

平成28年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

ナノ粒子分散ナトリウムによる高速炉の
安全性向上技術の開発

成果報告書

平成29年3月

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が実施した平成28年度「ナノ粒子分散ナトリウムによる高速炉の安全性向上技術の開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	xi
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	2-1
2.2 成果の目標および業務の実施方法	2-2
2.2.1 ナノ流体の適用性の評価	2-2
2.2.2 ナノ流体の反応抑制効果の評価	2-2
2.2.2.1 ナノ流体の反応抑制効果の評価	2-2
2.2.2.2 ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明	2-2
2.2.3 ナノ流体製造技術の整備・高度化	2-2
2.2.4 研究推進	2-3
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 ナノ流体の適用性評価（再委託先：三菱FBRシステムズ）	3.1-1
3.1.1 はじめに	3.1-1
3.1.2 事故シーケンス分析	3.1-1
3.1.2.1 漏えいに起因する燃焼火災事象	3.1-1
3.1.2.2 伝熱管破損に起因する事象	3.1-2
3.1.3 漏えい燃焼火災による一連の事象	3.1-3
3.1.3.1 漏えい燃焼火災によるCV内圧力・温度上昇	3.1-3
3.1.3.2 ライナ鋼材の腐食	3.1-5
3.1.3.3 ナトリウム-コンクリート反応による水素発生	3.1-5
3.1.4 ナトリウム-水反応による事象	3.1-5
3.1.5 ナノ流体の適用によるプラントの安全性向上効果の評価	3.1-
3.1.5.1 漏えい燃焼火災への効果	3.1-7
3.1.5.2 ナトリウム-水反応への効果	3.1-8
3.1.6 ナノ流体の特性を活かしたプラント概念の検討	3.1-8
3.1.7 ナノ流体の実用化に向けた方策の提案	3.1-9
3.1.8 まとめ	3.1-10
3.2 ナノ流体の反応抑制効果の評価	3.2-1
3.2.1 ナノ流体の反応抑制効果の評価	3.2.1-1
3.2.1.1 はじめに	3.2.1-1
3.2.1.2 ナノ流体の反応抑制効果	3.2.1-2
3.2.1.3 漏えい燃焼反応	3.2.1-3
3.2.1.4 ライナ鋼材の腐食反応	3.2.1-16
3.2.1.5 ナトリウム-コンクリート反応	3.2.1-23

3.2.1.6	ナトリウム-水反応	3.2.1-32
3.2.1.7	まとめ	3.2.1-38
3.2.2	ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明（再委託先：東北大学）	3.2.2-1
3.2.2.1	はじめに	3.2.2-1
3.2.2.2	ナトリウム中のナノ粒子の電子状態	3.2.2-3
3.2.2.3	ナノ粒子分散安定性の理論的評価	3.2.2-5
3.2.2.4	凝集エネルギーと反応抑制効果の関係	3.2.2-6
3.2.2.5	燃焼抑制の理論的モデル	3.2.2-8
3.2.2.6	反応抑制メカニズムの解明	3.2.2-10
3.2.2.7	まとめ	3.2.2-10
3.3	ナノ流体製造技術の整備・高度化（再委託先：三菱重工業）	3.3-1
3.3.1	はじめに	3.3-1
3.3.2	ナノ流体製造の基本技術	3.3-1
3.3.3	ナノ粒子製造技術の高度化	3.3-2
3.3.4	ナノ粒子分散技術の高度化	3.3-4
3.3.5	ナトリウムに適合したナノ粒子製造技術の着眼点	3.3-9
3.3.6	まとめ	3.3-12
4.	研究推進	4-1
5.	結言	5-1
5.1	ナノ流体の適用性評価	5-1
5.2	ナノ流体の反応抑制効果の評価	5-2
5.2.1	ナノ流体の反応抑制効果の評価	5-2
5.2.2	ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明	5-2
5.3	ナノ流体製造技術の整備・高度化	5-3
5.4	研究推進	5-3

図一覧

図 1-1	ナトリウム(Na)の反応性が係る重大事故等の推移と期待されるナノ流体の抑制効果	1-5
図 1-2	ナトリウムの化学的活性度抑制の概念	1-6
図 1-3	プラント適用性評価	1-7
図 3.1-1	ナトリウム漏えいを起因としてCV破損に至る事象推移(ナトリウム燃焼)	3.1-14
図 3.1-2	SG伝熱管破損の事象進展と安全性評価手順	3.1-15
図 3.1-3	大規模漏えい燃焼の評価モデルおよび解析結果	3.1-16
図 3.1-4	小規模漏えいに起因する燃焼・腐食事象の評価モデルおよび解析結果	3.1-17
図 3.1-5	接触面積をパラメータとした水素濃度の経時変化	3.1-18
図 3.1-5	反応ジェット中の反応抑制効果の変化(水反応抑制に関する新モデルの考え方)	3.1-19
図 3.1-7	改良モデルによる横向き注入方式中型実験体系での解析結果と実験結果の比較	3.1-20
図 3.1-8	反応ジェットの温度分布(初期リーク率:約510g/s)	3.1-21
図 3.1-9	破損伝播に伴う水リーク率の変化と最終的な破損伝熱管本数の比較(DEC)	3.1-22
図 3.1-6	SG伝熱管破損事象の進展とナノ流体による安全性向上効果	3.1-23
図 3.1-7	ナノ流体の適用による安全性向上効果	3.1-24
図 3.1-12(1/2)	ナトリウム漏えいに着目したプラント概念(ナノ流体)	3.1-25
図 3.1-(2/2)	ナトリウム-水反応に着目したSG周りのプラント概念(ナノ流体)	3.1-26
図 3.1-13	開発ロードマップ(案)	3.1-2
図 3.2.1-1	ナトリウム漏えいに起因する反応事象	3.2.1-8
図 3.2.1-2	反応抑制効果およびメカニズム推定のアプローチ	3.2.1-9
図 3.2.1-3	ナノ流体とナトリウムの燃焼温度と燃焼状態の比較	3.2.1-9
図 3.2.1-4	ナノ流体とナトリウムのライナ温度の経時変化の比較	3.2.1-10
図 3.2.1-5	燃焼抑制効果評価試験治具	3.2.1-10
図 3.2.1-6	ナトリウム温度550℃の燃焼挙動	3.2.1-11
図 3.2.1-7	初期温度550℃におけるライナ温度	3.2.1-12
図 3.2.1-8	初期温度600℃におけるライナ温度	3.2.1-12
図 3.2.1-9	初期温度650℃におけるライナ温度	3.2.1-13
図 3.2.1-10	初期温度550、600、650℃における燃焼生成物の状態	3.2.1-13
図 3.2.1-11	ナノ流体とナトリウムの燃焼停止厚みの比較	3.2.1-14
図 3.2.1-12	燃焼生成物の成長挙動の相違	3.2.1-14
図 3.2.1-13	自己終息(燃焼停止)メカニズムの検討	3.2.1-15
図 3.2.1-14	仮にナトリウムとナノ流体で腐食源量を同一条件とした際の500℃におけるナノ流体適用時の腐食速度	3.2.1-19
図 3.2.1-15	ライナ腐食挙動把握基礎特性試験治具	3.2.1-19

図 3.2.1-16	ナノ流体適用時（漏えい温度 500°C）の腐食速度	3.2.1-20
図 3.2.1-17	ナトリウムの熔融塩型腐食とナノ流体による熔融塩型腐食の抑制メカニズムの模式図	3.2.1-20
図 3.2.1-18	運転温度を含めた漏えい温度におけるナノ流体適用時の腐食速度	3.2.1-21
図 3.2.1-19	反応抑制効果評価試験治具	3.2.1-27
図 3.2.1-20	含有水の放出挙動と反応の相関性	3.2.1-28
図 3.2.1-21	圧力発生挙動	3.2.1-29
図 3.2.1-22	ナノ流体の圧力発生速度の抑制効果	3.2.1-29
図 3.2.1-23	ナノ流体の水素発生速度の抑制効果	3.2.1-30
図 3.2.1-24	ナノ流体の水素発生量	3.2.1-30
図 3.2.1-25	水蒸気注入試験概念図	3.2.1-34
図 3.2.1-26	ナトリウムの水蒸気注入試験の温度測定例	3.2.1-35
図 3.2.1-27	ナノ流体の水蒸気注入試験の温度測定例	3.2.1-35
図 3.2.1-28	ナノ流体とナトリウムの反応ジェット温度の比較（◆：ナノ流体、◆：ナトリウム）	3.2.1-36
図 3.2.2-1	量子分子動力学法の特徴	3.2.2-15
図 3.2.2-2	超高速化量子分子動力学法概念	3.2.2-15
図 3.2.2-3	超高速化量子分子動力学法の計算精度	3.2.2-16
図 3.2.2-4	典型的なナノ流体モデルの例；ナトリウム液体中にチタンナノ粒子を配置した、チタンナノ流体モデル（●：Na 623, ●：Ti 57）	3.2.2-16
図 3.2.2-5	プール燃焼の一次元酸化被膜成長シミュレーションの概要；(a) プール燃焼時の液体プール気液表面に、酸化被膜多孔体が形成されている状態の概略図、(b) 酸化被膜面に垂直な方向(x 軸)に対して一次元メッシュ化し、プール側から気相側に変化する各成分の分布イメージ図	3.2.2-17
図 3.2.2-6	(a) 初期核形成過程における反応、およびそれに加えて (b) 酸化被膜の成長過程における反応のモデル図	3.2.2-17
図 3.2.2-7	連続体レベル燃焼反応プロトタイプ・シミュレータの燃焼反応モデル概要	3.2.2-18
図 3.2.2-8	ナトリウム液体モデルの作成；(a) 200°C のナトリウム固体モデル（原子数 686）、(b) 600°C まで昇温して常圧の量子分子動力学計算を行った構造、(c) 200°C まで降温した最終構造（一辺 30.75 Å、比重 0.90）	3.2.2-18
図 3.2.2-9	ナノ粒子モデルの作成；(a) チタンの六方晶単位格子および約 1.1nm 径の 57 原子モデル、(b) ニッケルの面心立方晶単位格子および約 1.0nm 径の 55 原子モデル、(c) ジルコニウムの六方晶単位格子および約 1.3nm 径の 57 原子モデル、(d) α -マンガンの単位格子および約 1.0 nm 径の 57 原子モデル、(e) モリブデンの体心立方晶単位格子および約 1.0nm 径の 59 原子モデル	3.2.2-19
図 3.2.2-10	(a) ナトリウム液体中にチタンクラスターを配置した計算モデル（●：Na 623, ●：Ti 57）および (b) 電荷分布	3.2.2-19

図 3.2.2-11 (a)ナトリウム液体中にニッケルクラスターを配置した計算モデル(●:Na 623, ●:Ni 55)および(b)電荷分布	3.2.2-20
図 3.2.2-12 (a)ナトリウム液体中にジルコニウムクラスターを配置した計算モデル(●:Na 623, ●:Zr 57)および(b)電荷分布	3.2.2-20
図 3.2.2-13 (a)ナトリウム液体中にマンガンクラスターを配置した計算モデル(●:Na 623, ●:Mn 57)および(b)電荷分布	3.2.2-20
図 3.2.2-14 (a)ナトリウム液体中にモリブデンクラスターを配置した計算モデル(●:Na 623, ●:Mo 59)および(b)電荷分布	3.2.2-21
図 3.2.2-15 チタンナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；(a) Na-Na、(b) Na-Ti、(c) Ti-Ti の結合エネルギー	3.2.2-21
図 3.2.2-16 ニッケルナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；(a) Na-Na、(b) Na-Ni、(c) Ni-Ni の結合エネルギー	3.2.2-21
図 3.2.2-17 ジルコニウムナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；(a) Na-Na、(b) Na-Zr、(c) Zr-Zr の結合エネルギー	3.2.2-22
図 3.2.2-18 マンガンナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；(a) Na-Na、(b) Na-Mn、(c) Mn-Mn の結合エネルギー	3.2.2-22
図 3.2.2-19 モリブデンナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；(a) Na-Na、(b) Na-Mo、(c) Mo-Mo の結合エネルギー	3.2.2-22
図 3.2.2-20 1nm 径の二つのチタンナノ粒子を Ti-Ti 平衡距離と同程度の 2.9Å 離して配置した場合の、(a)初期配置および(b)最終構造(温度 500°C、時間 500ps 経過後)	3.2.2-23
図 3.2.2-21 1nm 径の二つのチタンナノ粒子を中心間距離で 37Å 離して配置した場合の、(a)初期配置および(b)最終構造(500°C、時間 500ps 経過後)	3.2.2-23
図 3.2.2-22 0.53nm 径のチタンナノ流体モデル；(a) Ti:Na = 13:669, (b) Ti:Na = 26:652, (c) Ti:Na = 54:618	3.2.2-23
図 3.2.2-23 0.89nm 径のチタンナノ流体モデル；(a) Ti:Na = 57:623, (b) Ti:Na = 114:574, (c) Ti:Na = 228:474	3.2.2-24
図 3.2.2-24 (a) (b) 1.38nm 径および (c) 1.61nm 径のチタンナノ流体モデル；(a) Ti:Na = 153:509, (b) Ti:Na = 306:442, (c) Ti:Na = 323:466	3.2.2-24
図 3.2.2-25 UA-QCMD により得られた、チタンナノ流体の Ti/Na 比とナトリウム凝集エネルギーの相関関係式	3.2.2-24
図 3.2.2-26 UA-QCMD により得られた、チタンナノ流体のナノ粒子径と、と Ti/Na 比に対する凝集エネルギーの比例係数との相関関係	3.2.2-25
図 3.2.2-27 各温度におけるチタンナノ流体モデル。質量密度が表 3.2.2.4-2 の実測値に一致するようにモデル一辺の長さを次のように決定；(a) 200°C、30.77Å、(b) 300°C、31.13Å、(c) 400°C、31.49Å、(d) 500°C、31.82Å	3.2.2-25
図 3.2.2-28 ナノ流体の表面張力実測値と凝集エネルギー密度計算値の相関図	3.2.2-25
図 3.2.2-29 固液相変化前後のモデリングの概要	3.2.2-26
図 3.2.2-30 相変化前後における、ナノ流体の表面張力実測値と凝集エネルギー密度計算値の相	

関図	3.2.2-26
図 3.2.2-31 凝集エネルギー密度を全5点の計算値から内挿した値(550°C)	3.2.2-26
図 3.2.2-32 凝集エネルギー密度計算値に対する表面張力実測値および予測値の相関図	3.2.2-27
図 3.2.2-33 凝集エネルギー密度計算値および予測値に対する蒸発速度実測値の相関図; (a) 線形プロット、(b) 対数プロット	3.2.2-27
図 3.2.2-34 ナトリウムとナノ流体の温度依存粘度計測値およびアインシュタインの粘度式($\phi=0.008$)による予測値の比較	3.2.2-27
図 3.2.2-35 凝集エネルギー密度計算値と反応熱係数実測値の相関性	3.2.2-28
図 3.2.2-36 凝集エネルギー密度計算値と温度の相関性	3.2.2-28
図 3.2.2-37 凝集エネルギー密度計算値と密度の相関性	3.2.2-28
図 3.2.2-38 ナトリウムの酸化燃焼反応シミュレーション結果	3.2.2-29
図 3.2.2-39 ナノ流体の酸化燃焼反応シミュレーション結果	3.2.2-29
図 3.2.2-40 ナトリウム液体表面に、ランダムな位置から初期速度と向きを様々に変えながら O_2 を衝突させる、UA-QCMD 法の計算モデルを上から見た図; (a) 反応前の O_2 の発生位置、(b) 温度 200°C において、32 分子全ての O_2 を衝突させて反応した後の結合の様子	3.2.2-29
図 3.2.2-41 酸素分子の運動の軌跡を横から見た図	3.2.2-30
図 3.2.2-42 超高速化量子分子動力学法による酸化反応; (a) 反応途中の状態、(b) 最終状態	3.2.2-30
図 3.2.2-43 チタンナノ流体の表面モデル	3.2.2-30
図 3.2.2-44 チタンナノ流体の酸化反応による生成物; (a) 横から見た図、(b) 上から見た図	3.2.2-31
図 3.2.2-45 チタンナノ粒子に化学結合したナトリウム酸化物(周囲のナトリウムを非表示)	3.2.2-31
図 3.2.2-46 (a) Ti=0wt%(純ナトリウム)および (b) Ti=2wt%(ナノ流体)における、プール燃焼シミュレーション結果	3.2.2-31
図 3.2.2-47 プール燃焼シミュレーションによるナトリウム浸透および酸化被膜成長	3.2.2-32
図 3.2.2-48 ナトリウムとナノ流体の液滴落下の酸化燃焼反応シミュレータによる計算結果	3.2.2-32
図 3.2.2-49 液滴落下燃焼反応実験の測定値と酸化燃焼反応シミュレータの計算値の比較	3.2.2-33
図 3.2.2-50 落下単一液滴燃焼シミュレーション結果の液滴温度	3.2.2-33
図 3.2.2-51 落下単一液滴燃焼試験で実測した液滴温度	3.2.2-33
図 3.2.2-52 ナトリウム-水反応の反応プロファイル概念図	3.2.2-34
図 3.2.2-53 水1分子がチタンナノ粒子表面で解離吸着したモデル	3.2.2-34
図 3.2.2-54 スプレー燃焼のエントレン直後以降の反応プロファイル計算値	3.2.2-34
図 3.3.2. (1)-1 ナノ粒子生成メカニズム	3.3-15

図 3.3.2. (2)-1	試作したチタンの TEM 観察結果	3.3-16
図 3.3.2. (2)-2	TEM 観察結果より算出した粒径分布 (チタン)	3.3-17
図 3.3.2. (2)-3	金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (チタン)	3.3-18
図 3.3.2. (2)-4	チタン、ニッケルおよびマンガンの飽和蒸気圧曲線	3.3-19
図 3.3.2. (2)-5	試作ニッケルの TEM 観察結果	3.3-20
図 3.3.2. (2)-6	TEM 観察結果より算出した粒径分布 (ニッケル)	3.3-21
図 3.3.2. (2)-7	金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (ニッケル)	3.3-22
図 3.3.2. (2)-8	金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (チタン、ニッケル)	3.3-23
図 3.3.2. (2)-9	試作マンガンの TEM 観察結果	3.3-24
図 3.3.2. (2)-10	TEM 観察結果より算出した粒径分布 (マンガン)	3.3-25
図 3.3.2. (2)-11	金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (マンガン)	3.3-26
図 3.3.2. (3)-1	金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (チタン、ニッケル、マンガン)	3.3-27
図 3.3.3. (2)-1	ビーズミルの動きと解砕力付与のイメージ	3.3-28
図 3.3.3. (2)-2	ビーズの運動状態とせん断応力との関係式	3.3-28
図 3.3.3. (4)-3	実測値と実験式から求めた推算値との比較	3.3-29
図 3.3.3. (5)-4	表面状態によるナトリウム接触状態イメージ	3.3-29
図 3.3.3. (5)-5	STEP2 分散試験結果 (20 μm 、100 μm ビーズ)	3.3-30
図 3.3.3. (5)-6	分散後粒径分布計測結果	3.3-30
図 3.3.4-1	ナトリウム被覆ナノ粒子の試作イメージ	3.3-31
図 3.3.4. (1)-1	チタンおよび銀の飽和蒸気圧曲線	3.3-32
図 3.3.4. (2)-1	ナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子の TEM 観察結果	3.3-33
図 3.3.4. (2)-2	ナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子の元素分析結果 (STEM-EDX)	3.3-34
図 3.3.4. (3)-1	ニッケル被覆ナノ粒子の STEM-EDX 観察結果および元素分析結果	3.3-35
図 3.3.4. (4)-1	実用化装置の概念図	3.3-36

表一覧

表 3.1-1	最大水リーク率および圧力上昇評価結果 (放出系配管口径 16B)	3.1-13
表 3.1-2	ナノ流体の適用による設計自由度拡大の例	3.1-14
表 3.2.1-1	燃焼抑制効果評価試験条件	3.2.1-7
表 3.2.1-2	腐食抑制効果評価試験条件	3.2.1-18
表 3.2.1-3	反応抑制効果評価試験条件	3.2.1-28
表 3.2.1-4	ナトリウム温度に対する水素発生抑制効果	3.2.1-28
表 3.2.2-1	Na 結晶および Ti 結晶について計算された結合エネルギーを、市販密度汎関数法計算ソフト (DMol ³) および実測に基づく熱力学データ (CRC) と比較	3.2.2-35
表 3.2.2-2	ナノ流体モデル (図 3.2.2-4) の量子化学計算結果から、代表的な Na-Na 結合を 4 つ選んでエネルギー分割した例 (各エネルギーの説明については本文を参照)	3.2.2-35
表 3.2.2-3	ナノ流体モデルの量子化学計算結果から、代表的な Na-Ti 結合を 4 つ選んでエネルギー分割した例	3.2.2-35
表 3.2.2-4	ナノ流体モデルの量子化学計算結果から、代表的な Ti-Ti 結合を 4 つ選んでエネルギー分割した例	3.2.2-36
表 3.2.2-5	分散ナノ粒子として解析を行った金属種および代表物性	3.2.2-36
表 3.2.2-6	ナトリウムの密度と表面張力の温度依存実測値 (測定誤差 5%)	3.2.2-36
表 3.2.2-7	チタンナノ流体の密度と表面張力の温度依存実測値 (測定誤差 5%)	3.2.2-36
表 3.2.2-8	チタンナノ流体の凝集エネルギー密度の量子化学計算値	3.2.2-37
表 3.2.2-9	相変化前後のチタンナノ流体の密度と表面張力の温度依存実測値 (測定誤差 10%)	3.2.2-37
表 3.2.2-10	相変化前後のチタンナノ流体の凝集エネルギー密度の量子化学計算値	3.2.2-37
表 3.2.2-11	チタンナノ流体の蒸発速度の温度依存実測値	3.2.2-37
表 3.2.2-12	凝集エネルギー密度を計算結果 (全 5 点) から内挿して、表面張力実測値と比較	3.2.2-37
表 3.2.2-13	ナトリウムおよびチタンナノ流体の粘度の温度依存性実測値 (測定誤差 10%)	3.2.2-37
表 3.2.2-14	チタンナノ流体の粘度をアインシュタインの粘度式により算出	3.2.2-38
表 3.2.2-15	ナトリウム-水反応における反応熱量の温度依存性	3.2.2-38
表 3.2.2-16	ナトリウム-水反応における凝集エネルギー密度計算値と反応熱係数実測値	3.2.2-38
表 3.2.2-17	ナノ流体によるプール燃焼の自己終息現象をモデル化した、メソレベル酸化被膜 成長シミュレーションの計算条件	3.2.2-38
表 3.2.2-18	メソレベル酸化被膜成長シミュレーションの物性パラメータ	3.2.2-39
表 3.2.2-19	メソレベル酸化被膜成長シミュレーションの反応速度定数および反応熱	3.2.2-38
表 3.2.2-20	落下単一液滴燃焼シミュレーションの入力パラメータ	3.2.2-39
表 3.2.2-21	図 3.2.2-53 の H ₂ O 解離吸着ナノ流体モデルの量子化学計算結果から、H ₂ O に関わる	

結合をエネルギー解析した結果	3.2.2-39
表 3.2.2-22 ナトリウム-水反応のエントレン後のエネルギー変化	3.2.2-40
表 3.3.2.(2)-1 チタン粒子製造条件	3.3-14
表 3.3.2.(2)-2 ニッケル粒子製造条件	3.3-14
表 3.3.2.(2)-3 マンガン粒子製造条件	3.3-14
表 3.3.4.(3)-1 実用化に向けた製造装置設知見	3.3-15

略語一覧

ab-initio	第一原理
CRC	熱力学データの名称
CV : Containment Vessel	原子炉格納容器
DBA : Design Base Accident	設計基準事故
DEC : Design Extension Conditions	設計拡張状態
DFT : Density Functional Theory	密度汎関数理論
DMol ³	密度汎関数法計算ソフトの名称
FBR : Fast Breeder Reactor	高速増殖炉
Gaussian	密度汎関数法計算ソフトの名称
IHX : Intermediate Heat Exchanger	中間熱交換器
JAEA : Japan Atomic Energy Agency	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
KMC : kinetic Monte Carlo	動的モンテカルロ法
MFBR : Mitsubishi FBR Systems, Inc.	三菱 FBR システムズ株式会社
PA : Public Acceptance	社会的受容性
SG : Steam Generator	蒸気発生器
STEM-EDX : Scanning Transmission Electron Microscope Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	エネルギー分散型 X 線分析付走査透過型電子顕微鏡
TEM : Transmission Electron Microscopy	透過型電子顕微鏡
TB : Tight-Binding	強結合近似
UA-QCMD : Ultra-Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics	超高速化量子分子動力学法
XAFS : X-ray absorption fine structure	広域 X 線吸収微細構造
XRD : X-Ray Diffraction	X 線回折

概略

原子炉の安全確保のためには、炉心の冷却機能確保および放射性物質の格納機能の確保が重要である。ナトリウム冷却型高速炉は自然循環の活用により炉心の冷却機能に対する高いポテンシャルを有する一方、重大事故等の事象（通常運転を超える事象）として、原子炉格納容器（Containment Vessel：CV）内へのナトリウムの大規模な漏えいが想定されており、ナトリウム燃焼による高温化および電気化学的反応によるライナ鋼材の腐食等により CV の機能維持が脅かされることが課題である。また、万一、上記鋼材が腐食、破損した場合はナトリウムとコンクリートの反応により水素が発生し、水素爆発による CV の破損拡大も課題である。これらの課題は全てナトリウムの弱点である高い化学的活性度に起因している。現状は対策設備により対応しているが、対策設備に依らない新しい安全性向上方策の開発が望まれている。

かかる課題を解決するために、従来開発してきた化学反応抑制効果が期待されるナノ粒子分散ナトリウム（以下、ナノメートルサイズの超微粒子が分散したナトリウムをナノ流体と言う）技術を適用し、ナトリウム燃焼温度の低減、ライナ鋼材腐食の抑制、水素発生抑制等を図り、重大事故等に対し十分な裕度を以て CV の機能維持を確保する安全性向上技術を開発することを提案しており、4つのサブテーマ①重大事故等の条件下でのナノ流体の反応抑制の評価、②ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明、③高速炉への適用効果の予測、並びに④ナノ流体製造技術の整備・高度化を設定して研究開発事業を進めることとした。

<本事業の要点およびその成果>

福島第一原子力発電所の事故を教訓として原子力プラントの安全性強化を図る観点において、ナトリウムの化学的活性度に起因した従来の設計基準外としていた事象が、ナノ流体の適用による格納機能喪失抑止の寄与を評価することは重要であり、研究の結果、以下の知見を得た。

- 高湿分下での漏えい燃焼に続いて生じるアルカリ金属に特有の熔融塩型腐食の抑制
- 床ライナが万が一破損した場合のナトリウム-コンクリート反応による水素発生抑制

ナノ流体の適用により以上の抑制効果が得られ、その要因は以下の従来から想定していた原子間相互作用による

- ナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用（原子間結合力、電荷移行）は高速炉の運転条件で有効に機能する

当初、予想していなかったナノ流体の副次的（相乗的）効果として、反応の自己終息性、腐食速度の顕著な低下および水素発生量の顕著な低減など

- ナノ粒子成分による安定化合物の生成（ナノ粒子が分散しているナノ流体だけの特徴）に起因することが明らかになった。また、ナノ流体のポテンシャルとして、
- アルカリ金属に固有の電気化学的腐食（極めて著しい腐食速度）を回避できることを確認。これは床ライナの腐食による貫通破損を回避可能。
- 燃焼と水反応が混在する複雑な現象であるナトリウム-コンクリート反応は原子間の相互作用により抑制およびナノ粒子の水素吸着（吸蔵）により水素発生量の抑制を確認。これは水素爆発緩和の可能性を示唆。
- 液体状態で原子間相互作用は強固に維持されることから、反応抑制は沸点まで機能

- ナノ粒子分散量、ナノ粒子径を変えることにより抑制効果を制御可能

これらの結果から高速炉への効果として、

- 従来の設備対応に依らない安全性の強化が可能
- 設計の自由度の増大

事業を実施した4年間で得られた成果を以下に説明する。

- ① ナノ流体の反応抑制効果の評価として、重大事故に至る可能性のある事象として、ナトリウム漏えい事故を対象にナノ流体およびナトリウムの燃焼抑制特性試験を実施し、ナノ流体適用による構造物への熱影響の低減とともに、ライナ材の腐食抑制を確認した。特にこれらの抑制効果は事故事象（高温、大規模）が厳しくなるほど、ナノ流体の抑制効果は大きいことがわかった。さらに、コンクリート反応挙動把握試験を実施し、ナノ流体適用による反応進展の抑制と水素発生量の顕著な抑制を確認した。また、ナトリウム-水反応事故を対象にナトリウムおよび水蒸気条件に着目したナトリウム-水反応特性評価試験を実施し、ナノ流体適用による反応ジェット温度の顕著な低下を確認した。これらの反応抑制はナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用（原子間結合力および電荷移行）による物性変化（表面張力、蒸発速度）に起因する効果とナノ粒子の分散による熱的に安定な酸化物の形成、腐食源との酸化物の形成およびナノ粒子による元素の吸着の効果があることが明らかになった。さらに、これらのナノ流体の原子間相互作用は液体状態で維持されることから、ナノ流体の反応抑制効果は沸点まで安定に発揮するといえる。
- ② ナノ流体の反応抑制メカニズムを解明するために、ナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用を量子論に基づく相互作用解析をベースとした実験融合マルチスケール・マルチフィジックス計算化学を適用して、液体ナトリウム中にナノ粒子が分散した場合の電子状態（原子間結合および電荷移行）を把握した。その結果、ナノ粒子とナトリウムの結合はナトリウムどうしのそれよりも強いこと、電気陰性度に従ってナトリウムよりナノ粒子へ電荷移行が生じていることが明らかになった。これらの原子間相互作用に基づく物性変化を確認し、この物性変化が反応抑制に起因していることから反応抑制メカニズムを明らかにした。
- ③ 事故の起因事象から終息状態までのシーケンス（進展、推移）を分析し、既に明らかになっている（反応温度の低下、反応速度の緩和）通常運転を超える事故での事象進展における各々の過程で生じるナノ流体適用による挙動変化、反応緩和などの予想される現象及び評価すべき項目等を明らかにした。ナノ流体の適用性評価としてナノ流体の反応抑制に関する、これまで整備してきたナトリウム漏えい燃焼に起因する燃焼時の熱影響低減、ライナ材の腐食量の低減およびナトリウムコンクリート反応による発生水素量の低減、さらにナトリウム-水反応時の反応ジェット温度の低下の予測評価手法を作成し、実験知見に基づき、その妥当性を確認した。それらの評価手法をプラントに適用した場合の解析を実施し、ナノ流体適用による反応抑制効果を予測評価し、漏えい燃焼に起因する一連の事象とナトリウム-水反応の抑制からナノ流体適用により高速炉の安全性が向上することを確認した。これらの結果を基に、事故時の対策設備の軽減など設計の自由度向上によるシンプルで安全な冷却系システムを持つプラント概念を提案するとともに、ナノ流体の実機適用方策とし

て、今後必要な開発項目およびそのプロセスを提案した。

- ④ これまでに開発してきた蒸発法によるナノ粒子の製造方法（フラッシュ蒸発法）およびナノ粒子の液体ナトリウム中への分散技術（ビーズミル法）は十分な開発知見を取得した。そこで、ナノ流体製造技術の整備・高度化として、これまでに得られたナノ粒子製造およびナノ粒子分散技術を一体化したナトリウム蒸気を用いた直接分散手法を提案した。その手法の妥当性を評価するために基礎的な技術知見を取得し、直接分散手法の可能性を確認し、実用化装置案を提案した。

以上の結果より、通常運転を超える過酷な事故事象が生じたとしてもナノ流体適用より格納機能を維持できる可能性を見出した。

1. はじめに

ナトリウム冷却型高速増殖炉は、次世代型原子力システムとして開発が進められてきたが、平成 23 年 3 月 11 日の東日本大震災による福島第 1 原子力発電所の事故により、原子力政策全般が見直されることとなり、その後の政策検討を経て平成 26 年 4 月 11 日にエネルギー基本計画として閣議決定に至った。その内容は、廃棄物の減容、有害物質の低減などを前提として、高速増殖炉／高速炉サイクルの研究開発を行うこととされ、炉システムについては、過酷事故等に対する安全の強化を求められており、安全性の向上につながる安全基盤技術の開発が重要となった。安全性強化のため設備対応を検討しているが、設備対応だけによるプラントの安全性成立性は厳しい状況であり、プラントの設備対応に依らない新しい安全性向上方策の開発が望まれている。

ナトリウム冷却型炉で用いる冷却材の液体金属ナトリウムは、伝熱特性、材料との共存性に優れ、核的性質も良好であるといった利点を有する一方で、化学的に活性であるため、空気雰囲気への漏えいや蒸気発生器における水や蒸気との接触により、「急激な化学反応」を生じ、プラントの安全性および補修性に影響を及ぼす可能性があるという欠点を有している。現在は、これらナトリウムの化学的活性度に起因する弱点を回避するために「急激な化学反応」の存在を前提にして、安全対策設備や冷却系機器の設計を工夫する等の対応により実用性のあるプラント概念を構築している。

高速炉の安全性強化とは、これまで設計基準事故が生じた場合に確保されていた安全性に加え設計拡張状態 (Design Extension Conditions : DEC) (設計基準事故 (Design Base Accident : DBA) を超える事故) が生じた場合でも安全性が確保されているということである。具体的には①炉心の冷却機能の確保、②放射性物質の原子炉格納容器 (CV) 機能の維持である。これに対して、高速炉はナトリウムの高い自然循環能力により動的機器がなくても炉心冷却機能が確保されやすいという有利な特徴を有している。一方、図 1-1 に示すように冷却材ナトリウムは前述のように化学的活性度が高いため、大規模なナトリウムの漏えいを想定すると、ナトリウムの燃焼に CV 内の温度や圧力の上昇、鋼材 (鋼製ライナ材) の損傷、万一、ライナ破損に至った場合のナトリウムとコンクリートとの反応による発生する水素爆発などによる CV の破損の可能性が考えられ、これらを防止するための大量のナトリウム漏えい事象等に対しても対策設備の強化が検討されている。また、蒸気発生器伝熱管破損事故時の影響により、1 次系/2 次系境界が破損した場合に想定される 1 次系ナトリウムの CV 外放出が考えられ、これを防止するための方策が検討されている。

これまで報告者らは、ナノスケール領域で生じる原子間相互作用に着目した流体の機能制御に関する研究を液体金属ナトリウムへ適用することにより化学的活性度を抑制するという従来にない全く新しい概念を提案した。これが実現できれば、前述のプラントの設備対応に依らない安全性向上が可能になる。

本概念の特徴は、冷却材としての伝熱流動性を維持しながら、反応抑制効果を得ることであり、ナノ粒子表面での相互作用を利用し化学的活性度を抑制するためナトリウムと接するナノ粒子の表面積の大きさが重要であり、これは粒子の量ではなく粒子の微細化による比表面積の増大により達成されるので、ナトリウムが本来有する良好な流動特性を損なわないことが特徴であり、これまでの研究で反応抑制効果と伝熱流動性の両立を確認している。また、本概念成立の基本となる原子間相互作用に関する理論推定およびその検証として物理的特性 (粘性、密度)、熱的特性 (融

点、比熱)の測定ならびに構造解析や分析を行って原子間相互作用が有効であることを確認している。これらの物性値や特性等の基礎知見はデータベースとして蓄積、整備を図っている。ナノ粒子分散ナトリウム(以下、ナノメートルサイズの金属超微粒子を分散したナトリウムをナノ流体と言う)について、高速炉の使用条件における基礎実験を中心とした適用性の確認している。その概要を1.3に示す。

これらの基礎研究の成果の蓄積を踏まえて、本事業ではナノ流体技術を用いて冷却材ナトリウムに潜在する危険性を低減することにより、ナトリウムの化学的活性度が係る重大事故等における格納容器の健全性確保ならびに重大事故への進展防止の可能性を明らかにし、その方策に資する知見を提示することを目標とした。以下に、実施項目を示す。

① ナノ流体の適用性評価

重大事故等について、事象の規模や条件、事象進展、プラント機器設備への影響予測ならびに重大事故への事象推移などの検討を行うとともに、反応抑制に関わる実験知見取得やナノ流体製造技術への要求提示を行う。また、取得した実験知見を基にした高速炉へのナノ流体の適用効果を評価する。これにより、これまで設計基準外事象とされていた床ライナの腐食による貫通破損やナトリウム-コンクリート反応が緩和され、プラントの設計の自由度が増大する。

② ナノ流体の反応抑制効果の評価

評価対象とする事故事象におけるナノ流体の効果に関する実験知見の取得、抑制メカニズムの把握、設計検討に反映するための知見集約などを行う。特に設計基準外事象である床ライナの熔融塩型腐食およびナトリウム-コンクリート反応に対する抑制効果を確認する。これらの反応抑制は原子間相互作用に起因する効果とナノ粒子分散に起因する効果があることを確認する。この実施項目は上記の適用性評価と一体となって実施する。

③ ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明

これまで全く知見のない液体ナトリウム中でのナノ粒子の電子状態について理論計算を行い、電子状態の変化から、物性の変化を評価する。また、ナノ流体の反応抑制挙動を基に、反応シミュレーションを行い、反応抑制メカニズムを解明する。

④ ナノ流体製造技術の整備・高度化

上記実施項目を実現するためには、重大事故等で反応抑制効果を発現するナノ流体の製造技術の開発を進める必要があり、事象分析結果からの要求を受けたナノ流体を試作し、反応抑制試験に供して、その結果を製造技術にフィードバックする。さらに、溶媒が液体ナトリウムであることから、これまでのナノ粒子製造および分散技術を一体化した新たなナノ流体製造技術を提案し、その成立性を確認するための基礎的知見を取得する。

1.1 ナノ流体(ナノ粒子分散ナトリウム)の概念

本技術の概念であるナノ粒子を分散させたナトリウムと水との反応を例として図1-2に示す。図(a)は直径約10nmのナノ粒子で、遷移金属原子から構成されている。このナノ粒子が液体ナトリウム中に入った場合を図(b)に示す。ナノ粒子以外の部分は全てナトリウム原子で満たされてい

る。今、わかり易くするためナノ粒子の周囲のナトリウム原子のみを示す。ナノ粒子は、液体ナトリウム中に分散すると周囲のナトリウム原子と相互作用する。ナトリウムと電気陰性度の大きく異なる遷移金属をナノ粒子に選定することにより、強い原子間結合と電荷の偏りが生じる。この原子間相互作用により、ナノ粒子とナトリウムは強固なクラスターを形成する。ナトリウム原子はナノ粒子に捕捉されている状態となる。図(c)はナノ粒子の分散状態のイメージである。このようにナノ粒子は、ナトリウム原子に囲まれているため、容易にナノ粒子どうしが結合する凝集は起こらない。言い換えれば、一度、分散したナノ粒子（ナトリウムとクラスターを形成したナノ粒子）は、安定に分散することになる。

図(d)はナノ流体と水との反応のイメージ（拡大図）である。図中のナノ粒子に相互作用していないナトリウムは水分子と容易に反応を生じる。一方、ナノ粒子に相互作用しているナトリウムは、ナノ粒子との相互作用（原子間結合）により反応挙動に違いが生じる。実際に水との反応における反応挙動の時間変化が緩和している。この他にも反応低減を示す反応特性データや基礎物性のデータを取得しており、ナノ粒子分散による化学的活性度の抑制が十分に期待できることが明らかになっている。

このようにナノ粒子表面での相互作用を利用し化学的活性度を抑制する本提案概念は、ナトリウムと接するナノ粒子の表面積の大きさが重要であり、これは粒子の量ではなく粒子の微細化による比表面積の増大により達成されるので、ナトリウムが本来有する良好な流動特性を損なわないことが特徴である。実際に10nm級のナノ粒子で1ないし2vol.%のナノ粒子の分散量であれば、伝熱流動性は、ナトリウムとほとんど同一であることが理論的、実験的に明らかになっている。

以下に、これまで（本事業実施以前）に実施した基礎研究の主な成果を示す。

1. 2 ナノ流体の成立性の検証

ナノ粒子金属とナトリウム金属の組合せの理論計算（密度汎関数法）により原子間相互作用を推定し、ナトリウム（アルカリ金属）原子と電気陰性度の高い元素（遷移金属）の組合せにより、本概念の成立性（ナトリウムどうしに比して強い原子間結合力＝反応抑制、電荷移行＝分散維持を示唆＋反応抑制を示唆）を確認した [1-1～1-3]。それに加えて、計算評価における量体数（ナノ粒子の原子数）の影響、ナトリウム中不純物元素（酸素、水素）の影響など高速炉条件で問題がないことを理論面からも確認した。ナノ粒子の候補金属種の調査として、ナトリウムとの共存性の観点から候補を挙げ、実験供試としてチタンやニッケルなどを選定した。これらの結果とナノ粒子の製造性から代表としてチタンを選定し、これまでに反応抑制効果の評価を実施している。

理論計算により推定された原子間相互作用を実験検証した。原子間相互作用に相関のある基礎物性として表面張力を測定した結果、原子間結合力の増大と整合する表面張力の変化が得られた。また、高速炉の使用温度範囲において安定した相互作用が確認された。相関する特性である蒸発速度の低下を把握した。さらに、ナノ流体の特性を把握するうえで基礎的な知見として、原子間結合力と電荷状態計算データ（3d、4d、5d 遷移金属種）、基礎物性データ（表面張力、蒸発速度）、ナトリウム中チタン粒子の格子定数の減少（広域 X 線吸収微細構造（XAFS：X-ray absorption fine structure））、ナトリウム中ナノ粒子状態データ（X 線回折（XRD：X-Ray Diffraction）：相変化、温度）などの知見を取得した。

また、基礎知見としてナノ流体の水や空気との反応による抑制効果が確認されている。水との反応においては、反応熱量の低減と反応の進展挙動の遅れ（反応速度の低下）が明らかに確認されている[1-2, 1-3]。これにより、蒸気発生器伝熱管は破損時に生じるナトリウム-水反応の規模および影響は顕著に抑制されることを示す知見が得られている。また、空気（酸素）との燃焼反応では発熱量や燃焼温度の低減が確認されており、加えてナノ粒子が存在することによる燃焼が途中で終息するという相乗効果も確認されている（そのメカニズムは3章で説明）。また、アルカリ金属特有の特殊な環境条件で生じる可能性のある電気化学的な腐食現象が抑制されることを確認されている（3章で説明）。

1. 3 ナノ流体のプラント適用性

原子炉プラントの適用に際して検討すべき項目を抽出して、懸念の有無を実験等で確認し、成立性を阻害する要因の無いことを確認している。これらの検討は、設計から運転保守および補修まで広範囲の視点からの懸念事項を抽出し、伝熱性能、流動性、構造材料への影響、純度管理やドレン・チャージ等に代表される運転管理、メンテナンス性、計装機器への影響などの高速炉への適用要件全般について検討を行っている。主たる検討項目と結果を図 1-3 に示した。

参考文献

- [1-1] Jun-ichi SAITO and Kuniaki ARA: Nuclear Engineering and Design, Vol. 240 (2010), pp. 2664-2673.
- [1-2] Kuniaki ARA, Ken-ichiro SUGIYAMA, Hiroshi KITAGAWA, Masahiko NAGAI and Naoki YOSHIOKA: Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 47, No. 12 (2010) pp. 1165-1170.
- [1-3] Kuniaki ARA, Ken-ichiro SUGIYAMA, Hiroshi KITAGAWA, Masahiko NAGAI and Naoki YOSHIOKA: Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 47, No. 12 (2010) pp. 1171-1181.

