

# 高温冶金法による金属燃料再処理

The melt refining of irradiated uranium ;  
Application to EBR-2 fast reactor fuel,  
Argonne National Lab.  
Nucl. Sci. and Eng. 1959-1961

(和 訳)

1990年10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。

〒107 東京都港区赤坂 1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団  
計画管理部 技術情報室

Enquires about copyright and reproduction should be adressed to :  
Technical Information Service  
Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13,  
1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo, Japan.

© 動力炉・核燃料開発事業団 1990

## 高温冶金法による金属燃料再処理

The melt refining of irradiated uranium ;  
Application to EBR-2 fast reactor fuel,  
Argonne National Lab.  
Nucl. Sci. and Eng. 1959-1961

(和 訳)

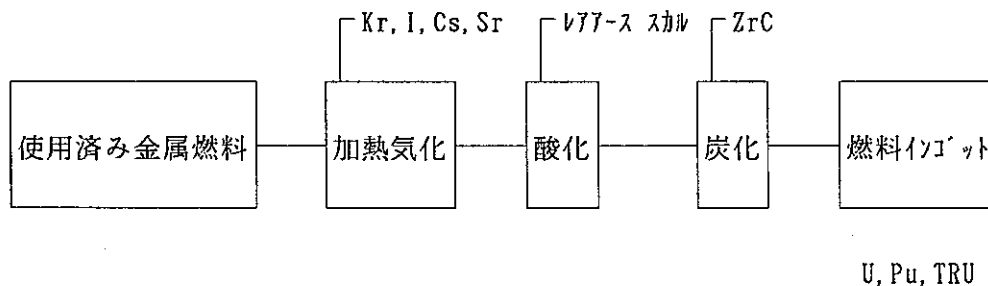
環境技術開発部 堀江 水明  
米谷 雅之

### 要 旨

本論文は、米国アルゴンヌ国立研究所化学工学部によるEBR-2高速炉燃料の再処理の研究開発の成果をまとめたものである。

これは、NUCLEAR SCIENCE AND ENGINEERING誌に12編の連続した論文として記載された<sup>(1)</sup>。

この再処理方法は、使用済みの金属燃料を1400℃で加熱して、低沸点FPの気化除去、希土類元素の酸化物化によるスカ化除去を行い、精製、再度の燃料装荷を図るものである。



研究開発は、1950年代になされたものである。メリットとして、廃棄物の発生が少ない事、再処理設備のコンパクトなこと等を挙げている。

それから、30年以上経た今日、このメリットは大きな価値を有する。

現在の視点に立って、再評価が必要と考えられる。

また、本技術は、FPを含む金属Uを、FPの熱力学的性質を利用して処理し精製するものであるが、現在、当事業団で研究開発中の高レベル廃棄物の超高温処理法と原理的に相似している。

即ち、ANLの考え方は、金属を出発点として、加熱・気化・酸化処理を行うことにより使

用済み燃料中の各元素を分離しようとするものであるが、超高温処理法は、酸化物を出発点として、加熱・気化・還元処理を行い、高レベル廃棄物中の各元素の分離をめざすものである。

このように、ANLの技術は、古い技術ではあるが、もう一度見直すべき内容を持っている。本報告は、このために、ANLの技術レポートで最も全体を網羅している一連の論文を翻訳したものである。

今後の核燃料サイクルの新技术の研究に非常に有益であると考ええる。

- 
- (1) L. Burris et al. Nucl. Sci. and Eng. vol. 6, 493-513 (1959)  
V.G. Trice et al. ibid, vol. 9, 55-90 (1961)

## 目 次

1. 論文シリーズの構成 .....	1
2. 著者リスト .....	2
3. 論文概要集 .....	5
4. 論 文 .....	8
4.1 Introduction .....	8
4.2 Experimental Furnaces .....	16
4.3 Preparation of Experimental Alloys .....	24
4.4 Interaction of U and Its Alloys with Refractory Oxides .....	29
4.5 Yield of Fissionable Material Upon Pouring .....	40
4.6 The Behavior of Plutonium in the Melt Refining Process .....	46
4.7 The Evolution of Xenon and Krypton .....	54
4.8 The Behavior of Rare Earths, Yttrium, Barium, Strontium and Cesium .....	59
4.9 Sorption and Retention of Sodium and Cesium Vapor on Stationary Beds at Elevated Temperature .....	72
4.10 The Behavior of Zirconium .....	80
4.11 Behavior of Iodine in Melt Refining .....	88
4.12 The Behavior of Ru, Mo, Pd, Rh, Tc, Sb, Cd, and Te .....	93

## 1. 論文シリーズの構成

- 1.1 INTRODUCTION
- 1.2 EXPERIMENTAL FURNACES
- 1.3 PREPARATION OF EXPERIMENTAL ALLOYS
- 1.4 INTERACTION OF URANIUM AND ITS ALLOYS WITH REFRACTORY OXIDES
- 1.5 YIELD OF FISSIONABLE MATERIAL UPON POURING
- 1.6 THE BEHAVIOR OF PLUTONIUM IN THE MELT REFINING PROCESS
- 1.7 THE EVOLUTION OF XENON AND KRYPTON
- 1.8 THE BEHAVIOR OF RARE EARTHS, YTTRIUM, BARIUM, STRONTIUM AND CESIUM
- 1.9 SORPTION AND RETENTION OF SODIUM AND CESIUM VAPOR ON STATIONARY BEDS  
AT ELEVATED TEMPERATURE
- 1.10 BEHAVIOR OF ZIRCONIUM
- 1.11 BEHAVIOR OF IODINE IN MELT REFINING
- 1.12 THE BEHAVIOR OF Ru, Mo, Pa, Rh, Tc, Sb, Cd and Te

2. 著者リスト

ARTICLE AUTHOUR	No												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
L. Burris	*												
H. M. Feder	*												
S. Lawroski	*												
W. A. Rodger	*												
R. C. Vogel													
G. J. Bernstein		*											
G. A. Bennett		*	*		*			*				*	
N. R. Chellew		*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	
V. G. Trice								*					
V. G. Trice, Jr		*				*							
D. C. Hampson			*		*								
C. L. Rosen				*									
H. M. Feder				*									
A. Schneider							*						
J. Wolkoff									*				
A. A. Chilenskas									*				
V. G. Trice										*			
M. Ader											*		

### Acknowledgment (1)

The authors could not conclude the Introduction to this series of papers without an acknowledgment on their own behalf, and on behalf of the authors on the subsequent papers of the series, to many colleagues at Argonne National Laboratory who contributed in many material ways to this project.

### Acknowledgments (4)

The authors wish to thank their colleagues for their contributions to this work: C. R. Cushing, D. Finucane, R. U. Sweezer, J. D. Schilb for technical assistance; R. P. Larsen, L. E. Ross, R. W. Bane for analyses; L. T. Lloyd and S. Rothman for assistance in metallography; S. Siegel for x-ray diffraction studies.

### Acknowledgments (6)

The authors acknowledge with gratitude the technical assistance of W. H. Spicer and J. D. Schilb.

### Acknowledgments (7)

The authors wish to acknowledge the contributions of R. M. Yonco and J. D. Schilb in carrying out the experimental work and the aid of W. R. Sovereign, C. E. Crouthamel, and D. C. Stupegia with the analytical procedures.



### Acknowledgments (8)

The authors are expecially indebted to the following people: J. D. Schilb, V. N. Thelen, and W. Spicer for technical assistance; R. P. Larsen, G. M. Kesser, and C. E. Crouthamel for analyses; and H. M. Feder and L. Burris, Jr. for valuable discussions.

### Acknowledgments (10)

The authors wish to acknowledge the services and analytical effort contributed by J. D. Schilb, W. Spicer, R. P. Larsen, D. S. Flikkema, and R. V. Schablas

### Acknowledgments (11)

The authors are indebted to J. D. Schilb, G. M. Kesser, R. P. Larsen, and C. E. Crouthamel whose services and analytical effort contributed significantly to the work reported.

### Acknowledgments (12)

The authors wish to acknowledge the services of their colleagues: C. R. Cushing, J. D. Schilb, V. N. Thelen, and L. F. Dorscy for technical assistance; R. P. Larsen and G. M. Kesser for analyses.

### 3. 論文概要集

これは、各論文の冒頭に書かれている概要を収録したものである。

#### (1) Introduction

「PuとUの合金の燃料のリサイクルプロセスについて述べる。本プロセスの構成は、セラミック製の坩堝での合金の溶融と溶析と精製されたメタルの鑄込みである。この方法の特に優れた点は、高速増殖炉に適した燃料をすばやくターンオーバー出来ることである。パイロットプラントは、建設中であるが、EBR-2と一体となって完結する核燃料サイクルの中の一貫として運転される。これにより、技術的、経済的評価が可能となるだろう。」

#### (2) Experimental Furnaces

「メルトリファイニングプロセスの開発に使用した6種の溶融炉について述べる。これらの溶融炉は、UまたはUの合金を、それらの物性（表面張力、耐火材酸化物との反応、除染性、鑄込み性、他）の研究中、雰囲気による汚染を生じさせることなく溶融処理できる。」

#### (3) Preparation of Experimental Alloys

「UとZr, Nb, Mo, Ru, Pd(uranium-fissium)との複合金が、インダクション溶融・鑄込みによって製造された。PuとCeの合金も研究された。均一なインゴットにおいて、合金元素の良好な回収が達成された。この研究で達成された手法は、EBR-2のコア物質を準備するために使われつつある。」

#### (4) Interaction of U and Its Alloys with Refractory Oxides

「5個の耐火材料の酸化物上に付着した液体Uの滴を写真撮影で調べた。溶融における体積膨張(ca. 3%), 接触角( $135 \pm 3^\circ$  in each case)液体の表面張力( $826 \pm 10\%$  dynes/cm.)が決定された。液体Uとアルミナ、マグネシアは、化学量論的に予想された生成物を与えた。ジルコニア、トリア、ベリリアは、酸素欠乏の盤とほんの少量の溶液中の相当する金属をもたらした。動力学と反応機構が検討された。これらの現象に関する合金形成の効果は注意を引くものである。」

(5) Yield of Fissionable Material upon Pouring

「メルトリファイニング後、鋳込んだインゴットとしての金属の回収について、坩堝のサイズと幾何学的形状、時間-温度サイクル、炉雰囲気純度の純度、チャージ中の非金属元素の存在、を関数として研究した。パイロットプラントの操作のため選定した操作条件により、要求される回収率の達成、定常状態組成の燃料のリサイクルは、確実である。」

(6) The Behavior of Plutonium in the Melt-Refining Process

「Puを加えたU合金のメルトリファイニングにおけるPuの挙動が、チャージ中のPuの初期濃度、メルトリファイニングの温度と時間、チャージに添加した炭素濃度を関数として研究された。研究された全ての条件で、Puの回収率は、Uに比べ少し低い。U-Pu20wt. %-fissium10wt. %合金 (EBR-2型燃料) において、3時間、1300or1400°CでメルトリファイニングしたPuの濃度は、プロセスへチャージした金属中のPu濃度に比し  $0.31 \pm 0.23\%$  低い。」

(7) The Evolution of Xenon and Krypton

「溶融した照射Uからの核分裂生成ガス、XeとKr、の放出について、当初の全ガス濃度0.002-138ppmで実験的に研究された。使用済みEBR-2燃料で予想される濃度レベルにおいて、XeとKrの99%以上が溶融金属から除去される事が期待される。」

(8) The Behavior of Rare Earths, Yttrium, Barium, Strontium, and Cesium

「酸化物坩堝、1200-1400°Cの温度、不活性雰囲気下、合成EBR-2合金のメルトリファイニングにより、希土類元素、Y、アルカリ土類金属元素が、インゴット小塊から分離された。Ceの分離速度は、一次反応として振る舞う事が示される。Csは、4時間の1200°Cのメルトリファイニングで高照射Uから定量的に気化される。」

(9) Sorption and Retention of Sodium and Cesium Vapor on Stationary Beds at Elevated Temperature

「800°C以上の温度で、アルカリ金属元素の蒸気を捕集しうる物質をテストし、いくつかの表面活性物質の有効性を明らかにした。かなりの量のモレキュラシーブス、活性アルミナ、活性炭を、坩堝の上面に置いて、EBR-2のメルトリファイニング炉10kgのチャージからのアルカリ金属元素の元素を保持し得る。カバーは、設計中である。」

(10) The Behavior of Zirconium

「照射したUまたは合成したEBR-2合金を酸化物坩堝で溶融したメルトリファイニング実験では、1400°Cまでの温度における、Zrの酸化物としての除去は生じない。溶融物の炭素との付加反応によるZrの除去は5h, 1400°Cで、ほぼ50%である。この分離を生じさせる機構と生成物を検討した。Ca安定化ジルコニア坩堝で溶融したU-Ce合金のZr汚染は無視できる。」

(11) Behavior of Iodine in Melt Refining

「ヨウ素は、合成EBR-2合金のメルトリファイニングにおける、1400°C, He1気圧下の安定化ジルコニア坩堝による実験では、インゴットとスカルからほぼ完全に気化する。ヨウ素の除去は、メルトリファイニングの温度に強く依存する。気化生成物は、坩堝のマイナーな構成酸化物として当初存在する金属のヨウ化物である。メルトリファイニングにおいて、フリーなヨウ素の気化の証拠は見いだされなかった。」

(12) The Behavior of Ru, Mo, Pd, Rh, Tc, Sb, Cd, and Te

「Ru, Mo, Pd, Rh, Tc, とSbは、同伴するマクロ量のFPを含むUの1200°C-1400°Cでの酸化物坩堝でのメルトリファイニングにおいて、メタルにより保持される。同様の条件において、CdとTeは、ほぼ定量的に除去される。Teは、Ceとの安定な化合物の形成によると考える。」

## 4. 論 文

### 4.1 Introduction

#### 概 要

「PuとUの合金の燃料のリサイクルプロセスについて述べる。本プロセスの構成は、セラミック製の坩堝での合金の溶融と溶析と一部精製されたメタルの鑄込みである。この方法の特に優れた点は、高速増殖炉に適した燃料をすばやくターンオーバー出来ることである。パイロットプラントは、建設中であるが、EBR-2との一体となって完結する核燃料サイクルの一貫として運転される。これにより、技術的、経済的評価が可能となるだろう。」

メルトリファイニングの名前は、ある特殊な使用済みPu-U合金燃料をセラミック製の坩堝で溶融し、不純物をドロスをつくらせ、また気化させて除くことからきている。精製されたPu, Uは、鑄込みにより再び燃料となる。このプロセスは、燃料の照射損傷を回復し、必要なフィッサイルを補充し、多くの重要なFPを除去する。これは、ラボスケール、セミワークススケールで研究されてきたが、断片的な報告に留まっている(1, 2, 3)。このプロセスは、EBR-2の燃料回収サイクルに適用されるであろう。原子炉と燃料リサイクル施設は、アイダホのナショナルリアクターテストステイションで建設中である(2, 4)。建設完了は1961年に予定されている。

この報文のシリーズで(この号と次の号に掲載される)、メルトリファイニングプロセスの内容と実験の進捗を詳細に述べるつもりである。このシリーズは、短いイントロダクションに始まって、次の事柄を述べる。(1)Uとその合金のセラミックとの相互作用、(2)核分裂性物質の回収、(3)合金の合成、(4)個々のFP, Pu, Am, Npの挙動、(5)実験手法、(6)不活性雰囲気精製の測定、コントロール、(7)プロセス遠隔操作性。

#### 歴史的経過

マンハッタン計画の初期に、FPはUから高温冶金反応によって除去できることが発見さ

れていた。Speddingと協同研究者は、あるFP(貴ガス、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素)は1400°Cで、ベリリア坩堝による熔融により、照射されたUから除去されることを発見した(5)。MeisterのU. S. Patentは、穴の開いた炭素製の盤の上でUを熔融させることにより混ざった元素を除く精製プロセスについて述べている(6)。種々の混在物は、固体反応生成物として、盤の側に残り、熔融したUは、穴を通して受器中に入る。

1945年、Brewerは、種々な条件下で、気化性で反応性のFPの、熔融したUからの除去を熱力学的データ、蒸気圧データを用いて推察した(7)。そのような計算に有益な寄与がGlassnerによって、自由エネルギー関数の表の形でなされた(8)。実験的には高温冶金プロセスの可能性は1952年頃まで追求されないままであった。そのころ、いくつかの研究機関が、多少とも独立して、発電炉の使用済み燃料の経済的再処理の問題を解決するために、この主題の研究を始めた。

高温冶金学的分離方法は、Feder(9)、その他(10, 11, 12)によりレビューされている。この方法のいくつかの利点は次である。

- (1) 短期冷却の使用済み燃料を再処理することによる燃料在庫量の低減
- (2) 化学的転換工程数の低減
- (3) 固体の、コンパクトな廃棄物の製造
- (4) 臨界制限量の緩和
- (5) よりコンパクトなプロセス装置、建家の採用

考えられた多くの高温冶金手法の中で燃料のメルトリファイニングは、最も単純なものである。

#### プロセス説明

メルトリファイニングのプロセスは、Caで安定化されたジルコニア坩堝で燃料を熔融し、1300-1400°Cの温度に数時間不活性雰囲気下に熔融した状態で保持し、ドロスから分離して熔融した金属を流し出すことから成る。いくつかのFPからの精製は次の機構により効果的に行われる。

### (1) 気化

これらの温度で高い蒸気圧を有する元素もしくは化合物は、気化により溶融物から除かれる。これらの例は、貴ガス(Xe, Kr), ある金属元素(Cs, Cd), CaIとしてのIである。これらの元素は、典型的な高速増殖炉サイクルにおいて予期されるFPのうちの4分の1を占める。

### (2) 選択的酸化

アルカリ土類金属元素と希土類元素は、予期されるFPの40%を占める。これらは、 $UO_2$ よりも安定な酸化物をつくり、坩堝と反応してドロスを形成し坩堝表面に付着し、溶融金属を流し出すときに後に残る。この反応に必要な酸素は、CaOで安定化されたジルコニア坩堝からの移行により供給される。この結果、坩堝は酸素欠如し黒色に変化する。これらの反応はメルトリファイニング操作の時間と温度とが必要である。流後に残る物質はスカルと呼ばれる。それはFPだけではなくそれに混合している合金を含んでいる。スカルの量は操作条件による。それは、チャージ量の5-10%と予想される。

### (3) 溶析

溶融燃料に不溶な物質が色々な反応により生じ、ドロスに付着することにより除かれる。この例は、不溶性の炭化ジルコニウムを形成するZrとC（不純物として存在するかまたはこの目的のために添加する）との反応である。Zrは、予期されるFPの約10%である。

Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Snは、予期されるFP量の約1/4であるが、メルトリファイニングにおいては除去されない。これらは、ここでは、ノーブルメタル(NM)と総称する。この中には非常に強い放射能を有する核種が存在するため、全メルトリファイニングプロセスは、全燃料要素作製操作も同じく、生体遮蔽体の中で、行われなければならない。更に、強い放射能によるこれらの物質の自己発熱が、全操作の設計において考慮されなければならない。γ放射能を有する重金属元素が生成するため、FPの除去の程度によらず高燃焼度の発電炉の燃料に対しては、遠隔操作が必要なことが留意されるべきである。

メルトリファイニングされた燃料の炉へのリサイクルに関しては、NMの濃度が、

それを除去する手段がないために、連続的に増加する。このようなコントロールされないNMの蓄積を避けるために、燃料の一部が燃料サイクルにおいて取り出され、NMを除くために別途処理される。この副次的処理は、“ドラッグアウト”として設計される。ドラッグアウトプロセスは開発中であり、追って報告されるだろう。この結果生じるNMのリサイクル燃料中の定常濃度は、核分裂収率、燃焼度、ドラッグアウト比、核分裂性物質の量比の関数である。

燃料組成の変動を避けるために、計算された定常濃度のNMを含有する燃料を最初から使うことが方便である。これらのNMの混合物は、フィッシュウム(fissium)と呼ばれる。燃料中のフィッシュウムの濃度は、高範囲に変動する。数種の典型的なフィッシュウムの計算濃度を表1に示す。これらの合金の製造と構造が報告されている(14)。U-fissiumの合金が、高燃焼に耐え得る金属学的性質、照射安定性を有することが見いだされたことは、全く好運である。

有効な合金を生産するに必要なドラッグアウトのパーセンテージは、チャージ量の5-10%である。この量は、通常予期されるスカルの量に近いので、ドラッグアウトとして効かを使うことが合理的である。よって、メルトリファイニングにおいては、90%以上の流下収率は必要ではない。ドラッグアウトプロセスにおいては、全体の回収率を99%以上とするため、90%以上の収率が要求される。報告される実験のほとんどは、BBR-2用に選択された組成もしくはTcを除いて、5%のドラッグアウトに相当する組成で行われた。このシリーズの以下の報告において、強く照射されたU-fissiumに模擬された非放射性的の合金が核分裂で生成した放射性核種が存在するそれと等しく挙動することが示されるであろう。

FPにくわえて、Np, Pu更に重い元素の挙動が検討されなければならない。Puは、20%以上の濃度において、ほとんど定量的にUに従うことが見いだされた。これは、生成したPuは、リサイクル燃料中に効果的に留まるであろうことを意味する。Puをベースとする燃料に対してプロセスの拡張がこのように可能なのである。



## 結 論

その単純さによって、メルトリファイニングはEBR-2からの燃料の処理プロセスに選ばれている(4)。炉からの全燃料を扱い得るパイロットプラントが、炉に近接して建設中であり、炉と連結して運転されるだろう。そのようなプラント運転によってのみ、メルトリファイニングプロセスの経済的、技術的可能性が評価されるだろう。更に、パイロットプラントスケールでデモンストレーションされる最初の高温冶金プロセスとしてその運転の結果は、一般的に高温冶金処理の未来に決定的な影響を与えるだろう。EBR-2は、クローズド燃料サイクルで運転される米国 Power Demonstration program における最初の炉となるであろう。そのため直接的燃料リサイクルにおいて遭遇する問題の決定的評価はこの施設でなされるであろう。

TABLE I  
CALCULATED STEADY-STATE FISSION PRODUCT  
CONCENTRATIONS IN EBR-II FUELS<sup>a</sup>

Element	Calculated composition (weight %)		Selected com- position <sup>b</sup> of initial EBR-II fuel charge (weight %)
	For dragout (weight %)		
	5	10	
Zirconium <sup>c</sup>	0.3	0.3	0.1
Niobium <sup>c</sup>	0.01	0.01	0.01
Molybdenum	3.4	1.6	2.46
Technetium	1.0	0.5	0.0
Ruthenium	2.6	1.3	1.96
Rhodium	0.5	0.2	0.27
Palladium	0.3	0.1	0.19
Fissionium	8.1	4.0	5.0

<sup>a</sup> Basis: 2% of total atoms fissioned and fast fission yields as given in Ref. (13).

<sup>b</sup> Based on 50% U<sup>235</sup> content, 135-day irradiation, 15-day cooling, and 7% uranium make-up per cycle.

<sup>c</sup> A 50% removal in melt refining has been assumed for these elements.

## REFERENCES

1. H. M. Feder, N. R. Chellew, and M. Ader, "Progress in Nuclear Energy Series, Vol. III, Process Chemistry, 301-308" (McGraw-Hill, New York, and Pergamon Press, Ltd., London, 1956).
2. J. H. Schraidt, W. A. Rodger, M. Levenson, S. Lawroski, D. C. Hampson, J. E. A. Graae, L. F. Coleman, L. Burris, G. J. Bernstein, and G. A. Bennett, "TID-7534, Symposium on Reprocessing of Irradiated Fuels, 784-804" Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee, 1957).
3. L. Burris, N. R. Chellew, S. Lawroski, G. A. Bennett, A. A. Chilenskas, M. Ader, H. M. Feder, J. B. Knighton, I. O. Winsch, J. Wolkoff, and W. A. Rodger, *Proceedings of Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958*, Paper P/538.
4. M. Levenson, G. J. Bernstein, J. E. A. Graae, L. F. Coleman, D. C. Hampson, and J. H. Schraidt, *Proceedings of Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958*, Paper P/541.
5. F. H. Spedding, *et. al.*, MUC-NS-3068, undated.
6. G. Meister, U. S. Patent 2,756,138.
7. L. Brewer, UCRL-314 (1945).
8. A. Glassner, ANL-5750, Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois.
9. H. M. Feder, TID-7534, Symposium on Reprocessing or Irradiated Fuels, 667-718 (Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee, 1957).
10. F. S. Martin and G. L. Miles, "Progress in Nuclear Energy Series Vol. III, 291-300" (Pergamon Press, Ltd., London, or McGraw-Hill, New York, 1956).
11. E. E. Motta, see Ref. 10, page 309.
12. A. M. Aiken and D. E. McKenzie, see Ref. 10, page 316.
13. L. Burris, Jr., and I. G. Dillon, ANL-5742, Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois.

