

核燃料技術開発部紀要

1991年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 (Tokai Works)

技術開発推進部・技術管理室

(Technology Management Section)

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1991



公開資料
PNC TN8410 91-091
1991年3月

核燃料技術開発部紀要

笛尾 信之* 他

要旨

本報告書は核燃料技術開発の1990年度の研究開発の中で、ある程度のまとまりをみたテーマに関する論文集であり、核燃料、レーザー、材料等の広い分野にわたる研究開発が述べられている。なお各々のテーマについては、それぞれ単独の報告書が作成されているが、ここにそれらをダイジェスト版的にまとめたものである。

* 核燃料技術開発部長

目 次

まえがき	(V)
1. 水炉のおける MOX 燃料の照射挙動	1
2. 高温加熱真空抽出—ガスクロマトグラフ法による混合酸化物燃料ペレット中のガス成分の定量分析	7
3. マイクロ波加熱直接脱硝粉末の誘電率測定	11
4. マイクロ波加熱連続脱硝技術開発—ターンテーブル方式の開発—	15
5. 硝酸溶液及び劣化溶媒の低温処理 (LOTUS) 基礎試験	19
6. マイクロ波共転換 MOX 粉末の熱処理効果	25
7. 複合材料中の水分移動現象	29
8. バランス技術の知識ベース化 (1)	33
9. AI によるウラン濃縮プラント運転支援システム	39
10. 大容量レーザーガス再生装置を用いた TEA-CO ₂ レーザーの長時間動作試験	43
11. ジェット冷却した SO ₂ の共鳴多光子イオン化による硫黄同位体 ³⁴ S の濃縮	47
12. 回転振動法による活性な溶融金属の粘度測定	53
13. パラ水素ラマンレーザにおけるストークス光出力及び変換効率に及ぼすポンプ光ピークパワーの依存性	57
14. 化学励起ヨウ素レーザーの開発	61
15. LnBa ₂ Cu ₃ O _{7-y} 超電導体の U 置換効果及び U のイオン半径と原子価数	65
16. Recovery and Utilization of Valuable Metals from Spent Nuclear Fuel	71
17. Transmutation of Long-Lived Fission Product (¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sn) by a Reactor-Accelerator System	85
編集後記	

まえがき

核燃料技術開発部がめざす所は、原子力技術開発そのものであり従って、今日的課題も将来への展望も包含されている。

原子力の技術の特徴は、放射性物質並びに放射線（正確には素粒子）を対象とした研究であり、その物質固有の特性に関する研究と、放射線と物質との相互作用に関する研究に大別される。これに加えるとすれば、ソフト技術を含む安全性・信頼性に関する研究や研究の為に必要な装置開発がある。

東海事業所は過去の歴史の必然性により、物質を対象とした研究が主であったが、今後の展望を考えると、物質と素粒子の相互作用の研究の割合を増していく方向になる筈である。

本稿においては、17篇のうち、物質の研究に力点が置かれているものの、MOXの照射挙動研究のように、物質と中性子の相互作用研究、超電導、レーザーのように、物質中の電子の働きが主になっている研究、マイクロ波と物質の相互作用研究、及び、核反応研究で、11篇を占めている。特に、核反応自体を目的とした研究は東海事業所開所以来初めてである。さらに、世界的にみてもこの十数年原子力界においては、核反応の研究は衰亡の一途であったが、我々の研究が契機となり、再度見直しの機運が生まれつつあることは事実である。

他方、物質に関する研究においても、他に類の少ない同位体分離研究として、ウラン-235分離の他、イオウ-34分離の研究の新たな手法によるものを掲げた。

物質の発展を眺めると、元素の発見、分離精製と進み、高純度精製の結果、半導体技術が生まれたが、窮屈的には同位体的には高純度精製が待っているし、その結果生まれる技術は想像を超えるものであろう。

原子力技術に不可欠なものは、安全性・信頼性であることは衆目の一致する所である。その一策として、材料の信頼性向上という命題があるが、具体策は確立していない。その理由は明白である。破断とか、腐蝕とか云われている工学的現象はその起因する所が原子レベルであるからである。正確には、腐蝕は外殻電子の挙動に起因し、変位、破断においても転位と電子の相互作用である。

本篇には掲載されていないが、これらの目的のための研究も進めている。いかなる研究においても、討議と結果をまとめ、評価されることがなければ意義は存しない。この真理をもって、当部が発足したのを契機に本紀要を作ることとした。多くの人の討議又は評価を待つ所である。

さらに、この紀要の歩みが原子力の発展に重なることを熱望している。

1991年3月31日

核燃料技術開発部長

笛尾 信之

1. 水炉におけるMOX燃料の照射挙動

上村勝一郎 前田誠一郎

プルトニウム燃料開発室

Irradiation Behaviour of MOX Fuel in Water Reactor

K. Kamimura, S. Maeda

Two rigs of plutonium-uranium mixed oxide (MOX) fuel containing several types of pellets have been irradiated up to 49GWD/TMox (56GWD/TM) without failure in the Halden boiling water reactor (HBWR) to investigate the in-core behavior effected by several specifications of pellets such as hollow and solid shape, as-sintered and ground surface, gap between pellets and cladding and MOX powder preparation with microwave co-denitration and mechanical blending. The centerline temperature, plenum pressure and length cladding and fuel stack are measured by in-pile instrumentations and post-irradiation examinations. Release of fission gases from the above mentioned fuel is similar to UO₂ fuels and smaller than mechanical blended MOX fuel. Gap conductance decrease gradually with burn-up and get stable in high burn-up region.

- * There was no significant difference in fission gas release fraction between PNC MOX fuels and UO₂ fuels.
- * Fission gas release from the co-converted fuel was lower than that from the mechanically blended fuel.
- * Gap conductance was evaluated to decrease gradually with burn-up and to get stable in high burn-up region.
- * No evident difference of onset LHR for PCMI in experimental parameters was observed, but it decreased with burn-up.

1. 緒 言

動燃事業団においては、これまで15年間にわたり MOX燃料を高速（実験）“常陽”及び新型転換炉原形炉“ふげん”へ供給してきている。¹⁾ これらの燃料の総量は、100tに達しているが、1本の破損も生じていない。また、MOX燃料の水炉での利用拡大のため数多くの照射試験が実施されてきている。特に、照射試験燃料体IFA-514及びIFA-529は、ハルデン炉（HBWR）において長期間の照射が終了し、照射後試験もほぼ終了した。本報においては、本照射試験より得られた炉内計装データ（燃料中心温度、燃料棒プレナム圧力等）及び照射後試験データを用い、MOX燃料の照射挙動をUO₂燃料のそれと比較しつつ解析・評価した結果を報告する。

なお、IFA-514、IFA-529照射試験は、OECD Halden Reactor Projectへ加盟している日本原子力研究所との共同研究として実施したものである。

2. 試験体

2.1 IFA-514

IFA-514リグは、1クラスターでできており円周上に等間隔で6本の燃料棒が配置されている。上下のタイプレートと2個のスペーサ及び3本のチューブで固定されている。リグには実験に必要な計装が種々装着されているが、Fig.1にその模式図を示す。また、実験パラメータとしては、燃料形状（中実ペレット／中空ペレット）及び燃料表面状態（研削／非研削）を採用している。

燃料棒の上下には、燃料中心温度、プレナム圧力、燃料棒伸び及び燃料スタック伸びを測るための計装がついており、それらの配置と実験パラメータの組合せをFig.2に示す。

IFA-514の燃料棒は、短尺であることを除いて基本的

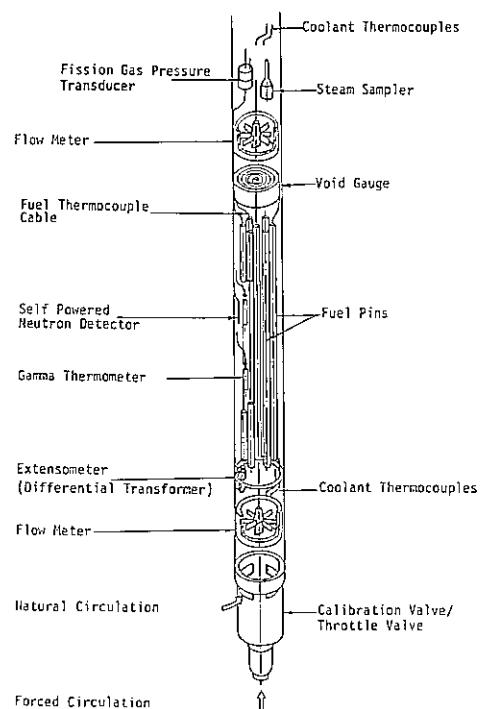


Fig.1 Instrumentations of IFA-514

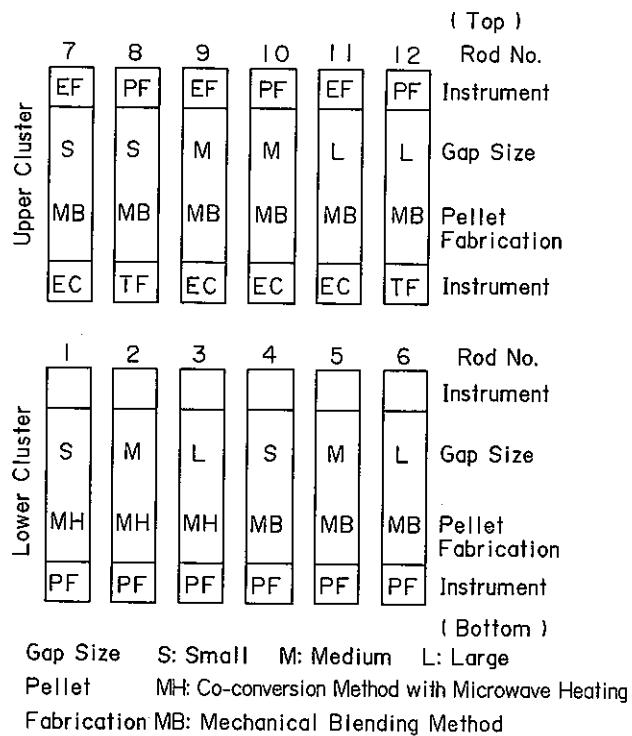


Fig. 2 Simplified Configuration of Instrumentation and Experimental Parameters in IFA-514

Table 1 Specification Data of IFA-514 and IFA-529

	IFA-514	IFA-529
Pellet		
Fabrication Method	MB* 1	MH* 2 / MB
Shape	Solid / Hollow	Solid
Surface Treatment	Ground / As* 3	As
Outer Diameter (mm)	10.56	10.47 ~ 10.64
Inner Diameter (mm)	3.5 * 4	—
Density (%T.D.)	94	94
PuO ₂ Concentration (wt%)	5.8	8.3
U-235 Enrich (wt%)	Nat. U	Nat. U
Cladding		
Material	Zry-2	Zry-2
Outer Diameter (mm)	12.53	12.53
Inner Diameter (mm)	10.80	10.80
Fuel Rod		
Fuel Stack Length (mm)	1380	550
Pellet-Clad Gap (μm Dia)	220 ~ 260	160 ~ 340
Filling Gas	He	He
Filling Pressure	1 atm	1 atm
Assembly		
Number of Fuel Rods	6	12
	(Upper Cluster 6 Lower Cluster 6)	

* 1 Mechanical Blending Method

* 2 Co-conversion Method with Microwave Heating

* 3 As-Sintered Pellet

* 4 only for Hollow Pellet

には8×8BWR燃料棒と同じ仕様である。燃料スタック長は1380mmである。PuO₂と天然UO₂とを機械混合法によって、富化度5.8wt%に調整した粉末を用い94%T.D.の密度に燃結したペレットを用いている。Rod No. 4と6は内径3.5mmの中空ペレットをつめてある。ペレットと被覆管のギャップは、約240μmDia.である。IFA-514の主要仕様をTable1にまとめてある。

2.2 IFA-529

IFA-529は、上下2段の2クラスターから成っており、それぞれ6本ずつの短尺燃料棒で組立てられている。実験パラメータとしては、被覆管-ペレットギャップ幅及び燃料ペレットの製造方法を採用している。このペレット製造方法とは、動燃事業団が開発したマイクロ波加熱直接脱硝法(MH法)²⁾により転換したMOX原料粉(Pu:U=1:1)を用いてペレットを製造する場合と、二酸化ブ

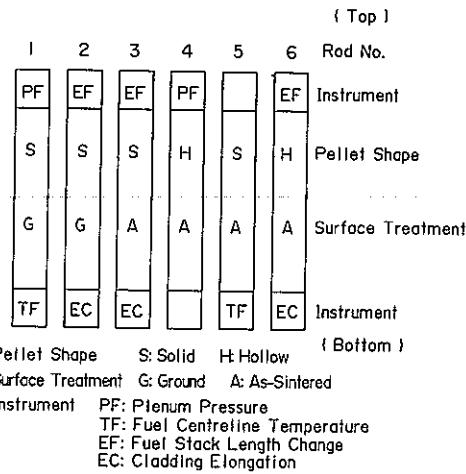


Fig. 3 Simplified Configuration of Instrumentation and Experimental Parameters in IFA-529

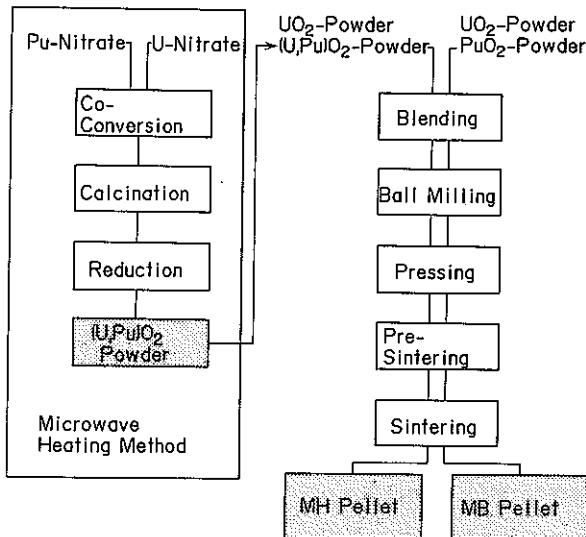


Fig. 4 Flow Chart of MOX Fuel Manufacturing Process

ルトニウム単体と二酸化ウラン単体を機械混合した原料粉を用いる場合の二種類の製造方法である。12本の燃料棒とも両端又は片端に2.1節に記した4種類の計装のいずれかが装着されている。Fig.3に燃料棒の計装の配置とパラメータの組合せを示す。燃料スタック長は約550mm。PuO₂富化度は8.3wt%，ペレット密度は94%T.D.である。ペレット・被覆管のギャップサイズは160~340μmDia.の範囲にある。MOXペレットの2つの製造方法の違いをFig.4に示す。

3. 照射条件

IFA-514は約9年間照射された。中空ペレット入り燃料棒(Rod No. 4, 6)を除く他の4本はほぼ同じ線出力密度である。中実ペレット部の経験した最大の線出力密度は51kW/mであり、燃焼度平均の線出力密度は24kW/mであった。ペレットピークの燃焼度は約49GWd/tMOX(56GWd/tM)に達した。IFA-529の照射期間は約6年であった。下部クラスターは、上部クラスターより若干線出力密度が高い。最大線出力密度は50kW/m、下部クラスターのペレットピーク燃焼度は約31GWd/tMOX(35GWd/tM)であった。両リグの照射条件をまとめてTable2に示す。

Table 2 Irradiation data of IFA-514 and 529

		Max. Pellet Peak L.H.R (GW/m)	Avg L.H.R (Rod, Ave) (GW/m)	Pellet Peak Burn-up (GWd/tMOX)	Average Burn-up (GWd/tMOX)	Irradiation Time (Year)
IFA-514	Solid Pellet Rod	51	24	49	40	9.3
	Hollow Pellet Rod	48	21	48	39	9.3
IFA-529	Upper Cluster	50	22	33	25	6.3
	Lower Cluster	50	24	31	28	6.3

* Irradiation time is defined by the time that the rig is in the reactor.

4. 試験結果及び解析

4.1 燃料棒内圧とFPガス放出

(1) 燃料棒内圧

12本の燃料棒(IFB-514のRod No. 1と4, IFB-529のRod No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10と12)の内圧を圧力トランスジューサを用い連続して測定した。Fig.5は、IFB-514のRod No. 1とRod No. 4の間の内圧の差を示している。Rod No. 4の燃料ペレットに中心空孔がある点以外はRod No. 1とRod No. 4には燃料製造仕様上の差はない。データは、ゼロ出力で240°Cの条件に規格化してある。Rod No. 1の内圧は、26GWd/tMOX以上では一定になっているが、これは、プレナム圧力計の機械的リミットに達したためであり、実際の圧力が飽和したこと示しているわけではない。この図よりRod No. 1(中実ペレット)の内圧は、Rod No. 4(中空ペレット)

のそれよりかなり大きいことが分かる。Rod No. 1の平均線出力密度がRod No. 4のそれより高い点だけからはその差を説明するには無理があり、中空ペレットであることによる温度の低下と自由空間体積が中実ペレットに比べ大きいことによる寄与が大きいと考えられる。

IFB-529の下部クラスターの6本の燃料棒の内圧の燃焼度依存性をFig.6に示す。この6本の燃料棒は同じ下部クラスターの中のものなので線出力密度は、ほとんど同じとみなせる。MHペレットの入ったRod No. 1, 2, 3の内圧は、MBペレットの入ったRod No. 4, 5, 6のそれより低いことが読み取れる。また、Figure6からは、Rod No. 6を除いて、ペレット・被覆管ギャップサイズの小さいものほど、内圧が小さくなっていることがわかる。この現象は、ギャップコンダクタンスがギャップサイズに依存することを考慮すると説明できる。

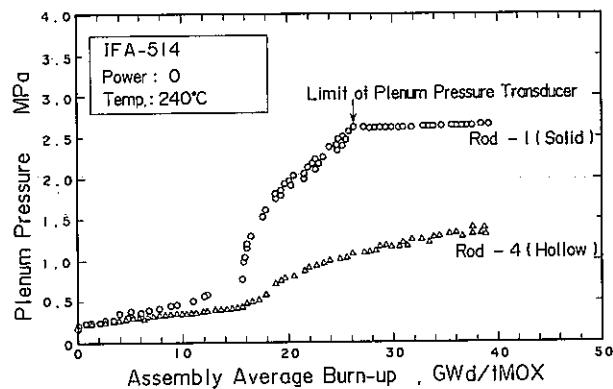


Fig. 5 Plenum Pressure in IFA-514 at Zero Power as a Function Burn-up

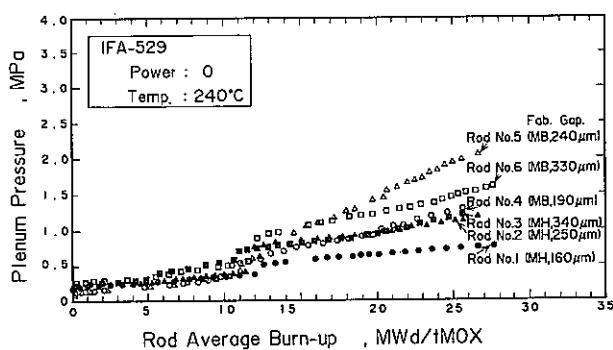


Fig. 6 Plenum Pressure in IFA-529 at Zero Power as a Function Burn-up

一般に、FPガス放出は、照射の初めからは起きず、ある程度燃焼が進んで初めて起こると言われている。(ただし燃焼度によらないノックオンやリコイルによるごく僅かなFPガス放出はある。) この潜伏期間は、燃料温度が低ければ低い程長く続くことが知られている。IFA-514とIFA-529燃料棒のFPガス放出のしきい値は、参考文献3) すでに解析されている。Fig.7は、その解析結果の1例である。このグラフ上に矢印で示したIFA-529 Rod No.8の顕著な内圧上昇が起こる点は、UO₂に関するVitanzaのしきい曲線⁴⁾と、Rod8の燃料中心温度履歴曲線がクロスする時点に対応しており、UO₂燃料とこのMOX燃料とでFPガス放出のしきい条件(燃料中心温度と燃焼度)に差がないことを意味している。なお、インパイルで計測されたプレナム圧力計による測定値は、照射後試験時のピンパンクチャ試験によって得られた値と一致していることも確認している。⁵⁾

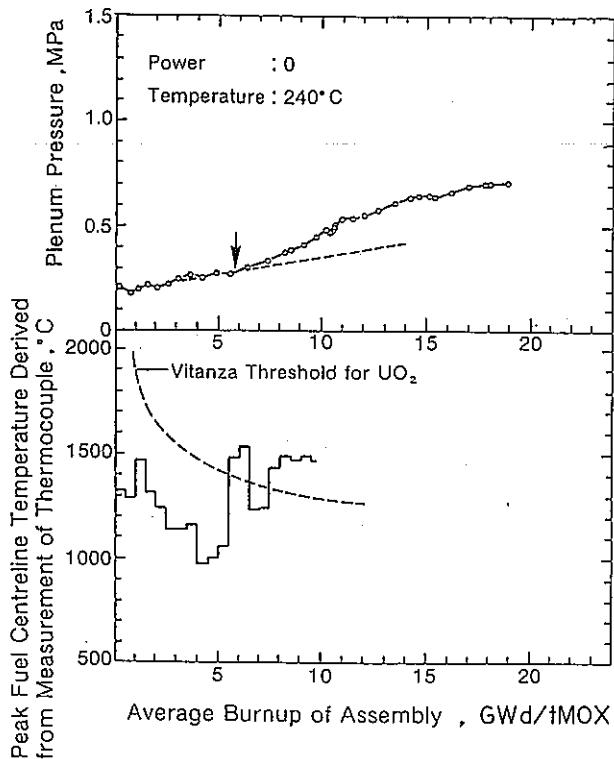


Fig. 7 Onset of Fission Gas Release Behaviour between MOX Fuels and UO₂ Fuels

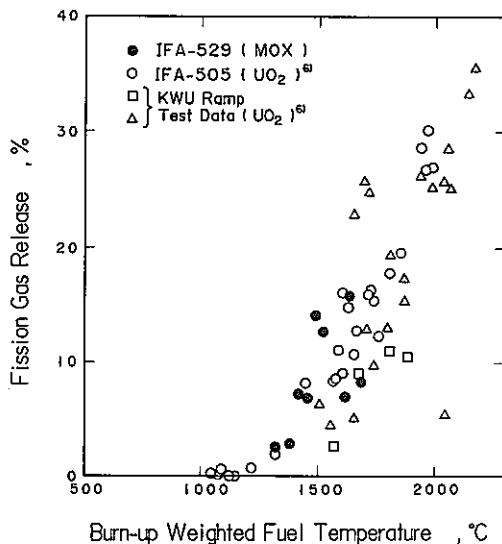


Fig. 8 Comparison of Fission Gas Release Behaviour between MOX Fuels and UO₂ Fuels

(2) FP ガス放出

MOX燃料のFPガス放出率をUO₂燃料のそれと比較するためには、照射条件、特に、最も重要なパラメータである燃料温度を規格化する必要がある。この目的のためには、"燃料の最高温度"よりも燃焼度の重みをつけた燃料温度 "burn-up weighted fuel temperature"の方が有効である。⁶⁾ Fig.8にIFA-529のFPガス放出率を、UO₂燃料のそれと比較して示す。

この図からわかるように、IFA-529に用いたMOX燃料のFPガス放出率は、UO₂燃料のそれのばらつきの範囲に入っている。また、1200°Cあたりをしきい温度として、UO₂燃料と同様 "burn-up weighted fuel temperature"とともに増加する傾向がみられる。

(3) He ガス生成

燃料棒のパンクチャ試験では、KrやXeのようなFPガスばかりではなく、Heガスも分析し、UO₂に比較して生成He量の多いことを確認した。

Fig.9にBWR UO₂燃料の場合のHe放出量と比較して、IFA-529のHe放出量を示す。また、Fig.10にIFA-529燃料のHeガス放出率とFPガス放出率との関係を示す。これを見てわかるように、Heガス放出率とFPガス放出率との間には、はっきりとした相関性は認められないが、Heガスの放出率の方がFPガスの放出率よりかなり大きい傾向が読みとれる。Heは、重元素の3重核分裂や α 崩壊によって生成される。MOX燃料は、²⁴²CmのようなTRUをUO₂燃料より多く生成するので、同じ燃焼度であってもUO₂よりMOXの方がHe生成量が多いものと推定される。プレナムガス中のKrガスやXeガスの増加は、ギャップコンダクタンスの低下をもたらすが、Heガスの増加は逆にギャップコンダクタンス增加につながり、燃料温度の低下の点で設計上是有利であるが、内圧の上昇を増すという点では設計上考慮が必要であろう。

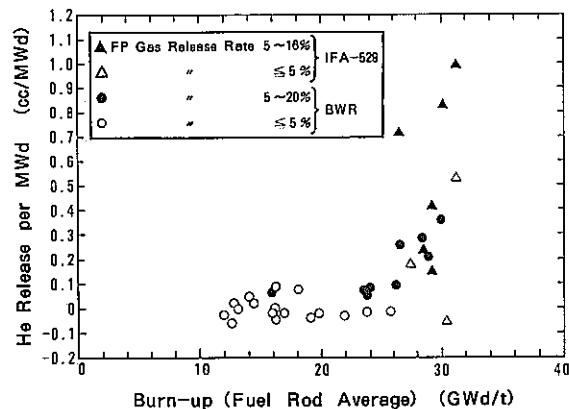


Fig.9 Relation between He Release Per MWd and Burn-up

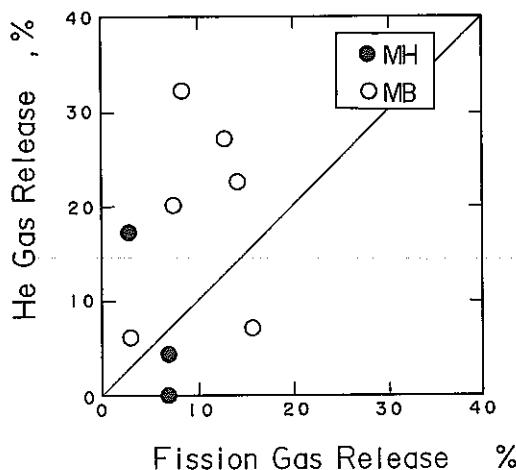


Fig.10 Relation between He Gas Release and Fission Gas Release

4.2 燃料温度

IFA-514とIFA-529の2つのリグには、燃料中心温度測定用熱電対付燃料棒がそれぞれ2本ずつ装荷してある。Fig.11にIFA-514のRod No.1と5の温度測定結果を示す。これを見てわかるように、16GWd/tMOXまでは、同一線出力のもとで両燃料棒の間にわずかに温度差があるが、その後はほとんど差がなく、燃料ペレット表面粗さの影響はあまり認められない。

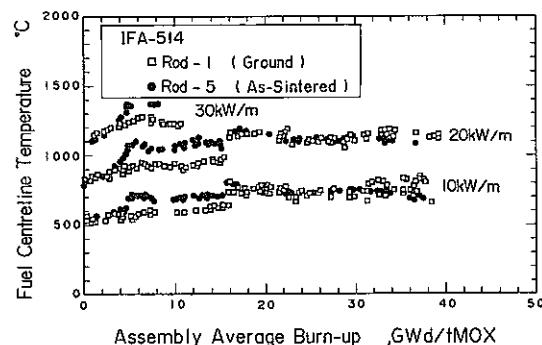


Fig.11 Fuel Centreline Temperature at T/C Position in IFA-514

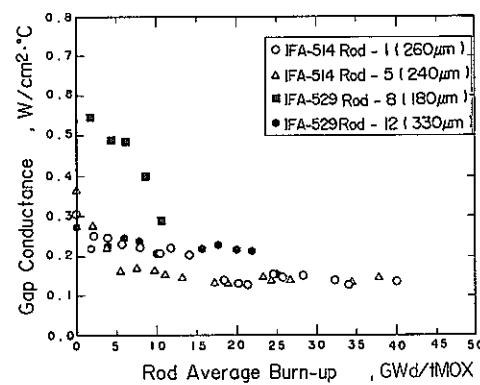


Fig.12 Gap Conductance as a Function of Burn-up at a 20 kW / m

燃料の中心温度、冷却材温度及び線出力密度の測定値を用いてペレット・被覆管ギャップコンダクタンスを計算で求めることができる。Fig.12にそのようにして求めた線出力密度20kW/mにおけるギャップコンダクタンスの燃焼度依存性を示す。これを見てわかるように、ギャップコンダクタンスは燃焼とともに減少するが、高燃焼度ではあまり変化していない。

4.3 ペレット・被覆管機械的相互作用 (PCMI)

炉内でのPCMI挙動を解析するために、燃料棒伸びのデータを利用した。一般に、被覆管は、出力上昇とともに、それ自身の熱膨張によって軸方向に伸びる。しかし、ペレットが被覆管と強い相互作用を起こすと、ペレットスタックの熱膨張に引きずられて、伸びが加算される。その例としてFig.13にIFA-514のRod No.3の燃料棒伸びの線出力依存性を示す。この図の上で燃料棒伸び率の急変する点をPCMI開始線出力 "onset LHR for PCMI"と定義する。これをPCMIの起りやすさを示す指標としてIFA-514、IFA-529のデータを整理した。

Fig.14は、IFA-514についての、Fig.15はIFA-529

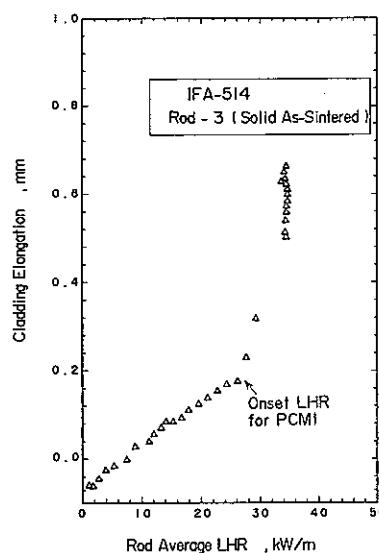


Fig.13 Example of Dependence of Cladding Elongation on LHR

についての解析結果である。全体的に "onset LHR for PCMI" は燃焼とともに徐々に減少している。中空ペレットと中実ペレットの間には、特に大きな差は認められない。また、初期のペレット・被覆管ギャップサイズによっても大きな差は認められない。

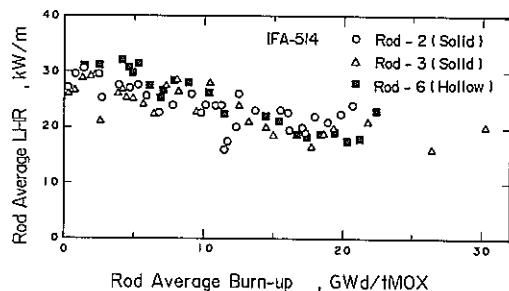


Fig.14 Onset LHR for PCMI in IFA-514 as a Function of Burn-up

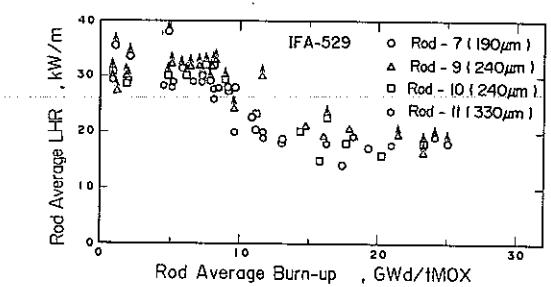


Fig.15 Onset LHR for PCMI in IFA-529 as a Function of Burn-up

5. 結 論

IFA-514, IFA-529の照射データの解析によりMOX燃料の熱的、機械的挙動に関し以下の知見が得られた。

- ① PNC製のMOX燃料のFPガス放出挙動はUO₂のそれと類似しており、FPガス放出率に差は認められない。中空ペレットは内圧抑制という点で効果がある。ペレット・被覆管ギャップサイズはFPガス放出挙動に影響を与える、ギャップの大きいもの程、FPガス放出率も大きくなる。MHペレットはMBペレットよりFPガス放出率が小さい。
- ② MOX燃料では、UO₂燃料に比べてHeの生成量が大きく、Heガスのペレット中からの放出率はFPガスよりも大きい。
- ③ ペレット表面粗さの燃料中心温度への影響は顕著ではなかった。
- ④ ギャップコンダクタンスは燃焼とともに減少するが高燃焼度ではあまり変化しない。
- ⑤ PCMI挙動を燃料棒の伸び計でモニターしたが、ペレットの形状（中空と中実）やペレット・被覆管ギャップサイズの影響はあまり顕著ではなかった。

なお、本報告内容は、IAEA主催の技術委員会や日本原子力学会⁸⁹⁾において既に報告している。

－ 参考文献 －

- (1) MISHIMA Y., Japanese Fuel Study Related to Extended Burn-up and Plutonium Recycling, IAEA Specialists' Meeting on Improved Utilization of Water Reactor Fuel with Special Emphasis on Extended Burnups and Plutonium Recycling, Mol, 1984.
- (2) KOIZUMI M., OHTSUKA K., ISAGAWA H., AKIYAMA H. and TODOKORO A., Development of Process for the co-conversion of Pu-U Nitrate Mixed Solutions to Mixed-Oxide Powder Using a Microwave Heating Method, Nuclear Technology 61,55 (1983).
- (3) KAMIMURA K., ABE T. and YOKOUCHI Y., Fission Gas Release Behaviour of MOX Fuel (IFA-514 and IFA-529), Workshop Meeting on Fission Product Release, Halden, 19-20 September, 1985.
- (4) VITANZA C., KOLSTAD E. and GRAZIANI U., Fission Gas Release from UO₂ Pellet Fuel at High Burn-up, ANS Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, Portland, 1979.
- (5) ABE T., KANEDA K., UEMATSU S. and SHIKAKURA S., Thermal and Mechanical Behaviours of MOX Fuel Rods in IFA-529, Enlarged Halden Programme Group Meeting, Loen, 8-13 May, 1988.
- (6) SAIRANEN R., VITANZA C., KELPPE S., and RANTA-PUSKA K., Steady State Fission Gas Release from IFA-505 Data Evaluation Comparison with Release Models, HWR - 157 (1986).
- (7) MISHIMA T., KAMIMURA K., and TANAKA K., Thermal and Mechanical Behaviours of MOX Fuel Rods, IAEA Technical Committee Meeting on Recycling of Pu and U in Water Reactor Fuels, Cadarache, France, Nov. 13-16, 1989.
- (8) 上村勝一郎, 前田誠一郎, 三島 毅
水炉用MOX燃料の照射試験 (I) IFA-529燃料の熱的挙動, 日本原子力学会 平成2年会 G10
- (9) 前田誠一郎, 上村勝一郎, 松本光雄
水炉用MOX燃料の照射試験 (II) IFA-529燃料の機械的挙動, 日本原子力学会 平成2年会 G11

2. 高温加熱真空抽出—ガスクロマトグラフ法による 混合酸化物燃料ペレット中のガス成分の定量分析

菅谷伸一*, 藤田伸一**, 檜山敏明*

* プルトニウム燃料開発室 Plutonium Fuel Development Section.

** 検査開発株式会社 Inspection Development Corporation.

Quantitative Analysis of Occluded Gases in Mixed Oxide Fuel Pellets by High Temperature Vacuum Extraction — Gas Chromatography.

S. Sugaya* S. Fujita** and T. Hiyama*

An investigation on the amount of the occluded gases in the sinterized, mixed oxide (MOX) fuel pellets is presented in this work. The total volume of occluded gases in MOX pellets was determined using a high temperature vacuum extraction system. The extracted gases were transferred to a special gas sampler by the Mcleod gauge and analyzed their gaseous components using the gas chromatography technique. H₂, O₂, N₂, CH₄ and CO were detected in the extracted gases. Relative standard deviation were about 2% (n=10) for each gas components.

1. 緒 言

酸化物燃料ペレット中に含有する蒸発性不純物（以下「ガス」という。）の成分分析は、炉心燃料設計、燃料製造及び品質管理の観点から非常に重要である。照射中のペレットから放出されるガスは、燃料棒の内圧を上昇させるばかりでなく、ガスの熱伝導率がヘリウムガスに比べて小さいため、ペレット・被覆管ギャップ熱伝達率の低下（ペレット温度の上昇）を招く等の一因となっている。それらの影響の詳細な評価を行うためには、F.P.ガス以外の製造中に燃料ペレット中に包蔵されるガス成分分析のデータが必要である。また、燃料製造における脱ガス工程の簡略化等、製造工程解析及び品質管理を行うためにも、ガス成分分析は重要である。

一般に核燃料ペレット中のガスの総量は、高温加熱真空抽出法により定容される。そのガスの成分分析を行うには、抽出系が真空であることから、一旦抽出したガスをコールドトラップしたのち常温にもどし、キャリヤーガスによって分析装置内へ導入するといった煩雑な操作を必要とする。

本報では、高温加熱真空抽出装置とガスクロマトグラフとの間に、独自に考案したガスサンプリング装置を接続することにより、容易にプルトニウム燃料ペレット中のガス成分の定量分析が行えるシステムを開発したので、その結果を報告する。

2. 実 験

2.1 装置及び試葉類

ガス成分分析装置は、ガス抽出部、捕集及び定容測圧部、ガスサンプリング装置及びガスクロマトグラフの4つの部分から構成されている。ガス成分分析装置の概略をFig.1に示す。

ガス抽出部は、石英ガラス炉管にモリブデン製ルツボ

を装填し、高周波誘導コイルにより加熱する部分と、磁石を用いてペレットを炉管に投入する部分及び抽出用水銀拡散ポンプから構成されており、到達真密度は約10⁻² Paである。

捕集及び定容測圧部は、捕集用水銀拡散ポンプ、テプラーポンプ及び校正されたマクラウドゲージから構成されており、全抽出ガスの容積測定が可能である。

ガスサンプリング装置は、抽出捕集部と2~5kg/cm² のキャリヤーガス圧であるガスクロマトグラフを接続し、抽出捕集部とガスクロマトグラフ間の圧力差によるガスクロマトグラフのベースラインの乱れを防止するため、抽出捕集したガスをキャリヤーガスでガスクロマトグラフの系と同圧にしたのち、全量を分離カラムに導入できる構造である。本装置は、ガラス製の変形4方コック及び3方コックから成り、これらを内径2mmの毛細ガラス管で接続し、キャリヤーガス入口側に圧力緩衝用のガラス球を設け圧力変動を緩和する構造とした。また、標準ガスを注入できるようシリコンゴム製の標準ガス注入口を設けた。ガスサンプリング装置の概略をFig.2に示す。

ガスクロマトグラフは、日立製263-30型に同社製光イオン化検出器 (Photoionization Detector 以下「PID」という。)を取り付け使用した。熱伝導度検出器を用いた場合、検出感度はキャリヤーガスとの熱伝導度差に依存するため、水素、酸素、窒素等の同時分析は困難であるが、PIDは、ほとんどの無機ガスを高感度で検出できるため、本検討ではPIDを採用した。

分離カラムは、ステンレス製カラム (3mmI.D.×2m) にモレキュラーシーブ5A80~100メッシュを充填し使用した。

キャリヤーガスは、純度99.995%以上のヘリウムガスを使用した。

標準ガスは、水素、窒素、メタン及び一酸化炭素の組成比が各々22.7%, 27.7%, 24.8%, 24.8%のものを使用

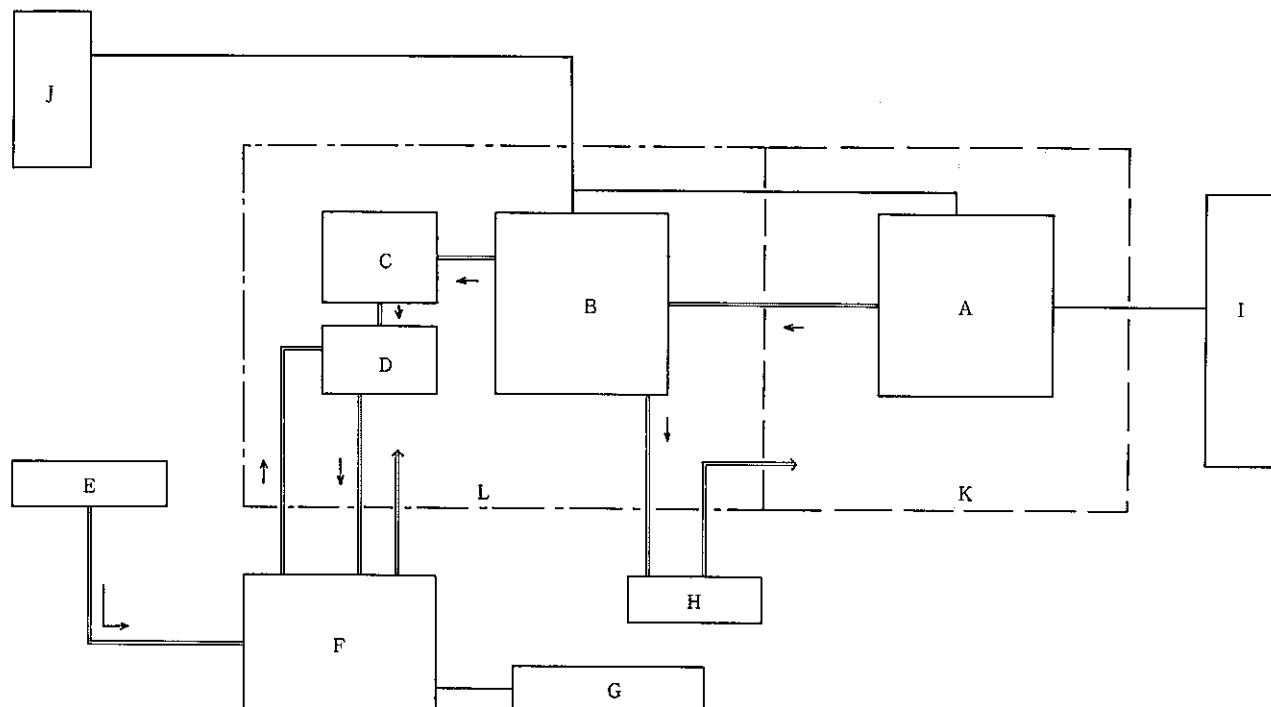


Fig. 1 Block schematic diagram of gas components analysis system.

A, Extraction furnace ; B, Gas collector ; C, Mcleod gauge ; D, Gas sampler ; E, Carrier gas supply ; F, Gas chromatograph ; G, Integrator ; H, Rotary pump ; I, High frequency induction equipment ; J, Refrigerator ; K, Glove box ; L, Open port box.

2.2 測定方法

試料を真空中で急激に加熱し、発生したガスを水銀拡散ポンプ、テプラーポンプ等でマクラウドゲージ内に捕集し、発生ガスの全容積測定を行う。捕集したガスを、さらにガスサンプリング装置に導入し、ヘリウムキャリヤーガスと同圧にした後、ガスクロマトグラフへ導入する。ガスクロマトグラフの分離カラムで分離したガス成分をPIDで検出し、あらかじめ作成した検量線から検出量を求める定量する。

3. 結果及び考察

3.1 ガスクロマトグラフの分析条件検討

(1) キャリヤーガス流量の設定

保持時間に対するキャリヤーガス流量の影響について検討を行った結果、Fig.3及びTable1より、40ml/minでは、感度は良いが一酸化炭素の保持時間が長くなる。また、80ml/minでは、保持時間は短くなるが40ml/minの感度に比べ20%程度の感度低下が認められた。従って、キャリヤーガス流量は、60ml/minに設定することとした。

(2) カラム温度の設定

保持時間に対するカラム温度の影響について検討を行った結果、Fig.4より、温度上昇と共に保持時間が短くなり、また、Table2より、メタンを除き60°Cの場合が最も感度が良いことが解った。従って、カラム温度は、60°Cに設定することとした。

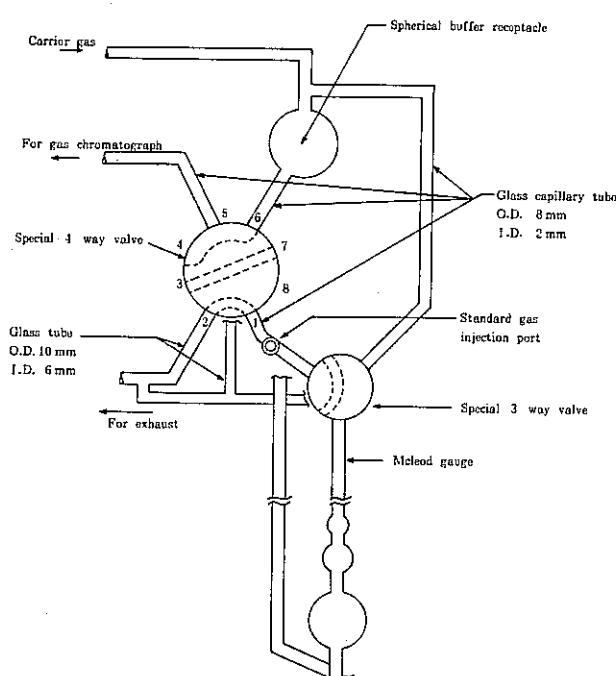


Fig. 2 Gas sampler

した。その他必要に応じて、ガスクロ工業社製プッシュ缶タイプの純度99.9%以上の水素、酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素の標準ガスを使用した。

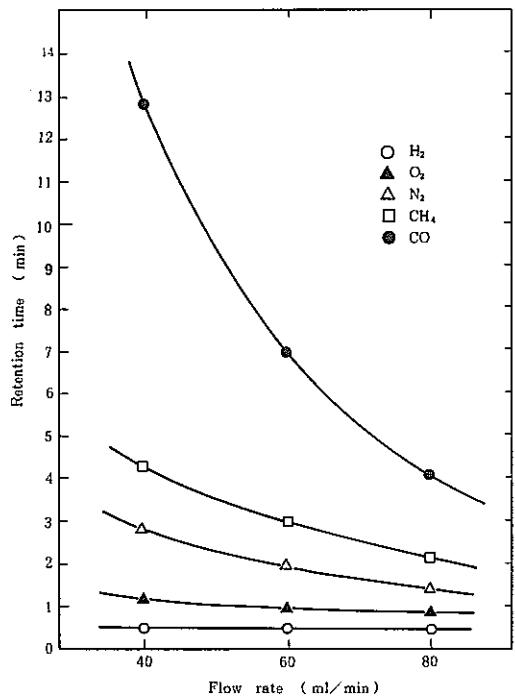


Fig. 3 Influence of carrier gas flow rate on the retention time of the various gases.
Condition : Column, SUS 3 mm I. D. × 2 m;
Packings, Molecular sieve 5 A 80 ~ 100 mesh;
Column temperature, 60°C ; PID discharge voltage, 750 V ; Discharge gas flow rate of PID, 60 ml/min.

