

JAERI - M
91-082

BEATRIX-II第2期照射実験用Li₂O薄肉管
試料の製作

1991年5月

高橋 正・渡邊 齊

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、このほかに財團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, 1991
編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

BEATRIX-II第2期照射実験用Li₂O薄肉管試料の製作

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

高橋 正・渡邊 齊

(1991年4月16日受理)

BEATRIX-II照射試験はFFTF（高速中性子束試験施設）によるトリチウム増殖材からのトリチウム放出挙動の解析、評価を目的としたものである。この第2期照射試験に使用する酸化リチウム(Li₂O)試料の設計仕様は、1) 管長: 8.890+0/-0.051cm, 2) 外径: 1.806~1.857cm, 3) 管の肉厚: 1.0+0/-0.05mm, 4) 管の真直性: 0.05~0.10mm, 5) 焼結密度: 理論密度の85~89%, 6) ⁶Liの含有率: BEATRIX-II第2期照射用95atom%, VOM照射用7.42atom%であり、かなり高い寸法精度を必要とするが、以下に述べる方法によって、設計仕様を満足する薄肉管試料の製作が達成された。Li₂O粉末の管状圧粉体は、ゴムモールド(シリコングム)とSUS304の心棒とからなる型を用いて静水圧法により200MPaの圧力で、容易に成形できることが明らかとなった。カサ密度85%TD以上のLi₂O焼結体を得る焼結条件として、真空中で1400~1470K、8時間焼結することを必要とした。管状Li₂O焼結体を高精度で薄肉管に研削する加工方法として、フード及び真空排気系を付設した市販の円筒研削盤によるドライ研削を採用した。また、研削が完了したLi₂O薄肉管焼結体が、空気中の水分等と反応して膨張することを防ぐ為、直ちに、それぞれの最終焼結温度近くまで加熱して完全に脱ガスを行ってから、密閉容器に保管することが必要である。

Fabrication of Sintered Li₂O Thin Wall Tube Specimens for
Irradiation in BEATRIX-II, Phase 2

Tadashi TAKAHASHI and Hitoshi WATANABE

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

(Received April 16, 1991)

BEATRIX-II is an international collaborative irradiation experiment to analyze and to evaluate the tritium release behavior of tritium solid breeder materials under fast neutron irradiation in the Fast Flux Facility (FFTF). The specification designed for sintered Li₂O thin wall tube specimen used in the second phase irradiation experiment is as follows; 1) Length: 8.890 + 0 / - 0.051 cm, 2) Outer diameter: 1.806 - 1.857 cm, 3) Wall thickness: 1.0 + 0 / - 0.05 mm, 4) Straightness: 0.05 - 0.10 mm, 5) Bulk density: 85 - 89 %TD, 6) ⁶Li enrichment: 95 atom % for the BEATRIX-II Phase 2 specimen and 7.42 atom % for the VOM specimen, respectively. Highly dimensional accuracy is required on fabricating of specimen. This requirement was satisfactorily accomplished by the following procedure of fabrication. Forming of compacted Li₂O tube was carried out by isostatic pressing of 200 MPa using combined die with rubber mold and SUS304 axle. The compacts were sintered in the temperature range of 1400 to 1470 K for 8 hours in vacuum of 6×10^{-2} Pa at an initial step through 5×10^{-5} Pa at a final step using a covered platinum crucible. Inner and outer dimensions of as-sintered Li₂O tubes were machined to the specified values under an atmosphere of dry air using a rock lathe, which was installed in hood and attached a vacuum cleaner for gathering Li₂O dust. After machining, sintered Li₂O thin wall tube specimens were immediately heated around sintering temperature for out-gassing, in order to prevent swelling caused by reaction with moisture

and CO₂ gas in air. The final specimens must be stored in a tightly closed vessel after out-gassing.

Keywords: Sintering, Li₂O, Thin Wall Tube Ceramics, Irradiation, Tritium Release, Solid Breeder Material, Cold Isostatic Pressing

目 次

1. 序 論	1
2. 実験方法	2
2.1 出発原料	2
2.2 Li ₂ O粉末の調製	2
2.3 Li ₂ O粉末の成形	2
2.4 焼結	2
2.5 管状Li ₂ O焼結体の研削及び切断	3
2.6 焼結Li ₂ O薄肉管の真空加熱による脱ガス	3
3. 実験結果及び考察	4
3.1 出発原料	4
3.2 Li ₂ O粉末の調製	4
3.3 Li ₂ O粉末の成形	4
3.4 焼結	5
3.5 管状Li ₂ O焼結体の研削及び切断	6
3.6 焼結Li ₂ O薄肉管の真空加熱による脱ガス	6
3.7 BEATRIX-II第2期照射用及びVOM照射用Li ₂ O薄肉管試料の最終重量, 寸法及び不純物の含有量	6
4. 結論	7
謝辞	7
参考文献	8

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental procedure	2
2.1 Starting materials	2
2.2 Preparation of Li ₂ O powder	2
2.3 Forming of Li ₂ O powder	2
2.4 Sintering	2
2.5 Grinding and cutting of sintered Li ₂ O tubes	3
2.6 Outgas of sintered Li ₂ O thin wall tubes by heating in vacuum	3
3. Experimental results and discussions	4
3.1 Starting materials	4
3.2 Preparation of Li ₂ O powder	4
3.3 Forming of Li ₂ O powder	4
3.4 Sintering	5
3.5 Grinding and cutting of the sintered Li ₂ O tubes	6
3.6 Outgas of the sintered Li ₂ O thin wall tubes by heating in vaccum	6
3.7 Final dimensions, weights and densities of sintered Li ₂ O thin wall tubes for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2 and VOM	6
4. Conclusions	7
Acknowledgement	7
References	8

1. 序 論

Li_2O は、核融合炉用トリチウム増殖材料として、その物性、照射挙動など数多くの研究が行われている。なかでも、 Li_2O からのトリチウム放出挙動の解明は最も重要な研究項目の一つであり、日本をはじめとして海外数か国で照射下及び照射後実験が行われている。現在、米国 FFTF (Fast Flux Test Facility) 使用によるトリチウム増殖材料の日、米、カナダの共同照射試験BEATRIX-II (Breeder Exchange Matrix-II) の第1期照射がFFTF第11サイクル(1990年1月4日～1991年3月)で行われており、本試料は第2期の第12サイクル(1991年5月～1992年6月)において照射が予定されている。第1期照射用の Li_2O 管状試料はG.W.Hollenberg等^{*}、R.J.Puigh¹⁾等及びO.D.Slagle等²⁾によって報告されているように、長さ5.208cm(80.2%TD)と3.686cm(78.5%TD)の二本組で、管の肉厚は前者が1.707～1.626cm、後者が1.687～1.583mmである。詳細はTable 1に示すが、照射試料は焼結したままの形状であるため、特に、管の真直性が充分でなくインナー・キャップセル内壁との密着度が悪かったので期待した冷却効果が得られなかった。第2期照射試験用試料については、照射試料の管の温度差を50°C以下にして、トリチウム放出の温度依存性をさらに低温まで拡張して測定するため、管の肉厚を1.0+0/-0.05mmと薄くする。また、試料の冷却効果をよくするため、試料とインナーキャップセルとの間隙を小さくして、管の真直性を0.05～0.10mmとする設計仕様とした。第1期及び第2期における管状試料の肉厚及び真直性と予想される試料内外の温度差及び最低温度との関係をTable 2に示す。第2期の設計仕様を満足する Li_2O 薄肉管試料が製作出来ると、温度差18°C、最低温度485°Cになることが計算によって予測される。これらの設計仕様を満たす照射試料を製作するため、管状 Li_2O 圧粉体の成形は、静水圧法(ラバープレス法)で行い、管状 Li_2O 焼結体の研削は、この照射試験製作のための整備した円筒研削盤を使って行い、目的の Li_2O 薄肉管照射試料が得られた。また、BEATRIX-IIの高速中性子照射下トリチウム放出挙動と熱中性子炉JRR-2での実験(以後VOMと称する)結果を比較して中性子スペクトルの効果を調べるため、VOM照射用に同じ形状の Li_2O 薄肉管試料の製作を行った。

*¹⁾Hollenberg G.W. and Slagle O.D. : "Fabrication of Precise Thin Walled Tubes of Lithium Ceramics", Presented at the Am. Ceram. Soc. Meeting, in Cincinnati, Ohio, in May 1988.

2. 実験方法

2.1 出発原料

BEATRIX-II照射用試料の原料は、炭酸リチウムLi₂CO₃ (⁶Li : 95atom%) で、米国 Battelle Pacific Northwest Laboratoryから提供された。VOM照射用試料の原料は、天然組成 (⁶Li : 7.42atom%) のLi₂CO₃粉末である。それぞれのLi₂CO₃粉末の顕微鏡写真は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて撮影した。また、粉末の比表面積は、ガス吸着法(BET法)を用いて測定した。BEATRIX-II及びVOM用Li₂CO₃粉末の純度及び不純物は、化学分析法によって定量された(分析は原研分析センター及び民間会社で行われた)。

2.2 Li₂O粉末の調製

BEATRIX-II用Li₂O粉末は、Li₂CO₃粉末を真空中で、970K, 85~105時間及び195時間加熱して調製した。Li₂CO₃ (⁶Li : 95atom%) の真空熱分解は、装荷重量80gで3回の実験、110gで2回の実験を行った。970Kの熱分解温度における真空中度は、10⁻⁴~10⁻⁷Torrの範囲である。Li₂O粉末調製に用いた白金皿の外観写真をPhoto. 1に示す。また、VOM照射用Li₂O粉末の調製は、Li₂CO₃ (⁶Li : 7.42atom%) 80gを973K : 65時間、真空中で加熱して行った。また、それぞれのLi₂O粉末の顕微鏡写真及び比表面積測定は、Li₂CO₃粉末と同様な方法で行った。

2.3 Li₂O粉末の成形

管状に成形するため、Li₂O粉末及びゴムモールドとSUS304の心棒から成るダイスをアルゴンガス雰囲気(水分 : < 1 ppm)のグローブボックスに搬入し、ダイスにLi₂O粉末を充填し、その後、モールド全体を薄い天然ゴム質の袋に入れ、袋の中にガスが残らないように密閉した。成形に用いた型の寸法は、内径2.70cm、外径4.70cm、長さ(有効長)10.5cmのゴムモールド(シリコンゴム)と外径1.60cmの心棒(SUS304)である。Li₂O粉末の成形は、静水圧機(ラバープレス機)を用い、バインダーを添加しないで200MPaの圧力で行った。管状Li₂O圧粉体は、BEATRIX-II及びVOM照射用それぞれ6本づつ成形した。ラバープレス用ゴムモールド及びSUS304の心棒の外観写真を、Photo. 2に示す。

2.4 焼結

管状Li₂O圧粉体の焼結は、3年前に更新した高温焼結装置で行った。この更新によって、今回のように10cm余りの長さ圧粉体でも焼結することが可能となった。管状Li₂O圧粉体の焼結は、焼結中のLi₂Oが蒸発するのを抑えるため特大の白金ルツボ(蓋付)に入れて、焼結温度1400~

1470K, 焼結時間8時間で, 1×10^{-6} Torrの真空中で行った。Li₂Oの焼結容器として用いた蓋付きの白金ルツボをPhoto. 3に示す。ルツボには、真空にした時蓋が外れないようにフックが取り付けである。

2. 5 管状Li₂O焼結体の研削及び切断

管状Li₂O焼結体を設計仕様寸法の照射試料とするため、市販の円筒研削盤にフード及び真空排気系を付設してドライ研削を可能にして研削した。研削は外周、内周の順に研削し、最後に、設計の長さに端を切断した。外周研削に用いたダイヤモンド・ストレート・ホイールは、MDタイプ（電解溶着式ブレード）200φ×5w×60φで、粒度#400を用いた。最初に、VITONタイプ（熱に弱いダイヤモンドを焼成中に劣化させないよう、低融点ボンドを用いた特殊雰囲気で焼成して作られている、ビトリファイドボンド砥石）のストレートホイールを使って研削したが、Li₂O焼結体の表面剥離が起こって良く研削出来なかった。一回に研削する外周研削の巾は0.075mmで、設計寸法にする迄に15～20回繰返し研削した。試料全長の約半分を削ったところで反転してコレットチャックに研削済の部分をくわえて残りの半分を研削した。内周研削は軸付ストレートホイールを用いて、16.0mmまで一方向から研削し、16.0～16.5mmは外周研削同様に半分づつ研削を行った。この様にしないで一方向からだけで研削していくと最終端面が破損して、仕様の長さに満たない試料になった。円筒研削盤の全体の外観写真をPhoto. 4に示す。外周研削中の円筒研削盤の外観写真をPhoto. 5に示す。内周研削中の円筒研削盤の外観写真をPhoto. 6に示す。

2. 6 焼結Li₂O薄肉管の真空加熱による脱ガス

管状Li₂O焼結体をLi₂O薄肉管に仕上げる研削は、湿度60%以下のドライな空气中で行っているが、試料表面には空気中の水蒸気、炭酸ガスと反応して水酸化リチウム(LiOH)及び炭酸リチウム(Li₂CO₃)が生成する。また、研削が完了してデシケーター（シリカゲル又は真空）中に保存している場合でも何らかの不純物と反応して、試料の重量増加及び膨張が起こる。このため、研削後のLi₂O薄肉管は真空中で加熱して表面に生成したLiOHやLi₂CO₃を熱分解してLi₂Oとした。加熱温度は1270～1370Kの温度範囲で行い最適温度条件を求めた。加熱時間は1.5～4時間とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 出発原料

出発原料として用いた濃縮した Li_2CO_3 (${}^6\text{Li}$: 95atom%) 及び天然組成の Li_2CO_3 (${}^6\text{Li}$: 7.42 atom%) のSEM写真をFig. 1-(a) 及びFig. 1 (b) のそれぞれに示す。 Li_2CO_3 粉末の粒径はそれぞれおよそ $15\ \mu\text{m}$ 及び $20\ \mu\text{m}$ である。また、比表面積はそれぞれ $0.46 \pm 0.09\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 及び $0.36 \pm 0.03\text{m}^2\text{g}^{-1}$ である。これらの粉末の粒径及び比表面積の値は一般に市販されている Li_2CO_3 粉末の大きさである。また、それぞれの Li_2CO_3 粉末の不純物の含有量をTable 3 (a) 及びTable 3 (b)に示す。

