

JAERI-Research

97-077



金属テクネチウムの試料調製と特性評価

1997年10月

湊 和生・芹澤弘幸・福田幸朔・伊藤光雄

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

本レポートは、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。  
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。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。

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 (株)原子力資料サービス

金属テクネチウムの試料調製と特性評価

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

湊 和生・芹澤 弘幸・福田 幸朔・伊藤 光雄

(1997年10月1日受理)

半減期約21万年の $\beta$ 崩壊をする超長寿命核分裂生成物である $^{99}\text{Tc}$ の消滅処理をめざして、テクネチウムの固体の研究を開始した。購入した粉末状の金属テクネチウムについて、X線回折測定、 $\gamma$ 線測定、ならびにICP-AES法及びICP-MS法による不純物分析を行った。格子定数の測定値は、文献値に一致した。金属不純物はアルミニウム及び鉄などで約15ppmであり、 $\gamma$ 線をとともなう放射性不純物は検出されなかった。この粉末試料を用いて、アーク溶解法により、ボタン、ロッド、及びディスク状の金属テクネチウム試料を調製した。さらに、ディスク状の金属テクネチウム試料を用いて、レーザーフラッシュ法により、室温から1173Kまでの熱拡散率を測定した。金属テクネチウムの熱拡散率は、温度の上昇にともない減少したが、600K以上ではほとんど一定であった。

## Sample Preparation and Characterization of Technetium Metal

Kazuo MINATO, Hiroyuki SERIZAWA, Kousaku FUKUDA,  
and Mitsuo ITOH

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

(Received October 1, 1997)

Technetium-99 is a long-lived fission product with a half-life of about  $2.1 \times 10^5$  years, which decays by  $\beta$ -emission. For the transmutation of  $^{99}\text{Tc}$ , research on solid technetium was started. Technetium metal powder purchased was analyzed by X-ray diffraction,  $\gamma$ -ray spectrometry, and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and -mass spectrometry. The lattice parameters obtained were agreed with the reported values. The metallic impurity was about 15 ppm, where aluminum and iron contributed mainly. No impurity nuclide with  $\gamma$ -emission was found. Using the technetium metal powder, button-, rod-, and disk-shaped samples of technetium metal were prepared by arc-melting technique. Thermal diffusivity of technetium metal was measured on a disk sample from room temperature to 1173 K by laser flash method. The thermal diffusivity decreased with increasing temperature though it was almost constant above 600 K.

Keywords: Technetium, Preparation, Characterization, X-ray Diffraction, Impurity,  $\gamma$ -ray Spectrometry, Arc-melting, Thermal Diffusivity

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 粉末試料の特性評価 .....	2
2.1 X線回折測定 .....	2
2.2 $\gamma$ 線測定 .....	2
2.3 不純物分析 .....	3
3. アーク溶解法による試料調製 .....	3
3.1 装置及び方法 .....	3
3.2 金属テクネチウム試料 .....	4
4. 金属テクネチウムの熱拡散率測定 .....	4
4.1 測定試料及び方法 .....	4
4.2 測定結果及び検討 .....	5
5. ま と め .....	7
謝 辞 .....	7
参考文献 .....	8

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Characterization of Powder Sample .....	2
2.1 X-ray Diffractometry .....	2
2.2 $\gamma$ -ray Spectrometry .....	2
2.3 Impurity Analysis .....	3
3. Sample Preparation by Arc-melting .....	3
3.1 Apparatus and Method .....	3
3.2 Technetium Metal Samples .....	4
4. Thermal Diffusivity of Technetium Metal .....	4
4.1 Sample and Method .....	4
4.2 Results and Discussion .....	5
5. Summary .....	7
Acknowledgements .....	7
References .....	8

## 1. はじめに

テクネチウム-99 ( $^{99}\text{Tc}$ ) は、半減期が  $2.111 \times 10^5$  年の超長寿命核分裂生成物であり、最大エネルギー 293.5 keV の  $\beta^-$  崩壊により、安定核種である  $^{99}\text{Ru}$  に変換する<sup>(1)</sup>。 $^{99}\text{Tc}$  の熱中性子による核分裂収率は、 $^{235}\text{U}$  からは 6.11%、 $^{239}\text{Pu}$  からは 6.16% である<sup>(2)</sup>。 $^{99}\text{Tc}$  以外の長半減期のテクネチウムとしては、半減期  $2.6 \times 10^6$  年の  $^{97}\text{Tc}$  と半減期  $4.2 \times 10^6$  年の  $^{98}\text{Tc}$  が挙げられるが、それらの熱中性子による核分裂収率は、 $^{235}\text{U}$  からは  $1.18 \times 10^{-10}$  % 及び  $8.65 \times 10^{-7}$  %、ならびに  $^{239}\text{Pu}$  からは  $4.65 \times 10^{-9}$  % 及び  $2.68 \times 10^{-7}$  % であり<sup>(2)</sup>、それぞれ、たいへん小さい。

高レベル廃棄物中の放射性物質の毒性は、超ウラン元素である半減期  $2.14 \times 10^6$  年の  $^{237}\text{Np}$  などが超長期にわたり支配的ではあるが、核分裂生成物の  $^{99}\text{Tc}$  及び半減期  $1.57 \times 10^7$  年の  $^{129}\text{I}$  も超長期にわたる潜在的危険性を有している。これらの核種を消滅処理することができれば、高レベル廃棄物の地層処分にかかわる、遠い未来にまでわたる潜在的危険性を排除することができる。

$^{99}\text{Tc}$  については、中性子を1個吸収させると、半減期 15.8 秒の  $^{100}\text{Tc}$  になった後に、安定核種である  $^{100}\text{Ru}$  に  $\beta^-$  崩壊する。近年、Wootan ら<sup>(3)</sup> は、ミリグラムサイズの金属テクネチウム試料を用いた初歩的な照射試験を行い、中性子照射による  $^{99}\text{Tc}$  の消滅処理が可能であることを確認した。また、ヨーロッパにおいては、 $^{99}\text{Tc}$  の消滅処理をめざした照射試験及びその関連研究が開始された<sup>(4)-(6)</sup>。

金属テクネチウムの基礎物性などについては、主に、1960年代及び1970年代に研究が行われた。結晶構造及び格子定数<sup>(7)-(14)</sup>、機械的性質<sup>(15)</sup>、超伝導<sup>(11),(16)</sup>、電気抵抗<sup>(17),(18)</sup>、磁化率<sup>(18)</sup>、熱拡散率<sup>(10),(18)</sup>、熱容量<sup>(18),(19)</sup>などについて報告されている。しかし、それらのデータの範囲及び数は限られている。

原研において、 $^{99}\text{Tc}$  の消滅処理をめざして、テクネチウムの固体の研究を開始するにあたり、冶金特研にグローブボックスを始めとする実験装置類を整備し、RIの使用許可を得るとともに、米国オークリッジ国立研究所(ORNL)から 100 g ( $6.29 \times 10^{10}$  Bq) の金属テクネチウムを購入した。著者らの知る限り、国内においては、テクネチウムの固体としての研究は、他所では行われていない。

ここでは、購入した試料の特性評価、及びアーク溶解法による金属テクネチウム試料の調製について述べるとともに、物性データの一例として、あまりデータのない金属テクネチウムの熱拡散率を測定した<sup>(20)</sup>ので、その結果について述べる。

