

JAERI-Tech

98-022



超ウラン元素用高温X線回折装置の
製作と性能試験
(共同研究)

1998年6月

荒井康夫・中島邦久・芹澤弘幸・菊地啓修・鈴木康文・井上 正*

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。

入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 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 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

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

超ウラン元素用高温X線回折装置の製作と性能試験
(共同研究)

日本原子力研究所東海研究所エネルギーシステム研究部

荒井 康夫・中島 邦久・芹澤 弘幸

菊地 啓修・鈴木 康文・井上 正*

(1998年5月28日受理)

ネプツニウム、プルトニウム等の超ウラン元素化合物や合金の高温物性や相状態に関する研究を行う目的で、超ウラン元素用高温X線回折装置並びに格納用グローブボックスを製作した。高温X線回折装置は、X線発生装置、ゴニオメーター、X線計数装置、試料高温装置、循環式冷却水送水装置、真空排気系、ガス供給系及びワークステーションから構成される。市販品に対して、装置の一部をグローブボックスに格納するため及び試料室の雰囲気制御を行うため等の改造を加えるとともに、超ウラン元素の取扱いに備えて安全機構を付加した。本装置の最高使用温度は1300°C、X線の最高出力は3 kWである。据付け終了後、高温X線回折装置並びにグローブボックスの健全性を確認するための試験を行った。さらに、ZrO₂の相変態事象の観察やThO₂の高温での格子定数測定を行い、本装置が上記の研究目的に利用できるものであることを確認した。

本研究は日本原子力研究所と（財）電力中央研究所との共同研究に基づいて実施したものである。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

*（財）電力中央研究所

Design and Installation of High-temperature X-ray Diffractometer
for Transuranium Elements and Its Performance Test
(Joint Research)

Yasuo ARAI, Kunihisa NAKAJIMA, Hiroyuki SERIZAWA,
Hironobu KIKUCHI, Yasufumi SUZUKI and Tadashi INOUE *

Department of Nuclear Energy System
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 28, 1998)

A high-temperature X-ray diffractometer has been installed in a glovebox for examining thermal properties and phase relations of compounds and alloys containing transuranium elements such as Np and Pu. The apparatus is constituted by X-ray generator, goniometer, X-ray detector, heating furnace, cooling water circulating system, vacuum pumping system, gas supplying system and workstation. Besides supplementing some safety functions, the apparatus was partly modified to install into the glovebox and control the atmosphere in the furnace during measurements. Maximum sample temperature and X-ray power are 1300 °C and 3kW, respectively. Preformance of the high-temperature X-ray diffractometer and glovebox was tested after the installation. It was confirmed from the observation of phase transition of ZrO₂ and measurement of high-temperature lattice parameter of ThO₂ that the apparatus is to be an effective tool for the coming experiments of transuranium elements.

Keywords : High-Temperature, X-ray Diffractometer, Glovebox, Plutonium, Neptunium, Phase Transition, Lattice Constant, Thermal Expansion

This work has been performed in JAERI as a joint research with Central Research Institute of Electric Power Industry.

* Central Research Institute of Electric Power Industry

目 次

1. まえがき	1
2. 基本設計	2
3. グローブボックス	3
3.1 グローブボックス本体	3
3.2 給排気系	3
3.3 安全警報系	4
3.4 内装機器との取り合い	4
4. 高温X線回折装置	6
4.1 X線発生装置	6
4.2 ゴニオメーター	6
4.3 X線計数装置	7
4.4 試料高温装置	7
4.5 循環式冷却水送水装置	7
4.6 真空排気系	8
4.7 ガス供給系	8
4.8 ワークステーション	9
5. 性能試験	11
5.1 グローブボックスの性能試験	11
5.2 高温X線回折装置の性能試験	11
6. おわりに	14
参考文献	14

Contents

1. Introduction	1
2. Basic Design Concept	2
3. Glovebox	3
3.1 Glovebox	3
3.2 Ventilation System	3
3.3 Safety and Alarm System	4
3.4 Connection with the Apparatus	4
4. High-temperature X-ray Diffractometer	6
4.1 X-ray Generator	6
4.2 Goniometer	6
4.3 X-ray Detector	7
4.4 Heating Furnace	7
4.5 Cooling Water Circulating System	7
4.6 Vacuum Pumping System	8
4.7 Gas Supplying System	8
4.8 Workstation	9
5. Performance Tests	11
5.1 Tests for Glovebox	11
5.2 Tests for High-temperature X-ray Diffractometer	11
6. Postscript	14
References	14

1. まえがき

核燃料サイクルを完結させるためにはアクチニド系列元素の性質の理解が重要であるのは言うまでもないが、実験上の制約や試料の入手の困難さ等に起因して未だ十分ではない。とりわけ原子番号 93 以降の超ウラン元素が係わる物質の性質については、データベースの空白領域が広く存在する¹⁾。燃料健全性評価の観点からも、超ウラン元素化合物の熱物性値やそれらが関与する多成分系の相状態に関する情報を得ることは重要である。また、近年着目されている乾式再処理プロセスに関連して、超ウラン元素相互間や電極材料として用いられる元素間との相状態を知ることが求められている。このため、超ウラン元素化合物や合金の熱物性値や相状態に関する知見を得ることを主目的として、高温 X 線回折装置を整備した。高温 X 線回折装置は汎用型の X 線回折装置に試料高温加熱の機能を持たせたもので、それにより高温での格子定数や存在相を直接同定できるほか、関連する熱物性値や状態図決定のためのデータの入手が可能となる。本高温 X 線回折装置は超ウラン元素用であるため、装置本体のうち試料室、ゴニオメーター、X 線管球並びに検出器等については、プルトニウム取扱用のグローブボックス内に格納した。本報告書では、今回整備した高温 X 線回折装置の設計と製作及び超ウラン元素取扱に先だって行った性能確認試験の結果について述べる。

2. 基本設計

本高温X線回折装置は、原研大洗研究所燃料研究棟103号室（第一種管理区域）に設置される。装置を設計するにあたり、X線回折装置が本来有すべき基本的な性能に加えて、以下の点に重点を置いた。

- ・ 超ウラン元素を取扱う装置であるため、安全性、耐久性及び保守性に優れたものであること。
- ・ 超ウラン元素を実験試料として用いるため、試料装荷量は少量でまかなえること。
- ・ プルトニウム取扱い用グローブボックス内に格納されるため、装置自体がコンパクトであるとともに、交換部品についてはグローブボックスの搬出入ポートを通過できる大きさであること。
- ・ 室温から1300℃までの温度で温度制御及びX線回折が精度良く行なえるとともに、反応性に富む試料を取扱う可能性も考慮して、試料室内の雰囲気制御が可能であること。
- ・ 操作はできるだけ自動化されていることが望ましく、また、安全機構を有していること。

以上の点を考慮した上で、本高温X線回折装置には市販品の中から理学電機(株)製のRINT-Ultima⁺に試料高温及び試料室に雰囲気制御の機能を持たせたものを選択し、さらにグローブボックス内への格納等に伴い若干の改造を加えることとした。設計、製作にあたっては、装置製作メーカー、グローブボックス製作メーカー及び原研の三者間で協議を密にして情報を共有するとともに、取り合い箇所についてはできるだけ柔軟に対応することとした。

3. グローブボックス

高温X線回折装置格納用グローブボックスは、グローブボックス本体、給排気系及び安全警報系から構成される。以下に、その概要を記述する。

3.1 グローブボックス本体

本グローブボックス（略称 303-DGB）は通常の両面操作パネル型で、その寸法は高温X線回折装置のグローブボックス内への格納部分の大きさと操作空間を考慮して、巾 1.4 m × 奥行 1.2 m × 高さ 1.1 m、内容積約 1.8m³とした。グローブボックス本体は厚み 5 mm の SUS304 鋼板の冷間加工及び TIG 溶接によって組み立てられている。303-DGB は Fig. 1 に配置を示すように、燃料研究棟 103 号室に既設の 302-DGB と外径 390 mm φ のフランジを介して接続されている。グローブボックスの気密性については、燃料研究棟の他のプルトニウム取扱い用空気雰囲気グローブボックス同様に、漏洩率で毎時 0.05vol.% 以下を設計指標とした。