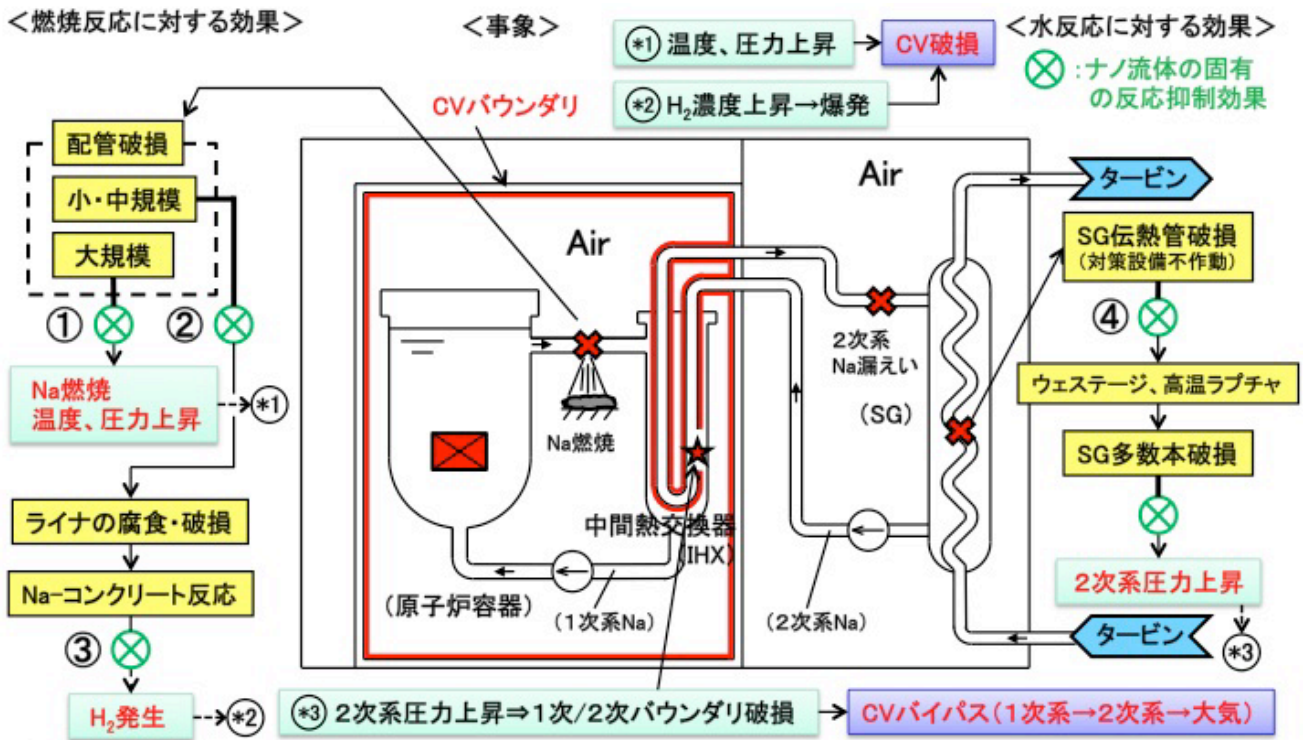


図 1-1 ナトリウム (Na) の反応性が係る重大事故等の推移と期待されるナノ流体の抑制効果

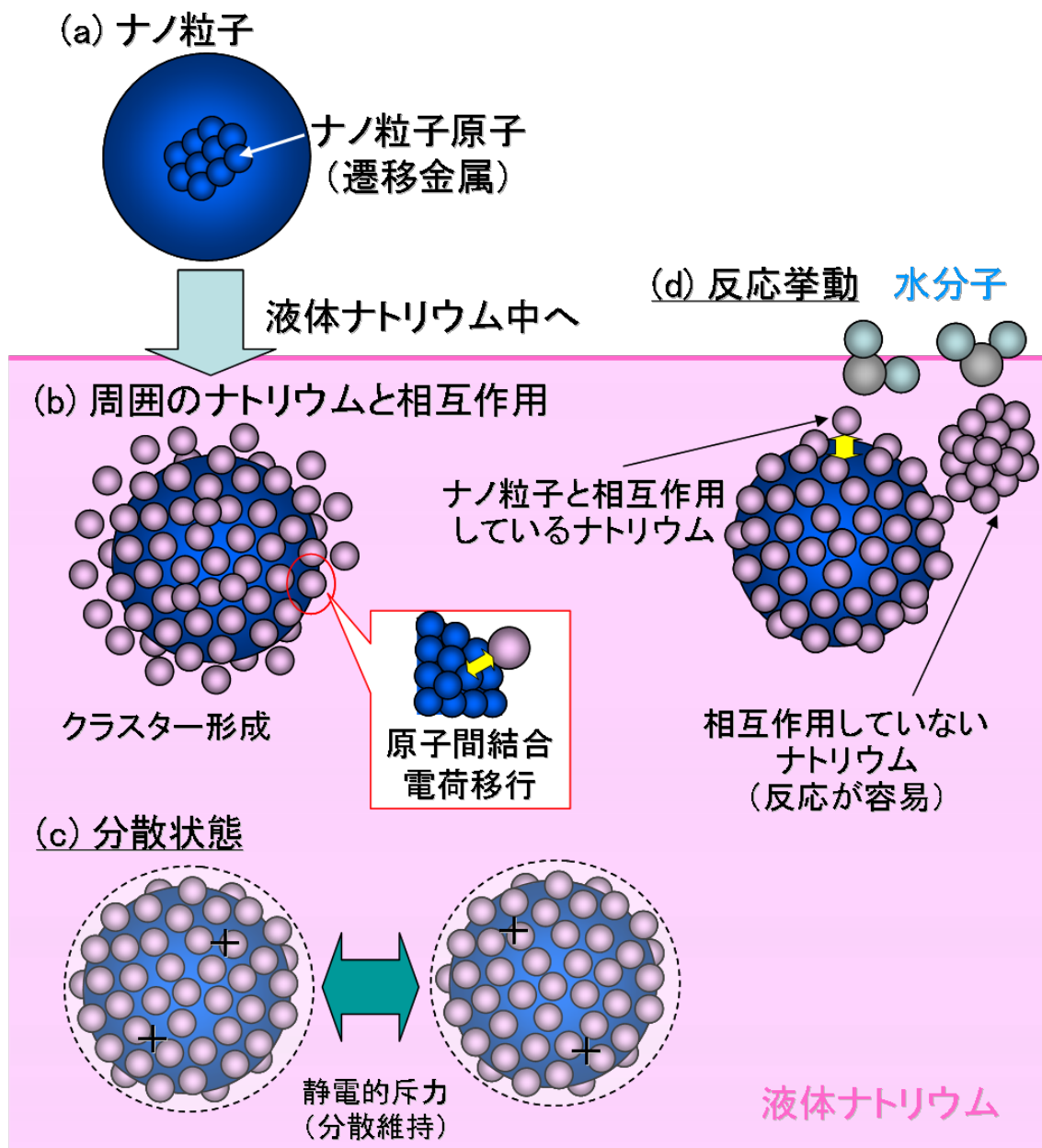


図 1-2 ナトリウムの化学的活性度抑制の概念

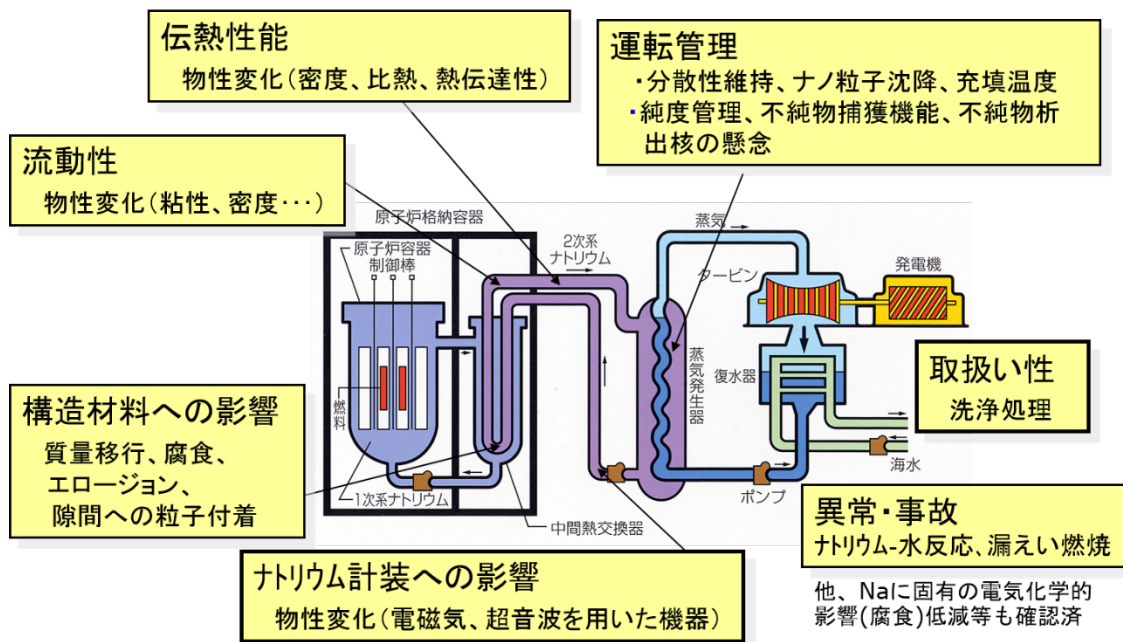


図 1-3 プラント適用性評価

2. 業務計画

2.1 全体計画

原子炉の安全確保のためには、炉心の冷却機能確保および放射性物質の格納機能の確保が重要である。ナトリウム冷却型高速炉は自然循環の活用により炉心の冷却機能に対する高いポテンシャルを有する一方、重大事故等の事象（従来の設計基準を超える事象）として、原子炉格納容器（CV）内へのナトリウムの大規模な漏えいが想定されており、ナトリウム燃焼による高温化および電気化学的反応による格納バウンダリを構成する鋼材の腐食等により CV の機能維持が脅かされることが課題である。また、万一、上記鋼材が腐食、破損した場合はナトリウムとコンクリートの反応により水素が発生し、水素爆発による CV の破損拡大も課題である。

かかる課題を解決するために、従来開発してきた化学反応抑制効果が実証されているナノ粒子分散ナトリウム（以下、ナノ流体と呼ぶ）技術を適用し、ナトリウム燃焼温度の低減、鋼材腐食の抑制、水素発生抑制等を図り、重大事故等に対し十分な裕度を以て CV の機能維持を確保する安全性向上技術を開発する。そのため、重大事故等の条件下でのナノ流体の反応抑制の評価、高速炉への適用効果の予測ならびにナノ流体製造技術の整備・高度化を実施する。

これにより、反応抑制効果（固有の性質）のポテンシャルを活かした、高い安全性を有する高速炉プラントの概念とその実現方策を提案する。以下の4つの開発項目を中心に実施する。

- ① ナノ流体の適用性評価
 - ・ 評価条件の整理および実験、結果の総合評価並びに要求条件の検討・調整
 - ・ 適用効果の予測評価手法の開発・整備
 - ・ 適用効果の予測と適用性評価、実用化方策（ロードマップ）の提示
- ② ナノ流体の反応抑制評価
 - ・ 漏えい燃焼反応における構造物への熱影響の抑制効果の評価
 - ・ 床ライナの熔融塩型腐食に対する抑制効果の評価
 - ・ ナトリウム-コンクリート反応における反応進行および水素発生抑制効果の評価
 - ・ ナトリウム-水反応における反応ジェット温度の抑制効果の評価
- ③ ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明
 - ・ 液体ナトリウム中でのナノ粒子の電子状態の把握
 - ・ ナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用の把握
 - ・ 計算化学によるナノ流体の反応抑制メカニズムの解明
- ④ ナノ流体製造技術の整備・高度化
 - ・ 液体ナトリウムに適合するナノ粒子製造とナノ粒子分散技術を一体化したナノ流体製造技術の提案

本事業の4年目である平成28年度は、上記の研究目標を基に以下に示す内容を実施する。
ただし、本成果報告書では本事業の4年間の成果をまとめて述べる。

2.2 成果の目標および業務の実施方法

2.2.1 ナノ流体の適用性評価（再委託先：三菱FBRシステムズ株）

ナノ流体の反応抑制に関するこれまでの実験知見及び解析を基に、プラントの安全性向上効果を評価する。ナノ流体の特性を活かしたプラント概念を検討すると共に、実用化に向けた方策を提案する。プラントの安全性向上効果の評価に当たっては以下を要点とする。

- 漏えい燃焼の熱負荷とそれに続く一連の床ライナの腐食量、ナトリウム-コンクリート反応による水素発生量の抑制による格納機能への影響
- 蒸気発生器伝熱管破損に起因するナトリウム-水反応による反応ジェット温度の低下による高温ラプチャ、破損伝播の低減とそのCVバイパスへの影響

2.2.2 ナノ流体の反応抑制効果の評価

2.2.2.1 ナノ流体の反応抑制効果の評価

重大事故に至る可能性のある事象として、ナトリウム漏えい事故および水反応事故を対象にナノ流体及びナトリウムの燃焼抑制試験、コンクリート反応抑制試験およびナトリウム-水反応抑制試験を実施し、ナノ流体適用による反応抑制効果を把握し、格納機能の健全性確保への寄与を評価する。評価に当たっては以下を要点とする。

- 漏えい燃焼による構造物への熱負荷（温度）
- 高湿分環境下で生じる溶融塩型腐食量
- ナトリウム-コンクリート反応の進行速度と水素発生量
- ナトリウム-水反応の反応ジェット温度

2.2.2.2 ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明（再委託先：東北大学）

ナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用について、量子論に基づく相互作用解析をベースとした、実験融合マルチスケール・マルチフィジックス計算化学を適用して、ナノ流体の反応抑制メカニズムを解明する。また、原子間相互作用に関わる適用性評価に必要な基礎知見を整備する。原子間相互作用の評価に当たっては以下を要点とする。

- ナノ粒子表面原子とナトリウム原子の原子間結合力
- ナトリウム原子からナノ粒子への電荷移行
- 原子間相互作用の変化によるナノ流体の凝集エネルギーの変化と物性への影響

2.2.3 ナノ流体製造技術の整備・高度化（再委託先：三菱重工）

昨年度までに得られた粒子性状と分散性の関係に基づき、ナノ流体製造に関する試験を行い、製造技術の適正化および実証を図るとともに、実用化に向けて設計知見をまとめる。また、2.2.2.1の反応試験等に粒子を供給する。実用化に向けて設計知見をまとめるに当たっては以下の新技術の提案も考慮する。

- ナトリウムの特性を考慮したナノ粒子製造とナノ粒子分散を一体化したナノ粒子製造技術の提案とその基礎知見の取得

2.2.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進める。

3.1 ナノ流体の適用性評価

3.1.1 はじめに

これまでのナノ流体の開発では通常運転時での事故を想定したナトリウム漏えい燃焼火災および蒸気発生器伝熱管破損によるナトリウム-水反応の反応抑制効果を評価し、ナノ流体は実機において有効な適用効果があることを示してきた[3.1-1]。

本研究では、ナトリウム冷却型高速増殖炉システム（以下、高速炉又はFBR）の設計基準事故（Design Base Accident：DBA）を超える事故状態である設計拡張状態（Design Extension Condition：DEC）における安全性向上のため、ナトリウムの化学的活性度抑制機能を有するナノ粒子分散ナトリウム（以下、ナノ流体）を活用した、事故時の原子炉格納機能の健全性確保並びに重大事故への進展の防止方策を技術開発する。

本節の「ナノ流体の適用性評価」では、ナノ流体を適用したプラントでのそれぞれの事象の影響を予測評価する手法を整備・構築し、それらを用いて、ナノ流体の適用による事故事象の影響低減効果又は安全性向上効果を予測評価する。また、評価結果よりナノ流体適用プラントの概念を構築するとともに、今後のプラントへのナノ流体適用の実用化に向けた開発ステップを示すロードマップを提案する。

ナノ流体を実機へ適用する場合、設計基準を超える厳しい条件でも反応抑制の効果を発揮し、格納機能を維持することが重要である。そのために必要な以下に示す知見を取得する。

- 設計基準を超える事象の事故シーケンス分析（ナノ流体の抑制効果が見られる事象の抽出）
- ナトリウム漏えい燃焼火災による一連の従来、設計基準を超える事象への適用効果（床ライナ腐食速度、ナトリウム-コンクリート反応の水素発生量の抑制効果）
- 蒸気発生器伝熱管破損によるナトリウム-水反応への適用効果（反応ジェット温度低下による破損伝播の緩和、CVバイパス回避の可能性）
- ナノ流体の適用による高速炉の安全性向上の効果
- ナノ流体の実機への適用方策

3.1.2 事故シーケンス分析

DECにおいては安全防護設備の多重故障等の厳しい事象を想定することから、温度、圧力等の負荷されるプロセス条件についても、より厳しいことが予測される。本項では、ナトリウム漏えいに起因する燃焼火災、腐食、コンクリート反応、およびSG伝熱管破損に起因する水反応の各要素事象について、原子炉格納容器（CV）破損に至りうる事象シーケンスを検

討・分析し、各事象において安全性を評価するための評価項目およびナノ流体を適用した場合の反応抑制の着眼点を整理した。また、これらを実験するために整備が必要な手法、実験への要求を抽出した。

3.1.2.1 漏えいに起因する燃焼火災事象

FBR プラントにおいてナトリウム漏えいが生じた場合、漏えいしたナトリウムは、温度や規模等の漏えい条件に応じた異なる形態で燃焼し、プラントに様々な影響を与え、CV 破損の要因になり得る。

また、従来の FBR プラントにおいては、一般的に考慮されていないが、ライナに欠陥や亀裂が仮に存在した場合、そこから漏えいナトリウムが侵入し、コンクリートと接触して、ナトリウム-コンクリート反応が生じる可能性がある。ナトリウム-コンクリート反応が生じると水素が発生することが知られており、雰囲気中の水素濃度が一定以上となった場合には、爆燃や爆轟が生じる可能性がある。これらの事象が生じると、CV 内に設置されている設備の破損や CV 破損に至る可能性がある。

プラントの冷却材としてナノ流体を適用した場合、ナノ流体固有の反応抑制効果により燃焼反応、腐食反応、ナトリウム-コンクリート反応が抑制され、プラントに与える影響が低減することが期待される。

ナトリウム漏えいを起因として、CV 破損に至りうる事象シーケンスを検討・分析し、各事象において安全性を評価するための評価項目およびナノ流体を適用した場合の反応抑制の着眼点を整理した。燃焼反応における検討例を図 3.1-1 に示す。

例えば、小規模漏えいにおいては、床温度や腐食速度(腐食量)が安全向上効果の評価項目となり、燃焼温度の低下や腐食速度の抑制が、ナノ流体の反応抑制効果の着眼点となる。また、ナトリウム-コンクリート反応においては、水素発生速度(発生量)等が安全向上効果の評価項目となり、水素発生量の低減がナノ流体の着眼点となる。

また、上記の着眼点を踏まえて、安全評価上の課題と実験への要求を検討した。

3.1.2.2 伝熱管破損に起因する事象

SG 伝熱管破損によるナトリウム-水反応事象に関して、DBA においてはナトリウム-水反応対策設備(水リーク検出、水ブロー、圧力解放等の設備)によって圧力上昇を緩和し、事象を速やかに終息させることで IHX(Intermediate Heat Exchanger :IHX)の1次/2次バウンダリの健全性を確保することとしている。

SG 伝熱管破損に係る DEC として最も厳しい事象は、従来知見から水ブロー設備の放出弁の全機能喪失事象である。この場合、隔離弁によって水・蒸気系は隔離されるが、放出弁の

機能喪失のために水・蒸気がブローされないことから、高温ラプチャが発生し易く且つ長時間継続することとなり、水リーク規模は大幅に拡大する。このため SG および 2 次系内に発生する圧力は過大となり、IHX の 1 次/2 次バウンダリの健全性確保が困難になり、2 次ナトリウム系 (CV バイパス) を経て、放射性物質の環境への放散に繋がるおそれがある (図 3.1-2 参照)。一方、ナノ流体を適用することにより、DEC の場合においても破損伝播の規模を DBA と同程度に抑制でき、IHX の構造変更等の対策を講じることなく 1 次/2 次バウンダリの健全性を確保できる可能性がある。

SG 伝熱管破損時の安全性評価手順を合わせて図 3.1-2 に示すが、ナノ流体の場合も含めて、上記の DEC を想定した場合の安全性を評価するためには、以下のような評価手法の改良整備が必要である。

- ① 反応ジェット温度解析モデルのより高い圧力条件への外挿性の確認
- ② 水ブロー機能喪失時の水側圧力 (水リークによってのみ減少) 変化を扱えるような解析モデルの改良

また、上記①に関連し、これまでに整備した反応ジェット温度解析モデルの外挿性を確認するため、ラボスケールの実験で実施できる範囲の条件において、水・蒸気の圧力、温度をパラメータとした水蒸気注入実験を実施することを実験側に要求した。

3.1.3 漏えい燃焼火災による一連の事象

3.1.3.1 漏えい燃焼火災による CV 内圧力・温度上昇

プラントの冷却材としてナノ流体を適用した場合、ナノ流体固有の燃焼反応抑制メカニズムにより燃焼反応が抑制され、プラントに与える影響を低減できる可能性がある。しかし、既存のナトリウム燃焼解析コードでは、ナノ流体に固有の反応抑制作用を考慮した評価を行うことができず、これでは、半定量的な評価にとどまっていた。

本検討では、ナノ流体の反応抑制作用を考慮した理論的モデルを構築し、ナトリウム用燃焼解析コードに適用することで、ナノ流体の反応抑制効果を評価できる手法を整備した。また、実験解析を行い評価手法の妥当性を確認した。理論検討に基づいたフラックス低減をモデル化することにより、実験体系におけるナノ流体の反応抑制効果を評価できる見通しが得られた。

上記で整備した評価手法を用いて、実機規模の体系 (以下、実炉と呼称) に適用した場合の解析を実施し、プラントに適用した場合の効果を検討した。検討にあたっては、ナトリウム漏えいに起因するナトリウム漏えい燃焼火災事象を以下の 3 つに分類し、それぞれの事象に応じた評価を行った。

- ・ 小規模漏えい燃焼
- ・ 大規模漏えい燃焼

一例として、大規模漏えい燃焼における評価結果を図 3.1-3 に示す。本事象は、漏えい量が大きく、漏えい燃焼により短時間の間に部屋中の酸素を消費し尽くし、雰囲気温度および雰囲気圧力が顕著に上昇する事象である。

ナトリウムの場合は、雰囲気圧力は大幅に上昇しており、CV の過圧破損防止のために何らかの対策が必要となる。一方、ナノ流体を適用した場合には、漏えい燃焼の抑制により圧力上昇が大幅に抑制される。ナノ流体による漏えい燃焼の抑制効果によりナトリウムの場合より簡素な設備対策でも、大規模漏えい燃焼に伴う圧力上昇による CV 破損を防止できる可能性がある。

上記の各事象に関して、幅広い事象への適用性を評価するために、従来の知見より厳しい事象が生じる可能性がある評価条件を用いた場合の解析を行い、その場合のナノ流体の効果を確認した。いずれの事象についても、より厳しい条件においても、ナノ流体の適用により燃焼反応による影響が大幅に抑制されることを確認した。

3.1.3.2 ライナ鋼材の腐食

特殊な高温分下で漏えい燃焼が生じた場合、アルカリ金属に固有の腐食速度が著しく速い溶融塩型腐食が起きることがある。この事象は床ライナの腐食による貫通破損を招く恐れがあり、格納機能を維持するうえでは抑制すべき重要な事象の一つである。

プラントの冷却材としてナノ流体を適用した場合、燃焼反応抑制効果によりプール燃焼温度が低減することに加え、ナノ流体の腐食反応抑制効果により、ナトリウム燃焼時の腐食反応が抑制される。腐食抑制効果については、試験により腐食速度がナトリウムの場合と比較して顕著に減少することが示されている。

本検討では、ナノ流体を適用した場合について、燃焼解析および腐食試験の結果を用いて、両者の相乗効果を考慮した腐食反応抑制効果評価手法を整備するとともに、評価手法の妥当性を確認した。

また、この評価手法を用いて、小規模漏えい事象を対象に、プラントに適用した場合の予測解析を実施した。評価モデルおよび評価結果を図 3.1-1 に示す。ナノ流体では、燃焼反応の抑制効果により、ナトリウムと比較して温度が低減する。また、これに相乗した腐食反応の抑制効果により、ナトリウムと比較して、大幅に腐食量が低下する。従来のナトリウム炉の場合は緊急ドレン等の設備対策により腐食量を抑制しているが、ナノ流体は漏えい後の緊急対策設備・運用が不要な固有の安全性に基づいた対策であり、小規模漏えい時の腐食によ

るライナ破損防止の観点から有効な対策となる。

幅広い事象への適用性を評価するために、温度条件等がより厳しい条件における評価も実施し、ナノ流体の適用により腐食量が大幅に抑制されることを確認した。

3.1.3.3 ナトリウム-コンクリート反応による水素発生

ナトリウム炉において、前述の熔融塩型腐食による床ライナの貫通腐食、燃焼の熱負荷による機械的損傷または元々床ライナに存在している欠陥が熱負荷や腐食により増大し、万が一、床ライナが破損する場合は考えられる。その場合、ナトリウム-コンクリート反応が発生する。その反応により、ごく短時間で水素が爆燃または爆轟する濃度に至ると考えられている。一方、ナノ流体の適用により、水素発生が抑制されることが実験的に確認されている。

本評価では、従来の FBR (Fast Breeder Reactor : FBR) プラントの安全評価で用いられてきた、ナトリウム-コンクリート反応事象発生時における水素発生率評価式を基に、ナノ流体による反応抑制効果等を考慮し、ナノ流体の場合の水素発生率の予測評価式を構築した。

構築したナノ流体の場合の水素発生率予測評価式を用いて、ナノ流体を適用した実炉でナトリウム-コンクリート反応の発生を想定した場合の水素濃度の時間変化を図 3.1-5 に示す。同図では、水素爆発の条件を以下としている。

- ・爆燃回避条件：水素濃度 4%以下
- ・爆轟回避条件：水素濃度 13%以下

ナトリウムの場合、図 3.1-5(a)に示すとおり、想定した部屋の容積であれば、ナトリウムとコンクリートの接触面積が 1m^2 程度では長時間が経過しても水素爆発に至らない。接触面積が 5m^2 程度となると爆燃回避条件を満足せず、数時間程度で水素爆発に至る。また、接触面積がさらに大きくなった場合、爆轟に至ることが懸念される。一方、ナノ流体の場合、図 3.1-5(b)に示すとおり、想定した部屋の容積であれば、ナノ流体とコンクリートの接触面積として 100m^2 を想定しても爆燃回避条件を満足することができる。

水素爆発に至るかどうかは漏えいナトリウムとコンクリートとの接触面積および部屋容積に依存するが、ナノ流体の適用により水素発生率が大幅に抑制され、場合によっては水素爆発に至らないか、または水素爆発に至るとしても十分な時間裕度が確保でき、蓄積した水素を処理する等の対応をとることができる。また、ナノ流体の接触面積をある一定範囲以下に抑えるような設計対策を採ることにより、運転員対応等による能動的な水素処理を行う必要がなくなる。

以上から、実炉においては、ナノ流体の適用により、ナトリウム-コンクリート反応に伴い発生する水素による水素爆発に対して、安全性が向上すると考えられる。

3.1.4 ナトリウム-水反応に起因する事象

ナノ流体に関するこれまでの研究成果 [3.1-2], [3.1-3]において、反応抑制に関する各種の基礎的実験から反応抑制メカニズムを推定し、これを基にナノ流体の反応抑制効果を予測評価するモデルを検討・提案してきた。また、それらを蒸気発生器 (Steam Generator :SG) 伝熱管破損伝播解析モデルに組み込み、ナノ流体適用による安全性向上効果を評価する手法を整備してきた。

本研究では、3.2.2の「ナノ流体の抑制メカニズムの解明」で詳述するように、ナトリウムとナノ粒子の原子レベルの結合力の解析からナノ流体の反応抑制メカニズムの理論的な解明がなされてきて、実験で見られる各種反応抑制現象が理論的に見直され、メカニズムの理解が詳細化されるようになった。

そのため、この反応抑制メカニズムの理論的検討に基づき、水反応による反応ジェット温度分布を予測する新しい、詳細なモデル (図 3.1-参照) を検討し、平成 28 年度に実施した、平成 24 年度の水反応試験 (以下、上向き注入方式小型実験と略称) [3.1-2] より少し大きく、ジェット注入方向が横向きの水反応抑制試験 (以下、横向き注入方式中型実験と略称) により妥当性を確認した。さらに、この詳細モデルを実炉での SG 伝熱管破損解析に適合するように簡略化した改良モデルを検討・提案した。この改良モデルについては、上記 2 種類の水蒸気注入実験により妥当性を確認した。ナトリウムの場合と、ナノ流体の場合の横向き注入方式中型実験体系での実験結果と解析結果を比較して図 3.1-7 に示すが、両方の場合とも、解析結果は実験結果を比較的良好に模擬しており、反応抑制に係る改良モデルは妥当なことが示された。なお、横向き注入方式中型実験では、上向き注入方式小型実験に比べて反応容器の形状の変更に加え、蒸気圧力が 2 倍となったが、ナノ流体の場合の反応ジェット温度低減傾向は蒸気圧力の低い小型実験のものと同様であり、反応抑制性は蒸気圧力が高くなっても維持されることが実験的に確認された。ナノ流体の反応抑制効果は、ナトリウムとナノ粒子の原子レベルの結合力に基づくものであり、プラントの通常運転又は事故時の温度、圧力条件の範囲では安定であり、抑制効果の変化傾向が本質的に変わることはないと考えられる。従って、これまで整備してきたナトリウム-水反応抑制解析モデルは、DEC を想定した条件でも適用できるものとする。

また、DEC で想定する水ブロー機能喪失時においては、水・蒸気は伝熱管破損孔から 2 次系ナトリウム中にリークし、水・蒸気インベントリが減少することによってのみ水・蒸気圧力が低下する。このような水リークに伴う水側状態量の変化を模擬できるよう破損伝播解析手法を改良した。

更に、ナノ流体の水反応抑制効果を評価するためには、前述の図 3.1-2 に示すとおり、伝熱管破損伝播に伴う到達最大水リーク率を基に、水反応によって SG および 2 次系内に生じる圧力を求め、1 次/2 次ナトリウムバウンダリおよび 2 次ナトリウムバウンダリの健全性を評価する必要があることから、水リーク率から発生圧力（準定常圧）を求め、更に、発生圧力を基にバウンダリの健全性を評価する簡易的な手法を検討、整備した。

整備した SG 伝熱管破損時の安全性向上効果の予測評価手法を用いて、2 次系にナトリウムおよびナノ流体を適用した場合の DBA、DEC（水ブロー弁全機能喪失）の破損伝播挙動を解析し、安全性向上効果を評価した。具体的には事故条件が厳しくなった場合として、安全系であるブロー弁が作動しなかったことを想定し、その条件でもナノ流体の適用により破損伝播の緩和を検証した。なお、対象プラントとしては 75 万 kW[e]規模を想定し、単管直管型 SG を設定し解析対象とした。また、ナノ流体としては、

- 実験平均値ベースの反応抑制効果を有するナノ流体を現状ナノ流体
- 従来までの実験で得られた最高の反応抑制効果を有するナノ流体を改良ナノ流体（ナノ粒子の分散量の増大化および細粒化等の改良で安定した製造が見込める）

の 2 通りを想定した。

これらの解析の結果、ナノ流体の適用により、反応ジェット温度の最高値は、ナトリウム：約 1300℃→改良ナノ流体：約 810℃に大幅に低減される結果となった（図 3.1-参照）。これにより、ウェステージ、高温ラプチャによる破損伝播が抑制され、DEC を想定した場合の最大水リーク率は、初期リーク率が 510g/s の場合、ナトリウム：約 252 kg/s（148 本の破損）→改良ナノ流体：約 41 kg/s（23 本の破損）と大幅に低減すると評価した（図 3.1-参照）。なお、ナノ流体の場合は、抑制効果により破損伝播の進展が緩慢となり、事象終息までの進展時間はナトリウム：約 580 s→改良ナノ流体：約 4340 s と 7～8 倍延伸し、事故管理方策（運転員による水ブロー弁の手動開操作）による更なる影響緩和の可能性も示された。

この結果、SG および 2 次系内の発生圧力も大幅に低減すると評価した（表 3.1-1 参照）。

これらより、DEC を想定したとしても、ナトリウムの場合は、1 次/2 次ナトリウムバウンダリの健全性を確保するためには放出系配管口径を、基準とした 16B から 24B 程度まで増強する必要があるのに対し、ナノ流体の場合は、改良ナノ流体はもとより、現状ナノ流体の場合でも、基準とした 16B の放出系配管口径で、IHX における 1 次/2 次ナトリウムバウンダリの健全性も確保でき、CV バイパスによる放射性物質放散は防止できる等、安全性は大幅に向上する見通しが得られた。

3.1.5 ナノ流体の適用によるプラントへの安全性向上効果の評価

3.1.5.1 漏えい燃焼火災への効果

ナノ流体を適用した場合、ナトリウム漏えい燃焼対策設備によらず CV 破損を防止でき、CV 機能確保の観点で、安全性が向上する可能性がある。また、DEC 等で、より厳しい条件の事象が発生した場合や対策設備が機能しなかった場合にも、動的な設備に依存しないため、ナノ流体は固有の安全性に基づいたナトリウム漏えい対策として期待できる。

小規模漏えいについては、自己終息作用によるプール燃焼の抑制およびライナ腐食速度の低減作用により設備対策によらず CV 破損の防止が可能であると考えられる。すなわち、ライナの厚肉化や、緊急ドレン等の設備対策は不要にできる可能性がある。

大規模漏えいについては、ナノ流体の燃焼抑制作用により雰囲気圧力が低減する。ナノ流体のみでの CV 破損の防止が困難である場合でも、躯体の耐圧性向上等の設備対策と組み合わせることにより CV 破損は防止可能であると考えられる。その場合、その他の対策設備を不要にできる。

大規模プール燃焼については、プール燃焼の自己終息作用による燃焼の早期終息により、ナノ流体のみで CV 破損を防止できることが期待できる。ただし、コンクリートの過熱防止のために、断熱材の設置は必要となると考えられる。

ナトリウム-コンクリート反応に関しては、ナトリウム炉において、ナトリウム-コンクリート反応事象が発生すると、ごく短時間で水素が爆燃または爆轟する濃度に至ると考えられている。一方、ナノ流体を適用した場合、水素発生量が大幅に低下し、爆燃または爆轟濃度に至るまでに十分な時間裕度が確保される（もしくはその濃度に至らない程度に水素発生量が抑制される）可能性が示唆されている。

3.1.5.2 ナトリウム-水反応への効果

ナノ流体適用による、ナトリウム-水反応抑制現象並びにナトリウム-水反応に係るプラント安全性向上効果の評価結果を、事象推移とともにまとめて図 3.1-1 に示す。これまでの検討から水反応への効果は以下のようにまとめられる。

- ① SG 伝熱管破損時の水ブロー弁全機能喪失という最も厳しい事象(DEC)を想定しても、特に設備を増強することなく事象を終息させることができ、大きな安全裕度をもって 1 次/2 次ナトリウムバウンダリの健全性を確保できる。従って、CV バイパスへの事象進展の懸念は払しょくされる。
- ② 事象進展が緩慢となり、運転員の水ブロー弁開操作(アクシデントマネージメント策)による事象の影響緩和の可能性が生まれる。これにより更なる安全性向上につながる。また、これらのナノ流体の反応抑制性を活用することにより、SG 伝熱管の 2 重管→単管

化、水リーク検出設備、水ブロー設備、放出系設備への設計要求軽減等の対策設備の簡素化を図ることができる。

3.1.6 ナノ流体の特性を活かしたプラント概念の検討

ナトリウム漏えいに伴う燃焼反応、腐食反応、コンクリート反応および、SG 伝熱管破損に伴う水反応の各事象に対するナノ流体の反応抑制効果と安全性向上効果を整理して図 3.1-1 に示す。ナノ流体固有の反応抑制により各反応が抑制され、CV や 2 次系バウンダリ等の破損が防止できる。結果として、安全性と社会的受容性が向上することが期待される。

また、安全性向上効果の評価結果を適用した、プラント概念について検討した。

ナノ流体の燃焼反応、水反応、腐食反応等の反応抑制性は、設備対応に依らないナノ流体固有の性質であり、かつ、原子、分子間の結合력에起因、または付随するもので安定している。そのため、実炉にナノ流体を適用することで、全体的に、対策設備の設計選択の幅が広がる(表 3.1-2 参照)と共に、対策設備への依存性を軽減したシンプルなプラントとすることができる。

ここでは、一例として、ナノ流体を燃焼対策や水リーク対策に適用することにより、設備負荷を低減し、自己終息や反応遅延により安全性を高めたプラント概念(図 3.1-参照)を提示する。特に、本研究で着目してきた、DBA を超える事象に対しても格納機能維持に有効であることから、従来のナトリウム炉に対し安全裕度が高いプラントであると言える。また、これらにより安全シナリオのロバスト性向上、社会的受容性(Public Acceptance: PA)の格段の向上が期待される。

なお、ナノ流体適用プラントでは、反応抑制効果により事故の影響範囲が低減できることから、運転性や保守・補修性に対しても、作業時間の短縮、アクセス性の向上および作業の安全性の向上などが提示された。

3.1.7 ナノ流体実用化に向けた方策の提案

ナノ流体の反応抑制効果の実験的および数値解析的なメカニズムの解明、反応抑制評価手法の整備および実炉予測解析技術などの基盤技術知見の蓄積がなされてきた。これらの成果を基に、今後の実炉への適用に向けたナノ流体適用技術の開発ロードマップを検討する。

開発ロードマップの作成に当たっては、以下の技術開発項目に着目した。

- ① 化学的活性度低減特性データ整備
- ② 基礎特性データ整備
- ③ プラント運転管理
- ④ ナノ流体の供給

⑤ 実炉適用(設計・評価)

これらの技術開発項目を実証して行くためのロードマップ(案)を図3.1-1に示す。

3.1.8 まとめ

ナノ流体の反応抑制に関するこれまでの実験知見および解析を基に、プラントの安全性向上効果を評価した。ナノ流体の特性を活かしたプラント概念を検討すると共に、実用化に向けた方策を提案した。

ナトリウム漏えいに伴う燃焼・腐食反応事象は、メカニズムを分析・反映した反応抑制評価手法を整備し、プラントに適用した場合の予測解析を実施した。小規模漏えいでは、床温度が低下し、ナノ粒子と腐食源の安定酸化物生成による腐食抑制効果も相乗して、ライナ腐食量が大幅に低減する。大規模漏えいの漏えい燃焼では発生圧力の低下、プール燃焼では燃焼の自己終息効果による床温度低下の効果が期待できる。

ナトリウム-コンクリート反応事象は、燃焼反応およびコンクリート中の水分との反応に対する反応熱量低減効果を考慮し、水素発生量の予測評価式を提案した。この評価結果より、水素燃焼に至るまでに対策を講じるための時間裕度が確保され、更には水素燃焼自体が防止され過度な圧力上昇が発生しない可能性があることを示した。

ナトリウム-水反応事象は、反応抑制メカニズムの理論的検討を反映して水反応による反応ジェット温度分布解析モデルを改良した。ナノ流体をプラントに適用したSG伝熱管破損事象を評価した結果、反応ジェット温度上昇の低減により、破損伝播が抑制された。更に、SGおよび2次系内に発生する圧力も抑制され、設計基準を超える事象を想定したとしても、1次/2次ナトリウムバウンダリの健全性は確保され、ナトリウム場合に懸念されたCVバイパス事象は十分な裕度をもって回避できる見通しを得た。

上記の実炉への適用検討から、ナトリウムの化学的活性度を低減させることにより、設計基準を超える漏えい燃焼に起因する一連およびナトリウム-水反応の事象を想定しても格納機能喪失のリスクは大幅に低減し、安全性が向上すると評価した。また、ナノ流体適用プラントは、事故時の影響低減効果があることから、対策設備の負荷低減やプラント再起動のための保守範囲の抑制にも効果が期待され、経済性にも寄与する可能性があることを示した。これにより従来のプラントの設計概念を変えることができるといえる。

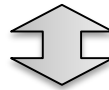
最後に、今後のプラントへのナノ流体適用の実用化に向け、工学的実証試験によるナノ流体の工業化およびナノ流体適用プラントの設計などの開発ステップを示すロードマップを提案した。

参考文献

- [3.1-1] 平成 22 年度～平成 24 年度 文部科学省 原子力システム開発事業 ナノ粒子分散ナトリウムの高速炉への適用化技術の開発、平成 23 年 3 月、平成 24 年 3 月、平成 25 年 3 月.
- [3.1-2] 平成 21 年度 文部科学省 原子力システム開発事業 ナノテクノロジーによるナトリウムの化学的活性度抑制技術の開発、平成 22 年 3 月.
- [3.1-3] 平成 24 年度 文部科学省 原子力システム開発事業 ナノ粒子分散ナトリウムの高速炉への適用化技術の開発、平成 25 年 3 月.

表 3.1-1 最大水リーク率および圧力上昇評価結果（放出系配管口径 16B）

評価条件		水リーク率 (kg/s)	発生圧力 (MPa[gage])	備考
想定条件				
DEC	ナトリウム	252	9.5	放出系配管の口径拡大（16B→24B）により成立見通し
	現状ナノ流体	43	3.1	安全裕度の拡大



- ・ IHX の 1 次/2 次ナトリウムバウンダリの健全性確保（破損防止）に必要な許容圧力：8.6MPa[gage]程度

- ・ 破損伝播解析結果から設定した最大水リーク率を基に、圧力上昇を評価し、IHX の 1 次/2 次ナトリウムバウンダリ、SG 胴の健全性確保の観点で、ナトリウムとナノ流体を比較
- ・ ナノ流体のケースでは、設計基準を超える事象（DEC）を想定しても、十分な安全裕度をもって、CV バイパスを回避でき、よりロバスト性の高い安全シナリオの構築が可能であると評価

表 3.1-2 ナノ流体の適用による設計自由度拡大の例

青字：ナノ流体適用により、選定のハードルが低下するオプション

設備	関連する反応現象	ナノ流体炉における設計オプション	備考
2次系設備 蒸気発生器	水反応	①2重管SG	伝熱管水漏えいの発生確率の低減、水反応時の影響低減のために伝熱管を2重管化したSG。
		②SG簡素化(単管SG)	製作性、経済性に優れ、実績が豊富なSGオプション。ナノ流体炉では、水反応が抑制されることにより、選定のハードルが低下。
		③2次系簡素化	ナノ流体の反応抑制効果を活用し、水反応の影響を限定化することで、2次系を簡素化又は極小化させている概念。
		④2次系極小化	ナノ流体炉では、水反応が抑制されることにより、選定のハードルが低下。
Na-水反应对策設備	水反応	①Na-水反応放出系配管	ナノ流体の反応抑制効果により、設計要求(設備容量、応答性、信頼性等)緩和の可能性あり。
		②SG水側ブロー設備	
		③Na-水反応生成物収納容器	
		④水漏えい検出系	
漏えい対策設備 (冷却系)	燃焼反応 腐食反応 コンクリート反応	①2重バウンダリ	漏えいの影響局限化のために、バウンダリを2重管化した概念。1次系については、液位確保機能(容積制限)をあわせ持つ。
		②単一バウンダリ	漏えいの影響が空調区画内に拡大しうる概念。燃焼反応抑制効果により、選定のハードルが低下。
		③緊急ドレン系	漏えい検出後、ただちに系統内冷却材をドレンすることで、漏えいの影響を低減するための設備。
		④通常ドレン系(緊急ドレン系不要)	漏えい検出から一定時間後に、系統内冷却材をドレンすることで、漏えいの影響を低減するための設備。ナノ流体の燃焼・腐食反応抑制により、対策までの時間裕度が拡大することから、選定のハードルが低下。
漏えい対策設備 (建屋雰囲気)	燃焼反応 腐食反応 コンクリート反応	①窒素雰囲気	漏えい発生時の燃焼を防止(抑制)するための対策。
		②空気雰囲気+窒素注入設備	漏えい発生後、燃焼継続を抑制するための対策。
		③空気雰囲気(窒素注入設備不要)	燃焼反応が抑制されるため選定のハードルが低下。
漏えい対策設備 (建屋)	燃焼反応 腐食反応 コンクリート反応	①Na移送管	漏えいナトリウムを移送し、窒息消化するための設備。ナノ流体の自己消火効果により、合理化の可能性はある。
		②燃焼抑制板	
		③厚肉ライナ/キャッチパン	漏えいナトリウムを保持するための設備。
		④薄肉ライナ	ナノ流体の燃焼・腐食反応抑制により、ライナの腐食速度が低減することから、選定のハードルが低下。
		⑤建屋内区画化	建屋内を区画化することで、酸素量が限定され、燃焼の影響を抑制。
		⑥ブローアウトパネル	大規模なナトリウム燃焼に伴う内圧上昇に対して、建屋の崩壊を回避するための設備であり、燃焼反応抑制効果により、合理化の可能性はある。
Na凍結対策	燃焼反応	①Na+予熱ヒータ	ナトリウムは融点が90℃程度であるため、予熱ヒータにより一定温度以上を維持し、凍結を防止している。
		②NaK	NaKは融点が低く常温下での凍結を防止できるが、ナトリウム以上に反応性が激しい。NaKナノ流体の適用により反応性が抑制可能であれば、選定のハードルが低下する可能性がある。
空気冷却器	燃焼反応	①2重伝熱管	燃焼反応の発生確率低減を狙った概念。
		②単管伝熱管	燃焼反応抑制により、他の安全設備への影響を低減できるため、選定のハードルが低下。
使用済み燃料取扱方式	水反応	①減衰待ち貯蔵あり	高崩壊熱の使用済燃料をガス中で取扱可能なレベルまで減衰させるための貯蔵設備が必要。炉内で減衰待ち貯蔵を行う場合には炉心槽の径が増大し原子炉容器径に影響を及ぼしうる。炉外で減衰待ち貯蔵を行う場合には原子炉容器とは別に冷却設備付きのナトリウム貯蔵容器(EVST)が必要になる。
		②減衰待ち貯蔵なし	ナノ流体では使用済燃料の付着ナトリウムとの水反応が抑制されることにより、付着ナトリウムの洗浄に要する時間を短縮することができる。これにより洗浄工程及び設備を簡素化させることができ、減衰待ち貯蔵をせずに原子炉容器から直接使用済燃料プールに移送できる可能性があることから、設備の合理化が見込める。

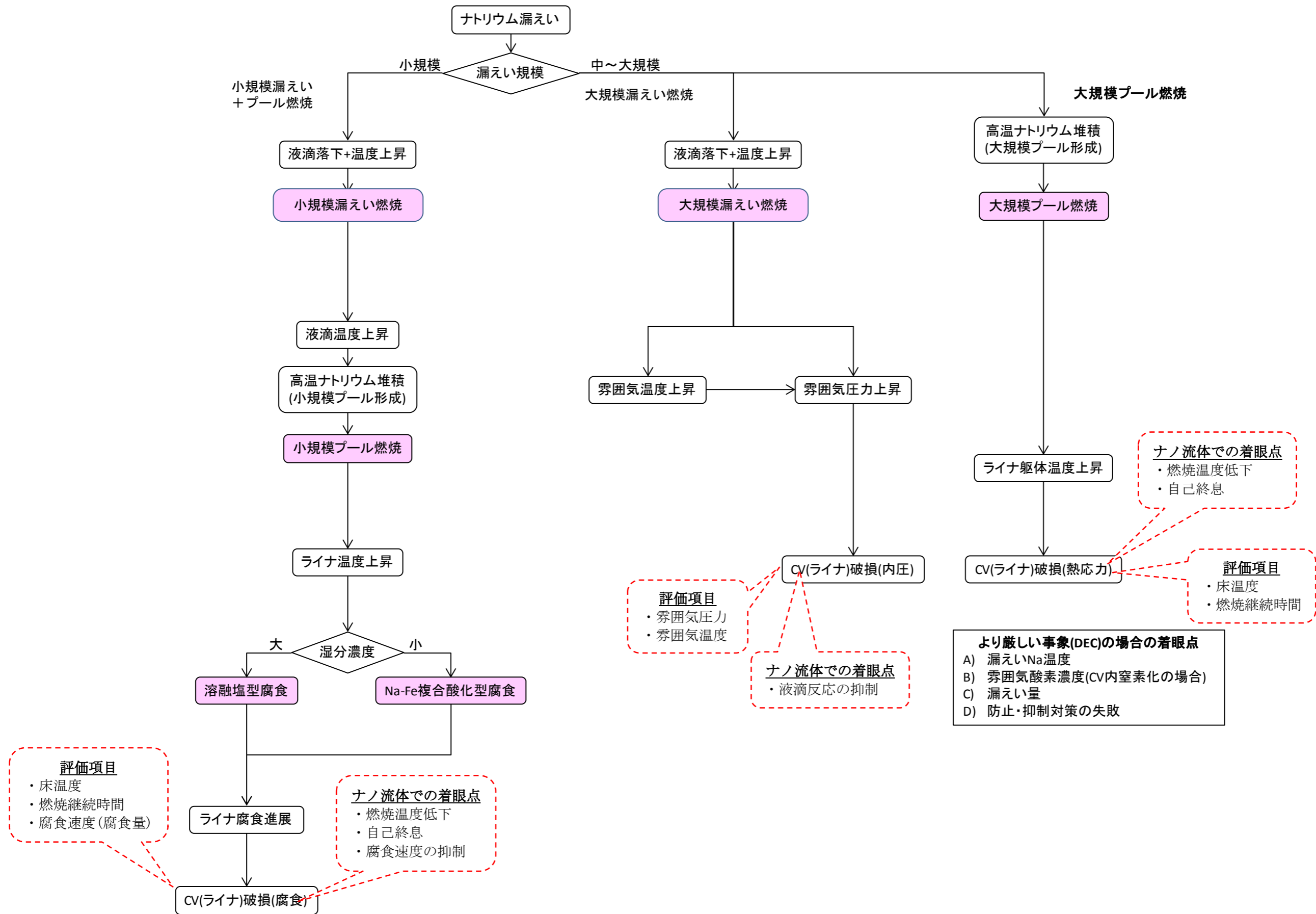


図 3.1-1 ナトリウム漏えいを起因として CV 破損に至る事象推移(ナトリウム燃焼)

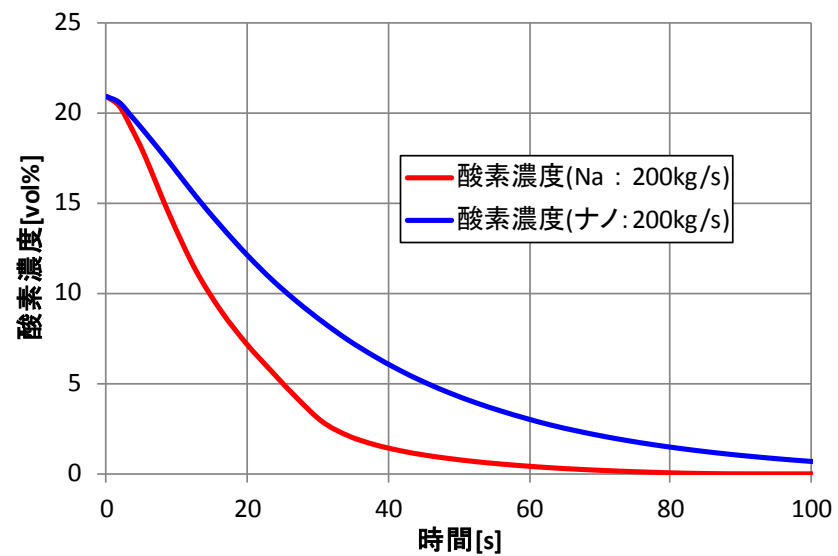
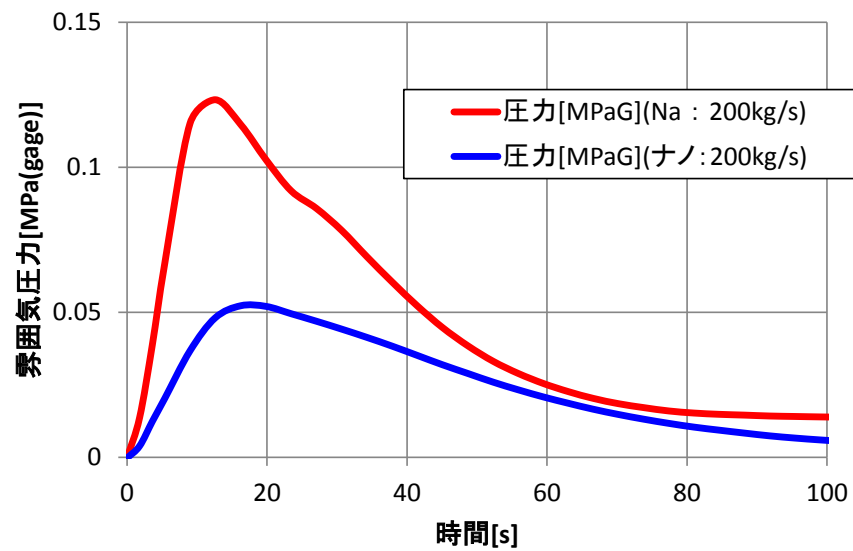
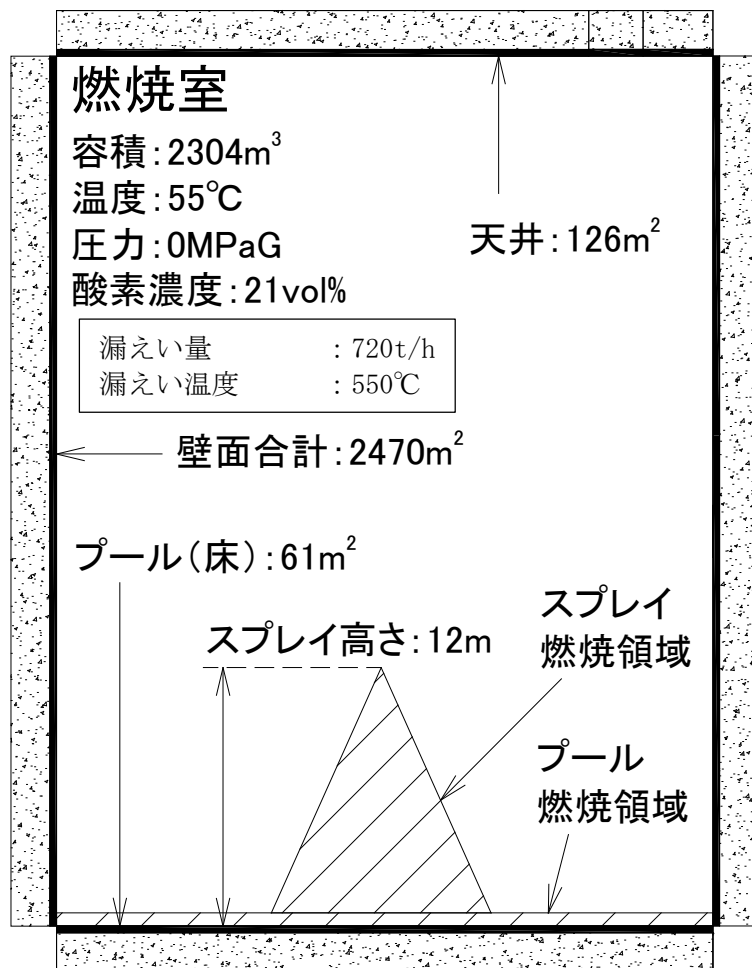