3.2 Li_2O 粉末の調製

装荷重量80g及び110gの Li_2CO_3 (${}^6\text{Li}$: 95atom%) を970K及び装荷重量80gの Li_2CO_3 (${}^6\text{Li}$: 7.42atom%) を968~973Kで熱分解した時の炉内真圧度と熱分解時間との関係を、それぞれFig. 2 (a) 及びFig. 2 (b) に示す。Fig. 2 (a) の80gのときの熱分解終了時間は85~105時間で、110gでは195時間である。Fig. 2 (b) の80gの Li_2CO_3 (${}^6\text{Li}$: 7.42atom%) の熱分解に要した時間は65時間である。これらの熱分解によって得た Li_2O 粉末のSEM写真及び比表面積を、それぞれFig. 3 (a) 及びFig. 3 (b) に示す。 Li_2O (${}^6\text{Li}$: 95atom%) 粉末は、試料No.1が $1.51\text{m}^2\text{g}^{-1}$ で、No.2からNo.5では $0.80 \sim 0.98\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の範囲である。試料番号については、試料No.1からNo.3までは Li_2CO_3 80gを、No.4からNo.5までは110gを装荷し真圧熱分解して調製した。また、 Li_2O (${}^6\text{Li}$: 7.42atom%) の比表面積は、 $0.82 \pm 0.01\text{m}^2\text{g}^{-1}$ である。何れの試料でもSEM写真による粉末粒径は、 $5 \sim 10\ \mu\text{m}$ と測定された。 Li_2CO_3 の真圧熱分解は次式³⁾に従って進むと考えられるが、この実験の熱分解の前後の重量測定結果は、熱分解反応式と一致していた。



Table 4 (b)に Li_2O (${}^6\text{Li}$: 7.42atom%) 粉末の不純物の化学分析値を示す。

3.3 Li_2O 粉末の成形

静水圧法(ラバープレス法)によって管状に成形した Li_2O (${}^6\text{Li}$: 95atom%) 及び Li_2O (${}^6\text{Li}$: 7.42atom%)の圧粉体の重量、寸法及びカサ密度をTable 5 (a)及び5 (b)に示す。 Li_2O (${}^6\text{Li}$: 95 atom%) 圧粉体は、24~28.9g、外径2.19~2.31cm、内径1.601~1.607cm、肉厚2.91~3.55mm、カサ密度68.0~71.3%TDである。また、 Li_2O (${}^6\text{Li}$: 7.42atom%) 圧粉体は、20.0~22.7g、外径2.08~2.12cm、内径1.601cm、肉厚2.39~2.58mm、カサ密度69.7~72.5%TDである。ラバープレス法によって圧粉した管状 Li_2O 圧粉体を、ゴムモールド及び特にSUS304心棒から取外す作業は予想に反して容易であった。ラバープレス法と金型(ダイス)による圧粉成形法を比較する

と、ラバープレス法では、粉末に均等に圧力がかかりキャッピングが起こらないことが圧粉体の失敗を少なくしている。金型による方法の良い点は、寸法精度が優れていること、及び作業が簡単な事である。BEATRIX-II第2期照射用Li₂O薄肉管圧粉体の外観写真をPhoto. 7に示す。

3.4 焼結

BEATRIX-II第2期照射用Li₂O (⁶Li : 95atom%) 及びVOM照射用Li₂O (⁶Li : 7.42atom%) 管状焼結体のカサ密度と焼結温度との関係をFig. 4 (a) 及びFig. 4 (b) に示す。BEATRIX-II用Li₂O (⁶Li : 95atom%) 試料No.2, 4, 5は、焼結温度1425~1430Kで81~83%TDであり、焼結密度が設計仕様(85~89%TD)に達しなかったので、1440~1450Kで再焼結し、85.5~87.3%TDの焼結体を得た。試料No.1は焼結温度1450Kで81.5%TDとカサ密度が低かったが、試料No.3では焼結温度1450Kで88.9%TDに達した。また、試料No.6*では焼結温度1450Kでも80.5%TDと設計仕様に達しないので、1470Kの温度で焼結して85.1%TDのものを得た。このように、焼結密度と焼結温度との関係において、圧粉体の試料番号によって差異が生じたのは、Li₂O粉末の調製条件がそれぞれ少しづつ違ってしまった結果と思われる。すなわち、Li₂CO₃粉末の装荷量が少量であるほど熱分解時間が短時間で終了するので焼結性に富んだLi₂O粉末となる。また、Li₂CO₃の熱分解に用いる白金皿の温度の均一性が良いことが均一で微細なLi₂O粉末を調製する為に重要である。試料No.1の焼結密度が高くならなかったのは底部温度が上がり過ぎて底部Li₂O粉末が粗くあったためである。この粉末の比表面積は1.51m²g⁻¹で他に較べて大きいが、この試料の採取した位置が上部のみによるものであり、平均的な値を示していない為である。焼結中の重量損失は、1425K、8時間で1.5Wt%から1470Kで3Wt%であった。一方、VOM用Li₂O (⁶Li : 7.42atom%) では、焼結温度1400Kで83.7~85.7%TD、1450Kで88.1~88.4%TDである。BEATRIX-II用に較べてVOM用Li₂O粉末の方が焼結性が良い結果を得たが、この差は出発原料であるLi₂CO₃粉末の均一性及び大きさも少なからず関連するものと推察される。BEATRIX-II用Li₂O及びVOM用Li₂Oの管状焼結体の重量、寸法、管の肉厚等をTable 6 (a) 及びTable 6 (b) に示す。BEATRIX-II用Li₂O焼結体の管の肉厚は、試料No.3及びNo.4において、2.67及び3.02mmであり、焼結による収縮率は8~9%である。また、Table 5 (b) のVOM用Li₂O管状焼結体の管の肉厚は2.18~2.39mmであり、焼結による収縮率は6.8~8.8%である。BEATRIX-II照射用Li₂O焼結体の外観写真をPhoto. 8に示す。また、BEATRIX-II及びVOM照射用管状Li₂O焼結体の光学顕微鏡写真をそれぞれFig. 5 (a) 及びFig. 5 (b) に示す。結晶粒度はd(H)=1.24Å^{1/2}(Hexagonal Model)によって求めるとそれぞれ23.5 μm (87.3%TD) 及び12.9 μm (85.8%TD) であった。さらに、BEATRIX-II、試料No.3の光学顕微鏡写真をFig. 5 (c) に示す。結晶粒度は30.9 μm (89.5%TD) であった。

*No.6焼結体はLi₂O粉末No.4とNo.5の混合したものである。

3.5 管状Li₂O焼結体の研削及び切断

BEATRIX-II及びVOM照射用管状Li₂O焼結体の研削結果を、それぞれTable 7 (a) 及びTable 7 (b) に示す。研削後の試料重量は、それぞれ7.9~8.1g及び8.4~8.7gであり、研削前の約1/3に減少している。すなわち、研削加工は大変労力を要する作業である。2.67~3.10mm及び2.27~2.52mmの肉厚の管状Li₂O焼結体の外周及び内周を研削して1.00mmの薄肉管にする作業は、それぞれ、6本の焼結体について行われたが、2本づつが目的の仕様基準に達した。他の4本づつは、外周及び内周を研削中に破損して、設計仕様の長さより短くなかった。破損の主な原因是、焼結体試料をコレットチャックで締め過ぎたり、内周研削の時、試料の肉厚が1mmに近くなった状態で片方からだけで研削を続けた為、最後の端から1~10mm破損した。この為内周研削の肉厚が1.25mmになったら、研削を中間までにして、反転した後、残りの半分を研削する方法で端の破損を防いだ。また、一回の研削代を0.1mm とすると、試料に負荷が懸り過ぎて破損するので、0.075mm で研削した。設計仕様を満足したのは、それぞれ試料No 3と4及び2と4であり、カサ密度は何れも87.2~89.7%TDの範囲である。研削完了後のBEATRIX-II照射用Li₂O薄肉管試料、VOM照射用Li₂O薄肉管試料及び種々の長さのVOM照射用Li₂O薄肉管試料の外観写真を、それぞれ、Photo. 9 (a), Photo. 9 (b) 及びPhoto. 9 (c) に示す。

3.6 焼結Li₂O薄肉管の真空加熱による脱ガス

VOM照射用Li₂O薄肉管の真空加熱後の肉厚の変化(%) 及びカサ密度の変化(%TD) と脱ガス温度との関係をFig. 6 (b) に示す。加熱温度1270Kで真空加熱した試料の肉厚は約9%膨張し、加熱温度が1320Kに高くなるに従い、肉厚の膨張は、約6%と減少している。これらの肉厚の膨張に伴い、カサ密度は約9%から約6%へと密度低下が起きている。加熱温度を1370Kとさらに高温にすると、それぞれ4%となる。これらの結果から、脱ガス温度の最適温度は、それぞれの試料の最終焼結温度近くにあることが判った。また、研削完了後のBEATRIX-II照射用Li₂O薄肉管試料に対しての真空加熱実験の結果、試料保存中の重量増加及び肉厚膨張の大きいもの程、真空加熱後の試料の肉厚の膨張が大きくなっている。従って、真空加熱による重量及び寸法変化を少なくするには、真空加熱を試料研削後直ちに行うことが重要である。

3.7 BEATRIX-II第2期照射用及びVOM照射用Li₂O薄肉管試料の最終重量、寸法及び不純物の含有量

照射試料として最終製作したBEATRIX-II及びVOM用Li₂O薄肉管試料(両試料共Spec. No4)の重量、寸法、及びカサ密度を設計仕様と一緒にTable 8 (a), Table 8 (b)及びTable 8 (c)に示す。両照射用試料とも、設計仕様である直径(外径)：1.806~1.857cm、管長：8.835~8.890cm、管の肉厚：0.95~1.00mm、管の真直性：0.05~0.10mm、カサ密度：85~89%TDの範囲内にあり、設計仕様を充分満足する照射試料が得られた。また、不純物の化学分析は、それぞれ試料No 2及び試料No 1について行い、その化学分析結果をTable 9 (a)及びTable 9 (b)に示す。(これらの分析は原研分析センターで行われた。)

4. 結 論

BEATRIX-II第2期照射実験用Li₂O薄肉管試料の製作の設計仕様は、管長：8.890+0/-0.051cm，管の肉厚：1.0+0/-0.05mm，外径：1.806~1.857cm及び管の真直性：0.05~0.10mm等，高度の寸法精度を要求するものであり，且つ管の長さに較べて薄肉と言う点で研削加工しにくいものであったが，以下に記述する方法によって設計仕様に満足する試料を製作することが出来た。

- (1) Li₂Oの出発原料としてLi₂CO₃粉末を用いて，970Kの熱分解温度で真空熱分解を行う。焼結性の良いLi₂O粉末を調製するには，白金皿中のLi₂CO₃粉末に熱が均一に加わるようにする。即ち，白金皿に試料台から伝熱によって熱が供給されると，皿の底部の温度が高くなつて不均一になるから，皿と試料台との断熱を良くすることが肝要である。
- (2) Li₂O粉末の円筒管への成形方法は，静水圧法（通称：ラバープレス法）が大変有効な手段であった。Li₂O圧粉体とゴムモールド及びSUS-304心棒との分離作業は，容易に行うことができた。また，従来のダイスを用いて成形する方法では，均一に圧力がかかりにくいでキャッピングが生じたが，ラバープレス法では，これによる不良が生じなかった。
- (3) (1)に述べたようにLi₂O粉末の調製条件によって焼結性に差が認められたが，焼結温度1450K焼結時間8時間の条件で85~89%TDのLi₂O焼結体を得る事ができた。
- (4) 管状Li₂O焼結体を寸法精度の良い薄肉管に研削加工するには，フード及び真空排気系を付設した市販の円筒研削盤によるドライ研削が効果的であった。
- (5) 研削加工が完了したLi₂O薄肉管試料が，水分等と反応して膨張することを防ぐ為，加工後は直ちに，それぞれの試料の最終焼結温度近くまで加熱して，脱ガスを行い密閉容器に保管する事が重要である。

謝 辞

本照射実験用Li₂O薄肉管試料製作を遂行するにあたり，高温焼結装置及び円筒研削盤を整備するにおいて多大の御支援を頂きました燃料・材料工学部近藤達男部長並びに半田宗男次長に心から感謝いたします。また，静水圧プレス機をお貸し頂きました燃料開発研究室及びLi₂O薄肉管，BEATRIX-II用Li₂CO₃粉末中の不純物の化学分析を行って下さいました分析センターの武石英世氏に感謝の意を表します。

4. 結 論

BEATRIX-II第2期照射実験用Li₂O薄肉管試料の製作の設計仕様は、管長：8.890+0/-0.051cm，管の肉厚：1.0+0/-0.05mm，外径：1.806~1.857cm及び管の真直性：0.05~0.10mm等，高度の寸法精度を要求するものであり，且つ管の長さに較べて薄肉と言う点で研削加工しにくいものであったが，以下に記述する方法によって設計仕様に満足する試料を製作することが出来た。

- (1) Li₂Oの出発原料としてLi₂CO₃粉末を用いて，970Kの熱分解温度で真空熱分解を行う。焼結性の良いLi₂O粉末を調製するには，白金皿中のLi₂CO₃粉末に熱が均一に加わるようにする。即ち，白金皿に試料台から伝熱によって熱が供給されると，皿の底部の温度が高くなつて不均一になるから，皿と試料台との断熱を良くすることが肝要である。
- (2) Li₂O粉末の円筒管への成形方法は，静水圧法（通称：ラバープレス法）が大変有効な手段であった。Li₂O圧粉体とゴムモールド及びSUS-304心棒との分離作業は，容易に行うことができた。また，従来のダイスを用いて成形する方法では，均一に圧力がかかりにくいでキャッピングが生じたが，ラバープレス法では，これによる不良が生じなかった。
- (3) (1)に述べたようにLi₂O粉末の調製条件によって焼結性に差が認められたが，焼結温度1450K焼結時間8時間の条件で85~89%TDのLi₂O焼結体を得る事ができた。
- (4) 管状Li₂O焼結体を寸法精度の良い薄肉管に研削加工するには，フード及び真空排気系を付設した市販の円筒研削盤によるドライ研削が効果的であった。
- (5) 研削加工が完了したLi₂O薄肉管試料が，水分等と反応して膨張することを防ぐ為，加工後は直ちに，それぞれの試料の最終焼結温度近くまで加熱して，脱ガスを行い密閉容器に保管する事が重要である。

謝 辞

本照射実験用Li₂O薄肉管試料製作を遂行するにあたり，高温焼結装置及び円筒研削盤を整備するにおいて多大の御支援を頂きました燃料・材料工学部近藤達男部長並びに半田宗男次長に心から感謝いたします。また，静水圧プレス機をお貸し頂きました燃料開発研究室及びLi₂O薄肉管，BEATRIX-II用Li₂CO₃粉末中の不純物の化学分析を行って下さいました分析センターの武石英世氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Puigh R.J., Hollenberg G.W., Kurasawa T., Watanabe H., Hastings I.J., Miller J.M., Berk S.E., Bauer R.E. and Baker D.E.: "BEATRIX-II: In-Situ Tritium Recovery from a Fast Neutron Irradiation of Solid Breeder Materials", *Fusion Technology* 2, 1282 (1988).
- 2) Slagle O.D., Noda K. and Takahashi T.: "Fabrication of Lithium Ceramic Pellets, Rings and Single Crystals for Irradiation in BEATRIX-II", *Advances in Ceramics* 27 (1990), Am. Ceram. Soc.
- 3) Takahashi T. and Watanabe H.: "Preparation and Characterization of Lithium Oxide", *Fusion Engineering and Design* 8, 399 (1989).

