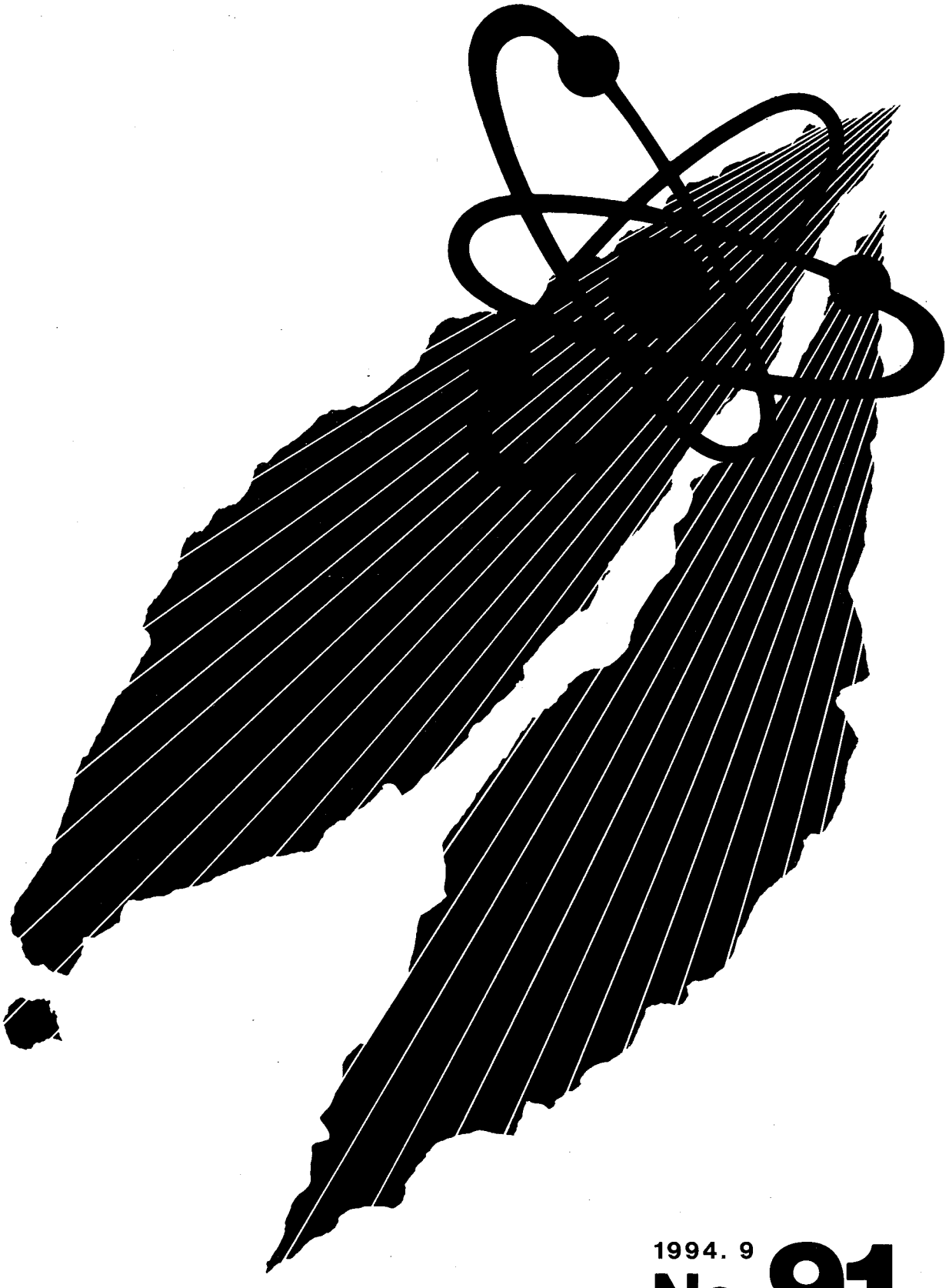
PNC TN1340 94-003 ISSN 0289-6605

動燃技報
PNC Technical Review



1994. 9
No. 91

概　況

新型転換炉の開発 …… 1
高速増殖炉の開発 …… 3
核燃料サイクルの開発 …… 8
再処理技術の開発 …… 9
ウラン資源・探鉱と技術開発 …… 10
廃棄物処理処分の開発 …… 12
ウラン濃縮技術の開発 …… 14
安全管理技術の開発 …… 15
核物質管理業務 …… 18

技術報告

「常陽」制御棒操作自動化システムの開発 …… 20
寺門　嗣夫　　鹿志村洋一
プルトニウムバランスの確保を前提とする
FBR本格的導入に関するケーススタディ …… 29
米田　文重
原子力用新素材の創製に関する研究 …… 39
加納　茂機　　井上　賢紀　　木村　好男　　平川　康
原田　誠　　西田　俊夫　　舘　義昭　　吉田　英一
フラーレン研究 …… 58
船坂　英之　　山本　和典　　杉山　顕寿　　桜井　孝二
石黒　敏明　　鹿野　祥晴　　高橋　武士
緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム …… 71
佐藤　治夫　　澁谷　朝紀

技術小論

高速炉の熱流動現象のシミュレーションとモデル実験 … 90
佐藤和二郎
使用済イオン交換樹脂処理方法の開発 …… 96
東浦　則和　　北端　琢也　　吉村　修一　　塚本　裕一
地質と環境放射線の関連性に関する研究 ……100
永崎　靖志　　相馬　丞
融解－非分散赤外吸収法によるプルトニウム－
ウラン混合酸化物燃料のO/M分析法の開発 ……105
檜山　敏明　　和田　勉　　高橋　俊夫　　山本　純太
上村勝一郎
ガラス固化技術開発施設(TVF)コールド試運転結果 ……111
吉岡　正弘　　稲田　栄一

国際協力

国際会議，海外派遣等 ……123

活　動

外部発表・特許・実用新案 ……124

概況

新型転換炉の開発

1. 新型転換炉「ふげん」

新型転換炉ふげん発電所は、定格出力(16.5万kW)にて運転を続けていたが、5月26日より第21回目の燃料取替のため計画停止に入った。

今回の計画停止では、MOX燃料28体、ウラン燃料16体の計44体を取り出し、MOX燃料22体、ウラン燃料22体を装荷した。これにより、累積の燃料装荷はMOX燃料579体、ウラン燃料510体となった。

なお、計画停止作業は予定どおり終了し、6月16日に原子炉を起動、翌6月17日に発電を再開、6月21日に定格出力に到達した。今後平成7年1月から予定している第12回定期検査まで運転を継続する。

平成6年度第1四半期の運転実績は以下のとおりである。

	発電電力量 (MWh)	発電時間 (h)	時間稼働率 (%)	設備利用率 (%)
6年4月	118,800	720	100.0	100.0
6年5月	100,729	612	82.2	82.1
6年6月	47,594	322	44.7	40.1
合　計	267,123	1,654	75.7	74.1

2. 研究開発

新型転換炉に関する研究開発は、大洗工学センターの四つの実規模開発試験施設および原型炉「ふげん」を中心として展開している。

原型炉「ふげん」については、新型転換炉の機器・システムの性能・信頼性の向上と運転保守管理技術等の高度化、被ばくの低減化およびMOX燃料の照射健全性の確認と評価を重点に進めている。

ATR実証炉の設計・建設・運転に資することを目的とした新型転換炉技術確証試験は、電源開発㈱が通商産業省の委託を受けて実施している。動燃は、電源開発㈱より平成6年度分の依頼を受け実施している。その実施区分は、①主要機器・設備技術確証試験、②炉心特性確証試験、および③安全性確証試験である。また、実証炉の燃料開発に係わる設計および研究開発を継続して実施している。

2.1 「ふげん」における技術開発

新型転換炉の機器・システムの性能・信頼性向上については、燃料交換作業支援システムの開発を平成元年より進めており、本システムを実機の燃料取替制御システムに取り入れ、燃料交換機のオンラインでの自動化計画を進めている。また、圧力管監視試験片および国産圧力管材の照射を継続して実施している。

被ばく低減の一環として原子炉冷却系系統除染後の運転による系統への放射性物質の蓄積傾向を評価している。また、使用済イオン交換樹脂の処理技術の開発を実施している。

MOX燃料高度化の一環として、引き続きガドリニア燃料集合体の照射を、炉心での健全性を確認・評価しつつ継続して実施している。

2.2 設計研究

設計コード（運転コード）については、「ふげん」の第16サイクルから照射されている照射用ガドリニア燃料集合体の燃焼特性について、運転実績との比較評価を実施している。

実証炉の設計コードについては、「ふげん」運転データおよび大洗の試験結果に基づいた精度評価を実施するとともに、ガドリニア入り燃料の燃焼特性評価および核特性評価を継続して行った。

2.3 炉物理研究

核計算手法高度化のため、格子計算コードWIMS－ATRと連続エネルギーモンテカルロ計算コードとでDCA実験解析を実施した。重水臨界実験装置(DCA)では、ATR炉心の炉心核特性の詳細評価を

目的とする基礎的な炉物理実験が実施されている。

2.4 伝熱流動研究

高燃焼度燃料（54本クラスタ）の伝熱流動試験として、Gd添加燃料棒本数をパラメータにした定常バーンアウト試験を実施した。

2.5 安全性研究開発

ATRで冷却材喪失事故に引き続き非常用炉心冷却装置が作動しない場合に、重水冷却系での崩壊熱除去を実証するための試験装置の検討を行った。また、溶融燃料挙動を解析するためのコード整備を行った。

溶融燃料がカランドリアタンク内に放出された時の衝撃的な圧力上昇については、実験解析結果をまとめ、ASMEの学会で発表した。

「ふげん」一次系化学除染法の開発の一環として、原子炉内に燃料を装荷した状態で系統化学除染を行う際の、除染剤の燃料集合体構成部品に及ぼす影響を調べるため、材料健全性、構造健全性を確かめる炉外試験を継続して実施している。

2.6 部品・機器試作開発

高燃焼度54本クラスタ燃料の流動特性試験およびスペーサ支持管流量確認試験を実施し報告書を完成した。燃料フレッティング磨耗解析コードの開発の一環として、フレッティング磨耗特性に及ぼす因子を定量的に求めるための予備試験を実施中である。圧力管余寿命評価手法の開発については、データベース化のための国産圧力管照射材データおよびクリープデータの入力作業、圧力管ロールドジョイント部の製造過程を模擬し、残留応力を求めるための解析および水素化物を非破壊法で測定するための定量化方法に関する検討を行った。

2.7 燃料・材料研究開発

(1) 構造材料

材料については、「ふげん」の第10回定期検査時に取り出した圧力管材料監視試験片に関する試験を終了した。また、動的破壊靱性試験、水圧破壊試験の準備を継続して実施している。

(2) MOX（ATR用）燃料の研究開発

① 実証炉のための燃料照射試験

実証炉のための燃料照射試験については、電源開発㈱からの受託研究として「ふげん」で照射された36本燃料集合体の照射後試験を行い、このうち非破壊試験および一部の燃料棒については、大洗工学センターでの破壊試験を継続した。

② 高燃焼度燃料開発のための照射試験

燃料の高燃焼度化を図るためのガドリニア燃料集合体6体の「ふげん」における照射を継続した。

③ 解析

ハルデン炉で継続中の日負荷追従試験は、燃焼度36,500MWd/tまで到達して、照射試験を終了し、照射後非破壊試験を実施した。また、本年度よりハルデン炉で実施する出力急昇試験については、「ふげん」でベース照射したもののうち、1体目の燃料についての計装取り付け等照射試験準備を行った。なお、2体目の燃料については、「ふげん」にて現在冷却中である。

ハルデン炉で照射する$MOX-Gd_2O_3$燃料製造の準備を実施した。

（動力炉開発推進本部
核燃料サイクル技術開発部）

概況

高速増殖炉の開発

1. 高速実験炉

第10回定期点検作業の合格証交付を5月11日付けで受けた。その後、交換した制御棒の最終使用前検査を受けるため、臨界点までの原子炉運転を5月19日と20日に実施した。8月からの100MW第29サイクル運転に向けて、照射準備作業を行っている。

炉心の高性能化および照射技術の高度化を図るための高度化計画(MK－III計画)に関しては、平成6年3月に設置許可申請書の1次審査が開始された。主中間熱交換器と新燃料交換機の製作に関しては、平成6年3月に契約が締結され製作の準備を進めている。また、今年度から予定している冷却系機器の製作や燃料取扱設備の改造に関する発注作業を開始した。

2. 高速増殖原型炉もんじゅの建設および試運転

高速増殖原型炉もんじゅの建設工事は、炉心燃料集合体の装荷も順調に進み、平成6年4月5日169体にて初臨界に達した。

機電の各工事従事者は6月末現在全体で446名であった。

2.1 試運転状況

初臨界後、5月20日198体目の燃料集合体装荷にて初期炉心構成を完了し、現在、炉物理試験を実施中である。

2.2 原型炉に係わる技術開発

原型炉までの技術を集約するとともに、技術の高度化を進めて実証炉以降の開発に反映させるために、①「もんじゅ」成果に基づくFBR技術の評価、②FBRシステム・機器の高度化、③FBRによるプルトニウム利用の高度化について計画の具体化を引き続き進めている。

「もんじゅ」成果に基づくFBR技術の評価としては、設計技術の評価として、設計根拠等のデータベース化を継続するとともに、「もんじゅ」の増殖性能評価等を進めた。

FBRシステム・機器の高度化については、プラントインテリジェント化の一環として、「もんじゅ」総合エンジニアリングデータベースの開発等を進めている。「もんじゅ」総合エンジニアリングデータベース化はプラントデータ収録システムによる収録データの蓄積や機器の信頼性に関するデータ等の収録を行い、運転・保守技術の高度化に資するようシステム化を図っている。また、信頼性評価技術の高度化のため、「もんじゅ」を対象としたリビングPSA評価を進めている。

FBRによるプルトニウム利用の高度化については、太径高密度燃料による高線出力化、高燃焼度化の達成、および照射利用等を目的とした高度化炉心の検討を進めている。

2.3 その他

① 工場製作状況

取替用の制御棒、炉心燃料集合体およびブランケット集合体の製作を継続して実施した。

3. 大型化設計研究

FBRの実用化方策の検討の一環として、大型MOX炉を主体とした各種プラント概念の構築とその技術的、総合的見通しを得るための設計研究を行っている。

大型化の設計研究については、現状で成立性が見通せる新技術を採用したプラント概念を構築するため、「もんじゅ」の経験が有効に活用できるループ型で、かつ実用化移行段階で想定されるプラントを対象としてさらに具体的な検討を進めるとともに、2次系削除システムおよび窒化物燃料等の革新的技術を積極的に導入し、受動的安全性を追求したプラント概念の検討および要素技術の高度化も行っている。

また、新型燃料に関しては、窒化物燃料を主な対象に、関係部門との協力の下に炉心特性、照射特性等を考慮して安全性、経済性に優れた炉心・燃料概念の検討を行っている。

マイナーアクチニドの燃焼、受動的安全性試験等を目的としたリサイクル試験炉に関して、炉心概念等の検討を進めている。

4. 炉物理研究開発

大型炉心の核特性評価手法の開発では、3次元6角体系用ノード法輸送計算コードの開発を継続するとともに、核分裂生成物の炉定数の整備および「常陽」の燃焼詳細解析に備えて解析コードの整備を進めている。

新型燃料炉心・超ウラン元素(TRU)添加炉心の核設計手法の開発・整備のため、TRU核種の核データの整備やアクチニド核種の崩壊熱評価作業を実施している。

遮蔽研究では、大型炉遮蔽ベンチマーク実験(JASPER計画)について総合的な実験解析を実施している。

高速炉燃料再処理施設の実用化に向けて設計、運転管理を行うための基盤的技術である臨界安全管理手法を確立するための炉物理研究を継続して実施している。また、重水臨界実験装置(DCA)を未臨界度(0.7～0.3程度の実効増倍率)の精密測定試験に利用するための施設改造の第1段階を終了し、予備試験を開始した。

5. 機器研究開発

電磁ポンプの開発として、強磁場発生型(コンパクト高性能)電磁ポンプのナトリウム中性能試験を進めている。

新型炉停止機構については、自己作動型炉停止機構(SASS)の炉内機能確認試験に関して、流動や熱過渡の観点から試験条件等の検討を進めている。

熱流体構造連成解析については、「もんじゅ」の試運転試験データを用いて解析コードFLUSHを検証するための準備を進めている。

2次ナトリウム削除システムの研究開発については、2重伝熱管型蒸気発生器の伝熱流動特性を把握するため、小型モデルを用いて静特性試験、流動安定性試験を実施し、解析コードPOPAI6、BOSTの検証、改良作業を進めている。内管リーク検出システムの開発では小型モデル試験による蒸気リーク試験の評価を、外管リーク検出システムについてはスパージャ試験の準備を進めている。2重管蒸気発生器の健全性については、蒸気発生器破損事例データベースを拡充し統計的破損推定法の開発を進めるとともに、確率論的構造信頼性評価法の開発、2重伝熱管の漏洩先行型破損(LBB)評価法の検討を進めた。

プラント動特性解析評価については、「もんじゅ」試運転試験データを用いて解析コードSuper－COPDの検証を進めている。

供用期間中検査装置の開発に関しては、原子炉容器廻り検査装置のデータ処理技術の改良整備、蒸気発生器伝熱管検査装置の改良のための要素試験を行っている。また、伝熱管の内面状況を可視化するための装置開発を継続している。

6. 燃料・材料研究開発

被覆管材料の中で、将来の長寿命燃料の有望鋼種である酸化物分散強化型フェライト鋼については、引き続き、強度異方性を改善し延性・靱性を向上させるための冷間加工・再結晶およびα/γの変態に関する評価試験を実施した。また、昨年度実施された日欧ODS専門家会議を受けて、ODSフェライト鋼開発における日欧協力内容の検討を実施した。さらに、被覆管を模擬した板材のクリープ試験結果をまとめ、強度異方性や延性低下の発現メカニズムを検討した。

改良オーステナイト鋼(15Cr20Ni)については、長時間側のクリープ破断データ、引張試験データを継続して取得している。

高Ni合金については、15Cr35Niをベースとした炭窒化物析出強化型の材料に関して、引張試験、クリープ試験および組織観察結果をまとめ、試作材の評価を実施した。

被覆管材料の照射試験については、Penix－PNC4から継続して、CMIR－4で照射を行った。PNC316鋼被覆管のTEM観察を行った。また、C型特殊燃料集合体(PFC030)の内側ラッパ管のTEM観察試料の作成を実施した。

また、各種実用鋼におけるボイドスエリング挙動の差異を、微量添加元素や照射条件に着目した検討を継続した。

「常陽」における製造仕様緩和燃料照射試験(C5J)については、一部の試験ピンについて破壊試験を開始した。また、「もんじゅ」仕様燃料の高燃焼度照射、改良オーステナイト鋼被覆管燃料照射等について、中間検査によりピン外径データ、γスキャニングデータを取得中である。また、太径中空照射用燃料の製造を終了し、照射準備を実施した。

国際協力による燃料の照射試験については、日米燃料材料共同開発プログラム中のFFTF照射試験に

て照射した改良SUS316鋼被覆管燃料ピン（燃焼度147,000MWd/t、ペレットピーク）、改良オーステナイト鋼被覆管燃料集合体（燃焼度162,000MWd/t）等については、詳細な照射後破壊試験を実施するため、日本に一部の燃料ピンを輸送する計画であり、輸送対象燃料ピン等の選定等具体的詳細計画の検討に着手した。

日米共同で実施しているEBR－II運転信頼性試験（運転時過渡試験(OTT)と破損燃料継続照射試験(RBCB)）においては、長寿命燃料を対象としたPhase－IIのOTT試験で、過渡過出力試験中に破損した高強度フェライト／マルテンサイト鋼被覆管燃料ピン２本のうち、１本の破壊試験をほぼ終了し、取得データの詳細評価に着手するとともに、過渡試験による燃料挙動の評価を継続実施した。また、ODSフェライト鋼被覆燃料ピンを含む改良燃料の予備照射を継続した。Phase－IIのRBCB試験では、これまでに得られている破損信号の総合的な解析・評価を継続して実施した。

日仏交換照射では、「常陽」における仏製改良オーステナイト鋼被覆管燃料の照射を継続した。一方、PhenixにおけるPNCの改良SUS316鋼被覆管大型バンドル照射については、Phenixの運転再開とともに照射を開始すべく準備を進めている。

燃料集合体の開発に関しては、バンドル・ダクト相互作用(BDI)解析コード(BAMBOO)の整備作業として、BDI緩和モデルを組み込んだBAMBOOコードにより、炉外圧縮解析の収束限界評価を実施中である。また、センター内に設置された炉心変形WGに参加して、炉心変形解析に関する現状課題と解決方策について検討した。

制御棒の開発については、高燃焼度B_4Cペレットの照射物性評価のため、燃焼度測定用試料調整を行うとともに、密度測定のためのコールド試験を実施した。ナトリウムボンド型中性子吸収ピンについては、被覆管内面Crコーティングピンを含めて照射後試験を終了した。また、ナトリウムベント機構選定のための炉外試験計画を作成した。

燃料ピン挙動解析コードCEDARの過渡時における解析精度向上のための改良を進め、過渡解析に必要な被覆管の短時間高応力下での応力ひずみ関係式を導入し、EBR－II運転信頼性試験の過渡照射試験データによるコードの検証を実施している。

燃料ピンバンドル挙動解析コードの開発については、熱流力コードとの結合を行い、「常陽」ドライバ燃料のピン湾曲試解析に着手した。また、破損燃料挙動解析コードSAFFRONについては、燃料ピン内酸素再分布計算モデルを導入し、試解析を行うとともに、試解析結果に基づきモデル改良の方策について検討している。

燃料・材料のデータベースについては、燃料材料データベースへの「常陽」燃料のPIEデータの登録を継続して実施している。また、「もんじゅ」燃料を対象としたデータベース開発の検討を継続して実施している。

「もんじゅ」等の大型燃料集合体の照射後試験施設については、1996年操業開始に向けて、９月末に竣工した建家内の電気設備、換気空調設備の試運転を継続するとともに、放射線漏洩試験の準備を進めている。内装設備については、セル内クレーン設備、機器移送設備のうち、トランスファーカート、フード、キャスク台車等の据付けを継続しており、一部は据付を完了した。試験機については、メカトロニクス応用試験棟にて実施していた集合体試験装置のうち、横型試験機、X線CT用試料駆動装置およびピン試験装置の一部のセル外性能試験を完了し、建家内に移送保管している。また、ピン試験装置および縦型試験機については、性能試験を継続している。

燃料集合体の輸送技術開発については、「もんじゅ」照射後試験用燃料輸送容器として、引き続きPIE－SA型輸送容器製作（２基）を進めている。

被覆管試験セルの整備として、セル内機器の解体および除染を継続した。

7. 構造材料研究開発

構造設計解析法の研究開発に関しては、炉心湾曲解析法の開発、座屈解析法の開発、液面揺動による円筒のラチェット挙動解析法の開発等非線形構造解析技術の高度化を進めている。また、構造物強度評価支援システムの開発を進めている。

構造物強度に関する研究では、構造不連続部、溶接部等の構造要素の熱過渡強度試験を実施し、これらの評価法の検討を進めている。

構造物強度確性試験については、溶接容器モデルの熱過渡強度試験を終了し供試体の解体検査を進めている。また、構造不連続部の熱応力の集中挙動を調べるため、フィレット付容器モデルの熱過渡試験の準備を進めている。

耐震構造試験については、機器上下免震構造（コモンデッキ方式）の概念の検討と基礎的振動試験の準備を進めている。

構造健全性評価法確立のための研究開発に関しては、高速炉機器に破壊力学を適用した評価手法を開発するため、円筒容器試験体のき裂進展試験を継続実施している。

炉心構造設計法の開発については、炉心変形評価法の全体研究開発計画を策定した。炉心の群振動評価法については、IAEA/IWGFRが主催する国際共同ベンチマーク解析に参加し、RAPSODIE炉心の単体衝突試験に対応する解析を進めている。

大気中およびナトリウム中構造材料試験については、高速炉構造用316鋼および高クロムモリブデン鋼の母材および溶接継手クリープ疲労試験等の材料特性試験を継続して実施しており、材料強度基準の拡充・整備を進めている。

ナトリウム機器材料環境効果に関しては、高速炉構造用316鋼のナトリウム中での腐食、クリープ、引張試験を実施している。

構造材料の寿命・余寿命診断法の開発については、SUS304の損傷付加試験、多軸クリープ疲労試験を実施し金属組織学的に検討を行っている。

構造材料の中性子環境効果に関しては、「常陽」およびJMTRを用いて炉内構造物材料の照射を行うとともに照射後試験を継続して実施している。

燃料材料の炉外材料特性の評価については、改良オーステナイト鋼の内圧クリープ試験、酸化物分散強化型フェライト鋼のナトリウム中強度試験、腐食特性試験および高強度フェライト鋼のナトリウム中浸漬試験を実施し、ナトリウム環境効果の評価法を検討している。

ナトリウム分析に関しては、「常陽」のナトリウムおよびカバーガスアルゴンの純度管理のための分析を継続実施している。

8. 安全研究

炉心部ナトリウム過渡熱流力試験については、自然循環時の炉心部伝熱流動特性を精度良く評価できるようにするため、集合体間の熱移行の影響を含めた炉心部流量再配分特性試験を実施している。

炉体構造水流動試験においては、自然循環除熱時における炉心チャンネルでの逆流現象の発生条件、上部プレナム内の低温流体の炉心部へのもぐり込み等に関する熱流動挙動を調べる炉心－プレナム相互作用試験を実施している。また、炉心部での局所異常が発生した場合の燃料ピンの冷却限界を調べるための局所異常冷却限界試験を実施している。

プラント過渡応答試験では、自然循環除熱時のプラントシステム全体としての熱流動現象を解明するため直接炉心冷却系作動時の熱流動特性に関する試験、評価を実施している。

熱流動解析コードの開発に関しては、炉心部過渡伝熱解析手法の高度化を目的として、集合体内単相サブチャンネル解析コードASFREの物理モデルの見直しを行っている。また、炉容器過渡熱流動解析、および手法の高度化のために汎用多次元熱流動解析コードAQUAの高精度化を図るとともに、温度ゆらぎ現象を詳細に評価するための乱流直接シミュレーションコードDINUSの開発を進めている。さらに有限要素法を用いた液面揺動解析コード(SPLASH)の開発を進めている。

炉心物質移行挙動試験については、仮想的炉心崩壊事故時における溶融炉心物質の炉容器内保持能力を評価するため、高温模擬試験装置（MELT－II）を用い、溶融金属／水系での融体－冷却材相互作用試験を実施するとともに、試験結果の評価を行っている。

安全解析コードの開発では、各種事故シーケンス解析のためのコード群の改良・整備を進めている。起因過程解析コードについては、CABRI試験の成果を反映してSAS4Aのモデル改良および詳細解析コードPAPASのモデル改良を進めている。炉心崩壊過程解析コードSIMMER－IIIについては、流体力学部のみを統合したコード(Version 1.B)に対する修正を行うとともに、各種モデルの検証を欧州機関との協力の下で進めている。

国際協力で進めている炉内安全性試験では、仮想的炉心崩壊事故における燃料ピン過渡挙動に係わる主要現象を解明し、実機評価精度の向上を図るため、CABRI－2試験成果の国際的総合評価作業を進めている。CABRI－2試験に引き続いて実施しているCABRI－FAST試験については、シリーズ5回目の試験の準備を進めるとともに既実施の試験に対する評価・検討を行っている。

確率論的安全評価(PSA)については、事象推移の簡易評価プログラム開発や炉停止時の長期崩壊熱除去モードのような長時間の解析のための改良を進めている。また、運転保守要領の検討に資するため、停止時の系統、機器構成に関する検討を実施している。さらに、PSAを運転安全管理に利用するためのリビングPSAシステムの試運用を行っている。

信頼性データベース(CREDO)については、「常陽」、「もんじゅ」等のデータの収集・整備を継続するとともに、ユーザーインターフェイス等のCREDOシステムの改良・整備を行っている。

FBR安全性試験炉に関する研究として、高速炉の実用化に向け必要となる炉内安全性試験の検討、およびそれに対応可能な試験施設概念を検討している。

模擬燃料からの核分裂生成物(FP)放出挙動に関する試験については、ホット試験装置の試運転を行うとともに、コールド試験装置を用いたナトリウムベ

ーバー中でのFPの物理的・化学的形態等を明らかにするための試験を進めている。

格納系の安全性に関しては、格納容器内総合応答解析コードCONTAINの整備を進めており、コンクリート放出水モデルの実験検証、デブリFP放出モデルの開発を行っている。

ナトリウム燃焼試験では、3次元ナトリウム燃焼解析コードSOLFASの開発を進めるとともに、コード検証のための燃焼試験を実施している。FP蒸気泡挙動に関しては、ヨウ素気泡のナトリウム中溶解挙動に及ぼす液深効果試験を実施した。また、水素燃焼に関しては、水平燃焼伝播試験を実施している。

蒸気発生器の安全性に関する研究では、合理的な設計基準水リーク事象の選定のため、高温ラプチャ型破損の評価手法の開発と高温ラプチャ試験の準備を実施している。

（動力炉開発推進本部
核燃料サイクル技術開発部）

概況

核燃料サイクルの開発

1. 燃料開発および製造

(1) FBR燃料の開発

「常陽」第6次取替燃料の製造を開始した。また、プルトニウム燃料第3開発室FBRラインにおけるプルトニウムを低減化するため、清掃回収作業を実施した。

(2) ATR燃料の開発

第22回取替燃料(23体)の製造を継続実施するとともに、第23回取替燃料(18体)の製造を開始した。

(3) プルトニウム燃料の利用技術開発

1) プルサーマル照射試験

電力との共同研究として進めているドッドワード炉（BWR仕様)、およびBR－2炉（PWR仕様）での照射を継続した。

2) 炭・窒化物燃料に関する研究

窒化物燃料の物性、照射挙動に関する文献調査を実施するとともに、これに基づき挙動解析コードCEDAR－MNの開発を継続している。

炭・窒化物燃料の基礎照射試験に関する原研との共同研究を継続して実施し、照射燃料ピンを製造し、照射リグ組立の準備を行った。また、未照射燃料を含む照射後試験の内容について検討を行った。

(4) プルトニウム燃料製造施設

プルトニウム燃料製造施設の第三開発室のATRラインについては、FBRラインの経験の反映および工期の短縮化等に向けて設計の見直しを継続した。

2. プルトニウム混合転換技術開発

(1) プルトニウム転換技術開発

プルトニウム転換技術開発施設（転換能力：10kg MOX／日）においては計画停止しており、経年変化の著しい一部設備の撤去更新工事を継続実施した。

(2) 混合転換技術開発

大型転換施設設計の一環として進めている連続脱硝装置の開発については、マイクロ波を脱硝ゾーンに集中させたスクリュ式脱硝装置を用いたウラン連続脱硝試験を継続し、遠隔制御運転の可否について検討した。さらに、マイクロ波透過性の良いセラミックス製スクリュを用いた脱硝装置のモックアップ試験のための準備を実施した。

また、転換プロセス（脱硝工程、焙焼還元工程）の工程短縮および遠隔保守を目的としたドラム型連続転換装置について、マイクロ波電界強度の調整試験を継続した。

(3) 湿式回収技術開発

湿式回収工程（精製設備、脱硝設備、試験設備）の3設備について、MOX燃料スクラップを用いたプルトニウム、ウランの精製・分離回収試験を継続した。

今期間は、プルトニウム富化度の高いFBR系燃料スクラップの回収試験を行い、プルトニウム溶解性および抽出・分離回収性能について検討を行った。

さらに、PuO_2粉末の溶解法について、小規模溶解試験を実施した。

(4) プルトニウム混合転換装置の開発

混合転換基礎試験として、硝酸プルトニウム溶液、脱硝中間生成物（溶液）の脱硝メカニズム解明のための試験および脱硝生成物の焙焼還元試験を継続した。

3. ウラン転換

(1) 回収ウラン転換技術開発

電力会社と共同で実施する回収ウラン転換実用化試験については、改造工事を終了し、総合調整を実施した。科学技術庁による施設検査については、最終検査を5月24、25日に受検し、合格証を6月6日に受理した。

前期までに製作し検査を受けた輸送容器について、4月4日付で容器承認を得た。

（核燃料サイクル技術開発部
核燃料施設計画部）

概況

再処理技術の開発

1.　再処理工場の現状

東海再処理工場は、平成６年３月31日に開始した運転（94－1キャンペーン）を平成６年６月29日に終了した。

運転（94－1キャンペーン）終了後、インターキャンペーンに入り、工程内機器の点検・整備作業を実施している。

なお、使用済燃料の累積処理量は約755.5トンである。

2.　再処理技術の開発

(1)　高信頼性機器の開発

新材料を用いた酸回収蒸発缶小型モックアップ試験設備については、累積運転時間30,000時間を迎かえたところで、中間検査を開始した。

(2)　前処理工程の高度化技術開発

軽水炉燃料再処理技術の改良・高度化等に対応した新型プロセス機器の開発を継続した。また、平成６年度分の前処理工程施設設計作業を開始した。

(3)　供用期間中検査技術開発

セル内の機器を遠隔で点検するための試験装置は、検査装置部の改良に係わる検討を継続した。赤外線を用いた新検査システムの開発は、基礎試験を継続した。

(4)　遠隔技術開発

大型塔槽類の解体・撤去・据付技術開発については、信頼性・効率化向上等のシステム改良検討を継続した。また、除染に係わる検討を継続した。

3.　高速炉燃料再処理技術開発

(1)　プロセス技術開発

１）前処理工程技術開発

レーザ解体試験装置を用いた機能試験、および運転操作試験を実施した。

２）主分離工程技術開発

遠心抽出器については、RETF用試作機の性能確認試験を継続した。また、新型電解酸化槽の基礎試験を継続した。

(2)　材料技術開発

ホット腐食試験の一環として、γ線照射下での各種金属材料の腐食反応機構を検討するための試験を実施した。

(3)　遠隔技術開発

遠隔サンプリングシステムのうち、サンプルステーション試作後の機能試験を継続した。

遠隔継手の耐触性試験を継続した。

(4)　分析技術開発

溶液中のPu･U濃度、原子価等の分析を対象に発光法、吸光光度法等を利用した分析技術の開発として、試作装置の評価試験および装置改良を継続した。

4.　高レベル放射性物質研究施設(CPF)

「常陽」C型特殊燃料を用いた溶解試験（第19回、第20回）および連続抽出試験（第19回）結果のデータ整理・解析を継続した。また、「常陽」C型特殊燃料を用いた抽出試験（第20回）を実施した。

5.　リサイクル機器試験施設(RETF)建設

試験棟建築工事の準備作業を進めた。この一環として、建家建設に先立つ埋設物移設のための設工認手続きを進め、６月23日付けで認可を取得するとともに、試験棟建家建設のための設工認申請準備を進めた。

内装設備工事（先入れ機器等）については、製作設計を進めた。

（核燃料サイクル技術開発部
核燃料施設計画部）

概況

ウラン資源・探鉱と技術開発

1. 海外調査探査

1.1 カナダ

サスカチュワン州・ドーンレイクプロジェクト、ウォーリープロジェクトでは、冬期調査結果の解析を行い5月の技術・管理委員会で報告した。

北西準州・プリンセスメリープロジェクトでは、技術・管理委員会を開催し平成6年度夏期調査計画の策定を行った。

1.2 オーストラリア

西オーストラリア州・ルーダルプロジェクトは、サンデークリーク地区およびファンダンゴ地区において物理探査（磁気、電磁探査）を実施し結果の解析を行った。

北部準州・アルンタプロジェクトはヤンブラ鉱徴地でトレンチ調査を実施し、ウラン鉱化礫の産状について検討を行った。同州アーネムランドウェストプロジェクトではEL3421鉱区において物理探査（地上電磁探査）を実施した。

1.3 アフリカ

ジンバブエプロジェクトでは、今年度調査開始に向け準備作業を実施した。

1.4 中 国

遼東プロジェクトは、虎皮峪、老虎山、高家溝地区で試錐調査等を実施した。この内、虎皮峪地区の試錐調査の結果、弱放射能異常を捉えた。

1.5 ブラジル

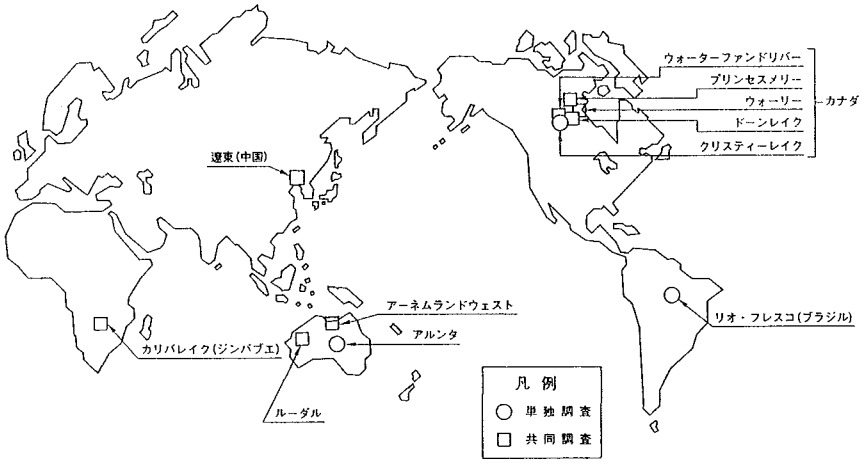
リオフレスコプロジェクトは、探査開始に向けての情報収集を行った。

1.6 海外法人等

① カナダ現地法人

北米の各プロジェクトの実施、共同調査の管理および新規プロジェクト開拓のための情報収集・解析、交渉等を実施した。

平成6年度 調査探鉱位置図



② オーストラリア現地法人

オーストラリアの各プロジェクトの実施、共同調査の管理および新規プロジェクト開拓のための情報収集・解析、交渉等を実施した。

③ パリ事務所

アフリカのウラン探鉱プロジェクトの支援と新規プロジェクト開拓についての情報収集・解析を行った。

④ 北京事務所

建昌プロジェクトの支援および新規プロジェクト開拓についての情報収集・解析を行った。

1.7 資源情報調査

① ウラン鉱業動向調査

国内外より収集したウラン資源・ウラン産業に関する情報を解析し、「海外ウラン鉱業情報抄録」「動燃資源情報」として取りまとめ、関係各所に提供した。また、IAEA、ウラン協会、WNFMの会議に出席し情報収集を行った。

② ウラン資源ポテンシャル調査

ウラン資源賦存のポテンシャルを把握するため、旧ソ連、東欧、ベトナム、モンゴル等の資料を取りまとめた。また、ウラン鉱床・鉱徴データの取りまとめおよびポテンシャルマップ作成のためGIASURAの整備を行った。

③ マルチメディア資源データベース開発

ウラン需給解析、ポテンシャル解析等を効率的に行うため、ウラン資源・ウラン産業に関する情報（ウラン鉱床・鉱徴データ、ウラン鉱山、原子力発電所データ等）のデータベース化を行った。

2. 探鉱技術開発

2.1 探査技術開発

リモートセンシング技術開発として、オーストラリア・アミラ社との共同研究で入手した航空機マルチスキャンスペクトルデータによる地質マッピング手法を開発するための準備作業を実施した。

物理探査技術開発では、周波数領域空中電磁法シミュレーションプログラムを用いて3次元モデルで水平構造のモデリングを行い理論解と比較検討した。

2.2 採鉱技術開発

放射線防護採鉱技術開発では、動的ラドン娘核種試験設備でラドン湧出抑制試験を実施し、ポリウレタン樹脂塗料やエポキシ樹脂塗料はラドンを遮蔽する効果が高いことを確認した。

2.3 製錬技術開発

不整合関連型鉱床のウラン鉱石からのウラン回収・処理技術開発としてイオン交換樹脂によるウランと不純物元素の分離、精製試験を行った。

（国際部資源開発室）

概況

廃棄物処理処分の開発

1. ガラス固化技術開発施設(TVF)試運転

(1) 固化プロセス運転試験（コールド試験）

① 長期連続運転の確証を目的とした固化プロセス運転試験(III)で得たデータの解析、評価を継続中である。

(2) 遠隔操作・保守試験（コールド試験）

① 両腕型マニプレータ、インセルクレーン等の遠隔保守機器の自己保守を目的とした遠隔操作・保守試験(IV)で得たデータの解析・評価を行っている。

② 遠隔操作・保守試験(III)のデータ整理、遠隔保守データベース(脱着手順、位置データ、映像情報等）の作成を継続中である。

(3) 試験結果に基づき、運転保守性の向上を目的とした設備の一部改良工事、安全作業基準（案）運転要領書および手順書等の改定を行っている。

2. 高レベル廃棄物処理技術開発

(1) ガラス溶融炉開発

内部電極表面温度測定に用いる熱電対計装系の製作に関する技術審査を終了した。また、廃溶融炉の解体試験を継続中である。

(2) 高減容ガラス固化試験

高減容プロセスの要素技術の基礎試験として、発熱元素分離試験、白金族元素分離試験の準備を行っている。

3. 低レベル・TRU廃棄物処理処分技術開発

(1) クリプトン除去技術開発

開発運転（VI）により、クリプトンの分離、回収試験を行っている。

(2) 再処理低レベル廃液減容技術開発

実廃液を用いた核種除去性能確証試験を開始した。また、再処理低レベル廃棄物処理技術開発施設の詳細設計へのエンジニアリングデータ提供のためのコールド工学試験を実施している。

(3) 核燃料施設解体要素技術開発

核燃料施設解体の要素技術開発として、①放射線測定、②除染、③解体、④減容・安定化、⑤遠隔操作等の技術開発を実施した。

4. 廃棄物処分技術開発

(1) 地質環境条件の調査研究

日本の地質環境の概略を把握するため、全国的な視野で地層の分布、地質構造、岩石の化学的特性や力学的特性・熱特性、地下水の水理や地球化学的特性等に関する調査研究を継続した。

(2) 処分技術の研究開発

人工バリアおよび処分施設に要求される性能を確保し得る技術的方法を具体的に明らかにするために、人工バリアの設計・製作・施工および処分施設の設計・建設・操業・閉鎖の要素技術に関する工学的検討を継続した。

(3) 性能評価研究

地層処分システムの長期的な性能の検討を行うために、上記(1)、(2)の成果も取り入れつつ、地層処分システムに対するシナリオの解析、地下水の性質の解析、ニアフィールドにおける熱・水理・化学・力学的諸条件の解析、人工バリアおよび天然バリア中の放射性核種の移動の抑制に関する研究、人工バリア材料の研究、人工バリアのナチュラルアナログ研究を継続した。

(4) 地層科学研究

調査機器および物理調査法の開発を継続した。天然事象に関する研究では地層科学研究検討会・検討部会を開催し、地層断層および隆起・沈降に関する研究を継続した。また、地質環境特性に関する研究については以下の項目を実施した。

① 堆積岩および花崗岩における原位置試験

② 坑道掘削に伴う水理学的影響調査研究

③ 広域（深部）地下水流動調査研究

④ 地下水の地球化学的研究

⑤ 堆積岩中および結晶質岩中の物質移行特性に関する研究

(5) 国際共同研究

スイスNAGRAおよびスウェーデンSKBとの共同研究として、それぞれ核種移行特性およびサイト特性調査技術開発／水理地質モデル開発に関する原位置試験を継続した。また、米国DOEと亀裂性媒体中の水理・物質移動に関する共同研究を継続した。また、平成6年6月にカナダAECLとの協力協定を新たに締結した。

5. 放射性廃棄物管理

(1) 東海事業所における廃棄物管理

1) プルトニウム廃棄物管理

プルトニウム燃料製造施設等から発生した固体廃棄物をプルトニウム廃棄物貯蔵施設および屋外固体廃棄物貯蔵庫に受け入れ、貯蔵管理を実施した。また、プルトニウム廃棄物処理開発施設においては貯蔵施設等から固体廃棄物を受け入れ、減容処理を実施した。

2) ウラン廃棄物管理

ウラン焼却施設および中央廃水処理場の運転を実施した。また、固体廃棄物をウラン系廃棄物貯蔵施設および廃棄物貯蔵庫に受け入れ、貯蔵管理を実施した。

3) 再処理廃棄物管理

再処理施設から発生した固体廃棄物については高放射性固体廃棄物貯蔵庫等および低放射性固体廃棄物貯蔵場に受け入れ、貯蔵管理を実施した。また、液体廃棄物については低放射性濃縮廃液をアスファルト固化処理施設に、廃溶媒等は廃溶媒処理技術開発施設に受け入れ、固化処理した後、固化体をアスファルト固化体貯蔵施設へ移送して貯蔵管理を実施した。

(2) 大洗工学センターにおける廃棄物管理

固体廃棄物前処理施設において、照射燃料集合体試験室等から受け入れた高線量α廃棄物の減容処理、低線量$\beta\gamma$廃棄物の解体処理および低線量α廃棄物の解体処理を行い、中央廃棄物処理場に搬出した。「常陽」廃棄物処理建家では、常陽および照射燃料集合体試験室等から受け入れた燃料洗浄廃液等の処理を行い、中央廃棄物処理場へ移送した。

「常陽」廃棄物処理建家更新工事は内装設備の据付け工事を行っている。

（環境技術開発推進本部）

概況

ウラン濃縮技術の開発

1. 研究開発

(1) 新素材を用いた遠心機開発

日本原燃㈱および電気事業者との共同研究として、実施している高度化機開発は、分離流動試験、安全工学試験、回転胴改良設計のための解析・検討を行った。また、遠心法先導的技術開発として、回転胴用新素材の物性評価試験、制振機構開発および高周速化要素開発に係わる振動解析、強度解析、高次曲げ危険速度通過技術検討、高周速ガスの抜き出し機構の検討を行った。

(2) 分子レーザ法濃縮技術の開発

工学試験装置によるノズル照射試験を継続し、UF_6温度および分子数密度、励起光フルエンス、スカベンジャー等のパラメータが分離性能に与える効果に関するデータを収集した。

2. 濃縮工学施設

実用規模カスケード試験は、遠心機起動、UF_6供給試験およびカスケード特性試験を行った。また、遠心機の処技術開発として表面汚染密度測定試験結果のまとめを行うとともに、処理装置の製作・据付に向けた安全評価を行った。

3. 原型プラント

第一運転単位（DOP－1)、第二運転単位(DOP－2)とも操業運転を継続した。

(核燃料サイクル技術開発部
核燃料施設計画部)

概況

安全管理技術の開発

1. 個人被ばく線量当量測定・評価技術の開発

(1) 外部被ばく線量測定・評価技術の高度化

新型TLDバッジ開発のため、バッジケースおよびTLD素子部のデザイン設計を行った。TLD素子部の構造の最適化によって、低エネルギーβ線に対する感度特性が改善する見通しを得た。これによって、β/γ線の区別なく生体の70μm線量当量を直接測定することも可能となった。

（東海事業所）

(2) 内部被ばく線量測定・評価技術の向上

複数のGe型検出器を用いた肺モニタシステムの実用化を目標として、Ge検出器の性能試験を実施し、その結果、Ge検出器が肺モニタとしての十分な性能を有していることが確認できた。現在、Ge検出器の検出効率の向上や、放射性物質の沈着部位の検出のための配置本数、配置位置の検討を行っている。

（東海事業所）

2. 放射線測定技術の開発

(1) 放射線測定器の校正技術の標準化

前年度、ガラス線量計による事業所間相互比較を実施し、ガラス線量計を用いた相互比較の有効性を確認した。今期は、その事業所間相互比較を社内に定着させるため、運用マニュアルの作成を行うとともにガラス線量計システムの発注準備を行った。

ダストモニタの校正精度向上を目的としてダストモニタ専用の校正用線源の製作に関する調査、研究項目および作業計画の立案を行った。また、計量法に基づく計量標準認証制度に対応するための調査に関しては、認定事業者に係わる情報、資料の収集を継続して行うとともに申請書類の作成を開始した。

（東海事業所）

(2) プルトニウム取扱施設における中性子スペクトルの測定

ICRP Pub.60の法令取り入れへの対応として、中性子線の測定精度の向上を図るため、中性子エネルギースペクトルの測定を実施している。今期は、前年度に実施したプルトニウム燃料第三開発室のペレット製造工程ラインにおける作業環境中の中性子エネルギースペクトル測定データの整理を継続して実施した。また、これまでの研究成果について第29回日本保健物理学会において発表した。

（東海事業所）

(3) 放射線モニタのシミュレーション応答解析に関する研究

実験的に感度評価が困難な核種、エネルギー等に対する放射線モニタ類の感度評価を目的として、計算機を用い、モニタ等に使用している放射線測定器内での放射線挙動をシミュレーションすることにより検出器の応答を解析する研究を行っている。

今期は、前期に引き続いてγ線用基準線量率計(電離箱)のエネルギー応答に関するシミュレーション計算を行っている。今期は、低エネルギー領域から^{60}Co(1.25MeV) 領域まで、良く一致しており、本計算が実験を再現していることが確認できた。今後、この成果をもとに、原子力施設内で使用されているγ線エリアモニタやサーベイメータ等の放射線検出器についてシミュレーション計算を行い、実験による校正が困難なエネルギー領域についても応答評価が可能となるよう手法の高度化を図っていく予定である。

（大洗工学センター）

3. 放射線管理技術の開発

(1) 新技術の適用による方法の改良と標準化

再処理施設から大気中に放出される放射性ヨウ素について、その測定技術の高度化を実施している。

半導体検出器を用いたヨウ素の測定技術に関しては、94－1キャンペーンの実排気を用いた試験装置の適用試験を実施した。また、有機ヨウ素の光化学反応による無機ヨウ素への分解法に関しては、実排

気中に含まれる極微量なヨウ素の分析方法についての検討を行っている。

（東海事業所）

(2) 放射線管理情報集中処理システムの開発

放射線管理業務の計算機処理に係わる効率化・高度化計画を見直し、システム構築計画書（粗案）の製本化を図った。また、放射線作業管理のシステム化については、データ解析処理・帳票検索処理を実施することとし、ソフト製作に係わる詳細仕様の調整設計を行った。

（東海事業所）

4. 環境安全技術の開発

(1) 環境影響評価手法に関する研究

「自然環境汚染の影響と評価に関する調査研究」および「表層土壌圏における核種動態等に関する研究」については、委託先と研究内容を検討し、発注手続きを行った。また、事故時の環境影響評価を目的としたダイナミックエコロジカルモデルの開発については、各種パラメータを変化させて計算し、出力結果を検討した。さらに、栽培密度等のパラメータについて文献調査を行った。

（東海事業所）

(2) 放射性核種の環境移行に関する研究

各種環境試料中の^{3}H, ^{14}C, ^{129}I, $^{239,240}Pu$, ^{241}Am等の放射性核種の分析・測定を継続的に実施し、環境中における分布を調査した。また、土壌中における^{99}Tcの移行挙動を解明するため、カラム試験を行い結果を解析した。その結果、フィールドデータと差異が認められたため、確認実験としてバッジ試験を行うとともに、土壌に対する分配係数を検討し得られた成果について第29回日本保健物理学会にて発表した。

（東海事業所）

(3) 分析技術の開発に関する研究

ICP－MSを用いた^{237}Npの分析法の高度化研究として、電熱気化装置を試料導入部に接続した場合の機器パラメータ（イオンレンズ電圧、信号取込み間隔等）をチューニングし、最適条件を検討した。

^{147}Pmおよび^{151}Smの分析法に関しては、高速液体クロマトグラムを用いた分離法の検討として、安定同位体を用いた除染係数試験を行い、安定希土類からの^{147}Pmおよび^{151}Smの分離法について検討した。

（東海事業所）

(4) 大気中ラドン濃度の測定

前期に引き続いて、積分型測定器による大気中ラドン濃度の測定および地表からのラドン散逸量の測定等の調査を継続した。

第29回日本保健物理学会において、事業所で製作したラドン娘核種連続測定装置について発表した。

（人形峠事業所）

(5) 湖沼系における放射性核種移行調査

湖沼系における動的放射性核種移行モデルを開発するため、汽水湖である涸沼におけるフォールアウト核種の移行特性を、調査および検討している。

今期は、前期に引き続き、湖水中^{137}Csの濃度に及ぼす湖底堆積物の再浮遊の影響を、コンパートメントモデルを用いて検討した。この結果、近年の湖沼湖水中^{137}Cs濃度は、フォールアウト量の低下もあって、湖底堆積物の再浮遊とともに湖底から供給される^{137}Csの量に大きく依存することが示唆された。なお、これらの結果は、日本保健物理学会第29回研究発表会にて発表した。

（大洗工学センター）

5. 安全工学研究

(1) 空気中放射性物質の挙動評価技術の開発

今年度の詳細スケジュールの作成を行うとともに、前年度に行った汎用多次元熱流動解析コード（AQUA）に組み込んだ重力沈降モデルによる室内気流解析結果および粒子拡散解析結果のデータ整理を行った。また、これまでの研究成果について第29回保健物理学会において発表した。

（東海事業所）

(2) 放射性物質の閉じ込めに関する研究

前年度に実施した、グローブボックス内火災挙動試験結果をまとめPu工場へ報告を行うとともに、今年度実施する試験内容について打合せを行った。

また、火災事象評価コードFIRACの入力データについて燃焼条件を変化させた場合の実験データの収集を行った。

（東海事業所）

(3) 異常事象挙動に関する研究

示差走査熱量計を用いてTBP－ドデカン－硝酸系について、硝酸濃度を変化させた場合の反応熱量の測定を行った。また、TBP－ドデカンの混合溶液について、混合割合を変化させた引火点の測定を行った。

（東海事業所）

(4) 核燃料施設の安全解析手法の開発・整備

臨界安全については、MOX燃料加工施設を臨界安全ガイドブックの作成およびMCNP4コードを用いてMOX粉末系を対象とした臨界ベンチマーク計算を継続するとともに、OECD/NEAで検討の対象となっている臨界ベンチマークについて、SCALE

4を用いて計算およびまとめを行った。遮蔽安全解析については、スカイシャイン評価コードシステムの整備を継続して行った。

（東海事業所）

(5) 核燃料施設の確率論的安全評価に関する研究

信頼性データの収集・整備については、信頼性データベータシステムの検討を行った。PSA手法の開発・整備については、臨界事故ソースターム評価コードの開発に関連したパソコンのシステムダイナミックモデルの適用性および再処理施設のヒューマンファクター分析に関するシステム開発の検討を行った。モデルプラントへのPSA適用研究では、昨年度の再処理モデルプラントの高放射性廃液工程へのPSA適用検討結果で示された事故発生確率に大きく寄与する事象についてさらに詳細な検討を行った。

（東海事業所）

（安　全　部）

概況

核物質管理業務

1. 核物質管理

(1) 核物質使用状況調査

「ふげん」「常陽」「もんじゅ」に係わる核物質の使用履歴および利用に関するデータを整理するためのソフト開発フェーズIIを終了し、入力データを継続作成中である。

2. 核物質防護

(1) 施設関係の核物質防護

再処理施設の内、放出油分除去施設を新たに区分IIIとして追加するため、変更認可申請をした東海事業所再処理施設核物質防護規定が6月8日に認可された。

また、新型転換炉ふげん発電所、人形峠事業所および大洗工学センターの核物質防護管理者の変更届出を、4月9日および4月13日付で届け出た。

(2) 輸送関係の核物質防護

輸送における核物質防護措置の内容を科学技術庁長官へ5件申請した。

3. 保障措置

(1) 定常業務

① 計量管理報告

核原料物質、核燃料物質および原子炉の規制に関する法律第67条および国際規制物質の使用に関する規則第7条に基づき、科学技術庁へ以下の報告書を提出した。

〔件数〕

(a) 在庫変動報告書(ICR) ……59
(b) 実在庫量明細報告書(PIL) …… 1
(c) 物質収支報告書(MBR) …… 1
(d) 国籍管理報告書(OCR) ……84

② 実在庫確認(PIT)および実在庫検認(PIV)

核原料物質、核燃料物質および原子炉の規制に関する法律第61条の8に基づく計量管理規定にしたがい、以下の施設で実在庫の確認が行われた。

事業所	施設
大洗	常陽

(2) 技術開発

もんじゅにおいて試験を継続していた燃料出入機モニターは、6月、IAEAより査察機器適用の承認を得、現在、査察に使用されている。また、出口ゲートモニターの試験は現在、継続中である。

プルトニウム第三開発室において工程内核物質の非破壊測定装置(MAGB)および集合体貯蔵用封じ込め監視システム(AC/S-P)の開発を進めている。プルトニウム第二開発室およびプルトニウム転換施設においては、廃棄物の非破壊測定システム(WDAS)の開発を継続中である。

また、再処理工場において入量計量中のウラン・プルトニウムの迅速分析法の開発、廃棄物の分析・測定技術向上のためのレーザ光音響分光法の開発、ウラン・プルトニウムのリアルタイム濃度管理のためのインライン・プルトニウム濃度計の試験を継続している。

(3) その他

JASPAS調整会合、日-IAEA合同委員会に出席し、国へ協力した。また、PNC-DOE技術会合において保障措置の技術問題について検討した。

5月、日米保障措置非公式協議に出席し、国へ協力した。また、同会議米国側出席者がTVFを見学し、TVFのキー・エレメントについて案の紹介および意見の交換を行った。

4. 核物質の輸送

① 「ふげん」取替用新燃料集合体
② 「ふげん」使用済燃料集合体

5. 輸送容器の開発

プルトニウム航空輸送容器開発については、1/5スケールモデル試験結果を踏まえた今後の開発計画を継続検討するとともに開発を継続実施した。

新型転換炉実証炉新燃料輸送容器開発については、安全性実証試験結果の解析作業を実施した。

また、「もんじゅ」照射後試験用燃料集合体輸送容器開発については、ナトリウム付着燃料集合体輸送に係わる安全解析書作成作業を継続するとともに、輸送容器および付属機器の製作を実施した。

（核物質管理部）

技術報告

「常陽」制御棒操作自動化システムの開発

寺門　嗣夫　　鹿志村　洋一

大洗工学センター実験炉部

資料番号：91－1

Development of Automatic Control Rod Operation System of JOYO

Tsuguo Terakado　　Youichi Kashimura
(Experimental Reactor Division, O-arai Engineering Center)

高速実験炉「常陽」では、高速炉のより一層の運転信頼性の向上と実用化への運転技術開発の観点から、原子炉の全運転領域にわたる制御棒操作自動化システムの開発を行っている。

これまでに、運転経験をルール化したファジィ制御を用いた自動化システムの基本プログラムを設計・製作し、これを「常陽」運転訓練シミュレータおよびプラント動特性解析コードに組み込み、制御特性を検証し、評価した。

この結果、原子炉の全運転領域での制御特性が円滑かつ連続的に安定した挙動を示すことを確認し、制御棒操作自動化システムの実機への適用の見通しを得ることができた。

1.　はじめに

現在、「常陽」では原子炉の起動から出力運転、停止にいたるすべての運転領域で制御棒を手動操作することにより原子炉出力の制御を行っている。また、原型炉「もんじゅ」の原子炉出力制御は、定格出力の約40％以下の範囲では手動操作で行い、約40～100％の範囲では目標値設定による自動制御となっており、原子炉出力の自動制御は、ある程度の線形特性を示す高出力運転領域のみである。

FBRプラントの原子炉出力制御は、制御棒の操作のみによって行われるため、原子炉出力制御の自動化を進めるにあたっては、制御棒操作の完全自動化を実現することが大きな課題である。特に、原子炉出力の変動に伴う核的・熱的挙動上、非線形特性を有する臨界近接時および応答の遅い核加熱・系統昇温時に十分な対応が要求される。

これまでのプラントにおける自動制御手法は、PID（比例、積分、微分）制御、シーケンス制御、数値制御等が一般的である。PID制御は、プロセス制御は得意であるが、多変数制御や複雑な条件設定には不向きである。シーケンス制御は、定式化された操作の自動化が得意であるが、連続量を取り扱えない。数値制御は、複雑なシーケンス制御を実現できるが、数多くのルールで制御対象に適合させるため、実用上ルール数を減らすことが課題であり、連続量を取り扱えない。

一方、最近各分野で採用されてきているファジィ制御は、あいまいな計測値での制御、多数の計測データの総合判断、学習機能の活用、多数の条件判断の集約等が可能であり、運転経験が蓄積された「常陽」のような原子炉出力の制御に有効である。

このため、「常陽」の原子炉出力制御の自動化にあたっては運転員の経験とノウハウを有効に活かすことができるファジィ制御を導入することとした。

これまでに、「常陽」運転員の経験とノウハウを応用したファジィ制御による制御棒操作自動化システムを開発し[1),2)]、「常陽」の運転訓練シミュレータを用いて、機能検証試験を行うとともに、「常陽」プラント動特性解析コード「MIMIR－N２」を用いた制御能力評価を行い、本システムの実機適用への見通しを得ることができた。

本報では、制御棒操作自動化システムの概要と制御特性の検証および評価によって得られた知見について述べる。

2. 制御棒操作自動化システム

2.1 システムの基本条件

(1) 使用言語

プログラムの使用言語は、「常陽」運転訓練シミュレータを検証試験用ツールとして用いることから言語の統一を図るためフォートラン言語を主要言語とし、アセンブラ言語を補助的な言語として用い、特にファジィ制御専用ツールは使用しないこととした。

(2) 制御範囲

制御棒操作を伴う原子炉の起動から停止にいたるすべての運転領域で、原子炉保護系が作動するような異常時を除く通常の原子炉の出力制御を対象範囲とする。

運転領域は、これまでの運転経験を踏まえ次のような5つの制御モードに区分して取り扱うものとする。

① 臨界モード
② 核加熱モード
③ 系統昇温モード
④ 出力上昇モード
⑤ 出力下降モード

図1に「常陽」の運転の概要を示す。

核加熱モードは、臨界から原子炉出力約1MWまでの系統の温度が原子炉出力に依存しない領域であり、系統昇温モードとは区別して取り扱う。系統昇温モードは系統の温度が原子炉出力に依存し、250℃から370℃まで上昇する領域を対象とする。また、定格出力を一定に保持するための出力調整は、出力上昇モードおよび出力下降モードで対応する。

(3) 制御特性

各制御モードにおいては、制御棒反応度特性、熱輸送遅れ等の非線形特性を有し、原子炉出力制御の完全自動化に対応するためには、これらの非線形特性への対応が課題となってくる。一般的に、このような非線形特性を解析的なモデルに基づく線形制御にて対応することは困難である。

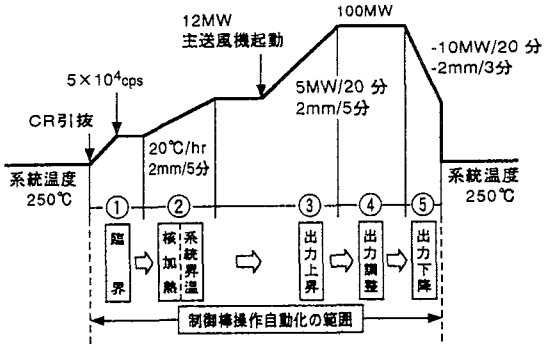


図1 「常陽」の運転

一方、非線形な特性は言葉により容易に表現でき、このような非線形特性を有する対象を制御する場合は、運転員の操作方法（プラント運転状態の確認と判断、操作方法と操作タイミング等）を言葉による表現にて対応が可能となるファジィ制御を適用することが最適となる。

また、ファジィアルゴリズムは制御対象の特性に応じた制御規則を「もし……ならば、……せよ。」というように言語にて記述できるため、非線形特性を持つ対象の制御には特に有効なものとなる。特に重要な点は、ファジィアルゴリズムにはロバスト性（部分的な特性が変化したとしても全体特性としての影響が小さい性質をロバスト性という）があることであり、これは言語で制御対象の特性を記述できるため、複数の制御規則が相互に補完しあうことに起因している。

このようなファジィ制御の利点を有効に活用し、制御特性を熟練運転員による原子炉出力制御と同等の円滑かつ安定なものとなるよう、例えば制御棒操作量は運転員の操作量と同等に5㎜、2㎜、1㎜、0.5㎜、0.2㎜を基本とし、制御目標における制御棒操作の偏差を±0.1㎜以内の精度で実現できるようにする。

また、プラントの熱的あるいは核的制限も十分に満足するようにする。これは、例えば系統昇温操作時の温度変化率の制限値である20℃/hr以下を満足することであり、かつペリオドが警報設定値の25秒以上を十分満足することでもある。

さらに、プラントの安定状態を維持し、不安定な状態に移行しないことを制御特性の条件とする。例えば、出力上昇操作の際に、系統の冷却材温度による反応度の負のフィードバックの影響が2分程度後に現れるが、影響が現れる前に出力変更を行うとオーバーシュートとなり制御上好ましくない。このような場合、運転員は2分程度の安定時間を見込むとともに2次主冷却系の冷却材温度制御系の変化が少なくなるまで操作を中断して対処している。このような運転員の対応措置を考慮し、制御の安定化を図ることとする。

2.2 システムの機能

本システムは、制御棒位置、中性子束、各部温度・流量等のプロセス信号および出力設定器から制御目標信号を入力して演算処理を行った後、制御棒駆動機構に制御棒操作量を出力し、制御棒を挿入または引き抜くことにより原子炉出力を制御するものである。

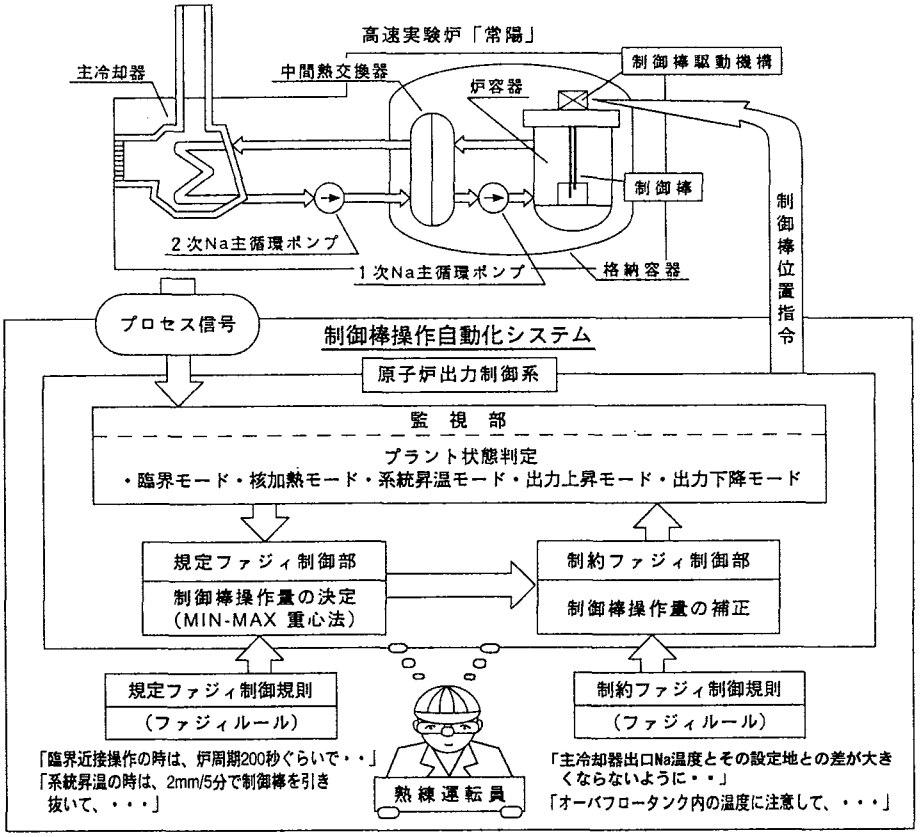


図２　制御棒操作自動化システムの基本機能構成

図２に本システムの基本機能構成の概念を示す。

本システムは、監視部、規定ファジィ制御部、制約ファジィ制御部からなり、各々の機能は以下のとおりである。

(1)　監視部

監視部は、入力監視部および出力監視部に分類される。

入力監視部は、プラントの運転状態の判断、制御モードの選択および規定ファジィ制御部と制約ファジィ制御部で用いる信号の前処理を行う機能をもつ。具体的には、原子炉入口Na温度については主冷却系AループとBループ間の平均温度を原子炉入口Na温度とし、また、原子炉出口Na温度、中性子束等のプロセス量についての平均化を行い信号の信頼性を高める。次に、プロセス信号および出力設定器で設定された原子炉入口Na温度、原子炉出力および原子炉出口Na温度に対するそれぞれの目標値と現在のプラント状態とを比較することにより、５つの制御モード（臨界、核加熱、系統昇温、出力上昇および出力下降）から該当する制御モードを選択する。

図３に監視部における制御モードを選択する場合の処理フローを示す。例えば、原子炉入口Na温度の目標値が250℃より大きく、原子炉出口Na温度のそれが370℃より小さい場合は、系統昇温モードが選択される。制御モードが選択された後、基本システム内での処理を容易にするために、原子炉入口Na温度等の規定ファジィ制御部で用いるプロセス信号を規格化させる。

最後に、選択された制御モード、プロセス信号、原子炉出口Na温度変化率を規定ファジィ制御部に出力する。

一方、出力監視部は、最終的な制御棒操作量を制御棒駆動機構に出力するものである。具体的には、

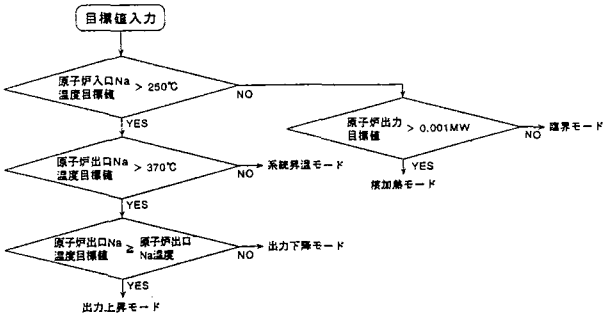


図３　監視部における制御モード選択の処理フロー

直前の操作から適切な安定時間が確保されたか否かを判断し、安定時間が確保されたならば実際に制御棒駆動機構に制御棒位置指令（制御棒操作量）を出力する。安定時間が確保されていなければ、規定ファジィ制御部に戻り制御棒操作量の再演算を行う。安定時間は、これまでの「常陽」の運転経験に基づき、臨界および核加熱モードのように冷却材温度による反応度のフィードバックが無視できる領域では1秒、系統昇温、出力上昇および出力下降モードでは1分を採用した。

(2) 規定ファジィ制御部

規定ファジィ制御部は、監視部からの入力にしたがって制御モードに対応する規定ファジィ制御規則を選択し、ファジィ推論によって制御棒操作量を求めて制約ファジィ制御部に出力する。具体的には、各モードに対応して定められた2変量を監視し、それらが所定の値になるように、操作手順をファジィルールとして記述した規定制御規則を実行した後、制御棒操作量を求める。監視対象とする2変量は制御モードにより異なり、以下のとおりとする。

① 臨界時
- ・起動系中性子束
- ・起動系ペリオド

② 核加熱時
- ・中間系出力
- ・中間系ペリオド

③ 系統昇温時
- ・原子炉入口Na温度
- ・原子炉出口Na温度変化率

④ 出力上昇時、定格出力運転時および出力下降時
- ・原子炉出口Na温度
- ・原子炉出口Na温度変化率

なお、規定ファジィ制御規則にはあらかじめ運転員の経験や知識に基づいて作成されたデータが入力されている。

例えば「臨界近接操作時は、起動系ペリオドが200秒以内となるように制御棒を2㎜／5分程度で引き抜き、起動系中性子束レベルが50000cpsに近くなったら引き抜き速度をゆるめていく。さらに、起動系中性子束レベルが50000cpsをわずかにオーバシュートするように制御棒引き抜き操作を行い、その後、制御棒を少しづつ挿入して臨界点の50000cpsに整定させる。」等の操作手順を記述している。

