

本資料は2002年 2月 25日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

フロンティア研究評価関連資料集 - 2

(OHPシート集)

平成7年1月

フロンティア研究推進委員会

評価作業部会

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

〔 目 次 〕

【事後評価】

9 4 A	新概念創出に係る研究開発	
9 4 A 1	新概念高速炉	
9 4 A 1 0 1	可搬型高速炉	1
9 4 B	基盤技術開発	
9 4 B 1	人工知能	
9 4 B 1 0 2	ニューラルネットワーク技術の応用研究	25
9 4 B 1 0 3	自律型フロン用知識ベース構築のための知識獲得手法の開発	49
9 4 B 1 0 4	人工知能システム評価（運転制御システム開発）	63
9 4 B 2	新材料・超電導	
9 4 B 2 0 2	傾斜機能材料に関する研究	87
9 4 B 2 0 3	耐熱合金に関する研究	111
9 4 B 2 0 4	エンジニアリングセラミックスに関する研究	133
9 4 B 2 0 5	高性能放射線遮蔽材に関する研究 （金属水素化合物及び複合材料）	151
9 4 B 2 0 9	フラーレンに関する研究（新材料研究）	171
9 4 B 2 1 0	超電導技術の核燃料サイクルへの適用に関する研究開発 （磁気分離研究）	195
9 4 B 3	レーザー	
9 4 B 3 0 2	炉中の放射性元素分離回収技術開発	213
9 4 B 3 0 4	化学励起ヨウ素レーザーの開発	223
9 4 B 3 0 5	FEL用高性能鏡の開発	235

【中間評価】

9 4 A	新概念創出に係る研究開発	
9 4 A 2	核種分離	
9 4 A 2 0 2	有用金属回収	249
9 4 A 2 0 3	超高温分離処理研究開発	273
9 4 A 2 0 7	有用金属利用	287
9 4 A 3	消滅処理	
9 4 A 3 0 3	加速器による消滅処理（消滅理論）	303
9 4 A 3 0 4	加速器による消滅処理（加速器開発）	321
9 4 B	基盤技術開発	
9 4 B 3	レーザー	
9 4 B 3 0 1	白金族元素のレーザー同位体分離技術開発	341
9 4 B 3 0 3	レーザー溶液化学技術の開発	351

可搬型高速炉

大洗工学センター 基盤技術開発部
先進技術開発室

大坪 章

研究項目

1. 深海炉
2. 宇宙炉
3. 地上炉
(寒冷地用コージェ
ネレーション炉)

深海研究目的

1. 学術研究
インターリッジ計画
2. 地震研究(予知)
地殻活動モデルの
海底でのプレート動き
3. 長期気候予測
冷夏、猛暑
海水温度、速度、塩分
海洋中の炭素循環
(CO₂ 深海貯蔵)
北極の氷の厚み
4. 金属資源
陸上資源は数十年から
百数十年
5. 深海バイオ
医薬品の "種"

深海炉用途

1. 海底観測基地用電源
2. 潜水調査船用電源
3. 深海微生物飼育用
熱源
4. 小規模工事用電源

夕刊)

1994年(平成6年)1月4日(火曜日)

(日刊)

光ファイバー 海底観測網

科技庁、10年かけ構築



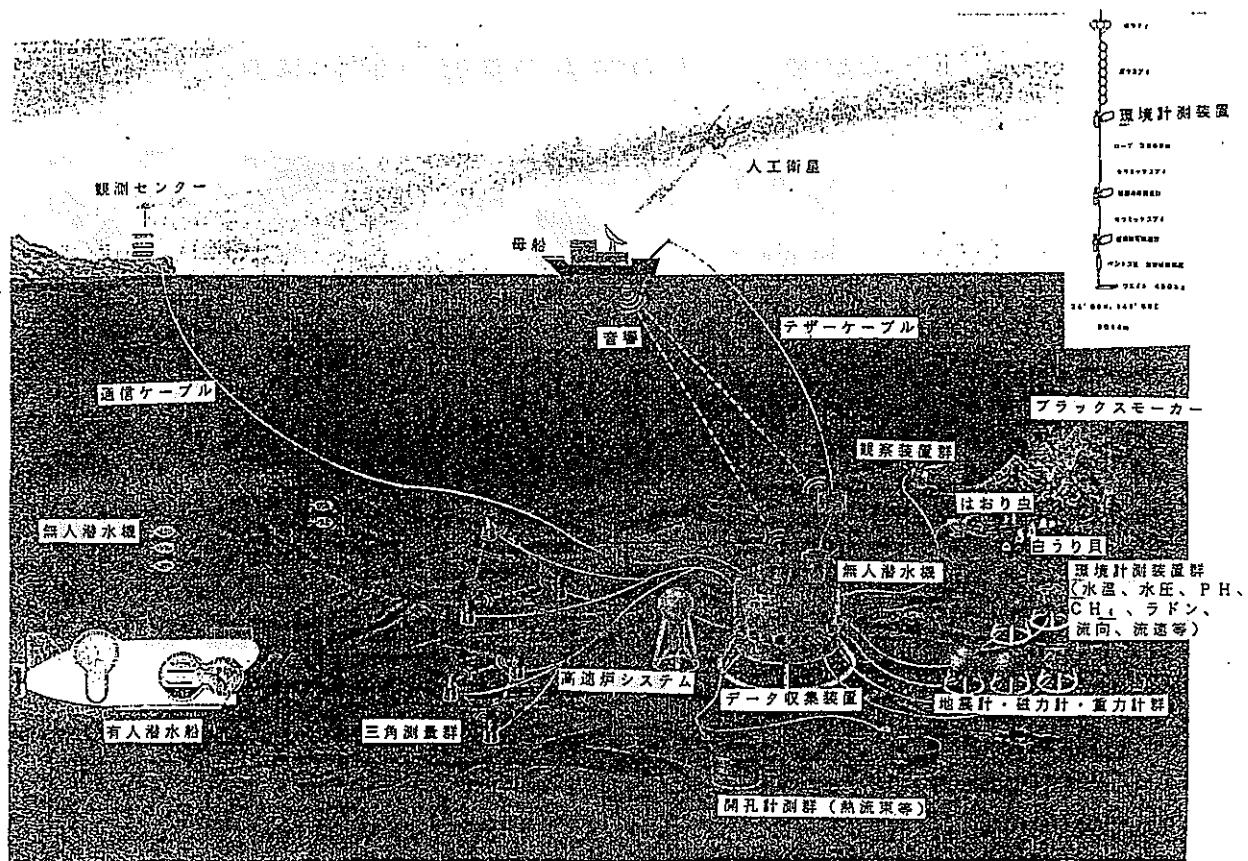
科学技術庁は、地震計などをいくつも接続した光ファイバー環境総合監視網の構築に乗り出す。地震や津波発生時の兆候を、十年後を目途に監視網を完成する。観測船や潜水艇を基点から縦横に広げるとともに海底で起きた現象をたどる計画に科技庁のほか通産省、加えて、海洋工学の研究者、東京大学、NPO、三菱重工、油電空工、観測機器やデータの伝送手段など産官学の約二十機関が参加し、基礎技術を五、六年かけ

地震・津波

日本経済新聞

夕刊

発行所 日本経済新聞社
 東京本社 〒100-66 033270-0251
 東京都千代田区大手町1-9-5
 振替口座 東京 3-555番
 大阪本社 〒540 06943-7111
 大阪市中央区大手前1-1-1
 振替口座 大阪 2-73217番
 名古屋支社 〒460 052322-2561
 名古屋市中区正木2-3-1
 振替口座 名古屋 3-6149番
 西部支社 〒812 092473-3300
 福岡市博多区博多駅東2-16-1
 振替口座 福岡 1-1248番



無人海底基地総合観測システム

インターリッジ計画

太平洋 中央海嶺

全地球規模の現象研究

地球物理, 地質, 地球化学
生物

深海底変動長期観測

海底噴火活動調査

米 仏 日 英 加 独

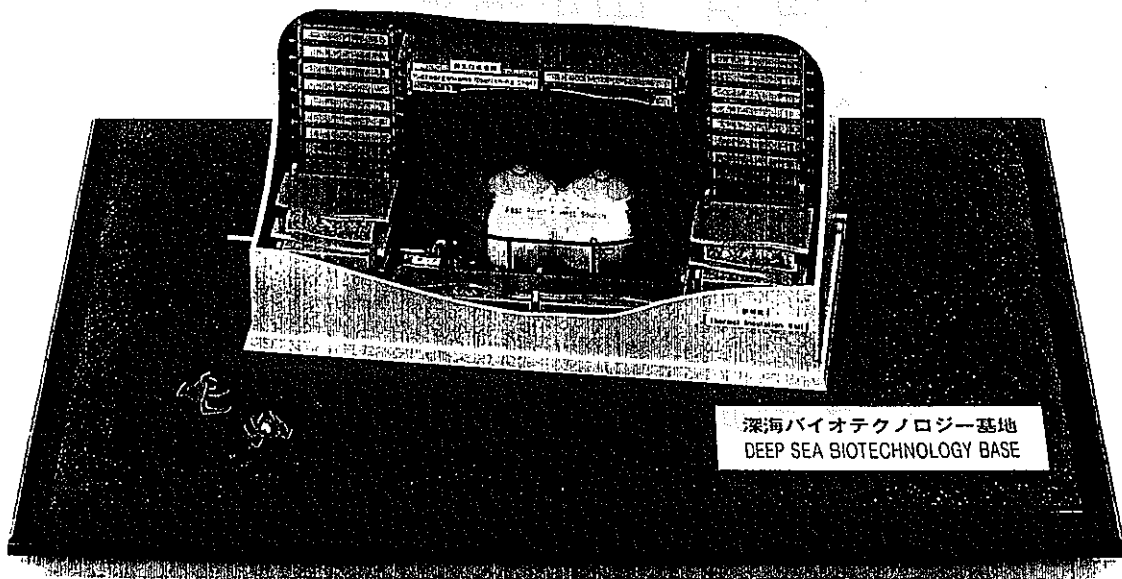
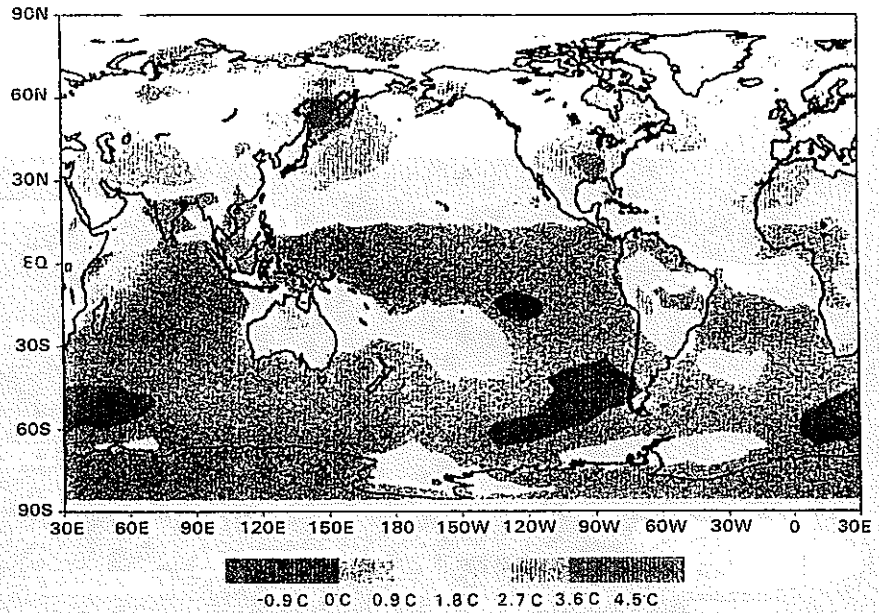
ディーゼルエンジン使用

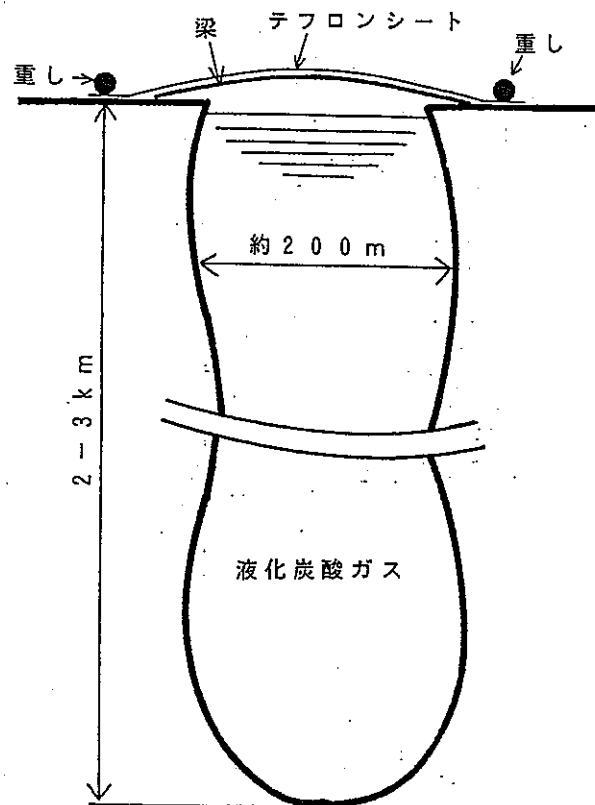
新しい気候モデルを開発し、50年後の気温上昇を予測した。

地球温暖化問題を研究している気象庁気象研究所は、新しい気候モデルを開発し、50年後の気温上昇を予測した。この予測によると、2035年には世界平均で1.2度C気温が上昇する。とくに北半球で気温上昇が大きく、オホーツク海では約4度C上昇する。

今回開発された気候モデルでは、大気と海洋との相互作用プログラムが改善され、海水の分布や厚さがより現実的に再現できた。またエルニーニョ現象に似た海水温の年々の変動の再現に全地球モデルではじめて成功するなど、実際の観測結果に近いモデルとなった。

予測では1985年を基準にして、二酸化炭素濃度が年間1%ずつ上昇すると想定した。スーパーコンピュータを使って大気循環は5分、海洋循環は30分単位で計算した。約1年かけて二酸化炭素濃度が一定の場合と、上昇する場合を50年分計算し、両者の差から50年後の気温上昇を予測した。





深海炭酸ガス貯蔵所

先行研究

1. SNAP 8, 10A NaK冷却型宇宙炉
2. Seawolf Na冷却型原潜炉
3. ERATO Na, NaK, Li冷却型
宇宙炉設計研究
4. 密閉ブレイトンサイクル

SNAP10A FS-3

(S10FS-3)

運転実績

(炉心出口)

約390日 2.6 kWt 521℃以上

(この内90日は530℃以上)

約28日 4.4 kWt 577℃以上

トータルで10,000h以上運転

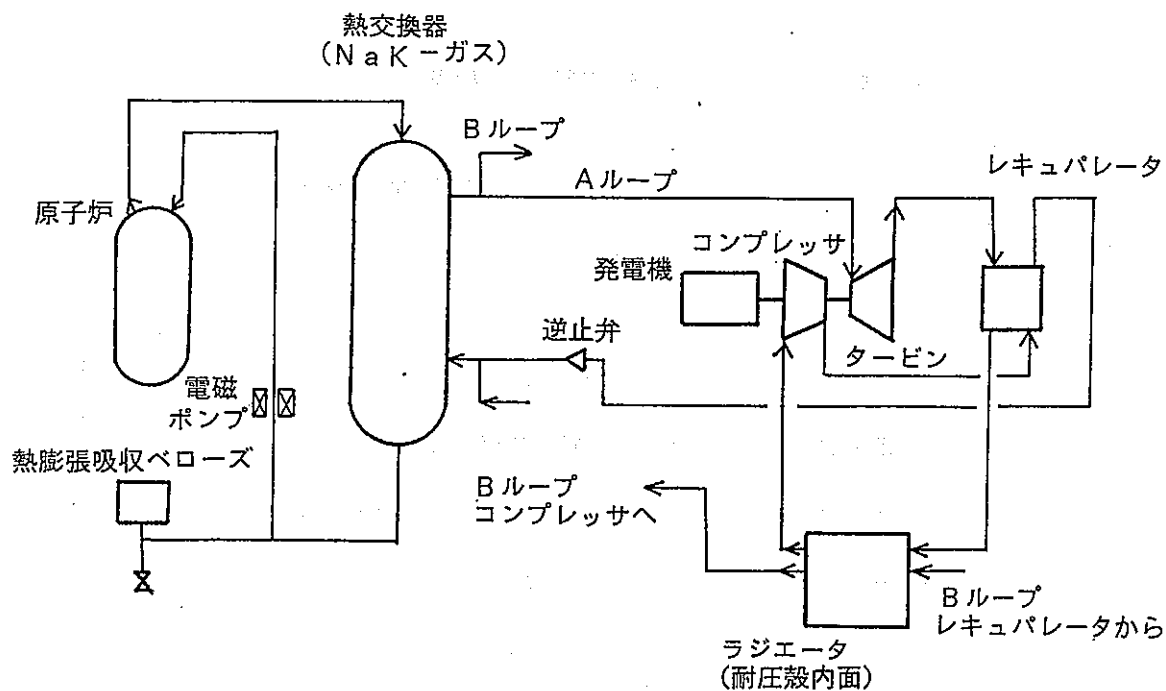
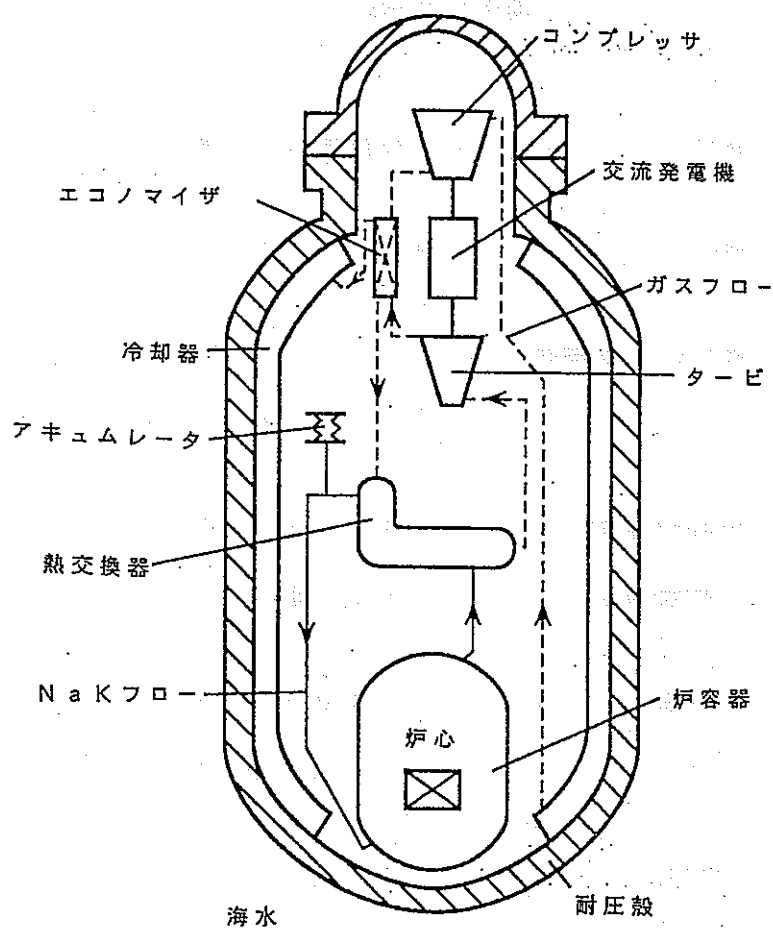
燃料(U-ZrH)被覆管(ハステロイ
N)の破損は無し。

仏宇宙炉ERATO計画での技術評価

UO₂/NaK/316SS 炉

冷却材温度：650℃以下

REQUIRED SPECIFIC DEVELOP-
MENTS(開発課題)は無し



一次系: NaK (1ループ)

二次系: He-Xe混合ガス (2ループ)

システムフローシート

深海用高速炉

冷却材 NaK (代替案 Hg、Na)

燃料 UN (代替案 U, PuO₂)

構造材/被覆管 SUS316/

ハステロイN

冷却材温度 550-600℃

(炉容器出口) (Hg: 約300℃)

熱/電気出力 100kW_t-2MW_t

/20-400kW_e

炉容器内圧 外圧と均等圧

深海用高速炉システムの特徴

1. 軽量小型炉 耐圧殻中に設置

2. 排熱可能 耐圧殻中の熱伝導で放熱

3. 高信頼性 (安全性)

宇宙炉設計の高信頼性を利用

耐圧殻中よりの海水の漏洩は仮想事故

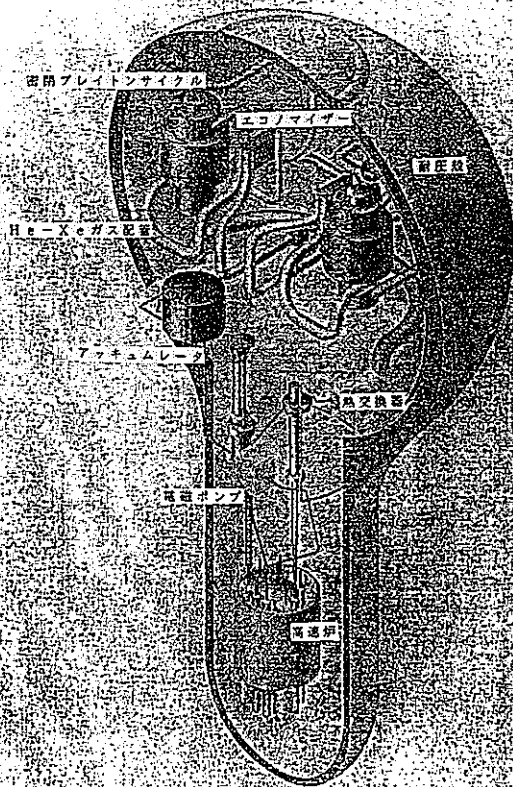
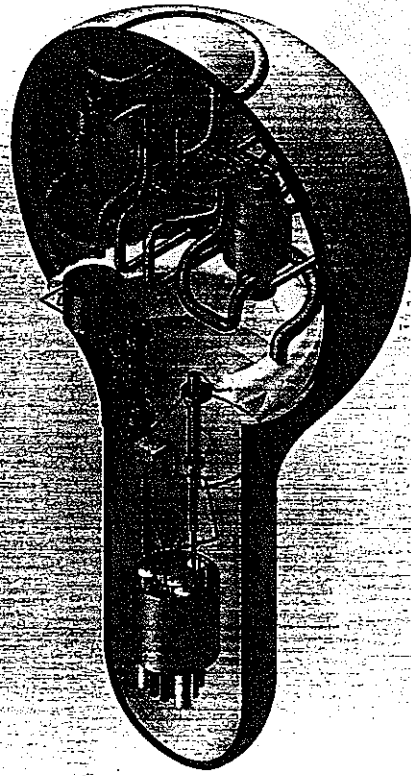
海水漏洩時でもベローの作用で炉容器は破

損せず

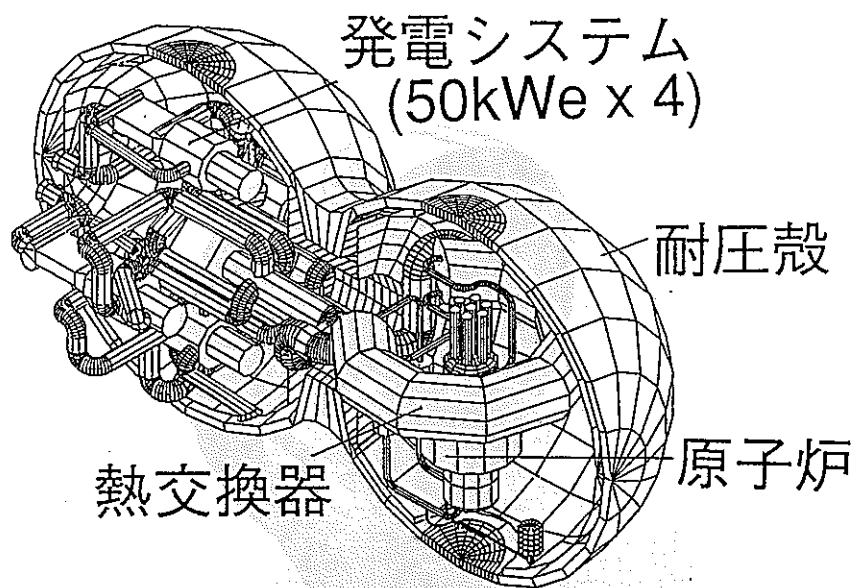
深海の高圧下では、NaK-水反応は破壊

エネルギーを発生しない

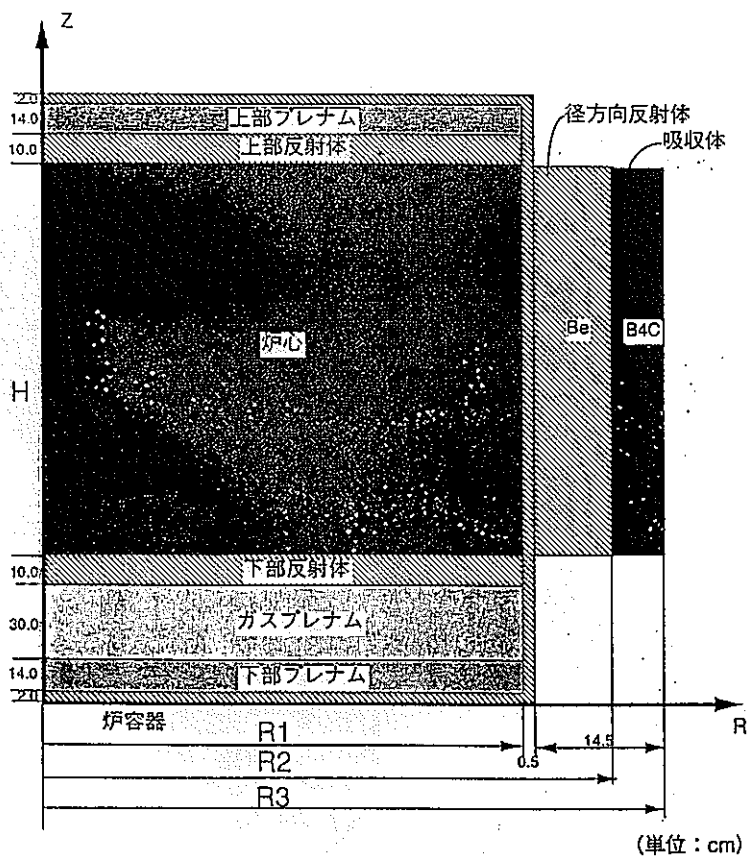
4. 長寿命炉心 5-10年の運転期間



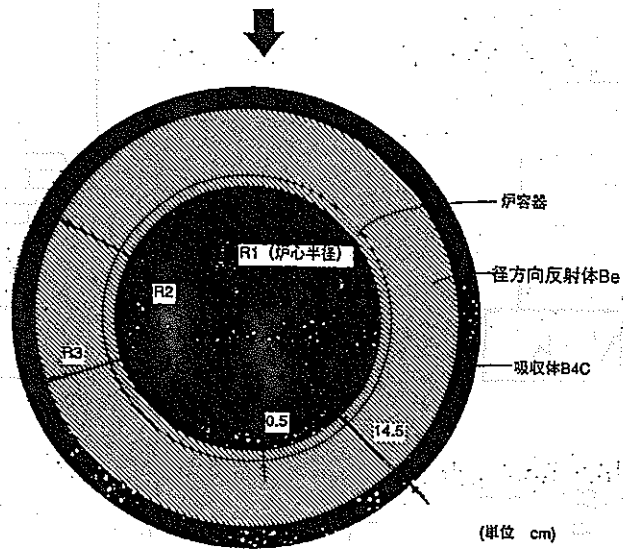
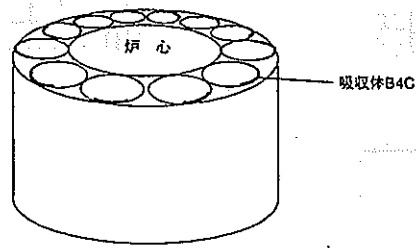
深海動力源高速炉システム
(10-40kWe)



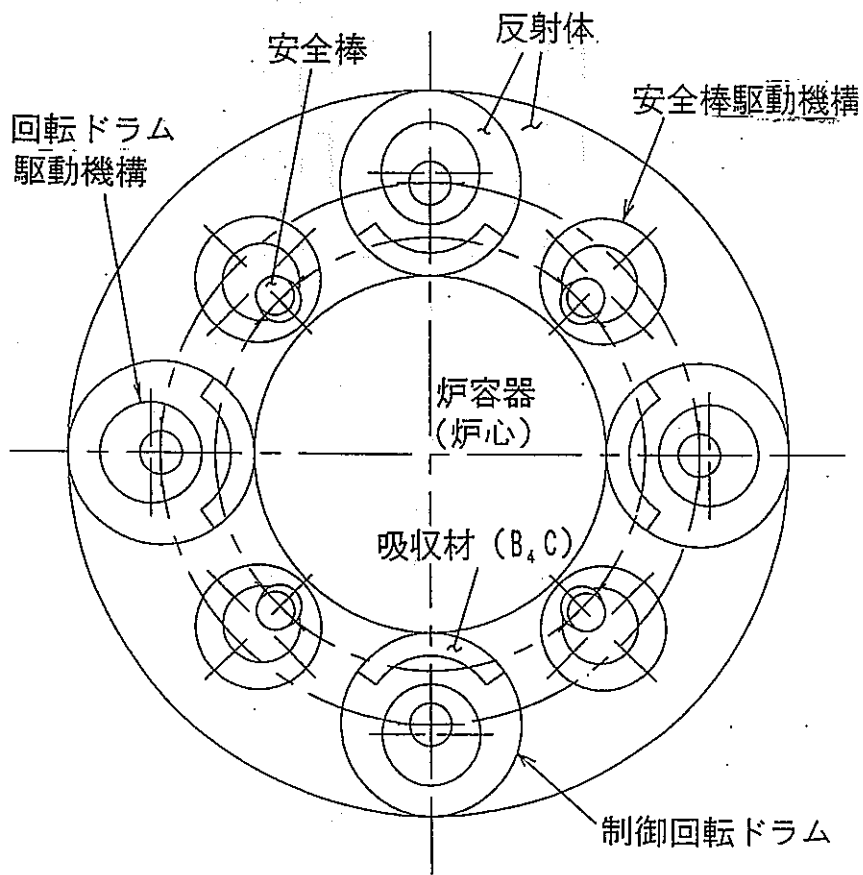
高速炉システム(200kWe)



炉心立面図

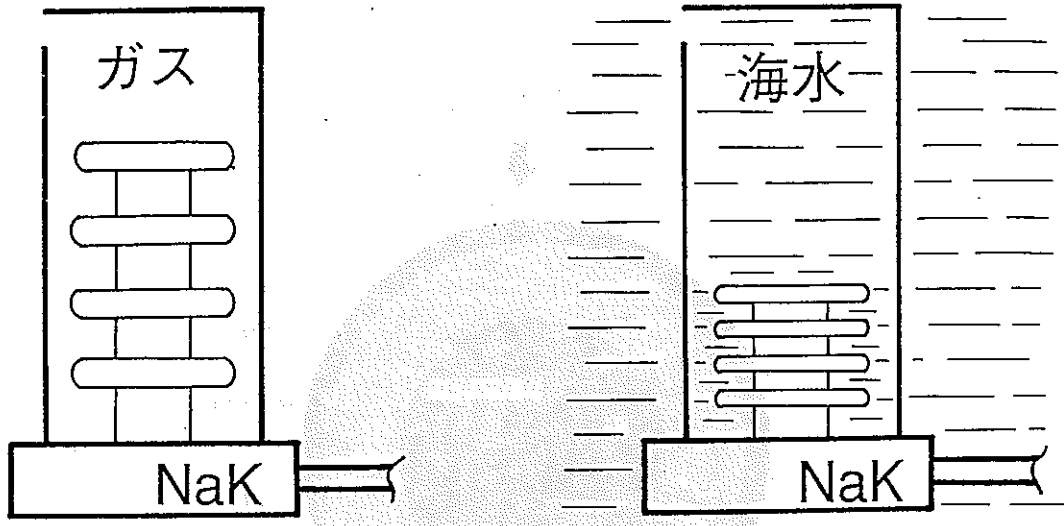


炉心平面図 (TWODANT)

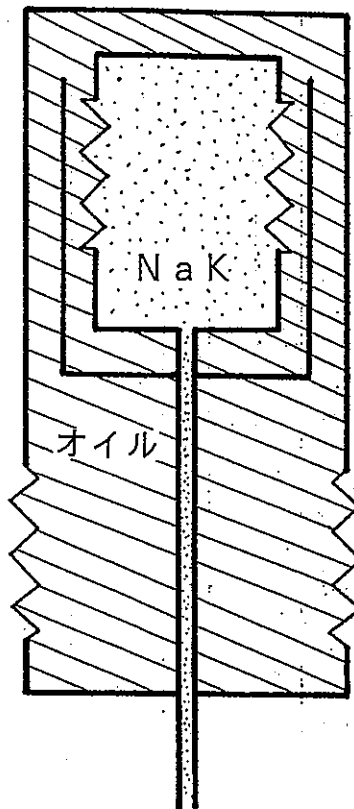


正常時

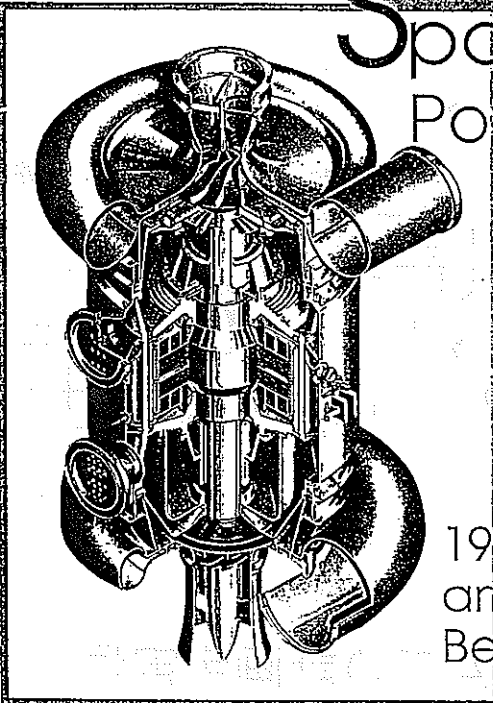
耐圧殻漏洩事故時



ベローズ型アッキュムレータ作動図



アッキュムレータ (オイル封入型)

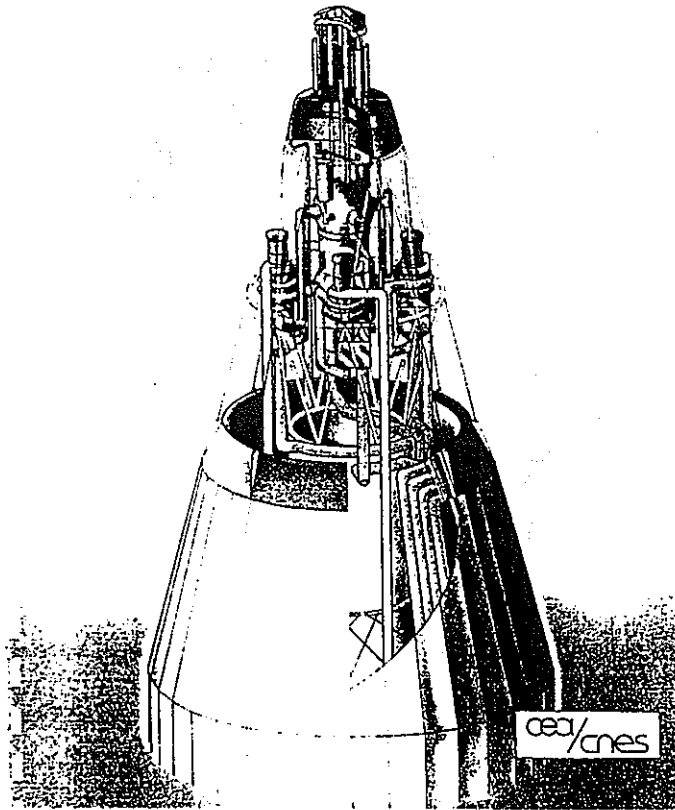


Space
Power

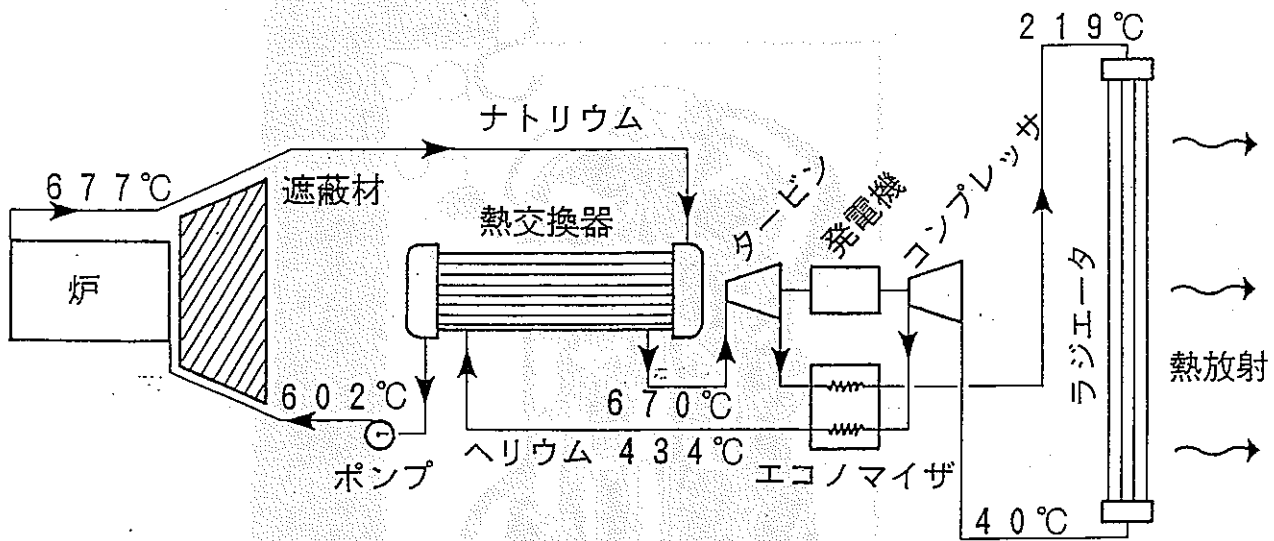
1990
and
Beyond

GARRETT FLUID SYSTEMS DIVISION

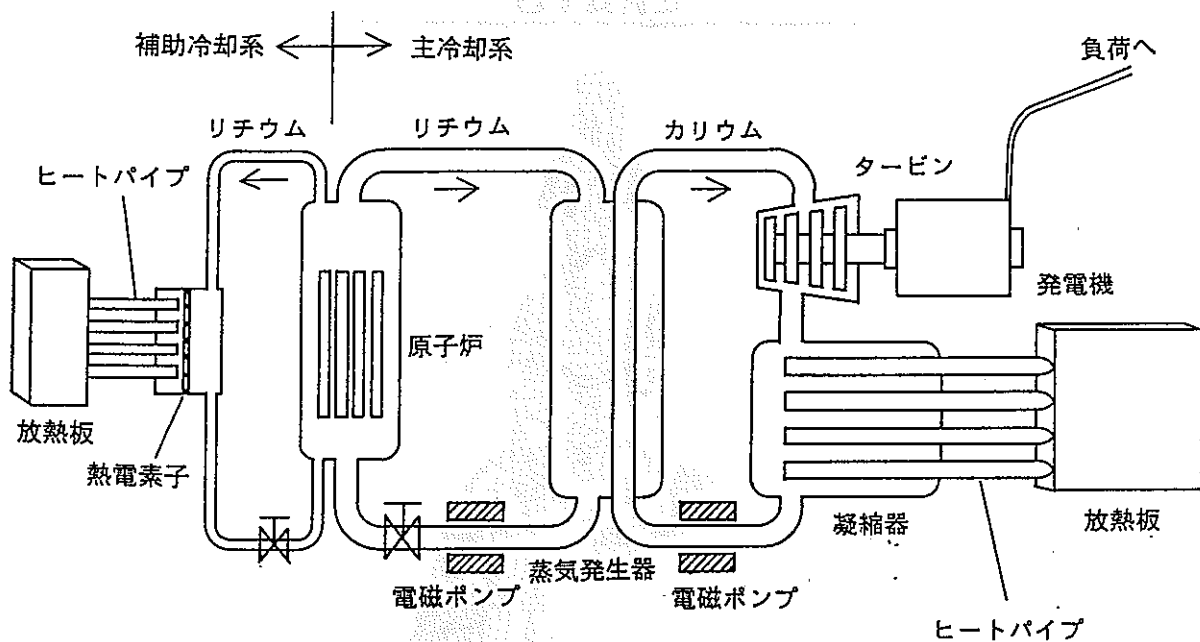
ERATO



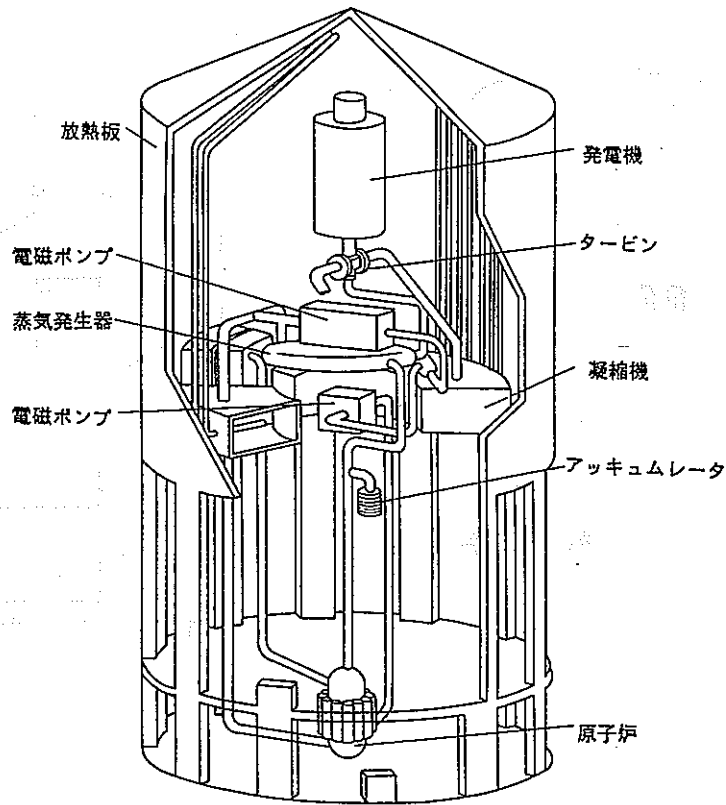
Générateur électronucléaire spatial



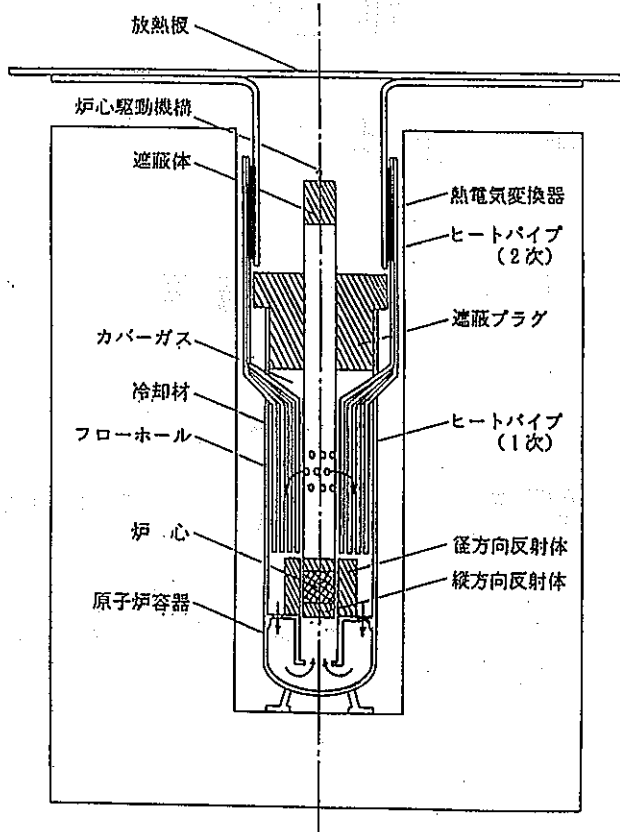
フランスERATO計画宇宙炉 (20kWe)



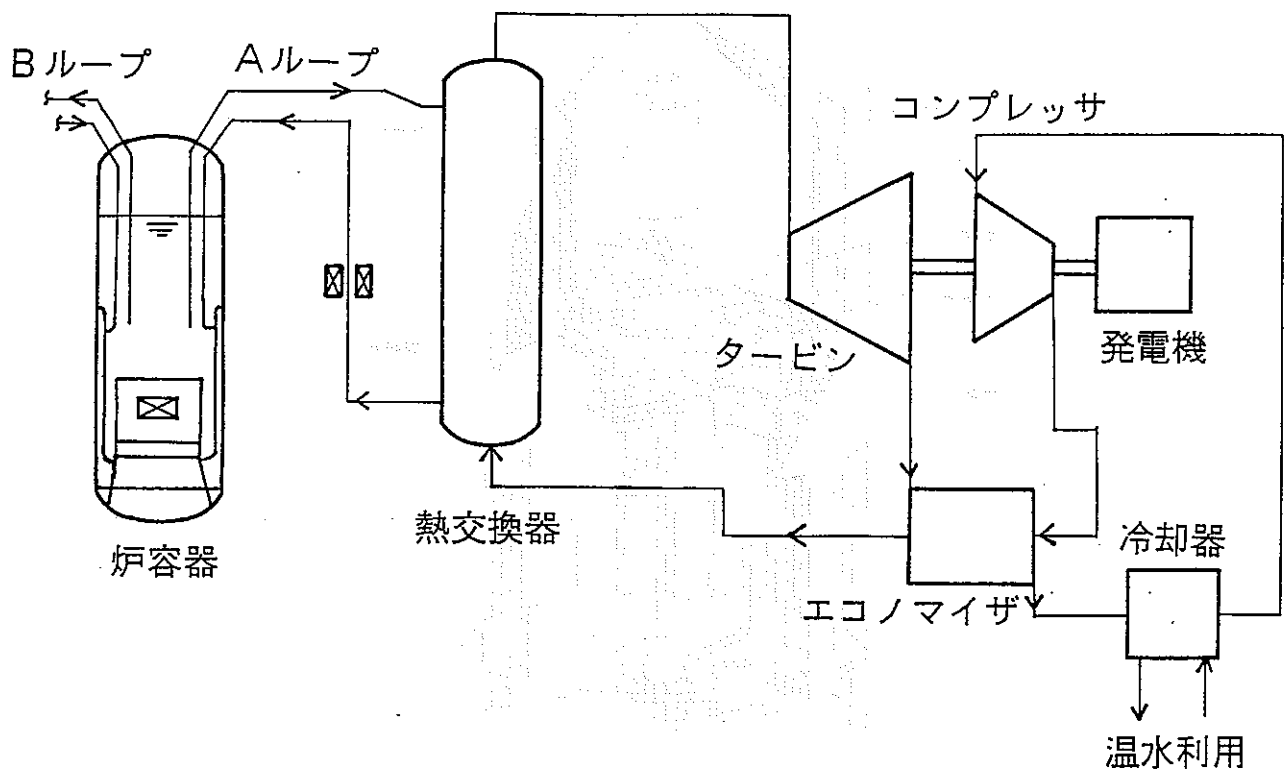
リチウム冷却カリウムタービン発電型宇宙炉系統図



月面設置用宇宙炉SPECTRA-L



宇宙炉 (砂漠用自然循環炉)



地上炉 システムフローシート

地上炉

寒冷地用コジェネレーション
(発電、地域暖房)

熱出力 50-500 MWt
電気出力 10-100 MWe

冷却材 Na 又は NaK

燃料 混合酸化物 又は
混合窒化物

構造材 ODS合金

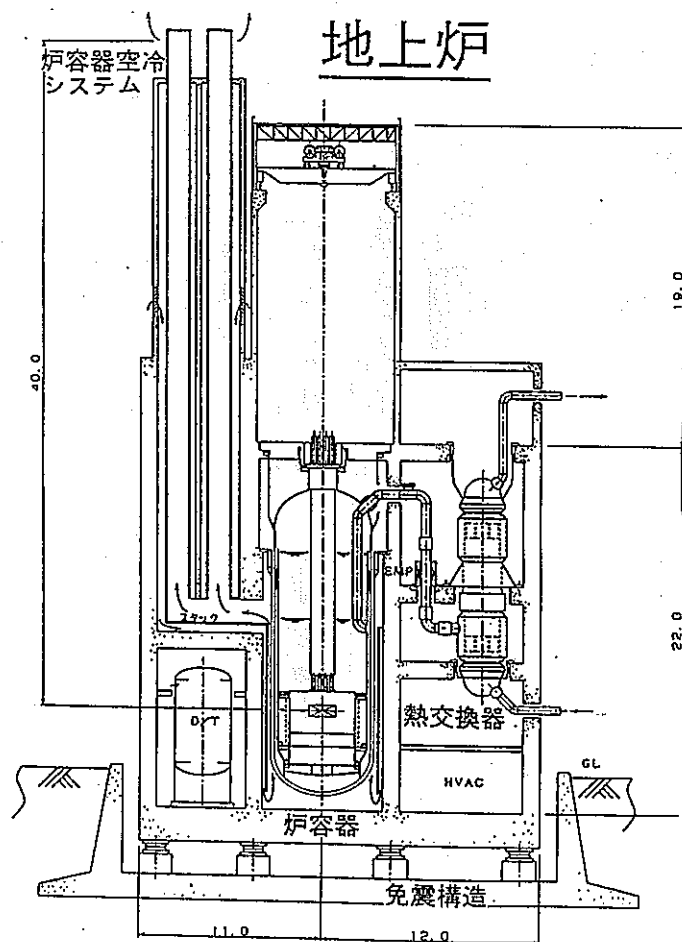
被覆管 SUS-Nb 二重管

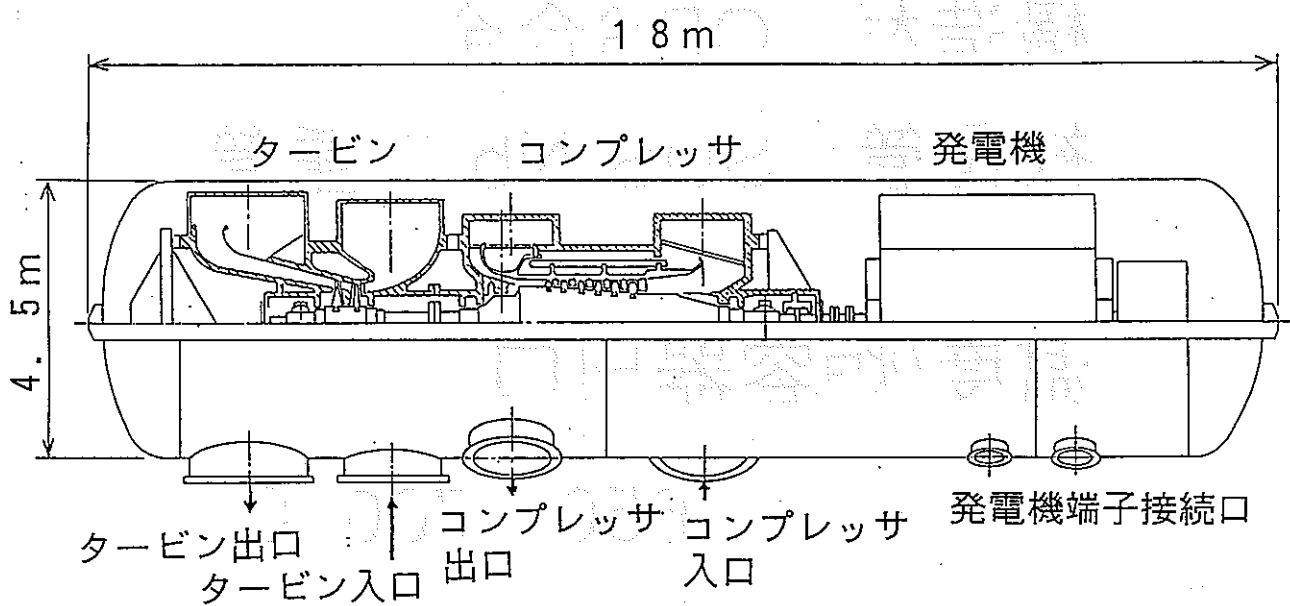
温度(炉容器出口)

650 - 700 °C

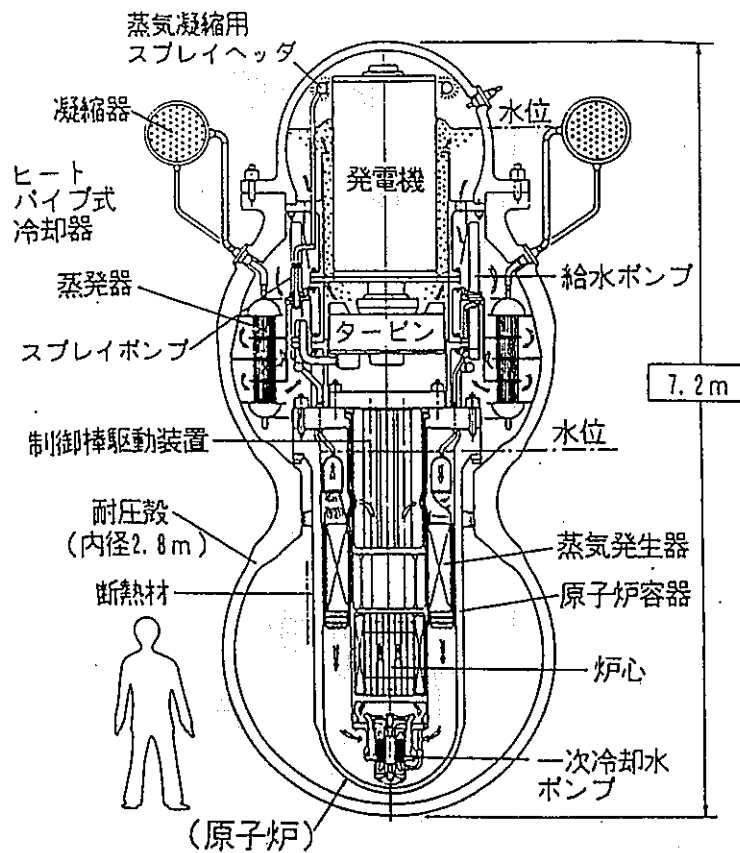
ボイド反応度

負 又は ほぼ零





タービン・コンプレッサ・発電機組立断面図
(2.5万kW_e)



深海炉 DRX の概念

原研船用炉研究委員会

深海炉専門部会

部会長 矢川東大教授

委員

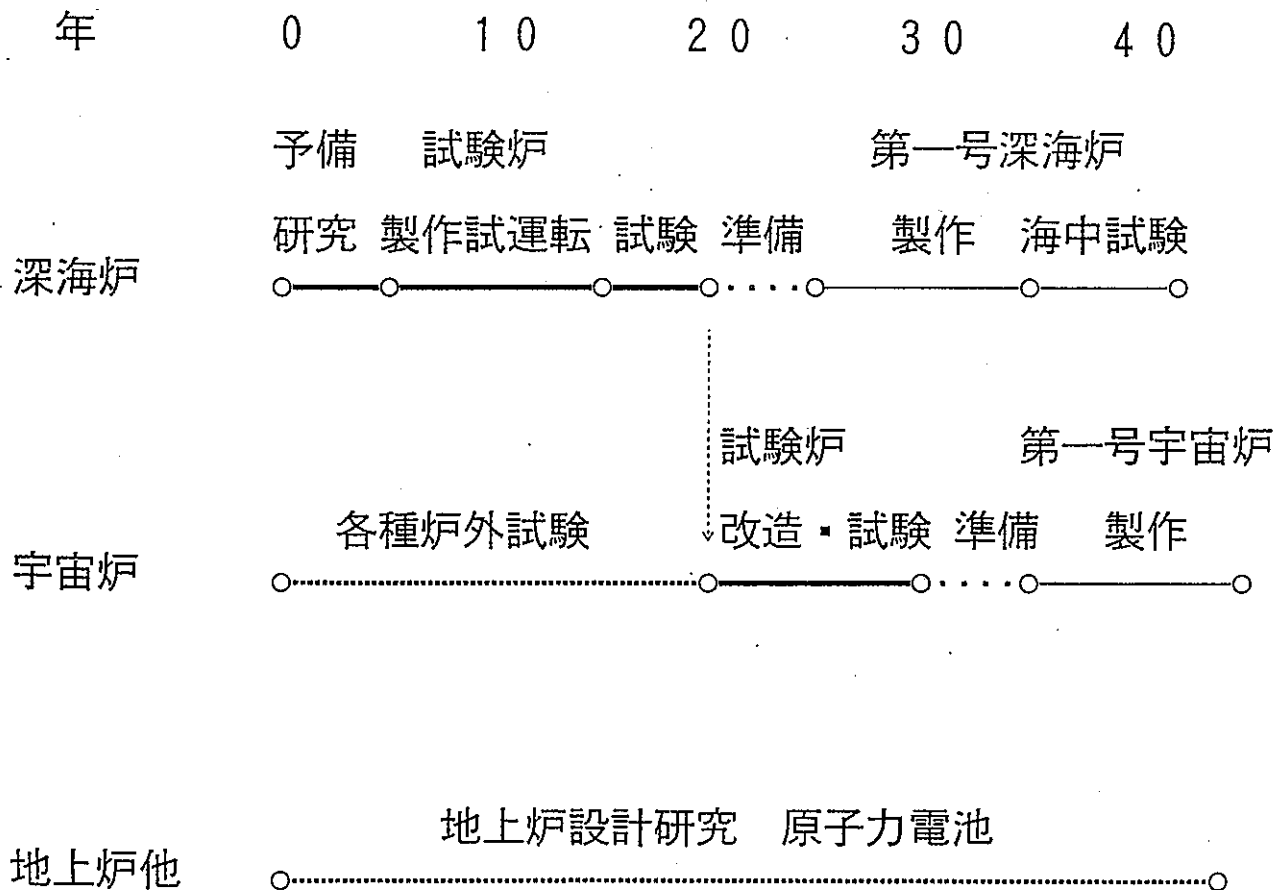
大学教授

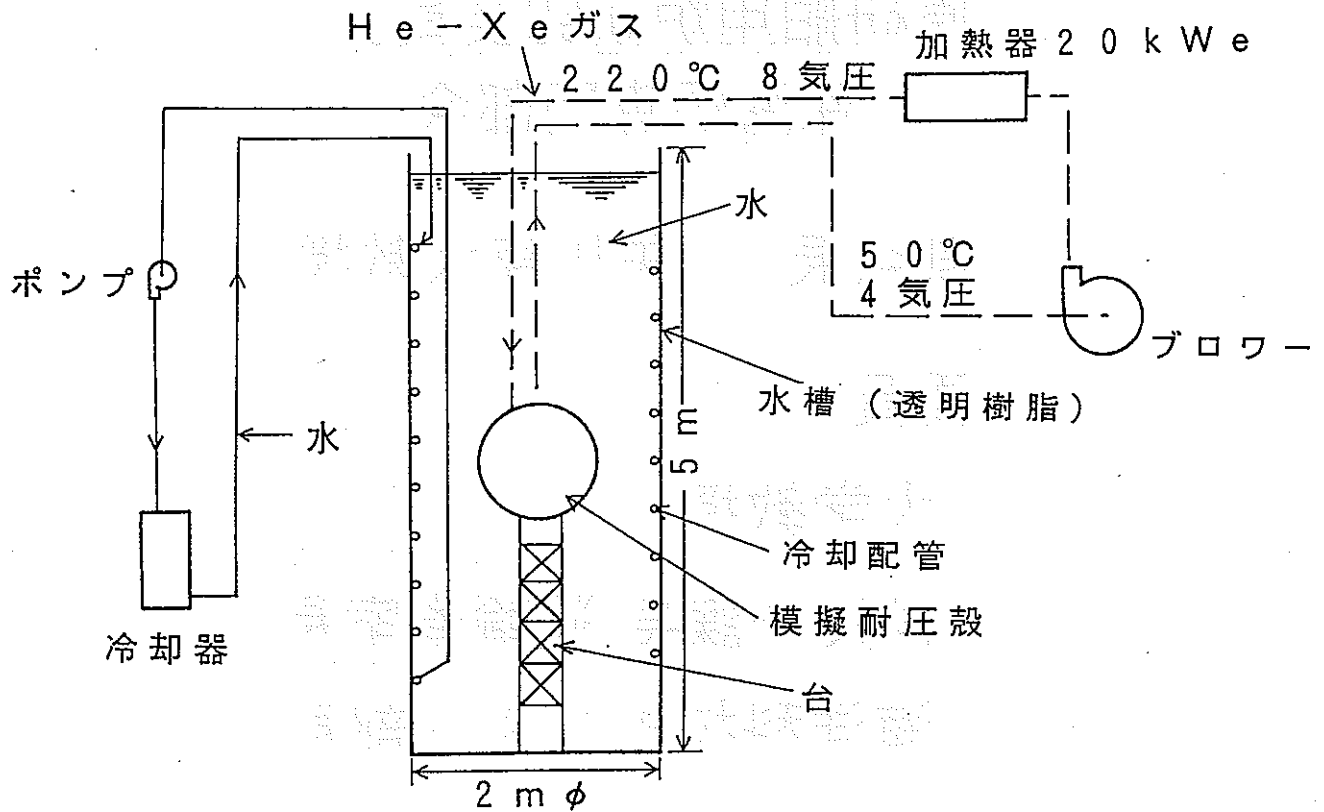
科技厅課長 運輸省室長

海洋科技センター一部長

メーカ担当主査

動燃担当役





冷却器試験装置

可搬型炉についての御意見

須田理事 (平成5年6月)

可搬型炉は日本で実施するのにふさわしい研究テーマである。
20年後技術が確立したときにどのような需要が実際にあるかが問題である。

瀬川東京大学海洋研究所所長 (平成5年10月)

大坪「担当の理事は、可搬型炉(深海炉)の技術が確立したときの需要が問題である、
とっておられる。」

瀬川「動力源は何といっても深海研究の基本問題である。」

大坪「将来この需要の点で動燃で疑問が生じたときは、先生に力になって頂きたい。」

瀬川「分かった。」

瀬川「原子力の安全性はどうか。」

大坪「もし深海関係の先生方が原子力の安全性について質問された場合は、深海関係者は深海研究に動力源が必要であると言っているだけで、原子力の安全性については自分達とは無関係である、と答えて頂きたい。原子力の安全性或いはパブリックアクセプタンスは、原子力関係者が解決すべき問題である。勿論私としては十分安全な深海炉が出来ると考えている。」

大坪「他の一般の技術と違って、深海炉の開発には20ないし30年間の期間が必要となる。この開発期間は動燃敷地内の研究だけで外に全然出ないので、本来原子力のパブリックアクセプタンスと全然関係ない期間である。原子力のパブリックアクセプタンスが問題だと言っているだけで、このような動燃敷地内の研究もしないのでは、何時までたっても技術が完成しないことになって、私は良くないと考える。」

瀬川「その点は全くその通りだ。ちゃんと技術開発は進めるべきである。」

中野理事 (平成6年3月)

この研究はどんどん進めたら良い。将来の需要に関しては、瀬川先生のような人が需要があるとおっしゃられるのであればそれでよい。

1. 原子力技術の多目的利用の可能性に関する調査研究 「新規」

2. 調査目的

総合的な技術差益と高信頼性が要求される原子力関連技術において、他の先進的技術を導入するには、新しい技術体系を構築する端緒となるものである。

また極限環境領域において原子力の利用が強く期待されており、このような新しい利用領域における原子力利用のニーズを適切に把握する必要がある。

ここでは先端技術領域からの原子力関連技術への応用の可能性の検討と、極限環境領域など潜在的原子力ニーズの高い領域への原子力利用の可能性について調査を行い、今後の原子力技術開発の方向の検討に資することを目的とする。

3. 調査内容

(1) 調査項目

①極限環境領域を始めとする新分野における原子力利用ニーズの調査

小規模の受動安全型原子力システムは多様な電力供給システムの一つとして可能性を秘めているが、超小型原子力システムは極限環境領域におけるエネルギー源として期待され、特に、海洋などの領域では強い需要がある。例えば海洋においては、長期的気候予測などの気象分野、深海を中心とする地球科学研究分野、地震観測など防災分野を始めとする広い領域で原子力システムの利用が求められている。

このような極限環境領域を始めとし従来原子力利用の及ばなかった新しい領域における小規模の原子力システムを中心とした原子力利用ニーズの調査を行う。

②先端技術領域の研究開発動向調査

将来多様に展開される原子力の差益となる技術として以下の先端技術領域の研究開発動向を重点的に調査する。

(例) 核燃料機能材料や耐高温構造材など材料技術、発電子素子や半導体素子、各種センサー、超伝導関連技術、イオン源・イオンエンジンなど各種要素技術

マイクロマシンなどロボティクス、システム技術、画像を始めとする情報処理技術、システム統合技術など、

③原子力への先端技術利用の可能性に関する検討

②の調査により明らかになった先端技術領域の研究開発動向をもとに、小規模の原子力システムを構築するために前記先端技術の具体的な適用の検討を行う。事例として小規模の原子力システムを選択し概略システム検討を通して具体的な可能性の検討を行う。

概略システムは電力源、熱源、遮蔽、原子力材料、核反応、安全性などを考慮し検討を実施する。

また、信頼性、耐放射線、耐久性などが不可欠であるが、その他、実際に先端技術を適用するにあたってその可能性を制限する条件とその対応などを検討する。

④新利用領域に柔軟に対処するための原子力技術開発の今後の方向に関する検討

原子力利用はその主要目的が基礎エネルギーとしての電力供給であることから、小規模の原子力システムの利用は充分ではなかった。小規模の原子力システムのためには原子炉自体の小型高性能化が必要であり、それには高い燃料密度、高い熱伝導度、高い融点という条件をみたす燃料、優れた熱輸送媒体、コンパクトな遮蔽材などといった機器レベルの条件のほか、システム統合や高度情報処理技術に依存するオペレーション技術など多くの革新的技術が求められている。

①から③の調査検討をもとに、将来、原子力の多様な展開をはかるために、原子力利用が期待される領域に光をあてるとともに、具体的利用に当たっての技術的課題を明らかにするものである。この成果は原子力技術開発の今後の方向に活用することが可能であろう。

①～④の調査にあたっては委託元に複数の専門家からなる調査研究委員会を設置し、具体的調査研究の方向を検討し、調査結果について評価を実施する。

(2) 調査計画

	10月	11月	12月	1月	2月	3月
①極限環境領域など新分野の 原子力利用ニーズの調査	調査		分析	まとめ		
②台頭する先端技術領域の 研究開発動向調査	調査		分析	まとめ		
③原子力への先端技術利用の 可能性に関する検討		調査		分析	まとめ	
④原子力技術開発の今後の方向 (新利用領域への)				検討		審議
委員会開催	第1回 (フレームの検討)			第2回 (中間検討状況)		第3回 (報告書 審議)

4. 委託額： 2,000 (千円)

5. 依頼先： 財団法人 未来工学研究所

6. 担当課室： 原子力調査室

藤家先生の話

於 東工大国際セミナーレセプション

(大坪) 「先生はいつも原子力の多目的利用
について講演されるので、私とし
ては心強く思っています。」

(藤家) 「(深海炉を) 動燃は実際にやり始
めなければ駄目だ。」

(大坪) 「しかし動燃内には、大きな炉にこ
だわる意見がある。」

(藤家) 「それはそうかもしれない。しかし
それはそれとして、実際にやり始
めなければ駄目だ。」

Facsimile Message

Number of page 1/1

To: Dr. Otsubo, Akira
Technology Development Division
O-arai Engineering Center, PNC
4002, Narita
Oarai, Ibaraki, 311-13, JAPAN
Tel. +81-292-87-4141 ext. 3104
Fax +81-292-68-3888

From: Dr. Dong-Sup SO
Principal Researcher
KOREA ATOMIC ENERGY
RESEARCH INSTITUTE
P.O. Box 105, Yuseong,
Taejeon, 305-600, KOREA
Fax +82-42-868-2702
Tel. +82-42-868-2953

October, 17, 1994

Dear Dr. Otsubo

I learned from Mr. Lee Jong-ho (Tokyo University) that you have participated in studying on Gas Turbine Power Generation Concept of Fast Reactor. I am interested in your working fields. May I introduce myself to you briefly? I have been a researcher in KAERI since 1977. I have studied on an FBR system for several years. Now I am studying on gas-turbine FBRs. You may give us some helpful information about gas-turbine FBRs. I wonder if you have time to visit Korea about one week. We would like to invite you to KAERI and to discuss about your new concept reactor system. If you could visit KAERI, I would propose that you would visit to KAERI during October or November as you want to.

In addition to consultation fee (\$200/working day & accomodation fee during your stay), we will provide you round air tickets (economy class). Please let me know if you can visit us as soon as possible. And also send me your résumé. I am looking forward to your reply.

With best regards,

Dong-Sup SO

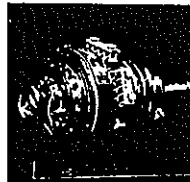
Dong-Sup SO

Proven Technology

The CBC technology has been demonstrated at NASA Lewis Research Center, operating over a range of 6 to 12 kilowatts of electrical power under conditions simulating space. Using conservative turbine inlet temperatures of 1600° F the CBC system achieved overall heat engine operating efficiencies of 29% including all parasitic losses from controls and pumped cooling fluids. These tests were conducted with *non-developed* hardware; further evaluations concluded overall efficiencies in excess of 32% were achievable. The present CBC design for Space Station, with more stringent load demands, confirms that this prediction was valid.

The CBC has tremendous growth potential through technology. Allied-Signal Aerospace Company is currently developing ceramic and carbon-carbon turbine materials which will allow a twofold increase in turbine inlet temperature with a commensurate increase in efficiency.

The inherent flexibility of the CBC to operate over a wide range of temperatures allows performance to be optimized for maximum specific power, minimum radiator area, maximum efficiency, or any desirable combination of parameters.

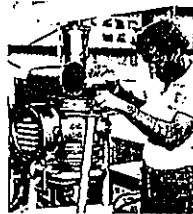


1.1 kW Mini-Bryton Rotating Unit (Mini-BRU)



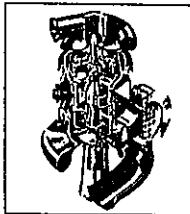
Dynamic Isotope Power System (DIPS)

The mini-BRU is at the heart of the Bryton Isotope Power System, an isotope-fueled dynamic power conversion system for space applications. DIPS was endurance-tested for more than 1800 hours in a vacuum chamber simulating space environments. The DIPS program, completed in 1978, led to the current Dynamic Isotope Power Subsystem (DIPS) program, which will generate between six and ten kilowatts of electrical power.



Assembling the 817 kW Bryton Rotating Unit

The Bryton Rotating Unit (BRU) accumulated more than 52,000 hours of successful operation at the NASA Lewis Research Center in Cleveland.



Ceramic Bryton Rotating Unit

ニューラルネットワーク技術の応用研究

原子炉冷却水の流量低下による異常診断と回転機器の異常診断
大洗工業センター 基盤技術開発部 先進技術開発室

大洗工学センター
基盤技術開発部
先進技術開発室

1. 目的
2. 階層型ニューラルネットワーク
3. 診断
 - 原子炉冷却水量低下の異常診断
 - 回転機器の異常診断
4. 制御
 - ニューラルネットワーク駆動型ファジィ推論を用いた空気冷却器制御
 - モデル適応制御
5. まとめ

目的

原子炉の診断、制御にニューラルネットワーク技術
を利用し、運転制御技術の高度化を図る。

1. 目的

2. 階層型ニューラルネットワーク

3. 診断

- ・ 原子炉冷却水量低下の異常診断
- ・ 回転機器の異常診断

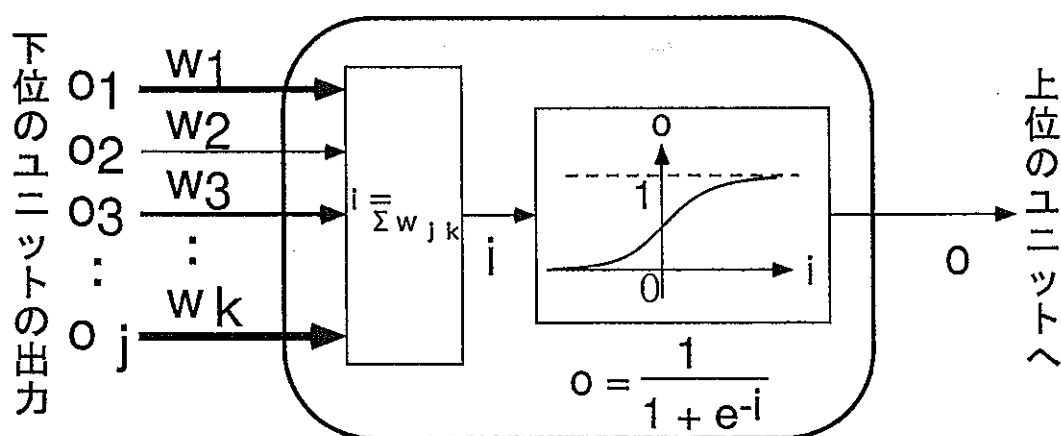
4. 制御

- ・ ニューラルネットワーク駆動型ファジィ推論を用いた空気冷却器制御
- ・ モデル適応制御

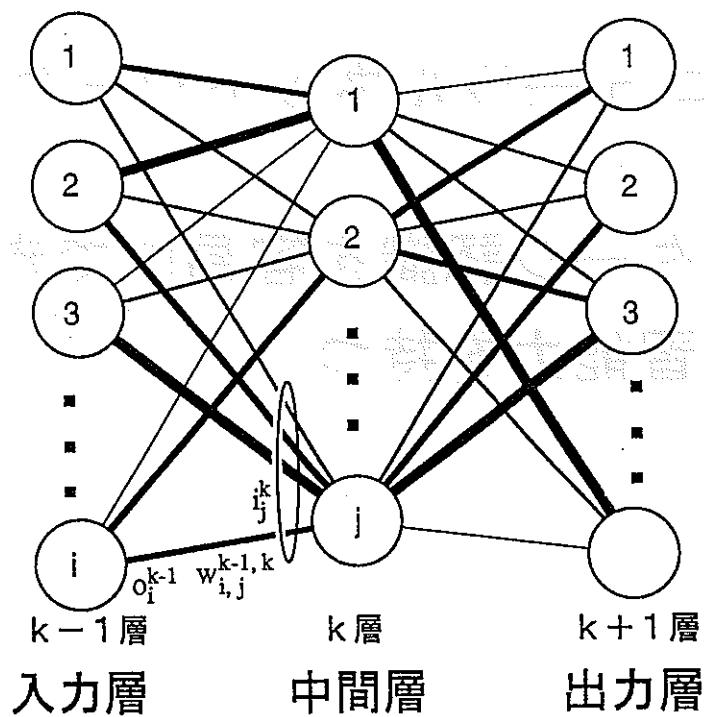
5. まとめ

階層型ニューラルネットワークの特徴

- (1)パターン認識を容易にできる
- (2)学習能力を持つ



ユニットの機能



誤差逆伝播学習法

$$E = \sum_j (o_j^m - y_j)^2$$

$$\Delta w_{i,j}^{k-1,k} = -\epsilon d_j^k o_i^{k-1}$$

$$d_j^m = (o_j^m - y_j) f'(i_j^m)$$

$$d_j^k = \left(\sum_i w_{j,i}^{k,k+1} d_i^{k+1} \right) f'(i_j^k)$$

1. 目的

2. 階層型ニューラルネットワーク

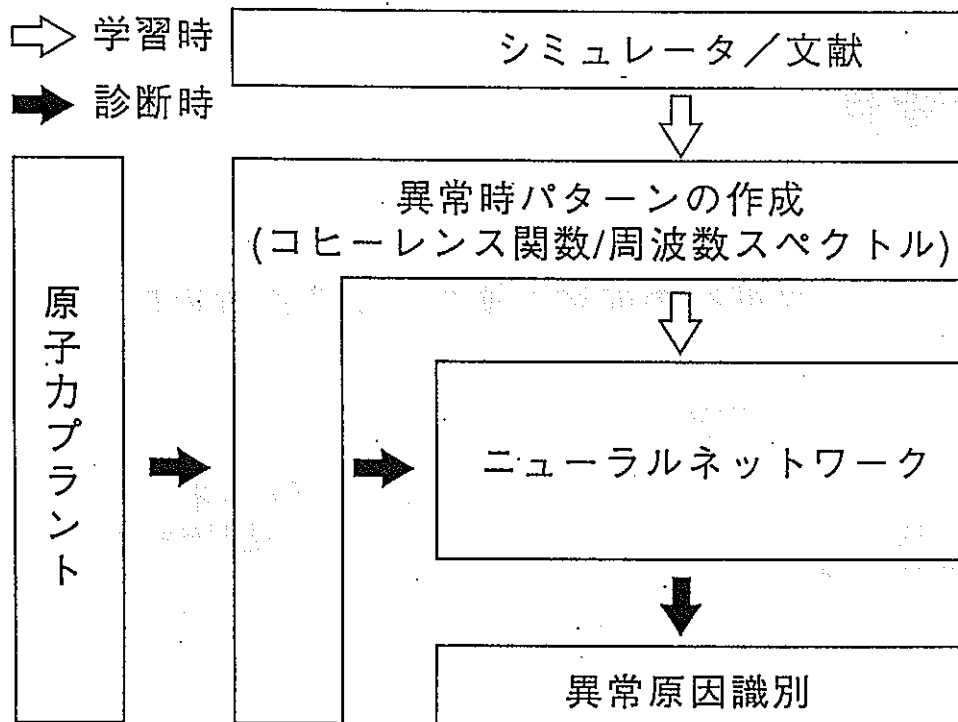
3. 診断

- ・ 原子炉冷却水量低下の異常診断
- ・ 回転機器の異常診断

4. 制御

- ・ ニューラルネットワーク駆動型ファジィ推論を用いた空気冷却器制御
- ・ モデル適応制御

5. まとめ



ニューラルネットワークを用いた異常診断手法開発の流れ

1. 目的
2. 階層型ニューラルネットワーク
3. 診断
 - ・原子炉冷却水量低下の異常診断
 - ・回転機器の異常診断
4. 制御
 - ・ニューラルネットワーク駆動型ファジィ推論を用いた空気冷却器制御
 - ・モデル適応制御
5. まとめ

背景

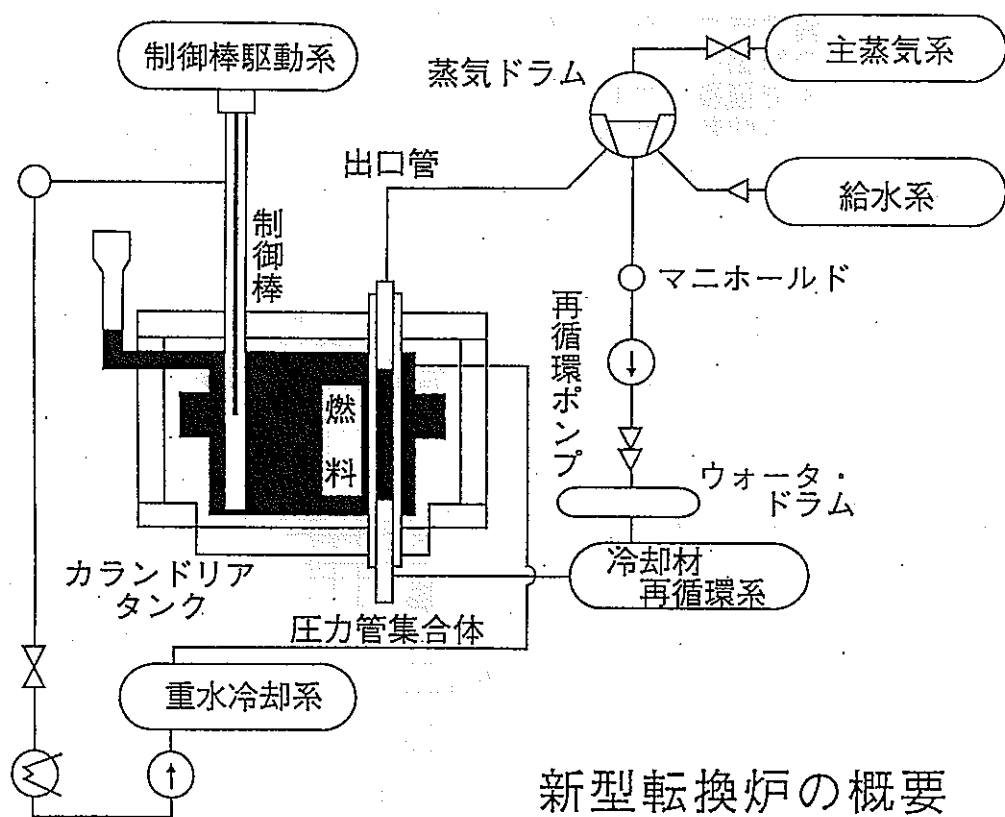
コヒーレンス関数の態様の変化による異常原因の同定

複雑なパターン認識が必要

従来手法では
計算負荷が高い



ニューラルネットワークの
パターン認識能力利用



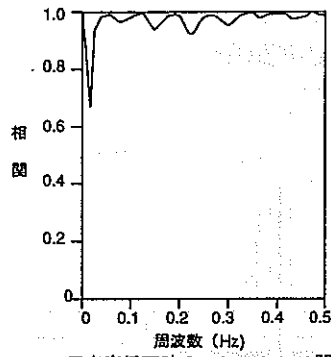
蒸気ドラム水位低下の原因

1. 中性子束低下
2. 給水流量低下
3. 給水温度低下
4. 主蒸気流量増大
5. 蒸気圧力増大

➔
影響を及ぼす
パラメータ

- a) 検出中性子束
- b) 再循環流量
- c) 蒸気ドラム内水位
- d) 給水流量
- e) 給水温度
- f) 主蒸気流量
- g) 混合部圧力
- h) 主蒸気加減弁開度
- i) タービン出力

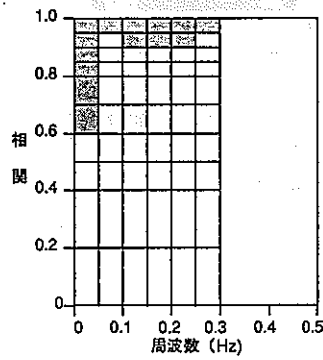
異常時のパラメータ
の挙動をシミュレー
タで模擬しコヒー
レンス関数を作成



反応度低下時のコヒーレンス関数
(検出中性子束・主蒸気流量)

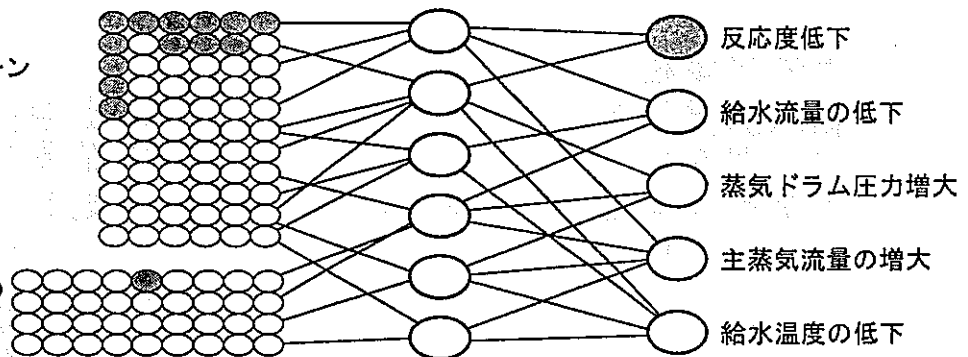


パターン化



スペクトルパターン

プラント状態量の
組み合わせ



入力層

中間層

出力層

異常原因の種類	識別度	
	直接原因要素の出力	直接原因以外の要素から最大出力
(1) 反応度の低下	0.94 ± 0.01	0.05
(2) 給水流量の低下	0.95 ± 0.01	0.06
(3) 蒸気ドラム圧力の増大	0.96 ± 0.02	0.05
(4) 主蒸気流量の増大	0.96 ± 0.01	0.04
(5) 給水温度の低下	0.94 ± 0.01	0.05

1. 目的

2. 階層型ニューラルネットワーク

3. 診断

- 原子炉冷却水量低下の異常診断

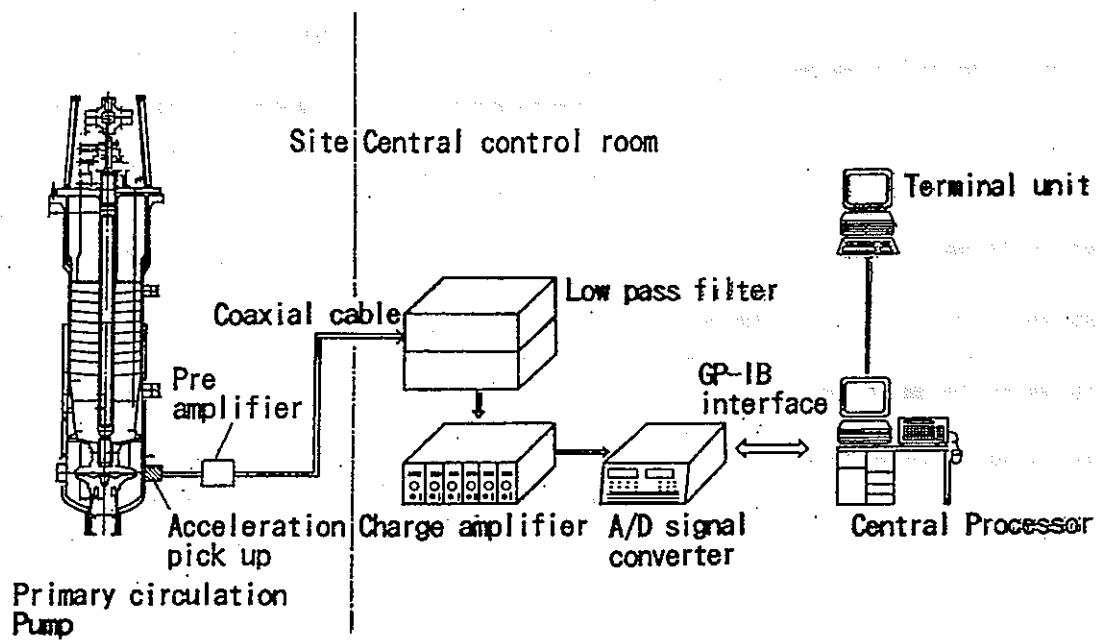
- **回転機器の異常診断**

4. 制御

- ニューラルネットワーク駆動型ファジィ推論を用いた空気冷却器制御

- モデル適応制御

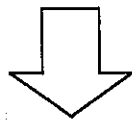
5. まとめ



「MEDUSA」のシステム

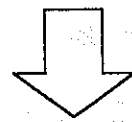
背景

原子カプラントの機器の異常を初期段階で検出する必要性



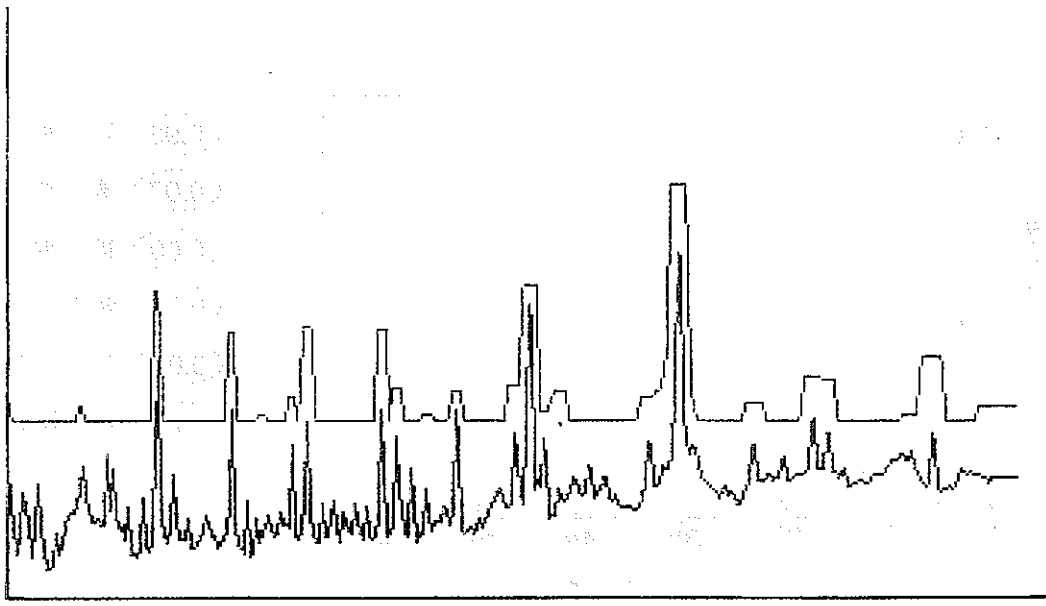
ニューラルネットワークの持つ柔軟性

振動の大きくなる周波数から異常原因の同定



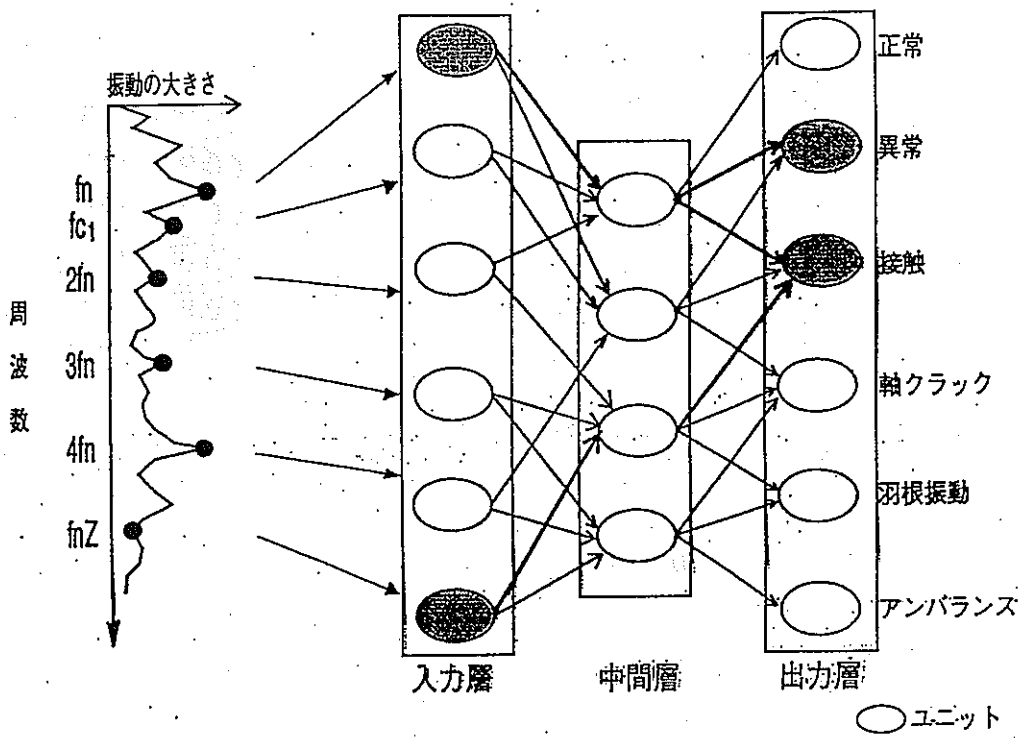
ニューラルネットワークによるパターン認識

振動の大きさ

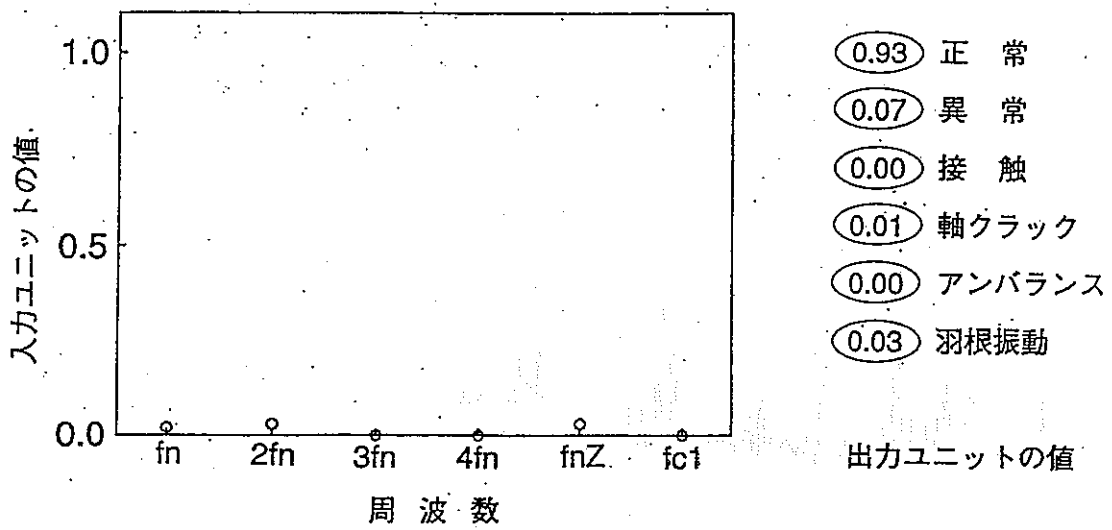


周波数

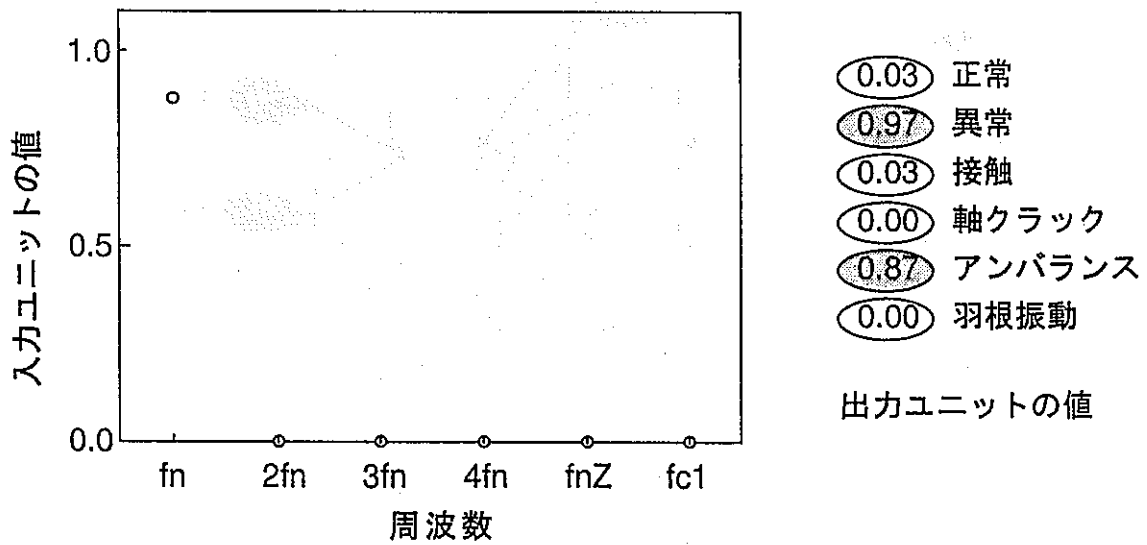
2次主循環ポンプの振動



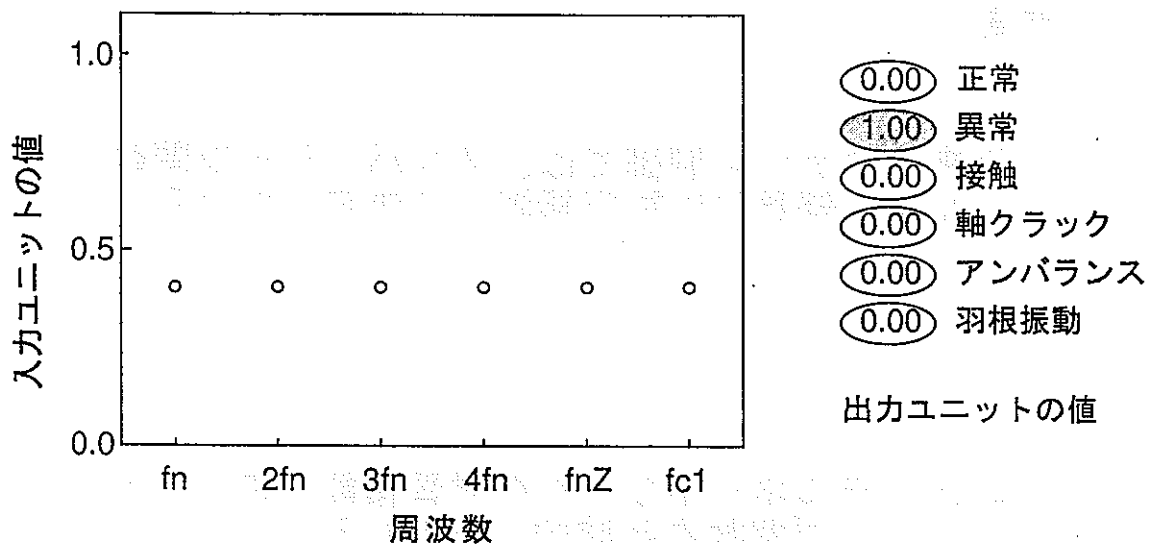
回転機器異常診断用ニューラルネットワーク



「MEDUSA」における診断結果
(5月2日 14:03:54)



ニューラルネットワークでの異常検出例
(従来手法で検出しない例)

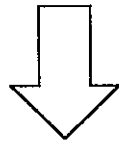


ニューラルネットワークでの異常検出例
(従来手法で検出しない例)

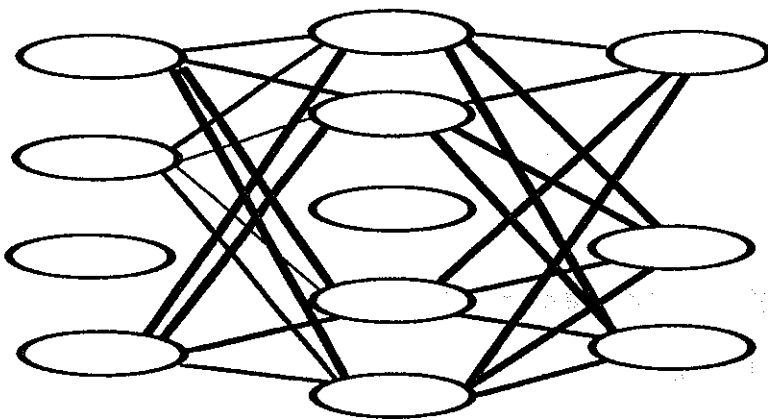
1. 目的
2. 階層型ニューラルネットワーク
3. 診断
 - 原子炉冷却水量低下の異常診断
 - 回転機器の異常診断
4. 制御
 - ニューラルネットワーク駆動型ファジィ推論を用いた空気冷却器制御
 - モデル適応制御
5. まとめ

背景

従来のファジィ制御では、メンバーシップ関数、ルールを、経験的に試行錯誤して決定している。



ニューラルネットワークの学習機能を使い、メンバーシップ関数を系統的に決定する。



$$E_f = E + \varepsilon \sum_{i,j} |w_{ij}|$$
$$= \sum_i (o_i - y_i)^2 + \varepsilon \sum_{i,j} |w_{ij}|$$

$$\Delta w_{ij}' = -\eta \frac{\partial E_f}{\partial w_{ij}} = \Delta w_{ij} - \varepsilon \operatorname{sgn}(w_{ij})$$

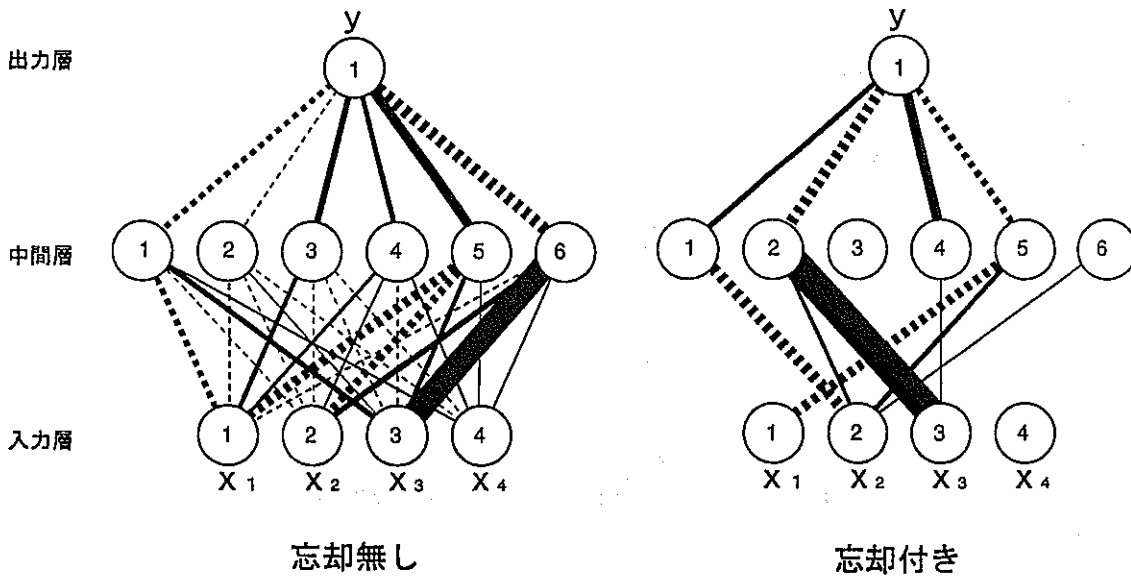
ニューラルネットワークの構造

入出力データ

No.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	y
1	1	3	1	1	1.110
2	1	5	2	1	6.521
3	1	1	3	5	10.190
4	1	3	4	5	6.043
5	1	5	5	1	5.242
6	5	1	4	1	19.020
7	5	3	3	5	14.150
8	5	5	2	5	14.360
9	5	1	1	1	27.420
10	5	3	2	1	15.390
11	1	5	3	5	5.724
12	1	1	4	5	9.766
13	1	3	5	1	5.870
14	1	5	4	1	5.406
15	1	1	3	5	10.190
16	5	3	2	5	15.390
17	5	5	1	1	19.680
18	5	1	2	1	21.060
19	5	3	3	5	14.150
20	5	5	4	5	12.680

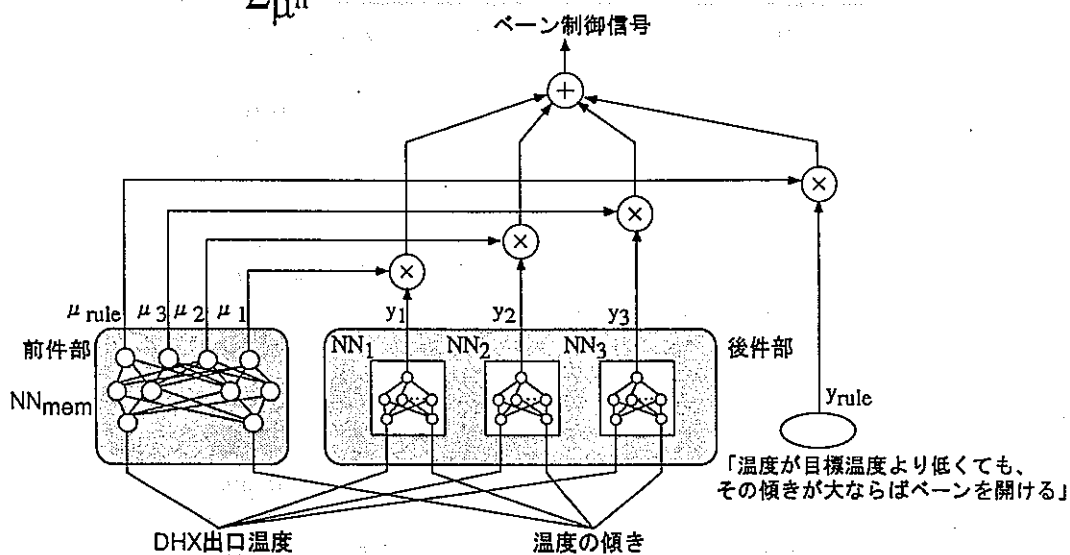
$$y = (1.0 + x_1^{0.5} + x_2^{-1} + x_3^{-1.5})^2$$

——— 正の結合
 負の結合
 線の太さは結合の大きさの絶対値を表す



忘却付き学習の結果

$$Y = \frac{\sum \mu^n \times y_n}{\sum \mu^n}$$



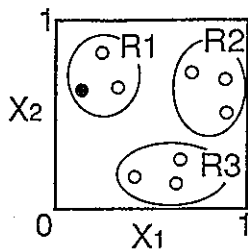
ニューラルネットワーク駆動型 ファジィ制御 (NDF) の構成

入力変数 X_1, X_2

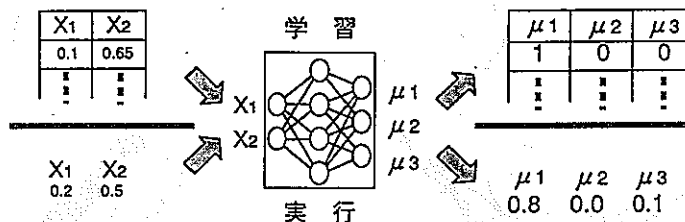
操作量 Y

学習用データ

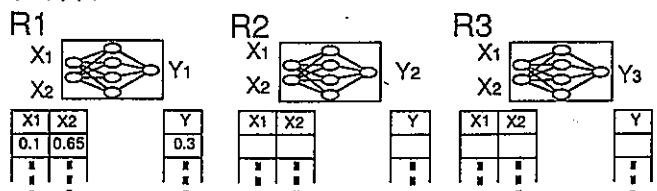
X_1	X_2	Y
0.1	0.65	0.3
⋮	⋮	⋮



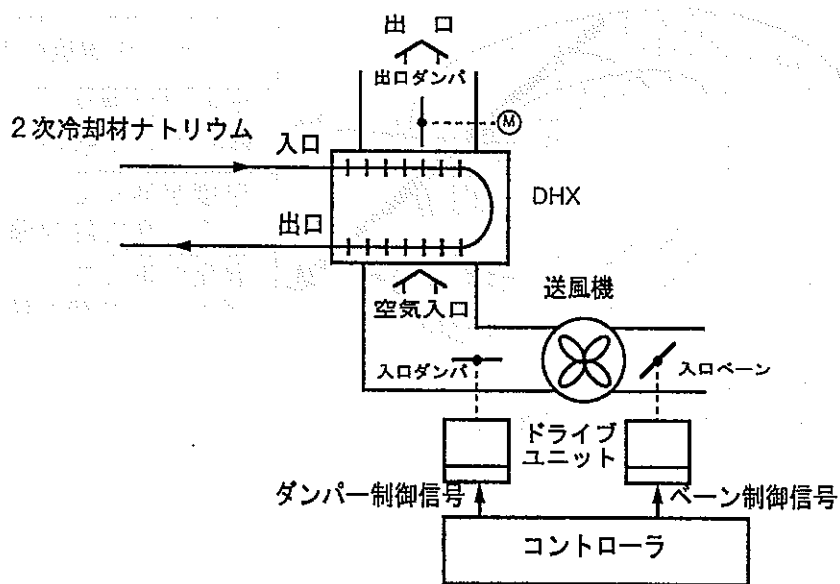
前件部



後件部



前件部、後件部の学習

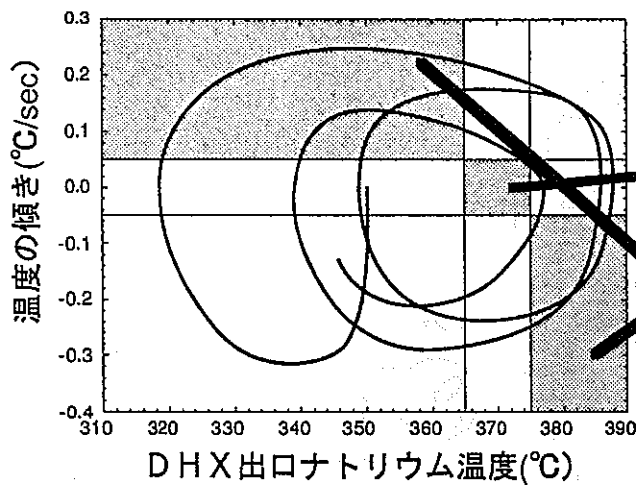


空気冷却器 (DHX) の構成

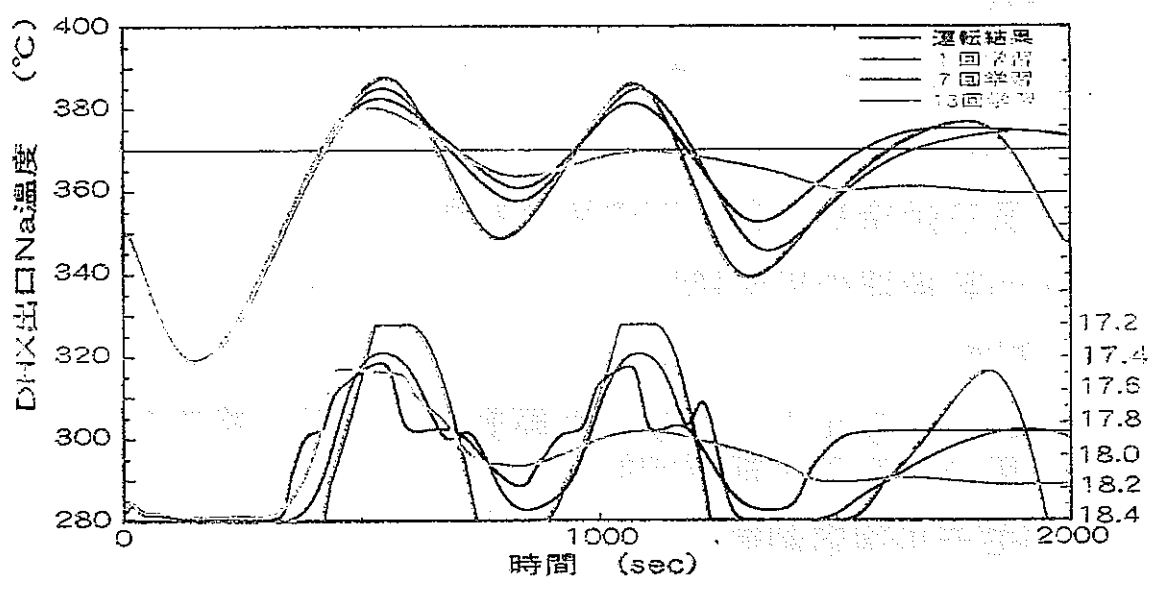
NDF構築手順

1. 入力変数、操作量を決める。
2. DHXの運転結果から、3つの規則を用いて学習用データを生成する。
3. 学習用データを基に前件部、後件部の学習を行なう。
4. 構築したNDFを使いDHXの制御を行なう。

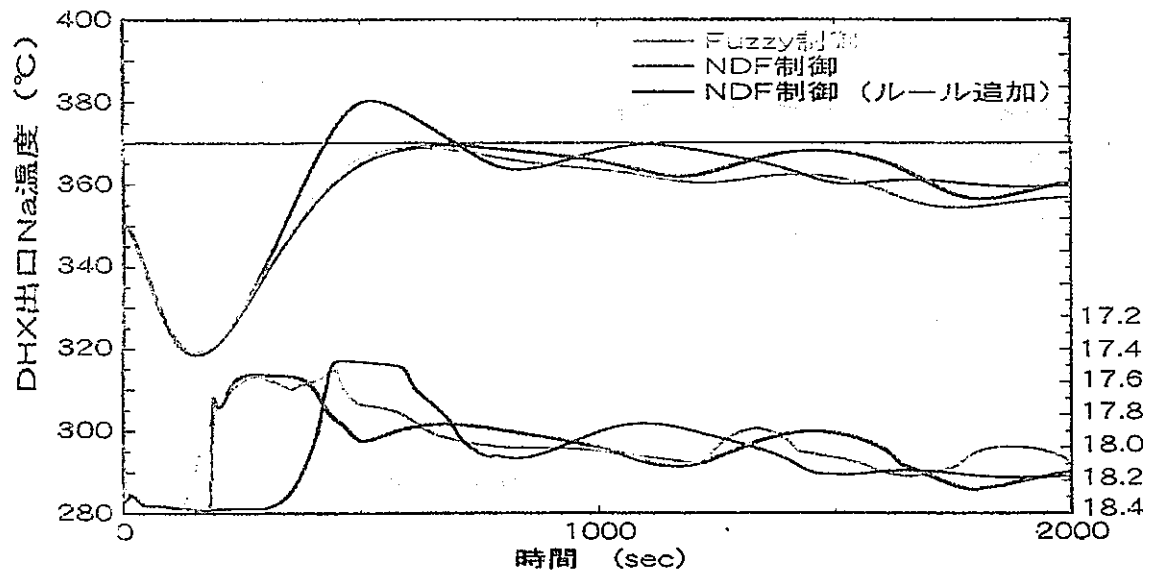




データ選択の条件	
温度が目標値に近く、 傾きも0に近い	→
温度が高くて、 傾きが負で絶対値が大きい	→
温度が低くて、 傾きが正で絶対値が大きい	→



NDFによる制御結果

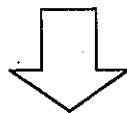


NDFによる制御とFuzzyによる制御の比較

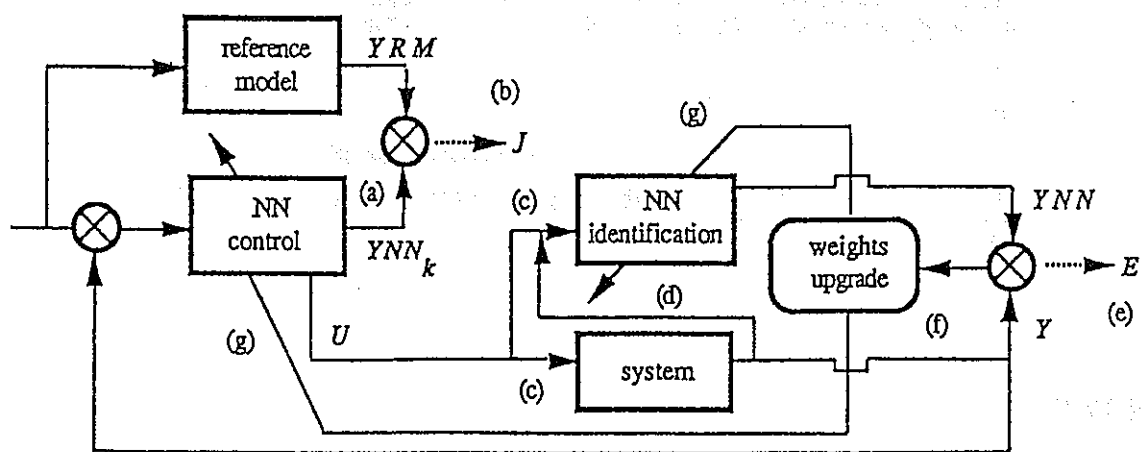
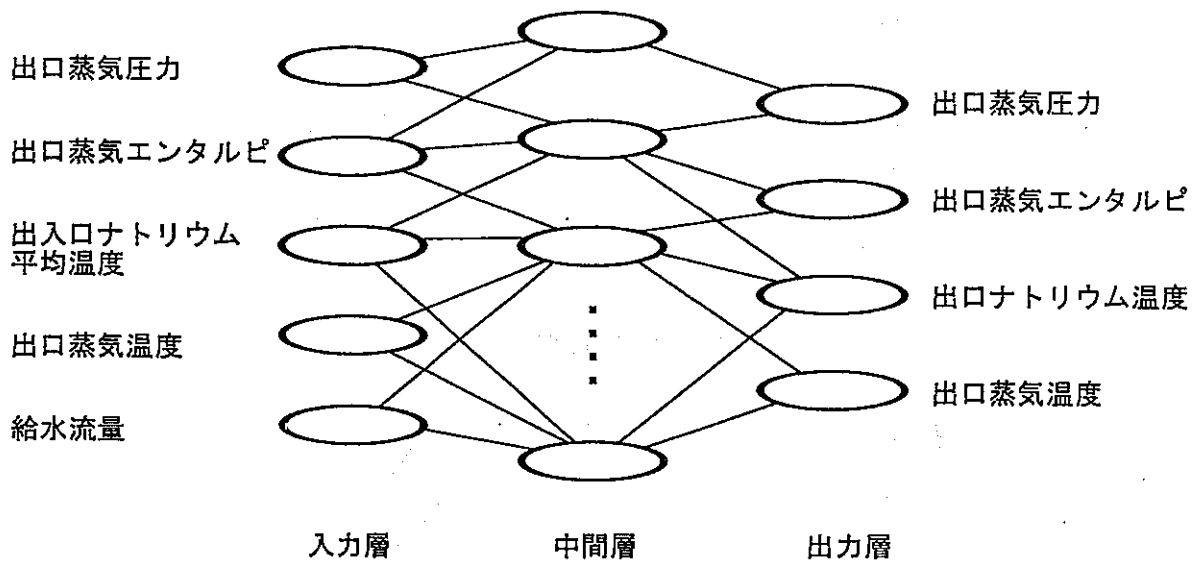
1. 目的
2. 階層型ニューラルネットワーク
3. 診断
 - ・ 原子炉冷却水量低下の異常診断
 - ・ 回転機器の異常診断
4. 制御
 - ・ ニューラルネットワーク駆動型ファジィ推論を用いた空気冷却器制御
 - ・ **モデル適応制御**
5. まとめ

背景

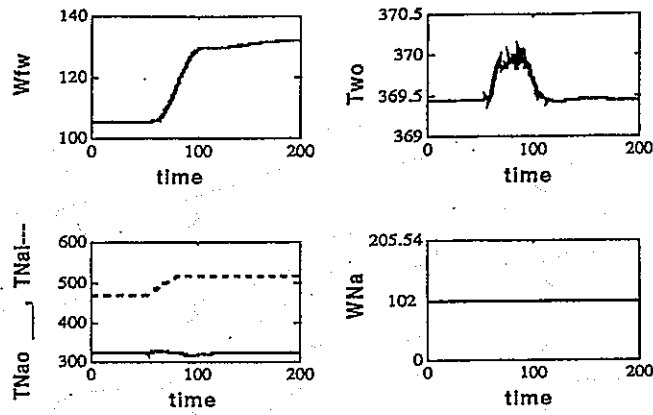
- ・ 対象の特性が完全に把握できなくとも制御が行える。
- ・ 対象の特性が変化しても制御を続行できる。



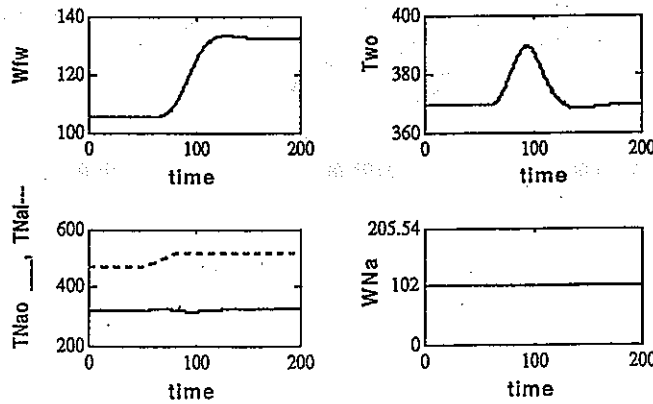
ニューラルネットワークの学習機能を使い制御対象の特性を学習させる。



MRAC CONTROLLER



PI CONTROLLER



まとめ 診断

ニューラルネットワークのパターン認識機能を用いることにより、異常の徴候段階での検出、異常事象の識別が可能であることが確認できた。

制御

ニューラルネットワークの学習機能を用いることにより、ファジィ制御則や制御対象のモデルの構築が可能であることが確認できた。

実機適用例

- 回転機異常診断システム → “常陽” 回転機器
異常診断システム “MEDUSA”
- ニューラルネットワーク
駆動型ファジィ制御 → 「常陽」 空気冷却器温度制御系

今後の課題

開発した各要素技術の標準化及び、
自律型運転制御システムへの導入を
図る。

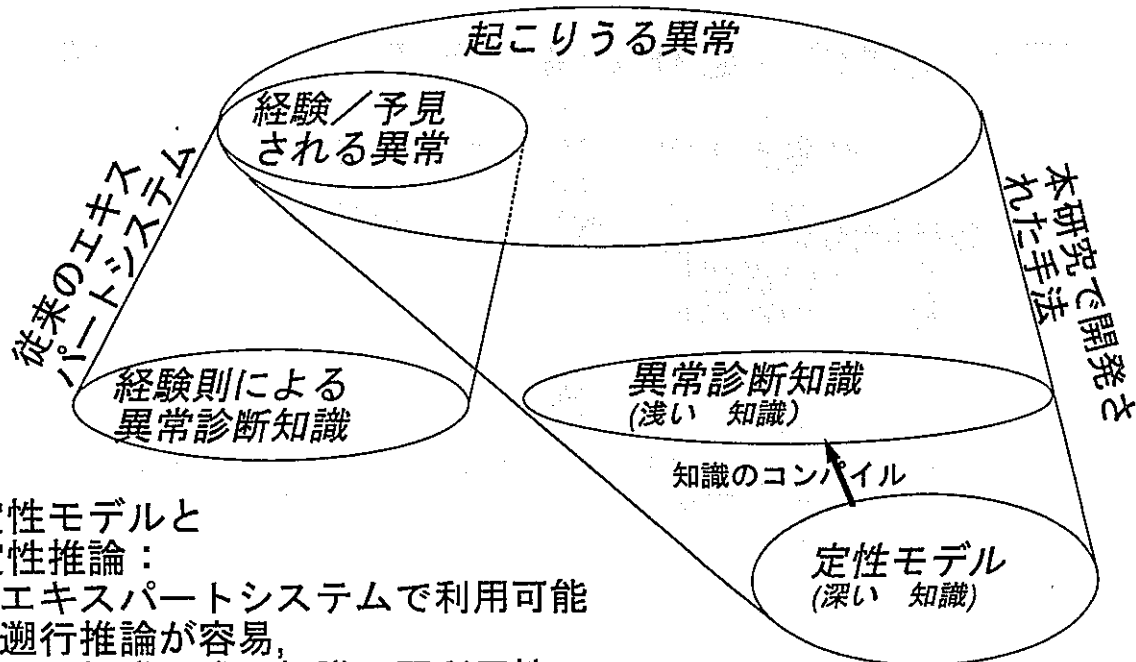
自律型プラント用知識ベース構築のための知識獲得手法の開発

大洗工学センター

基盤技術開発部

先進技術開発室

定性推論に基づく知識コンパイラ

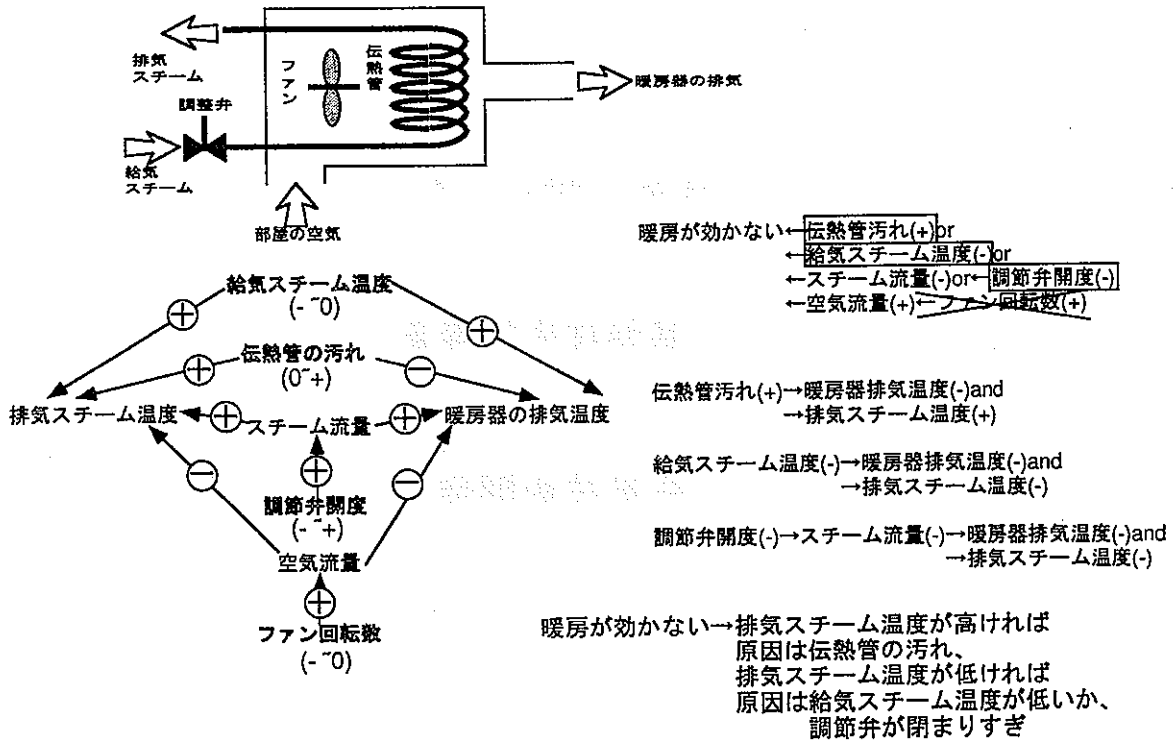


定性モデルと
定性推論：

- ・ エキスパートシステムで利用可能
- ・ 遡行推論が容易
- ・ 深い知識、浅い知識の再利用性
- ・ 拡張性

(素朴な)知識コンパイラ

デバイス例：スチーム暖房器



定性推論の（数値計算に比較しての）特徴

プラント挙動を決定している情報の階層化が可能

- 各機器固有の定量的設計仕様
- プラントの機器構成
- 一般的な物理知識
- 知識(情報)の拡張性、再利用性、が高い

「何故そのような挙動が導かれるか？」という問いにシステム自身が回答することが可能

研究の経過

平成2年度：大阪大学産業科学研究所 溝口理一郎教授の研究室との共同研究開始。
知識コンパイラの初期バージョンKC2-DSTを導入

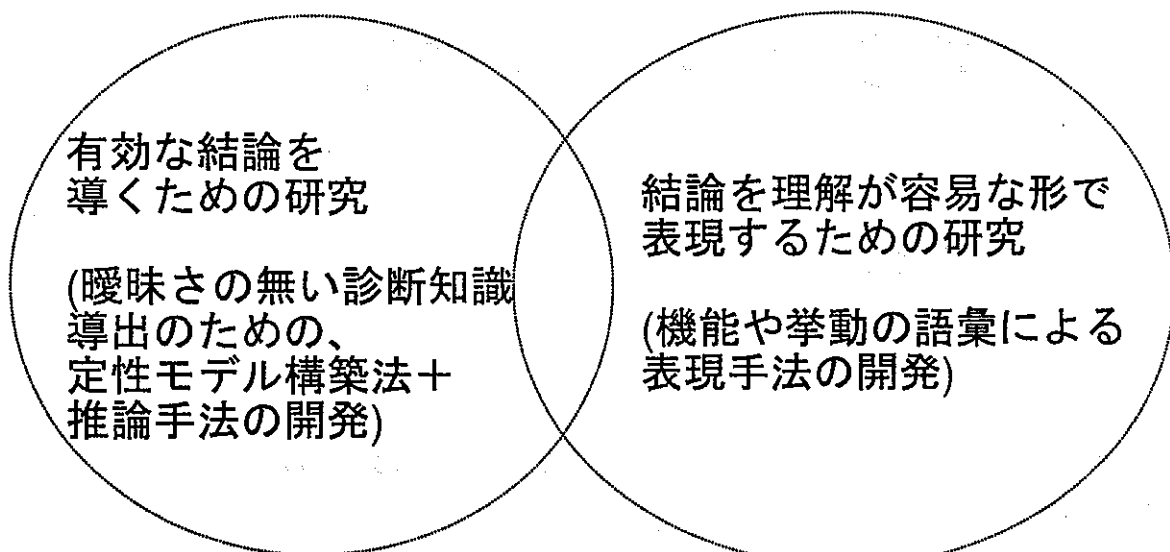
常陽1ループ主冷却系モデルへ適用。問題点抽出

研究の主な目標：

「ランドマーク1個（正常値）、時間微分項を陽には扱わない定性推論」という枠で異常診断知識導出がどの程度まで可能か？を見極める

- | | |
|-------|--|
| 平成3年度 | 局所的变化伝播以外の定性的知識導入による曖昧さの抑制手法
「定性連立方程式ソルヴァー」開発 |
| 平成4年度 | 追加すべき定性的知識を示唆する機構の開発 |
| 平成5年度 | 段階的に定性モデルをスケールアップする手法の開発 |
| 平成6年度 | 曖昧さ抑制のための定性的知識の条件の定式化 |

共同研究の進め方



動燃事業団大洗工学センター先進室

大阪大学産業科学研究所
(溝口 理一郎 教授のグループ)

定性連立方程式

局所的変化伝播に関する定性的知識

「出口温度<T_o>に対して、入口温度<T_i>が+、発熱量<Q>が+、流量<W>が-に作用する。

$$\rightarrow [-]T_o + [+]T_i + [+]Q + [-]W = 0$$

局所的変化伝播以外の定性的知識

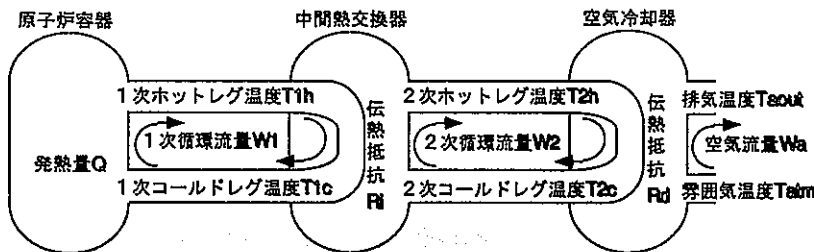
「熱輸送量<Q>は、(ホットレグ温度<T_h>-コールドレグ温度<T_c>) X 流量<W>に比例する。

$$\rightarrow [-]Q + [+]T_h + [-]T_c + [+]W = 0$$

統一的な扱いが可能に。

右辺が 0 = 全項が 0 または互いに異符号な項が少なくとも 1 組存在。
 右辺が 0 以外 = 少なくとも 1 項が右辺と同符号

原子炉主冷却系 1 ループモデルでの定性的知識の例



1次ホットレグ温度	1次コールドレグ温度	2次ホットレグ温度	2次コールドレグ温度	排気温度	雰囲気温度	発熱量	1次循環流量	IHX伝熱抵抗	2次循環流量	DHX伝熱抵抗	空気流量	
-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	炉容器出口温度に流入温度、発熱量は+、流量は-に作用
+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	IHX1次出口温度に1,2次入口温度、1次流量と伝熱抵抗は+、2次流量は-に作用
+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	IHX2次出口温度に1,2次入口温度、1次流量は+、2次流量と伝熱抵抗は-に作用
-	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-	DHXNa出口温度にNa, 空気入口温度、Na流量と伝熱抵抗は+、空気流量は-に作用
-	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-	DHXNa出口温度にNa, 空気入口温度、Na流量は+、空気流量と伝熱抵抗は-に作用
+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	IHX通過熱量=原子炉発熱量×(1次平均温度-2次平均温度)/IHX伝熱抵抗
-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	2次ループ 輸送熱量=原子炉発熱量×(2次ホットレグ温度-2次コールドレグ温度)×2次流量
-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	DHX通過熱量=原子炉発熱量×(2次平均温度-空気平均温度)/DHX伝熱抵抗
-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	空気による除熱=原子炉発熱量×(排気温度-雰囲気温度)×空気流量