14. M. V. Nevitt and S. T. Zegler, *J. Nuclear Materials*, 1, 6 (1959).
15. J. H. Kittel, Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois (to be published).

## 4.2 Experimental Furnaces

### 概 要

「メルトリファイニングプロセスの開発に使用した6種の溶融炉について述べる。これらの溶融炉は、UまたはUの合金を、それらの物性（表面張力、耐火材酸化物との反応、除染性、鑄込み性、他）の研究中に、雰囲気による汚染を生じさせることなく溶融できる。」

メルトリファイニングプロセスの開発実験には、数種の異なるタイプの溶融炉が必要であった。これらの炉は、共通して多くの特徴を持っており、それらを、ひとつの報告としてまとめることとした。これらの炉の全般的に要求される設計事項は、Uとその合金を溶融するに十分な温度を用意することであり、高真空もしくは高純度の不活性雰囲気に保持する事である。後者は、良く知られている、高温でのUが残留ガスをよく吸収する性質を持っているため、必要不可欠な事項である。真空は、機械ポンプ、ブースター、油拡散ポンプの適切な組み合わせにより用意された。ポンプ系と溶融炉との間に油蒸気による汚染を最小限にするために、液体窒素冷却トラップが置かれた。精製したヘリウムのために採用されたシステムは、液体窒素で冷却して活性炭を通すことである。大型の溶融炉では、市販の高純度Ar(99.99+% )が、それ以上精製することなく使用された。水蒸気と酸素による汚染は、水素との燃焼の前後で露点法により測定した(1)。

炉の特殊な用途により、次のような準備がなされた。

- (1) 温度測定。—— オプカルピロメトリーとPt/Pt-10%Rhの熱電対が両用された。前者に対しては、放射率と実験的に決められた窓とプリズムの吸収に対して補正がなされた。
- (2) 圧力測定。
- (3) 肉眼観察。—— 窓がすぐ曇るため、窓にシャッターを設けた。
- (4) 溶融物サンプリング —— Wilson シールを通して、または、Arでフラッシュした小さな開口部をとおして、減圧したヴァイカーチューブ中に溶融物を吸引して行った。チューブは時々、耐性のセラミック材料でコーティングした。

- (5) 雰囲気サンプリング。—— 質量分析または放射化学分析用のサンプリングのため、真空ラインを炉に取り付けた。
- (6) 機械操作。—— これらは、インゴットの鑄込み、熔融物への固体物質の添加、高レベルの $\alpha$ 、 $\gamma$ 放射能のハンドリングの為の準備を含む。ファイナルな設計の発展進化は、図1-6に示してある。それらの特性のあるものは、表1に詳しく記してある。

図1に示した炉は、この実験室で原子炉で照射したU(up to 100g/t)を用いた最初のメルトリファイニング実験に使用したものである。必要な $\gamma$ 遮蔽は施してあるが、しかしそれに付加して、その当時(1953)照射したUを熔融する事は危険であるので、2次不活性雰囲気(Ar)を炉のチューブの回りに準備すべきである事を感じた。この用心は不必要である事が見いだされた。その炉は、メルトリファイニングプロセスで、主として、低濃度でのFPの運命を決定するために使われた。

図2に示した炉の目的は、いろいろのセラミック材料に関する熔融Uの熔融特性と付随する化学的相互作用を研究する事である。これは、セラミック小盤上に熔融し付着しているUの滴を写真にとること、操作後の小盤を検査することにより行われた。

図3に示した炉の設計は、実験室で利用できる最上にコントロールした雰囲気を用意する。それで、これは、高温で長時間が要求される研究に使用される。

中間スケールの高度に融通のきく熔融・鑄込みの炉を図4に示す。この炉は、F. J. Stokes Machine Companyで、この研究室で設計した仕様に従って建設された。これは、坩堝材料と熔融したUとの反応の定量的研究、fissium合金の製造、中間濃度レベルのFP挙動の研究に使用された。6-inの鋼鉄板の遮蔽により、照射した物質を用いた操作ができ、また、グローブフード中での炉システム全体のエンクロージャにより、Pu合金を用いた操作が可能である。Pu合金を用いて操作するときは、通常の水冷コイルではなく銅棒のインダクションコイルを用いる。これは、システムから水を完全に隔離し、金属-水反応事故の可能性を除去し、多量のPuの放出を緩和する為である。冷却しないコイルは、多量の核分裂性物質を扱うときの標準とした。

National Research Corporation(NRC)のスタンダードタイプの炉の設計を図5に

示す。

それは、5 kg以上のバッチサイズの本ルトリファイニング研究のために使用される。この炉は主として反応機構の研究とプラントの原型単位装置のプロセス設計データを得るために使用されてきた。

High Vacuum Equipment CorporationがANLの設計仕様に対して、炉(HVC炉)を製作供給した。この炉においては、坩堝、インダクションコイル、鑄型は可動性の炉のドアに設けられている。これは、 $\alpha$ 放射物質の容易なハンドリングが出来るようにグローブボックスの中に引っ張り込める。この炉のインダクションコイルは銅棒で作られている。

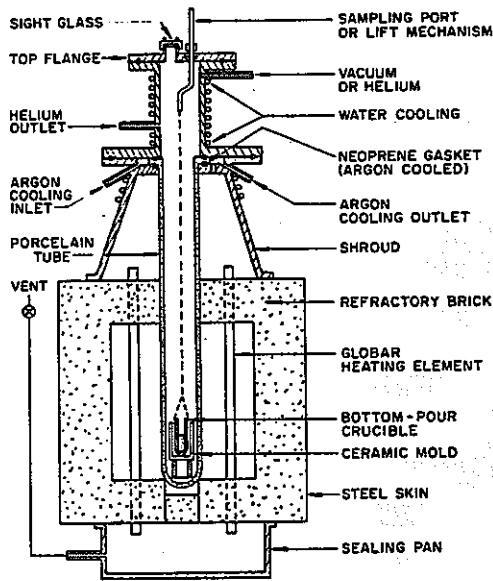


Fig. 1. Resistance heated tube furnace.

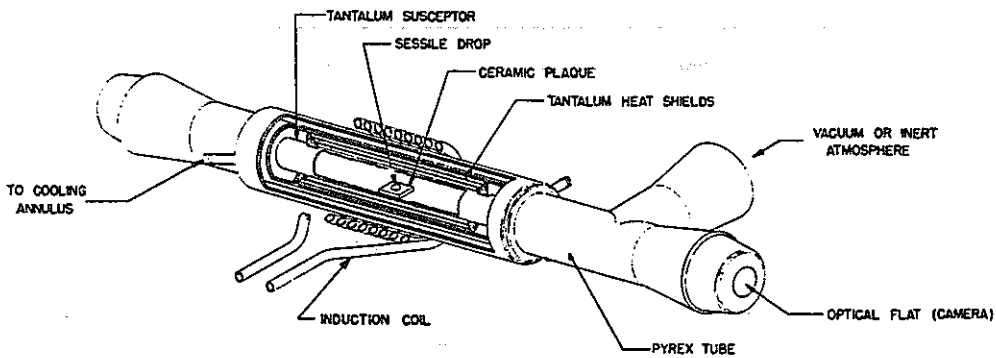


Fig. 2. Induction heated assembly for photography of sessile drops.

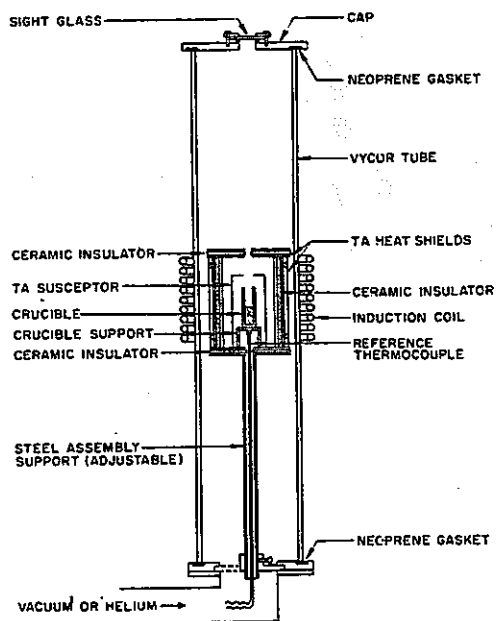


Fig. 3. Induction heated tube furnace.

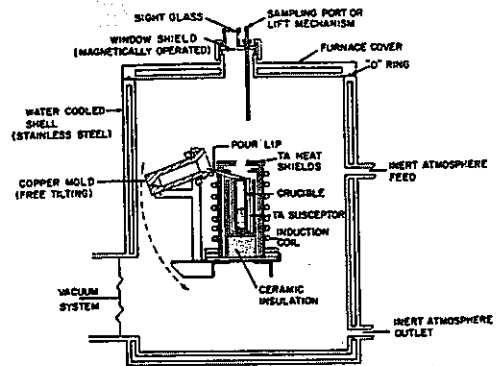


Fig. 4. Stokes melting and casting furnace.



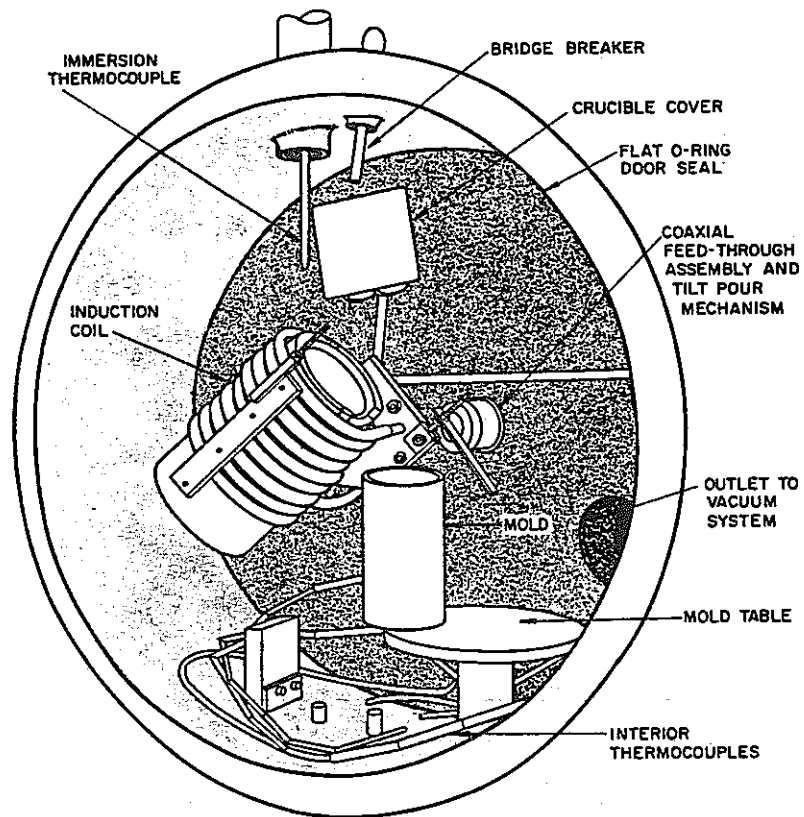


FIG. 5. Interior of NRC furnace with crucible assembly tilted for pouring.

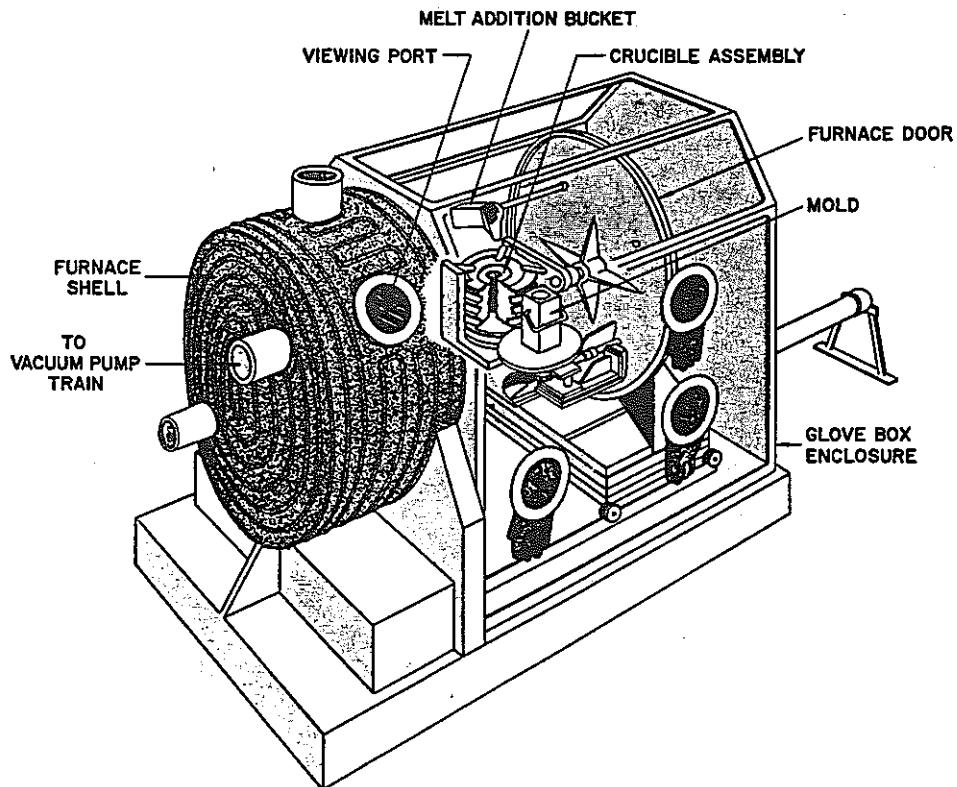


FIG. 6. HVC glove box furnace.

TABLE I  
EXPERIMENTAL FURNACES DESIGN AND PERFORMANCE CHARACTERISTICS

Furnace	Tube furnaces			Melting and casting furnaces		
	Porcelain tube	Sessile drop	Vycor tube	Stokes	NRC	HVC
Shown in Fig. No.	1	2	3	4	5	6
Normal melt weight	100 to 300 gm	2 gm U	300 gm U	0.3 to 1.8 kg U	2 to 5 kg U	5 kg U
Chamber size	Height 35 in. Diam 2 $\frac{1}{2}$ in. 3.3 liters	Length 42 in. Diam 3 in. 5 liters	Height 27 in. Diam 4 $\frac{1}{4}$ in. 8 liters	Height 27 in. Diam 20 in. 5.4 cu ft	Length 28 in. Diam 30 in. 9.8 cu ft	Length 30 in. Diam 30 in. 10.6 cu ft
Chamber material of construction	Porcelain	Pyrex	Vycor	347 SS	304 SS	304 SS
Special auxiliary equipment	Atmosphere sampling, helium purification, 4-in. steel biological shielding	Helium purification, photographic view ports	Helium purification	Atmosphere sampling, melt sampling, 6-in. steel biological shielding	Atmosphere sampling, repetitive melt sampling, automatic temperature programming	Glove box for handling high alpha materials, melt sampling
Heating method	Silicon carbide resistance units	15 kw induction <sup>a</sup> 10 kc	15 kw induction <sup>a</sup> 10 kc	15 kw induction <sup>a,b</sup> 10 kc or molybdenum resistance	20 kw induction <sup>a</sup> 4.2 kc	15 kw induction <sup>a</sup> 10 kc solid copper coil
Power required for normal operation	4 kw	4 kw	8 kw	7.5-kw resistance; 3-kw induction	12 kw	7.5 kw
Susceptor	None	Tantalum 30-50 mil	Tantalum 10-50 mil	Tantalum or molybdenum 10-50 mil	Tantalum 20-50 mil or graphite	Tantalum 20-50 mil
Insulation	Refractory brick	Tantalum heat shields	Tantalum heat shields	Tantalum or molybdenum heat shields	Magnesia or fiberfrax, <sup>c</sup> tantalum heat shields, zirconia grain	Magnesia, fiberfrax or zirconia grain
Maximum normal operating temperature	1350 C	1400 C	2000 C	1450 C	1500 C	1400 C
Temperature measurement	Optical pyrometer, Pt/Pt-10% Rh thermocouple	Optical pyrometer, Pt/Pt-10% Rh thermocouple	Optical pyrometer, Pt/Pt-10% Rh thermocouple	Optical pyrometer, thermocouple, Pt/Pt-10% Rh	Optical pyrometer, Pt/Pt-10% Rh thermocouple, Chromel Alumel thermocouple	Pt/Pt-10% Rh thermocouple
Atmosphere	Helium	Helium or vacuum	Helium or vacuum	Helium or vacuum	Argon or vacuum	Argon or vacuum

TABLE I—Continued

Furnace	Tube furnaces			Melting and casting furnaces		
	Porcelain tube	Sessile drop	Vycor tube	Stokes	NRC	HVC
Vacuum pumps: diffusion booster mechanical	9.4 liters/sec None 1 liter/sec	290 liters/sec None 250 liters/min	650 liters/sec None 250 liters/min	6 in.-1620 cfm 4 in.-610 cfm 60 cfm 15 cfm	None 4 in.-430 cfm 14.7 cfm	None 6 in.-1100 cfm 47 cfm 3.6 cfm
Ultimate vacuum	$5 \times 10^{-5}$ mm cold, $10^{-3}$ mm with melt at 1300 C (at vacuum manifold)	$10^{-6}$ mm with melt at 1400 C (at furnace orifice)	$10^{-6}$ mm cold, $3 \times 10^{-6}$ with melt at 1400 C (at vacuum manifold)	$3 \times 10^{-6}$ mm cold, $1 \times 10^{-4}$ mm with melt at 1300 C (at furnace orifice)	$5.5 \times 10^{-4}$ mm cold, $1.1 \times 10^{-3}$ with melt at 1200 C (at vacuum manifold)	$2 \times 10^{-5}$ mm cold or with melt at 1200 C (at booster pump)
Leak rate (at absolute pressure of $100 \mu$ or less) <sup>d</sup>	0.007 cc/hr cold and 0.73 cc/hr at 1200 C	Not determined	0.16 cc/hr cold, 0.5 cc/hr at 1200 C	2.15 cc/hr	2.55 cc/hr	6.3 cc/hr
Vacuum measurement	Ionization or thermocouple gage	Ionization or thermocouple gage	Ionization or thermocouple gage	Ionization or thermocouple gage	NRC Model 520 alphasatron, thermocouple gage	Ionization or thermocouple gage
Pouring method	Bottom pour	None	None	Tilt or bottom pour	Tilt or bottom pour	Tilt pour
Mold	Ceramic or graphite	None	None	Copper, graphite	Graphite, copper, steel	copper

<sup>a</sup> Motor-generators of the stated frequencies were used.

<sup>b</sup> Water-cooled induction coils normally used except when handling large amounts of plutonium.

<sup>c</sup> Fiberfrax is the trade name for an alumina-silica fibrous material manufactured by the Carborundum Company.

<sup>d</sup> Leak rate was normally measured by observing the rate of increase of pressure with time.

REFERENCE

1. L. P. Pepkowitz, *Anal. Chem.* 27, 245 (1955).

### 4.3 Preparation of Experimental Alloys

#### 概 要

「UとZr, Nb, Mo, Ru, Pd(uranium-fissium)との複合金が、インダクション溶融・鋳込みによって製造された。PuとCeの合金も研究された。均一なインゴットにおいて、合金元素の良好な回収が達成された。この研究で達成された手法は、EBR-2のコア物質を準備するために使われつつある。」

金属燃料元素が中性子照射の点から取り上げられるとき、核分裂プロセスは、多くの合金組成の金属マトリックス中への混合過程であるといえる。そのような合金の組成は照射歴と続いて起こる崩壊に従ってきまる。これらの合金の研究は、極めて強い放射能のために困難であった。これらの困難性を避けるために、一連の実験用の合金が作られた。これらの合金は、照射された燃料中に見いだされるであろう濃度で非放射性的の同位元素のFPを含んでいる。

メルトリファイニング研究の為に重要な事は、U-fissiumの合金であって、その製作については詳細に研究されてきている(1)。これらの合金を製造する方法は、組成物をインダクション加熱とともに溶融する事である。

この理由は、合金元素の密度はUよりも少なく(表1)、それらは、溶融物の上に浮く傾向があり、そこでは、雰囲気中の不純物との反応の機会が大であり、ドロス中へロスするのである。この理由で、合金元素の仕込のいい方法は、炉の底にそれらを置き、その上に重いUをおいてそれらに重みをかけることである。Zr, NbをUの下に置いたものは、上置きに比べ、Uと合金を作る元素の量は、対照である仕方よりも約倍であった(2)。

合金を作る元素は、Uよりも高い融点を持っており、そのため、合金形成速度は、固体元素の液体Uへの溶解速度に依存している。これらの元素の溶解は、拡散プロセスを制限する表面酸化物膜の存在により妨げられる。そのような膜の形成は、溶融の間、不活性雰囲気準備する事により少なくてできる。

小バッチのU-fissium合金が前報に記載したStokes NRCとHVCの炉(3)を用いて製造された。EBR-2向けの燃料合金を作るのに使われる方式をテストし改良するため、30シリーズの10kg

規模のU-fissium合金の製造が、遠隔操作性を研究するために作られたAr雰囲気の中で行われた(4)。チャージは、3/8-inの厚さの炭素サセプターの中の圧縮成型されたCa安定化ジルコニア坩堝の中で、10-kcのインダクション電流により溶融された。溶融したチャージの高さに対する坩堝の高さの比(3:1)により対流によるチャージの混合と均一化が促進された。一定の時間、溶融物は1400°Cに保持された後、炭素で覆われた銅または炭素製の鋳型に流し込まれた。鋳型の底部の小さいざざざが容易にはずす事の出来る鋳込みにおけるProtusion (突き出し部?) 形成のために設けられた。

合金組成物の回収量と鋳込みインゴットの均一性を決める為、かなりの量のサンプルの分析が行われた。これらのインゴットのうち、最初の8個は、次のように4部分に分けてサンプリングされた:上部, 中部, 底部のスライスと各インゴットのベースのProtrusion-Castである。分析結果は表2にのように、インゴットは均一であり、Protrusionサンプルはインゴットの組成を代表している。残りの20のインゴットについては、Protrusionのサンプルのみを使用した。

全30のランの合金元素の平均回収量を図3に示す。3種類の分析手法が、いくつかの組成の合金に対してそれらの精確さをクロスチェックするために用いられた。化学分析, 発光分析, 蛍光X線分析の詳細は、追って報告される。Nbは分析していない。Uと低融点の共晶を形成する(5)Ru, Rh, Pdは分析精度の範囲内で定量的に回収された。Uよりも高融点の合金を作る元素, Mo, Zrは、それぞれ、96%, 85%で回収された。

Zrは、ジルコニウムカーバイドの溶析によりロスされ得る事が、以降の報文で示されるだろう。しかし、これらのランで使用したU中のCの量は100ppm以下であるため、炭化物形成は起こっていない。

Pu合金製造が研究された。理由は、PuがUの燃料の中で、U-238の中性子捕捉により作られるからである。それ以上に、将来、20%以上のPuを含む合金が高速増殖炉のコア燃料として使用されるだろう。20%以上のPu(m. p. 640°C)がUに置換された実験が行われ、定量的に合金精製が起こる事が示された。

メルトリファイニングにおけるCeの挙動を研究する目的で、Ce(-0.6%)をその合金を形成するためにU-fissiumに加えた実験が行われた。Ceは、核分裂プロセスで創られるYと希土類元素のスタンドインとして選ばれた。Ceは、通常の溶融方式により容易に除かれるた

め、Ceを含む合金の製作には、二段階の操作が必要であった。最初のステップは、前に述べたようにfissium合金を作る。第2ステップは、1時間半の間、Ceを添加した合金を1200°Cで再溶融させる。添加したCeの65%が回収される。より高い温度、より長い保持時間は、回収率を低下させる。再溶融の操作の間、Zrの最終のインゴット中の含有率はノミナル値の55%にまで低下した。

fissiumを含む10kg規模の濃縮Uを作るシリーズが進行中である。これらのランは、最初のEBR-2のコア燃料を準備するだろう。これに加えこれらのランは、fissium合金製造の統計的評価のためのデータを提供するであろう。

TABLE I  
SOME PHYSICAL PROPERTIES OF ALLOYING ELEMENTS

Element	MP (C)	Density (25 C)
Uranium	1133	18.9
Molybdenum	2625	10.2
Ruthenium	2450	12.2
Zirconium	1850	6.4
Palladium	1555	12.0
Rhodium	1955	12.5
Niobium	2415	8.6

TABLE II  
HOMOGENEITY OF EXPERIMENTAL ALLOYS

Sample location	Per cent of nominal composition			
	Zr <sup>a</sup>	Mo <sup>a</sup>	Ru <sup>a</sup>	Pd <sup>a</sup>
<i>Top</i>				
Range	74-102	83.8-103.2	97.4-105.5	76.4-104.2
Average	85.5	97.6	101.3	94.6
Average deviation	±6.9	±5.5	±2.6	±6.9
<i>Middle</i>				
Range	56-88	92.4-107.2	95.9-106.0	71.5-103.7
Average	74.6	99.0	101.4	93.8
Average deviation	±7.1	±4.6	±2.7	±7.7
<i>Bottom</i>				
Range	59-90	82.5-105.3	96.4-110.0	75.7-104.9
Average	76.1	97.0	102.8	94.9
Average deviation	±10.6	±6.6	±3.6	±7.2
<i>Protrusion</i>				
Range	61-101	95-103.2	97.4-104.6	71.5-104.2
Average	80.8	98.7	101	93.4
Average deviation	±10.5	±2.4	±1.4	±7.6

<sup>a</sup> Nominal composition (w/o): Zr-0.10, Mo-2.46, Ru-1.96, Pd-0.19, Rh-0.28, Nb-0.01.

