

JAERI-M
90-094

燃料研究のためのネプチニウム、プルトニウム、アメリシウムおよびキュリウム
金属の製造
(調査報告書)

1990年6月

鈴木 康文・半田 宗男

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 日立高速印刷株式会社

燃料研究のためのネプチニウム、プルトニウム、
アメリシウムおよびキュリウム金属の製造
(調査報告書)

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部
鈴木 康文・半田 宗男

(1990年5月29日受理)

燃料物性研究のための原料調製の観点から、プルトニウムおよびマイナーアクチノイドと呼ばれるネプチニウム、アメリシウムおよびキュリウム金属の製造法について文献調査を行い、製造手法、精製方法等の整理を行った。同時に設備設計上考慮すべき項目を示すとともに、設備対応の考え方について提言を行った。

Fabrication of Neptunium, Plutonium, Americium and
Curium Metals for Fuel Research
(Review Report)

Yasufumi SUZUKI and Muneo HANNA

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May, 29 1990)

The techniques for the fabrication of actinide metals; neptunium, americium and curium called as minor actinides, and plutonium, are surveyed in a viewpoint of the preparation of starting materials for fuel property measurements. In this report, the processes of the conversion to metals, purification et al. are reviewed. The concept related to the apparatus design is also proposed and the considerable subjects are discussed.

Keywords: Actinide Metal, Neptunium, Plutonium, Americium, Curium,
Purification, Appratus Design, Fabrication

目 次

1. はじめに	1
2. アクチノイド金属の製造法	2
2.1 ハロゲン化物の還元	2
2.2 酸化物の還元	3
2.3 炭化物の還元	4
2.4 その他の方法	5
3. 各金属の製造法	6
3.1 ネプチニウム	6
3.2 プルトニウム	6
3.3 アメリシウム	7
3.4 キュリウム	8
4. アクチノイド金属の精製	8
4.1 真空溶融法	8
4.2 選択的蒸発凝縮	9
4.3 電解精錬	10
4.4 van Arkel Process	10
4.5 ゾーンメルト	10
4.6 S S E P 法	10
5. 工業的規模のアクチノイド金属の製造	11
5.1 フッ化物および酸化物の還元	11
5.2 アメリシウムの分離	12
5.3 プルトニウム金属の精製	12
6. アクチノイド金属製造設備の設計	13
6.1 設備設計上の検討課題	13
6.2 物性測定のための製造関連設備	15
7. おわりに	17
謝 辞	17
参考文献	18

Contents

1. Introduction	1
2. Fabrication techniques for actinide metals	2
2.1 Reduction of halides	2
2.2 Reduction of oxides	3
2.3 Reduction of carbides	4
2.4 Other techniques	5
3. Fabrication of each actinide metal	6
3.1 Neptunium	6
3.2 Plutonium	6
3.3 Americium	7
3.4 Curium	8
4. Purification of actinide metals	8
4.1 Vacuum melting	8
4.2 Selective evaporation-condensation	9
4.3 Electrorefining	10
4.4 van Arkel process	10
4.5 Zone melting	10
4.6 Solid state electrotransport processing	10
5. Industrial fabrication of actinide metals	11
5.1 Reduction of fluorides and oxides	11
5.2 Separation of americium	12
5.3 Purification of plutonium metal	12
6. Appratus design for fabrication of actinide metals	13
6.1 Considerable subjects for apparatus design	13
6.2 Appratus related for property measurements	15
7. Conclusions	17
Acknowledgment	17
References	18

1. はじめに

燃料サイクルを完結するためには、アクチノイド、特にネプチニウム、アメリシウム、キュリウム等マイナーアクチノイド（あるいはTRU）と呼ばれる元素とその化合物の物性を明らかにし、消滅処理などにより安全かつ効率的に処分、あるいは有効利用する方策を探る必要性が認識されつつある。しかし、ウランやプルトニウムなどの一部の元素を除くとこれまでに明かにされている物性データはごく僅かであり、消滅処理燃料の設計等を困難にしている。また、我が国における研究基盤は脆弱であり、今後精力的にこれらの元素についての研究を展開していく必要がある。

マイナーアクチノイドの研究を進めていくための大きな障害のひとつに、これらの元素がもつ強い放射能毒性を挙げることができる。現在の社会情勢からみて、これらの研究は着実に、かつ安全に進めていくことが大前提であると判断されるが、そのためには各面からの技術的検討を加えた専用の研究設備が不可欠であるといえる。同時に、特にマイナーアクチノイドについては、放射能毒性に加えて量的な面から見ても十分な研究用の試料を確保することが困難な状況にあると言え、新しい本格的な基礎基盤研究施設の概念について検討を進めていくと同時に、微小試料による実験手法などの新しい研究手法の確立の必要なことが指摘されている。

これらのマイナーアクチノイドにプルトニウムを含めた超ウラン元素について、今後研究計画を検討していくうえで十分認識しておくべきことに、これらの金属の調製、化合物の合成、確性試験、廃棄物処理などの工程を研究施設内に自ら所有する必要のある点である。このような観点に立ち、研究の出発点として必要なアクチノイド金属の調製法について文献調査を行ない、金属製造法について整理するとともに、あわせて将来の広範囲にわたるアクチノイド研究の基本となる金属製造関連設備について、放射能毒性等装置設計の上で問題となりうる項目についても触れ、今後の施設整備に関して若干の提案を行なった。

アクチノイドのなかでも、特にウラン、プルトニウムについては、その他の元素と異なり、工業的規模あるいは準工業的規模での技術開発が行なわれている。そのなかにはIFRプログラムの中心的な位置を占める溶融塩電解法のようにマイナーアクチノイドと共に研究基盤を有する項目も多いが、ここでは、特に物性研究を進めていくことに立場を限定して検討を進めた。

2. アクチノイド金属の製造法

最初にアクチノイド元素の中でN p, P u, A m, C mの金属を製造する方法について手法別に整理を行った。歴史的には数多くの研究が行なわれている⁽¹⁾が、ここでは最近において比較的よく応用されている方法を主にとりあげた。これらの金属の製造法について整理するのにあたり、アクチノイド元素および還元剤に用いられる元素の蒸気圧および蒸発速度に関するデータが重要であり、ReavisらおよびSpirletらのまとめたものを参考として図1に示した^(2, 3)。

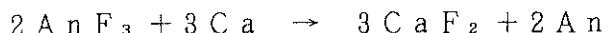
2. 1 ハロゲン化物の還元

歴史的には、ハロゲン化物、特にフッ化物の還元がアクチノイド(A n)金属を製造する方法として用いられてきた。マイクログラム規模では、無水フッ化物(A n F₃またはA n F₄)にアルカリ金属(L i)またはアルカリ土類金属(B a)の蒸気を反応させる方法が用いられる^(1, 4)。



反応生成物のL i Fと過剰に添加したL iは高温に加熱することにより除去される。この方法はC fを除くアクチノイド元素に適用可能である⁽²⁾。ただし、A mについては、その蒸気圧が大きく、L iなどの蒸気圧とそれほど差がないため、蒸発による選別が困難であり、別の方針が利用されている。

工業的あるいは準工業的規模でのアクチノイド金属の製造には、L iのかわりにC aが用いられる。



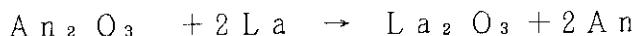
この反応は大きな発熱を伴うため、耐圧容器(「bomb assembly」と呼ばれる。)内で行なわれる。いったん反応が開始すれば外部加熱は不用である。図2には500 gスケールの反応装置を示した⁽⁵⁾。ここでは反応促進剤としてヨウ素が添加される。このフッ化物の還元による金属の製造法については、実験室規模で、特に物性測定用試料を作製するのに幾つかの不利な点をもっている⁽²⁾。まず、原料のフッ化物は酸化物をH Fによって還元することにより調製されるが、酸素の少ないフッ化物を作ることは難しく、さらに酸素含有量の少ないアルカリあるいはアルカリ土類金属の入手も容易ではなく、結果として数千ppmの酸素を含む金属が得られることになる⁽⁶⁾。また、この反応による金属の回収率は一定せず、るつぼやスラグからの分離が難しいとされている。原料物質に含まれる不純物の一部はそのまま製品中に残留するうえに、還元剤やるつぼから不純物が混入するために製品純度に劣り、その純度は99~99.5%程度が限度であると考えられている⁽²⁾。このため、さらに精製工程を必要とする場合が多い。そ

のほか、フッ化物の還元法では、取扱量が多くなるとフッ素の(α, n)反応に伴う中性子被ばくが無視できない水準になる⁽⁷⁾ことが知られており、技術的な問題点として指摘することができる。

フッ化物のかわりに塩化物を用いてもフッ化物と同様の考え方でアクチノイド金属を製造することができる。特に、塩化物とCaの反応はフッ化物とCaのような激しい発熱を示さないため、フッ化物を原料とした場合に必要な耐圧式の反応容器は不用となる利点がある⁽⁷⁾。また、(α, n)反応による中性子被ばくが軽減され、1/64になると評価されている⁽⁸⁾。しかし、アクチノイドの塩化物は極めて吸湿性に富み、十分な純度管理をしてもなかなか純度の高い金属が得られず、回収率も向上しないのが欠点として挙げられる⁽⁸⁾。なお、Puについては溶融塩中のPuCl₃をCaやLa等により還元する方法についても10-20g規模での実験結果が報告されており、良好な収率の得られることが認められている⁽⁸⁾。この方法は、原理的にスクラップPu金属の処理などのために開発されているPyroreodox法⁽⁹⁾と共通点をもっている。

2. 2 酸化物の還元

酸化物が空気中で安定であり、最も入手しやすい化学形態であることを考慮すると、LaやTh等による酸化物の熱還元が最も単純なアクチノイド金属の調製法であると言える。しかし、この方法では酸化物スラグと製品との分離の困難なことが欠点として挙げられる⁽⁶⁾。このため実験室規模では、還元の後、反応生成物である還元剤の酸化物から真空中での蒸発により分離し、アクチノイド金属を低温部のコレクタに凝縮させて集める方法が取られている。還元剤としては、その酸化物の生成自由エネルギーがアクチノイド酸化物の生成自由エネルギーと同等以上であり、同時に蒸気圧がアクチノイド金属の蒸気圧よりも十分に低いことが要求される。特に、還元剤の随伴蒸発による不純物量を10ppmレベルに抑えようとした場合、アクチノイド金属と還元剤では、5桁程度の蒸気圧の差が必要であると考えられている^(2, 4)。これらの観点から蒸気圧の高いAmの製造にはLa(融点; 約920°C)、Pu, Am, CmにはTh(融点; 約1,700°C)が用いられる。Laの場合には溶融温度以上で反応が行なわれることもあり、Thよりも反応速度は早くなると考えられる^(6, 10)。



酸化物還元を行ない、蒸発-凝縮により金属を回収する方法は蒸気圧の低いアクチノイド金属の製造には適しておらず、U, Npには応用しにくい。例えば、ThによりNp酸化物を還元し、蒸発によりNp金属を得ようとした場合、約1%のThが不純物として混入することが観察されている⁽⁴⁾。NpO₂の還元に適した還元剤は、そのほかには存在しない。

酸化物還元によって金属を得るのにあたっては、十分に精製された原料物質を用いるのが望ましい。また、原料のアクチノイド酸化物として高密度の大きいものが使用される場合が多いことを考慮し、試料はプレスにより圧粉体とすることが推奨されている。Amでは、同一条件

で70-80%の回収率が試料を圧粉体化することにより95%近くまで向上する⁽⁶⁾。そのほか、アクチノイド蒸気を凝縮して回収する際には、コレクタ(W, Ta等を使用)の温度条件を検討し、コレクタ材料との合金化を防止するとともに、試料の回収を容易にする工夫が必要である⁽¹⁰⁾。酸化物の還元法を用いた数百mgスケールのアクチノイド金属製造装置の例を図3に示す。高純度のアクチノイド酸化物を原料とし、10⁻⁶torr程度の高真空を確保できれば比較的高純度のアクチノイド金属が得られると報告されている⁽¹¹⁾。

この方法でPuO₂をThで還元する場合、試料を1,800Kに加熱し、水冷Cuコンデンサを用いると1g/hrの速度でPu金属を調製できると報告されている⁽¹²⁾。

そのほか、大規模な金属製造ではCaによる還元法が採用されている。この方法は数百g規模の工業的なアクチノイド金属の製造に適しており、現在、U、Pu金属の製造に利用されている。生成物のCaOおよび過剰分のCaは、溶融CaCl₂に溶かして、冷却後、スラグとして金属と分離される。この方法で得られる金属は、一般的に純度が悪く、さらに溶融塩電解精錬等の精製作業を施すことが要求される場合が多い^(13, 14)。詳しくは別の章で述べる。

2. 3 炭化物の還元

幾つかの遷移金属の炭化物については、その生成自由エネルギーがアクチノイド炭化物の生成自由エネルギーよりも小さく、遷移金属によりアクチノイド炭化物を還元することが可能である。特にPu、Cmにたいして有効であると考えられている。還元材として利用可能な遷移金属としては、Nb, Zr, Ti, Taが挙げられる⁽²⁾。Taを還元剤として用いた場合、次の反応が起こる。



Puの場合では、20%過剰のTaを加えて3t/cm³で圧粉体としてから反応させることにより図4に示すように大きな蒸発速度と高い回収率が得られる⁽²⁾。

アクチノイド金属は真空中での蒸発凝縮によりTaC等の反応生成物から分離される。TaおよびTaCの蒸気圧はアクチノイド元素の蒸気圧と比較して十分に低いためTaで汚染されることなくアクチノイド金属を回収することができる。この方法は、全てのアクチノイド金属の製造に応用が可能である。特に、U、Np、Puのように金属の蒸気圧が比較的低く、ThやLaを用いた酸化物還元法が利用しにくい元素にたいしても有効である⁽¹⁵⁾。