定性連立方程式による推論(例：IHX伝熱間汚れ度大)

	0 ↓	0 ↓	0 ↓	+	0 ↓	0 ↓	0 ↓
	排気温度	雰囲気温度	発熱量	1次循環流量	IHX伝熱抵抗	2次循環流量	DHX伝熱抵抗
1次ホットレグ温度							
1次コールドレグ温度							
2次ホットレグ温度							
2次コールドレグ温度							

$$\begin{aligned}
 [-]T1h + [-]T1c &= [0] \\
 [+]T1h + [-]T1c &+ [+]T2c = [-] \\
 [+]T1h &+ [-]T2h + [+]T2c = [+] \\
 &+ [+]T2h + [-]T2c = [0] \\
 &+ [+]T2h &+ [-]Taout = [0] \\
 [+]T1h + [+]T1c + [-]T2h + [-]T2c &= [+] \\
 &+ [+]T2h + [-]T2c = [0] \\
 &+ [+]T2h + [+]T2c + [-]Taout = [0] \\
 &+ [+]Taout = [0]
 \end{aligned}$$

定性連立方程式の解法の開発

$$\begin{pmatrix}
 +- & + \\
 + & - & - & + \\
 ++ & - \\
 - & + & + & + \\
 - & + & + \\
 - & - & + & - \\
 - & - & + \\
 - & + & - & - \\
 - & + & - & -
 \end{pmatrix}
 \times
 \begin{pmatrix}
 a \\
 b \\
 c \\
 d \\
 e \\
 f
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{pmatrix}$$

局所解を残りの定性連立方程式に代入し、定性連立方程式を縮小。

未知数の数が最小である定性方程式群から、同一な未知数の組み合わせを有する方程式の数が最大であるグループを抽出。

$$\begin{pmatrix}
 +- & + \\
 ++ & - \\
 - & + & + \\
 + & - & - & + \\
 - & + & + & + \\
 - & - & + & - \\
 - & - & + \\
 - & + & - & - \\
 - & + & - & -
 \end{pmatrix}
 \times
 \begin{pmatrix}
 a \\
 b \\
 c \\
 d \\
 e \\
 f
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
 - & + \\
 - & + & + \\
 - & + & - \\
 - & +
 \end{pmatrix}
 \times
 \begin{pmatrix}
 c \\
 d \\
 f
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 ? \\
 + \\
 - \\
 - \\
 ?
 \end{pmatrix}$$

背理法を適用して局所解を導出。

$$\begin{pmatrix}
 +- & + \\
 ++ & - \\
 - & + & +
 \end{pmatrix}
 \times
 \begin{pmatrix}
 a \\
 b \\
 c
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{pmatrix}$$

(a,b,c)=(-,-,-),(0,0,0),or(+,+,+)

$$\begin{pmatrix}
 - & + \\
 - & + & + \\
 - & + & - \\
 - & +
 \end{pmatrix}
 \times
 \begin{pmatrix}
 c \\
 d \\
 f
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
 - & + \\
 - & + & + \\
 - & + & - \\
 - & +
 \end{pmatrix}
 \times
 \begin{pmatrix}
 c \\
 d \\
 f
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 ? \\
 - \\
 + \\
 + \\
 ?
 \end{pmatrix}$$

追加すべき知識を示唆する手法の開発

定性推論では、未知数を上回る数の定性方程式（拘束条件）が必要

どのような知識？ 何個必要？-----基準が必要。

曖昧さが発生する機構の一般化

定性方程式間の従属性

$$\begin{array}{l} 1) [-]A + [+]B + [+]C + [-]D \quad + [+]S + [-]T = 0 \\ 2) [+]A \quad + [-]C \quad + [-]S \quad + [-]U = 0 \end{array}$$

Sの変位に関して、
2) が満たされれば
必ず1) が満たされる

全ての外生変位に共通の曖昧さ

外生変数の全てに0を代入して得られる内生変数の解で、「全て0」以外の解は、外生変数にいかなる定性値を代入しても現れる解、即ち全ての外生変位に共通の「正しくない」解である。

追加すべき知識を示唆する手法の開発

- 1) 与えられた定性連立方程式を、評価対象の定性連立方程式とする。
- 2) ある外生変数の変位に関して、他の方程式が満たされれば必ず満たされる方程式を、曖昧さの評価対象の定性連立方程式から除外する。
- 3) 外生変数全てに0を代入して評価対象の定性連立方程式を解き、「内生変数全てが0」以外の解を禁止する拘束条件を、追加すべき知識の型として示唆する。
- 4) 「内生変数全てが0」以外の解が解消するまで、2) から反復する。

「從屬的」な式の排除

式-5) は 式-6)が変位したWaに関して成立すれば常に成立する。

新たな定性連立方程式

	内因変数	外因変数	
1)	$[-]T1h + [+]T1c$ <T1h> に対して <T1c> と <Q> は+に作用し、	$[+]Q + [-]W1$	=0
4)	$[+]T2h + [-]T2c$ <T2c> に対して <T2h>、<Tatm>、<W2> と <Rdhx> は+に作用し、	$[+]Tatm + [+]W2 + [+]Rdhx + [-]Wa$	=0
6)	$[+]Taout + [-]Tatm + [-]Q$ <Q> は (<Taout> - <Tatm>) * <Wa>	$[+]Wa$	=0

追加すべき定性方程式の示唆 submatrix-(a)

(submatrix-(c))
は明らかに外因変位0に対する誤った解が無い
外因変位が無い場合の誤った解:
(T2h, T2c) = ([+], [+]) and ([-], [-])

追加すべき定性式の型は:

$$\begin{aligned}
 &[+]T2h + [+]T2c + [?]Taout + [?]Tatm + [?]Q + [?]W1 + [?]Rihx + [?]W2 + [?]Rdhx + [?]Wa = 0, \\
 &[+]T2c + [?]Taout + [?]Tatm + [?]Q + [?]W1 + [?]Rihx + [?]W2 + [?]Rdhx + [?]Wa = 0, \text{ と} \\
 &[+]T2h + [?]Taout + [?]Tatm + [?]Q + [?]W1 + [?]Rihx + [?]W2 + [?]Rdhx + [?]Wa = 0,
 \end{aligned}$$

" 空気冷却器を通過する熱量は、原子炉発熱量に等しく 2 次ループ平均温度と空気側平均温度の差に比例し、空気冷却器の伝熱抵抗に反比例する"

$$[-]Q + [+]T2h + [+]T2c + [-]Taout + [-]Tatm + [-]Rdhx = 0$$

新たな定性連立方程式

	内因変数	外因変数	
1)	$[-]T1h + [+]T1c$ <T1h> に対して <T1c> と <Q> は+に作用し、	$[+]Q + [-]W1$	=0
7)	$[+]T2h + [+]T2c + [-]Taout + [-]Tatm + [-]Q$ <Q> は $[(\beta <T2h> + (1-\beta) <T2c>) - (\beta <Taout> + (1-\beta) <Tatm>)] / <Rdhx>$	$[-]Rdhx$	=0
4)	$[+]T2h + [-]T2c$ <T2c> に対して <T2h>、<Tatm>、<W2> と <Rdhx> は+に作用し、	$[+]Tatm + [+]W2 + [+]Rdhx + [-]Wa$	=0
6)	$[+]Taout + [-]Tatm + [-]Q$ <Q> は (<Taout> - <Tatm>) * <Wa>	$[+]Wa$	=0

「從屬的」な式の排除 --- 該当する定性方程式無し

submatrix-(a)に対する追加すべき定性方程式の示唆

(submatrix-(b)) と (c) には外因変位0に対する誤った解は無い)

外因変位が無い場合の誤った解:
(T1h, T1c) = ([+], [+]) and ([-], [-])

新たな定性的知識:

" 中間熱交換器を通過する熱量は原子炉発熱量に等しく、1 次ループ平均温度と 2 次ループ平均温度の差に比例し、中間熱交換器の伝熱抵抗に反比例する"

$$[-]Q + [+]T1h + [+]T1c + [-]T2h + [-]T2c + [-]Rihx = 0$$

新たな定性連立方程式

内因変数

外因変数

- 8)
$$\frac{[+]T1h+[+]T1c+[-]T2h+[-]T2c}{<Q> \text{ は } \{[(7<T1h>+(1-7)<T1c>)-7<T2h>+(1-7)<T2c>]\}/<Rihx>}$$

$$\frac{+[-]Q \quad +[-]Rihx}{=} =0$$
- 1)
$$\frac{[-]T1h+[+]T1c}{<T1h> \text{ に対して } <T1c> \text{ と } <Q> \text{ は+に作用し、 } <W1> \text{ は-に作用する。}}$$

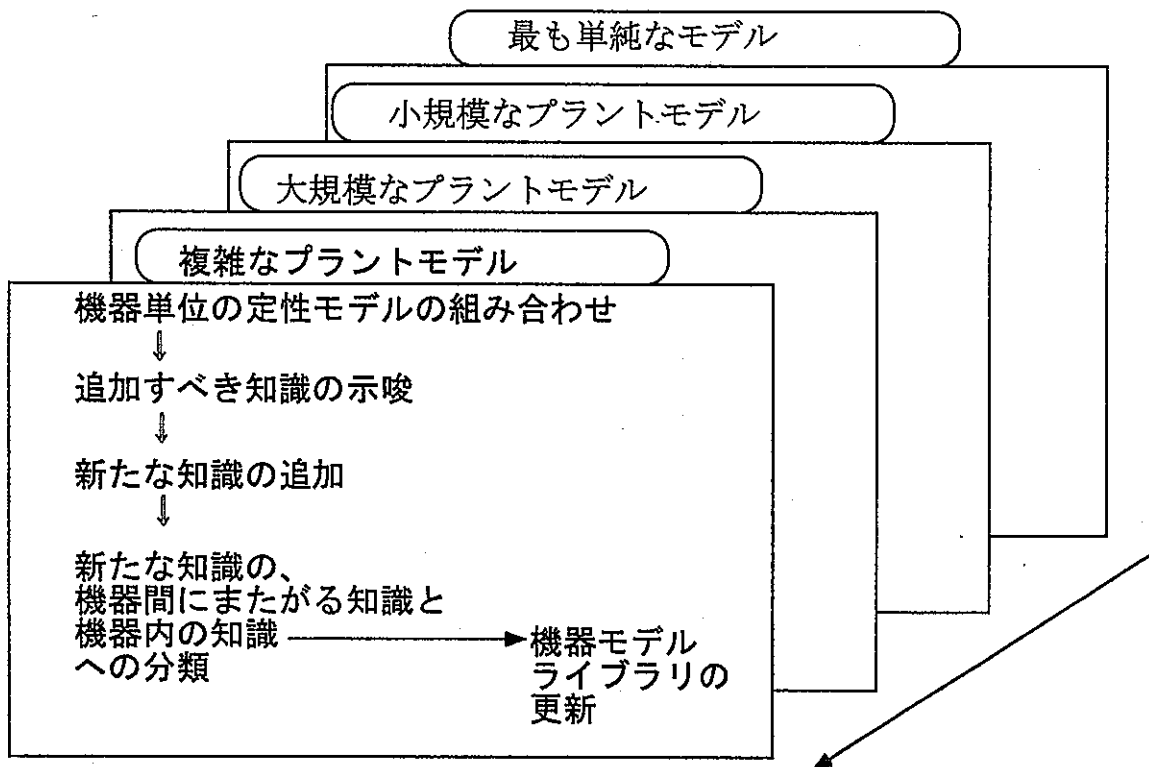
$$\frac{+[+]Q+[-]W1}{=} =0$$
- 7)
$$\frac{[+]T2h+[+]T2c+[-]Taout+[-]Tatm+[-]Q}{<Q> \text{ は } \{[(7<T2h>+(1-7)<T2c>)-7<Taout>+(1-7)<Tatm>]\}/<Rdhx>}$$

$$\frac{[-]Rdhx}{=} =0$$
- 4)
$$\frac{[+]T2h+[-]T2c \quad +[+]Tatm \quad +[+]W2+[+]Rdhx+[-]Wa=0}{<T2c> \text{ に対して } <T2h>, <Tatm>, <W2> \text{ と } <Rdhx> \text{ は+に作用し、 } <Wa> \text{ は-に作用する。}}$$
- 6)
$$\frac{[+]Taout+[-]Tatm+[-]Q}{<Q> \text{ は } (<Taout> - <Tatm>) * <Wa>}$$

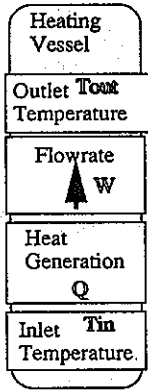
$$\frac{+[+]Wa=0}{}$$

外因変位が無い→内因変位も0 が達成される

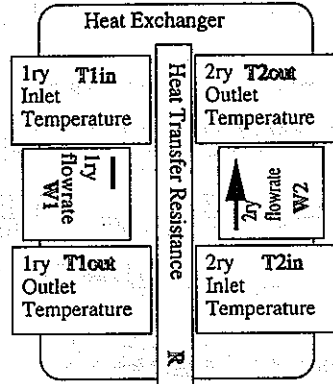
段階的なモデル拡張手法の開発



Initial Component Models(Including deviation propagations only)



Heating Vessel Model



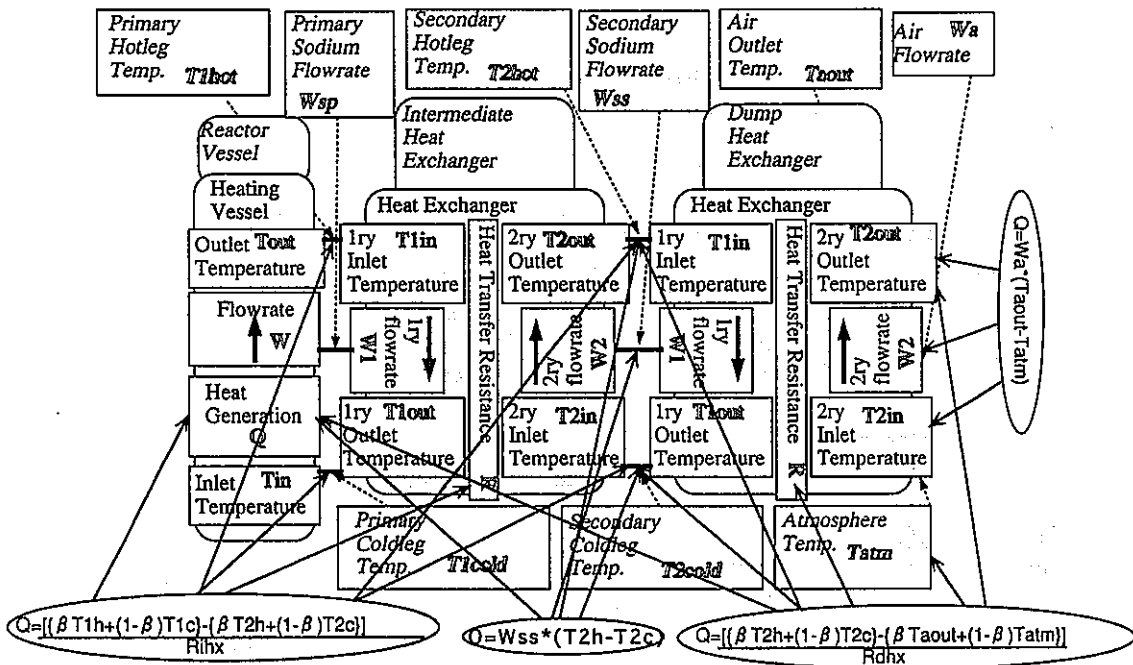
Heat Exchanger Model

$$[-]T_{out} + [+]T_{in} + [+]Q + [-]W = 0$$

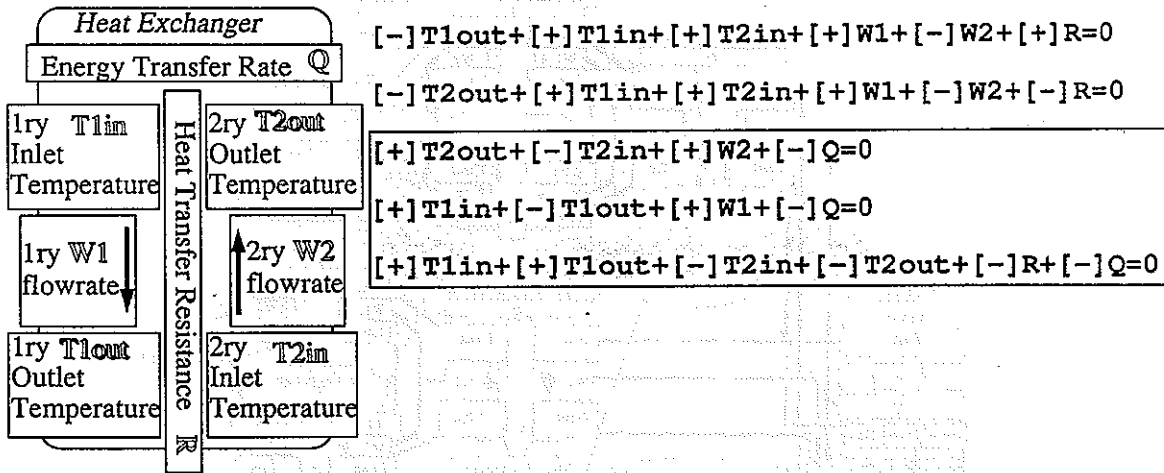
$$[-]T_{1out} + [+]T_{1in} + [+]T_{2in} + [+]W_1 + [-]W_2 + [+]R = 0$$

$$[-]T_{2out} + [+]T_{1in} + [+]T_{2in} + [+]W_1 + [-]W_2 + [-]R = 0$$

Heat Transport System Model with Single Dump Heat Exchanger

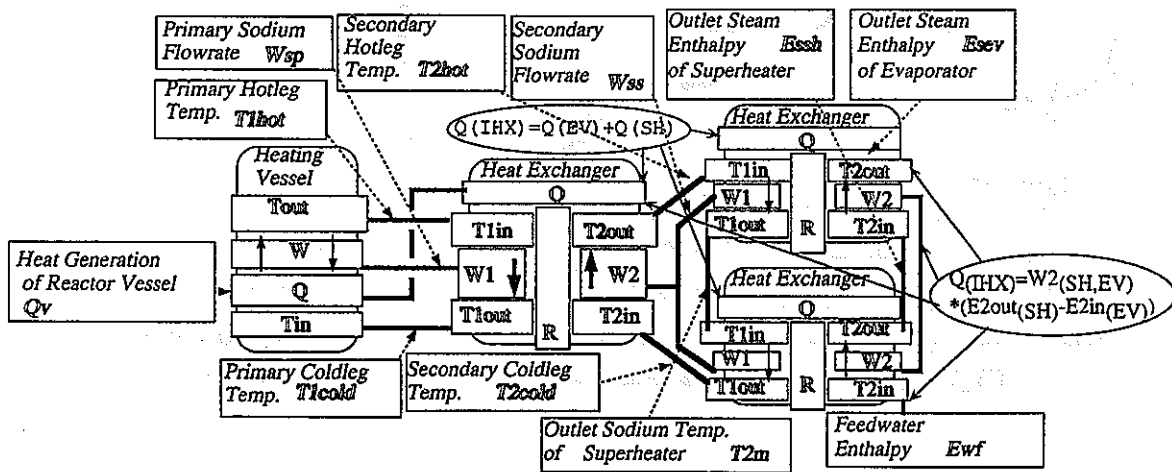


Revision of Component Model

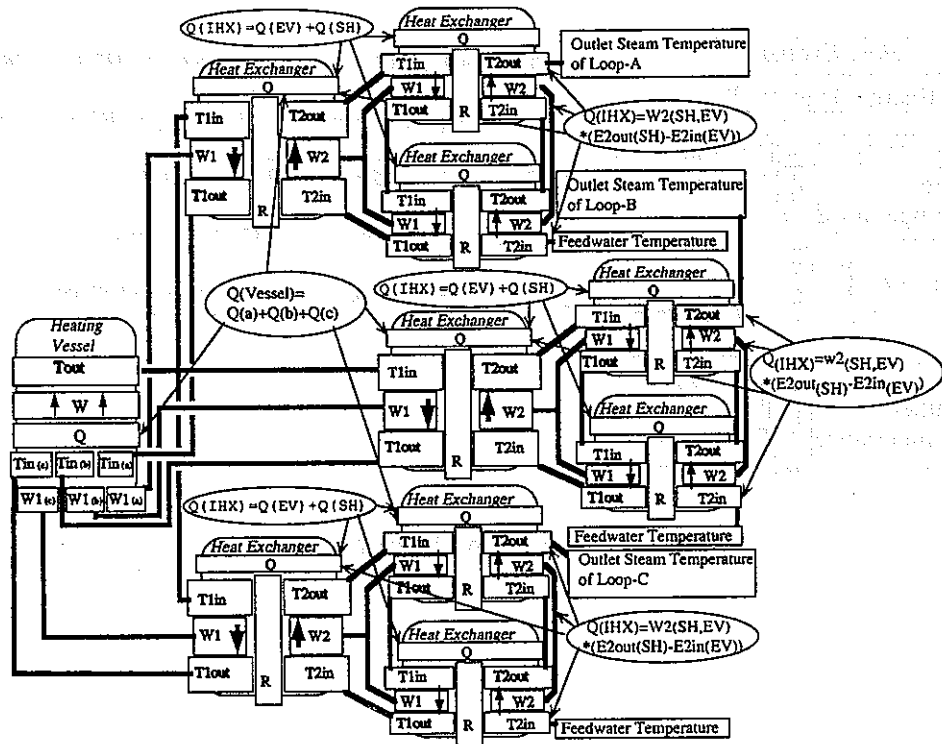


Revised Heat Exchanger Model

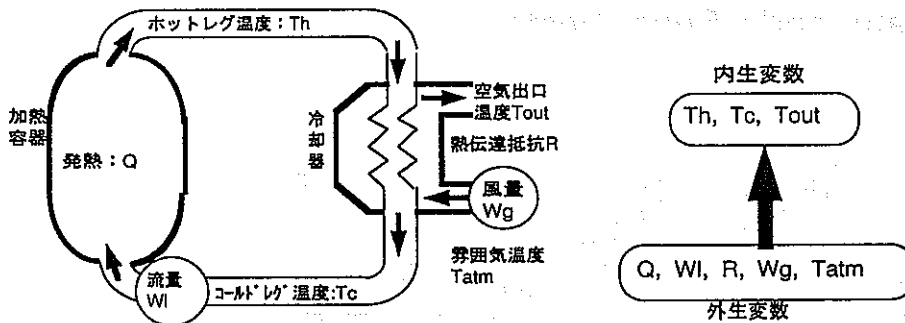
Heat Transport System Model with a Evaporator and a Super Heater



Three Loop Heat Transport System Model with Evaporators and Super Heaters



定性的知識が満たすべき条件の定式化



定性的知識

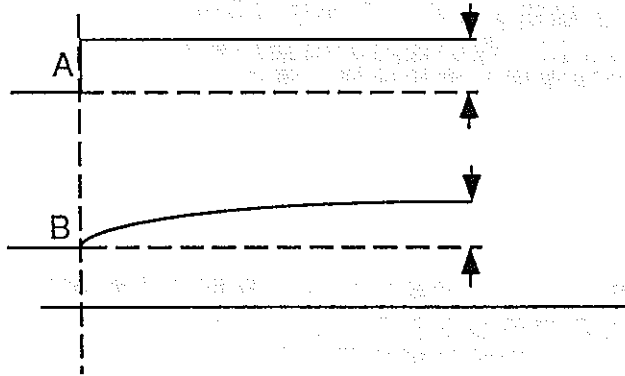
$$Th = +aTc + bQ - cWI$$

	Th	Tc	Tout	T atm	Q	WI	R	Wg	意味
1		+			+	-			加熱容器でThにQ, Tcは正、WIは負に作用する
2	+			+		+	+	-	冷却器でTcにTh, T atm, WI, Rは正, Wgは負に作用する
3	+		-	+		+	-		冷却器でToutにTh, T atm, WIは正, Wg, Rは負に作用する
4			+	-				+	冷却器の除熱量は空気出入口温度差 × 風量に比例

局所的变化伝播知識を核として、
それ以外の知識が、
核部分の部分行列の行列式を決定するための定性的拘束条件
となっていること

定性的知識の再定義

「機器PにおいてAがBに正(負)に作用する」とは、
 「機器Pがある定常状態にあるとき、Aがステップ状に増加すれば、
 Bは有限の時間内にAの増加量によって一意的に定まる量だけ
 増加(減少)し、定常に達する」



定性的知識と不等式

「炉容器Rにおいて、出口温度Thに対して、入り口温度Tcと発熱量Qは正に、流量Wは負に作用する

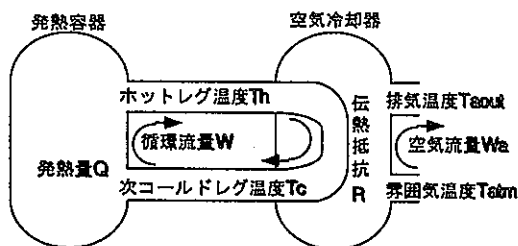
$$\frac{\delta Th}{\delta T_{cR}} > 0 \quad \frac{\delta Th}{\delta Q_R} > 0 \quad \frac{\delta Th}{\delta W_R} < 0$$

$$[-]Th + [+]Tc + [+]Q + [-]W = 0$$

$$\left(-1 \quad \frac{\delta Th}{\delta T_{cR}} \quad \frac{\delta Th}{\delta Q_R} \quad \frac{\delta Th}{\delta W_R} \right)$$

$$\begin{pmatrix} \Delta Th \\ \Delta Tc \\ \Delta Q \\ \Delta W \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} [-]Th & [+]Tc \\ [+]Th & [-]Tc \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} [+]Q \\ [-]Q \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} [-]W \\ [+]W \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$



$$\frac{\delta Th}{\delta T_{cR}} \times \frac{\delta Tc}{\delta Th_D} < 1$$

総合的評価

原子炉主冷却系の定常的変位の大部分を判断する知識が導出可能。
(知識コンパイラ初期バージョンから大きく改善)

深い知識(定性モデル)の構築を支援する手法を開発
推論手法と同等以上に、深い知識の構築が重要。
(多くの研究が知識表現と推論機構に集中)

時間変化の陽な取り扱いを行う推論手法への発展の方針策定
(連立不等式によるプラントシミュレーション
不等式の核として定性的知識を用いる)

人工知能システム評価 運転制御システム開発

大洗工学センター
基盤技術開発部
先進技術開発室

運転制御システム開発

1. 自律型運転制御システムの概念
2. プロトタイプシステムの概要
3. 成果、今後の課題

1 目的

- ・原子カプラントの運転・保守における人的因子の排除による信頼性の向上
- ・制御性能の向上

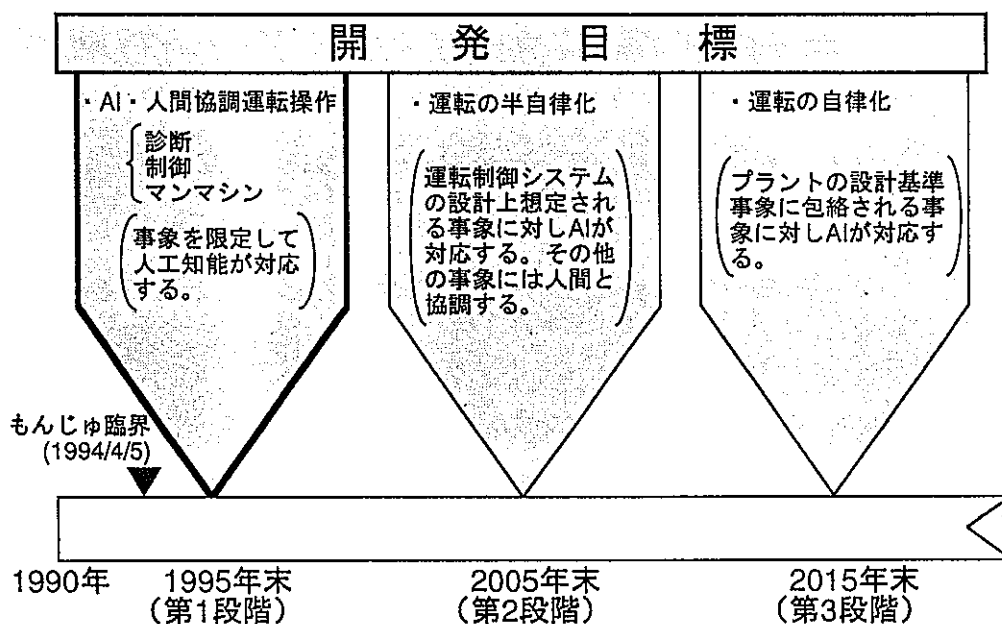
2 開発目標

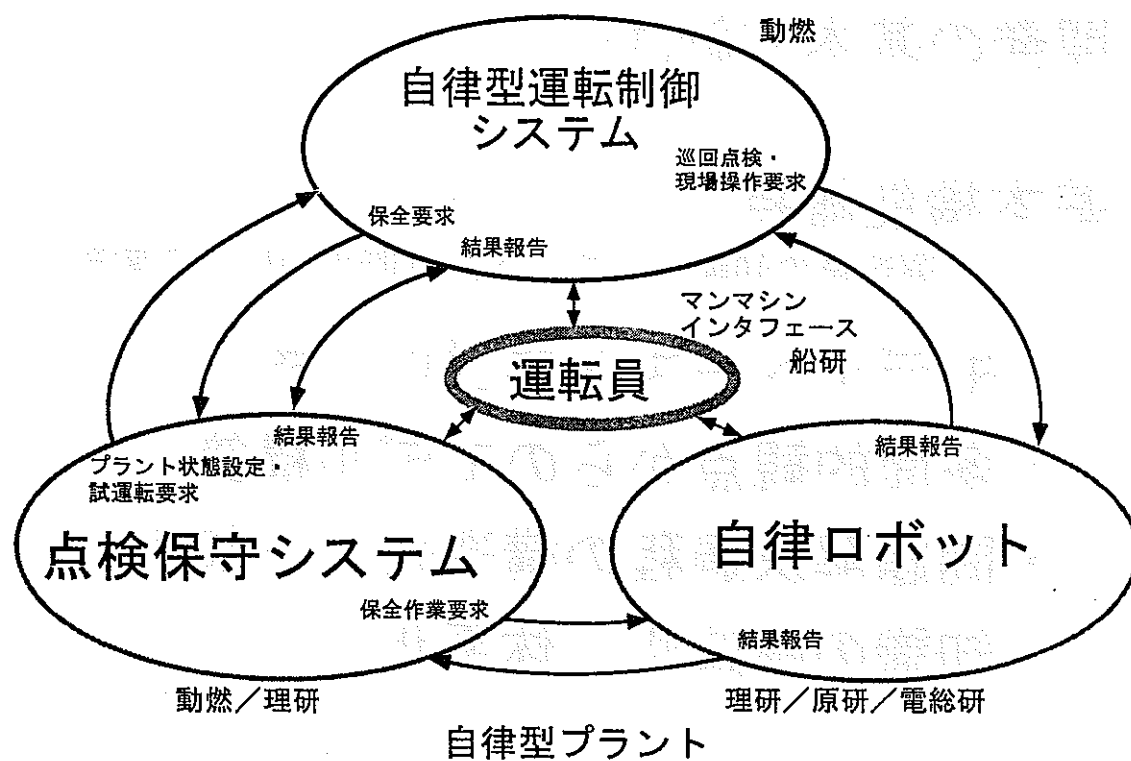
究 極 : 自律型運転制御システムの実現

第一期課題 : AI・人間協調運転操作

- ・通常時の制御能力向上
- ・異常時のAIによる運転操作（事象限定）

原子カプラント運転の自律化の段階





自律の規範

(a) 基本機能維持	半ば達成
(b) 自己組織化	未達成
(c) 自己改良	未達成
(d) 自己防護	ほぼ達成
(e) 外界との調和	ほぼ達成

開発の基本方針(1)

基本機能維持

運転員の知識ベースレベル判断のAIによる実現

- モデルベーストアプローチ
- 多面的観点からのモデル構築
- 問題解決過程の構造化、一般化
- 知識の構造化、体系化

開発の基本方針(2)

自己組織化

システム機能の動的な再組織化を実現

- 階層分散型マルチエージェント
- 方法の多様化
- 協調的問題解決

国内外の現状レベル

通産省	マンマシンシステム) 運転員支援のみ 操作は、運転員
補助事業	知的保守作業システム	
	セイフティーサポートシステム	
米国	ORNL ACTO	
カナダ	AECL オペレータコンパニオン	

自律型では運転操作までAI

運転制御システム開発

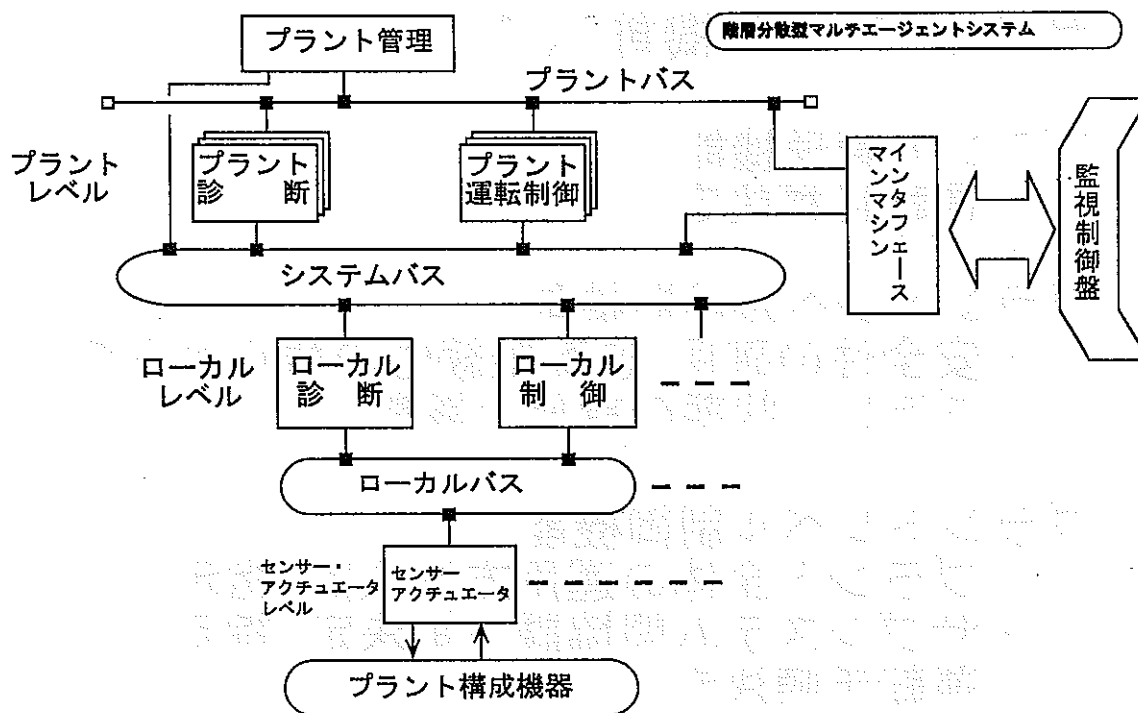
1. 自律型運転制御システムの概念
2. プロトタイプシステムの概要
3. 成果、今後の課題

プロトタイプシステム開発の狙い

- ・ AI手法を適用した診断・制御手法の性能評価
- ・ 開発基本方針の妥当性評価

プロトタイプシステムの概要

1. 対象プラント系統
ループタイプのFBRの主要系統
2. 対象事象
通常起動及び停止、トリップ後処理、
原子炉出力の大きな変動等
3. 機能
異常診断、運転制御、マンマシン機能



プロトタイプシステムの機能構成

階層型分散協調システムの特徴

1. 階層型

- レベルに応じた役割
- 上位下達
- 全体把握総合判断容易

2. 分散協調系

- システムの構造に対する見通し良
- 危険分散
- 自己組織化（動的再配列）
- 診断、保守の局所化
- 相互バックアップ

サブシステム機能（１）

プラント管理機能

- ・ 運転目標設定

プラントレベル診断機能

- ・ 安全性の確保, 運転継続性の観点からのプラント状態の評価と診断

プラントレベル制御機能

- ・ プラント全体の運用方策決定, 指示
- ・ サブシステム間協調方策決定, 指示
- ・ 運転手順決定

サブシステム機能（２）

ローカルレベル診断機能

- ・ プラントサブシステム, 構成機器の診断
- ・ 異常検知, 原因同定, 影響範囲推定

ローカルレベル制御機能

- ・ 具体的な制御, 操作の実施

運転員思考モデル

- ・ 運転訓練シミュレータを使用した実験
- ・ 知見
 - ・ 多面的モデル及び視点の切り替え
 - ・ 運転員の思考過程の一般化
 - ・ 仮説検定推論

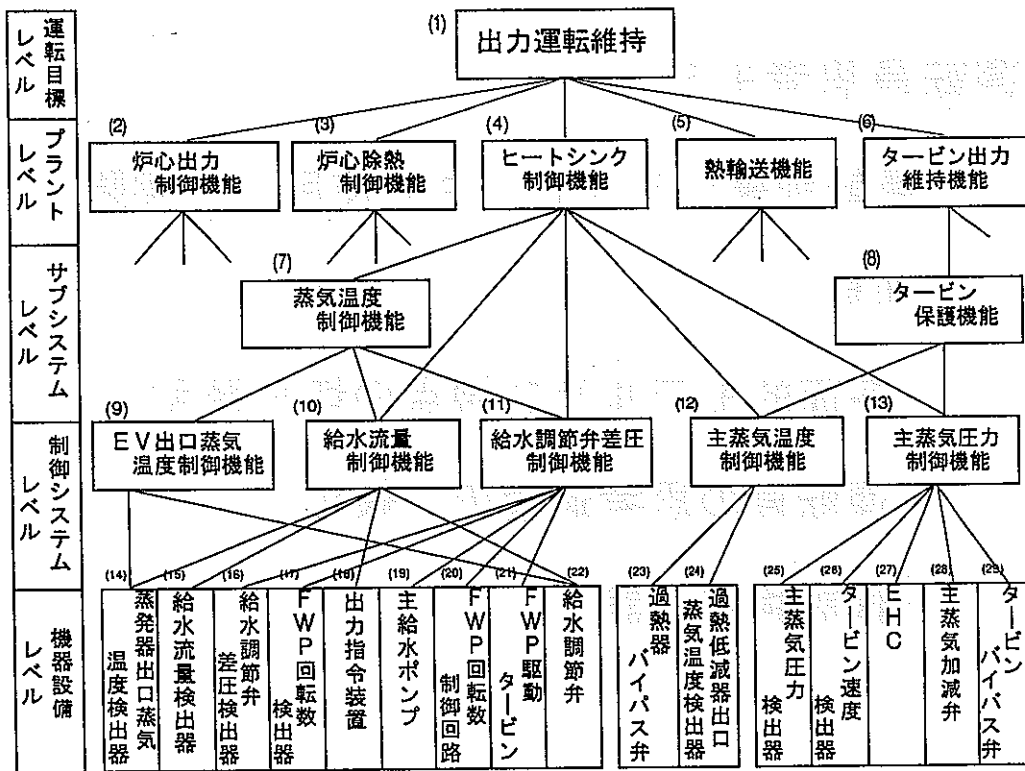
プラントレベル診断機能

機能

- ・ 安全性の確保, 運転継続性の観点からのプラント状態の評価

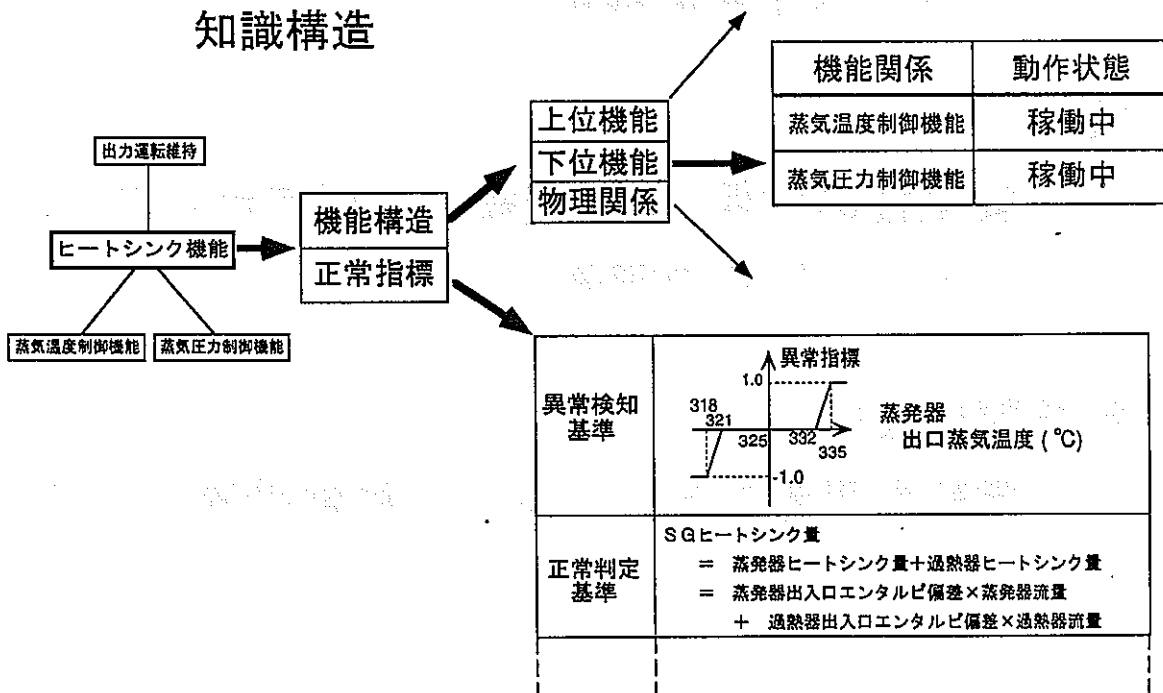
新規開発技術

- ・ 運転員思考モデルに基づく機能階層化モデル



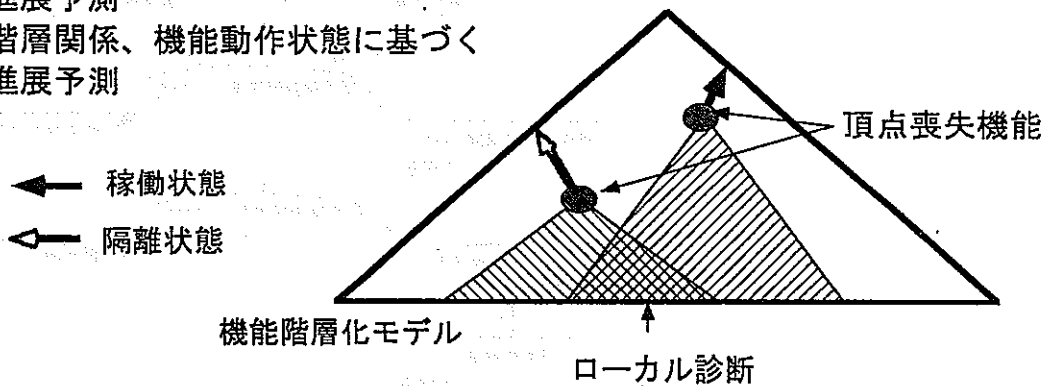
運転員思考モデルに基づくプラント機能階層化モデル

知識構造



診断法

- ・ 運転目標維持、制御目標維持の判定
頂点喪失機能（機能正常条件を満足しない最上位の機能）の探索
- ・ 喪失機能の絞り込み
複数の頂点機能から共通する範囲を割り出す
ローカル診断結果による機器レベルにおける喪失機能の特定
- ・ 異常進展予測
階層関係、機能動作状態に基づく
進展予測



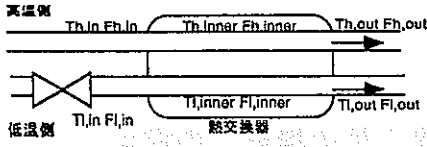
ローカルレベル診断機能

機能

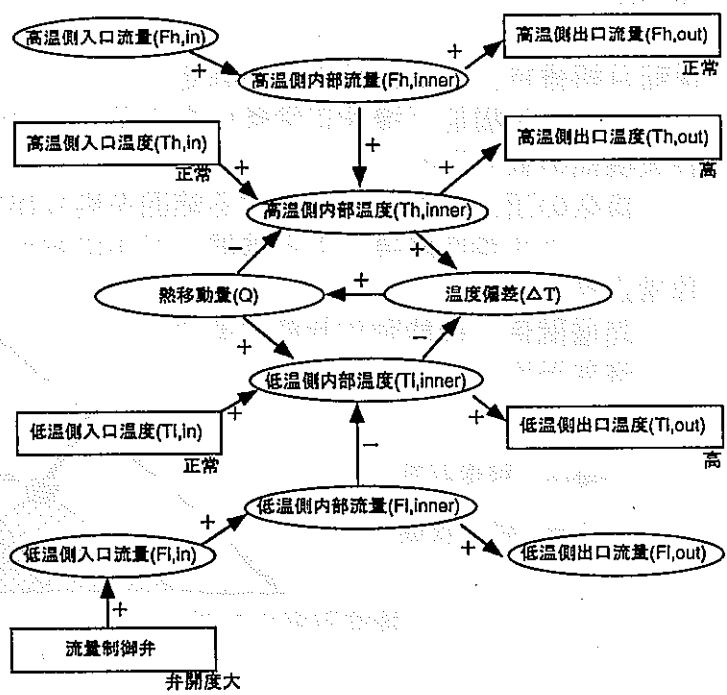
- ・ プラントサブシステム, 構成機器の診断

新規開発技術

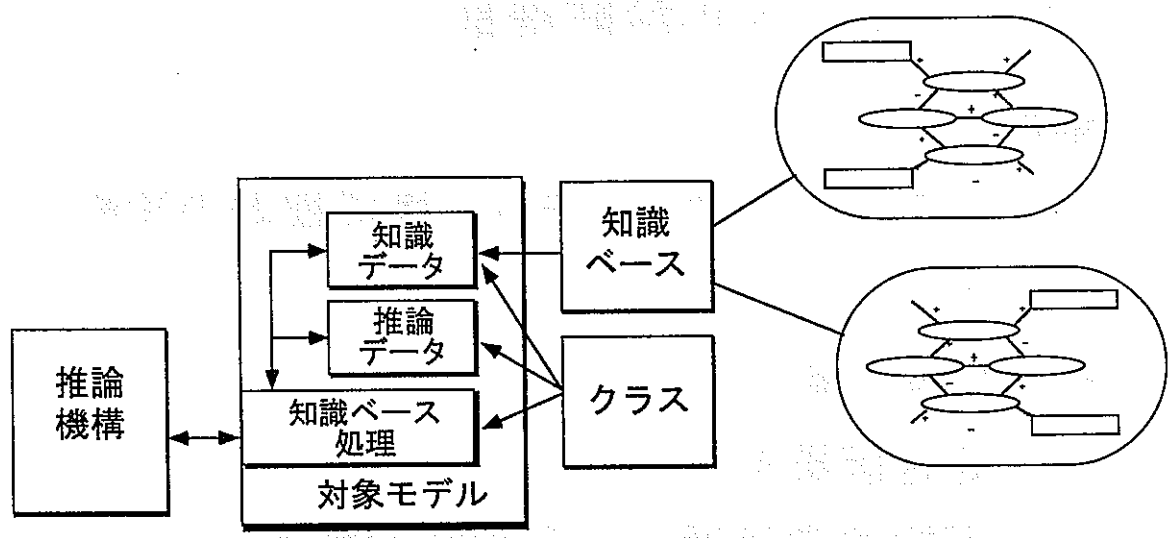
- ・ 定性因果モデル
- ・ 仮説検定処理による実時間推論
- ・ 分散化、知識ベース拡張性



熱交換器



定性モデル例



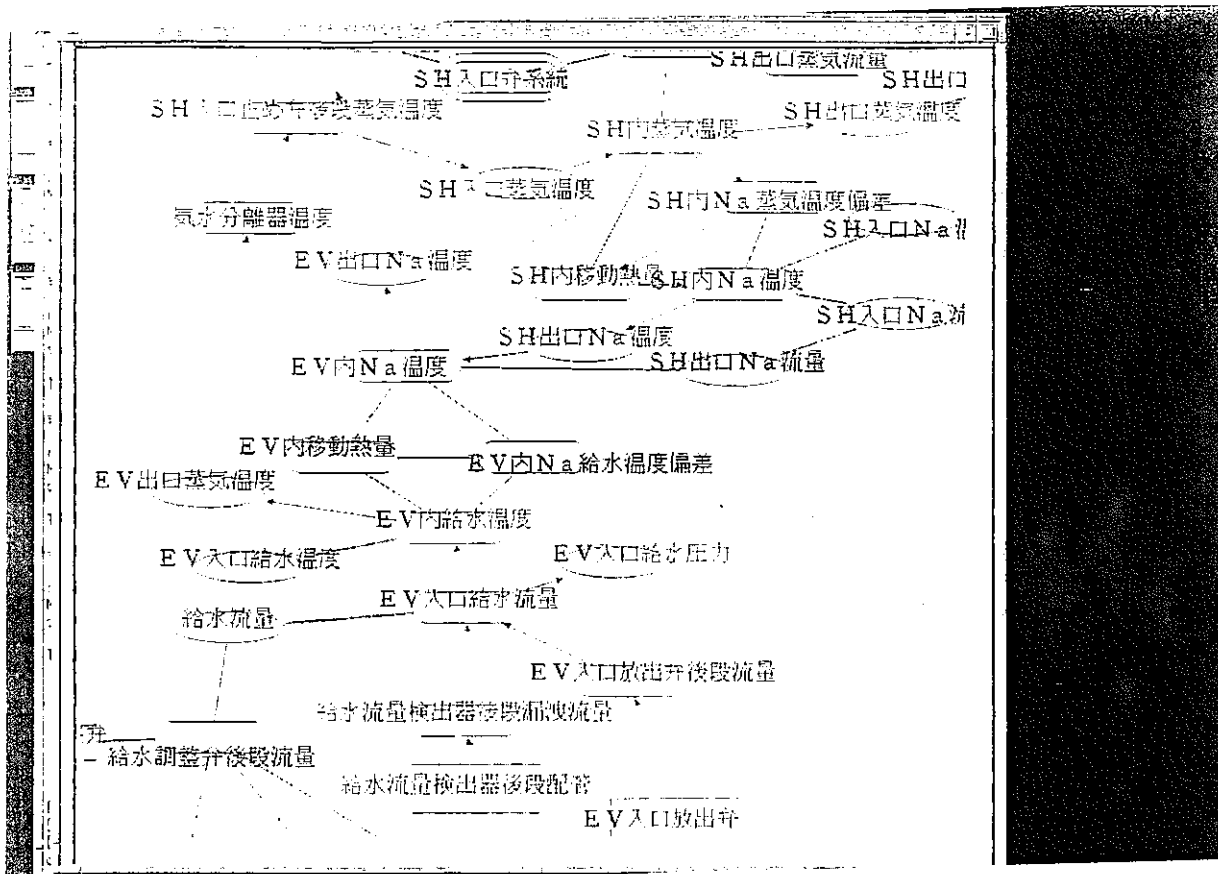
ローカル診断機能構成

ローカルレベル診断方式評価

実験目的： 診断性能評価、実時間性評価

対象系統： 水・蒸気系統

対象事象： 水・蒸気系統操作器誤動作



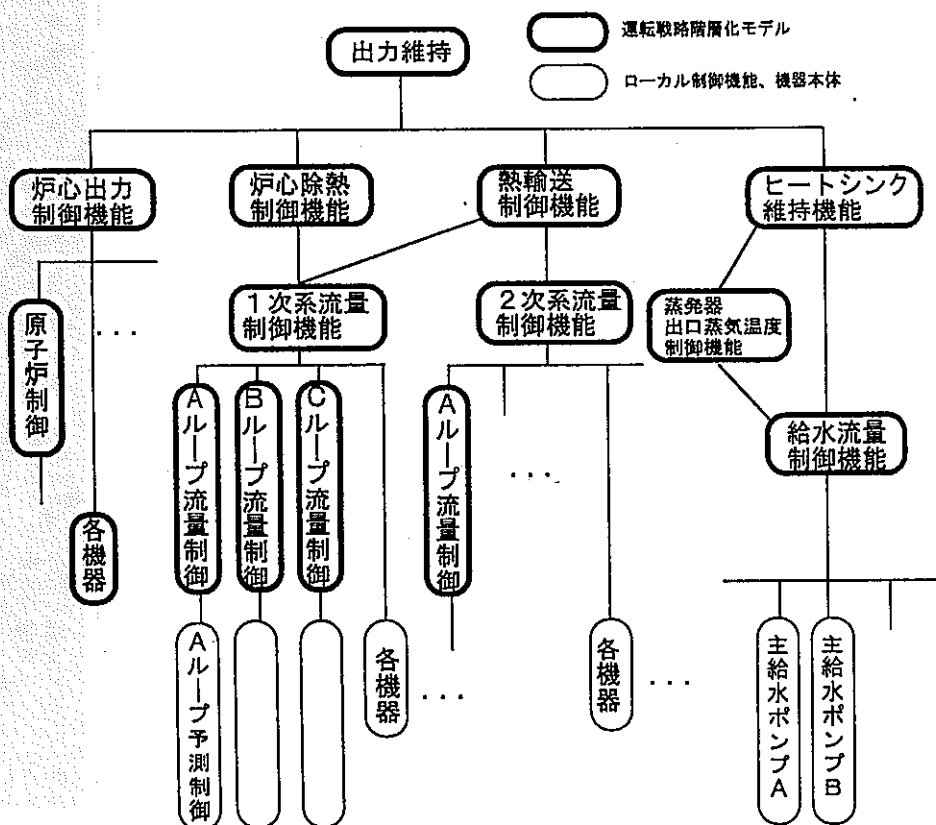
プラントレベル制御機能

機能

- ・ プラント全体の運用方策決定, 指示
- ・ サブシステム間協調方策決定, 指示
- ・ 運転手順決定

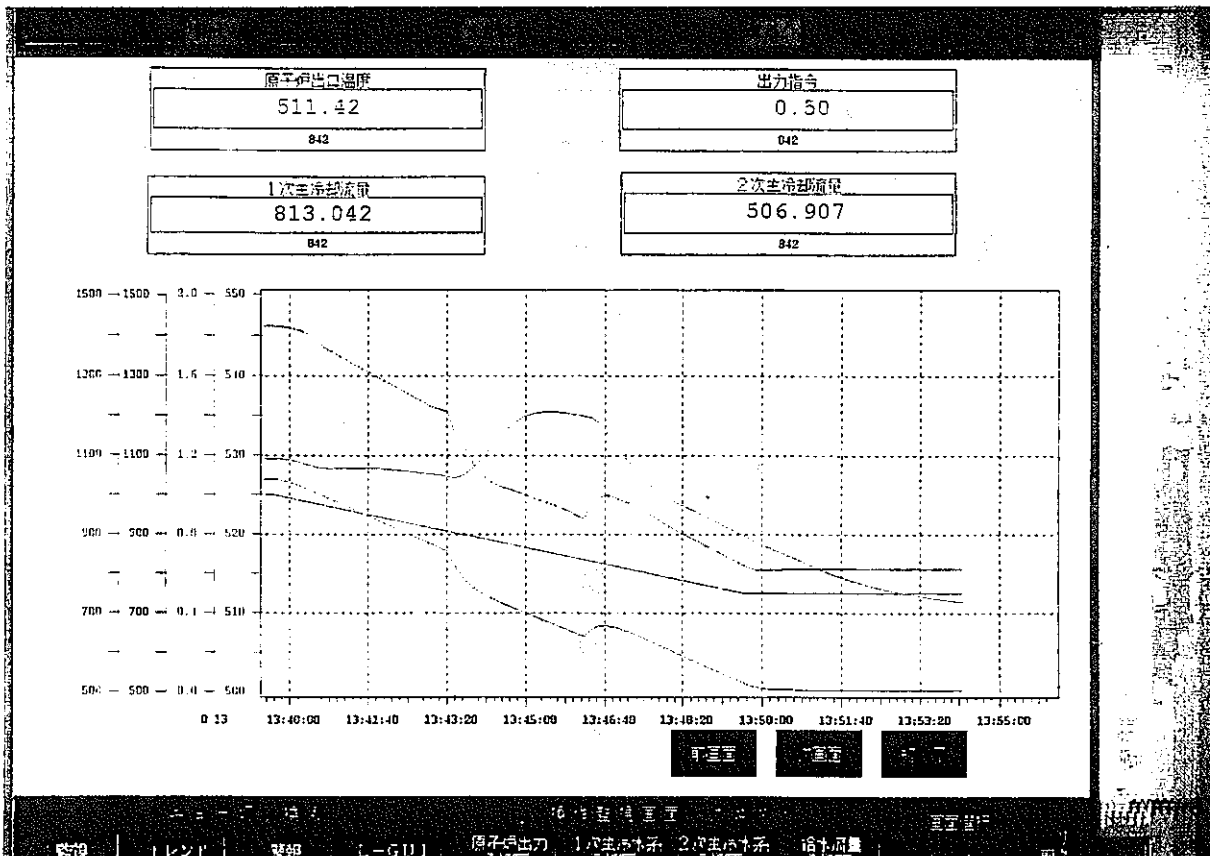
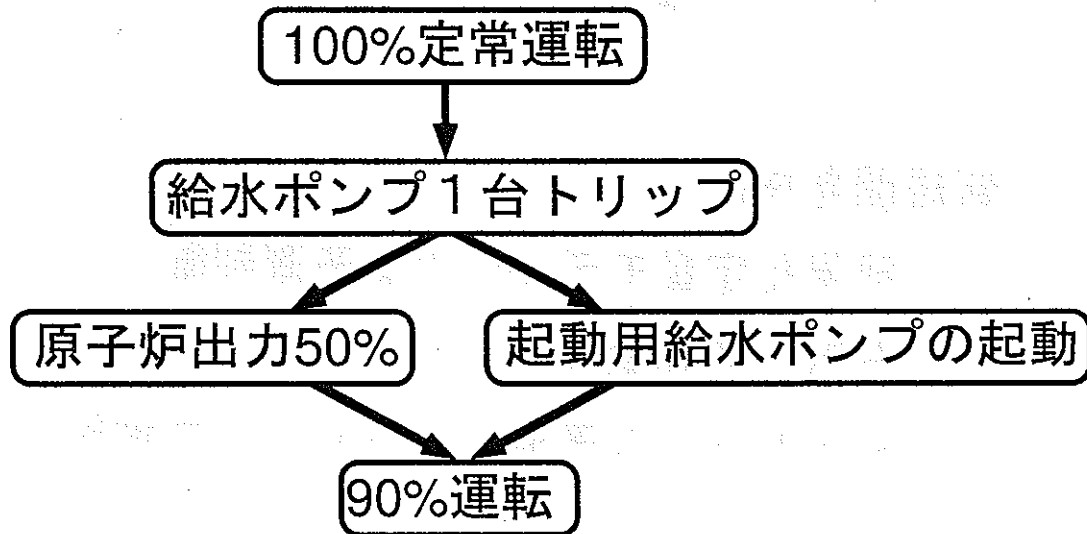
新規開発技術

- ・ マルチエージェント型システム
- ・ 手順知識とモデルベース推論の統合
- ・ 多様化制御方式のメタ制御



プラント運転制御サブシステムの実現性検討

対象事象： 主給水ポンプトリップ



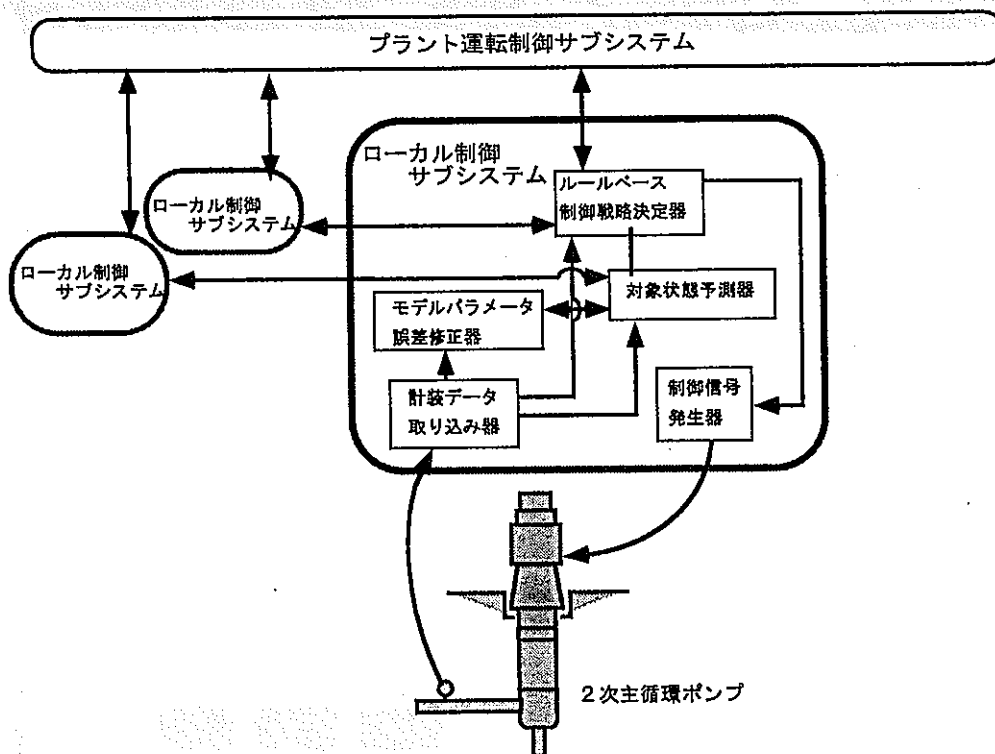
ローカルレベル制御機能

機能

- ・ 具体的な制御, 操作の実施

新規開発技術

- ・ 簡易化定量モデルによる予測制御
- ・ 分散・協調動作
- ・ モデルベース予測＋ルールベース推論



ローカル制御システム機能構成

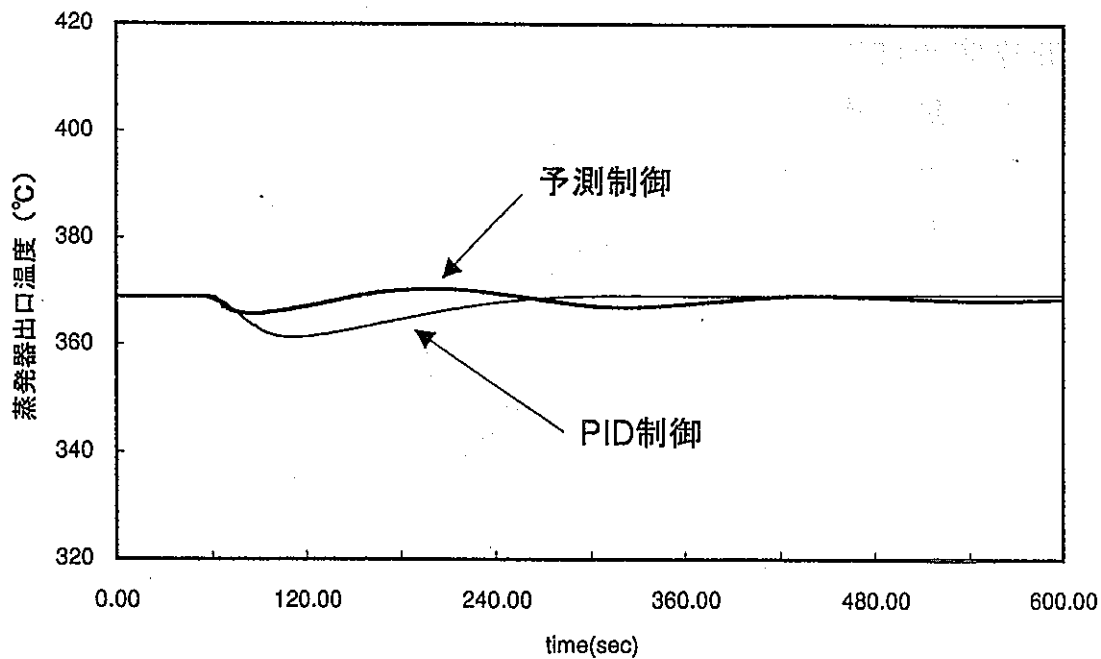
ローカルレベル制御方式評価

実験目的： 熱過渡緩和

対象系統： 2次主循環流量制御系
蒸発器出口温度制御系

対象事象： 原子炉出力降下
・ ランプ状 5%/min
・ ステップ状 10%

ローカルレベル制御 制御結果 (10%ステップ)



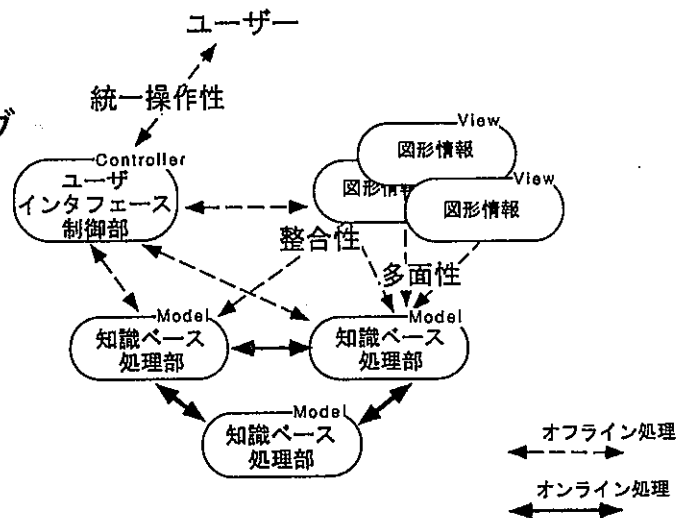
プロトタイプシステム開発基盤技術

- 知識ベースシステム開発支援
- ビルディングブロックシミュレータ

知識ベースシステム構築支援

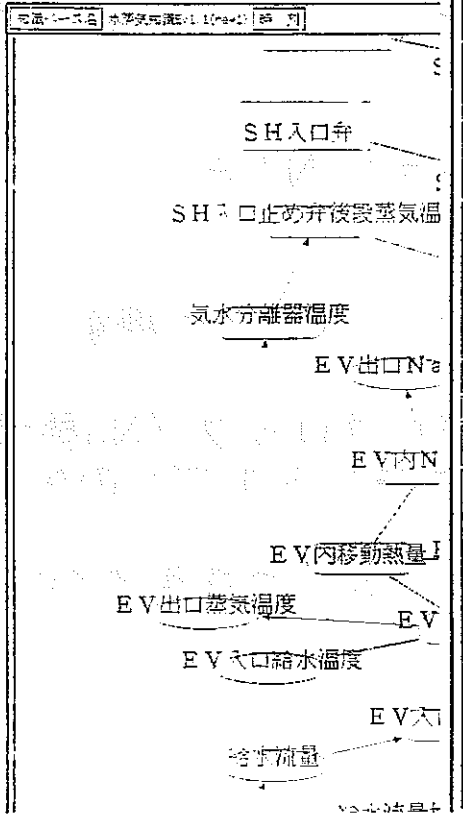
新規開発技術

- (1) 統一操作性
- (2) 多面的モデリング
- (3) 整合性



MVCパラダイムに基づく機能構成

単位選択
データ追加
データ削除
データ保存
データ回転
データ復旧
データ入力
データ出力
データ移動
データ複製
コピー
貼り付け
拡大/縮小
表示/印刷
上/下向き
UNDO
データ一括



モード	水・蒸気系
結果表示	出力監視 動作確認
動作	動作確認 物理値
制御基準	出力監視 動作確認 vndefines
アラートゾーン	
観測点情報	
初期値設定	100.00
状態	状態監視
変化動作	
アラート	
アラート	
アラート	
アラート	
アラート	
アラート	
アラート	
アラート	
アラート	

流量
S出口
出口

ビルディングブロックタイプシミュレータの特徴

一熱流動モデル

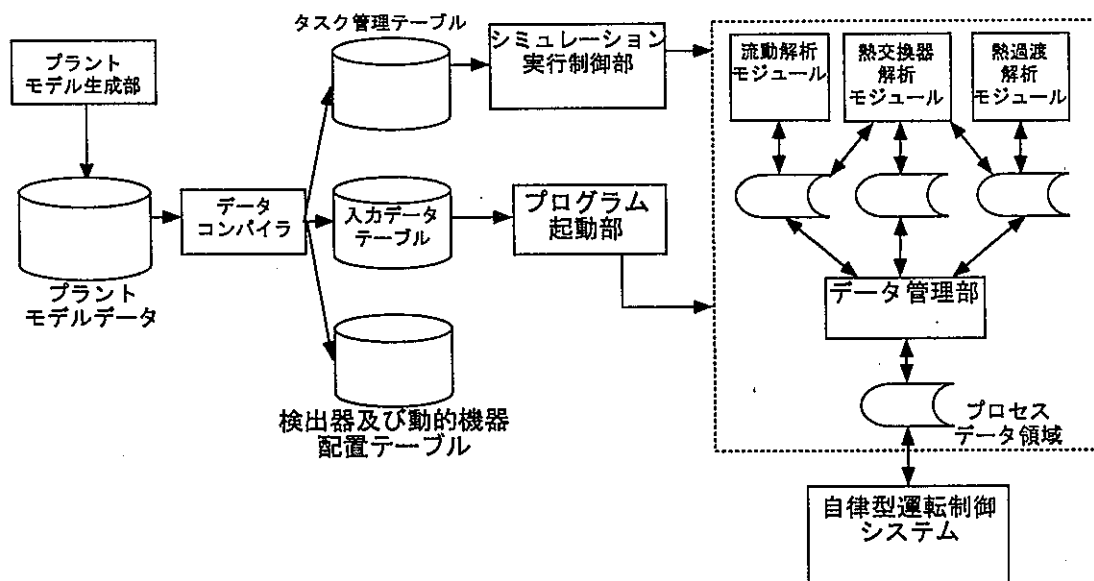
- ・ノード・ジャンクション(NJ)法

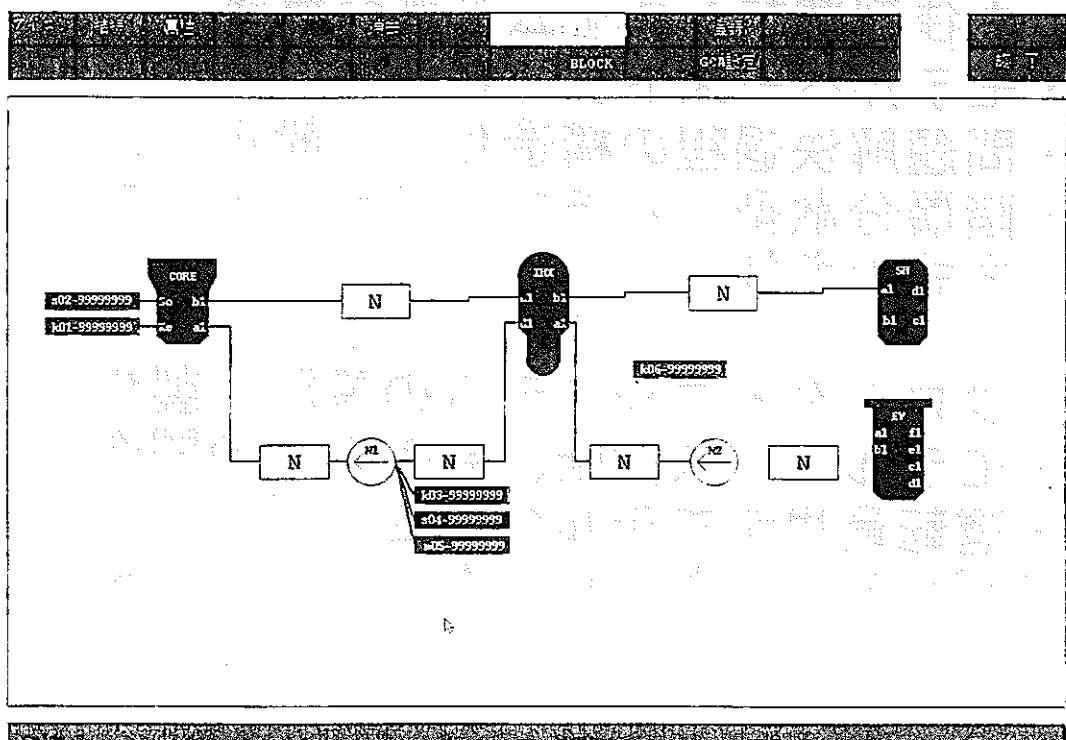
新規開発技術

NJ法によるビルディングブロック機能

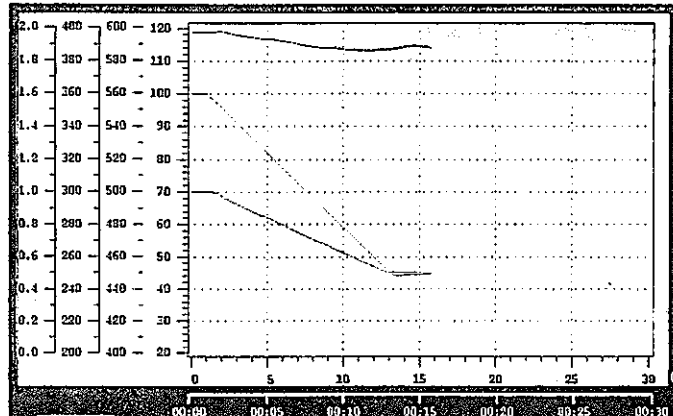
- ・CRT上での機器モデルブロック (NJ要素) の配置/接続によるプラントモデルの生成
- ・CRT上での外部システムとの通信点の設定

ビルディングブロックタイプシミュレータの構成



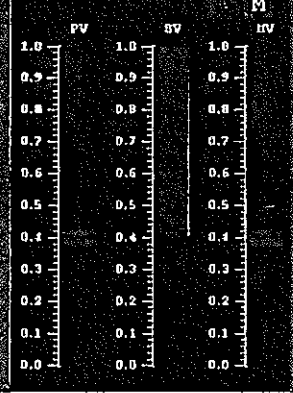


ST2 ST3 ST4 ST5 終了



原子炉出力 (中性子)	1.5037e+01
炉内冷却剂出口温度	3.8820e+02
1次冷却剂流量	4.8601e+01 ps

ステーション		



時間	値	単位
00:00	1.5037	中性子
00:05	1.5037	中性子
00:10	1.5037	中性子
00:15	1.5037	中性子
00:20	1.5037	中性子
00:25	1.5037	中性子
00:30	1.5037	中性子

成果のまとめ

1. 自律型運転システムの概念構築
 - ・モデルベースアプローチ
 - ・問題解決過程の構造化・一般化
 - ・階層分散型マルチエージェントシステム
 - ・方式の多様化
2. プロトタイプシステムの設計・製作
 - ・モデルベース診断、制御手法の開発
 - ・運転員思考モデルの確立
 - ・ビルディングブロックシミュレータ

今後の展開

1. 方法の多様化
2. 合意形成機構の検討
(矛盾解消、相互補完方法)
3. 自己組織化方法論の検討
4. 運転制御システムに必要とされる
機能の標準化、モジュール化

1 効果予測

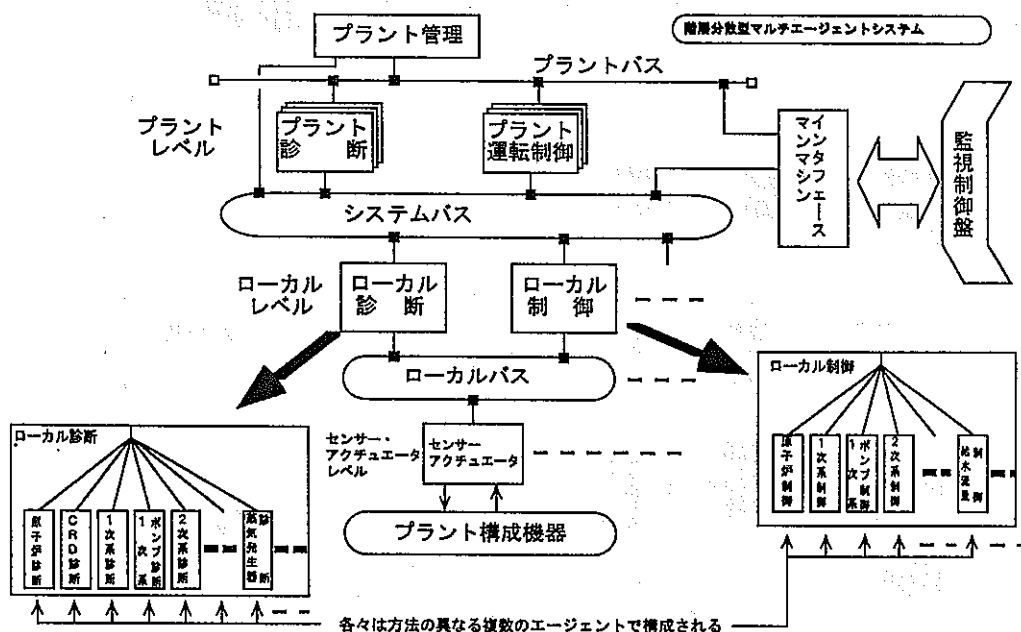
異分野におけるAI応用システム開発に寄与

2 事業団プロジェクトへの反映効果

原子力プラント運転の信頼性、安全性向上

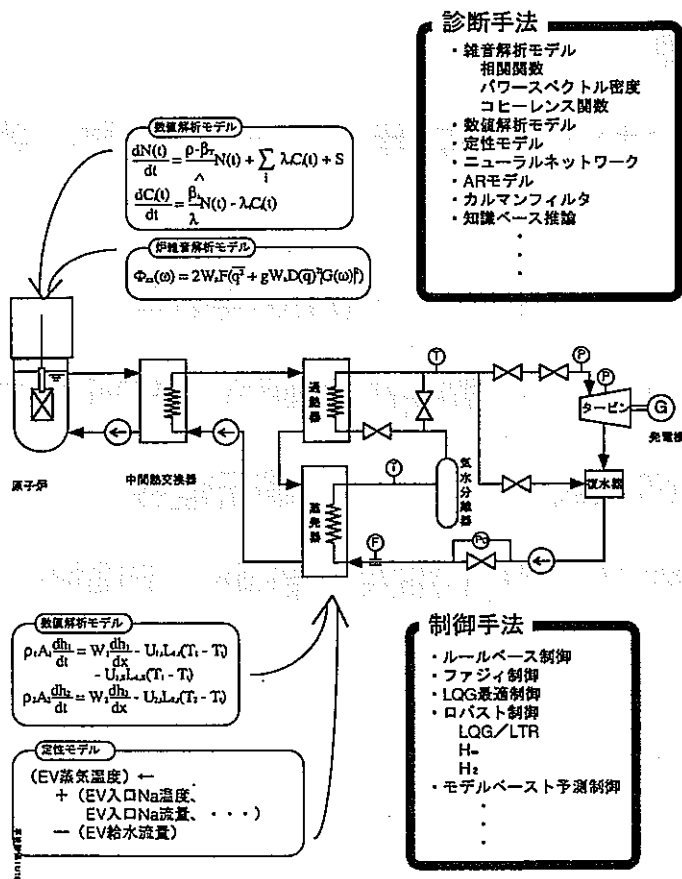
原子炉施設
核燃料サイクル施設

（ 運転監視
診断、自動化 ） に寄与

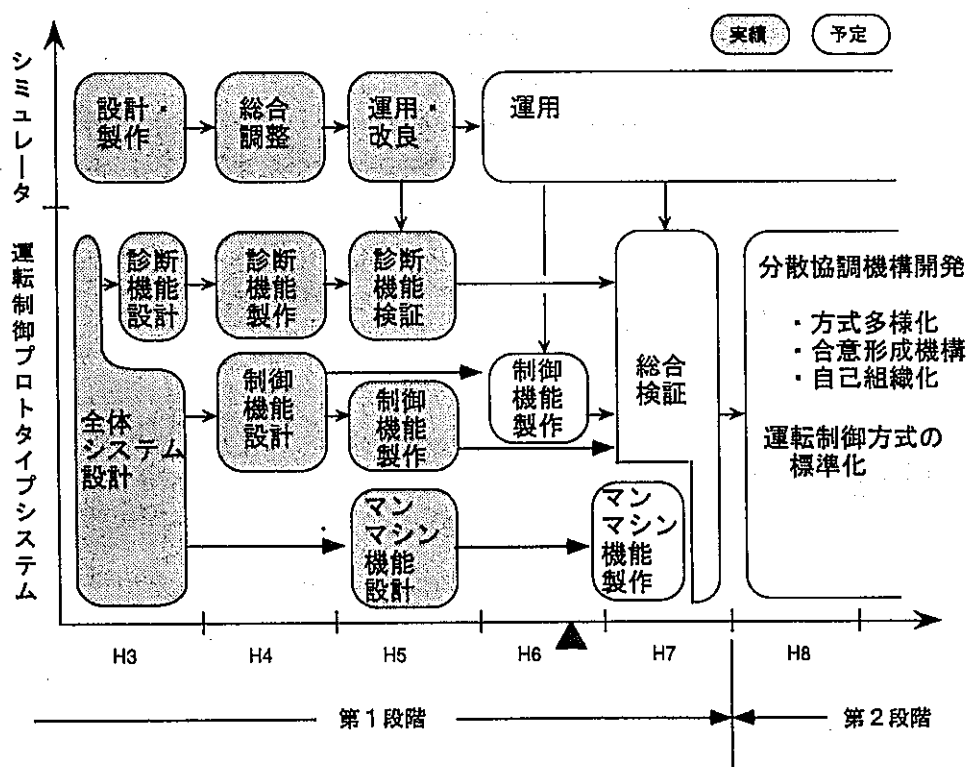


プロトタイプシステムの機能構成

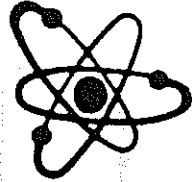
診断、制御における方式の多様化



プロトタイプシステム製作の実績と予定



傾斜機能材料(FGM)の開発



平成6年12月13日

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

燃料材料開発部・燃料材料技術開発室
西田 俊夫

基盤技術開発部・先進技術開発室
加納 茂機

開発目的

- ・耐放射線性、耐ナトリウム性及び耐熱性に優れる新素材開発に関する基盤技術を確立する。
- ・高性能熱応力緩和材及び革新的炉心材料の創製

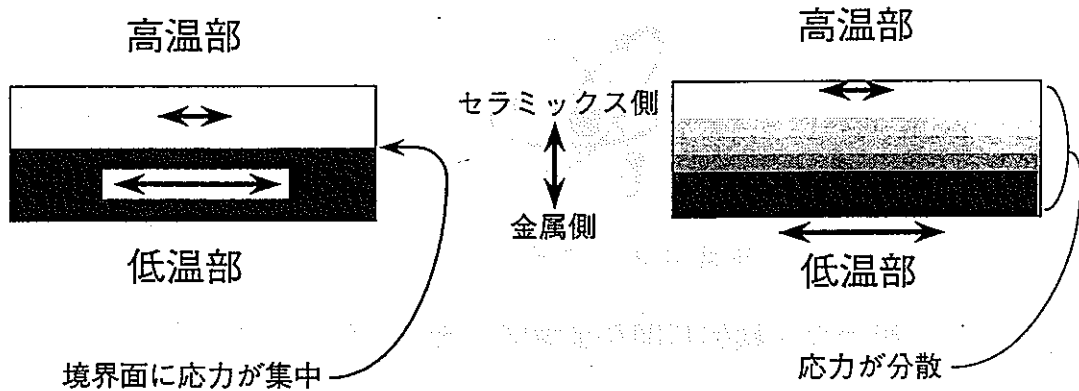
開発目標

- ・傾斜機能材料の最適設計法、創製法の検討及び試作材の特性評価を行ない、FGMの最適設計手法の構築に資する。
- ・[最適設計手法]：FINASによるFGM解析体系の確立 → FGMの最適設計
- ・[創製法]：製造方法の選定、製造条件の最適化 → 最適組成傾斜FGMの試作
- ・[特性評価]：試作材の基本特性評価 → 試作材FGMの評価

熱応力緩和型傾斜機能材料

《2層積層材》

《FGM》



研究の概略

(1) 熱応力解析システムの確立

- ・ 非定常・弾塑性解析
- ・ 高温度落差場、及び、高熱流束場における解析
- ・ 実験との比較・検証

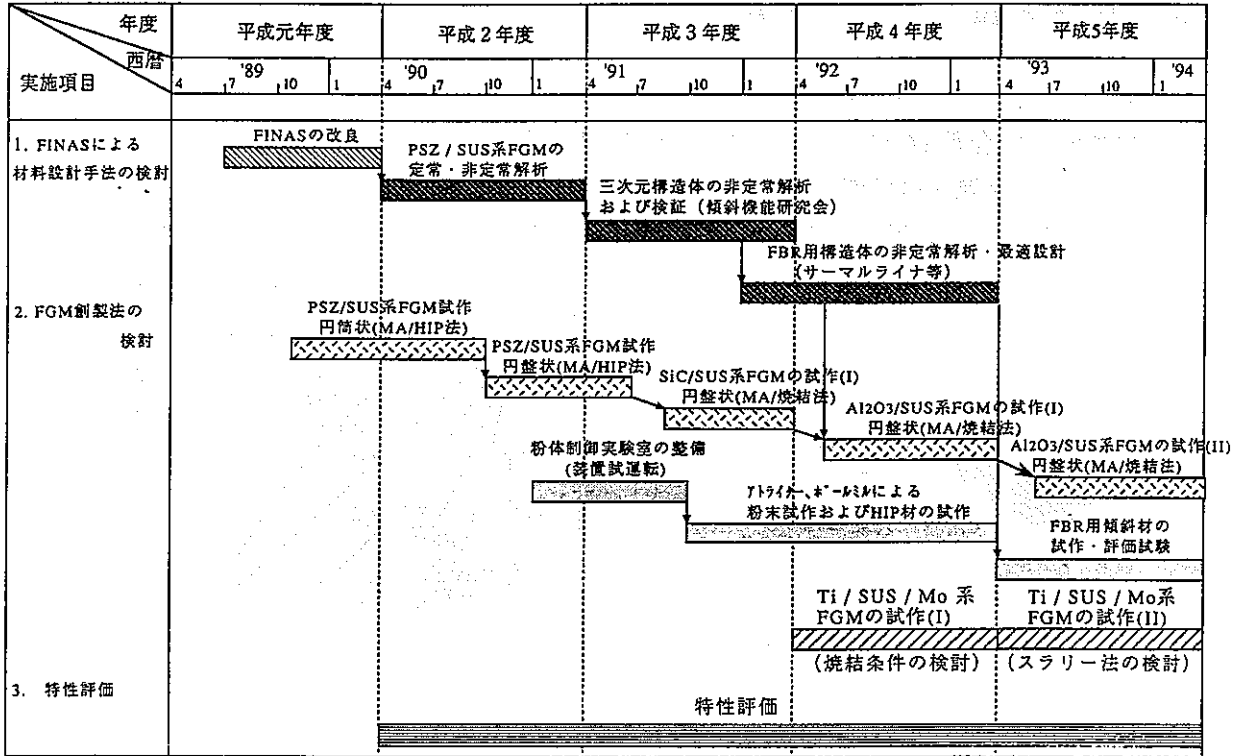
(2) 混合材の物性値の取得

- ・ 解析のためのデータの蓄積
- ・ FGM試作の前段階 (MA条件の確立等)

(3) FGMの試作

- ・ 焼結方法の検討
- ・ 試作FGMの特性

FGM創製に関する研究スケジュール



解析の流れ

項	環境	対象材料	使用データ	モデル	解析	入熱条件	冷却条件
①	高温度落差場	PSZ/SUS 連続組成	PSZ/SUS	単純板材	弾性解析	加熱面 2000K	冷却面 1000K
②	高熱流束場	PSZ/SUS 連続組成	PSZ/SUS	基本要素モデル	弾・塑性解析	3 MW/m ²	0.0025MW/m ² K
③	高熱流束場	PSZ/SUS	PSZ/SUS	連続体モデル	弾・塑性解析	3 MW/m ²	0.0025MW/m ² K
④	高熱流束場	INCONEL617	INCONEL617	基本要素モデル	弾・塑性解析	3 MW/m ²	0.0025MW/m ² K
⑤	高熱流束場	INCONEL617	INCONEL617	基本要素モデル	弾・塑性解析	3 MW/m ²	0.0025MW/m ² K
⑥	高熱流束場	INCONEL617	INCONEL617	実寸形状モデル	弾・塑性解析	3 MW/m ² 入熱分布考慮	0.0025MW/m ² K
⑦	高熱流束場	PSZ/Ni	PSZ/Ni 一部、PSZ/SUS	基本要素モデル	弾・塑性解析	4 MW/m ²	0.0038MW/m ² K
⑧	高熱流束場	PSZ/Ni	PSZ/Ni 一部、PSZ/SUS	基本要素モデル	弾・塑性解析	4.4MW/m ²	0.0038~0.038MW/m ² K
⑨	高熱流束場	PSZ/Ni	PSZ/Ni 一部、PSZ/SUS	実寸形状モデル	弾・塑性解析	4 MW/m ² 入熱分布考慮	0.0038~0.038MW/m ² K
⑩	高熱流束場	PSZ/Ni	PSZ/Ni	実寸形状モデル	弾・塑性解析	4 MW/m ² 入熱分布考慮	0.0038MW/m ² K
⑪	高熱流束場	PSZ/SUS	PSZ/SUS	基本要素モデル 連続体モデル	弾・塑性解析	2~10MW/m ²	0~0.038MW/m ² K

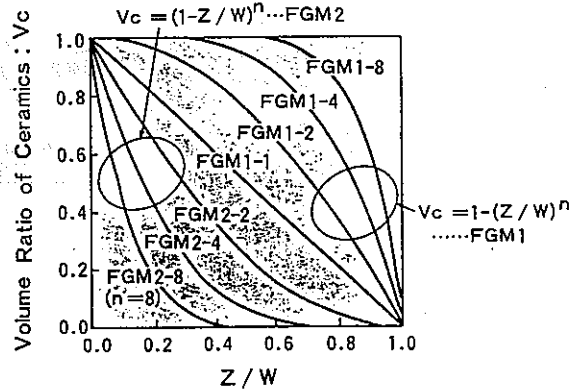
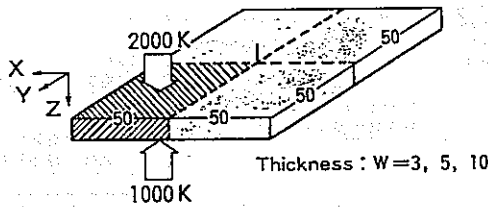
《高温度落差場における解析》

3次元平板の非定常・弾性解析 (PSZ/SUS304)

物性値：配合則 $A(x) = (1-x) \cdot A_c + x \cdot A_m$ を仮定

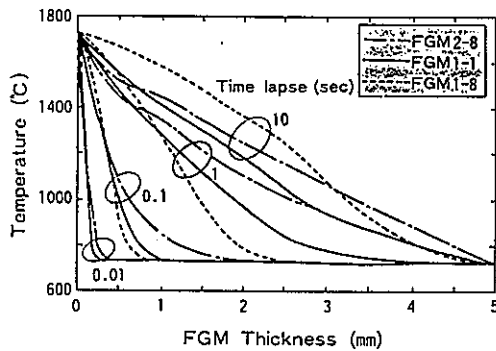
A_m : 金属[x=1]の物性値、 A_c : セラミックス[x=0]の物性値

時間分割： $\Delta t = 0.002 \sim 1.8 \text{ sec}$ (t=10秒まで)

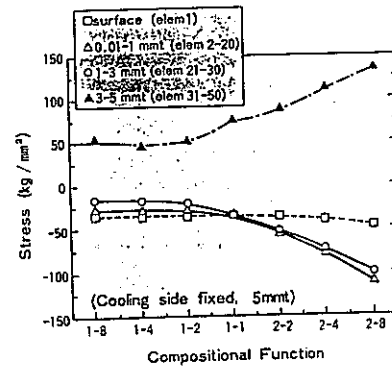


《解析結果》 PSZ/SUS304

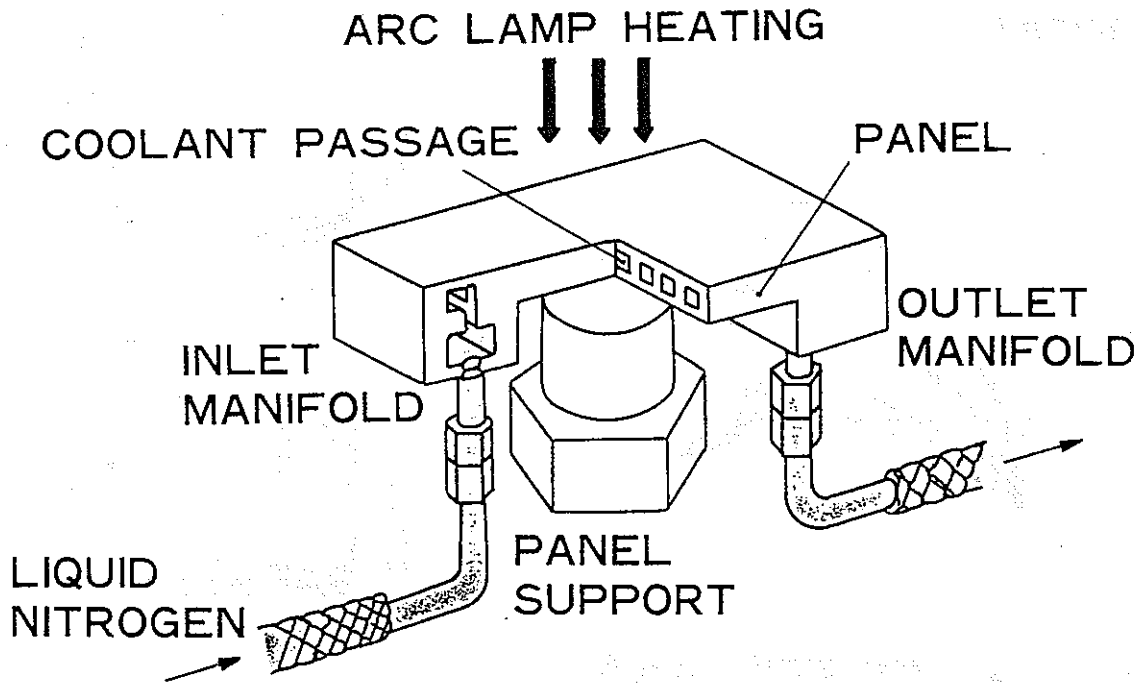
[熱伝導解析]



[熱応力解析]



→ 高温度落差場ではセラミックスリッチ型FGMが有利
弾塑性解析が必要

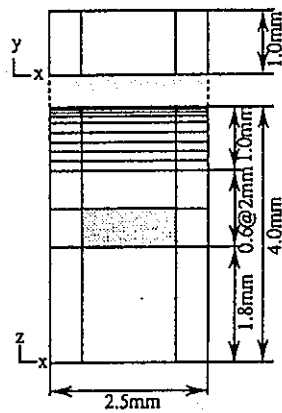


《基本要素モデルによる解析》 PSZ/SUS304

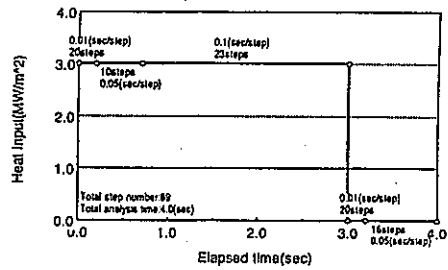
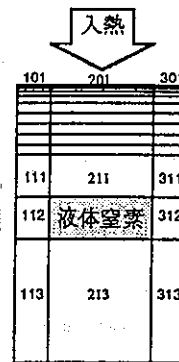
Liq.N₂ 内圧 = 0

加熱 = 3 MW/m²、冷却 = 0.0025 MW/m² K

物性値：線形配合則 $[A(x) = (1-x) \cdot A_c + x \cdot A_m]$

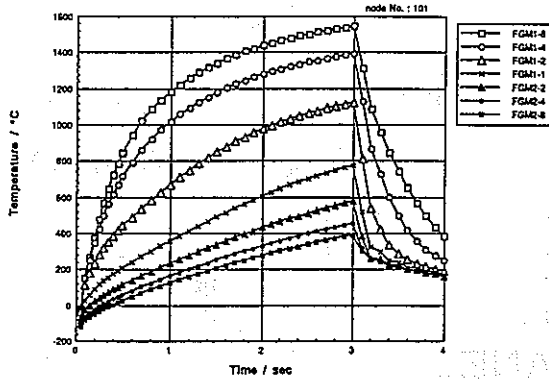


基本要素モデル

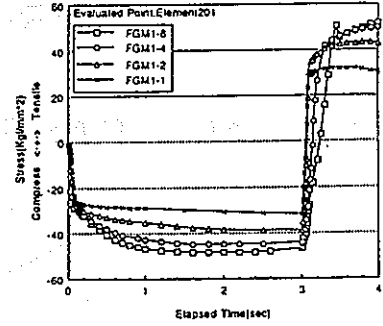


解析ステップ

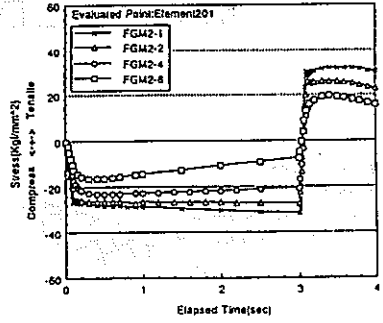
《解析結果》 PSZ/SUS304



→ 高熱流束場では金属リッチ型FGMが有利



(a)FGM1-1,2,4,8



(b)FGM2-1,2,4,8

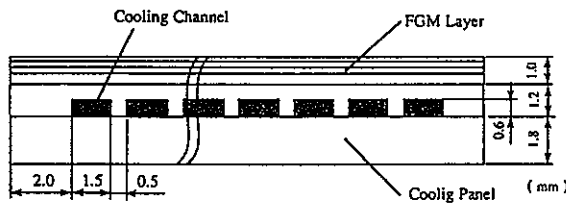
《連続体系モデル》 = 基本要素×24ヶ

PSZ/SUS304

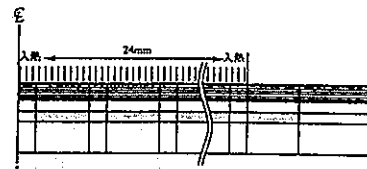
Liq.N₂ 内圧 = 6.3 MPa

加熱 = 3 MW/m²、冷却 = 0.0025 MW/m² K

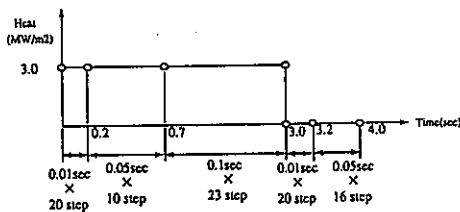
物性値：線形配合則 $[A(x) = (1-x) \cdot A_c + x \cdot A_m]$



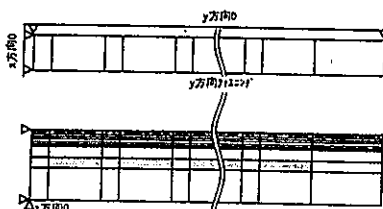
連続体モデル



入熱条件



解析ステップ

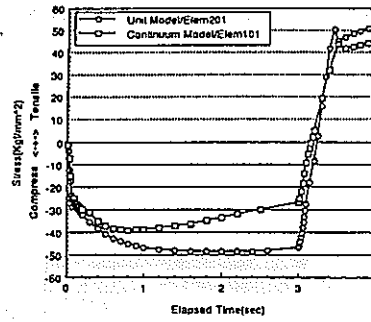
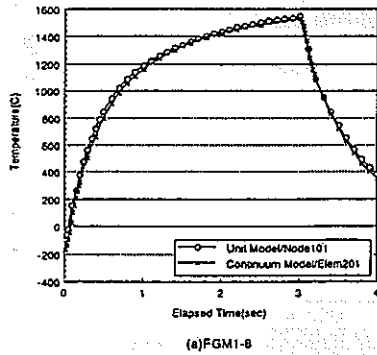


拘束条件

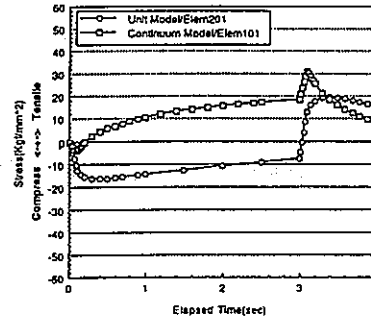
《解析結果》

[熱応力解析]

[熱伝導解析]



(a)FGM1-B



(b)FGM2-B

基本要素モデルとの比較

→ 実寸体系モデルの必要性

《INCONEL617の解析》 …… 実験との比較・検証

Liq.N2 内圧 = 6.3 MPa

加熱=3 MW/m²、冷却=0.0025 MW/m² K-----NALでの実験推定値

物性値：INCONEL617のデータシート (INCO社)

[基本要素モデル] → [基本要素モデル] → [実寸体系モデル]
繰返し効果

【加熱面変形挙動】

繰返しの効果(バウシinger効果)
メッシュ分割の再検討必要

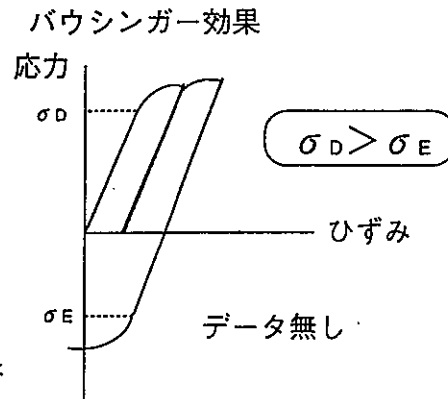


CPU Time, 記憶容量の制限

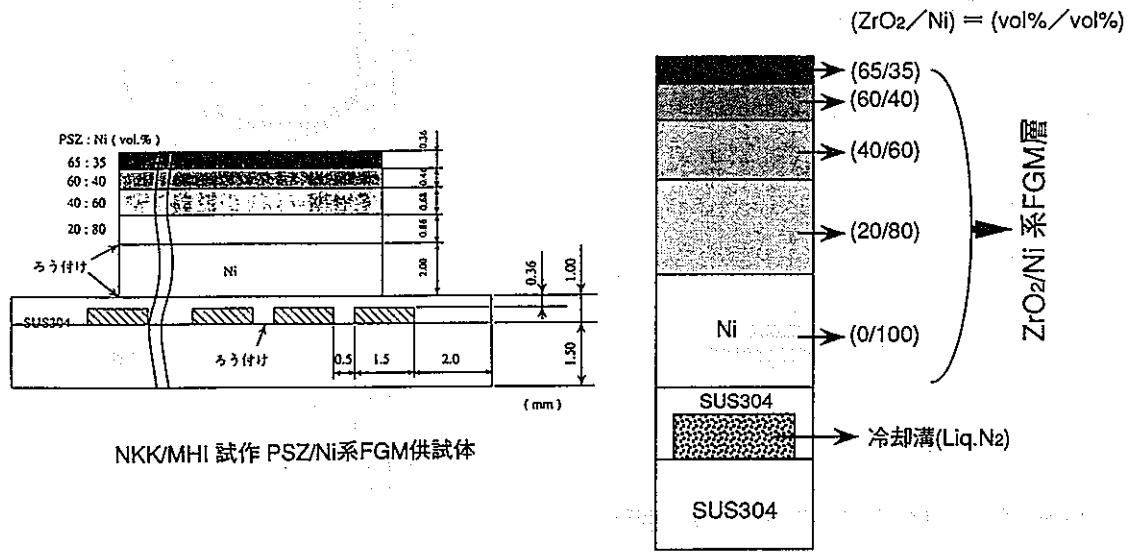
【繰返しの効果】 …… 単純繰返し

バウシinger効果を考慮する必要があるが
データがないため、考慮不可。

【加熱・冷却条件依存性】 → 最適加熱、冷却条件
入力分布を考慮する必要がある。



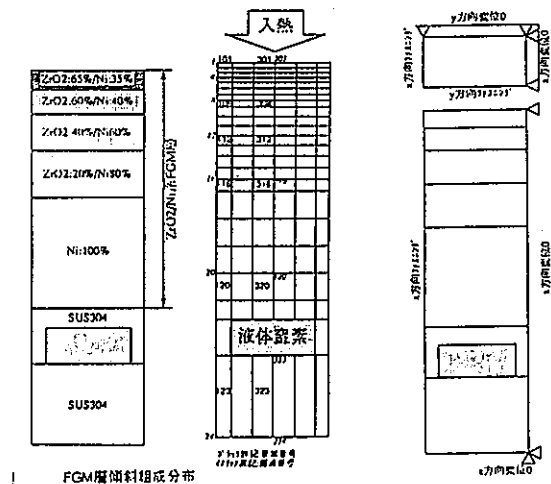
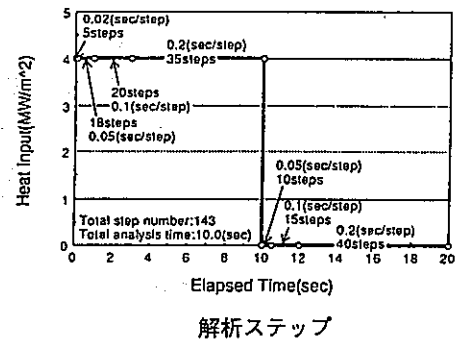
《PSZ/Ni系 FGM の解析》



PSZ/SUS系FGMの基本要素モデル

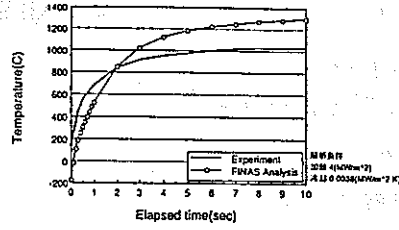
《基本要素モデルによる解析》……………PSZ/Ni系FGM

Liq.N₂ 内圧 = 6.8 MPa
 加熱 = 4 MW/m² (中心部半径15mm φ)
 冷却 = 0.0038 MW/m² K
 物性値: NKK試験データ
 (降伏応力、加工硬化係数: 線形配合則)

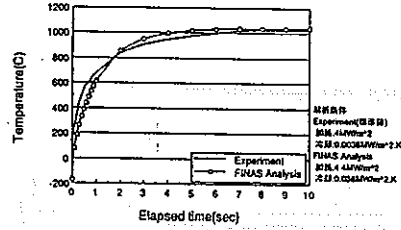


《解析結果》

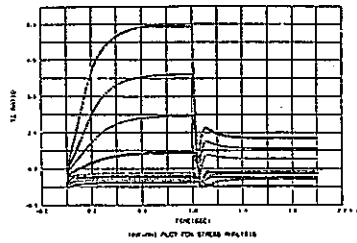
[表面温度解析結果]



[加熱/冷却条件の調節]



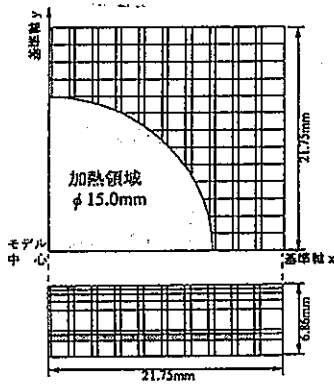
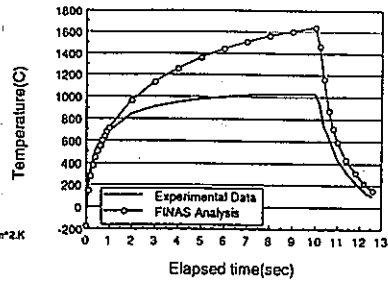
[熱応力解析]



《実寸形状モデル》……………PSZ/Ni系FGM

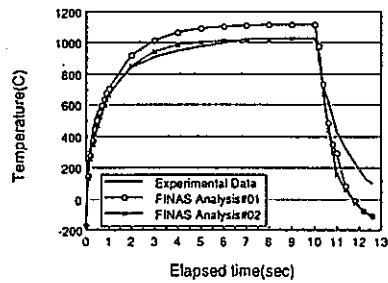
Liq.N₂ 内圧 = 6.8 MPa
 加熱 = 4 MW/m² (中心部半径 15mm φ)
 冷却 = 0.0038 MW/m² K
 物性値 : NKK試験データ
 (加工硬化係数、降伏応力 : 線形配合則)

[温度解析]



実寸形状モデル

解析条件
 Experiment(標準値)
 加熱 4 MW/m²
 冷却 0.0038 MW/m² K
 FINAS Analysis #01
 加熱 4 MW/m²
 冷却 0.038 MW/m² K
 FINAS Analysis #02
 加熱 3.8 MW/m²
 冷却 0.038 MW/m² K



《実寸形状モデルII》 ……PSZ/Ni系FGM(PSZ/Ni=0/100~100/0)

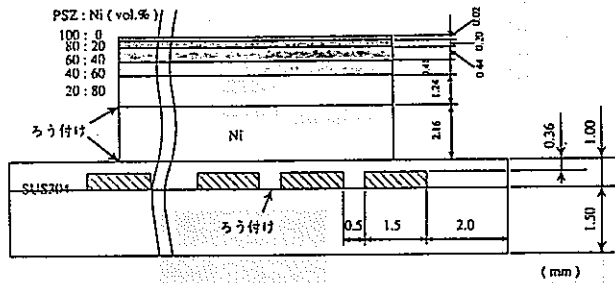
Liq.N₂ 内圧 = 6.8 MPa

加熱=3.6 MW/m² (入熱分布有り)

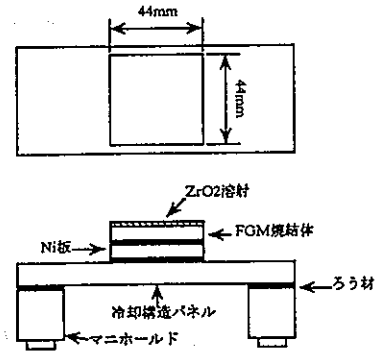
冷却=0.0038 MW/m² K

物性値：NKK試験データ

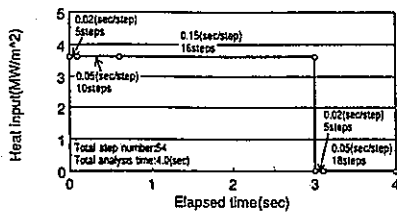
拘束条件：拘束なし(下面中心点固定)



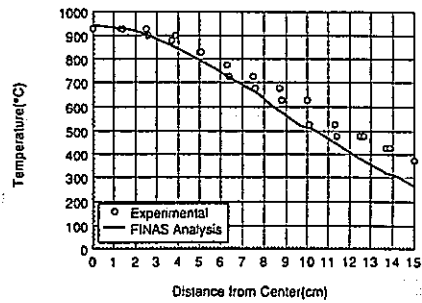
NKK/MHI 試作 PSZ/Ni系FGM供試体



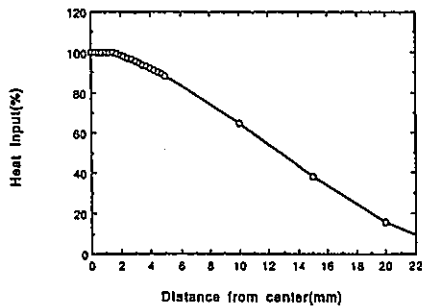
《解析ステップ》



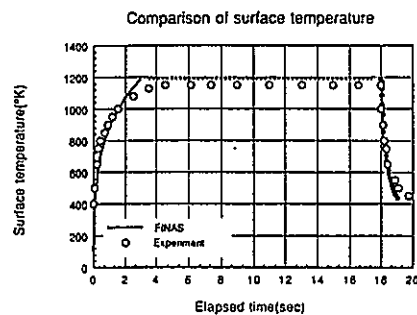
《表面温度分布の実験と解析の比較》



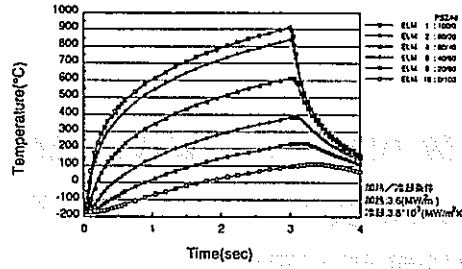
《入熱分布》



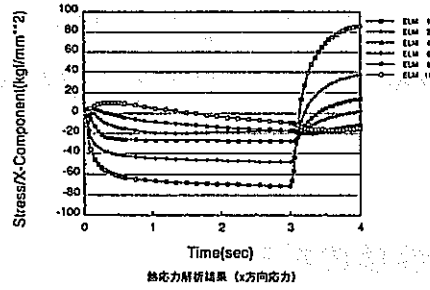
《表面中心部温度の時間依存性》



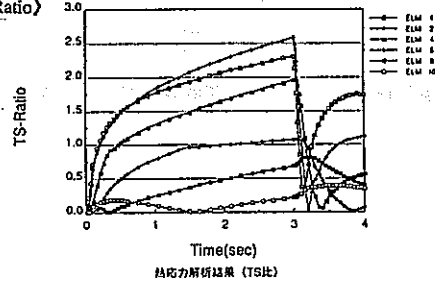
《表面温度解析》



《熱応力解析》



《TS-Ratio》



《FGMと2層積層材との比較》

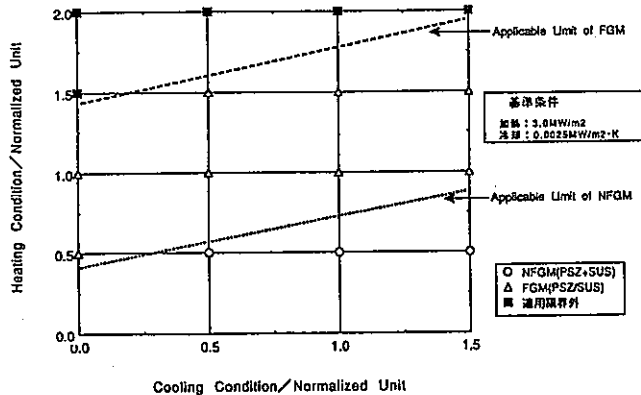
連続体モデル

基準条件(加熱: 3.0 MW/m², 冷却: 0.0025 MW/m²·K)

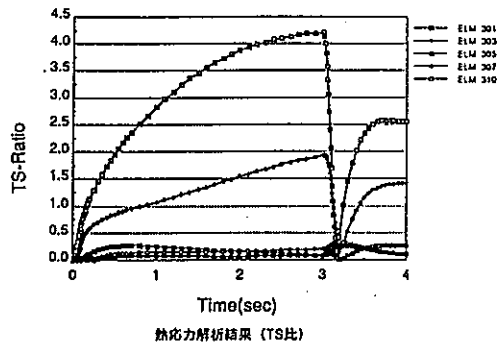
TS比による割れ限界の比較

FGM: メタルリッチ型 (FGM2-8) 1.0mm

2層材: PSZ層厚[0.5mm]+SUS[0.5mm]



冷却×1、加熱×1
2層材



《まとめ》

- (1) 物性値を位置の関数又は組成の関数として取り扱えるようにFINASの改良を行ない、実寸形状モデルのFGMの非定常・弾塑性解析が可能となった。
- (2) NALにおける実験と解析結果は概ね一致した。
- (3) 熱応力緩和特性についてFGMの優位性を確認した。

《課題》

- (1) 物性値の拡充
- (2) 試験条件の確認(入熱、冷却条件)
- (3) 実測データの充実
- (4) 供試体データ(残留応力等)

《混合材の物性値の取得》

材料： Al_2O_3 / SUS316 and Al_2O_3 / フェライト鋼

(1) ボールミル条件の最適化

メカニカル・アロイング(MA)：遊星型ボールミル

条件：ボール重量、粉末/ボール重量比、回転速度、運転時間、C/M比

評価：光学顕微鏡組織, SEM (EDX)→混合度、X線回折→反応相の有無

(2) 1次試作

遊星型ボールミル(鋼球：フェライト鋼、容器：SUS304) → 真空焼結法

(Al_2O_3 / SUS316) = (80 / 20)、(60 / 40)、(40 / 60)、(20 / 80) (vol%/vol%)

熱伝導率、比熱、熱膨張率

(3) 2次試作

振動型ボールミル(鋼球：SUS304、容器：SUS304) → HIP法

(SUS316 / Al_2O_3) = (40 / 60)、(60 / 40)、(80 / 20) (vol%/vol%)

弾性率、剛性率、ポアソン比、引張強度

《結果》

①ボール重量

MA(1kg) > MA(1.5kg)

②粉末／ボール重量比

MA(1/20) < MA(1/40) < MA(1/60)

③回転速度

MA(Slow) < MA(Middle) < MA(Fast)

④運転時間

MA(6h) < MA(12h) < MA(24h) < MA(48h)

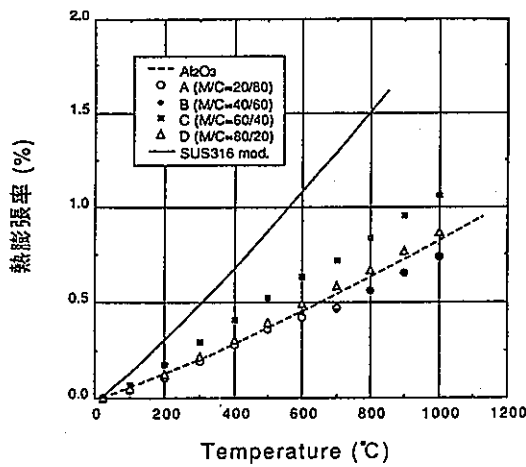
⑤セラミックス／金属 体積比

MA(75/25) < MA(50/50)

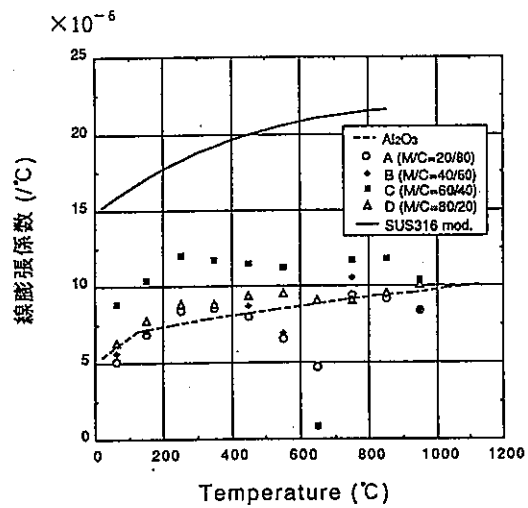
フェライト + Al₂O₃ → 反応相なし

SUS316 + Al₂O₃ → 反応相なし

[測定結果]

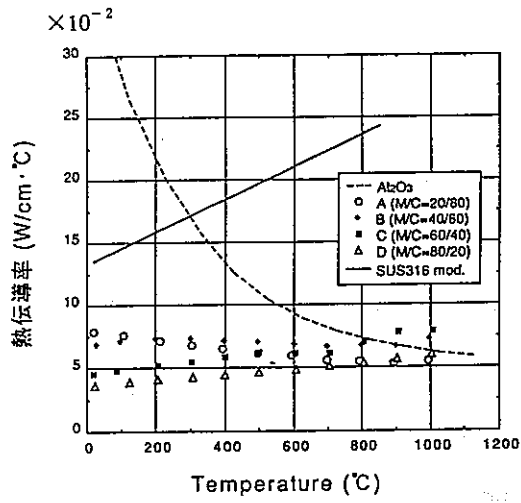


混合材の熱膨張率

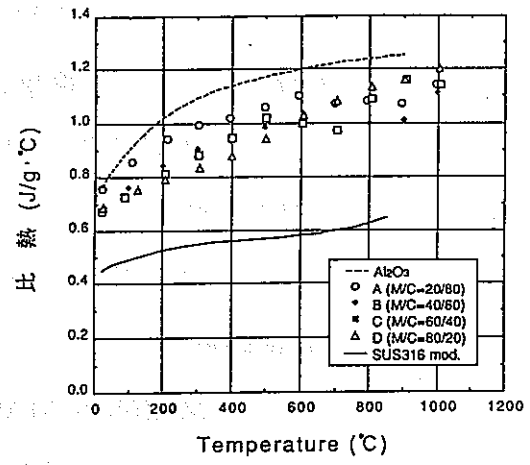


線膨張係数測定結果

[測定結果]

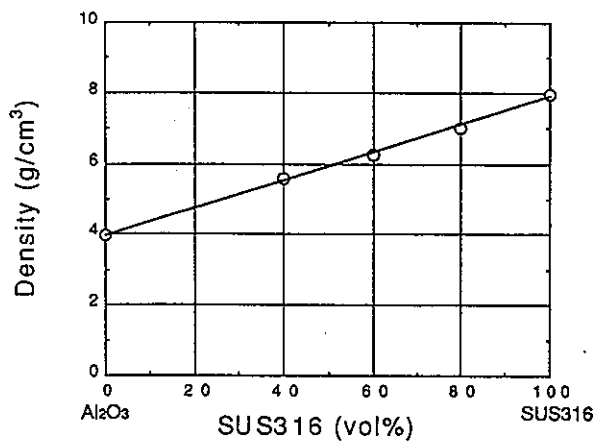


混合材の熱伝導率測定結果

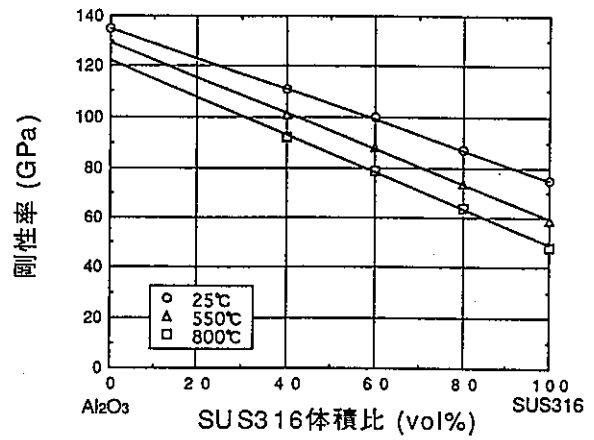


混合材の比熱測定結果

[測定結果]

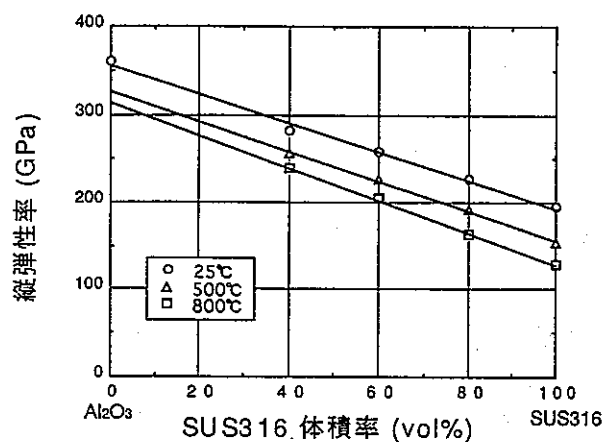


SUS316体積率と密度の関係

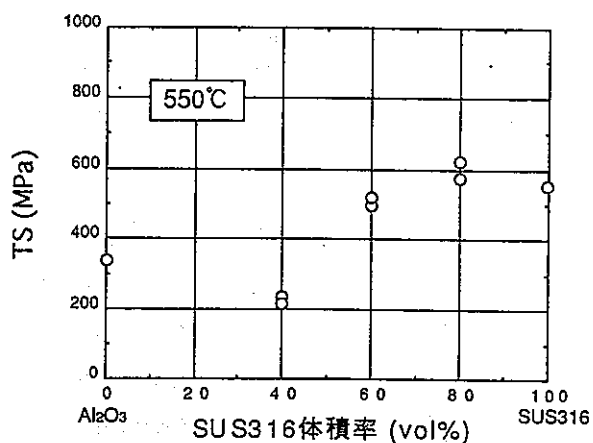


SUS316体積率と剛性率の関係

[測定結果]



SUS316体積率と縦弾性率の関係



SUS316体積率と引張強度の関係

《まとめ(物性値の取得)》

- ・ ボールミル条件と混合の度合いの関係を明らかにすることにより、ボールミル条件の最適化を行なった。
- ・ 熱応力緩和特性に必要な物性値(熱伝導, 比熱, 熱膨張, 弾性率, 剛性率, ポアソン比, 引張強度)の取得を行なった。
- ・ 比熱, 弾性率, 剛性率は配合則にしたがったが、引張強度, 熱伝導率は従わなかった。熱膨張については異常な振舞いが見られた。

《FGMの試作》

①円筒状FGMの試作——→燃料被覆管用

混合法/焼結法：MA/HIP法

ODSフェライト鋼/PSZ, ODSフェライト鋼/60wt%ODSフェライト鋼+40wt%PSZ

0.5wt%Y₂O₃, ODS-FMS鋼/20wt%Y₂O₃, ODS-FMS鋼

②円盤状FGM-I

混合法/焼結法：MA/HIP法、MA/放電プラズマ焼結法

ODSフェライト鋼/PSZ

③円盤状FGM-II [MA/放電プラズマ焼結法]——→サーマルライナー用

SiC/SUS316, Si₃N₄/SUS316, Al₂O₃/SUS316

④円盤状FGM-III [MA/放電プラズマ焼結法]

Si₃N₄/SUS316, Al₂O₃/SUS316

⑤熱疲労試験用FGM [MA/放電プラズマ焼結法]

Al₂O₃/SUS316

⑥円筒状FGMの試作 [スラリーディッピング法]

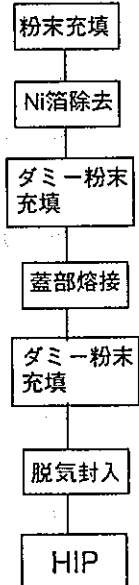
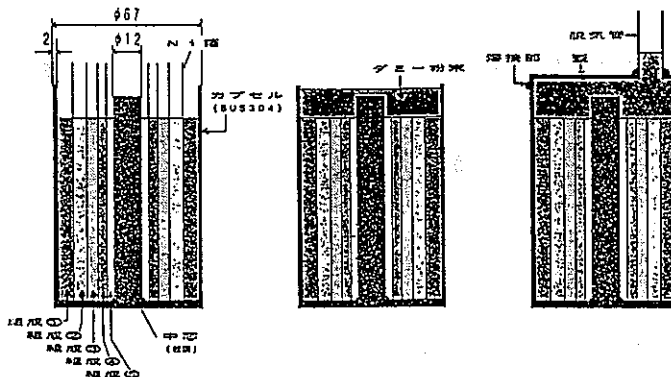
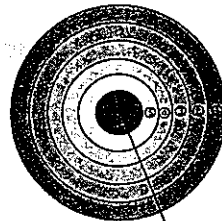
Mo/SUS/Ti

《円筒状FGMの試作》

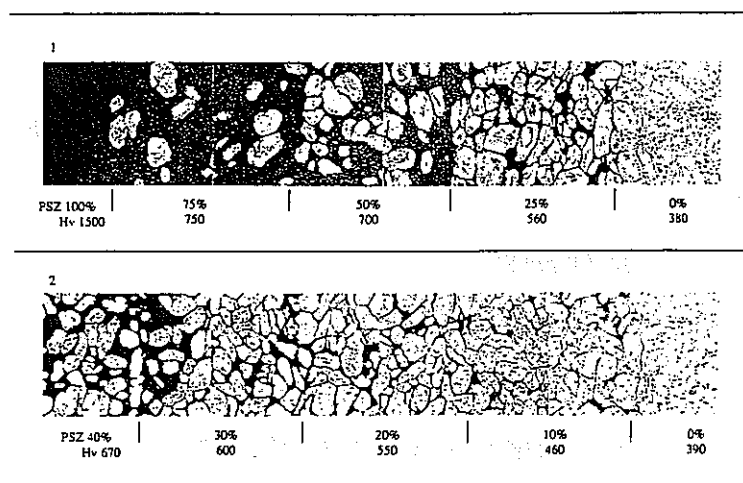
ODSフェライト鋼：13Cr-3W-0.5Ti-0.35Y₂O₃

ODS-FMS鋼：0.02C-11Cr-2W-0.15V-0.05Nb-(0.6~21)Y₂O₃

		(wt%)				
組合せ		①	②	③	④	⑤
1	ODS鋼	100	75	50	25	0
	PSZ	0	25	50	75	100
2	ODS鋼	100	90	80	70	60
	PSZ	0	10	20	30	40
3	FMS鋼	99.5	98	95	90	80
	Y ₂ O ₃	0.5	2	5	10	20



《試作結果》



(×0.9) 10mm

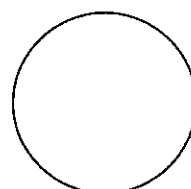
- (1) 粗大金属粒子の分散 → ボールミル条件の最適化
 (2) 各傾斜層の肉厚が不均一 → 同心円状の試作体困難

《円盤状FGMの試作—I》

材料：ODS/PSZ

[ODS成分：0.12C-11Cr-3W-0.8Nb-0.5Y₂O₃]

- ① ODS100%
- ② ODS 75% + ZrO₂ 25%
- ③ ODS 50% + ZrO₂ 50%
- ④ ODS 25% + ZrO₂ 75%
- ⑤ + ZrO₂ 100%



混合/焼結方法 = MA/HIP, MA/放電プラズマ焼結

製造工程

- (1) ODS粉末作製[Y₂O₃+フェライト粉末](MA)
- (2) ODS+PSZ (MA)
- (3) カプセル充填 (HIPのみ)
- (4) 焼結 (HIP, 放電プラズマ焼結)