グローブボックス窓板は、厚み 10 mm、横 802 mm × 縦 868 mm 及び横 352 mm × 縦 868 mm の透明アクリル樹脂各 2 枚からなり、両面合わせて 4 枚をネオプレン製のパッキングを介してグローブボックス本体にとりつけている。また、グローブポートは 8 インチグローブ用のベークライト製（動燃Ⅱ型）であり、片面 3 双、両面で 6 双分を窓面にとりついている。さらに、窓板の外側には、遮へい用の厚み 12 mm（鉛当量 0.5 mm）の含鉛アクリル樹脂が備えつけられる。

303-DGB は Fig. 1 に示したように、高さ 1275mm の SS400 製の架台上にボルトで固定された状態で、302-DGB と連結されている。また、架台は 103 号室床にアンカーボルトで固定されているほか、耐震性を増すための補強が適宜施されている。303-DGB には 302-DGB と連結されている一方で、物品搬出入用の内径 300 mm φ のバッグポートが設けられている。グローブボックス本体に溶接でとりつけられたバッグポートの内外には内蓋と外蓋が備えられており、内蓋については開閉が容易であるようにカウンターバランス方式を採用して O リングを介して気密を保持する構造であるのに対し、外蓋はバッグポートに装着するビニールバッグの保護を主目的としている。

3.2 給排気系

303-DGB 関連の給排気系統図を Fig. 2 に示す。グローブボックスは通常は室内から給気する空気雰囲気であるが、ワンスルー方式によるアルゴンガス雰囲気への置換が可能である。アルゴンガスへの置換操作は、給気回路に設けた三

方ボール型バルブの操作により瞬時に行える。置換用ガスには建屋外の液化アルゴン貯蔵施設から気化した高純度アルゴンガスを用いている。

アルゴンガス供給回路を除くグローブボックス給排気系統の主配管は呼び径 50A の SUS304 管とこれに相当するバルブ類で構成されている。一方、アルゴンガス供給回路には、呼び径 20A の SUS304 管を使用している。

グローブボックス出入口には、捕集効率が 0.3μ 粒子に対して 99.97% 以上のセルフコンテインド型の HEPA フィルターが設けられている。これらの HEPA フィルターの交換はビニールバッグを用いるクローズド方式により行うため、フィルター及び配管にはビニールバッグの装着部が設けられている。なお、室内からの給気口には HEPA フィルターの保護を目的としたグラスウール製のプレフィルターを設けている。

グローブボックスの負圧は給排気系のバルブの開度調節により約 30mmAq に設定されるが、さらに、大きな圧力変動にも対応するためにグローブボックス排気系には背圧ダンパーを設けている。また、アルゴンガス置換時においてもグローブボックスの負圧が破壊されないように、供給回路に電磁開閉バルブを設けて圧力制御を行っている。

このほか、Fig. 2 に示したように、後述する高温 X 線回折装置試料室の真空排気及びフローガスの排気用にも別の HEPA フィルター 1 台を設けている。

3.3 安全警報系

303-DGB にはグローブボックス負圧異常とグローブボックス内温度上昇に係わる警報が設けられており、異常時にはランプ及びブザーで現場表示されるとともに、建屋の集中監視盤でも発信する。

負圧異常については、グローブボックスが負圧破壊 (-5mmAq 以上) 及び負圧超過 (-55mmAq 以下) を起こした時に警報を発信する。負圧異常は、ダイヤフラム式上下限接点付微圧指示計 (PIA) によって検出される。

また、何らかの原因でグローブボックス内温度が 60°C を超えた時には、グローブボックス温度上昇の警報を発信する。温度検知器には測温抵抗体を用いており、303-DGB の天井付近に取り付けられている。

3.4 内装機器との取り合い

グローブボックス床には高温 X 線回折装置を固定するためのスタッドボルトを設けた。このほか、以下に述べるように、装置で必要とする電力、冷却水、ガス等のユーティリティをグローブボックス内に供給するための取り合い箇所を設けた。

グローブボックス天井には X 線管球用の高電圧供給のための高電圧中継ブッ

シング及びX線管球冷却用のバルブ付冷却水ノズル一対が、また、グローブボックス床には試料室の真空排気孔用の真空フランジが設けられている。グローブボックス側面には高温X線回折装置で必要とされる動力用及び信号線用の気密型電流導入端子一式、試料室冷却用のバルブ付冷却水ノズル一対及び試料室ガスフロー用のバルブ付ノズル一対が設けられている。このほか、グローブボックス側面には、グローブボックス内コンセント用と測温抵抗体用の電流導入端子、予備の電流導入端子(19P-20A)1式、同じく予備のバルブ付ガスノズル2式及び3インチの予備孔(グローブボックス内外盲フランジ付)2式が設けられている。このうち真空排気系配管とフローガス出口配管には、Fig. 2にも示したように、下流側配管やロータリーポンプ油の汚染を防ぐ目的で、セルフコンテインド型のHEPAフィルター以外に、同等の捕集効率を有するガスラインフィルターを設けている。

4. 高温 X 線回折装置

高温 X 線回折装置は、X 線発生装置、ゴニオメーター、X 線計数装置、試料高温装置、循環式冷却水送水装置、真空排気系、ガス供給系及びワークステーションから構成されている。これらの中で、ゴニオメーター、X 線計数装置のほか、X 線発生装置及び真空排気系の一部等についてはグローブボックス内に格納されている。

4.1 X 線発生装置

X 線発生装置は X 線電源、封入型 X 線管球及び安全機構等から構成され、X 線管球についてはグローブボックス内に格納されている。X 線電源は Fig. 1 に示したように、グローブボックス床下の空間に配置した。X 線電源は水冷式のトランスを備えており、最大定格出力は 3kW、管電圧は 20~60kV、管電流は 2~80mA 間でそれぞれ 2kV、2mA ステップで可変である。出力制御方式は SCR 位相制御型で、安定度は管電圧、管電流とも変動が 0.01% 以下である。X 線の発生や管電圧、管電流の設定は全てワークステーションからの指示で制御される。管球のターゲット材は Cu、焦点サイズは $1 \times 10\text{mm}^2$ でトランス同様水冷を施している。安全確保のため測定時以外は電磁式シャッターは常に閉となるほか、グローブボックス上の室内から目立つ場所に X 線発生中表示灯とシャッター開閉表示灯が設けられている。さらに、103 号室の出入口ドアの外側にも、主電源 ON と同時に X 線使用中の表示灯を点灯させることとした。このほかの安全機構としては、X 線緊急停止スイッチを設けるとともに、冷却水断水、過負荷、管電圧異常検出時には、即時に X 線を遮断するとともに、警報を発信させている。これらの警報はグローブボックスの負圧警報等同様に、現場でランプ及びブザー表示されるとともに、建屋の集中監視盤でも発信する。

4.2 ゴニオメーター

本高温 X 線回折装置では試料を最高 1300°C まで加熱することから、主として粉末形態を有する試料を水平に保持して、X 線管球と X 線検出器が連動して動く試料水平型のゴニオメーターを用いている。ゴニオメーター等は Fig. 3 に示す配置で、グローブボックス床に立てたスタッフボルトを用いて固定した。ゴニオメーターは鋳物一体型フレーム構造であり、パルスマーター駆動方式である。半径は 185 mm、θ 回転主軸直系は 95 mm、回転主軸受構造はワイヤベアリング方式である。2 θ 測定角度範囲は最大 158° まで、また、走査速度は 0.001~50° /min の範囲で可変であり、θ/2 θ 軸の設定再現性は ±0.0005° である。スリット交換は、発散スリット $1/2^\circ$ 、 1° 、 2° 、0.05 mm、散乱スリッ

トは $1/2^\circ$ 、 1° 、 2° 、受光スリットは 0.15、0.3、0.6 mm 間でワークステーションからの指示で自動で行なえるほか、光学系も自動調整が可能である。

4.3 X線計数装置

X線計数管には、高計数対応型フォトマルチプライヤ付 NaI(Tl)シンチレーションカウンターを用いている。計数直線性は 50 万 cps 以上であるほか、数え落とし自動補正機能を備えている。

