	29.61	66.35
									33.65
No.12 K-3 +ステアリン 酸亜鉛 (3 : 1)	0.640 (0.480+ 0.160)	0.018	2.81	18.59	2.19	30.63	1.88	34.38	90.48
									9.52
No.13 グリーンペレット アビセル(2%)+ ステアリン 酸亜鉛(0.7%)	4.680 (0.0936+ 0.0328)	* 4.480 -0.200	△	0.79	0.79	16.61	0.0	6.33	23.73
									?
No.14 グリーンペレット K-3(2%) + ステアリン 酸亜鉛(0.7%)	6.133 (0.1227+ 0.0429)	* 5.875 -0.258	△	0.60	0.60	18.12	0.60	20.53	40.45
									?

\* : グリーンペレットの重量変化  
- : 試料の減衰重量  
△ : 測定不可  
? : 不明な点がある為計算しない

表-4 有機化合物の性質

化合物名	化学式	融点	沸点	分子量	原子組成比 (%)
アビセル (結晶性セルロース)		≒350 ~ 400°C (分解)	—	162	$C : \frac{6 \times 12}{162} \times 100 = 44.44$ $O : \frac{5 \times 16}{162} \times 100 = 49.38$ $H : \frac{10 \times 1}{162} \times 100 = 6.17$
K-3 グリセリン トリヒド ロキシ ステアラート	$\begin{array}{c} CH_2-COOR \\   \\ CH-COOR \\   \\ CH_2-COOR \\ R=(CH_2)_{10}-CH(OH)-(CH_2)_5-CH_3 \end{array}$	85~87°C	300 ~ 350°C	938	$C : \frac{57 \times 12}{938} \times 100 = 72.93$ $O : \frac{9 \times 16}{938} \times 100 = 15.35$ $H : \frac{110 \times 1}{938} \times 100 = 11.73$
ステアリン酸亜鉛	$[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2 Zn$	≒140 °C	—	361.4	$C : \frac{36 \times 12}{631.4} \times 100 = 68.42$ $O : \frac{4 \times 16}{631.4} \times 100 = 10.13$ $H : \frac{70 \times 1}{631.4} \times 100 = 11.09$ $Zn : \frac{65.4}{631.4} \times 100 = 10.36$