原料となるアクチノイド炭化物については酸化物を原料とした炭素熱還元法で調製することができる。蒸発凝縮による金属の回収工程で純度上問題となりうる揮発性の元素の大部分については、炭素熱還元反応を高温で実施することによりあらかじめ除去することができる。また、炭素熱還元反応の過程で残留する不純物については、その大半がアクチノイド金属よりも低い蒸気圧をもっており、結果的に「炭素熱還元-遷移金属による還元」の反応過程で大きな純度向上が期待できる^(2, 4)。

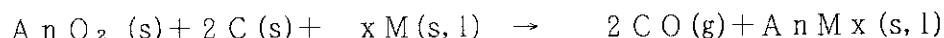
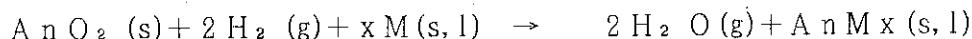
2. 4 その他の方法

2. 4. 1 アイオダイドプロセス (van Arkel Process)

Van Arkel Processは、金属の精製に用いられる手法のひとつであるが、この方法を応用して、特に蒸気圧が低く蒸発法により選択的に回収することが困難な金属(U, Thなど)の調製に利用されている⁽¹⁵⁾。例えば、Thでは、炭化物とヨウ素の反応により生成するヨウ素物を1,200 °C程度で分解し、100gオーダーのTh金属を調製することができる。しかし、元素番号が大きくなるのに従い、ヨウ素化物の蒸気圧が低くなり、同時に熱安定性が高くなるため、Uよりも原子番号の大きい元素では応用が困難であり、Puについてもこれまで成功していない^(2, 4)。

2. 4. 2 金属間化合物からの蒸発

アクチノイド金属と金属間化合物、合金、アマルガムを形成する金属がある場合、水素や炭素による酸化物の還元、電解などによりアクチノイド金属の金属間化合物などを調製し、選択的な蒸発によりアクチノイド金属を得ることができる⁽⁴⁾。白金族金属の存在下では水素によって酸化物を還元し、アクチノイド金属と白金族元素との金属間化合物を調製することが可能である。この反応については熱力学評価ではその進行を予測しがたく、検討課題が残されているが、酸素5 ppb以下、水分0.5ppb以下といった超高純度の水素ガスの利用により反応の進行することが確かめられている⁽¹⁶⁾。また、水素による還元でアクチノイド金属間化合物を調製するためには長時間(Pt, Amの場合、1,250°Cで40時間)加熱する必要がある。



この方法は、酸化物の生成自由エネルギーが70kcal/mol以下の元素に限定されると述べられている。酸化物の還元という観点では炭素による還元が最も有利であるが、アクチノイドは安定な炭化物を生成しやすく、金属を得るのが困難な場合が多い⁽⁴⁾。

Am金属やCm金属がこの方法で調製されており、AmはAm-Pt金属間化合物の分解により、CmはCmI₂の分解で得られている。純度の高い金属が得られる期待があるが、製造規模はmgスケールからgスケールと小さい⁽⁴⁾。Puについても上記の反応により白金族との化合物の得られることが認められており⁽¹⁶⁾、この方法によって金属が得られる可能性をもつと考えられる。

2. 4. 3 溶融塩抽出および電解精錬

溶融塩を用いた電解精錬(Electrorefining)は、おもにアクチノイド金属の精製に利用されているが、金属の製造にも可能性があり、比較的多量の金属を処理するのに適していると考えられる。塩化物を原料として溶融塩中で抽出することにより金属製造を行う方法についても研究が行なわれている⁽⁸⁾。

3. 各金属の製造法

3. 1 ネプチニウム

通常行なわれているのは NpF_4 の Ca による還元である。酸化物から NpF_4 への転換については、650 °CでHF気流中において加熱することによりほぼ100%反応させることができる。30%の過剰 Ca および NpF_4 の1モル当たり0.25ないし0.35モルのヨウ素を反応促進剤として用いた場合、100ないし400gの NpF_4 から97.3%の回収率（残滓からの回収率を含めた場合には98.7%）で Np 金属が得られている。また、不純物については、全体で179から645ppmの範囲にあると報告されている⁽¹⁷⁾。なお、25–20g規模の製造については、LASLの報告例があり、 CaF_2 のるっぽを用いて NpF_4 を30%過剰の Ca で還元することにより平均97%の収率を得ている⁽¹⁸⁾。

そのほか、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 溶融塩中で Np 塩化物を電解する方法が取り入れられている。大量の Np 金属については、溶融塩中で電解精錬することにより高純度のものを得ることができる⁽⁷⁾。

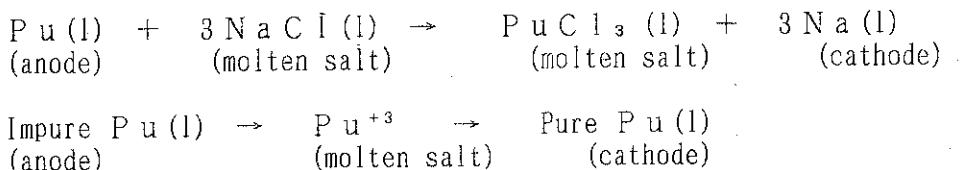
Am 、 Cm 等で応用されている Th などによる酸化物の還元法は、 Np の蒸気圧が低く、引き続いて行なう蒸発分溜工程において高温が必要であり、このため還元剤の混入が避けられないことから利用できない。実験室規模においては、 NpC を Ta で熱還元し、引き続いて分溜により調製する方法が提案されている⁽⁷⁾。 Ta は Th よりもはるかに蒸気圧が低く蒸発により分離が可能である。しかし、十分な Np の蒸発速度を得るためにには高温が必要であり、耐熱材料の吟味が必要となる。

3. 2 プルトニウム

Pu 金属はそのほかの超ウラン元素と異なり工業的規模に近いスケールで製造が行なわれており、また、実験室規模においても歴史的に様々な手法が試みられている⁽¹⁾。プルトニウム金属は、まず、 PuF_4 、 PuCl_3 、 PuO_2 を Ca で還元することにより調製できる。特に、 PuO_2 を Ca で還元する方法は、工業的規模で採用されている方法（DOR； Direct Oxide Reduction）である^(13, 14)。DOR法で得られた Pu 金属はさらに溶融塩を用いた電解精錬により精製される。DOR法は、Wadeらが約50g規模の実験で最初に実証したものであり^(19, 20)、その後、米国の各研究所で採用されて規模の拡大が行なわれ、最近ではフッ化物を原料とする手法と並行して Pu 金属の製造に利用されている⁽¹⁴⁾。Wadeらが用いた装置図を図5に示す⁽²⁰⁾。DOR法については後で詳しく述べる。

上記のDOR-溶融塩電解精錬法は、元来kg規模の Pu 金属製造法として開発されてきた方法である⁽²¹⁾が、例えば、 ^{238}Pu 金属の製造等のために小規模製造の技術も開発されている。DOR法による ^{238}Pu 金属製造の例として、200g規模での酸化物の還元が行なわれて

おり、98.3–99.7%の回収率を得ている。このために1 kg のCaCl₂と85 g のCaが用いられるが、それでもPuF₄を還元するよりも廃棄物を減らすことができると指摘されている。主な不純物としては、Mg, Al, Si, Ca, Fe, Niなどが挙げられる。このうち、Mg, Caについては真空中で加熱することにより除くことが可能である⁽²²⁾。電解精錬については、通常6 kg 規模であるのに対して15–20 g の実験室規模での実験が試みられている。図6には、このための装置写真を示す。溶融塩としてはNaCl–KClが用いられ、740°Cで操作が行なわれる。まず、PuCl₃を生成させ、次いでPuの生成が行なわれる。



製品としての回収率は、74%であり、20%近くが電極に付着し、スラグ中に移行するのは数%と報告されている⁽²³⁾。電極にはTa, W等が用いられるが、数十ppmの汚染が避けられない。TaCもPu金属と両立性の良い材料であるが、繰り返しの使用には耐えられないと報告されている⁽²⁴⁾。

実験室規模では、そのほかにPuO₂のThの還元が行なわれているほか、PuCをTaで熱還元する方法についても報告されている⁽²⁾。還元後の真空中における蒸発分溜においては、1,800 K以上の温度で1 g/hの蒸発速度が得られると述べられている⁽¹²⁾。

3. 3 アメリシウム

Am金属は、Puと同様に耐圧容器内でAmF₄をCaで還元することにより調製することができる⁽¹⁰⁾。そのほか、AmF₃をBa蒸気で還元する方法も行なわれた例がある。しかし、フッ化物の使用は、²⁴¹Amからの60 keVのガンマ線よりも厳しい中性子照射を与えるため、gオーダーの金属製造には適さないと考えられている⁽³⁾。Am塩化物の還元も理論的に可能であるが、不純物混入の懼れの大きいことが指摘されている⁽²⁵⁾。

ThやLaによるAmO₂の還元と蒸発による回収法が最近の報告書でしばしば紹介されており、物性研究用の金属試料が作製されている。Wade⁽²⁵⁾らが10–15 gのAmを処理するのに用いた装置概略図を図7に示す。彼らは還元反応を1,500°Cで行ない、蒸発により選択的にAm金属を回収している。回収率は50%台から約90%の範囲であるが、回収された金属の純度は原料酸化物が95–97%であるのに対して99.81–99.86%であり、金属製造とともに試料の高純度化が可能であることが報告されている。この方法は25 g程度までの高純度のAm金属を得るために利用することが推奨されている。回収率については、装置の改善、試料の圧粉体化等により向上させることができ、数g規模の実験で95%近くの回収が可能であると述べられている⁽⁶⁾。ロスアラモス研究所でAm金属の調製に用いられた各種の反応容器形状の変遷を図8に示す⁽³⁾。このうち、(c)がWadeらの用いたものであり、(d)が新しいデザインである。(d)の詳細図および温度プロフィールを図9に示す。蒸発速度は3 g/hであり、25 gスケールで

89%の収率が得られている。

そのほかにはAm金属の蒸気圧が高いことを利用して白金-Am合金(Pt_xAm)の熱分解によっても数gの金属が調製されている。1,550°Cで150分の加熱を行なうことにより88%の収率が得られている⁽⁶⁾。

3. 4 キュリウム

マイクログラムからミリグラムのCm金属については、CmF₄をLi蒸気で還元するほか、CmF₃をBa蒸気で還元し、さらに加熱して過剰の還元剤とそのフッ化物を蒸発させることにより作られる⁽¹⁰⁾。

100mg以上Cmについては、Th金属によりCm₂O₃を還元して作られる。Cmの蒸気圧が比較的低いため、蒸発速度を高めるために1,650—2,000°Cの高い温度が要求される。このため、Cm蒸気と装置材料との反応を抑制するのに技術的課題がある。グラムオーダーのCmを調製するためにはこの方法が推奨されており、フッ化物の場合のような(α、n)も問題にならない⁽¹⁰⁾。例えば、Baybarzら⁽²⁶⁾は、Cm酸化物と高純度Th金属(50%過剰)粉末を混合、成型し、2,000±50°Cに2時間加熱、蒸発させ、74%Cmを石英コレクタに回収している。この方法で得られたCm金属中に含まれる不純物としてのTh濃度は20ppmと報告されており、その他の金属不純物についても顕著な増加は認められていない。

また、MgCl₂-MgF₂溶融塩中にCmO₂を懸濁させ、それにマグネシウムをMg-Zn合金の形で加えてCmを還元することによっても得ることができる。Cu金属はMg-Zn合金中に抽出し、MgとZnは蒸発により除去することができる⁽¹⁰⁾。

4. アクチノイド金属の精製

物性測定用の試料については、その目的に応じて純度の高いものが要求されることが多い。このため、酸化物などから得られたアクチノイド金属について精製する必要性が生まれる。アクチノイド金属は化学的に活性であり、雰囲気中の気体成分、るっぽ材料等あらゆる元素と反応しうると言っても過言でない。また、融点はNp(910 K)やPu(913 K)のように低いものからAm(1,449 K)やCm(1,618 K)まで差があり、蒸気圧についても図1に示したように大きな相違が認められる。このため、それぞれの金属の性質に応じて適切な方法を選択する必要がある⁽²⁷⁾。

4. 1 真空溶融法

高真空において加熱することにより揮発性物質や蒸気圧の高い不純物を除くことができる。例えば、アクチノイドハロゲン化物の還元から得られた金属からBa, Ca, Li等の過剰の

89%の収率が得られている。

そのほかにはAm金属の蒸気圧が高いことを利用して白金-Am合金 (Pt₅Am) の熱分解によっても数gの金属が調製されている。1,550°Cで150分の加熱を行なうことにより88%の収率が得られている⁽⁶⁾。

3.4 キュリウム

マイクログラムからミリグラムのCm金属については、CmF₄をLi蒸気で還元するほか、CmF₃をBa蒸気で還元し、さらに加熱して過剰の還元剤とそのフッ化物を蒸発させることにより作られる⁽¹⁰⁾。

100mg以上のCmについては、Th金属によりCm₂O₃を還元して作られる。Cmの蒸気圧が比較的低いため、蒸発速度を高めるために1,650-2,000°Cの高い温度が要求される。このため、Cm蒸気と装置材料との反応を抑制するのに技術的課題がある。グラムオーダーのCmを調製するためにはこの方法が推奨されており、フッ化物の場合のような(α、n)も問題にならない⁽¹⁰⁾。例えば、Baybarzら⁽²⁶⁾は、Cm酸化物と高純度Th金属(50%過剰)粉末を混合、成型し、2,000±50°Cに2時間加熱、蒸発させ、74%Cmを石英コレクタに回収している。この方法で得られたCm金属中に含まれる不純物としてのTh濃度は20ppmと報告されており、その他の金属不純物についても顕著な増加は認められていない。