Table 1 Dimensions and densities of Li₂O thin wall tube specimens
for irradiation in BEATRIX-II, Phase 1

Specimen No	Length (cm)	Diameter (cm)		Wall Thickness (cm)		Density (% TD)
		Max	Min	Max	Min	
1	5.208	1.8440	1.8390	0.1709	0.1626	80.2
2	3.686	1.8453	1.8364	0.1687	0.1582	78.3

Table 2 Calculated temperature distribution of tube specimen
for the BEATRIX-II Phase 2 irradiation, comparing to
that of specimen for Phase 1 irradiation

BEATRIX-II Phase 2 (^6Li : 95 atom %) case

Diametral straightness mm	1.0 mm Thickness		1.5 mm Thickness	
	Temperatur gradient °C	Minimum temperature °C	Temperature gradient °C	Minimum temperature °C
0.05	18	485	44	572
0.10	18	499	44	592
0.13	18	506	44	603

BEATRIX-II Phase 1 (^6Li : 61 atom %) case

Diametral straightness mm	1.0 mm Thickness		1.5 mm Thickness	
	Temperature gradient °C	Minimum temperature °C	Temperature gradient °C	Minimum temperature °C
0.05	13	459	30	508
0.10	13	469	30	522
0.13	13	473	30	528

Table 3(a) Cation impurities of Li_2CO_3
 $(^{6}\text{Li}: 95 \text{ atom \%})$ powder as a
starting material by chemical
analysis

Na	8.8	ppm	Al	2.0	ppm
K	3.9	ppm	Cr	0.11	ppm
Ca	83.6	ppm	W	---	ppm
Cu	0.49	ppm	Mn	0.045	ppm
Mg	5.3	ppm	Fe	8.6	ppm
Zn	3.2	ppm	Co	< 0.01	ppm
			Ni	0.39	ppm

Table 3(b) Cation impurities of Li_2CO_3
 $(^{6}\text{Li}: 7.42 \text{ atom \%})$ powder as a
starting material by chemical
analysis

Na	3	ppm	Al	< 3	ppm
K	1	ppm	Si	8	ppm
Mg	1	ppm	Pb	2	ppm
Ca	3.8	ppm	Fe	1.4	ppm
Cu	0.5	ppm			

Table 4(b) Cation impurities of Li_2O
 $(^{6}\text{Li}: 7.42 \text{ atom \%})$ powder
prepared by thermal de-
composition of Li_2CO_3 in
vacuum at 973 K for VOM

Na	10	ppm	Pb	11	ppm
K	4	ppm	Cr	1	ppm
Mg	22	ppm	Mn	< 5	ppm
Ca	11	ppm	Fe	5	ppm
Cu	10	ppm	Co	8	ppm
Ag	10	ppm	Ni	< 4	ppm
Al	12	ppm	Free C	< 10	ppm
Si	30	ppm	Free S	< 10	ppm

Table 5(a) Dimensions, weights and densities of the compacted Li₂O tubes for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2

Spec. No	Weight g	Diameter, cm		Length cm	Bulk density		Wall thickness mm
		Outer	Inner		g/cm ³	% TD	
1	28.880	2.305	1.605	10.27	1.295	68.0	3.55
2	26.128	2.236	1.605	10.23	1.342	70.5	3.16
3	24.044	2.190	1.608	10.20	1.358	71.3	2.91
4	27.525	2.270	1.607	10.17	1.341	70.4	3.32
5	27.204	2.261	1.602	10.22	1.332	69.9	3.30
6	28.074	2.290	1.601	10.24	1.302	68.4	3.45

Table 5(b) Dimensions, weights and densities of the compacted Li₂O tubes for irradiation in VOM

Spec. No	Weight g	Diameter, cm		Length cm	Bulk density		Wall thickness mm
		Outer	Inner		g/cm ³	% TD	
1	20.415	2.093	1.601	9.74	1.466	72.5	2.46
2	20.150	2.090	1.601	9.73	1.459	72.1	2.45
3	21.602	2.112	1.601	10.26	1.411	69.7	2.56
4	22.698	2.116	1.601	10.30	1.463	72.3	2.58
5	20.987	2.086	1.601	10.35	1.441	71.2	2.43
6	19.980	2.079	1.601	10.20	1.415	70.0	2.39

Table 6(a) Fabrication parameters and resulting dimensions, weights and densities as sintered Li₂O tubes for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2

Spec. No.	Sintering condition		Weight g	Diameter		Length cm	Bulk density		Wall thickness mm
	Temp. K	Time h		Outer cm	Inner cm		g/cm ³	% Td	
1	970	0.5	28.740	2.292	1.591	10.17	1.371	72.0	3.51
	1450	8	28.309	2.165	1.471	9.35	1.552	81.5	3.47
2	1425	8	25.688	2.134	1.536	9.68	1.540	80.8	2.99
	1450	8	25.414	2.093	1.520	9.53	1.640	86.1	2.87
3	1450	8	23.561	2.037	1.504	9.41	1.680	88.2	2.67
4	1425	8	27.094	2.158	1.541	9.60	1.575	82.7	3.09
	1440	8	26.897	2.119	1.516	9.43	1.640	86.1	3.02
5	1430	8	26.862	2.149	1.537	9.67	1.568	82.3	3.06
	1440	8	26.662	2.118	1.516	9.53	1.630	85.6	3.01
6	1450	8	27.590	2.189	1.563	9.82	1.533	80.5	3.13
	1470	8	27.219	2.154	1.535	9.68	1.576	82.6	3.10

Table 6(b) Fabrication parameters and resulting dimensions, weights and densities as sintered Li₂O tubes for irradiation in VOM

Spec. No.	Sintering condition		Weight g	Diameter		Length cm	Bulk density		Wall thickness mm
	Temp. K	Time h		Outer cm	Inner cm		g/cm ³	% TD	
1	1450	8	20.114	1.935	1.480	8.95	1.842	91.0	2.281
2	1450	8	19.852	1.934	1.480	8.91	1.830	90.5	2.27
3	1400	8	21.412	2.002	1.525	9.70	1.671	82.6	2.39
4	1400	8	22.502	2.018	1.515	9.70	1.662	82.2	2.39
5	1400	8	20.763	1.976	1.525	9.70	1.726	85.3	2.26
6	1400	8	19.579	1.951	1.515	9.58	1.722	85.1	2.18

Table 7(a) Dimensions, weights and densities of sintered Li₂O thin wall tubes for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2 after grinding

Spec. No.	Weight g	Diameter		Length cm	Bulk density		Wall thickness mm
		Outer cm	Inner cm		g/cm ³	% TD	
1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2	3.000	1.854	1.660	3.435	1.629	85.5	0.97
3	7.940	1.851	1.660	8.915	1.693	88.9	0.954
4	8.103	1.852	1.652	8.85	1.663	87.3	1.000
5	7.592	1.852	1.654	8.56	1.627	85.4	0.99
6	7.813	1.8515	1.6515	8.76	1.621	85.1	1.000

Table 7(b) Dimensions, weights and densities of sintered Li₂O thin wall tubes for irradiation in VOM after grinding

Spec. No.	Weight g	Diameter		Length cm	Bulk density		Wall thickness mm
		Outer cm	Inner cm		g/cm ³	% TD	
1	7.445	1.800	1.571	6.87	1.787	88.4	1.145
2	8.656	1.832	1.634	8.85	1.815	89.7	0.990
3	9.138	1.851	1.592	7.71	1.694	83.7	1.295
4	8.395	1.851	1.653	8.88	1.735	85.8	0.99
5	6.695	1.852	1.670	7.825	1.699	84.0	0.910
6	5.390	1.854	1.655	5.67	1.733	85.7	0.995

Table 8(a) Dimensions, weight and density of sintered Li₂O thin wall tube selected for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2

Spec. No.	Weight g	Diameter		Length cm	Bulk density		Wall thickness mm
		Outer cm	Inner cm		g/cm ³	% TD	
		1.852	1.652		1.663	87.3	
4	8.103			8.85			1.000

Table 8(b) Dimensions, weight and density of sintered Li₂O thin wall tube selected for irradiation in VOM

Spec. No.	Weight g	Diameter		Length cm	Bulk density		Wall thickness mm
		Outer cm	Inner cm		g/cm ³	% TD	
		1.851	1.653		1.735	85.8	
4	8.395			8.88			0.990

Table 8(c) Dimensions and density of sintered Li₂O thin wall tube designed for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2 and VOM

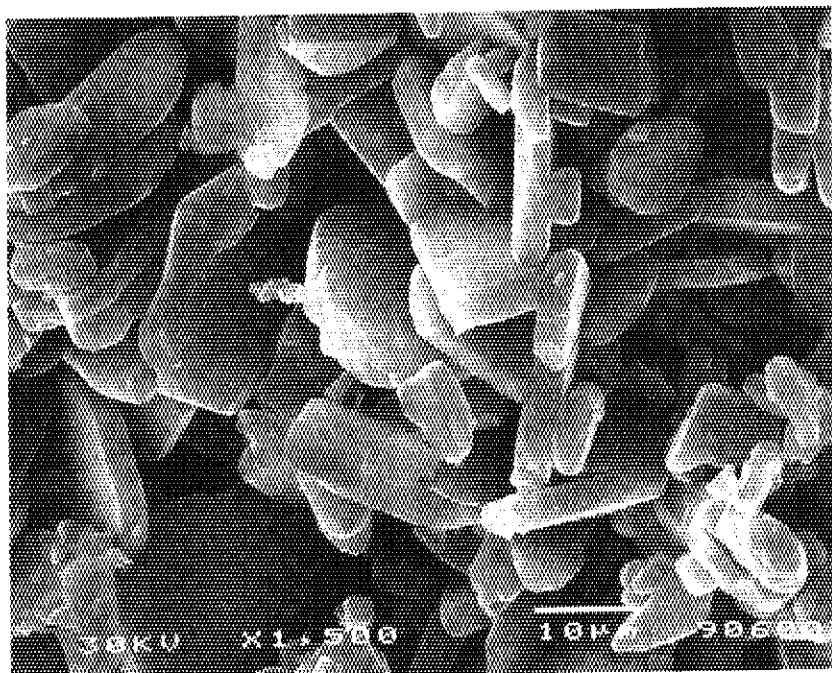
Spec. No.	Weight g	Diameter		Length g	Bulk density		Wall thickness mm
		Outer cm	Inner cm		g/cm ³	% TD	
		1.806 ~ 1.857	1.606 ~ 1.657		8.839 ~ 8.890	-----	
-----	-----					85.0 ~ 89.0	0.95 ~ 1.00

Table 9(a) Cation impurities of sintered Li₂O
 (⁶Li: 95 atom %) thin wall tube
 (Specimen No.2) for irradiation in
 BEATRIX-II, Phase 2 by chemical
 analysis

Na	13.5	ppm	Al	1.8	ppm
K	5.8	ppm	Cr	0.22	ppm
Mg	3.2	ppm	Mn	0.04	ppm
Ca	140.8	ppm	Fe	4.1	ppm
Cu	0.10	ppm	Co	< 0.01	ppm
Zn	0.26	ppm	Ni	0.43	ppm

Table 9(b) Cation impurities of sintered Li₂O
 (⁶Li: 7.42 atom %) thin wall tube
 (Specimen No.1) for irradiation in
 VOM by chemical analysis

Na	11.4	ppm	Al	1.5	ppm
K	4.3	ppm	Cr	0.23	ppm
Mg	0.78	ppm	Mn	0.098	ppm
Ca	25.3	ppm	Fe	2.8	ppm
Cu	0.11	ppm	Co	0.11	ppm
Zn	0.98	ppm	Ni	0.37	ppm

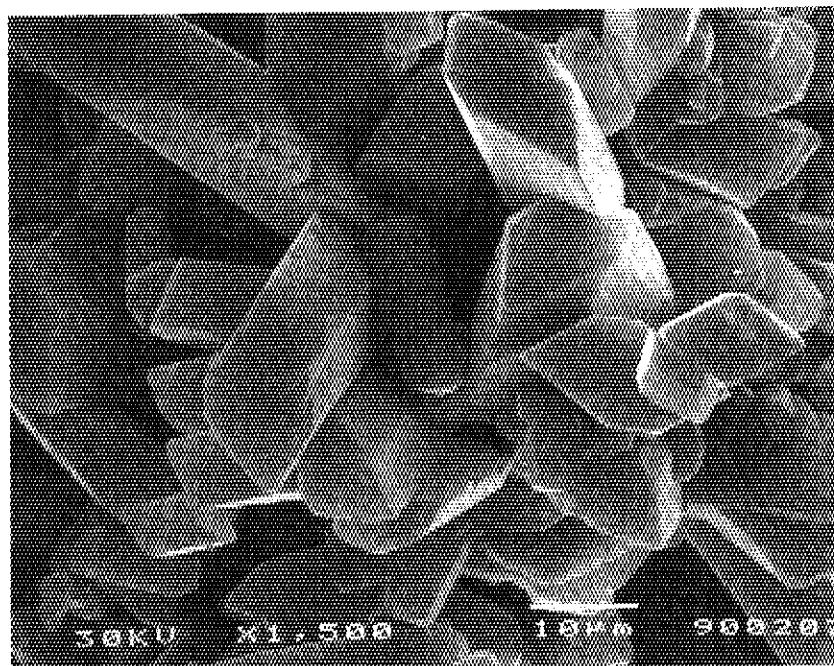


Li_2CO_3 (${}^6\text{Li}$: 95 atom %)

