

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05332

研究課題名(和文) ガス浮遊法及び静電浮遊法を用いた溶融Zr<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>の物性評価研究課題名(英文) Physical properties of molten Zr<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> measured by aerodynamic and electrostatic levitation techniques

研究代表者

大石 佑治 (Ohishi, Yuji)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20571558

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ZrとZrO<sub>2</sub>をガス浮遊法により溶融凝固させて凝固試料の形状を評価した結果、Zrは球状であるのに対しZrO<sub>2</sub>では突起が生じることが明らかとなった。このような突起はガス浮遊法で溶融凝固させたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やFe、Ni、Cu、Pd、Pt、Auでは見られなかった。一方で、固相の方が液相よりも密度が低いために凝固時に体積が膨張することが知られているSiやGeでは同じような突起の生成が確認できた。これは、ZrO<sub>2</sub>は凝固時に膨張するという特徴を有していることを示している。凝固時に膨張する理由としては、固相の方が液相よりも密度が低いことや顕著な気泡の生成が考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Zrは軽水炉の被覆管として広く使用されている元素である。また、Zrの酸化物であるZrO<sub>2</sub>は2700以上の高い融点を有しており、ろつばや耐火壁等として用いられている。ZrやZrO<sub>2</sub>の溶融物は原子炉の炉心溶融事故の際に生じると考えられており、その性質の解明は重要な課題である。本成果により、溶融したZrとZrO<sub>2</sub>の凝固時の挙動は大きく異なっており、ZrO<sub>2</sub>は凝固時に体積が膨張するという特徴を有することが明らかとなった。これはZrO<sub>2</sub>の液相と固相の密度差や凝固時の気孔の生成といったことが原因であると考えられ、炉心溶融事故における炉心溶融物の挙動評価の高度化に資する情報であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Zr and ZrO<sub>2</sub> were melted by aerodynamic levitation (ADL) technique. By observing the shape of the solidified samples, it was found out that a bump was formed for ZrO<sub>2</sub> sample. The Zr sample was spherical without the bump. Such bump was not observed for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, Ni, Cu, Pd, Pt, and Au melted by ADL. On the other hand, the bump was formed for Si and Ge, which are known to expand on solidification because the densities of the solid phase of Si and Ge are lower than those of the liquid phase. This result shows that ZrO<sub>2</sub> has a characteristic that its volume expands when it solidifies. Such volume expansion on solidification can be ascribed to the formation of bubbles or volume change between solid phase and liquid phase.

研究分野：核燃料工学

キーワード：溶融ZrO<sub>2</sub> ガス浮遊法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

Zr は高い融点 (1800 以上) と低い中性子吸収断面積を有していることから、軽水炉の被覆管として広く使用されている元素である。Zr の酸化物である  $ZrO_2$  は 2700 以上の高い融点を有しており、ろつばや耐火壁等として用いられている。Zr は酸素と高い親和性を有しており、相の Zr は 30at%程度まで酸素を固溶することができる。その液相も酸素を溶解することができる。Fe や Si のような元素とは異なり熔融金属と熔融酸化物の間に溶解度ギャップが存在しないという特徴がある。本研究では Zr と  $ZrO_2$  の間の液相に注目する。

$ZrO_2$  は  $SiO_2$  や  $B_2O_3$  とは対称的に、極めてガラス化しにくい (ガラス形成能が低い) という特徴を有することが知られている。液相の  $ZrO_2$  に対して放射光による微細構造解析が行われた結果、液相の  $SiO_2$  の酸素の配位数はほぼ 6 であり局所的にはネットワーク構造を形成しているのに対し、液相の  $ZrO_2$  は酸素の配位数が 5 から 7 の幅を持ちランダムな微細構造を有することが報告されており、これが  $ZrO_2$  の低いガラス形成能と関係しているのではないかと考えられている [1]。このような特徴が  $ZrO_2$  において特異的に現れるのか、それとも Zr から酸素組成の増加と共に連続的に現れるのかについては未だに明らかになっていない。