規定ファジィ制御規則から制御棒位置を設定するアルゴリズムには、ファジィ制御として一般的な「min－max重心法」を用いている。

(3) 制約ファジィ制御部

制約ファジィ制御部は、プラントの熱的あるいは核的制限値に基づき、前記規定ファジィ制御部で設定された制御棒操作量を補正し、補正後の制御棒操作量を信号として出力するものである。すなわち、原子炉回りの変量（原子炉出入口Na温度、原子炉出口Na温度変化率、1次オーバフローNa温度－原子炉出口Na温度差、ペリオド、中性子束レベル、1次系および2次系主循環冷却材流量、原子炉Na液位等）が運転上の許容値を越えそうな場合に制御棒の引き抜き・挿入を制限するものである。このとき原子炉出力制御を行う際に注意すべき事項をファジィルールとして記述した制約ファジィ制御規則を実行し、規定ファジィ制御部にて設定された制御棒位置の補正を行い、制御棒位置指令信号として、制御棒駆動機構へ出力する。

制約ファジィ制御規則には、例えば「系統昇温時は、1次オーバフローNa温度と原子炉出口Na温度の差がある程度大きくなった場合、あるいは原子炉出入口Na温度差がある程度大きくなった場合には、制御棒の引き抜きをゆっくり行う。」等の注意事項を記述している。

2.3 ファジィルールに基づく制御方法

制御棒操作は、5つの制御モードに区分されていることは前述した。これらの制御モードにおいては、それぞれ目標とすべき制御対象が異なる。例えば、臨界近接では、「起動系ペリオドの所定値以上の維持」であり、核加熱では、「原子炉熱出力の上昇率の維持」である。さらに、系統昇温では、「系統昇温率の維持」であり、出力上昇あるいは出力下降時は、「原子炉出口Na温度の昇温率あるいは降温率の維持」である。このように、目標とすべき制御対象が制御モードで区分できる本システムにおいては区分して取扱った方が効果的であり、複数個のIF－THEN形式のルールで操作量を決定することができるようにするために、ファジィルールを用いている。

図4に、このような規定制御規則に基づく規定ファジィ制御部の構成を示す。図は一例として、原子炉出口Na温度とその変化率により制御棒の操作量を決定するファジィ制御の構造を示したものである。

例えば、ルール1では、「原子炉出口Na温度Tが正で小さく、かつその変化率$\dot{T}$が零の時には、制御棒の操作量Vを正で大きな値とする。」というアルゴリズムを表わしている。ここで、測定された原子炉出口Na温度Tとその変化率$\dot{T}$がこのルールにどの程度適合しているかを調べるのがファジィ推論である。すなわち、正で小さい(PS)、正で大きい(PB)

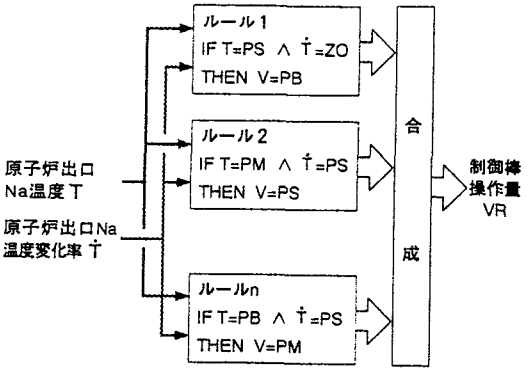


図4　規定ファジィ制御部の構成

等はファジィ変数であり、図5に示すような－1～1で規格化されたメンバーシップ関数で表現されるものである。このメンバーシップ関数と測定された原子炉出口Na温度Tとその変化率$\dot{T}$とを用いてファジィ推論を行う。

次に、推論の処理方法を図6を用いて説明する。まずルール1の前件部(T=PS∧T=ZO)の適合度を調べる。図6ではT＝PSおよびT＝ZOの適合度がそれぞれ0.6および0.8である場合、ルール1の前件部の適合度は、それぞれの適合度の最小値をとり0.6となる。これにより、後件部のメンバーシップ関数を0.6とする。このようにしてルール1に対するファジィ推論結果が得られる。同様な処理をルール2以降についても施し、ファジィ推論結果として得られる後件部のメンバーシップ関数を合成する。合成した結果は、ファジィ集合（メンバーシップ関数）となる。その後、ファジィ集合の重心をとり、規定ファジィ制御部の出力としての制御棒の操作量VRが得られる。また、それぞれの運転領域において、操作する際の考慮すべき条件が複数存在しその条件を守るために、制約ファジィ制御規則として記述したファジィルールを用いるものとする。

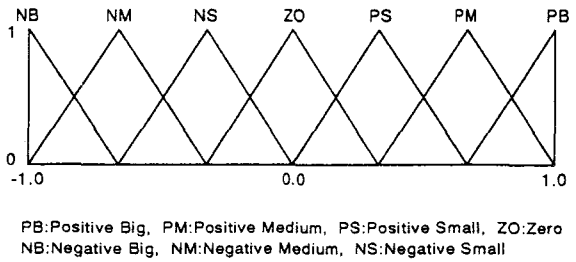


図5　ファジィ変数（メンバーシップ関数）

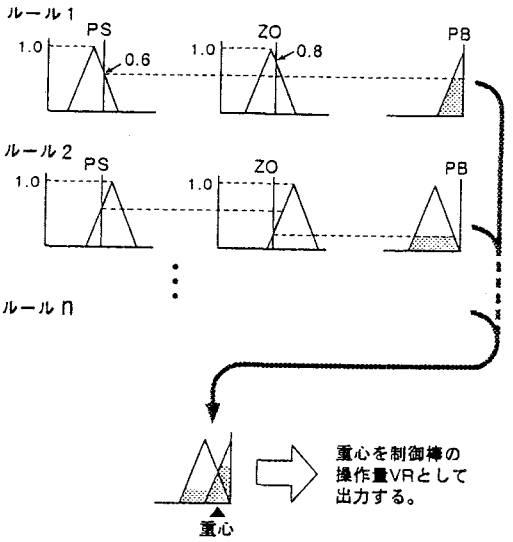


図6　規定ファジィ制御部の処理方法

図7は、このような制約制御規則に基づく制約ファジィ制御部の構成を示したもので、一例として、オーバフロータンク内Na温度と原子炉出口Na温度との差DT1および主冷却器出口Na温度と主冷却器出口Na温度の制御目標値（以下、制御目標値という）との偏差DT2により、規定制御規則に基づくファジィ制御の出力としての制御棒操作量VRを補正するファジィ制御の構造を示したものである。例えば、例示のルールでは、「オーバフロータンク内Na温度と原子炉出口Na温度との差DT1が正で大きいか、または主冷却器出口Na温度と制御目標値との偏差DT2が正で大きいか、またはDT2が負で大きい時には制御棒操作量を零とする。」というアルゴリズムを表わしている。ここで、観測されたオーバフロータンク内Na温度と原子炉出口Na温度との差DT1および主冷却器出口Na温度と制御目

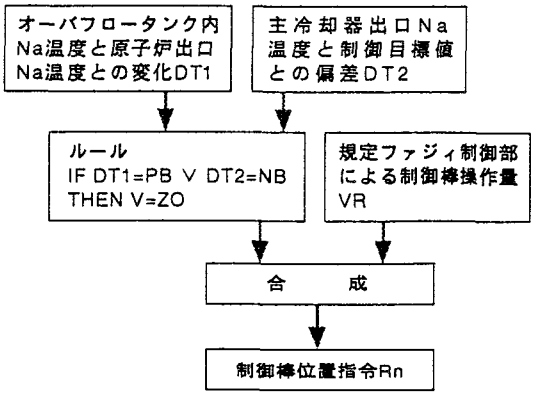


図7　制約ファジィ制御部の構成

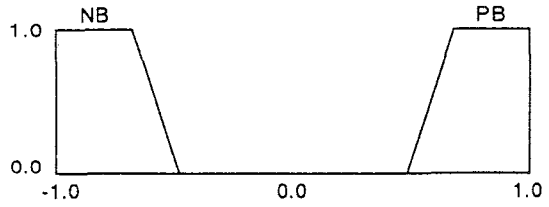


図８　ファジィ変数（メンバーシップ関数）

標値との偏差DT2が、このルールにどの程度適合しているかを調べるのがファジィ推論である。すなわち、正で大きい(PB)、負で大きい(NB)等はファジィ変数であり、図８に示すような－1～1で規格化されたメンバーシップ関数で表現されるものである。このメンバーシップ関数、観測されたオーバフロータンク内Na温度と原子炉出口Na温度の差DT1および主冷却器出口Na温度と制御目標値との偏差DT2を用いてファジィ推論を行う。

推論の処理方法を図９を用いて説明する。まず本ルールの前件部(DT1＝PB∨DT2＝NB)の適合度を調べる。図９ではDT1＝PBおよびDT2＝NBの合致の程度が、それぞれ0.3および0.2である場合、本ルールの前件部の適合度はそれぞれの適合度の最大値をとり0.3となる。これにより0.3の程度にて制御棒の操作量を制限する。つまり、規定ファジィ制御部の出力である制御棒の操作量VRを1.0に規格化して考えVR×(1.0－0.3) を制約ファジィ制御部の出力としての制御棒の操作量Vとして、前ステップの制御周期にて定めた制御棒位置指令Rn－1にVを加算した制御棒位置指令Rnを算出する。

これらのファジィ制御の周期は、運転員が制御棒の操作を行う際の監視周期を考慮し、各運転領域毎に定めている。

3.　機能検証試験および制御能力評価

3.1　運転訓練シミュレータ

本シミュレータは、「常陽」実機の中央制御室における運転監視機能を模擬したフルスコープのシミュレータであり、高速炉としては我が国初の本格的な運転訓練シミュレータとして、1983年より各種運転訓練に供されている。シミュレータの機能は実機と同等の制御盤を用いて実機同様の操作ができることはもとより、実時間性をも有している。シミュレータは、モデル演算とプロセス入出力処理を行う計算機システム、模擬制御盤およびインストラクターコンソールとからなる。シミュレーション内容は、低温待機から定格出力運転までの範囲で通常の起動・停止操作が行え、模擬制御盤からの操作に応じてプロセス量の変化が模擬できる。

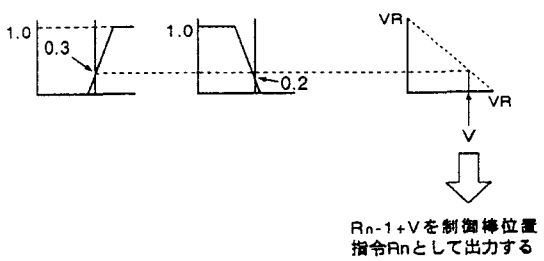


図９　制約ファジィ制御部の処理方法

シミュレータの計算機システムは２台のCPUからなり、動特性の模擬は物理モデル演算を実行することにより実現し、機器ロジックは、実機シーケンスを忠実にソフト化したロジックモデルを実行することによりシミュレーションしている。シミュレータのプラント動特性モデルは、「常陽」の設計用に開発利用されたプラント動特性解析コードをベースとし、実時間シミュレーションを確保することができ、トランジェント時の応答に対しても、高い模擬精度を有している。

図10に、シミュレータ動特性モデルおよび制御棒操作自動化システムの構成の概要を示す。

制御棒操作自動化システムの実機適用の見通しを得るために、「常陽」の運転訓練シミュレータによる機能検証試験およびプラント動特性解析コードによる制御能力評価を実施した。

3.2　機能検証試験

機能検証試験は、各制御モード毎に行った。

シミュレータに組み込んだ制御棒操作自動化システムのモデルは、監視部、規定ファジィ制御部、制約ファジィ制御部、制御棒駆動制御部である。制御棒駆動制御部は制御棒の位置を制御する機能として設けたものであり、その他のモデルは前述の機能を模擬した内容となっている。

シミュレータによる機能検証試験結果の代表例として、図11に臨界モードの試験結果を示す。

ファジィ制御の場合、運転員のプラント状態の確認や判断にほとんど時間を必要とせず、連続的に制御することから、図11に示すように、ファジィ制御による制御特性は手動操作による特性に比べ、変動幅も小さく円滑かつ安定に推移し、操作時間も半分以下に短縮されていることがわかる。このような制御特性から、ファジィ制御規則が適切であり、また、ファジィ制御の有効性が十分であることがわかる。

また、臨界モードおよび出力上昇モード試験での

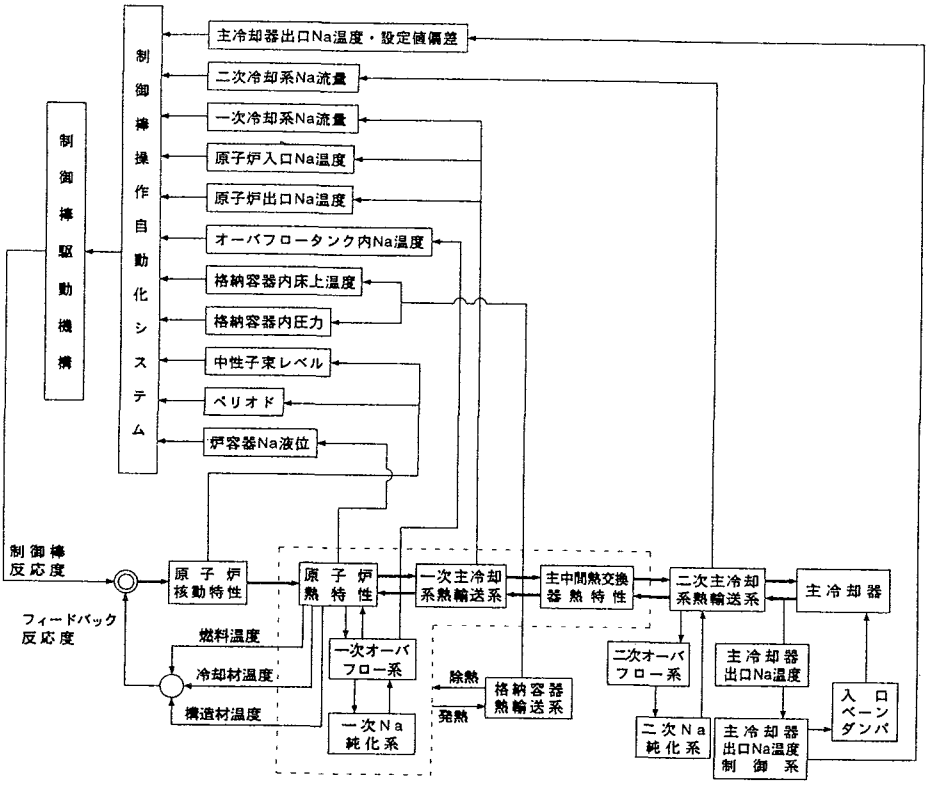


図10 「常陽」シミュレータ動特性モデルおよび制御棒操作自動化システムの構成

主要パラメータの推移をそれぞれ図12および図13に示す。図12では、中性子束が低く未臨界度の大きい場合にはペリオドが比較的大きく変動するが、次第に安定し、臨界到達近傍からペリオドが無限大となり、オーバーシュートもなく偏差数％で制御目標値に到達した。一方、図13では、制御棒操作を１分毎に行うことにより系統昇温率20℃/hrを満足させ、制御目標値へはオーバーシュートもなく安定に到達した。

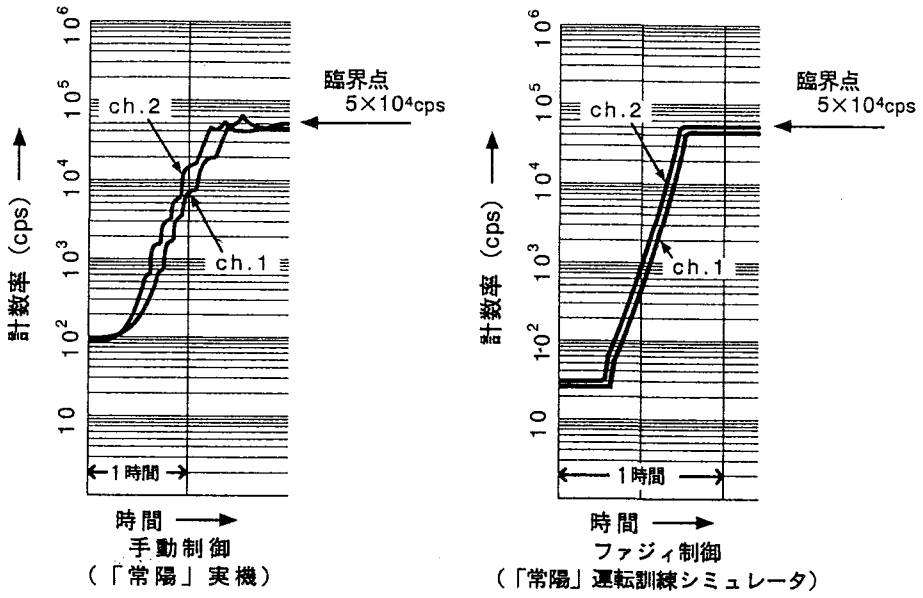


図11　臨界モードにおける手動制御とファジィ制御の比較

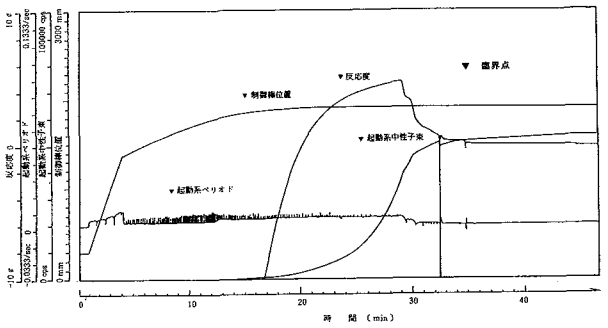


図12　臨界モードにおける主要パラメータの推移

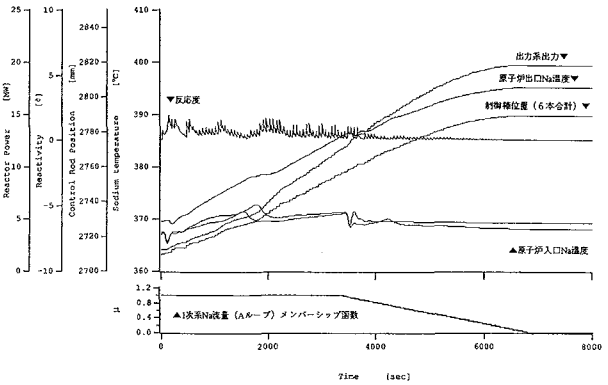


図14　1次系Na流量減少時のプラント挙動

3.3　制御能力評価

「常陽」プラント動特性解析コードを用いての制御能力評価においては通常起動・運転・停止の解析評価はもとより、以下のような異常事象が発生した場合の制御棒操作自動化システムの動作を評価した。

- 1次系冷却材流量減少（−10%）
- 1次系冷却材流量増大（+10%）
- 2次系冷却材流量減少（−10%）
- 2次系冷却材流量増大（+10%）
- 空気冷却設備冷却能力減少（入口ベーン閉動作）
- 空気冷却設備過冷却　　（入口ベーン開動作）

その1例として図14に1次系冷却材流量減少時のプラント挙動を示す。図より1次系Na流量の減少に伴い、メンバーシップ関数が減少し、制御棒操作が抑制されることがわかる。これらの解析評価により、プラントに異常事象が発生した場合においても、制約ファジィ制御規則が有効に働き、制御系がプラントに悪影響を与えることがないことが確認できた。

さらに、ファジィ制御の安定性を評価するため、制御目標値のステップ状変更時の応答性評価を行うとともに、あらゆる初期状態（64ケース）からの制御性能の確認解析を行った。この安定性評価により監視対象としているパラメータが通常状態から逸脱し、警報設定点にかかるような過渡的な状態にあっても、ファジィ制御により、十分な安定性をもって制御できることが確認できた。一例として起動系中性子束5000cps、ペリオド50秒の過渡的な初期状態から目標値（臨界点）へ制御系を働かせた時の解析結果を図15に示す。図の(a)は、起動系中性子束とペリオドの関係を、(b)は起動系中性子束の時間変化を示したものであり、時間経過に従い過渡的な初期状態から目標値に対して制御系が安定に追従していることが確認できた。なお、(a)において振動的に見える部分は制御棒操作時のペリオドの変動に伴うものである。

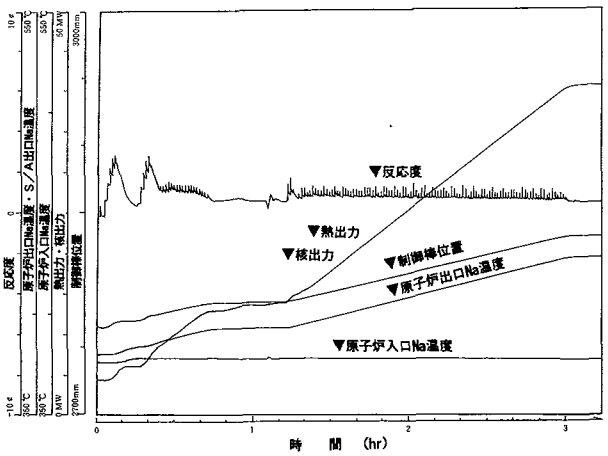


図13　出力上昇モードにおける主要パラメータの推移

4.　考察

「常陽」運転訓練シミュレータを用いた機能検証試験およびプラント動特性解析コード「MIMIR−N2」による制御能力解析から得られた結果について以下に考察する。

(1)　制御特性全般

原子炉出力の変動幅は、運転員による手動操作に比較して小さくなった。これは、制御棒の1回当たりの操作量が、手動操作に比べて小さく、かつ操作周期が短いため小さくなったものと思われる。温度上昇率および下降率は、いずれも制限条件を満足するものであった。

これらの結果、原子炉出力は、円滑かつ連続的に安定に推移し、アンダーシュートおよびオーバーシュートは認められなかった。このことは、作成したファジィ制御規則が適切に機能したためと考えられる。

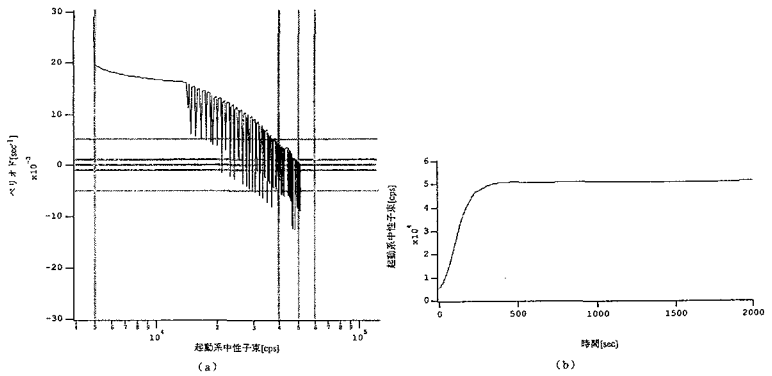


図15　動特性解析コードによる安定性評価解析結果
（起動系中性子束：5000cps、ペリオド：50秒から臨界点への安定性評価）

(2)　制御棒駆動回数

「常陽」の制御棒駆動速度は、130mm／分であり、制御棒操作量0.1mm未満のオフセットを満足させるために、１操作当たりの制御棒操作量が小さくなった。このため、制御棒操作回数は通常の運転員の操作回数に比較して数倍から数十倍多い結果となった。これは制御棒駆動機構の構造健全性上必ずしも望ましいことではない。したがって、小さいオフセットで制御棒の駆動回数をより少なくするためには操作周期を長くするか、制御棒の駆動速度を遅くすることによって対応する必要がある。

(3)　状態移行時間

通常の手動操作で状態移行を行う場合は、温度のフィードバックの影響による時間遅れを確認する等状態の安定を判断した後に次の操作を開始する。この場合、運転員の技量やノウハウ等による個人差で状態移行時間が左右されるが、本システムの採用により、適切な安定判断が行われるため、状態移行時間も手動操作に比べ短くなり、速やかに制御目標値に到達させることができた。

(4)　制約ファジィ制御規則

制約ファジィ制御規則は、通常操作時では規定ファジィ制御規則が適切に作成されたためほとんど機能しなかった。唯一主送風機の起動・停止の際に、２次系の温度と２次温度制御系の制御目標値との偏差が一時的に生じ、制御棒操作が抑制されたが、制御上無視できるものであった。また、プラントに異常事象が発生した場合や過渡的な状態からの制御では、いずれも制約ファジィ制御規則が有効に働くことが確認できた。

本システムに用いたファジィルールは、運転員よりアンケート形式にて収集し、相互に補完しあう複数のルールを設定したものであり、これらの運転員の経験則に基づき構築したファジィ制御規則が適切であることが確認できた。また、規定ファジィ制御部と制約ファジィ制御部を設けることにより安定かつ安全裕度の高い制御を実現していることが確認できた。

5.　おわりに

運転訓練シミュレータによる機能検証試験および動特性解析コードによる制御能力評価の結果より制御棒操作自動化システムは、安定な制御能力を有しており、原子炉の臨界から出力上昇・下降までの原子炉出力を安定した状態で制御できることが確認できた。このことから、制御棒操作自動化に対し、ファジィ制御の有用性が確認され、実機適用に向けての見通しを得ることができた。

今後は、これまでに確立した制御アルゴリズム等のより一層の性能の向上等の高度化を図ることによって、制御棒操作自動化システムの「常陽」実機への適用を推進するとともに、FBRの完全自動化に向けての適用性の検討を進めていく予定である。

参考文献

1）H.Miyamoto, S.Abe et al., DEVELOPMENT OF ADVANCED REACTOR POWER CONTROLLER FOR FBR PLANT, International Conference on Fast Reactors Fuel Cycles (FR'91, KYOTO), SESSION 4，4−4，(1991).
2）寺門、阿部他、「常陽」における制御棒操作自動化システムの開発、日本原子力学会1993年秋の大会 予稿集、F34、(1993).

技術報告

プルトニウムバランスの確保を前提とするFBR本格的導入に関するケーススタディ

米田　文重

企画部

資料番号：91－2

Case Studies on FBR's Introduction to Japan's Nuclear Energy System Keeping on Plutonium Balance

Fumishige Yoneda
(Policy Planning Division)

新しい原子力開発利用長期計画では、2030年頃までにFBRの実用化が可能となるよう燃料サイクル技術の開発と整合性を取りつつFBRの技術体系の確立を目指すこととされている。これに沿って、FBRとその燃料サイクルからなるプルトニウムリサイクルの技術体系が確立され、2030年頃にFBR導入が開始できる条件が揃うと想定し、それ以降数十年間にわたってFBRの導入が進んでいくときのFBR体系、LWR体系ならびにそれらの燃料サイクルからなる原子力エネルギー供給体系の全体像を起こりうるいくつかのシナリオにより描き、FBRおよびその燃料サイクルの研究開発課題について考察する。

1.　はじめに

原子力委員会の「原子力の研究、開発および利用に関する長期計画」（以下「長期計画」）が先程公表された。この「長期計画」は2030年頃までを主たる検討範囲とし、2030年頃までには高速増殖炉（以下FBR）の実用化が可能となるよう燃料サイクル技術の開発と整合性を取りつつFBRの技術体系の確立を目指すこととするとされている。

それでは、FBRとその燃料サイクルからなるプルトニウムリサイクルの技術体系が準備され2030年頃にFBR導入が開始できると想定したとき、FBRの導入が進んでいく時代のFBR体系および軽水炉（以下LWR）体系ならびにそれらの燃料サイクルからなる原子力エネルギー供給体系の全体像はどのような姿になるのか。その中でFBRがどこまでエネルギー供給力として寄与できるのであろうか。

そのような遠い将来について推測することは、不確定要素が多過ぎて無意味であると思われる方が多いかと思う。しかし、FBRおよびその燃料サイクルの将来像を描いておくことは、FBR導入の意義を理解するためにも、また、関連する研究開発の目標設定のためにもきわめて重要であると考えた。

本稿では、「長期計画」を踏まえ、さらに2100年頃までを展望しつつ我が国におけるFBR導入のシナリオについて検討および考察を行った。

2.　ウラン資源とFBR開発の必要性

2030年頃までの自由世界のウラン需要の累計と資源量との関係を図１に示す。このうち需要曲線は、

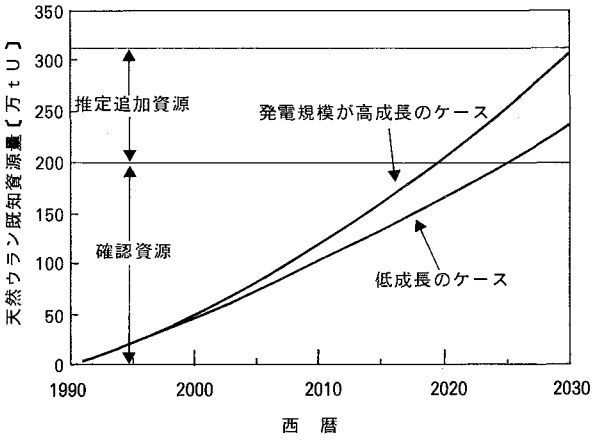


図１　自由世界の天然ウラン需要（1991年以後の累計）および資源量（1991年現在）
(OECD/NEA RED BOOK 1989＆1992)

1989年版OECD/NEAレッドブック[1]において自由世界の原子力発電設備が高成長と低成長の場合について行われた天然ウランの需要想定に基づいている。一方、資源の賦存量は1992年版レッドブックによった。2030年頃には需要累計は資源の総量に近づく。

ここで重要なことは、このグラフが2030年までに設置される原子炉の2030年までのウラン需要を示しているに過ぎないことである。2030年までに設置される原子炉のウラン需要は2030年以降も発生する。原子炉寿命を40年とし、2030年時点での既設原子炉の余寿命の平均が20年であると仮定すると、2030年以降の需要は高成長ケースでは200万トン、低成長ケースでは140万トンとなる。これも加えれば、2030年までに設置される原子炉のウラン需要は、400～500万トンとなる。2030年時点においては、2030年以降のウラン必要量のうちかなりの部分がウラン供給の長期契約により確保されていると考えられる。したがって、2030年頃からウラン需給がタイトな状況になっていくことは十分有り得ると考えられる。

FBRは、その実用化後徐々にLWRに置き換わっていくものであり、その導入開始後エネルギー供給の中核的存在になりうるまでには相当期間を必要とする。このためウラン資源が逼迫する時期より相当以前にFBR導入開始する必要がある。

一方、「ウランの需給バランスが崩れればウラン探鉱が進み、新たに資源が発見されるであろうから当分ウラン資源の逼迫はない。」と楽観する意見も少なくない。新たなウラン資源が大量に発見されれば、その分ウラン逼迫の時期は遠のくと考えられる。しかし、そうした幸運を期待して待つのみという楽観的姿勢はウラン需給逼迫の可能性を過小評価することを意味しているのではないか。

以上のことから、ウラン需給逼迫の事態に備えて、2030年頃までにFBRプルトニウムリサイクルの実用化が可能となるようその技術体系を準備しておくことがきわめて重要である。

3. 検討の前提条件

検討に当たっては以下の前提を置いた。

(1) 原子炉の炉特性

原子炉の炉特性については、表1に示すところによる。将来炉の炉特性は確定したものではなく、種々の想定がなされているが入手できた中で最新と考えられるものを使用した。

表1 モデル炉特性データー覧表

炉型		BWR	PWR	プルサーマル(BWR)	プルサーマル(PWR)	FBR		
						炉心	軸ブラ	径ブラ
電気出力	(MWe)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		
熱効率	(%)	33.4	34.0	33.4	34.0	40		
比出力	(MWt/t)	24.8	38.3	24.8	38.3			
燃焼度	(MWd/t)	45,000	48,000	45,000	48,000	約150,000		
燃料炉内滞在時間	(年)	6.0	4.14	6.0	4.14			
増殖比/転換比						1.21		
バッチ数						3		4
設備利用率	(%)	83	83	88	87	90		
初装荷燃料								
重金属	(t)	120.9	76.7			36.130	22.370	16.002
ウラン	(t)	120.9	76.7			29.789	22.370	16.002
プルトニウム	(t)	0	0			6.341	0.0	0.0
分裂性プルトニウム	(t)	0	0			4.286	0.0	0.0
ウラン濃縮度	(%)	2.4	3.2			0.3	0.0	0.3
平衡装荷燃料								
重金属	(t/年)	21.3	18.5			6.022	3.728	2.000
ウラン	(t/年)	21.3	18.5	6.45	5.87	4.964	3.728	2.000
プルトニウム	(t/年)	0	0			1.057	0.0	0.0
分裂性プルトニウム	(t/年)	0	0	0.435	0.411	0.715	0.0	0.0
ウラン濃縮度	(%)	3.9	4.6	0.711	0.711	0.29	0.30	0.30
初期取出燃料								
重金属	(t/年)	20.7	16.5			5.702	3.720	1.996
ウラン	(t/年)	20.6	16.3			4.680	3.650	1.966
プルトニウム	(t/年)	0.17	0.15			1.022	0.069	0.031
分裂性プルトニウム	(t/年)	0.11	0.11			0.673	0.067	0.030
ウラン濃縮度	(%)	0.58	1.00			0.20	0.25	0.25
平衡取出燃料								
重金属	(t/年)	20.3	17.6			5.110	3.671	1.966
ウラン	(t/年)	20.1	17.4	6.27	5.68	4.131	3.478	1.067
プルトニウム	(t/年)	0.21	0.21			0.972	0.193	0.100
分裂性プルトニウム	(t/年)	0.13	0.15	0.270	0.263	0.616	0.176	0.090
ウラン濃縮度	(%)	0.68	1.07			0.08	0.17	0.16
廃止措置時取出燃料								
重金属	(t)	117.1	74.0			32.409	22.169	15.851
ウラン	(t)	116.1	73.3	35.88	22.67	26.417	21.353	16.320
プルトニウム	(t)	0.96	0.73			5.991	0.816	6.631
分裂性プルトニウム	(t)	0.69	0.56	1.836	1.205	3.073	0.761	0.494
ウラン濃縮度	(%)	1.36	1.79			0.14	0.21	0.22
備考				MOX燃料の値	MOX燃料の値			

LWRについては改良型軽水炉(ALWR)で設備利用率を83%とした。プルサーマルについてもALWRでの実施を想定した。FBRの燃焼度は15万MWd/tとした。

（注）ALWRへの移行時期やテンポが明らかでないので、1990年以降のLWRはすべてALWRとした。1990年以前に運転開始したLWRも1990年以降ALWRの炉心特性を有するものとした。ガス炉および新型転換炉(ATR)実用炉はLWRの中に含めるものと仮定した。

(2)　LWR使用済燃料再処理工場の運転計画

2000年頃に800tU/年の再処理工場が稼働開始。2027年1600tU/年に能力拡大し、2027年以降回収されるプルトニウムをFBR体系へ供給すると想定した。

（注）なお、2026年以前に回収されるプルトニウムは、研究開発用およびプルサーマルに利用する。

(3)　原子力発電設備量の想定

原子力発電設備量については、2010年度末の値を、通産省総合エネルギー調査会需給部会の議論に沿って、7000万kWとした。2030年度末の数字については、原子力委員会の原子力開発利用長期計画専門部会基本問題分科会でマクロフレームとして議論された内容を参考に、9200万kWと想定した。2010年から2030年までは直線的に増加するものとした。この間の伸びは年110万kWとなる。2030年以降についてはいくつかのケースを想定した。

（注）ただし、既設および施設計画中の原子炉は年度によって運転開始設備量に大きな波があるので、それらの炉の廃炉量が年度によって波を生じないよう、かつ、平均寿命が40年となるよう、個々の原子炉の寿命を調整した。

(4)　原子炉の寿命

原子炉の寿命はLWR、FBR等すべて40年とする。

(5)　FBR実証炉計画

2009年度に66万kWの実証炉１号を、2020年度に100万kWの実証炉２号を運転開始するものとした。実証炉の使用済燃料の再処理は、実用炉１号の使用済燃料の再処理が始まると同時に開始されるものとした。

(6)　FBR実用炉の導入規模とプルトニウムバランス

LWR使用済燃料再処理工場から得られるプルトニウムを使用し可能な限りFBRを導入する。すなわち、プルトニウム余剰も不足も生じさせない規模で導入を行う。

(7)　FBRおよびその燃料サイクルの特性

増殖比については1.2および1.3、炉外サイクル時間については１年、２年および３年のケースを検討した。ここで燃料サイクルについては、原子炉と燃料サイクル施設が隣接して設置され（いわゆるコ・ロケーション）、施設の合理化、一体化が進んだ状況を想定している。

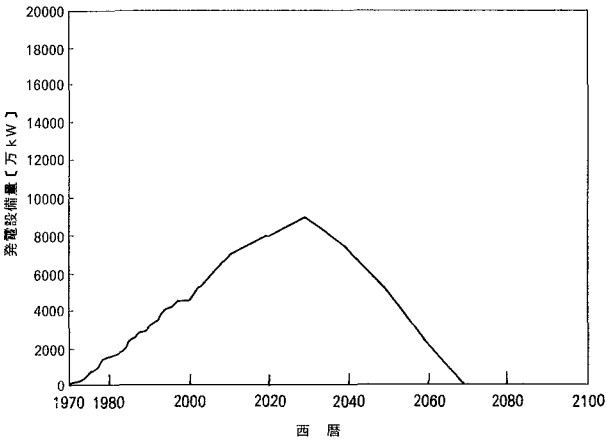


図２　我が国におけるLWRの発電設備量の想定

（注）例えば、一地点に数百万kWのFBRを設置すると仮定すると、それに規模的に見合う数tPuf/年規模の燃料サイクル施設を原子炉に隣接して設置していくことが考えられる。

（注）炉外サイクル時間とは、原子炉から取り出された使用済燃料が再処理された後再び燃料に加工され原子炉に装荷されるまでの時間。

（注）tPufは、核分裂性プルトニウムのトン数。

4.　LWRの発電設備量の推移とウラン必要量

(1)　LWRの発電設備量の想定

図２は、我が国の原子力発電設備量が2030年に9200万kWに達すると仮定したもの。2031年以降はFBRだけを設置することとしLWRの新設はしないとする。炉寿命を40年と想定しているので2070年までLWRが稼働する。2030年からの40年間の平均廃炉規模は年間230万kWになる。FBR実証炉については、2009年度に66万kWの実証炉１号を、2020年度に100万kWの実証炉２号を運転開始するものとした。

(2)　天然ウラン必要量

図３の線ａはLWR体系が必要とする天然ウランの累積必要量である。試算の前提として、濃縮時の劣化ウランのU235濃度を0.2%とした（ただし、現状を考慮し1990年から2004年装荷の燃料までは0.25%とした。）。また、再処理で回収される回収ウランの濃縮による再利用を前提とした（濃縮時の劣化ウランのU235濃度は0.2%と想定。）。1989年装荷分までの約７万tUも含め、総量で約66万tUが必要となる。

（注）このうち1990年以降の必要量約59万tUを、1990年時点の資源量を示す図１と照らし合わせると、自由世界の確認資源のほぼ３割を日本だけで使用す

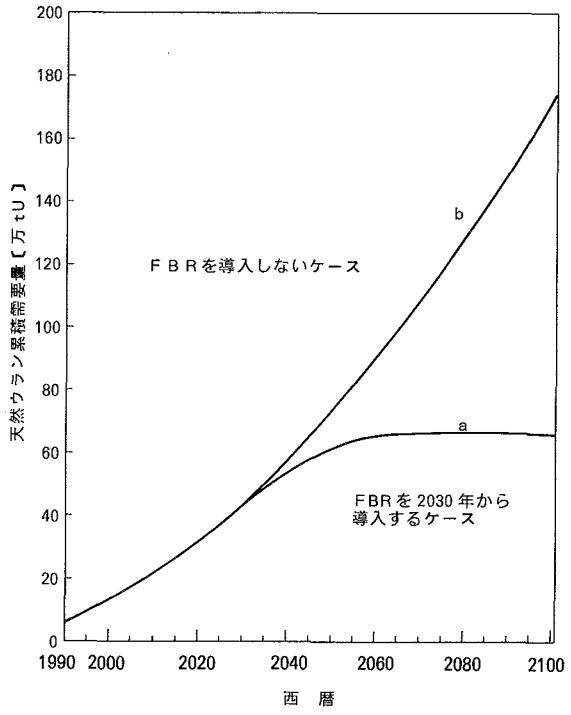


図３　天然ウラン累積需要量

ることを意味していることがわかる。世界の原子力発電規模やアジア各国等が原子力発電の導入を進めつつあることを考慮すれば、この量のウランの確保のためには相当の努力が必要とされよう。

なお、濃縮時の劣化ウランのU235濃度を2005年以降0.2%と想定しているが、2005年以降も0.25%であると想定した場合の天然ウランの必要量は約71万tUであるので、それより約７%の節約になっている。また、回収ウランの濃縮による再利用をしないと仮定した場合の天然ウランの必要量は約80万tUであり、回収ウランの再利用により約17%の天然ウランが節約できたことになる。

5.　LWR使用済燃料再処理とFBR体系に投入されるプルトニウム量

(1)　LWR使用済燃料再処理

4.(1)の想定によると、LWRのウラン燃料の使用済燃料は図４の線ａのとおり発生し、再処理工場は合計約9.5万tUの使用済燃料を処理することが必要である。その稼働は線ｂのとおり推移すると想定した。FBR導入後は1600tU/年の再処理で年間約11tPufのプルトニウムが得られる。なお、混合酸化物（以下MOX）燃料の使用済燃料再処理については、別途(3)で述べる。

（注）線bには動燃事業団東海再処理工場（1990年以降累計1090tU）および英仏両国（1990年以降累計約5400tU）におけるLWR使用済燃料再処理を含む。

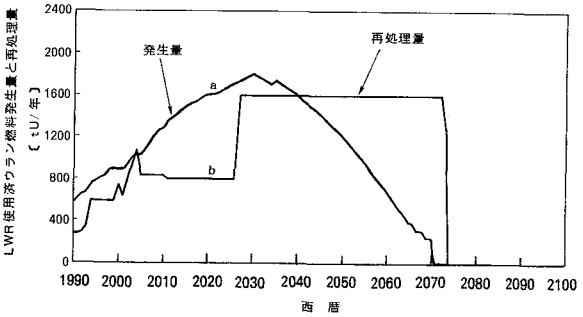


図４　LWR使用済ウラン燃料発生量と再処理量

線aの2035年のピークはMOX使用済燃料の取り出しが終了しウラン燃料の取り出しが増える結果である。線bの2000年および2004年のピークは六カ所再処理工場の処理量増加とそれぞれ仏国、英国での再処理の最終年である。

(2)　LWR使用済燃料の蓄積量

LWRのウラン燃料の使用済燃料の蓄積量は図５の線ｂのとおり推移する。

（注）使用済燃料蓄積量の大きさを計る目安として炉内装荷中の燃料の量を併せて図５中に示した（線c）。

(3)　プルサーマル等

プルサーマルおよびその使用済燃料の再処理については詳細スケジュールが決まっていないので、単純化した想定を行った。すなわち、2000～2029年に約1000万kWのLWRに1/3炉心のMOX燃料を装荷することを想定している。この結果、プルサーマル使用済燃料は約1850tU発生するが、ウラン燃料使用済燃料とは別に、FBR導入開始後の2032年～2061年の30年間に均等に再処理し年間約2.7tPufのプルトニウムを回収しFBR導入に活用することを想定している。

（注）プルサーマルについては、全炉心の３分の１の集合体がすべてMOX燃料ピンで構成されるとした。プルサーマル燃料集合体がMOX燃料ピンとウラン燃料ピンから構成される場合にはそのウラン燃料ピンはMOX使用済燃料に含まれることと

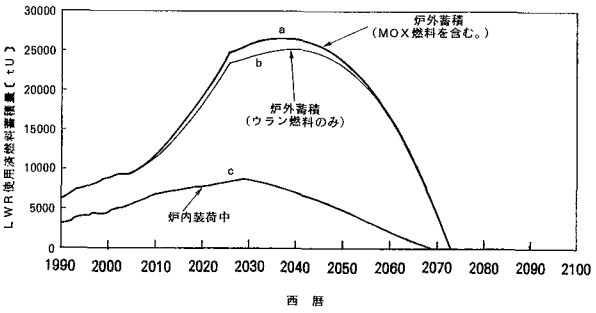


図５　LWR使用済燃料蓄積量

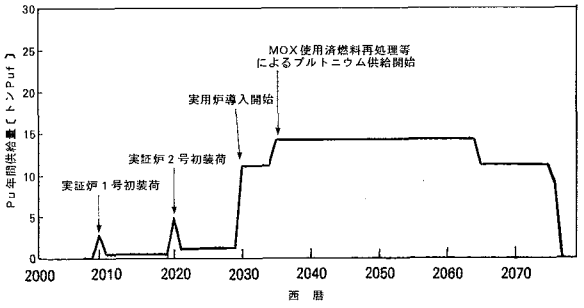


図６　LWR燃料再処理によるFBR体系へのPu年間供給量

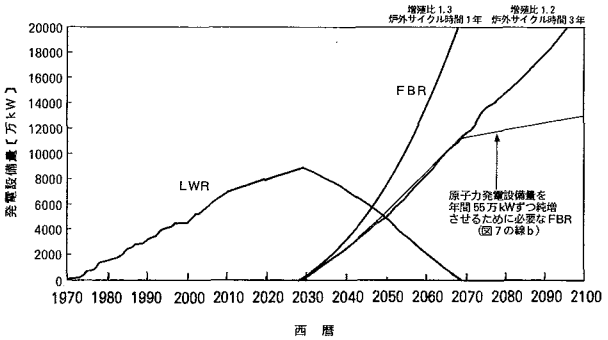


図８　FBR導入可能量（その１）

なり、その分MOX使用済燃料が増え、ウラン燃料使用済燃料が減る。

これに、もんじゅ燃料、ATR燃料、FBR実証炉に2029年までに装荷された燃料等から合計約13tPufが同じ30年間に均等に回収されるものとし、これを加えて合計で年間約3.1tPufのプルトニウムを回収し活用する。

(4)　FBR体系に投入されるプルトニウム量

図６にLWRウラン燃料再処理、プルサーマルMOX燃料再処理等から得られ、FBR体系に投入されるプルトニウム量の推移を示す。

6.　FBR体系に投入されたプルトニウムを使用して必要量のFBRを導入していくためFBRおよび燃料サイクルに求められる特性

(1)　FBR導入必要量

原子力発電設備量をどの程度伸ばす必要があるかによってFBRの導入必要量も変化する。図７に

①　原子力発電設備量が2030年以降毎年110万kWずつ増加するケース（以下、「高成長ケース」と呼ぶ。）・・・・線ａ

②　2030年以降毎年55万kWずつ増加するケース（以下、「中成長ケース」と呼ぶ。）・・・線ｂ

③　2030年以降9200万kWで推移するケース（以下、「低成長ケース」と呼ぶ。）・・・・線ｃ

の３ケースにおけるFBR導入必要量を示す。

(2)　FBR導入可能量とFBRおよび燃料サイクルに求められる特性

・FBR導入可能量

FBR体系に投入されたプルトニウムをすべて余すところなく活用しつつ、FBRを2030年以降導入していく場合のFBR導入可能量を図８および９に示した。原子炉の特性である増殖比と燃料サイクルの特性である炉外サイクル時間をパラメータとした。FBR使用済燃料を速やかに再処理し回収されるプルトニウムを再投入しながらFBRを導入していく。

（注）すなわち、2030年以降余剰プルトニウムは生じない。なお、2030年以前のプルトニウムは研究開発用やプルサーマル用に使用され余剰プルトニウムは生じない。

・中成長ケースおよび低成長ケースにおいてFBRおよび燃料サイクルに求められる特性

図８でわかるように、中成長ケースおよび低成長ケースでは増殖比1.2炉外サイクル時間３年であれば必要なFBRを導入していくことがほぼ可能である。

・高成長ケースにおいてFBRおよび燃料サイクルに求められる特性

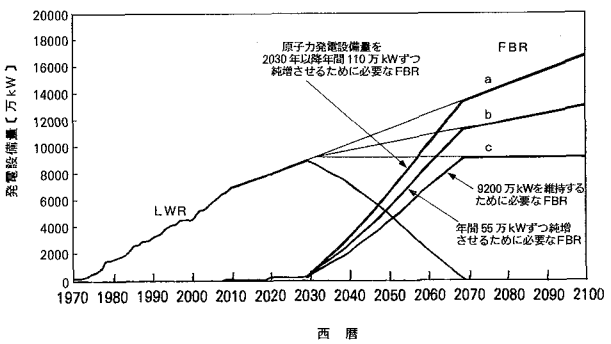


図７　FBR導入必要量

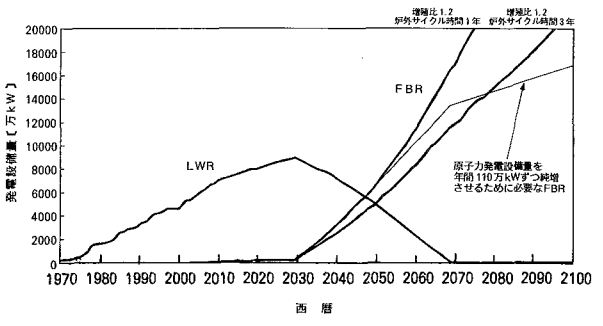


図９　FBR導入可能量（その２）

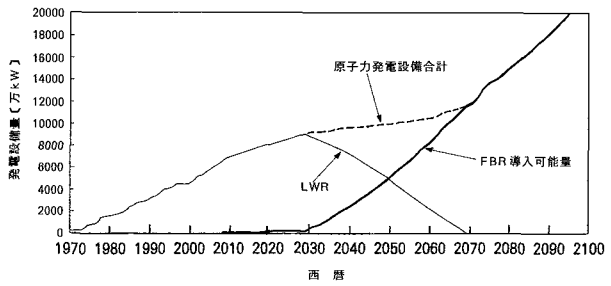


図10 FBR導入可能量（その３）
（増殖比1.2、炉外サイクル時間３年）

図９でわかるように、高成長ケースでは増殖比1.2で炉外サイクル時間１年のケースであれば必要なFBRを導入していくことがほぼ可能である。増殖比1.3で炉外サイクル時間２年のケースもほぼ同じFBR導入可能曲線となる。しかし、増殖比1.2で炉外サイクル時間３年のケースは必要なFBRを十分導入していくことはできない。

・原子力発電設備全体の推移（増殖比1.2、炉外サイクル時間３年ケース）

図８や図９の増殖比1.2で炉外サイクル時間３年のケースのFBR導入可能量とLWRの和、すなわち原子力発電設備全体の推移を図10に示す。

LWRとFBRの併存期間においては、順次寿命に達するLWRに置き換えてFBRを設置していく必要があるため、原子力発電全体として設備純増に使えるプルトニウムが限定される。

2070年以降のLWRのないFBR時代の原子力発電設備量の伸び率は比較的高くできる。この時代はLWRはなく、FBRのスクラップアンドビルドが行われる。スクラップされるFBRについては、プルトニウムは次の炉にまわせるため、増殖したプルトニウムはそのまま設備純増に使える。このため、LWR使用済燃料からのプルトニウム供給がないにもかかわらず、原子力発電設備量の伸び率は比較的高くできる。例えば、図10のケースでは2070年からの30年間の平均伸び率は年2.1%、複利サイクル倍増時間は33年である。

7. FBR導入の進め方

(1) 需要が原子力発電の設備可能量を下回る場合

図８、９に示す曲線は原子力発電の設備可能量を示しており、それより需要が下回る場合には、FBRの導入量をそれより少なくすることになる。この場合、プルトニウムが余らないように、増殖比を落とす、FBR燃料の炉外サイクル時間を長くする（ゆっくり再処理、加工する）等によりプルトニウムの回収量を調整しプルトニウムバランスをとることになる。

(2) 需要が原子力発電の設備可能量を上回る場合

原子力発電需要の伸び率が高くなる場合は増殖比を大きくする、炉外時間を短くする等によりFBRの増設テンポを高めることにより、原子力発電需要に応じたFBR導入を図ることが可能となる。それを可能とする技術の開発を進めておく必要がある。

8. 各種のシナリオ

(1) FBRを導入しない場合

FBRを導入せずLWRだけで年間110万kWの伸びを確保するためには、図３の線bに示すように2100年までの累計で約175万トンUの天然ウランが必要になる。

また、LWRだけで年間55万kWの伸びを確保するためには、2100年までの累計で約154万トンUの天然ウランが必要になる。LWRだけで9200万kWを維持するためには、2100年までの累計で約134万トンUの天然ウランが必要になる。

（注）図１と照らし合わせれば、我が国が世界の確認資源量の大部分を独占利用することを意味するものであり、その確保は不可能と言わざるを得ない。

(2) 中成長ケースにおいて2030年からFBR実用炉の導入が開始される場合。

（シナリオ１）

図11は、増殖比1.2、炉外サイクル時間３年のFBRサイクルにおいて、LWRとFBR合計の設備量の伸び率を需要の中成長に合わせて年間55万kWに押さえたものである。2030年以降の数年間は初装荷燃料取り出し後の再処理、加工が進行中でありFBR使用済燃料処理工場からのプルトニウムをFBR導入に未だ投入できないのでFBR発電設備の伸びは年

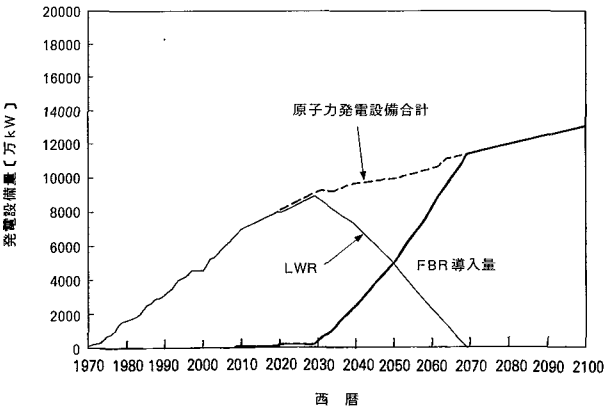


図11 シナリオ１（中成長、増殖比1.2、炉外サイクル時間３年）

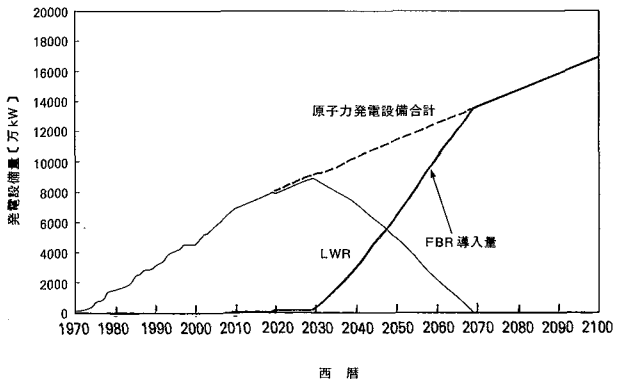


図12　シナリオ2（高成長、増殖比1.2、炉外サイクル時間1年）

間130～230万kW程度である。その後はFBR導入量は増加するが、一方で、LWRの廃炉による設備減少も大きくなるのであるので原子力発電設備全体では伸びは低い。2055年頃以降はLWRの廃炉分を埋め合わせた上にさらに年間55万kWの伸びを十分確保できる。

(3)　高成長ケースにおいて2030年からFBR実用炉の導入が開始される場合

（シナリオ2）

図12は、増殖比1.2、炉外サイクル時間1年のFBRサイクルにおいて、LWRとFBR合計設備量の伸び率を需要の高成長に合わせて年間110万kWに押さえたものである。2030年以降の数年間はFBR使用済燃料再処理工場からのプルトニウムをFBR導入に未だ投入できないのでFBR発電設備の伸びは年間190～230万kW程度であり、LWRの廃炉による設備減少があるので原子力発電設備トータルでは伸びは低い。2035年頃以降はLWRの廃炉分を埋め合わせた上にさらに年間110万kWの伸びを十分確保できる。

(4)　中成長ケースにおいてFBR実用炉の導入開始が遅れる場合の影響

（シナリオ3）

シナリオ1において、FBR実用炉の導入開始が10年遅れて2040年になる場合を検討した。

実証炉の運転開始は、1号66万kWが2009年、2号100万kWが2020年、3号100万kWが2030年と想定した。

我が国の原子力発電設備量が2030年に9200万kWに達した後もLWRの新設により、2040年まで年間55万kWのテンポで増加すると仮定した。2041年以降LWRの新設はしない。炉寿命が40年と想定しているので2080年までLWRが稼働する。2040年からの40年間の平均廃炉規模は年間230万kW程度になる。

LWR体系の天然ウラン累積必要量は約77万tUとなった。10年の遅れの結果、約11万tU多くなる。

（注）1990年以降の必要量約70万tUを図1と照らし合わせると、自由世界の確認資源の4割近くを日本だけで使用することになる。この確保のためには、シナリオ1の場合より格段に大きい努力が必要とされよう。

(5)　高成長ケースにおいてFBR実用炉の導入開始が遅れる場合の影響

（シナリオ4）

シナリオ2において、FBR実用炉の導入開始が10年遅れて2040年になる場合を検討した。

実証炉の運転開始は、1号66万kWが2009年、2号100万kWが2020年、3号100万kWが2030年と想定した。

我が国の原子力発電設備量が2030年に9200万kWに達した後もLWRの新設により、2040年まで同じく年間110万kWのテンポで増加すると仮定した。2041年以降LWRの新設はしない。炉寿命が40年と想定しているので2080年までLWRが稼働する。2040年からの40年間の平均廃炉規模は年間250万kW程度になる。

LWR体系の天然ウラン累積必要量は約81万tUとなった。10年の遅れの結果、約14万tU多く必要になる。

（注）1990年以降の必要量約73万tUを図1と照らし合わせると、自由世界の確認資源の4割近くを日本だけで使用することになる。この確保のためには、シナリオ2の場合より格段に大きい努力が必要とされよう。

(6)　FBR実用炉の導入開始が早まる場合

（シナリオ5）

「長期計画」にはない仮定ではあるが、技術開発が急速に進みシナリオ1および2より10年早く2020年からFBR実用炉の導入が開始される場合を検討した。

実証炉の運転開始は、1号66万kWが2009年と想定した。2021年以降LWRの新設はしない。炉寿命が40年と想定しているので2060年までLWRが稼働する。2020年からの40年間の平均廃炉規模は年間200万kW程度になる。

LWR体系の天然ウラン累積必要量は約54万tUとなった。10年早まる結果、約12万tU必要量が減少する。

(7)　高成長ケースで増殖比1.2、炉外サイクル時間3年の場合

（シナリオ6）

高成長ケースにおいて増殖比1.2、炉外サイクル時間3年としたシナリオ6を図13に示す。原子力発電設備量の伸びを確保するため、2031年以降も合計

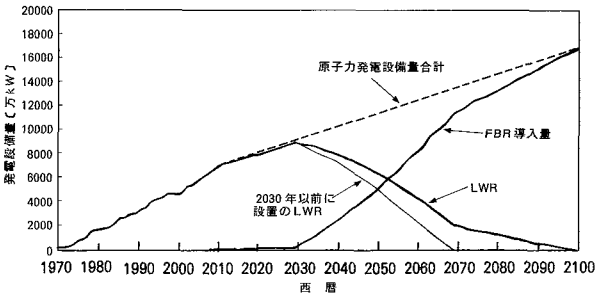


図13　シナリオ6（高成長、増殖比1.2、炉外サイクル時間3年）

2020万kWのLWRの導入が必要になる。天然ウラン累積必要量は約77万tUとなる。

(8)　RBR再処理を行わない場合

（シナリオ7）

FBRの導入は2030年から行うがFBR使用済燃料再処理は当分行わず実施を遅らせることがどのような結果をもたらすかを考察するために、FBR使用済燃料再処理を全く行わないケースを検討した。

年間処理能力1600tUのLWR使用済燃料再処理工場から得られるプルトニウムをすべて余すところなく活用しつつFBRを2030年以降導入していってもFBR発電設備量は最大で約1500万kWにしかならず、その後LWR使用済燃料の不足により減少に向かう。（図14参照）

結局、燃料リサイクルを伴わないFBR導入は無意味であり、また、燃料リサイクルの実施がFBR導入開始時期より大幅に遅れるようなことがあれば原子力エネルギー供給に著しい支障を生じる。

9.　その他

(1)　プルトニウムの需給バランス

図15は、2030年以前のプルトニウムの需給バランスを示す。燃料加工等に要するリードタイムを考慮し、原子炉への装荷の2年前にプルトニウム需要が発生すると想定した。供給量には海外再処理によるプルトニウムであって海外にあるものを含む。研究開発用およびプルサーマル用の需要によりバランスがとれ、余剰プルトニウムを持たないで済む。

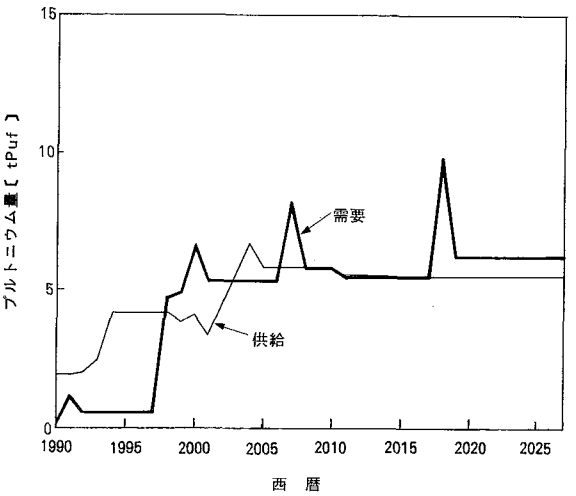


図15　プルトニウム需給バランス

図15の横軸の右端の2027年に供給されたプルトニウムは2029年に装荷される。2030年以降は、プルトニウム余剰も不足も生じさせない規模でFBRを導入するので余剰プルトニウムは生じない。

(2)　FBR体系に外部から投入されるプルトニウム量とFBR体系内で生み出されるプルトニウム量

図16にシナリオ1においてLWRウラン燃料再処理、プルサーマルMOX燃料再処理等から得られ、FBR体系に投入されるプルトニウム量およびFBR燃料再処理から得られるプルトニウム量の推移を示す。横軸は原子炉への装荷年を示す。2050年頃におけるFBR使用済燃料再処理工場の規模は合計で年

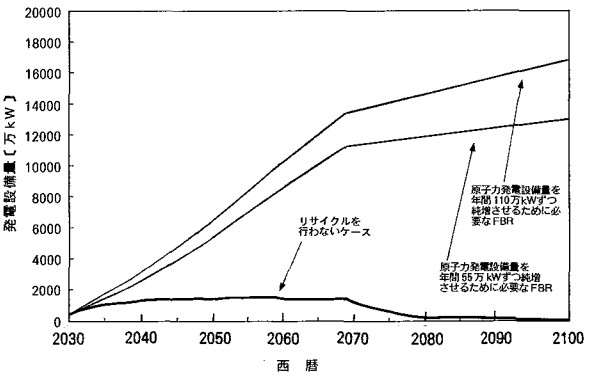


図14　FBR導入可能量

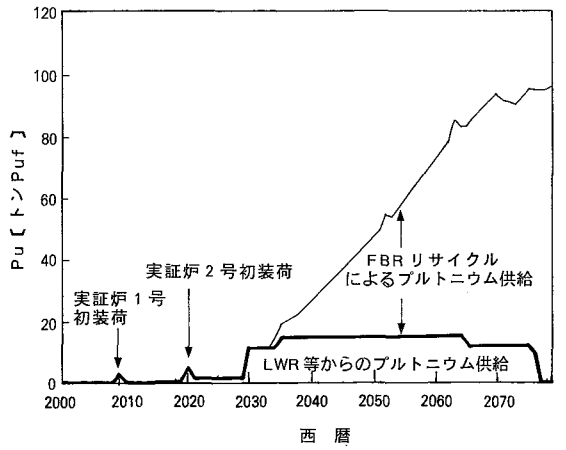


図16　FBR体系へのPu年間供給量

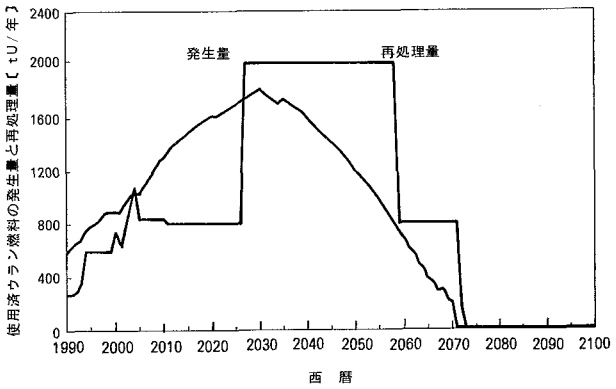


図17　LWR使用済ウラン燃料発生量と再処理量

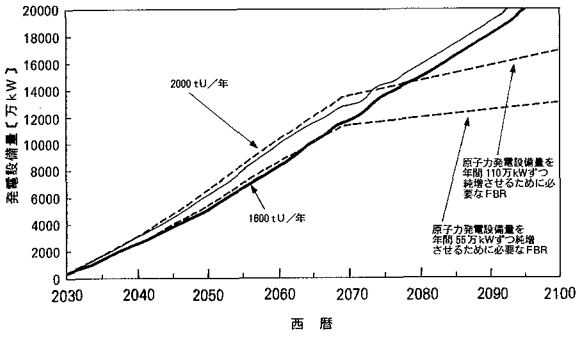


図19　FBR導入可能量

間処理量500t金属程度である。

シナリオ1において、FBR－LWR併存時代の2030年～2069年に、FBR体系がLWR使用済燃料再処理工場やプルサーマル使用済燃料再処理工場等から受け取るプルトニウム量は、累計で540トンPufであるのに対し、FBR使用済燃料再処理工場から得られるプルトニウム量は、同期間に累計で1390トンPufと約2.6倍であり、FBR使用済燃料再処理工場の原料供給上の位置づけは大きい。

(3)　LWR使用済燃料再処理工場の規模

FBR体系にプルトニウムを供給するLWR使用済燃料再処理工場の規模1600tU/年を1.25倍の2000tU/年にする場合についても検討した。プルトニウム供給は総量では不変であるが、導入初期の供給量が増えることによりFBR導入量は増加する。増殖比1.2、炉外サイクル時間3年でFBRを2030年に導入開始する場合の2050までの導入可能量で比較すると、2000tU/年の場合の方が約1.2倍の導入が可能である。使用済燃料再処理の推移の想定を図17に、その結果としての使用済燃料蓄積量の推移を図18に、FBR導入可能量を図19に示した。

(4)　リサイクルのロス率

本検討においては、FBR使用済燃料のリサイクルのロス率を2％と想定している。増殖比1.2、炉外サイクル時間3年のケースにおいて、ロス率が1％および3％の場合のFBR導入可能量を図20に示した。ロス率の1％程度の差がFBR導入可能量に与える影響は、2070年以前においては小さい。

10. おわりに

仮にFBRを導入しないとすると2100年までででも175万トンUの天然ウランが必要になり、我が国一国で現在の自由世界の確認資源の大部分を独占することになる。このことからもFBRの導入が不可欠であることは明らかである。導入開始の時期をいつにすべきかについては将来のウラン需給動向によって決まっていくが、2030年にFBRを導入開始するとしても我が国が66万トンUの天然ウランを必要とし現在の自由世界の確認資源のほぼ3割を確保しなければならないことを考慮すると、2030年頃FBR実用炉の導入を開始できるよう技術開発等の準備を着実に進めるべきである。

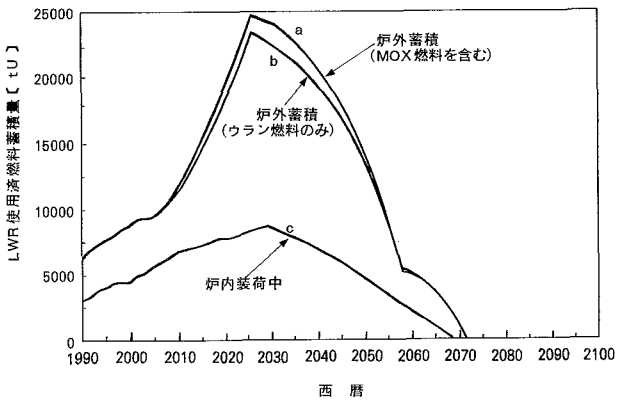


図18　LWR使用済燃料蓄積量

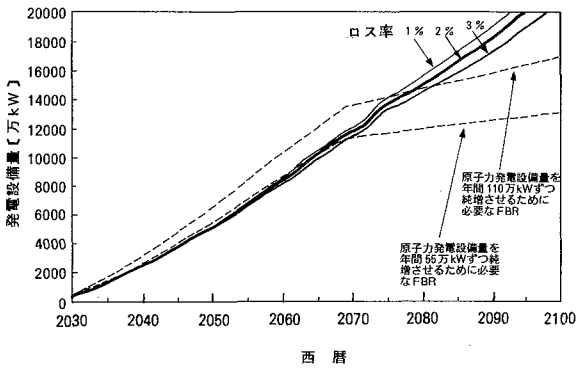


図20　FBR導入可能量

2030年頃から年間2基程度のテンポでFBRの導入を開始し徐々に年間3基程度のテンポに上げていくことを可能とするような技術開発計画を進めるべきである。

原子炉およびその燃料サイクルの特性に関しては、増殖比1.2、炉外サイクル時間3年程度を目標として研究開発を進めることを基本とし、FBRに対する需要が大きくなる場合にも対応できるよう、増殖比および炉外サイクル時間についてより高度の性能を目指した研究開発も進めるべきである。

FBR導入を円滑に展開するためには、2030年までの開発をどのように進めるかの具体的検討が重要である。すなわち、高速炉およびその燃料サイクルの開発シナリオ、プルサーマルシナリオとの調整等の検討が必要である。具体的な項目としては、第2再処理工場以降の計画、FBR再処理の開発ステップ、使用済燃料の貯蔵シナリオ、MOX燃料加工規模、ガラス固化体の貯蔵等が挙げられる。特に、LWR使用済燃料再処理工場は、FBR導入に必要なプルトニウムを供給する施設でありきわめて重要な位置を占めるので、技術革新のため研究開発を積極的に進めるべきである。

以上のような準備を周到に進めることにより、2030年頃以降、余剰のプルトニウムを生じることなく、したがって核不拡散に十分配慮できる体制で、かつ、原子力エネルギー供給に支障を生じることなくFBRの導入を進めることができる。

参考文献

1) OECD・NEA/INEA, 1989：Uranium：Resources, production and demand. Paris, OECD (1989).

