

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3930495号
(P3930495)

(45) 発行日 平成19年6月13日(2007. 6. 13)

(24) 登録日 平成19年3月16日(2007. 3. 16)

(51) Int. Cl.	F I	
C09K 5/08 (2006. 01)	C09K	5/00 E
G21C 15/06 (2006. 01)	G21C	15/06 GDFC
B82B 3/00 (2006. 01)	B82B	3/00 ZNM
GO1M 3/20 (2006. 01)	GO1M	3/20 R
G21C 15/00 (2006. 01)	G21C	15/00 F
請求項の数 14 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-178900 (P2004-178900)	(73) 特許権者	000006208 三菱重工業株式会社 東京都港区港南二丁目16番5号
(22) 出願日	平成16年6月16日(2004. 6. 16)	(73) 特許権者	000224754 核燃料サイクル開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(65) 公開番号	特開2006-3176 (P2006-3176A)	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
(43) 公開日	平成18年1月5日(2006. 1. 5)	(72) 発明者	戸田 幹雄 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
審査請求日	平成16年6月16日(2004. 6. 16)	(72) 発明者	西 敏郎 長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法、装置、液体ナトリウムの漏洩検出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液体ナトリウムと、ニッケルとを不活性ガス雰囲気下で気化混合し、この気化混合物を細孔から真空雰囲気下に噴出させることによって、前記気化混合により生成した前記ニッケルのナノサイズ超微粒子の表面に前記液体ナトリウムの構成原子が吸着した形態のナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体と、その他の原子状のナトリウムおよびニッケルとを質量差により分離し、分離した前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を母材とする液体ナトリウムに分散させることを特徴とするナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法。

【請求項2】

前記ニッケル超微粒子の粒径が直径で1000ナノメートル以下であることを特徴とする請求項1に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法。

【請求項3】

前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を母材とする液体ナトリウムに分散させることにより前記液体ナトリウム中に前記ニッケル超微粒子が均一に分散し、前記液体ナトリウムが有する固有の反応性を低減することを特徴とする請求項1または2に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法。

【請求項4】

前記液体ナトリウムが有する固有の反応性が前記液体ナトリウムが有する空気や水に対する反応性であることを特徴とする請求項3に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液

体ナトリウムの製造方法。

【請求項 5】

前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を母材とする液体ナトリウムに分散させることにより前記液体ナトリウム中に前記ニッケル超微粒子が均一に分散し、前記液体ナトリウムが有する狭隘路浸出性を低減化することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法。

【請求項 6】

前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を母材とする液体ナトリウムに分散させることにより前記液体ナトリウム中に前記ニッケル超微粒子が均一に分散し、前記液体ナトリウムに固有の D 線発光を高輝度化することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法。

10

【請求項 7】

液体ナトリウムを母材としてこれにナノサイズニッケル超微粒子が均一に分散混合されてなるナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置であって、

不活性ガス雰囲気下で、前記ナトリウムと、前記ニッケル超微粒子とするニッケルとを気化混合する蒸発チャンパーと、

前記蒸発チャンパーに細孔を介して連結され、該細孔から噴出された前記蒸発チャンパー内の気化混合物を真空雰囲気下で受けて、該気化混合物中の、ニッケル超微粒子の表面にナトリウム原子が吸着した形態のナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体と、その他の原子状のナトリウムおよびニッケルとを質量差により分離する分子線チャンパーと、

20

前記分子線チャンパーに連結され、前記分離されたナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を真空雰囲気下で捕集する捕集チャンパーとを少なくとも有することを特徴とするナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置。

【請求項 8】

前記捕集チャンパーの下流に前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を液体ナトリウムに混合分散させる均一混合手段が設けられていることを特徴とする請求項 7 に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置。

【請求項 9】

前記ナノサイズニッケル超微粒子の粒径が直径で 1000 ナノメートル以下に形成されることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置。

30

【請求項 10】

前記ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムにおいてその母材としての液体ナトリウムが有する固有の反応性が低減化されていることを特徴とする請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置。

【請求項 11】

前記液体ナトリウムが有する固有の反応性が前記液体ナトリウムが有する空気や水に対する反応性であることを特徴とする請求項 10 に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置。

40

【請求項 12】

前記ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムにおいてその母材としての液体ナトリウムが有する狭隘路浸出性が低減化されていることを特徴とする請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置。

【請求項 13】

前記ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムにおいてその母材としての液体ナトリウムに固有の D 線発光が高輝度化されていることを特徴とする請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置。

【請求項 14】

液体ナトリウムにナノサイズニッケル超微粒子を均一に分散させて前記液体ナトリウム

50

の発光を高輝度化させ、該液体ナトリウムが不透明壁を介して漏洩した場合にその漏洩液体ナトリウムの高輝度化された発光を検知することによって、前記漏洩を簡易かつ迅速に検出することを特徴とする液体ナトリウムの漏洩検出方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子炉の冷却用などに用いられる液体ナトリウムを母材としてこれにナノサイズニッケル超微粒子を均一に分散混合することにより液体ナトリウムの諸特性を向上させたナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法および装置、ならびに前記ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムによる液体ナトリウムの漏洩検出方法

10

に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高速増殖炉の冷却材などに用いられている液体ナトリウムにはその物質固有の幾つかの特性があるが、その使用目的から判断した場合、より高めたい特性もあれば、より抑制したい特性もある。例えば、前記液体ナトリウムには空気や水と接触すると爆発にまで至る程の激しい反応性がある。

【0003】

かかる液体ナトリウムの固有の特性と使用目的から望まれる特性との関係について、以下にさらに詳しく検討する。

20

ナトリウムが高速増殖炉の冷却材として使用されている理由は、(i) ナトリウムの熱伝導度が水の約100倍もあり、熱を効率よく伝えることができること、(ii) 中性子を減速しにくく、原子炉材料との共存性が良いこと、(iii) 沸点が約880℃と高いので、熱搬送先で熱エネルギーを水蒸気に移した場合、約480℃の高い温度の蒸気を得ることができ、熱効率の良い発電が可能になること、(iv) 高速増殖炉の運転温度である約500℃より沸点が高い(約880℃)ので、圧力を加えなくても液体のままにすることができ、原子炉や配管に強い圧力をかけないで済み、そのため万一ナトリウムの漏洩が生じても、急速に流出せず、原子炉の冷却能力を喪失するおそれがないこと、などの優れた特性を有している点にある(非特許文献1)。