Table 1 Influence of carrier gas flow rate on the relative intensity of the various components

Flow rate (ml/min)	Relative intensity				
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
60	0.98	0.91	0.90	0.86	0.91
80	0.86	0.80	0.80	0.77	0.80

3.2 検量線の作成

MOX燃料ペレット中に含有するガス成分及び含有率想定が困難であるため、O.Vegaら¹⁰及びF.Eeckhoutら¹¹の報告を参考として、水素、酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素の各成分について検量線を作成した。

本試験で作成した検量線は、水素0.1μg~6.0μg、酸素1.0μg~100μg、窒素1.0μg~90μg、メタン1.0μg~50μg、一酸化炭素1.0μg~120μgの範囲でほぼ直線性を示した。

3.3 分析精度

それぞれの成分について繰り返し(n=10)分析を行い、平均値、標準偏差及び変動係数(相対標準偏差)を求めた。その結果、全ての成分において変動係数は2%前後であった。また、本法の検出限界(3σ)は、水素0.03μg、酸素0.36μg、窒素0.45μg、メタン0.21μg、一酸化炭素0.27μgであった。

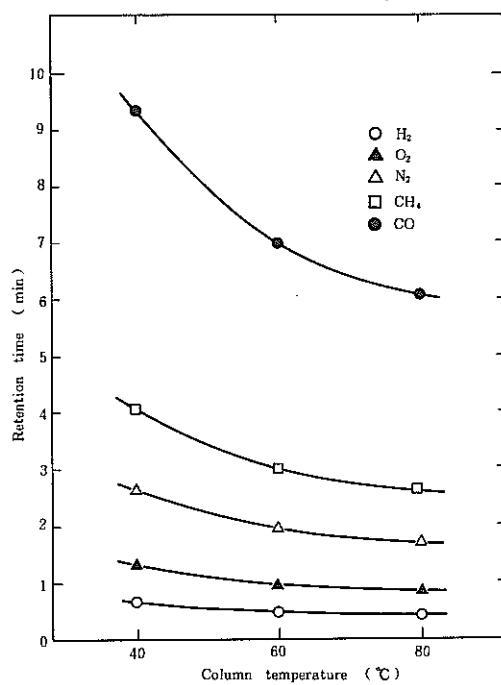


Fig. 4 Influence of Column temperature on the retention time of the various gases.
Conditions : Flow rate, 60 ml/min; Another conditions of column temperature are given in Fig. 3.

Table 2 Influence of column temperature on the relative intensity of the various components

Column temperature (°C)	Relative intensity				
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
60	1.15	1.07	1.03	0.98	1.06
80	1.11	0.99	0.93	0.88	0.90

3.4 高速炉用 MOX 燃料ペレット中のガス成分分析

製造ロット及び焼結雰囲気の異なる5種類の高速炉用MOX燃料ペレットを用い、抽出温度1700°C、抽出時間30分で抽出したガスの成分分析を行った。Fig.5に示したガスクロマトグラムの各々のピークの保持時間と、ガスサンプリング装置に設けた標準ガス注入口から注入し測定した標準ガスの保持時間とを比較したところ、各々のピークは、水素、酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素であることが解った。次に、あらかじめ作成した検量線から検出量を求める、空試験値を差し引いて各成分の含有率を計算した。結果をTable3に示す。これより、窒素-水素雰囲気で焼結したペレットでは、水素、窒素及び一酸化炭素が主成分であり、アルゴン-水素雰囲気で焼結したペレットでは、水素及び一酸化炭素が主成分であることが解った。いずれの場合も、一酸化炭素にバラツキが見

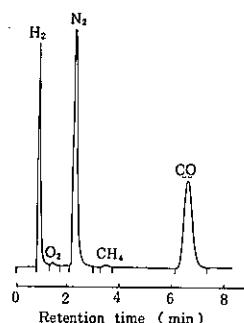


Fig. 5 Typical gas chromatogram.

Each conditions are given in Fig. 3 and Fig. 4.

Table 3 Analytical results of the occluded gases in MOX fuel pellets

Lot No. of sintering	Atomosphere (g)	Sample weight volume (μℓ)	H ₂ O ₂ N ₂ CH ₄ CO					
			Total ppm (μℓ)	O ₂ ppm (μℓ)	N ₂ ppm (μℓ)	CH ₄ ppm (μℓ)	CO ppm (μℓ)	
1	N ₂ - H ₂	1.60	130	3.8 (74)	-	23 (32)	-	11 (15)
2	Ar - H ₂	0.57	10	1.1 (7.9)	-	-	-	2.2 (1.1)
3	Ar - H ₂	1.00	28	1.2 (14)	-	-	-	14 (12)
4	N ₂ - H ₂	1.62	240	7.7 (150)	0.63 (0.78)	43 (61)	-	17 (24)
5	N ₂ - H ₂	1.55	130	1.7 (32)	1.7 (2.0)	34 (46)	-	12 (17)

Note : —, Less than the detection limit.

られるが、これはペレット内残留炭素量に依存すると考えられる。

3.5 温度変化によるガス成分の放出割合

窒素-水素雰囲気で焼結した高速炉用MOX燃料ペレットを用い、抽出温度をパラメータとして昇温試験を実施した。試料の加熱温度を、750, 900, 1100, 1300, 1500, 1700°Cの6段階に徐々に上げ、各温度で15分間保持してガスを抽出し、それぞれの温度における放出ガスの成分分析を行った。結果をFig. 6に示す。Fig. 6から、ガス成分のうち、水素及び窒素は、各々1700°C(全ガス容量測定の手法で規定されている温度)で放出される量の約90%以上が750~1300°Cで放出することが確認された。

4. 結論

- (1) ガスサンプリング装置の考案により、抽出捕集したガスをガスクロマトグラフに全量導入でき、しかもベースラインの安定したクロマトグラムを得ることができた。
- (2) PIDの採用により、水素、酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素の同時分析が可能となった。また、これにより燃料製造工程へのデータのフィードバックが可能となり、ガスの規格から外れた製品等の要因解析や、脱

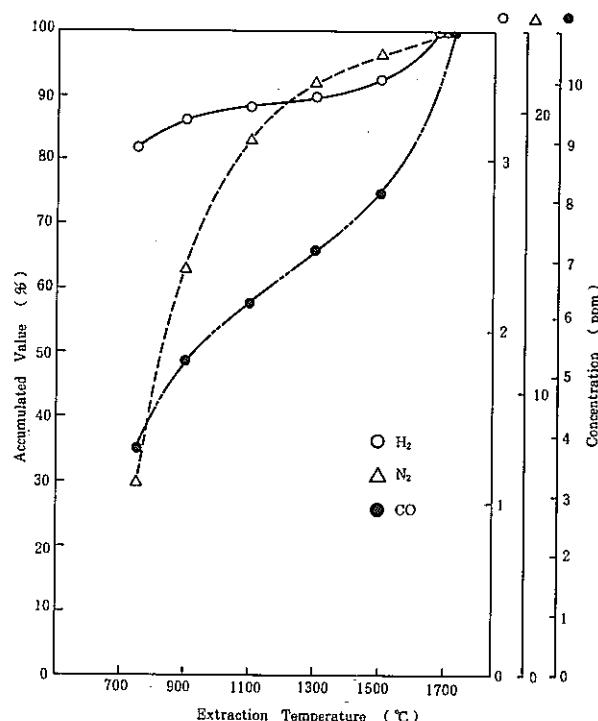


Fig. 6 Released fraction of the occluded gases in MOX fuel pellet as function of the extraction temperature.

- ガス処理の工程管理等に反映できるようになった。
- (3) O.Vegaら¹⁾は、PWRタイプのUO₂燃料を用いた試験結果において、水素が放出ガスの主成分であり、その放出は1500°C以上の高温で生ずると報告している。しかし、高速炉用MOX燃料を用いた本検討では、水素の放出が大部分750°C以下で生ずること及び水素、窒素、一酸化炭素が主成分であるとの違いがあった。また、燃料ペレットを窒素-水素雰囲気で焼結した場合は、水素及び窒素の含有率が高く、アルゴン-水素雰囲気で焼結したペレットでは、ガスの包蔵量が相対的に少なかった。
 - (4) 1700°Cで抽出捕集し、ガスクロマトグラフでガス成分分析し合計した全ガス容量は、マクラウドゲージにより測定した全ガス容量と比べて少なかった。原因として、ガスクロマトグラフで使用した充填剤であるモレキュラーシーブは、二酸化炭素や水等の成分を吸着してしまうため検出されなかったものと考えられる。今後、ポーラスボリマー系充填剤等二酸化炭素や水の分離が可能な充填剤の選定を行うとともに、これら全ての成分を同時に分析できるガスクロマトグラ法について検討を実施する。

— 参考文献 —

- (1) O. Vega et al. ; J. Nucl. Mater. 106.121 (1982) .
- (2) F. Eeckhout et al. ; J. Nucl. Mater. 106.127 (1982) .

3. マイクロ波加熱直接脱硝粉末の誘電率測定

加藤良幸, 鈴木 徹, 近藤 真, 大内 仁

転換技術開発室

Dielectric Constants of Microwave Denitrated MOX Powder

Y. Katoh, T. Suzuki, I. Kondoh, J. Ohuchi

A technique was developed for the measurement of the dielectric constants of uranium compounds at 2450MHz band.

The dielectric loss factor (the $\epsilon \cdot \tan\delta$ value) of the compounds were decrease in the following order of UO_2 , U_3O_8 , $\beta-\text{UO}_3$, 11% PuO_2-UO_3 , $\gamma-\text{UO}_3$ and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Above results suggest the cause of spot and heterogeneous heating during the microwave denitration.

1. 緒 言

マイクロ波加熱直接脱硝法は、動燃事業団が開発したものであり、プルトニウム転換技術開発施設²⁾では再処理工場で精製された硝酸ウラニルを硝酸プルトニウムと混合し、MOX粉に転換してプルトニウム燃料工場に供給している³⁾。本報告では、各種ウラン化合物について摂動法により誘電率を測定すると共に、脱硝反応時の種々の現象を誘電特性の面から検討した。

2. 試験装置

図1に、試験装置の概略図を示す。マイクロ波の特性を測定するネットワークアナライザ(YHP社製HP-8408)に空洞共振器(共振特性: 2540MHz5倍)を低損失ケーブルを用いて、ループ状に接続した。

また、測定用試料セルを挿入する空洞共振器は、グローブボックス内に設置した。

3. 試験方法

これまでにも、マイクロ波領域におけるウラン酸化物の誘電率測定値の報告がなされている⁴⁾が、9.4GHz帯での測定であるため、2450MHz帯を用いているマイクロ波加熱直接脱硝法の解析等には用いることが出来なかつた。

よって、本報告では、マイクロ波加熱直接脱硝法により脱硝したウラン酸化物及びプルトニウム・ウラン脱硝体の2450MHz帯における誘電特性を測定した。

3.1 測定用試料

本測定に用いた酸化ウラン等の脱硝体は、再処理工場で精製された硝酸ウラニル溶液および硝酸プルトニウム溶液を、小型のマイクロ波脱硝試験装置で脱硝して得られた粉末、もしくは、それらを還元処理したものを使つた。これらの脱硝条件および熱分析結果を表1に示す。

表1 測定試料の脱硝条件および熱分析結果

	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\gamma-\text{UO}_3$	$\beta-\text{UO}_3$	11% PuO_2-UO_3	U_3O_8	UO_2	
脱 硝 条 件	ウラン濃度 (g/L)	332	199	332	U: 189 Pu: 23	$\beta-\text{UO}_3$ 試料を マイク ロ波で 赤熱さ せ還元 したも の。	$\beta-\text{UO}_3$ 試料を マイク ロ波で 赤熱さ せ還元 したも の。
	酸濃度(N)	4.3	2.9	4.3	6.5		
	溶液体量(cc)	800	300	800	500		
	ポート直徑 (mm)	200	122	200	122		
熱 分 析 結 果	580°C まで の加热時間 (w.)	35.0	0.5	4.5	7.5	0	O/U 2.03
	$\text{UO}_3-\text{U}_3\text{O}_8$ への還元温 度(°C)	—	710	620	640	—	
	DTA ピーク 温度(°C)	100, 115, 180, 210, 280, (715)	710	620	295, 640	なし	212

3.2 試験方法

3.2.1 摂動法の測定原理

空洞共振器内の最大電界強度点に誘電体を挿入することにより、磁界による共振特性には影響を与えず、電界の変化から誘電特性のみを求める方法である。

3.2.2 測定方法

図1に示したような測定系を用意し、最初に空の状態の試料セルを空洞共振器に挿入した状態での共振特性(共振周波数、ピークの半値巾)を測定する。次に試料セルに試料を充填し、再び共振特性を測定する。これにより、得られたデータを下記の(1)式に代入することにより、誘電率 ϵ および誘電損失角 $\tan\delta$ を求める。

$$\left. \begin{aligned} \epsilon &= 1 - \frac{\Delta f_r}{2f_0} \cdot \frac{V}{\Delta V} \\ \tan\delta &= \frac{1}{4\epsilon} \cdot \Delta \left[\frac{1}{Q_L} \right] \cdot \frac{V}{\Delta V} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (1)$$

Δf_r : 共振器の試料挿入前・後の共振周波数差

f_0 : 試料挿入前共振周波数

Q_L : 試料挿入前・後の共振器の負荷 Q の差

V : 空洞共振器容積

ΔV : 試料容積

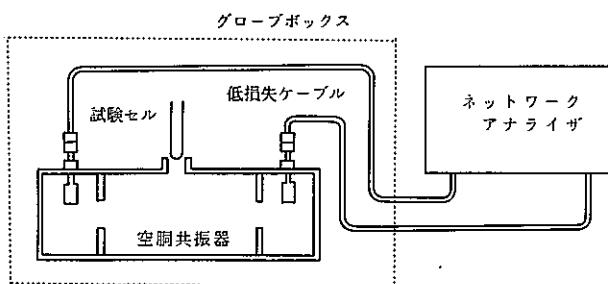


図1 誘電率測定装置概略図

3.2.3 試験手順

測定は、図2に示す手順により行った。粉末試料の測定の場合では、試料容量と試料充填前後の重量差から密度を計算し、粉末の試料セルへの充填率Vを求めた。この充填率Vを変化させて誘電特性の測定をくり返し行い、近似関係式を求めて、結晶と同一密度での値を求めた。

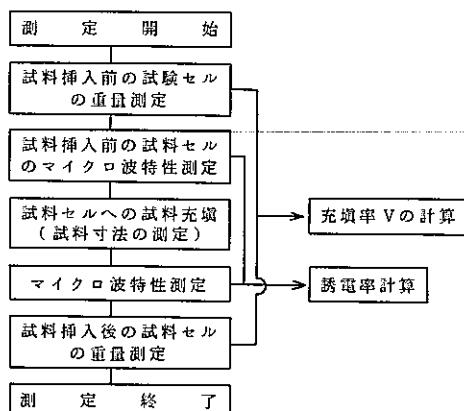


図2 試験フローチャート

4. 測定結果

4.1 二酸化ウラン粉末測定結果

測定結果を図3に示す。

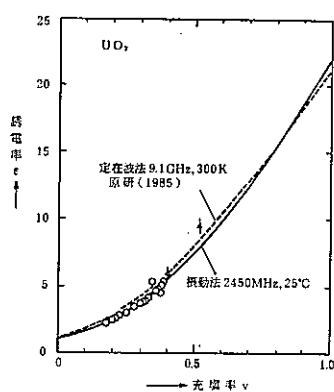


図3 二酸化ウラン粉末誘電率測定値

二酸化ウラン粉末の誘電率に関しては、Wienerの式を用いると単結晶の値と良く合致することが知られており⁴⁾、今回の測定値も同式を用いて整理した。

これまでにも二酸化ウランの誘電率については、様々な方法・周波数において測定されており⁴⁾、それらの値は表2に示すように、21~24程度であることがわかる。これによると、今回の測定結果の22と良く合致した。

表2 従来発表されている UO_2 の誘電率 ϵ ⁴⁾

測定者	測定値	測定法	発表年
Tateno, J	21 ± 1	定在波法, 9.1GHz, 300K	-
Gesi, Tateno	21.0 ± 1	共振法, 9.4GHz, -150~100°C	1969
Huntley	21.7 ± 0.5	500kHz, 78K	1966
Schoenes	21.5 ± 1	遠赤外反射スペクトル	1981
Wood, 他	20.4 ± 1.5	中性子回折	1969
Axe, Pettit	24	遠赤外反射スペクトル	1966
N. Hanpton ^b	23.6	1kHz~5MHz, 77K	1987

4.2 ウラン化合物粉末誘電率測定結果について

今回の測定において、二酸化ウラン粉末以外のウラン化合物の誘電率測定結果は、測定した誘電率 ϵ が充填率 V に対して直線的に変化したため、一次回帰式による外挿により、結晶と同一密度での誘電率 ϵ を求めた。この根拠として、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のように高充填率とすることが可能なものであっても、測定値が、直線的に変化していること、およびすべての測定結果が、ほぼ原点を通じて直線で示すことができる。得られた値を表3にまとめて示す。さらに、 U_3O_8 については、 UO_2 と同様に Wienerの式を用いて計算してみた。この結果、定数 U の平均値 = 2.93、平均偏差 $Sx = 1.40$ となり、結晶と同一密度での誘電率 ϵ は、直線近似で求めた値と同値となった。

表3 ウラン化合物粉末の誘電率等

	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\gamma-\text{UO}_3$	$\beta-\text{UO}_3$	11% $\text{PuO}_2 - \text{UO}_3$	U_3O_8	UO_2
誘電率 ϵ	4	8	10	11	18	22
誘電損失角 $\tan\delta$	1×10^{-2}	$1 \sim 1.3 \times 10^{-2}$	$2 \sim 6.5 \times 10^{-2}$	$2 \sim 4 \times 10^{-2}$	3×10^{-1}	5×10^{-1}
誘電損失 $\epsilon \cdot \tan\delta$	4×10^{-2}	$0.8 \sim 1 \times 10^{-1}$	$2 \sim 6.5 \times 10^{-1}$	$2.2 \sim 4.4 \times 10^{-1}$	5	11

4.3 ウラン化合物に対するプルトニウム含有によるマイクロ波特性について

今回の測定では、100% ウラン酸化物 ($\beta-\text{UO}_3$) とプルトニウムを11% (メタル比率) 含有したウラン酸化物との比較を行った。この2試料は、ほぼ同一条件でマイクロ波加熱直接脱硝されており、熱分析結果もほぼ同等なものである。よって、生成しているウラン酸化物は、同一でプルトニウムの含有のみが異なっているものである。ここで、誘電特性を比較してみると、2試料の誘電損失に有意差は認められない。このことから、プルトニウムの含有比率が11%程度の低含有率の場合には、マイクロ波

特性には、影響しないことが判明した。

4.4 マイクロ波加熱直接脱硝における マイクロ波の作用について

これまでマイクロ波加熱直接脱硝において、脱硝条件によっては、マイクロ波特性が原因と思われる局部昇温や生成する脱硝体が不均一となる現象が観察されてきた。

これを以下のように、誘電特性の面から裏付けることができる。

- (1) 脱硝反応終了後にも、さらにマイクロ波を印加し続けた場合、脱硝体に局部的な昇温が生じることがある。これは、昇温により、 UO_3 が誘電損失の大きな U_3O_8 に還元される⁸⁾ことにより、その部分のみが選択加熱されるものである。
- (2) 脱硝条件が不適切な場合、生成する脱硝体は不均一なものとなり、主に $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\beta-\text{UO}_3$, $\gamma-\text{UO}_3$ が生成し⁹⁾マイクロ波を印加し続けても、未脱硝部(主に $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の脱硝が進行しなくなる。これは、 UO_3 の誘電損失が $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に比べて、10倍もあるためである。

5. 結論

マイクロ波加熱直接脱硝法により脱硝したウラン化合物の2450MHz帯での誘電率測定を行い、以下のような結論を得た。

- (1) 2450MHzにおけるウラン化合物粉末の誘電率測定では、充填率Vを変化させて測定し、結晶と同一密度での誘電率を求め、外挿する方法で、粉末状態のまま、物質固有の誘電率を求めることができる。
- (2) 二酸化ウラン粉末の誘電率は、2450MHz帯においても $\epsilon = 22$ 程度であり、表-2に示すように他の測定条件の結果とも合致した値が得られたことから周波数依存性はないといえる。
- (3) マイクロ波吸収度合を表す誘電損失 $\epsilon \cdot \tan\delta$ の大きさは、 $\text{UO}_2 > \text{U}_3\text{O}_8 > \beta-\text{UO}_3$, 11%PuO₂- $\text{UO}_3 > \gamma-\text{UO}_3 > \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の順である。
- (4) マイクロ波加熱直接脱硝法において、生じることがある局部昇温は、 UO_3 が誘電損失の大きな U_3O_8 に還元される⁸⁾ことによりその部分のみが選択的に加熱されるためである。
- (5) マイクロ波加熱直接脱硝法において、脱硝条件が不適切な場合に生成する不均一脱硝体の未脱硝部の脱硝反応が進行しなくなる原因是、 UO_3 の誘電損失が $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に比べて、10倍もあり、先に脱硝された UO_3 が選択的に加熱されるためである。

－ 参考文献 －

rate mixed solutions to mixed-oxide powder using a microwave heating method." NUCLEAR TECHNOLOGY 61 (4) P.55~70 (1983)

- 2) 大島博文、成木芳：“マイクロ波加熱直接脱硝法に基づくプルトニウム混合転換施設の設計”原子力学会誌25 (11) P.918~924 (1983)
- 3) 細馬隆、大島博文 他：“マイクロ波加熱直接脱硝法による転換技術の開発”動燃技報 NO.64 P.34~45 (1987)
- 4) 館野淳、：“マイクロ波領域におけるウラン酸化物の誘電率日本原子力学会誌vol. 27NO. 1 (1985)
- 5) J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, : "The Chemistry of the Actinide Elements, Second Edition, Vol. 1" (1986)
- 6) 柴田雄次、木村健二郎：“無機化学全書 XVII-2 プルトニウム”丸善 (1967)
- 7) N. Hanptaon&G. A. Saunders, : "The Dielectric constant of UO_2 below the neel point" journal of nuclear Materials, 149 (1987)
- 8) 鈴木徹 他：“日本原子力学会 昭63秋の大会K32”
- 9) 加藤良幸 他：“日本原子力学会 1991春の年会 J6”

1) M. Koizumi, K. Ohtuka 他：“Development of a process for the Co-Conversion of Pu-U nit-

4. マイクロ波加熱連続脱硝技術開発 —ターンテーブル方式の開発—

広田 隆, 藤咲 栄, 木原義之, 高橋芳晴, 大内 仁
転換技術開発室

Development of Continuous Denitration System using Microwave Heating — Development of Turn-Table system —

By T. Hirota, S. Fujisaku, Y. Kihara, Y. Takahashi, J. Ohuchi

Several continuous microwave denitration methods such as turn-table, belt conveyor, spraying and screw conveyor were investigated to select one or two methods to be developed.

Engineering scale experiments were conducted to attain the operating conditions with approximately 3 tons of recovered uranium.

1. 緒 言

マイクロ波加熱直接脱硝法(以下「MH法」と記す)は、プルトニウム／ウラン混合硝酸溶液をマイクロ波加熱により蒸発濃縮・脱硝し酸化物粉末に転換する方法であり、焙焼還元、粉碎処理を行い燃料製造に適した粉末(以下「MOX」と記す)に調整している。この技術は1984年以来、プルトニウム転換技術開発施設で実証試験が行われており、日本原燃サービス㈱が建設を予定している民間再処理施設に付属する転換施設での採用も決定している。

一方で、将来の本格的なプルトニウム利用に向けて連続化、プロセス及び機器の単純化、製品粉末物性向上等の面からの高度化技術開発を進めている。本報では、連続化技術開発として実施した連続脱硝方式の検討、ターンテーブル方式によるバッチ連続試験結果について述べる。

2. 連続脱硝方式の検討

2.1. 連続脱硝方式の調査

マイクロ波加熱連続脱硝方式の検討にあたって、従来のバッチ処理方式と比較して特に次の3点が要求される。

- ① 大量のプルトニウム、ウランを取扱うことから、臨界管理および計量管理が容易であること。
 - ② 装置の小型化、保守性の向上および運転の信頼性向上が達成されること。
 - ③ マイクロ波特有の放電を防止するため、オープン内の被加熱物搬送機構がシンプルであること。
- これらの点を考慮し、可能性がある方式として次の4つの方式を評価対象とした。

(1) バッチ連続方式

この方式は、脱硝皿をベルトコンベアあるいはターンテーブル等の搬送機構で移動させながら蒸発濃縮、脱硝、かきとりを行う方式である。その概念をFig.1に示す。この方式は、従来の実証されたバッチ処理方式の応用であるため実用化の可能性が高い。

(2) 直接コンベア方式

溶液をある程度まで濃縮すると粘性の高いスラリとなり、脱硝皿を必要とせず形を保つことが予想できる。直接コンベアベルトの上に供給し、オープン内で蒸発濃縮、脱硝して生成した酸化物をかきとる方法である。概念をFig.2に示す。バッチ連続方式に比べ脱硝皿の搬送機構が不要となるため装置は簡素化できるが、スラリの生成方法、ハンドリングに課題がある。

(3) スプレ方式

この方式は、溶液を液滴あるいは液柱にして装置上部から落下させ、この間にマイクロ波加熱脱硝する方式である。概念をFig.3に示す。この方式が可能となればかきとり、粉碎等の工程の省略が期待でき、移動装置が不要となる。また、装置が堅型となるため、設置面積が小さくなる利点がある。しかし、液滴あるいは液柱に効率よくマイクロ波を照射する技術の開発が必要となる。

(4) スクリュ方式

この方式は、一般産業界で、粉体輸送に用いられているスクリュフィーダを利用したものであり、装置内でスクリュが回転することにより生成した脱硝体が搬送排出される方式である。概念をFig.4に示す。この方法はオープン内にスクリュが設けられているため、放電を防止するための技術開発が必要である。

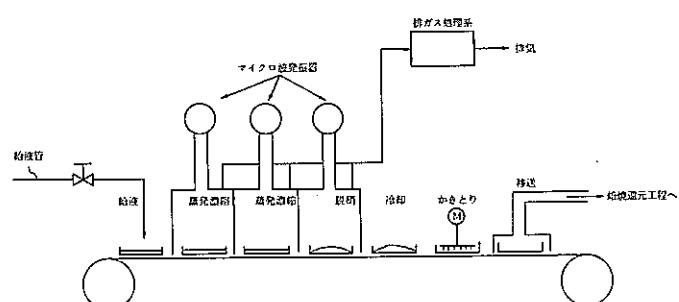


Fig. 1 バッチ連続方式概念図

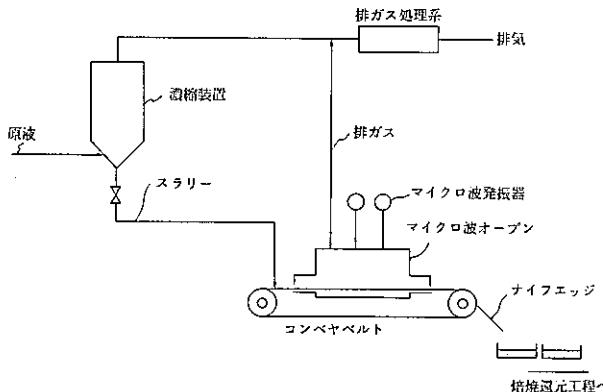


Fig. 2 直接コンベア方式概念図

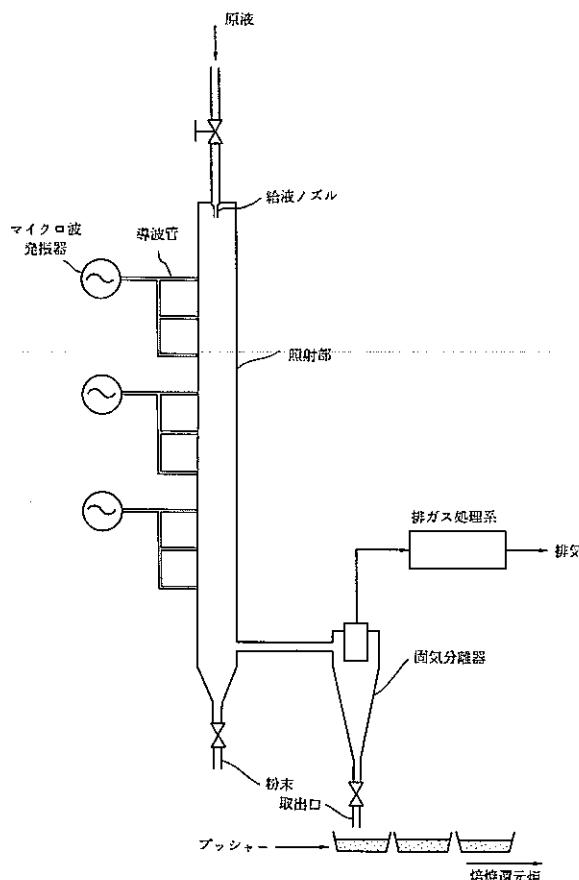


Fig. 3 スプレ方式概念図

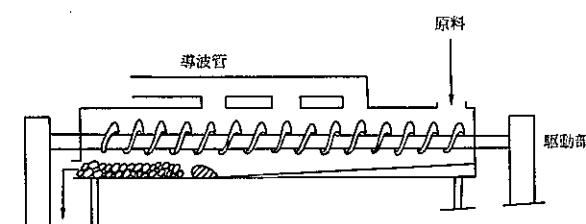


Fig. 4 スクリュ方式概念図

2.2 評価検討

これら4つの方式について、Table.1に示すように、臨界管理、計量管理、保守性および開発の難易度の点から比較した。この結果、バッチ連続方式は装置が大型となり、駆動部が多い等の保守性の面から開発課題はあるも

のの従来技術を応用したものであり連続化が可能である。また、スクリュ式は放電防止対策に課題があるものの一般産業界で実績があり、完全連続化、装置のコンパクト化が期待できる方式である。

各方式を評価・検討し、連続脱硝方式としてバッチ連続方式とスクリュ方式の2つを選定した。バッチ連続方式は実現性が高いため装置を製作して実証試験を開始することとし、スクリュ方式については基礎試験から着手することとした。

Table.1 連続脱硝方式の比較

項目	バッチ連続方式	直接コンベア方式	スプレー方式	スクリュ方式
有利・欠点	現在の技術の延長であり、装置の初期は比較的容易にできる。装置が大型化となる。	吸がないまで強烈なかきとりが容易。濃縮装置が必要。ストラリーの取扱いが困難。	構造が簡単。可動部が少ない。送給部が容易。R/Dの要素が多い。	連続化が容易。装置のコンパクト化が可能。一般工場での実績がある。R&Dの要素が多い。
監視管理	従来のバッチ処理方式と同じ視察による管理とする。	形状管理	形状管理	排出口の開閉による酸化物の密度上昇を考慮する必要がある。形状管理
計量管理	原液濃度の測定 供給量の測定 粉末の量測定 不明な量は少ない	原液濃度の測定 供給量の測定 粉末の量測定 不明な量は少ない	原液濃度の測定 供給量の測定 一定時間ごとに粉末の量測定 量測定 容器への付着による不明な量が考えられる。	原液濃度の測定 供給量の測定 一定時間ごとに粉末量測定 量測定 量を分解してクリーンアップが必要。
保守性	駆動部の搬送機構に駆動部が多い。	コンベア駆動部の保守が必要。ストラリーを取扱うため、配管の取扱いが考えられる。	駆動部が少ないので保守頻度が少ない。 装置内のクリーンナップが必要。	駆動部が少ないので保守頻度が少ない。 装置内のクリーンナップが必要。
開発の難易度	比較的容易。 設計のためのデータは蓄積されている。	ストラリーの生成条件 ストラリーの形状選定	液滴、液柱の侵襲効果。 液滴の安全性 加熱部の尺寸決定に必要なデータを蓄積する必要有り。	バッチ処理方式の応用である。放電を防止するための材料選定

3. バッチ連続試験

3.1 装置の概要

バッチ連続方式による連続脱硝技術開発を実施するため、連続脱硝試験設備を製作し、東海再処理工場で回収されたウランを用いて試験を実施した。本設備の主である脱硝装置の構造は、駆動部が少なく、設置面積が小さい利点のあるターンテーブル方式を採用している。

ターンテーブル方式による連続脱硝装置は、Fig.5に示すようにターンテーブル、払出しアーム、かきとり装置、粉末払出しホッパおよび4つのオープン(①～④)で構成している。各オープンとマイクロ波発振器（最大出力5kW/基、出力可変）は導波管で接続されており、オープン①、②、③はそれぞれ5kW、オープン④は10kWが最大出力である。

脱硝皿は、寸法Φ450（内径）×100mm（高さ）、SUS316L製である。払出しアームは3点吊り上げ式を採用し、かきとり、払出し時の脱硝皿の移動を自動的に行う。かきとり装置は破碎刃が反転を繰り返し、脱硝皿内に生成した脱硝体をかきとる。粉末払出しホッパは、上部で脱硝皿が180°回転し粉末が落下する構造になっており、粉末の飛散を防止するためのカバーが取り付けられている。

まず①の位置で硝酸ウラニルを給液し、マイクロ波を照射して蒸発濃縮を開始した後、②③の位置で更に蒸発・濃縮が進み、④の位置で脱硝し、脱硝体が生成する。

その後、⑤の位置において冷却した後、脱硝体をかきとり、次工程へ払い出す。これらの給液、蒸発濃縮、脱硝、冷却、かきとりという一連の操作は、ターンテーブルが回転することにより連続化している。

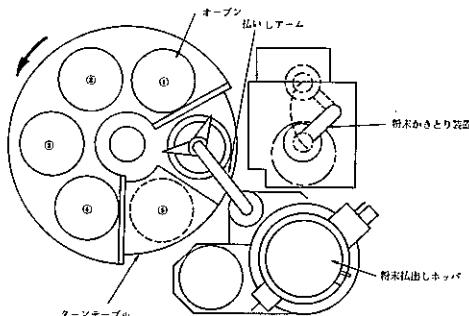


Fig. 5 ターンテーブル方式連続脱硝装置

3.2 運転条件設定試験

本装置の設計上の運転条件をTable.2に示す。マイクロ波出力および各ステップの処理時間は、従来のバッチ処理の実績に基づき脱硝反応に必要なエネルギーから算出した。なお、脱硝反応は短時間に高エネルギーを必要とするため、オープン④のマイクロ波出力を10kWとした。この条件において生成する脱硝体が従来と同様製品仕様を満足する良好なものかどうかを確認することを目的として試験を行った。

Table .2 設計上の運転条件

項目		設定値	備考
マイクロ波出力	5 kW	オープン①②③	
	10 kW	オープン④	
硝酸ウラニル液	ウラン濃度	300 gU/l	—
	液量	3.2 l/皿	—
各ステップの処理時間		25分	—

試験の結果、Photo.1に示すように一部に未脱硝部が混在している脱硝体が生成した。そこで、脱硝部と未脱硝部が混在している部分の、脱硝体(UO_3)をそれぞれ焙焼還元、粉碎したのち製品 UO_2 が、製品仕様を満足するかどうかを比較した。比較結果をTable.3に示す。

Table .3 脱硝体および製品 UO_2 の比較

項目	脱硝部	未脱硝部	製品仕様
脱硝体の結晶構造	$\beta-\text{UO}_3$	$\gamma-\text{UO}_3$	—
水分含有量 (%)	0.09	0.08	0.28 未満
比表面積 (m^2/g)	2.32	1.14	1.5 ~ 5.5
平均粒径 (μm)	1.21	3.90	2.5 未満
O/U	2.05	2.26	2.03 ~ 2.10
窒素含有量 (ppm)	350	910	500 未満

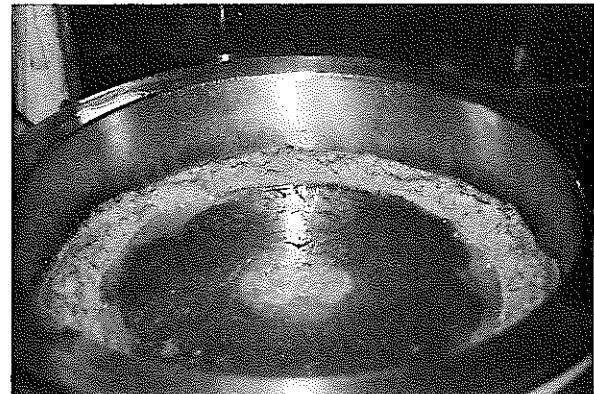


Photo. 1 脱硝体（未脱硝部が残留したもの）

脱硝部の結晶構造は活性度が高い $\beta-\text{UO}_3$ であったが、未脱硝混在部はヒータ加熱脱硝粉等と同様に活性度が低い $\gamma-\text{UO}_3$ であった。また、製品 UO_2 粉末の物性測定結果では、窒素含有量、比表面積及び平均粒径がペレット製造上の製品仕様を外れていた。更に、未脱硝部は脱硝皿にこびりつく性質があり、脱硝体のかきとり性が悪く、また、焙焼還元後に固化する性質があり、粉碎が困難で、ハンドリング性が悪いという欠点がある。

このように、未脱硝部が残った原因としては、次のことが考えられる。マイクロ波の特性はFig.6に示すようにステンレスのような金属表面ではマイクロ波電界がゼロになるように作用する性質がある。

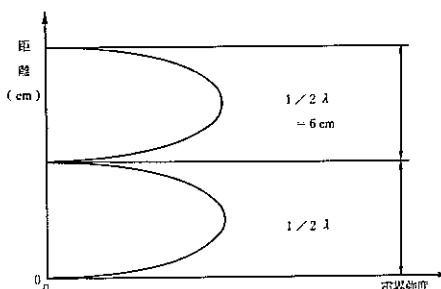


Fig. 6 マイクロ波電界分布

このため、脱硝直前の液厚が低くなり、マイクロ波が有効に寄与せず、脱硝に必要な35°C/minの昇温速度を満足しないため、一部に未脱硝部が残ると考えた。

これを確認するために、脱硝終了までマイクロ波電界の高い位置に溶液を保持することによる昇温速度の上昇を図り、未脱硝部が残るのを防ぐことを目的とした条件設定試験を実施した。

脱硝終了までマイクロ波電界の高い位置に保持する手段として、装置性能、適用性を考慮し、ウラン濃度、供給液量の増加により液厚を高くする方法を選定した。

試験条件は、ウラン濃度、供給ウラン量をパラメータとし、生成した脱硝体を観察した。

その結果Table.4に示すような結果を得た。未脱硝部が無い良好な場合の代表的な脱硝体の生成状態をPhoto.2に示す。

Table.4 試験結果

ウラン濃度 (gU/l)	供給液量 (l)	未脱硝部の 有 無	面積密度 (gU/cm ²)
300	3.2	有	0.60
	3.8	有	0.72
	4.6	有	0.87
	6.4	無	1.21
400	2.8	有	0.70
	3.8	有	0.96
	3.8	無	0.96
	4.8	無	1.21
	5.8	無	1.46

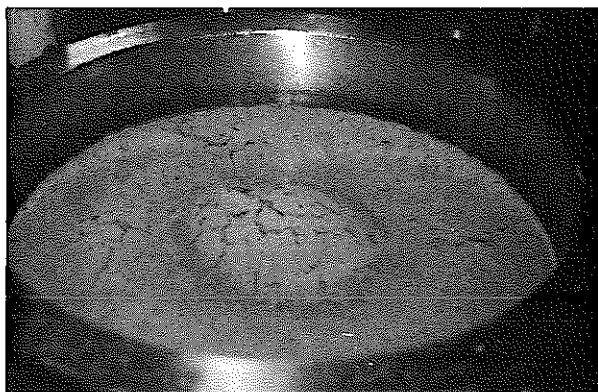


Photo.2 脱硝体（未脱硝部が無い良好なもの）

300gU/l, 400gU/lとも未脱硝部が無い良好な脱硝体が得られていることから、初期のウラン濃度は未脱硝部の残留に影響しないことが考えられた。また、供給液量と未脱硝部の残留との関係も見られなかった。しかし、ウラン濃度と供給液量から求めた供給ウラン量を脱硝皿面積で除した値で比較してみると、面積密度が0.96 g/cm²以上の場合に未脱硝部が残留しない良好な脱硝体が生成した。

以上より、運転条件をTable.5に示すように変更した。この条件で脱硝し生成した粉末の物性を評価した結果、ペレット製造用原料粉としての製品仕様を満足することを確認した。なお、約4年間の工学試験で約3トンのUO₂を転換した。

Table.5 最適運転条件

設 定 項 目	設 定 値	備 考
マイクロ波出力	5 kW	オープン①②③
	10 kW	オープン④
硝酸ウラニル液	ウラン濃度	400 gU/l
	液 量	3.8 l/皿
各ステップの処理時間	25分	—

4. 結論

以上述べたように、ターンテーブル方式によるバッチ連続試験の結果、良好な脱硝体を生成する運転条件を確立し、延べ約3トンのUO₂粉末を転換し、新型転換炉原型炉「ふげん」焼料用原料粉の一部として供給した。

－参考文献－

- (1) 橋本 裕、「連続脱硝試験設備の開発」、動燃技報No. 56 (1985年12月)
- (2) 橋本 裕、有重達志、川戸喜実、福本道雄、峯志津雄、「連続脱硝試験設備の開発(Ⅰ)」日本原子力学会要旨集(第2分冊), J5 (1985年)
- (3) 大内 仁、高橋芳晴、木原義之、藤咲 栄、広田 隆、「連続脱硝試験設備の開発(Ⅱ)」、日本原子力学会要旨集(第2分冊), H42 (1989年)

5. 硝酸溶液及び劣化溶媒の低温処理 (LOTUS) 基礎試験

大内 仁, 近藤 熟, 鈴木 徹, 岡田 尚

転換技術開発室

Study on Low Temperature Processing of Nitrate Solution and Degraded Solvent.

J. Ohuchi, I. Kondoh, T. Suzuki and T. Okada

LOTUS is the advanced fuel reprocessing concept based on the utilization of the low temperature technologies such as freeze-drying, vacuum distillation and crystallization. The regeneration of solvent with salt-free and the treatment of radioactive liquid waste with high decontamination factors will be achieved by the application of these technologies, resulting in the minimization of waste generation, reduction of radioactivity released to the environment, stable operation for a long period and cost reduction. The laboratory tests for treatment of radioactive solution, regeneration of degraded solvent and plutonium-uranium separation indicate the realization of LOTUS process.