4.4 試料高温装置

試料高温装置試料室の材質はステンレス鋼製であり、窓材には金属ベリリウムを用いている。X線回折時の試料室の雰囲気は、大気中、ガスフロー中及び真空中から選択する。試料ホルダーには粉末試料用の白金製ホルダー (19 mm × 25 mm × 1.8 mm、試料装荷部は 8 mm × 16 mm × 0.15 mm) のほか、タンタル製のホルダーも用意した。試料の加熱は PtRh20% 傍熱式ヒーターにより行い、試料温度測定のために Pt-PtRh13% (JIS R 型) 熱電対を試料ホルダーの試料装荷部近傍に挿入している。使用最高温度は大気中で 1400°C がカタログ上の推奨上限であるが、ここでは安全上の観点から 1300°C を測定上限とした。また、グローブが直接触れる可能性のある箇所の表面温度は常に 60°C 以下になるよう設計した。

温度調節計には、オートチューニング PID 制御方式のプログラム式温度コントローラー (商品名:PTC-20) を用いている。温度制御にも試料温度測定用と同じ JIS-R 型の熱電対を用いており、加熱保持時の試料温度安定性は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内である。昇降温速度は最大 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で可変であり、最大 9 パターン、57 ステップのプログラムが選択できる。

試料高温装置にも安全機構を付加しており、冷却水及び試料温度異常検出時には警報を発信すると同時に加熱電源が即時に断となるようにした。なお、冷却水異常検出には、X線管球冷却用とは別系統の冷却水配管に設けた流量スイッチ、試料温度異常検出には接点付の試料温度記録計を用いている。これらの警報に関してもグローブボックスの負圧警報等と同様に、現場でランプ及びブザー表示されるとともに、建屋の集中監視盤でも警報が発信する。

4.5 循環式冷却水送水装置

グローブボックス内に配置した X 線管球及び試料高温装置試料室の冷却用に、冷媒制御方式の循環式冷却水送水装置 (冷却能力: 6,300 kcal/h) を設けた。送水装置本体 (巾 550 mm × 奥行 850 mm × 高さ 1400 mm) 自体も水冷式であり、一次系には建屋の循環冷却水を利用している。なお、今回グローブボックス外

に設置した電源部トランスの冷却には、建屋の循環冷却水を直接用いている。冷却水配管はステンレス鋼製を原則としたが、グローブボックス内的一部駆動箇所については高気密性のシリコン系材料を用いた。配管の接続は、溶接またはスエジロック方式を原則とした。送水装置本体内には容積約 20 ℥ の水槽があり、水温は通常は 20°C に設定するが 15-25°C の範囲で可変である。また、夏期に結露が予想される箇所については、断熱材による保冷を施した。なお、本送水装置を用いて、隣接する 302-DGB 内の汎用型 X 線回折装置の X 線管球の冷却も行っており、それぞれに独立した送水ポンプを有している。

4.6 真空排気系

真空排気系は、ターボ分子ポンプ (TMP) 、油回転ポンプ (RP) 、真空計、バルブ類及び真空配管から構成される。このうち、TMP、真空計及びバルブと真空配管の一部はグローブボックス内に格納されている。真空排気系の構成については Fig. 2 に示した。グローブボックス外に設置した RP は、グローブボックス床下のフィルター交換ユニット内のガスラインフィルターを経由して TMP の背圧側を排気している。

TMP の排気速度は約 300 ℥ /sec で、試料室の到達真空度は 1×10^{-5} Torr 以下を目指とした。試料室の真空度測定には B-A ゲージ型電離真空計を用いている。RP は He 回収型のオイルミストトラップ付で、排気速度は 100 ℥ /min のものを用いた。前述したようにグローブボックス床下にガスラインフィルターを設けて、下流側配管や RP オイルのプルトニウム汚染を防止している。RP の排気は Fig. 2 にも示したように、セルフコンテインドの HEPA フィルターを経由した後に建屋の排気ダクトに放出される。設けたバルブは試料室排気用主弁、TMP 背圧弁、RP 背圧弁及びリーク弁である。真空配管の材質はグローブボックス内外とも全てステンレス鋼製とした。

4.7 ガス供給系

前述したように、X 線回折時の試料室の雰囲気としては、大気中、真空中に加えてガス気流中でも可能となるように設計した。その場合の雰囲気ガスの種類としては不活性ガス（主として Ar）及び系の酸素ポテンシャル制御用として CO/CO₂ 混合ガスを考慮に入れた。ガス供給系の構成を Fig. 4 に示す。

ガス供給系は、ポンベステーション、ガス精製塔、ガス混合機、ガスクロマトグラフ、ガス配管及びバルブ類から構成される。雰囲気ガスは試料室の背後から入り、前面から排出される。ガス配管は全てステンレス鋼製とし、一部を除いて外径 1/4 インチの OD パイプで構成され、接続は全てスエジロック方式により行っている。また、Fig. 4 に示したようにグローブボックス出入口にはガス

ラインフィルターを設けて、下流側及び上流側配管のプルトニウム汚染を防止している。さらに、排ガスを建屋の排気ダクトに放出する前に、真空排気系の RP 背圧側に設けたセルフコンテインド型の HEPA フィルターをもう一段経由させている。

ポンベステーションは 47 ℥ ガスボンベ用ポンベ立て、減圧弁及び流量計から構成される。ポンベ立てはアンカーボルトにより床固定されると同時に、ポンベの転倒防止用のための鎖が各ポンベについて 2 本ずつ用意されている。ガスの種類としては、通常は Ar、He、CO 及び CO₂ であり、このうち Ar、CO 及び CO₂ は試料室フローガスとして、He はガスクロマトグラフのキャリアガスとして使用する。減圧弁及び流量計はポンベ立てに固定されている。

ガス精製塔は、Ar ガスボンベから試料室入口に到るガス配管上に設けられており、酸素除去カラムと水分除去カラムから構成される。通常、高純度の Ar ガス（純度 >99.9995%）を使用するが、ポンベ内や配管内の吸着物質からの酸素と水分を除去する目的で設置した。酸素除去は遷移金属系触媒で、水分除去はモレキュラーシーブを行い、それぞれのカラムは交換が可能な構造とした。X 線回折時のガスの流量は最大で 100 cc/min、通常は 50 cc/min 程度を想定している。

ガス混合機は CO と CO₂ ガスを任意の割合で混合するためのものであり、混合ガスの組成の確認は熱伝導度検出型のガスクロマトグラフで行う。この場合、混合ガスの流量は最大で 20 cc/min 程度を想定している。

ガス配管はグローブボックス内外とも SUS316 製の外径 1/4 インチの OD パイプを用い、接続はスエジロック方式によることを原則とした。ただしグローブボックス内の駆動箇所及び酸素除去カラムと水分除去カラムの間の配管については、同じく SUS316 製のフレキシブル管を使用している。バルブ等の配置についても Fig. 4 中に示した。

さらに本ガス供給系では高濃度の CO ガスを使用するため、それに対応する安全機構を備えている。具体的には、ガスボンベ付近に CO ガス検出器を配置して、万一微量の CO ガスが検知された場合には警報を発信すると同時に CO ガスの供給を即時に遮断することとした。この警報についてもグローブボックスの負圧警報等同様、現場のほか建屋の集中監視盤でも発信する。

4.8 ワークステーション

高温 X 線回折装置用に使用したワークステーションは Hewlett Packard 社製の Appolo 9000 シリーズ、712/60 モデルのワーキングワークステーションであり、ハードディスクの容量は 1GB、メモリーは 48MB を備えている。また、3.5 インチフロッピーディスク、MO ディスク及び CD ROM が使用できる。CRT

は20インチのカラーディスプレイであり、出力装置はA4紙用のレーザプリンターである。ワークステーションの機能としては、標準測定のほか、システム環境の設定、X線発生装置の操作、光軸調整のための自動セッティング、マニュアル測定、標準データ処理、データ編集、ファイルの管理、バッチ処理等があり、測定とデータ処理の並行処理が可能である。これ以外に、定性分析、定量分析、結晶系の決定、格子定数の精密化、リートベルト解析(RIETAN)、報告書データ作成、RAD-RINT2000データ変換等の応用ソフトウェア及びJCPDSデータベースの使用が可能である。