【0004】

30

これに対して、ナトリウムは空気や水に接すると爆発にまで至るような激しい反応をする特性を有するが、この特性は、高速増殖炉の冷却材としての利用という目的から考えると、配管等から漏洩したときに空気や水に接触する可能性があるため、抑制すべき特性である。

【0005】

【非特許文献1】基礎高速炉工学編集委員会(編):基礎高速炉工学、日刊工業新聞社(1993年10月)刊

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

40

前述のように、高速増殖炉の冷却材などに用いられる液体ナトリウムには、その構成物質が有する諸特性の内より増強したい特性とより抑制したい特性とが同居状態にあり、それらの特性の増強および抑制が希望通りに実現できれば、各種産業に大きな寄与ができると考えられる。しかしながら、そのような技術は、現在のところ、実現されていない。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その課題は、高速増殖炉の冷却材などに用いられている液体ナトリウムにおいて、その構成物質が有する諸特性の内より用途に応じて増強したい特性とより抑制したい特性とを希望通りに増強もしくは抑制する技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

本発明者等は、前記課題を解決するために、鋭意実験検討を重ねたところ、以下のよう
な知見を得るに至った。

すなわち、(1) 液体ナトリウムに、ナノサイズのニッケル超微粒子を混合分散すると、そのナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムは、空気や水に対する反応性を大幅に低減し、さらに配管のひび割れの割れ目などの狭隘な隙間を通過しにくくなるなど流動特性に変化が生じることが確認された。

なお、ここでいうナノサイズニッケル超微粒子は、ニッケル (Ni) を粒径1000ナノメータ以下、好ましくは0.1から500ナノメータ、より好ましくは1~100ナノメータに粉碎することで得ることができる。また、ナノサイズニッケル超微粒子として現 10
在市販されているものがあり、例えば、住友電工株式会社製の「ニッケル微粉末」、日本ナノテク株式会社製の「ニッケルメタルナノパウダー」等が入手可能である。

【0009】

(2) 当初、これらの顕著な効果には幾分かのばらつきが認められたため、その効果を安定して繰り返し得られることを目標に、本発明者等は、さらに実験検討を重ねた。その結果、前記効果の信頼性を高めるためには、ニッケル超微粒子が液体ナトリウム中に均一に分散している必要があることが判明した。そして、この均一分散を可能にするためには、ニッケル超微粒子の表面に酸化膜が形成されていないことが重要な因子であることが判明した。ニッケル超微粒子の表面に酸化膜があると、母材である液体ナトリウムとの親和性(親液性)が良くない。そのため、液体ナトリウムの攪拌を充分に行いながらニッケル 20
超微粒子を混合させても、ニッケル超微粒子は液体ナトリウム中で部分的に凝集してしまい、均一に分散しない。これに対して、ニッケル超微粒子の表面の酸化膜を除去もしくは還元して酸化膜が存在しない状態にすると、母材である液体ナトリウムとの親和性が良好となる。その結果、液体ナトリウムを攪拌しながらニッケル超微粒子を混合すると、容易に分散し、かつ均一化する。

【0010】

(3) 次に、前記ニッケル超微粒子表面に酸化膜がない状態を実現するための具体的方法を検討した。まず、大きく分けて、(a) ニッケル超微粒子を液体ナトリウムに混合する前に酸化膜を除去する方法と、(b) 混合しながら酸化膜を除去する方法と、(c) ニッケル超微粒子を製造する際にナトリウム原子で粒子の表面を覆ってしまう方法、換言す 30
ればニッケル超微粒子の表面に酸化膜が形成される前に表面をナトリウム原子で覆ってしまう方法とが実現可能であることが判明した。

前記(a)の方法は具体的には酸化膜が形成されているニッケル超微粒子を水素ガス雰囲気下に置くことで実現される。次に(b)の方法は液体ナトリウムにニッケル超微粒子を混合する前または後に酸素除去剤を混入して攪拌することにより実現される。酸化膜は攪拌処理中に還元される。最後の(c)の方法は新規な装置により実現される。すなわち、不活性ガス雰囲気下で、ナトリウムと、前記ニッケル超微粒子とするニッケルとを気化混合する蒸発チャンパーと、前記蒸発チャンパーに細孔を介して連結され、該細孔から噴出された前記蒸発チャンパー内の気化混合物を真空雰囲気下で受けて、該気化混合物中の、ナノサイズニッケル超微粒子の表面にナトリウム原子が吸着した形態のナノサイズニ 40
ッケル超微粒子・ナトリウム複合体と、その他の原子状のナトリウムおよびニッケル超微粒子とを質量差により分離する分子線チャンパーと、前記分子線チャンパーに連結され、前記分離されたナノサイズニッケル超微粒子・ナトリウム複合体を真空雰囲気下で捕集する捕集チャンパーとを少なくとも有する製造装置によって、ナトリウム原子で表面を覆われて表面酸化膜のないナノサイズニッケル超微粒子を得ることができる。

【0011】

(4) 前記一連の実験検討を重ねる中で、液体ナトリウムが有する他の固有な特性を大きく増強する事実を確認するに至った。ナトリウムでは、炎光や放電などの所定のエネルギーを印加されることによってその構成原子が輝線スペクトル光を発するが、かかるナトリウムにニッケル超微粒子を添加すると、その輝線スペクトル光の輝度が大幅に増加する 50

ことが確認された。例えば、不活性ガス雰囲気下で液体ナトリウム中にニッケル超微粒子を均一に分散すると、そのナトリウムD線発光は、暗闇に置かれれば、肉眼でも確認できる程に高輝度化されることが確認された。