HIP条件

HIP温度：1200℃
 HIP圧力：2000atm
 保持時間：1 hr

放電プラズマ焼結条件

焼結温度：1050, 1150, 1180℃
 圧力：450kg/cm²
 保持時間：5~10min

《試作結果》

(1) MA/HIP

- ・ 厚さ制御可能
- ・ カプセル除去時の機械的歪により、セラミックスリッチ側層境界に亀裂発生。

→ HIP法では製作困難

(2) MA/放電プラズマ焼結

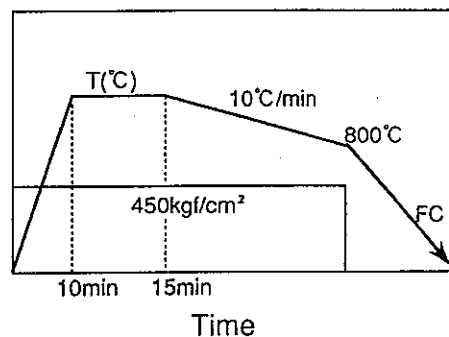
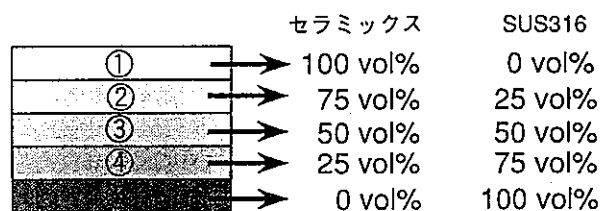
- ・ 30mm φ × (10~25mm)の円盤状FGMの試作成功
- ・ セラミックスリッチ層では金属相が島状に分布する組織

→ MA条件の最適化が必要

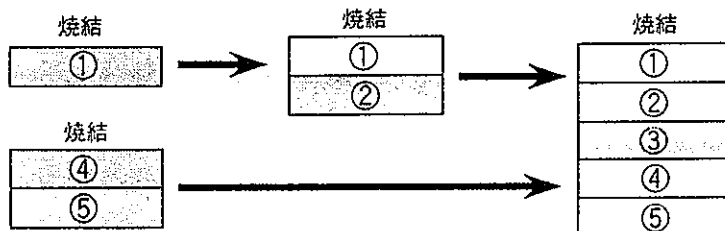
《円盤状FGMの試作—II》

材料： SUS316/SiC, SUS316/Si₃N₄, SUS316/Al₂O₃

MA/放電プラズマ焼結法

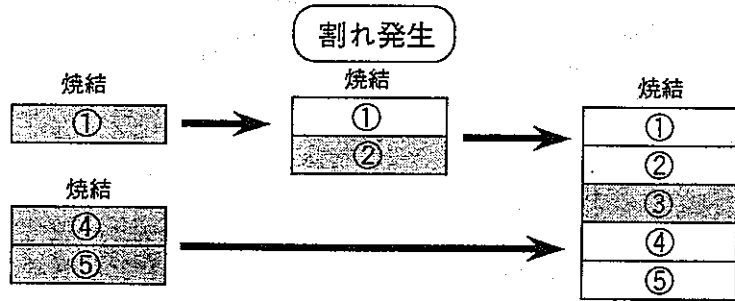


多重焼結法 (■ 圧粉体 □ 焼結体)



《試作結果》

Si₃N₄, SiC失敗。Al₂O₃可能性有り

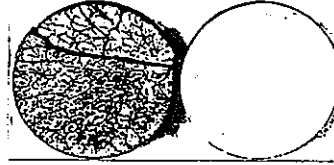


割れ発生

条件：1000℃

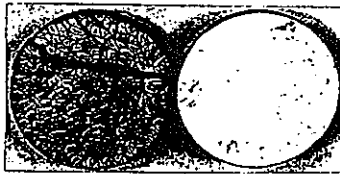


条件：1050℃



Al₂O₃/SUS316系FGM

条件：1000℃



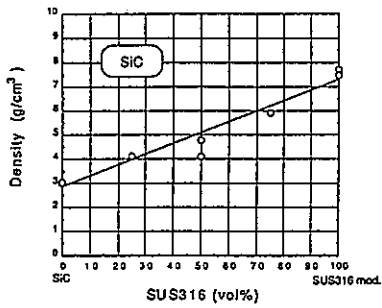
SiC/SUS316系FGM

条件：1000℃

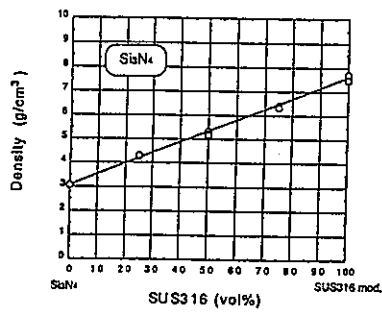


Si₃N₄/SUS316系FGM

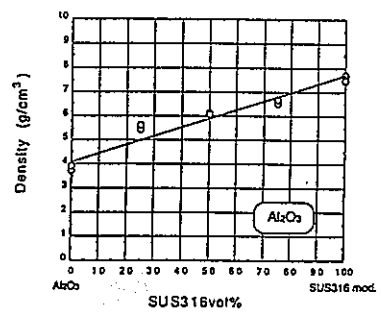
《単層材の密度》



SUS316/SiC(体積比)と密度の関係

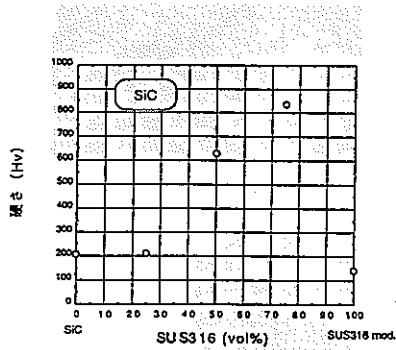


SUS316/Si₃N₄(体積比)と密度の関係

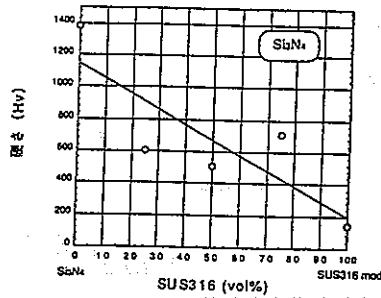


SUS316/Al₂O₃(体積比)と密度の関係

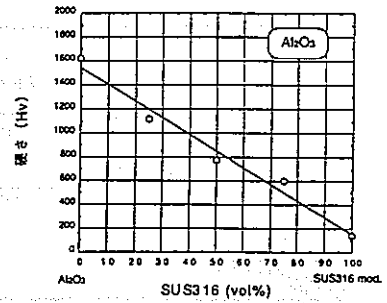
《単層材の硬さ》



SUS316/SiC(体積比)と硬さの関係



SUS316/Si₃N₄(体積比)と硬さの関係



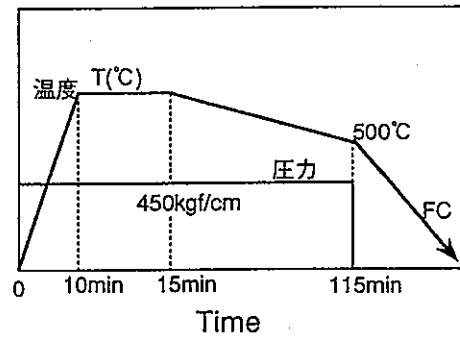
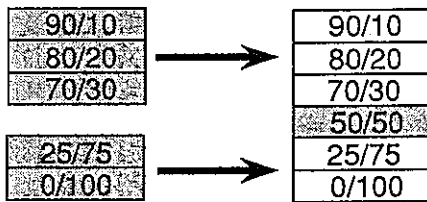
SUS316/Al₂O₃(体積比)と硬さの関係

《円盤状FGMの試作—Ⅲ》

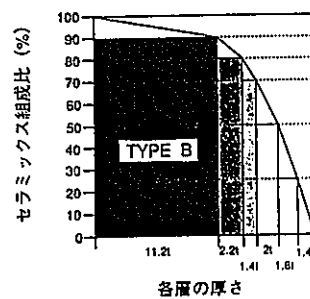
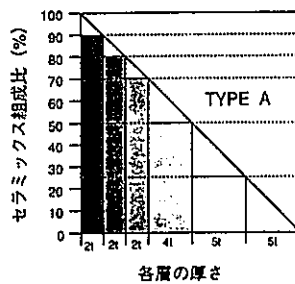
材料：SUS316/Si₃N₄，SUS316/Al₂O₃

MA/放電プラズマ焼結法

多重焼結処理 (■ 圧粉体 □ 焼結体)

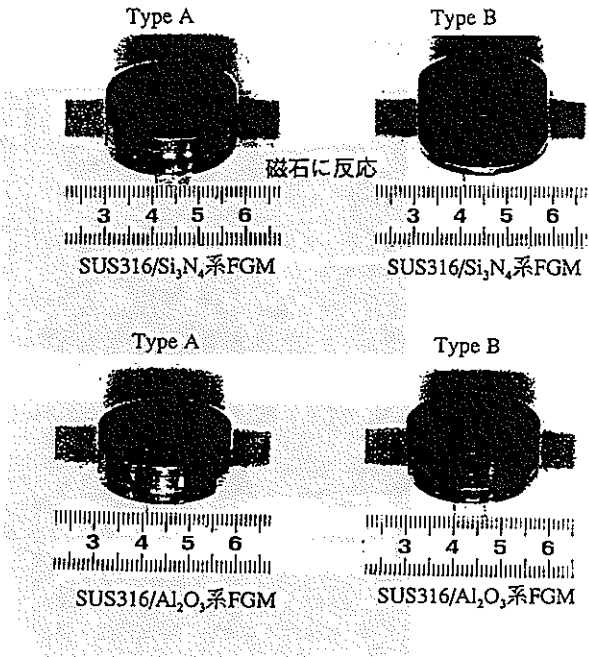


セラミックス/SUS



《試作結果》

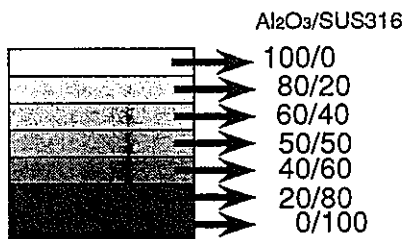
	Type A	Type B
Si ₃ N ₄	×	×
Al ₂ O ₃	○	×



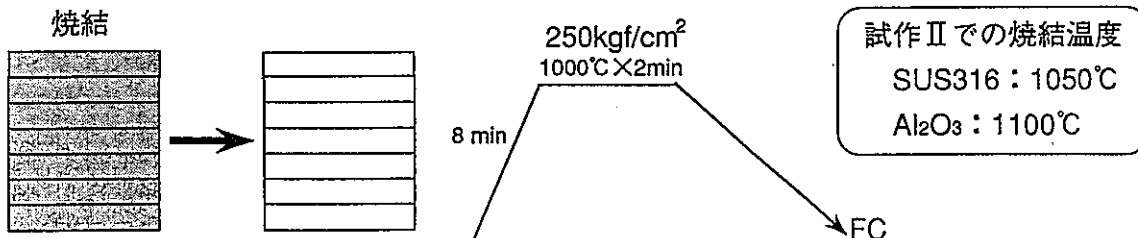
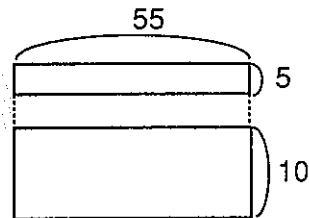
《FGM熱疲労試験片》

材料：SUS316/Si₃N₄，SUS316/Al₂O₃

MA/放電プラズマ焼結法

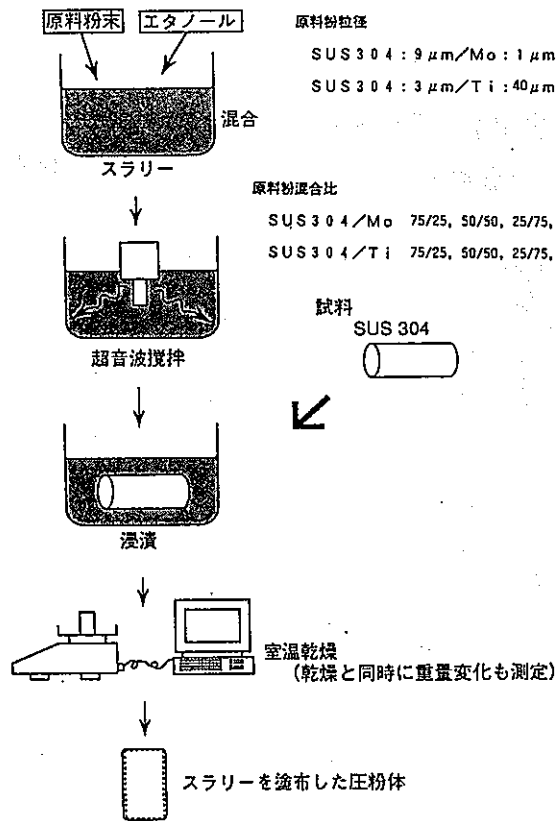
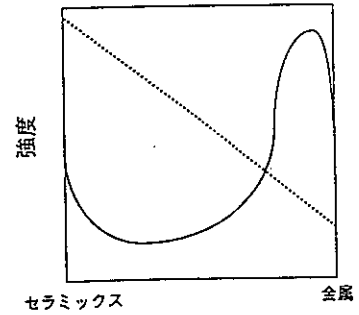
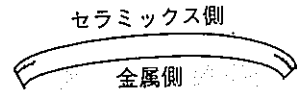
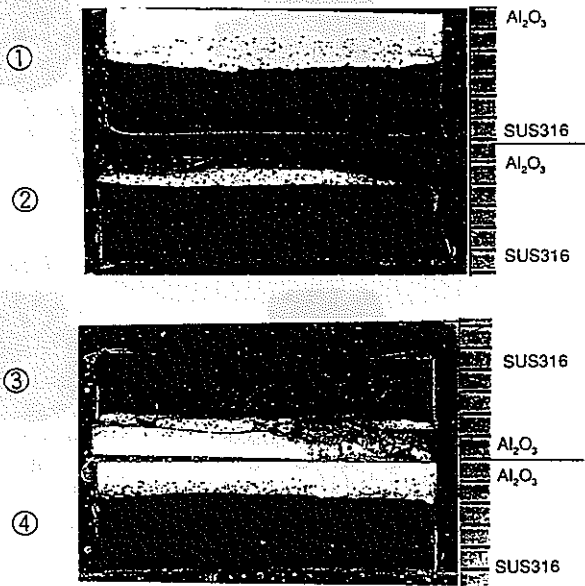


熱疲労試験片

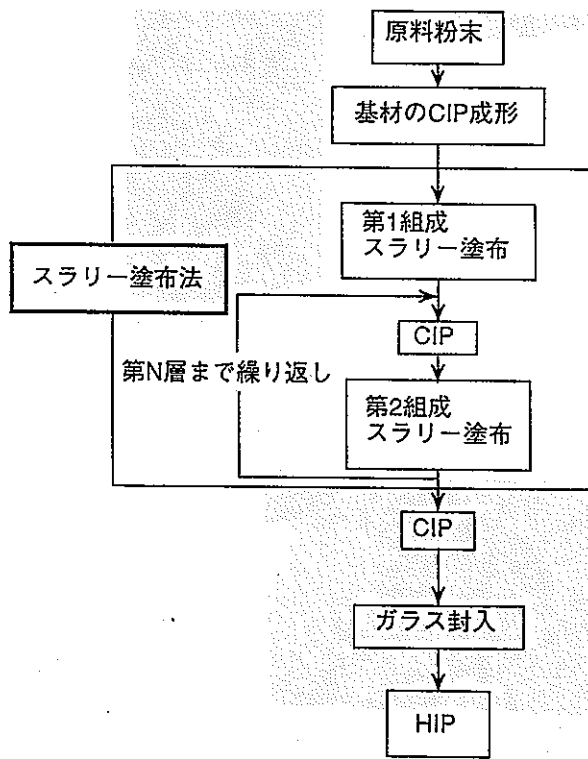


《試作結果》

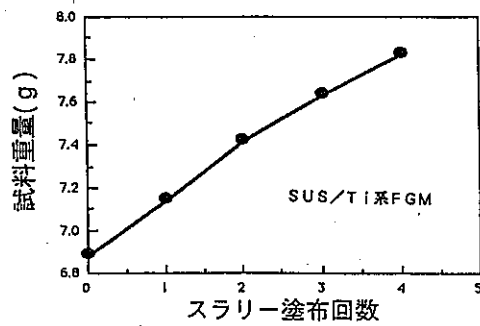
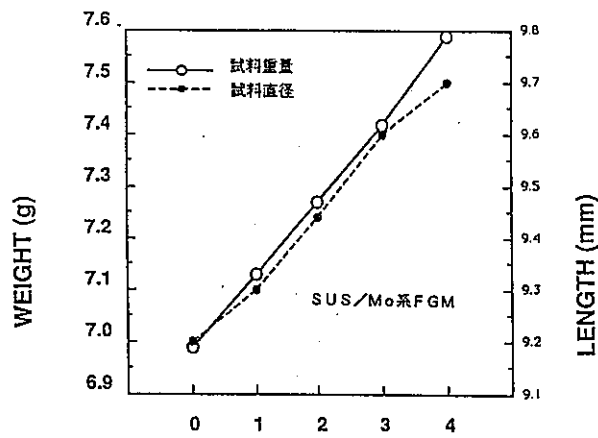
《試作材断面》



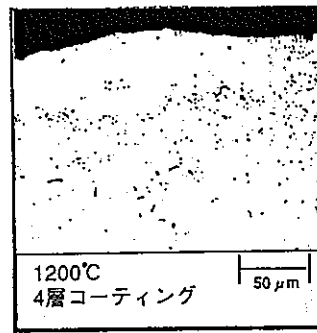
スラリー塗布の方法



スラリー塗布法に基づく
傾斜機能材料の合成プロセス

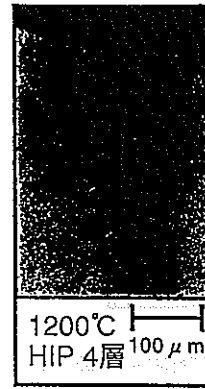


4層傾斜材における
スラリー塗布と重量変化

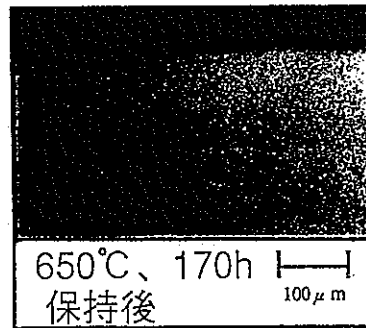


×300

SUS/Mo系FGM



SUS/Ti系FGM



SUS/Ti系FGM

1200°C HIP 4層傾斜材の断面組織写真

《まとめ(FGMの試作)》

- ・肉厚方向に組成勾配を有する円筒状FGMを試作するには粉末充填法では困難である。
- ・MA/HIP法ではカプセル除去時に層境界に亀裂が入り、健全なFGMを試作することができなかった。
- ・MA/放電プラズマ焼結法を適用することにより、円盤状小型FGM (PSZ/SUS)の試作に成功した。
- ・多重焼結処理を施すことにより、 Al_2O_3 /SUS316系小型円盤状FGMの試作が可能となった。
- ・熱膨張差の小さな金属とセラミックスを選択する方が試作の観点から有利であることがわかった。
- ・スラリーディッピング法が管状FGMの試作法として見込みがあることが明らかとなった。

耐熱合金に関する研究

1994年 12月9日

大洗工学センター
基盤技術開発部・先進技術開発室

目次

1. 目的
2. 研究実施内容
 2. 1 d 電子合金理論の
適用性の検討
 2. 2 熱的相安定性
 2. 3 機械的性質
 2. 4 腐食特性
 2. 5 溶接性
 2. 6 総合評価および
第1次選定
3. 今後の検討課題

研究目的

高温液体金属利用のフロンティア領域の開拓のため、最高1200℃の高温Liに耐える耐熱合金の創製に関する研究を行う。

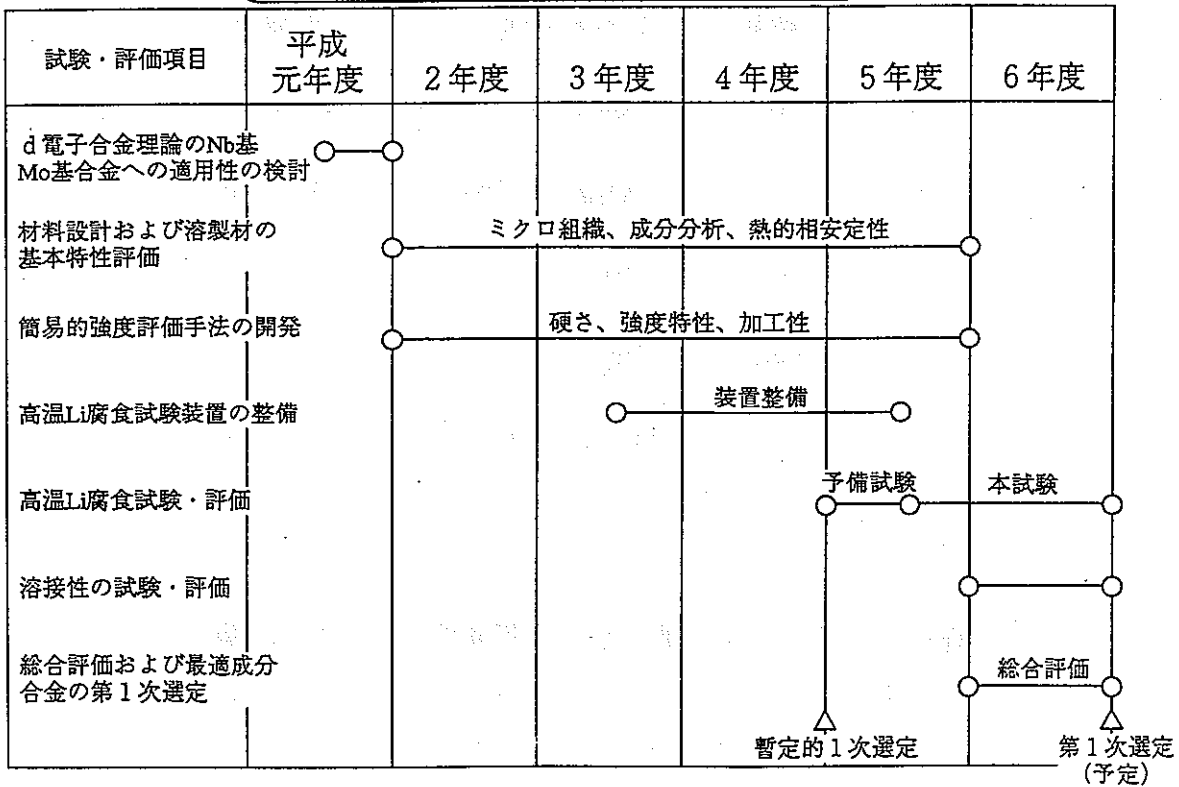
要求性能

- (1) 最高1200℃
- (2) Liに対する耐食性
- (3) 金属組織学的相安定性
- (4) 耐熱性・高温強度
- (5) 高比強度
- (6) 溶接性・加工性
- (7) 耐中性子照射特性

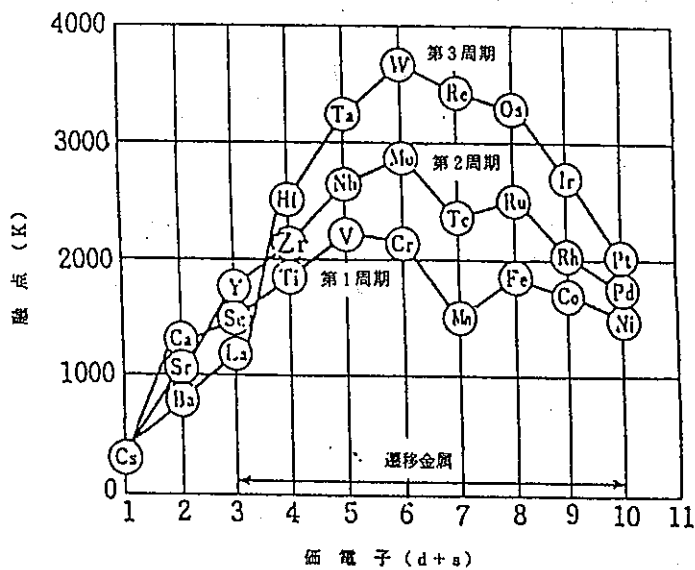
効果予測

- (1) 高温液体金属技術のフロンティア領域を開拓できる。
- (2) 耐熱合金の研究開発に新たな展開が期待でき、学術的・科学的効果と他産業分野への反映が可能となる。
- (3) 核燃料サイクル分野を含めプロジェクトで必要となる耐熱合金に対するニーズに適応できる。

研究開発スケジュール（実績）



Nb基、Mo基合金の選択理由



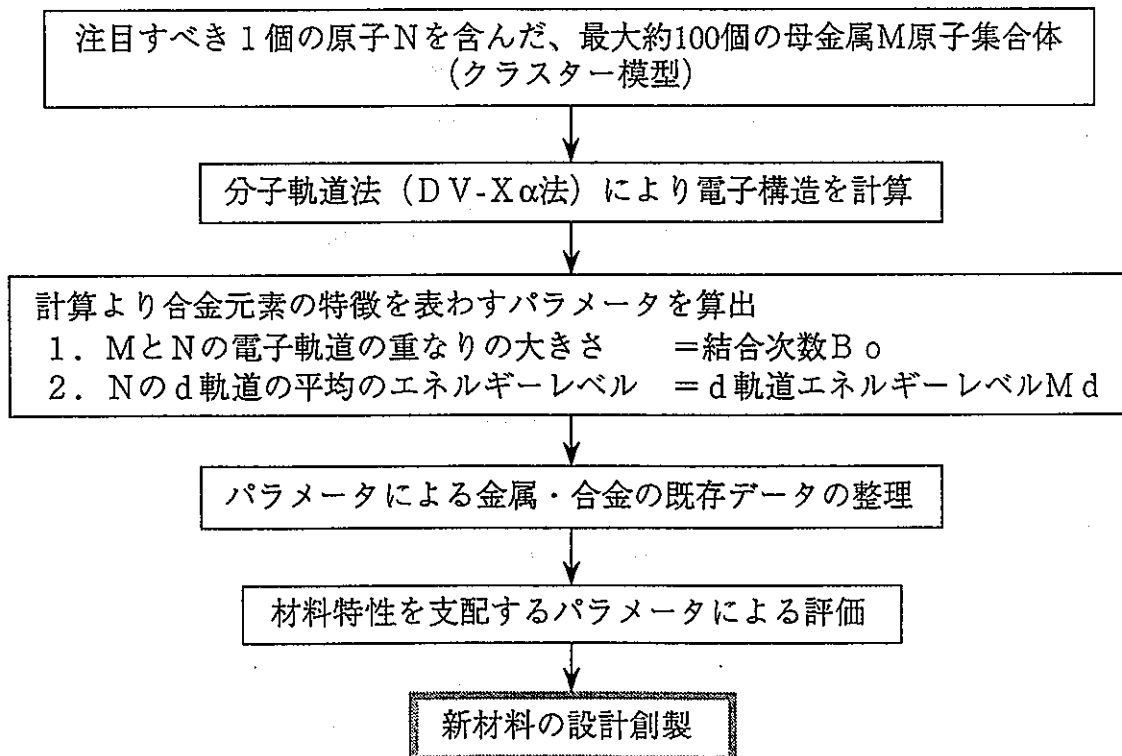
1. 高融点金属
2. 再結晶温度
(融点(K)/2) vs. 最高温度(1200°C)
3. Ta, Wに比べ低比重

合金主成分または合金元素の放射性核種、生成反応と半減期

	核種	主な生成反応	半減期
Nb	94	$^{93}\text{Nb}(n, \gamma) ^{94}\text{Nb}$	$2.03 \times 10^4 \text{y}$
Mo	93	$^{92}\text{Mo}(n, \gamma) ^{93}\text{Mo}$	$3.5 \times 10^3 \text{y}$
W	185	$^{184}\text{W}(n, \gamma) ^{185}\text{W}$	1.67m
Re	186m	$^{185}\text{Re}(n, \gamma) ^{186\text{m}}\text{Re}$	$2.0 \times 10^5 \text{y}$
Zr	93	$^{92}\text{Zr}(n, \gamma) ^{93}\text{Zr}$	$1.53 \times 10^6 \text{y}$

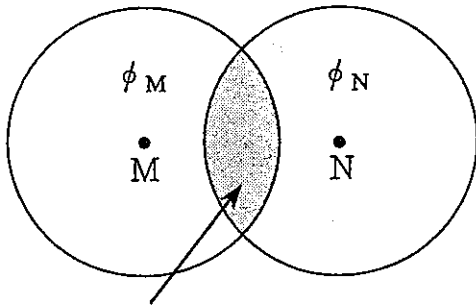
既存のステンレス鋼に比べ、照射特性としては厳しくなると考えられる。しかしながら、 1200°C という高温に耐えられる材料としてはNb基およびMo基合金が最適といえる。

d 電子合金理論による材料設計



d 電子合金理論により得られるパラメータ

結合次数 B_o

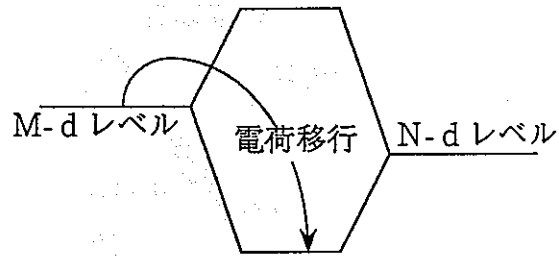


重なり積分 = $\int \phi_M \phi_N d v$

B_o : 結合次数 : 共有結合の強さ

$B_o = 2 C_M C_N \int \phi_M \phi_N d v$

d 軌道エネルギーレベル M_d



M_d :合金元素の d 軌道エネルギーレベル

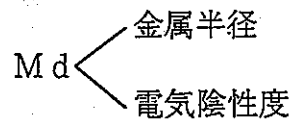


Table Nb合金の M_d および B_o 値

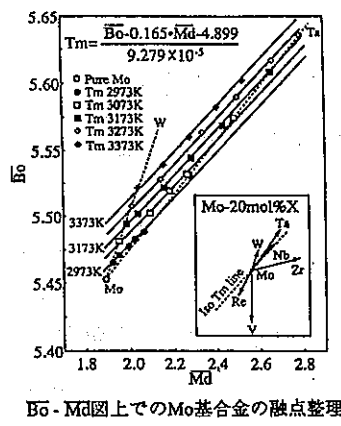
	B_o	M_d	
3d	Ti	5.470	3.017
	V	5.481	2.319
	Cr	5.463	1.826
	Mn	5.319	1.287
	Fe	5.193	1.262
	Co	5.012	1.182
	Ni	4.901	1.015
	Cu	4.709	0.477
4d	Y	5.761	4.229
	Zr	5.828	3.666
	Nb	5.867	2.999
	Mo	5.825	2.376
	Tc	5.659	1.744
	Ru	5.259	1.384
	Rh	5.130	1.366
	Pd	4.925	1.021
Ag	4.692	0.517	
5d	Hf	5.890	3.758
	Ta	5.930	3.139
	W	5.905	2.540
	Re	5.750	1.925
	Os	5.452	1.398
	Ir	5.250	1.431
	Pt	4.854	1.049
	Au	4.707	0.484

Table Mo合金の M_d および B_o 値

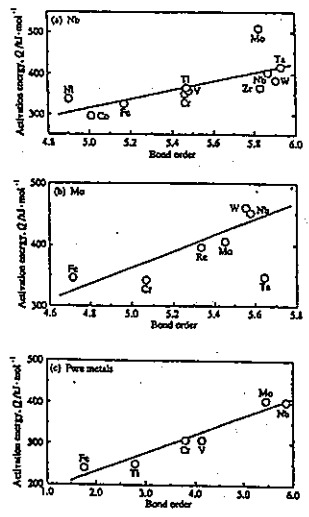
	B_o	M_d	
3d	Ti	5.238	2.799
	V	5.212	1.893
	Cr	5.068	1.187
	Mn	4.849	0.781
	Fe	4.716	0.691
	Co	4.614	0.667
	Ni	4.459	0.265
	Cu	4.248	-0.307
4d	Y	5.549	4.233
	Zr	5.511	3.457
	Nb	5.578	2.651
	Mo	5.453	1.890
	Tc	5.236	1.237
	Ru		
	Rh		
	Pd		
Ag			
5d	Hf	5.630	3.523
	Ta	5.642	2.819
	W	5.554	2.113
	Re	5.337	1.462
	Os		
	Ir		
	Pt		
	Au		

d 電子合金理論の適用性の検討

Nb 基およびMo 基合金への d 電子合金理論の適用性を検討した。



Bs-Md 図上での Mo 基合金の融点整理



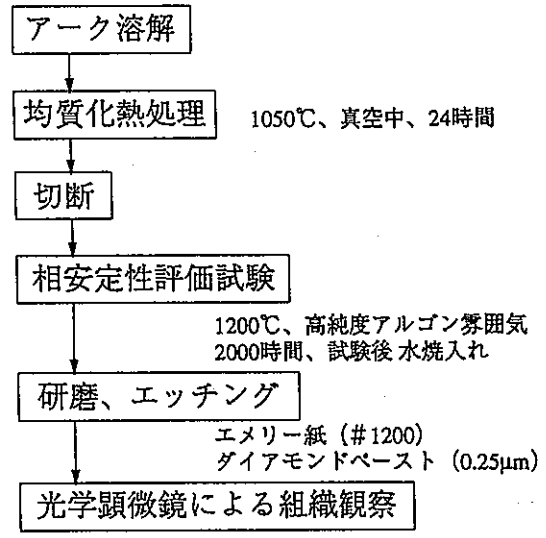
結合次数と拡散の活性化エネルギーの関係

2 元系状態図、3 元系合金の融点の整理および物理的特性や高温での合金の相安定性から、この合金系への d 電子合金理論の適用が十分に可能であると判断した。

熱的相安定

本研究で対象としている合金は、固溶強化型合金である。そのため、単相組織を確認することを目的とする。

試験方法



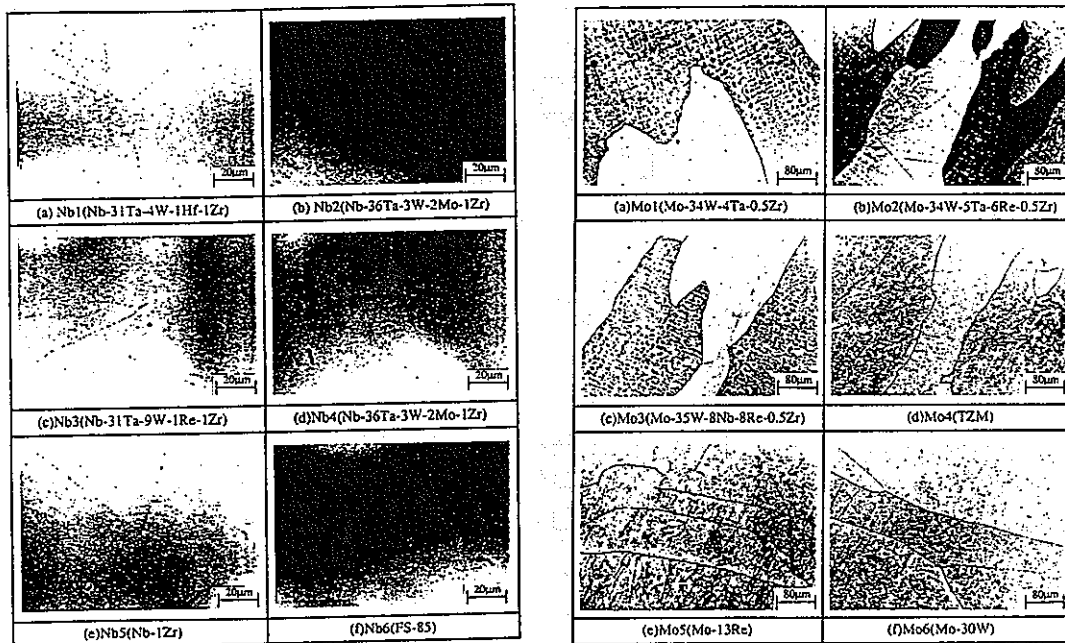
試作試料

Nb1	Nb-31Ta-4W-1Hf-1Zr	Mo1	Mo-34W-4Ta-0.5Zr
Nb2	Nb-36Ta-3W-2Re-1Zr	Mo2	Mo-34W-5Ta-8Re-0.5Zr
Nb3	Nb-31Ta-9W-1Re-1Zr	Mo3	Mo-35W-8Nb-8Re-0.5Zr
Nb4	Nb-36Ta-3W-2Mo-1Zr	Mo4	TZM(Mo-0.5Ti-0.1Zr)
Nb5	Nb-1Zr	Mo5	Mo-13Re
Nb6	FS-85(Nb-28Ta-11W-1Zr)	Mo6	Mo-30W

組織観察結果

Nb基合金

Mo基合金



Nb基およびMo基合金とも析出物は観察されず、良好な単相組織であった。

機械的性質

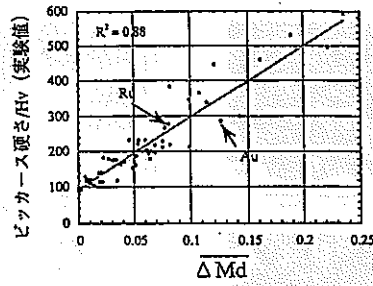
機械的性質の簡易的な予測方法を研究開発し、合金設計への適用性を検討する。

- (1) 硬さ および 引張強度
- (2) クリープ特性
- (3) 加工性 (3点曲げ試験)

硬さ試験

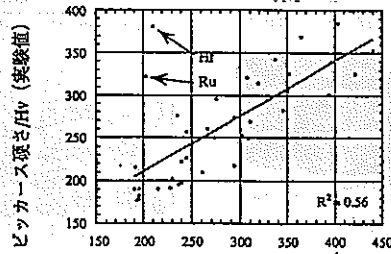
合金の硬さにより簡易的に強度予測を行う。

Nb 基合金



$$\overline{\Delta Md} = \sum |Md_i - Md_{Nb}| \cdot C_i$$

Mo 基合金



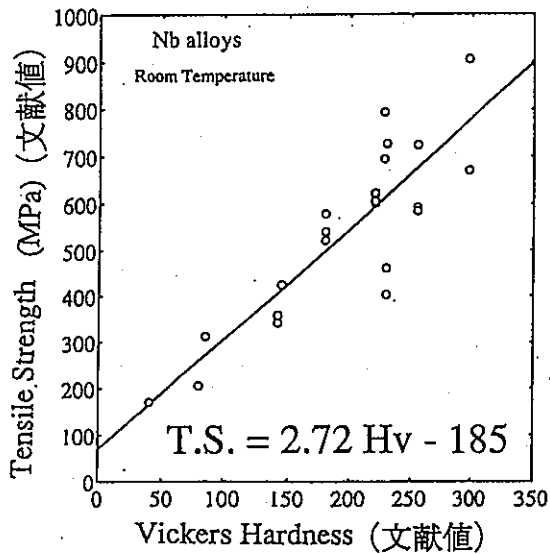
ビッカース硬さ/Hv (計算値)

$$Hv = -13.5 \sum (\Delta R_M \cdot C_M) + 54.9 \sum (\Delta E_M \cdot C_M) + 195.7$$

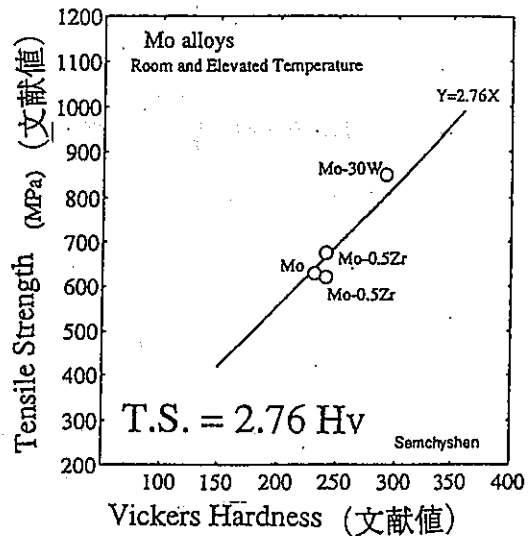
ΔE_M : Moと添加元素の弾性定数差

ΔR_M : Moと添加元素の原子半径差

硬さと引張強度との関係

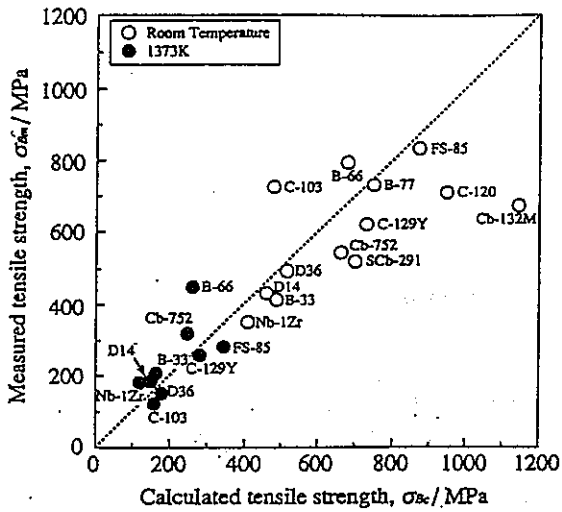


(a) Nb基合金

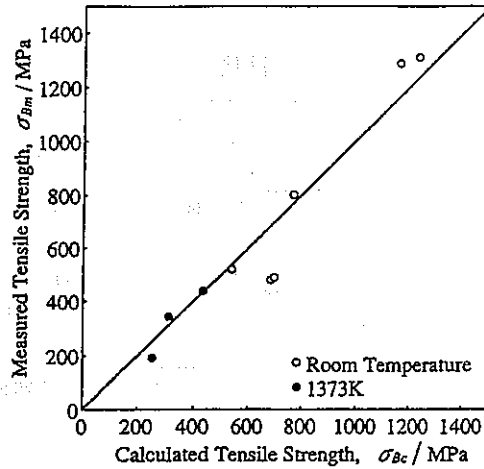


(b) Mo基合金

Nb基合金



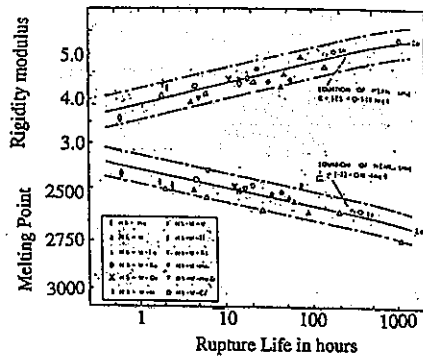
Mo基合金



常温および高温での引張強度の計算による予測が可能となり、合金の設計に有効に利用できる。

クリープ特性

クリープ強度 ←→ 融点 (T_m)



Nb基合金

Nb および合金元素の融点から組成平均により予測する

$$T_{m, \text{alloy}} (\text{K}) = \sum T_{m_i} C_i$$

T_{m_i} : i 元素の融点、 C_i : i 元素の原子%

Mo基合金

Bo - Md 図上で Mo 基合金の融点を予測する

$$T_m (\text{K}) = (\overline{Bo} - 0.165 \overline{Md} - 4.899) / 9.279 * 10^{-5}$$

$$\overline{Bo} = \sum Bo_i C_i, \quad \overline{Md} = \sum Md_i C_i$$

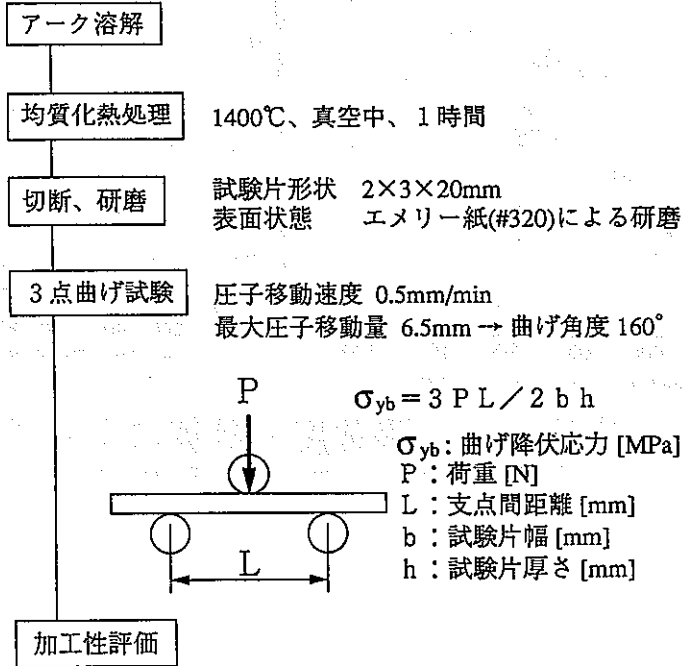
Bo_i = i 元素の Bo、 Md_i = i 元素の Md

これらの手法により、クリープ強度の優劣は推定できると考えられる。

加工性評価試験

3点曲げ試験を行い合金の曲がり角度より加工性を評価した。

試験方法



試料

【Nb基合金】

○2元系合金 (2.5~15at%)

	VA	VA	VA	VA	VIII A		
3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
5d	Hf	Ta	W	Re	Ir	Os	Pt

○試作合金 (at%)

Nb - 1~6W - (4~6V) - 1Zr

W: 高温強度、融点上昇

V: 耐食性

Zr: スキャベンジング効果

○比較合金 (at%)

Nb-1Zr

【Mo基合金】

○2元系合金 (5~20at%)

	VA	VA	VA	VA	VIII A		
3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
5d	Hf	Ta	W	Re	Ir	Os	Pt

○試作合金 (at%)

Mo - 5~20Re - (3~9W) - 0.5Zr

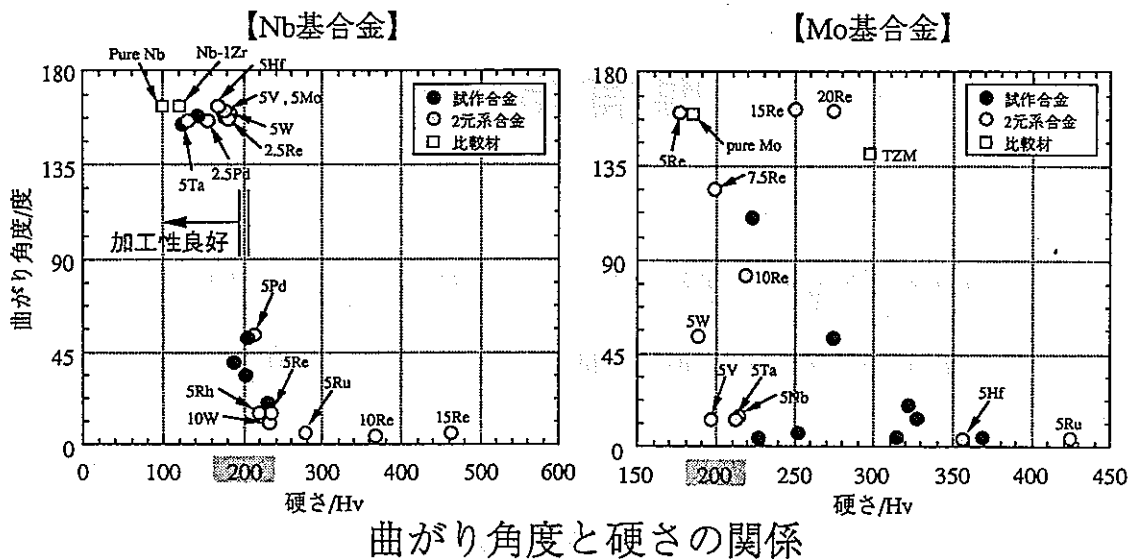
Re: 加工性

W: 高温強度、融点上昇

Zr: スキャベンジング効果

○比較合金 (at%)

TZM (Mo - 0.5Ti - 0.1Zr)



- Nb 基合金の曲げ角度は、一定の硬さ(200Hv)を境に著しく低下することが明らかになった。このことから、加工性の確保のためには硬さの上限を設定すれば良いといえる。
- Mo 基の試作合金は、曲げ角度が小さく十分な加工性があるとはいえない。そのため、さらに検討が必要である。

機械的特性：まとめ

常温および高温硬さと引張強度

合金組成から硬さの予測が可能になった。さらに、硬さと引張強度の相関から、引張強度についても合金組成から簡易的に予測ができることが明らかになった。

クリープ特性

Nb 基、Mo 基とも合金の融点を計算で予測することが可能になった。このことから、クリープ強度の優劣の予測は可能であることが明らかになった。

3点曲げ試験 (加工性)

Nb 基合金は、曲げ角度と硬さの間にしきい値があることがわかった。Mo 基の加工性については今後、検討が必要である。

総合評価

耐熱材料として必要な耐熱性の評価に関して必要な手法を得ることができた。しかし、加工性など製造性の面で検討課題が残っている。

腐食特性

耐熱合金の高温アルカリ金属中における腐食特性を試験評価することを目的とする。

- (1) Na腐食試験
- (2) 高温Li腐食試験
- (3) アルカリ金属の電子構造の計算

Na腐食試験

試験方法

試験片形状 10×10×2mm
 表面状態 エメリー紙(#1200)により研磨
 試験条件 650℃、1000時間
 酸素濃度 約1 ppm、流速 ~0m/s

試験片

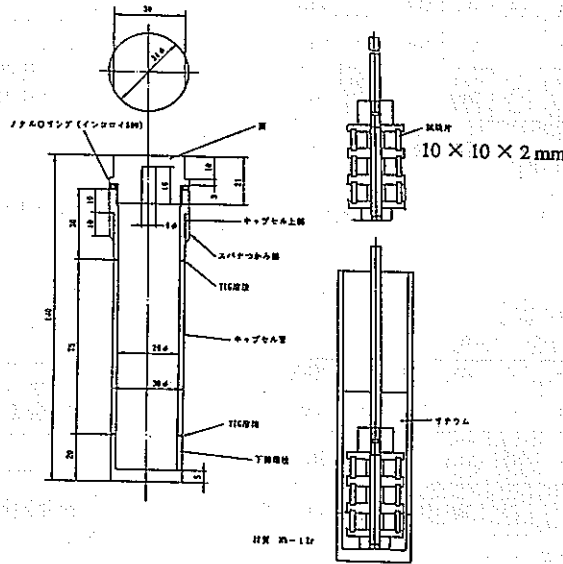
Nb-4W-4V-1Zr	Mo-10Re-3W-0.5Zr
Nb-4W-2Mo-4V-1Zr	Mo-15Re-3W-0.5Zr
Nb-6W-4V-1Zr	Mo-15Re-6W-0.5Zr
Nb-6W-6V-1Zr	Mo-20Re-6W-0.5Zr
Pure Nb	Mo-20Re-9W-0.5Zr
Nb-1Zr	TZM

合金名	温度 (°C)	質量変化量 (wt/cm ²)												
		-14	-12	-10	-8	-6	-4	-2	0	2				
Nb-4V-4V-1Zr	650													
Nb-4W-2Mo-4V-1Zr	650													
Nb-4V-4V-1Zr	650													
Nb-4V-4V-1Zr	650													
Nb-1Zr	650													
PURE Nb	650													
Mo-10Re-3W-0.5Zr	650													
Mo-15Re-3W-0.5Zr	650													
Mo-15Re-6W-0.5Zr	650													
Mo-20Re-6W-0.5Zr	650													
Mo-20Re-9W-0.5Zr	650													
TZM	650													

ニオブ基およびモリブデン基合金液体ナトリウム中浸漬試験結果

高温Li腐食試験

高温(1200℃)でのLi腐食試験装置を初めて導入、整備し高温腐食試験技術を確立した。



内側カプセルおよびホルダー
(材質: Nb-1Zr)

実験中は内側カプセルを外側カプセルに入れLiが漏洩しないように2重構造の容器になっている。さらに、高温加熱中はNb-1Zrの酸化防止のためアルゴン雰囲気中で保持されている。

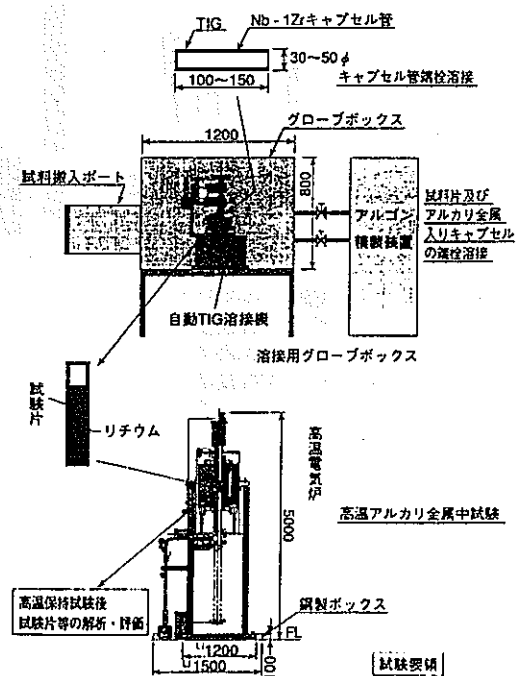
高温アルカリ金属試験装置 HIGH-TEMPERATURE ALKALI-METALS TEST APPARATUS

装置の概要

本装置は、液体金属利用技術のフロンティア領域である高温条件でのリチウム、カリウム等に耐える材料の開発及び試験に用いるものである。

装置は、溶接用グローブボックスと高温電気炉から構成されており、次の要領で試験を行う。

1. 試験項目
高温アルカリ金属中材料腐食試験
2. 試験方法
カプセル方式
3. カプセル溶接方法
自動TIG溶接
4. 腐食試験温度
最高 1200℃



試料

【Nb基合金】

○2元系合金 (5at%)

	VA	VA	VA	VIA	VIIA		
3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
4d	Zr	(Nb)	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
5d	Hf	Ta	W	Re	Ir	Os	Pt

○試作合金 (at%)

Nb-1~5W-1Zr

W: 高温強度

Zr: スキャベンジング効果

○比較合金 (at%)

Nb-1Zr

【Mo基合金】

○2元系合金 (5at%)

	VA	VA	VA	VIA	VIIA		
3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
4d	Zr	Nb	(Mo)	Tc	Ru	Rh	Pd
5d	Hf	Ta	W	Re	Ir	Os	Pt

○試作合金 (at%)

Mo-7.5~15Re-0.5Zr

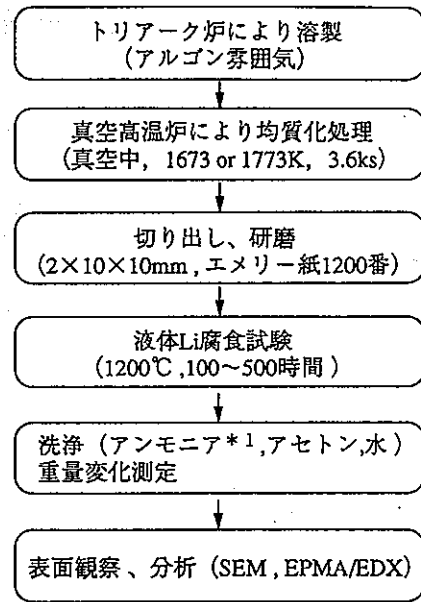
Re: 加工性

Zr: スキャベンジング効果

○比較合金 (at%)

TZM (Mo-1Ti-0.1Zr)

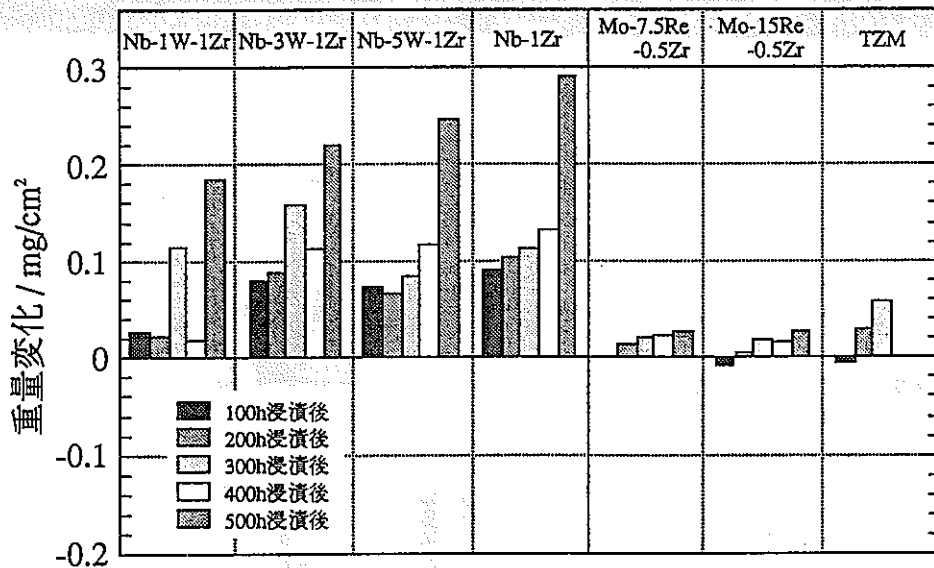
実験方法



*1 試料の水素脆化を防止するため水素が発生しないアンモニアによる残留Liの洗浄を行った。

【Nb基合金】

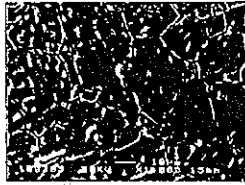
【Mo基合金】



試作合金の腐食時間と重量変化

【Nb基合金】

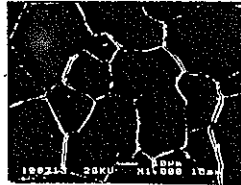
Nb-1Zr 100h浸漬後



表面の組成比 (at%)

	Nb	Zr
浸漬前	98.9	1.1
浸漬後	100.0	0

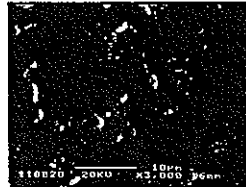
Nb-1Zr 500h浸漬後



表面の組成比 (at%)

	Nb	Zr
浸漬前	98.9	1.1
浸漬後	100.0	0

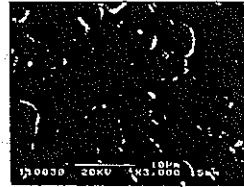
Nb-1W-1Zr 100h浸漬後



表面の組成比 (at%)

	Nb	W	Zr
浸漬前	98.0	0.9	1.1
浸漬後	99.1	0.8	0.1

Nb-5W-1Zr 100h浸漬後



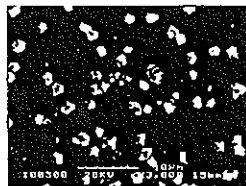
表面の組成比 (at%)

	Nb	W	Zr
浸漬前	93.7	5.2	1.2
浸漬後	95.3	4.7	0

Nb基試作合金の表面解析

【Mo基合金】

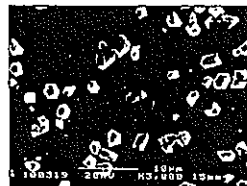
TZM 100h浸漬後



表面の組成比 (at%)

	Mo	Ti	Zr
浸漬前	96.3	1.1	2.6
浸漬後	96.5	0.9	2.6

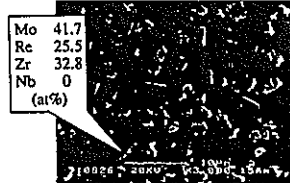
TZM 300h浸漬後



表面の組成比 (at%)

	Mo	Ti	Zr
浸漬前	96.3	1.1	2.6
浸漬後	95.3	1.2	3.5

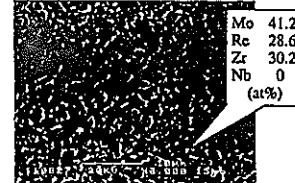
Mo-7.5Re-0.5Zr 100h浸漬後



表面の組成比 (at%)

	Mo	Re	Zr
浸漬前	88.8	7.7	3.5
浸漬後	90.1	5.3	4.6

Mo-15Re-0.5Zr 100h浸漬後



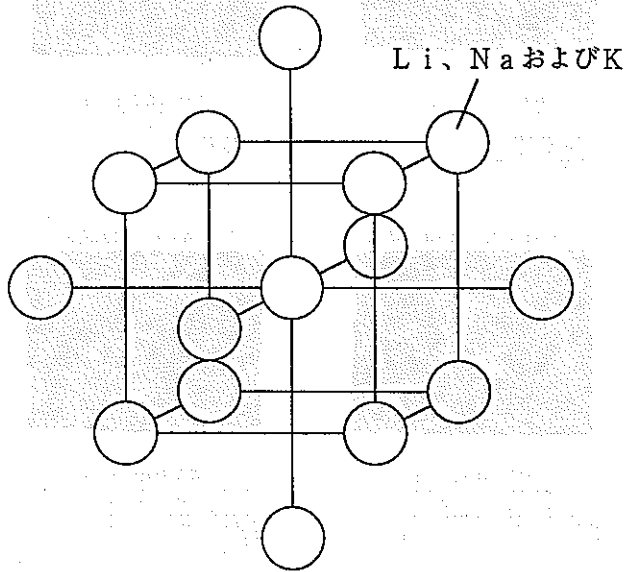
表面の組成比 (at%)

	Mo	Re	Zr
浸漬前	79.8	16.1	4.1
浸漬後	84.7	10.4	4.9

Mo基試作合金の表面解析

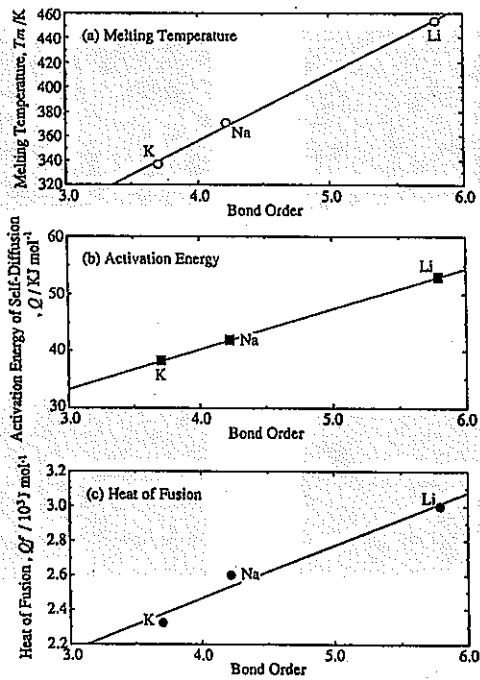
Li、NaおよびKの電子構造計算

アルカリ金属腐食に対する腐食挙動を理解する一つの手法として、Li、NaおよびKの電子状態を計算した。



15個の原子のクラスターを用いて電子構造を計算

結合次数と物理的特性



電子構造の計算から得られるパラメータを用いて、アルカリ金属の物理的特性がうまく整理できた。さらに、このことは腐食特性を理解し、予測する一つの手法になると考えられる。

腐食特性：まとめ

Na腐食試験

Mo基合金の耐食性は優れていることが明らかになった。

高温Li腐食試験

高温アルカリ腐食試験装置を初めて整備し、実験方法を確立した。

Nb基およびMo基合金とも、粒界腐食は観察されず良好な耐食性を示した。

電子構造の計算

Li, NaおよびKの電子構造の計算から得られるパラメータを用いて、アルカリ金属の物理的特性と相関づけることができた。このことから、電子構造の計算をアルカリ金属腐食の理解、予測へ適用できる可能性を得た。

溶接性試験

溶接性は構造材料として重要な設計因子の一つである。本試験は簡易的に溶接性を検討することを目的とする。

試験方法

試験片 形状 7.5×20×2mm

Nb - 1Zr

Pure Mo

Nb - 1W - 1Zr

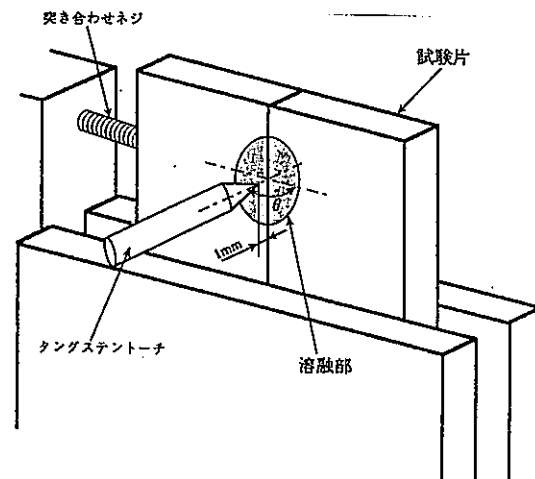
Mo - 15Re - 0.5Zr

Nb - 5W - 1Zr

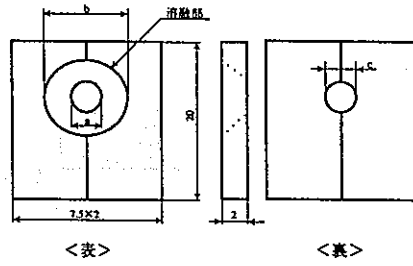
溶接方法：スポット溶接

パラメータ：溶接時間、電流値

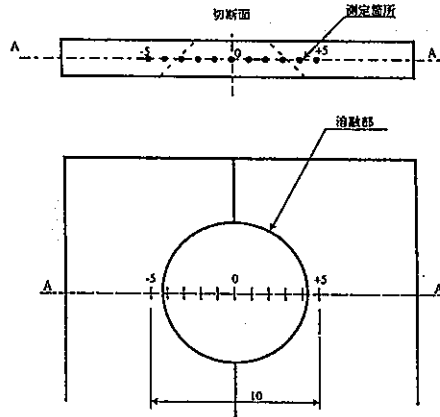
試験雰囲気：アルゴンガス雰囲気



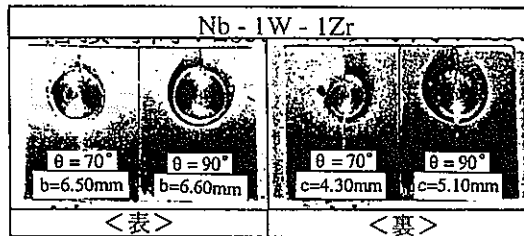
θ : 試験片に対するトーチの設置角



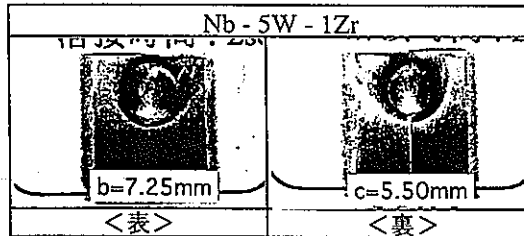
a: 試験片表面における溶融部直径 (Mo-15Re-0.5Zr合金のみ)
 b: 試験片表面における溶融部直径
 c: 試験片表面における溶融部直径
 溶融部形状の測定方法



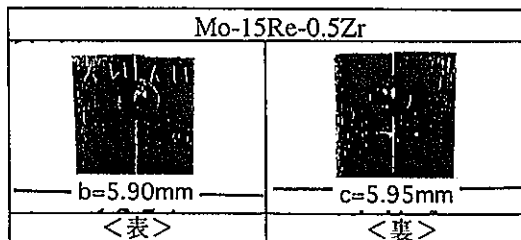
マイクロビッカース硬さ測定部



溶接条件 【150A, 2sec】

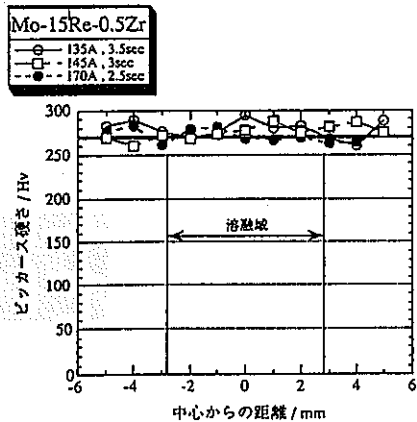
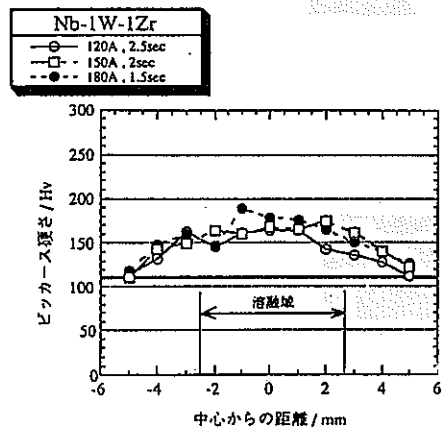
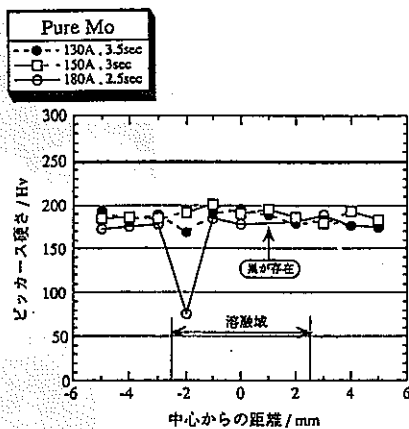
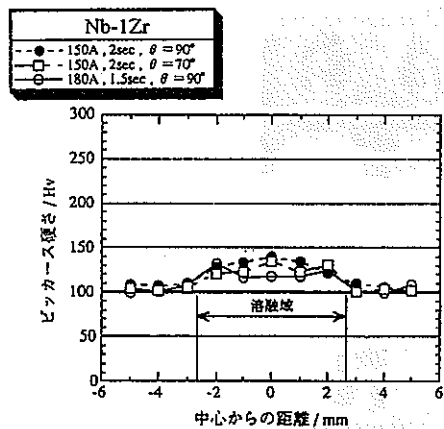
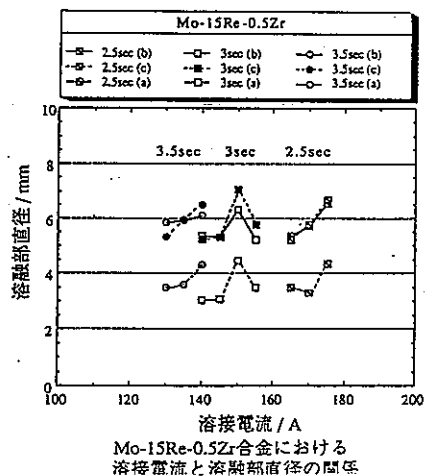
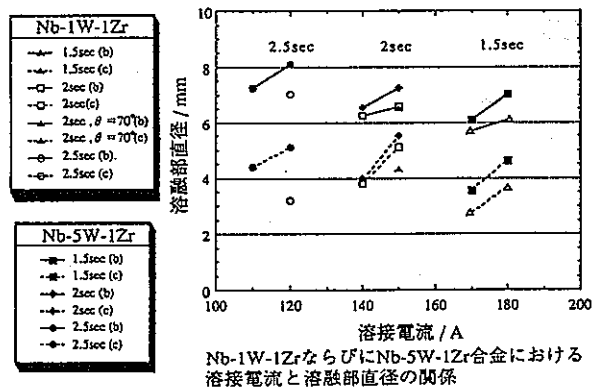
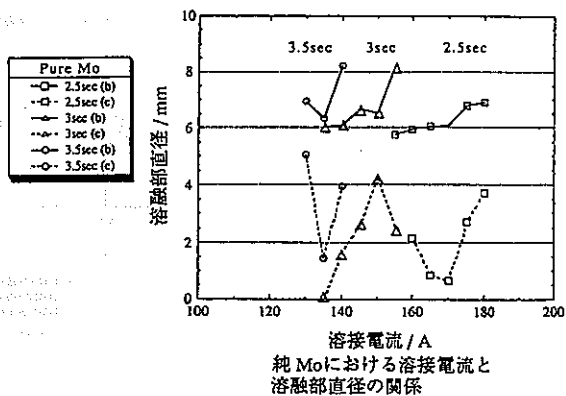
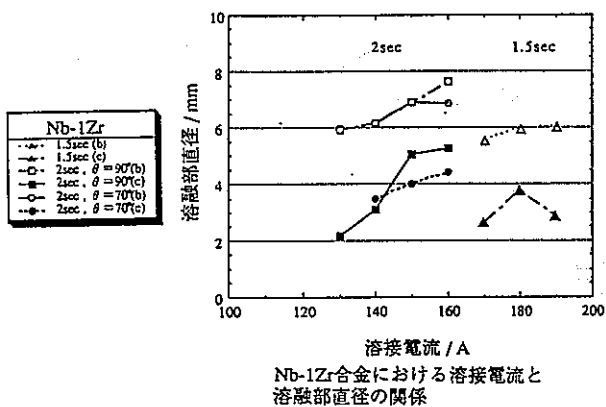


溶接条件 【150A, 2sec】



溶接条件 【135A, 3.5sec】

合金の接合状態

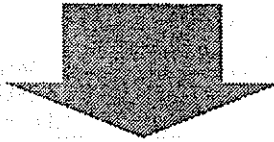


溶接性試験：まとめ

スポット溶接による、溶接性試験装置を整備した。

Nb基合金はW添加により溶融部の面積が増加し、溶接が行い易くなる傾向がみられた。しかし、熱影響部が比較合金(Nb-1Zr)に比べ広がった。

Mo基合金はRe添加により溶融部の面積が大幅に増加し、溶接が行い易くなる傾向がみられた。



Nb基およびMo基合金とも溶接できる可能性があることがわかった。

総合評価および最適成分合金の第1次選定

本研究により高温(1200℃)で使用する耐熱合金の簡易的な機械的強度の予測、耐食性および溶接性の評価が可能となった。これらの結果を用いて、諸特性を加味した合金設計を行い、今年度末に最適成分合金の第1次選定を行う予定である。

試作合金と実用合金の特性比較 (暫定)

【Nb基合金】

		融点 (°C)	高温強度 (MPa)	密度 (Mg/m ³)	高温 比強度 (Pa·m ³ /g)	加工性	液体Li 耐食性	溶接性
試作 合金	Nb-1W-1Zr	2453 △	141 △	8.66 ○	16.3 △	○	○	△
	Nb-3W-1Zr	2456 △	184 △	8.87 ○	20.7 △	○	○	△
	Nb-5W-1Zr	2459 △	227 △	9.09 ○	25.0 ○	○	○	△
実用 合金	FS-85 (Nb-28Ta-11W-1Zr)	2552 ○	360 ○	10.73 ×	33.5 ○	△	△	△
	Nb-1Zr	2452 △	120 ×	8.55 ○	14.0 ×	○	○	△

【Mo基合金】

		融点 (°C)	高温強度 (MPa)	密度 (Mg/m ³)	高温 比強度 (Pa·m ³ /g)	加工性	液体Li 耐食性	溶接性
試作合金	Mo-7.5Re-0.5Zr	2562 ○	315 ○	11.01 △	28.6 ○	×	○	△
	Mo-15Re-0.5Zr	2525 ○	355 ○	11.82 △	30.0 ○	△	○	△
実用合金	TZM	2568 ○	277 △	10.16 ○	27.2 △	△	○	△

○：良 △：可 ×：不可

今後の課題

- (1) 第1次選定合金のミルヒートを溶製し、機械的特性(引張強度、クリープ強度、破壊靱性等)の試験を行う必要がある。また、液体Li腐食試験で時間、温度をパラメータとして試験、評価を行う必要がある。さらに、構造材料として不可欠な溶接性、加工性等の試験、評価を行う必要がある。
- (2) 原子力材料として重要な中性子照射損傷評価を行う必要がある。
- (3) 設計合金の評価および解析・分析には高温強度試験装置、高性能マイクロ解析装置等の整備が不可欠である。

0064000

エンジニアリングセラミックスに関する研究

研究種別 学術研究
研究期間 平成6年度(1994年度) 10月1日～1995年度(1996年度) 9月30日

研究実施機関 東京大学工学部機械工学科

平成6年11月

先進技術開発室 館 義昭 加納 茂機
機器構造安全工学室 吉田 英一 平川 康

背景・効果・研究目標

セラミックスの長所を活用

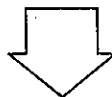


高速炉の高性能化

- 高い高温強度
- 優れた耐熱性
- 優れた低摩擦・耐摩耗性
- 低い熱膨張係数
- 低密度 等

適用例

- 熱しゃへい板(熱応力緩和)
⇒ 高温化
- 機器の接触摺動部材 等
⇒ 高信頼性化



従来の金属材料の限界を超える

研究目的

- セラミックスのナトリウム腐食挙動・機構を解明し、耐食性に優れた高速炉用新型セラミックスの創製のための試験評価を行う。
- 高温材料強度試験技術（引張・曲げ・破壊じん性）を確立する。
- 中性子照射試験に着手する。

セラミックス適用箇所（候補）

- 機器接触・摺動部材（燃料交換機、CRDM、IHX、ポンプ、配管支持部 等）
- 熱応力緩和材（サーマルライナ 等）
- サポート部材（配管コールドクランプ材、機器支持部遮熱材 等）
- 断熱部材
- 原子炉容器とガードベッセルとの間の詰物
- 各種炉内構造部材
- 燃料サイクル施設への反映
(セラミックス製MOX焼結皿、転換施設脱硝皿、TRU燃料用マトリックス 等)

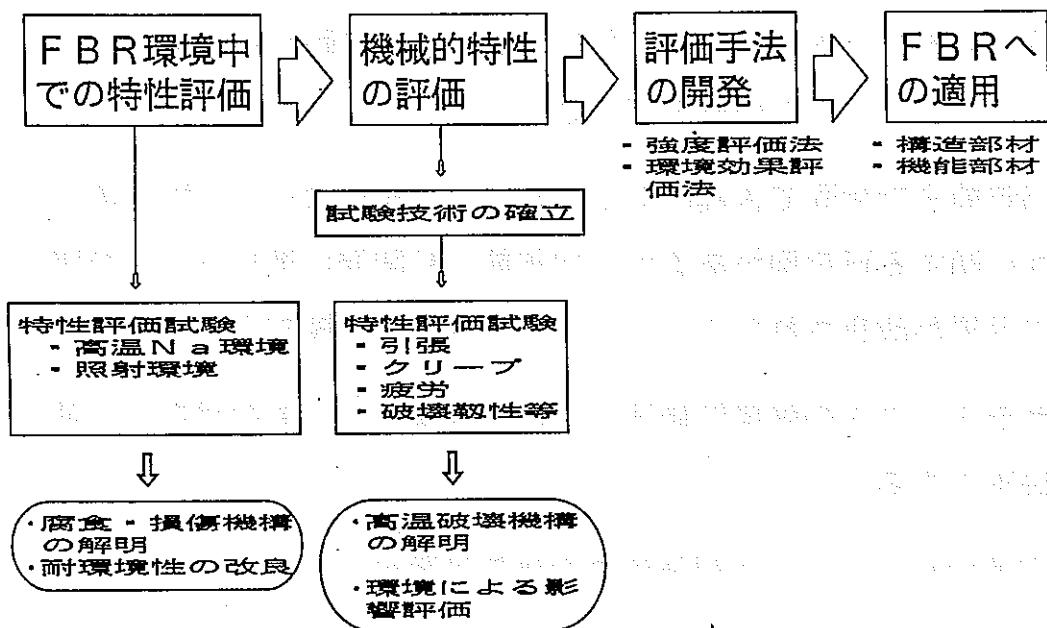
国内外の現状レベル

- (1)国内ではNa漏洩時対策としてのセラミックスライナーの開発実績があるが、本研究のような長時間の使用に耐える構造部材としてのセラミックスの研究例はない。
- (2)15年前まで米国で古典的なセラミックスを対象にしたNaとの共存性に関する研究例があるが、10年前より開発が進められ、飛躍的に品質が改良されたファインセラミックスに関する研究例はない
- (3)セラミックスの強度評価法については確立したものはなく、研究段階である。
- (4)高速中性子による照射損傷の評価例は数少ない。

効果予測

- (1)新型セラミックスの創製研究を通じ、学術的・科学的効果及び他産業分野への反映が期待できる。
- (2)高速炉の高温化・耐放射線化・高機能化・高信頼化等の高性能化が期待できる。
- (3)高温化による高熱効率化により、高速炉の経済性の向上が期待できる。

研究開発の流れ



研究工程

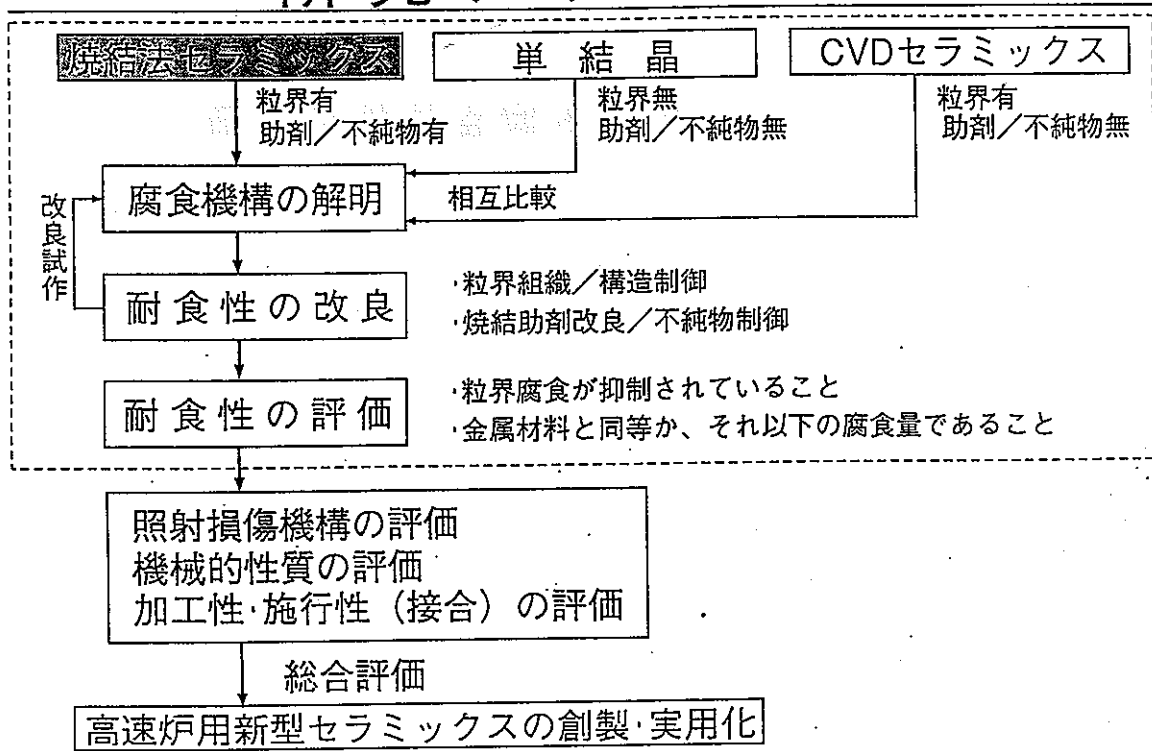
項目	元年度	2年度	3年度	4年度	5年度
Na腐食の挙動・機構の検討	素材製作 市販材 Na中腐食試験 1000h 4000h		新型材 1000h 4000h		新型材
既存セラミックスの改良方策の探索		解析・評価 I	II	III	IV
機械的強度評価試験技術の確立のための検討			強度試験機整備	試験技術確立	
中性子照射試験			準備	照射試験	

ナトリウムに対する腐食特性の評価

Tested ceramics

	Sintered		CVD	Single Crystal
	Existing	Advanced		
Engineering Ceramics	Al ₂ O ₃ ZrO ₂ Si ₃ N ₄ SiC Sialon AlN	Al ₂ O ₃ Si ₃ N ₄ SiC Sialon	SiC	Al ₂ O ₃ ZrO ₂ SiC
Additives	MgO Y ₂ O ₃ CaO			MgO
Others	MgAl ₂ O ₄ Y ₃ Al ₅ O ₁₂ TiC BN AlON		TiC BN	MgAl ₂ O ₄ Y ₃ Al ₅ O ₁₂ TiC

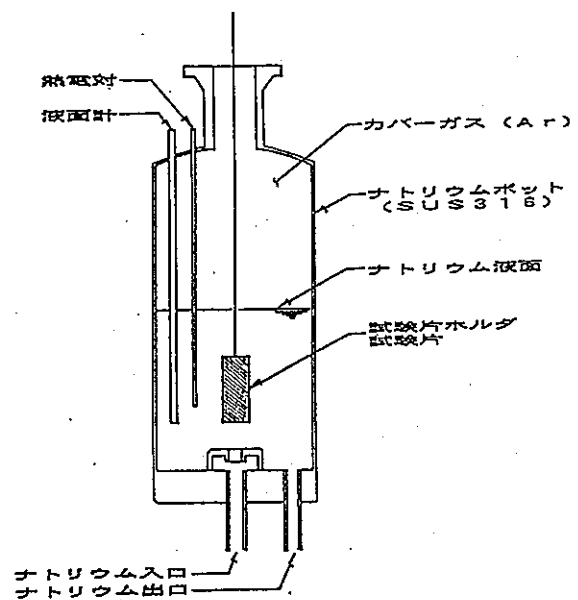
研究アプローチ



試験方法

試験条件

試験温度	: 550°C, 650°C
酸素濃度	: < 1 ppm
流速	: < 1 cm/sec
試験時間	: 1000時間 (最長4000時間)



Na腐食試験部の概略図

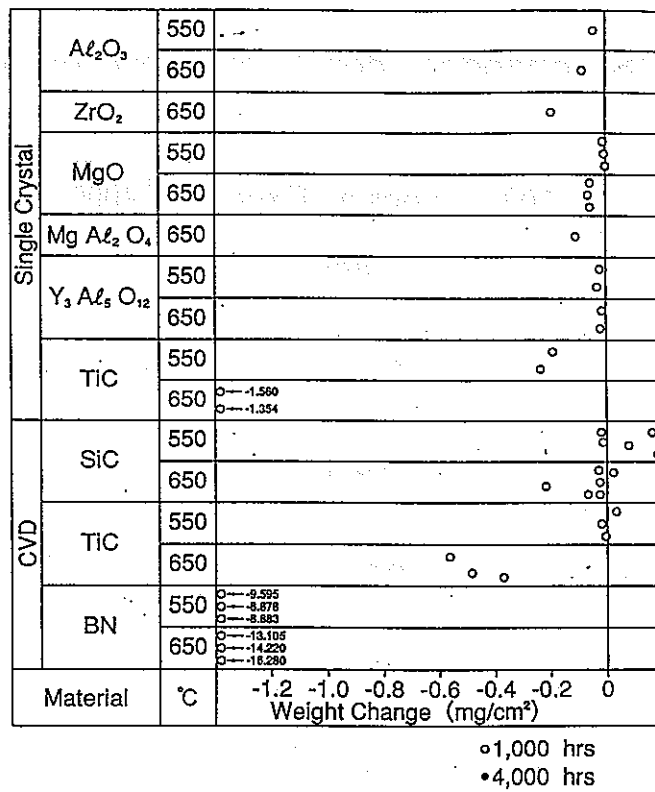


Fig.2 Weight change of single crystal and CVD ceramics after sodium corrosion test

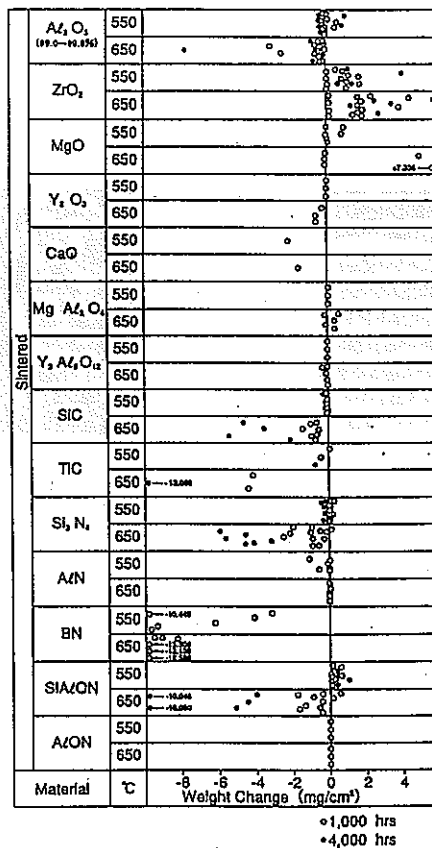
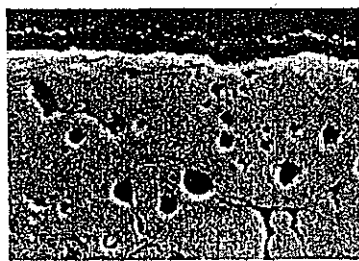


Fig.3 Weight change of sintered polycrystal ceramics after sodium corrosion test

Table 2 Color changed depth of sintered c

at 650°C (μm)

	1000h Sodium Exposed	4000h Sodium Exposed
Al_2O_3	Trace	200
ZrO_2	40	400
SiC	Trace	50
Si_3N_4	80	300
SiAlON	10	50



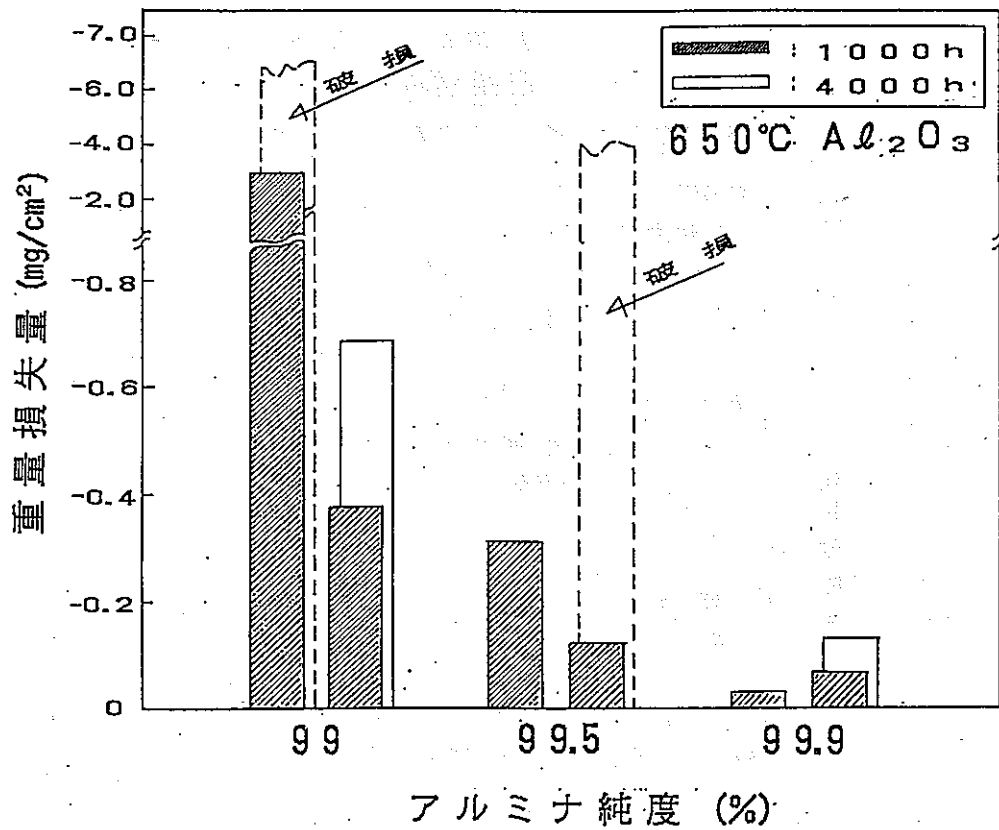
20 μm



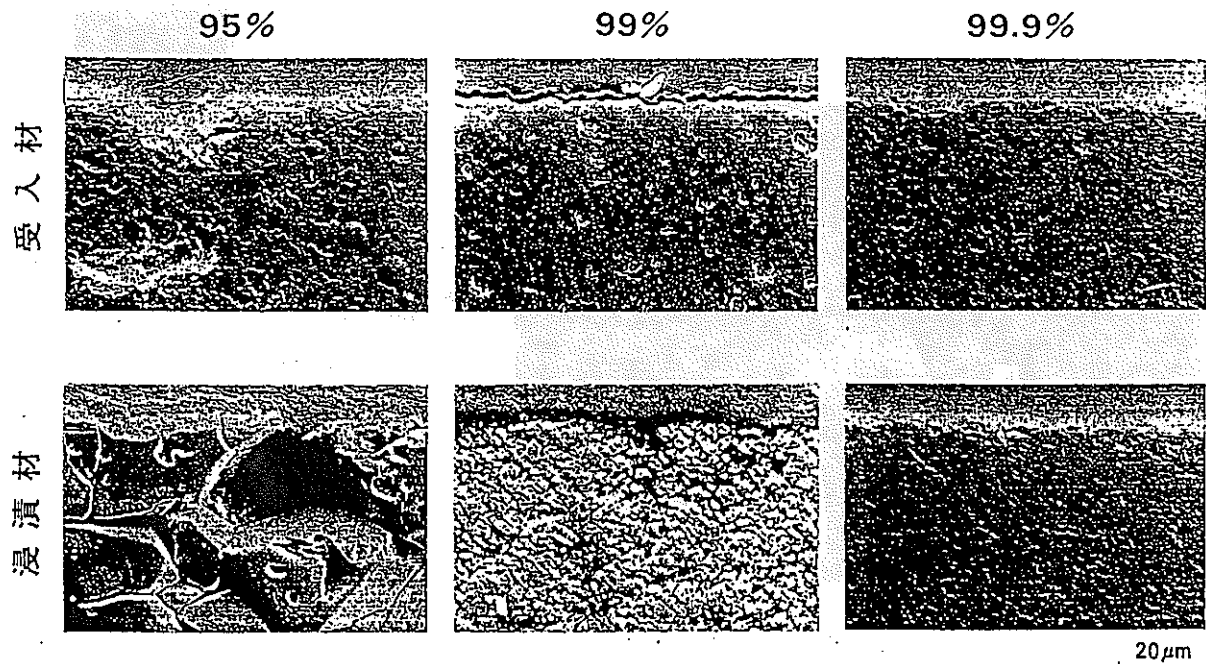
20 μm

(a) Micrograph of cross section (b) EPMA analysis on cross section (element : Na)

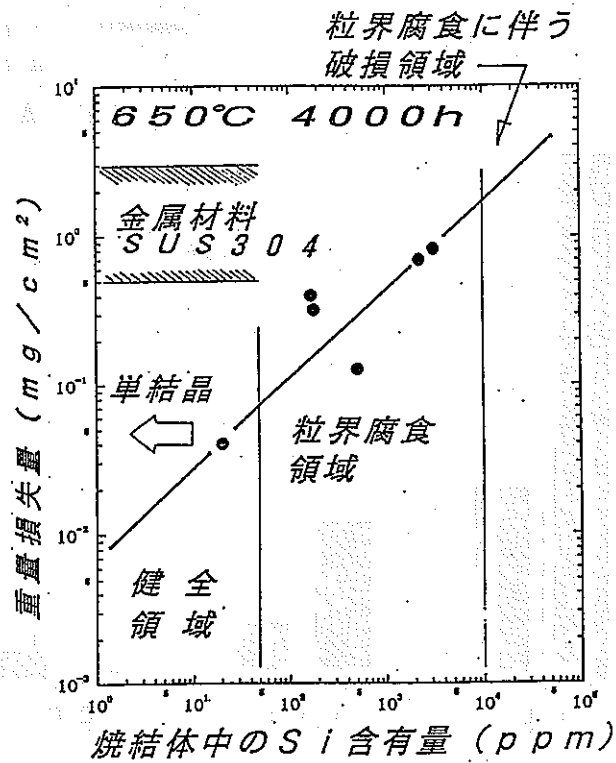
Fig. 3 Typical example on results of microanalysis for ZrO_2 after sodium exposure at 650°C for 1000 hours.



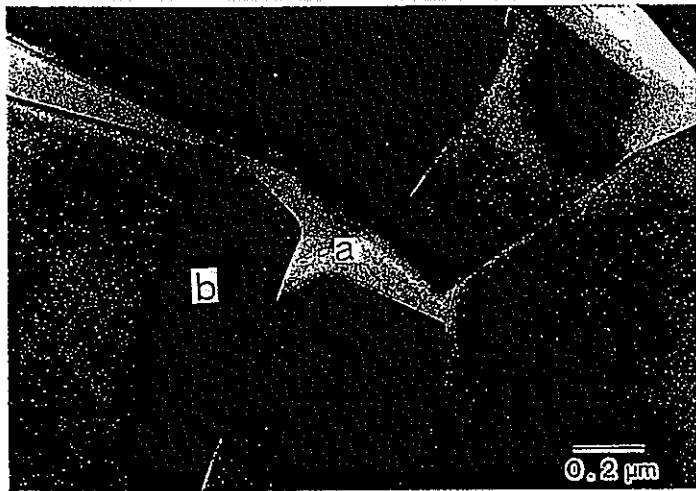
重量変化に及ぼすアルミナ純度の影響



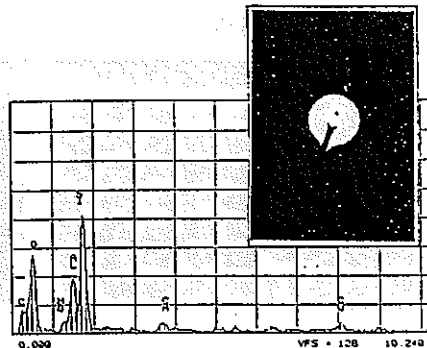
Al₂O₃のナトリウム浸漬後の断面SEM観察結果
(650°C, 1000h)



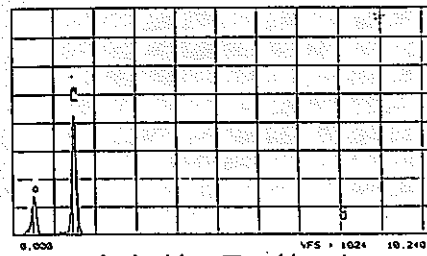
Al₂O₃ 中のSi量 (不純物) と
Na腐食量との関係



Al₂O₃ (95%, 受入れ材)

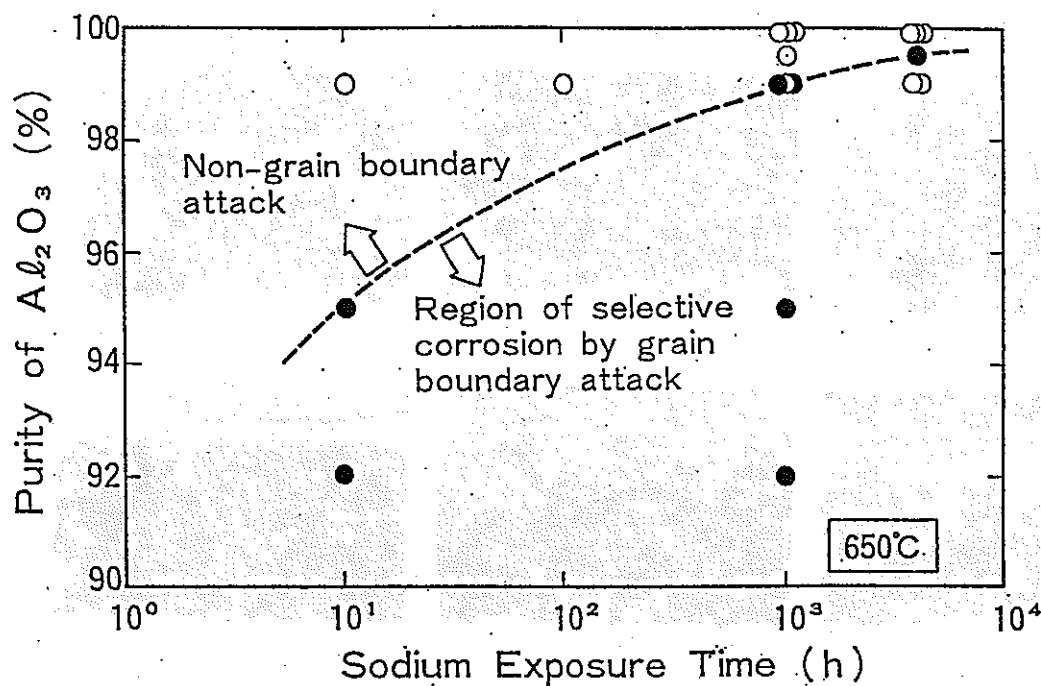


(a) 粒界相

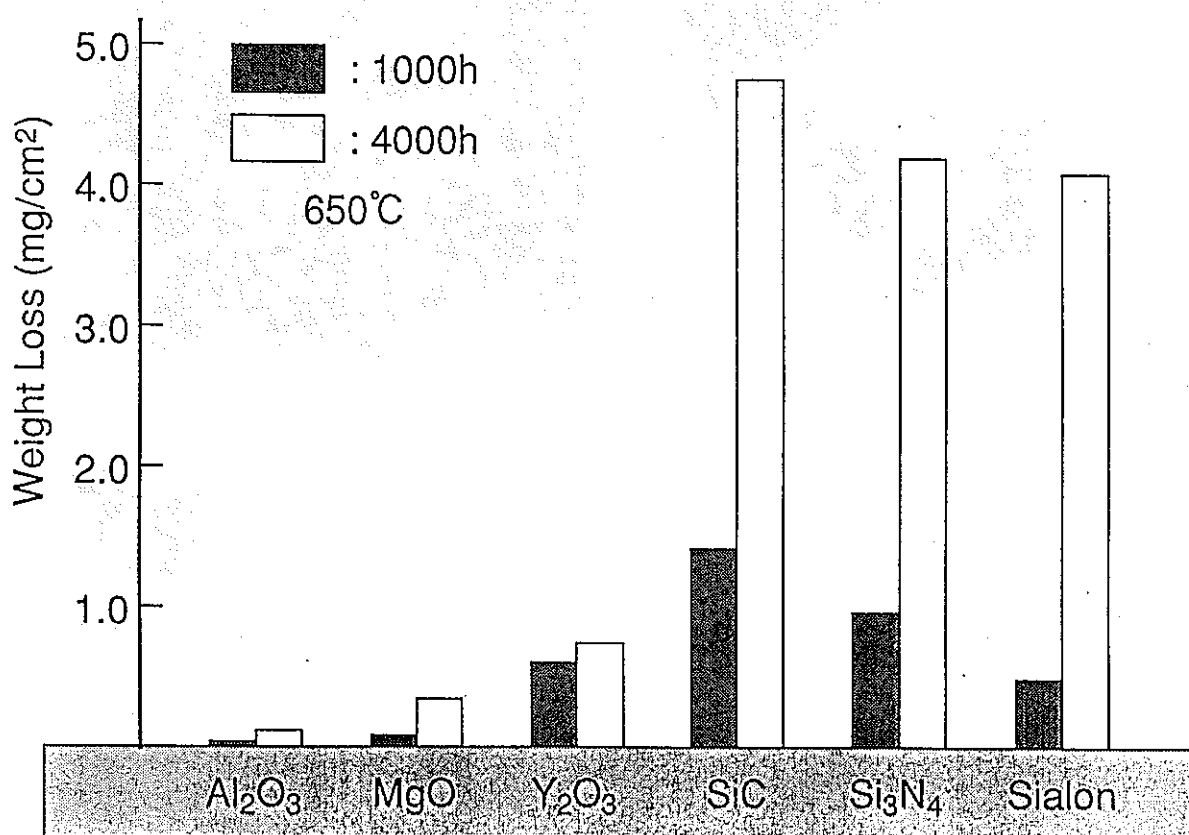


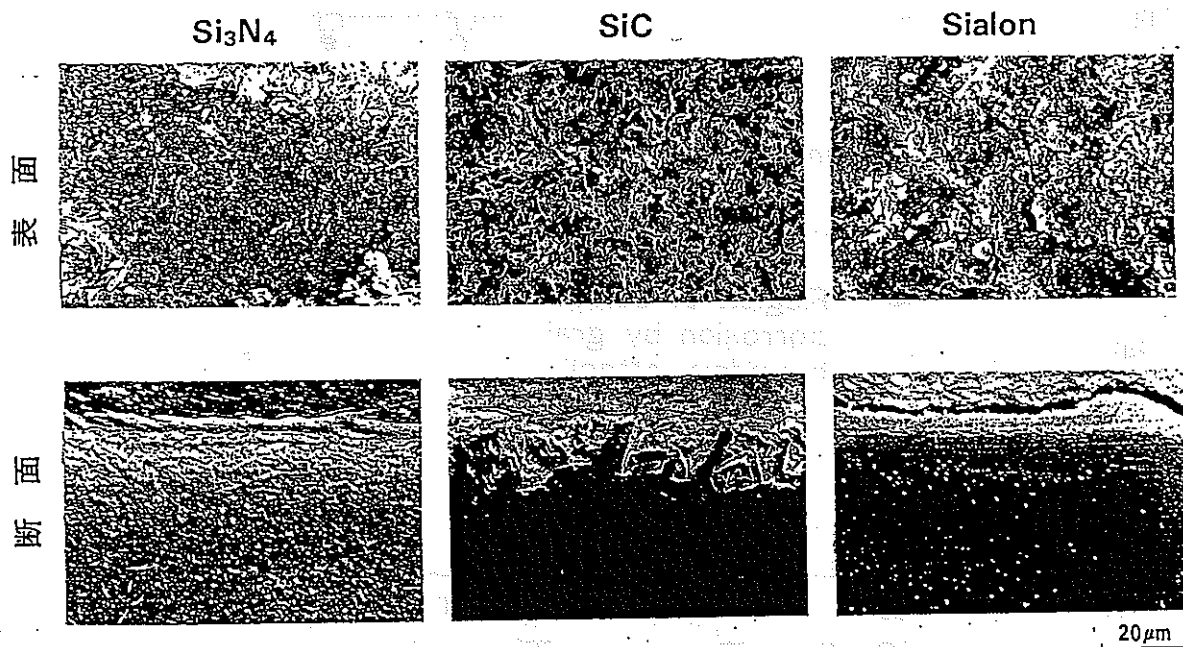
(b) 結晶粒内

Al₂O₃のTEM観察およびEDS分析結果

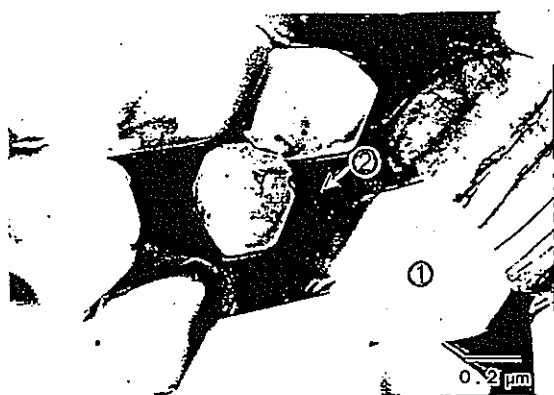


Effect of purity on sodium compatibility of Al₂O₃

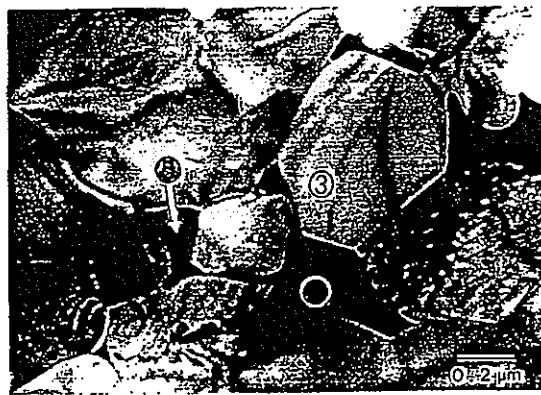




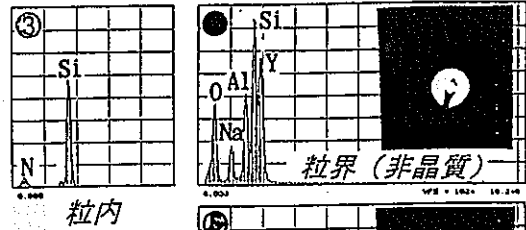
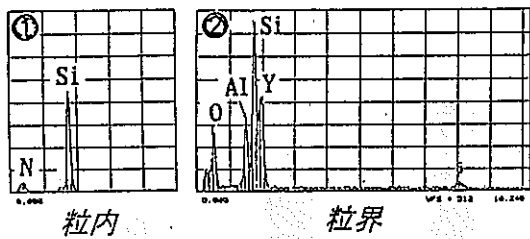
Si_3N_4 , SiC, Sialonの浸漬後のSEM観察結果
(650°C, 1000h)



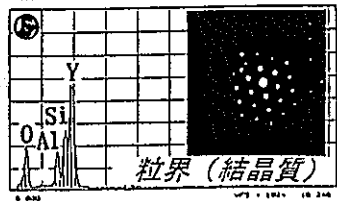
腐食試験前



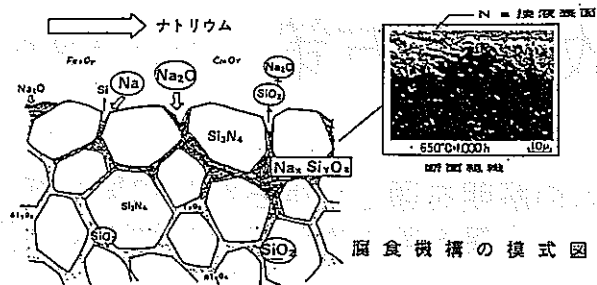
腐食試験後 650°C 1 ppm



Si_3N_4 のTEM観察とEDS分析結果



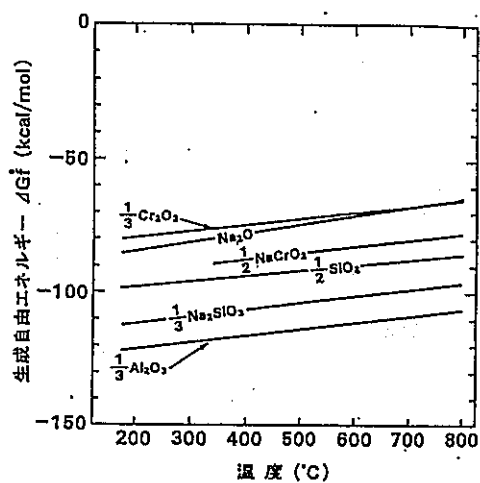
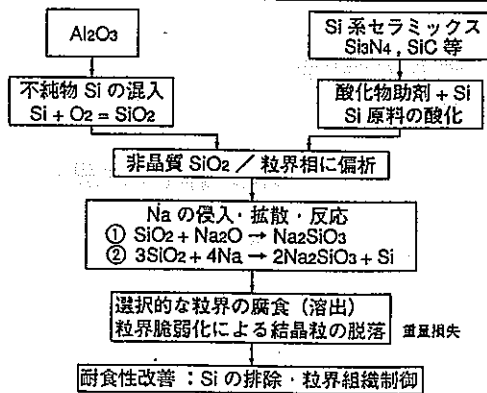
Si系・Al系等の例



Si系 $Si + Na_2O \rightarrow Na_2SiO_3$

アルミナ 低純度アルミナ \Rightarrow 原料含有 SiO_2 等 $\rightarrow Na_2O$ との反応

焼結セラミックスの腐食機構の検討



金属酸化物の生成自由エネルギー

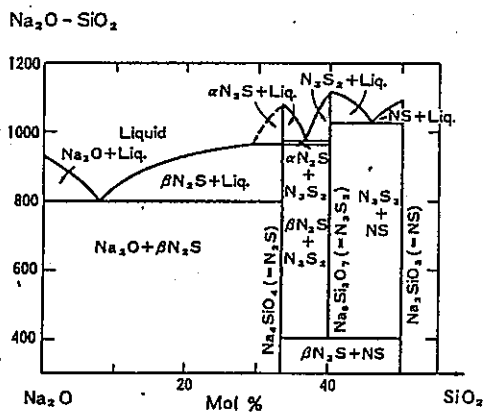


Fig. --System Na₂O-SiO₂.
Johannes Loeffler, Glastech. Ber., 42 (3) 92 (1969)

耐食性改善の方策 (第1次改良材の試作)

腐食メカニズムの解明を通じて得られた知見を基に、耐食性改善のため、以下の方策を第1次改良材の試作に適用した。

Al_2O_3 ⇒ 粒界部の不純物除去

Al_2O_3 → 4N (99.99 %) Al_2O_3 焼結体の製作

Si系 ⇒ 粒界相の制御

Si_3N_4 → 粒界相の結晶化

SiC → 助剤の変更 (AlN → Al_2O_3)

Sialon → 粒界相体積の低減

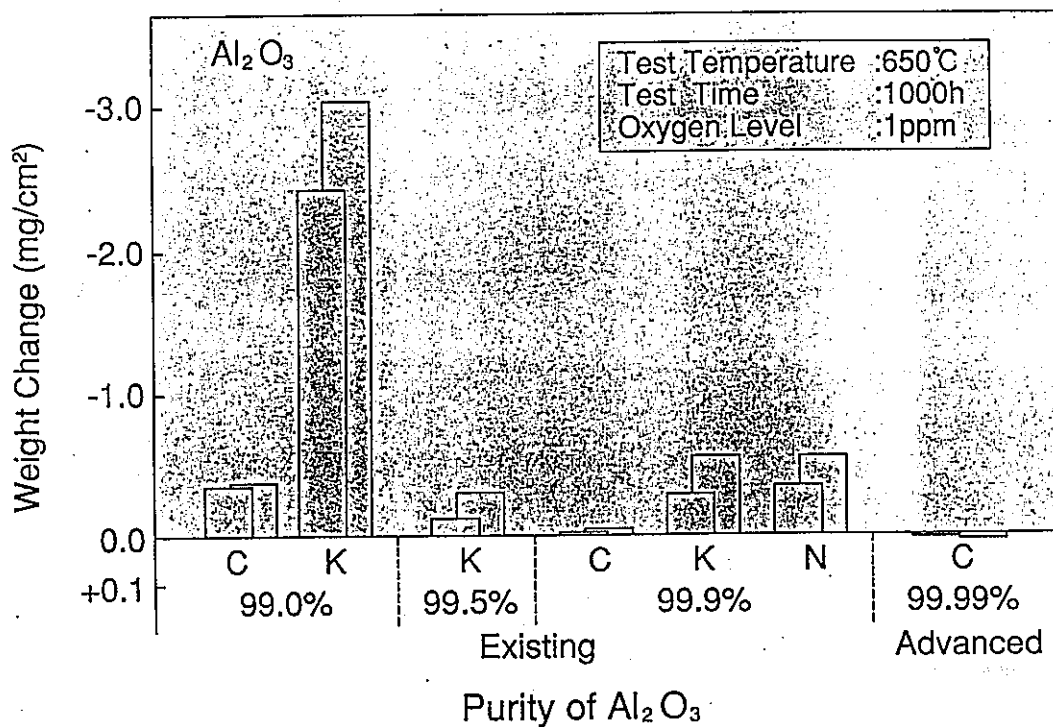


Fig.5 Effect of Al_2O_3 purity on weight change

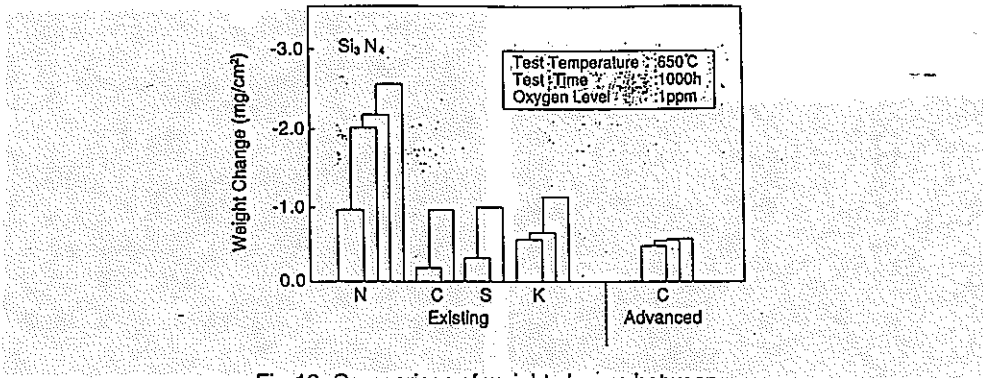
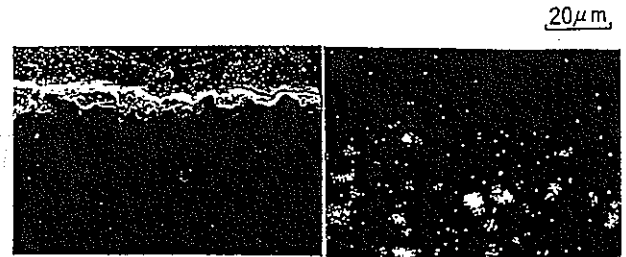
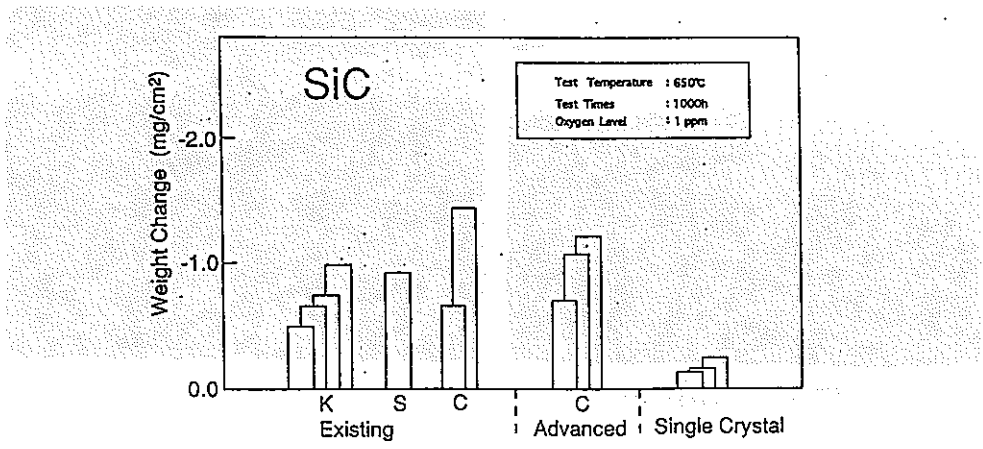
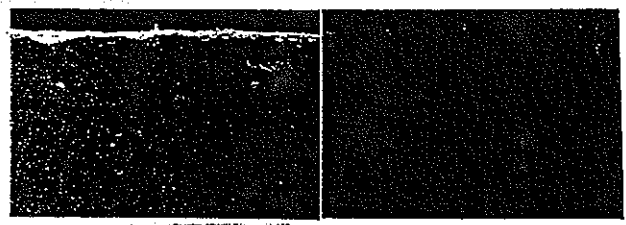


Fig.13 Comparison of weight change between existing and advanced Si₃N₄



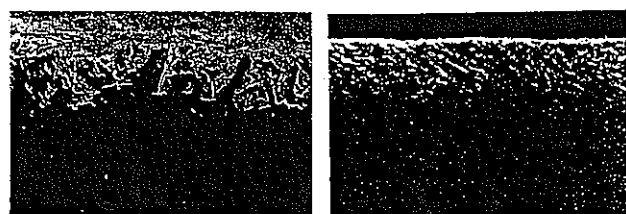
従来材 : 99.9% Al₂O₃
 Si = 0.07%

Na



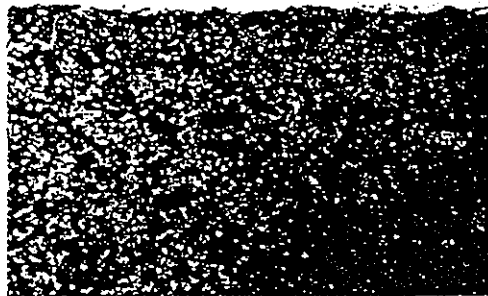
改良材 : 99.99% Al₂O₃
 Si ≦ 0.002%

Na



従来材 : SiC

改良材 : SiC



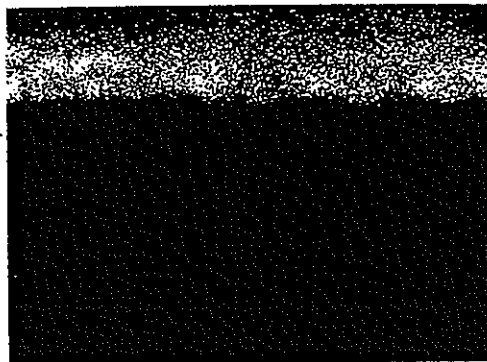
改良材 (Si₃N₄)



Na



改良材 (Sialon)



Na

第2次改良材の試作

Si系セラミックスの耐食性改善

新たな耐食性改善方策

○原料粉末時に混入、あるいは
焼結プロセス中に生成するSiO₂の
除去



第2次改良
セラミックス

Si₃N₄ : 粒界相結晶化・SiO₂低減材
ナノコンポジット材

SiC : SiC-B₄C材

SiC-Al₂O₃(脱SiO₂材)

Sialon : Sialon-Si₃N₄複合材(ゾルゲル合成)
結晶粒界低減・低Z値Sialon

○材料表面そのものの改良・改質



表面改質セラミックス
(予備検討)

イオン注入

イオンビームミキシング

(Mo, Fe)

研究成果のまとめ

- ① MgO , Y_2O_3 , $MgAl_2O_4$, $Y_3Al_5O_{12}$, AlN , $ALON$ は $550^\circ C$ および $650^\circ C \times 1000$ 時間のNa浸漬試験の結果、重量変化量が非常に小さく粒界腐食も認められず、優れた耐食性を有することを明らかにした。
- ② ZrO_2 はNa浸漬により、重量増加を示した。これは、 ZrO_2 内部へのNaの侵入とNaと ZrO_2 の複合酸化物である Na_2ZrO_3 の表面への沈着によるものであることを明らかにした。
- ③ 一般にセラミックスのNaによる腐食は、粒界腐食が支配的であり、Naと粒界成分であるSi-O化合物との交換反応（ Na_2SiO_3 の生成）によることを明らかにした。
- ④ Al_2O_3 の重量変化量には純度の影響があり、95%以下の Al_2O_3 はNa中に溶解し、99.0~99.9%の Al_2O_3 は純度が良いものほど重量減少量は小さかった。また、99.99% Al_2O_3 では粒界腐食が抑えられ、優れた耐食性を有し、高速炉Na環境への適用の見通しを得た。
- ⑤ Si系セラミックスのNaに対する耐食性改善のためには、粒界の組織・構造制御（結晶化、体積低減）が効果的であることが明らかになるとともに、粒界相中のSi-O化合物そのものの除去、低減が必要であることを明らかにした。

第II期研究計画 (6年度から10年度)

研究課題：更なる耐食性の改善
高温強度特性評価
中性子照射特性評価
接合技術開発
プラントへの適用性評価

第I期計画	第II期計画				
元年度～5年度	6年度	7年度	8年度	9年度	10年度
従来材の耐食性評価, 耐食性改善方案の探索	改良方案の抽出	改良方案の絞り込み		改良方案確立	複合環境での適用性評価
	新型材の試作, 耐食性評価	新型材の試作, Na中試験	耐食性評価		
強度試験法確立	短時間強度評価		クリープ強度評価		
	中性子照射試験			中性子照射損傷解析評価	
				接合法開発予備試験	接合法開発試験
	接合法探索・選定・熱応力解析 △中間評価			腐食・破壊・損傷機構 検討	

平成6年11月21日

高性能放射線遮蔽材に関する研究



動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

燃料材料開発部 燃料材料技術開発室 井上賢紀
基盤技術開発部 先進技術開発室 加納茂機

<目的>

(1) 金属水素化物の開発：高速炉炉内遮蔽体への適用

●基礎調査

候補金属系の選定、物性値取得、海外実績調査

●水素バリアー材の開発

収納材料表面に水素透過抑制機能を付与

金属水素化物原料粉末に水素透過抑制機能を付与

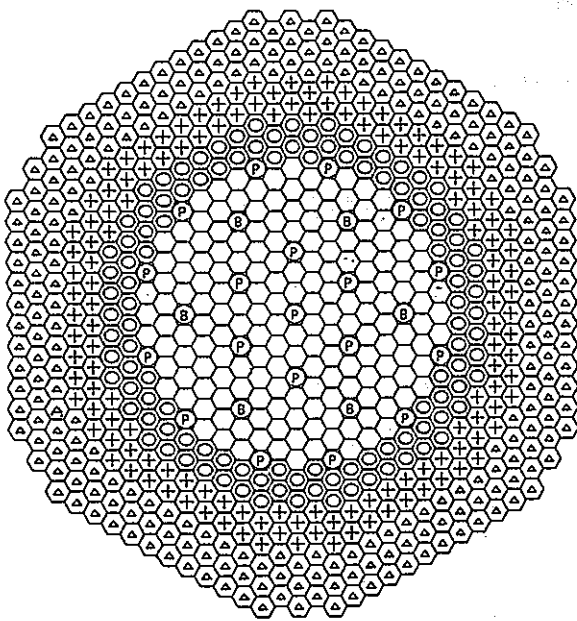
(2) 複合材料の開発：粉末冶金法による耐熱性遮蔽材料の創製

●放射線遮蔽用複合材料の開発

オーダーメイド複合遮蔽材料の創製

ACMI緩和機能に優れたB、C-C系複合遮蔽材料の創製

金属水素化物の開発



(使用条件)

寿命 40年
 高速中性子照射量 $8 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$
 温度 700°C

⬡ 内側炉心	174体
⊙ 外側炉心	114体
⊕ SUS遮蔽体	138体
△ B ₄ C遮蔽体	252体
ⓐ 主炉停止系制御棒	19体
ⓑ 後備炉停止系制御棒	6体

合計 703体

大型高速炉設計研究例

— 金属水素化物 —

〔研究開発課題〕

1. 化学的安定性の評価

2. 有望成分の選定

- ・物性値の取得
- ・使用実績の調査

3. 水素バリアー材の開発

- ・収納材料表面への被覆技術
- ・金属水素化物粉末のマイクロキャプセル処理技術

〔物性値の取得〕

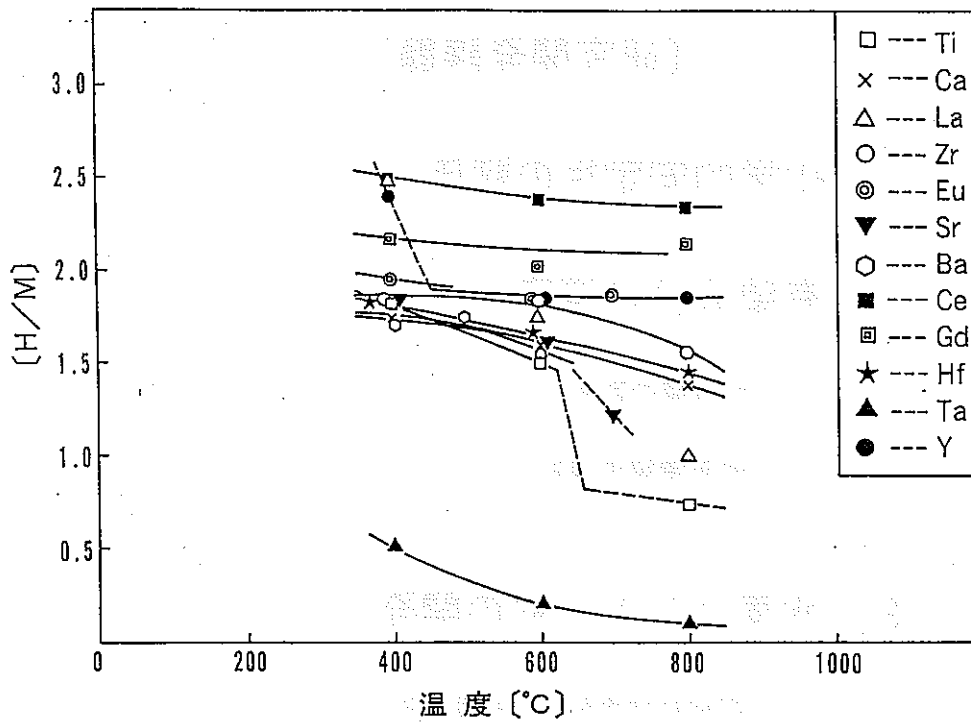
1. 対象成分系(12種類)

Ti, Ca, La, Zr, Eu, Sr, Ba, Ce, Gd, Hf, Ta, Y

2. 取得データ

- (1) 核断面積
- (2) 水素密度
- (3) 水素保持能力(PCT特性)
- (4) 大気中での安定性 (耐酸化性)
- (5) 耐熱性 (融点)
- (6) 価格

[化学的安定性の評価結果]



各金属の 1 atm における温度—H/M 曲線

< 候補金属系 (Zr, Ti, Y, Gd, Hf) の選定 >

	値段 1000yen/kg (Metal)	融点	H/M at 1atm 800°C	酸化 特性	毒性 危険 性	総合 判定
Ti	3.0○	○	0.74 ×	○	○	△
Ca	2.0○	×	1.37 △	×	○	×
La	28.5△	×	1.01 △	×	○	×
Zr	7.0○	○	1.56 ○	○	○	⊙
Eu	1045×	×	700°C 1.87 ○	×	—	×
Sr	△	×	700°C 1.22 △	×	×	×
Ba	40.0△	×	600°C 1.65 ○	×	×	×
Ce	28.5△	×	2.35 ○	×	○	×
Gd	76.0△	△	2.16 ○	○	—	○
Hf	75.0△	○	1.46 △	○	○	○
Ta	75.0△	○	0.10 ×	○	○	×
Y	76.0△	○	1.86 ○	○	×	○

⊙ : 優
○ : 良
△ : 可
× : 不可

<使用実績の調査>

1. 高速炉での使用実績

KNK：減速材・遮蔽体として豊富な使用実績
→ 情報入手（物性値、製造方法、照射挙動）

2. その他の利用例

原子力船「むつ」：制御棒駆動機構下部中性子遮蔽体
→ 水素化ジルコニウム・ブロックの物性値を取得した。

<水素バリアー材の開発>

1. 目的

遮蔽体要素内部で解離した水素ガスが被覆管を拡散透過し、系外に散逸するのを防止する。

→ 被覆管内面に水素難透過性材料を被覆処理

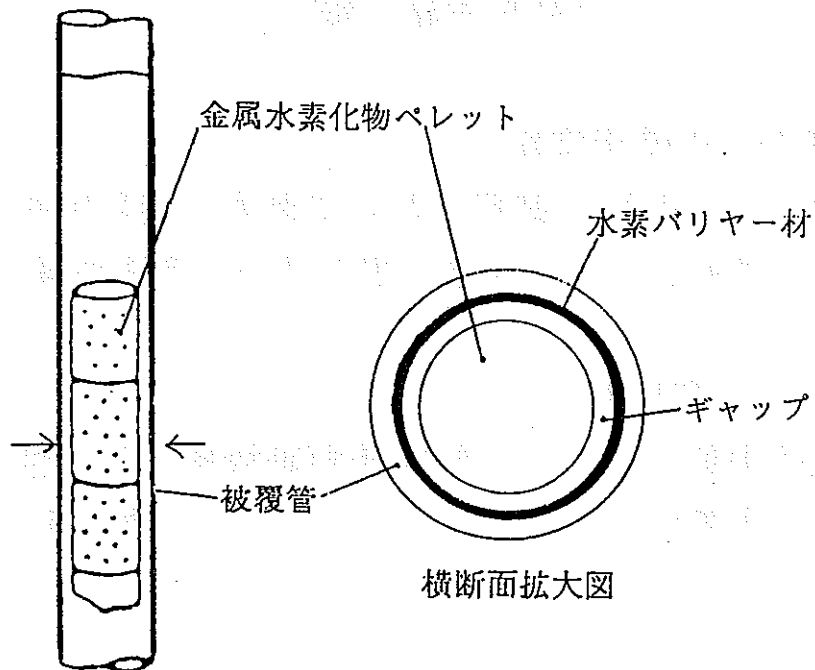
2. 方法

- ・ 酸化物に対する水素の拡散透過が著しく小さいことを利用
- ・ 強固な表面酸化物被膜を形成するアルミニウムを被覆管（SUS316）表面に拡散浸透処理（カロライズ処理）
- ・ 水素透過速度測定試験装置の製作
- ・ カロライズ処理試験片を製作し、水素の拡散透過の抑制を実験的に確認