(15 μm diameter)

Specific surface
area : $0.46 \pm 0.09 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

Fig. 1(a) Scanning electron micrograph of Li_2CO_3 powder as a starting material for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2



Li_2CO_3 99.99 %
(20 μm diameter)

Specific surface area : $0.36 \pm 0.03 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

Fig. 1(b) Scanning electron micrograph of Li_2CO_3 powder as a starting material for irradiation in VOM

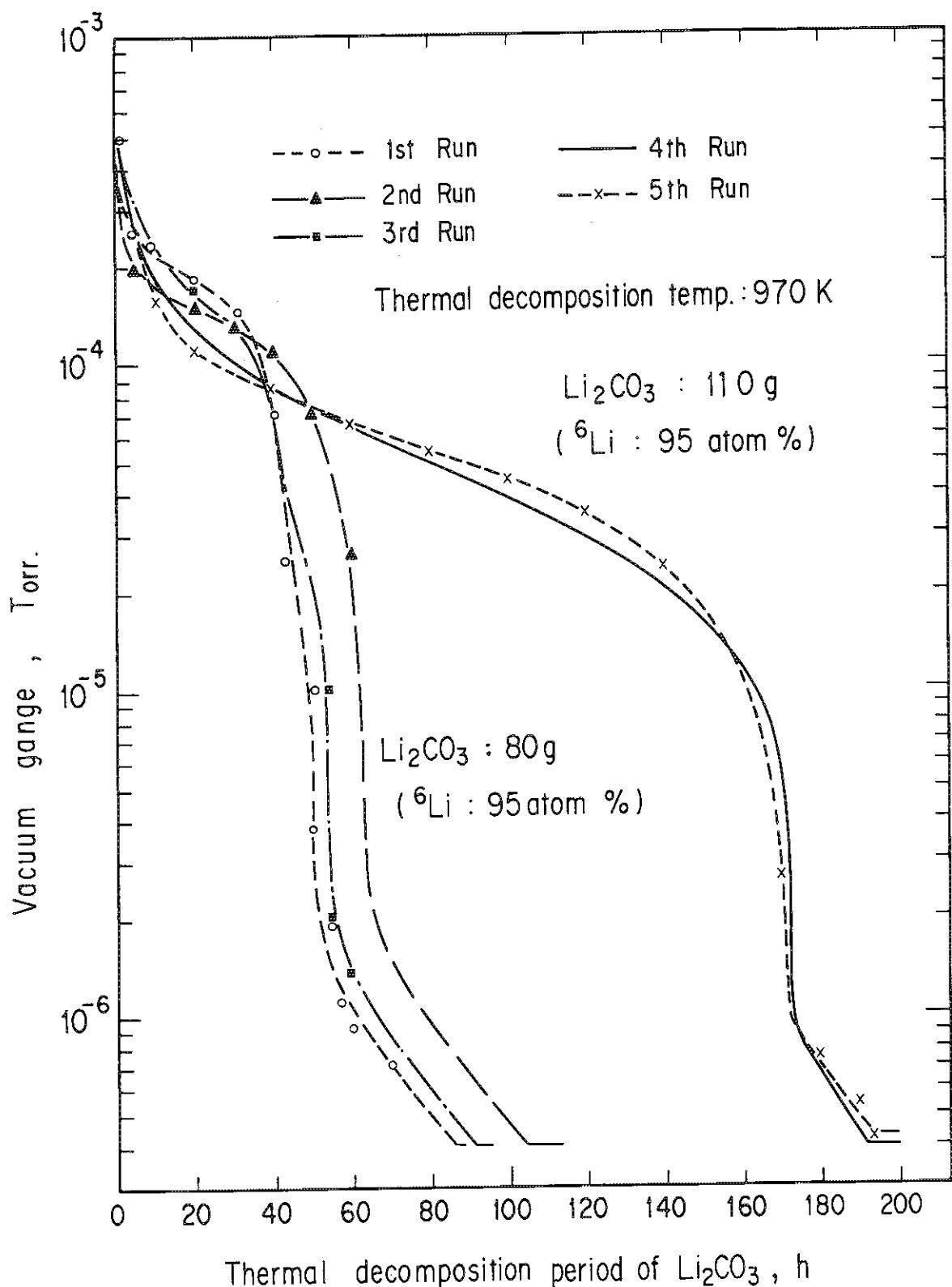


Fig. 2(a) Relationship between the vacuum degree of environment and the time required to finish the decomposition reaction of Li_2CO_3 (${}^6\text{Li}$: 95 atom %)

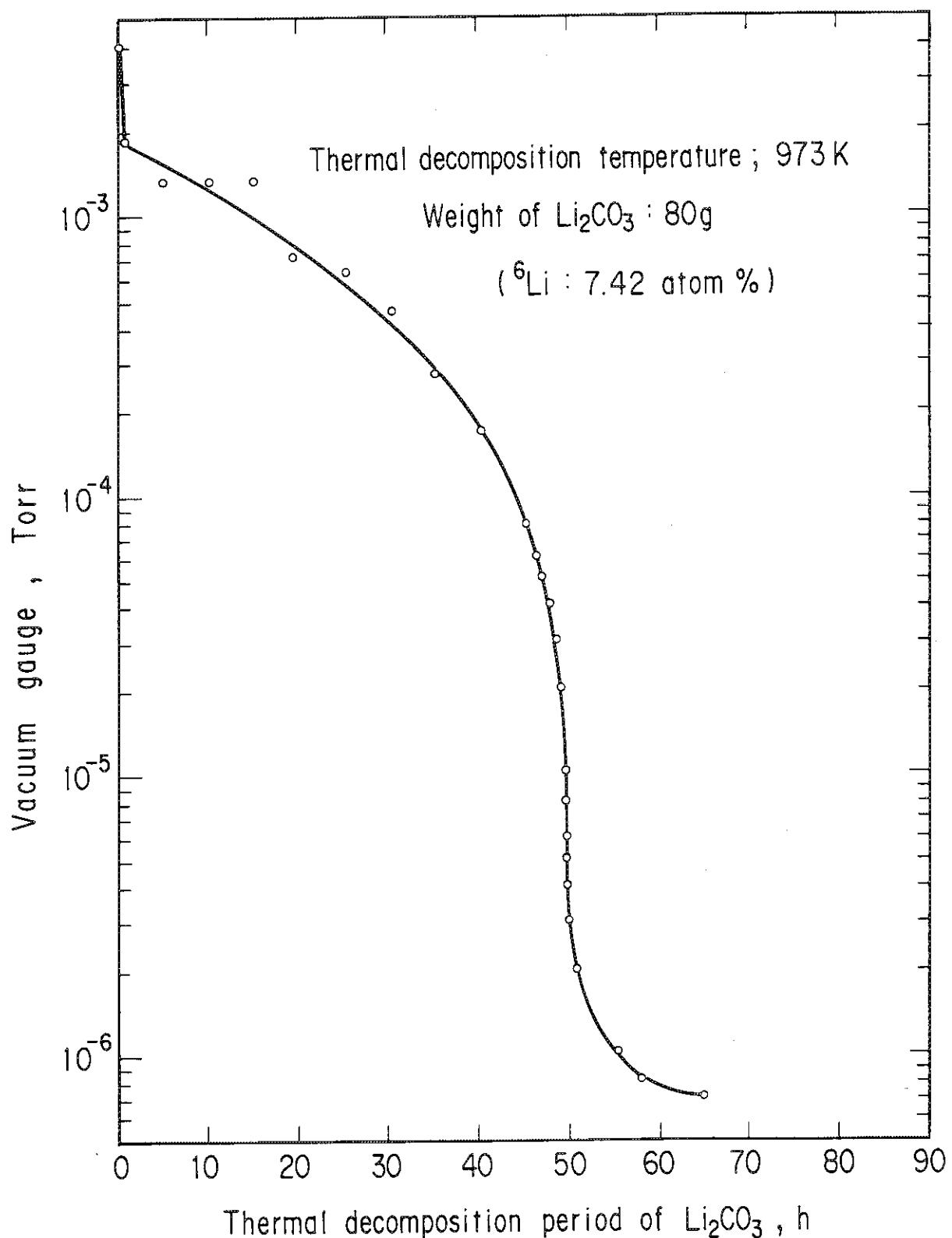
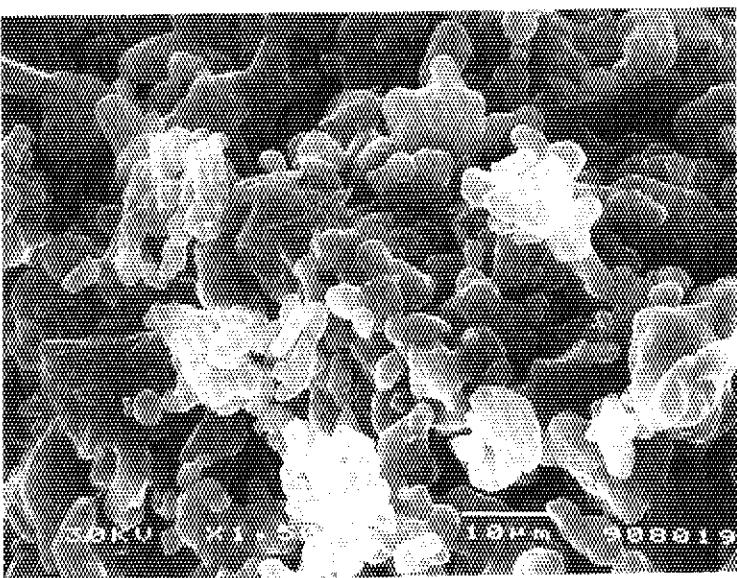
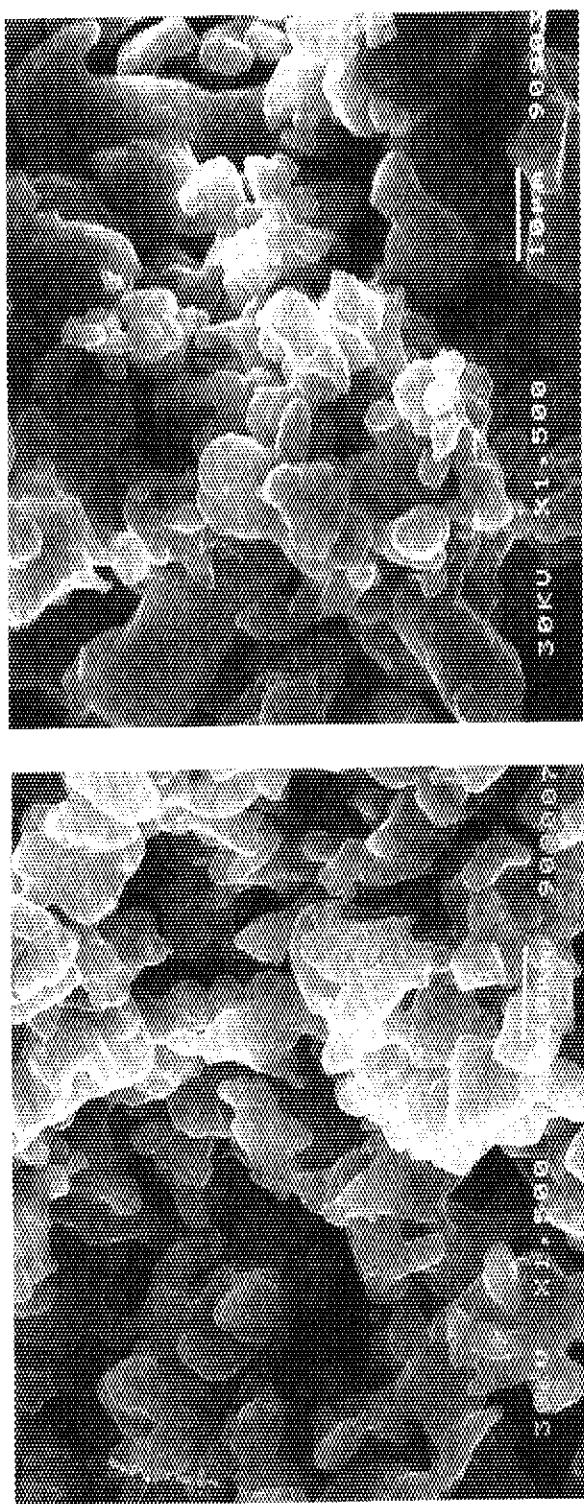


Fig. 2(b) Relationship between the vacuum degree of environment and the time required to finish the decomposition reaction of Li_2CO_3 (^6Li : 7.42 atom %)



No.1	Li_2O ($^{6}\text{Li}:95$ atom %) powder	Specific surface area : $1.51 \pm 0.02 \text{ m}^2/\text{g}$
No.2	Li_2O ($^{6}\text{Li}:95$ atom %) powder	Specific surface area : $0.80 \pm 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$
No.3	Li_2O ($^{6}\text{Li}:95$ atom %) powder	Specific surface area : $0.98 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{g}$

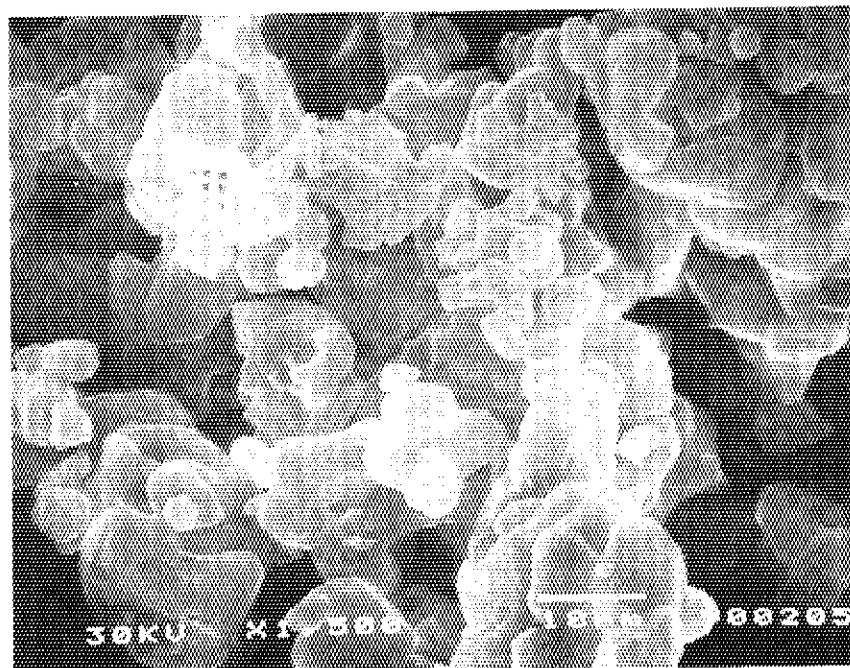
Fig. 3(a) Scanning electron micrographs of Li_2O powder prepared by thermal decomposition of Li_2CO_3 (^{6}Li : 95 atom %) in vacuum at 970 K
(Number means Run No. of the preparation of Li_2O powder) (1/2)