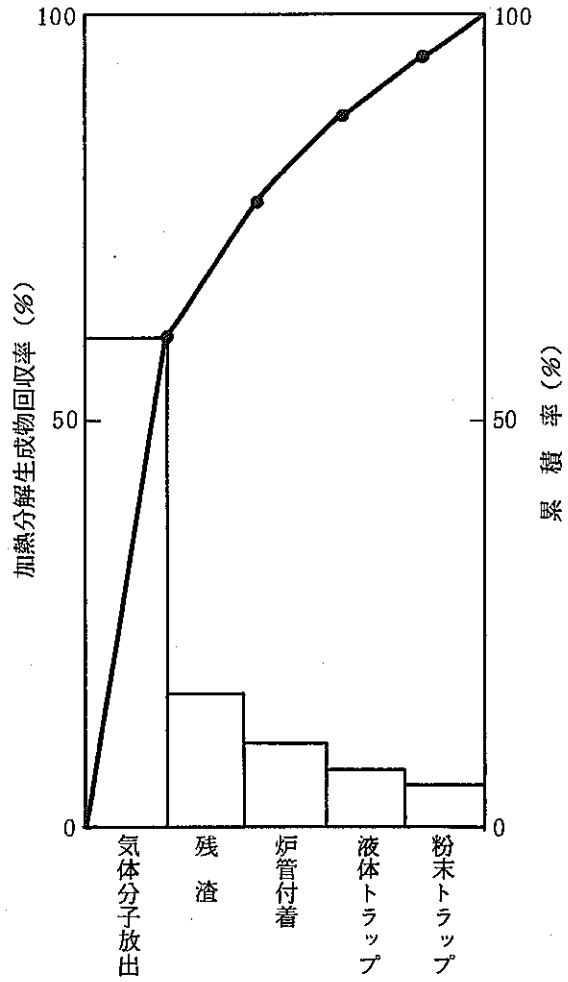


図-2 アビセル (No.1) の分解生成物パレート図

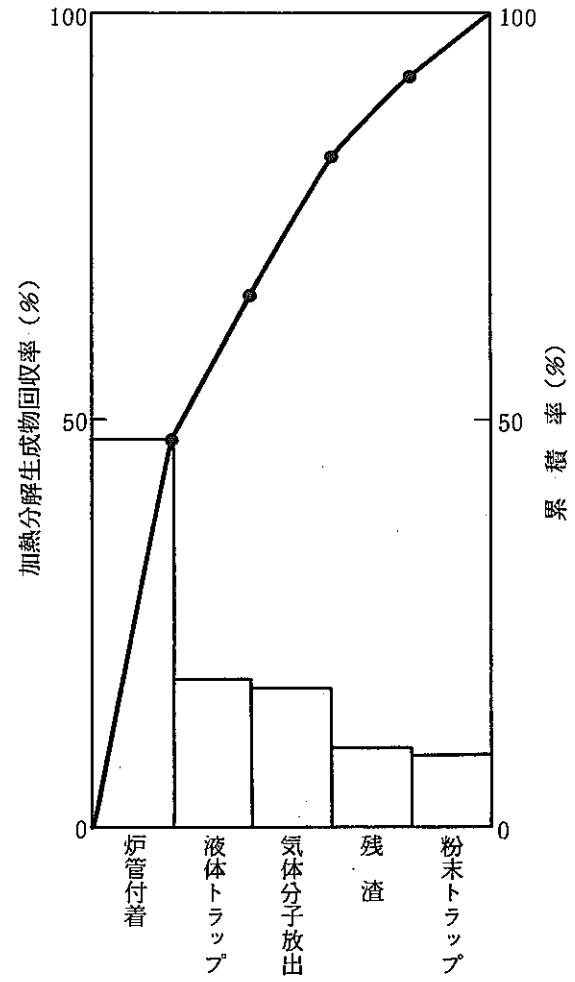


図-3 ステアリン酸亜鉛 (No.2) 分解生成物パレート図

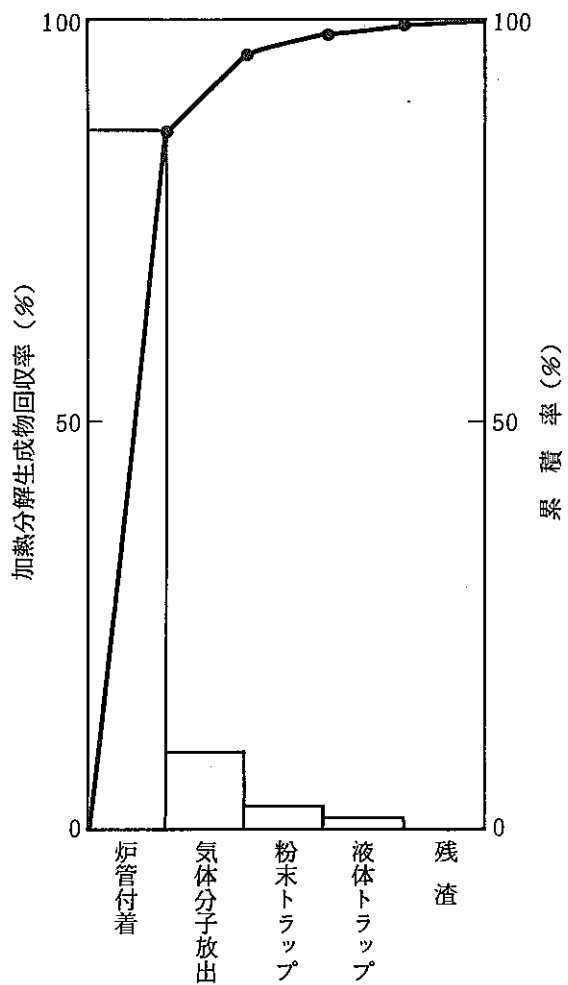


図-4 K-3 (No. 3) 分解生成物パレート図

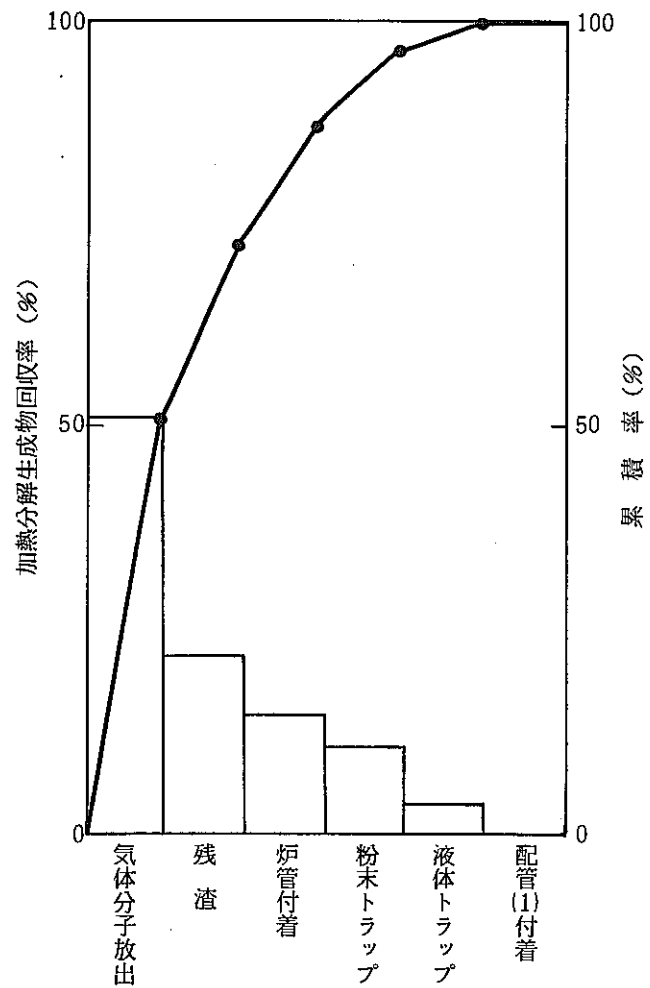


図-5 アビセル(3)+ステアリン酸亜鉛(1) (No. 4) 分解生成物パレート図



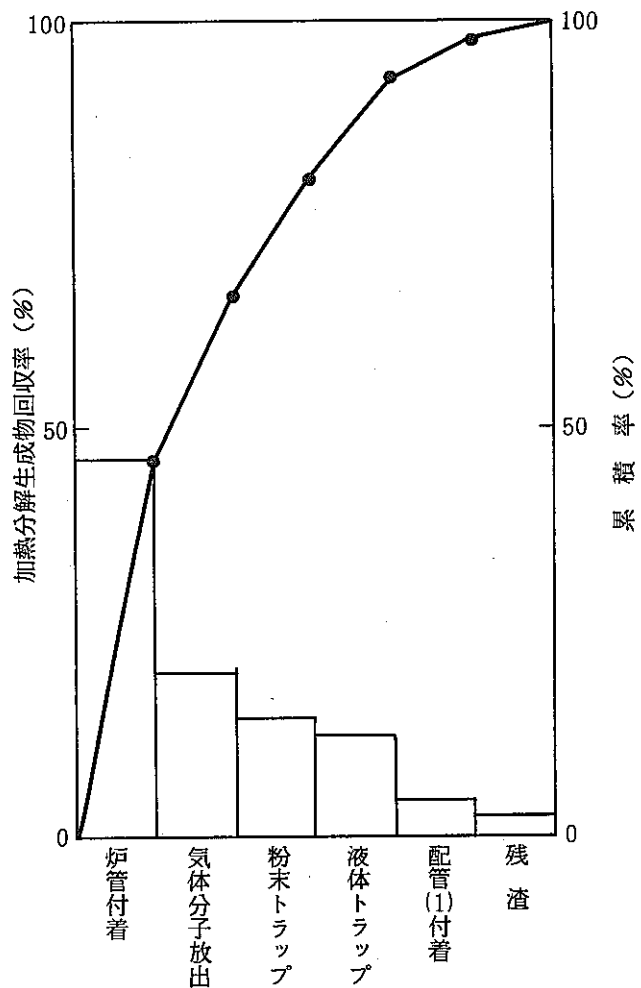


図-6 K-3(3)+ステアリン酸亜鉛(1) (No. 5) 分解生成物パレート図

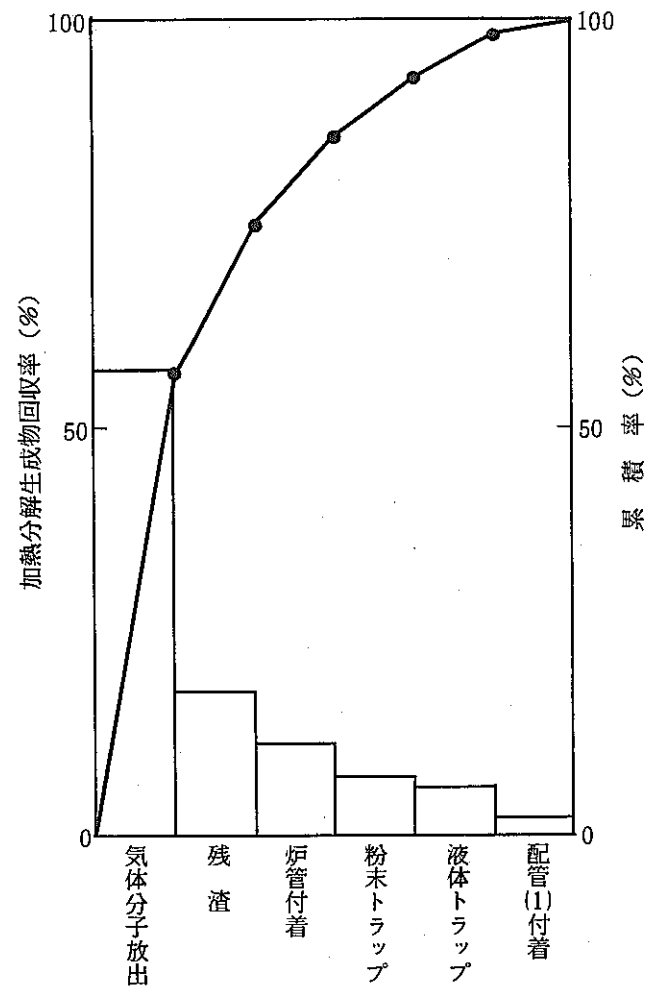


図-7 アビセル (No. 8) 分解生成物パレート図