図 3.1-3 大規模漏えい燃焼の評価モデルおよび解析結果

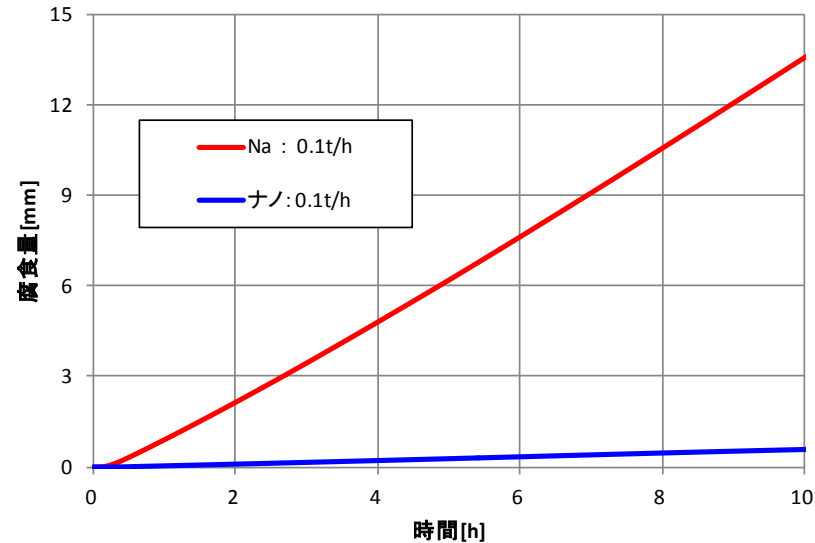
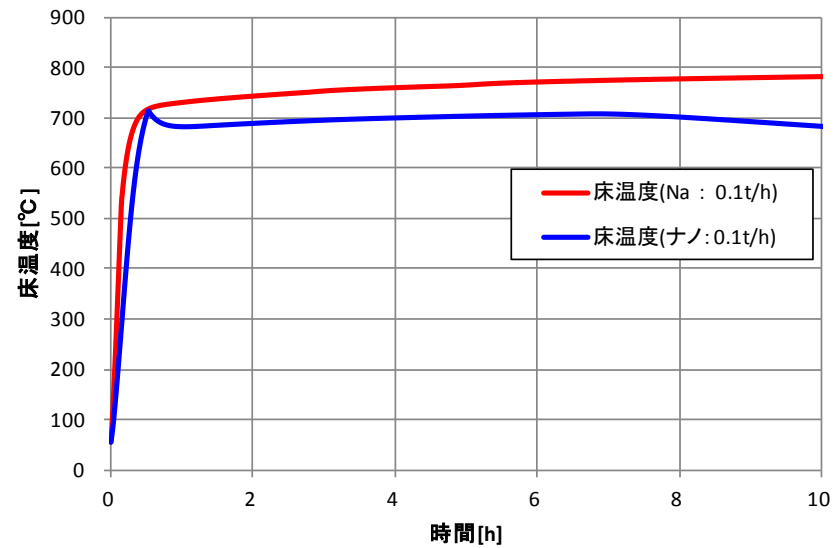
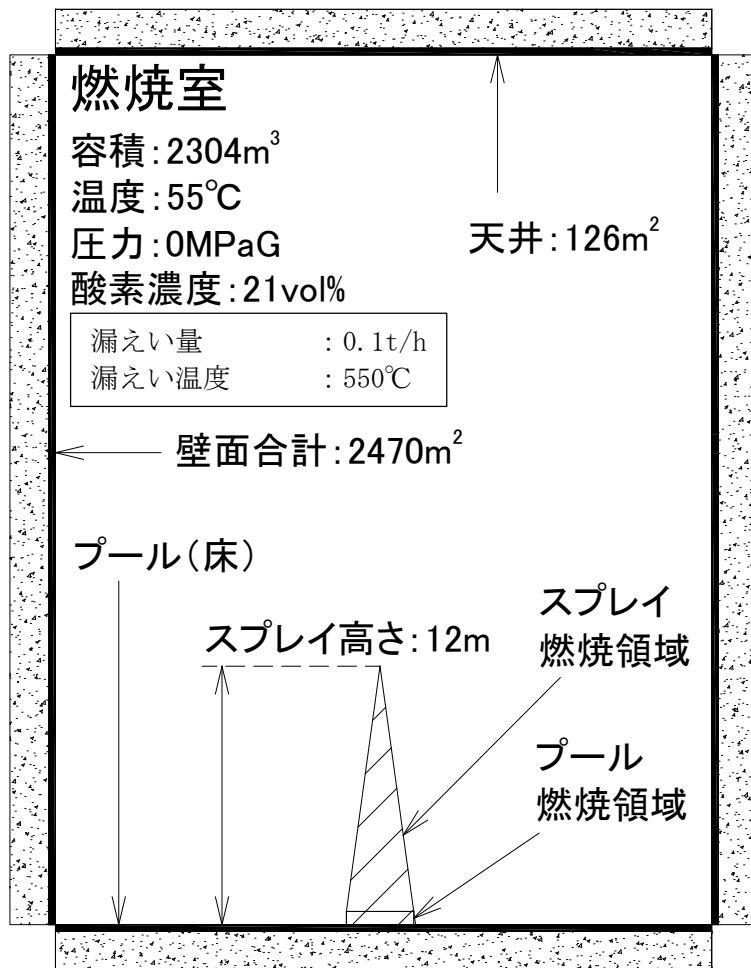
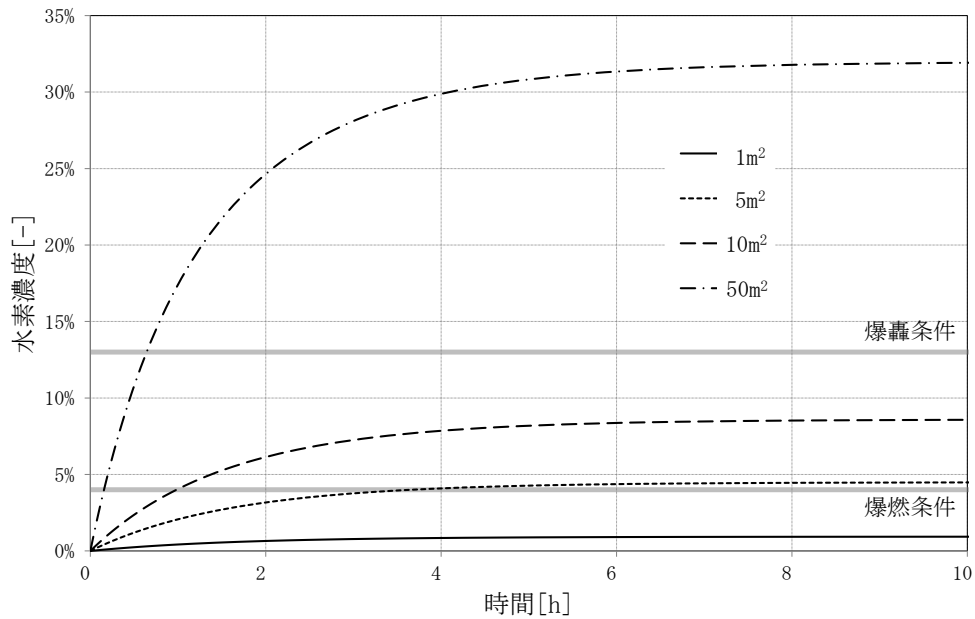
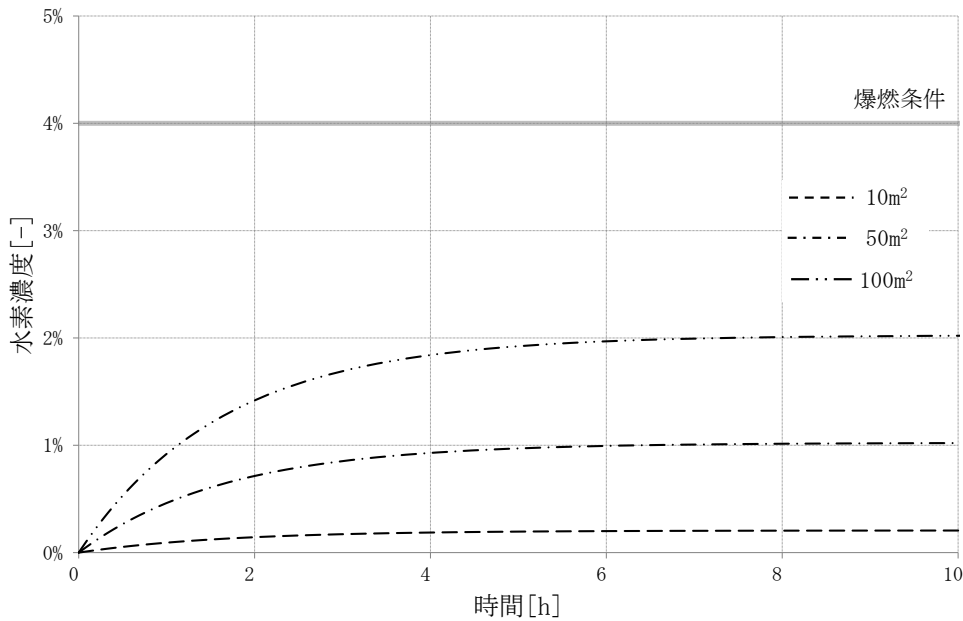


図 3.1-4 小規模漏えいに起因する燃焼・腐食事象の評価モデルおよび解析結果



(a) ナトリウムの場合



(b) ナノ流体の場合

評価には以下のパラメータを用いた。

- 空間容積：8500m³
(原型炉のNa 燃焼解析*1における2次主冷却系室(燃焼室、連通室の合計値)を想定)
- 爆燃条件：4%
- 爆轟条件：13%

*1 出典：JNC TN2400 2003-002 高速増殖原型炉「もんじゅ」2次主冷却系設備におけるナトリウム燃焼解析(Ⅱ)(研究報告書) 2004年2月 核燃料サイクル開発機構 高速増殖炉もんじゅ建設所

図 3.1-5 接触面積をパラメータとした水素濃度の経時変化

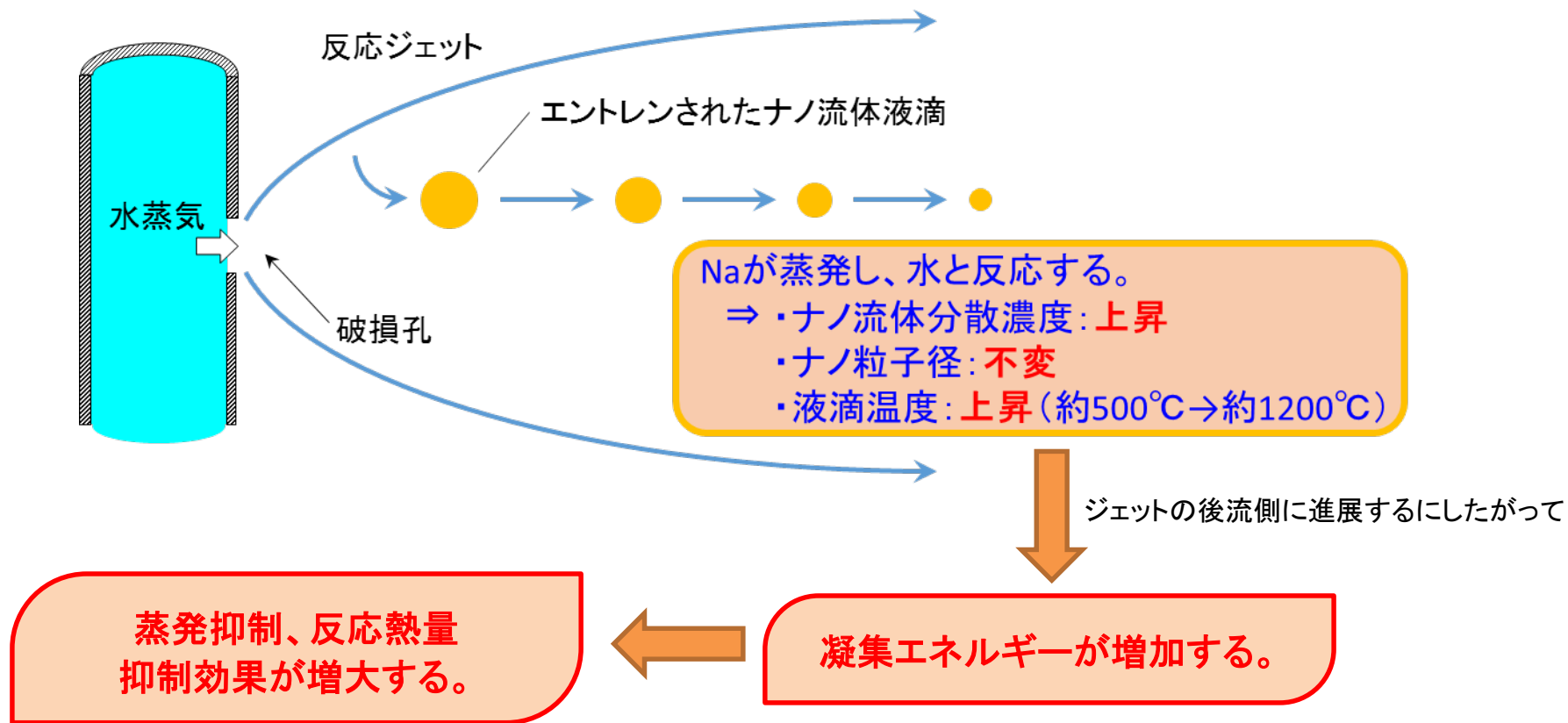
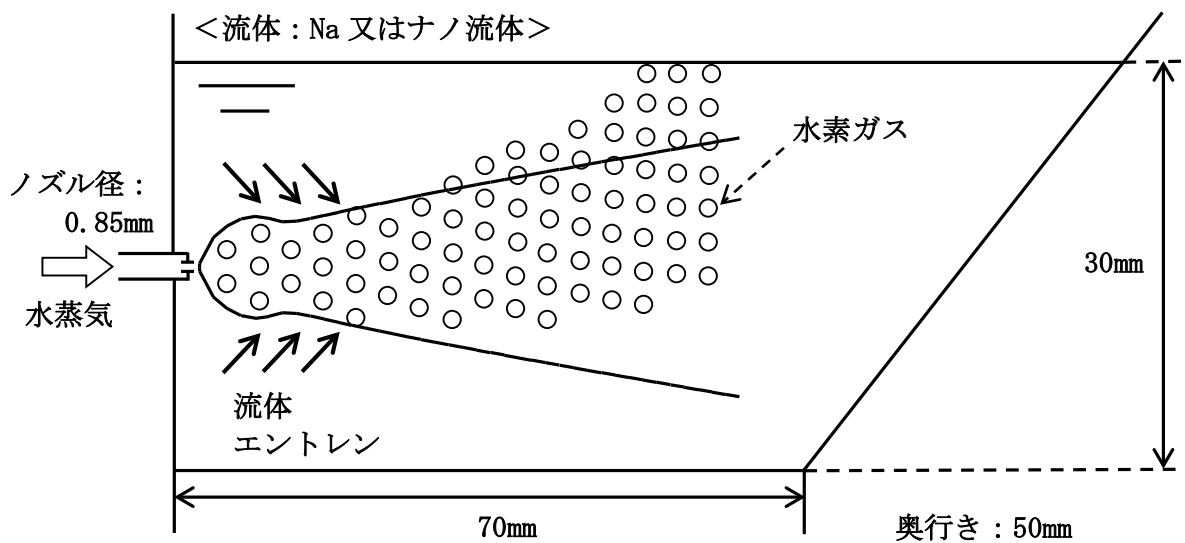
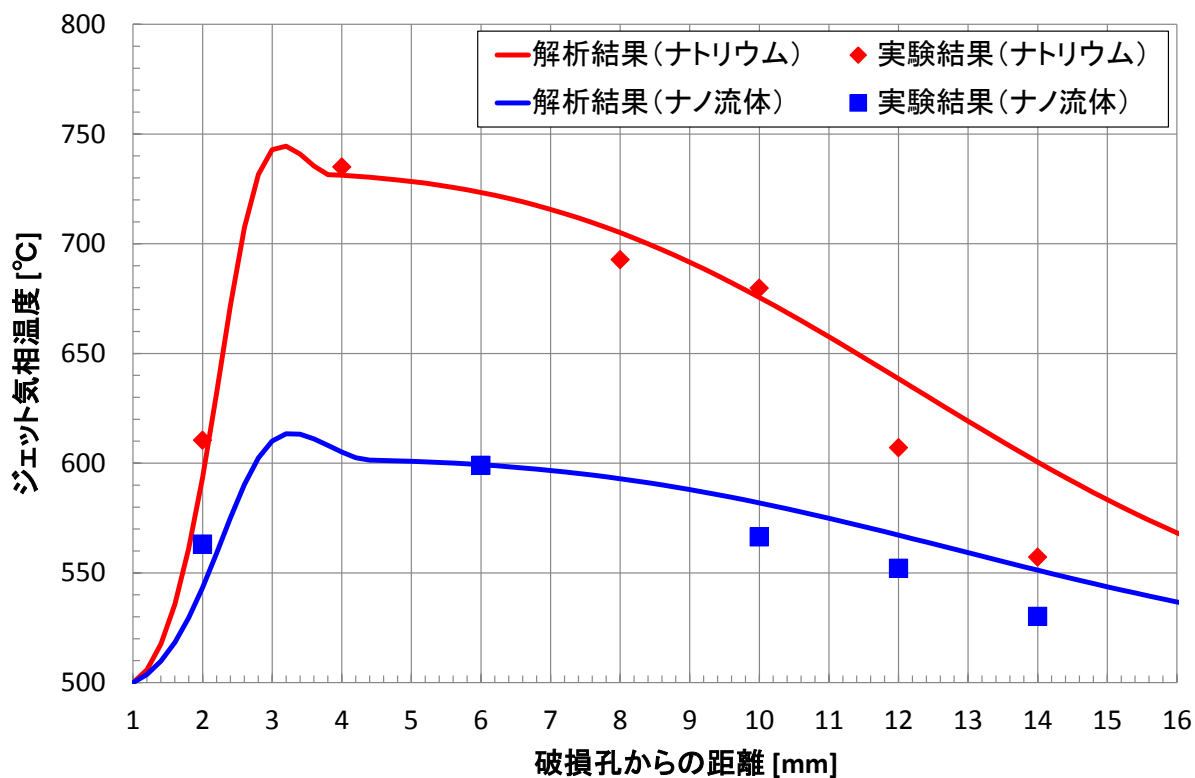


図 3.1-6 反応ジェット中の反応抑制効果の変化 (水反応抑制に関する新モデルの考え方)



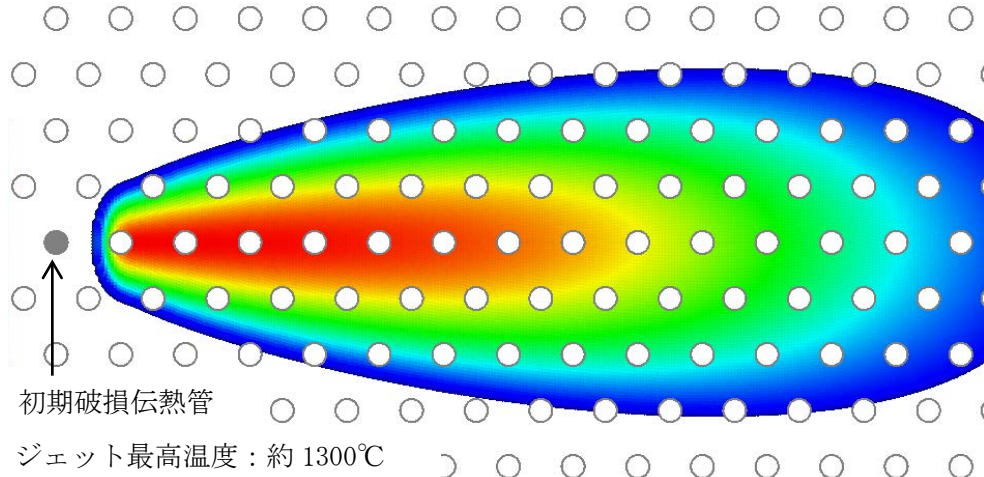
(a) 実験体系の概念図



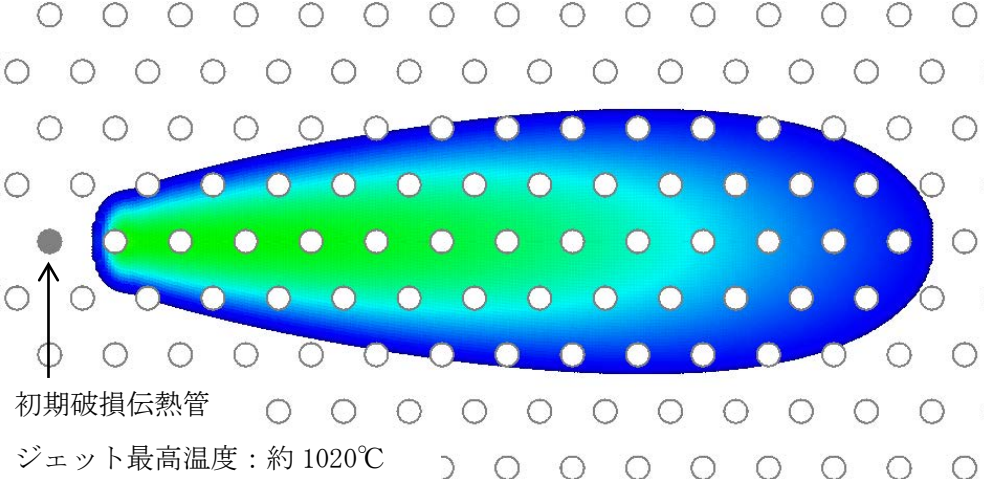
(b) 実験結果と解析結果の比較

図 3.1-7 改良モデルによる横向き注入方式中型実験体系での解析結果と実験結果の比較

<ケース0 (ナトリウム) >



<ケース1 (現状ナノ流体) >



<ケース2 (改良ナノ流体) >

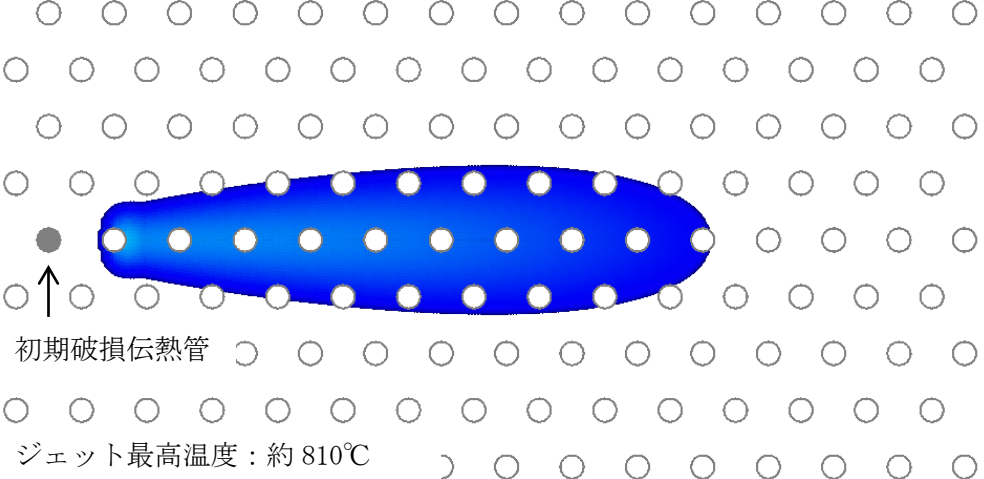


図 3.1-8 反応ジェットの温度分布 (初期リーク率：約 510g/s)

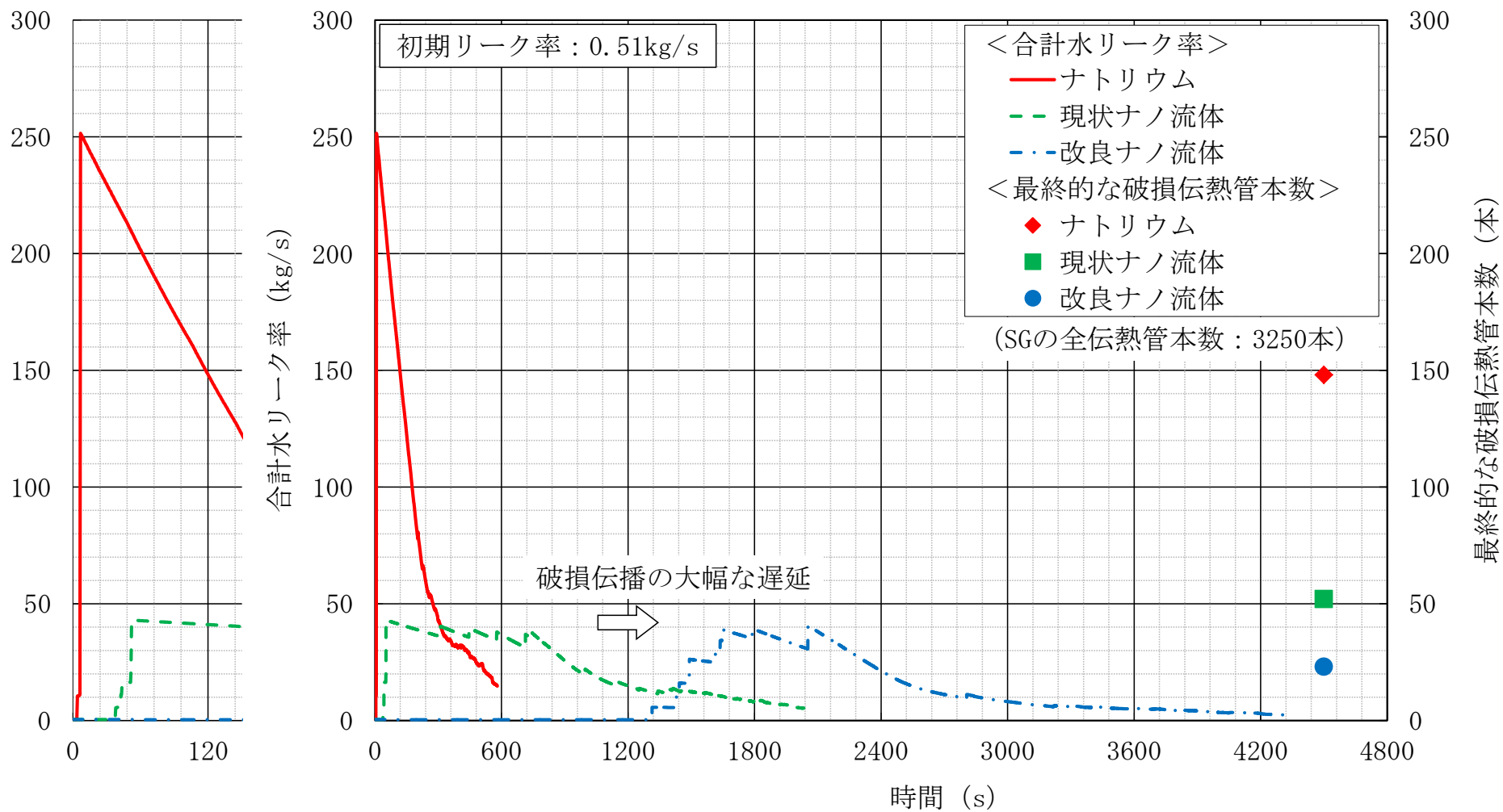


図 3.1-9 破損伝播に伴う水リーク率の変化と最終的な破損伝熱管本数の比較 (DEC)

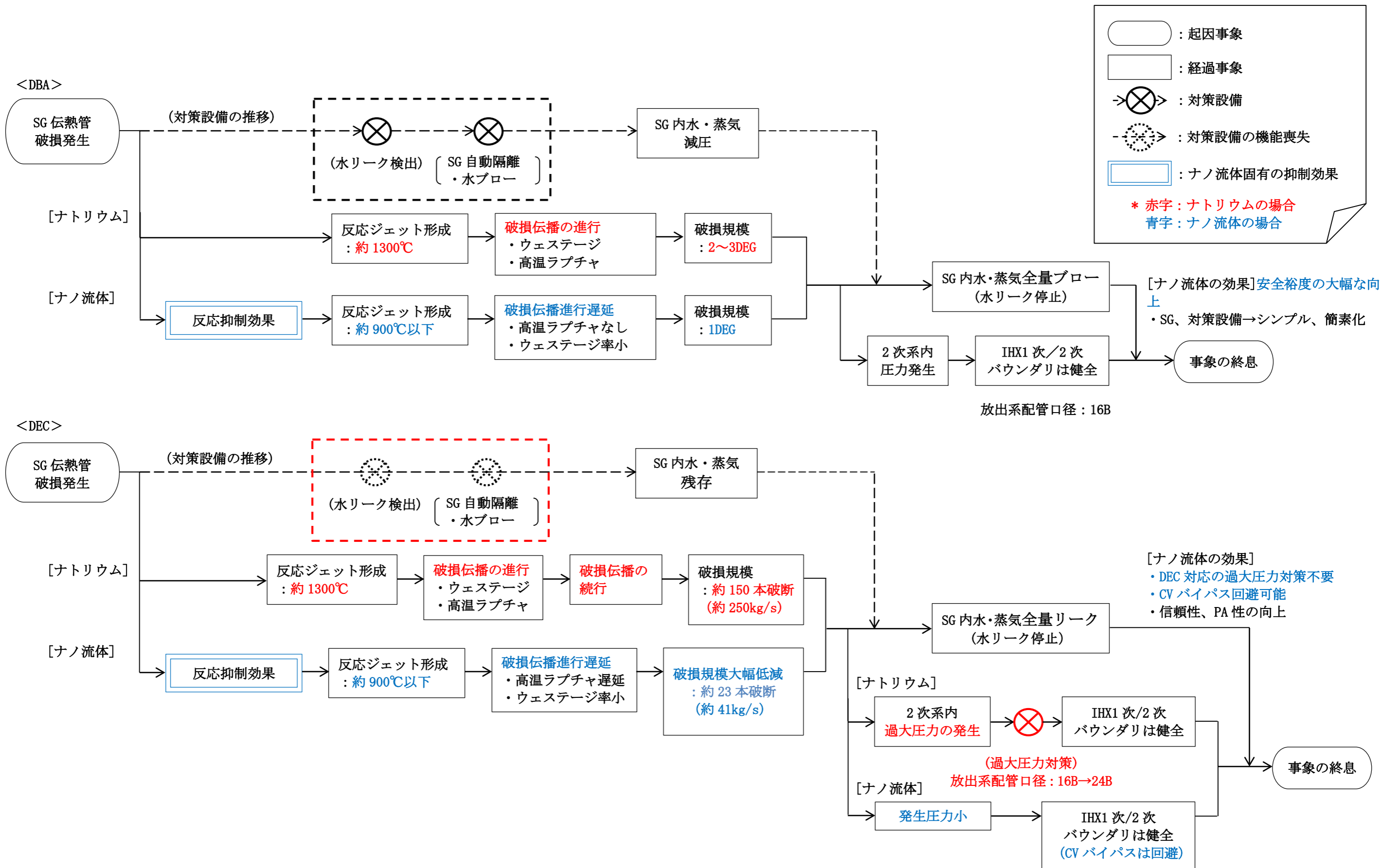


図 3.1-10 SG 伝熱管破損事象の進展とナノ流体による安全性向上効果

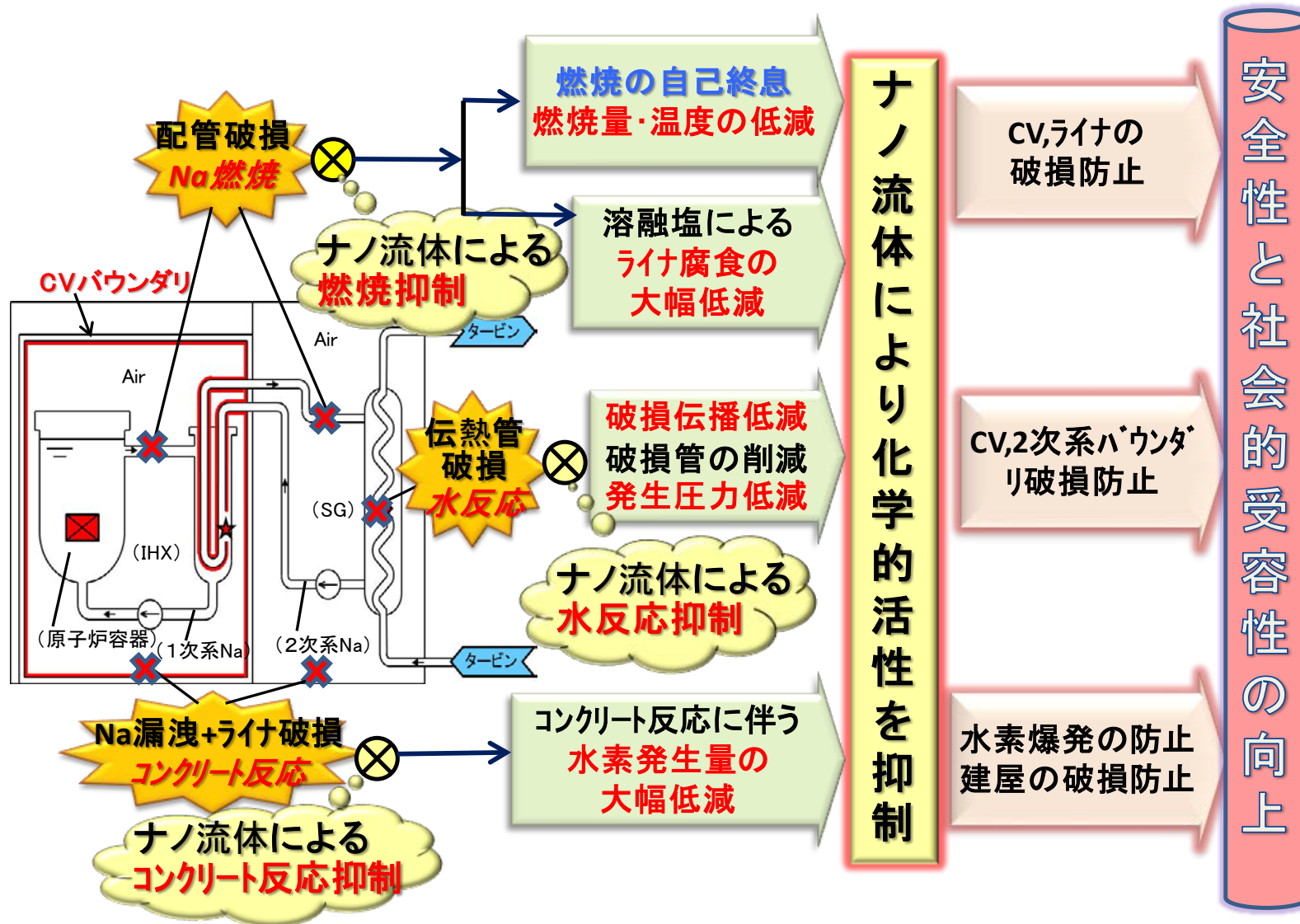


図 3.1-11 ナノ流体の適用による安全性向上効果

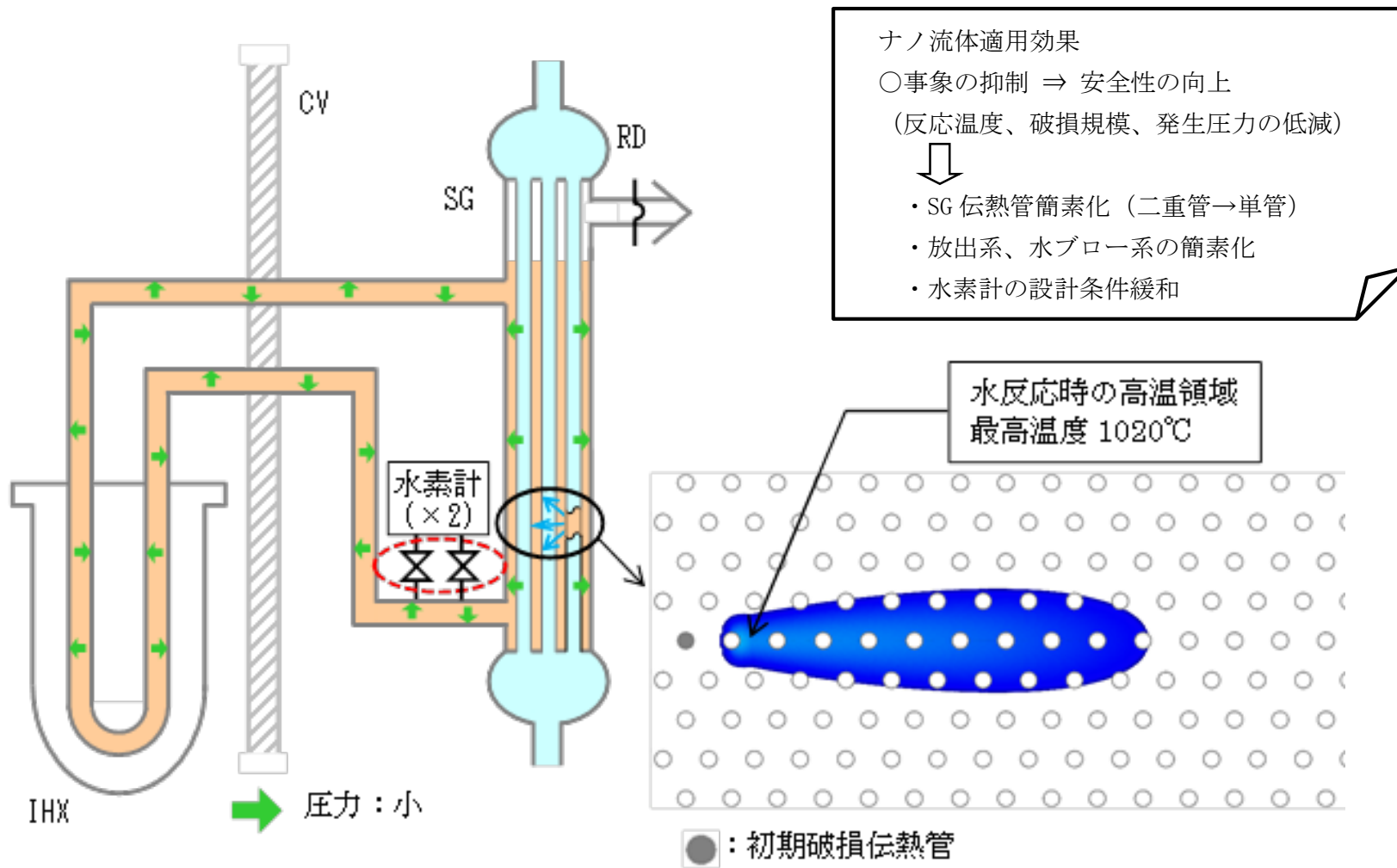


図 3.1-(2/2) ナトリウム-水反応に着目した SG 周りのプラント概念 (ナノ流体)

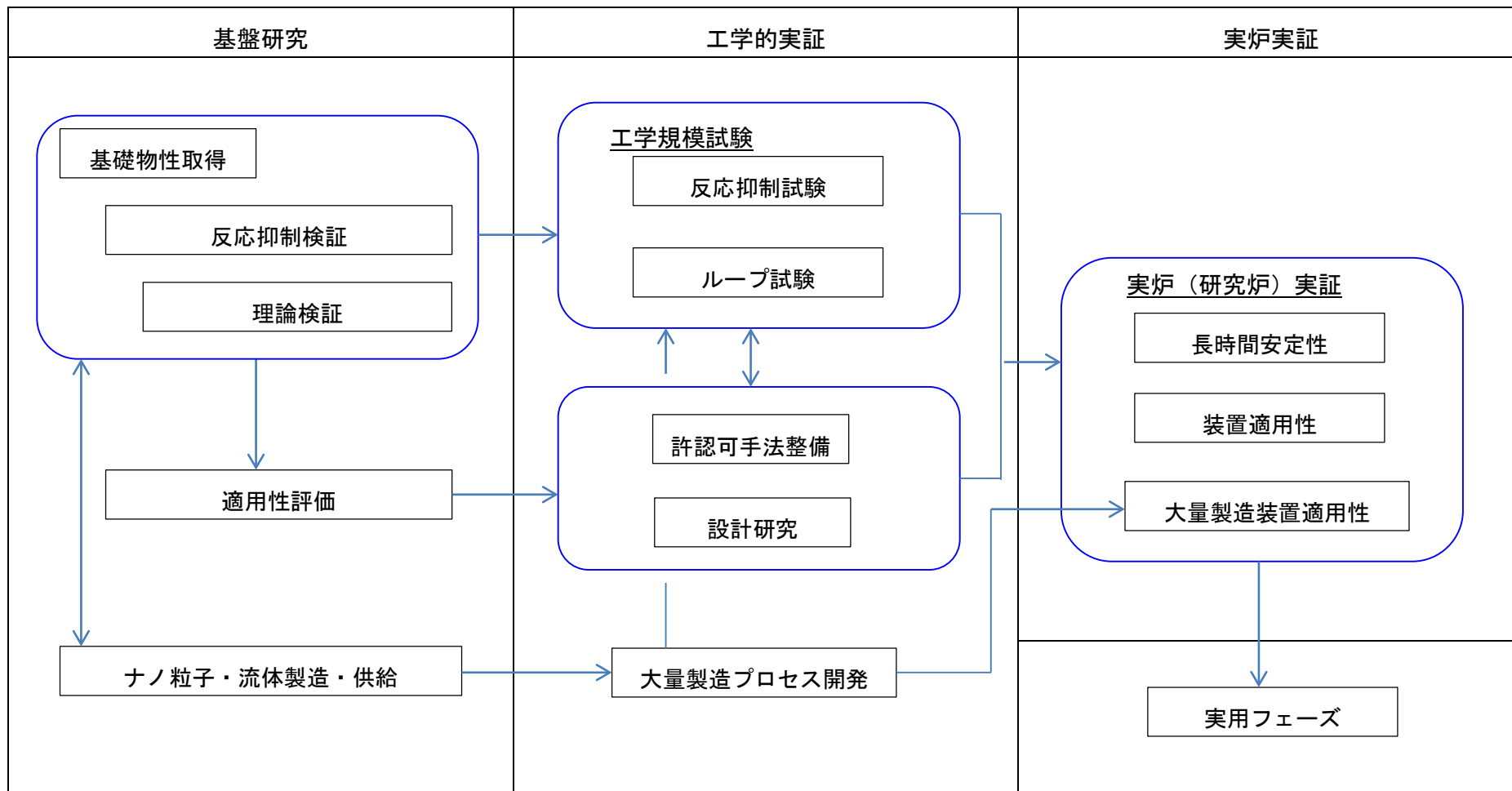


図 3. 1-13 開発ロードマップ（案）

3.2 ナノ流体の反応抑制効果の評価

3.2.1 ナノ流体の反応抑制効果の評価

3.2.1.1 はじめに

本研究では通常運転を超える厳しい事故を想定した事象として、①ナトリウム漏えい燃焼事象、漏えいからの事象進展過程における②ライナ鋼材の腐食事象、万ーライナ鋼材が損傷した際における③ナトリウム-コンクリート反応事象（図 3.2.1-1 参照）、SG 伝熱管破損時の④ナトリウム-水反応事象について、ナノ流体を適用することによる反応抑制効果の評価を行った。ナノ流体の抑制効果の把握、抑制メカニズム推定のアプローチを図 3.2.1-2 に示す。最初にナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用による生じる反応抑制について述べる。その後、各事象に特化して現れるナノ粒子が分散していることによる抑制効果について述べる。ナトリウムの事故事象の進展は以下の点に着目する必要がある。以下に実施内容と結果の概要を示す。

① 漏えい燃焼反応（設計基準を超える厳しい漏えい温度および大規模漏えい）

<評価の要点>

- より厳しい条件（高温）での抑制効果（熱負荷の低減効果）
- 自己終息機能の維持

これまで燃焼反応への抑制効果として、通常運転条件(500°C)での漏えいによる燃焼温度の低下（燃焼抑制機能）流体および燃焼継続時間の短縮（自己終息機能）が明らかになっている。自己終息機能とは酸素が十分に供給される環境下での燃焼反応において、未反応のナノ流体が存在しているにも関わらず、燃焼が自然に停止する事象（抑制効果）のことである。この効果は、原子間相互作用が融点まで安定して存在することから高温条件においても維持できることが予測される。ここではその効果を確認するためにナノ流体およびナトリウムの燃焼抑制効果評価試験を実施し、通常運転温度を超える相当に厳しい漏えい温度（～650°C）においてもナノ流体の適用により構造物への熱負荷が低減したことを確認した。特に高温の漏えい燃焼ほどナノ流体の抑制効果があること、また、自己終息機能は漏えい温度や規模に関係なく発現されることを確認した。この結果、高温、大漏えい燃焼ほどナノ流体の抑制効果が発揮されることを明らかにした。

② ライナ鋼材の腐食反応（設計基準外事象）

<評価の要点>

- 腐食源の溶融体成分の変化
- アルカリ金属に特有の溶融塩型腐食量の低減

これまでナノ流体は、アルカリ金属に特有の高温分下で発生する溶融塩型腐食を抑制することが明らかになっている。ここでは漏えい燃焼から連続して生じる現象として、ナノ流体の漏えい燃焼により生成する燃焼生成物（溶融体、腐食源）や燃焼温度へのナノ流体の抑制効果を考慮した腐食環境下での試験を実施した。その結果、ナノ流体の適用により溶融体となる NaOH、腐食源となる Na₂O₂の生成量が減少するとともに、その温度が低下し、腐食速度が顕著に低下することを確認した。

これにより腐食による床ライナの貫通破損は回避できる見通しを得た。

③ ナトリウム-コンクリート反応（設計基準外事象）

<評価の要点>

- 反応の進行速度の低下
- 水素発生量の低減

本反応は、漏えい燃焼によるコンクリートへの加熱とその加熱によるコンクリートからの放出水とナトリウムとの水反応の組み合わせである。ナノ流体を適用することにより、コンクリートへの入熱が減少し、放水量が減少して、ナトリウム-コンクリート反応が抑制でき、水素発生が緩和することが期待できる。ここでは水素発生抑制への寄与に着眼したナトリウム-コンクリート反応挙動把握試験を実施し、ナノ流体の適用により水素発生に関わる反応の進行速度の低下および水素発生量お顕著な低減を確認した。これにより水素爆発の緩和が期待できる。

④ ナトリウム-水反応

<評価の要点>

- 物性変化による反応事象前の効果
- 反応ジェット温度の低下

通常運転時の事故事象では蒸気発生器伝熱管が破損して、ナトリウム-水反応が生じたとしてもナノ流体の適用により、反応ジェット温度の低減により隣接伝熱管の高温ラプチャ回避、ウェステージ率低減による破損伝播の回避の可能性が得られた。そこで、更に厳しい条件である水系ブロー弁が稼働しなかった多重事故を想定した場合のナノ流体とナトリウムを用いた水反応試験を行い、ナノ流体とナトリウムの反応ジェットプロファイルの温度抑制効果を評価し、反応ジェット温度の低下を確認した。これにより、更に厳しい条件でも破損伝播を緩和し、CVバイパスを回避できることが期待できる。

ナノ流体の適用により、通常運転条件（設計基準）を超える厳しい4つの事故事象が生じても格納機能を維持する可能性があることを確認した。以下にナノ流体の抑制効果の主要因と各事象への抑制効果について述べる。

3.2.1.2 ナノ流体の反応抑制効果

前述の各事象に共通する反応抑制メカニズムとして3つに分類される。それらはナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用（原子間結合力および電荷移行）によるメカニズムとナノ流体の反応抑制効果の評価を進めているうちに、原子間相互作用による抑制効果だけではなくナノ粒子が分散していることによる抑制メカニズムである。それらについて以下に説明する。より詳細なナノ粒子分散による電子状態の変化による抑制メカニズムは次節の「3.2.2 ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明」で述べる。

① 原子間結合力による抑制メカニズム

ナノ粒子とナトリウムの原子間結合力の増加により、ナノ流体の凝集エネルギーが増加する。凝集エネルギーの増加により、ナノ流体の物性である表面張力の

増加および蒸発速度の低下が生じる。この蒸発速度の低下により、蒸発量が低下するため、反応熱量が低下する。これまでに蒸発速度の低下は温度が高いほど差が顕著に得られている。そのことから、高温ほど熱量の低下効果は大きいことが予測される。この抑制メカニズムを「抑制効果①」とする。

② 電荷移行による抑制メカニズム

ナノ粒子の周囲のナトリウム原子よりナノ粒子へ電荷が移行することにより、反応プロファイルのエネルギー状態が変化する。反応途中の遷移状態のエネルギー状態が高くなることから、反応の活性化エネルギーが増加（反応障壁が増大）し、反応速度が低下する。また、電荷移行により反応前の初期状態が安定化する（エネルギーが低下する）。これにより、反応後のエネルギー状態との差（エンタルピー）が減少するため、反応熱量が抑制する。この抑制メカニズムを「抑制効果②」とする。