No.4
 Li_2O (⁶Li:95 atom %) powder
Specific surface
area : $0.85 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{g}$

No.5
 Li_2O (⁶Li:95 atom %) powder
Specific surface
area : $0.92 \pm 0.01 \text{ m}^2/\text{g}$

Fig. 3 (a) Scanning electron micrographs of Li_2O powder prepared by thermal decomposition of Li_2CO_3 (⁶Li: 95 atom %) in vacuum at 970 K
(Number means Run No. of the preparation of Li_2O powder) (2/2)



Specific surface area : $0.82 \pm 0.01 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$

Fig. 3(b) Scanning electron micrograph of Li_2O powder prepared by thermal decomposition of Li_2CO_3 (${}^6\text{Li}$: 7.42 atom %) in vacuum at 973 K

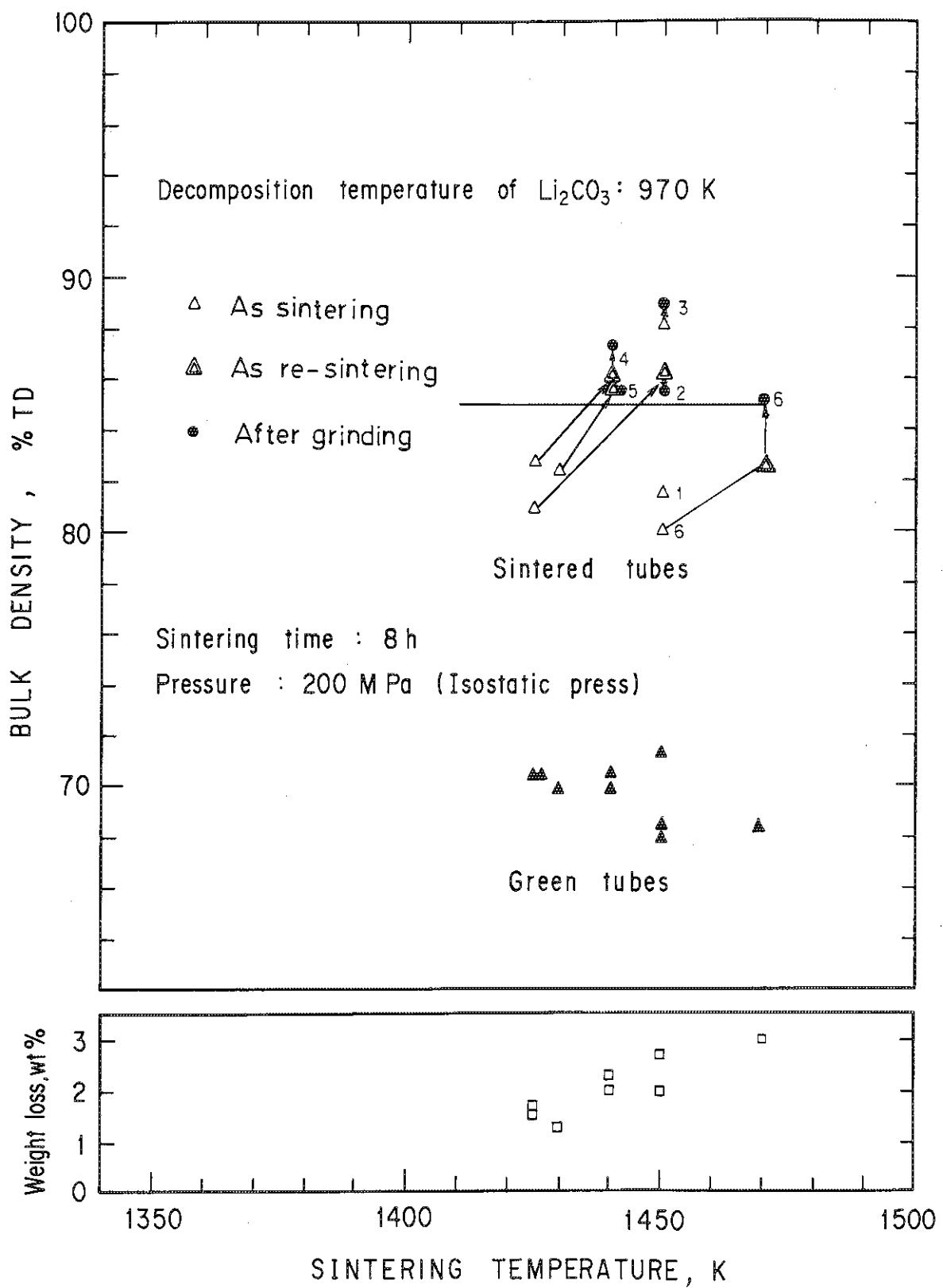


Fig. 4(a) Relationship among bulk density, weight loss and sintering temperature of Li_2O specimen (${}^6\text{Li}$: 95 atom %) for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2

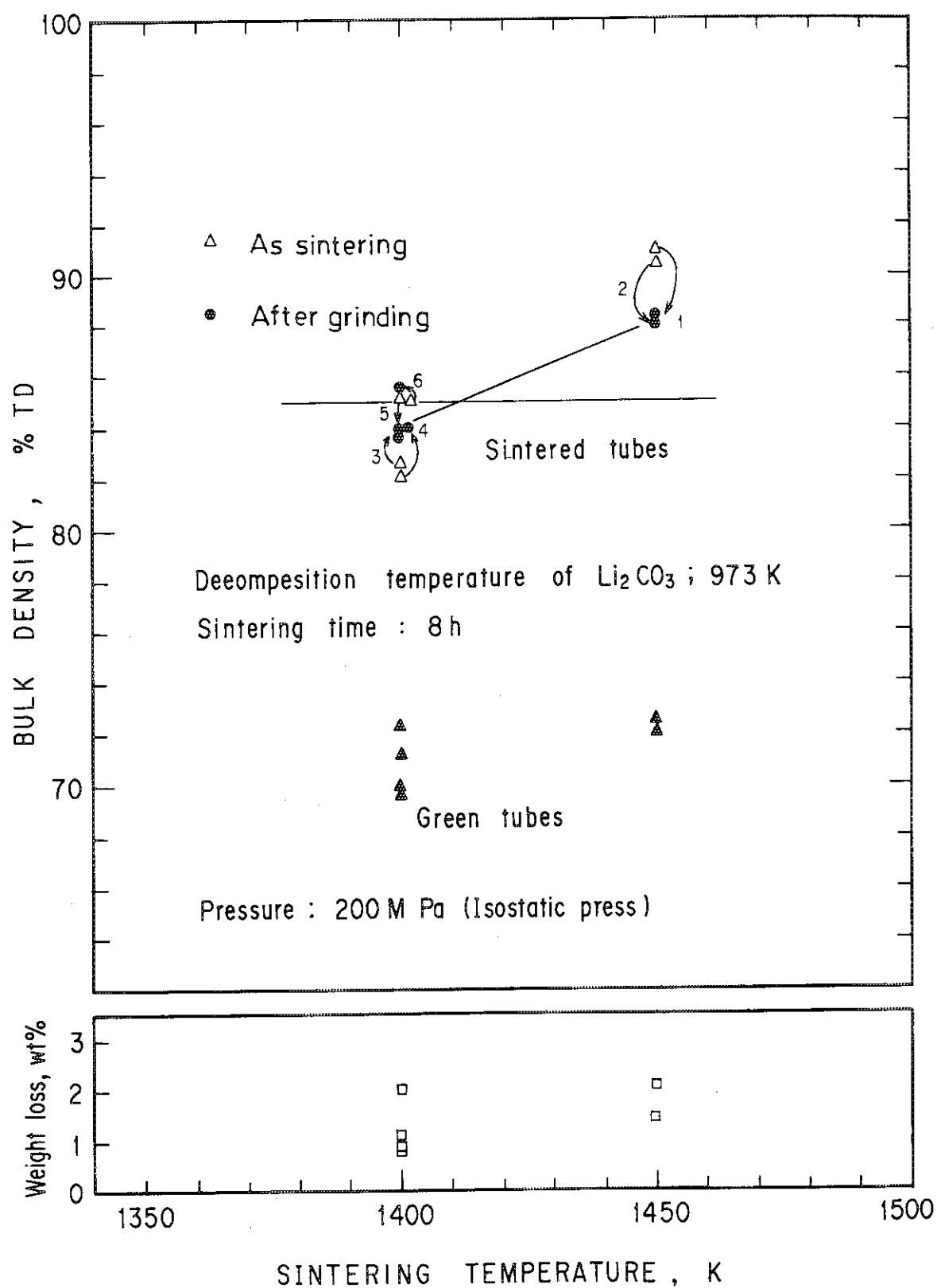


Fig. 4(b) Relationship among bulk density, weight loss and sintering temperature of Li_2O specimen (${}^6\text{Li}$: 7.42 atom %) for irradiation in VOM

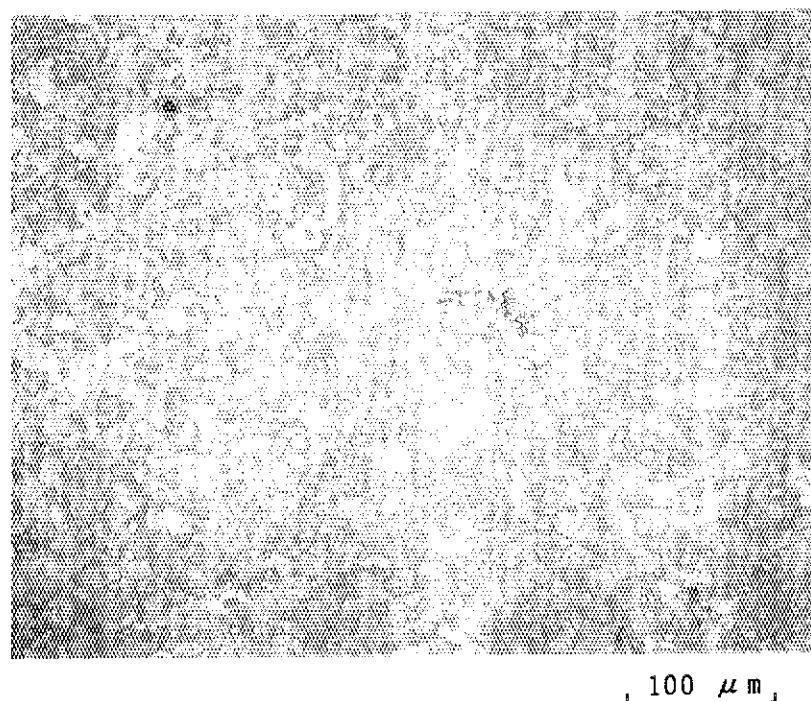


Fig. 5(a) Optical micrograph of the polished cross-section of sintered Li_2O (${}^6\text{Li}$: 95 atom %) thin wall tube of 87.3 %TD (Spec. No.4) for BEATRIX-II, Phase 2 [The marker at the bottom right shows 100 μm]

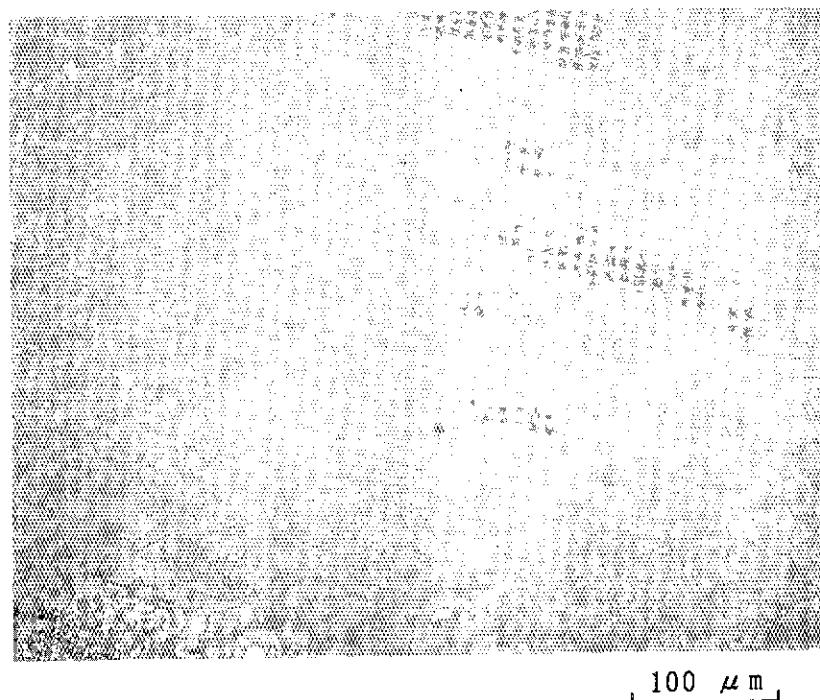


Fig. 5(b) Optical micrograph of the polished cross-section of sintered Li_2O (${}^6\text{Li}$: 7.42 atom %) thin wall tube of 85.8 %TD (Spec. No.4) for VOM [The marker at the bottom right shows 100 μm]

