

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02343

研究課題名(和文)アクチノイド融体物理化学を拓くウラン合金高温物性評価

研究課題名(英文)Physical Chemistry of Actinoid Liquids: Physical Properties of Uranium Liquid Alloys

研究代表者

山中 伸介 (Shinsuke, Yamanaka)

大阪大学・工学研究科・理事

研究者番号：00166753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：アクチノイド融体の物性を明らかにすることを目指し、浮遊法と有容器法、計算を組み合わせることで融体の粘性を評価した。浮遊法では金属及び酸化物融体の粘性評価に成功した。有容器法での測定結果とは大きな差があったが、これは容器に起因する測定の困難さが原因であると思われる。無容器法によるアプローチの有効性を裏付ける結果となった。計算では酸化物融体の粘性をある程度定量的に再現できるポテンシャル関数の目途がついた。以上により、アクチノイド融体の物性を完全に解明するまでには至らなかったが、そのための評価手法の確立に目途をつけることができた。

研究成果の概要(英文)：In order to reveal the physical properties of actinoid liquids, we evaluated the physical properties (especially viscosity) of molten materials by levitation techniques, conventional method with container, and molecular dynamics simulation. By using appropriate levitation techniques, we showed that both oxides and metals can be measured. There is a large mismatch in the measured viscosity between levitation and conventional methods, which suggests that levitation is necessary for the measurement of the physical properties of actinoid liquids since it has high reactivity and high melting point. As for the molecular dynamic simulation, we found an potential function that can reproduce the measured viscosity.

研究分野：核燃料工学

キーワード：アクチノイド融体 静電浮遊法 ガス浮遊法 粘性

1. 研究開始当初の背景

液体の物性を精密に調べるためには、液体を一ヶ所に保持する必要がある。低融点の物質の場合は、容器を用いることで液体を一ヶ所に保持できる。しかし液体が高温になると、容器の熔融や容器と液体が化学反応を起こす恐れがあるため、高温の融体の熱物性を精密に測定することは著しく困難である。そのため、高温で活性なアクチノイドを含む融体の熱物性は殆ど知られていない。すなわち、アクチノイドの融体に関する物理化学は完全に未知の領域であり、もしアクチノイドを含む融体の熱物性の評価とその物性発現メカニズムの解明ができれば、アクチノイド融体物理化学という新しい学問領域を切り開く鍵となりうる。

アクチノイド融体の物性は、福島第一原子力発電所(1F)の炉心熔融事象の解明という観点からも興味を持たれている。1Fでは炉心損傷が発生し、核燃料(UO₂)や被覆管(Zr基合金)、炉内構造物(Fe基合金等)を含む炉心物質が熔融流動したと考えられている。炉心物質が高温で熔融した融体の熱物性(粘性、熱膨張率、表面張力など)を正確に評価することができれば、熔融した炉心物質の流出挙動を推測することが可能になると考えられる。熱物性の中でも特に粘性は、炉心物質融体の移動や広がり、対流による熱輸送を予測するためのキーとなる物性である。

2. 研究の目的

アクチノイド融体の熱物性は学術的・工学的に大きな興味を持たれているが、前述のように正確な物性の取得が難しいという問題点から研究が殆ど進んでいなかった。ところが近年、静電場や磁場、ガス流等により試料を浮遊させることで容器の問題を解決し、正確な熱物性を測定することが可能となった。そこで本研究では、浮遊法を適用することでアクチノイドを含む炉心熔融物の物性を評価する。さらに、融体の粘性測定方法として実績が豊富な動的粘弾性測定法による測定も実施し、得られた結果の比較検証を行うことで、精度の高い物性の取得を試みる。実験結果は分子動力学計算(MD)の結果と比較検討し、融体における物性発現のメカニズムを探る。まとめると、本研究ではアクチノイド融体物理化学を拓くことを目指し、2種類の実験と計算という多面的アプローチによって、アクチノイド融体の熱物性を総合的に理解することを目的とする。

3. 研究の方法

[1] 無容器のアプローチ

金属系の融体の物性評価のためには、静電浮遊法を用いた。静電浮遊法は図1に示すように帯電させた試料とその周囲に配置した電極との間に働くクーロン力を利用する浮遊方式である。試料の位置を検出し、試料の位置が一定となるように電圧を制御するこ