③ ナノ粒子分散による抑制メカニズム

実機を模擬した反応抑制効果の評価研究を進めていくうちに、ナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用による反応抑制だけでなく、ナノ粒子が分散していることに起因する副次的な抑制効果が現れることが明らかになった。これはナノ流体だけにしか現れない抑制効果である。以下にその効果を列挙する。

- ・ ナノ粒子を含む安定な3元系酸化物の形成（燃焼の自己終息機構発現）
- ・ ナノ粒子と腐食源である過酸化イオンの結合による安定酸化物の形成（熔融塩型腐食量低減）
- ・ ナノ粒子の水素の吸蔵または表面吸着（ナトリウム-コンクリート反応の水素発生抑制）

これらの抑制メカニズムを「抑制効果③」とする。それらの抑制効果およびメカニズムについては次節以降の各事象のところでも更に詳細に説明する。

3.2.1.3 漏えい燃焼反応

① 通常運転時の事故事象からの知見によるナノ流体の抑制効果

通常運転時に生じる事故事象であるナトリウム漏えい温度 500℃においてナノ流体およびナトリウムの小規模プール燃焼試験を行い、その結果から明らかになったナノ流体の燃焼挙動[3.2.1-1]は以下の通りである。

- (a) 燃焼温度（反応界面近傍温度）の低下が認められた（図 3.2.1-3）。
- (b) ライナに相当する試験容器下部の温度の低下が認められ構造材に及ぼす熱負荷の緩和が示された（図 3.2.1-4）。
- (c) この他、ナノ流体の燃焼挙動の特異な抑制現象として、燃焼が途中で停止する自己終息性が確認された。

このことから、ナノ流体は、原子間相互作用に起因する「抑制効果①」、「抑制効果②」に加え、ナノ粒子の存在に起因する自己終息性を相乗効果として「ナノ粒子分散による効果」を有している[3.2.1-1]。原子間相互作用は沸点まで安定に存在する

ことから、通常運転を超える事象に起因する事故等におけるナトリウム漏えい温度の高い条件であってもその効果が期待できる。

② 抑制効果の着眼点

漏えい燃焼における事象に対して、以下の事項に着眼してナノ流体の特性を評価した。

(a) 燃焼（熱影響）抑制機能

- ・ナノ粒子分散によるナトリウム原子とナノ粒子との原子間相互作用である原子間結合力の増大に起因するナトリウムの蒸発速度の低下による燃焼の抑制
- ・そのために燃焼温度の低下によるライナ材への熱影響の低減に着眼

(b) 自己終息機能

- ・ナノ粒子の存在による高融点で熱的に安定な燃焼酸化物に関連した自己終息性（燃焼停止）機能の維持の確認および燃焼停止厚み（層）の定量把握

③ 燃焼抑制効果評価試験

試験は通常運転温度を超える温度（550℃、600℃、650℃）において、ナトリウム漏えい燃焼現象の一つであるプール燃焼に着目し、ナノ流体試料またはナトリウム試料を燃焼試験容器に入れ、加熱溶解し、上方から反応ガス（空気）を供給して燃焼を生じさせることにより、その際の燃焼挙動とライナ材の温度を把握した。表 3.2.1-1 に燃焼抑制効果評価試験条件を、図 3.2.1-5 に燃焼抑制効果の評価に用いた試験治具（燃焼抑制効果評価試験治具）を示す。また、燃焼終了後の界面（表層）の状態を把握した。

④ 燃焼抑制効果の把握および検証

(a) 燃焼抑制機能

ナノ流体はナトリウムに比較して燃焼による熱的影響（ライナ材への熱影響）が顕著に抑制されることを確認した。以下にその確認結果を示す。

<燃焼挙動把握> 代表例として図 3.2.1-6 にナトリウム漏えい温度 550℃を想定した際のナノ流体およびナトリウムの燃焼の時間推移を示す。同図はナノ流体とナトリウムを同一条件でプール面上方から反応ガス（空気）を供給した際の燃焼挙動の比較画像（ビデオ映像）を示している。燃焼開始時と初期の燃焼挙動に違いは認められないが、燃焼開始後に十分な酸素とナノ流体が存在しているにもかかわらずナノ流体の燃焼火炎が無くなっている（60sec 程度）のに対しナトリウムは燃焼が維持され、反応の継続性に違いが現れていた。本結果からナノ流体は燃焼が途中で停止（自己終息）していることが推測された。

<ライナへの熱影響の確認> プール燃焼では床ライナへの熱負荷による機械的な破損が懸念される。そこで、床ライナの熱影響（温度）に着目した。図 3.2.1-7 に初期温度 550℃におけるライナ温度の時間経過を示す。この結果からナノ流体はナトリウムに比較して燃焼温度が低下し、床ライナへの熱影響（温度）が抑制されていることが確認された。さらに、初期温度 600℃および 650℃における床ライナ温度の時間経過を図 3.2.1-8 および図 3.2.1-9 に示す。どちらの条

件でも床ライナ最高温度とそれに達するまでの進行挙動はほぼ同じであり、ナノ流体の場合の床ライナ温度への影響が低減していることが確認された。特徴として、初期温度が高いほどナトリウムの場合のライナ温度は顕著に増加するが、ナノ流体のそれはほとんど増加しない。つまり、ナノ流体は漏えい温度が高いほど、抑制効果が大きいことを示している。

(b) 自己終息機能

ナノ流体は漏えい温度が上昇しても燃焼プール表層部のみで酸化物が形成され、その下面の液深部は燃焼に至らず、ナノ流体が残留し燃焼の自己終息機能が維持されることを確認した。

<燃焼後の燃焼生成物の状態把握> ナノ流体の燃焼が途中停止する現象について、その裏付け確認を行うために燃焼後の燃焼生成物の状態を把握した。燃焼初期温度 550°C、600°C、650°Cにおける燃焼生成物の状態を図 3.2.1-10 に示す。何れの温度でもナトリウムはほぼ完全に燃焼して酸化物が確認されたのに対し、ナノ流体は燃焼プールの表層部だけに酸化物の形成が確認され、その下面の液深部には未燃焼のナノ流体が確認された。よって、ナノ流体は燃焼が途中で停止（自己終息）していることが裏付けられた。

<燃焼停止厚み（層）の相違> ナノ流体の燃焼が停止した時点でプール燃焼に要した燃焼層の厚みを把握した。図 3.2.1-11 は燃焼停止厚みの評価方法と結果の例を示す。ナノ流体の場合、プール燃焼が停止（自己終息）した時点で酸素の供給を止め、冷却した後に試料を取り出して燃焼した燃焼生成物（酸化物）の厚みを把握した。この結果、ナノ流体は燃焼プールの表層にのみ燃焼生成物（酸化物）が形成され、その下層には自己終息によって燃焼が停止したことによる未燃焼のナノ流体が確認された。この時に形成された燃焼生成物層の厚みを実測すると 3~5mm 程度であり、燃焼プールの表層部（液面近傍）で反応が自己終息していることが示された。比較のためナトリウムについても同様の評価を行ったところ、ナトリウムは燃焼プールの表層から下層の液深部まで燃焼生成物が形成されており、その厚みは燃焼プール液深に相当する厚みであり、ナトリウムは全量燃焼していることが確認された。

(c) 抑制メカニズム

前述の (a) および (b) の反応抑制メカニズムを以下に述べる。

<燃焼抑制（熱負荷低減）メカニズム> この燃焼抑制は前述の 3.2.1.2 で述べている原子間相互作用に起因する「抑制効果①」および「抑制効果②」である。高温ほど抑制効果が大きいのはナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用が沸点まで安定に存在することに起因していると考えられる。

<自己終息機能のメカニズム> ナノ流体の自己終息性は、図 3.2.1-12 の燃焼生成物の成長挙動からも示されるように成長の仕方（生成する酸化物の安定性）に関係しており、これは「抑制効果③」である。ナトリウムとナノ流体の燃焼生成物の成長挙動を図 3.2.1-13 の模式図に示す。ナトリウムの燃焼生成物は酸

化ナトリウムと過酸化ナトリウムである。過酸化ナトリウムの融点は 675℃と低いため、燃焼時の熱により溶解する。その溶解した領域が酸化物層の下に存在する液体ナトリウムから燃焼表面へのナトリウムの供給経路となり、ナトリウムが燃焼表面へ供給され、燃焼が継続する。ナノ流体では「抑制効果③」として、ナノ粒子成分を含む高融点の熱的に安定な酸化物が生成（分析結果から Ti-Na 酸化物(ナノ粒子を含む 3 元系安定酸化物)を同定)し、酸化物中のナトリウム供給経路を阻害（閉塞）する。これにより、燃焼表面へのナノ流体の供給が停止し、自己終息する。パーコレーション理論によれば、経路の 17%が閉塞するだけで全体の供給が停止する。この時、ナノ粒子種としてナトリウムと安定酸化物を生成する金属種を選定（例えば金属チタンなど）すれば、生成される融点の高い安定酸化物（主に Na_2TiO_3 ）は相当に厳しい漏えい温度（ $\sim 650^\circ\text{C}$ ）においても熱力学的に安定である。そのため、自己終息機能は高温でも発現される。また、安定酸化物に生成量はナノ流体の燃焼量に依存することから、前述の安定酸化物量が 17%に到達したほぼ時点で停止するため、ほぼ同一の酸化層厚さになるといえる。

⑤ その他の漏えい燃焼に関する事象

漏えい燃焼火災には、プール燃焼とスプレー燃焼の燃焼形態がある。スプレーは単一液滴の集合体であることから単一液滴における基礎的な燃焼挙動および抑制効果を把握することでスプレー燃焼の評価としては十分に可能である。

そこで本事業では単一液滴の燃焼挙動とその理論的解析とそれを適用した実機での漏えい燃焼解析を実施することとした。

(a) スプレー燃焼へのナノ流体の抑制効果

前述の 3.2.1.2 の原子間相互作用による「抑制効果①」および「抑制効果②」より、ナノ流体のスプレー燃焼への抑制効果が期待できる。

(b) 抑制効果の着眼点

スプレー燃焼時にプラントへ影響するのは、急激な発熱による雰囲気圧力の急上昇による格納機能の破損である。そこで、スプレー燃焼ではスプレーの構成要素である一つの液滴に着眼し、高圧源となる落下液滴の燃焼温度を調べることで、抑制効果を評価した。

(c) 単一落下液滴試験

前述のようにスプレー燃焼は単一液滴の集合体である。そこで、スプレー燃焼の基礎的知見を得ることを目的に単一落下液滴の燃焼試験を行い、落下時の燃焼温度から抑制効果を評価した。試験時の条件は以下に示す。

ナトリウムまたはナノ流体の初期温度：500℃

落下距離：2m

液滴径：3.5～4.5mm

(d) 燃焼抑制効果の把握および検証

ナノ流体とナトリウムの液滴が 2m 落下した際の終末（2m 落下時）の液滴温

度から、ナノ流体の液滴温度はナトリウムのそれに比べ明らかに低下した。この抑制メカニズムは前述の「抑制効果①」が主要因として考えられる。ナノ流体の強い原子間結合力が蒸発速度の低下を起し、蒸発量の低減より燃焼熱量が抑制し、大気中を落下時の周囲からの冷却効果とのバランスがナトリウムと異なり、ナノ流体の液滴温度は低下したと考えられる。

今回の試験では液滴径を決めて落下後の温度を測定している。ナノ流体ではその液滴ができる際に表面張力が大きいため、ナトリウムの液滴径に比べ大きい液滴が生成されると考えられる。液滴径が大きいということは、同一量の漏えいが生じた場合、大気と接触する面積が小さくなるということを意味しており、燃焼面積が小さくなる。これは単純に燃焼熱量が抑制されることであり、このような物性の変化により反応前の液滴形成のような段階でもナノ流体の抑制効果が現れている。

⑥ CV機能の健全性確保への寄与

ナノ流体は、設計基準を超える事象における高温のナトリウム漏えい燃焼の抑制効果が確認され、構造物（床ライナ）への熱負荷の低減および機械的強度を確保できることから、格納機能の維持が可能である。さらにナノ流体は、高温の漏えい温度条件であっても自己終息性が維持され、大規模漏えいを想定した場合においても燃焼界面直下で自己終息機能の発揮とその影響を限定（表面のみの燃焼に留まる効果）できる可能性があり効果が大きい。

参考文献

- [3.2.1-1] 平成21年度 文部科学省 原子力システム研究開発事業 ナノ粒子分散ナトリウムの高速炉への適用化技術の開発、平成22年3月。

表 3.2.1-1 燃焼抑制効果評価試験条件

項目	試験条件	備考
試料	ナノ流体、ナトリウム	
試料量	ナトリウム 6.8g ナノ流体 8.5g ※	※ナノ粒子の重量を含むためナトリウム量は同じ
ナノ流体仕様	ナノ粒子;チタン、粒子径;10nm 級、分散濃度;約 1vol. %	
燃焼形態	プール燃焼	
漏えい温度	550℃、600℃、650℃	設計基準を超える事象 事故の想定温度
反応ガス	空気 (酸素 21%)	
測定項目	ライナ温度、周囲温度、燃焼挙動映像	
測定方法	熱電対、カメラ	

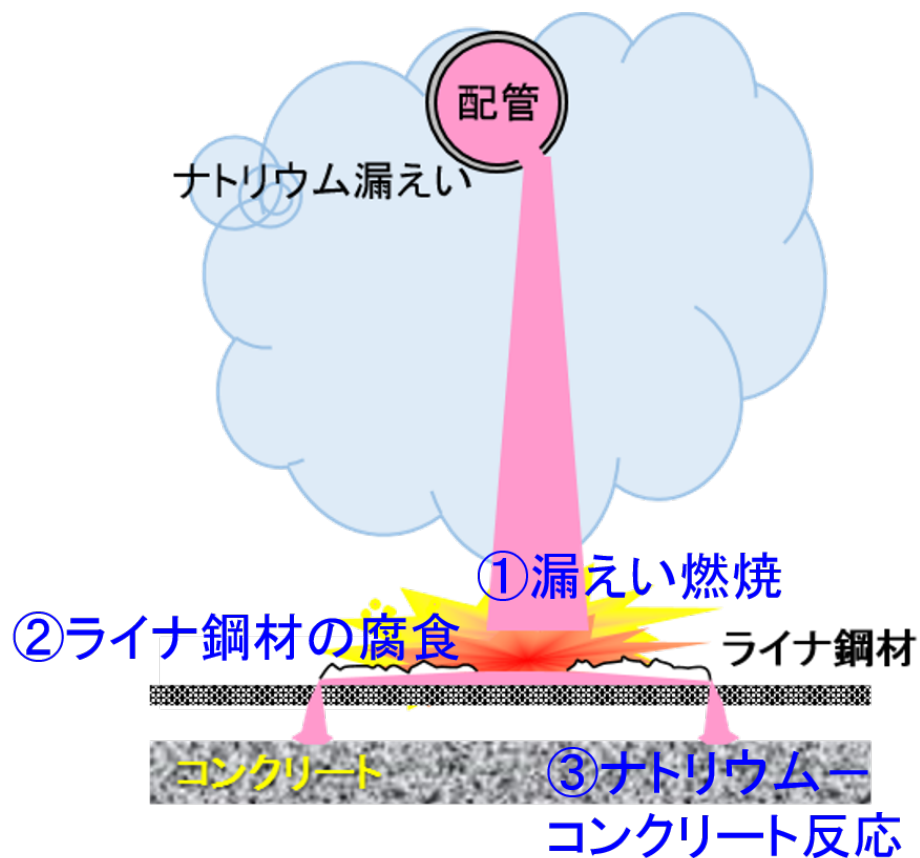


図 3.2.1-1 ナトリウム漏えいに起因する反応事象

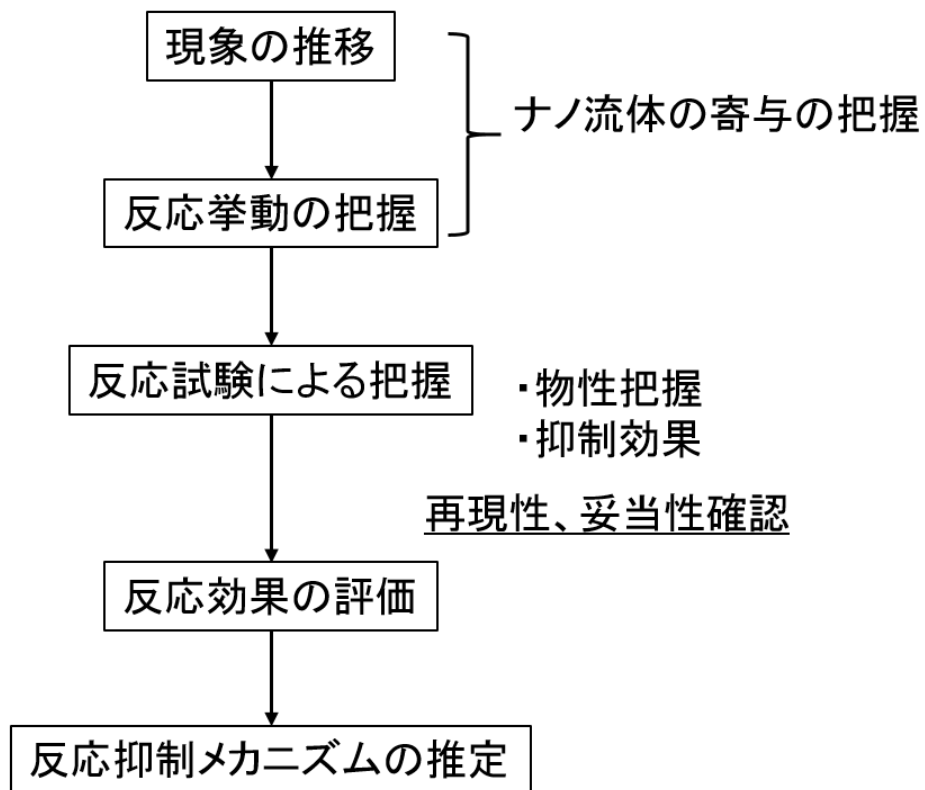


図 3. 2. 1-2 反応抑制効果およびメカニズム推定のアプローチ

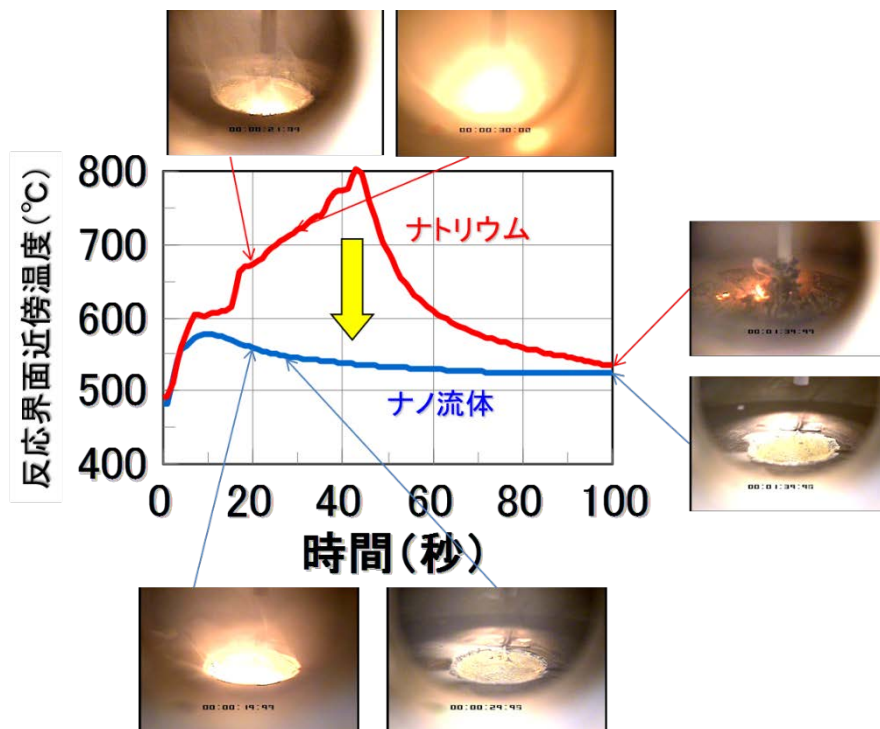


図 3. 2. 1-3 ナノ流体とナトリウムの燃焼温度と燃焼状態の比較

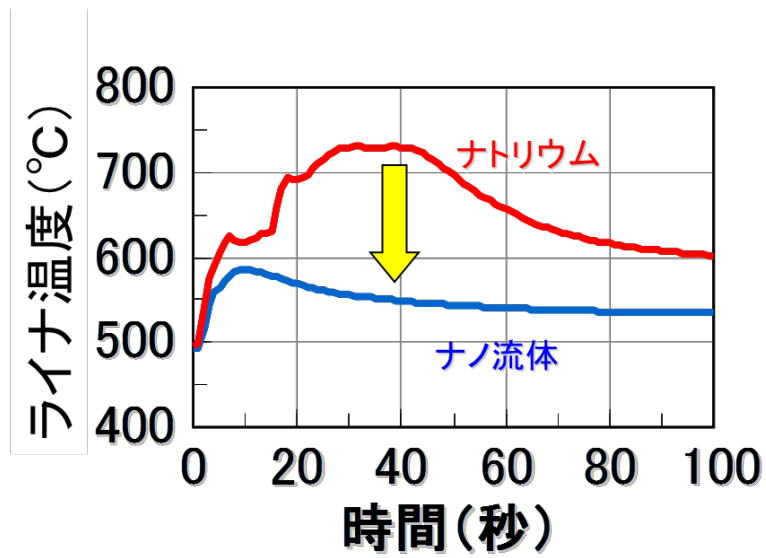


図 3. 2. 1-4 ナノ流体とナトリウムのライナ温度の経時変化の比較

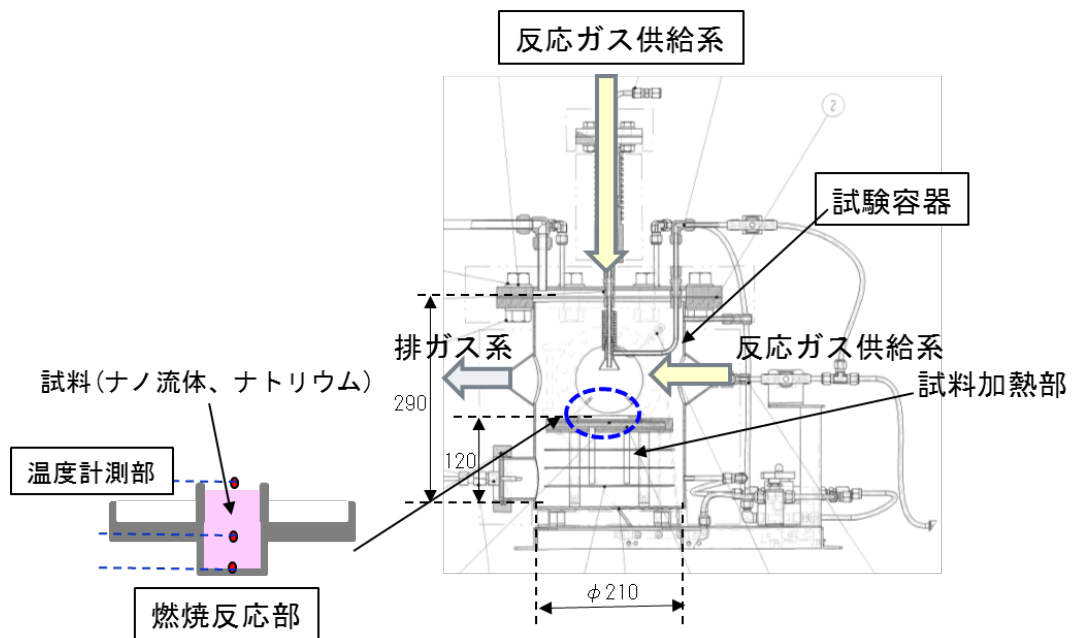


図 3. 2. 1-5 燃焼抑制効果評価試験治具

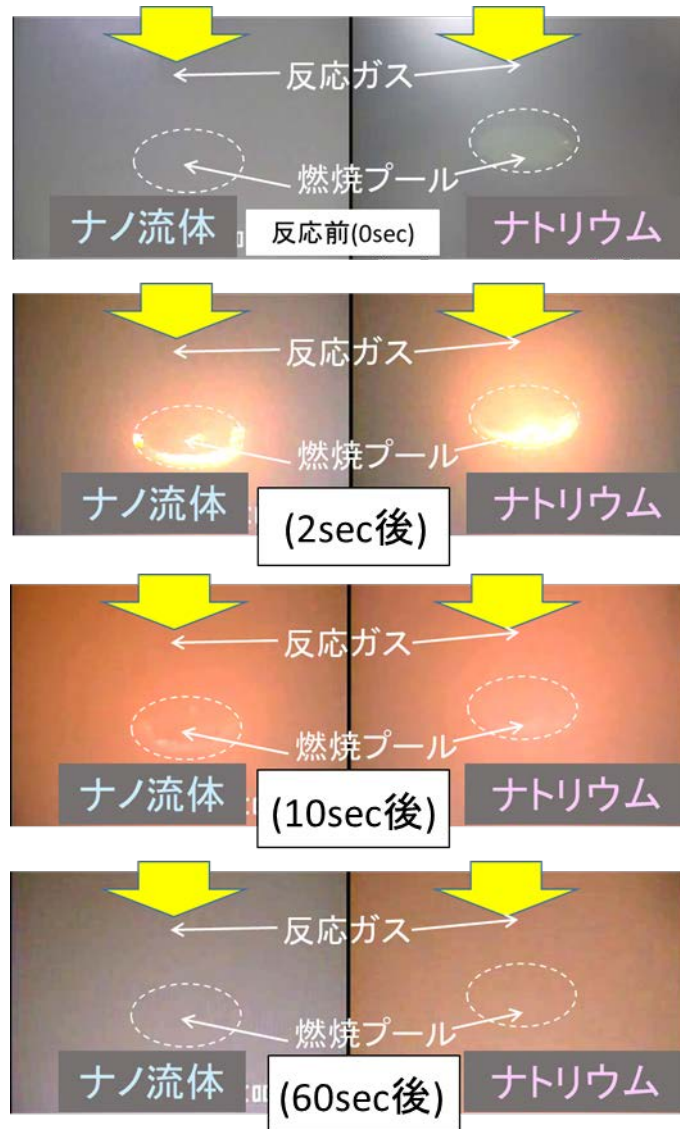


図 3. 2. 1-6 ナトリウム温度 550°Cの燃焼挙動

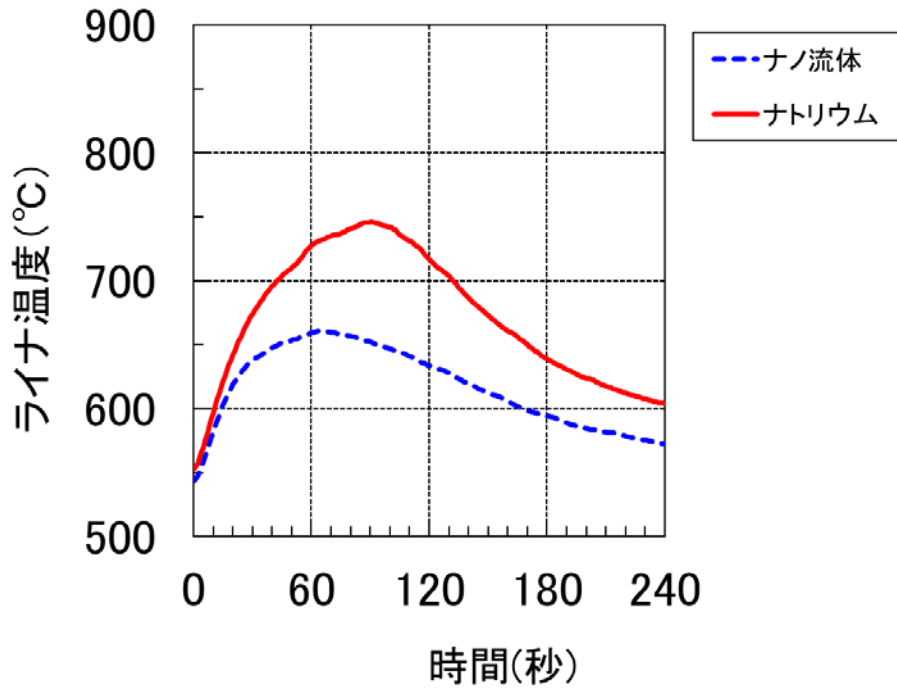


図 3. 2. 1-7 初期温度 550°Cにおけるライナ温度

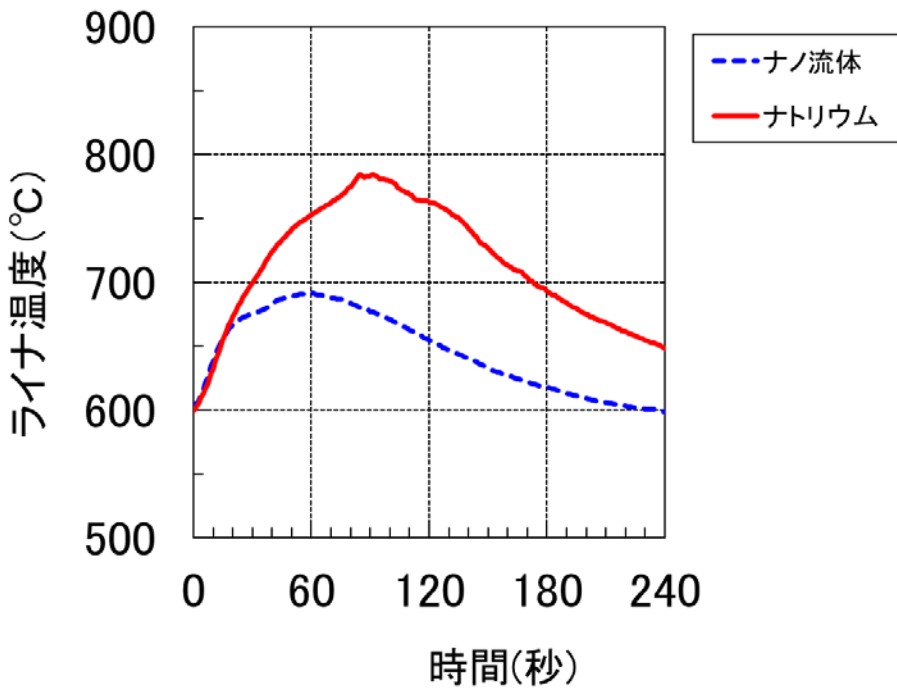


図 3. 2. 1-8 初期温度 600°Cにおけるライナ温度

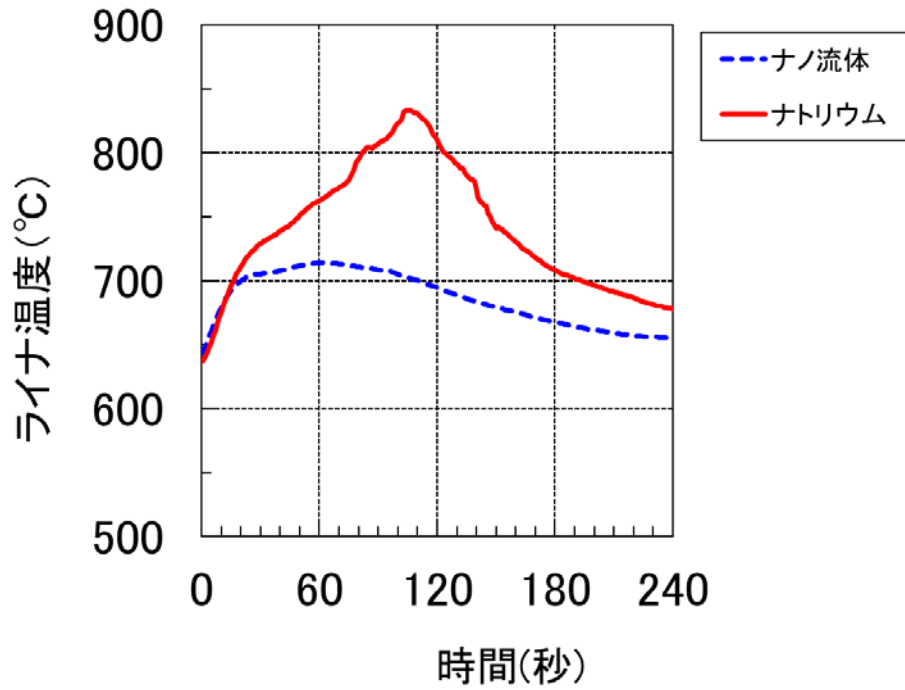
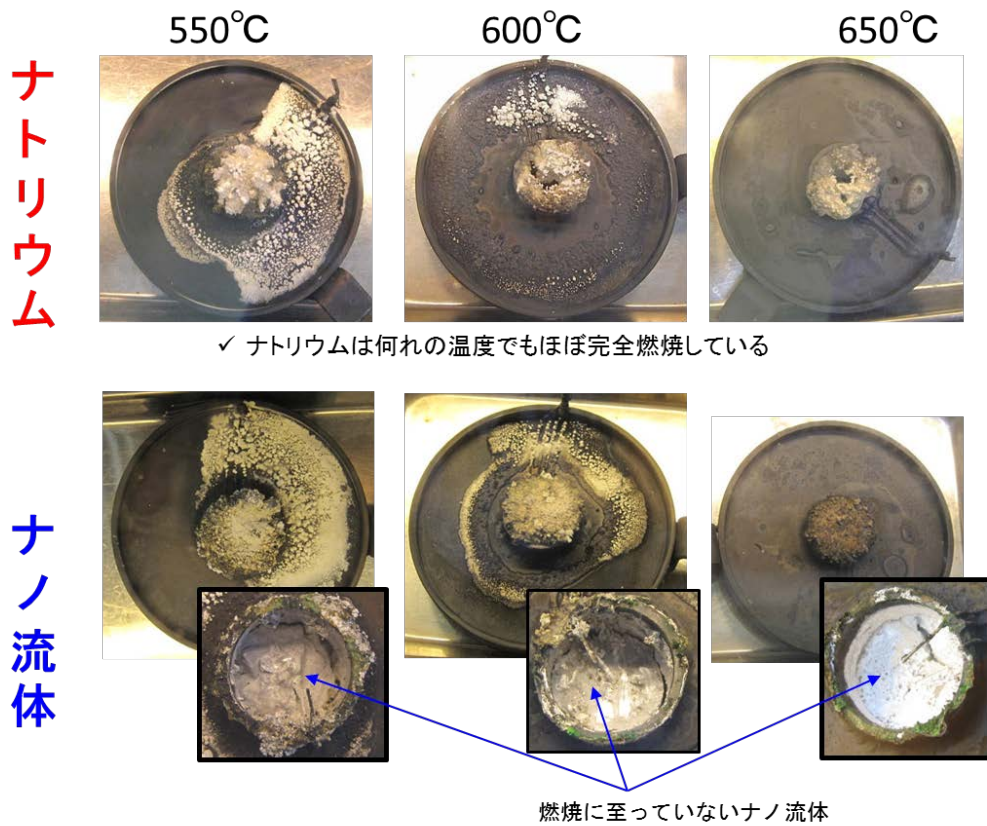


図 3. 2. 1-9 初期温度 650°Cにおけるライナ温度



✓ ナノ流体は何れの温度でも燃焼の途中停止が観察され、燃焼に至っていないナノ流体が存在する

図 3. 2. 1-10 初期温度 550、600、650°Cにおける燃焼生成物の状態

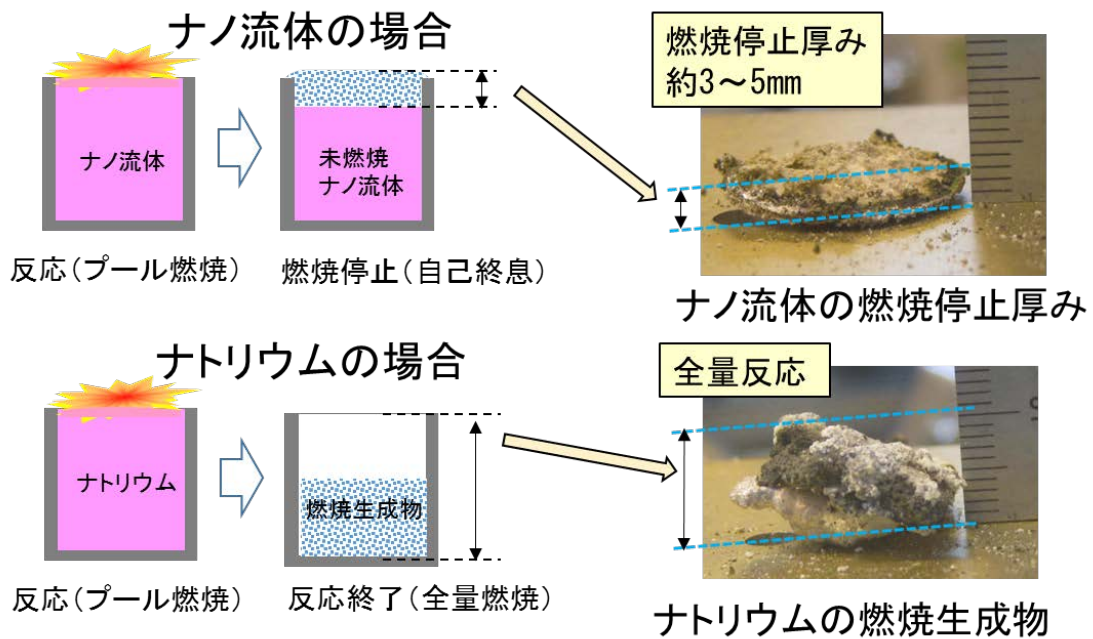


図 3. 2. 1-11 ナノ流体とナトリウムの燃焼停止厚みの比較

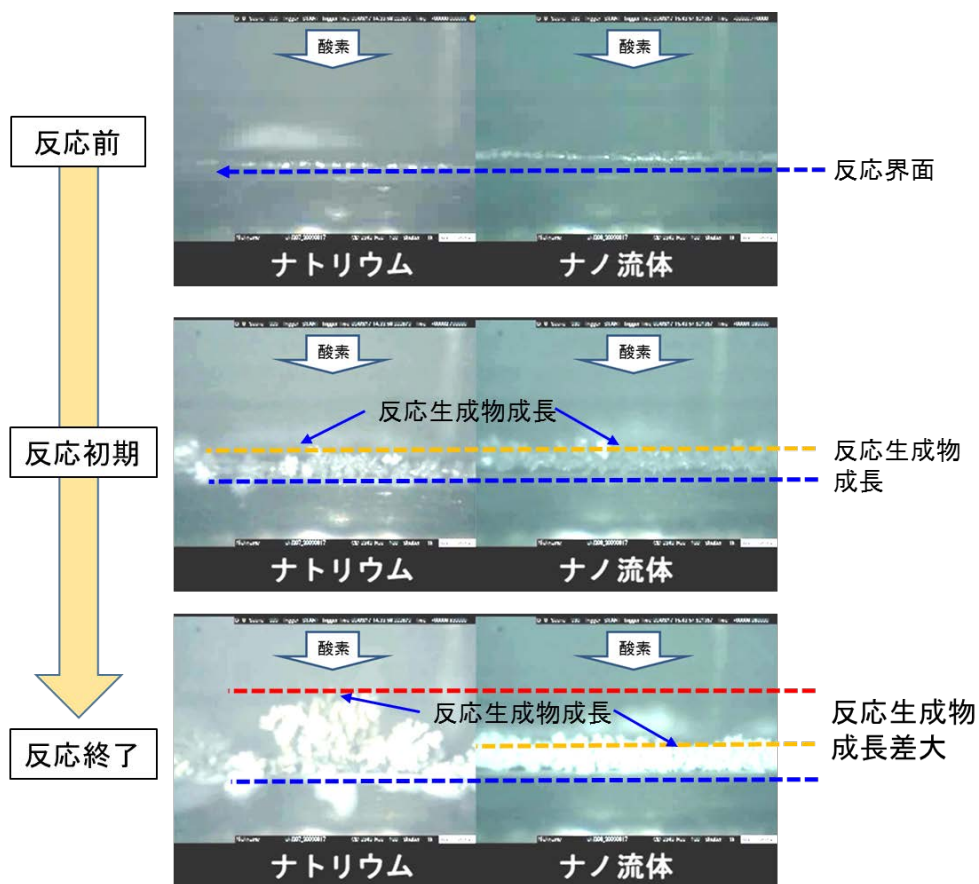


図 3. 2. 1-12 燃焼生成物の成長挙動の相違

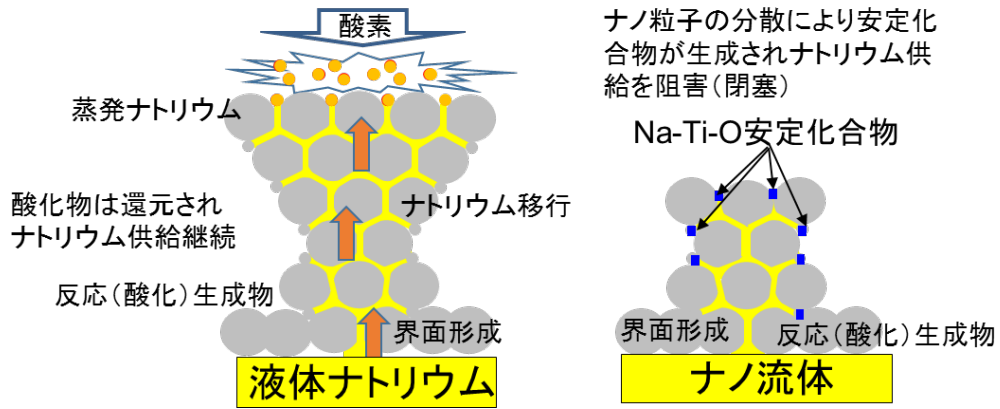


図 3. 2. 1-13 自己終息 (燃焼停止) メカニズムの検討

3.2.1.4 ライナ鋼材の腐食反応

① 従来知見によるナノ流体の腐食抑制効果の予測

従来知見よりナノ流体ではアルカリ金属に特有の高湿分下で発生する燃焼生成物による熔融塩型腐食を抑制することが明らかになっている[3.2.1-2]。ここではナノ流体を適用した場合、漏えい燃焼から連続して生じる現象として、漏えい燃焼による生成酸化物（溶融体および腐食源）や燃焼温度が抑制されることが予測され、その効果を考慮した熔融塩型腐食の抑制効果を評価する。図 3.2.1-14 は、仮にナトリウムとナノ流体で腐食源量を同一条件とした際の 500℃におけるナノ流体適用時の腐食速度の把握結果例を示す。ナノ流体は腐食源量がナトリウムと同じであっても顕著に腐食速度が抑制されている。

② 抑制効果の着眼点

ナノ流体を適用した場合の熔融塩型腐食は、漏えいから床面堆積プール形成に至る過程におけるナノ流体の溶融体（燃焼生成物）生成挙動とその腐食源の変化（温度、量）に着目して腐食速度を調査した。

③ 腐食抑制効果評価試験

(a) 溶融体（溶融プール）および腐食源生成挙動

腐食速度の調査に先立ち、ナトリウムとナノ流体が燃焼した場合の燃焼生成物の生成量の相違を把握した。これまでにナトリウムとナノ流体を高湿分雰囲気中で燃焼した場合に生成される燃焼生成物の分析結果からナノ流体の燃焼挙動の変化として、溶融プール温度の低下が生じ、腐食源となる燃焼生成物(Na_2O_2)と水酸化ナトリウム(NaOH)の生成量がナトリウムに比べて顕著に低減（ナトリウムとの約 1/10）することが明らかになり、これを条件として腐食試験を実施した。

また、H25 年度に実施した溶融プール温度把握試験結果よりナノ流体の燃焼反応は、高湿分雰囲気になると着火に至る時間がより遅くなり燃焼温度が低くなることが確認され、溶融プールの温度が低下することが示された。具体的な確認結果の例として、漏えい温度 500℃の燃焼反応による溶融プール温度は、ナトリウムの場合は約 700℃、ナノ流体の場合は約 550℃であり、ナノ流体はナトリウムに比べ顕著に低下している。この結果を基にナノ流体適用時の溶融プール温度の低下分を考慮したライナ材の腐食反応速度を把握するために 700℃と 550℃を代表的な溶融プール温度に設定した。

(b) 試験方法および条件

試験は溶融プールの形成とその溶融体成分、温度を条件とし、溶融体中にライナ試験片を浸漬させることによりその腐食量を測定し、腐食速度を評価した。図 3.2.1-15 にライナ腐食挙動把握に用いた試験治具を示し、表 3.2.1-4 に腐食抑制効果評価試験条件を示す。

④ 腐食抑制効果の把握および検証

図 3.2.1-16 に漏えい温度 500℃の場合の燃焼反応によって形成される溶融プール温度（550℃）におけるナノ流体適用時のライナ材腐食速度を示す。比較として、

同一漏えい温度におけるナトリウムの場合の溶融プール温度（700℃）における腐食速度を図中に示す。この結果、ナノ流体の腐食速度は、ナトリウムに比べ二桁小さく（約 1/100）、腐食速度が顕著に抑制されている。

ナノ流体の適用により、ナトリウム漏えいから床面堆積プール形成に至る過程における溶融プール温度を考慮したライナ材の腐食速度は顕著に抑制されることが確認された。その原因として、ナノ流体を適用した場合、前述の 3.2.1.2 の「抑制効果①」および「抑制効果②」により、燃焼温度が抑制され溶融プール温度が低下する。さらに、腐食環境である溶融体成分が変化し、溶融体を形成する水酸化ナトリウムの生成量が少なくなる。そして、前述の 3.2.1. (3)-2 の単一落下液滴の評価からも落下液滴の燃焼が抑制されることから、未燃焼のナノ流体量が増加し、腐食源である過酸化物の生成量が少なくなる。

次に図 3.2.1-17 に腐食抑制メカニズムの模式図を示す。腐食抑制の主要因として、溶融プール温度が低下することに加え、「抑制効果③」として腐食源で過酸化イオンがナノ粒子と安定な酸化物を形成するため、ライナ材の主成分である鉄と反応しないことが挙げられる。

これらの要因の相乗効果によって、ナノ流体を適用することによりライナ材の腐食速度が顕著に低下している。

図 3.2.1-18 は通常運転温度を超える事故事象を想定したナトリウム漏えい温度（550℃）および通常運転時におけるナトリウム漏えい温度（350～500℃）を想定した場合の溶融プール温度を予測し、その温度におけるライナ材の腐食速度を考察した。コールドレグ温度（350℃）から事故時想定温度（550℃）範囲内においてナトリウム漏えいが生じた場合の溶融体プール温度を推測し、その際のナトリウムとナノ流体の腐食速度を示している。ナトリウムは 550℃から 800℃の溶融プール温度であるのに対しナノ流体は 450℃から 600℃であり、この温度範囲におけるナノ流体のライナ材の腐食速度は顕著に抑制されている。

ナノ流体は漏えい温度がナトリウムと同じ温度であっても燃焼反応抑制効果により溶融プール温度が低下し、ライナ材腐食速度が約 1/100 以下に抑制されることが示された。よって腐食速度は環境温度と腐食源の量に依存するのでナノ流体の適用によって溶融塩型腐食に至らない可能性が示された。

⑤ CV機能の健全性確保への寄与

ナトリウム漏えい燃焼の事象進展過程におけるライナ材腐食抑制効果を把握し、ナノ流体の適用により腐食速度の顕著な低減が示され、ナトリウムがアルカリ金属であることに起因する電気化学的な特殊な腐食反応が顕著に抑制され同時に腐食速度が顕著に低下することが明らかになった。これにより重大事故等における電気化学的な腐食によるライナ材貫通破損防止効果が明らかになり、格納機能の健全性が維持されることを確認した。

参考文献

[3.2.1-2] 平成23年度 文部科学省 原子力システム研究開発事業 ナノ粒子分散ナトリウムの高速炉への適用化技術の開発、平成24年3月.