また、MgCl₂-MgF₂溶融塩中にCmO₂を懸濁させ、それにマグネシウムをMg-Zn合金の形で加えてCmを還元することによっても得ることができる。Cu金属はMg-Zn合金中に抽出し、MgとZnは蒸発により除去することができる⁽¹⁰⁾。

4. アクチノイド金属の精製

物性測定用の試料については、その目的に応じて純度の高いものが要求されることが多い。このため、酸化物などから得られたアクチノイド金属について精製する必要性が生まれる。アクチノイド金属は化学的に活性であり、雰囲気中の気体成分、るっぽ材料等あらゆる元素と反応しうると言っても過言でない。また、融点はNp(910 K)やPu(913 K)のように低いものからAm(1,449 K)やCm(1,618 K)まで差があり、蒸気圧についても図1に示したように大きな相違が認められる。このため、それぞれの金属の性質に応じて適切な方法を選択する必要がある⁽²⁷⁾。

4.1 真空溶融法

高真空中において加熱することにより揮発性物質や蒸気圧の高い不純物を除くことができる。例えば、アクチノイドハロゲン化物の還元から得られた金属からBa, Ca, Li等の過剰の

還元剤や反応生成物としてのフッ化物を除去することができる⁽²⁾。また、DOR法により得られた金属からCaやMgを除去するのにも効果がある。そのほか、溶融塩電解法で得た金属については電解質の除去に利用できる。加熱温度は除去対象物質の蒸気圧を十分高くするとともにアクチノイド金属の蒸気圧が低い状態に維持されるように選定される。なお、溶融塩電解精錬法により金属の精製を行なう場合、試料形状を整えるために真空キャスティングが施されることが多いが、この工程でも同じ原理により不純物除去が期待できる⁽⁹⁾。

この方法ではアクチノイド金属を溶融させるため、通常の方法ではるつぼ材料などからの不純物の混入を避けることが難しい。例えば、W, Ta, TaCなどの最も耐食性に富む材料を用いたとしても5000ppmオーダ汚染がもたらされる可能性がある⁽²⁾。このため、高純度の試料を得るために超真空条件(10^{-9} torr)において空中浮遊法等を採用するなどの技術的工夫が要求される⁽⁴⁾。このことはアクチノイド化合物を調製する場合にも課題となる事項であり、図10に示すような半浮遊溶融(semi-levitation melting)、Hukinるつぼの使用、高周波誘導コイルによる空中浮遊法などの方法が利用されている^{(2), (15)}。図11には、空中浮遊加熱のための講習は加熱コイルの例を示した⁽¹⁵⁾。

4. 2 選択的蒸発凝縮

不純物元素とアクチノイド元素との蒸気圧の差を利用して選択的に蒸発-凝縮工程を繰り返すことにより金属の純度を上げることができる。装置設計上は、少なくとも1g/hの蒸発速度を得て、99%の収率を確保する必要がある。実験条件は、Langmuirの蒸発則から予測することが可能である⁽²⁾。

この方法では一般的に良好な除染係数が得られる。しかし、アクチノイド金属と蒸気圧の近い元素については除染係数が低くなる。その例としては、次のような元素が挙げられる⁽²⁾。

Amの場合 · · · · · Ag, Ga, Be, Sn, Dy, Ho, Sm

CmおよびPuの場合 · · · Co, Fe, Cr, Ni, Si, Ge, Gd, Pr, Nd, Sc, Tb, Lu

C, N, Oのような不純物についても除去が可能である。酸化物、炭化物、窒化物については、蒸発後、るつぼ内に残留する。試料中に残留する非金属不純物は雰囲気の真密度に大きく左右され、 10^{-6} torrでは4,000から7,000ppmとなる。その大部分については酸素であると考えられている。これに対して真密度が 10^{-9} torrになると非金属不純物は400-800ppmに低下する⁽²⁾。Amについては、 10^{-6} torr台の真密度で処理した場合、酸素および窒素がそれぞれ250ppm、50ppm以下となるとの報告もあり⁽⁶⁾、これらの元素の除去にも有効である。なお、高温では一部の酸化物についてはある程度揮発性となるため、Npのように高温で操作する必要がある場合には酸素に関しては効率が落ちることが想定される。図12にはAm, Cmの酸化物還元と蒸発-凝縮工程のための装置概略を示した⁽²⁾。装置設計の工夫により1式の装置で酸化物から金属への転換工程と精製工程を行なうことができるようになっている。真密度 10^{-6} torrで操作されて得られたAmについては、純度99.5%、非金属不純物5,000ppm、金属

不純物140ppmという値が報告されている⁽⁴⁾。

金属蒸気を凝縮して回収するコレクタ（コンデンサ）については、ここからの不純物混入を避けるために融点以下で捕集するようにしなければならない。

4. 3 電解精錬

Np, Pu金属については、LiCl-KClまたはNaCl-KCl等の溶融塩を用いた電解精錬により金属の高純度化を図ることができる。この電解精錬（溶融塩電解）の最も大きな特徴は高い金属析出速度が得られることにあり、例えば、20Aの電流で50g Pu/hの精製が可能である⁽²⁾。このためkgスケールの装置に適しているが、gスケールのPu精製のためにも応用されている。製品純度としては、99.9%以上が得られ、UやNpのように蒸気圧の低い金属では上述の蒸発分溜は適用しにくいことから溶融塩電解精錬法が推奨されている。しかし、溶融塩電解精錬法は一般的に收率が悪く、実験室規模ではさらに低下する傾向があることが欠点として挙げられる⁽²⁷⁾。

溶融塩電解精錬法は金属燃料の再処理にも応用でき、IFR計画との関連で精力的に開発が行なわれている⁽²⁸⁾。この方法の原理などに関しては、よく整理された報告がある^(13, 14)ので、本報告書では次章で簡単に述べるにとどめた。

4. 4 van Arkel Process

アクチノイド金属の一部について精製が可能である。しかし、前節でも述べたようにNp以上の原子番号の大きい金属については適さない。

4. 5 ゾーンメルト

細い金属ロッド上に沿って狭い溶融帯を幾度も（少なくとも10回）通過させることにより精製することが可能である。固相中よりも液相中において溶解度の大きな不純物は試料ロッドの端に移動する⁽⁴⁾。これまでゾーンメルト法では十分な精製が得られないと考えられてきたが、後述するSSEP法と組み合わせることによって99.999%と言う高純度の金属が得られる可能性が示唆されている⁽⁴⁾。また、ゾーンメルト法自体は精製効率が悪く、少量の試料の取扱にも適していないため、金属精製手段としては魅力に欠けるが、他の方法との組み合わせにより高い効果を期待でき⁽⁴⁾、さらに物性測定用の単結晶を作製するための有力な手法となっている⁽¹²⁾。

4. 6 SSEP法

SSEP (Solid State Electrotransport Processing) あるいは単にElectrotransportと称する方法がアクチノイド金属の精製に応用できる。この方法では、融点よりも僅かに低い試

料温度 (0.8 T m) 条件で、電場の影響下で不純物を試料の両端に移動させ、高純度の金属が試料中央部で得られるものである。例えば、2-8 mm径、10-15 cmのロッドを高真空中で2-3週間直流電流により加熱し、両端を切断除去してこの操作を繰り返した場合、試料中央部で不純物量が検出限界以下に低下すると述べられている。Puに応用した例では、はなばなしの結果は確認されていないが、Cr, Fe, Mn等の不純物が移動することなどが観察されている。なお、最終的な金属の純度を確保のためには、 10^{-12} torrの真空度が必要であると述べられている⁽⁴⁾。

今後の物性研究では、単結晶の製造など99.999%といった理想に近い高純度のアクチノイド金属などが必要となる可能性がある⁽⁴⁾が、これまでに開発してきた技術では到達し難い純度である。その点、この方法はアクチノイド金属では十分な実績を持っていないが、潜在的な可能性を秘めた手法であり、今後注目していく価値があると評価されている⁽²⁷⁾。

5. 工業的規模のアクチノイド金属の製造

超ウラン元素のなかで、工業的、あるいは準工業的規模で金属の製造が行われているのはPuである。現在ではkgオーダの設備が実用化している^{(13), (14)}。Npについても比較的大きな容量の設備があるが、基本的にはプルトニウムの場合と同様であり、ここではPu金属の製造に絞って整理してみた。なお、米国の研究所での最近のPu金属の製造およびリサイクル工程に関してフローシートを図13に示した⁽²⁹⁾。

5.1 フッ化物および酸化物の還元

これまでのPu金属の製造の主流は、フッ化物PuF₄をCaで還元する方法である。しかし、この方法では、規模が大きくなるのに伴いフッ素の(α, n)反応により放出される中性子に対しての遮へいが困難となる。このため、最近では酸化物をCaで直接還元するDOR法が採用されるようになっている。

フッ化物を原料とした場合には、過剰に添加した還元剤やフッ化カルシウムはスラグとして分離でき、さらにその後の加熱蒸発処理により微量の揮発性残留物を除去することが可能である。しかし、酸化物のCa還元では、生成物のCaOがPu金属中に分散し、分離することが困難である。このため、過剰に添加したCaやCaOを除去するためにCaCl₂(あるいはCaCl₂-CaF₂)が添加される。図14には、DOR法による還元装置を示した⁽¹⁾。酸化物とCaとの反応を促進させ、かつ生成物としてのCaOをCaCl₂に固溶させるとともにCaとるつぼ材のMgOとの反応を最小限に抑えるために、加熱中にるつぼ内を攪拌する必要がある。効率的な攪拌が完全な反応、金属の分離、回収のために重要である。同時に攪拌速度との関係などから温度測定の重要性も指摘されている⁽⁵⁾。そのほか、DOR法でPu金属を得るうえで重要な点は無水のCaCl₂を用いることである。CaCl₂は吸湿性に富むた

料温度 (0.8 T m) 条件で、電場の影響下で不純物を試料の両端に移動させ、高純度の金属が試料中央部で得られるものである。例えば、2-8 mm径、10-15 cmのロッドを高真空中で2-3週間直流電流により加熱し、両端を切断除去してこの操作を繰り返した場合、試料中央部で不純物量が検出限界以下に低下すると述べられている。Puに応用した例では、はなばなしの結果は確認されていないが、Cr, Fe, Mn等の不純物が移動することなどが観察されている。なお、最終的な金属の純度を確保のためには、 10^{-12} torrの真空度が必要であると述べられている⁽⁴⁾。

今後の物性研究では、単結晶の製造など99.999%といった理想に近い高純度のアクチノイド金属などが必要となる可能性がある⁽⁴⁾が、これまでに開発してきた技術では到達し難い純度である。その点、この方法はアクチノイド金属では十分な実績を持っていないが、潜在的な可能性を秘めた手法であり、今後注目していく価値があると評価されている⁽²⁷⁾。

5. 工業的規模のアクチノイド金属の製造

超ウラン元素のなかで、工業的、あるいは準工業的規模で金属の製造が行われているのはPuである。現在ではkgオーダの設備が実用化している^{(13), (14)}。Npについても比較的大きな容量の設備があるが、基本的にはプルトニウムの場合と同様であり、ここではPu金属の製造に絞って整理してみた。なお、米国の研究所での最近のPu金属の製造およびリサイクル工程に関してフローシートを図13に示した⁽²⁹⁾。

5.1 フッ化物および酸化物の還元

これまでのPu金属の製造の主流は、フッ化物PuF₄をCaで還元する方法である。しかし、この方法では、規模が大きくなるのに伴いフッ素の(α, n)反応により放出される中性子に対しての遮へいが困難となる。このため、最近では酸化物をCaで直接還元するDOR法が採用されるようになっている。

フッ化物を原料とした場合には、過剰に添加した還元剤やフッ化カルシウムはスラグとして分離でき、さらにその後の加熱蒸発処理により微量の揮発性残留物を除去することが可能である。しかし、酸化物のCa還元では、生成物のCaOがPu金属中に分散し、分離することが困難である。このため、過剰に添加したCaやCaOを除去するためにCaCl₂(あるいはCaCl₂-CaF₂)が添加される。図14には、DOR法による還元装置を示した⁽¹⁾。酸化物とCaとの反応を促進させ、かつ生成物としてのCaOをCaCl₂に固溶させるとともにCaとるつぼ材のMgOとの反応を最小限に抑えるために、加熱中にるつぼ内を攪拌する必要がある。効率的な攪拌が完全な反応、金属の分離、回収のために重要である。同時に攪拌速度との関係などから温度測定の重要性も指摘されている⁽⁵⁾。そのほか、DOR法でPu金属を得るうえで重要な点は無水のCaCl₂を用いることである。CaCl₂は吸湿性に富むた

め不活性ガス雰囲気下で取り扱う必要がある。CaCl₂を成型、溶融させることにより吸湿性を緩和できるが、その保管については225°Cで真空中にて行なうことが勧められている⁽⁵⁾。1984年の報告書では、800g規模のDOR法で97%以上の収率が得られている⁽⁹⁾。

このDOR法による金属製造は、スクラップからの金属回収をできるように考慮し、金属還元の後、さらに溶融塩電解精錬法等で精製を行うように工程が構成されていることもあり、純度の悪い酸化物を原料として利用できるように設計されている⁽⁵⁾。しかし、原料として高純度のものを使用することによって99%程度の純度は確保しうる⁽²⁰⁾と考えられる。なお、DOR法においては、実験室規模での真空中の酸化物還元と異なり、耐圧容器内で反応が行なわれるため、基本的に不純物の除去は期待できない。

そのほか、主にスクラップ（金属）からPu金属を回収する方法として、PuCl₃に変換した後、Ca還元を行うPyroreodox法⁽⁹⁾があり、大規模な試験が行われている。反応容器は図14に示したようにDOR法のものと同様である。