人間の肉眼で確認できる光、いわゆる可視光は波長域が約400nm～800nmの光である。これに対して、ナトリウムD線発光の波長は589.6nmであり、十分な輝度があれば、黄色光として肉眼で確認することができる。しかし、ナトリウムD線発光は炎光や放電によって励起しない限り、極度に輝度が低く、肉眼はもとより光検出器によっても検知できない。図9に示すように、従来、高速増殖炉では配管や容器等の不透明壁1からの液体ナトリウムの漏洩の有無を検出するために検査箇所の発生ガス(ナトリウムガス)2に波長可変レーザー3からレーザー光を照射して漏洩ナトリウムガス2の微弱なナトリウムD線発光を励起増幅し、その励起した原子蛍光4をレンズ5により集光して光検出器6により検出していた。かかる従来の漏洩検出装置では、前記光検出器6は分光器6aとICCD(Image Intensified Charged Couple Device: イメージ・インテンシファイド電荷結合素子)検出器6bとから構成されている。前記波長可変レーザー3の照射タイミングと、前記ICCD検出器6bのシャッター開閉制御とは、制御装置7によって行われている。それは、波長可変レーザー3のレーザー照射によって検査箇所の不活性ガス雰囲気ガスも励起されて発光するためであり、この雰囲気ガスの発光寿命とナトリウムガス2の原子蛍光4の寿命とがずれているためである。すなわち、レーザー照射後、不活性ガス雰囲気ガスの発光が先に減衰し、ナトリウムガス2の原子蛍光4が遅れて減衰するため、雰囲気ガス発光の減衰後にICCD検出器6bのシャッターを開ける必要があるからである。

これに対して、前述のように液体ナトリウムにニッケル超微粒子を均一分散させるのみで、ナトリウムD線発光が肉眼により検知可能なレベルにまで高輝度化されるのであれば、可変波長レーザーを使用する必要がなく、不活性ガス雰囲気ガスの励起を伴うことがなくなり、それにより光検出器と光学系だけの簡易な構成の漏洩検出器で容易に漏洩ガスを検知できることになる。したがって、従来の液体ナトリウムの代わりに本発明のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムを用いれば、漏洩検査のための設備コスト、ランニングコストの大幅な削減が可能になる。これは冷却用などに用いられている液体ナトリウムの漏洩や所在(例えば移動速度や拡散速度など)を簡易に確認できることになり、その特性を利用することに伴うコストの削減、利便性の獲得などの産業上の利益は計り知れない程大きなものとなる。

【0012】

本発明は前述の知見に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明の「請求項1」にかかるナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法は、液体ナトリウムと、ニッケルとを不活性ガス雰囲気下で気化混合し、この気化混合物を細孔から真空雰囲気下に噴出させることによって、前記気化混合により生成した前記ニッケルのナノサイズ超微粒子の表面に前記液体ナトリウムの構成原子が吸着した形態のナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体と、その他の原子状のナトリウムおよびニッケルとを質量差により分離し、分離した前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を母材とする液体ナトリウムに分散させることを特徴とする。

【0013】

本発明の「請求項2」のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法は、前記「請求項1」に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法において、前記ニッケル超微粒子の粒径が直径で1000ナノメートル以下であることを特徴とする。

【0014】

本発明の「請求項3」のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法は、前記「請求項1」または「請求項2」に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法において、前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を母材とする液体ナトリウムに分散させることにより前記液体ナトリウム中に前記ニ

10

20

30

40

50

ニッケル超微粒子が均一に分散し、前記液体ナトリウムが有する固有の反応性を低減することを特徴とする。

【0015】

本発明の〔請求項4〕のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法の製造方法は、前記〔請求項3〕に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法の製造方法において、前記液体ナトリウムが有する固有の反応性が前記液体ナトリウムが有する空気や水に対する反応性であることを特徴とする。

【0016】

本発明の〔請求項5〕のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法は、前記〔請求項1〕または〔請求項2〕に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法において、前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を母材とする液体ナトリウムに分散させることにより前記液体ナトリウム中に前記ニッケル超微粒子が均一に分散し、前記液体ナトリウムが有する狭隘路浸出性を低減化することを特徴とする。

10

【0017】

本発明の〔請求項6〕のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法は、前記〔請求項1〕または〔請求項2〕に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法において、前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を母材とする液体ナトリウムに分散させることにより前記液体ナトリウム中に前記ニッケル超微粒子が均一に分散し、前記液体ナトリウムに固有のD線発光を高輝度化することを特徴とする。

20

【0018】

本発明の〔請求項7〕は、液体ナトリウムを母材としてこれにナノサイズニッケル超微粒子が均一に分散混合されてなるナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置であって、不活性ガス雰囲気下で、前記ナトリウムと、前記ニッケル超微粒子とするニッケルとを気化混合する蒸発チャンバーと、前記蒸発チャンバーに細孔を介して連結され、該細孔から噴出された前記蒸発チャンバー内の気化混合物を真空雰囲気下で受けて、該気化混合物中の、ニッケル超微粒子の表面にナトリウム原子が吸着した形態のナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体と、その他の原子状のナトリウムおよびニッケルとを質量差により分離する分子線チャンバーと、前記分子線チャンバーに連結され、前記分離されたナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を真空雰囲気下で捕集する捕集チャンバーとを少なくとも有することを特徴とする。

30

【0019】

本発明の〔請求項8〕のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置は、前記〔請求項7〕に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置において、前記捕集チャンバーの下流に前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を液体ナトリウムに混合分散させる均一混合手段が設けられていることを特徴とする。

【0020】

本発明の〔請求項9〕のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置は、前記〔請求項7〕または〔請求項8〕に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置において、前記ナノサイズニッケル超微粒子の粒径が直径で1000ナノメートル以下に形成されることを特徴とする。

40

【0021】

本発明の〔請求項10〕のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置は、前記〔請求項7〕～〔請求項9〕のいずれか1項に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置において、前記ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムにおいてその母材としての液体ナトリウムが有する固有の反応性が低減化されていることを特徴とする。

【0022】

50

本発明の〔請求項 1 1〕のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置は、前記〔請求項 1 0〕に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置において、前記液体ナトリウムが有する固有の反応性が前記液体ナトリウムが有する空気や水に対する反応性であることを特徴とする。