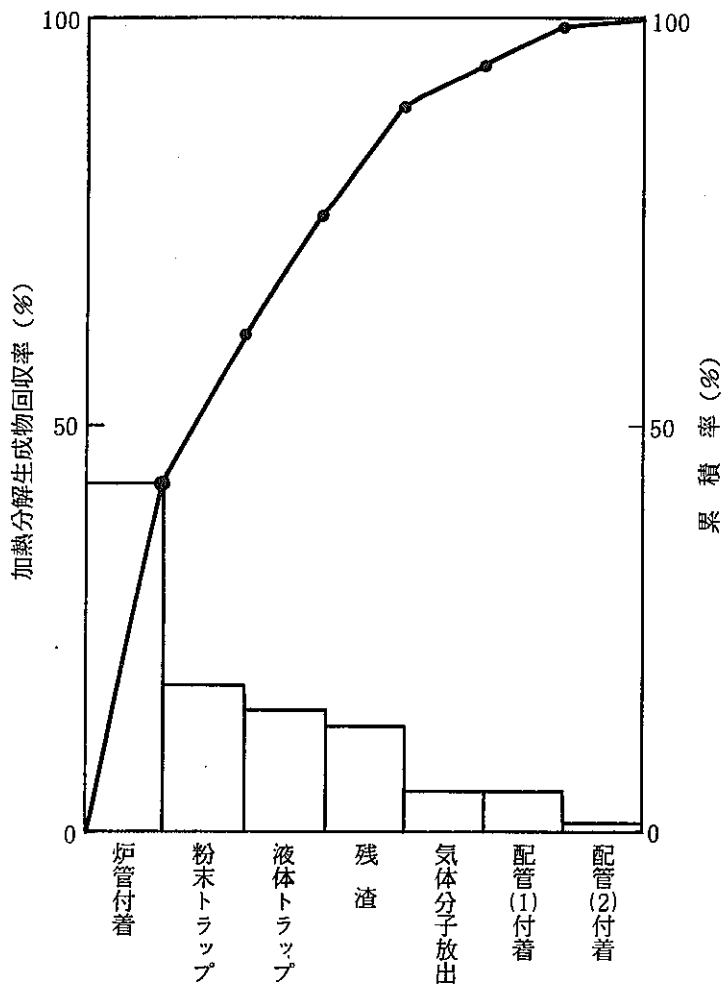


図-8 ステアリン酸亜鉛 (No.9) 分解生成物パレート図

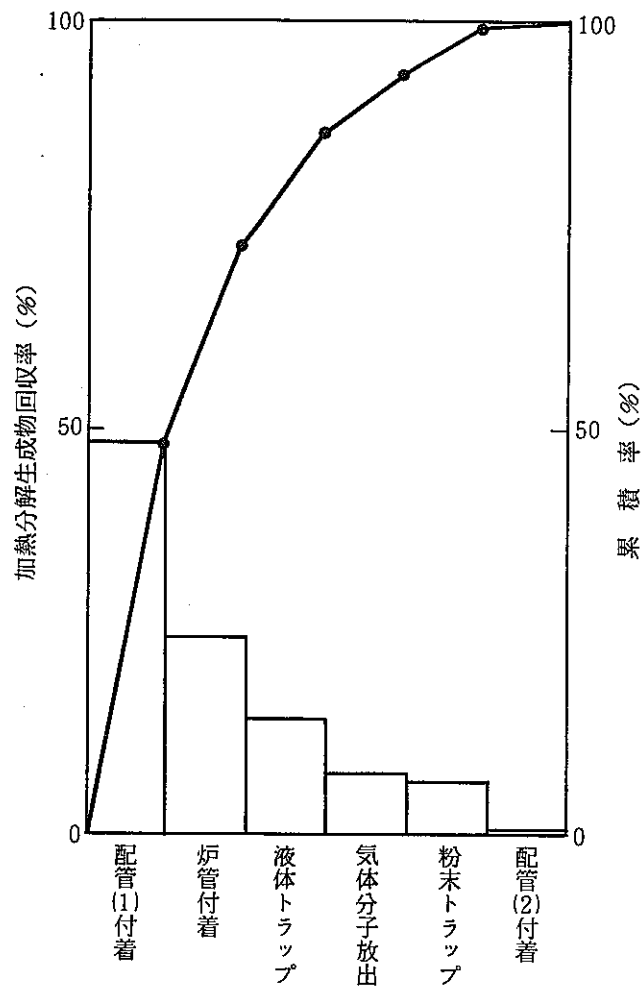


図-9 K-3 (No.10) 分解生成物パレート図

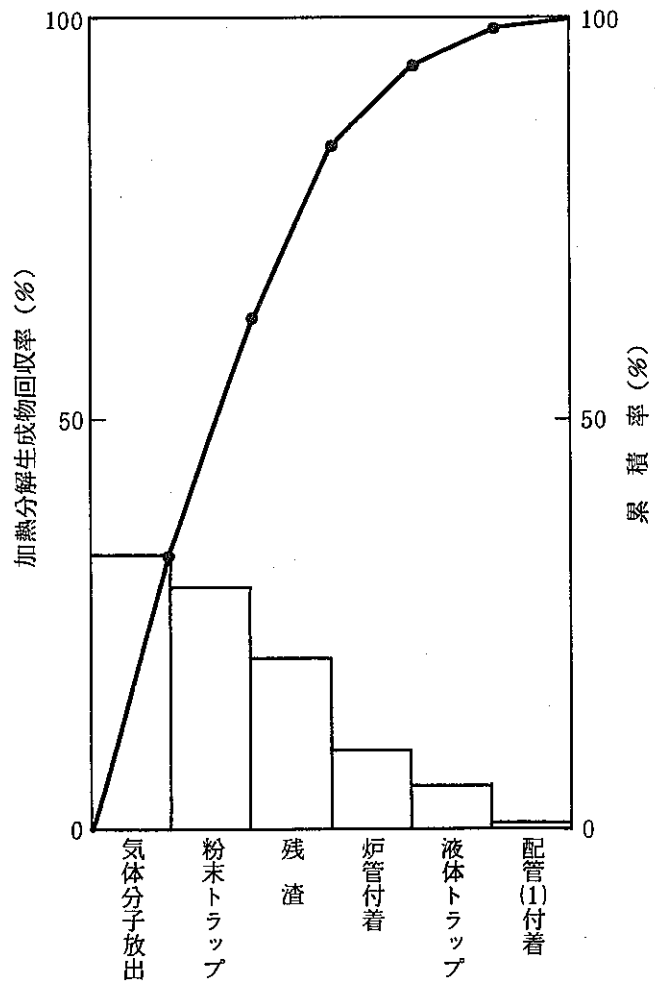


図-10 アビセル(3)+ステアリン酸亜鉛(1) (No.11)  
分解生成物パレート図

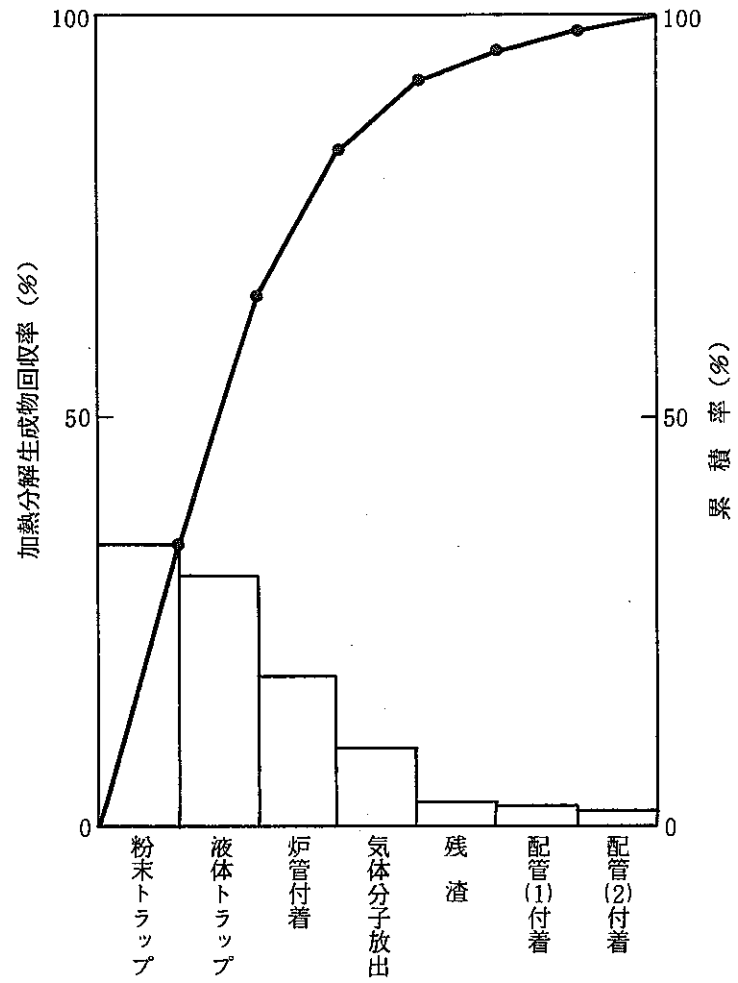


図-11 K-3(3)+ステアリン酸亜鉛(1) (No.12)  
分解生成物パレート図

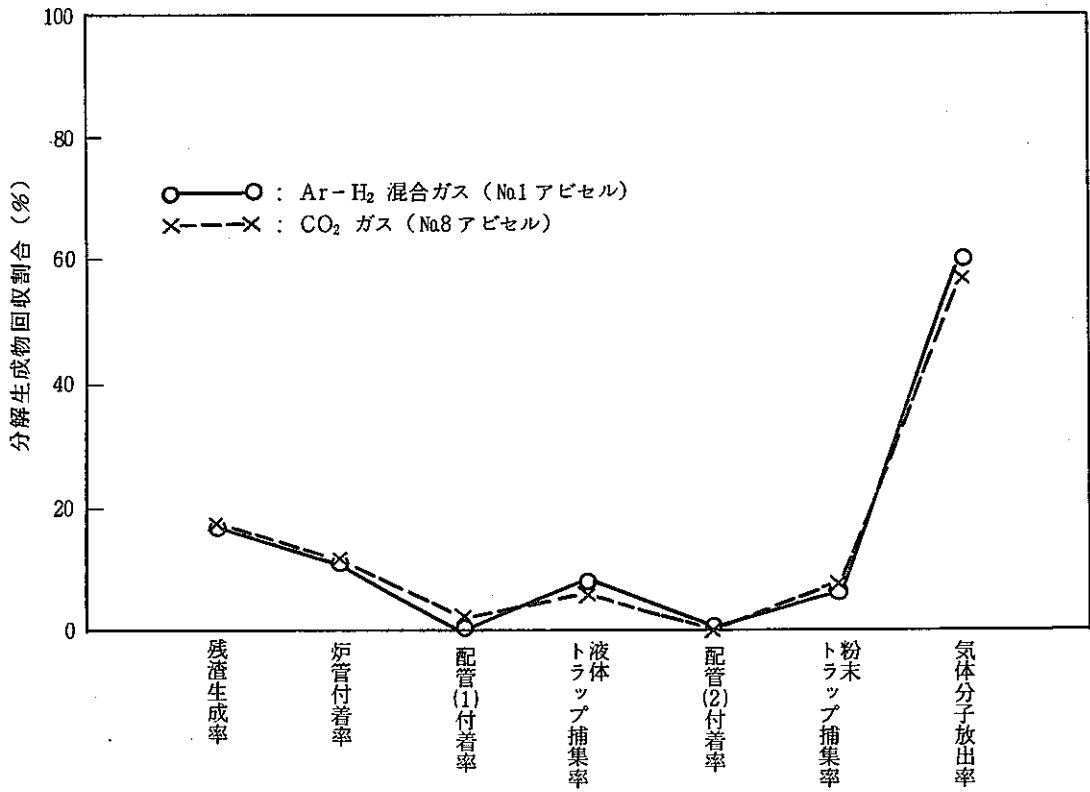


図-12 Ar-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのアビセル試験結果

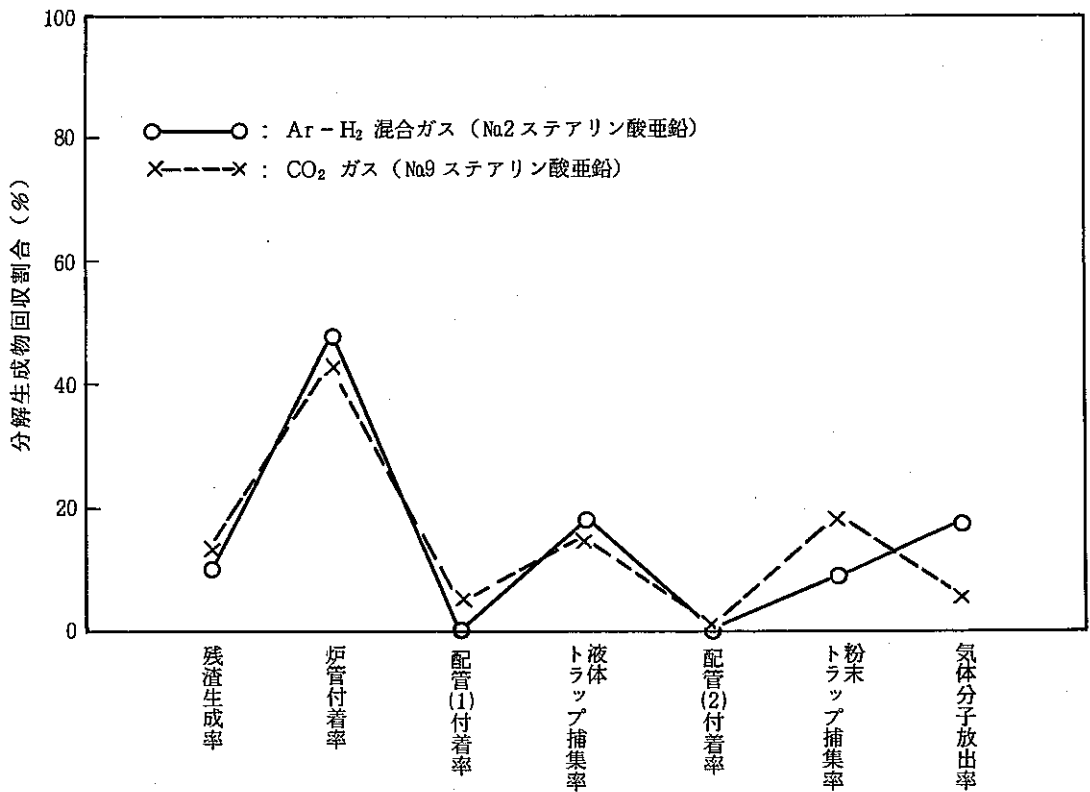