## 2. 粉末試料の特性評価

### 2.1 X線回折測定

購入した金属テクネチウムの性状は、代表例を Fig. 1 に示すように、粗粉末及び小薄片状であった。金属テクネチウム試料の色は、白灰色であった。粉末試料をエポキシ樹脂系接着剤と混合して固め、X線回折用の試料とした。CuK $\alpha$ 線による25~130°の試料の室温におけるX線回折パターンを Fig. 2 に示す。このX線回折パターンは、報告されている金属テクネチウムのX線回折パターン<sup>(9)</sup>に一致した。金属テクネチウムの結晶構造は、空間群P6<sub>3</sub>/mmcの最密六方晶である<sup>(9)</sup>。

つぎに、回折角度(2 $\theta$ )100°以上の5本のピークを精密測定し、最小二乗法により格子定数を求めた。回折角度の補正には、ケイ素の粉末試料を外部標準試料として用いた。得られた格子定数は、 $a = 0.27409 \pm 0.00001$  nm、 $c = 0.43983 \pm 0.00001$  nmであった。これらの値は、Table 1 に示すように、これまでの報告値<sup>(7)-(14)</sup>のうち、文献(9)-(12)に一致している。ここで得られた格子定数、及び<sup>99</sup>Tcの原子量としてInghramら<sup>(2)</sup>の報告値である98.913を用いると、金属テクネチウムの理論密度として、11.479 Mg/m<sup>3</sup>が得られた。

### 2.2 $\gamma$ 線測定

ゲルマニウム半導体検出器により、金属テクネチウム粉末の $\gamma$ 線測定を行った。遮へい体には、鉛ブロックを用いた。測定結果を Fig. 3 に示す。ここで注目すべきことは、<sup>208</sup>Tl、<sup>214</sup>Bi、<sup>228</sup>Ac、<sup>40</sup>Kなどのバックグラウンドのピークのほかに、<sup>98</sup>Tcのピークが検出されたことである。<sup>98</sup>Tcは $\beta^-$ 崩壊して安定核種の<sup>98</sup>Ruになるが、その際に100%の割合で2本の $\gamma$ 線(745.36及び652.43 keV)を放出する<sup>(1)</sup>。粉末試料中の<sup>98</sup>Tcの<sup>99</sup>Tcに対する存在比は、ほぼ核分裂収率の比に一致した。

$\gamma$ 線スペクトルの低エネルギー部においては、<sup>99</sup>Tcの $\beta^-$ 崩壊にともなう制動X線が、大きくなだらかなピークを形成しているとともに、80 keV付近に複数の鋭いピークが見られる。Fig. 4 に、それらの鋭いピークの部分を拡大して示す。鉛の特性X線のほかに、<sup>99</sup>Tcのピークが検出された。<sup>99</sup>Tcの $\beta^-$ 崩壊には $\gamma$ 線の放出をともなわないとも言われているが、厳密に言えば、0.0016%の崩壊において、89.65 keVの $\gamma$ 線を放出している<sup>(1)</sup>。

ここでの $\gamma$ 線測定においては、<sup>98</sup>Tcと<sup>99</sup>Tcのピークを確認したが、テクネチウム以外の $\gamma$ 線を放出する不純物核種は認められなかった。

なお、 $^{97}\text{Tc}$ は、軌道電子捕獲により安定核種の $^{97}\text{Mo}$ に崩壊するが、その際に $\gamma$ 線の放出はともなわない<sup>(1)</sup>。

### 2.3 不純物分析

金属テクネチウム粉末の不純物を、誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 及び誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS) により定量した。測定に用いた装置は、それぞれ、(株)島津製作所製の多元素同時測光方式のICPV 1000 及び横河アナリティカルシステムズ社製の卓上型 HP 4500 である。分析操作のフローシートを Fig. 5 に示す。テクネチウムの溶解及び蒸発乾固時の揮散挙動については、あらかじめ予備実験を行った。その結果、これらの過程において、テクネチウムはほぼ完全に揮散することを確認した。

不純物分析結果を Table 2 に示す。主な不純物は、アルミニウムと鉄であることが明らかになった。金属テクネチウム試料の不純物量は、約 15 ppm であった。

なお、分析試料は、その溶解過程において、硝酸( $\text{HNO}_3$ )-過塩素酸( $\text{HClO}_4$ )に完全には溶解しなかったため、フッ化水素酸( $\text{HF}$ )を加えて溶解した。このことは、試料中にケイ素が存在している可能性があることを示唆していると考えられる。また、ここで用いた分析操作では、ルテニウムも揮散しやすいため、テクネチウムとルテニウムの定量的な分離は極めて難しく、ルテニウムの定量はできなかった。これらの不純物元素の定量分析は、今後の課題である。

## 3. アーク溶解法による試料調製

### 3.1 装置及び方法

アーク溶解炉の外観写真を Fig. 6 に示す。このアーク溶解炉は、アルゴンガス雰囲気または空気雰囲気として使用できるグローブボックス内に設置されている。このアーク溶解炉の特徴は、どこからでも内部の様子がよく見えるように、周囲がガラスでできていることである。アーク溶解炉内部の左側の水冷銅ハースは、炉内を高純度アルゴンガスで置換後に、より酸素濃度を低くするためのチタン溶解用である。中央部奥の水冷銅ハースはボタン試料調製用であり、中央手前の銅ハースはロッド試料調製用である。



なお、 $^{97}\text{Tc}$ は、軌道電子捕獲により安定核種の $^{97}\text{Mo}$ に崩壊するが、その際に $\gamma$ 線の放出はともなわない<sup>(1)</sup>。

### 2.3 不純物分析

金属テクネチウム粉末の不純物を、誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 及び誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS) により定量した。測定に用いた装置は、それぞれ、(株)島津製作所製の多元素同時測光方式の ICPV 1000 及び横河アナリティカルシステムズ社製の卓上型 HP 4500 である。分析操作のフローシートを Fig. 5 に示す。テクネチウムの溶解及び蒸発乾固時の揮散挙動については、あらかじめ予備実験を行った。その結果、これらの過程において、テクネチウムはほぼ完全に揮散することを確認した。

不純物分析結果を Table 2 に示す。主な不純物は、アルミニウムと鉄であることが明らかになった。金属テクネチウム試料の不純物量は、約 15 ppm であった。

なお、分析試料は、その溶解過程において、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )-過塩素酸 ( $\text{HClO}_4$ ) に完全には溶解しなかったため、フッ化水素酸 ( $\text{HF}$ ) を加えて溶解した。このことは、試料中にケイ素が存在している可能性があることを示唆していると考えられる。また、ここで用いた分析操作では、ルテニウムも揮散しやすいため、テクネチウムとルテニウムの定量的な分離は極めて難しく、ルテニウムの定量はできなかった。これらの不純物元素の定量分析は、今後の課題である。

## 3. アーク溶解法による試料調製

### 3.1 装置及び方法

アーク溶解炉の外観写真を Fig. 6 に示す。このアーク溶解炉は、アルゴンガス雰囲気または空気雰囲気として使用できるグローブボックス内に設置されている。このアーク溶解炉の特徴は、どこからでも内部の様子がよく見えるように、周囲がガラスでできていることである。アーク溶解炉内部の左側の水冷銅ハースは、炉内を高純度アルゴンガスで置換後に、より酸素濃度を低くするためのチタン溶解用である。中央部奥の水冷銅ハースはボタン試料調製用であり、中央手前の銅ハースはロッド試料調製用である。