TABLE III  
RECOVERY OF ALLOYING ELEMENTS IN CAST FISSION INGOTS<sup>a</sup>

Element	Nominal composition (w/o)	Per cent of nominal composition		
		Chemical	Emission spectrography	X-ray fluorescence
Molybdenum	2.46	96.1 ± 2.5	95.9 ± 4.2	97.2 ± 2.4
Ruthenium	1.96	99.0 ± 2.5	103.7 ± 1.9	98.1 ± 1.8
Rhodium	0.28	—	97.0 ± 3.9	—
Palladium	0.19	99.0 ± 3.2	97.4 ± 3.8	—
Zirconium	0.10	86.2 ± 11.9	—	83.7 ± 9.5
Niobium	0.01	—	—	—

<sup>a</sup> Held 1 to 4 hr at 1400 C in pressed zirconia crucibles and top poured.



## REFERENCES

1. L. Burris, H. M. Feder, S. Lawroski, W. A. Rodger, and R. C. Vogel, see page 493 in this issue, Paper No. I.
2. R. E. Macherey, C. H. Bean, N. J. Carson, Jr., and J. R. Lindgren, ANL-5629, Manufacture of Fuel Plates for the Experimental Boiling Water Reactor.
3. G. J. Bernstein, G. A. Bennett, N. R. Chellew, and V. G. Trice, Jr., see page 496 in this issue, Paper No. II.
4. J. H. Schraidt, W. A. Rodger, M. Levenson, S. Lawroski, D. C. Hampson, J. E. A. Graae, L. F. Coleman, L. Burris, G. J. Bernstein, and G. A. Bennett, TID-7534, Symposium on Reprocessing of Irradiated Fuels, 784-804, Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn. (1957).
5. M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys" (McGraw-Hill, New York 1958).

#### 4.4 Interaction of U and Its Alloys with Refractory Oxides

##### 概 要

「5個の耐火材料の酸化物上に付着した液体Uの滴を写真撮影で調べた。溶融過程での体積膨張(ca. 3%), 溶融状態での接触角( $135 \pm 3^\circ$  in each case), 液体の表面張力( $826 \pm 10\%$  dynes/cm.)が決定された。液体Uとアルミナ, マグネシアは, 化学量論的に予想された生成物を与えた。ジルコニア, トリア, ベリリアは, 酸素欠乏した小盤とほんの少量の溶液中の相当する金属をもたらした。動力学と反応機構が検討された。これらの現象に関する合金形成の効果は注意を引くものである。」

耐火材料酸化物と溶融したU, その合金との相互作用を研究する理由は次の2つによる。第1に, これらの反応は, メルトリファイニングプロセスにおいて重要な役割を演ずる。第2に, 通常の溶融, 鋳込み操作での相互作用によるUの汚染に関する定量的データは, 本質的に重要課題である。温度範囲1140-1330°Cにおいて, 高密度の, 高純度のアルミナ, マグネシア, ジルコニア(Ca 5%), ベリリア, トリアが研究された。研究された現象は次である。(a) 耐火物との濡れ性; (b) 反応生成物; (c) 反応機構; (d) 反応の動力学; (e) Uへの添加物の合金形成への効果。

##### 実験手法と結果

耐火物は, 入手し得る最も純粋な市販材料を用いて, 坩堝と小盤に製作した。熱処理した耐火物のかさ密度は70から97%へ変化した。使用に先だって, これらの対象物は, 1400°C,  $1\mu$ 以下の圧力で脱ガス処理された。実験を通じて, 炭素については39ppm, 酸素と窒素は11ppmの最大含有量のUを使用した。この高度な純度標準の採用の理由は, C, N, Oが溶解度以上に存在するとき, Uと結合してドロスを形成し, 融体から析出するか, 容器の壁に付着する可能性があるからである。それらの現象のいずれもせっかくの観察の価値を無にしてしまうかもしれない。全ての実験は,  $0.01\mu$ 以下の真空下, もしくは, 高度に

純化したHe雰囲気下で行われた。

2つのタイプの実験を行った。最初は、研磨した小盤上に、少量の金属(-2g)を溶融し、付着した滴を形成させる実験である。これらの実験は、溶融Uの表面張力、その耐火材に対する濡れ性、反応の定性的な情報を提供した。第2の実験では、耐火材坩堝で500-gの物質を加熱した。これらの実験では、反応の動力学に関する定量的データを得る。これらの実験に使用した炉については、すでに記述されている(1)。

### Uの表面張力と耐火物の濡れ性

濡れ性は、反応に関与する全面積の決定要因であるから、多孔性の物質(耐火物)と溶融金属との反応において、重要な反応をコントロールする変数の一つである。溶融金属による耐火物の濡れは、付着した溶融金属の滴の挙動に注目した肉眼観察と写真撮影により観察した。図1は、溶融した直後に撮ったトリア上のUの付着滴の写真である。

液体Uの5種の耐火物上での接触角は、おおよそ、 $135^\circ$ であった。RuまたはMoの5%合金の接触角は、ジルコニア、トリア上で、同様に $135^\circ$ であった。アルミナ上では、これらの合金の接触角は、 $90^\circ$ を少し越える程度であった。

Uによるこれらの耐火物の当初の濡れ性は、それゆえ、反応速度を決定する重要な因子ではない。ただ、先に述べたように、アルミナ上の合金の場合は、濡れ性は、反応を加速するに可能な要因であることが期待される。溶融金属と耐火物との広範囲な反応の後で生じる濡れの現象は、この付着滴の方法では、容易には研究できない。

観察した、溶融Uの、最大直径、最大高さ、ベース面積、接触角、推定密度をつかい、N. E. Dorseyの関係式(2)により、トリアとジルコニア上での液体Uの表面張力は、 $825 \pm 10$  %dynes/cmと計算された。Uの表面張力のこの値をつかい、トリア、ジルコニア、マグネシア、アルミナへの接着仕事は、 $240 \pm 20$  %erg/cm<sup>2</sup>であることが見いだされた。4種の盤に対する接着仕事の値が類似している事は、この接着仕事は、(1)溶融Uとクローズパックの酸素イオンとのつながり(3)の特質、(2)液体Uとそれぞれの盤との間に形成されるU酸化物の薄い膜のどちらかによるものであるだろう。

写真から液体と固体の滴の見かけの体積を測定する事により溶融に関するUの体積膨張

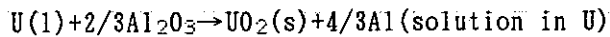
にたいして約3%の値が得られた。この量は以前に報告されていないと思われる。

## 反応機構

### (1) アルミナ

Uを、高密度の再結晶化させたアルミナ小盤上で溶融させるときは接触した部分は熔けるが残りの小盤は変化しない。一様な薄い反応層がこの部分を覆っている。反応層の顕微鏡写真を図2に示す。その部分は、U、ボイドと $UO_2$ からなる。後者は、X線回折により、同定した(f. c. c.,  $a=5.470\pm 0.001\text{\AA}$ )。

不活性雰囲気下での反応式は、固まった金属中のAlと反応層の酸素の分析により次である。



実験を真空下で行ったとき、重量ロスから、気化生成物はおそらく $Al_2O$ が形成されている形跡がある。

### (2) マグネシア

Uを、高純度マグネシア上で溶融させるとき、中間反応域はアルミナ上に形成されたそれと同様である。溶解は同様に進行し、多くの割れ目とボイドを含むウラニアとの反応層が形成される。低密度のマグネシアの顕微鏡観察の結果では、金属は小孔中に流れ込んでいる。これらの実験に置いて、重量ロスが観察された。これはマグネシアの気化に起因する。MgによるUの測定し得る汚染は無いが、しかし、急冷したUのインゴット中には、Mg蒸気の発生によるブローホールがある。Mgの完全な気化を別にすると、アルミナとの反応とマグネシアとの反応は同様である。

### (3) トリア，ベリリア，ジルコニア

トリア，Ca安定化ジルコニア，ベリリアの観察は、それらが多くの似通ったところがあるため、同時に行った。どのケースも、オリジナルな中間層上に反応生成物が生じ、溶解現象はなかった。反応が進むにつれて、耐火物は次第に黒くなった。黒くなった場所は、反応域に近接した暗い領域をもつ鋭い境界で分けられた異なる濃淡を示す2つの領域から成っている。これを図3に示す。暗い前域の進行は全方

向におよんでいる。一時間で、外側の境界の貫通は、トリアで8mm、ジルコニアで30mmであった。

これらの耐火物の顕微鏡観察では、黒化は、粒界における物質の凝集を伴っている。Uの痕跡は黒くなった領域では発見されていない。黒くなった小盤は空気中での加熱により元の色にもどるが、真空中の加熱ではもどらない。Th, Zr, Beは、U中で見いだされるが、その量は、2酸化ウランとして見いだされる酸素の量から計算される量に比し非常に少ない。

これらの観察から、液体Uとトリア、ベリリア、ジルコニアとの反応機構は、酸素イオンの優先的な移行、特に粒界からの、U酸化物の生成が行われる反応界域への、移行によって進行する反応である。黒くなった相は、既知の酸素欠乏相であることが同定されている。Domagala, McPhersonは、Zr-O系の研究を行い、ジルコニアの低安定限界は、 $ZrO_{1.7}$ であることを見いだした(4)。Ca安定化ジルコニアにおいては、 $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ がすでに達成されている。これらの物質における酸素の拡散性は測定されている(5)。Th-O, Be-Oの系では、酸素欠乏域での定量的評価はされていない。もし、酸素欠乏相の安定下限界に達するまで十分に移行が起こるのであれば、さらなる酸素イオンのロス、粒界における盤の金属の生成をもたらすであろう。より暗い内部領域は、これが生じている事を推定させる。表1に、5種の耐火材に対して観察と提案した機構とをまとめた。図4に非化学量論的反応機構を図解的に示した。

#### 純Uとの反応の動力学

熔融Uは、Al, Be, Th, Zrにより、それらの酸化物との反応の結果、汚染される。汚染の程度が、それらの酸化物の坩堝で500gのUのロットを熔融させ、時間、温度、接触面積の関数として研究された。熔融物の混合を最少にするため、抵抗加熱を使用した。

##### (1) アルミナ

最初に、アルミナの汚染は、熔融物に接触している坩堝の面積に比例する事が明確になった。図5に、時間と温度の関数として、熔融物の汚染を $mg/cm^2$ 接触面積で

示した。溶解は、短時間の早いアタックの後、一定速度で進行する。形成されたU酸化物の反応層は防御しない。

活性化エネルギー $48.2 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$ は、等温でない期間(5-15min)を補正して計算した。

## (2) トリア, ベリリア, ジルコニア

Uがトリア, ベリリア, Ca安定化ジルコニア坩堝で溶融される時、汚染は遅い速度で進行する。ベリリア, トリアの汚染データを図6に示す。汚染速度は時間と共に増加する事がわかる。検討中の反応の非化学量論性のゆえに、中間領域での小盤の金属の濃度は常に増加せねばならない。そこで、溶融物中の金属の汚染の速度が中間領域の金属の濃度に比例するならば、汚染と時間とは放物線の関係になるだろう。これらの結果はそのような関係を確信させる。

同様の実験でのZrによる汚染は検出限界以下であった。この重要な結果は、メルトリファイニングにおける坩堝材料として、Ca安定化ジルコニアの使用の決定に強く影響する。

## U合金との反応動力学

合金元素の添加は、しばしばドラスティックに腐食挙動に影響する。

### (1) アルミナ

合金Uのアルミナによる汚染について、同様な条件での、合金でないUとの比較を図7に示す。腐食速度は、Zr, Th, Moの添加により増加する。後者の元素に対しては、増加原因は部分的には坩堝のより大きな濡れ性による可能性がある。

炭素または希土類元素を添加したときのAl汚染の減少は、反応層の性質に関連する。炭素合金の実験からの反応層は、チャージされた物質に比し、炭素含有量において5倍の増加を示す。接触領域をコーティングする炭化ウランの生成は、たぶんアタックを減少させる。同様に、Ce合金は、fissium元素の添加の有無に係わらず、濃い黄色の酸化セリウムの結晶層を形成し、それは、接触領域をコーティングする。このコーティングは充分長く加熱した後は溶融物中に分散する。fissium合金からの

Ceの優先する酸化速度は、このシリーズ中のあとの報文中に記載されるだろう。

(2) ベリリア, トリア

U合金とUとの、ベリリアとトリアによる汚染の比較を図8に示す。トリア中で少量のRu, Moを含むU合金を溶融したときある程度の反応速度増加がある事が注目される。同じ合金をベリリア内で溶融したときは、純Uに比し汚染はほとんど変化しない。ベリリアは、Ce合金の場合、純Uに比し20倍早くアタックされる。これらの実験のデータは、あまりにも断片的であるので、変動を一般化する事は出来ない。

### 結 論

アルミナ, マグネシア, ジルコニア, ベリリア, トリアは、液体Uに濡れる。接触角は $135^\circ$ である。アルミナ上, 5%MoまたはRu合金の場合のみ, 小さい接触角( $90^\circ$ より少し大)が観察された。液体Uの界面間表面張力は,  $825 \pm 10$  dynes/cmであった。Uのそれらの小盤との接着仕事は,  $240 \pm 20$  ergs/cm<sup>2</sup>である。溶融に関するUの体積膨張はおおよそ3%である。

アルミナとマグネシアは、Uと一定速度で反応して、防御効果の無い二酸化Uの層を形成する。その量は、気化したMg, 溶解したAlに相当するものである。アルミナとの反応の活性化エネルギーは,  $48.2 \pm 0.6$  kcal/molである。

トリア, ベリリア, ジルコニアは、固体中への酸素イオンの拡散を要する非化学量論的過程により主としてUと反応する。溶融U, U合金の小盤の金属による汚染は少ない。

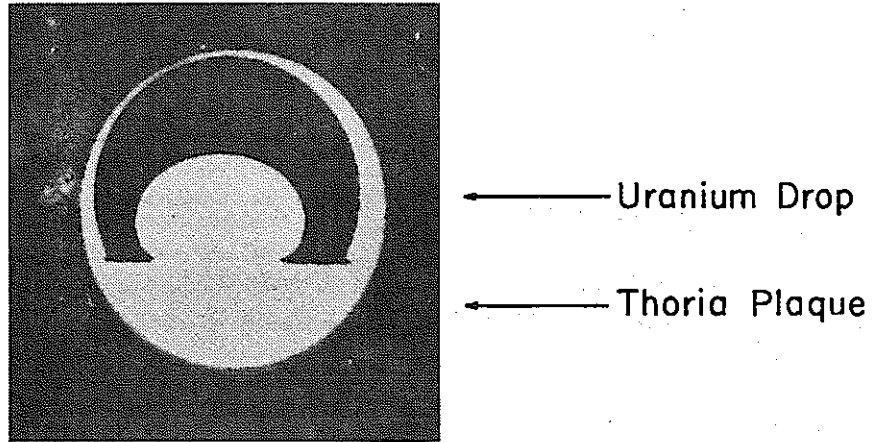


FIG. 1. Sessile drop of urania on thoria.

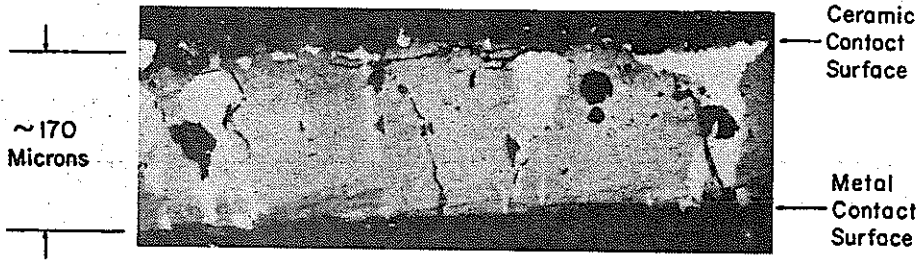


FIG. 2. Layer formed by reaction of uranium on alumina.

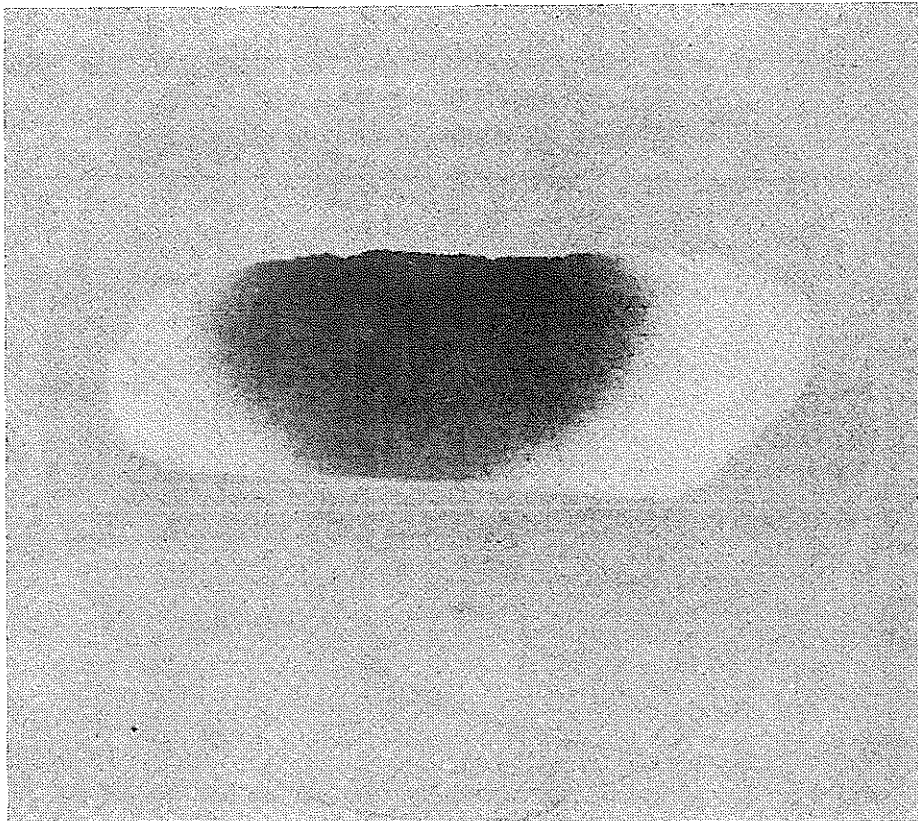


FIG. 3. Zirconia plaque after reaction with uranium (cross section)



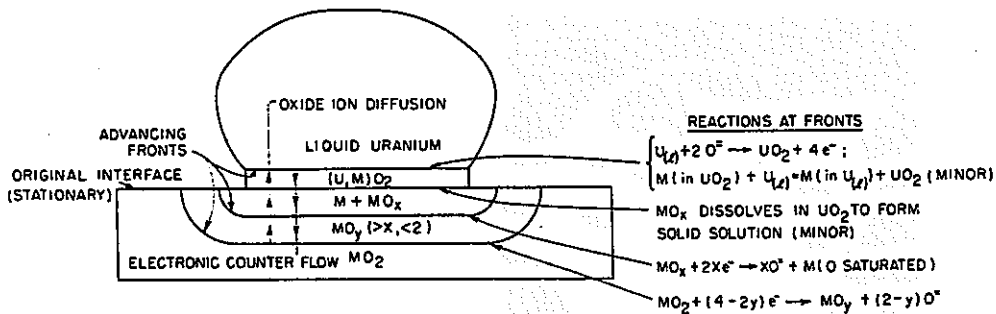


Fig. 4. Proposed mechanism for nonstoichiometric reactions (schematic)

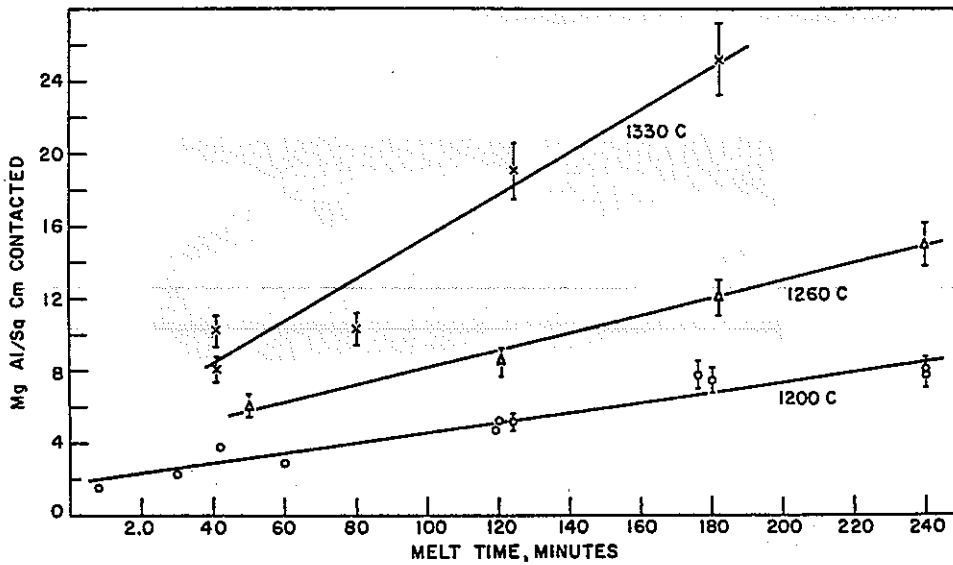


Fig. 5. Contamination of molten uranium by aluminum

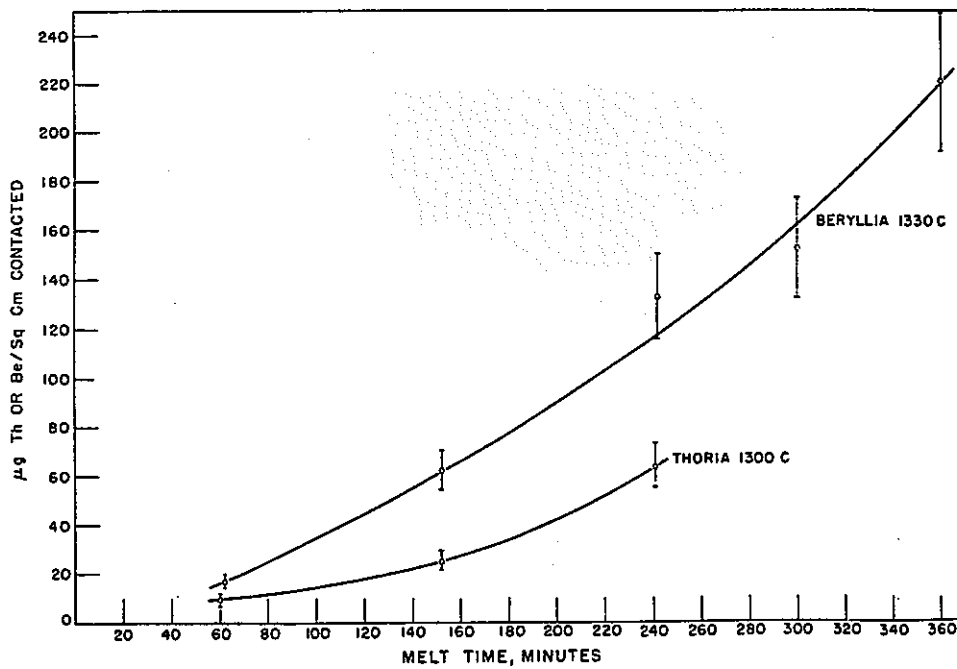


Fig. 6. Contamination of molten uranium by thorium or beryllium

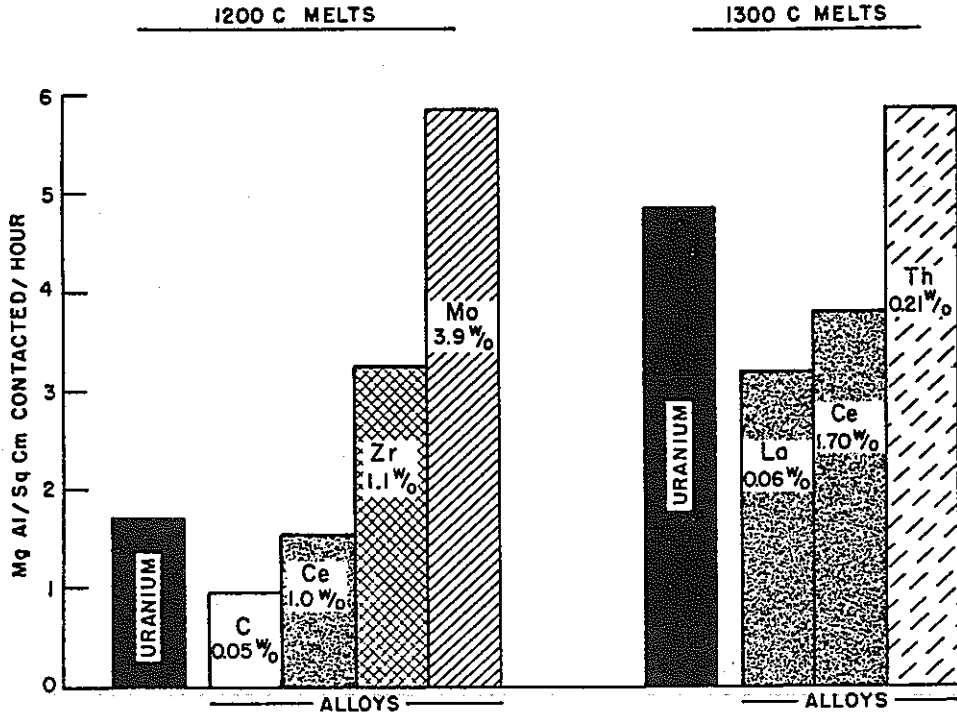


FIG. 7. Typical contamination of molten uranium alloys by aluminum. Crucible: Morgan Triangle RR recrystallized alumina; charges: maximum impurity—39 ppm carbon, 5 ppm nitrogen, 11 ppm oxygen; conditions: helium atmosphere.