図-13 Ar-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのステアリン酸亜鉛試験結果

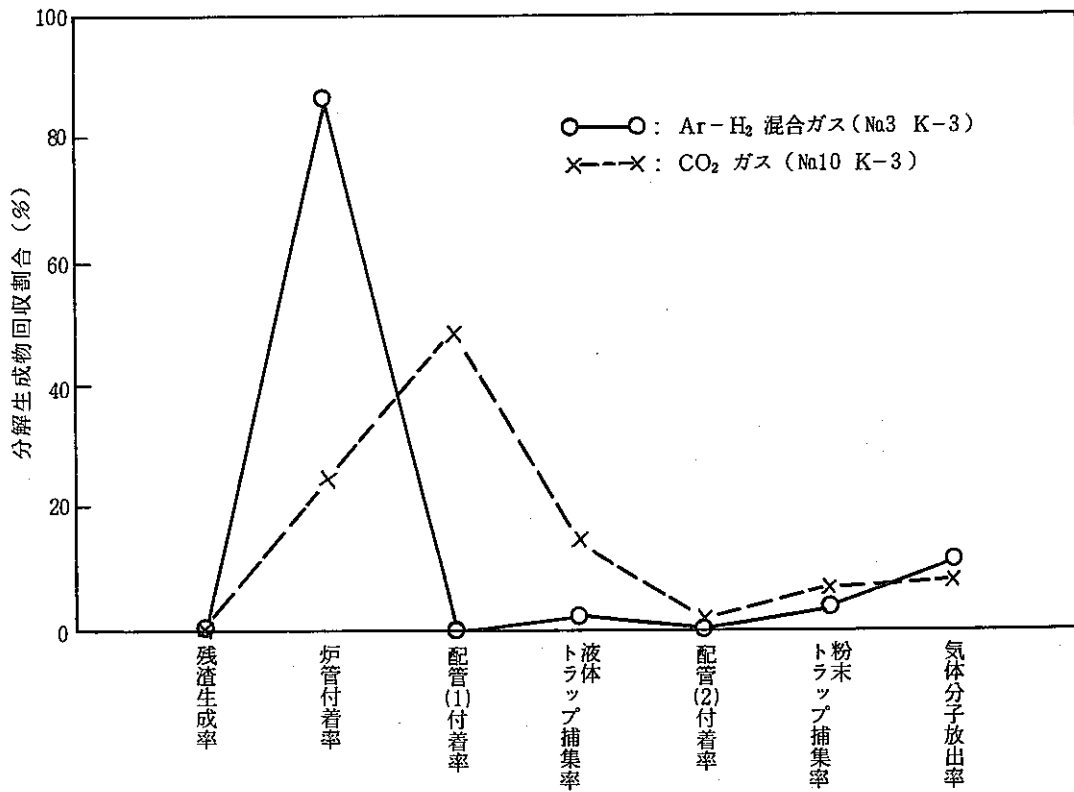


図-14 Ar-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのK-3試験結果

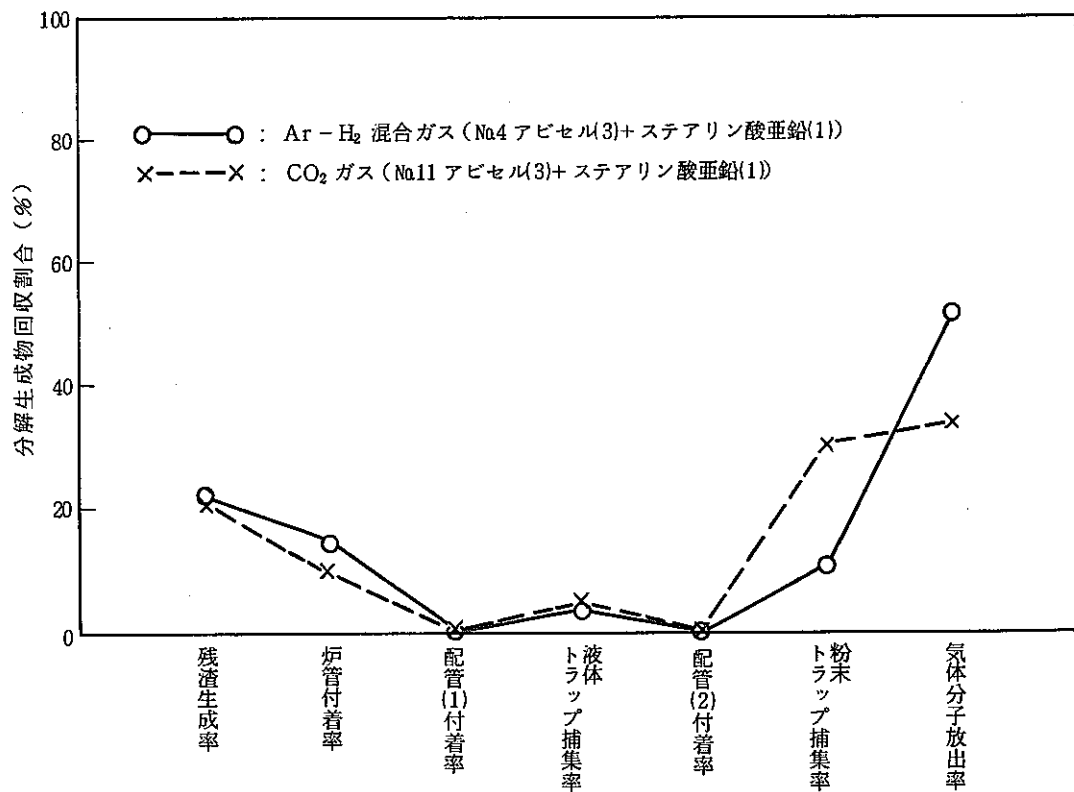


図-15 Ar-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのアビセル(3)+ステアリン酸亜鉛(1)試験結果

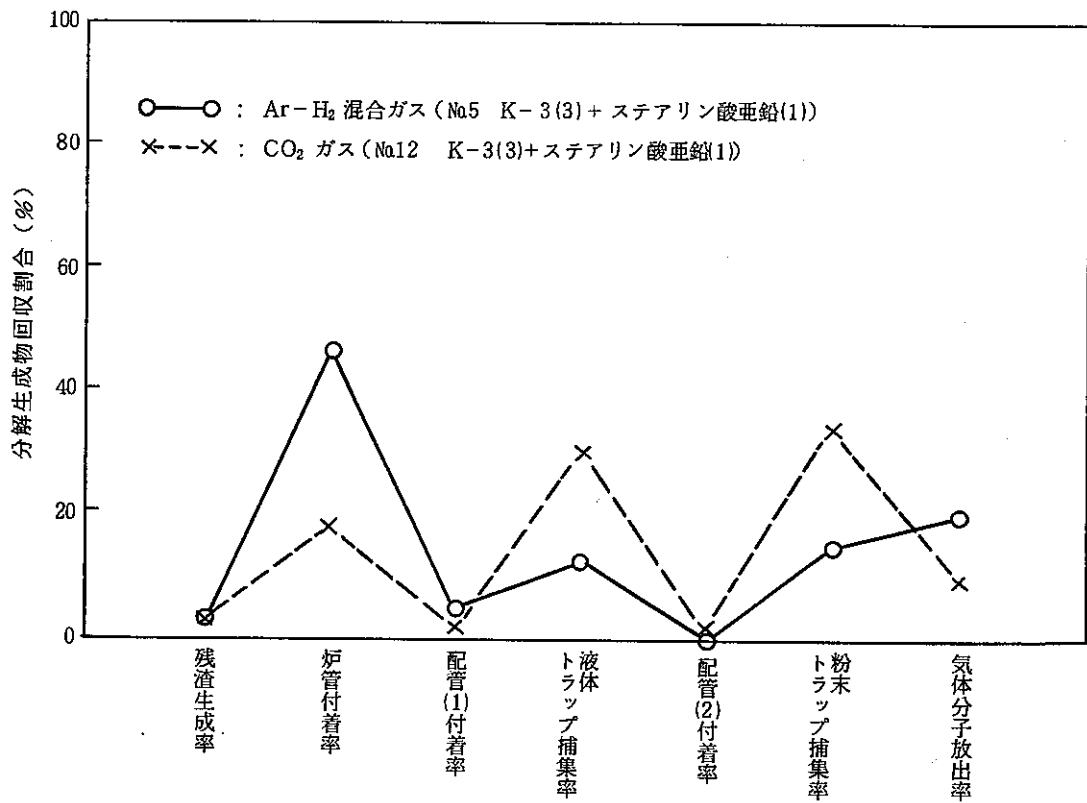


図-16 Ar-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのK-3(3)+ステアリン酸亜鉛(1)試験結果