技術報告

原子力用新素材の創製に関する研究

加納　茂機　井上　賢紀*　木村　好男**
平川　康***　原田　誠****　西田　俊夫*
舘　義昭　吉田　英一***

大洗工学センター基盤技術開発部
*　〃　燃料材料開発部
**　〃　燃料材料開発部、（現 電化）
***　〃　安全工学部
****　〃　燃料材料開発部、（現 神戸製鋼）

資料番号：91－3

Research on Creation of Advanced Materials for Nuclear Plants

Shigeki Kano　Masaki Inoue*　Yoshio Kimura**
Yasushi Hirakawa***　Makoto Harada****　Toshio Nishida*
Yoshiaki Tachi　Eiichi Yoshida***

(Advanced Technology Division, O-arai Engineering Center
*Fuels and Materials Division, O-arai Engineering Center
**Fuels and Materials Division, O-arai Engineering Center
(Presently Denka)
***Safety Engineering Division, O-arai Engineering Center
****Fuels and Materials Division, O-arai Engineering Center
(Presently Kobe Steel))

動燃・大洗工学センターでは、原子力委員会の原子力開発利用長期計画に基づき、平成元年度から開始した原子力用基盤材料研究（フロンティア材料研究）の一環として、高速炉等の新型プラントの高性能化を研究目標として、原子力極限環境に適用可能な新型セラミックス、傾斜機能材、高性能放射線遮蔽材および高性能制御材を創製するため、最適な材料設計手法および製造プロセスの開発、試作材の諸特性の評価等を行った。その結果、これらの新素材について、関連する基盤材料技術を確立するとともに、新素材創製の見通しを得た。なお、本研究では、クロスオーバー研究制度による相互交流型研究により、効率的・効果的な研究の推進を図った。

1. はじめに

高速炉および燃料サイクル施設の飛躍的な高性能化および経済性、安全性、信頼性の向上のための有効な手段として新素材の適用が考えられる。しかしながら、新素材の創製のためには、新素材の最適な材料設計手法と製造プロセスの開発および試作材の各種環境下での劣化・損傷挙動ならびにそれらの機構の解明等に関する基盤材料技術の開発と確立が不可欠の要因である。

約10年前から、原料粉末の高純度化および微細化が図られ、成形・焼結プロセスが改善された結果、従来のセラミックスより品質・性能が飛躍的に向上したファインセラミックスは、金属材料より耐熱性等が非常に優れるため、高速炉の大幅な高温化が期待されるが、高速炉環境であるナトリウムとの長時間にわたる共存性に関する研究例はない。傾斜機能材は、異なる成分の濃度が板厚方向に連続的に傾斜するという新しい概念に基づく新素材で、両成分の特徴（例えば、金属の強度とセラミックスの耐熱性）を同時に発現することが可能であるとともに、高速炉分野で熱応力を大幅に緩和する機能が期待できる。放射線環境場は、場所によって放射線の種類、エネルギー、強度等が異なり、それぞれの環境に最も適した遮蔽材成分を設計し自在に成形加工できれば遮蔽設備の大幅な軽量化が可能となる。また、遮蔽材の耐熱性の向上により設備の合理化と設計の成立性の拡大が期待できる。しかしながら、これらの観点での研究は十分行われていない。現状の制御材（中性子吸収材）であるB_4Cは炉内での使用中に割れが発生するため、約１年毎に交換されるが、経済性および炉の運転効率の向上の観点から、制御棒を長寿命化する必要があるが、材質の変更を念頭においた研究はこれまでなされていない。

動燃・大洗工学センターでは、原子力委員会の原

子力開発利用長期計画に基づき、平成元年度から開始したフロンティア材料研究[1)~6)]の一環として、高速炉等の新型プラントの高性能化（高温化、高耐食性化、長寿命化、高機能化等）を最終目標として、原子力極限環境に適用可能な新型セラミックス、傾斜機能材、高性能放射線遮蔽材および高性能制御材を創製[2)~5)]するため、新成分系の最適な材料設計手法および製造プロセスの開発ならびに基本的特性、耐食性、強度特性の評価を行った。さらに、得られた知見をもとに、材料改善方策の探索を行うとともに、これらの方策に基づき新素材の試作を行った。

その結果、いくつかの新素材について、最適な材料設計手法と製造プロセスを確立するとともに、新素材創製の見通しを得たので報告する。

なお、これらの研究は、クロスオーバー研究[6)]として、動燃、日本原子力研究所、金属材料技術研究所、無機材質研究所、物質工学工業技術研究所を中核とした相互交流型研究により、効率的・効果的な推進を図った。

2. 新型セラミックス

近年開発されたセラミックスは、優れた耐食性および耐熱性等を有するので、高速炉の高温化による熱効率の改善のため、これらのセラミックスを高速炉の摩擦・摩耗材、サーマルライナ、サポート部遮熱材、各種の内部構造物等に適用することが期待される[7)]。

そこで、市販のセラミックスについて、高速炉環境である高温液体ナトリウムに対する腐食特性の評価および腐食機構の解明[7)~12)]を行った。得られた知見をもとに、化学成分、微細組織、製造プロセス等について耐食性向上の観点から、改善点を明らかにし、ナトリウム環境に適合する高速炉用新型セラミックスの創製の可能性を検討[11)]した。

2.1 試験方法

研究の第１ステップとして、国内メーカーで市販されている焼結セラミックスをナトリウム中で腐食試験した。比較材として、単結晶および化学蒸着(CVD)セラミックスを用いた。一般的に、焼結セラミックスは粒界および不純物を有し、焼結を容易にするため、助剤が添加される場合がある。一方、CVDセラミックスは粒界を有するが、不純物および助剤をほとんど有しない。単結晶はこれらのいずれも有しない。ナトリウムによる腐食機構の解明のため、基礎的アプローチとして、これら３種のセラミックスについて、腐食特性を粒界、不純物および助剤の有無に着目して相互に比較[7)~11)]した。表１に試験したセラミックスを示す。構造用セラミックスとして用いられるエンジニアリングセラミックスを中心とし、焼結助剤自体の腐食挙動を調べるため、助剤として添加されるセラミックスも試験した。これらのセラミックスを1ppmの酸素量に制御した550℃および650℃ナトリウム中で1000時間および4000時間腐食試験した。

研究の第２ステップとして、上述の市販セラミックスのナトリウム中腐食挙動の評価および腐食機構の解明から得られた耐食性改善方策に基づき、新型セラミックスを試作し、550℃および650℃、1000時間のナトリウム中腐食試験により、これら新型セラミックスの改良の効果を評価[11)]した。

腐食量の測定は、腐食試験前後の重量変化に基づき行った。腐食機構の解明のため、腐食面近傍について、走査型電顕(SEM)、透過型電顕(TEM)による表面形態、組織、構造の観察およびX線分析(EDS)、電子線分析(EPMA)による成分分析等を行った。

2.2 試験結果および考察

(1) 市販セラミックスの腐食特性

ナトリウム中腐食試験前後の各種セラミックスの重量変化を、図１[11)]および図２[11)]に示す。図２には、99%～99.9%純度のAl_2O_3のデータをプロットした。99%以下の純度のAl_2O_3は、ナトリウム中で粒界腐食により結晶粒の脱落を生じた。ZrO_2は、すべての試験片が重量増を示したが、他のほとんどのセラミックスは重量損失を生じ、長時間側および高温側でより大きな重量損失を示した。焼結したSiC, Si_3N_4, SiAlON, TiCの重量損失は、時間および温度に対して著しい依存性を示した。試験した焼結セラミックスの内、Y_2O_3, AlN, AlON, $MgAl_2O_4$, $Y_3Al_5O_{12}$は、最も優れた耐食性を有し、SEM観察

表１ 試験セラミックス

	Sintered		CVD	Single Crystal
	Existing	Advanced		
Engineering Ceramics	Al_2O_3 ZrO_2 Si_3N_4 SiC Sialon AlN	Al_2O_3 Si_3N_4 SiC Sialon	SiC	Al_2O_3 ZrO_2 SiC
Additives	MgO Y_2O_3 CaO			MgO
Others	$MgAl_2O_4$ $Y_3Al_5O_{12}$ TiC BN AlON		TiC BN	$MgAl_2O_4$ $Y_3Al_5O_{12}$ TiC

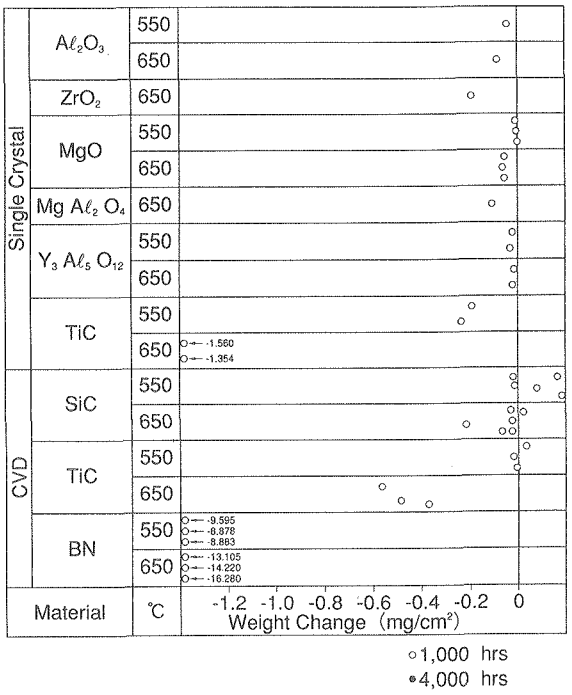


図1 ナトリウム中腐食試験による単結晶およびCVDセラミックスの重量変化

によると粒界腐食の痕跡を全く示さなかった。単結晶およびCVDセラミックスは、焼結セラミックスより優れた耐食性を示した。しかしながら、BNは焼結材、CVD材とも、すべての試験材の中で、最も著しい腐食を示した。TiC単結晶は、試験した単結晶の中で最も大きな重量損失を示した。

焼結セラミックスでは、ナトリウム接液面近傍に変色層を生成[7),11)]し、その幅は試験時間とともに広くなった。650℃、4000時間の腐食試験後の変色層の幅は、Al_2O_3, ZrO_2, Si_3N_4でそれぞれ約200、400、300μmに達した。SiCとSiAlONでは、約50μmであった。これらの変色層内では、TEM－EDS分析およびEPMA分析によりナトリウムが検出され、その領域は、変色層の幅と一致することが明らかとなった。650℃、1000時間腐食試験したZrO_2の深さ方向断面では、EPMAになるナトリウムの面分析により、内部の気孔中に多量のナトリウムが検出[7)]された。このナトリウムは、粒界を介して気孔中に侵入したと考えられる。さらに、電子線回折により、ZrO_2表面でNa_2ZrO_3の生成が確認[11)]された。このようなナトリウムの侵入とNa_2ZrO_3の生成が図2に示したZrO_2の重量増の原因と考えられる。なお、ZrO_2中の安定化剤(MgOとY_2O_3)による腐食挙動の違いは認められなかった。

写真1に99%Al_2O_3の腐食試験後断面のEPMA面分析結果を示す。ナトリウムが粒界に存在し、粒

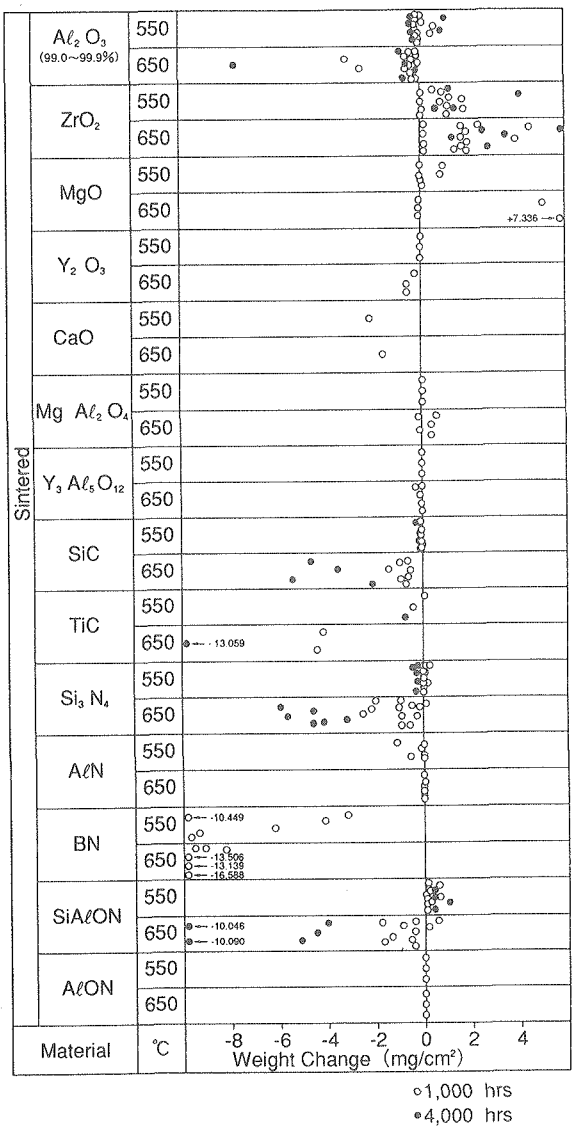


図2 ナトリウム中腐食試験による焼結セラミックスの重量変化

界腐食が生じているのがわかる。図3にAl_2O_3の純度と重量損失の関係[11)]を示す。高純度のAl_2O_3ほど、重量損失が小さい。低純度のAl_2O_3では、著しい粒界腐食が生じ、部分的に結晶粒が脱落した。そのため、腐食量は、Al_2O_3原料中の不純物量に存在すると考えられる。

SiCとSi_3N_4は、ナトリウム接液面近傍で粒界腐食を示したが、SiAlONとTiCでは、SEM観察によると、粒界腐食の様相は明らかではなかった。

写真2に650℃、1000時間腐食試験したSi_3N_4のTEM－EDS分析の結果を示す。ガラス質の粒界には、ナトリウムが存在したが、結晶質の粒界では、ナトリウムは検出されなかった。このため、耐食性向上の一方策として、粒界の結晶化が考えられる。高分解能TEM観察によると、Si_3N_4結晶粒自体

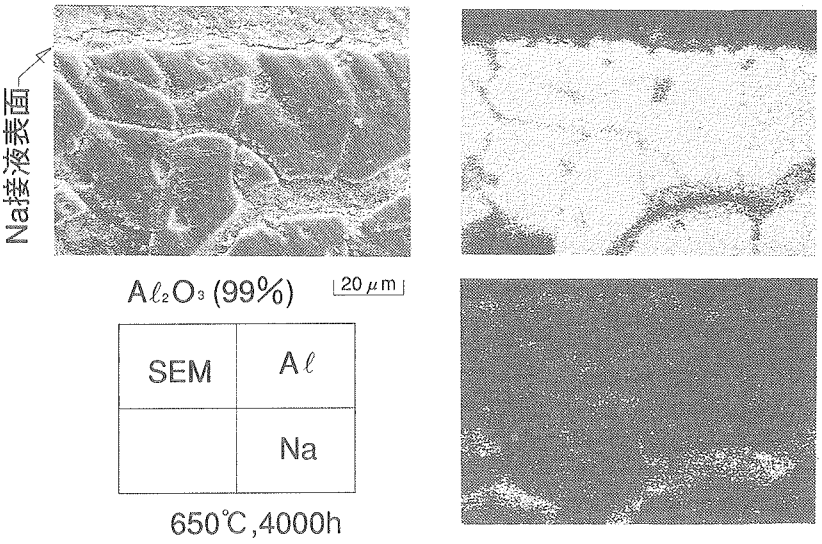


写真１　99%Al_2O_3の腐食試験後断面のEPMA面分析

は、ナトリウムにより腐食されないことが明らかとなった。常圧焼結したSi_3N_4と、これにさらに高温等方圧加圧処理(HIP)を施したSi_3N_4では、550℃および650℃、1000時間の腐食試験後、腐食挙動に対して製造プロセスの違いの影響は見られなかった。

(2)　市販セラミックスの腐食機構に関する考察

焼結セラミックスで検出された変色層内のナトリウムは、主に粒界拡散[8)~10)]により内部に侵入したと考えられる。これらの変色層は、ち密な微細組織を示すが、焼結セラミックスの強度に対するこれらの影響については、現状では明らかでない。

単結晶およびCVDセラミックスより焼結セラミックスの腐食量が大きいのは、上述したミクロ解析結果から、粒界に存在する助剤および不純物の寄与のためと推定される。すなわち、粒界中の助剤および不純物を介して拡散[8)~10)]によるナトリウムの侵入およびナトリウムと助剤および不純物との反応による粒界腐食の発生が原因と考えられる。

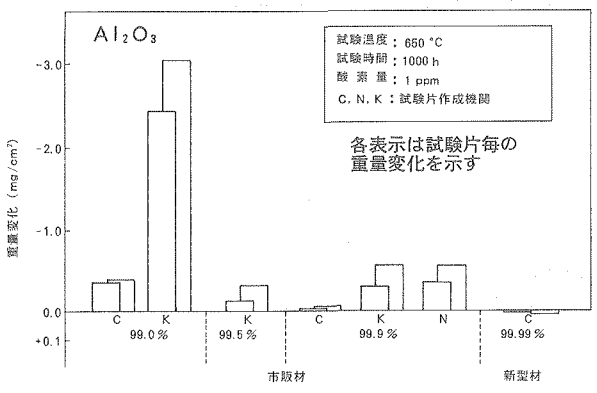


図３　Al_2O_3の重量変化に対する純度の影響

SiC, Si_3N_4, SiAlONの粒界は、電子線回折により、主にガラス質であることが明らかとなった。一般的に、Siセラミックスは焼結中に粒界に部分的にSiO_2を生成する。SiO_2とNa_2Oの状態図から、これらの成分は複合酸化物(Nax Siy Oz)を生成する。さらに、Na_2SiO_3は熱力学的にSiO_2, Na_2Oより安定である。そのため、これらのセラミックスの粒界腐食の原因の一つとして、粒界中に存在するガラス質のSiO_2がNa_2Oと反応してソーダガラスを生成することが考えられる。

電子線回折により、95%Al_2O_3の粒界はガラス質であることがわかったが、高純度Al_2O_3では粒界にガラス質は検出されなかった。さらに、Al_2O_3自体は熱力学的にNa_2O, SiO_2より安定であり、Al_2O_3は他の焼結セラミックスより優れた耐食性を有すると考えられる。そのため、低純度のAl_2O_3の粒界腐食は粒界のガラス質とAl_2O_3原料中の主要な不純物であるSiO_2の腐食のため生ずると推定される。

図４に、これまでの解析評価から明らかになった焼結セラミックスのナトリウムによる腐食機構に関する概念[11)]を示す。

ナトリウムに対する耐食性の改善は、高速炉ナトリウム環境にセラミックスを適用するためは不可欠の課題である。これまでの議論から、耐食性改善のためには粒界の組織構造の制御が必要であることが明らかとなった。このためには、次のような方策[7),11)]が考えられる。

①　粒界をガラス構造から結晶構造に変える
②　ナトリウム中で安定な助剤を選ぶ
③　粒界体積を低減する

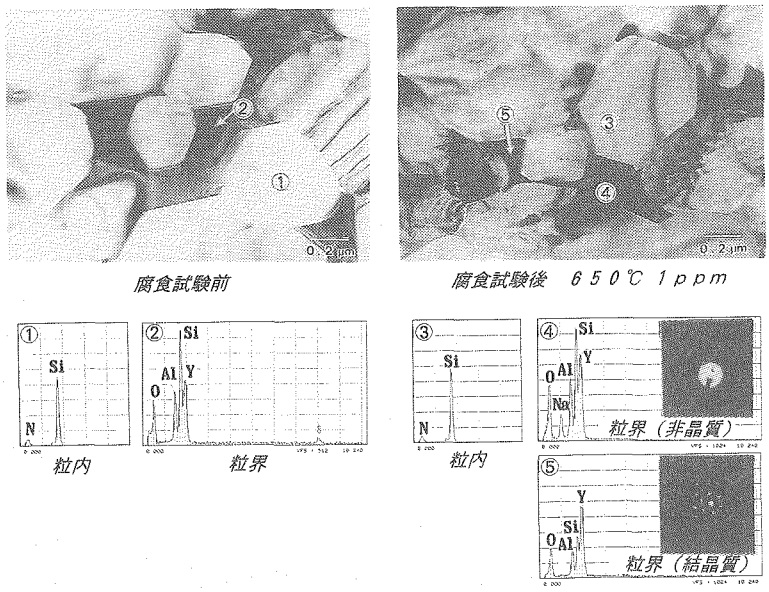


写真２　Si_3N_4のTEM/EDS分析

④　粒界でのSiO_2生成を制御する
⑤　原料を高純度化する
⑥　製造プロセスの改善等

(3)　新型セラミックスの腐食特性

将来、構造材としての適用性が最も広いと予測されるエンジニアリングセラミックスの内、耐食性が不充分であったAl_2O_3, Si_3N_4, SiAlON, SiCに着目し、上述の耐食性改善方策の適用を検討した。そして、99.99%に高純度化したAl_2O_3、熱処理により粒界を結晶化したSi_3N_4、粒界体積を低減したSiAlONおよび助剤を変更したSiCを新たに試作し、650℃、1000時間の腐食試験を行った。

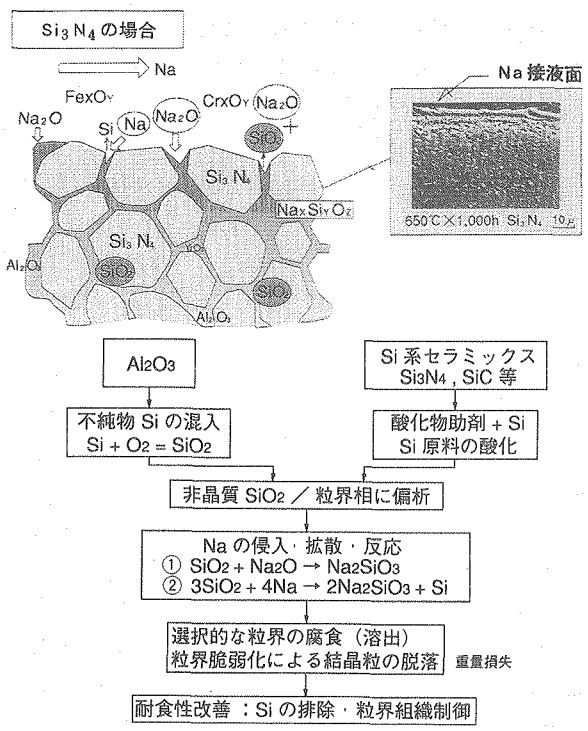


図４　焼結セラミックスの腐食機構の概念図

図３に純度99.99%の新型Al_2O_3の重量変化を、市販のAl_2O_3の値と比較[11]して示す。新型Al_2O_3のナトリウムによる腐食は、無視できるほど少なく、SEM観察によると粒界腐食の痕跡は全く見られなくなった。深さ方向断面の面分析では内部へのナトリウムの侵入が全くなくなった。したがって、Al_2O_3は高純度化、すなわち、SiO_2を排除することにより、ナトリウムに対して優れた耐食性を示すようになり、高速炉のナトリウム環境への適用性に見通しがあるといえる。

図５[11]および図６[11]にそれぞれ示すとおり、粒界を結晶化したSi_3N_4、および粒界体積を低減したSiAlONでは、市販材よりも腐食量のバラツキが小さく、再現性が良くなるとともに、わずかではあるが、耐食性が向上する傾向が見られた。SEM観察によると、双方とも粒界腐食の痕跡は、全く認められなかった。しかしながら、高純度Al_2O_3の場合と比べ、腐食量がまだ多く、今後さらに改善する必要がある。SiCは試作材でも明確な粒界腐食[11]が観察され、改善の効果はみられなかった。

2.3　結論

単結晶、CVDセラミックス、焼結セラミックスについて、ナトリウムに対する腐食挙動の評価を行

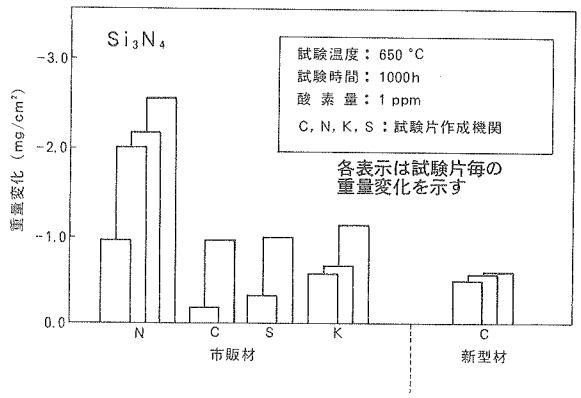


図5　Si_3N_4の市販材と新型材との重量変化の比較

うとともに、腐食機構の概要を明らかにした。焼結したY_2O_3, AlN, AlON, $MgAl_2O_4$,$Y_3Al_5O_{12}$は、優れた耐食性を有するが、他の焼結セラミックスでは、粒界腐食が支配的に生じ、耐食性改善のためには、粒界の組織構造の制御が不可欠であることが明らかとなった。具体的な改善方策を探索し、これらの改善方策に基づき、新型セラミックスを試作し、ナトリウム中腐食試験により改良の効果を評価した。その結果、Al_2O_3等のエンジニアリングセラミックスについて、耐食性改善方策が明らかとなり、高速炉ナトリウム環境用の新型セラミックス創製の見通しが得られた[11]。

3.　傾斜機能材

傾斜機能材(FGM)は、板厚方向への積極的な組成傾斜の導入により、内部に発生する熱応力の緩和機能を材料自身に具備させた材料で、航空・宇宙、原子力における極限環境下のみならず、広い分野での応用が期待される機能材料である。高速炉の分野では、液体ナトリウムにより発生しやすい熱応力を緩和するためのサーマルライナー、耐熱性、耐食性に優れた超長寿命燃料被覆管等として適用が期待される[13]。

FGMの適用に際して、使用環境に応じた最適傾斜組成分布を決定する必要がある。本研究では、FGM構造体において熱応力が最小となる傾斜組成とその分布の最適化を図る設計手法を確立するため、動燃事業団が開発した汎用構造解析プログラムFINASにより高温度落差場および高熱流束下における三次元FGM構造体の熱応力解析を行い、発生熱応力に及ぼす組成傾斜の影響について評価[13)~19)]を行った。また、FGM製造プロセスの予備的検討[13)]を行った。

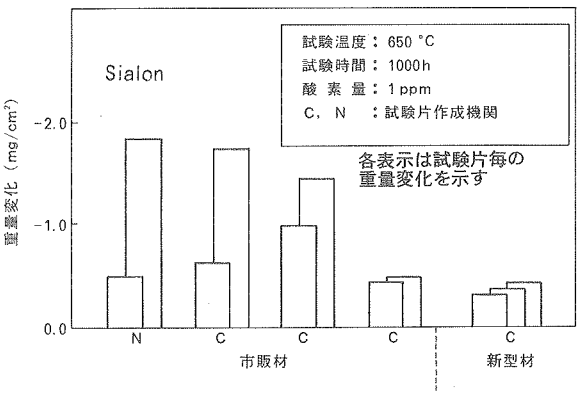


図6　サイアロンの市販材と新型材との重量変化の比較

3.1　傾斜機能材の最適設計手法

(1)　FINASコードの改良

FINASを用いた従来の解析では、均質材料を対象としているため物性データは1種類の材料について考慮すればよい。しかしながら、FGMの場合、位置により組成比が変化するため、物性値が変化するので、物性値を組成比の関数または位置の関数として取り扱えるように入力および出力ルーチンを整備する必要がある。そのため、FGMの解析に必要な各種物性値について、組成比分布関数により位置の関数として取り扱うことができるようFINASコードの改良を行った[5),6)]。

(2)　高温度落差場における平板状FGMの解析

1）解析モデルと解析条件

縦100㎜、横100㎜、厚さ10、5および3㎜の部分安定化ジルコニア(PSZ)/SUS304系FGM平板を解析対象とし、図7(1)[14)~17)]示す1/4セクターの8節点六面体要素として取り扱った。板厚方向の組成分布には図7(2)[14)~17)]に示す相対位置座標の指数関数形を採用した。熱伝導率、密度、比熱、熱膨張率、ヤング率、ポアソン比については、これまでに公開された均質材料に関するデータを利用し、組成依存式を作成した。熱伝導率、熱膨張率、ヤング率については、代表組成について温度依存性を持たせ、これらの中間組成については、混合則を適用した。FGM厚さおよび組成分布をパラメータとし、温度および内部応力の非定常弾性解析[14)~17)]を行った。温度条件は、加熱表面2,000K、冷却面1,000K、解析時間は、0.002～1.80秒きざみで10秒とした。

2）解析結果と考察

図8[15)~17)]に温度解析結果を示す。過渡時温度分布は組成分布に依存し、PSZ成分が多いFGM1－8は遮熱性能に優れるので、冷却面側の温度上昇が緩やかである反面、定常状態に近づくにつれ高温領域

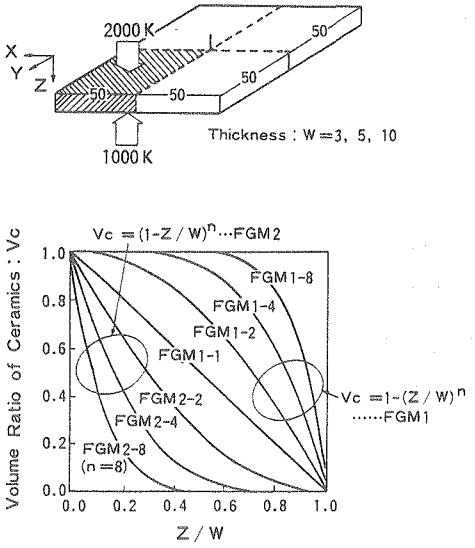


図 7　解析に用いた平板状傾斜機能材の形状および傾斜組成分布

がSUS304リッチのFGM2－8に比べ広くなる。FGM板内で温度分布が初期状態から定常状態に達するまでに必要な時間を、図 9[15)~17)]に示す。板厚が薄くSUS304が多い場合は、熱伝導率が高いため、早く

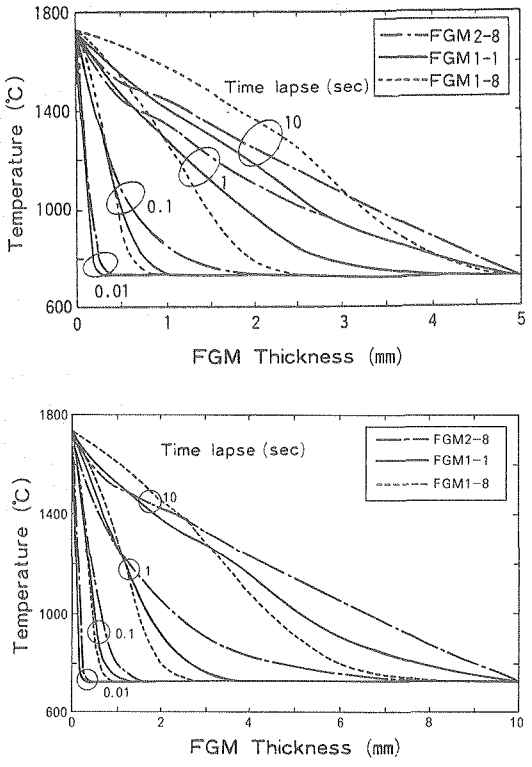


図 8　FGM内の過渡時温度変化

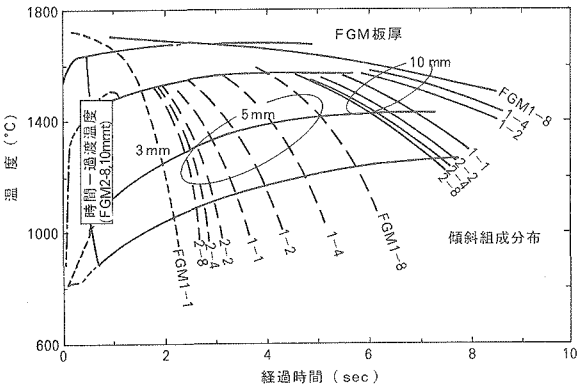


図 9　過渡時温度変化の組成分布関数依存性

定常温度に達する。本図は高温度落差場試験での加熱時間を検討する場合の指針として利用できる。

図10[15)~17)]に、板厚内の過渡時に発生する最大応力値を示す。曲げ拘束がない場合は、加熱面、冷却面に圧縮応力、板厚中央に引張応力が発生し、曲げ拘束の有る場合に比べ大幅に応力レベルは低くなる。PSZリッチ側の最大応力値は組成分布依存性が小さく、SUS304リッチの場合、加熱開始0.1秒以内に大きなピーク応力が発生し、その後激減する。PSZリッチの場合は、加熱開始直後のピーク応力は小さい。一方、曲げ拘束が有る場合は、加熱表面の圧縮応力は加熱開始直後からほぼ一定で、最大圧縮応力は加熱面直下に発生し、SUS304リッチになり組成分布が急勾配になる程大きくなる。PSZリッチ側ではこの圧縮応力の組成依存の差がなくなり、冷却面には引張応力が発生し、時間とともに漸増し、飽和することが明らかになった。

(3)　高熱流束下における冷却溝付き三次元FGM構造体の弾塑性解析

1）解析モデルと解析条件

図11[13),16)~19)]に、解析対象とした構造体を示す。厚さ1㎜のPSZ/SUS304系FGMを冷却溝を設けた冷却パネル上にろう付した構造体で、航空宇宙技術研究所において行われたランプ加熱試験用供試体を想定した。冷却溝構造の周期性を考慮し、一本の冷却溝を含む構成要素を解析の基本モデルとして取り扱った。板厚方向の組成分布および物性値は、高温度落差場におけるものと同一とした。弾塑性解析に必要な降伏応力および加工硬化係数は、応力・歪曲線を用いて、新たに組成依存式を作成した。キセノンアークランプによる3 MW/m²の加熱条件および液体窒素による冷却条件で、3秒間加熱、加熱停止後1秒までの4秒間解析を行った。拘束条件として、構造体の連続性を考慮し面内方向であるX方向

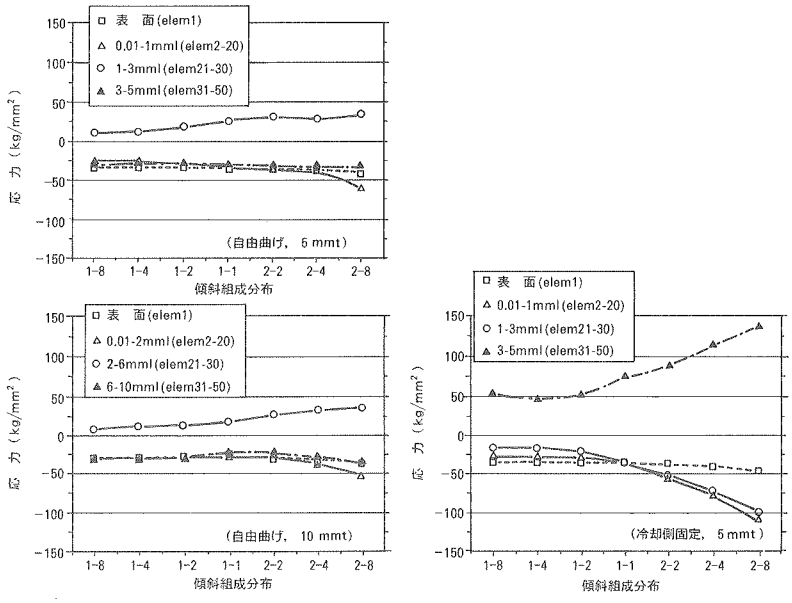


図10　過渡時発生最大応力の組成分布関数による変化

およびY方向の変位が、Z座標（肉厚方向）により変化しない拘束条件を適用し、冷却パネル下面はフリーとした。

2）解析結果と検討

図12[13),16),17)]に、加熱面における温度変化を示す。外表面温度は加熱時間とともに上昇し、PSZ成分の多いFGMほど熱伝導率が低いため、高温となり、FGM層に形成される温度差は1000℃を超えた。SUS304リッチの場合、表面は400℃と低かった。外表面温度は加熱開始後3秒経過後も定常状態に達しておらず、加熱時間とともにさらにゆるやかに上昇する傾向が認められた。冷却パネルには、肉厚方向の温度差はほとんど形成されず、冷却パネルとFGMとの境界部の温度は、外表面の温度変化とは逆に金属成分が多くなるほど上昇するが、PSZリッチ側分布との差はわずかであった。

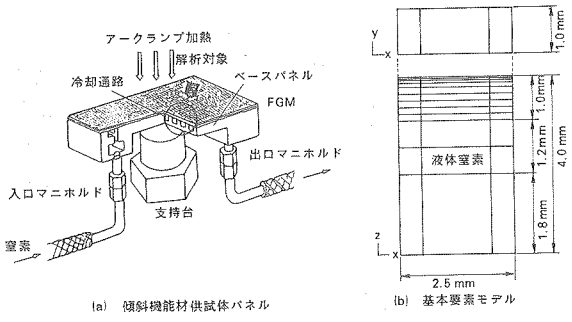
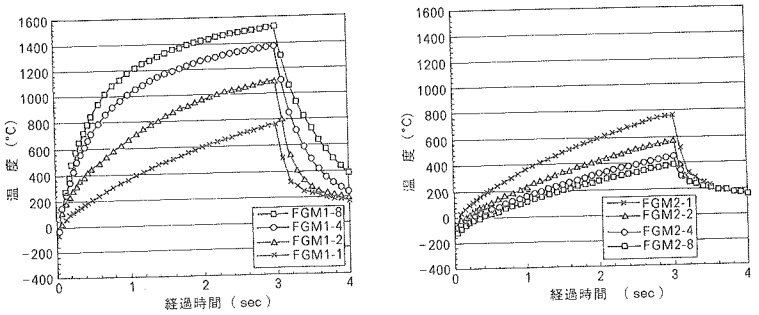


図11　傾斜機能材解析体系

図13[13),16),17)]に過渡時の応力解析の結果を示す。FGM層に発生する面内方向の応力は、加熱中は圧縮応力であり、加熱停止直後に引張応力へと変化する。応力値は、形成される温度差にほぼ比例し、PSZ成分が多いほど高い。応力の時間変化は、加熱開始後および加熱停止後0.1～0.2秒の間が最も大きく、その後緩やかとなった。加熱停止後の応力変化はPSZ成分が多いほど大きくなるが、これは温度変化がPSZ成分の増加とともに大きくなることと対応する。

最大応力の発生場所は、PSZ成分の多いFGMでは圧縮応力（加熱時）および引張応力（加熱停止後）ともに外表面であったが、SUS304成分が多くなると圧縮応力（加熱時）の最大値は外表面直下へと変化し、肉厚方向の応力分布も平坦化する傾向が見られた。ただし、引張応力は常に外表面において最大であった。冷却パネル下面において発生する応力は、FGM層に発生する応力と方向が逆で、加熱中は引張応力、加熱停止後圧縮応力へと変化した。引張応力（加熱時）の最大値はFGMの組成分布に依存せずほぼ一定であるが、圧縮応力（冷却時）はPSZ成分が多いほど高くなる。

本研究における冷却・加熱条件では、PSZ成分がFGM1－2より多い組成分布になると、加熱停止後0.5秒以内に最大応力（引張方向）が引張強度を超える結果となり、割れが発生する可能性がある。一方、肉厚方向に発生する応力は、面内方向に発生する応力と比較すると小さく、割れは発生しないことが明らかとなった[18)]。



(a) FGM 1-1, 2, 4, 8　　(b) FGM 2-1, 2, 4, 8

図12　FGM加熱面の温度変化

図14[18]には、解析の結果得られたPSZとSUS304の2層積層材およびPSZ/SUS304系FGM1−1(PSZとSUS304の混合組成が板厚方向に直線的に変化するFGM)が、熱応力によって割れを発生しない適用限界を示す。FGMの適用限界は2層積層材より明らかに広くなっており、FGMが熱応力緩和機能に優れていることを表わす。

3.2　製造プロセスの予備検討

(1)　円筒状FGMの試作

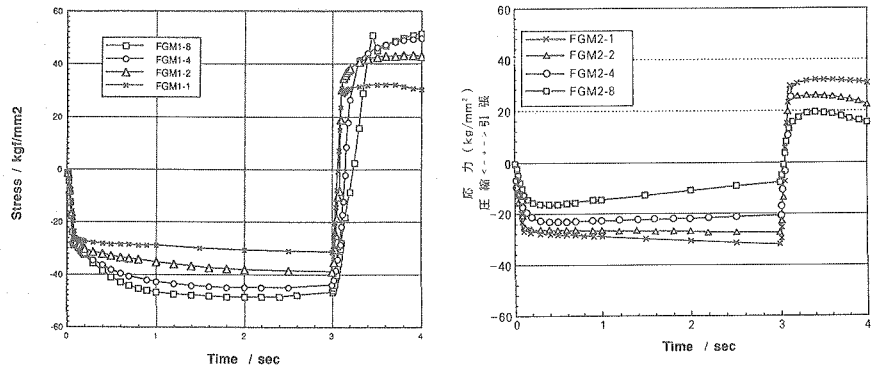
円筒状FGMの試作を、酸化物分散強化型鋼(ODS)/PSZ系FGMおよびフェライト・マルテンサイト鋼/Y_2O_3系FGMについて行った。原料をボールミルあるいはアトライターによりメカニカルアロイ処理(MA)処理し、5層にNi箔で仕切られた円筒状のすき間に粉末を充填後、HIP処理を行った。その結果、各傾斜層は肉厚が不均一であり、層境界はいびつな形状を示した。したがって、本法では、目標とする円筒状の試作体を得ることが困難であることが明らかとなった[13]。

(2)　円盤状FGMの試作

板状構造物にFGMを適用することをめざし、円盤状FGMの試作を行った。成分系はODS/PSZ系FGMとし、組成傾斜はODS100％からPSZ100％までを25％きざみで5層変化させ、傾斜組成勾配の制御は、各混合層の肉厚を制御することにより行った。ODSとPSZをアトライターによりMA処理した後、厚さを変えて混合粉末を円盤状に積層させ、脱気・封入後、HIP処理を行った。しかしながら、HIP処理後のキャプセル除去時に成型体に機械的歪が加わり、セラミックスリッチ層境界で亀裂が入り、健全な成型体を試作できなかった。このため、キャプセルを用いない成型法として、放電プラズマ焼結法の適用性をPSZ/SUS304系FGMの成型処理について検討した。その結果、写真3に示すように、外径30㎜、高さ10～25㎜の健全な円盤状FGM構造体を試作[13]することができた。

3.3　結論

FINASコードを改良することにより、高温度落差場および高熱流束下における三次元FGM構造体の非定常熱応力解析が可能となった。2層積層材との比較により、FGMは熱応力緩和機能がより優れ、適用限界が広くなることを明らかにした。熱応



(a) FGM 1-1, 2, 4, 8　　(b) FGM 2-1, 2, 4, 8

図13　FGM外表面のx方向応力変化

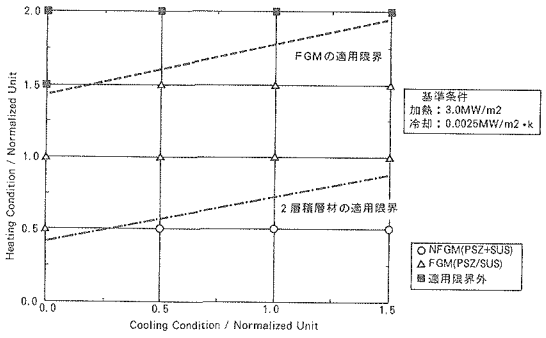


図14　FGM材と2層積層材の適用限界比較

力緩和のための最適傾斜組成分布は、高温度落差場では、遮熱性の優れるセラミックス成分リッチ側にあり、高熱流束下では、冷却能力に優れる金属成分リッチであるほど熱応力緩和の点で有利である。

FGM製造プロセスの予備検討を行った結果、MA/HIP法による円筒状FGMの成形では、形状制御が困難であり、円盤状FGMの成形では、キャプセル材除去時に層境界部に亀裂が入り健全なFGM構造体を得ることはできなかった。しかしながら、MA/放電プラズマ焼結法を適用することにより、円盤状FGMを試作することができた。

4.　高性能放射線遮蔽材

原子炉、再処理施設、燃料加工施設、輸送容器等の放射線環境場では、場所によって、γ線、中性子の存在割合、エネルギー、強度が異なる。それぞれの環境に最も適した成分組成を設計し、自在に成形加工できる遮蔽材が開発できれば、遮蔽材の体積・重量を必要最小限まで合理化した設計が可能となり、原子力施設の軽量、コンパクト化を図ることができる。また、安全設計面から、遮蔽材の耐熱性は重要な因子であり、かつ耐熱性の向上により、施設の合理化と設計の成立性の拡大が期待される[20)~23)]。

一方、通常利用可能な遮蔽材の組み合わせでは、最適化を図ることが不十分で、遮蔽設備を必要以上に大型にしている面がある。また、耐熱性は必ずしも十分とはいえない。

これらの課題を解決するため、遮蔽計算コードを用いて最適な成分組成を設計し、これらの成分組成に対して自在な成形加工を可能にするため、粉末冶金法による製造プロセスの開発を行い、各種の放射線場（中性子とγ線が複合した放射線場、高速中性子場および熱中性子場）に対して、必要な機械的特性および耐熱性を有する高性能遮蔽材創製の見通しを得た。これらの詳細については、動燃技報No.78等[20)~23)]を参照されたい。

一方、実証炉以降の大型炉における中性子遮蔽体の合理化は、炉容器径の縮小による建設費の低減、炉内構造物への荷重低減等に寄与するところが大きい。そこで、中性子散乱断面積が大きく、水素密度の高い金属水素化物は、優れた中性子減速能を有するため、高速炉の原子炉容器内炉心径方向中性子遮蔽材としての適用が期待される。

そのためには、中性子遮蔽の観点から水素密度が高く、炉内での使用温度において十分低い解離圧を有し、寿命期間中の水素損失がない金属水素化物を選定することが不可欠であり、かつ高温で解離した水素を透過しない水素難透過性材料（水素バリヤー材）の開発が必要となる。

4.1　金属水素化物の物性調査

まず、高温において、水素解離圧の低い金属および中性子吸収能力の高い金属の中から次に示す候補元素12種(Ti,Zr,Sr,Ba,Eu,Ce,Hf,Ta,Gd,La,Y)を抽出した。この中から有望材料を選定するため、水素保持能力、水素密度、核反応断面積、融点、耐酸化性、価格等の調査を行った。

図15に測定した化学的安定性の評価結果を示す。Euは原料費が高く経済性が劣り、Ca,Sr,Ba,Ce,Laは融点が低く高温での安定性に欠け、Taは水素密度が小さい。核的には水素密度の高いZr,Gd,Hf,Yの水素化物が優れている。その結果、総合的に評価してZr水素化物が最適材としてあげられ、その他としてGd,Y,Hf,Tiが有望材であることが明らかとなった。

4.2　水素バリヤー材の開発

金属水素化物を炉内で使用する場合、500℃を超える高温かつ高速中性子照射環境に曝されるため、

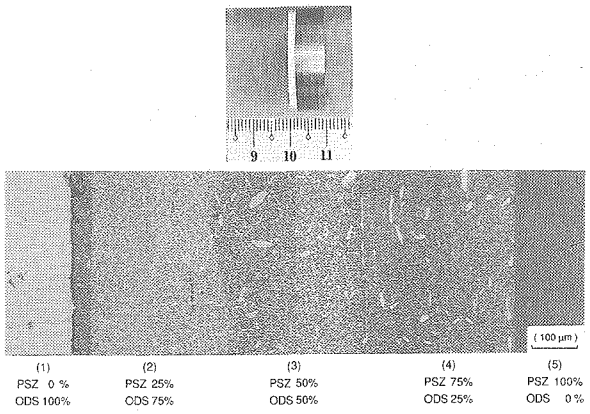


写真3　MA/プラズマ焼結FGMの外観およびミクロ組織

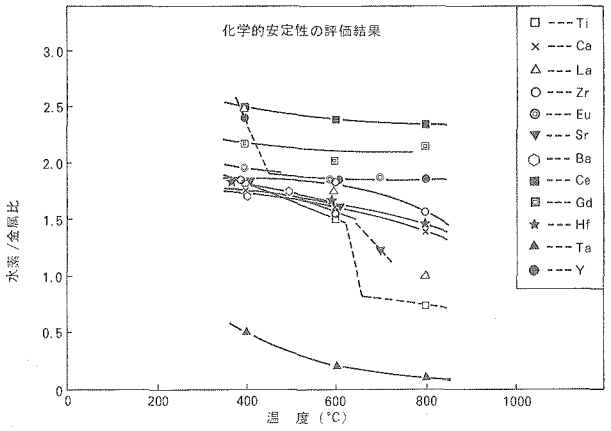


図15　各金属の1atmにおける温度－水素／金属比曲線

水素の解離と被覆管を介した拡散・透過による水素損失およびこれによる遮蔽性能の低下を抑える必要がある。金属水素化物の解離は、温度の上昇に対して指数関数的に増大する。その対策として、水素バリヤー材の開発が有効と考えられる。そのため、金属水素化物ペレットを被覆管に密封する燃料ピンタイプを想定し、水素バリヤー材の開発を行った。開発においては、図16に示すとおり、600℃における被覆管の水素透過速度、4×10^{-4} mol m^{-1} s^{-1} $Pa^{-0.5}$を開発目標値とした。

(1)　マイクロキャプセル法

金属水素化物粉末表面に水素バリヤー材を被覆処理（マイクロキャプセル化）した後、ペレットを成形することにより、金属水素化物ペレットからの水素の放出を防止する方法である。

球状のZr水素化物粉末表面に金属粉（Al超微粉、Al微粉、Fe超微粉、Zr超微粉、Ti超微粉）またはY_2O_3を表面被覆処理した後、ペレットに固化する方法ならびにZr水素化物粉末と水素バリヤー材粉末(Al微粉、Cu微粉)を予備混合した後、HIP処理で直接金属水素化物ペレットに固化する方法を検討した。しかしながら、二つの方法とも、マイクロキャプセル機能を全く発揮しなかった。この原因として、表面成膜処理が不均一で、厚さが不十分であった、金属粉末がネットワーク構造を形成していなかった、水素放出の抑制に有効な酸化物被膜が形成されていなかったこと等が考えられる。

(2)　被覆管内面への水素バリヤー材の被覆処理法

高温において金属水素化物の解離により発生する水素が、金属水素化物を収納する被覆管を透過して外部に散逸するのを防止するため、被覆管表面に水素バリヤー材を被覆処理する方法を検討した。

酸化物は、水素透過速度が著しく小さく、AlとCrは、被覆処理した鉄鋼材料表面で酸化物被膜を形成する。そのため、鉄鋼材料表面にAl、Crを拡散浸透させるカロライズ処理、クロマイズ処理を利用し、SUS316表面に水素バリヤー機能を付与することとした。

1）試験片および水素透過速度測定法

SUS316の市販棒材を基板材料とし、カロライズ処理とクロマイズ処理を行った。被覆処理方法、被覆処理厚さをパラメータとし、8ロットの試験片を製作した。内訳は、未処理1ロット(S)、カロライズ処理6ロット(A,B,C,D,E,F)、クロマイズ処理1ロット(Z)であった。カロライズ処理試験片は目標被覆処理厚さをパラメータとし、5μmのものを1ロット(A)、10μmのものを2ロット(B,C)、12μmのものを1ロット(D)、30μmのものを2ロット(E)、100μmのものを1ロット(F)製作した。クロマイズ処理試験片は、目標被覆処理厚さ20μmで製作した。水素透過速度測定温度は600℃、700℃、800℃の3温度とした。

2）試験結果および考察

図17にクロマイズ処理試験片の、図18にカロライ

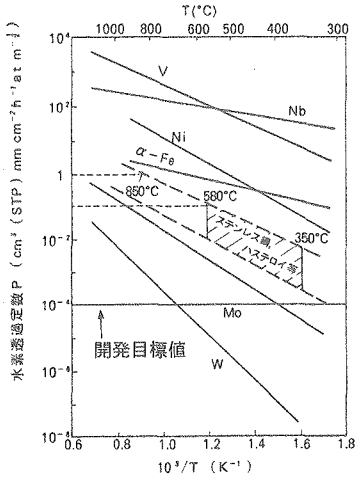


図16　各種金属の水素透過定数温度依存性

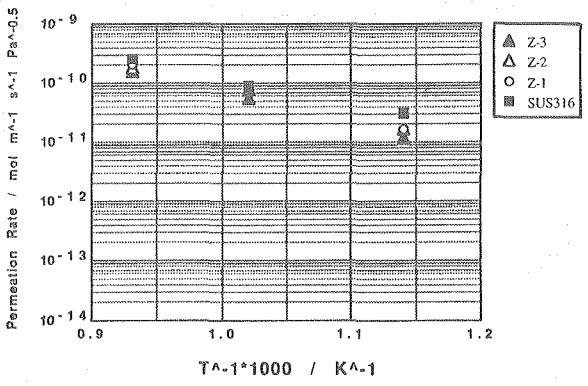


図17　クロマイズしたロットZ試験片の水素透過速度

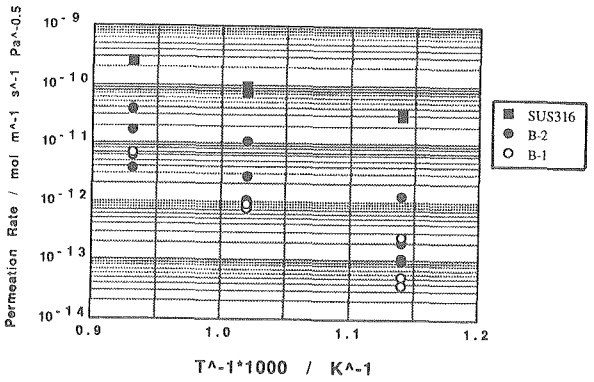


図18　アルミナイズしたロットB試験片の水素透過速度

ズ処理試験片の水素透過速度と試験温度との関係の例を示す。図から明らかなように、クロマイズ処理試験片は、未処理のSUS316とほぼ同等の水素透過速度を示した。大気中熱処理による酸化被膜生成の効果も認められなかった。そのため、クロマイズ処理は水素透過速度の低減に効果がないと判断できる。

カロライズ処理試験片の水素透過速度は、ロットBが最も低く、試験片B−1は、開発目標値をほぼ満足し、600℃で未処理材よりも水素透過速度を約3桁低減できた。一方、ロットDでは、被覆処理の効果が全くみられなかった。ロットA,C,E,Fでは、600℃で未処理材よりも水素透過速度が1～2桁低減した。

被覆処理厚さがほぼ同等のA（実測値：8μm）、B（同：10μm）、C（同：9μm）あるいはD（同：32μm）、E（同：26μm）を比較したところ、水素透過速度はロットによるばらつきが大きく、同等の被覆処理厚さでも2桁近いばらつきを示すことが明らかとなった。

A（減圧下）、C（減圧下、Arガス中）、D（減圧下）、E（大気中）について、減圧下、Arガス中、大気中の3種類の熱処理を行った。いずれの試験片についても熱処理の有無による水素透過速度の差はほとんどなく、熱処理の効果はばらつきの範囲内にあった。

ロットBでは、水素透過速度測定の繰り返しによって水素透過速度が明らかに低減した。試験片B−1の600℃における水素透過速度は3回の測定の間に約1桁低減し、試験片B−2でも4回の測定の間に約1桁低減した。この現象は水素透過速度測定中に酸化物被膜の形成が進行していることを示唆する。

ロットEについて、カロライズ処理まま、600℃×16hrの大気中熱処理、800℃×16hrの大気中熱処理を加えた試験片断面について、Al,O,Fe,Cr,Niの二次イオン質量分析(SIMS)を行い、酸化物被膜厚さを求めた。図19に800℃×16hrの大気中熱処理を加えた試験片の測定値をFeで規格化した結果を示す。酸化物被膜厚さは、カロライズ処理のままが5nm未満、600℃×16hrの大気中熱処理で45nm、800℃×16hrの大気中熱処理で560nmとなった。

また、同一カロライズ処理条件でありながら1桁近い差が現れた試験片B−1とC−2断面について、Al,O,Fe,Cr,NiのSIMS分析を行った結果を、図20および図21にそれぞれ示す。酸化物被膜厚さは、B−1で580nm、C−2で350nmとなった。カロライズ処理試験片は、カロライズ処理厚さに関係なく、カロライズ処理ままでは、酸化物被膜厚さは、5nm未満と考えられる。したがって、この結果は、水素透過速度測定中に酸化物被膜が形成する根拠を示すと考えられる。

このように同一カロライズ処理条件で製作されたにもかかわらず、酸化物被膜厚さに差が生じた原因を調べるため、試験片B−1とC−2の組織観察を行った結果、結晶粒径はB−1の方が細かいことが明らかとなった。このため、B−1では酸素の粒界拡散の経路および粒界面積がC−2より大きく深部

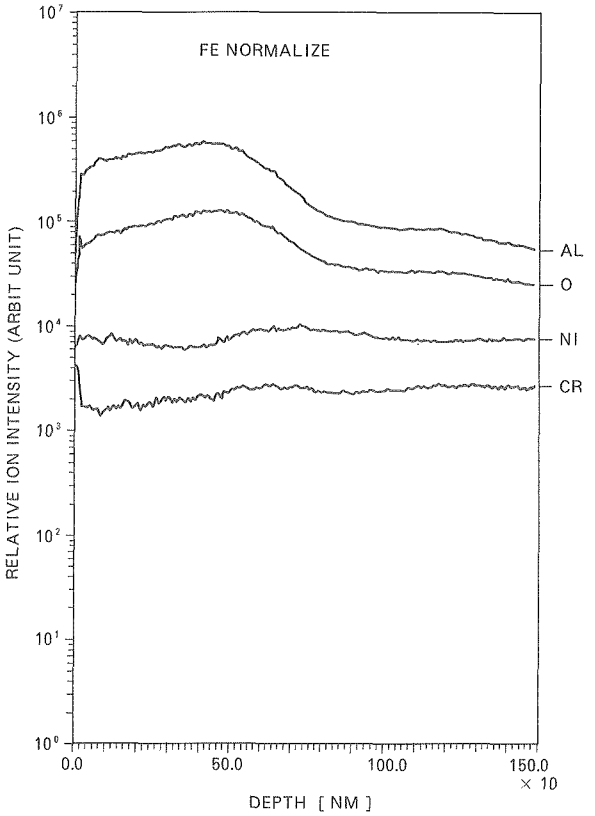


図19　E−5試験片の表面SIMS分析結果（Feによる規格化データ）
（カロライズ処理厚さ：26μm、800℃×16hr：大気中熱処理、水素透過速度測定試験前）

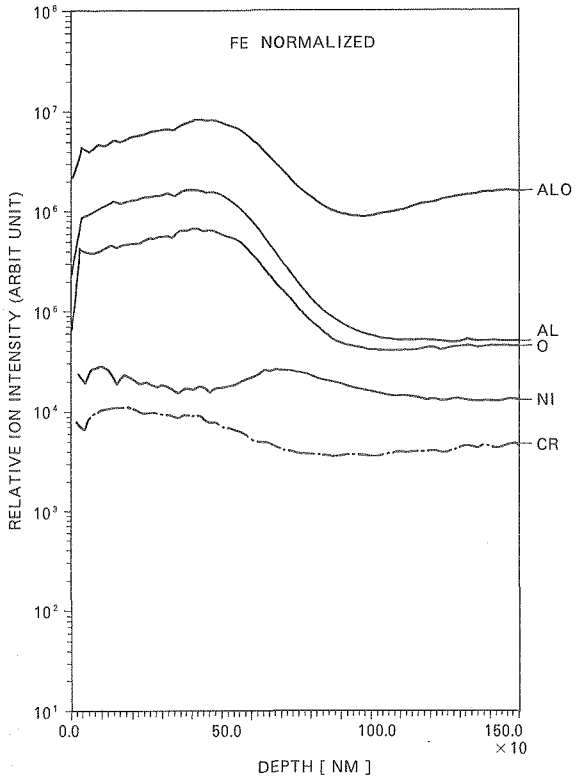


図20　B－1試験片の表面SIMS分析結果（Feによる規格化データ）
（カロライズ処理厚さ：10μm、水素透過速度測定試験後）

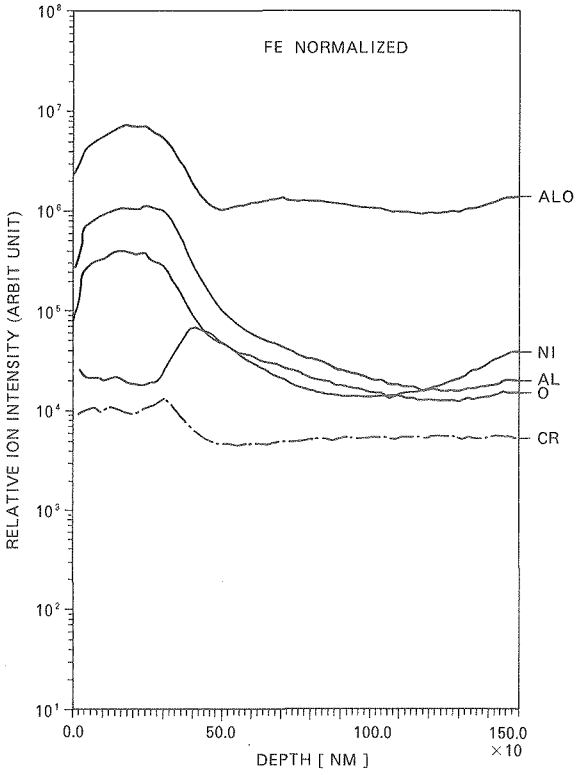


図21　C－2試験片の表面SIMS分析結果（Feによる規格化データ）
（カロライズ処理厚さ：9μm、水素透過速度測定試験後）

まで酸化物被膜が形成され、水素バリヤー効果が大きくなったと考えられる。

表面SEM観察によると、カロライズ処理効果が全くあらわれなかったロットDは、凹凸が大きい表面を示した。凹凸の激しさは酸化物被膜の不均一な生成を反映し、このため酸化物被膜の健全性が劣り、水素バリヤー効果が発揮されなかったと考えられる。

(3)　結論

カロライズ処理厚さが10μmの試験片では、開発目標値を満足する水素透過速度の低減を達成でき、水素バリヤー材創製の見通しが得られた。また、水素透過速度測定試験中に試験片表面に酸化物被膜が形成され、水素透過速度に大きな影響を及ぼすことがわかった。しかしながら、水素バリヤー効果を示す酸化物被膜厚さは、基材の結晶粒径の影響をうけるとともに、その表面状態により酸化物被膜の均一性・健全性が左右されることが明らかとなり、水素バリアー材の製作においてこの点に留意する必要がある。

5.　高性能制御材

高速増殖炉の制御棒用中性子吸収材として、現在ほぼすべての炉においてB^{10}濃縮のB_4C焼結ペレットが用いられている[24),25)]。これはB^{10}が高速中性子吸収能力が高い、B^{10}濃縮度を変えることにより吸収能力の調整ができる、化学的に安定、融点が高い、照射実績が豊富で挙動データの蓄積が多い、入手が容易で比較的安価であること等数多くの利点によるものである。

しかしながら、B_4Cペレットは靱性が低いため、照射時の熱応力によって割れを生じやすく、中性子の吸収による$^{10}B(n,\alpha)^7Li$反応に基づき、B_4Cペレット内に発生したHeが原因となってスエリングおよび照射脆化が生ずる可能性がある。

このようなB_4Cペレットが引き起こす事象により制御棒の実質的寿命（使用期間）は制限され、一定期間ごとに交換される。しかしながら、制御棒の目標寿命は、燃料の交換周期（2年以上～4年程度）に合わせることが望ましい。さらに、大型炉では1運転サイクルの期間が長くなる傾向があり、最低条件としてもこの期間は健全であることが要求される。

そこで、B_4Cペレットの割れ発生を抑え、被覆管とのACMIを低減することにより、制御棒の健全性・信頼性を一層向上し、長寿命化を達成する必要がある。しかしながら、B_4Cペレットを高性能化するた

め、材質の変更を念頭においた研究は、これまでなされていない。そこで、このペレットの長寿命化を図るため、耐割れ性に優れた新型中性子吸収材を創製することを目的とした研究[26]を行った。

5.1　試験方法

ペレットに発生する割れの主原因は基本的には、B_4Cの破壊靱性が低いためと熱伝導率が低い（照射初期に急速に低下してしまう）ためと考えられる。これらの物性を改良し、割れが発生しにくい新型中性子吸収材を創製することにより、制御棒の寿命を延長することができると考え、次の3方策を採用した。

(1)　B_4C/金属複合材：

B_4Cを各種の金属と複合化することにより、B_4Cに金属の持つ高い靱性と延性および熱伝導率を付与し、ペレットの耐割れ性を向上する。さらに、金属の持つクリープ変形特性により、ACMI発生時の被覆管への応力を低減する効果も期待できる。B_4Cに混合する金属成分は表2に示すように、B_4Cとの濡れ性、熱伝導率、融点、加工性等の観点から、Ni,Cu－Ni,Zr,Moを選定した。

(2)　ホウ素系化合物：

B_4C以外のホウ素系化合物の内で、ホウ素含有率の比較的高いものを選定し、耐割れ性を調べ、B_4Cに対する優位性を見出そうとするものである。候補材としてEuB_6,SiB_6,TiB_2を選定した。

(3)　B_4C/SiCウィスカー複合材：

高張力のウィスカー状セラミックスとの複合化により、B_4Cの靱性を向上しようとするものである。補強材としてはSiCウィスカーを選定した。

ペレット焼結方法として、ホットプレス法を採用した。混合、計量した原料粉を黒鉛モールドに充填し、予備加圧成形後、アルゴン置換した装置内で加圧しながら加熱した。加熱方法は、高周波誘導加熱である。焼結プロセス条件（温度、圧力、時間）は試作材の仕様毎に最適な値を求めた。基本的には、成形圧力を350kg／cm²に設定し、焼結温度を上げていき、適当な時間（30～60min位）で焼結が完了するようにした。金属成分の溶融により焼結温度をある限度以上に上げられない場合には、成形圧力を上げた。焼結温度、成形圧力を変えてもペレットが得られない場合は、金属成分の配合比を変えた。B_4C/SiCウィスカー複合材では、配合比を80：20vol%一定とした。原子炉内での使用中にペレット内で生成するHeの放出性を考慮して成形後の目標密度は90%TDとした。ペレットの概略寸法は12.6ϕ×12.4Lである。使用した原料粉末の平均粒径はB_4Cが1.4μm、NiとZrが3～7μm、Moが2～3μm、Cuが127～254μm、EuB_6が18μmと7.4μm、SiB_6が26μmと8.5μm、TiB_2が2.75μmである。SiCウィスカーは、直径0.1～1.0μm、長さ30～100μm、アスペクト比50～500のものと、直径1.0～1.4μm、長さ20～30μm、アスペクト比15～30の2種類のものを使用した。

試作したペレットについて、組織観察、組成構造解析、元素分布測定を行うとともに、微小ビッカース硬さ、レーザフラッシュ法による熱伝導率測定および700℃×15min加熱2min水冷の熱衝撃特性の評価を行い従来材であるB_4Cの特性と比較[26]した。

表2　高性能制御材成分選定の根拠

B_4C/Ni	NiはB_4Cとの濡れ性が高い Niは加工性が良い
B_4C/Cu－Ni	CuはB_4Cと反応しない／熱伝導率が高い NiはB_4CとCuとの濡れ性を改善する
B_4C/Zr	Zrは加工性が良い Zrは中性子照射環境での使用実績が高い
B_4C/Mo	Moは融点が高い／熱伝導率が高い
B_4C/SiCウィスカー	ウィスカーにより高靱性化する／割れにくくなる ブリッジング効果・プルアウト効果
EuB_6	B含有量が高い Euは中性子吸収能力がある
SiB_6	B含有量が高い
TiB_2	熱伝導率が高い

5.2　結果および考察

表3[26]に、B_4C/金属複合材で得られたペレット焼結条件と試作したペレットの密度および組織構造の同定結果を示す。いずれの金属複合材も、B_4C単体の場合より低い温度でペレットを焼結でき、目標

表3　各試作材の試作試験結果(I)－B_4C/金属複合材

	配合組成(vol%)（）内wt%		製造条件	密度（g/cm³）		成形体組成（X線回折結果）
	B_4C	金属等		理論密度（単純加算）	焼結体密度（）内相対密度）	
B_4C/Ni	40（16）	60（84）	1000℃×350kg/cm² 60minホットプレス	6.31	5.76～5.77（91.2～91.4）	Ni_4B_3, B_4C,C
B_4C/Zr	80（61）	20（39）	1700℃×350kg/cm² 60minホットプレス	3.31	2.96～2.97（89.4～89.7）	ZrB_2, B_4C,C
	60（37）	40（63）	1700℃×350kg/cm² 60minホットプレス	4.11	3.69～3.71（89.8～90.1）	ZrB_2, B_4C,C
	40（21）	60（79）	1800℃×350kg/cm² 60minホットプレス	4.92	4.41～4.46（89.8～90.7）	ZrB_2, ZrC,C
B_4C/Mo	80（50）	20（50）	1800℃×350kg/cm² 30minホットプレス	4.05	3.67～3.70（90.4～91.2）	Mo_2B_5, MoB_2 MoB,B_4C
	60（27）	40（73）	1800℃×400kg/cm² 30minホットプレス	5.60	5.08～5.11（90.8～91.3）	Mo_2B_5, MoB_2 MoB,B_4C
B_4C/Cu-Ni	60（30）	40（70）	960℃×400kg/cm² 80minホットプレス	5.07	3.79～3.93（74.8～77.6）	Cu,B_4C,Ni_4B_3 C
	50（22）	50（78）	960℃×400kg/cm² 60minホットプレス	5.71	4.56～4.67（79.8～81.7）	Cu,B_4C,Ni_4B_3
	50（22）	50（78）	1040℃×400kg/cm² 30minホットプレス	5.71	4.96～5.06（86.8～88.6）	Cu,B_4C,Ni_4B_3
B_4C（比較用）	100（100）		1950℃×350kg/cm² 90minホットプレス	2.51	2.21～2.31（88.0～92.0）	B_4C

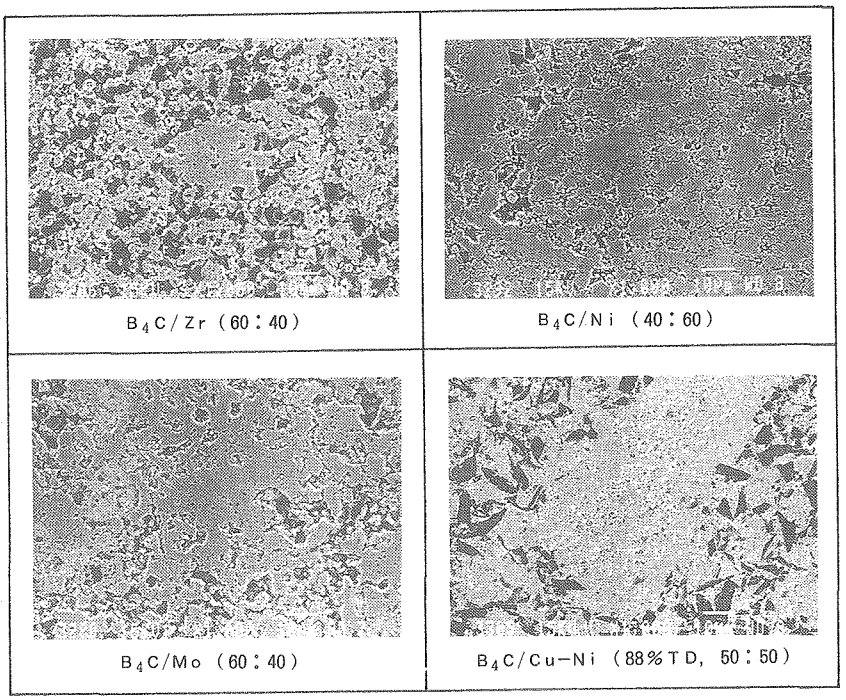


写真4　B_4C/金属複合材組織のSEM観察結果

密度を満足するペレット焼結条件を見いだした。

写真4[26]に、焼結したペレットの断面組織を示す。いづれのペレットの組織も緻密であり、微小な割れの発生は認められなかった。しかしながら、X線回折の結果、Cuを除く金属成分はいずれもBと反応し、ホウ化物を生成することが明らかとなった。これらの反応による形態変化により、焼結が進行しやすくなり、焼結温度をB_4C単体の場合より低くできたと考えられる。

B_4C/MoとB_4C/Cu−NiではそれぞれMo_2B_5とCuの連続相が得られた。B_4C/ZrとB_4C/Moの場合は、本研究で対象としたすべての配合比で仕様を満足するペレットを成形できた。B_4C/Niでは Ni配合比が40vol%以下では生成するNi_4B_3が低融点のため、溶融物が黒鉛モールドの隙間から漏れ出てしまいペレットを成形できなかった。B_4C/Cu−Niでは、Cuの融点（1083℃）以上で焼結した場合、Cuが溶融し黒鉛モールドより溶出した。一方、温度が低い時には密度が目標値に達しなかった。また、Cu−Ni配合比が低い場合も密度が十分上がらなかった。これはCuがB_4Cと反応しないため、反応による成形機構が働かないためと考えられる。目標密度90%TD近くを達成するためには、組成をB_4C:Cu−Ni＝50:50,Cu:Ni＝90:10とし、焼結温度を1040±10℃と精密に制御する必要がある。