### 2. 研究の目的

局所構造は粘性や体積等、ガラス系性能以外の特性にも影響を与える可能性がある。すなわち、Zr や  $ZrO_2$  の液相の特性は、液相の  $ZrO_2$  の特異性を解明する鍵となり得る。液相の代表的な物性である粘性と密度については、Zr と  $ZrO_2$  について既に静電浮遊法やガス浮遊法を用いた評価がなされている [2,3]。そこで本研究では Zr と  $ZrO_2$  を熔融させ、その挙動を比較することで Zr と  $ZrO_2$  の液相の特性に相違点があるかを探索することを目的とする。

### 3. 研究の方法

Zr や  $ZrO_2$  の融点は極めて高く、その液相は高い反応性を有しているために容器を用いて熔融させる場合は容器と反応してしまう可能性がある。浮遊法によりこの問題は回避することができるため、高温液相の評価には様々な浮遊法が用いられてきた。代表的な浮遊法として、静電力を利用する静電浮遊法やガスを用いるガス浮遊法、電磁誘導による電磁浮遊法が知られている。本研究ではこれらの浮遊法の中でも、酸化物を容易に浮遊させることが可能なガス浮遊法を選択した。

本研究で用いたガス浮遊装置の概要を図 1 に示す。コニカルノズルの下部からガスを供給し、試料をガスによって浮遊させる。浮遊した試料をレーザーによって上下から加熱熔融し、液滴とする。液滴は表面張力によって球状になる。レーザーは金属には出力 100 W、波長 976 nm のファイバーレーザーを、酸化物には出力 100 W、波長 10.6  $\mu\text{m}$  の  $CO_2$  レーザーを用いた。金属試料を浮遊させる際には水素を混合した Ar ガスを、酸化物を浮遊させる際には酸素を混合した Ar ガスを浮遊に用いた。

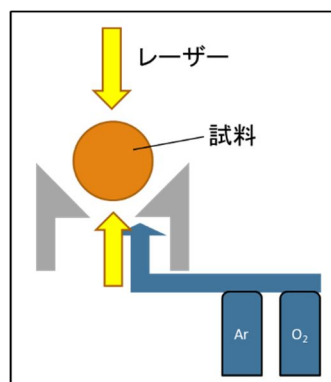


図 1 ガス浮遊装置の概要

### 4. 研究成果

図 2 に、Zr と  $ZrO_2$ 、及び  $Al_2O_3$  の浮遊熔融後の試料外観写真を示す。Zr と  $Al_2O_3$  については球状の液滴がそのまま凝固したような形状となっていることが分かる。一方で、 $ZrO_2$  については突起が生じた特徴的な形状となっていることが分かる。

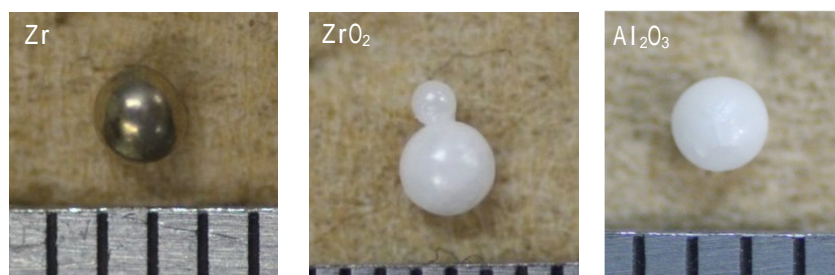


図 2 ガス浮遊熔融後の(a)Zr、(b)  $ZrO_2$ 、(c)  $Al_2O_3$

このような突起は、Si をアーク溶解法によって溶融させた際にも見られる。図 3(a)に Si をアーク溶解後の Si の外観写真を示す。Si 以外の多くの物質ではアーク溶解後にこのような突起は見られない。Si でこのような突起が生じるのは、Si が異常液体であることによると考えられる。異常液体とは液相の方が固相よりも密度が高い物質のことを意味し、水 (H<sub>2</sub>O) や Si、Ge が異常液体であることが知られている。図 3 に、アーク溶解後の Si に突起が生じるメカニズムの概要を示す。溶融した Si が凝固する際に急冷されると、試料外側がまず凝固する。続いて試料内側が凝固するが、固相の方が密度が低いために膨張する。そのために試料の一部が押し出されて突起が生じると考えられる。同様の現象がガス浮遊法でも生じた可能性がある。