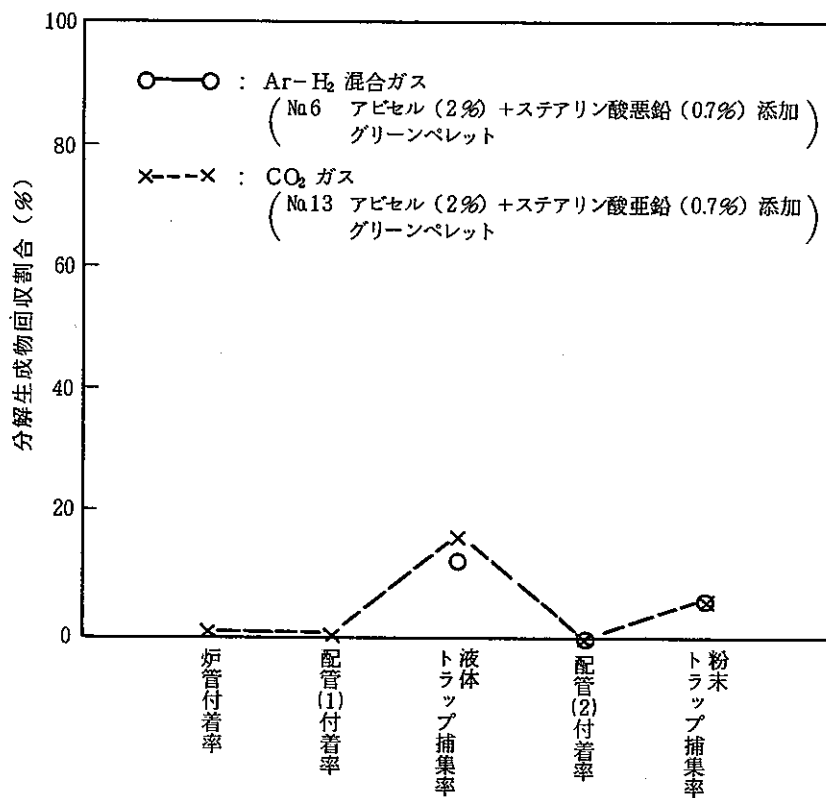


図-17 Ar-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのグリーンペレット (アビセル(2%)ステアリン酸亜鉛(0.7%)) 試験結果

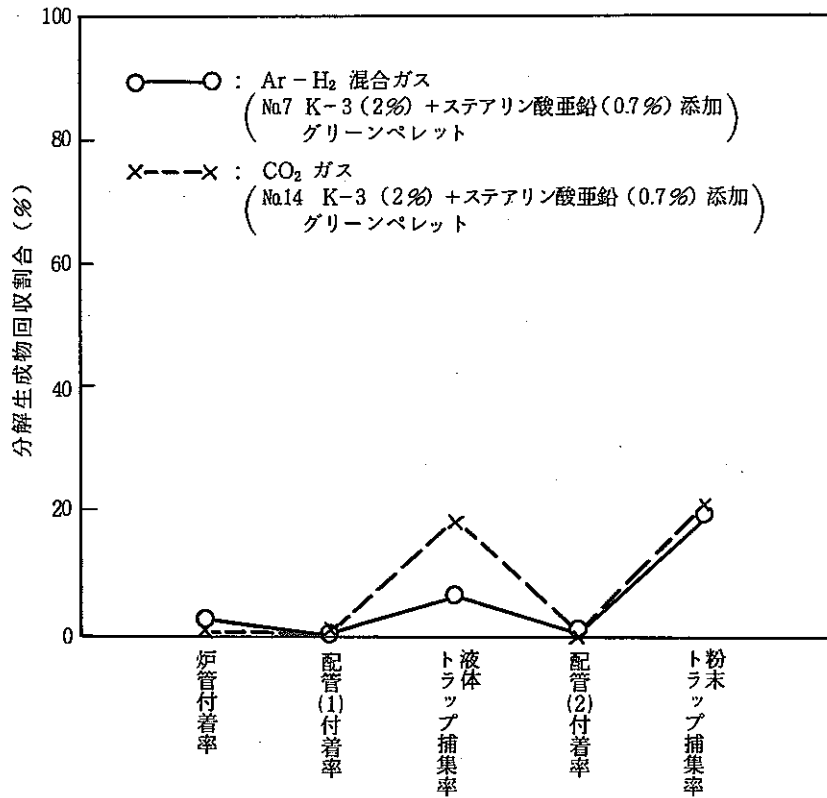


図-18 Ar-H<sub>2</sub>混合ガス及びCO<sub>2</sub>ガスのグリーンペレット { K-3 (2%) ステアリン酸亜鉛(0.7%) } 試験結果

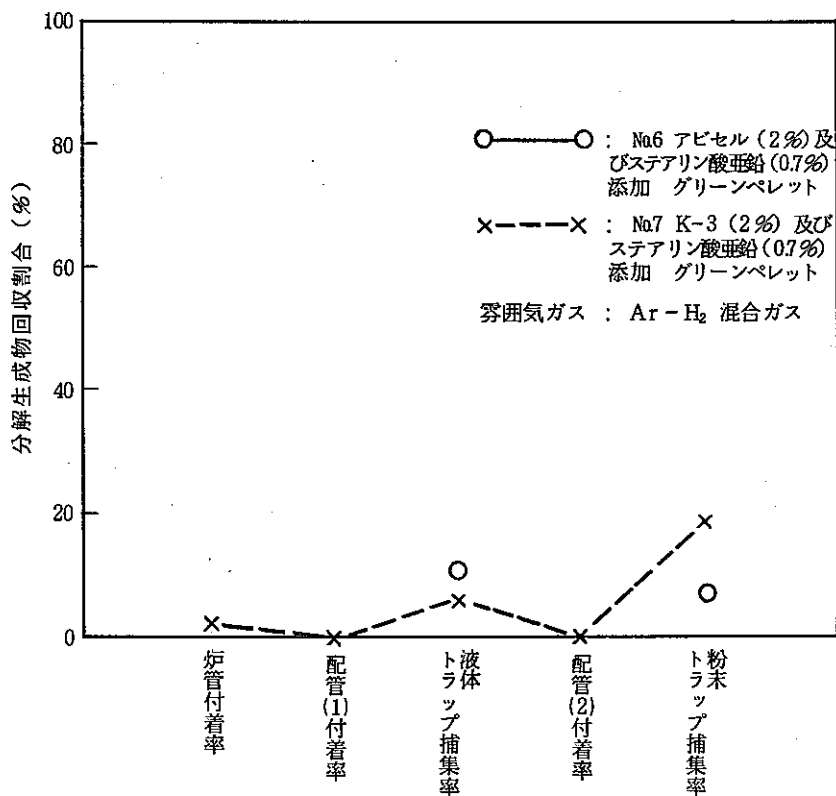


図-19 Ar-H<sub>2</sub>混合ガスにおけるポアフォームの違いによる試験結果

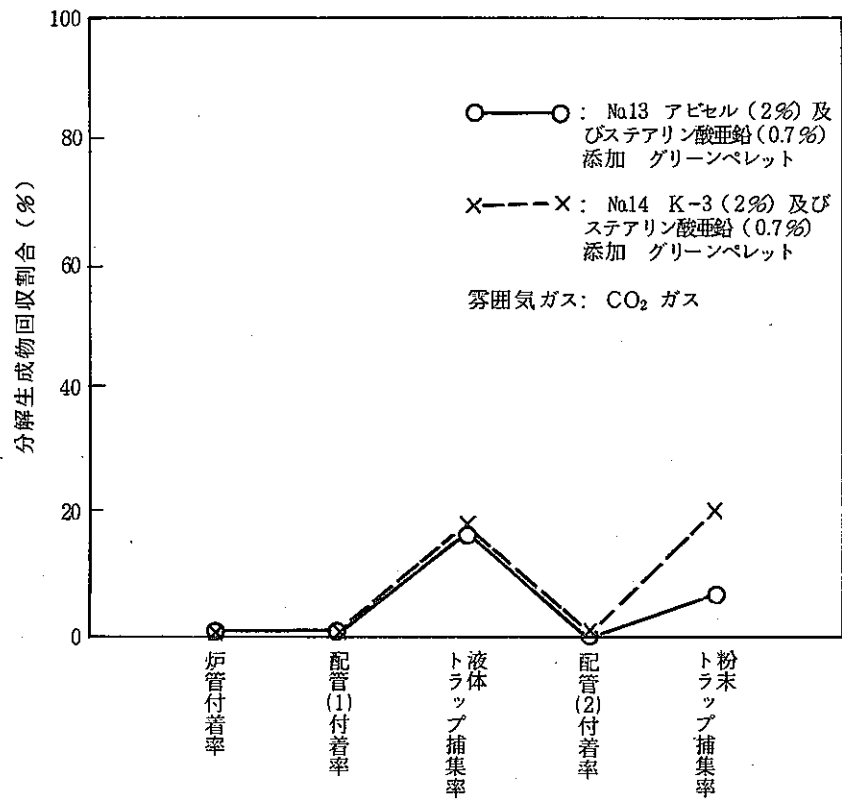


図-20 CO<sub>2</sub>ガスにおけるポアフォームの違いによる試験結果



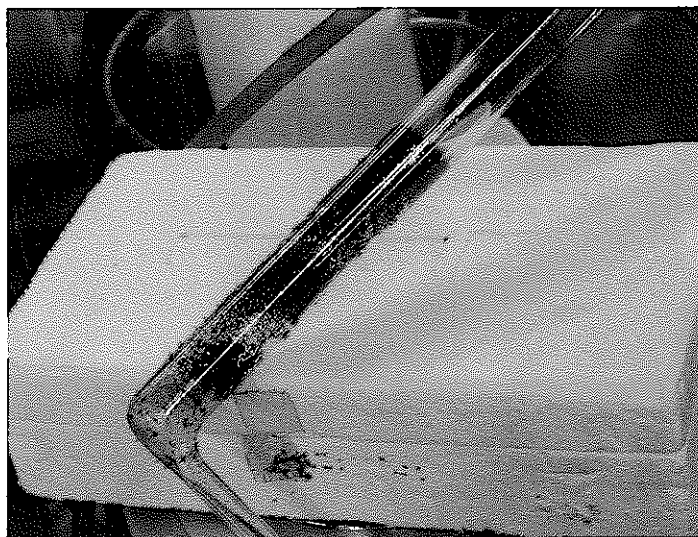


写真-1 資料No.1 (炉管)