表4にホウ素系化合物で得られたペレット焼結条

表4　各試作材の試作試験結果(2)－ホウ素系化合物

	製造条件	密度（g/cm³）		焼結体組成（X線回折結果）	備　考
		理論密度	焼結体密度（（）内相対密度）		
EuB_6	2000℃×350kg/cm² 30minホットプレス	4.88	4.02～4.11（82.4～84.2）	EuB_6	粒成長あり 原料　18μm
	2000℃×350kg/cm² 60minホットプレス		4.42～4.44（90.6～91.0）	EuB_6	粒成長あり 原料　7.4μm
	1900℃×400kg/cm² 150minホットプレス		4.35～4.40（89.1～90.2）	EuB_6	原料　7.4μm
SiB_6 配合材*1	1850℃×350kg/cm² 45minホットプレス	2.47	2.14～2.15（86.6～87.1）	SiB_6, SiB_{14} Si, $FeSi_2$	割れやすい 原料　26μm
	1800℃×350kg/cm² 40minホットプレス		2.18～2.19（88.3～88.7）	SiB_6, SiB_{14} Si, $FeSi_2$	原料　8.5μm
TiB_2	1350℃×350kg/cm² 60minホットプレス	4.50	4.02～4.07（89.4～90.3）	TiB_2	

＊1　組成上はSiB_{14}とSiの複合材。

件と試作したペレットの密度および組織構造の同定結果を示す。EuB_6では、原料が粗粒の場合、目標密度が得られなかったので、原料を微粒化したところペレット表面で結晶粒の粗大化が生じた。これは、ペレットの表面は黒鉛モールドから直接熱を受ける部分であり、また焼結時に圧力が高くなりやすいところであるため、焼結が進み結晶成長が活発になったためと考えられる。結晶粒の成長を抑えるため、焼結温度を下げ、かわりに成形圧力を上げたところ均一なペレットが得られた。SiB_6では、原料が粗粒の場合、ペレットの強度が低く、かつ黒鉛モールドと接着したため、冷却時の熱応力で破壊した。そこで、原料を微粒化するとともに、接着防止のため、BNモールドを使用して焼結したところ、仕様を満足するペレットが得られた。しかしながら、SiB_6は、他の化合物との混合物であり、化学形態が不安定であることが判明した。TiB_2では、健全なペレットが容易に得られた。

表5にB_4C/SiCウィスカー複合材で得られたペレット焼結条件と試作したペレットの密度および組織構造の同定結果を示す。繊維強化の効果を期待してアスペクト比が大きいSiCウィスカーを使用して、乾式混合法でペレットを試作したところ、SiCウィスカーが細かく分断されたのと、かさ密度の低いSiCウィスカーとかさ密度の高いB_4Cの混合状態が悪いため、SiCウィスカーの凝集が認められた。そのため、SiCウィスカーをより太径で、アスペクト比の小さいものに変更し、かつ湿式混合法でペレットを試作したところ、仕様を満足するペレットが得られた。

図22[26]に、微小ビッカース硬さの測定結果を示す。いずれの試作材もB_4Cより高い延性を示した。

図23[26]に測定した熱拡散率、比熱および密度の積により算出した熱伝導率を示す。多くの試作材がB_4Cより高い熱伝導率を示し、熱応力発生を抑制する観点で、B_4Cより優位であることが明らかとなった。B_4C/Cu−Niの熱伝導率が高いのは、Cuが網目構造の連続相を形成するため、熱伝導率の高いCuを通して熱が伝わるためと考えられる。ただし、B_4C/Cu−Niでも密度の低いものは、他の試作材と比べあまり大きな優位は示しておらず、熱伝導率の観点から、密度は高くする必要がある。SiC/Zrの熱伝導率が高いのは生成するZrB_2の熱伝導率が高いためと考えられる。TiB_2の熱伝導率が高いのは、TiB_2自体の熱伝導率が高いことによる。

表5　各試作材の試作試験結果(3)−B_4C/SiCウィスカー複合材

	製造条件	密度 (g/cm³) 理論密度(単純加算)	密度 (g/cm³) 焼結体密度 ( )内相対密度	焼結体組成 (X線回折結果)	備考
B_4C / SiC ウィスカー *1	乾式ボールミル混合 2000℃×350kg/cm² 30minホットプレス	2.65	2.36～2.37 (89.3～89.7)	B_4C,β-SiC	SiC凝集あり SiC粒状化
	湿式ボールミル混合 1900℃×350kg/cm² 90minホットプレス		2.37～2.39 (89.7～90.1)	B_4C,β-SiC	

*1　配合比 B_4C：SiCウィスカー 80：20(vol%)(75.9：24.1(wt%))

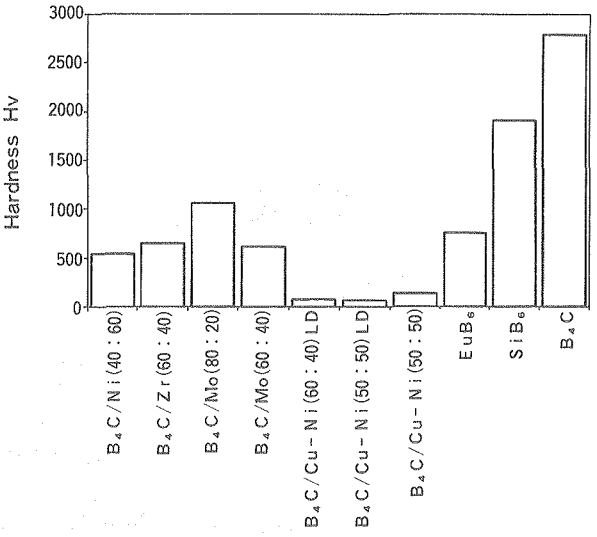


図22　各試作材の微小ビッカース硬さ

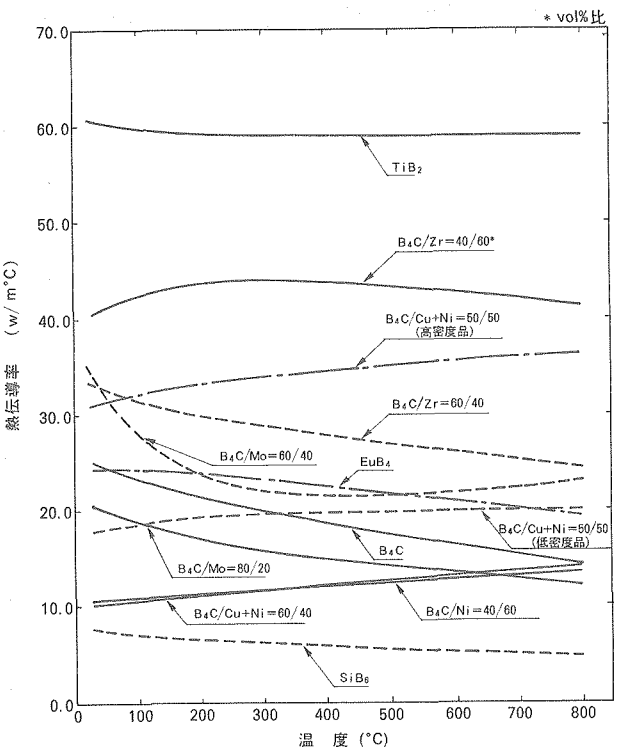


図23　B_4C/金属複合材およびホウ素化合物の熱伝導率

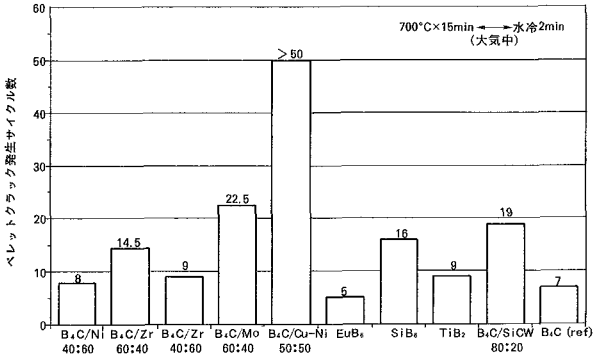


図24　各試作材の耐熱衝撃性評価結果

図24[26]に熱衝撃試験により各々の試作ペレットが破壊したサイクル数を示す。本試験条件では、B_4Cは7サイクルで破壊したのに対し、いずれの金属複合材も耐熱衝撃性がB_4Cより明らかに優れている傾向を示した。特に、B_4C/Cu－Niは50サイクル後も破壊しなかった。これは、B_4C/Cu－Niの熱伝導率が高いうえに、Cu単体が形成する連続相が熱衝撃を吸収するためと考えられる。B_4Cより熱伝導率が良好なB_4C/ZrとB_4C/Moでは、熱伝導率はB_4C/MoよりB_4C/Zrのほうが高かったが、耐熱衝撃性はB_4C/Moのほうが優位であった。これは、B_4C/MoではMo_2B_5の連続相が得られたのに対し、B_4C/Zrはかなりポーラスな組織間結合の弱い構造を示したためと考えられる。

ホウ素系化合物ではSiB_6がB_4Cより優れた耐熱衝撃性を示した。

B_4C/SiCウィスカー複合材もB_4Cより優れた耐熱衝撃性を示した。これは、ウィスカーのブリッジング効果による破壊靱性の向上のためと考えられる。

5．3　結論

表6に本研究を総合評価した結果を示す。新型中性子吸収材ペレットの成形プロセスを確立するとともに、試作ペレットの特性評価により、B_4C/Cu－Ni複合材＞B_4C/Mo複合材＞B_4C/SiCウィスカー複合材＞B_4C/Zr複合材の順で、耐割れ性がB_4Cより優れていることを明らかにした。これにより、現行のB_4Cより長寿命な新型中性子吸収材創製の見通しが得られた。

6．　おわりに

元年度から5年度にかけ実施した第Ⅰ期フロンティア材料研究により、新型セラミックス、傾斜機能材、高性能放射線遮蔽材、高性能制御材に関する最適な材料設計手法および製造プロセス等の基盤材料技術を確立するとともに、ナトリウムに対して優れた耐食性を有する新型セラミックス、種々の放射線環境に自在に適用可能で、かつ優れた耐熱性を有する高性能放射線遮蔽材、優れた水素難透過性を有する水素バリヤー材およびB_4Cより長寿命な新型中性子吸収材を創製できる見通しを得た。その結果、高性能放射線遮蔽材と高性能制御材については、当初の研究目標を達成できた。

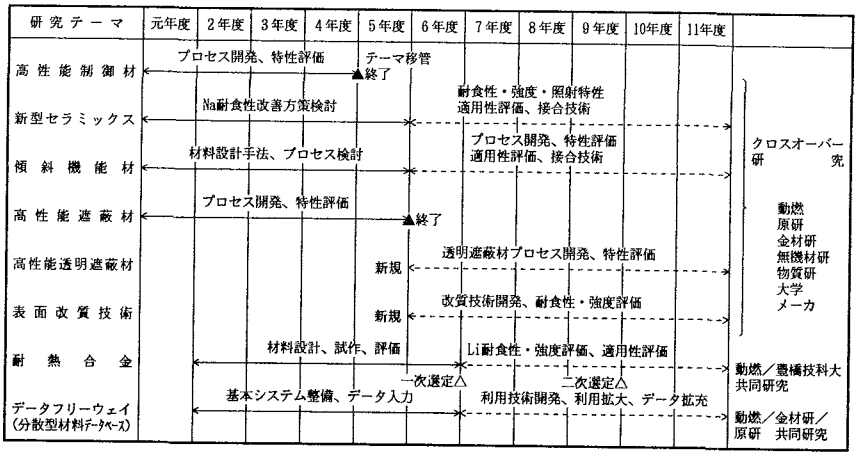
6年度からの第Ⅱ期研究[27]として、新型セラミックスに関しては、強度特性および中性子照射特性の本格的な評価と接合法の検討を行うとともに、Si系セラミックスについて、更なる耐食性の改善をめざす。傾斜機能材に関しては、高速炉用傾斜機能材を創製するため、製造プロセスの本格的な開発および試作材の諸特性の評価等を行う。新規テーマとして、耐食性、強度・延性等の改善および新機能の発現のため、イオン注入等による材料表面改質技術の

表6　高性能制御材炉外性能評価試験結果のまとめ

候補材				評価結果（優位順）			
No.	系	配合比 (vol%)	相対密度*1 (%TD)	熱伝導率	耐熱衝撃性	硬さ (軟が優位)	総合評価
Ni40	B_4C/Ni	40：60	90	× 10位	8位	○ 4位	×
Zr60	B_4C/Zr	60：40 40：60	90 90	◎ 4位 ◎ 2位	○ 5位 6位	○ 4位 (評価せず)	◎ 4位 △
Mo80 Mo60	B_4C/Mo	80：20 60：40	90 90	× 9位 ○ 5位	(評価せず) ◎ 2位	8位 ○ 4位	(評価せず) ◎ 2位
Cu60LD Cu50LD Cu50	B_4C/Cu-Ni	60：40 50：50 50：50	80 80 90	× 10位 7位 ◎ 3位	(評価せず) (評価せず) ◎ 1位	◎ 1位 ◎ 1位 ◎ 3位	(評価せず) (評価せず) ◎ 1位
Eu	EuB_6	——	90	○ 5位	× 10位	○ 7位	×
Si	SiB_6配合材*2	——	90	× 12位	○ 4位	9位	○
Ti	TiB_2	——	90	◎ 1位	6位	(評価せず)	△
SiC	B_4C/SiCウイスカー	80：20	90	(評価せず)	◎ 3位	(評価せず)	◎ 3位
——	B_4C（比較用）	——	90	8位	8位	10位	——

*1　ノミナル値　　*2　組成上はSiB_{14}とSiの複合材。

表７　研究テーマおよびマスタースケジュール



開発を行うとともに、新型燃料製造施設等で不可欠となる高性能透明遮蔽材を創製するための研究を行う予定である。

これらの研究テーマのほか、ナトリウムに代わる高温液体金属技術のフロンティア領域を開拓するため、最高1200℃の液体リチウム取扱技術の習得およびそのために不可欠となる構造材料としての耐熱合金の創製に関する研究[28)~31)]を行っている。さらに、上述の新素材に関する研究から得られる材料データを、相互に格納、利用できる分散型ネットワーク方式材料データベース（データフリーウェイ）を構築[32)~35)]するため、原研、金材研と共同研究を行っている。

表７に、これらの研究テーマのマスタースケジュールを示す。

最後に、研究の遂行にあたって、適切なご助言とご鞭撻をたまわったクロスオーバー研究材料研究交流委員会主査の岡本眞實東工大教授ならびに関係研究機関の諸兄に感謝の意を表する。

参考文献

1）加納茂機、二瓶　勲、他：高速炉における新素材　原子力工業Vol.34 No.10（1988）.

2）S.Kano, M. Koyama, et. al.:Base Technology Development of New Materials for FBR Performance Innovations, The 1st Japan International SAMPE Symposium and Exhibition held on Nov.28－Dec. 1，'89 at Nippon Convention Center, Chiba.

3）加納茂機：耐ナトリウム性・耐放射線性新素材の開発、第１回原子力極限環境材料シンポジウム（1990年９月20－21日）.

4）S. Kano, E. Yoshida, et. al.:Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of FBR Performance, FR '91 International Conference, Oct. 28－31, '91,Kyoto.

5）S. Kano, E. Yoshida, et. al.:Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of FBR Performance, Material Chemistry '92 International Symposium, March12－13，'92, Tsukuba.

6）加納茂機：原子力基盤クロスオーバー研究（原子力用材料）「原子力極限環境下の材料化学国際シンポジウム」国際会議の窓　原子力学会誌　Vol.34 No.9（1992）.

7）E. Yoshida, S. Kano, et. al.:Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of FBR Performance, (I) Sodium Compatibility of New Ceramics, Material Chemistry '92 International Symposium, March12－13, '92, Tsukuba.

8）T. Mitsuhashi, H. Haneda, et. al.:Ion Diffusion and Degradation in Ceramics, Material Chemistry '92 International Symposium, March 12－13, '92, Tsukuba.

9）H. Haneda, S. Otani, et. al.:Sodium Ion Diffusion in Some Ceramics under Molten Sodium Condition, Material Chemistry '92 International Symposium, March12－13, '92, Tsukuba.

10）H. Haneda, H. Toshima, et. al.:Grain Boundary Corrosion of Al_2O_3 and $Y_3Al_5O_{12}$ Ceramics by Molten Sodium, 6th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, June22－26, '92, Thessaloniki, Greece.

11）S. Kano, E. Yoshida, et. al.:Sodium Compatibility of Ceramics, International Seminar on Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal System II, March16－18, '93, Karlsruhe.

12）加納茂機、吉田英一：液体金属国際セミナー　国際会議の窓　原子力学会誌　Vol.35 No.9（1993）.

13）M. Harada, S. Ukai, et. al.:Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of FBR Performance,(III)Development of Functionally Gradient Materials, Material Chemistry '92 International Symposium, March 12－13, '92, Tsukuba.

14）野村茂雄：傾斜機能材料構造体の熱応力モデルおよび解析手法に関する研究　傾斜機能研究会（1990年８月30日）.

15）野村茂雄、鹿倉　栄、他：熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究　FGMニュース、（1991年４月号）.

16）原田　誠、鵜飼重治、他：傾斜構造体の三次元熱応力モデルに関する研究　第４回傾斜機能材料シンポジウム（1991年11月）.

17）原田　誠、鵜飼重治、他：傾斜構造体の三次元熱応力モデルに関する研究　その２、第５回傾斜機能材料シンポジウム、(1992年９月29日）.

18）T. Maruyama, M. Harada, et. al.：Elasto－Plastic Analysis of ZrO_2/Metal FGM in High－Heat Flux Environment, The 2nd International Symposium on FGM, Nov.1－4 '92, San Francisco.

19）西田俊夫、原田　誠、他：傾斜構造体の３次元熱応力モデルに関する研究　その３、第６回傾斜機能材料シンポジウム、（1993年10月29日－30日）.

20）井上賢紀、立辺和明、他：放射線遮蔽用複合材料の創製、動燃技報、No.78、（1991年６月）.

21）井上賢紀、鵜飼重治：放射線遮蔽用複合材料の開発、Isotope News, No.449、11月号、（1991）.

22）井上賢紀、野村茂雄、他：放射線遮蔽用複合材料、原子力工業、Vol. 38, No.2,（1992）.

23）M. Inoue, S. Kano, et. al.:Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of FBR Performance, (II) High Performance Radiation Shielding Materials, Material Chemistry '92 International Symposium, March12－13, '92 Tsukuba.

24）動燃事業団：高速実験炉「常陽」MK－II制御棒の照射挙動、動燃技報、№70、（1989年６月）.

25）動燃事業団：高速増殖炉(FBR)の研究開発　４．燃料材料開発、動燃技報、№73、（1990年３月）.

26）M. Kimura, T. Maruyama, et. al.:Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of FBR Performance, (IV) Development of High Performance Neutron Absorber Materials, Material Chemistry '92 International Symposium, March12－13, '92, Tsukuba.

27）加納茂機：複合環境用セラミックス系マルチコンポジットマテリアルと表面改質技術の開発、第２回原子力極限環境材料シンポジウム(1994年３月10日－11日）.

28）加藤真人、加納茂機、他：原子力システム用超耐熱モリブデン基合金の設計　日本金属学会誌　第57巻 第２号（1993）.

29) S. Inoue, S. Kano, et. al., Corrosion Behavior of Nb－based and Mo－based alloys in Liquid Na, International Seminar on Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal System II, Karlsruhe, March 16－18, '93 .
30) S.Inoue, J. Saito, et. al., Alloyig Effect on the Electronic Structure of Nb and Mo, Journal of Physics, Matter 6 , 5081－5096, (1994).
31) 井上　聡、加藤真人、他：原子力システム用超耐熱ニオブ基合金の設計　日本金属学会誌　第58巻　第７号 (1994).
32) M. Fujita, Y. Kurihara, et. al.:Present Status and Future Direction of 'Data－Free－Way' (Distributed Data－Base for Advanced Nuclear Materials), Material Chemistry '92 International Symposium, March 12－13, '92, Tsukuba.
33) M. Fujita, Y. Kurihara, et. al.:Function and Utilization of Data－Free－Way System (Distributed Data－Base for Advanced Nuclear Materials), Int. Conf. & Exhibition on Computer Applications to Materials Science and Engineering (CAMSE '92) Aug.29, '92, Tokyo.
34) H. Nakajima, N. Yokoyama, et. al.:System Design of Pilot 'Data－Free－Way' (Distributed Database for Advanced Nuclear Materials) ICFRM－5, Nov.18, '92, J. Nucl. Mater., Vol.191－194, p.1046－1050, '92 .
35) F. Ueno, S. Kano, et. al.:Development of "Data－Free－Way" Distributed Database System for Advanced Nuclear Materials, Journal of Nuclear Science and Technology No.12, '94 .

技術報告

フラーレン研究

船坂　英之　山本　和典　杉山　顕寿
桜井　孝二*　石黒　敏明**　鹿野　祥晴**
高橋　武士

東海事業所核燃料技術開発部
* 瑞豊産業㈱
**原子力技術㈱

資料番号：91－4

Study on Fullerenes and Related Materials

Hideyuki Funasaka　Kazunori Yamamoto　Kenji Sugiyama
Kozi Sakurai*　Toshiaki Ishiguro**　Yoshiharu Kano**
Takeshi Takahashi

(Nuclear Fuel Technology Development Division, Tokai Works)
* Zuiho Sangyo Co., Ltd.
**Nuclear Engineering Corporation)

金属内包フラーレンや金属等を内包したナノ粒子は、核燃料サイクルの多くの分野において幅広い応用が考えられる。

従来、この金属内包フラーレンの単離は、困難であるとされてきたが、効率的なHPLCシステムと抽出溶媒を工夫することにより、マクロ量の製造と単離にはじめて成功した。またこれを用いて磁気特性等の測定も実施した。

また、コンタクトアーク装置における製造条件を調整することにより、アクチニド元素(U, Th)内包ナノ粒子の合成にはじめて成功した。

本報告では、上記の成果を含むフラーレン研究の全般について紹介する。

1.　はじめに

フロンティア研究は、昭和62年に策定された原子力開発長期利用計画に基づき、原子力のブレークスをもたらすことを目的として実施されてきている。フラーレン研究はそのフロンティア研究の一つとして位置づけ、平成３年より原子力への応用を目指して展開してきた。

さてC_{60}に代表されるフラーレンは、1985年に質量分析計によってはじめて特異的な安定性が確認された炭素クラスターの一種である[1)]。このC_{60}の安定性を説明するために予想された構造：切頭二十面体（サッカーボール型：図１参照）のユニークさから、C_{60}は注目を集めていた。ところが1990年に、この物質を実験室でグラム単位で生成する方法が見つかり、また空気中で意外にも安定であることから急に研究が盛んになった[2)]。フラーレンとは、このC_{60}やC_{70}のような球殻状炭素クラスターを総称する名称である。これらはダイヤモンドやグラファイトと並ぶ新しい炭素の同素体であり、それらが持つ無限の

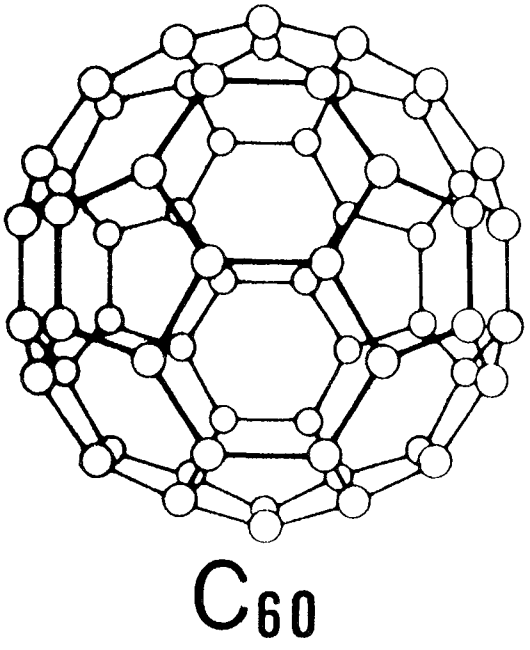


図１　C_{60}の構造

可能性のため現在最も注目されている先端材料のひとつになっている。フラーレンが示すと予想される性質は、基礎・応用を問わず研究者の心を強く引きつけるものが多い。例えばフラーレンの中空構造に着目して、その球殻内に様々な元素を取り込ませてみたいと考えるのは、自然な成り行きである。これは実際に可能で、フラーレンに内包させた金属原子から外部のフラーレン殻へ電子が移動して正イオンとなることが、最近の研究から明らかになっている[3]。この内包金属イオンを原子核になぞらえると、これはまさに疑似原子構造であり、このようにしてできあがった金属内包フラーレンは“人工疑似元素”にたとえられる。このことは、フラーレンの持つ無限の可能性の一端を示している。つまり新しい元素の創製：新しい周期律表の出現である。この夢はランタニド内包フラーレンの発見によってすでに部分的に実現されている[4]。さらにフラーレンの生成法とほとんど同じ方法で、フラーレンの大きさ（1ナノメートル程度）より二桁から三桁大きなサイズの“カーボンナノチューブ”や“カーボンナノ粒子”と呼ばれる特異な新規構造物が生成されることが、その後明らかになった[5]。それ以来、フラーレンを含めた新しい炭素材料の可能性が、大きくクローズアップされることとなった。

原子力の分野では、軽くて耐熱性・耐放射線性に優れているグラファイト系炭素材料は、中性子減速材・炉心構造材・核燃料被覆材としてすでに利用されている。一方ダイヤモンド系炭素材料は、ダイヤモンド自体が比較的大きなバンドギャップを持つ半導体であることから、耐放射線性半導体デバイスの有力な材料として注目されている。さらに、ダイヤモンドは銅の5倍の熱伝導率を持つので、エネルギー変換効率向上等の観点から関心を集めている。このように、炭素材料のエネルギー・原子力分野とのかかわりは意外に深いものがある。フラーレンという新しい炭素材料は、この関係をさらに深めるものである。例えばアクチナイドを内包させたフラーレンがあれば、その核的性質は同じでも化学的性質が異なった疑似元素：つまり新アクチナイド元素となるため、これまでの利用法とは異なったアクチナイド利用の道を開くことが期待されている。しかしアクチナイド内包フラーレンを含め金属内包フラーレンは、生成量がきわめて少ない上に構造異性体が存在するという問題もあって、純粋物質のマクロ量の単離は不可能とされていた。動燃事業団では、これらの研究に必須である金属内包フラーレンのグラムオーダーの製造と単離技術を開発し[6]、それをもとに磁気特性等の物性測定をはじめて実施した[7]。またカーボンナノ粒子は、その内部空洞に他の物質を外界から完全に遮断して内包させるという特徴を持つ。動燃事業団では、ウランやトリウムといったアクチナイドを内包させることに、はじめて成功した[8]。この技術報告では、フラーレン等の新しい炭素系材料についての簡単な概説を行うとともに、動燃での取り組みとこれまでの成果および将来の展望について報告する。

2. フラーレンの製造と抽出

2.1 フラーレンはどのように得られるのか？

フラーレンの大量生成には超微粒子の製造法のひとつであるいわゆる“ガス中蒸発法”が用いられている[9]。ヘリウムガス中で炭素の蒸気をゆっくりと凝縮させて“すす”を作ると、そのすすの中にフラーレンが数～十数パーセントの割合で含まれる。この“フラーレン含有すす”をトルエン等の有機溶媒に入れて撹拌すると、フラーレン成分は溶解するので不溶なすす成分から濾過して分離することができる。このガス中蒸発法によるフラーレン製造法は、その手軽さから現在でもフラーレン生成法の主流を占めている。ただし、フラーレンの生成する領域は、装置内のきわめて限定された領域であると予想されるため、たまたま生成の条件が満たされてフラーレン構造に到達できる炭素は、蒸発量のごく一部に限られるのが欠点である。この理由は、生成装置内の高温部（アーク放電領域：炭素が蒸発する領域）と低温部（装置内壁面で“すす”が付着するところ）の間の温度差が、数千度にも及ぶためである。より具体的には、ヘリウム雰囲気（10～200Torr、ただし1.01325×10^5Pa＝760Torr）中で炭素電極間にアーク放電を起こし、電極を徐々に蒸発させるとともに雰囲気ガスで徐冷して“フラーレン含有すす”を生成させている（図2参照）。

炭素原子数n個からなるフラーレンCnのかごの中に金属原子Mが入った金属内包フラーレンは、M@Cnと標記される。この形の新規物質は、レーザーを用いて金属と炭素の混合蒸気をつくる“レーザー蒸発法”によって、通常のフラーレンと一緒に生成することがはじめて確認された[4]。はじめはきわめて微量しか得られなかったが、金属含有炭素電極を用いた“アーク放電式ガス中蒸発法”の普及により、比較的容易に得られるようになった。その後、電子スピン共鳴吸収(ESR)等の比較的感度の高い装置での検出と、その物性測定の結果が報告されるようになった[10]。図3は、ランタン酸化物を含む炭素電極で製造したフラーレン混合物のESRスペクトルである[11]。通常のフラーレンはESR信号を

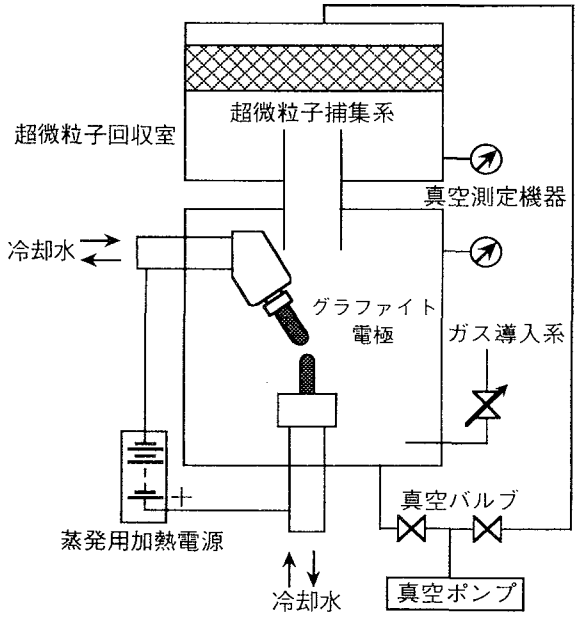


図２　フラーレン製造装置

示さないが、このスペクトルにはふたつの８本組信号が現れており、それぞれがランタン内包フラーレンに由来するものである。

2．2　動燃事業団でのフラーレン試料の調製

我々は、良い研究用試料を自前で調製する能力を持つことが研究開発の死命を制すとの観点から、フラーレンの製造・抽出法の改良に取り組んできた。その結果、次のことが新しく判明した。(1)はじめに報告されていたヘリウム圧力100Torr付近ではなく、25Torr付近でC_{60}やC_{70}の収率が最大となること。またC_{76}、C_{78}、C_{82}、C_{84}、C_{90}、C_{94}、C_{96}等の大型フラーレンについては、それよりやや高い40Torr前後で収率が最大となること。(2)金属内包フラーレンを効率よく生成させるには、金属を酸化物の形で炭素電極に含ませるのが最適であること。典型的な金属内包フラーレン製造用の電極の構造を、図４に示す。(3)一般に抽出に使われているトルエンは、実はフラーレンや金属内包フラーレンの抽出にはあまり適していない有機溶媒である。“すす”からの抽出能力や安全性の観点から総合的に評価すると１，２，４－トリクロロベンゼン(TCB)を抽出溶媒として使用するメリットが大きいこと。これらの成果と後で述べるフラーレンの分離技術を組み合わせることで，我々は金属内包フラーレンに関しては世界最大級の試料調製能力を持つに至っている。これらの技術を基に、金属内包フラーレンの基礎・応用研究を精力的に進めている。

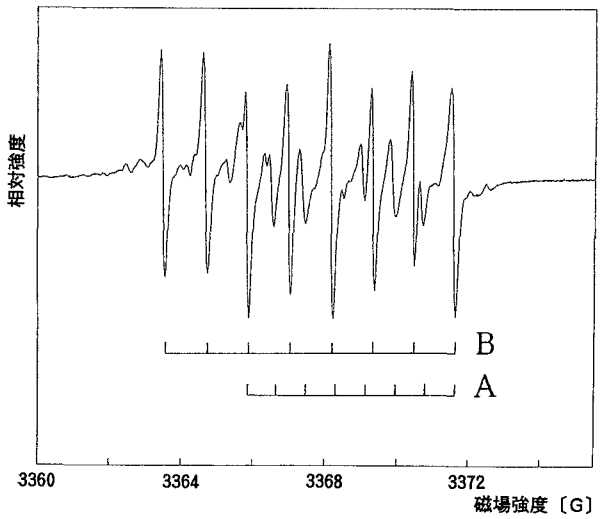


図３　ランタン内包フラーレン混合物の電子スピン共鳴スペクトル

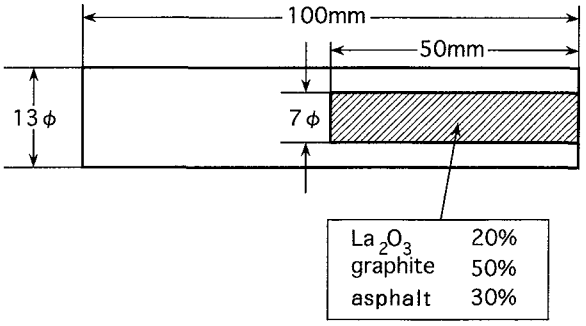


図４　金属内包フラーレン製造用複合炭素電極の構造

3．　フラーレンの分析と分離

3．1　フラーレンにはどんなものがあるか？

フラーレンの分析に、まずはじめに使われた装置は、質量分析計である。図５に，典型的なランタン内包フラーレンの生成条件(He圧力：40Torr)で得られたフラーレンの質量分析結果を示す。このようにして得られたフラーレンは、様々なフラーレンの混合物であることがわかる。“空フラーレン”と呼ばれる炭素のみからなるフラーレンは、すべて偶数個の炭素原子から成り立っている。主成分であるC_{60}(95～70%)、C_{70}（5～25%）だけでなく、少量ではあるが、C_{76}、C_{78}、C_{82}、C_{84}等の様々な“大型フラーレン”と呼ばれる成分が含まれていることがわかる。この空フラーレンのサイズ分析は、金属を含まない純炭素電極間のアーク放電によって得られる空フラーレンの分布と、基本的には同じである。そ

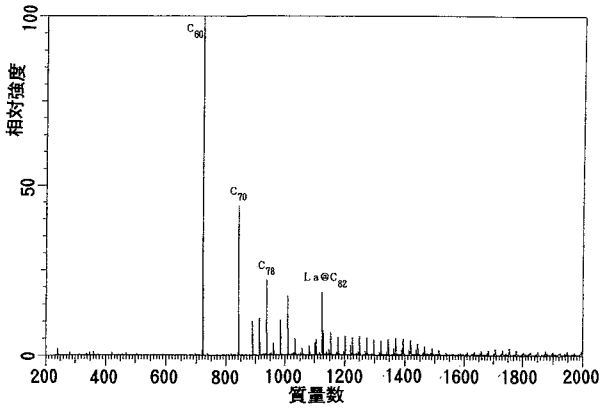


図5　ランタン内包フラーレン混合物の質量スペクトル

の頂点に炭素原子をもつ5角形と6角形からなる閉じた球殻構造を考えると、数学のオイラーの定理から5角形の数は12個になる。5角形と6角形の並び方は様々の可能性が考えられるが、5角形同志が隣り合わないという条件(Isolated Pentagon Rule: IPR)を満たす構造が実現するのは炭素数が最小で60の場合で、これがC_{60}の切頭二十面体（サッカーボール)構造である。この条件は構造的なひずみを減少させるために導入されたものである。このIPR条件が次に満たされるのはC_{70}であり、これより炭素数が大きい場合、すべての偶数でこの条件が満足される。図5に示された空フラーレンの炭素数分布（Cn；n＝60、70、74、76、78・・）は、このようなフラーレンの構造上の制約によって部分的に説明される。図5には、ランタン内包フラーレンであるLa@Cnの質量ピークもいくつか現れている。最も生成量が多いのはC_{82}にランタン原子が内包されたLa@C_{82}である。ところが金属を含まない空フラーレンではC_{82}の生成はかなり少なく、C_{60}やC_{70}が主生成物となっている。このサイズ分布の違いは、それぞれのフラーレンの生成メカニズムに由来すると考えられている。実験を中心としたフラーレン研究では、このようなフラーレン混合物の各成分を分離精製して純粋な試料を調製することが、研究の第一歩となる。現在最も有望で有効な方法は、湿式分離法の一種であるクロマトグラフィー法である。また，フラーレンの精製条件の制御によって、目的とするフラーレン成分を選択的に生成させようとする研究が、現在進んでいる。

3.2　高速液体クロマトグラフィーによるフラーレンの分析と分取

現在、フラーレンの分離精製手段は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いる方法が主流を占めている。HPLC法に用いられる分離カラム（固定相）と展開溶媒（移動相）の種類は多種多様だが、それが適切に選択できるか否かがこの方法の成否の分かれ目となる。フラーレンの発見以来、シリカゲルカラム、活性アルミナカラム、活性炭カラム、ポリスチレンゲルカラム、オクタデシルシリカカラム（ODSカラム）等、様々な性質の固定相と展開溶媒の組合せがフラーレンの分析や分離精製に使われてきた。しかし、報告されたどの固定相も一長一短があるほか、金属内包フラーレンを分離できるものはまだなかった。そのあまりの困難さに、金属内包フラーレンは単独では安定に存在しないという論に及んだ論文が、いくつか発表されたほどである。図6に、一般に広く普及しているポリスチレンゲルカラムを固定相に用いたフラーレンの分離結果（クロマトグラム）を示す。展開溶媒は、フラーレン類の溶解度が比較的高いトルエンを用いた。C_{60}とC_{70}はほぼ分離が達成されているが、それ以上の大型フラーレン類は分離が不十分で、C_{76}とC_{78}、C_{82}とC_{84}等のピークが連なってカラムから流出していることがわかる。したがって、図5に示されたようなフラーレンの混合物から金属内包フラーレンLa@C_{82}を取り出そうとしても、このカラムを使用したのではほとんど不可能であった。C_{60}やC_{70}を除去することはできても、相互の分離が不十分なためC_{84}～C_{96}等の大型フラーレン類をLa@C_{82}から除去することができないからである。我々はそれまで継続してきたカラム用固定相の研究をもとに、平面状多環芳香族化合物を用いた固定相のフラーレン分離能に注目し、その確認と実証を行った。実際には、平面状多環芳香族化合物の一種であるピレンをエチル基を介してシリカゲルに化学結合させた固定相を充填したカラム（2－(1－ピレニル）エチルシリカカラム：ピレンカラムと略称）を、金属内包フラーレンの分離にはじめて採用して、その有効性を確認することができた[6]。図7に、このピレンカラムによるフラーレンのクロマトグラムを示す。図6に比べて、分離されるピーク数が多くてその形状が鋭いことが、このカ

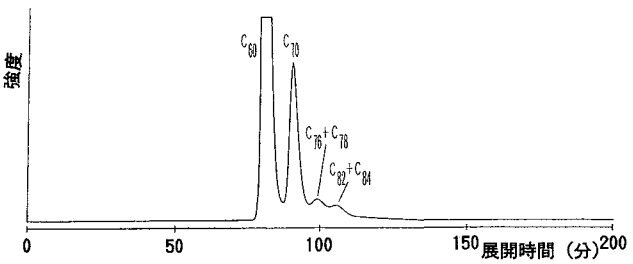


図6　フラーレン混合物のポリスチレンゲルカラムによる分離のクロマトグラム

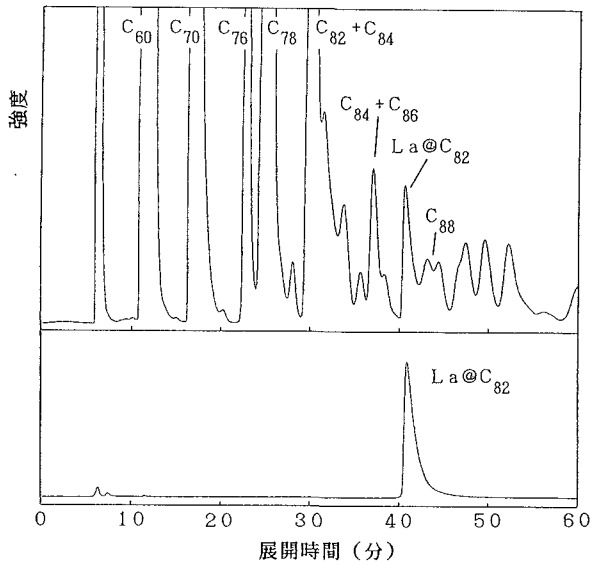


図７　フラーレン混合物のピレンカラムによる分離のクロマトグラム

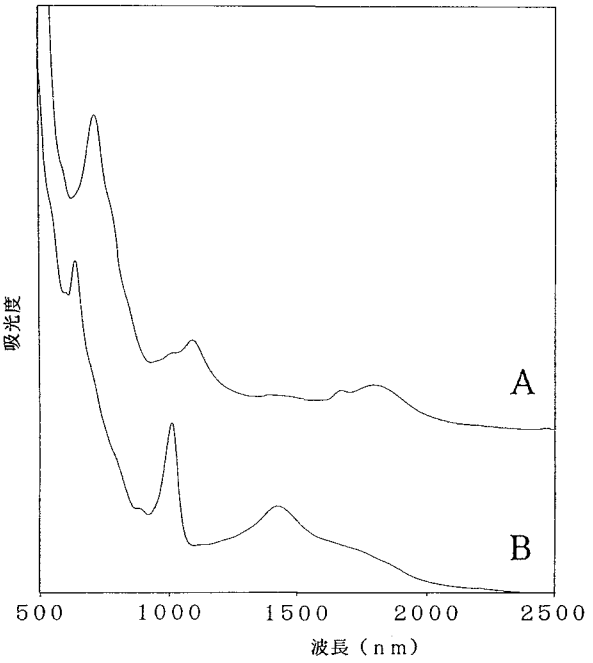


図９　２種(A, B)のLa@C82異性体の吸収スペクトル

ラムの高いフラーレン分離性能を示している。ポリスチレンゲルカラムではひとつのピークであったものが、いくつものピークに分離されているのが、二つのクロマトグラム（図６と図７）の比較からわかる。ピレンカラムによって分離されたピークを分取して、質量スペクトル・ESRスペクトル・吸収スペクトル等を測定し、各フラーレン成分の同定を行っている。その結果の一部は、図７のクロマトグラムに書き加えてある。この方法によって、C_{86}やC_{88}等のそれまでは存在が確認されていなかったフラーレンを，純粋試料として分離して同定することに成功した[12]。また測定にかけるだけの量を確保するのが困難だった金属内包フラーレンについては、ランタンとガドリニウムがそれぞれ内包されたLa@C_{82}とGd@C_{82}について、マクロ量の試料の分離精製にはじめて成功した[6),7)]。そしてその試料をもとに、はじめてそれらの物性測定を行った。これらのフラーレンは電子スピンをもち、常磁性で、特異

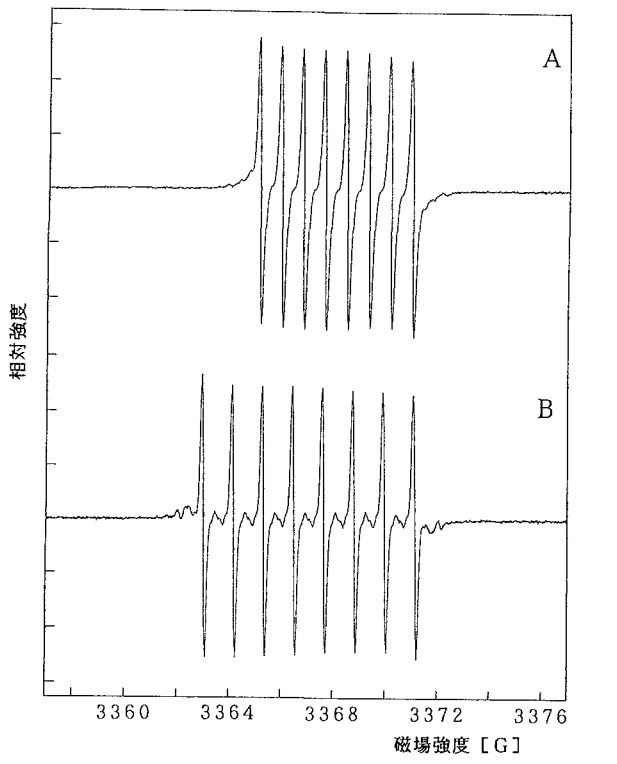


図８　２種(A, B)のLa@C82異性体の電子スピン共鳴スペクトル

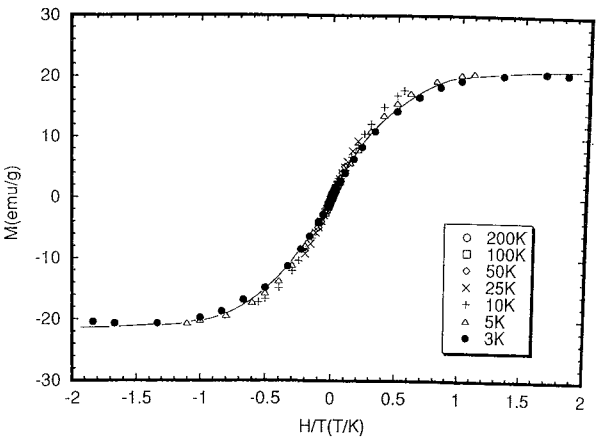


図10　Gd@C82固体の磁化曲線

な物性を示すことがだんだんと明らかになりはじめている。これらの新しい知見については、学術専門誌に発表されている[6~8),11~13)]。図８から図10に、これらの金属内包フラーレンの物性測定結果を示す。

4.　フラーレン超電導体

4.1　フラーレン超電導体について

1990年にフラーレンの大量合成法が発見されて以来、フラーレンに関する研究は、世界各国で盛んに実施されるようになった。しかしその中でもフィーバー現象とも呼ばれる開発競争をもたらしたのは、1991年AT&Tのグループによるアルカリ金属フラーレン超電導体の発見であった。このアルカリ金属フラーレン超電導体の発見は、C_{60}の半導体への応用を目指した研究から、セレンディピティ的（偶発的発見）になされたものであったと推測される。

ファンデルワールス力という弱い力で結合しているC_{60}間に、アルカリ金属をドープすることによりイオン結合のように強く結合させて、その電気伝導度を上げようとしたものと考えられる。アルカリ金属を用いたのは、C_{60}の昇華点が、真空中では300℃であり、この温度以下で蒸発する金属ということで選んだものと思われる。グラファイト層間化合物で超電導になるものにアルカリ金属が含まれていたことは、むしろ幸運であったとさえ考えられる。

C_{60}の組む結晶構造（面心立方）の格子間隙にアルカリ金属を充填することにより、C_{60}の電子と格子との相互作用により、超電導を引き起こすものと考えられるが、メカニズムについては、まだ明確になってはいない。

アルカリ金属のイオン半径と面心立方構造にできる２種類の格子間隙のそれぞれの大きさを考慮して、NECの谷垣らは$Cs_2Rb_1C_{60}$の組成を考え、臨界温度33Kを記録した。これは、酸化物超電導体を除けば、30Kを超えた唯一の物質である[14)]。

動燃事業団では、1986年の酸化物超電導体の発見を受けて、それ以来アクチニド元素を含む超電導体に関する研究を実施してきた。

当初は、酸化物を中心に進めてきたが、1990年のフラーレンの大量合成法の発見、さらにその半年後のアルカリ金属フラーレン超電導体を発見を受けて、1992年よりフラーレン超電導体に関する研究に絞って行ってきた。

現在までに以下に示す成果を得たので、それについて簡単に述べたい。

(1)　$Cs_2Rb_1C_{60}$のアルカリ金属フラーレン超電導体の合成を行い、臨界温度33.8Kを得た[15)]。この温度は、アルカリ金属フラーレン超電導体で最高である。

(2)　Rb_xC_{60}($4 \leqq X$）の組成では従来報告されている30K（Rb_3C_{60}による）以外に、12.5Kにおいても臨界温度を有すること、すなわち２段階転移を起こすことをはじめて見いだした[16)]。

4.2　動燃におけるフラーレン超電導体研究について

4.2.1　$Cs_2Rb_1C_{60}$に関する研究

4.2.1−1　試験方法

原料となるC_{60}粉末は、純度99.9％以上のものを、トルエンとジクロロメタン溶液から結晶化させて得た。その後、これらの試料は1×10^{-6}Torrの真空中で250℃×４時間の熱処理を行い有機溶媒を昇華させた。これらトルエンとジクロロメタン溶液から得た２種類のC_{60}結晶を原料に用い、アルカリ金属をドープした。試料はK_3C_{60}, Rb_3C_{60}, $Cs_2Rb_1C_{60}$の仕込み組成で、C_{60}とアルカリ金属を一緒にパイレックス管中にアルゴン封入した。アルカリ金属の取扱いはすべてアルゴンガス雰囲気中で行った。これらの試料は250～450℃で500時間以上保持した。

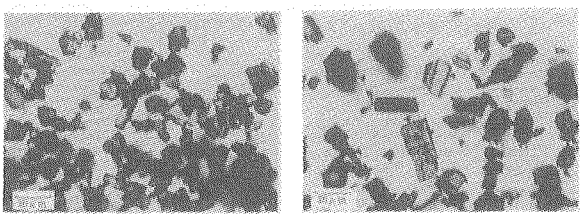
4.2.1−2　結果および考察

＜C_{60}の結晶＞

写真１に、トルエン、ジクロロメタン溶液それぞれから結晶化させたC_{60}の光学顕微鏡観察結果を示す。ジクロロメタン溶液から結晶化させたC_{60}は、トルエン溶液のものに比べ、表面が滑らかで板状結晶が重なっていることがわかる。

図11(a)に、トルエン溶液から結晶成長させたC_{60}結晶のX線回折結果を示す。このパターンは、従来報告されているfcc構造と同一のものであった。このC_{60}結晶を250℃の真空中で焼成すると10％の重量減少があった（結晶中から溶媒のトルエンが蒸発した）。しかしながら、X線回折では結晶の構造変化は全く見られなかった。

図11(b)に、ジクロロメタンから結晶化させたC_{60}



トルエンから結晶化させたC_{60}結晶　　CH_2Cl_2から結晶化させたC_{60}結晶

写真１　C_{60}結晶の光学顕微鏡写真

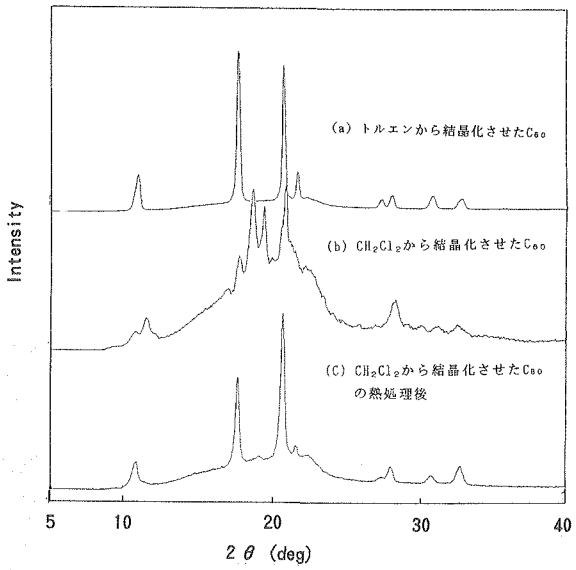


図11　C_{60}のX線回折パターン

のX線回折結果を示すが、これは従来報告されているfcc(面心立方)，bcc(体心立方)，cubic構造とは異なり、これまでに報告されていない構造である。このC_{60}結晶を真空中で焼成すると、10%の重量が減少した。焼成後のC_{60}結晶のX線回折結果を図11(c)に示すが、焼成前とは異なりfcc構造に変化している。

ジクロロメタンから結晶化させたC_{60}は、結晶が成長する過程でジクロロメタンの分子を取り込み、ジクロロメタンとC_{60}とで混合結晶を形成するため、その構造が変化するものと考えられる。その後の真空下での焼成により溶媒が蒸発するため、C_{60}の結晶はその安定な構造であるfccに変化したものと考えられる。トルエンから得た結晶が溶媒を取り込んでいるにもかかわらず、結晶構造において変化しなかったのは、溶媒分子のサイズまたはその形状に関係があるように考えられる。fcc構造のC_{60}結晶は、直径7.1ÅのC_{60}分子が最近接分子間距離の約10.02Åの距離でファンデルワールス結合で形成されている。一方、トルエンとジクロロメタン分子の大きさは、それぞれ約8.9Åと6.4Åである。トルエン分子は、C_{60}分子より大きいが最近接分子間距離よりも小さいためにトルエン分子はC_{60}分子と置き代わることが可能な大きさであると考えられる。結晶中にトルエンが取り込まれる場合には、トルエン分子はfcc構造の格子点に位置するため、トルエンから結晶化させたC_{60}はfcc構造を形成し、真空下での焼成によっても結晶構造には大きな変化が現れなかったものと考えられる。他の溶媒においてもC_{60}

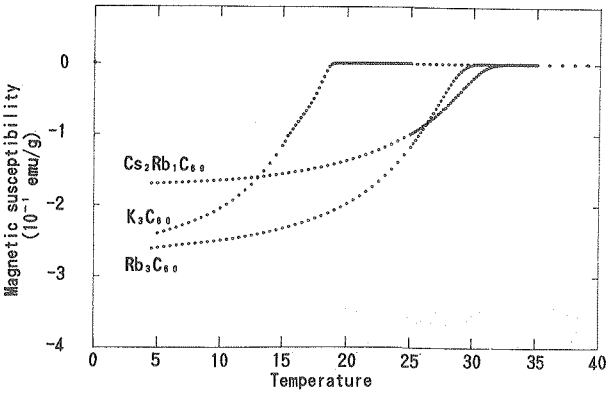


図12　A_3C_{60}(A：K,Rb,Cs)の磁化率温度依存性

よりも大きな分子であるベンゼン（約7.4Å）から結晶化させたC_{60}はhcp構造を形成するが、C_{60}分子より小さい分子である二硫化炭素（約6.7Å）から結晶化させたものは、斜方晶であることが報告されている。

＜$Cs_2Rb_1C_{60}$について＞

図12に、ジクロロメタンから結晶化させたC_{60}に3種類のアルカリ金属をドープしたものの磁化率測定結果を示す。$Cs_2Rb_1C_{60}$では臨界温度が上昇し、33.8Kで超電導移転を示した。この値はこれまでに報告されている臨界温度の33Kに比べ、0.8K高い温度である。しかし、K（カリウム）をドープした

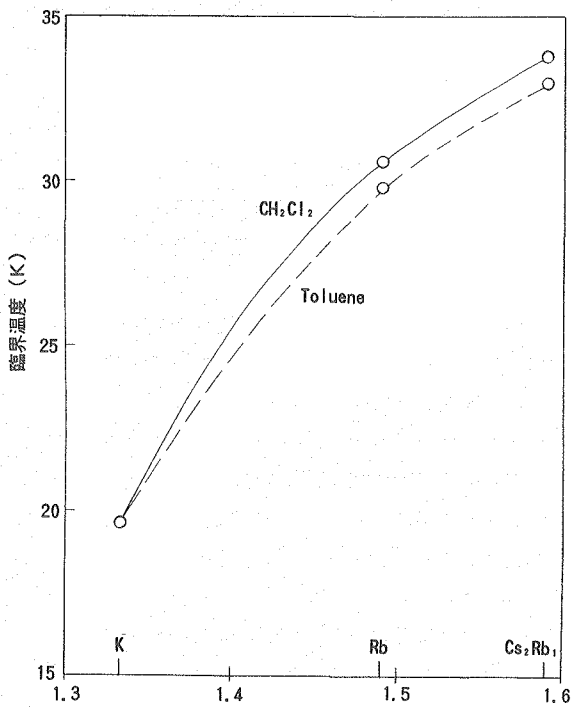


図13　アルカリ金属の平均イオン半径

試料の臨界温度は19.3Kでこれまで報告されていたものと同じ値であった。

各試料の臨界温度を、ドープしたアルカリ金属のイオン半径で整理すると（図13)、イオン半径が大きくなるほど臨界温度は高くなる。アルカリ金属のイオン半径の上昇は、格子定数が大きくなることに関係しており、フェルミレベルでの電子状態密度が増加するためであると考えられる。ジクロロメタン溶液からのC_{60}結晶を原料として作製した$Cs_2Rb_1C_{60}$の臨界温度の上昇もまた格子定数の変化に起因するものと考えられる。

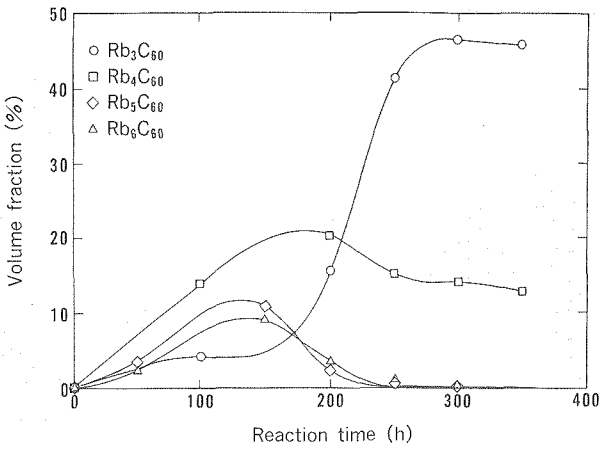


図15　熱処理に伴う超電導相体積分率の変化

4.2.2　Rb_xC_{60} ($4 \leqq x$) に関する研究

4.2.2−1　試験方法

図14に、本実験の概要を示す。

原料となるC_{60}は，“すす”から抽出したフラーレン溶液をポリスチレンゲルカラムを通して分取し、純度99.9%以上であることを確認した。このC_{60}粉末をエタノールにより洗浄した後、溶媒を完全に除去するために、500℃の熱処理で昇華精製した。これを原料として、Rb金属をドープした。試料はRb_xC_{60}（X＝３，４，５，６）の仕込み組成で、C_{60}とアルカリ金属を一緒にパイレックス管中にてアルゴン封入した。アルカリ金属の取扱いはすべてアルゴンガス雰囲気で行った。これらの試料は400℃で所定時間加熱後、SQUIDにより10Oeの印加磁場中で直流磁化率を測定した。

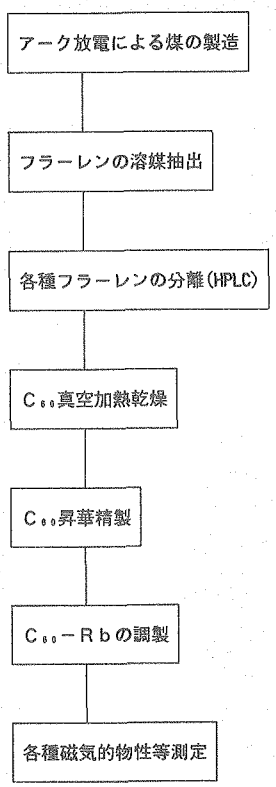


図14　実験の概要

4.2.2−2　結果および考察

図15に、400℃における各組成での磁化率の反応時間をパラメータとした時の超電導体積分率結果を示す。超電導相の体積分率は、５KでのNbの反磁性磁化率を基準にして各試料でのZFC(Zero−Field Cooling)の値より算出した。Rb_3C_{60}の試料は、200時間付近より超電導相の体積分率が増加し、300時間付近で47%程度となり、その後の反応時間においても減少はほとんど見受けられなかった。Rb_xC_{60}（X＝４、５、６）の超電導相の体積分率はいずれも20%、10%、８%と大きくならず、反応時間ともに急激に減少した。これらの超電導体積の反応時間の依存性はX＝3のfcc相とX＝6のbcc相の成長と消失に

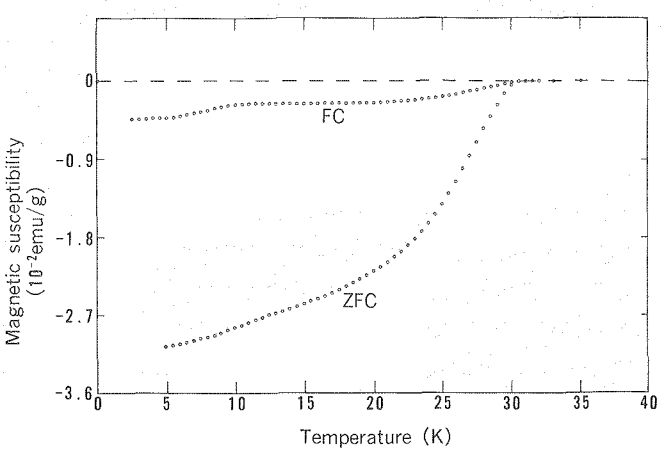


図16　Rb_6C_{60}の磁化率温度依存性

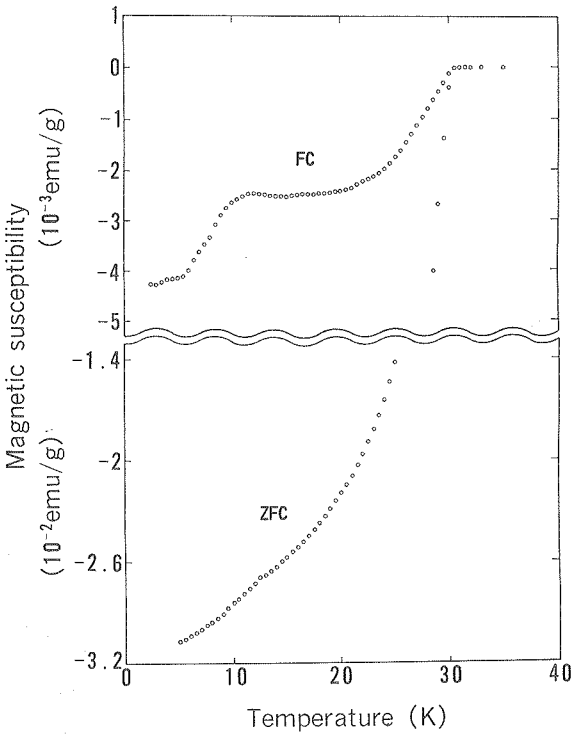


図17　Rb_6C_{60}の磁化率温度依存性（拡大図）

関係しているものと考えられる。図16に、Rb_6C_{60}の200時間熱処理後の磁化率の温度依存性を示す。測定は0磁場中で5Kまで冷却後、10Oeの磁場中で35Kまで昇温し、再び5Kまで冷却した。30K付近の転移は、報告されている超電導相Rd_3C_{60}と考えられる。しかしその他に、12K付近にも超電導によるものと推定される転移が観測された。図17に、FC (Field Cooling), ZFC(Zero－Field Cooling)の拡大図を示す。FC, ZFCともに12.5Kに移転があることが確認できる。小林らによりK_xC_{60}においてこれと似た現象が9Kに現れることが報告され、またSparnらにより、K_xC_{60}において圧力が0.2～1.09GPa、温度が7～10Kの範囲でもこれと似た現象が生じることが報告されている。しかしRbによる報告ははじめてである。この試料をさらに熱処理すると12.5Kの移転は消失し、その後、30Kの移転も消失した。

この12.5Kで現れる超電導相の構造を同定するためには、X＝3、4の組成で250時間熱処理したものと、X＝5、6の組成で200時間熱処理したものとでX線回折測定を行った。図18に、X線回折パターンを示す。X＝6の試料はbccが優位であり、X＝4、5の試料はfcc（X＝3）とbcc相（X＝6）の中間構造であった。しかし、12.5K相は体積分率が非常に少ないためか今回のX線回折では構造を同定することができなかった。

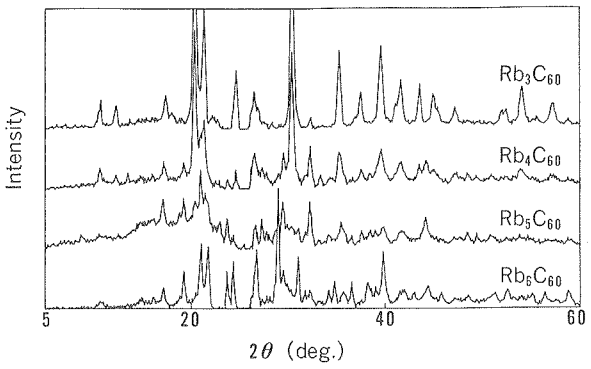


図18　Rb_xC_{60}(X＝3，4，5，6)のX線回折パターン

5.　カーボンナノチューブ、ナノ粒子

5.1　カーボンナノチューブ、ナノ粒子とは

カーボンナノチューブ、ナノ粒子、および元素内包ナノ粒子は、フラーレンと同様にコンタクトアーク法により合成することができる。特に内包ナノ粒子の合成は、高純度カーボンロッドの中心部分に適当な大きさの穴をドリルで開け、そこに目的とする元素の酸化物（もしくは金属）を詰める。これを陽極とし、陰極には通常のカーボンロッドを用いてヘリウム等の不活性ガスを満たしたチャンバー中でアーク放電を起こす。放電終了後の陰極の先端部分には不定形の炭素質堆積物が付着しており、これの特定部分に、空のカーボンナノチューブ、ナノ粒子、および元素内包ナノ粒子が存在している。また一回の放電で合成できる量はグラムオーダーであり、この面での実用化への障害は少ないと考えられる。生成の有無については高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)等により確認することができる。

カーボンナノチューブ（写真2）は数十枚程度の炭素シート（グラファイト状シート）がチューブ状に形成した物質であり（層間隔はグラファイトに類似した3.34Å）、太さはC_{60}の直径にほぼ等しい1nmから数十nmの範囲に及んでいる。

カーボンナノ粒子は多重の炭素シートが円球状に形成した物質であり（写真2）、粒子の大きさは数十～数百nmの範囲に幅広く分布している。

いずれのカーボンナノチューブ、ナノ粒子とも、先に述べたフラーレンと同様に他の元素（物質）を内包させることが可能であり、事実現在までに数々の元素等を内包した例が報告されている[17~21]。このとき導入する元素の種類等によっては、電子素子、触媒、強磁性材料等の高機能物質の創製につながる可能性があるため世界的に幅広い研究が繰り広げられている。

元素内包ナノ粒子の合成研究についてはLa等の

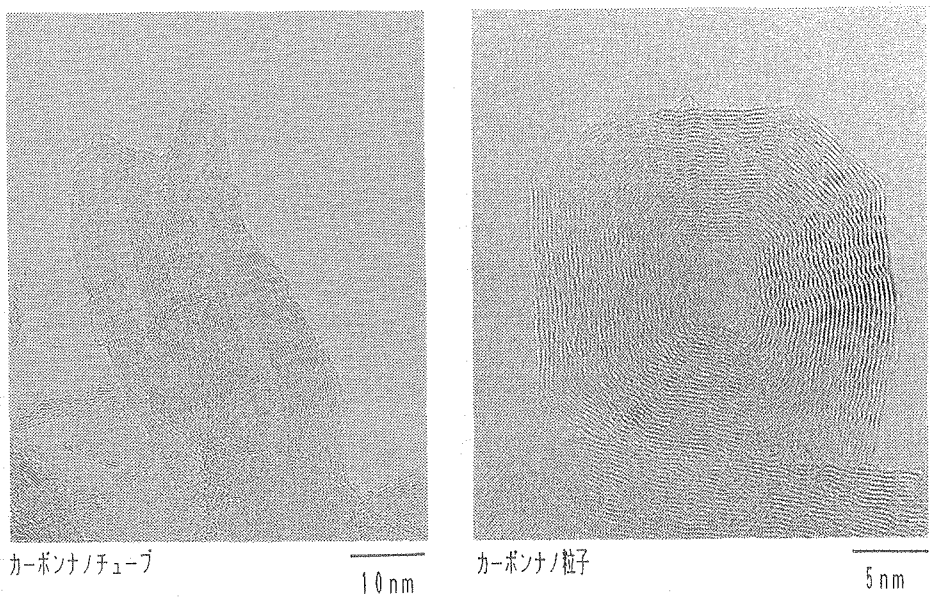


写真２　カーボンナノチューブ、ナノ粒子(HRTEM写真)

希土類元素試験からはじまり、現在は周期表でいう希土類の周辺元素にまで徐々に研究が進んできている(図19)。希土類元素内包ナノ粒子（写真３はランタン元素内包）の場合は、その炭化物（RC_2：Rは希土類元素）を微細結晶として形成している（希土類元素炭化物が多重カーボンネットワークにより覆われている)。またこの多重カーボンネットワークが空気との接触を遮断するための、空気中では瞬時に酸化する希工類炭化物を安定に取り扱うことができることも確認されている。

これらナノ粒子の持つ数々の興味深い諸特性を踏まえ我々のグループでは、『アクチニド元素内包ナノ粒子の合成とその特性評価試験』を行っている。現在(～平成６年５月）までにトリウム(Th)、およびウラン(U)を、ナノ粒子中にはじめて内包させることに成功した。

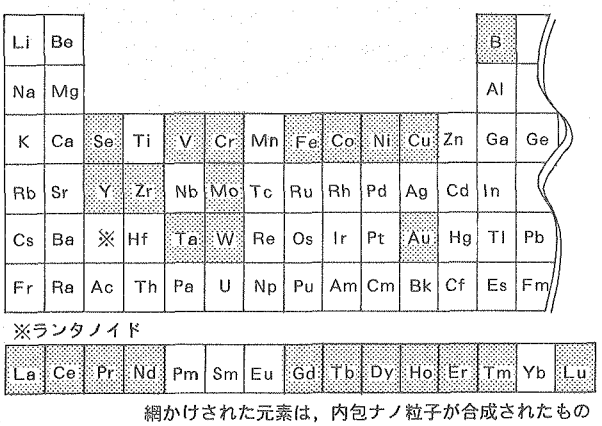


図19　元素内包ナノ粒子の合成された報告例

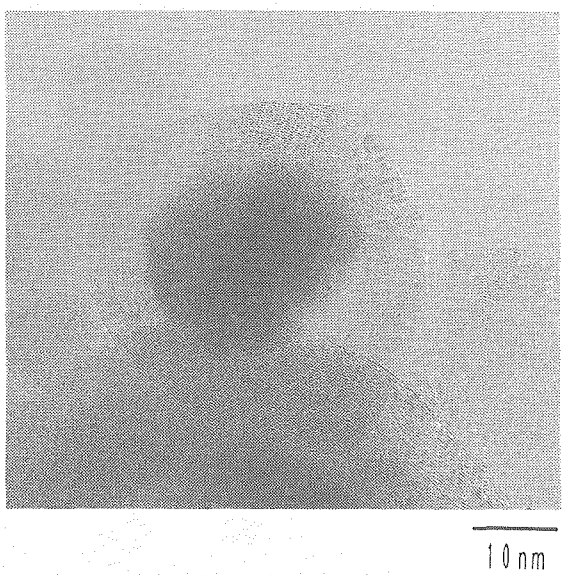
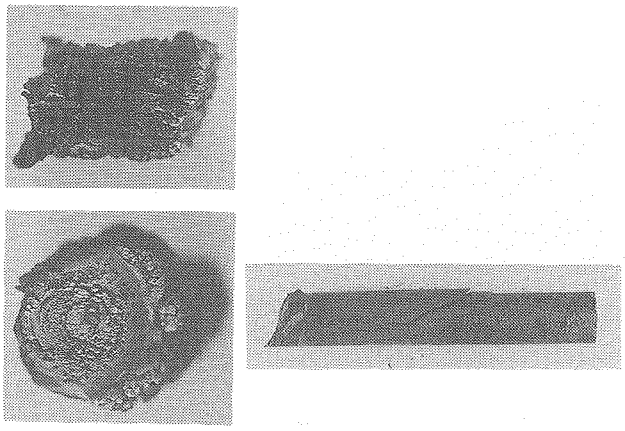


