研究論文

528. ポリビニールアルコール-UO₂ペレットの
高温放出ガスの温度依存性

星野 昭*, 松田 祐二*, 磯 修一*, 大内 操*

(1969年 8月28日 受 理)

(1970年 1月8日 再受理)

*Temperature Dependence of Gases Released from UO₂ Pellets
with Polyvinyl Alcohol Binder*

By Akira HOSHINO, Yuji MATSUDA, Shuichi ISO and Misao OUCHI

Samples were prepared by subjecting UO₂ pellets containing 1% of polyvinyl alcohol binder to thermal treatment under vacuum at temperatures of 150°, 300°, 500°, 800°, 1,000°, 1,300° and 1,500°C.

Each pellet was then heated, and the composition of the released gas was examined mass-spectrometrically and the results were related to the extraction temperature (400°, 1,000° and 1,700°C).

The major components of the gas were found to be H₂ and CO, with minor contents of CO₂, N₂ and some hydrocarbons. Higher temperature of extraction raised the H₂ content and the ratio of CO to CO₂, and lowered the CO₂ content.

For reference information, an experiment was also carried out on the thermal decomposition behavior of polyvinyl alcohol.

I. ま え が き

原子炉中で UO₂ ペレット燃料から放出されるガスは、燃料自身の温度上昇によって放出される高温放出ガスと、核分裂によって生じる核分裂生成ガスに大別することができる。

このうちで、高温放出ガスは“UO₂ ペレットの蒸発性不純物”とも呼ばれ、その測定は燃料の炉外試験の重要な項目の1つにあげられている。蒸発性不純物は原研の JPDR テスト・アセンブリー No. 2 用燃料の仕様書⁽¹⁾によると「被覆管に挿入する直前のペレットについて、水分の測定値を標準状態のガスに換算した値と、真空中で1,700°C に30 min 間加熱したとき発生するガス量を標準状態に換算した値」と規定されている。

このことから、UO₂ ペレットの蒸発性不純物を測定するためには、水分と高温放出ガス量とを測定することが必要になる。

水分の測定やその放出挙動に関しては Chastagner⁽²⁾ や Hibbits ら⁽³⁾の報告がある。

高温放出ガスの測定に関しては原研の核燃料・炉材料等分析委員会ウラン分析専門部会で、装置および測定条件の検討が行われて種々の共同実験が進められている。

他方、UO₂ の物性を研究する目的で放出ガス量およびその組成を測定したいいくつかの報告がある^{(4)~(6)}。

UO₂ ペレットをつくる際、バインダとしてポリビニール・アルコールなどを添加し、加圧成形後、焼結を目的とした熱処理が行われる。この熱処理過程でバインダは温度上昇に伴って段階的な熱分解を起すものと考えられる。すなわち、熱分解の結果、バインダは気体状の熱分解生成物となってペレットから放出されるが、一部は固体状の熱分解生成物となり、温度が高くなるとこれがさらに熱分解を起すものと考えられる。

したがって、このような固体状の熱分解生成物が残存しているペレットと、熱分解がさらに進んでいるペレットの放出ガス組成とに差異があり、また放出ガス

* 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)

組成は放出ガスを捕集する際の抽出温度によっても影響されるものと考えられる。

UO₂ ペレットの放出ガス測定法を検討するという観点からみれば、高温で焼結したペレットのみならず、焼結にいたる途中の段階にあるペレットの放出ガスに関する知見を得ておくことは必要と考えられる。

以上のことから、種々の温度で熱処理をしたペレットをつくった。これを用いて抽出温度をかえて放出ガスを捕集し、さらに質量分析計で組成分析をすることにより熱処理温度、抽出温度と放出ガス量およびその組成との関係を検討した。

II. 高温放出ガス量測定装置

UO₂ ペレットの高温放出ガス量を測定するためには、前述のように真空中でペレットを 1,700°C に加熱し、放出したガスを捕集してその全量を測定する装置が必要になる。この目的で試作した装置の概略を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Apparatus for measuring volume of extracted gas by hot extraction

ペレットを試料投入管①に入れたあと、系内を 10^{-5} mm Hg に排気する。炉管②の内部にある Mo ルツボを高周波誘導加熱装置によって 1,800°C、数 hr 加熱してルツボの脱ガスを行う。脱ガス終了後、ルツボを所定の温度(この温度を抽出温度とする)に設定し、ペレットをルツボに投入する。30 min 間ガスを抽出し、水銀拡散ポンプ③、④とテプラー・ポンプ⑤でマクラウド・ゲージ⑥に捕集し、その圧力を測定して全ガス量を求める。次に、この捕集したガスを質量分析用試料びん⑩に移し入れる。