【0023】

本発明の〔請求項 1 2〕のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置は、前記〔請求項 7〕～〔請求項 9〕のいずれか 1 項に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置において、前記ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムにおいてその母材としての液体ナトリウムが有する狭隘路浸出性が低減化されていることを特徴とする。

10

【0024】

本発明の〔請求項 1 3〕のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置は、前記〔請求項 7〕～〔請求項 9〕のいずれか 1 項に記載のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置において、前記ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムにおいてその母材としての液体ナトリウムに固有の D 線発光が高輝度化されていることを特徴とする。

【0025】

本発明の〔請求項 1 4〕は、液体ナトリウムの漏洩検出方法にかかるものであり、この漏洩検出方法は、液体ナトリウムにナノサイズニッケル超微粒子を均一に分散させて前記液体ナトリウムの発光を高輝度化させ、該液体ナトリウムが不透明壁を介して漏洩した場合にその漏洩液体ナトリウムの高輝度化された発光を検知することによって、前記漏洩を簡易かつ迅速に検出することを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0026】

本発明のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法は、液体ナトリウムと、ニッケルとを不活性ガス雰囲気下で気化混合し、この気化混合物を細孔から真空雰囲気下に噴出させることによって、前記気化混合により生成した前記ニッケルのナノサイズ超微粒子の表面に前記液体ナトリウムの構成原子が吸着した形態のナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体と、その他の原子状のナトリウムおよびニッケルとを質量差により分離し、分離した前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を母材とする液体ナトリウムに分散させることを特徴とするものである。

30

【0027】

また、本発明のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置は、液体ナトリウムを母材としてこれにナノサイズニッケル超微粒子が均一に分散混合されてなるナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置であって、不活性ガス雰囲気下で、前記ナトリウムと、前記ニッケル超微粒子とするニッケルとを気化混合する蒸発チャンパーと、前記蒸発チャンパーに細孔を介して連結され、該細孔から噴出された前記蒸発チャンパー内の気化混合物を真空雰囲気下で受けて、該気化混合物中の、ニッケル超微粒子の表面にナトリウム原子が吸着した形態のナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体と、その他の原子状のナトリウムおよびニッケルとを質量差により分離する分子線チャンパーと、前記分子線チャンパーに連結され、前記分離されたナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体を真空雰囲気下で捕集する捕集チャンパーとを少なくとも有することを特徴とするものである。

40

【0028】

かかる構成によって、液体ナトリウムが有する固有の諸特性の内からその使用目的において増強したい特性とより抑制したい特性とを希望通りに増強もしくは抑制することが可能となる。すなわち、液体ナトリウムが有する空気や水に対する反応性を低減することができ、液体ナトリウムが有する狭隘路浸出性を低減化することができ、液体ナトリウムに固有の D 線発光を高輝度化することができる。

【0029】

50

したがって、本発明によれば、高速増殖炉の冷却材などに用いられている液体ナトリウムにニッケル超微粒子を表面に酸化膜が存在しない状態で混合して均一に分散させるだけで液体ナトリウムの実用特性を向上させることができるため、産業上の利用効果は絶大である。

【0030】

さらに、本発明の液体ナトリウムの漏洩検出方法は、液体ナトリウムにナノサイズニッケル超微粒子を均一に分散させて前記液体ナトリウムの発光を高輝度化させ、該液体ナトリウムが不透明壁を介して漏洩した場合にその漏洩液体ナトリウムの高輝度化された発光を検知することによって、前記漏洩を簡易かつ迅速に検出することを特徴とするものである。

10

【0031】

かかる構成によって、複雑、高価な発光励起手段を用いなくても、液体ナトリウムの発光を高輝度化することができ、漏洩すると危険性が懸念される液体ナトリウムの漏洩の検出や所在の確認（移動速度や拡散速度の測定など）などが容易になるという顕著な効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下に、本発明の参考例と実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、以下に説明する実施の形態は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

20

【0033】

（参考例1）

図1は、「表面酸化膜を持たないニッケル超微粒子」を得るためのナノ粒子水素還元装置（参考例）の概略構成図である。図中符号10はナノ粒子（ニッケル超微粒子）11を収納するガラス管であり、このガラス管10はゴールドファーネス12に固定されている。前記ガラス管10にはガス流入管13とガス流出管14とが接続されており、各管13、14にはそれぞれ開閉弁13a、14aが介装されている。前記ガス流入管13の上流には流量計15が介装され、さらにその上流にはガス混合器16が接続されている。前記混合器16には二つのガス配管が接続されており、両方のガス配管にはそれぞれマスフローコントローラ18、19が介装されている。前記配管の一方の先には水素ガスボンベ20が接続され、他方には窒素ガスボンベ21が接続されている。前記ガラス管10は不図示の閉栓手段により気密状態で流路から取り外すことができるようになっている。なお、図中符号22は分岐管であり、この分岐管22には開閉弁22aが介装されており、開閉弁22aを開くことにより配管系のガス抜きが可能になっている。

30

【0034】

前記参考例の水素還元装置によるナノ粒子の表面酸化膜の還元処理は、次のようにして実施される。まず、ガラス管10内に表面に酸化膜が形成されてしまっているナノ粒子を収納する。開閉弁13a、14aを開き、水素ボンベ20と窒素ボンベ21との閉止弁を開き、各マスフローコントローラ18、19を調整して所望の混合割合の水素-窒素混合ガスを混合器16において調製する。この混合ガスを所定の流量で流量計15にてモニターしながら前記ガラス管10内に供給する。ガラス管10内のナノ粒子11は所定流量の水素-窒素混合ガスにさらされて、その表面の酸化膜が還元され、表面酸化膜のないナノ粒子となる。経験的に設定した還元時間が経過したら、ガス抜き用の開閉弁22aを開くとともに開閉弁14aを閉じ、次に開閉弁13aを閉じる。その後、ガラス管10の不図示の閉栓手段により気密状態にして、ガス流路から取り外し、液体ナトリウムへの分散工程に搬送する。

40

【0035】

上記水素還元装置による水素還元条件の具体的一例を挙げれば、水素濃度が100%の場合、ナノ粒子0.1gを還元処理するには、処理温度180℃で、ガス流量が100～200mL/分、処理時間が6～60秒である。