写真３　元素内包ナノ粒子（La元素内包）



陰極堆積物　　陽極

写真４　アーク放電終了後の電極写真

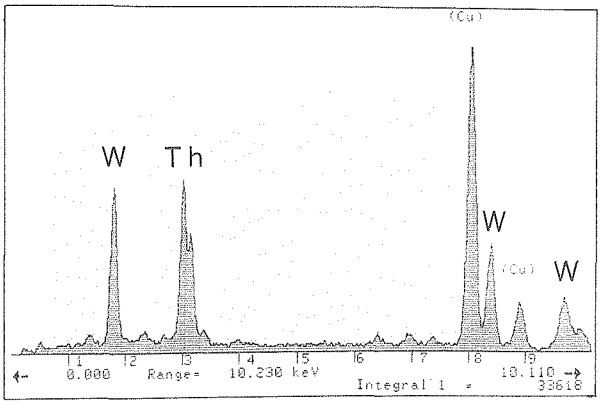


図20　内包物のEDX分析結果

5.2　アクチニド元素内包ナノ粒子の合成試験

5.2.1　トリウム元素(Th)内包ナノ粒子の合成

5.2.1−1　試験方法

直径10㎜のカーボンロッドにドリルで穴を開け２％の酸化トリウム(ThO_2)とタングステン(W)を詰めた。これをステンレスチャンバー中の陽極に、陰極には純粋なカーボンロッドとした。数㎜程度の間隔をあけ、ヘリウム圧300～400Torr、直流電圧25V、電流200Aの条件でアークを飛ばした。放電終了後、陰極の先端に付着している不定形炭素質堆積物（写真４）を取り外し、内部を削ぎ落として乳鉢により紛砕した。得られた粉末について高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)、EDX、X線回折等により分析した。

5.2.1−2　結果および考察

写真５にアーク放電により生成した陰極堆積物粉末のHRTEM観察結果を示す。これよりナノ粒子中で約半分程度の内部空間を残し、ナノメートルサイズの微結晶が数十層程度の炭素シート（グラファイト状シート）に囲まれていることがわかる。内包物のEDX分析（図20）により、ナノ粒子中の微結晶はTh（トリウム）およびW（タングステン）元素の組成を持つことを確認した（陽極原料粉末中に含まれていた酸素は確認されなかった）。X線回折測定（図21）では、炭化タングステン(WC, WC_2)の回折線が認められた。

以上より、我々は希土類アクチニド元素の一種であるTh（トリウム）と、遷移金属のW（タングステン）の両者を内包するナノ粒子の合成に成功した。

5.2.2　ウラン(U)内包ナノ粒子の合成

5.2.2−1　試験方法

直径13㎜のカーボンロッドにドリルで穴を開けそこにウラン元素を含む鉱物を詰めた。内包ナノ粒子合成、特性評価については5.2.1−1と同様な方法によった。

5.2.2−2　結果および考察

写真６にアーク放電により生成した陰極堆積物粉末のHRTEM観察写真を示す。これよりある程度

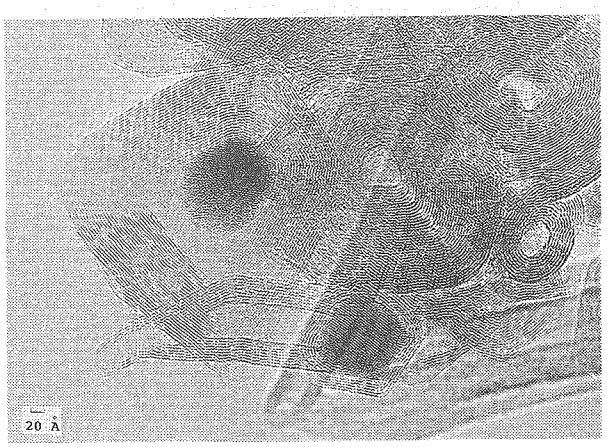


写真５

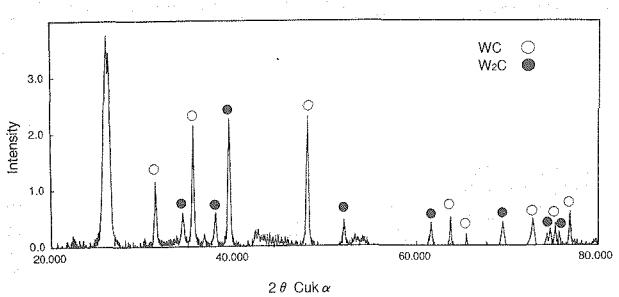


図21　X線回折結果

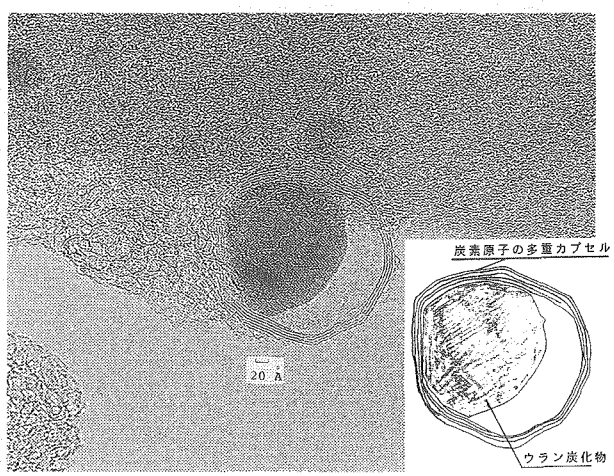


写真６　高分解能透過型電子顕微鏡観察写真

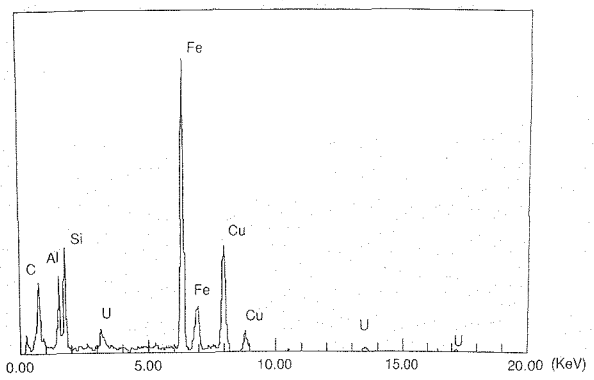


図23　内包ナノ粒子のEDX分析結果

の内部空間を残しナノメートルサイズの微結晶が多重炭素シート（グラファイト状シート）で覆われていることがわかる。ウラン原料鉱物と、写真６のナノ粒子内包物についてのEDX分析結果を図22、23に示す。原料鉱物中にはAl,Si,S,K,Ca,V,Cr,Fe,Uの９種類の元素の存在を示すピークが確認できるが(CuはTEM観察に使用したマイクログリッド支持膜)、放電終了後のそれではAl,Si,Fe,U元素のみに限られた。これより、ナノ粒子中へ導入される元素にはある程度の選択性があることが示唆される。

以上より、希土類アクチニド元素の一種であるU（ウラン）を内包するナノ粒子の合成に成功した。また今回合成に成功したTh、またはU内包ナノ粒子は約１カ月間の観察期間内においても安定に存在することを確認した。

5.2.3　アクチニド元素内包ナノ粒子の生成について

今までに我々が行った一連の試験と既報論文から、ナノ粒子中へ導入することが容易な元素（内包ナノ粒子を形成し易い元素）とそれ以外の元素とに大別することができる（図24)。希土類元素のLaのように炭素の親和性の高いもの、またはアーク放電時の電極ロッドの温度はおよそ3,500℃以上であるが、この温度において陽極のカーボンロッド中に混在させた物質（ナノ粒子中へ導入することを目的とした元素を含む物質；金属酸化物、金属）の、金属元素蒸気圧が比較的に低い場合には内包ナノ粒子が合成される傾向にある。またこれらの成長機構に関するモデルも提唱されている[21,22]。内包ナノ粒子の成長機構については、フラーレン（または金属内包フラーレン）のそれが不明確であるのと同様に現在も想像の域を脱していない。我々の今までの研究から内包ナノ粒子が形成されるプロセスは、導入を目

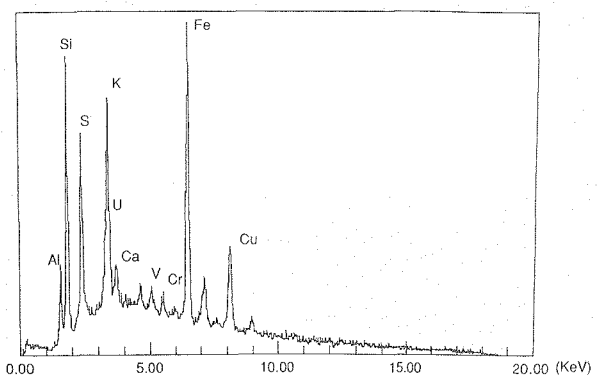


図22　原料ウラン鉱物のEDX分析結果

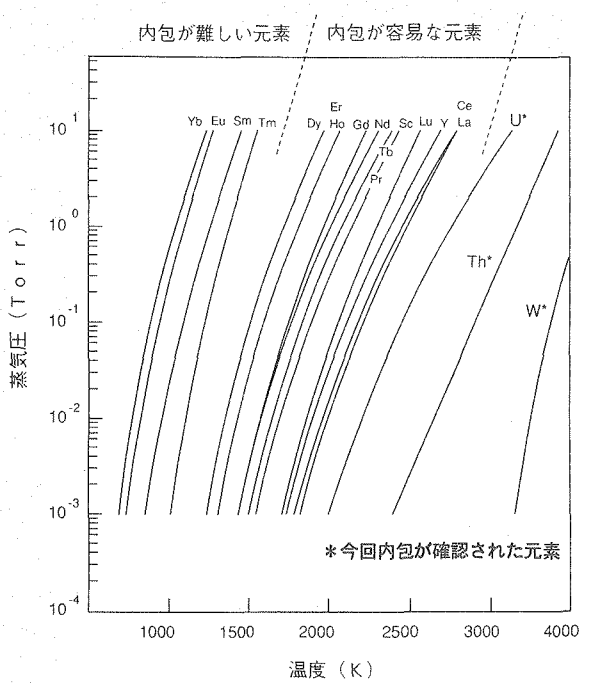


図24　希土類金属元素の温度－蒸気圧曲線

的とする元素の種類によって大きく異なるものと思われる。以下にナノ粒子の成長機構（仮説）について述べてみる。

元素内包ナノ粒子を合成するための前提条件としては、アーク放電時のカーボンロッド電極付近において内包を目的とする原子（元素）が一定量以上の濃度（数量）で存在しなくてはならない。放電時の電極温度（3,500℃～）において陽極のカーボンロッド中へ混在させた物質の蒸気圧が高い場合には、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気にあるチャンバー中の広範囲にわたって、内包を目的とする元素が分散することとなる。このため内包ナノ粒子を生成するまでに到らず(C－R凝集微粒子を形成することができず)、空のカーボンナノチューブやナノ粒子のみばかり合成されてしまう。一方蒸気圧の比較的低い元素（物質）の場合には、アーク放電時に陰極付近にC, Rイオンがプラズマの状態で局存しており、陰電極表面にはC－Rの混合溶融微粒子が形成される。放電が進行するにつれて徐々にC－R微粒子の表面から冷却固化がはじまり炭素の黒鉛相が析出する。さらに冷却が進行するにつれて内部に存在するRとCとの間でRC_2の組成を満たすまで化学反応が継続し、最終的に多重炭素シートの閉殻構造をもつ元素内包ナノ粒子が形成される。

内包ナノ粒子の特性としては、

① 内包ナノ粒子に導入された空気中不安定物質は大気中で安定的に存在することができる。

② ナノ粒子の多重カーボンネットワークは、導入元素の放射線影響による構造安定性が確認された。

③ 生成のための最適化条件が決まれば、金属内包フラーレンに比べ、1回のアーク放電でマクロ量の元素内包ナノ粒子を合成することが可能である。

6. おわりに

1990年の大量合成の発見以来、4年間が経過した。この間フラーレン研究はめざましい勢いで進展してきた。最近は水溶性のフラーレン誘導体の合成、抗エイズ、抗ガン剤としての可能性の発見によりバイオ分野にも大きな拡がりを見せはじめている。

従来から、クラスターと呼ばれる原子、分子が数～数百個の単位で集まったものは、バルク材料にない優れた性質を有することが予想されてきた。しかしそのことを実証した例はまったくと言って良いほどなかった。これはすべて安定なクラスターをマクロ量生成することができなかったためである。実用への扉をたたいた最初のクラスターがフラーレンであった。我々はフラーレンに代表されるクラスター材料の原子力分野への応用を目指して、今後とも着実な研究開発を進めていきたい。

参考文献

1) H.W. Kroto, et al., Nature 318, 162 (1985).
2) W. Kratschmer, et al., Nature 347, 354 (1990).
3) R.D. Johnson, et al., Nature 355, 239 (1992).
4) Y. Chai, et al., J.Phys.Chem., 95, 7564 (1991).
5) S. Iijima Nature 354, 56 (1991).
6) K. Yamamoto, et al., J.Phys.Chem., 98, 2008 (1994).
7) H. Funasaka, et al., Phys. Rev. Lett. submitted.
8) H. Funasaka, et al., The 7th General Symposium on Fullerene Science and Technology (1994).
9) R.E. Haufler, et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc 206, 627 (1990).
10) R.E. Johnson, et al., Nature 355, 239 (1992).
11) H. Funasaka, et al., Fullerene Sci. Technol. 1, 437 (1993).
12) K. Yamamoto, et al., Chem. Phys. Lett., submitted.
13) K. Yamamoto, et al., J. Am. Chem. Soc., submitted.
14) K. Tanigaki, et al., Nature 352, 222 (1991).
15) M. Kato et al., Inter. Symp. Supercon. Proc. (1991).
16) H. Funasaka, et al., Inter. Symp. Supercon. Proc (1993).
17) K. Tanigaki, et al., Chem. Phys. Lett., 191, 469 (1992).
18) M. Tomita, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 32, L280 (1993).
19) R.S. Ruoff, et al., Science 259, 346 (1993).
20) Y. Saito, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 33, L186 (1994).
21) Y.Saito, et al., Chem. Phys. Lett., 209, 72 (1993).
22) Y. Saito, et al., Chem. Phys. Lett., 204, 277 (1993).

技術報告

緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム

佐藤　治夫　　澁谷　朝紀

東海事業所環境技術開発部

資料番号：91－5

Study on Adsorption and Diffusion Mechanism of Nuclides in Buffer Material and Geosphere

Haruo Sato　　Tomoki Shibutani

(Waste Technology Development Division, Tokai Works)

地層処分性能評価研究として、緩衝材および岩石中での核種の吸着・拡散挙動把握のための吸着および拡散実験を行った。吸着実験では、陽イオンと陰イオンの例としてCs、Se、アクチニド(III)、(IV)の代表としてAm、Puについてバッチ法で実施した。実験結果について、Cs、Am、Puは陽イオン交換モデル、Seは表面錯体モデルにより説明できることがわかった。拡散実験では、ベントナイト中のHTO、Tc、Cs、Np、Am、Seのみかけの拡散係数およびHTO、Tc、Cs、Np、Uの実効拡散係数を、密度をパラメータに測定した。結果を電気二重層モデルにより解析した。また、花崗閃緑岩中のCs、Ni、Smのみかけおよび実効拡散係数を測定した。結果は幾何学的因子を用いてほぼ説明することができた。

1.　はじめに

放射性廃棄物地層処分システムの性能評価を行うための基礎データとして、人工バリアを構成する緩衝材および天然バリアを構成する岩石中の拡散係数は、核種の遅延機能を予測するために必要となるパラメータの一つである。地層処分の多重バリアシステムを構成する緩衝材としては、Na型ベントナイトが候補材として期待されている。ベントナイトは、①非常に低い透水性を示し、緩衝材中での水の動きを抑制する優れた性能を有している（止水性）、②水の湿潤に伴い膨潤し、緩衝材の隙間や隣接する岩盤中の割れ目を充填する（自己シール性）、③陽イオン交換能を有し、陽イオン核種を吸着する能力を有している（核種吸着遅延性）、等の点で卓越しており、総合的に見て最も有力であると考えられている。その中でもNa型は膨潤性能、止水性能に優れていることが知られている[10]。ベントナイト中の核種移行は、その透水係数がきわめて小さいことから、主として拡散により支配されるものと考えられる。ベントナイト中を核種が移行する過程で、核種は地下水で満たされたベントナイト間隙水中を鉱物と相互作用を起こし、一部は吸着しながら移動する。

物質移動理論によれば、微細な間隙を含む多孔質媒体中の物質移動については、Fickの法則が成立するとして、実効拡散係数を用いた取り扱いがなされており、多重バリアシステムの性能評価の観点からもベントナイトに対する実効拡散係数の測定が行われてきた。しかしながら、測定値は実験条件によって異なっているのが実情である。

核種の吸着については、従来、核種の収着プロセスに対して吸着理論を適用したモデル化が行われており、例えば線型吸着を考えた場合のパラメータとして分配係数の測定が行われてきた。しかし、これらの測定値は、実験条件に依存し、相当のバラツキをもっている等問題点がある。岩石は、人工バリア材の外側に位置し、天然バリアとして作用する。人工バリア中を移動してきた核種は、やがて天然バリアの岩石に達し、岩石中の地下水を介して生物圏に達することが考えられる。ここでも、核種は移行の過程で岩石中の様々な鉱物と相互作用を起こし、一部は吸着する。

媒体中の核種の遅延機構としては、主として吸着、間隙構造、媒体表面との相互作用が考えられる。ま

た、これらの現象は同時に起こっており、核種移行を評価するためには、これらの複合現象の取り扱いが必要となる。

本研究では、これらの状況を踏まえ、ベントナイトおよび岩石中の核種の遅延機構を把握するため、核種の吸着実験および拡散実験を実施した。さらに、それぞれのメカニズムを評価するために固相の表面特性の研究、吸着に関するメカニスティックモデルの研究、空隙構造に関する特性値の詳細な研究、界面動電現象に関する研究を行った。

2.　ベントナイト中の核種の吸着挙動

我が国の高レベル放射性廃棄物の地層処分研究では、核種の移行挙動を予測するために、核種の緩衝材（ベントナイト）および岩石への吸着挙動に関する研究が必要となっている。多くの予察的な研究は、処分場の地球化学的条件を考慮せずに行われ、経験的な方法によって、限られた条件での分配係数のみしか評価し得なかった。しかし、近年の研究から、分配係数(Rd)は溶液化学や固相表面の電気化学によって支配されることが知られてきており、これらのパラメーターを用いたメカニスティックモデルの確立が可能であることがわかってきた。本論では陽イオン、陰イオンの吸着挙動を調べるために、それぞれを代表するCs、Se[1]の吸着実験を行い、イオン交換モデルおよび表面錯体モデルの適用性を調べた。また、陽イオンと陰イオンの共存する元素の吸着挙動を調べるために、Pu[2]、Am[2]を用いた吸着実験を行った。本論ではさらにそれらの結果へのイオン交換モデルの適用性を議論する。

2.1　吸着実験

(1)　固相および液相

実験には、固相としてベントナイトを用いた。ベントナイトはクニゲルV1（クニミネ工業製）を用いた。クニゲルV1の鉱物組成を表1に示す。また、クニゲルV1中に含まれるNaモンモリロナイトの陽イオン交換容量を表2に示す。Seの吸着実験についてはその他にベントナイト構成鉱物であるNaモンモリロナイト（クニピアF；クニミネ工業製)、石英、カリウム長石、アルバイト、黄鉄鉱、風化生成物として存在するα−FeOOHを用いた。液相には、固相と蒸留水または人工海水の浸漬液を用いた。鉱物を用いた実験では、0.01N NaCl溶液を用いた。

(2)　実験手順および条件

吸着実験はバッチ法によって行った。粉砕した固相を固相−蒸留水または人工海水浸漬液と混合し、トレーサーを添加した。pH調整を行う実験についてはNaOHとHClを用いて調整を行った。固相と液相の分離は、分画分子量10000の限外ろ過膜を用いて行った。容器およびフィルター等への核種の吸着量を把握するために、ブランク試験も平行して行った。

分配係数は、トレーサーの液中の濃度と固相中の濃度との比で(1)式のように求められる。

$$Rd=\frac{Cb-Ct}{Ct}\times\frac{L}{S} \qquad (1)$$

ここで、

Rd　：分配係数（m³／kg）

Cb　：ブランク溶液中のトレーサー濃度(mol/ℓ)

Ct　：試料中のトレーサー濃度(mol/ℓ)

L/S：液固比（m³／kg）

Seの実験では、分配係数の変化が非常に大きく、実験誤差が大きくなったため、吸着率（添加量と吸着量の比）で表わした。

実験条件を表3に示す。トレーサーの初期濃度は沈澱の影響を排除するために、溶解度以下で行われた。トレーサー元素の溶解度はPHREEQE[3]を用いた計算によって推定した。この計算に用いた熱力学データは主にHARWELLデータベース(Cs、Se and Pu)[4]である。Amについては、水酸化物についてはRai et al.,（1983）[5]のデータを、炭酸塩については、Felmy et al.,（1990）[39]のデータをそれぞれ用いた。

表1　ベントナイトの鉱物組成

鉱　物	重量比(%)
モンモリロナイト	50−55
石英	30−35
長石	5−10
方解石	1−3
ドロマイト	<2
沸石	<2
雲母	<2
黄鉄鉱	<2

表2　モンモリロナイトの陽イオン交換容量

陽イオン		陽イオン交換容量
Na^+	:	1.078meg/l
K^+	:	0.012meg/l
Ca^{2+}	:	0.183meg/l
Mg^{2+}	:	0.031meg/l

表３　実験条件

核種	Cs	Se	^{239}Pu	^{241}Am
固相	ベントナイト	ベントナイト、石英 モンモリロナイト カリウム長石、黄鉄鉱 α−FeOOH、アルバイト	ベントナイト	ベントナイト
液相	蒸留水 人工海水	0.1N NaCl	0.1N NaCl	0.1N NaCl
液固比 (m³/kg)	0.05 0.5	ベントナイト　0.05 α−FeOOH　0.5 その他　0.02	0.5	0.5
初期濃度 (mol/l)	2.58×10^{-9}～ 6.17×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-7}	1×10^{-9}
雰囲気	大気	窒素(酸素濃度＜1ppm)	大気	大気

2.2　実験結果

(1)　Csのベントナイトへの吸着挙動

１）Cs濃度依存性および液固比依存性

液固比を変えて分配係数を取得した結果を図１に示す。同一液固比で比較した場合いずれもCs濃度が上昇するにしたがって、分配係数値が小さくなっていくことが確認された。

液固比の違いで比較すると、低濃度側では液固比0.5m³／kgの分配係数値が高く、高濃度側では、液固比0.05m³／kgの方が若干高い傾向になっている。これは、低濃度側で、ベントナイト量（吸着サイト数）の少ない試料の方が分配係数が大きいことを示している。

実験前後での溶液の液性の変化を図２に示す。

実験前後での溶液の液性の変化は低濃度側では、Csの量が少ないために全体的な液性の変化は見られないが、高濃度側では、Csの吸着に伴い、Na、Ca、K、Mg等に顕著な濃度変化が見られた。液固比ごとの液性の違いでは、液固比0.05m³／kgの浸漬液の方が液固比0.5m³／kgよりもNa等の陽イオン濃度が高い傾向を示している。

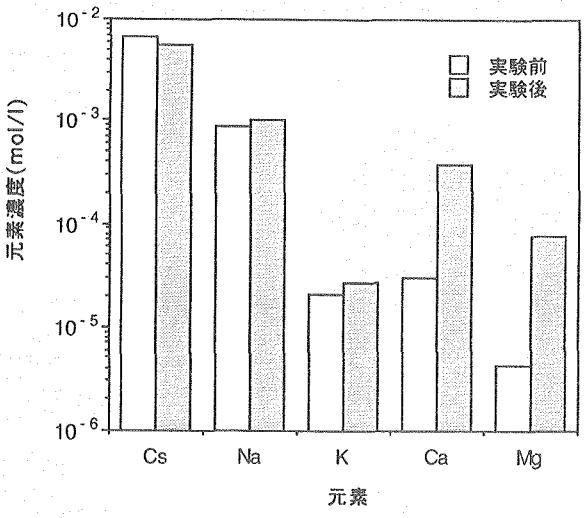


図２　実験前後での陽イオン濃度の変化

２）pH依存性

分配係数のpH依存性について測定した結果を図３に示す。分配係数は、pHの増加に伴って若干上昇する傾向が確認された。

pHごとのベントナイト－蒸留水浸漬液組成について分析を行った結果、pHによって、NaおよびKの濃度はほとんど変化がないが、Ca、Mg濃度はpHの減少に伴って増加していることが確認された。

３）共存イオン濃度依存性

Csのベントナイトへの吸着挙動の共存イオン依存性について、蒸留水浸漬液および人工海水浸漬液中で得られた結果を図４に示す。Csの分配係数は、蒸留水浸漬液中では人工海水浸漬液中の値より大きいことが確認された。

(2)　Seのベントナイトへの吸着挙動

１）Seの溶存化学種の計算

Seの吸着実験条件での溶液中の溶存支配化学種

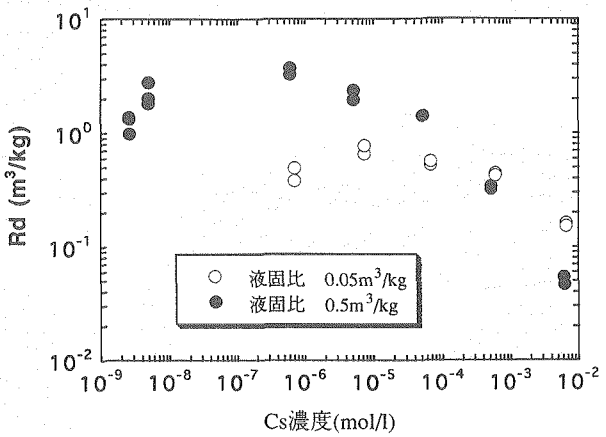


図１　Csの分配係数のCs濃度依存性結果

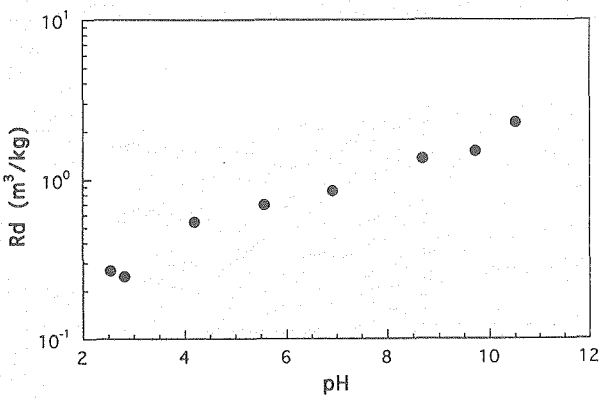


図３　Csのベントナイトへの分配係数のpH依存性

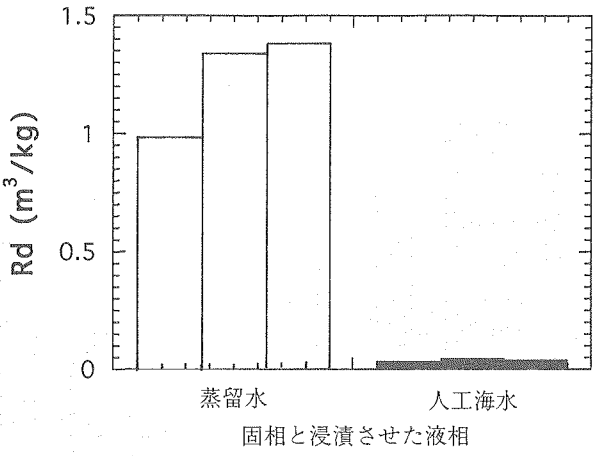


図４　液相の違いによるCsの分配係数の変化
（繰返し数３の実験結果）

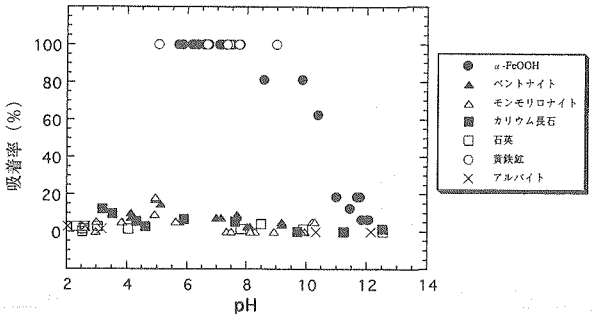


図５　Seのベントナイトおよびその構成鉱物への吸着率のpH依存性

を評価するために、PHREEQE[3]とHARWELLデータベース[4]を用いて計算を行った。この結果、本実験条件下では、Seはpｈ＞7でSeO_3^{2-}が支配的であり、pH＜7で$HSeO_3^-$が支配的であることがわかった。

２）実験結果

ベントナイトおよびその構成鉱物に対するSeO_3^{2-}の吸着率を図５に示す。ベントナイトへは、実験を行ったすべての範囲でほとんどSeは吸着しなかった。鉱物についても、石英、モンモリロナイト、アルバイト、カリウム長石にはSeはほとんど吸着しないことがわかった。しかし、黄鉄鉱、α－FeOOHはSeの吸着挙動にpH依存性があり、pHが低くなるにつれて次第に吸着量が増し、pH8以下ではほとんどのSeを吸着することがわかった。

(3)　Pu、Amのベントナイトへの吸着挙動

ベントナイト中のPuとAmの分配係数と計算によって推定した化学種を図６に示す。Puの分配係数は10^0～10^2 m³／kgであった。Puの分配係数は、pH８付近が最小であり、それ以外のpHで高い値を示している。Puの支配化学種は、pHの領域によってPu^{3+}、$Pu(OH)_3^+$、$Pu(CO_3)_2$、$Pu(CO_3)_3^{2-}$等に変化することがわかった。一方Amの分配係数は低pH領域から中性領域までほぼ一定で、中性領域から高pH領域へかけて若干減少することがわかった。Amの支配化学種は、pHの領域によってAm^{3+}、$Am(CO_3)^+$、$Am(CO_3)_2^-$等に変化することがわかった[2]。

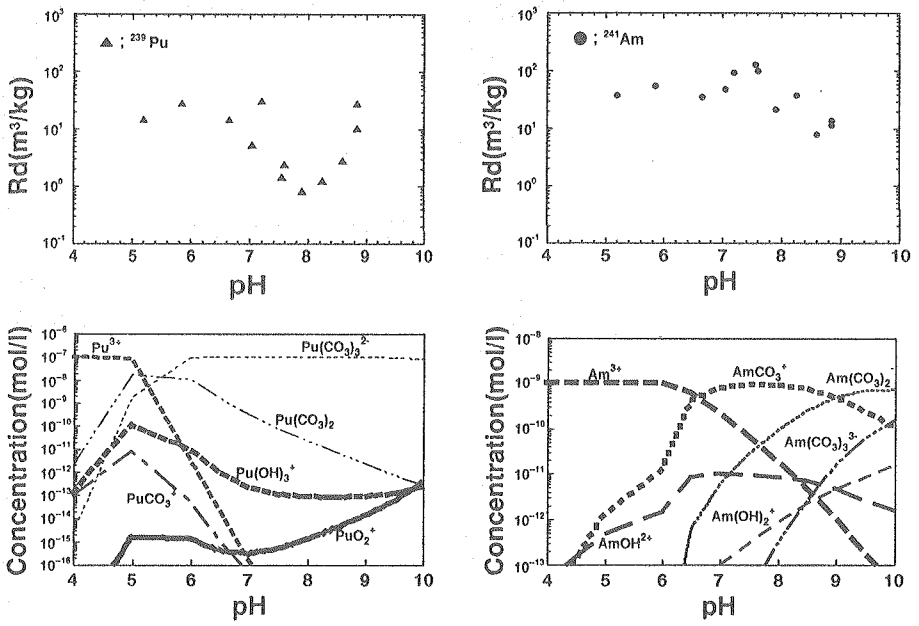


図６　^{239}Puと^{241}Amの分配係数測定値実験結果（上段）と化学種計算結果（下段）

2．3　吸着現象のモデル化

(1)　ベントナイトへの吸着現象

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは結晶が層状に配列しており、その層間には結晶格子に起因する負の永久電荷を生じていると考えられている[6]。このため、層間には交換性の陽イオンが存在しており、溶液中の陽イオンはこれらの交換性の陽イオンとイオン交換を生じやすいと考えられている[6]。また、対照的に陰イオンは負電荷の影響で吸着しにくいと考えられている[6]。

このため、本研究では、陽イオンで存在すると考えられる核種についてはイオン交換モデルを、陰イオンで存在すると考えられる核種については表面錯体モデルを用いて、吸着現象のモデル化を行った。

(2)　陽イオン交換モデル

陽イオン交換の概念図を図7に示す。このモデルでは、吸着メカニズムは以下のように書ける。

$$nZNa+M^{n+}=ZnM+nNa^{+} \qquad (2)$$

ここでZNaは層間の吸着サイトで、M^{n+}は溶液中の陽イオンを示す。この定数は(3)式で表わすことができる。

$$K=\frac{[ZnM][Na^{+}]^{n}}{[ZNa]^{n}[M^{n+}]} \qquad (3)$$

陽イオン交換モデルを用いた分配係数の計算は、PHREEQE[3]を用いて行った。

(3)　表面錯体モデル

表面錯体モデルの中で本論では若干簡易的なモデルとして拡散層モデル[8]を用いることとした。

拡散層モデルでは図8に示すように固液界面で固相表面（s面）とバルクの溶液との間にd面を仮定し、s面とd面までの固定層を固相として考え、d面からバルク溶液までの拡散層を液相と定義する。ここで、各面での表面電位(V)、表面電荷密度(C/㎡)はs面、d面でそれぞれψ_s、σ_s、ψ_d、σ_dで表わされる。モデルの詳細については澁谷他（1994）[1]を参照されたい。

表面錯体モデルを用いた分配係数の計算は、HYDRAQL[9]を用いて行った。

(4)　ベントナイトに対するCsの吸着現象のモデル化

CsはNa、Kと同じアルカリ金属であるため、陽イオン交換を起こしやすい元素であると考えられる。実験結果では、Csの吸着前よりも吸着後で、溶液中のNa、K、Ca、Mgの量が増加している点が観察されており、Csとモンモリロナイト層間の陽イオンとの間でイオン交換を起こしていることが

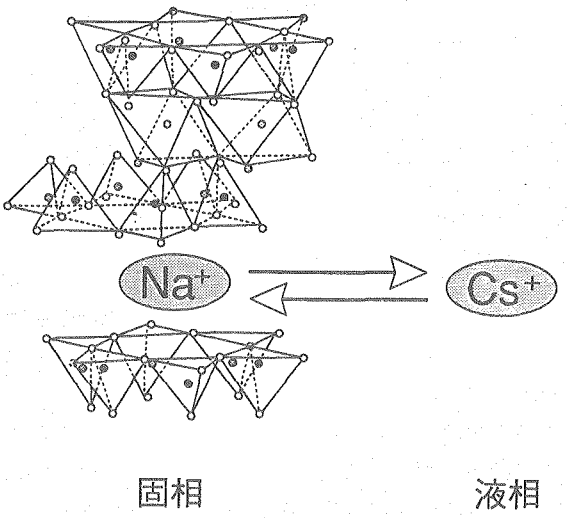
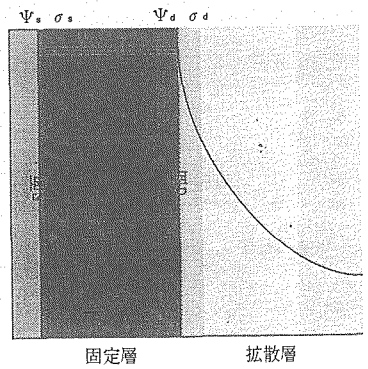
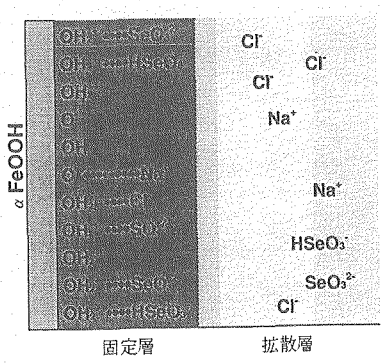


図7　イオン交換モデルによるCsの吸着概念図



拡散層モデル概念図



SeO_3^{2-}のα-FeOOHへの収着概念図

図8　表面錯体モデル（拡散層モデル）概念図

表4　固相の等電点でのpH

固　相	等電点のpH
α−FeOOH	7.2
石英	<2.2
アルバイト	3.0

推定される。このことは、Csの分配係数が、蒸留水浸漬液中では人工海水浸漬液中の値より大きいことからも支持される。同一の液固比では、Csを含む陽イオンの吸着サイトは一定と考えられるため、この結果は、明らかにNa等の陽イオンがCsと競合して吸着していることを示している。また、Csの分配係数にpH依存性が若干確認されたことから、Csの吸着がモンモリロナイトの層間イオンとのイオン交換だけでなく、ベントナイト構成鉱物の表面水和基へも吸着していることが示唆される。この場合でも、前述したように、他の陽イオンの挙動も考慮すると、ベントナイト構成鉱物の表面水和基へ吸着している陽イオンとの陽イオン交換を生じている可能性が大きい。

以上の結果から、Csの吸着メカニズムとしては陽イオン交換を考慮した。モデル中で用いた平衡定数は、実験値から導いた。計算に用いたイオン交換平衡定数を表5に示す。また、吸着サイトは表2に示したモンモリロナイトの陽イオン交換容量を用いた。

(5)　ベントナイトおよび構成鉱物に対するSeの吸着現象のモデル化

ベントナイトは、表1で示した鉱物組成より、陰イオンの吸着サイトは主にFeOH基、AlOH基、SiOH基の3種類存在することが考えられる。石英の吸着サイトはすべてSiOH基と考えられる。しかし、石英の等電点が低いこと、実験結果からも石英への吸着係数はきわめて低いことからモデル化ではSeO_3^{2-}のSiOH基への吸着はないものと考えた（表4参照）。一方、α−FeOOHの吸着サイトはすべてFeOH基であると考えられる。Seに対する吸着挙動は、低pH側で高い吸着率、高pH側で低い吸着率を示したため、SeO_3^{2-}については有効な吸着サイトであるといえる。AlOH基については、AlOH基を持つと考えられるモンモリロナイト、カリウム長石、アルバイトにはSeは吸着していないため、これらの鉱物へのAlOH基の寄与はほとんどなかったことが考えられる。

黄鉄鉱は、表面分析の結果、表面層には鉄酸化物および水酸化物が被覆していると考えられる[1)]。ベントナイト中には黄鉄鉱を1％含む。このため、ベントナイトへのSeの吸着は、黄鉄鉱への吸着であると考えた。吸着サイトは、ベントナイト中の黄鉄鉱量で与えた。実験結果からも黄鉄鉱へのSeの吸着量は多いことが確認されたため、黄鉄鉱へのSeの吸着サイトは、すべてα−FeOOHで特長付けられるFeOH基であると仮定した。

表面錯体モデルでは、α−FeOOHの表面吸着サイトと溶液中のイオンとの平衡定数が必要となる。これらの平衡定数は、pH調整を行った際に添加したHCl、NaOH量と最終的に安定したpHから固相へのH^+吸着量を計算し、H^+吸着量とpHの関係からフィッティングによって求めた。SeO_3^{2-}と表面SOH_2^+との平衡定数は、α−FeOOHへのSeO_3^{2-}の吸着試験結果よりフィッティングによって求めた。これらの計算によって得られた値を表6に示す。なお固相の表面積はN_2BET（物理吸着）法によって測定した。

(6)　Pu、Amのベントナイトへの吸着挙動

PuとAmは、化学種がpHごとに変化するため、その吸着挙動は複雑であると考えられる。実験結果と支配化学種の計算結果から、低pH側ではPu^{3+}のような陽イオン、高pH側では$Pu(CO_3)_3^{2-}$のような陰イオンが吸着していることが考えられる。しかし、ベントナイト表面は高pHになるにつれて表面電位が下がっている点、表面錯体を考慮しても吸着サイトが高pHになるにつれて減少していく点、同じ陰イオンであるSeがベントナイトに吸着しない点を考慮すると、高pH側では$Pu(CO_3)_3^{2-}$のような

表5　イオン交換平衡定数

反　応　式	logK
$Z^- + Na^+ = ZNa$	20.0
$Z^- + K^+ = ZK$	20.6
$2Z^- + Ca^{2+} = Z_2Ca$	41.8
$2Z^- + Mg^{2+} = Z_2Mg$	40.2
$Z^- + Cs^+ = ZCs$	20.8

表6　表面錯体平衡定数

表面積　10m²/g
サイト濃度　1.87sites/nm²

反　応　式	logK
$SOH + H^+ = SOH_2^+$	3.4
$SOH = SO^- + H^+$	−11.0
$SOH + SeO_3^{2-} + H^+ = SOH_2SeO_3^-$	15.1
$SOH + Na^+ = SONa + H^+$	−6.2
$SOH + Cl^- + H^+ = SOH_2^+ - Cl^-$	9.0

表７　Pu, Amのイオン交換平衡定数

反　応　式		logK
$3Z^- + Am_{3+}$	$=Z_3Am$	61.8
$2Z^- + AmOH^{2+}$	$=Z_2AmOH$	43.7
$Z^- + AmCO_3^+$	$=ZAmCO_3$	22.3
$Z^- + Pu(OH)_3^+$	$=ZPu(OH)_3$	26.3
$Z^- + PuO_2^+$	$=ZPuO_2$	22.7

陰イオンが吸着していると考えるのは難しい。Puの化学種の中で、比較的Puの吸着挙動と一致するものとして、$Pu(OH)_3^+$、PuO_2^+が挙げられる。本論では、これらの陽イオン化学種がイオン交換によって吸着すると仮定してモデル化を行った。Amも同様に、化学種と実験で観察された吸着挙動とを比較した結果、Am^{3+}、$AmOH^{2+}$、$Am(CO_3)^+$がベントナイトへ支配的に吸着すると仮定してモデル化を行った。アクチノイドの粘土鉱物への吸着に陽イオン交換モデルを考慮した研究例としては、Stammoseらの研究[37]が挙げられる。彼らはNp、Am、Uの粘土鉱物への吸着挙動を陽イオン交換モデルを用いて評価しており、今回の実験結果も同様のモデルが適用できるものと考えられる。計算に用いたイオン交換平衡定数を表７に示す。平衡定数は、吸着に寄与する支配的な化学種を仮定し、実験値からフィッティングで求めた。

2.4　解析結果および考察

(1)　Csのベントナイトへの吸着挙動

Csの分配係数に対するCs濃度依存性および液固比依存性について、イオン交換モデルで解析を行った結果を図９に示す。解析の結果は、実験の結果と傾向がよく一致していることがわかる。同一液固比で比較した場合、いずれもCs濃度が上昇するにしたがって分配係数が小さくなっていくことは、Csの吸着サイトが、Cs濃度の上昇によって相対的に減少したためと考えられる。また、液固比の違いで比較すると、低濃度側では液固比0.5m³／kgの分配係数が高く、高濃度側では、液固比0.05m³／kgの方が若干高い傾向になっている。これは、ベントナイト量が増加するものの、Na等の陽イオン濃度も増加し、吸着サイト濃度が増すだけでなく、共存イオンも多くなるため、これら２種類の影響が競合して起こった結果生じたものと考えられる。

以上の結果から、Csのような陽イオン化学種は、モンモリロナイトの層間や結晶端面等に吸着している陽イオンとイオン交換を生じることによって吸着することが考えられる。ただし、結晶端面での表面水和基は、モンモリロナイト結晶中に生じた負の永久電荷の影響で、pH変化による表面電荷の差はほとんど生じていないと考えられる。

(2)　Seのベントナイトへの吸着挙動

SeO_3^{2-}のベントナイトおよび鉱物への吸着挙動については、α−FeOOH、黄鉄鉱、ベントナイトへの吸着挙動を表面錯体モデルによって解析した結果を図10に示す。これらの結果から、黄鉄鉱はその吸着サイトすべてがα−FeOOHで被覆されたモデルで実験値を説明できることがわかった。また、ベントナイトについてもベントナイト中に１％含有する黄鉄鉱へ吸着するモデルで実験値を説明できることがわかった。このことから、Seのような陰イオン化学種は、表面の正に帯電した吸着サイトへ電気的に吸着していることが考えられる。

(3)　Pu、Amのベントナイトへの吸着挙動

ベントナイト中のPuとAmの分配係数をイオン交換モデルによって解析した結果を図11に示す。これ

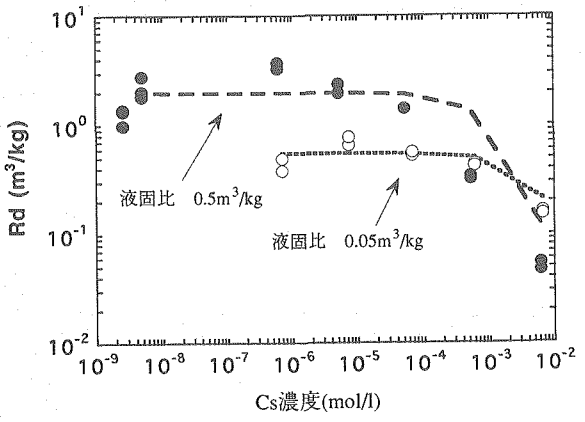


図９　Csの分配係数のCs濃度依存性結果とイオン交換モデルによる解析結果

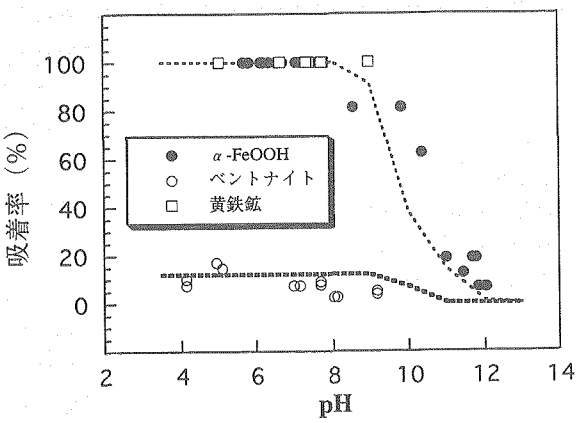


図10　Seのα−FeOOH、黄鉄鉱、ベントナイトへの吸着率と表面錯体モデルによる解析結果

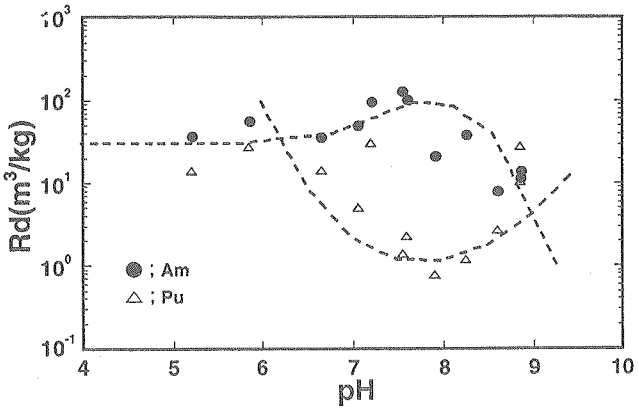


図11　PuおよびAmのベントナイトへの分配係数とイオン交換モデルによる解析結果

らの結果から、陰イオンが支配的な領域でも溶液中に若干存在する陽イオンについて陽イオン交換を仮定したモデルで実験結果を説明できることがわかった。これは、溶存化学種の平衡反応が非常に早いことを示している。ただし、PuとAmの錯体はCs^+に比べて非常に大きいことが考えられるため、PuとAmの錯体がベントナイトの層間へのみ吸着するということは考えられない。この場合は、ベントナイト端面のシラノール基、アルミノール基への陽イオン吸着サイトへの吸着も考えられる。

3.　ベントナイトおよび岩石中の核種の拡散挙動

緩衝材中での核種の移行機構としては、拡散および地下水による移流・分散が考えられるが、緩衝材中の地下水流速がきわめて小さく、移流・分散の影響が無視できることがニアフィールドを対象とした水理解析の結果から明らかにされている[10]。このことから緩衝材中の核種の移行は主として拡散により支配されるものと考えられる。また、拡散による移行の過程で、ベントナイトの持つ間隙構造やベントナイトへの吸着により核種の移行は遅延されるものと考えられる[11]。この拡散現象は、化学的には移行する物質の化学種、間隙水のイオン強度、間隙表面の電位、自由水中のイオンの拡散係数（無限希釈溶液中の拡散係数）、温度に、物理的には、媒体の間隙率、間隙幅、屈曲度等の幾何学的パラメータに影響されるものと考えられる。

岩石については、核種移行上の取り扱いとしては、亀裂性媒体および多孔質媒体とに分けて取り扱うことが多い[10]。亀裂性媒体は、花崗岩のような結晶質の岩石にみられ、主として亀裂内を核種移行経路として移動するのに対し、多孔質媒体は、岩石中に広く分布する間隙の連続性を仮定して取り扱える媒体であり、凝灰岩のような堆積岩系の岩石に見られる。これらの岩石中の核種の拡散は、ベントナイト同様に物理化学的影響を受けるものと考えられるが、岩石の間隙幅がベントナイトと比較して大きく、拡散種のイオン半径との比較においても十分に大きいので、化学的な相互作用は岩石表面近傍でのみ起こり、間隙中の拡散に与える影響は小さいものと考えられる[12]。このことから、岩石中での核種の拡散現象は、岩石表面で起こる吸着を除き物理的影響を考慮することで説明できるものと考えられる。

以下では、緩衝材の候補材料として有力であるNa型ベントナイトおよび天然バリアとしての典型的岩種について、物理化学的因子の測定および核種の拡散係数の測定実験、ならびに拡散係数評価のモデル化で検討した内容について紹介する。

3．1　緩衝材中の核種の拡散挙動

(1)　緩衝材中の核種の非定常拡散実験

1）実験手順および条件

ベントナイト中の核種の非定常状態において測定される拡散係数は、核種の遅延挙動を反映した形で表わされる。すなわち、ベントナイトに対して吸着性が高い拡散種あるいはベントナイト表面での電気化学的な相互作用等を強く受ける拡散種または半径の大きい拡散種は、ベントナイト中を拡散する過程で遅延され小さい拡散係数が測定される。この遅延挙動は、拡散種によって異なることが知られてきており、これを調べるための研究として、ベントナイトの密度をパラメータとした拡散実験を実施した。実験は、in－diffusion法[13]により行った。

実験条件を表8に示す。ベントナイトは、高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書[10]（以下技術報告書）において検討例として用いた粗製ベントナイトのクニゲルＶ１を用いた。ベントナ

表8　緩衝材中の核種の非定常拡散実験条件

ベントナイト	クニゲルV1[14]：スメクタイト46～49wt% 石英＋玉髄29～38wt% 斜長石2.7～5wt% 方解石2.1～2.6wt% 苦灰石2.0～2.8wt% 方沸石3.0～3.5wt% 黄鉄鉱0.5～0.7wt%
充填密度（乾燥）	400～2000（kg／m³）
温　　度	室温（23℃）
核種（元素）	HTO（トリチウム水），Tc－99(0.01M－NH_4OH) Cs－137(0.01M－HCl)，Np－237(0.014M－HCl) Am－241(0.056M－HCl)，Se(SeO_2を蒸留水に溶解)
雰　囲　気	大気雰囲気：HTO，Tc－99，Cs－137，Np－237，Am－241 雰囲気制御：Se
間　隙　水	蒸留水：HTO，Tc－99，Cs－137，Np－237，Am－241，Se 人工海水(3%－NaCl)：HTO

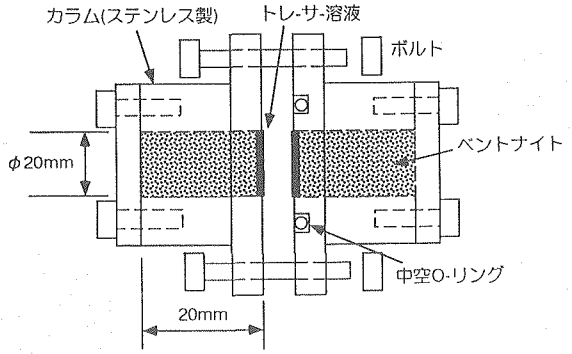


図12　拡散実験カラム

イトを実験前に110℃で１日以上乾燥させ、所定の密度となるように秤量した。図12に拡散実験カラムを示す。図12に示すとおり、カラムは２つ１組で構成されており、中心より２つに分割されるようになっている。ベントナイトは水を含むと膨潤する性質を持っており、含水後、これを拘束するためには膨潤圧に耐えなければならない。このため、カラムはステンレスで製作されており、断面は円形である。カラム内に直径20㎜、厚さ20㎜の円筒形状にベントナイトを所定の密度になるように充填し、含水させた。含水飽和はカラム重量の経時変化より確認した。飽和したベントナイトの端面に放射性核種あるいはトレーサー元素を含んだ溶液を全面に塗布し、２つのカラムを接合させ実験開始とした。

所定の期間拡散させた後、ベントナイトを0.5－１㎜に深さ方向にスライスし、各スライス片中の放射能あるいはトレーサー元素量を測定してベントナイト中の濃度分布を求めた。得られた濃度プロファイルより非定常拡散係数（みかけの拡散係数）を求めた。

２）みかけの拡散係数の導出

一次元における媒体中の核種の濃度プロファイルは、拡散実験期間が半減期と比較して短期間であれば、次の支配方程式により表わされる。

$$\frac{\partial C(t,X)}{\partial t}=\frac{\varepsilon\cdot Dp}{\varepsilon+(1-\varepsilon)Kd\cdot\rho}\frac{\partial^2 C(t,X)}{\partial X^2} \tag{4}$$

ここで、

C(t, X)：核種またはトレーサー元素の単位ベントナイト体積当たりの濃度(kg／m³)

ε：間隙率　　t：時間(s)

ρ：ベントナイト真密度（2700kg／m³）

Dp：間隙水中の拡散係数（m²／s）

X：拡散方向への距離(m)

Kd：分配係数（m³／kg）

(4)式において、右辺の係数は非定常拡散係数、すなわち、みかけの拡散係数を表わす。

$$Da=\frac{\varepsilon\cdot Dp}{\varepsilon+(1-\varepsilon)Kd\cdot\rho} \tag{5}$$

ここで、

Da：みかけの拡散係数（m²／s）

(4)、(5)式より次の式を得る。

$$\frac{\partial C(t,X)}{\partial t}=Da\frac{\partial^2 C(t,X)}{\partial X^2} \tag{6}$$

この方程式に対する解は、初期および境界条件にしたがって以下のようになる[15]。

①　薄膜拡散源

トレーサー溶液をベントナイト試料面に塗布した後、元素によっては間隙水中で溶解度が高いものと低いものとがある。すなわち、溶解度が低い難溶性のものは、トレーサー溶液を塗布した瞬間にpHの異なる間隙水に接触することによる析出現象がみられる。この場合、濃度プロファイルは塗布面付近のみ高い濃度が検出される形となる。逆に、溶解度が高い可溶性の元素についてはこの現象は観察されない。このような可溶性元素の場合には、薄膜拡散源としての解が適用される。すなわち、

初期条件

$C(t,X)=0$、$t=0$、$X\neq 0$

境界条件

$C(t,X)=0$、$t>0$、$X=\pm\infty$

$$M=\int_{-\infty}^{\infty}C(t,X)\,dX$$

この薄膜拡散源について上記の条件で解けば次の解を得る。

$$C(t,X)=\frac{M}{2A(\pi Da\cdot t)^{0.5}}\exp\left(-\frac{X^2}{4Da\cdot t}\right) \tag{7}$$

ここで、

M：塗布したトレーサー溶液中のトレーサーの総量（kg）

A：試料の断面積（m²）

②　境界濃度一定の場合

①で説明したように、トレーサー溶液をベントナイト試料面に塗布した後、試料面で析出とみられる現象が観察された場合、塗布面での濃度は拡散源の溶解度に律速されると考えられる。すなわち、この場合の拡散源での境界濃度は一定と考えることがで

きる。このことを考慮した場合の初期および境界条件、また、それに基づいた解は次のように与えられている。

初期条件

$C(t,X)=0$、$t=0$、$X>0$

境界条件

$C(t,X)=Co$、$t>0$、$X=0$

解析解

$$\frac{C(t,X)}{Co}=\mathrm{erfc}\left(\frac{X}{2(Da\cdot t)^{0.5}}\right) \tag{8}$$

ここで、

$$\mathrm{erfc}(Z)=1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^Z \exp(-\eta^2)\,d\eta$$

(8)式は、半無限媒体における解である。

(7)式を適用してみかけの拡散係数を求める場合、縦軸に濃度の対数、横軸に距離の2乗の対数をとり、その傾きおよび時間より拡散係数を求めた。また、(8)式に基づいて解析する場合は、濃度と距離の関係からフィッティングにより求めた。

3）実験結果および考察

図13に測定されたみかけの拡散係数の密度依存性を、表9にその結果を示す。HTO(w)は蒸留水系を、HTO(s)は人工海水系を意味する。各核種あるいは元素とも密度の増加とともにみかけの拡散係数は小さくなる傾向が認められた。HTOについての蒸留水系と人工海水系での結果には大きな差は見られなかった。

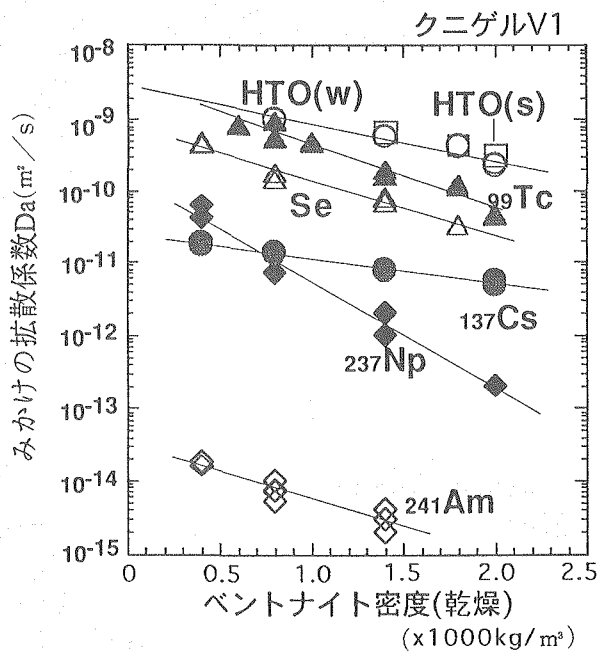


図13　みかけの拡散係数の密度依存性

表9　みかけの拡散係数測定結果（m²／s）

元素（核種）		密度 ρ（×1000kg／m³）							
		0.4	0.6	0.8	1.0	1.4	1.6	1.8	2.0
H-3	蒸留水			1.0E-9 9.8E-10		5.7E-10 5.9E-10	4.1E-10 4.3E-10		2.2E-10 2.4E-10
	人工海水					6.5E-10		4.3E-10	3.1E-10
Cs-137		1.7E-11 1.9E-11		1.4E-11 1.3E-11		7.5E-12 8.0E-12			4.8E-12 5.6E-12
Tc-99			8.1E-10 7.8E-10	5.3E-10 9.0E-10	4.7E-10 4.6E-10	1.6E-10 1.9E-10		1.2E-10 1.1E-10	4.3E-11 4.5E-11
Np-237		4.0E-11 6.0E-11		7.0E-12		1.0E-12 2.0E-12			2.0E-13
Am-241		1.8E-14 1.6E-14		7.4E-15 5.3E-15 7.2E-15 9.9E-15		2.0E-15 3.0E-15 4.0E-15			
Se		4.3E-10 4.6E-10		1.4E-10 1.7E-10		6.8E-11 8.0E-11		3.2E-11	

(5)式で示したみかけの拡散係数をさらに分解すると次のように表わされる[16]。

$$Da=Do\frac{\delta}{\tau^2}\frac{\varepsilon}{\varepsilon+(1-\varepsilon)Kd\cdot\rho} \tag{9}$$

ここで、

Do：自由水中の拡散係数（m²／s）

δ　：収れん度(constrictivity)

τ^2　：屈曲度(tortuosity)

HTOは非吸着性核種であり、水分子の一部であると考えられ、層間水との同位体交換を無視すれば、ベントナイトとは相互作用がないと考えられるので、$\delta=1$、$Kd=0$とおき、(9)式に基づきベントナイトの屈曲度を求めた。ここで、自由水中の拡散係数としては、^2Hをトレーサーとした重水の自由水中の自己拡散係数が報告されており、25℃で、2.14×10^{-9}（m²／s）である[17]。

表10に屈曲度の計算結果を示す。

その結果より、ベントナイトの密度が増加するにしたがって屈曲度は増加することが示された。これは、拡散距離が増加することを示している。

表10　ベントナイトの屈曲度の算定結果

充填密度（乾燥）（1000kg／m³）		0.4	0.8	1.4	1.8	2.0
屈曲度	蒸留水系	1.2	2.0	4.1	6.6	8.4
	人工海水系	0.96	1.6	3.2	5.2	6.6

実験式）蒸留水系　$Dp=2.8\times10^{-9}\exp(-0.0012\rho)$

人工海水系　$Dp=3.6\times10^{-9}\exp(-0.0012\rho)$

ρ：密度（kg／m³）

Tcは大気下での溶液中ではTc(VII)で存在し、その支配化学種はTcO_4^-である[18]。したがって、負に帯電している。ベントナイト表面も溶液中では負に帯電していることからほとんど吸着しないと考えられる。よって、HTOと比較して遅延されているのはイオン排除(anion－exclusion)[19]の効果と考えられる。

Seは酸化還元電位に鋭敏な元素であり、Se(－II)、(0)、(IV)、(VI)の原子価を取り得る。大気下の溶液中では(IV)、(VI)の原子価を取る。本実験では、N_2ガス下で低酸素(O_2<2.5ppm)下で行い、Ehも約100 mVであった。この条件ではSe(IV)の原子価が支配的であり、その支配化学種はSeO_3^{2-}となり[20]、アニオンを形成する。Tcは－1の電荷数に対しSeは－2の電荷数をもち、よりイオン排除の効果が作用すると予想される。この効果がTcより遅延されている理由と考えられる。

Csは、一般にイオン交換によりベントナイトに吸着される[21]。実験に用いたベントナイトは、層間イオンが主としてNaに置換されたベントナイトであり、CsはこのNaと交換するものと考えられる。これについては、前述（2.参照）したようにベントナイトに対するCsの吸着実験をバッチ法により実施している[22]。その結果として、Cs^+の溶液中の濃度が減少するに従いNa^+の濃度が増加したことを認めている。このことより、Csの分配係数をベントナイトの層間にあるNa^+と交換すると仮定して計算を行った。筆者らは、イオン交換モデル[7]に基づいたCsとベントナイト層間のイオン交換平衡定数としては前述のとおりLogK＝20.8の値が得られている[23]。ここで、イオン交換平衡定数LogKは次のように表わされる。

$$\mathrm{LogK}=\frac{[\mathrm{ZCs}]}{[\mathrm{Z}^-][\mathrm{Cs}^+]} \qquad (10)$$

ここで、

$[Z^-]$：ベントナイトのイオン交換サイト濃度 (mol/l)

(10)式およびWannerにより提案されたイオン交換モデル[7]に基づいて求めたNa、Ca、Mg、Kのイオン交換平衡定数[10]（表5参照）を用いて地球化学コードPHREEQE[3]により各密度のベントナイト間隙水組成を計算した。その系でのCsの分配係数を求めた結果を用いて、みかけの拡散係数を(9)式に代入して計算した。その結果、直接in－diffusion法により求めた拡散係数とよく一致していた。

NpおよびAmについてもPHREEQEにより間隙水中の支配化学種を計算した。Npの熱力学データはHarwell R12324 data base[4]を、AmはBattelle－PNL data base[5]を使用した。その結果、Npは$NpO_2CO_3^-$、Amは$Am(CO_3)_3^{3-}$が支配種であると推定された。これらのイオンについてもTcやSeと同様にアニオンが支配的拡散種であることから、イオン排除の効果が作用し遅延されると考えられる。しかしながら、両者の拡散係数の違いは大きく、この差の原因は両者のベントナイトに対する分配係数の違いが主であると考えられる。

表11　緩衝材中の核種の定常拡散実験条件

ベントナイト	クニゲルV1[13]：スメクタイト46～49wt% 石英＋玉髄29～38wt% 斜長石2.7～5wt% 方解石2.1～2.6wt% 苦灰石2.0～2.8wt% 方沸石3.0～3.5wt% 黄鉄鉱0.5～0.7wt%
充填密度(乾燥)	400～2000（kg／㎥）
温　度	室温
核種(元素)	HTO（トリチウム水），Tc－99(0.1M－NH_4OH) Cs－137(1M－HCl)，Np－237(0.14M－HCl) U(0.042M－NO_3^-)
雰囲気	大気雰囲気：HTO，Tc－99，Cs－137，Np－237，Am－241
間隙水	模擬間隙水（表12参照）

(2)　緩衝材中の核種の定常拡散実験

1）実験手順および条件

ベントナイト中の核種は、非定常状態を経てやがては定常状態に達する。この状態における拡散係数は実効拡散(effective diffusion)係数であり、時間が変化しても濃度分布が変化しない。したがって、吸着による遅延の影響を受けず、ベントナイト表面との電気化学的相互作用を受けて遅延されるものと考えられる。これを調べるための研究として、ベントナイトの密度をパラメータとした定常拡散実験を行った。

実験はThrough－Diffusion法[24]により行った。実験条件を表11に、間隙水組成を表12に示す。また、図14に実験に用いた拡散セルを示す。拡散セルは、トレーサーセルおよび測定セルの両タンクより構成されており、その間にベントナイトを介しての

表12　緩衝材中の核種の定常拡散実験における間隙水組成および濃度

(mol/l)

密度(1000kg／㎥)	0.4	0.8	1.0	1.3	1.4	1.5	1.8	2.0
Na^+	2.1E-2	1.7E-1	2.4E-1	3.7E-1	4.4E-1	5.0E-1	8.3E-1	1.2
Cl^-	2.9E-4	1.4E-3	2.0E-3	3.2E-3	3.8E-3	4.2E-03	7.1E-3	9.9E-3
SO_4^{2-}	7.8E-3	1.7E-2	2.4E-2	3.8E-2	4.5E-2	5.1E-2	8.4E-2	1.2E-1

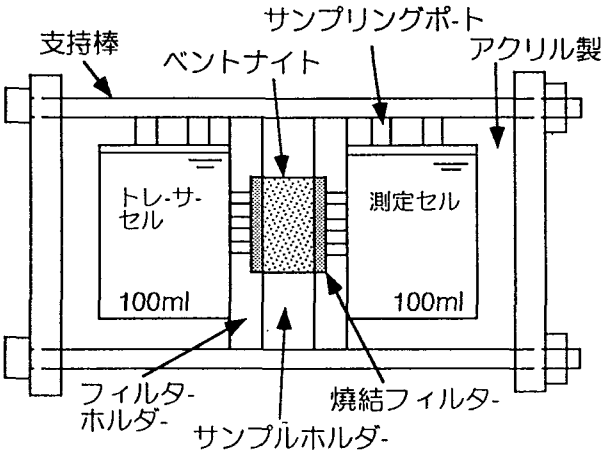


図14　緩衝材試験用拡散セル

み連結されている。ベントナイトは、前項でも記述したように含水すると膨潤する性質を有しているので、試料部はステンレスで製作されている。この試料部に直径20㎜、厚さ1～5㎜の円筒形状にベントナイトを所定の密度となるように充填し、含水させた。トレーサーセルにトレーサー溶液を、測定セルに間隙水を注入して実験開始とした。所定の期間ごとに測定セルよりサンプリングを行い、濃度を分析し、経時変化を求めた。濃度と時間との関係について、定常状態においては、濃度が時間に対して直線的に増加する。この傾きより実効拡散係数を求めた。

2）実効拡散係数の導出

媒体中の拡散による物質移動は、多孔質媒体に対するFickの法則の適用より実効拡散係数Deを用いて近似的に次のように表現されている。

$$\vec{J} = -D_e \,\mathrm{grad}\, Cp(t,X,Y,Z) \qquad (11)$$

ここで、

$$\mathrm{grad}\,\omega = i\frac{\partial \omega}{\partial X} + j\frac{\partial \omega}{\partial Y} + k\frac{\partial \omega}{\partial Z}$$

$\vec{J}$ ：多孔質媒体中の物質の流束（kg／m²s）

De：実効拡散係数（m²／s）

Cp(t,X,Y,Z)：核種またはトレーサー元素の間隙水中での濃度（kg／m³）

(11)式は三次元方向についてのFickの第一法則の一般式であるが、一次元については次のように表わされる。

$$F = -De\frac{\partial Cp(t,X)}{\partial X} \qquad (12)$$

ここで、

F　：フラックス（kg／m²s）

Cp：核種またはトレーサー元素の間隙水中での濃度（kg／m³）

DeとDp（間隙水中の拡散係数）との間には次の関係がある。

$$De = \varepsilon Dp \qquad (13)$$

(5)、(13)式を用いて(6)式は次のように書き換えられる。

$$\frac{\partial C(t,X)}{\partial t} = \frac{De}{\alpha}\frac{\partial^2 C(t,X)}{\partial X^2} \qquad (14)$$

$$\alpha = \varepsilon + \rho(1-\varepsilon)Kd \qquad (15)$$

ここで、

α：収着容量 (rock capacity factor)

(14)、(15)式に基づいて、初期および境界条件を与えると、任意の時間tにおける測定セル側の核種あるいはトレーサー元素濃度Ctは次のようになる[15]。

初期条件

$Cp(t,X)=0$、$t=0$、$0 \leqq X \leqq L$

境界条件

$Cp(t,X)=Co$、$t>0$、$X=0$

$Cp(t,X)=0$、$t>0$、$X=L$

$$Ct = \frac{ALCo}{V}\left[\frac{De}{L^2}t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \times \sum_{n=1}^{\infty}\left\{\frac{(-1)^n}{n^2}\exp\left(-\frac{De\,n^2\pi^2 t}{L^2\alpha}\right)\right\}\right] \qquad (16)$$

(16)式において、定常状態では近似的に指数項を無視することができ、次の式を得る[15]。

$$Ct = \frac{ALCo}{V}\left[\frac{De}{L^2}t - \frac{\alpha}{6}\right] \qquad (17)$$

ここで、

Ct ：任意の時間tの測定セル側の濃度（kg／m³）

Co：トレーサーセル側の濃度（kg／m³）

V ：溶液体積（m³）　　L ：試料の厚さ(m)

A ：試料の断面積（m²）

定常状態における測定セル側のトレーサー元素の任意の時間での濃度は(17)式によって与えられるので、時間と濃度との傾きより実効拡散係数を求めた。

3）実験結果および考察

図15に測定されたDeの密度依存性、表13にその結果を示す。各核種或いは元素ともベントナイト密度の増加と共に拡散係数は小さくなることが認められた。

ベントナイト中のイオンの拡散については様々な研究が行われてきているが、実効拡散係数では、カチオンの拡散係数は比較的大きく、アニオンは小さいという結果が観察されている。本研究の結果と比