とで試料を安定的に浮遊させることができる。浮遊した試料は加熱用レーザーを照射することで熔融できる。熔融した試料に電場を利用して振動を与え、その振動の減衰から粘性を評価することができる[1]。金属系の融体として、炉心構造物に含まれるZrとFeからなる熔融物を対象として実験を行った。

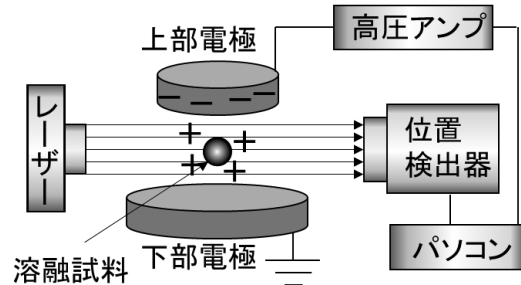


図1 静電浮遊法の概略

図2に、本研究で作製した静電浮遊装置を示す。電極間の放電を防ぐため、チャンバー内部は高真空状態となっている。酸化物は真空中で高温になると還元するために、本手法では安定して浮遊させることが難しい。これが、静電浮遊法を金属系の融体にのみ用いた理由である。

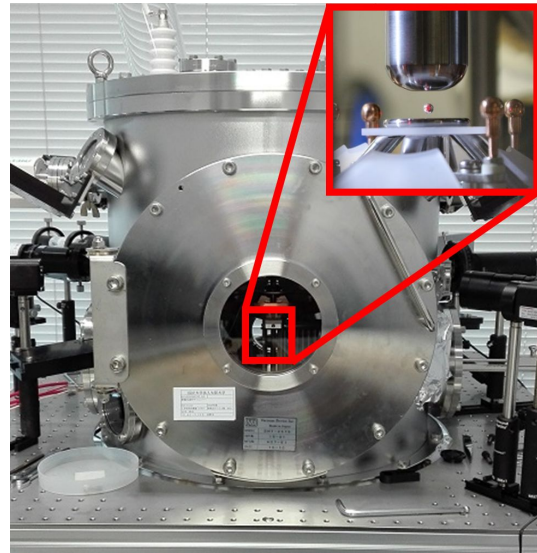


図2 本研究で作製した静電浮遊装置の外観

酸化物系の融体の物性評価のためには、ガス浮遊法を用いた。本手法ではコニカルノズルからガスを噴出させ、そのガス圧で試料を浮遊させる。雰囲気制御が容易なので、酸化物の還元を防ぐことができるという特徴がある。試料を均一に加熱するために、加熱用のレーザーは上下から照射した。振動は音波によって励起し、液滴振動法によって粘性を評価した[2]。測定対象は、ZrO₂とAl₂O₃の混

合物とした。

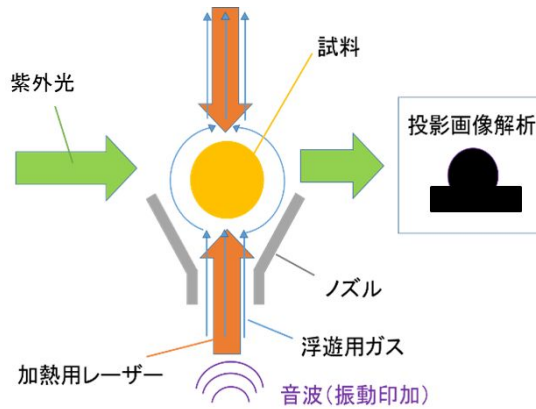


図3 ガス浮遊法を用いた粘性評価方法

[2] 有容器のアプローチ

容器の影響は排除できないが、広く用いられており実績が豊富な動的粘弾性測定法を用いて U-10Fe-5Zr 合金の動粘度係数を測定した。試験は、アーク溶解装置で作製した直径約 5mm、厚さ約 4mm のボタン試料(重量約 5g)を Y_2O_3 製の容器に置き、十分溶融した状態にするため、1450 K で保持した後に容器の下側プレート回転させて実施した。粘性係数は、動粘度係数 \times 密度によって計算した。1450 K での U-10Fe-5Zr 合金の密度は不明であったため、金属 U の 1450 K での密度 $17.4 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ [3] を用いた。