1. 緒 言

低温処理技術は、医薬品・化学薬品・食品等の分離・精製・乾燥操作に広く利用されているが、原子力分野での適用例¹⁾はまだ少ない。低温では物質の反応性が小さく、プロセス安全性の向上、材料腐食の抑制等が期待され、設備の長期安定運転が可能になる。また、物質自身の揮発性も小さいことから、プロセス系内に放射性物質を閉じ込める能力が大きいという特徴もある。さらに低温処理技術は化学反応ではなく、相変化を利用した処理法であるため、対象物の化学変化はなく、二次的に発生する廃棄物も少ない。これらの特徴を生かし得る下記の工程について、放射性溶液及び、溶媒の低温処理技術が適用可能か検討した。

- ① 再処理プロセスの溶媒洗浄工程
- ② 再処理プロセスのPu/U分配工程
- ③ 硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニル溶液の濃縮工程
- ④ 硝酸プルトニウム溶液及び硝酸ウラニルの精製工程
- ⑤ 廃液処理工程

再処理プロセスの溶媒抽出工程で使用するTBP/n-ドデカン系溶媒は、酸、熱、放射線によって分解しDBP等の劣化物が生成する²⁾。この劣化物が抽出操作に悪影響を及ぼすため、炭酸ナトリウム水溶液等を用いたアルカリ洗浄を行い、劣化物を除去している。このため廃液発生量が増大し、また、ナトリウム塩を安定化処分するため、添加剤等により廃棄物量がさらに増大するという問題がある。このアルカリ洗浄に代わる方法として、凍結乾燥法、真空蒸留法、晶析分離法等の低温処理技術を検討した。

また、硝酸系の各種放射性溶液の濃縮・乾燥処理において、加熱蒸発法に代わり、凍結乾燥法及び晶析分離法等の適用を検討した。さらにPu/U分配工程においては、Pu(IV)をPu(III)に還元し、U(VI)と分離しているが、Pu(IV)、U(VI)を同時に希硝酸に逆抽出した後、

晶析分離法により、プルトニウム及びウランを分離する試験を行った。

2. 原理・実験装置

n-ドデカンの蒸気圧は、TBPよりも10数倍高く、TBPはDBPよりも約10³倍蒸気圧が高い(図1)。このことを利

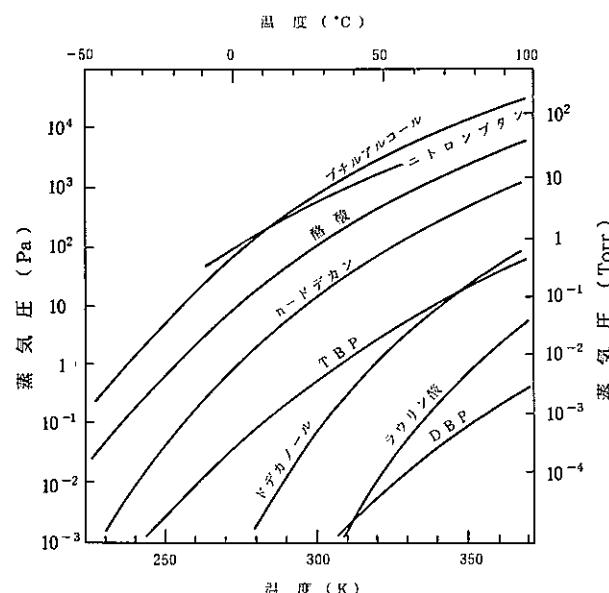


図1 TBP, n-ドデカン及び主要劣化物の蒸気圧曲線

用してn-ドデカン、TBP、DBPを凍結乾燥法及び真空蒸留法により、相互分離する試験を行った。凍結乾燥法は、溶液あるいは溶媒を冷凍し、凍結状態のまま真空排気により、昇華を促進させる方法である。真空蒸留法は液体を低温・減圧下で蒸留処理する方法である。

図2に凍結乾燥装置の概略図を示した。本装置はグローブボックス内に凍結乾燥槽(1)、凝結槽(2)及び、これら両槽内を真空排氣する真空ポンプ(3)(到達真空

度 0.4Pa (0.003Torr) 以下) とで構成されている。凍結乾燥槽(1)内には、冷媒(フロンR502)及び、熱媒体(トリクロルエチレン)が流れている棚($300\times400\text{mm}$)が2段設置され、また、被乾燥物の温度を測定する熱電対、槽内圧を測定するピラニ真空計が設置されている。凝結槽(2)内には、凍結乾燥槽(1)から昇華した蒸気を氷結捕集する凝結コイルがあり、その中を冷媒(フロンR503)が流れている。また、凝結物を融解するためヒータが組み込まれ、さらに、熱電対、ピラニ真空計が設置されている。

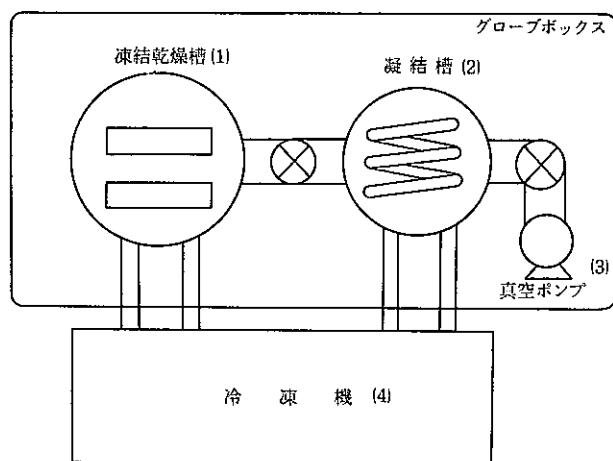


図2 凍結乾燥装置概略

グローブボックス外には2台の冷凍機(4)が設置され、2元冷凍方式を採用し、凍結乾燥槽(1)内の棚を -70°C 、凝結槽内の凝結コイルを -86°C まで冷却する能力がある。

次に晶析分離は、物質の凝固点あるいは溶解度の差により、混合溶液・溶媒から单一成分を凝固あるいは析出させ、固液分離する方法である。*n*-ドデカンの凝固点は -9.6°C 、TBP及びDBPは -50°C 以下であるため -20°C から -10°C に冷却すれば、*n*-ドデカンが先に晶析し、TBP、DBPと分離することができる。

図3は溶媒の晶析分離試験に使用した容器の詳細図である。ガラス製の容器($\phi 56\times70\text{mm}$)の底に厚さ 20mm の発泡スチロールを敷き断熱材として使用した。本容器は 70% エチレングリコール・水を冷媒とした恒温槽内で温度制御した。この恒温槽は $-40\sim50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、 $\pm0.1^{\circ}\text{C}$ で制御できる。

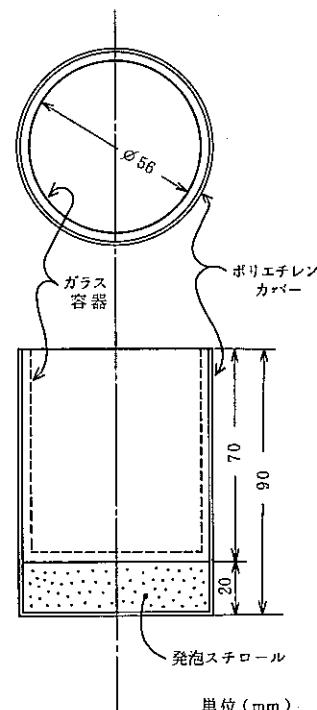


図3 晶析分離試験用容器

3. 試験

3.1 溶媒の凍結乾燥、真空蒸留試験

n-ドデカン、TBPをトレイに入れ、凍結乾燥槽内で $-70\sim-60^{\circ}\text{C}$ に凍結させた後、 $-20\sim0^{\circ}\text{C}$ で真空排気した。昇華熱供給のため、熱媒体温度は $-10\sim0^{\circ}\text{C}$ に制御した。処理終了後、凝結槽内の氷結物を融解し、その成分分析を行った。また、TBP、DBPは $30\sim45^{\circ}\text{C}$ で真空蒸留処理し、同様に処理終了後、凝結槽内の氷結物を融解し成分分析を行い、溶媒の分離効率を求めた。

次に、 30% TBP/*n*-ドデカンを表1の条件で劣化させ、図4のフローに従い、凍結乾燥・真空蒸留処理試験を行った。劣化溶媒及び各々で回収した溶媒は赤外分光分析法で分析した。

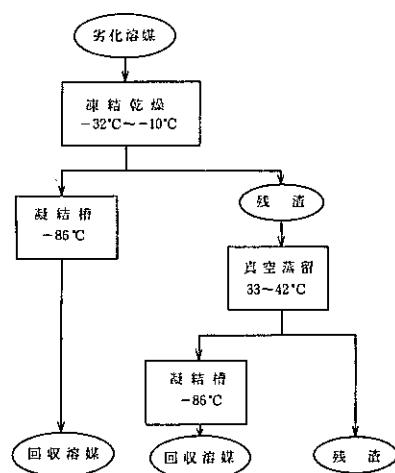


図4 劣化溶媒低温処理フロー

表1 溶媒劣化条件

溶 媒	30% TBP / n-ドデカン
Pu, U 濃度	11.4 gPuℓ⁻¹, 8.8 gUℓ⁻¹
硝 酸 濃 度	0.28 M
放射線 密 度	0.01 Wℓ⁻¹
照 射 線 量	2 kWhℓ⁻¹
温 度	室 温

3.2 溶媒の晶析分離試験

30%TBP / n-ドデカン (50ml) を図3に示した容器を用いて、-20°Cの恒温槽内に静置し冷却した（冷却速度約10°C/min⁻¹）。1時間後、凍結部および未凍結部のTBP, n-ドデカン組成変化を検討した。成分分析はガスクロマトグラフ法で行った。

3.3 硝酸プルトニウム溶液の凍結乾燥試験

硝酸プルトニウム溶液 (0.5~144gPuℓ⁻¹, HNO₃: 3M) を数100mlトレイに入れ、凍結乾燥槽内で-60~-40°Cで凍結させ真空排気した。昇華熱供給のための熱媒体温度は0°Cに制御した。処理終了後、凍結槽内の氷結物を融解し溶液のα分析を行い、除染効率を求めた。

3.4 硝酸プルトニウム・ウラニルの晶析分離試験

硝酸ウラニル溶液 (266gUℓ⁻¹, HNO₃: 1.7M) 10ml, 硝酸プルトニウム溶液 (210gPuℓ⁻¹, HNO₃: 4M) 10mlと、水10mlを-70°Cまで冷凍（冷却速度は約0.5°Cmin⁻¹）した後、冷却を止め静置し、各々の昇温挙動を観測した。

また、硝酸プルトニウム・ウラニル混合溶液 (118gPuℓ⁻¹, 135gUℓ⁻¹, HNO₃: 2.7M) を-45°Cまで冷却し（冷却速度は約0.5°Cmin⁻¹）、溶液中のPu, U分析を行い、硝酸ウラニルの晶析分離効率を検討した。

4. 試験結果・考察

4.1 溶媒の凍結乾燥、真空蒸留試験結果

表2は種々の温度によるn-ドデカン、TBP、DBPの蒸発率と、これら混合溶媒の凍結乾燥、真空蒸留処理の各溶媒の蒸発挙動である。-10°C以下でn-ドデカンは凍結

表2 溶媒の低温処理試験結果

溶媒組成	試料温度(°C)	試料の状態	熱媒温度(°C)	凝結物組成(%)	処理速度(m²m⁻²h⁻¹)
100% n-ドデカン	-20~-10	凍結体	0	100(昇華率)	-
100%TBP	-20~-10 20~40	液体	0 50	2 100(蒸発率)	-
100%DBP	-20~-10 20~40	液体	0 50	0 0(蒸発率)	-
30%TBP / n-ドデカン	-20~-10	凍結体	0	n-ドデカン97 TBP 3	-
	-10~0	凍結体	0	n-ドデカン99 TBP 1	740
5%DBP / TBP	30~40	液体	52	TBP99.7 DBP 0.3	500

状態のまま100%昇華し、TBPは2%蒸発し、DBPの蒸発はなかった。n-ドデカン / TBP混合系からのn-ドデカンの分離効率は、蒸気圧（図1）から10程度であると考えられたが、凝結槽内の組成比から求めた値は約100であった。また、TBP / DBP混合系ではTBPの分離効率は、理論上の10³とほぼ一致した。

30%TBP / n-ドデカンは、硝酸、熱、さらに放射線により劣化が進行し、多種の劣化物を生成する。本試験においては、2kWhℓ⁻¹で極端に劣化させているため、多種多量の劣化物が生成した。図5はn-ドデカンを対照液とした、劣化溶媒の赤外吸収スペクトルである。1040cm⁻¹及び1280cm⁻¹の吸収スペクトルはC=O-P, P=Oに起因するリン酸化合物のものであり、1550cm⁻¹及び1630cm⁻¹の吸収スペクトルは、ニトロ及び亜硝酸エステル化合物に起因するものである。また、1720cm⁻¹はカルボキシル化合物に起因するものである。この劣化溶媒を-32~-10°Cで凍結乾燥処理し、主としてn-ドデカンとその蒸気圧以上の成分を除去し、引続き33~42°Cの真空蒸留で、主としてTBPとその蒸気圧以上の成分を除去した。最終的に高粘性の溶媒が残留した。図6はこの残留物の四塩化炭素を対照液とした赤外スペクトルである。残留物の主成分はリン酸化合物であり、その他カルボキシル化合物、ニトロ化合物、亜硝酸エステル化合物等も検出された。また、メチル基、メチレン基が比較的多く検出されていることから、上記の化合物は炭素数の多い高級脂肪族化合物であると考えられる。一般的にこれらの化合物は粘性が高く、蒸気圧が低いということからも、ここで推定した化合物が劣化溶媒の凍結乾燥・真空蒸留処理後の残留物と一致する。両処理で回収した溶媒の主成分はn-ドデカン、TBPであった。凍結乾燥法・真空蒸留法は、劣化溶媒中のDBPやその他のリン酸基、カルボキシル基、ニトロ基、亜硝酸エステル基等を有する高級脂肪族化合物を分離し、再利用可能なn-ドデカン及びTBPを回収する方法として適用可能である。

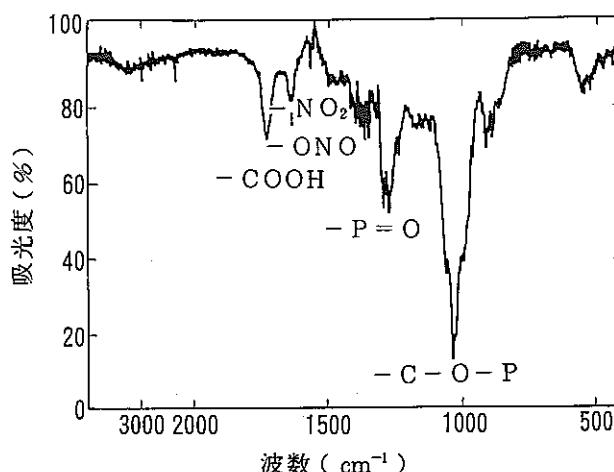


図5 劣化溶液の赤外スペクトル
(対照液:n-ドデカン)

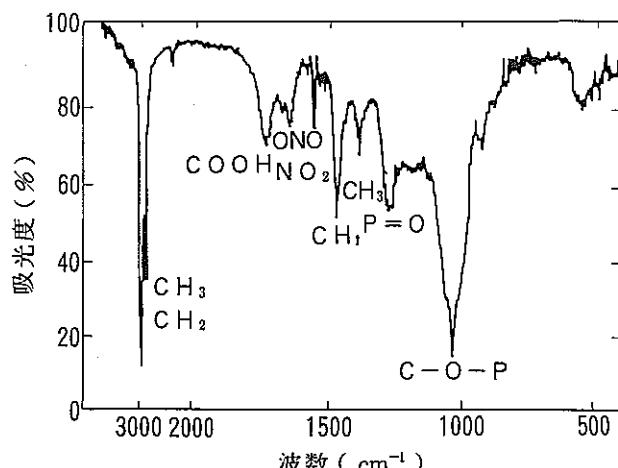


図6 最終残留物の赤外スペクトル
(対照液:四塩化炭素)

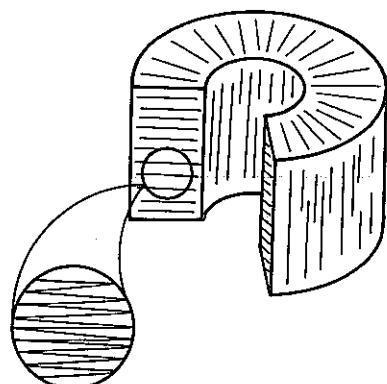


図7 結晶体の断面

4.2 溶媒の晶析分離試験結果

凍結体(針状結晶)は円筒容器(図3)側面から中心に向かってドーナツ状に成長した(図7)。これは溶媒が円筒容器(図3)側面からのみ冷却されるためである。 -20°C (恒温槽の放熱速度 -390cal min^{-1})、1時間の冷却で、30%TBP/n-ドデカン溶媒は5mm厚の凍結体を形成した。凍結部と未凍結部のTBP/n-ドデカン組成に変化は無く、2時間後(凍結体厚10mm)においても、ほとんど変化が見られなかった。しかし、1時間冷却後、 -20°C のエタノールバスの中で粉碎・ろ過した凍結体の組成は、18%TBP/n-ドデカンであり、TBP濃度が減少した。これはn-ドデカンの針状結晶の隙間に取り残されたTBPが、エタノール洗浄によって除去されたためと考えられる。

このためTBPの分離効率を向上させるには、圧力晶析分離法などで効率良くTBPを取り除くか、エタノール洗浄除去などが有効であり、現在検討中である。

4.3 硝酸プルトニウム溶液の凍結乾燥試験結果

硝酸プルトニウム溶液は、凍結後、真空下において水及び硝酸が昇華し、最終的に高粘性体を形成した。さらに排気を続けると、緑色の乾燥体が得られたが、この乾燥体は大気中で直ちに高粘性体に戻った。表3に試験の結果を示す。凝結槽に回収した凝結物の α 濃度は、いずれ

も $10^3 \sim 10^4 \text{Bq m}^{-3}$ であり、グローブボックス内試験のバックグラウンド内であった。よって本処理法での除染係数は低く見積っても 10^4 以上であり、凍結乾燥法が放射性溶液の濃縮・乾燥処理に充分適用可能であるといえる。

表3 硝酸プルトニウム溶液の凍結乾燥処理試験結果

原液($3\text{M}-\text{HNO}_3$)	試料温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱媒体温度 ($^{\circ}\text{C}$)	凝結物 α 濃度 (Bq m^{-3})	除染係数	処理速度 ($\text{m}^2\text{m}^{-1} \text{h}^{-1}$)
Pu濃度 (g l^{-1})	α 濃度 (Bq m^{-3})				
0.5	1.1×10^7	-45	0	8.4×10^3	1.3×10^4
11.4	2.6×10^8	-50	0	9.6×10^3	2.7×10^4
144	3.2×10^9	-40 \sim -60	0	1.7×10^3	1.9×10^4
"	"	"	0	5.6×10^3	5.7×10^4

4.4 硝酸プルトニウム・ウラニル晶析分離試験結果

硝酸ウラニル溶液(266g U l^{-1} , $\text{HNO}_3 : 1.7\text{M}$)は、冷却時に -20°C 付近から黄色結晶が析出しはじめ、 -50°C で完全に凍結した。 $-70 \sim 0^{\circ}\text{C}$ までの昇温過程において、対照液である水は、ほぼ直線的に昇温したが($0.1^{\circ}\text{C min}^{-1}$)、同様に昇温した硝酸ウラニル溶液は、 -44°C と $-35 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 付近とに昇温速度の変化が見られた。前者の昇温速度の変化は、硝酸-水-硝酸ウラニルの共晶点とほぼ一致する。後者の変化は、析出した硝酸ウラニルが再溶解するために溶解熱を要し、温度が上昇しなかったものと考えられる。また、これはこの条件で硝酸ウラニルの晶析温度が約 -20°C であるという、R. G. Hartらのデータ³と一致する。

硝酸プルトニウム溶液(210g Pu l^{-1} , $\text{HNO}_3 : 4\text{M}$)は $-40 \sim -50^{\circ}\text{C}$ で全体的にシャーベット状になったが、硝酸ウラニルのような析出は確認できなかった。 $-70 \sim 0^{\circ}\text{C}$ までの昇温過程においても、対照液の水の昇温速度とほぼ一致し、顕著な変化は見られなかった。

硝酸プルトニウム・ウラニル混合溶液(118g Pu l^{-1} , 135g U l^{-1} , $\text{HNO}_3 : 2.7\text{M}$)は -45°C で2時間静置すると、シャーベットが多少形成し、容器の底には黄色結晶の沈澱が生じた。溶液中のPu, U濃度は、各々 138.8g Pu l^{-1} , 71.9g U l^{-1} であった。析出した黄色結晶は硝酸ウラニルであり、硝酸ウラニル全体の約45%が、晶析により分離された。また、Pu濃度が多少上昇したのは、シャーベットの主成分が水及び硝酸であり、相対的に硝酸プルトニウムが未凍結の溶液中に濃縮されたためと考えられる。これらのこととは晶析分離法が、①硝酸プルトニウム・ウラニル混合溶液からの硝酸プルトニウム、硝酸ウラニルの分離、②硝酸ウラニルの精製法、③硝酸プルトニウム溶液の濃縮法などに適用可能であるといえる。

5. 結論

以上、凍結乾燥法、真空蒸留法、晶析分離法等は、核燃料サイクルを高度化させる低温処理技術として、溶媒再

生、Pu/U分離、精製、濃縮、乾燥等の工程に適用可能である結果を得た。しかし、これらは基礎試験の結果であり、処理能力が従来法に比べて小さい等の解決すべき課題は存在する。今後これらを解決するため、方法・装置の改良や連続化プロセスの検討を、基礎試験と並行して行う予定である。

- 参考文献 -

- 1) Stanley E. Logan & Glenn A. Whan, "Breakthrough Advances in Vacuum Freezing ; Applications to Low-Level Liquid Radioactive Waste Processing", Waste Management' 89, Proc. of the Symposium on Waste Management at Tucson, Arizona, 1989
- 2) J. Y. Pasquiou et al., CEA - CONF 9091, (1987)
- 3) R. G. Hart and G. O. Morrist, "Crystallization Temperature of Uranyl Nitrate-Nitric Acid Solution", Prog. Nucl. Energy 2. (1958)
- 4) J. Ohuchi et al., Low Temperature Utilizing System for Nuclear Fuel Cycle Technologies (LOTUS), ENC' 90 Transactions, 4 (1990)
- 5) 廃溶媒の処理方法, 特許 公01-311296
- 6) プルトニウム、ウラン溶液処理方法
特許 公01-316690
- 7) 高レベル放射性廃液の処理方法
特許公10-316694
- 8) 凍結真空乾燥法を用いた核燃料再処理方法
特許 公01-316695
- 9) 溶媒洗浄方法, 特許 公02-012095
- 10) 溶媒精製方法, 特許 公02-038998
- 11) 使用済燃料の処理法, 特許 公02-069697
- 12) 凍結真空乾燥法による放射性ヨウ素の回収及び貯蔵方法, 特許 公02-087099
- 13) 核燃料サイクルから発生する使用済溶媒の分離精製方法, 特許 出02-95351
- 14) 核燃料サイクルから発生する使用済溶媒の抽出分離方法, 特許 出02-214661
- 15) 硝酸プルトニウム溶液の低温濃縮方法, 特許 出02-263378
- 16) ウラン・プルトニウム混合溶液からのウランおよびプルトニウムの分離方法, 特許 出02-263379

6. マイクロ波共転換MOX粉末の熱処理効果

沼田浩二, 高橋芳晴, 大内 仁

転換技術開発室

Heat Treatment Effect on the Dissolubility of MOX powder

By K. Numata, Y. Takahashi and J. Ohuchi

Two Kinds of UO_2-PuO_2 (MOX) powders prepared by microwave co-denitration and mechanical blending were heated up to 1700°C in 5% H_2 -95% N_2 gas and dissolved in the nitric acid. The heat treatment is effective to progress the solid solubility of the microwave co-denitration MOX powder and improve the solubility in the nitric acid solution.

1. 緒 言

MOX燃料製造に伴い発生する燃料スクラップは、熱処理・溶解・溶媒抽出を行った後、酸化物粉末に転換し、燃料製造工程にリサイクルしている。

Pu/U比の高い未焼結燃料スクラップの場合、溶解性が悪いため、溶解の前処理として成型・焼結という熱処理を実施して PuO_2 及び UO_2 の固溶化による溶解性向上を図っている。今回、共転換MOX粉末の溶解性が機械混合粉末に比べ高いことに着目し、粉末状態のまでの熱処理を実施することで実用レベルの溶解性が達成し得ることを確認したので報告する。

2. 試験装置および方法

2.1 試験装置

(1) 热処理装置

粉末の熱処理に用いた電気炉の仕様・概略図をFig.1に示す。

(2) 溶解装置

MOX粉末溶解試験装置はFig.2に示すとおり、マントルヒータ（出力：100W）100ml三口丸底フラスコ（硬質ガラス）及び蛇管冷却器から構成されている。

2.2 試験方法

(1) 热処理試験

Table1に示す供試体 PuO_2-UO_2 粉末各50gをタングステンボード（ $80^{\text{L}} \times 40^{\text{W}} \times 10^{\text{H}}\text{mm}$ ）に入れ、還元ガス（95% N_2 -5% H_2 ）を $30\text{l}/\text{min}$ で供給し、1700°C（昇温速度400°C/hr）で2時間保持した。

熱処理後の粉末について、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察、平均粒径 (SSS : μm)、比表面積(BET : m^2/g)の測定およびX線回折を実施した。

(2) 溶解試験

熱処理した PuO_2-UO_2 粉末約1.8gを10Nの HNO_3 、50mlに入れ、沸とう状態で溶解した。

サンプリングに際しては、サンプル量と同量の10Nの HNO_3 を添加し、溶解液量を一定にするようにした。

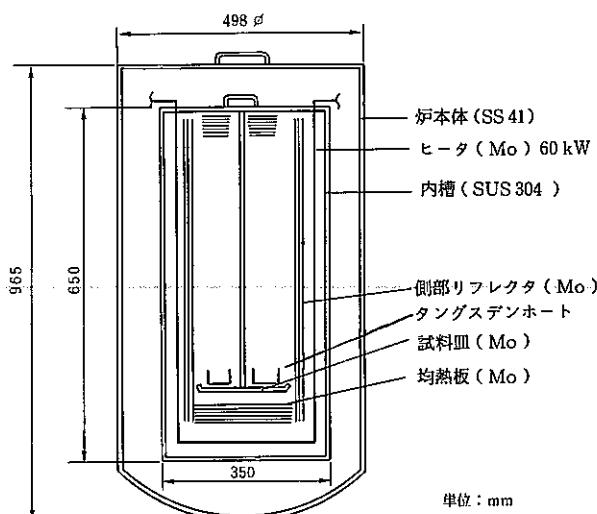


Fig. 1 热処理装置（電気炉）概略図

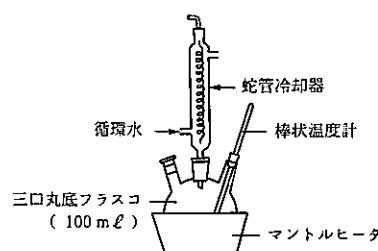


Fig. 2 MOX 粉末溶解試験装置

Table 1 MOX 粉末（供試体）の物性

粉 末	Pu/U比	比表面積 (m^2/g)	平均粒径 (μm)
共転換粉末	20	3.95	0.72
	1	4.40	1.70
	1/3	4.69	0.60
機械混合粉末	1	—	—

3. 試験結果及び考察

(1) 粒成長に及ぼす熱処理の影響

Photo.1に示すように、熱処理後の粉末のSEM像を観察した結果、Pu/U比=1の場合、機械混合粉末に比べ共転換粉末の粒成長が顕著であった。

Table2に示すように共転換粉末の平均粒径は、1.7 μm から25 μm まで大きく成長し、比表面積は、4.40 m^2/g から0.65 m^2/g に小さくなる。

また、共転換粉末のPu/U比を変えた場合、Photo.2に示すようにPu/U比=20の場合は、一次粒子が凝集しているだけで融着している状態ではない。Pu/U比=1/3になると、粉末粒子は大きく成長し、比表面積が4.69から0.04 m^2/g 、平均粒径が0.6から5.0 μm に変化している。

Table 2 热処理粉末の BET・SSS

粉 末	Pu/U比	比表面積 (m^2/g)		平均粒径 (μm)	
		熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後
共転換粉末	20	3.95	—	0.72	—
	1	4.40	0.65	1.70	25.0
	1/3	4.69	0.04	0.60	5.00

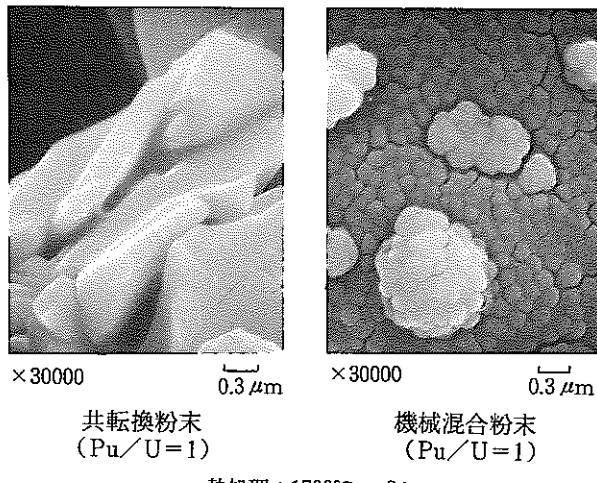


Photo. 1 热処理剤粉末の SEM 像

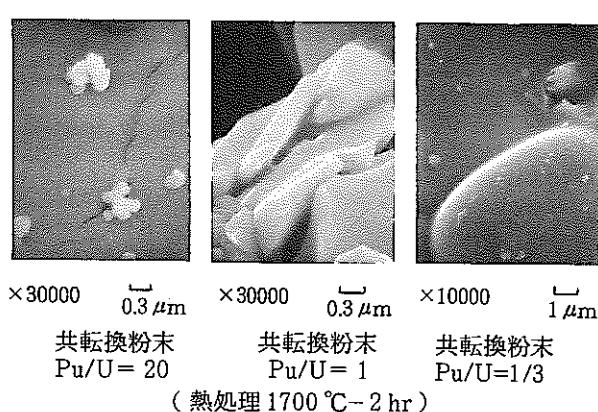


Photo. 2 Pu/U 比の異なる熱処理粉末の SEM 像

共転換粉末は、溶液（硝酸プルトニウム、硝酸ウラン）状態で混合して粉末に転換するため、Pu、Uが均一に混合された粉末になることが粒成長の一因と考えられる。

(2) 固溶化に及ぼす熱処理の影響

Fig.3の熱処理MOX粉末のX線回折チャートに示されるように、Pu/U比の小さいMOX粉末の方が固体(U-Pu)O₂ピークの割合が多い。

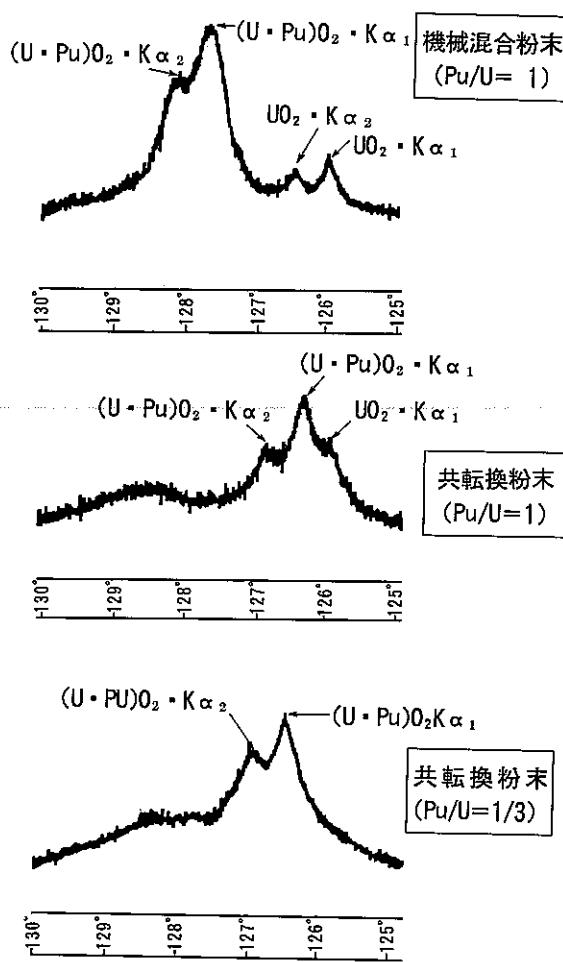


Fig. 3 热処理 MOX 粉末 X 線回折チャート

(3) 溶解性に及ぼす熱処理の影響

PUO₂-UO₂粉末に熱処理を実施した場合の溶解性の向上を、Fig.4及びFig.5に示す。

共転換粉末は、Fig.4に示すように機械混合粉末に比べ溶解速度が相当に速い。又Pu/U比=1の粉末の溶解率と比較してみるとPuの溶解率は、2倍以上向上していた。

Pu/U比=1/3の共転換粉末は、1.5時間ではほぼ100%溶解しており、Pu/U比1の場合と大きな差がある。

なお、Pu/U比=20の共転換粉末については、同溶解条件ではほとんど溶解しなかった。

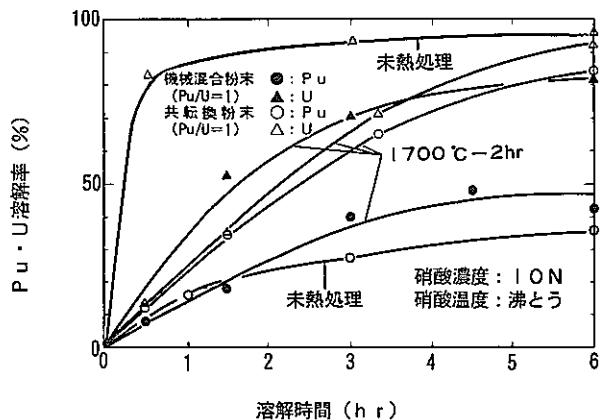
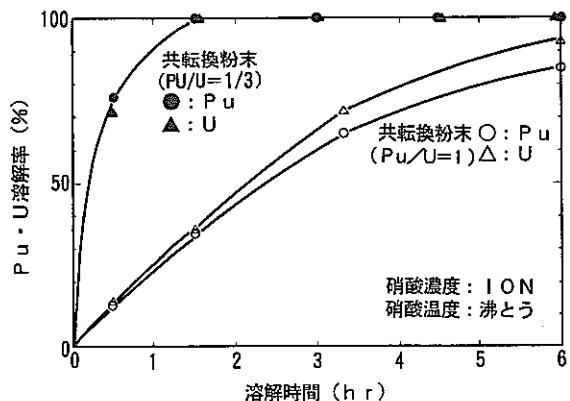


Fig. 4 機械混合粉末及び共転換粉末の溶解性

Fig. 5 Pu/U 比の異なる熱処理粉末の溶解性

4. 結 論

$\text{PuO}_2 - \text{UO}_2$ を粉末のまま $95\% \text{N}_2 - 5\% \text{H}_2$ 還元雰囲気下で $1700^\circ\text{C} - 2\text{hr}$ の熱処理を行い、粉末の粒成長、固溶化、溶解性の向上に及ぼす熱処理の影響について以下の結論を得た。

- ① 热処理の影響は、機械混合粉末より共転換粉末の方が大きい。
- ② 热処理の影響は、 Pu/U 比が小さい粉末が大きく粒成長及び固溶化が進み、溶解性も向上する。
- ③ Pu/U 比 = $1/3$ の共転換粉末は、約1時間で硝酸に溶解する。

- 参考文献 -

- (1) 小泉益通：“ $\text{PuO}_2 - \text{UO}_2$ 燃料の固溶と均一性についての評価”，PNC-SN841-70-36
- (2) 秋山秀夫：“プルトニウム化合物の溶解試験”，PNC-SN841-54
- (3) 沼田浩二、高橋芳晴、大内仁：“MOX粉末溶解性に及ぼす熱処理効果”，原子力学会予稿集1990 L-10

7. 複合材料中の水分移動現象

河原喜幸

遠心法設計開発室

Moisture Transfer in Composite Materials

N. Kawahara

An experimental study of moisture absorption and desorption was undertaken to grasp the mode of moisture transfer that occur in moisture absorption and desorption by composites. This study revealed that the mode of moisture transfer in composites was explained as Fickian diffusion. The equilibrium moisture content and the diffusion coefficients were measured and from this information it became possible to predict the moisture content exactly.

1. 緒言

複合材料は金属材料に比べて軽量化が図れ、しかも高剛性、高強度で耐疲労性があるため、航空機や人工衛星において1次構造部材としての利用が進められている。一方、ウラン濃縮遠心分離機においても、主要部品の材料の候補として複合材料が考えられ、そのための調査・研究が進められている。今回、それら研究の一環として複合材料と水分との関係について調査研究を行った。

複合材料は水分を吸収したり、条件によっては吸収された水分を放出するといった性質をもっており、その結果力学的特性が変化したり、変形が生じたりするという問題が考えられている。また、遠心分離機の場合、真空系で取扱うため、水分放出による系内の圧力上昇や、放出された水分と六フッ化ウランとの反応といった遠心分離機特有の問題も考えられる。

複合材料を遠心分離機用材料として使用するためには、このような水分による各特性、機能への影響を定量的に把握し、設計あるいは製造プロセスに反映させる必要がある。

本報では、複合材料が水分を吸収したり放出したりする現象を実験的に把握し、その結果をもとに材料中の水分移動に関して検討を行った。

2. 実験方法

今回の試験では、複合材料に対する水分吸収量及び放出量それぞれについて測定を行った。

水分吸収量の測定では、真空ベーキングにより材料中の水分を完全に枯らした後、一定の湿度条件あるいは水中に浸漬させ、定期的に重量測定を行い材料中の水分量Cを求めた。

$$C = C(t) = \frac{W_1 - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

ここで、W_dは材料の乾燥重量、W₁は水分を吸収した材料の重量である。

一方の水分放出量の測定は、水分を吸収した材料を図1に示す真空装置に組込み、ビルドアップ法でガス放出

量Qを求めた。真空容器の容積をV、圧力をP、時間をtとするとQは式(2)で求めることができる。

$$Q = Q(t) = V \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \quad (2)$$

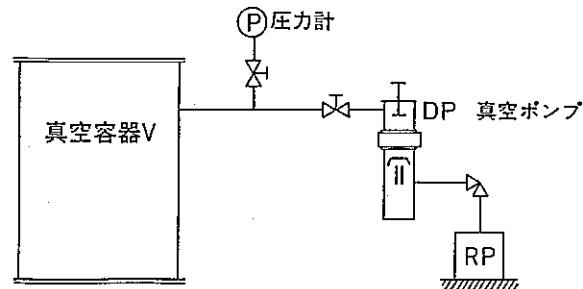


図1 試験装置の概要

また、この結果から放出されたガスの質量Wは以下のようにして求めることができる。

$$P \cdot V = \int Q dt \quad (3)$$

$$W = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} \quad (4)$$

ここで、Mは分子量、Rはガス定数、Tは温度である。

3. 結果と検討

3.1 水分吸収量測定結果

材料をある湿度雰囲気あるいは水中に浸漬させた条件下得られた水分吸収量測定結果を図2に示す。

また、このようにして求めた水分吸収量のうち、最終的に平衡に達した条件での水分量C∞を相対湿度R_Hを横軸として整理すると図3の結果が得られた。温度条件によって平衡に達するまでの時間に差がみられるが、平衡に達した状態での水分量は温度には無関係で相対湿度R_Hによって決まり、今回の試験結果から平衡水分量C∞を以下のような式で表すことができた。

$$C_{\infty} = 0.425 \left(\frac{R_H}{100} \right)^{1.42} \% \quad (5)$$

一方、水中に浸漬させた条件での試験結果をみると特に図2のT=25°Cの比較にみられるように、平衡水分量

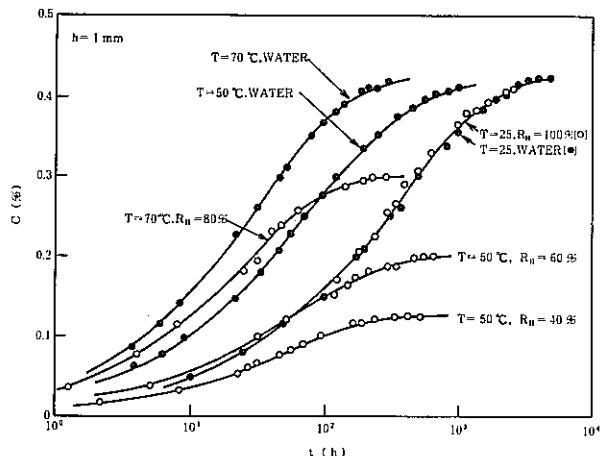
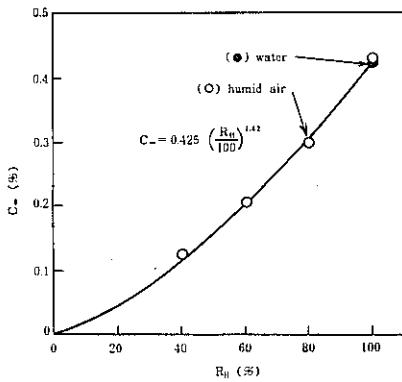


図2 水分吸収量測定結果

図3 平衡水分量C_e

及び平衡に到達するまでの時間共に相対湿度100%の結果と良く一致しており、この結果より材料を水中に浸漬させた場合と湿り空気にさらした場合の水分吸収は同一メカニズムで発生していることがわかった。

3.2 水分放出量測定結果

複合材料を真空中に置いた時に、材料中から放出されるガス量を測定した結果として、図4は温度条件を固定し初期水分含有量C₀(t=0)をパラメータとした時の結果、図5はC₀を固定条件として温度Tをパラメータにした時の結果を示したものである。

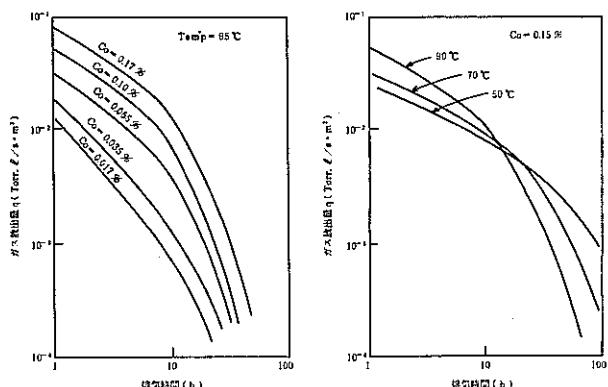


図4 水分放出量(T一定)

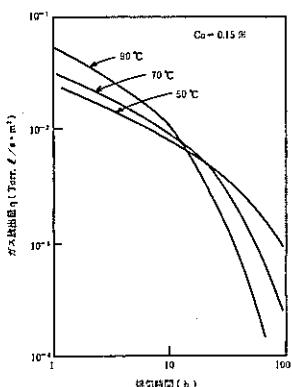
図5 水分放出量(C₀一定)

図4の場合、C₀の条件が異なるためガス放出量qの絶対値には差が生じているが、時間に対しほぼ同じ傾きでqが低下していることがわかる。

一方の図5をみると、明らかに温度の差により傾向の違いが現れており、温度の高い条件ほど初期段階でのqが大きく、逆にある時間排気した後のqの低下がはやいことがわかる。

今回得られたガス放出量を金属材料の場合と比べるため、今回の試験で用いた真空容器について、リファレンス用としてガス放出量を測定した結果を図6に示す。

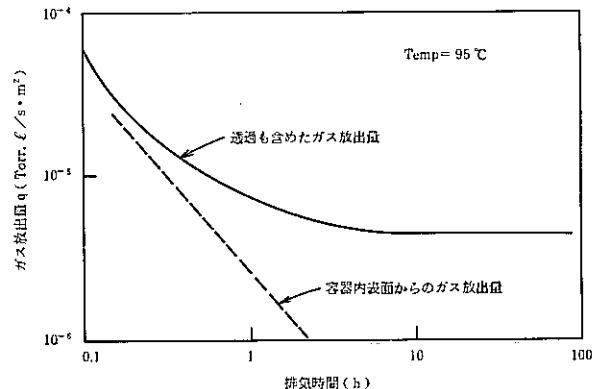


図6 真空容器からのガス放出

この真空容器の材質はAl-Mg-Mn系アルミニウム合金で内表面を研磨処理したものである。実線で示した値は8時間以降q=4.5×10⁻⁶Torr·l·S⁻¹·m⁻²程度で平衡状態を示しているが、これはガスケットにバイトンを用いているため、外気からの透過が発生しているものと考えられる。したがって、容器の表面、即ち金属面から放出されるガスは図中に破線で示した値ということになり、例えば1時間排気時点でのガス放出量でみると約2.5×10⁻⁶Torr·l·S⁻¹·m⁻²という結果が得られる。同じ温度条件である図4の結果と比べてみると、1時間排気時点でのqはC₀の条件によても差があるが10⁻¹~10⁻²Torr·l·S⁻¹·m⁻²であり、複合材料の方が10⁴桁もガス放出量が多いという結果が得られた。

3.3 拡散方程式を用いた結果の解析

これまでの実験結果から、材料が水分を吸収あるいは放出し平衡に達するまでの時間は、たとえば図2で示したように材料の厚みが1mmと薄いにもかかわらず常温付近(25°C)では1000時間以上もかかっていること、また湿り空気にさらした場合と水中に浸漬させた場合の水分吸収特性が一致しているといったことを考慮すると、材料中の水分移動は分子レベルで行われる拡散現象によるものであるということが考えられる。

そこで、今回得られた結果を拡散方程式を用いて検討した。

いま、材料中の任意の点における水分濃度をC、拡散係数をDとし、フィックの拡散方程式を1次元で表すと式(5)となる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

ここで、材料中の平均水分濃度 \bar{C} を以下と定義し

$$\bar{C} = \frac{1}{h} \int c dx \quad (6)$$

拡散方程式を解くと式(8)を求めることができる。

$$t=0 \text{ のとき } \bar{C}=C_0 \quad (7)$$

$$t=\infty \text{ のとき } \bar{C}=C_\infty$$

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_\infty-C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} \exp \left[-\frac{(2j+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{h^2} \right] \quad (8)$$

t は時間、 h は板厚である。

式(9)は拡散初期段階で適用できる近似解を表したものであり、濃度変化が $(t/h^2)^{1/2}$ に比例していることがわかる。これより拡散係数 D を式(10)のようにして求めることができる。

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_\infty-C_0} = 4 \left(\frac{D \cdot t}{\pi \cdot h^2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{\bar{C}-C_0}{C_\infty-C_0} \right)^2 \left(\frac{h}{\sqrt{t}} \right)^2 \quad (10)$$

拡散係数 D は理論的には式(11)のように表される。

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Ed}{R \cdot T} \right) \quad (11)$$

Ed と R はそれぞれ拡散のポテンシャルエネルギーとガス定数である。

ここで、今回の実験で得られた水分吸収、放出特性をもとに拡散係数を求めた結果を図7に示す。

この図から、水分吸収特性から求めた値と水分放出特性から求めた値が良く一致していることがわかる。このように、材料内部の分子が吸収される方向に移動する場合でも逆に放出される方向に移動する場合でも同じように取扱うことができる、拡散理論による現象を実験的に確認することができた。

また、試料を水中に浸漬させた時の結果から求めた拡散係数も他の方法で求めた値と一致しており、この結果より、拡散係数は試料を水中に浸漬させるという簡単な方法で測定できるということがわかった。

図7に示した特性は式(11)で示されるように $1/T$ に対し縦軸を対数で表すと左上りの直線的な傾向を示しており、実験データから式(12)のように温度を変数とした式に表すことができた。

$$D = 5.76 \exp \left(-\frac{5438}{T} \right) \text{ mm}^2/\text{s} \quad (12)$$

次に、式(12)を式(8)に代入して求めた水分量と実験データとの比較を行った。図8は材料の板厚を固定条件とし温度をパラメータにした結果で、図9は温度を固定条件とし板厚をパラメータにした時の結果を示したものである。式(12)の拡散係数は $(\bar{C}-C_0)/(C_\infty-C_0) < 0.5$ のデータを用いて求めたものであるが、 $(\bar{C}-C_0)/(C_\infty-C_0) > 0.5$ の領域においても計算値と実験値が良く合

致している結果が得られた。

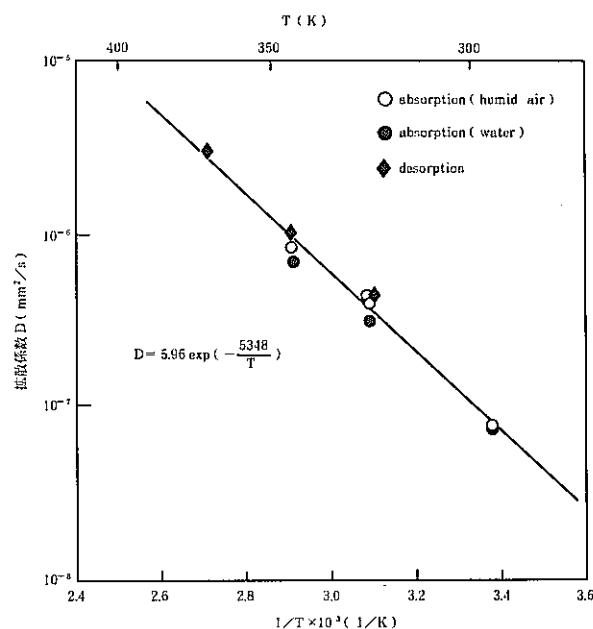


図7 拡散係数測定結果

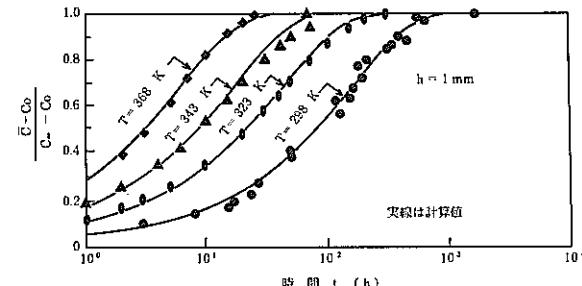


図8 計算値と実験値の比較（温度パラメータ）

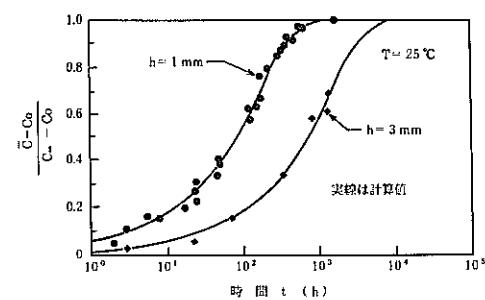


図9 計算値と実験値の比較（板厚パラメータ）

以上より、複合材料が水分を吸収したり放出したりする現象を拡散方程式を用いることによって正確に予測できる結果を得ることができた。

4. 結論

複合材料中の水分吸収量、放出量の実験結果をもとに検討を行った結果、材料中の水分移動が拡散によって生じていることがわかった。

また、材料物性として平衡水分量 C_∞ 、拡散係数 D を通常簡単に計測できる相対湿度 R_{sh} 、温度 T を変数とした形式で求めることができた。特に拡散係数に関しては、試料を水中に浸漬させるという簡単な方法で測定できるということを確認した。

以上の試験、検討結果により、水分吸収、放出いずれの場合でも材料中の水分量を正確に予測することが可能となった。

－ 参考文献 －

- (1) C.-H. Shen and Springer : Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials, J. Composite Materials, Vol. 10, (1976), 2-20
- (2) C.-H. Shen and Springer : Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquieds and in Humied Air, J. Composite Materials, Vol. 13, 131-147 (?)
- (3) Stephen W. Tsai and H. Thomas Hahn : 『複合材料の強度解析と設計入門』8章, 日刊工業新聞社 (1986)
- (4) 熊谷寛夫, 富永五郎, 辻泰, 堀越源一 : 『真空の物理と応用』3章, 裳華房 (1988)

8. バランス技術の知識ベース化(1)

菊地清隆*, 上妻 守*, 藤原 敏**

* 遠心法設計開発室 ** 本社核燃料施設計画部ウラン濃縮課

Development of Balancing Techniques Using Knowledge Engineering

K. Kikuchi, M. Kamizuma, S. Fujiwara

A gas centrifuge for uranium enrichment has a vertical cylinder supported by bearings. This cylinder may be modeled as a flexible rotor supported at both ends from the mechanical viewpoint. It is very difficult to balance it because of many critical speeds. The object of this paper is to present techniques for increasing the efficiency and the accuracy of the balancing. Specifically, these techniques were established by the judicious use of the knowledge bases which were obtained by analyzing our accumulated data.