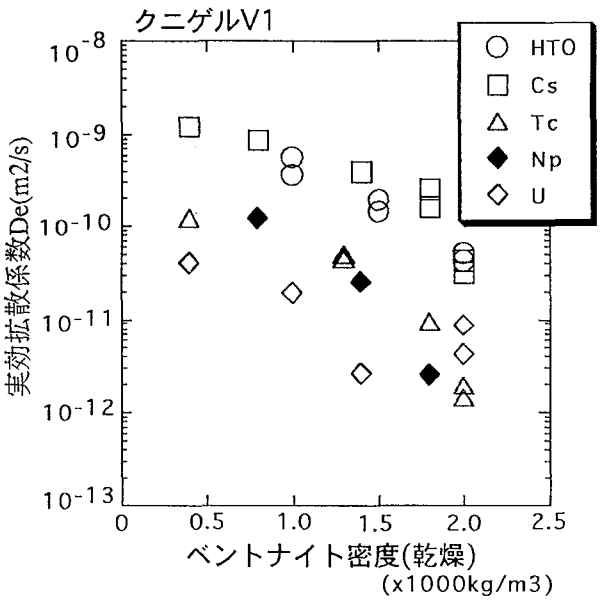


図15　実効拡散係数の密度依存性

較してみると同様の傾向があることがわかる。すなわち、CsはCs$^+$を形成し、HTOは中性種、Tc、Np、UはそれぞれTcO_4^-、$NpO_2CO_3^-$、$UO_2(CO_3)_4^{4-}$とアニオンを形成すると推定され、拡散係数の大きさは、カチオン、中性種、アニオンの順となっている。この理由は、カチオンは表面拡散(surface diffusion)による効果、アニオンは、イオン排除の効果というのが一般的な考察である。カチオンの拡散が表面拡散といわれている理由として、ベントナイトの表面が負に帯電しているため、カチオンのような陽イオンは表面付近に濃集しやすく、この表面付近のイオンが拡散することによって拡散係数に影響を与えると考えられているからである。逆にアニオンは、表面で反発を受けるため、表面付近は通りにくくなる。この表面における一般的な電気現象は、電気二重層理論として取り扱われている。

これについて、電気二重層理論に基づいたモデル化の検討を行った。

表13　実効拡散係数測定結果（m²／s）

充塡密度 (1000kg／m³)	0.4	0.8	1.0	1.3	1.4	1.5	1.8	2.0
HTO			3.6E-10 5.6E-10			1.4E-10 1.9E-10		4.2E-11 5.1E-11
Cs-137	1.2E-9	8.6E-10			3.9E-10		2.5E-10 1.6E-10	3.2E-11 4.3E-11
Tc-99	1.2E-10			4.4E-11 4.9E-11			9.3E-12	1.4E-12 1.9E-12
Np-237		1.2E-10			2.5E-11		2.5E-12	
U	4.0E-11		1.9E-11		2.6E-12			4.2E-12 8.6E-12

4）電気二重層理論に基づいたモデルの検討

①　モデル

GouyとChapmanは、界面で二重層を形成しようとする静電力とイオンの分布を均一にしようとする熱運動との釣合いを考えて拡散二重層の考えを提出した[25]。空間的に広がっているPotential分布ϕは次のように表わされる。

$$\nabla^2\phi=-\frac{4\pi}{\xi}\sigma \tag{18}$$

ここで、

ξ：誘電率（水：6.933×10^{-10} C/Vm）

σ：Potentialϕ点での体積電荷密度（C／m³）

一次元(無限平板)についての界面に法線方向に溶液バルクに向かってX軸をとると次のようになる。

$$\frac{d^2\phi}{dX^2}=-\frac{4\pi}{\xi}\sigma \tag{19}$$

熱運動を行う電荷Zeのイオンの位置X（電位ϕ）での濃度n(X)は次式のBoltzmann分布により与えられる。

$$n(X)=n_0\exp\left(-\frac{Ze\phi}{kT}\right) \tag{20}$$

ここで、

n(X)：濃度(イオン／m³)　Z：イオンの電荷数

n_0：溶液バルク中での濃度（イオン／m³）

e　：電子電荷（1.6×10^{-19} C）

k　：Boltzmann定数（1.38065×10^{-23} J/K）

T　：絶対温度(K)

σは⑳式に基づき次のようになる。

$$\sigma=\sum_i\left\{Z_in_ie\exp\left(-\frac{Z_ie\phi}{kT}\right)\right\} \tag{21}$$

⑲、⑳、㉑式より次のPoisson－Boltzmannの式を得る。

$$\frac{d^2\phi}{dX^2}=-\frac{4\pi}{\xi}\sum_i\left\{Z_in_ie\exp\left(-\frac{Z_ie\phi}{kT}\right)\right\} \tag{22}$$

対象Z－Z型電解質($Z_+=Z_-\equiv Z$、$n_+=n_-\equiv n$)において、㉒式は次のようになる。

$$\frac{d^2\phi}{dX^2}=\frac{8\pi ne}{\xi}\sinh\left(\frac{Ze\phi}{kT}\right) \tag{23}$$

Stern面(X＝δ)で$\phi=\phi_\delta$とし、$\delta \ll X$とすると、(23)式の解でϕは次のようになる。

$$\phi=\frac{2kT}{Ze}\ell n\left\{\frac{1+\Psi\exp(-\kappa X)}{1-\Psi\exp(-\kappa X)}\right\} \tag{24}$$

$$\Psi=\frac{\exp(Ze\phi_\delta/2kT)-1}{\exp(Ze\phi_\delta/2kT)+1} \tag{25}$$

$$\kappa^2=\frac{8\pi nZ^2e^2}{\xi kT} \tag{26}$$

(24)式は片面からのϕ分布を示しているが、圧密ベントナイト中ではこれらの面が多数存在すると考えられる。そこで、ベントナイトの一対の粘土片（層間距離：d、Stern面(X＝δ)で$\phi=\phi_\delta$）について(24)式を重合わせると次の解を得る（図16)。

$$\phi=\frac{2kT}{Ze}\left[\ell n\frac{1+\Psi\exp(-\kappa X)}{1-\Psi\exp(-\kappa X)}+\ell n\frac{1+\Psi\exp\{-\kappa(d-X)\}}{1-\Psi\exp\{-\kappa(d-X)\}}\right] \tag{27}$$

実効拡散係数Deは(13)式により与えられるが、さらに分解すれば次のようになる[26]。

$$De=\varepsilon Dp=\varepsilon\frac{\delta}{\tau^2}Do \tag{28}$$

収れん度δは、媒体表面の状態等によって遅延される相互作用度を表わす因子で、これに本モデルを適用した。すなわち、相互作用がなければ$\delta=1$であり、ϕ分布に依存せず、拡散種の間隙水中での濃度分布はバルクの濃度と等しいが、相互作用がある場合、ϕ分布にしたがって拡散種の分布が発生する。これは、バルク濃度に対して多く拡散種が間隙中に存在できれば有効に通過できる間隙割合が増加することを意味している。このδを間隙中での平均濃度に対するバルクでの濃度の比で表わした。

$$\delta=\frac{1}{no\,d}\int_0^d n(X)\,dX \tag{29}$$

イオンの自由水中の拡散係数Doは、Nernstの式（Nernst－Einsteinという場合もある）に基づき次式より求めることができる[27]。

$$Do=\frac{RT\lambda_o}{F^2Z} \tag{30}$$

ここで、

R　：ガス定数（8.314J/molK）

λ_o：限界当量イオン伝導率（㎠S/mol）

F　：Faraday定数（96493C/mol）

Z　：イオンの電荷数の絶対値

解析する際のパラメータの一つであるベントナイトの間隙幅は、図16のdに相当するものである。ベントナイトは層状体をなしている[28]ことから、比表面積と間隙率より平均層間距離を間隙幅とし、次の式で求めた。

$$d=\frac{2(\rho_t-\rho)}{1000\rho\rho_tS}=\frac{2\varepsilon}{1000S(1-\varepsilon)\rho_t} \tag{31}$$

ここで、

d　：平均層間距離(m)

ρ_t：ベントナイト真密度（2700kg／m³）

ρ　：ベントナイトかさ密度（kg／m³）

S　：ベントナイト比表面積（m²／g）

中野らによれば、モンモリロナイトの比表面積としてS＝810（m²／g）[28]といわれている。

②　解析条件

表14に解析条件を示す。各密度に対して各イオンの電荷数に対する実効拡散係数をそれぞれ求めた。ここで、前提条件として、各イオン半径は考慮せず、点電荷であるとした。

③　解析結果

図17に解析結果と実測値を示す。点線あるいは実線は解析値を示す。図17に示すように、解析値についてもカチオンとアニオンの差が認められており、その傾向は実測値と同様に、拡散係数が、カチオン＞中性種＞アニオンの順となっている。定性的には一致していることが認められた。

解析値が実測値より大きめになっている理由としては、電粘性効果による遅延を考慮していないため

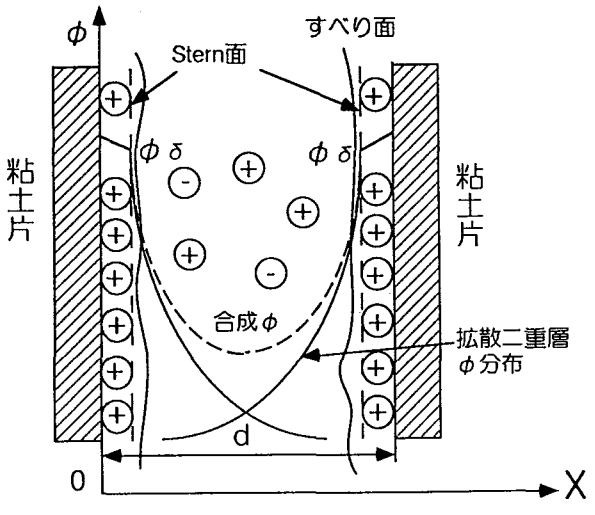


図16　電気二重層内のPotential分布と電位の合成概念

表14　電気二重層理論による解析条件

パラメータ		数値等	備考
表面電位 ϕ(mV)		−57.6	クニゲルV1のゼータ電位測定結果より算出
間隙水溶液の型		1：1	Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}を考慮 間隙水組成については表12参照
屈曲度 τ^2		HTOの拡散実験の値より算出	表10参照
イオンの電荷数 Z	Cs	+1	Cs^+
	Tc	−1	TcO_4^-
	Np	−1	$NpO_2CO_3^-$
	U	−4	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
自由水中のイオンの拡散係数Do(m^2/s)	Cs	2.1E-9	Nernstの式に基づいて算出
	Tc	2.0E-9	Cs, Tc, U：実測値有[17,29]
	Np	8.5E-10	NpはUをアナログとした
	U	8.5E-10	

と考えられる。これは、間隙水中で電位分布が生じることによって発生する粘性分布であり、これを考慮することによってより実測値を説明できるものと考えている。

3.2　岩石中の核種の拡散挙動

(1)　岩石の間隙率測定

1）実験手順および条件

間隙率は、次に示す2つの方法により測定した。

①　水中飽和法(1)

蒸留水による水中飽和法により測定した。岩石試料（コア状）を減圧容器中に蒸留水とともに入れ、吸引ポンプにて気泡を除去しながら、約30Torrの減圧下で含水させた。定期的に岩石を取り出し、表面水を拭き取って重量を測定し、蒸留水が岩石を満

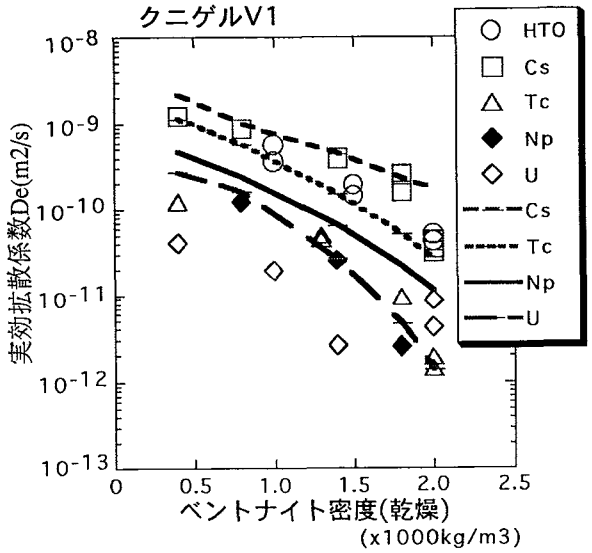


図17　実効拡散係数の解析値と実測値の比較

たし、含水重量に変化がなくなるまでこの作業を繰り返した。飽和になった岩石を水中に沈め、水位の差より岩石の体積を測定した。その後、110℃の恒温槽中で乾燥させ、重量が一定となるまで乾燥させた。

岩石の間隙率は、全体積に対する間隙の体積で定義されている[30]。したがって、岩石試料の体積と蒸留水の飽和重量より、以下の式より間隙率を求めることができる。

$$\varepsilon=\frac{M_1-M_2}{\rho_W V}\times 100(\%) \tag{32}$$

ここで、

M_1：含水飽和時の岩石重量(g)

M_2：乾燥時の岩石重量(g)

V　：岩石体積（m^3）　　ρ_W：蒸留水密度

②　水中飽和法(2)

測定試料は、拳大の大きさに切り出したものを使用した。各岩石試料の自然状態の重量を測定し、蒸留水中に48時間浸水させ、湿潤状態として水中重量を測定した。次に、表面水を拭き取り、その重量を測定した。その後、105℃の恒温槽中で約24時間乾燥させた後重量を測定した。この場合の岩石の間隙率は次の式により求めることができる。

$$\varepsilon=\frac{W_1-W_3}{W_1-W_2}\times 100(\%) \tag{33}$$

ここで、

W_1：湿潤状態の空中重量(g)

W_2：湿潤状態の水中重量(g)

W_3：乾燥状態の空中重量(g)

2）測定結果および考察

表15に各岩石に対する間隙率の測定結果を示す。両測定方法による間隙率は良好な一致を示した。比較的良く測定されている稲田産の花崗岩については、εとして1％前後の値が報告されている[31,32]。また、その他の岩石についても産地は異なるものの1～2％[33,34]であり、同様な値であった。しかし、凝灰岩については、本測定では56％と大きく、既存の文献データ（(31)～34)）値である約25％と異なっている。これは、本実験で用いた岩石が未固結であったためと考えられる。

(2)　岩石中の核種の定常拡散実験

1）実験手順および条件

実験はThrough－Diffusion法により行った。図18に岩石用拡散セルを示す。構造は緩衝材中の核種

表15　岩石の間隙率測定結果

岩石名	産　地	水中飽和法(1)			水中飽和法(2)		間隙率平均 ε(%)
		試験数	間隙率 ε(%)	平均値 ε(%)	試験数	間隙率 ε(%)	
花崗閃緑岩	群馬県勢多郡沢入	3	0.91 1.14 0.91	0.99	1	0.57	0.88
泥　岩	宮城県登米郡	3	0.91 0.56 0.75	0.74	1	0.74	0.74
玄武岩	長崎県北松浦郡	2	2.37 2.75	2.56	1	1.13	2.08
凝灰岩	岐阜県東濃鉱山	3	53.8 58.5 55.6	56.0	1	55.7	55.9
流紋岩	岐阜県恵那市	2	0.94 0.77	0.86	1	0.8	0.84
斑レイ岩	福島県田村郡船引町	3	0.8 0.83 0.71	0.78	1	0.26	0.65
緑色片岩	徳島県三好郡	4	0.65 0.58 0.7 0.72	0.66	1	0.73	0.68
砂質片岩	徳島県三好郡	3	1.3 1.04 1.3	1.21	1	1.78	1.56
泥質片岩	徳島県三好郡	4	1.67 1.55 1.29 1.51	1.51	1	1.30	1.24

の定常拡散実験用拡散セルと同様であるが、岩石はベントナイトとは異なり膨潤しないので、これを抑えるためのホルダーはなく、セル本体もアクリル製である。直径30㎜、厚さ5㎜の円盤状に加工された岩石試料は、アクリル板に樹脂系充填剤で固定した。表16に実験条件を示す。実験前にあらかじめ岩石は蒸留水で飽和させておき、トレーサーセルにトレーサー溶液を、測定セルに蒸留水を注入して実験開始とした。所定の期間ごとに測定セルよりサンプリングを行い、濃度を分析し、経時変化を求めた。実効拡散係数は、定常状態における時間に対する濃度の傾きより(17)式に基づいて求めた。また、みかけの拡散係数についても解析的に求めた。

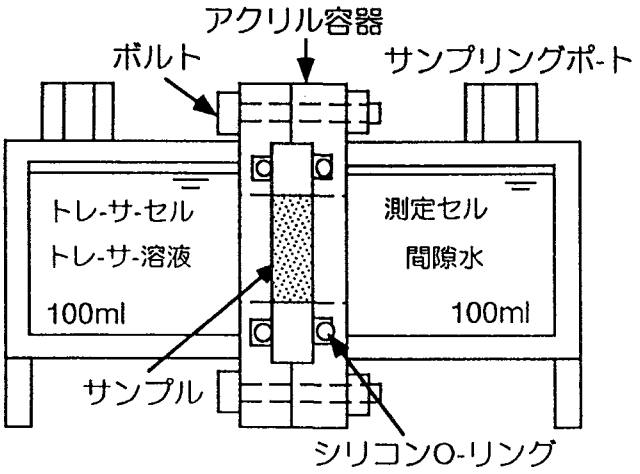


図18　岩石拡散実験用拡散セル

表16　岩石中の核種の定常拡散実験条件

岩　種	花崗閃緑岩
トレーサー溶液	Cs, Ni, Sm(CsCl, $NiCl_2$, $SmCl_3$を混合)
濃　度	0.1(mol/l)（各電解質溶液）
温　度	20℃
雰囲気	大気下
pH	6(測定値)
間隙水	蒸留水

非定常状態における岩石間隙水中の濃度分布は、(14)式により、フラックスは(12)式により表わされる。

ここで、次に示す初期および境界条件を与えることにより、時間に対する測定セル内のトレーサー濃度を求めることができ、この関係が実測の経時変化と合うようにみかけの拡散係数をパラメータにフィッティングにより求めた。

初期条件

$$Cp(t,X)=0、\ t=0、\ 0<X\leqq L$$

$$Cp(t,X)=Co、\ t=0、\ X=0$$

境界条件

（トレーサーセル側濃度）

$$\frac{\partial Cp(t,X)}{\partial t}=De\frac{A}{V}\frac{\partial Cp(t,X)}{\partial X}\Big|_{X=0,\,t>0} \tag{34}$$

（測定セル側濃度）

$$\frac{\partial Cp(t,X)}{\partial t}=-De\frac{A}{V}\frac{\partial Cp(t,X)}{\partial X}\Big|_{X=L,\,t>0} \tag{35}$$

2）実験結果および考察

表17に測定された実効拡散係数およびみかけの拡散係数を示す。実験期間中は、トレーサーセル側の各元素の濃度は一定値を示し、セル壁への吸着の影響は認められなかった。また、実験期間を通してpHは6であった。各元素間で拡散係数には大きな差は認められなかった。各元素のイオン形は、pH6ではそれぞれ、Cs^{+}、Ni^{2+}、Sm^{3+}であると推定さ

表17　花崗閃緑岩中の各イオンの拡散係数

イオン	実効拡散係数 De(m²/s)	みかけの拡散係数 Da(m²/s)
Cs^{+}	1.4E-12	1.0E-11
Ni^{2+}	5.7E-13	1.0E-11
Sm^{3+}	5.7E-13	1.0E-11

れる。Smは、pHが7付近では$Sm_2(CO_3)_3$と溶解度が小さい炭酸化合物を生成する可能性があるが、本実験では、溶解度、pHの両面からもSm^{3+}と考えられた。また、花崗岩の間隙幅は10 μm～10nmであり、それ以下の間隙はほとんど存在しないと報告がある[31]。各イオン半径は、Stokes半径で1.2～1.7Å、結晶半径で0.7～1.9Åの範囲であり、間隙幅と比較して小さい。よって、ベントナイトとは異なり、電気化学的相互作用は小さいと考えられる。

そこで、間隙率および屈曲度等の幾何学的因子を考慮して実効拡散係数の推定を行い、実測値と比較した。実効拡散係数と幾何学的因子との関係は㉘式により示される。筆者らは、花崗閃緑岩の間隙率εおよび屈曲度τ^2をそれぞれ平均値で0.88%、32.9と報告している[35]。また、電気化学的相互作用は小さいとして考えると$\delta=1$とおくことができる。自由水中の拡散係数は、無限希釈溶液であれば㉚式のNernstの式を用いることができる。本来、この溶液はCs、Ni、Sm、Clの共存系であることからcounter ionを考慮しなければならない。

二元素系電解質の拡散についての自由水中の拡散係数は、Nernst—Hartleyによって次のように与えられている[36]。

$$Do=\frac{RT}{F^2}\frac{\nu_+ + \nu_-}{\nu_+ Z_+}\frac{\lambda_+\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \qquad (36)$$

ここで、

ν：活量(mol/l)

λ：限界当量イオン伝導率（㎠S/mol）

しかしながら、本実験のような多イオンが共存する場合においては、㊱式を用いることができない。Nernstの式とNernst－Hartleyの式より求まる拡散係数Doには大きな差はなく、例えば、NaClの電解質の無限希釈状態での拡散係数は$Do=1.6\times10^{-9}$（㎡／s）に対し、Na^+、Cl^-の個々の無限希釈状態での拡散係数はそれぞれ、$Do=1.3\times10^{-9}$、2.0×10^{-9}（㎡／s）である。このような理由により、㉚式に基づいて各イオンのDoを求めた。これより求まったDoを㉘式に代入し、推定した実効拡散係数を表18に示す。これらの値を実測値と比較した結果、おおむね一致している。このことは、岩石中のイオンの拡散係数は、岩石の幾何学的因子によりほぼ説明できることを示唆している。

表18　推定した実効拡散係数と実測値の比較

イオン	自由水中の拡散係数 Do(㎡/s)	実効拡散係数 (㎡/s)（推定値）	実効拡散係数 (㎡/s)（実測値）
Cs^+	2.1E-9	5.6E-13	1.4E-12
Ni^{2+}	1.4E-9	3.7E-13	5.7E-13
Sm^{3+}	1.8E-9	4.8E-13	5.7E-13

4. おわりに

4.1 結論

(1) ベントナイト中の核種の吸着挙動

① Csの吸着実験より、Csの分配係数はCs濃度や共存イオンの濃度が増加すると低くなることが確認された。また、実験前後の溶液中の陽イオン濃度が変化することが確認された。

解析を行った結果、陽イオン交換性の核種は、陽イオン交換モデルによって、実験結果を説明できることがわかった。ただし、厳密には陽イオン交換以外での吸着現象も考慮すべきであると考えられる。また、計算に用いたイオン交換平衡定数は、その算出に用いる実験データによって若干異なるため、詳細な検討が必要であると考えられる。

② Seのベントナイトおよびその構成鉱物への吸着率のpH依存性を測定した結果、Seはベントナイト、石英、モンモリロナイト、アルバイト、カリウム長石にはほとんど吸着せず、黄鉄鉱、α—FeOOHにはpH＜8で高い吸着率を示すことが確認された。これらの挙動は固相の等電点と関係があり、等電点の低い鉱物へはSeはほとんど吸着しないことが推定された。

表面錯体モデルを用いてベントナイトおよび鉱物の吸着挙動を解析した結果、黄鉄鉱については変質層を形成するα—FeOOHを収着媒体と考え、ベントナイトについては構成鉱物である黄鉄鉱を吸着媒体と仮定したモデルを用いた解析で実験値をよく説明しうることがわかった。これらの結果から、鉱物中のFeOH基はSeO_3^{2-}については有効な吸着サイトであることがわかった。しかし、今回実験を行った鉱物ではSiOH基とAlOH基にはSeO_3^{2-}は吸着サイトとして寄与しないことがわかった。

③ Pu、Amのベントナイトへの分配係数をpH 4－10の範囲で測定した。PuとAmの分配係数は、実験を行ったpH範囲で10^0～10^2㎥／kgであった。PuとAmの吸着挙動については、支配的と考えられる陰イオン化学種よりも、それぞれの陽イオン化学種とベントナイト中の陽イオンとのイオン交換を仮定してモデル化を行った方が、実験結果を説明できることがわかった。これらの結果から、Pu、Amのように陰イオンが支配的でも陽イオンが有意に存在しうる核種の吸着挙動には、陽イオンの挙動が重要となることが考えられる。

(2) ベントナイトおよび岩石中の核種の拡散挙動

① 緩衝材の候補材であるベントナイト中のHTO、^{99}Tc、^{137}Cs、^{237}Np、^{241}Am、Seのみかけの拡散係数を間隙水飽和状態で、密度をパラメータに測定した。その結果、拡散係数は、密度の増加に伴って減少した。Tc、Se、Np、Amは間隙水中でアニオンを形成し、イオン排除の効果によって遅延されるとともに、NpおよびAmはベントナイトへの吸着により、より大きく遅延されるものと考えられる。また、Csは、ベントナイトの層間イオンであるNaとの交換により吸着されることによりベントナイト中で遅延されることがわかった。

② ベントナイト中のHTO、^{99}Tc、^{137}Cs、^{237}Np、Uの実効拡散係数を間隙水飽和状態で、密度をパラメータに測定した。その結果、拡散係数は、密度の増加に伴って減少した。間隙水中でHTOは中性種、Csはカチオン、Tc、Np、Uはアニオンを形成すると考えられ、拡散係数の大きさは、カチオン＞中性種＞アニオンの順となっていた。カチオンは表面拡散、アニオンはイオン排除の効果によると考えられるが、この現象について電気二重層理論に基づいたモデル化の検討を行った。その結果、実測値との比較において、拡散係数は、カチオン＞中性種＞アニオンの順となっており、密度依存性とともに定性的には一致していた。

③ 花崗閃緑岩中のCs、Ni、Smの実効拡散係数およびみかけの拡散係数を間隙水飽和状態で測定した。実効拡散係数は、間隙率、屈曲度の幾何学的因子およびNernstの式より求めた自由水中の拡散係数を用いて推定した値と実測値がおおむね一致した。このことから、岩石中のイオンの拡散は幾何学的因子により説明できることがわかった。

4.2 今後の予定

ベントナイト中の吸着については、未測定元素について分配係数データを取得するとともに、イオン交換モデルあるいは表面錯体モデルに基づいた解析を行う。また、拡散係数より求められた分配係数を比較し、モデルの妥当性を検討する。

ベントナイト中の拡散については、未測定元素について拡散係数データを取得するとともに、電気二重層理論に基づいて電粘性効果を考慮した実効拡散係数推定のためのモデルを構築し、バッチ法より得られた分配係数を用いてみかけの拡散係数のモデル化の検討を行う。

岩石中の核種の拡散については、他の岩種についても拡散係数のデータを取得するとともに、間隙の比表面積、細孔径分布の測定を行い、バッチ法による吸着実験で岩石の表面積を補正して求めた分配係数と拡散実験より得られた分配係数を比較検討する予定である。

4.3 謝辞

本研究を行うにあたり、ベントナイト中の拡散実験の実施に際しては、地層処分開発室の小原幸利氏、乾真一氏、西川義朗氏、内舘信幸氏に御協力を頂いた。またHTOの分析にあたっては、再処理技術開発部プロセス分析開発室の方々に御協力を頂いた。なお地層処分開発室の芦田敬氏、油井三和氏、吉川英樹氏には貴重な御助言を頂いた。以上の方々に心より感謝致します。

参考文献

1) 澁谷朝紀、油井三和他、「Seの岩石および鉱物への収着挙動に関する研究」、(1994).
2) Shibutani, T., Yui, M. et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.333、p719－730 (1993).
3) Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. et al. PHREEQE－A computer program for geological calculation, U.S. Geological Survey, Walter－Resources Investigations 80－96 (1980).
4) Cross, J. E., Ewart, F.T. et al., Thermochemical modelling with application to nuclear waste processing and disposal AERE－R12324 (1987).
5) Rai, D., Strickert, R.G. et.al., et al. Am(III) hydrolysis constants and solubility of Am(III) hydroxide, Radiochimica Acta., 33、201－206 (1983).
6) 白水晴雄、粘土鉱物学－粘土鉱物科学の基礎－朝倉書店 (1988).
7) Wanner H., Modelling interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuclide speciation, EIR bericht Nr.589 (1986).
8) Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley－Interscience, New York (1990).
9) Papelis, C., Hayes, K.F. et al., HYDRAQL: A Program for The Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface－Complexation Modeling of Ion Adsorption at The Oxide/Solution Interface, Technical Report No. 306 (Environmental Engineering and Science, Department of Civil Engineering, Stanford University, CA (1988).
10) 動燃事業団、「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書－平成３年度－」、PNC TN1410 92－081 (1992).
11) 動燃事業団、「地層処分研究 2．性能評価研究２－２ニアフィールド研究(2)ベントナイトの化学的緩衝性および核種との相互作用に関する研究」動燃技報、№85、p34 (1993).
12) 佐藤治夫、澁谷朝紀他、「花崗閃緑岩中のCs、Ni、Smの拡散機構に関する研究」、日本原子力学会1993秋の大会、神戸商船大、M29、(1993).
13) 例えば、B. Torstenfelt, K. Andersson et al., Diffusion Measurements in Compacted Bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.Vol.6、p295－302 (1981).
14) 伊藤雅和、岡本真由美他、「ベントナイトの鉱物組成分析」、PNC TN 8430 93－003 (1993).
15) Crank, J., The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford (1975).
16) Muurinen, A. Rantanen,J. et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.50、p 617－624 (1985).
17) 化学便覧、基礎編II、改定２版、p604 (1975).
18) Sato,H., Ashida,T. et al., Journal of Nuclear Science and Technology, 29(9)、873－882 (1992).
19) Mackinley,I.G. and Hadermann,J. NAGRA Technical Report NTB 84－40 (1984).
20) 佐藤治夫、内舘信幸他、「ベントナイト中のSeのみかけの拡散係数測定および電気二重層理論によるモデル化」、日本原子力学会1994春の年会、筑波大、B30、(1994).
21) Brandberg,F. and Skagius,K. Technical report SKB 91－16 (1991).
22) 澁谷朝紀、吉川英樹他、「CsおよびSeのクニゲルV１への収着挙動に関する研究」、日本原子力学会1992秋の大会、名古屋大、F45、(1992).
23) Sato,H., Ashida.T., et al., Study on Retardation Mechanism of ^{3}H, ^{99}Tc, ^{137}Cs, ^{237}Np and ^{241}Am in Compacted Sodium Bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.294、p403－408 (1993).
24) 例えば、喜多治之、岩井孝幸他、花崗岩および凝灰岩間隙水中のイオンの拡散係数の測定、応用地質30巻２号、p26－32 (1989).
25) 北原文雄、渡辺昌、界面電気現象－基礎・測定・応用－、共立出版、p30－33 (1972).

26) 例えば、Skagius,K. and Neretniekes,Z. Diffusion in Crystalline Rock of Some Sorbing and Nonsorbing Species, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.11、p509－518（1982）.
27) Robinson,R.A. and Stokes,R.H. Electrolyte Solutions, The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes, London Butter Worths, p317（1959）.
28) 中野政詩、土の物質移動学、東京大学出版会（1991）.
29) 佐藤治夫、油井三和他、「TcO_4^-イオンの無限希釈溶液中の拡散係数の電気伝導率に基づく評価」、日本原子力学会1992春の年会、京都大、H18、（1992）.
30) Monicard, R. P., Properties Rocks: Core Analysis, Editions TECHNIP（1980）.
31) 西山勝栄、中嶋　悟他、「岩石間隙水中のイオンの拡散係数と間隙の性質」、鉱山地質、40(5)、p323－336（1990）.
32) 鈴木隆治、中嶋　悟他、「花崗岩中における物質移動経路としての微小間隙の存在状態」、鉱山地質、39(6)、p349－354（1989）.
33) 地学事典、増補改訂版、平凡社（1981）.
34) 山口梅太郎、西山裕一、岩石力学入門第二版（1987）.
35) 佐藤治夫、油井三和他、「岩石の間隙構造に関する研究」、PNC TN 8410 92－222（1992）.
36) 玉虫伶太、電気化学、p70（1974）.
37) Stammose,J., Pitsch,J.Ly,H. et al., Sorption mechanism of three actinides on a clay mineral. Applied Clay Science, vol.7、p225－238（1992）.
38) Kato,H., Muroi,M. et al., Estimation of Effective diffusivity in compacted bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (to be published in 1994).
39) Felmy,A.R., Rai,D., et al., The solubility of $AmOHCO_3$(c) and the aquious thermodynamics of the system $Na^+ - Am^{3+} - HCO_3^- - CO_3^{2-} - OH^- - H_2O$, Radiochimica Acta,50、p193－204（1990）.

技術小論

高速炉の熱流動現象のシミュレーションとモデル実験

佐藤和二郎

大洗工学センター安全工学部

資料番号：91－6

Simulation of Thermohydraulic Phenomena and Model Test for FBR

Kazuziro Satoh
(Safety Engineering Division, O-arai Engineering Center)

高速炉の主要な熱流動現象とそれらのモデル実験に対するこれまでの考え方を整理するとともに、計測技術および計算科学に関する最近の成果を紹介する。実用化段階の高速炉では、より一層の経済性と安全性の向上を図る設計の最適化が重要であり、計算科学的手法をプラント設計および安全評価に活用することが不可欠である。計算科学では実験の大部分がシミュレーション解析で代替される。超音波によるナトリウム中計測技術と超並列計算機による数値シミュレーション技術の高度化は、計算科学的手法の実現のための基盤技術として重要である。

1.　はじめに

高速炉プラント内の熱流動は、種々の形状および境界条件下で様々な素過程が複合した現象である。このような三次元の複雑な熱流動特性の評価について、従来は解析手法による予測が困難であったことから、複合現象をできるだけ忠実に再現することを念頭においたモデル実験が行われてきた。モデル実験で得られたデータは、現象の把握、実機評価、解析コードの工学モデルの構築および検証に用いられた。

一方最近のコンピュータは、超並列化および大容量化によりその性能向上が著しい。わずか18年前の1976年クレイ社発売のスーパーコンピュータ:CRAY－1の性能に対して、1994年動燃に導入された同社の並列コンピュータ：T3Dの最大演算速度および主記憶容量は、ともに1,000倍程度に向上している。1桁当たりの性能向上に要した期間はわずかに6年程度であり、その勢いは今後さらに加速される傾向にある。

コンピュータ性能の著しい向上は、計算科学による非線形現象の解明を可能としている。航空工学、気象予知、構造工学、量子力学等の種々の分野においては、計算機の利用技術の発達とあいまって、すでに目覚ましい成果が挙げられつつある。計算流体力学の分野でも、複雑形状の扱いや乱流モデルの普遍性等に関する地道な研究により、ある程度のレベルに到達している。しかしながら、現象が複雑で数多くの方程式を扱う必要があるとともに、計算機能力自体の限界から、現象の理解や設計の補助的手段として利用されているのが現状である。現在のスーパーコンピュータの1,000倍の能力があれば、実際の原子炉内における熱流動現象を正確にシミュレーションすることが可能になるといわれている。これにより、多大な費用と長い期間を必要とする大型モデル実験の大部分を代替することも期待できる。

本報告では、モデル実験と数値シミュレーションに関するこのような状況を踏まえ、高速炉の主要な熱流動現象とそれらのモデル実験に対するこれまでの考え方を整理するとともに、最近の計測技術および数値解析に関する成果を紹介して、今後の熱流動シミュレーションの在り方と熱流動モデル実験の活用方策を提言する。

2.　高速炉プラント内の熱流動現象

原子炉容器を一例として、高速炉プラントにおいて重要な熱流動現象を図1に示す。炉容器内には燃料集合体、炉心支持構造、炉心上部機構、出入口配管等、種々の形状および大きさの要素が組み込まれ

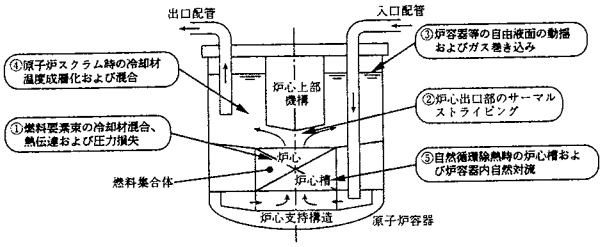


図１　原子炉容器内における重要な熱流動現象

ている。冷却材が通過するこれらの要素の流路幅は、燃料要素束や炉心槽で数㎜、炉心出口部で100～200㎜、および炉容器で10ｍ程度と広い範囲にわたる。このため炉内流動で模擬すべき現象は様々であり、そのスケール範囲も非常に広い。炉容器内の熱流動現象は、図中の①～⑤に示したいくつかの現象が複合した結果として現れるので、モデル実験や解析で現象をシミュレーションする際には、注目する現象と他の現象との相互作用への配慮も必要とされる。

実用化段階の高速炉では、より一層の経済性および安全性の向上を図ることが不可欠である。熱流動の分野では、燃料の高燃焼度化によるスウェリングの増大に対応した燃料要素束内の熱流力特性評価手法の高度化や、原子炉容器の小型化における熱過渡やガス巻き込みに対する炉内構造の最適化、さらに受動的安全特性の評価においては、定格運転時および過渡的における炉心槽内の燃料集合体間ギャップ流れ（インターラッパフロー）を含む炉心部熱流動挙動の把握等が重要である。これらの現象に対する理解を深め、適切な安全裕度を有する合理的な設計および安全評価手法を高度化するには、計算科学の進展を前提としたモデル実験と数値解析との新しい関係を構築する必要がある。

3.　従来のモデル実験の考え方

熱流動現象は種々の素過程の複合現象として現れる。そのような複合現象を炉外実験で模擬するには、作動流体が同じでかつ実寸大のモデルを用いることが理想的である。しかし、予算、期間、人員、製作、測定等の制約により、特別の場合を除き、同じ作動流体を用いた実寸大のモデル実験が実施されるのは稀である。現実的には、注目する現象を支配する物理量や物性値の検討に基づいて、作動流体、スケール、モデル形状等を選択し、現状の測定技術や解析手法のレベル、結果の反映先を考慮して、種々の実験（基礎実験、要素実験、モックアップ実験等）が行われる。

高速炉の熱流動実験の作動流体には、ナトリウム以外に水や空気が用いられる。空気は炉心出口部における冷却材温度ゆらぎ（サーマルストライピング）のような比較的高流速で熱と流れがカップリングした現象を模擬する場合（乱流場で流体の熱伝導と粘性との関連性を模擬したい場合）を除き、高速炉の熱流動実験にはあまり用いられない。

水は粘性が約２倍、比重量が約1.2倍、表面張力が約1/2.5と比較的ナトリウムに近いため、流動的な面からは理想的なナトリウムの模擬流体である（水は常温、ナトリウムは500℃の場合）。流動特性を模擬する上で重要な、流体の慣性力（流速）と粘性力との関係は、流速と大きさが同じモデルの場合、水を80℃程度に熱することにより、約400℃の高温ナトリウムとほぼ一致させることが可能である。このため種々の構成要素の流動抵抗、強制循環時の流量配分、自由液面挙動、ガス巻き込みのような、熱が関係しない流動実験の作動流体には、多くの場合、水が用いられる。

炉心部や伝熱管の熱伝達特性の評価では、構造材表面近傍のきわめて薄い流体層における熱伝導というミクロな現象が重要であることから、作動流体にナトリウムを用いるとともに、実寸大の燃料ピンや伝熱管モデルを使用することが一般的である。水の熱伝導度はナトリウムの約1/100以下であるため、熱の流れの把握が重要な熱伝達特性実験の作動流体に水は適さない。

構造物の熱荷重評価のために流体中のマクロな温度分布を模擬するには、流れによる熱輸送量と熱伝導による熱輸送量との比を合わせる必要がある。作動流体に水を用いる場合には、1/20程度の小さなスケールのモデルが適している。ただし、モデルのスケールが小さく、かつ内部の流速がきわめて小さくなると、流れの様相そのものが実現象と異なるようになり、目的とする温度分布を模擬できなくなることに注意する必要がある。一方、作動流体にナトリウムを用いる場合には、小さな縮尺モデルでは現象が熱伝導支配となり、温度分布の模擬性が悪くなるので、少なくとも1/4～1/3スケール以上の比較的大きなサイズのモデルを用いる必要がある。

作動流体やスケールが異なるモデル実験の場合は、実験結果からそのまま実現象を予測することが困難な場合が多い。これには作動流体やスケールの異なる複数の実験を実施し、工学モデルの適用性を確認した上で、解析コード等により予測するのが一

般的である。

4.　シミュレーション技術の高度化

4.1　シミュレーション実験

シミュレーション実験では、作動流体やモデルスケールの適切な選択とともに、計測技術の高度化を図り、解析コードの検証ニーズに合致したより詳細かつ精度の高い実験データを取得する必要がある。ここでは計測技術の高度化の一例として、超音波流速分布測定装置(UVP:Ultrasonic Velocity Profile Monitor)[1]による実験結果を紹介する。

UVPは図2に示すように、超音波トランスデューサから発信した超音波パルスを、流体中の微粒子で反射させ、その発信時刻と反射時刻の時間間隔とドップラー現象によるパルス周波数の変化を検出して、ビーム方向の流体流速を測定する装置である。最大128点の位置の流速を37～135msecのサンプリング間隔で計測可能であり、従来の流速測定では困難であった局所的な渦の移動速度等、不安定かつ複雑な流れの様子を把握することができる。原理的には不透明なナトリウムに対しても適用でき、トランスデューサは流れの障害物にならない流体隔壁の外側に設置可能である。また、測定原理が単純であることから、トランスデューサを複数配置することにより、二次元／三次元の流速分布測定が可能である。UVPについてはナトリウムへの適用を目指して、400℃以上の環境で使用可能な高温用トランスデューサの開発を進めている。

図3にUVPによる流速分布測定結果を示す。実験装置は、作動流体に水を用いており、集合体出口

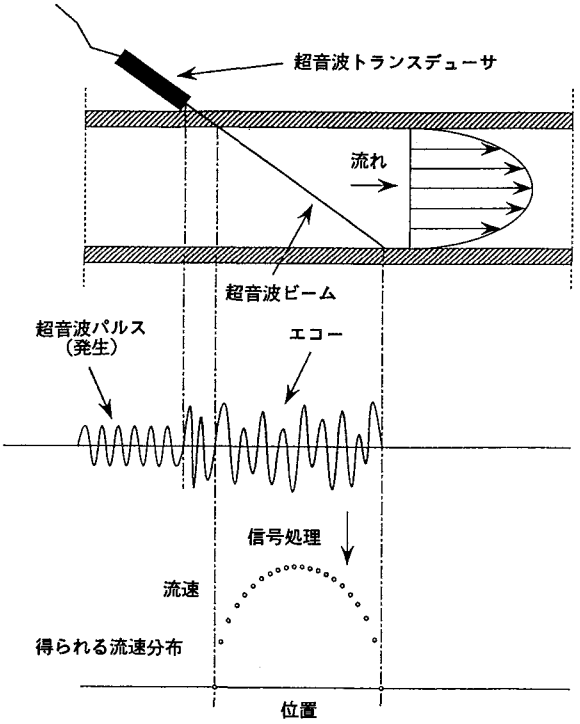
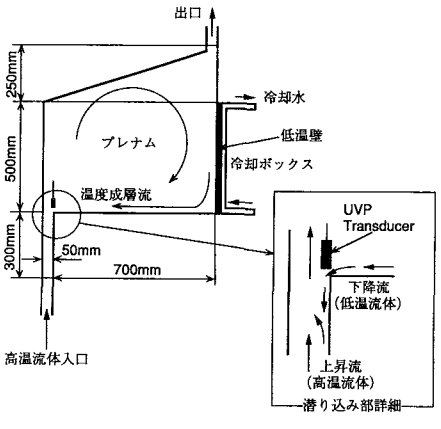


図2　超音波流速分布測定装置(UVP)の動作原理

部を模擬した矩形の高温流体入口流路とその上部に接続した平板状プレナム、炉内冷却器を模擬した低温壁からなる。高温流体は実験装置の下部から一定流量で供給され、プレナムを経て出口部より流出する。一方、低温壁で冷却された流体はプレナム下部を流れ、ある条件下（高温流体と低温流体の温度差や上昇流流速）で、高温流体流路に潜り込む。自然



炉心出口部の潜り込み流れの模擬実験装置

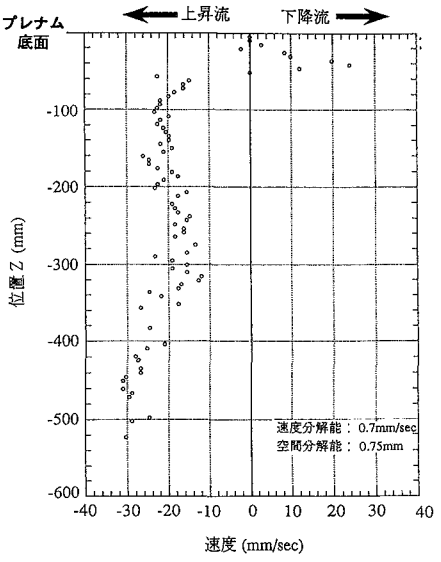


図3　UVPによる潜り込み流れの測定結果

循環除熱時の集合体出口部にこのような潜り込み流れが生じると、当該集合体の流量減少や燃料要素束内に局所的な温度上昇を引き起こす可能性が考えられるため、今後、高速炉の受動的な安全機能として自然循環除熱の積極的な活用を図るには、その発生条件や潜り込み深さに関する知見が必要である。

潜り込み流れは時間的および空間的に不規則な流れであるため、従来の計測方法ではその特性を定量的に捉えることが困難であったが、UVPにより潜り込み発生時の垂直方向流速成分の時間変動を測定できた。図3の右側は潜り込み現象が発生した時の瞬間流速分布を示している。図より、低温流体の潜り込みはプレナム底面より約60㎜下方まで到達していることがわかる。本測定結果は、同時に測定した熱電対による流体温度の測定結果から求めた潜り込み深さと良く一致した。

ナトリウム熱流動実験の計測手段としては、熱電対が広く用いられている。しかし、現象理解やコード検証のために重要な流速の測定については、有効な方法がないのが現状である。ここで紹介したUVPは現状では水等の100℃程度までの低温の作動流体中でしか使用できないが、原理的には高温ナトリウムにも適用可能であり、最近の高温用半導体技術を活用した高温用トランスデューサの開発や多次元計測用信号処理技術の開発を進め、今後の計算科学的手法の検証実験に不可欠となる実用的なナトリウム中流速測定技術を確立する必要がある。その他の超音波を利用した計測技術については、ナトリウム中可視化装置(USV:Under Sodium Viewer)や流量計が実用段階にあり、温度、ボイド率、気泡および自由液面挙動測定への応用が新しい測定技術として期待される。

4.2　シミュレーション解析

計算科学によるシミュレーション解析の一例として、高速炉の炉心出口部での冷却材の混合過程で生じる温度ゆらぎが、構造材の表面に達するまでに、そのゆらぎ振幅が減衰していく様子を、乱流直接シミュレーションコード：DINUS−3を用いて解析した結果を紹介する。DINUS−3では精度の高い詳細な数値解析における問題（計算誤差の蓄積、数値振動の発生、計算時間の長期化等）を、高精度数値解析法および定性推論によるファジィコントローラを新たに開発することにより解決している。

作動流体が水およびナトリウムの場合の温度ゆらぎ解析結果を図4に示す。解析対象とした実験は、炉心出口部を模擬した2本のノズルから、それぞれ高温流体と低温流体とをジェット状に噴出させ、ノズルの下流側38㎜の位置に設置した平板表面近傍における流体の温度ゆらぎを測定したものである。図の縦軸は、ノズル出口部における高温流体と低温流体との温度差で規格化した流体温度で、平板表面からの距離は2㎜の位置である（ノズルの下流側36㎜）。これらの温度ゆらぎを比較すると、ナトリウムの場合は水に比べ、振幅が小さくかつ高周波数成分が少ない。これはナトリウムの高い熱伝導度により流体混合過程での減衰が大きいためである。表1に解析で求めた温度ゆらぎ減衰効果を、ナトリウムと水について比較する。ナトリウム中では流体混合による減衰効果が大きいが、水中では構造材表面近傍での減衰効果が大きく、ナトリウムではノズル出口部温度差の約40%、水では約20%の温度ゆらぎが構造材表面に到達している。これらは表に示した実験値（それぞれ39%および18%）と良く一致している[2)]。

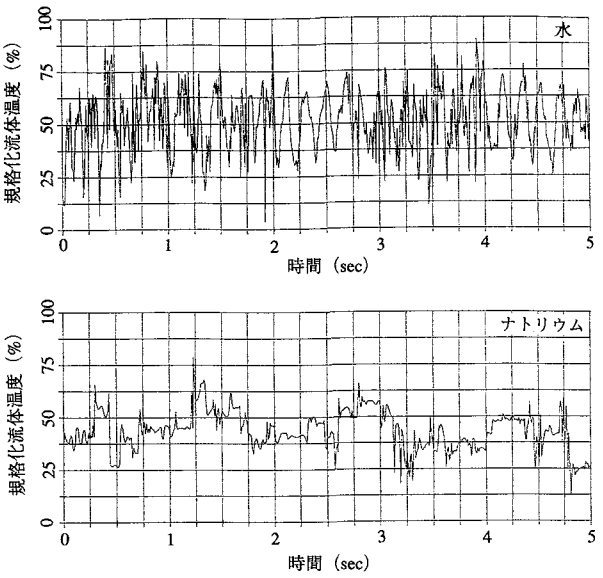


図4　DINUS-3による温度ゆらぎ解析結果(水とナトリウムとの比較)

上記の例からわかるように、計算科学的手法では、実験で分離することが難しい複合現象の素過程を分離して分析できる。このため、実際にどのよう

表1　構造物表面に到達する温度ゆらぎ振幅の比較

作動流体＼位置		流体混合による減衰	構造材表面近傍の流体層での熱伝達による減衰	構造材表面の温度ゆらぎ
ナトリウム	実験	−	−	39 %
	解析	42.1%	18.4%	39.5%
水	実験	−	−	18 %
	解析	23.2%	54.7%	22.1%

な現象が、何が支配要因となって起きているかを知る手段として有効であり、設計および安全評価の強力なツールになる。

5.　計算科学的アプローチへの提言

シミュレーション解析では、初期条件および境界条件を自由に設定することができる。また、流路の障害物となり本来の現象に影響を及ぼす可能性がある計測センサー等が不要で、計算のメッシュ分割の分解能で任意の場所の関係する多くの物理情報が得られる。一方、解析の信頼性については、解析コードに組み込まれた工学モデルの検証度に依存するため、実証検証の充実が課題となる。このため、従来の解析は実験検証された範囲内で、初期条件や境界条件を変えて、それらの感度を評価し、設計等への反映に活用されていた。

高速・大容量のスーパーコンピュータを使用した計算科学では、これまでモックアップ実験で確認していた複合現象を、数値計算によりシミュレートし、実験を代替するとともに結果を視覚化して現象の理解を支援する。初期段階の解析コードによる数値シミュレーションでは、マクロな工学的モデルを導入し、そのモデル定数をあらかじめ実験により求めることが必要とされた。計算科学的手法のシミュレーション解析には、そのようなマクロな工学モデル原則として用いず、それぞれの現象の素過程を支配する構造方程式レベルのミクロな工学モデルを構築すること（または、完全に工学モデルを必要としないようにすること）が不可欠となる。

図５に従来の設計アプローチと計算科学的手法による設計のアプローチを比較して示す。従来の設計アプローチでは、設計の比較的早期段階に基礎実験、要素実験および解析コードによるパラメータ解析により設計の見直しが行われ、詳細設計以降のモックアップ実験においては設計の妥当性確認や実証が行われる。

計算科学的アプローチでは、実験の大部分がシミュレーション解析で代替されるとともに、個々の現象の素過程を詳細に調べ、ミクロな工学モデルを開発するためのより普遍的な基礎および要素実験、現象を再現し解析コードの適用性および信頼性を確認するための総合システム実験というように、それぞれ明確な役割分担の下に実施される。これにより、プラントの経済性および安全性の向上を同時に達成すべく、詳細設計段階まで解析コードを最大限に活用して、設計の最適化を目指した高度な設計を追及することが可能になる。

6.　おわりに

実用化段階の高速炉では、経済性ならびに安全性を追究する高度な設計および安全評価技術が必要とされる。それにはシミュレーション解析の高度化に基づいた計算科学的設計手法の確立とともに、解析結果の精度と信頼性を保証するための緻密なモデル実験が不可欠である。計算科学的設計手法では、将来的には従来のモックアップ実験を代替し得る数値実験を行うことにより、設計の最適化作業が格段に迅速かつ的確に実施可能となる。超並列計算機を活用した数値シミュレーション技術の高度化および超音波によるナトリウム中計測技術は、それを実現するための重要な基盤技術として期待される。

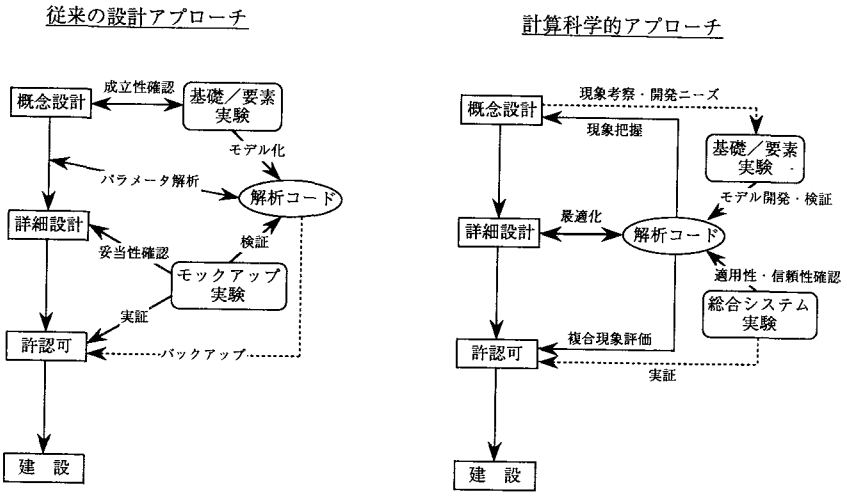


図５　従来の設計アプローチと計算科学的アプローチの比較

参考文献

1) Y. Takeda, "Development of Ultrasound Velocity Profile Monitor (UVP) and its Experience," In Proc. NURETH-4, pp.418-423, Karlsruhe (1989).

2) T.Muramatsu, "Investigation of Sodium Temperature Fluctuation Characteristics Related to Thermal Striping Phenomena using the DINUS-3 Code," In Proc, ASME/PVP, vol.270, pp.23-27, Minneapolis (1994).

技術小論

使用済イオン交換樹脂処理方法の開発

東浦　則和　　北端　琢也　　吉村　修一
塚本　裕一

新型転換炉ふげん発電所

資料番号：91－7

Development of a Spent Ion Exchange Resin Treatment Method in Fugen

Norikazu Higashiura　　Takuya Kitabata　　Syuuichi Yoshimura
Yuuichi Tsukamoto
(Fugen Nuclear Power Station)

「ふげん」ではプラント運転に伴い発生する比較的放射能レベルの高い使用済イオン交換樹脂の減容処理対策として、使用済イオン交換樹脂より放射性核種を分離して処理する方法を検討してきた。

「ふげん」で発生した廃樹脂にはクラッドが多く付着しており、単に廃樹脂に常温の酸を通液する方法では核種の分離効率はきわめて悪かったため、これに代わる方法を検討した結果、「2N－HNO_3を用いた90℃撹拌・バッチ処理法（1時間／バッチ）」が最も核種分離効率の高いことがわかった。このような方法で処理することにより、10BV以下の2N－HNO_3使用量で、目標とする溶離性能（7 kBq/cc－Resin以下）の得られることを確認した。

1.　はじめに

「ふげん」では、原子炉冷却材浄化系、重水浄化系、系統除染等で発生した比較的放射能レベルの高い使用済イオン交換樹脂（以下、「廃樹脂」という。）が、平成5年度末現在で約90m^3貯蔵されている。これらの廃樹脂について、埋設処分が可能な程度の最終貯蔵形態とするための処理方法の開発を行ってきた。

廃樹脂の処理方法にはいくつかの方法があげられるが、代表的なものとして、廃樹脂から放射性核種を分離し、各々別々に処理する核種分離法[1),2)]、過酸化水素水により酸化分解処理する酸化消化法[3),4)]、直接焼却法[5),6)]、直接固化法等がある。

「ふげん」における廃樹脂処理方法については、平成2年度より検討を行ってきており、酸等の薬品を用いて廃樹脂から放射能を分離した後、樹脂は既設の焼却炉を用いて焼却し、分離した高レベルの放射能を含む廃液は何らかの方法を用いて濃縮減容し、両者ともに最終的には安定な固化体にする核種分離法を選択し、検討を進めている。

このような処理法を採用する場合には、廃樹脂から放射能を分離する核種分離方法、および分離に伴い発生する廃液の減容処理方法の開発が必要である。

核種分離方法に関する他プラントの状況をみると、PWR型プラントの一部では硫酸を連続的に通液して処理する方法[1),2)]が採用され、本格的な処理が行われようとしている。本報告書では、このような硫酸通液法の「ふげん」への適応性の試験、検討結果も含め、これまで行ってきた核種分離方法に関する開発状況について報告する。

2.　廃樹脂の概念的処理方法の選択

廃樹脂処理方法の中で、表1に示すとおり、酸化消化法については、処理に伴い廃液が多く発生すること、直接焼却法については焼却炉の放射能濃度が上昇しメンテナンス上問題となること、また、直接固化法では固化体の発生量が膨大になること等の欠点があるので、検討の結果、処理方法として「ふげん」では、比較的低コストで、処理性能の確認が比較的容易である核種分離法を選択した。

表１　廃樹脂処理方法

処理方法	利点	欠点	総合評価
１．核種分離法 ・酸にて放射能を溶離 ・樹脂は焼却減容→固化体 ・廃液は濃縮減容→固化体	・技術的には、樹脂の再生操作に近いため、合理的で、適応可能性が高い。 ・既設の設備が利用可 樹脂→既設焼却炉 廃液→蒸発濃縮器	・「ふげん」廃樹脂の場合クラッド、除染剤、C－14を含むため、独自の核種分離処理技術の開発が必要。 ・廃液の減容処理技術の開発が必要。	◎
２．酸化消化法 ・過酸化水素水により酸分解し、ガス化	・減容効果大	・開発段階の技術である。 ・強酸性状態での反応であるため、材料健全性の確認が必要。	○
３．直接焼却法 ・焼却炉により直接焼却	・減容効果大	・焼却設備が高線量化 （→メンテナンス性の低下） ・放出放射能量大 ・排ガス処理設備の肥大化 （特にC－14の吸収液発生量大）	×
４．直接固化法 ・アスファルト、セメント等により直接固化	・既設の設備が利用可	・減容効果小	×

3.　開発目標

核種分離方法の開発試験を行うに当たり、廃樹脂からどの程度まで核種を分離すべきかという核種分離性能（以下「溶離性能」という。）、および固化体発生量低減の観点から核種分離剤（以下「溶離液」という。）の使用量をどの程度まで少なく抑えるかという２項目について、目標を設定した。目標設定の指標には、貯蔵量が多いことおよび放射能濃度が高いという条件の厳しい樹脂である系統除染廃樹脂を採用した。目標値は表２に示すとおり、溶離性能としては、実機における年間の廃樹脂計画処理量および既設焼却炉への投入放射能量の制限値より、核種分離後の廃樹脂中残留Co－60濃度で7kBq/cc－Resin以下とし、また、溶離液の使用量としては、通常、発電所で使用しているイオン交換樹脂の薬品再生には樹脂の約10倍量の薬品を必要としていることから、2N（２規定）の酸換算で処理廃樹脂体積の10倍量（以下「10BV」のように表示する。）以下とした。

4.　核種分離方法の検討

4.1　最適溶離液の選定

最初に、最も溶離効果の高い溶離液を選定するための試験を行った。

試験は、図１に示すように、非放射性のCoイオンを吸着させた模擬廃樹脂をカラムに充填し、溶離液を一定速度で連続的に通液し、SV10の処理速度（SV10とは、１時間に樹脂の10倍量の溶離液を流す速度を示す。）で、2N－HNO_3、2N－H_2SO_4、2N－NaOH、2N－Na_2SO_4の４種類の溶離液について行った。試験の結果、図２に示すとおり、2N－HNO_3の溶離性能が最も高かったことから、これを最適溶離液として選定した。

表２　核種分離方法検討にあたっての設定目標

項目	設定値
溶離性能	溶離後の廃樹脂中残留Co－60濃度で「7kBq/cc－Resin以下」
溶離液使用量	２規定の酸換算で処理廃樹脂の「10倍量（10BV）以下」

4.2　2N－HNO_3を用いた実廃樹脂の溶離

次に、2N－HNO_3を用いて、実廃樹脂の溶離試験を行った。試料は、他の廃樹脂に比べ放射能濃度の高い系統除染廃樹脂を用い、前節と同じ通液条件で2N－HNO_3の溶離性能を試験した。

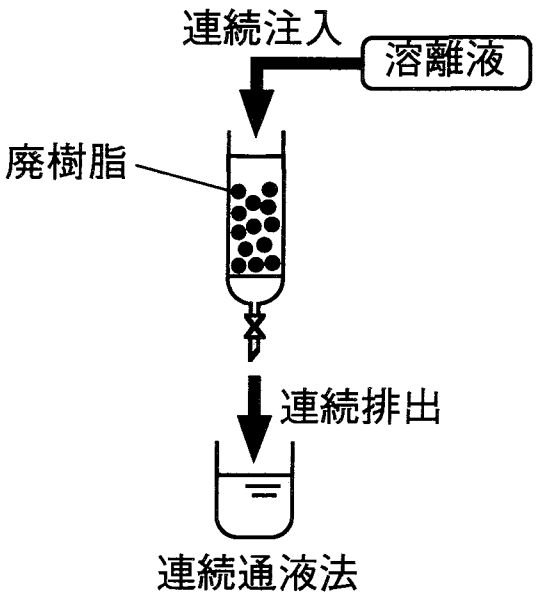


図１　「連続通液法」による溶離方法

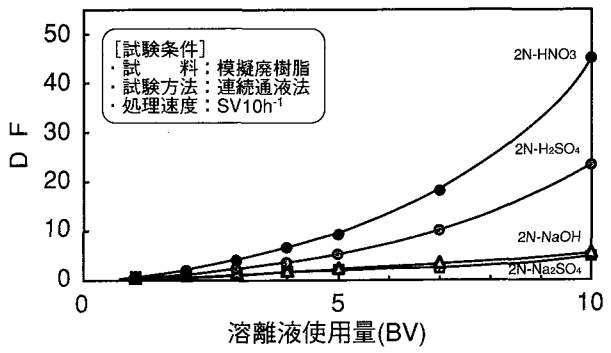


図２　最適溶離液の選定試験結果

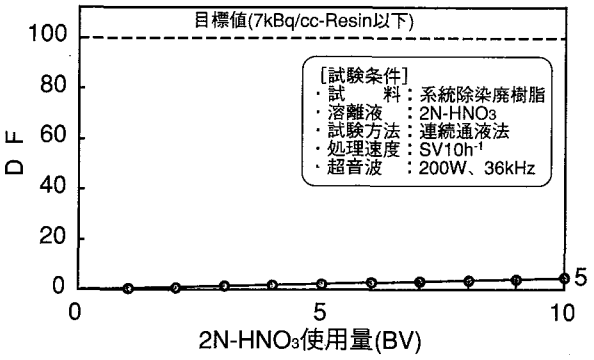


図４　超音波による溶離試験結果

系統除染廃樹脂の溶離前の放射能濃度が約700 kBq/cc－Resinであるので、目標値７kBq/cc－Resinを満たすにはDF（除染係数）100が得られなければならない。

しかし、試験の結果は、図３に示すとおりDFは５で、溶離性能は悪かった。

また、PWRプラントの一部で採用されている2N－H_2SO_4による連続通液法についても同様に試験を行ったが、DFは４で2N－HNO_3と同様、溶離性能は悪く、このような方法は「ふげん」には適応できないことがわかった。

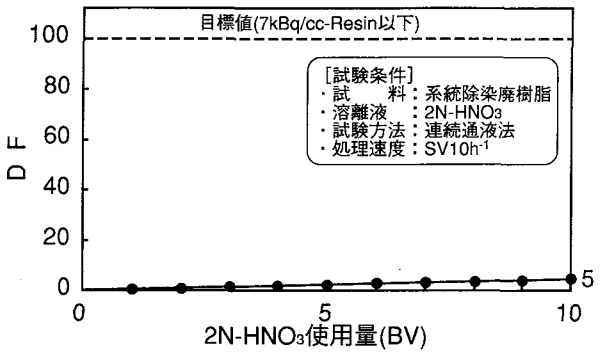


図３　2N－HNO_3による実廃樹脂の溶離試験結果

4.3　最適処理方法の選定

溶離性能が悪かった原因として、系統除染廃樹脂や原子炉冷却材浄化系廃樹脂にはクラッドが多く付着しており、特に、廃樹脂の回りを覆っており容易に除去できないクラッド（以下「固着クラッド」という。）が溶離を阻害していることが推定された。

そこで、この固着クラッドを除去するため超音波加振を併用する方法と溶離液を高温に保つ方法について検討を行った。

(1)　超音波加振を併用した溶離

試験は、出力200W、36kHzの超音波を併用する以外は、「4.2節」と同じ条件にて行った。

試験の結果、図４に示すとおりDFは５で、超音波を加振しない場合の溶離性能とほぼ同じであり、超音波では効果がないという結果が得られた。

(2)　昇温による溶離

昇温試験は、まず連続通液法により行った。しかし、70℃以上では昇温に伴い窒素や炭酸ガス等のガスが発生し、これらにより、チャネリング等が生じて溶離が不可能な状態となった。そこで、図５に示すバッチ方式による昇温処理法により試験を行った。

この方法は、容器に入れた廃樹脂と同量の昇温した2N－HNO_3を注入し、固着クラッドの分離効果を向上させるために撹拌しながら一定時間処理し、溶離液を抜き出す操作を繰り返す方法である。試料は系統除染廃樹脂、溶離液は2N－HNO_3を用い、10 BVまで処理した。処理速度は、0.1～１時間／バッチまで変化させ、また、処理温度は図６に示す

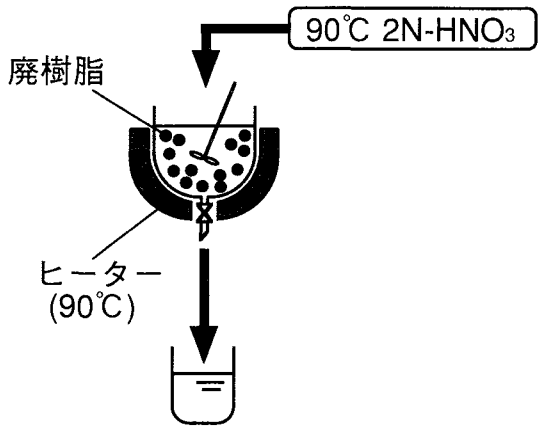


図５　「バッチ方式」による溶離方法

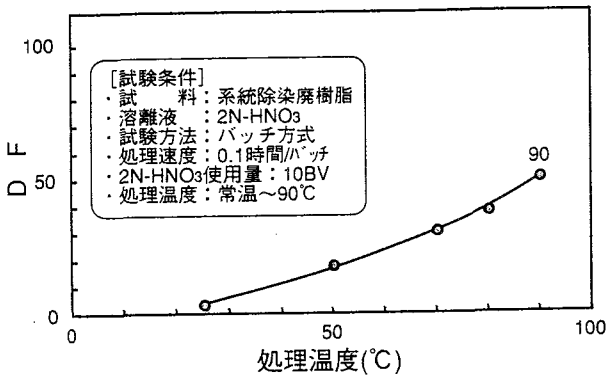


図６　DFの温度依存性試験結果

DFの温度依存性より90℃とした。

試験の結果、図７に示すとおり、約0.8時間／バッチの処理速度で目標とする溶離性能が得られたため、裕度をみて最適処理速度を１時間／バッチとした。

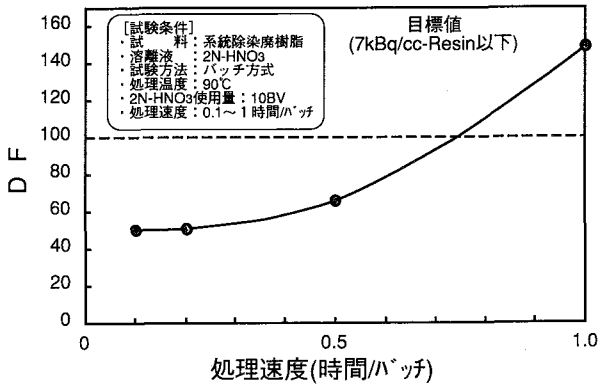


図７　昇温による溶離試験結果

4.4　最適処理条件による各廃樹脂の溶離

以上までの系統除染廃樹脂を用いた試験により得られた最適処理条件「90℃ 2N－HNO_3を用いた１時間／バッチによる撹拌・バッチ処理法」によって、各廃樹脂の溶離試験を行った。

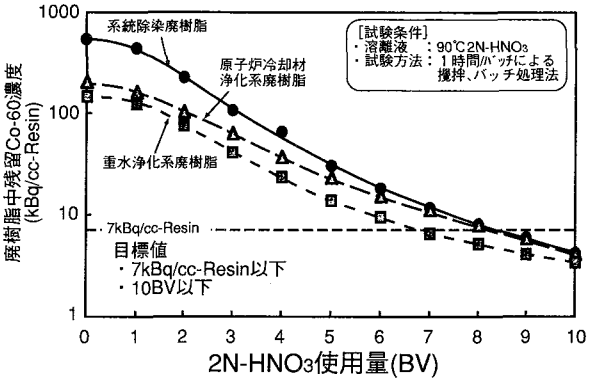


図８　最適条件による各廃樹脂の溶離試験結果

試験の結果、図８に示すとおり、系統除染、および原子炉冷却材浄化系廃樹脂については約９BVで、重水浄化系廃樹脂については約７BVで各々目標とする溶離性能（7kBq/cc－Resin以下）が得られた。

5.　まとめ

核種分離試験を行ってきた結果、「ふげん」で発生した廃樹脂にはクラッドが多く付着しているため、単に廃樹脂に常温の酸を通液する方法では核種の分離効率はきわめて悪いことがわかった。

このような課題を解決する方法を検討した結果、「90℃ 2N－HNO_3を用いた１時間／バッチによる撹拌・バッチ処理法」が最も核種分離効率の高いことがわかった。このような方法で処理することにより、いずれの廃樹脂も２N－HNO_3の10BV以下の使用量で、目標とする溶離性能（7kBq/cc－Resin以下）が得られることを確認した。

今後は、スケールアップした試験により、処理性能の確認を行い、実用化に向けて検討していく予定である。

参考文献

1）三菱原子力技報　No.46　p 16～18（1987）.
2）三菱原子力技報　No.59　p 39～41（1991）.
3）EPRI NP－7368－M Project 1329－5,2296－23 Final Report September (1991).
4）J P Wilks, D J Holman, N S Holt : Proc. of Chemspec－Europe91 BACS Symposium (1991).
5）長谷川：火力原子力発電 Vol.41, No.5 (1990－5).
6）Funabashi etc : Trans Am Nucl Soc(USA)Vol.50 p 92－93(1985).