50

【0036】

液体ナトリウムへの分散工程では、ルツボ等の容器に満たした液体ナトリウムに前記ガラス管10からナノ粒子を液状流体を攪拌しながら流し入れる。液体ナトリウムへのナノ粒子の混合量は少なくとも10ppmで所望の効果が得られる。望ましくは50ppmの混合が良いし、100ppm混合すれば、充分である。ナノ粒子は前述の水素還元処理によって、表面に酸化膜がない状態に処理されているので、液体ナトリウムへの親和性が高く、容易に混合され、均一に分散する。この均一分散をより良好とするためには、ナノ粒子の粒度分布は可能な限り狭い方が望ましい。

【0037】

(参考例2)

図2は実験室規模のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置の参考例を示すものである。

【0038】

図中符号30はマントルヒータ31内に設置されたセラミック製ルツボであり、内部には液体ナトリウム32が満たされており、250℃～350℃に維持され、不活性ガス下に置かれている。このルツボ30のほぼ中央には攪拌装置33の攪拌プロペラ33aが挿入され、側壁近くには温度測定用の熱電対34が挿入されている。さらにルツボ30内には内壁に沿って螺旋をなすように成形されたアルミニウム線35が酸素除去剤として設置されている。

【0039】

前記構成のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装置によるニッケル超微粒子の表面酸化膜の除去とナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの同時製造は、次のようにして実施される。

【0040】

ニッケル超微粒子は通常製造直後に既に酸化膜が形成されるので、表面酸化膜が存在することは前提で使用される。このニッケル超微粒子をルツボ30内の液体ナトリウム32にナトリウム全量の20から30質量%（過剰量であり、最終的均一分散濃度は10ppm～100ppmに落ち着く。余剰分は沈殿する。）になるまで徐々に添加していく。この間、攪拌プロペラ33aを常時回転させて液体ナトリウム32を十分に攪拌する。アルミニウム線35を構成するアルミニウムは、その酸化物を生成する場合の標準生成自由エネルギーが図3のグラフに示すように、ナトリウムやニッケルより低いので、ニッケルに結合している酸素はニッケルから遊離してアルミニウムに結合することになる。その結果、ニッケル超微粒子の表面酸化膜が還元され、ニッケル超微粒子の表面には酸化膜が存在しない状態になる。表面に酸化膜を持たないニッケル超微粒子は液体ナトリウム32と親和性が良好であるので、容易に分散し、液体ナトリウム32中に均一に分布するようになる。正確には不図示のステンレス製のサンプリング管などを用いてサンプリングし、そのサンプルの温度を下げたブロックの断面を観察してニッケル微粒子の沈殿や凝集がないか否かを観察することにより確認できる。

【0041】

このように液体ナトリウム中に予め酸素除去剤を投入しておき、液体ナトリウムを攪拌しながらニッケル超微粒子を混合することで、ニッケル超微粒子の表面酸化膜を除去しつつニッケル超微粒子の均一分散を図るので、効率的にナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムを製造できる利点がある。

【0042】

なお、この参考例2では、アルミニウム線（酸素除去剤）を予めルツボに満たした液体ナトリウム中に設置しておいたが、ニッケル超微粒子を添加混合し始めた後からアルミニウム線を投入しても同様な効果を得ることができる。

【0043】

(第1の実施の形態)

図4および図5は、本発明のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造装

10

20

30

40

50

置の実施の形態を示すものである。この製造装置は、順次連結されてなる蒸発チャンバー40と、分子線チャンバー41と、捕集チャンバー42とからなる装置である。

【0044】

前記蒸発チャンバー41は、不活性ガス雰囲気下で、液状流体とする物質(ナトリウム)と、ナノ粒子とする物質(ニッケル)とを気化混合するチャンバーである。

【0045】

前記分子線チャンバー41は、前記蒸発チャンバー40に細孔43を介して連結され、前記細孔43から噴出された前記蒸発チャンバー40内の気化混合物44を真空雰囲気下で受けて、該気化混合物中に形成される「ニッケル超微粒子の表面に液体ナトリウムの構成原子が吸着した形態のナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム構成原子複合体」45と、その他の原子状のナトリウムおよびニッケル46とを質量差により分離するチャンバーである。

10

【0046】

前記捕集チャンバー42は、前記分子線チャンバー41に連結され、前記分離されたナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム構成原子複合体45を真空雰囲気下で捕集するチャンバーである。

【0047】

前記蒸発チャンバー40のさらに詳しい構造を図5に示す。チャンバー40の前記細孔43の対向側に開閉手段47が設けられており、チャンバー40内にHe + Ar混合ガスなどの不活性ガスが導入されるようになっている。そして、チャンバー40内には、金属ナトリウム棒48と、ニッケル棒49が回転自在に設置可能となっている。これら金属ナトリウム棒48およびニッケル棒49にはそれぞれ外部からパルスレーザー光50および51が照射可能となっている。

20

【0048】

前記構成のチャンバー40において、混合させたい2種類の金属ロッド（金属ナトリウム棒48およびニッケル棒49）にパルスレーザー光50, 51を照射することで気化させる。He + Arの混合ガスをキャリアガスとして細孔43から隣接の分子線チャンバー41の真空雰囲気中に噴出させ、分子ビーム52を形成させる。このようなレーザー蒸発法では、対象の金属がかなり高融点であっても気化可能であることが利点である。前記パルスレーザー光50, 51としては、例えば、銅蒸気レーザーなどのYAGレーザーの2倍波（波長532nm、出力300mJ）を使用し、集光レンズでレーザー光が集光されるようにする。パルスレーザーを使用して金属を気化させる場合、真空装置の排気装置の負担を軽減させるために、分子ビーム52もパルス状にすることが一般的である。この分子ビーム52中には、各金属が気化してなる原子状の金属46と、ナノ粒子（ニッケル超微粒子）の表面にナトリウム原子が吸着した状態（分子状態）の前記ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム構成原子複合体45が混在している。