1. 緒 言

ウラン濃縮用遠心分離機は、高周速で回転する回転胴内にUF₆ガスを流通させ、遠心力により²³⁵Uの濃縮を行うものであり、この回転胴を振動モデルとして表すと、バネ及びダンピングの作用を持つ軸受によって両端を支持された綫型弾性回転体と見なすことができる。この回転体においては、その製作時における偏肉分布、曲がり、芯ズレ等がアンバランスとして増幅され回転性能に大きく影響を及ぼし、アンバランスが大きくなつた場合には、回転胴各部の振動振幅が増大し、軸受の焼きつき等が生じ、最悪の場合には回転胴の破壊に至る。

従って、製作した回転胴については必ず回転試験を行い、回転胴各部の振動振幅からこのアンバランスを評価し、許容レベル以上である場合には、そのアンバランスと釣り合うような修正オモリを回転胴に貼り付けて振幅を小さくする、いわゆるバランス修正作業が必要である。

弾性回転体である回転胴は、振幅が急激に大きくなる幾つかの固有振動数を持っており回転数がこれに一致した場合（危険速度）には、それぞれの固有振動特有の振動モードで回転胴各部の振幅が大きくなる。従って、弾性回転体のバランス修正を行う場合には、常にこの振動モードを考慮する必要がある。考慮すべき振動モードの数が少ない（曲げモード2次以下）場合については、そのバランス修正法や制御法についての研究⁽¹⁾⁽²⁾も行われているが、遠心分離機の場合にはこの振動モードの数が多いため、回転胴のどの位置にどの程度の修正オモリを貼り付けるかを決めるることは極めて難しく、従来はバランス確認のための回転試験→バランス修正の繰り返しを何度も行う場合が多かった。遠心分離機の回転胴は高周速で回転することから、バランス確認のための回転試験では昇降速に多大な時間を要するため、バランス修正が適切でなければ、回転胴の製作工数が大となり、製作コストの上昇につながる。また、このような場合の結果として、修正オモリが必要以上に貼り付けられる等するため、10年間連続運転を行う遠心分離機の信頼性に対して懸念も生じることとなる。

本論文は、このバランス修正の高精度化、並びに効率化を図るために、これまで当室において開発してきた成果をまとめたものである。具体的には、(1)バランス修正において前提となるアンバランスを高精度に特定するための手法の開発、(2)バランス修正条件を求める際に用いる影響係数の高精度化手法の開発、(3)修正オモリを貼り付ける修正面を効率的に決定するための手法の開発、(4)バランス修正条件を容易に決定することができるバランス計算プログラムの開発等であるが、ここでは特に(1)及び(2)項について記述する。これらの手法は、実際のバランス修正作業において得られた様々な知見を知識ベース化し、それを詳細に検討した上で改善、工夫を図り実用化させたものである。このような手法の活用により、現在はバランス修正作業を高精度で効率的に行うことができるようになっており、実際のバランス作業工数が大幅に低減されている。

2. バランス修正作業

2.1 弾性回転体

一般的に回転体は、剛性回転体と弾性回転体に分けられる。剛性回転体は図1⁽³⁾に示すように、太くて、固い剛性の高い回転体であり、アンバランスによる遠心力は、回転胴の角速度ωの2乗に比例して増大する。また、この遠心力による反力は、重心からの距離に応じた分力として両端の軸受に加わるが、この軸受反力は回転体内の任

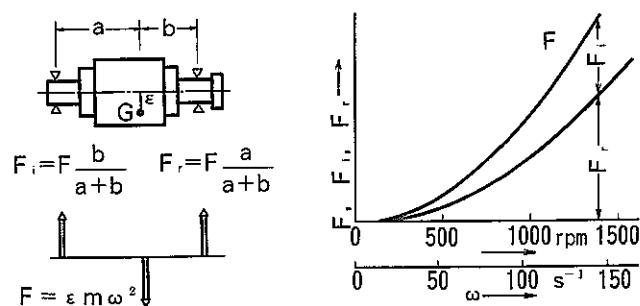


図1 不つりあいのある剛性ロータ（ロータ質量m、偏心率 ϵ ）での回転する遠心力Fと軸受反力 F_r 、 F_t

意の二つの面に適当な釣り合いオモリを貼り付ければ消去することができ、バランス修正としては簡単である。

これに対して、弾性回転体は図2⁽³⁾に示すように剛性が低い回転体であり、この場合には遠心力による回転体の弾性変形量 ρ を考える必要がある。この変形量 ρ は回転胴の角速度 ω の関数となるため、回転数により変形量は変わり、従って遠心力も回転数により変化する。具体的には、回転数が低いときの遠心力は、剛性回転体と同様に回転数の2乗に比例するが、回転数が高くなつて ω が固有振動数（危険速度⁽⁴⁾）に一致すると遠心力は極めて大きくなり、理論上は無限大となる。さらに回転数が高くなると、こんどは急激に遠心力が小さくなり、最終的には初期の偏心量に起因した復元力に漸近していく。この時、回転体には遠心力による変形量が振動振幅として現れ、同様な変化を示すこととなる。狭義には遠心力による回転体の変形量 ρ が偏心量 ε より大きくなる回転数領域 ($\omega \geq \sqrt{\frac{k}{m}}\omega_n$ ω_n : 角速度が固有振動数に一致する点、すなわち危険速度) で運転される回転体を弾性回転体と呼ぶことが多い。ここで危険速度における遠心力すなわち振動振幅は、回転の加速度が大きければ無限大となることはないが、弾性回転体におけるバランス修正はこの危険速度を考慮する必要があるため、前記の剛性回転体に比べて格段に難しい。

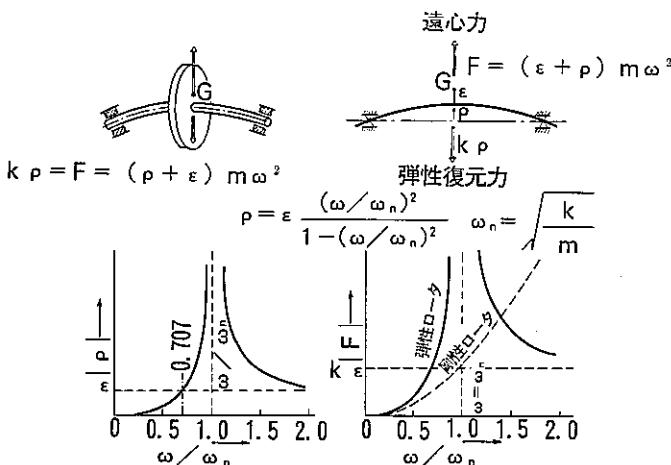


図2 弾性ロータの軸たわみと回転する遠心力

2.2 振動モードとバランス修正

前述のように弾性回転体においては、振動振幅が急激に大きくなる危険速度が存在し、模式的には回転胴の振動振幅は回転数と共に図3に示すような軌跡となる。製作誤差等によるアンバランスが大きいと危険速度における振幅も大きくなり、例えば図3に示したように四次危険速度までは許容値以下の振幅であっても、五次危険速度において振幅が急激に大きくなったり、五次危険速度までは比較的小さいものの、その後回転数の上昇に伴って振幅が大きくなったり等、ものによって様々な振幅変化が現れる。これは、回転胴個々にアンバランス量が異なっているという理由の他に、危険速度毎に回転胴各部

の振動の仕方に差があるために同一のアンバランス量でもその場所により振幅の大きさが違つくることによるもので、このような危険速度毎における振動の仕方を危険速度における振動モードと呼んでいる。

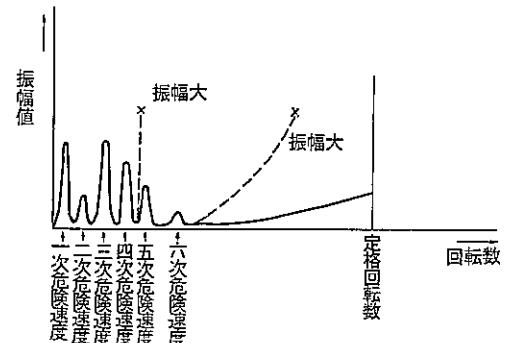


図3 危険速度と振幅値

図4は代表的な振動モードを示したものであるが、例えば一次危険速度における振動モードは両端と逆位相に胴中央部が大きく振動する特徴を持っていて、アンバランスが胴中央部にあった場合に最も振幅が大きくなることを意味している。バランス修正という観点からは、この影響の最も大きい場所を修正面としてここに修正オモリを貼り付けることで、修正オモリを最も小さくすることができます。しかし、一次危険速度においては胴中央部の修正面が最も有効であるが、二次危険速度においては振動モード（各危険速度は次数により異なるモードで振動する。すなわち危険速度次数により同じ場所での修正比率は異なる。）が異なるため今度はほとんど影響しなくなる。バランス修正においてはこのような各危険速度における違いを十分考慮して修正面を検討する必要がある。図5はこのバランス修正の考え方を示したものである。まず予め各修正面にオモリを貼り付けた時の振幅変化を影響係数という形で求めておく。例えば三次危険速度における振動振幅 (A_{M3}) が許容値を超えている場合には、最も影響の大きい修正面⑧に先に求めた影響係数 a_{M3} 、⑧を用いてアンバランス量を打ち消す修正オモリ量 $m⑧$ を算出し、貼り付けるという手順となる。しかし、この際同時に考えなければならないのは、各危険速度における振動モードが異なるため、ある危険速度の修正により他の危険速度における振動が大きくなる場合があり、図示の例では三次危険速度の修正で選択した修正面に修正オモリを貼り付けることにより、一次危険速度の振幅 (A_{M1}) が大きくなってしまうこととなる。すなわち、これは図3で示した場合のように五次危険速度の振幅を小さくするためのバランス修正を行う際には、五次危険速度の振動モードは勿論のこと他の危険速度の振動モードも考慮した上で修正面並びに修正オモリ量を決定しないと、例え五危険速度が小さくできても、今度は他の危険速度における振幅が大きくなってしまうこととなる。従って、危険速度の数が多いほど、考慮すべき振動モ-

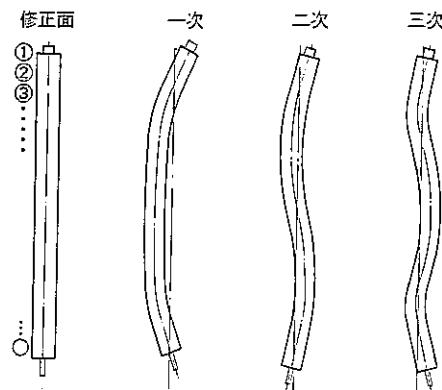


図4 振動モードと修正面

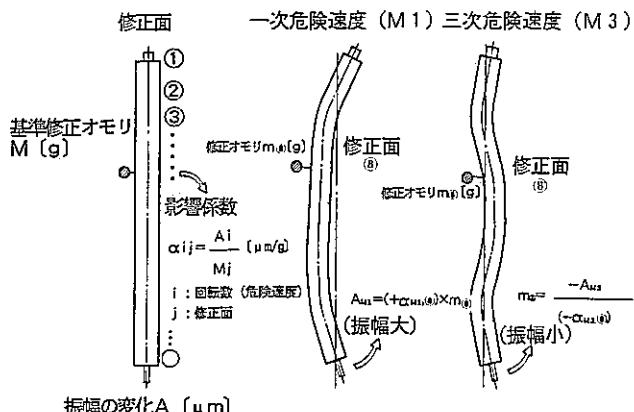


図5 修正オモリによる振幅の変化

ドもたくさんありバランス修正条件を決定することは極めて難しくなる。

3. アンバランスの特定

3.1 目測定規の活用

バランス修正を高精度に行うための前提として、危険速度における振幅を大きくさせているアンバランスの大きさと位相を正確に把握する必要がある。図6は実際の回転試験時に計測された振動軌跡である。この図でもわかるように危険速度を通過する前後における振動軌跡は大きさが変わるものでなく、基準点に対する位相も変化するため極座標で表示すると図6のように円を描き、この円の大きさがアンバランス量に対応し、その方向がアンバランスの位相を示すこととなる。ところが、危険速度における振動振幅が大きい場合には、この軌跡が円を描ききる前に振幅許容値を超えててしまうためそれ以上昇速できず、極わずかな軌跡の一部からこの円を予測しなければならないため、アンバランスを特定することが非常に難しくなる。特に、アンバランスが大きい場合には、軌跡の曲率が小さく、ほぼ直線となるため、熟練者にお

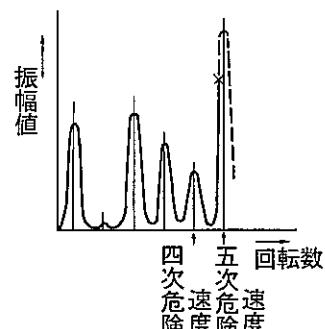


図6 振動軌跡

いてもアンバランスの特定は困難となる。

そこで、これまでのバランス修正において蓄積されたデータについて、振動軌跡と実際のアンバランス結果の相関について分析を行い、精度のよいアンバランス特定方法について検討を行った。その結果、最も確実にできる方法として、透明な薄板に予め幾つかの大きさの円弧を書いた定規を用意しておき、これを実際の振動軌跡に

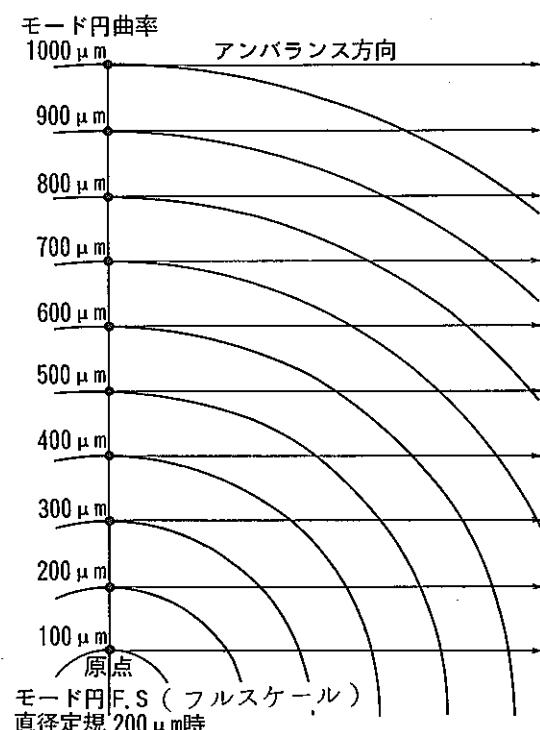


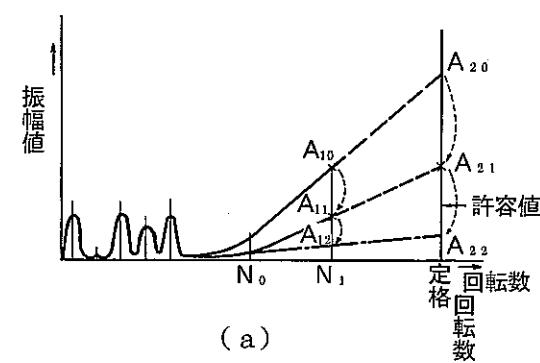
図7 目測定期

当てはめることにより最も精度よくアンバランスが特定できることがわかった。図7にこの定規を示すが、これを用いることにより熟練者でなくても正確なアンバランスが短時間に求められるようになっている。

3.2 振動振幅の予測

今まで述べてきた危険速度は回転数が比較的低い領域にあるが、この危険速度を通過した後も回転数の上昇とともに振動振幅が増大していく。図8 (a) に示すように危険速度を通過した後で振幅値が大きくなり許容値を超えた場合（例えば同図の回転数 N_1 における振幅 A_{10} ）には、ここでの振幅値を許容値内（ A_{11} ）とするためのバランス修正が必要となる。しかし、ここで振幅値を小さくできても、最終的に定格回転数における振幅が再度許容値を超えた場合（ A_{21} ）には、またここでバランス修正を繰り返す必要が出てくる。

そこで、回転数の上昇とともに振動振幅がどのように変化していくかが予測できれば、途中の回転数（例えば同図の N_1 ）における振動振幅を小さくする（振幅 $A_{10} \rightarrow A_{11}$ ）ための修正オモリを貼り付ける際に、同時に定格回転数における振動振幅を小さくする（振幅 $A_{21} \rightarrow A_{22}$ ）ための修正オモリも貼り付けることが可能となり、バランス修正の効率化が図れる。図8 (b) の破線は実際の回転胴を用いて実測した各回転数毎の振幅変化を示したものであるが、値は計測誤差等によりバラツキがあり、一見、傾向がないように見える。このため、これまでに蓄積した振幅変化について詳細な検討を行い、振動振幅が回転数とともにどのように変化しているかについて分析及び解析を実施した。その結果、回転胴の仕様が同じであれ



(a)

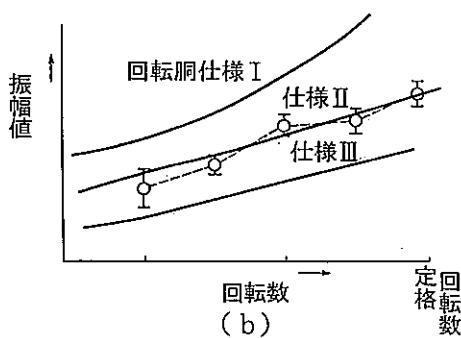


図8 振動振幅の予測

ば振幅変化は、一定の傾向値として捉えることで、十分精度よく振幅変化を予測できることがわかった。図8 (b) にはこのようにして知識ベース化した振幅変化の予測曲線を実線で示してあるが、このようにして得られた予測曲線を用いることで、容易に振幅の予測を行うことができ、バランス修正の効率化が図られている。

4. 影響係数の精度向上

4.1 傾向把握

バランス修正を行う場合、どれくらいの修正オモリで振動振幅がどの程度小さくできるかという定量的な指標である、影響係数を予め求めておく必要がある。そこで、事前に既知の修正オモリ量を貼り付け、このときの振幅変化量からこれを算出することとなるが、データのバラツキ等によりこの影響係数もバラツキが大きくなる。さらに、同一仕様の回転胴においても、個々についてのわずかな出来合いの差によりバラツキが現れる。このため、従来においてはできるだけバランス修正を行う回転胴での影響係数をその都度算出して使用していたが、影響係数自体のバラツキが大きいためこれを用いても、なかなか振幅を小さくさせることができない場合が多かった。

そこで、この影響係数におけるバラツキについて、その算出データの誤差に起因するものと回転胴の個体差に起因するものを除去して、影響係数の精度向上を図る手法の検討を行った。その結果、回転数毎の影響係数の変化をひとつの傾向値として捉え、この傾向値を同一仕様の回転胴について統計処理することで、精度のよい影響係数が求められることが分かった。図9は、このようにして求めた影響係数の例である。

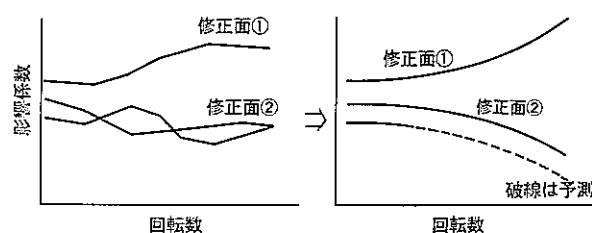


図9 影響係数の傾向把握

4.2 危険速度の考慮

危険速度における影響係数については、さらに次のような手法により精度の向上を図ることができた。図10に示すように、危険速度における振動振幅が非常に大きい場合（図10 (a) 五次危険速度）には、その危険速度における影響係数を用いて修正オモリ量を算出する必要がある。従来においては回転胴個々の影響係数に幅があるため、（図10 (c)），その平均値で新しい回転胴の修正オモリを算出していたが、これでは振幅値を小さくできない場合が多かった。そこで、この影響係数についてもこれ

までのデータの検討を行った結果、回転胴が持つ危険速度により影響係数に差があることが分かった〔図10(c)〕。さらにこの危険速度は低次の危険速度から推定できるとの狙いのもとにデータの整理を行い、図10(b)のような傾向を把握することができた。このような関係を用いることにより、低次の危険速度から比較的正確に対象とするより高次の危険速度が求められ、これにより影響係数も正確に把握することが可能となった。

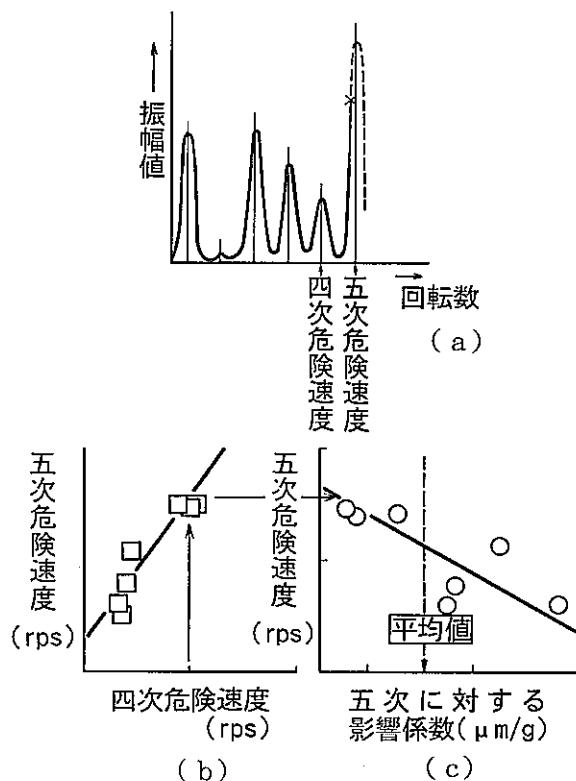


図10 影響係数における危険速度の考慮

5. 結 論

遠心分離機における回転胴は弾性回転体であるため、そのバランス修正は極めて難しく、これまで経験に頼る面が多くあった。しかし、このような従来方法では、回転胴個々の出来合いによるバラツキの影響を受けやすく、バランス修正に多くの時間がかかっていた。そこで、これまで蓄積してきたデータについて再検討を行い、データの規則性、法則性を見出して知識ベース化し、これを活用することにより、回転胴のバランス修正を高精度で、短時間に行うことができるようになった。

このようにして蓄積した知識ベース、並びにこれらを活用したバランス手法については、AIシステムとして構築しシステム自身の高度化を行っている。

以上

－ 参考文献 －

- (1) 藤沢：弾性ロータの振動診断技術、機械の研究、39-6684/694 (1987)
- (2) Nonami K. ほか、12th ASME Vib. Conf. Montreal (1989)
- (3) 三輪 訳：回転体の力学、森北出版 (1978)
- (4) W. Bermel ほか、Review Paper on Centrifuge Technology and Status of the URENCO CENTRIFUGE PROJECT Part 1 SEPARATION PHENOMENA IN LIQUIDS AND GASES 2ND WORKSHOP (1989)

9. AIによるウラン濃縮プラント運転支援システム

中沢博明

遠心法設計開発室

The Assisting System for Uranium Enrichment Plant Operation

H. Nakazawa

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan

Abstract : We have been developing an operation assisting system, partially supported by AI for uranium enrichment plants. The AI system is a proto type aiming a final one which can be applied to any future large uranium enrichment plants and also not only to specific operational areas but also to complex and multi-phenomenon operational areas.

An existing AI system, for example facility diagnostic system that utilizes the result of CCT analysis as knowledge base, has weakness in flexibility and potentiality. To build our AI system, we have developed the most suitable knowledge representations using deep knowledge for each facility or operation of uranium enrichment plant.

This paper describes our AI proto type adopting several knowledge representations that can represent the operation with deep knowledge.

(Keywords : Assisting system, Uranium enrichment plant, AI, Blackboard model)

1. 緒 言

AIシステムの開発においては、問題領域に適した知識表現形式を見出し、用いることが重要である。遠心法設計開発室では、将来のウラン濃縮プラントの運転支援に用いるべく、AIシステムの知識表現形式について研究を続けてきた。運転支援システムといっても、様々な仕様のものがあるが、我々の目指すものは以下のようなイメージである。

「熟練したプラント操作員は、図面上のバルブ1つを見ただけでも、そこから様々な情報—例えば、そのバルブの特性、前後の接続、バルブの役割等—を読み取り、場面に応じて経験をえた推論を行う。」

こうした様々な要求、情報の切り口に応えられるような運転支援システムを実現するために、いくつかの知識表現形式の研究・開発と、それらを統一された場で協調的に用いるための枠組みの研究を行うこととした。なぜならば、ウラン濃縮プラント運転は、いくつかの構成要素から表現可能であるが、構成要素のそれぞれについて、普遍性のある「深い知識」で表現しようとした場合には、それぞれの構成要素に適した知識表現形式（複数）を用いる必要があり、また、こうして異なる知識表現形式で表された構成要素を横断的に用いての運転支援を可能とするためである。

こうして開発した知識表現形式の妥当性を検証するために、東海事業所内のウラン濃縮試験装置を対象としたプロトタイプ規模の運転支援システムを作成した。

本文は、このプロトタイプについて、その特徴等を述べたものである。

2. AI システムの概要

2.1 システムの機能

プラントの運転・操作を支援するために、本システムは、以下の3つの機能を実現している。

(1) 情報提供

プラント構成機器についての設計情報及び運転情報を提供する。（操作画面のイメージをFig-1に示す）

(2) 運転シミュレーション

インターロック・ブロック線図（IBD）上の各信号を操作することにより、プラント計装類の挙動を模擬する。（操作画面のイメージをFig-2に示す）

(3) 異常診断

運転操作中に生じた異常・不具合について、原因の推論を行う。

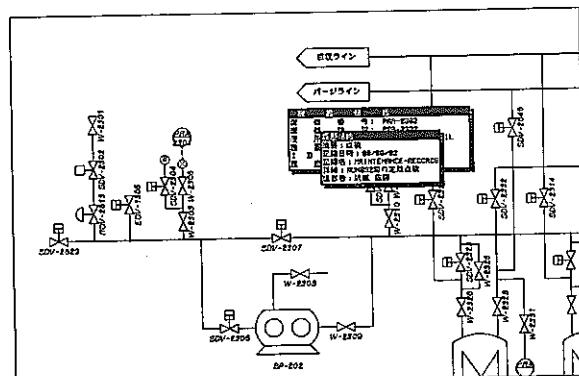


Fig.1 Graphic display image of the informative function

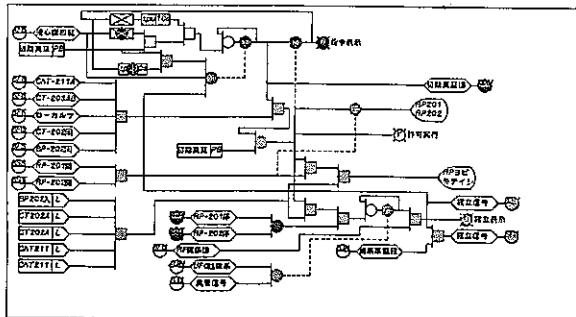


Fig. 2 Graphic display image of the logical simulation function

2.2 システムの構造

本支援システムは、黒板フレーム上に、以下の4つの知識源により構成されている。(Fig-3参照)

- 運転操作者知識源
- インターロック・ブロック線図 (IBD) 知識源
- 配管機器構成図 (P&ID) 知識源
- コントローラ知識源

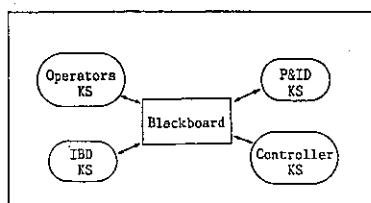


Fig. 3 Construction of the system on a blackboard framework. KS : Knowledge Source

2.3 システムの特徴

本システムは知識システムとして、以下の特徴ある要素から構成されている。

(1) シナリオ

プラント操作の手順を深い知識で表すために開発した知識表現形式である。シナリオは、システム構成上は運転操作者知識源に含まれる。

(2) 論理シミュレータ

ディジタル論理図を表現し、同期等の問題を回避しつつシミュレートするために開発した知識表現形式である。論理シミュレータは、システム構成上はIBD知識源に含まれる。

(3) 問題解決器

異常診断の機能を、特に複数の知識源を協調的に用いることにより実現している。問題解決器は黒板フレームワーク上に構築されている。

これらの特徴ある構成要素について、引続き以下に記す。

3. シナリオ知識ベース

3.1 プラント操作手順の抽象化

プラント運転操作手順の知識について抽象化を試みる。抽象化は、より概念的なレベルでのシステムの取り扱いが可能となるために、特に大規模システムを構築する際には有効な手法である。

3.2 シナリオ知識ベースの開発

抽象化を実現するため、我々は、芝居の台本になぞらえて「シナリオ」と名付けた独自の知識表現形式を開発した。シナリオはプラント操作手順を表現する階層的な知識表現構造を有する。

シナリオの階層的な構造の最上段では、一連の操作が熟練した運転員がしばしば用いる抽象度の高い用語（表現）にて記述されている。最上段の次の段では、上位の段で記述されていた操作手順のそれぞれを、より抽象度の低い、いくつかの具体的な作業に分割して表現している。こうした分割化と具体化が、各作業が分割不可能で普遍的に表現できる最下段まで、何段か繰り返される。最下段では、各作業要素の内、具体的な機器・プラント等に依存するいくつかのものは、そうした固有の情報と結び付けられる。シナリオの例をFig-4に示す。

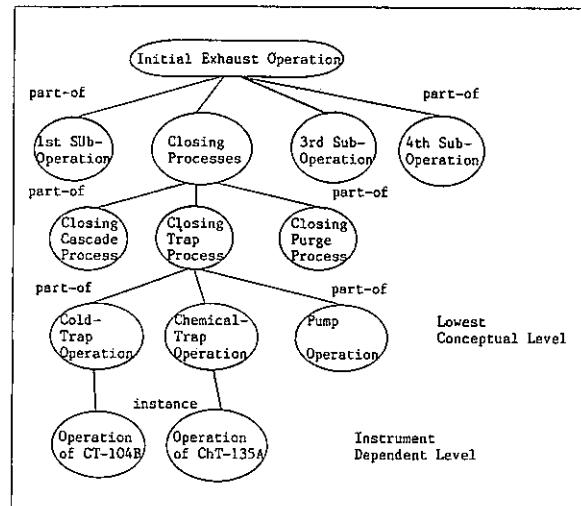


Fig. 4 Example of Scenario

4. 論理シミュレータ

4.1 論理シミュレータの必要性

プラントを構成する主要要素の一つに制御系がある。制御系は一般には論理図として示されるが、実際のプラントではインターブロック・ダイアグラム (IBD) と呼ばれる膨大な文書となっている。IBDはプラントのシミュレーション・診断の際に不可欠であり、AI運転支援システムでもIBDを知識表現する論理シミュレータを実現する必要がある。

4.2 論理シミュレータの特徴

論理シミュレータを実現するに当たって、考慮しなけ

ればならないことは、論理要素の値が誤った順序で更新されることに起因する同期エラーの問題である。同期エラーの問題を回避するために、値の更新順序を実行キューの管理により制御する進行表（アジェンダ）を用いる手法が一般に知られている。しかし、限定された領域の値を求める際にも、全域の評価を行う可能性がある等、アジェンダ法は大規模なプラントを対象とした場合には現実的な方法ではない。そこで我々は、よりスマートな要求駆動方式の論理シミュレータを開発した。

4.3 ストリーム計算の適用

要求駆動型シミュレータを作成するために、我々は遅延評価を伴うストリームを用いた。本ストリームは評価済の値と、未評価の評価式を構成要素としている。その挙動は、ストリームに対して値の要求があった際に、該当値が既に評価済の場合には、その値が返されるが、未評価の場合には、評価式が実行され、その値が返されると共にストリーム内の構成要素となる、というものである。我々は、このストリームを直接的な方法でシミュレータのモデル化に用いた。Fig-5に示すように、論理回路図中の結線をオブジェクトと見なし、このオブジェクトそれぞれにストリームを接続した上で、連続した時間間隔での結線上の信号値をストリーム上の連続したデータとして取り扱っている。

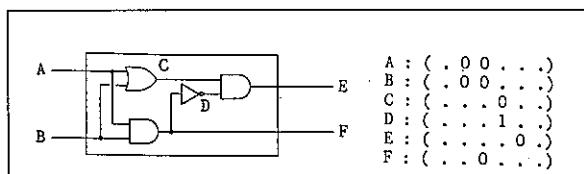


Fig. 5 Evaluation of a half-adder circuit on the stream

こうして実現された要求駆動型シミュレータは必要な部分の計算のみを実行するので、大規模なシミュレーションにも対応が可能である。また、こうした方法は、プログラム作成時に、それぞれの論理要素を並行処理的に表現できる、という長所を有している。

5. 問題解決器

5.1 黒板モデルの適用

本運転支援システムでは、プラント運転の各主要構成要素について最適と思われる知識表現形式（複数）を採用している。そのため、複数の知識源を横断的に用いて問題を解決することが難しい。

そこで、知識源を統合して用いるために、黒板モデルによる問題解決器を開発した。

5.2 問題解決器の構造

本問題解決器は1つの黒板と、これにアクセスする4つの知識源から成り立っている。黒板は4つの区画に分割され、推論速度を上げるために、それぞれアクセス可能

な知識源を制限している。推論はアクティブな区画において実行され、もし或る区画において解を求めることができなかった場合には、他の区画がアクティブとなり推論を行う。それぞれの区画がアクセス可能な知識源を制限しているため、アクティブな区画の移動は論理的に隣接した区画のみで可能となる。そのため、区画の論理的な配置が推論を実行する上で重要なファクターとなる。この配置は、実際には我々の開発経験から決定された。

5. 結論

本プロトタイプの作成を通して、新しいソフトウェア技術の開発とそれらのシステム上の有効性の確認を行った。こうした技術的な成果は、我々の将来の運転支援システム開発にとって有用である。

ソフトウェア技術の点からは、ストリーム計算といった、新しいプログラム技術の採用により、ソフトウェア生産性が向上し、実行効率も改善された。また、知識表現形式の抽象度を高めることにより、本システムは高い移植性を有している。

しかしながら、いくつかの問題も未解決のまま残されている。問題のひとつは、システムの構築・保守に関する事項である。プロトタイプの段階においても、本システムは非常に多くの知識要素から成り立っており、これを実用的な大規模システムまで拡張した際には知識ベースの構築と維持が困難になる。

こうした問題を解決するために、我々は知識源の生成と管理を支援するサブ・システムの開発を計画している。

もうひとつの問題は、プログラムの実行速度に関する事項である。現時点では、実用的な大規模システムを実行させるに足る能力を有するマシンを入手することは難しい。そこで、我々は将来のマシン開発成果にそなえたシステム開発を続けている。例えば、関数型言語・オブジェクト指向言語の採用は、将来の並行処理マシンの登場を意識したものである。

以上

10. 大容量レーザガス再生装置を用いたTEA-CO₂レーザの長時間動作試験

田中 拓, 長谷川信, 矢戸弓雄

新型濃縮技術開発室

A Long Term Operation Test of A High Power Repetitive TEA-CO₂ Laser with a Laser Gas Recycler.

H. Tanaka, M. Hasegawa, Y. Yato

Abstract

A long term operation test was carried out newly developed TEA-CO₂ laser which generated a high average power of about 400 watts at a repetition rate of up to 100pps. Significant decrease in a laser power which was due to the deterioration of laser gas was observed during a long term operation. Chemical analysis of the deteriorated laser gas was done to solve this problem. By using a gas recycler which can purify 1000 litters/minute of the deteriorated laser gas, a high laser power more than 80% of the initial one was attained for a 40 minutes' operation.

1. 緒 言

TEA-CO₂レーザは、レーザレーダ・赤外線レーザ励起・レーザ核融合・レーザマーキングなど多数の科学的・工業的応用に用いられている。これらの応用の進歩は著しく、光源としてのTEA-CO₂レーザに要求される仕様は高くなる一方である。その仕様のなかでも、平均レーザ出力に関するものは、従来の数W～数十Wより10倍以上高い数百W級のレーザ装置が望まれている。

このような高出力TEA-CO₂レーザにおいては、励起用パルス電源・レーザガス循環用プロア・光学部品の負担が増加する。特に、励起用パルス電源については、高速・大電力の電源の出現が強く望まれていた。近年、パルス電源の新しいコンセプトとして、磁気パルス圧縮法が盛んに研究され、これを用いた全固体素子電源が実用化されている。この実用化にともなって、TEA-CO₂レーザは大幅に高出力化された。

しかし、電源に継ぐ第二の問題として、レーザガスの劣化による出力低下の問題が大きく取り上げられつつある。レーザガスの劣化は、主に放電の電子衝突によってCO₂分子がCOとO₂に解離することによる。これは、CO₂レーザに特有の問題であり、独自の対策が必要である。

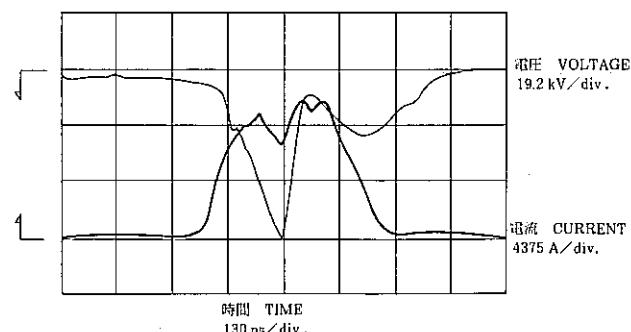
本稿では、このTEA-CO₂レーザのレーザガスの劣化の実験的解析と、その対策としてのガス再生装置の開発・レーザ装置との組み合わせ試験について述べる。

2. レーザガスの劣化の実験的解析

2.1 TEA-CO₂レーザ装置

実験に用いたTEA-CO₂レーザ装置は、磁気パルス圧縮回路と半導体スイッチを組み合わせた全固体素子電源と、UV予備電離放電部を収納した高速ガス循環風洞から構成されている。放電体積は3.3cm(電極間隔)×4cm(放電幅)×70cm(放電長)の約0.9ℓで、風洞の容積は約1200lである。これに、CO₂:N₂:He=14:14:72(%)の混合レーザガスを大気圧に封入して用いる。また、こ

の放電部で測定した放電電圧-電流波形を第1図に示す。第1図から放電部への放電入力エネルギーを計算すると、約100J/パルスとなる。



第1図 TEA-CO₂レーザ装置の放電電圧-電流波形

Fig. 1 The discharge voltage and current waveforms of the TEA-CO₂ laser at the laser head

2.2 ガス分析装置

TEA-CO₂レーザを動作させたときレーザガス中に発生することが予想される不純物は、主にCO, O₂, NO, NO₂などがある。そこで、これらの不純物についてその濃度を分析するため、第1表に示したガス分析計を用いて測定を行った。

第1表 測定に用いたガス分析

Table 1 The gas analyzers used for this experiments

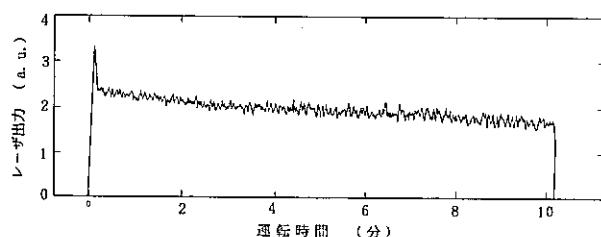
メーカー	酸素濃度計		二酸化炭素濃度計	一酸化炭素濃度計		NOX測定装置
	低濃度	高濃度		低濃度	高濃度	
米国テレディン・アナリティカル社製	柳島津製作所		→			柳島津製作所
測定範囲	0~10 0~100 0~1,000 0~10,000 (%O ₂)	0~5 0~10 0~10 (%O ₂)	0~15	0~1,000 0~5,000 (%CO ₂)	0~5 0~15 (%CO)	0~250 0~500 0~1,000 0~2,500 (ppm NO-NO ₂)
感 度	フルスケール 0.5%	フルスケール ±2%	→			± 1% F. S
測定方式	電気化学センサ (イオフロヒューエルセル)	非分散形赤外線	→			減圧形化学発光法
応答時間	5~10sec (但し 0~10μsec: 60sec)	2.5m配管(内径4φ) を含め20sec	→			計測器人口から90% 応答: 90秒以内

2.3 レーザガスの劣化の実験方法

2.1で述べたTEA-CO₂レーザ装置に、2.2で示したガス分析装置を取り付け、レーザ装置を繰り返し速度51pps、レーザガス封じ切り状態で10分間動作させ、このときのレーザ出力の経時変化とレーザガス中の不純物濃度の測定を行った。

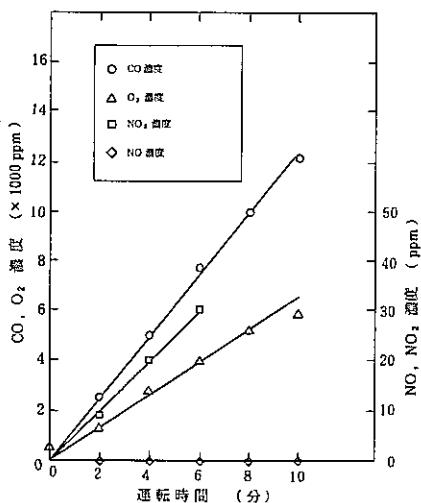
2.4 レーザガスの劣化の実験結果

レーザ出力の経時変化を、第2図に示す。レーザ出力は動作開始直後から徐々に減少し、動作開始5分後に動作開始直後の80%に減少した。また、このときのレーザガス中の不純物濃度の測定結果を、第3図に示す。CO、O₂およびNO₂濃度は動作開始直後から動作時間にほぼ比例して増加し、レーザ出力が動作開始直後の80%に減少する動作開始5分後にはCO濃度は6300ppmに達している。動作開始約8分後からは、COおよびO₂の濃度の増加がやや減少している。これは、COおよびO₂の濃度が高いため、放電などによりCO₂に再結合するためであると考えられる。また、NOについては全く検出されなかったが、これは化学的に不安定な分子であるためO₂などと化学反応を起こし、NO₂など他の物質に変化したためであると考えられる。



第2図 ガス再生を行わないとときのレーザ出力

Fig. 2 The average laser power measured without the laser gas recycler



第3図 ガス再生を行わないとときの不純物濃度

Fig. 3 The concentrations of the impurities in the laser gas measured without the laser gas recycler

2.5 レーザガスの劣化のまとめ

第3図から1放電当たりのCOの発生量を計算すると、0.52cm³となる。Hokazonoら⁽¹⁾の計算によれば、0.42cm³となり、両者はほぼ一致する。本実験値の方が若干高いのは、①Hokazonoらは充電コンデンサに蓄えられた電気エネルギーを放電入力エネルギーとしているのに対し本実験では測定した放電波形から放電入力エネルギーを求めていること、②UV予備電離によるCOの発生を含んでいること、などが理由として考えられる。

この1放電当たりのCOの発生量の値と、レーザ出力が動作開始直後の80%に減少する動作開始5分後ではCO濃度が6300ppmであったことから、レーザ出力の減衰を20%以内に抑制するためには、新鮮なレーザガスを250l/min以上で供給しなければならないことがわかった。

3. ガス再生装置の組み合わせ試験

3.1 ガス再生装置

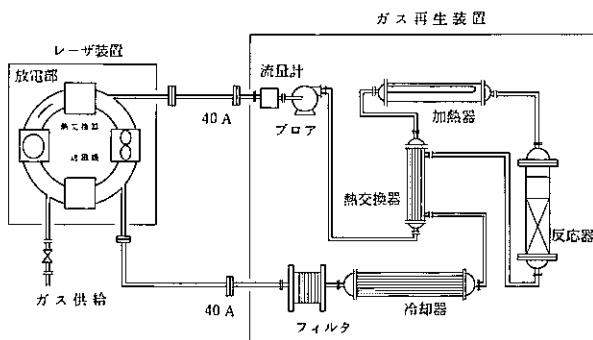
Pt系などの触媒を利用してCOとO₂を再結合させるCO₂レーザ用ガス再生装置は従来から盛んに研究されている。⁽²⁾ この技術を国産化するため、数種の触媒について反応試験を行い、触媒の選定を行った。COとO₂を再結合させる触媒は、鉄鋼プラントの排ガス処理などの応用を目的に古くから研究されていたが、このような応用においてはCOの濃度に対して過剰の(1/2以上の濃度の)O₂を加えた状態での反応試験が多く、CO₂レーザ用ガス再生装置のようにCOの濃度の1/2程度のO₂を加えた状態での反応試験は例が少なかった。今回行った反応試験の結果から、触媒としてPt系/Al₂O₃を選定した。また、この触媒を用いた反応後のCOの濃度が100ppm以下となるよう触媒層でのレーザガス滞在時間を決定した。