表 3.2.1-2 腐食抑制効果評価試験条件

項目	試験条件	備考
溶融体試料量	約 25 g	
反応形態	プール	
溶融プール温度	700℃ (ナトリウムの溶融プール温度) 550℃ (ナノ流体適用時の溶融プール温度考慮)	
溶融体成分	ナトリウムの場合 NaOH、Na ₂ O ₂ 、Na、 Na ₂ O ₂ (20wt.%) ナノ流体の場合 NaOH (Na の 1/10) Na ₂ O ₂ (20wt.%)	
ナノ流体仕様	ナノ粒子：Ti、 粒子径：10nm 級 分散濃度：約 1vol.%	
試験片使用	形状：板状 寸法：約 10×約 50×板厚 約 5 t 材質：実機のライナ材 SM400B	

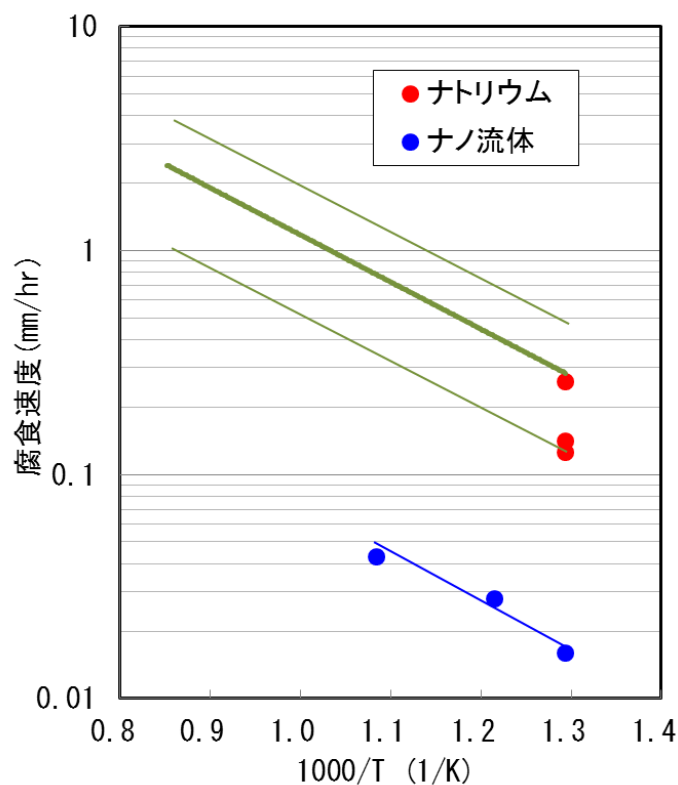


図 3.2.1-14 仮にナトリウムとナノ流体で腐食源量を同一条件とした際の 500℃におけるナノ流体適用時の腐食速度

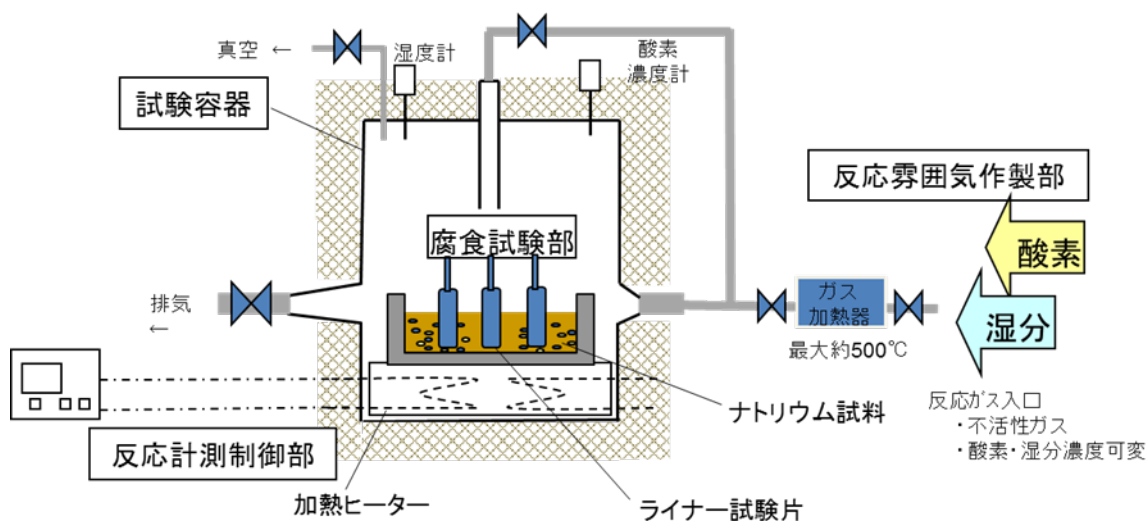


図 3.2.1-15 ライナ腐食挙動把握基礎特性試験治具

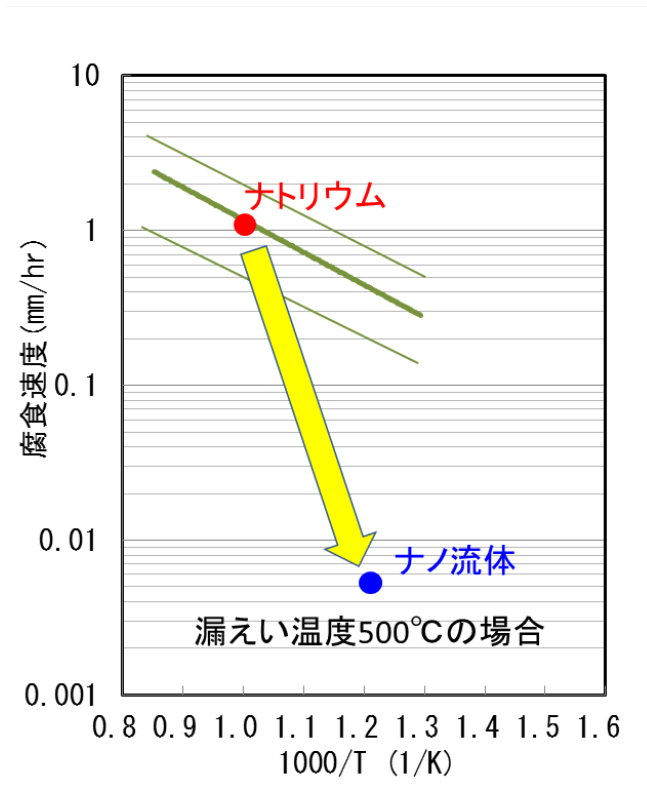


図 3. 2. 1-16 ナノ流体適用時（漏えい温度 500°C）の腐食速度

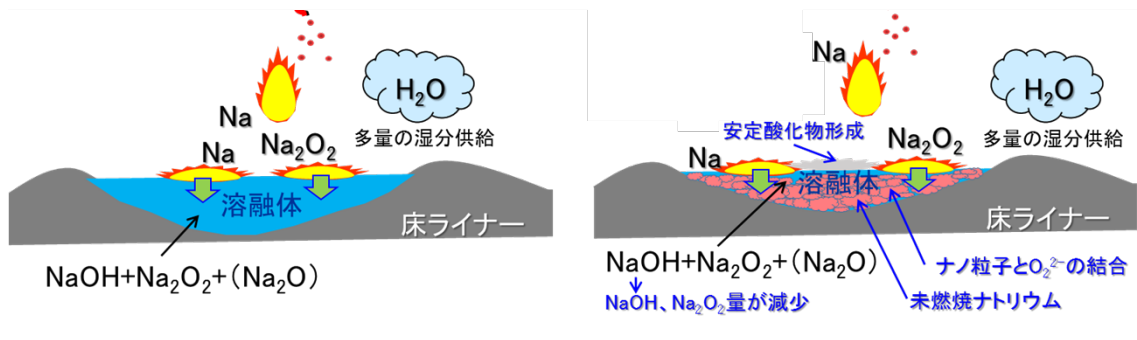


図 3. 2. 1-17 ナトリウムの溶融塩型腐食とナノ流体による溶融塩型腐食の抑制メカニズムの模式図

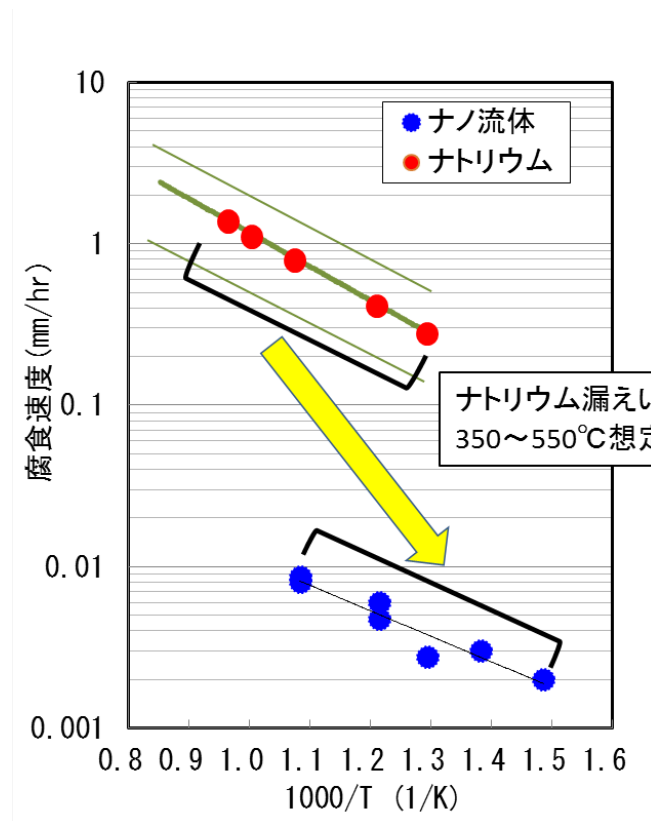


図 3.2.1-18 運転温度を含めた漏えい温度におけるナノ流体適用時の腐食速度

3.2.1.5 ナトリウム-コンクリート反応

① 従来知見によるナトリウム-コンクリート反応挙動

通常運転を超える事故事象として、万が一、燃焼による熱応力、燃焼生成物による熔融塩型腐食または初期欠陥の拡大により床ライナが破損した場合、ナトリウム-コンクリート反応が生じる。従来は、設備対応により床ライナの破損対策が施されていることからナトリウム-コンクリート反応が起こるという想定は無い。そのため実験および理論的な知見の乏しい現象である。これまでの知見からナトリウム-コンクリート反応を時系列で現象を整理すると以下ようになる。

- i. 燃焼した高温のナトリウムがコンクリートと接触
- ii. ナトリウムと接触している表面近傍のコンクリート温度が上昇
- iii. コンクリート表面から自由水（水蒸気）が放出
- iv. 放出した水蒸気がナトリウムと反応し、発熱と水素を発生
- v. ナトリウム-水蒸気反応によりコンクリート温度が更に上昇
- vi. ナトリウム蒸気または液体がコンクリート中に侵入、コンクリートが更に加熱
- vii. コンクリート中の結合水および結晶水が放出
- viii. 放出した結合水と結晶水がナトリウムと反応し、発熱と水素を発生（これが主反応でありコンクリートは崩壊）

以上のように、コンクリート中の水分とのナトリウム-水反応により大きな発熱を起こすとともに、大量の水素を発生するのが特徴である。水素は低濃度でも爆発することから、ナトリウム-コンクリート反応は格納機能の維持の観点から避けなければならない現象である。

② ナノ流体による抑制効果の着眼点

前述のように、ナトリウム-コンクリート反応はコンクリートからの放出水によるナトリウム-水反応とそれによる水素発生が問題となる。そこで、ナトリウム-コンクリート反応による水素発生量とその水素発生が顕著に大きくなるナトリウム-コンクリート反応の温度が急減に上昇する主反応（結合水および結晶水との反応する時間）に着眼し、反応抑制効果を評価する。

ナノ流体を適用した場合、前述の「抑制効果①」および「抑制効果②」により、コンクリート中のナノ流体蒸気の侵入量が抑制されるとともに、反応熱量と反応速度が抑制されると推測される。このことから、ナトリウム-コンクリート反応の主反応に至るまでの時間が遅れるとともに主反応が生じる温度が変わってくると推測される。

③ ナトリウム-コンクリート反応抑制効果評価試験

上記の反応抑制挙動を把握するために小規模な反応試験を行って反応進展挙動を把握した。試験はコンクリート片の一部を液中に浸漬し、接触部位からコンクリート内部に熱が伝わって反応が進展する挙動を調べるために反応による発生圧力と発生する水素濃度の時間変化挙動、コンクリート内部温度等を測定した。反応抑制

効果評価試験に用いた試験治具を図 3.2.1-19 に示し、表 3.2.1-5 に反応抑制効果評価試験条件を示す。

④ ナトリウム-コンクリート反応抑制効果の把握および検証

(a) ナトリウム-反応現象の理解

まずはコンクリートとの反応における含水成分の放出挙動と水素発生挙動の相関を調査した。ナトリウムとコンクリートとの接触反応過程におけるナトリウムからの入熱によってコンクリートが加熱、内部水を放出する過程では、自由水とナトリウムとの反応と自由水の一部は蒸気となって放出されることが熱重量分析の結果より推測された。一方、放出水とナトリウムとの反応過程では、コンクリートの断熱能力の高さによりコンクリートが熱せられるまでに時間を要するが、コンクリートが高温に達すると結合水が放出することが推測された。よってナトリウム-コンクリート反応による水素発生の支配要因はコンクリート内の自由水と結合水であり、その放出挙動(コンクリート加熱時間や到達温度)と放出量が反応を支配することが推測された。これを確認するために反応時の圧力変化を測定し、次に水蒸気と水素を分離するためにガスクロマトグラフィーを用いて調べ、併せて反応を確認するために示差熱分析により前述の内部水の放出挙動との相関を調べた。その結果、表層の自由水の反応過程では水蒸気の放出が主体であり、内部の結合水の放出過程では主に水素が発生していることが確認された。コンクリート含有水の放出挙動とナトリウムまたはナノ流体との反応の相関性と水素発生挙動の確認結果を図 3.2.1-20 に示す。さらに反応現象をナトリウムとナノ流体で比較すると、ナノ流体はナトリウムに比して、有意(顕著)に水素発生量が低減し、一旦発生した水素は、その後減少する傾向が認められた。図中の水素発生挙動において、経過時間 10sec でナノ流体の水素濃度はナトリウムのそれよりも大きくなっている。この要因として、以下のことが考えられる。最初に評価対象となる含有水の放出挙動であるが、コンクリート内部水の放出挙動を見ると最初に自由水が放出され、その後、結合水、結晶水が放出する。ここで、結合水と結晶水の放出量は自由水のそれに比べて多く、ナトリウム-コンクリート反応で着目すべき放出は結合水と結晶水である。つまり、結合水と結晶水のナトリウムとの反応に着目する必要がある。水素発生挙動に戻って、ナノ流体の水素濃度がナトリウムのそれを上回っているのは自由水の放出時である。そのため、ナトリウム-コンクリート反応における水素発生挙動で着目する点は長時間側であり、その領域においてはナノ流体の水素発生量はナトリウムのそれに比べて顕著に減少している。また、浸漬後、10sec はコンクリートへのナトリウムの浸食(浸透)量も少なく、コンクリートの個体差が現れやすい時間帯と考えられる。時間が進行すれば、浸食量も多くなり個体差は小さくなる方向になるといえる。それらのことから、10sec 時にナノ流体の水素濃度がナトリウムのそれよりも増加していることと考えられる。

(b) ナノ流体適用による反応挙動および特性把握

ここでは、ナトリウムまたはナノ流体中にコンクリート片を浸漬させ、接触部位からコンクリート内部を伝わって反応が進展する挙動を調べた。

<圧力発生挙動> コンクリート片をナトリウムまたはナノ流体中に浸漬した場合の発生圧力の時間変化を図 3.2.1-21 に示す。同図は、ナトリウムとナノ流体をそれぞれ 500℃と 550℃に加熱し、それら液体中へコンクリート片を浸漬した場合の結果を示している。同図において、ナトリウム中へコンクリート片を浸漬した場合は、浸漬直後から緩やかに圧力上昇が生じ、それぞれの温度において一定時間経過後に圧力の急上昇が生じている。この圧力上昇は、上記(a)圧力発生挙動と水素発生との支配要因の相関の評価結果から、浸漬直後の圧力上昇はコンクリート表層の自由水との反応で水蒸気の放出が主体であること、圧力急上昇部はコンクリート内部から放出される結合水との反応により水素が主に発生していることが考えられる。よって 500℃と 550℃の圧力が急上昇するタイミングは水素の発生タイミングであり、初期ナトリウム温度の違いにより浸漬したコンクリートへの入熱速度が変化し結合水放出温度に到達するまでの時間に違いが出たものと考えられる。一方でナノ流体中へコンクリート片を浸漬した場合は、500℃および 550℃共に浸漬直後から緩やかに圧力が上昇し、途中急上昇するような傾向は認められず、その後、550℃および 500℃の浸漬温度では発生圧力が減少し反応が抑制されていることが示された。尚、浸漬温度の違いによる圧力変化は、550℃の場合は 500℃に比べやや圧力が高くなり、発生圧力の減少が始まる時間が早まる傾向はあるものの、両者の発生圧力の顕著な低下と反応抑制に違いはないことが示された。

<反応速度> 上記の圧力発生挙動はコンクリートの結合水放出が支配的な反応領域で発生した圧力（水素）であることから、その発生速度を算出した。ナトリウムとナノ流体の 500℃と 550℃における圧力発生速度の算出結果を図 3.2.1-22 に示す。同図において、ナノ流体の 500℃と 550℃の圧力発生の傾きはナトリウムの 500℃と 550℃の圧力発生の傾きよりも顕著に小さく（約 1/4 程度）、ナノ流体とコンクリートとの反応による反応速度が遅いことが示された。ナトリウムおよびナノ流体の温度の違いによる圧力発生速度の違いは認められなかった。以上の結果よりコンクリートとナノ流体との反応における圧力発生速度は顕著に抑制されていることが示された。

<水素発生挙動> コンクリートの結合水放出が支配的な反応領域で発生した水素ガスの測定結果を図 3.2.1-23 に示す。ナトリウムの水素濃度は、圧力が急上昇を開始する相当時間（約 60 秒付近）から上昇が認められる。ナノ流体の水素濃度は、圧力が緩やかに上昇を開始する相当時間（約 60 秒付近）から上昇が認められるものの、約 150 秒付近を頂点にその後低下して減少している。よって、ナノ流体の水素発生速度の傾きはナトリウムの水素発生の傾きよりも顕著に小さく、ナノ流体とコンクリートとの反応による水素発生速度が低下していることが示された。ナトリウムとナノ流体の 550℃における発生気体量中の水素発生量

の比（右横軸）を図 3.2.1-24 に示す。図は圧力計により測定した発生圧力値（水素とそれ以外のガスが含まれていると推定）を基に気体の発生量(mol)と水素濃度分析値（ガスクロマトグラフィーによる水素濃度計測値）を基に求めた水素の発生量(mol)の比（すべて水素の場合を 100 とする）を示している。その結果、ナトリウムは約 80 で、発生した気体はほぼ水素であるといえる。それに対して、ナノ流体では約 3 であり発生した気体中に水素がほとんど含まれていないことがわかる。このことから、前述の推測どおりに、ナノ流体では水素の発生量が顕著に抑制されていた。表 3.2.1-6 はナトリウム温度に対する水素発生量の抑制効果を示す。本結果からナノ流体の場合の水素発生量はナトリウムの水素発生量より顕著に少なく、ナトリウム温度が高い程その効果は大きく、550°C の場合のナノ流体の水素発生量はナトリウムに比べ約 1/100 以下に低下している。よって、水素発生抑制への寄与に着眼したナトリウム-コンクリート反応挙動把握試験を実施し、ナノ流体の適用により水素発生に関わる反応速度および水素発生量が顕著に抑制されることを確認した。

この水素発生量の顕著な低下は 3.2.1.2 の「抑制効果③」によるものと考えられる。ナノ粒子は金属チタンを利用している。チタンは水素吸蔵の特性を有する金属である、このことから、一度、発生した水素はナノ粒子表面に吸着または吸蔵されて、水素濃度が低減すると考えられる。試験後の X 線回折より、チタン水素化物のピークを同定した。このようにナノ粒子金属種を選択することにより、ナトリウム-コンクリート反応の弱点である水素発生を抑制することが可能となることが明らかになった。

⑤ CV機能の健全性確保への寄与

ナノ流体は既知の効果（燃焼反応時の自己終息性、水反応時の反応熱量低減）に加えコンクリート内部水の放出量の減少が見込め、更にナノ粒子分散による原子間相互作用の効果によりコンクリート内のナトリウム蒸気の浸透量が抑制し、コンクリート内結合水との反応に時間遅れを生じさせると共に発生水素の有意な低減効果が期待できる。

よって、ナノ流体の適用により水素発生（反応）速度が低下、水素発生量の顕著な減少により、水素爆発を回避（ブロー）するための時間的余裕（アクシデントマネージメントに余裕）が生じることから、格納機能の健全性を確保することが可能になる。

参考文献

- [3.2.1-3] 平成 25 年度 文部科学省 原子力システム研究開発事業 ナノ粒子分散ナトリウムによる速炉の安全性向上技術の開発、平成 26 年 3 月。

表 3.2.1-3 反応抑制効果評価試験条件

項目	試験条件	備考
試料	ナトリウムまたはナノ流体	
試料量	約 25 g	
反応形態	プール	
ナノ流体仕様	ナノ粒子：Ti、 粒子径：10nm 級 分散濃度：約 1vol. %	
試料温度	525℃、550℃	
コンクリート試験片	仕様：原子炉（先行 FBR）用コンクリート 形状：柱状 寸法：Max. 約 10mm×約 10mm×約 50mm 重量：Max. 約 15g	
測定項目	発生圧力、温度	
測定方法	熱電対、圧力センサ（圧電素子型）	

表 3.2.1-4 ナトリウム温度に対する水素発生抑制効果

試料名	温度(℃)	水素発生量の割合 (ナトリウム550℃を100とした時)
ナトリウム	550	100
	500	2.31
ナノ流体	550	0.76
	500	0.35

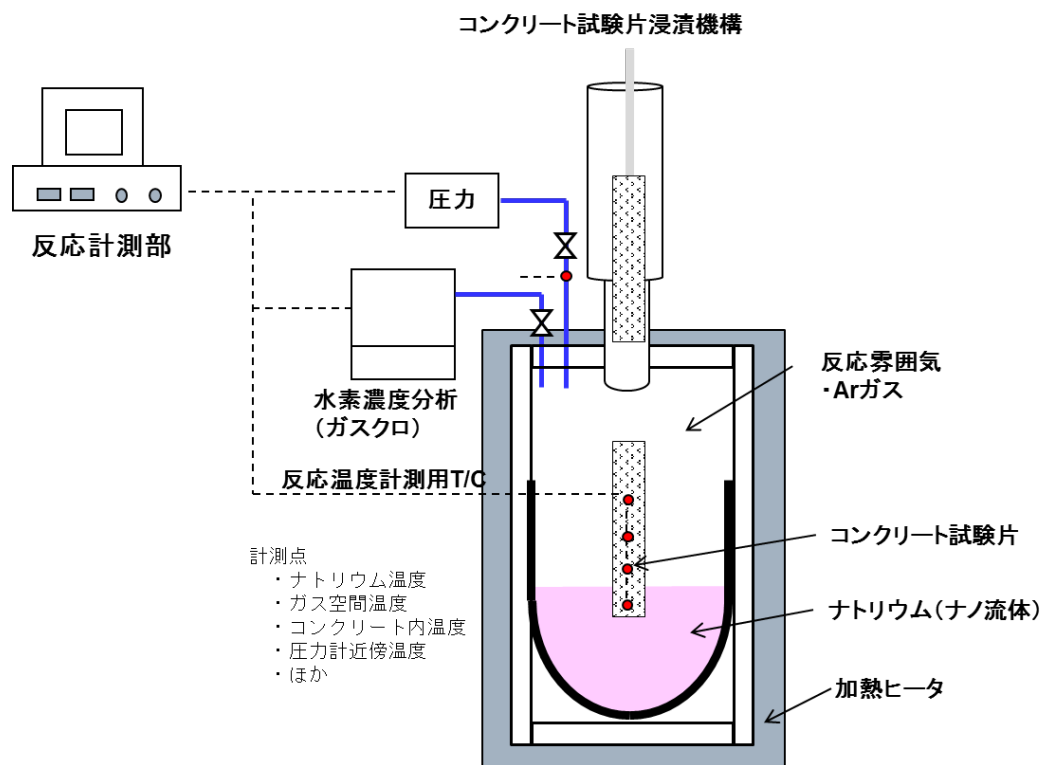
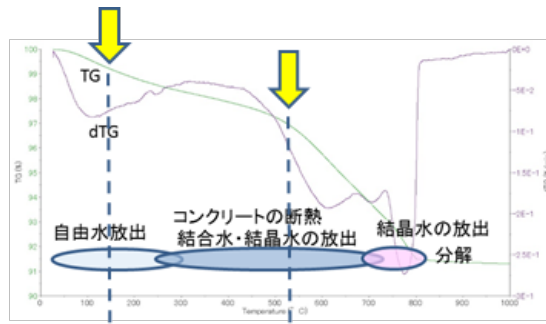
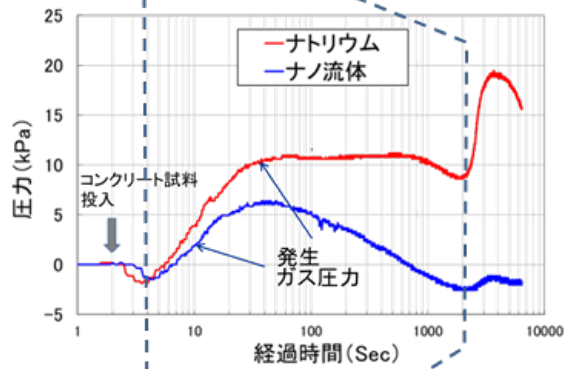


図 3. 2. 1-19 反応抑制効果評価試験治具

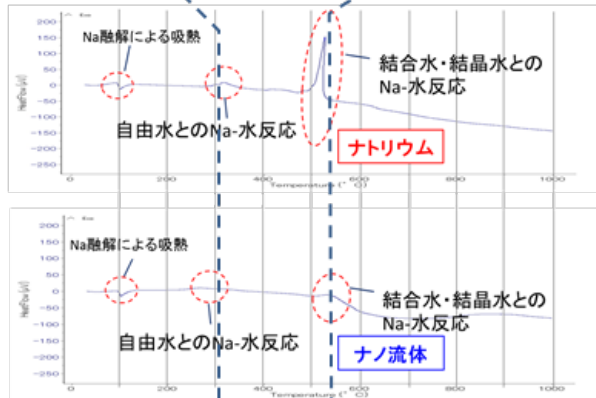
コンクリート内部
水の放出挙動
(熱重量分析)



圧力発生挙動
(圧力変化測定)



反応進展挙動
(示差熱分析)



水素発生挙動
(水素濃度測定)

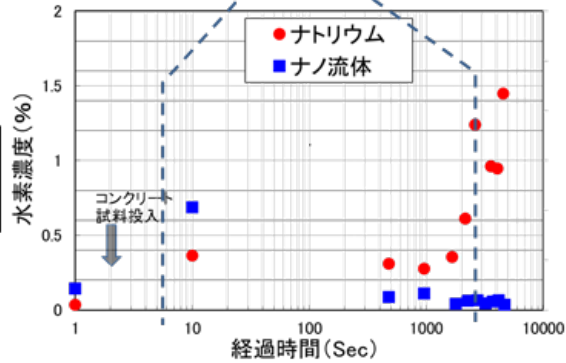


図 3. 2. 1-20 含有水の放出挙動と反応の相関性

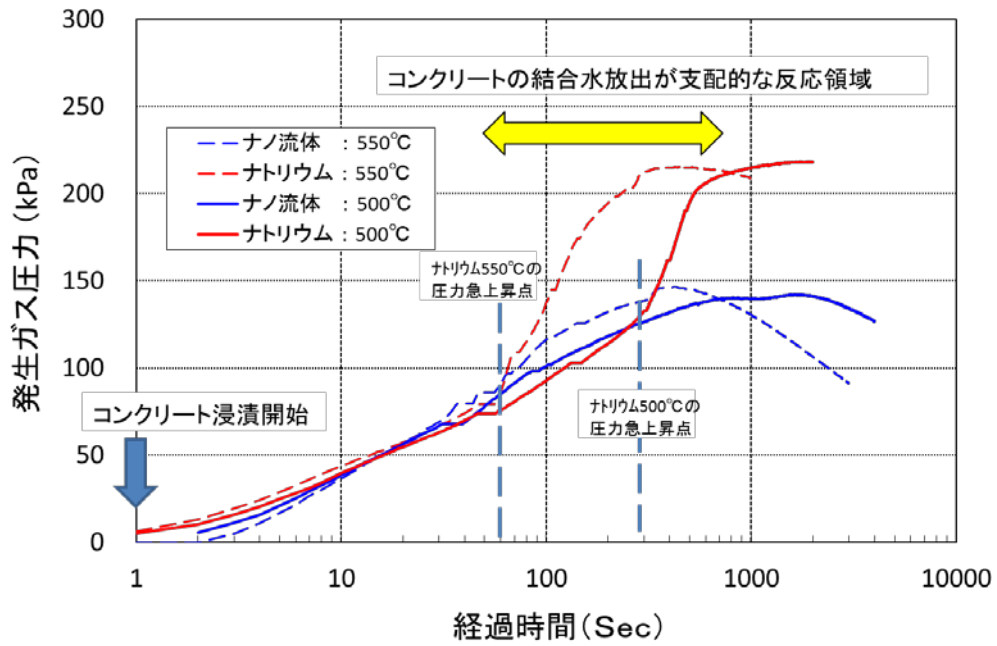


図 3. 2. 1-21 圧力発生挙動

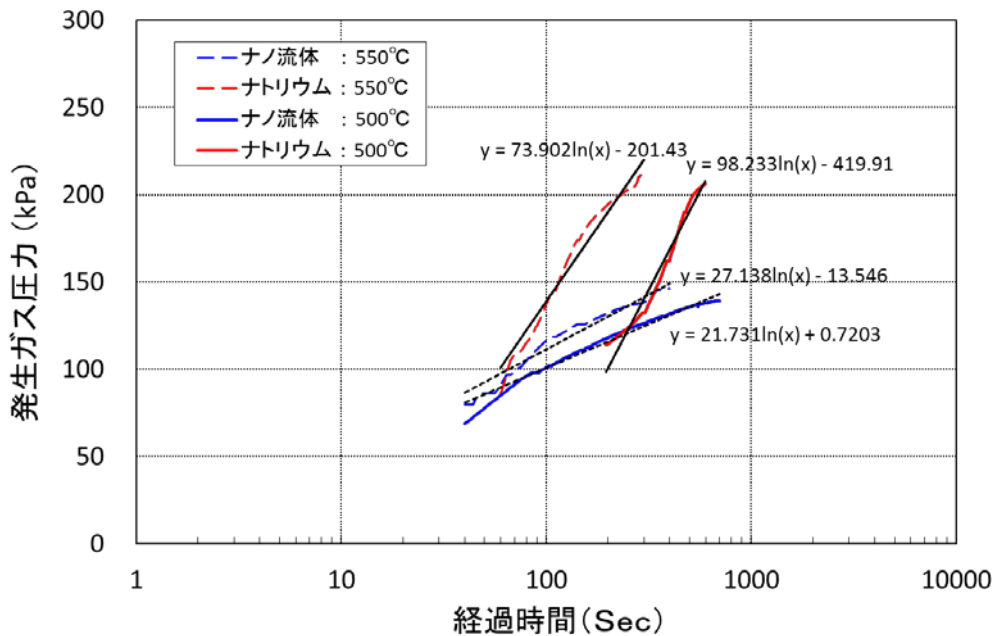


図 3. 2. 1-22 ナノ流体の圧力発生速度の抑制効果

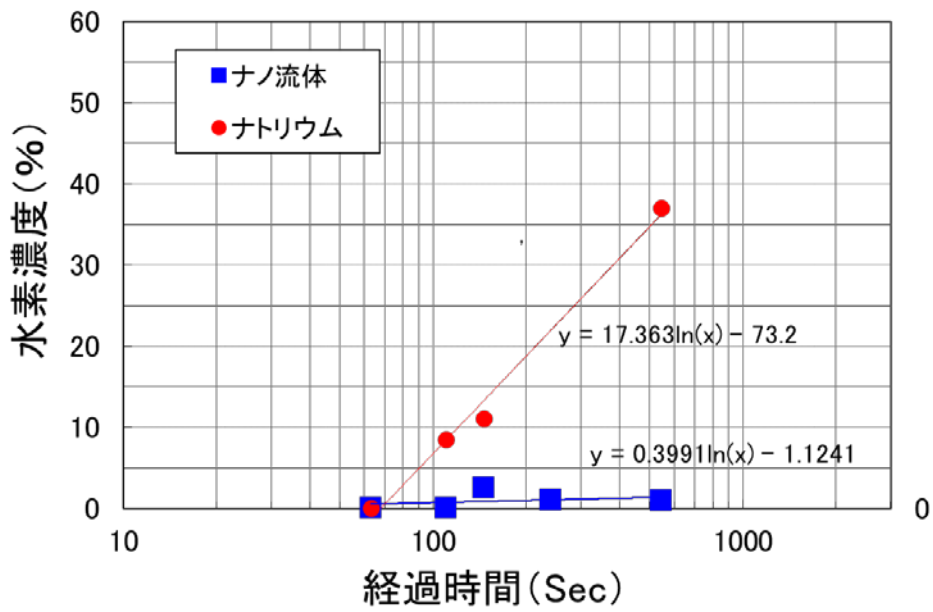


図 3. 2. 1-23 ナノ流体の水素発生速度の抑制効果

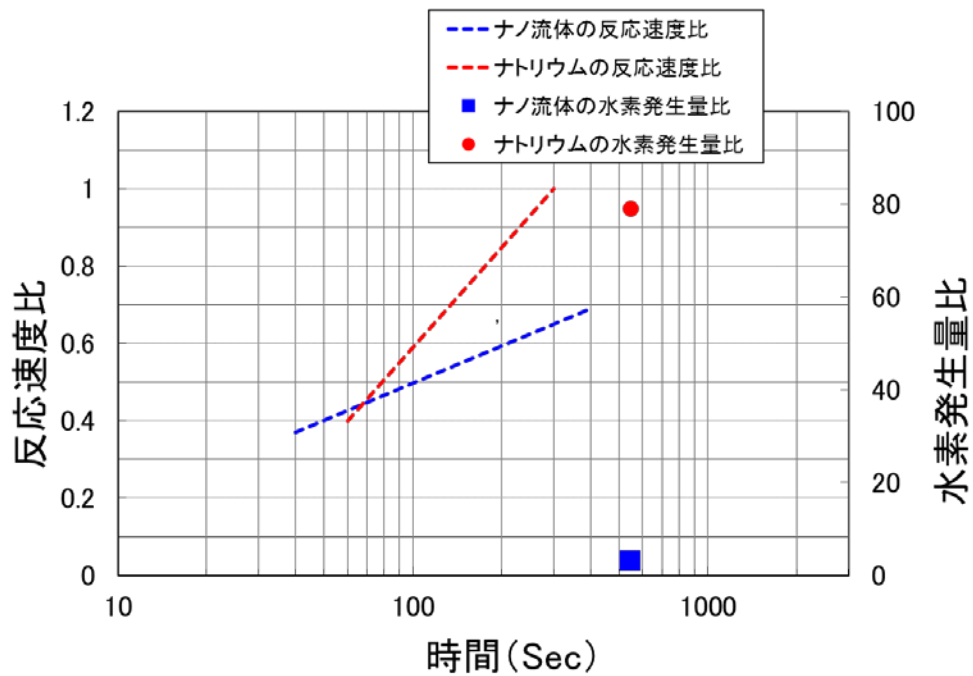


図 3. 2. 1-24 ナノ流体の水素発生量

3.2.1.6 ナトリウム-水反応

① 通常運転時の事故事象からの知見によるナノ流体の抑制効果の予測

蒸気発生器の伝熱管破損に伴うナトリウム-水反応によって形成される反応ジェットの温度に関して、ナノ流体を適用することによる反応ジェット温度の抑制効果をナノ流体およびナトリウムへの水蒸気注入試験[3.2.1-4]によって確認している。

この反応ジェット温度の抑制効果については、前述の3.2.1.2の「抑制効果①」および「抑制効果②」によるものと推定している。

② 水反応抑制効果の着眼点

蒸気発生器の伝熱管破損に起因した水反応を模擬するため、以下に着目してナノ流体およびナトリウムへの水蒸気注入試験を実施した。

(a) 反応ジェットの形成

実機条件では、伝熱管内の水・蒸気は高圧であるため、臨界流として水・蒸気がリークし、反応ジェットを形成する。この状態を模擬するため、蒸気が臨界流となる条件で試験を実施する。

(b) 反応ジェット温度

過去に実施されたナトリウム-水反応試験では、実機条件においては反応ジェット温度が約 1000℃以上になることが報告されている。実機条件により近い反応ジェット温度となる条件で試験を実施する。

(c) 水反応抑制

ナノ流体を適用することによる「抑制効果①」および「抑制効果②」により、反応ジェット温度が低減すると考えられる。ナノ流体およびナトリウムへの水蒸気注入時の反応ジェット温度の比較により、水反応の抑制効果を確認する。

③ 水反応抑制効果評価試験

(a) 試験容器および反応ジェット温度測定位置

試験容器および試験系統の概念図を図 3.2.1-25 に示す。水蒸気は加熱器で過熱蒸気となり、試験容器中のナノ流体およびナトリウム中に注入される。

反応ジェット温度プロファイルを把握するため、主にジェット軸方向に熱電対を設置した。

(b) ナノ流体およびナトリウム条件

高速炉の運転条件を考慮し、代表的な 2 次系ナトリウム温度として 500℃をナノ流体およびナトリウムの初期温度と設定した。ナノ流体およびナトリウムのインベントリは約 125cc で、試料液位は約 30mm である。

(c) 水蒸気条件

水蒸気の注入条件は、反応ジェットを模擬できるよう臨界流として注入できる条件を検討した。また、設計基準を超える条件における水反応の抑制効果を確認する観点から、過去に実施した水蒸気注入試験よりも高温、高圧とし、以下の条件とした。

水蒸気温度：約 700℃、水蒸気圧力：約 0.8MPa、加熱器容積：約 600cc

水蒸気の注入および反応ジェットの状態に影響する注入ノズル穴径については、予備試験の結果をふまえて $\phi 0.85\text{mm}$ とした。

④ 水反応抑制効果の把握および検証

ナノ流体およびナトリウムへの水蒸気注入試験における、反応ジェット温度の測定結果を図 3.2.1-26、図 3.2.1-27 に示す。反応ジェット温度プロファイルの把握のため、ナノ流体、ナトリウムともに反応ジェットが比較的安定して形成されたと推定される、注入初期の温度に着目し、かつ、水蒸気の注入方向すなわち反応ジェット軸方向の温度変化を示した。

ナノ流体およびナトリウムへの水蒸気注入試験における、反応ジェット軸方向の温度プロファイルを図 3.2.1-28 に示す。ナノ流体およびナトリウムともに、注入ノズル端から 4~6mm の間に最高温度が表れ、ジェット後方になるにつれ反応ジェット温度は低下している。これまでの知見から、ナトリウム水反応時には反応ジェットの最高温度はノズル径(d)の 3~5 倍のところで最高温度を示すことが予測されている。本試験においても、反応ジェットの最高温度は 4.5~7d の間にあると推定される。ことから、本試験における水蒸気の注入条件が実機で想定される反応ジェットを模擬することができたといえる。

ナノ流体適用による反応ジェット温度の抑制効果に関して、ナトリウムの場合は反応ジェット温度が最高で約 750℃となり、初期温度から約 250℃上昇する結果となっている。一方、ナノ流体の場合は、反応ジェット温度が最高で約 600℃で初期温度から約 150℃の上昇にとどまる結果となった。これらの結果は、ナノ流体適用による反応熱量と蒸発速度の低減による反応ジェット温度の抑制効果を示すものである。

以上の結果をふまえて、過去に実施した水蒸気注入試験よりも高温、高圧の水蒸気を注入した場合でもナノ流体の水反応の抑制効果が確認できたことから、通常運転時の事象を超える厳しい条件を想定した場合においても水反応の抑制効果が期待できると推定する。

⑤ CV機能の健全性確保への寄与

ナノ流体およびナトリウムへの水蒸気注入試験から、ナノ流体の適用によって反応ジェット温度が低減できることを確認した。これより、蒸気発生器伝熱管破損に起因したナトリウム-水反応が抑制され、高温ラプチャやウェスティングによる隣接伝熱管の破損伝播回避の可能性を見通した。

また、水蒸気の注入条件を変化させた場合においても水反応の抑制効果が得られたことから、設計基準事象よりも厳しい条件を想定した場合においても水反応が抑制されると推定され、隣接伝熱管の破損伝播抑制と CV 機能の健全性確保のための安全裕度の向上に貢献することが期待できる。

参考文献

- [3.2.1-4] 平成24年度 文部科学省 原子力システム研究開発事業 ナノ粒子分散ナトリウム的高速炉への適用化技術の開発、平成25年3月.

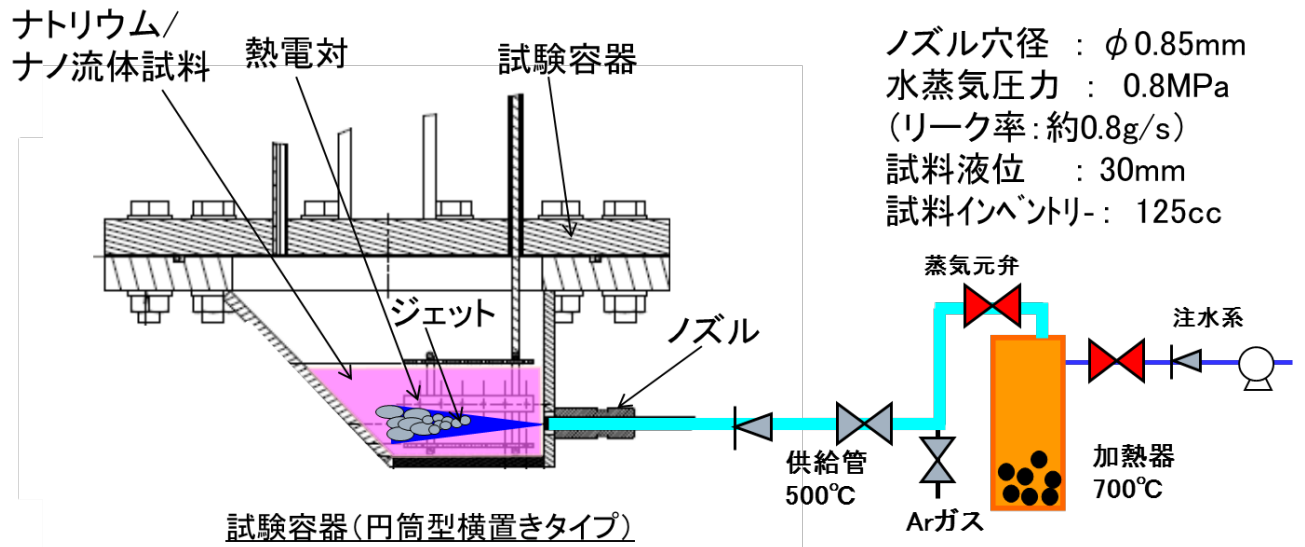


図 3. 2. 1-25 水蒸気注入試験概念図

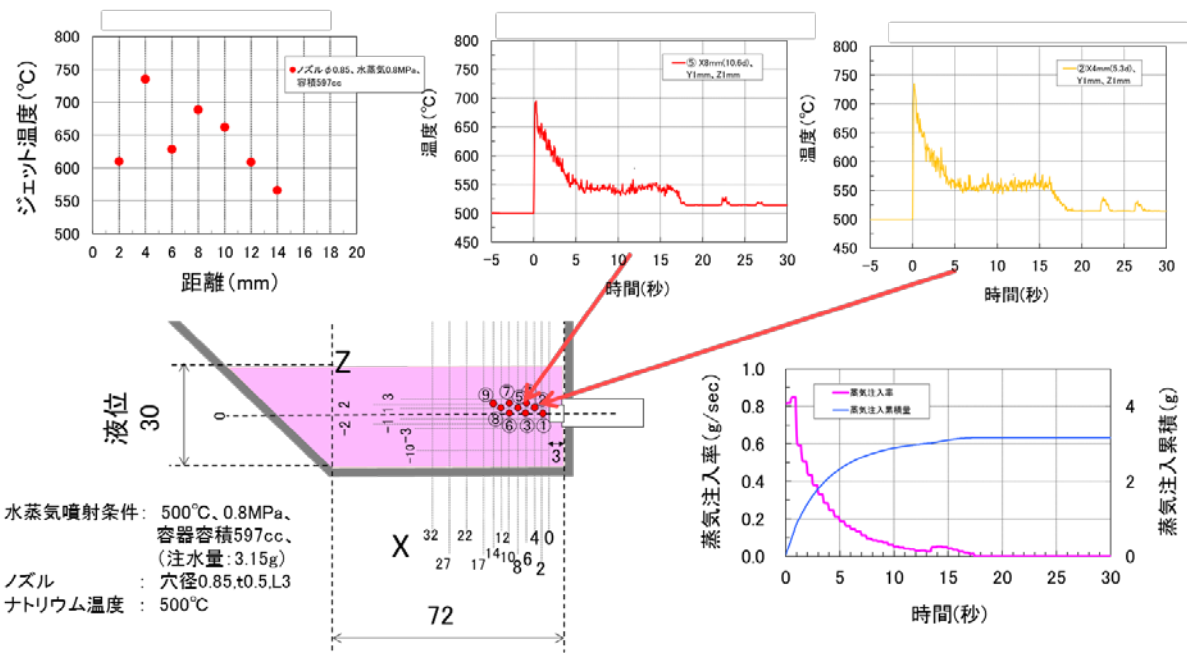


図 3.2.1-26 ナトリウムの水蒸気注入試験の温度測定例

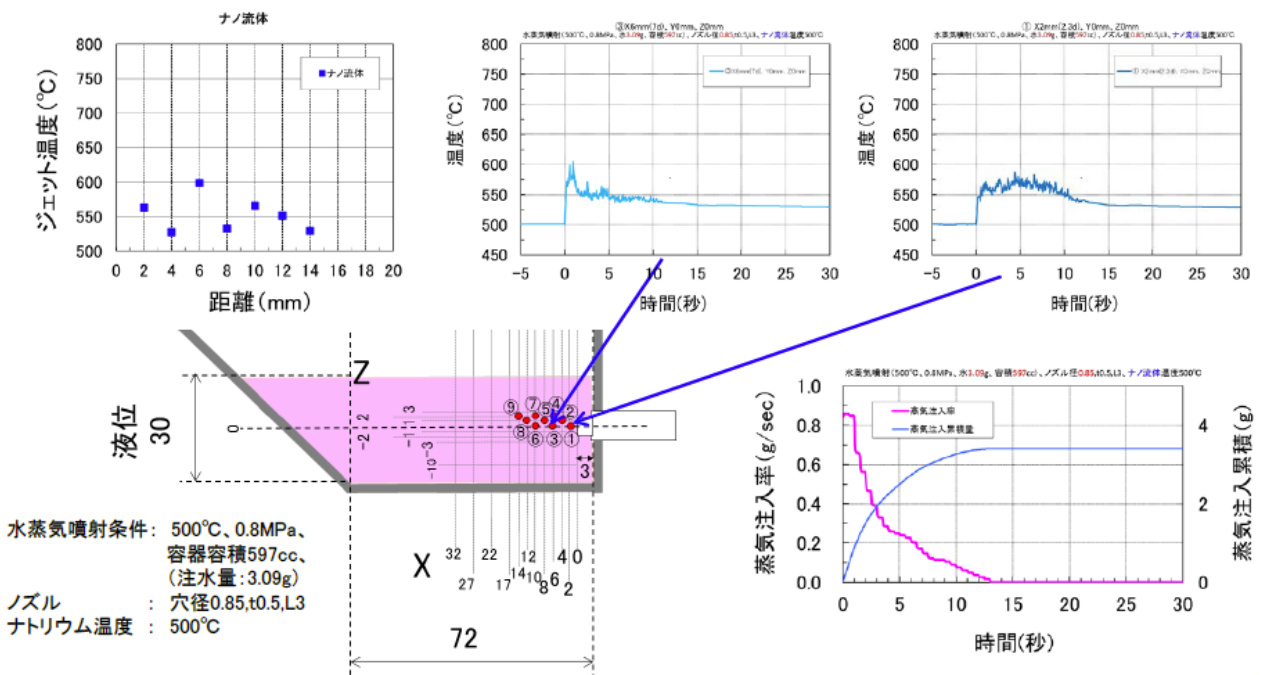


図 3.2.1-27 ナノ流体の水蒸気注入試験の温度測定例

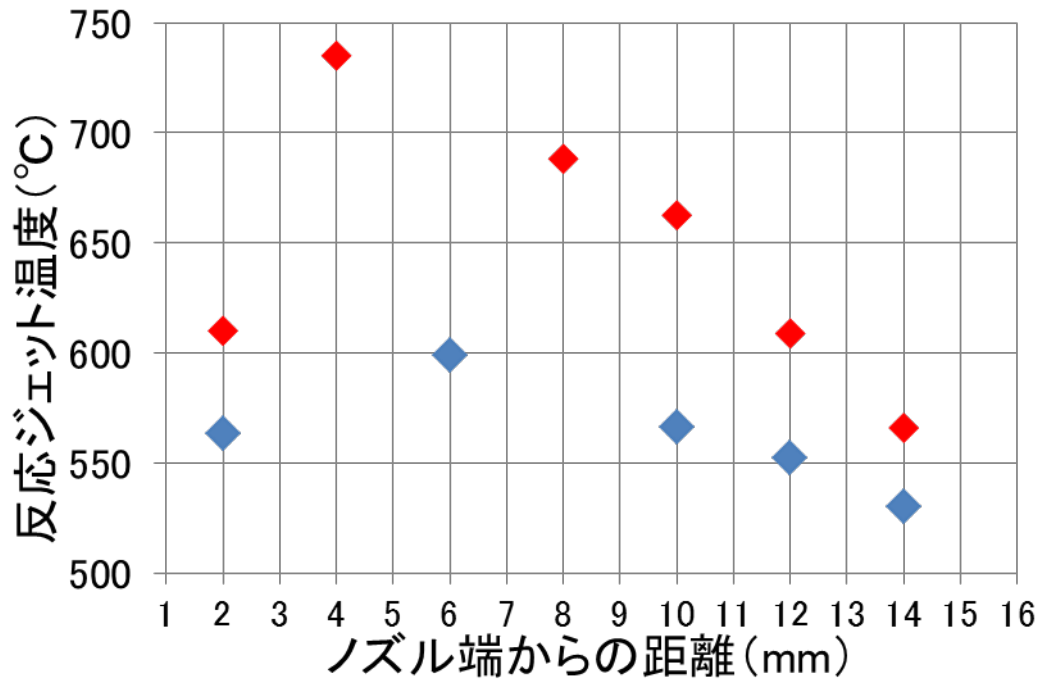


図 3.2.1-28 ナノ流体とナトリウムの反応ジェット温度の比較
 (◆ : ナノ流体、◆ : ナトリウム)