写真-2 資料No.1 (液体トラップ)

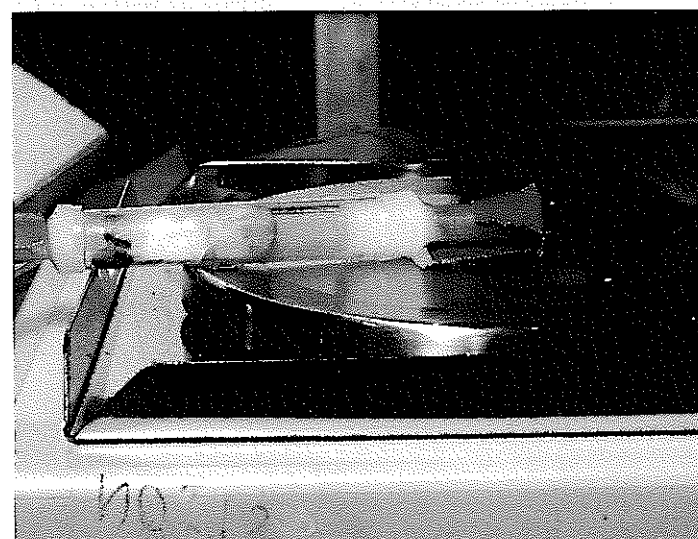


写真-3 資料No.1 (粉末トラップ)



写真-4 資料No.2 (液体トラップ)

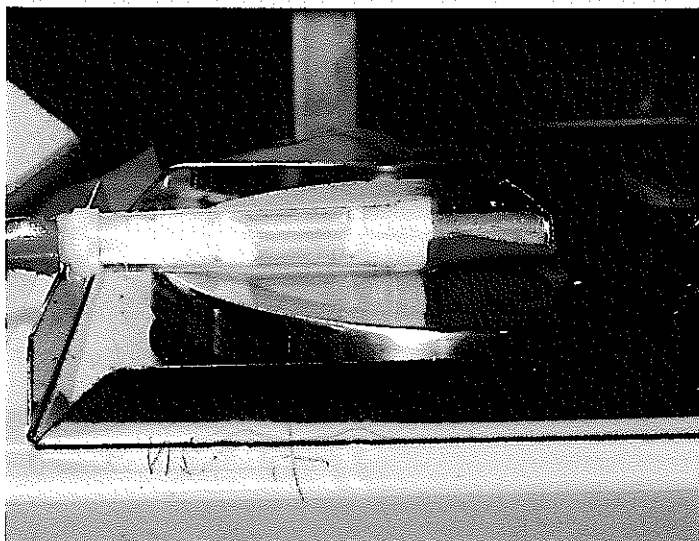


写真-5 資料No.2 (粉末トラップ)



写真-6 資料No.3 (液体トラップ)

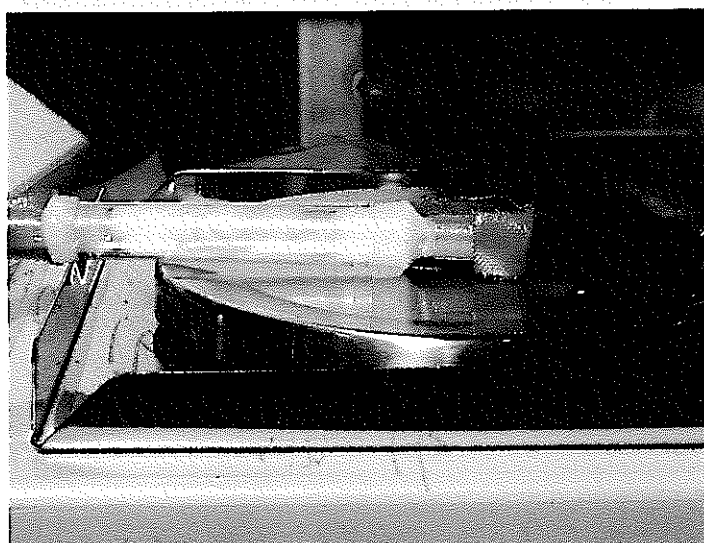


写真-7 資料No.3 (粉末トラップ)



写真-8 資料No.4 (液体トラップ)



写真-9 資料No.4 (粉末トラップ)

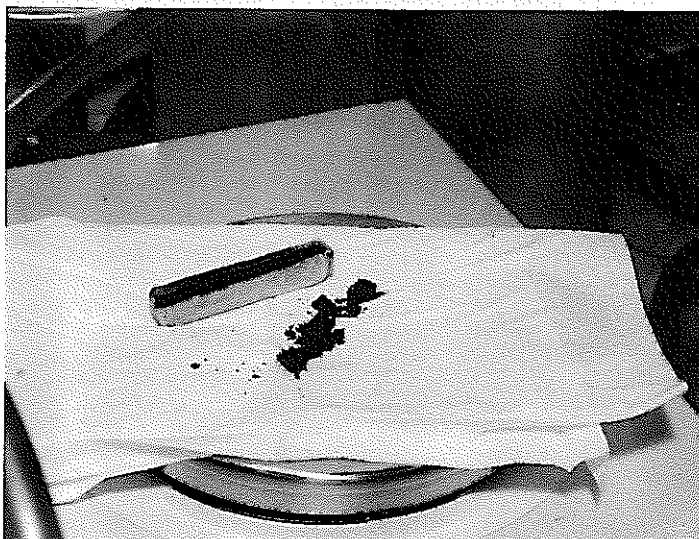


写真-10 資料No.4 (残渣物)

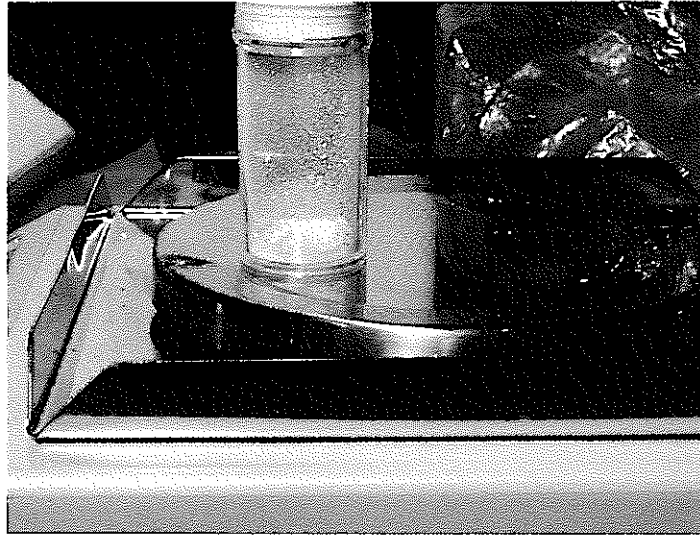


写真-11 資料No.5 (液体トラップ)

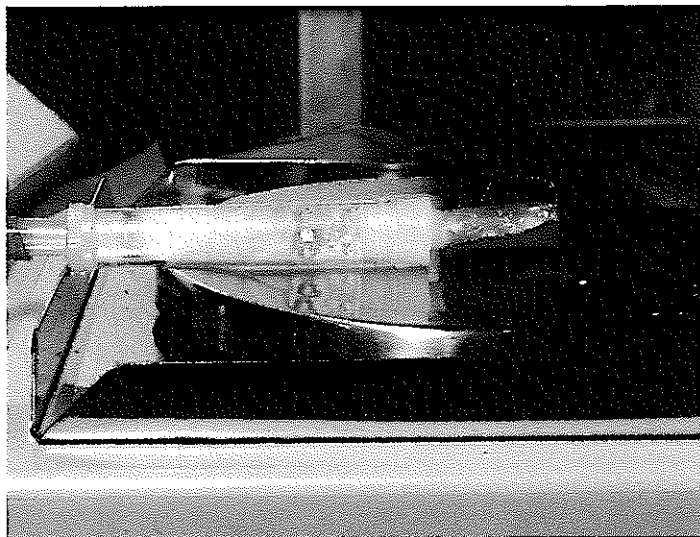


写真-12 資料No.5 (粉末トラップ)

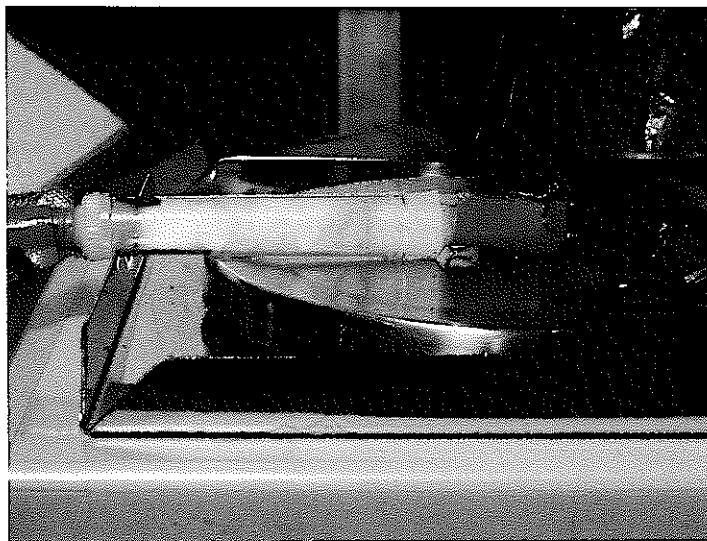


写真-13 資料No. 6 (粉末トラップ)