30

【0049】

前記真空チャンバー41内は、分子線ビーム52の流れ方向に沿って順次配置されたスキマー53と54とが設けられており、これらスキマー53と54によって二室に区画されている。区画された各室にはそれぞれ不図示の真空ポンプに連結した吸引管55, 56が接続されている。これらスキマー53と54によって前記分子ビーム52中の原子状物質は各室内に捕獲され、吸引管から系外に取り出される。残りのナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム構成原子複合体45はスキマー53, 53に捕獲されることなく隣接の捕集チャンバー42に流される。

40

【0050】

捕集チャンバー42は同様に不図示の真空ポンプに連結した吸引管57が接続されており、室内を真空雰囲気下に置くようになっている。この捕集チャンバー42内には前記分子線ビーム52を垂直に遮る捕集板58が設けられている。前記分子線ビーム52は、ここに至っては、実際にはほとんどがナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム構成原子複合体45からなっており、その高速流は前記捕集板58に衝突してチャンバー42内

50

に堆積する。

【0051】

このようにして調製され捕集されたナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム構成原子複合体45は、ナノ粒子（ニッケル超微粒子）の表面にナトリウム原子が吸着した状態の粒子もしくは凝集体（クラスター）となっており、表面部分はナトリウムが覆っているので、液状流体の母材である液体ナトリウムに添加して攪拌すれば、容易に混合し、即座に均一分散状態になる。この実施の形態の装置および製造方法によれば、ナノ粒子（ニッケル超微粒子）の作成と同時に表面が保護されるので、酸化膜が形成されることがなく、しかも表面を保護している原子が液状流体（液体ナトリウム）の構成物質の原子であるので、得られた複合粒子もしくはクラスターは母材である液状流体（液体ナトリウム）への親和性は非常に高いものとなる。したがって、良質なナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムを低コストに製造することができる。

10

【0052】

前述の表面酸化膜除去方法に従って作成したナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの実用上有用な特性の代表的なものについて、以下に簡単に説明する。これらの特性向上効果は、本発明に固有な酸化膜除去手段によって酸化膜が十分に除去され、ニッケル超微粒子が液体ナトリウムに高度に均一分散した結果と判断される。

【0053】

まず、研究の当初から確認していた向上化特性として、以下のような項目を挙げることができる。

20

(イ) 配管や容器内において使用していたナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムが漏洩した場合、漏洩量を同容積として、考察した場合、従来の液体ナトリウムに比べると、ニッケル超微粒子が占める体積分だけ母材である液体ナトリウムの実質の漏洩量が少なくなるので、母材である液体ナトリウム自体が有する反応性または毒性が低減される。

(ロ) 前記配管や容器などに亀裂が生じた場合、均一分散しているニッケル超微粒子が母材である液体ナトリウムの流動抵抗となり、漏洩量が従来の液体ナトリウムより大幅に低減される。

(ハ) ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムに均一分散させたニッケル超微粒子の外周面に母材である液体ナトリウムが層状にトラップされるため、母材である液体ナトリウムの反応性の発現をより遅らせることができる。

30

(ニ) ナノ粒子として適切な熱伝導率を有する金属超微粒子を選択し、これを従来の熱交換器用の熱媒体である液状流体に均一分散することにより、従来の熱媒体に比べて伝熱特性を格段に高めることができると推測される。

【0054】

本発明者等は、本発明によって得た極めて均一分散度の高いナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムにおける特性についてさらに研究検討したところ、前述のような反応性の低減とは、一見、逆の特性変化が発生していることを驚きを持って知見するに至った。

【0055】

具体的には、図6に示すようにルツボ30内に母材として液体ナトリウム32を満たし、この母材にナノ粒子としてニッケル超微粒子を均一分散すべく加熱下で攪拌操作している過程で、確認された。不活性ガス雰囲気下の加熱したルツボ30内でニッケル超微粒子を均一に分散させた状態で、暗闇の環境とすると、ルツボ30中の液体ナトリウムが肉眼にて確認できる程の輝度で発光していることを確認した。ニッケル超微粒子を混合しない液体ナトリウムは、先に図9にて説明したように肉眼にて確認できる程の輝度を持たないため、配管からの液体ナトリウムの漏洩は、メンテナンスが面倒で、占有スペースも大きい波長可変レーザー装置を用いてナトリウムD線発光を励起しなければ光検出器にても検出できなかった。それが、ニッケル超微粒子を均一に分散させるだけで肉眼にて確認できる程に高輝度化されるのである。

40

50

【0056】

本発明者等は、前記ルツボ30を暗闇環境に置き、ルツボ30内のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムからの炎形状の発光領域60およびその近傍をCCD撮像素子によって映像化した。その映像画像のピクセルの輝度を分析し、デジタル化することによって、炎形状の発光領域中心からの距離を横軸にとるとともに縦軸に発光輝度をとって、グラフ化した。そのグラフを図7に示した。このグラフは発光輝度の尺度としてピクセル数で表したものである。従来のニッケル超微粒子を添加しない液体ナトリウムの場合を同様に映像化しても輝度ピクセルが生じないので、グラフ化することはできない。この図7に無理に表示するならば、グラフの基底線に重なることになる。図7のグラフによってナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムでは発光領域の相対的輝度の上昇割合が極端に高いことが確認できる。

10

【0057】

(第2の実施の形態)

この第2の実施の形態は、前記液状流体の発光高輝度化現象を利用した実施の一形態を示すものである。この実施の形態は、高速増殖炉の冷却材として、液体ナトリウムにニッケル超微粒子を均一分散させてなるナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの漏洩を検出する装置および方法を実現するためのものである。

【0058】

この実施の形態を図8を用いて説明する。図中、図9に示す構成要素と同一構成要素には同一符号を付して説明を簡略化する。配管または容器などの不透明壁1に亀裂が生じるなどして漏洩した場合、内部の冷却材が本発明にかかるナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムであれば、その漏洩したナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウム70は暗闇下では肉眼にて確認できる程の輝度で発光しているため、その発光71を単に集光レンズ72にて集光して簡易な光検出器73にて測定するだけで、容易に検出することができる。