炉管を Fig. 2 に示す。材質は石英で、管の一部を細くすることにより、加熱中に起る Mo 蒸着膜の広がりを防いだ。

ルツボの材質としては、融点が高く、高温で UO₂ と反応しないという条件から Mo, W, Ta などがあげられる。これらはそれぞれ特徴があるが、脱ガスが容易であることから Mo を用いた。ルツボの寸法と形状を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Furnace and crucible with induction heating

抽出ガスの捕集、全量の測定には Fig. 3 に示したテプラー・ポンプとマクラウド・ゲージが直結した構造をもつ装置を使用して操作を簡便化した。

III. 実験

1. 実験方法

ポリビニール・アルコール粉末(重合度約 2,000) 5 g を温水に溶かし、UO₂ 粉末(比表面積 1.45 m²/g, O/U 比 2.03) 500 g に加えてよくかき混ぜた。乾燥後、乳鉢で粉末にし、直径 6 mm、長さ 9 mm のペレットに加圧

Fig. 3 Device for collecting and measuring extracted gas

成形した。このペレットを真空中で 150° , 300° , 500° , 800° , $1,000^{\circ}$, $1,300^{\circ}$ および $1,500^{\circ}\text{C}$ で 3 hr 熱処理を行なった。

このような熱処理温度の異なったペレットを、前述の装置を用いて抽出温度が 400° , $1,000^{\circ}$, $1,700^{\circ}\text{C}$ の場合について全放出ガス量を測定し、さらにその組成をアトラス CH4/IV 型質量分析計で分析した。

なお、実験に先立ち熱処理温度 $1,300^{\circ}\text{C}$ 、抽出温度 $1,700^{\circ}\text{C}$ の場合について、くりかえし 5 回全放出ガス量を測定したところ $0.53 \pm 0.03 \text{ ml/g UO}_2$ 程度の再現性が得られた。

ここでいう熱処理とは、 UO_2 ペレットの製造工程における焼結処理に相当するものであるが、焼結が起らないような低温度の場合も含まれているので、あえて熱処理という言葉を用いた。

通常、熱処理は H_2 ガス雰囲気や N_2, H_2 混合ガス中などで行われているが、ここでは放出水素の定量が目的であるため真空中で行なった。

全放出ガス量の測定、放出ガス組成の分析は、抽出温度が 400° , $1,000^{\circ}$, $1,700^{\circ}\text{C}$ の場合について行なった。しかし、高周波誘導加熱装置によって温度を 400°C に調節することが困難であったので、この温度の場合のみ抵抗加熱炉を用いた。

2. 熱処理中のガス放出

Fig. 4 に熱処理中に起るペレットのガス放出状態の 1 例を示す。温度上昇時にいくつかの急激なガス放出が見られ、これらは吸着ガスの放出、ポリビニール・アルコールの熱分解によるものと考えられる。

① Pressure ② Temperature
Fig. 4 Behavior of released gas from UO_2 pellets with thermal treatment

3. ペレットの全放出ガス量

熱処理温度が異なったペレットの全放出ガス量を、抽出温度が 400° , $1,000^{\circ}$, $1,700^{\circ}\text{C}$ の場合について測定した結果を Fig. 5 に示す。

① Extracted at 400°C ② Extracted at $1,000^{\circ}\text{C}$
③ Extracted at $1,700^{\circ}\text{C}$
Fig. 5 Total volume of extracted gas

熱処理温度が同じペレットでも、抽出温度が高くなると全放出ガス量は増加したが、抽出温度が 1,000° と 1,700°C の場合の全放出ガス量の差は、抽出温度が 400° と 1,000°C との差と比較して小さかった。

この傾向は熱処理温度が高くなるに従って顕著になった。このことは熱処理温度が高いペレットの全放出ガス量は、抽出温度が 1,000°C 以上であれば抽出温度による影響が少ないことを示している。

以上のことは、熱処理後ペレットに残存しているポリビニール・アルコールの熱分解生成物と密接な関係があることが放出ガスの組成分析結果から明らかになった。

4. 放出ガスの組成分析

放出ガスの組成分析に先立って、既知量のガスを混合して作った合成ガスを用いてアトラス CH4/IV 型質量分析計で分析した。その結果は Table 1 に示すように、計算値と分析値は 3% 以内で一致した。

Table 1 Composition of blended gases (%)

Component	By blending	By mass spectrometer
H ₂	48.53	51.30
Methane	1.52	1.50
CO ₂	7.66	6.58
CO	39.33	37.94
N ₂	2.95	2.81