試料調製に際しては、まず、粉末の金属テクネチウムを室温で金型を用いてプレス成型し、タブレットを調製する。一例として、約2 gの金属テクネチウム粉末を、980 MPaの圧力で直径10 mm、厚さ約3 mmに成型したタブレットの外観写真をFig. 7に示す。つぎに、このタブレットをアーク溶解炉に装荷し、高純度のアルゴンガス雰囲気中でアーク溶解することにより、ボタン試料を得る。ロッド試料を調製するには、ボタン試料を中央手前の穴あき銅ハースに装荷し、試料をアーク溶解して下部の鑄型に流し込む。現在のところ、鑄型の寸法は、直径5 mm、長さ約10 mmであるが、鑄型の部品を交換することにより、より細いまたは太いロッド試料を調製することができる構造である。

なお、金属テクネチウムの融点は、 $2435 \pm 40$  K<sup>(22)</sup>である。

### 3.2 金属テクネチウム試料

アーク溶解法によって調製した金属テクネチウム試料の代表例を、Fig. 8に示す。また、直径5 mmのロッド試料をダイヤモンドカッターを用いて厚さ1 mmに切断したディスク試料の外観写真を、Fig. 9に示す。アーク溶解した金属テクネチウム試料は、銀白色に光っている。調製した試料には、鬆(す)は見られなかった。

ディスク試料の密度を液浸法により測定した。試料の空気中における重量、及び密度が既知の溶液中における重量をそれぞれ測定することにより、試料の密度を求めた。試料を浸す溶液としては、室温で密度が約 $3.32$  Mg/m<sup>3</sup>のヨウ化メチレン(CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)を用いた。得られた試料の密度は、 $11.48$  Mg/m<sup>3</sup>であり、2.1節に記述した、格子定数及び原子量から計算した理論密度に一致した。

一般に、アーク溶解法によって調製された試料は、熔融状態から急冷されているために、不安定な組織を有している。ここでは、Spitsynら<sup>(19)</sup>による金属テクネチウムの焼き鈍し実験の結果に基づき、真空中1573 Kで1時間の熱処理を行った。Fig. 10に、熱処理後のディスク試料表面の光学顕微鏡写真を示す。結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 前後の再結晶した組織が見られる。

## 4. 金属テクネチウムの熱拡散率測定

### 4.1 測定試料及び方法

レーザーフラッシュ法により、室温から1173 Kまで、熱拡散率の測定を行った。測定に

試料調製に際しては、まず、粉末の金属テクネチウムを室温で金型を用いてプレス成型し、タブレットを調製する。一例として、約2 gの金属テクネチウム粉末を、980 MPaの圧力で直径10 mm、厚さ約3 mmに成型したタブレットの外観写真をFig. 7に示す。つぎに、このタブレットをアーク溶解炉に装荷し、高純度のアルゴンガス雰囲気中でアーク溶解することにより、ボタン試料を得る。ロッド試料を調製するには、ボタン試料を中央手前の穴あき銅ハースに装荷し、試料をアーク溶解して下部の鑄型に流し込む。現在のところ、鑄型の寸法は、直径5 mm、長さ約10 mmであるが、鑄型の部品を交換することにより、より細いまたは太いロッド試料を調製することができる構造である。

なお、金属テクネチウムの融点は、 $2435 \pm 40$  K<sup>(22)</sup>である。

### 3.2 金属テクネチウム試料

アーク溶解法によって調製した金属テクネチウム試料の代表例を、Fig. 8に示す。また、直径5 mmのロッド試料をダイヤモンドカッターを用いて厚さ1 mmに切断したディスク試料の外観写真を、Fig. 9に示す。アーク溶解した金属テクネチウム試料は、銀白色に光っている。調製した試料には、鬆(す)は見られなかった。

ディスク試料の密度を液浸法により測定した。試料の空気中における重量、及び密度が既知の溶液中における重量をそれぞれ測定することにより、試料の密度を求めた。試料を浸す溶液としては、室温で密度が約 $3.32$  Mg/m<sup>3</sup>のヨウ化メチレン(CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)を用いた。得られた試料の密度は、 $11.48$  Mg/m<sup>3</sup>であり、2.1節に記述した、格子定数及び原子量から計算した理論密度に一致した。

一般に、アーク溶解法によって調製された試料は、溶融状態から急冷されているために、不安定な組織を有している。ここでは、Spitsynら<sup>(15)</sup>による金属テクネチウムの焼き鈍し実験の結果に基づき、真空中1573 Kで1時間の熱処理を行った。Fig. 10に、熱処理後のディスク試料表面の光学顕微鏡写真を示す。結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 前後の再結晶した組織が見られる。

## 4. 金属テクネチウムの熱拡散率測定

### 4.1 測定試料及び方法

レーザーフラッシュ法により、室温から1173 Kまで、熱拡散率の測定を行った。測定に

は、真空理工(株)製の熱定数測定装置TC-7000を用いた。測定に供した試料は、アーク溶解法により調製し、真空中1573 Kで1時間の熱処理を行ったディスク試料である。試料の寸法は、直径5 mm、厚さ1 mmであった。金属テクネチウムは銀白色で光沢があるので、測定の際にレーザー光を効率よく吸収させるために、炭素粉末を吹き付けて、試料表面を黒化した。この表面処理の測定値に対する影響は、1%以下である。

試料の温度は、試料近傍に配置したR-熱電対により測定した。電気炉により加熱された試料の温度が一定になった後に、熱拡散率を測定するためのレーザー光を試料にパルス照射した。パルス照射後の試料裏面の温度上昇は、In-Sbの赤外線検出器により測定した。測定中の真空度は、 $3 \times 10^{-3}$  Pa以下であった。

熱拡散率を求めるための試料裏面の温度上昇の解析には、対数法<sup>(23),(24)</sup>を用いた。この際、熱膨張による試料の厚さの補正は行わなかった。また、測定した熱拡散率から、つぎの式を用いて、熱伝導率を導出した。

$$\lambda = \alpha c_p d \quad (1)$$

ここで、 $\lambda$ ：熱伝導率、 $\alpha$ ：熱拡散率、 $c_p$ ：比熱容量、及び $d$ ：試料密度である。

なお、熱拡散率の測定誤差は、ステンレス(SUS304)を標準試料として用いた場合、3%以下であった。

## 4.2 測定結果及び検討

金属テクネチウムの熱拡散率の温度依存性の測定結果を Fig. 11 に示す。この図には、比較のために、Baker<sup>(10)</sup>及びSpitsynら<sup>(18)</sup>の測定値も示した。Baker<sup>(10)</sup>は、キセノンランプを光源としたフラッシュ法により、室温から848 Kまでの熱拡散率を測定した。Spitsynら<sup>(18)</sup>は、Plane temperature waves法<sup>(25)</sup>により、850~1800 Kでの測定を行った。

ここで測定した熱拡散率は、温度の上昇にともない減少したが、600 K以上の温度では、ほとんど一定であった。ここで得られた熱拡散率の温度依存性は、850 K以下では Baker<sup>(10)</sup>の測定結果と同様な傾向であった。ただし、ここでの測定値の方が Baker<sup>(10)</sup>の測定値よりも、最大で約6%大きかった。850 K以上では、ここでの測定値はほぼ一定であるが、Spitsynら<sup>(18)</sup>のデータは約1600 Kまで温度とともに上昇しており、温度依存性が異なっていた。Baker<sup>(10)</sup>とSpitsynら<sup>(18)</sup>の測定値は、850 K付近においてはよく一致しているが、温度依存性が異なり、なめらかな連続性が見られない。

熱拡散率から熱伝導率を導出するためには、式(1)に示したように、比熱容量が必要である。ここでは、熱容量の測定を行っていないので、文献値を用いることにした。金属テクネチウムの熱容量の文献値<sup>(19),(26)-(28)</sup>を Fig. 12 に比較して示す。Spitsynら<sup>(18)</sup>のデータは測定値であるが、その他のデータ<sup>(26)-(28)</sup>は理論的な推定値である。比較的最近出版された