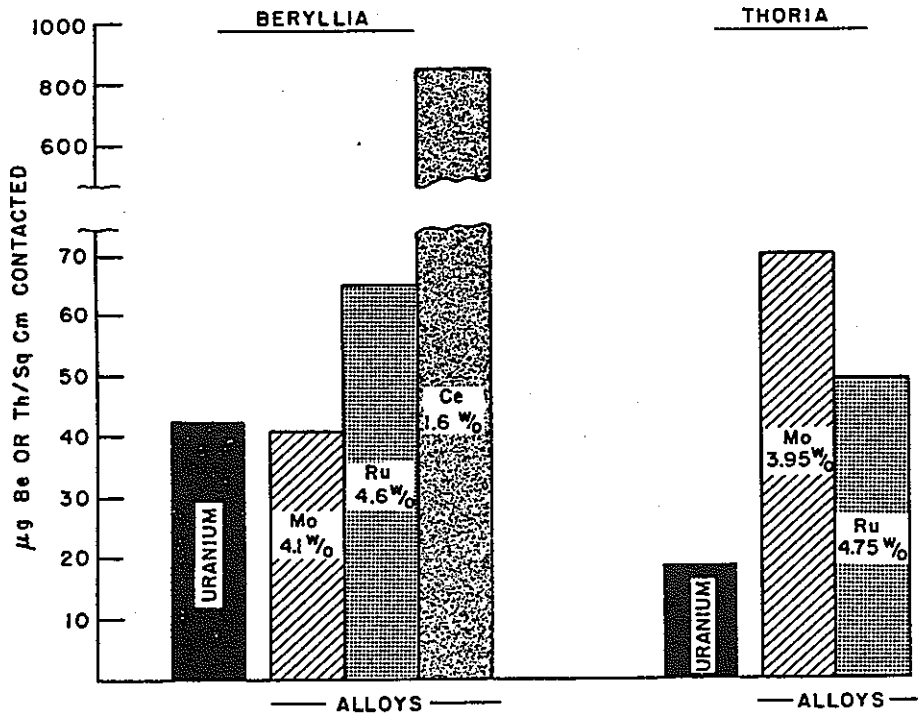


FIG. 8. Typical contamination of molten uranium alloys by thorium or beryllium (1300°C—2 hr). Crucibles: slip cast charge: maximum impurity—39 ppm carbon, 5 ppm nitrogen, 11 ppm oxygen; conditions: helium atmosphere.

TABLE I  
REACTION OF URANIUM AND REFRACTORY OXIDES AT TEMPERATURES BELOW 1400°C

Oxide	Interface	Reaction products formed	Remarks
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Undercut	UO <sub>2</sub> + Al in uranium solution	Stoichiometric reaction
MgO	Undercut	UO <sub>2</sub> + volatilized Mg	Stoichiometric reaction
ThO <sub>2</sub>	Reaction layer above original interface	UO <sub>2</sub> + metal in uranium solution + oxide deficient substrates	Progressive refractory blackening; bleached by heating in air. Non-stoichiometric reaction; oxide ion migration mechanism.
BeO			
ZrO <sub>2</sub>			

## REFERENCES

1. See Paper II on page 496. this issue.
2. N. E. Dorsey, *J. wash. Acad. Sci.* 18 (1928).
3. D. T. Livey and P. Murray, *Plansee Proc.* 375 (1955).
4. R. F. Domagala, D. J. McPherson, *J. Metals* 200, 238 (1954).
5. Kingery, Pappis, Doty, and Hill, *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 393 (1959).

#### 4.5 Yield of Fissionable Material upon Pouring

「メルトリファイニング後、铸込んだインゴットとしての金属の回収について、坩堝のサイズと幾何学的形状、時間-温度サイクル、炉雰囲気純度の純度、チャージ中の非金属元素の存在、を関数として研究した。パイロットプラントの操作のため選定した操作条件で、要求される回収率の達成、定状状態組成の燃料のリサイクルは確実に出来る。」

メルトリファイニングの重要な局面の一つは、インゴットとして流し出される燃料の量である。精力的な研究が、いろいろな条件下で期待される収率を決定するために行われた。

収率に影響する変動要因は、チャージサイズと幾何学的形状、坩堝材料、時間と温度のサイクル、炉の雰囲気純度である。これらの制御できる変動要因以外に、チャージ物質中の炭素の、酸素の効果が評価されねばならない。似通った実験が数多いため、類似した条件の実験の平均的な結果をこのペーパーを通して報告する。

この仕事は、このシリーズの2番目のペーパーに記述したセミワークスケールの炉(1)と、フルスケールのプラントモックアップの炉(2)で行った。チャージ物質は、U-fissioniumであり、Ceはほとんどのケースにおいて添加した。

##### チャージサイズと幾何学的形状

前に述べたように(3)、坩堝と液体Uとの反応の程度は、接触面積に比例する。チャージの幾何学的形状の影響を最少にするために、ここで報告する全ての実験は、濡れた坩堝の面のチャージ重量に対する比は2倍より少なくしか変動しないように、チャージ量を調整した。この制限の効果により、最大の誤差は、0.25%以下である。

##### 坩堝材料

メルトリファイニングプロセスにおいて使用するため、アルミナ、マグネシア、トリア、ベリリアとCa安定化ジルコニアが試験された。このシリーズの前のペーパーで論議した理

由により主な検討努力はマグネシアとジルコニアに傾注された。結果を表2に示したが、ドライプレスのジルコニアが、収率に関して少し有利なように見える。

#### 時間と温度サイクル

図3にU-fissium合金（Ceをいれた場合と入れない場合の両方）を使ったメルトリファイニングランにおける溶融時間と温度の、収率に関する効果を示す。これらのランは、高純度Ar(99.99%)雰囲気下ドライプレスジルコニア坩堝、1300と1400℃で行った。結果は、温度が高いほど、保持時間が長いほど、そしてCeを付加すると収率が減少する事を示している。壁に形成された酸化セリウムはかなりのメタルを包含するため、収率の低下を生じさせる。U-fissium合金からのCe除去の動力学は後のペーパーでカバーされる。

冶金の実業務で、流し込み時の溶融物の流動性は、完全に坩堝を空にする事に影響する事が知られている。U-fissiumをジルコニア坩堝中、1400℃、3.5時間で溶融させ、1200, 1300, 1400℃で流し込む一連の実験が行われた。表4は、より高い温度で流し込むことにより、約1%平均収率が増加する事を示している。

#### 炉雰囲気純度の純度

炉の雰囲気中の窒素の、収率への効果をみる実験を行った。表5は、高純度アルゴンを95%アルゴン、5%窒素に置き換えた場合の効果を示している。窒素を含んだこの雰囲気は、予期される最悪の状況の組成に相当するものである。

収率に関する不利な効果は、酸素、水蒸気、他の酸素供給源、例えば、一酸化炭素についても、予想される。それゆえ、メルトリファイニングの操作に置いては、高純度のアルゴンのもとで溶解する注意が払われる。これは、ミクロンオーダーの圧力まで炉の系を減圧し、高純度のアルゴンで大気圧よりも少し加圧することによって達せられる。また、メルトリファイニングの炉の設計に置いて、その建設に使用されるどんな炭素材料も一酸化炭素を生成せしめる炉材料と反応する事がないように、注意が払われるべきである。

## 炭 素

EBR-2の最初のローディングの炭素含有量は、低い(<100ppm)と予想されている。しかし、メルトリファイニングにおいて、ジルコニウム除去のため、炭素の添加が必要かも知れない。この場合、添加された炭素はメルトリファイニングプロセスにおいて残存し、燃料中の炭素量は、一定量になるまで増加するかも知れない。表4は、インゴット中の炭素量が、-350ppmまで増加するよう添加された場合、約2%の収率が平均的に低下する事を示している。

## 酸 素

EBR-2燃料では、各々の燃料ピンとそのステンレススチールクラディングとの間に、ボンディングの為に、ナトリウムが使用されている。Naは、ppmオーダーの酸素を含有する。結果的に、ピンの表面に酸化物の薄い膜が出来る。このフィルムの存在は好都合である。なぜならば、それは、燃料ピンとステンレススチールとを分離するバリアとして働く。さもなければ、燃料とステンレススチールは反応して低融点の共晶を作る。表7は、厚く酸化物でコーティングしたピンを用いた場合、殆ど10%収率が低下する事を示す。この効果は、プラントの条件では少ないと断言し得る。酸化物膜は、これらの試験よりも薄いと予想されるからである。酸素の供給源を絶つことの困難性に対して安全余裕をとるため、メタルに対する酸化物表面を減少させるプロセスを開発中である。

## 結 論

実験結果は、メルトリファイニング インゴットの収率は、溶融時間が短いほど、溶融温度が低いほど、流し込み温度が高いほど、雰囲気の高純度が高いほど増すことを示している。マグネシアよりもジルコニア坩堝が収率が高い。ピンの酸化物膜により、炭素の添加により収率は減少する。

次の運転条件が、プラント運転のため選定された。

接触面積/チャージ重量	-0.031 cm <sup>2</sup> /gm
坩堝	-ドライプレス Ca安定化ジルコニア
熔融時間	-3~5時間
熔融温度	-1300-1400°C
流し込み温度	-1400°C
雰囲気	-高純度アルゴン(99.99+%)

これらの運転条件による、EBR-2燃料要素のメルトリファイニングでは、90%以上のインゴットの収率が得られるだろう。クローズドサイクルにおける高温冶金燃料再処理のデモンストレーションに対して、メルトリファイニング工程のこのような収率は受容される。



**TABLE I**  
EFFECT OF CHARGE SIZE AND GEOMETRY ON YIELD<sup>a</sup>

Crucible diameter (in.)	Charge size (kg)	Contact area, charge weight (sq cm/g)	Average <sup>b</sup> yield (%)
5.125	10	0.0309	92.55
3.5	2	0.0561	92.70

<sup>a</sup> Conditions: charge material—uranium fission with ~0.6 w/o cerium added, crucible—dry-pressed zirconia, melt temperature—1400 C, melt time—3 hr.

<sup>b</sup> Based on 2 to 4 runs.

**TABLE II**  
EFFECT OF CRUCIBLE MATERIAL ON YIELD<sup>a</sup>

Crucible material	Melt time	Average <sup>b</sup> yield (%)
Magnesia (slip-cast)	3	94.9
	3	96.9
Magnesia (pressed)	5	94.2
	3	96.4
Zirconia (pressed)	3	96.4
	5	95.1

<sup>a</sup> Conditions: charge material—1.6 to 2.5 kg uranium-fission with ~0.6 w/o cerium added, melt temperature—1300 C.

<sup>b</sup> Based on 1 to 5 runs.

**TABLE III**  
EFFECT OF MELT TIME AND TEMPERATURE ON INGOT YIELD<sup>a</sup>

Charge material	Melt temperature (C)	Melt time (hr)	Average yield <sup>b</sup> (%)
Uranium-fission	1400	1	97.3
		2	97.1
		3	96.9
		4	96.6
Uranium-fission with ~0.6 w/o added cerium	1300	3	96.4
		5	95.1
Uranium-fission with ~0.6 w/o added cerium	1400	1	93.5
		2	93.1
		3	92.7
		5	92.0

<sup>a</sup> Conditions: crucible—dry-pressed zirconia, atmosphere—high purity argon, charge weight—2 to 10 kg, wetted surface to charge weight, ratio—0.031 to 0.055 (sq cm/gram).

<sup>b</sup> Based on 4 to 6 runs.

**TABLE IV**  
EFFECT OF POUR TEMPERATURE ON YIELD<sup>a</sup>

Pour temperature (°C)	Average yield <sup>b</sup> (%)
1200	95.2
1300	96.1
1400	96.45

<sup>a</sup> Conditions: crucible—dry-pressed zirconia, melt temperature—1400 C, melt time—3.5 hr, charge—10 kg of uranium-fission.

<sup>b</sup> Based on 1 to 2 runs.

**TABLE V**  
EFFECT OF NITROGEN ON YIELD<sup>a</sup>

Atmosphere	Average yield <sup>c</sup> (%)
99.99+% argon <sup>b</sup>	96.4
95% argon-5% nitrogen	90.0

<sup>a</sup> Conditions: crucible—dry-pressed zirconia, melt temperature—1400 C, melt time—3 hr, charge—2 kg of uranium-fission with 0.6 w/o cerium added.

<sup>b</sup> Maximum impurities: 5 ppm oxygen, 5 ppm hydrogen, 50 ppm nitrogen.

<sup>c</sup> Based on 1 to 4 runs.

**TABLE VI**  
EFFECT OF CARBON ON YIELD<sup>a</sup>

Average yield (%)	
Carbon Content (<100 ppm)	Carbon Content (~350 ppm)
94.6 <sup>b</sup>	92.6 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Conditions: crucible—dry-pressed zirconia, melt temperature—1400 C, melt time—3 hr, charge—5 kg of uranium-fission with ~0.6 w/o cerium added, charge geometry—(wetted surface to charge weight ratio) = 0.0442 (sq cm/gm).

<sup>b</sup> Two runs.

<sup>c</sup> 19 runs.

**TABLE VII**  
EFFECT ON YIELD OF OXIDE FILM<sup>a</sup>

Average yield (%) <sup>b</sup>	
Bare Pins	Pins with Oxide Films
92.7	83.2

<sup>a</sup> Conditions: crucible—dry-pressed zirconia, melt temperature—1400 C, melt time—3 hr, charge—2-3 kg uranium-fission with ~0.6 w/o cerium added.

<sup>b</sup> Based on 3 and 4 runs.

## REFERENCES

1. See Paper II on p. 496, this issue.
2. J. H. Schraidt, W. A. Rodger, M. Levenson, S. Lawroski, D. C. Hampson, J. E. A. Graae, L. F. Coleman, L. Burris, G. J. Bernstein, and G. A. Bennett, TID-7534, "Symposium on Reprocessing of Irradiated Fuels, 784-804," Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee (1957).
3. See Paper IV on p. 504, this issue.
4. See Paper I on p. 493, this issue.

#### 4.6 The Behavior of Plutonium in the Melt-Refining Process

「Puを加えたU合金のメルトリファイニングにおけるPuの挙動が、チャージ中のPuの初期濃度、メルトリファイニングの温度と時間、チャージに添加した炭素濃度を関数として研究された。研究された全ての条件で、Puの回収率は、Uに比べ少し低い。U-Pu20wt. % - fissionium10wt. %合金 (EBR-2型燃料) において、3時間、1300or1400°CでメルトリファイニングしたPuの濃度は、プロセスへチャージした金属中のPu濃度に比し $0.31 \pm 0.23\%$ 低い。」

#### イントロダクション

Puは、U-5wt. % fissionium EBR-2燃料の照射によってかなりの量生じるただ一つの元素である。135日間で、予想される燃焼度 (全atom%) の運転の場合、炉燃料サイクルにつき、約2400ppmのPuが製造されるだろう。メルトリファイニングプロセスにより選択的なPu除去はなく、各サイクルにおいて、燃料の10%が、ドラグアウトプロセスにより処理され、ここではPuの回収は無いと仮定すると、Puの濃度は連続する燃料サイクルにおいて急速に増大し、10サイクル後は約1.2%のレベルに達するであろう。これからのデータに基づいて主要な核分裂の成分としてPuを使用する事がEBR-2炉で試験されるだろう。この燃料は、おそらくU-20wt. % Pu-10wt. % fissioniumの組成を持つだろう (合金の呼び組成(wt%) 70.38 U, 20.00 Pu, 3.15 Mo, 3.48 Ru, 0.60 Rh, 1.39 Pd, 0.40 Zr, 0.60 Ce)。

EBR-2のPu燃料ローディングがこの方法で処理されるならば、燃料精製のためのメルトリファイニングにおけるPuの運命に関する知識が必要である。このプロセスで、二酸化Uよりも安定な酸化物を作るFPは、ドロスを形成して坩堝と反応し、坩堝の表面に付着し、溶解した金属を流し込むときあとに残る事になる。これからの検討に置いて、流し込みのあとで坩堝に残る物質はスカルと呼ばれる。それは、ふたつの成分—ドロス (坩堝—金属反応生成物) と流し出されなかった精製された金属—から成る。スカルの量は、メルトリファイニングの操作条件に依存する事が示されている(1)。

関連する熱力学データ(2-4)の適用評価は不確かさがあるためメルトリファイニングプロ

セスにおけるかなりのPuの損失の可能性は除外できない。ここに報告する仕事は、メルトリファイニングプロセスにおけるPuの損失の程度を実験的に測定する事を企てたものである。

## 実 験

1200-1400℃の温度で、色々な酸化物の坩堝を使用したU合金中のPuのメルトリファイニングに対する実験データが得られた。小スケールの実験(-400gのチャージを使用)が、ヘリウム雰囲気下、抵抗加熱またはインダクション加熱炉(F. J. Stokes Machine Company 建設)

により計画実施された。約2 kgチャージのパイロットスケールの実験は、Pu溶融・鑄込み炉 (High Vacuum Equipment Corporation 建設)で行われた。この実験で使用した炉の詳細はまえに記述してある(5)。

Puのドロスマたはスカルの優先的移行は、ドロスマたはスカルのPuのUに対する相対的富化係数か、または、精製された金属中の重量損失を術語として評価した。富化係数は、 $(\text{ドロス, スカル中のPu/U}) / (\text{精製金属中のPu/U})$  で計算した。このように、富化係数が一よりも大である事は、Puは、Uよりも、優先的にメルトリファイニングのスカル中に留まる事を示している。富化係数は、精製されたメタル中のPuの減少の、チャージと製品の化学分析によるよりも、より鋭敏な測定手法である。全体的なプロセス開発の観点からは、しかし、処理された燃料中のPuの減少のほうがもっと興味がある。重用性において、メルトリファイニングした金属中の濃度の変化は、分析限界と、インゴットの部分的不均一性による検出限界に近い。それゆえ、これらの結果の報告には、小量サンプルの統計的手法が適用された(6)。それらは、95%の信頼性を有する。

トレーサレベル(7-66ppm)で存在するPuの運命に関するデータが、少し照射したUのチャージを用いた小スケールの一連の実験で得られた。ジルコニア、マグネシア、トリア、アルミナ、ウラニア、ベリリアの坩堝で、1200℃、240分、これらのチャージをメルトリファイニングする13の実験が行われた。おのおのの溶融期間が終了後、チャージは冷却され、メルトリファイニングした坩堝内で固化された。注意深く酸でエッチングする事により、

最低量の金属を同伴するドロスが精製されたUから分離された。酸によるエッチング操作によりインゴットから分離された物質の総量は、インゴット重量の5%以下であった。

使用済みのEBR-2のU-5% fissium燃料は、10サイクル後、約1 wt. %のPuを含む。トレーサーレベルから、約1 wt. %にPuを増加させて、Puの挙動への効果を見るため、一つの小スケールの実験が行われた。スリッパキャスト(slip-cast)マグネシア坩堝で、300分、1250°Cでの1 wt. %のPuを含むチャージがメルトリファイニングされた。この実験は、PuとUが別々に加えられたため整合的でない。Puは、酸化物スケールを除くため電解研磨され、Uのブロックに機械加工で作った穴の中に置かれた。メルトリファイニング後、精製された金属は、トップ鑄込みにより、スカルから分離された。

付加的な小スケール実験で、U-20WT. %Pu-10wt. % fissiumを含む以前に作られた合金のメルトリファイニングにおけるPuの挙動が研究された。合金は、プレスジルコニア坩堝内、1300°C、120分で処理され、精製された金属インゴットが、トップ鑄込みで得られた。スカル中のPuの富化の度合いは、それを酸で完全に溶解させ、溶液を分析することにより行なった。

予想されるプラント操作条件下でメルトリファイニングされた金属中のPuの欠損が一連の5回のパイロットスケールランで決定された。U-20WT. %Pu-10WT. % fissium合金の2 kgのチャージが使用された。チャージは、180または300分、プレスジルコニア坩堝内、1300または1400°Cで、メルトリファイニングされ、インゴットは、トップ鑄込みで得られた。各々の実験において、インゴットのPu欠損は検出限界に近いので、実験計画は、ラン毎の欠損を組み合わせるように(compound)設定された。Ceの濃度は、各々のランのはじめに、0.6wt. %に調整された。2つのシリーズの実験が計画中に包含された。各々のシリーズの最後のランで、合金は炭素でコーティングされた坩堝で(ジルコニウム除去を効果的にする手法)、これらの条件下でPuの挙動を決定するために、メルトリファイニングされた。

## 結果と検討

小スケールの実験において注目されるPuの挙動を、表1に示す。トレーサーレベルのPuを用いた最初の13の実験において、ドロスの富化係数は、12の実験では、1.05-1.87の変動

を示し、他のひとつは、3.49を示す。全てのトレーサーレベルの実験を考慮すると、95%の信頼レベルにおいて、ドロスの富化係数は $1.50 \pm 0.40$ である。

チャージ中1 wt. %のPuを用いた小スケールの実験において2.9のスカル富化係数が観察された。これは高い値であり、他のランと比較して、かなりの量のPuがスカル中に保持されることを示す。これは、成分の別々の添加のせいかもしれない、ある量のPuがシステム中に導入されたことは有り得る事である。この実験に用いられたPuは、かなりの量のAmを含有しており、これは選択的にスカル中に保持され、スカルの富化係数は、59.2である。

U-20WT. %Pu-10WT. %fissium合金を用いた小スケールの実験では、スカルのPu富化係数は、 $1.19 \pm 0.08$ である。スカルの富化係数は、鑄込まれなかった金属と酸化物反応生成物(ドロス)を含むスカルの全溶解により得られる。50-80%のPuが鑄込まれなかった金属中に存在すると言う穏当な仮定に基づくと、酸化物反応生成物中のPuの富化係数は1.4と2.0の間になる。これらの値は、トレーサーPuレベルで得られた値と類似している。パイロットスケールの実験結果を表2に示す。U-20WT. %Pu-10WT. %fissium合金の約20kgのチャージで得られたこれらの結果は、10kgのフルプラントスケールに対して予期されたデータときっちりと合致していることが、過去の実験に基づいて、期待される。大規模の実験において、少量ではあるが、真実である精製金属中のPuの欠損が注目される。この実験では温度の効果、炭素コーティングの効果はあらわれない。炭素コーティングは、溶融物に対して約1000ppmの炭素を付加する。全5回の実験データの基づくと、標準の3時間のメルトリファイニングランにおけるPu欠損は、最初の濃度の $1.53 \pm 1.14\%$ であろう。これらのデータを使うと、U-20WT. %Pu-10WT. %fissium合金10kg製品ランにおいて、金属回収が90%では、 $228 \pm 21\text{g}$ のPuがスカル中に存在するだろう。オーバーオールのPuロスを1%に保つためには、スカル中のPuの91%が回収されなければならない。メルトリファイニングのスカルからのUとPuの回収プロセスに関して、開発作業が進行中である。