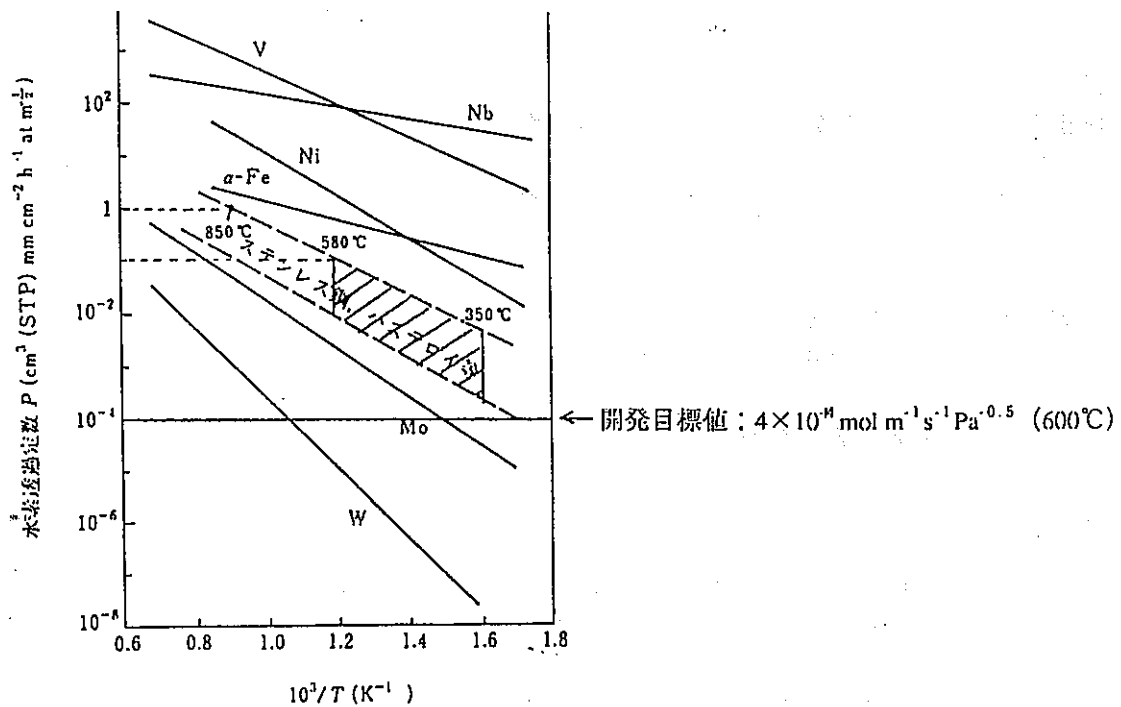
3. 結果

- ・ カロライズ処理により、最大3桁の水素透過速度の低減が可能であった。
- 40年間の遮蔽体要素寿命達成に十分適用しうる
- ・ 水素透過速度の抑制には表面酸化物被膜の成長挙動が密接に関連
- 水素透過速度抑制機構のさらなる解明が必要

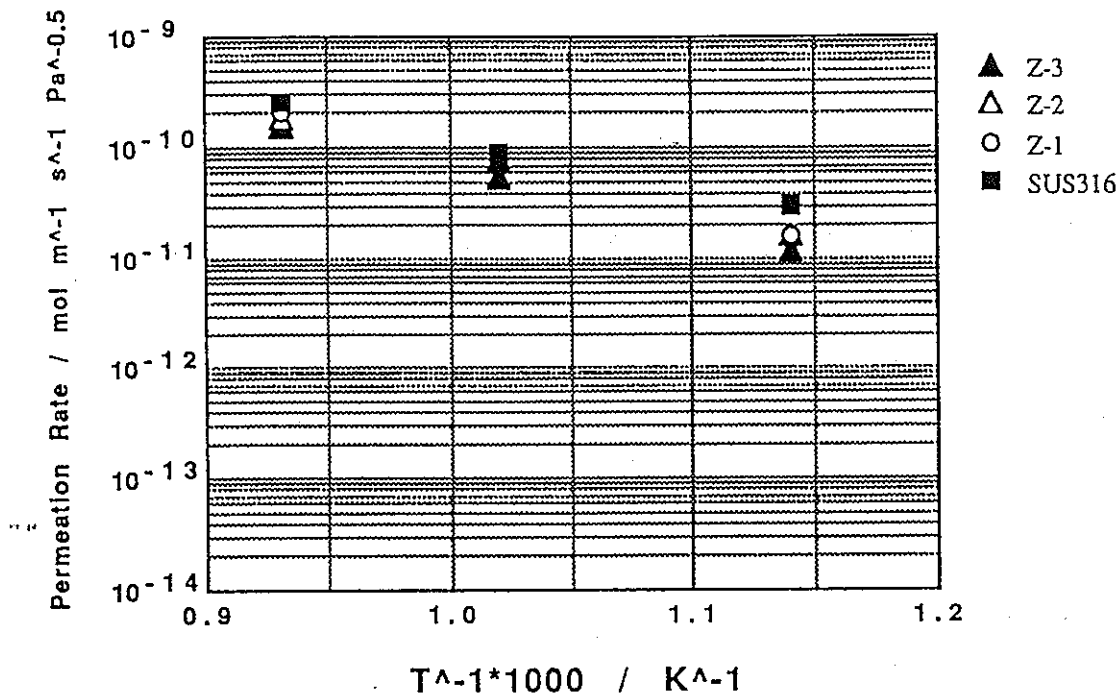
遮蔽体要素



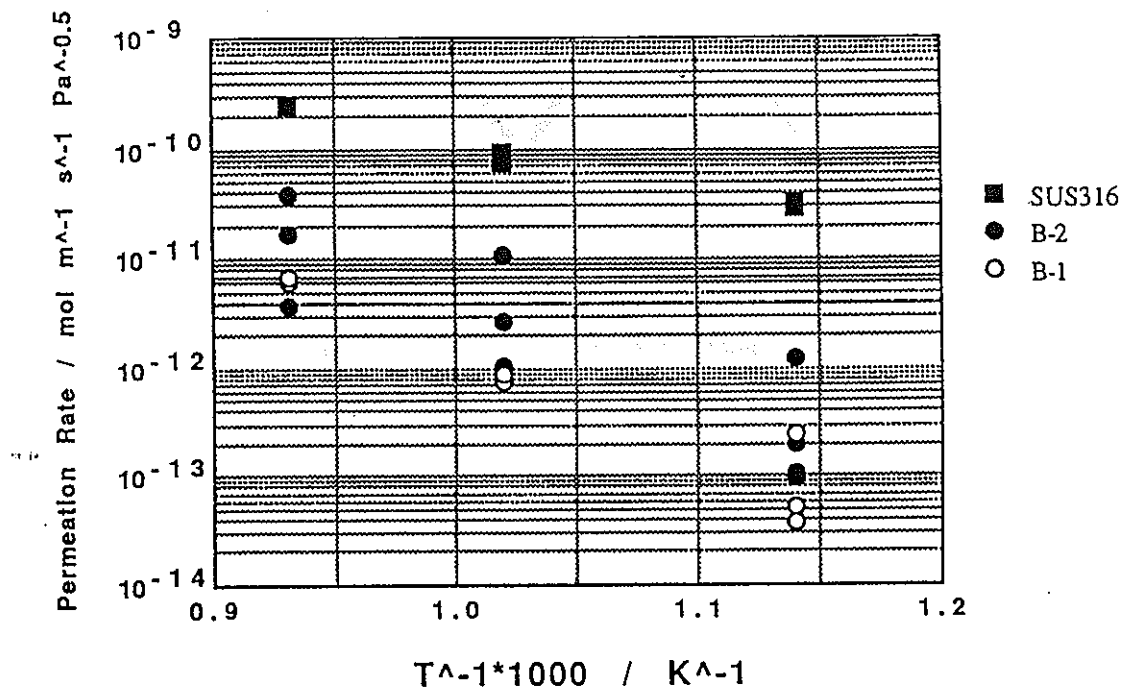
図II.1.1 水素バリアー材の適用部位 (模式図)



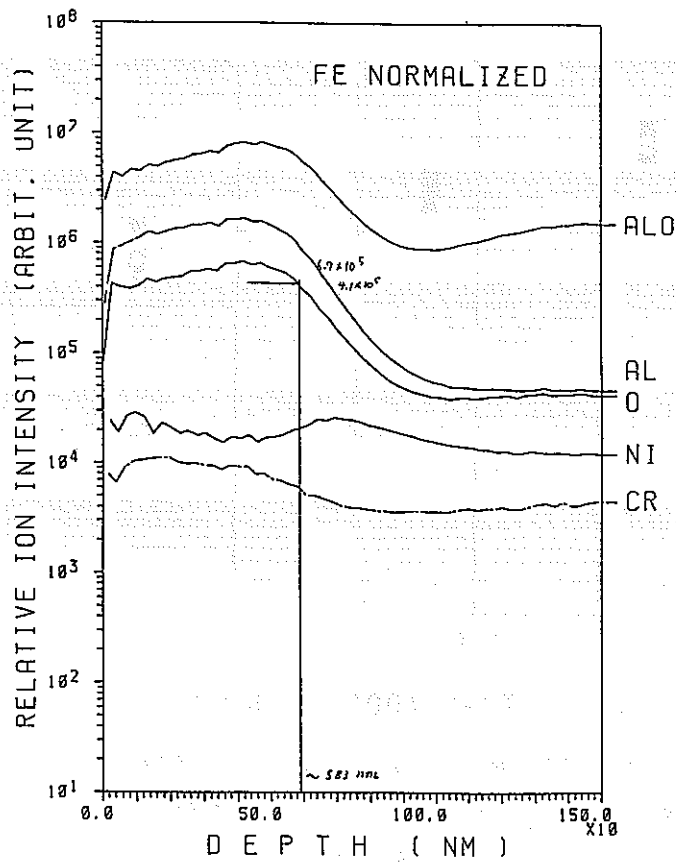
図II.1.2 水素バリアー材の開発目標値



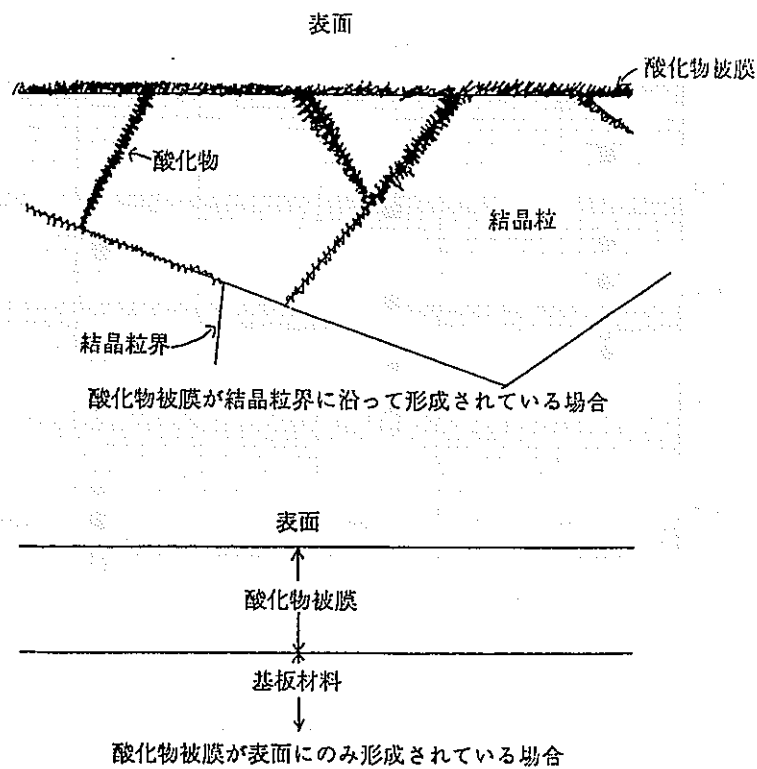
図II.3.1 クロマイズ処理試験片の水素透過速度と試験温度との関係
 (被覆処理厚さ 目標：20 μm 、実績：18 μm)
 (熱処理 Z-1：熱処理なし、Z-2：500°C×1hr×大気中
 Z-3：500°C×4hr×大気中)



図II.3.3 カロライズ処理試験片の水素透過速度と試験温度との関係
 (被覆処理厚さ 目標：10 μm 、実績：10 μm)



図II.3.19 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: 1.0 μm 、水素透過速度測定試験後)



図II.3.22 酸化物被膜の形成形態 (想像図)

〔金属水素化物粉末のマイクロキャプセル処理技術の開発〕

1. 母粒子および子粒子の組み合わせ

母粒子（金属水素化物粉末）

→ 平均粒径 $200\mu\text{m}$ の球状粉末： $\text{ZrH}_2, \text{TiH}_2$

子粒子（金属超微粉）

→ 平均粒径 $20\sim 100\text{nm}$ ： $\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr}$

2. 金属超微粉の選定理由

→ 成膜処理時に生成する表面酸化被膜を水素バリアー材とする

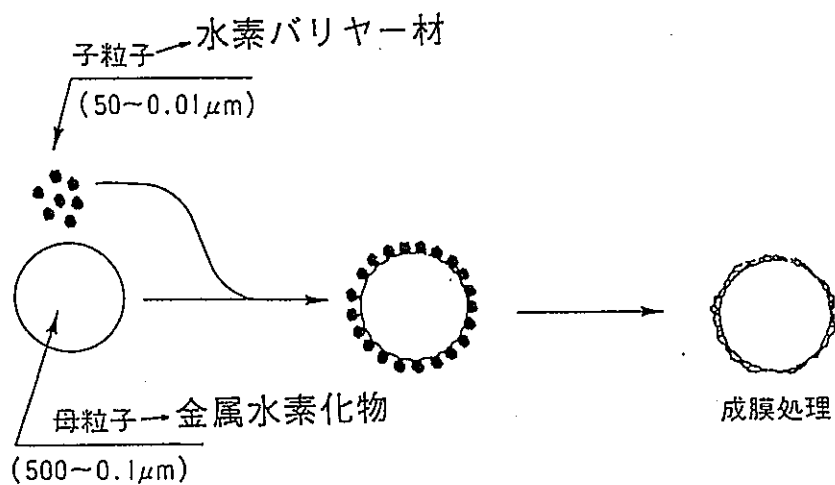
→ 表面被覆処理特性の向上

3. 処理方式

→ 高速気流中衝撃法

<マイクロキャプセル機能の開発>

モデル図



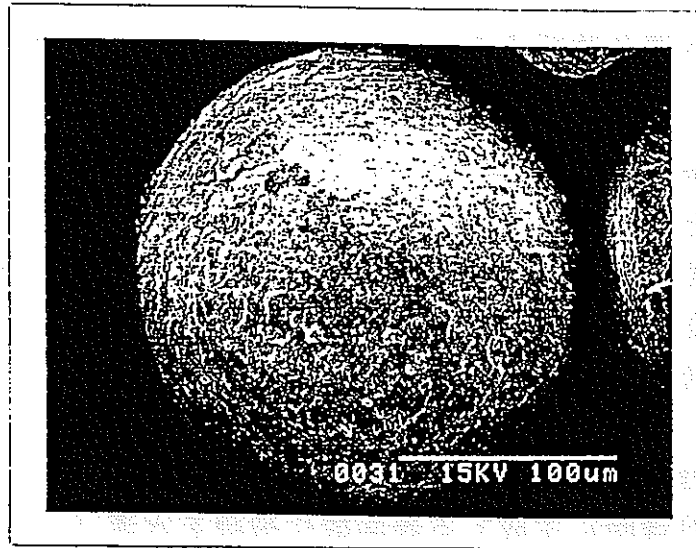


図 金属水素化物粉末のマイクロキャプセル処理試験結果

母粒子；球状の金属水素化物粉末(ZrH_2)

子粒子；アルミニウム超微粉

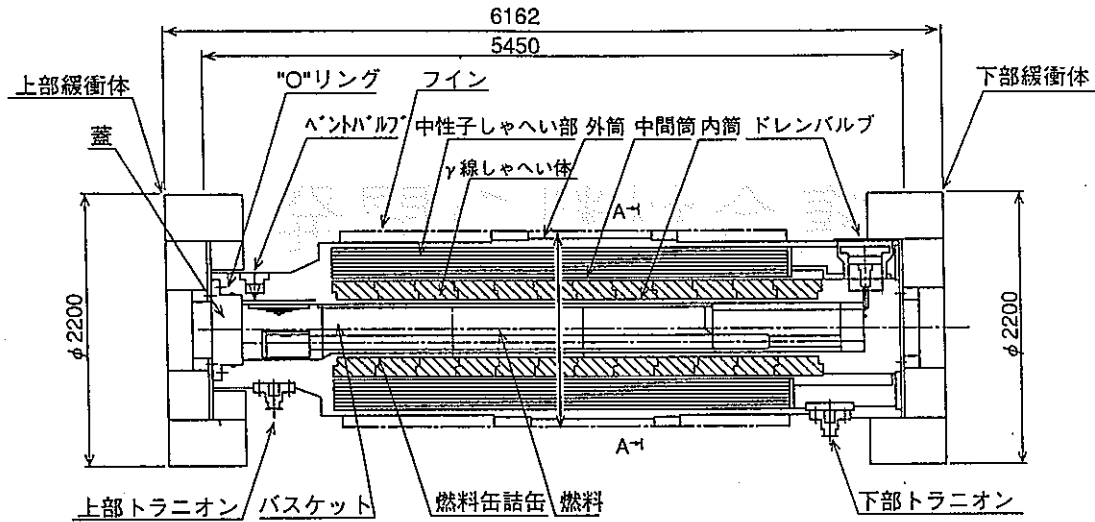
複合材料の開発

高性能放射線遮蔽材の創製

[研究目的]

各種放射線遮蔽用複合材料の創製

- ・ 遮蔽性能の最適化 → 各種放射線環境に対して
- 軽量・コンパクト化 → 成分・組成の最適化
- ・ 安全性の向上 → 耐熱性の向上
- 用途の拡大
- ・ 成形加工性の向上 → 粉末冶金法の適用



中性子しゃへい部：エチレングリコース水
 γ線しゃへい体：鉛

採用が期待される用途例 (使用済核燃料輸送容器)

研究課題と研究の流れ

放射線場の設定

・複合放射線場・高速中性子場・熱中性子場

材料設計

遮蔽材成分の選定

遮蔽計算コードによるパラメータ計算
 成分の組合せおよび配合率の最適化

粉末冶金法による成形プロセスの開発

バインダー材の選定
 プロセス条件の最適化

耐熱性の確保

試作

特性評価試験

放射線遮蔽用複合材料の創製

表 各種遮蔽材成分の特徴

成分	中性子減速力	中性子吸収力	γ 遮蔽能力	耐熱性
金属水素化物	◎	△	×	△
BeO	○	○	×	○
C	○	×	×	○
Fe	△	×	○	○
B ₄ C	○	○	×	○
EuB ₆	△	◎	×	○
Gd	×	◎	○	○
Gd ₂ O ₃	×	○	○	○
W	×	×	◎	○

◎：非常に優れる

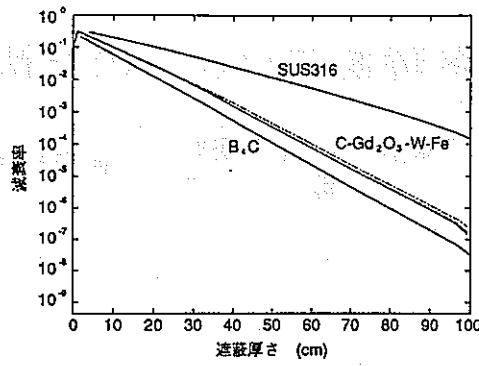
○：優れる

△：やや劣る

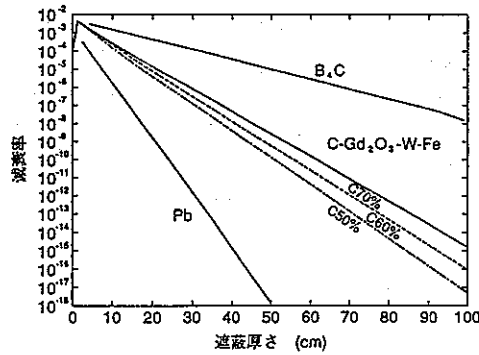
×：劣る

表 選定した試作材成分および配合比(vol%)

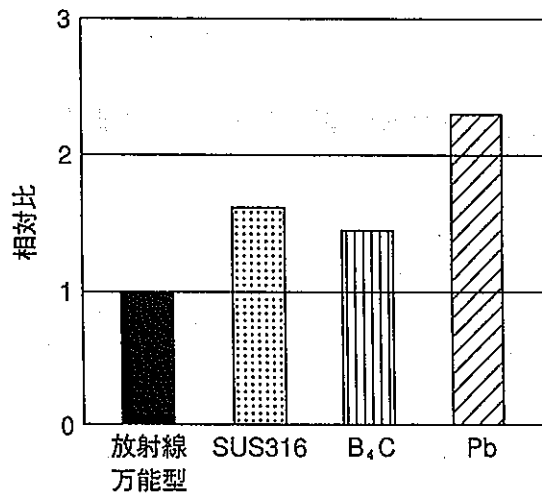
試作材	中性子遮蔽材			γ 線遮蔽材	バインダー材
複合放射線場用	C (40~70)		Gd ₂ O ₃ (30~10)	W (10)	Fe (10)
	ZrH ₂ (20~30)	B ₄ C (10)	Fe ₂ O ₃ (5)	WO ₃ (20~30)	Al ₄ (PO ₄) ₃ (45~25)
高速中性子場用	ZrH ₂ (40~80)			—	CaSiO ₃ (60~20)
	B ₄ C (40~80)			—	CaSiO ₃ (60~20)
熱中性子場用	Gd ₂ O ₃ (40~80)			—	陶磁器原料 (60~20)



放射線万能型C-Gd₂O₃-W-Feの遮蔽性能
(線源；核分裂スペクトルの中性子源)



放射線万能型C-Gd₂O₃-W-Feの遮蔽性能
(線源；⁶⁰Co γ線源)



ただし、放射線万能型は中性子線・γ線複合照射環境用のC₍₅₀₎-Gd₂O₃₍₃₀₎-W₍₁₀₎-Fe₍₁₀₎の成分からなる。

図 遮蔽計算でもとめた必要な遮蔽体厚さによる比較

中性子源；核分裂スペクトル
γ線源；⁶⁰Co

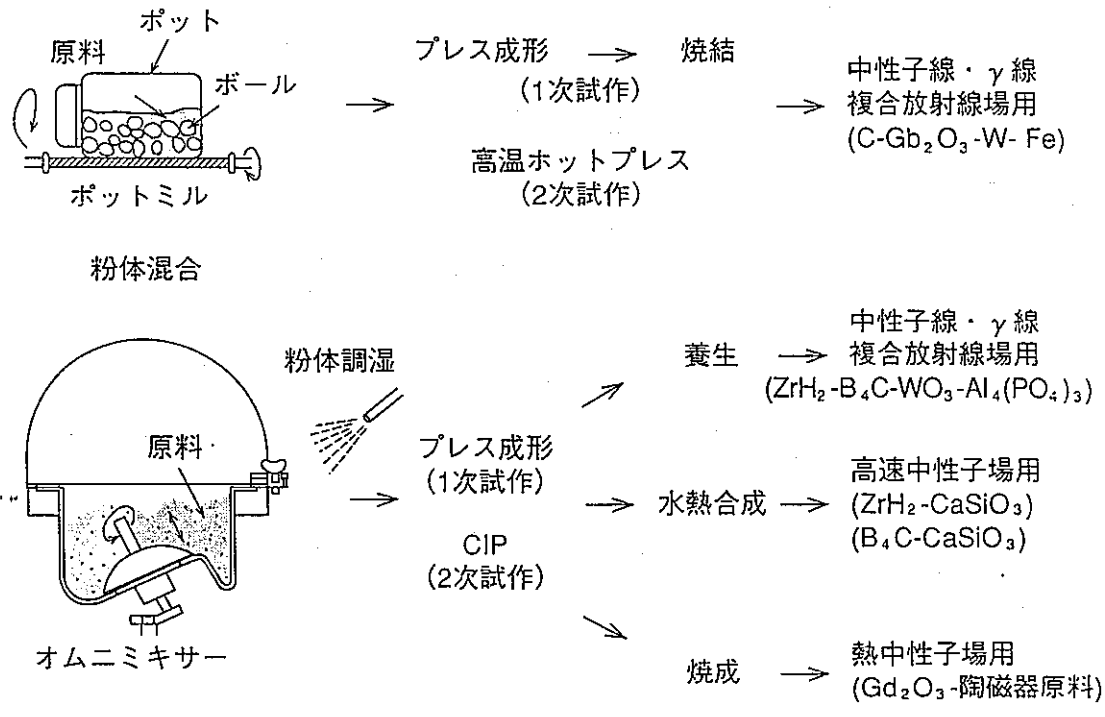


図 成型プロセスの開発

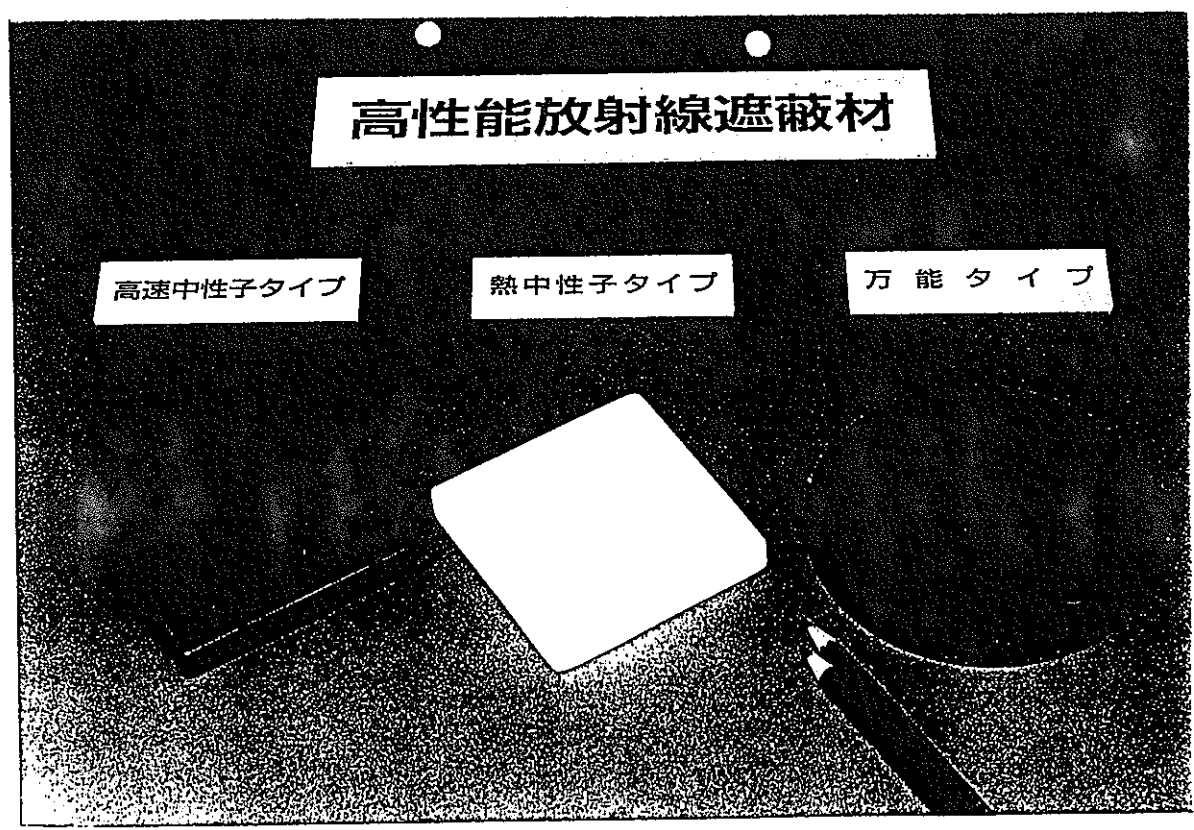
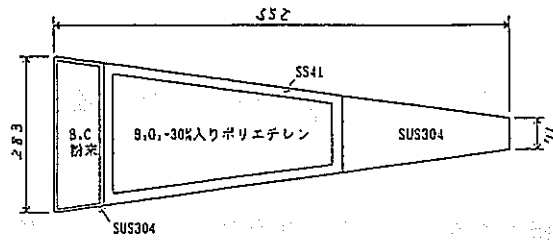


表 特性評価試験結果

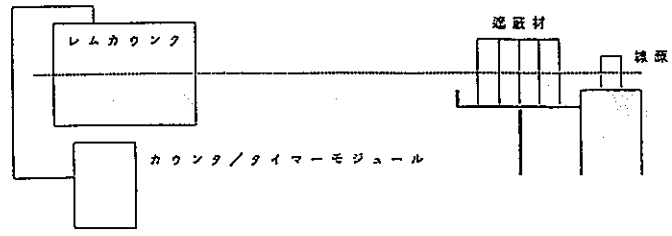
試作材	成分 (Vol%)	試作材密度		曲げ強度 (Kgf/cm ²)	ブリル硬さ	高温加熱後 (700℃)	
		(g/cm ³)	(%TD)			寸法変化 %	外観
複合放射線場用	C(40)-Gd ₂ O ₃ (40)-W(10)-Fe(10)	6.4	96	1066	27	-0.1以下	良好
高速中性子場用	ZrH ₂ (80)-CaSiO (20)	3.8	76	52	10	—	良好
熱中性子場用	Gd ₂ O ₃ (80)-陶磁器原料(20)	3.7	57	159	23	-0.2	良好

特性比較表

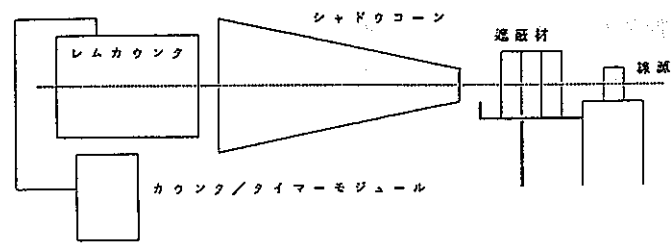
	試作材			ポリリン アクリル	B ₄ C	SUS316	鉛	積層材
	複合放射線場用	高速中性子場用	熱中性子場用					
耐熱性 (融点)	○ (~1200℃)	△	○ (<900℃)	× (<200℃)	◎ (2350℃)	◎ (1500℃)	△ (330℃)	△
ガス発生 (n, α)	○	○	△	○	×	○	○	—
理論密度 (試作材密度)	6.7 (6.4)	5.0 (3.8)	6.5 (3.7)	~1	2.5	7.9	11.9	—
軽量・ コンパクト化	○	○	○	○	○	×	×	△
加工性 (一体成形)	○	○	○	○	×	○	○	×
熱伝導	○	×	×	×	×	◎	○	×
総合評価	◎	○	○	△	△	○	△	△



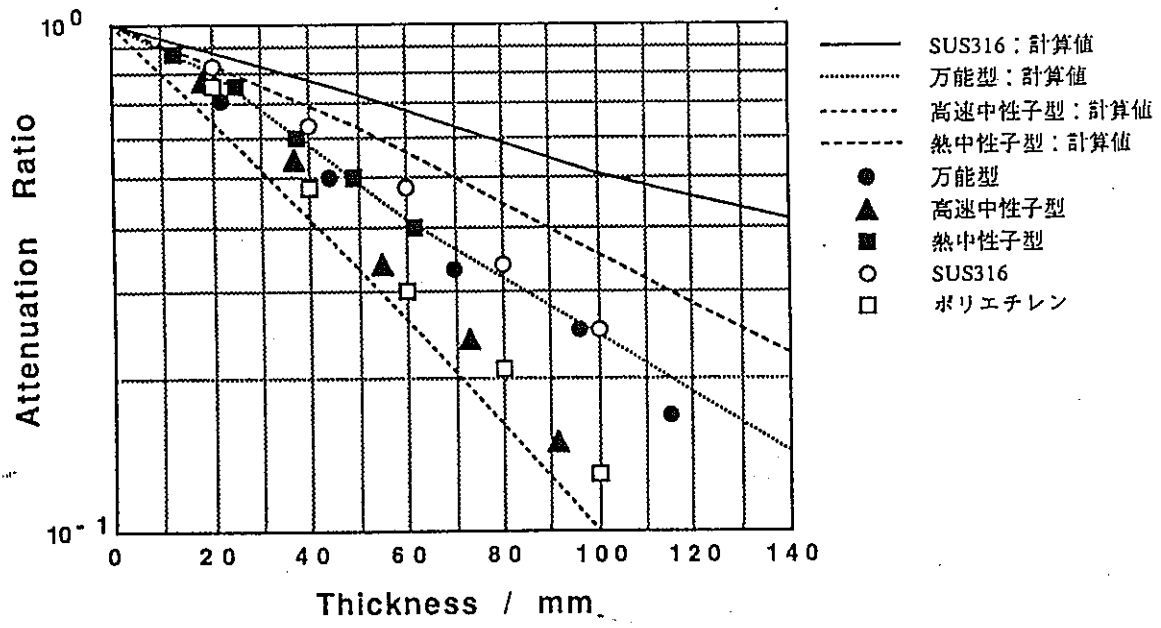
図V.3.4 シャドーコーンの寸法および材質



図V.3.5 中性子線源およびγ線源による計数測定方法 (概略図)



図V.3.6 散乱成分の測定方法 (概略図)



図V.4.2 中性子線減衰比の遮蔽材有効厚さ依存性 (線源: ^{252}Cf)

<B₄C-C系複合材料の開発>

1. 目的

中性子吸収性能に優れた炭化ほう素を高体積率で含有し、黒鉛をバインダー材としてACMI挙動の緩和に有効な新しい複合材料を創製する。

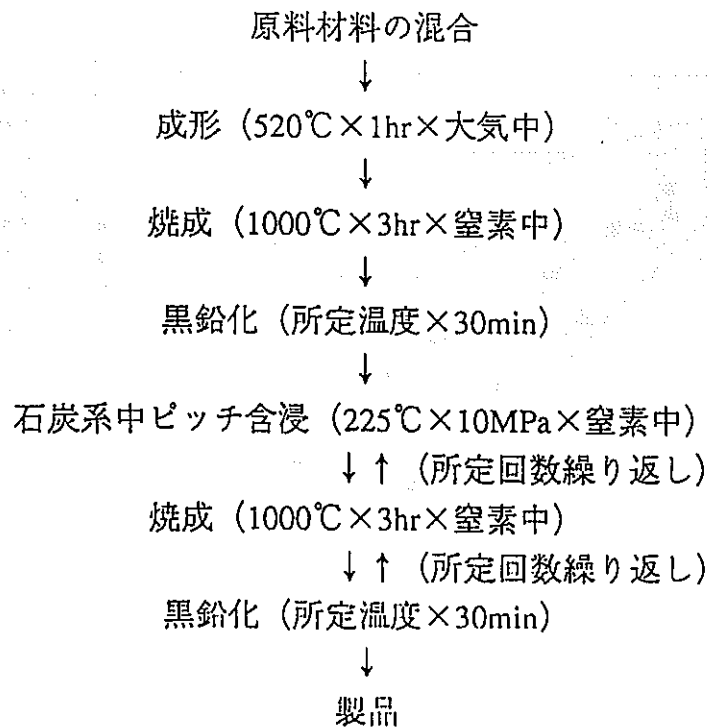
2. 方法

- ・メソフェーズ系ピッチを黒鉛原料に採用
- ・炭化ほう素体積率、固化成形条件、焼成条件、黒鉛化処理条件をパラメータとした試作評価を実施

3. 結果

- ・直径100mmまでの太径複合材料ペレットの製造に成功
- ・試作ペレットの特性

		試作ペレット	B ₄ C単体 (90%TD)
・原子数密度 (B+C)	×10 ²² 個/cm ³	11.2	12.2
・熱伝導度	W/cm/K	0.382	0.26



図VI.2.2 試作製造プロセス

<まとめ-1>

(1) 金属水素化物の開発：高速炉炉内遮蔽体への適用性

●基礎調査

- 12種類の金属系から5種類の候補金属系(Zr, Ti, Y, Gd, Hf)を選定した。
- KNK-II、原子力船「むつ」で使用実績のある水素化ジルコニウムについて、物性値、製造法、照射挙動に関する知見を入手した。
- 高速炉炉内使用に必要な物性値、照射挙動に関する知見を整備できた。

●水素バリアー材の開発

- 収納材料表面にカロライズ処理を施すことで、開発目標値を満足する水素透過抑制機能を付与できる見通しを得た。
- マイクロキャプセル機能は得られなかった。原因は内層金属水素化物と外層キャプセルの2重構造(熱膨張差等)に起因した本質的なものと考えられる。

<まとめ-2>

(2) 複合材料の開発：粉末冶金法による耐熱性を有する遮蔽材料の創製

●各種放射線環境用複合遮蔽材料の開発

- 中性子線+ γ 線、高速中性子、熱中性子の遮蔽に各々有効な複合遮蔽材を開発した。
- 遮蔽計算コードを使用した原料成分とバインダー材の配合割合を決定する材料設計手法を確立した。
- 粉末冶金法を利用し、放射線環境条件に対し自在に成分比を変更できる製造プロセスを確立した。
- これらの成果をもとに9件の特許申請を行った。

●B、C-C系複合遮蔽材料の開発

- メソフェーズ系ピッチをバインダー材として採用し、製造プロセスを確立した。
- 開発した太径ペレットは、炭化ほう素に匹敵する原子数密度と優れた熱伝導性を有する。

〔学術的・科学的波及効果〕

- ・遮蔽体成分の最適化を図る材料設計手法の確立
- ・粉末冶金法による一体成形製造プロセスの開発

〔事業団プロジェクト技術への反映〕

- ・遮蔽体の合理化
- ・耐熱性の向上
- ・各種放射線環境への適用性の拡大
- ・FBR原子炉容器内径方向中性子遮蔽体の合理化による炉容器径の縮小・建設コストの低減

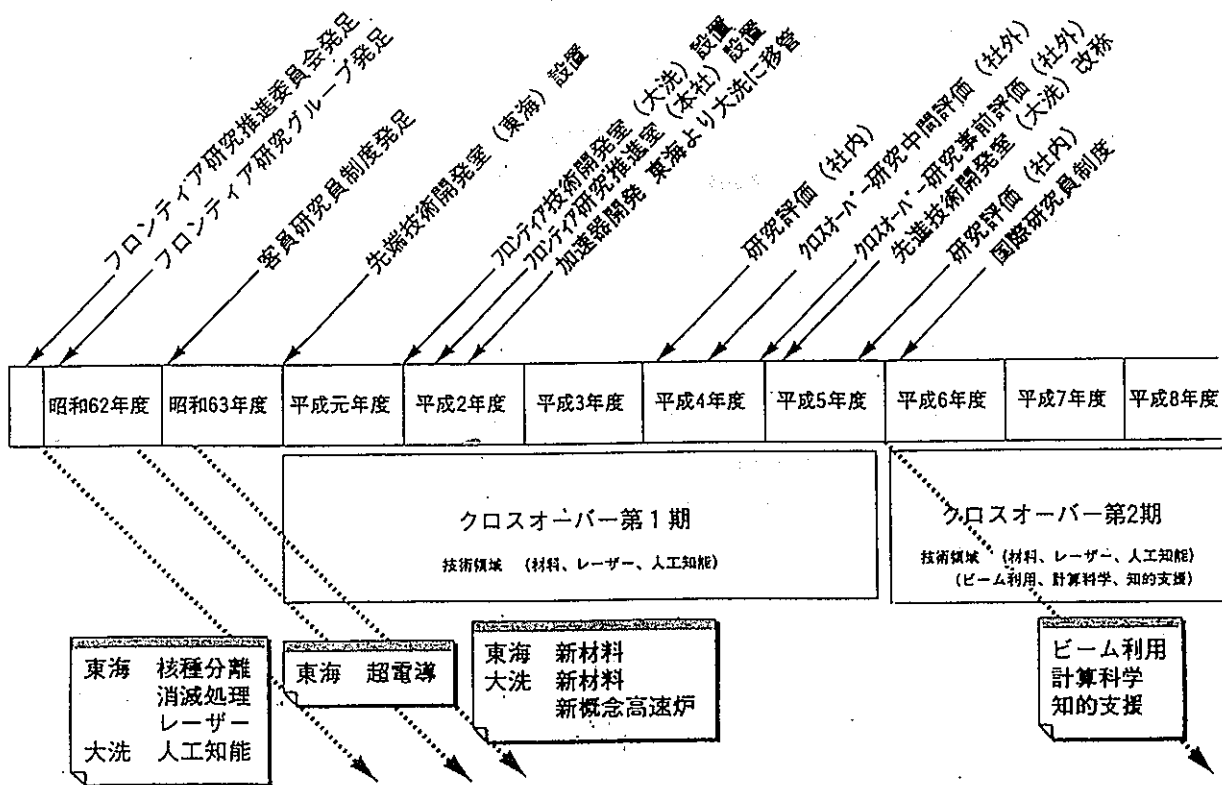
〔適用箇所〕

- ・原子炉容器内
- ・上部流入配管部
- ・使用済核燃料輸送容器
- ・ホットラボ
- ・グローブボックス
- ・各種核燃料サイクル施設
- ・医療分野

フラーレンに関する研究（新材料研究）

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

核燃料技術開発部 先端技術開発室



新材料研究

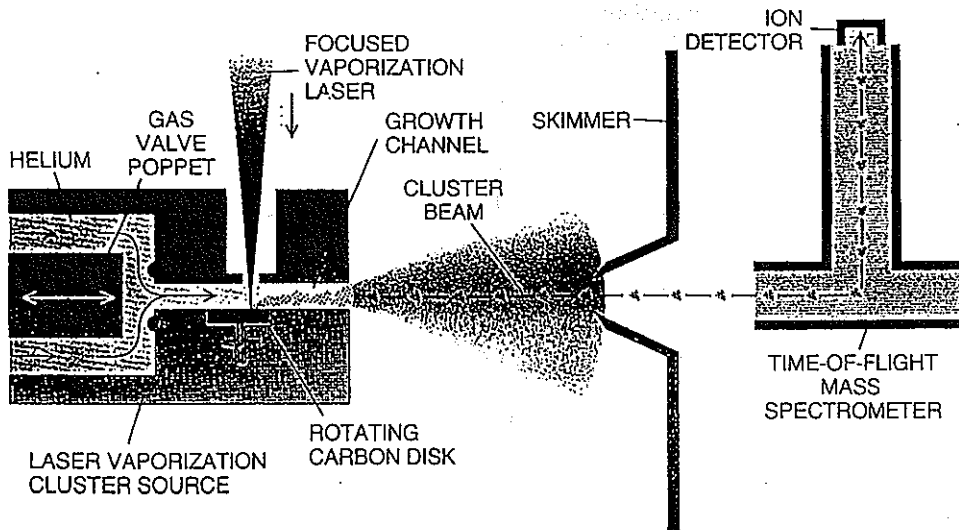
- (1) まだ十分な調査がなされていない元素, 化合物……………アクチニド元素など
- (2) 特異な状態をつくることにより現われる性質を利用……………非平衡状態
超高純度
超微粒子
クラスター
- (3) (1) と (2) を組み合わせる

クラスター材料の実用化への課題

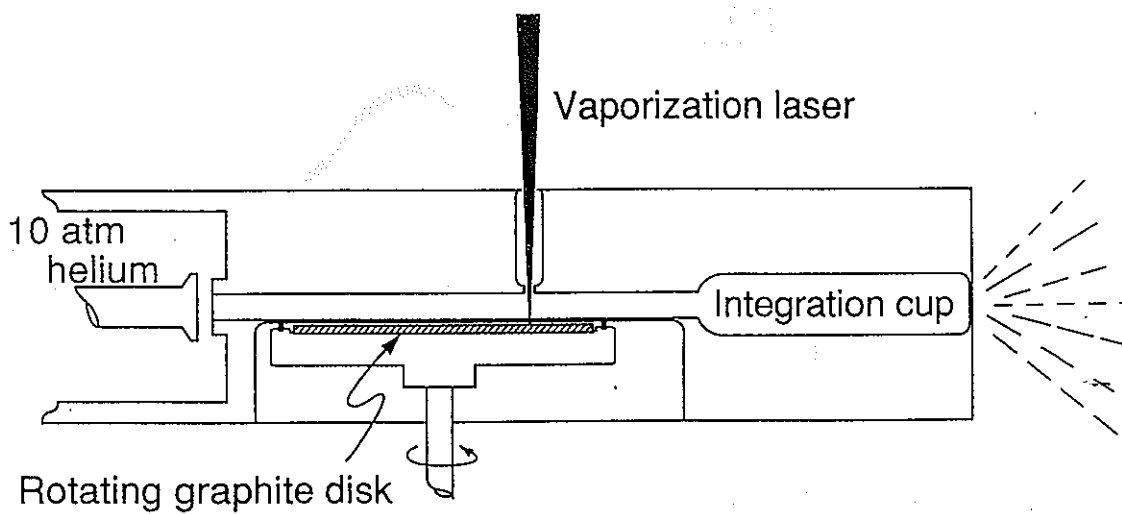
生成量

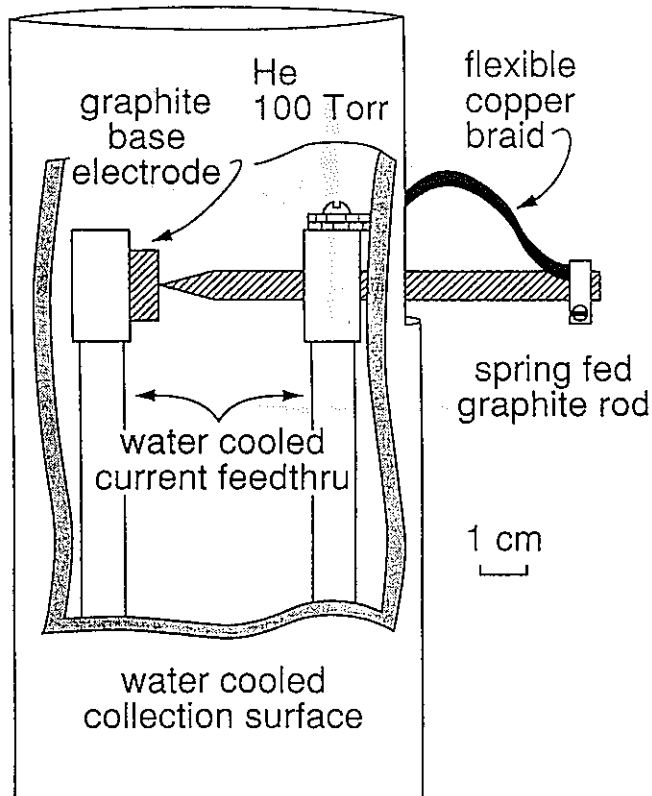
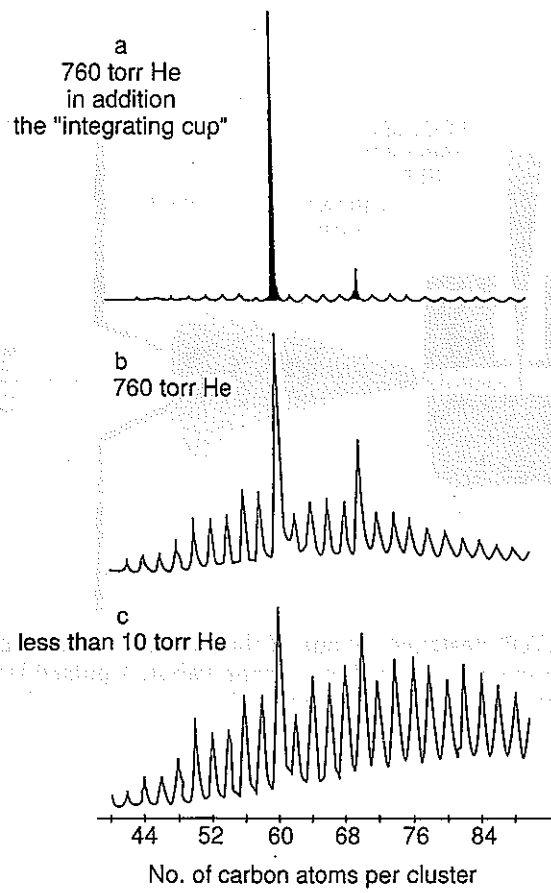
フラーレン研究の軌跡

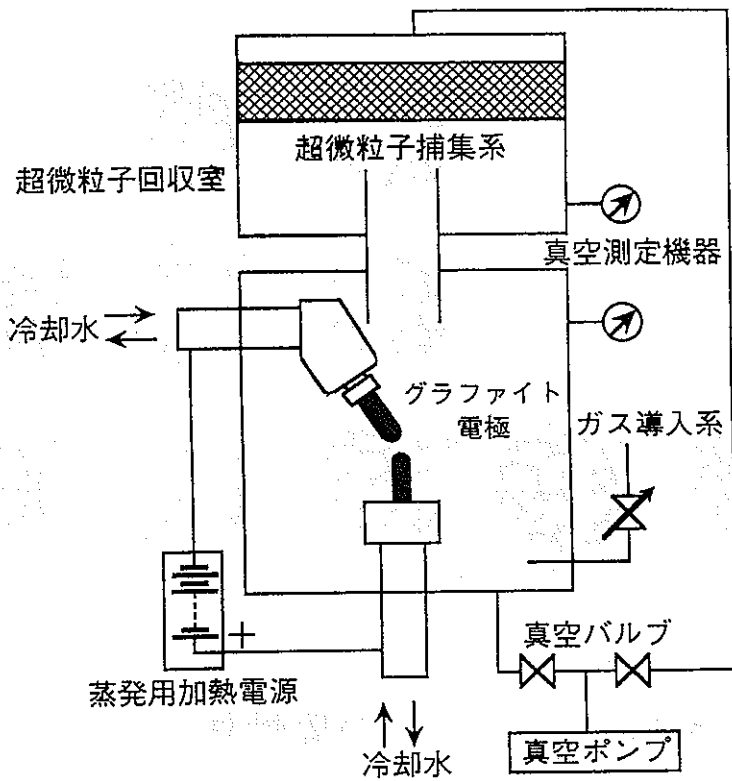
- 1970 ・大澤映二が C_{60} 分子の存在を予言。
- 1985 ・サッカーボール型炭素分子 C_{60} の存在を発見 (Kroto, Smalleyらがレーザー蒸発装置により, 炭素クラスター合成試験を行う)。
- 1990 ・Kratschmer, Huffman らによる, C_{60} の大量合成法の確立。
・化学修飾された C_{60} のX線回折測定による分子構造の決定。
(C_{60} の球状形状を確定)
- 1991 ・La元素を用いて, 金属内包フラーレンの大量合成。
・アルカリ金属ドーピングによる,
 C_{60} の超伝導特性を発見(AT&T Bell研)。
・カーボンナノチューブ, ナノパーティクルを発見。
- 1992 ・ウラン (U) 内包フラーレン ($U@C_{60}$) の合成に成功。
・カーボンオニオンの作成に成功。
・La元素を用いて, 元素内包ナノパーティクルの合成の報告。
- 1993 ・単層ナノチューブの合成の報告。



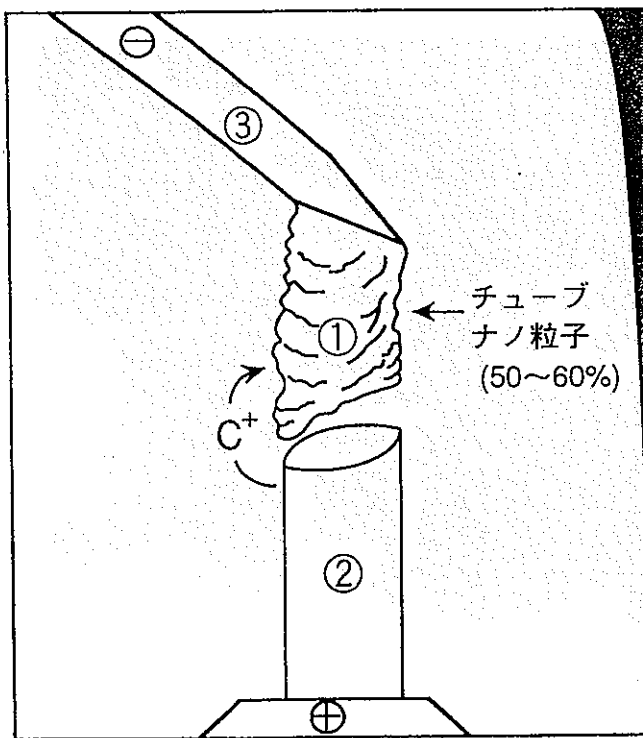
CLUSTER GENERATOR designed by one of the authors (Smalley) produced the first evidence that fullerenes can form from carbon vapor. A pulsed laser vaporizes carbon; a gust of helium then sweeps the vapor into a supersonic beam whose expansion cools the atoms, condensing them.







フラーレン製造装置

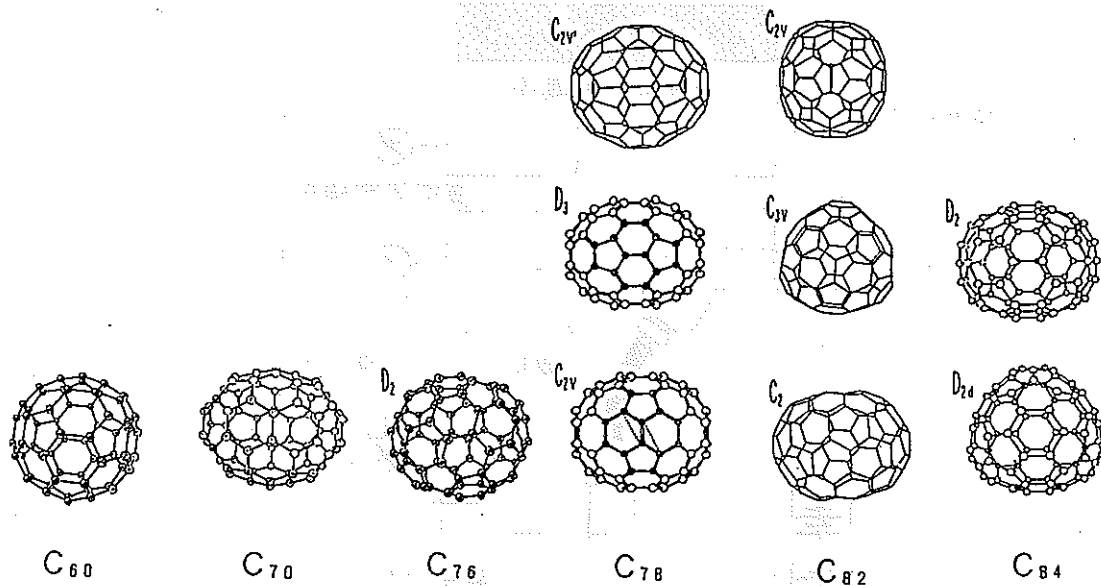


← フラーレン含有すす
(生成されたすす中の
約15%がフラーレン)

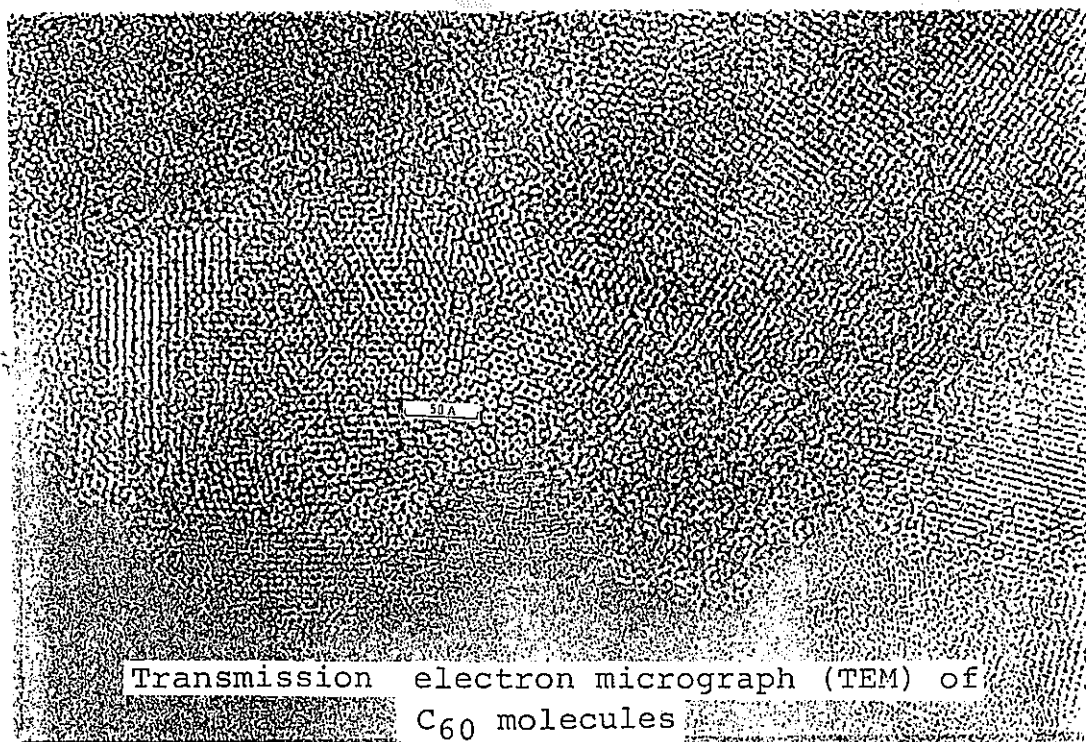
- ① アーク放電後、陰極堆積物
- ② グラファイト電極 (陽極)
- ③ グラファイト電極 (陰極)

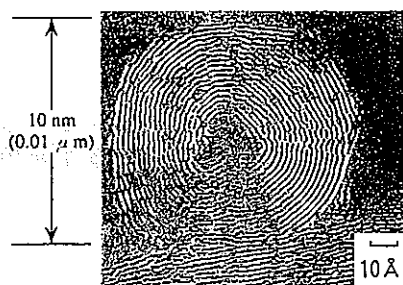
※ ①の内部にナノ粒子及び
ナノチューブが生成する。

アーク放電終了直後の電極



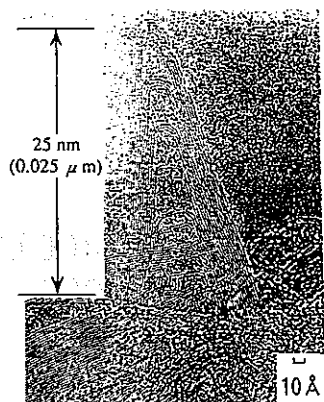
各種フラーレンの異性体





(高分解能透過型電子顕微鏡写真)

ナノ粒子



(高分解能透過型電子顕微鏡写真)

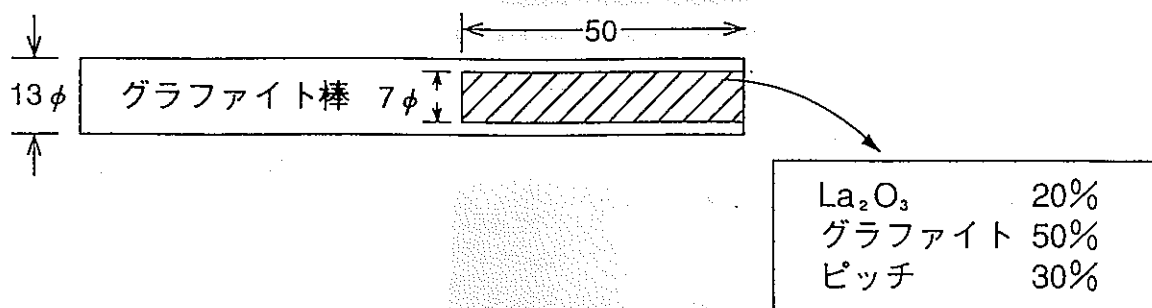
ナノチューブ

実績項目

1. アクチニド元素内包ナノ粒子の合成
2. ランタニド金属元素内包フラーレンの,
グラムオーダーの単離
3. フラーレン超電導特性に関する研究

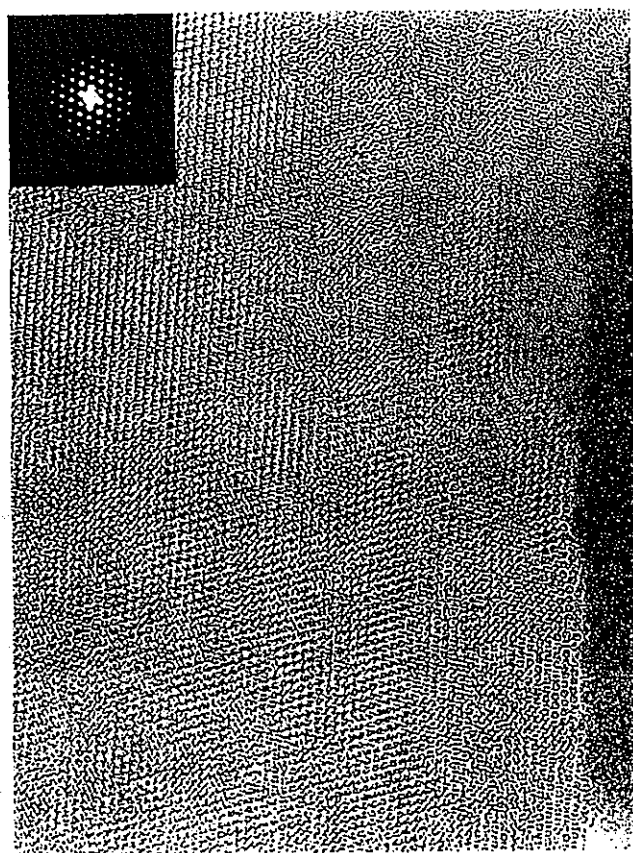
$Cs_2Rb_1C_{60}$ 臨界温度33.8K 達成
 Rb_xC_{60} ($X \geq 4$) 2段階転移の発見
 30K, 12.5K

La内包フラーレン生成用電極棒の製法

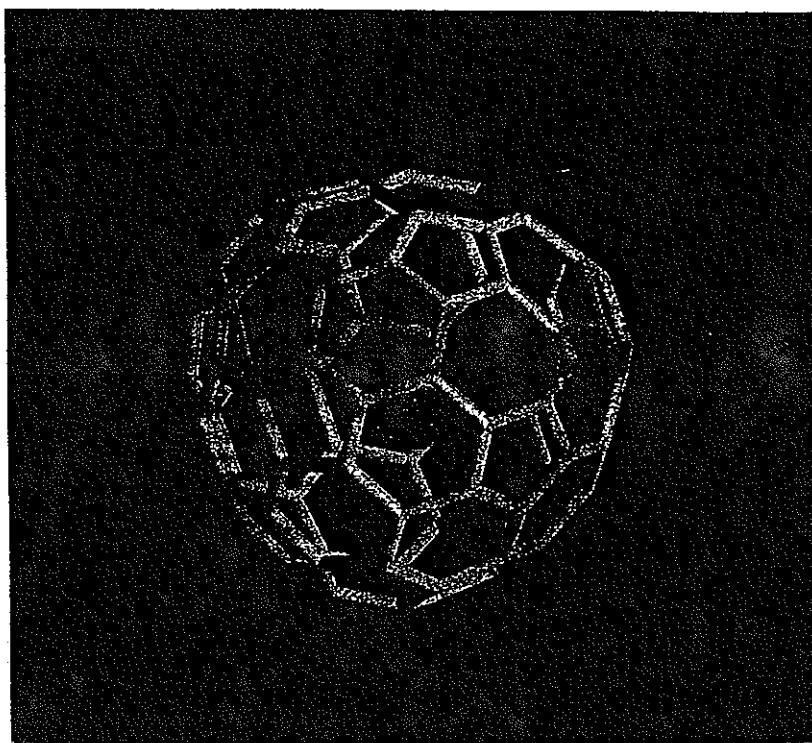


熱処理

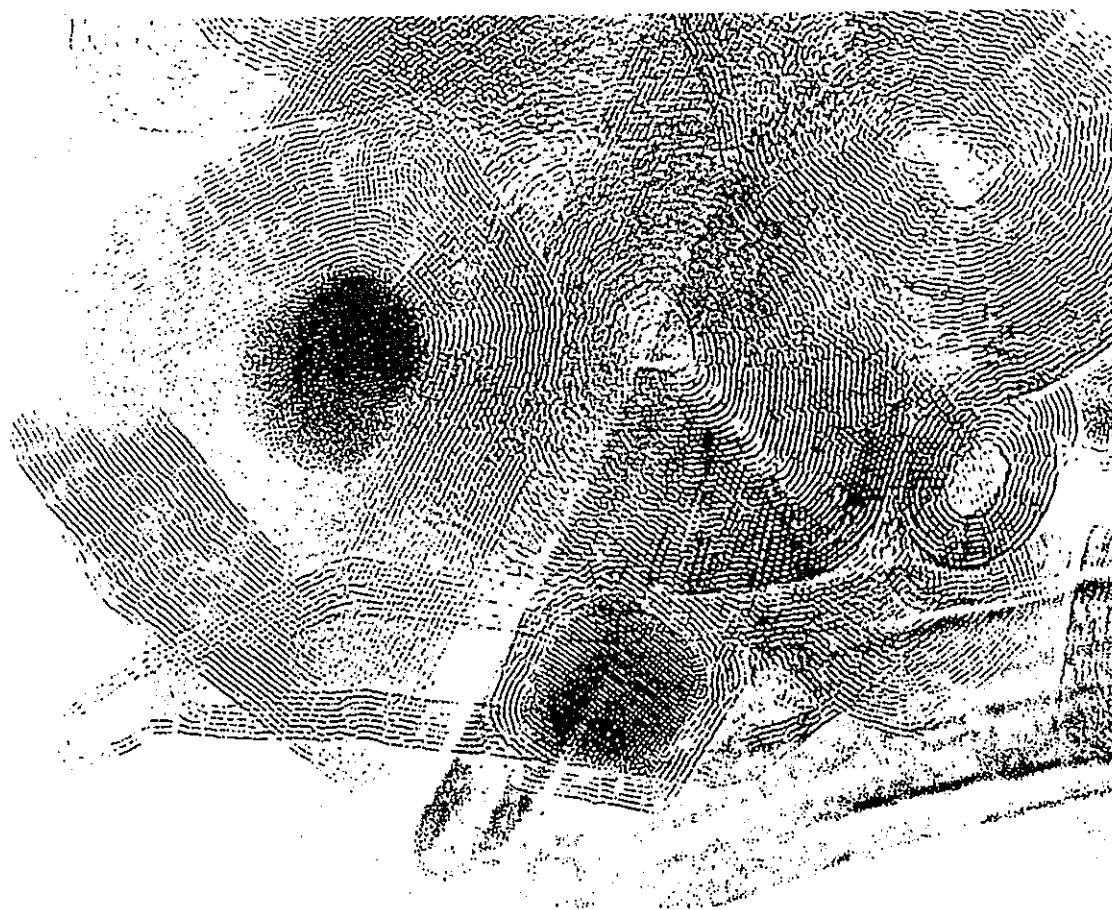
仮焼 N₂雰囲気 400°C×1h
 本焼 // 1000°C×2h



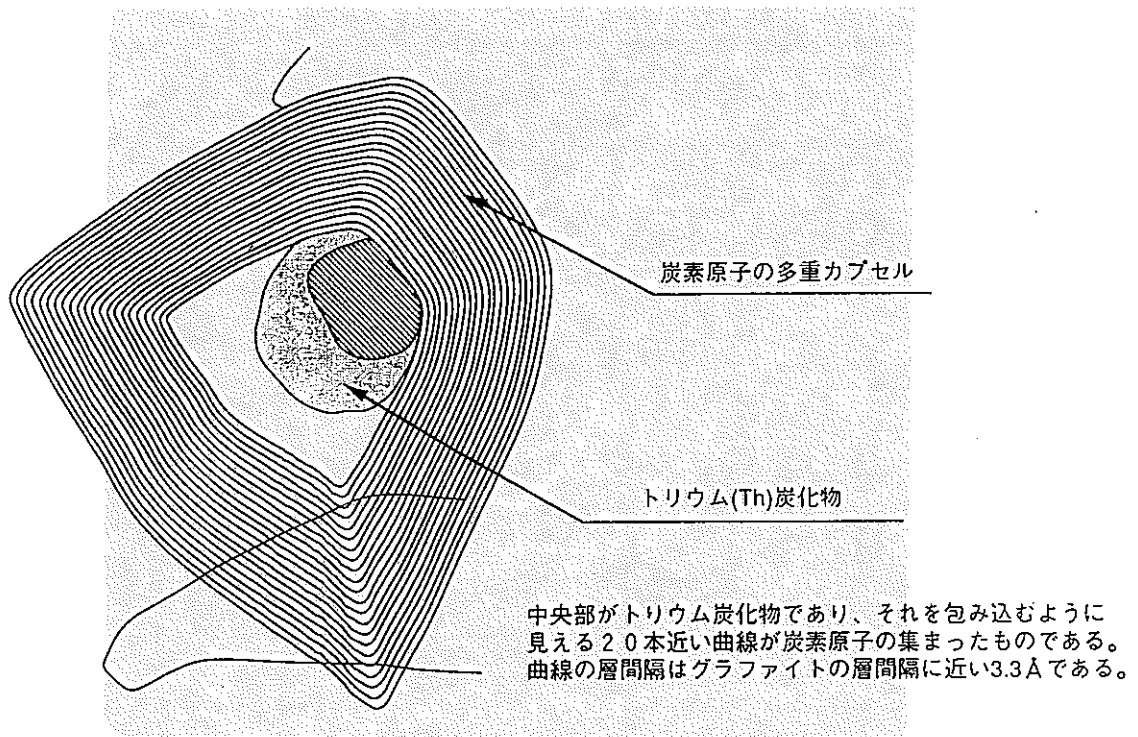
Lat. ... a30
 ... 300, ...
 ...



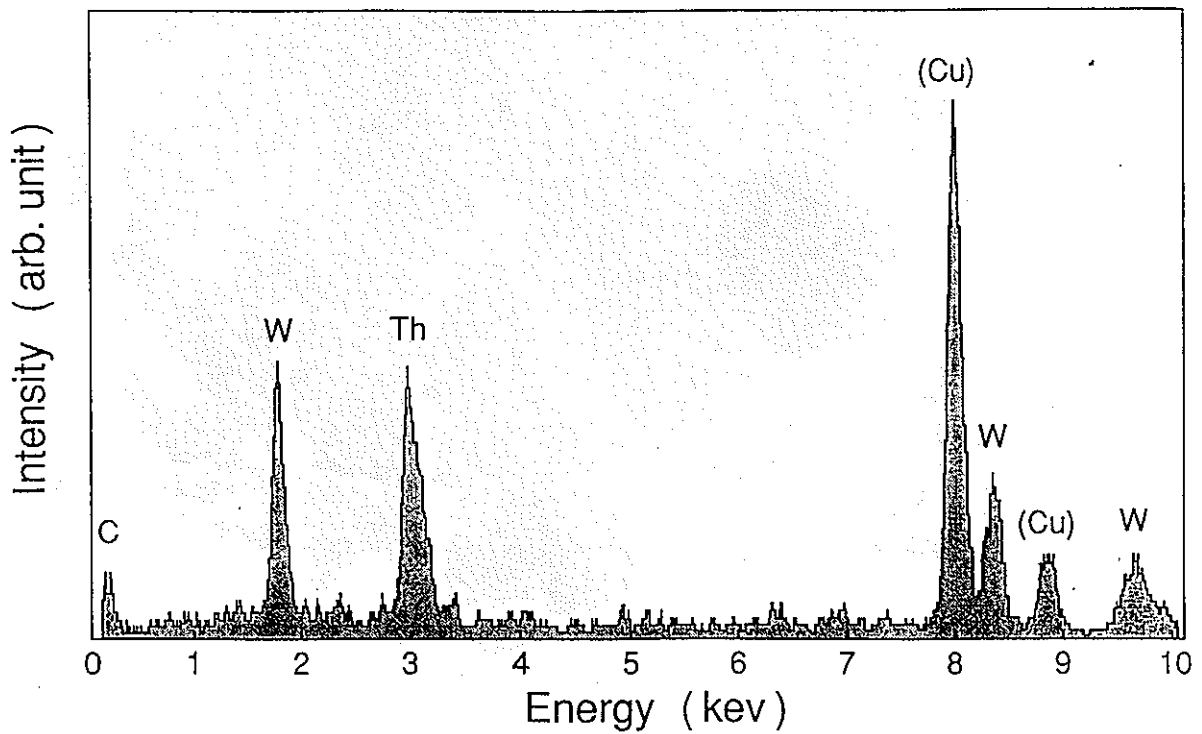
金属内包フラーレン La@ C82

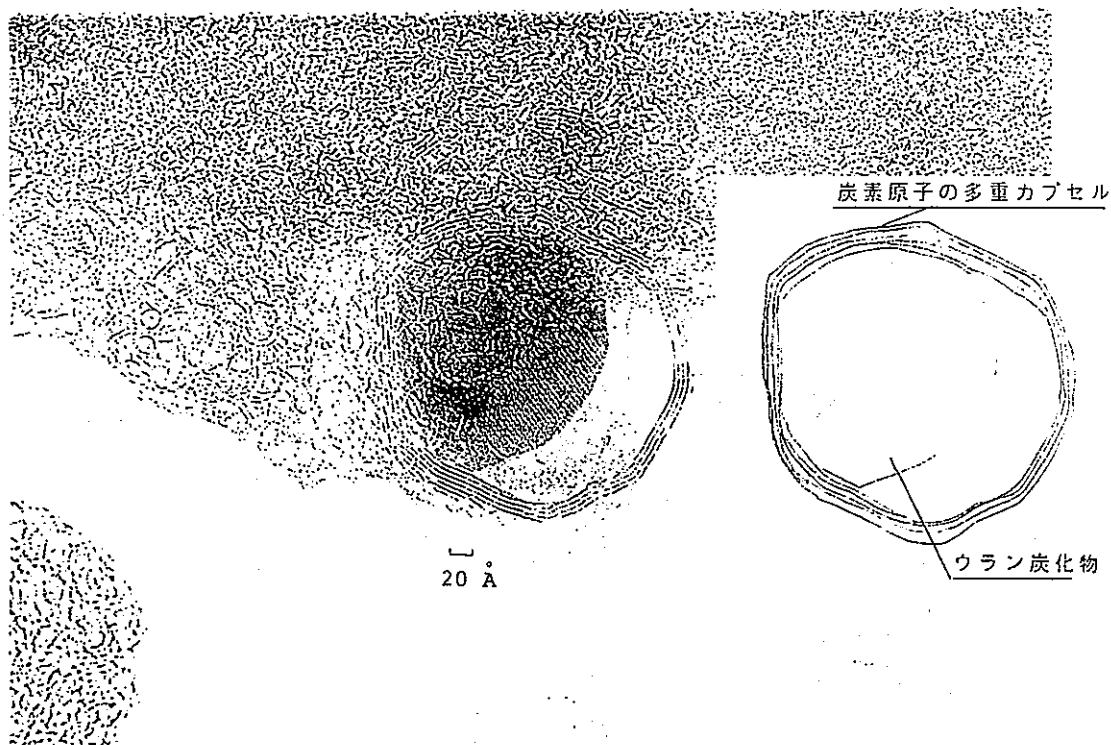


┌
20 Å

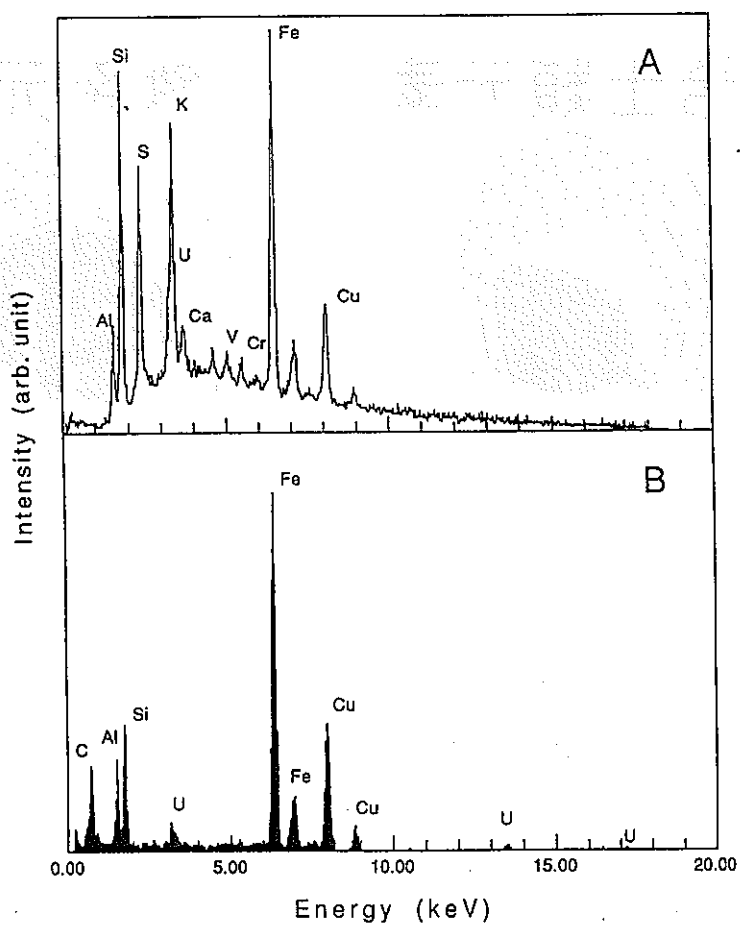


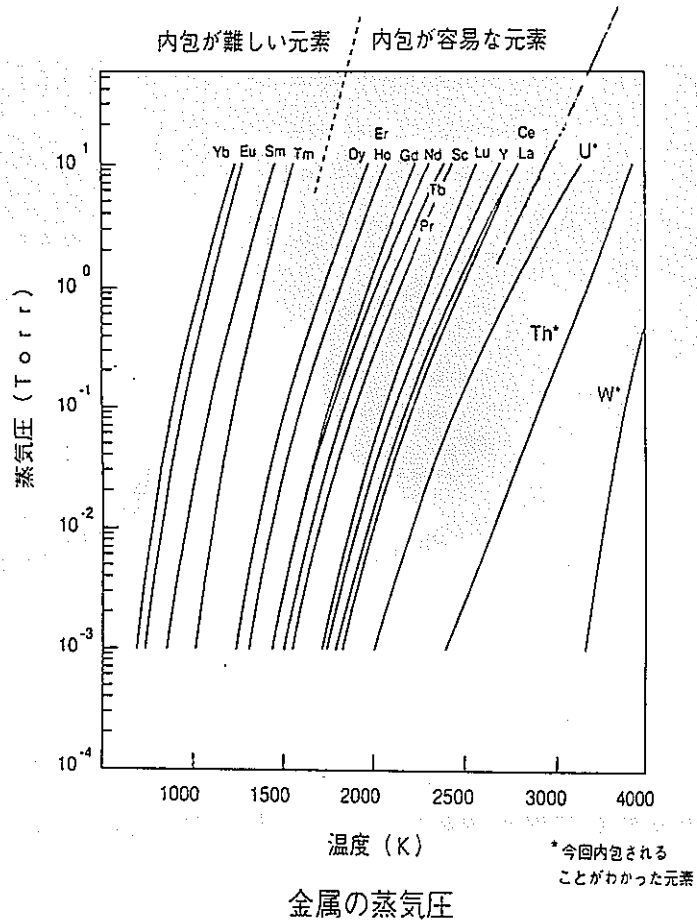
高分解能透過型電子顕微鏡観察 (W-Th炭化物内包ナノパーティクル)





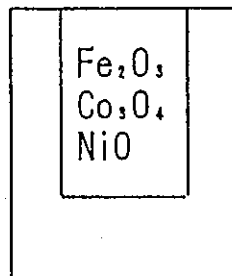
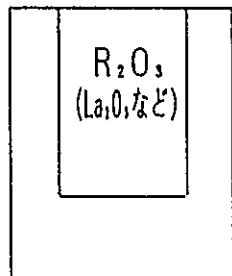
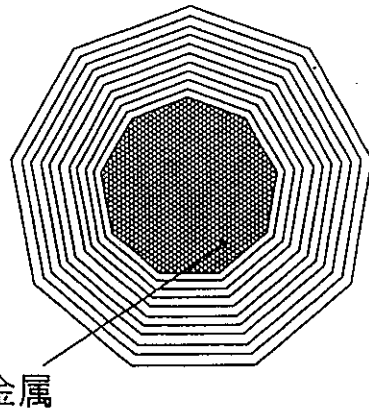
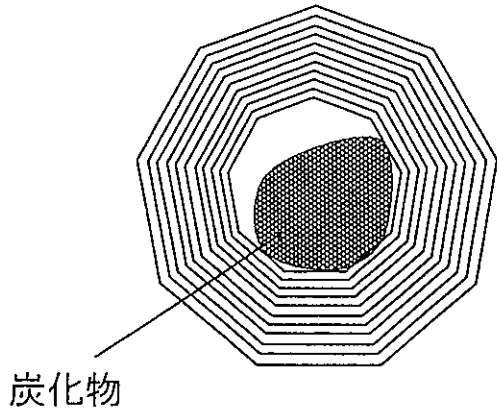
高分解能透過型電子顕微鏡観察（ウラン炭化物内包ナノ粒子）

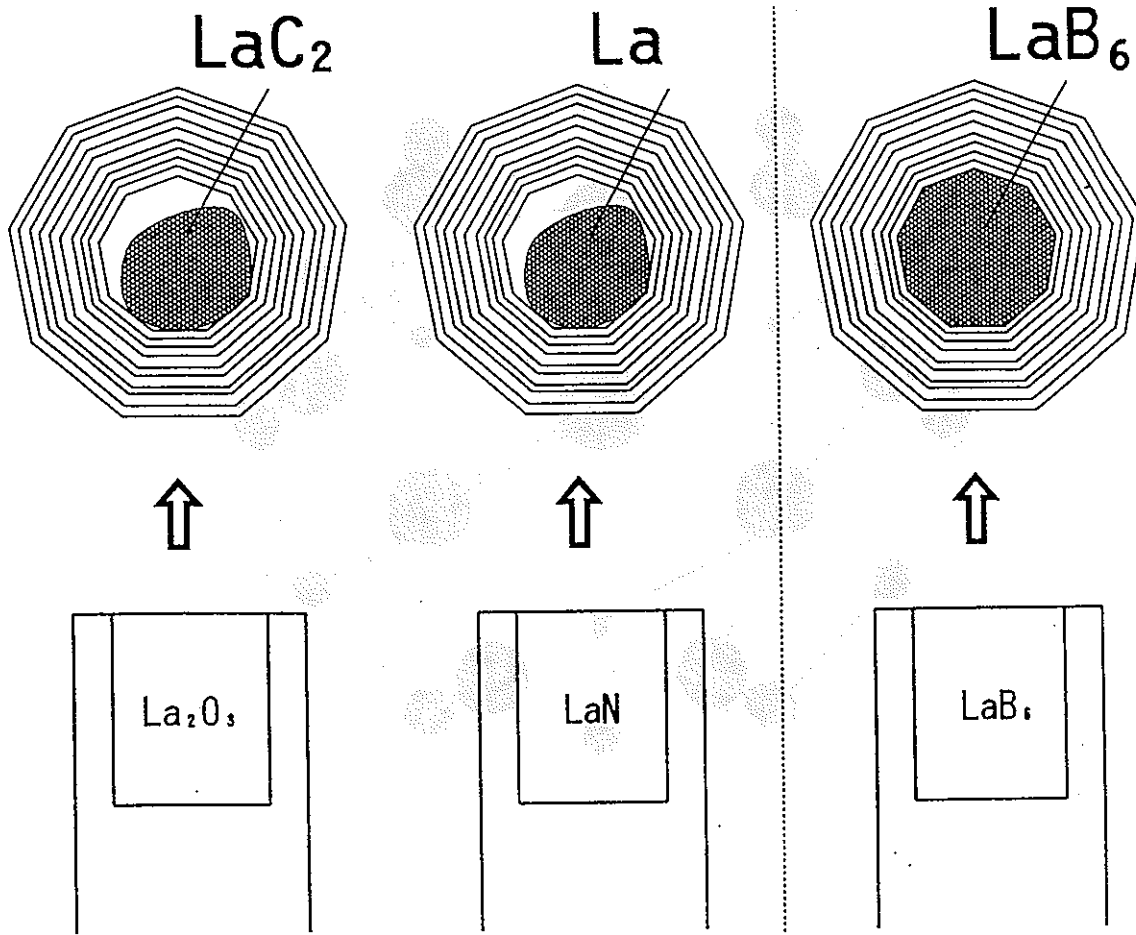




希土類元素

鉄系元素





APPENDIX I. PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

IA																	VIIA	0					
1 H 1.0079																	1 H 1.0079	2 He 4.00260					
3 Li 6.941	4 Be 9.01218																	5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.99840	10 Ne 20.179
11 Na 22.98977	12 Mg 24.305																	13 Al 26.98154	14 Si 28.086	15 P 30.97376	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB												
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.9414	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.70	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80						
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90584	40 Zr 91.22	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc 98.9062	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.6	53 I 126.9045	54 Xe 131.30						
55 Cs 132.9054	56 Ba 137.34	57 La 138.9055	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)						
87 Fr (223)	88 Ra 226.0254	89 Ac (227)	104 Ku (261)	105 Ha (262)	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118						

* Lanthanum Series

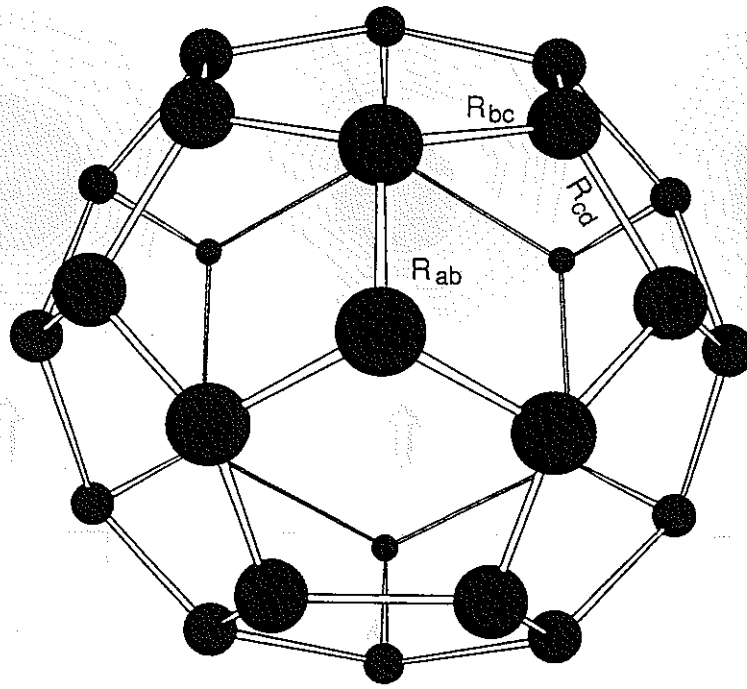
58 Ce 140.12	59 Pr 140.9077	60 Nd 144.24	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.9254	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9304	68 Er 167.26	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
--------------------	----------------------	--------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	----------------------	--------------------	----------------------	--------------------	----------------------	--------------------	--------------------

** Actinium Series

90 Th 232.0381	91 Pa 231.0359	92 U 238.0289	93 Np 237.0482	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)
----------------------	----------------------	---------------------	----------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

○ Stable and radioactive natural isotopes

● No stable isotopes



C₂₈

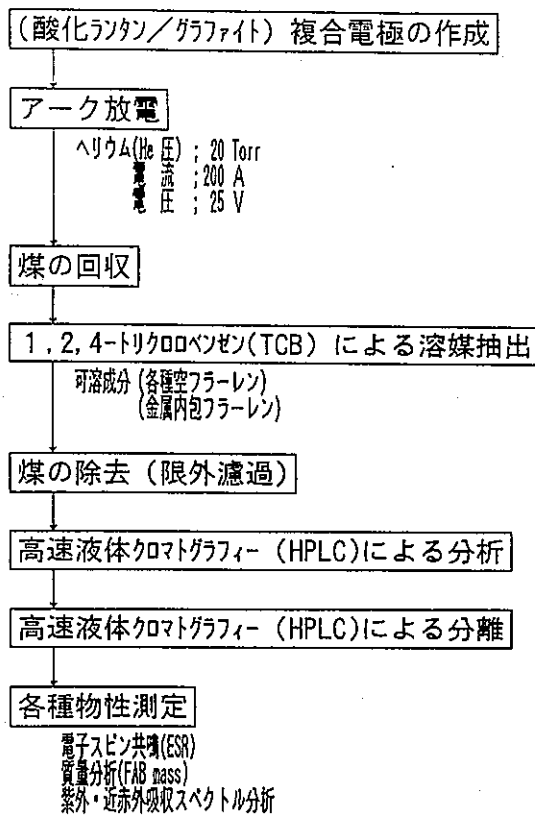
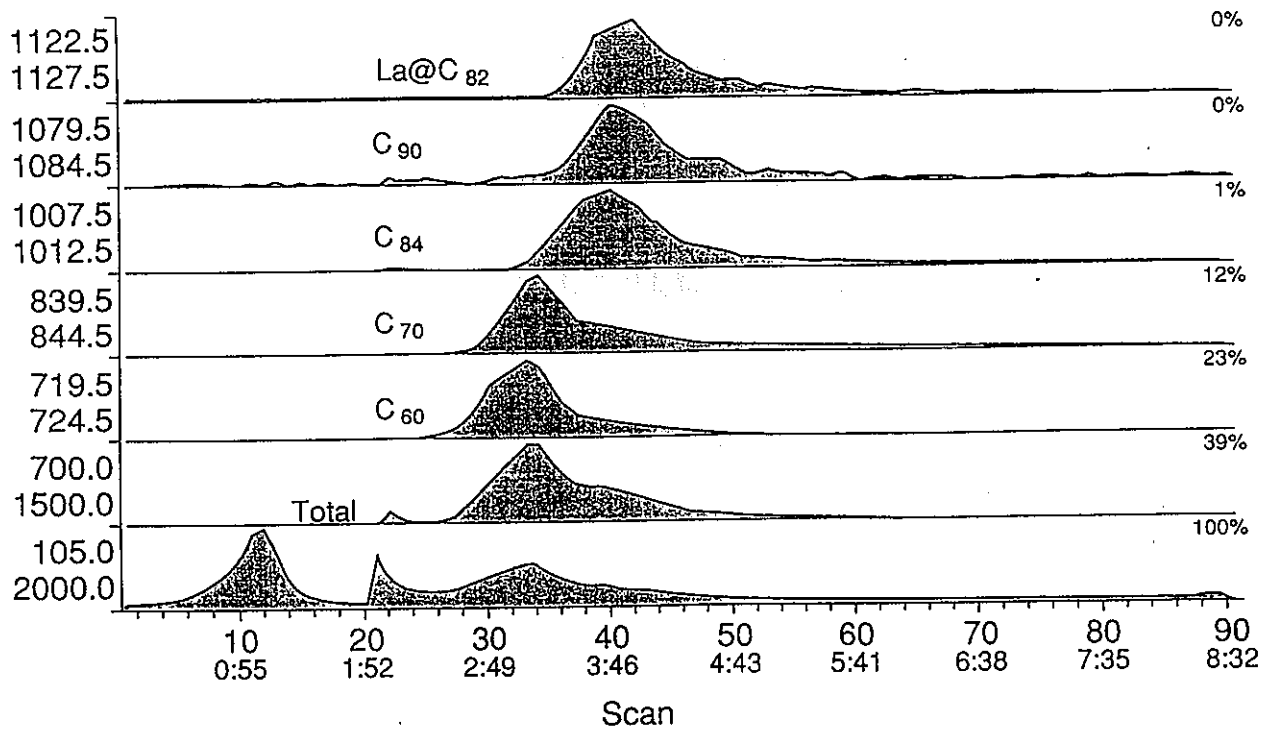
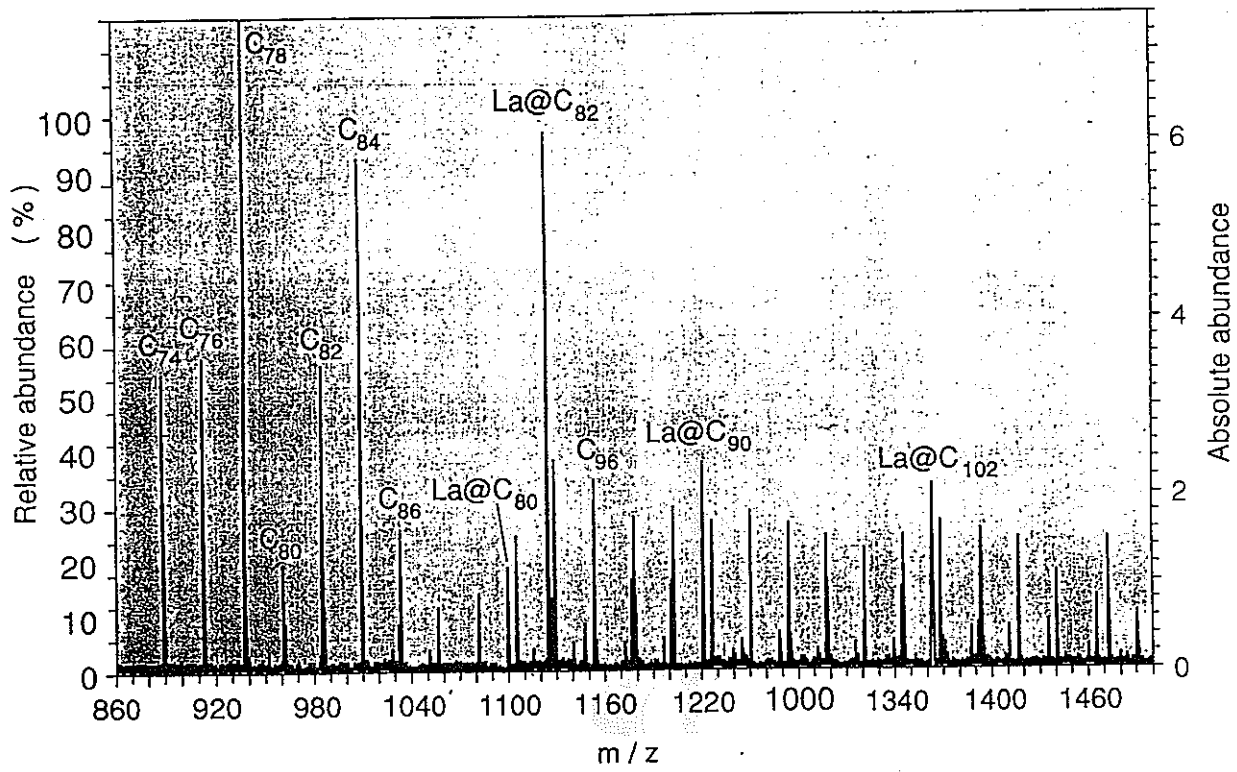
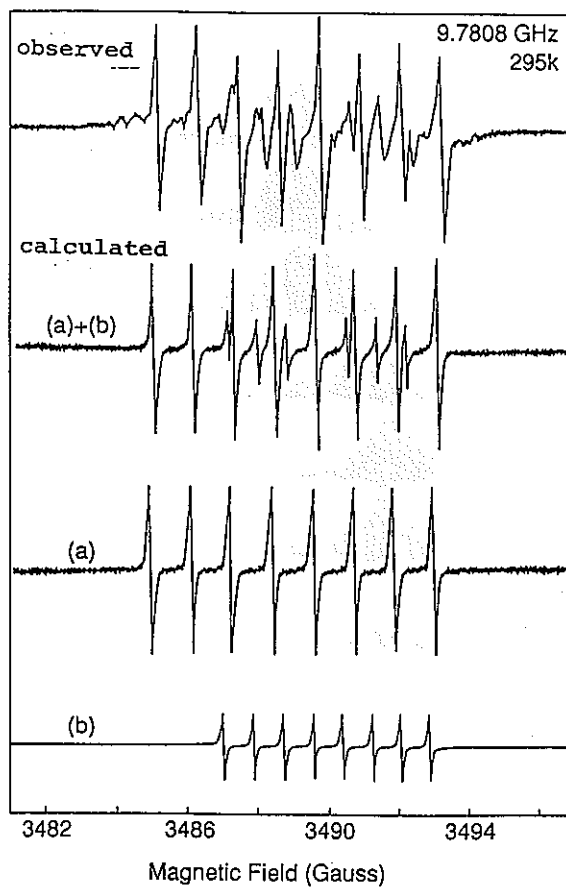
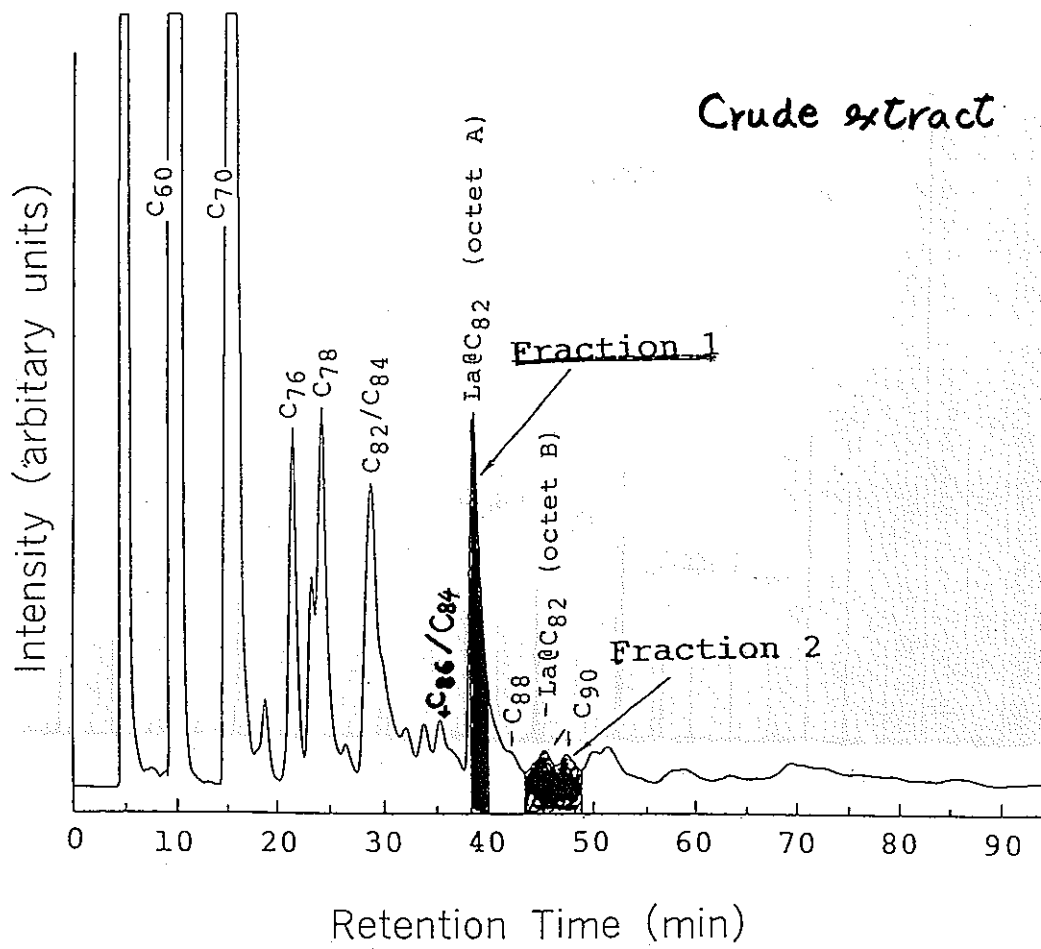
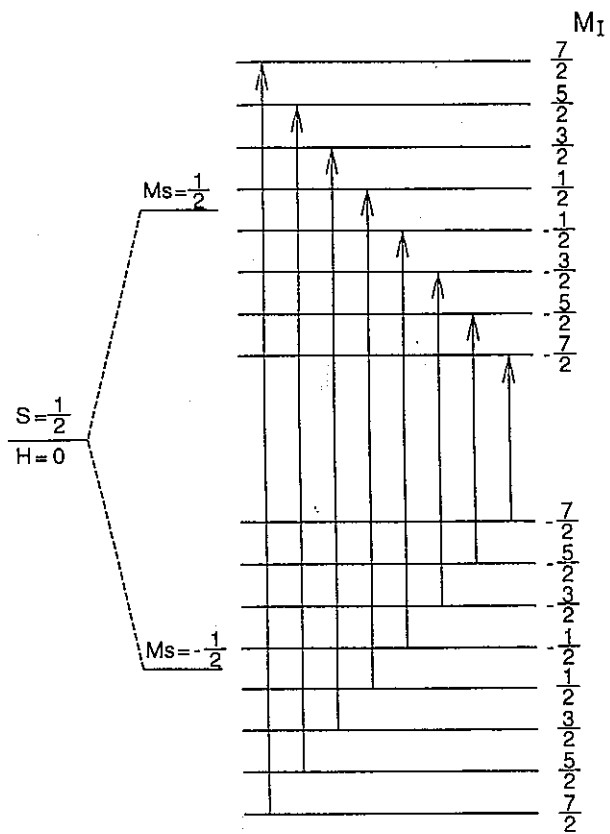


図 , 実験の概要 (フローチャート)



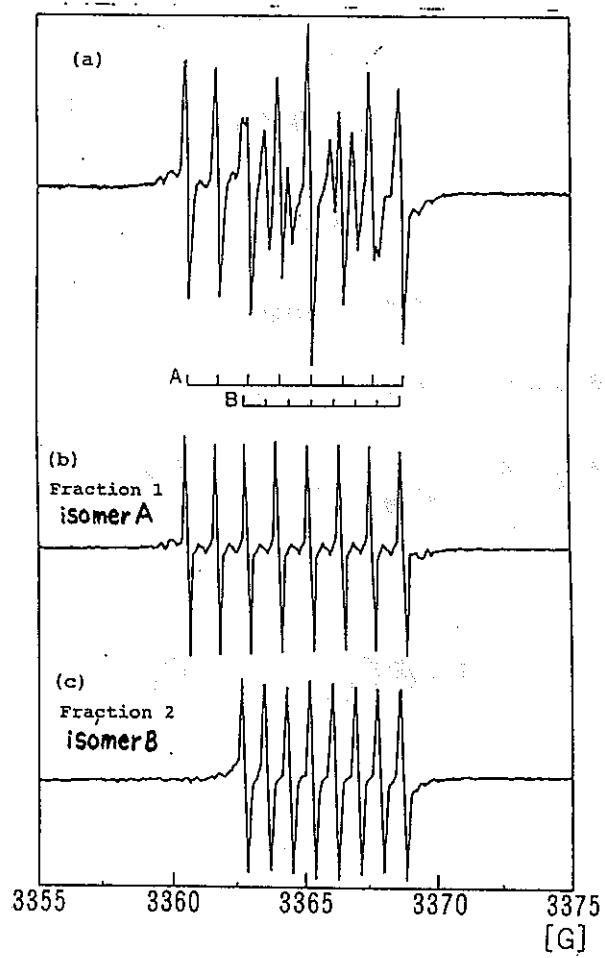


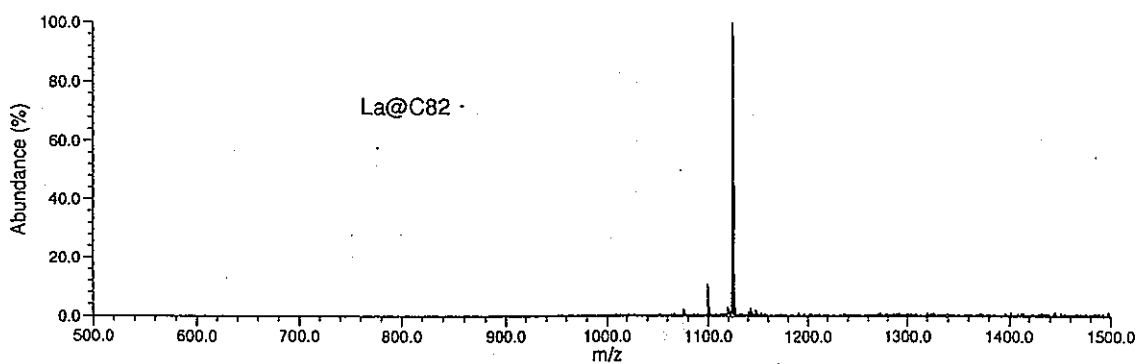
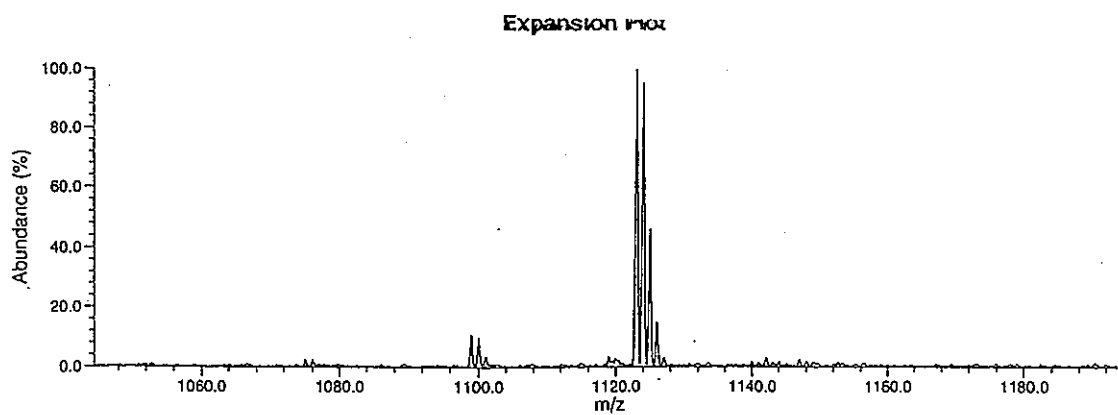


選択律

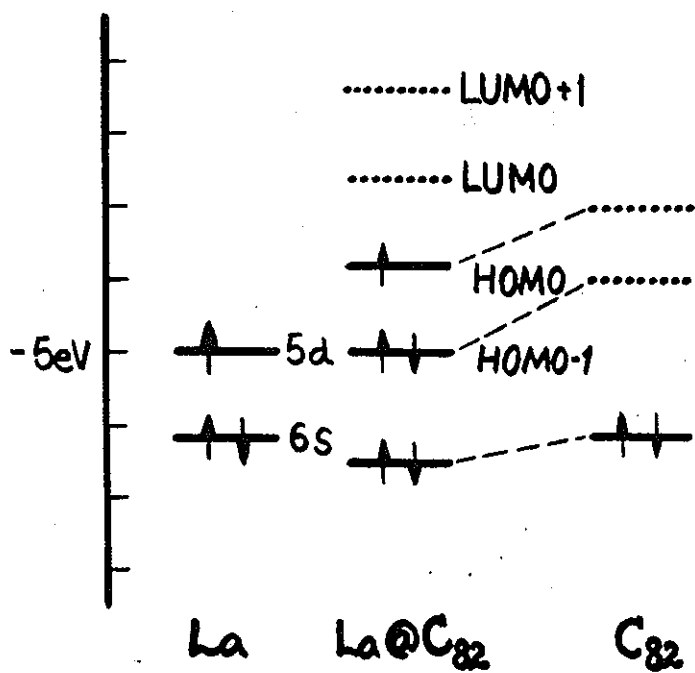
$$\Delta M_S = \pm 1$$

$$\Delta M_I = 0$$

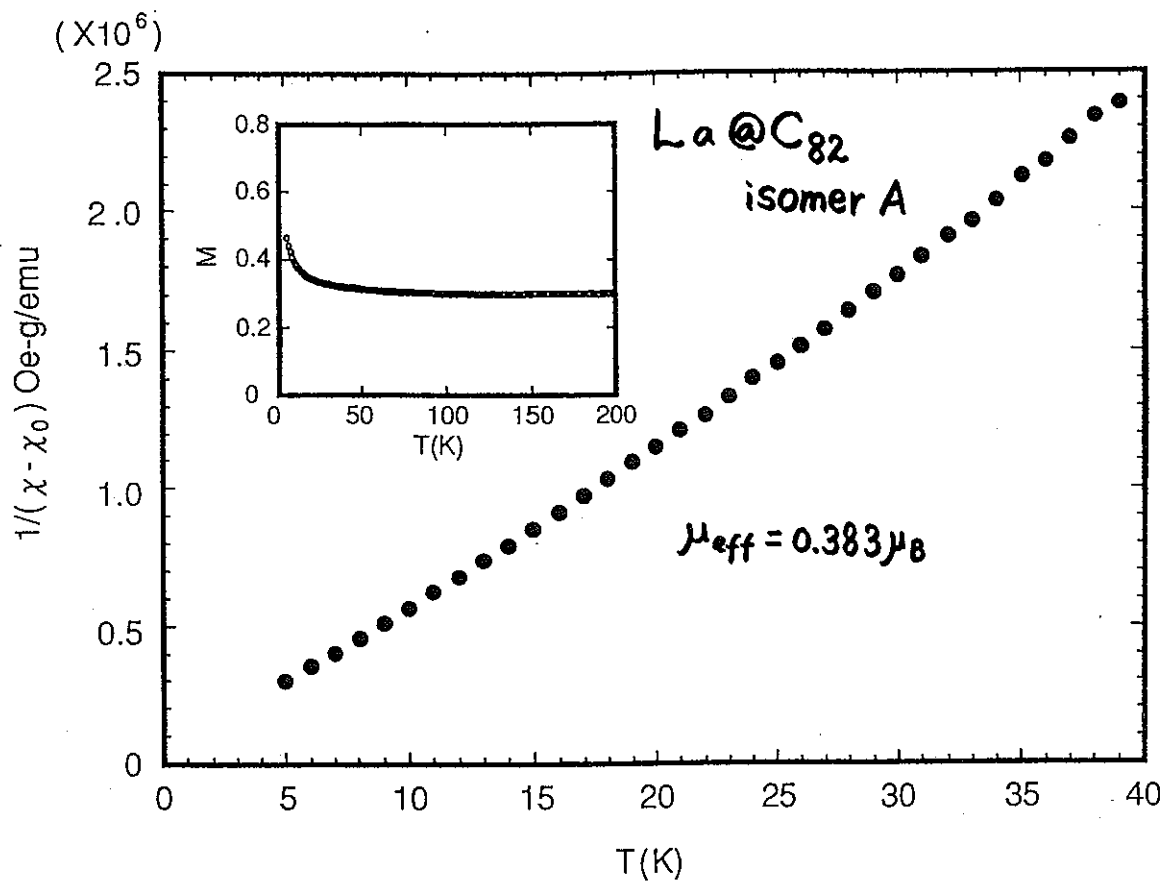




DATA: Jul_22_15:30:05



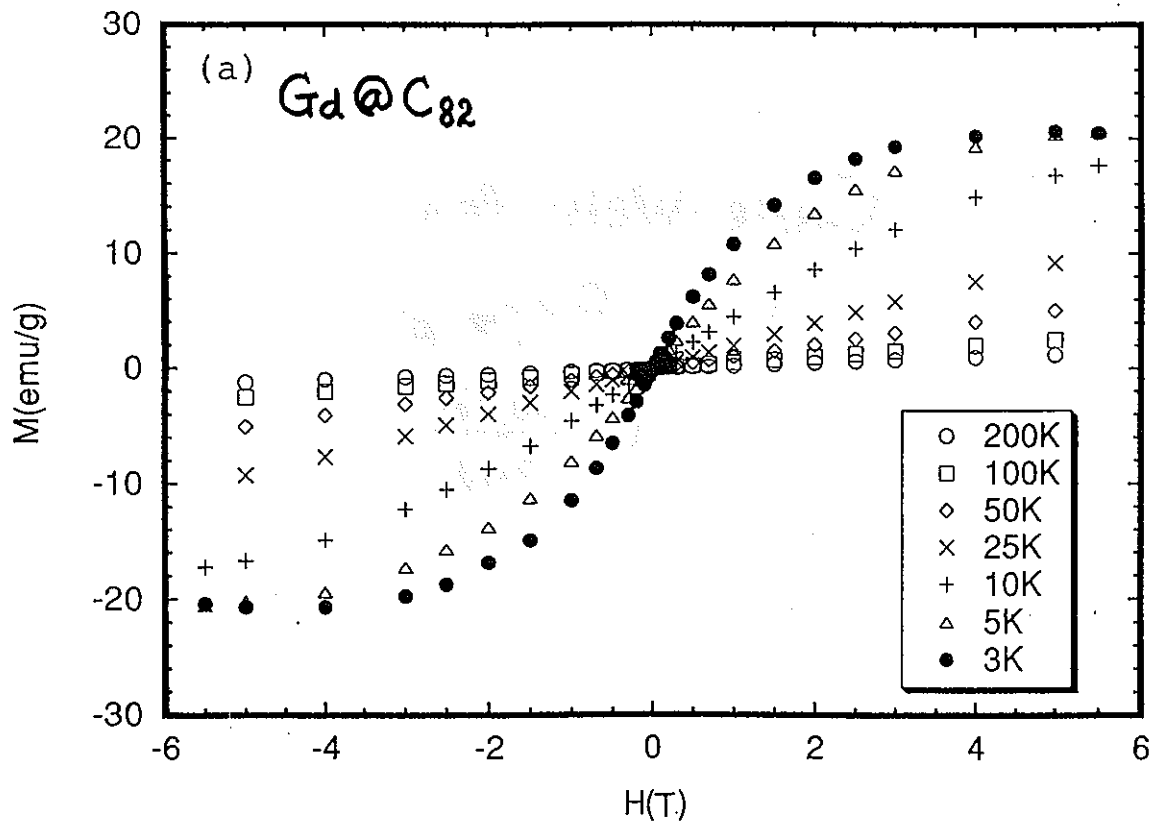
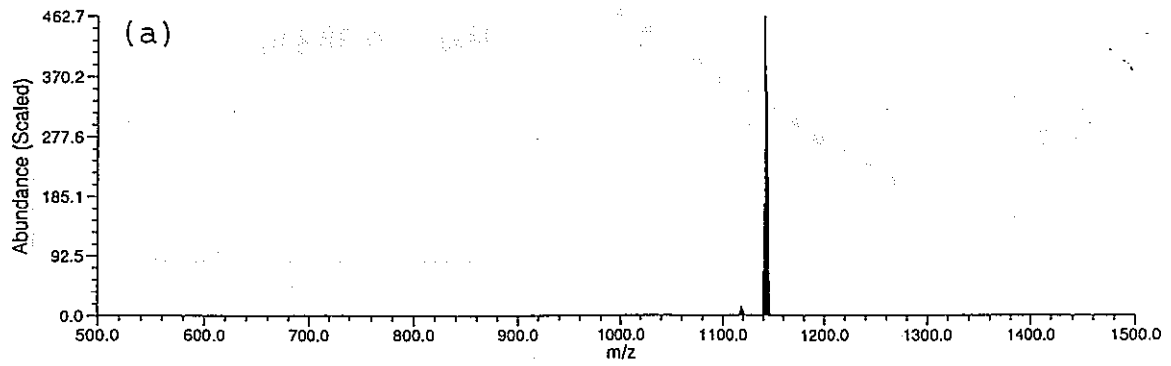
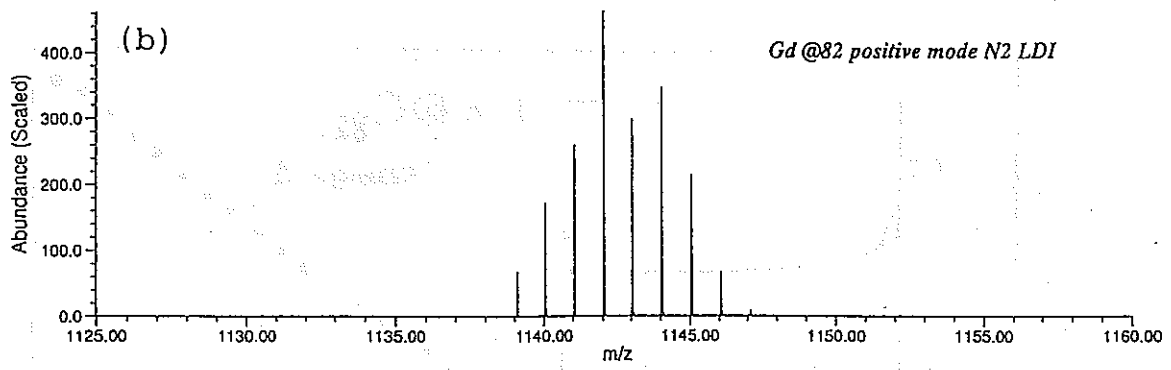
Schematic energy diagram of La@C₈₂



Curie-Weiss law

$$\chi - \chi_0 = C / (T - \theta)$$

$$C = \frac{N \mu_B^2 g^2}{3A k}$$



Brillouin function

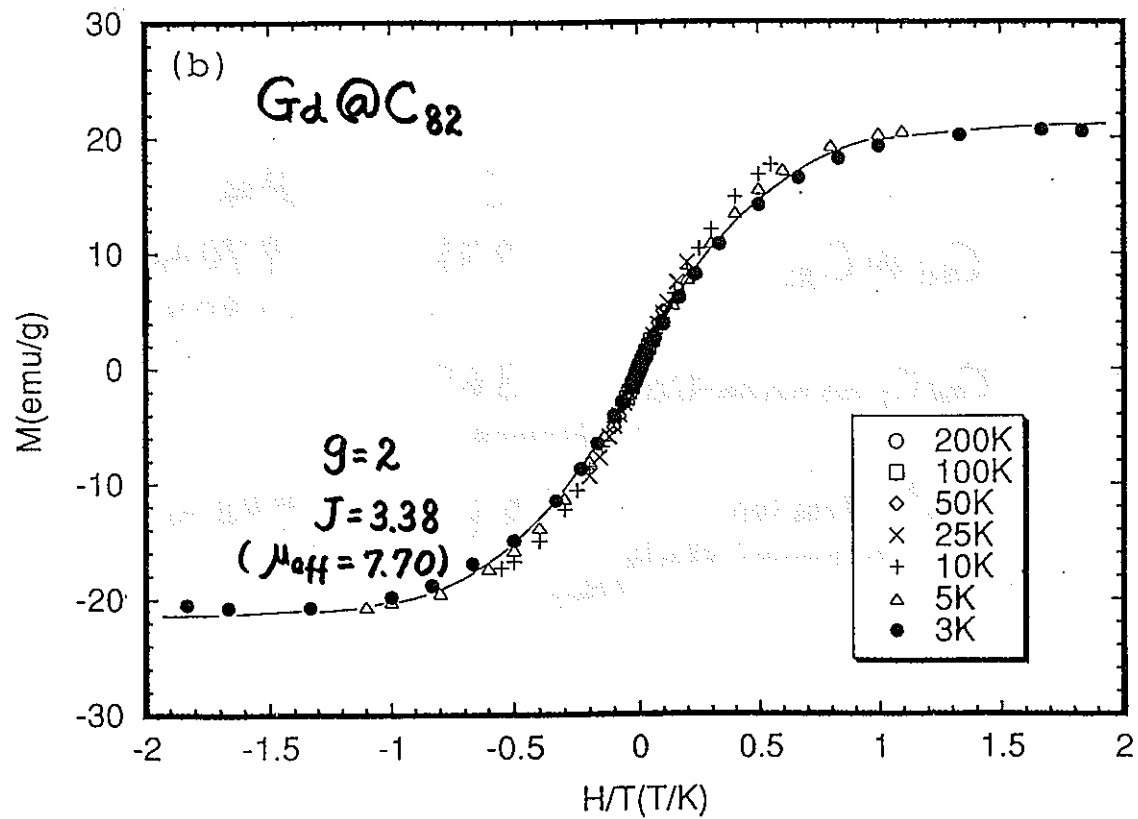
$$\frac{M}{M_0} = \left(\frac{2J+1}{2J}\right) \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a'\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{a'}{2J}$$

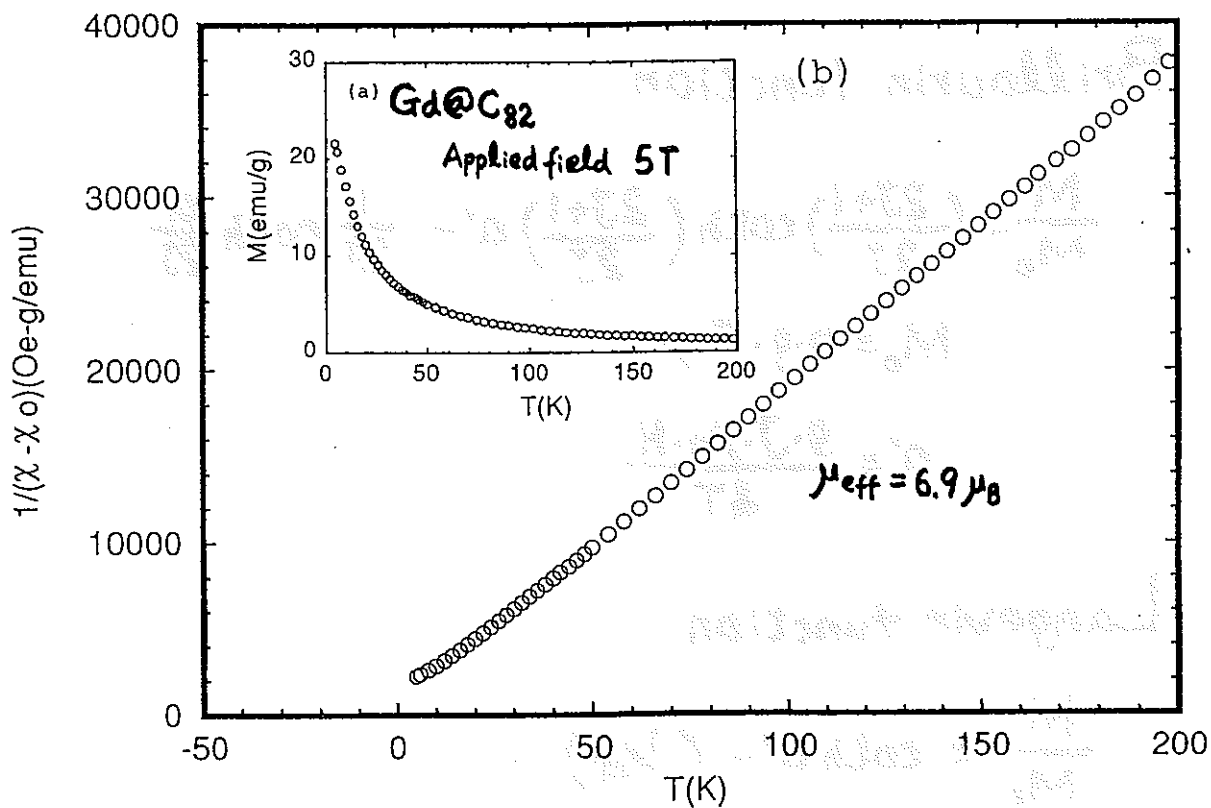
$$M_0 = n \cdot g \cdot J \cdot \mu_B$$

$$a' = \frac{g \cdot J \cdot \mu_B \cdot H}{kT}$$

Langevin function

$$\frac{M}{M_0} = \coth a' - \left(\frac{1}{a'}\right)$$





	J	μ_{eff}
$Gd@C_{82}$	3.38	$7.70 \mu_B$ ($6.90 \mu_B$)
GdC_2 nanoparticle (reference)	3.67	
Gd^{3+} free ion in ground state (theo)	3.5	$7.94 \mu_B$

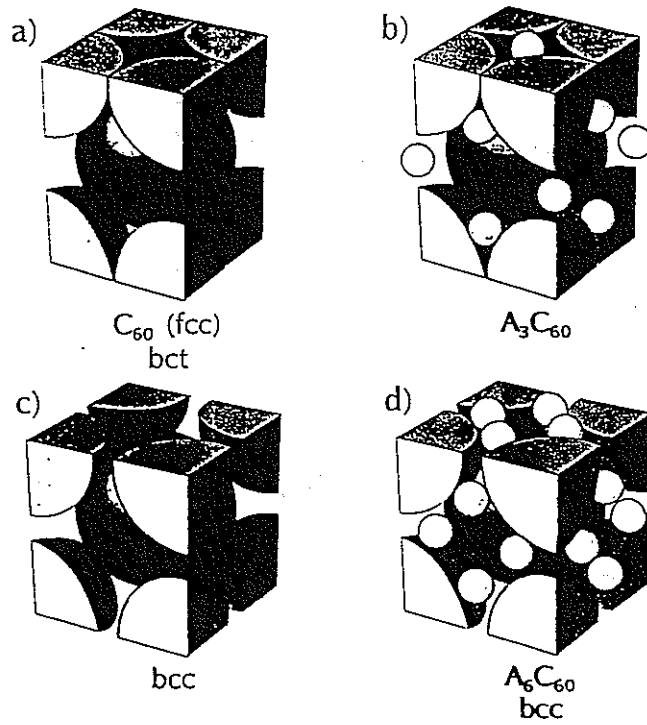


FIGURE 2

a) The structure of C_{60} in a tetragonal body centered cell. This cell is equivalent to the more conventional fcc cell, but is shown here as bcc for easy comparison with the bcc cell. b) The structure of K_3C_{60} . c) A bcc unit cell. d) The structure of K_4C_{60} .