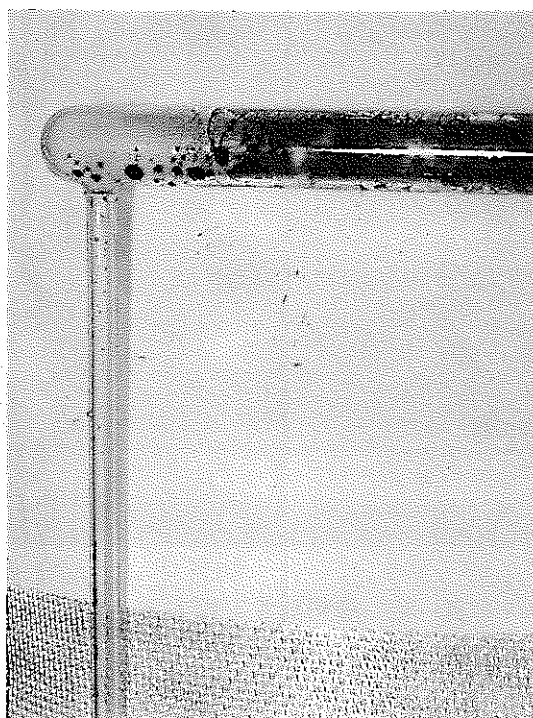


写真-14 資料No. 8 (炉管)



写真-15 資料No. 8 (液体トラップ)

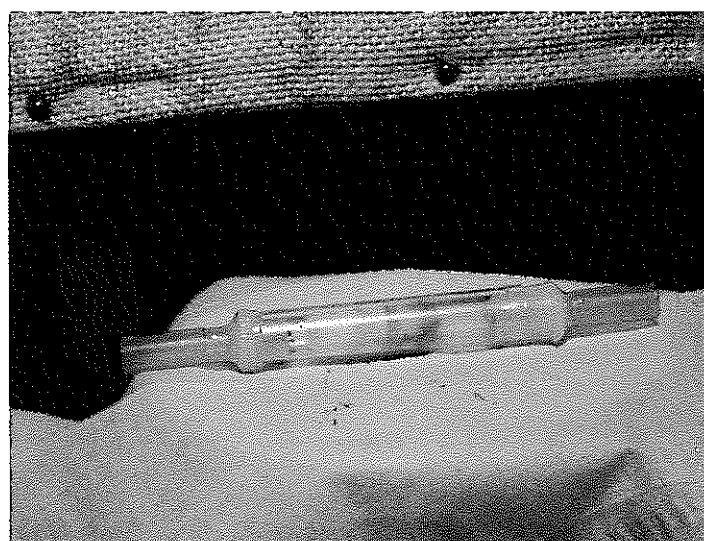


写真-16 資料No. 8 (粉末トラップ)

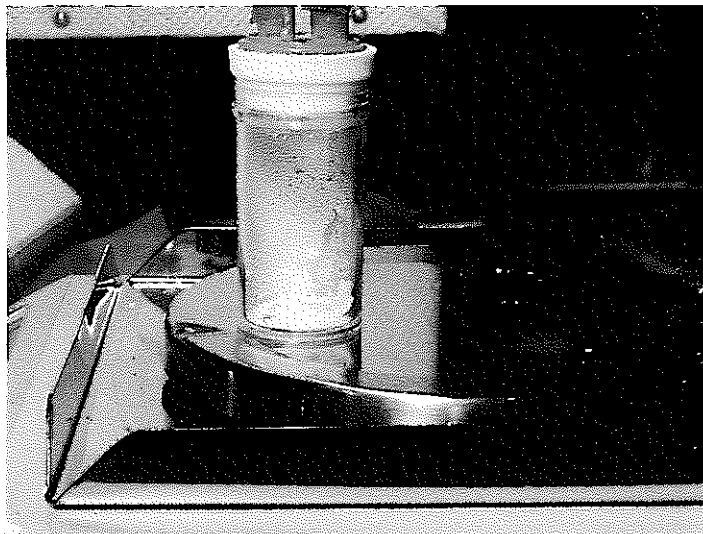


写真-17 資料No.9 (液体トラップ)

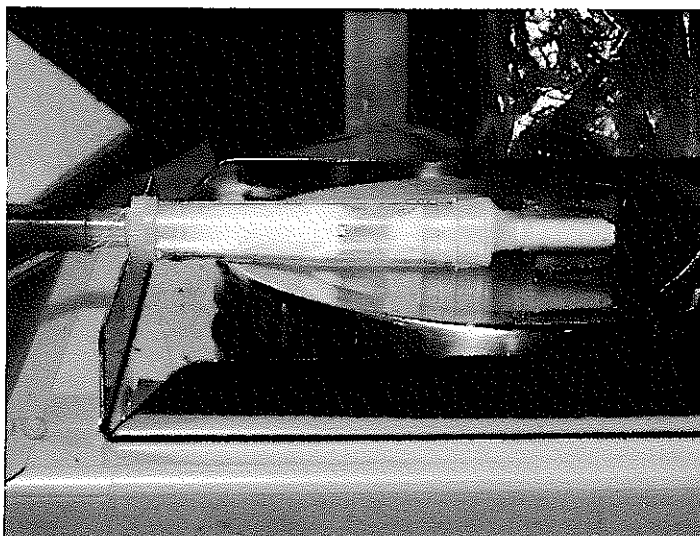


写真-18 資料No.9 (粉末トラップ)



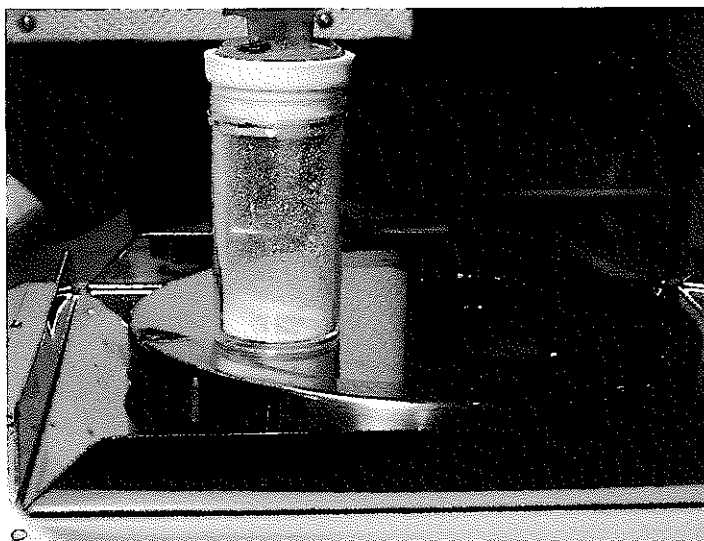


写真-19 資料No.10 (液体トラップ)

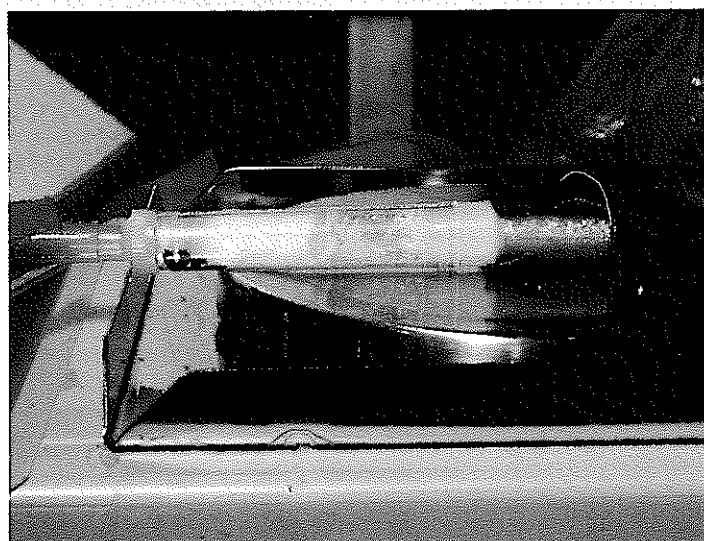


写真-20 資料No.10 (粉末トラップ)

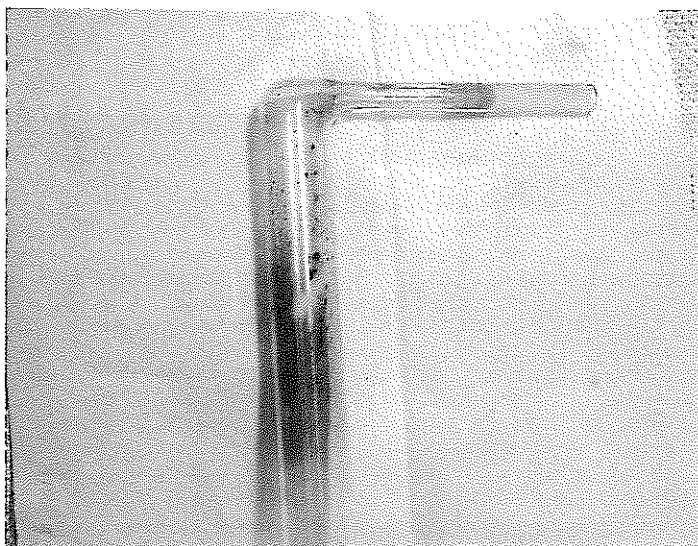


写真-21 資料No.11 (炉管)