ドロスとスカルのPu富化係数が、パイロットスケールの実験B-1において決定された。スカルは酸化され粉末となり分析用のサンプリングが可能である。スカル中の流し込まれなかった金属の含有率の計算が、Pdの濃度に基づいて行われた。Pdは、メルトリファイニングにおける貴金属のひとつであり、スカル中で金属としてのみ存在する。スカル中の流し込まれなかった金属中のPuの含有率は、60.2%である。スカルのPu富化係数は、1.15であ

る。スカルのドロス成分に対するPuの富化係数は、1.38である。メルトリファイニングされた金属中のPu欠損にたいするパイロットスケールランで観察された平均値を用いて、公称90%の金属回収に対し、スカルのPu富化比は、1.2である。スカルとドロスのPuの富化係数に対するこれらの値は、トレーサーと20%Pu濃度の小スケールの実験で記した値と良く一致している。

Ceの挙動をランA-2のところに記した。5時間、1300°Cのメルトリファイニングで90%のCeが除去される。同様な条件下、U-fissium合金からのCeの除去は平均94%である(7)。しかし、Mullinset al. (8)のデータは、他のPuベースの燃料は、これらの実験で使用したPu-U-fissium合金と同様には、メルトリファイニングによるCe除去が容易でないかも知れない事を示している。Pu-Fe-fissium合金(91.47;2.56;5.97wt.%)を用いた彼らの実験において、ジルコニア坩堝、4時間、1400°Cのメルトリファイニングのあと、Ceの除去は単に60%にすぎない。一方で、Laのほぼ完全な除去が果たされている。そして、鋳込み製品中の91%のPu回収は、メルトリファイニングプロセスにとって、妥当である。

## まとめ

模擬したEBR-2燃料のメルトリファイニングにおけるPuの運命について、トレーサーレベルから20wt. %のPu濃度範囲にわたって研究された。Uの挙動に比較して、少ないが、重要なスカル中でのPuの優先的濃縮が研究された全条件に対して観察された。スカルのPu富化係数は、スカルと精製金属中のUに対するPuの比率に関して、平均して約1.2である。3時間、1300または1400°CでメルトリファイニングされたU-20WT. %Pu-10WT. %fissium合金中のPuの濃度は、プロセスへチャージされた金属中のPu濃度よりも $0.31 \pm 0.23\%$ 低い。U-fissium合金と比較すると、Ceの除去は、Puの存在により逆に影響されない。U-20WT. %Pu-10WT. %fissium合金の5時間、1300°Cでのメルトリファイニングにより、近似的に、90%のCeの除去が実現される。

この仕事の結果は、Puを含有するEBR-2燃料をジルコニア坩堝でメルトリファイニングする事により精製する事を妨げるほど、Puの優先的ドロス化は重大ではない。しかし、U-235またはPu-239を含有する燃料を精製するためメルトリファイニングプロセスを用いる事においては、核分裂性の価値物をスカルから回収する必要があるだろう。



TABLE I  
PLUTONIUM BEHAVIOR IN THE MELT REFINING PROCESS—SUMMARY OF SMALL-SCALE EXPERIMENTS

Charge	Charge wt (gm)	Plutonium conc in charge	Conditions		Crucible	No. of runs	Dross or skull enrichment factor: Pu to U in dross or skull Pu to U in charge
			Time (min)	Temp (°C)			
Irradiated natural uranium	78-219	7 ppm	240	1200	MgO, ThO <sub>2</sub>	4	1.46 ± 0.40 <sup>a</sup>
Irradiated natural uranium	62-208	42 or 67 ppm	240	1200	ThO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO	9	1.52 ± 0.62 <sup>a</sup>
Separate additions of uranium and plutonium	U, 515.5 Pu, 5.1	1 wt %	300	1250	MgO	1	2.9 <sup>d</sup>
Prepared alloy: 70% uranium-20 weight % plutonium—10 weight % fissionium	353.2	19.9 wt %	120	1300	ZrO <sub>2</sub>	1	1.19 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Enrichment factor was determined from samples obtained by careful acid etching of the surface of the ingot. This procedure provided the best experimentally determined estimate of the dross enrichment factor. Ingots with adherent dross layer were obtained by first freezing the melt in the melt-refining crucible and then carefully removing the crucible by mechanical means.

<sup>b</sup> Purified metal was removed from the crucible by top pouring. A skull enrichment factor was determined by analysis of the total residue retained in the melt-refining crucible.

TABLE II  
PLUTONIUM BEHAVIOR IN THE MELT-REFINING PROCESS—A SUMMARY OF PILOT-SCALE EXPERIMENTS

Expt No.	Alloy employed: uranium-20 weight % plutonium-10 weight % fissionium <sup>a</sup>										
	Conditions			Charge wt (gm)	Cast product wt (gm)	Plutonium conc		Uranium conc		Per cent recovery	
	Time (min)	Temp (°C)	Crucible <sup>b</sup>			Charge (wt %)	Product (wt %)	Charge (wt %)	Product (wt %)	U	Pu
A-1	180	1300	ZrO <sub>2</sub>	2100.8	1980.0	18.97 ± 0.24	18.55 ± 0.31	72.1	71.9	90.1	88.4
A-2 <sup>c</sup>	300	1300	ZrO <sub>2</sub>	1980.4	1744.5	18.55 ± 0.31	18.47 ± 0.18	71.9	71.6	87.7	87.7
A-3	180	1400	ZrO <sub>2</sub> <sup>c</sup> graphite-coated	1745.7	1540.0	18.47 ± 0.18	18.03 ± 0.18	71.6	71.2	88.1	86.5
B-1	180	1400	ZrO <sub>2</sub>	2324.5	2089.5	19.53 ± 0.41	19.05 ± 0.24	71.0	70.7	89.5	87.7
B-2	300	1400	ZrO <sub>2</sub> <sup>c</sup> graphite-coated	2094.9	1902.0	19.05 ± 0.24	18.73 ± 0.27	70.7	71.3	91.6	89.3

<sup>a</sup> Nominal composition of alloy (wt %): 70.38 U, 20.00 Pu, 3.15 Mo, 3.48 Ru, 0.60 Rh, 1.39 Pd, 0.40 Zr, 0.60 Ce.

<sup>b</sup> The crucible wetted area in all experiments was about 0.05 cm<sup>2</sup>/g of melt.

<sup>c</sup> Approximately one gram of carbon/1000 g of charge added to purified metal by graphite-coating.

<sup>d</sup> Cerium removal in run A-2 was 90% of an initial concentration of 0.6 wt %.

## REFERENCES

1. G. A. Bennett, N. R. Chellew, and D. C. Hampson, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. V. Yield of fissionable material upon pouring. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 511-513 (1959).
2. C. E. Holley, Jr., R. N. R. Mulford, E. J. Huber, Jr., E. L. Head, F. H. Ellinger, and C. W. Bjorklund, *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958* Paper P/701. (1958).
3. J. P. Coughlin, Contributions to the data on theoretical metallurgy XII. Heats and free energies of inorganic oxides. *U. S. Bureau Mines Bull.* No. 542. (1954).
4. A. Glassner, Argonne National Laboratory Report, ANL-5750 (1957).
5. G. J. Bernstein, N. R. Chellew, and V. G. Trice, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuels. II. Experimental furnaces. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 496-500 (1959).
6. D. S. Villars, "Statistical Design and Analysis of Experiments for Development Research." W. C. Brown, Dubuque, Iowa, 1951.
7. N. R. Chellew, G. A. Bennett, and V. G. Trice, *Nuclear Sci. and Eng.* 9, 84 (1961): In this issue.
8. L. J. Mullins, J. A. Leary, and W. J. Maraman, Removal of fission product elements by slagging. *Ind. and Eng. Chem.* 52, 227-230 (1960).

#### 4.7 The Evolution of Xenon and Krypton

「溶融した照射Uからの核分裂生成ガス，XeとKrの放出について，当初の全ガス濃度0.002-138ppmで実験的に研究された。使用済みEBR-2燃料で予想される濃度レベルにおいて，XeとKrの99%以上が溶融金属から除去される事が期待される。」

本論文以下略

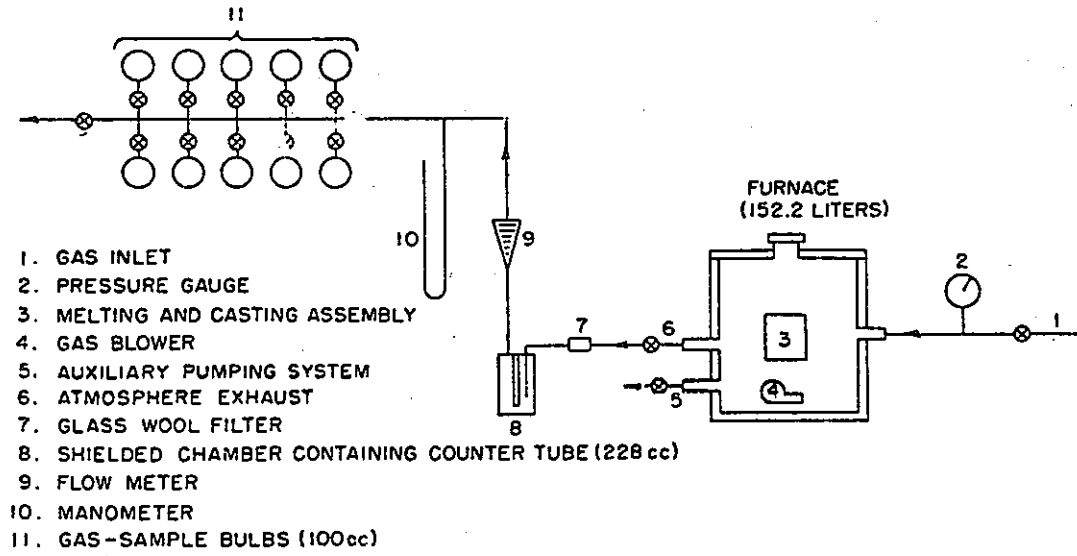


FIG. 1. Apparatus for continuous and intermittent measurement of evolved radioactive gases.

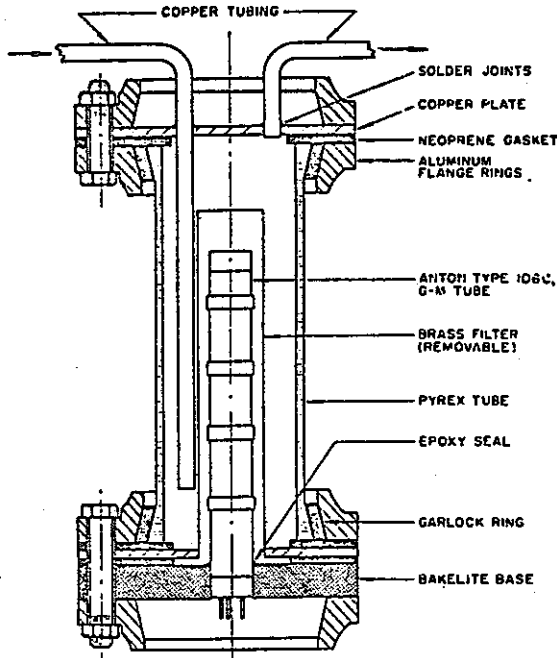


FIG. 2. Counting assembly for continuous radioactive gas measurements.

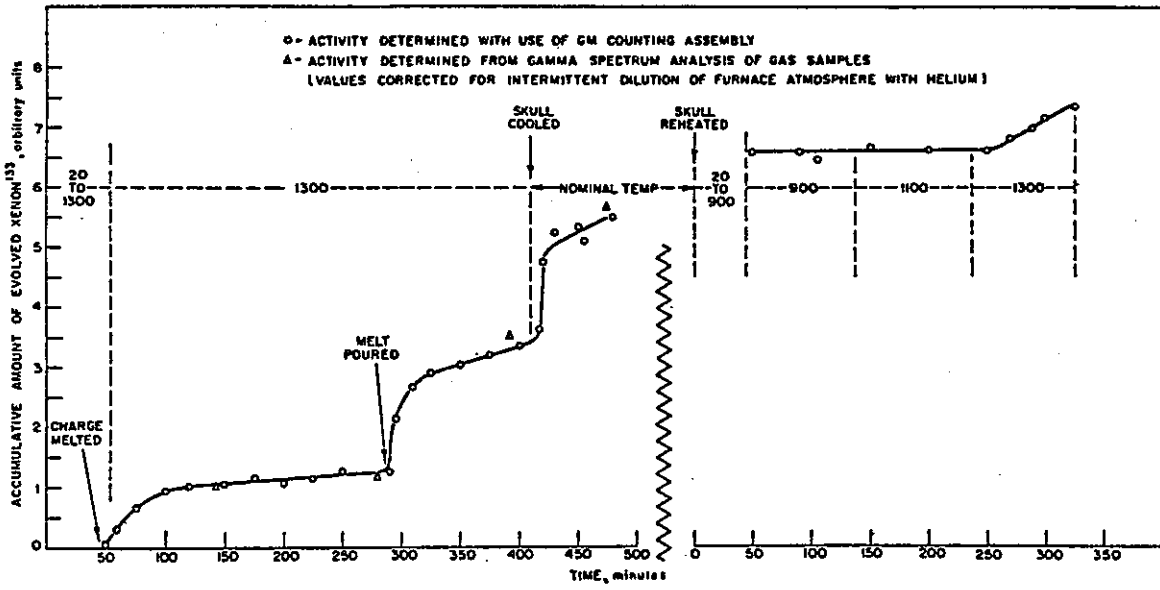


Fig. 3. Release of radioxenon during melt-refining Experiment No. 56.

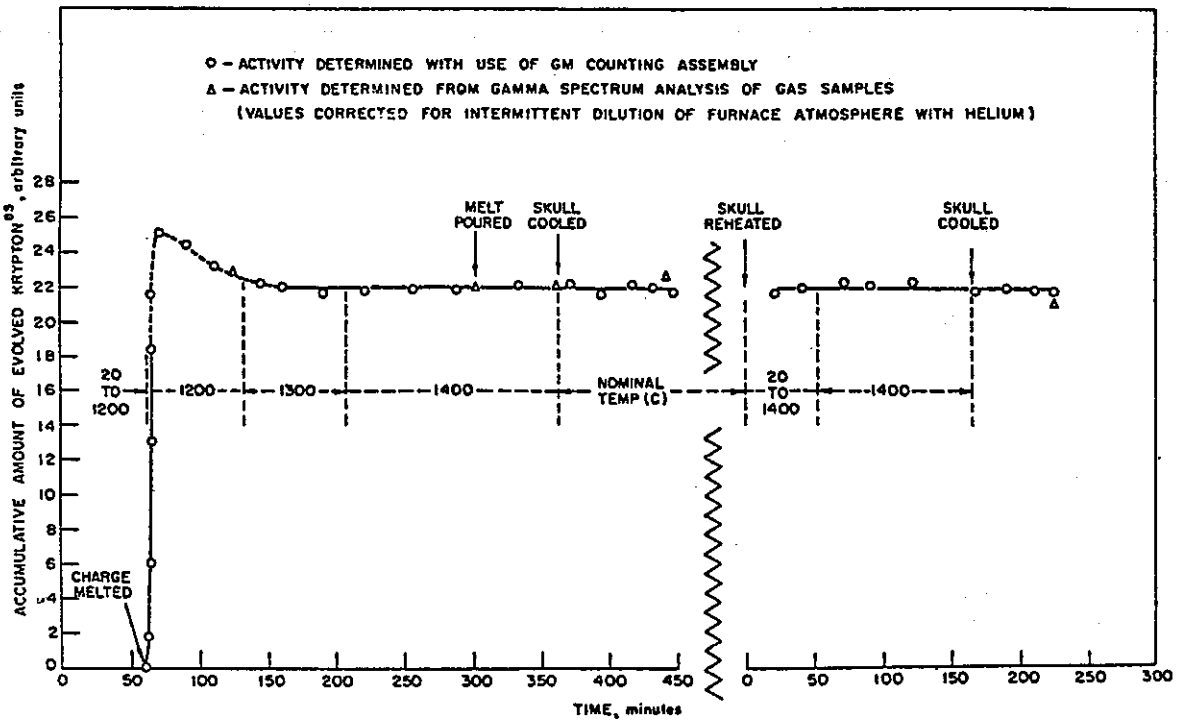


Fig. 4. Release of radiokrypton during melt-refining Experiment No. 59.

TABLE I  
FISSION PRODUCT SPECTRUM OF XENON AND KRYPTON  
FROM FAST FISSION (NEUTRONS OF  $\sim 1$  MEV) OF  
URANIUM<sup>235</sup> <sup>a, b</sup>

Element	Mass No.	Half-Life	Atoms per 100 Atoms of Ura- nium-235 fissioned
Kr	83	Stable	0.382
	84	Stable	0.625
	85	9.4 y	0.322
	86	Stable	1.644
			2.973
Xe	131	Stable	3.037
	132	Stable	4.444
	133	5.3 d	0.064
	134	Stable	7.810
	136	Stable	6.420
			21.775

<sup>a</sup> See reference 2.

<sup>b</sup> 135 days irradiated, 15 days cooled.

TABLE II  
DISTRIBUTION OF XENON AND KRYPTON DURING MELT REFINING

Exp. No.	Xe + Kr Calc Content <sup>a</sup> (ppm)	Irradiated U (g)	Additive		Crucible area wetted (cm <sup>2</sup> )	Liquation time (min)	Per cent original Xe or Kr in fraction <sup>b</sup>			
			Type	Weight (g)			Skull	Ingot	Crucible	Gas
36	0.011	30.0	Fissium <sup>c</sup>	272.9	29.8	138	2	2		10
42	0.019	30.0	Fissium <sup>c</sup>	277.0	30.1	180	24	5		1.3
45	0.0028	1.85	Uranium	12.3	2.3	180 <sup>d</sup>		28 <sup>e</sup>	4.4	51
46	0.0025	1.85	Uranium	14.3	2.3	180		19 <sup>e</sup>	0.1	69
50	0.14	16.3	None	—	2.3	390		30 <sup>e</sup>	0.2	100 <sup>f</sup>
54	0.14	5.43	None	—	0.8	180		78 <sup>e</sup>		3 <sup>g</sup>
56	0.013	28.9	Fissium <sup>c</sup>	297.4	31.5	230 <sup>e</sup>		6.7		7.2
59	138.0	276.3	Cerium	3.2	27.0	250 <sup>e</sup>		1.3		112

<sup>a</sup> After indicated dilution.

<sup>b</sup> Percentages shown refer to the Xe + Kr content of a metal sample subject to similar irradiation.

<sup>c</sup> Composition of fission in w/o: Mo—2.2, Ru—1.7, Ce—0.6, Zr—0.9, Rh—0.3, Pd—0.2, U—balance.

<sup>d</sup> Liquated under vacuum.

<sup>e</sup> Not poured; figures indicate concentrations in ingot and skull.

<sup>f</sup> After a liquation period of 180 min. 75% of this amount had been evolved.

<sup>g</sup> See Figs. 3 and 4 for temperature cycles.

## REFERENCES

1. L. Burris, H. M. Feder, S. Lawroski, W. A. Rodger, and R. C. Vogel, The melt refining of irradiated uranium: Applications to EBR-II fast reactor fuel. I. Introduction *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 493-495 (1959).
2. L. Burris, Jr., and I. G. Dillon, Estimation of fission product spectra in discharged fuel from fast reactor. Argonne National Laboratory Report, ANL-5742 (July, 1957).
3. J. A. Ayres and I. B. Johns, Separations of long-lived fission gases. In "Radiochemical Studies: The Fission Products" (C. D. Coryell and N. Sugarman, eds.), Paper 311. McGraw-Hill, New York, 1951.
4. G. J. Bernstein, G. A. Bennett, N. R. Chellew, and V. G. Trice, Jr. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 496 (1959).
5. R. P. Larsen, J. J. McCown, and W. R. Sovereign, USAEC Report No. TID-7568, Part 2, p. 76 (April, 1959).
6. C. R. Mitra and C. F. Bonilla, BNL-3337 (March 30, 1956).
7. H. M. Feder, N. R. Chellew, and M. Ader, Interim report: Purification of nuclear fuels by melting in refractory oxide crucibles. Argonne National Laboratory Report, ANL-5255 p. 43 (March, 1954).
8. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Summary report for chemical engineering division, January-March, 1956. Argonne National Laboratory Report, ANL-5560 p. 78 (May, 1956).
9. K. E. Zimen and L. Dahl, *Z. Naturforsch.* 12a, 167 (1957).

#### 4.8 The Behavior of Rare Earths, Yttrium, Barium, Strontium, and Cesium

「酸化物増埧，1200-1400°Cの温度，不活性雰囲気下，合成EBR-2合金のメルトリファイニングにより，希土類元素，Y，アルカリ土類金属元素が，インゴット小塊から分離された。Ceの分離速度は，一次反応として振る舞う事が示される。Csは，4時間の1200°Cのメルトリファイニングで高照射Uから定量的に気化される。」

##### イントロダクション

希土類元素(RE), Y, Ba, Sr, Csの，メルトリファイニング中の挙動に関する知識は，ふたつの理由から重要である。第一は，これらの元素は，EBR-2燃料で創られるFPの50%にのぼる。第二は，それらの元素のいくつかのものU中の低い溶解度は，それらの定量的保持が，それらの分晶により発生するゆがみとストレスにより有害であるかも知れないことを示唆する。135日の2%の燃焼と15日の冷却後，取り出された燃料中のこれらの元素の計算値を表に示す。

元素	燃料濃度 (w/o)
全RE	0.63
Nd	0.22
Ce	0.20
La	0.08
Eu	0.002
Y	0.04
Cs	0.24
Ba	0.08
Sr	0.08



入手可能な熱力学の情報では、Ceを除き、これらの元素は、1200-1400°Cで二酸化Uよりも安定な酸化物を形成する。気化データは、これらの温度での純元素の蒸気圧は、大気圧で、典型的RE<1E-4, Ba<0.4, Sr<1.1, Cs>2であることを示している。しかし、EBR-2燃料のメルトリファインングの間も含む複合系の適切なデータの不足は、個々の元素の振る舞いを正確に予言することを妨げている。

広範な実験が色々な条件下でのこれらの元素の運命を決定するために行われた。試験されたそれらの変数は、溶融時間、溶融温度、坩堝材料と初期のFPの濃度である。このシリーズの4番目のペーパーで検討した理由により、作業はマグネシアとジルコニア坩堝による研究に集約した。

## 実 験

### 材 料

関連する放射性核種は、天然U、または、15%濃縮U-1.7w/oZr合金を照射することにより創られた。全原子の燃焼度は約0.0001から0.4%であり、処理するまでの冷却期間は、58時間から4.3年である。最も少ない冷却期間の物質は、40hr-La-140, 11.3d-Nd-147, 12.8d-Ba-140をフォローするために使われた。28y-Srの崩壊による61-hrY-90を含む他の放射性核種は、もっと長い冷却期間の燃料から得た。チャージ物質に類似した放射能の照射された金属の断片がコントロールサンプルとして供された。坩堝は、最も純粋な入手可能な市販の材料から作られた。粒サイズの報告値は、14メッシュ程度であった。採用した耐火物の大多数のバルク密度は理論値の80±5%であった。これらの坩堝は使用に先だって、1ミクロン以下の圧力で脱ガスされた。これらの実験のほとんどで使用した合金の組成は次である。

Mo	2.3 w/o
Ru	1.8
Zr	0.6
Rh	0.2
Pd	0.2

Nb	0.01
U	差引残

別途表示しなければ、0.6%のCeが希土類元素(RE)の代替としてfissiumと一緒に合金化されている。特定の実験では、Moが、Zrを除いてUよりも貴な元素に代用されている。

代表的な分析結果では、fissium合金は、33-90ppmの炭素、50ppm以下の酸素と窒素を含有している。この純度は重用である。なぜならば、不純物の多いチャージでは副反応（炉-合金の相互作用以外の）が起こるかもしれない。この副反応の効果は、不純物の濃度が、FPの濃度に比し小であるときは無視できる。