5. 性能試験

本章では、グローブボックス及び高温X線回折装置の据付後に行った性能試験の結果について述べる。

5.1 グローブボックスの性能試験

グローブボックス及び主要配管については、製作メーカーにおいて溶接部欠陥検査及び耐圧検査を行ったほか、103号室においても現地作業分の溶接部欠陥検査、寸法、員数検査、グローブボックス気密検査、負圧検査、警報動作確認検査等を行った。

溶接部全線について浸透探傷検査を行った結果、欠陥は全く検出されなかつた。グローブボックス各部の寸法、員数についてはあらかじめ設計されたとおりであり、耐震上、遮へい性能上及び機能上問題がないことを確認した。

グローブボックスの気密性は大気圧比較法による試験で確認した。大気圧比較法では、グローブボックスを約 50-60mmAq の負圧に維持した状態で給気口及び排気口のバルブを閉じた後、温度変化と大気圧の変化に対する補正を加えた負圧の時間変化から漏洩率を算出した。その結果、漏洩率は 0.05vol.%/hr 未満であり仕様に定めた気密性を有することが確認された。

負圧検査では、グローブボックスを換気状態にした状態で通常のグローブ操作を行い、その時の負圧が $30 \pm 20\text{mmAq}$ の範囲内にあることを確認した。また、アルゴンガス置換時においても負圧が約 30mmAq であること及び万一負圧が 10mmAq 以下になった場合には、電磁弁の作動によりアルゴンガスの供給が遮断されることを確認した。

警報動作確認検査では、始めに給気口あるいは排気口のバルブ操作により、意図的にグローブボックスの負圧破壊(-5mmAq以上)及び負圧超過(-55mmAq以下)の事象を発生させて、現場及び建屋の集中監視盤で警報が発信することを確認した。さらに、グローブボックスの天井付近に設置した温度検出器に予め 60°C に設定した温風を吹き付けた時に、同じく現場及び集中監視盤で警報が発信することを確認した。

5.2 高温X線回折装置の性能試験

高温X線回折装置については、安全確保のための警報動作確認検査と装置の機能検査を行った。

(1) 安全警報検査

始めにX線発生装置について、冷却水断水、過負荷及び管電圧異常時に現場及び集中監視盤で警報が発信するとともにX線が即時に遮断されることを確認

した。冷却水断水はX線管球入口の冷却水配管のバルブを閉じることによって、また、過負荷及び管電圧異常はワークステーションからの入力で人為的に発生させた。試料高温装置についても、冷却水断水時及び試料温度が設定温度(1300°C)を超えた場合に、現場及び集中監視盤で警報が発信するとともに加熱電源が即時に断となることを確認した。この場合にも冷却水断水は、試料高温装置入口の冷却水配管のバルブを閉とすることにより人為的に発生させた。そのほか、試料を1300°Cまで加熱した時に、試料室の近傍でグローブが直接触れる可能性のある箇所の表面温度が60°C未満であることを確認した。

次に、ガス供給ライン近傍に設けたCOガス検知器に関して、試験用ガスを用いて万一COガスが供給ラインから漏洩した場合を模擬して、現場及び集中監視盤において警報が発信するとともに、ポンベからのCOガスの供給が即時に遮断されることを確認した。また、グローブボックス内外のガス供給ラインの配管については、配管内を加圧状態にした状態での圧力変動と配管接続箇所のソープ試験により漏洩の無いことを確認した。

(2) 機能試験

高温X線回折装置の性能を確認するための機能試験としては、試料室の真空度試験、高温での相変態事象を観察するためのZrO₂のX線回折パターン測定及び試料温度校正を兼ねたThO₂の高温での格子定数測定を行った。以下に、その結果について記述する。

① 真空度試験

真空度試験としては、TMPで試料室を排気した場合の到達真空度と、試料(この場合は白金製試料プレートのみ)を1300°Cまで加熱した時の真空度の変化を調べた。試験開始日の夕方にTMPを起動して翌朝まで試料室の真空排気を行ったところ、真空度はゲージの読みで $<6 \times 10^{-8}$ Torrまで到達した。この状態から20°C/minの昇温速度で1300°Cまで加熱したところ、試料室内からのアウトガス等により真空度は徐々に低下して、1300°C到達時には 10^{-6} Torr台を記録した。しかし、その後4時間温度を保持したところ、真空度は $<3 \times 10^{-7}$ Torrまで徐々に回復した。上記の真空度については、TMPの吸入口に比較的近い箇所に設けたゲージの読み値であるため、試料室内の実際の真空度とは最大1桁程度の差があることも予想される。ただし、それを考慮した場合でも、使用最高温度の1300°Cにおいても 1×10^{-5} Torr以上の真空度は十分保たれることができた。

② ZrO₂の相変態観察

ZrO₂はZr-O二元系の中で唯一安定な化合物である。融点は2710°Cであり、亜化学量論側に組成幅がある。室温相は単斜方晶(α相、空間群P2₁/C)であるが、これ以外に正方晶(β相、空間群P4₂/nmc)と立方晶(γ相、空間群Fm3m)の相が存在する。ここでは、ZrO₂のα相からβ相への相転移(文献値

による転移点 1147-1205°C、変態熱 5040-8400J/mol)²⁾を高温X線回折装置で確認するための試験を行った。

試料には市販の ZrO₂粉末（純度 >99.9%）を用いて、白金製の標準試料ホルダーに粉末を装荷した。開放大気中において、室温及び 1100-1250°C の間で X 線回折を行った。ここでは室温から 1100°Cまで 20°C/min で昇温して温度が一定となった後に測定を行い、引き続き同じ速度で昇温させながら約 50°C 間隔で測定を繰り返した。Fig. 5 には、2θで 20°から 40°までスキャンさせて得られた X 線回折パターンを示す。図に示したように 1100°Cまでは単斜方晶単相を示す回折パターンであるが、1150°Cでは正方晶 β-ZrO₂ の(1,0,1)の回折線が観察され、1200°C以上では α-ZrO₂ の回折線は消失して相変態が完結していることがわかる。以上の結果から、本高温X線回折装置により ZrO₂ の相変態事象を確認するとともに、相転移温度についても文献値と概ね良い一致が得られた。また、実験条件によっては相転移温度の推定も可能となり、本装置は状態図に関する研究等にも利用できることがわかった。

③ ThO₂の格子定数変化

ThO₂は CaF₂型の面心立方晶格子を有し、Th-O二元系の中で唯一安定な化合物である。融点も 3390°Cと高く、少なくとも室温から 1700°C付近までは組成幅を有しない化学量論的組成の化合物である。ここでは室温から 1300°Cの間で 100°C 間隔で X 線回折を行い格子定数の温度変化を測定すると同時に、得られた結果を文献値と比較することにより、試料温度をより正確に知るための温度校正を行った。測定は ZrO₂の場合と同様に、白金製の標準試料ホルダーを用いて試料室の出入口を大気に開放した状態で行った。

ThO₂の格子定数の温度変化を文献値³⁾と合わせて Fig. 6 に示す。いずれの温度においても同定されたのは CaF₂型相のみであった。なお、この場合、温度一点ごとに試料軸の調整をした後に測定を行っている。ThO₂の室温の格子定数測定結果は 0.55972±0.00001nm であり、JCPDS データベースの推奨値と良い一致を示した。また、図に示すように、高温での格子定数測定結果も文献値と概ね一致した。ただし、1000°C以上では本測定結果は文献値に比較して若干低い値を示していることがわかる。そこで高い信頼性の文献値³⁾を基にして、試料測定温度（指示値）と実際の試料温度との相関を求めた。Fig. 7 には 950°C以上における温度指示値の校正曲線を示す。指示値と実際の温度間の差は温度とともに上昇して、1300°Cにおいては 25-30°Cの差が存在することがわかる。この結果を踏まえて計算した ThO₂の線膨張係数を Table 1 及び Fig. 8 に示すが、得られた線膨張係数についても文献値と良い一致を示した。以上の結果から、本高温X線回折装置を用いて高温での格子定数が精度良く測定でき、線膨張係数や関連する物性値の評価も可能であることがわかった。