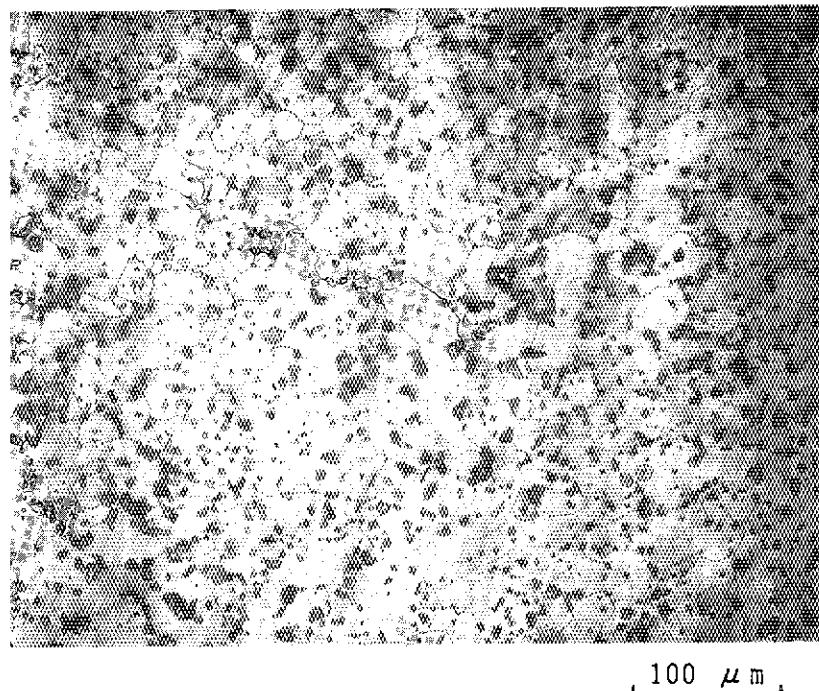


Fig. 5(c) Optical micrograph of the polished cross-section of sintered Li_2O (${}^6\text{Li}$: 95 atom %) thin wall tube of 89.5 %TD (Spec. No.3) for BEATRIX-II, Phase 2 [The marker at the bottom right shows 100 μm]

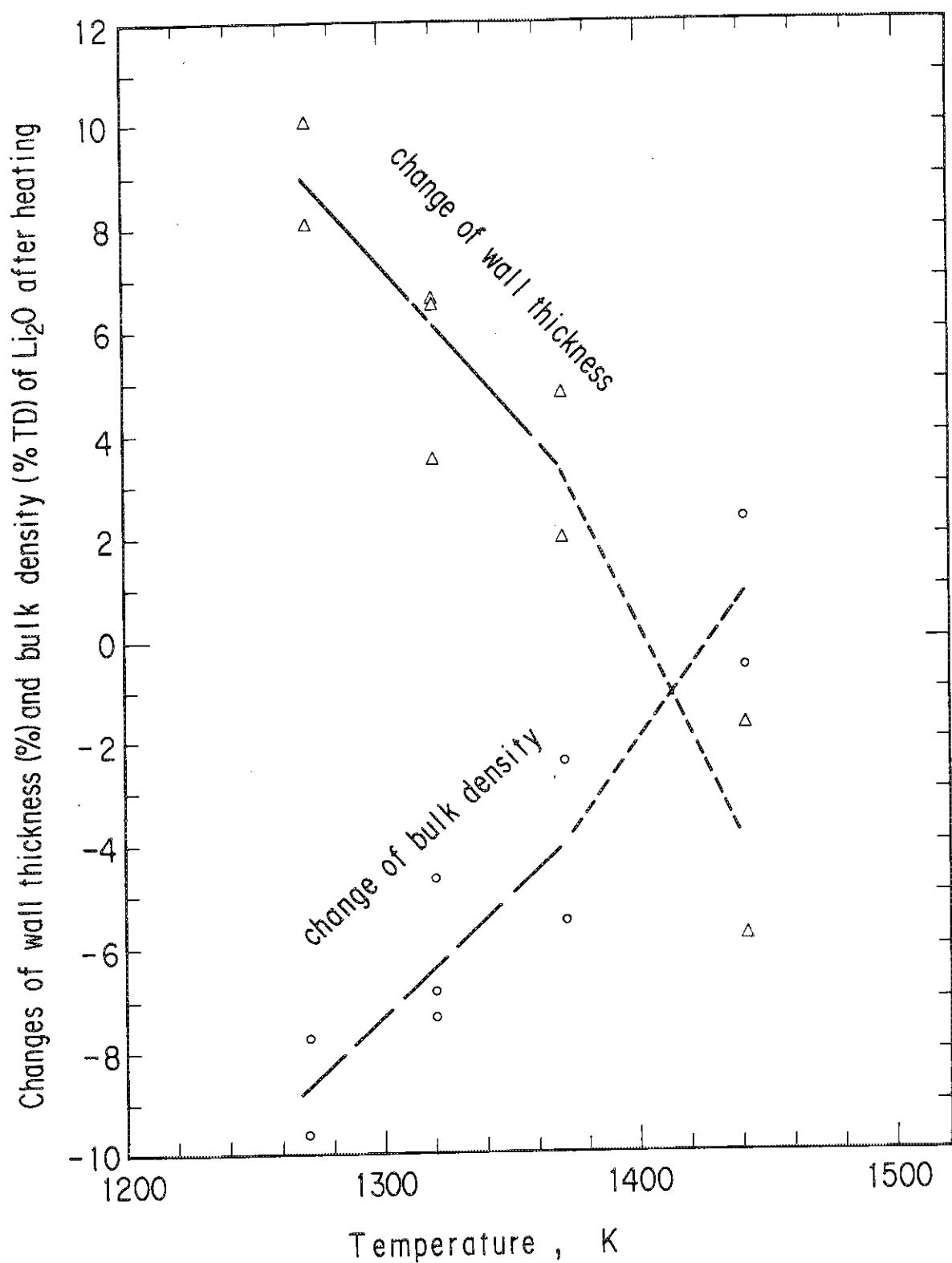


Fig. 6(b) Relationship among changes of wall thickness and bulk density, and out-gas temperature in Li_2O tubes for VOM irradiation

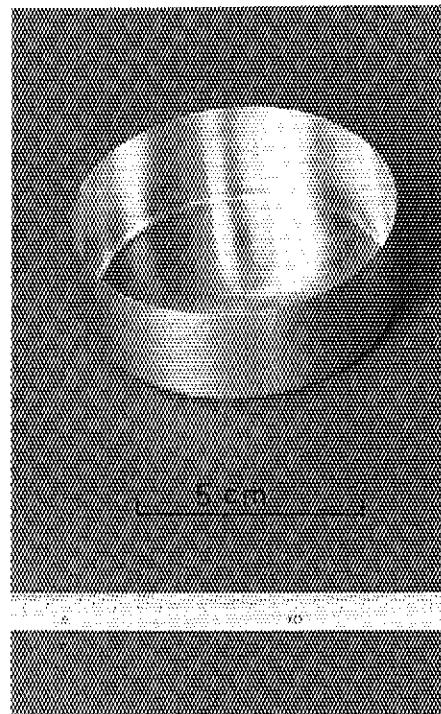


Photo. 1 Appearance of platinum dish
for thermal decomposition
of Li_2CO_3 to prepare Li_2O
powder

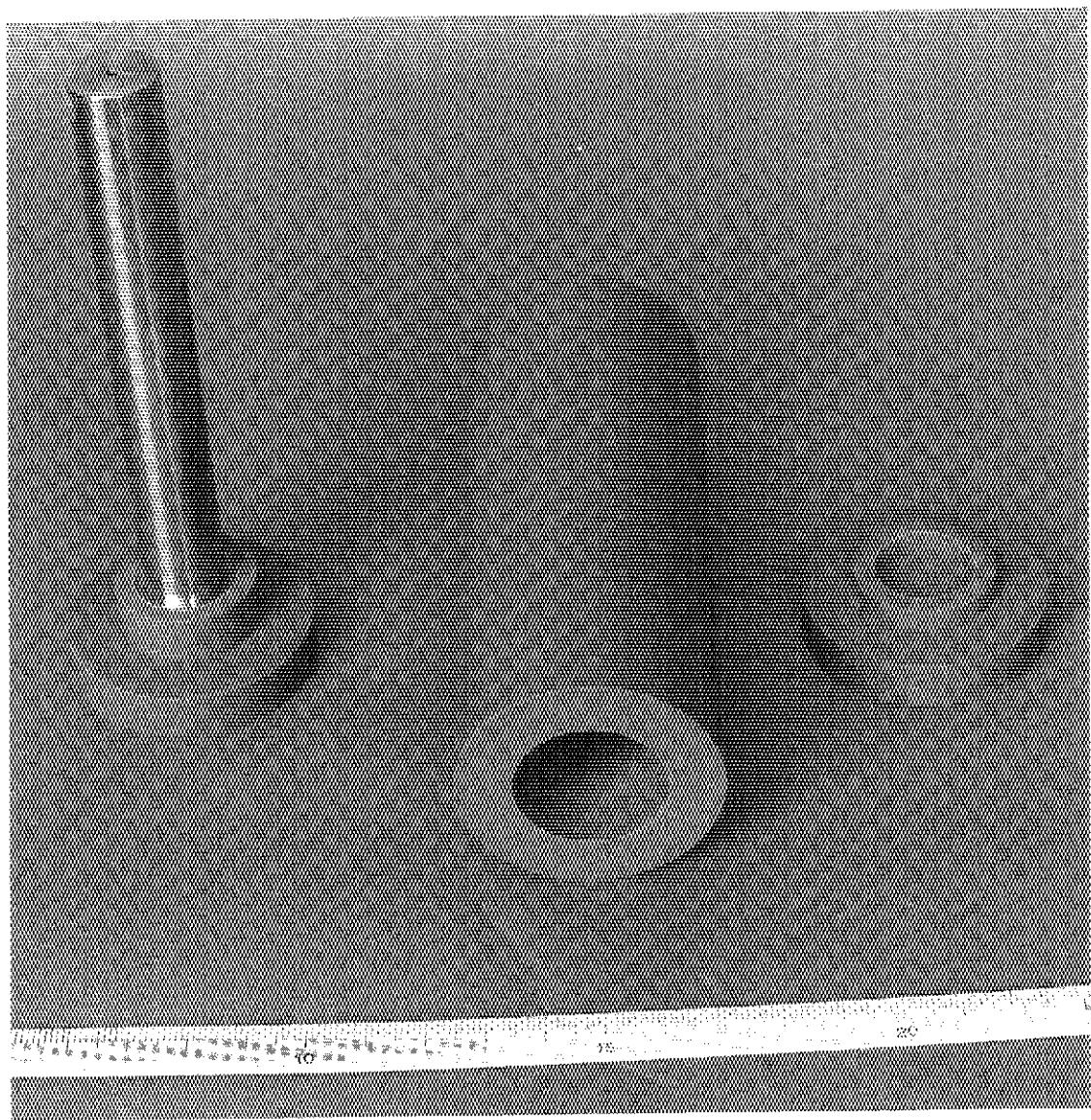


Photo. 2 Appearance of rubber die and SUS 304 core used for isostatically pressing of Li_2O powder to make a compacted tube.

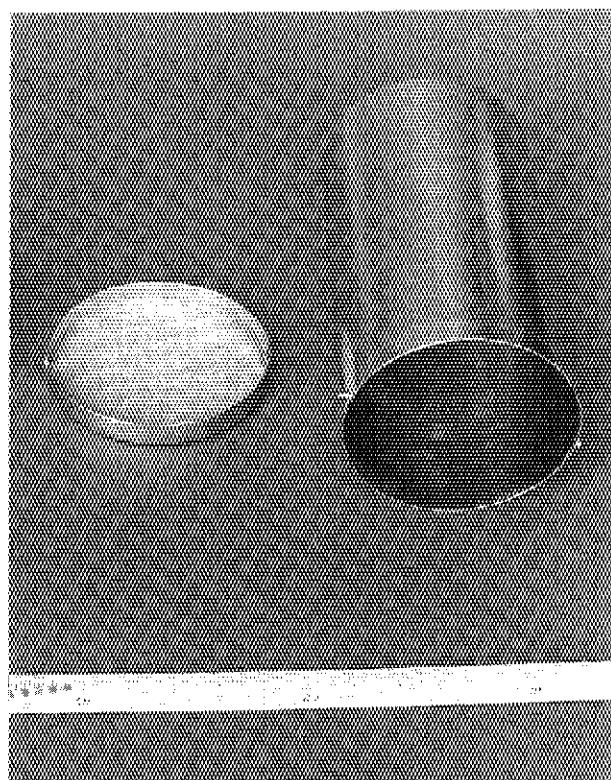


Photo. 3 Appearance of platinum crucible used for sintering of compacted Li_2O tube

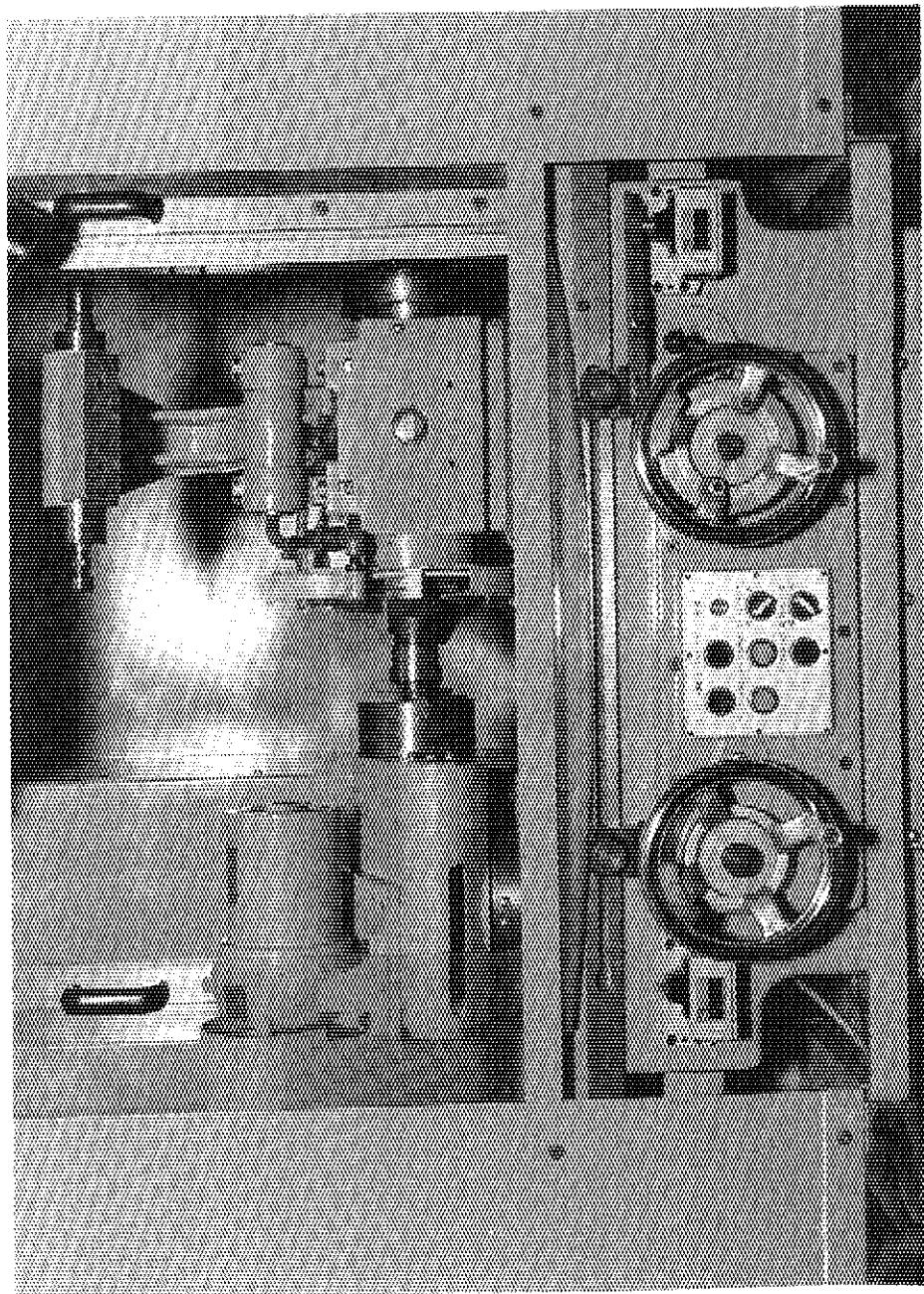


Photo. 4 Appearance of a rock lathe used for grinding of sintered Li_2O thin wall tube