5. 2 アメリシウムの分離

Pu中には、²⁴¹Puの崩壊にともない、必ずAmが含まれており、このAm量が1,000ppm以上の場合にはPu金属精製工程の前にAmを除去する工程がはいる。Amは溶融塩電解法により効率的にPuと分離することが困難であり、米国の研究所では、溶融塩化マグネシウムを用いてAmを酸化させ、塩抽出が行われている。装置としては、DOR法で用いる反応容器と同様のものが使用される^(1, 13, 14)。

現在ではAmの抽出のために2段の向流抽出が用いられており、塩としてはそれぞれ35mol%NaCl-35mol%KCl-30mol%MgCl₂および50mol%NaCl-26 mol%CaCl₂-24mol%MgCl₂が使用される。4.5kg規模でAmが3,000ppm含まれる場合、90%のAmが除去される。しかし、一方では100gのPu（2%）がこの工程で損耗する⁽⁸⁾。ここで得られるAm合金には僅かにPuを含んでおり、Am-Pu-Mg-Ca合金の形で分離され、蒸発分溜によりMg、CaおよびPuとから回収される⁽⁸⁾。

5. 3 プルトニウム金属の精製

DOR法等により得られるPu金属は一般的に純度に劣り、精製が必要であるが、溶融塩を用いた電解精錬がそのための極めて強力な手段となる。現在では6kgオーダーの設備が実用化されている。この方式は、金属状のスクラップ（Pu-Ga, Pu-Fe合金等）からプルトニウム金属を得る手段としても利用されている⁽³⁰⁾。

溶融塩電解精錬の前段階では、通常、精製対象のPu金属のキャスティングがおこなわれる^(5, 8)。主な目的は電解精錬に合う試料形状（例えば6kg規模では7.3Φ x 20cm）とするためであるが、真空での加熱により軽元素不純物、酸化物など相当量の不純物が除去される。キャスティング工程での収率は、通常95%以下であり、スラグなどに残留するPuはリサイクルされて回収される。なお、6kg規模の溶融塩電解精錬を実現するためには臨界管理上の問題

があったが、Gaを添加してPu密度を下げることにより克服されている。このGaは、キャスティング工程の段階で添加される⁽⁹⁾。

図15には、電解精錬のための装置図を示した。溶融塩としては、10wt%PuCl₃—50.4wt%KCl—39.6wt%NaCl、10wt%PuF₃—50.4wt%KCl—39.6wt%NaCl、10wt%PuF₄—50.4wt%KCl—39.6wt%NaCl、2.5wt%PuCl₃—54.6wt%KCl—49.9wt%NaClなどが挙げられている⁽¹¹⁾。電解終了後、800°Cまで加熱保持され、冷却の後によるつぼを壊してPu金属が回収される。

ロスアラ莫斯研究所では、1964年以来3—4kg規模でPu金属の精製を行ない、1982年までに2トン以上のPu金属を得ている。1982年には6kg規模まで設備規模の拡大が図られている⁽³⁰⁾。実際の溶融塩電解精錬では、溶融塩および陽極部分を攪拌しながら陽極陰極間に直流電流を通すことにより行なわれる⁽⁹⁾。ここで得られる金属の純度は99.94から99.99%の純度のものであり⁽³⁰⁾、一般的な物性研究に必要な純度99.9%を十分に満足しているものである。しかし、回収率については、80%台前半であり、陽極に残留する金属を含めても90%強であって、残りの約7%については溶融塩中に残留したり、るつぼに付着すると考えられている^(9, 30)。

6. アクチノイド金属製造設備の設計

6.1 設備設計上の検討課題

金属を中心としたアクチノイド化合物を取り扱うためには多くの技術的課題を克服する必要がある。その代表的なものとして、利用できる試料の量に制約があること、放射能、毒性、化学的反応性等が著しく高いことなどを挙げることができる。

6.1.1 利用可能な試料量

1982年時点において利用可能なアクチノイドの量、価格、核的性質を表1に示した。NpからCmについてはgからkgオーダーの量が利用でき、これは実験室規模での調製、確性試験等に見合う量であるとされている。ちなみにBkからCfについてはmgスケールに限定されている⁽²⁾。将来においては、再処理の副産物としてNp, Pu, Am, Cmが多量に利用できる可能性があり、この時点で工業的レベルの製造法開発が必要になると考えられる。通常商業ベースで得られるアクチノイド金属の純度はそれほど高くなく、精製を必要とする場合がある⁽²⁾。

6.1.2 放射能

アクチノイド同位体は核的に不安定であり、 α 線および β 線を放出して崩壊する。核種によっては娘核種の寄与がかなり早い段階から顕著になることも考慮に入れる必要がある。放射能毒性は極めて高く、厳重な放射線管理と防護が必要となる。当然、グローブボックス(GB)

があったが、Gaを添加してPu密度を下げることにより克服されている。このGaは、キャスティング工程の段階で添加される⁽⁹⁾。

図15には、電解精錬のための装置図を示した。溶融塩としては、10wt%PuCl₃-50.4wt%KCl-39.6wt%NaCl、10wt%PuF₃-50.4wt%KCl-39.6wt%NaCl、10wt%PuF₄-50.4wt%KCl-39.6wt%NaCl、2.5wt%PuCl₃-54.6wt%KCl-49.9wt%NaClなどが挙げられている⁽¹¹⁾。電解終了後、800°Cまで加熱保持され、冷却の後にするつぼを壊してPu金属が回収される。

ロスアラ莫斯研究所では、1964年以来3-4kg規模でPu金属の精製を行ない、1982年までに2トン以上のPu金属を得ている。1982年には6kg規模まで設備規模の拡大が図られている⁽³⁰⁾。実際の溶融塩電解精錬では、溶融塩および陽極部分を攪拌しながら陽極陰極間に直流電流を通すことにより行なわれる⁽⁹⁾。ここで得られる金属の純度は99.94から99.99%の純度のものであり⁽³⁰⁾、一般的な物性研究に必要な純度99.9%を十分に満足しているものである。しかし、回収率については、80%台前半であり、陽極に残留する金属を含めても90%強であって、残りの約7%については溶融塩中に残留したり、るつぼに付着すると考えられている^(9, 30)。

6. アクチノイド金属製造設備の設計十

6.1 設備設計上の検討課題

金属を中心としたアクチノイド化合物を取り扱うためには多くの技術的課題を克服する必要がある。その代表的なものとして、利用できる試料の量に制約があること、放射能、毒性、化学的反応性等が著しく高いことなどを挙げることができる。

6.1.1 利用可能な試料量

1982年時点において利用可能なアクチノイドの量、価格、核的性質を表1に示した。NpからCmについてはgからkgオーダーの量が利用でき、これは実験室規模での調製、確性試験等に見合う量であるとされている。ちなみにBkから Cfについてはmgスケールに限定されている⁽²⁾。将来においては、再処理の副産物としてNp, Pu, Am, Cmが多量に利用できる可能性があり、この時点で工業的レベルの製造法開発が必要になると考えられる。通常商業ベースで得られるアクチノイド金属の純度はそれほど高くなく、精製を必要とする場合がある⁽²⁾。

6.1.2 放射能

アクチノイド同位体は核的に不安定であり、 α 線および β 線を放出して崩壊する。核種によっては娘核種の寄与がかなり早い段階から顕著になることも考慮に入れる必要がある。放射能毒性は極めて高く、厳重な放射線管理と防護が必要となる。当然、グローブボックス(GB)

など包蔵性の高い設備でのみ取り扱うことができる。また、アクチノイド元素は重金属としての化学毒性も有する。

アクチノイドを α 核種としてみた場合、幾つかの問題点を提起する。まず、固体内では厳しい照射損傷を与える。これは結晶格子を乱し、また、化学量論性を変化させることにより物性に影響を及ぼす。また、自己損傷のほかに周囲の材料にも損傷を与える。このため、GBや容器材料の吟味が必要である。例えば、Am, Cmのような α 核種に触れるとネオプレンは急激に損傷を受け、2、3週間で痛むと指摘されている。この点、ハイパロンやバイトンは耐放射線に富むと考えられる⁽²⁾。

アクチノイドを取り扱ううえで崩壊熱を無視できない場合がある。 ^{242}Cm は、強力に冷却しないと極めて発火性である。 ^{238}Pu では心臓のペースメーカーや人工衛星の動力源として利用されている程である。 ^{244}Cm は自己発熱により容易に150–200°Cになり、 ^{241}Am でも空気中やAr中では50°C以下に抑えられるものの、真空中など断熱条件におくと300°Cにも達する⁽²⁾。このことは、自己発熱により極低温では物性測定が極めて困難であることを示唆する。

α 放射能のほか、 β 線、中性子による作業員の外部被ばくが無視できない核種がアクチノイドには多い。実際に測定された β 線および中性子による空間線量率を表2に示した⁽²⁾。Amの場合では、1gの試料表面で1–10 rem/hの照射量を与えるとの報告もある。このため、gオーダーのAmを取り扱う場合のためにポリエステルで被覆した鉛遮へいトングが開発されている⁽⁶⁾。

6. 1. 3 反応性

アクチノイド金属および化合物の一部は化学的に極めて活性であり、微粉末状態で発火性である。また、ハロゲン化物は強い吸湿性を示す。 α 放射能は、化学的反応性を高める傾向がある。例えば、 ^{243}Am は1%酸素、20ppm水分といった不純物ガスの多い窒素雰囲気においても金属光沢を保つが、比放射能の高い ^{241}Am は高純度Arガス雰囲気においても2、3日で変色し、 ^{244}Cm に至っては数時間で変色が見られる⁽²⁾。

このような化学的な性質を持つことからアクチノイド金属を取り扱うためには極めて高純度の不活性ガス(Ar, He)雰囲気が要求される。超ウラン元素研究所では、ダブルボックスを用いて高純度の不活性ガス雰囲気を確保している。ボックスの内側は高純度のArガスが供給され、内側GBの周囲は乾燥N₂ガス雰囲気に保つことにより内側GB内の雰囲気中の不純物ガスの抑制を図っている。このため、雰囲気ガスのモニターについてもH₂, CO, O₂, N₂, H₂Oについて0.1ppmを検知するシステム構成となっている⁽²⁾。

6. 1. 4 廃棄物処理

アクチノイド金属の製造、精製では溶融塩を多量に使用する例が多い。特に、溶融塩電解精錬では回収率が悪く、溶融塩中に相当量のアクチノイド金属を含んでいる。このため、実験室規模においてもこれらの溶融塩の処理が重要である。また、そのほかの製造、精製法でも反応容器内やるつぼ等に付着する量も報告書に示された回収率から推定して無視できないと考えら

れる。したがって、工業的規模の設備ばかりでなく⁽²⁶⁾、実験室規模においてもリサイクルが可能な設備設計にする必要性があると考えられる。

6. 1. 5 アクチノイド取扱設備

上記のような制約からアクチノイドの調製設備、確性試験設備、物性測定設備などはG B内に格納したうえ、高度化が図られている。このことはアクチノイド関係の研究がコストの高いものであるとともに、多大の時間と労力を必要とすることを意味している。今後これらの負担を軽減化する努力が必要であるが、例えば、試料をアンプル等に密封した状態で物性測定を行なうなどの技術開発が求められる。

6. 2 物性測定のための製造関連設備

我が国においてもアクチノイド元素のうちマイナーアクチノイドに関する研究の必要性が認識されるようになってきた。最後に比較的小規模の研究施設でこれらの固体化学の研究を行っていくために整備すべき金属製造、試料調製設備に関して幾つかの提言を試みたい。

物性測定のためには、量はそれほど多くなくとも比較的高純度のアクチノイド金属が必要であり、工業的規模で行なわれている製造設備の概念をそのまま取り入れることはできない。特に、小規模施設では限定された研究スペースおよび予算の中で複数のアクチノイド金属の製造を念頭においていた施設概念の導入が必要である。N p から C mまでの元素を対象とした場合、融点、蒸気圧ともに大きく異なっており、装置設計を困難にしている。

現在、我が国において P u を除くと今回対象としたアクチノイド元素については供給体制が確立していない。このため、入手できるアクチノイドの化学形態を現段階で特定することは難しい。しかし、空气中で安定である酸化物を原料物質と想定しておけば、特に大きな問題はないと考えられる⁽⁵⁾。したがって、必要量のアクチノイドが酸化物の形で供給されることを前提に物性測定に必要なアクチノイド金属を製造するための実験設備の設計を行なえば良いと判断される。

設備容量については、物性研究等を含めた総合的な検討の上で決める必要があるが、バッチ当たり 10-50 g の範囲を前提とするのが妥当と思われる。その根拠としては、P u を含めて近い将来に研究用として多量の原料を入手できる可能性が小さいこと、取扱量の増加に伴って遅延する対策を含めて安全対策費が飛躍的に大きくなることなどを挙げることができる。また、核種によっては自らの崩壊によって不純物量を増加させる。例えば、²³⁸P u では 1 カ月当たり 525 ppm の ²³⁴U の増加を避けることができない。このことは、研究規模全体と整合の取れた製造設備が必要であることを示唆する。

(1) 金属製造装置

これまでの欧米での実績では、ハロゲン化物を原料として金属を製造する場合が多い。しかし、小規模施設で品質の良いハロゲン化物を得ることは設備的にも労力的にも負担が大きいと思われる。このため、酸化物を T h 等により還元し、蒸発-凝縮により金属を調製する方法が

最も好ましいと思われる。ただし、Npについてはこの方法では得ることができないため、合わせてDOR法の応用についても検討していく必要がある。

なお、炭化物のTa等による還元も有望な手段である。この方法ではNp金属の調製も可能性がある。原研ではこれまでの研究実績として炭素熱還元により酸化物から炭化物を調製する技術を確立している。設備としては上記のTh等による酸化物還元のための装置を利用できること、研究例は少なく、今後の研究課題が残されていることなどから取り上げるべき研究テーマのひとつであると考えられる。

(2) 金属精製装置

研究対象により必要な純度が異なるため一義的に精製装置の設計を進めることはできない。しかし、上記の酸化物あるいは炭化物の還元を行う装置により選択的蒸発—凝縮による試料精製は可能であり、当然設計対応しておくべきものと考えられる。そのほか、大きな技術的困難を伴うが、溶融塩電解精錬法を検討する必要がある。