6. おわりに

以上、本稿では高温X線回折装置の基本設計、装置並びに格納用グローブボックスの製作、それらの性能試験結果等について述べてきた。高温X線回折装置については、超ウラン元素対応という理由から実績のある市販品に対して、グローブボックスへの格納と安全性の向上、試料室の雰囲気の制御等について改造を加えた。前章に述べたように、本装置は設計段階で期待していたとおりの性能を有しており、今後の超ウラン元素化合物の高温特性や状態図等に関する研究に有力な武器となることがわかった。

本装置の設計及び製作は平成8年度に開始し、現地据付け工事を含めて同年度末に終了した。さらに、平成9年5月には科学技術庁原子力安全局の施設検査を受検して合格した。その後、性能試験を兼ねた調整運転を続け、平成10年1月から超ウラン元素を用いた試験を開始した。対象としている研究分野は現時点データが大幅に不足しているため、今後本装置を有効に活用して有用なデータを得ていきたいと考えている。

本装置の整備については、財電力中央研究所の全面的なご支援を頂きました。また、旧燃料研究部の星三千男部長、室村忠純次長には貴重なご助言を頂きました。さらに、阿久津修氏を始めとする理学電機株の方々には装置の設計から製作に到るまで何かとお世話になりました。ここに厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- (1) J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss (Ed.), "The Chemistry of the Actinide Elements", Chapman and Hall, New York (1986).
- (2) E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings (Ed.), "Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products", North-Holland, Amsterdam (1990).
- (3) D. Taylor, Br. Ceram. Trans. J., 83 (1984) 32.

Table 1 Linear thermal expansion coefficient of ThO₂

Temperature (K)	Linear thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /K)
298	8.77
373	8.92
473	9.23
573	9.45
673	9.71
773	9.93
873	10.1
973	10.3
1073	10.5
1173	10.7
1273	10.9
1373	11.0
1473	11.1
1573	11.3