3.2.1.7 まとめ

本研究では従来の通常運転を超える厳しい事故を想定した事象として、①ナトリウム漏えい燃焼事象、漏えいからの事象進展過程における②ライナ鋼材の腐食事象、万一ライナ鋼材が損傷した際における③ナトリウム-コンクリート反応事象、SG 伝熱管破損時の④ナトリウム-水反応事象について、ナノ流体を適用することによる反応抑制効果の評価を行った。以下にそのまとめを示す。

① 漏えい燃焼反応

通常運転温度を超える相当に厳しい漏えい温度（～650℃）において、ナノ流体の適用により反応抑制効果（燃焼温度の低下（燃焼抑制機能）および燃焼継続時間の短縮（自己終息機能））が十分に維持されていることを確認した。その結果、特に構造物への熱負荷においては、高温漏えい燃焼ほどナノ流体の抑制効果があること、また、自己終息機能は漏えい温度や規模に関係なく発現され、高温、大漏えい燃焼ほどナノ流体の効果があることが示唆された。

② ライナ鋼材の腐食反応

アルカリ金属に特有の高湿分下で発生する熔融塩型腐食において、ナノ流体の適用により溶融体となる NaOH、腐食源となる Na₂O₂の生成量が減少するとともに、その温度が低下し、腐食速度が顕著に低下することを確認した。その結果、熔融塩型腐食による床ライナの貫通破損は避けられることが示唆された。

③ ナトリウム-コンクリート反応

床ライナが万が一、破損してナトリウムとコンクリートが接触し、ナトリウム-コンクリート反応が生じた場合に、ナノ流体の適用によりコンクリートへの入熱が減少し、放水量が減少してナトリウム-コンクリート反応が抑制でき、主反応発生までの時間遅れと水素発生が緩和することを確認した。その結果、水素爆発を緩和できる可能性が得られた。

④ ナトリウム-水反応

通常運転時を超える厳しい事故事象で蒸気発生器伝熱管が破損して、ナトリウム-水反応が生じたとしてもナノ流体の適用により、反応ジェット温度の低減を確認した。それにより隣接伝熱管の高温ラプチャ回避、ウェステージ率低減による破損伝播の回避の可能性が得られた。その結果、CVバイパスを回避できることが期待できる。

以上の4事象へのナノ流体の適用により、通常運転条件を超える厳しい条件においても格納機能の維持の可能性があることを確認した。

3.2.2 ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明

3.2.2.1 はじめに

ナノ流体を実用化するうえで、実験による反応抑制効果の把握だけでなく、反応抑制メカニズムの理論的理解が不可欠である。それにより、実験で把握されている条件の範囲を超えた場合についても、反応抑制効果が発現するか否かを予測することが可能となる。通常運転を超える事故に対しては、漏えい燃焼とナトリウム(Na)–水反応だけでなく、床ライナを損傷する熔融塩腐食および床ライナを貫通した場合のナトリウム–コンクリート反応を考慮する必要があり、それらの現象に対する反応抑制メカニズムについても理論的な解明が必要になる。

本研究では、量子論に基づいて電子・原子レベルの高速・高精度エネルギー解析および有限温度での動力学計算を可能とする、独自に開発した超高速化量子分子動力学法(Ultra-Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics; UA-QCMD)による原子間相互作用解析に基づいた、マルチスケール・マルチフィジックス計算化学手法を、ナノ流体の反応抑制機構の解明に適用した。

ナノ流体の反応抑制効果の理論的なメカニズム解明には、液体状態でのナノ流体の電子状態の把握は必要である。従来の理論計算ではナトリウムの液体状態での電子状態はできなかった。本事業では以下の開発された超高速化量子分子動力学法を適用することにより、それが可能となりナノ流体の液体状態での電子状態を把握した。以下に、ナノ流体の反応抑制メカニズムの理論的解明までの過程を示す。

- ナノ流体およびナトリウムの液体管体での電子状態を把握
- 電子状態よりナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用を表すパラメータである原子間結合力と電荷移行を把握
- それらを基に液体ナトリウム中でのナノ粒子の分散安定性を確認
- ナノ粒子分散による凝集エネルギーの変化を把握
- その凝集エネルギーの変化より物性の変化を予測
- ナノ流体の物性変化から反応抑制メカニズムを解明

以下にナノ流体の電子状態の理論計算に利用した計算手法について述べる。

(1) 超高速化量子分子動力学法

原子、分子レベルの量子化学計算の特徴は、電磁相互作用と量子力学の基本法則、原子の物性のみに基づいて、非経験的に電子状態計算を行うところにある。量子化学計算としては、密度汎関数理論(Density Functional Theory; DFT)に基づく手法が最も精度が高いが、計算負荷が非常に大きい。実践的には、量子化学的に計算した力に則って原子の動きを計算する、量子分子動力学法が重要である。DFTを用いる量子分子動力学法は、第一原理的(ab-initio)分子動力学法と呼ばれ、GaussianやDMol³等の市販ソフトが存在する(図 3.2.2-1)。本研究では、量子化学計算部分について、既存のDFTより5000倍の高速化を達成した、独自のTight-Binding量子化学計算手法を用いる[3.2.2-1]。更に、1回のTight-Binding量子化学計算により求められる全原子の電荷および全原子対の結合エネルギーから直接、原子間ポテンシャル関数を構築して分子動力学計算を行

う、UA-QCMD 法を独自に開発して、これを利用している [3. 2. 2-2~21]。原子間力に比べてポテンシャル関数自体の変化はそれほど激しくないため、典型的には分子動力学計算 2000 ステップにつき 1 回の量子化学計算を行えばよく、ここで 2000 倍程度高速化する。量子化学計算部分に対して、分子動力学計算部分の計算負荷は無視できるほど小さいため、全体で約 $5000 \times 2000 = 1000$ 万倍の高速化を実現している (図 3. 2. 2-2)。

本手法は、エネルギー分割が容易であることも大きな特徴である。 k 番目の分子軌道の電子数を n_k 、分子軌道エネルギーを ε_k 、各原子 i の電荷を Z_i 、原子 i, j 間の距離を r_{ij} 、近接交換反発 (原子核間が近い場合に生じる反発) エネルギーを E_{ij}^{repul} と書くと、全エネルギーは次のように分解できる。

$$E = \sum_{k=1}^{\text{occ}} n_k \varepsilon_k + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N E_{ij}^{\text{repul}}(r_{ij})$$

第一項が分子軌道エネルギー E_{mo} 、第二項が静電 (クーロン) 相互作用エネルギー E_{cl} 、第三項が近接交換反発相互作用エネルギー E_{ex} からの寄与である。軌道エネルギーと近接交換反発エネルギーの和が共有結合性エネルギーであり、さらにクーロン相互作用エネルギーを足した総和が、原子間の全結合エネルギー E_{total} となる。

高速だけでなく、高精度な量子化学計算を可能とするためには、Tight-Binding 法に必要なパラメータを適切に構築する必要がある。一例として、ナトリウム (Na) とチタン (Ti) に関して構築した基本的なパラメータによる計算結果を、表 3. 2. 2-1 に示す。ナトリウム結晶およびチタン結晶の結合エネルギーについて、市販の DFT 計算ソフト (DMol³) による結果に非常によく一致している。特に、ナトリウムについて実測に基づく熱力学データ [3. 2. 2-22] と比較した結果からわかるように、物質によっては DFT あるいは実測に誤差があり、両者が必ずしも一致しない場合がある。本研究では、DFT の計算結果に従ったパラメータとしている。その他、多くの金属、酸化物、窒化物等について、パラメータ構築および精度検証を進めている (図 3. 2. 2-3)。

このパラメータを用いた上で、独自の Tight-Binding 量子化学計算プログラムを使用すると、全ての原子ペア間の結合エネルギーが詳細に算出される。図 3. 2. 2-4 に示したチタン粒子によるナノ流体モデルについて解析した例を、表 3. 2. 2-2~4 に示す。原子の番号 j と i は計算の便宜上各原子に付している、そのモデル中で唯一の番号、結合次数は原子軌道の重なりを示す無次元量で共有結合性の指標 (正値は結合性、負値は反結合性)、原子間距離は Å 単位、電荷は 1 陽子の持つ電荷素量を 1 とした無次元量 (電子は -1 となる) であり、各エネルギーは単位を kcal/mol [=4. 184 kJ/mol] として表している。

(2) メソレベル動的モンテカルロ法シミュレーション

ナトリウムのプール燃焼では、酸素が供給されれば完全に酸化するまで燃焼反応が進むのに対して、チタンナノ流体では反応熱量が抑制されることに加えて、燃焼反応が途中で自己終息する。この自己終息メカニズムについて、チタン酸化物のような燃焼生成物による影響を考慮したモデル化を行うために、メソレベルの動的モンテカルロ法 (kinetic Monte Carlo; KMC) によるシミュレータを構築し [3. 2. 2-6, 8, 23~36]、解析を行った。設定した活性化エネルギーや温度に従って、乱数を用いたモンテカルロ法によ

って反応・拡散挙動を計算する手法であり、計算負荷が小さく現実的で複雑な系にも適用できるという利点がある。

(3) メソレベル酸化被膜成長シミュレーション

プール燃焼終息モデルについて、MFBR による適用性評価モデルへと反映するための、より簡潔に自己終息反応を模擬する目的で、一次元の酸化被膜成長シミュレーションを構築した(図 3.2.2-5)。プール燃焼における化学反応に加えて、物質および熱の移動を考慮して、時間発展偏微分方程式系を差分法により解く。ナノ流体では、Na 流路となる酸化被膜細孔内で生成したチタン酸化物の濃度が高くなると、流路が閉塞するというメカニズムを組み込む。酸化物の一次粒子で酸化被膜が形成されており、これを無次元の細孔率 p で表現することから、本シミュレーションの粒子情報を反映した「メソ」レベルであるとみなしている。

液面を酸化被膜が覆う以前の初期核形成過程と(図 3.2.2-6(a))、酸化被膜が液面全体に広がった後に x 軸方向に成長する過程を(図 3.2.2-6(b))分けて、7つの化学反応式を考慮する(図 3.2.2-6 キャプション参照)。式(1)~(7)に、アレニウス型の反応速度定数 $k_j = A_j \exp(-E_{aj}/RT)$ を設定する。 k_j 、 A_j 、 E_{aj} はそれぞれ、式(j)の反応速度定数、頻度因子、活性化エネルギーであり、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

ナトリウム液体が酸化被膜多孔質内の細孔を透過するメカニズムとして、ダルシー則を採用する。これは、流体を透過させる多孔質体からの流束が、圧力の逆勾配に比例するという関係式であり、自動車排ガス用ハニカムフィルターや土壌等、気液を問わずよく用いられる。さらに、パーコレーション理論により、細孔率が 17%以下になると透過性が失われるとされている[3.2.2-37]。ナトリウム液体の透過路である酸化被膜内の細孔空隙が、 Na_2TiO_3 により 17%まで閉塞した場合に透過率がゼロとなるモデルを組み込んだ。

(4) 連続体レベル燃焼反応シミュレーション

スプレイ燃焼のようなナノ流体の反応抑制効果については、液滴から気相への蒸発過程で反応熱量が抑制されることが考えられる。これを模擬した液滴の燃焼実験では、液滴径が数 mm のオーダーであるため、液滴落下燃焼反応過程をマクロ連続体レベルで模擬するシミュレータを構築し、検討を行った。図 3.2.2-7 に示した燃焼反応モデルに従って、二次元メッシュにおける移流拡散および熱伝導方程式を重力も考慮しつつ、有限差分法により解きながら燃焼反応計算を行うシミュレータである。反応速度パラメータを適切に設定することで、ナトリウムとナノ流体の違いを表現する。さらに、実機への適用性評価モデルに繋げのために発展させた、より高度な落下単一液滴燃焼シミュレータの開発も行った。

3.2.2.2 ナトリウム中のナノ粒子の電子状態

(1) ナノ流体のモデリング

ナノ流体解析のベースとなるナトリウム液体は、原子レベルでは固体結晶のような規則的な原子配置を取らないため(非晶質; アモルファスとも言う)、その分子モデル

を適切な手法で作成する必要がある。図 3.2.2-8 に示すように、200°Cにおける原子数 686 の Na 固体結晶周期境界モデルを、600°Cまで昇温かつ体積膨張させて原子配置を乱した量子分子動力学計算を行い、これを再び 200°Cまで降温させて比重 0.90(セル一辺の長さが 30.75Å)とすることで、モデル構築に成功している。

ナノ流体のモデルは、約 1nm 径の各種純金属のナノ粒子モデルを作成し、ナトリウム液体モデルに埋め込むことで作成する(空間的に重複するナトリウムのみ削除する)。200°Cの動力学計算により(緩和計算と言う)、全ての系について安定性を確認している。埋め込む金属モデルは、図 3.2.2-9 に示すように、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)、ジルコニウム(Zr)、マンガン(Mn)、モリブデン(Mo)の各金属の結晶構造から切り出すことで作成している。原子数と粒径は、Ti が 57 原子で 1.1nm、Ni が 55 原子で 1.0nm、Zr が 57 原子で 1.3nm、Mn が 57 原子で 1.0nm、Mo が 59 原子で 1.0nm となった。上述した図 3.2.2-8 のナトリウム液体モデルに各金属ナノ粒子を埋め込んだ結果、Na は 623 原子となった。このナノ流体モデルは周期境界として構築しており、前後上下左右の三方向に同じ構造が無限に続いているとみなせるため、大きなスケールでみるとナノ粒子が一樣に高分散したナノ流体に相当している。各金属の代表物性は、表 3.2.2-5 にまとめて示した。

(2) 電荷移行

図 3.2.2-10~14 に、各金属ナノ粒子を挿入したナノ流体モデルの緩和構造と、量子化学計算により得られた電荷分布を示す。これらの図から、ナトリウム(Na)はほぼ中性(平均 0.01~0.02 程度)であるのに対して、どの金属ナノ粒子も負電荷を帯びていることがわかる。各金属ナノ粒子の平均電荷は、Ti:-0.10、Ni:-0.22、Zr:-0.03、Mn:-0.11、Mo:-0.24 となった。表 3.2.2-7 にも示した電気陰性度は、Na:0.93 に対して、Ti:1.54、Ni:1.91、Zr:1.33、Mn:1.54、Mo:2.16 であり、得られた電荷はこれと序列が一致している。

ナノ粒子電荷 : Mo < Ni < Mn < Ti < Zr < 0.0

電気陰性度 : Mo > Ni > Mn > Ti > Zr > Na

ナトリウムに対して各金属の電気陰性度が大きく(軌道のエネルギー準位が相対的に低い)、ナトリウムから各金属に電子が移動するため(電荷は各金属からナトリウムに移行)、このような結果が得られる。しかしながら、ナトリウムがごくわずかにしか帯電していないので、各金属ナノ粒子との静電相互作用は小さい。実際、表 3.2.2-2~4 に示したチタンナノ粒子についての解析結果からも、全結合エネルギー E_{total} に対して静電エネルギー E_{el} の寄与は小さい。その中でも特に重要な Na-Ti 結合について、 E_{el} は E_{total} のうちの高々2%でしかない(表 3.2.2-3)。従って、物性変化や反応抑制効果に対して、この電荷移行が直接的な影響を及ぼす可能性は小さい。

(3) 結合エネルギー

近接する Na と金属ナノ粒子間では、ナトリウムの電荷がほぼ中性であるため、静電相互作用が小さくなり、結合エネルギーは主に共有結合性の相互作用から成っている。図 3.2.2-15~19 に、各金属ナノ流体モデルの全原子ペア間の結合エネルギーを、原子

間距離に対するプロットとして示す。負の値が大きい程、結合が強く安定であることを表している。

各図(a)より、平衡距離にある Na 2 原子間の Na-Na 結合エネルギーは 10 kcal/mol 以下であるのに対して、各図(c)より、近接する各金属 2 原子間に生じる結合エネルギーは、25~40 kcal/mol と、どの金属においてもより大きい(結合エネルギーを絶対値で表している)。図 3.2.2-16(c) の Ni-Ni および図 3.2.2-19(c) の Mo-Mo で顕著のように、4 Å 以上離れると結合エネルギーが正になるのは、原子が互いに負電荷を持つことによる静電反発エネルギーの寄与である。実際、負電荷が非常に小さい Zr については、図 3.2.2-17(c) から明らかなように、原子間距離 4~6 Å でも Zr-Zr 結合エネルギーは大きな正值を取らない。

各図(b)より、近接するナトリウムと各金属原子との間に生じる結合エネルギーは、Ti、Ni、Mo で 20 kcal/mol 以上、Zr、Mn で 6~7 kcal/mol 程度であり、金属によってかなり異なることが明らかになった。Zr と Mn に関しては Na-Na 結合と同程度の結合エネルギーしかないが、Ti、Ni、Mo では金属原子間に近い強い結合エネルギーが生じている。また、どの金属ナノ粒子でも原子間距離が 5~6 Å 程度離れるとナトリウム-金属結合エネルギーがゼロとなり、相互作用がなくなることもわかる。以上より、特に Ti、Ni、Mo のように Na との結合エネルギーが強い元素によるナノ粒子は、一度ナトリウム液体に十分に濡れると、表面に Na 1 原子層が強く結合するため、ナノ粒子間に直接金属-金属結合が生じることは困難になり、分散したナノ粒子どうしは凝集し難くなる事が示唆される。

3.2.2.3 ナノ粒子分散安定性の理論的評価

すでに述べた通り、近接する Na-Ti 結合エネルギーは Na-Na 結合エネルギーよりかなり大きく、むしろ Ti-Ti 結合エネルギーに近いほどであるということが分かった。エネルギー計算の結果、ナトリウムからチタンへの電荷移行により負に帯電した、チタンナノ粒子どうしのクーロン反発の影響はほとんどないため、ナノ粒子表面にナトリウム原子が強く結合することによる安定化の方が、ナノ粒子の分散安定性には寄与していることが示唆される。そこで、チタンナノ粒子が Ti-Ti の平衡距離程度に近接して Na 液体中に置かれた初期配置モデルを構築し、実際に有限温度での分子動力学計算を行うことによって、分散安定性を解析した。

図 3.2.2-20 に、約 1nm 径の二つのチタンナノ粒子を最近接距離で 2.9 Å 離して配置して、温度 500°C で 500ps [=10⁻¹²s] 計算した場合の結果を示す。このモデルでは、セルサイズが 43.85 Å × 43.16 Å × 43.51 Å となり、チタンの分散濃度は約 1.3vol%、数密度は約 0.04M となる。粒子間のどちらかの面のチタン原子に強く結合した Na 原子の存在により、すぐに 4.9 Å 程度に離れた後は、構造が安定していることが分かる。ひとたび分散してしまえば分散状態は保たれ、Na-Ti 結合を切ってしまうような強いせん断力あるいは極高温を加えたりしない限り、凝集することはないと考えられる。粒子間距離

を 37 Å 離して配置した場合の計算結果も図 3.2.2-21 に示すが、同様に構造は安定しており、ナノ粒子間の相互作用によって大きく動くような運動はみられなかった。

3.2.2.4 凝集エネルギーと反応抑制効果の関係

(1) ナノ粒子分散による凝集エネルギーの変化

UA-QCMD により計算された全結合エネルギーより、ナトリウム液体およびナノ流体の単位体積当たり凝集エネルギーを求めることができる。チタンナノ粒子を埋め込む前のナトリウム液体のみの場合で、セルサイズ 30.75 Å、温度 200°C (密度 0.90g/cm³) における全結合エネルギーが 13222.1kcal/mol と算出されるので、凝集エネルギー密度は 755.1cal/cm³となる。この中に、1nm 径のチタンナノ粒子が入ったナノ流体の場合には(図 3.2.2-4 に対応)、同じ条件で全結合エネルギーが 15661.1kcal/mol となるため、凝集エネルギー密度は 894.4cal/cm³である。したがって、1nm 径のチタンナノ粒子が分散濃度 1.8vol%かつ数密度 0.06M で高分散している 200°C のナノ流体の場合で、同じ温度のナトリウム液体より凝集エネルギー密度が 139cal/cm³増加することになる。前節で示した、1.3vol%かつ 0.04M で 100°C の場合には(ナトリウム液体の密度は 0.93g/cm³になる)、凝集エネルギー密度の増加は 164cal/cm³であった。温度が低いために密度が大きく、従って各原子間距離も平衡距離に近づいてより安定化するため、凝集エネルギー密度がより増加している。温度依存性のみならず、ナノ粒子の粒径および分散度についても同様の解析を進めることにより、実機での燃焼反応やナトリウム-水反応へのナノ流体の適用性評価モデルに対して、原子間結合力に基づく理論的知見を導入することが可能となる。

実機での適用性評価モデルでは、ナトリウム-水反応のメカニズムとして、エントレンされたナトリウム液滴からナトリウムが蒸発した Na(g) + H₂O(g) という状態を経た後に H₂O と反応し、NaOH + (1/2)H₂に変化する、ということを想定している。蒸発前のナトリウムの凝集エネルギーは、ナトリウムの蒸発の活性化エネルギーすなわちナトリウム蒸発速度に直結している(後述の図 3.2.2-52 も参照)。ナノ流体では、ナトリウムとナノ粒子の結合エネルギーが Na-Na の結合エネルギーよりも強いため(図 3.2.2-15~19)、凝集エネルギーがナトリウムよりも大きくなり、ナトリウム蒸発速度も減少する。また、ナノ流体における単位体積あたりの Na-Ti 境界面積が大きいほど(同じ vol%であれば、ナノ粒子径が小さいほど)、凝集エネルギーが大きくなり蒸発速度が減少する。これを定量評価するために、ナノ粒子分散度の異なる様々なチタンナノ流体モデルを作成し(図 3.2.2-22~24)、UA-QCMD を用いてナトリウムの凝集エネルギーを算した。チタンナノ粒子の粒径およびナトリウムに対するチタンの原子数比(Ti/Na 比)から、凝集エネルギーの整理を行った。その結果、図 3.2.2-25 に示すように、チタンナノ粒子径に依存して、Ti/Na 比と凝集エネルギーの間に線形の相関性が得られた。また、その比例係数も、図 3.2.2-26 に示すように、チタンナノ粒子径に対して相関性を示した。

(2) 凝集エネルギーの変化に基づく物性変化

① 表面張力

反応抑制に関わるナノ流体の物性変化として、蒸発速度(あるいは蒸気圧)の減少が挙げられるが、蒸発現象と表面張力とが強い相関性を持つことはよく知られている。そこで、量子化学計算による原子間相互作用の観点から、ナトリウム液体中にナノ粒子が分散したことによる表面張力の変化を、実測値に対して比較検討した。全ての液体は、凝集力あるいは付着力といった性質を持ち、それはいずれも分子間の結合力によってもたらされる。特に表面張力は、液体表面の流体粒子の凝集力によって生じるものであり、量子化学計算で得られる結合エネルギーと相関していると考えられる。

ナトリウム液体の密度および表面張力温度依存性について、ナトリウム技術読本[3.2.2-38]で推薦されている参照式が存在し、代表的な温度(200°C、300°C、400°C、500°C)では表3.2.2-6に示すような値となる。ナノ流体については、平均粒径10nmのチタンナノ粒子を2vol.%分散させた系において、表3.2.2-7のように実測されている。温度上昇によって熱膨張により密度が下がり、表面張力も下がる。そこで、図3.2.2-4に示した基本モデルをベースに、各温度の密度が実測値に一致するように一辺の長さを決め、緩和計算を行ってモデルを構築した(図3.2.2-27)。それぞれについて、UA-QCMDにより原子間相互作用計算の結果として全結合エネルギーが求まり、凝集エネルギー密度も算出される(表3.2.2-8)。求められた凝集エネルギー密度は、表面張力の実測値に対して強く相関していることが確認された(図3.2.2-28)。

液体→固体→液体の相変化前後の表面張力変化についても、表3.2.2-9のように200°Cと400°Cについて実測されている。これも同様に、図3.2.2-29の手順に従って、UA-QCMDにより液体→固体→液体の相変化を計算して、最終的な相変化後のナノ流体モデルを得た。それぞれのモデルから凝集エネルギー密度を算出し(表3.2.2-10)、これに対して実測表面張力をプロットしたのが図3.2.2-30である。相変化前後で同じ直線上に乗り、表面張力がナノ流体の物性として変化しないことを、量子化学計算で確認することができた。

② 蒸発速度

チタンナノ流体の蒸発速度は、500°C、550°C、600°Cで実測されている(表3.2.2-11)。ここでは、さらに600°Cのモデル構築を行って凝集エネルギー密度を求めた上で、550°Cについては全5点の温度の計算結果から内挿値を用いることとする。実際、図3.2.2-31に示すように、非常によい線形の相関性が得られており、内挿値は十分な精度を持つと考えられる。また、550°Cと600°Cについては表面張力の実測値がないため、図3.2.2-32に示した線形相関関係により外挿を行った。実際の内外挿値および600°Cにおける凝集エネルギー密度の計算値を、表3.2.2-7および3.2.2-8に記載済みの500°Cの結果と併せて、表3.2.2-12に示す。最終的に、計算により得られる凝集エネルギー密度に対して、実測した蒸発速度の相関が図3.2.2-33のように得られる。線形とも対数線形とも取れる、きれいな逆相関が得られた。

③ 粘度

粘度に対するナノ粒子分散の影響については、アインシュタインの粘度式 $\mu^* = \mu_0(1+0.4\phi)$ が有効であると考えられる。ここで、 μ_0 はナトリウムの粘度、 ϕ はナノ粒子の体積分率である。より一般的で厳密な導出が、Batchelor の書籍でなされている [3.2.2-39]。式導出の際の 4 つの仮定を、ナノ流体は全て満足している。実際にも、 $\phi < 0.1$ の広い範囲での式の成立が、実験によって確認されている [3.2.2-40]。

実測値(表 3.2.2-13)に対してアインシュタインの粘度式を適用して(表 3.2.2-14)、重ねてプロットしたものが図 3.2.2-34 である。ここで、ナノ流体には 2vol.% のチタン粒子を分散させているが、温度に応じて変化するナトリウム密度と温度依存性の無視できる固体チタン物性(密度 4.50g/cm³)とから体積比に換算して、0.8(誤差±0.05)vol.% という値を用いた。特に 300℃以下では、予測値が測定誤差の範囲内に収まっており、ナノ流体化による粘度変化は非常に小さいといえる。

(3) 反応抑制効果と原子間相互作用の相関性

ナトリウム-水反応におけるナノ流体の効果としては、伝熱管破損孔からの水蒸気ジェットにナトリウム液滴がエンタレンされる際に、液滴からのナトリウム蒸発量が減少することによる反応抑制効果が期待され、実際に反応熱量の低減が測定されている。表 3.2.2-15 に、30℃、110℃、500℃における、ナトリウムに対するナノ流体の反応熱量低減率(単位: %)および反応熱係数(単位なし)の実測値を示す。ナトリウムとナノ流体の融点が 100℃弱であるため、固体の反応である 30℃は解析の対象としない。

この実験値に対して、UA-QCMD 計算結果との相関性を評価した。まず、110℃の密度におけるナノ流体を新たにモデル化して凝集エネルギー密度を求め、500℃の結果と併せて反応熱係数実測値と比較すると(表 3.2.2-16)、図 3.2.2-35 のような相関が得られた。凝集エネルギー密度が小さいほど反応抑制効果が小さくなり、効果の消失点が約 800cal/cm³となると予想された。この凝集エネルギー密度となる温度は、表 3.2.2-8 に示した各温度のモデルにおける凝集エネルギー密度の計算値から、図 3.2.2-36 のような線形な相関関係を求めて推算したところ、約 1100℃となった。表 3.2.2-7 に示したナノ流体密度の実測値を併せると、800cal/cm³での密度は約 0.69g/cm³となる(図 3.2.2-37)。比較する実験結果を増やしていくことによって、精度の向上が見込まれる。

3.2.2.5 燃焼抑制の理論的モデル

(1) 燃焼の自己終息の予測評価

3.2.2.1(3)に詳細を記した KMC 法により、ナトリウム液体のプール燃焼についてシミュレーションを行った結果を、図 3.2.2-38 に示す。ナトリウムの酸化反応が止まらず、プールとなっているナトリウム液体が酸化し尽くされるまで燃焼反応が進む。一方、図 3.2.2-39 に示したナノ流体のプール燃焼についてのシミュレーション結果では、チタンを介在した安定化合物の生成によりナトリウム酸化反応が止まり、ナノ流体プールの容積が保たれている。

このような、ナノ流体でのチタンが介在した燃焼反応自己終息のメカニズムについて、UA-QCMD により理論的な解明を試みた。まず、ナトリウムの表面モデルに対して、酸素

(O_2)が次々に液体表面に衝突するシミュレーションを行った(図 3.2.2-40)。 O_2 が分子状のままナトリウム液体内部まで入り込む等(図 3.2.2-41)、 $O-O$ 結合を維持したまま $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$ という酸化反応が起きていることがわかった。酸化初期段階で、この Na_2O_2 は凝集している(図 3.2.2-40(b)、図 3.2.2-42(a))。これは、ナトリウムが+0.2程度の正電荷を持ち、 O も解離により-0.5~-0.4程度と強い負電荷を持つため、静電相互作用により凝集している。この凝集した Na_2O_2 粒子の間に O_2 が入り込み、ナトリウム液体の酸化反応が進む。一方、ナノ流体(図 3.2.2-43)に O_2 9分子を衝突させた結果を、図 3.2.2-44 に示す。チタンナノ粒子に結合している酸化物について(図 3.2.2-44(b)点線部)、他の Na を非表示にして、チタンナノ粒子との結合を図 3.2.2-45 に示した。UA-QCMD によるエネルギー解析結果から、 $Ti-O-Na-O-Na-\dots$ という構造は、結合 1 本あたりおよそ 40~80kcal/mol の非常に強い共有結合エネルギーを有していることがわかった。ナトリウムとは異なり、このようなチタンナノ粒子を介在した安定構造がナトリウム酸化物粒子間に挟まるため、ナノ流体は O_2 および Na の拡散路を塞いで燃焼反応が終息する、というメカニズムが示唆された。

以上を踏まえて、実機のナトリウム燃焼への適用性評価モデルに対して、ナノ流体によるプール燃焼の自己終息効果を導入する目的で構築した、一次元の酸化被膜成長モデルによる解析を行った。表 3.2.2-17 に示した計算条件で、表 3.2.2-18 の各種物性パラメータとし、図 3.2.2-6 の反応速度パラメータは表 3.2.2-19 のように与えた。1メッシュを $1\mu m$ とした 10メッシュの計算空間で、時間 0~2ms までの計算を行った結果を、図 3.2.2-46 に示す。(a)ナトリウムと(b)Ti ナノ流体における、蒸発ナトリウムおよび酸化生成物の時間履歴では、どちらの場合でも、まず Na_2O_2 が生成して、時間経過とともに生成した Na_2O_2 が還元され、 Na_2O が増加していく。また、(a)のナトリウムではナトリウム蒸発が止まらないが、(b)のナノ流体では、 Na_2TiO_3 の生成に伴ってナトリウムの蒸発が抑制される。各成分の空間分布を 0.5ms 毎にプロットしたグラフを、図 3.2.2-47 に示す。純 Na では、酸化被膜を通して固気表面にナトリウムが浸透するが、ナノ流体では $2\sim 3\mu m$ の厚みで浸透が止まり、実際 1ms 後には酸化被膜の成長が $2\sim 3\mu m$ の厚みで止まっていることがわかる。

(2) 落下单一液滴燃焼温度の予測評価

3.2.2.1(4)に述べた酸化燃焼反応シミュレータにより、 Na およびナノ流体の酸素(空気)雰囲気下における液滴落下燃焼反応の計算を行った結果を、図 3.2.2-48 に示す。落下液滴が床に到達した際の終末温度は、 Na で $804^\circ C$ 、ナノ流体で $592^\circ C$ となった。図 3.2.2-49 に実測との比較を示すように、実験と同様の結果が得られている。

そこで、より直接的に蒸発速度を取り入れて高度化した落下单一液滴燃焼シミュレーションを用いて、スプレー燃焼を評価する上で必要となる単一液滴の反応熱量の予測を試みた。再び実験と同じ計算条件に設定し(表 3.2.2-20)、計算した結果を図 3.2.2-50 に示す。図 3.2.2-51 に実測との比較を示しているが、実験と同様の結果を得ることができた。ナトリウムと比較して、ナノ流体に対してより小さな蒸発速度を適切に与えることができたために、実測を再現することができた。

3.2.2.6 反応抑制メカニズムの解明

反応速度論的な考察により、UA-QCMD による原子間相互作用の解析結果に基づいて、ナノ流体の反応抑制と反応熱量低減について解析を行った。スプレー燃焼において、水蒸気ジェットにナトリウムがエントレンされ、終状態へと至るナトリウム-水反応、 $\text{Na}(\ell) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + (1/2)\text{H}_2$ について、ナトリウムとナノ流体の終状態が同じとした場合の反応プロファイルを、図 3.2.2-52 に示す。ナノ流体はナトリウムより凝集エネルギーが増加して安定化するため(図 3.2.2-25)、始状態はナノ流体の方がより低いエネルギー状態にある。一方、ナトリウムが蒸発して水蒸気と共存する遷移状態 $\text{Na}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ は、ナトリウムとナノ流体で違いはない。この、始状態から遷移状態へのエネルギー変化が、反応の活性化エネルギー E_a である。反応速度が $k = A \exp(-E_a/RT)$ で与えられるため (A は頻度因子)、活性化エネルギーが増加すると、速度が低下して反応が抑制される。一方、始状態と終状態のエネルギー差が、反応熱量である。こちらも、始状態でナノ流体の方がナトリウムよりも安定であるため、反応熱量はより小さくなる。

ところが、実験条件(チタンナノ粒子径が平均 10nm、分散濃度が 1.5~3.0 vol.%)では、凝集エネルギーの増加は高々1% 程度であり(図 3.2.2-25)、表 3.2.2-7 に示した反応熱量低減率の実測値 13% などを説明できない。そこで、チタンナノ粒子表面に NaOH と H が化学吸着している終状態を仮定して、エネルギー解析を行った。ナノ流体がエントレンされた直後以降、チタンに H_2O が吸着する反応は、 $\text{Na}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH}(\text{ad}) + \text{H}(\text{ad})$ である。水 1 分子がチタンナノ粒子表面で解離吸着したモデル(図 3.2.2-53)の UA-QCMD 計算の結果、水素(H)は表面チタン 3 原子と 20~30kcal/mol で、NaOH は O がチタン 2 原子と 40~50kcal/mol で強く結合している一方、Na-O の結合は非常に弱いことがわかった(表 3.2.2-21)。チタンに吸着した H は負の電荷帯び、他の結合していない多くのチタンからクーロン反発を受けるため、この H 原子のトータルのエネルギーは -40kcal/mol 程度となる。

エントレン直後と反応後のエネルギー計算結果を、表 3.2.2-22 に示す。NaOH がチタンに吸着する分で約 20kcal/mol、 H_2 を作らずに H のままチタンに吸着する分で約 9kcal/mol、合計で約 29kcal/mol 不安定化している。この反応プロファイルを、図 3.2.2-54 として示す。この場合、反応熱量低減率は最低でも 70% 以上になるが、チタンナノ粒子表面に限った反応経路のためである。実際のナノ流体の反応熱量低減率は、終状態が $\text{NaOH} + (1/2)\text{H}_2$ となる大部分の Na の体積分率に対しての、ナノ粒子総表面積分の寄与として評価できるものと考えられる。

3.2.2.7 まとめ

本研究では、ナノ流体の反応抑制メカニズムを解明するために、ナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用について、量子論に基づく相互作用解析をベースとした、実験融合

マルチスケール・マルチフィジックス計算化学を適用して、原子間相互作用に基づく物性変化および反応抑制効果を評価した。

Ti、Ni、Zr、Mn、Mo の各ナノ粒子とナトリウム液体の原子間相互作用解析を行い、ナトリウム液体中での安定性と、沸点が低いという製造上の利点から、候補材料としてチタン以外にニッケルの可能性が示された。また、リアルなナノ流体モデルに基づいた計算された凝集エネルギーと、表面張力と蒸発速度のナノ粒子分散による物性変化とが、非常によく相関するということが明らかにした。ナノ流体における蒸発速度の低下により、ナトリウム-水反応が抑制される効果についても、凝集エネルギー密度との相関性が確認された。

プール燃焼の自己終息現象についても、ナノ流体の酸化過程における原子間相互作用の解析結果から、チタンナノ粒子とナトリウム酸化物が非常に強く共有結合することが明らかとなり、これがナトリウム液体の通路となる酸化物被膜の細孔を閉塞させている可能性が示された。このメカニズムを組み込み、メソレベルのモデリングを進めた結果、観察結果と一致したナトリウム酸化燃焼挙動およびナノ流体のプール燃焼自己終息現象を模擬する、酸化被膜成長シミュレータの構築に成功した。また、分子レベルのナノ流体凝集エネルギー計算の結果を反映させてマルチスケール化した、落下単一液滴シミュレータも構築した。実際に、ナノ流体の温度抑制効果をよく再現することが示された。

また、ナノ流体の反応熱量低減効果について、UA-QCMD の原子間相互作用解析結果に基づいて反応速度論的な考察を行った。チタンナノ流体では、水反応後にナノ粒子表面に Ti-H や Ti-NaOH 結合が残るとすると、水 1 分子あたり約 29 kcal/mol 不安定化するため、総反応熱量が低減する。この熱量低減メカニズムを支持する実験事実として、ナノ流体の水反応における水素発生の抑制や、反応生成物中のチタン水素化物の存在が確認されている。以上のように、量子論に基づき、Na 液体も含めた大規模ナノ流体モデルの原子間相互作用解析を可能とする、独自の UA-QCMD 手法を用いることで初めて、ナノ流体の反応抑制および熱量低減のメカニズムを解明することができた。

参考文献

- [3.2.2-1] M. Elanany, P. Selvam, T. Yokosuka, S. Takami, M. Kubo, A. Imamura, and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1518 (2003).
- [3.2.2-2] A. Endou, T. Onodera, S. Nara, A. Suzuki, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Tribol. Online*, 3, 280 (2008).
- [3.2.2-3] M. K. Alam, F. Ahmed, K. Nakamura, A. Suzuki, R. Sahnoun, H. Tsuboi, M. Koyama, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo, and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. C*, 113, 7723 (2009).
- [3.2.2-4] H. Malani, S. Hayashi, A. Suzuki, R. Sahnoun, H. Tsuboi, M. Koyama, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, C. A. Del Carpio, and A. Miyamoto, *Top. Catal.*, 52, 724 (2009).
- [3.2.2-5] F. Ahmed, M. K. Alam, A. Suzuki, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo, and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. C*, 113, 15676 (2009).
- [3.2.2-6] A. Suzuki, K. Nakamura, R. Sato, K. Okushi, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, M. C. Williams, and A. Miyamoto, *Surf. Sci.*, 603, 3049 (2009).
- [3.2.2-7] K. K. Sahu, M. Ismael, S. Md. A. Rauf, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, R. C. Deka, C. A. Del Carpio, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Med. Chem. Res.*, 19, 1 (2010).
- [3.2.2-8] A. Suzuki, R. Sato, K. Nakamura, K. Okushi, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, M. C. Williams, and A. Miyamoto, *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, 2, 337 (2010).
- [3.2.2-9] S. Md. A. Rauf, M. Ismael, K. K. Sahu, A. Suzuki, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Comp. Bio. Machine*, 40, 498 (2010).
- [3.2.2-10] F. Ahmed, M. K. Alam, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 7643 (2010).
- [3.2.2-11] M. K. Alam, F. Ahmed, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 1383 (2010).
- [3.2.2-12] M. K. Alam, F. Ahmed, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Catal. Today*, 164, 9 (2011).
- [3.2.2-13] F. Ahmed, M. K. Alam, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Catal. Today*, 164, 16 (2011).

- [3.2.2-14] F. Ahmed, R. Nagumo, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 10503 (2011).
- [3.2.2-15] F. Ahmed, R. Nagumo, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. C*, 115, 24123 (2011).
- [3.2.2-16] F. Ahmed, R. Miura, N. Hatakeyama, H. Takaba, A. Miyamoto, and D. R. Salahub, *J. Phys. Chem. C*, 117, 5051 (2013).
- [3.2.2-17] S. Md. A. Rauf, A. Endou, H. Takaba, and A. Miyamoto, *Protein J.*, 32, 68 (2013).
- [3.2.2-18] K. K. Sahu, N. Hatakeyama, and A. Miyamoto, *Saudi J. Biol. Sci.*, 22, 719 (2015).
- [3.2.2-19] T. Ito, T. Ohashi, H. Hosokawa, T. Kawasaki, M. Aizawa, Y. Ishizawa, K. Inaba, N. Hatakeyama, and A. Miyamoto, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 53, 831 (2016).
- [3.2.2-20] S. Loehle, C. Matta, C. Minfray, T. Le Mogne, R. Iovine, Y. Obara, A. Miyamoto, and J. M. Martin, *Tribol. Int.*, 94, 207 (2016).
- [3.2.2-21] T. Ito, H. Hosokawa, T. Kawasaki, Y. Ishizawa, K. Inaba, N. Hatakeyama, and A. Miyamoto, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 54, 312 (2017).
- [3.2.2-22] P. Vanysekin, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91st ed. (CRC Press, Boca Raton, 2010).
- [3.2.2-23] K. Ogiya, C. Lv, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, C. A. Del Carpio, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 3010 (2008).
- [3.2.2-24] K. Ogiya, C. Lv, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, R. C. Deka, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 04C166 (2009).
- [3.2.2-25] H. Tsuboi, A. Chutia, C. Lv, Z. Zhu, H. Onuma, R. Miura, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, R. C. Deka, M. Kubo, and A. Miyamoto, *J. Mol. Struct.-THEOCHEM*, 903, 11 (2009).
- [3.2.2-26] A. Suzuki, K. Nakamura, R. Sato, K. Okushi, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Top. Catal.*, 52, 1852 (2009).
- [3.2.2-27] I. Yamashita, K. Serizawa, H. Onuma, A. Suzuki, R. Miura, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, M. C. Williams, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 04DK13 (2010).
- [3.2.2-28] M. Onodera, K. Ogiya, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 04DP10 (2010).
- [3.2.2-29] A. Suzuki, T. Hattori, R. Miura, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. C. Williams, and A. Miyamoto, *Int. J. Electrochem. Sci*, 5, 1948 (2010).

- [3.2.2-30] A. Suzuki, U. Sen, T. Hattori, R. Miura, R. Nagumo, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. C. Williams, and A. Miyamoto, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 2221 (2011).
- [3.2.2-31] I. Yamashita, H. Onuma, R. Nagumo, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 04DK02 (2011).
- [3.2.2-32] S. Hirose, I. Yamashita, R. Nagumo, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 04DP05 (2011).
- [3.2.2-33] M. Onodera, R. Nagumo, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 04DP06 (2011).
- [3.2.2-34] A. Suzuki, Y. Ohno, M. C. Williams, R. Miura, K. Inaba, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. Hori, and A. Miyamoto, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 18272 (2012).
- [3.2.2-35] A. Suzuki, M. C. Williams, K. Inaba, R. Sato, K. Okushi, R. Miura, N. Hatakeyama, and A. Miyamoto, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 12, 61 (2013).
- [3.2.2-36] A. Suzuki, M. Williams, Y. Oono, R. Miura, N. Hatakeyama, M. Hori, and A. Miyamoto, *ECS Trans.*, 61, 7 (2014).
- [3.2.2-37] T. Itami, J. Saito, and K. Ara, *Metals*, 5, 1212 (2015).
- [3.2.2-38] 核燃料サイクル開発機構, ナトリウム技術読本, JNC TN9410 2005-011 (2005).
- [3.2.2-39] G. K. Batchelor, *An Introduction to Fluid Dynamics*, Cambridge University Press (1967), §4.11.
- [3.2.2-40] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications (1993), pp.109-111.

古典分子動力学法 (MD)

- 有限温度・有限圧力における原子・イオンの動力学挙動
- 経験ポテンシャルパラメータに基づいた動力学計算

量子化学手法 (QC)

- Ab initioな電子状態計算
- 化学反応を包括的に理解する
- 絶対0度の計算

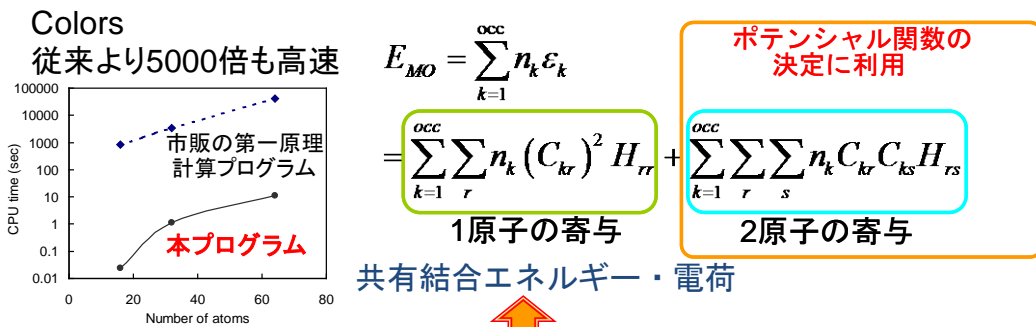
第一原理的分子動力学法 (ab-initio MD; Car-Parinello法)

(Gaussian, DMol³, CASTEP, VASP, etc.)