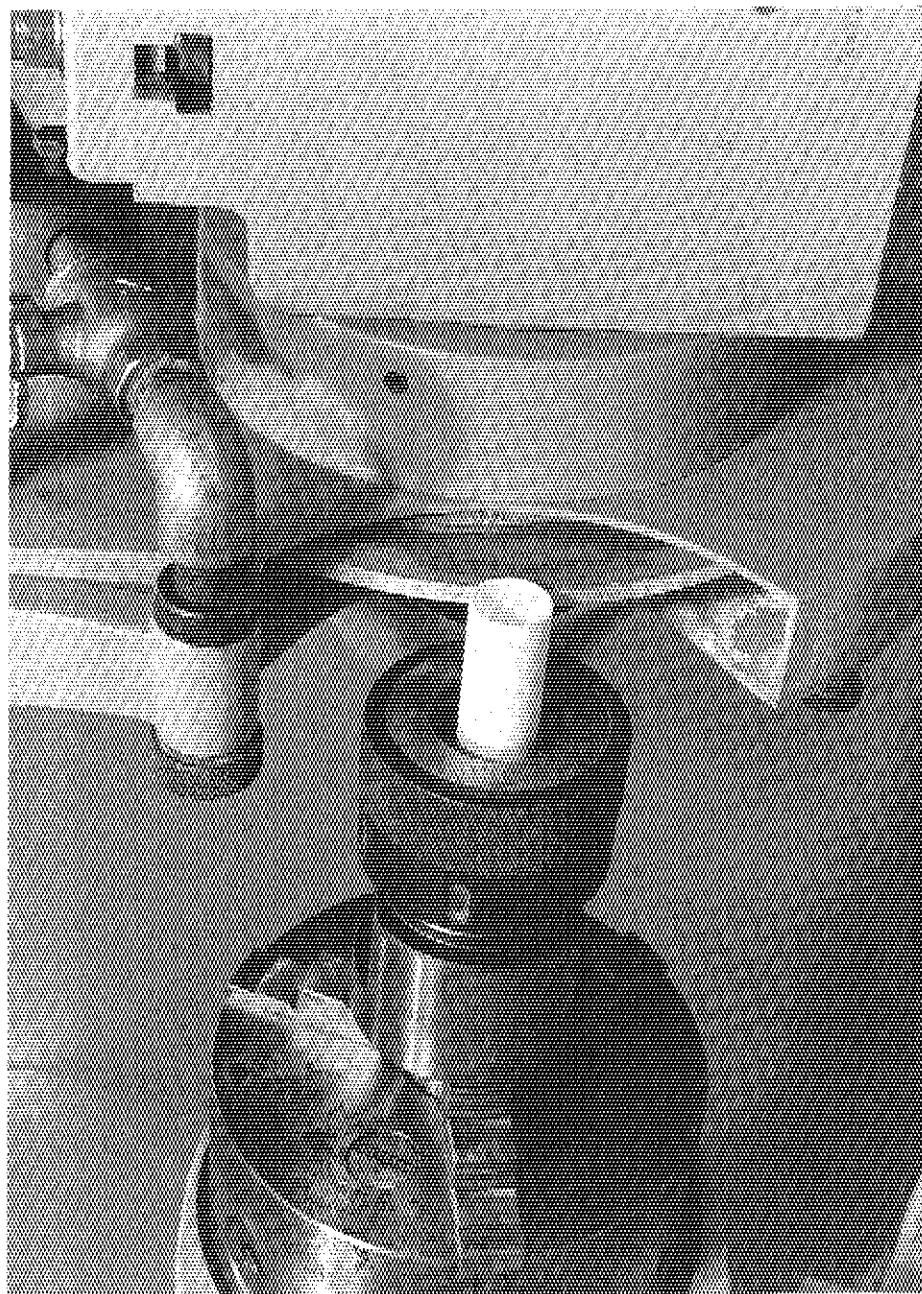


Photo. 5 Appearance of outer grinding of sintered Li₂O thin wall tube

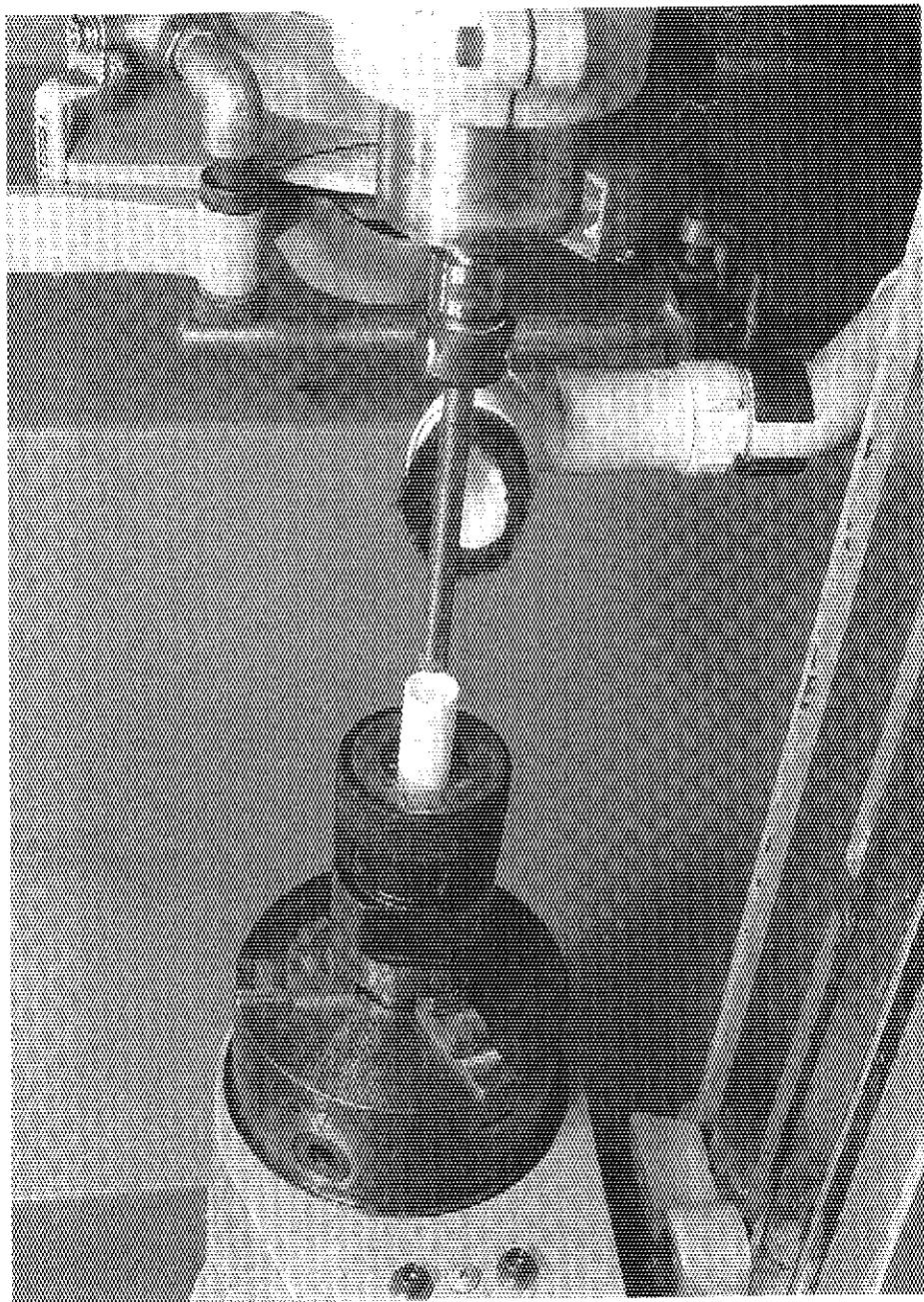


Photo. 6 Appearance of inner grinding of sintered Li₂O thin wall tube

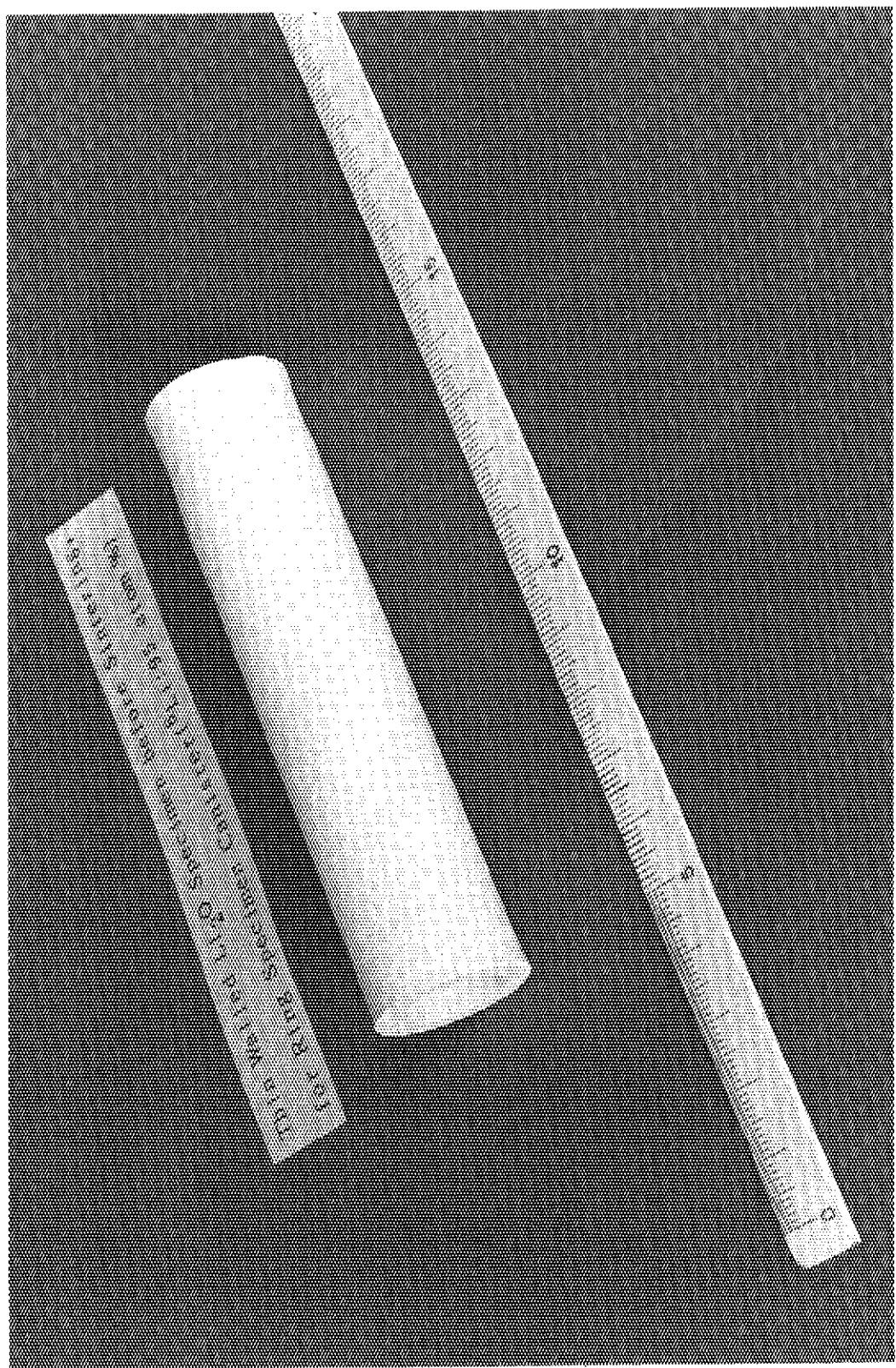


Photo. 7 Appearance of compacted Li_2O tube for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2