ペレットの放出ガスのうち水分は、放出ガスの捕集のさい使用した装置の水銀拡散ポンプ用コールド・トラップに固定される。また酸素はガスクロマトグラフ法で調べると放出ガス中にほとんど存在していないので、この 2 つの成分は分析の対象としなかった。

(1) ポリビニール・アルコールの熱分解

ペレット中のポリビニール・アルコールの熱分解は UO₂ が共存している状態で起る。そこでポリビニール・アルコールのガス状の熱分解生成物が UO₂ によってどのように影響されるかを調べるために、ポリビニール・アルコールが単独の場合の熱分解について検討した。

Fig. 6 に、抽出温度(ポリビニール・アルコールの加熱温度に相当する)が 400°, 1,000°, 1,400°, 1,700°C の場合のガス状の熱分解生成物のマススペクトルを示す。

抽出温度が 400°C の場合、低級炭化水素ガスの存在を示すスペクトルが認められる。このスペクトルは m/e 12~16, 24~30, 39~45 に大きなピーク群が存在し、これは炭化水素の炭素数が C₁~C₃ に対応する。ピーク群のなかで m/e 16, 29, 43 が大きく、m/e 60 以

Fig. 6 Mass spectra of gaseous products of thermal decomposition of polyvinyl alcohol

上にピークが検出されていないことから、炭素数が 4 以下の鎖式飽和低级炭化水素が多くを占めているものと考えられる。また抽出温度が 1,000°C 以上の場合と比較して、H₂, CO の存在を示す m/e 2, 28 のピークは低い。

抽出温度が 1,000°C になると、低级炭化水素は減少して m/e 28 のピークは大きくなる。ここで m/e 28 のピークはほかの低级炭化水素の存在を示すピークが低いことから、これによる m/e 28 に対する寄与は無視できるので、CO と N₂ によるものと考えられる。この両者の区別は m/e 28 と 14 を比較して行なった。得られたスペクトルは m/e 14 が低いことから、N₂ はほとんど存在せず、m/e 28 のピークの大部分は CO である。

抽出温度が 1,400°C 以上になると、低级炭化水素は認められなくなり、CO と H₂ が大部分を占め、その他わずかに CO₂ が認められている。

(2) ポリビニール・アルコール-UO₂ ペレットの放出ガス組成

熱処理温度の異なったポリビニール・アルコール-UO₂ ペレットを、抽出温度が 400°C の場合について得られたマススペクトルを Fig. 7 に示す。マススペクトルの解析は前と同様にして行なった。

Fig. 7 に示した「25°—400°C」のマススペクトルと Fig. 6 に示した「PVA—400°C」とを比較すると、UO₂

Fig. 7 Mass spectra of extracted gases from polyvinyl alcohol- UO_2 pellets

が共存することにより低級炭化水素が減少し、 CO と CO_2 が増加していることがわかる。

Table 2~4 に、熱処理温度が異なっているペレットの各成分ガスの放出ガス量を抽出温度が 400° , $1,000^\circ$,

Table 2 Volume of released gases from pellets (ml/g UO_2)
(Extraction temperature: 400°C)

Component	Temperature of thermal treatment ($^\circ\text{C}$)				
	150	300	500	800	1,000
H_2	0.03	0.01	0.00 ₂	0.00 ₃	0.00 ₂
Methane	0.07	0.02	0.01	0.01	0.0 ₆
CO_2	1.74	1.58	0.97	0.72	0.15
CO	0.21	0.23	0.08	0.07	0.02
N_2	0.17	0.03	0.02	0.01	0.02
Acetylene	0.01	0.0 ₇			
Ethylene	0.00 ₇	trace			
Ethane	0.00 ₇	0.00 ₃			
Propane	0.01	0.00 ₄			
Propylene	0.00 ₄	0.00 ₂			
Butene-1	0.14	0.008			

Table 3 Volume of released gases from pellets (ml/g UO_2) (Extraction temperature: $1,000^\circ\text{C}$)

Component	Temperature of thermal treatment ($^\circ\text{C}$)						
	150	300	500	800	1,000	1,300	1,500
H_2	2.87	1.39	0.58	0.19	0.55	0.05	0.00 ₅
Methane	0.09	0.05	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00 ₃
CO_2	1.14	1.05	0.45	0.96	0.37	0.01	0.00 ₂
CO	1.64	1.84	2.36	1.96	1.82	0.00 ₅	0.00 ₁
N_2	1.94	0.09	0.07	0.03	0.00 ₄	0.00 ₆	0.00 ₂
Acetylene	trace	trace					
Ethylene	0.01	0.03					
Ethane	0.08	0.02					
Propane	0.02	0.00 ₅					
Propylene	0.02	0.00 ₃					
Butene-1	0.04	0.00 ₁					