[3] 計算機シミュレーション

粘性率の計算には平衡分子動力学法 (EMD 法) を用いた。EMD 法では粘性率 η は、グリーン-久保の関係式を使って計算される。

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle$$

ここで V は体積、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 P_{xy} は圧力テンソルである。

MD 法では粒子間に作用する力を与える原子間ポテンシャル関数は必要不可欠であり、それにより物性値は大きく影響される。まずは、原子間ポテンシャル関数として比較的単純な Pedone 等によって提案された二体原子間ポテンシャル関数 [4]、次に Delaye 等によって提案された三体項まで考慮したポテンシャル関数の適用性を検討した [5]。

Pedone ポテンシャル

$$U_2(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + D_{ij} \{ [1 - e^{-a_{ij}(r-r_{ij})}]^2 - 1 \} + \frac{C_{ij}}{r^{12}}$$

Delaye ポテンシャル

$$U_2(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}}$$

$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda_{jik} e^{\gamma / (r_{ij} - r_{ij}^0) + \gamma / (r_{ik} - r_{ik}^0)} \times (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_{jik}^0)^2$$

酸化物融体のスーパーセルは、温度 5000 K、

体積一定の条件下で完全に液体状にした後、 $2 \times 10^{12} \text{ K/s}$ の冷却速度で目的の温度まで下げて作成した。粘性率は、温度・圧力一定の条件で計算した結果を使って求めた。MD 計算には、河村等の開発した mxdorto プログラムを使用した。

計算対象を、ガス浮遊法を用いた測定を行った Al_2O_3 - ZrO_2 融体とし、 ZrO_2 添加量を 0-50 mol% に変化させた。計算は全て 2473 K、0.1 MPa で行った。

4. 研究成果

[1] 無容器のアプローチ

一般的に、液体の粘性はアレニウス型の温度依存性を示すことが知られている。そこで、静電浮遊法によって測定した Zr-Fe 合金 ($Zr_x Fe_{1-x}$) の粘性の温度依存性をアレニウスプロットによって示した結果を図 4 に示す。一般的な融体と同様に、Zr-Fe 合金の粘性はアレニウス型の温度依存性を示し、温度が下がるに従って増大することが分かる。純粋な Zr, Fe 融体の粘性と比較すると、Zr-Fe 合金の粘性は Zr, Fe よりも高くなる事が分かる。

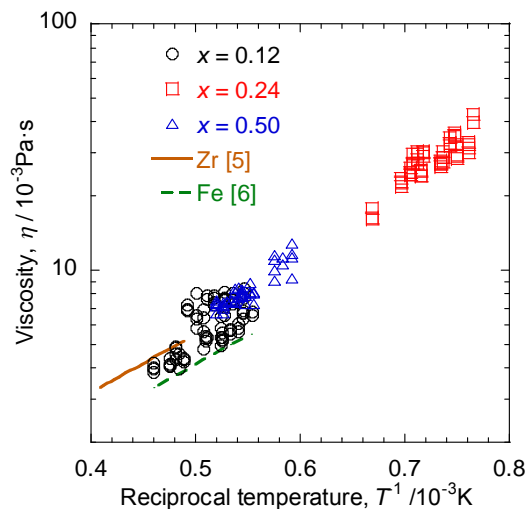


図4 Zr-Fe 合金 ($Zr_x Fe_{1-x}$) の粘性の温度依存性

Zr-Fe は $x = 0.24$ ($Zr_{0.24} Fe_{0.76}$) が共晶組成であり、この組成では共晶反応により Zr と Fe の融点よりも大幅に低い温度である 1200 K 程度で液相が生じる。これは、溶融 Zr-Fe 合金中の Zr と Fe 原子が強い引力的相互作用を有していることを示唆している。合金化することにより粘性が増大するのも、この原子間の相互作用が影響している可能性がある。

次に、ガス浮遊法によって測定した ZrO_2 - Al_2O_3 融体 ($(ZrO_2)_x (Al_2O_3)_{1-x}$) の粘性の温度依存性を Al_2O_3 や ZrO_2 の文献値と共に図 5 に示す。 Al_2O_3 の粘性の文献値は、本研究と同様にガス浮遊法を用いて測定されたものである。一方、 ZrO_2 の粘性は実験値は報告されず、図に示したのは計算による推定値