写真-22 資料No.11 (液体トラップ)

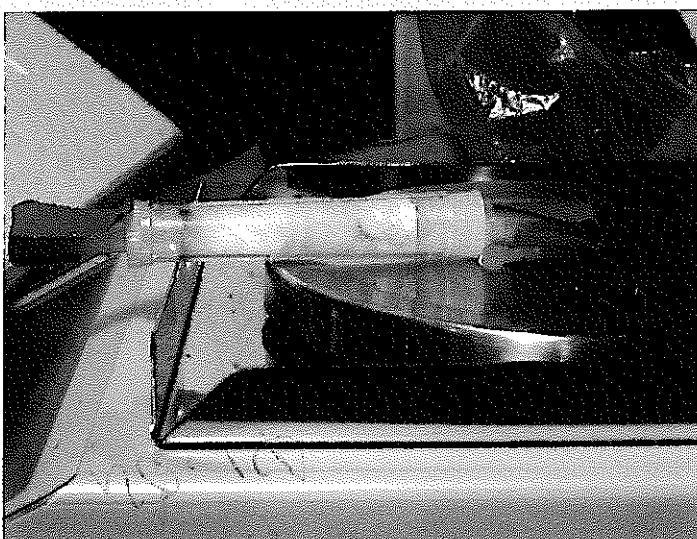


写真-23 資料No.11 (粉末トラップ)

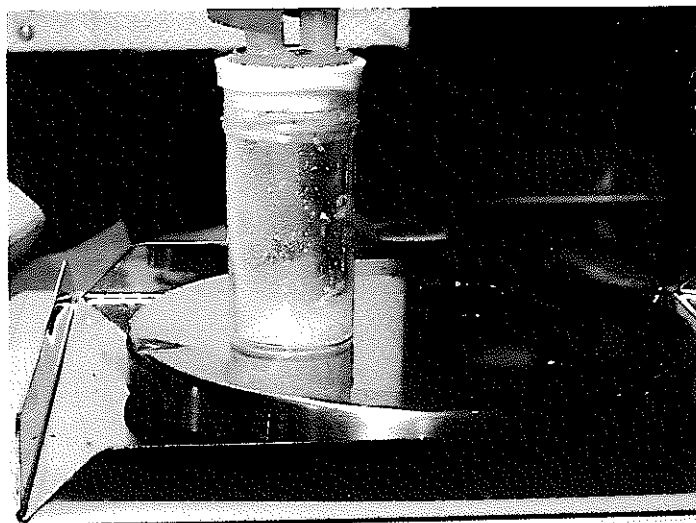


写真-24 資料No.12 (液体トラップ)

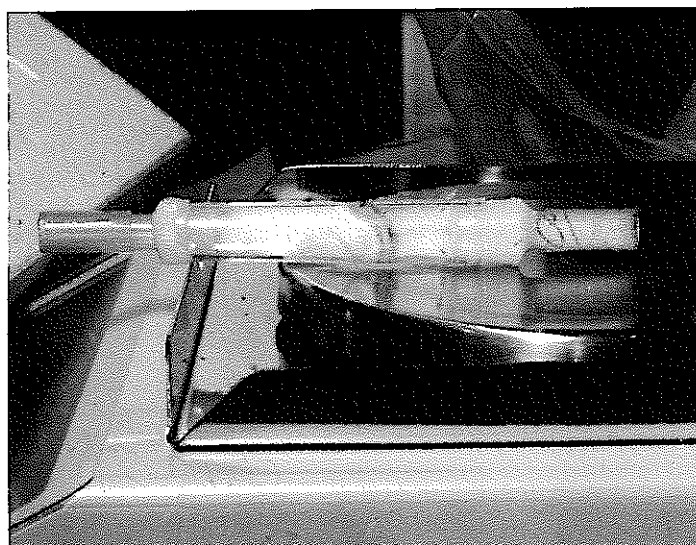


写真-25 資料No.12 (粉末トラップ)

## 4. まとめ

- (1) アビセル分解生成物の装置内回収率（固体又は液体として系内に回収された量）は、加熱雰囲気ガス（Ar+H<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>）に関係なく約40%であり最も少なかった。一方、K-3、ステアリン酸亜鉛等ワックス系の添加物を用いた試験では、ロウ状あるいは、粉末状で液体トラップまでの配管類（炉管を含む）へ相当量蓄積してしまい、装置内回収率は80～90%以上に達した。

グリーンペレット加熱試験においても、装置内回収率は、アビセル+ステアリン酸亜鉛の方がK-3+ステアリン酸亜鉛よりも10%以上少なかった。

以上の結果から、第3開発室の排気工程への分解生成物の蓄積を考慮すると、K-3よりもアビセルの方が好ましいポアフォーマといえる。

- (2) 液体トラップへ捕集されたアビセルの分解生成物は、Ar+H<sub>2</sub>雰囲気で7.4%、CO<sub>2</sub>雰囲気では5.8%であった。この油状の分解生成物は、時間を経るに従い、粘性を増しタール状となったが、アルコール等の有機溶剤に可溶であることから、第3開発室のワックスセパレータ内の洗浄は、可能と思われる。

また、アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットのAr+H<sub>2</sub>雰囲気での熱分解試験により生成した液状分解生成物は、添加量の約10%であった。この時の液体トラップの温度は、5～15℃であり、第3開発室のワックスセパレータへの1バッチあたりの分解生成物蓄積量は、次の計算式で計算すれば保守的な評価であると考えられる。

$$A(\text{MOX kg/バッチ}) \times 0.027(\text{有機物添加率}) \times 0.1(\text{液状分解生成物生成率}/100)$$

- (3) アビセル及びステアリン酸亜鉛を添加したグリーンペレットのAr+H<sub>2</sub>雰囲気での熱分解試験により生成した粉末の、粉末トラップ（シリカウールフィルタ）への捕集率は約6%であった。また、シリカウールフィルタ以降への白煙発生は、観察されなかった。従って1バッチ予焼あたりの粉末状（あるいは白煙状）分解生成物の生成量は、次の計算式で計算することが出来る。

$$A(\text{MOX kg/バッチ}) \times 0.027(\text{有機物添加率}) \times 0.16(\text{粉状分解生成物生成率}/100)$$

また、ボックス内への白煙防止対策として、ガラスウール又は、シリカウールを充填したカラム状のフィルタを使用することが考えられる。

- (4) アビセル、ステアリン酸亜鉛、K-3、アビセル+ステアリン酸亜鉛及びK-3+ステアリン酸亜鉛の全ての試験において加熱雰囲気ガスのちがいによる残渣生成率に有意な差は認められなかった。つまり、本試験においては、CO<sub>2</sub>ガス(at800℃)による脱炭効果(C+CO<sub>2</sub>→2CO)は認められなかった。この結果は、Pu開室がこれまで実施してきたグリーンペレットの予焼雰囲気にCO<sub>2</sub>を使用することで、脱炭効果があるという結果とは、異なるものであった。原因は不明であるが、C+CO<sub>2</sub>→2COの反応は、CO<sub>2</sub>→CO+1/2O<sub>2</sub>及びC+1/2O<sub>2</sub>→COの反応からなるものであるが、本試験では、いずれかの反応を律速する要因があったため、C+CO<sub>2</sub>→2COの反応の反応が進行しなかったものと考えられる。

## IV. 結 論

Ar-H<sub>2</sub>雰囲気における熱分解試験の結果、アビセルの熱分解温度は350～370であり、途中約40～60℃に水分の放出による熱減量（約2.4%）が見られた。また、アビセルの室温～800℃における熱分解生成物の生成割合は、残渣（炉管付着物を含む）として約27%、CO、CO<sub>2</sub>、エチレン等の気体として約60%、水分、ベンゼン、アルデヒド、フラン誘導体等の液体として約7%、フェノール等の粉末状として約6%であった。

Ar-H<sub>2</sub>雰囲気におけるK-3の熱分解温度は410～430℃であり、熱分解残渣はほとんど残らなかった。しかし、融点が85～87℃であり、装置内回収率は95%におよび、気体にまで分解されたのはわずか5%弱であった。

Ar-H<sub>2</sub>雰囲気におけるグリーンペレットを用いた熱分解生成物重量測定試験の結果、アビセル添加ペレットの方がK-3添加ペレットより、熱分解生成物（液状及び粉末状）は約10%程少なかった。

以上の結果から、低密度プラトニウム燃料製造のために使用するポアフォームとしては、予備焼結工程及び配管系（ワックスセパレータ、フィルタ等）への影響を考慮すると、K-3よりもアビセルの方が好ましいポアフォームと言える。

## V. 参 考 文 献

- 1). 森平, 山口等「低密度ペレット製造条件確立試験 (I)」印刷中
- 2). J. C. BAILAR, H. J. EMELEUS, SIR RONALD NYHOLM, A. F. TROTMAN-DICKNSON,  
"COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY"(1973)
- 3). The MERCK INDEX 9th edition (1976)
- 4). 部内資料 設開-63-370, 中島, 「第3開発室FBRラインのポアフォーマに関する状況について」(1988)
- 5). 日本化学会編 化学便覧 基礎編 改訂3版 (1984)
- 6). "Beilstein Handbook of Organic Chemistry"
- 7). Ralston, Selby, Sool, JACSAT, J. Amer. Chem. Soc., 67(1945)2239