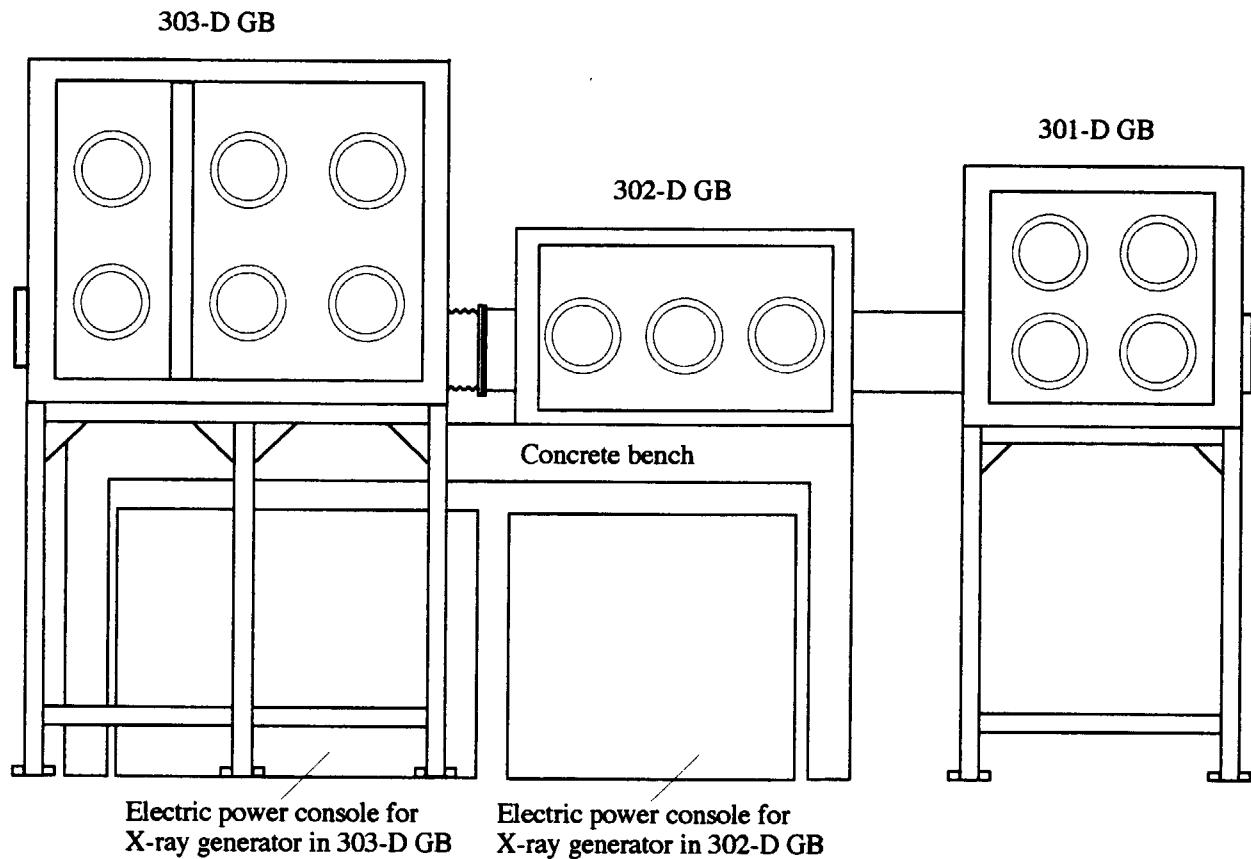


Fig. 1 Arrangement of the gloveboxes in Room 103

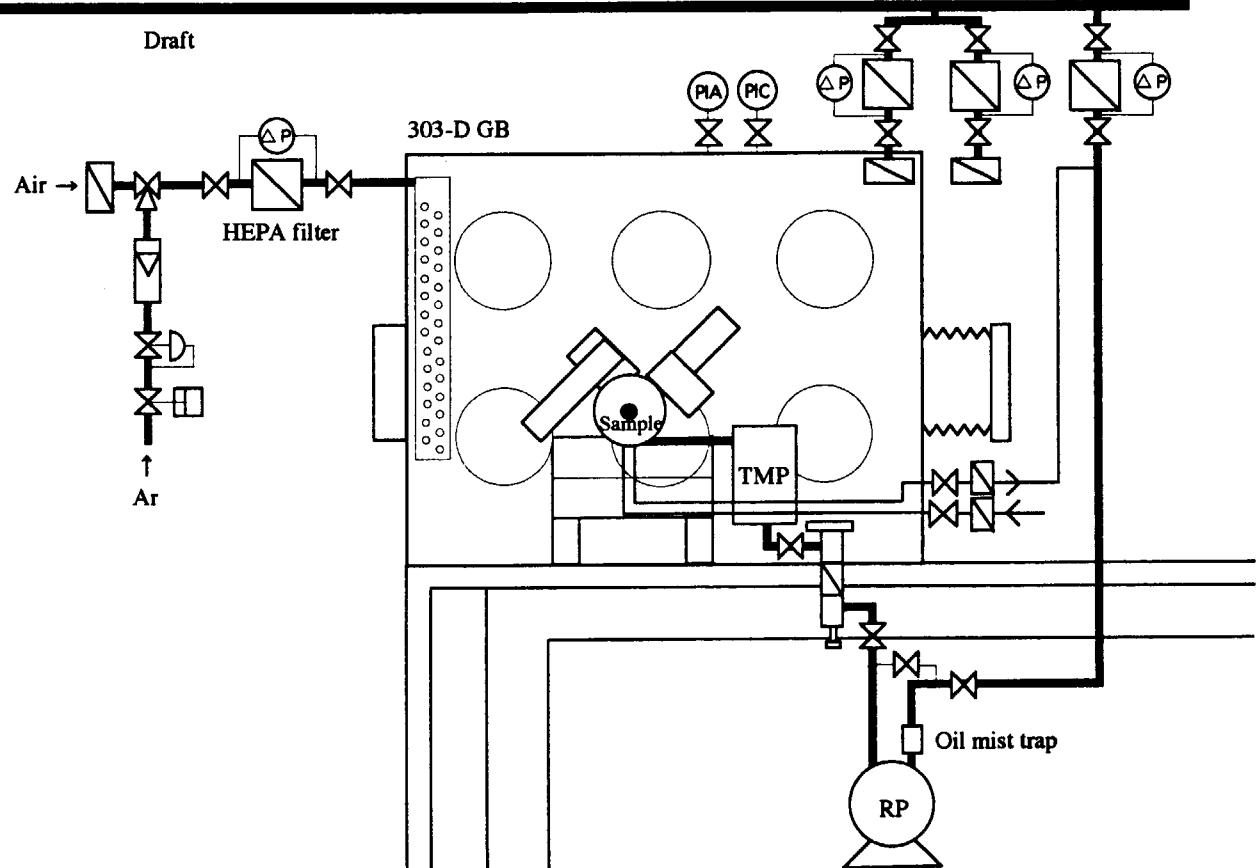


Fig. 2 Flowsheet of the ventilation system of 303-DGB

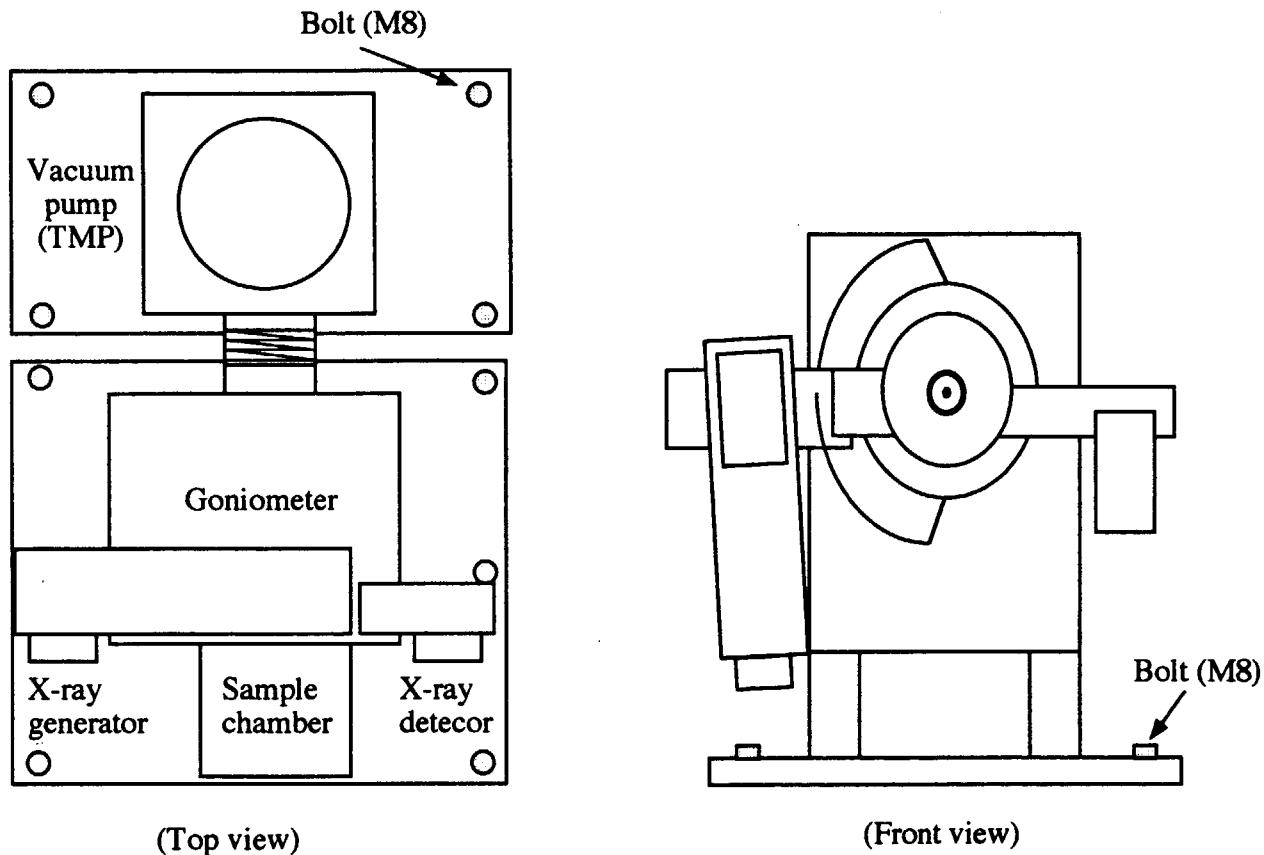


Fig. 3 Arrangement of the high-temperature X-ray diffractometer in the glovebox

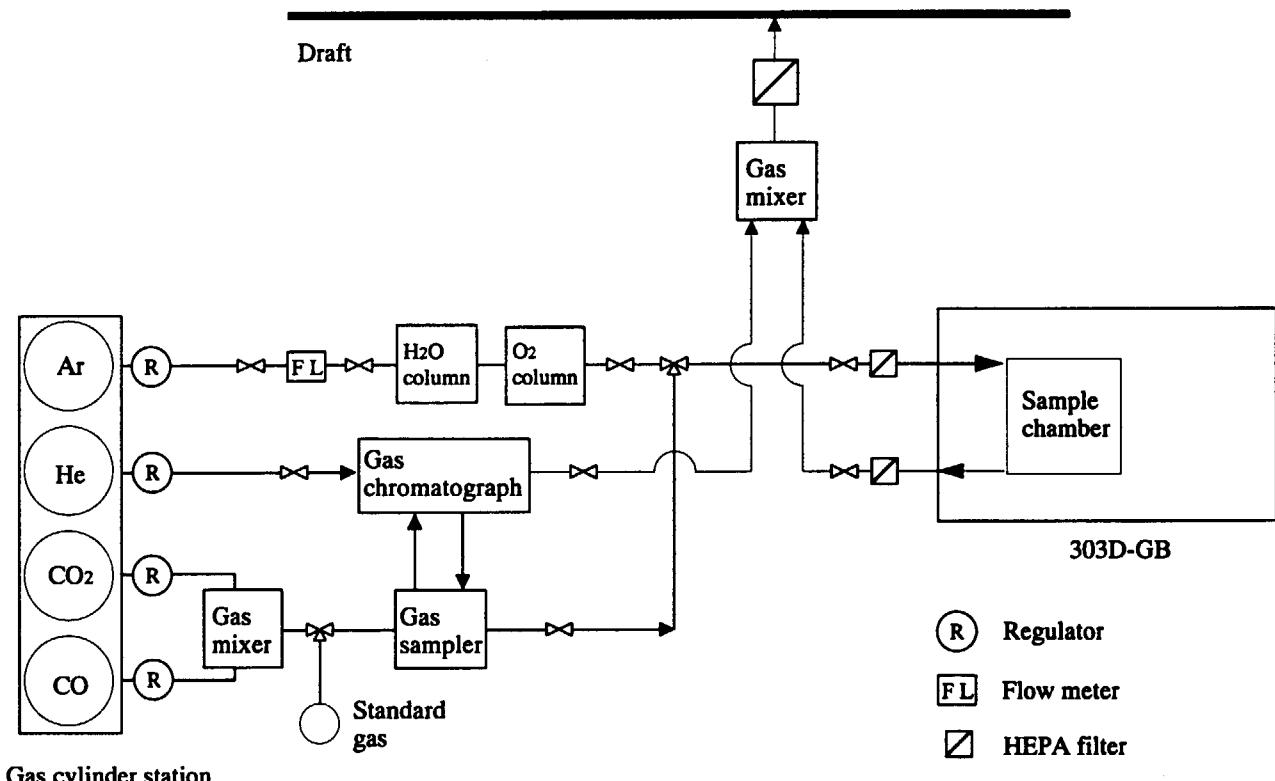


Fig. 4 Flowsheet of the gas supplying system

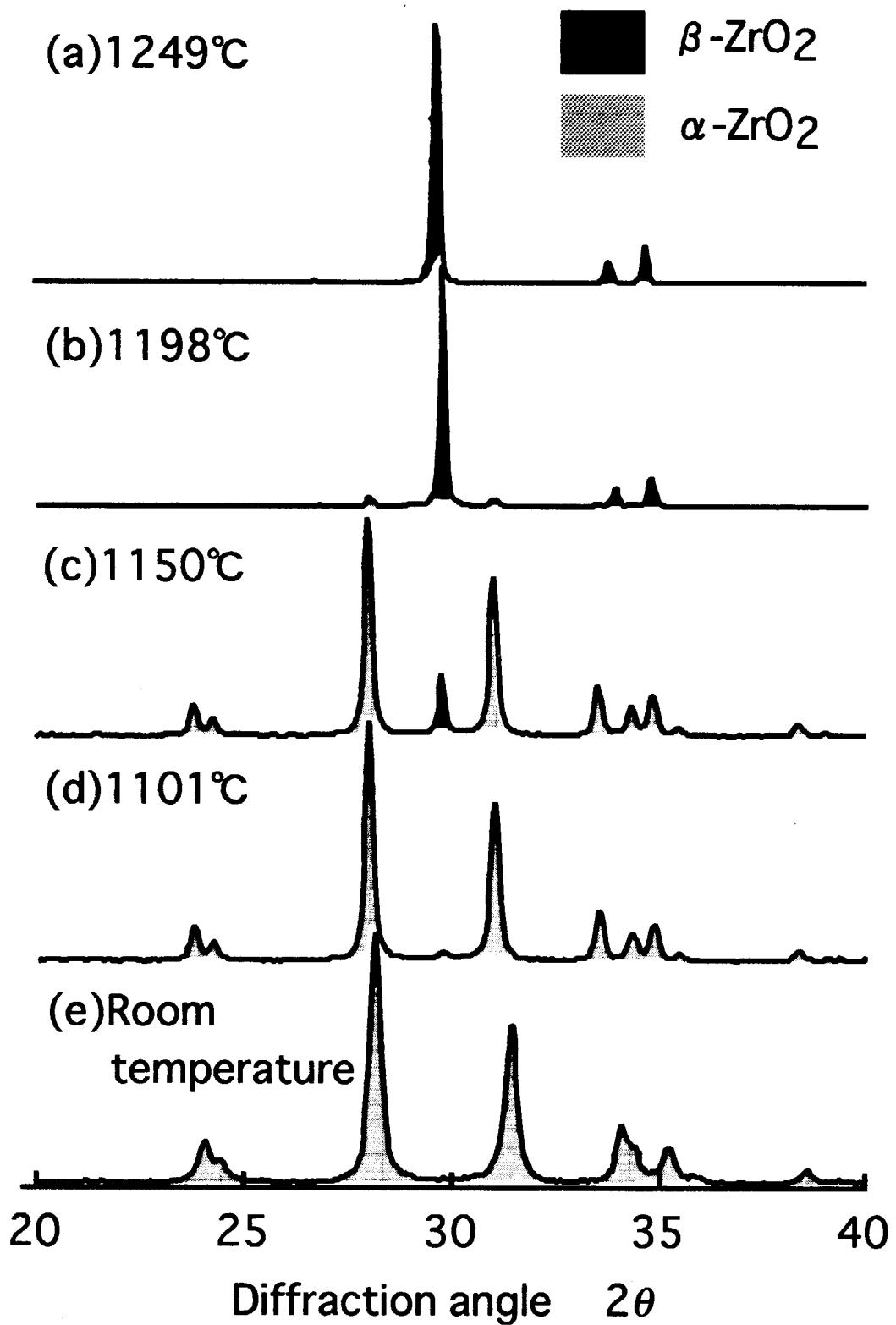


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of ZrO_2

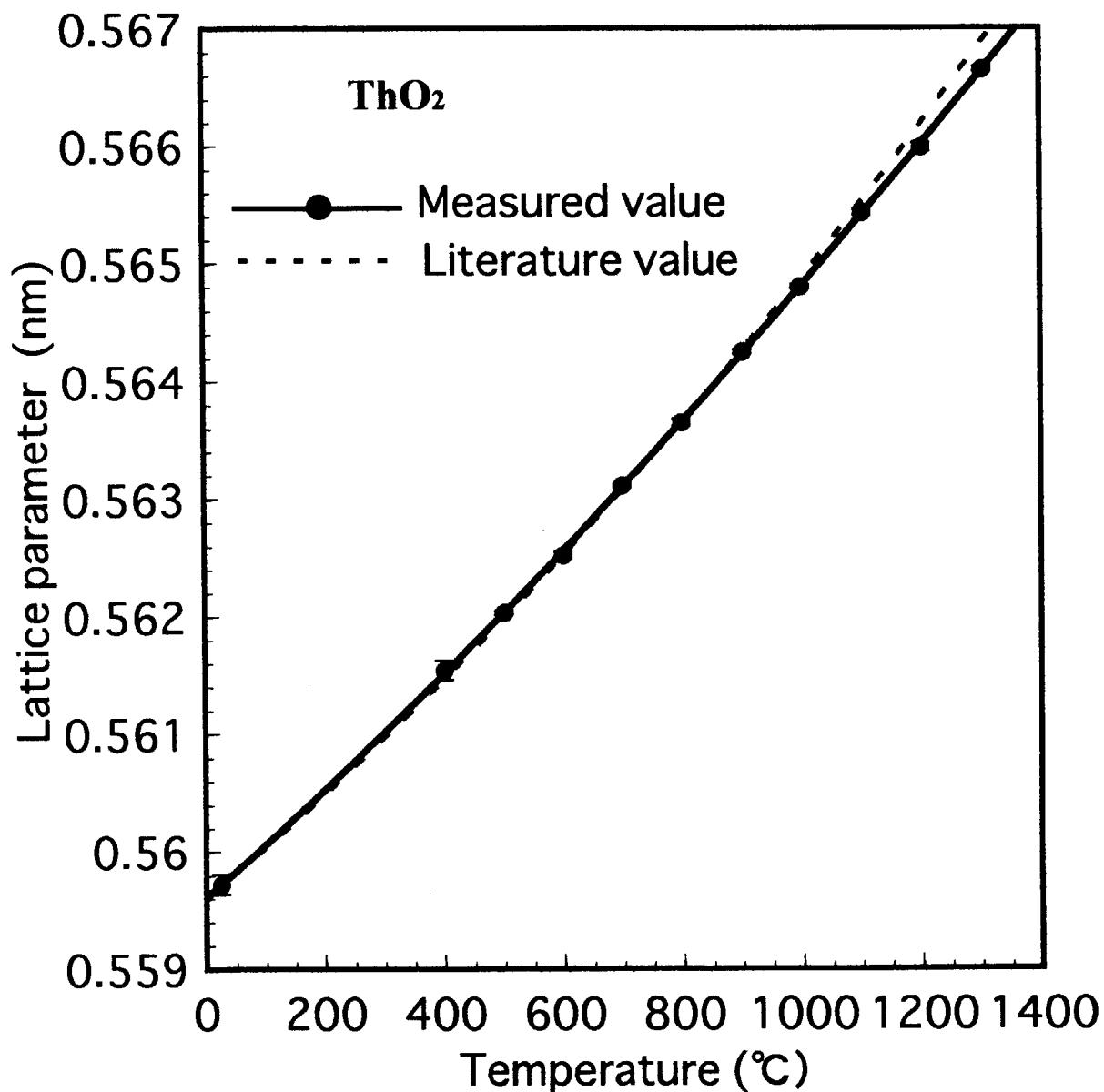


Fig. 6 Temperature dependence of the lattice parameter of ThO_2

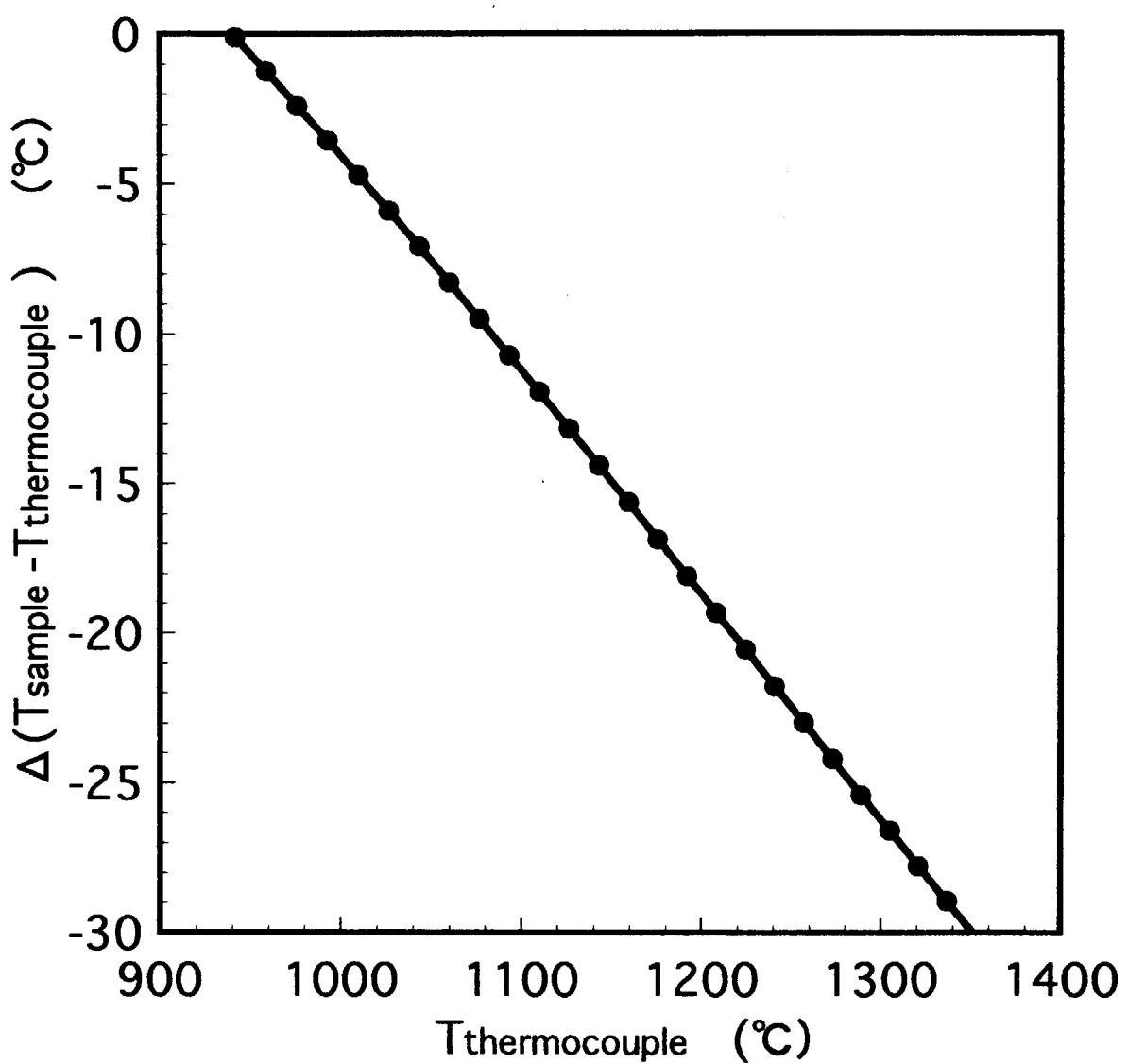


Fig. 7 Calibration of the sample temperature higher than 950°C

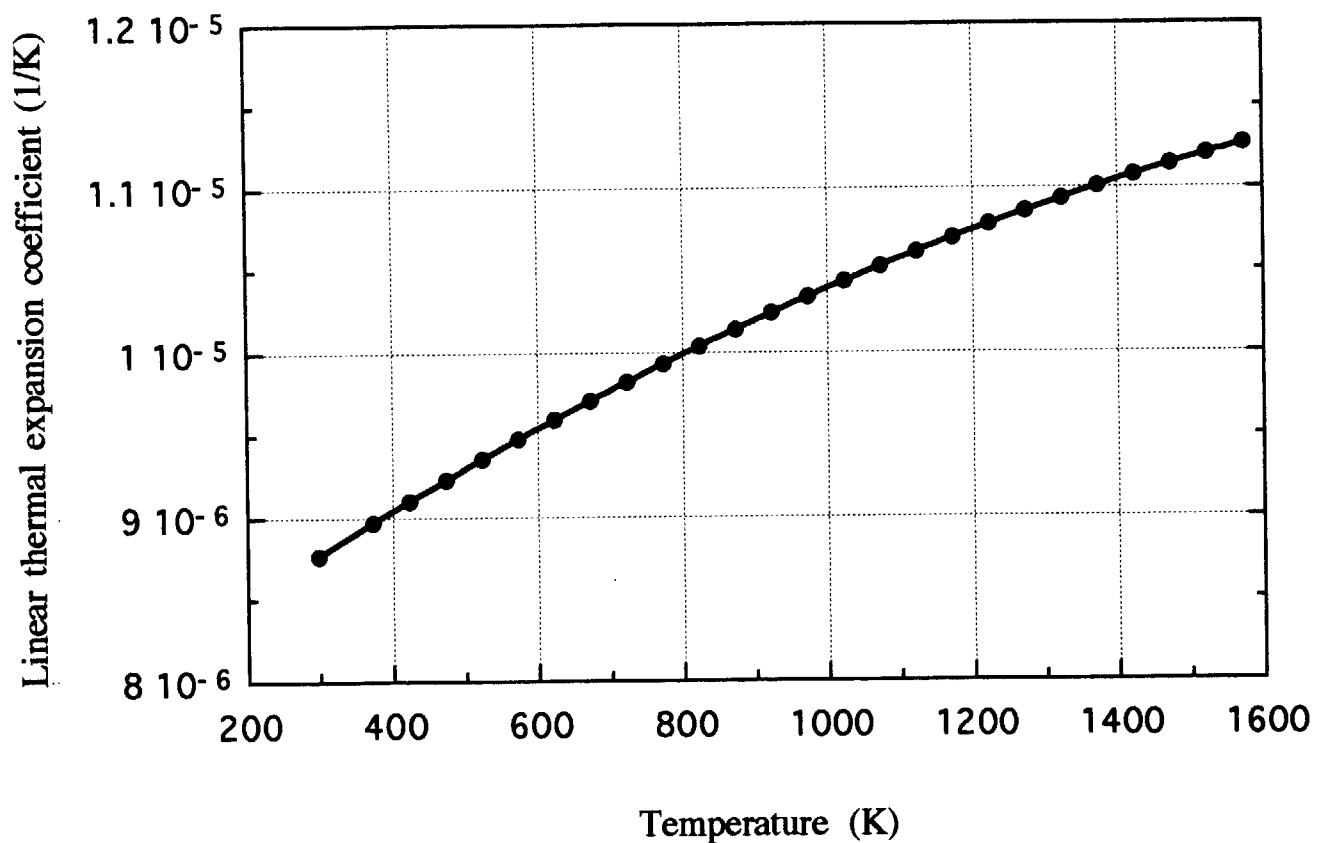


Fig. 8 Temperature dependence of the linear thermal expansion coefficient of ThO_2

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位 による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$m \cdot kg/s^2$
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	$N \cdot m$
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	$A \cdot s$
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	$V \cdot s$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	$cd \cdot sr$
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ′, ″
リットル	l, L
トント	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^9	ギガ	G
10^6	メガ	M
10^3	キロ	k
10^2	ヘクト	h
10^1	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、メット、アール、ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.44822	0.453592	1	

粘度 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10 \text{ P(ボアズ)} (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$

動粘度 $1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)} (\text{cm}^2/\text{s})$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法) = 4.184 J(熱化学) = 4.1855 J(15 °C) = 4.1868 J(国際蒸気表)
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{18}	
	9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{19}	
	3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}	
	4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}	仕事率 1 PS(仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{18}	= 735.499 W
	1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1	

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10^{-11}
	3.7×10^{10}	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10^{-4}	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

(86年12月26日現在)

超ウラン元素用回折装置の製作と性能試験(共同研究)