KordfunkeとKonings<sup>(26)</sup>による熱化学データブックでは、GuillemetとGrimvall<sup>(29)</sup>による推定値を採用している。この値は、Powers<sup>(27)</sup>による推定値とほぼ同じである。Barin<sup>(30)</sup>によるデータブックでは、StullとSinke<sup>(28)</sup>の値を採用している。ここでは、KordfunkeとKonings<sup>(26)</sup>のデータブックの値を用いた。

金属テクネチウムの熱伝導率の温度依存性のデータを Fig. 13 に示す。この図には、比較のために、Baker<sup>(10)</sup>及びSpitsynら<sup>(18)</sup>の熱拡散率の測定値から計算した熱伝導率も示した。ここでの実験で得られた熱伝導率は、400 K 付近で極小値を示すが、それ以上の温度では、温度の上昇とともに増加した。

一般に、金属の熱伝導率は、つぎの式に示すように、電子による寄与( $\lambda_e$ )とフォノンによる寄与( $\lambda_p$ )から成っていると考えられる。

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_p \quad (2)$$

金属の熱伝導では電子による寄与が支配的であると考えられるので、電子による寄与分は、Wiedemann-Franz-Lorenz の法則により、近似的につぎのように表すことができる。

$$\lambda_e \rho / T = L_0 \quad (3)$$

ここで、 $\rho$  : 比電気抵抗、 $T$  : 絶対温度、及び $L_0$  : ローレンツ数 ( $=2.443 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ )<sup>(31)</sup>である。

金属テクネチウムの電気抵抗については、KochとLove<sup>(17)</sup>により測定されており、77 K から1700 K の温度範囲で、つぎのように表される。

$$\rho = -3.191 + 7.844 \times 10^{-2} T - 2.816 \times 10^{-5} T^2 + 4.038 \times 10^{-9} T^3 \quad (\mu \Omega \text{ cm}) \quad (4)$$

式(4)を式(3)に代入することにより、熱伝導率の電子による寄与分が得られる。また、式(2)において、熱伝導率の値から電子による寄与分を差し引くと、フォノンによる寄与分が得られる。ここでの測定値から得られたフォノンによる寄与分は、つぎのように表せられる。

$$\lambda_p = (7.84 \times 10^{-2} + 1.58 \times 10^{-5} T)^{-1} \quad (\text{W/m K}) \quad (5)$$

式(2)-(4)で評価した、金属テクネチウムの熱伝導率の電子による寄与とフォノンによる寄与を、温度の関数として、Fig. 14 に示す。電子による寄与が支配的であり、温度の上昇とともに値が増加していることがわかる。また、フォノンによる寄与分は、温度の上昇にともないわずかに減少している。温度上昇にともなう金属テクネチウムの熱伝導率の増加は、電子による寄与分の増加のためであると考えられる。

## 5. まとめ

$^{99}\text{Tc}$ の消滅処理をめざして、テクネチウムの固体の研究を開始した。購入した粉末状の金属テクネチウムについて、X線回折測定、 $\gamma$ 線測定、ならびにICP-AES法及びICP-MS法による不純物分析を行った。また、アーク溶解法により、ボタン、ロッド、及びディスク状の金属テクネチウム試料を調製した。さらに、ディスク状の金属テクネチウム試料を用いて、レーザーフラッシュ法により、室温から1173 Kまでの熱拡散率を測定した。それらの結果、つぎのことが明らかになった。

- (1) 購入した金属テクネチウムには、金属不純物はアルミニウム及び鉄などで約15 ppm含まれていたが、 $\gamma$ 線をともなう放射性不純物は検出されなかった。測定した格子定数は、文献値によく一致した。
- (2) アーク溶解法による金属テクネチウム試料の調製技術を確立した。この技術は、今後に行う予定である、テクネチウム合金の研究のための試料調製に用いることができるとともに、照射試験用の試料の調製に用いることができる。
- (3) 金属テクネチウムの熱拡散率は、温度の上昇にともない減少したが、600 K以上ではほとんど一定であった。熱容量の文献値を用いて評価した金属テクネチウムの熱伝導率は、400 K付近で極小値を示したが、それ以上の温度では、温度の上昇とともに増加した。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、燃料研究部の半田宗男前部長及び星三千男部長には、種々の御指導をいただいた。グローブボックス及びアーク溶解炉の設計等に関しては、TRU燃料研究室の鈴木康文室長及び荒井康夫主任研究員から数々の御助言をいただいた。RIの使用変更許可申請に関しては、元燃料照射研究室の飛田勉氏に負うところが大きかった。実験においては、燃料照射研究室の白鳥徹雄氏及び高野公秀氏から技術的支援を受けた。本報告書をまとめるにあたり、融体・燃料プロセス研究室の赤堀光雄副主任研究員から貴重な御助言をいただいた。ここに深く感謝いたします。

## 5. まとめ

$^{99}\text{Tc}$ の消滅処理をめざして、テクネチウムの固体の研究を開始した。購入した粉末状の金属テクネチウムについて、X線回折測定、 $\gamma$ 線測定、ならびにICP-AES法及びICP-MS法による不純物分析を行った。また、アーク溶解法により、ボタン、ロッド、及びディスク状の金属テクネチウム試料を調製した。さらに、ディスク状の金属テクネチウム試料を用いて、レーザーフラッシュ法により、室温から1173 Kまでの熱拡散率を測定した。それらの結果、つぎのことが明らかになった。

- (1) 購入した金属テクネチウムには、金属不純物はアルミニウム及び鉄などで約15 ppm含まれていたが、 $\gamma$ 線をともなう放射性不純物は検出されなかった。測定した格子定数は、文献値によく一致した。
- (2) アーク溶解法による金属テクネチウム試料の調製技術を確立した。この技術は、今後に行う予定である、テクネチウム合金の研究のための試料調製に用いることができるとともに、照射試験用の試料の調製に用いることができる。
- (3) 金属テクネチウムの熱拡散率は、温度の上昇とともに減少したが、600 K以上ではほとんど一定であった。熱容量の文献値を用いて評価した金属テクネチウムの熱伝導率は、400 K付近で極小値を示したが、それ以上の温度では、温度の上昇とともに増加した。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、燃料研究部の半田宗男前部長及び星三千男部長には、種々の御指導をいただいた。グローブボックス及びアーク溶解炉の設計等に関しては、TRU燃料研究室の鈴木康文室長及び荒井康夫主任研究員から数々の御助言をいただいた。RIの使用変更許可申請に関しては、元燃料照射研究室の飛田勉氏に負うところが大きかった。実験においては、燃料照射研究室の白鳥徹雄氏及び高野公秀氏から技術的支援を受けた。本報告書をまとめるにあたり、融体・燃料プロセス研究室の赤堀光雄副主任研究員から貴重な御助言をいただいた。ここに深く感謝いたします。