溶融塩電解精錬法については、多量の溶融塩の取扱が必要であり、収率も、特に小型装置ではよくない。しかし、99.96%程度の純度の金属を確保でき、アクチノイド金属全般に応用可能なこと、IFR計画で進められている高速炉金属燃料あるいは消滅処理TRU燃料の高温化学再処理とも共通的技術基盤をもつことなどから検討すべき手法である。しかし、欧米と比べるまでもなく溶融塩に関する技術は脆弱であり、希土類元素の製造等における関連技術導入を図る等、当面は技術基盤の拡充が大切であると判断される。

また、精製については、新しい技術の展開についても注目していく必要があると思われる。

(3) 合金調製および試料加工装置

アクチノイド元素の固体化学の研究を進めていくためには、金属の製造、精製ばかりでなく合金や各種化合物を調製していく必要がある。合金調製炉、熱処理炉、試料加工設備等が必要である。上述のようにアクチノイド金属は化学的に活性であり、るつぼ材料等とも反応しやすく、良質な試料を得るために、例えば空中浮遊加熱等の技術を確立して行く必要があると思われる。

(4) 単結晶製造装置

最近のアクチノイド化合物の研究では単結晶の必要性が高まっており⁽¹²⁾、単結晶製造設備の導入の検討が必要である。

7. おわりに

高速増殖炉開発のなかで、Puについては、これまで工業的規模の金属製造技術の開発が行われ、物性についても広範囲に研究が行われて各種燃料の設計を可能にしてきた。最近の社会情勢の変遷のなかで原子力のもつ負の課題を解決するための一環として、オメガ計画に示されるようにPu以外のマイナーアクチノイド、Np, Am, Cmについても消滅、有効利用等に向けての研究の必要性が認識されるようになってきた。

マイナーアクチノイドについては、試料入手が困難なこと、高い放射能などのため燃料や燃料サイクル関連工程の設計を可能にするだけの物性値がこれまでに整備されておらず、今後の精力的な研究の展開が望まれている。本報告書はこのマイナーアクチノイドの物性研究に欠かすことのできない原料である金属の製造、精製等に関する整理を行ったものである。

本報告書で明らかなように、マイナーアクチノイドは同じグループに属しながら、異なった性質をもち、今後の設備対応ではこの点を十分に念頭に置いておく必要がある。たとえば、蒸気圧については5桁以上の差があり、放射能毒性についても量的、質的相違がある。このことは、マイナーアクチノイドについて共通的実験手法が存在し得ないことを示唆するものであり、今後の施設整備にあたって、研究計画に対応した設備設計が重要となる。放射線防護の観点から見た場合、少なくともこれまでのU、Pu取扱技術の延長線上で扱い得る核種はNpのみであると推定され、²⁴¹Amでは、3gの金属表面で10rem/h, 30cmの距離で1rem/h(旧単位)のγ線被ばくをもたらす⁽²⁾ことからグラム以上のAmをグローブボックスで取扱うことは極めて困難である。マイナーアクチノイドの取扱は、膨大なコスト、多くの時間と労力を必要とするものであり、本格的な研究の展開には、効率的な実験を可能にする設備の整備が不可欠である。同時に、国際協力等により研究課題の効率的対応の必要性が指摘されている。そのうえで、必要な研究課題の整理と優先課題の抽出が重要となる。物性測定のためには、その内容に応じて様々な試料の量と純度、形状の試料が要求される。この要求の全てに対応するためには大規模な設備が必要であり、その操作に必要な人員まで考慮する時、現状では非現実的と言わざるを得ない。体系的な研究計画の立案がマイナーアクチノイドの研究の展開には不可欠であると考えられる。

謝意

本報告書の作成にあたり御指導、御鞭撻を頂いた近藤達男燃料・材料工学部長および大道敏彦プルトニウム燃料研究室長に感謝致します。

7. おわりに

高速増殖炉開発のなかで、Puについては、これまで工業的規模の金属製造技術の開発が行われ、物性についても広範囲に研究が行われて各種燃料の設計を可能にしてきた。最近の社会情勢の変遷のなかで原子力のもつ負の課題を解決するための一環として、オメガ計画に示されるようにPu以外のマイナーアクチノイド、Np, Am, Cmについても消滅、有効利用等に向けての研究の必要性が認識されるようになってきた。

マイナーアクチノイドについては、試料入手が困難なこと、高い放射能などのため燃料や燃料サイクル関連工程の設計を可能にするだけの物性値がこれまでに整備されておらず、今後の精力的な研究の展開が望まれている。本報告書はこのマイナーアクチノイドの物性研究に欠かすことのできない原料である金属の製造、精製等に関して整理を行ったものである。

本報告書で明らかなように、マイナーアクチノイドは同じグループに属しながら、異なった性質をもち、今後の設備対応ではこの点を十分に念頭に置いておく必要がある。たとえば、蒸気圧については5桁以上の差があり、放射能毒性についても量的、質的相違がある。このことは、マイナーアクチノイドについて共通的実験手法が存在し得ないことを示唆するものであり、今後の施設整備にあたって、研究計画に対応した設備設計が重要となる。放射線防護の観点から見た場合、少なくともこれまでのU、Pu取扱技術の延長線上で扱い得る核種はNpのみであると推定され、²⁴¹Amでは、3gの金属表面で10rem/h, 30cmの距離で1rem/h(旧単位)のγ線被ばくをもたらす⁽²⁾ことからグラム以上のAmをグローブボックスで取扱うことは極めて困難である。マイナーアクチノイドの取扱は、膨大なコスト、多くの時間と労力を必要とするものであり、本格的な研究の展開には、効率的な実験を可能にする設備の整備が不可欠である。同時に、国際協力等により研究課題の効率的対応の必要性が指摘されている。そのうえで、必要な研究課題の整理と優先課題の抽出が重要となる。物性測定のためには、その内容に応じて様々な試料の量と純度、形状の試料が要求される。この要求の全てに対応するためには大規模な設備が必要であり、その操作に必要な人員まで考慮する時、現状では非現実的と言わざるを得ない。体系的な研究計画の立案がマイナーアクチノイドの研究の展開には不可欠であると考えられる。

謝意

本報告書の作成にあたり御指導、御鞭撻を頂いた近藤達男燃料・材料工学部長および大道敏彦プルトニウム燃料研究室長に感謝致します。

参考文献

1. J.J.Katz, G.T.Seaborg, L.R.Morss, "The Chemistry of the Actinide Element", Chapman and Hall, London (1986).
2. J.C.Spirlet, O. Vogt, "Sample Preparation and Crystal Growth for Solid State Actinide Research", in Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, vol. 1, 79 (1984).
3. J.G.Reavis, S.A.Apgar, III, L.J.Mullins, "Americium Metal Preparation on the Multigram Scale", in Americium and Curium Chemistry and Technology, edited by N.M.Edelstein et al., 321 (1985).
4. J.C.Spirlet, "Preparation of the Actinide Metals", in Actinides in Perspective, edited by N. M. Edelstein, Pergamon Press, 361 (1981).
5. L.J.Mullins, D.C.Christensen, B.R.Babcock, "Fused Salt Processing of Impure Plutonium Dioxide to High-Purity Plutonium Metal", LA-9154-MS (1982).
6. J.C.Spirlet, W. Muller, "The Preparation and Purification of Americium Metal by Evaporation", ibid., 31, 35 (1973).
7. R.G.Haire, "Preparation, Properties, and some Recent Studies of the Actinide Metals", J. Less Com. Met., 121, 379 (1986).
8. J.G.Reavis, "Plutonium Metal and Alloy Preparation by Molton Chloride Reduction", Proc. on Actinide/Lanthanide Separation, Honolulu, 16-22, Dec., 348 (1984).
9. D.C.Christensen, J.D.Williams, J.A.McNeese, K.W.Fife, "Plutonium Metal Preparation and Purification at Los Alamos - 1984", Proc. on Actinide/Lanthanide Separation, Honolulu, 16-22, Dec., 238 (1984).
10. R.G.Haire, "Preparation of transplutonium Metals and compounds", in Actinides in Perspective, edited by N. M. Edelstein, Pergamon Press, 309 (1981).
11. H.L.Adair, "Levitation-Melting and Americium-Reduction Techniques for Preparation of Thorium-Americium Alloys", J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1173 (1970).

12. J.C.Spirlet, E.Bednarczyk, T.McMenamin, J.Rebizant, C. Rijkeboer, D.Vogt, "Advances in the Preparation of Samples for Actinide Solid State Research", J. Less-Comm. Met., 121, 515 (1986).
13. M.S.Coops, J.B.Knighton, L.J.Mullins, "Pyrochemical Processing of Plutonium", in Plutonium Chemistry, edited by W.T.Carnall, G.R.Choppin, 381 (1983).
14. D.C.Christensen, L.J.Mullins, "Plutonium Metal Production and Purification at Los Alamos", in Plutonium Chemistry, edited by W.T.Carnall, G.R.Choppin, 409 (1983).
15. J.C.Spirlet, "Sample Preparation for Actinide Solid State Research", Nucl. Instru. Meth., 200, 45 (1982).
16. B.Erdmann, C.Keller, "The Preparation of Actinide (+Zirconium and Hafnium)-Noble Metal Alloy Phases by Coupled Reductions", Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 675 (1971).
17. D.L.Baaso, W.V.Conner, D.A.Burton, "Production of Neptunium Metal on a 100-400 Gram Scale", RFP-1032 (1967).
- 18 A.N.Morgan, K.W.R.Johnson, J.A.Leary, "Preparation of Neptunium-237 Metal", LA-2756-MS (1962).
19. W.Z.Wade, T. Wolf, "Preparation of Massive Plutonium Metal Directly from its Oxides", J. Nucl. Sci. Technol., 6, 402 (1969).
20. W.Z.Wade, T. Wolf, "The Production of Plutonium Metal by Direct Reduction of the Oxide", TID-4500 (1968).
21. J.L.Long, R.D.Schweikhardt, "Plutonium Electrowrefining at Rocky Flats", RFP-871 (1967).
22. L.J.Mullins, C.L.Foxx, "Direct Reduction of $^{238}\text{PuO}_2$ and $^{239}\text{PuO}_2$ to Metal", LA-9073 (1982).
23. L.J.Mullins, J.A.Leary, "Plutonium-238 for Biomedical Applications", Nucl. Applications, 6, 287 (1969).

24. J.A.Leary, L.J.Mullins, "Preparation of Ultra-high Purity Plutonium", LA-3356-MS (1965).
25. W.Z. Wade, T.Wolf, "Preparation and some Properties of Americium Metal", J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2577 (1967).
26. R.D.Baybarz, H.L.Adair, "Preparation of the High Temperature Form of Curium Metals", J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3127 (1972).
27. J.C.Spirlet, "New Techniques in the Preparation Chemistry of Transuranium Materials", J. Nucl. Mater., 166, 41 (1989).
28. W.E.Miller, T.R.Johnson, Z.Tomczuk, "Choice of Pyroprocess for Integral Fast Reactor Fuel", Trans. Am. Nucl. Soc., 50, 205 (1985).
29. C.E.Baldwin, J.D.Navratal, "Plutonium Separation Chemistry and Technology", Proc. on Actinide/Lanthanide Separation, Honolulu, 16-22, Dec., 226 (1984).
30. L.J.Mullins, A.N.Morgan, S.A.Apgar, III, D.C.Christensen, "Six-Kilogram-Scale Electrorefining of Plutonium Metal", LA-9469-MS (1982).

表 1 固体物理の研究に利用可能なアクチノイドの量とその性質

Element	Isotope	α decay halflife (yr)	Specific activity (Ci/g)	Heat (W/g)	ALI*		Halflife Fsp (yr)	Available quantity	Approximate price (\$/g***)
					(Ci)	(g)			
Ac	227	21.7	72		5.4×10^{-10}	7.4×10^{-12}		mg	
Th	232	1.4×10^{10}	1.1×10^{-7}		2.7×10^{-9}	2.4×10^{-2}	1.3×10^{18}	kg	
Pa	231	3.3×10^4	4.7×10^{-2}		1.6×10^{-9}	3.4×10^{-8}		g	25 000
U	nat							kg	16**
	235	7.1×10^8			5.4×10^{-8}	2.5×10^{-2}	1.9×10^{17}	g	150
	238	4.5×10^9			5.4×10^{-8}	1.6×10^{-1}	1.9×10^{15}	kg	100
Np	237	2.1×10^6	7.1×10^{-4}		5.4×10^{-9}	7.7×10^{-6}	4×10^{16}	kg	300
Pu	238	86	18	0.57	5.4×10^{-9}	3.1×10^{-10}	4.9×10^{10}	g	5 000
	239	2.4×10^4	6.1×10^{-2}	1.9×10^{-3}	5.4×10^{-9}	8.6×10^{-8}	5.5×10^{15}	kg	250**
	242	3.8×10^5	3.8×10^{-3}	1.1×10^{-4}	5.4×10^{-9}	1.4×10^{-6}	7.2×10^{10}	g	15 000
Am	241	433	3.2	0.11	5.4×10^{-9}	1.6×10^{-4}	1.1×10^{14}	kg	2 000
	243	7.4×10^3	0.2	6.5×10^{-3}	5.4×10^{-9}	2.7×10^{-8}	3.3×10^{13}	g	100 000
Cm	244	18	83	2.8	1.1×10^{-8}	1.4×10^{-10}	4×10^7	g	100 000
	248	4.4×10^5	4.2×10^{-3}		1.4×10^{-9}	3.3×10^{-7}	4.6×10	mg	****
Bk	249	320 days	1.65×10^{-3}	0.36	8.1×10^{-10}	5.0×10^{-13}	4.8×10^8	mg	****
Cf	249	350.6	4.1		5.4×10^{-9}	1.3×10^{-9}	1.5×10^9	mg	****

*Annual Limit of Intake (value for inhalation) for workers; ICRP Publications No. 30 (1980).