反応温度は、COとO₂の再結合反応は低温でも十分促進されるが、NO₂を還元しN₂とO₂に分解するため、300～350°Cとした。従来のガス再生装置の反応温度は700°C程度であったから、これによって、ガス加熱器・ガス冷却器の負荷を低減できた。

製作したガス再生装置のプロセスフローを、第4図に示す。このガス再生装置のガス処理容量は1000l/minである。高温の処理済みレーザガスの排熱を利用して未反応のレーザガスを加熱する向流型ガス-ガス熱交換器を用いることによって、ガス加熱器・ガス冷却器の負荷を低減した。

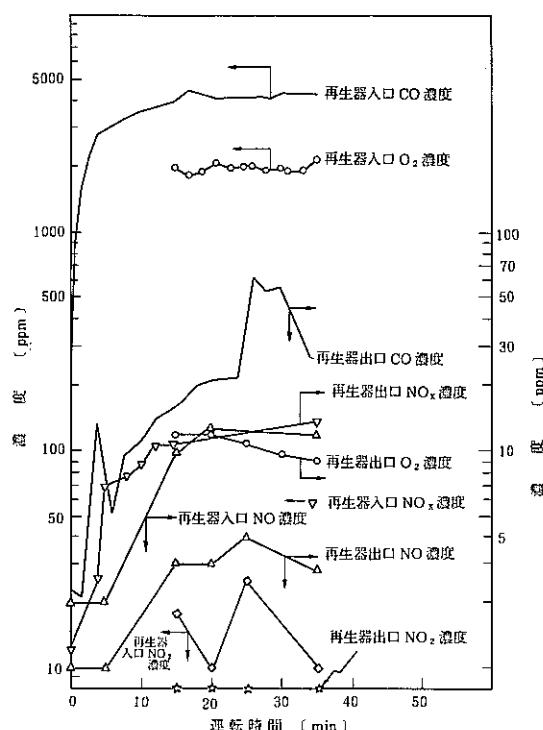
3.2 組み合わせ試験の実験方法

前章で用いたTEA-CO₂レーザ装置に、3.1で述べたガス再生装置を組み合わせ、前章と同じ、繰り返し速度51ppsで40分間動作させた組み合わせ試験を行った。ガス再生装置によるガス再生速度を350l/minとした他、レーザガスをレーザ装置とガス再生装置を組み合わせた系において封じ切った条件で動作させた。ガス分析は、前章と同じ測定器を用いて行った。



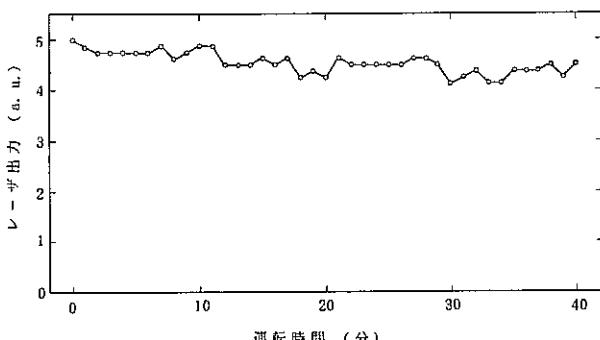
第4図 ガス再生装置のプロセスフロー

Fig. 4 The process flow diagram of the gas recycler



第5図 ガス再生を行ったときの不純物濃度

Fig. 5 The concentrations of the impurities in the laser gas measured with the gas recycler



第6図 ガス再生を行ったときのレーザ出力

Fig. 6 The average laser power measured with the gas recycler

3.3 組み合わせ試験の実験結果

前章の分析試験結果から、3.2で述べた試験条件では、COの平衡濃度は4600ppm、そのときのレーザ出力は動作開始直後の85%程度となることが予想される。

まず、レーザガス中の不純物濃度の測定結果を、第5図に示す。CO濃度は動作開始20分後まで徐々に上昇し、予想した通り、4200～4500ppmで平衡に達している。

次に、レーザ出力の経時変化の測定結果を、第6図に示す。動作開始20分後まではCO濃度の上昇に合わせて、出力が徐々に減少するが、その後は、予想した通り、動作開始直後の83～88%で安定している。

3.4 組み合わせ試験のまとめ

大型TEA-CO₂レーザ用ガス再生装置を開発し、高出力・高繰り返しTEA-CO₂レーザ装置と組み合わせ試験を行った。その結果、40分間までのレーザ出力の安定を確認し、より以上の長時間動作についても可能であると考えられる結果を得た。

4. 結論

今回の試験を通じて、TEA-CO₂レーザのガス劣化の実験的調査を行い、その対策の1例として大型レーザガス再生装置を開発し、レーザ装置との組み合わせ試験を行い、レーザ出力を長時間・安定に保つことができた。

ガス劣化の実験的調査では、放電によるCO₂の解離速度についてはHokazonoら¹⁰の計算例とよく一致し、NO_xについては安定なNO₂が検知されたものの不安定なNOは検知されなかった。ガス再生装置との組み合わせ試験では、平均レーザ出力数百Wのレーザ装置についてガス処理容量数百l/分のレーザガス再生装置を用いることが、上記のレーザガス劣化の対策として有効であることが実験的に示された。

以上の結果、平均レーザ出力数百Wのレーザ装置にガス処理容量数百l/分のレーザガス再生装置を組み合わせ、レーザ出力を40分間にわたり初期の80%以上に保つことが可能となった。

今回の試験では、平均レーザ出力数百Wという世界最大級のTEA-CO₂レーザのレーザガス劣化の対策としてガス処理容量数百l/分のレーザガス再生装置を開発し、その有効性を実証した。しかし、今後、要求されるTEA-CO₂レーザの平均レーザ出力はますます高くなる。このとき、レーザガス劣化の対策をレーザガス再生装置のみで行う場合、平均レーザ出力の増加に比例してガス処理容量を増加させる必要がある。これに対応するガス再生装置を開発することは、もちろん、可能であるが、レーザガスの加熱、冷却を繰り返すために必要とするエネルギーが大きく、総合的なレーザの効率を低下させる可能性がある。したがって、将来に向けては、さらに効率の良いガス再生装置の開発を始め、その他のレーザガス劣化の対策を引き続き検討、開発する必要がある。

謝　　辞

本研究は、動力炉・核燃料開発事業団、(株)東芝、および日揮(株)の3社が共同で行ったものである。レーザ装置の運転・計測に従事した(株)東芝、およびガス再生装置の開発・運転、ガス分析に従事した日揮(株)の関係者一同に深く感謝する。

－ 参考文献 －

- (1) Hokazono, H. and Fujimoto, H. , J. Appl. Phys. 62, 1585 (1987).
- (2) Willis, C. and Purdon, J. C. , J. Appl. Phys. 50, 385 (1979).

11. ジェット冷却したSO₂の共鳴多光子イオン化による 硫黄同位体³⁴Sの濃縮

中澤 修, 船坂英之, 矢戸弓雄

新型濃縮技術開発室

Sulfur Isotope ³⁴S Enrichment by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization of Jet-cooled SO₂

O. Nakazawa, H. Funasaka, Y. Yato

A simple method for Sulfur isotope enrichment has been studied by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization (REMPI) of jet-cooled SO₂. The isolated SO₂ molecules were pumped to T₁ (0-0) vibronic band by 388.12nm laser radiation and were ionized by three photons of the same wavelength (1+3 REMPI). The mass and the excitation spectra were obtained by using the time-of-flight(TOF) technique. The maximum enrichment factor $\alpha=3.3$ was obtained at that wavelength.

1. 緒 言

分子を用いたレーザーによる簡単な濃縮方法を紹介する。従来の方法は、分子の回転・振動準位を経る赤外多光子解離法(分子法)、原子の電子状態を経る共鳴イオン化法(原子法)があるが、本研究では分子の電子状態を経る共鳴イオン化法を試みた。

レーザー同位体分離法は高い同位体選択性が得られることから、核燃料の濃縮を目的とした分子法、原子法が研究されている。これら的方法は分離対象を限定した場合の最適な方法と考えられているが、これ以外にも種々の方法が考えられる。分離対象としては原子及び分子(気相)、選択励起のための共鳴単位としては回転・振動準位(赤外領域)及び電子励起準位(可視～紫外)がある。原子の場合、選択励起はその電子励起準位を選ぶ他は無いが、分子を分離対象とした場合、回転・振動準位を経る赤外多光子解離法⁽¹⁾の他に、電子励起状態からの前期解離による方法⁽²⁾、電子励起状態を経る共鳴イオン化法が存在する。このうちの最後の方法については、分光学的な報告を除いて分離・濃縮を試みたものは殆ど見当たらないのが現状である。これらの方法にはそれぞれ利点・欠点が存在するが、分子の電子励起状態を経る共鳴イオン化法は、試料の取扱が簡単である分子法の利点と、共鳴準位を明確にし、電場で簡単に捕集できる原子法の利点を兼ね備えていることが特徴である。大きな分子では電子励起状態が複雑で、多くの振動モードに励起エネルギーが分散するが、小さな分子ではそれも少なく、特定の励起状態に共鳴させることができるとなる。また、殆どの分子のイオン化ポテンシャルは高々10eV程度であるため、3～4光子でイオンが生成する。これらの利点は本方法が極小規模の試験装置で実現可能であること示しているが、同時に幾つかの欠点も存在する。構成原子の同位体により多くの異重分子が生成すること、内部緩和の少ない励起準位で、しかも解離しない励起状態を見つけること等である。しかし、これらの問題点は対象分子の性質に依存しているため、目的の原子を含む分

子を選択することにより解決が可能となる。本報告では³⁴Sの濃縮を行うが、この原子については文献(1)に報告されているように、赤外多光子解離法による同位体分離で成功を収めた数少ない例である。ここで用いられているSF₆(六ふっ化硫黄)はπ結合のために可視～紫外領域に吸収が存在せず、本方法を適用することはできないが、SO₂(二酸化硫黄)のようなπ結合を持つ分子ではπ～π遷移に対応する吸収が存在する。この電子状態にレーザー光を共鳴させ、イオン化させる方法が本方法である。以下、³⁴Sの濃縮について、ジェット冷却したSO₂の共鳴多光子イオン化法について述べる。

2. 原理・方法

SO₂は常温で無色刺激臭のある気体であり、俗名亜硫酸ガスとも呼ばれている。S及びOの同位体とそれから生ずる異重分子を表1に示す。S(硫黄)には4種類の天然同位体が存在し、O(酸素)には3種類の同位体が存在する。⁽³⁾これらの同位体を組み合わせるとSO₂では24種類、SOでは12種類もの異重分子が生ずる。超高分解能質量分析以外では、例えば³²S¹⁶O¹⁶Oと³⁴S¹⁶O₂の区別は出来ないので、これらの分子を同じ質量とすれば表2に示す質量についての存在比が計算できる。質量64のSO₂は10%³²S¹⁶O₂であるが、質量66では³²S¹⁶O¹⁸O、³²S¹⁸O₂、³³S¹⁶O¹⁷O、³⁴S¹⁶O₂の4種類が混在しており、その比率はそれぞれ4.3%、0%、0.6%、95.1%となる。これらの同重異分子を質量スペクトル(低分解能)より分離することは出来ないが、親分子との比率の点では相対的に存在比を推測することができる。

次にSO₂の電子状態について述べる。基底状態からの遷移は可視～紫外領域にかけてA、B、Cバンド等が観測されている。このうち本研究で用いた遷移は~Aバンド(390nm(約25600cm⁻¹))であり、これは3重項最低電子励起状態に相当する。⁽⁴⁾ SO₂の垂直イオン化ポテンシャルは約12.3eVなので、基底状態からの遷移は390nmの光で4光子が必要となる。分離のスキームを図1に示す。分離

species	mass	ratio	mass	ratio
S(32)0(16)0(16)	64	94.56445	64	94.56445
S(32)0(16)0(17)	65	3.602074E-02	65	3.602074E-02
S(32)0(16)0(18)	66	.1933756	66	.1933756
S(32)0(17)0(17)	66	1.372089E-05	66	1.372089E-05
S(32)0(17)0(18)	67	7.36595E-05	67	7.36595E-05
S(32)0(18)0(18)	68	3.954352E-04	68	3.954352E-04
S(33)0(16)0(16)	65	.7464043	65	.7464043
S(33)0(16)0(17)	66	2.84316E-04	66	2.84316E-04
S(33)0(16)0(18)	67	1.526328E-03	67	1.526328E-03
S(33)0(17)0(17)	67	1.083E-07	67	1.083E-07
S(33)0(17)0(18)	68	5.813999E-07	68	5.813999E-07
S(33)0(18)0(18)	69	3.1212E-06	69	3.1212E-06
S(34)0(16)0(16)	66	4.189816	66	4.189816
S(34)0(16)0(17)	67	1.59596E-03	67	1.59596E-03
S(34)0(16)0(18)	68	8.567798E-03	68	8.567798E-03
S(34)0(17)0(17)	68	6.07924E-07	68	6.07924E-07
S(34)0(17)0(18)	69	3.263592E-06	69	3.263592E-06
S(34)0(18)0(18)	70	1.752033E-05	70	1.752033E-05
S(36)0(16)0(16)	68	.0169185	68	.0169185
S(36)0(16)0(17)	69	6.44496E-06	69	6.44496E-06
S(36)0(16)0(18)	70	3.459677E-05	70	3.459677E-05
S(36)0(17)0(17)	70	2.4548E-09	70	2.4548E-09
S(36)0(17)0(18)	71	1.31784E-08	71	1.31784E-08
S(36)0(18)0(18)	72	7.074721E-08	72	7.074721E-08
species	mass	ratio	mass	ratio
S(32)0(16)	48	94.79195	48	94.79195
S(32)0(17)	49	.0361076	49	.0361076
S(32)0(18)	50	.1938408	50	.1938408
S(33)0(16)	49	.7482	49	.7482
S(33)0(17)	50	.000285	50	.000285
S(33)0(18)	51	.00153	51	.00153
S(34)0(16)	50	4.199896	50	4.199896
S(34)0(17)	51	.0015998	51	.0015998
S(34)0(18)	52	.0085884	52	.0085884
S(36)0(16)	52	.0169592	52	.0169592
S(36)0(17)	53	6.46E-06	53	6.46E-06
S(36)0(18)	54	3.468E-05	54	3.468E-05

表1 SO₂, SO の異重分子

に使用した遷移は $\tilde{a}(0, 0, 0) - \tilde{x}(0, 0, 0)$ であり、388.12nm (25758cm⁻¹) に相当する。1光子目でこの状態に共鳴させ、同じ波長の3光子でイオン化する過程となっている。このような多光子イオン化過程を用いる場合、スペクトルはできるだけ単純で他の失活過程が無い方が良い。常温気体の場合、回転・振動ホットバンドによりスペクトルは複雑となり、衝突による失活、解離が起こりやすくなる。そこでこのようなホットバンドを無くす為、超音速分子流(ジェット)による動的冷却法⁽⁵⁾を用いてスペクトルの単純化を図った。図2は \tilde{a} 状態の振電バンドにおける冷却の効果を示した蛍光励起スペクトルである。バンドの幅が狭まり、常温では肩となっていたピークがジェット中では2つのピークに分離されている。この方法により、同位体分離の効率を挙げができる。

次に使用した装置について述べる。図3は試験装置の概略図である。選択励起・イオン化光源はXeClエキシマレーザ励起色素レーザ (Lambda physik 社 EMG 201, FL3002, BBQ使用) を使用した。対応する波長領域は410~370nmである。飛行時間型質量分析計は飛行管長44cmの自作のものを使用した。分解能は $t/\Delta t = 232$ を得ている。サンプルはHeシード10%SO₂を用い、自動車燃料噴射バルブを改造したバルスバルブより真空容器中に噴出させ、超音速ジェットとした。真空容器中の圧力は 4×10^{-5} Torrに保たれていた。なおバルスバルブは飛行管と対面する方向に位置し、その並進速度分布の利点を活かしてスペクトルの分解能を上げている。オリフィス径は100μmである。レーザー光はこれと直角方向

表2 存在比の質量による区分

より照射され、ノズル下流10mmの部分にFL350mmのレンズで集光された。イオン加速用電極には1段目に+2.5KV、2段目に+1.5KVを印加した。検出用マイクロチャンネルプレート (HAMAMATSU PHOTONICS) は3枚重で最大ゲイン 5×10^7 を得ている。印加電圧は-2.6KVであった。検出したイオン信号はRFアンプ (HP 8347A) で增幅後、デジタルオシロスコープ (Tektronics 2432) に入力した。測定した波形はGPIB制御によるマイクロコンピューター (PC98LS5) に取込み、演算あるいはプロッター制御した。レーザーの繰り返しは7Hz、出力は最大8mJ (388nm) であった。

次に測定方法について述べる。飛行時間質量スペクトルはイオン化用レーザー1パルス毎に測定される。まずパルスジェネレーターによりパルスノズルにトリガーを駆け、適当な遅延時間 (サンプルが噴出し、イオン化される場所に到達する時間、約100μs) をおいてレーザー、オシロスコープにもトリガーを駆ける。遅延時間を微調整し、レーザー光の波長及びフォーカスを調整するとスペクトルが観測できる。測定されるピークの位置は質量及び加速電極の印加電圧に依存する。質量が小さければ飛行時間は短い。また、印加電圧が大きければ飛行時間は短い。スペクトルの分解能はイオン化された部分の大きさ(拡がり)およびレーザーパルス幅に主に依存する。また、検出器の応答速度が遅いと分解能も下がる。飛行管長には殆ど依存しない。ピークの同定には時間の原点からの飛行時間と計算値を比較すること及びフラグメントのパターンで決定する。また同位体の存在からも同定できる場合がある。ピークの強度及びフラグメントのパ

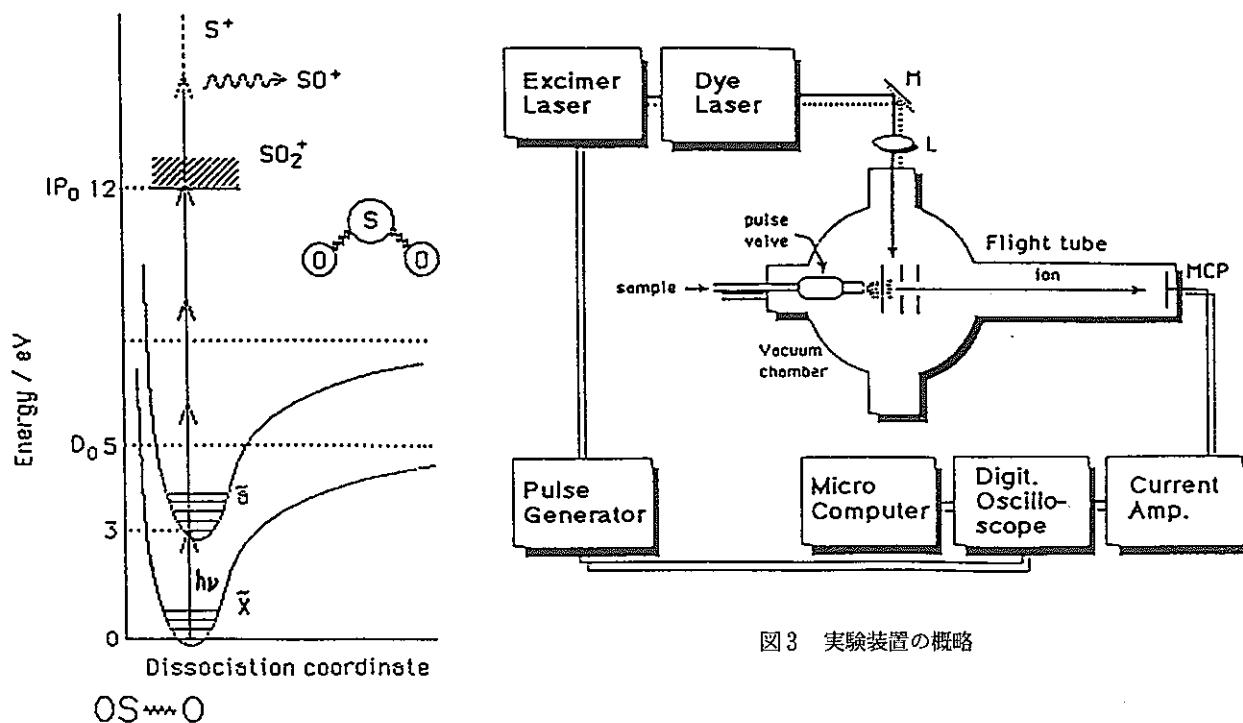


図3 実験装置の概略

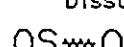


図1 SO_2 のイオン化過程

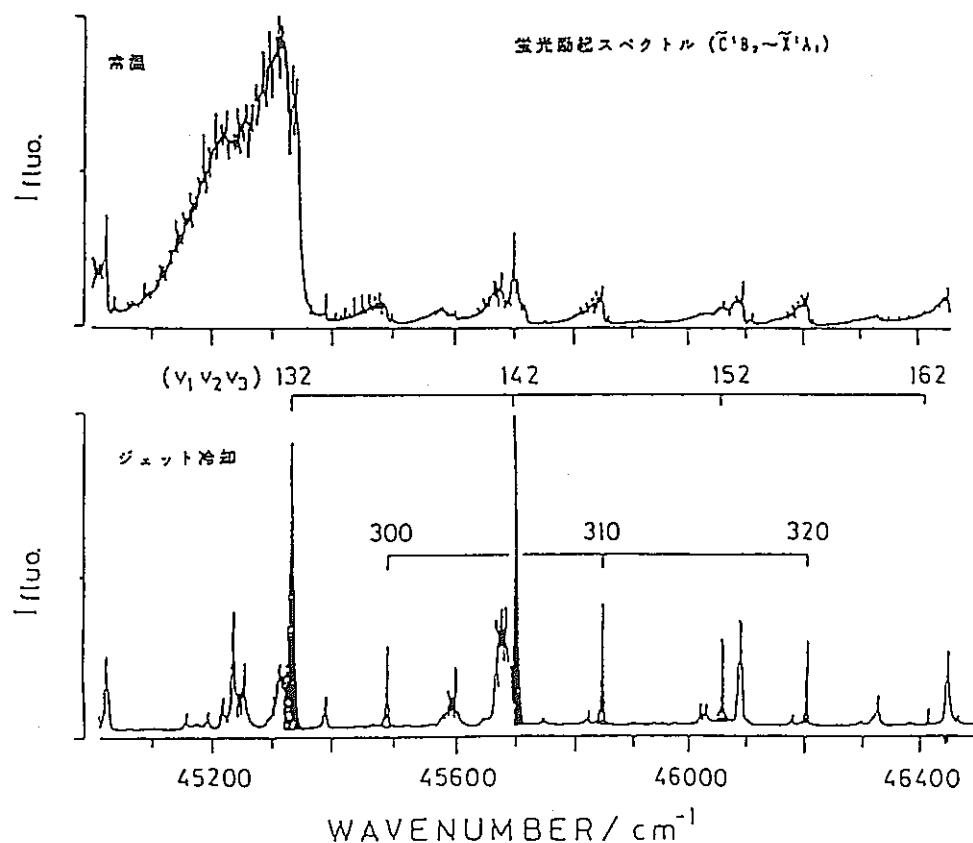
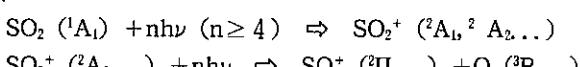
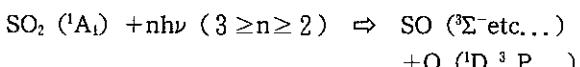


図2 超音速ジェットの冷却効果

ターンはレーザー強度及びイオン化波長に依存する。ピークのイオン化波長依存性は、各フラグメントの強度を波長掃引することで得られる。オシロスコープの読みでは信号のグランドレベルからの距離が簡単には分からないので、マイクロコンピューターにより処理する。GPIBによりオシロスコープとMCを接続し、波形を取り込む。グランドレベルを計算し、ピークの値との差を計算する。これをレーザーの波長掃引中続けると、波長依存性について調べることができる。同位体比の計算も同様の手段を用いる。なお、自作した飛行時間型質量分析チャンバーと波形処理用プログラムの詳細は「飛行時間型質量分析チャンバーの製作」¹⁰⁾を参照されたい。

3. 結 果

図4はSO₂のT₁(0-0)励起多光子イオン化飛行時間質量スペクトルである。イオン信号は負電流のため、ピークは反転している。時間の原点(t=0)はバイオラナ光電管によりレーザー光を直接検出することにより決定した。最も強い³²SO₂のピークに付随してプラス側に飛び出しているピークは、信号系のインピーダンスのミスマッチに起因する。SO₂の電子状態はまだ完全には解明されておらず、特に高励起状態のダイナミックスは不明である。スペクトルでは親イオンであるSO₂⁺は弱く、SO⁺が最も強くなっている。このようなフラグメンテーションの機構は、



を考えられるが¹¹⁾、どの機構によるものかは明確ではない。そこでSO⁺のレーザー強度依存性を調べたのが図5

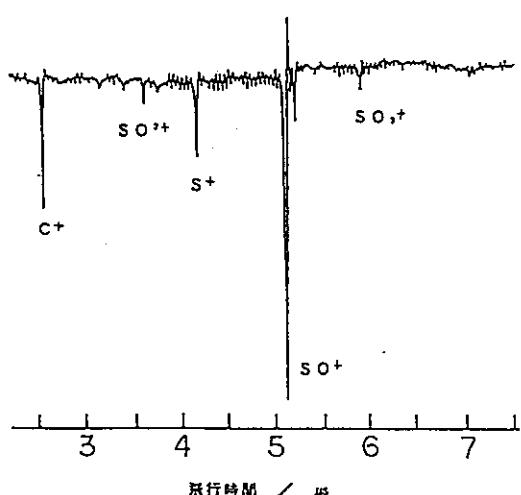


図4 SO₂の1+3 REMPI-TOFマスクスペクトル

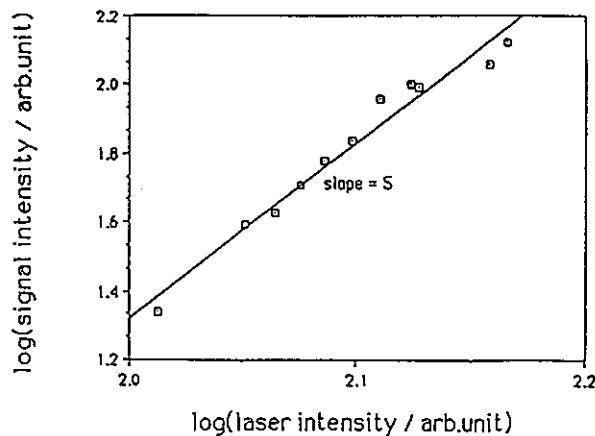


図5 SO⁺のレーザー強度依存性

である。(0, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 2, 0) そして (1, 0, 0) が観測された。これらのピークはレーザー強度の5次の依存性を示しており、後者のフラグメンテーション機構を示唆するものである。なおS⁺, SO²⁺等のフラグメントは、更に高次の光過程により生成している。測定の結果、T₁(0-0)におけるSO⁺が最も強いピークであるため、これをターゲットとして同位体分析を試みた。

図6は質量48及び50のピーク強度とその比を波長に対してプロットしたものである。上の曲線は質量48のピーク強度、真ん中は質量50のピーク強度を5倍したもの、一番下は質量50のピーク強度を質量48と質量50のピーク強度の和で割った値を100倍したものである。質量48に対応する分子は表1より³²S¹⁶Oのみであるが、質量50に対応する分子は³²S¹⁸O, ³³S¹⁷O, ³⁴S¹⁶Oであり、存在比はそれぞれ4.4%, 0.6%, 95.5%である。³²S¹⁸Oをモニターしたスペクトル中にはジェット中の³²S¹⁸O₂の回転構造が顕著に現れている。質量50のスペクトルではこのスペクトルとほぼ同様のパターンを示した構造が、ブルーシフトとして現れているのが分かる。この構造は³⁴S¹⁶O₂のものである。ノイズ等でないことは再現性があることで確認した。定性的にも重い核を持った分子では核間距離が引力

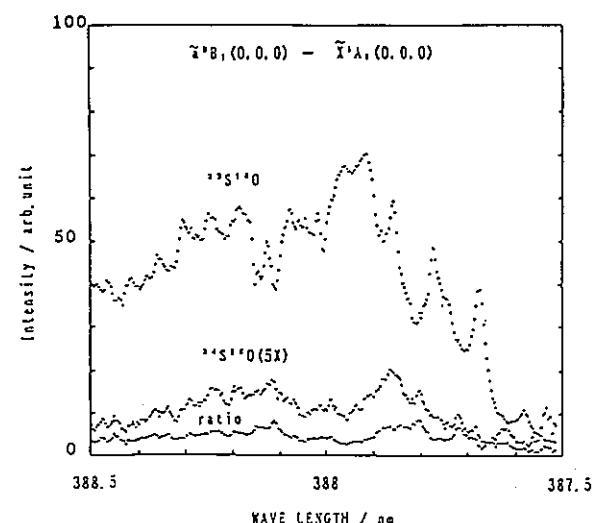
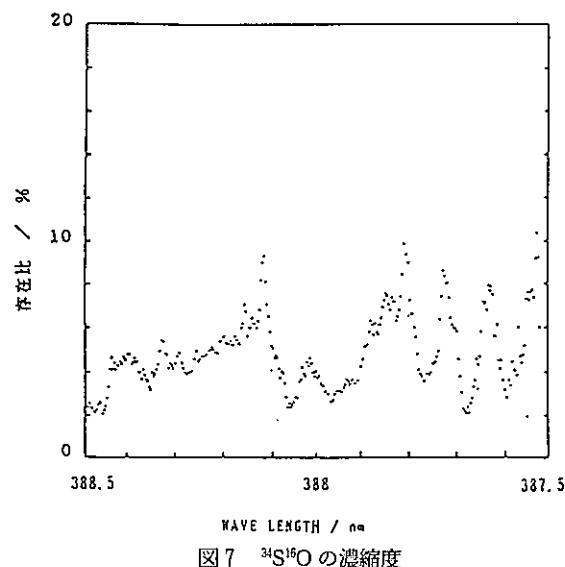


図6 SO⁺の励起波長依存性

図7 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ の濃縮度

で縮まり、回転エネルギーが大きくなることは明らかである。そこでこれら2つの質量ピーク強度比を連続的に計算し、表示すると最下部の曲線となった。この曲線中には幾つかのピークが存在するが、ピークは $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ が強く、 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ が弱いところで最大となっている。すなわちこのピークの部分で $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ が濃縮されていることになる。

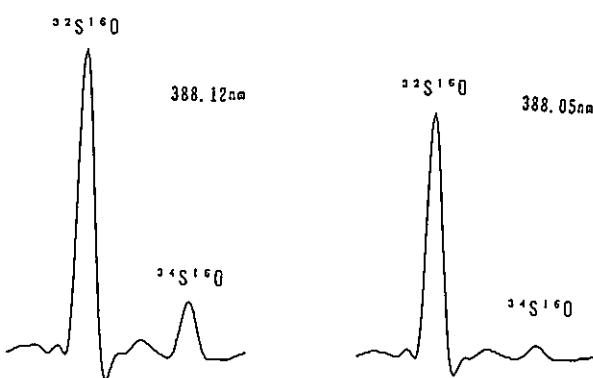
これを詳しく見るため、感度を上げて再度測定したものが図7である。この図は波長に対する $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ 存在比のグラフである。縦軸は以下の量である。ただし質量50のピークを $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ とした。

$$\text{縦軸} = 100 \times \frac{\text{34S}^{16}\text{O} \text{ピーク強度}}{\text{32S}^{16}\text{O} \text{ピーク強度} + \text{34S}^{16}\text{O} \text{ピーク強度}}$$

$^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ 存在比は2~10%に分布し、幾つかのピークを持っていることが分かる。388.12nm及び388.05nmに波長を固定し、存在比を測定した。これらの波長は図中のピークと谷に相当する。388.12nmでは存在比 $12.7 \pm 1\%$ 、388.05nmでは $4.0 \pm 1\%$ 程度であった。この時のスペクトルを図8に比較表示した。 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ のピークが顕著になっているのが分かる。分離係数 $\alpha = 3.3$ が得られた。ただし $\alpha = R_f / R_i$ (R_f :濃縮後の同位体比、 R_i :濃縮前の同位体比) である。

4. 結 論

超音速ジェットによる動的冷却法により気相 SO_2 を冷却、孤立化した。これに紫外レーザー光(388.12nm)を照射し、 $T_1(0-0)$ バンドの振電準位に共鳴、イオン化させた。生成したイオンを飛行時間型質量分析計により分析した結果、最大12.7%に ^{34}S が濃縮された。これにより、分子の電子励起状態を経る共鳴イオン化法によっても同位体濃縮が可能であることが判明した。

図8 388.12 nm, 388.05 nm 励起 SO_2 の飛行時間質量スペクトル

— 参考文献 —

- (1) 総 説:
V. N. Bagratashvili, et. al., "Multiphoton Infrared Laser Photophysics and photochemistry", Harwood, Chur (1985)
C. D. Cantrell (edit.), "Topics in Current Physics vol. 35, Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules", Springer, Berlin (1986)
- (2) P. F. Zittel, et. al., J. Chem. Phys., 79, 5991 (1983)
M. Lamotte, et. al., Chem. Phys. Lett., 30, 165 (1975)
V. Boesl, et. al., J. Am. Chem. Soc., 103, 5058 (1981)
M. N. R. Ashfold, et. al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 76, 905 (1980)
- (3) 理科年表昭和62年版
- (4) R. S. Mulliken, Can. J. Chem., 36, 10 (1958)
I. H. Hillier, et. al., Mol. Phys., 22 (2), 193 (1971)
J. B. Coon, et. al., J. Mol. Spectrosc., 8, 285 (1962)
- (5) 三上直彦, 応用物理, 49 (8), 802 (1980)
- (6) 中澤, 「飛行時間型質量分析用チャンバーの製作」, 90BN-3142E-0010X (1990)
- (7) George E. Jackson, Jack G. Calvert, J. Am. Chem. Soc., 93 (11), 2593 (1971)
Timothy F. Thomas, et. al., J. Chem. Phys., 88 (9), 5553 (1988)
Gerald Dujardin, Sydney Leach, J. Chem. Phys., 75 (6), 2521 (1981)

12. 回転振動法による活性な溶融金属の粘度測定

原口正博*, 高橋雅士**, 小松田宰*, 矢戸弓雄*

* 新型溶鉱技術開発室 ** (株)東芝

Viscosity Measurement of Highly Reactive Liquid Metals by Oscillating Vessel Method

By M. Haraguchi, M. Takahashi, O. Komatsuda and Y. Yato

ABSTRACT

The viscosities of molten aluminium and uranium, both highly corrosive liquid metals, were experimentally determined by the oscillating vessel method, which is based on the torsional oscillation damping due to the viscosity of liquid metals in the vessel. The measurements were carried out over the temperature range from 950K to 1073K for aluminum and from 1423K to 1648K for uranium. We used the Shvidkovskii's equation in evaluating viscosities from observed oscillation period and logarithmic decrement of amplitude. Viscosities of both molten mefftals were found to be well expressed as the following exponential functions of the reciprocal absolute temperature :

$$\eta_{Al} = 0.22 \exp(12800/RT) \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

and

$$\eta_U = 1.22 \exp(18100/RT) \text{ mPa} \cdot \text{s.}$$

1. 緒 言

溶融金属の粘性は、対流等の熱流動特性を支配する重要な因子の一つであるが、理論的な解析が難しく、多くの場合、実験的な測定が試みられている¹⁾²⁾³⁾。ところが、測定者による数値のばらつきが大きいため、測定値を使う側から見れば、どの値を選んで良いのか判断に苦しむことが多いのが現状である。

この測定値のばらつきの原因についてはいろいろと検討されているが、化学的に活性な溶融金属を高温状態にして測定しなければならない点による所が大きく、活性金属での測定は特に困難である²⁾。

本稿では、回転振動法によるこれらの活性な溶融金属での粘度測定手法を確立し、種々温度を変えた時の粘度を実際に測定した結果と同時に、得られた測定値についての若干の考察も合わせて述べる。

2. 測定装置および方法

試料には、純度99.9%以上の代表的な活性金属であるAlおよびUを使用した。

測定手法としては、高温での測定に有利と考えられている回転振動法を採用した。

使用した実験装置の概要図をFig.1に示す。本装置は、懸垂系、加熱・温度調節系、減衰測定系、真空排気系およびデータ処理系から構成されている。測定は、 7×10^{-3} Pa以下の真空中で行い、試料液体を満たした試料容器に回転振動を与えた時に得られた振動周期 τ と対数減衰率 λ からShvidkovskiiの式を用いて粘度 η を算出した。³⁾

振動周期は、振幅中心に位置されたフォトセンサAに入射するレーザー光の時間差から求めた。対数減衰率は、フォトセンサAとそれより200mm離れた位置に置か

れたフォトセンサBに入射するレーザー光の時間差を測定し、式(1)に代入して算出した。

$$\lambda = \frac{\ln \{\sin(2\pi t_n/\tau) / \sin(2\pi t/\tau)\}}{\eta + (t_n - t)/\tau} \quad (1)$$

t : 任意の時の A-B 間の通過時間 (振幅)

t_n : η 周期後の A-B 間の通過時間 (振幅)

τ : 振動周期

測定に際しては、測定者による粘度測定値のばらつきが小さいS_nによる予備実験の結果を用いて補正した。

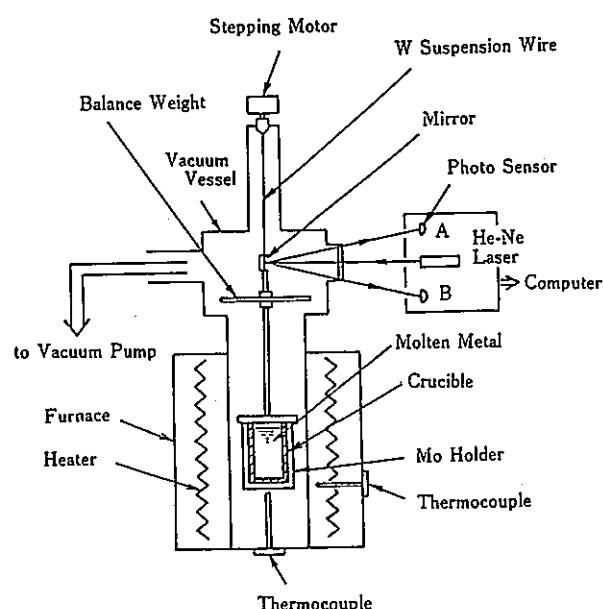


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 予備検討

高精度な粘度測定値を得るために、測定条件と試料容器について予備的検討を行った。

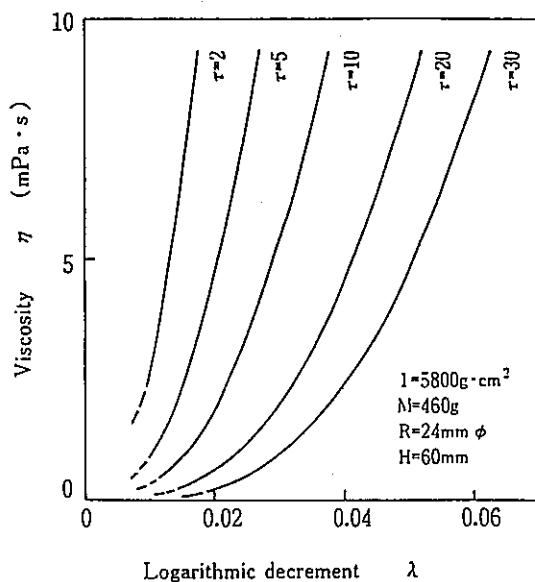


Fig. 2 Relations between logarithmic decrement and viscosity of molten U.

Uの場合の対数減衰率と粘度との間の関係をFig.2に示す。対数減衰率の変化に対する粘度の変化量は大きいために、対数減衰率を精度よく測定することはきわめて重要である。

慣性モーメントを一定とした場合、粘性率の精度を上げるには、振動周期を上げた方が定性的には有利である。ところが、振動周期を取り過ぎると液体試料が乱流になり測定値がばらつく原因になる。

一方、慣性モーメントについては、振動周期を一定とした場合、小さい方が振幅を敏感に読み取るために有利であるが、実際には振動周期が小さくなり過ぎ、やはり安定な振動が得られなくなる。本研究では、以上の点を考慮し、振動周期は5~10秒を標準値と定め、振幅はできるだけ細かく読み取ること(0.1ms単位)とした。慣性モーメントの値は、実験的検討を重ねた結果、Alの場合1750g·cm²、Uの場合5800g·cm²とした。

試料容器は、上端開放型のセラミックス容器と懸垂線に吊るすためのMo製容器ホルダーの二重構造とし、特に、試料液体と反応の少ない内側容器材料の選定に留意した。

界面張力測定試験における溶融Uと各種候補材料との間の接触角測定結果をFig.3に示す。酸化物の標準生成自由エネルギーの小さい熱力学的に安定な酸化物系セラミックスY₂O₃、ZrO₂、UO₂では、融点から1400°Cの温度領域での接触角の低下が認められず、試験後の試料表面の腐食跡もほとんど見られなかった。溶融Alについても、同様な結果が得られた。

本研究では、これらの活性な溶融金属に対して良好な耐食性を示した材料の中で、特に、取り扱いの容意なY₂O₃、ZrO₂(3mol Y₂O₃)を内側容器材料に採用した。

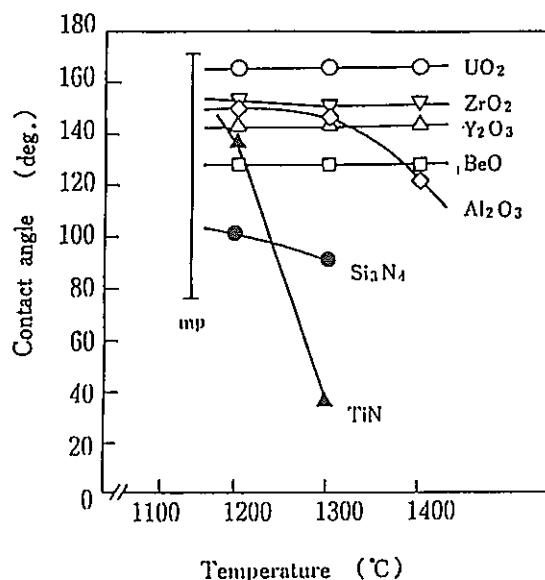


Fig. 3 Contact angle between molten U and various ceramics substrates.

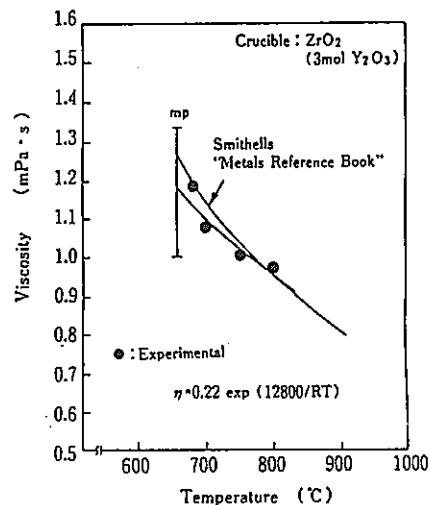


Fig. 4 Viscosity of molten Al as a function of absolute temperature.

4. 測定結果および考察

ZrO₂(3mol Y₂O₃)容器を用いた時のAlの粘度測定結果をFig.4に示す。この時、粘度を算出するために必要な密度値は、文献データを引用し、温度依存性を持たせた。⁴⁾

Alは非常に活性な材料であると同時に低粘度金属であるため、その粘度測定は非常に難しいと言われているが、最近の報告例がほとんどないため、“Metals Reference Book”的値との比較を試みた⁴⁾。このデータの測定手法や条件については不明であるが、本測定結果と良く一致しており、両者の相違は最大で約5%だった。

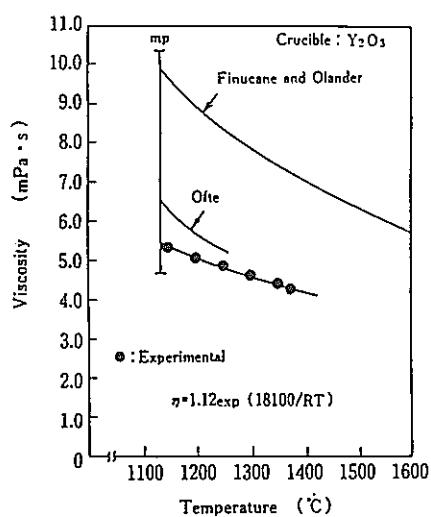


Fig. 5 Viscosity of molten U as a function absolute temperature.