既存のソフトウェアでは、現実的なPC環境下で、産業上重要である複雑な系に対して計算することは困難

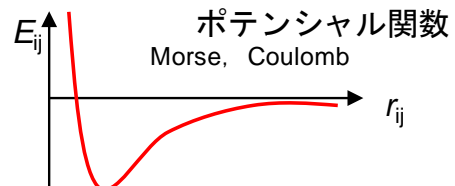
図 3. 2. 2-1 量子分子動力学法の特徴

電子状態 Tight-binding量子化学計算(パラメータ:DFTにより非経験的に決定)



原子運動

量子論に基づき原子間ポテンシャルを決定
2000ステップ毎に、分子動力学(MD)法シミュレーションに適用



従来より1000万倍高速な量子化学シミュレーションを実現

図 3. 2. 2-2 超高速化量子分子動力学法の特徴

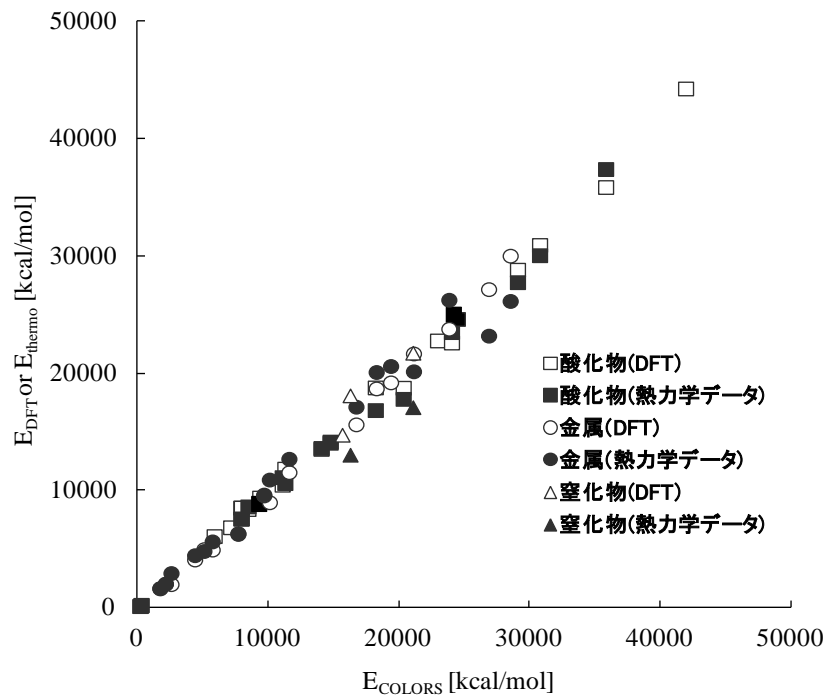


図 3. 2. 2-3 超高速化量子分子動力学法の計算精度

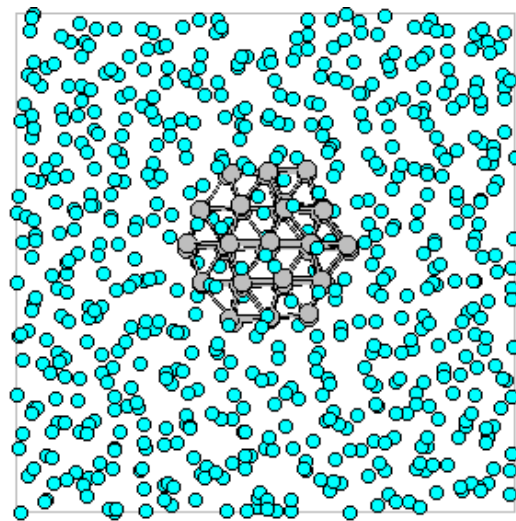


図 3. 2. 2-4 典型的なナノ流体モデルの例；ナトリウム液体中にチタンナノ粒子を配置した、チタンナノ流体モデル(●:Na 623, ●:Ti 57)

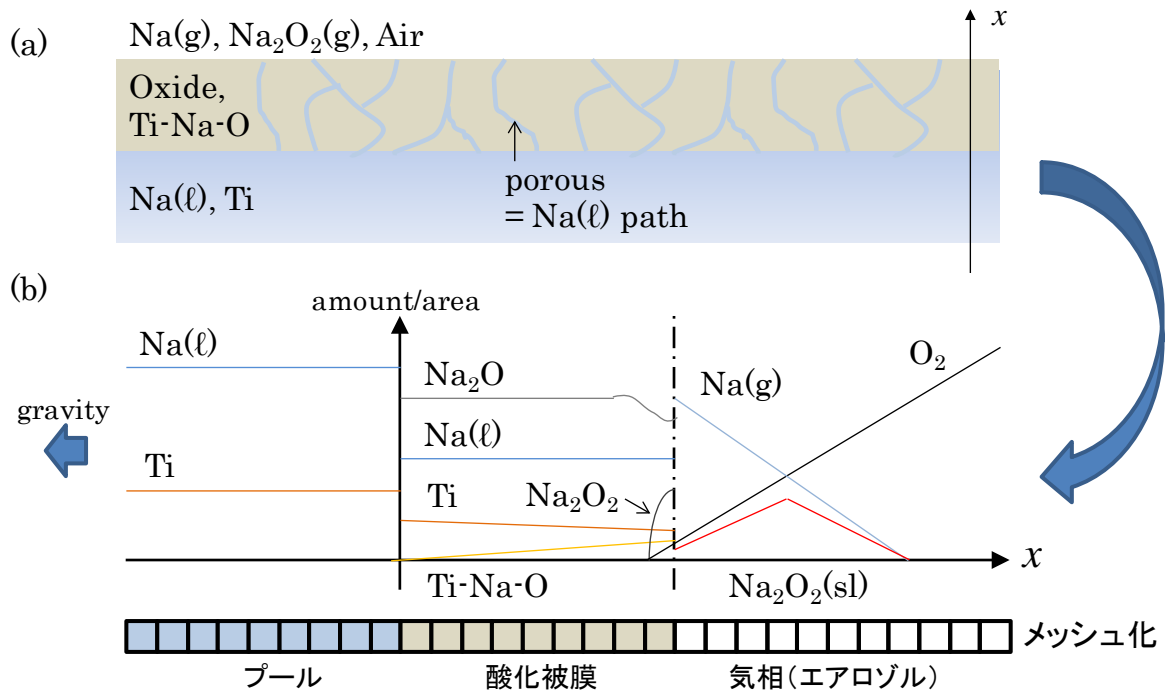


図 3. 2. 2-5 プール燃焼の一次元酸化被膜成長シミュレーションの概要；(a) プール燃焼時の液体プール気液表面に、酸化被膜多孔体が形成されている状態の概略図、(b) 酸化被膜面に垂直な方向(x 軸)に対して一次元メッシュ化し、プール側から気相側に変化する各成分の分布イメージ図

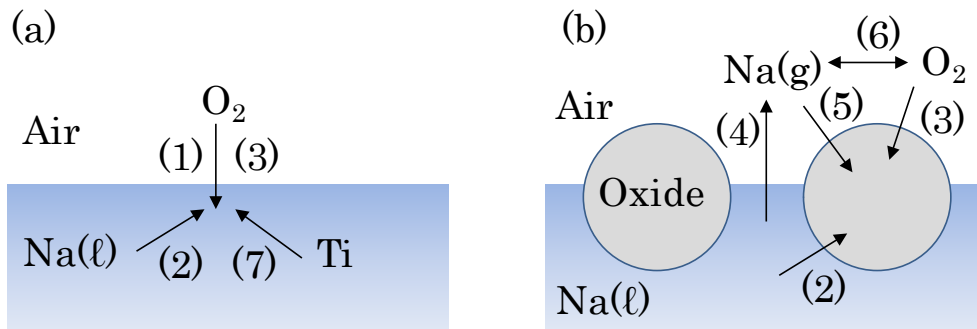


図 3. 2. 2-6 (a) 初期核形成過程における反応、およびそれに加えて (b) 酸化被膜の成長過程における反応のモデル図。(ℓ)は液相、(g)は気相、(sl)はエアロゾルを表している。図中の番号は化学反応式に対応している；(1) 初期酸化： $2\text{Na}(\ell) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ 、(2) 還元： $(1/2)\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}(\ell) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$ 、(3) 再酸化： $\text{Na}_2\text{O} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ 、(4) 蒸発： $\text{Na}(\ell) \rightarrow \text{Na}(\text{g})$ 、(5) (気相からの)還元： $(1/2)\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$ 、(6) 気相反応： $2\text{Na}(\text{g}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2(\text{sl})$ 、(7) チタン化合物の生成： $2\text{Na}(\ell) + \text{Ti} + (3/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{TiO}_3$ 。ここでは、仮にチタン酸ナトリウム NaTiO_3 が発生するとしている。

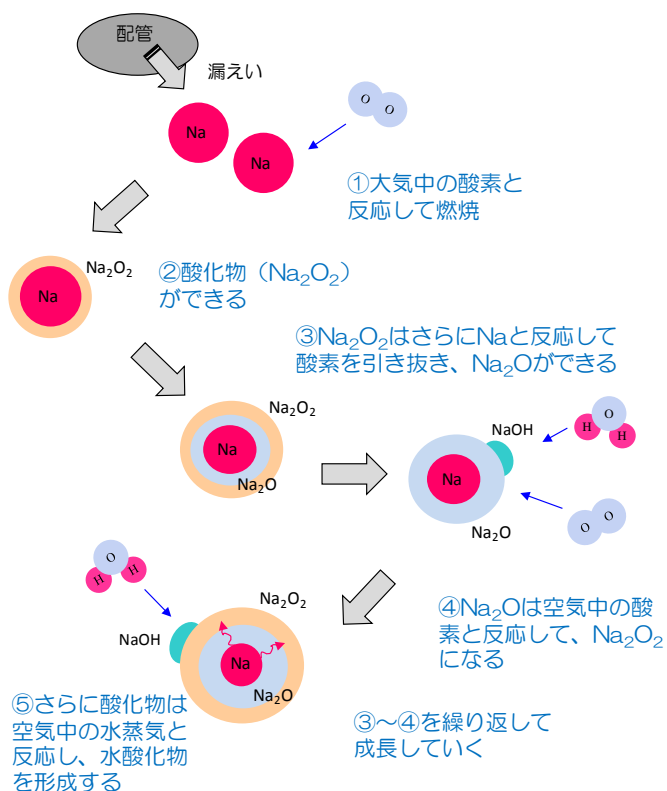


図 3. 2. 2-7 連続体レベル燃焼反応プロトタイプ・シミュレータの燃焼反応モデル概要。①②Naの酸化反応、③酸化物(Na_2O_2)のNaによる還元反応、④酸化物(Na_2O)の再酸化反応、⑤5表面の酸化物(Na_2O および Na_2O_2)と水蒸気との反応という、5つの酸化燃焼化学反応式を考え、アレニウスの式 $k_j = A_j \exp(-E_{a,j}/RT)$ に従った反応速度定数を設定し、各成分濃度の連立時間発展方程式系を立てて、有限差分法で解いている。

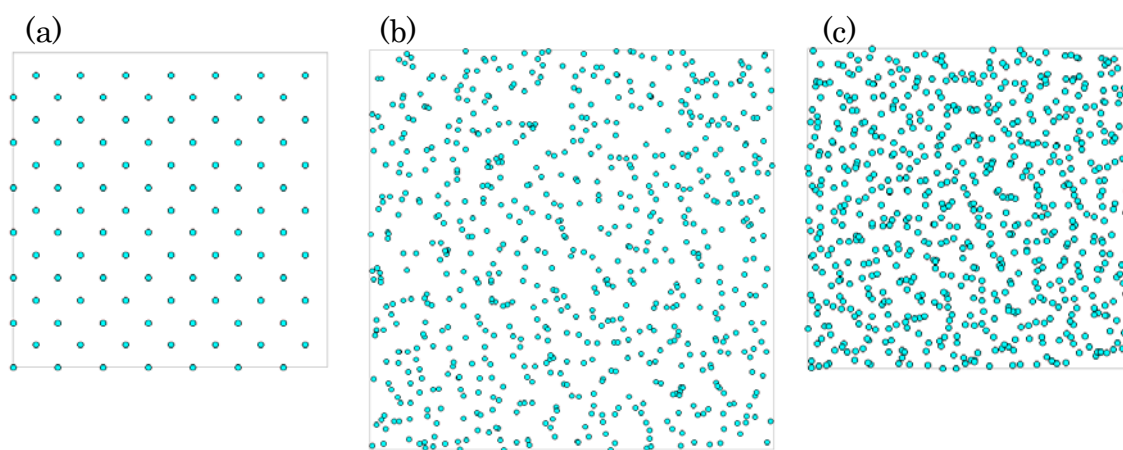


図 3. 2. 2-8 ナトリウム液体モデルの作成；(a) 200°Cのナトリウム固体モデル(原子数 686)、(b) 600°Cまで昇温して常圧の量子分子動力学計算を行った構造、(c) 200°Cまで降温した最終構造(一辺 30.75 Å、比重 0.90)

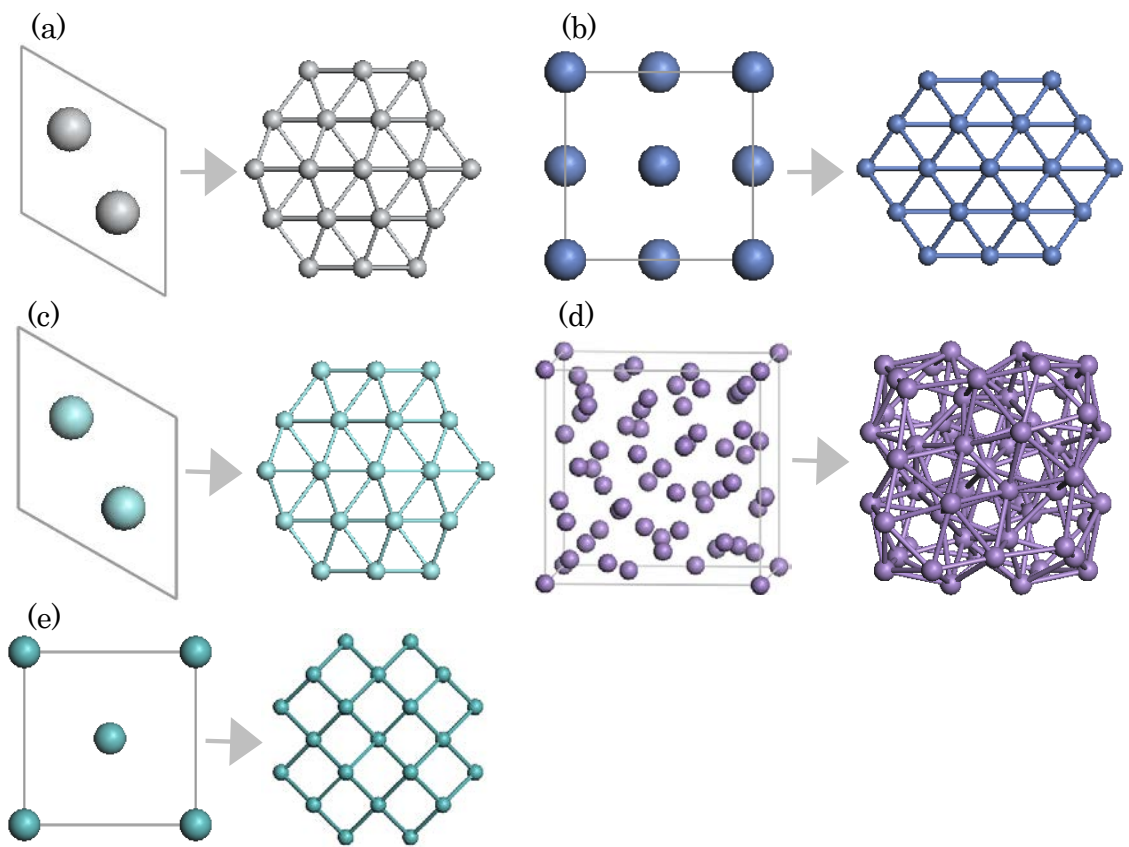


図 3.2.2-9 ナノ粒子モデルの作成; (a)チタンの六方晶単位格子および約 1.1nm 径の 57 原子モデル、(b)ニッケルの面心立方晶単位格子および約 1.0nm 径の 55 原子モデル、(c)ジルコニウムの六方晶単位格子および約 1.3nm 径の 57 原子モデル、(d) α -マンガンの単位格子および約 1.0 nm 径の 57 原子モデル、(e)モリブデンの体心立方晶単位格子および約 1.0nm 径の 59 原子モデル

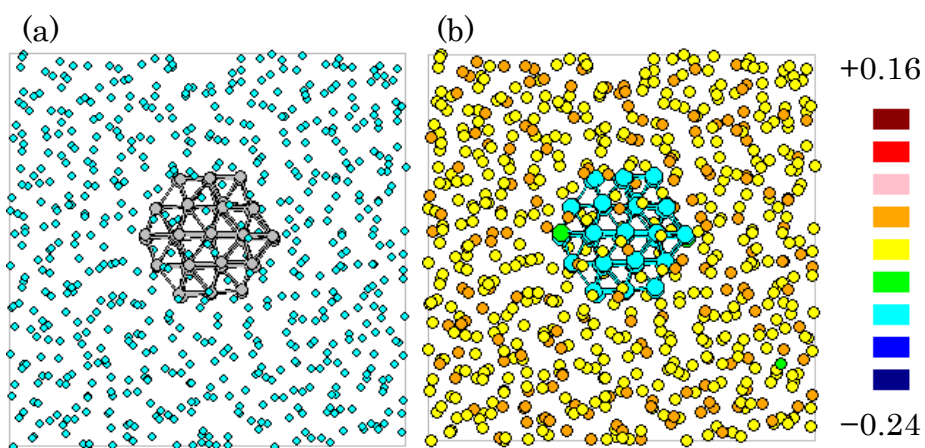


図 3.2.2-10 (a)ナトリウム液体中にチタンクラスターを配置した計算モデル(●:Na 623, ●:Ti 57)および(b)電荷分布

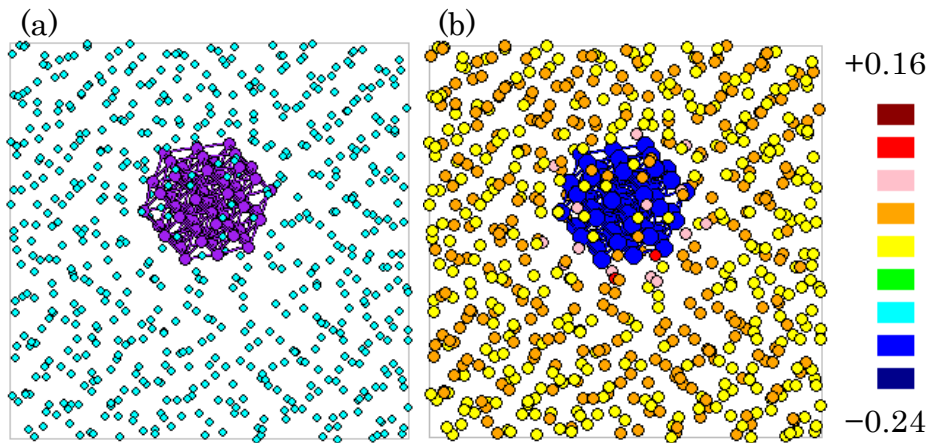


図 3. 2. 2-11 (a)ナトリウム液体中にニッケルクラスターを配置した計算モデル(●:Na 623, ●:Ni 55)および(b)電荷分布

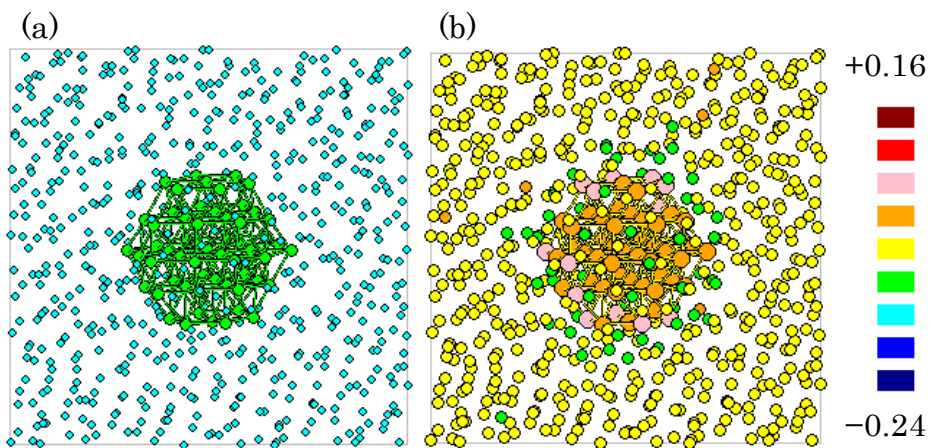


図 3. 2. 2-12 (a)ナトリウム液体中にジルコニウムクラスターを配置した計算モデル(●:Na 623, ●:Zr 57)および(b)電荷分布

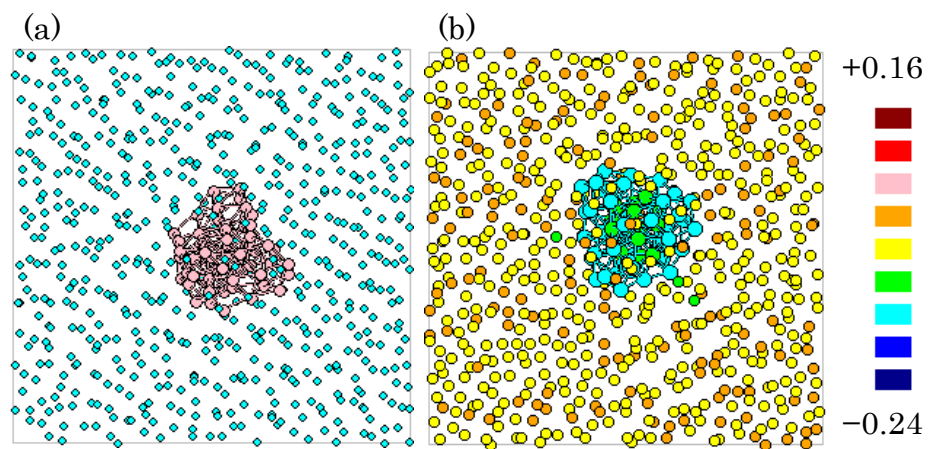


図 3. 2. 2-13 (a)ナトリウム液体中にマンガンクラスターを配置した計算モデル(●:Na 623, ●:Mn 57)および(b)電荷分布

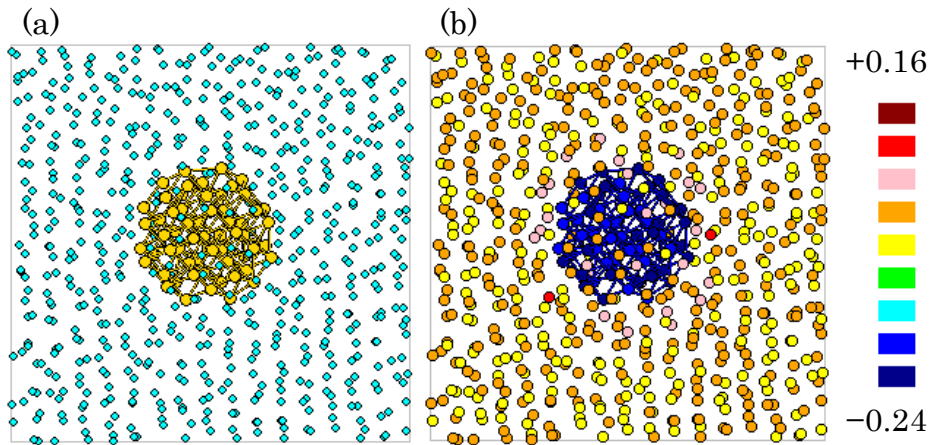


図 3.2.2-14 (a)ナトリウム液体中にモリブデンクラスターを配置した計算モデル(●:Na 623, ●:Mo 59)および(b)電荷分布

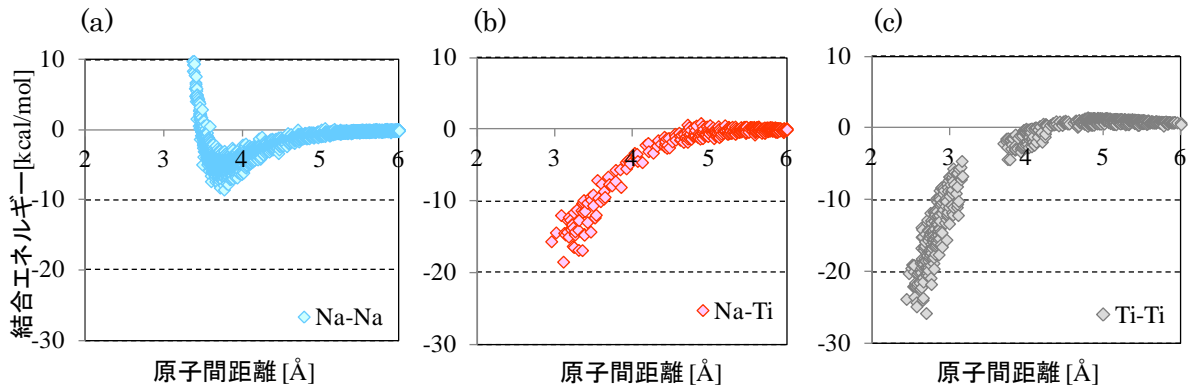


図 3.2.2-15 チタンナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；(a) Na-Na、(b) Na-Ti、(c) Ti-Ti の結合エネルギー

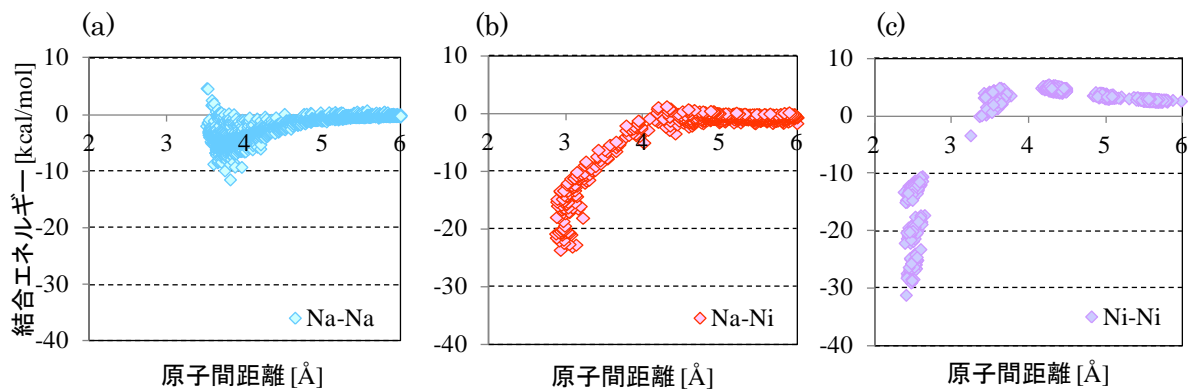


図 3.2.2-16 ニッケルナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；(a) Na-Na、(b) Na-Ni、(c) Ni-Ni の結合エネルギー

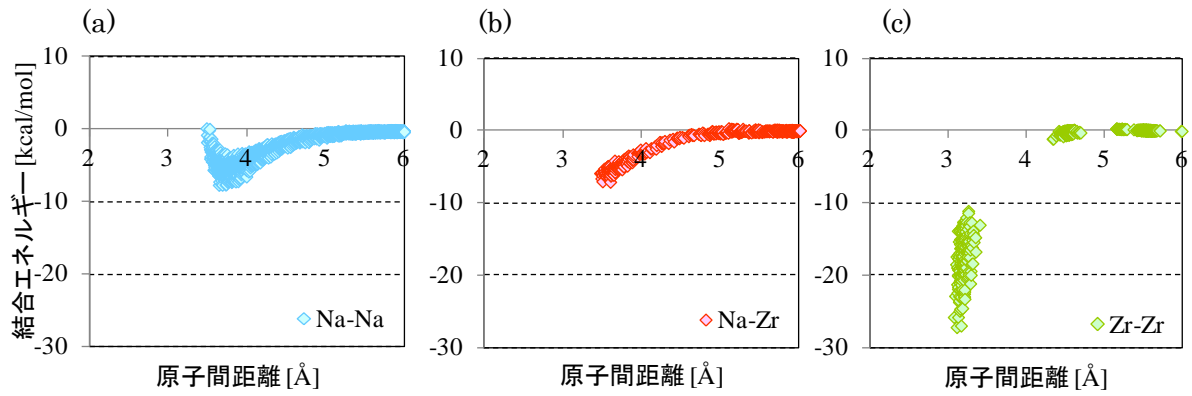


図 3. 2. 2-17 ジルコニウムナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；
 (a) Na-Na、(b) Na-Zr、(c) Zr-Zr の結合エネルギー

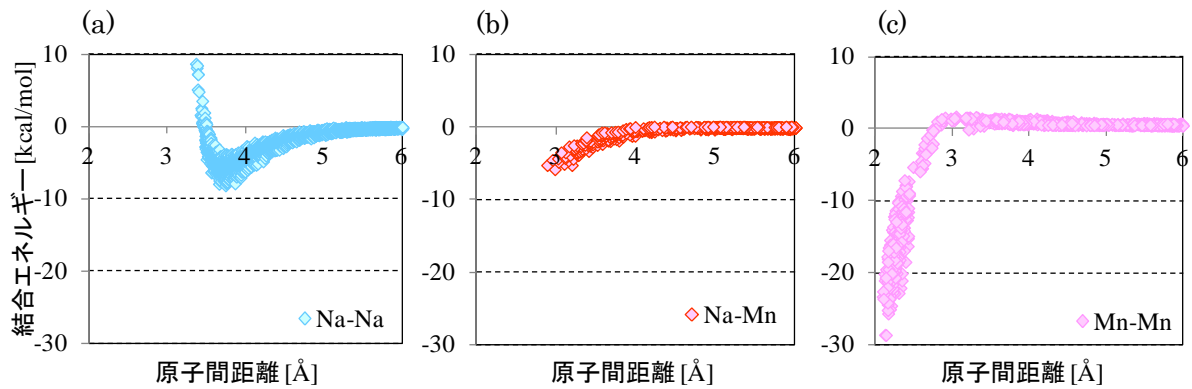


図 3. 2. 2-18 マンガンナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；
 (a) Na-Na、(b) Na-Mn、(c) Mn-Mn の結合エネルギー

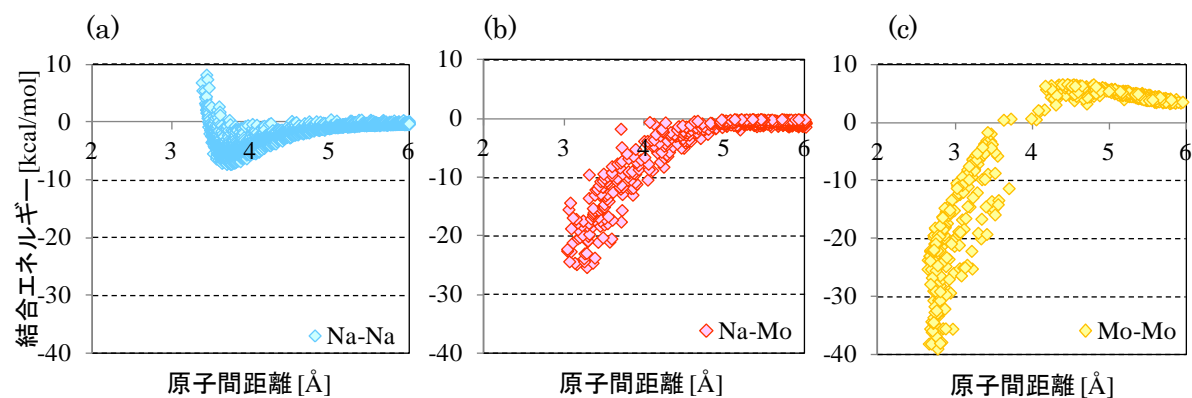


図 3. 2. 2-19 モリブデンナノ流体における、各原子間結合エネルギーの原子間距離依存性；
 (a) Na-Na、(b) Na-Mo、(c) Mo-Mo の結合エネルギー

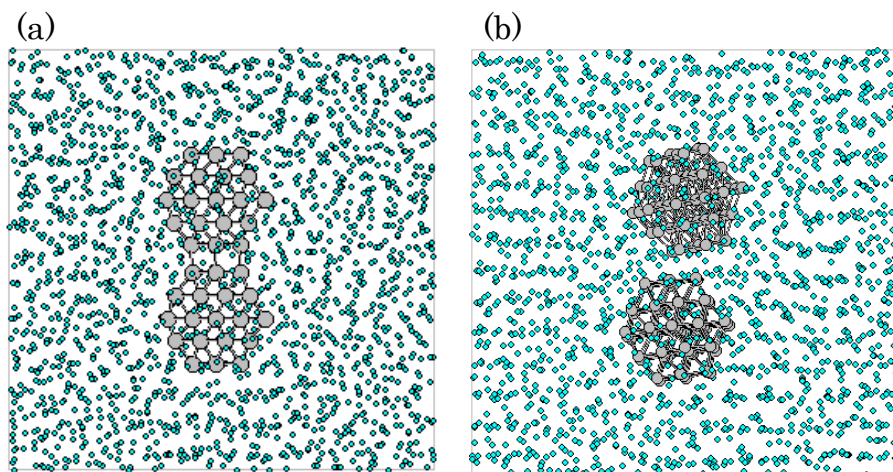


図 3.2.2-20 1nm 径の二つのチタンナノ粒子を Ti-Ti 平衡距離と同程度の 2.9Å 離して配置した場合の、(a)初期配置および(b)最終構造(温度 500°C、時間 500ps 経過後)

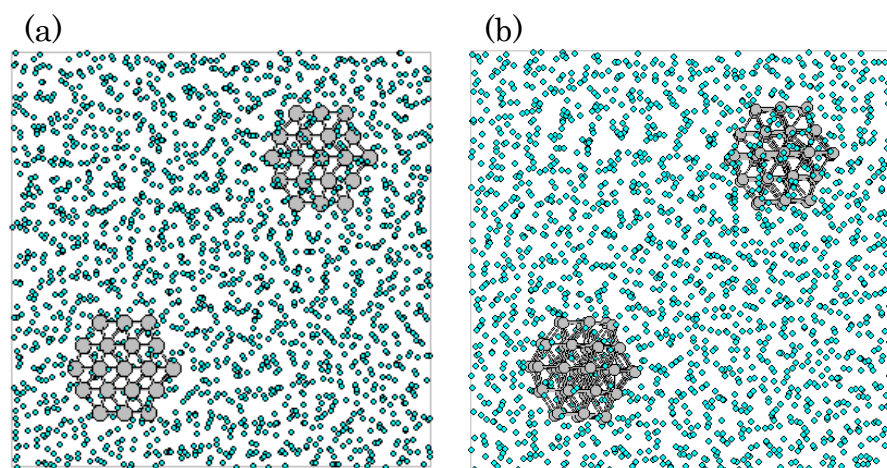


図 3.2.2-21 1nm 径の二つのチタンナノ粒子を中心間距離で 37Å 離して配置した場合の、(a)初期配置および(b)最終構造(500°C、時間 500ps 経過後)

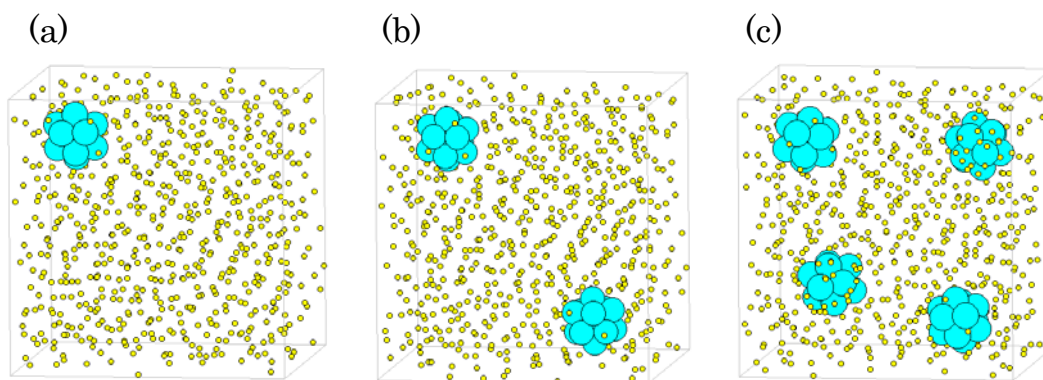


図 3.2.2-22 0.53nm 径のチタンナノ流体モデル; (a) Ti:Na = 13:669, (b) Ti:Na = 26:652, (c) Ti:Na = 54:618

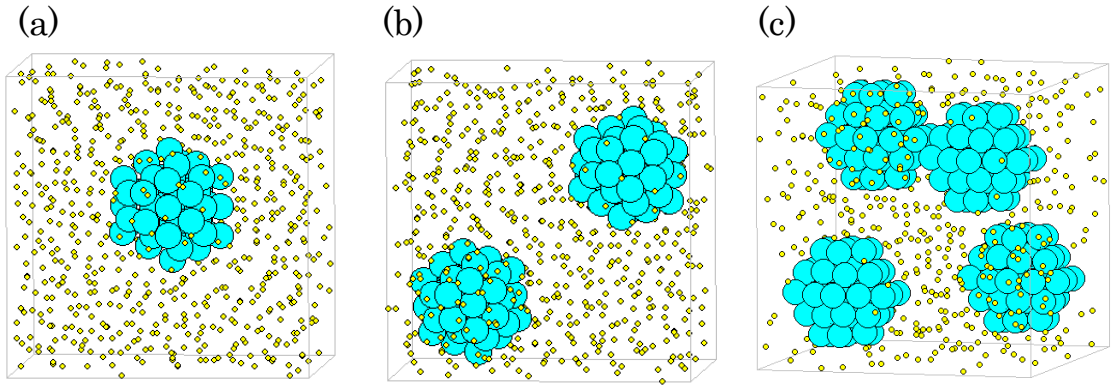


図 3. 2. 2-23 0.89nm 径のチタンナノ流体モデル; (a) Ti:Na = 57:623, (b) Ti:Na = 114:574, (c) Ti:Na = 228:474

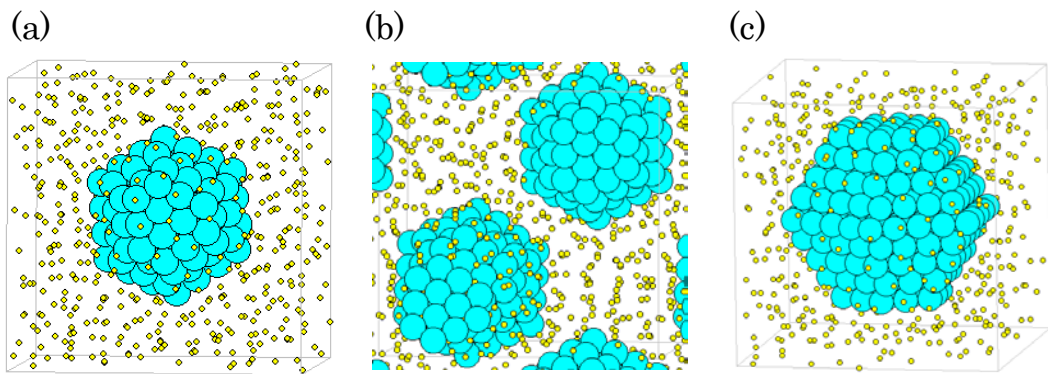


図 3. 2. 2-24 (a) (b) 1.38nm 径および (c) 1.61nm 径のチタンナノ流体モデル; (a) Ti:Na = 153:509, (b) Ti:Na = 306:442, (c) Ti:Na = 323:466

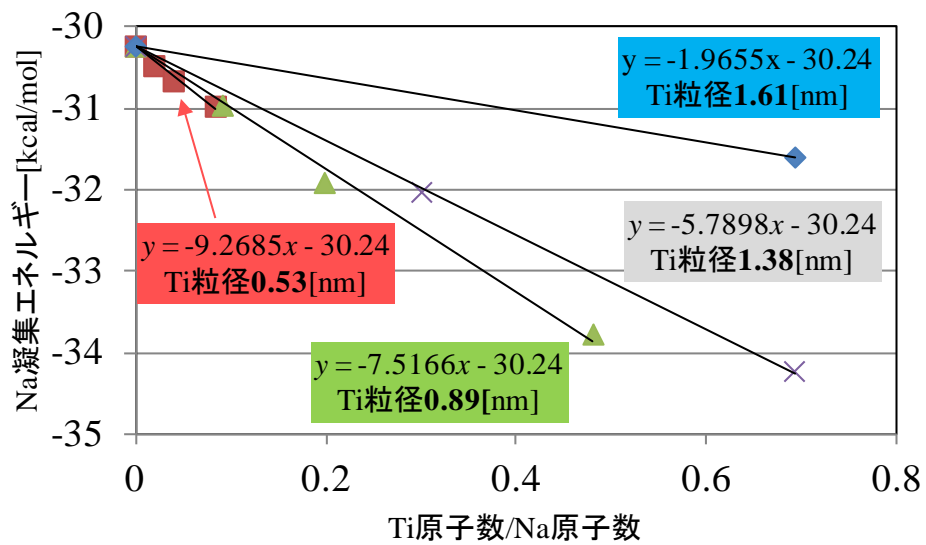


図 3. 2. 2-25 UA-QCMD により得られた、チタンナノ流体の Ti/Na 比とナトリウム凝集エネルギーの相関関係式

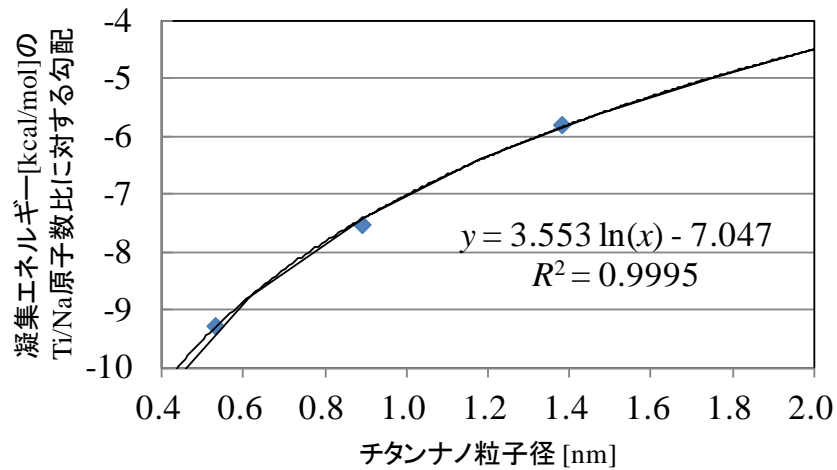


図 3.2.2-26 UA-QCMD により得られた、チタンナノ流体のナノ粒子径と、と Ti/Na 比に対する凝集エネルギーの比例係数との相関関係

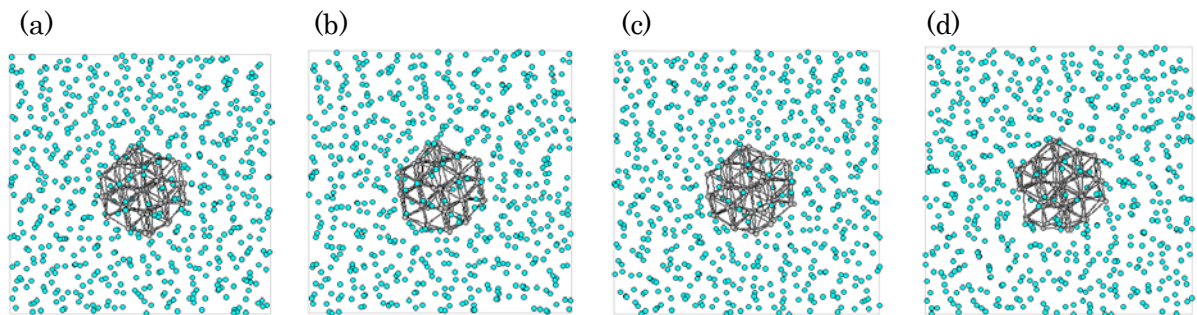


図 3.2.2-27 各温度におけるチタンナノ流体モデル。質量密度が表 3.2.2.4-2 の実測値に一致するようにモデル一辺の長さを次のように決定; (a) 200°C、30.77 Å、(b) 300°C、31.13 Å、(c) 400°C、31.49 Å、(d) 500°C、31.82 Å

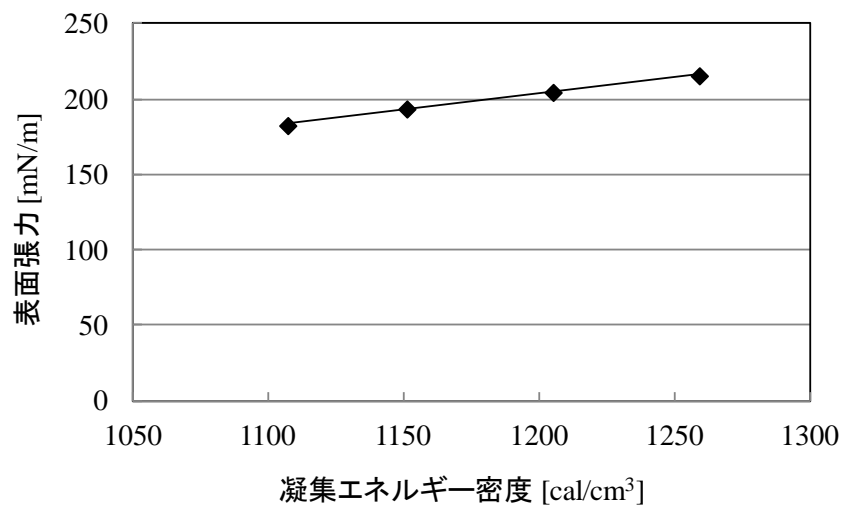


図 3.2.2-28 ナノ流体の表面張力実測値と凝集エネルギー密度計算値の相関図

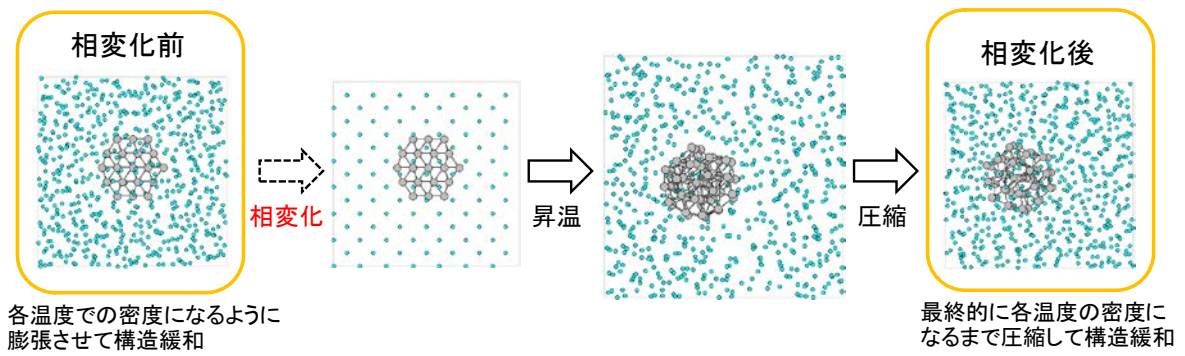


図 3. 2. 2-29 固液相変化前後のモデリングの概要

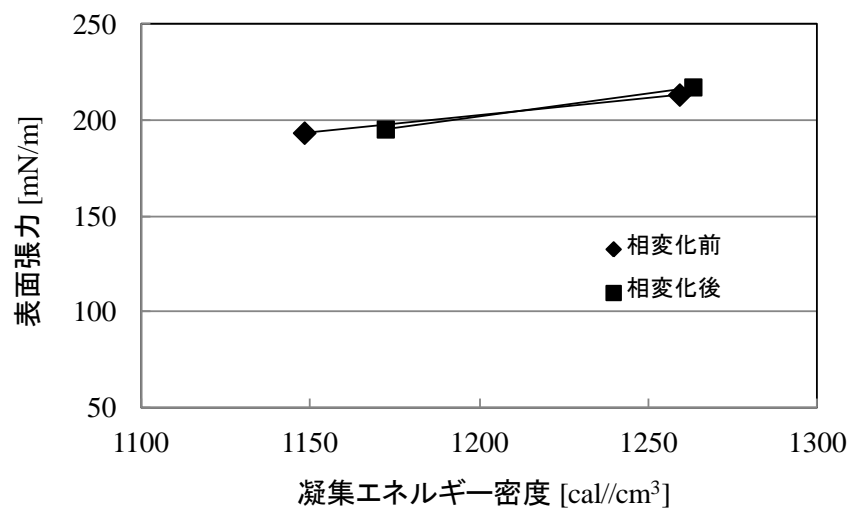


図 3. 2. 2-30 相変化前後における、ナノ流体の表面張力実測値と凝集エネルギー密度計算値の相関図

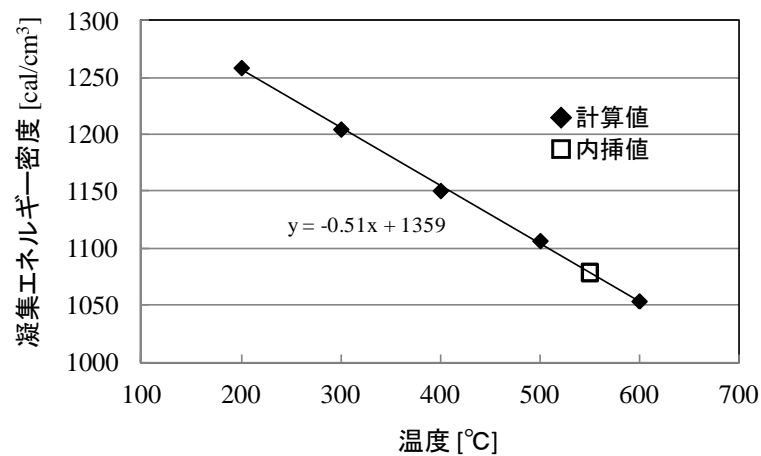


図 3. 2. 2-31 凝集エネルギー密度を全 5 点の計算値から内挿した値 (550°C)