A_3C_{60} (A: alkali-metal) の超電導特性

nominal composition	C_{60} crystallized in CH_2Cl_2			C_{60} crystallized in toluene		
	Tc(K)	ZFC	FC	Tc(K)	ZFC	FC
K_3C_{60}	19.3	38%	7%	19.3	5%	1%
Rb_3C_{60}	30.7	46%	12%	29.8	25%	9%
$Cs_2Rb_1C_{60}$	33.8	30%	6%	33 **	60%	15%

*ZFC: zero-field cooling; FC: field cooling

*Ref

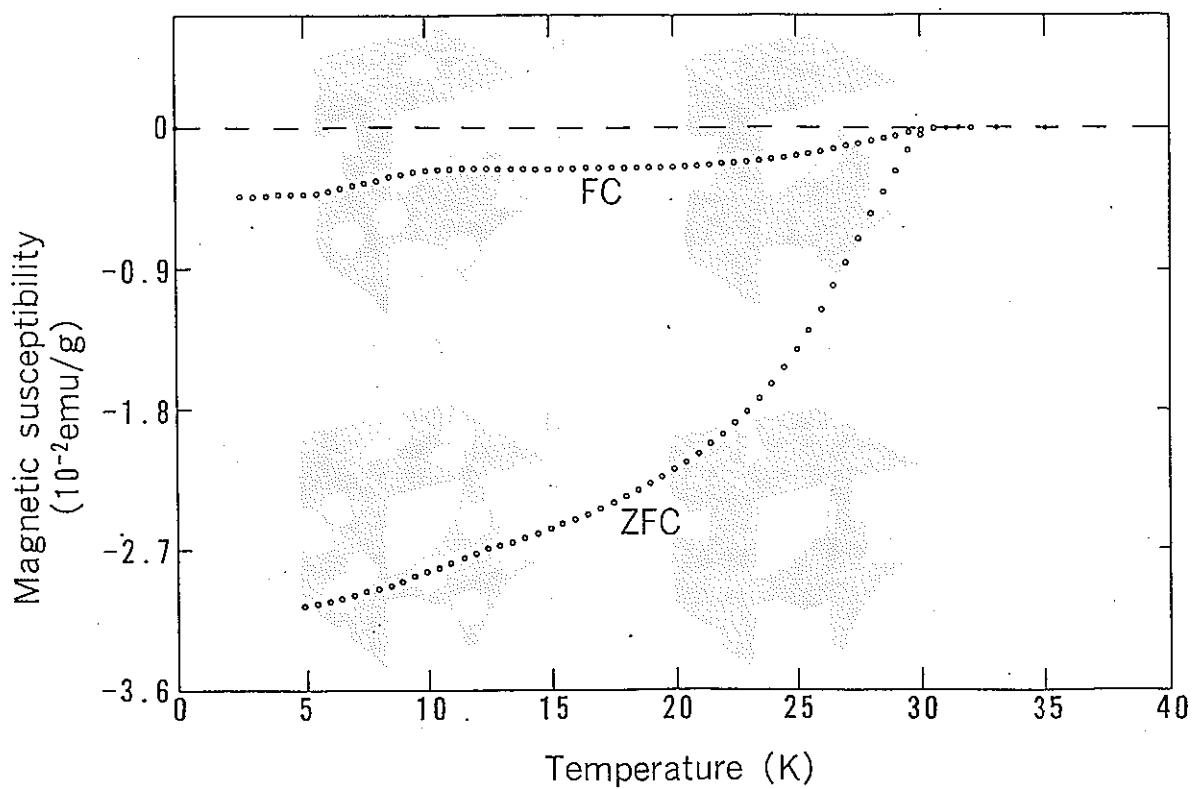


図16 Rb_6CsO の磁化率温度依存性

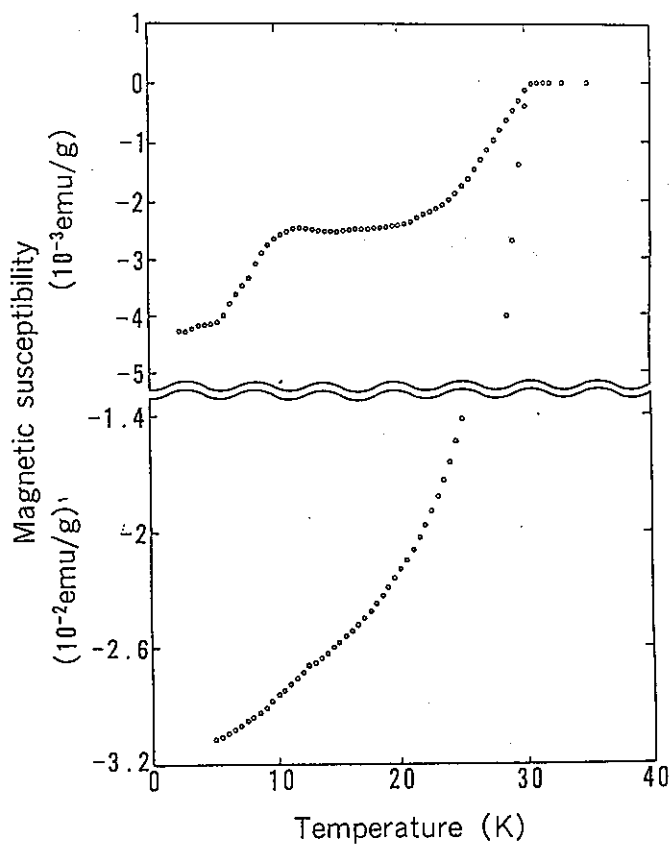


図17 Rb_6CsO の磁化率温度依存性 (拡大図)

超電導技術の核燃料サイクルへの適用に関する研究

～ 磁気分離 ～

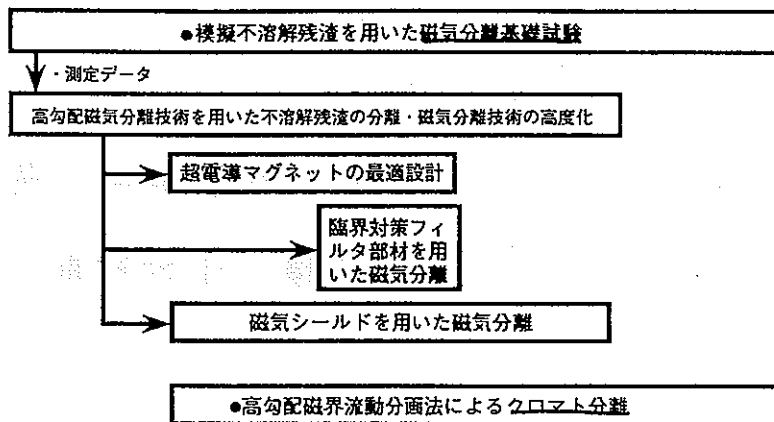
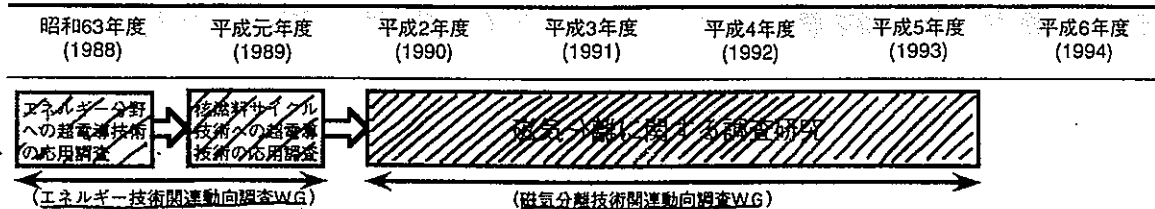
核燃料技術開発部 先端技術開発室

小田好博，山本和典，和田幸男

Contents ～磁気分離～

- これまでの研究の経移
- 高勾配磁気分離技術
 - 原理と特徴
 - 磁気分離シミュレーション
 - 磁気分離基礎試験
- 磁気クロマト分離技術
 - 原理と特徴
 - 磁気クロマトシミュレーション
- まとめ

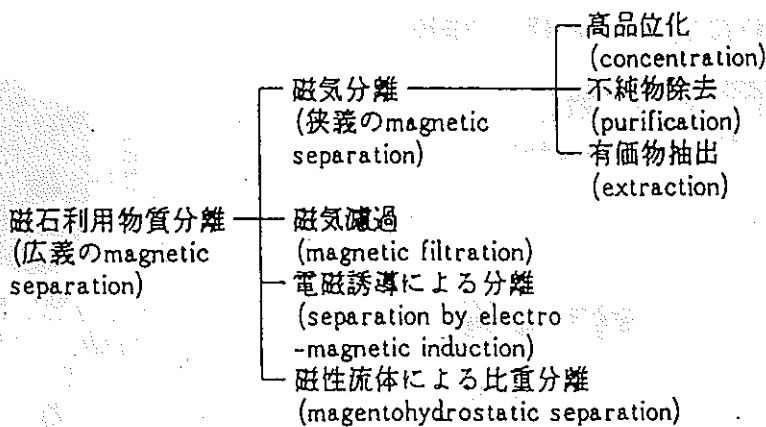
超電導技術の核燃料サイクルへの適用に関する研究



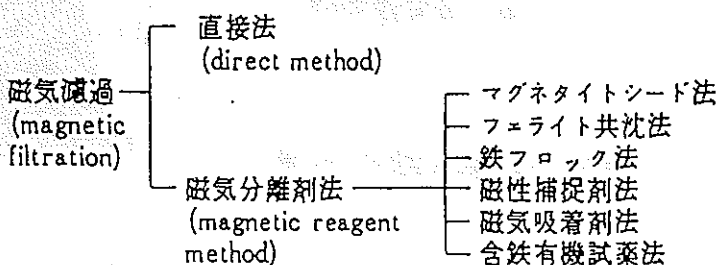
高勾配磁気分離技術

- ・原理と特徴
- ・磁気分離シミュレーション
- ・磁気分離基礎試験

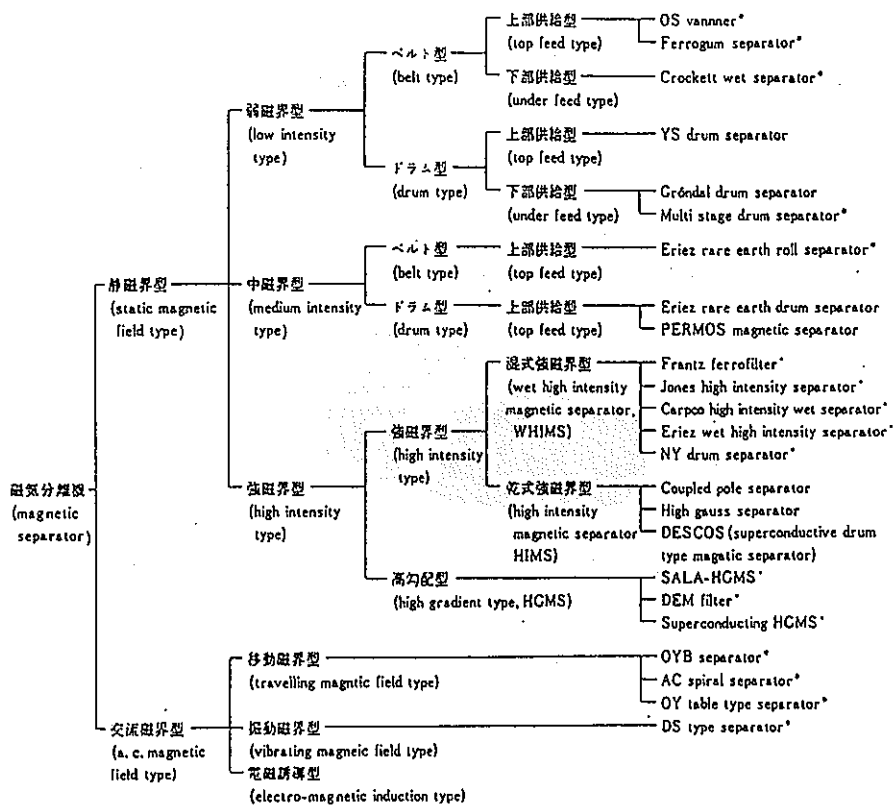
磁石利用物質分離



磁気濾過



磁気分離機の種類



HGMS の原理と特徴

高勾配磁気分離 High Gradient Magnetic Separation

不均一磁界 H^e [A/m] 中にある磁性粒子

粒子体積

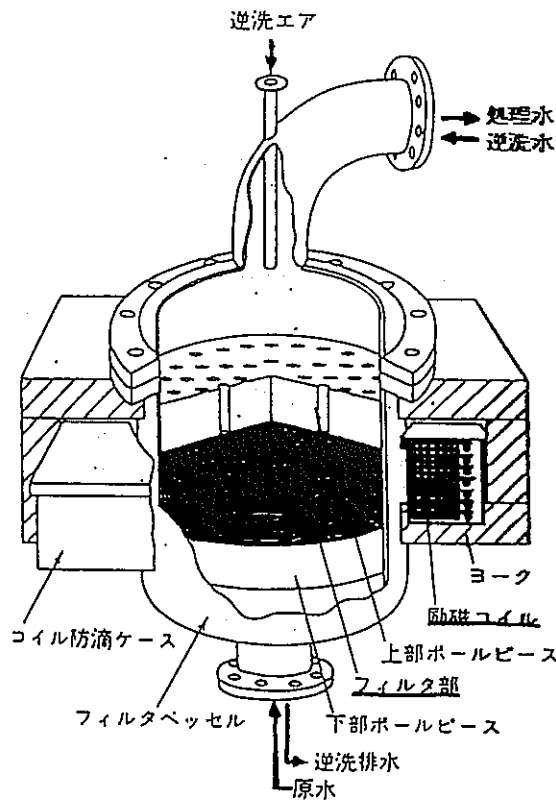
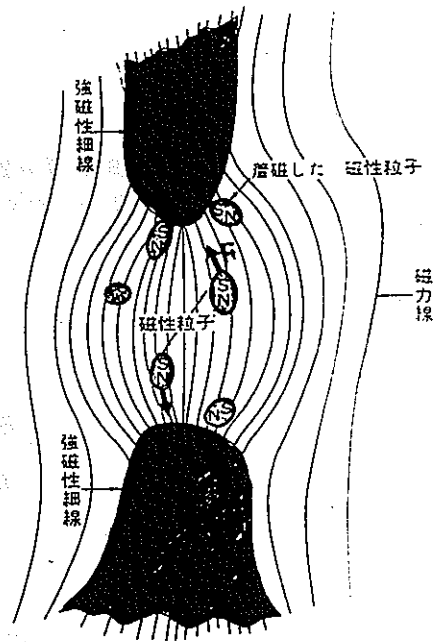
磁気力: $F_m = V \cdot \mu_0 M^p \cdot \nabla H^e$

磁界勾配

μ_0 : 真空透磁率

磁化の大きさ: $M^p = (\chi_p - \chi_f) H^e$

粒子と溶液の磁化の差



固定式大勾配磁気分離機

鉄鋼廃水処理用高勾配磁気分離装置(常電導磁石)

表 1 代表的な設計要素と実用範囲

要素	実用範囲
SS濃度	500 ppm 以下 希薄でOK.
SS飽和磁化	5~60 emu/g が多い
SS粒径	0.1~500 μ
廃水温度	300°C 程度以下
廃水 pH	アルカリは問題ない 酸性側は材質を選ぶことにより解決
磁場	1~10 kOe (3 kOe が多い)
ろ過速度	200~600 m/hr 高速直接3通
磁性細線径(スチール等)	0.1~1 mmφ
充填率	5~20% 小
フィルタ長さ	150 mm
サイクル時間	原水濃度等によって全く異なる
逆洗水量	フィルタ容積の20倍程度
逆洗水濃度	5,000~20,000 ppm (電源OFF)
消費電力(処理量当り)	0.01~0.25 kWh/m ³
圧力損失	0.05~0.5 kg/cm ² 小

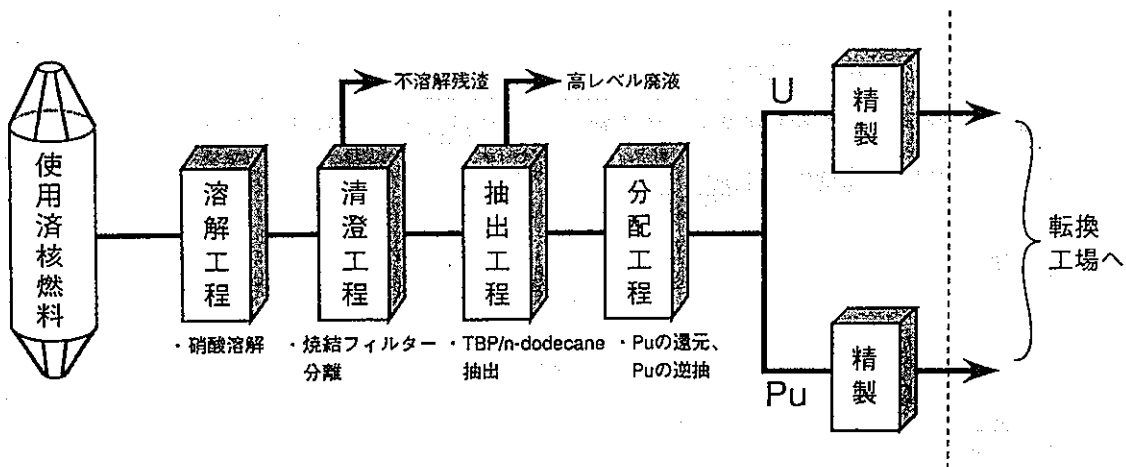


図 核燃料再処理工程フロー

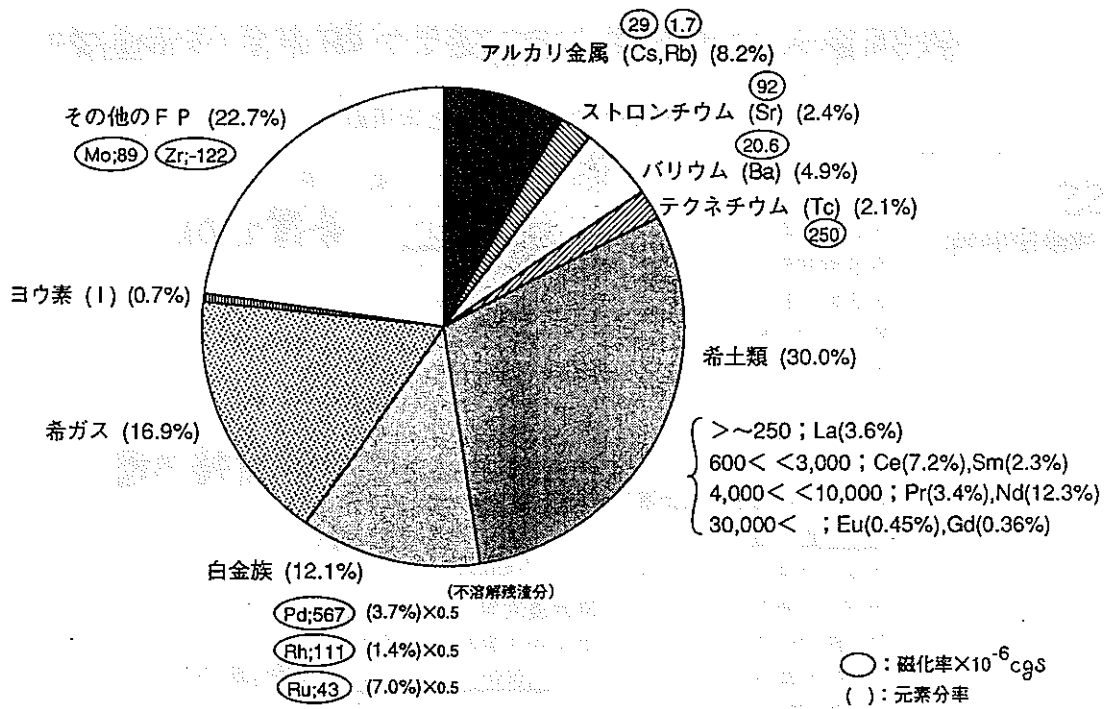


図 PWR 使用済燃料中に含まれる FP の内訳と磁化率
 (燃焼度：55,000MWd/t 3年冷却後)

再処理工程内の固体粒子

固体粒子の生因	成分
● 使用済燃料中の不溶解性物質 (析出物)	(U, Pu)O ₂ 及び Mo, Tc, Ru, Rh, Pd 合金
● 使用済燃料の溶解後に生成する delayed 沈澱	Mo, Tc, Ru, Rh, Pd (alloy colloid?) 及び Pd colloid
○ 使用済溶媒のアルカリ洗浄後に生成する固体粒子	Pd, Zr 等の加水分解物
● 溶媒抽出器の界面に生成する Crud	Zr-DBP 錯体、alloy colloid 及び Pd 加水分解物
○ 溶液中での不安定な存在状態に起因する沈澱	U, Pu, Zr 等のモリブデン酸塩、テルライド
○ 構造材料に起因する固体粒子	Fe, Cr, Ni, Zr 等
○ その他	Sr, Ba 希土類等

不溶解残さ模擬試料微粒子の諸元

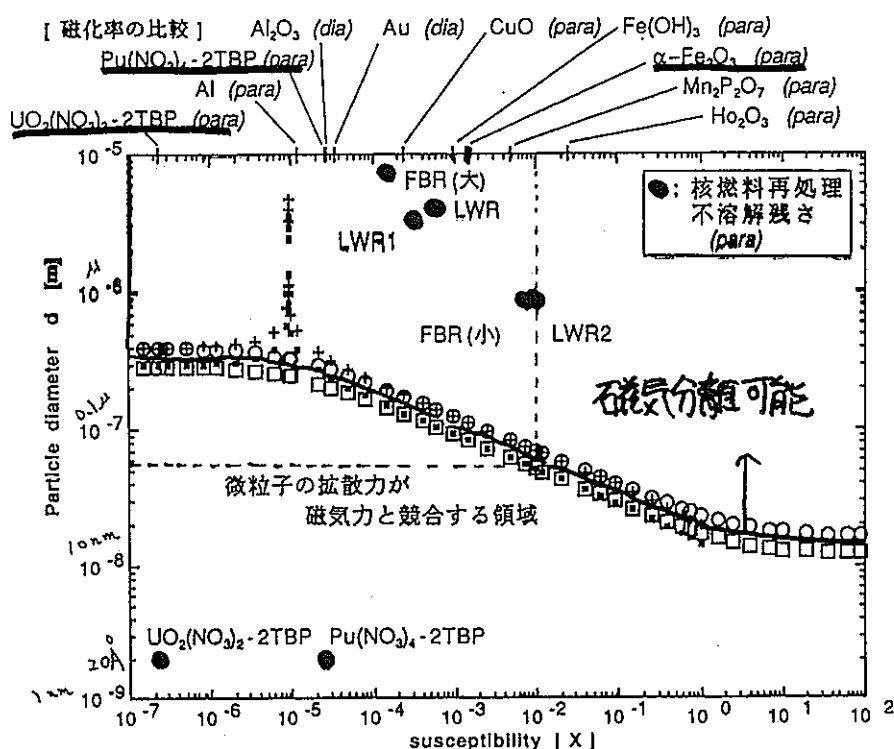
物質名	分子当量 Mo* ¹	磁化率 cgs		密度 ρ* ¹	磁化率 SI χ _{SI} (=4πρχ _g)	平均粒径 d [μm]
		χ _{mol} * ²	χ _g * ³ (=χ _{mol} /Mo)			
<u>FBR小</u>	68.1	3.50E-3	5.14E-5	11.69	<u>7.55E-3</u>	<u>0.86</u>
<u>FBR大</u>	96.2	1.00E-4	1.04E-6	11.47	<u>1.50E-4</u>	<u>7.11</u>
<u>LWR</u>	98.5	4.00E-4	4.06E-6	11.00	<u>5.61E-4</u>	<u>3.81</u>
<u>LWR1</u>	100.8	2.10E-4	2.08E-6	11.86	<u>3.11E-4</u>	<u>3.21</u>
<u>LWR2</u>	100.8	6.38E-3	6.33E-5	11.86	9.44E-3	0.85

*¹ 模擬試料微粒子を構成するMo,Ru,Rh,Pdの4種金属の組成割合、各金属の原子量と密度の値を用い計算した値。詳細は第II部参照。*² 単位は [cc/mol]。*³ 同[cc/g]。

表2.1.2-5 回収核燃料中のウランとプルトニウム微粒子の諸元

物質名* ¹	分子量 Mo	磁化率cgs		密度 ρ	磁化率SI χ _{SI} (=4πρχ _g)	水との差* ² χ (= χ _{SI} -χ _{water})	粒径 d [Å]
		χ _{mol}	χ _g (=χ _{mol} /Mo)				
<u>Pu(NO₃)₄-2TBP</u>	492	1.E-3	2.03E-6	ρ _P	2.55E-5 · ρ _P	<u>3.46E-5</u>	<u>20</u>
<u>UO₂(NO₃)₂-2TBP</u>	552	1.E-5	1.81E-8	ρ _U	2.28E-7 · ρ _U	<u>9.28E-6</u>	<u>20</u>

*¹ TBP: Tributylphosphate。*² ρ_P=ρ_U=1 と仮定。



微粒子の拡散力が磁気力と競合する粒径の範囲
 $\mu_0 H = 2 [T]$: ○; 常磁性粒子の上限、+; 反磁性粒子の上限
 $\mu_0 H = 7 [T]$: □; 常磁性粒子の上限、■; 反磁性粒子の上限
 グラフ上側の物質名とともに示した(para)と(dia)はそれぞれ常磁性粒子と反磁性粒子の種別を示す。

磁場方向に直角に液体を流す一回収率向上

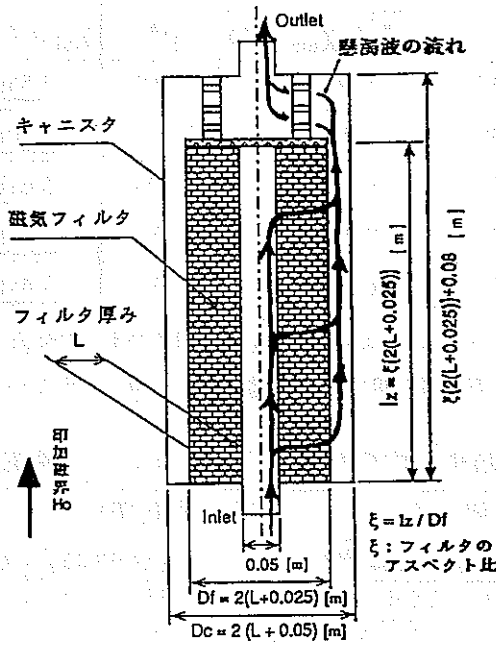
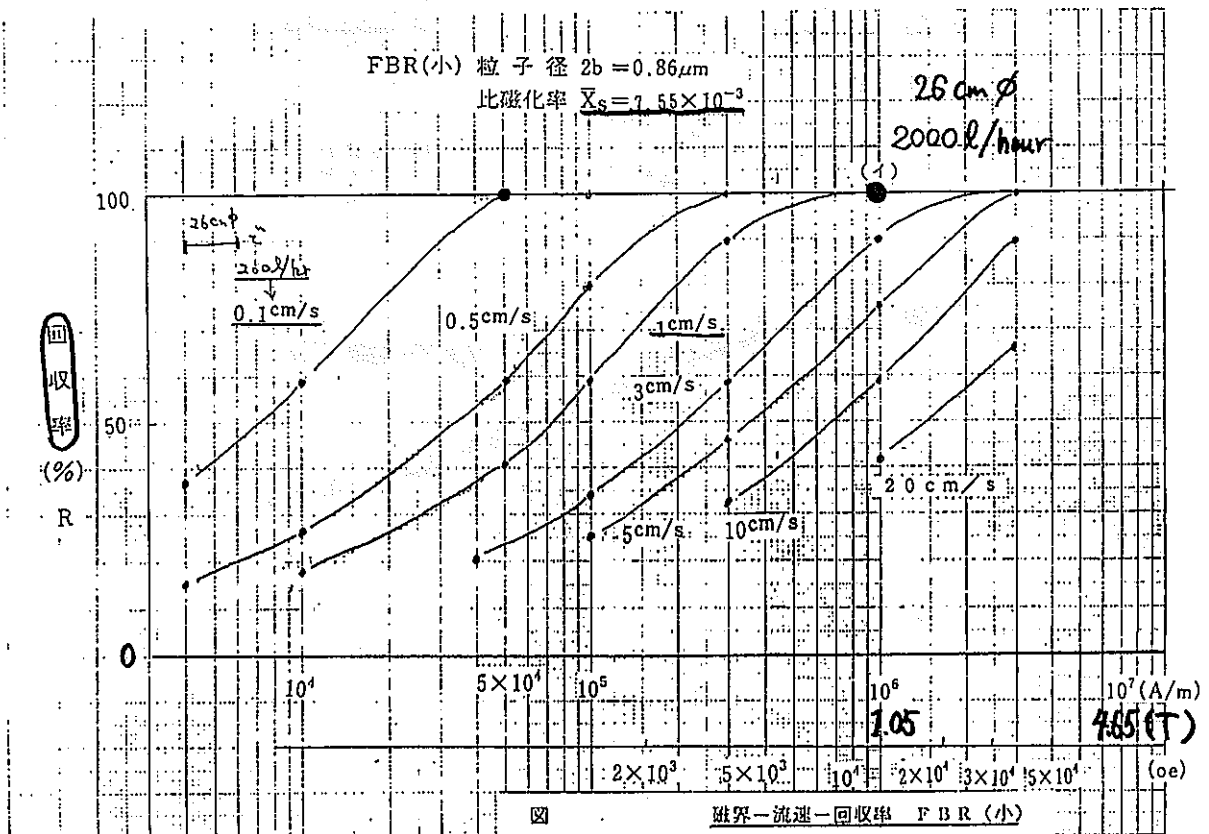
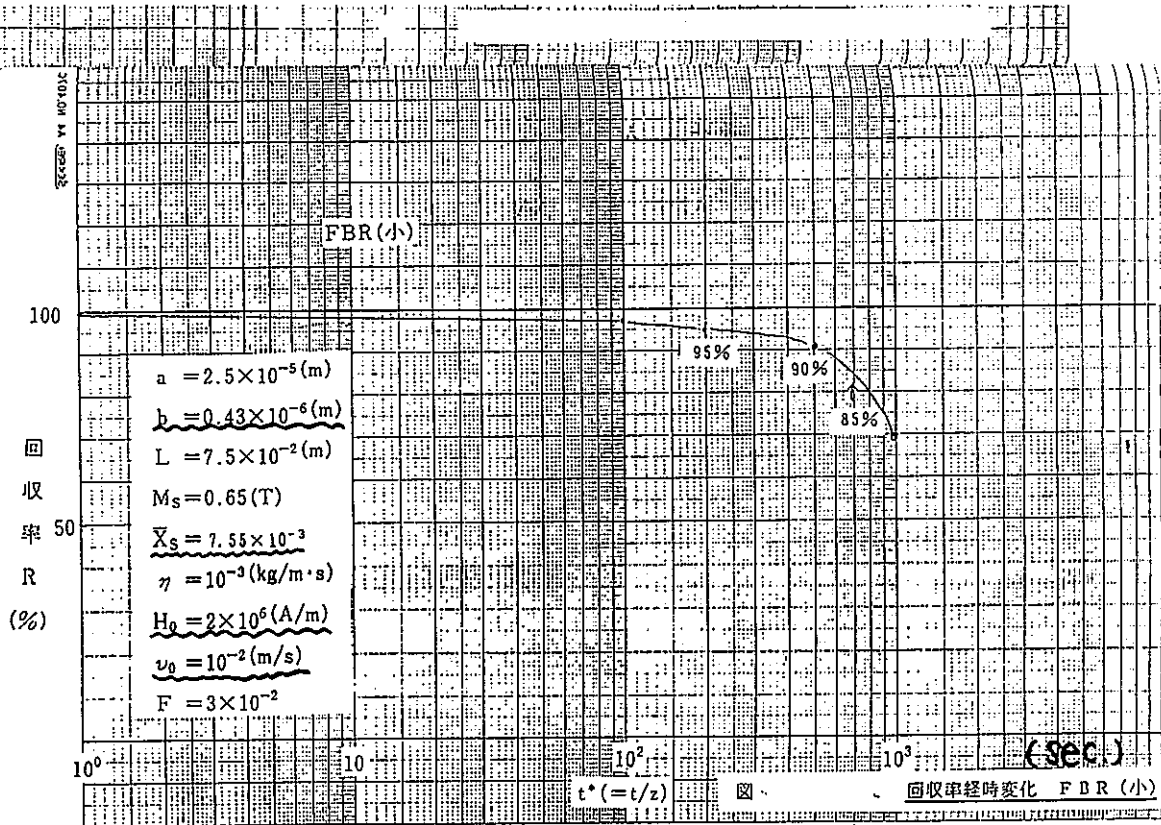


図 キャニスタ内の磁気フィルタの構成と壁渦波の流れ





フィルター: SUS-410 100mmφ
 充填率: 1.5 Vol%
 粒径: 7 μm 3.1g/12g
 流速: 2cm/sec
 磁場: 1.06T

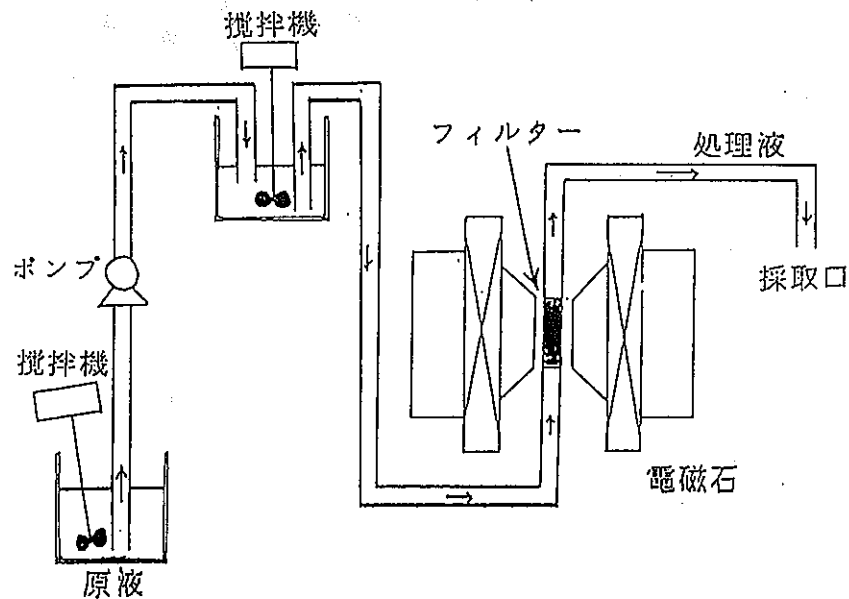
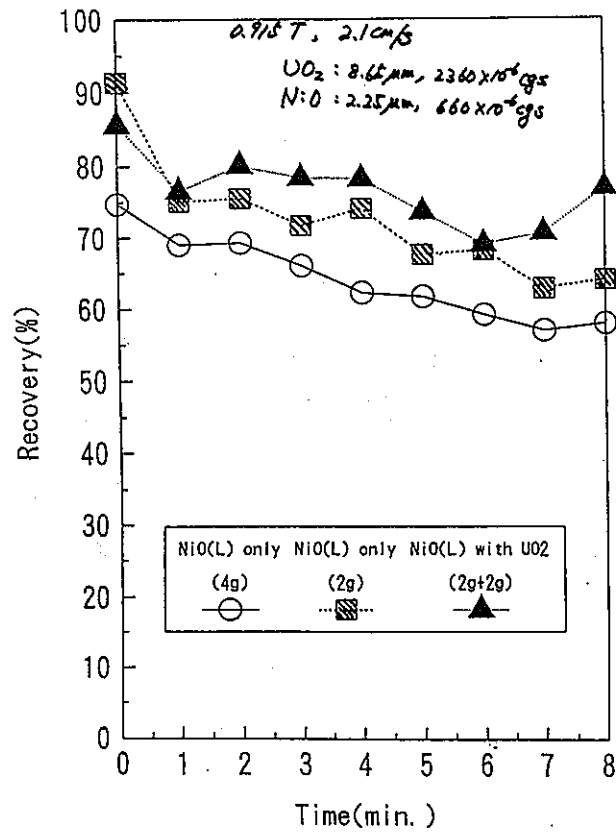
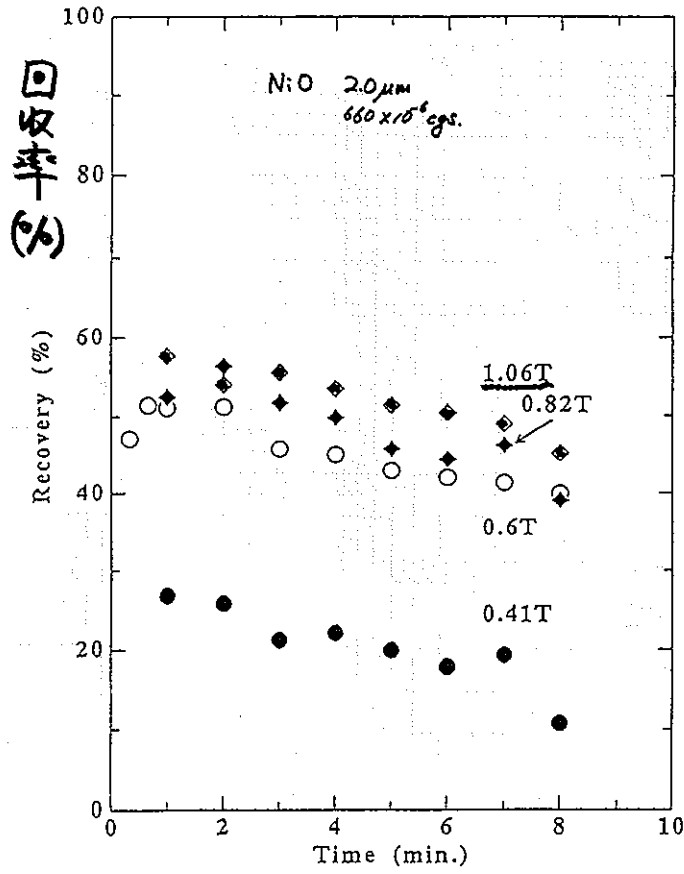


図 HGMS 装置の概略図

フィルター長 100 mm



□ 酸化ニッケル(大)の捕集率の時間変化
 酸化ニッケルの単一試料と二酸化ウランとの混合試料

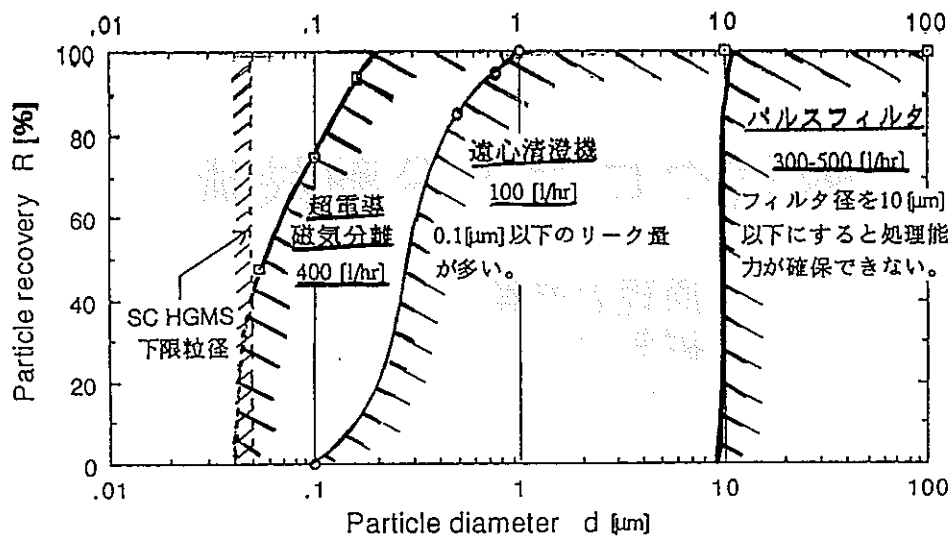
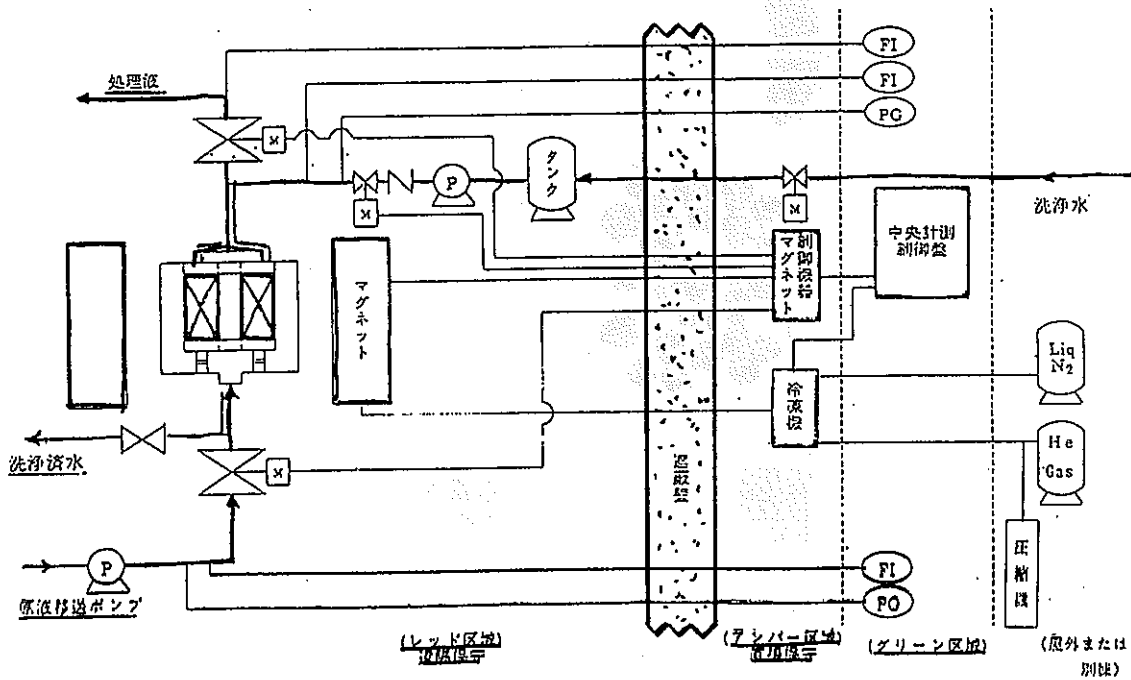


図 核燃料再処理におけるスラッジ処理-除去可能粒径範囲
従来技術との比較



全体システム概念図

磁気クロマト分離技術

- ・ 原理と特徴
- ・ 磁気クロマトシミュレーション

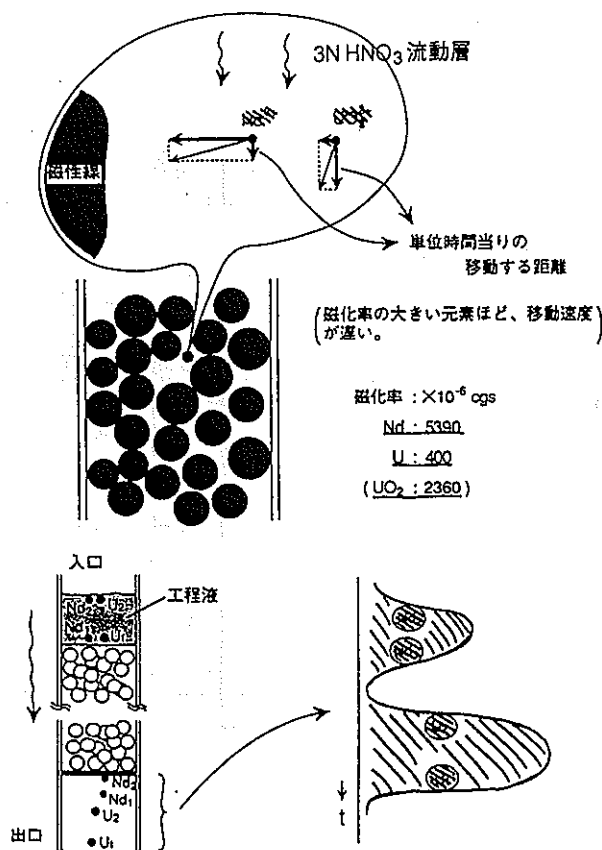


図 磁気クロマト分離概念

表2.3.4-1 計算に用いた数値

懸濁液の初期濃度 C	$1.00E-3$
微粒子の粒径 $2b$	50 (Å), 100 (Å), 150 (Å)
微粒子の磁化率 χ_p	$3.51E-3$ (単体NiO)
分散媒の磁化率 χ_f	$-8.88E-6$ (TBP)
外部印加磁界 μH_0	7.0 (G)
磁性線の径 $2a$	200 (nm)
磁性線の磁化 μM^*	1.0 (G)
絶対温度 T	300 (K)
ボルツマン定数 k	$1.38E-23$ (J/K)

*Tributylphosphate、バスマル定数を用いて計算した値

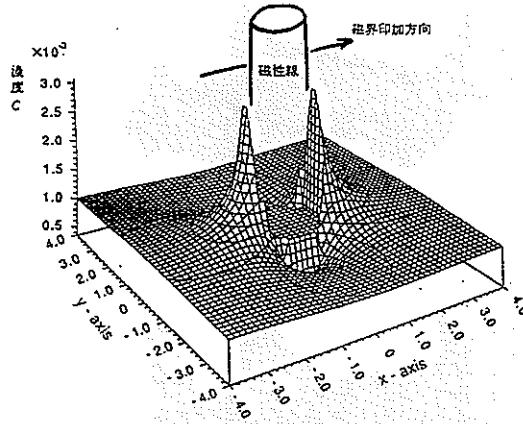


図 単一磁性線近傍の懸濁微粒子の濃度分布の計算例

(磁性線近傍には磁界印加方向(この場合x方向)に高濃度領域ができ、それと直交する方向(向y方向)には低濃度領域ができる。懸濁微粒子は粒径100(Å)の単体NiO、その他の計算パラメータは表2.3.4-1参照。)

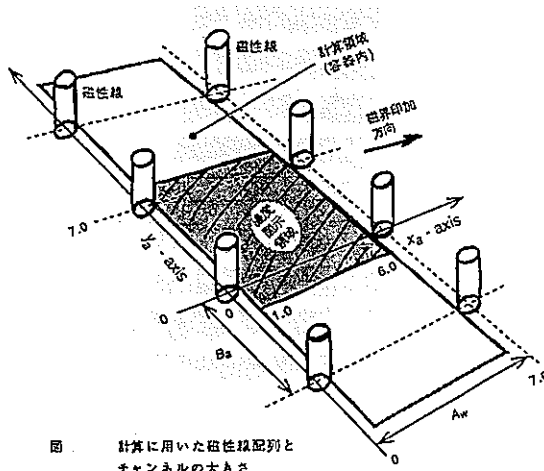


図 計算に用いた磁性線配列とチャンネルの大きさ

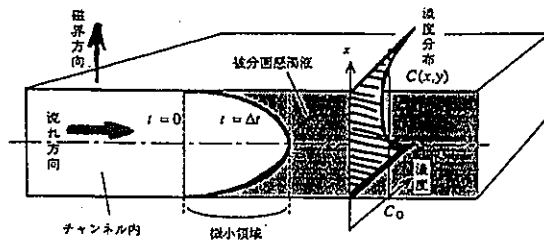


図 保持係数 \bar{C} の計算

($t=1$ のときの最上流側懸濁液の微小領域の平均濃度を計算して求める)

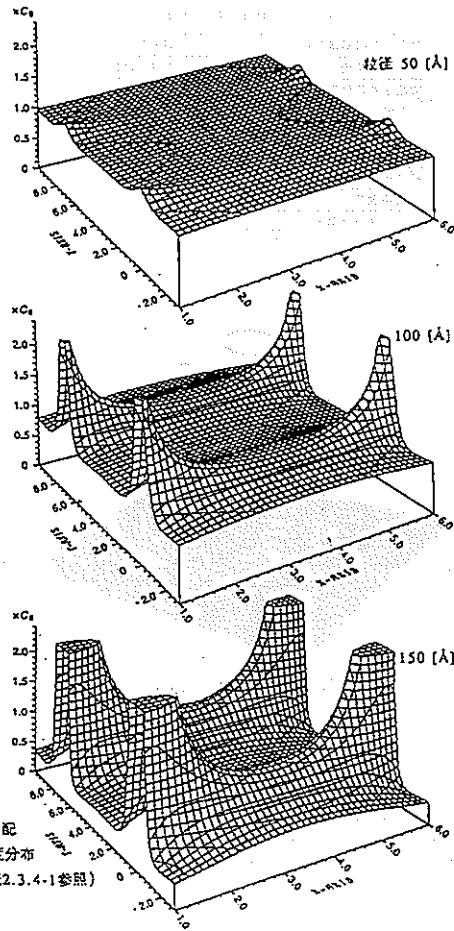


図
8本の磁性線の境界勾配
が作るNd懸濁液の濃度分布
(計算パラメータは表2.3.4-1参照)

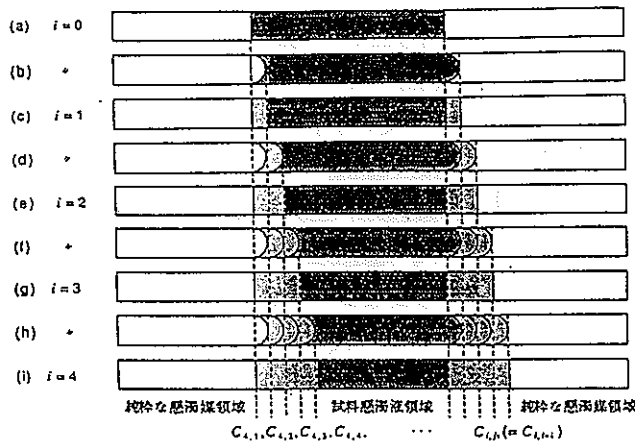


図 プロセスモデルと計算記号

	1, 2, 3, . . .	i	. . .	j	番号 . . .																
0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	$C_{1,1}$	1	1	1	1	$C_{1,7}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	$C_{2,1}$	$C_{2,2}$	1	1	1	$C_{2,7}$	$C_{2,8}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	$C_{3,1}$	$C_{3,2}$	$C_{3,3}$	1	1	$C_{3,7}$	$C_{3,8}$	$C_{3,9}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	$C_{4,1}$	$C_{4,2}$	$C_{4,3}$	$C_{4,4}$	1	1	$C_{4,7}$	$C_{4,8}$	$C_{4,9}$	$C_{4,10}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	$C_{5,1}$	$C_{5,2}$	$C_{5,3}$	$C_{5,4}$	$C_{5,5}$	1	$C_{5,7}$	$C_{5,8}$	$C_{5,9}$	$C_{5,10}$	$C_{5,11}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	$C_{6,1}$	$C_{6,2}$	$C_{6,3}$	$C_{6,4}$	$C_{6,5}$	$C_{6,6}$	$C_{6,7}$	$C_{6,8}$	$C_{6,9}$	$C_{6,10}$	$C_{6,11}$	$C_{6,12}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	$C_{7,1}$	$C_{7,2}$	$C_{7,3}$	$C_{7,4}$	$C_{7,5}$	$C_{7,6}$	$C_{7,7}$	$C_{7,8}$	$C_{7,9}$	$C_{7,10}$	$C_{7,11}$	$C_{7,12}$	$C_{7,13}$	0	0	0	0	0	0	0	0
8	$C_{8,1}$	$C_{8,2}$	$C_{8,3}$	$C_{8,4}$	$C_{8,5}$	$C_{8,6}$	$C_{8,7}$	$C_{8,8}$	$C_{8,9}$	$C_{8,10}$	$C_{8,11}$	$C_{8,12}$	$C_{8,13}$	$C_{8,14}$	0	0	0	0	0	0	0
9	$C_{9,1}$	$C_{9,2}$	$C_{9,3}$	$C_{9,4}$	$C_{9,5}$	$C_{9,6}$	$C_{9,7}$	$C_{9,8}$	$C_{9,9}$	$C_{9,10}$	$C_{9,11}$	$C_{9,12}$	$C_{9,13}$	$C_{9,14}$	$C_{9,15}$	0	0	0	0	0	0
																					$C_{i,j}$

図 チャンネル内懸濁液の濃度の計算

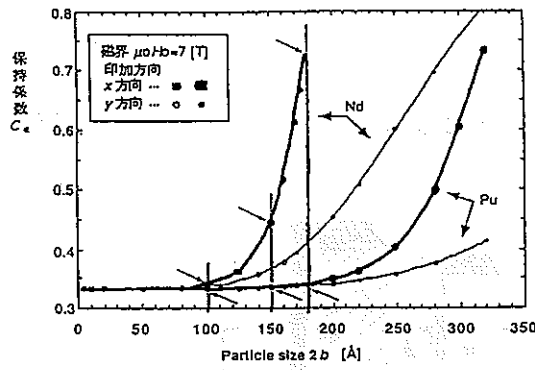


図 保持係数の粒子径依存性；磁界印加方向の比較

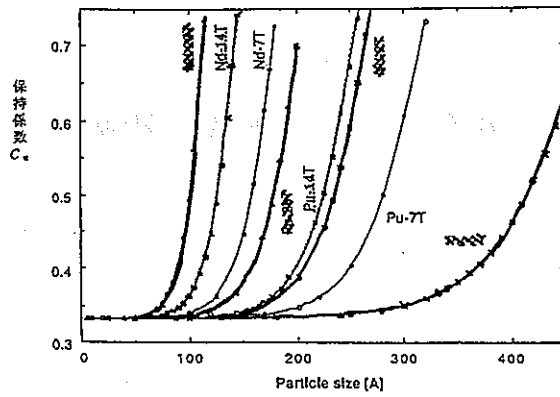
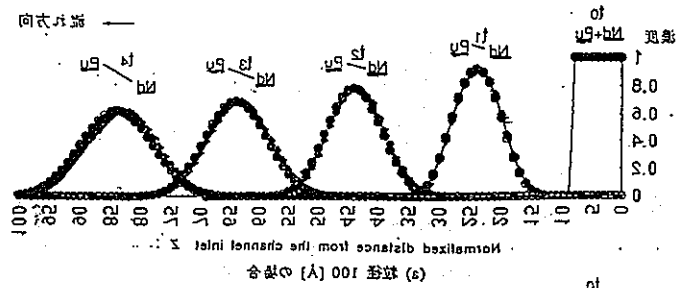
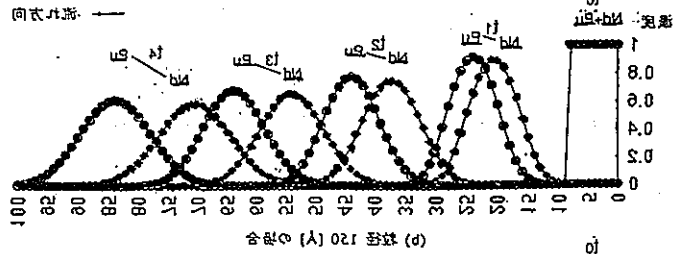


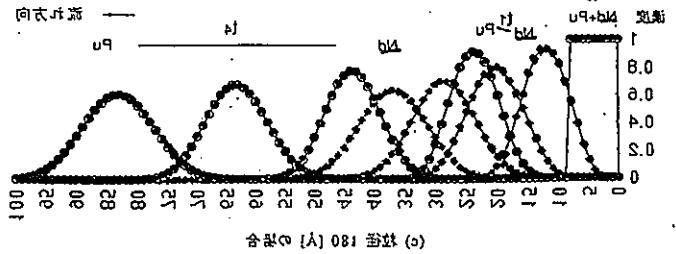
図 保持係数の粒子径依存性；磁界強度依存性



(a) 100 Å 管の粒子分布



(b) 120 Å 管の粒子分布



(c) 180 Å 管の粒子分布

(a) (b) (c) の分布は、磁界印加方向に平行な方向に、管長 300 μm の管に、それぞれ Nd, Pu のイオンを注入し、その分布を測定した結果である。

〒311-8501 茨城県つくば市
TEL: 029-853-3111

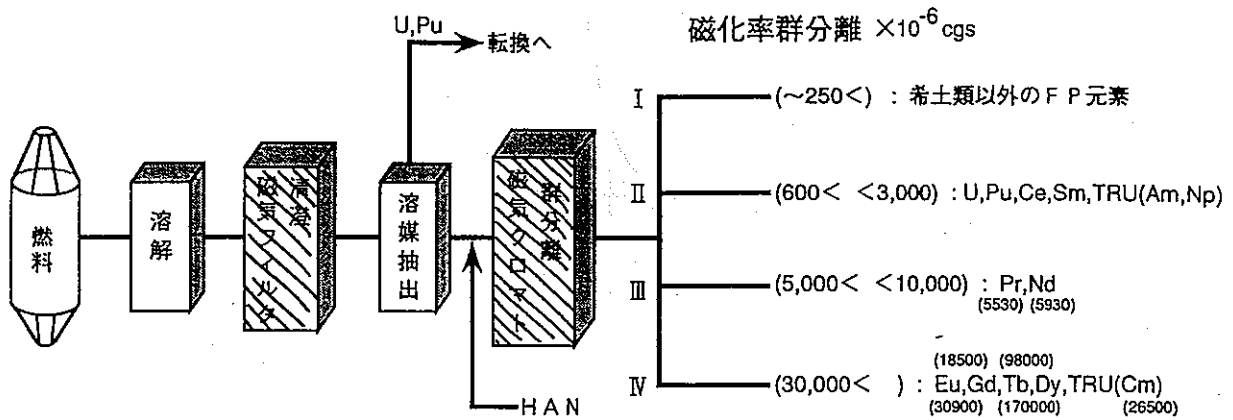


図 磁気クロマト処理工程概念

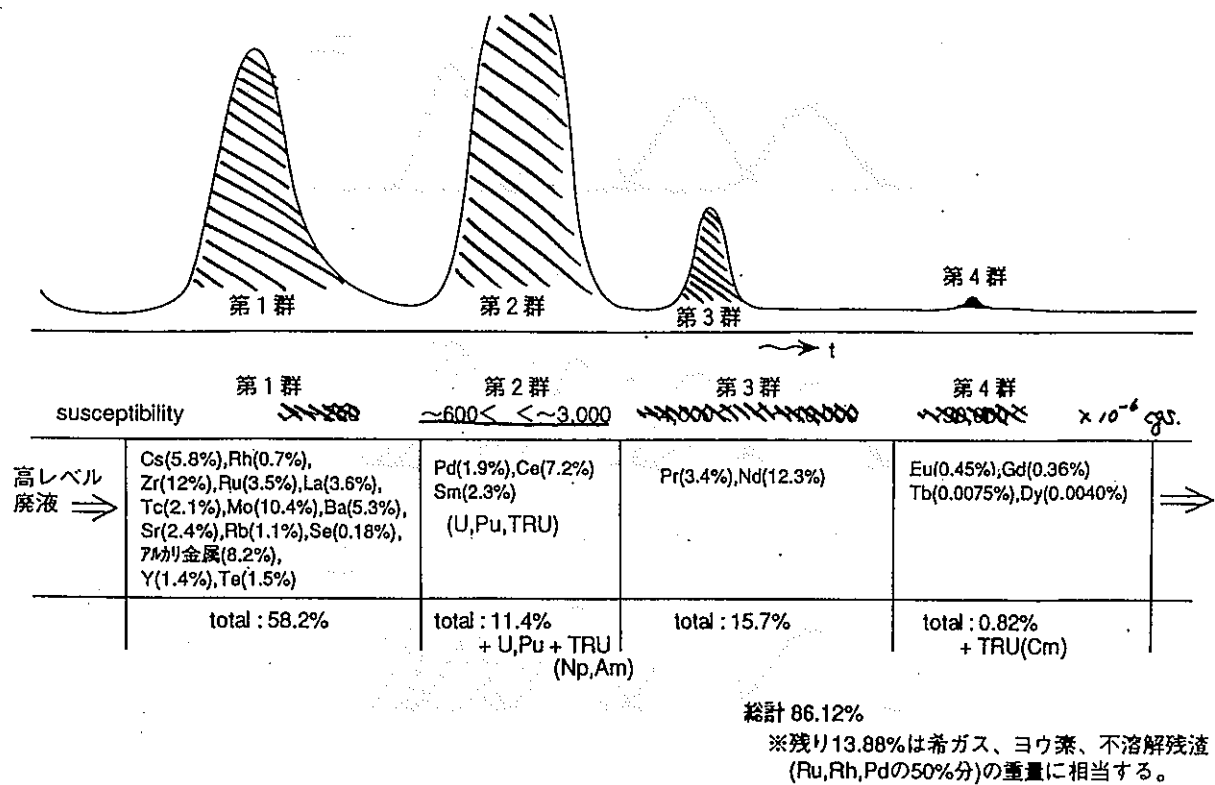


図 磁気クロマト分離予想スペクトル

超電導技術の核燃料サイクルへの 適用に関する研究 ～磁気分離～

まとめ

- (1) 模擬試料による磁気分離基礎試験
超電導磁気分離システムの検討（従来法との比較）
- ・ 微小径粒子の回収性の向上
 - ・ フィルター廃棄物の減少

⇒ 従来技術の重要な代替技術となりうる

- (2) 磁気クロマトシミュレーション
- ・ 磁気分離困難な微粒子の
磁気クロマト分離の可能性

⇒ ランタニド・アクチニド分離に有効

オフガス中の放射性元素 分離回収技術開発

核燃料技術開発部 先端技術開発室

主な気体状放射性核種の生成量

核種	半減期(Year)	生成量
^3H	12.3	$4.7 \times 10^{-2} \text{g/ton}$
^{14}C	5730	0.137g/ton
^{85}Kr	10.8	400g/ton (全Kr量; ^{85}Kr ~7%)
^{129}I	1.6×10^7	247g/ton (全I量; ^{129}I ~80%)

^{14}C の商業的生産

供給量

年間120gの供給

旧ソ連およびカナダ原子力公社において生産

製造法

窒化アルミニウムを4.5y照射

$^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$ 反応を利用

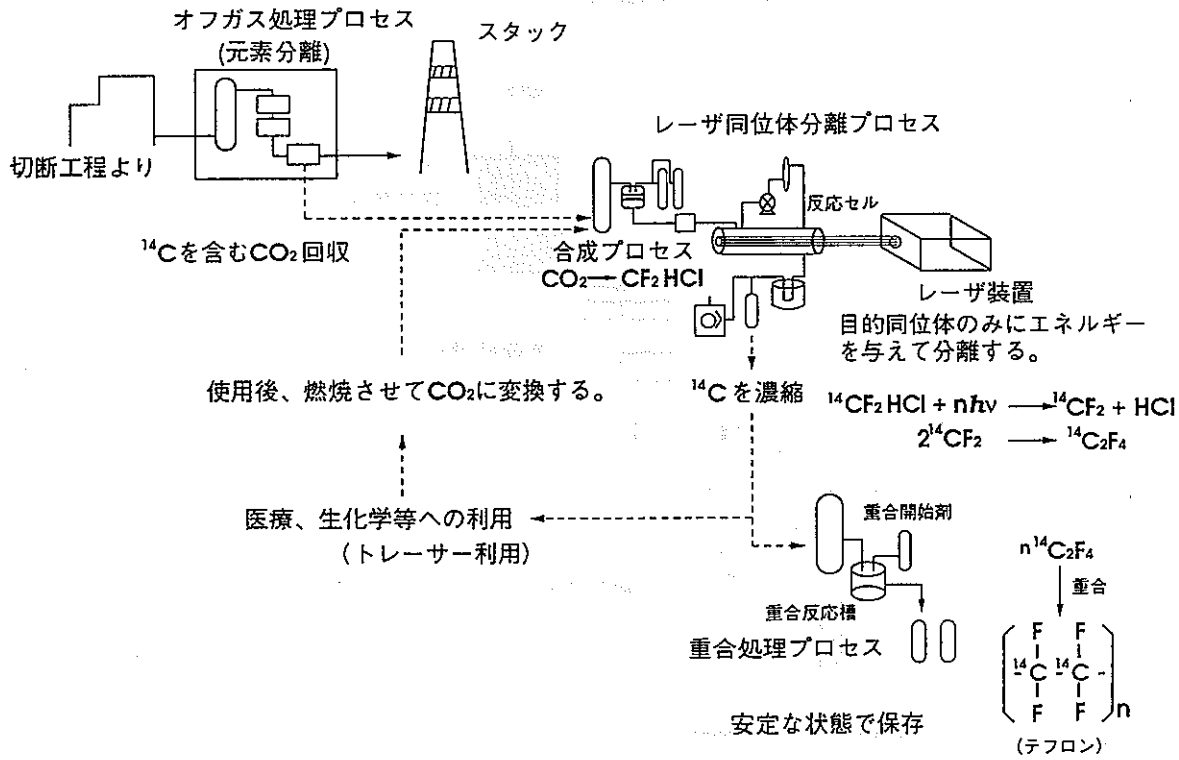
価格

国内価格 約3万円/mCi (化学形態 CO_2)(1990年現在)

レーザ法の特徴

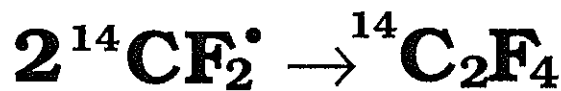
- (1) 単段での分離係数が高い
- (2) 目的同位体のみエネルギーを与えるために高効率
- (3) 試薬等を用いないのでプロセスの単純化と二次廃棄物の発生が抑制可能
- (4) 遠隔操作が可能

オフガス中の放射性核種分離プロセス



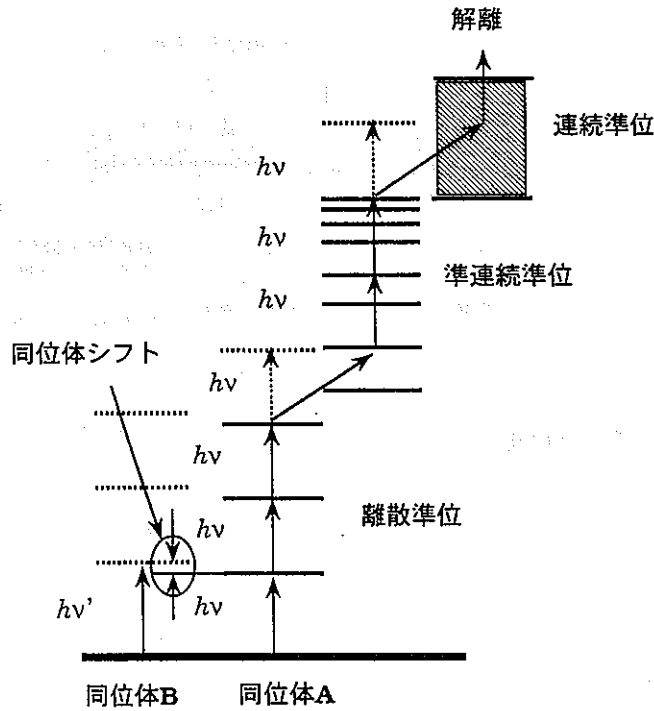
9μm

フロン22を用いた炭素同位体分離反応



スカベンジャーを用いる

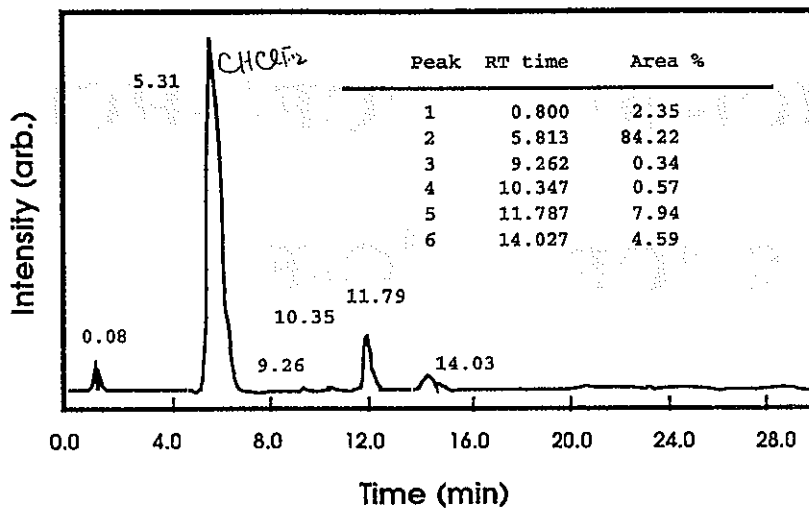
赤外多光子解離反応



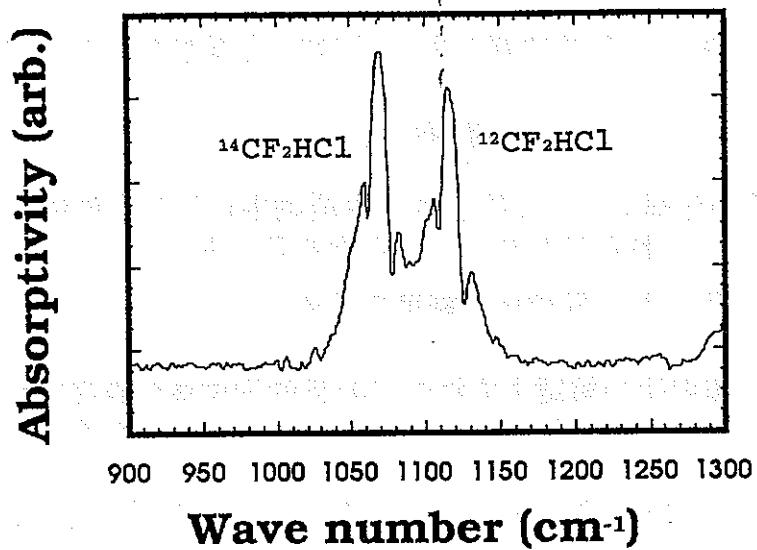
使用サンプルの特性

化合物名 Chlorodifluoromethane [^{14}C]
 化学形 CHClF_2 (70)22
 比放射能 33.70mCi/mmol
 放射化学的純度 84.2% ^{14}C \approx 50% Δ 14.0

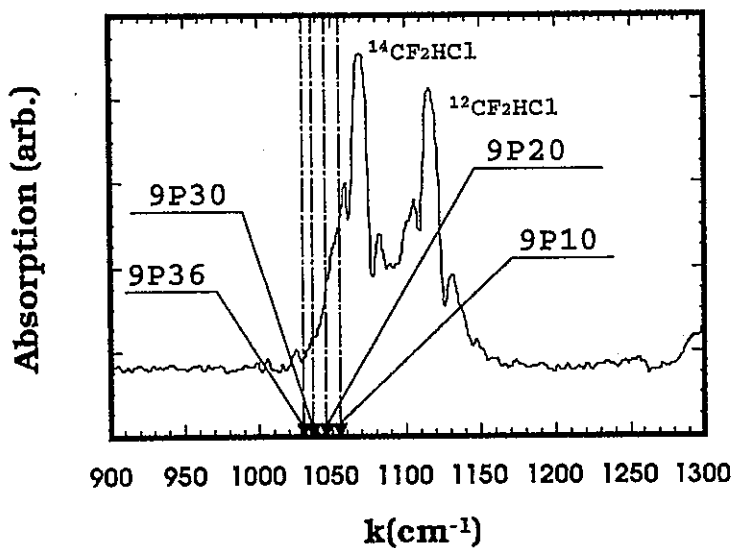
試料ガスガスクロ分析結果



^{14}C - ^{12}C フロン22 吸収スペクトル



吸収スペクトルと照射レーザーライン



解離率

照射された作業物質がどの程度分解したかを示す量
得られる同位体の量の目安となる。

解離率 D : 分解した作業物質の量 と 初期の作業物質の量との比

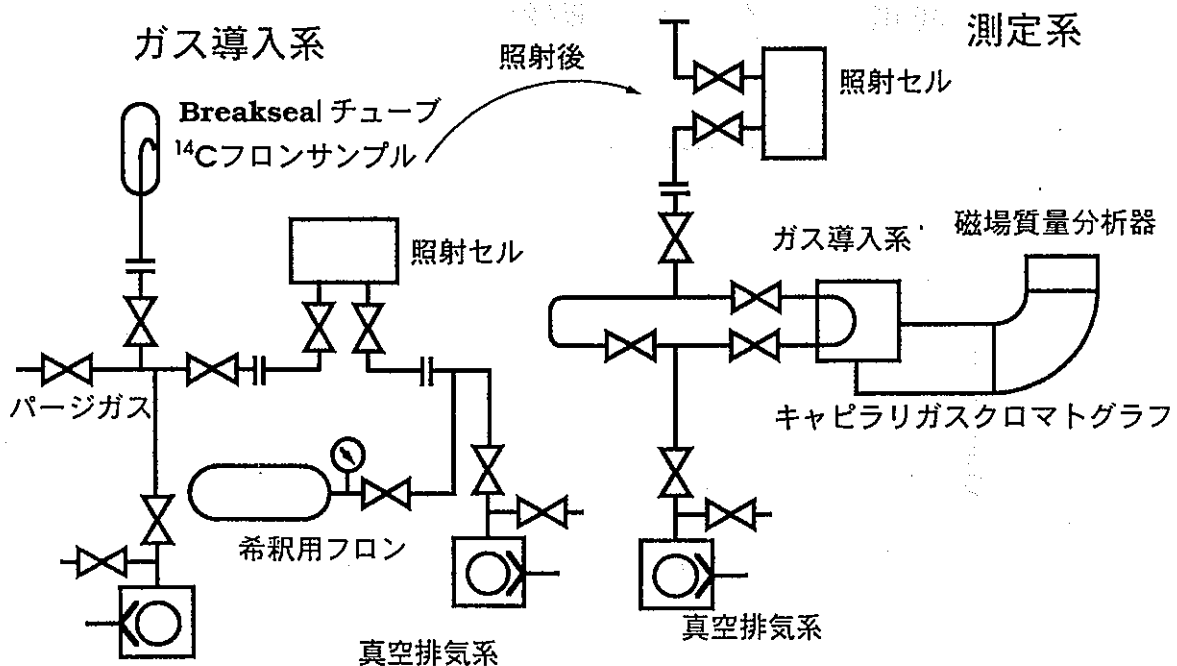
分離係数

作業物質の分解によって得られた生成物中に目的同位体が
どれだけ含まれているかを示す量
得られた同位体の純度の目安となる。

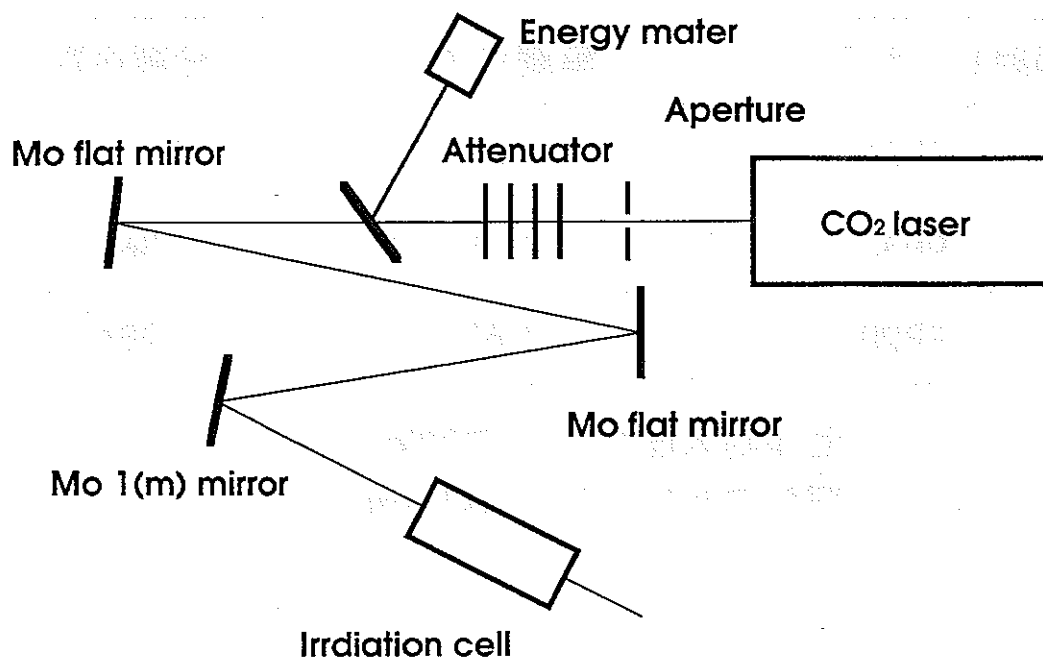
分離係数 α : 照射後の解離生成物中での目的同位体の存在割合 と
照射前の作業物質中の目的同位体の存在割合との比

解離率および分離係数ともに大きい条件が良い条件である。

試料ガス分取系および測定装置概略図



Setup



非放射性フロン22での分離効率

照射フルエンス(J/cm ²)	解離率(%)	分離係数
2.23	2.8x10 ⁻³	128.3
2.49	4.6x10 ⁻³	77.9
2.72	37.7x10 ⁻³	27.1

セル封入圧力 **100Torr**
 照射レーザー波長 **9P20(9.552μm)**

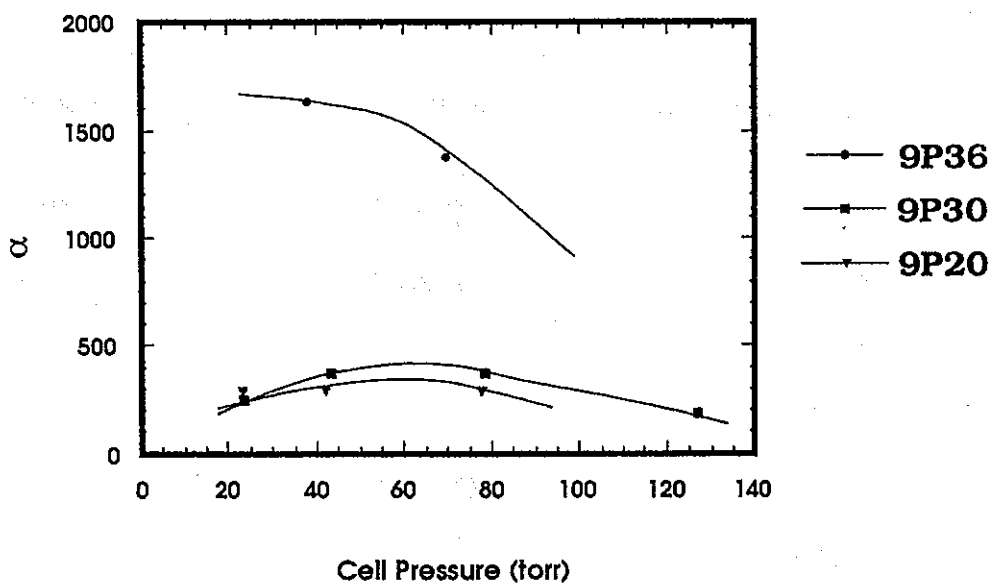
¹⁴Cフロン22での分離効率

照射レーザーライン	解離率(%)	分離係数
9P36	0.43	1370
9P30	0.75	366
9P20	1.60	284

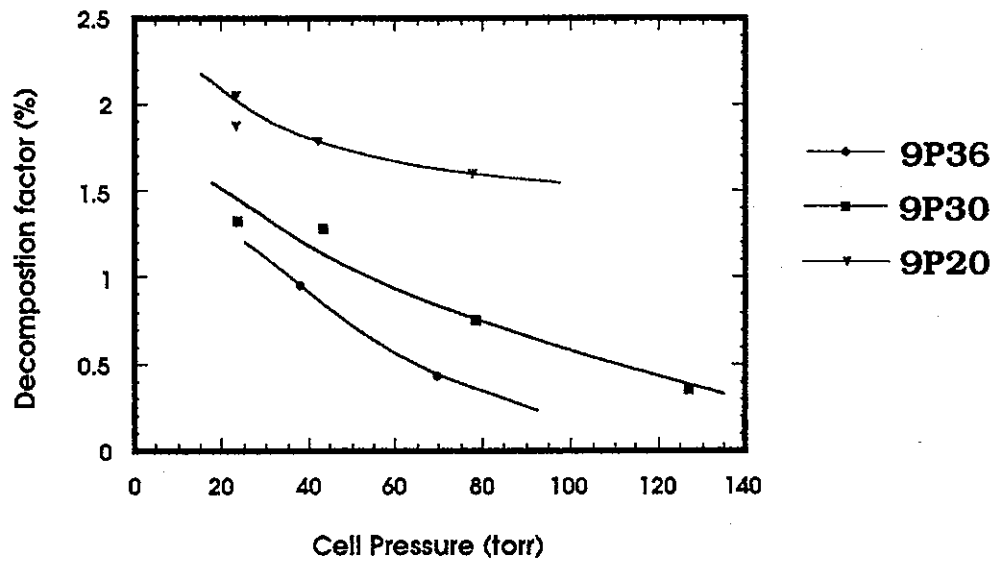
セル封入圧力 70Torr
照射フルエンス 3J/cm²

PNC Laser Gr.

セル封入圧力と分離係数



セル封入圧力と解離率



化学励起ヨウ素レーザー開発

動燃 東海事業所

核燃料技術開発部 先端技術開発室

北谷文人

PNC Laser Gr.

開発の目的

高効率高出力のレーザーシステムの開発

石英ファイバーで遠隔にパワー伝送可能
セル中での加工(配管の切断、溶接など)

COILの特徴

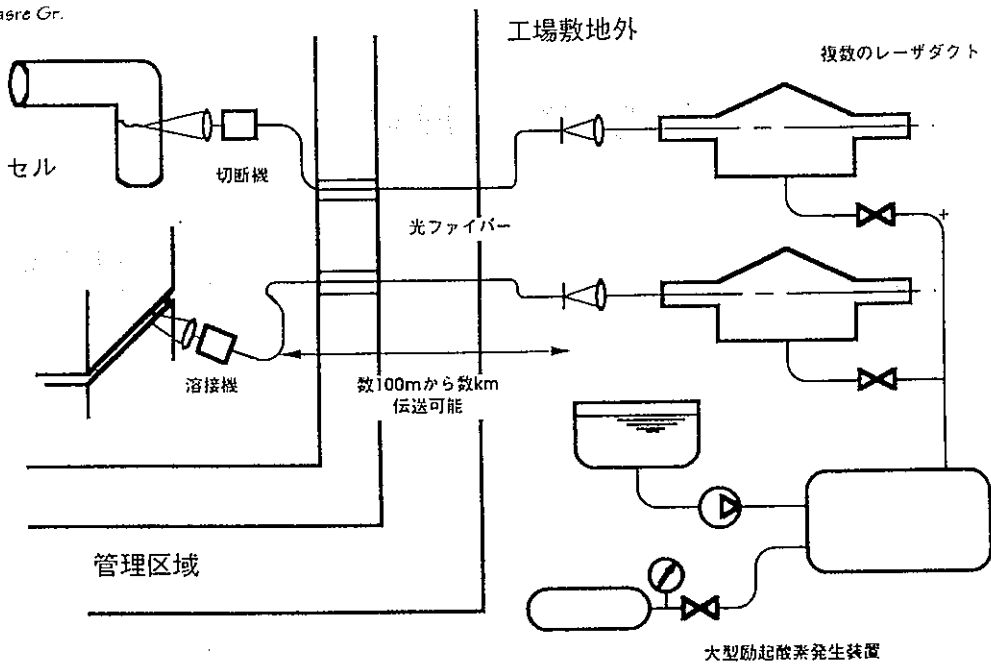
大容量の一樣な励起が容易 純粋な化学反応のみで
レーザー動作を行なう

高出力高効率レーザー光源

発振波長1315nm

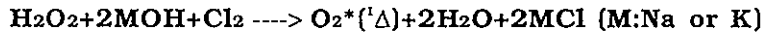
石英ファイバの損失最小波長に近い

パワー伝送が容易に可能

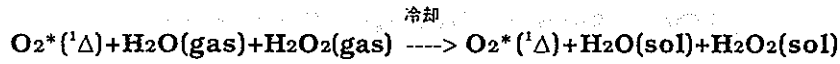


化学励起ヨウ素レーザーの動作反応

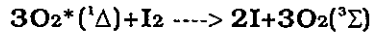
a. 励起酸素の発生



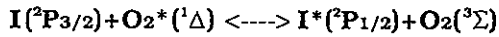
b. 水蒸気の除去



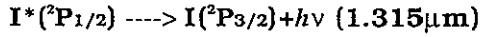
c. ヨウ素分子の解離



d. 励起ヨウ素の生成

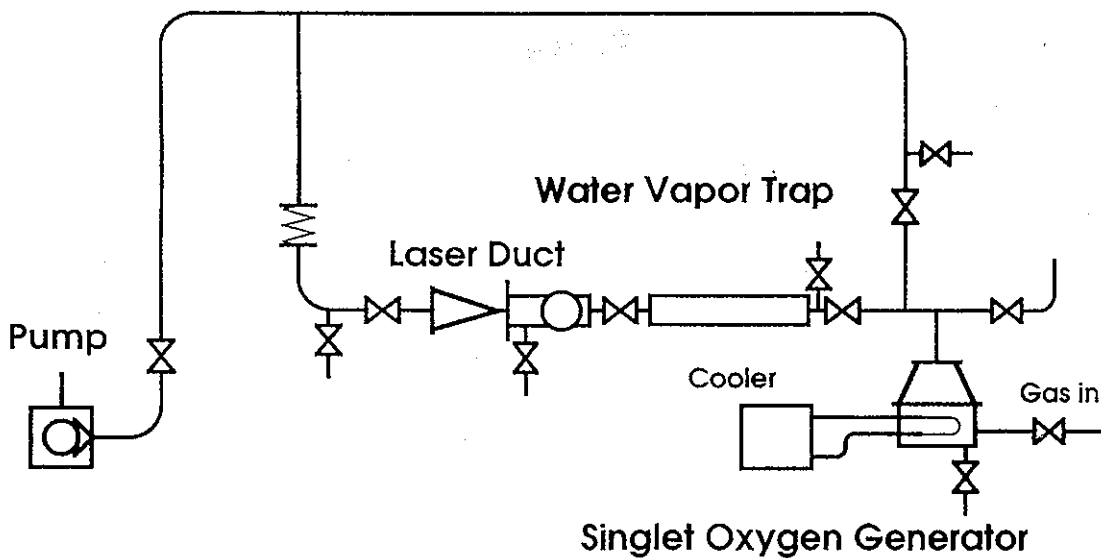


e. レーザ光の発生



PNC Laser Gr.

COIL System



COIL装置

COILは、次の3つの部分に分けられる。

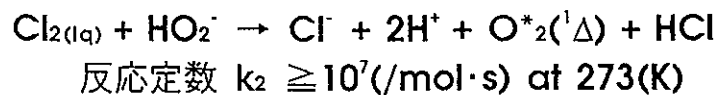
1. 励起酸素 ($O^*_2(^1\Delta)$) 発生器
(SOG : Single Oxygen Generator)
2. 蒸気コールドトラップ
(WVT: Water Vapor Trap)
3. レーザダクト
(LD : Laser Duct)

SOG

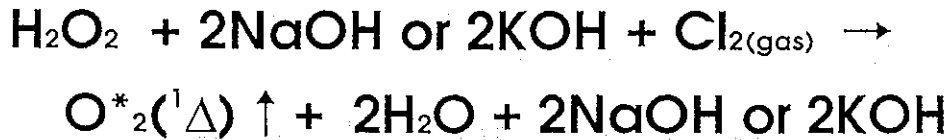
SOGは、ヨウ素励起のための化学反応を用いた $O^*_2(^1\Delta)$ の発生装置である。用いる化学反応は、 H_2O_2 の $Cl_{2(lq)}$ による直接分解反応でこれは、次式で表わされる。



しかしこれは、非常に遅い反応 $k_1=35(/mol\cdot s)$ at 273(K)
このため、一般に次のアルカリ雰囲気での反応を用いる。



実際の $O^*_2(^1\Delta)$ の発生には、アルカリとして H_2O_2 に $NaOH$ or KOH を混合したアルカリ性 H_2O_2 溶液中に $Cl_{2(gas)}$ を注入することによって行なう。



COILの動作において $O^*_2(^1\Delta)$ の発生割合は、動作効率を左右する非常に重要なファクター

WVT

WVTは、SOGで発生した励起酸素流から H_2O 蒸気などを除去する装置である。

H_2O および H_2O_2 は、 $O^*_2(^1\Delta)$ 、 $I^*(^2P_{1/2})$ の強力なクエンチャーでこの除去はCOIL高効率動作には不可欠。

WVTは、 $N_{2(lq)}$ または $CO_{2(sol)}$ +アルコールの寒剤を用いたコールドトラップで $O^*_2(^1\Delta)$ のトラップ壁との衝突による失活性を抑えるため直管を用いたシェル&チューブ型のトラップを用いる。

LD

LDは、励起酸素とヨウ素を混合し励起ヨウ素を生成しレーザ光を取り出す部分である。

LDでは、励起ヨウ素の失活性を押えること、および、ヨウ素と励起酸素の均一な混合を行うことが大切である。

このために、一般にLDの形状は励起ヨウ素の失活性を押えるように滑らかな形状にする。また、衝撃波による失活が起こらないように特殊な場合を除き流速が音速を越えないようにノズル形状の設計を行う。

また、ヨウ素と酸素の均一な混合を行うために酸素流に対するヨウ素インジェクタの位置の決定が重要となる。

ポンプ

COILでは、励起酸素の流れを作るために排気ポンプを用いる。このポンプ性能が効率および出力に直接影響する。

排気速度

ポンプの排気速度は、単位時間当たりの励起酸素の発生量に比例する。

励起酸素の発生量はレーザ出力に比例

$$P_{(W)} \approx Q_{(l/min)}$$

P:レーザ出力 Q: l/minで表したポンプの流量

大出力→大排気量のポンプが必要

COILから排気されるガスは、多量の H_2O とヨウ素および微量の塩素を含んだ酸素で、このようなガスを排気できる大排気量の真空ポンプは、限られる。

オイルロータリポンプ

オイルの劣化が著しいためオイルのフィルトレーションを行わなければならない。また、酸素を排気するためにオイルは、不燃性の合成油を用いる必要がある。排気量当たりの価格が高い。

ドライポンプ

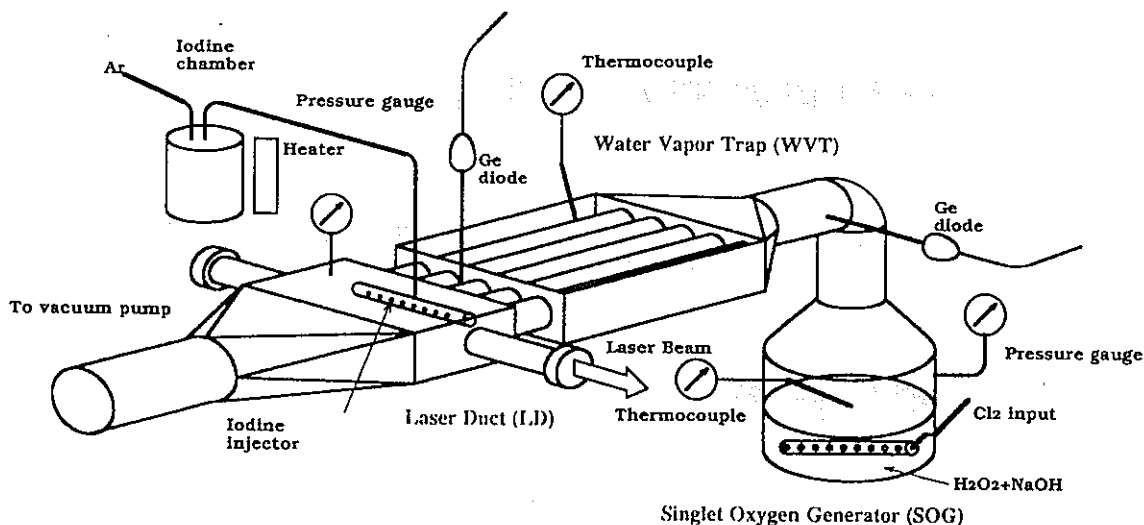
固形物が混入した際ポンプの動作不良につながるためにヨウ素がポンプ内で凝縮した際に動作不良を起こす。排気量当たりの価格が高い。

水封ポンプ

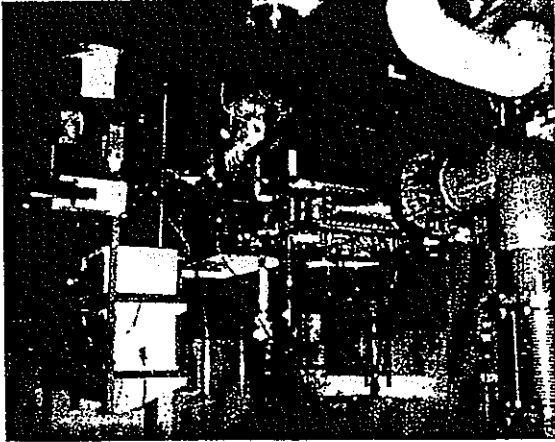
凝縮ガスおよび固形物の混入に非常に強い。しかし到達真空度が低くイジェクタポンプを補助に使用しないとCOIL動作には、使えない。イジェクタポンプは、蒸気を使用するためにハンドリングが面倒となる。

PNC Laser Gr.

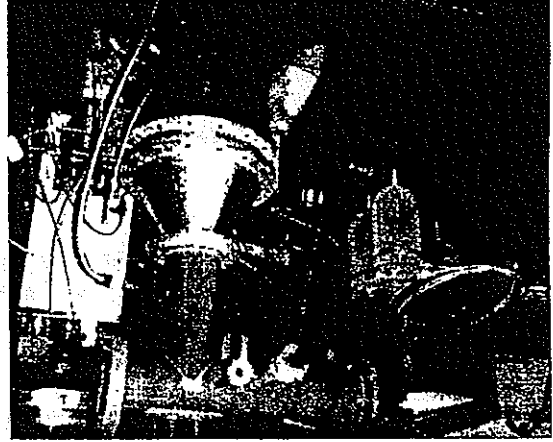
Schematic construction of COIL



励起酸素発生効率測定装置



励起酸素発生装置
励起酸素発生効率測定装置

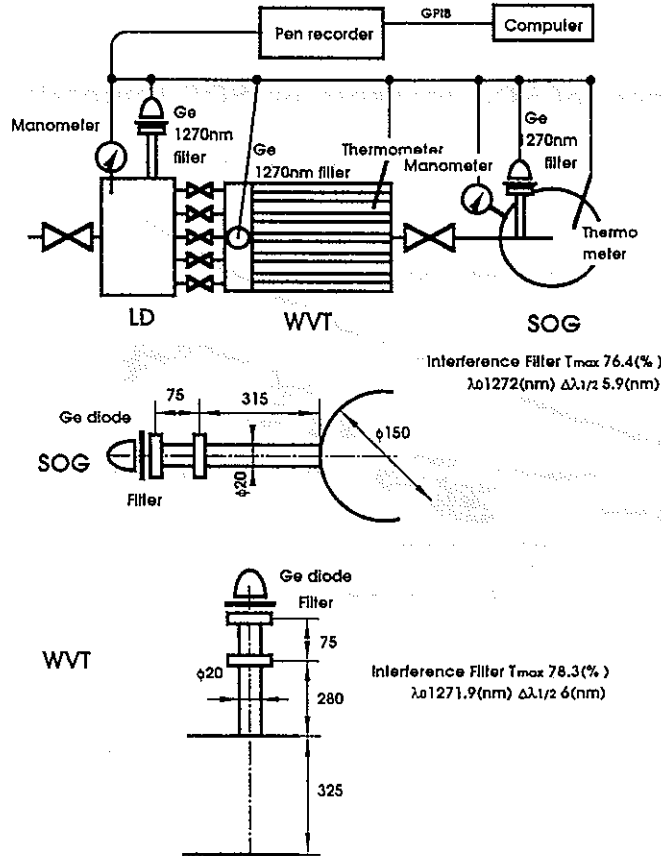


PNC Laser Gr.

動作基礎試験

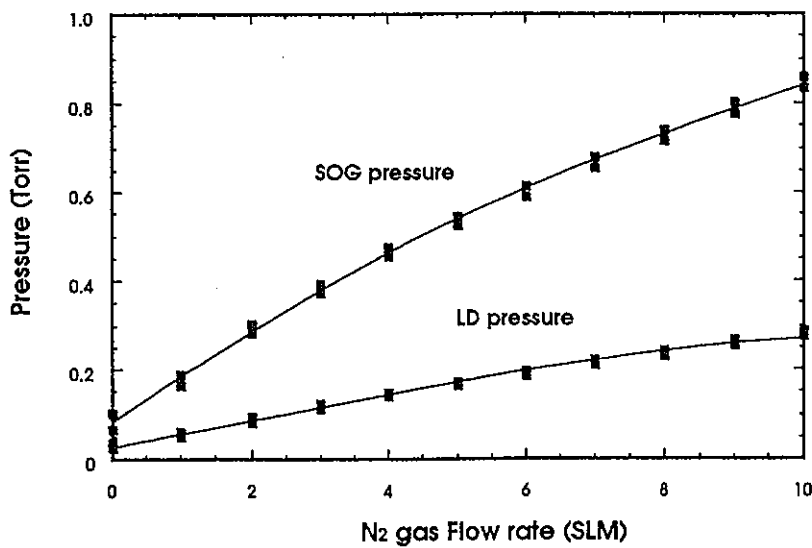
1. 励起酸素発生効率測定
2. トラップ温度と励起酸素失活性
3. 発振試験

Mesurment setup and mesurment geometry



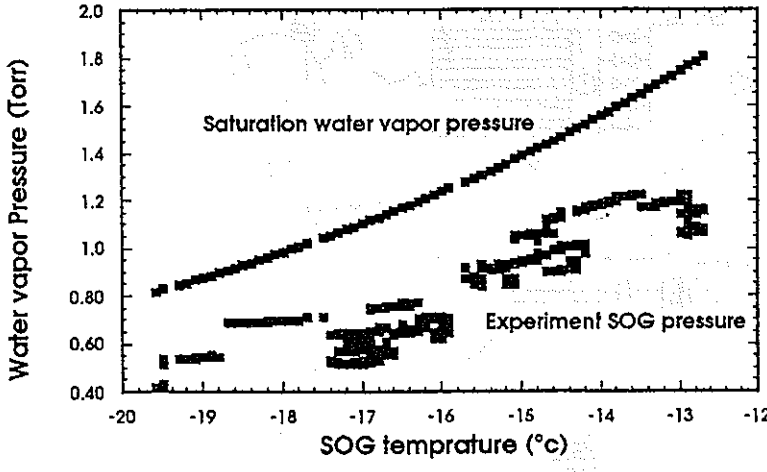
PNC Laser Gr.

Dependence of system pressure on mass flow rate



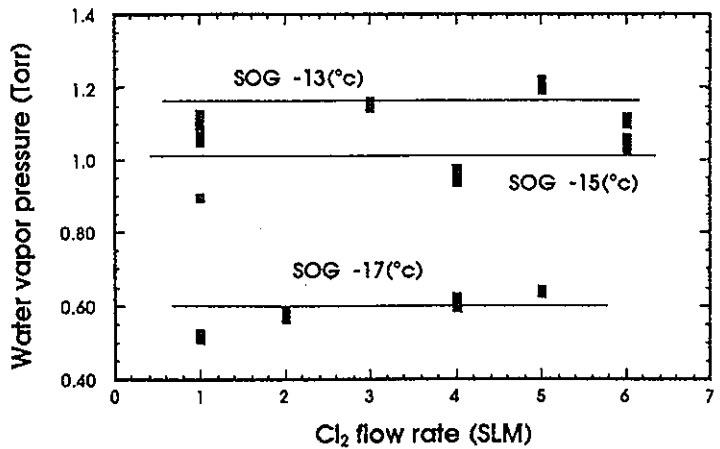
The system pressure measured flowed N gas.
 The mass flow rate varied 0 to 10(SLM).
 1(SLM) is 1(l) under standard state (0°C 1atm) per minutes

Dependance of SOG pressure on SOG temperature



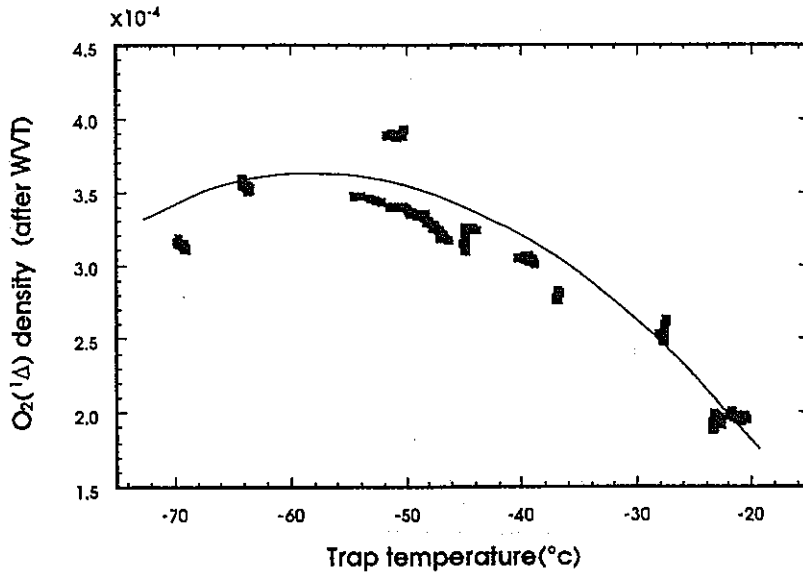
■ is experimental value of SOG pressure
 ■ is theoretical saturation water vapor pressure at SOG tempratu
 The theoretical calculation used Antoine equation

Dependance of water vapor pressure in SOG on tempratuer of SOG and Cl₂ flow

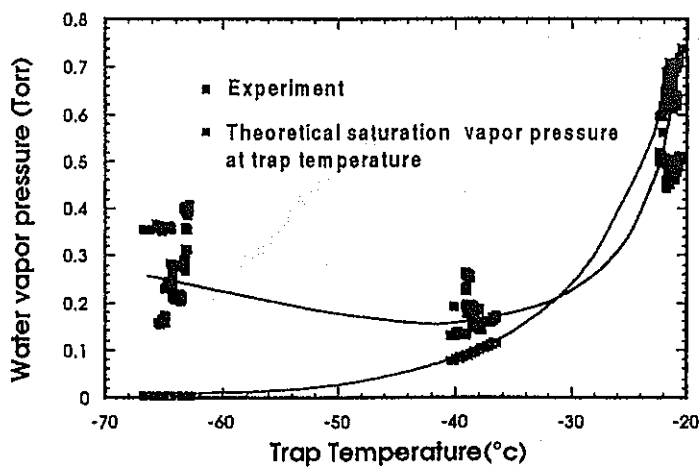


The water vapor pressure in SOG was determined only tempratuer of SOG. It indепенed on Cl gas flow rate.

Dependence of $O_2(^1\Delta)$ density on trap temperature

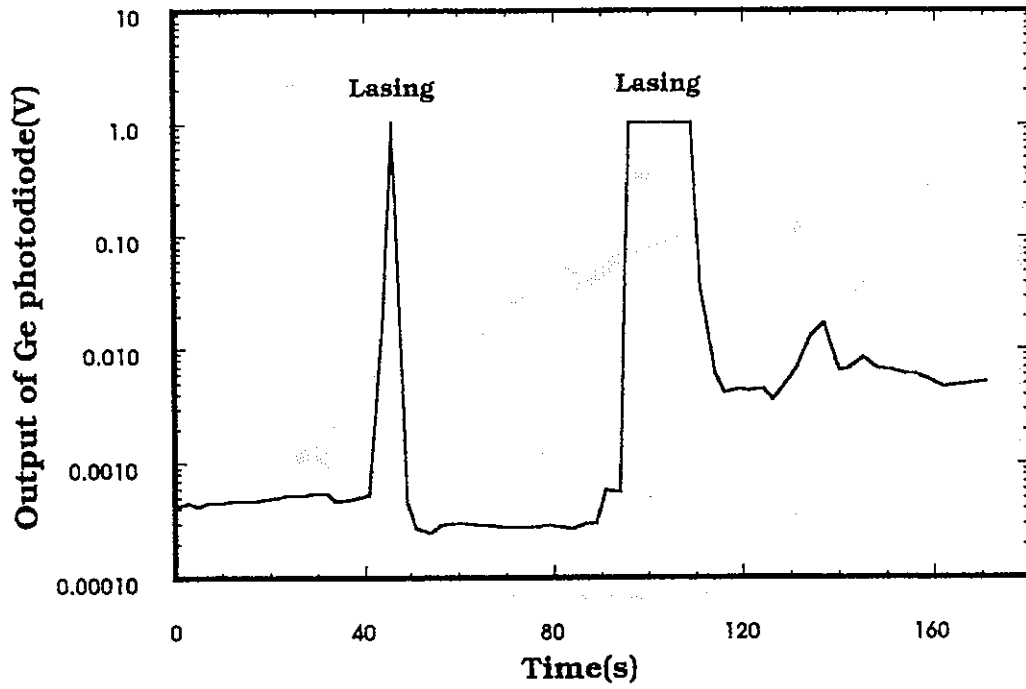


Dependence of water vapor pressure at LD on trap temperature

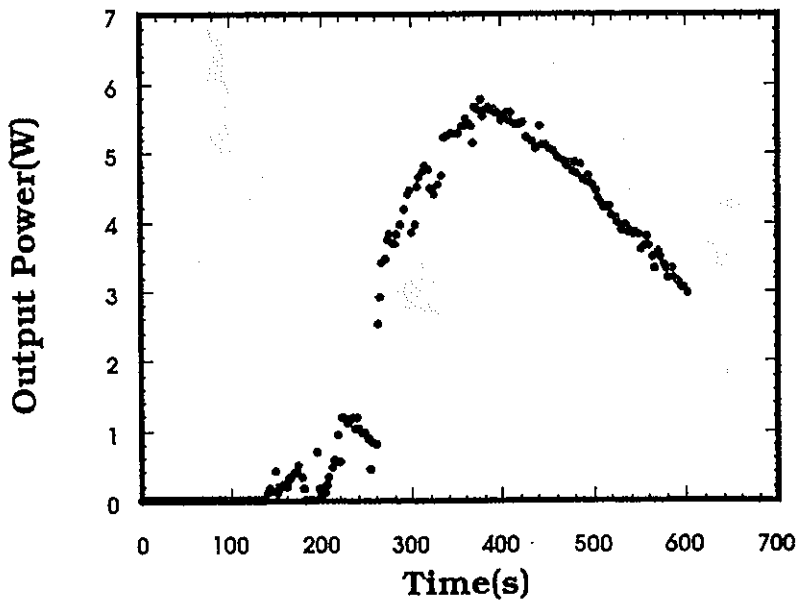


Dependence of pressure in LD on trap temperature
■ is Experimental value.
■ is theoretical saturation vapor pressure

レーザ動作の確認



レーザ出力の時間変化



FEL用高性能鏡の開発

動燃 東海事業所
核燃料技術開発部 先端技術開発室

北谷文人

クロスオーバー研究

本体技術の開発

原研

超電導加速器を用いたFEL

電総研

発振のための技術協力
ストレージリングを用いた短波長FEL

周辺技術の開発

動燃

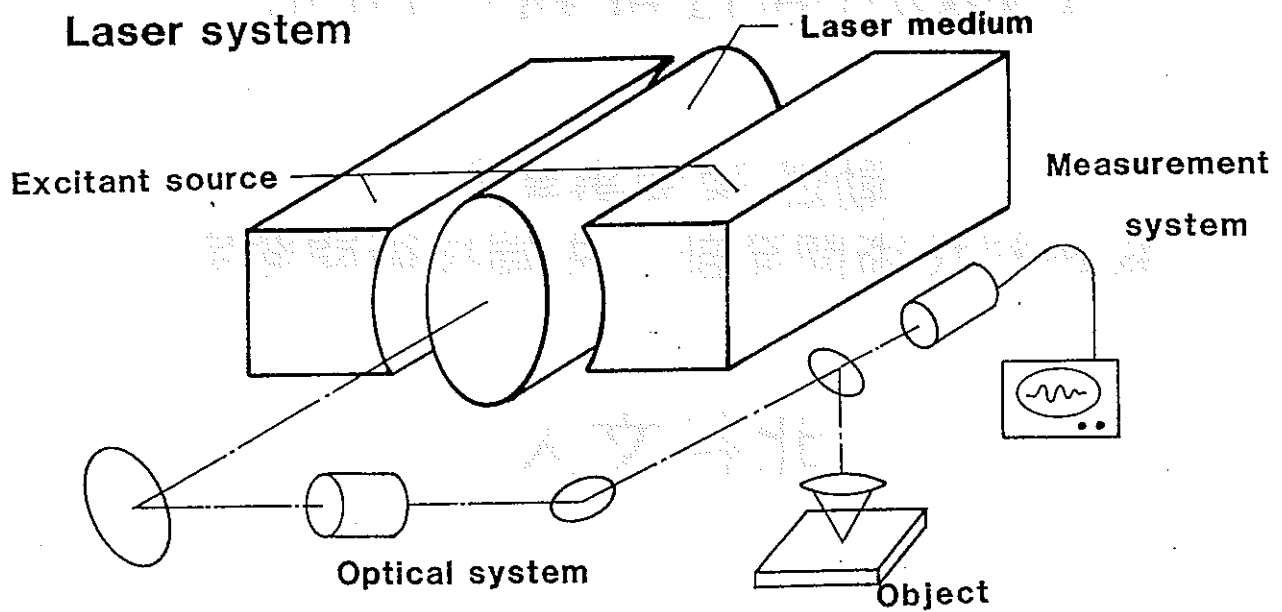
FEL用高性能鏡の開発

理研

FEL光学系に関する研究

その他大学、メーカ

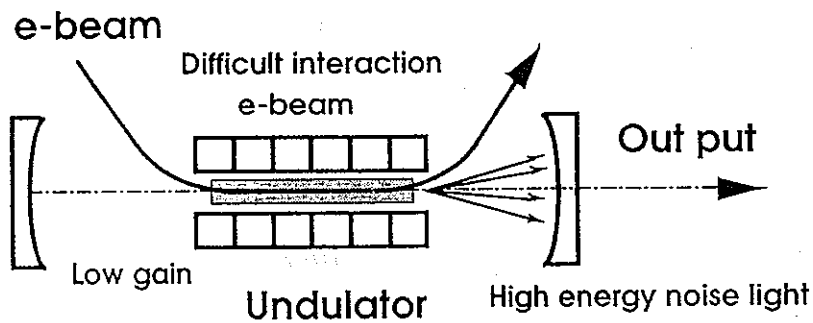
技術理論的なサポート



PNC LaserGr.

FELにおける光学系

FELでは、その特性上高性能な光学系が必要となる。



高反射率、高光耐力、高精度のアライメント

高効率、高性能なFEL動作のためには、
いままでにない高性能な光学系が必要となる。

開発目標

FELを実用化するために必要な高性能鏡の開発

可視～紫外域で使用できる短波長用鏡の開発
誘電体多層膜鏡を主眼に開発

低損失 高反射率 高光耐力の光学素子
コート材およびコーティング法の開発

広帯域用の反射光学素子として斜入射光学系

実施計画

高性能なコート材の開発

高屈折率材としての硬質炭素膜の開発

短波長域のコート材では高屈折率膜が
光耐性を下げる

高光耐力の高屈折率膜材の開発

現在の高光耐力短波長鏡

膜材として高光耐力のフッ化物を用いる。
屈折率差が小→膜段数を大→反射率を高くする

屈折率差を大→膜段数を減らした高反射率鏡

誘電体多層膜鏡の光損傷は膜の境界部で生じる。
膜の段数を減らした高反射率鏡→高光耐力

PNC LaserGr.

高性能鏡に必要な コーティング材の条件

高い熱伝導率

広いバンドギャップ

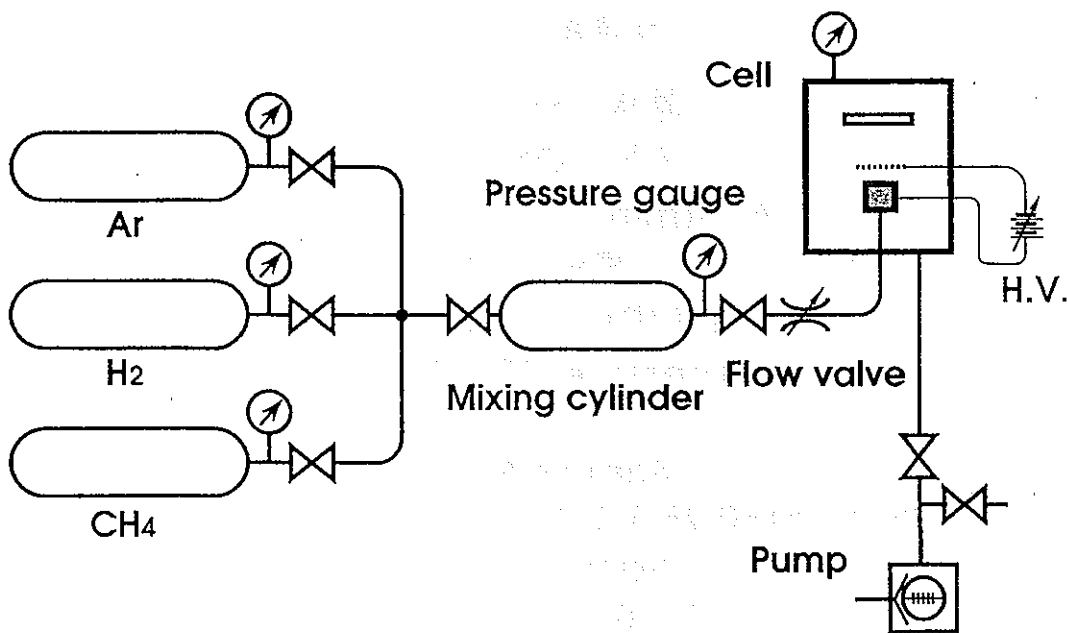
基板とのなじみがよい

平滑で均一な膜面

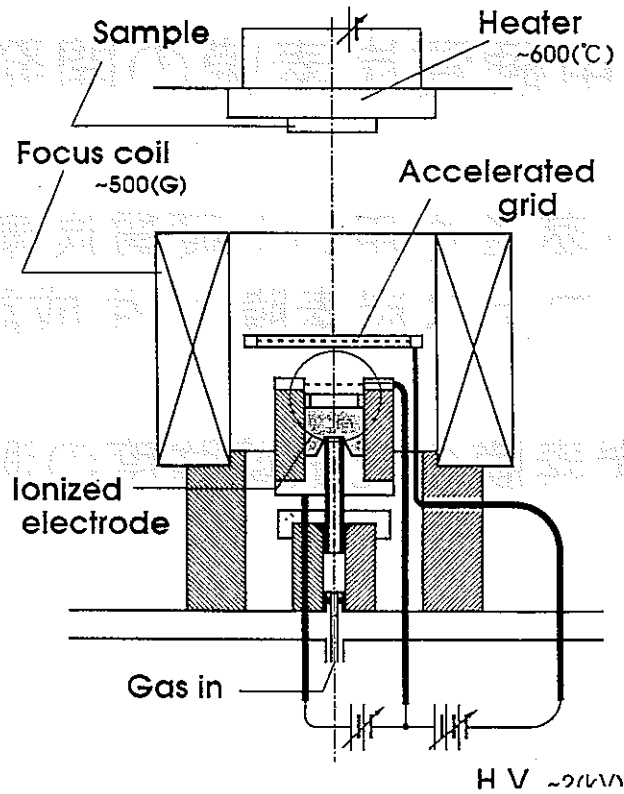
光学用硬質炭素膜の開発

- 1. イオン蒸着を用いた硬質炭素膜 (アモルファス炭素膜) の生成試験
- 2. 硬質炭素膜の光破壊強度の測定

Set Up



Synthesized DLC film system



PNC LaserGr.

膜生成の条件

共通条件

基板 SiO_2

磁場 ON

Ar 5(min)エッチング

イオン化電極 600(V)

加速電極 1.5(KV)

Cell pressure 20(mTorr)

SampleA

$\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar}=0.25:1:1.75$ total 3(atm)

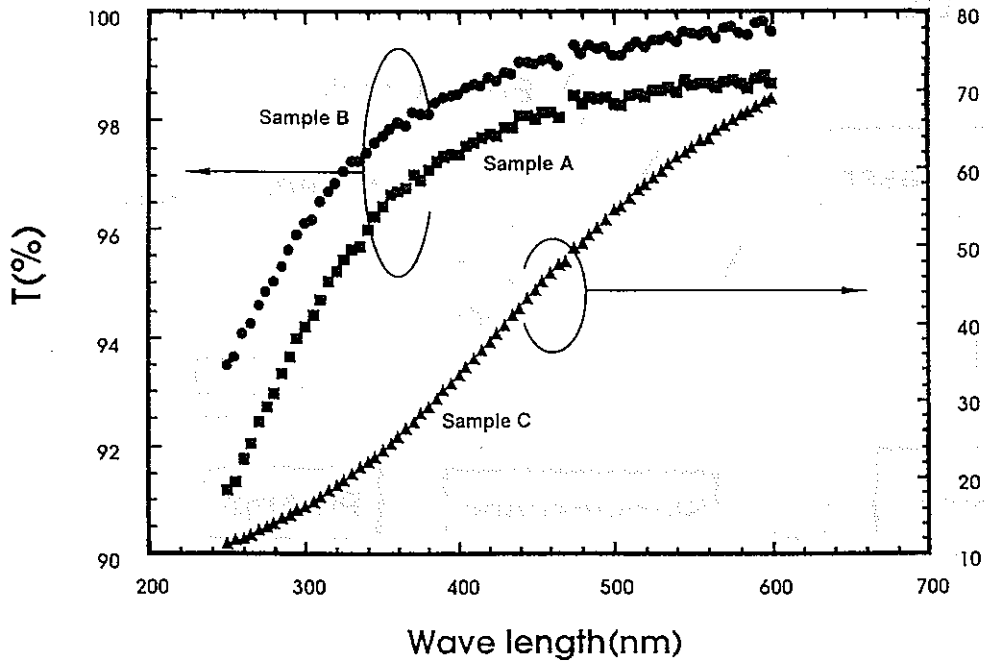
SampleB

$\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar}=0.25:0.75:2$ total 3(atm)

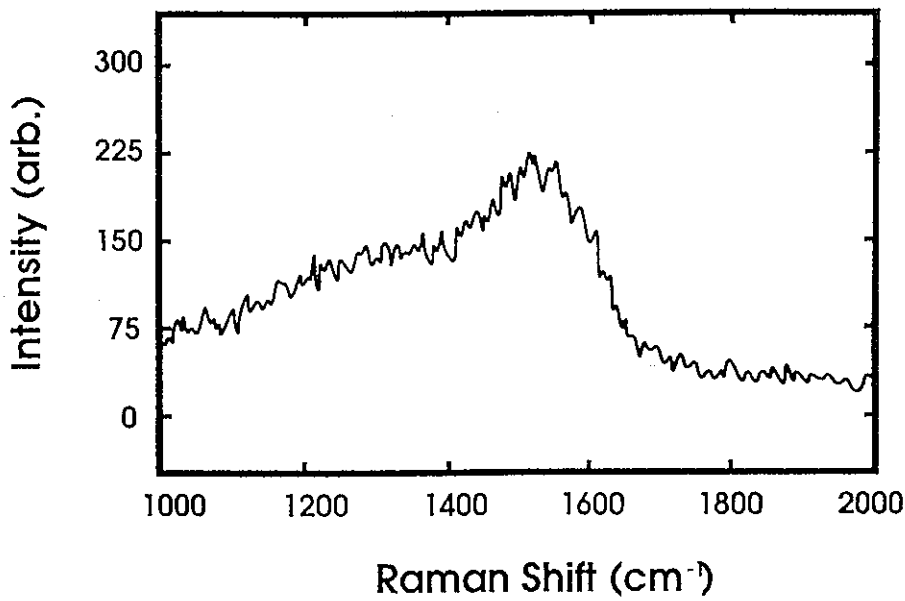
SampleC

$\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar}=0.25:0.5:2.25$ total 3(atm)

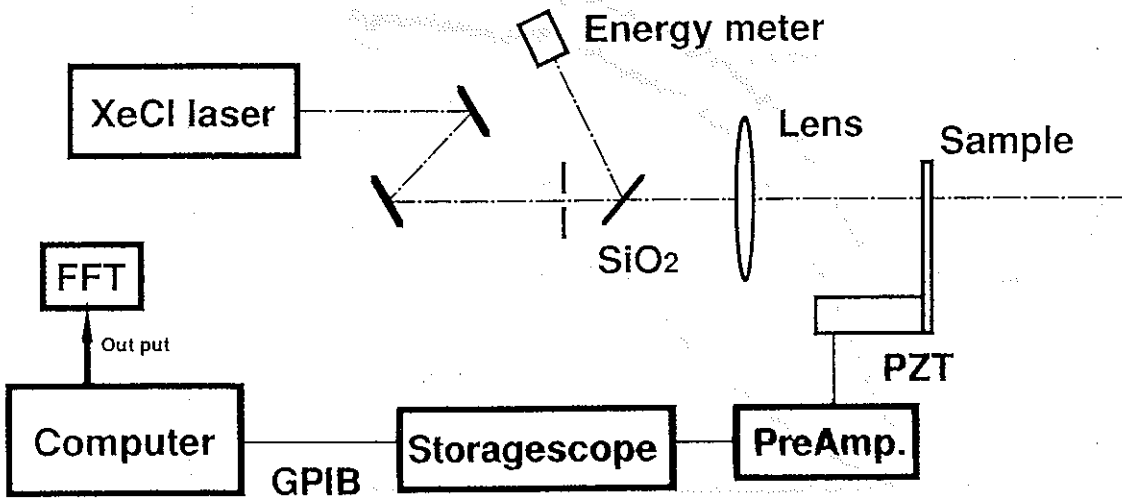
Absorption Spectrum



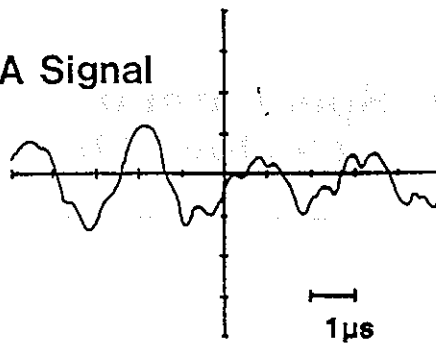
Raman Spectrum of Carbon Thin Film



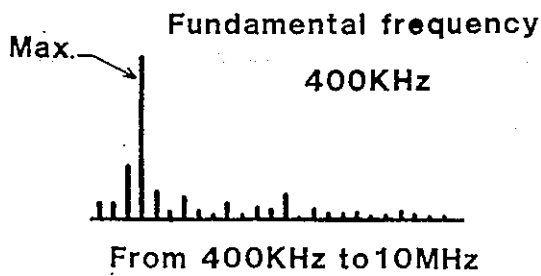
Set Up



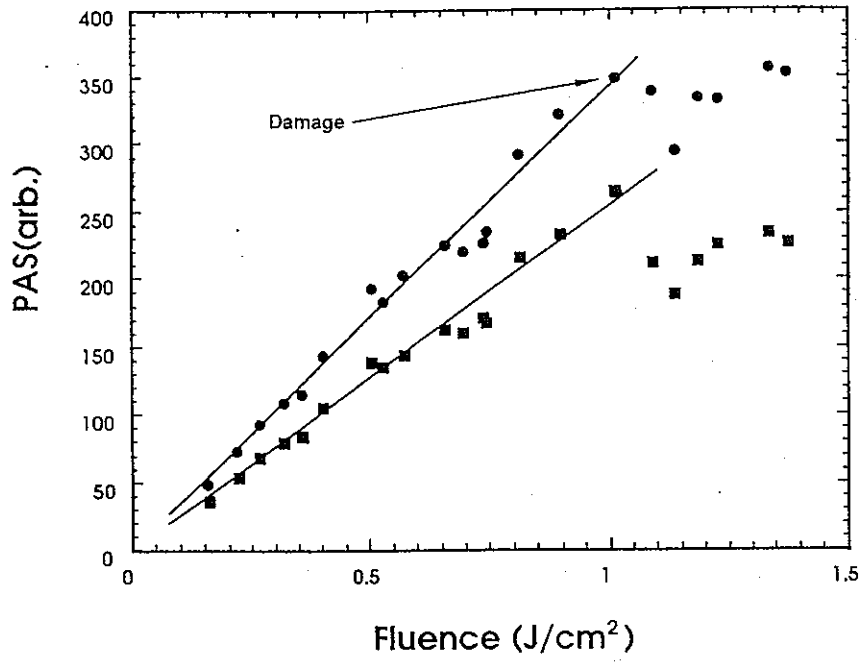
PA Signal



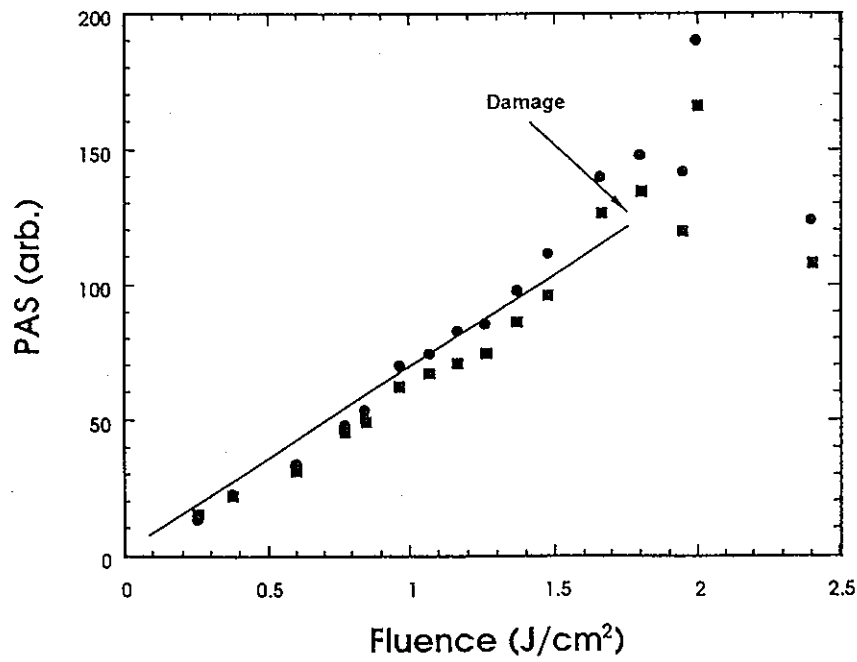
FFT Output



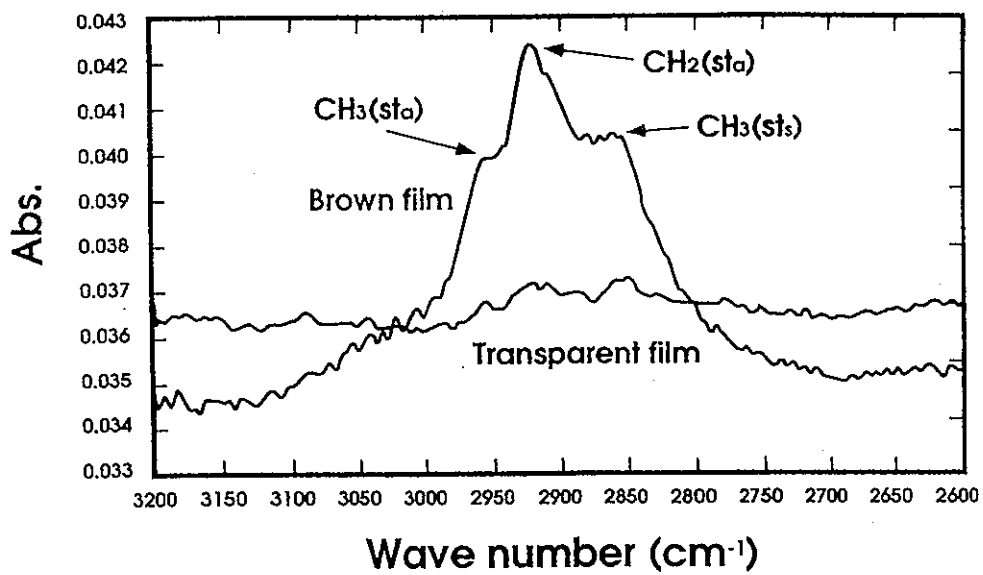
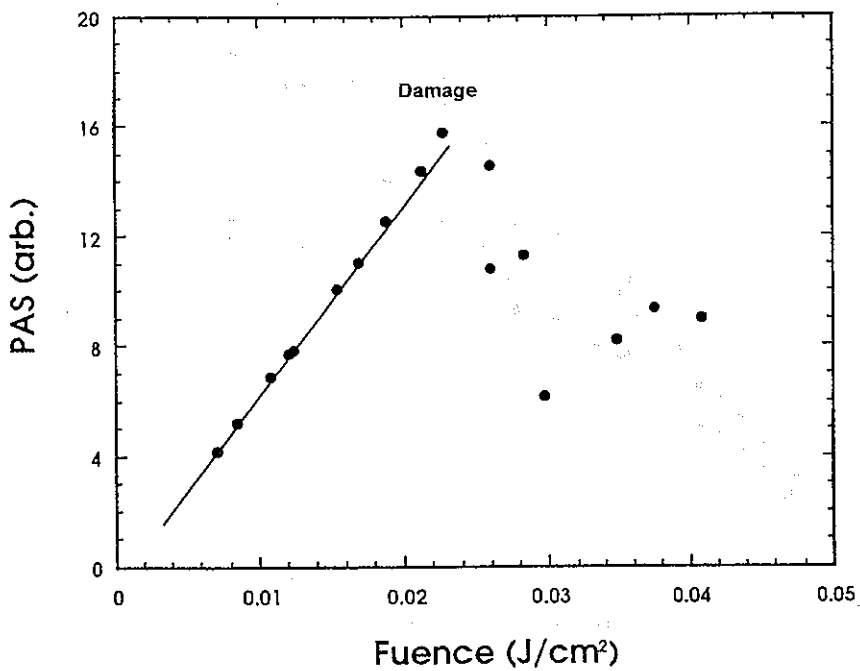
Sample A



Sample B



Sample C



高性能膜生成のコーティング法の開発

現在のコーティング法は、**e-beam**蒸着法が主流

e-beam蒸着法は、**FEL**などの極限的レーザに用いる
高品位な膜は得づらい

高品位な膜を生成するために物理蒸着ではイオン
ビームアシスト蒸着などの蒸着物質により大きな
エネルギーをあたえ基板への付着を高めた蒸着法
が用いられている

新しい蒸着法の開発

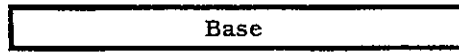
光学膜以外で良く用いられる製膜法である**CVD**法
(気相化学生成法)による光学膜の生成を行う

理研で半導体用絶縁膜用に開発されたシーケンシ
ャル製膜法と**MO**膜生成に用いられている熱分解
法を応用することを考える

特に優秀な低屈折率膜であるフッ化物膜の**CVD**法
による生成を行う

Step 1

Heat Vacuum



Step 2

Introduce $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$



Step 3

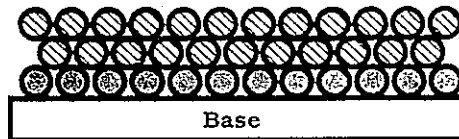
Vacuum

Adsorption layer



Step 4

Introduce H_2O



Step 5

Vacuum

Adsorption layer



Step 6

Chemical reaction

CH_4

Heat

Al_2O_3



Step 7

Vacuum

Al_2O_3



CVDによる光学薄膜の生成概要

酸化物膜の生成

酸素ガス中での熱分解による酸化膜の生成

原材料

有機金属化合物

Ce-βジケトン錯体 Ce(DPM)_2

Al-βジケトン錯体 Al(DPM)_3

フッ素膜の生成

フッ素雰囲気での熱分解によるフッ素膜の生成

原材料

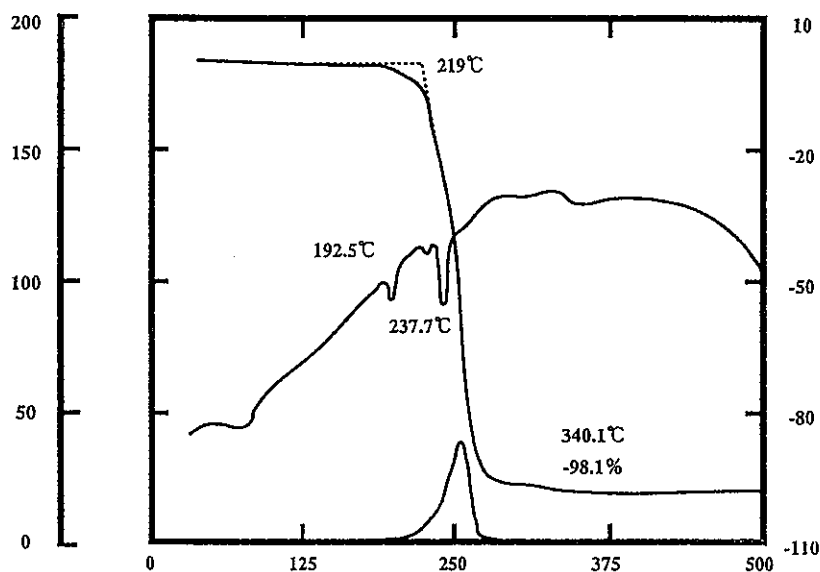
有機金属化合物

Mg-βジケトン錯体 Mg(DPM)_2

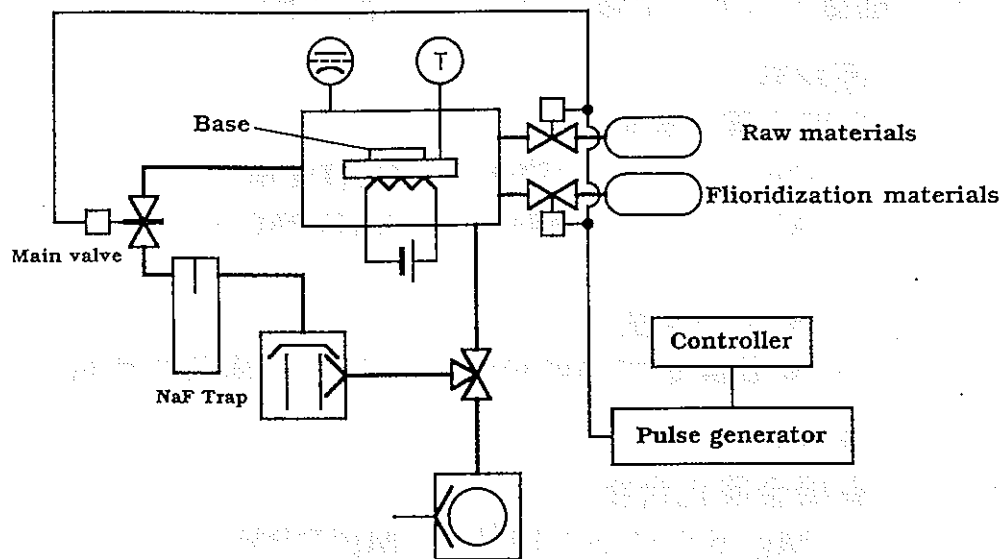
フッ素を含むCa有機化合物

Fluorine included organic Ca compound

TG/DTA



Synthesized fluorination thin film system



有用金属回収技術開発

- ・ 目的、研究の背景
- ・ 鉛抽出法による粗分離回収
- ・ オゾン酸化法によるRuの分離精製
- ・ Rh/Pd相互分離
- ・ 経済性の検討
- ・ 今後の計画

平成6年12月7日

核燃料技術開発部
先端技術開発室

有用金属回収回収・利用技術開発

- 目的：再処理工程で分離される高レベル放射性廃液（主として不溶解残渣）から白金族元素等（Ru,Rh,Pd,Tc等）の有用元素を回収し、利用するための技術を確立する。
- 背景：科学技術庁が推進するオメガ計画の核種分離研究のテーマのひとつとして実施している。