である。熔融 Al_2O_3 に ZrO_2 が混合しても粘性は大きな影響を受けることはないことが分かる。 Al_2O_3 も ZrO_2 も粘性が低く非常にガラス化しにくいという似た性質を有していることから、これらを混合しても粘性に大きな変化がなかったと考えられる。

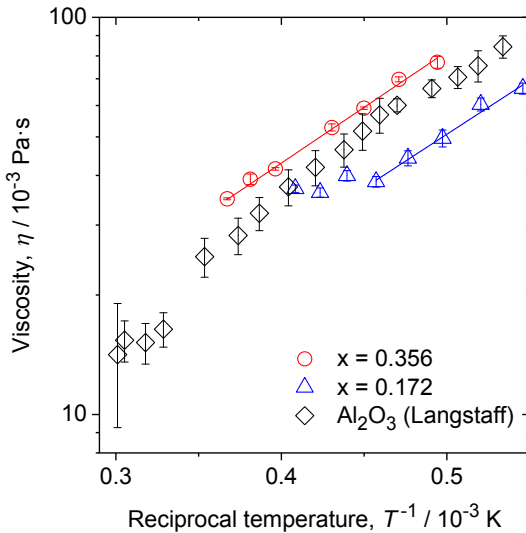


図5 $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ の粘性の温度依存性

[2] 有容器のアプローチ

動的粘弾性測定法によって測定された U-10Fe-5Zr 合金の動粘度係数は、 $2.1 \pm 0.4 \times 10^{-3} [\text{cm}^2/\text{s}]$ となった。この結果を元に計算した粘性係数は $0.36 \pm 0.08 [\text{Pa}\cdot\text{s}]$ であった。粘性係数 $\mu [\text{Pa}\cdot\text{s}] (= \text{kg}/\text{m}\cdot\text{s})$ の温度依存性は経験的に $C_e(A/T)$ (C, A は定数) とされているので一点の実験値で評価式を作成すると、図6に示すように

$$\mu (\text{Pa}\cdot\text{s}) = 5.837 \times \exp(2335/T)$$

と評価された。(温度依存性は金属ウランと同様と仮定した。)

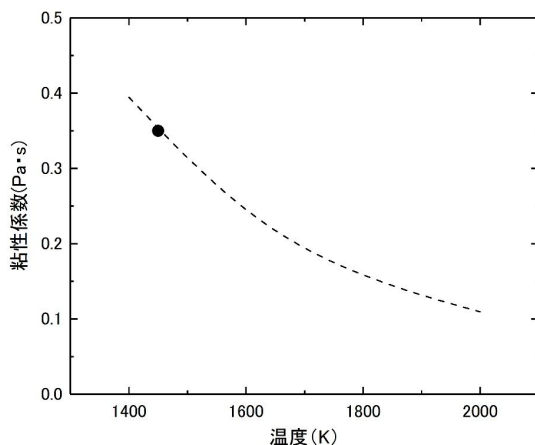


図6 U-Fe-Zr 合金の粘性係数

動的粘弾性測定法によって測定された U-10Fe-5Zr 合金の粘性は、静電浮遊法によって測定した Zr-Fe 合金の粘性よりも一桁大きい値となった。この理由として、有容器に起因する測定の困難さが挙げられる。

有容器による粘性測定は、セラミックス容器の破損を防ぐため、非常にゆっくりとした昇温速度 (3 K/分程度) で試験することが必要で、1450 K への昇温におよそ6時間半の時間がかかるとともに測定開始 (容器回転) 時にセラミック容器が破損することが良くあること、長時間の加熱によりヒーター寿命に起因する断線がすぐ起こること、高温で長時間保持することによって試料の変性が起こることなど、安定的に測定することが難しいことが課題であり、より効率的・安定的な測定手法の開発が求められる結果となった。