技術小論

地質と環境放射線の関連性に関する研究

永崎　靖志　　相馬　丞*

東濃地科学センター
＊安全部

資料番号：91－8

Study on the Correlation Between Geological Features and Environmental Radiation

Yasushi Nagasaki　Susumu Soma*
(Tono Geoscience Center
*Safety Division)

我が国の環境放射線強度分布には、地域差があることが報告されている。この地域差の主な要因として地表の岩石に含まれる天然放射性核種による放射線が挙げられる。

動燃事業団では国内におけるウラン資源調査探鉱において、車載型放射線測定装置を用いた調査を実施した。その結果、地質と環境放射線の関連性に関する膨大かつ貴重なデータを蓄積した。

本稿では、過去の環境放射線データの吸収線量単位への変換の試みと、動燃事業団が現有する12本の円筒形NaI (Tl) 検出器を備えた車載型放射線測定装置に付加した線量計測システムの概要について紹介する。

1.　はじめに

原子力安全委員会の定める国の平成３～７年度の環境放射能安全研究年次計画においては、環境放射線による国民線量評価に関する研究が挙げられている。一般公衆の生活環境における天然放射性核種を含む各種放射線源については、国土全般におけるその強度分布や特性を把握することが重要となる。このためには、我が国のバックグラウンド放射線レベルとそのエネルギー分布を把握することがまず第一に必要となる。また、平常時における自然放射線の存在とその地域差の状況は、自然放射能・放射線に関する一般公衆の正しい理解にも役立つものと考えられる。

動燃事業団では、過去に行ったウラン資源調査探鉱の結果、日本全国の地質と環境放射線に関する貴重なデータを有していることから、環境放射能安全研究年次計画に基づき、平成２年度より“地質と環境放射線の関連性に関する研究”を開始することとなった。

2.　我が国におけるウラン資源調査探鉱の歴史

我が国の国土全般におけるウラン資源調査探鉱は、核原料資源調査事業の一環として、昭和30年より通商産業省工業技術院地質調査所による車載型放射線測定装置（以下、カーボン）による調査に始まる。同年末には、岡山県と鳥取県の県境である人形峠のウラン鉱床発見の端緒をつかむ等放射能異常地域を数多く発見する成果を挙げ、昭和44年に調査を終了している。

原子燃料公社（動燃事業団の前身）および動燃事業団は我が国のウラン資源の賦存状況を把握するために、昭和31年より調査を開始し、昭和63年に終了した。この間、カーボン調査による調査面積は約12万㎢、延べ走行距離は約11万kmに達している。（図１参照）

3.　カーボーン測定の原理

ウラン鉱床は、ウランが娘核種に崩壊していく過程において、α線、β線、γ線という放射線を放出する。したがって、これらの放射線をいくつかの簡便な方法で検出することによって、ウラン鉱床の露出部すなわちウラン露頭を発見することが可能となる。

カーボーンはこの放射線の中で最も透過力の大き

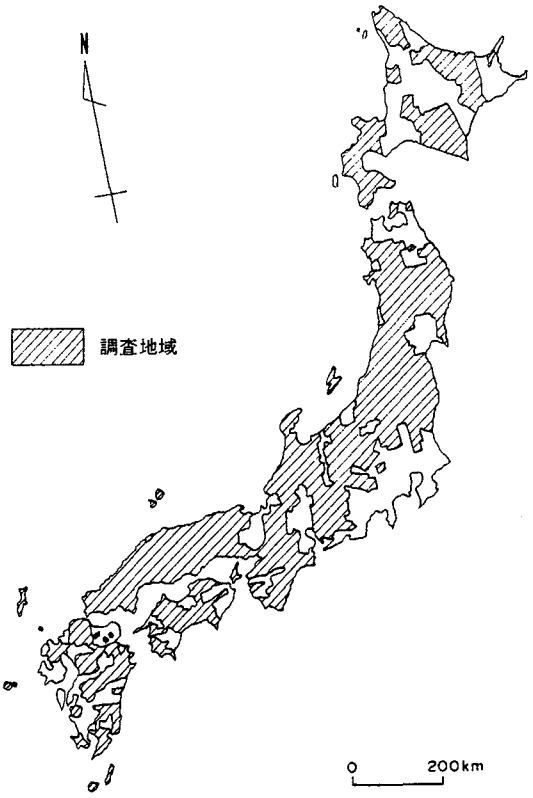


図１　カーボーン調査地域

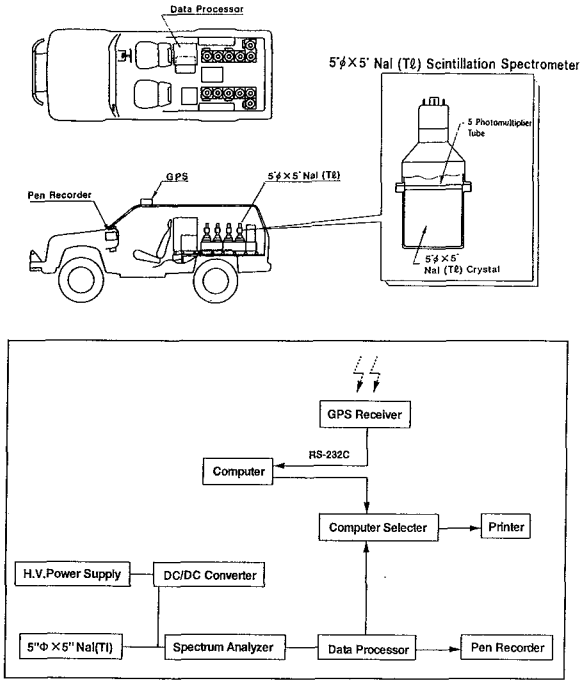


図２　現有カーボーンシステム構成

いγ線を検出する方法であり、ウランの娘核種であるビスマス（^{214}Bi）やトリウムの娘核種であるタリウム（^{208}Tl）等の放出するγ線を計測することにより、断層の推定や地質構造区分を行うことが可能なため、民間の地質コンサルタント会社等により地下水調査や温泉調査への利用も進められている[1)]。

NaI(Tl)シンチレーション検出器にγ線が入射すると、そのγ線は蛍光を発し、光電子増倍管を経て最終的にそのエネルギーに見合った強度の電気的パルスとなる。このパルス信号を単位時間計数することにより、その場の放射線強度が明らかとなる。

NaI(Tl)シンチレーション検出器は、取扱いが割合に容易であるうえ、検出効率が高く、エネルギー波高分布が得られるという特徴があり、γ線測定を必要とする分野で幅広く使用されている[2)]。

動燃事業団が当初、国内ウラン資源調査探鉱に用いたカーボーンは、４輪駆動車にγ線の検出器として5"φ×5" NaI(Tl)シンチレーション検出器を１本搭載していたが、国内ウラン資源調査探鉱の終了に伴いすでに廃棄している。

カーボーンでの測定は、調査対象地域の道路を時速20～30kmで走行し、走行時の放射線計数値をレコーダーで記録し、γ線異常地点を発見する。γ線異常地点についてはその原因を探るために地質調査を実施している。

現在、動燃事業団が現有するカーボーンではウラン、トリウム、カリウムそれぞれのエネルギーの弁別により地質構造の識別、岩石の区分にも利用できるように改良を加えたシステムとなっており、5"φ×5" NaI(Tl)シンチレーション検出器が12本搭載されている。データはレコーダーおよびプリンターにより記録される（図２参照）。

4.　カーボーンにおける計数率と吸収線量率の関係

国内ウラン資源調査探鉱活動により蓄積した環境放射線データは、計数率（単位時間当りのγ線計数値）表示であることから、この計数率単位を環境放射線量の評価が可能な吸収線量率単位等に変換する必要がある。検出器固有の計数率表示から吸収線量率表示への変換は、吸収線量率を直接測定する基準測定器と現有カーボーンとの相関および現有カーボーンと国内ウラン資源調査探鉱データとの相関を合わせることで行った。以下にその結果を述べる。

4.1　基準測定器と現有カーボーンとの比較について

現有カーボーンの表示する計数率と吸収線量率との相関を知るため、基準測定器として京都大学原子炉実験所所有の3"φ球形 NaI(Tl)シンチレーション検出器と通商産業省工業技術院電子技術総合研究所で検定を受けている４気圧アルゴン電離箱を用いた。２つの測定器による測定値の関係は、あらかじ

め京都大学原子炉実験所で調査している。本研究では、この結果をもとに3"ϕ球形 NaI(Tl)シンチレーション検出器と現有カーボーンとの比較に関する調査を実施した。なお3"ϕ球形 NaI(Tl)シンチレーション検出器の測定値は照射線量単位であるレントゲンで表わされるがSI単位系になおすため、原子力安全委員会の安全審査指針『環境放射線モニタリングに関する指針について』に示されている換算係数8.7×10^{-3}を乗じて便宜的に吸収線量に換算している[3)]。

① 測定：

比較測定は、兵庫県宝塚市から六甲山系を経由して六甲アイランドに至る経路で実施した。測定点は特に地形と空間線量率の相違を考慮して選定し、比較的平坦な場所やトンネル、片側が谷になっている場所および橋上等線源分布が多様な場所を選んだ。各測定点の状況については、A点は公共の駐車場、B点は民家の駐車場、C点はトンネル内、D点は花崗岩露頭脇、E点は公共の駐車場、F点は花崗岩露頭脇、G点は片側が崖、H点は橋上となっている。

測定器はそれぞれ地上1m高さに設置した。

測定時間は1地点につき約30分である。

② 測定結果：

図3に各々の測定点における3"ϕ球形 NaI(Tl)シンチレーション検出器による吸収線量率と現有カーボーンによる計数率の測定結果を示す。2つのデータの分布は以下の回帰直線で表わされる。

$X(nGy/h)=1.13\times10^{-2}\{T(cps)-4791(cps)\}$

X：カーボーンの計数率を吸収線量率に変換した値

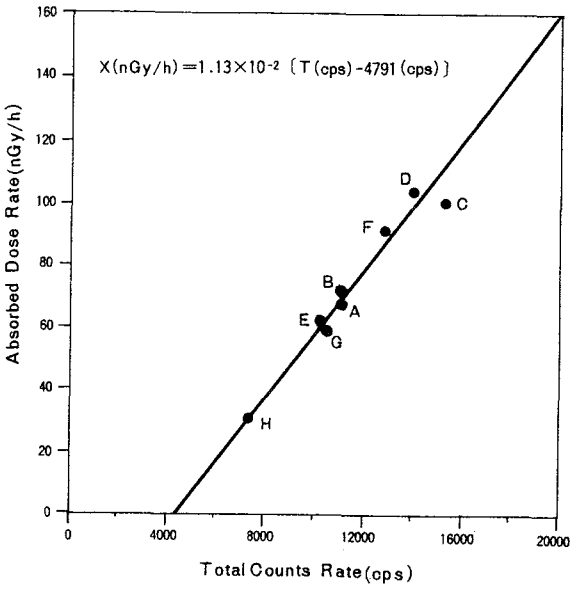


図3　現有カーボーンによる全計数率と3"ϕ NaI(Tl)スペクトルメータによる吸収線量率の関係

T：現有カーボーンでの計数率

図中C点のトンネル内の計数率が他の測定点に比べて大きくなる傾向が著しいが、これはトンネル天井部および側壁面等から放出されるγ線も計数しているためと考えられる。

この結果では相関係数は、

$\gamma=0.972$

と、きわめて良好な結果となっている。このことは、空間放射線のエネルギー分布や方向分布が変化しても線量率当たりの計数率に与える影響が相対的にはそれほど大きくないことを示すものと考えられる。

4.2　現有カーボーンと国内ウラン資源調査探鉱データの比較について

基準測定器と現有カーボーンとの比較結果を受けて、さらに過去に蓄積した国内ウラン資源調査探鉱データとの関係を検討した。

① 測定：

比較測定は、過去にカーボーン測定が行われた岐阜県東濃地域（東濃地科学センター周辺）で、現在に至るまで道路状況等にあまり変化のない測定ルート（全長4.5km）を選定した。このルートを時速約7km/hで走行し、過去のデータと状況変化のない放射線量ピーク箇所（13ポイント）を抽出しその関係を検討した。（図4参照）

② 測定結果：

図5に各々の放射線量ピーク箇所における吸収線量率〔現有カーボーンの計数率を基準測定器（3"ϕ球形NaI(Tl)シンチレーション検出器）で吸収線量率に校正した値〕と過去のカーボーン測定データである計数率を比較した。図5に示された回帰直線は以下の式で表わされる。

$X(nGy/h)=7.50\times10^{-4}\times T(cpm)+18.4$

X：過去のカーボーン測定データである計数率を吸収線量率に変換した値

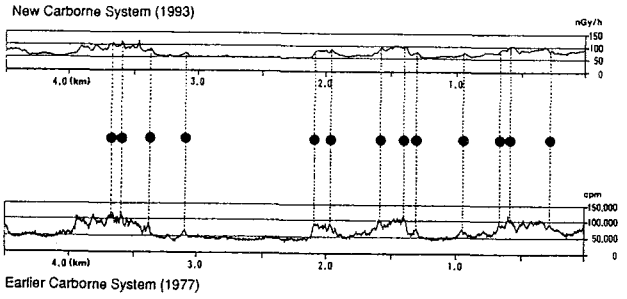


図4　カーボーンチャート（上段：現有、下段：過去）

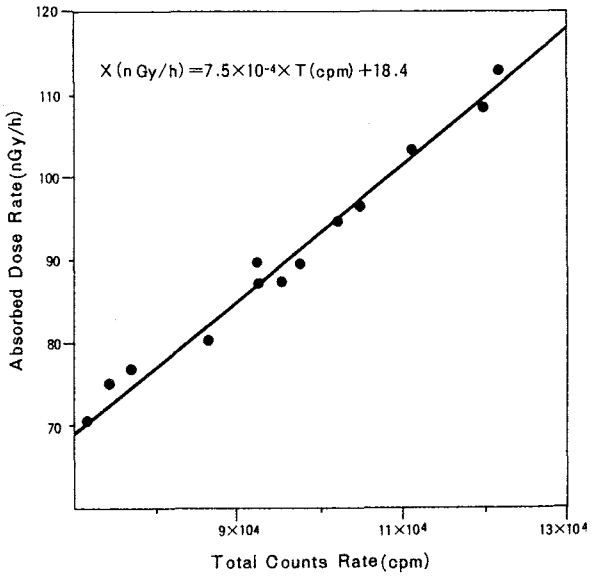


図5　過去のカーボーンによる全計数率と現有カーボーンによる換算吸収線量率の関係

T：計数率（過去のカーボーン測定データ）

この結果の相関係数は、

$\gamma = 0.956$

と、きわめて良好な結果となっている。

この結果、間接的ではあるが国内ウラン資源調査探鉱のカーボーンデータが吸収線量率として換算され環境放射線量評価へ応用が可能となった。

5.　線量計測システムについて

現有カーボーンは、前章で述べたように計数率を吸収線量率へ変換することが可能であることがわかったが、この場合絶えずレコーダーチャートからの読みかえが必要となる。そこでγ線エネルギー分布から環境中における放射線量評価が行える線量計測システムの整備を検討した。

5.1　環境の線量評価について

精度の良いγ線の測定評価を行うためには、γ線応答関数の正確な情報が必要となる。

通常NaI(Tl)シンチレーション検出器によって得られるγ線エネルギー波高分布は、検出器自身の応答特性を反映した吸収エネルギー分布であり、真のγ線エネルギー分布ではない。そのため測定された検出器のエネルギー波高分布と検出器の応答関数から入射γ線エネルギー分布に変換することが必要である。本システムでは、測定されるエネルギー分布を1次の近似的なγ線エネルギー分布と仮定して逐次真のγ線エネルギー分布に近づけていく逐次近似法を用いて解析を行うこととした。以下にその手順を示す。

まず、γ線エネルギー波高分布の第一近似ϕ^1として測定された波高分布C^0をとる。

$$\phi^1 = C^0 \quad \cdots\cdots (1)式$$

これにレスポンス行列Rを乗じたものをC^1とする。

$$C^1 = R \cdot \phi^1 \quad \cdots\cdots (2)式$$

次に第二近似のϕ^2としてϕ^1とC^1の対応する要素の比にC^0の対応する要素を乗じたものとする。

すなわち、ϕ^2の第i要素は、

$$(\phi^2)i = ((\phi^1)i/(C^1)i)\cdot(C^0)i \quad \cdots\cdots (3)式$$

を与えることができる。ϕ^2にさらにRをかけたものをC^2とする。

$$C^2 = R \cdot \phi^2 \quad \cdots\cdots (4)式$$

同様に、

$$(\phi^3\,i = ((\phi^2)i/(C^2)i)\cdot(C^0)i \quad \cdots\cdots (5)式$$

このような手続きを数十回繰り返すことにより、ϕは誤差内に収束し、γ線エネルギー分布を得ることができる。

ここで、計算時間を効率良くするために計算の打切り方法は以下の方式とした。

① ある一定のチャンネル群の中で最大のϕ_k(逐次回数のK後のγ線数）を求める。

② その最大ϕ_kより一定値を乗じて求めた値D以上の他チャンネル群のϕ_kについて逐次回数K−1で求めたϕ_{k-1}と比較する。

③ すべてのチャンネル群における$\phi_k - \phi_{k-1}$が一定値以下になった場合を収束したと見直し計算を終了する。

最後に線量当量換算係数を乗じて各々の線量値に変換する。なお、線量当量換算係数としては、ICRP Publication.51の平衡入射による1cm線量当量換算係数を用いた[4]。（図6参照）

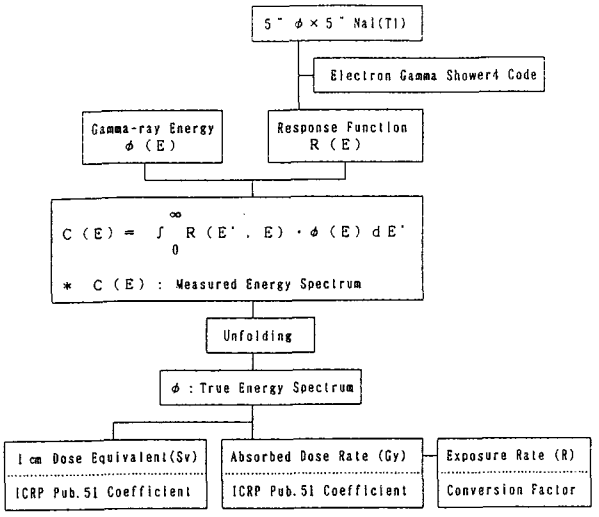


図6　線量計測システムフローチャート

表１　線量計測システムによる測定結果

CH.	UP-ENERGY	FLUX DATA	COUNT DATA	CH.	UP-ENERGY	FLUX DATA	COUNT DATA
1	9.375D-02	0.0000D+00	0	17	1.594D+00	1.4096D+00	1158
2	1.875D-01	8.9818D-01	5050	18	1.688D+00	1.0489D-34	209
3	2.813D-01	2.1856D+00	9126	19	1.781D+00	7.8858D-20	104
4	3.750D-01	1.3810D+00	5440	20	1.875D+00	1.3154D-01	112
5	4.688D-01	7.8734D-01	3393	21	1.969D+00	7.2521D-16	71
6	5.625D-01	4.9263D-01	2265	22	2.063D+00	1.6825D-11	53
7	6.563D-01	5.8981D-01	1930	23	2.156D+00	3.0719D-07	53
8	7.500D-01	8.1290D-01	2226	24	2.250D+00	1.9046D-08	76
9	8.438D-01	6.0968D-03	1322	25	2.344D+00	7.8346D-14	66
10	9.375D-01	3.8193D-01	751	26	2.438D+00	4.9989D-15	50
11	1.031D+00	2.3800D-03	720	27	2.531D+00	4.3704D-17	36
12	1.125D+00	3.3774D-01	643	28	2.625D+00	1.1398D-10	39
13	1.219D+00	1.2132D-04	555	29	2.719D+00	6.4178D-01	154
14	1.313D+00	1.2533D-01	503	30	2.813D+00	0.0000D+00	32
15	1.406D+00	2.0695D-04	332	31	2.906D+00	0.0000D+00	2
16	1.500D+00	3.2846D-01	351	32	3.000D+00	0.0000D+00	1

FILE NAME =>> A:A01.DAT　　START DATE : 1992/12/ 4　9:19:11
MEASURE TIME :　31.　TOTAL COUNTS =　35823.　ITERATION =　37
DOSE RATE =　1.42D-01 micro.Sv/h,　1.20D-01 micro.GY/h,　1.38D+01 micro.R/h
DOSE RATE2=　1.39D-01 micro.Sv/h,　1.18D-01 micro.GY/h,　1.36D+01 micro.R/h
DOSE RATE3=　1.28D-01 micro.Sv/h,　1.10D-01 micro.GY/h,　1.26D+01 micro.R/h
DOSE RATE4=　1.18D-01 micro.Sv/h,　1.03D-01 micro.GY/h,　1.18D+01 micro.R/h

またNaI(Tl)シンチレーション検出器の応答関数を求めるコードとして、電子、陽電子および光子の挙動をモンテカルロ計算法により解析する電磁カスケード計算コードEGS 4 を用いた。このEGS(Electron Gamma Shower) コードとは、1960年代から米国のSLAC (Stanford Linear Accelerator Center)において開発されてきた「電磁カスケード」をシミュレーションするモンテカルロ計算コードである。EGS 4 コードはNRCC (National Reserch Council of Canada)が低エネルギー電子からの制動輻射の改良等、主として低エネルギー領域を整備、拡張したものである[5]。

5.2　測定

線量計測システムは、カーボーン内に積載されているパソコンで取扱うことができる。任意の測定点でのγ線エネルギー分布データと緯度・経度情報を人工衛星信号より同時に取り込むことで、詳細なデータ管理が可能となった。

表１に任意の地点における環境放射線測定データを示す。

データは１cm線量当量率の他、吸収線量率および照射線量率が示されている。なお、γ線エネルギーは0.1MeV～3.0MeVの範囲をマルチチャンネルアナライザーにより32群に分割しており、各々のチャンネルでの線束データ、カウント値、逐次法によるアンフォールディングの回数等が表示される。測定は、線量測定および位置計測を含めて、１地点約３分程度である。

6.　おわりに

国内におけるウラン資源調査探鉱の終了に伴い、膨大でかつ貴重な環境放射線に関するデータの有効利用方策の一つとして実施してきた本研究は、過去に取得した環境放射線データを基準測定器等との比較試験を通じて間接的ではあるが環境放射線量評価に必要な吸収線量単位に変換するすることが可能であることが明らかになった。

今後、本研究を国民線量評価に資する環境放射線量評価へ応用するためには、特に人口の集中する都市部における評価等を付加していくことが必要不可欠である。また、我が国における環境放射線測定は、各研究者や各機関がそれぞれの立場において実施してきているため、今後は国や大学等の研究者と連携を密にし研究を進めていきたいと考えている。将来的には、これら各機関の測定データが一元的に管理、利用できるような体制の確立が望まれるところである。

参考文献

1）木村重彦：自然γ線による地層割れ目の簡便な調査法、農業土木Vol. 54、(1986).
2）図解・物理探査、物理探査学会 pp86～87 (1989).
3）環境放射線モニタリングに関する指針について・原子力安全委員会指針集、原子力安全委員会 pp871 (1989).
4）ICRP Publication 51、体外放射線に対する防護のためのデータ、日本アイソトープ協会 (1988).
5）W.R.Nelson : The EGS 4 Code System, SLAC265 (1985).

技術小論

融解－非分散赤外吸収法によるプルトニウム－ウラン混合酸化物燃料のO/M分析法の開発

檜山 敏明　和田 勉*　高橋 俊夫*
山本 純太　上村勝一郎

東海事業所核燃料技術開発部
＊東海事業所プルトニウム燃料工場

資料番号：91－9

Determination of Oxygen to Metal Ratio in Plutonium-Uranium Mixed Oxide by Inert Gas Fusion-Nondispersive Infrared Spectrophotometry

Toshiaki Hiyama　Tsutomu Wada*　Toshio Takahashi*
Junta Yamamoto　Katsuichiro Kamimura
(Nuclear Fuel Technology Development Division, Tokai Works
＊Tokai Fuel Prant, Tokai Works)

短時間でかつ高い分析精度を有する融解－非分散赤外吸収法による酸素対金属原子数比（以下「O/M」という。）分析装置を開発し、混合酸化物燃料（以下「MOX」という。）のO/M測定法を確立した。

本装置によるO/Mの測定原理は、黒鉛るつぼを用いて、ヘリウムガス雰囲気中で試料を金属助燃剤とともに加熱融解した際に発生する酸素と黒鉛が反応し、生成する一酸化炭素を非分散赤外吸収検出器で定量することにより酸素含有率を求め、O/Mを算出する方法である。MOX燃料の繰返し分析（n＝10）の結果、Puを約３％含有する燃料では、相対標準偏差(RSD)＝0.248%、Puを約30%含有する燃料では、RSD＝0.349%であり再現性良いデータが得られた。分析時間は、約10分／件である。

1. はじめに

MOX燃料のO/Mは、熱伝導度、融点、核分裂生成物の拡散等に影響を及ぼす重要な物性であり、MOX燃料開発においてO/Mの測定は、炉心燃料設計、燃料製造および品質管理の観点からきわめて重要である。

現在、プルトニウム燃料製造施設におけるMOX燃料のO/M測定法は、酸化重量法[1]および酸化還元重量法[2]を採用しているが、測定に長時間を要しているため、工程への迅速なフィードバックが可能な分析法が望まれている。

MOX燃料のO/Mを測定する方法としては、MOX燃料中のプルトニウムおよびウランの含有率を測定するかあるいは、酸素含有率を測定する方法が考えられ、その測定法は物理的あるいは化学的測定が研究の中心となっている。K.Teskeら[3]は、超化学量論（O/M＞2.00）のMOX燃料をAr-H_2-H_2O混合ガス気流中で還元する際にH_2が反応によって失われることを応用し、固体電解質セルを用いて連続的にH_2濃度の変化を測定することによってO/Mを測定した。イギリス特許ではFe/FeO, $ThO_2(Y_2O_3$, CaO), ZrO_2(CaO)および測定試料からなる固体電解質を作成し、起電力を求めることによりO/Mを測定する方法を考案し、相対精度±0.008を得ている[4]。しかし、これらの方法は、試料調整が煩雑であり、また測定に高度の技術が要求される。エックス線回折法により格子定数からO/Mを計算する方法も報告されているが、Vegardの法則が成立することを前提としている。しかし、30%までのプルトニウムの亜化学量論酸化物（O/M＜2.00）にはVegardの法則が一致しないことが報告されている[5]。その他、二段フロークーロメトリー法[6]、微分パルスポーラログラフ法[7]等化学的に金属元素濃度を測定し、ウラン燃料のO/Uを測定する方法も報告されてはいるが、MOX燃料には適用されていない。

本研究は、分析時間の短縮および高精度分析を目的として、MOX燃料中の酸素を一酸化炭素に変換し、この濃度を測定することによりO/Mをもとめ

る、融解－非分散赤外吸収法に関するものである。

2.　試験方法

2.1　装置

O/M測定装置は、ヘリウムガス雰囲気中で試料を高温に加熱し、融解還元反応により生成したCOガスを抽出するための抽出部、抽出したガス中のCOガスを検出するための分析部、分析データを処理するためのデータ処理部、装置の運転操作を行うための操作部、高温に加熱された抽出炉を冷却するための冷却部、抽出炉に安定した大電流を供給するための定電圧電源装置、試料を秤量するための天秤等から構成されている。装置の概略図を図１に示した。

核燃料物質と直接接触する抽出部、分析部、電子天秤等はグローブボックス内に設置し、核物質と接触しないデータ処理部（積分計）、操作部、冷却部、定電圧電源装置等はグローブボックス外に設置した。本装置は、MOX燃料のO/Mの測定を行う目的で著者らが独自に開発したものである[8),9)]。

その他、試験に使用するペレットを粉砕するための、超硬乳鉢を使用した。

2.2　試薬類

コールド試験では、標準試料として、表示値99.999％のレアメタリック社製酸化イットリウムを使用した。また、試験試料として、表示値99.999％のレアメタリック社製酸化セリウム、表示値99.995％のレアメタリック社製酸化ジルコニウム、表示値99.99％の半井化学社製酸化イットリウムおよび表示値99.9％の三津和化学社製酸化ガドリニウムを使用した。

ホット試験では、Puを約５％含有するMOX燃料を調整し、酸化重量法により測定し標準化して使用した。黒鉛るつぼおよびニッケルカプセルは堀場製作所製を、鉄粉末はキシダ化学社製の20～60メッシュを使用した。

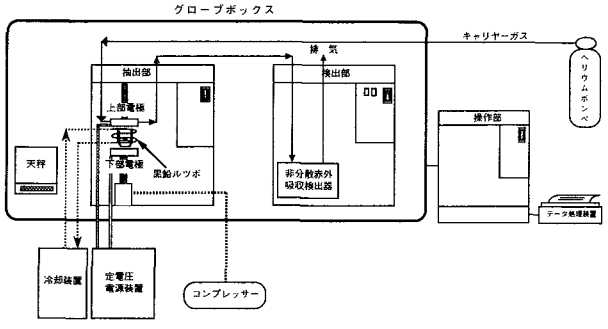


図１　O/M分析装置概略図

2.3　測定方法および原理

ニッケルカプセルに試料を採取し、重量を測定したのち、黒鉛るつぼに入れ、ヘリウム雰囲気中で2,000～2,500℃に加熱し、試料を融解し還元する。その際、還元反応により酸素が生成し、さらに黒鉛るつぼとの反応で、(1)に示した反応により一酸化炭素（以下「CO」という。）が生成する。この生成したCOを非分散赤外吸収検出器により定量し、(2)式により酸素含有率を求め、(3)式によりO/Mを求める。

$$MO_{2\pm X}+Flux(Ni, Sn, Fe等)+(2\pm X)C = M\cdot Flux+(2\pm X)CO \quad \cdots\cdots (1)$$

$$Co(wt\%)=Mo/(Mc+Mo)\times CO検出量(wt\%) \quad \cdots\cdots (2)$$

（Co；酸素含有量、Mo；酸素の原子量、Mc；炭素の原子量）

$$Co=Mo\cdot X/(M+Mo\cdot X)\times 100$$

$$X=Co\cdot M/(100-Co)\times 1/Mo \quad \cdots\cdots (3)$$

（X；O/M比、M；金属原子の平均原子量）

3.　結果および考察

3.1　標準試料に含有する水分の影響

標準試料として酸化イットリウム、試験試料として、酸化ガドリニウムを用いたコールド試験の結果、分析値と理論値は良く一致し、精度良い値が得られたことから、酸化イットリウムによる検量線を作成しMOX燃料への適用を試みた。しかし、酸化イットリウムによる検量線を使用したMOX燃料のO/Mは常に低い値を示した。また試料採取重量による影響も大きいことがわかった。

そこでこれらの原因を究明した結果、酸化イットリウムには0.13％の水分が含有していることがわかり、1000℃、２時間の乾燥を行ったがやはり0.07％の水分が含有していた。理論値に対する水分含有率の影響は、次式により計算できる。

水分を含む試料中の酸素含有率(％)$=[(X\cdot 0.2126(1-Y/100)+Y/100\cdot O/H_2O]/X\times 100$

上式において、Xは試料採取量、Yは水分含有率、0.2126は酸化イットリウムの酸素含有率の理論値である。したがって、酸化イットリウムに水分が0.13％含有している場合、理論値の21.26％に対し、0.088％高値を示す。つまり、水分を含む酸化イットリウムを標準試料として使用すると検量線の傾きが大きくなり、結果としてMOX燃料等の酸化物を分析した場合低い値を示すこととなる。

以上のことから、酸化イットリウムは標準試料と

して不適切であることがわかった。また、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムについても水分含有率をもとめたが、やはり数百～数千ppm含有しており、水分を含有していない適切な酸化物標準試料を見いだすことはできなかった。そこで、O/M=2.00付近で比較的安定しており、水分もほとんど含まれていない(水分含有率＜1ppm)、ふげん燃料ペレットを標準化し、使用することとした。

3.2　昇温による酸素抽出曲線

昇温による酸素抽出曲線をもとめるため、試料30mgに対し、助燃剤として鉄およびニッケルをそれぞれ300mgを使用し、300～3,000℃における昇温抽出試験を実施した。試験試料には、ふげん燃料ペレットの粉砕粉を使用した。

ふげん燃料ペレット中の酸素、昇温抽出曲線を図2に示した。

助燃剤を添加しない場合は、約1,800℃付近から2,600℃付近までの間にCOの放出が確認された。これは、MOX燃料と黒鉛るつぼが次式により反応し、1,800℃付近からCOの放出が開始されたものと推定される。

$$MO_{2\pm x}+zC=MC_{2-y}+(2\pm x)CO$$

助燃剤としてニッケルを使用した場合は、約1,500℃付近から2,400℃付近の間にCOの放出が確認された。ニッケルの融点は1,450℃[10]であり、COの放出開始温度は、ニッケルの融点とほぼ一致することから、ニッケルの融解に伴い炭素がニッケル浴内に拡散し、さらにMOX燃料と反応し、COの放出が開始されたものと推定される。

助燃剤として鉄を使用した場合は、最初に1,200℃付近にピークが確認された。このピークは鉄の一部が酸化鉄になっており、これがヘリウム雰囲気で還元されたために炭素と反応しCOが放出されたものと推定される。また、メインのピークは約1,600℃付近から2,400℃付近の間に確認された。鉄の融点は1,540℃[10]であり、COの放出開始温度は、鉄の融点とほぼ一致することから、鉄の融解に伴い炭素が鉄浴内に拡散し、さらに試料と反応し、COの放出が開始されたものと推定される。

各々の助燃剤を使用した場合のCOの放出開始温度と融点との温度差は約50℃であり、この差は、金属浴内で試料が解離するための温度が約50℃高いため、あるいは抽出されたCOが検出器へ到達するまでの時間差によるものと考えられる。

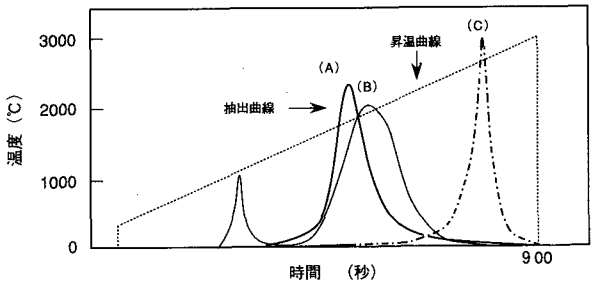


図2　MOX燃料中の酸素昇温抽出曲線
(A)：MOX＋Ni，(B)：MOX＋Fe，(C)：MOX；
抽出温度：300～3000℃；抽出時間：900秒

3.3　抽出温度の影響

3.2では昇温による酸素抽出曲線を求めた。これは何度で酸素の抽出が行われるかを定性的に求め抽出温度の設定を行おうとするものである。

ふげん燃料ペレット粉砕粉を試験試料として、抽出温度を2,000℃、抽出時間を60秒に設定し分析を行ったが、良い再現性は得られなかった。そこで抽出温度2,000℃、抽出時間60秒では抽出は不完全であり金属浴中に酸素が残留しているのではと考え、2,000℃における加熱時間を単縮し、さらに2,500℃で30秒または2,700℃で30秒の抽出を行った。結果を図3に示した。この図において、相対強度は、2,000℃で30秒および2,500℃で30秒抽出を行った時の測定値を1.00として表わした。図3から、2,000℃で30秒および2,500℃で30秒抽出を行った場合が、最も再現性が良かった。

2,000℃で30秒および2,700℃で30秒抽出を行った場合には、バラツキが見られた。このバラツキの原因は、分析後の黒鉛るつぼの観察結果から、溶融し

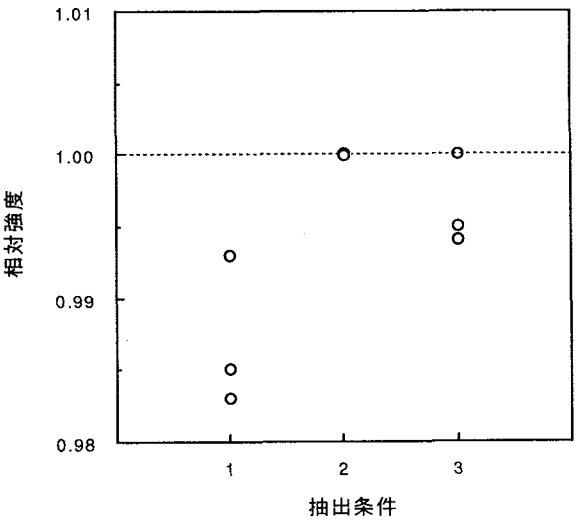


図3　抽出条件の差による相対強度への影響
抽出条件1：2000℃、60秒；抽出条件2：2000℃、30秒＋2500℃、30秒；抽出条件3：2000℃、30秒＋2700℃、30秒.

た試料が沸騰、飛散し、黒鉛るつぼの周りに付着したためと考えられる。

以上の結果から、本試験における抽出条件は、抽出温度2,000℃で加熱時間30秒および抽出温度2,500℃で加熱時間30秒に設定した。

3.4　助燃剤添加量の影響

試料重量に対する助燃剤添加量の影響を確認するため、抽出抽出温度2,000℃、加熱時間30秒および抽出温度2,500℃、加熱時間30秒とし、試料重量を30mgとし、助燃剤としてニッケルカプセルおよび鉄粉末の添加量を変化させ、ふげん燃料ペレット粉砕粉を試料として酸素分析を行った。

助燃剤添加量に対する相対強度の関係を図4および図5に示した。これらの図において、相対強度は、ニッケル300mgの時の測定値を1.00として表わした。

検討の結果、ニッケルを300～600mgの範囲で添加した場合、安定したデータが得られたが、ニッケルを900mg添加した場合バラツキが見られた。これは、試料重量に対し金属浴が多くなるため、生成したCOが金属浴表面に拡散しにくくなるためと考えられる。また鉄粉末を助燃剤として使用した場合は、添加量が少なくとも抽出は可能であるが、広範囲においてバラツキが見られた。

以上の結果から、試料重量30mgに対し、ニッケルカプセル300～600mgの範囲で添加すれば、良いことがわかった。したがって、以降の検討では、助燃剤としてニッケルカプセル300mgを使用することとした。

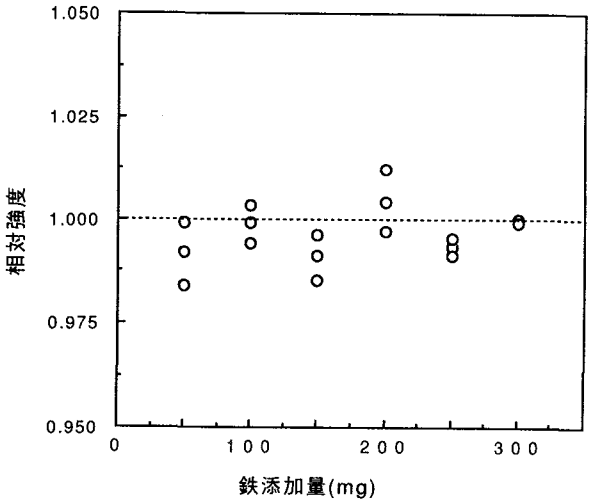


図5　酸素の抽出量に与える鉄添加量の影響
抽出条件：2000℃、30秒＋2500℃、30秒；
試料重量：30mg

3.5　試料重量の影響

試料重量の影響を確認するため、抽出温度2,000℃、加熱時間30秒および抽出温度2,500℃、加熱時間30秒、助燃剤としてニッケルカプセルを使用し、試料重量を10～60mgと変えて、検討を実施した。試料重量に対する相対強度の関係を図6に示した。この図において、相対強度は、試料重量30mgの時の測定値を1.00とした。

検討の結果、10mgにおいてバラツキが見られたが、20～60mgの範囲においてはバラツキが小さく影響は見られなかった。以上の結果から、試料重量は30mgを用いれば十分であることがわかった。

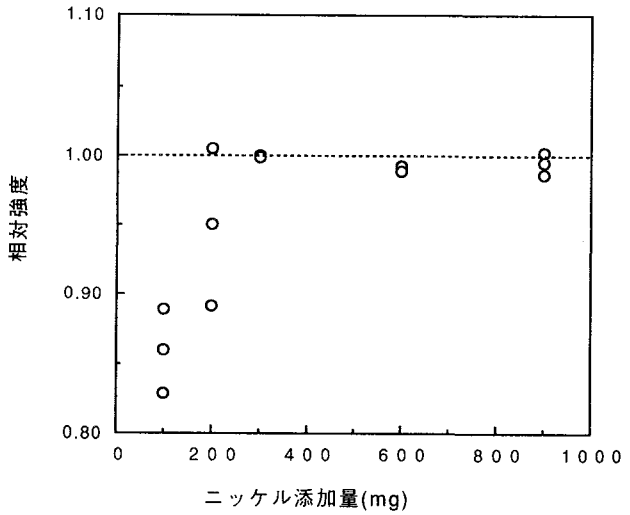


図4　酸素の抽出量に与えるニッケル添加量の影響
抽出条件：2000℃、30秒＋2500℃、30秒；
試料重量：30mg

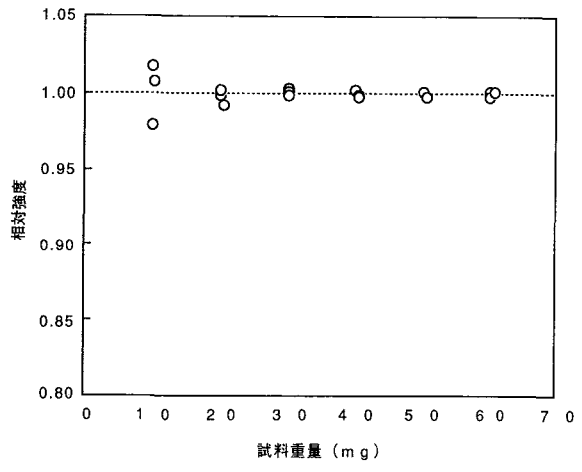


図6　抽出率に与える試料重量の影響
抽出条件：2000℃、30秒＋2500℃、30秒；
助燃剤：ニッケルカプセル；助燃剤重量：300mg

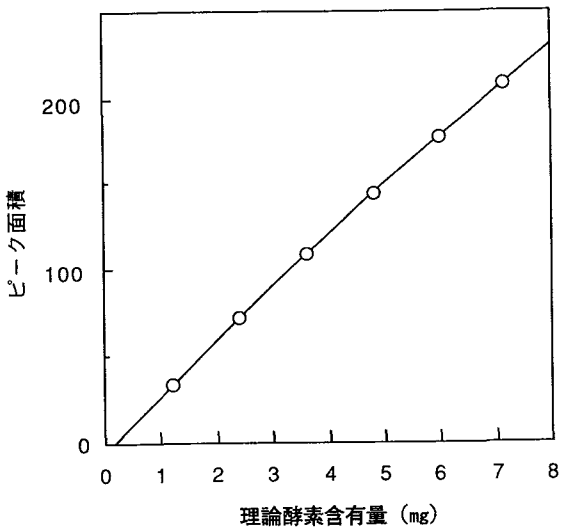


図７　O/M分析用検量線
分析条件：2000℃、30秒＋2500℃、30秒；
助燃剤：ニッケルカプセル；助燃剤重量：300mg

3.6　検量線の作成

3.1.では、酸化イットリウムおよび酸化ジルコニウムに多量の水分が含有しているため、本検討では標準試料として不適切であることを明かにした。そこで、O/M=2.00付近で比較的安定しており、水分もほとんど含まれていない、ふげん燃料ペレットを標準化して使用することとした。つまり、標準試料として使用する際には、酸化重量法によりO/Mを測定し、この値を用いることとした。なお、ふげん燃料ペレットを粉砕し、酸素ポテンシャルを制御しO/M＝2.00に調整して用いようと試みたが、O/M＝2.00で安定しているため、この操作は必要なく、酸化重量法でO/Mを測定、確認し使用した。

試料を10～60mgの範囲でニッケルカプセルに採取し、測定して得られたピーク面積（積分計の積算値）を縦軸に、試料重量から計算した理論酸素含有量（O/M＝2.00として計算）を横軸として検量線を作成した。作成した検量線を図７に示した。また実試料の測定は、この検量線をもとに、得られたピーク面積から、2.3の(2)式から酸素含有率を求め、さらに(3)式によりO/Mを計算する。

表１　ふげん燃料を用いた工程分析の比較

試料No.	本　法	酸化重量法
1	1.992	2.006
2	2.009	2.007
3	1.991	2.008
4	1.995	2.008
5	2.010	2.004
6	1.992	2.003
7	2.004	2.001
8	2.005	2.003
9	2.012	2.006
10	2.008	2.007

抽出条件：2000℃、30秒＋2500℃、30秒；助燃剤：ニッケルカプセル；助燃剤重量：300mg；試料重量：30mg

表２　ふげん燃料を用いた繰返し分析の比較

繰返しNo.	本　法	酸化重量法
1	1.994	2.002
2	2.002	2.001
3	1.999	1.993
4	2.004	2.005
5	2.011	2.005
6	2.003	2.005
7	2.008	2.006
8	2.002	1.998
9	2.004	2.009
10	2.011	2.009
$\bar{x}$	2.0038	2.0033
σ_{n-1}	0.00497	0.00471
RSD(%)	0.248	0.235

$\bar{x}$：平均値；σ_{n-1}：標準偏差；RSD(%)：相対標準偏差抽出条件：2000℃、30秒＋2500℃、30秒、助燃剤：ニッケルカプセル；助燃剤重量：300mg；試料重量：30mg.

3.7　酸化重量法との差の検定

ふげん燃料のロットの異なる試料を用いて、酸化重量法と本法との比較分析を行った。結果を表１に示した。また、これらのデータをもとに、平均値の差の検定を行った。差の検定手順を以下に示す。

$\bar{d}=-3.5/10=-0.35$

$Sd=8.65-(-3.5)^2/10=7.425$

したがって$\bar{d}$の平均平方は、

$Vd=Sd/n-1=7.425/9=0.825$

一方、自由度$\phi=n-1=9$のt分布の５％点（両側検定）の値は

$t=(9、0.05)=2.262$

$t_0=\bar{d}/(Vd/n)^{1/2}=-0.35/(0.825/10)^{1/2}=-1.219$

であるから、$|t_0|<t(9、0.05)$

したがって、本法と酸化重量法の測定値には差があるとはいえない。

3.8　酸化重量法と本法による分析精度の比較

酸化重量法を適用しているふげん燃料（プルトニウム含有率約３％）に対する分析精度を確認するため、分析試料としてふげん燃料ペレット粉砕粉を用い、酸化重量法および本法によるn=10の繰り返し分析を行い、平均値($\bar{x}$)、標準偏差（$\sigma n-1$）および相対標準偏差(RSD)を計算した。結果を表２に示した。繰り返し分析の結果、酸化重量法では、$\bar{x}=2.0033$、$\sigma_{n-1}=0.00471$、RSD=0.235％に対し、本

表3 FBR燃料の繰返し分析

繰返しNo.	O/M値
1	1.975
2	1.989
3	1.985
4	1.977
5	1.980
6	1.984
7	1.978
8	1.977
9	1.981
10	1.962
$\bar{x}$	1.9788
σ_{n-1}	0.00692
RSD(%)	0.350

$\bar{x}$：平均値； σ_{n-1}：標準偏差；RSD(%)：相対標準偏差
抽出条件：2000℃、30秒＋2500℃、30秒；助燃剤：ニッケルカプセル；助燃剤重量：300mg；試料重量：30mg

法では、$\bar{x}$=2.0038、σ_{n-1}=0.00497、RSD=0.248%であり、良く一致した値が得られた。

以上、3.7.および3.8.の結果から、酸化重量法と本法の測定値には差があるとはいえず、また同等の精度を有していることから、本法は、ふげん燃料の工程分析法および試験試料の分析法としての適用が可能である。

3.9 高速炉燃料への適用

高速炉燃料（プルトニウム含有率約30%）に対する本法の適用性および分析精度を確認するため、分析試料としてもんじゅ燃料ペレットを用い、n=10の繰り返し分析を行い、平均値($\bar{x}$)、標準偏差(σ_{n-1})および相対標準偏差(RSD)を計算した。結果を表3に示した。繰り返し分析(n=10)の結果、$\bar{x}$=1.9788、σ_{n-1}=0.00692、RSD=0.349%であり再現性良いデータが得られた。しかし、正確さをもとめるためには、今後酸化還元重量法等従来法との比較分析を行う必要がある。

4. おわりに

短時間でかつ高い分析精度を有する不活性ガス融解ー非分散赤外吸収法によるO/M分析装置を開発し、MOX燃料のO/M測定法を確立した。

抽出は、抽出温度2,000℃および2,500℃でそれぞれ30秒間行った。助燃剤は、ニッケルカプセルが最適であり、300mgを使用した。また、試料重量は、20～60mgの範囲で安定したデータが得られ、30mgを採取すれば十分である。従来法との比較分析の結果、酸化重量法(MOX燃料中のPu含有率が約3%)では、平均値($\bar{x}$)=2.0033、標準偏差(σ_{n-1})=0.00471、相対標準偏差(RSD)=0.235%に対し、本法では、$\bar{x}$=2.0038、σ_{n-1}=0.00497、RSD=0.248%であり良く一致した値が得られた。本法は、新型転換炉燃料の工程内分析法ならびに試験試料の迅速O/M分析法として十分適用可能である。分析時間は約10分／件である。また、Puを約30%含有するMOX燃料の繰り返し分析（n=10）の結果、$\bar{x}$=1.9788、σ_{n-1}=0.00692、RSD=0.349%であり再現性良いデータが得られた。

5. 謝辞

本実験を行うにあたり御協力を戴いた、検査開発株式会社篠原修二氏に対し、感謝の意を表わします。

参考文献

1) 日本原子力研究所 核燃料・炉材料等検討委員会：JAERI 4053, "二酸化ウランの分析" (1970).
2) Anual Book of ASTM Standards, Vol.12.1 C698 (1990).
3) K.Teske and C.Nebelung : Determination of the oxygen coefficient for hyperstoichiometric uranium－plutonium mixed oxide by solid－electrolyte－ based coulometric technique, J.Nucl. Mater. Vol.168, p97－100 (1992).
4) Method and apparatus for measuring the oxygen to metal ratio in oxidised nuclear fuels, イギリス特許公報1504387号 (1978).
5) Michel Beauvy : Nonideality of the solid solution in $(U,Pu)O_2$ nuclearfuels, J.Nucl. Mater. Vol.188, p232－238 (1992).
6) S.Kihara, Z.Yoshida, H.Muto, H.Aoyagi, Y.Baba and H.Hashitani : Determination of oxydation state of uranium in uranium dioxide pellets by two－step flow－coulometry, Anal. Chem, Vol 52 p1601－1606 (1980).
7) V.Rammohan, R.B.Yadav, C.K.Ramamurty and S.Syamsundar; Determination of the o xygen－to－metal ratio in uranium dioxide by differentialpulse polarography, Anal. Chim. Acta, vol 264 p149－152 (1992).
8) 檜山敏明：核燃料酸化物の酸素対金属原子数比の測定方法、特公平6－8813 (1994).
9) T.Hiyama : procede pour determiner le rapport oxygene/metal dans un oxyde utilise comme combustible nucleaire,フランス特許86 16996 (1992).
10) 日本化学会編：化学便覧改訂3版基礎編Ⅰ、丸善 (1984).

技術小論

ガラス固化技術開発施設(TVF)コールド試運転結果

吉岡 正弘　　稲田 栄一

東海事業所環境施設部

資料番号：91－10

Evaluation of Cold Testing for Tokai Vitrification Facility

Masahiro Yoshioka　Eiichi Inada

(Waste Plants Operation Division, Tokai Works)

ガラス固化技術開発施設(TVF)は、平成４年５月からコールド試運転を開始し、計画どおり平成５年度末に終了した。

プロセス各設備の性能の確認を行うとともに、ガラス固化体製造における品質管理手法の妥当性の評価を行った。その結果、各設備は設計上の性能、安全性を満足し、固化体の品質は十分な精度をもって管理できることを確認した。

また、固化セル内遠隔保守対象全設備について、その取り外し・取り付け手順、および遠隔操作性を確認するとともに、機器ごとの保守情報をホット時の保守に向けて取得した。

1. はじめに

高放射性廃液（廃液）のガラス固化技術のプラント規模での実証を図るというTVFの目的を的確に達成するため、施設の建設[1]終了とともにホット運転に先立ち、平成４年５月から約２年間の予定でコールド試運転を開始した。コールド試運転では、実廃液中の廃棄物成分であるCs、Sr等を非放射性の同一元素で置き換え、所定量含有させて化学的挙動を模擬した廃液（模擬廃液）を使用して、施設・設備の安全性および運転性を確認する「固化プロセス運転試験」と固化セル内の遠隔保守対象機器全部品の遠隔脱着性、および溶融炉を含めた全ラックの交換性を確認する「遠隔操作・保守試験」の２つに大別して、試験ごとにフィードバックを図りながら交互に実施した。コールド試運転の計画を図１に示す。

「固化プロセス運転試験」においては、供給する模擬廃液の組成（白金族元素の有無、廃棄物成分濃度）をパラメータとし、主に固化体製造時の品質管理手法、プロセス運転における安全性、溶融炉の運転モード、およびその他設備性能の確認を目的として実施した。また、「遠隔操作・保守試験」においては、固化セル内全遠隔保守対象機器の取り外し、取り付けにおける手順の妥当性、および操作性の確認を目的に実施した。

2. 試験の概要

2.1 固化プロセス運転試験

(1) ガラス固化プロセスの概要

TVFはガラス固化プロセスに液体供給式直接通電型セラミックメルタ(LFCM)方式を採用した特長をもつ施設である[2]。図２にTVFプロセスフローを示す。TVFに受け入れた廃液は、前処理工程の濃縮器でナトリウム濃度の調整、続いて濃縮を行った後、ガラス溶融炉にガラス原料とともに連続的に供給する。本工程は、固化体の品質管理を行う上で重要な工程で、廃液移送前後の廃液濃度の管理、溶融炉への廃液およびガラス原料の供給管理を実施することにより、溶融以前で固化体品質（組成）を管理することとしている。

ガラス溶融工程は、溶融炉直前で廃液を染み込ませたガラスカートリッジ原料を約1200℃で連続溶融し、定期的にキャニスタに溶融ガラスを注入するTVFの主要工程である。溶融炉の構造図を図３に示す。

溶融ガラスを注入したキャニスタは、蓋を溶接、密封する。その後、キャニスタ表面を除染し、スミ

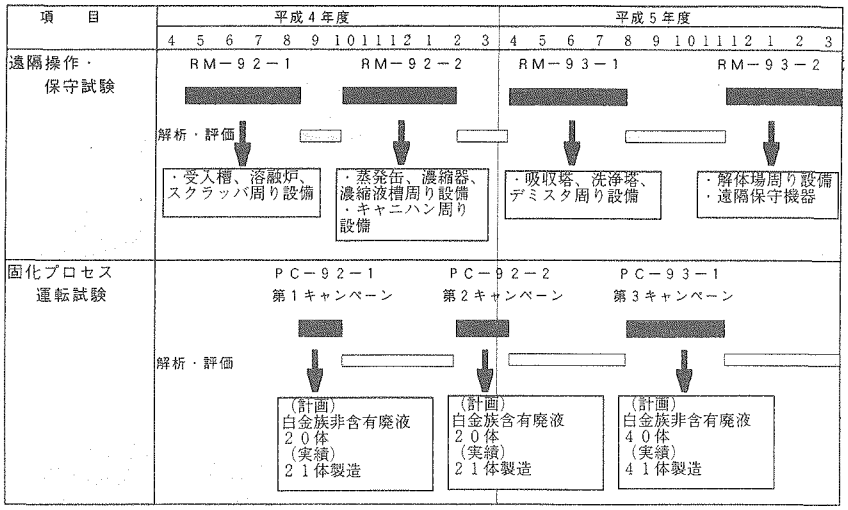


図1　TVFコールド試運転計画

ヤ検査等を実施した後、保管セル内のピットに収納し、強制空気により冷却保管する。なお、溶融以降の工程においても、溶融温度、溶接条件等を管理することにより固化体の品質を確保する。

一方、溶融炉および濃縮器、貯槽等からの廃気中に含まれる放射性物質を除去するためオフガス処理工程が設置されており、特に溶融炉からの廃気を処理する工程は、洗浄水による洗浄・吸収を行う湿式処理機器、ルテニウム等の揮発性元素を除去する吸着塔、それに続くフィルタ等の乾式処理機器より構成されている。

さらに、オフガス処理工程で使用した洗浄水の多段蒸発処理を行う二次廃液処理工程が設置されており、最終濃縮液は受入槽に戻され、受け入れた高放射性廃液とともに固化処理される。

(2)　試験項目

本試験は、模擬廃液を用いて固化プロセス全機器の運転により実施した。試験は3回のキャンペーンに分けて行うこととし、最初2回のキャンペーンにより供給する模擬廃液の組成（白金族元素の有無、全廃棄物酸化物濃度）、およびガラス原料中のNa濃度を変えて運転を行い、基本的な各試験データおよび各設備の運転データを取得し、以下の試験項目について評価した。最後のキャンペーンにおいては、同様の試験項目について長期運転下における各機器の信頼性・安定性について確認した。

1）固化体製造時の品質管理手法の確認
2）溶融炉の運転モードの確認
3）プロセス運転における安全性の確認
4）その他設備性能の確認

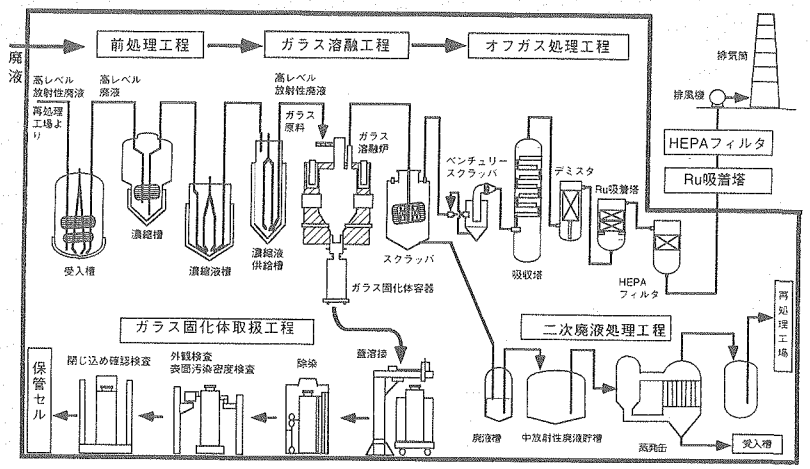


図2　ガラス固化技術開発施設の主要工程

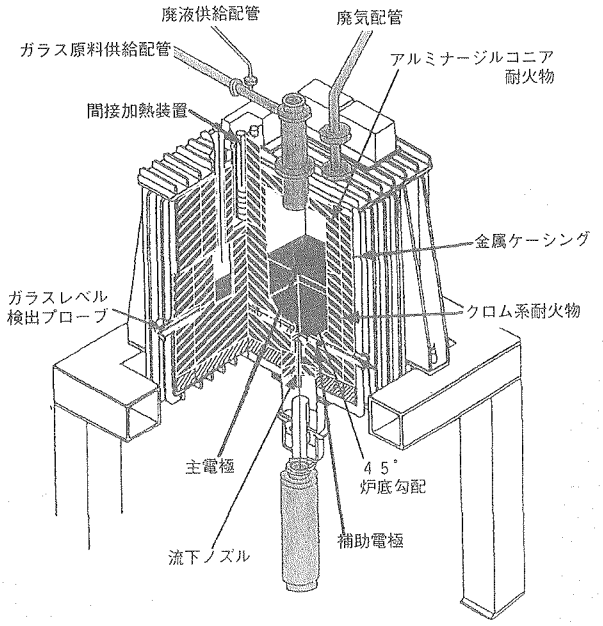


図３　ガラス溶融炉の構造

なお、試験運転により製造するガラス固化体は、第１および第２キャンペーン各20体、第３キャンペーン40体の計80体の計画で実施した。

2.2　遠隔操作・保守試験

(1)　遠隔保守の概要

TVFは高放射性廃液を取り扱う機器を、すべて１つのセルに収納する大型セルを採用している。この大型セルの採用に伴い、セル内機器の保守はすべて固化セル上部に設置されたそれぞれ２基の両腕型マニプレータ、インセルクレーン等の遠隔操作機器を制御室にて操作することにより行われる。この遠隔保守を容易にするために、主要機器はラックに組み込み、遠隔継手を用いて配管を接続し、必要に応じてラックごとの交換が可能な方式としている。

(2)　試験項目

固化セル内設備はプロセス設備と遠隔操作機器に分けられる。本試験は対象設備により４回の試験に分けて順次、実施し、最初の３回については３試験区域に分けた各プロセス設備について脱着試験を実施した。なお、各試験における設備区分は、両腕型マニプレータ２機の並行使用を考慮して選定した。最後の試験においては、両腕型マニプレータ、インセルクレーン等遠隔操作機器の自己保守試験を実施した。固化セル内の機器配置を図４に示す。

本試験はTVFのホット運転に向けて、固化セル内の遠隔保守対象機器全部品の遠隔脱着性、および溶融炉を含めた全ラックの交換性を確認するとともに、保守手順等のデータベース化を図ることを目的

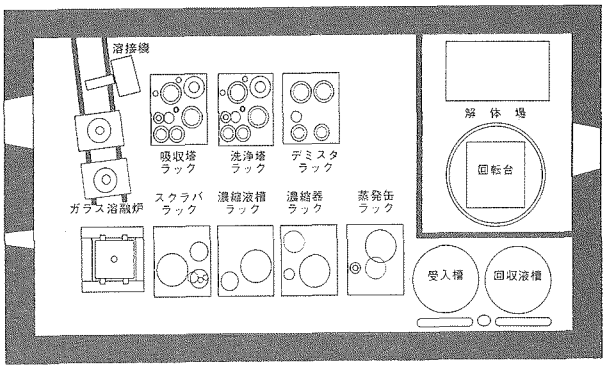


図４　固化セル内機器配置

にしたもので、ラック、部品について遠隔による取り外し、取り付けを行い、以下の確認を行った。

１）遠隔操作・保守情報（保守手順、アクセスの方向・角度・干渉物の情報等）の確認

２）遠隔保守に与えるプロセス運転の影響、および保守後の設備の健全性確認

3.　試験の方法および結果

3.1　固化プロセス運転試験

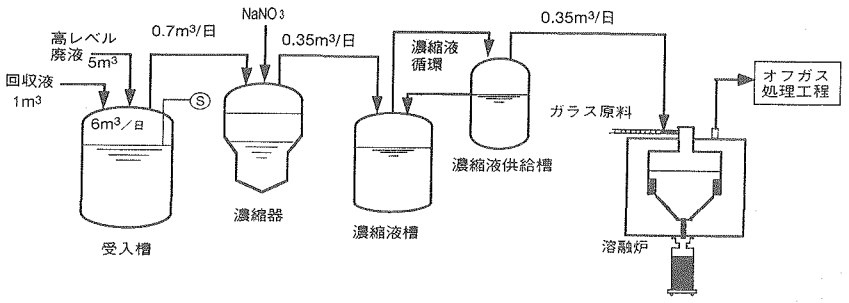
(1)　固化体製造における品質管理手法の確認試験

ガラス固化体製造時には、固化体品質を確保するため固化ガラス組成管理、溶融ガラス温度管理、蓋溶接管理等を適切に実施する必要がある。特に、固化ガラス組成管理、すなわち、固化ガラス中に含有する全廃棄物成分を酸化物換算で30wt%以下（目標25wt%）、ナトリウム酸化物を８～12wt%（目標10wt%）に管理することは、固化ガラスの化学的耐久性を保証する重要な要因であり、かつ溶融以前の工程で確実に実施する必要がある。図５に示す固化ガラス組成管理手法の妥当性について評価した。

１）廃液濃度推定精度の確認

ガラス溶融炉へ供給する廃棄物量は、移送時にスティームジェットの蒸気が混入するため、その濃度は受入槽での分析結果に基づき、以降の工程においては推定計算することにより管理する。したがって、いかに正確に溶融炉に供給する廃液濃度を推定するかが品質管理上の課題となる。

廃液濃度推定精度は、濃縮器および濃縮液槽における廃液移送ごとの液サンプリング分析結果と全廃棄物酸化物濃度およびナトリウム酸化物濃度の推定値とを比較することにより評価した。推定には蒸気混入量を考慮しないで、貯槽の液レベルの変化だけから推定する方法を用いた。第１から第３キャンペーンにおける移送、および濃縮後の廃液濃度について評価した結果、推定値は分析結果と比較して差が十



	受入槽	濃縮器	濃縮液槽－濃縮液供給槽	溶融炉（供給）	
廃　液	HAWおよび回収液の受入毎に分析	移送毎に濃度推定およびNa量の調整	移送毎に濃度推定（二槽は均一濃度）	廃液供給速度の設定（製造速度、廃液推定濃度、目標廃棄物含有率から算出）	供給に伴う廃棄物含有率（運転値）による管理
ガラス原　料				ガラス原料供給速度の設定（製造速度、ガラス原料の重量、目標廃棄物含有率から算出）	

図５　固化ガラス組成管理手法

分に小さく、精度良く推定できることを確認した。また、最終的な溶融炉への供給廃液濃度についても図６（第２キャンペーン実績）に示すように分析値と推定値の差は小さく、十分な推定精度を有することを確認した。

２）定量供給精度の確認

廃液およびガラス原料をガラス製造速度、廃液濃度およびガラス原料重量から設定したそれぞれの供給速度で供給することにより、固化ガラスは目標とする廃棄物含有率に調整される。したがって、廃液およびガラス原料の定量供給精度を、廃液処理バッチごとに目標供給量と供給実績を比較することにより評価した。

廃液処理バッチごとの供給誤差を第２キャンペーンについて図７に示す。廃液およびガラス原料の最大供給誤差は、それぞれ5.6%、3.0%であり、精度良く供給できることを確認した。廃棄物含有率には、廃液およびガラス原料の供給が相互に関連して影響を与えるが、図８に示すとおり両者を含めた定量供給性は、固化ガラス組成の変動を目標に対し十分小さく管理できる精度を有することを確認した。

３）廃棄物含有率の管理精度の確認

受入槽での廃液分析結果をもとに、移送ごとに推定した廃液濃度により目標廃棄物含有率に管理する手法による固化ガラス組成管理精度を評価した。

ガラス溶融炉へ供給する直前（濃縮液供給槽）で廃液サンプリングを実施し、その分析値および供給量から求めた廃棄物含有率、および廃液濃度推定値

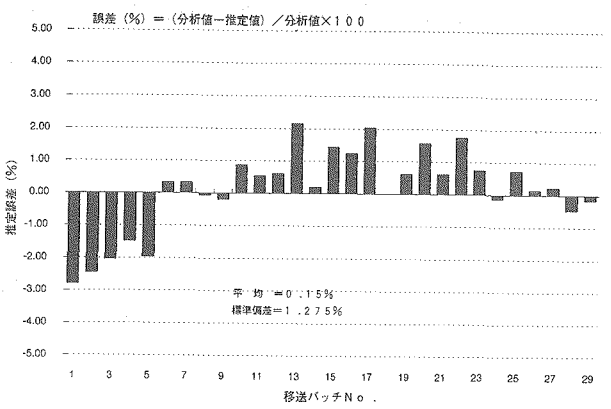


図６　廃液濃度の推定精度

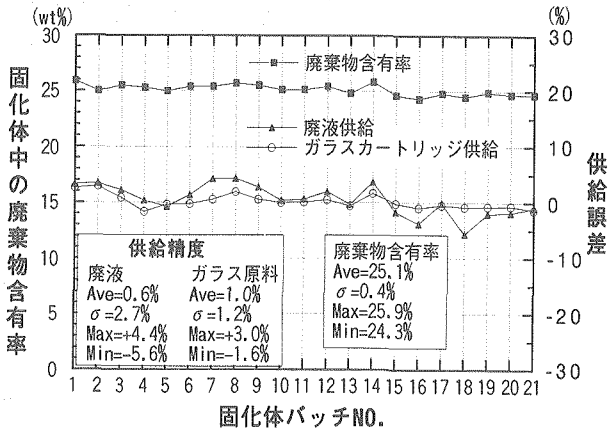


図７　廃液およびガラス原料の定量供給精度

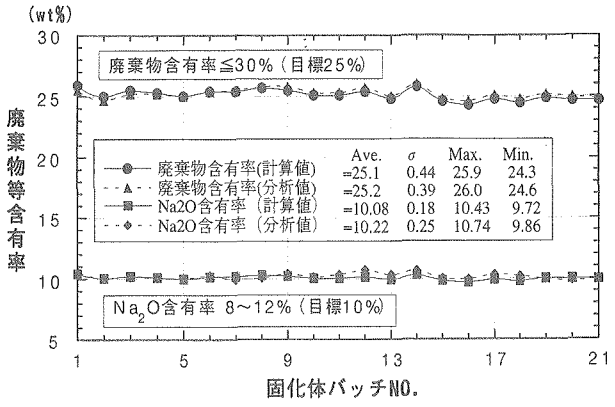


図８　固化ガラス組成に与える定量供給性の影響

表２　TVF製造ガラス固化体の特性評価結果

（第２キャンペーン第６バッチ）

特　性	上　部	中　部	下　部	標　準 P0798
密　度 （×10³kg/m³）	2.75	2.77	2.77	2.74
熱膨張係数 （×10⁻⁷/℃） （30～300℃）	84	87	86	88
転移温度 （℃）	499	505	503	501
軟化点 （℃）	613	612	615	604
熱伝導率 (W/mk at R.T)	0.95	1.00	1.05	0.94
浸出率 （×10⁻⁴kg/m²d） JIS準拠法 MCC－1法	2.9 2.2	2.6 2.3	2.9 2.1	2.3 2.5

から求めた廃棄物含有率、ならびに固化ガラス分析値を比較評価した。表１に固化ガラス組成の管理精度結果を示す。その結果、廃液濃度推定値から求めた廃棄物含有率と、分析値から求めた廃棄物含有率との誤差は十分に小さいことから、供給ガラス量および廃液の推定濃度、供給液量から求めた供給廃棄物量より算出する廃棄物含有率に基づいて運転する組成管理手法の妥当性を確認した。

なお、この分析値から求めた廃棄物含有率をもとに、95%の信頼度で廃棄物含有率の管理可能範囲を推定すると、全廃棄物酸化物含有率で25±1.2%、ナトリウム酸化物で10±0.8%に管理できることを確認した。

また、製造したガラス固化体を切断し、その上、中、下部ガラスについて特性評価を実施した結果の一例を標準ガラスの特性値とともに表２に示す。固化体処分時の性能に影響を与える熱伝導率、浸出率についても標準ガラスと同等と評価され、健全なガラス固化体が製造されることを確認した。

(2)　ガラス溶融炉の運転モード確認試験

ガラス溶融炉の運転においては、供給されるガラス原料と廃液の溶融を連続的に行う溶融運転モードを確立するとともに、円滑なガラス抜き出し（流下）のための溶融炉加熱補助系の運転モードを確認する必要がある。特に、溶融炉運転における廃液中の白金族元素（Ru、Rh、Pd等）の炉底部への堆積は大きな問題となる。そこで白金族元素を確実に溶融炉から抜き出すために開発された炉底低温運転手法[3]の効果を確認するとともに、本運転手法の採用により難しくなる、ガラス流下を円滑に開始するための炉底部補助加熱モード等一連の溶融炉運転モードを確立することを目的として実施した。

１）溶融運転試験

第１キャンペーンで白金族元素を含有しない模擬廃液を用いて、炉底低温運転の基本的な特性を確認した後、第２キャンペーンにおいて白金族元素を含有する廃液を溶融炉に供給し、溶融炉の溶融運転特性を評価した。なお、運転に使用した模擬廃液の組成を第２キャンペーンについて表３に示すが、これは設計標準廃液の元素割合に基づいて白金族元素を含めて調整したものである。白金族元素を含有しない他のキャンペーンについては、白金族元素はFe、Co、Niで置き換えている。