原子力長計（平成6年6月24日）

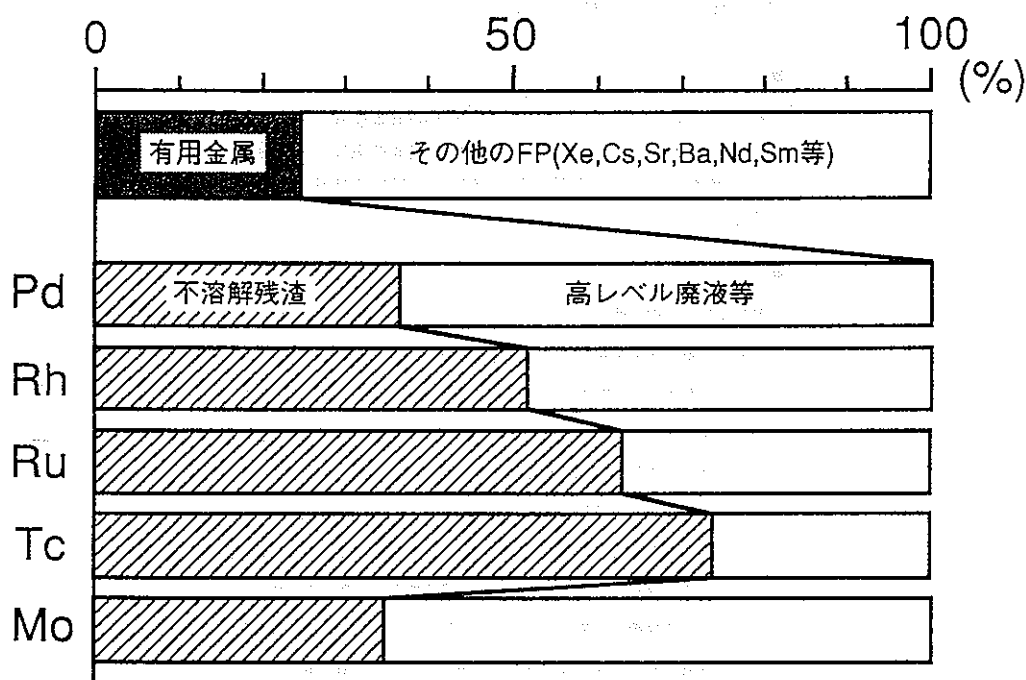
「核種分離・消滅処理については、湿式・乾式の核種分離に関する研究や原子炉、大強度陽子加速器等を用いて長寿命核種を短寿命化・非放射化する消滅処理法の研究を進めます。また、このために必要となるTRUの核データ等の整備、充実を図ります。」

原子炉により生産される白金族金属量

	年	発電量 (GW)	ウラン量 (t)	Ru (t)	Rh (t)	Pd (t)
世界	1985	237	7,110	12.6	2.8	6.2
	2000	550	16,500	29.4	6.6	14.4
日本	1985	23	690	1.2	0.3	0.6
	2000	45	1,350	2.4	0.5	1.2
世界の生産量				11	6.6	100
日本の消費量				1.9	2	45
価格(円/g)				250	15,000	500
主な用途				電極材	触媒	電子工業

白金族元素の用途

- ・ 装飾用
- ・ 電気接点
Pt-5Ru, Pt-10Ru, Pd-10Ru, Au-Pd, Pt-Pd, Pd-Cu, Ag-Pd
- ・ センサー材料
湿度センサー、圧力センサー等
- ・ 電子工業用材料
貴金属シリサイド、貴金属ペースト等
- ・ ソーダ電解用電極
RuO₂被覆チタン基板電極
- ・ 太陽電池電極
Ag-Pd-Ti, Cu-Pd-Ti, Ni-Pd-Ti
- ・ 触媒
芳香族水素化 Ru/C
ケトン、アルデヒドの水素化 Ru/C, Ru-Fe/C
ニトロ化合物の水素化 RuO₂
硝酸製造 Pt-Rh網
自動車排ガス浄化 Pt-Rh, Pd-Rh, Pt-Pd-Rh
シュウ酸合成 Pd/C
C-1化学用 エタノール合成、酢酸合成、
エチレングリコール合成(Co-Ru-I₂)等
光触媒 Pt/TiO₂, Rh/SrTiO₃等
- ・ るつば
LiTaO₃単結晶引き上げ用Pt-Rhるつば、フェライト製造用るつば等
- ・ 熱伝対
Pt-Rh, Rh-Ir等
- ・ 抵抗体
Pt-Rh, Pt-Rh-Au, Pt-Rh-Ru等
- ・ 超伝導体
Zr-Ru-P, Zr-Ru-As, Rh-P等
- ・ 歯科用
Au-Pt-Pd, Ag-Pd-Cu, Ag-Pd-Cu-In



使用済燃料中の有用金属

回収白金族元素の核種

28000MWD/t, 1年冷却
U235 4%, ORIGEN-79

Ru			Rh			Pd		
質量数	生成量 (g)	放射能 (Bq)	質量数	生成量 (g)	放射能 (Bq)	質量数	生成量 (g)	放射能 (Bq)
99	5.02×10^{-3}	—	102	1.56×10^{-3}	6.99×10^{10}	104	163	—
100	34.4	—	103	396	—	105	222	—
101	658	—	103m	7.65×10^{-5}	9.25×10^{13}	106	232	—
102	629	—	106	5.68×10^{-5}	7.4×10^{15}	107	138	2.59×10^9
103	7.80×10^{-2}	9.21×10^{13}	$^{102}\text{Rh} \begin{cases} \xrightarrow{\beta^-} ^{102}\text{Pd} & 206\text{d} \\ \xrightarrow{\beta^+} ^{102}\text{Ru} & 2.9\text{y} \\ \xrightarrow{\text{EC}} ^{102}\text{Ru} & 2.9\text{y} \end{cases}$			108	89.8	—
104	401	—				110	26.1	—
106	60.5	7.4×10^{15}	$^{103\text{m}}\text{Rh} \xrightarrow{\text{IT}} ^{103}\text{Rh} & 57\text{m}$			$^{107}\text{Pd} \xrightarrow{\beta^-} ^{107}\text{Ag} & 7 \times 10^6\text{y}$		
$^{103}\text{Ru} \xrightarrow{\beta^-} ^{103}\text{Rh} & 39.8\text{d}$ $^{103\text{m}}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^-} ^{103}\text{Rh} & 57\text{m}$			$^{106}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^-} ^{106}\text{Pd} & 30\text{s}$					
$^{106}\text{Ru} \xrightarrow{\beta^-} ^{106}\text{Rh} & 368\text{d}$ $^{106}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^-} ^{106}\text{Pd} & 30\text{s}$			$^{106}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^-} ^{106}\text{Pd} & 30\text{s}$					

Rh-102 : 45000 MWD/t, ORIGEN-82

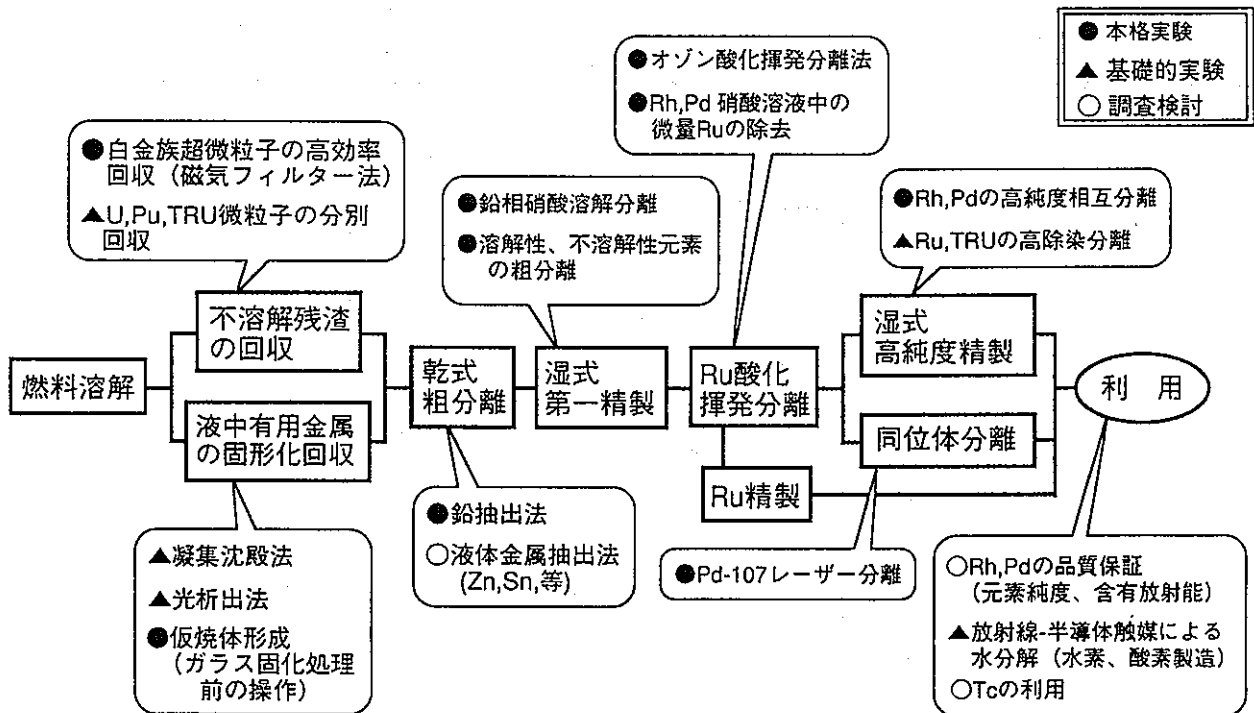
有用金属回収・利用技術検討会

■主旨

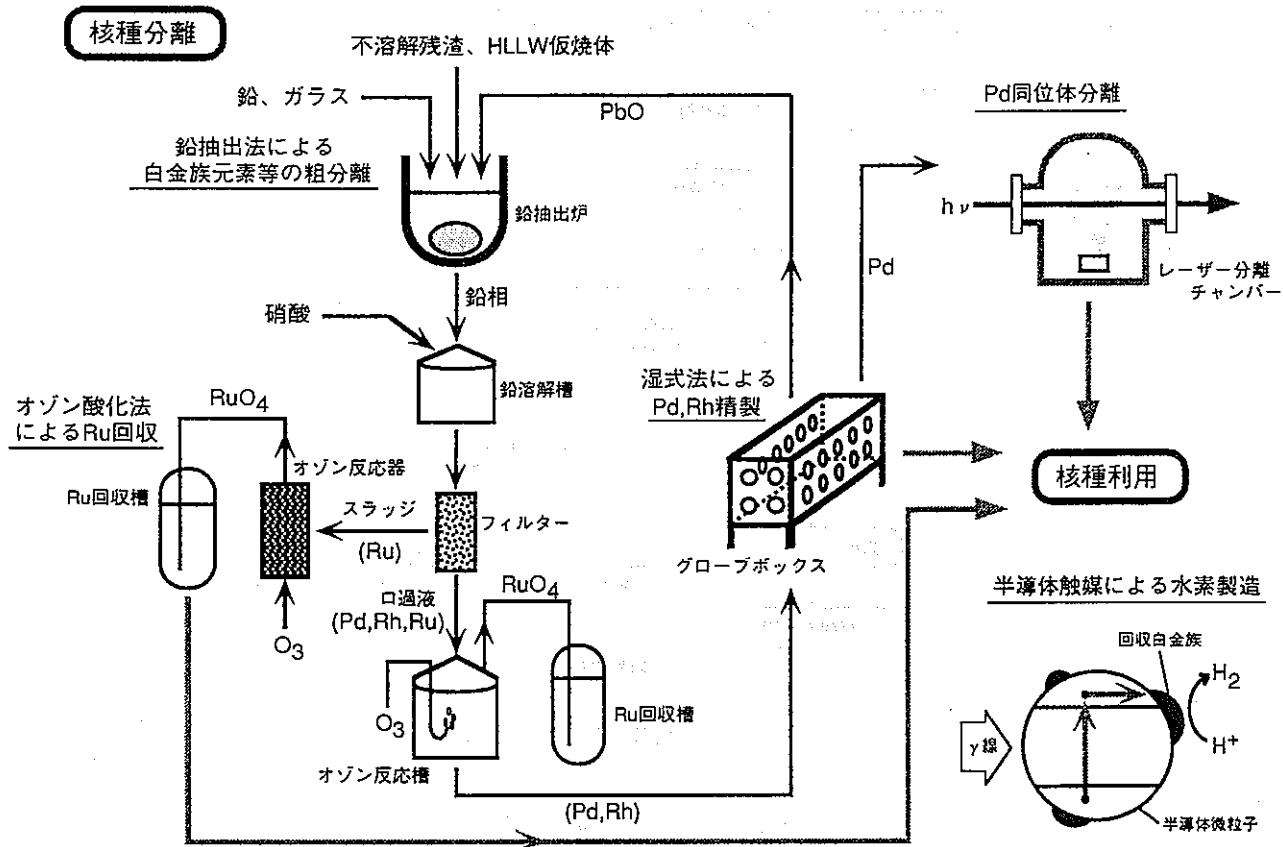
使用済燃料中に含まれる白金族元素等の有用金属を回収し、利用する技術について、大学、産業界等の専門家の意見・示唆等を仰ぎつつ、事業団における研究計画の策定及び研究の実施等を効果的・効率的に行うことを目的とする。

■メンバー

顧問：原子力安全委員	内藤 幸爾
委員：京都大学大学院 エネルギー応用工学科	助教授 岩瀬 正則
大阪大学工学部 原子力工学科	助教授 田辺 哲朗
東京工業大学 資源化学研究所	助教授 堂免 一成
東京大学工学部 工業化学科	教授 戸嶋 直樹
名古屋大学工学部 原子核工学科	助教授 松井 恒雄
京都大学 原子炉実験所	教授 森山 裕丈
住友金属鉱山(株) エネルギー・環境事業部	部長 中平 弘
石川島播磨重工業(株) 原子力事業部	部長 八田 昌久
三菱マテリアル(株) 原子力事業部	課長 半沢 正利
動燃事業団 核燃料技術開発部	部長 高橋 武士
動燃事業団 核燃料技術開発部	室長代 和田 幸男
動燃事業団 核燃料技術開発部	担当役 堀江 水明
動燃事業団 環境技術開発部	室長 大内 仁
動燃事業団 環境技術開発部	主査 山田 一夫
動燃事業団 核燃料技術開発部	副主研 山口 大美



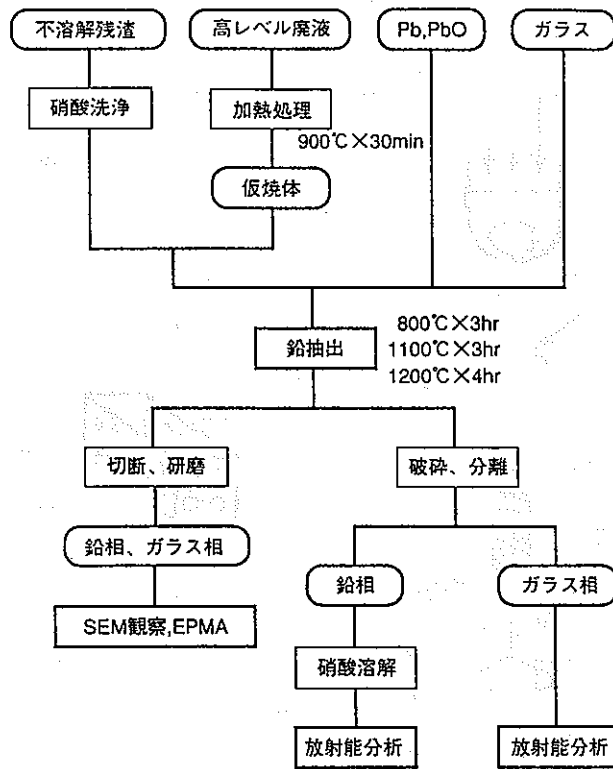
有用金属回収・利用技術開発の研究実績



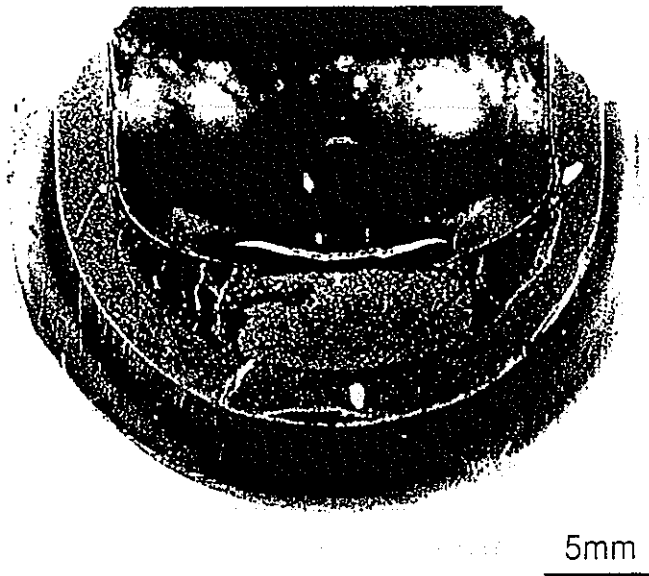
有用金属の回収・利用フロー

鉛抽出ホット試験

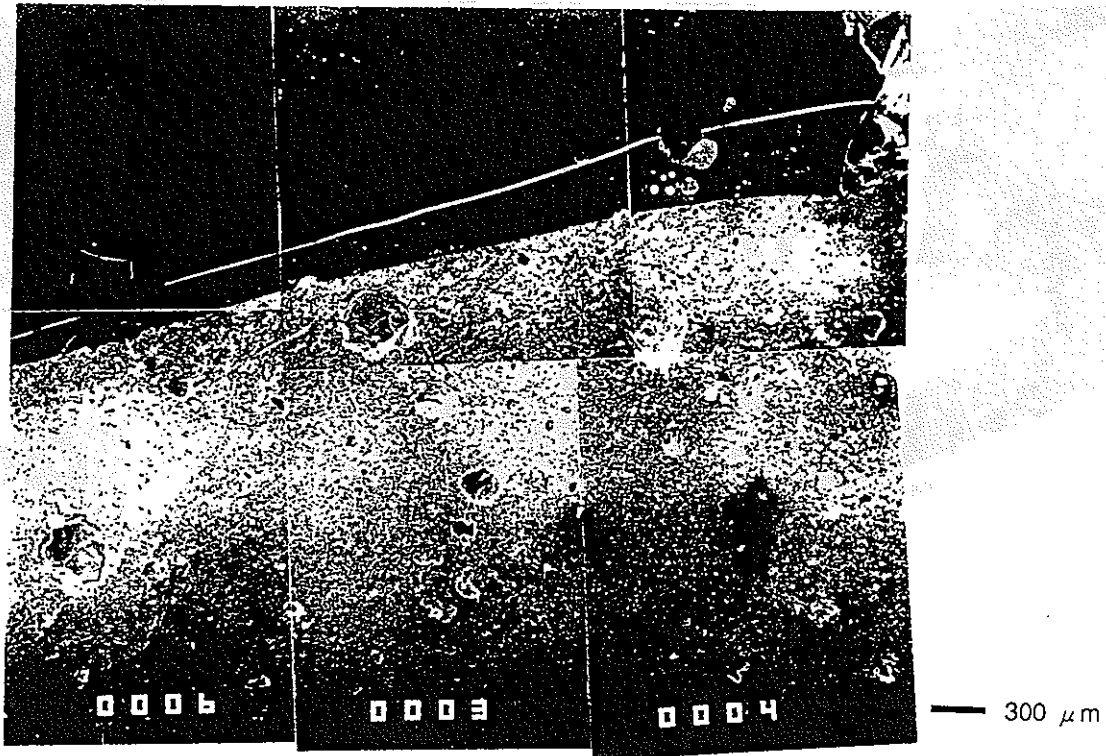
不溶解残渣	約 0.2 g ~ 0.4 g	燃焼度 94000 MWD/t
高レベル廃液仮焼体	約 2.2 g	
ガラス形成剤	Na ₂ B ₄ O ₇	
試料混合割合 (重量比)	不溶解残渣 : Pb : Na ₂ B ₄ O ₇ = 1 : 50 (25) : 10 不溶解残渣 : PbO : Na ₂ B ₄ O ₇ : C = 1 : 25 : 10 : 1.5 仮焼体 : PbO : Na ₂ B ₄ O ₇ : C = 1 : 5 : 2 : 0.3	
るつぼ	Al₂O₃ φ 20 × 120 mm	
抽出条件	□ □ 800°C × 3hr, 1100°C × 3hr, 1200°C × 4hr 空气中	



鉛抽出ホット試験手順

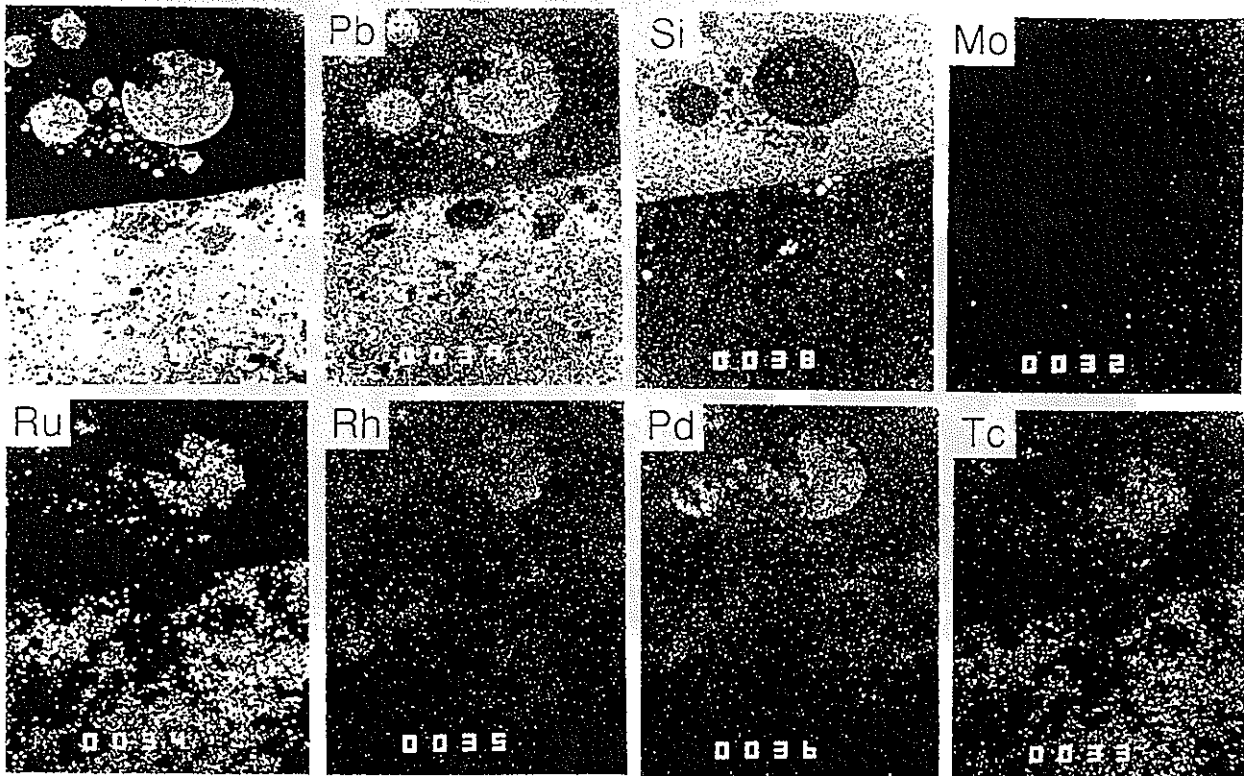


鉛抽出後の試料（るつぼ断面）



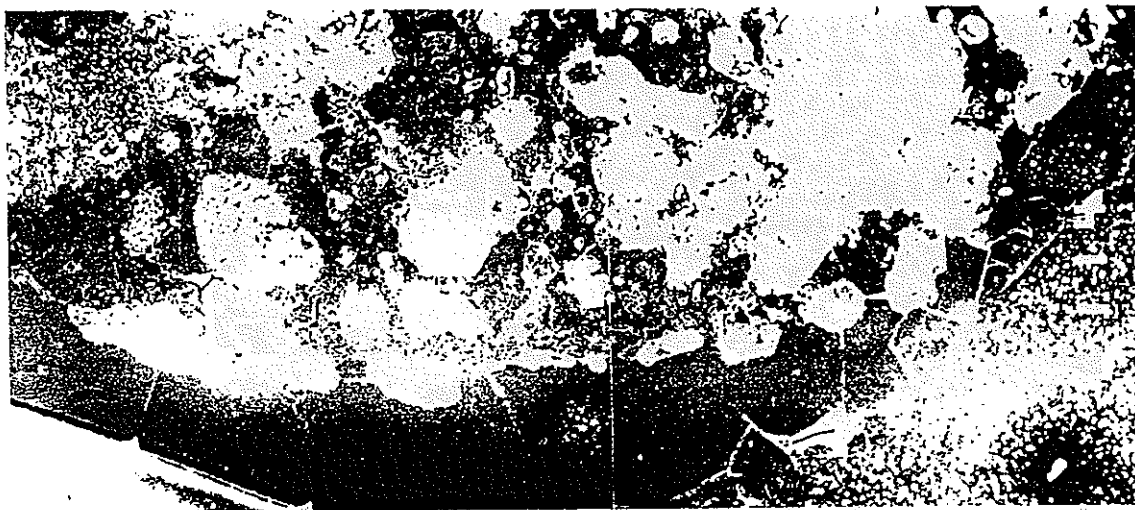
不溶解残渣の鉛抽出結果 (鉛相/ガラス相界面付近)

1100°C × 3hr, スカベンジャー: Pb
鉛量比 (対不溶解残渣量): 50



不溶解残渣の鉛抽出結果

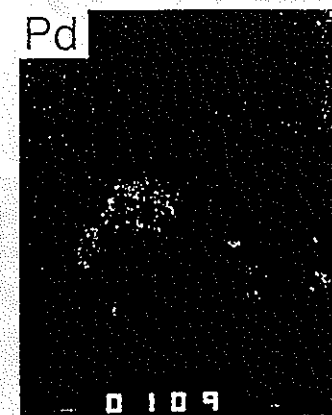
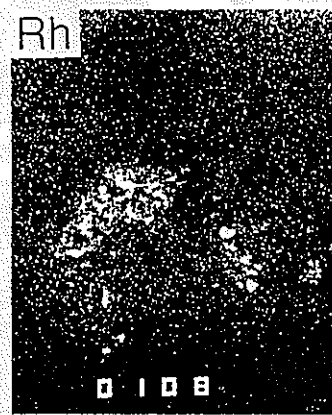
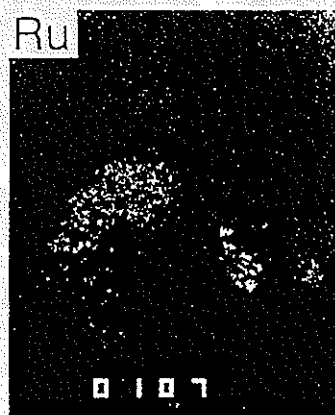
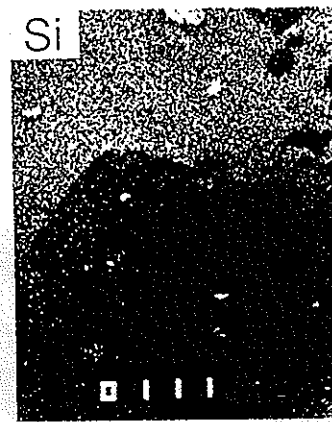
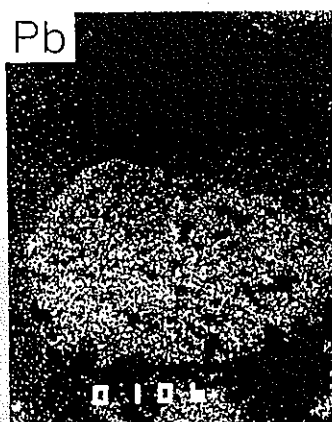
50 μm



仮焼体—酸化鉛抽出（るつぼ底部）

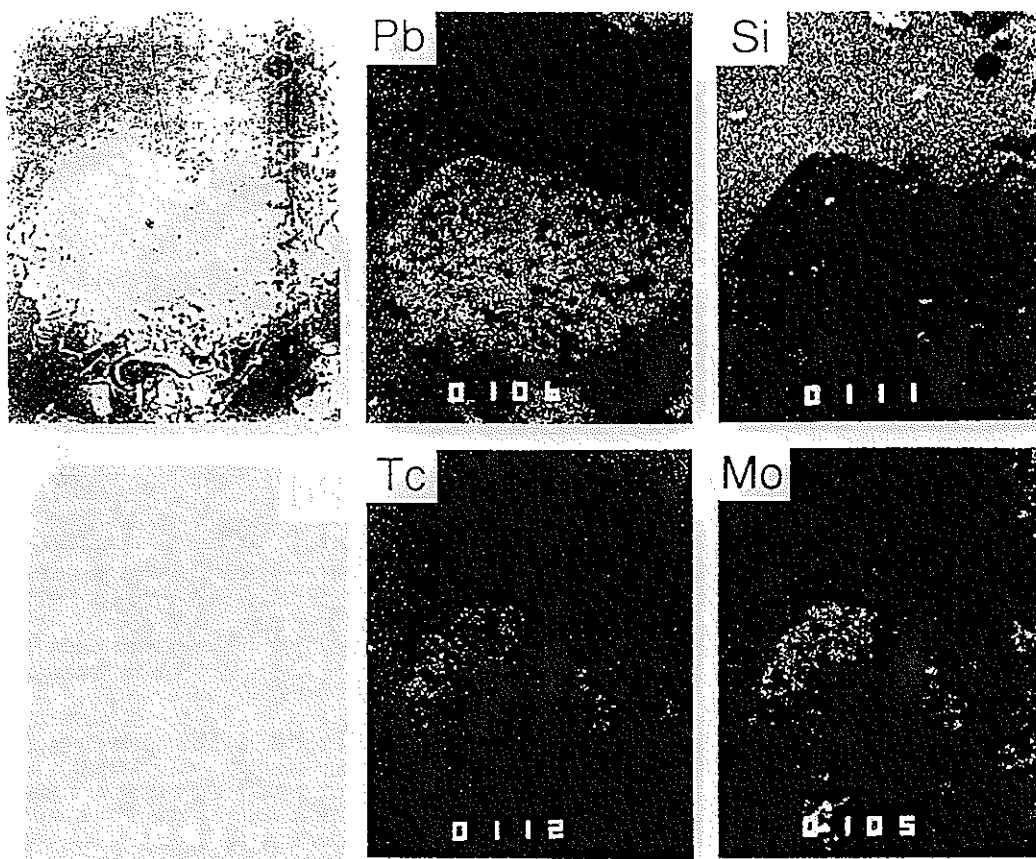
— 200 μm

1100°C x 3hr



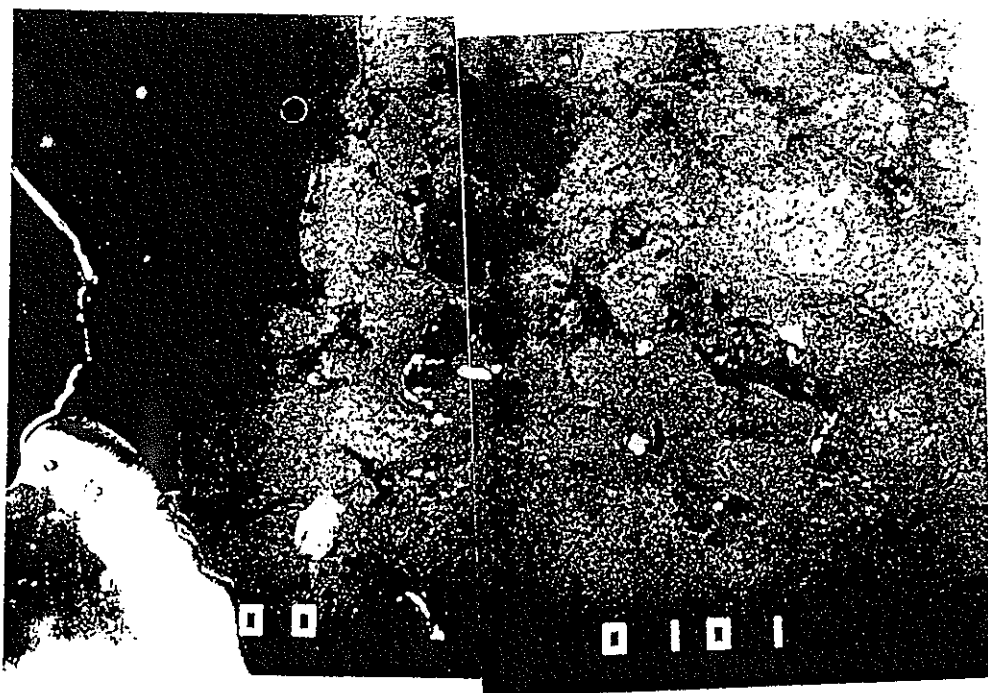
不溶解残渣の酸化鉛による抽出結果（1）

— 50 μm



不溶解残渣の酸化鉛による抽出結果 (2)

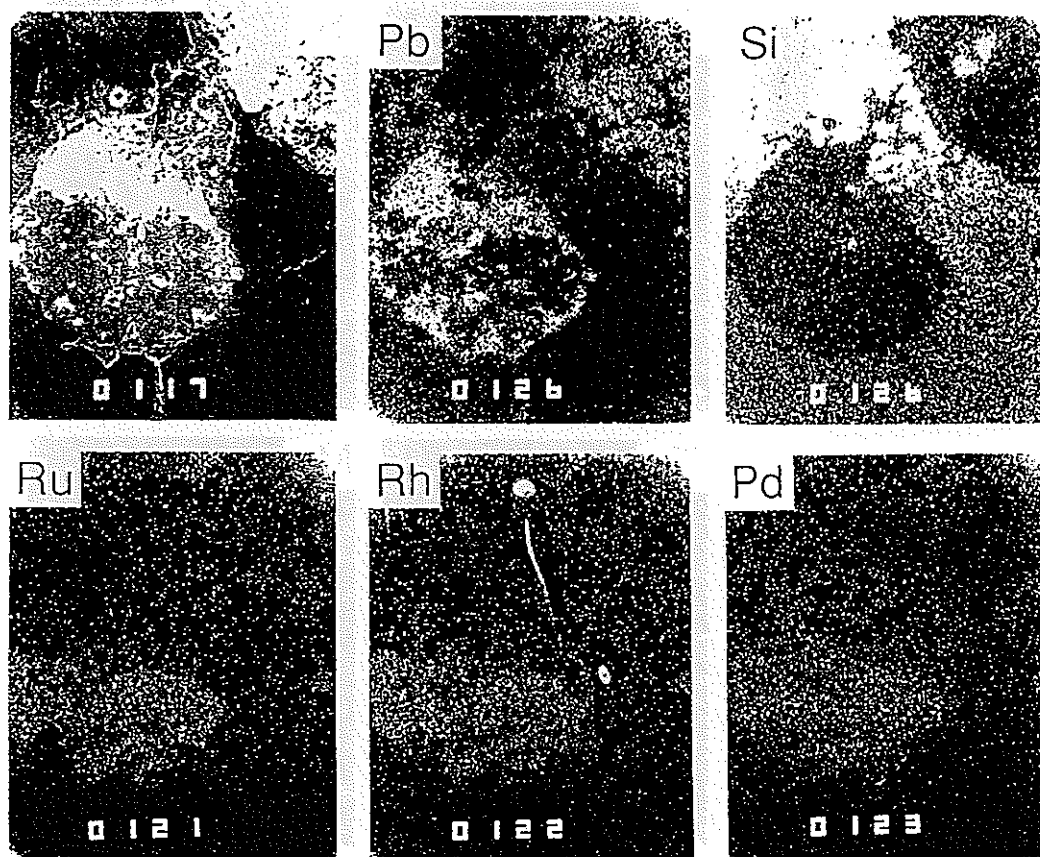
50 μm



不溶解残渣—酸化鉛抽出

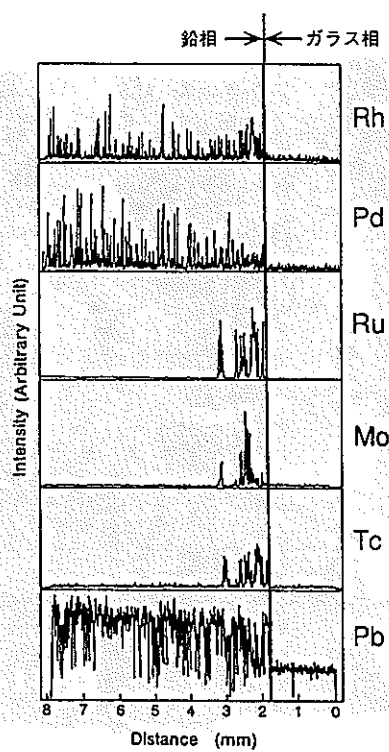
200 μm

1100°C x 3hr



HLLW仮焼体の酸化鉛による抽出結果

50 μm



不溶解残渣の鉛抽出結果 (鉛相/ガラス相界面付近)

800°C × 3hr, スカベンジャー : Pb
鉛量比 (対不溶解残渣量) : 50

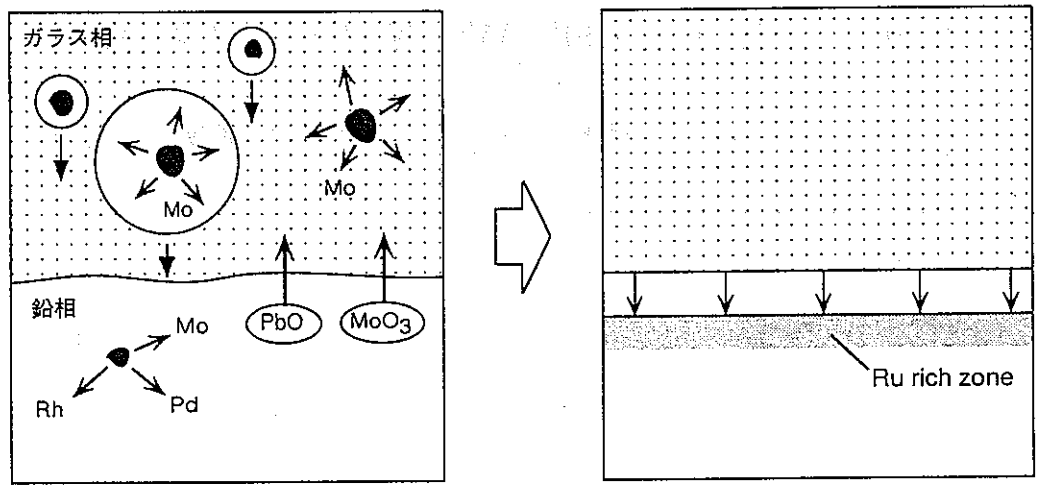
α 核種の分配係数 (HLLW 仮焼体鉛抽出結果)

核 種	鉛相の放射能濃度 (A) [kBq/g]	ガラス相の放射能濃度 (B) [kBq/g]	分配係数 (B/A)
$^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$	1.1×10	1.5×10^3	140
^{241}Am	2.0×10^2	5.9×10^4	300
^{242}Cm	5.1	1.2×10^3	240
^{244}Cm	1.7×10^2	4.4×10^4	260

鉛抽出ホット試験結果

対象	不 溶 解 残 渣				高レベル廃液仮焼体	
スカベンジャー	Pb(重量比50)*		Pb(重量比25)*		PbO	
抽出条件 及び結果	800°C×3hr 1100°C×3hr 白金族元素が鉛相に抽出された。 (Rh,Pdは鉛相中に均一分布、Ru,Tcは鉛相の同一位置に偏在、Moは一部ガラス相に分布)	800°C×3hr 各白金族元素とも鉛相中の同一位置に存在。 ○	△	1100°C×3hr 白金族元素が鉛相に抽出された。 鉛相の凝集が不十分。 △	1100°C×3hr 白金族元素が鉛相に抽出された。 鉛相の凝集が不十分。 △	△
		/	/		1200°C×4hr 白金族元素が鉛相に抽出された。 ○	○

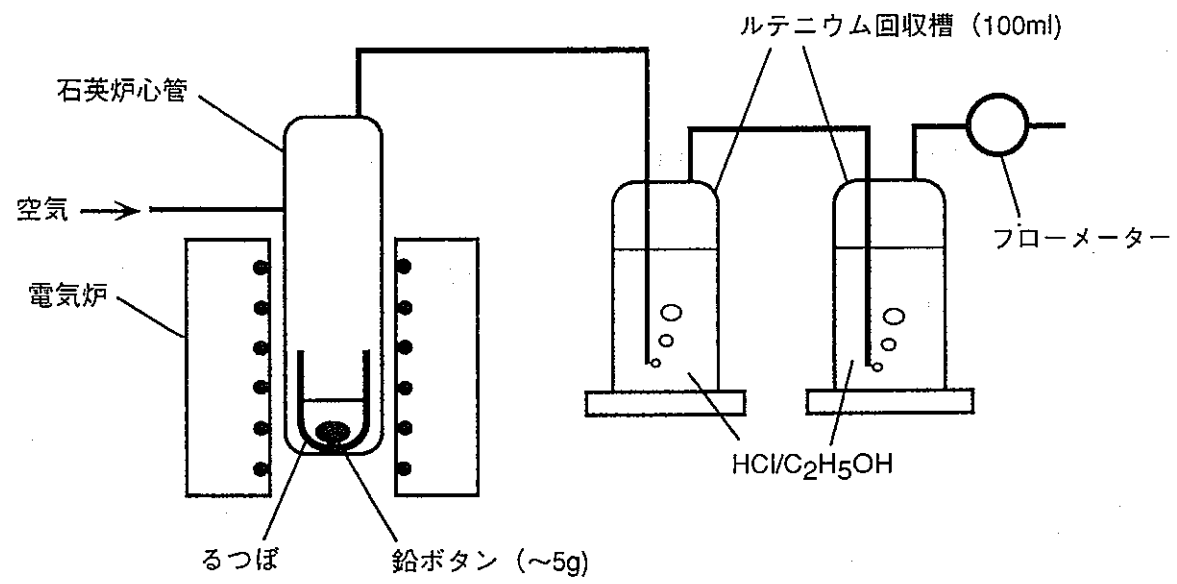
* 対不溶解残渣重量比



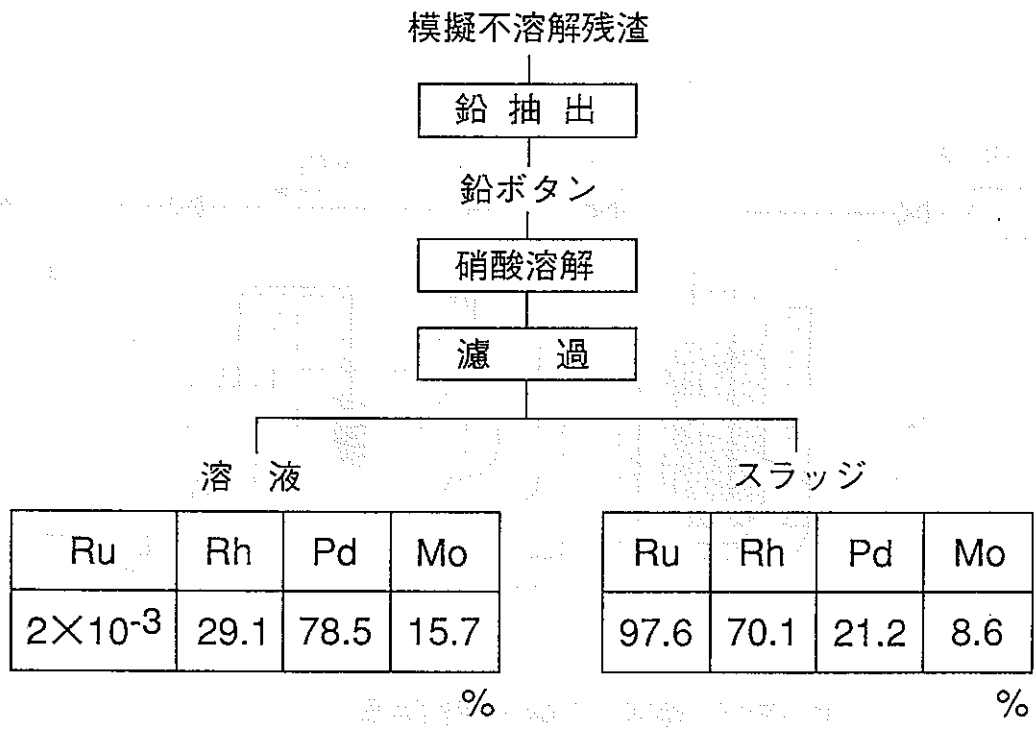
- 鉛融液と ϵ 合金粉末の接触
- 鉛相及びガラス相での ϵ 合金の分解
- 鉛相中でのRh及びPdの拡散
- 鉛及びモリブデンのガラス相への分配

- 鉛の酸化の進行
- 鉛/ガラス相界面でのRu rich zoneの形成

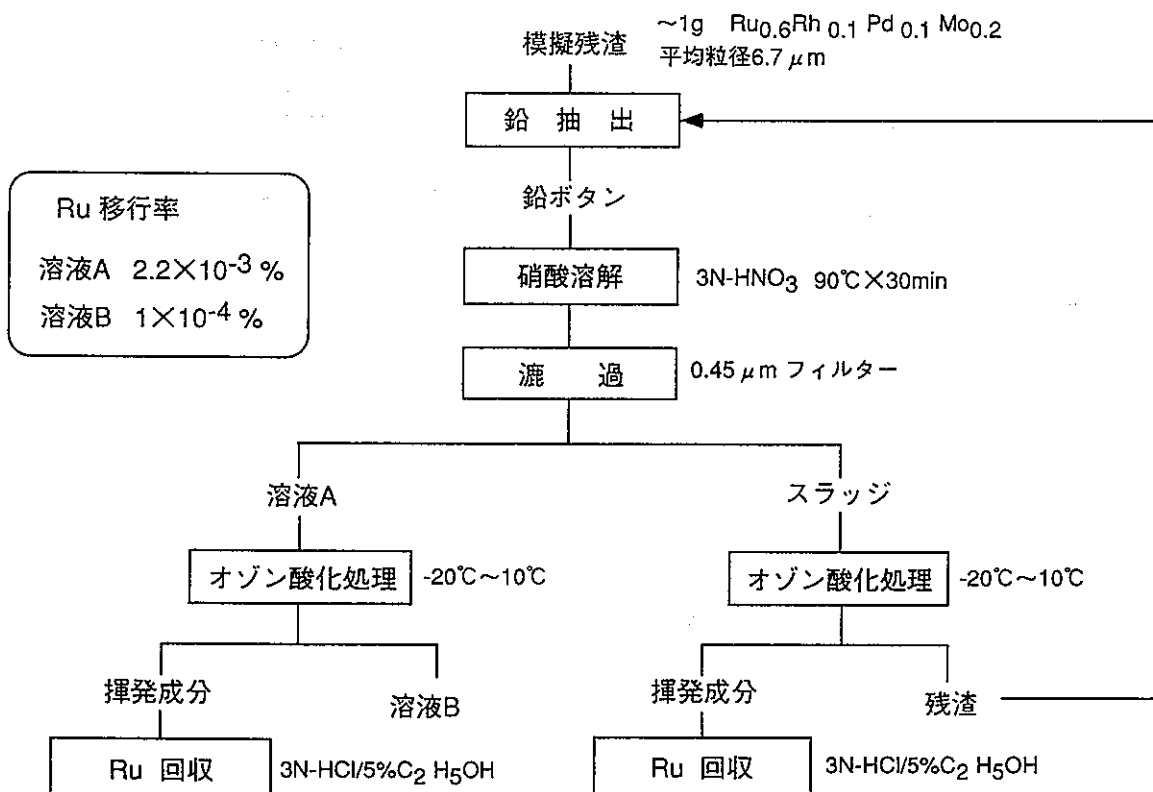
不溶解残渣 (ϵ 合金) の鉛抽出メカニズム



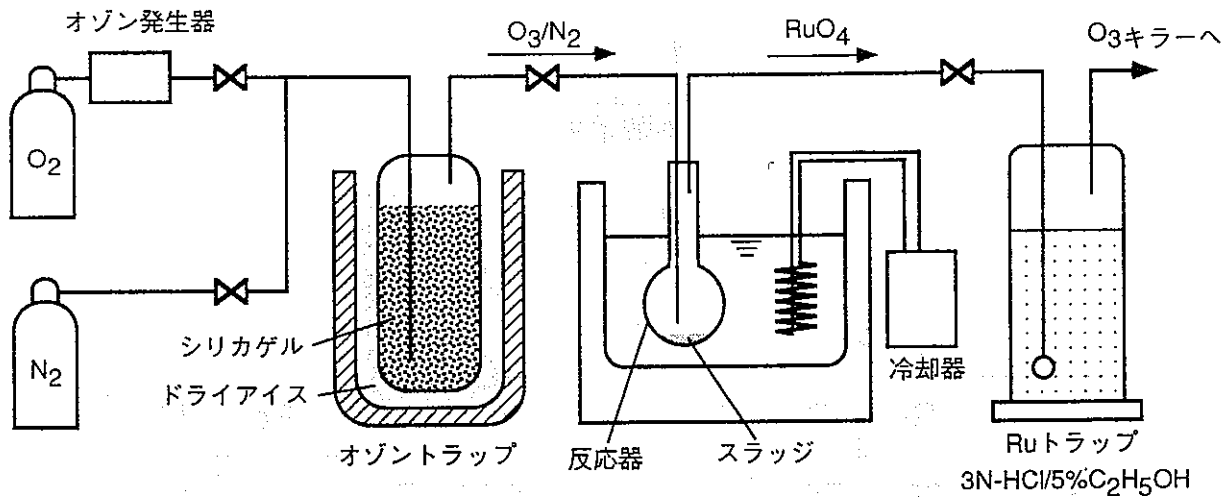
鉛抽出時のRuの揮発成分量分析実験装置



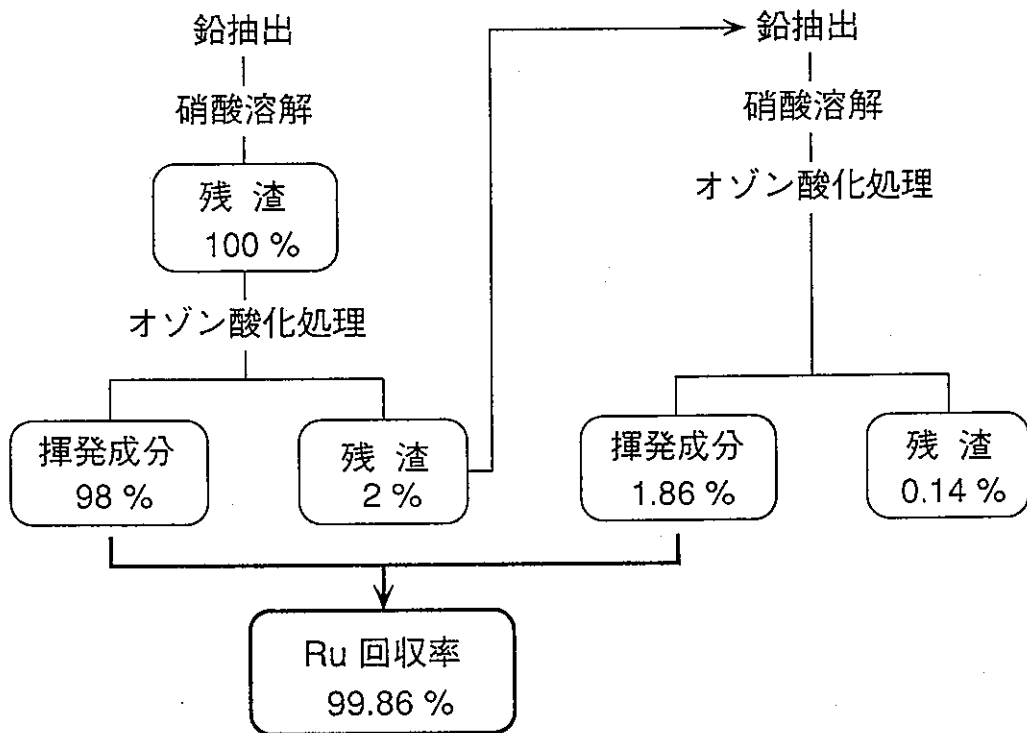
鉛ボタンの硝酸溶解液及びスラッジ中の各元素の回収割合



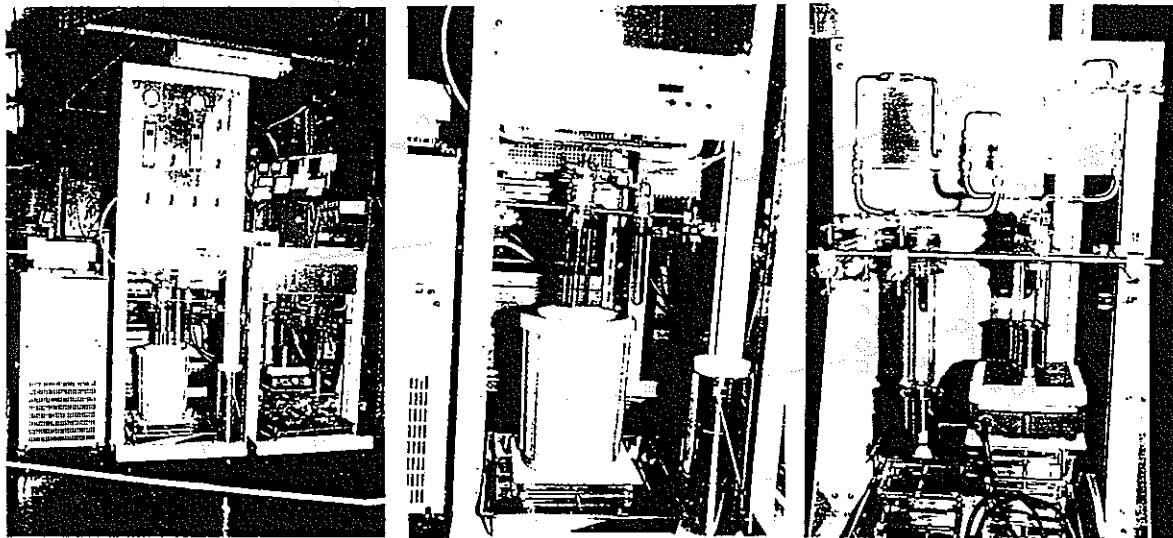
オゾン酸化法によるRu回収実験フロー



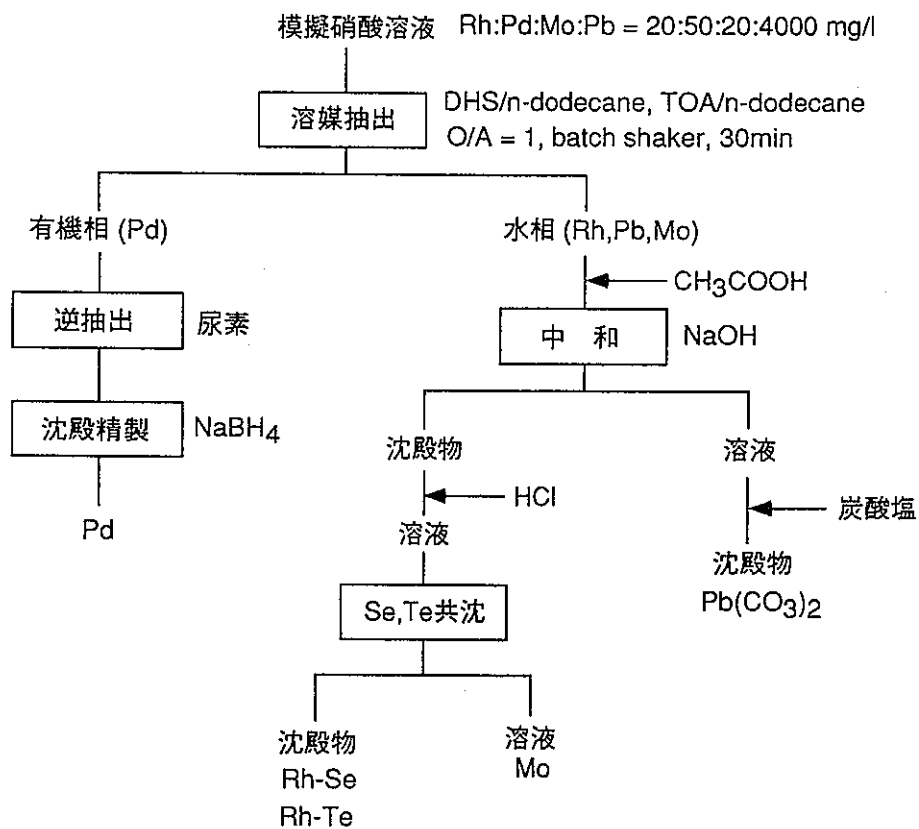
Ru酸化揮発分離実験装置



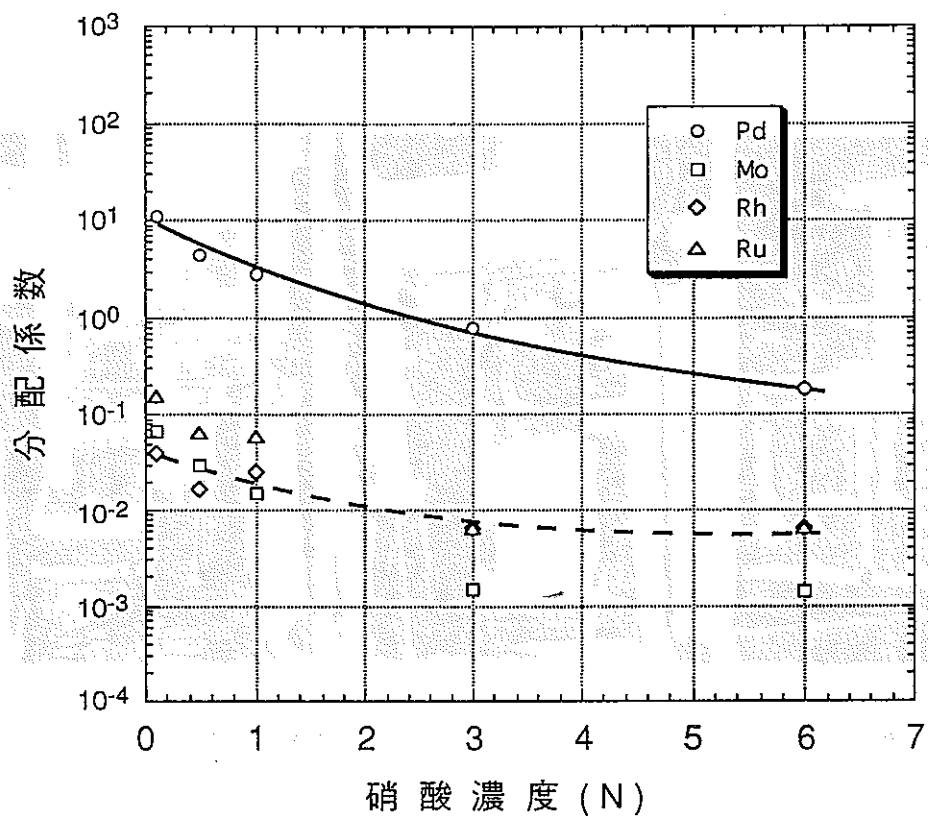
オゾン酸化揮発分離法によるRuの回収率



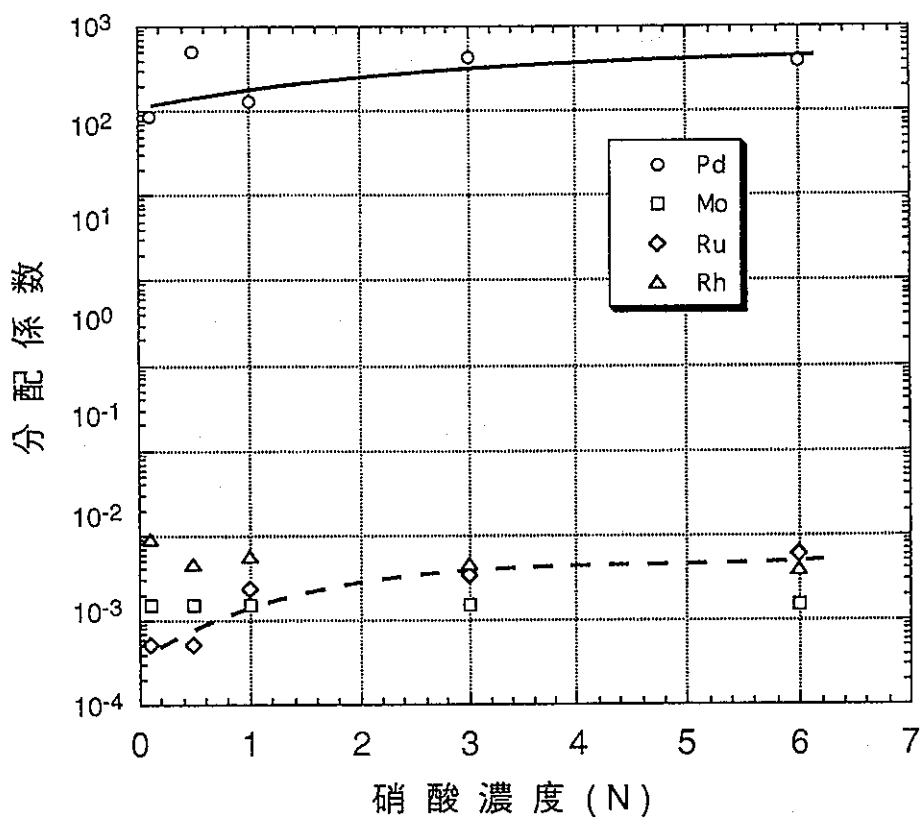
Apparatus for hot experiment of Ru separation



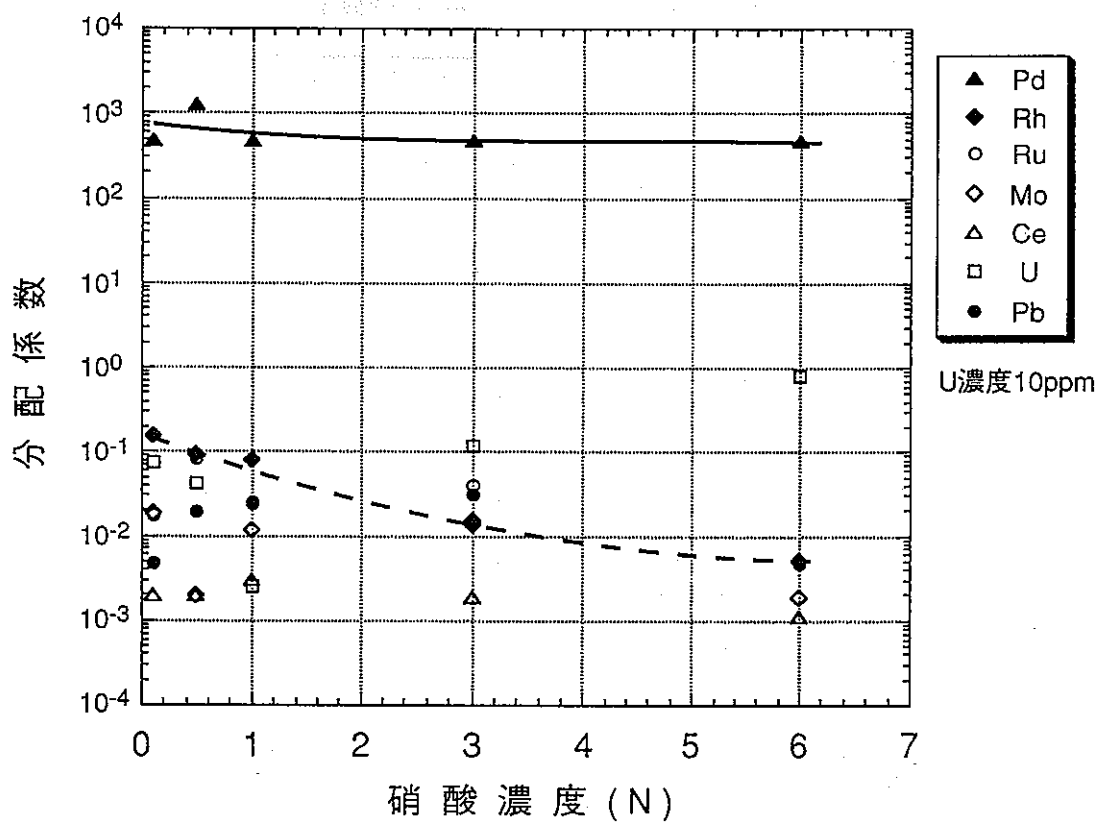
Pd/Rh相互分離、精製実験フロー



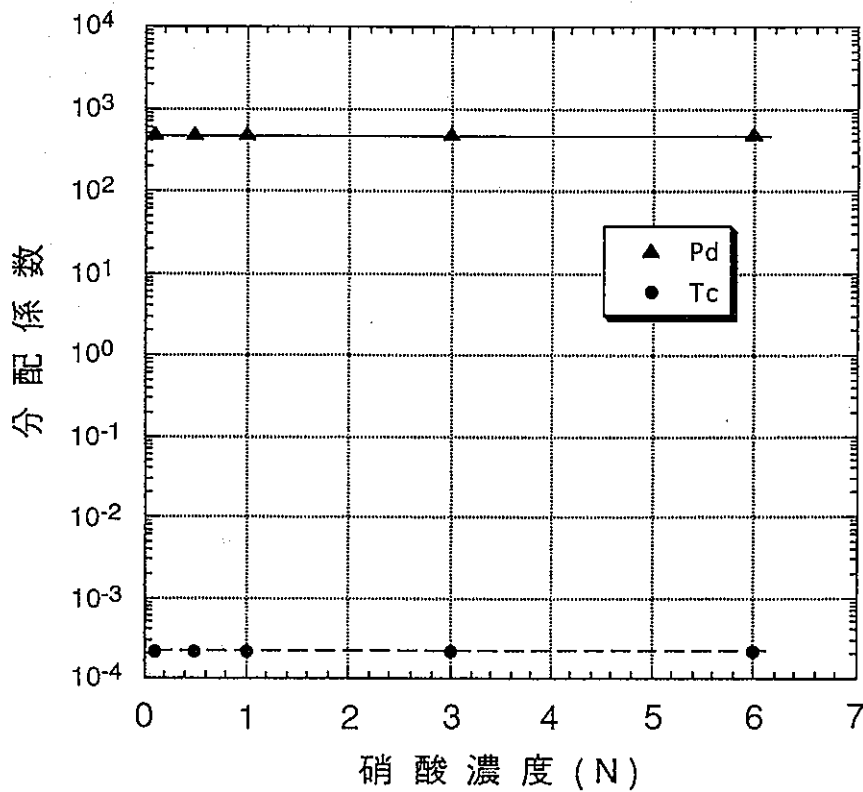
10%TNOA/nドデカンによる白金族元素の分配係数の硝酸濃度依存性



10%DHS/n-ドデカンによる白金族元素の分配係数の硝酸濃度依存性



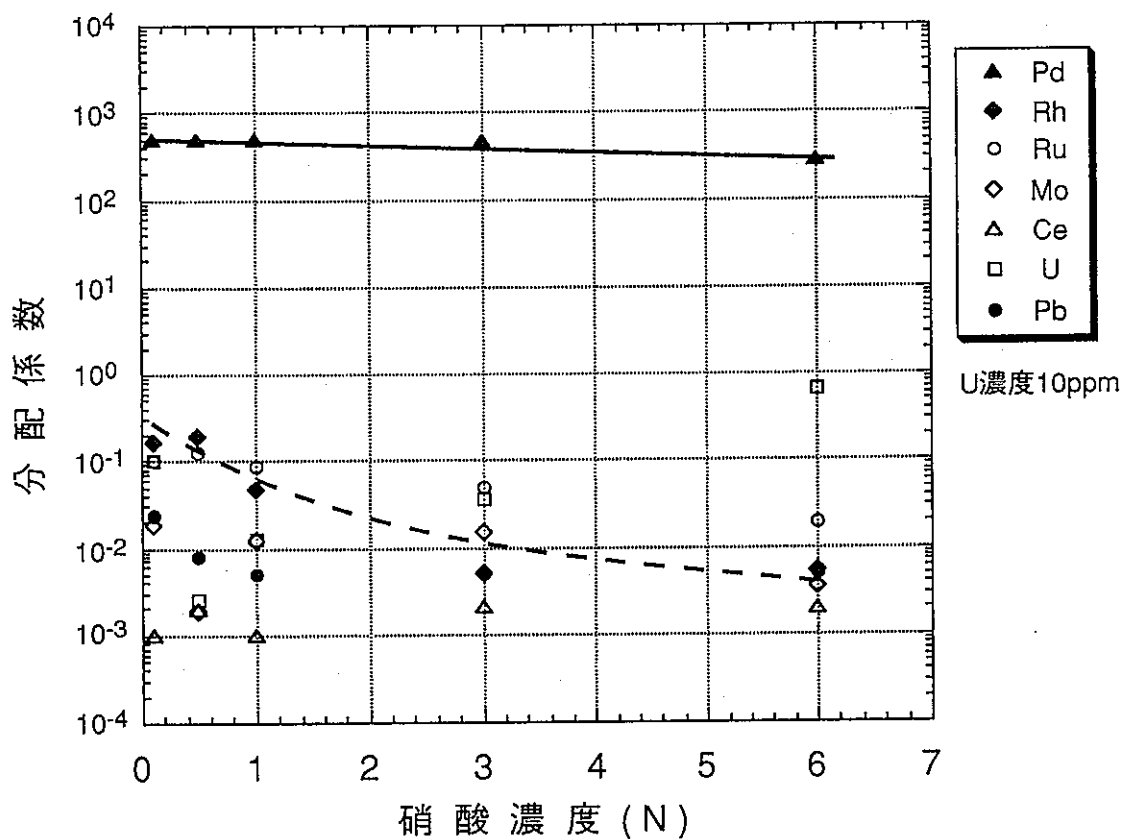
10%DHS/n-ドデカンによる各元素の分配係数の硝酸濃度依存性



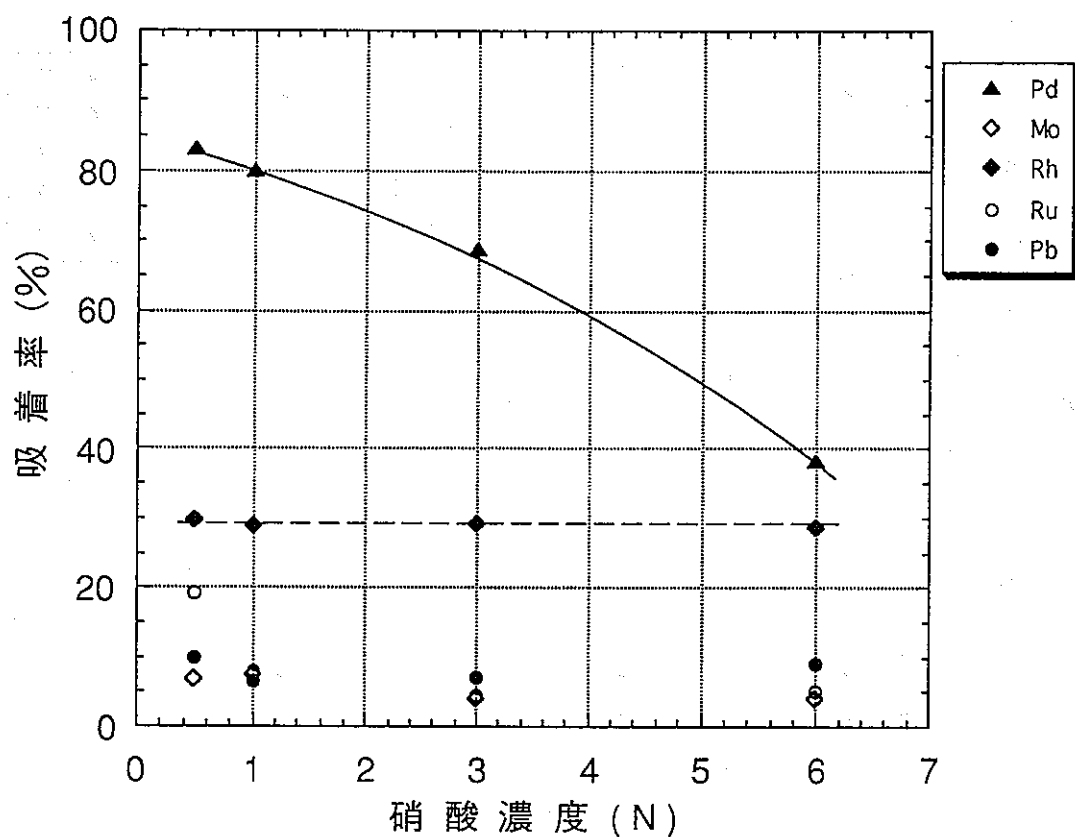
10%DHS/nドデカンによるTc及びPdの分配係数

DHS及びTNOAからの逆抽出試験結果

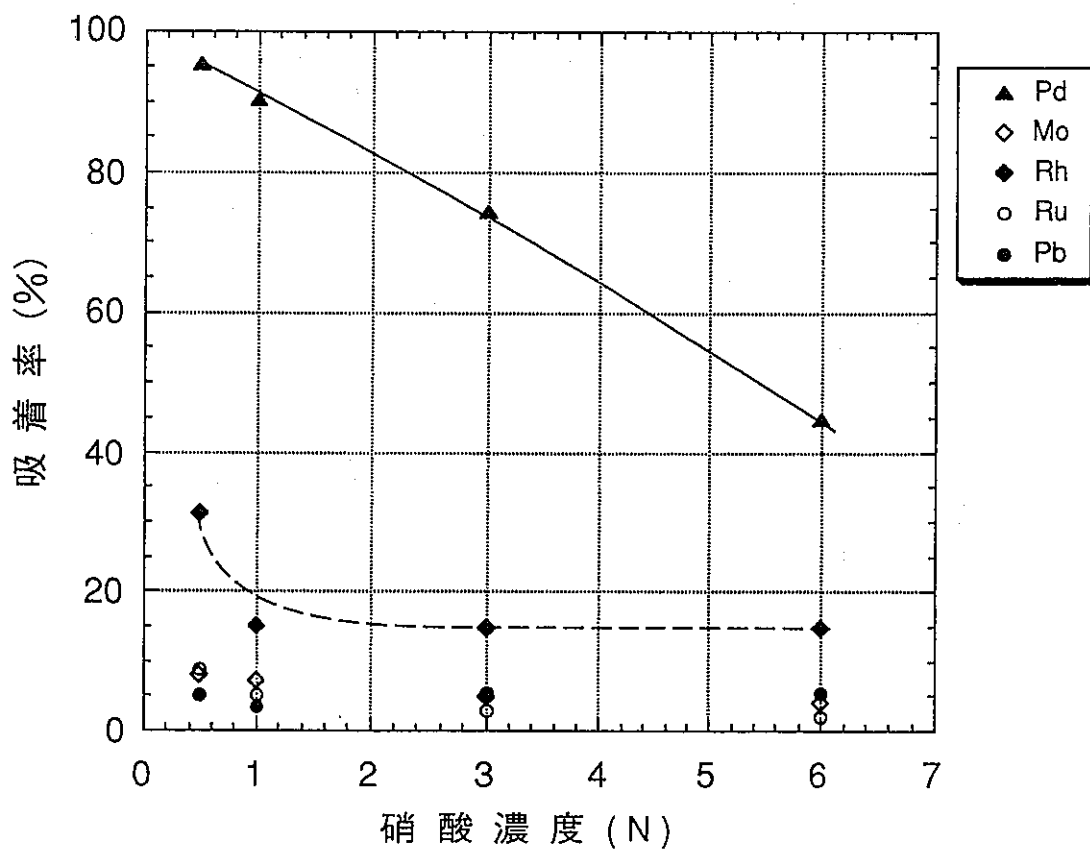
逆抽出剤	濃度	Pdの回収率 (%)	
		DHS	TOA
HNO ₃	0.1 N	N.D.	7
	6 N	N.D.	25
HClO ₄	0.1 N	N.D.	26
	3 N	N.D.	18
H ₂ SO ₄	0.1 N	N.D.	—
	6 N	N.D.	—
HCl	0.1 N	N.D.	—
	6 N	N.D.	11
NH ₄ OH	14 %	>99	—
NaOH	0.5 M	9	8
	4 M	25	23
Na ₂ CO ₃	0.5 M	27	2
CS(NH ₂) ₂	1%	92	>99
Na ₂ S ₂ O ₃	20%	73	86



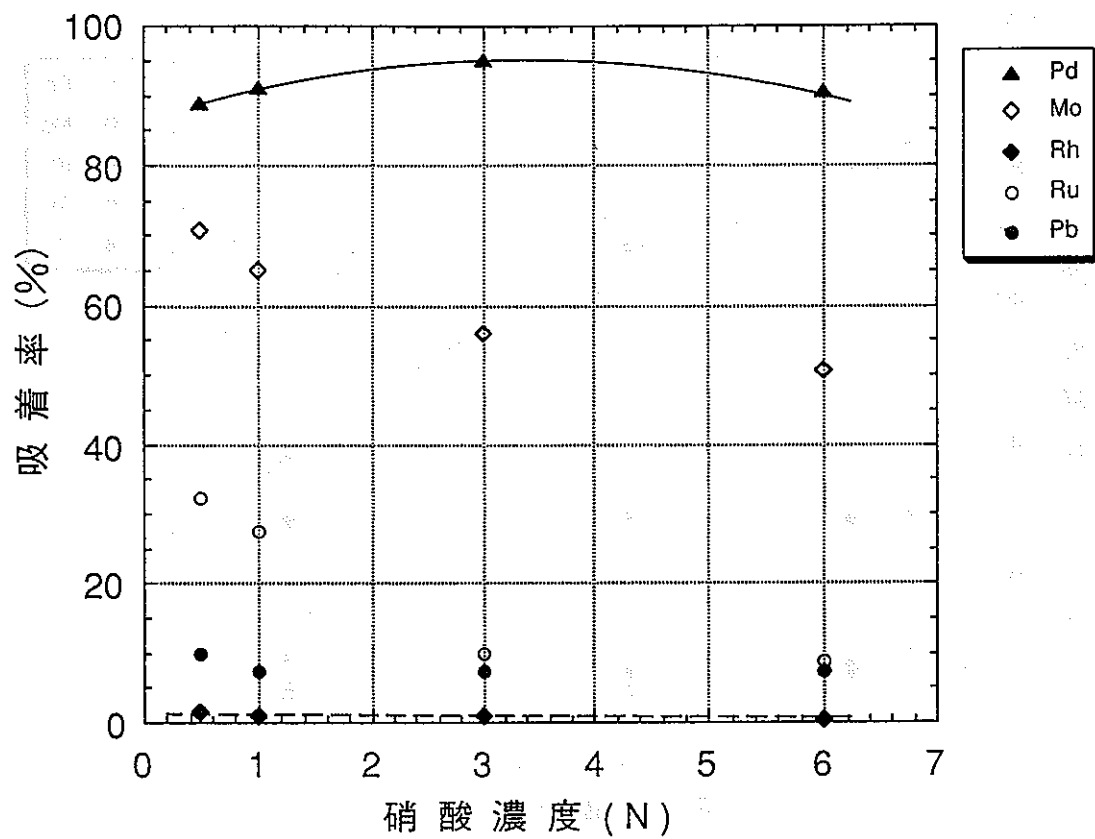
γ線照射後の10%DHS/n-ドデカンによる抽出結果 (10⁶R)



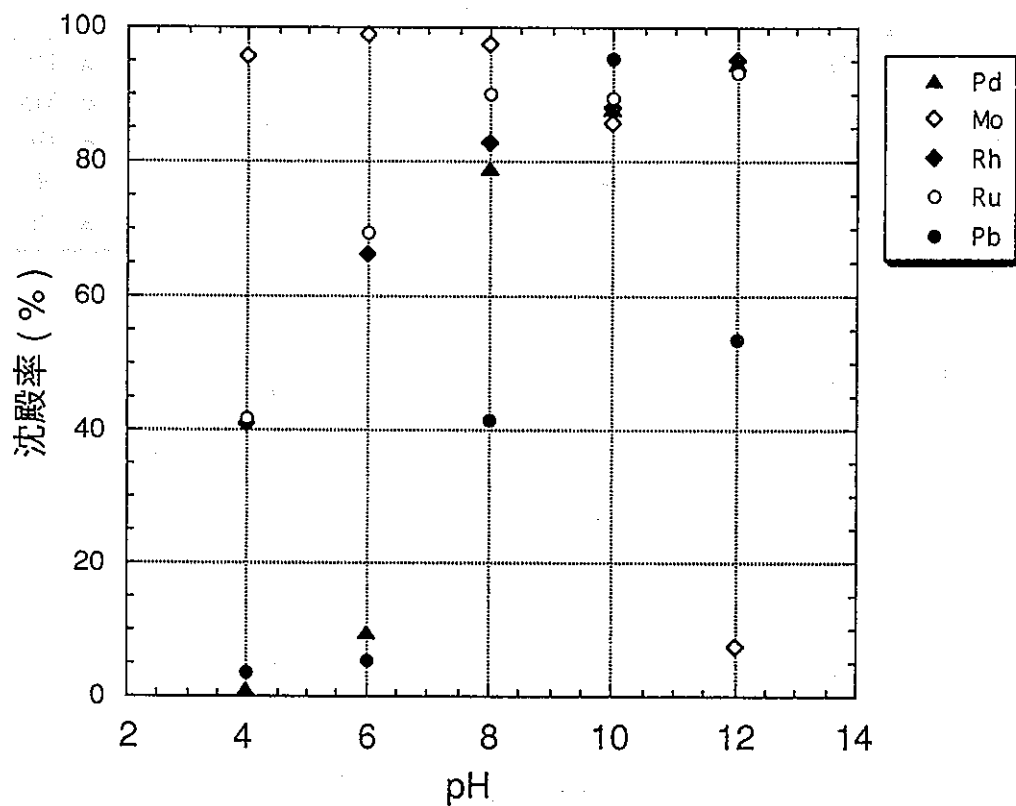
陰イオン交換樹脂 (CA-08P) による白金族吸着試験結果



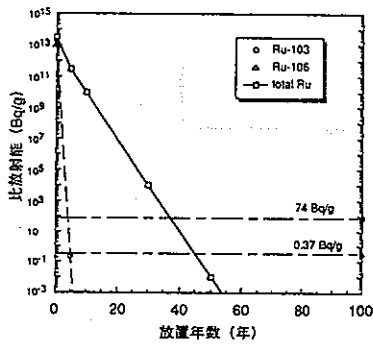
陰イオン交換樹脂 (PA-316,6A-01) による白金族の吸着試験結果



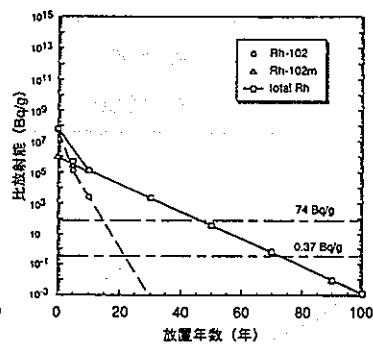
キレート樹脂 (CR-50) による白金族吸着試験結果



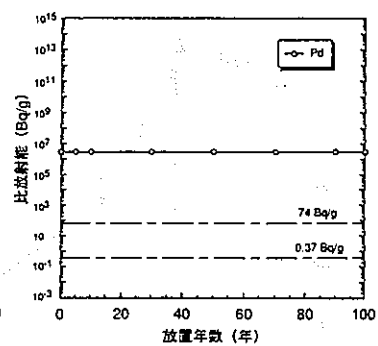
酢酸塩-水酸化ナトリウム法による白金族及び鉛錯体の沈殿率の変化



Ruの比放射能の経時変化

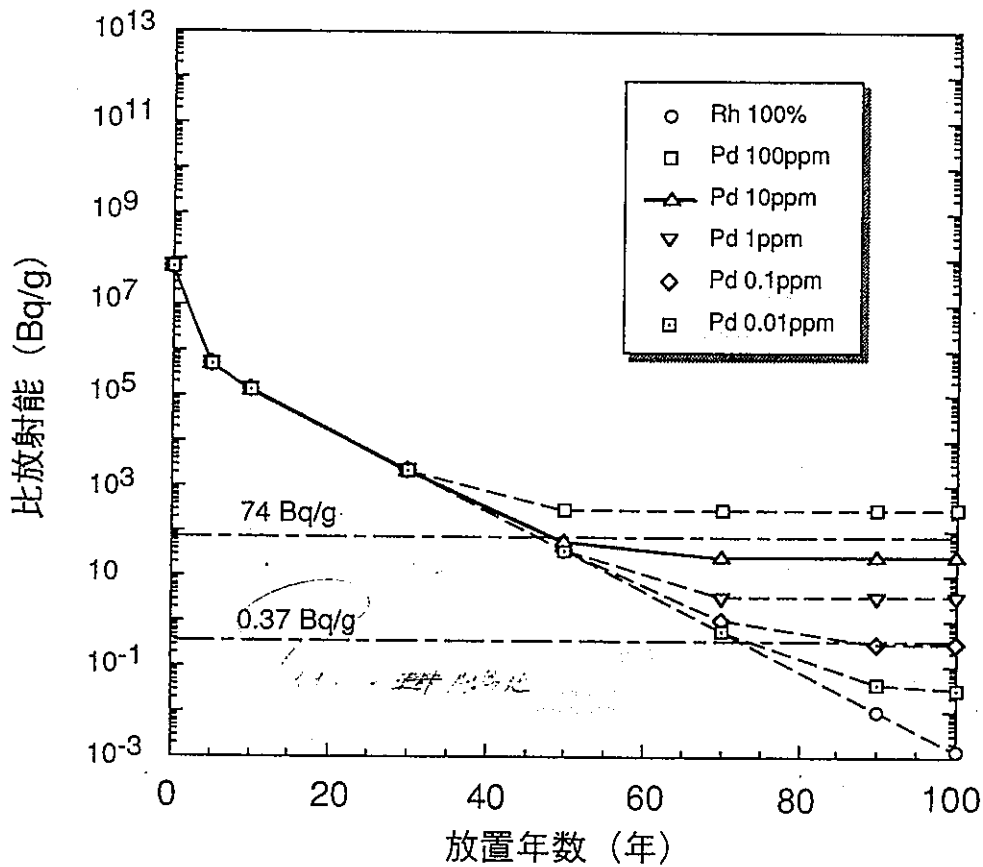


Rhの比放射能の経時変化

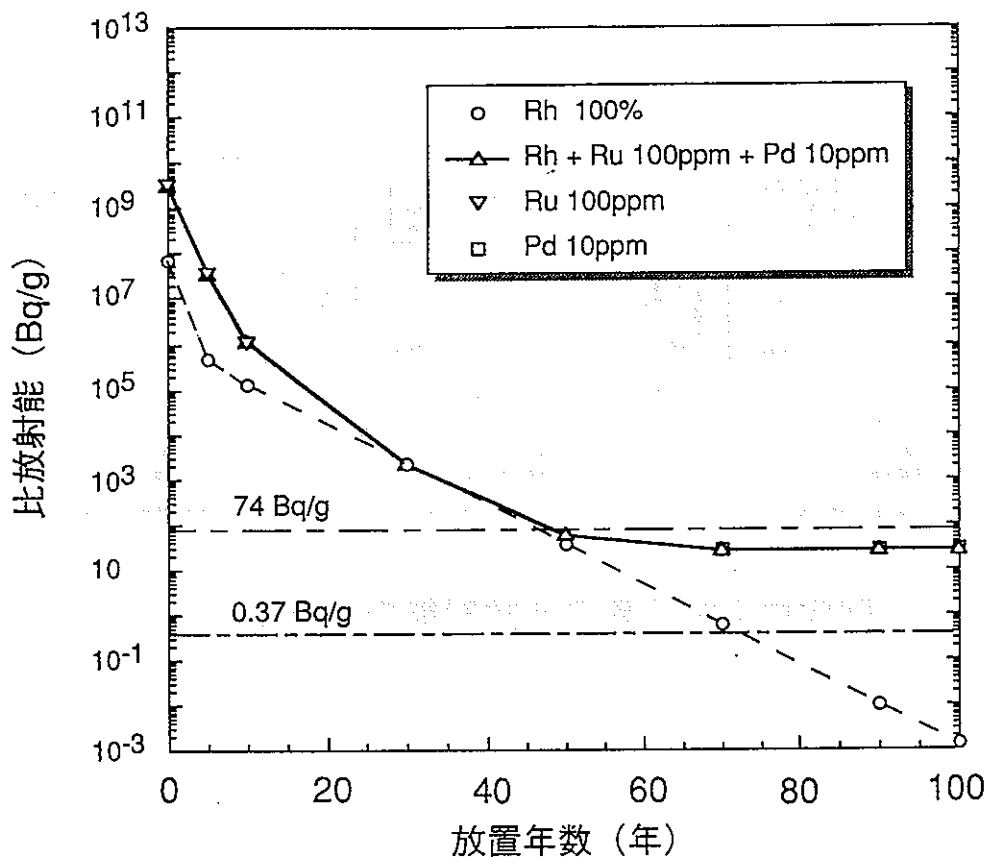


Pdの比放射能の経時変化

回収白金族元素の比放射能の経時変化



Rhの比放射能の経時変化 (Pdを不純物として含有する場合)



Rhの比放射能の経時変化 (Ru及びPdを不純物として含有する場合)

経済性評価 (1/3)

■ 前提条件

● 想定フローシート

- ・使用済燃料中の白金族金属は再処理工程から全量が白金族分離精製工程へ供給される。
- ・セル内での鉛抽出法での粗分離回収により他のFP核種から十分に除染される。

● 物質収支

- ・年間操業日数 200日
- ・燃焼度 28000MWD/tの使用済燃料を800ton/year 処理する。
- ・分離精製工程の総合的な収率は98%とする。

■ 設備投資費 (建設費) 60億円

● 直接費

用地関係費、建築関係費、機器購入・据付費、電気計装設備費等

● 間接費

設計費、管理費、建設工事関連費等

セル内設備	合計 45億円
・鉛溶融炉	
・硝酸溶解槽	
・硝酸溶解液濾過器	
・ルテニウム酸化揮発分離装置	
・オフガス処理装置	
・貯蔵設備	
・廃棄物処理設備	
グローブボックス設備	合計 15億円
・グローブボックス	
・ミキサーセトラ	
・沈殿槽	
・溶解槽	
・オフガス処理装置	

経済性評価 (2/3)

■ 収入 26億円/年

	生産量		単価 (千円/kg)	売上 (千円/年)	
	(kg/年)	(kg/日)		50年以内	50年以降
Ru	1394	6.98	250		348,000
Rh	284	1.42	8,000	2,272,000	2,272,000
Pd	683	3.41	500	341,000	341,000
合計	2356	11.78		2,613,000	2,961,000

■ 製造原価

● 変動費 6.6億円/年

項目	費用 (億円/年)	与件
原料費	—	再処理工程の負担
薬品及びユーティリティ費	1.0	建設費の1.5%
人件費	1.2	運転要員20名×6000千円/人年
運転消耗品費	1.2	建設費の2%
ロイヤルティ	—	
設備補修費	1.8	建設費の3%
予備費	1.4	変動費の20%

● 固定費 10.1億円/年

項目	費用 (億円/年)	与件
減価償却費	6.0	機器9年、定額残価10%
固定資産税	0.8	償却残高の1.4%
保険料	0.1	建設費の0.2%
一般管理費	0.2	人件費の15%
設備金利	3.0	減価償却残の5%

● Rhの初年度製造原価 4724千円/kg

経済性評価 (3/3)

■ 回収計算 (Rhのみの収入の場合)

年度	(億円)					
	建設費 A	収入 B	支出 C	差引 B-A-C	現価 換算後	累計
1	60.0	22.7	7.7	△45.0	△45.0	△45.0
2		22.7	7.7	15.0	14.3	△30.7
3		22.7	7.7	15.0	13.6	△17.1
4		22.7	7.7	15.0	12.9	△4.2
5		22.7	7.7	15.0	12.3	8.1
6		22.7	7.7	15.0	11.7	19.8
7		22.7	7.7	15.0	11.1	30.9

現在価値換算レート：5%

■ 損益

- 初年度損益は6億円の利益
- 投資回収期間

現在価値換算レート5%とした場合、5年で投資回収が可能
Pdの収入も考慮すると投資回収期間は4年に縮まる

ま と め

- (1) 不溶解残渣及び高レベル廃液仮焼体の鉛抽出ホット試験を実施し、Ru,Rh及びPdが鉛相に抽出され、粗分離回収法として適用可能であることを確認した。
- (2) 鉛抽出により回収した白金族元素を硝酸溶解したときの溶液及び溶解時に生じるスラッジについてオゾン酸化処理を行った結果、溶液からのRuの除去及びスラッジからのRuの回収が高収率で可能であることが明らかとなった。(コールド試験結果)
- (3) 鉛抽出により回収した白金族元素の硝酸溶液についてDHSによる溶媒抽出、湿式沈殿分離及びイオン交換分離を行うことにより、Rh,Pdの高収率での相互分離が可能であることが明らかとなった。(コールド試験結果)

今後の計画 (～平成8年度)

■ 液体金属抽出法研究

液体金属を用いる乾式での白金族元素等の抽出挙動を明らかにし、プロセス検討に資する。

■ キューペル法試験

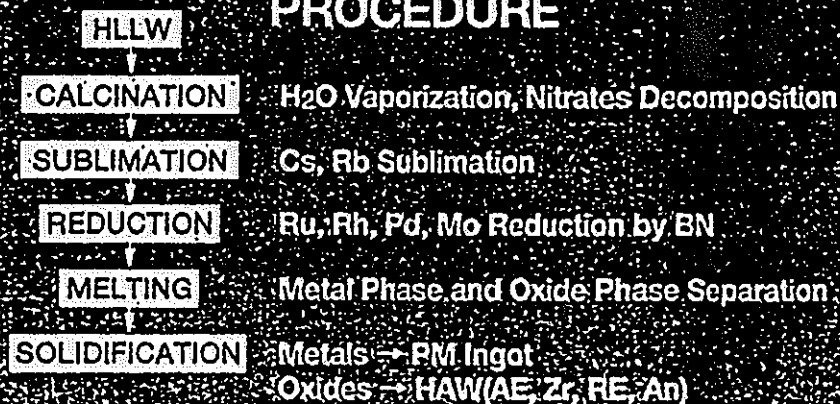
キューペレーション(灰吹法)により鉛抽出後の鉛相から白金族元素等を回収する方法についてコールド及びホット試験を行いプロセス技術としての有効性を検討する。

STUDY OF PROCESSING HLLW BY SUPER HIGH TEMPERATURE METHOD

CONTENTS

1. CONCEPTS OF HLLW MANAGEMENT
2. EXPERIMENTAL
3. RESULTS & DISCUSSION
4. CONCLUSION

(SHTM) SUPER HIGH TEMPERATURE METHOD PROCEDURE



Abbreviations

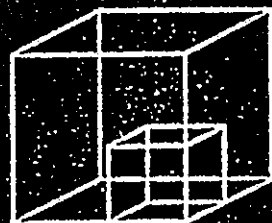
PM=Platinum Metal, AE=Alkali Earth, RE=Rare Earth,
An=Actinide, BN=Boron Nitride

**USUAL and NEW
CONCEPTS OF HLLW MANAGEMENT**

	USUAL		
	CONCENTRATION	SEPARATION	
USUAL	Solidification of all FP into Matrix	Utilization of Cs, Sr, Plutonium	
NEW	Large Volume Thermal Power	High Cos: Secondary Waste	

**CONCENTRATION
VOLUME REDUCTION**

Waste Concentration Rationalization	Matrix SiO₂-B₂O₃ FP-Min. Additive	FP Content 10 ~ 20% 50 ~ 100%
--	---	--------------------------------------

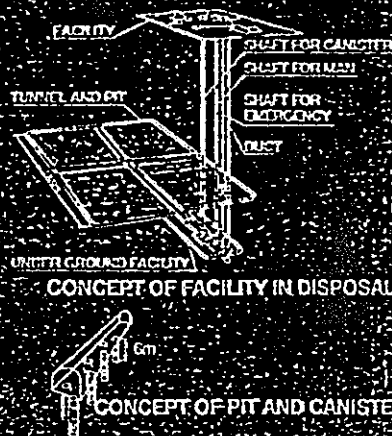


Vitrified HAW



FP

CONCENTRATION (Large Volume, Thermal Power)
EFFECTS OF COOLING TIME OF HAW TO
ROCK TEMPERATURE IN DISPOSAL



COOLING TIME (Y)	NO OF CANISTERS IN PIT	DISTANCE BETWEEN PITS		
		2m	4m	8m
30	1	▲	▲	▲
	2	×	▲	▲
	3	×	▲	▲
100	1	○	○	○
	2	○	○	○
	3	▲	○	○
500	1	○	○	○
	2	○	○	○
	3	○	○	○

○ - ROCK TEMP. < 100°C
 ▲ - ROCK TEMP. 100-300°C
 × - ROCK TEMP. > 300°C

SEPARATION (High Costs, Secondary Waste Generation)

SEPARATION COSTS (PNL 1977)

Cs Recovery Plant 37M \$
 Sr Recovery Plant 37M \$
 Cs+Sr Recovery Plant 51M \$
 (Reprocessing Plant Capacity: 5t/d)

SECONDARY WASTE GENERATION

Extractant, Ion Exchange Resin, Adsorbent

↓
 New Waste

↓
 R&D, Treatment Plant and Storage Plant

RATIONALIZATION

— Super High Temperature Method —

COMPACT HAW

Matrix = FP

by Melting FP Oxide

LOW THERMAL POWER

Separation Cs

by Sublimation

LOW RECOVERY COSTS

Recovery

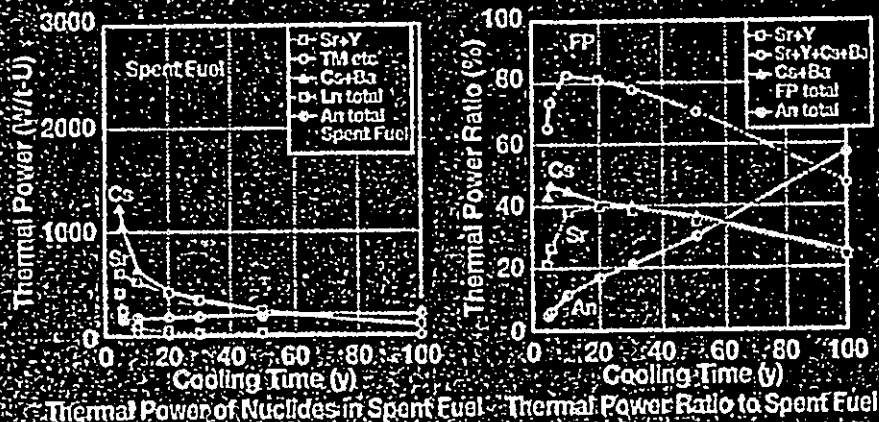
as By-Product

NO SECONDARY WASTE

Reduction

by New Solid Reductant

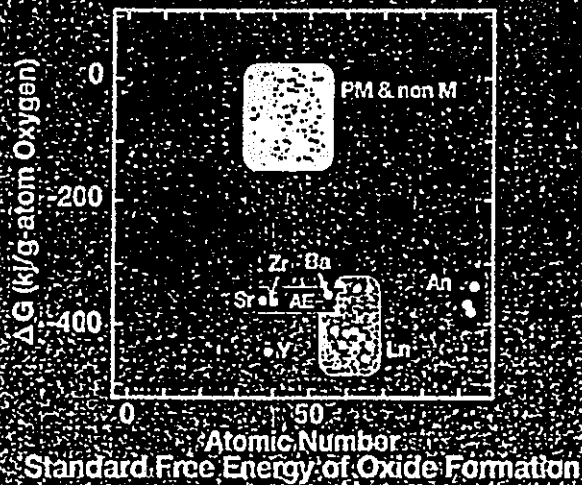
RATIONALIZATION THERMAL POWER



RATIONALIZATION BOILING Pt. & MELTING Pt. OF MAIN FP

	Element	Element		Oxide mp (°C)
		bp (°C)	mp (°C)	
ALKALI M.	Cs	668		
ALKALI EARTH M.	Sr	1384		2430
TRANSITION M.	Zr			2715
	Mo		2620	
PLATINUM M.	Ru		2310	
	Rh		1963	
	Pd		1554	
RARE EARTH	La			2307
	Nd			2200

RATIONALIZATION PM REDUCTION



**—Super High Temperature Method—
EXPERIMENTAL**

SPENT FUEL COMPOSITION

CODE : ORIGEN 2, BURN UP : 45,000MWD/U, COOLING T.:5y

SIMULATED HLLW

Tc→Re, Pm→Nd, HNO₃ SOLUTION

CALCINATION

700°C, in AIR

SUBLIMATION

800—1000°C, in Air

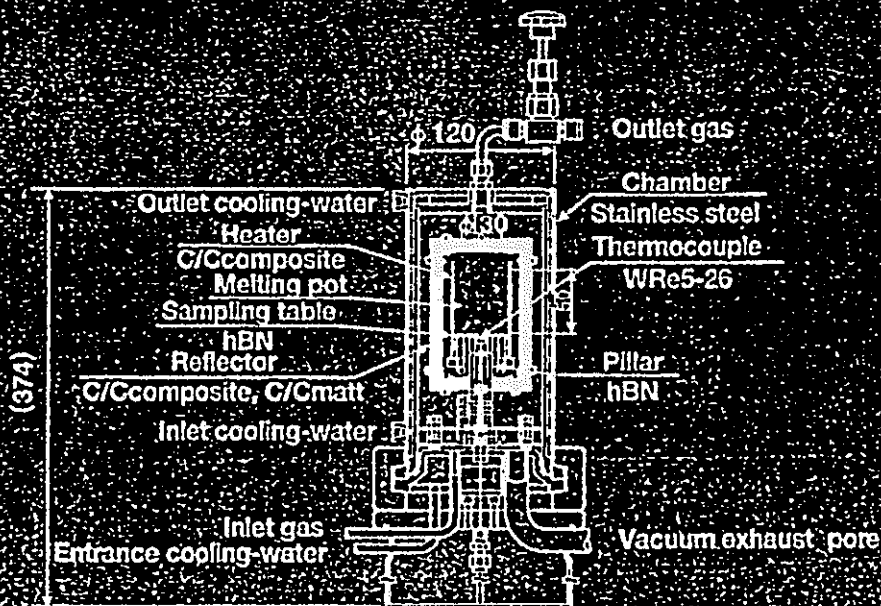
REDUCTION

REAGENT : BN, 1000°C, 1h, in Ar

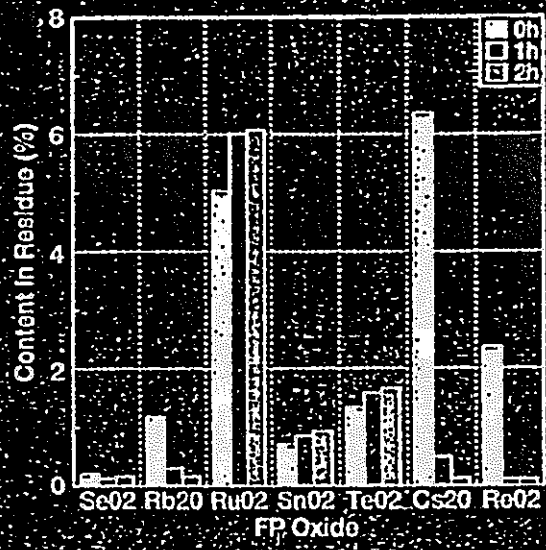
10g CALCINED HLLW, in BN CRUCIBLE

MELTING

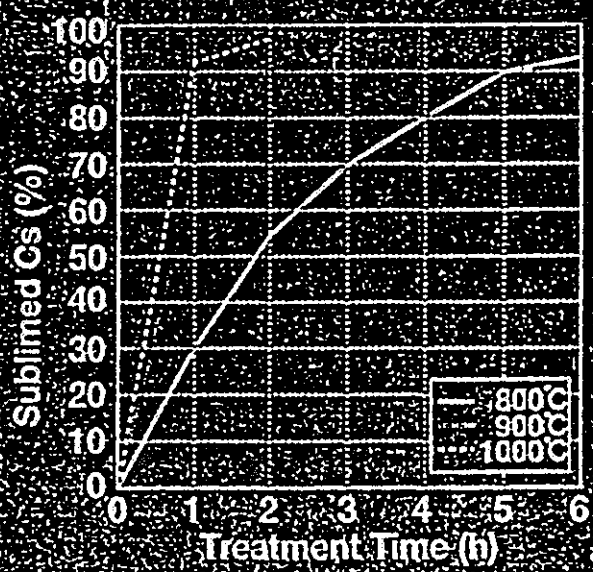
1600°C, 1h, in Ar



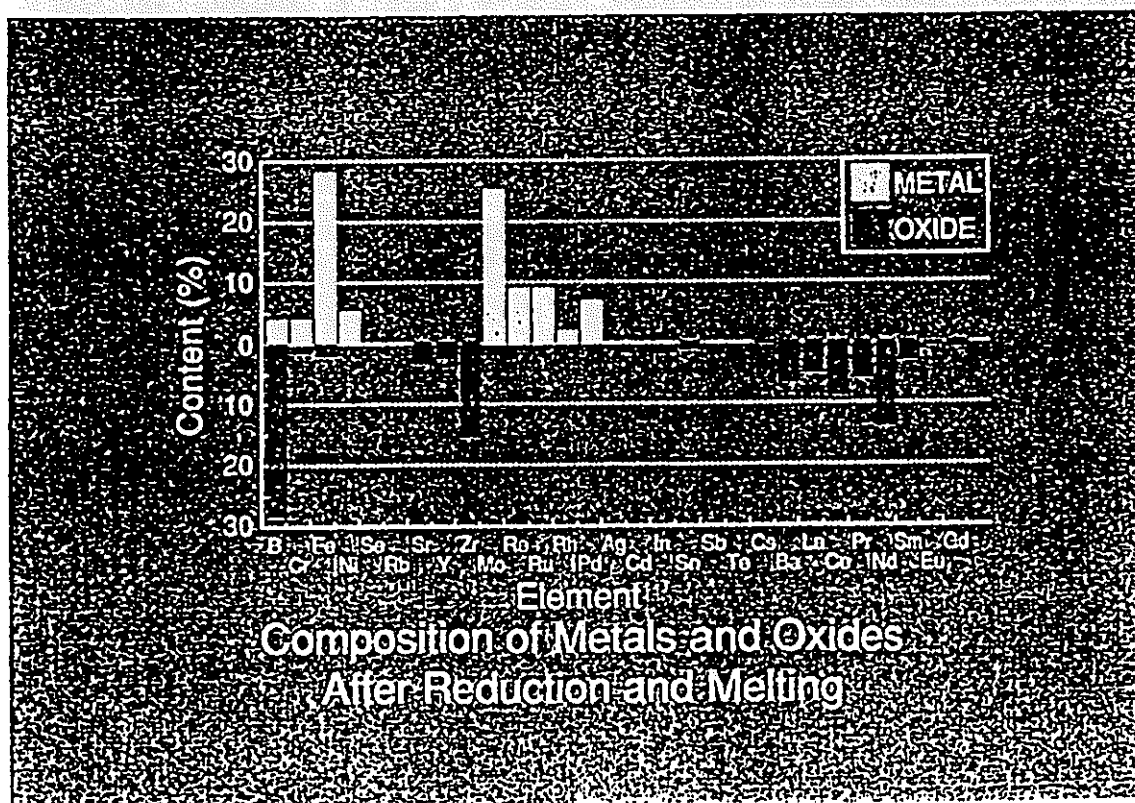
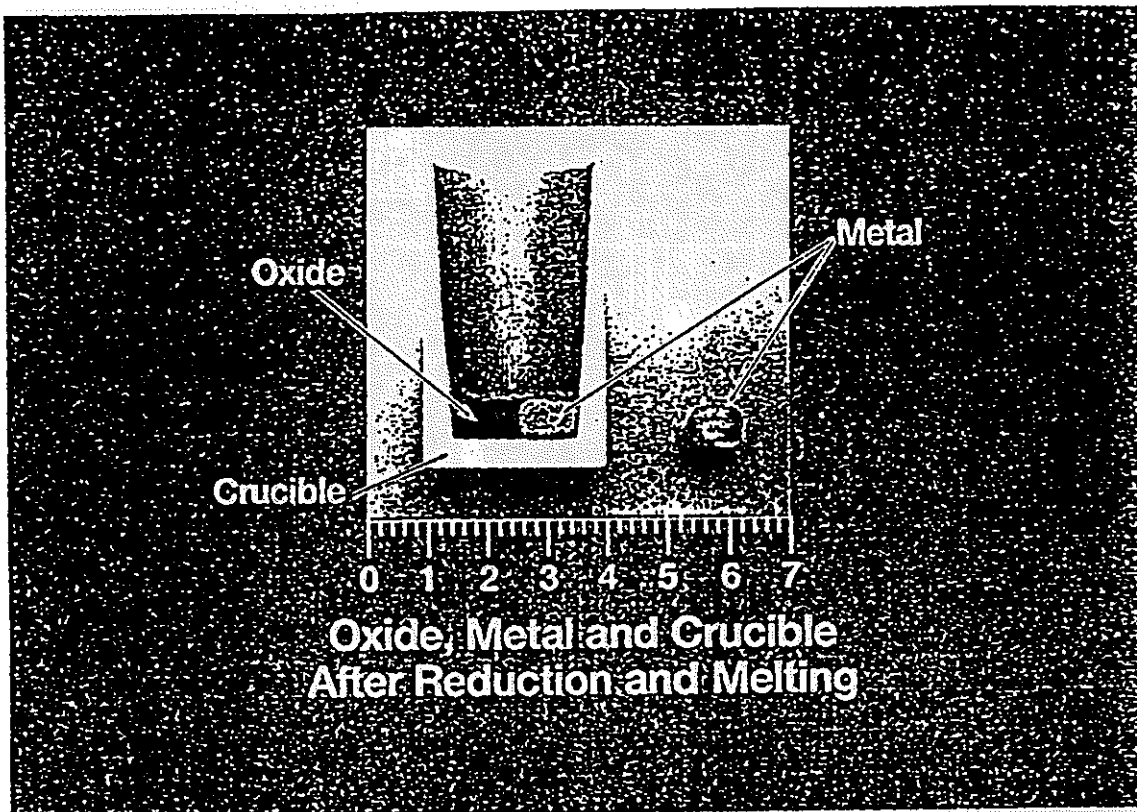
**NAGANO Furnace
for Reduction and Melting**



Semivolatile FP Sublimation



Cs Sublimation



SUPER HIGH TEMPERATURE METHOD and PERIODIC TABLE

H																	He	
Li												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb				Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs				Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																	

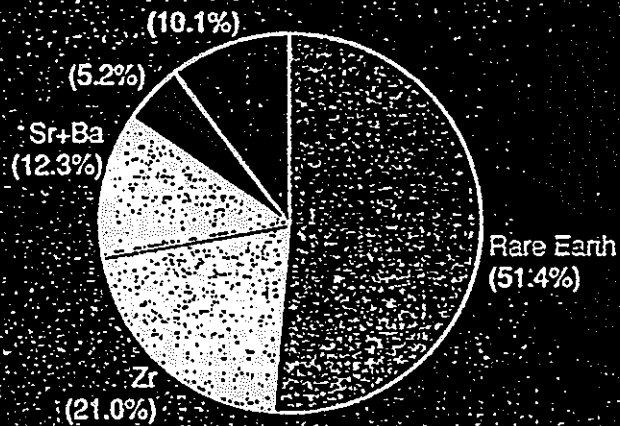
- Element not contained in FP
- Element vaporized in Reprocessing Process
- Element vaporized in Sublimation Step of this Process
- Element recovered in Reduction Step of this Process
- Element in residual Oxide (Alkali Earth, Rare Earth and Zr-Nb duo. (Actinide).