[3] 計算機シミュレーション

グリーン-久保の関係において圧力テンソルの相関関数の積分値で表される粘性率を図7に示す。これは Pedone ポテンシャルを使って計算した結果である。積分時間が増加すると共に値が一定になり、最終的に積分時間 500 から 1000 step の平均値を粘性率とした。又、 ZrO_2 添加量が増加すると粘性率が増加するという結果となった。

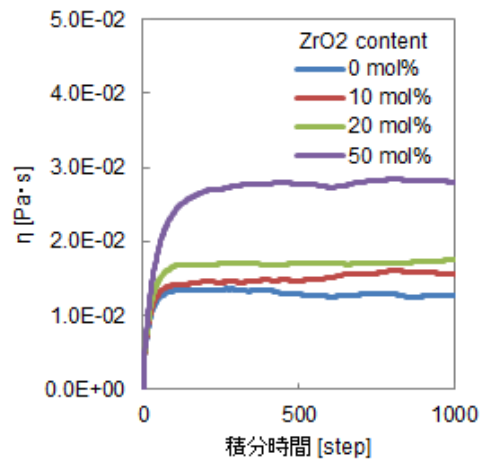


図7 グリーン-久保の関係式と Al_2O_3 - ZrO_2 融体の粘性率との関係

Delaye ポテンシャルを使って計算した結果も合わせて、図8に整理する。いずれのポテンシャル関数を使った計算結果においても、粘性率は ZrO_2 添加率と共に増加した。 $1-\text{Al}_2\text{O}_3$ の粘性率の測定値は、25-40 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ と報告されており [2]、ポテンシャル関数に三体項を考慮したものの方が実験値を再現することが判明した。

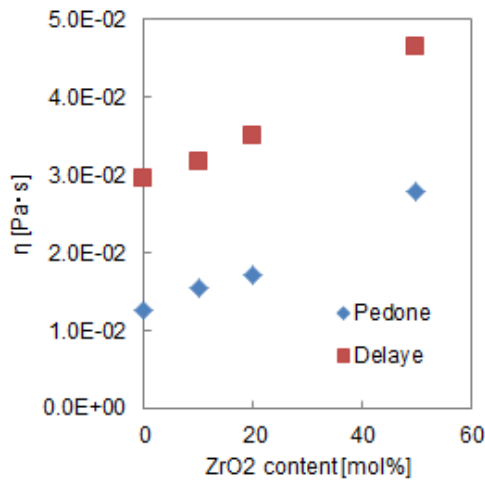


図 8 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 融体の粘性率の原子間ポテンシャル関数による違い

まとめると、アクチノイド融体の物性を明らかにすることを目指し、浮遊法と有容器法、計算を組み合わせることで融体の粘性を評価した。浮遊法では金属及び酸化物融体の粘性評価に成功した。有容器法での測定結果とは大きな差があったが、これは容器に起因する測定の困難さが原因であると思われる、無容器法によるアプローチの有効性を裏付ける結果となった。計算では酸化物融体の粘性をある程度定量的に再現できるポテンシャル関数の目途がついた。以上により、アクチノイド融体の物性を完全に解明するまでには至らなかったが、そのための評価手法の確立に目途をつけることができた。

参考文献

- [1] W.K. Rhim et al., Rev. Sci. Instrum. 64 (1993) 2961.
- [2] D. Langstaff et al., Rev. Sci. Instrum. 84 (2013) 124901.
- [3] F.L. Oetting et al, International Atomic Energy Agency, Vienna (1976).
- [4] A. Pedone et al., J. Phys. Chem B, 110 (2006) 11780.
- [5] J.-M. Delaye et al., Phys. Rev. B 71 (2005) 224204.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- 1) Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, J.T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe, and S. Yamanaka, "Thermophysical properties of molten core materials: Zr-Fe alloys measured by electrostatic levitation", J. Nucl. Sci. Technol. 53 (2016) 1943. 査読有
- 2) Y. Ohishi, T. Kondo, T. Ishikawa, J.T.