Table 4 Volume of released gases from pellets (ml/g UO_2) (Extraction temperature: $1,700^\circ\text{C}$)

Component	Temperature of thermal treatment ($^\circ\text{C}$)						
	150	300	500	800	1,000	1,300	1,500
H_2	18.92	1.38	0.83	0.52	0.57	0.09	0.03
Methane	0.16	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00 ₁
CO_2	0.45	0.67	0.17	0.02	0.11	0.00 ₃	0.00 ₂
CO	4.68	3.72	4.57	2.59	3.46	0.45	0.02
N_2	0.16	0.29	0.18	0.11	0.11	0.00 ₇	0.00 ₃

1,700°C の場合について順に示す。また低級炭化水素のマススペクトルを解析し、それらの放出量もあわせて示した。

(1) 抽出温度400°C: 熱処理温度が500°, 800°, 1,000°C の場合、放出ガスの主成分は放出ガス量の順にいえば CO_2 , CO であり、これらの放出ガス量は熱処理温度が高くなるに従って減少した。熱処理温度が1,000°C 以上になると、抽出温度が400°C の場合、放出ガス量が少なく捕集することができなかった。

抽出温度が熱処理温度より低い場合、ペレットからガス放出が起らないはずであるが、実際には少量ではあるがガスが放出された。

熱処理温度が150°, 300°C の場合には、低級炭化水素が検出された。

(2) 抽出温度1,000°C: 熱処理温度が150°C の場合、放出ガスの主成分は H_2 , ついで CO であったが、熱処理温度が300°C 以上になると、 CO の放出量が H_2 よりも多くなった。

抽出温度が1,000°C になると、抽出温度が400°C の場合と比較して CO , H_2 の放出量が多くなるが、 CO_2 の放出量は減少した。この傾向は熱処理温度にあまり関係がなかった。

熱処理温度が150°, 300°C の場合、低級炭化水素が検出された。

(3) 抽出温度1,700°C: 熱処理温度が150°C の場合、主成分は H_2 , ついで CO であるが、熱処理温度が300°C 以上になると、 CO の放出量は H_2 よりも多くなった。

抽出温度が1,700°C になると、 H_2 , CO の放出量は抽出温度が400°, 1,000°C の場合と比較して多くなったが、 CO_2 は減少し、低級炭化水素は認められなくなった。

IV. 考 察

(1) Fig. 2~3 に示したように、熱処理温度が150°, 300°C のペレットを抽出温度400°, 1,000°C で加熱した場合、低級炭化水素が放出された。平松が行なったポリビニール・アルコール単独の場合の不完全燃焼生成物についての研究¹⁰⁾や Gilbert らの報告¹¹⁾をあわせて考えると、この程度の熱処理ではポリビニール・アルコールもしくはポリビニール・アルコールの初期熱分解生成物がペレット中に残存していることを示している。

熱処理温度が500°~1,000°C の範囲では、放出ガス中に低級炭化水素が認められなくなることから、ポリビニール・アルコールの熱分解がさらに進み、ポリビニール・アルコールの大部分はガス状の熱分解生成物としてペレットから除かれているものと考えられる。し

かし、Fig. 5 にも示したように、熱処理温度が1,000°C を越えた場合と比較して全放出ガス量が多く、 CO , H_2 が放出されている。したがって、熱処理温度が500°~1,000°C の場合、ポリビニール・アルコールが“Carbonization”を起し、その結果出来た固体状の熱分解生成物がペレット中に残っているものと考えられる。

熱処理温度が1,300°, 1,500°C になると全放出ガス量は急激に減少した。したがって、この熱処理段階でポリビニール・アルコールもしくはポリビニール・アルコールの固体状の熱分解生成物はガス状の熱分解生成物となってしまっているの、ガス抽出のさい放出ガスとして捕集されなくなるものと考えられる。

(2) 抽出温度が400°C の場合、Fig. 6, 7 に示したようにポリビニール・アルコールが単独の場合の熱分解と比較して、ペレットでは CO_2 が多く H_2 は少なかった。このことはガス抽出のさい酸素の供給源の一部として UO_2 が作用し、 H_2 が水の形で放出されるので、装置のコールド・トラップに固定されるものと考えられる。しかし、抽出温度が高くなると水は熱分解する傾向があるので、 H_2 は酸化されにくくなって増加する。