**Electrorefined metal.

***The price depends on the isotope and chemical purity.

****Not available commercially.

表 2 代表的なアクチノイド試料からの γ 線および中性子照射線量測定結果

Element	Isotope	Chemical composition	Quantity (g)	γ -dose measured at distance (cm, mrem)					
				0	5	10	20	30	50
Pa	231	oxide	1		800				
Np	237	metal	10		50				
Pu	239	metal	10		30				
	238	oxide	0.45			10			
Am	241	metal	3	10 000					
	243	oxide	1	500 000					
			2.38		4 200				
		metal (refined)	0.7		10				
Cm	244	oxide	0.75		5 000	2 000	600	300	200
n dose measured at distance (cm, mrem)									
		shielding		5	10	20	30	50	
Cm	244	oxide	0.75	none		600	150	60	20
				20 cm		20	8	2	
				paraffin					

Permissible dose for humans: body 5 rem/yr, hands 50 rem/yr.

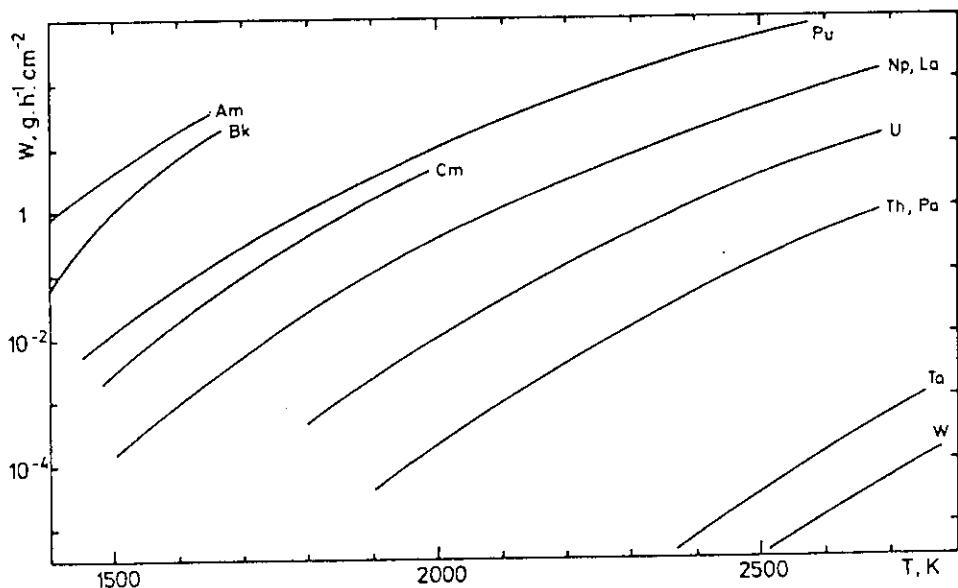
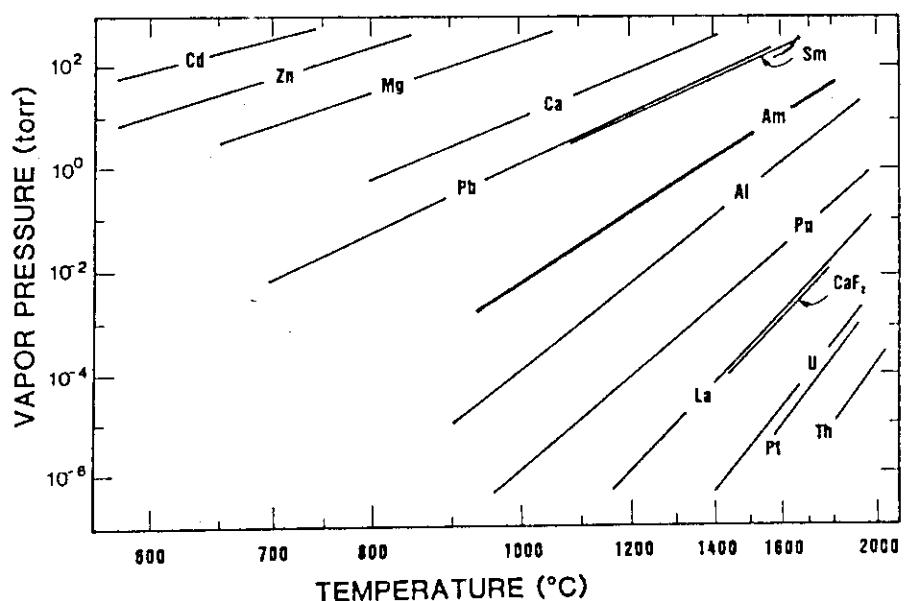