（注：U中に当初存在する炭素との自己スラグ化反応によるZr除去の検討はこのシリーズの他のペーパーで検討する。）

#### 実験方法

この仕事は、真空もしくは不活性雰囲気下で、抵抗加熱の磁製管炉またはインダクション加熱溶融・鑄込み装置を用いて行った。これは、2番目のペーパーに記してある(4)。溶融は、約1気圧の高純度(99.99+%)のHeまたはArガス中で実施した。インダクション加熱装置では、タンタルまたは炭素製のサセプターを使用した。いくつかの実験では、照射Uまたは特定の非放射性FP元素を分析を促進するために付加した。fissiumを用いたこれらの添加物の希釈は、照射Uを用いた実験の場合5-10倍、非放射性FP元素の付加の場合、150-500倍（原子炉から取り出したEBR-2燃料中の評価した平衡レベルで調整）である。

チャージ物質は、設定した時間、1200-1400°C間の選定した温度で加熱した。そして、反応生成物の分離は、トップ流し込みまたは冷却したインゴットの酸によるエッチングで行った。どちらのケースも、表面薄膜または反応層が、炉と金属の界面で形成され、それは、FPのみならず燃料合金も含有している。このペーパーではこの混合物をスカルと呼ぶ。

インゴットの断片の分析サンプルは、鑄込みの際できる突出物の取り分けまたはドリリングにより頻度多く得られた。いくつかのチャージとインゴットの上部と底部の切片の分析から、これらのインゴット中で希土類元素Ceは均一である。Ceの動力学研究のために、メルトリファイニングの操作間、溶融合金から、断続的に、約2gのサンプルが取られた。

分析に先だって、溶融物断片は、aqua-regia, 硝酸, 酸化剤を含む塩酸に溶解した。分析は、放射化学と湿式分析によった。必要に応じ、崩壊, coincidence, 幾何形状の適切な補正を行った。コントロールサンプルも同様に分析された。全RE, Cs, Sr, Yの放射能は、沈澱法または抽出法による他の放射性物質からの分離後、標準的な放射化学手法により決定された。Ce-144, Eu-155, La-140, Nd-147, Ba-140は、 $\gamma$ 線スペクトロメトリーで測定した。非放射性物質について用いた方法は、① Ceに対する酒石酸アンモニウム溶液中での吸光分析, ② インゴットまたはスカル中のBa, Srに対する発光分析, ③ 気化沈積したBa, Srに対する炎光分析, ④ 炭素に対する燃焼分析である。

放射化学分析に関する変動は、約 $\pm 10\%$ と考えられている。しかし、非常に低い放射能レベルの実験においては、インゴット断片の分析は、多分、サンプリングと分離の困難性のため、1または2のファクター程度であろう。別に示さなければ、非放射性のCe, Ba, Srに対する分析の変動は、 $\pm 5\%$ である。

## 結 果

同様な溶融時間における、坩堝との反応による、Ce(当初fissium中に $-0.8w/o$ )の除去程度は、接触したセラミックの面積(A)とチャージ重量(W)の関数であることが示されるだろう。ここで報告される実験でのチャージ重量に対する接触面積の比は、約 $0.04-0.10 \text{ cm}^2/\text{g}$ である。可能なところでは、この幾何形状の効果は最小限にとどめられ、A/W比が狭い範囲で保たれている実験を比較することにより、相対的なFPの挙動が調べられた。Ceの除去速度を決定するために計画された実験に置いては、A/W比は、EBR-2プラント運転に対して考えられたよりも少し高い値が使われた( $-0.045$  vs  $0.031$ )。

## 希土類元素とイットリウム

表1に、2つのfissiumメルトリファイニング実験での、fissium中の非放射性Ceと核分裂で創られた放射性希土類元素の分布を示す。非放射性と放射性種の比較は、処理した金属からのこれらの同位元素の除去が同程度である事を示す。放射性元素の低い回収率は、

それらの分析における固有の不正確さに帰する事が出来る。これらの実験は、非放射性的のCeが、実験作業において放射性的の希土類元素の代わりに成るかも知れないという証拠を提供し、希土類元素グループを構成する元素が同様に挙動する事を示唆する。このグループとYの中のもっと重要なFP元素の挙動パターンの証拠が、Ceを0.6w/o含むfissium合金中のこれらの放射能を追求するために計画された実験により得られた。結果を表2に示す。メルトリファイニング実験は、1300°Cジルコニア坩堝で行った。それぞれの実験での元素の似通った分布は、Ce, Eu, La, Nd, もしくは全REとして測定された放射能の振る舞いが全く一致することを示している。8つのメルトリファイニング実験は、ジルコニアとマグネシア坩堝中で、fissium合金中のCeの除去が溶融の幾何形状と保持時間により影響される様子に関する情報をもたらした。1.7-3.9kgの間で秤量した前もって合金化した0.8%のCeを含むチャージが、直径 $7.1 \pm 1$ cm, 深さ $3.9 \pm 0.3$ cmの溶融物を形成するよう加熱された。異なった時間で、溶融したチャージ中のCe量は、溶融物のトップと底のほぼ中間点で、溶融物からとられた溶融サンプルの分析により決定された。図1に半対数目盛りで、0.3-5.3時間の溶融期間に対して、残存Ceの%が、 $t(A/W)$ にたいしてプロットされている。ここで、 $t$ は溶融時間(分)、 $A$ はセラミックの接触面積( $\text{cm}^2$ )、 $W$ はチャージ重量(g)である(10)。データを代表する直線は、明白に一次反応である事、Ceの除去速度は、類似した幾何形状においてはCe濃度に比例する事を示している。ジルコニア中での除去はマグネシア中でのより早い事は明白である。温度の影響は、ジルコニア中での1300と1400°Cの実験によりはっきりと示されている。同量のCeの除去に対する等価時間、 $t(A/W)$ は、低い温度の場合、1.6倍長い。これらの結果から、設計された処理プラントの条件、—ジルコニア坩堝、 $A/W=0.031 \text{ cm}^2/\text{g}$ , 1400°C—に対して、Ce除去の半減期は約70分であると予想出来る。しかしある条件がこの実験よりも大幅に変化すれば、例えば強力な誘導攪伴、半減期は変わるだろう。プラントスケール装置での10kg溶融の一連の実験が、Ce除去の速度を決定するため進行中である。

有用な他の情報と組み合わせてこれらの実験のデータから、溶融UからのCeの抽出を含む動力学因子の検討が出来る。Smithは、溶融UからのウラニアによるCeの抽出を検討した(11, 12)。彼は、動力学は複雑であり、時間の経過と共に異なるメカニズムに支配されると結論した。それは、定状的に成長する反応層を通しての遅い拡散による液体層(塊)を

通じての拡散である。かき混ぜが重用であると報告されている。その効果はCe除去速度を4けた増加させる。Ceの拡散係数に対しての他の要因との相互関係については、Smithにより報告されているが、我々の実験における動力的観察では、実験システム間の違いのゆえに、検討していない。

液体金属と固体のジルコニア間の反応は、固体から中間領域への酸素イオンの移行を必要とする機構により起こる事が示されている(13)。その中間領域では、第一次的に生じる二酸化Uが作られている。Ceを含むU合金がメルトリファイニングされる時、ジルコニア増埒表面界域で生成される反応生成物は、an oxide of cerium(CeO<sub>2</sub>)と同定されている。

Ca安定化ジルコニア増埒からの酸素イオン拡散速度が推定し得る。Kingery他は、焼結Ca安定化ジルコニア(0.85-Zr, 0.15-Ca, 1.85-O)中の酸素イオン拡散係数を測定した(14)。1400°Cで、拡散係数は $1E-6 \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。この値と使用ジルコニアの密度と厚さから、一時間後の、反応表面(完全に染み込んだとして)への酸素の全移行量(total flux)は、約76mg/sq. cmと計算できる(15)。この酸素量は、一時間後のCeの除去に要する量よりもはるかに多い。実際、この量の酸素は、Uと反応し1/2mmの厚さの二酸化Uの層を形成する。Ceの反応層and/or液体層での拡散が、Smithの結論に従い、反応速度をコントロールしており、増埒壁の酸素イオンの拡散が速度をコントロールしていない事は有り得る。液体層におけるCeの拡散が効いているとき、かき混ぜはCeの除去を促進する。プラントスケールの実験の始めたばかりの結果は、このようである事を示唆している。

TaylorとBanfieldは低濃度のCe(-0.1%)を含むUを用いて行われた彼らの実験で異なる機構を提案している。彼らは、Ceは炭化U、窒化U、酸化Uの粒子と結合し、浮遊により溶融Uから除かれると結論している。彼らの機構は、Ceの濃度が、溶解している酸素、炭素、窒素の濃度よりも、少なくともひとけた以上大である現在の仕事には受け入れられない。

炭素を添加したUの溶融物中でのCeの挙動が研究された。この元素との反応がEBR-2燃料からのZr除去に使える可能性のためである(17)。1500ppmの炭素が、そのコロイドをジルコニア増埒内壁にコーティングし焼き付ける方法で、チャージに添加された。

1400°C、5時間の4つの実験に置いて、処理された金属中のCeの残量は2%であった。

これらの実験におけるt(A/W)値は12.0であった。処理しないジルコニア増埒での実験と同一のt(A/W)値に対する似通ったCeの残量は、溶融物に対する炭素の添加がメルトリファイ

ニングにおいて希土類元素の除去に効果的でない事を示唆する。

#### バリウムとスロンチウム

BaとSrの挙動が、トレーサを添加した合成合金、高照射U-1.7w/o Zr合金、Ba/IまたはSr/IをEBR-2のレベルに添加した合成合金を用いて試験した。後者の実験では、ヨウ素は、三ヨウ化ウランの形で添加した。以前の仕事が、他のアルカリ土類金属元素がヨウ化物としてかなり気化することを示しているからである(19)。別途示さなければ、気化した物質は、以前の作業で記載した、タンタル製チューブ装置で集められた。表3に、これらの実験結果を示す。

これらの実験室規模での実験では、インゴットからスカルと坩堝へのBaとSr定量的除去に関して、温度及び元素の初期濃度はほとんど影響しない。1400°Cに加熱した、130ppmのIを含むチャージからのこれらの元素の気化は約1%であり、気化によるこれらの元素のロスは除外される。Srが坩堝中に拡散する事は、ランGのスカルフラクション中に4%保持されている事、このフラクションが坩堝からの酸で浸出される物質も含む(即、スカル+坩堝)他の実験ではほとんど100%であることにより、指摘される。

#### セシウム

表4に、種々の坩堝中、1200°Cでおこなわれたメルトリファイニング実験から、スカルとインゴットフラクションにおけるCsの分布について、示す。これらのデータは次の事を示している。

- (a) チャージ中の濃度が増加するにつれて、インゴットとスカルフラクションからのCsの除去率が大きくなる一定の傾向がある。
- (b) インゴットとスカル中に保持されるCeの重量フラクションは、重要とみなされるほどの変動はない。
- (c) 精製された金属からのCsの除去に係わるプロセスの内、坩堝材料の寄与は、時間、温度、初期濃度よりも少ない。

11時間、1200°Cでの長時間加熱で、4時間以降において更なる除去は無視し得るものであった。相当する実験条件下でのインゴット中の保持率のばらつきは、第一義的にチャージの幾何形状の変動に起因するものと信じられる。照射Uを用いた実験で、熔融チャージの深さが0.5から2.5cmに増加するにつれてCsの保持が増大する傾向がある事が注目された(26)。メルトリファイニングの後、炉壁並びに炉装置の部品から溶出によりとった試料の分析は、これらの冷却ゾーンに大部分のCsがあることを示した。

この発見は、気化が、酸化Csは実験条件下では不安定なため、これらの実験をつうじてのCsの分離のための最も可能なプロセスである事を示す熱力学データと一致している。スカルフラクション中に非気化性の少量のCsが混合する事は、Feder et al.により提出されている意見と矛盾はない。それは、スカル中の格子不整合が拡散Cs原子のトラップとして働き、この障壁層を通過する事は、このサイトが充満されるまで阻止されるというものである。スカルの他の揮発性FP(Xe, Kr)の保持力は、このシリーズの他のペーパーで報告される。実験結果から、プラント運転に想定されている温度(1300-1400°C)で、処理燃料からほとんど全てのCsを除去することについて問題はない。

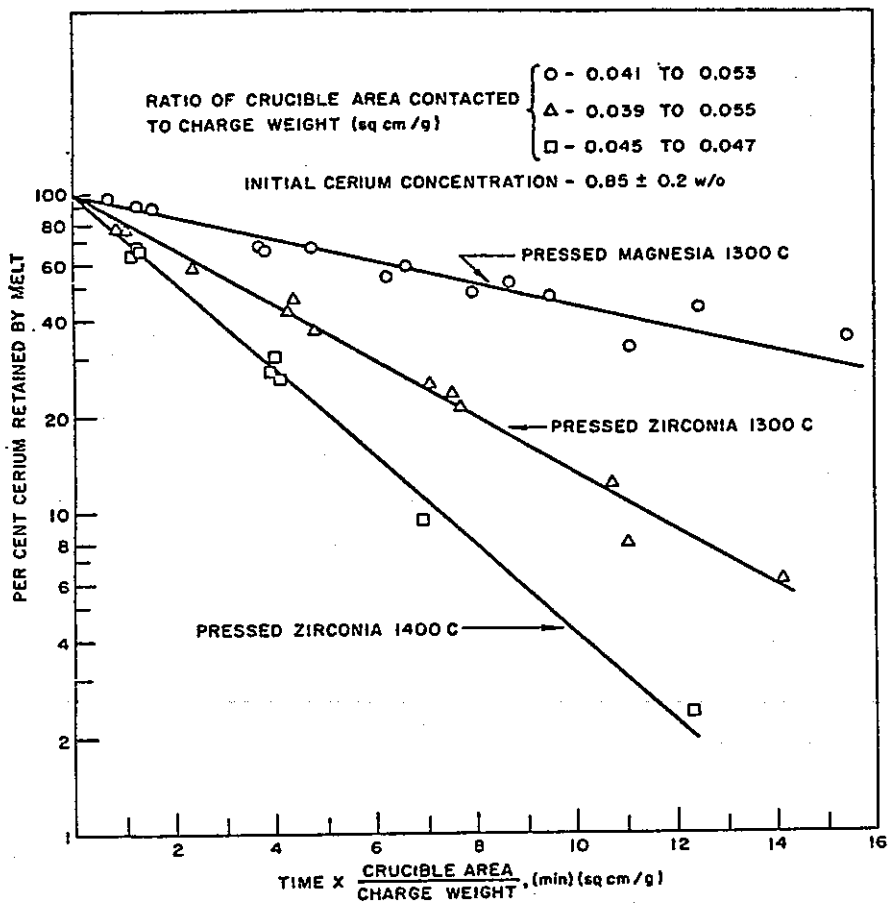


FIG. 1. Removal of cerium from fissium by melting in magnesia and zirconia crucibles.



TABLE I  
DISTRIBUTION OF INACTIVE CERMIUM AND TOTAL RARE EARTH ACTIVITY IN 1200°C EXPERIMENTS\* (7)

Experiment	Analyzed	Initial conc (ppm)	Per cent of starting material		
			Ingot	Skull	Total recovered
A	Fission product rare earths	2.2 <sup>a</sup>	2	75	77
	Inactive cerium	700	3	100	103
B	Fission product rare earths	1.5 <sup>a</sup>	4	86	90
	Inactive cerium	600	3	95	99

\* Conditions: crucible—pressed magnesia; charge composition—uranium-fission containing cerium indicated in table plus irradiated uranium; charge weight—1.85-1.99 kg; contact area to charge weight ratio—0.052-0.054 cm<sup>2</sup>/g; melt time—4 hr; w/o of charge recovered—in ingot, 92, in skull, ~7.5.

<sup>a</sup> Includes material acid leached from crucible.  
<sup>b</sup> Calculated from irradiation and burn-up data.

TABLE II  
DISTRIBUTION OF RARE EARTH AND YTTRIUM ACTIVITIES IN 1300°C EXPERIMENTS\*

Experiment	Ref.	Melt time (hr)	Activity analyzed	Initial isotope conc in charge (ppm)	Per cent initial activity in	
					Ingot	Skull
C	(8)	3	Total rare earths	3.5	0.03	—
			Yttrium	0.4	0.03	—
D	(8)	3	Cerium	1.4	0.08	84
			Europium	0.02	0.06	80
E	(9)	2.3	Lanthanum	0.01	~1	99 <sup>b</sup>
			Neodymium	0.01	~1	99 <sup>b</sup>

\* Conditions: crucible—pressed zirconia; charge composition—uranium-fission containing ~0.6 w/o cerium plus irradiated uranium; charge weight—0.24-0.31 kg; average w/o of charge recovered—in ingot, 91, in skull, 9; contact area to charge weight ratio—0.093-0.104 cm<sup>2</sup>/g.

<sup>b</sup> Includes activity acid leached from crucible.

TABLE III  
DISTRIBUTION OF BARIUM AND STRONTIUM IN MELT-REFINING EXPERIMENTS\*

Experiment	Reference	Charge	Melt temp (°C)	Melt time (hr)	Analyzed	Initial isotope conc (ppm)	Per cent of starting material		
							Ingot	Volatilized	Other
F	(20)	U-fission with ~0.6 w/o Ce plus irradiated U	1300	2.3	Fission product Ba	~0.01 <sup>b</sup>	0.1	0	99 (skull + crucible)
					Fission product Sr	~0.01 <sup>b</sup>	1	—	99+ (skull + crucible)
G	(21)	Irradiated U - 1.7 w/o Zr alloy (burn-up, 0.4%)	1200	4	Fission product Sr	115 <sup>a</sup>	0.03	<5 <sup>c</sup>	4 (skull)
H	(22)	U-fission with ~0.6 w/o Ce plus Ba and I <sup>d</sup>	1400	3	Inactive Ba	1070	<5 <sup>c</sup>	1.2	113 <sup>e</sup> (skull + crucible)
I	(22)	U-fission with ~0.6 w/o Ce plus Sr and I <sup>d</sup>	1400	3	Inactive Sr	970	0.1 <sup>c</sup>	1.1	91 <sup>e</sup> (skull + crucible)

\* Conditions: crucible—pressed zirconia except for Experiment G which was conducted in pressed magnesia; charge weight—0.08-0.30 kg; contact area to charge weight ratio (cm<sup>2</sup>/g)—0.10 except for Run G which was 0.15; average w/o of charge recovered—in ingot, 90, in skull, 10.

<sup>a</sup> Calculated from irradiation and burn-up data.

<sup>b</sup> Determined by analysis of material evaporated to walls of porcelain tube furnace.

<sup>c</sup> 0.013 w/o iodine added as uranium triiodide; indicated levels of barium and strontium added as pure metal.

<sup>d</sup> Analyses by spectrochemical techniques; accepted accuracy, factor of two.

TABLE IV  
DISTRIBUTION OF CESIUM IN REFINING EXPERIMENTS AT 1200°C\*

Initial cesium conc (ppm)	Reference	Charge	Crucible	Melt time (hr)	No. of Expts	Per cent initial activity <sup>a</sup>		Calculated average wt fraction <sup>b</sup>	
						Ingot	Skull	Ingot (ppm)	Skull (ppm)
0.7	(23)	U-fission with 0.07 w/o Ce plus irradiated U	MgO	4	2	6 ± 4	35 ± 11	0.04	5
1.1	(24)	Irradiated U	UO <sub>2</sub> , MgO	0.5	2	16 ± 3	57 ± 1	0.18	13
			UO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	5	3 ± 1	43 ± 2	0.035	10
5.65	(24)	Irradiated U	ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	6	0.16 ± 0.08	7 ± 1	0.01	8
426.0	(25)	Irradiated U - 1.7 w/o Zr Alloy (burn-up, 0.4%)	MgO	4	1	0.001	0.07	<0.01	6

\* Conditions: average charge weight (kg)—1.92 for experiments conducted with fission, 0.09 for other experiments; average w/o of charge recovered—in ingot, 95.2, in skull, 4.7.

<sup>a</sup> Calculated from irradiation and burn-up data.

<sup>b</sup> Variations shown are average deviations.

<sup>c</sup> Based on average recovery of charge material.

## REFERENCES

1. A. Glassner, The thermochemical properties for the oxides, fluorides, and chlorides to 2500°K. Argonne National Laboratory Report, ANL-5750 (1957).
2. L. L. Quill, "The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials." p. 30. Div. IV. Vol. 19B, McGraw-Hill, New York, 1950.
3. C. L. Rosen, N. R. Chellew, and H. M. Feder, *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 504-510 (1959).
4. G. J. Bernstein, G. A. Bennett, N. R. Chellew, and V. G. Trice, Jr., *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 496-500 (1959) Figs. 1, 4, 5, and 6.
5. N. R. Chellew and V. G. Trice, *Nuclear Sci. and Eng.* 9, 78 (1961). In this issue.
6. G. A. Bennett and V. G. Trice, Jr. Argonne National Laboratory (unpublished).
7. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5466 p. 50 (1955).
8. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5896 p. 126 (1958).
9. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5820 p. 92 (1957).
10. L. Burris, N. R. Chellew, S. Lawroski, G. A. Bennett, A. A. Chilenskas, M. Ader, H. M. Feder, J. B. Knighton, I. O. Winsch, J. Wolkoff, and W. A. Rodger, *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958* Paper P-538 (1958).
11. T. Smith, A mechanism study of the oxide-drossing of cerium from molten uranium with uranium dioxide. NAA-SR-3090 (1958).
12. T. Smith, *J. Electrochem. Soc.* 106, 1046-1051 (1959).

13. C. L. Rosen, N. R. Chellew, and H. M. Feder, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. IV. Interaction of uranium and its alloys with refractory oxides. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 504-510 (1959).
14. W. D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty, and D. C. Hill, *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 393-398 (1959).
15. R. E. Treybal, "Mass-Transfer Operations," pp. 64-67. McGraw-Hill, New York, 1955.
16. R. F. Taylor and D. L. Banfield, *J. Nuclear Energy Pl. B: Reactor Technol.* 1, 77-83 (1959).
17. N. R. Chellew and V. G. Trice, *Nuclear Sci. and Eng.* 9, 78 (1961). In this issue.
18. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5924 p. 150 (1958).
19. N. R. Chellew and M. Ader, *Nuclear Sci. and Eng.* 9, 82 (1961). In this issue.
20. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5820 p. 92 (1957).
21. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5560 pp. 74-49 (1956).
22. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5996 p. 43 (1959).
23. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5466 p. 50 (1955).
24. H. M. Feder, N. R. Chellew, and M. Ader, Purification of nuclear fuels by melting in refractory oxide crucibles. Argonne National Laboratory Report, ANL-5255 pp.30-35 (1954).

25. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5560 p. 76 (1956).
26. H. M. Feder, N. R. Chellew, and M. Ader, "Progress in Nuclear Energy Series," Ser. III: Process Chemistry, pp. 301-308. McGraw-Hill, New York, 1956.
27. H. M. Feder, N. R. Chellew, and M. Ader, Purification of nuclear fuels by melting in refractory oxide crucibles. Argonne National Laboratory Report, ANL-5255 pp. 41-43 (1954).
28. A. Schneider and N. R. Chellew, *Nuclear Sci. and Eng.* 9, 59 (1961). In this issue.