炉底低温運転は図９に示すように、流下後、炉底補助電極のパワーをオフにして炉底部の温度を低下させ、補助電極内温度が800℃に達した時点から補助電極パワーの調整を行い、その温度に保持し、流下５時間前にガラス流下に備えて炉底部の温度を上昇させる運転である。第１キャンペーン運転の結果、炉内雰囲気温度を約400℃以上に保持すると、温度が低い場合に較べ大きな加熱電力を必要とするため、加熱電流が炉底部まで回り込み、炉底部が加熱されることからガラス温度の降下速度が小さくなり、補助電極温度が目標とする800℃まで降下せず、炉底低温運転ができないことが確認された。このため、第２キャンペーンにおいては炉内雰囲気温

表１　固化ガラス組成の管理精度比較

管理項目 / 管理手法妥当性の評価方法	全廃棄物酸化物含有率(wt%)(目標:25wt%)			Na_2O含有率(wt%)(目標:10wt%)		
	Max.	Min.	Ave.	Max.	Min.	Ave.
供給廃液濃度の分析値による評価	26.0	24.6	25.2	10.7	9.9	10.2
供給廃液濃度の推定値（運転値）による評価	25.9	24.3	25.1	10.4	9.7	10.1
固化ガラスの分析による評価	26.3	24.2	25.2	11.0	10.0	10.5

表３　第２キャンペーン使用模擬廃液の組成

元素	元素濃度(mol/l)	酸化物濃度(g/l)
H+	2.5×10^{0}	———
Na	8.91×10^{-1}	29.70
P	1.25×10^{-2}	0.88
Fe	7.37×10^{-2}	5.89
Cr	2.06×10^{-2}	1.57
Ni	1.84×10^{-2}	1.38
Rb	3.63×10^{-3}	0.34
Cs	1.61×10^{-2}	2.29
Sr	8.64×10^{-3}	0.91
Ba	1.03×10^{-2}	1.58
Zr	3.46×10^{-2}	4.33
Mo	2.97×10^{-2}	4.31
Mn	1.29×10^{-2}	1.12
Ru	1.66×10^{-2}	2.22
Rh	3.78×10^{-3}	0.48
Pd	8.64×10^{-3}	1.05
Ag	3.76×10^{-4}	0.044
Cd	4.26×10^{-4}	0.055
Sn	2.87×10^{-4}	0.037
Se	5.99×10^{-4}	0.068
Te	2.81×10^{-3}	0.45
R.E	———	17.90
全酸化物濃度(g/l)		76.50

度を300～350℃に制御する運転を行った結果、安定した炉底低温運転が可能になるとともに、溶融状態も非常に安定した運転が継続できることを確認した。

本運転の第２～第６バッチについて実施した流下時のガラスサンプリングにより溶融炉に供給した白金族元素の抜き出し性を評価した結果、炉内の白金族元素が基準濃度に達した第４バッチ以降、平均的に100％以上の抜き出し率を確認した。また、第７バッチ以降についても白金族元素が炉底部に堆積することにより引き起こされる主電極間抵抗の異常な低下が見られなかったことから、勾配部を含む炉底部への白金族元素の堆積はないものと評価され、炉底低温運転により全バッチについて安定した運転が可能であったことを確認した。図10に溶融炉運転時の主電極間抵抗変化を溶融ガラス温度、補助電極温度とともに示す。

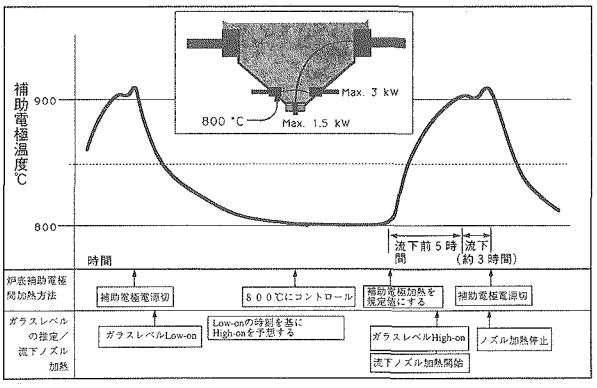


図９　炉底低温運転手法

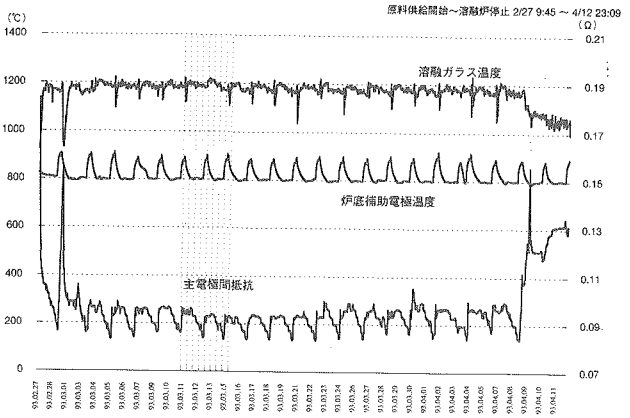


図10　溶融炉運転実績（第２キャンペーン）

また、長期運転下における機器の安定性を確認する第３キャンペーンにおいても、非常に安定した運転が継続できることを確認した。

２）ガラス流下運転試験

炉底低温運転の採用により発生し易くなる流下開始時の糸引きを防止する流下運転モードの有効性を確認する試験を実施した。流下運転はまず、流下時刻の予測に基づいて、流下開始予定５時間前に炉底補助加熱（炉底補助電極間通電、ノズル－主電極間通電、ともに数kW)により炉底部の昇温を開始する。さらに、溶融炉レベル計Hiオンとともに流下ノズル上段部の加熱を開始し、一定時間保持後、ノズル全段の加熱を開始する。このモードにしたがって運転を行った結果、ノズル全段加熱数分後に、スムーズに流下を開始することを全バッチについて確認した。観察窓からカメラを通して見た流下状況を写真１に示す。

流下初期に白金族元素を効率的に抜き出すためのガラス流速制御、それ以降の流速制御は、白金族元

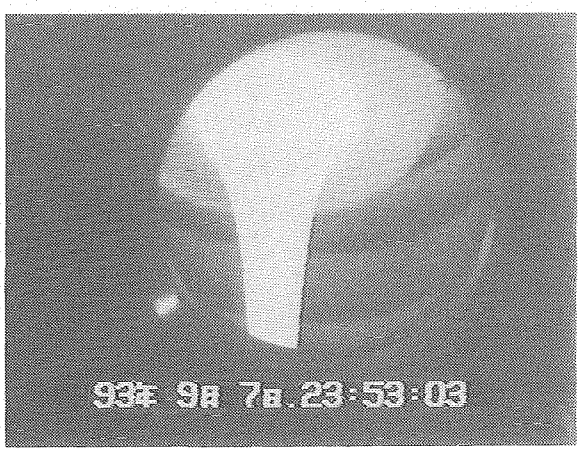


写真１　溶融炉からのガラス流下

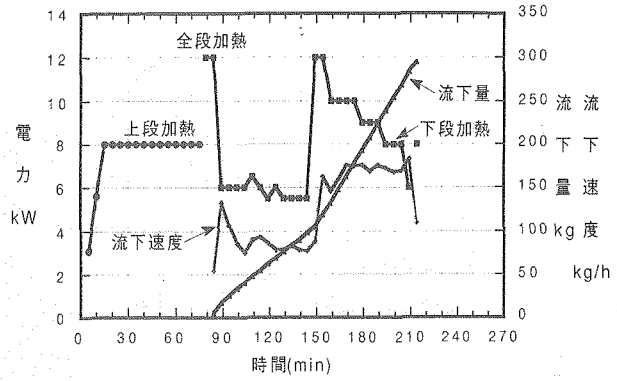


図11　ガラス流下運転実績

素が含有されると難しくなるが、炉底補助加熱、ノズル加熱電力を制御することにより問題なく実施できることを確認した。流下時の加熱電力、流下速度等の実績を図11に示す。

キャニスタへのガラス注入重量は290～300kgを目標に実施したが、第１キャンペーンではすべてのバッチについて、290kg以下であった。原因は、ガラス注入時のキャニスタの伸び（約10㎜）が重量計に反力として働くためである。この反力を測定重量から差し引く補正を実施するため、ロードセル重量値とキャニスタの伸びの関係を求め、さらに結合装置ベローズのばね定数を用いて伸びを重量に変換することにより反力を求めた。この補正を第２キャンペーンで試験的に実施した結果、ロードセル重量値と正味重量値との差が約２kgと非常に良好な結果を得た。第３キャンペーンについては補正システムを組み込んだ結果、図12に示すようにほぼ目標とする290kg以上の注入重量が得られ、対策の効果を確認した。

(3)　安全性確認試験

施設の安全性確認として廃気処理系の性能確認試験を実施した。試験は、主な発生源である溶融炉からの廃気を処理する溶融炉系湿式処理機器、および濃縮器について除染係数等を確認することを目的として実施した。

評価対象元素は、挙動の異なる元素として揮発性元素(Ru)、準揮発性元素(Cs)、非揮発性元素(Sr、Na)を選定した。試験は、運転における処理単位ごとに採取した液試料から化学分析により元素量を求め、除染係数等を評価した。

１）濃縮器の元素移行率評価

濃縮器では廃液の蒸発・濃縮の過程で濃縮蒸気とともに放射性物質が廃気に移行する。本試験では、濃縮蒸気中の放射性物質量を求め、廃気への移行率を評価した。濃縮器から濃縮蒸気として廃気中に移行した元素の移行率は、すべての元素について設計値を下回るとともに、蒸発速度を変動させた条件下でも設計値を満足することを確認した。

２）溶融炉系湿式処理機器の除染係数評価

溶融炉系の湿式処理機器は、廃液の蒸発・溶融の過程で発生する廃気中の放射性物質を洗浄水で洗浄、吸収させて除去する機器であり、スクラッバ、ベンチュリスクラッバ、吸収塔により構成されている。試験では、これら湿式処理機器のトータルの除染係数を評価した。試験の結果、溶融炉系湿式処理機器の除染係数は、すべての対象元素に対して設計値を上回ることを確認した。図13に評価対象元素ごとの設計値と評価した除染係数を示すが、分析が化学分析のためほとんど検出限界以下となり、評価上設計値に近い値となっている。より詳細な評価は、ホット試験での放射能分析により行う必要がある。

(4)　その他機器の性能確認試験

その他機器として、濃縮器、二次廃液処理蒸発缶、槽類換気系設備、および固化体取扱設備等について運転条件の変動を含め、その性能を確認する試験を実施した。濃縮器、二次廃液処理蒸発缶につい

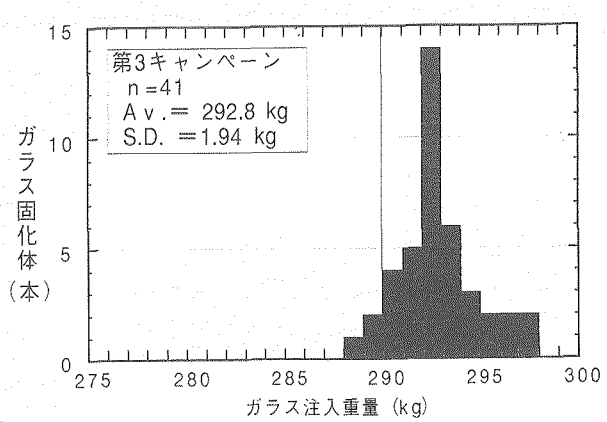


図12　重量補正によるガラス注入重量実績

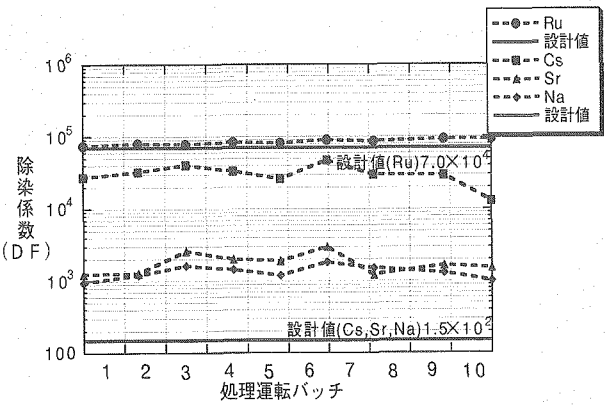


図13　溶融炉湿式処理系の除染係数

ては、蒸発速度と加熱蒸気流量との関係を把握するとともに、加熱蒸気流量による蒸発速度の制御性に問題のないことを確認した。槽類換気設備については、廃気の処理に加えて放射性物質の閉じ込め機能が要求されるが、固化プロセス運転下における圧力および風量バランスを確認し、その閉じ込め機能を確認した。

第１キャンペーンで溶融炉廃気出口部に設けられた廃気冷却管に粉塵が付着する閉塞事象のため差圧高が短期間（８バッチ処理）で発生した。付着物が偏在するという観察結果から、廃気冷却管出口部に合流する結合装置排気配管からのパージエアにより凝縮が起こり、付着が助長されたことが原因と推定した。この対策として、結合装置排気配管を廃気冷却管に合流させない構造にして、第２および第３キャンペーンの運転を行った結果、41バッチの処理においても差圧の異常な上昇はなく、対策の効果を確認した。

3．2　遠隔操作・保守試験

(1)　試験対象設備

遠隔操作・保守試験では、両腕型マニプレータ、インセルクレーン等の遠隔操作機器を用いて固化セル内に設置されたプロセス設備および遠隔操作機器自体の遠隔操作・保守性を全機器について確認した。取り外し、取り付け確認を行った対象設備は、ガラス溶融炉、ラック７基、ジャンパ管414本、付帯ボルト4085本等、遠隔操作機器を含めて総数6668点に達した。試験における取り扱い対象設備および各設備ごとの部品点数を図14に示す。また、試験状況をラック(吸収塔ラック)について写真２に示す。

これら遠隔取り扱い対象設備の取り扱い操作では、遠隔ボルトを取り扱うインパクトレンチ、その緩みを確認する緩み確認治具、ラックを吊り上げる吊り治具等の遠隔保守治工具（以下「治工具」という、総数315基）を使用し、その取扱総数は延べ3032回に達した。

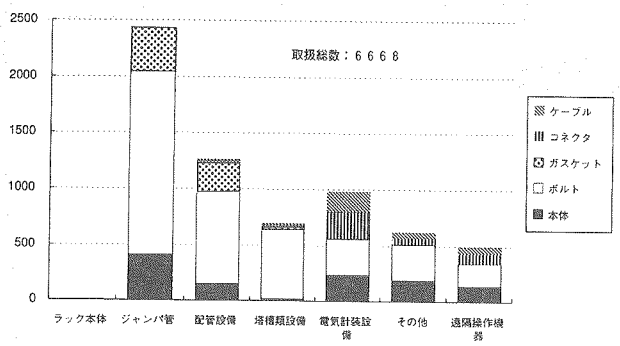


図14　遠隔操作・保守試験の取扱対象設備

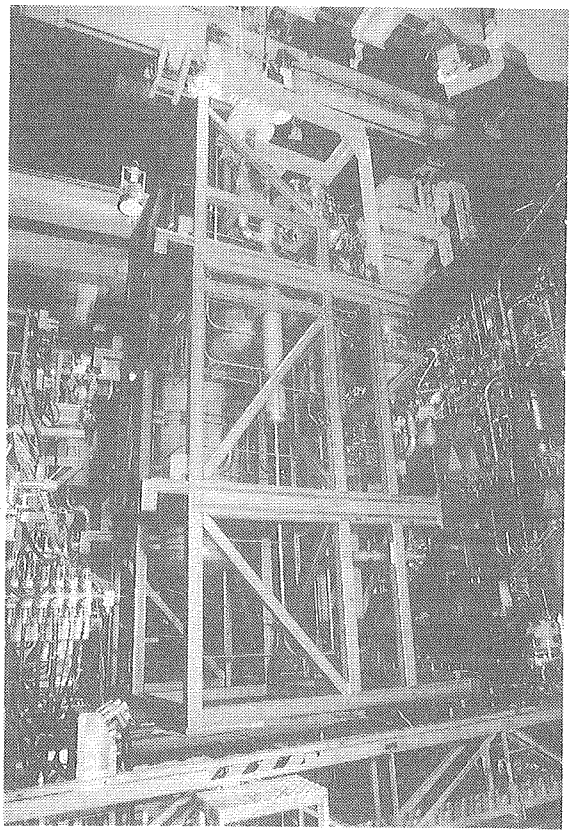


写真２　ラック（吸収塔ラック）保守試験

(2)　試験の評価

１）保守後の健全性評価

遠隔保守を行った後の設備は、コールド試運転で交互に実施する固化プロセス運転において、遠隔継手からの漏れや機器の作動等に問題ないことを確認し、遠隔保守の健全性を確認した。特に、配管接続部等の気密性確保では、574基の取り扱い試験を通して設備の形状ごとに定めた遠隔ボルトの４段階締め管理が、遠隔保守操作において有効であることを確認した。さらに、設備運転により熱履歴をもった配管等の遠隔保守による取り外し・取り付けに問題ないことを確認した。

２）遠隔保守作業時間の評価

①　ジャンパ管

配管と配管を接続する遠隔式の短管であるジャンパ管の取り外し・取り付けに要する時間の算出に当たっては、固化セル内における準備作業が終了していること、本体を取り外した後の移動・保管、インパクトレンチ、治工具の取り外し等、後始末的な対応作業を含まないものとした。

ジャンパ管の取り外しに係わる操作時間は、インパクトレンチを両腕型マニプレータにセットし、ボ

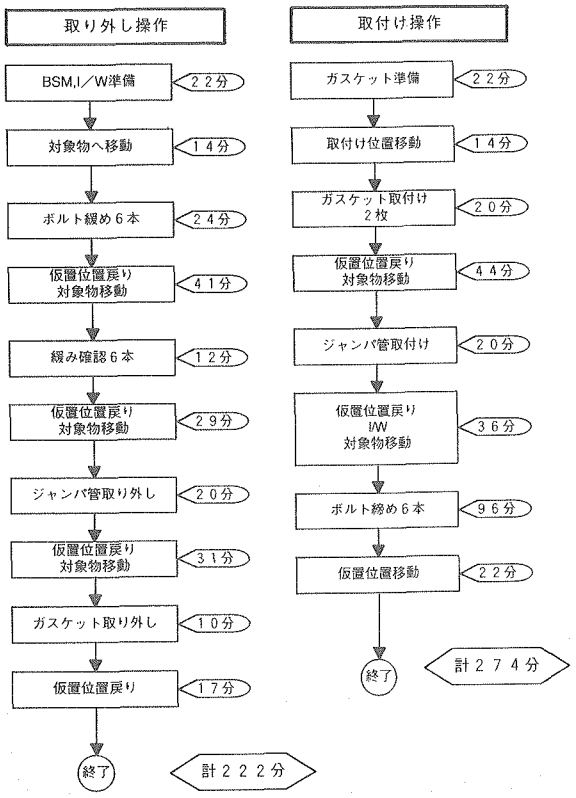


図15　ジャンパ管保守作業時間の評価

ルトの緩め、緩み確認、本体の取り外し、ガスケットの取り外しという本操作（５手順）で約1.5時間、それに伴う設置位置と置き台間の移動操作（５手順）が約2.2時間となり、全取り外し作業の所要時間は約3.7時間であった。

ジャンパ管の取り付け操作に要する時間は、本操作（４手順）が取り外しより手順が少なくて約2.6時間、移動操作が約２時間となり、全操作における所要時間は約4.6時間であった。以上の保守作業時

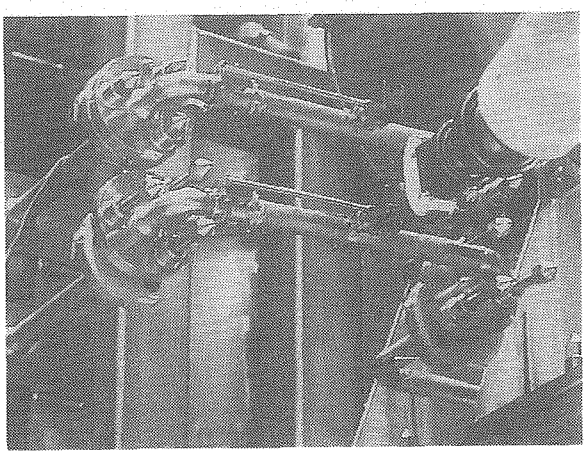


写真３　ジャンパ管保守試験

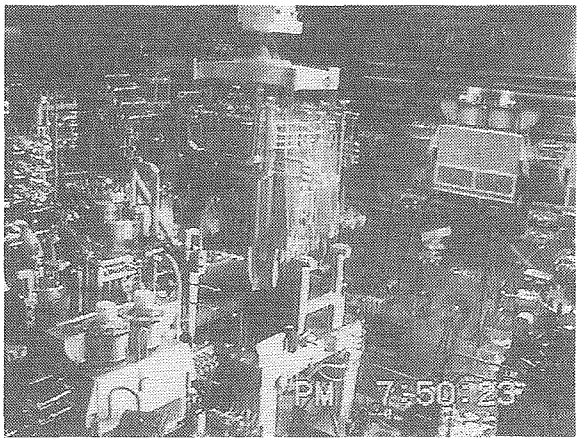


写真４　ガラス溶融炉保守試験

間を保守手順とともに図15に示す。また、ジャンパ管の取り外し状況を写真３に示す。

②　ガラス溶融炉

ガラス溶融炉本体の取り外しには、付帯する保守対象設備86点の事前取り外し操作と、それに伴う設置位置と置き台間の移動操作が必要となる。これらの事前準備関連操作に要する時間は、移動操作等を含め約210時間（本作業約153時間＋付属作業約57時間）であり、ガラス溶融炉本体の取り外しに約４時間を要することが確認された。ガラス溶融炉の取り外し状況を写真４に示す。

また、ガラス溶融炉本体の取り付け作業は、事前作業（約１時間）を含め約８時間であるのに対し、設備全体としての復旧には、この他に付帯設備の取り扱いに係わる作業で約254時間、事前準備および移動等に要する作業で約59時間、トータルで約313時間を要することが確認された。したがって、ガラス溶融炉の交換に要する時間は、535時間と評価される。溶融炉の取り付けに要する作業時間を手順とともに図16に示す。

ただし、この評価は保守室とのやり取りを含めた除染セル・固化セル間の搬出入作業、使用済みの治工具、取り外した設備の固化セル内保管作業等を除いた時間であることから、実際の交換ではさらに多くの時間を費やすものと予測される。

(3)　摘出された課題と対策

これらの取り扱い試験の中で摘出された課題は、対象設備の取り扱い性に係わるもの、取り扱い上不可欠な映像情報の取得に係わるもの、対象設備を遠隔操作機器および治工具を介して取り扱う際の動線上の干渉に係わるもの等であった。課題の原因別の分類を対象設備ごとに図17に示す。

摘出された課題で大半を占める対象設備への寄り

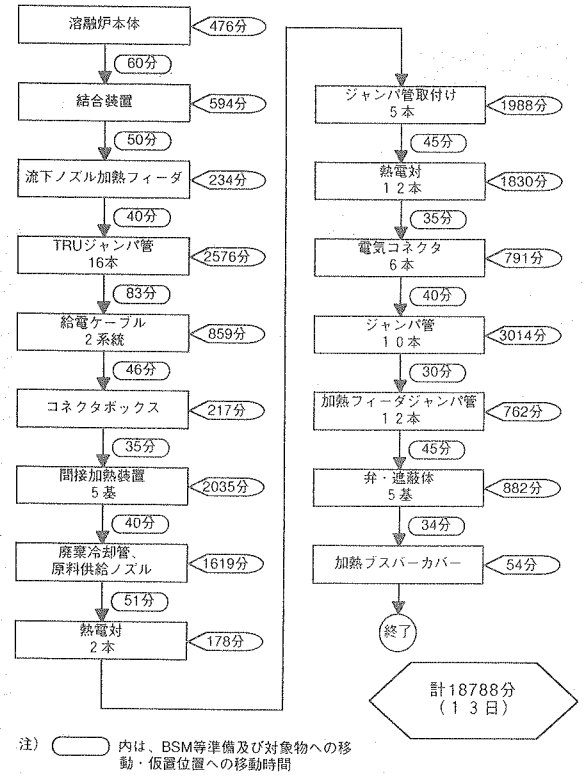


図16　溶融炉保守作業（取り付け）時間の評価

付き（アクセス）等における課題は、対象設備を取り扱う保守操作手順の一部変更、周囲設備の事前取り外し等の手順の追加、さらに取り扱い上の留意点を付加する等、ソフト的な処置によって大半を解決することができた。また、対象設備および治工具の一部改造等、ハード的な処置も施した。

試験において確認された課題でハード的な処置による改善策の代表例を以下に示す。

①　ガスケットの取扱改善

遠隔継手部の気密確保に用いるガスケットは、両腕型マニプレータでその専用把手を把持して扱うが、取り外し・取り付けのアクセスにおいて干渉等が

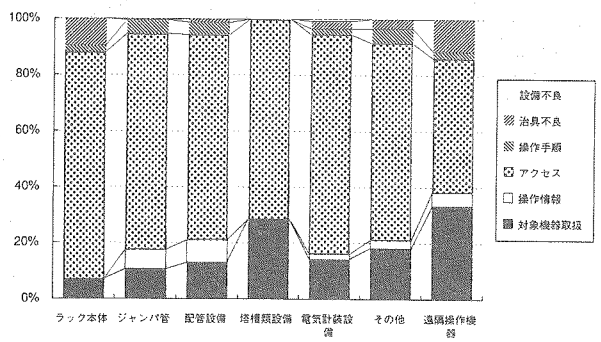


図17　遠隔操作・保守試験で摘出された課題

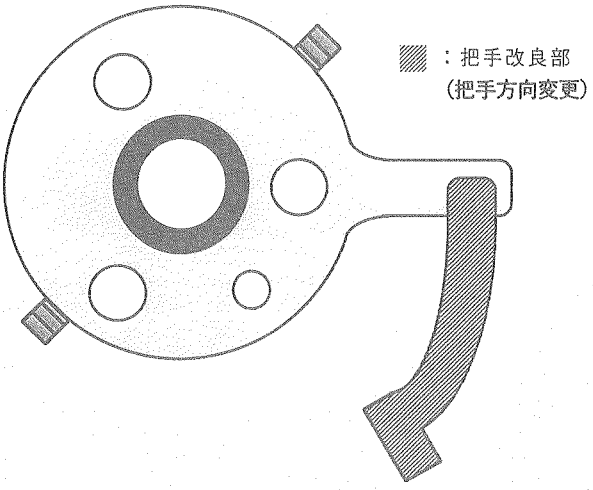


図18　ガスケットの取扱改善

発生した。この処置においては、周りの設備あるいは操作腕を変更することなく、図18に示すようにガスケット把手の長さ、方向等の変更により処置した。

②　ケーブルコネクタの取扱改善

ケーブルコネクタの接続操作は、セル壁電気貫通プラグおよびセル内コネクタボックスのコネクタレセプタクルに、ケーブル側のコネクタプラグを両腕型マニプレータで把持して差し込むことによって行うが、レセプタクルの変形、ガイドピンの変形、ロック機構の損傷、およびプラグの引き抜き不可等の課題が確認された。

これらの事象は、プラグに接続するケーブルの自重および反力が影響し、プラグがレセプタクルに対し芯ずれを起こし、その状態でプラグを装着することによって生じるものと推測した。このため図19に示すように回転方向ガイドを従来のガイドピン上に

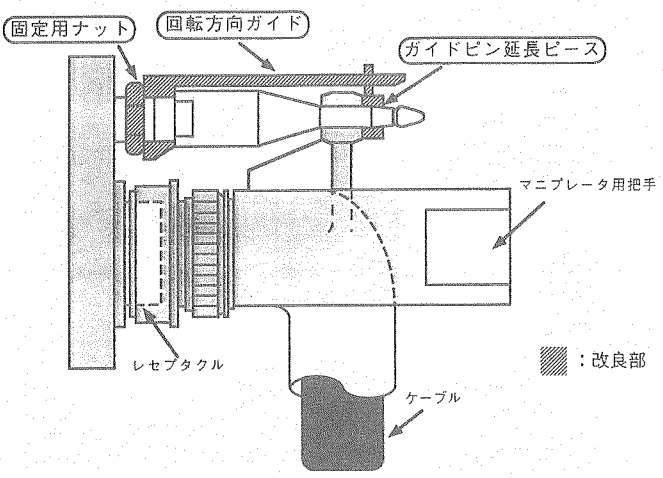


図19　ケーブルコネクタの取扱改善

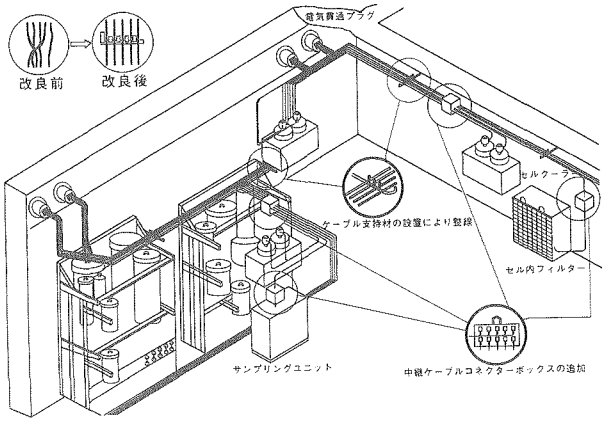


図20　セル内ケーブルの取扱改善

設け、ポスト付延長ピースを従来のガイドピン挿入孔に付加し、挿入孔が受ける面積が従来より大きくなるようにガイドピンをも改良することで、回転方向の位置ずれ防止およびガイドピン挿入時の滑り易さを図った。

これらの対策を施した取り扱い試験では、両腕型マニプレータによるスムーズな挿抜操作が可能となり、課題と同様の事象は確認されなかった。

③　ケーブルの取り扱い改善

セル内設置の熱電対、電動機、加熱器等の設備は、定期的保守時、あるいは一端故障等が発生すると10mを超える付帯ケーブルとともに取り扱うことになるため、遠隔保守操作にかなりの時間を費やすこと、および設置箇所までの布設ルートが長く、ルートが限定されることに加え設置設備の隣接等によって交差が生じ、結果としてケーブルの取り扱い性が極端に悪いことが確認された。

この対策として、図20に示すようにコネクタボックスを設備近傍に設け、接続取り合い部を極力直近とすることで、保守時の付帯ケーブルの短縮化を図った。また、追加したコネクタボックス以降で貫通プラグまでのケーブルは、布設ルートに仕切板を設け、整線化処理を施した。

この処置によって、設備の交換等の保守が容易になるとともに保守時間が短縮され、安全性が向上した。また、この処置によりコネクタボックス以降のケーブルは、取り扱う必要がなくなることから耐放射線性ケーブルの寿命まで交換が延びるため廃棄物の発生を低減化することが可能となった。

④　ボルト噛み込みの改善

ボルトの緩め・締め操作時にインパクトレンチソケット部の噛み込み、およびボルトとナットの噛み込みが確認された。これらの形状は日本工業規格に定める対辺寸法、ねじ山寸法等を満足していることから、ボルトの六角部とねじ山先端に応力が集中することが主原因と推測した。

これらの対策として、ボルトとソケットの噛み込みが、ソケットの六角部をボルトの六角部を包み込むタイプとし、ボルト六角部に生じる応力に対する逃げを図った。（図21参照）ボルトとナットの噛み込みについては、従来のボルトおよびナットに窒化処理を施し、ねじ山の表面硬度を従来の約2倍に高めるとともに、ねじ山寸法を約4％カットし台形状とした。（図22参照）

これらの対策を施すことによって、ボルトとソケットおよびナットの噛み込みは、平成5年度に実施した2回の遠隔保守試験では確認されなかった。

⑤　保守治工具操作性の改善

両腕型マニプレータ肩部に設置されるITVカメラは、肩カメラアームと呼ばれる架台に乗せられ、その環境に応じ前後2点の移動が可能となっている。この架台を前後どちらかに移動する場合は、カウンタウエイト付バランス治具で、固定ピンを抜き、架台を移動し、固定ピンを差し込むという作業

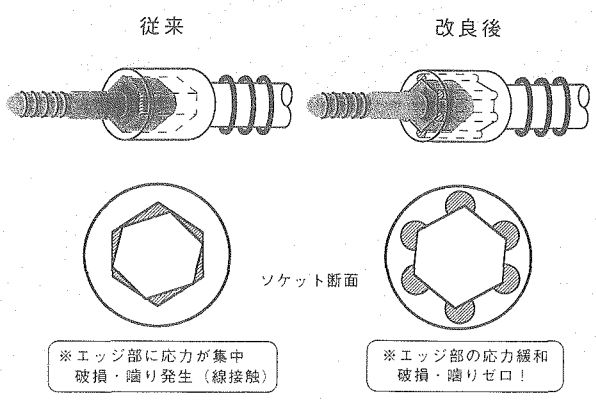


図21　インパクトレンチ噛み込みの改善

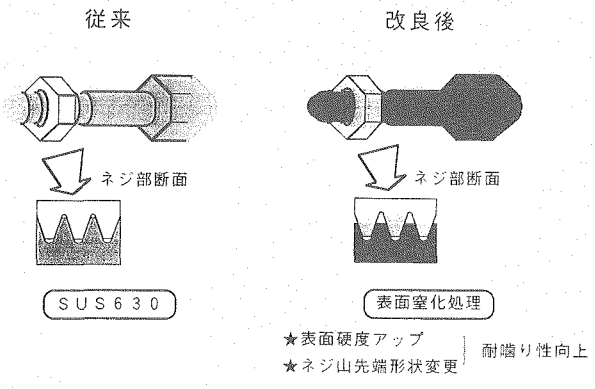


図22　ボルト噛み込みの改善

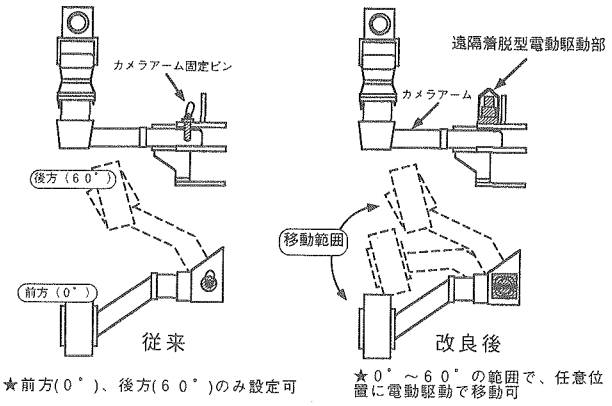


図23　両腕型マニプレータ操作性の改善

が必要になる。対象設備の配置環境によっては、情報取得および周囲設備との干渉を避けるため、この操作を１手順ごとに繰り返すことが要求され、結果的にかなりの時間を費やすことが確認された。

この対策として、図23に示すように移動が必要になる架台の電動化を図り、移動範囲（60度）を従来と変えることなく任意の位置に停止できるものとした。これにより、対象設備の取り扱い操作ごとに架台の操作を何度も繰り返す必要がなくなり、作業時間の短縮、操作性および安全性の向上が図れることとなった。

4.　おわりに

固化体製造における品質管理手法の確認試験を始めとして、固化プロセス各設備・機器の性能を確認する試験を実施し、設備の基本的な性能、および廃気処理系における除染係数等の安全性に問題ないことを確認した。さらに、固化セル内に設置された遠隔保守対象全設備の取り扱い性を確認する試験を実施し、これらの試験で摘出された課題に対しては操作性、保守性を向上させる確実な改善を施した。

以上のコールド試運転を通して、実高放射性廃液を固化処理するホット試運転に確実に入れることを確認した。

最後に、本コールド試運転は、環境施設部処理第三課の管理、運転、遠隔、設備、分析グループにより実施したものである。なお、廃液の分析、および固体化の評価等に多大な協力を頂いた再処理技術開発部、環境技術開発部の関係各課室に感謝するとともに、今後ともホット試運転にあたってご支援をお願する次第である。

参考文献

1）本橋、真道、他、「ガラス固化技術開発施設の建設」、動燃技報 NO.84、pp.35－40、(1992年12月)。
2）室川、上野、他、「ガラス固化技術開発施設(TVF)の新技術の概要」、日本原子力学会　1992秋の大会　要旨集、H34, pp474, (1992)。
3）M.Yoshioka, T.Takahashi,"Evaluation of glass melter operation using highly simulated waste for TVF," Proc. of International Topical Meeting on the Nuclear and Hazardous Waste Management (SPECTRUM '90), Knoxville, TN, Sep.30–Oct.4, (1990)。
4）市野沢、真道、他、「ガラス固化技術開発施設(TVF)の遠隔保守」、日本原子力学会　1992秋の大会、要旨集、H35, pp475, (1992)。

国際協力

国際会議
海外派遣等

平成6年4月から6月までの間の国際会議の開催および参加、動燃事業団への主要外国人の来訪および海外派遣は次のとおりである。

(1)　国際会議

期　　間	開　催　場　所	会　議　名　お　よ　び　内　容
4／14～15	東京・東海	〔PNC/LBLプロジェクトミーティング〕 PNC/DOE（米国エネルギー省）廃棄物の管理分野に関する協力協定に基づく、LBL（ローレンスバークレー国立研究所）との岩盤内水理・物質移動に関する共同研究の中間報告
5／11～19	東　海	〔PNC/DOE保障措置技術開発専門家会合〕 再処理工場の入量計量槽の測定法の高度化に関する打合せ
5／16～18	東　京	〔日米保障措置非公式協議〕 日米間の保障措置問題全般について、日米の行政、保障措置の実施および技術開発に携わる専門家による協議
5／30～6／10	東　海	〔PNC/DOE保障措置技術開発専門家会合〕 プルトニウム第三開発室ATRラインの保障措置システムの概念設計に関する打合せ
6／1～3	東　海	〔核種分離に関する第四回PNC/CEA専門家会議〕 PNC/CEA間の先端技術分野における協力協定に基づく、PNCおよびCEAにおける核種分離・消滅の現状についての打合せ
6／6～9	大　洗	〔IAEA/IWGFR主催、高速炉安全性に関する技術委員会会議〕 液体金属高速炉における材料／冷却材相互作用に関する各国の研究成果報告および専門家間討議
6／13～17	東　京	〔プルトニウム航空輸送容器開発に係わるPNC/DOE会合〕 PNC/DOE間のプルトニウム航空輸送容器開発に関する共同研究契約に基づく、技術報告会および共同研究内容についての協議

(2)　海外派遣・留学

派　遣・留　学　先	期　　間	人数	目　　的
仏国　カダラッシュ研究所	1994．4．5～1995．3．31	1名	PNC/CEA協定に基づく共同研究
中国　動燃北京事務所	1994．4．6～1997．3．31	1名	北京事務所長業務
ロシア　国際科学技術センター	1994．4．18～1996．3．31	1名	旧ソ連支援のためのセンター運営参画
米国　動燃ワシントン事務所	1994．5．28～1997．5．27	1名	ワシントン事務所長業務

(3)　主要外国人の来訪

訪　問　日	訪　問　先	訪　　問　　者
4／11	本　社	仏国原子力庁　ブシャール原子炉局長　他2名
4／12	本　社	米国原子力学会　ウォルター次期会長
4／18	本　社	米国原子力規制委員会　ロジャース委員
4／21	本　社	英国原子力燃料公社　チェンバレン社長　他4名
4／25	本　社	元仏国原子力庁　バンドリエス特別顧問
6／16	もんじゅ	仏国原子力庁　ブシャール原子炉局長　他2名 英国原子力公社　ブルームフィールド主席技官　他1名 独国カールスルーエ原子力研究所　ホイズナー原子力安全研究部長
6／20	もんじゅ	独国カールスルーエ原子力研究所　ベーム前理事長

活動

外部発表
特許・実用新案

■外部発表

平成6年4月～6月において外部発表を終了したものは次のとおりである。

件名	発表機関	発表者 所属	発表者 氏名
原子力発電所に対する地震PSAの動向 4．事故シーケンス発生頻度の評価 5.2高速炉への地震PSA適用研究	日本原子力学会誌第36巻4号	動燃	中井 良大
A Transient Overpower EXPERIMENT in EBR-II	米国原子力学会 Int. Meeting Advanced reactors Safety '94	同上	青山 卓史
Behavior of Mixed-Oxide Fuel Elements during the TOPI−1E Transient Overpower Test	同上	〃	平井 功 山本 一也 鹿倉 栄
Utilization of insight gained from the Level-1 PSA for an LMFBR plant	ARS'94 米国、ピッツバーグ	〃	中井 良大 可児 吉男
A Transient Overpower Experiment in EBR-II	同上	〃	鵜飼 重治 青山 卓史 山本 一也
Prospected Roles of Containment Based on Evaluation Cda Consequences in Future Lmfbrs	〃	〃	三宅 収 丹羽 元
Assessment of Proposed Passive Prevention and Mitigation Measuresfor future nfast Breeder reactor	〃	〃	家田 芳明 丹羽 元 宇都 成昭 近藤 悟
高速炉炉心材料用改良オーステナイト鋼の開発	日本原子力学会誌第36巻5号	〃	鵜飼 重治 鹿倉 栄 佐藤 義則 他
もんじゅの臨界を達成して	「原子力安全月間」記念講演会関西原子力懇談会	〃	和泉 啓
Implementation of a Model Reference Adaptive Control System Using Neural Network to Control a fast Breeder Reactor	原子力用人工知能研究交流委員会、人工知能およびロホッテクスの原子力プラントへの応用に関する国際会議	〃	吉川 信治 遠藤 昭
A Qualitative Model Construction Mehtod of Nuclear Power Plamts for Effective Diagnostic Knowledge Generation	同上	〃	吉川 信治 遠藤 昭

件名	発表機関	発表者 所属	発表者 氏名
Accomplishments and Challenges in Development of an Autonomous Oper-Ation System	原子力用人工知能研究交流委員会、人工知能およびロホッテクスの原子力プラントへの応用に関する国際会議	動燃	佐伯 昭 遠藤 昭 須田 一則 他
高速増殖原型炉もんじゅ開発のあゆみ	電気評論6月号	同上	和泉 啓
電気評論コンピュータグラフィクス/CADの基礎と応用高速増殖炉の研究開発における支援技術	同上	〃	佐藤和二郎 一宮 正和
プラントの高温長時間安定性および健全性	(社)日本高圧力技術協会第4回「圧力設備の材料・設計・施工・維持管理」	〃	和田 雄作
Examination of Deep Knowledge in Knowledge Compilers	日本人工知能学会第8回物理系に関する定性推論国際会議	〃	吉川 信治 遠藤 昭
「常陽」における照射試験と照射技術開発	京都大学原子炉実験所第1回「研究用原子炉の機能整備」ワークショップ	〃	宮川 俊一
「常陽」における制御棒操作自動化システムの開発	電気学会 次世代原子力システム制御技術調査専門委員会	〃	大久保利行 阿部 定好 寺門 嗣夫 鹿志村洋一
Change in Physical Properties of High Density Isotropic Graphites Irradiated in "JOYO" Fast Reactor	ASTM委員会第17回材料の照射効果シンポジウム	〃	丸山 忠司 笹藤 威二 小野瀬庄二 柴原 格
核燃料サイクルの経済性	日本原子力産業会議 原子動力研究会 増殖炉グループ定例研究会	〃	新谷 聖法
Effects of Metallurgical Variableson Swelling in Modified 316 and Higher Ni Austenitic Stainless	17th Sympo. on Effect of Radiation on Materials	〃	柴原 格 赤坂 尚昭 小野瀬庄二
高温ナトリウム中に及ぼす Si_3N_4 の腐食挙動の検討−腐食特性に及ぼす粒界相およびナトリウム中酸素濃度の影響	日本セラミックス協会、1994年年会	〃	平川 康 吉田 英一 舘 義昭 加納 茂機

件名	発表機関	発表者 所属	発表者 氏名
高温ナトリウム中におけるSiCの腐食挙動の検討	日本セラミックス協会、1994年年会	動燃	舘 義昭 吉田 英一 平川 康 加納 茂機
Evaluation of PIE on MOX on fuel for Demonstration ATR（ATR実証炉燃料のPIE評価）	Ans Int.Topical Meeting on Lwr Fuel Performance	同上	植松 真一 菊池 圭一 三次 岳志
Evaluation of PIE on MOX fuel for Demonstration ATR	米国原子力学会 '94 INT.TOPICAL MEETING ON Light Water Reactor	〃	植松 真一 菊池 圭一
Analysis for Experiment of Fuel Coolability under Pressure Tube Rupture Event	CNA/CNS ANNUAL CONFERENCE	〃	森下 喜嗣 長谷川敏彦 菅原 悟 照沼 幸司
Development of Analytical Method of Fuel Coolability in Pressure Tube Pupture	同上	〃	長谷川敏彦 菅原 悟 照沼 幸司
Study of Impulsive Pressure Response in a Tank	ASME PVP '94	〃	高部 幸弘 望月 弘保
「ACTINIDE '93会議報告」と「核燃料とアクチナイド処理に関する現状」	日本原子力学会「消滅処理」研究専門委員会	〃	小泉 益通
Development of Silver-impregnated Hydrophobic Absorbent for Removal of Radioactive Iodine	RECOD '94	〃	伊波 慎一 小松 久人 立原 富夫
A Calculation Study on the Recover of Np into Pu Nitrate Product in the PUREX Process	同上	〃	山名 元
The Fifteen-Year Operation and a Future Prospect of Tokai Reprocessing Plant	〃	〃	山村 修 小山 兼二 杉山 俊英
Outline of Recycle Equipment Test Facility for development of FBR fuel reprocessing technologies	〃	〃	小山 智造 市村 敏夫 河田東海夫 大西 紘一
Characteristics of Sheared Products Obtained by Shear at TRP	〃	〃	吉岡 龍司 大谷 吉邦 小形 佳昭 榊 健明
再処理工場におけるミキサ・セトラへの超音波界面計の適用性検討	〃	〃	大森 栄一 菊池 孝 清水 甫
米国クリントン政権のプルトニウム政策	「PIUTONIUM」4月号	〃	平尾 和則
MOX Fuel Irradiation Behavior in Steady State (Irradiation Test in HBWR) (Summary)	American Nuclear Society International Topical Meeting on LWR Fuel Performnce	〃	河野 秀作 上村勝一郎
高レベル放射性廃棄物地層処分の研究開発の現状と今後の計画	工業技術会「放射性廃棄物の処理処分をめぐり政策と技術動向」講演会	〃	佐々木憲明
Study of Processing Hllw by Super High Temperature Method	RECOD '94	〃	堀江 水明
Separation of Cesium and Strontium from High Level Liquid Waste by Colums of Mixed, Zeolites	同上	〃	河村 和広 花本 行生

件名	発表機関	発表者 所属	発表者 氏名
Cold Testing Status of Tokai Vitrification Facility for High Level Waste Vitrification	RECOD '94	動燃	吉岡 正弘 秋山 孝夫 稲田 栄一
Concept of Independent Verification & Validation and its Application	地層処分研究開発国際ワークショップ	同上	梅木 博之
Core Message from PNC/H−3 and Key Issues for the Next Milestone	米国土木学会・米国原子力学 Int. High Level Radio active Waste Management Conference.	〃	増田 純男 石黒 勝彦 油井 三和 間野 正
プールライニング用水中溶接システムの開発	IAEA BEFAST3 第2回研究調整会議	〃	大谷 吉邦 小形 佳昭 中島 節男 古川 鉄利
東海再処理工場燃料貯蔵プールの運転データ	同上	〃	大谷 吉邦 小形 佳昭 中島 節男 古川 鉄利
Monitoring System of Gaseous Radioactive Waste from TRP	RECOD'94	〃	堀内 信治 石田順一郎
Decontamination and modification of α−γhot−cell in the Materials Monitoring Facility	US DOE, IAEA 1994 Int.Symp. on Decontamination and Decommissioning	〃	秋山 隆 青木 法和 大森 雄 原 光男 柴原 格
フラーレン研究の現状と今後の展望	日本原子力学会 日本原子力学会応用高温化学研究専門委員会	〃	長谷川 信
外乱オブザーバによる弾性ロータ・磁気軸受の制御	日本機械学会 第6回電磁力関連のダイナミック・シンポジウム	〃	篠田 佳彦
Status of High Power CW Linac at PNC	ラザフォードアップルトン研究所、欧州物理学会 EPAC94	〃	野村 昌弘 王 元林 遠山 伸一 他
A Novel Chopper System with Very Little Emittance Growth	同上	〃	王 元林 野村 昌弘 遠山 伸一 他
放射線管理用モニタ品質規格の高度化に関する調査研究	日本保健物理学会 第29回研究発表会	〃	小嶋 昇 江花 稔 長谷川市郎
核燃料施設における中性子エネルギー評価法の確立(2)	同上	〃	吉田 健一 遠藤 邦明 百瀬 琢磨 他
空気中放射性物質の挙動評価技術の開発	〃	〃	吉田 健一 遠藤 邦明 百瀬 琢磨 他
Ge検出器を用いた肺モニタシステムの開発	〃	〃	大塚 隆宏 竹松 光春 二之宮和重 野村 保
湖底堆積物吸着放射性核種の再浮遊に係わる研究	〃	〃	武石 稔 佐藤 規子 篠原 邦彦
プラスチックシンチレーションファイバーを用いた放射線位置検出器による線量率分布測定	〃	〃	江本 武彦 鳥居 建男 野崎 達夫 他
簡易型流量校正器の開発	〃	〃	秋山 聖光 飯嶋 信夫 石田順一郎

件　　名	発表機関	発　表　者	
		所　属	氏　名
長半減期放射性核種の土壌環境中における移行挙動について	日本保健物理学会　第29回研究発表会	動　燃	森田　重光 清水　武彦 住谷　秀一 他
放射性物質の移行に関するダイナミックモデルの開発	同　上	同　上	住谷　秀一 森澤　正人 鈴木　猛 他

件　　名	発表機関	発　表　者	
		所　属	氏　名
ラドン娘種連続測定器の開発	日本保健物理学会　第29回研究発表会	動　燃	伊藤　公雄
再処理工場における不均等被ばく管理について	同　上	同　上	川崎　位 秋山　聖光 大関　清 他
プルトニウム転換技術開発施設における液量測定の長期精度	核物理管理学会年次大会	〃	細馬　隆 鈴木　征雄

■特許・実用新案紹介

平成6年4月より6月の間に登録および承継された特許・実用新案は次のとおりである。

種類	登録番号	登録年月日	発明の名称	備考
特許	1803473	5. 11. 26 (6. 3. 28)	使用済燃料被覆管等の処理法	㈱神戸製鋼所より持分承継
特許	1795945	5. 10. 28 (6. 3. 28)	放射性溶液の逆流防止装置	千代田化工建設㈱より持分承継
特許	1789017	5. 9. 10 (6. 3. 28)	放射能測定装置	㈱東芝より持分承継
特許	1789018	5. 9. 10 (6. 3. 28)	放射能測定装置	㈱東芝より持分承継
特許	1844195	6. 5. 12	圧力駆動自力式遮断弁	
特許	1794932	5. 10. 28 (6. 2. 21)	改良型中性子吸収材料およびその製造方法	電気化学工業㈱より持分承継
特許	1837718	6. 4. 11	自動校正誘導式ナトリウムレベル計	
特許	1839555	6. 4. 25	高精度誘導式ナトリウムレベル計	
特許	1837995	6. 4. 11	管内面の電解研摩装置における管のセット方法およびセット装置	
特許	1833253	6. 3. 29	管内充塡物除去装置	
特許	1837743	6. 4. 11	スライド移動式配管群自動検査装置	
特許	1748894	5. 4. 8 (5. 12. 20)	バージ式液面計	㈱東芝より持分承継
特許	1769475	5. 6. 30 (5. 12. 20)	四フッ化フランの製造方法	クリスタルエンヂニアリング㈱より持分承継
特許	1820703	6. 1. 27 (6. 4. 25)	ガラス溶融炉用耐火物	品川白煉瓦㈱より持分承継
特許	1842102	6. 5. 12	放射線触媒およびそれを用いた酸化還元方法と装置	
特許	1832440	6. 3. 29	端栓自動溶接装置	
特許	1843249	6. 5. 12	遠心抽出器用軽液分離せき	
特許	1839605	6. 4. 25	放射線測定法	
特許	1790880	5. 9. 29	遮蔽箱におけるグローブ交換用バング	日立電線㈱と共有
特許	1702532	4. 10. 14	遠隔超音波探傷試験装置	㈱日立製作所と共有
特許	1666204	4. 5. 29	核燃料物質粉末供給装置	㈱日立製作所と共有
特許	1784329	5. 8. 31	燃料要素保管庫	㈱日立製作所と共有
特許	1745732	5. 3. 25	照明装置	㈱日立製作所と共有
特許	1759474	5. 5. 20	沸騰水型原子力プラントにおける水素－酸素注入法	㈱日立製作所と共有
特許	1646601	4. 3. 13	起立スタンド	㈱日立製作所と共有
特許	1767536	5. 6. 11	検査用ペリスコープ反射鏡装置	㈱日立製作所と共有
特許	1630390	3. 12. 20	筒形状の被溶接物の内面溶接装置におけるトーチ移動およびワイヤ送給機構	㈱日立製作所、日立精工㈱と共有
特許	1807758	5. 12. 10	気密ボックス	㈱日立製作所と共有
特許	1835210	6. 4. 11	放射性廃棄物の輸送容器	日立造船㈱と共有
特許	1837375	6. 4. 11	放射線テレビ装置	富士電機㈱と共有
実用新案	2020047	6. 6. 6	電球交換治具	
実用新案	2016869	6. 5. 11	原子燃料棒の上部端栓供給装置	三菱金属㈱、㈱島津製作所と共有
実用新案	2015299	6. 4. 20	密閉セル側壁の除染装置	石川島播磨重工業㈱と共有
実用新案	2012832	6. 4. 6	マニプレータ	㈱明電舎と共有
実用新案	2012487	6. 4. 6	ガラス溶融炉	石川島播磨重工業㈱と共有
実用新案	2015237	6. 4. 6	ガラス溶融炉	石川島播磨重工業㈱と共有
実用新案	2012485	6. 4. 6	ガラス溶融炉	石川島播磨重工業㈱と共有
実用新案	2019412	6. 6. 6	ガラス溶融炉	石川島播磨重工業㈱と共有
イギリス	OGB0242569	1991. 2.27 (1993. 7.28)	Process for Preparing a Cartridge for Disposal of a Radioactive Waste Liquid	旭ファイバーグラス㈱より持分承継
ドイツ	P376813030	1991. 2.27 (1993.11.16)	Process for Preparing a Cartridge for Disposal of a Radioactive Waste Liquid	旭ファイバーグラス㈱より持分承継
フランス	OFR0242569	1991. 2.27 (1993. 7.19)	Process for Preparing a Cartridge for Disposal of a Radioactive Waste Liquid	旭ファイバーグラス㈱より持分承継
アメリカ	5304701	1994. 4.19	Melting Furnace for Treating Wastes and A Heating Method of the Same	
ドイツ	3935263	1993. 9. 9	Schmelzofen und Heizverfahren fur einen Schmelzofen	
フランス	8914370	1994. 3.25	Procede et Appareil pour Uniformiser la Concentration d'une Solution Contenant une Matiere Nucleaire	
フランス	9001306	1994. 4.15	Assemblage Combustible	
アメリカ	5073305	1991.12.17 (1993. 5. 6)	Method of Evacuating Radioactive Waste Treating Container to Vacuum	㈱神戸製鋼所より持分承継
フランス	9111424	1993.11. 5	Procede de Recuperation de Palladium par Electrolyse et Appareil Correspondant	城北化学工業㈱と共有
フランス	9113186	1994. 4. 1	Materiau de Protection Radiologique resistant a la Chaleur	㈱アスクと共有
アメリカ	5277543	1994. 1.11	Device for Monitoring Abrasion Loss of a Thrust Bearing in a Submerged Motor Pump	住友重機械工業㈱、富士電機㈱と共有
アメリカ	5295509	1994. 3.22	Pulse Nozzle	三菱重工業㈱と共有

■特許・実用新案

ブロワー付防じん・防毒マスク

（実用新案登録第1951056号）

1.　本考案の背景

放射性物質を取り扱う施設や原子力発電所の放射性ダスト・ガス環境下で作業する場合には、放射性物質の吸入等による内部被ばくを防護するために全面マスク等、各種の呼吸保護具が着用されている。

従来の全面マスクは、空気中の放射性ダスト等を自己肺力でフィルターにより濾過した清浄空気を吸引する方式であったため、フィルターの吸気抵抗により作業によっては、息苦しさを感じたりまた重量もあるため作業の支障になる等の欠点があった。

本考案は、これらを解決するため全面マスクのフィルターホルダー内に小型の電動ファンを組み込み、電源は携帯式の小型バッテリーから供給する強制送風方式のブロワー付防じん・防毒マスクに関するものである。

2.　本考案の内容

本考案は、フィルターを内蔵した吸収缶と、ブロワーユニットと、面体とが順次直結されてつながるブロワー付防じん・防毒マスクである。

ブロワーユニットは、ケーシングとそれに内蔵された多翼ファンと、これを駆動するモーターから構成されている。ケーシングは、その前端部が吸収缶と螺合される雌ネジ口に形成され、後端部は面体の吸気口と螺合する雄ネジ部に形成されている。多翼ファンは、モーターに直結される基盤部とそれに所要枚数起立された翼板とからなっている。モーターは、ケーシング後端部の雄ネジ部内側の送風通路内のモーター収容室に装置されている。これらの構造・形成を特徴とするブロワー付防じん・防毒マスクである。

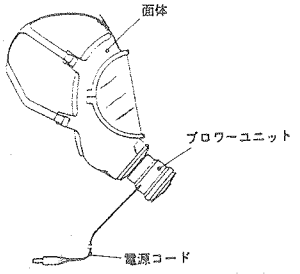


図１　外観図

特許・実用新案紹介についての問合せ先
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部　技術協力室
東京（03）3586－3311

3.　特徴と効果

本考案は、上述したように面体にモーターを内蔵したブロワーユニットを直結し、ブロワーユニット前面に装備したフィルターで濾過した清浄空気を直接面体に送風するもので、図１および図２に示すように、ブロワーユニットの前後丈を短かく小型化できるため、マスクの視野が狭くなる欠点を改善することができ、またブロワーユニット内を流れる風量は、モーター収容により送風通路が狭められ空気流が加速することにより、モーターの冷却効率が高められモーターの小型化と長寿命化がはかれる。なおモーターの電源は外部電源（充電バッテリー、乾電池、DC変換器等）から電源コードにより受けることができる等の結果、強制送風による息苦しさの改善、ブロワーユニット全体の軽量化、マスク接頭部からの空気洩れ防止によるマスク装着の負担が軽減され、良好な視野の確保ができ快適な作業を行える等多大の効果がある。さらに吸収缶を交換することによりガス環境下でも使用できるものである。

動燃事業団では、本考案を基礎として昭和61年度から興研株式会社と共同して、各種の試験、改良を行い「新型全面マスク」を開発し、昭和62年度から新型転換炉ふげん発電所で本格導入を行い機器の分解点検等の作業用として広範囲に使用している。

なお本考案は、興研株式会社と共同で成されたものである。

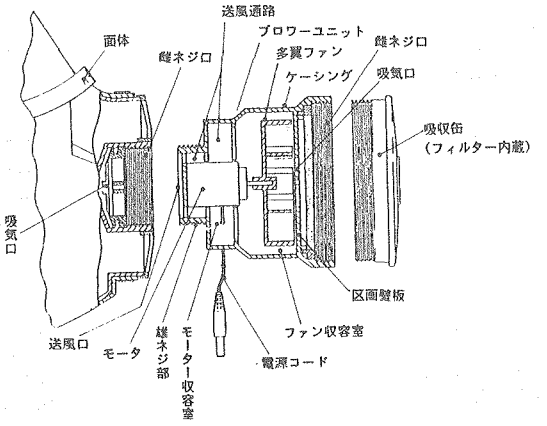


図２　分解断面図

動 燃 技 報　1994. 6 No. 91
平成6年9月発行

©1994 **POWER REACTOR AND NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CORPORATION**

禁無断転載

編 集 発 行　動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部　技術管理室
東京都港区赤坂1-9-13
（三会堂ビル）〒107
Tel. 03（3586）3311㈹

印　　刷　株式会社　菜根出版
東京都千代田区平河町1-8-13

Development of Automatic Control Rod Operation System of JOYO

Tsuguo Terakado Youichi Kashimura

PNC Technical Review No. 91 p. 20 — 28 (1994)

In the experimental fast reactor JOYO, the development of an automatic control rod operation system has been conducted in order to improve operational safety and reliability of FBR plants and to develop operational technology for future plants.

A basic program of the system, which applied the fuzzy control method with operational experience, was tested to confirm it's control characteristics by using an operator training simulator and plant-wide dynamics code of JOYO.

Results of the verification tests showed that the control characteristics of this program were effectiveness in all operational region of JOYO.

We obtained some prospects to apply this system to actual plants.

Key Words: JOYO, FBR Plants, Automatic Control Rod Operation System, Operational Safety, Reliability, Basic Program, Fuzzy, Operator Training Simulator, Verification Tests, Plant-Wide Dynamics Code.

Study on Fullerenes and Related Materials

Hideyuki Funasaka Kazunori Yamamoto Kenji Sugiyama
Kozi Sakurai Toshiaki Ishiguro Yoshiharu Kano
Takeshi Takahashi

PNC Technical Review No. 91 p. 58 — 70 (1994)

It has been suggested that metallofullerenes and carbon nanoparticles encaging metal or carbide would open great possibility to us in various field of nuclear fuel cycle.

A macroscopic quantity of the metallofullerene has been first isolated in pure form from various hollow fullerenes by using an efficient HPLC system and selecting extract solvent, in spite it was considered difficult to take bulk purified metallofullerene for the overlap of metallofullerene and hollow fullerene in the retention time of HPLC previously. Furthermore magnetic property for this isolated metallofullerenes has been first studied.

The preparation of carbon nanoparticles encaging actinide elements (U and Th) is first successful by adjusting the evaporating conditions in contact arc reactor.

In this report, the review of the study on fullerenes and related materials including the above results has been introduced.

Key Words: Metallofullerene, Nanoparticle, Actinide, HPLC, Magnetic Property.

Case Studies on FBR's Introduction to Japan's Nuclear Energy System Keeping on Plutonium Balance

Fumishige Yoneda

PNC Technical Review No. 91 p. 29 — 30 (1994)

Nation's new long-term plan on development and utilization of nuclear energy maintains to aim at establishment of technology system of FBR by around the year 2030. What would happen, if the aim comes to be reality and the circumstances of the time urge Japan to deploy commercial FBR's after the year 2030. Could FBR's become reliable energy supplying sources? What target should we have of research and development of FBR and their fuel recycling technology? The FBR's system, the LWR's system, and fuel recycling systems of both systems would coexist for several decades in the 21st century. The total image of nuclear energy system is examined in this paper, using several possible scenarios of FBR's introduction to Japan's Nuclear Energy System. The results of the examination imply some important targets of research and development of FBR and their fuel recycling technology.

Key Words: New Long-Term Plan on Development and Utilization of Nuclear Energy Technology System of FBR, Fuel Recycling Technology FBR's Introduction.

Study on Adsorption and Diffusion Mechanism of Nuclides in Buffer Material and Geosphere

Haruo Sato Tomoki Shibutani

PNC Technical Review No. 91 p. 71 — 89 (1994)

Experiments with respect to adsorption and diffusion of nuclides in buffer material and hostrock were carried out in order to investigate the behaviors for performance assessment of the geological isolation.

In the sorption experiments, the distribution coefficients(Kd) were measured for Cs, Se, Am and Pu on bentonite in bentonite-equilibrated water. The sorption of Cs, Pu and Am was modeled by ion exchange of these cationic aqueous species with exchangeable cations in bentonite. The sorption of Se on bentonite were interpreted by using a surface complexation model. The model was based on the assumption that the sorption behavior was dominated by ferric-oxyhydroxide, goethite, coating on the surface of pyrite.

In the diffusion experiments, apparent diffusion coefficients for HTO, Tc, Cs, Np, Am and Se and effective diffusion coefficients for HTO, Tc, Cs, Np and U in bentonite were measured as a function of the density. The results were discussed using a electric double layer model. Further, the apparent and the effective diffusion coefficients for Cs, Ni and Sm in granodiorite were measured. The results could be approximately explained using the geometric factor.

Key Words: Geological Isolation, Sorption, Diffusion, Bentonite, Ion-Exchange Model, Surface Complexation Model, Double Layer Theory, Porosity, Granite, Geometric Factor.

Research on Creation of Advanced Materials for Nuclear Plants

Shigeki Kano Masaki Inoue Yoshio Kimura Yasushi Hirakawa
Makoto Harada Toshio Nishida Yoshiaki Tachi Eiichi Yoshida

PNC Technical Review No. 91 p. 39 — 57 (1994)

At the O-arai Engineering Center of PNC, the developments of optimized materials design method and manufacturing process have been investigated to create advanced ceramics, functionally gradient materials, high performance shielding materials and high performance neutron absorbing materials for the achievement of high performance of FBR, as the Base Technology Research for Nuclear Materials (the Frontier Materials Research) started in 1989, based on the "Long-Term Program for Development and Utilization of Nuclear Energy" revised in 1987.

As a result, related base technologies have been established to create advanced materials and the prospects have been obtained on the creation of several advanced materials.

To promote effectively the Base Technology Research for Nuclear Materials, it has been conducted interexchangely between participating research institutes by the "Cross-Over Research".

Key Words: Advanced Materials, Creation, Ceramics, Functionally Gradient Material, Shielding Material, Neutron Absorbing Material, Material Design, Manufacturing Process, Base Technology, Frontier Research.

Simulation of Thermohydraulic Phenomena and Model Test for FBR

Kazuziro Satoh

PNC Technical Review No. 91 p. 90 — 95 (1994)

This paper summarizes the major thermohydraulic phenomena of FBRs and the conventional ways of their model tests, and introduces the recent findings regarding measurement technology and computational science. In the future commercial stage of FBRs, the design optimization will becomes important to improve economy and safety more and more. It is indispensable to use computational science to the plant design and safety evaluation. The most of the model tests will be replaced by the simulation analyses based on computational science. The measurement technology using ultrasonic and the numerical simulation with super parallel computing are considered to be the key technology to realize the design by analysis method.

Key Words: FBR, Sodium, Thermohydraulic Phenomena, Model Test, Computational Science, Plant Design, Safety Evaluation, Numerical Simulation, Ultrasonic Technology, Super Parallel Computer.

Development of a Spent Ion Exchange Resin Treatment Method in Fugen

Norikazu Higashiura Takuya Kitabata Syuuichi Yoshimura
Yuuichi Tsukamoto

PNC Technical Review No. 91 p. 96 — 99 (1994)

An activity removal method from spent ion exchange resin was developed in the Fugen Nuclear Power Station. Nitric acid of 2N is used as the eluent of spent resin. Cobalt 60 in the spent resin was reduced from 700 kBq/cm^3 to less than 7 kBq/cm^3 after ten batches of one hour stirring at 90°C. Nitric acid of 18 cm^3 was stirred with the same volume of spent resin in each batch. After this treatment the spent resin is available to be burned in the incinerator of the Fugen. Stabilizing way of the effluent nitric acid is under development.

Key Words: Spent Resin, Nitric Acid, Co-60, Regeneration, Fugen.

Evaluation of Cold Testing for Tokai Vitrification Facility

Masahiro Yoshioka Eiichi Inada

PNC Technical Review No. 91 p. 111 — 122 (1994)

The cold testing of the Tokai Vitrification Facility (TVF) was completed at the end of March, 1994 through the tests of nearly two years since May in 1992.

The cold testing was carried out in order to evaluate the process equipment, product quality control, remote maintenance capability. The test results shown that TVF has enough performance with safety to treat the liquid waste in each process, and to control the product quality. For the remote maintenance of process equipment in the vitrification cell, the remote maintenance capability was confirmed for all remote equipment in the cell. The improvements were taken for some equipment with problem from the point of the operability and maintenance.

It was confirmed by these test results that the TVF can go forward to the hot test operation using actual waste.

Key Words: TVF, Vitrification, Cold Test, Glass Melter, LFCM, DF, Product Quality, Fully Remote Maintenance, Two Armed Manipulator.

Study on the Correlation Between Geological Features and Environmental Radiation

Yasushi Nagasaki Susumu Soma

PNC Technical Review No. 91 p. 100 — 104 (1994)

Numerous data of gamma-ray total count rates have been accumulated during the past two decards by carborne gamma-ray survey which was carried out for the uranium exploration in Japan by Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC). We describe a method to convert existing carbone data into absorbed dose rate and briefly review the new carbone system with twelve NaI(Tl) cylindrical crystals which was introduced to convert previous data into absorbed dose rate because the previous carborne system does not exist at present.

Key Words: Uranium Exploration, Uranium-238, Natural Radiation, Carborne, Gamma-Ray, Absorbed Dose Rate, ICRP Publication 51.

Determination of Oxygen to Metal Ratio in Plutonium-Uranium Mixed Oxide by Inert Gas Fusion-Nondispersive Infrared Spectrophotometry

Toshiaki Hiyama Tsutomu Wada Toshio Takahashi
Junta Yamamoto Katsuichiro Kamimura

PNC Technical Review No. 91 p. 105 — 110 (1994)

A simple and accurate method for the determination of oxygen to metal ratio (O/M) in plutonium-uranium mixed oxide (MOX) fuel was developed. This method was based on extraction gas analysis by inert gas fusion and nondispersive infrared spectrophotometry. The sample and metal flux were fused in a graphite crucible by impulse furnace under a helium atmosphere.

The results of O/M analysis using this method agree with that of gravimetric method. The relative standard deviations(n = 10) were 0.248% and 0.345% for MOX containing 3% and 30% plutonium, respectively. The time required for one determination is less than 10 minutes.

Key Words: Oxygen to Metal Ratio, MOX, Fusion, Nondispersive Infrared Spectrophotometry, Metal Flux, Graphite Crucible, Relative Standard Deviation.

動力炉・核燃料開発事業団

本　　社	東京都港区赤坂１－９－13　三会堂ビル	〒107	TEL	(03)3586－3311
人形峠事業所	岡山県苫田郡上斎原村1550	〒708-06	TEL	(0868)44－2211
東濃地科学センター	岐阜県土岐市泉町定林寺園戸959-31	〒509-51	TEL	(0572)54－1271
東海事業所	茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33	〒319-11	TEL	(0292)82－1111
大洗工学センター	茨城県東茨城郡大洗町成田町4002	〒311-13	TEL	(0292)67－4141
敦賀事務所	福井県敦賀市木崎65－20	〒914	TEL	(0770)23－3021
新型転換炉ふげん発電所	福井県敦賀市明神町 3	〒914	TEL	(0770)26－1221
高速増殖炉もんじゅ建設所	福井県敦賀市白木２－１	〒919-12	TEL	(0770)39－1031

＜海外事務所＞

WASHINGTON	PNC Washington Office	TEL	202-338-3770
	Suite715, 2600 Virginia Avenue, N. W., Washington D.C.20037	FAX	202-333-1097
	U. S. A.		
PARIS	PNC Paris Office	TEL	1-4260-3101
	4-8, Rue Sainte－Anne, 75001 Paris	FAX	1-4260-2413
	France		
北京	北京事務所	TEL	(1)501-0564
	中華人民共和国　100004	FAX	(1)501-0566
	北京市朝陽区東三環北路５号　北京発展大厦602房間		
VANCOUVER	PNC Exploration(Canada)Co. Ltd.	TEL	604-681-6151
	2401-650, West Georgia Street, Box 11571	FAX	604-682-3452
	Vancouver Centre, Vancouver, B. C. V6B 4N8		
	Canada		
SYDNEY	PNC Exploration(Australia)Pty. Ltd.	TEL	2-241-1594
	16th Floor, Royal Exchange Bldg., 56 Pitt Street, Sydney,	FAX	2-251-1584
	N. S. W. 2000		
	Australia		
PERTH	PNC Exploration(Australia)Pty. Ltd.	TEL	9-474-1120
	Perth Branch	FAX	9-474-3709
	26 Lyall Street, South Perth		