図 1 アクチノイド元素の蒸気圧（上）および蒸発速度（下）

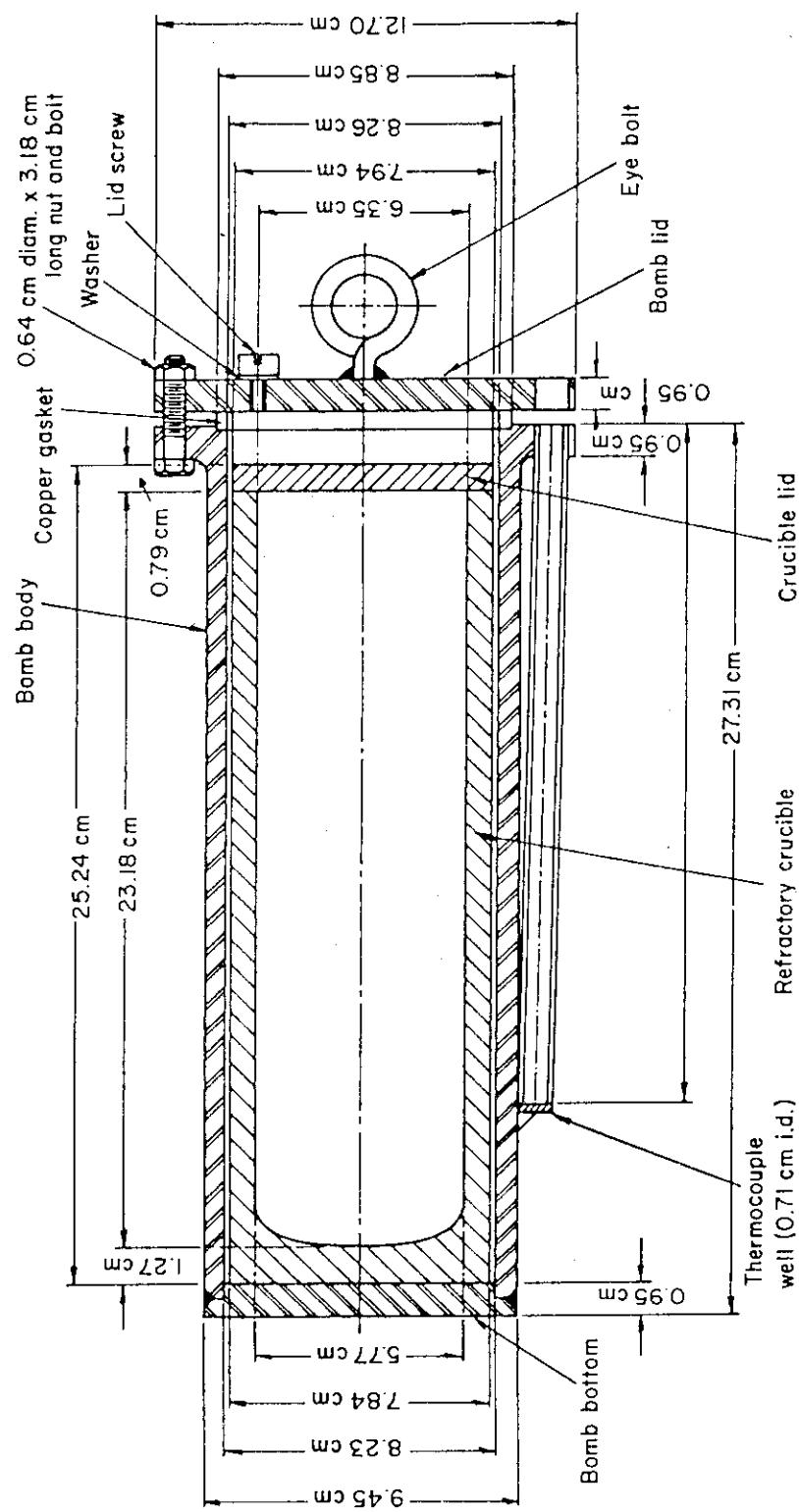


図2 Bomb法による500g 規模プルトニウム金属製造装置

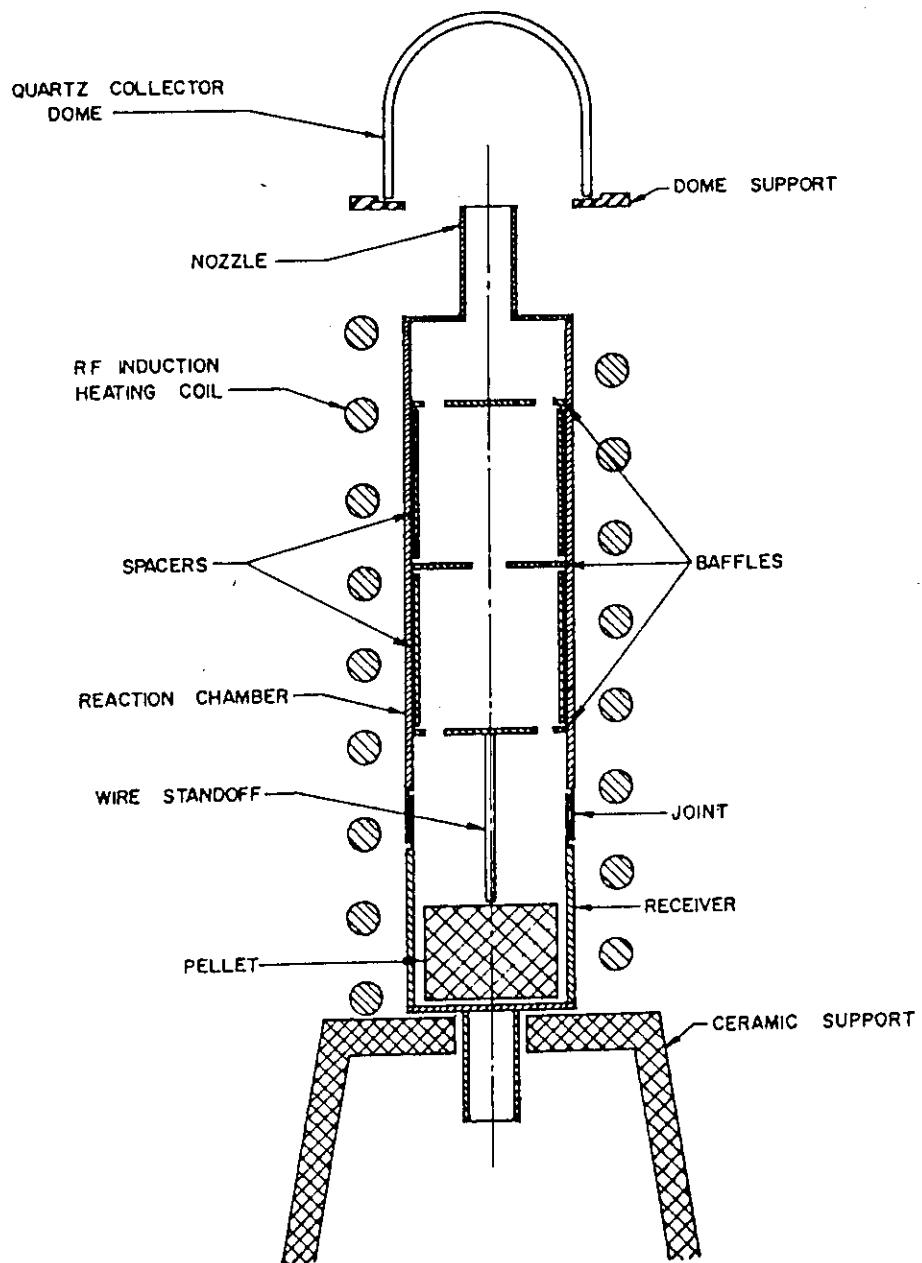


図3 アメリシウム金属還元蒸留装置

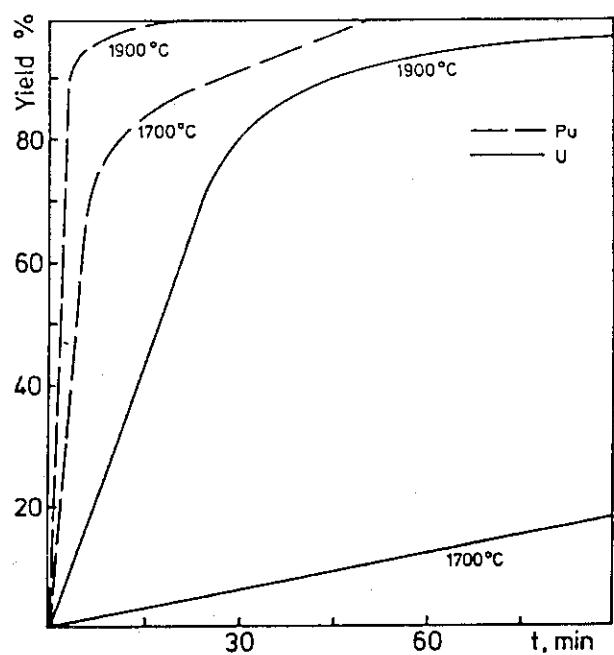


図 4 Ta による U, Pu 炭化物の熱還元速度と回収率

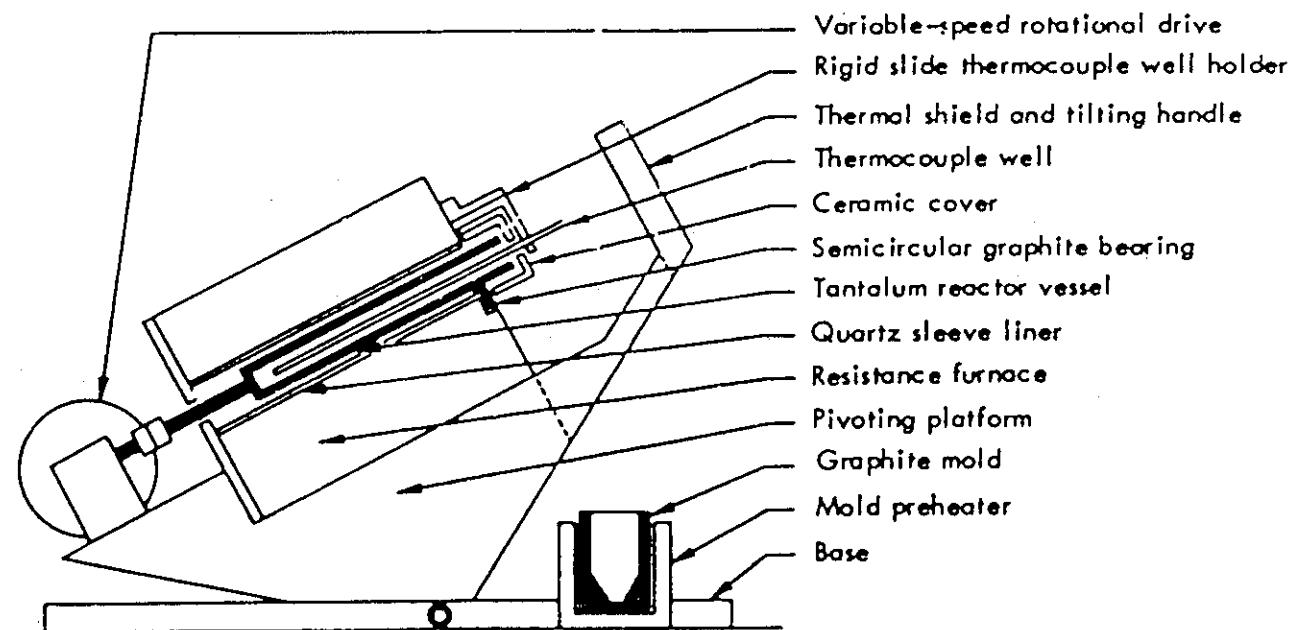


図 5 50 g 規模プルトニウム酸化物直接還元 (D O R) 装置

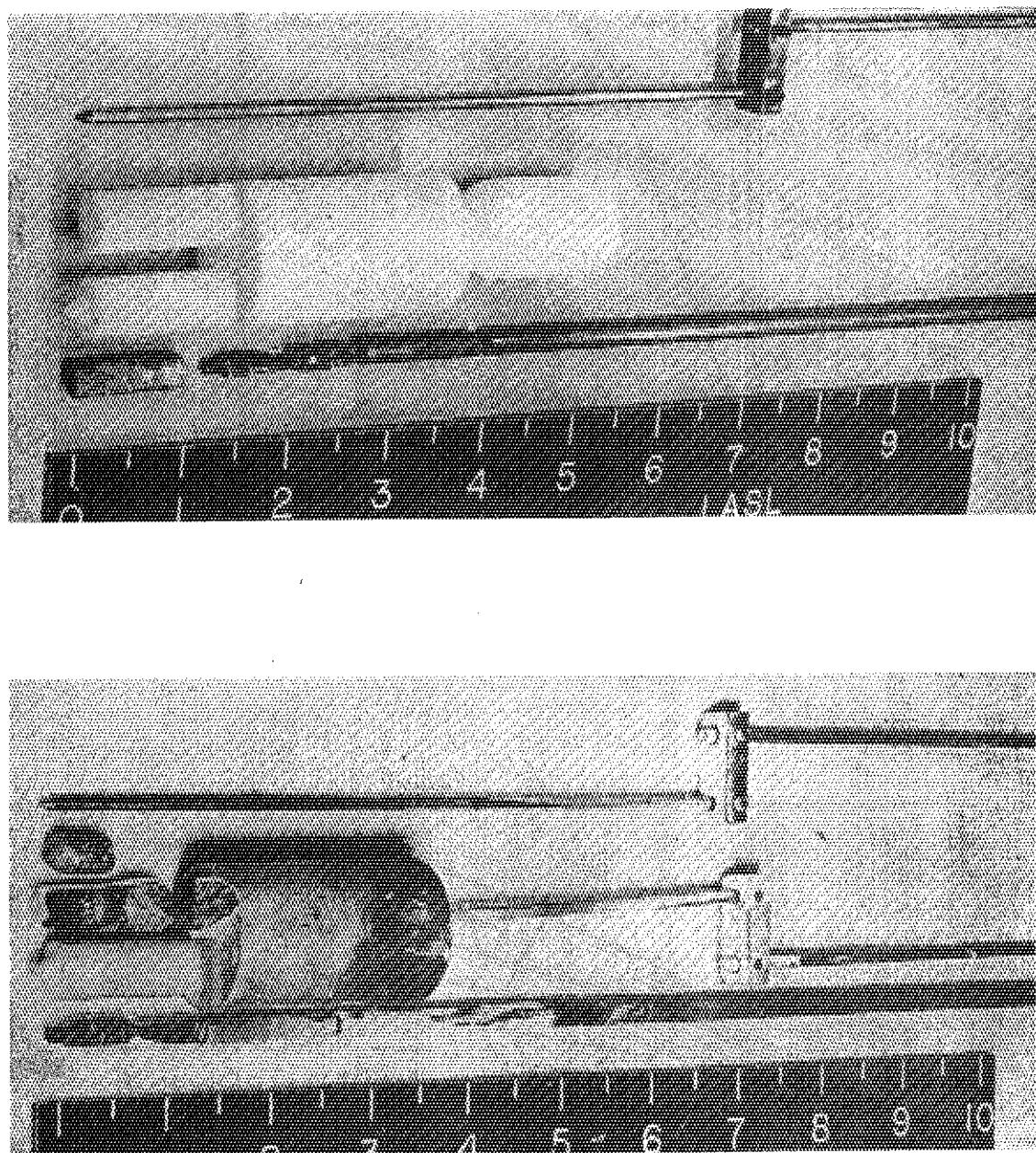


図 6 小規模溶融塩電解精錬装置（上：実験前，下：実験後）

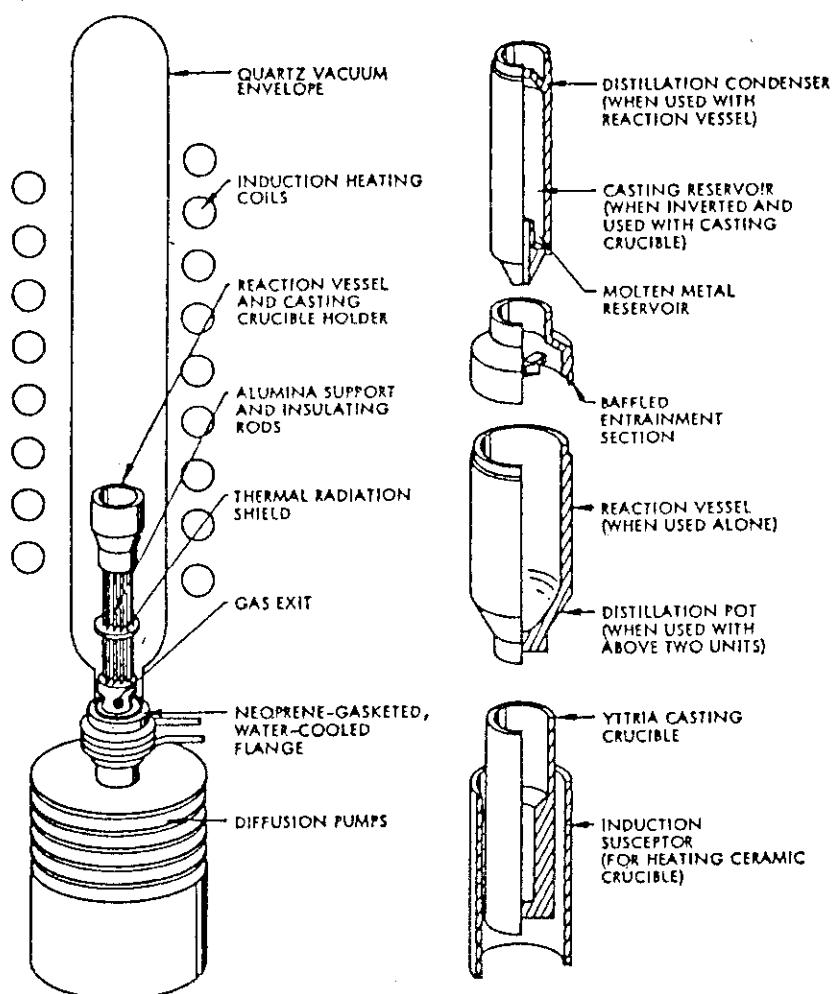


図 7 酸化物還元および選択的蒸発選別のための Am 金属製造・精製装置