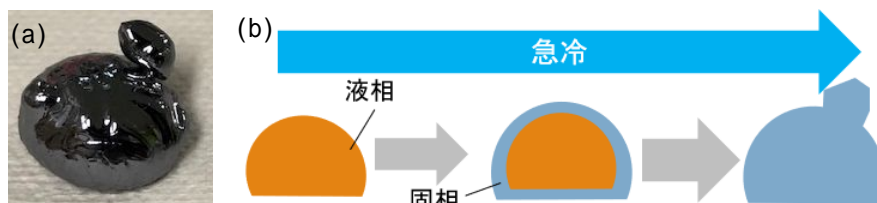


図 3 (a) アーク溶解後の Si の外観、(b) 突起が生じるメカニズムの概要

ガス浮遊法で溶融した異常液体が凝固する際にもアーク溶解と同様に突起が生じるかを確認するために、異常液体である Si のガス浮遊溶融試験を実施した。その結果を図 4 に示す。加熱レーザーをオフにしてから数秒で凝固するが、凝固する際に突起が生じていることが分かる。

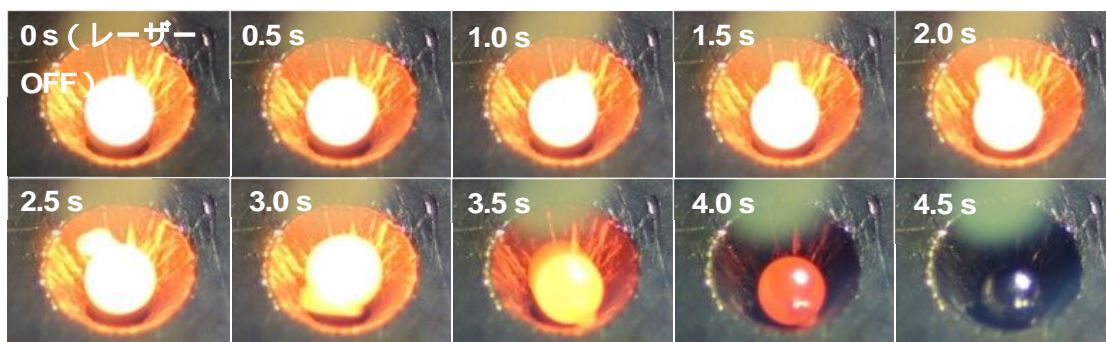


図 4 ガス浮遊法によって浮遊溶融した Si 液滴が凝固する様子

Si と同じく異常液体であることが知られている Ge についても同様のガス浮遊溶融試験を実施した。試験後の Si と Ge の外観写真を図 5 に示す。Si と Ge のいずれも突起が生じていることが分かる。

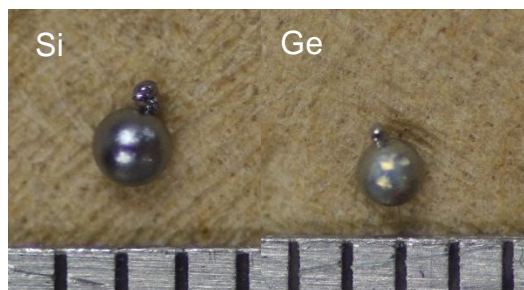


図 5 ガス浮遊法によって浮遊溶融した後の(a) Si と(b)Ge の外観写真

異常液体ではない物質がガス浮遊溶融後にどのような挙動を示すかを調べるために、Fe、Ni、Cu、Pd、Pt、Au についてガス浮遊溶融試験を実施した。試験後のそれぞれの物質の外観写真を図 6 に示す。いずれの物質においても試験後試料の形状は球状であり、Si や Ge で見られたような突起は生じなかった。このことから、ガス浮遊溶融試験により Si と Ge において生じた突起は Si と Ge が異常液体であることに起因すると考えられる。