本測定データを通常よく行われている指数関数型の式に最小二乗近似すると、式(2)のような関係式を得た。

$$\eta_{Al} = 0.22 \exp (12800 / RT) \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (2)$$

R: 気体定数 (= 8.314 J/K · mol)
T: 絶対温度 (K)
(温度範囲 950 ~ 1073 K)

Y_2O_3 容器を用いた時のUの測定結果を従来の報告値と比較してFig. 5に示す^{5,6)}。この時、粘度を算出するための密度の値はFinucane and Olanderの場合と同様、Mound Laboratoryでの測定値を採用した⁷⁾。比較に用いたOfteおよびFinucane and Olanderの測定値はともに回転振動法を用い、Roscoeの絶対式から粘度を算出したものである⁸⁾。本測定結果は、Ofteの測定値より最大で約20%低い値となっているが、Roscoeの絶対式が比較的高粘度値を与える傾向にあるということを考慮すると、この相違は解析方法の違いによる所が大きいものと考えられる。

一方、Finucane and Olanderの測定値は本測定結果の2倍程度大きい値となっているが、主に測定条件が違うことが原因であると考えられる。特に、Finucane and Olanderは、試料容器として B_2O_3 やTa製の8mmφのものを用いており、本試験とは材質や大きさが異なっている。このために、容器の腐食、端面、すべり等の違いが生じ、測定値に大きな差が出たものと考えられる。

本測定データを指数関数型の式に最小二乗近似して式(3)に示す。

$$\eta_U = 1.12 \exp (18100 / RT) \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (3)$$

(温度範囲 1423 ~ 1648 K)

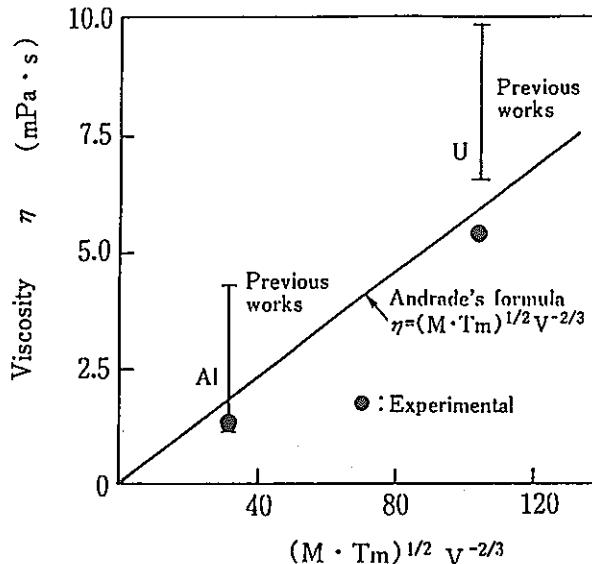


Fig. 6 Comparison experimental data with calculated values by Andrade's formula at melting point.

融点における溶融金属の粘度を表す簡便的な式に、Andradeの式がある。この式については、理論的な面からのいくつかの批判はあるが、固体状態において対称性の高い結晶構造を持つ金属ではよくあてはまることが知られている⁹⁾。Fig. 6に、従来のAlやUの粘度測定値をこのAndradeの式からの計算値と比較するが、従来の測定値は測定者間の差異が著しいと同時に、全体的には高めのものが多い傾向を持つ。この主原因としては、試験中に生成される酸化物の影響が指摘されているが、その効果を十分検討された例はほとんどない。

今回、主として試料容器材料の点から測定方法を改良することにより、Andradeの式からの計算値とかなり近い結果が得られた。現状では、まだ、Alの場合で30%、Uの場合で5%程度の相違があり、今後、本測定結果の信頼性を再検討する必要はあるが、いずれの金属の場合も従来の測定値よりかなり低めの結果となっていることから、当初、活性な溶融金属での粘度測定で最も懸念されていた試験中に生成する酸化物の影響はかなり軽減されているものと考えられる。

5. 結 論

従来から困難と言われていた活性な溶融金属の粘度測定方法を検討し、AlおよびUにおいて安定な測定値が得られるようになった。

それらの金属で今回得られた粘度測定データを指数関数型の式に最小二乗近似すると、以下ようになる。

$$\eta_{Al} = 0.22 \exp (12800 / RT) \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

(温度範囲 950 ~ 1073 K)

$$\eta_U = 1.12 \exp (18100 / RT) \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

(温度範囲 1423 ~ 1648 K)

- 参考文献 -

- 1) H. Shiraishi : Tohoku University Report, 35-1 (1979), 57.
- 2) T. Iida et al. : J. Japan Inst. Metals, 44-4 (1980), 443.
- 3) T. Iida and Z. Morita : J. Japan Inst. Metals, 19-9 (1980), 665.
- 4) C. J. Smithells : "Metals Reference Book", 6th ed, 14-2, Plenum Press, New York, 1983.
- 5) D. Ofte : J. Nucl. Mater., 22 (1967), 28.
- 6) J. S. Finucane and D. R. Olander : High Temp. Sci., (1969), 466.
- 7) Mound Laboratory Report, MLM-1445, May 13, (1968), 12.
- 8) R. Roscoe : Proc. Phys. Soc. 72 (1958), 576.

13. パラ水素ラマンレーザーにおけるストークス光出力及び 変換効率に及ぼすポンプ光ピークパワーの依存性

宮本泰明*, 吉田裕一*, 長谷川信*, 矢戸弓雄*, 田代英夫**

*新型濃縮技術開発室 **核燃料サイクル技術開発部略記 理化学研究所新レーザーグループ

Influence of Pump Laser Power on Conversion Efficiency of a p-H₂ Raman Laser

Y. Miyamoto*, Y. Yoshida*, M. Hasegawa*, Y. Yato*, H. Tashiro**

ABSTRACT

Aiming at a better understanding of stimulated rotational Raman scattering, the conversion efficiency of a p-H₂ Raman Laser was measured as a function of the peak power of a pump TEA CO₂ laser. The peak power was alternated by changing the pulse width of the pump laser from 50 to 70 ns (fwhm).

The conversion efficiency increased proportionally to the pump power up to 35MW, while at peak power higher than 35MW was observed a cross-over phenomenon, which was considered to be due to a transient effect as well as a beam crossing effect in a multiple pass cell.

1. 緒 言

赤外パラ水素ラマンレーザーはFig.1に示すように、パラ水素分子の回転量子準位J=0とJ=2との誘導回転ラマン散乱を用いて10μmのCO₂レーザーの波長を16μmに波長変換するものである。このレーザーは1976年、ByerによってUF₆を用いた分子法レーザーウラン濃縮に用いるレーザー光源として提唱された⁽¹⁾。その後、赤外波長領域におけるラマンレーザーの低利得性を補うためにルビーレーザーやYAGレーザーとの4波混合を用いた方法が提唱され実験が行われたが、その出力は10⁻⁶J程度しか得られなかった⁽²⁾。1978年にByerら及びRabinowitzらがそれぞれラマン利得を向上させる方法として多重反射構造のマルチパスセルを用いた実験を行い相次いで報告した⁽³⁾⁽⁴⁾。これらの報告以降、パラ水素ラマンレーザーは分子法レーザーウラン濃縮用レーザーとして最有力視されるようになった。

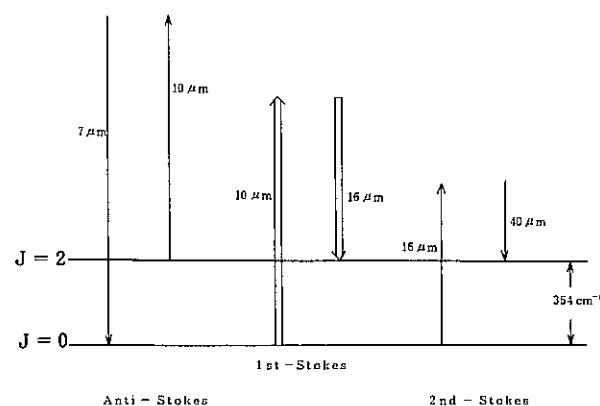


Fig. 1 CO₂ レーザー光による誘導回転ラマン散乱の概念図

マルチパスセルはFig.2に示すように2枚の凹面ミラーを向い合わせて設置したものであり、レーザー光は

この2枚の凹面ミラーの間をセル中心付近で集光されながら往復し、ミラーの円周上に配された反射位置を周回するもので、このような多重反射構造は1954年にPierceが電子ビームで初めて導入し、その後1963年にHerriottらが光学用として適用した⁽⁵⁾。マルチパスセルを採用した結果、媒質中での光の伝搬距離を長くすることが可能になり、凹面ミラーによる周期的な集光効果により利得の増加を図ることが可能になったため、赤外波長域での低利得性を補い、Stokes光発生のしきい値を大幅に低下することができた。

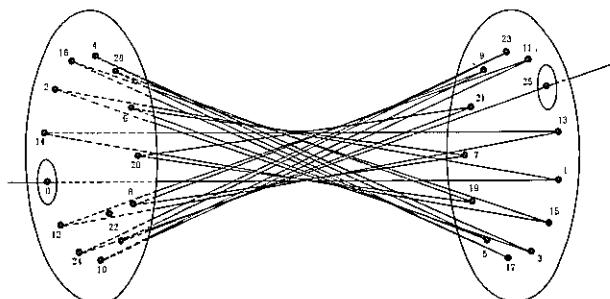


Fig. 2 マルチパス共振器

分子法工学実証試験におけるレーザーシステムを考えた場合、その効率、安定性、操作性等を良くすることが重要な課題となっている。特にパラ水素ラマンレーザーに関しては、CO₂レーザーに比べて一般用途に利用されることが少なく、ごく最近まで、工学的な研究は殆ど行われていなかった。このため、現在既知となっている技術のみで上記の課題を解決することは非常に困難であると考えられる。しかし、パラ水素ラマンレーザーの変換効率、発振安定性等がレーザーシステム全体に及ぼす影響は非常に大きいため、分子法工学実証試験におけるパラ水素ラマンレーザーを設計、製作及び運転するにあたり良い条件を得ることが必要になる。

そこで、パラ水素ラマンレーザーの入射光パルス幅に

対するエネルギー変換特性より、エネルギー変換プロセスに関するトランジェント効果及びビーム交差効果の影響を実験的に把握し、パラ水素ラマンレーザーを動作させる最適条件の定性的傾向を推測することを目的として研究を行った。

2. パラ水素ラマンレーザーの原理

パラ水素ラマンレーザーにおけるStokes光の発振出力を考える場合、媒質中の誘導ラマン散乱のパワー利得で考えるのが簡単な方法である。マルチパスセル中での誘導ラマン散乱における1パス当たりのパワー利得 α は、

$$\alpha = \frac{4P_p G}{\lambda_p + \lambda_s} \tan^{-1} \left[\frac{L}{b} \right] \quad \dots \dots \dots (1)$$

で表すことができる⁽⁶⁾。ここで λ_p 、 λ_s はそれぞれポンプ光、Stokes光の波長であり、 P_p はポンプ光のパワーである。また、G、Lはそれぞれ平面波ラマン利得係数、ミラー間距離であり、bはコンフォーカルパラメーターである。ただし、この式の仮定として、ポンプ光の減衰は無視している。(1)式から誘導ラマン散乱のパワー利得はポンプ光のピークパワーに強く依存することがわかる。すなわち、ポンプ光のピークパワーが大きければ大きい程、ラマン変換は起こりやすくなるということが推測できる。しかし、(1)式はラマン変換が飽和するような領域では適用することはできず、トランジェント効果、ビーム交差効果等の影響を考慮していないため、飽和変換状態のラマン変換に関する評価を行うことはできない。

3. 試験方法

本試験を実施するための装置構成はFig.3に示す通り、LUMONICS TEA-820発振器と2台のLUMONICS TE-822HP増幅器及び常温型パラ水素マルチパスラマンセルから構成される。LUMONICS TEA-820発振器から発振したレーザー光は $\lambda/4$ 偏光板により直線偏光から円偏光に変換され、2台のLUMONICS TE-822HP増幅器で増幅されラマンセルに入射、ラマン変換を行う。常温型パラ水素ラマンセルの入射窓はARコートZnSe、出射窓はKC1を用いた。

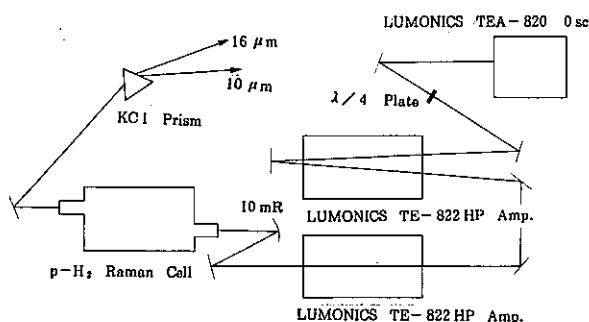


Fig. 3 実験装置構成

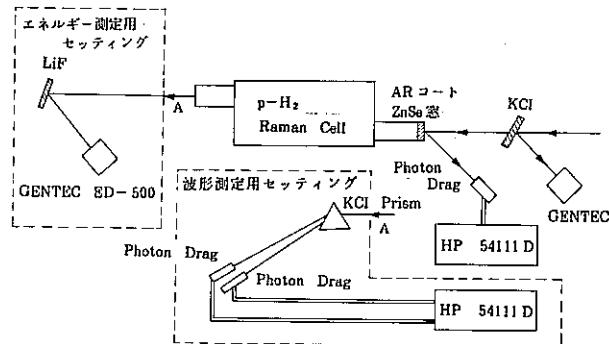


Fig. 4 測定系構成

レーザー光のエネルギー、波形の測定のための測定装置系はFig.4に示す通りである。入射CO₂レーザー光のエネルギーは、ラマンセル直前にKC1を配置し、その反射光のエネルギーをGENTEC ED-500により測定し、ラマンセルに入射するエネルギーを算出した。また、波形はラマンセル入射窓の反射光をPHOTON DRAGにより測定し、HP54111Dに出力した。ラマンセル出射後については、Stokes光エネルギーを測定する場合にはLiFの反射光をGENTEC ED-500により測定し、波形を測定する場合にはKC1プリズムによりポンプ光とStokes光を分離した後にPHOTON DRAGにより測定し、HP 54111Dに出力した。

また、本試験はポンプ光のパルス幅をある程度必要とする長さに設定し、それを変化させながらパラ水素ラマンレーザーの入出力エネルギー特性を測定するが、試験結果の解析を容易にするために①ジャイアントパルスとテイルのエネルギー比率及び②ジャイアントパルスのピーク位置を変化させないように設定する必要がある。これらの条件をみたすパルス幅変更方法として、我々はCO₂レーザー発振器レーザガスのHe混合比を変化させる方法を採用した。ただし、CO₂レーザー出力の制限からパルス幅の変更範囲は50ns～70nsに限られた。試験条件としては、CO₂レーザー発振ラインは10P20であり、ラマンセルのパラ水素圧力は約1500Torrとした。

4. 実験結果及び考察

ポンプ光のパルス幅を50ns、60ns、70nsに設定し、それぞれの入出力エネルギー特性を測定した結果をFig.5に示す。パルス幅50nsの場合には約2.5JからStokes光出力が観測され、また、60ns、70nsのパルス幅の場合もそれぞれ約2.9J、3.2JからStokes光出力が観測され始める。各条件ともポンプ光エネルギーが増加するに従ってStokes光エネルギーが増加し、ポンプ光エネルギー4.3J以下の領域ではStokes光出力は短パルス光の方が大きいことがわかる。しかし、パルス幅50nsのパルスと60nsのパルスを比較すると、4.3J以上の領域では僅かではあるが60nsの場合の方が50nsの場合よりもStokes光出力は大きいことが観測される。パルス幅50nsの場合と70ns

の場合を比較しても同様な傾向を観測できる。また、変換効率について考えると、ポンプ光のパルス幅が50nsのパルスの場合にはポンプ光エネルギーが3.7J以上の領域ではポンプ光エネルギーが増加しても変換効率は殆ど増加していないことがわかる。同様な飽和傾向はポンプ光のパルス幅が60nsの場合にも観測される。

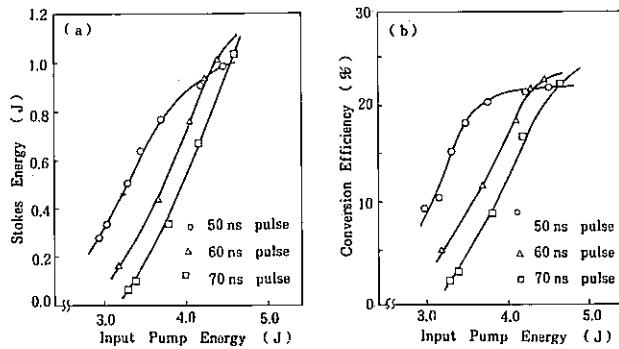


Fig. 5 入力-出力エネルギー特性

(a) : 入射ポンプ光エネルギーに対する Stokes 光エネルギー
(b) : 入射ポンプ光エネルギーに対するラマン変換効率

これらの結果から、パラ水素ラマンレーザーの出力特性を考えた場合、ポンプ光エネルギーが小さい領域においてはポンプ光のパルス幅が短い方がStokes光出力、変換効率共に良いが、ポンプ光エネルギーが大きい領域においてはポンプ光のパルス幅が長い方が変換効率が良くなる傾向にあることがわかる。また、ポンプ光エネルギーを大きくしていった場合、それに従ってStokes光エネルギーは大きくなるが、変換効率は飽和する傾向となっている。

パルス幅が50nsと60nsの場合のポンプ光のピークパワーに対するラマン変換効率をFig.6に示す。ポンプ光のピークパワーが25MW付近ではポンプ光のパルス幅に無関係にラマン変換効率はほぼ同じであることが観察できる。すなわち、この領域では(1)式に示されるような進行波的なラマン変換が支配的であることがわかる。しかし、ポンプ光ピークパワーが30MW以上になるとピークパワーが同じでも変換効率がパルス幅により異なることがわかる。また、ポンプ光のパルス幅が50nsの場合、ピークパワーが35MW以上になるとラマン変換効率は飽和傾向を示していることが観察できる。このことは、パラ水素ラマンレーザーを動作させる場合にポンプ光ピークパワーは飽和変換を起こすために十分な大きさがあれば良く、光学系の損傷、ラマンセル内でのブレークダウン等を考慮すると必要以上に大きくすることはマイナス効果となり得る。

Fig.7にポンプ光パルス幅が50ns, 60ns, 70nsの場合のラマン変換後のポンプ光波形及びStokes光波形を示す。ポンプ光エネルギーは約4.3Jである。ポンプ光パルス幅が50nsと60nsの場合ではトランジェント効果によるパルス前半部の未変換部分のパルス幅が12.2ns, 13.3nsとほぼ同じになっている。しかし、70nsの場合には17.5nsと長い。パルス前半部の未変換部分のパルス幅が

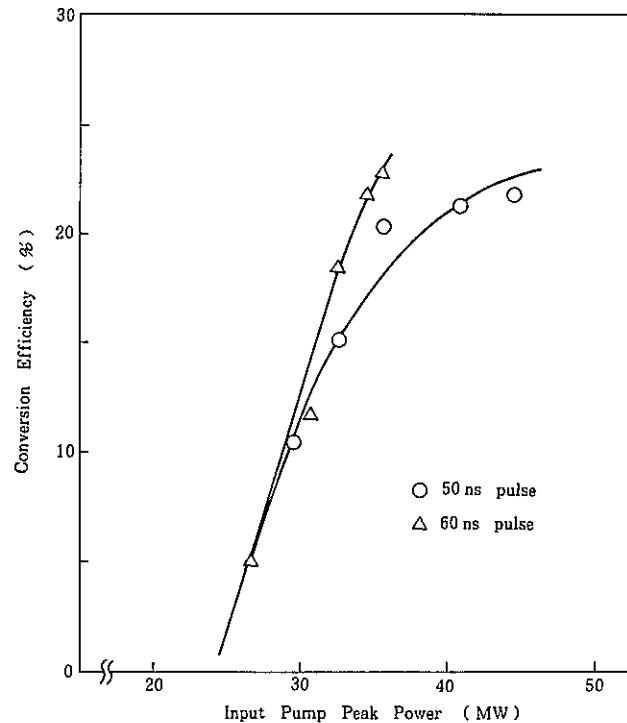


Fig. 6 入射ポンプ光パワーに対するラマン変換効率

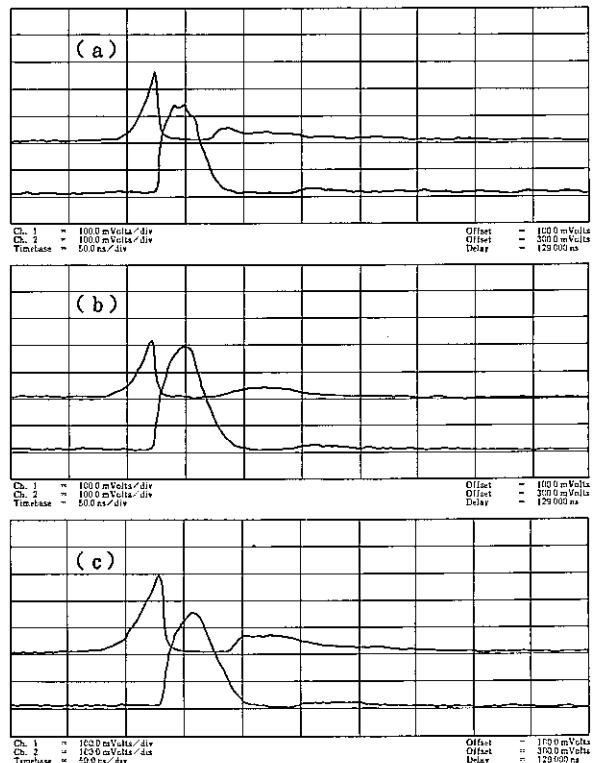


Fig. 7 入射ポンプ光エネルギー 4.3J におけるラマン変換後ポンプ光波形 (上段) 及び Stokes 光波形 (下段)

(a) : ポンプ光パルス幅 51 ns, ラマン変換後ポンプ光パルス幅 13 ns, Stokes 光パルス幅 36 ns
(b) : ポンプ光パルス幅 59 ns, ラマン変換後ポンプ光パルス幅 13 ns, Stokes 光パルス幅 40 ns
(c) : ポンプ光パルス幅 71 ns, ラマン変換後ポンプ光パルス幅 17 ns, Stokes 光パルス幅 44 ns

同程度になればジャイアントパルスでラマン変換を受けている部分はパルス幅が長い方が大きくなるため、ポンプ光のパルス幅が長い方が短い場合よりもStokes光出力、変換効率共に大きくなる逆転現象が起こると推測できる。したがって、ポンプ光エネルギーがもっと大きくなればパルス幅70nsの場合においても60nsの場合よりもStokes光出力、変換効率共に大きくなると考えることができます。

5. 結論

ラマン変換が完全に飽和するような領域ではラマン変換はポンプ光のピークパワーには依存せずにそのエネルギーに大きく依存することがわかった。ポンプ光のピークパワーは飽和変換を起こすのに必要な大きさがあれば良く、それ以上大きくすると光学系に損傷を与え、ラマンセル内でのブレーキダウンを引き起こしやすくなるのでマイナス効果であると考えられる。

— 参考文献 —

- (1) R. L. Byer ; IEEE J. Quant. Electron. , 732 (1976)
- (2) P. P. Storokin, et al ; IEEE J. Quant. Electron. , Vol. QE-13, No. 10, 871 (1977)
- (3) R. L. Byer and W. R. Trutna ; Opt. Lett. , Vol. 3, No. 14, 144 (1978)
- (4) P. Rabinowitz, et al ; Opt. Lett. , Vol. 3, No. 14, 144 (1978)
- (5) D. Herriot, et al ; Appl. Opt. , Vol. 3, 523 (1964)
- (6) W. R. Trutna and R. L. Byer ; Appl. Opt. , Vol. 19, No. 2, 301 (1980)

14. 化学励起ヨウ素レーザーの開発

北谷文人

先端技術開発室

Development of Chemical Oxygen Iodine Laser

F. Kitatani

We have been developing a new laser for nuclear technology. This laser is called COIL (Chemical Oxygen Iodine Laser). The laser operates only chemical reaction because it produces very efficient and high power near infrared light source. This reaction is based on electronic energy transfer from metastable long-lived state oxygen molecular (radiative lifetime over 45min) obtained by purely chemical reaction to iodine atom. This letter describes the principle of laser operation.

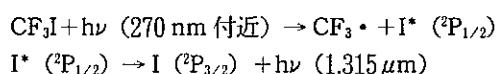
1. 緒 言

我々、先端技術開発室では、原子力用高効率高出力レーザとして化学レーザの開発を行っている。その取り掛かりとして $1.315\mu\text{m}$ の近赤外のレーザ光を純粋な化学反応のみで発生する化学励起ヨウ素レーザの開発を行っている。このレーザの概要について述べる。

化学励起ヨウ素レーザは、化学的に得られた一重項励起酸素分子からヨウ素原子への共鳴エネルギー移乗によって動作するレーザであるが、最初のヨウ素レーザは、1964年KasperとPimentelによって CF_3Igas をUV光で光解離することによって得られた。(ref.1)

これは、1938年にPurreとGoodevが CH_3I の光解離により励起ヨウ素($\text{I}^* ({}^2\text{P}_{1/2})$)が得されることを理論的に予想したことに基づいている。(ref.2)

Kasperらによって得られたレーザ反応は、次式で表わされる。



のち1965年には他の数種類のヨウ化アルキルによってもレーザー動作が得られたが、最も高出力なレーザーは過フッ化アルキルを用いた媒質によって得られた。光励起ヨウ素レーザは、大出力、高効率の慣性核融合用のドライバーレーザとして主に西独のMax-Planck研究所において研究が行われている。Fig-1に、光励起ヨウ素レーザの概略を示す。

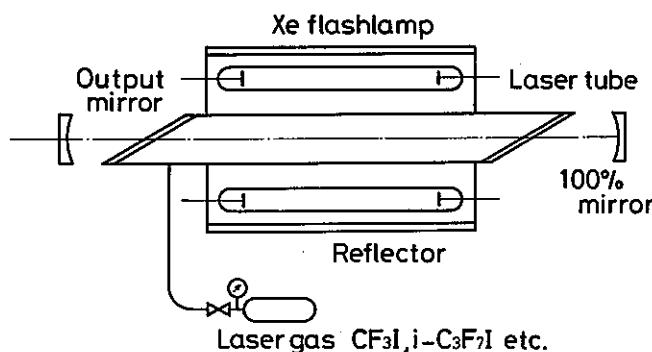
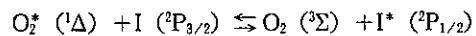


Fig. 1 Iodine laser pumped by Flashlamp

ヨウ素の励起方法としてヨウ化アルキルの光解離の他に1972年にDerrwentとThrustにより励起した O_2 よりヨウ素原子への共鳴エネルギー以上を利用する方法が提案された。(ref.3)

この反応は、次式で表わされる。



$\text{O}_2^* ({}^1\Delta)$ は、自然放出寿命が、45 (min) と非常に長いために、それ自身から光を取り出すことは、難しいがエネルギーのストレージとしては、非常に優秀である。そのため、これを励起起源に用いたレーザは、効率のよいものとなる。ヨウ素原子は、Fig-3に示すようにエネルギーレベルが励起酸素に非常に近いために共鳴的にエネルギー移乗が行われ効率よくヨウ素原子を励起することができる。

この様な方法で励起されるヨウ素レーザーは化学励起ヨウ素レーザ(CPIL Chemical Pumped Iodine Laser or COIL Chemical Oxygen-Iodine Laser)と呼ばれ1978年にMcDermottらが化学反応により得られた $\text{O}_2^* ({}^1\Delta)$ を用いてレーザ発振に成功した。(ref.4)

このとき製作されたレーザの概略をFig-2に示す。

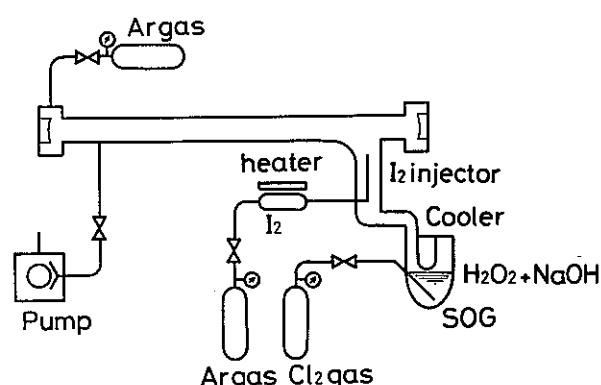
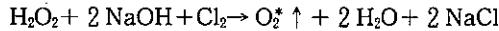


Fig. 2 McDermott's axial gas flow COIL

彼らが用いた $\text{O}_2^* ({}^1\Delta)$ の発生は次の反応に代表されるようなアルカリ霧囲気での H_2O_2 の分解反応によって行なわれる。



このようにCOILは、励起エネルギーとして外部からのエネルギーを全く必要とせず純粋な化学反応のみでレーザ出力が得られる。このため、光入力、放電、電子ビームなどの励起起源としての電源設備が不用であるという利点を持ち、また、反応に用いる物質が安価で比較的取扱が容易であるため運転経費、設備費が少なくてよいという利点もある。また、その発振波長1.315μmは、石英系ファイバーの損失が最小となる波長に近く、既存のファイバーにより容易にパワー伝送ができるためレーザ加工等に大きな利用価値があると考えられる。

2. 動作原理

1. 化学励起ヨウ素レーザの動作原理

(1) ヨウ素の反応過程

化学励起ヨウ素レーザは、励起酸素分子からヨウ素原子への共鳴エネルギー移乗によるヨウ素原子の励起によって動作する。酸素とヨウ素のエネルギー準位図をFig-3に示す。

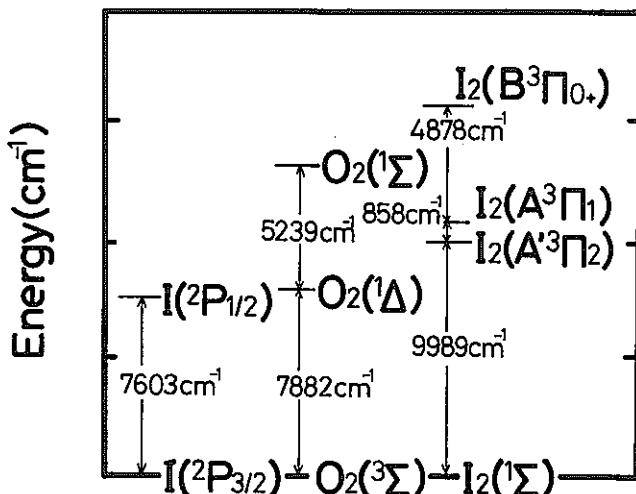
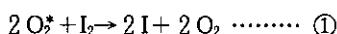


Fig. 3 Energy level of Oxygen and Iodine

励起酸素によるヨウ素の励起過程は、次の3つのステップに分かれている。

1) I₂の分解

これは、次のような反応による。

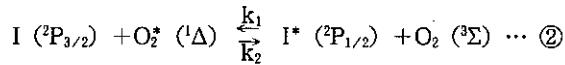


この機構についてはよく解明されていないが、高励起状態のO₂* (¹Σ) による解離または、O₂* (¹Δ) の衝突によるI₂の高振動レベル状態の形成による解離のモデルを考えられている。(ref.5)

2) I*の生成

これは1)の反応で生成したヨウ素原子の励起の過程でO₂* (¹Δ) との共鳴エネルギー移乗反応による。

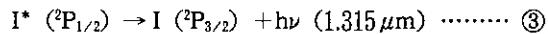
すなわち、



この2つの1), 2)のステップにより励起ヨウ素が生成される。

3) 光の放出

1), 2)の反応で生々した励起ヨウ素は次の反応により光を放出する。



1), 2), 3)のような反応においてこれが、レーザ動作をするためには、励起ヨウ素原子の反転分布の形成が必要となる。

このさい、②, ③式の反応においてI (²P_{1/2}) の反応は、I* (²P_{3/2}) の脱励起に比べて十分に早いために励起ヨウ素原子は、反転分布を形成することができる。

しかし、②式より解るようにヨウ素原子とO₂* (¹Δ)との反応は可逆反応であるために、励起ヨウ素原子が、反転分布を形成するためには、ある程度以上のO₂* (¹Δ) 濃度が必要である。

(2) O₂* (¹Δ) の動作しきい値濃度

この反転分布形成のしきい値を求めてみる。まず、化学反応の平衡状態において④式が成立する。

$$\frac{[\text{I}^* (\text{P}_{1/2})][\text{O}_2 (\text{³}\Sigma)]}{[\text{I} (\text{P}_{3/2})][\text{O}_2^* (\text{¹}\Delta)]} = k_1 / k_2 \dots \dots \dots \textcircled{4}$$

次に反転分布が形成されるためには⑤式が成立しなければならない。

$$[\text{I}^* (\text{P}_{1/2})] / [\text{I} (\text{P}_{3/2})] \geq 1 / 2 \dots \dots \dots \textcircled{5}$$

ref.6によるとk₁=7.6×10⁻¹¹, k₂=2.6×10⁻¹⁰であるから、反転分布を形成するための必要最小限の励起酸素分子の割合は⑥式となる。

$$[\text{O}_2^* (\text{¹}\Delta)] / [\text{O}_2 (\text{³}\Sigma)] \geq 0.17 \dots \dots \dots \textcircled{6}$$

しかし、⑥式は、ヨウ素原子の超微細構造の影響を考慮しない値であって、これを考慮するとこの値は変化して、⑦式の値をとる。

$$[\text{O}_2^* (\text{¹}\Delta)] / [\text{O}_2 (\text{³}\Sigma)] \geq 0.27 \dots \dots \dots \textcircled{7}$$

この値が、COILのレーザ動作のための、O₂* (¹Δ) 濃度の理論的なしきい値である。

3. COIL 装置

Fig-4にCOIL装置の概要を示す。COILの装置は、大別して次の3つに分けられる。

- ①励起酸素 (O₂* (¹Δ)) 発生器
(SOG : Single Oxygen Generator)
- ②蒸気コールドトラップ
(WVT : Water Vaper Trap)
- ③レーザダクト

この各々の装置について述べる。

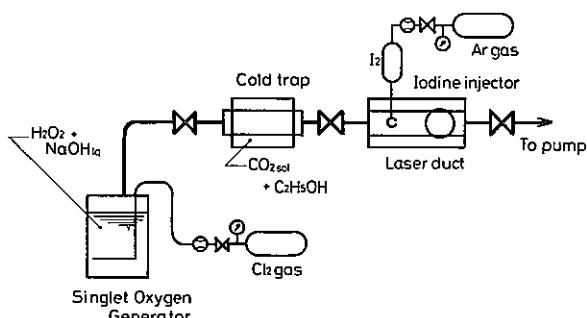
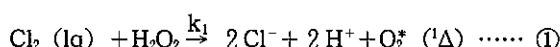


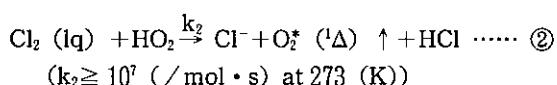
Fig. 4 Chemical Oxygen Iodine Laser System

(1) SOG

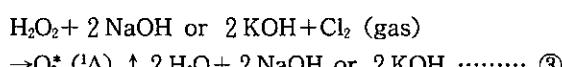
SOGは、 O_2^* (${}^1\Delta$) ジェネレーターで、ヨウ素励起のための励起酸素を発生させるための装置である。この、発生方法としては、 O_3 の分解、 O_2 のマイクロ波等による励起、化学反応による発生がある。この中で、 O_3 の分解、 O_2 の励起は、効率が悪いために一般的にレーザ装置のためのジェネレーターとしては、化学反応を用いる。用いる化学反応で最も一般的に用いるものは過酸化水素水の液相 Cl_2 による直接分解反応でこれは、①式で表わされる。(ref.7)



しかし、この反応は、非常に遅い反応であるので($k_1 = 35$ (/mol・s) at 273 (K))、②式で表わされるようなアルカリ霧囲気での反応を用いる。



実際の $O_2^*({}^1\Delta)$ の発生には、③式に表わされるような H_2O_2 にNaOH or KOHを混合したアルカリ性 H_2O_2 溶液中に Cl_2 (gas) を注入することによって行なう。



このような反応を用いた $O_2^*({}^1\Delta)$ 発生器としては、Bubbler type, Atomizer type, Wetted column typeと呼ばれるものがある。

(2) WVT (Water Vaper Trap)

WVTは、SOGで発生した励起酸素流から H_2O 蒸気などを除去する装置である。 H_2O および H_2O_2 は、励起酸素 $O_2^*({}^1\Delta)$ および励起ヨウ素 I^* (${}^3P_{1/2}$) の強力なクエンチャでありこれらの除去は、ヨウ素レーザの高効率動作にとって不可欠なものとなる。一般に、WVTには、液体窒素またはドライアイス+アルコールを寒剤として用いた

コールドトラップが使われる。コールドトラップの型としては、励起酸素の失活性を抑えるために直管を用いたシェル&チューブ型のトラップを用いる。COILを、工業的に用いる際に、このコールドトラップが、COILの動作時間や操作性を決定する要因となる。このために、長時間動作型WVTやCOILのノートラップ動作 (ref.8) に関する研究が行われている。

(3) レーザダクト

レーザダクトとは、SOGによって発生した励起酸素とヨウ素蒸気を混合し光出力を得る装置である。McDermottらが、最初に製作したものは、レーザの光軸とガスフローが平行である軸流型 (Fig-2) であるが励起酸素の失活性が大きいために最近の装置は、すべて光軸とガスフローが直行する横流型である。(Fig-5) レーザダクトでは、励起酸素とヨウ素の均一な混合を考えてヨウ素インジェクタとレーザ共振器の位置を決定する。また、励起酸素の失活性を抑えるために流速が音速を越えないように流量に対するダクトハイドを決定する。

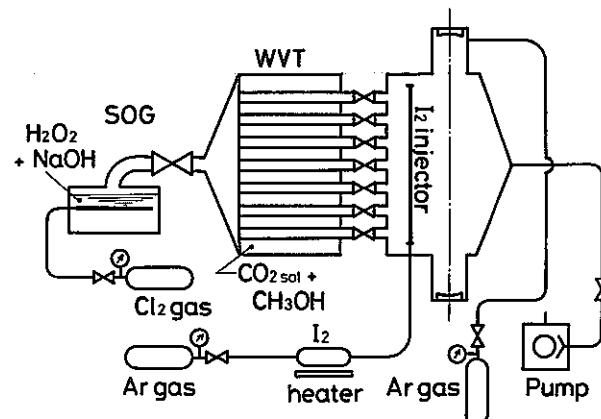


Fig. 5 Transversal gas flow COIC

4. 開発の現状

現在、先端技術開発室では、先年は、出力50W級の試験機の製作を行った。この試作機は、SOGは、Bubbler typeでWVTは、温度可変で、横流れ型のレーザダクトを持ったタイプである。今年度は、試作機で、ヨウ素レーザの効率化をめざし基本的な光パラメータ（小信号利得、飽和光強度、吸収係数）の測定を行っていく予定である。また、新しいタイプのヨウ素レーザとしてハイピークの出力を得るために偏光回転を用いたパルス発振化試験を行う。また、同位体分離などの応用に用いるためにパラメトリック発振を用いた波長可変レーザの製作を行っていく予定である。Fig-6, Fig-7にそれぞれの概念図を示す。

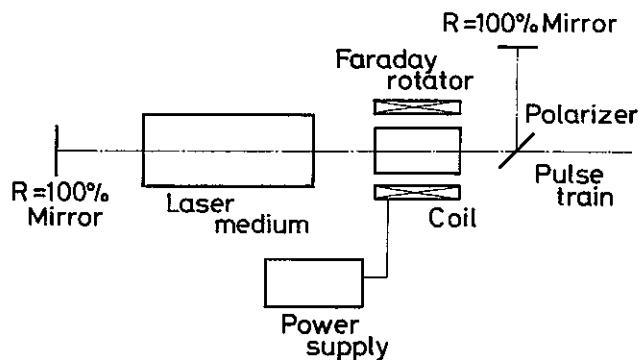


Fig. 6 Pulse Generation System

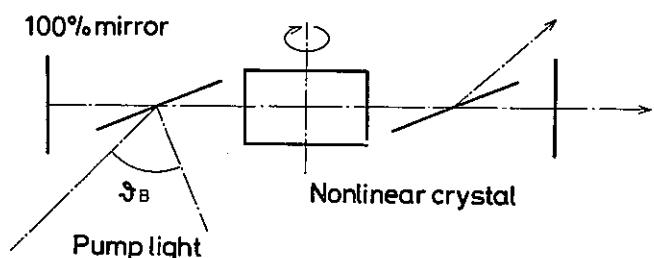


Fig. 7 Optical parametric oscillator

— 参考文献 —

- ref.1 D. Porret, C. F. Goodeve
Proc. R. Soc. London A165, 31 (1938)
- ref.2 J. V. V. kasper, G. C. Pimentel
Appl. Phys. Lett. 5, 231 (1964)
- ref.3 R. G. Derwent, B. A. Thrush,
Faraday Discuss. Chem. Soc. 53, 162 (1972)
- ref.4 W. E. McDermott, N. R. Pchenlkin,
D. J. Benard, R. R. Bousek
Appl. Phys. Lett. 32, 469 (1978)
- ref.5 D. David, V. Joly, A. Fausse
"High Vibrational Levels of Iodine
as Intermediate States in the Iodine
Dissociation by O₂ (1Δ)"
- ref.6 R. J. Richardson, C. E. Wiswall,
P. A. G. Carr, H. V. Lilienfeld
J. Appl. Phys. 52, 8 (1981)
- ref.7 Toshio Kikuchi, Toru Tsuruyama,
Taro Uchiyama
J. Appl. Phys. 64, 6 (1988)

15. $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超電導体のU置換効果及び Uのイオン半径と原子価数 (Ln:La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y)

加藤正人* 石黒敏明** 桜井孝二*** 河野秀作* 麻生良二* 船坂英之* 和田幸男* 笹尾信之*

*先端技術開発室 **原子力技術課 ***瑞穂産業㈱

Substitution Effect of U for Ln site, and Ionic Radius and Valence of U in High-T_c Superconducting $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Compounds (Ln:La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y)

M. Kato,¹⁾ T. Ishiguro,²⁾ K. Sakurai,³⁾ S. Kono,¹⁾ R. Aso,¹⁾ H. Funasaka,¹⁾ Y. Wada,¹⁾ N. Sasao¹⁾

Keywords : Oxide Superconductor,

Y-Ba-Cu-O System

Rare Earth Element,

Substitution Effect of U

We will report on the results of our investigation of substitution effect of U for Ln of high-T_c superconducting $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ compounds. (Ln : Rare earth and Y). Those specimens were prepared by a solid-state reaction, and measured for structural and electronic property, oxygen ratio and volume fraction of superconducting phase of specimens. The following became clear after the experiment, that properties of superconducting phase depended ionic radius and solubility limit of U was estimated to be less than 3% in Ln site of $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. We assumed that ionic radii and valence of U ion be 0.93~0.96 Å and +4 respectively.