PLATINUM METAL RECOVERY

ELEMENT	YIELD			
	Ru	Rh	Pd	Mo
YIELD %	102	83	100	95

COMPARISON OF METHODS

	USUAL METHOD	SHTM
PROCESS	EXTRACTION etc.	PYROMETAL
PRODUCT	MAIN PRODUCT	BY - PRODUCT
2nd WASTE	PRODUCED	NOT PRODUCED
COST	RECOVERY & WASTE	RECOVERY AS BY - PRODUCT

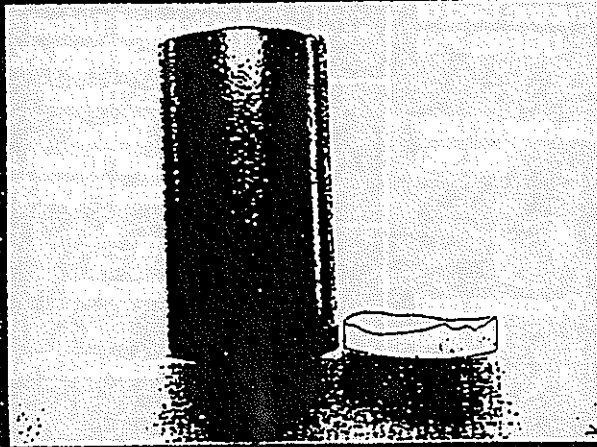


Composition of Main Element
in Oxide Phase

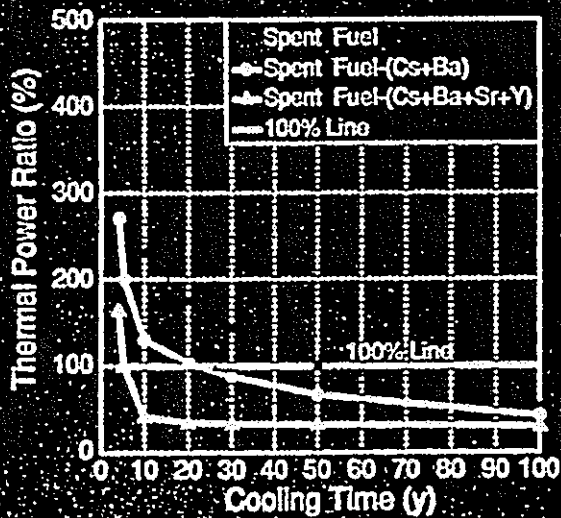
PROPERTIES

	Compact HAW	Recovered Metal
DENSITY (t/m ³)	4.1	10.3
NUMBER (Canister/t-U)	1/4	1/4
WEIGHT (kg/Canister)	150	38
VOLUME (l/Canister)	36	3.7
LEACH RATE (10 ⁻⁴ kg/m ² ·d)	1.2	—

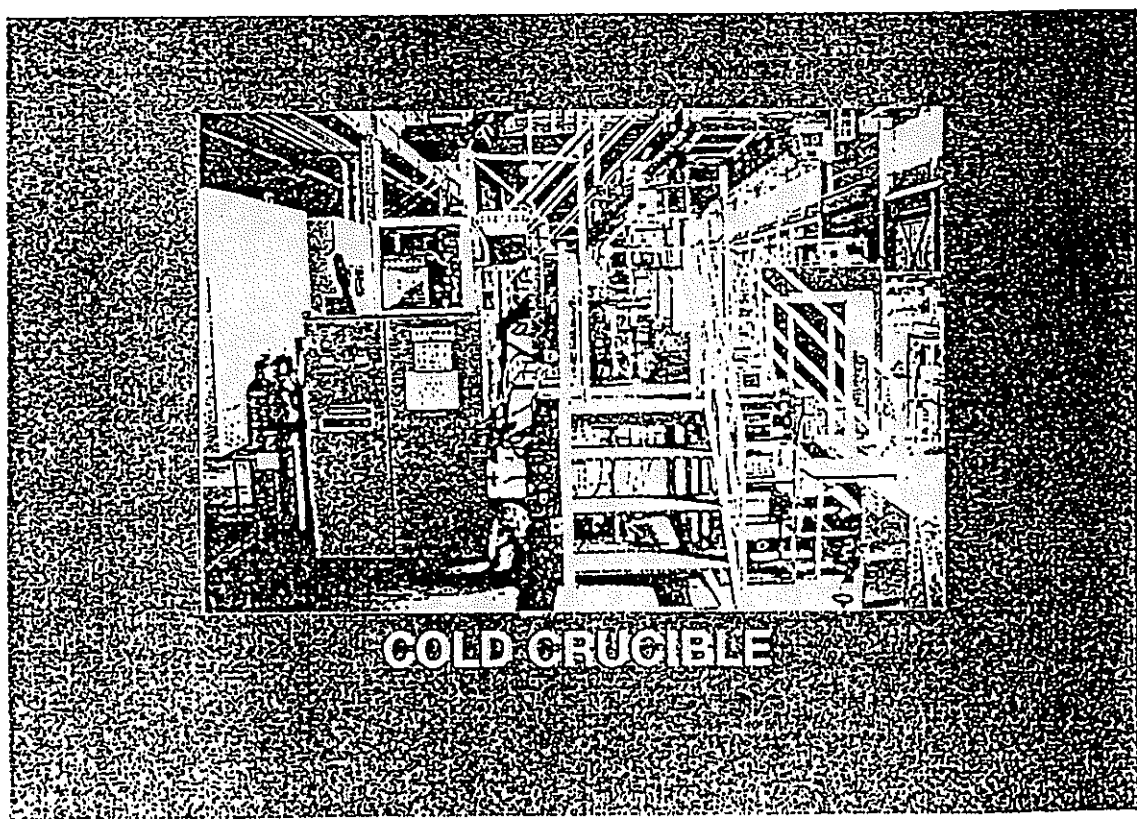
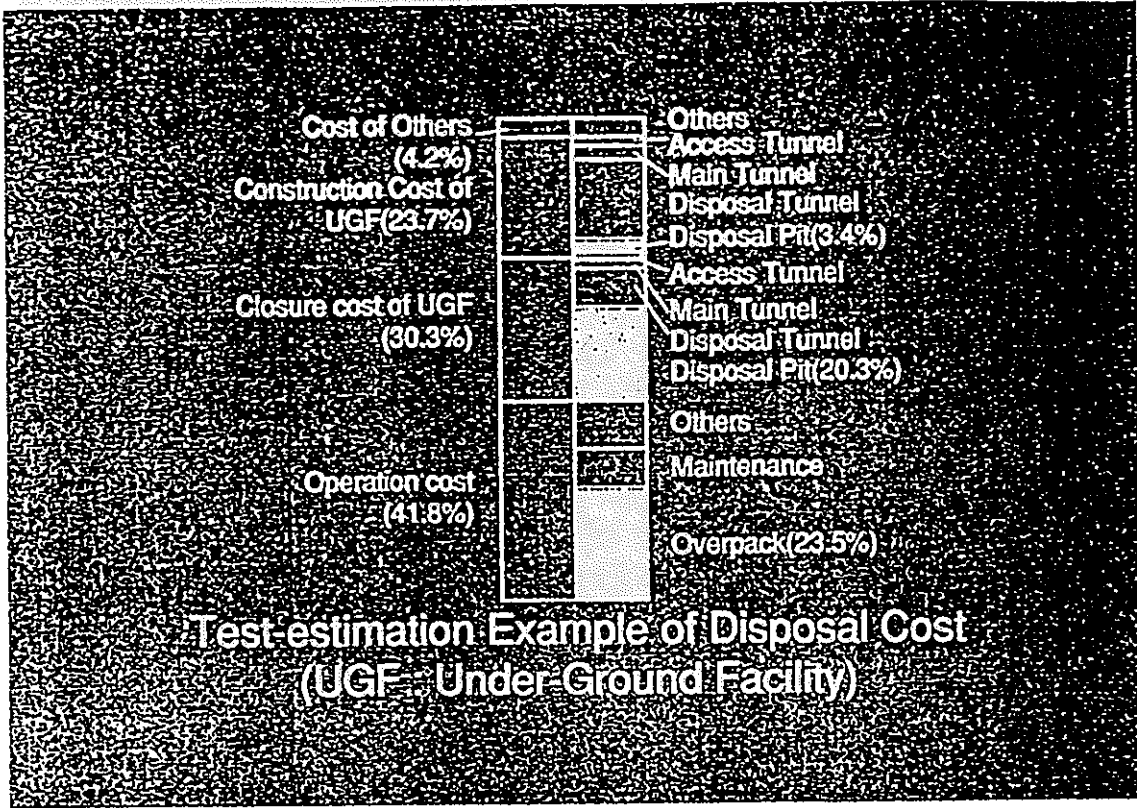
VOLUME of HAW

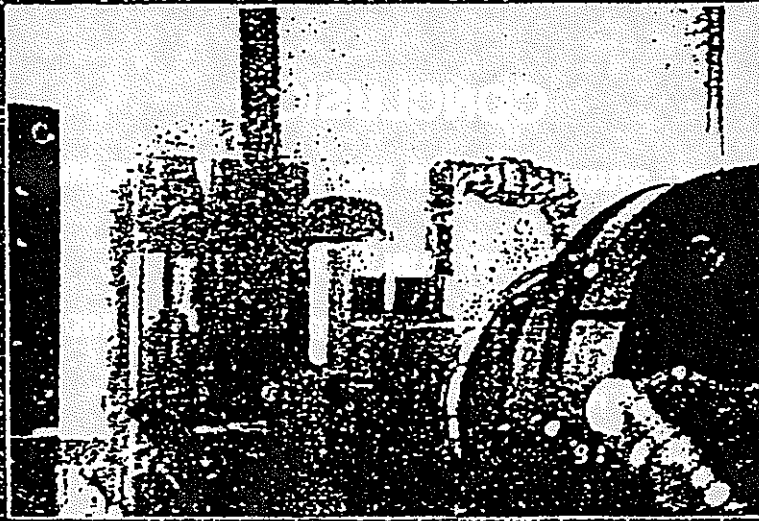


VITRIFICATION SHTM

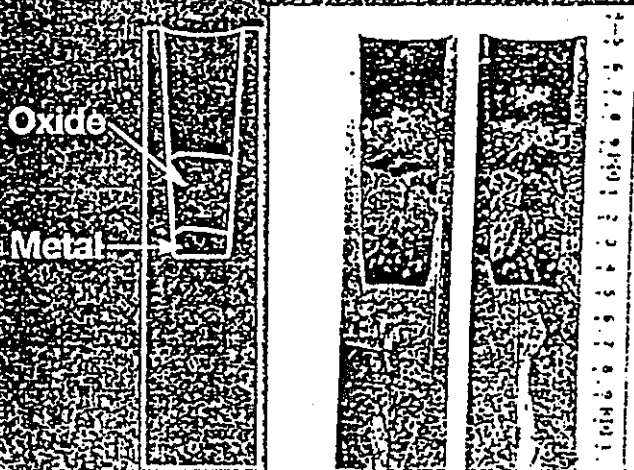


Thermal Power Ratio
 (Thermal Power of Spent Fuel Cooled for 50y=100%)





COLD CRUCIBLE OPERATION



**SAMPLE PRODUGED
WITH COLD CRUCIBLE**

CONCLUSION

BY BASIC STUDY OF SUPER HIGH TEMPERATURE METHOD

Cs IS SEPARATED BY SUBLIMATION

PLATINUM METALS ARE RECOVERED AS BY-PRODUCT

COMPACT HAW IS OBTAINED

THERE IS A POSSIBILITY OF HAW MINIMIZATION

有用金属利用技術開発

- ・目的、研究の背景
- ・半導体-放射線触媒の原理
- ・照射実験結果
- ・システム検討
- ・今後の課題

平成6年11月16日

核燃料技術開発部
先端技術開発室

本研究の動機・目的

再処理工程で分離された高レベル放射性廃棄物を新たな資源として利用するために、その中に含まれる元素及びその放射能の応用技術の開発を目標とする。

- ・半導体光触媒の原理を放射線場に応用し、放射性白金族の触媒作用と放射線のエネルギーとを利用して水分解を行い、効率よく水素を得るシステムの構築を目指す。
- ・放射線触媒によって生じる酸化還元力の強い電子-正孔を種々の化学反応に利用する。

原子炉により生産される白金族金属量

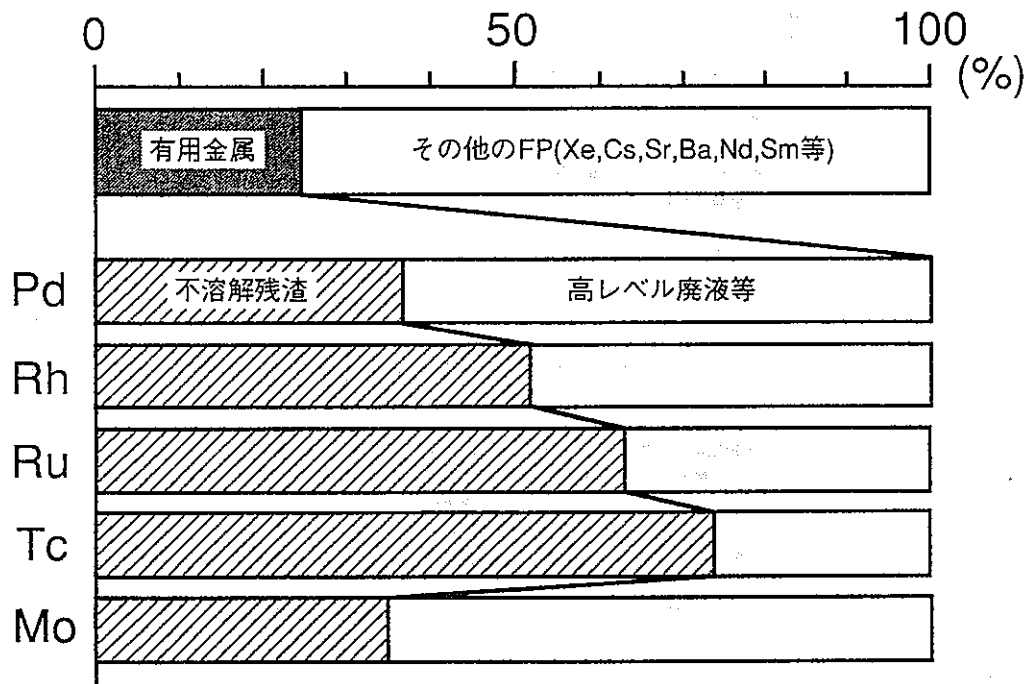
	年	発電量 (GW)	ウラン量 (t)	Ru (t)	Rh (t)	Pd (t)
世界	1985	237	7,110	12.6	2.8	6.2
	2000	550	16,500	29.4	6.6	14.4
日本	1985	23	690	1.2	0.3	0.6
	2000	45	1,350	2.4	0.5	1.2
世界の生産量				11	6.6	100
日本の消費量				1.9	2	45
価格 (円/g)				250	15,000	500
主な用途				電極材	触媒	電子工業

回収白金族元素の核種

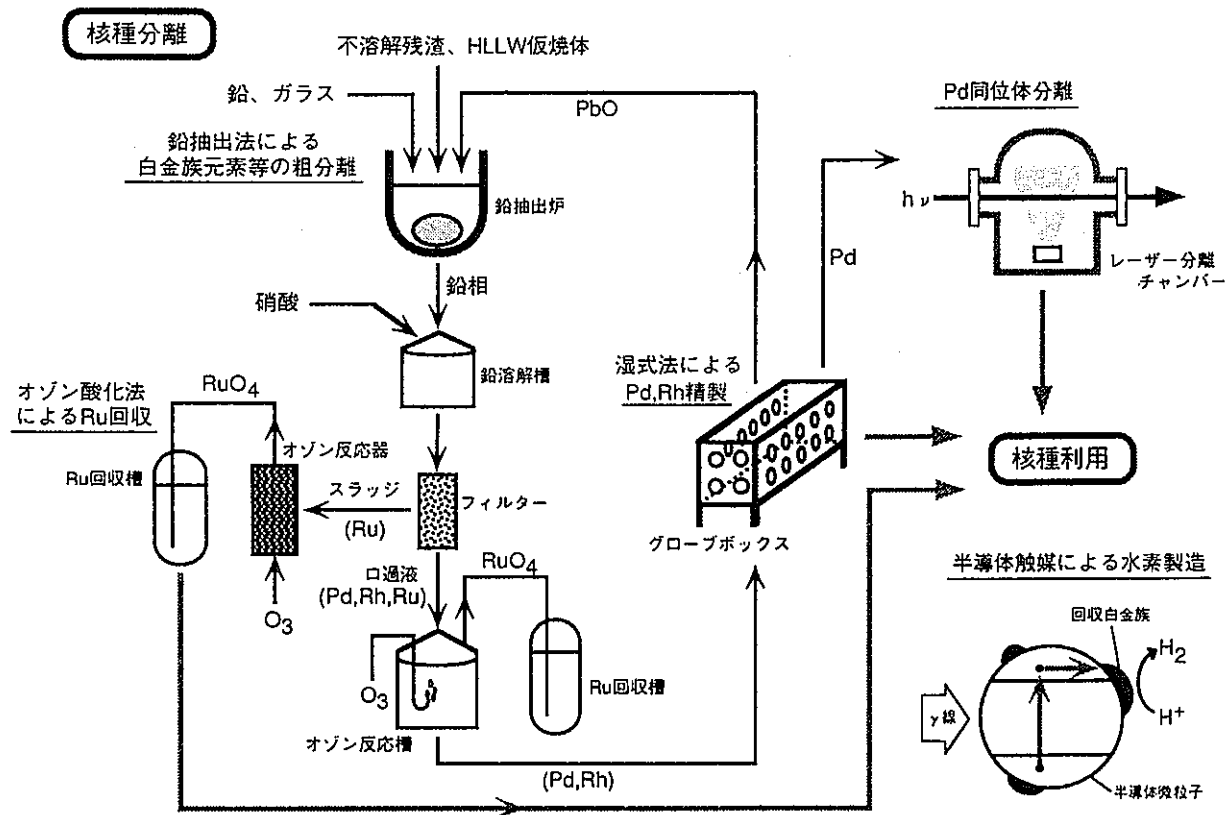
2800MWD/t, 1年冷却
U235 4%, Origen-79

Ru			Rh			Pd		
質量数	生成量 (g)	放射能 (Bq)	質量数	生成量 (g)	放射能 (Bq)	質量数	生成量 (g)	放射能 (Bq)
99	5.02×10^{-3}	—	102	—	—	104	163	—
100	34.4	—	103	396	—	105	222	—
101	658	—	103m	7.65×10^{-5}	9.25×10^{13}	106	232	—
102	629	—	106	5.68×10^{-5}	7.4×10^{15}	107	138	2.59×10^9
103	7.80×10^{-2}	9.21×10^{13}				108	89.8	—
104	401	—				110	26.1	—
106	60.5	7.4×10^{15}						

$^{103}\text{Ru} \xrightarrow{\beta^-} ^{103}\text{Rh}$ $^{103}\text{Ru} \xrightarrow{\beta^-} ^{103\text{m}}\text{Rh} \xrightarrow{57\text{m}} ^{103}\text{Rh}$ $^{106}\text{Ru} \xrightarrow{\beta^-} ^{106}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^-} ^{106}\text{Pd}$	$^{102}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^-} ^{102}\text{Pd}$ $^{102}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^+} ^{102}\text{Ru}$ $^{102}\text{Rh} \xrightarrow{\text{EC}} ^{102}\text{Ru}$ $^{103\text{m}}\text{Rh} \xrightarrow{\text{IT}} ^{103}\text{Rh}$ $^{106}\text{Rh} \xrightarrow{\beta^-} ^{106}\text{Pd}$	$^{107}\text{Pd} \xrightarrow{\beta^-} ^{107}\text{Ag}$
--	---	---



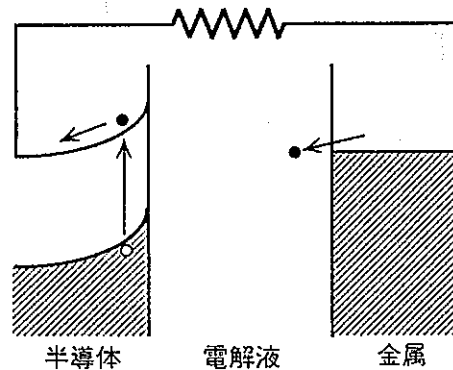
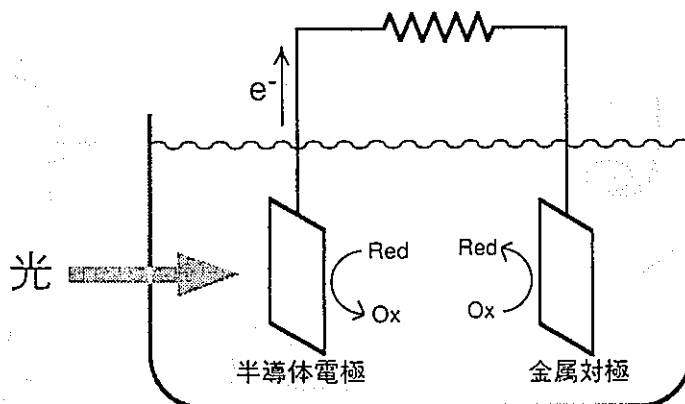
使用済燃料中の有用金属



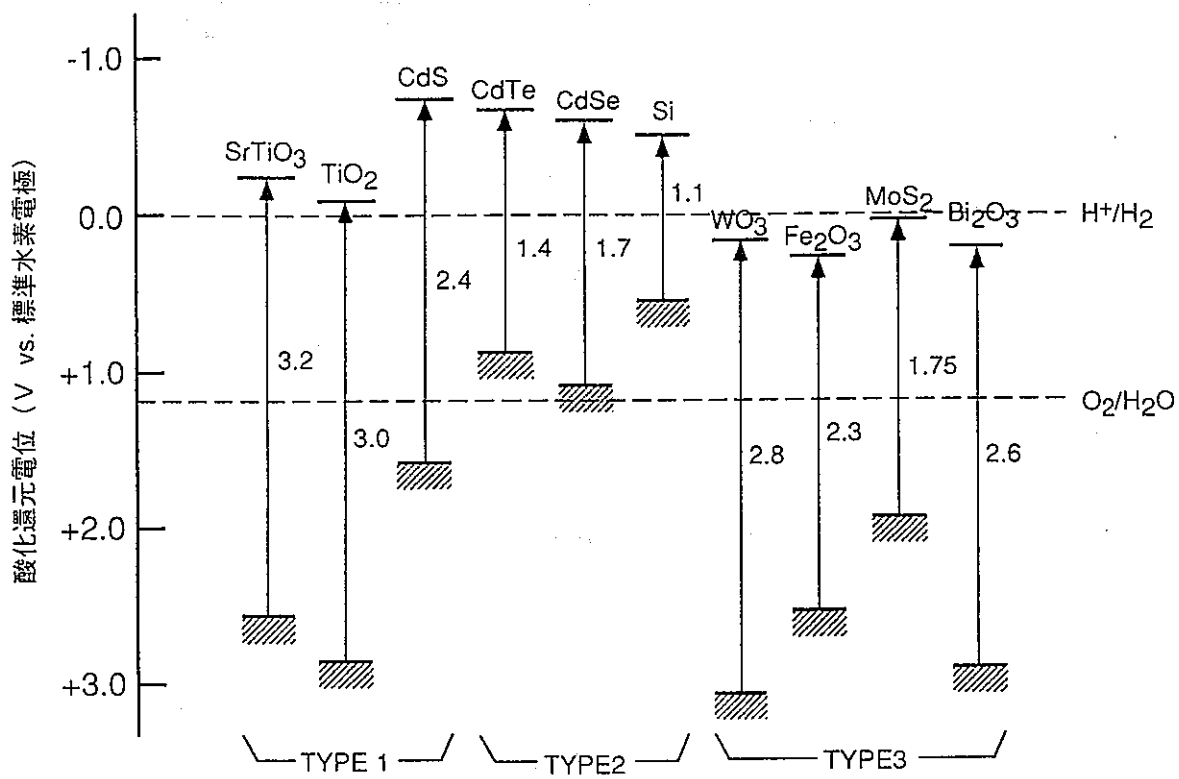
高レベル放射性廃棄物からの有用核種回収方法

白金族元素の用途

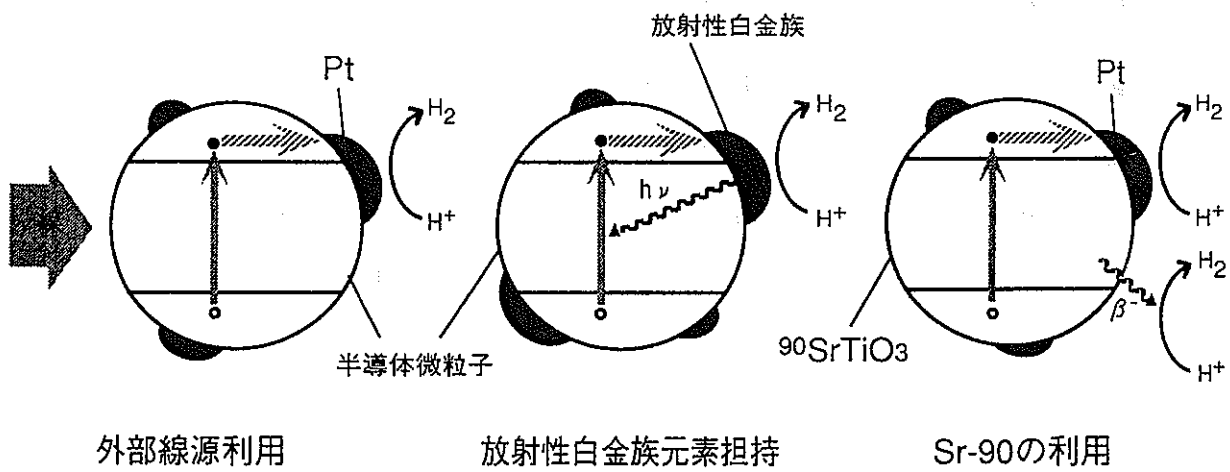
- ・ 裝飾用
- ・ 電気接点
 - Pt-5Ru, Pt-10Ru, Pd-10Ru, Au-Pd, Pt-Pd, Pd-Cu, Ag-Pd
- ・ センサー材料
 - 湿度センサー、圧力センサー等
- ・ 電子工業用材料
 - 貴金属シリサイド、貴金属ペースト等
- ・ ソーダ電解用電極
 - RuO₂被覆チタン基板電極
- ・ 太陽電池電極
 - Ag-Pd-Ti, Cu-Pd-Ti, Ni-Pd-Ti
- ・ 触媒
 - 芳香族水素化 Ru/C
 - ケトン、アルデヒドの水素化 Ru/C, Ru-Fe/C
 - ニトロ化合物の水素化 RuO₂
 - 硝酸製造 Pt-Rh網
 - 自動車排ガス浄化 Pt-Rh, Pd-Rh, Pt-Pd-Rh
 - シュウ酸合成 Pd/C
 - C-1化学用 エタノール合成、酢酸合成、
エチレングリコール合成(Co-Ru-I₂)等
 - 光触媒 Pt/TiO₂, Rh/SrTiO₃等
- ・ るつば
 - LiTaO₃単結晶引き上げ用Pt-Rhるつば、フェライト製造用るつば等
- ・ 熱伝対
 - Pt-Rh, Rh-Ir等
- ・ 抵抗体
 - Pt-Rh, Pt-Rh-Au, Pt-Rh-Ru等
- ・ 超伝導体
 - Zr-Ru-P, Zr-Ru-As, Rh-P等
- ・ 歯科用
 - Au-Pt-Pd, Ag-Pd-Cu, Ag-Pd-Cu-In



半導体電極を用いた電気化学光電池



種々の半導体のエネルギー構造



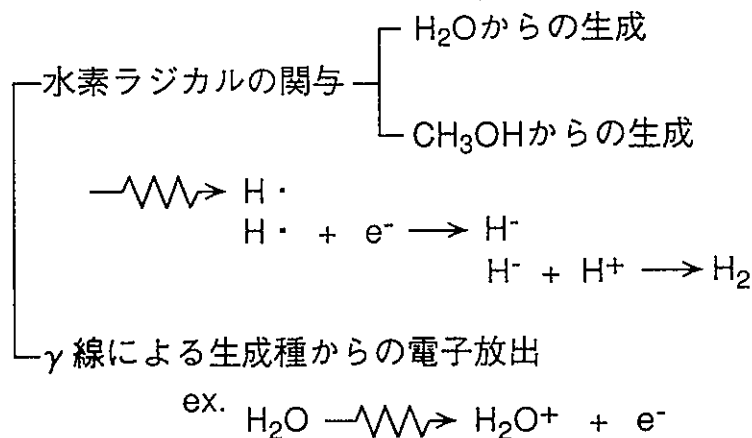
放射線-半導体触媒の概念図

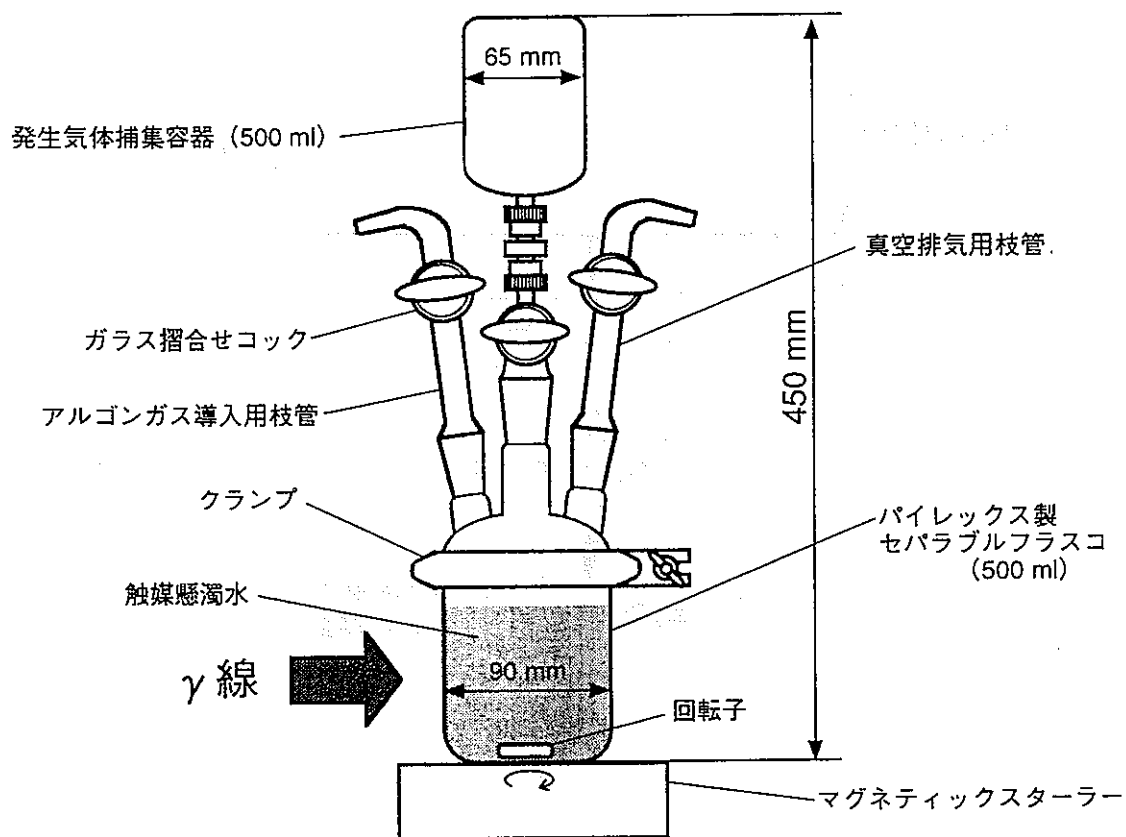
半導体光触媒による水の分解の例

触媒	反応条件	光源	H ₂ 生成速度 [μmol/hr]	量子収率 [%]
Pt/TiO ₂ (a)	H ₂ SO ₄ 水溶液	—	12	3
SrTiO ₃	純水	1kW Xe	0.1	—
Pt/TiO ₂ (a)	純水	200W Hg	0.4	>0.1
RuO ₂ /TiO ₂ (r)	水蒸気	500W Hg	0.6	—
NiO/SrTiO ₃	水蒸気	450W Hg	0.2	—
Rh/SrTiO ₃	純水	1kW Xe-Hg	8.9	—
NaOH/Pt/TiO ₂ (a)	水蒸気	200W Hg	20	>7
Pt/RuO ₂ /CdS	純水	450W Xe	0.6	—
Pt/RuO ₂ /TiO ₂ (a)	HCl水溶液	450W Xe	118	30±10
RhO _x /TiO ₂ (a)	NaOH水溶液	1kW Xe-Hg	55	—
NaOH/Pt/TiO ₂ (a)	水蒸気	500W Hg	449	29
NaOH/Rh/SrTiO ₃	水蒸気	500W Hg	18	1.2
NiO _x /K ₄ Nb ₆ O ₁₇	純水	450W Hg	63	3.5
α-Fe ₂ O ₃	純水	150W Xe	1.2	—

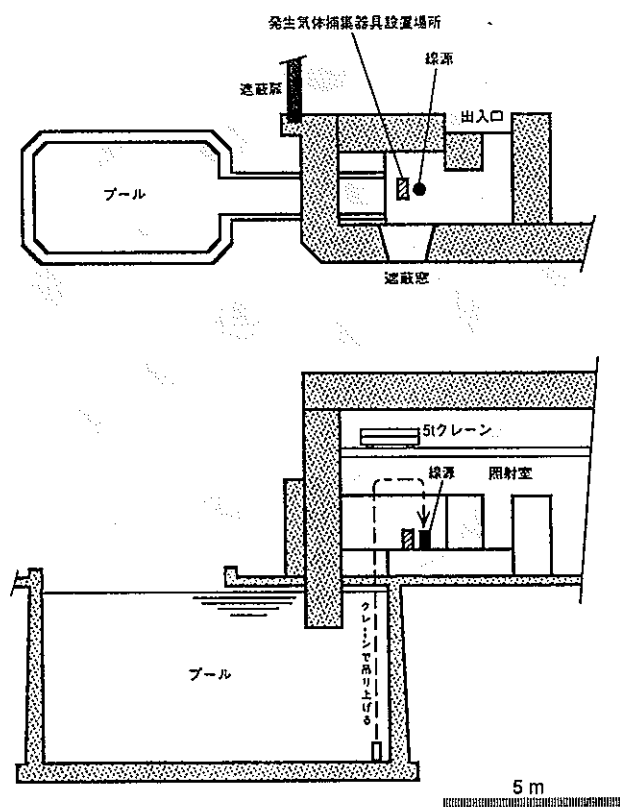
放射線を利用した半導体触媒作用の特長

- electron-hole pairの大量生成(励起エネルギーが大)
- バンドギャップの大きい物質利用の可能性(励起エネルギーが大)
- 水/触媒系での微粒子濃度を高くできる(実用化へのスケールアップが容易)
- γ線による生成種と半導体触媒との相互作用が期待できる

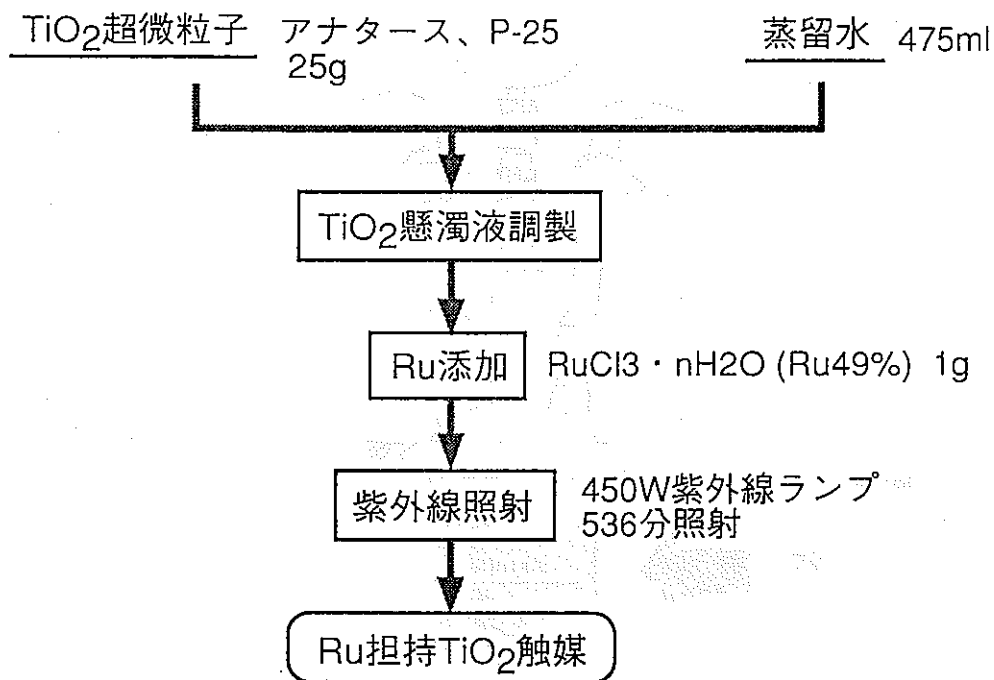




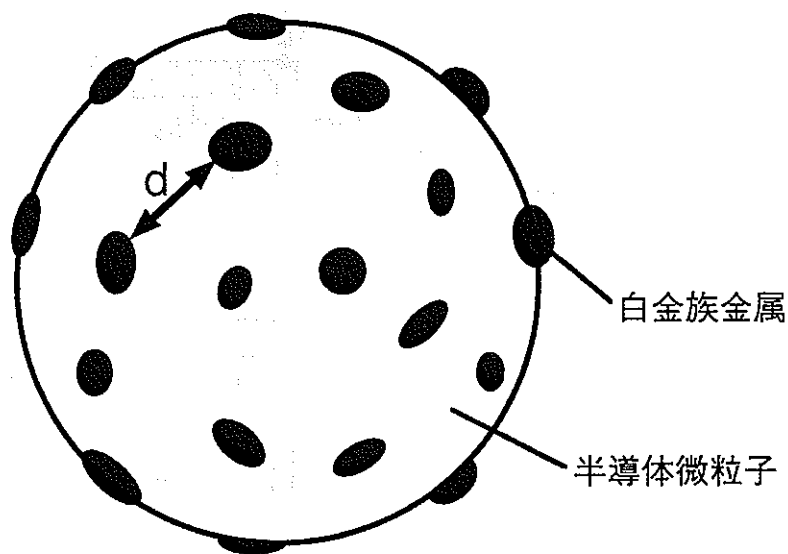
γ線による発生水素捕集器具構成



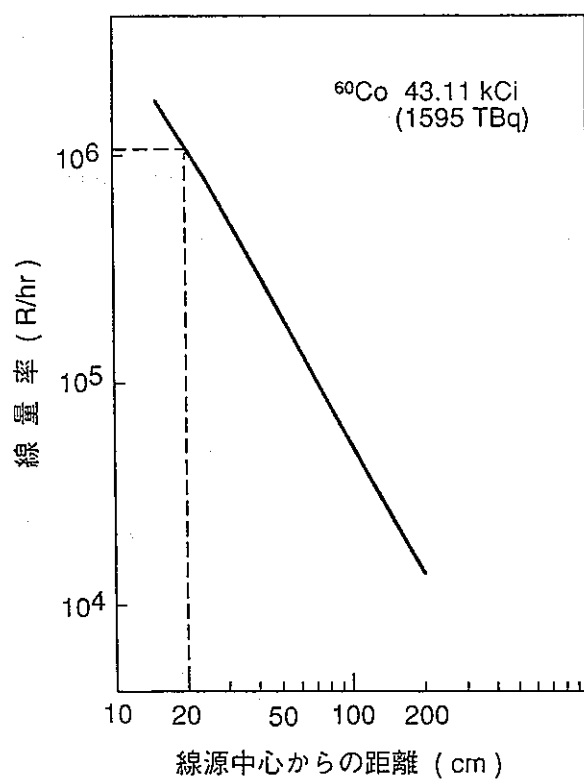
照射施設概略(大阪府立大学付属研究所放射線科学研究センター)



Ru 担持 TiO_2 触媒 調製 手順



光析出法により作成した金属担持半導体触媒の外観



照射実験に用いた線源からの距離と線量率の関係

照射試験条件

触媒	触媒量 (g)	蒸留水量 (ml)	線源	照射線量率	照射時間
TiO ₂	5, 25, 50	500	⁶⁰ Co 1595 TBq (43.11 kCi)	10 ⁶ R/hr	2~6 hr
TiO ₂ /Ru	25	500, 475*			
Ru	10	500			
ZrO ₂	25	500			
SrTiO ₃	5, 25, 50	500			
Bi ₂ O ₃	5, 25, 50	500			

*メタノール50ml添加

水素発生 の G 値 $G(H_2)$

$$G(H_2) = \frac{100 \cdot V \cdot N_A}{22400 \cdot E}$$

V : 水素発生速度 [ml/hr]

E : 1時間当りの吸収エネルギー [ev]

N_A : アボガドロ数

$$E = R \cdot n \cdot W \cdot \alpha \cdot M$$

R : 照射線量率 [R/hr]

n : 単位線量率当り、単位質量当りの空気中の生成電荷数 [$1/R \cdot g$]

W : 空気の W 値 [ev]

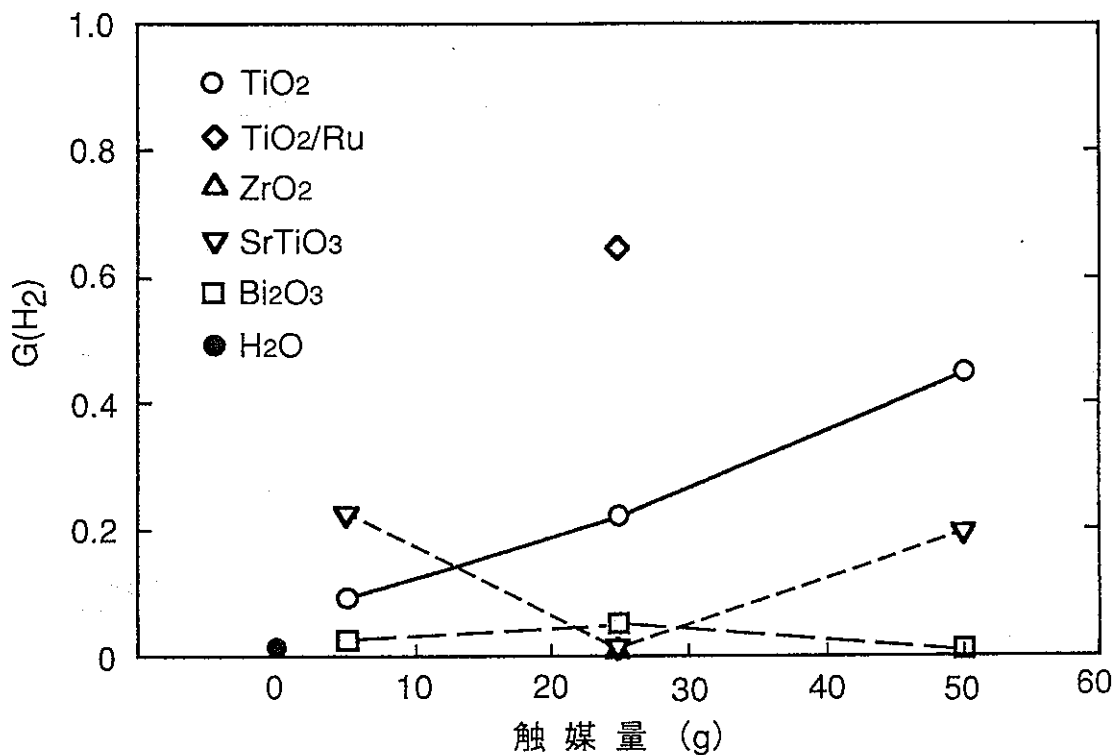
M : 触媒質量 [g]

α : 吸収線量の補正係数

$$\alpha \equiv \frac{(Z/A)_{\text{触媒}}}{(Z/A)_{\text{空気}}}$$

照射試験結果

触媒	触媒量 (g)	ガス発生速度 (ml/hr)		$G(H_2)$
		H ₂	O ₂	
TiO ₂	5	0.88	~0	0.093
	25	2.17	0.53	0.22
	50	4.60	~0	0.45
TiO ₂ /Ru	25	7.88	~0	0.65
Ru	10	3.78	~0	0.33
TiO ₂ /Ru+MeOH	25	70.2	~0	5.25
ZrO ₂	25	3.00	~0	0.012
SrTiO ₃	5	2.09	0.64	0.22
	25	0.10	~0	0.010
	50	1.94	0.37	0.19
Bi ₂ O ₃	5	0.24	~0	0.025
	25	0.51	~0	0.052
	50	0.12	~0	0.012
blank	—	0.13	~0	0.012



各触媒系での水素生成のG値

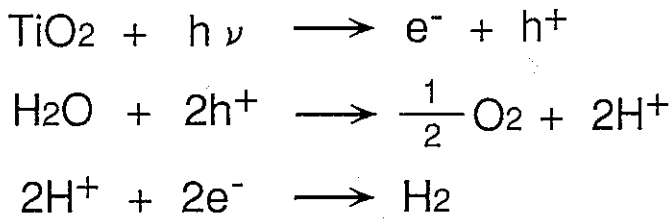
放射線触媒反応の効率

触媒	触媒量(g) W _{cat}	G(H ₂)	G _{max}	G(H ₂)/G _{max} (%)	ΔH(J/hr)	ΔH/E _{abs} (%)
TiO ₂	5	0.093	0.17	54	11.3	0.31
	25	0.22	0.78	28	27.7	0.72
	50	0.45	1.48	30	58.7	1.46
TiO ₂ /Ru	25	0.65	0.78	83	100.6	2.11
Ru	10	0.33	—	—	49.8	1.08
TiO ₂ /Ru+MeOH	25	5.25	1.12	469	895.5	17.2
ZrO ₂	25	0.012	0.49	3	38.2	0.76
SrTiO ₃	5	0.22	0.17	132	26.6	0.72
	25	0.010	0.76	1	1.3	0.03
	50	0.19	1.43	13	24.7	0.62
Bi ₂ O ₃	5	0.025	0.20	12	3.1	0.08
	25	0.052	0.93	6	6.4	0.17
	50	0.012	1.76	1	1.5	0.04
blank	—	0.012	—	—	—	—

$$G_{\max} = \frac{(100/2E_g) \times W_{\text{cat}} + G(\text{H}_2)^{(\text{water})} \times 500}{W_{\text{cat}} + 500}$$

E_{abs}: 吸収エネルギー (8770Gy/hr)

半導体触媒中の電子-正孔生成速度と水素発生速度との関係



$$\dot{N}_{eh} = \frac{E_{abs}}{\epsilon_i}$$

$$\epsilon_i = c_1 \epsilon_g + c_0$$

$$\dot{N}_{hyd(sem)} = \frac{\dot{N}_{eh}}{2} = \frac{\eta_s E_s}{2 c \epsilon_g}$$

E_{abs} : 吸収エネルギー
 E_s : 線源のエネルギー
 ϵ_i : イオン化エネルギー
 ϵ_g : 半導体のバンドギャップ
 c : 半導体によって決まる定数
 η_s : 線源のエネルギーの利用効率

\dot{N}_{eh} : 電子-正孔対生成速度

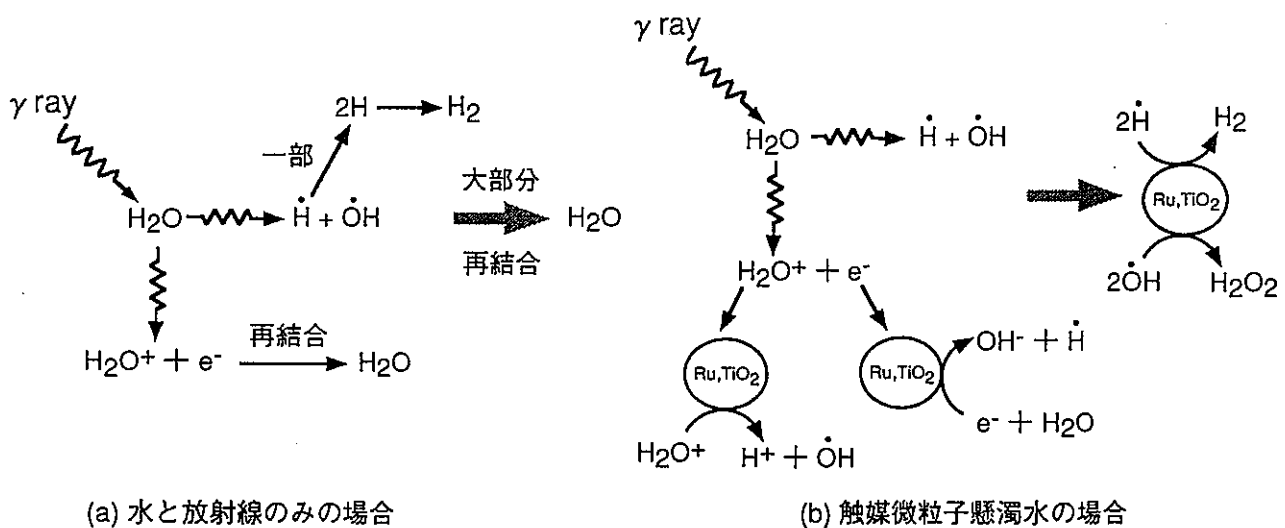
$\dot{N}_{hyd(total)}$: 水素発生速度

$\dot{N}_{hyd(sem)}$: 半導体中に生じた電子による水素生成

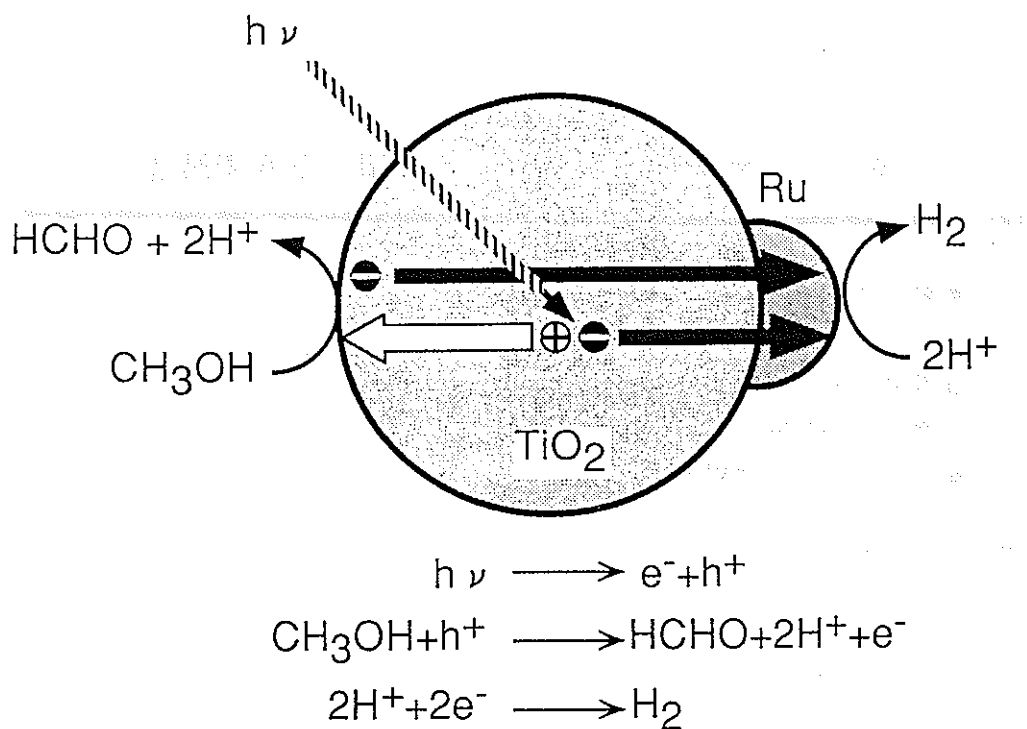
$\dot{N}_{hyd(water)}$: 水の放射線分解による水素生成

$\dot{N}_{hyd(inter)}$: ラジカルと触媒との相互作用による寄与

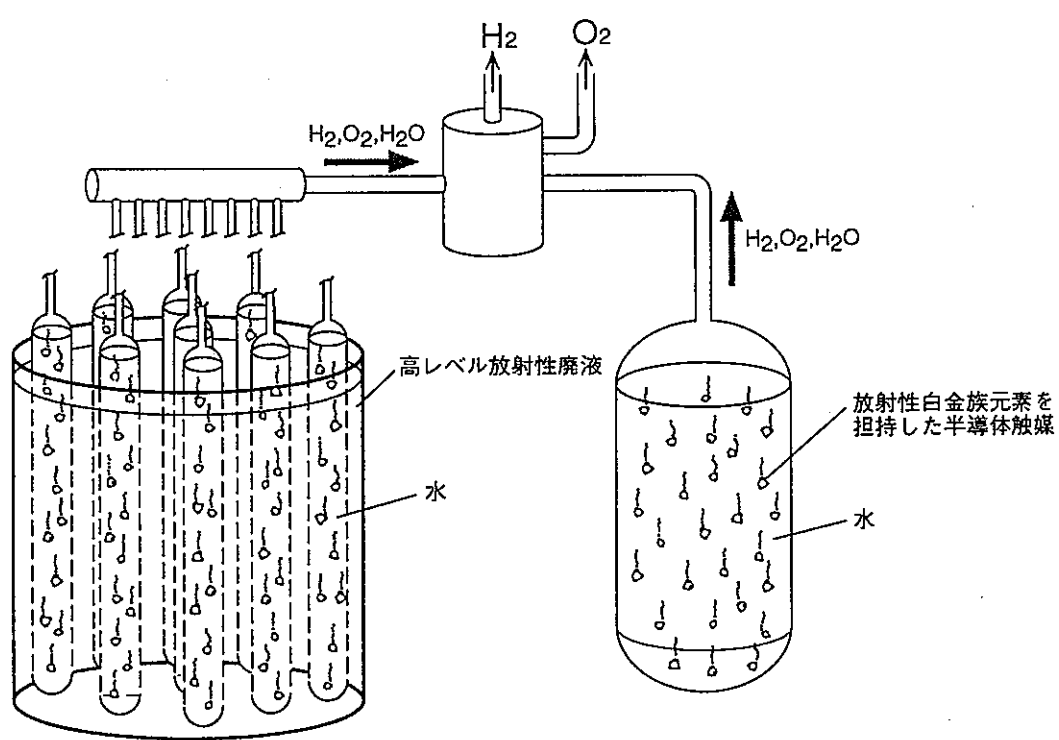
$$\dot{N}_{hyd(total)} = \dot{N}_{hyd(sem)} + \dot{N}_{hyd(water)} + \dot{N}_{hyd(inter)}$$



触媒微粒子の有無によるガンマ線での水分解、水素生成反応の相違



電流2倍効果スキーム



高レベル放射性廃棄物を利用した水素製造システムの概念図

高レベル放射性廃液(^{137}Cs)を利用した水素製造

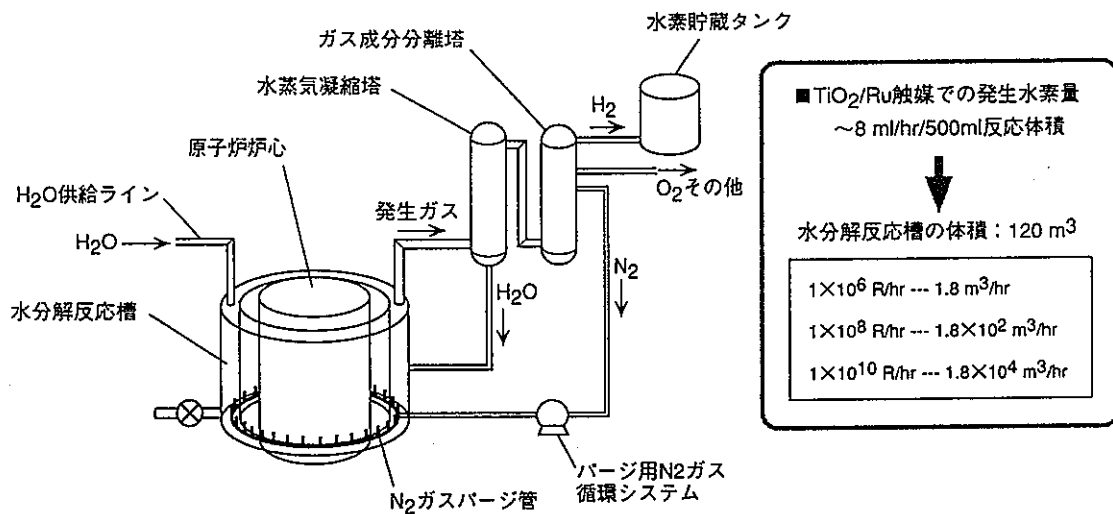
- 軽水炉 1GW 3年間運転 (33000MWd/t)
- 使用済燃料 700 t
- 生成セシウム量 1680 kg ($8.05 \times 10^{17}\text{Bq}$)
- 触媒 TiO_2/Ru
- エネルギー変換効率 $\eta = 17.2\%$

吸収エネルギー, E [J/hr]

$$E = 8.05 \times 10^{17} \times 662 \times 10^3 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 3600 = 3.07 \times 10^8 \text{ [J/hr]}$$

水素発生速度, V [m^3/hr]

$$V = \frac{E}{\Delta H} \cdot \eta \times 22.4 \times 10^3 = \frac{3.07 \times 10^8}{285.8 \times 10^3} \times 0.172 \times 22.4 \times 10^3 \div 4.1 \text{ [m}^3/\text{hr]}$$



原子炉からの放射線を利用した放射線触媒水素製造システムの概念図

今後の課題及び計画（～平成8年度）

■ 放射線半導体触媒作用のメカニズムの検討

- ラジカルと半導体触媒との相互作用
- 照射時間依存性
- 線源のエネルギー依存性 等



触媒（水素発生系）の最適化

■ 有用金属利用調査研究

加速器による消滅処理 (理論研究)

I. 核反応断面積の実験的研究

I-1. F P 核種の熱中性子吸収断面積 及び共鳴積分の測定

II. 消滅処理理論研究

II-1. 電子線以外の方法

- ・ ミューオン触媒核融合による方法
- ・ 慣性核融合ターゲットによる方法
- ・ 陽子線による方法

II-2. 電子線による方法

- ・ 光核反応微細構造を利用した
消滅特性の改善と試験方法

5. 消滅処理技術研究開発の長期計画

消滅処理技術の研究開発においては、FBR及び専
焼高速炉の原子炉による消滅、陽子加速器による核破
砕消滅並びに電子加速器による光核反応消滅の研究開
発を、それぞれ次に示す長期計画に従って推進するこ
ととする。

なお、消滅処理技術は未踏分野であり、多くの可能
性も予想されるので、上記以外の核融合反応を利用し
た消滅方法等の研究についても検討していくことが必
要である。(なお、以下の第Ⅰ期及び第Ⅱ期の時期は
およその目標である。)

5.2.2 電子加速器

電子加速器による消滅処理方法は、光核反応を用いた技術であり、電子加速器で作られる高エネルギーガンマ線を処理系に加えるのみであるので、副次的な放射能の発生が少ない方法である。この方法について、T R U 核種、セシウム、ストロンチウム等、幅広い核種を対象として研究を行うものとする。

ガンマ線発生に用いられる電子加速器は、産業レベルの装置としても技術開発が進んでおり、所望の大電流加速器を開発する基盤は整備されつつある。

また、光核反応の際に発生する中性子の有効利用を図り、ターゲットの周囲に置した赤鉛境界を駆動することにより電子加速に必要な電力を自給することが期待できる。

大電流の電子加速器を開発するために、ビーム安定化を中心にして理論及び実験による研究を行うことによって、電子加速器による消滅処理方法の実現化を図る。

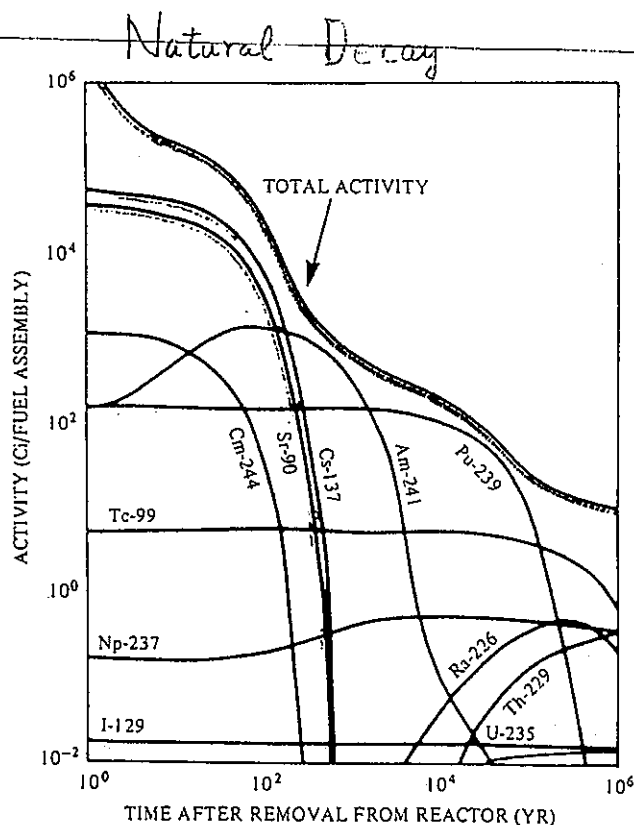


fig. 4-2.(b) Radioactive decay of spent fuel from power water reactor. Sc modified from NUREG (1979).

D.G. Brookins "Geochemical ... R. W. D."

Transmutation rate

$$\lambda = \sigma \cdot \phi + \lambda^{\text{nat}}$$

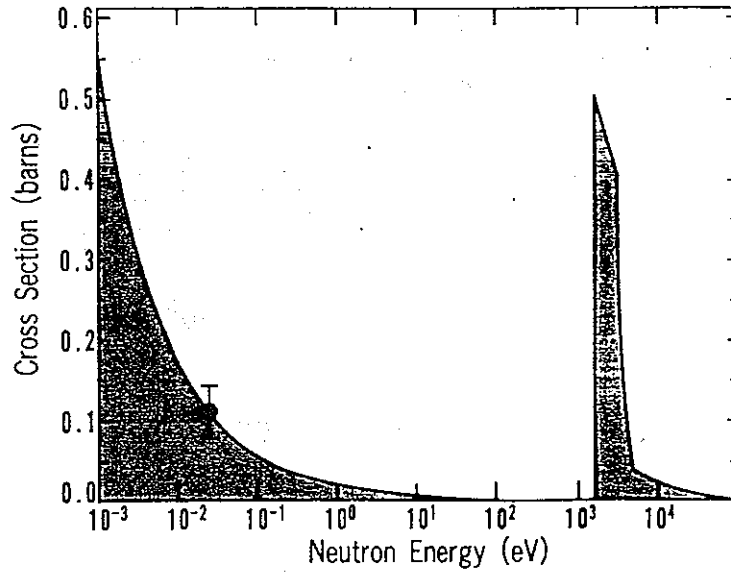
$$\lambda \equiv \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$$\sigma = 1 \text{ b}$$

$$\phi = 10^{16} \text{ n/cm}^2/\text{s}$$



$$T_{1/2} \sim 2 \text{ year}$$



$^{137}\text{Cs} (n, \gamma) ^{138}\text{Cs}$ cross section curve [ENDF/B-V]

Measurements of σ_0 and I_0

Reaction rate

$$R \equiv \int_0^{\infty} \sigma(v) \cdot n(v) v dv$$

assumption :

$$n(v) = n(1-f) \rho_m(v) + nf \rho_e(v)$$

where

$$\rho_m = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{v^2}{v_T^3} \cdot e^{-\left(\frac{v}{v_T}\right)^2}$$

$$\rho_e = \frac{\sqrt{\mu} v_T}{v^2} \Delta(\mu kT : \text{step func.})$$

$$R = n v_0 \sigma_0 \left[g G_{\text{th}} + r \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot S_0 G_{\text{epi}} \right]$$

where

$$g = \frac{\hat{\sigma}_m}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_0 v_0} \int_0^{\infty} \sigma(v) \rho_m(v) dv$$

G = self-shielding coef.

$$r = \frac{\sqrt{\pi \mu}}{4} \cdot f$$

$$S_0 = \sqrt{\frac{4T}{\pi T_0}} \cdot \frac{I_0'}{\sigma_0}$$

where

$$I_0' = \int_0^{\infty} \left[\sigma(v) - \hat{\sigma}_m \frac{v_0}{v} \right] \frac{\Delta dE}{E}$$

$$\frac{R}{\sigma_0} = \phi_1 + \phi_2 \cdot S_0 G_{\text{epi}}$$

for irradiation without a Cd shield

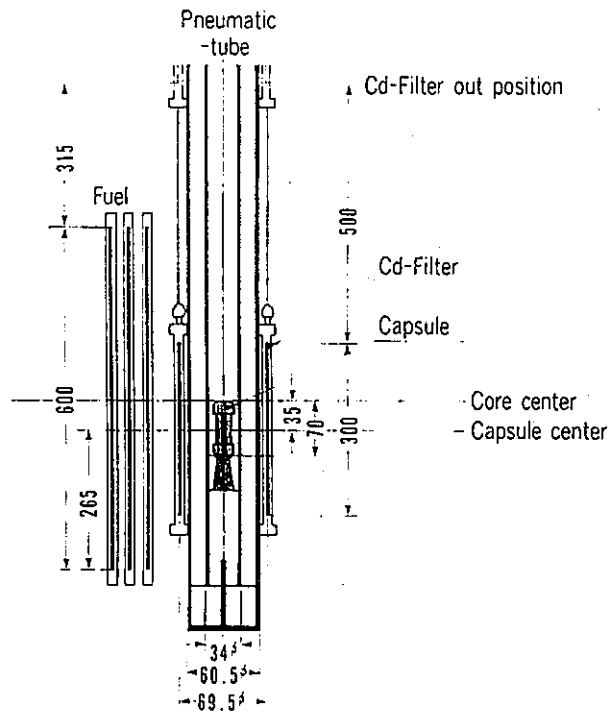
$$\frac{R'}{\sigma_0} = \phi_1' + \phi_2' \cdot S_0 G_{\text{epi}}$$

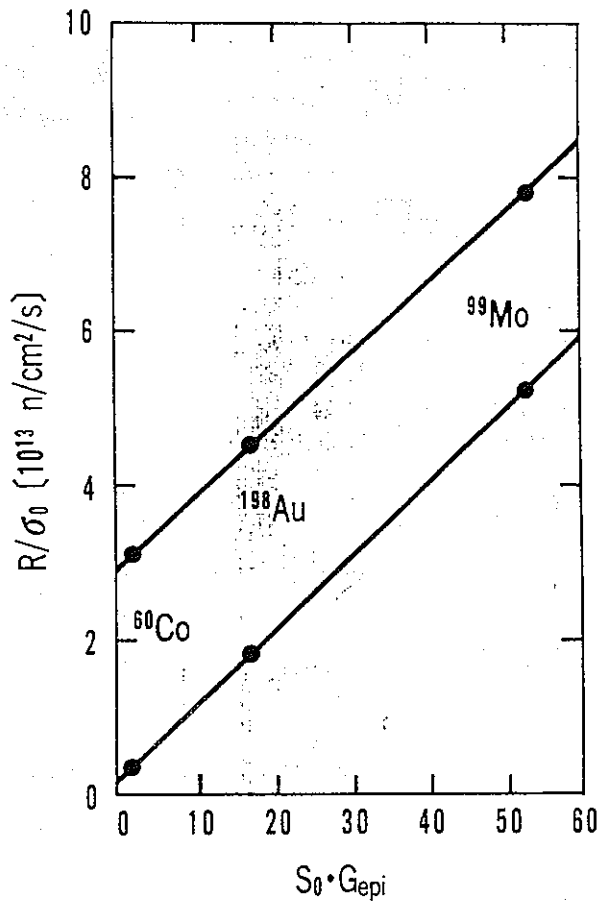
for irradiation with a Cd shield

Data used for the determination of nv_0 and $r(T/T_0)^{1/2}$ from radioactivities in flux monitors

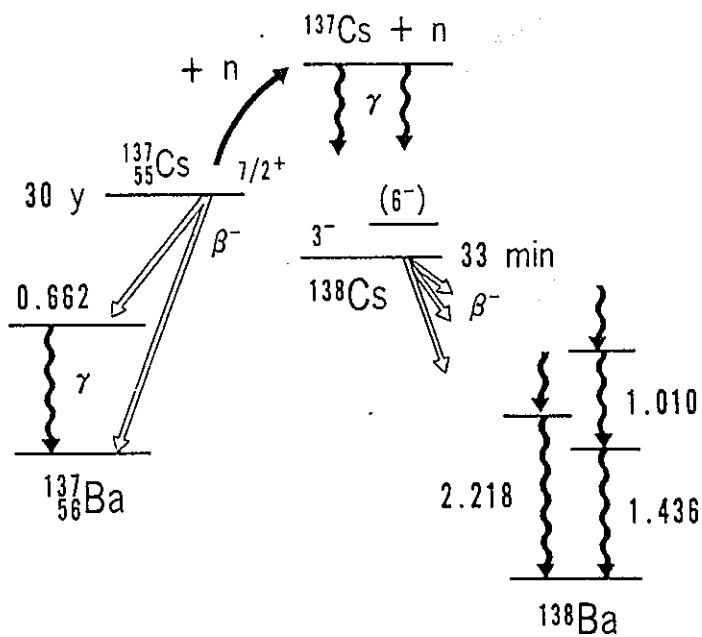
Nuclear reaction	σ_0 (b)	g	G_{th}	S_0	G_{epi}
$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$	37.2	1.00	1.00	1.83	1.00
$^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$	98.8	1.01	1.00	17.02	1.00
$^{99}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$	0.130	1.00	1.00	53	0.85

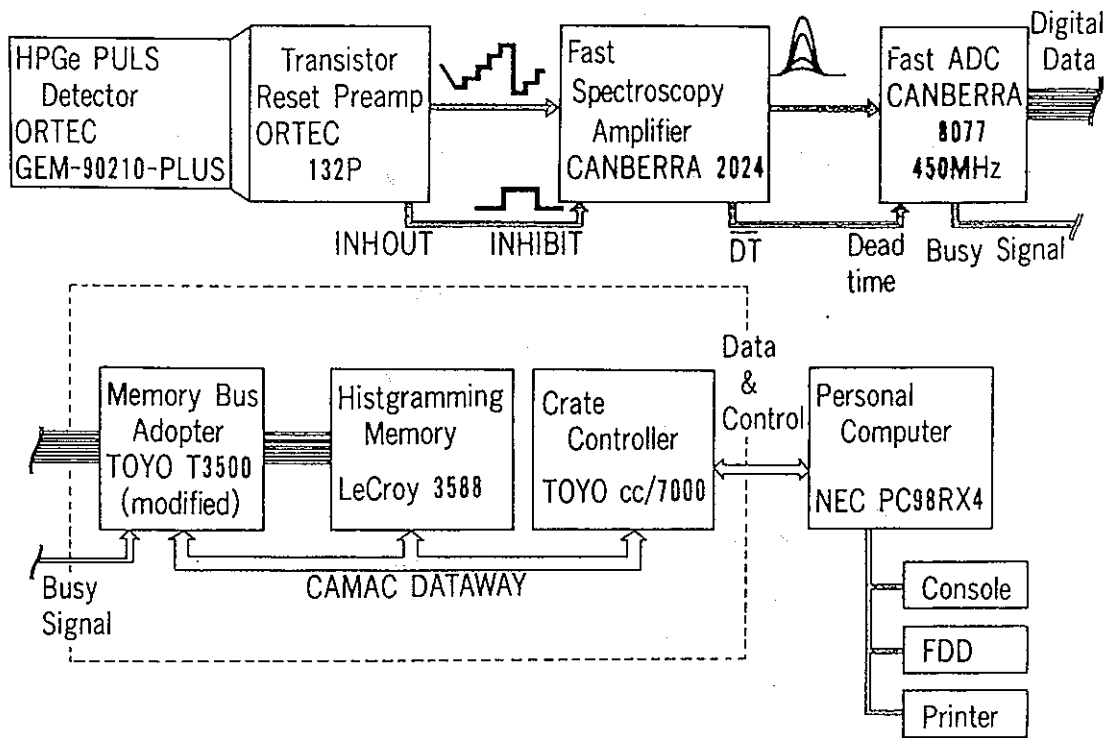
^{137}Cs , ^{90}Sr の (n, γ) 断面積測定



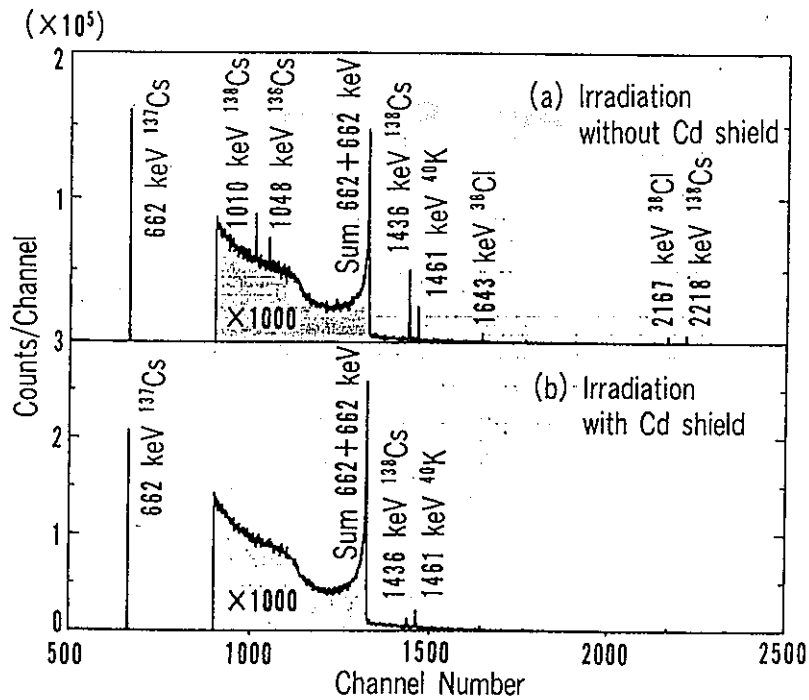


Level Scheme





High Count Rate Spectroscopy Systems



γ -ray spectra of ^{137}Cs samples irradiated with and without Cd shield, and purified chemically. Measurements were started 30 min after irradiation, and their counting periods were 30 min.

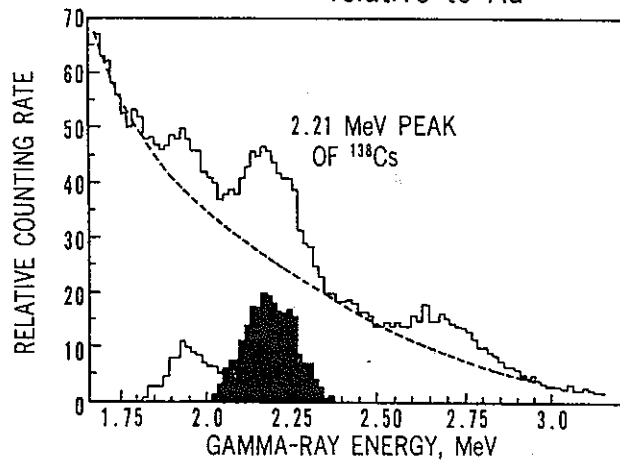
Argonne, CP-5,

Pneumatic tube

$$\phi_{th} \sim 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}, \quad r \sqrt{\frac{T}{T_0}} \sim 0.003$$

$$\sigma_{\gamma} = 0.110 \pm 0.033 \text{ b}$$

relative to Au

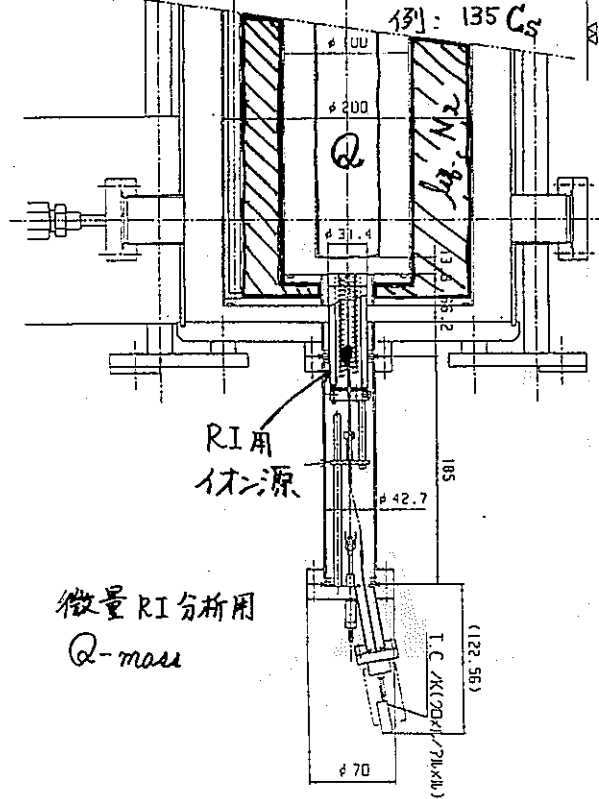


Gamma-ray spectrum of ^{138}Cs
in the presence of ^{137}Cs target.

核種	以前のデータ	PNC
^{137}Cs	$\sigma_0 = 0.11 \pm 0.03 \text{ b}$ (Stupegia '60)	$\sigma_0 = 0.25 \pm 0.02 \text{ b}$ $I_0 = 0.36 \pm 0.07 \text{ b}$
^{90}Sr	$\sigma_0 = 0.8 \pm 0.5 \text{ b}$ (Zeisel '66)	$\sigma_0 = 15.3 \pm 1.2 \text{ mb}$ $I_0 \leq 0.16 \text{ b}$
^{99}Tc	$\sigma_0 = 20 \pm 2 \text{ b}$ $I_0' = 186 \pm 16 \text{ b}$ (Lucas '77)	$\sigma_0 = 22.9 \pm 1.3 \text{ b}$ $I_0 = 398 \pm 38 \text{ b}$
^{129}I	$\sigma_0 = 27 \pm 2 \text{ b}$ $I_0 = 36 \pm 4 \text{ b}$ (Eastwood '58)	$\sigma_0 = 30.1 \pm 0.9 \text{ b}$ $I_0 = 33.4 \pm 1.3 \text{ b}$

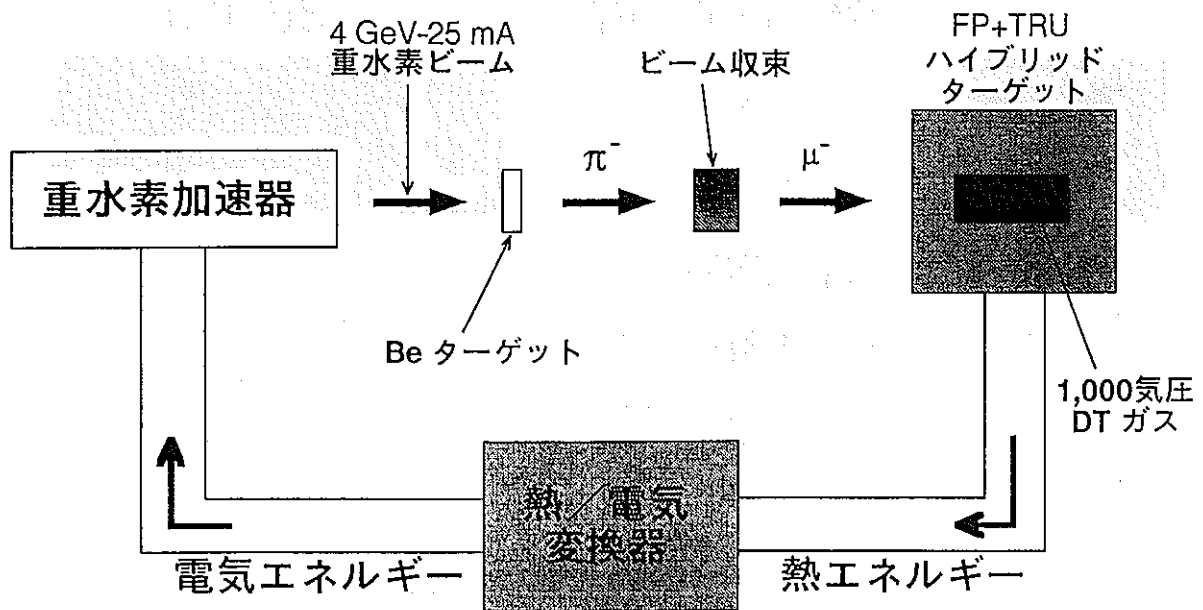
今後の方針

Q-mass の利用 - 2重中性子吸収反応の利用
により測定可能な領域を拡大する。



μCF (ミューオン触媒核融合)

μCFを用いた消滅処理システムの概念図



FP: $^{90}\text{Sr}, ^{99}\text{Tc}$

TRU: $^{237}\text{Np}, ^{241}, ^{243}\text{Am}, ^{244}\text{Cm}, ^{238}, ^{239}, ^{240}, ^{241}, ^{242}\text{Pu}$

C: μ CF

The R-Z cross-section of the subcritical core

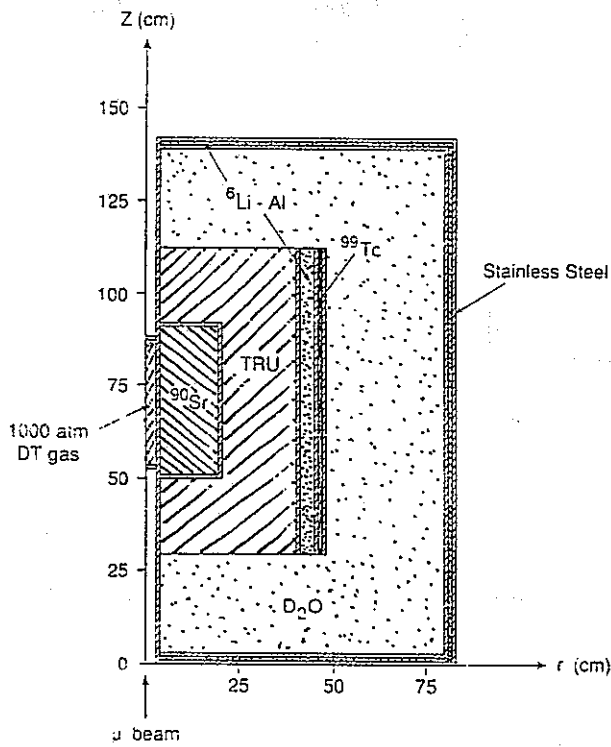
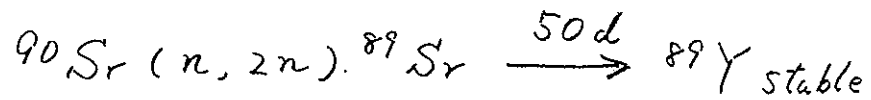
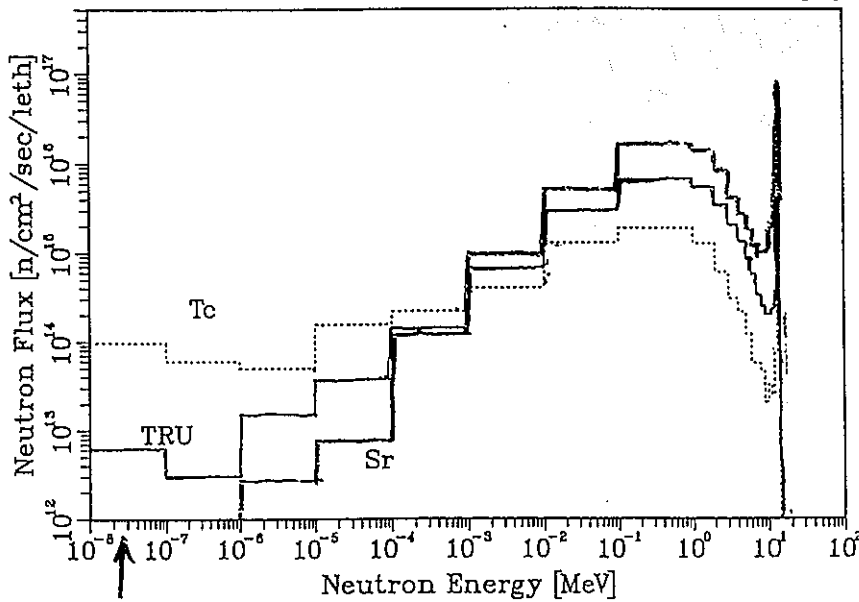


Fig. C-2



$$\hat{\sigma}_{n\gamma}({}^{89}\text{Sr}) = 0.42 \pm 0.04 \text{ [b]} \text{ by Eastwood Chalk River}$$



25 meV

C: μ CF

Reaction Probability and incineration $T_{1/2}$
(4 GeV - 25 mA Deuteron Beam)

Nuclide	Inv. [kg]	Reaction Prob./n			$T_{1/2}$ [year]
		(n,2n)	(n, γ)	(n,f)	
TRU	348	0.00	0.93	1.09	0.31
^{90}Sr	114	0.32	0.02	0.00	1.62
^{99}Tc	278	0.00	0.73	0.00	1.64

$k_{\text{eff}} \approx 0.65$

Annual Waste Reduction [kg/year]

TRU	245
^{90}Sr	40
^{99}Tc	96

$\mu^- \leftarrow 4.5 \text{ GeV}$
175 μCF
 $\epsilon \sim 0.5$
14 MeV-n \leftarrow 64 MeV

(n, f) 1.09

⊗ Fission energy can supply all driver energy.!

⊗ μ^- collection efficiency? 20% loss?

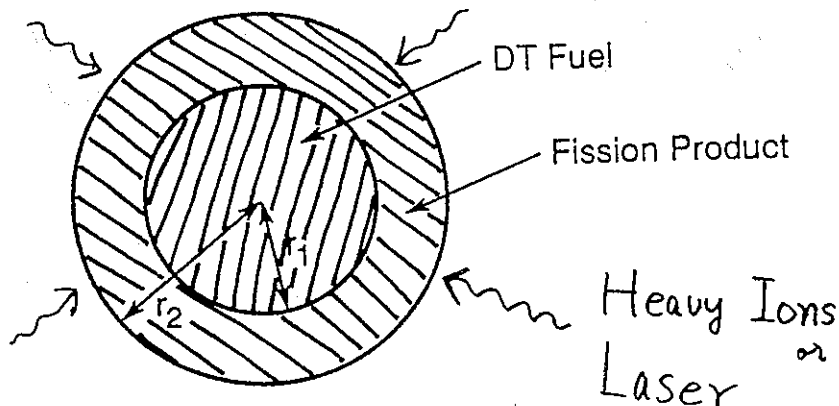
⊗ Number of DT reaction per an input of μ^- ?

175?

Makowitz '80

Konashi '91

B: Inertial Fusion Target



⊗ No Wall Load

⊗ Large Reaction Probability: $P \propto \rho^{2/3}$

⊗ Small Inventory: $\approx \text{mg}$

⊗ High Incineration Rate

Analytical Model \leftarrow Incineration Energy?
high degeneracy effect \rightarrow Fermi-Dirac Gas

Incineration Energy

$$E = \frac{U}{P \cdot N_n}$$

P : $(n, 2n)$ reaction probability
in FP

N_n : number of neutrons produced
in an implosion

$$N_n = \frac{N_i^{DT}}{2} \cdot F_B^{DT}$$

↓
burn-up fraction of DT fuel

$$F_B^{DT} \approx \frac{\rho^{DT} \cdot r_1^*}{6 + \rho^{DT} \cdot r_1^*}$$

(Ribe's analytic model)

Internal Energy of the Compressed Target

$$U = U^{DT} + U^{FP}$$

$$= (U_i^{DT} + U_e^{DT}) + (U_i^{FP} + U_e^{FP})$$

$$U_i = \frac{3}{2} N_i \cdot \tau$$

$$U_e = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tau^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\eta} + 1} dx$$

Chemical potential,

$$\eta = \mu / \tau$$

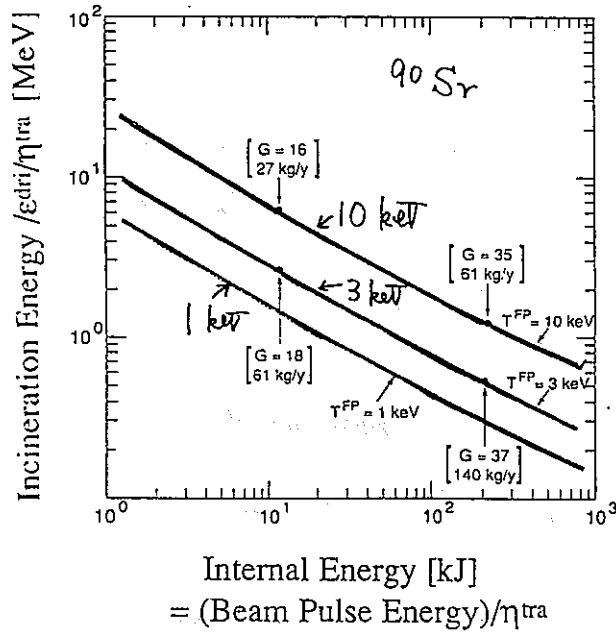
$$\frac{2\pi^2 \rho_e}{\left(\frac{2m}{\hbar^2} \tau \right)^{3/2}} = \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^{x-\mu/\tau} + 1}$$

$\rho_e \leftarrow$ atomic electron ionized
if $\tau > E_{ion} = \frac{13.6 Z^2}{(1+l+n)^2}$

$$\frac{DT}{P} \Big| \frac{FP}{P'} \Rightarrow \rho^{FP} = \frac{U^{DT}}{U^{FP}} \cdot \frac{N_i^{FP}}{N_i^{DT}} \cdot \rho^{DT}$$

Parameters:

DT temperature ---> 10 keV
 FP temperature ---> 1, 3, 10 keV
 DT density ---> $10^4 \times$ (solid density)



B: Inertial Fusion Target

Driver Efficiency: $\epsilon_{dri} = 0.5$

Transfer Efficiency: $\eta_{tra} = 0.1$

Incineration Energy \leq 20 MeV (electric)
 Annual Inc. Amount \geq 10 kg (^{90}Sr)

TFP [keV]	Pulse Energy [MJ]	Freq. [Hz]
1	<u>0.2</u>	<u>15</u>
3	<u>0.7</u>	<u>5</u>
10	<u>3.3</u>	<u>1</u>

⊙ Beam Pulse (1 MJ & 5 Hz) possible ?

- α -heating
- DT fusion Energy Recycle

⊙ $T_{1/2}$

⊙ Inventory

Summary

	$T_{1/2}$ [year]	E_{inc} [MeV]	Ann.Red. [kg/year]
A: Inertial Fusion			
@1GW _{th} Gain 10	2.7	3	620
@1GW _{th} Gain 1*	2.7	30	620
B: Inertial Fusion Target			
@0.7MJ-5Hz Pulse 3.5MW _{beam}	Short	20	10
@0.7MJ-50Hz 35MW _{beam}	Short	20	100
C: μCF			
@4GeV-25mA D 175μCF 100MW _{beam}	1.6	< 0	40
@4GeV-25mA D 100μCF 100MW _{beam}	3	90*	23

* 1GWe ^{Gain 1} beam power → 1Gwth fusion power
 * eff 40% th → cl

高エネルギー陽子ビームによる
¹³⁷Cs の消滅処理研究

Takahashi et al. BNL-28779 (1980)

Krenciglowa et al. NIM 185 (1981) 393

Kase et al. J. Nucl. Sci. Tech. 30 (1993)

911

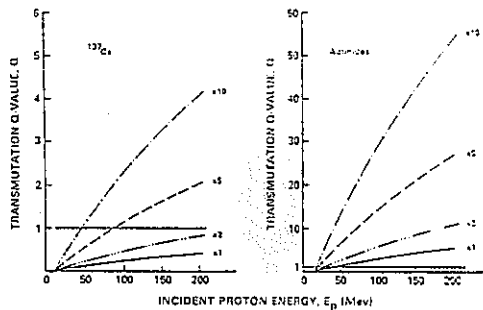


Fig. 4. Transmutation Q-values for ¹³⁷Cs and the actinides as a function of incident proton energy. Note differences in the ordinate scale.

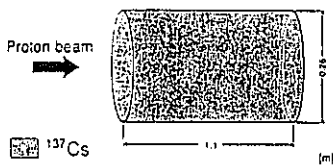


Fig. 1 Target system configuration of proton method for proton energy of 500 MeV

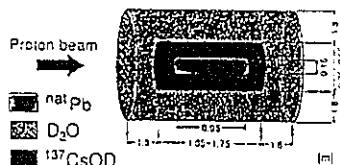


Fig. 2 Target system configuration of spallation neutron method

本研究の目的

- ・放射線ダメージの少ないターゲット形状
- ・形状には自由度を持たせ形状の最適化を行なう
- ・Csを重水で覆い発生2次中性子の利用率をあげる
- ・ ^{137}Cs の熱中性子吸収断面積 0.25バーンを採用

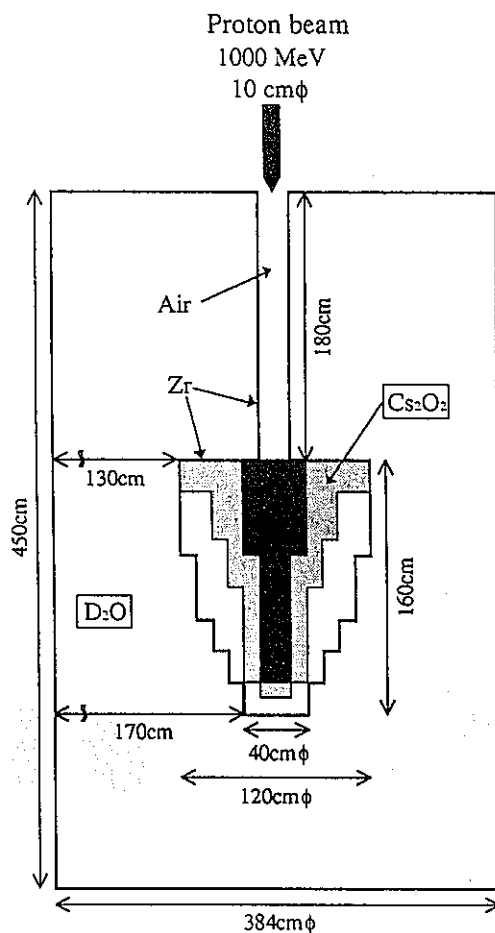
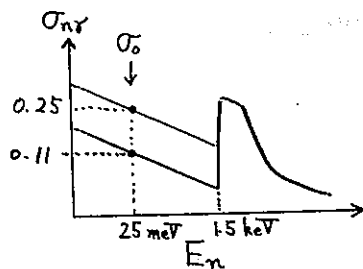
計算手法

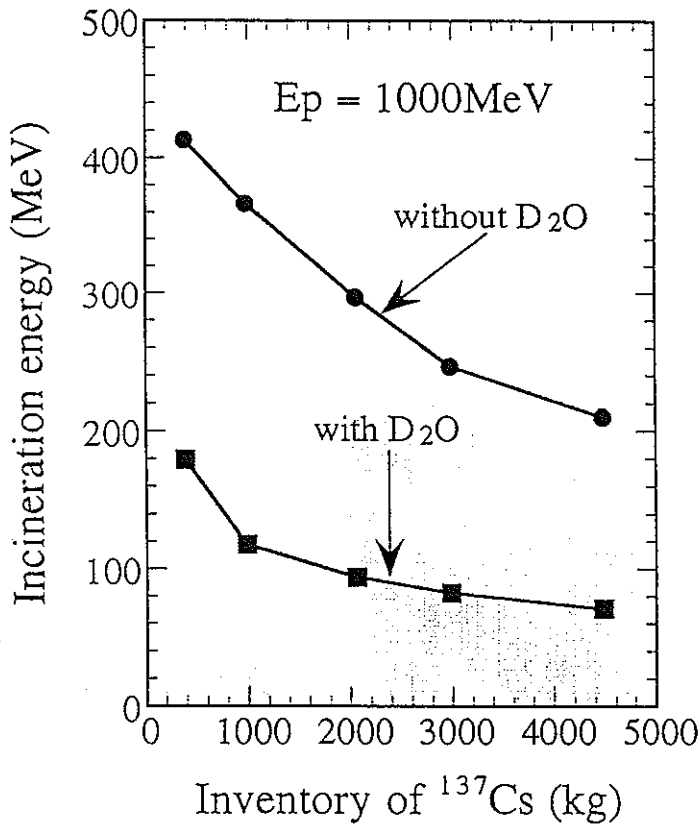
- ・ $E > 15 \text{ MeV}$ については、NMTC/JRERI
- ・ $E < 15 \text{ MeV}$ については、MCNP

ENDF/B-4の ^{137}Cs の中性子吸収断面積の

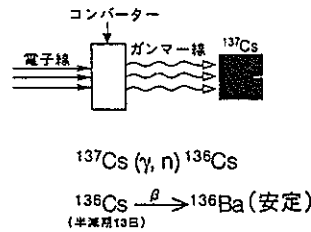
1/V部分(1.5 keV以下)は、 $\sigma_0 = 0.25$

バーンとなるよう変更

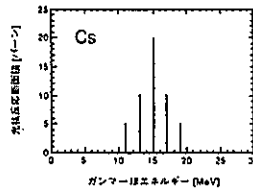
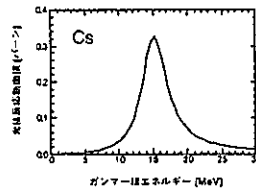




「ガンマー線による消滅処理」に関する研究提案



理由：0.3バーンでの消滅では、経済的に成り立たない。しかし、0.3バーンを得た実験を詳細に検討したところ、実験法に問題があることが分かり、実験によっては、約100倍の断面積が得られる可能性があるかと判断できる。図に示すように、分解能を上げた実験により、Csの場合約20バーン（ピークの中20 keV）まで測定可能となり、この断面積が確認されると、光核反応による消滅の可能性は大となる。また、この実験は、シミュレーションにより成立することを確認してある。



装置：在来のGeではS/N比が悪いので、必要な精度を得られるような装置を設計した。

波及効果：Csの消滅のみならず、新たな中性子源への応用や特定の原子核を変換できることを利用した材料研究、医療研究などへの応用も考えられる。

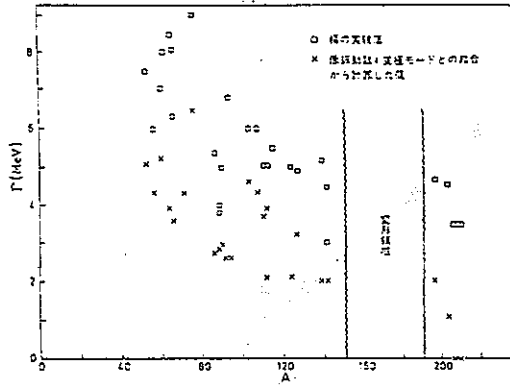


図25 正電子対消滅の所収値。実験値は E. G. Fuller and E. Hayward の報告 (Nuclear Reactions, Vol. 2, p.113, Enot and Smith 編, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1952) からとった。空に示されている値は、最近のちよと平均の所での対消滅の Γ である。多くの場合、実験値にはかなりの不確定性があり、しばしば、いくつかの研究所がそれぞれ異なる値を報告している。計算値は J. Le Tourneau, *Mém. Fys. Méd. Dan. Vid. Selsk.* 34, no. 21 (1955) からとった。ただし 1.4 という値を除外してある。その理由は、式 (8-255) で与えられる正電子対消滅の $1/\lambda$ の式 (2) により、式 (8-254) の式次項のちよと平均の所から計算した値と異なるためである。

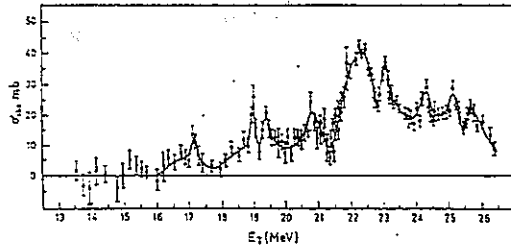


図26 ^{16}O の共鳴核反応。この図は、図中 (a) 中の光子の共鳴核の測定から得られた核反応断面積を示す。この測定は B. S. DeBibin, V. I. Kozin, L. E. Lazareva and F. A. Nikolayev, *Zh. Exptl. Teor. Fiz. Pis'ma (USSR)* 1, no. 5, 47 (1965) による。共鳴が異なる主な原因は異なる原子核 (Compton 効果や対消滅) にあるが、これらの効果に異なる断面積はよく分かっている。したがって、それ以外の効果が核による共振に帰せられる。

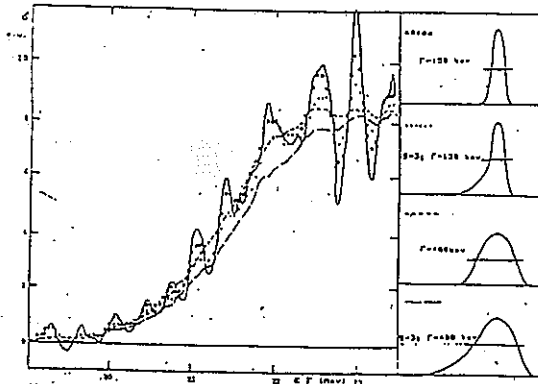


Fig. 7. The transformation of the positron annihilation peak (solid line) after the folding with the Compton spectra described by various parameters of F and asymmetry.

Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 713

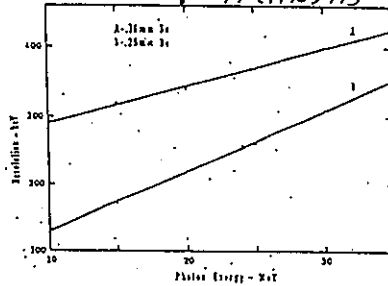
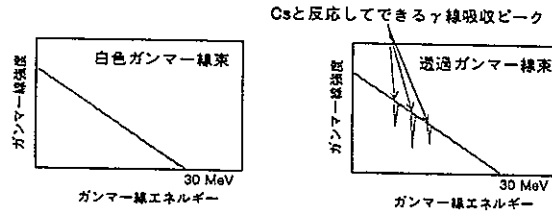
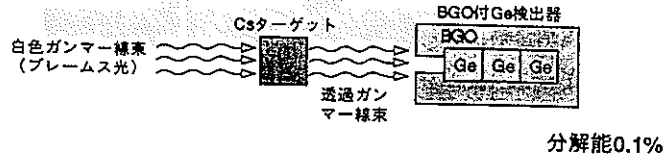


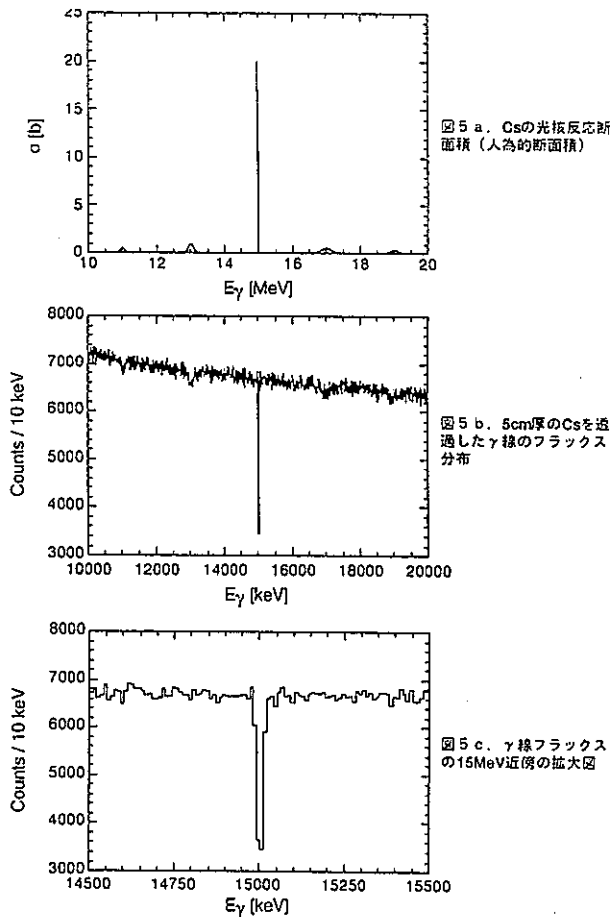
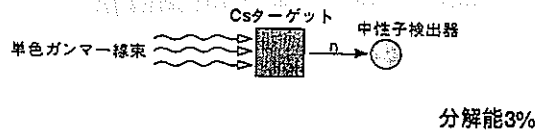
FIG. 1. Calculated energy resolution (FWHM) of the forward annihilation-photon beam produced by a positron beam having a momentum spread of 1%, incident on beryllium targets 0.76 mm thick (curve A) and 0.25 mm thick (curve B) (values taken from Bramblett et al., 1966b).

図1 正電子対消滅の光子のエネルギーの計算値

新提案法：



在来法：



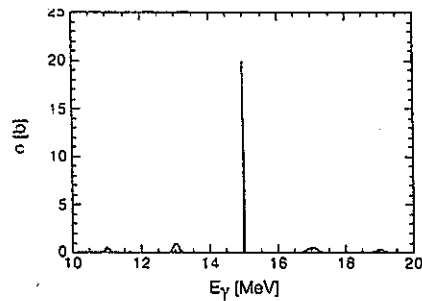
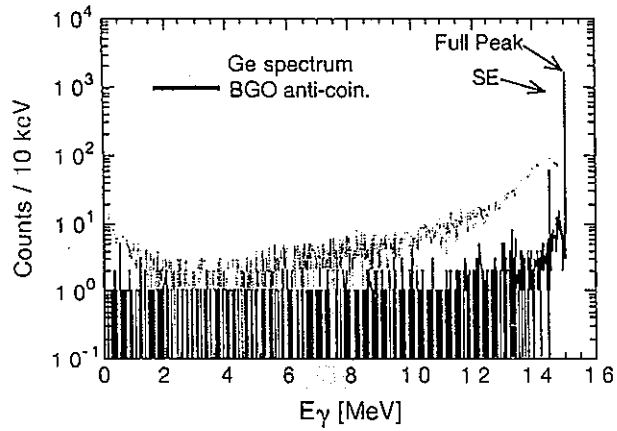
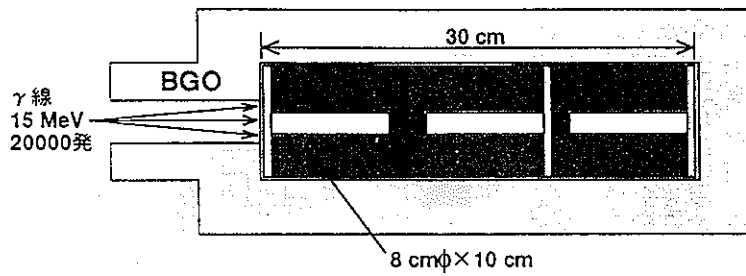


図 5 a. Csの光核反応断面積 (人為的断面積)

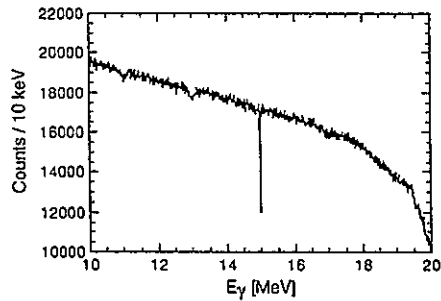


図 5 b. 5cm厚のCsを透過したγ線のスペクトル (BGOアンチコインあり)

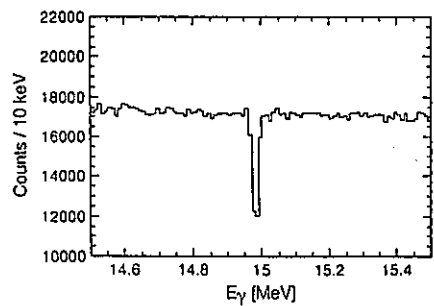


図 5 c. γ線スペクトルの15MeV近傍の拡大図

1994年11月29日

フロンティア研究計画の中間評価

加速器による消滅処理(加速器開発)

- ・ 消滅処理の概要
- ・ 加速器要素の開発
- ・ 研究成果報告
- ・ まとめ

大洗工学センター
基盤技術開発部
先進技術開発室

PNC-ANGLER

消滅処理の概要

- OMEGA計画の一環
Options Making Extra Gains from Actinides and fission products
- 核種分離と消滅処理
- 消滅処理
原子炉の利用 → TRU (Transuranic element)
大電力加速器の利用 → ^{90}Sr 、 ^{137}Cs

PNC-ANGLER

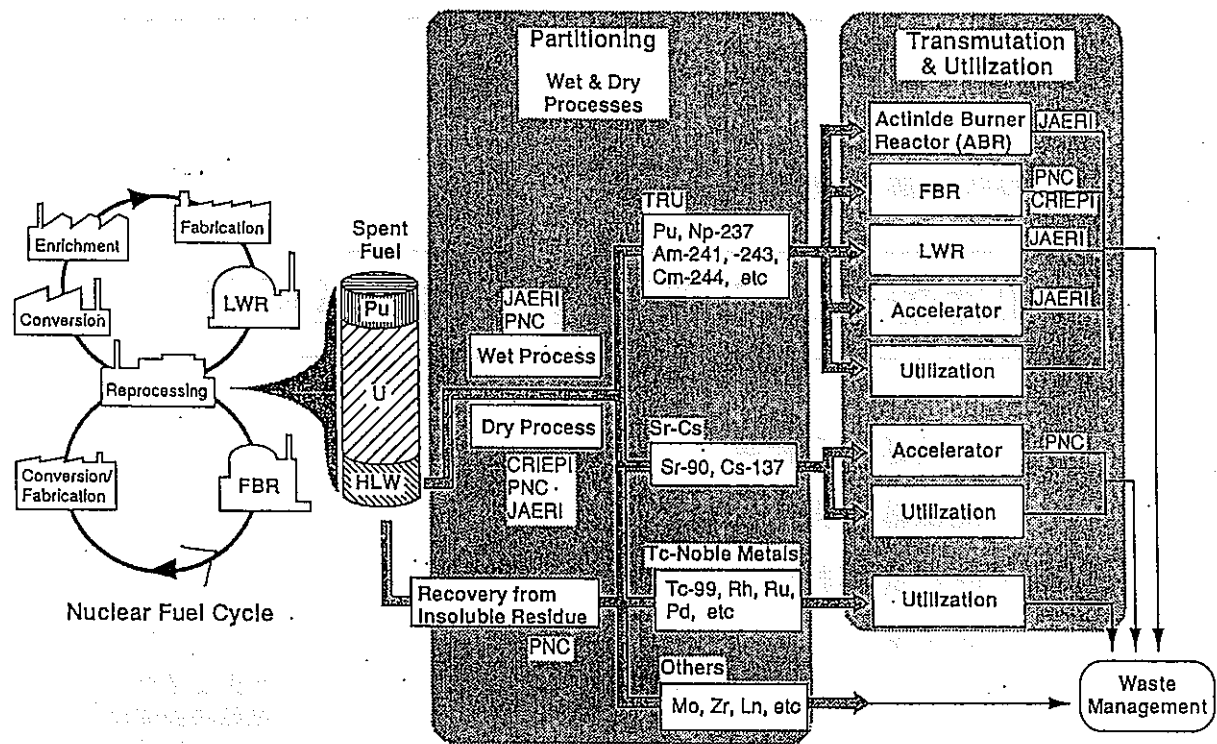


Fig. 1 P-T R&D ACTIVITIES UNDER OMEGA PROGRAM

Transmutation of Fission Products

Nuclides

- Long Life
- Large Fission Yield
- Small Neutron Capture Cross Section

nuclide	half life (y)	fission yield (%)	(n, γ) cross section
⁸⁵ Kr	11	0.3	1.7b
⁹⁰ Sr	29	5.9	14mb
⁹³ Zr	1.5 x 10 ⁶	6.4	1.3-4b
⁹⁹ Tc	2.1 x 10 ⁵	6.1	20b
¹⁰⁷ Pd	6.5 x 10 ⁶	0.2	1.8b
¹²⁹ I	2.3 x 10 ⁶	6.7	8.7b
¹³⁷ Cs	30	6.2	0.25b

加速器要素開発

- 大電流電子線形加速器の開発

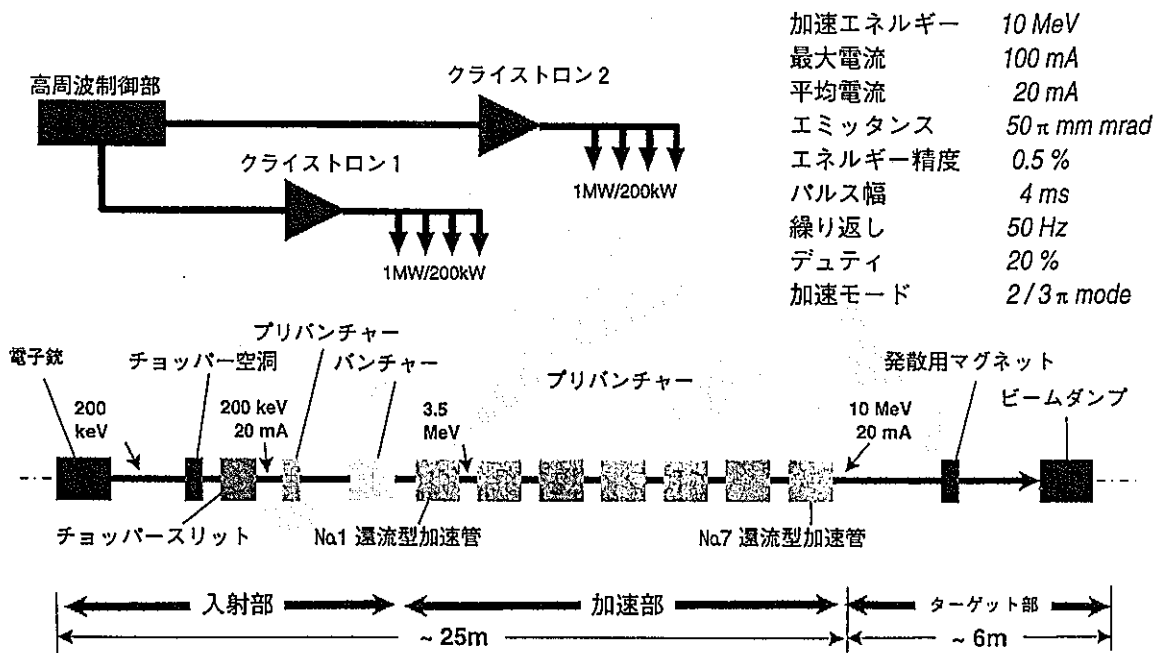
加速ビームの大電流化に伴う課題の解決
 加速効率向上とエネルギー回収
 ターゲット開発

- 要素機器開発

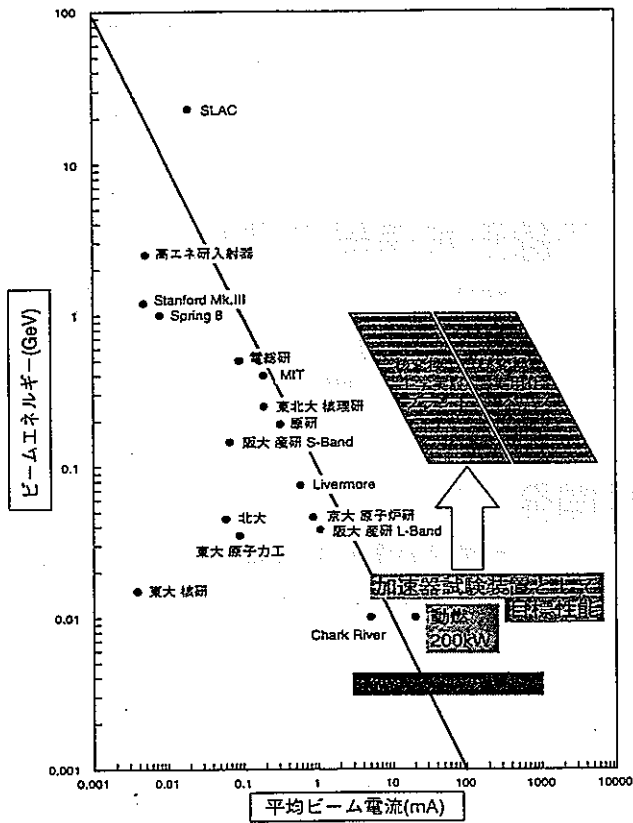
大電力試験(CW大電力クライストロン、大電力還流型加速管)
 大電力用ビーム検出器の開発

PNC-ANGLER

加速器要素開発

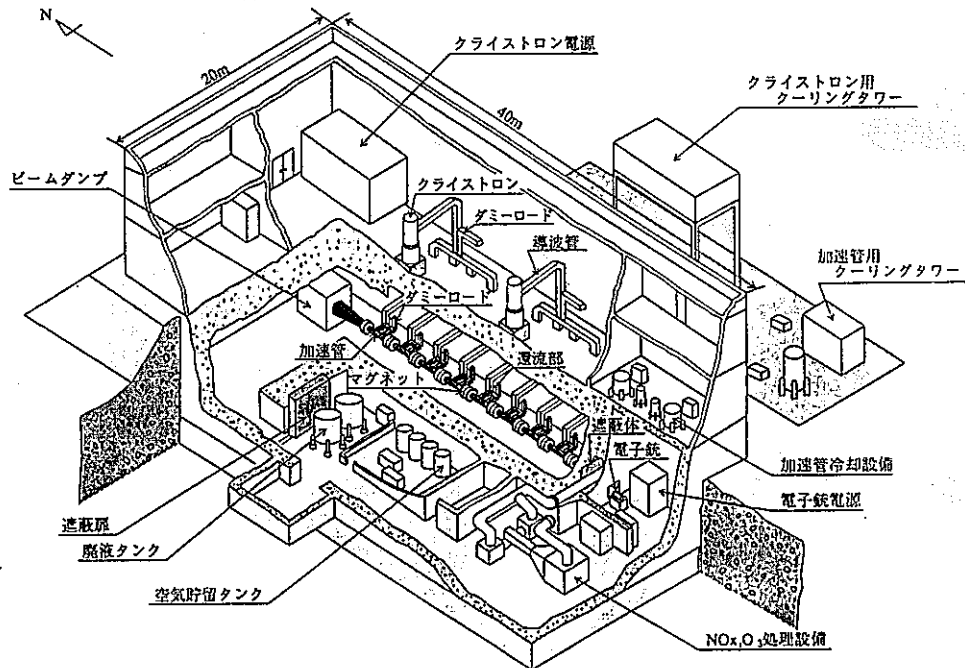


PNC-ANGLER



Accelerator Group Frontier Section

量子工学試験施設



PNC-ANGLER

研究成果報告

● 大電力試験

CW大電カクライストロンの試験

大電力用還流型加速管の試験、クライストロン窓の試験

● 加速器要素開発

電子銃：大電流用電子銃の考案、回転型カソード

入射部：電子銃から加速管までのシミュレーションコード、
低エミッタンスのチョッパー

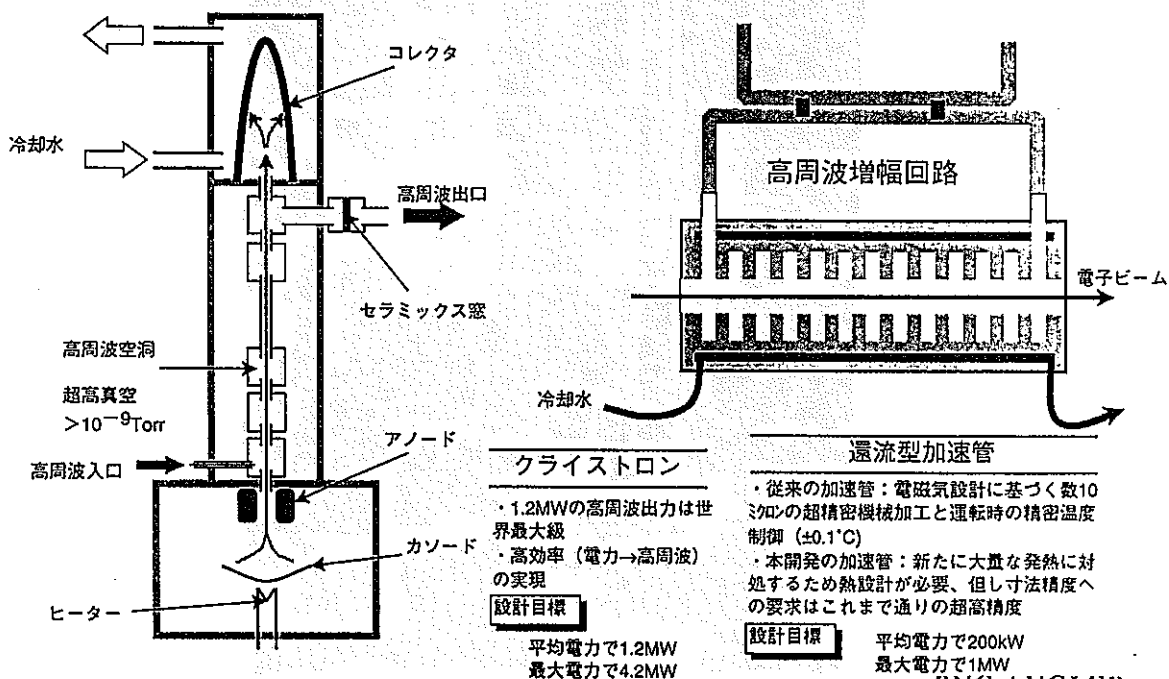
ビームダンプ：低エネルギー、大電力用ビームダンプ

クライストロン及び電源：CW1.2MWのLバンドクライストロンの開発、
4msパルス用電源及び新考案制御回路

計測・制御系：加速器の状態を一度に把握し制御できる
高速並列データ集録計算機システムを考案

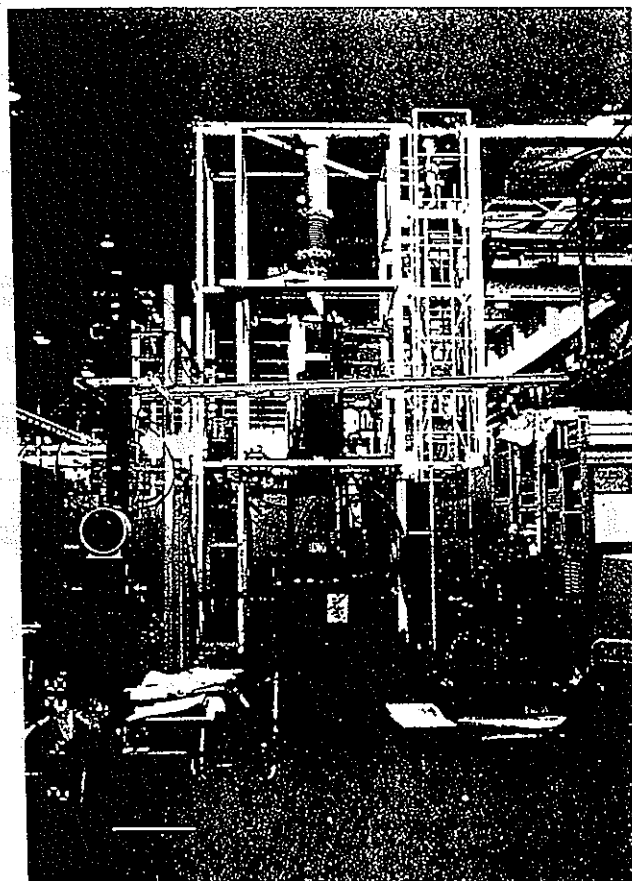
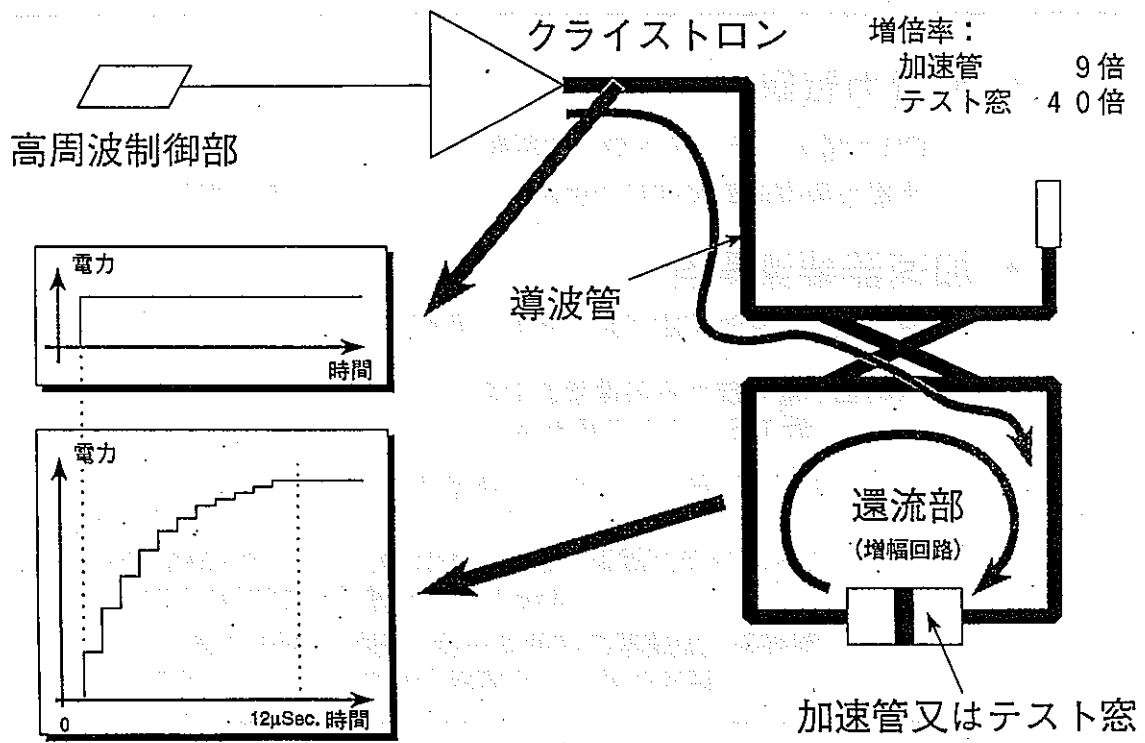
PNC-ANGLER

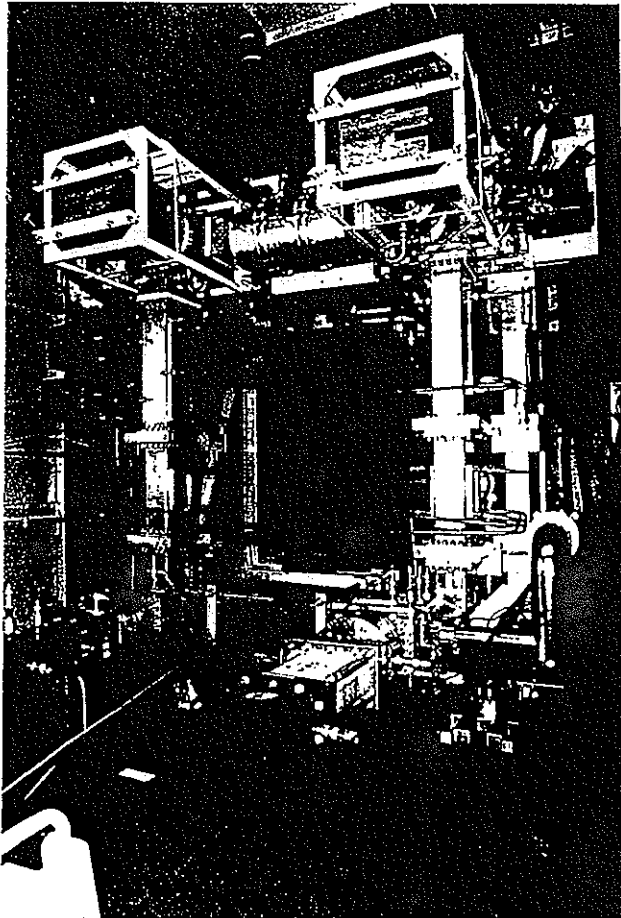
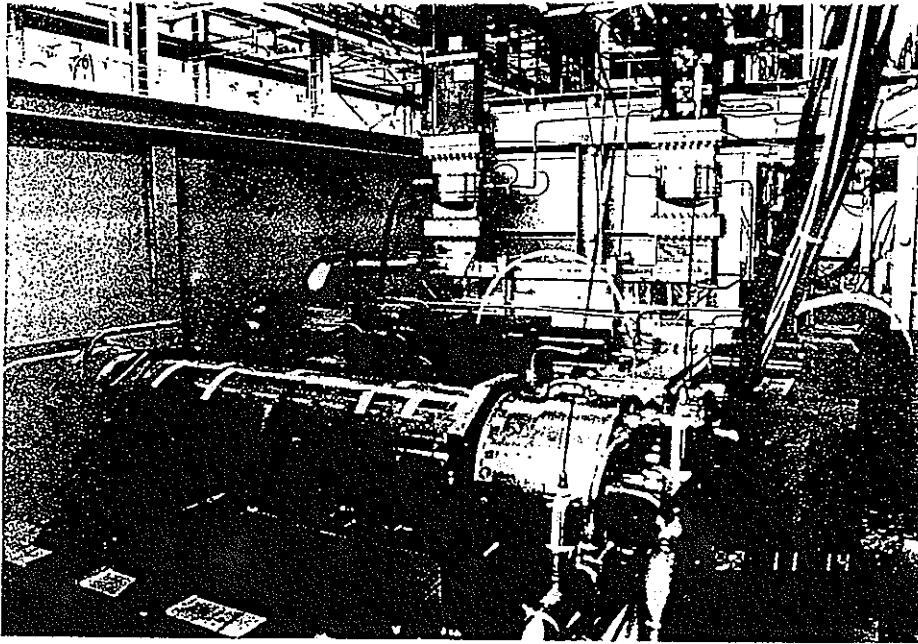
大電力試験



PNC-ANGLER

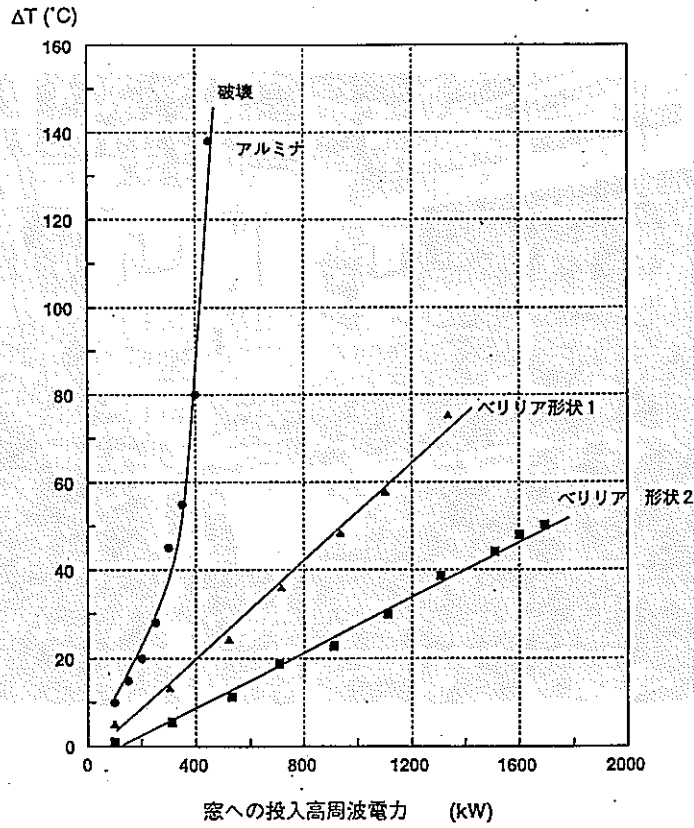
大電力試験体系



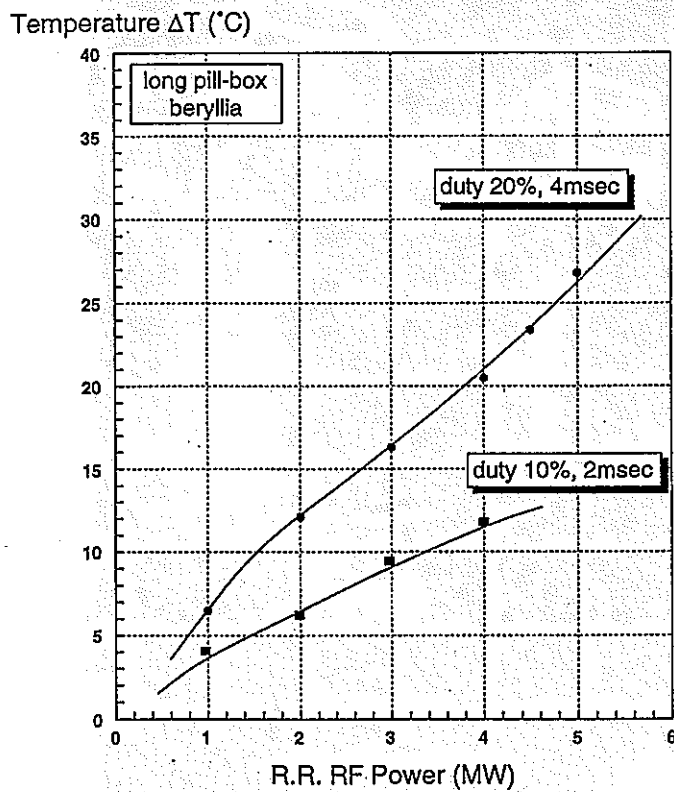


570C-7-134

セラミックス表面温度

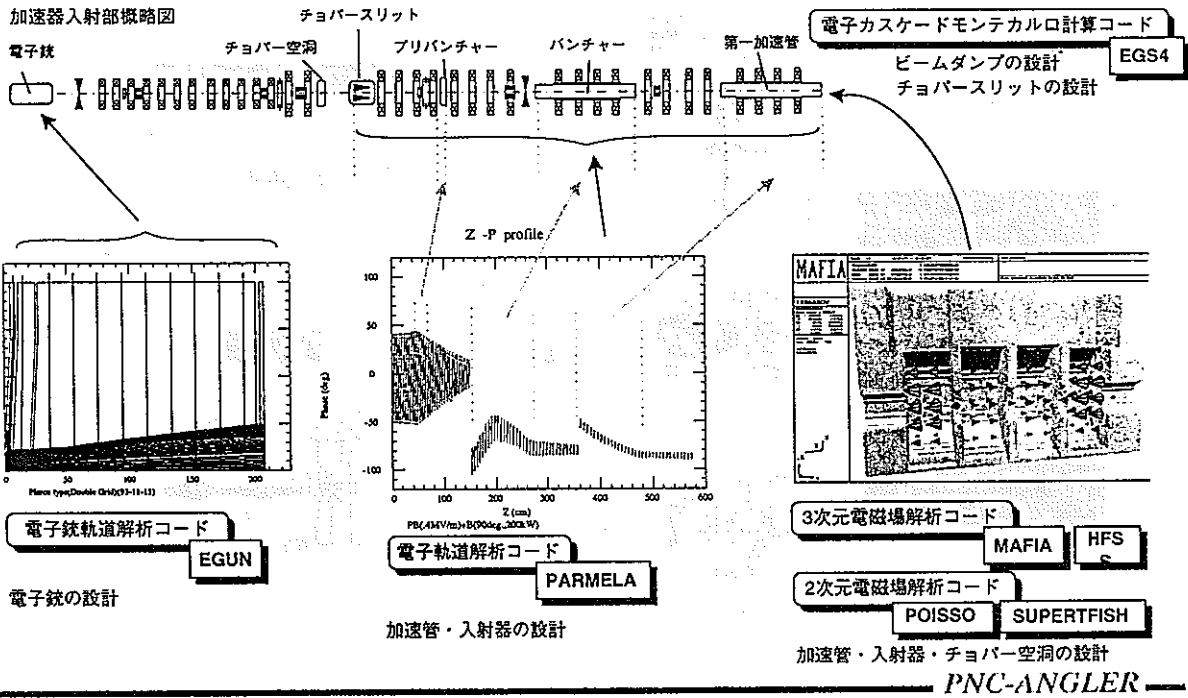


クライストロンのセラミックス窓の設計効果 (発熱対策)



Power dependence of the window surface temperature for pulse mode

計算機シミュレーション



PNC-ANGLER

電子銃

● 大電流用電子銃の開発

大電流のため既存のメッシュ・グリッド型では不可
アパーチャー・グリッド型の開発

ビームの質(エミッタンス)を良くし、制御出来る
電子銃 → 計算機コード(EGUN)による最適化

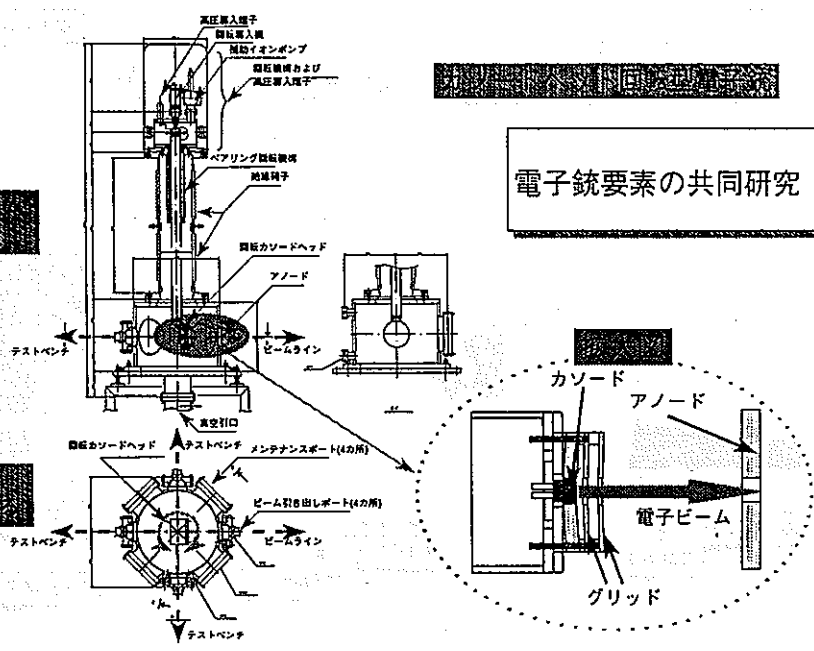
● カソードヘッド回転型電子銃

長寿命カソード等研究のため多目的チェンバー
と垂直構造

PNC-ANGLER

電子銃装置系設計

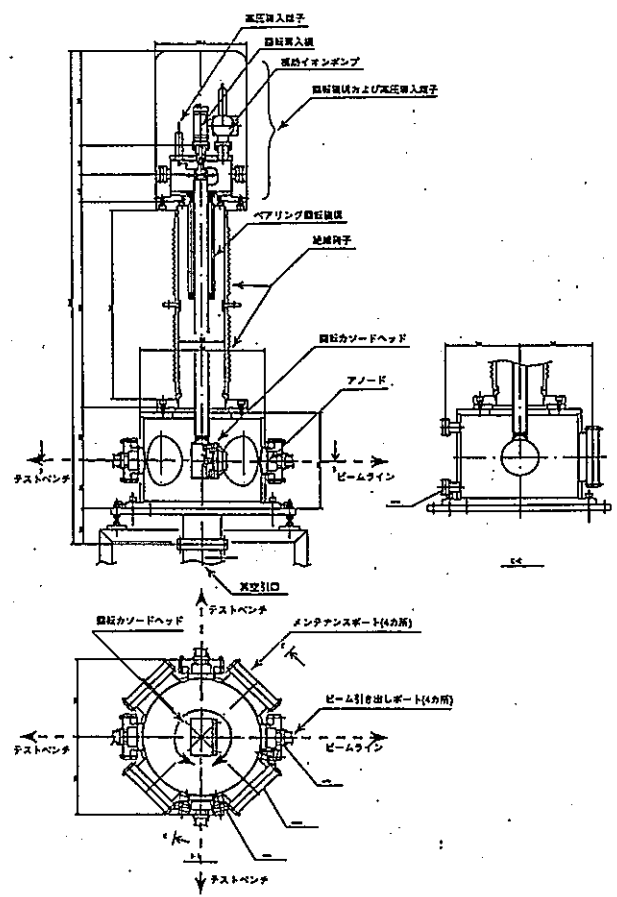
電子銃要素の共同研究



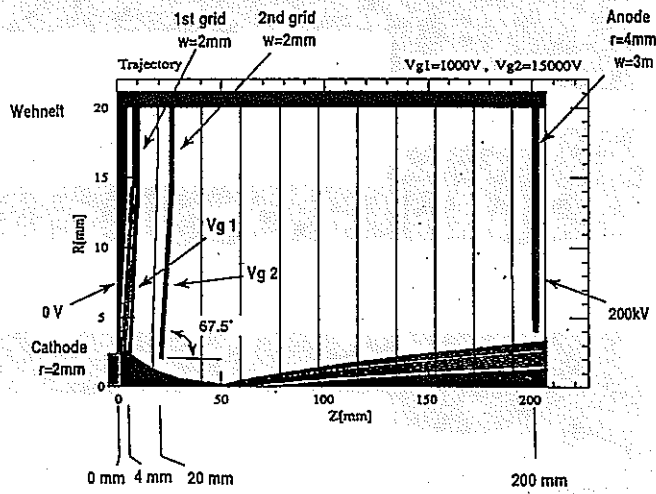
PNC-7-1987

PNC-ANGLER

カソードヘッド回転型電子銃

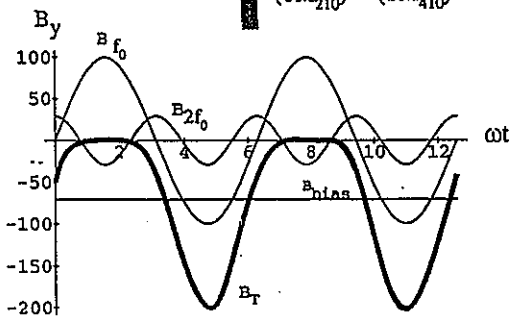
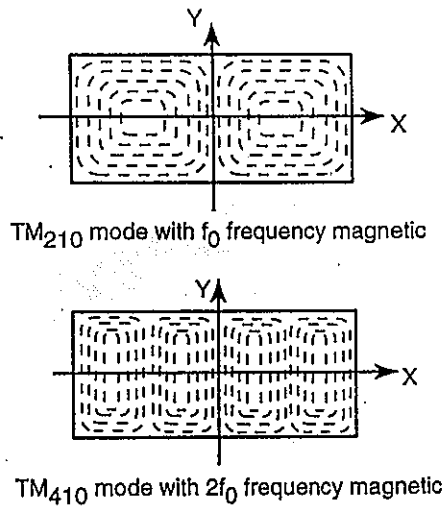
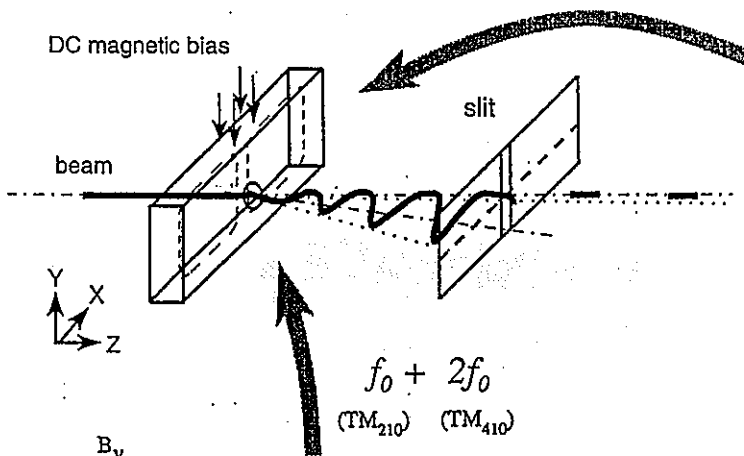


アパーチャグリッドによる電子銃



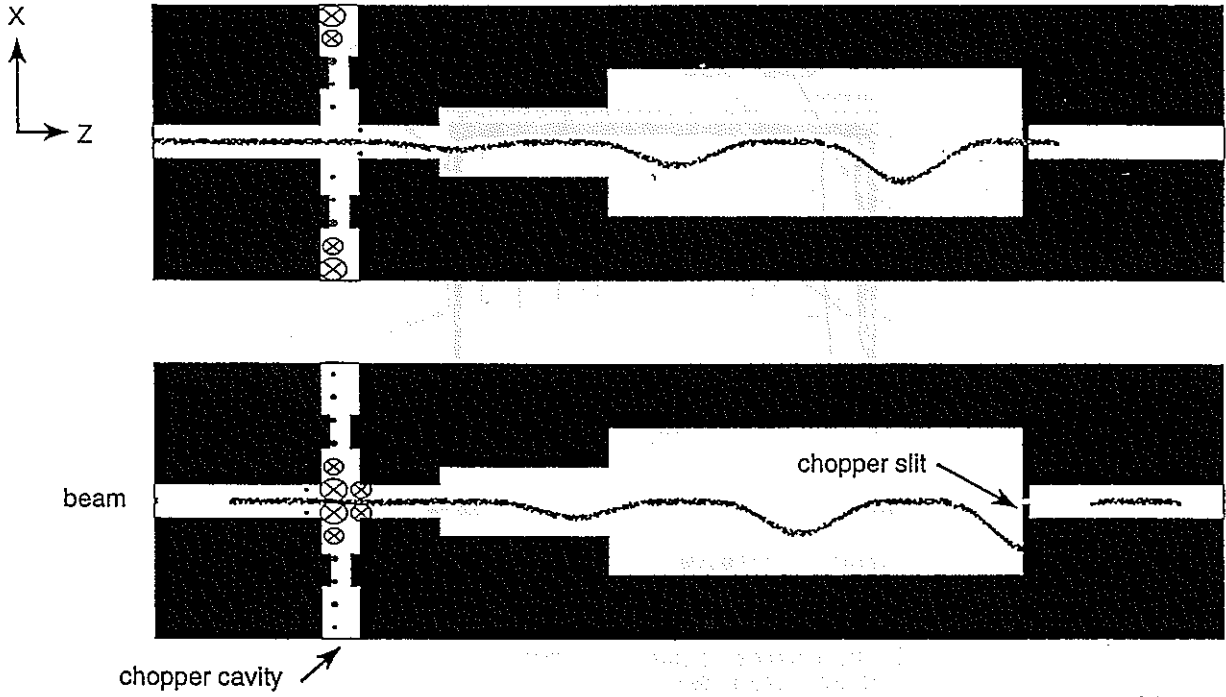
(EGUNによる計算結果)

Vg1(V)	Vg2(V)	I(mA)	N.Emit (x mm,mrad)
.0	5000.0	.01677	.26498
500.0	10000.0	21.14845	1.77437
1000.0	15000.0	58.57972	2.23742
1500.0	20000.0	106.05710	2.41703
2000.0	20000.0	162.35013	5.29174
2500.0	20000.0	224.59380	7.32864
3000.0	20000.0	294.71383	9.32757
3500.0	20000.0	370.89229	9.07220
4000.0	20000.0	415.65449	9.40195
4500.0	20000.0	415.62314	9.59617
5000.0	20000.0	415.59114	9.86896

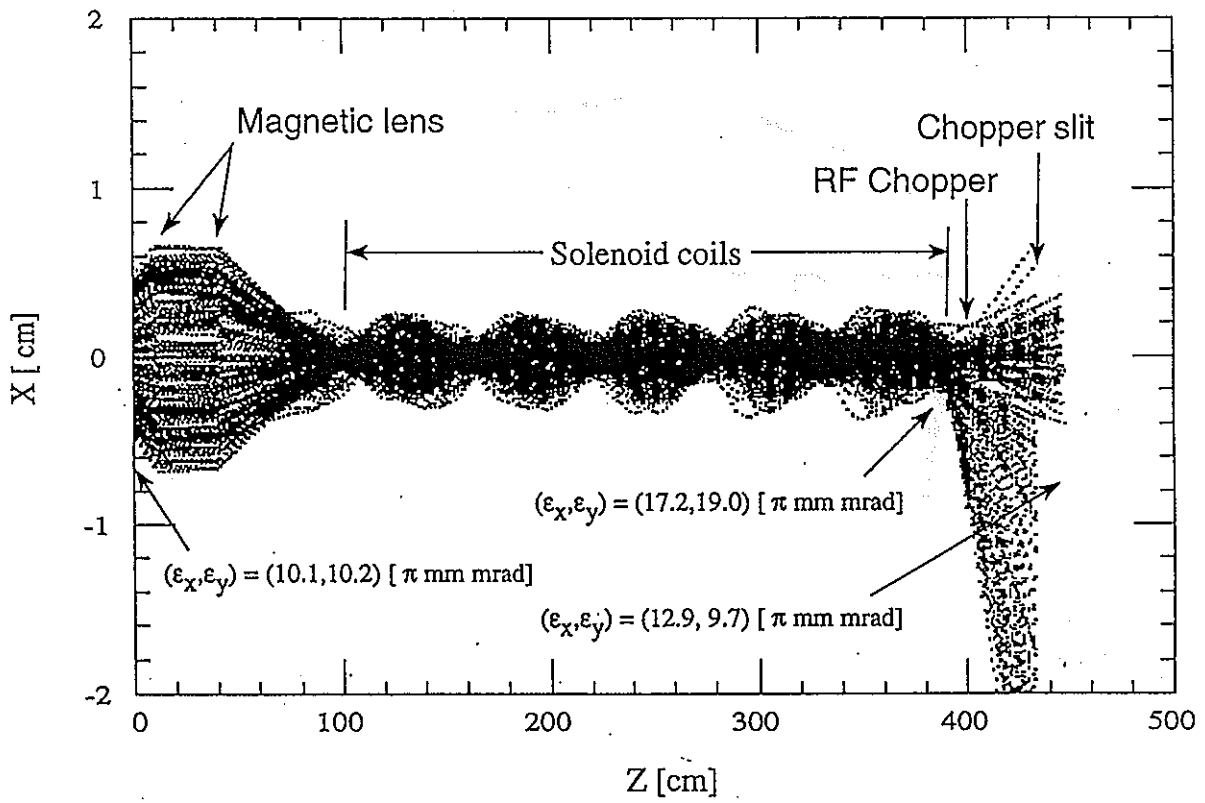


New chopper system

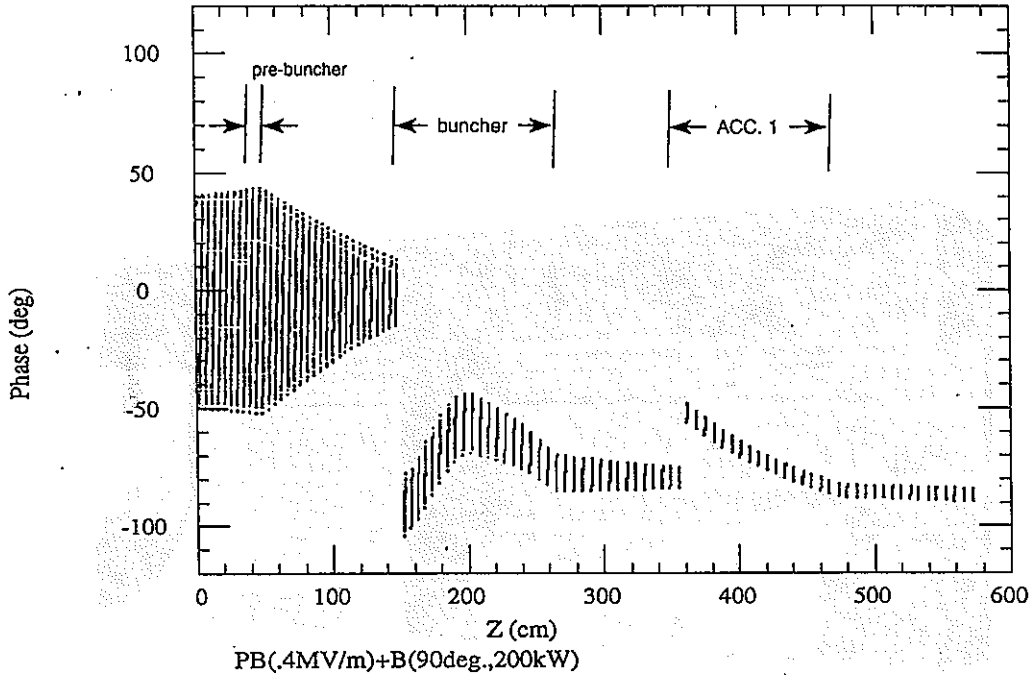
Magnetic fields in the chopper cavity



Chopper system simulation by MAFIA



電子銃出口からソレノイドコイルまでの軌道



チョッパー出口から第一加速管までのバンチ角

MAFIA	FRAME: 13	19/04/94 - 14:29:57	VERSION(HPT31M)	/TRD/9231C3A
	FREQUENCY/Hz	1.2480017760000E+09		
	MAXIMUM ERROR OF CURVCURL-E	-4.5156750494241E-04		
	MEAN ERROR OF CURVCURL-E	3.2617498006551E-04		
	MAXIMUM ERROR OF DIVERGENCE-D	7.4542724455244E-04		
				TIME NEEDED FOR THIS FILE IN S