## 参考文献

- (1) R. B. Firestone, "Table of Isotopes", 8th ed., John Wiley & Sons, New York, p. 695 (1996).
- (2) B. F. Rider, General Electric Company, Report NEDO-12154-3 (1981).
- (3) D. W. Wootan, D. P. Jordheim and W. Y. Matsumoto, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 64 (1991) 125.
- (4) R. J. M. Konings, W. M. P. Franken, R. P. Conrad, J.-F. Gueugnon and J.-C. Spirlet, *Nucl. Technol.*, 117 (1997) 293.
- (5) N. Boucharat, J.-C. Spirlet, N. Cocuau, J. Fuger and C. Prunier, *Proc. GLOBAL '95, Versailles, France, Vol. 2*, p. 1675 (1995).
- (6) J.-F. Babelot, R. Conrad, W. M. P. Franken, J. van Geel, G. Gruppelaar, G. Muehling, C. Prunier, M. Rome and M. Salvator, *Proc. GLOBAL '95, Versailles, France, Vol. 1*, p. 524 (1995).
- (7) R. C. L. Mooney, *Acta Cryst.*, 1 (1948) 161.
- (8) D. J. Lam, J. B. Darby, Jr., J. W. Downey and L. J. Norton, *Nature*, 192 (1961) 744.
- (9) O. Muller, W. B. White and R. Roy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 2075.
- (10) D. E. Baker, *J. Less-Common Metals*, 8 (1965) 435.
- (11) A. L. Giorgi and E. G. Szklarz, *J. Less-Common Metals*, 11 (1966) 455.
- (12) J. A. C. Marples and C. C. Koch, *Phys. Lett.*, 41A (1972) 307.
- (13) C. C. Koch and G. R. Love, *J. Less-Common Metals*, 15 (1968) 43.
- (14) V. I. Spitsyn, A. F. Kuzina, A. F. Tsarenko, A. A. Oblova, O. A. Balakhovskii, P. N. Kodochigov, M. P. Glazunov and I. V. Kaimin, *Radiokhimiya*, 12 (1970) 617.
- (15) V. I. Spitsyn, Yu. N. Golovanov, O. A. Balakhovskii and A. A. Tsvetaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 205 (1972) 1421.
- (16) S. T. Sekula, R. H. Kernohan and G. R. Love, *Phys. Rev.*, 155 (1967) 364.
- (17) C. C. Koch and G. R. Love, *J. Less-Common Metals*, 12 (1967) 29.
- (18) V. I. Spitsyn, V. E. Zinov'ev, P. V. Gel'd and O. A. Balakhovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 221 (1975) 145.
- (19) R. J. Trainor and M. B. Brodsky, *Phys. Rev. B*, 12 (1975) 4867.



- (20) K. Minato, H. Serizawa and K. Fukuda, to be published in *J. Alloys Comp.*
- (21) M. G. Inghram, D. C. Hess, Jr. and R. J. Hayden, *Phys. Rev.*, 72 (1947) 1269.
- (22) R. G. Behrens and G. H. Rinehart, *J. Less-Common Metals*, 75 (1980) 241.
- (23) H. M. James, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 4666.
- (24) Y. Takahashi, K. Yamamoto and T. Ohsato, *Netsu Sokutei*, 15 (1988) 103.
- (25) L. P. Gel'd and V. E. Zinov'ev, *Teplofiz. Vys. Temp.*, 10 (1972) 656.
- (26) E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings, "Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products", Elsevier, Amsterdam, p. 150 (1990).
- (27) D. A. Powers, *High Temp. Sci.*, 31 (1991) 105.
- (28) D. R. Stull and G. C. Sinke, "Thermodynamic Properties of the Elements", American Chemical Society, Washington, D. C., p. 198 (1956).
- (29) A. F. Guillermet and G. Grimvall, *J. Less-Common Metals*, 147 (1989) 195.
- (30) Ihsan Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", VHC, Weinheim, p. 1474 (1989).
- (31) M. Kamimoto, Y. Takahashi and T. Mukaibo, *J. Nucl. Mater.*, 59 (1976) 149.

Table 1 Comparison of lattice parameters of technetium metal

a (nm)	c (nm)	Reference
$0.27409 \pm 0.00001$	$0.43983 \pm 0.00001$	present data
$0.2735 \pm 0.0001$	$0.4388 \pm 0.0001$	(7)
$0.2743 \pm 0.0001$	$0.4400 \pm 0.0001$	(8)
0.2741	0.4400	(9)
0.27414	0.43997	(10)
$0.2740 \pm 0.0001$	$0.4399 \pm 0.0002$	(11)
0.27407	0.43980	(12)
0.2743	0.4400	(13)
$0.274 \pm 0.0005$	$0.441 \pm 0.0005$	(14)

Table 2 Analysis of technetium powder by ICP-AES and ICP-MS

Element	Amount (ppm)
Al	4.0
Ti	0.94
V	< 0.5
Cr	1.5
Mn	< 0.5
Fe	6.4
Co	< 0.5
Ni	1.9
Cu	< 0.5
Zn	< 0.5
U	< 0.5

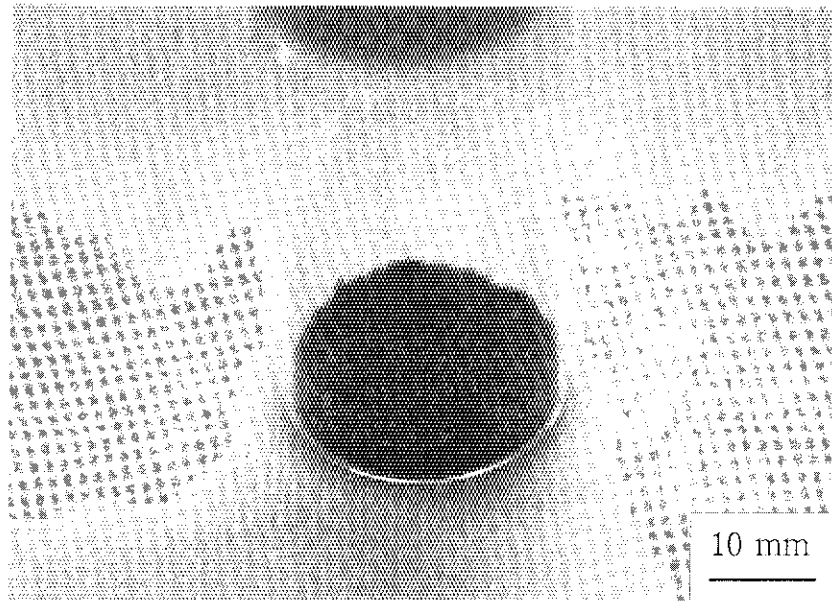


Fig. 1. External view of technetium metal powder.

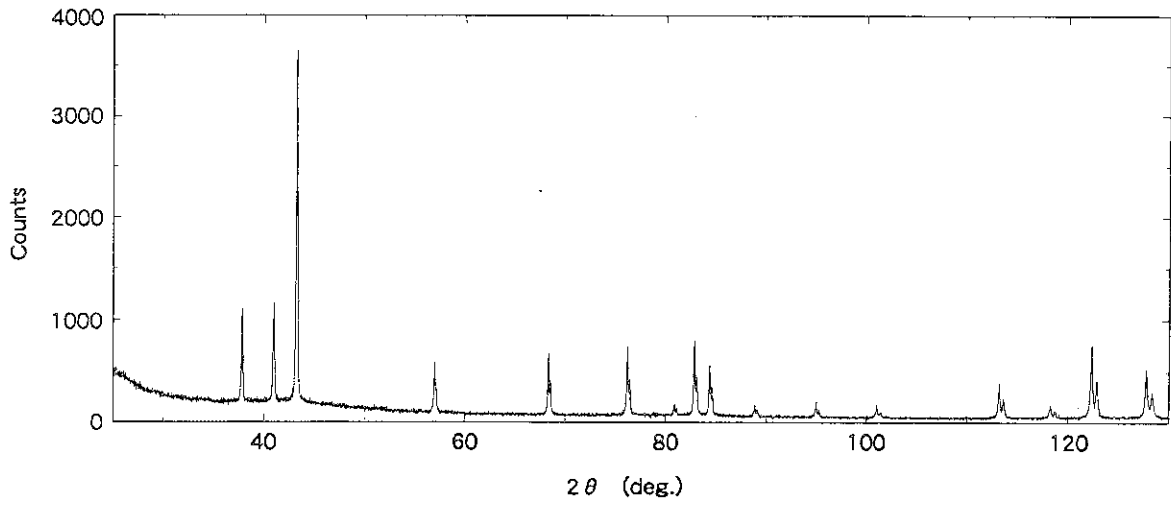


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of technetium metal powder using Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation.