1. 緒 言

1986年にBednorzとMüllerにより、酸化物超電導体が発見されて以来⁽¹⁾、その研究開発は精力的に行われた。その後わずか2年の間に臨界温度(T_c)は、20Kから125Kと飛躍的に上昇した。これら酸化物超電導体の超電導発現メカニズムは未だ解明されていないが、いずれの超電導体もペロブスカイト構造をとるため、この構造が超電導現象のメカニズムにおいて重要な要因であることが示唆されている。

また、これまで報告されている酸化物超電導体を調べると、その構成元素としてランタノイド元素が数多く用いられていることに気がつく。⁽²⁾⁽³⁾ ランタノイド元素はアクチニド元素と同様にf軌道に価電子を有し電子状態のよく似た元素である。さらに、ウラン(U)などアクチニド元素は数多くのペロブスカイト構造の存在が確認されている。そこで、我々は酸化物超電導体の構成元素としてアクチニド元素を用いることを考えた。アクチニド元素を酸化物超電導体の構成元素として考えるには、酸化物超電導体の諸特性及び、アクチニド元素のペロブスカイト構造における基礎物性を把握することが重要である。そこで、YBCO系超電導体へUを置換し、その諸特性の変化を調べることによりUの基礎物性を把握することを検討した。

YBCO系超電導体は、液体窒素温度(77K)以上に T_c を有する超電導体の中では比較的簡単な結晶構造をしていて、これまで様々な物性研究が行われてきた。結晶構造を図1に示す。YBCO系超電導体は、Y, Ba, Cu, 及

びOから構成されており、この構造は、Basal planeに存在するOが欠損し易く、欠損にともない臨界温度が大きく変化することが報告されている。⁽⁴⁾ また、Yサイトには数多くのランタノイド元素(Pr, Ce, Pm, Tbを除く)を完全に置き換えられることが報告されている。^{(5)~(7)} 本研究では、各ランタノイド元素を用いた超電導体 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Ln : La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tm and Y) 及びそれらのU置換体を合成し特性を調べた。Uは、電子状態、イオン半径の似ているLnサイト(ランタノイド元素およびY)に置換した。さらに、U置換体に+1価の元素(Rb)をBaサイトに置換し特性の変化を調べた。

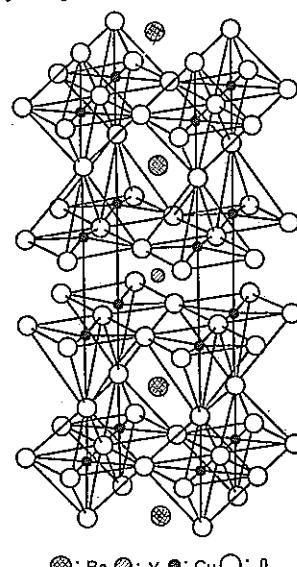


図1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の結晶構造

2. 実験方法

各試料は固相反応法により合成し、超電導特性を評価した。原料には、純度99.9%以上の Ln_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 、 U_3O_8 、 Rb_2CO_3 を用い、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、 $(\text{Ln}_{0.8}\text{U}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 及び $(\text{Y}_{0.8}\text{U}_{0.2})(\text{Ba}_{2-x}\text{Rb}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$ の組成になるように秤量した。原料粉を乳鉢により混合攪拌し、マッフル炉により大気中で920°C、10時間の仮焼を行った。その後、再び乳鉢による粉碎混合を行い、0.5gの直径10mmの円盤状に加圧成形後、920°C10時間の本焼結を行い試料を得た。得られた試料を電気抵抗率、X線回折、酸素分析及びEPMAによる組成分析を行った。電気抵抗率の測定は、円盤状試料を短冊状に切断し、4端子法により測定電流3mAで280Kから12Kまで測定した。X線回折は、試料を乳鉢により粉碎し、粉末試料をRIGAKU製 RINT-1000により $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて測定した。得られた回折パターンより結晶構造の同定、格子定数及び超電導相の定性的な割合の評価を行った。酸素分析は、堀場製の非分散型赤外線吸収法による酸素分析装置を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の超電導特性

図2に $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。La, Nd, Sm系を除きほぼ90K級の臨界温度が得られた。図3(a)にY系のX線回折パターンを示すが、その他の系も同様な超電導相が単相で得られている。図4(a)～(c)に各Ln系の臨界温度、酸素量及び格子定数の変化を示す。横軸は、 Ln^{3+} のイオン半径で整理した。臨界温度はゼロ抵抗温度を示したが、Ln元素のイオン半径の小さな系では90K級の臨界温度を示し、Gdより大きな系ほど臨界温度が低くなる傾向にある。(図4(a)) 格子定数は、a軸及びb軸を示すが、Ln元素のイオン半径が大きくなるほど格子定数も単調に増加している。また、臨界温度が下がり始めるGdより大きな系では、a軸とb軸が近づき始め、La系ではほぼ等い正方晶構造をとる。(図4(c)) さらに、興味深いことには、酸素量においてもGdより大きな系で急に酸素欠損量が増加する。(図4(b))

R.J.CavaらはY系1-2-3超電導体において、焼成条件を変えることにより酸素量を変化させ、超電導特性を測定した。⁽⁴⁾ その結果、酸素欠損量が大きくなるほど臨界温度が下がり、結晶構造も斜方晶から正方晶に変化することを報告した。我々の実験においても酸素量の少ないLa, Nd, Sm, Eu, Gd系では臨界温度が下がり結晶構造も正方晶に近づき、R.J.Cavaらの報告とよく一致する。しかし、本研究では、各系において焼成条件は一定であり酸素量が変わらるような処理は施していない。よって、各系における酸素量の違いはLn元素の違いによるものと考えられる。また、M.Kogachiらは $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ で酸素の不定比性の研究をし、各Ln系により不定比性が変化しLn元素のイオン半径と相関があることを示した。⁽⁵⁾

このようなLn元素間での酸素量や結晶構造などの変化は次のように理解することが出来る。

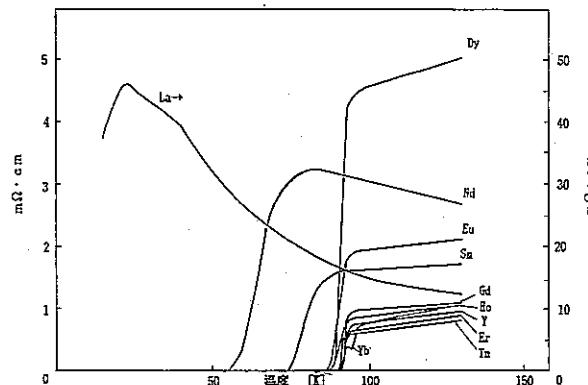
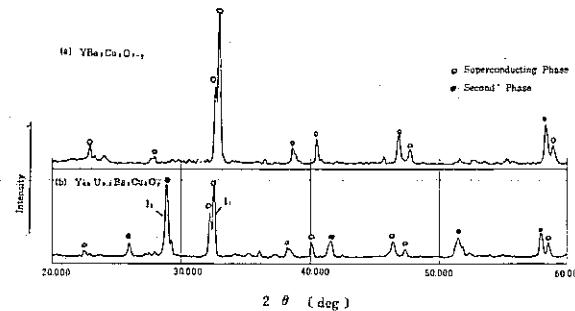


図2 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電気抵抗率の温度依存性



各Ln元素を比較するといずれの元素も+3価を安定にとり、電子状態のよく似た元素である。これらの大きな違いにイオン半径があり、 La^{3+} の1.04Åから Yb^{3+} の0.85Åの広い範囲をとる。事実、前述のように各Ln系の超電導特性とLn元素のイオン半径との間に良い相関がある。Lnサイトのイオン半径を変えることにより変化する特性の一つに格子定数がある。イオン半径の大きな元素、例えばLaのような元素を用いると格子を大きくするため、欠損しやすいBasal Planeの酸素は、第1(Cu)または第2近接原子(Ba)との距離が長くなり、結合力が弱まるため欠損しやすくなると考えられる。(図1)さらに、酸素の抜けるサイトにより結晶構造が変化する。また、酸素欠損によりホール濃度が減少するため臨界温度も変化すると理解できる。

このように+3価サイトの元素は超電導特性において、そのイオン半径が重要で、超電導特性がLn元素のイオン半径でほぼ整理がついた。しかし、イオン半径により酸素の不定比性や結晶構造、臨界温度が変化することは、Ln元素のイオン半径だけでは厳密には説明がつかなく電子状態など他の物性と複雑に絡み合っていることは確かである。

3.2 (Ln, U) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超電導特性と U のイオン半径

図5に(Ln, U) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電気抵抗率温度依存性を示す。図2の $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電気抵抗率の測定結果と比べると、La系を除いてU置換体の方が抵抗率が高くなり、ゼロ抵抗付近に残留抵抗が現れ、ゼロ抵抗温度がわずか下がっている。Y系のU置換体のX線回折パターンを図3(b)に示すが、いずれのU置換体においても同様な第2相が現れており、これが原因で抵抗特性が悪くなっていると考えられる。第2相からのパターンの強度が試料間で異なるため、各U置換体における超電導相の割合を定性的に評価した。その結果を図6に示す。超電導相の割合(W)は、図3(b)のX線回折パターンにおいて、超電導相からのピーク強度(I_1)と第2相からのピーク強度(I_2)より次の式を用いた。

$$W = \frac{I_1}{I_1 + I_2} \times 100\%$$

このような計算方法では定量的な評価は出来ないが、各試料のX線回折パターンには超電導相と第2相のパターンだけであるので定性的な評価には十分であると考える。図6の横軸は Ln^{3+} のイオン半径で整理した。Ln元素が大きくなるほど超電導相の割合は直線的に増加し、Gd, Sm系をピークにそれより大きな系ではわずかに減少する。このようにU置換体の超電導相の割合はLn元素のイオン半径とたいへん良い相関がある。これは、Uのイオン半径に起因しており、各系でUの置換のしやすさが異なるためと理解できる。例えば、超電導相の少ないYb系では、Uのイオン半径とYbのイオン半径が大きく異なるため、Uは、超電導相のYbサイトに固溶するよりは、他の相を形成し易くなり第2相が現れると考えられる。Ln元素のイオン半径が大きくなるほど、言い替えられ

ばLn元素のイオン半径がUのイオン半径に近づくほど第2相が減少し超電導相が増加する。そして、超電導相の割合の最も大きくなるGdからSm系では、UとLn元素のイオン半径がほぼ似た値で存在するため、Uが超電導相に固溶し易くなるので超電導相の割合が多くなると理解できる。確かに、EPMA分析の結果、Gd, Eu, Sm, La系で超電導相中にUを確認し、Lnサイトにおよそ3%固溶している。このように、Uは超電導相に Gd^{3+} から Sm^{3+} の0.93Åから0.96Å付近で存在していると考えられる。

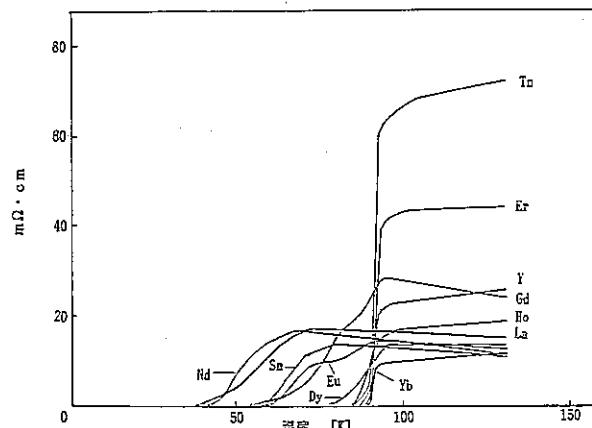


図5 (Ln,U) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電気抵抗率の温度依存性

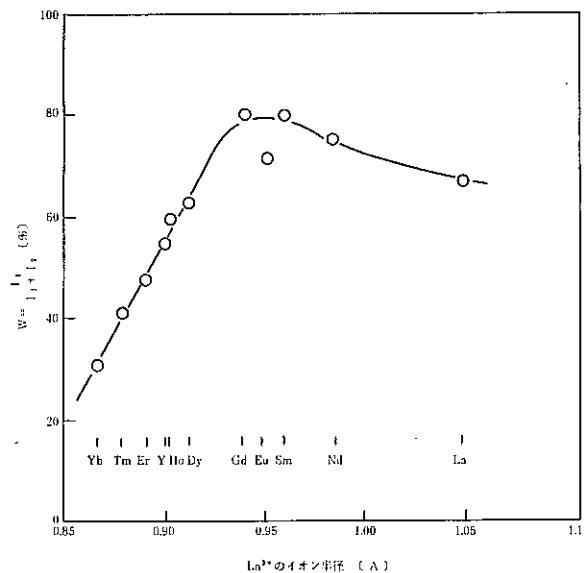


図6 $\text{Ln}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超電導相の割合

3.3 ($\text{Y}_{0.8}\text{U}_{0.2}$) $(\text{Ba}_{2-x}\text{Rb}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超電導特性と U の原子価数

我々は、これまで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超電導体のYサイトへのU置換研究を行い、わずかなU置換で第2相が現れることを報告した。^⑨さらに、本研究においても様々なLn元素を用いた1-2-3超電導体にUの置換を行った。Uが比較的容易に固溶する事を期待したが、ほとんど固溶せずに第2相となり現れた。この原因について検討する必要がある。

UとLn元素は、いずれも周期律表において同族であり、価電子がf軌道に存在し、電子状態のよく似た元素である。イオン半径においてもUが 1.04^{+} Åから 0.736^{+} Åをとるのに対し、Ln元素は La^{3+} の 1.45 Åから Yb^{3+} の 0.878 Åをとりほぼ似た値をとる。Ln元素とUとの間で大きな違いは、それらの原子価数にある。YBCO系超電導体に置換できるLn元素は+3価を安定にとるが、Uは+3価から+6価の大きく複数の価数をとる。このようなUを+3価サイトに置換すると全体の陽イオンの価数が増加するため、超電導相が不安定となり第2相が現れると考えられる。そこで、第2相が存在する $\text{Y}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の+2価のBaサイトへ+1価の元素を置換し、全体の価数調整を行うことによって超電導相の安定化を試みた。+1価の元素には焼成温度での安定性とイオン半径の点よりRbを選んだ。

図7に $(\text{Y}_{0.8}\text{U}_{0.2})\text{Ba}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。Rb置換にともない抵抗率が減少し、臨界温度も向上した。X=0.2のRb置換で臨界温度は最も高くなりゼロ抵抗温度90Kを得た。それ以上のRb置換では抵抗特性は悪化した。図8に超電導相の重量分率の測定結果を示す。重量分率は、X線回折による内部標準法により定量的に求めた。標準試料には Al_2O_3 を用いた。図に示すように超電導相が75%程度のU置換体にRbを置換すると、超電導相の割合が増加し、臨界温度の最も高くなったX=0.2のRb置換で90%と割合も最も多くなった。それ以上の置換では抵抗特性同様に減少した。このようなX=0.2のRb置換での超電導特性の向上は、次のように考えられる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の陽イオンの価数の和は、酸素の数よりおよそ+14価と見積もれる。このYサイトに2割のUを置換すると、Uを+4価と仮定すれば、陽イオンの価数の和は+14.2価となる。この陽イオンの価数の

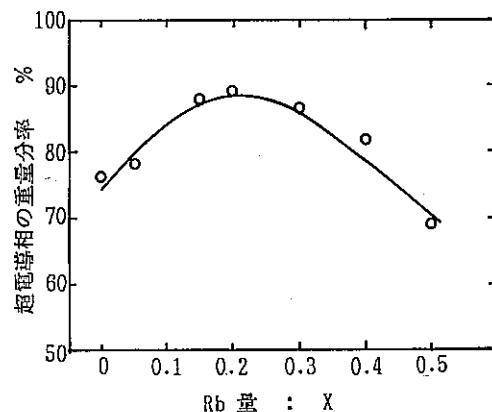


図8 $\text{Y}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超電導相の重量分率

和の上昇が超電導相を不安定にし、第2相が現れることに起因する。さらにBaサイトにRbをX=0.2置換すると、興味深いことに陽イオンの価数の和は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ とまったく同じ+14価となる。X=0.2以上のRb置換では陽イオンの価数の和は、+14価より小さくなるため再び特性が悪くなると考えられる。

このように、Uはおよそ+4価で存在し超電導相を不安定にする。しかし、+1価のRbを+2価サイトに置換することにより、U置換により増加した陽イオンの価数の和を引き下げ、超電導相を安定に存在させることができた。その結果、X=0.2のRb置換で超電導相が増加し臨界温度も上昇した。また、Rb以外の+1価の元素、K、Naの置換についてもRbと同様な効果があることを報告している。⁽¹⁰⁾

4. 結 論

多くのランタノイド元素(La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)及びYを用いて超電導体を合成し、各系における特性の変化をLn元素のイオン半径で整理した。その結果、各系における超電導特性の相違は、Ln元素のイオン半径に起因する格子定数の変化により、各系の酸素不定比性が異なるためであることがわかつた。すなわち、大きなLn元素を用いると、格子が大きくなり酸素が欠損しやすくなる。そして、ホール濃度が減少し、臨界温度が下がる。

さらにLn元素サイトに2割のUを置換したところ、いずれの系においても第2相が現れ、抵抗特性は悪化した。第2相の割合は、Ln元素のイオン半径で整理でき、GdからSm系で最も第2相が減少した。Uは、1-2-3構造に0.93~0.96Åで固溶していると考えられる。また、その固溶量は、Lnサイトにおよそ3%である。

第2相が存在し、超電導相が85%である $\text{Y}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のBaサイトに+1価のRbを置換したところ、X=0.2のRb置換で特性が向上し、超電導相が90%に增加了。この特性の向上は、U置換により増加した

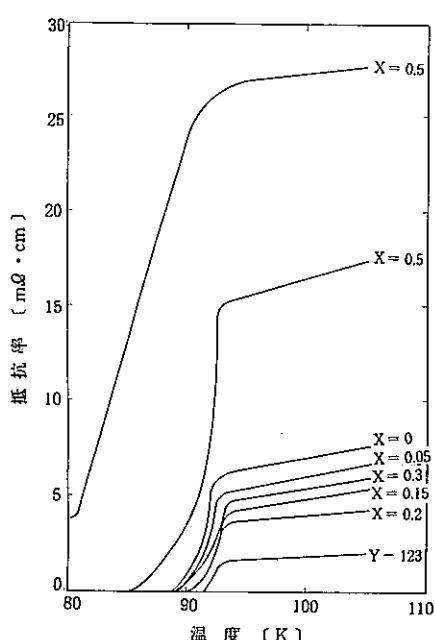


図7 $\text{Y}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗率温度依存性の変化

陽イオンの価数の和が、もとにもどり、超電導相がより安定に存在し易くなったためである。また、Uは1-2-3構造に+4価付近で存在すると考えられる。

本研究は、日本金属学会において報告された。⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾

- 参考文献 -

- (1) J. G. Bednorz, K. A. Muller Z. Phys. B 64 (1986)
189
- (2) 高温超電導データブック, 新技術開発事業団監修
(1988)
- (3) 高温超電導データブック II, 新技術開発事業団監修
(1989)
- (4) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen Phys. Rev. B,
36, 10 (1987) 5719
- (5) P. H. Horr, R. L. Meng, Y. Q. Wang et al. Phys.
Rev. Lett. , 58 (1987) 1891
- (6) S. Ohsima, H. Isida, T. Wakiyama J. J. A. P. , 28,
3 (1989) 324
- (7) J. M. Tarascon, W. R. Mckinon et al. Phys. Rev.
B. 36, 1 (1987) 226
- (8) M. Kogachi et al. J. J. A. P. , 28, 4, (1989) L609
- (9) 加藤正人, 麻生良二, 河野秀作ら PNC TN8410 89
-039 (1989) 7
- (10) 加藤正人, 笹尾信之ら PNC TN8410 89-067
(1989) 12
- (11) 加藤正人ら 日本金属学会講演概要集 1989年春期
P392
- (12) 加藤正人ら " 1989年秋期
P632
- (13) 加藤正人ら " 1990年春期
P142

16. RECOVERY AND UTILIZATION OF VALUABLE METALS FROM SPENT NUCLEAR FUEL

Y. WADA, K. KIRISIMA, K. WADA, K. KAWASE and
N. SASAO
Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation Tokai Works
4-33, Tokai-Mura, Naka-Gun, Ibaraki-ken
Japan
Post No. 319-11

Abstract

Because of the increasing demand for the platinum group metals, PNC is developing technologies for their recovery from the insoluble residues in reprocessing plants and for their utilization. This paper discusses recent developments.

1. Introduction

Spent nuclear fuel contains significant quantities of valuable metals which are platinum group elements (ruthenium, rhodium, palladium) and technetium, which is nearly absent in nature. World mine production of platinum-group elements is limited to only certain areas in the world and is very small.

On the other hand, recent demand for these metals has increased, and because of the growth of high-technology industries it is considered that their consumption could greatly expand.

For this reason, these metals are considered strategic materials. Thus there is considerable incentive to recover them from spent nuclear fuel as a new source of noble metals. Technical feasibility of using fission product noble metals from spent nuclear fuel has been evaluated by several facilities. (1,2)

PNC, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, began in 1986 to study and develop technologies for the partitioning and transmutation of HLW that exploit new fields of nuclear energy study.

In this project, the study of recovery and utilization technologies of noble metals is a part of the partitioning program. The main targets are the development of technologies to recover and utilize platinum group metals from insoluble residues in the reprocessing plant because their insoluble residues are composed mainly of platinum group metals. (3-6)

PNC is now sponsoring a study committee on noble metal recovery technology from spent nuclear fuel. The committee consists of not only members from PNC but also from private companies and universities to carry out this project efficiently and vigorously.

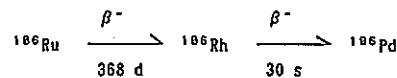
In 1987, since evaluation of the whole process, technology flows sheets and R&D plans have prepared. The outlines are shown in this report.

2. Research and Development Plan**2.1 Platinum group metals and****nuclides in spent nuclear fuel**

The concentration of platinum group metals and isotopic composition, their radioactivity in 1 ton of PWR fuel at 28,000 MWd/t after cooling time of 1 year and 10 years were calculated by computer code ORIGEN-79. The results are shown in Table 1. As seen in the table, in the case of Ru, ^{103}Ru decays with a half-life 39.8d as below.

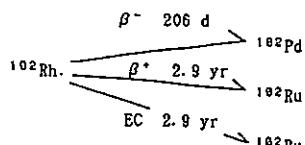


Then, radioactivity of ^{103}Ru can be ignored after 3~4 yrs. ^{103}Ru decays as shown below. Therefore, it takes about 30~40 years to be able



to ignore radioactivity. After partitioning platinum-group metal to Ru, Rh and Pd fractions, non-radioactive Pd can obtain from high-pure-separation of Ru fraction. Since the Pd fraction has a long-lived radioactive isotope ^{107}Pd ($T_{1/2}:7\times 10^6$ yrs). Since radioisotopes two of Ru fraction have very short half-lives, 57m and 30s, the Rh fraction can be considered as non-radioactive element.

However, Roberts^[7] analyzed the radioactivity from ^{102}Rh , decaying as follows



Naito, et al.^[8] using the experimental data obtained by Roberts, evaluated that the specific activity of recovered Rh is finally predominated by ¹⁰²Rh with a half-life of 2.9 yrs and that it takes 49 yrs after shut-down of the nuclear reactor to decrease below the level of 74 Bq/g. sufficiently low level to permit unrestricted commercial use.

Since the Pd fraction has an extremely long-lived half-life radioactive isotope ¹⁰⁷Pd, the cooling effect cannot be expected unless isotope separation is performed to remove ¹⁰⁷Pd.

2.2 Overview of R&D Plan

Fig.1 shows the structure of the R&D program for recovery and utilization of noble metals from spent nuclear fuel.

This program consists of two of main parts. The framework of the long-term R&D plan and implementation of each R&D item of the process technologies. The framework is the strategic plan of the whole project, and it will be reviewed and corrected according to conditions of various developments and external situations to establish the most suitable long term R&D plan.

R&D of process technologies consist of five sub-items. The first is fundamental study, for example, the chemical and physical study of spent nuclear fuel or the catalysis of recovered platinum-group metals.

The second is the development of recovery technology of insoluble residues from dissolution solution or High Radioactive Waste(HRW), in the reprocessing process special recovery technique of fine residue (sub-micron).

The third is the development of the separation and purification techniques of platinum-group metals, especially being focused on the high-purification technique similar to the decontamination of Ru = a DF of $10^{10} \sim 10^{15}$ to remove radioactive element from Pd or Rh.

The fourth is the development of utilization techniques of recovered metals which are not only non-radioactive elements but also low-level and high-level radioactive elements. This sub-item is one of the most important techniques because this item will support strongly the need of this program.

The fifth is the development of practical use technologies from the entire program.

Some of these items, the cold and hot separation tests using the lead extraction method to recover platinum-group metals from insoluble residues have been implemented since 1986.

An accomplishment of the practical use technology for the whole process will be expected to be around the beginning of the 21st century.

3. Process Flow for Noble Metals Recovery

3.1 Overview Process

It is important to describe and grasp the outline

of the whole process technology before discussing the new R&D program Fig.2 describes process flow concept of noble metal recovery, defining the whole process concept including the main R&D items.

As shown in Fig.2, insoluble residue is first recovered in reprocessing process cell. And then the recovered residue is sent to the sub-cell attached to the reprocessing plant. In this cell, platinum group metals are separated from other FPs using the dry method process technology and fractions of Ru-Mo and Rh-Pd-Tc are obtained. The Ru-Mo fraction is purified in this cell. The Rh-Mo-Tc fraction is sent to the glove box for the next process and is purified until high-purity elements are obtained. If it need, the isotope separation process will be applied to obtain non-radioactive Pd from which ¹⁰⁷Pd is removed.

3.2 Specific Process Flowsheets

In 1987 year study, the technology concept for each process flow was designed and several R&D items from the concept to be developed were defined from the concept.

(1) Process Concept for Recovery of Insoluble Residues

Fig.3 shows the recovery flow concept of insoluble residues in reprocessing process. First of all, spent nuclear fuel is dissolved and insoluble residues are recovered until they are fine residues, below $0.1 \mu\text{m}\phi$, if it's possible. Recovered insoluble residues are sent to the following first separation process.

The other part of the solution is sent first to the wet-method separation process, and noble metals dissolved in nitric acid solution are recovered using new R&D technologies which platinum group metal ions are reduced and deposited on the surface of the semi-conduction powder (ex. TiO₂) or coagulated using reagent.

(2) Partition Process Concept

Fig.4 shows the flow of the partition process concept. The recovered insoluble residues or platinum group metals precipitated as sludge from the solution are partitioned by the dry method in the first partitioning process.

First Ru and Mo are separated by the volatilization method to remove the very high radiation from ¹⁰⁶Ru in the first partitioning process. The remaining metal containing Rh, Pd, Tc, TRU and other FPs are separated by using one of the several dry methods: the lead-extraction, the liquid metal-extraction, or other dry method in the second partitioning process. After partitioning by the dry method, the sample is sent to the wet method partition process in the glove box.

As shown in Fig.4, however, there is little possibility of applying the wet-chemical method in the cell from the first partition process using more corrosive acids like hydrochloric acid, sulfuric acid and fluoric acid since the treatment of acid resistance besides nitric acid for equipments and apparatus is very difficult in the cell.

On the other hand, these acids other than nitric acid are easily used in the glove box, where the components are made of acid-resistance materials, plastics, rubber etc. Therefore, the second partition process of wet-method and the purification process in the glove box can use these acids to dissolve platinum group metals and treat them chemically.

(3) Purification Process Concept

The high-purification process concept for obtaining non-radioactive metals, containing extra-low radioactive level metals, is shown in Fig. 5 in the case of four fractions of Ru, Rh, Pd and other elements.

In the case of Ru, non-radioactive metal can't be obtained for around 40 years when it has decayed to below the level of 74 Bq/g, which is considered non-radioactive materials in practice, from shut-down of the nuclear reactor according to the half-life of ^{196}Ru ($T_{1/2}=368$ days). And isotope separation of ^{196}Ru is also very difficult.

In the case of Rh, Pd and other elements, the key point of high-purification to get non-radioactive metals is very high decontamination factor (DF) of Ru (about 1.11×10^{14} Bq/g) from these elements and of U, TRU. The DF of Ru is demanded about $10^{10} \sim 10^{13}$ after several years of cooling-time of spent fuel. Although attainment of the DF is very difficult, non-radioactive metals can be obtained by repeating the treatment to a DF about 10^5 and adding of natural Ru, non-radioactive material, as in the isotope dilution method, two or three times.

After high-purification, ^{107}Pd must be separated by isotope separation technique because of long-lived nuclide, $T_{1/2}=7 \times 10^6$ yrs.

High-purification techniques must be adapted to the conventional wet-chemical method, solvent-extraction, ion-exchange resin and precipitation etc.

If the purification is not sufficient, recovered metals have to be left according to these half-lives for $10 \sim 50$ yrs.

(4) Technical Concepts of Utilization

Fig. 6 shows the technical concepts of utilization for recovered metals. These consist of three levels of metal, non-radioactive, low-radioactive and high-radioactive.

Non-radioactive metals will be for general use, such as jewels and other ornaments, the dentistry, the solar battery, the noble metal paste and the electric contact point, etc. Safety evaluations, however, must be done sufficiently for their general use.

Low-radioactive metals will be used in the controlled and in the restricted areas, in the industrial catalyzer, in the electrode, and in materials with high-resistance to corrosion, etc.

On the other hand, high-radioactive metals, mainly containing ^{196}Ru , are considered that they must have special capability for the direction of the utilization, for instance, catalyst having radiation.

Fig. 7 shows the principle of the photocatalytic effect as one of examples for the special utilization of high-radioactive recovered platinum group metals.

The conventional method of the photocatalytic effect is consists of three components which are a fine semi-conductor powder, TiO_2 , a non-radioactive platinum (natural metal) deposited on the surface and photon. A photon irradiated on the surface of TiO_2 makes a pair of free electrons and hole in a TiO_2 particle. Some electron and hole gather at the conduction bound and the valency bound, respectively. And then at the these points, H_2 gas and O_2 gas are generated by the redox reaction of H_2O .

The features of the conventional method are

- * Using efficiency of the photon (sun light) is very small.

- * Energy of the photon is small, severnl eV.
- * Effect of this method depending on the weather and day-night.
- * Effect of this method decreases when the concentration of the fine semi-conductor particle is high.

On the other hand, the new system uses the high-radioactive recovered platinum group metals (^{196}Ru) and γ , β -ray. The principle of the new system is the same as the conventional method, but the important different point is the significant difference of the energy between γ , β -ray and photon.

The energy of the used photon is $3 \sim 4$ eV and the energy of γ , β -ray from Ru, Rh (daughter of Ru) are $10^5 \sim 10^6$ eV. And then the number of electrons and hole pairs is proportional to the energy of photon or radiation.

The features of new system are

- * Does not need photon (sun light).
- * Effect of using radiation (γ , β -ray) is very high.
- * Energy of radiation is very high compared to light.
- * Redox reaction is always generated and does not depend on day-night.
- * The effect of when the concentration of TiO_2 particles is high is larger than when the one is low.
- * This system does not need the utility for the operation.
- * A part of HLW can be used for human life.

This system contains the possibility of the production of H_2 , O_2 gases from the infinite resources, water.

As in this system, not only non-radioactive recovered platinum group metals but also low- and high-radioactive ones must be used positively. Therefore, the R&D for the utilization techniques is important in this program.

4. Laboratory Studies and Results

As early scoping experiments, we tried to demonstrate the lead extraction method^[11,18] for recovery of platinum group metals. Insoluble residues were used, a simulated one and an actual one from the dissolution process of FBR spent fuel.

4.1 Cold Test

The composition of the simulated residues used in the cold test is 33 wt% Mo, 44 wt% Ru, 21 wt% Pd and 2 wt% U.

Pd metal powder was used as scavenger and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was used as glass-forming reagent. And then the simulated residue was mixed with Pb powder and glass frit. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. The weight ratio of these mixtures was residue : Pb : glass = 1:50:10, and the weight of the used residue was 0.1 g. The mixture was melted at 800 °C and the two separate phases, lead phase and glass phase, were formed. Platinum group metals were extracted in the lead phase. The flow of the cold test is shown in Fig. 8.

In these work, the concentrations of Mo, Ru, Pd and U in the lead phase were analyzed, depending on the melting time, 1hr, 3hrs.

After the lead phase was dissolved in 3N HNO_3 , the concentration of elements in the solution and in the residue not dissolved by 3N HNO_3 were analyzed by ICP

(Inductively Coupled Plasma). The results are shown in Table 2.

As shown Table 2, 60%~80% of Mo and Ru were extracted in the lead phase and 100% of Pd were extracted in the lead phase and most of it could be dissolved with nitric acid. Several ten percents of Mo extracted in the lead phase were dissolved in 3N HNO₃, but the other remained as the residue.

In the case of Ru extracted in the lead phase, a large part remained as the residue and was not dissolved in 3N HNO₃. 100% of Pd was extracted in the lead phase and a large of it was dissolved in 3N HNO₃.

The concentration of U extracted in the lead phase was less than the detection limit value with ICP. Therefore the decontamination factor for U was calculated to be more than about 100.

Fig. 9 shows a photograph of the sectional configuration of lead extraction sample using simulated insoluble residues. Figures 10, and 11 show characteristic X-ray images at the points of 1-b, 2-b in Fig. 9 where the boundaries between the glass and the lead phase are when extraction times are 1hr and 3hrs, respectively.

Fig. 12 shows the results of the line analysis by Electron Probe Micro Analyzer(EPMA) for each element between the point a and the point b.

- From the results of Fig. 10, 11, it was found that
 - ① Ru existed like a uni-metal particle in the lead phase and gathered at the boundary when extraction time was 1hr and dispersed into lead phase according to the extraction time. The major Ru, however, gathered at the boundary.
 - ② Mo was omnipresent at the boundary of the lead phase and was not found at the center of the lead phase. And then it was found that Mo existed as mixed oxide with Pb.
 - ③ Pd existed homogeneously through out the lead phase as alloy with Pb.
 - ④ U existed in the glass phase and was not detected in the lead phase.

4.2 Hot Test

Hot test using the actual insoluble residues from FBR spent fuel, 40.100 MWd/t : Pu:7.7 wt% : EU:34.6 wt% ; DU:57.7 wt%, was done with the same conditions of cold test in the hot cell. The composition of the used insoluble residues are shown in Table 3.

Fig. 13 shows the picture of the glass phase and the lead phase of the hot test.

Fig. 14 shows the results of the line analysis of the lead phase by EPMA for each element as its the cold test. From the results, it was found that

- ① The extraction behaviors of Ru, Pd and Mo were the same as the results of the cold test.
- ② Most of Rh was extracted into the lead phase like a Rh and existed homogeneously through out the lead phase.
- ③ Tc was extracted like Mo and was omnipresent at the boundary of the lead phase and then a part of it remained in the glass phase.
- ④ U and Pu was not detected in the lead phase by EPMA.
- ⑤ It was proved that the lead extraction method was simple and very good as the recovery technology of platinum group metals, especially

of Pd and Rh, from the insoluble residues.

5. Future Work

As the process flow concepts were shown in section chapter 3, there are many techniques must be researched and developed. Each of these R&D items will be implemented according to its priority. Especially, additional studies of the lead extraction reaction mechanism need to be conducted. These will provide more fundamental information and lead to the optimum process technology.

It is very important to study the techniques to utilize of the recovered metals and to evaluate the ir safety for human and industrial societies. The R&D of beneficial utilization of radioactive recovered platinum-group metal, as shown Fig.7, is also implemented from 1989 to enhance the need of this project.

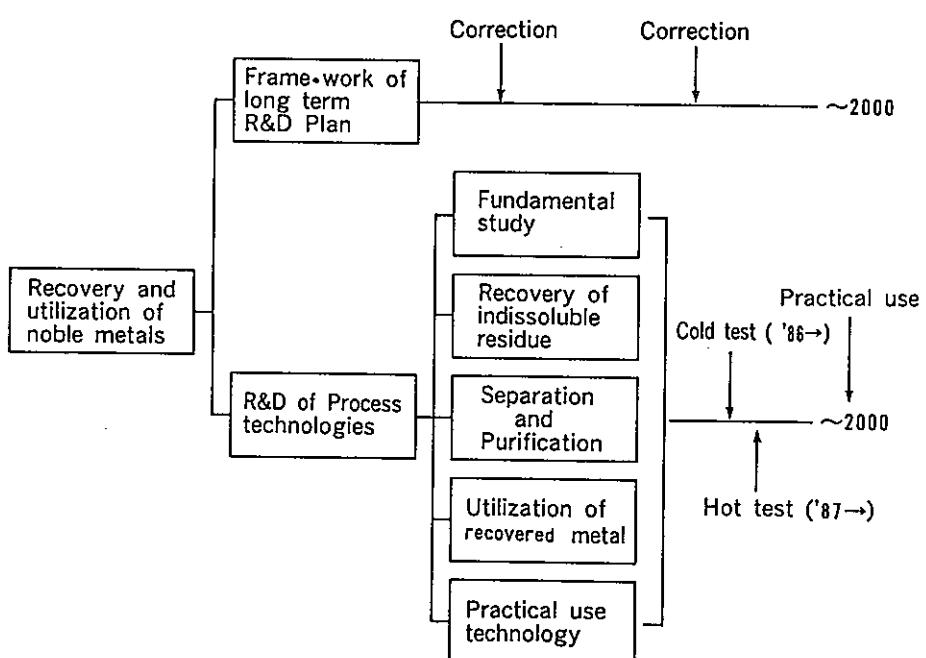
6. References

- [1] Jensen G.A., Platt A.M. et al. : Recovery of Noble Metals from Fission Products, Nucl. Technol., vol.65, P.305-324 (1984).
- [2] Spent Fuel Management : Current Status and Prospects of the IAEA Programme, IAEA-TECDOC-419, P.41-55 (1987).
- [3] Stacy, R.G., Goode, J.H. : Proc. ANS Topical Mtg., Back End of the LWR Fuel Cycle, Savannah, Georgia, CONF-780304.vol. III.P.11 (1978)
- [4] Kiykamp, H. : KFK 2665, (1978)
- [5] Gonda, K., Oka, K., Nemoto, T. : Nucl. Technol., 57, 192 (1982)
- [6] Gonda, K., Oka, K., Hayashi, K. : Ibid., 65, 102 (1984)
- [7] Roberts, F.P. : BNWL-1693, (1972)
- [8] Naito, K., et al. : J. Nucl. Sci. Technol. 6, 23 (1986).

Table.1 Platinum Group Metals generated
in PWR Fuel

(28000MWd/t cooling time
U235 4 % , Origen-79)

Ru	Yield (g)	Activity Ci		Rh	Yield (g)	Activity Ci		Pd	Yield (g)	Activity Ci	
		1 yr.	10 yrs			1 yr.	10 yrs			1 yr.	10 yrs
99	5.02×10^{-3}			103	396			104	163		
100	34.4			103 m (57 m)	7.65×10^{-5}	2500	2.5×10^{-22}	105	222		
101	658			106 (30 s)	5.68×10^{-5}	2×10^3	4×10^2	106	232		
102	629							107	138	7×10^{-2}	7×10^{-2}
103 (40 d)	7.8×10^{-2}	2490	2.5×10^{-22}					(7×10 ⁶ yrs)	89.8		
104	401							108	26.1		
106 (365d)	60.5	2×10^5	4×10^2					110			
	Nat. Abu.				Nat. Abu.				Nat. Abu.		
96	%			103	100 %			102	0.8		
98	5.68							104	9.3		
99	2.22							105	22.6		
100	12.81							106	27.1		
101	12.70							108	26.7		
102	16.98							110	13.5		
104	31.34										
	18.27										

Fig. 1 Structure of Recovery and Utilization Program
of Noble Metals from Spent Fuel

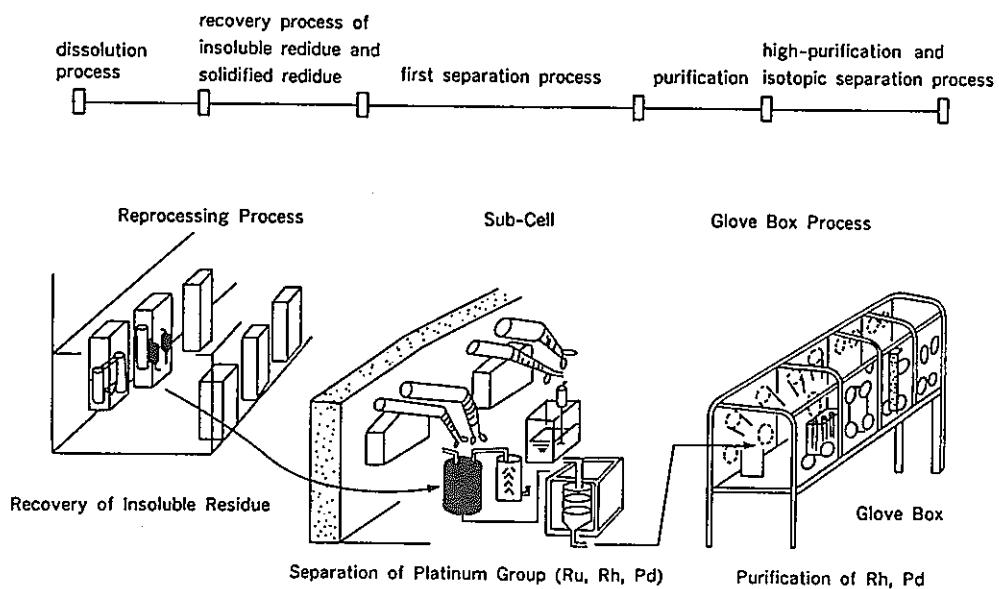


Fig. 2 Process Flow Concept of Noble Metal Recovery

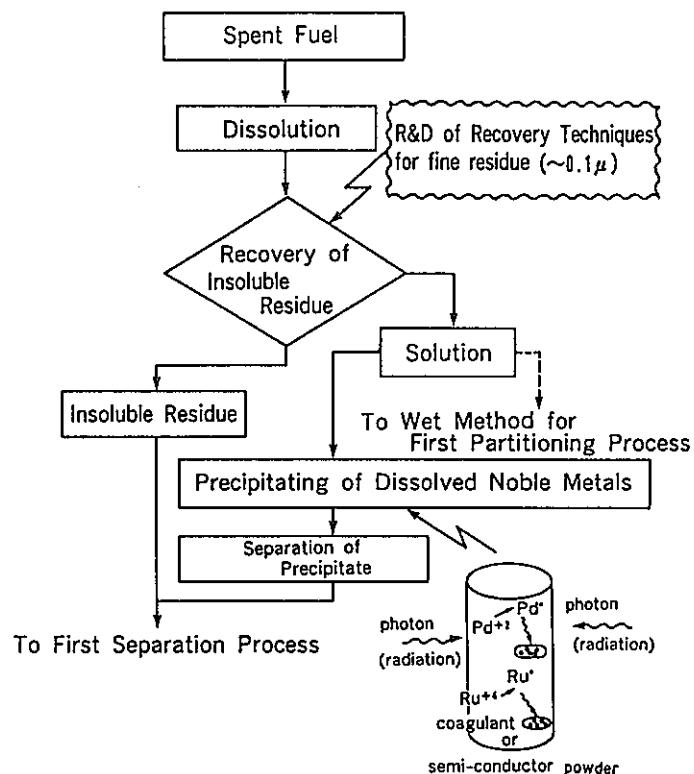


Fig. 3 Recovery Flow Concept of Insoluble Residue

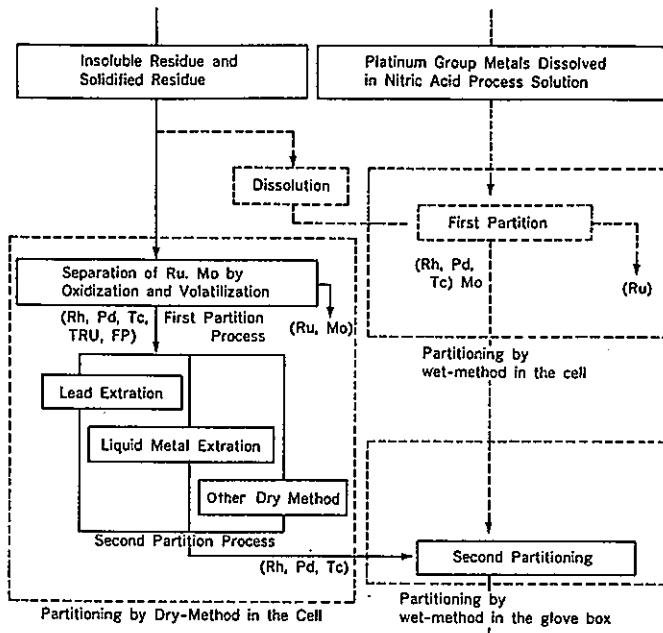


Fig. 4 Partition Process Concept

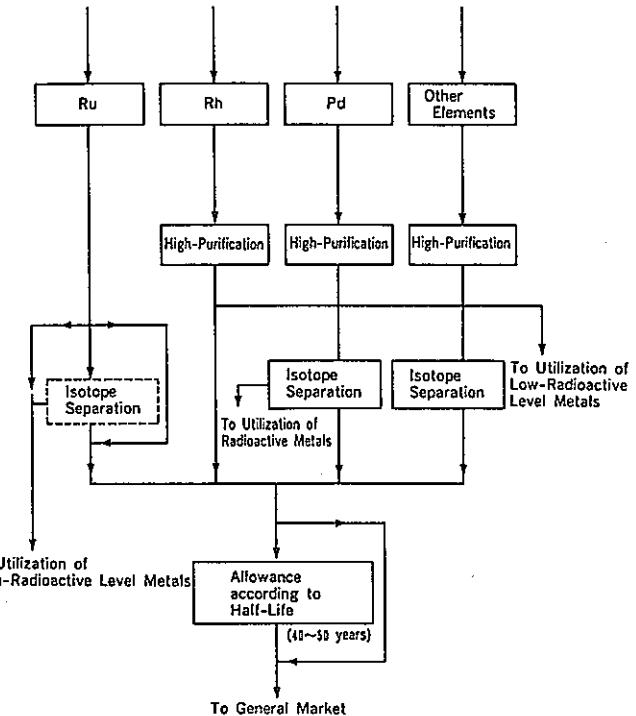


Fig. 5 High-Purification Process Concept for Non-radioactive Metals

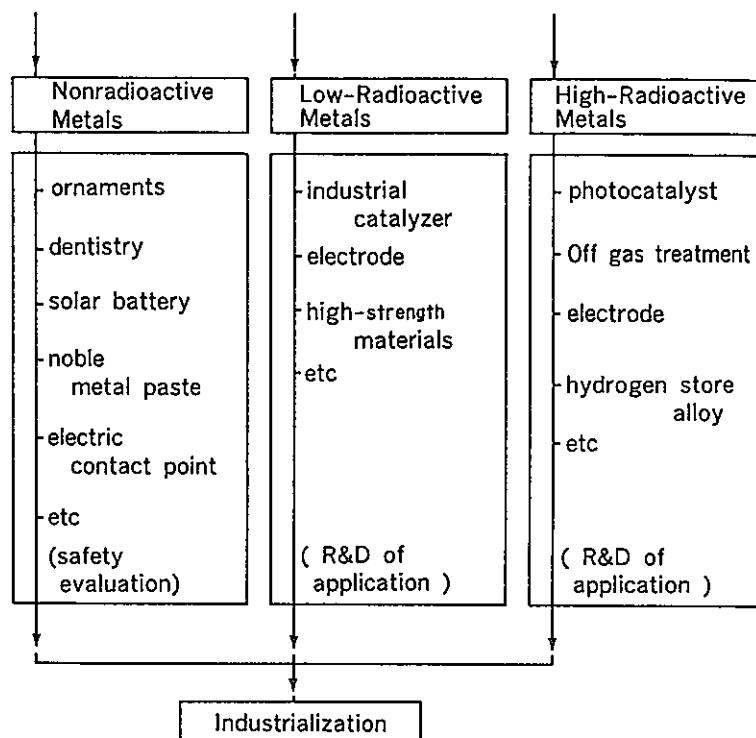
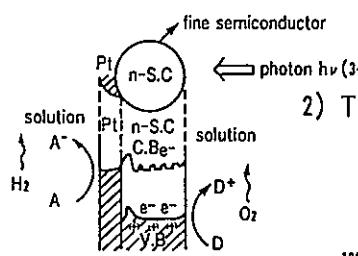


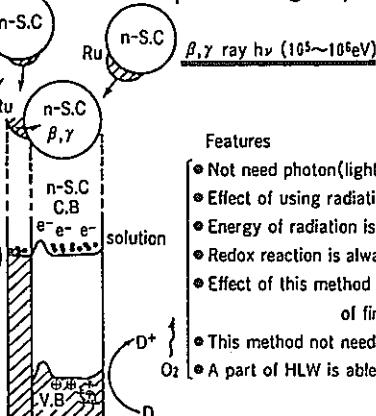
Fig. 6 Utilization Techniques Concept
of Recovery Metals

1) Conventional Method(Photocatalytic effect of non-radioactive Pt deposited on TiO_2 particles



- Features
- Using efficiency of photon(sun light) is small.
 - Energy of photon(sun light) is small.
 - Effect of this method depending on the weather and day-night.
 - Efficiency of this method decrease when the concentration of fine semiconductor powders is high.

2) This work(photocatalytic effect of high-radioactive recovered platinum group metal on TiO_2 particles



- Features
- Not need photon(light).
 - Effect of using radiation(β, γ, ray) is high.
 - Energy of radiation is very high compared to light.
 - Redox reaction is always generated.
 - Effect of this method dose not change if the concentration of fine semiconductor is high.
 - This method not need the utility for operation.
 - A part of HLW is able to use for human life.