Okada, Y. Watanabe, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Physical properties of molten core materials: Zr-Ni and Zr-Cr alloys measured by electrostatic levitation", J. Nucl. Mater. 485 (2017) 129. 査読有

- 3) T. Kondo, Y. Yuji, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Thermal conductivity and electrical resistivity of liquid Ag-In alloy", J. Nucl. Sci. Technol. 55 (2018) 568. 査読有
- 4) Y. Ohishi, F. Kargl, F. Nakamori, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Physical properties of core-concrete systems: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ molten materials measured by aerodynamic levitation", J. Nucl. Mater. 487 (2017) 121. 査読有
- 5) Y. Ohishi, T. Kondo, T. Ishikawa, J.T. Okada, Y. Watanabe, H. Muta, K. Kurosaki and S. Yamanaka, "Thermophysical properties of Zr-O liquid alloys measured by electrostatic levitation", Int. J. Microgravity Sci. Appl. 35 (2018) 350100. 査読有

〔学会発表〕(計 13 件)

- 1) 大石 佑治、近藤 俊樹、牟田 浩明、黒崎 健、山中 伸介、岡田 純平、石川 毅彦、「溶融合金の物性評価 III. 静電浮遊法による Zr-Ni 溶融合金の物性計測」, 日本原子力学会 2015 年秋の大会, 静岡大学 静岡キャンパス (2015).
- 2) 近藤 俊樹、大石 佑治、牟田 浩明、黒崎 健、山中 伸介、岡田 純平、石川 毅彦、「IV. 静電浮遊法による Zr-Cr 溶融合金の物性計測」, 日本原子力学会 2015 年秋の大会, 静岡大学 静岡キャンパス (2015).
- 3) 山中伸介、大石佑治、牟田浩明、黒崎健、「炉心溶融物の物性評価(1) 研究概要と実験手法」, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ (2016).
- 4) 大石佑治、Florian Kargl、中森文博、牟田浩明、黒崎健、山中伸介、「(2) ガス浮遊法を用いて測定した $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶融物の粘性と密度」, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ (2016).
- 5) 中森文博、Jürgen Brillo、大石佑治、牟田浩明、黒崎健、山中伸介、「(3) 電磁

- 浮遊法を用いて測定した Fe-B 溶融物の密度」, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ (2016).
- 6) 近藤俊樹、大石佑治、中森文博、岡田純平、石川毅彦、渡邊勇基、牟田浩明、黒崎健、山中伸介, 「(4) 静電浮遊法を用いて測定した Zr-O 溶融合金の熱物性」, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ (2016).
- 7) 大乗孔威、大石佑治、近藤俊樹、牟田浩明、黒崎健、山中伸介, 「(5) Zr-Fe 溶融合金の熱伝導率」, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ (2016).
- 8) Y. Ohishi, F. Nakamori, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, and F. Kargl, "Thermophysical Properties of Al2O3-ZrO2 Molten Materials Measured by Aerodynamic Levitation", Numat2016, Montpellier (2016).
- 9) Y. Ohishi, F. Nakamori, H. Muta, K. Kurosaki, J.T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe and S. Yamanaka, "Thermophysical properties of Zr-O liquid alloys measured by electrostatic levitation", ATPC2016, Yokohama (2016).
- 10) T. Kondo, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki and S. Yamanaka, "Thermophysical properties of Ag-In liquid alloys", ATPC2016, Yokohama (2016).
- 11) Y. Daijo, Y. Ohishi, T. Kondo, H. Muta, K. Kurosaki and S. Yamanaka, "Thermal conductivity of Zr-Fe liquid alloy", ATPC2016, Yokohama (2016).
- 12) T. Kondo, Y. Ohishi, T. Ishikawa, J.T. Okada, Y. Watanabe, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Physical properties of molten Zr-Ni and Zr-Cr alloy", 4th Asian Zirconium Workshop, Jeju Island (2017).
- 13) Y. Ohishi, T. Kondo, T. Ishikawa, J.T. Okada, Y. Watanabe, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Thermophysical properties of Zr-O liquid alloys measured by electrostatic levitation", 31st ISTS, Matsuyama (2017).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山中 伸介 (YAMANAKA Shinsuke)
大阪大学・大学院工学研究科・理事
研究者番号：00166753

(2) 研究分担者

大石 佑治 (OHISHI, Yuji)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20571558

(3) 研究分担者

有田 裕二 (ARITA, Yuji)
福井大学・附属国際原子力工学研究所・教授
研究者番号：50262879

(4) 研究分担者

有馬 立身 (ARIMA, Tatsumi)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号：60264090

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()