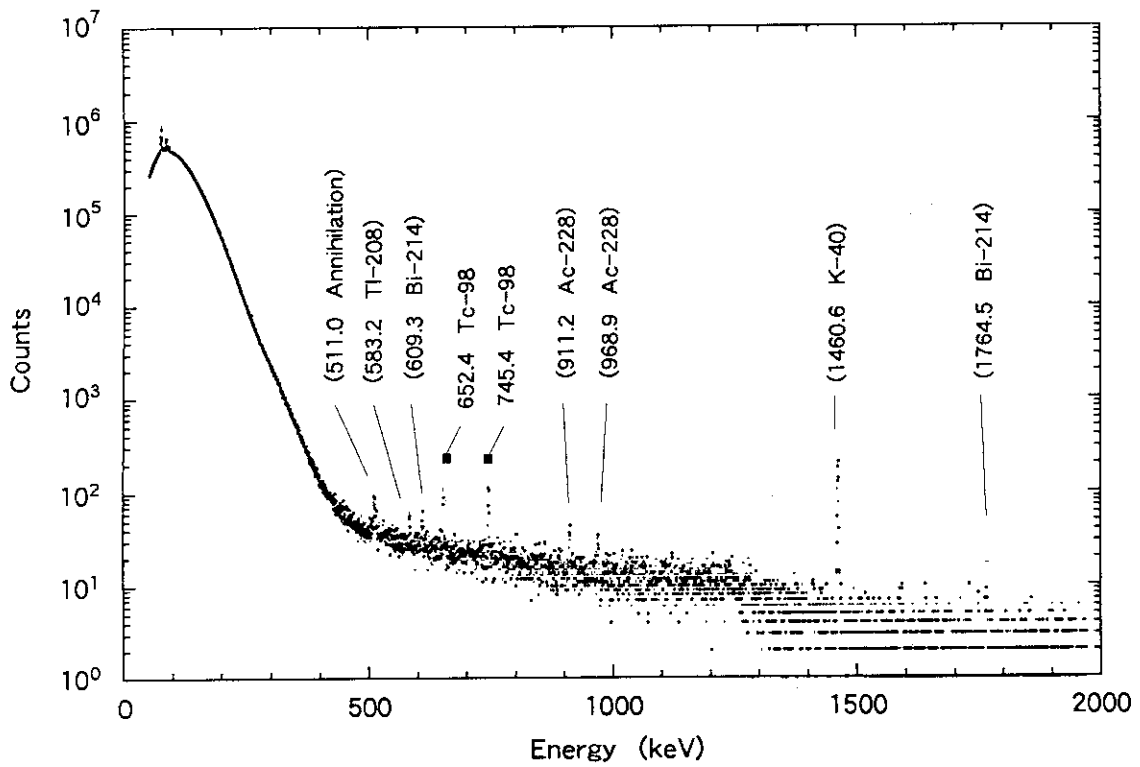


Fig. 3.  $\gamma$ -ray spectrum of technetium metal powder from 50 to 1970 keV.

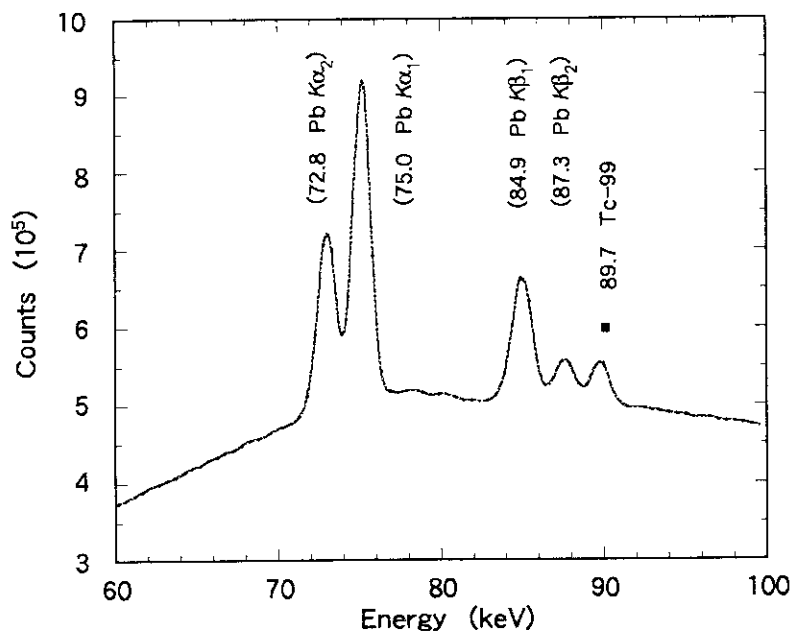


Fig. 4.  $\gamma$ -ray spectrum of technetium metal powder from 60 to 100 keV.

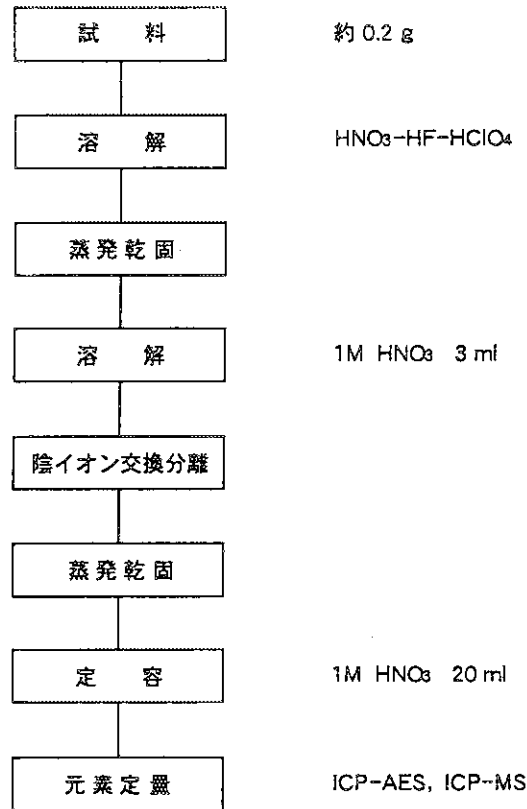


Fig. 5. Flow sheet for impurity analysis of technetium metal.