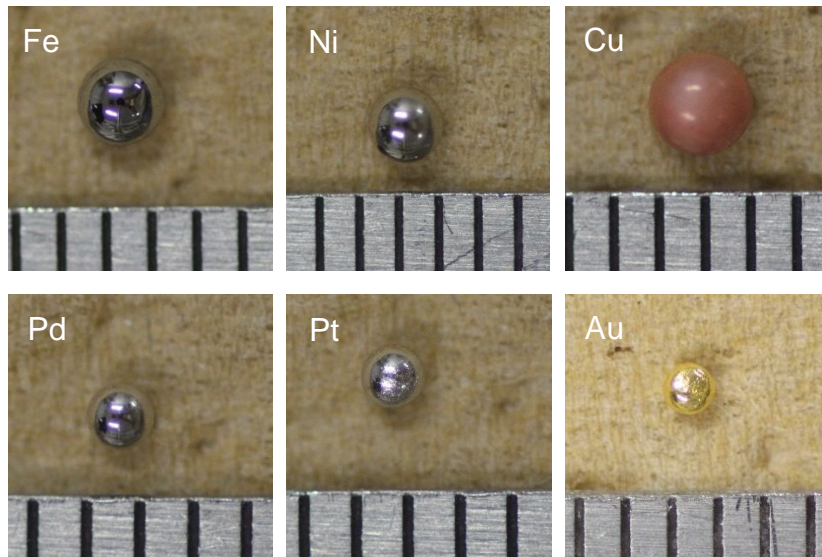


図6 ガス浮遊法によって浮遊溶解した後の Fe、Ni、Cu、Pd、Pt、Au の外観写真

図3に示したメカニズムにより突起が生じる場合、理想的には突起の体積 $V_B$ は液相が凝固する際の体積膨張と等しい。実際には試料表面全体が同時に凝固し始めることはないので、突起の体積 $V_B$ は凝固時の体積膨張以下となると考えられる。すなわち、突起以外の部分の体積 $V_R$ と突起の体積 $V_B$ の比 $V_B/V_R$ の上限が分かれば、凝固時の体積膨張率を評価が可能となる。ガス浮遊法で溶解後に凝固した試料は突起以外の部分は球状であるため、図7に示すように試料の画像を得て突起以外の部分に対して楕円フィッティングを行うことで、その体積が評価できると考えられる。試料全体の体積 $V_T$ は試料の重さと密度から評価できる。突起の体積は、 $V_T - V_R$ により計算できる。



図7 (a) 試料外観写真撮影方法の概要、(b) フィッティングの例

図8に、ガス浮遊法により溶解凝固させた Si に対して体積比 $V_B/V_R$ を評価した結果を示す。融点における Si の液相の密度[4]と固相の熱膨張率から推定した融点における固相の密度[5,6]の文献値から凝固時の体積変化率を算出し、文献値として図に示している。本手法で評価した体積比 $V_B/V_R$ の上限が文献値と良く一致していることが分かる。Ge についても同様の評価をした結果を図8に示す。図中の文献値は、Ge の融点における液相の密度[7]と固相の熱膨張率から推定した融点における固相の密度[8]の文献値から凝固時の体積変化率を算出したものである。Ge についても体積比 $V_B/V_R$ の上限が文献値と良く一致している。これらにより、ガス浮遊法により溶解凝固させた物質の体積比 $V_B/V_R$ の上限の評価により異常液体の凝固時体積変化率を推定できることが分かった。