Fig. 7 The Principle of the Example of Utilization Technology of Recovered High-Radioactive Platinum Group Metals

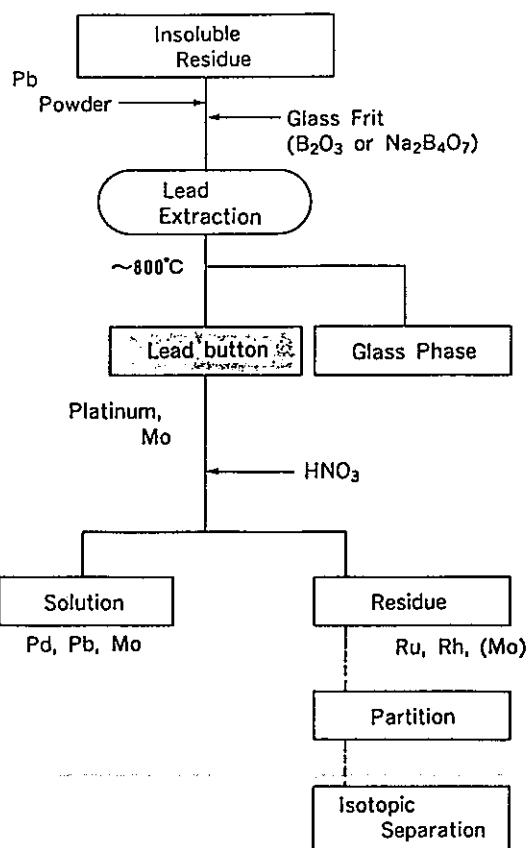


Fig. 8 Recovery Flow of Noble Metals from Insoluble Residue

Table. 2 Results of Lead Extraction

Sample		Elements		Mo		Ru		Pd		U	
Recovery into Lead Button (%)	Dissolved in HNO ₃ Melting Time	Solution	Residue								
		22.1	37.0	0.1	67.5	101.0	0.1	< 1	< 1		
		59.1		67.6		101.1		< 1			
		50.3	15.5	0.3	76.8	106.7	0.2	< 1	< 1		
		65.8		77.1		106.9		< 1			

* Solution : 3N-HNO₃ (hot)

Test conditions

- Composition of Simulated Residue Mo: 33%, RU : 44%, Pd : 21%, U : 2 %
- Weight Ratio of Sample Simulated Residue : Pb : Glass(Na₂B₄O₇) = 1 : 50 : 10
where Weight of Simulated Residue : 0.1g

Form of Lead: Metal Powder

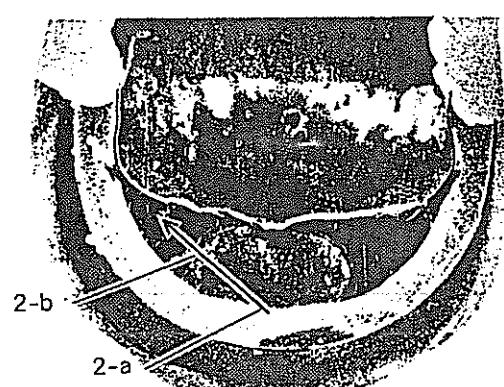
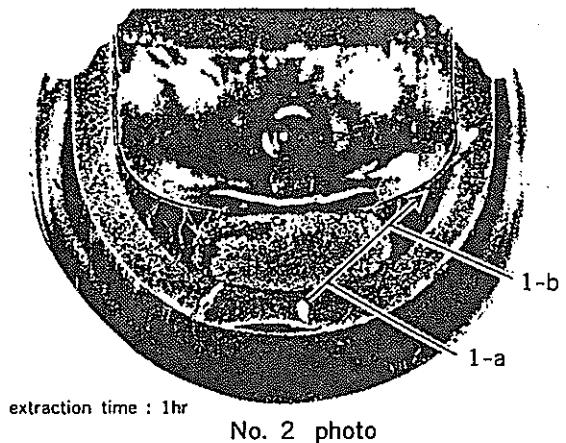


Fig. 9 Sectional Configuration of Lead Extraction Sample

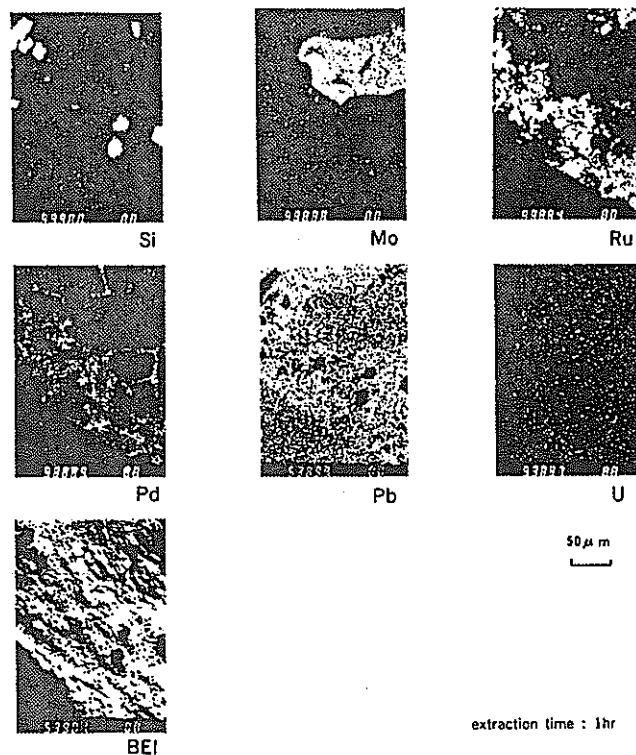


Fig. 10 Characteristic X-ray Images of the Boundary between Lead Phase and Glass Phase -(1)

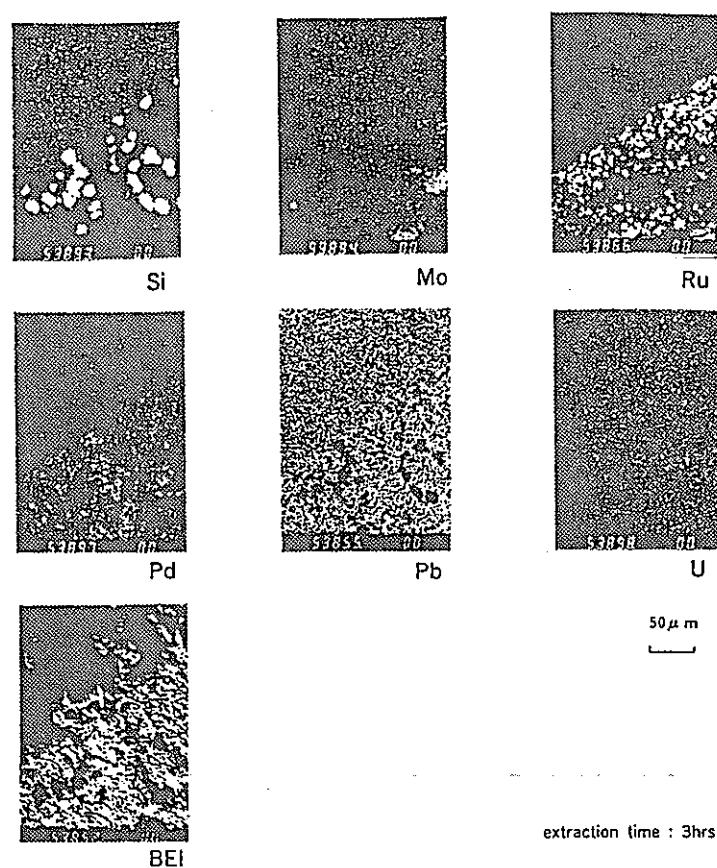


Fig. 11 Characteristic X-ray Images of the Boundary between Lead Phase and Glass Phase -(2)

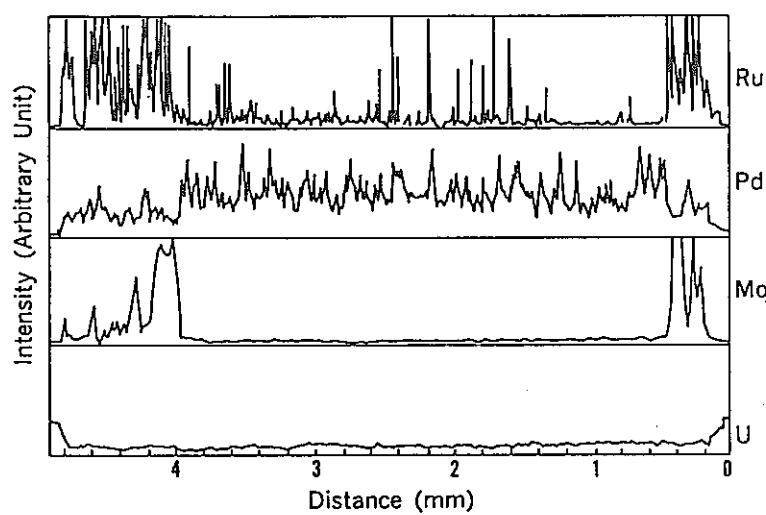


Fig. 12 The Results of Line Analysis by EPMA

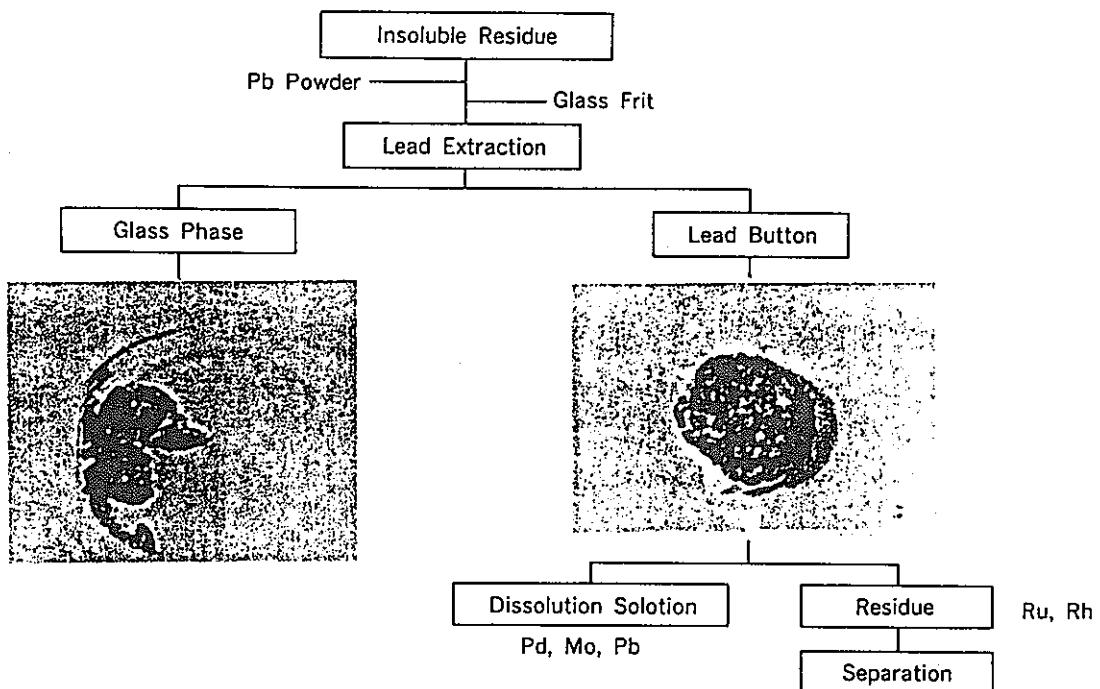


Fig. 13 Hot Test of Lead Extraction Using Actual Insoluble Residue

Table. 3 The Composition of The Used Actual Insoluble Residue

Elements	wt%	Elements	wt%
Pd	6.07	Mo	22.1
Ru	20.6	Pu	1.85
Rh	—	U	12.0
Tc	5.51		

— : Could not analyzed because of contamination from platinum crucible.

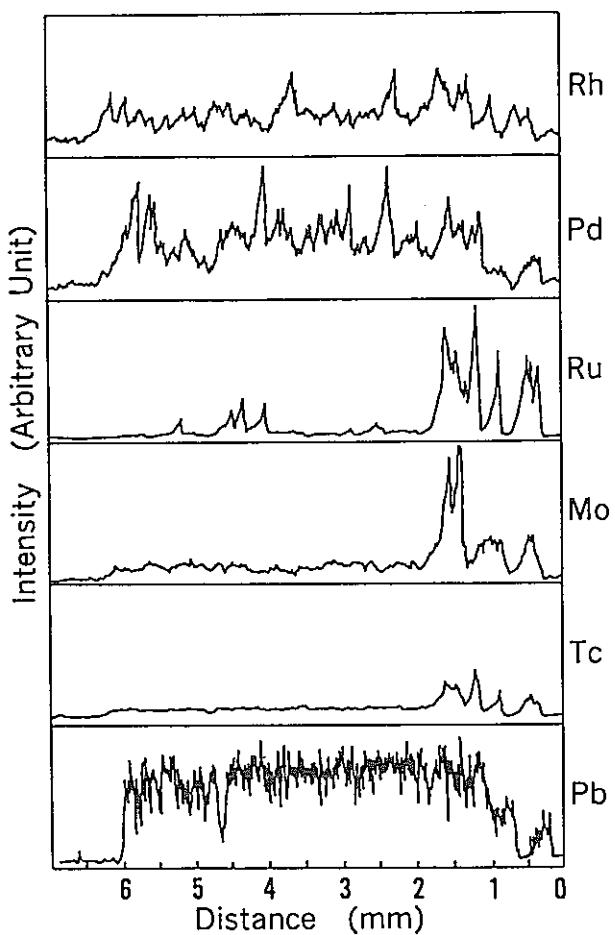


Fig. 14 The Results of Line Analysis of Lead Phase by EPMA

17.

TRANSMUTATION OF LONG-LIVED FISSION PRODUCT(^{137}Cs , ^{90}Sr) BY A REACTOR-ACCELERATOR SYSTEM

Shin'ichi Tōyama, Hirofumi Takashita, Kenji Konishi
and Nobuyuki Sasao
Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
Muramatsu, Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11, Japan
0292/82-1111

Isamu Sato
National Laboratory for High Energy Physics
Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 305, Japan
0298/64-1171

1. INTRODUCTION

Spent fuels from fission reactors contain long-lived nuclides. Small neutron capture cross section of such fission products as ^{90}Sr and ^{137}Cs largely contained in nuclear waste makes it difficult to incinerate by reactors only. A system combining reactor and accelerator has recently been developed to transmute these nuclides to short-lived or stable nuclides.

We report here the incineration method using the system of reactors and accelerators for transmutation.

2. CRITERIA FOR TRANSMUTATION DISPOSAL METHOD

A number of devices have been proposed for the transmutation of nuclear wastes; fission reactors(1-3), fusion reactors(4,5), accelerators (6-8) and so on. The important question is whether the transmutation concepts meet the following criteria:

(1) Risk reduction criterion : The overall risk of disposal method by transmutation should be reduced by comparison with the reference management scheme.

(2) Transmutation rate criterion : The transmutation rate of the nuclear wastes should be several times faster than the natural decay rate.

(3) Energy balance criterion : The transmutation method should not consume more energy than that is originally obtained when the wastes are

produced.

The criteria (1) and (2) are fundamental requirements for the waste management strategy based on nuclear transmutation. The estimate for criterion (1) is not easy because of the lack of analysis method. The criterion (3) is valid so long as fission power reactors contribute significantly to the energy economy. If fission power reactors were no longer necessary, this criterion would be the one for practical management rather than for feasibility study.

There are two available devices in the present technology, i.e. fission reactors and accelerators. The transmutations by these two devices are characterized as follows; Large quantities of radioactive nuclides can be transmuted in one fission reactor. The transmutation process also can generate energies and can easily meet the criterion (3). However, its transmutation rate is slow because of low neutron flux. As for the transmutation by accelerator, its advantage is that high transmutation rate can be obtained by focusing of accelerator beam. However, the operation of accelerator needs much energy in transmuting the large quantities of the nuclear wastes, which leads to the difficulty in satisfying the criterion (3).

3. CONCEPT OF COMBINED TRANSMUTATION SYSTEM

As a practical way, we propose a combined system of reactors and accelerators. As seen in Fig.1, the combined system has two steps of

transmutation process in order to meet both criteria (2) and (3). In the first step, large quantities of nuclear wastes are transmuted with slow transmutation rate in fission reactors. When the transmutation by fission reactors is finished, small quantities of nuclear wastes are remained. In the second step, the remained nuclear wastes are transmuted by accelerators with fast transmutation rate. In this combined system, the overall transmutation rate is between these of two steps.

Fig. 2 shows an example of the transmutation of ^{137}Cs by the combined system. In the first stage, nuclear wastes are accumulated by the operation of power reactors. No transmutation device is operated in this stage. In the second stage, the fission reactors which we call transmutation reactors are operated to transmute the nuclear wastes from the power reactors. In this stage, quantities of nuclear wastes reach the constant value, which is determined by the equilibrium between the transmutation and the generation of radionuclides. In the third stage, the power reactors are stopped and total quantities of the nuclear wastes decrease by the transmutation. The transmutation reactors are stopped one by one as the nuclear wastes decrease. At the end of the third stage, all transmutation reactors are stopped and the quantities of nuclear wastes reach the minimum value which can be transmuted by the fission reactor. In the last stage, the remained nuclear wastes are transmuted by accelerators with fast transmutation rate. In this example, the overall transmutation rate corresponds to that of single step transmutation with the half-life of 5 years. The energy balance of total step is positive.

Hereafter, we describe outlines of the reactor and the accelerator for transmutation successively.

4. TRANSMUTATION REACTOR

We have studied the transmutation of ^{137}Cs into stable nuclide in fission reactors. The transmutation reactor we consider is a high-flux fast reactor which is composed of cesium region inside and fuel and reflector region outside as schematically shown in Fig. 3. In the cesium region ^{137}Cs is loaded in the chemical form of the deuterioxide $^{137}\text{CsOD}$, since the density of $^{137}\text{CsOD}$ is higher than that of metallic form. The

deuterium D is considered as moderator.

In the fuel region solid fuel is loaded. Taube studied a transmutation reactor for the transmutation of ^{90}Sr and ^{137}Cs before(3). In his study he proposed a liquid fuel to obtain a high power density which leads to a high neutron flux. However, we use the solid fuel which is more realistic than the liquid fuel.

Fast neutrons generated in the fuel region are thermalized due to mainly deuterium in the cesium region. The thermalized neutrons are used to transmute ^{137}Cs , since the capture cross section of ^{137}Cs is approximately one order of magnitude larger for thermal neutron than for fast neutron. Nevertheless, the thermal neutron capture cross section of ^{137}Cs is very small ($\sim 0.11\text{b}$) and therefore high neutron flux is necessary to transmute ^{137}Cs effectively. We aim at the thermal neutron flux level of $10^{16}\text{n/cm}^2\cdot\text{s}$ in the cesium region of the transmutation reactor. The distributions of the fast and the thermal neutron fluxes are also depicted in Fig. 3.

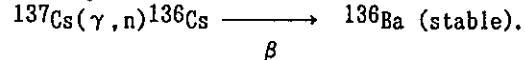
5. TRANSMUTATION ACCELERATOR

5.1 Method of Transmutation by an Accelerator

Instead of (n, γ) reaction in transmutation reactors, other nuclear reactions have been proposed :

1. spallation reaction by using proton accelerator(6,7),
2. $(n, 2n)$ reaction by using fusion reactor(4,5),
3. photonuclear reaction, (γ, n) by using electron accelerator(8).

In this section, the transmutation by photonuclear reaction is discussed. It is well known that so called giant resonance is observed in the range of nuclear excitation energy from 10 to 20 MeV. The transmutation of ^{137}Cs is expressed by



Two kinds of photon source are discussed, i.e. the bremsstrahlung method and the inverse compton method. Since continuous energy spectrum is obtained by bremsstrahlung, the portion of the generated photons can be used for transmutation. On the other hand, the inverse compton method produces tunable quasi-monoenergetic photon(9). The probabilities of (γ, n) reaction were calculated by EGS4 code for both photon sources.

The photonuclear cross section of ^{133}Cs was used in the calculations, since there is no experimental data for ^{137}Cs . In the case of bremsstrahlung method the probability is 0.025 under the condition when an electron with the energy of 100MeV bombards in Cs target. In other words, the incident electron energy of 4GeV is necessary for the transmutation of one ^{137}Cs . The probability is also calculated for the quasi-monoenergetic photons which are generated by the collision of 1GeV electrons with 1.19eV laser photons. The incident photon energy of 850MeV is required for the transmutation of one ^{137}Cs .

5.2 Development of a CW Accelerator

It is important to get stable high intensity beam and sufficient energy-saving. In this proposal, new development is needed because there is no accelerator having such a specification in the world. It is necessary to construct a test linac which accelerates high intensity beam for this purpose. The beam energy and the beam power which are requested to a industrial test facility pilot-plant are near 100MeV-100MW and 1GeV-1GW. So we have a plan of constructing a CW(continuous Wave) linac to accelerate 10MeV-100mA electrons with duty factor 20% for preparatory research and development. In this case, an electron is suitable to beam particle as the cost is low.

Fig. 4 presents the mapping of electron power of accelerators in the world, where the mark for this proposed linac is also addressed. The basic specification of our accelerator is summarized in Table 1. Results from this development will be fruitful for design of not only the advanced accelerator but also new type of light source and positron generator.

The block diagram of the test linac is shown in Fig. 5. The bird eyes view of the test linac is depicted in Fig. 6. It is supposed that the conceptual figure of the test linac is like one shown in Fig. 6, where two klystrons and eight accelerating tubes are seen. This accelerator facility will be settled in the site of PNC Tokai works.

In the case of the test linac, there are many subjects for the development. In this paper, we will mention about the design of CW accelerating tube and high power klystron which are developed in this year.

1. CW accelerating tube

Good energy transformation of RF to beam is of vital importance for our test linac. For this purpose, RF power supply system by not only standing wave but also traveling wave with resonant ring is investigated for good energy-saving(10). The result of the difference of above two methods is compared. And beam break-up(BBU) associated with the periodic structure of accelerating cavity is also important in the case of high current beam acceleration. So it is necessary to study the problem of induced higher electric modes caused by beam-RF interaction. The beam test of BBU is important because the prediction of a simulation is difficult. RF test is in progress using test cavity designed for the buncher.

2. High Power CW Klystron

There is no CW klystron that output is over 1MW in L band width. So new development for electron gun, collector and RF out-put window is needed for stable drive of the klystron. High conversion efficiency into RF is also important. At present, our goal is to get 65% efficiency.

3. Analysis of Thermal Stress of Accelerating Tube

The thermal stress by micro-wave that power amounts to 300kW per tube is serious for deformation of cavity structure. For this problem, some simulation calculation and model experiment must be carried out in order to search and examine enough cooling structure.

6. SUMMARY AND FUTURE PROSPECT

We have discussed about the transmutation of long-lived fission products by reactor and accelerator. It is important to take some criteria mentioned in section 2 into consideration in transmutation disposal. To satisfy the criteria, a combined system of the reactor and the accelerator was proposed for the transmutation.

Outlines of the transmutation reactor and the accelerator were described. The transmutation reactor has ability to transmute a large quantity of the fission products. However, it is desireable to have a high transmutation rate as well as the large quantity of disposal. Besides the transmutation property, it is necessary to

investigate the physics of the transmutation reactor such as nuclear characteristic and burnup property in order to obtain the most suitable high performance core concept. We have investigated those properties and would like to improve the transmutation reactor so as to optimaze core parameters.

A high power accelerator is required for the transmutation. So test linac is developed to accelerate high intensity beam. Electron linac is suitable to such a test linac because of the cheap cost and the lots of knowledge by many experience. We are going to check the calculation for the accelerator design by cavity test for next step. This accelerator study is available also to accelerate heavier particles by high β linac.

7 REMARKS

Considering the secondary process after irradiation, only one element, Ba is generated through the transmutation process. The chemical processing of target during and after irradiation would be easy compared with that of spallation target. In the case of photonuclear reaction, electron accelerators are used to generate photons. The electron accelerators have large experiences of industrial use compared with other devices. However, the compete processes, which are pair production and compton scattering, have large cross sections. In the point of view of energy economy, the transmutation of photonuclear reaction has a disadvantage compared with other methods. It is important to search for more sophisticated nuclear reaction.

REFERENCES

- (1) M. Steinberg, G. Wotzak and B. Manowitz, BNL 8558(1964).
 - (2) H. C. Claiborne, ORNL-TM-3964(1972).
 - (3) M. Taube, Nuclear Science and Engineering, 61, 212(1976).
 - (4) W. C. Wolkenhauer, B. R. Leonard, Jr and B. F. Gore, BNWL-1772(1973).

- (5) Y. Gono, K. Asahi and M. Ishihara, PNC SJ4510
88-001(1988).

(6) M. V. Gregory and M. Steinberg, BNL-
11915(1967).

(7) H. Takahashi, N. Mizoo and M. Steinberg, BNL-
28779(1980).

(8) K. J. Schneider, BNWL-1900(1974).

(9) T. Tomimasu, Nuclear Science Applications, 3,
29(1987).

(10) I. Sato, to be published in PARTICLE
ACCELERATORS.

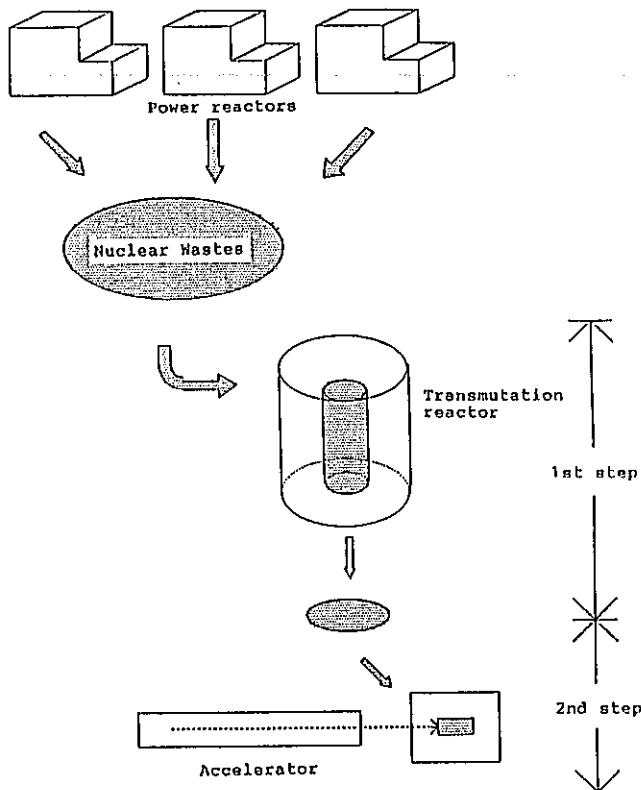


Figure 1. Combined transmutation system

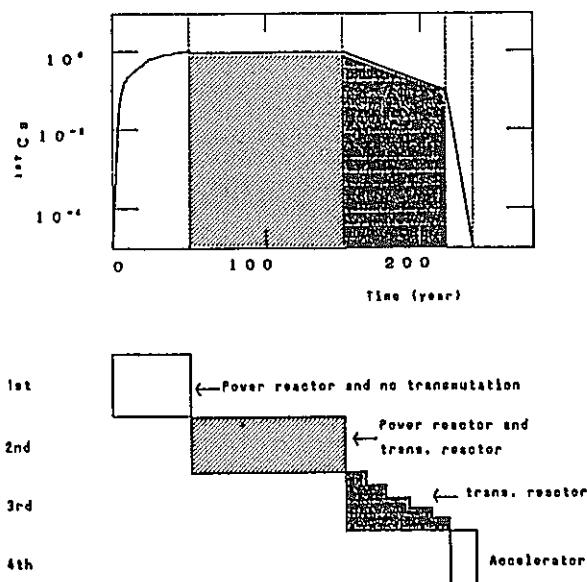


Fig. 2. Example of transmutation of ^{137}Cs .

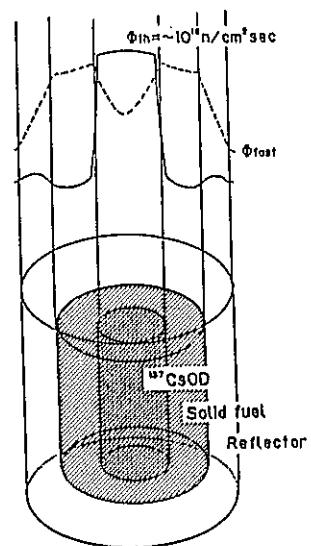


Fig. 3. Fission reactor for transmutation.

Beam Energy	10 MeV
Energy Resolution	10^{-4}
Max. beam Current	100 mA
Average Beam Current	20 mA
Beam power	200 kW
Beam Duration	4 ms
Beam repetition	50 Hz
Duty Factor	20 %
RF Frequency	1249 MHz
Klystron PF power	1.2 MW
Wave Length	24 cm
Mode of Acceleration	$2\pi/3$
Length of a Acc. Tube	1.2 m
Total length	16 m

Table 1 Basic Specification of PNC test Linac.

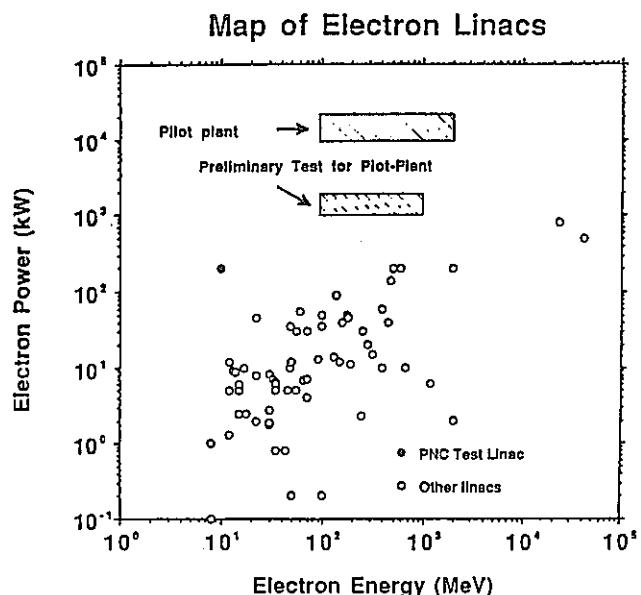


Fig. 4. Map of Electron linacs.

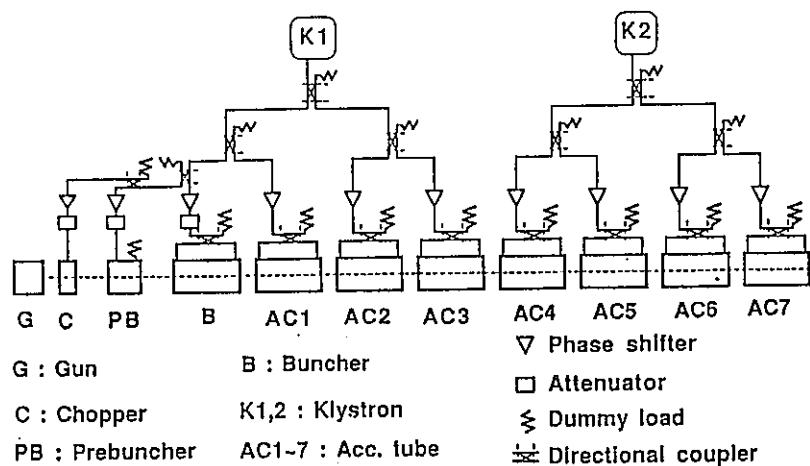


Fig. 5. Block Diagram of PNC Test Linac.
In this example, the resonant ring structure is assumed.

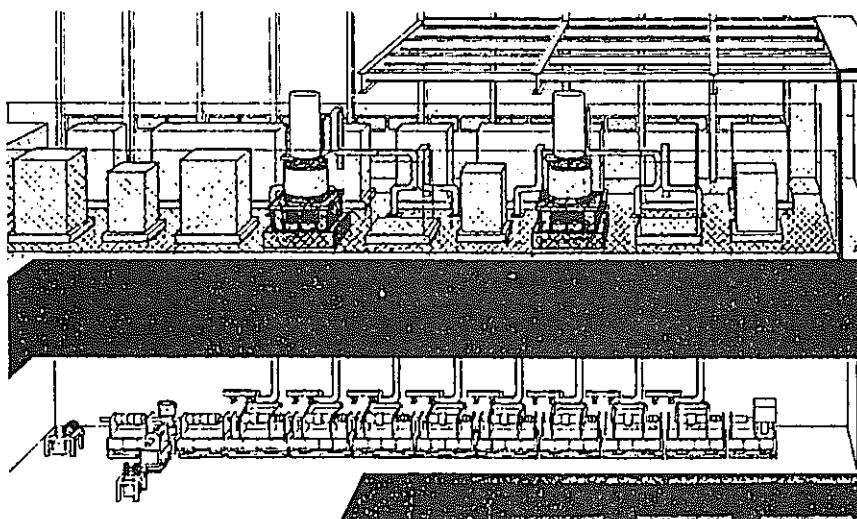


Fig. 6. Bird eyes view of PNC Test Linac..

SHORT NOTE

Measurement of Thermal Neutron Cross Section of $^{137}\text{Cs}(n, \gamma)^{138}\text{Cs}$ Reaction

Hideo HARADA, Hisashi WATANABE,
*Nuclear Fuel Technology Development Division,
 Power Reactor and Nuclear Fuel
 Development Corp.**

Toshiaki SEKINE, Yuichi HATSUKAWA,
 Katsutoshi KOBAYASHI,
*Department of Radioisotopes,
 Japan Atomic Energy Research Institute***

Toshio KATOH
*Department of Nuclear Engineering,
 Nagoya University****

Received March 13, 1990

KEYWORDS: nuclear transmutation, cesium 137, cesium 138, half-life, Ge-detectors, neutron capture, radioactive wastes, chemical separation, gamma spectra, cross sections, thermal energy

The nuclide ^{137}Cs is one of the most important fission products in the field of radioactive waste management. Because of its large fission yield (6% per fission) and relatively long half-life ($T_{1/2}=30$ yr), a huge amount of its radioactivity remains for a long period. To reduce such radioactivity, a nuclear transmutation method has been actively investigated⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾, by which a ^{137}Cs nucleus can be transmuted to a short-lived one. As a matter of course, this method requires that the transmutation rate is much higher than the intrinsic decay rate.

The transmutation rate of a nuclide is determined by $\sigma \cdot \phi$, where σ is the reaction cross section for transmutation and ϕ the flux of beam to induce the reaction. The value of ϕ is dependent on the performance of the device to be used. In the designing of the device to achieve a necessary transmutation rate, one needs to know the value of σ .

There has been no measurement of the thermal neutron cross section of the $^{137}\text{Cs}(n, \gamma)^{138}\text{Cs}$ reaction since Stupegia⁽⁴⁾ measured it first in 1960; he obtained the value of 0.110 ± 0.033 barn with a NaI(Tl) spectrometer by an activation method. The present note describes the experimental results of this cross section measured by taking advantage of a Ge detector having much better resolving power. Further, a chemical separation process is introduced to enhance the sensitivity of activity measurement.

1. Experiments

About 0.1 MBq of ^{137}Cs was used as a target, and $3\ \mu\text{l}$ of the CsCl solution containing the radioactivity was put into a small polyethylene bottle and evaporated to dryness. The polyethylene bottle was heat-sealed and housed in a polyethylene capsule together with a flux-monitor wire of 0.475 % Co/Al-alloy (0.76 mm in diameter). The target was irradiated during a 10 min period in the T-pipe of the swimming-pool-type JRR-4 reactor at Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI). The irradiation position is characterized with a thermal neutron flux of 4×10^{13} n/cm²·s and an epithermal index in the Westcott convention⁽⁶⁾, $r\sqrt{T/T_0}$, of 0.02⁽⁶⁾.

About 15 min after irradiation, 2 ml of water containing 2 mg of zeolite (natural mordenite⁽⁷⁾) was poured into a polyethylene bottle. The zeolite absorbing Cs was separated from the solution by filtration and washed with water and then with a small amount of acetone; most of the ^{24}Na and ^{36}Cl activity was eliminated. After being dried, the ^{137}Cs sample was measured with a HPGe (high purity Ge) detector of 90% efficiency relative to a 3" × 3" NaI(Tl) detector and 2.3 keV energy resolution at 1.3 MeV.

2. Analysis and Results

Figure 1 shows a γ -ray spectrum obtained from the irradiated and purified ^{137}Cs sample. In the spectrum, the γ -rays of ^{138}Cs can be seen at 1,010, 1,436 and 2,218 keV besides the 662 keV γ -ray of ^{137}Cs .

*,** Tokai-mura, Ibaraki-ken 319-11.

*** Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01.

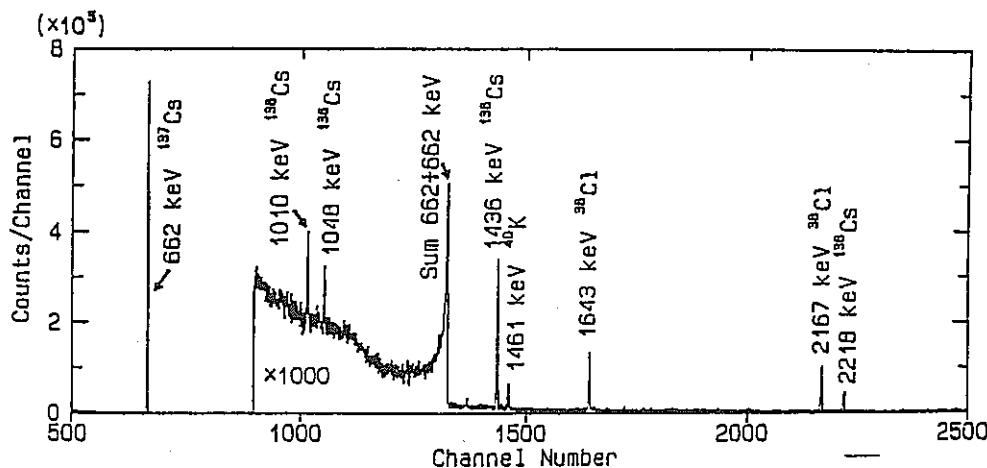


Fig. 1 Gamma-ray spectrum obtained from neutron-irradiated and chemically purified ^{137}Cs sample in 10-min measurement

Figure 2 shows the decay curves of the ^{138}Cs γ lines. Table 1 shows half-life values of ^{138}Cs determined from those γ lines in each of four runs. The weighted mean is 33.1 ± 0.6 min. This value is in good agree-

ment with the experimental one reported by Ehrenberg & Amiel⁽⁸⁾. This result indicates that the ^{138}Cs γ lines are free from contamination of other radioactivities.

Table 1 Experimental half-life of ^{138}Cs

Run No.	Half-life (min)		
	1,010 keV	1,436 keV	2,218 keV
1	34.4 ± 5.2	32.9 ± 1.3	34.2 ± 3.4
2	33.1 ± 5.3	33.4 ± 2.1	30.1 ± 9.3
3	37.1 ± 4.9	33.7 ± 1.1	26.5 ± 2.5
4	32.5 ± 3.9	33.8 ± 1.1	32.1 ± 3.4
	34.1 ± 2.4	33.5 ± 0.6	30.0 ± 1.7

Weighted mean = 33.1 ± 0.6 (min)

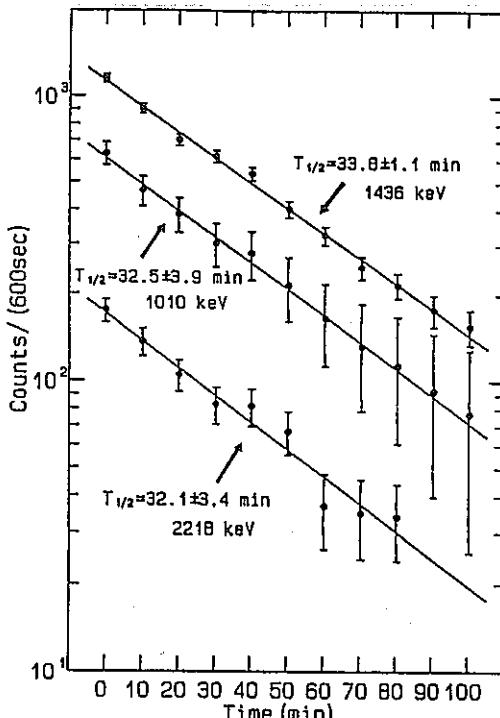


Fig. 2 Decay curves of ^{138}Cs γ -rays obtained in Run 4

The cross section was deduced from the intensity ratio between each of the ^{138}Cs γ -rays mentioned above and the 662 keV γ -ray of ^{137}Cs . The relation between the intensity ratio and the capture cross section can be expressed by

$$\sigma = \frac{\lambda_1 f N_2 b_1 \epsilon_1}{\phi N_1 b_2 \epsilon_2} F,$$

$$\text{where } F = \frac{\lambda_2 (t_e - t_s)}{e^{-\lambda_2 t_s} - e^{-\lambda_2 t_e}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\lambda_2 T_{IR}}}.$$

Symbols are defined as follows:

ϕ : Thermal neutron flux

N : Peak counts of γ -ray in period between t_s and t_e

b : γ -ray emission probability per decay

- ϵ : Detection efficiency of γ -ray
 f : Correction factor of sum coincidence loss for ^{138}Cs γ -rays
 λ : Decay constant
 t : Time from end of neutron irradiation.

The subscripts 1 and 2 refer to ^{137}Cs and ^{138}Cs , respectively; T_{IR} is the period of neutron irradiation, and t_s and t_e are times at the start and the end of measurement, respectively. It is not necessary to make a correction for dead time because this effect cancels out by taking the ratio of N_2 to N_1 .

The nuclear data^{(8)~(10)} used for obtaining b and λ are summarized in Table 2. The second column in Table 3 shows the thermal neutron fluxes ϕ determined from ^{60}Co radioactivities produced in the flux monitors; a value of 37.18 barn⁽¹¹⁾ was taken for the $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ reaction. The counting efficiencies ϵ of the Ge detector were measured with

a calibrated multi- γ source containing ten radioisotopes, supplied by Laboratoire de Metrologie des Rayonnements Ionisants (Saclay), and with a ^{60}Co source. The correction factors f of sum coincidence loss were obtained in the manner described in Ref. (12) for γ -rays of the standard source as well as for those of ^{138}Cs . The uncertainties in the counting efficiencies were estimated as 5% with 95% confidence level in addition to the statistical uncertainties.

Table 2 Nuclear data⁽¹⁰⁾ used in present work

Nuclide	$T_{1/2}$	E_γ (MeV)	γ -intensity
^{60}Co	5.271 yr	1.173	1.00
		1.332	1.00
^{137}Cs	30.17 yr	0.662	0.85
		1.010	0.284
^{138}Cs	33.4 min ⁽⁸⁾	1.436	0.750
		2.218	0.161

Table 3 Experimental results of thermal neutron flux and cross section

Run No.	Neutron flux ($10^{13} n/\text{cm}^2\cdot\text{s}$)	Cross section (barn)		
		1,010 keV	1,436 keV	2,218 keV
1	3.7 ± 0.2	0.286 ± 0.023	0.251 ± 0.014	0.271 ± 0.019
2	3.8 ± 0.2	0.282 ± 0.026	0.258 ± 0.016	0.235 ± 0.033
3	3.9 ± 0.1	0.264 ± 0.020	0.248 ± 0.014	0.205 ± 0.015
4	3.8 ± 0.1	0.277 ± 0.021	0.250 ± 0.014	0.223 ± 0.016
		0.276 ± 0.017	0.250 ± 0.013	0.230 ± 0.014

Weighted mean = 0.250 ± 0.013 (barn)

Table 3 shows the measured cross section for each ^{138}Cs γ -ray obtained from four runs. The error of the cross section does not include the errors in b_1 , b_2 , λ_1 and λ_2 . A weighted mean of 0.250 ± 0.013 barn has been obtained as the thermal neutron cross section of the $^{137}\text{Cs}(n, \gamma)^{138}\text{Cs}$ reaction.

3. Conclusion

The thermal neutron cross section of the $^{137}\text{Cs}(n, \gamma)^{138}\text{Cs}$ reaction was measured in order to supply a basic data for the nuclear transmutation research of radioactive waste. Irradiated ^{137}Cs samples were chemically purified and their γ -ray spectra were measured with a HPGe detector. From the intensity ratio between the ^{138}Cs γ -rays and the ^{137}Cs γ -ray,

the capture cross section was deduced to be 0.250 ± 0.013 barn, which is 2.3 times larger than the one measured by Stupegia⁽⁴⁾.

The transmutation of ^{137}Cs by thermal neutrons has been considered to be difficult because of its small capture cross section. It is necessary to reinvestigate the possibility of transmuting ^{137}Cs on the basis of this data.

The authors would like to express their sincere thanks to Mr. N. Sasao and Dr. K. Konashi of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp. and Dr. H. Umezawa of Japan Atomic Energy Research Institute for their interest and continuous encouragement in this work. The cooperation of the JRR-4

reactor crew is appreciated. The γ -ray measurement by Mr. K. Kotani of Nagoya University was also helpful.

—REFERENCES—

- (1) De FELICE, P., OCONE, R., RANDI, A., TUYN, J., DELTENRE, R., ROUBAUD, G. : *Nucl. Instrum. Methods*, 212, 359 (1983).
 - (2) KRENIGLOWA, E.M., HARMS, A.A. : *ibid.*, 185, 393 (1981).
 - (3) TAUBE, M. : *Nucl. Sci. Eng.*, 61, 212 (1976).
 - (4) STUPEGIA, D.C. : *J. Nucl. Energy*, A12, 16 (1960).
 - (5) WESTCOTT, C.H., WALKER, W.H., ALEXANDER, T.K. : *Proc. 2nd Geneva Conf.*, Vol. 16, 70 (1958).
 - (6) MATSUOKA, M., SEKINE, T. : *JAERI-M 9552*, (in Japanese), (1981).
 - (7) MIMURA, H., YAMAGISHI, I., AKIHA, K. : *Nihon Kagaku Kaishi*, (in Japanese), 3, 621 (1989).
 - (8) EHRENBERG, B., AMIEL, S. : *Phys. Rev.*, C6, 618 (1972).
 - (9) CARLSON, G.H., TALBERT, W.L., McCONNELL, J.R. : *ibid.*, C9, 283 (1974).
 - (10) LEDERER, C.M., SHIRLEY, V.S. : *Table of Isotopes*, (7th ed.), (1978), John Wiley & Son.
 - (11) MUGHABGHAB, S.F., DIVADEENAM, M., HOLDEN, N.E. : *Neutron Cross Sections*, Vol. I, Part A, (1981), Academic Press.
 - (12) DEBERTIN, K., SCHOTZIG, U. : *Nucl. Instrum. Methods*, 158, 471 (1979).
-

編 集 後 記

昨年の10月に核燃料技術開発部紀要の作成の編集を拝命しながら、約半年あまりも経過してしまいましたのは、唯々編集委員の不手際であり、この場をお借りしてお詫び申し上げます。

しかし、何とかここに「核燃料技術開発部紀要」の発刊に漕ぎつけましたのもひとえに、執筆者をはじめとする核燃料技術開発部の皆様全員の御協力の賜物であります。

編集委員一同 厚く御礼申し上げます。

あとは、此の核燃料技術開発部紀要が、今後とも、着実に刊を重ね、多くの方々に利用さらに引用されることを願ってやみません。

最後に

「熟田津に船乗りせむと月までは、潮もかなひぬ今は漕ぎひでな ………」

編集委員一同