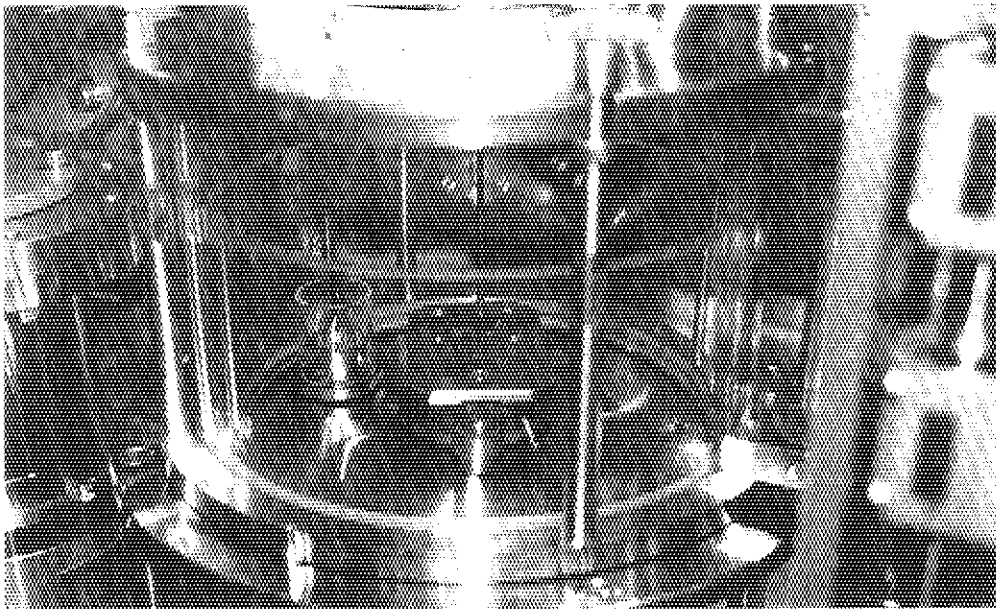


Fig. 6. External view of arc-melting apparatus.

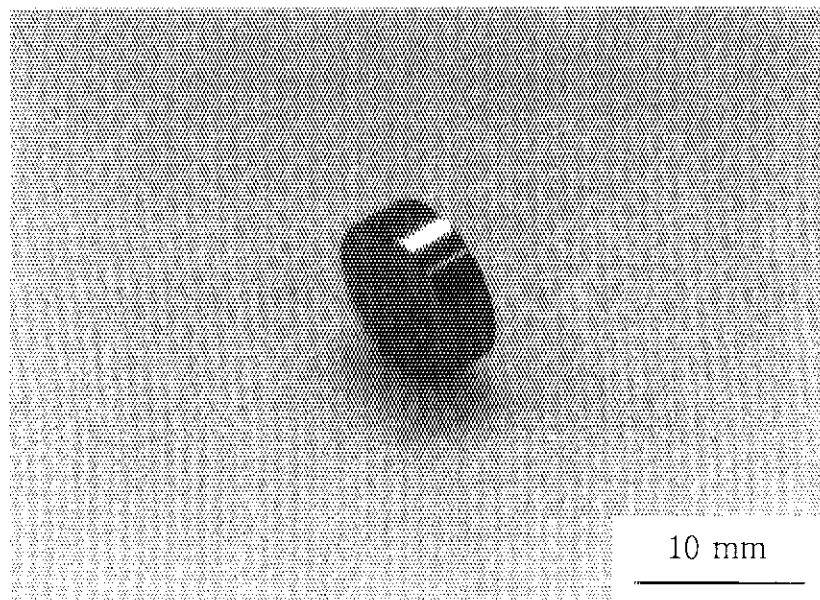


Fig. 7. External view of tablet of technetium metal.

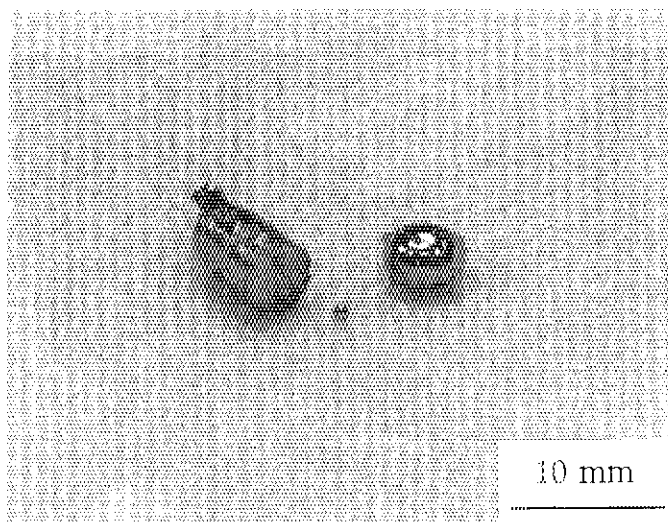


Fig. 8. External view of button, rod, and particle of technetium metal.

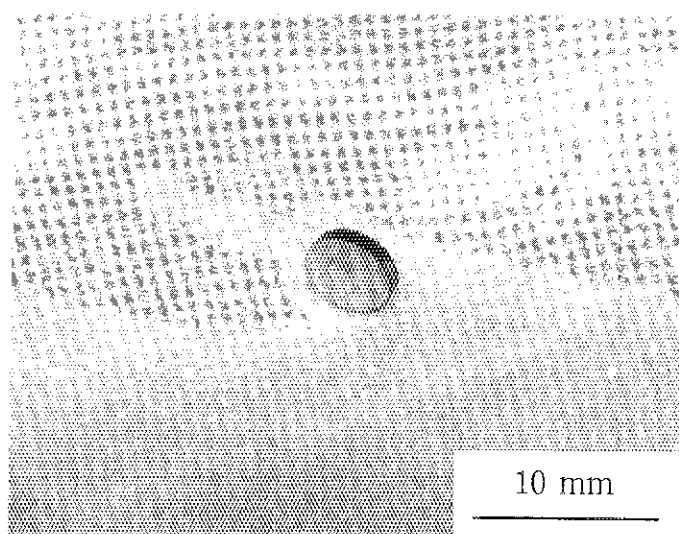


Fig. 9. External view of disk of technetium metal.

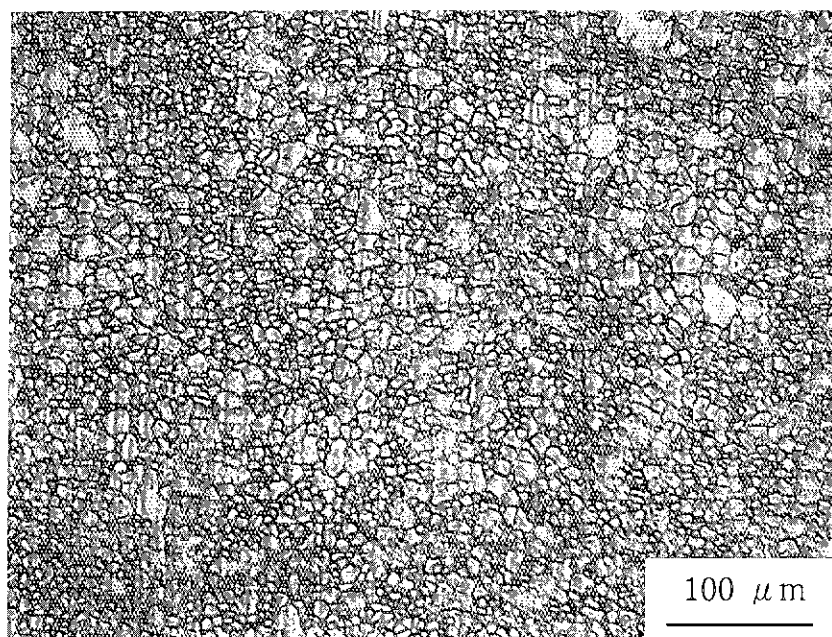


Fig. 10. Optical micrograph of recrystallized structure of technetium metal.