#3 DARROW	
COORDINATED X	
Y	
Z	
TIME	
ENERGY	
STATUS	

<p>UNITS: E-17</p> <p>MAX. APP. 0.75</p> <p>MATERIALS:</p> <p>VARIABLES:</p>	

vdu - 2 - 002

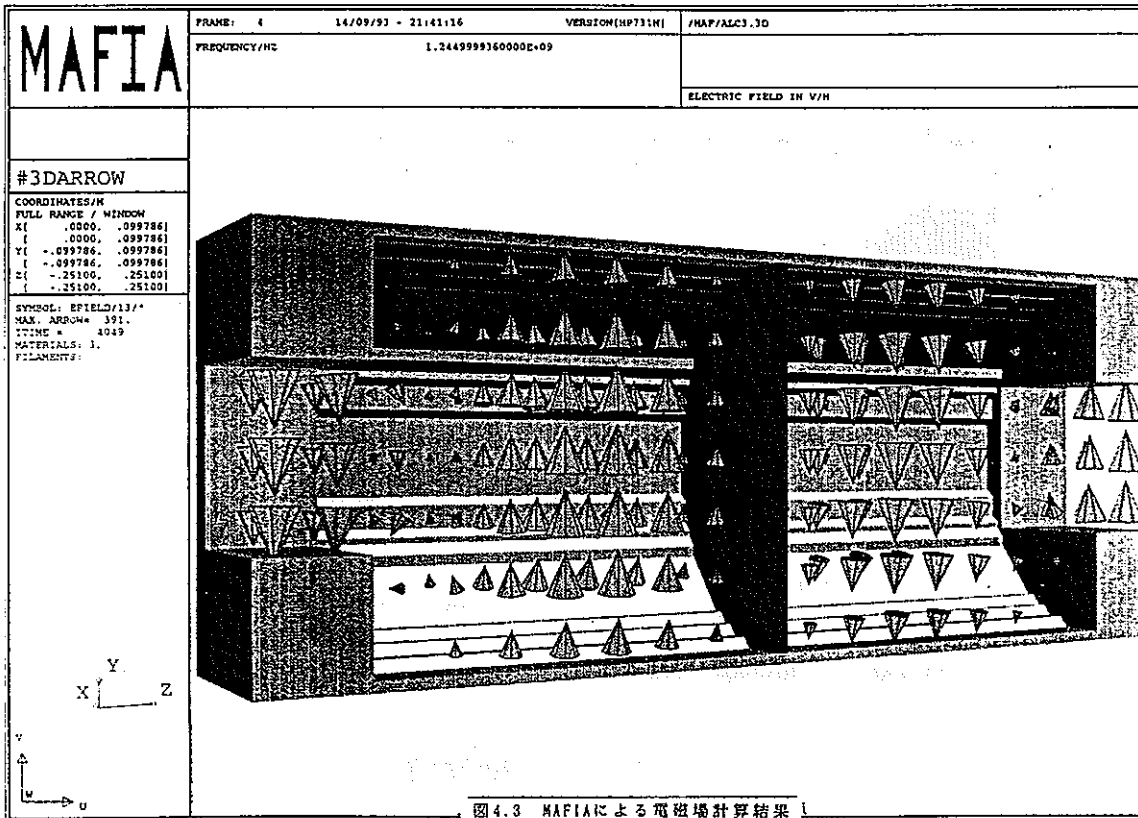


図4.3 MAFIAによる電磁場計算結果

FTDS-2-072

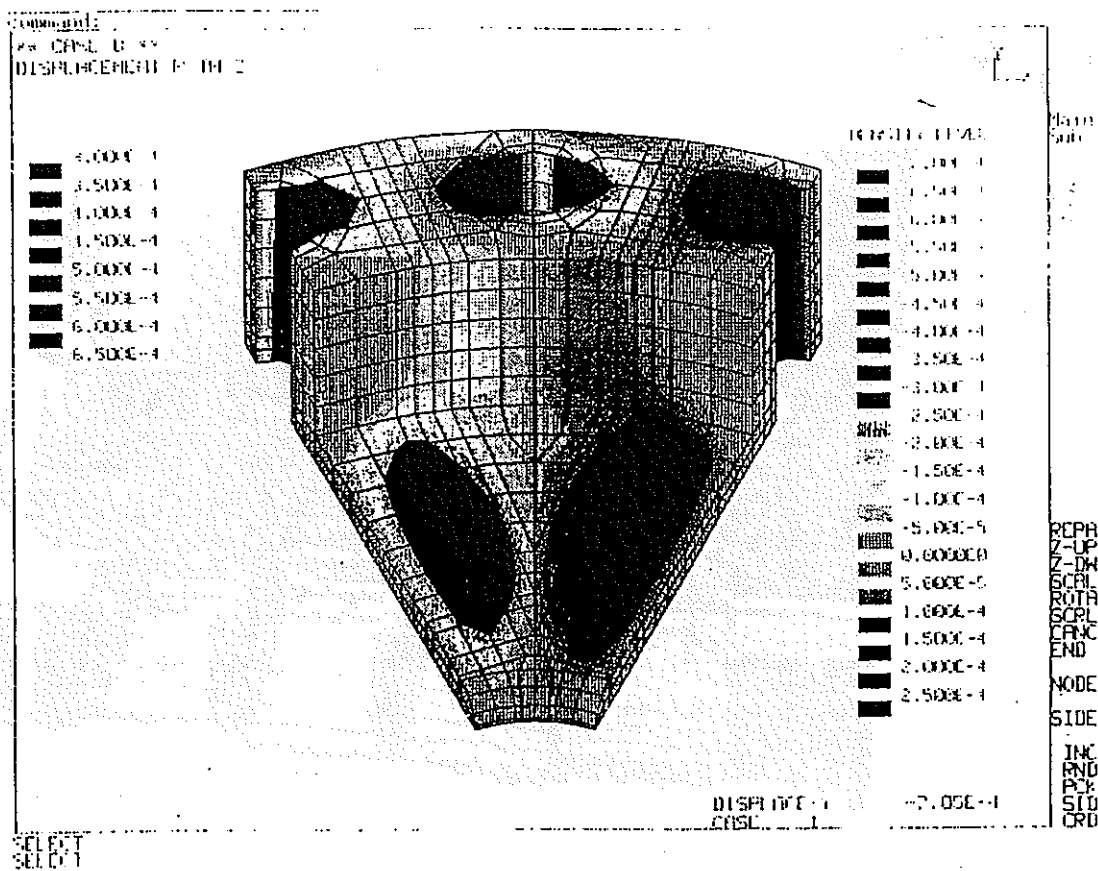
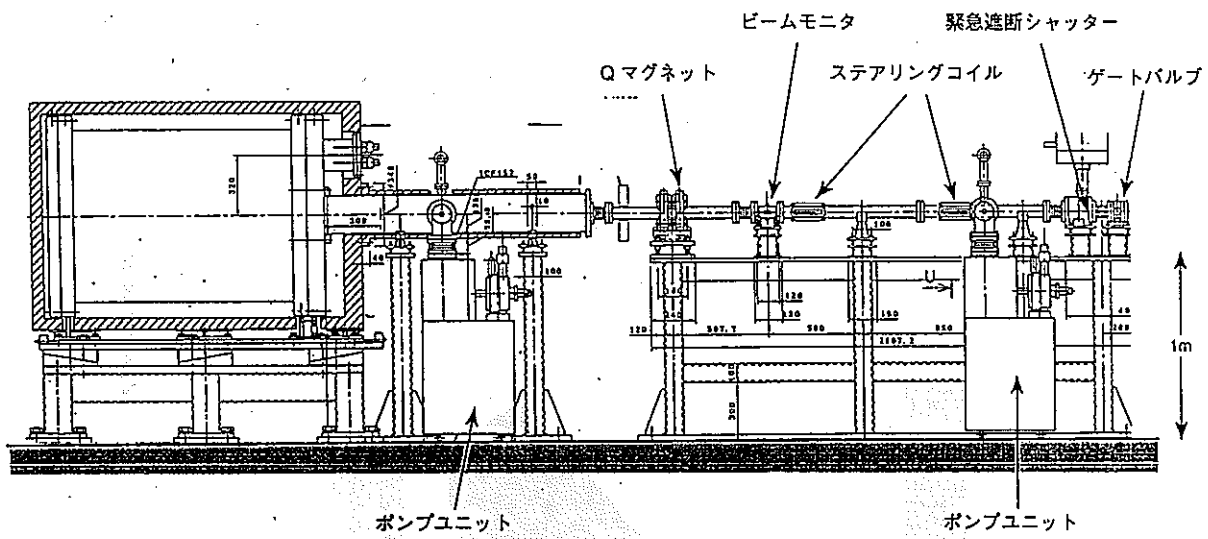
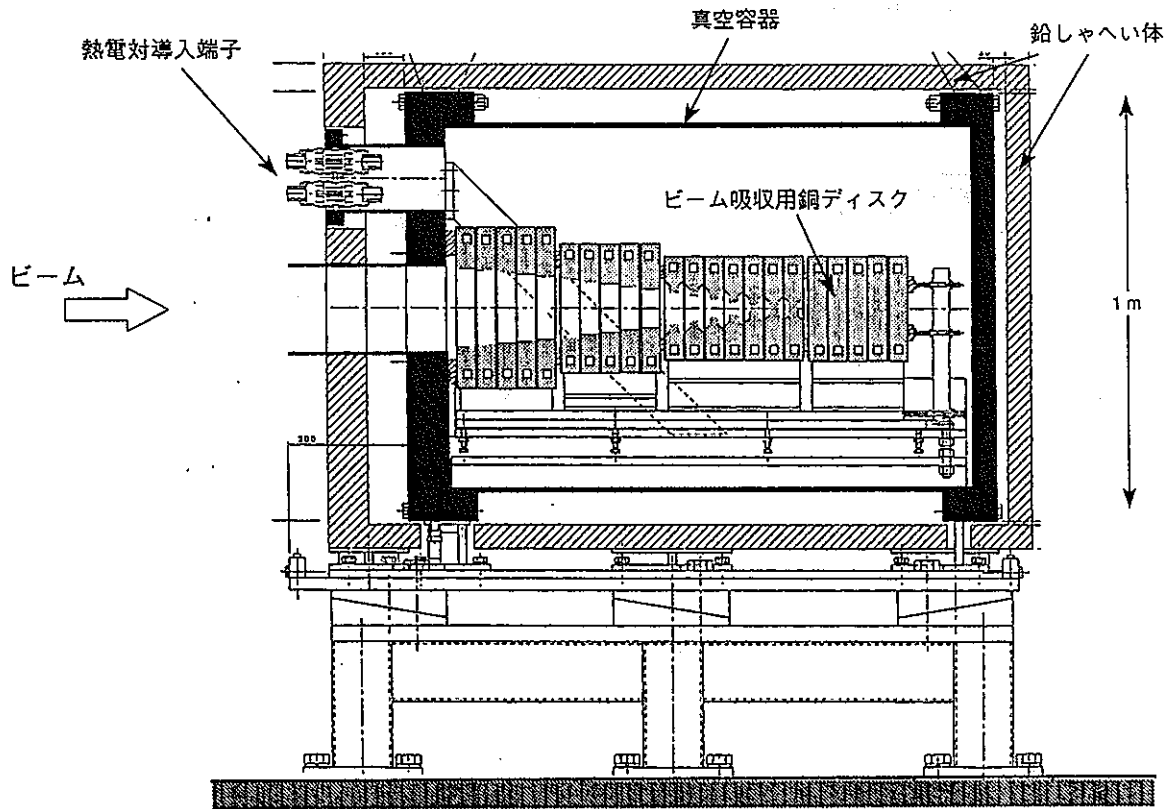


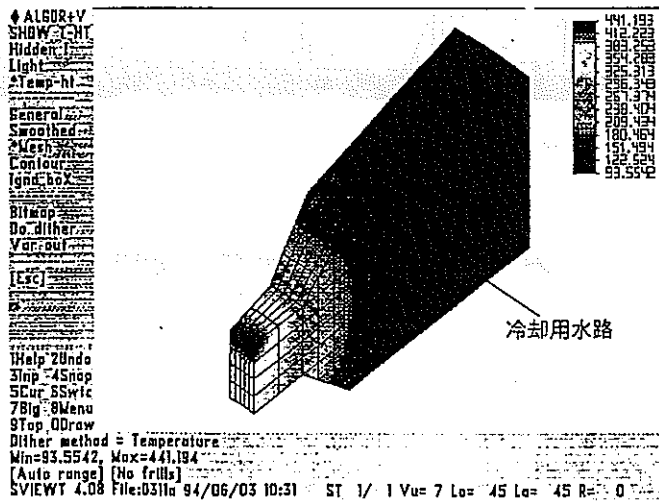
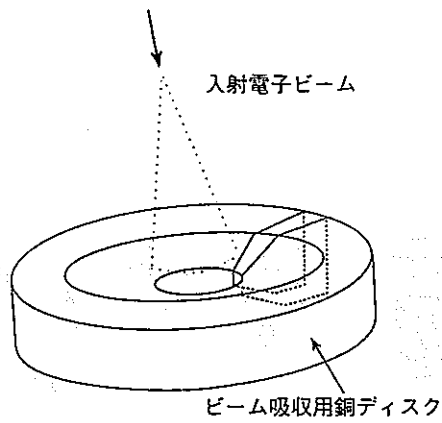
図. 2.245 CASE B 円周方向変位コンタ図



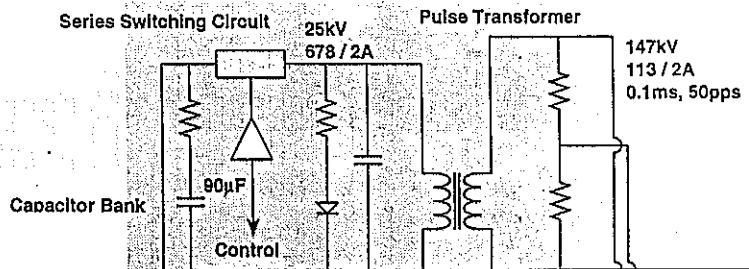
ビームダンプおよびその周辺機器



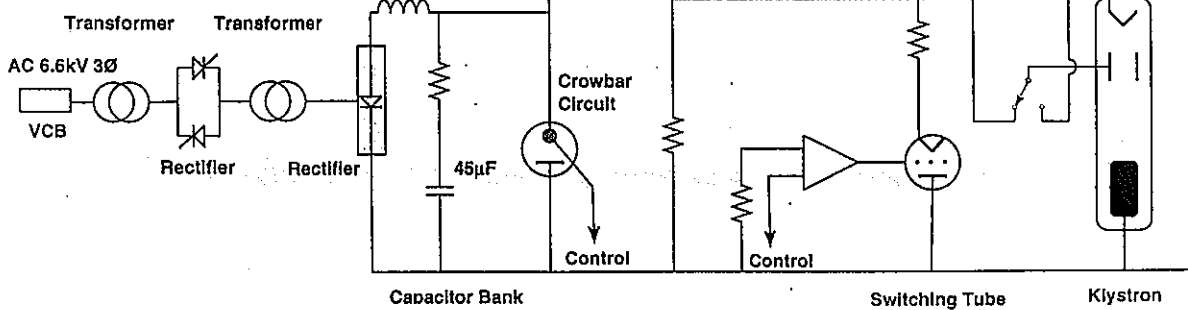
ビームダンプ



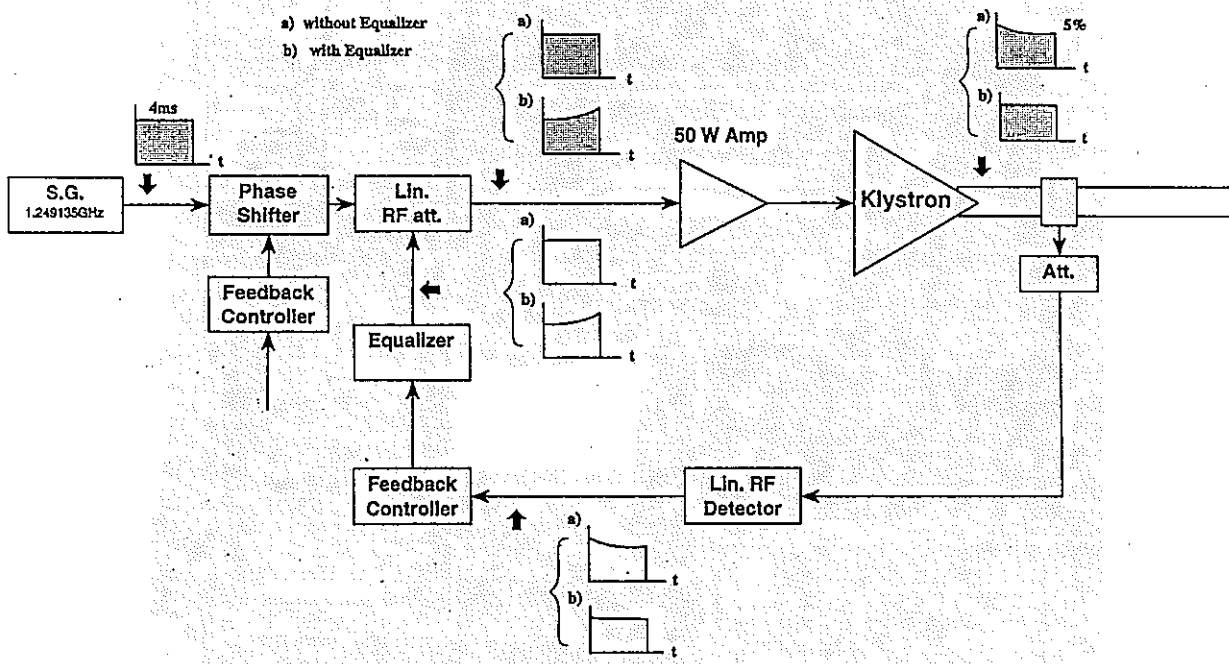
Klystron Modulator
147kV 0.1ms



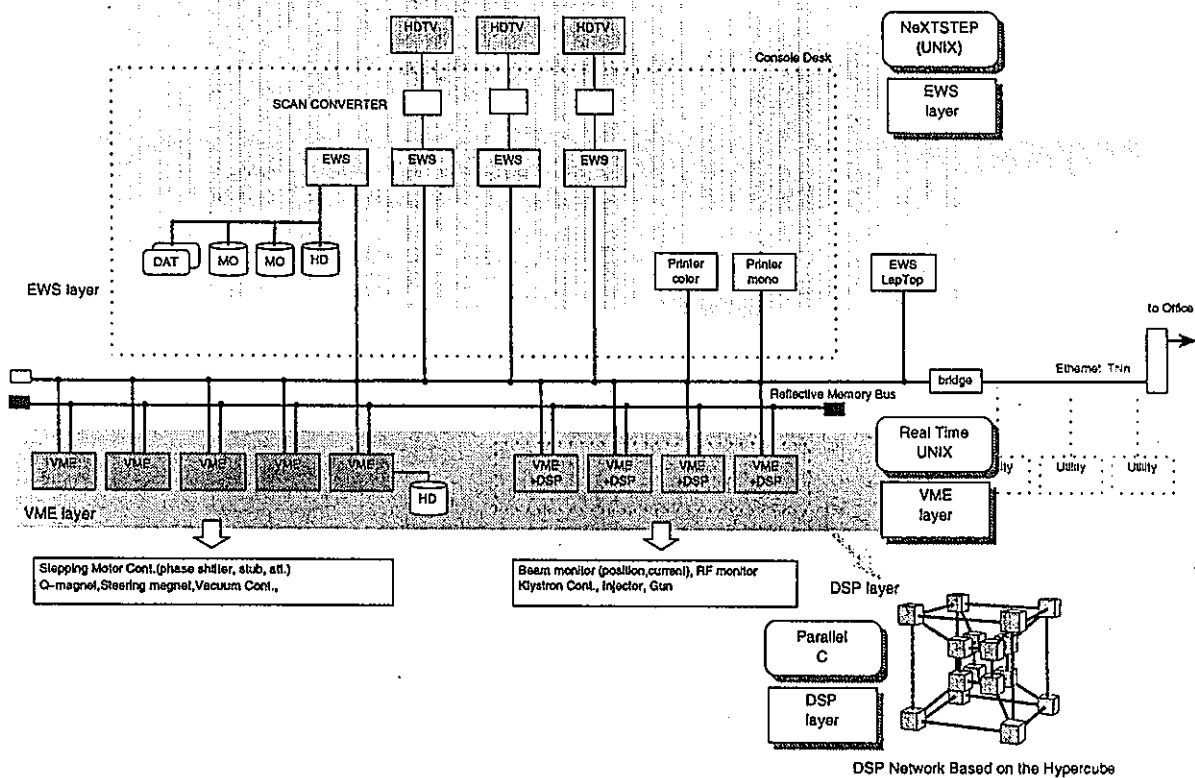
Klystron Modulator
90kV 4ms

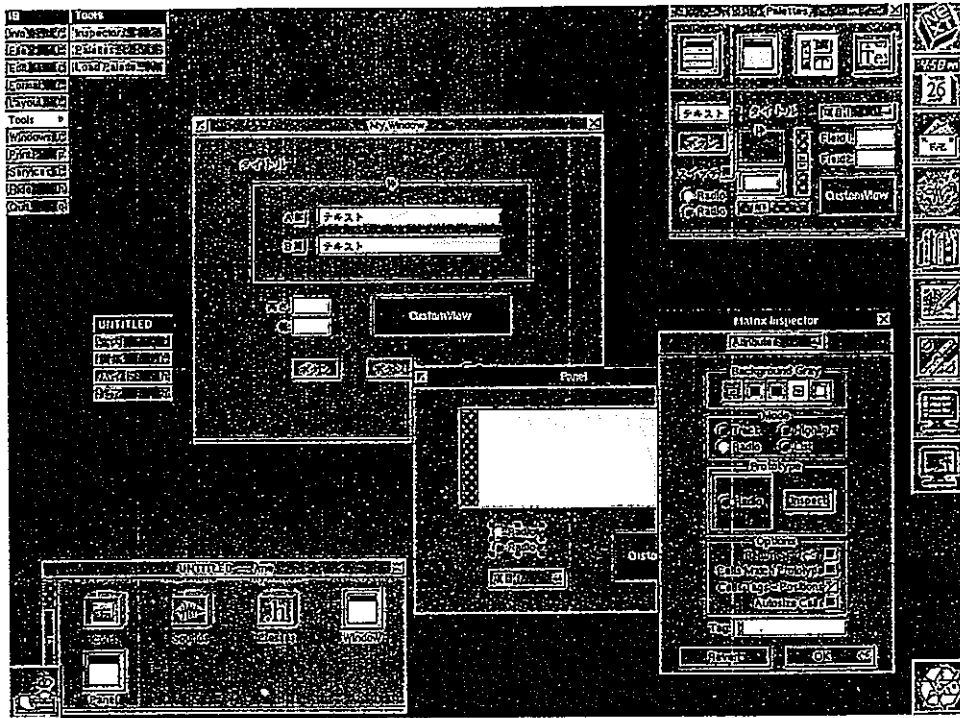


Schematic of a klystron power supply



Block Diagram of Feedback Circuit



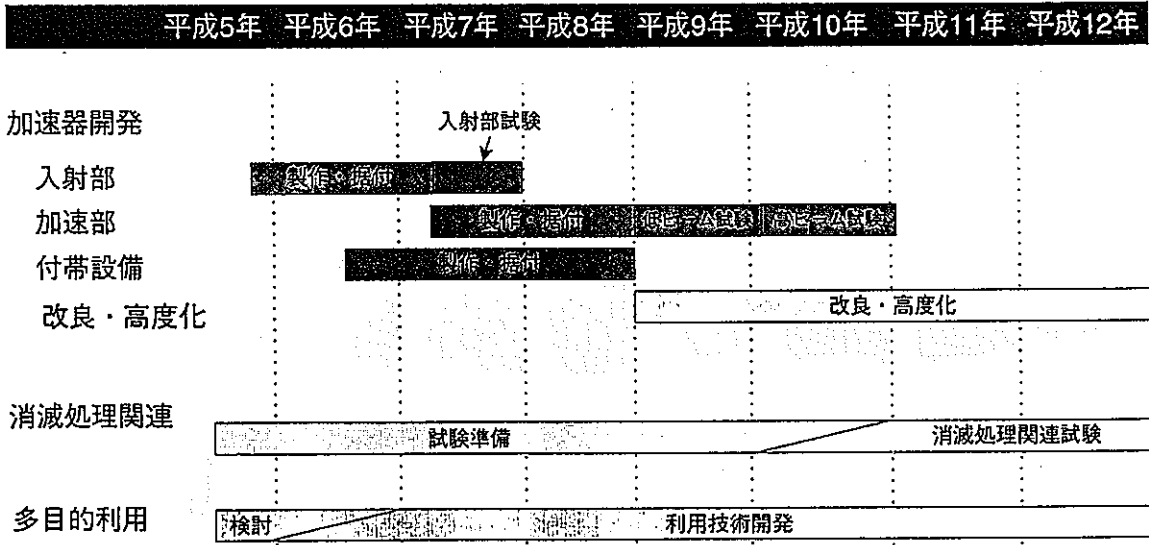


NeXT STEP マルチウィンドウが今後ますます盛んに使われていくが、そのときに必要となるのが、マルチウィンドウに対応する商用ソフトウェアである。その開発は、GUI（グラフィカル・ユーザー・インターフェース）に、対応する部分が付加されるだけ面儀になる。そこで、このGUI部分の作成を簡単にする目的で、さまざまなツールが開発されている。その一例が、NeXT社

が開発したNeXT STEPに含まれている「インターフェース・ビルダー」。これを使うと、応用プログラム用のウィンドウを作って、そこへボタンやスイッチをパレット領域からもってきて張りつければよい。でき上がった画面はソース・プログラムの形でファイルに格納できるから、これは一種の「視覚的プログラミング」といえる。図版提供：キヤノン（株）。

Accelerator Group Frontier Section

加速器技術開発スケジュール



まとめ

- 電子ビームの安定化
ビームの発散(Beam Break Up)、長パルス化
- 運転・制御
電子ビームの安定化達成後、自動化運転等の制御
- 長寿命電子銃の開発
RF電子銃、フォトカソード等の開発
- 大電流ビーム用検出器の開発
ビームプロファイルモニター、エミッタンス測定器等の開発

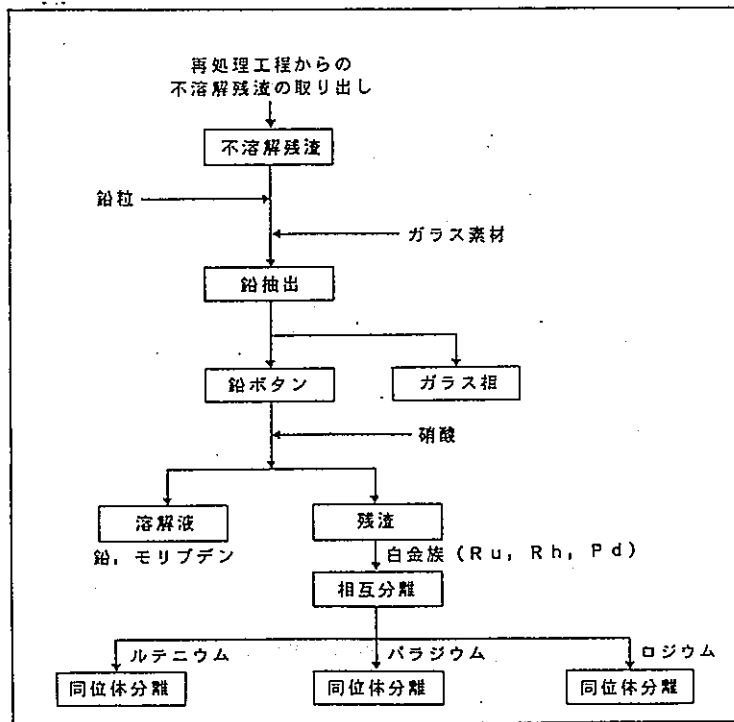
「レーザー同位体分離—パラジウム」

動力炉・核燃料開発事業団
核燃料技術開発部 先端技術開発室

Ru-101 34%	Ru-102 34%	Ru-103 ~700 PPM ~0.1 Y	Ru-104 24%	Ru-106 5% ~1 Y
Rh-102 ~150 PPM ~0.5 Y	Rh-102m ~250 PPM ~3 Y _{1/2}	Rh-103 ~100%		
Pd-104 19%	Pd-105 23%	Pd-106 26%		Pd-108 12%
				Pd-110 3%
Kr-83 11%	Kr-84 30%	Kr-85 8% 10.7 Y	Kr-86 51%	
Sr-88 45%	Sr-90 55% 28 Y			
Cs-133 38%	Cs-134 5% 2 Y	Cs-135 12% ~10 ⁶ Y	Cs-137 45% 30 Y	
Pm-146 ≅ 1% ~2 Y	Pm-147 ~100% 2.6 Y			

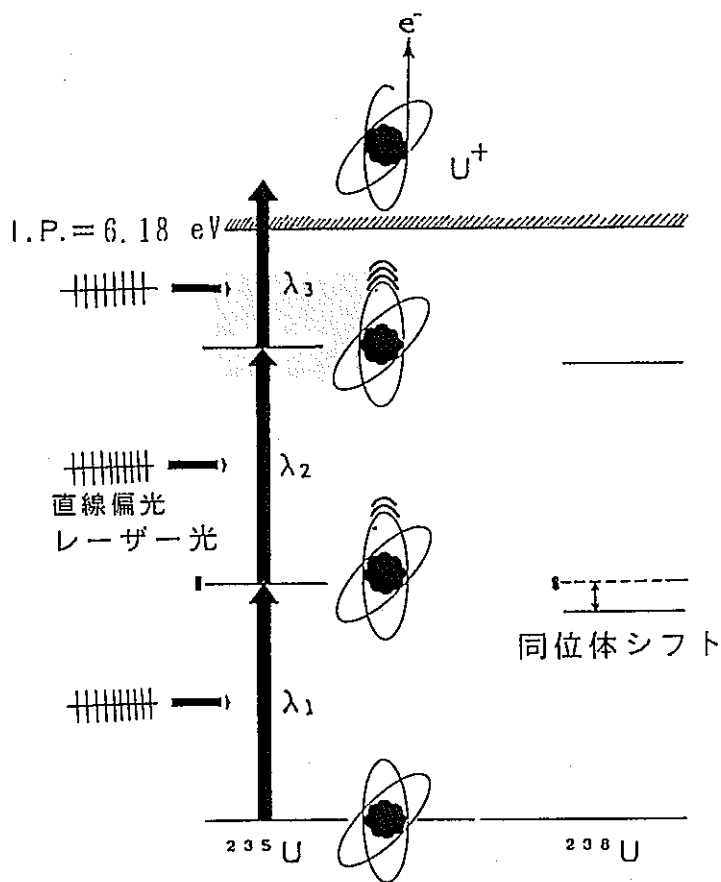
J. W. Dubrin, LLNL

Isotope abundances and half-lives

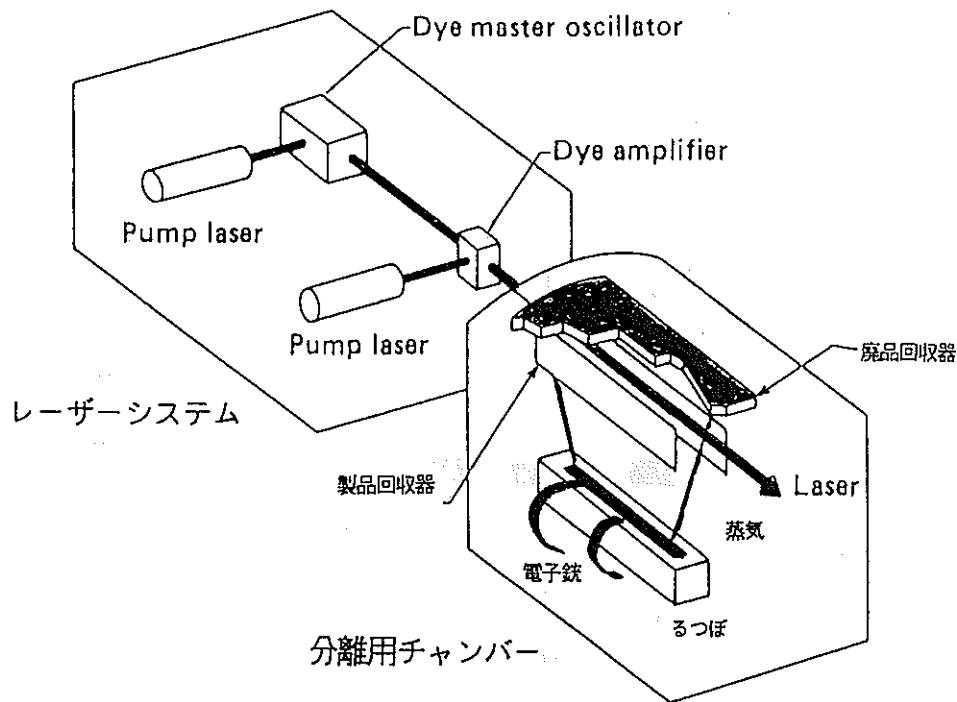


不溶解残渣からの有用核種回収フロー

平成02年02月16日

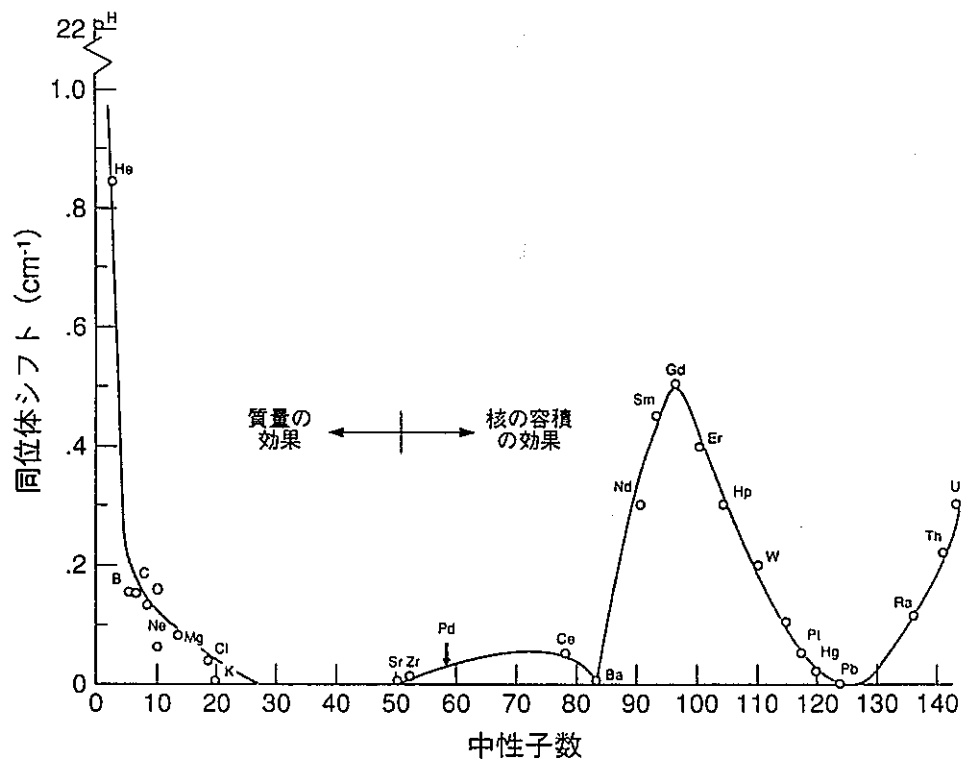


ウランのレーザー同位体分離法の概念図

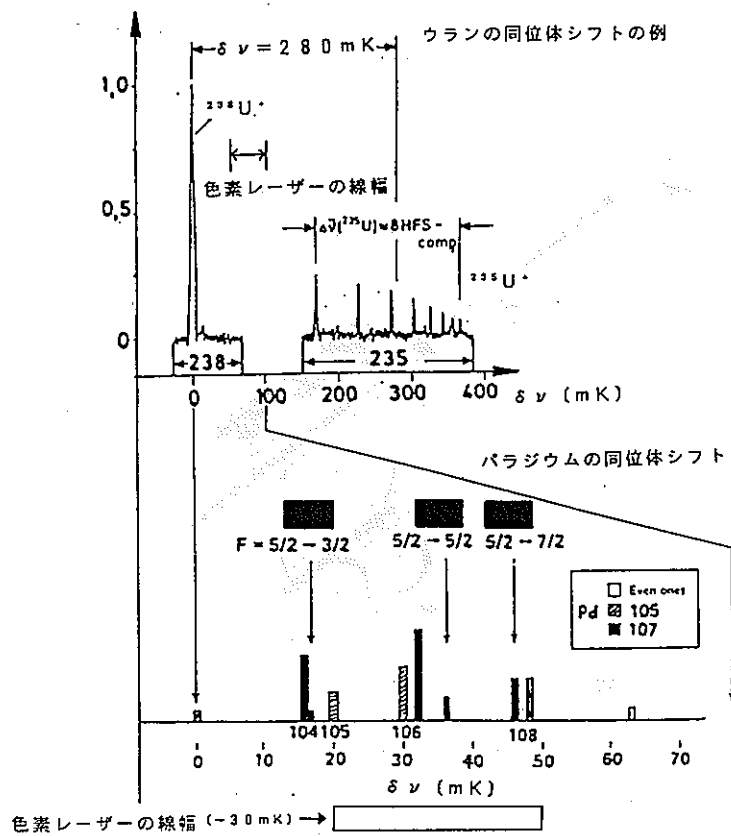


原子を使ったレーザー同位体分離法の概略図

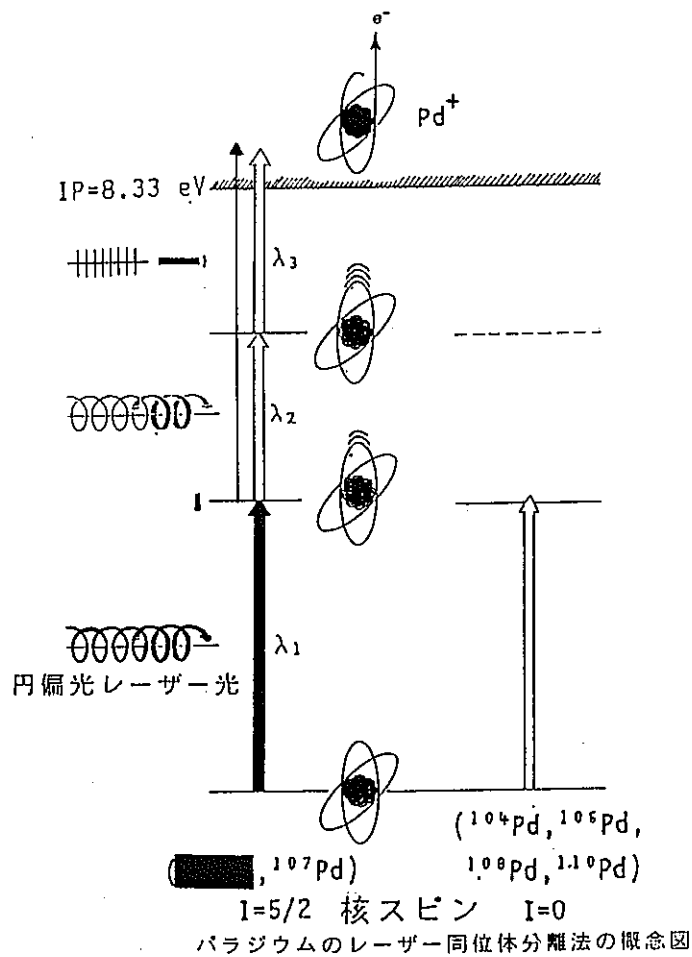
平成4年9月10E

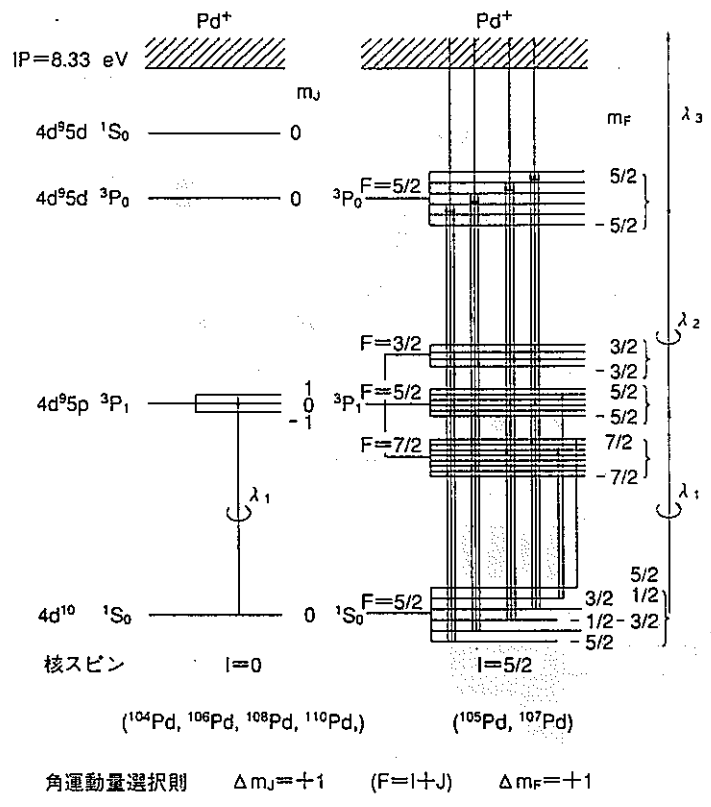


同位体シフトと中性子数の関係 [R.C.Stern et al.]

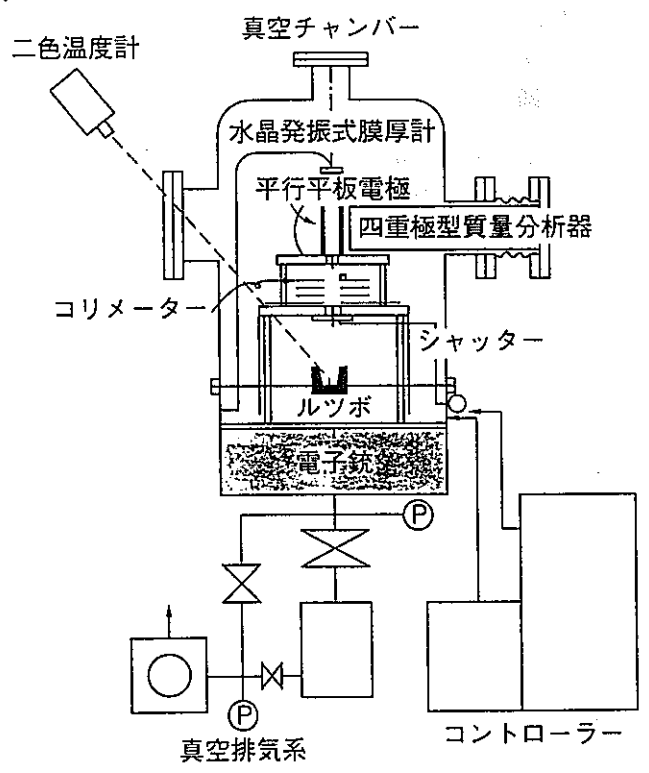


パラジウムの同位体シフト

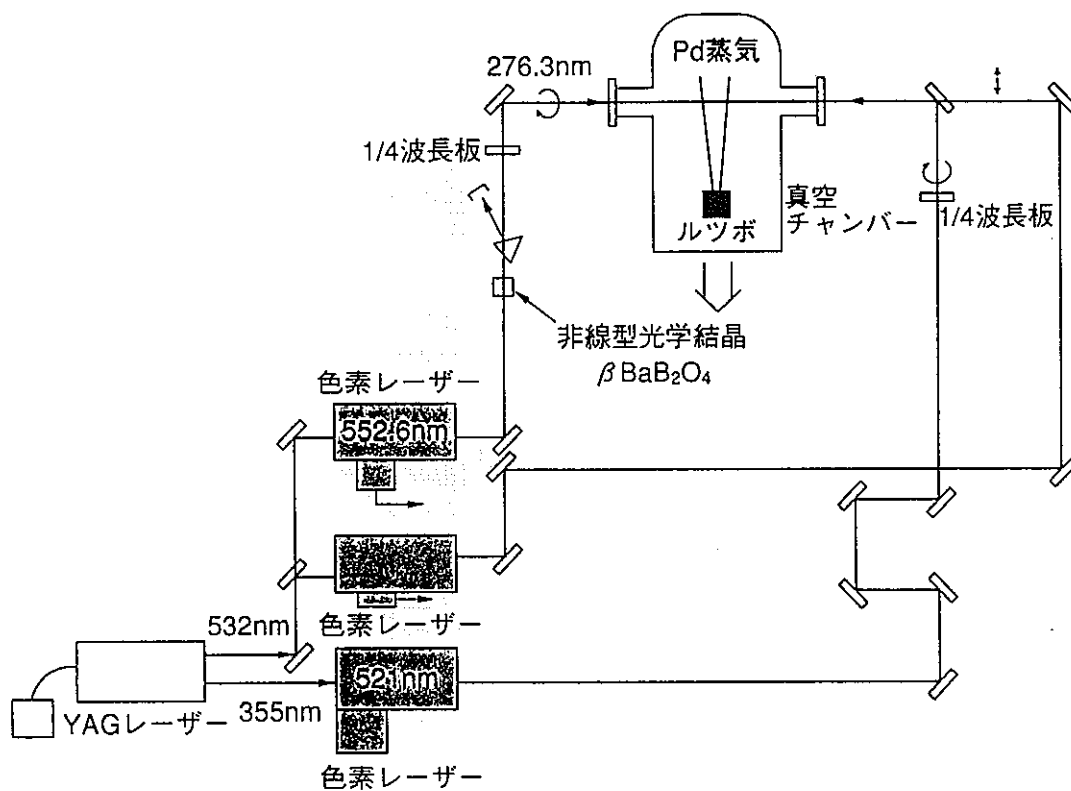




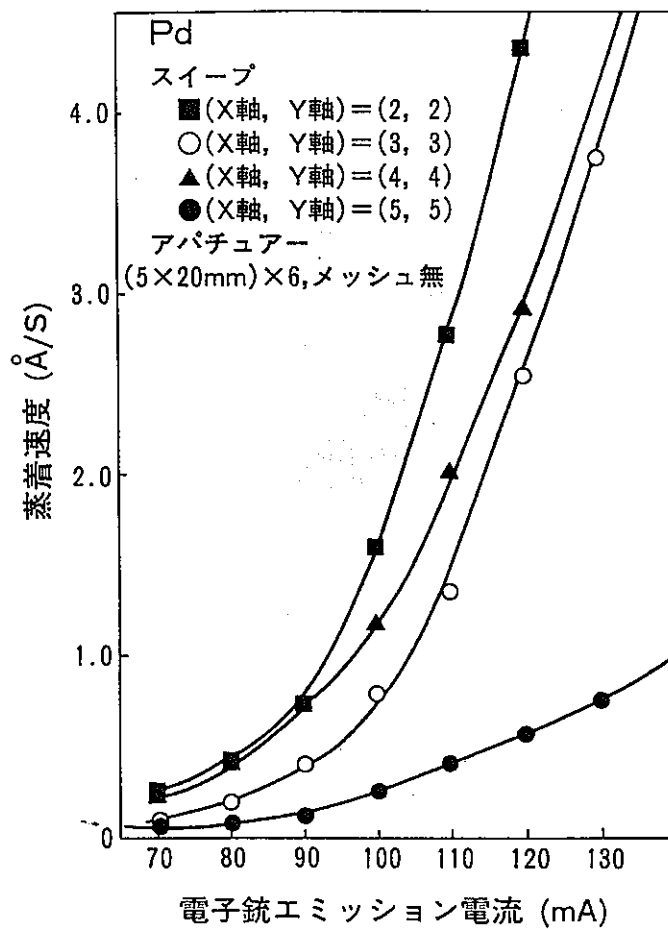
パラジウムのエネルギーレベルダイアグラム

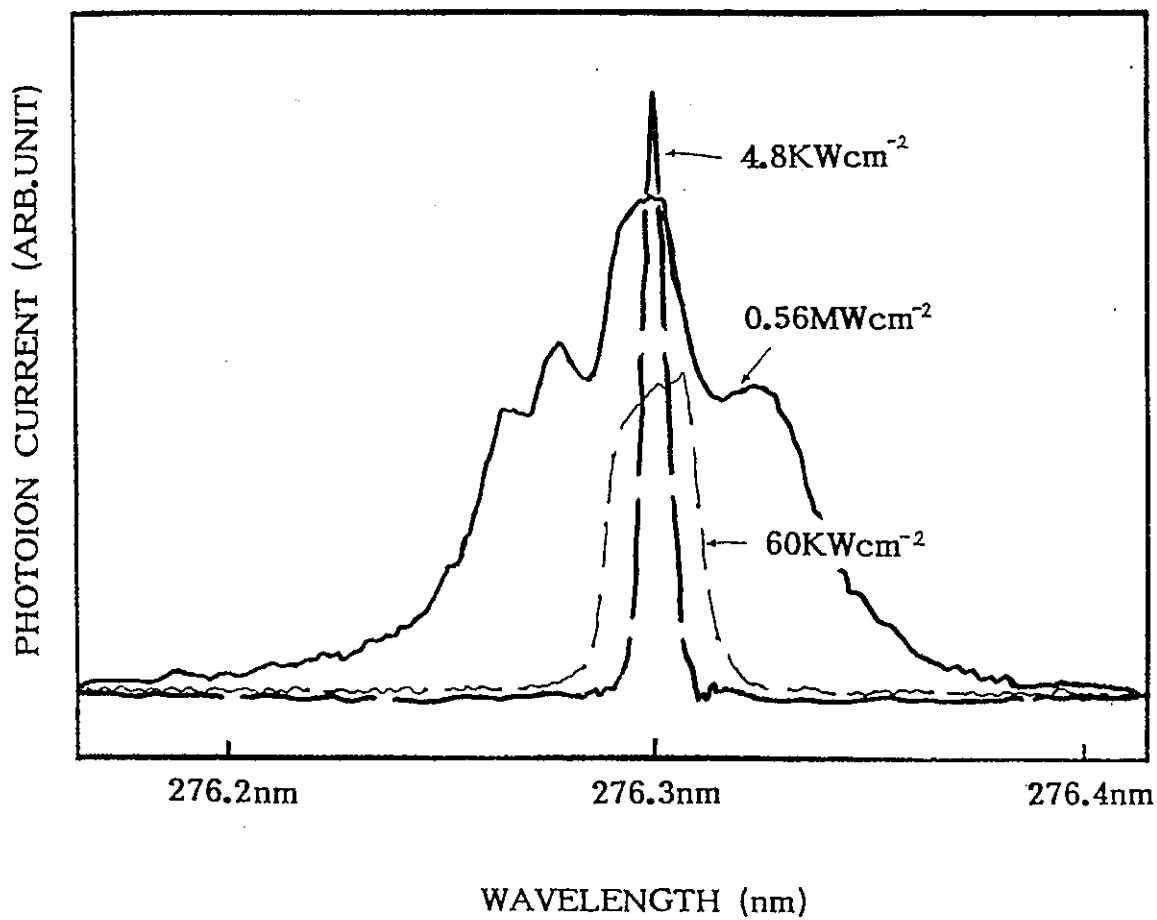
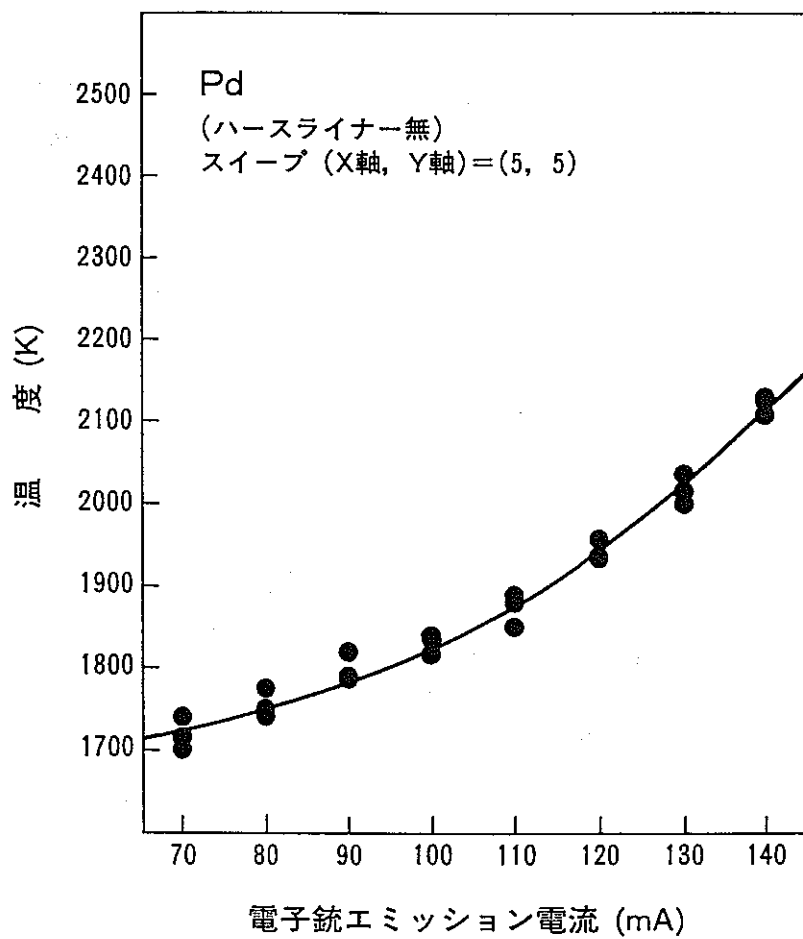


真空チャンバーの概略

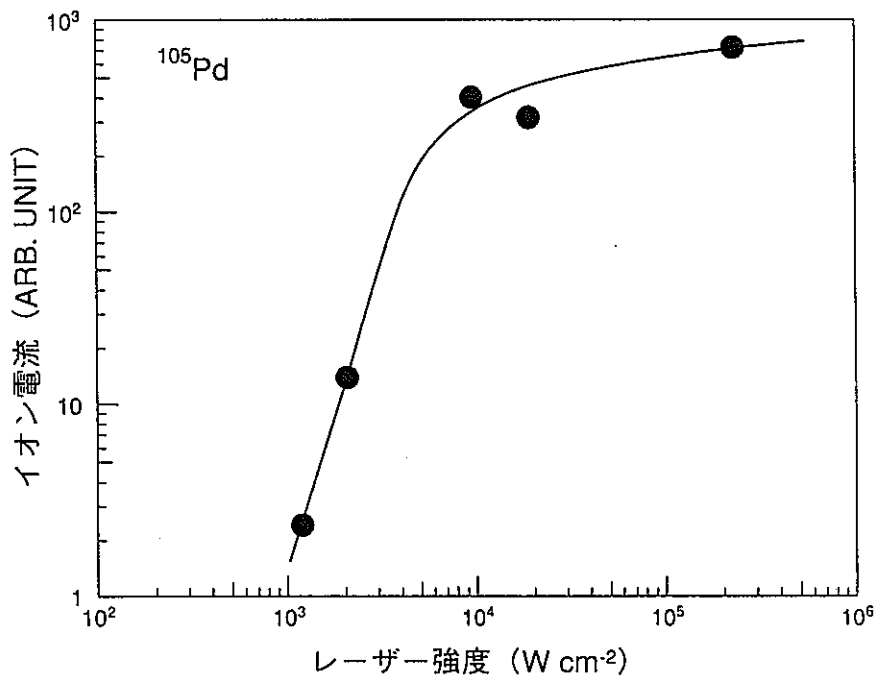
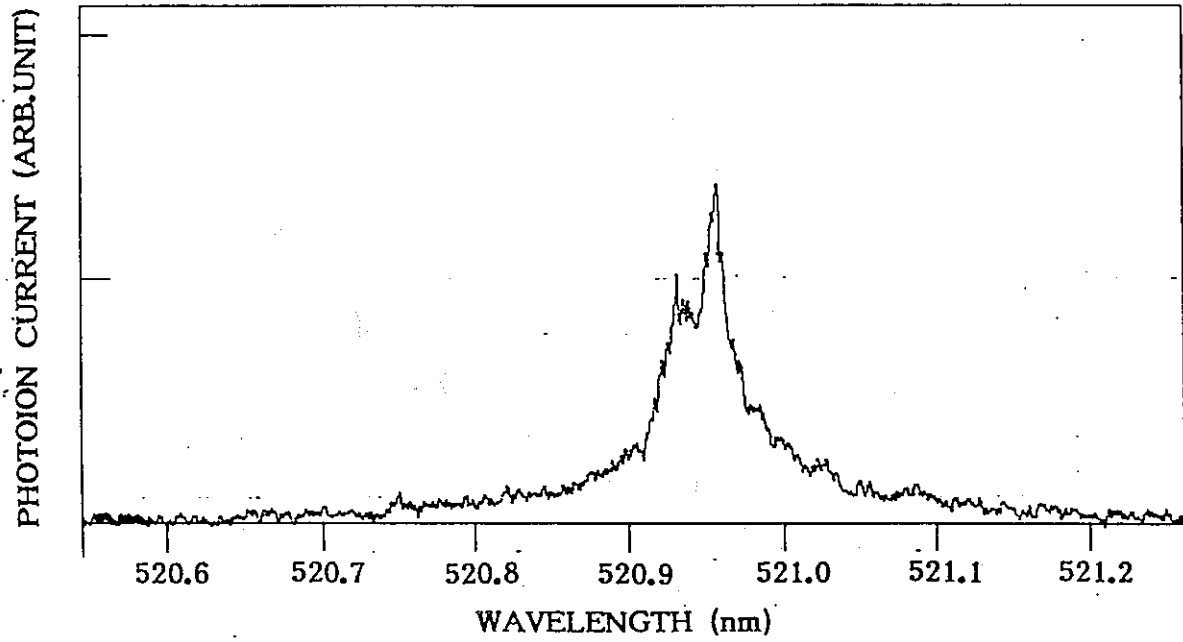


実験装置の概要





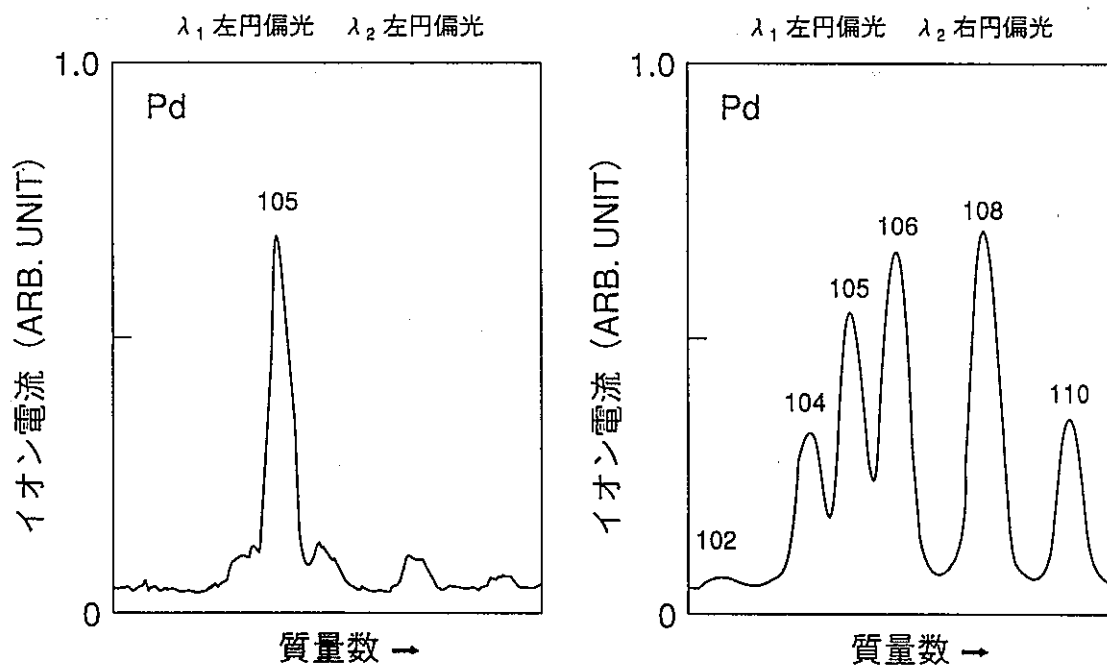
EXCITATION 276.3nm 650Wcm⁻²
IONIZATION 1.3MWcm⁻²



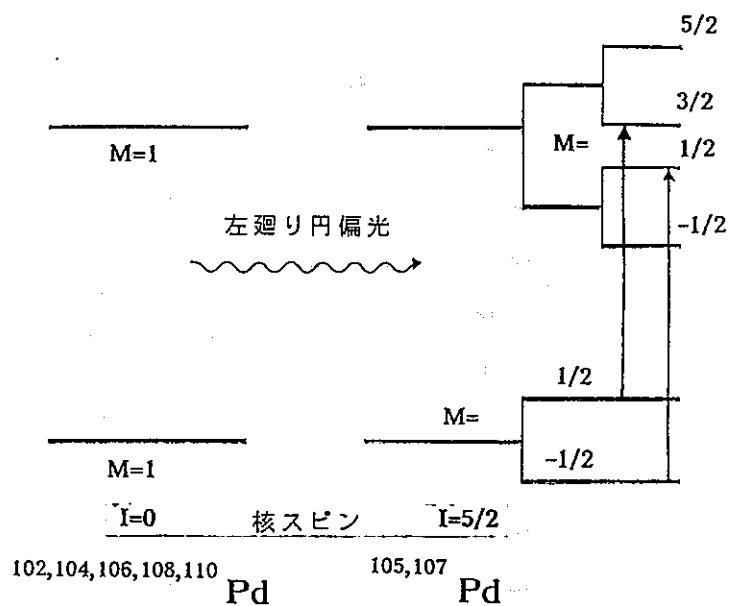
二光子吸収により生成した¹⁰⁵Pdイオン電流のレーザー光強度依存性

		二波長	三波長
λ_1	波長	276.3 nm	276.3 nm
	強度	600 W/cm ²	200 W/cm ²
	偏光	左旋回円偏光	左旋回円偏光
λ_2	波長	521.0 nm	521.0 nm
	強度	3.8×10^5 W/cm ²	2.3×10^5 W/cm ²
	偏光	左旋回円偏光	左旋回円偏光
λ_3	波長	————	552.6 nm
	強度	————	1.3×10^6 W/cm ²
	偏光	————	直線偏光
分離係数		3.0	9.9
ビーム径		3 mm	
繰り返し		10 Hz	
原子数密度		10^{10} 個/cm ³	

同位体分離実験の実験条件



円偏光レーザーによる同位体選択性



応用

Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Yb, C, Si, Ge, Sn, Sm, Pb, Pu

選択則の簡単な説明

まとめ

- ① 試験装置の設計、製作
 - ・ 電子ビームによるパラジウム蒸気の発生
 - ・ 円偏光レーザー光への変換
 - ・ レーザーシステムの構築
- ② パラジウムの光吸収特性の測定
 - ・ 二光子吸収によるイオン化のしきい値
 - ・ 分離試験時の波長選定
- ③ 天然パラジウムを用いたコールド試験で円偏光を利用して ^{105}Pd を選択的に励起した。
- ④ 三波長三段階の光電離スキームによる同位体分離試験において ^{105}Pd を22%から73%に濃縮できた。
- ⑤ ^{107}Pd を分離するホット試験と ^{107}Pd と ^{105}Pd との相互分離の検討

平成6年度フロンティア研究評価説明資料

項目：レーザ溶液化学技術の開発

① アクチニド元素の光化学分離についての
基礎研究 ----- PuとNpの分離及び共抽出の
ための光原子価調整、抽出
試験

② 光励起硝酸による室温での溶解基礎試験
----- UO₂粉末の溶解

H.6年 11月 22日

先端技術開発室

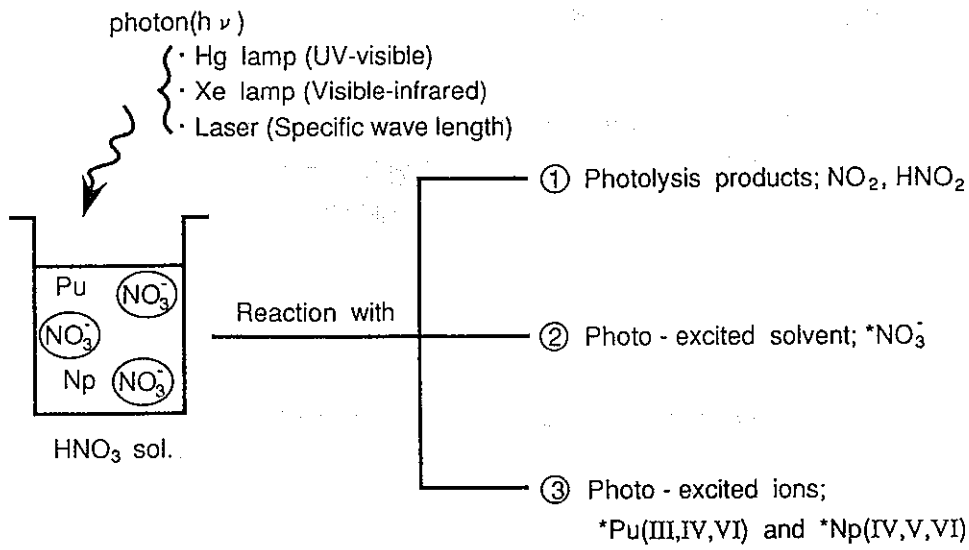
和田幸男

五位淵孝幸

アクチニド元素の光化学分離についての基礎研究(VI)

— PuとNpの分離及び共抽出のための光原子価調整 —

動燃 和田 幸男、森本 恭一
原子力技術 五位淵 孝幸
東工大 富安 博



Concept of Photochemical Reaction

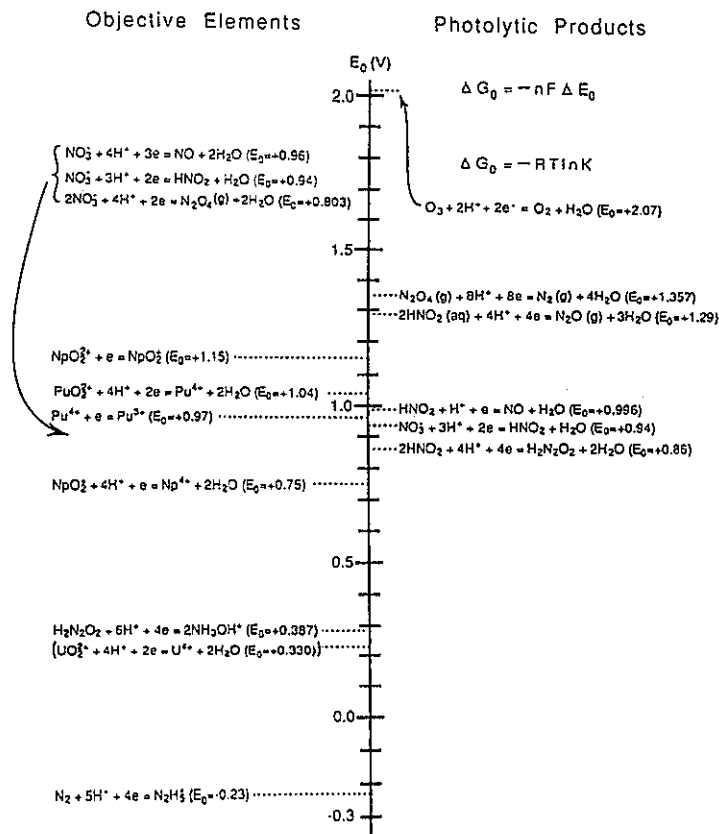


Fig.11 Various standard electrode potentials of U, Pu and Np in nitric acid solution

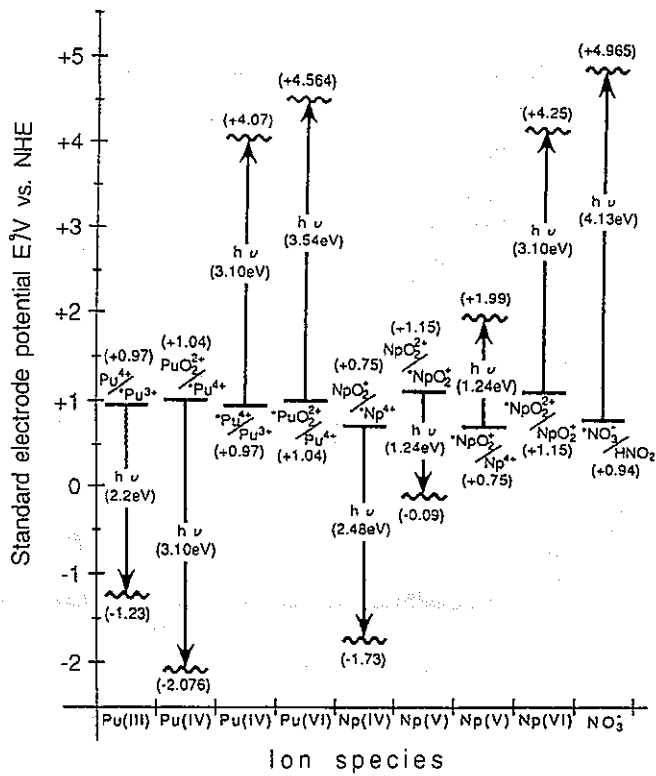
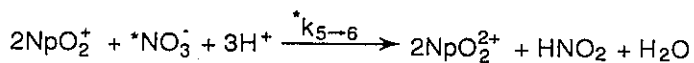
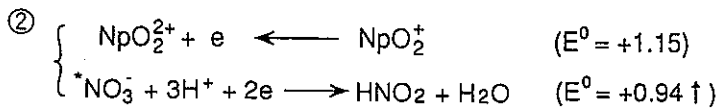
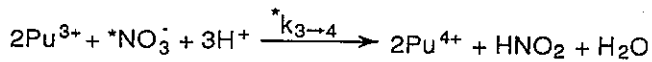
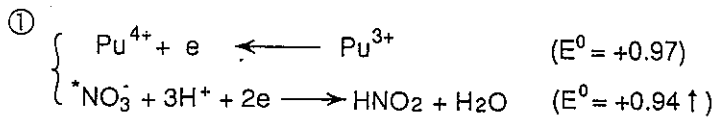
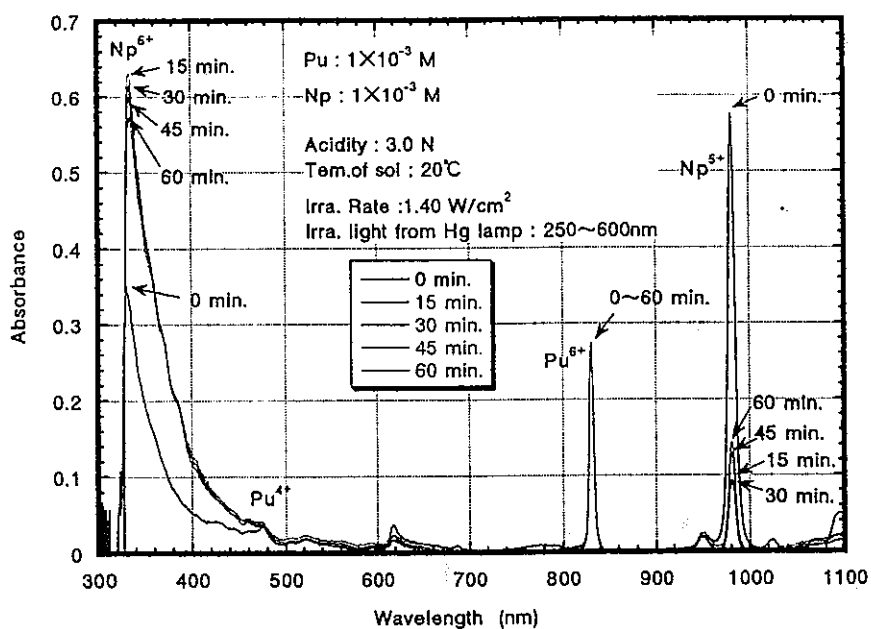


Fig.12 Variation of standard electrode potential by photo-excitation



光励起硝酸, *NO_3^- によるPu, NpのRedox反応



3N硝酸 添加剤なし Pu,Np混合系の光照射試験

I. PuとNpの分離のための光原子価調整のポイント

- ① Pu^{3+} を完全に Pu^{4+} に酸化する。
- ② Np^{5+} の光酸化を防ぐ (Np^{5+} に完全調整)
- ③ 光分解生成物の亜硝酸をなくす。



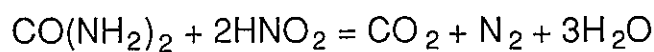
- ① ヒドラジン (HDZ, 亜硝酸分解剤)
 - ② ヒドロキシルアミン (HAN, 還元剤)
- } の添加

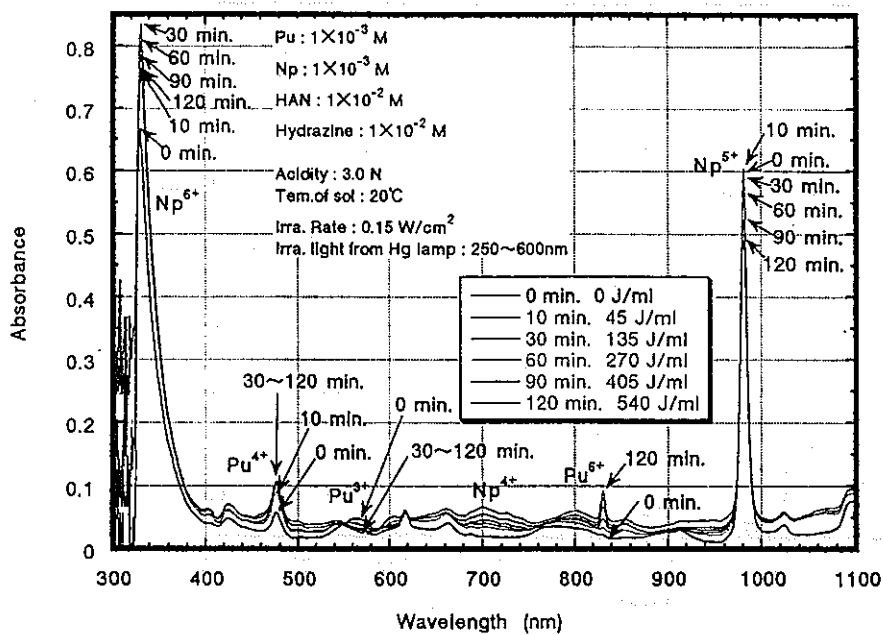
II. PuとNpの共抽出のための光原子価調整のポイント

- ① Np^{5+} を完全に Np^{6+} に酸化する。 → 亜硝酸の分解
- ② 還元性のない分解剤

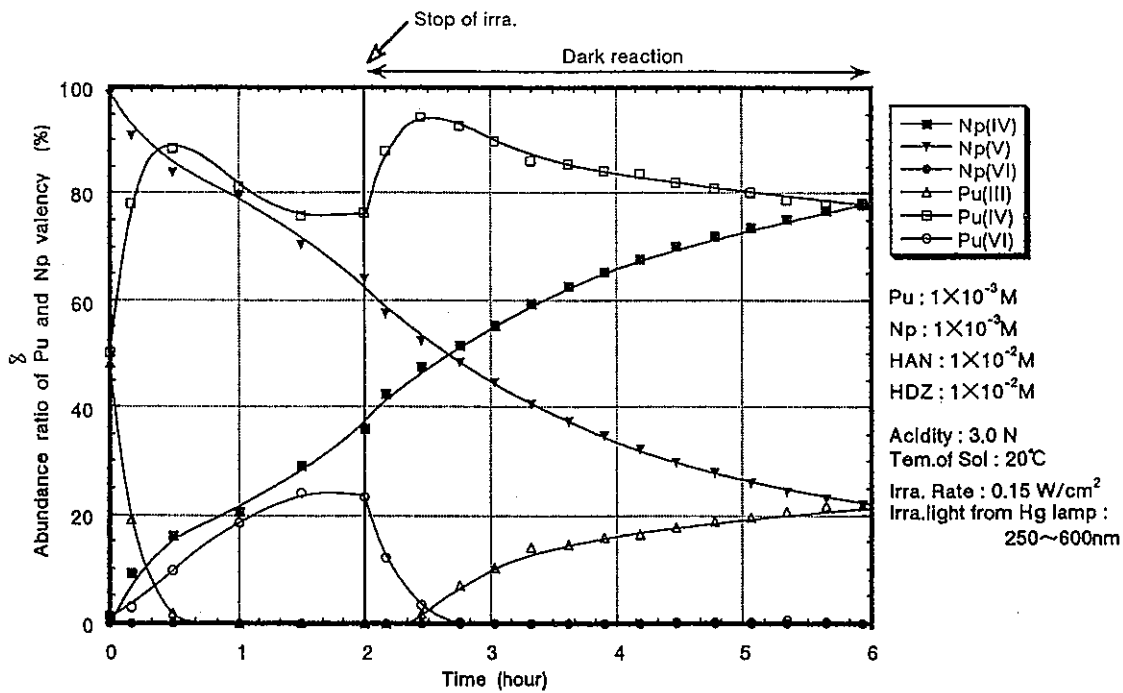


尿素の添加

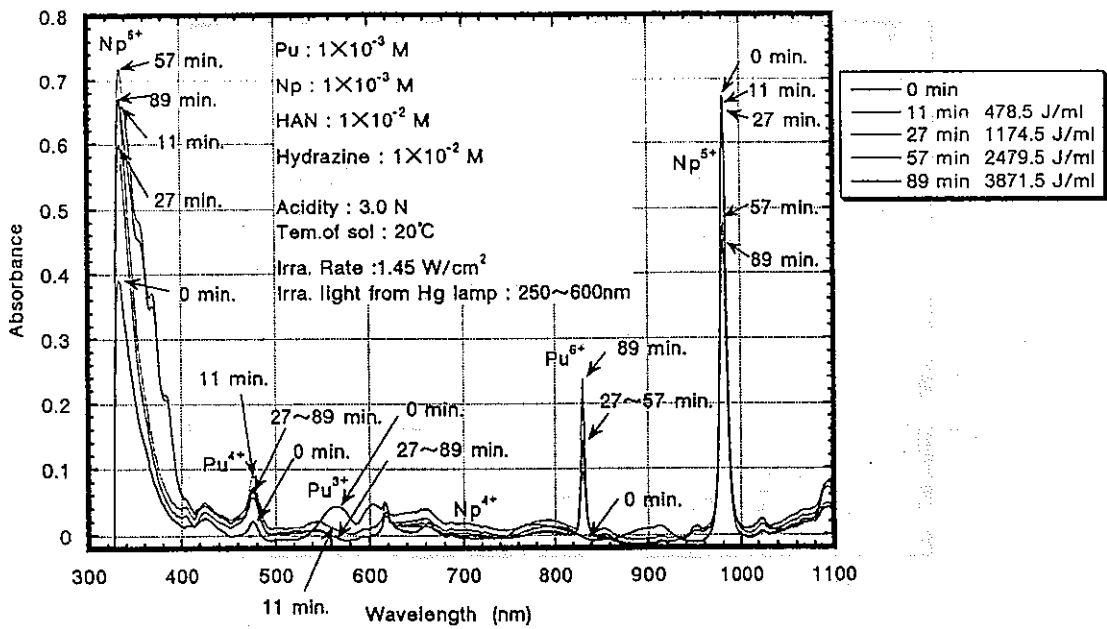




Absorption spectra of photochemical reaction of Pu, Np mixture 3N HNO₃ solution containing HAN and HDZ



Stability of valences of Pu and Np 3N HNO₃ solution containing HAN and HDZ after stopping light irradiation



Absorption spectra of photochemical reaction of Pu, Np mixture
3N HNO₃ solution containing HAN and HDZ

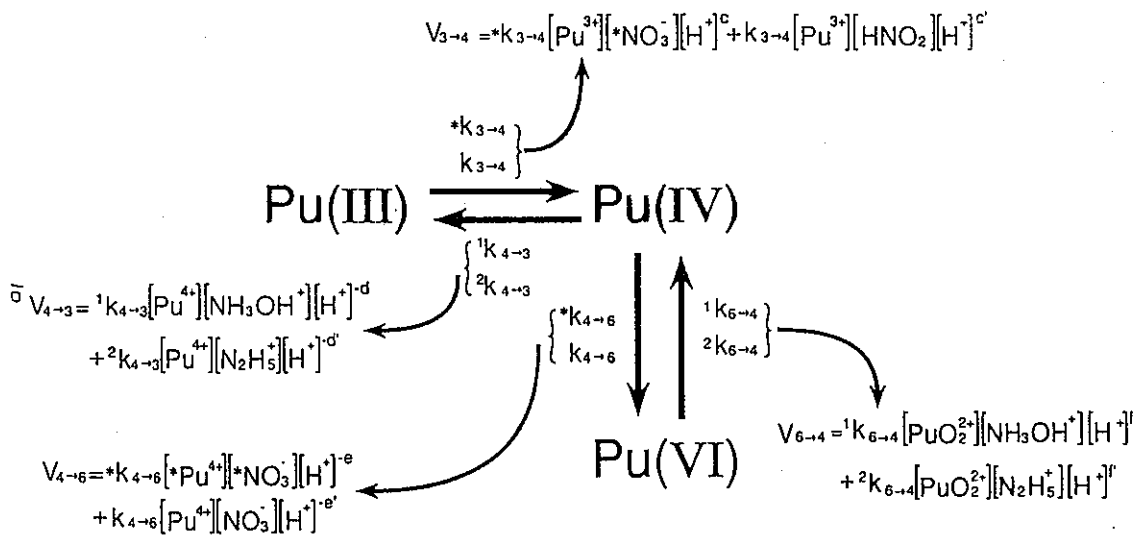


Photo-redox reaction rates of Pu in nitric acid solution

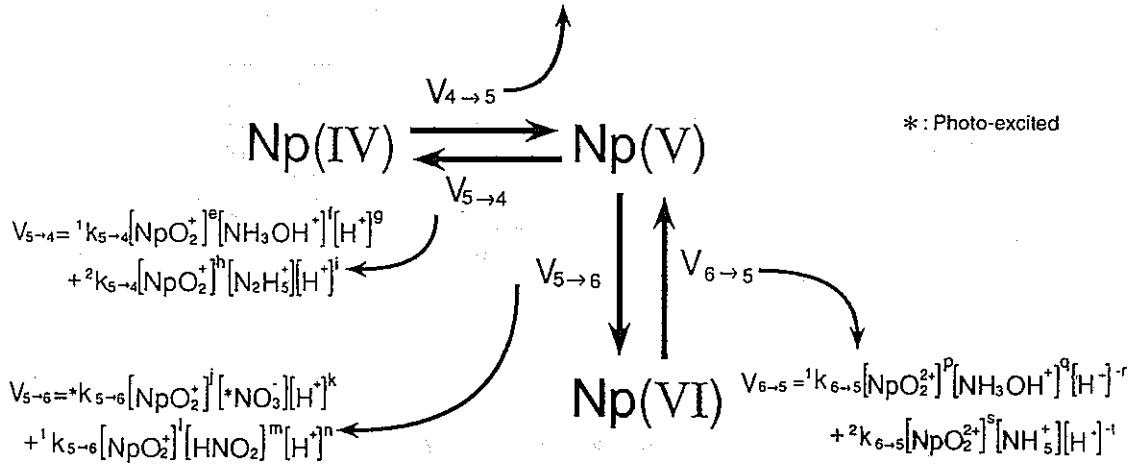
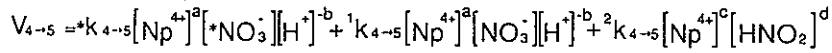
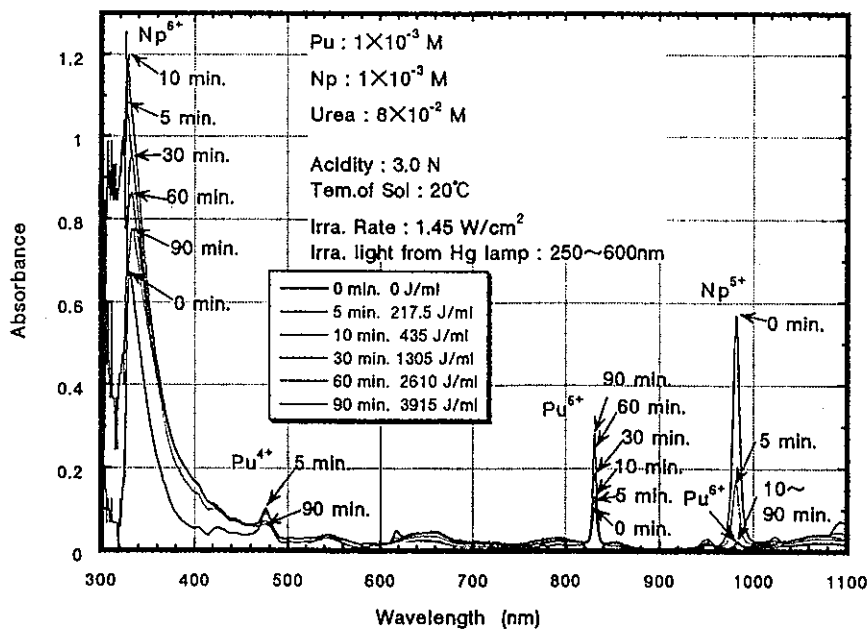
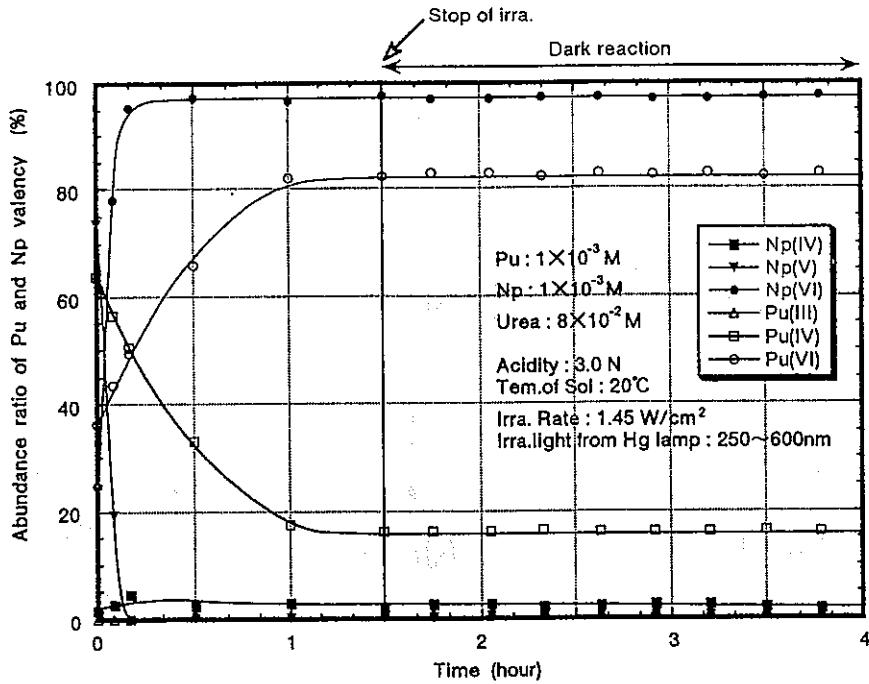


Photo-redox reaction rates of Np in nitric acid solution



Absorption spectra of photochemical reaction of Pu, Np mixture
3N HNO₃ solution containing urea



Stability of valences of Pu and Np 3N HNO₃ solution containing urea after stopping light irradiation

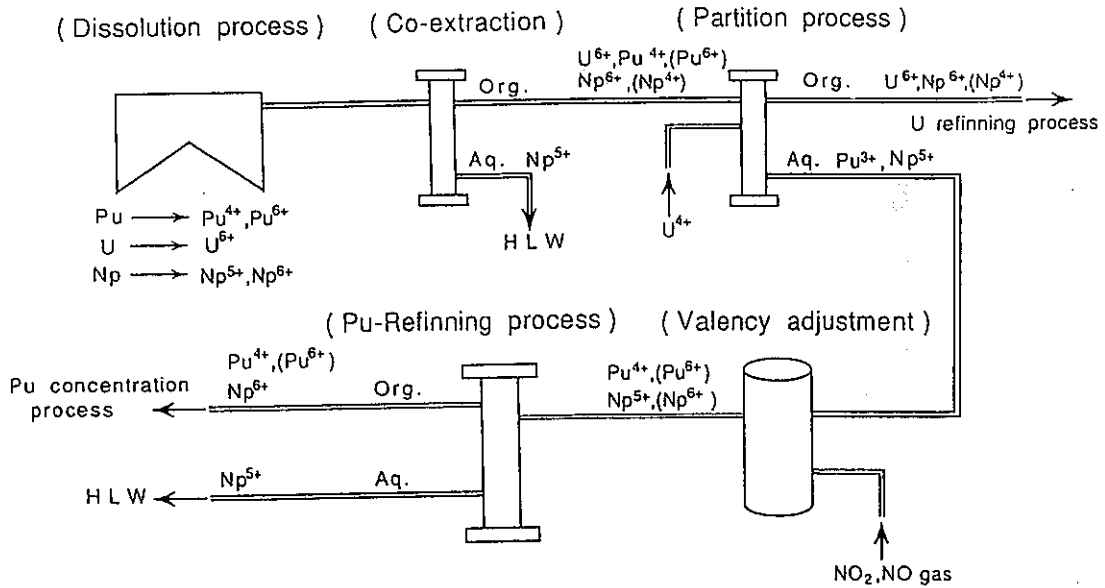
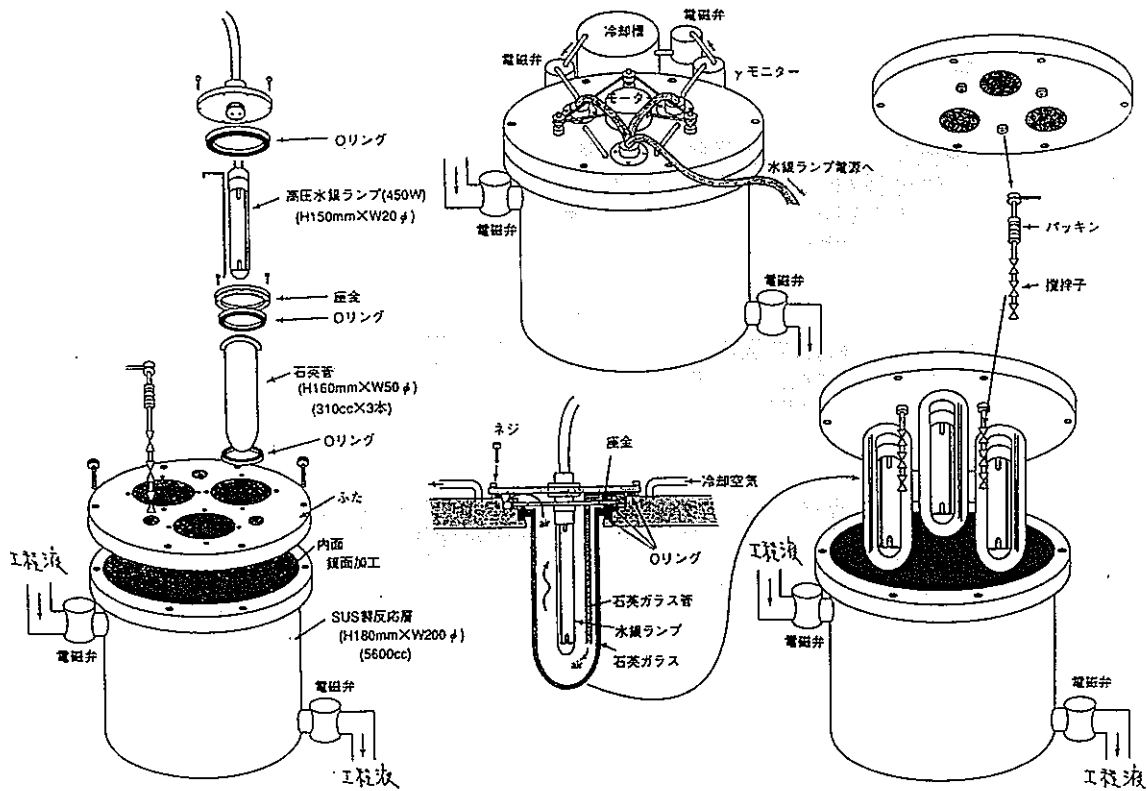


Fig.6 Valency conditions of U, Pu and Np in the processes of the reprocessing plant



Pu, Npの光酸化反応の効率

	照射条件	量子効率*	平均光酸化反応速度
$\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$	$\text{Pu, Np} : 1 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ $\text{HAN+HDZ} : 1 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ $\text{HNO}_3 : 3\text{N}$ $\text{Irra. Rate} : 0.15 \text{ W/cm}^2$	0.56%	$2.7 \times 10^{-8} \text{ mol/min}$
$\text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2^{2+}$	$\text{Pu, Np} : 1 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ $\text{Urea} : 8 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ $\text{HNO}_3 : 3\text{N}$ $\text{Irra. Rate} : 1.45 \text{ W/cm}^2$	0.44%	$2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$

$$* \text{量子効率} = \frac{\text{(2ml中のPu}^{3+}\text{又はNp}^{5+}\text{の光酸化モル数)}}{\text{(硝酸を光励起する光(350nm以下で平均波長300nm)の photonモル数)}}$$

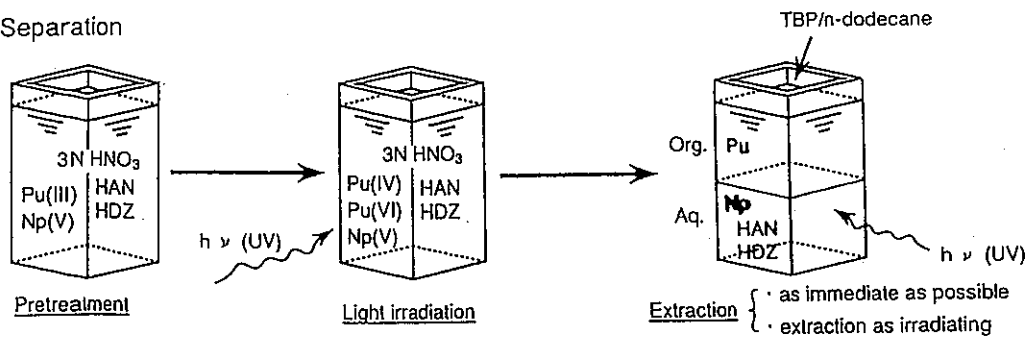


- 500Wの水銀ランプ3本を備えた容量5ℓの光反応装置で20分照射を2回/hr処理により10ℓの $1 \times 10^{-3} \text{ mol Pu+Np/l}$ の光原子価調整できる。
- この装置が10台並列処理することにより、実工程に近い能力のを100ℓ/hrの処理が可能となる。

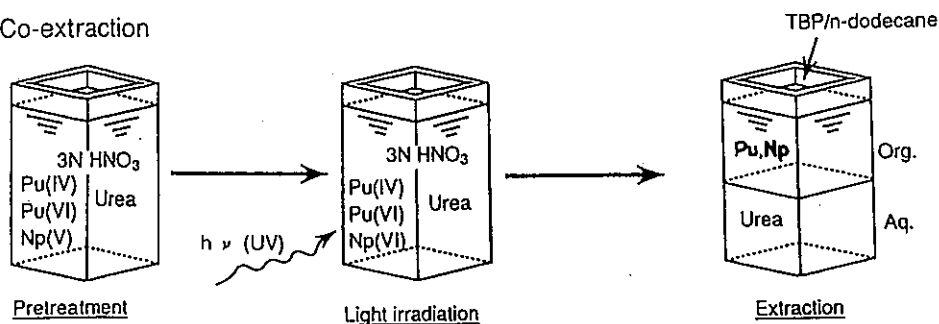
結論

- 還元剤のHANと亜硝酸分解剤のHDZを含むPuとNpの混合硝酸に水銀ランプ光を照射することにより、PuとNpをTBP/n-dodecane抽出分離に必要な条件、Pu(IV)とNp(V)に調整できた。
- 亜硝酸分解剤の尿素を含む系では同様光照射により、PuとNpの共抽出に必要な原子価状態 (Pu(IV)+Pu(VI)+Np(VI))に調整できた。
- これらの光酸化に係わる量子効率約0.4~0.6%であり、水銀ランプ1Wあたりの平均光酸化反応速度はPu³⁺もNp⁵⁺もほぼ等しく $1.8\sim 1.4\times 10^{-7}$ mol/minであった。

I. Separation



II. Co-extraction



Concept of photochemical process

H6-Light02

Pu,Npの相互分離試験

Pu : 1.0E-03 M 2.0N-硝酸
 Np : 1.0E-03 M 20℃
 HAN : 1.0E-02 M 0.15W
 HDZ : 1.0E-02 M

表 Pu-Np混合溶液中のPuの照射同時溶媒抽出結果

Abu.Ratio(%)		Time	照射同時溶媒抽出			
			0 min.	15 min.	30 min.	50 min.
Aq.	Pu(III)		70.43	3.44	1.47	0.37
	Pu(IV)		6.10	8.12	4.68	2.98
	Pu(VI)		0.00	4.77	7.72	9.60
Org.	Pu(III)		0.00	0.00	0.00	0.00
	Pu(IV)		23.47	71.50	45.76	26.88
	Pu(VI)		0.00	12.16	40.37	60.16
Org.			23.47	83.67	86.13	87.05
Aq.			76.53	16.33	13.87	12.95
Org./Aq.			0.31	5.12	6.21	6.72

表 Pu-Np混合溶液中のNpの照射同時溶媒抽出結果

Abu.Ratio(%)		Time	照射同時溶媒抽出			
			0 min.	15 min.	30 min.	50 min.
Aq.	Np(IV)		0.00	0.00	0.00	0.00
	Np(V)		96.27	93.34	94.81	96.08
	Np(VI)		0.00	0.00	0.00	0.00
Org.	Np(IV)		0.00	6.61	4.47	0.00
	Np(V)		0.00	0.05	0.04	0.07
	Np(VI)		3.73	0.00	0.67	3.84
Org.			3.73	6.66	5.19	3.92
Aq.			96.27	93.34	94.81	96.08
Org./Aq.			0.04	0.07	0.05	0.04

H6-Light03

Pu,Npの共抽出試験

Pu : 1.0E-03 M 3.0N-硝酸
 Np : 1.0E-03 M 20℃
 Urea : 1.0E-02 M 1.47W

表 Pu-Np混合溶液中のPuの光原子価調整後の溶媒抽出結果

Abu.Ratio(%)		Time	光原子価調整				溶媒抽出	
			0 min.	10 min.	15 min.	20 min.	10 min.	20 min.
Aq.	Pu(III)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Pu(IV)		82.33	65.31	58.87	53.20	3.51	3.56
	Pu(VI)		17.67	34.69	41.13	46.80	7.96	8.09
Org.	Pu(III)						0.00	0.00
	Pu(IV)						36.06	36.84
	Pu(VI)						52.47	51.51
Org.							88.53	88.35
Aq.							11.47	11.65
Org./Aq.							7.72	7.58

表 Pu-Np混合溶液中のNpの光原子価調整後の溶媒抽出結果

Abu.Ratio(%)		Time	光原子価調整				溶媒抽出	
			0 min.	10 min.	15 min.	20 min.	10 min.	20 min.
Aq.	Np(IV)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Np(V)		88.97	5.27	0.25	0.00	5.74	5.74
	Np(VI)		11.03	94.73	99.75	100.00	0.00	0.00
Org.	Np(IV)						0.00	0.00
	Np(V)						0.00	0.00
	Np(VI)						94.26	94.26
Org.							94.26	94.26
Aq.							5.74	5.74
Org./Aq.							16.43	16.43

Pu,Npの共抽出試験

Pu : 1.0E-03 M 3.0N-硝酸
 Np : 1.0E-03 M 20℃
 Urea : 8.0E-02 M 1.43W

表 Pu-Np混合溶液中のPuの照射同時溶媒抽出結果

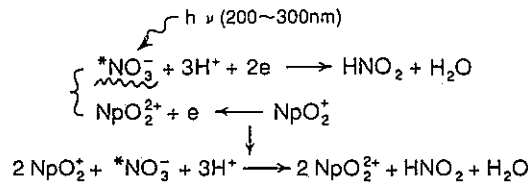
Abu.Ratio(%)	Time	照射抽出前	光原子価調整同時溶媒抽出			
			0 min.	15 min.	30 min.	50 min.
Aq.	Pu(III)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Pu(IV)	83.01	4.16	1.69	0.90	0.23
	Pu(VI)	16.99	4.08	9.10	9.67	9.98
Org.	Pu(III)		0.00	0.00	0.00	0.00
	Pu(IV)		78.36	32.96	17.13	10.72
	Pu(VI)		13.40	56.24	72.30	79.07
	Org.		91.76	89.21	89.43	89.79
	Aq.		8.24	10.79	10.57	10.21
	Org./Aq.		11.13	8.27	8.46	8.79

表 Pu-Np混合溶液中のNpの照射同時溶媒抽出結果

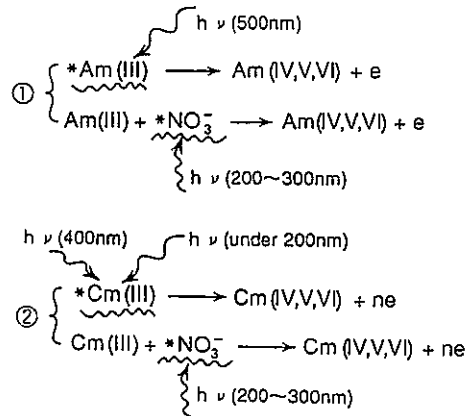
Abu.Ratio(%)	Time	照射抽出前	光原子価調整同時溶媒抽出			
			0 min.	15 min.	30 min.	50 min.
Aq.	Np(IV)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Np(V)	87.58	86.19	91.90	93.92	94.56
	Np(VI)	12.42	0.00	0.00	0.00	0.00
Org.	Np(IV)		0.00	0.00	0.00	0.00
	Np(V)		0.00	0.00	0.00	0.00
	Np(VI)		13.81	8.10	6.08	5.44
	Org.		13.81	8.10	6.08	5.44
	Aq.		86.19	91.90	93.92	94.56
	Org./Aq.		0.16	0.09	0.06	0.06

Photochemical Reaction Formura for Nitric Acid Solution

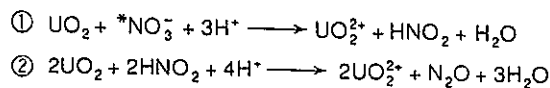
1. Oxidation of Np(V)



2. Oxidation of Am(III) and Cm(III)



3. Dissolution of UO₂



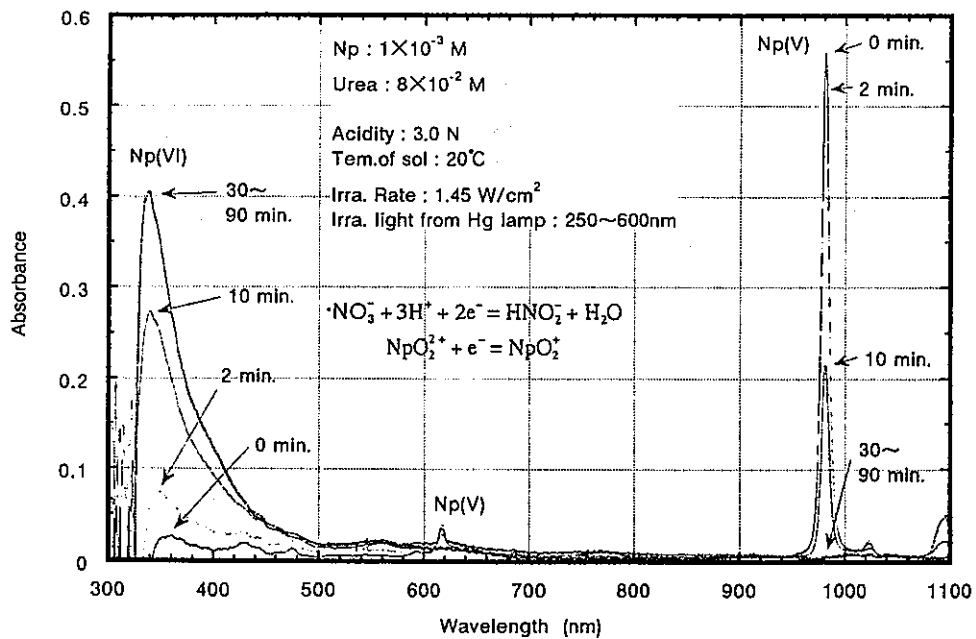
光励起硝酸による室温での溶解基礎試験 (I)

UO₂粉末の溶解

動力炉核燃料開発事業団

原子力技術
東京工業大学

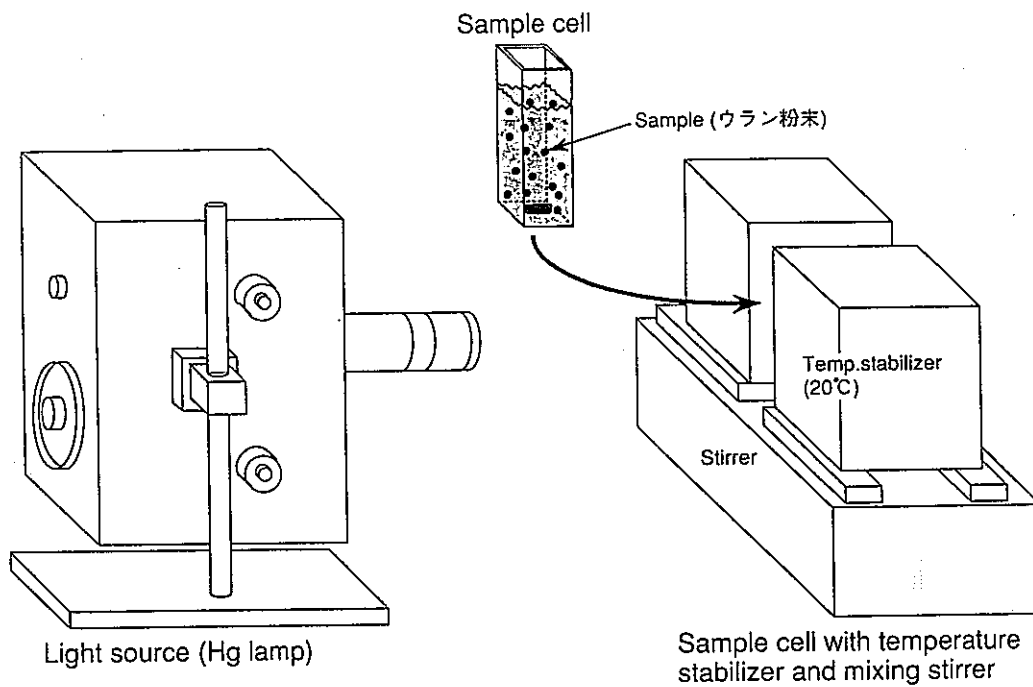
森本 恭一
和田 幸男
五位 孝幸
富安 博



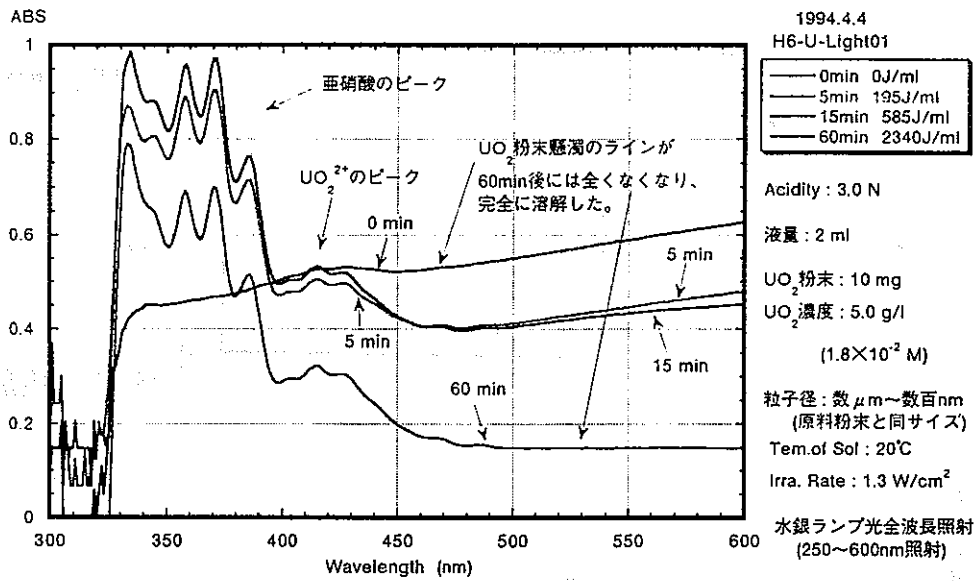
光励起硝酸によるNp(V)→Np(VI)の光酸化例

目的

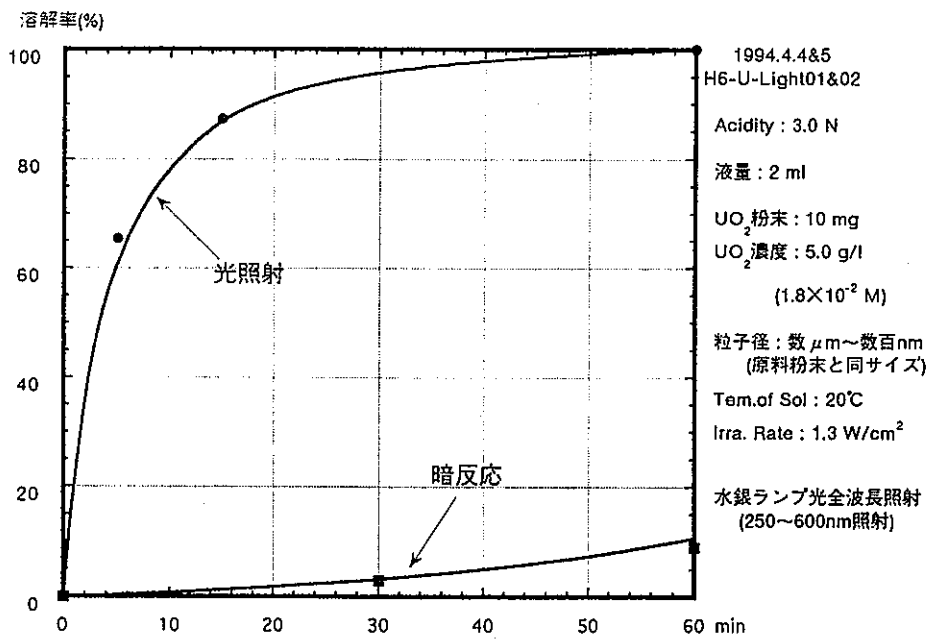
Pu, Np 硝酸溶液の光照射励起-光酸化還元反応研究で見いだした、光励起硝酸イオン種、 $^*NO_3^-$ の強い酸化力を利用した光溶解の適用性研究



光励起硝酸による溶解実験装置



ウランの光溶解試験液の吸光スペクトル



ウラン光溶解速度

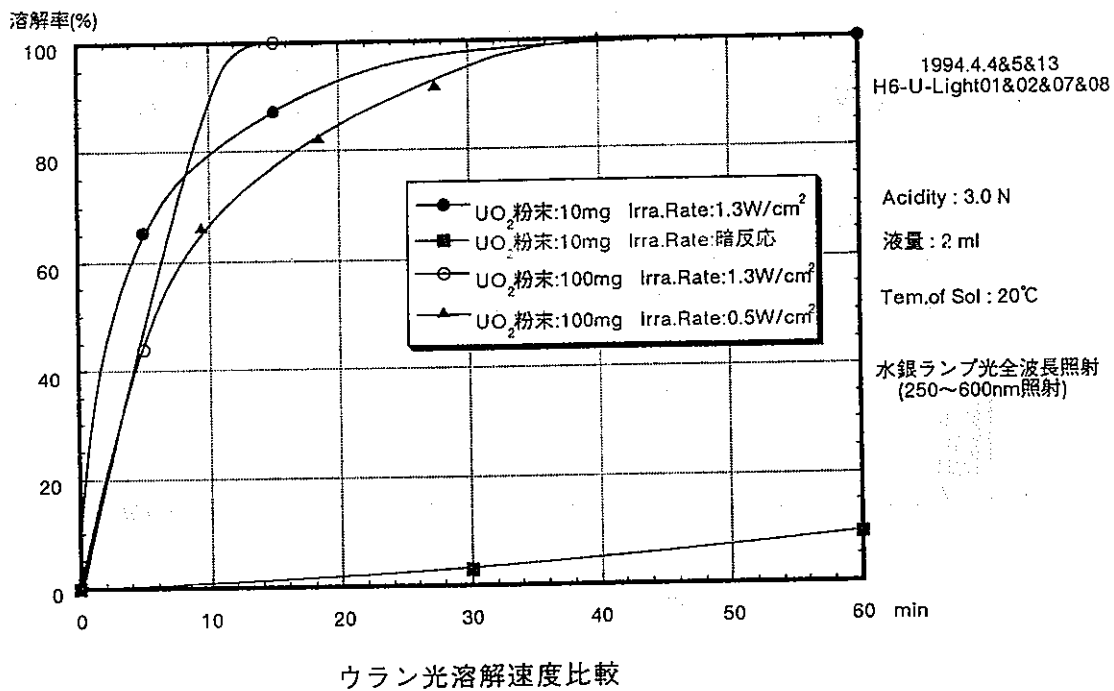
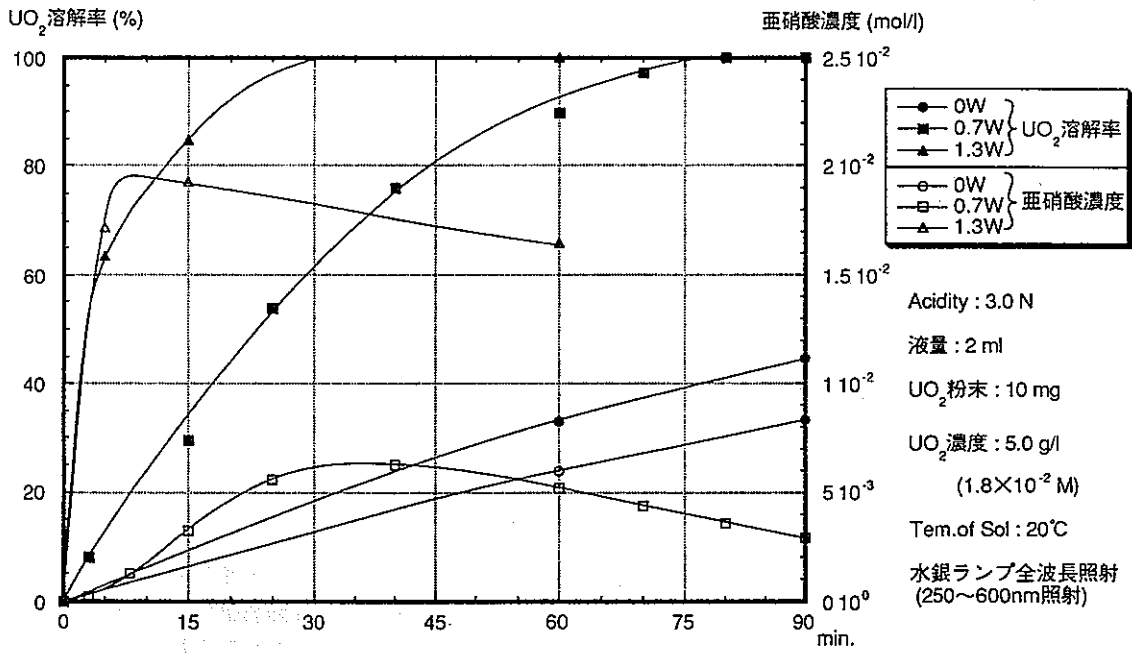
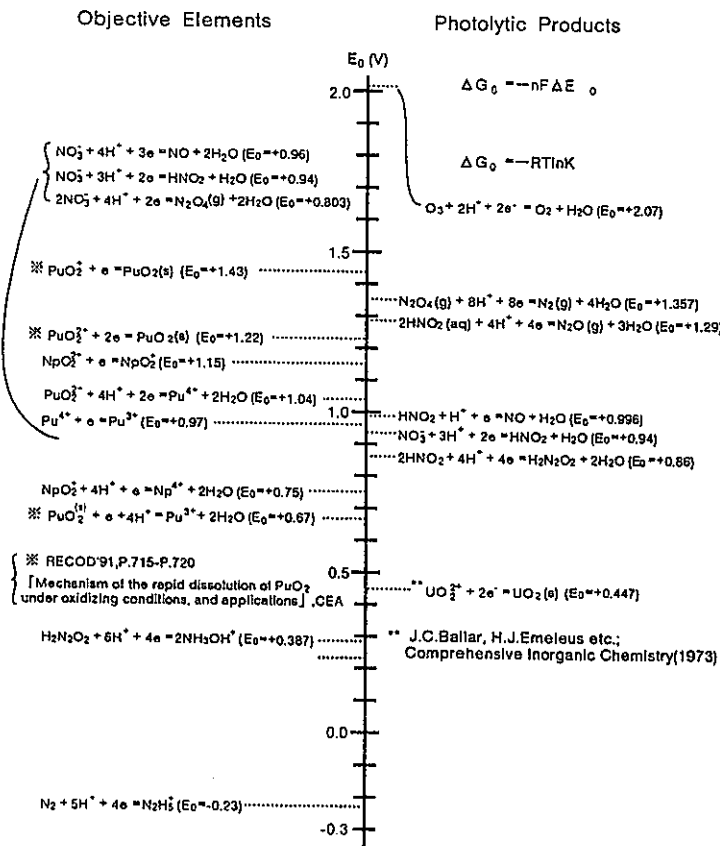


表 光励起硝酸によるUO₂溶解速度

光溶解条件		平均溶解速度(mol/min · ml)
1	UO ₂ 粉末;10mg , Trra.rate;1.3W/cm ² , 3N HNO ₃ 2ml	6.0×10 ⁻⁷
2	UO ₂ 粉末;100mg , Trra.rate;1.3W/cm ² , 3N HNO ₃ 2ml	1.3×10 ⁻⁵
3	UO ₂ 粉末;100mg , Trra.rate;0.5W/cm ² , 3N HNO ₃ 2ml	4.6×10 ⁻⁶
4	UO ₂ 粉末;10mg , Trra.rate ; 0W/cm ² , 3N HNO ₃ 2ml (暗反応)	6.8×10 ⁻⁸
5	UO ₂ 粉末;10mg , Trra.rate;0W/cm ² , 3N HNO ₃ 2ml + NaNO ₂ 2×10 ⁻⁵ mol (亜硝酸溶解)	1.8×10 ⁻⁷



3N-HNO₃でのUO₂の光溶解試験 (照射強度比較)



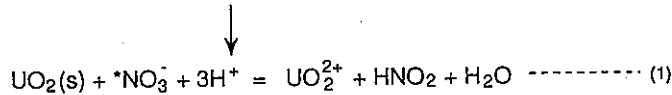
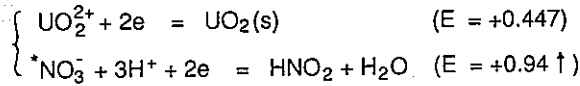
溶解に係わる酸化還元電極電位

考察

(1) 室温での光溶解反応

UO₂

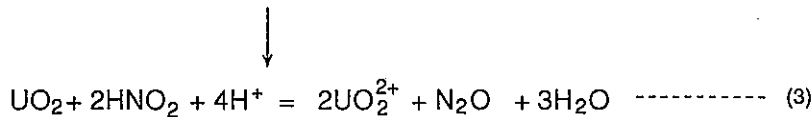
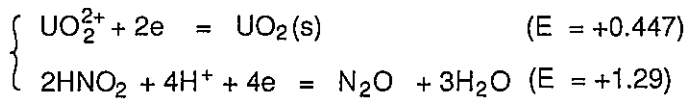
① 光励起硝酸による溶解



$$\frac{dc}{dt} = \frac{{}^*k_1 [{}^*\text{NO}_3^-]^a [\text{H}^+]^b \cdot N \cdot S}{V} \quad \text{----- (2)}$$

- *k₁: 光溶解速度定数
- [*NO₃⁻]: 光励起硝酸イオン種
- N: UO₂粉末の数
- S: UO₂粒子の表面積
- V: 溶液の体積

② 溶解副産物の HNO₂ による溶解



$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_2 [\text{HNO}_2]^c [\text{H}^+]^d \cdot N \cdot S}{V} \quad \text{----- (4)}$$

*k₂: 亜硝酸による溶解速度定数

したがって溶解は (2) と (4) 式の和による。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{{}^*k_1 [{}^*\text{NO}_3^-]^a [\text{H}^+]^b \cdot N \cdot S}{V} + \frac{k_2 [\text{HNO}_2]^c [\text{H}^+]^d \cdot N \cdot S}{V} \quad \text{----- (5)}$$

溶解速度の式 (5) は、光励起硝酸による溶解と、亜硝酸による溶解の和である。

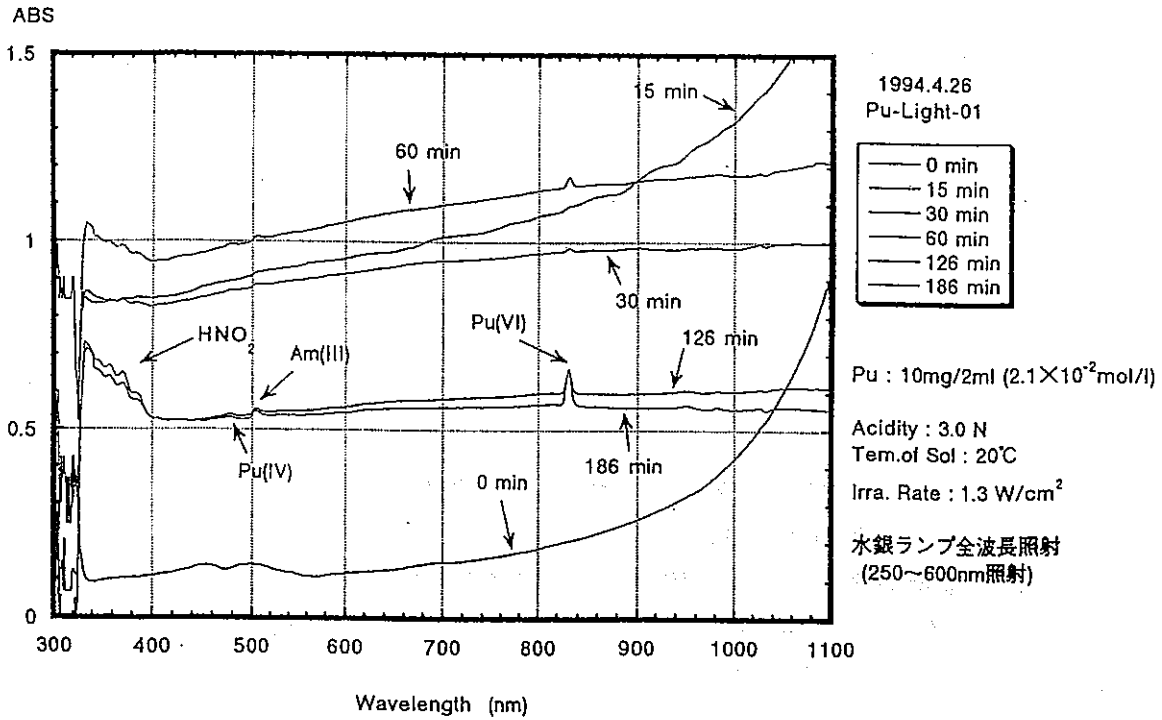


図6 プルトニウムの光溶解試験液の吸光スペクトル

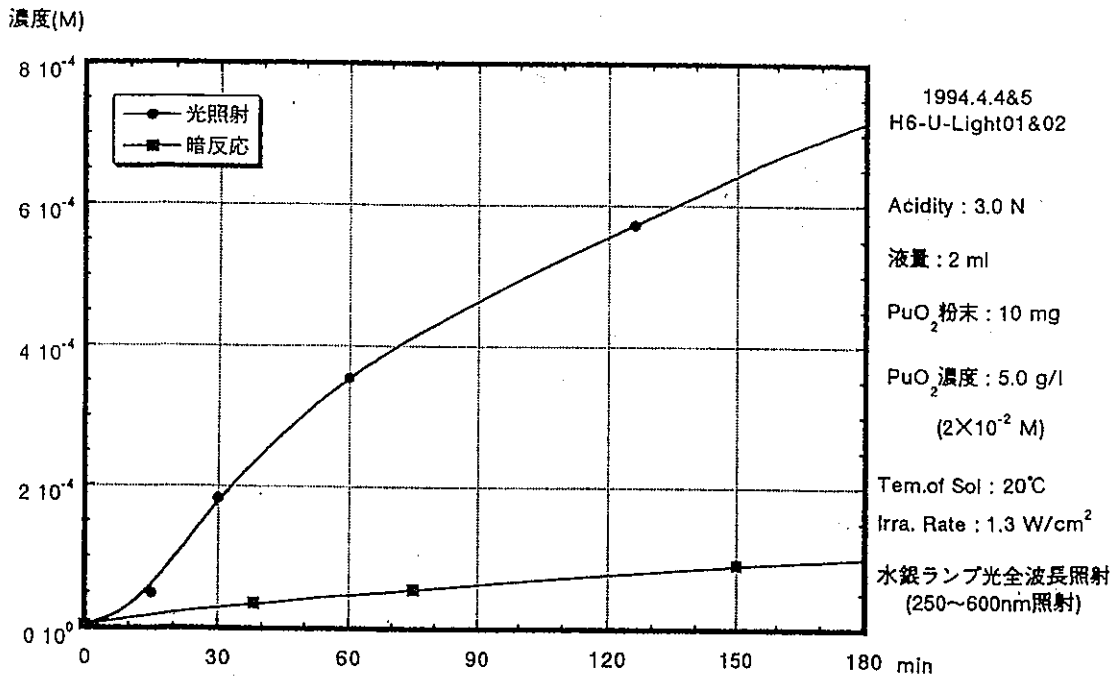


図7 プルトニウムの光溶解速度

まとめ

- ・光励起硝酸イオン種 $^*NO_3^-$ を用いた UO_2 の溶解は、溶解速度に関して大きな効果があることが初めて確認された。
- ・光の照射によりウランの硝酸への溶解速度が向上し、暗反応と比較するとウラン粉末を10mgとした場合では約250倍の差がある。
- ・ウランの粉末は多いほど反応速度が速くなる傾向がある。
これは
 - ①.溶解時の UO_2 と短寿命である $^*NO_3^-$ の接触確率が大きくなり量子収率が向上する。
 - ②.励起硝酸とウランとの反応からの2次生成物である亜硝酸がウランの溶解に寄与している。
ということが考えられる。
- ・光の照射強度が強いほどウランの溶解は速くなる。
これは励起硝酸の量が多いほど反応の進行速度が大きくなるからと考えられる。

これまでの光化学研究の成果

1. 硝酸溶液中のPu,Npの光原子価酸化反応をはじめて実証した。
2. Pu,Npの相互分離および共抽出に必要な原子価条件に光調整できることをはじめて実証した。
3. これらの光酸化還元反応メカニズムを熱力学および酸化還元反応ポテンシャルの上からはじめて考察した。
4. この中で、光励起硝酸イオン種による効果を考察し、J. Nuc. Sci Tech. への論文をはじめて認められた。
5. 光原子価調整-TBP/n-dodecane溶媒抽出試験により、光を利用したPu,Npの分離、共抽出技術をビーカスケールで実証した。
6. 光励起硝酸イオン種の強い酸化力を利用した、ウラン酸化物の室温での溶解をはじめて実証した。

今後の主要なポイント

1. Am,Cmの光原子価調整の可能性実験
2. 準実用装置でのPu,Npの共抽出、分離試験
3. Sintered UO_2 粉末の光溶解実験
4. PuO_2 粉末の光溶解実験