#### 4.9 Sorption and Retention of Sodium and Cesium Vapor on Stationary Beds at Elevated Temperature

「800℃以上の温度で、アルカリ金属元素の蒸気を捕集しうる物質をテストし、いくつかの表面活性物質の有効性を明らかにした。かなりの量のモレキュラシーブス、活性アルミナ、活性炭を、坩堝の上面に置いて、EBR-2のメルトリファイニング炉10kgのチャージからのアルカリ金属元素の元素を保持し得る。カバーは、設計中である。」

##### イントロダクション

照射燃料の高温処理は、気化しやすいPPを気化させる。これらの気化性物質の便利な捕集と廃棄の方法を確立することは、コンテインメント、除染、腐食、炉の電気短絡の問題を最小限にするために必要である。

EBR-2燃料の10kgバッチ中に存在する気化性物質を、沸点順に表1に示してある。ヨウ素は、少量のフェラスアイオダイド、マグネシウムアイオダイド、アイオダインを伴ってであるが、主としてカルシウムアイオダイドとして気化することが観察されたので、アイオダイドの沸点も記載した。ソデュームも記載した。理由は、その薄膜が燃料ピン表面上に残るからである。ソデュームは、燃料ピンとステンレススチールの管との熱移動媒体として使用されている。

ゼノンとクリプトンは、本質的に濃縮せず、それらの性質のため、放射性同位元素が環境に放出可能なまで崩壊するに十分な間、貯槽での貯留でよい(2)。ここで報告する仕事は、濃縮捕集し得る揮発性核種を、活性な粒子ベッドを用いて坩堝上部を覆う事により、捕集する方法に関するものである(3)。最終的なベッドのデザインは開発中であり、また、ヨウ素の一部が坩堝の壁を通して気化することについての知見を得つつある(1)。

ソデュームとセージウムは、凝縮する揮発性物質の大部分を占める。よって、これらを捕集実験に使用した。真空下でのアルカリ金属元素のベッド上での捕集も研究した。メルトリファイニングプロセスに置いて、熔融期間後、系は減圧排気されると考えられたため

である。この減圧排気は、現在必要ないと考えられている。

## 実 験

予備実験のために、Fig1に示したヴァイカー製のベルジャーを作った。ソジウム(-1g)をニッケル坩堝に置き、気化させるときは、坩堝の上部に置いた成型したベッド(通常供試材料2インチ厚)をとおした。試験した材料により除去されない気化性の物質は、冷却したベルジャーの表面に付着し、容易に洗い落として分析できる。ベルジャーの表面のソジウムミラーの形成により、ベッドを通過して逃げたソジウムを定性的に検出できる。分析法は、1mgのソジウムを検出でき、これはチャージ量の0.1%に相当する量である。トレース量のソジウムは、炎光テストで検出した。

気化温度とベッド温度は、系の圧をかえる事により変化させた。数百度の温度勾配をベッド軸方向に設定した。温度勾配は、インダクションコイルの変更により変化させた。

多くの有用と考えられる物質のスクリーニングテストを行った。ベッド材料は、(1)耐火材料、(2)多表面性材料、(3)化学反応性物質の3種である。

スクリーニングテストの結果を表2にまとめる。試験材料は、漏洩0.1%を基準として、有効なものとそうでないものとに区分してある。単純な濃縮だけでは、ソジウム蒸気を保持するには無効であった。大部分の表面活性物質は有効であった。純粹に化学的に活性な物質は、それぞれの活性に応じていた。全ての有効な材料は、ベッド底部温度400-800°Cでよく作用した。

有効である8タイプの多表面物質の内3種を選び検討した。モレキュラーシーブ、活性アルミナと活性炭である。化学反応性物質も、処理後の減圧処理の間ソジウムを保持するため、更に検討した。

### モレキュラーシーブ、活性アルミナ、活性炭、化学反応性物質の研究

A. 装置と方法(略)

B. 表面活性物質による結果(略)

- C. 化学反応性物質による結果 (略)
- D. 真空下での保持試験結果 (略)
- E. 蒸気捕集装置の開発 (略)

#### ディスカッション

数種の物質がアルカリ金属元素の捕集に有効である。アルカリ金属元素に加え、他の凝縮しうる気化性物質も捕集出来ると予想される。

モレキュラーシープと活性アルミナとは、この後の減圧下でも、ベッド1立方インチあたりNa1g以下の保持量ならば、殆ど完全に保持できる。モレキュラーシープは、Csを高い保持量で保持できる。(活性炭と活性アルミナは、減圧下でのCs保持実験をしていない。)

もし、減圧下での保持が要求されなければ、3種の表面活性物質の内のどれかで気化したアルカリ金属元素を十分に捕集しうる。予想される活性炭の脱ガスの困難性のため、モレキュラーシープと活性アルミナが良と考えられる。少なくとも2インチのベッド厚のモレキュラーシープまたは活性アルミナで、EBR-2の10kgをチャージしたメルトリファイニング炉からの発生する凝縮性のアルカリ金属元素を捕集し得る。

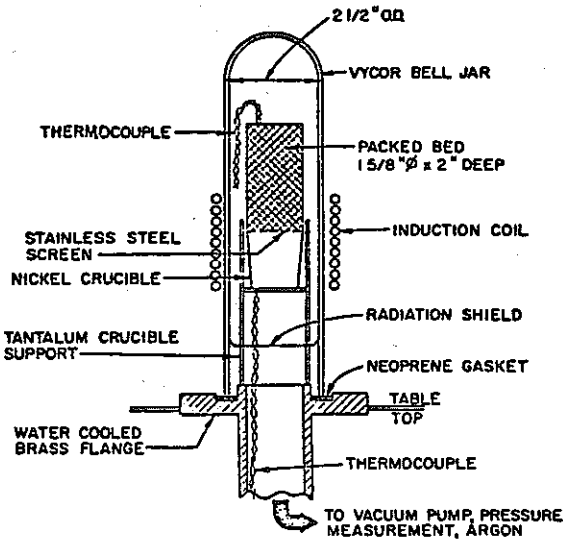


FIG. 1. Bell jar furnace for exploratory experiments

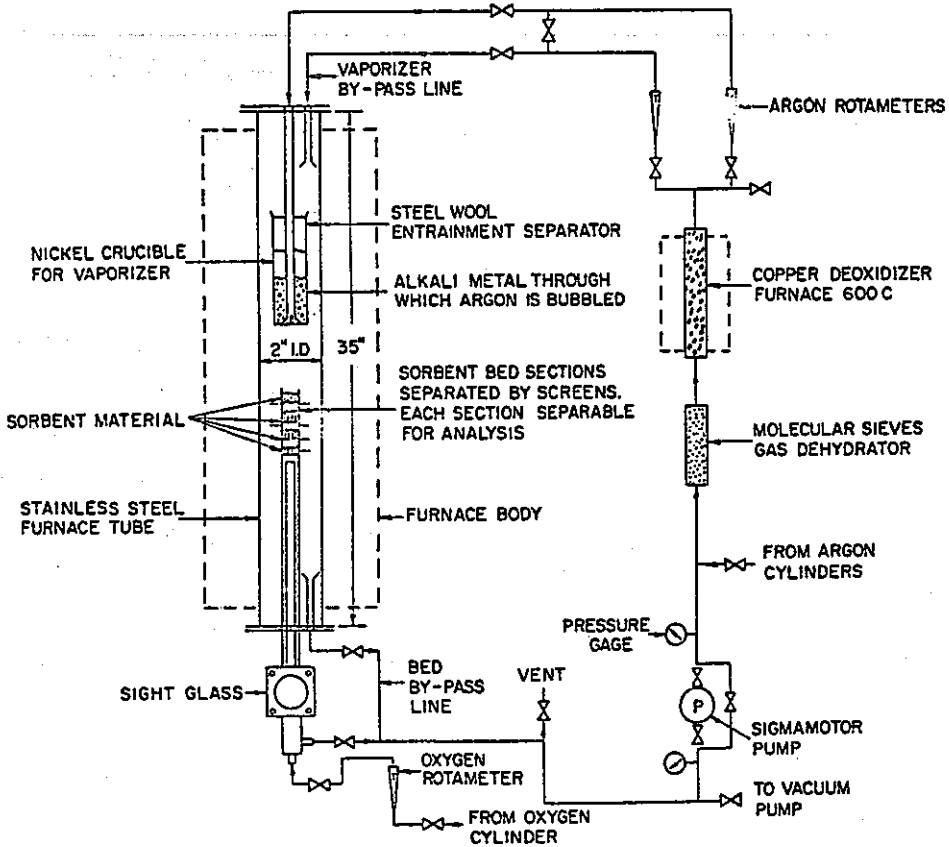


FIG. 2. Flow system for trapping vaporized alkali metal on sorbent beds.



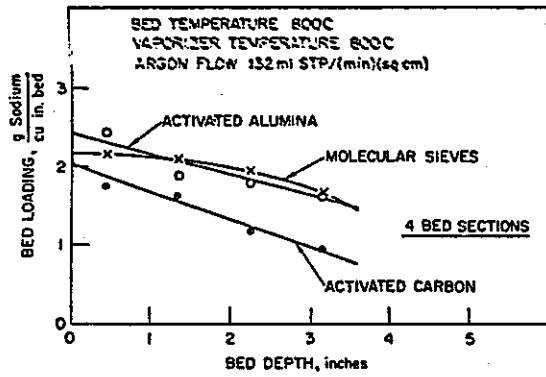


FIG. 3. Sodium sorption from argon: bed loading at breakthrough vs bed depth.

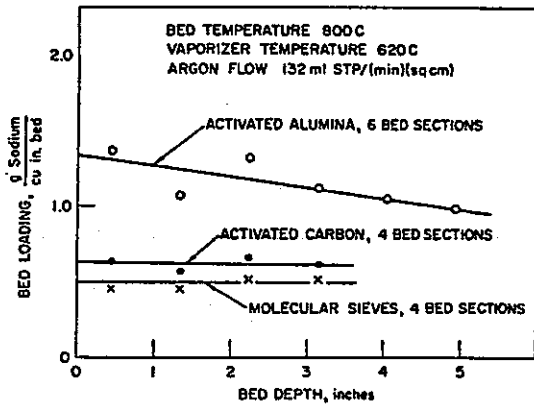


FIG. 4. Sodium sorption from argon: bed loading at breakthrough vs bed depth.

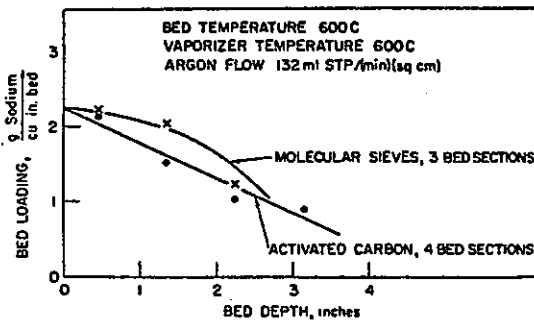


FIG. 5. Sodium sorption from argon: bed loading at breakthrough vs bed depth.

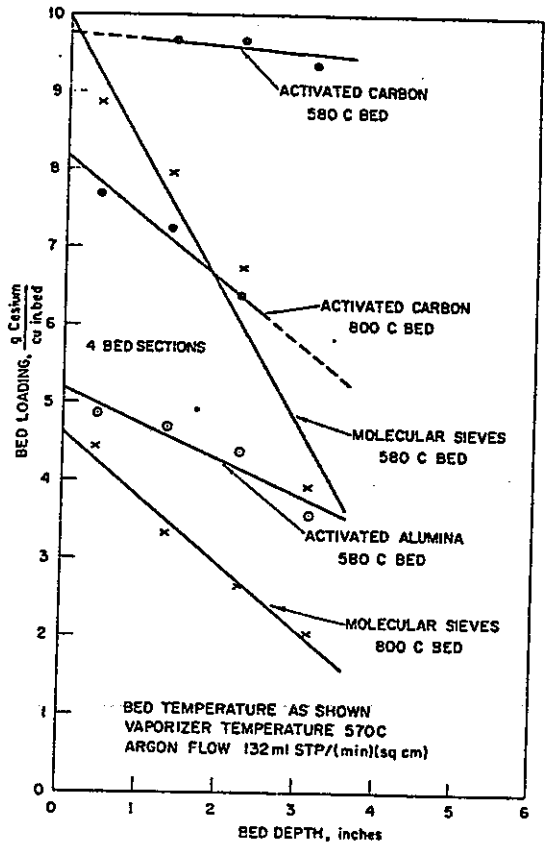


FIG. 6. Cesium sorption from argon: bed loading at breakthrough vs bed depth.

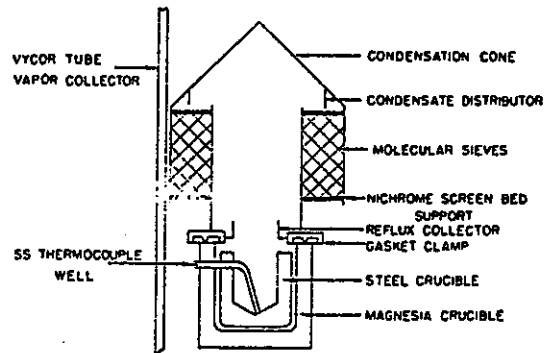


FIG. 7. Schematic diagram of vapor trap.

TABLE I  
THE MORE VOLATILE SPECIES INVOLVED IN PROCESSING  
OF DISCHARGED EBR-II FUEL (IN ORDER OF INCREASING  
BOILING POINTS UP TO 1700 C)

Species	Boiling point ( $\delta$ , $\delta$ ) (°C)	Weight in 10-kg batch ( $\delta$ ) (g)
Krypton	-152	2.7
Xenon	-109	24.7
Bromine	61	0.1
Iodine	183	(1.2) <sup>a</sup>
Rubidium	680	2.1
Selenium	695	0.2
Cesium	700	22.1
Cadmium	765	0.2
Sodium	883	40.0
MgI <sub>2</sub>	(927) <sup>b</sup>	(1.3) <sup>a</sup>
FeI <sub>2</sub>	935	(1.5) <sup>a</sup>
Tellurium	990	2.4
CaI <sub>2</sub>	(1227) <sup>b</sup>	(1.4) <sup>a</sup>
Strontium	1350	7.2
Antimony	1675	0.3
Barium	(1700) <sup>b</sup>	7.6

\* Each iodine or iodide weight in parenthesis is the maximum amount of the species that can form, equivalent to the total iodine available. If more than a single species forms, the iodine should be pro-rated.

<sup>b</sup> Parentheses indicate questionable value.

TABLE II  
RESULTS OF EXPLORATORY EXPERIMENTS ON TRAPPING OF ALKALI METAL VAPORS\*

Name	Type	Size
<b>A. Effective materials (99.9% removal of vaporized metal)</b>		
Molecular Sieves	4A (Linde)	1/4 in. diam pellets
Activated alumina	H151 (Alcoa)	1/4 in. spheroids
Activated alumina	F10 (Alcoa)	1/4 in. to 8 mesh
Activated carbon	CXA (National Carbon)	0.14-in. diam pellets
Activated carbon	SXC (National Carbon)	0.12-in. diam pellets
Activated carbon	AC (National Carbon)	1/4 mesh
Coconut charcoal	—	1/4 mesh
Activated bauxite	"Florite" (Floridin)	1/4 mesh
Fuller's earth	"Flores" (Floridin)	1/4 mesh
Activated magnesia	"Sea Sorb 53" (Westvaco)	1/4 mesh
Silver chloride	Reagent grade	1/4-in. granular agglomerates
Silver chloride on coconut charcoal	Deposited from solution	1/4 mesh
Cuprous chloride on coconut charcoal	Deposited from solution	1/4 mesh
Porous glass	7930 (Corning)	1/4 mesh
<b>B. Ineffective materials (considerable escape of vaporized metal)</b>		
Refractory magnesia	Crushed crucible (Norton)	1/4-in. granules
Refractory magnesia	Fused grain (Norton)	1/4 mesh
Refractory zirconia	I (fused bubble) (Norton)	1/4 mesh
Refractory alumina	Fused bubble (Carborundum)	1/4-1/2 in. spheroids
"Fiberfrax" wool	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ceramic fiber (Carborundum)	—
Diatomaceous silica	"Celite" 409 (Johns Mansville)	0.175-in. diam pellets
Silica gel	—	1/4 mesh
Barium oxide	Porous desiccant (Barium and Chemicals)	1/4-1/2 in. granules

\* Equipment indicated in Fig. 1. No carrier gas was used.

**TABLE III**  
**AVERAGE BED LOADING AT BREAKTHROUGH FOR SODIUM**  
**SORPTION FROM ARGON**  
**(REPRESENTATIVE VALUES FOR 3-4 SECTION BEDS)**

Bed temp.	Vaporizer temp.	Argon mass velocity ml STP (min) (cm <sup>2</sup> )	Average bed loading, $\frac{g Na}{in.^3 \text{ of bed}}$			
			Molecular Sieves 4A	Activated carbon CXA	Activated alumina F10 H151	
°C	°C					
800	800	13.2	2.37	2.89	3.13	—
800	800	132.0	1.97	1.37	0.98	1.93
800	620	132.0	0.49	0.62	0.48	(1.16) <sup>c</sup>
600	600	132.0	1.83	1.53	—	—

<sup>a</sup> Sodium vapor pressures: 600°C, 24.6 mm; 620°C, 33.7 mm; 800°C, 337.0 mm (7).  
<sup>b</sup> Based on initial bed volume. Bulk specific gravity of initial bed materials: Molecular sieves, 0.69; activated carbon, 0.41; activated alumina, 0.83.  
<sup>c</sup> Six sections.

**TABLE IV**  
**AVERAGE BED LOADING AT BREAKTHROUGH FOR CESIUM**  
**SORPTION FROM ARGON**  
**(FOUR-SECTION BEDS)**

Temp	Vaporizer temp	Argon mass velocity ml STP (min)(cm <sup>2</sup> )	Average bed loading, $\frac{g Cs}{in.^3 \text{ of bed}^b}$		
			Molecular Sieves 4A	Activated carbon CXA	Activated alumina H151
°C	°C				
800	570	132	3.14	(7.10) <sup>c</sup>	—
580	570	132	6.88	9.52	4.35

<sup>a</sup> Cesium vapor pressure (4): 570°C ~ 204 mm.  
<sup>b</sup> Based on initial bed volume.  
<sup>c</sup> Three sections only, run ended before breakthrough.

**TABLE V**  
**RETENTION TESTS UNDER VACUUM<sup>a</sup>**

Bed temp	Vaporizer temp	Molecular Sieves 4A		Activated carbon CXA		Activated alumina H151		AlF <sub>3</sub>		FeF <sub>3</sub>	
		w/o at <sup>b</sup> break	% retained	w/o at <sup>b</sup> break	% retained	w/o at <sup>b</sup> break	% retained	w/o at <sup>b</sup> break	% retained	w/o at <sup>b</sup> break	% retained
°C	°C										
Sodium											
800	800	17.3	44	19.9	13	18.5	64	—	—	—	—
800	620	4.2	98	—	—	7.2	98	—	—	—	—
650	650	—	—	—	—	—	—	41.4	90	7.5	77
Cesium											
800	570	27.7	100	—	—	—	—	—	—	—	—
580	570	60.9	98	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> In all runs beds were loaded at 132 ml STP/(min) (cm<sup>2</sup>), then evacuated to 1-mm pressure at same temperature and held for one hour with slow argon flow.  
<sup>b</sup> Dry Basis = grams sodium (or cesium) per 100 g initial bed weight.

## REFERENCES

1. N. R. Chellew and M. Ader, *Nuclear Sci. and Eng.* 9, 82 (1961). In this issue.
2. M. Levenson, G. Bernstein, J. Graae, L. F. Coleman, D. C. Hampson, and J. H. Schraidt, The pyrometallurgical process and plant for EBR-II. *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958* Paper P/541, p. 414 (1958).
3. J. Wolkoff, Sorption and retention of vaporized alkali metals in dry beds at elevated temperatures. ANL-6090 (unclassified Argonne National Laboratory report to be published).
4. O. Kubaschewski and F. L. Evans, "Metallurgical Thermochemistry." Pergamon, New York, 1958.
5. L. L. Quill, "Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Substances." McGraw-Hill, New York, 1950.
6. L. Burris, Jr., and I. G. Dillon, Estimation of fission product spectra in fuel elements discharged from the power breeder reactor and the experimental breeder reactor No. 2. Argonne National Laboratory Report, ANL-5334 (1954).
7. M. Sittig, "Sodium-Its Manufacture, Properties and Uses." Reinhold, New York, 1956.

#### 4.10 The Behavior of Zirconium

「照射したUまたは合成したEBR-2合金を酸化物坩堝で溶融したメルトリファイニング実験では、1400℃までの温度における、Zrの酸化物としての除去は生じない。溶融物の炭素との付加反応によるZrの除去は5h, 1400℃で、ほぼ50%である。この分離を生じさせる機構と生成物を検討した。Ca安定化ジルコニア坩堝で溶融したU-Ce合金のZr汚染は無視できる。」

##### イントロダクション

計算によると、0.25w/oのZrがEBR-2型燃料のおおのこのパスで生成する（2全原子%燃焼度）。もし、メルトリファイニングにおいてZrの除去がされない場合、処理サイクルをつうじて9%のUの置き換えのある10パスから生成するZrは、1.7%にのぼる。種々のメルトリファイニング条件下でのZrの挙動を、

- (1) 酸化物としてのUまたはU合金からの除去
- (2) その除去に関する炭素添加の効果
- (3) ジルコニア坩堝による溶融物汚染の程度を確認するため、研究した。

##### 実 験

合成合金と照射した物質をこの研究で使用した。放射性Zrとその娘核種Nbは、天然Uまたはその15%濃縮の1.7w/oZr合金により製造した。これらの物質の全原子の燃焼度は、0.007-0.40%であった。金属は処理に先立って、操作を楽にするために、150-320d冷却された。そして同様な放射能の金属切断片がコントロールサンプルとして供された。これらの研究におけるフィッシューム合金の平均的組成は次である(w/o)。

Ru 4.6, Mo 2.5, Pd 2.1, Ce 0.5, Zr 本文記載量, U 残り。

特別な実験においては、Moは、Zrを除いてUよりも貴である金属に置き換えられた。主要な核分裂する同位元素としてPu-239をもつEBR-2型燃料に類似させるために約20w/oのPuが加えられた。

実験は、真空-不活性ガス雰囲気中で、抵抗加熱磁性管型炉、インダクション加熱ヴァイコール管型炉、インダクション加熱溶融・鑄込み装置を用いて行った。これらの炉の詳細な説明は、このシリーズの前のペーパーに述べてある(2)。溶融は、HeまたはAr下、圧力250mm-1atom間で行った。おのおの実験に先立って、坩堝は、1  $\mu$ m以下の圧力下で高温脱ガスした。

インゴットのサンプルは、反応生成物の一次的な分離の後、酸によるエッチングか注入により放射性または非放射性元素の分析のため溶解した。Zr-95とNb-95の放射能は $\gamma$ カウンティングにより決定し、崩壊と成長に対する補正を行った。FP以外の元素に対して使用した分析は、Zrに対しては希過塩素酸または塩酸溶液のカロリメトリック法、Uはアセトン-チオサイアネイト法、炭素は燃焼法である。分析精度は、放射性Zrは $\pm 20\%$ 、Uは $\pm 5\%$ 他の非放射性元素は $\pm 10\%$ よりも良い。

#### ディスカッション

##### A. 酸化物坩堝との反応

表1に示したデータから、Zrが、マグネシア坩堝、ジルコニア坩堝(5 w/oのカルシアで安定化)でのメルトリファイニングされた種々のインゴット中に保持されている事がわかる(表の最後の欄が残存率%を示し、ほぼ100%の残存率である)。実験精度の範囲内で、Zrの酸化は温度および時間により変動する事はなさそうである。くわえて、インゴットからのNbの分離は、全原子の0.4%の燃焼度に照射した物質を用いて行った実験では観察されなかった。この結果と元素周期表の相対的位置から、その挙動はZrに似ていると考えられる。

他のシリーズの実験において、U-1.2w/oCeの合金のZrによる汚染を酸化カルシウム安定化ジルコニア坩堝でのメルトリファイニングにより研究した。最大限13ppmのZrが5-13h、1400°Cでの溶融から得たインゴット中に見いだされた。

##### B. Zrの挙動に関する炭素の効果

利用できる熱力学データは(7,8)、メルトリファイニングの条件下で、ジルコニウムカーバイドは、対応する酸化物に比較し、Uのそれよりも安定である。U-Zr-Cシステムの

Uの多い領域での偽平衡論的実験から、炭素を用いてU合金からZrが除かれるときの機構に対する糸口が見いだせる。フィッシュームをもちいたメルトリファイニング実験は処理道具としてカーバイドドロス化の実用性を示している。

平衡状況の確認実験において、秤量したZrの切り屑 (turnings) , 脱ガスした炭素粉, または、高純度のZrカーバイド粉末を、高純度ウランに、穴をあけて、加えた。炭素とZrの比は、0.11-12.6である。

これらのチャージ中の含有量は、炭素0.08-0.72w/o, Zr0.04-1.60w/oである。物質は、ベリリア坩堝中、平衡温度1400°C, 24-25h誘導加熱し、急速に冷却した。熔融したチャージの誘導による攪拌は、タンタル製の50-milの重量壁サセプターを用いる事により最小限とした。

熔融物のインゴットの切片の研磨面の観察から上層に熔析した包有物(inclusion)が認められ、その体積は、インゴットの体積の2-85%であった。底部に向かって伸びている包有物を含まない層は粒界またはサブ粒界に沈澱したカーバイドを包含している。添加した炭素量の少ない実験では、この層には、沈澱物は無い。1.60%のZrと0.21%のCを含むインゴットのX線回折を行った。上部から底部にかけてZr濃度は27分の1に減少している。包有物の体積分率は、Zrの濃度に従っている。反応生成物の熔析は、速度が遅い事が示される。定性的には、別の非平衡状態での実験での反応生成物のX線回折から、熔析した包有物は、ZrカーバイドとUカーバイドの固溶体であることが示唆される。Wittmanetalは、これらは1連の固溶体から成っていることを示している(9)。

8種のインゴットの熔析物した包有物のない物質のZrとCの分析から、1400°Cでのこれらの元素の溶解度の関連性が確立された。これらのデータは、Fig.1に示したが、Zr, C, U 3元系のU高濃度域での暫定的な液相線を与えている。