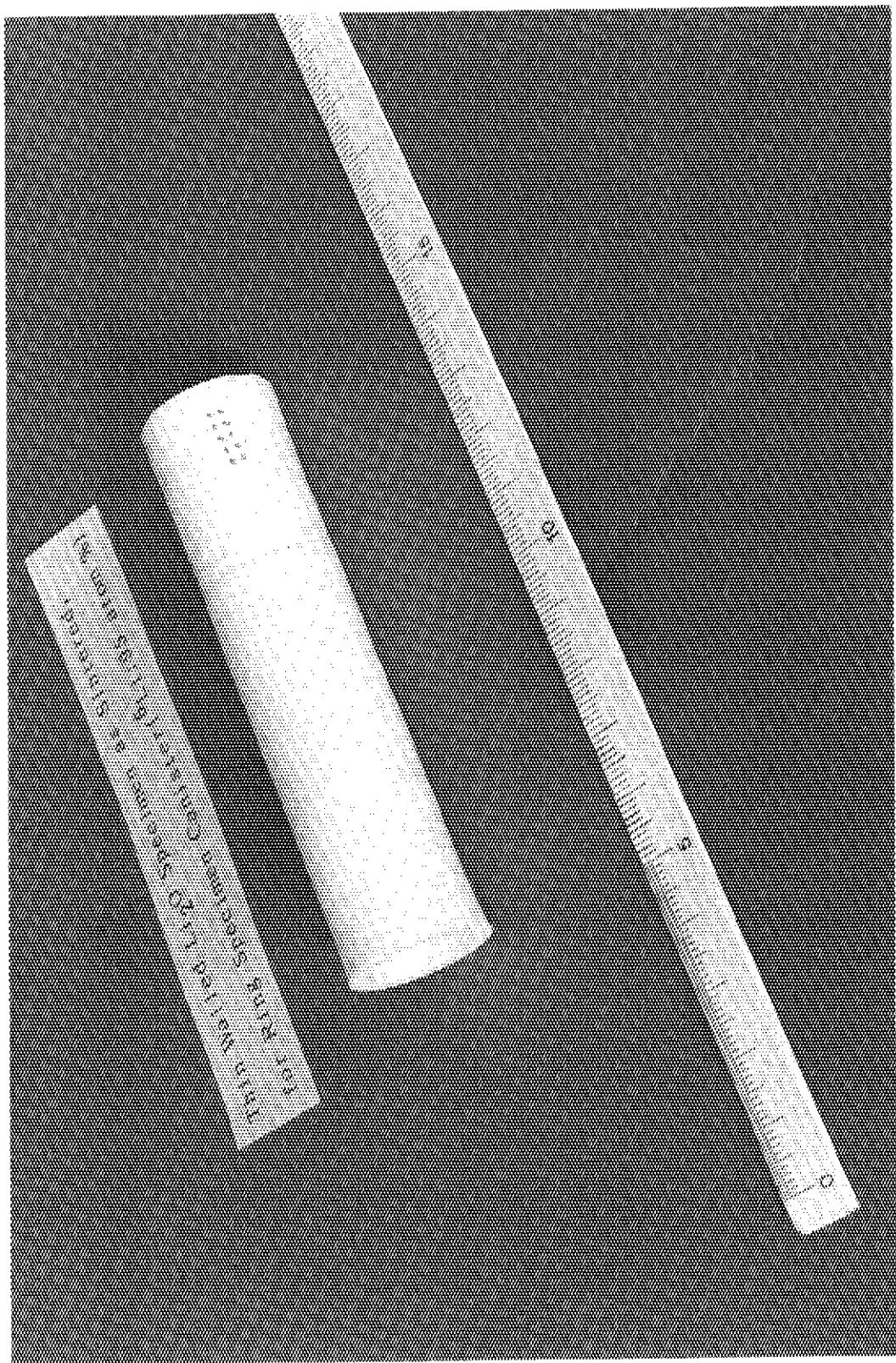


Photo. 8 Appearance of sintered Li_2O tube for irradiation in BEATRIX-II, Phase 2

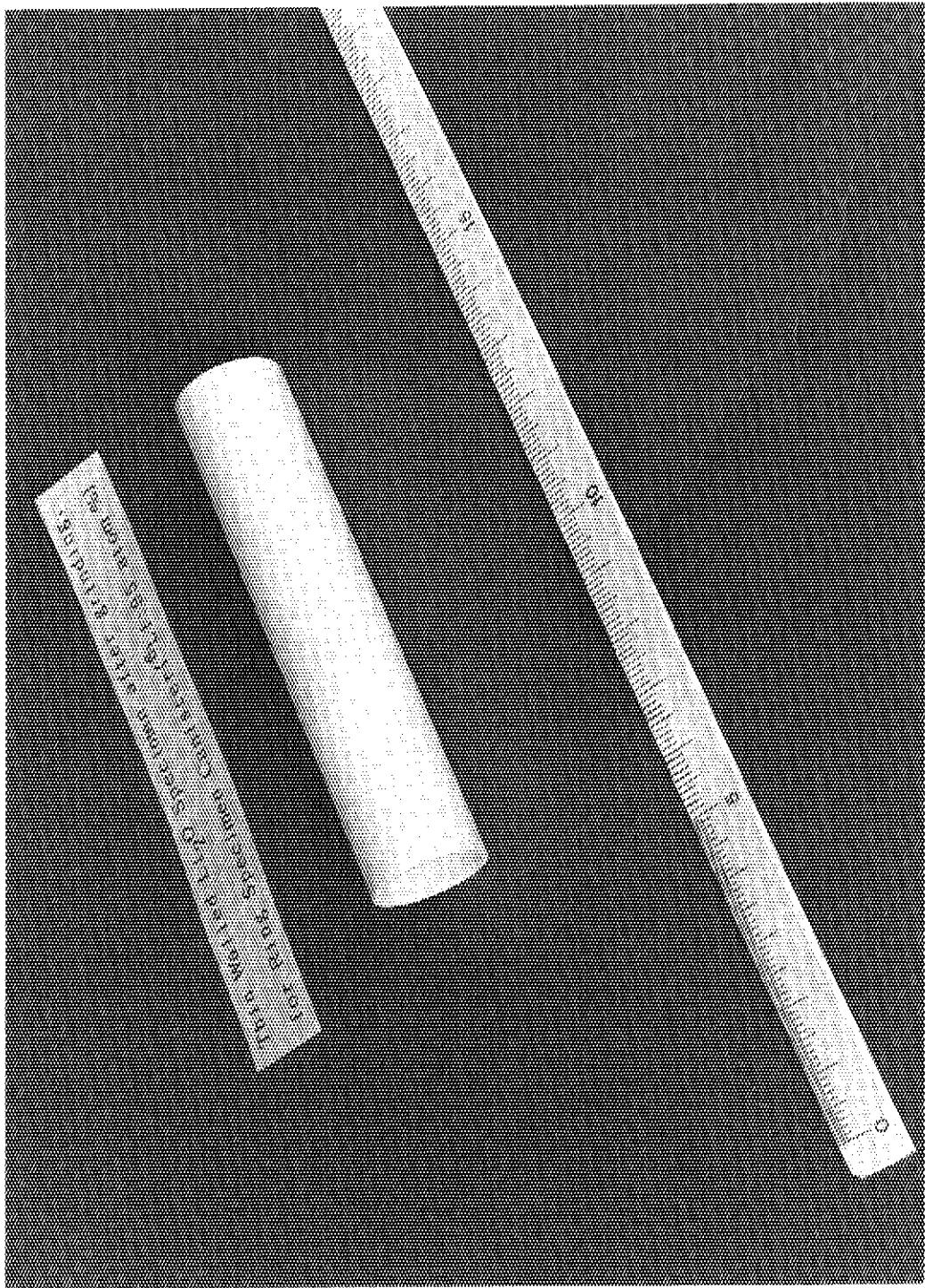


Photo. 9(a) Appearance of sintered Li_2O thin wall tube for irradiation in BEATRIX-II,
Phase 2 after grinding

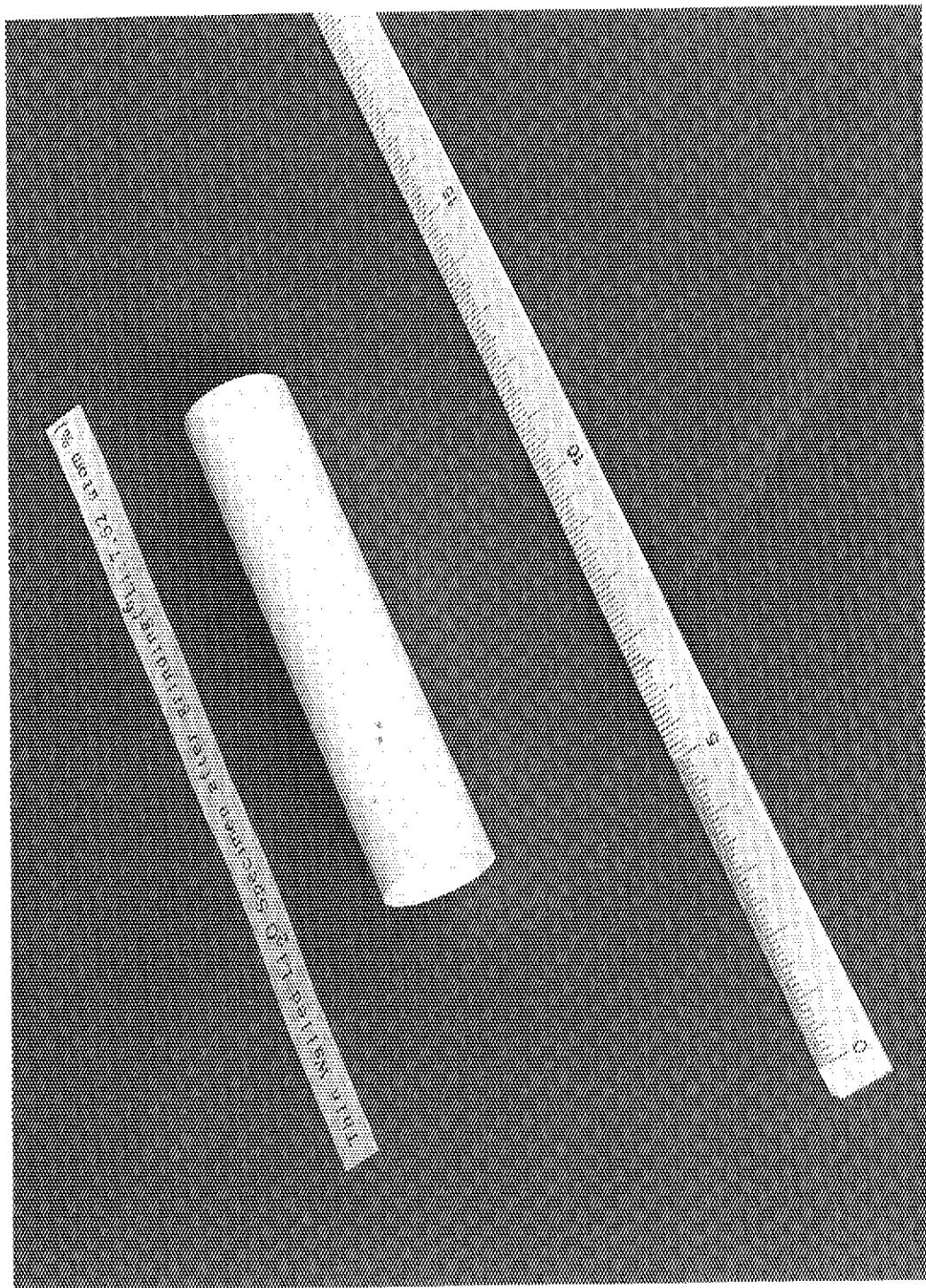


Photo. 9(b) Appearance of sintered Li_2O thin wall tube for irradiation in VOM
after grinding

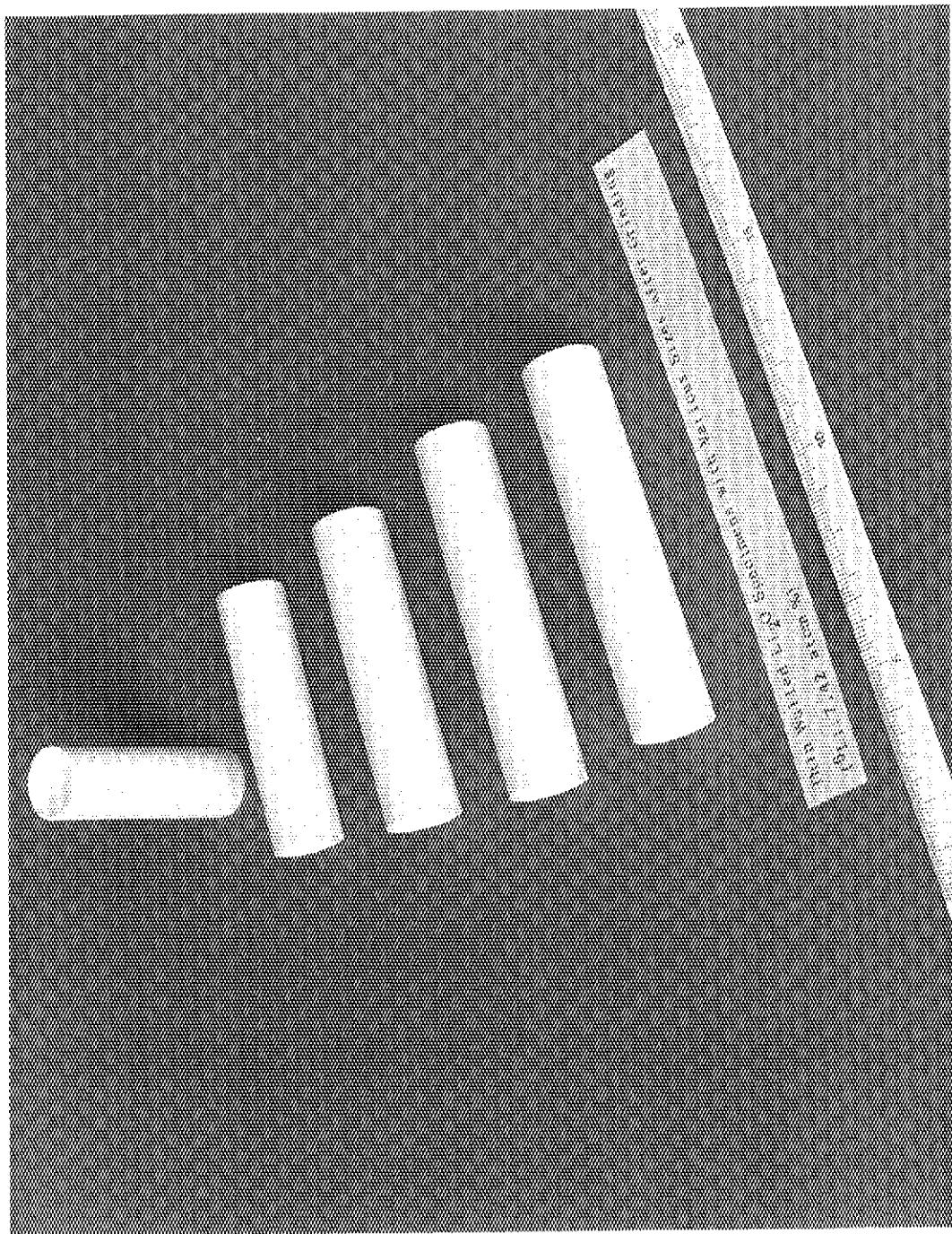


Photo. 9(c) Appearance of sintered Li_2O thin wall tubes with various size for irradiation in VOM after grinding