20

【0059】

この場合、ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウム70はレーザ光などの外部からの励起エネルギーを印加することなく、高輝度化している。したがって、周囲の雰囲気は常態にあり、励起されていないので発光現象を生じることがない。すなわち、測定箇所が発光が確認できれば、その発光はナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウム(蒸気)70の発光のみによるものである。したがって、シャッター機能付きのCCD撮像素子を用いて制御装置によりタイムラグを設定して測定する必要がなく、簡易な光検出器73により即時的に目的の箇所の光量を測定すれば、漏洩があるか否かをリアルタイムに知ることができる。

30

【0060】

この場合の漏洩検出装置としては、集光レンズ72と簡易な光検出器73とを組み合わせた単純な光検出系により構成できるので、低コストかつ省スペースにて漏洩の監視を行うことができる。

【産業上の利用可能性】

【0061】

以上説明したように、本発明のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムの製造方法および装置によれば、液体ナトリウムを母材としてこれにナノサイズニッケル超微粒子が均一に分散混合されてなるナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムを確実に得ることができ、それにより、液体ナトリウムが有する固有の諸特性のなかからその使用目的において増強したい特性とより抑制したい特性とを所望により増強もしくは抑制することが可能となる。したがって、本発明によれば、高速増殖炉の冷却材などに利用されている液体ナトリウムにナノサイズニッケル超微粒子を均一に分散させることができ、それにより液体ナトリウムの実用特性を改善することができるので、産業上の利用効果は絶大である。特に液体ナトリウムの発光の輝度を大幅に増加することができ、漏洩すると危険性が懸念される液体ナトリウムの漏洩の検出や所在の確認(移動速度や拡散速度の測定な

40

50

ど)などが容易になるという顕著な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】本発明の参考例1を説明するためのもので、ナノ粒子の表面酸化膜を還元するための水素還元装置の概略構成図である。

【図2】本発明の参考例2を説明するためのもので、ナノ粒子の表面酸化膜の還元と該ナノ粒子の液状流体への均一分散とを同時に行うナノ粒子分散高性能液状流体の製造装置の概略構成図である。

【図3】図2に示した製造装置に必須に用いられる酸素除去剤を選択する場合の基準となる酸化物生成の標準生成自由エネルギー・温度図である。

【図4】本発明の第1の実施の形態を説明するためのもので、ナノ粒子を製造すると同時に生成したナノ粒子の表面に母材とする液状流体を構成する物質の原子を結合させることを特徴とするナノ粒子分散高性能液状流体の製造装置の概略構成図である。

【図5】図4に示した製造装置の一部を構成している蒸発チャンバーの詳細構成図である。

【図6】本発明のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムにおける発光特性の高輝度化を説明するためのもので、ルツボ内のナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウムが発光している状態を示す斜視図である。

【図7】図6に示した発光領域を映像化し、その映像から求めた発光輝度をグラフ化して示した図である。

【図8】本発明の第2の実施の形態を説明するためのもので、本発明にかかる液状流体の漏洩検出方法を示す概略構成図である。

【図9】従来の液状流体の漏洩検出方法を示す概略構成図である。

【符号の説明】

【0063】

- 1 不透明壁
- 2 漏洩液体ナトリウム
- 3 波長可変レーザ
- 4 光検出装置
- 10 ガラス管
- 11 ナノ粒子 (ニッケル超微粒子)
- 12 ゴールドファーネス
- 13 ガス流入管
- 13 a 開閉弁
- 14 ガス流出管
- 14 a 開閉弁
- 15 流量計
- 16 混合器
- 18, 19 マスフローコントローラ
- 20 水素ポンベ
- 21 窒素ポンベ
- 22 分岐管
- 22 a 開閉弁
- 30 ルツボ
- 31 マントルヒータ
- 32 液体ナトリウム
- 33 攪拌装置
- 33 a 攪拌プロペラ
- 34 熱電対
- 35 アルミニウム線 (酸素除去剤)

10

20

30

40

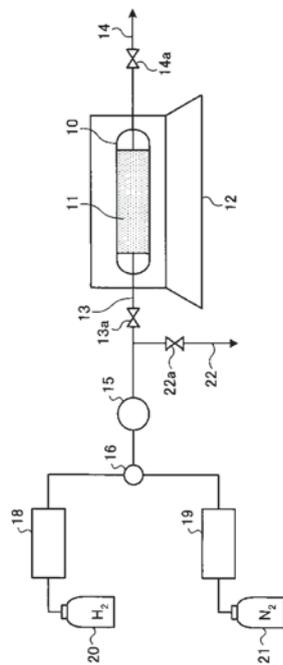
50

- 40 蒸発チャンバー
- 41 分子線チャンバー
- 42 捕集チャンバー
- 43 細孔
- 44 気化混合物
- 45 ナノサイズニッケル超微粒子・液体ナトリウム原子複合体
- 46 原子状物質
- 47 開閉手段
- 48 金属ナトリウム棒
- 49 ニッケル棒
- 50、51 パルスレーザー光
- 52 分子ビーム
- 53、54 スキマー
- 55、56、57 吸引管
- 58 捕集板
- 60 発光領域
- 70 ナノサイズニッケル超微粒子分散液体ナトリウム
- 71 発光
- 72 集光レンズ
- 73 簡易な光検出器