Zrの、プロセスコンディションでの除去が、添加したCの存在下におけるフィッシュームのメルトリファイニングにより実際に示された。Cは、熔融物の表面に60gの炭素板を浮かすか、もしくは、5gのコロイド炭素をジルコニア坩堝の内面に均一にコーティングし焼くことによって用意された。24hの実験が行われた。炭素板上、もしくは、坩堝壁上に保持された反応生成物からのインゴット成分の分離は、鑄込みによった。書いていない条件(チャージ中の初期炭素濃度、コーティング方法、精製メタル収率など)が最も近い実験

の結果を表2にまとめる。炭素添加の結果、溶融物中にあった当初のZrの減少は明白である。Zrの除去において時間の影響は、炭素コーティングジルコニア坩堝で行った3hと5hの溶融において明かである。インゴットの炭素による汚染は、炭素コーティングジルコニア坩堝での実験では約400ppm、炭素板の実験では、約1000ppmであった。

EBR-2燃料の(もし必要ならば)Zr濃度を減少させるために、炭素の使用は、インゴットの収率に少々の影響をもたらすと予想される。インゴット中の炭素濃度を増加させるために十分な炭素を添加すると(-350ppm)、収率の減少は約2%であることが報告されている(13)。

チャージ物質中に当初含有される炭素との自己スラグ化反応による元素除去の程度は、表2に報告された実験結果からは評価できない。しかし、この効果は一連の15の実験において重要である事が見いだされた。これらの実験は、約500ppmの均一に分散した炭素と10ppm以下のZr-Nb合計量を含有する照射Uを用いて行われた。メタルは、1200°Cで4時間、ウラニア、トリア、ベリリア、マグネシア、アルミナ、ジルコニアの坩堝で溶融された。精製されたインゴット中のZr-Nbの平均保持量は、それらの当初の量に比較し35-82%であった。坩堝材料の顕著な影響は認められなかった。

## 要 約

Zr-Nbは、酸化物坩堝でのメルトリファイニングによっては、低炭素量U合金からは除去されない。ジルコニア坩堝でメルトリファイニングされたメタルのZr汚染の程度は大した事はない。炭素を用いたZrの除去は、固溶体におけるZrカーバイドとUカーバイドの溶融物からのゆっくりした熔析過程による。平衡状態において、溶融相のZr濃度は、0.01w/o以下に下げられるかも知れない。しかし、溶融物の平衡状態における炭素汚染は、Zr濃度が、0.05w/o以下では、急速に増加する。炭素を用いた繰り返し加熱された合金中における元素の動力学的挙動は、反応表面への拡散によるよりも、熔析の速度により制御されるだろう。



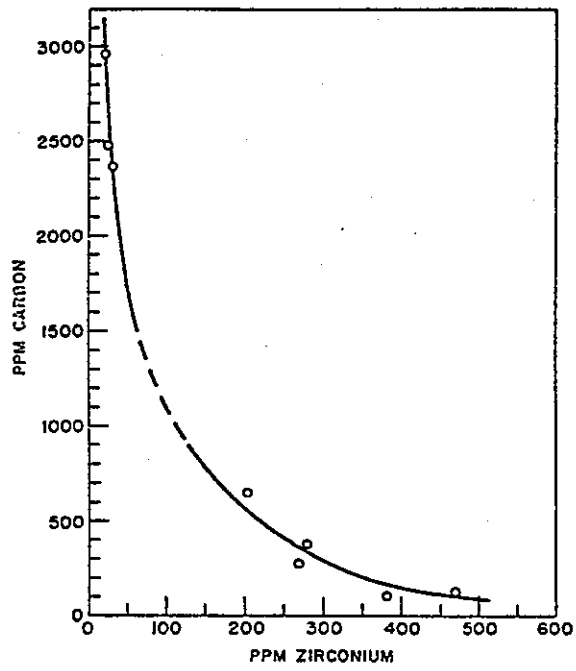


FIG. 1. Joint solubility of zirconium and carbon in molten uranium at 1400°C.

TABLE I  
RETENTION OF ZIRCONIUM AND NIOBIUM IN INGOTS FROM MELT-REFINING TESTS

Experiment	Run	Ref.	Crucible	Charge		Temp (°C)	Time (hr)	Per cent of original conc. <sup>a</sup>	
				Weight (kg)	Zr concentration (w/o)			Zirconium	Niobium
Irradiated U-1.7 w/o Zr Alloy (0.4% burn-up)	A	(3)	MgO	0.08	1.74	1200	4.0	100	110 <sup>b</sup>
U-Fissium <sup>c</sup>	B	(4)	MgO	0.4	1.86	1250	2.3	103	—
	C	(4)	ZrO <sub>2</sub>	0.5	1.67	1300	2.0	96	—
	D	(1)	ZrO <sub>2</sub>	5.0	0.15	1400	5.0	100	—
U-Pu-Fissium <sup>c</sup>	E	(5)	MgO	0.4	0.92	1300	1.2	113	—
	F	(6)	ZrO <sub>2</sub>	0.4	1.04	1300	2	98	—

<sup>a</sup> Defined as  $100 \times \text{element conc./g U (or alloy) in ingot} \div \text{element conc./g U (or alloy) in control}$ .

<sup>b</sup> Initial niobium concentration was  $\sim 4$  ppm.

<sup>c</sup> Carbon concentration in fissium charges was  $\sim 10$  ppm.

TABLE II  
ZIRCONIUM REMOVAL FROM FISSIUM MELTS CONDUCTED  
WITH GRAPHITE SCAVENGING AT 1400°C

Experiment type <sup>b</sup>	No. of expts.	Ref.	Charge <sup>a</sup>		Melt time (hr)	Zirconium removal (per cent of starting material)
			Average weight (kg)	Zr concentration (w/o)		
Graphite disk floated on molten fissium	2	(10)	4.9	0.4-1.0	5	44 $\pm$ 6 <sup>c</sup>
Fissium melted in graphite-coated zirconia crucible	6	(11, 12)	4.6	0.2-0.7	3	30 $\pm$ 10 <sup>c</sup>
Fissium melted in graphite-coated zirconia crucible	3	(11)	4.6	0.1-0.35	5	52 $\pm$ 6 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Approximate carbon concentrations in charges prior to refining was 20-100 ppm.

<sup>b</sup> Fissium alloy contained indicated concentrations of zirconium with 7.7 w/o molybdenum substituted for other elements more noble than uranium; 0.7 w/o cerium was added at time of charge melting.

<sup>c</sup> Average deviation from the mean.

## REFERENCES

1. L. Burris, N. R. Chellew, S. Lawroski, G. A. Bennett, A. A. Chilenskas, M. Ader, H. M. Feder, J. B. Knighton, I. O. Winsch, J. Wolkoff, and W. A. Rodger, *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958* Paper P/538 (1958).
2. G. J. Bernstein, N. R. Chellew, and V. G. Trice, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. II. Experimental furnaces. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 496-500 (1959).
3. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5560 p. 76 (1956).
4. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5789 p. 87 (1957).
5. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5959 p. 144 (1958).
6. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5996 p. 45 (1959).
7. F. S. Martin and G. L. Miles, "Chemical Processing of Nuclear Fuels," p. 173. Academic Press, New York, 1958.
8. A. Glassner, The thermochemical properties of the oxides, fluorides, and chlorides to 2500 °K. Argonne National Laboratory Report, ANL-5750 (1957).
9. W. G. Wittman, J. M. Leitmader, and M. G. Bowman LA-2159 (1958).
10. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5959 p. 146 (1958).
11. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5924 p. 150 (1958).
12. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5896 p. 154 (1958).

13. G. A. Bennett, N. R. Chellew, and D. C. Hampson, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. V. Yield of fissionable material upon pouring. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 511-513 (1959).

#### 4.11 Behavior of Iodine in Melt Refining

「ヨウ素は、合成EBR-2合金のメルトリファイニングにおける、1400°C、He1気圧下の安定化ジルコニア坩堝による実験では、インゴットとスカルからほぼ完全に気化する。ヨウ素の除去は、メルトリファイニングの温度に強く依存する。気化生成物は、坩堝のマイナーな構成酸化物として当初存在する金属のヨウ化物である。メルトリファイニングにおいて、フリーなヨウ素の気化の証拠は見いだされなかった。」

イントロダクション (略)

実験 (略)

結果 (略)

ディスカッション (略)



TABLE I  
RETENTION OF IODINE IN MELT-REFINING EXPERIMENTS

Experiment	Reference	Crucible	Temperature (°C)	Time (hr)	Initial iodine concentration (ppm)	Per cent iodine-131 in		
						Skull	Ingot	Crucible
2A	(4)	MgO	1250	4	$11 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	(<~100% retained in these fractions) <sup>b</sup>		
36A	(5)	ZrO <sub>2</sub> (lime-stabilized)	1300	2.3	$7 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	55	0.5	—
44A	(6)	ZrO <sub>2</sub> (lime-stabilized)	1300	3	$9 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	54	13	—
52A	(7)	ZrO <sub>2</sub> (lime-stabilized)	1300	3	415 <sup>c</sup>	41	3.3	—
74A	(8)	ZrO <sub>2</sub> (lime-stabilized)	1400	3	210 <sup>c</sup>	0.1	0.1	1.7
67A	(9)	ZrO <sub>2</sub> (lime-stabilized)	1400	3	615 <sup>c</sup>	0.2	0.2	1.2

<sup>a</sup> Calculated from irradiation and dilution data.

<sup>b</sup> Combined ingot and skull were dissolved in this test. Ratio of iodine in these fractions to total iodine volatilized was about 450, indicating essentially complete retention of activity.

<sup>c</sup> I<sub>2</sub> spike added.

TABLE II  
IODINE VOLATILIZED AFTER THREE HOURS OF MELT REFINING

Expt	Reference	Crucible	Temp (°C)	Initial iodine concentration (ppm)	Minimum collector temp (°C)	Volatilized from	Per cent iodine volatilized	
							Inactive iodine	Iodine-131
2A <sup>a</sup>	(4)	MgO	1250	$11 \times 10^{-4}$	30	melt surface and crucible walls	—	1 <sup>b</sup>
62A	(10)	ZrO <sub>2</sub> (lime-stabilized)	1300	806	30	melt surface and crucible walls	15.7	11.3
74A	(8)	ZrO <sub>2</sub> (lime-stabilized)	1400	210	250	melt surface and crucible walls	—	84.8
67A	(9)	ZrO <sub>2</sub> (lime-stabilized)	1400	615	250	melt surface only	14.7	16.7

<sup>a</sup> Heated four hours.

<sup>b</sup> Value extrapolated from activities measured on quartz disks placed at various temperature zones in porcelain tube furnace.

TABLE III  
MATERIAL VOLATILIZED DURING STABILIZED ZIRCONIA-URANIUM TRIIODIDE HEAT AT 1300°C (11)

Collector temperature (°C)	Gram atoms $\times 10^6$						Al, Ti, or Hf
	I	Ca	Fe	Mg	U	Zr	
30-250	1380	"	36	"	13	55	<20
250-425	2040	50	720	490	13	"	"
425-1300	2230	1000	18	"	1	"	"

<sup>a</sup> Less than 12.

## REFERENCES

1. J. J. Katz and E. Rabinowitch, "The Chemistry of Uranium," Book 2, pp. 502-504. TID-5290, Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee, 1958.
2. L. Burris, H. M. Feder, S. Lawroski, W. A. Rodger, and R. C. Vogel, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. I. Introduction. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 493-495 (1959).
3. G. J. Bernstein, N. R. Chellew, and V. G. Trice, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. II. Experimental furnaces. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 496-500 (1959).
4. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5730 p. 91 (1957).
5. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5820 p. 92 (1957).
6. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5858 p. 72 (1957).
7. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory, private communication.
8. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5959 p. 142 (1958).
9. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5924 p. 125 (1958).
10. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5924 p. 123 (1958).
11. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5959 p. 140 (1958).



12. L. L. Quill, "The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials," Div. IV, Vol. 19B, p. 196. McGraw-Hill, New York, 1950.
13. C. L. Rosen, N. R. Chellew, and H. M. Feder, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. IV. The interaction of molten uranium and its alloys with refractory oxides. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 504-510 (1959).
14. J. J. Katz and E. Rabinowitch, "The Chemistry of Uranium," Book 1, pp. 239-241. TID-5290, Technical Information Service, Oak Ridge, Tennessee, 1958.

#### 4.12 The Behavior of Ru, Mo, Pd, Rh, Tc, Sb, Cd, and Te

「Ru, Mo, Pd, Rh, Tc, とSbは, 同伴するマクロ量のFPを含むUの1200°C-1400°Cでの酸化物坩堝でのメルトリファイニングにおいて, メタルにより保持される。同様の条件において, CdとTeは, ほぼ定量的に除去される。Teは, Ceとの安定な化合物の形成によると考えられる。」

#### イントロダクション

Ru, Mo, Pd, Rh, Tc, とSbは, EBR-2の燃料の(全原子の2%の燃焼度)全FPの22w/oを占める。熱力学的知見からは, Uマトリックスからの, 酸化物としての分離は, 酸化物耐火材の坩堝中でのメルトリファイニングにおいては, 生じないだろう。しかし, 高く照射された燃料の複雑なシステムに対しては, 関連する熱力学的データは欠如しており, 個々の元素の挙動を正確に予言する事は難しい。1200-1400°Cでのメルトリファイニングされた実験用のチャージ中でのこれらのFPの挙動を以下のパラグラフでディスカッションする。

#### 実 験

照射された物質, フィッシュウム合金, 放射性物質をトレーサとしてスパイクしたフィッシュウム合金を, これらの実験で使用した。後者の場合, フィッシュウムによる希釈は, 照射した物質のgあたり0.3-10gである。放射能は, 天然Uまたは1.7w/oのZrを含む15%濃縮Uを用いて付与した。全原子の燃焼度は, 約0.0001-0.4%であり, 処理までの冷却期間は, 数時間から4.3yである。冷却期間の最も短い材料は, 半減期6hのTc-99m, 43dのCd-115を追跡するために使用した。チャージした物質と類似した放射能を持つ照射した金属片が, コントロールサンプルとして供された。

フィッシュウムを含むチャージの組成(w/o)は次である。

Ru=1.7, Mo=1.7, Pd=0.3, Rh=0.3, Zr=0.2, Ce=0.5, U=ノコリ

これらの元素の濃度は、当初のEBR-2燃料チャージ中のこれらの組成に大略対応している。

この仕事は、真空-不活性ガス雰囲気下で実施した。炉は、少量のチャージに対しては(0.2kg以下)、抵抗加熱・磁製管型炉、多量のチャージに対しては、誘導加熱・溶融鑄込み炉を使用した。これらの炉の基本型式は、既報のペーパーに述べてある(2,3)。溶融は、高純度のHeまたはArガス(99.99+)雰囲気下で実施した。誘導加熱のアッセンブリーには、TaまたはCのサセプターを、溶融物の攪拌を最低限にするため使用した。チャージを、選定した溶融温度・時間に保持した後、精製したメタルと反応生成物を含むスカルを、トップ鑄込み、または冷却したインゴットの酸によるエッチングにより分離した。これらの試験において分離されたスカルの量は、平均してチャージ物質の5.5%であった。2種類の分離方法の結果は、類似していた。

放射性元素、非放射性元素の濃度決定用の分析用サンプルは、スカルとインゴットの水溶液または硝酸溶液を希釈して得た。分析は、通常の方法で行った。使用した方法は、非放射性のRu, Mo, Pd, Rh, Teは、透過または吸光分光分析；Cd-115, Tc-99mは、ガンマスペクトロメトリー；Ru-106, Sb-125, Te-127, 全希土類元素は、標準放射化学分析である。報告した分析値の精度は、±10%内と信じられる。

#### ディスカッション

##### A Ru, Mo, Pd, Rh

これらの遷移金属元素のインゴット中での保持の実験結果を表1に示す。これらは、種々の坩堝による28の溶融実験によるものである。実験誤差の範囲内で、金属塊によるこれらの元素の保持は定量的である。RuとMoの結果から、これらの元素の挙動は、坩堝材料、溶融温度(-1400°C)、チャージ量、FP濃度に関係ない。これらのFPにたいして、フィッシュウム中の非放射性元素は、フィッションにより生成したこれらの核種と同様の挙動をすることは明かである。EBR-2の燃料製造において使用される工程を試験するために行われた既報の実験から、RhとPdが完全に保持される事を示す結果が得られている。

RuとMoに関して、炭素のスキベンジャー効果を検討した。これは、炭素棒を、溶融した照射Uによる4h, 1200°Cの実験中に、1.5h浸漬したものである。処理したメタル中のも

ともとの元素の97-100%が保持されている事は、これらの元素は、炭化物形成反応によって分離されない事を示している。

これらの発見は、それが、炭化物と酸化物の利用可能な熱力学的安定性に関するデータと純物質の蒸気圧データと両立するものであり、Ru, Mo, Pd, Rhがメルトリファイニングによっては除去されないだろう事を示す。

#### B Tc, Sb, Cd

Tc, Sb, Cdの挙動を合成合金中に放射性核種のトレーサーを添加した熔融実験により試験した。これらの実験は、多かれ少なかれメルトリファイニングされた燃料から除かれる事を示すけれども、これらの定量的挙動は濃度に依存するであろう。処理した物質のスカルとインゴット間のこれらの元素の分布を表2に示す。元素の挙動に関するコメントは次である。

- (a) Tcの、インゴットとスカル間の選択的分離は検出されていない。この実験と元素周期表の位置からして、この元素の挙動は、RuとMoと同等であると結論される。
- (b) Cdの除去については、インゴットからの直接的気化が最も可能性がある。Cdの化合物は、この実験条件ではUと反応するには不安定であるからである。
- (c) Sbの金属塊からの分離は効果的でない。比較的低い回収率は、低い計数レベルによる不確実に起因するのでなければ、更成の実験によらなければ説明出来ない。

#### C Te

Teの、1200°C、チャージ量200gをメルトリファイニングした結果のTeの放射能の再分配を表3に示す。データは、チャージ中の元素濃度が1800ppmよりも多いとき、元素の95%以上がスカル中に分離することを示す。初期濃度が低い実験においても、誤差変動が大きいですが、スカル中への保持が注目される。

Teのスカル中への分布に関するFP初期濃度の影響は、充分には理解できない。しかし、照射Uによるトレーサ実験からスカル中の希土類元素とTeの濃度を試験する事により、スカル中への希土類元素とそこに存在するTe間の大ざっぱな相関関係を示す事ができる。少量の希土類元素の分離部分を含むスカルは、少量のTeの分離部分を含む。希土類元素の多

量の部分を含むスカルは、Teの大量の部分を含む。希土類元素のTe化物の生成は、安定なCeの硫化物やセレン化物と類似して、これらの観察を説明するかも知れない。物質収支が充分でないので、インゴットの分析によるチェックデータは、利用できない。

1400°Cでの元素の気化の程度が別の実験で決められた。990ppmのTeと140ppmのよう素(U I 3として添加)を含むフィッシューム合金からの1400°Cでの3hの溶融の間に気化した物質をTaチューブ中(このシリーズの既報のペーパー(17)に記述)に集めた。気化した後の物質の分析により、初期にチャージしたTeの1.9%が存在し、気化による純元素またはその化合物のかなりのロスに相当する分が除外されたことを確認した。

TABLE I  
RETENTION OF RUTHENIUM, MOLYBDENUM, RHODIUM, AND PALLADIUM IN MATERIAL MELT-REFINED FOR THREE TO FIVE HOURS

Experiment	No. of experiments	Reference	Crucible	Temp (°C)	Charge weight (kg)	Element analyzed							
						Concentration in charge (ppm)				Per cent of original concentration (ppm) in ingot			
						Ru	Mo	Rh	Pd	Ru	Mo	Rh	Pd
Irradiated U	4	(5)	ThO <sub>2</sub>	1200	0.2	10 <sup>a</sup>	10 <sup>a</sup>	—	—	100 <sup>b</sup>	—	—	—
	3	(6)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	0.1	10 <sup>a</sup>	10 <sup>a</sup>	—	—	107 <sup>b</sup>	95	—	—
	1	(6)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1310	0.1	10 <sup>a</sup>	10 <sup>a</sup>	—	—	104 <sup>b</sup>	96	—	—
Irradiated U-1.7 w/o Zr Alloy	1	(7)	MgO	1200	0.1	245 <sup>a</sup>	420 <sup>a</sup>	—	—	104 <sup>b</sup>	95	—	—
Fission with ~0.5 w/o Ce	1	(8)	MgO	1300	4.2	22,000	25,000	—	—	96	96	—	—
	3	(9)	ZrO <sub>2</sub>	1300	4.1	21,000	25,000	—	—	100	99	—	—
	2	(8)	ZrO <sub>2</sub>	1400	2.3	22,900	29,100	—	—	103	103	—	—
Fission	10 <sup>c</sup>	(10)	ZrO <sub>2</sub>	1385	10.0	—	—	2,800	1,900	—	—	97 ± 3.9	97.4 ± 3.8

<sup>a</sup> Calculated from irradiation and burn-up data.

<sup>b</sup> Analyses conducted by conventional radiochemical techniques; others analyzed by chemical assay method.

<sup>c</sup> Fission constituents co-melted during tests.

TABLE II  
DISTRIBUTION OF TECHNETIUM, ANTIMONY, AND CADMIUM IN MELT REFINING<sup>a</sup>

Activity	Reference	Weight per cent of charge material		Per cent of charge material activity in	
		Ingot	Skull	Ingot	Skull
Tc <sup>99m</sup>	(15)	93.6	5.6	94	6
Cd <sup>115</sup>	(15)	93.6	5.6	<5	—
Sb <sup>125</sup>	(16)	90.8	9.0	74	4

<sup>a</sup> Conditions: charge—fission with 0.5 w/o cerium plus irradiated uranium (~300 g); initial isotope concentration <0.1 ppm; crucible—lime-stabilized zirconia; melt temperature—1300 C; melt time—3 hr.

TABLE III  
DISTRIBUTIONS OF TELLURIUM AFTER MELT REFINING FOR FOUR HOURS AT 1200°C

Experiment	No. of experiments	Concentration (ppm)		Per cent of element in	
		Total fission products <sup>a</sup>	Tellurium	Ingot	Skull
Irradiated U	13	9-82	0.09-0.9	18 ± 12 <sup>b</sup>	66 ± 17 <sup>b</sup>
Fission + irradiated U	1	1851	0.3	3.8	96
Irradiated U - 1.7 w/o Zr Alloy	1	4800	93	2.0	111

<sup>a</sup> Inactive and active fission products.

<sup>b</sup> Average deviation from the mean.

## REFERENCES

1. L. Burris, H. M. Feder, S. Lawroski, W. A. Rodger, and R. C. Vogel, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. I. Introduction. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 493-495 (1959).
2. G. J. Bernstein, N. R. Chellew, and V. G. Trice, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. II. Experimental furnaces. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 496-500 (1959).
3. M. Levenson, G. J. Bernstein, J. E. A. Graae, L. F. Coleman, D. C. Hampson, and J. H. Schraidt, *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958* Paper P/541 (1958).
4. D. C. Hampson, G. A. Bennett, and N. R. Chellew, The melt refining of irradiated uranium: Application to EBR-II fast reactor fuel. III. Preparation of experimental alloys. *Nuclear Sci. and Eng.* 6, 501-503 (1959).
5. H. M. Feder, M. R. Chellew, and M. Ader, Purification of nuclear fuels by melting in refractory oxide crucibles. Argonne National Laboratory Report, ANL-5255 p. 38 (1954).
6. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory, private communication.
7. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory, ANL-5560 p. 76 (1956).
8. L. Burris and G. A. Bennett, Argonne National Laboratory (unpublished).
9. L. Burris, N. R. Chellew, S. Lawroski, G. A. Bennett, A. A. Chilenskas, M. Ader, H. M. Feder, J. B. Knighton, I. O. Winsch, J. Wolkoff, and W. A. Rodger, *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958* Paper P/538 (1958).
10. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5996 p. 38 (1959).

11. A. Glassner, The thermochemical properties of the oxides, fluorides, and chlorides to 2500°K. Argonne National Laboratory Report, ANL-5750 (1957).
12. L. L. Quill, "The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials." Div. IV, Vol. 19B, p. 41. McGraw-Hill, New York, 1950.
13. See reference 12, p. 30.
14. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5924 p. 130 (1958).
15. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5858 p. 72 (1958).
16. S. Lawroski, W. A. Rodger, R. C. Vogel, and V. H. Munnecke, Argonne National Laboratory Report, ANL-5924 p. 126 (1958).
17. N. R. Chellew and M. Ader, *Nuclear Sci. and Eng.* 9, 82 (1961). In this issue.