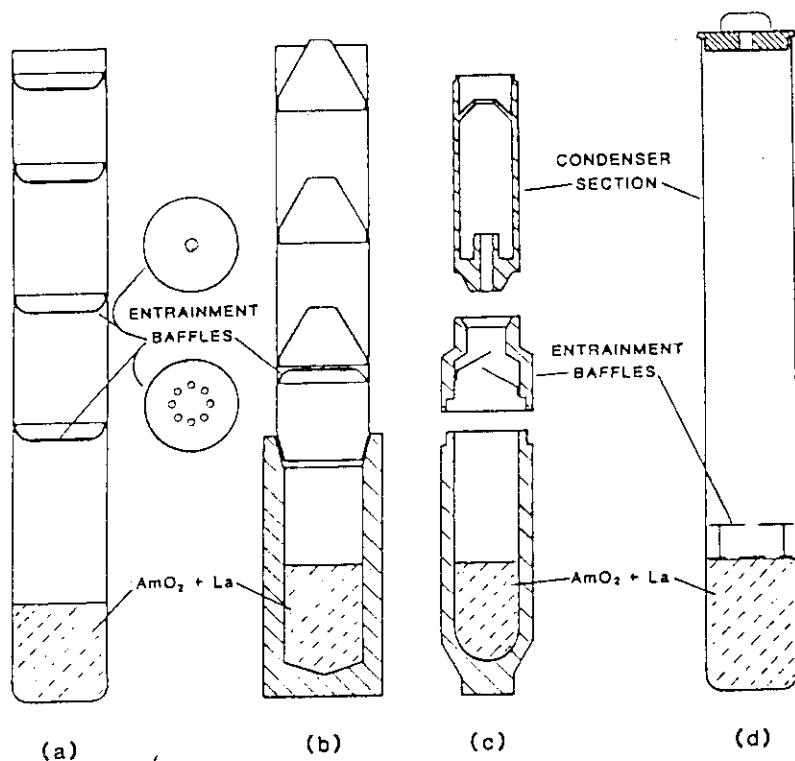


図 8 Am 金属製造に用いた Ta 製蒸発分溜用容器

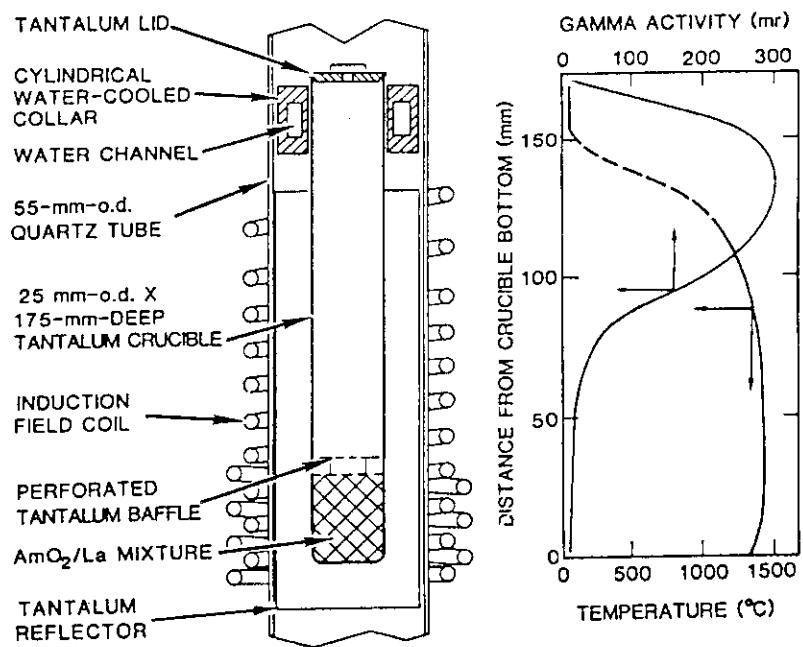


図 9 Am 金属製造容器内の温度分布およびγ線放射能プロフィール

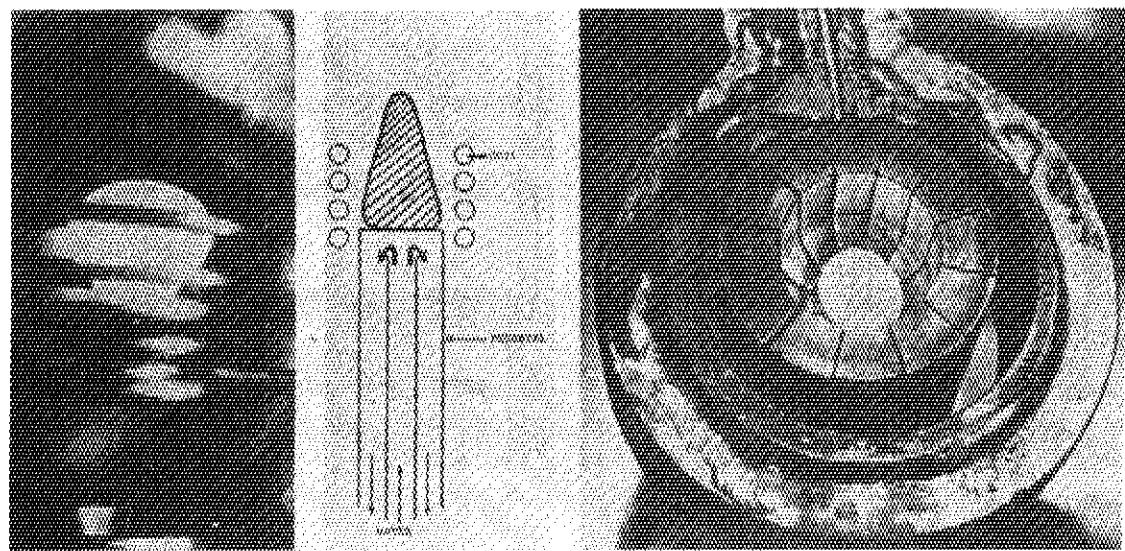


図10 空中浮遊溶融、半浮遊溶融およびHukinるつぼにおける溶融

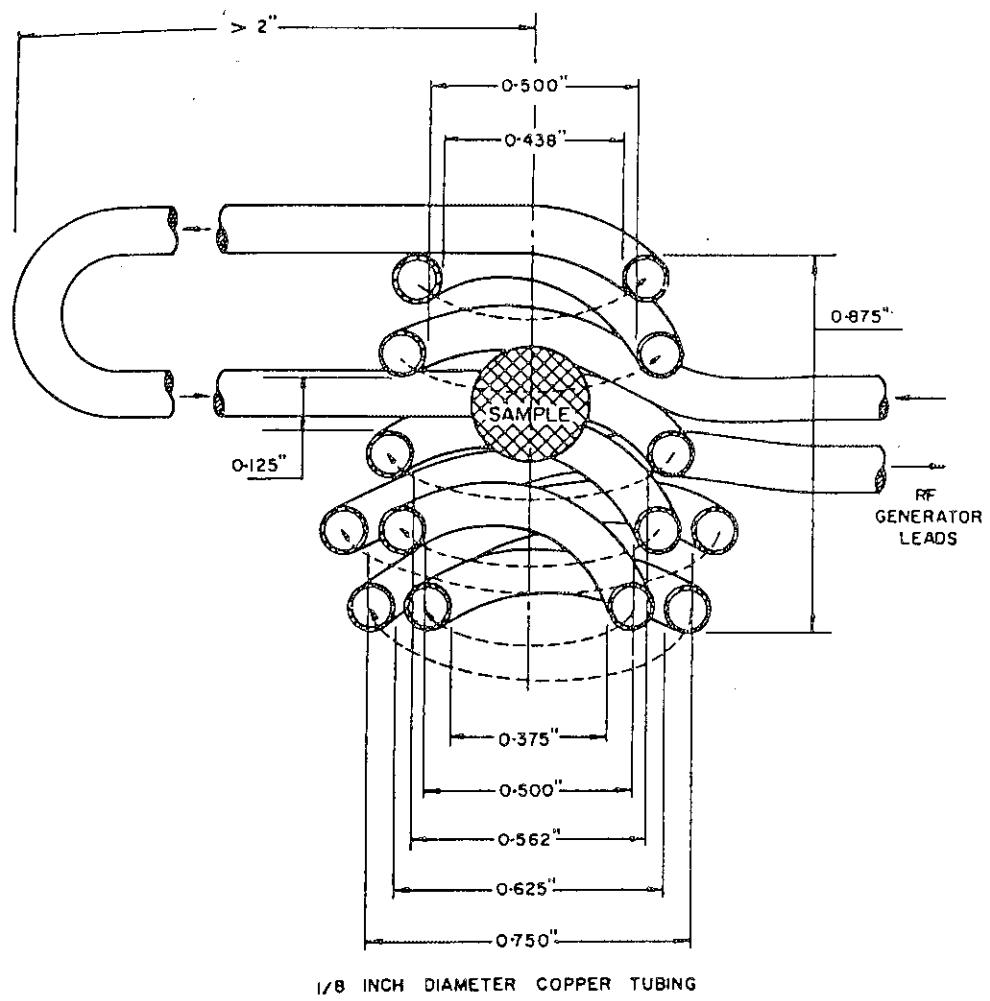


図11 空中浮遊溶融のための高周波コイルの例

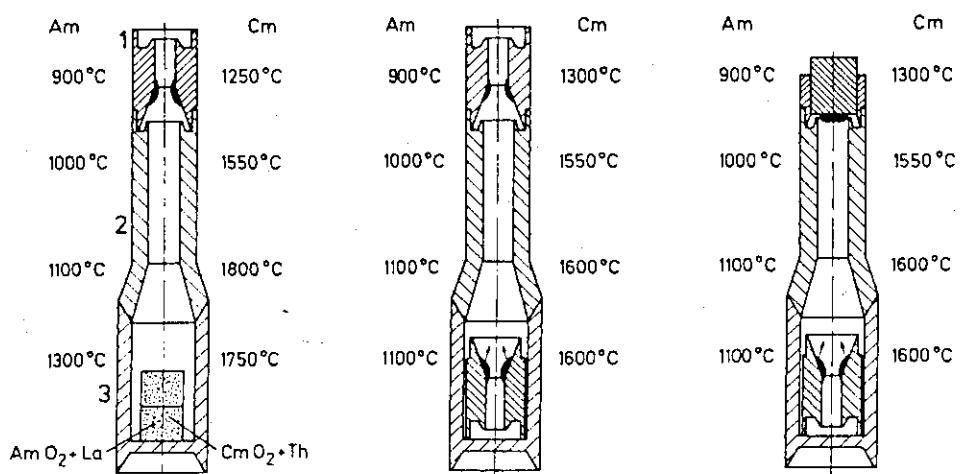


図12 AmおよびCm精製用カラムと温度条件

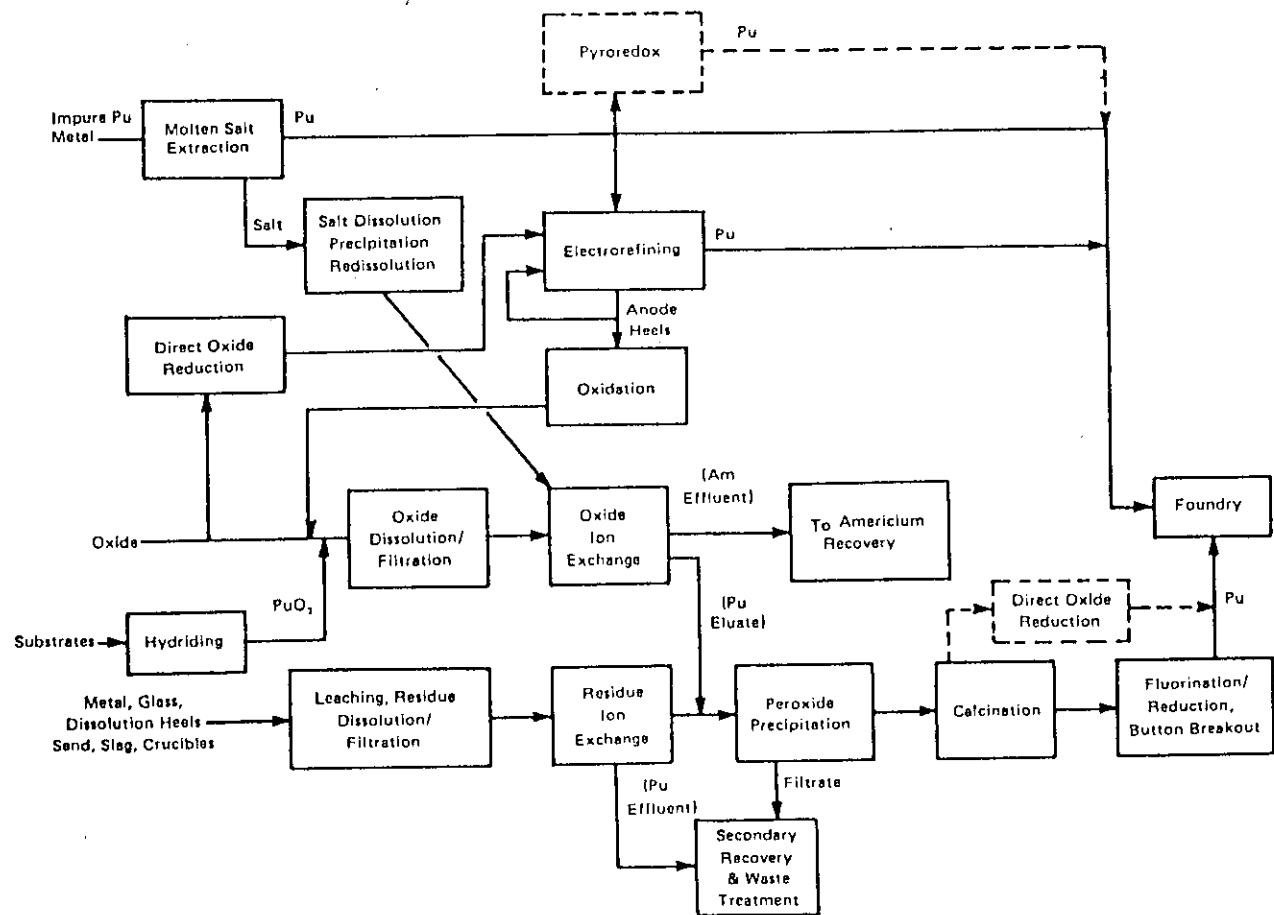


図13 Rocky FlatsにおけるPuリサイクル

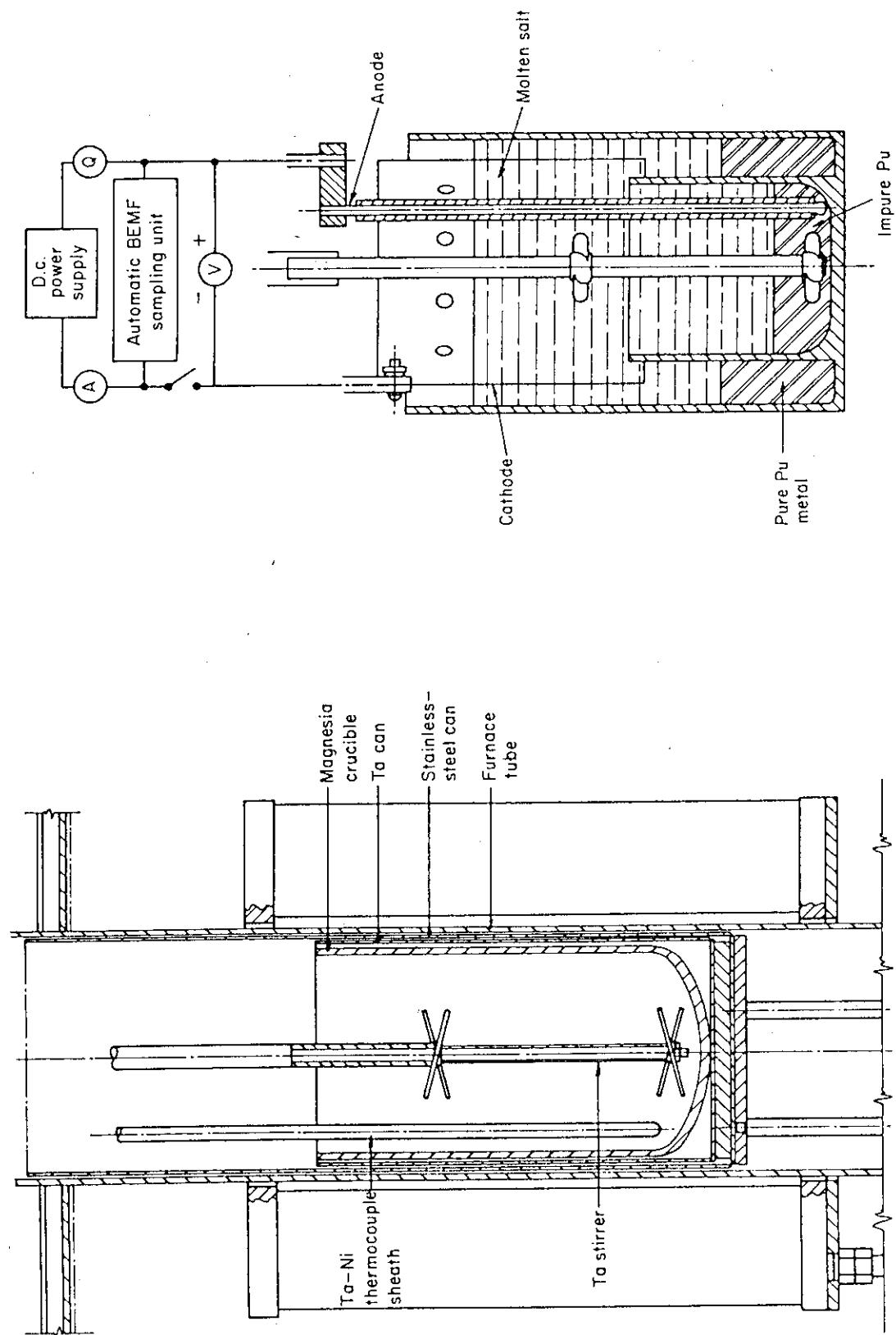


図14 DOR, Pyroreodox オよび Am抽出装置

図15 溶融塩電解精錬装置