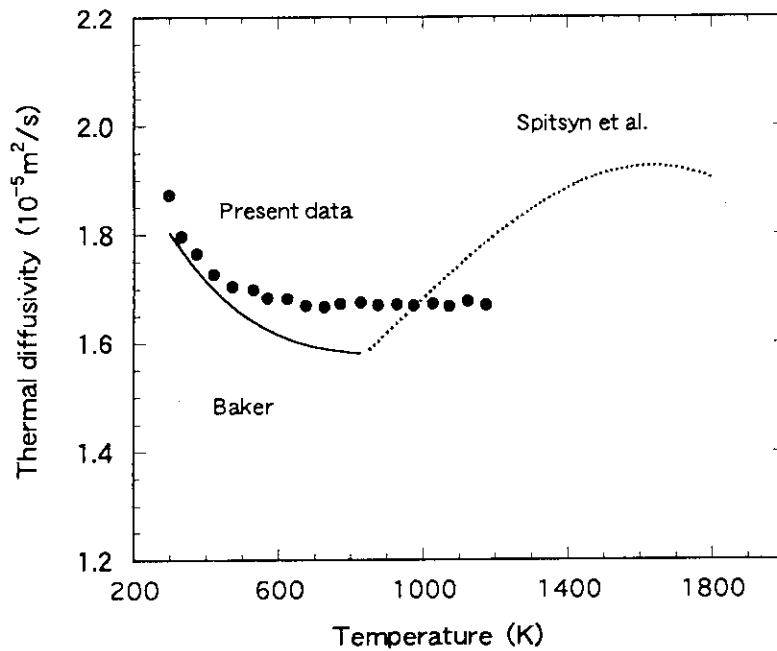


Fig. 11. Thermal diffusivity of technetium measured by the laser flash method as a function of temperature, together with the experimental data reported by Baker<sup>(10)</sup> and Spitsyn et al.<sup>(18)</sup>.

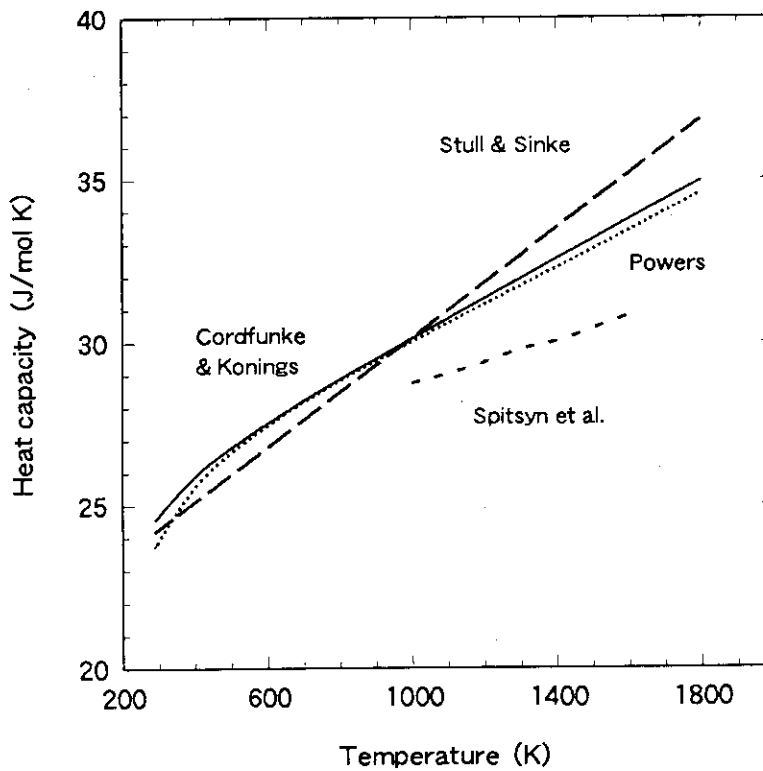


Fig. 12. Comparison of heat capacity of technetium reported by Spitsyn et al.<sup>(18)</sup>, Kordfunke and Konings<sup>(26)</sup>, Powers<sup>(27)</sup>, and Stull and Sinke<sup>(28)</sup>.



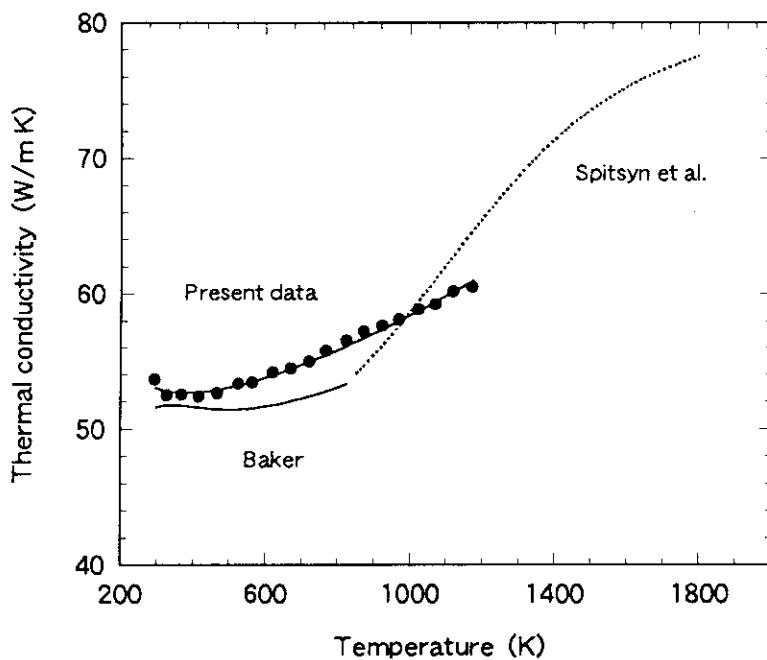


Fig. 13. Thermal conductivity of technetium calculated from measured thermal diffusivity and density, and reported specific heat capacity<sup>(26)</sup>.

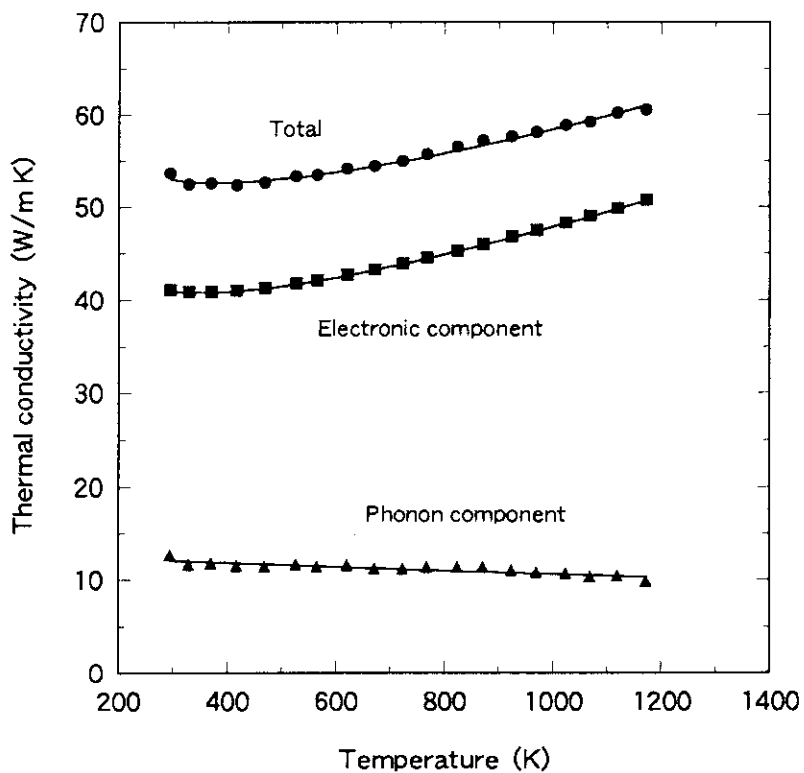


Fig. 14. Evaluated electronic and phonon components of thermal conductivity of technetium.