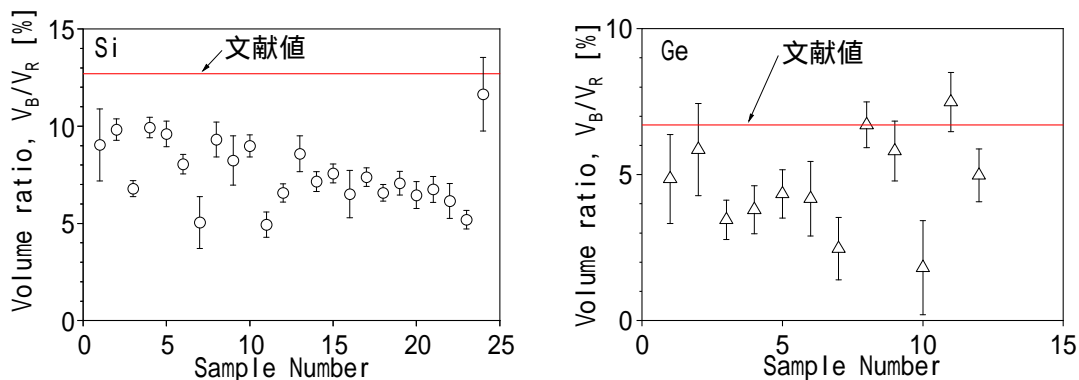


図8 ガス浮遊法により溶解凝固した Si と Ge の  $V_B/V_R$

図9に、Si、Geと同様にガス浮遊法により溶融凝固させたZrO<sub>2</sub>に対して体積比 $V_B/V_R$ を評価した結果を示す。 $V_B/V_R$ の上限は6%程度であり、ZrO<sub>2</sub>は凝固時に体積が6%程度増加するという結果が得られた。なお、凝固時に体積が増加するのは液相の密度が固相よりも高い異常液体のみではない。例えば液相で多量のガスを溶解し得る場合は、凝固時に気泡が生じて見た目の体積が増加すると考えられる。本研究によりガス浮遊法により溶融凝固させた場合はZrでは突起が生じないのに対してZrO<sub>2</sub>では突起が生じ、この突起は凝固時にZrO<sub>2</sub>の体積が6%程度増加したことによるということが明らかになった。この凝固時の体積増加はZrO<sub>2</sub>が異常液体であることによるのか、それとも気泡の生成等の要因によるのかは今後引き続き検討する必要がある。

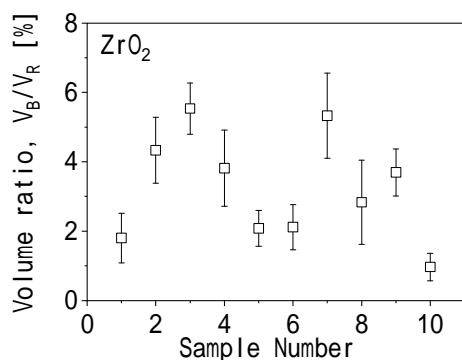


図9 ガス浮遊法により溶融凝固したZrO<sub>2</sub>の $V_B/V_R$

- [1] S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Itou, A. Fujikawa, J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe and T. Usuki, Nat. Commun., **5** (2014) 1-8.
- [2] T. Ishikawa, P.-F. Paradis, J.T. Okada, Y. Watanabe, Meas. Sci. Technol. **23** (2012) 025305.
- [3] T. Kondo, H. Muta, K. Kurosaki, F Kargl, A Yamaji, M Furuya and Y Ohishi, Heliyon, **5** (2019) e02049.
- [4] Z. Zhou, A Mukherjee and W. K. Rhim, J. Crystal Growth, **257** (2003) 350-358.
- [5] H. Watanabe, N. Yamada and M. Okaji, Int. J. Thermophys., **25** (2004) 221-236.
- [6] Y. Okada and Y. Tokumaru, J. Appl. Phys. **56** (1984) 314-320.
- [7] W.-K. Rhim and T. Ishikawa, Int. J. Thermophys., **21** (2000) 429-443.
- [8] H. P. Singh, Acta Crystallogr., **24** (1968) 405-410.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 合田 尚友、牟田 浩明、大石 佑治
2. 発表標題 溶融ジルコニアの凝固時体積変化率評価
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------