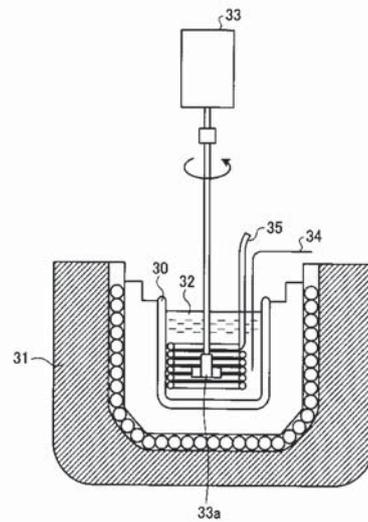
10

20

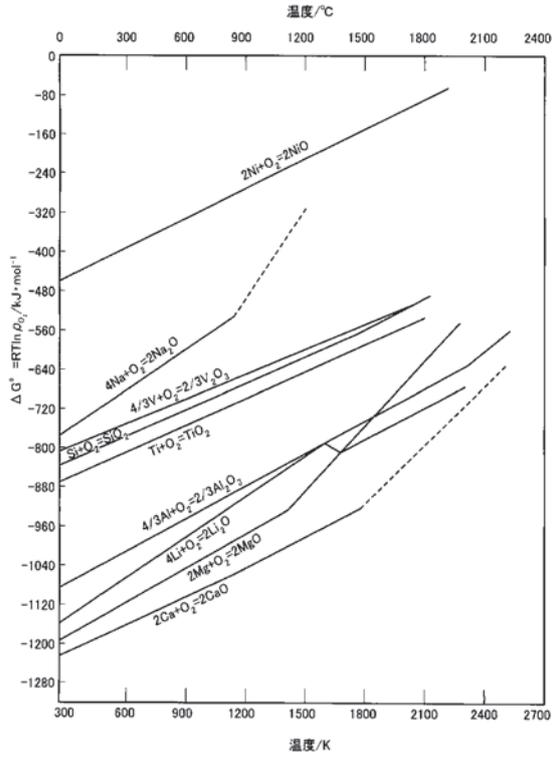
【図1】



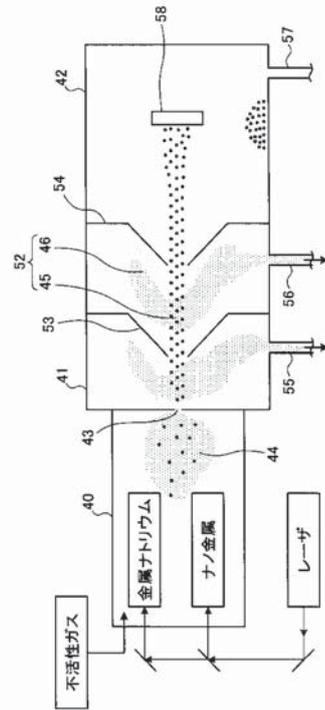
【図2】



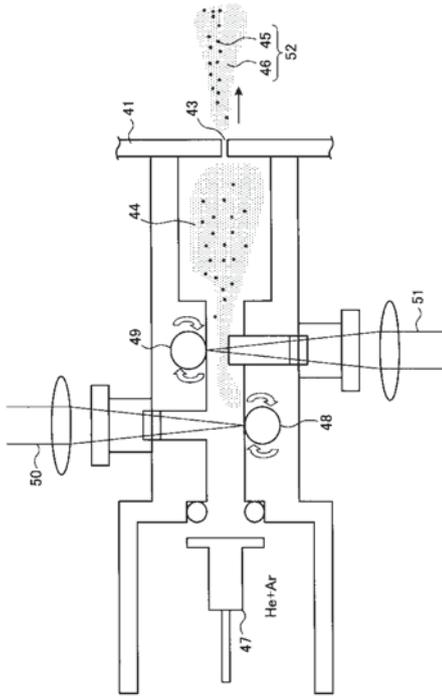
【図3】



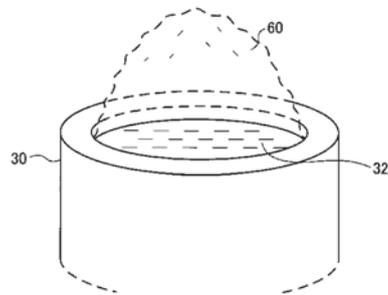
【図4】



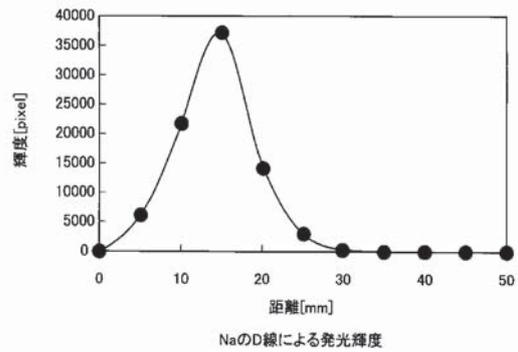
【図5】



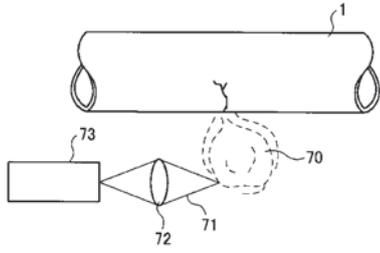
【図6】



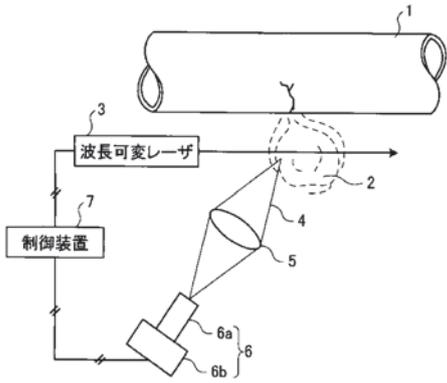
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 2 F 9/00 (2006.01) B 2 2 F 9/00 B

- (72)発明者 岡 伸樹
長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内
- (72)発明者 蔦谷 博之
長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内
- (72)発明者 荒 邦章
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 核燃料サイクル開発機構大洗工学センター内
- (72)発明者 大平 博昭
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 核燃料サイクル開発機構大洗工学センター内
- (72)発明者 黒目 和也
神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号 三菱重工業株式会社 神戸造船所内
- (72)発明者 吉岡 直樹
東京都新宿区富久町15番1号 新型炉技術開発株式会社内

審査官 小川 知宏

- (56)参考文献 特開2004-339461 (JP, A)
特開昭60-159625 (JP, A)
特開平01-223324 (JP, A)
特開2003-249131 (JP, A)
大平博昭他, ナノ粒子を分散させた機能性液体金属に関する研究, 核燃料サイクル開発機構公開資料, 2003年 9月, 全文
大平博昭他, ナノ粒子を分散させた機能性液体金属の開発, 日本機械学会東北支部第39期秋季講演論文集, 2003年 9月, p91-92

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 5/08- 5/14,
B 8 2 B 3/00,
G 0 1 M 3/20- 3/22,
G 2 1 C 15/00- 15/28,
B 2 2 F 9/00- 9/30