抽出温度が1,000°C 以上になると、ポリビニール・アルコールもしくはその熱分解生成物が残存しているペレットでも、抽出時に熱分解が起って H_2 , CO を放出する。

また、抽出温度が高くなるに従って H_2 および CO/CO_2 比が増加した。

熱処理によってポリビニール・アルコールがすでに熱分解を起してガス状の熱分解生成物として除かれているペレットについても、抽出温度が高くなるに従って H_2 の増加が認められた。 UO_2 に吸着している H_2 ガスは真空中で700°C に加熱することにより放出するといわれている¹²⁾。したがって、ここで放出される H_2 はペレットの保存中に吸着した水分に起因したものが考えられる。水分が存在すると放出ガスとして H_2 が捕集されることは実験的にも確かめられている¹³⁾。

CO/CO_2 比の増加は CO_2 の熱分解、高温に加熱されているルツボとの反応、ペレット中に残存している C との反応などが考えられるが、明らかにできなかった。

(3) メタン, N_2 は、熱処理温度、抽出温度との間に明白な関係が見出せなかった。

(4) ペレットの放出ガスは、吸着あるいは吸蔵していたものが加熱によって単に放出されるといった簡単

な機構だけでなく、 UO_2 、有機バインダ、水分その他の不純物の相互作用や熱分解によって放出されるものもあり、しかもその組成はペレットの熱処理温度や、放出ガス捕集の際の抽出温度、加熱方法によっても変わってくる。

(5) 本報で行なった実験は、放出ガスを捕集するさい所定の温度に加熱してあるルツボにペレットを投入した。抽出温度が $1,700^\circ\text{C}$ のように高い場合、ペレットはルツボ中で急速に高温になる。したがって、水分や CO_2 は、熱分解あるいは高温に加熱されているルツボとの反応などにより H_2 、 CO として捕集されることが考えられる。しかし、昇温法で $1,700^\circ\text{C}$ に加熱する場合は、水分や CO_2 が $1,700^\circ\text{C}$ になるまでにそのままの形で放出される可能性がある。

V. む す び

試作した高温放出ガス量測定装置による全放出ガス量のくりかえし測定精度は標準偏差率6%であった。

ペレットの放出ガスの組成分析法としてガスクロマトグラフ法がある。高温で熱処理をしたペレットの全放出ガス量は非常に少ないため、この方法では感度が不十分となり、正確な組成分析は困難となる。また、バインダがペレット中に残存しているものでは、種々の炭化水素が放出されるのでこれらの同定は困難となる。

したがって、放出ガスの挙動を検討する場合、本報で試作したような装置と質量分析計の組合せは有効な手段の1つと考えられる。

今回の実験に際して有益なご助言をいただいた核燃料・炉材料等分析委員会ウラン分析専門部会委員の方方、実験の指導をいただいた分析センター小森卓二博士、装置の試作に協力下さった木村喜久雄氏ならびにペレットの製作をご指導下さった燃料物性研究室の高橋正氏に感謝いたします。

[一部は昭43核燃料・炉材料分科会で口頭発表。]

— 参 考 文 献 —

- (1) JAERI-memo 1764, (1964).
- (2) CHASTAGNER, P.J.P.: DP-76, (1962).
- (3) HIBBITS, J.O., ZUCKER, D.: Y-959, (1953).
- (4) COLE, G.R.: DP-819, (1963).
- (5) YAJIMA, S., SHIBA, K., HANDA, M., *et al.*: Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 800 (1964).
- (6) SWANSON, J.L., BENEDICT, G.E., SMITH, R.C.: HW-69029, (1961).
- (7) 平松勤司: 質量分析, **36**, 29 (1967).
- (8) GILBERT, J.B., KIPLING, J.J.: Fuel, **13**, 249 (1962).
- (9) ROBERTS, L.E.J.: AERE C/R 887, (1953).
- (10) 星野 昭, 松田祐二, 大内 操, 他: 本誌, 印刷中.

本会誌バックナンバー

会員は2割引で入手できる

本会誌のバックナンバーは和文、欧文とも、一部の欠本(和文 Vol.11, Nos. 5~11, Vol.12, No.1)を除いて創刊以来全部揃っております。

会員には定価の2割引で頒布しますので、お申し込み下さい。

なお、上記欠本お譲り願える方は定価で買上げますので、ご一報願います。

「和文誌」・「欧文誌」各専用

合 本 ファ イ ル

和文、欧文各誌約12冊を、簡単な操作で自由に入替えできるファイルです。

布装幀で、金文字の和文、欧文の各誌名が入った美麗・堅牢なもの。

大変便利で好評をいただいております。

1冊 ¥ 200円(定価)