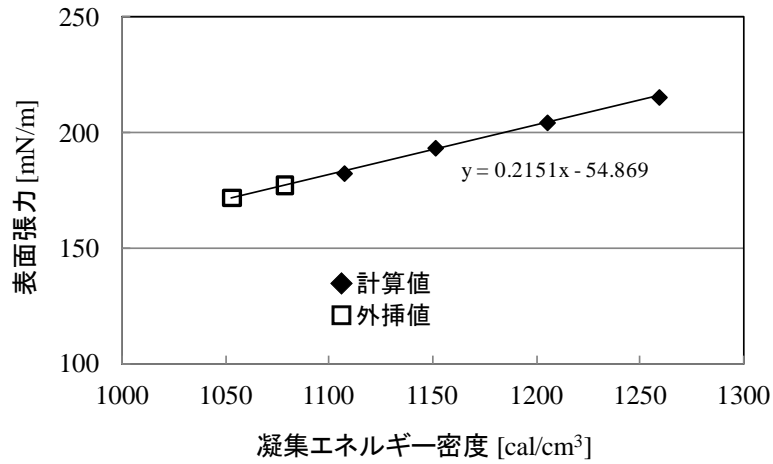


図 3. 2. 2-32 凝集エネルギー密度計算値に対する表面張力実測値および予測値の相関図

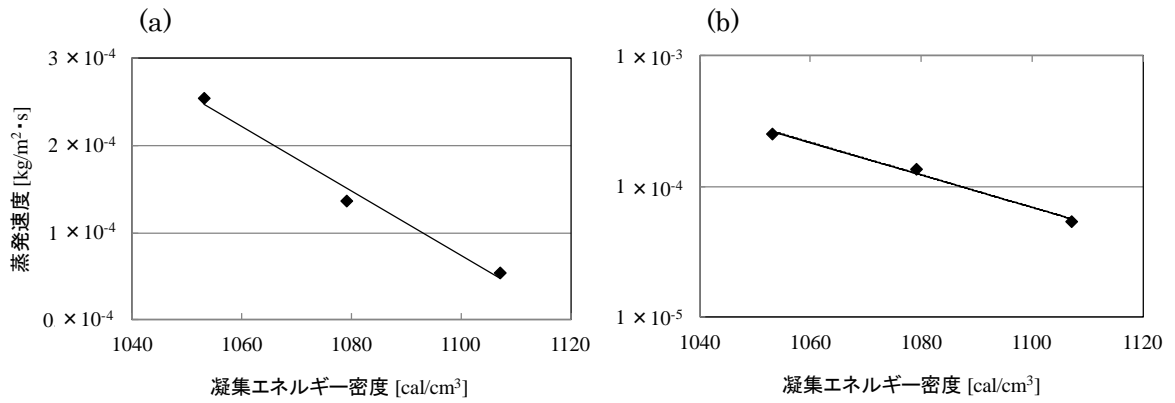


図 3. 2. 2-33 凝集エネルギー密度計算値および予測値に対する蒸発速度実測値の相関図； (a) 線形プロット、(b) 対数プロット

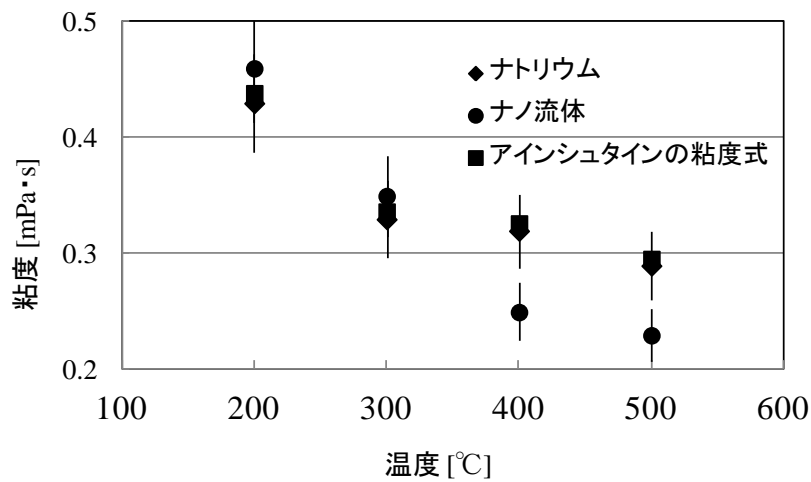


図 3. 2. 2-34 ナトリウムとナノ流体の温度依存粘度計測値およびアインシュタインの粘度式 ($\phi=0.008$) による予測値の比較

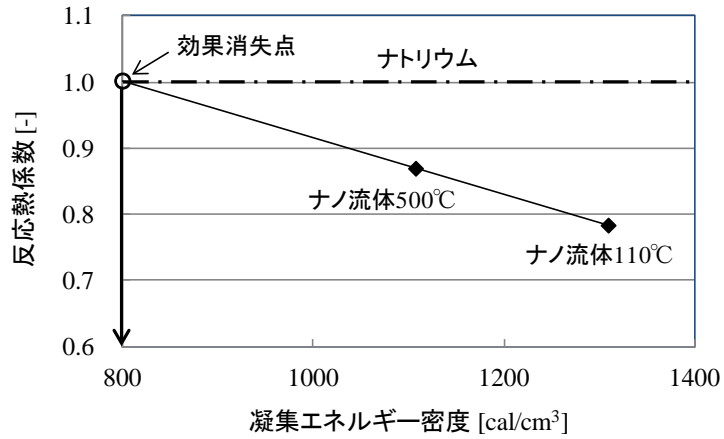


図 3. 2. 2-35 凝集エネルギー密度計算値と反応熱係数実測値の相関性

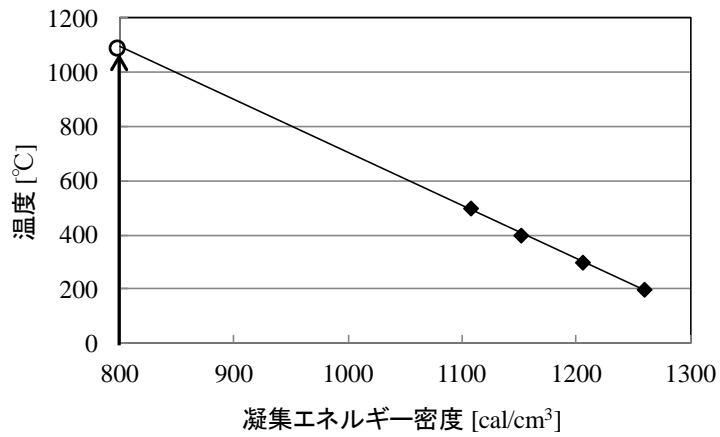


図 3. 2. 2-36 凝集エネルギー密度計算値と温度の相関性

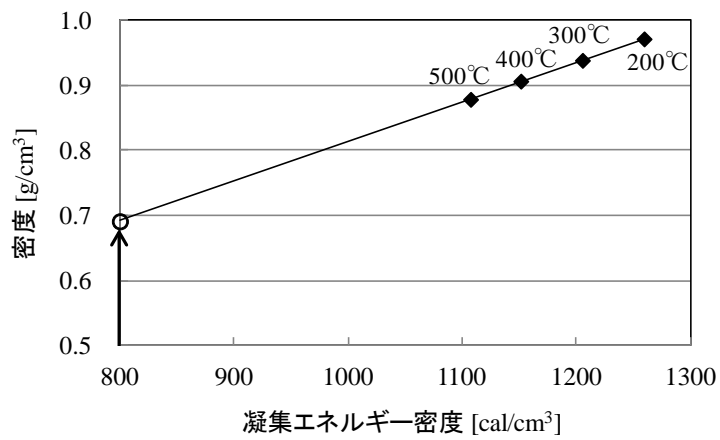


図 3. 2. 2-37 凝集エネルギー密度計算値と密度の相関性

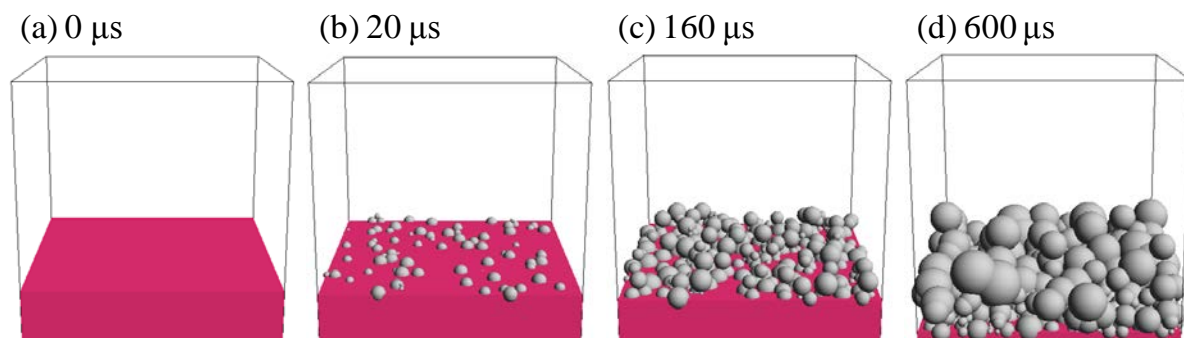


図 3. 2. 2-38 ナトリウムの酸化燃焼反応シミュレーション結果

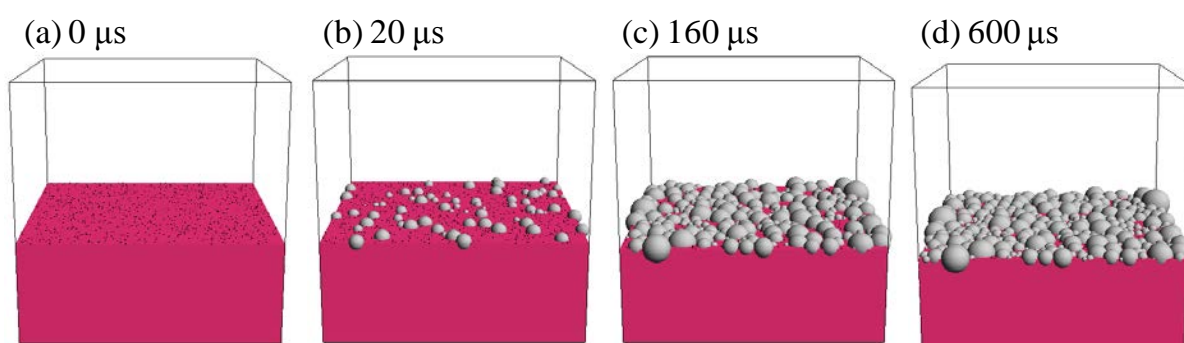


図 3. 2. 2-39 ナノ流体の酸化燃焼反応シミュレーション結果

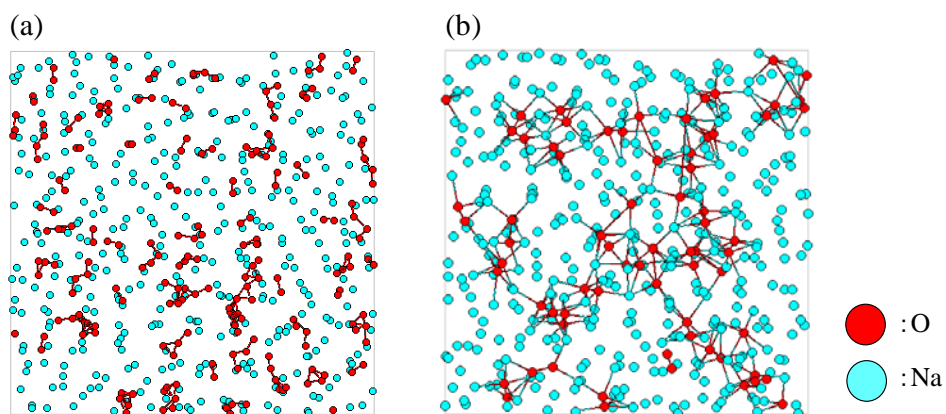


図 3. 2. 2-40 ナトリウム液体表面に、ランダムな位置から初期速度と向きを様々に変えながら O_2 を衝突させる、UA-QCMD 法の計算モデルを上から見た図; (a) 反応前の O_2 の発生位置、(b) 温度 200°C において、32 分子全ての O_2 を衝突させて反応した後の結合の様子

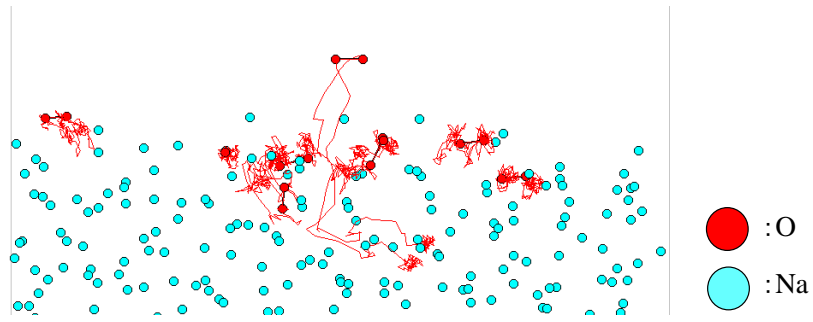


図 3.2.2-41 酸素分子の運動の軌跡を横から見た図

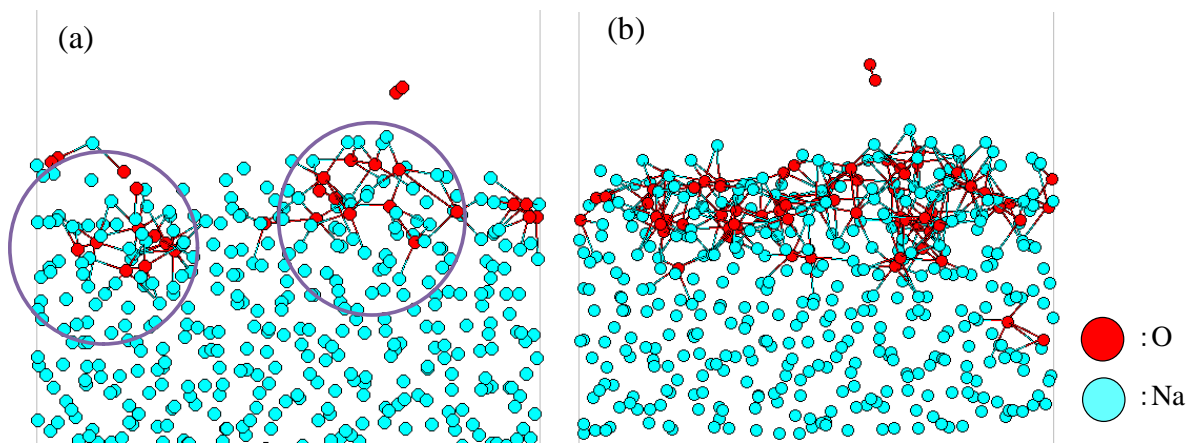


図 3.2.2-42 超高速化量子分子動力学法による酸化反応；(a) 反応途中の状態、(b) 最終状態

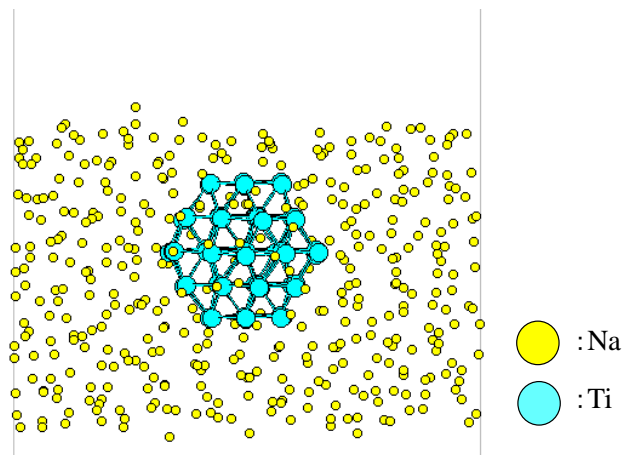


図 3.2.2-43 チタンナノ流体の表面モデル

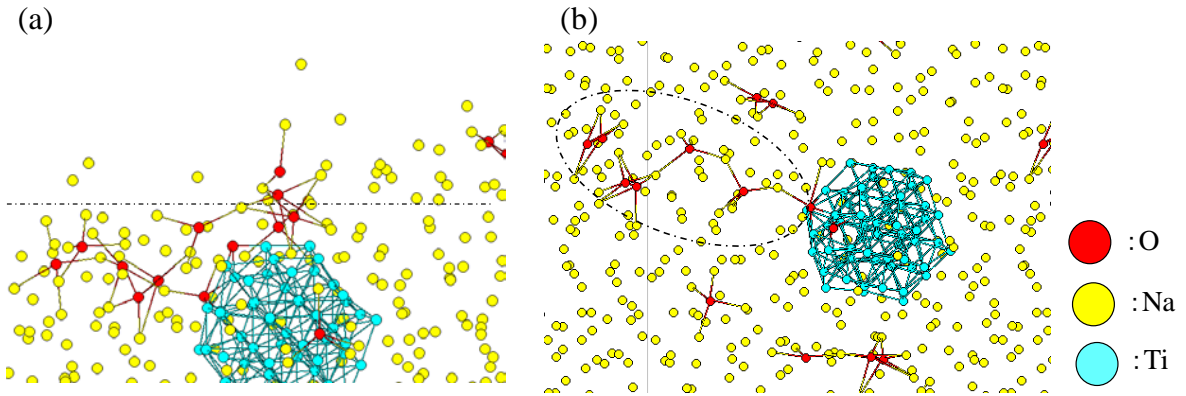


図 3.2.2-44 チタンナノ流体の酸化反応による生成物；(a) 横から見た図、(b) 上から見た図

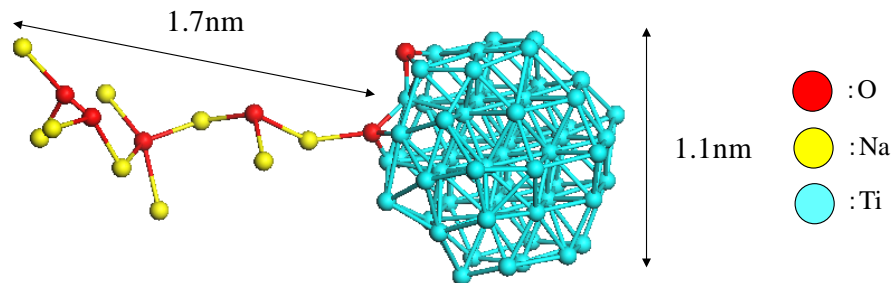


図 3.2.2-45 チタンナノ粒子に化学結合したナトリウム酸化物(周囲のナトリウムを非表示)

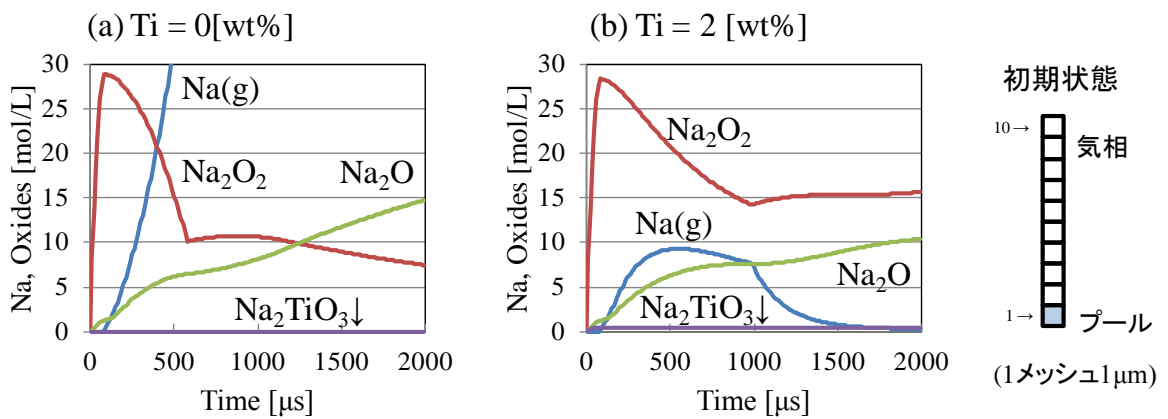


図 3.2.2-46 (a) Ti=0wt%(純ナトリウム)および (b) Ti=2wt%(ナノ流体)における、プール燃焼シミュレーション結果。初期気液界面のメッシュにおける、蒸発したナトリウム気体と各酸化物の時間変化を比較している。

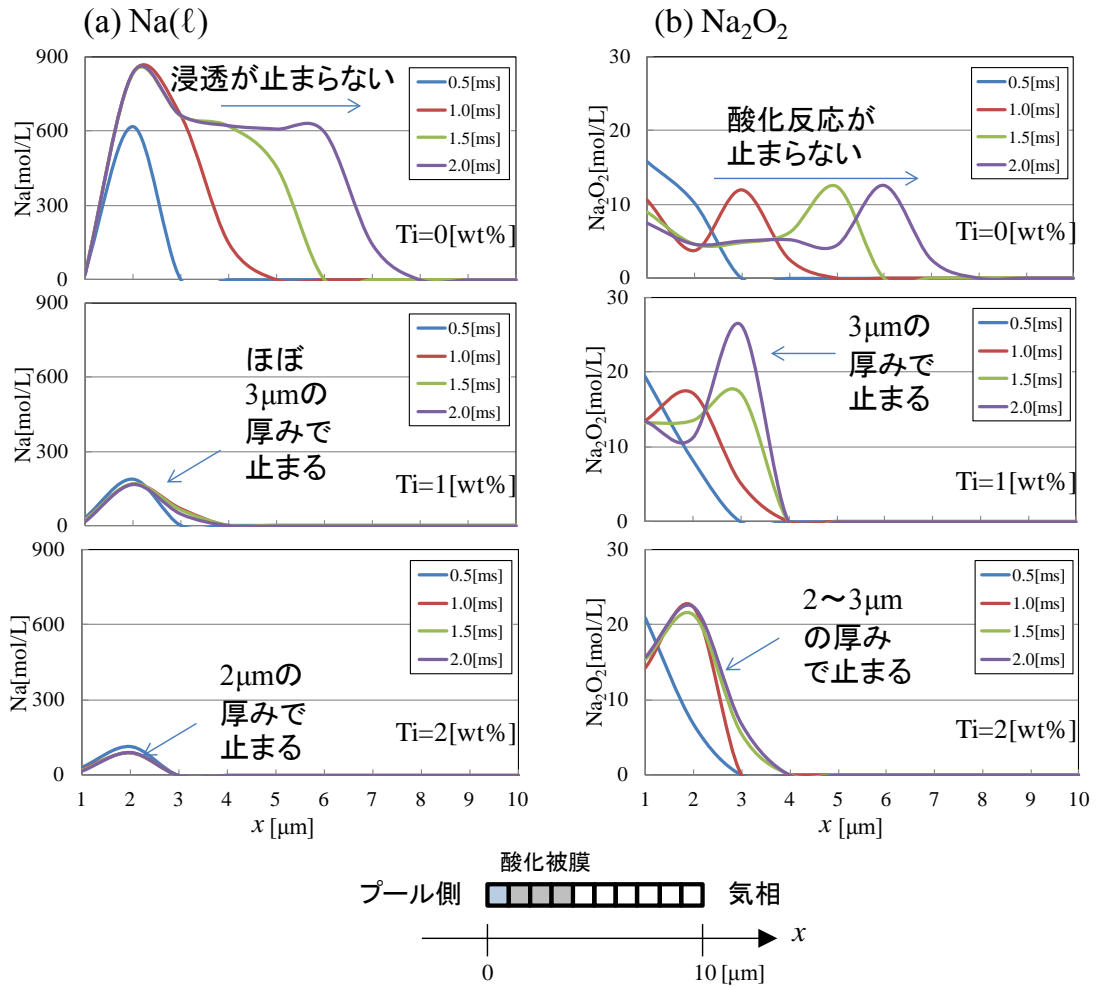


図 3. 2. 2-47 プール燃焼シミュレーションによるナトリウム浸透および酸化被膜成長

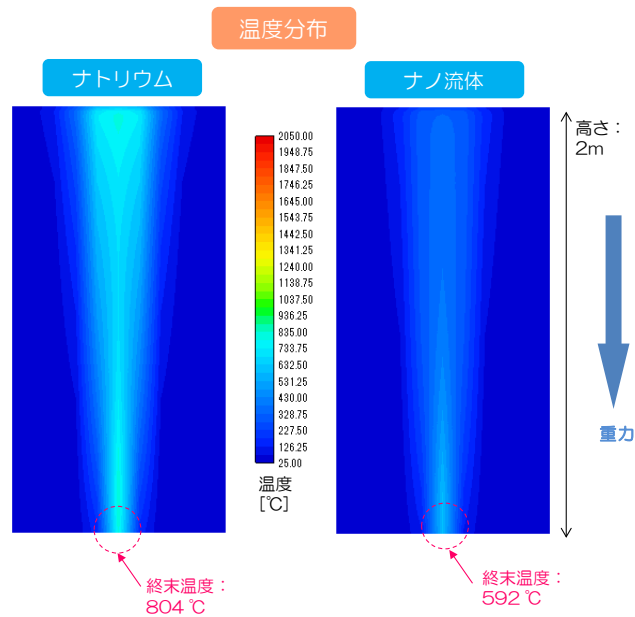


図 3. 2. 2-48 ナトリウムとナノ流体の液滴落下の酸化燃焼反応シミュレータによる計算結果

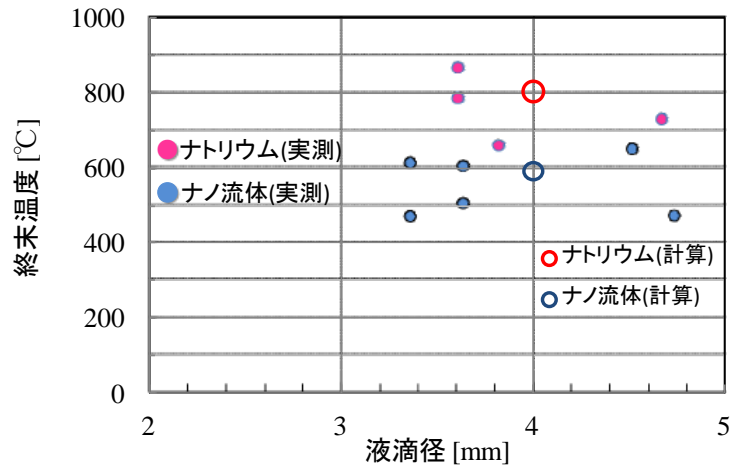


図 3. 2. 2-49 液滴落下燃焼反応実験の測定値と酸化燃焼反応シミュレータの計算値の比較

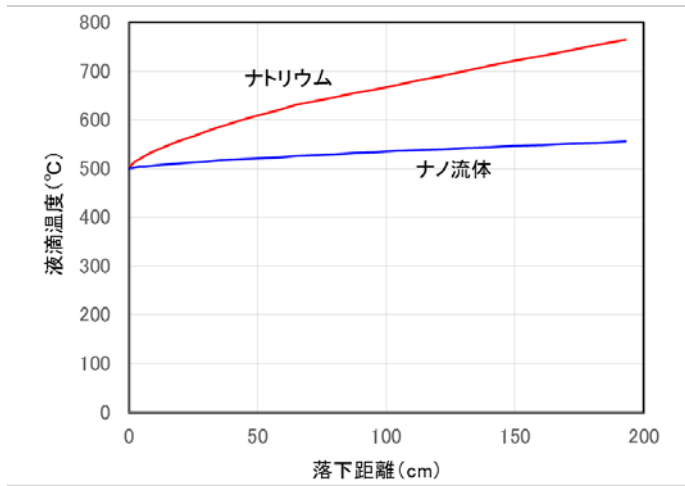


図 3. 2. 2-50 落下単一液滴燃焼シミュレーション結果の液滴温度

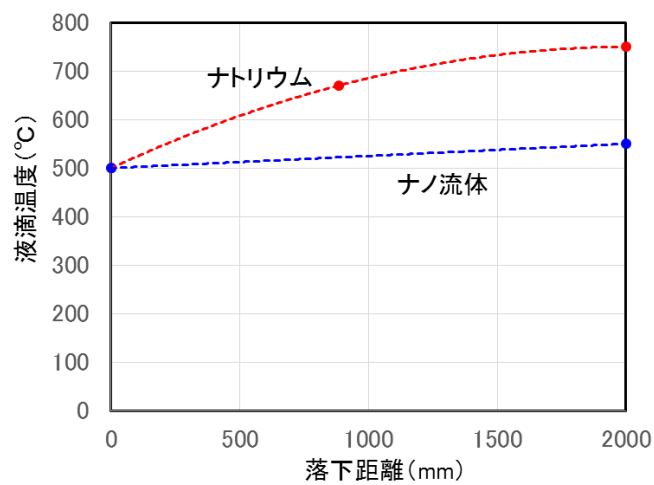


図 3. 2. 2-51 落下単一液滴燃焼試験で実測した液滴温度

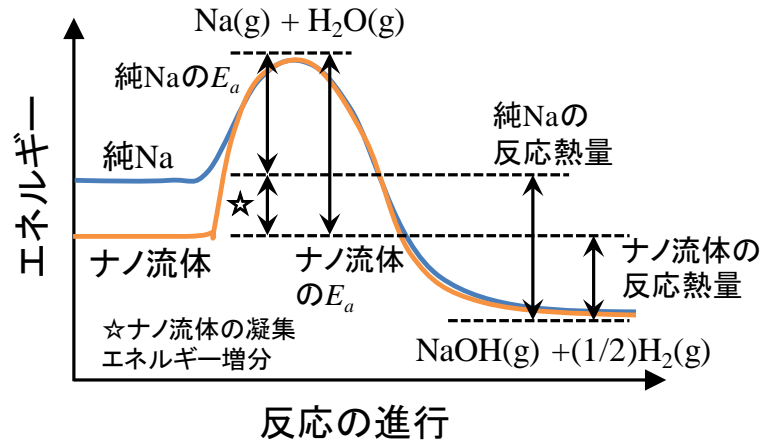


図 3. 2. 2-52 ナトリウム-水反応の反応プロファイル概念図。ナノ流体の凝集エネルギー増加を考慮した、ナノ流体の始状態も同時にプロットしている。

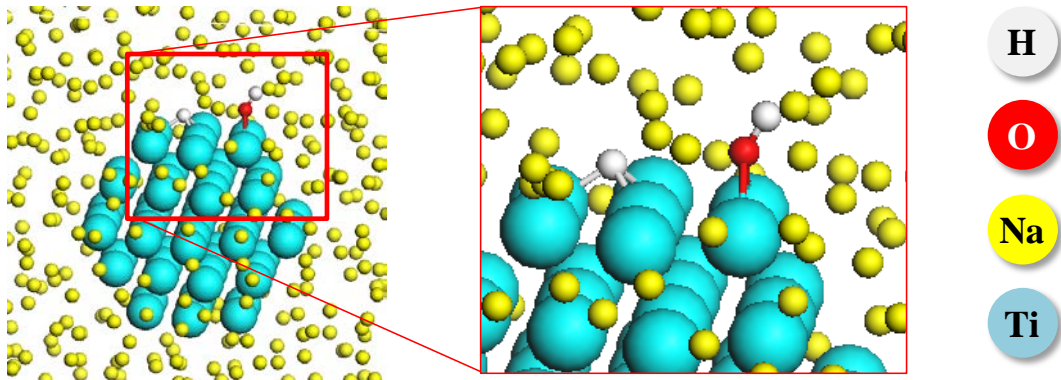


図 3. 2. 2-53 水 1 分子がチタンナノ粒子表面で解離吸着したモデル。ナノ粒径 0. 53nm、Ti/Na 原子数比は 0. 084。H は表面 Ti₃ 原子と結合し、NaOH は O から Ti₂ 原子に結合しており、Na-O の結合が非常に弱くなっている。

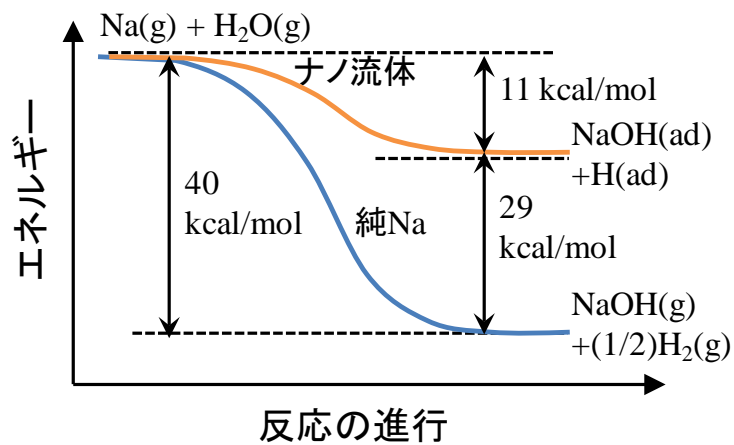


図 3. 2. 2-54 スpray燃焼のエントレン直後以降の反応プロファイル計算値

表 3.2.2-1 Na 結晶および Ti 結晶について計算された結合エネルギーを、市販密度汎関数法計算ソフト (DMol³) および実測に基づく熱力学データ (CRC) と比較

バルクモデル		結合エネルギー [kcal/mol]	比率(精度) [%]
Na ₁₂₈	本手法	3878.89	100.000
	DMol ³	3879.81	100.024
	CRC	3288.65	84.783
Ti ₆₄	本手法	7157.96	100.000
	DMol ³	7277.50	101.670
	CRC	7234.84	101.074

表 3.2.2-2 ナノ流体モデル(図 3.2.2-4)の量子化学計算結果から、代表的な Na-Na 結合を 4 つ選んでエネルギー分割した例(各エネルギーの説明については本文を参照)

原子 j		原子 i		結合 次数	距離 [Å]	j の電 荷	i の電 荷	E _{mo} [kcal/mol]	E _{cl} [kcal/mol]	E _{er} [kcal/mol]	E _{total} [kcal/mol]
Na	221	Na	281	0.15	3.77	-0.01	0.04	-10.30	-0.03	1.87	-8.46
	378		449	0.15	3.72	0.03	0.02	-10.73	0.06	2.58	-8.09
	378		422	0.14	3.77	0.03	-0.01	-9.74	-0.03	1.89	-7.88
	459		498	0.13	3.82	0.03	0.01	-9.04	0.02	1.36	-7.66

表 3.2.2-3 ナノ流体モデルの量子化学計算結果から、代表的な Na-Ti 結合を 4 つ選んでエネルギー分割した例

原子 j		原子 i		結合 次数	距離 [Å]	j の電 荷	i の電 荷	E _{mo} [kcal/mol]	E _{cl} [kcal/mol]	E _{er} [kcal/mol]	E _{total} [kcal/mol]
Na	127	Ti	629	0.30	3.10	-0.03	-0.11	-20.79	0.32	1.89	-18.58
	335		654	0.30	2.95	-0.01	-0.10	-20.65	0.09	4.95	-15.61
	226		640	0.25	3.01	0.02	-0.11	-17.47	-0.23	3.39	-14.31
	283		658	0.21	3.08	-0.01	-0.11	-14.36	0.16	2.25	-11.95

表 3.2.2-4 ナノ流体モデルの量子化学計算結果から、代表的な Ti-Ti 結合を 4 つ選んでエネルギー分割した例

原子 j		原子 i		結合 次数	距離 [Å]	j の 電荷	i の電 荷	E_{mo} [kcal/mol]	E_{cl} [kcal/mol]	E_{er} [kcal/mol]	E_{total} [kcal/mol]
Ti	629	Ti	637	0.45	2.44	-0.11	-0.12	-32.11	1.65	6.79	-23.67
	668		679	0.39	2.47	-0.11	-0.11	-27.27	1.64	5.54	-20.09
	640		656	0.37	2.51	0.11	-0.12	-25.54	1.64	4.49	-19.41
	651		667	0.36	2.52	-0.12	-0.11	-24.74	1.64	4.21	-18.89

表 3.2.2-5 分散ナノ粒子として解析を行った金属種および代表物性

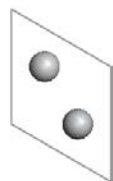
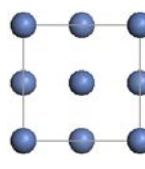
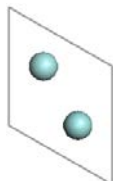
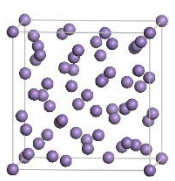
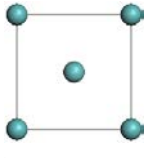
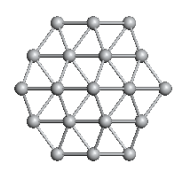
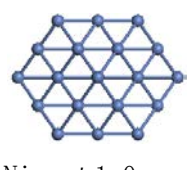
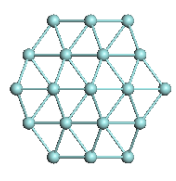
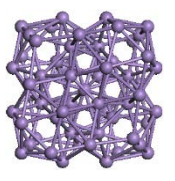
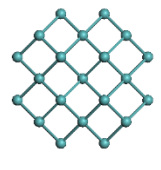
元素	Ti	Ni	Zr	Mn	Mo
結晶単位格子	 hcp	 fcc	 hcp	 α -Mn	 bcc
ナノ粒子モデル (直径 ϕ = 約 1nm)	 Ti ₅₇ , ϕ 1.1nm	 Ni ₅₅ , ϕ 1.0nm	 Zr ₅₇ , ϕ 1.3nm	 Mn ₅₇ , ϕ 1.0nm	 Mo ₅₉ , ϕ 1.0nm
原子半径[Å]	1.47	1.24	1.60	1.27	1.39
融点[°C]	1668	1455	1855	1246	2623
沸点[°C]	3287	2913	4409	2061	4639
電気陰性度	1.54	1.91	1.33	1.55	2.16

表 3.2.2-6 ナトリウムの密度と表面張力の温度依存実測値(測定誤差 5%)

温度[°C]	200	300	400	500
密度[g/cm ³]	0.901	0.881	0.853	0.836
表面張力[mN/m]	185.1	175.1	165.1	155.1

表 3.2.2-7 チタンナノ流体の密度と表面張力の温度依存実測値(測定誤差 5%)

温度[°C]	200	300	400	500
密度[g/cm ³]	0.972	0.939	0.907	0.879
表面張力[mN/m]	215.6	204.6	193.6	182.6

表 3. 2. 2-8 チタンナノ流体の凝集エネルギー密度の量子化学計算値

温度[°C]	200	300	400	500
凝集エネルギー 密度[cal/cm ³]	1259	1205	1151	1107

表 3. 2. 2-9 相変化前後のチタンナノ流体の密度と表面張力の温度依存実測値(測定誤差 10%)

温度[°C]	200		400	
相変化前後	前	後	前	後
密度[g/cm ³]	0.972	0.979	0.907	0.919
表面張力[mN/m]	213.5	217.5	193.6	195.5

表 3. 2. 2-10 相変化前後のチタンナノ流体の凝集エネルギー密度の量子化学計算値

温度[°C]	200		400	
相変化前後	前	後	前	後
凝集エネルギー 密度[cal/cm ³]	1259	1263	1148	1172

表 3. 2. 2-11 チタンナノ流体の蒸発速度の温度依存実測値

温度[°C]	500	550	600
蒸発速度 [kg/m ² ・s]	5.44×10^{-5}	1.37×10^{-4}	2.55×10^{-4}

表 3. 2. 2-12 凝集エネルギー密度を計算結果(全5点)から内挿して、表面張力実測値と比較

温度[°C]	500	550	600
凝集エネルギー 密度[cal/cm ³]	1107 (計算値)	1079 (内挿値)	1053 (計算値)
表面張力[mN/m]	182.6	177.2	171.7

表 3. 2. 2-13 ナトリウムおよびチタンナノ流体の粘度の温度依存性実測値(測定誤差 10%)

温度[°C]		200	300	400	500
粘度 [mPa・s]	ナトリウム	0.43	0.33	0.32	0.29
	ナノ流体	0.46	0.35	0.25	0.23

表 3.2.2-14 チタンナノ流体の粘度をアインシュタインの粘度式により算出

温度[°C]	200	300	400	500
粘度[mPa・s]	0.44	0.34	0.33	0.30

表 3.2.2-15 ナトリウム-水反応における反応熱量の温度依存性。反応熱係数は、 $1 - 0.01 \times$ 反応熱量低減率で定義される。

温度[°C]	30	110	500
反応熱量低減率[%]	16-23	21.6	13
反応熱係数[-]	0.77-0.84	0.784	0.87

表 3.2.2-16 ナトリウム-水反応における凝集エネルギー密度計算値と反応熱係数実測値

温度[°C]	110	500
凝集エネルギー密度 [cal/cm ³]	1309	1107
反応熱係数[-]	0.784	0.87

表 3.2.2-17 ナノ流体によるプール燃焼の自己終息現象をモデル化した、メソレベル酸化被膜成長シミュレーションの計算条件

パラメータ	値
メッシュ数	10
1メッシュ長 [μ m]	1
計算ステップ	2×10^6
積分時間 Δt [ns]	1
初期温度 [K]	764
酸化被膜の空隙率 [%]	10
Na の酸化被膜への固有透過係数 [m ²]	1×10^{-6}
Na 中の Ti 濃度 [wt%]	0, 1, 2

表 3.2.2-18 メソレベル酸化被膜成長シミュレーションの物性パラメータ

	O ₂	Na (l)	Na ₂ O ₂	Na ₂ O	Na ₂ TiO ₃
密度 [g/cm ³]	1.429	0.927	2.600	2.390	4.000
分子量 [g/mol]	31.99	22.99	77.98	61.98	141.8
比熱 [J/g・K]	-	1.277	1.000	1.000	1.000
拡散係数 [cm ² /s]	(空気中) 1.296	8.600×10^{-4}	1.296	-	-
	(被膜内) 6.408×10^{-6}				
粘性係数 [mPa・s]	-	0.246	-	-	-

表 3. 2. 2-19 メソレベル酸化被膜成長シミュレーションの反応速度定数および反応熱

速度定数	頻度因子[$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$]	活性化エネルギー[J/mol]	反応熱[kJ/mol]
k_1	1	1	1
k_2	1×10^2	1	1
k_3	1×10^3	1	1
k_4	5×10^2	1	-1×10^{-3}
k_5	1×10^3	1	1
k_6	1×10^{-5}	1	1
k_7	1×10^{-3}	1	1

表 3. 2. 2-20 落下单一液滴燃焼シミュレーションの入力パラメータ

パラメータ	値
落下距離[m]	2
液滴粒径[mm]	4.6
液滴初期温度[°C]	500
雰囲気圧力[atm]	1
雰囲気温度[°C]	20
雰囲気酸素分率	0.21
酸化燃焼時の生成 Na_2O_2 比率	0.4
ナノ粒子径[μm]	0.1
ナトリウムに対するナノ流体金属の原子数比	0.05

表 3. 2. 2-21 図 3. 2. 2-53 の H_2O 解離吸着ナノ流体モデルにの量子化学計算結果から、 H_2O に関する結合をエネルギー解析した結果。Ti-H については、これら以外に反発する結合が 28 本ある。

原子 j	原子 i	結合 次数	距離 [Å]	j の電 荷	i の電 荷	E_{mo} [kcal/mol]	E_{cl} [kcal/mol]	E_{er} [kcal/mol]	E_{total} [kcal/mol]		
O	706	H	707	0.65	1.11	-0.42	0.07	-99.81	-8.96	0.98	-107.79
			708	0.00	3.75	-0.42	-0.24	0.23	9.03	0.00	9.26
Na	140	O	706	0.07	2.74	0.02	-0.42	-6.86	-1.13	0.05	-7.93
Ti	654	O	706	0.33	2.41	-0.05	-0.42	-46.32	2.89	0.16	-43.27
			706	0.36	2.35	-0.05	-0.42	-51.49	2.86	0.23	-48.39
Ti	650	H	708	0.34	1.92	-0.05	-0.24	-31.24	2.07	0.15	-29.03
			708	0.27	2.06	-0.05	-0.24	-24.43	2.08	0.06	-22.29
			708	0.28	2.08	-0.05	-0.24	-26.06	1.76	0.05	-24.24

表 3.2.2-22 ナトリウム-水反応のエントレン後のエネルギー変化。単位は kcal/mol

	Na(g)	H ₂ O(g)	反応前 合計	→	NaOH(g)	NaOH(ad)	(1/2)H ₂	H(ad)	反応後 合計	反応エネ ルギー
Na	0.00	-251.5	-251.5		-241.3	-	-50.2	-	-291.5	-40.0
ナノ				-	-221.4	-	-41.1	-262.5	-11.0	

3.3 ナノ流体製造技術の整備・高度化

3.3.1 はじめに

ナトリウム冷却型高速炉の重大事故（通常運転を超える事象）では、ナトリウム-水反応に加え、様々な反応形態が予想され、これまでの候補原子種および粒子径以外のナノ粒子を分散させた、広範囲かつ高い反応抑制効果を持つナノ流体も要求されると考えられる。そこで、金属種によらずナノ粒子径を制御可能な粒子製造技術の開発を行った。

ナノ流体製造時に生成ナノ粒子の凝集状態に応じてナノ粒子の分散処理や実機でのナノ流体の適正な分散濃度に応じて任意濃度に調整するナノ流体の分散技術が必要である。そこで、ナトリウム中のナノ粒子の状態に着目し、分散力を任意に制御可能なビーズミルを用いた分散技術についても整備を行った。

ナノ流体製造の高度化技術として、ナノ粒子製造と分散を一体化した技術を検討した。ナノ流体の工学的規模での製造・効率化を考え、ナノ粒子の製造と分散の一体化技術として、ナトリウム蒸気を用いた直接分散手法について提案した。一般的に金属ナノ粒子は表面が酸化され易いため、不活性雰囲気での取扱い等ナノ流体製造段階において高度なナノ粒子管理手法が要求される。そのため、製造したナノ粒子を直接ナトリウムに分散することが可能であれば、粒子取扱プロセスが簡略化され粒子酸化リスクの低減および製造効率化につながる。そこで、本研究ではナトリウム直接分散手法の可能性について検討するため、ナトリウムの代替として模擬金属を用いてナノ粒子表面へ被覆の可能性について取り組んだ。

3.3.2 ナノ流体製造の基本技術

(1) ナノ粒子製造技術

本研究では液体ナトリウムへの適合条件である粒子表面層の酸化抑制の観点から、オリジナルな技術として気相生成法（フラッシュ蒸発法）を選定して開発を実施した。この製造方法は原料粒子（数 $10\ \mu\text{m}$ ）を急速に加熱して瞬時に蒸発させ、その後、金属蒸気を加熱領域から移動させて冷却することによりナノ粒子の核生成と成長を促進させるものである。これまでにチタンなどを用いたナノ粒子試作試験および反応試験への供試により、ナトリウムに適合可能なナノ粒子製造の基本的技術要件を把握し、それらの知見を特許[特開 2011-179023]として出願している。

(2) ナノ粒子分散技術

従来、液体金属中へ金属ナノ粒子を分散する発想や概念は無く、その技術も存在していなかったため、本事業を通して液体ナトリウム中にナノ粒子を分散させる技術を基礎から進めてきた。一般に液体溶媒中にナノ粒子を分散させる技術は界面活性剤等の静電的斥力を利用するが、地涌電子が豊富に存在する液体ナトリウムではそれらが利用できない。そのためアルカリ金属であるナトリウムに電気陰性度の大きい遷移金属のような金属ナノ粒子を組み合わせることにより、強固な原子間結合力や電荷移行の原子間相互作用による安定分散の原理を利用している。これまでにナノ粒子をナトリウム中へ調製分散する技術を開発適用し、分散安定性維持の阻害要因（温度、流動、相変化など）に対して十分な安定性と反応抑制効果の維持を検証した。以上のように、ナノ粒子の分散

技術の基本的知見と具体的な分散技術は整備できている。

3.3.3 ナノ粒子製造技術の高度化

(1) ナノ粒子性状制御の着眼点

ナノ粒子生成メカニズムに着眼し、ナノ粒子核生成・成長に影響を及ぼす制御因子として、金属物性である金属蒸気分圧の制御により、金属種に依らず粒径制御可能な粒子製造技術の開発を行った。

本研究では、真空容器中で抵抗加熱ヒータを用い原料を蒸発させ、金属蒸気冷却速度を制御する事により生成粒子の粒子径を制御しチタンナノ粒子を試作してきた。文献[3.3.2.(1)-1]によると粒子径に影響を及ぼす因子として、蒸気冷却速度および金属蒸気濃度の制御が重要である。すなわち、金属蒸気が周囲のキャリアガスにより冷却され、過飽和となった蒸気が凝縮し核生成する際の蒸気分圧が影響していると考えられる。

図 3.3.2.(1)-1 に想定されるナノ粒子生成メカニズムを示す。核生成時における冷却速度が速い場合、瞬間的に多数の核が生成し周囲の蒸気圧が瞬時に低下すると考えられる。そのため粒子成長に消費できる蒸気の量が少なく、粒子径の小さなナノ粒子が生成する。一方、冷却速度が遅い場合、過飽和度が低いため核が生成しがたく、蒸気圧が高い場合と比較して少量の核しか発生しないと考えられる。そのため、周囲に金属蒸気が残存しているため、相対的に成長に消費される蒸気量が多く、大きく成長したナノ粒子が得られると考えられる。粒子サイズは、核生成速度および蒸気圧のバランスによって決まると考えられ、本現象は金属種が異なる場合においても適用できる粒子径制御因子となることが考えられる。

(2) ナノ粒子性状に着目した製造試験

ナノ粒子径制御要件としての金属蒸気分圧制御の妥当性を検証するため、チタンを用いた装置および設定条件妥当性の検証およびチタン以外の候補金属種を用いて検証試験を行った。

① チタンを用いた設定条件妥当性の検証

他候補金属を用いた金属蒸気分圧制御のナノ粒子径制御要件として熱源温度、全圧等の設定条件および蒸気圧による整理が妥当であれば、金属蒸気分圧と生成粒子径に相関が確認できると考え、試作可能なチタンを用いた粒子製造試験を実施した。

1) 試験方法

ナノ粒子製造装置は金属超微粒子製造装置を用いた。表 3.3.2.(2)-1 にチタン粒子製造条件を示す。熱源として抵抗加熱式カーボンヒータを用い、原料供給には振動式フィーダを用いた。

2) 試験結果

試作したチタンナノ粒子の TEM (Transmission Electron Microscopy : TEM) 観察写真を図 3.3.2.(2)-1 に、TEM 観察より計測した粒径分布を図 3.3.2.(2)-2、平均粒子径と金属蒸気分圧との関係を図 3.3.2.(2)-3 に示す。

3) 設定条件妥当性の評価

試験の結果、金属蒸気分圧と生成粒子径に相関を確認でき、蒸気圧による整

理および設定条件が、金属蒸気分圧制御による粒径制御確認試験に適用することが妥当であることを確認した。

② 候補金属の選定

計算化学を用いた既往知見で、ナトリウムとの相互作用が予想される遷移金属の中から、広い蒸気圧範囲で試験可能なものとしてニッケルおよびマンガンを選定した。チタンと比較していずれも同一温度における飽和蒸気圧が高いが、同レベルの金属蒸気分圧にて粒子試作を行えば、同程度の粒子径をもつ粒子が生成すると予想したためである。図 3.3.2. (2)-4 にチタン、ニッケルおよびマンガンの飽和蒸気圧曲線を示す。

③ 金属蒸気分圧制御による粒径制御確認試験

1) チタンと異なる物性を持つニッケルを用いた粒径制御検証試験

ニッケルはチタンと比べ、飽和蒸気圧が約 1 桁高く、また強磁性体という物性の違いを持つ金属である。チタンと同様の金属蒸気分圧で粒子を試作することにより、同程度の粒子径を得ることができ、物性の異なる金属においても金属蒸気分圧が粒径制御因子として妥当であることを確認できると考え試験を実施した。

i) 試験方法

製造装置、熱源温度、全圧およびキャリアガス流量は、リファレンス条件のチタン試作試験と同様とし、金属原料投入量による蒸気圧のみを変化させ粒子試作試験を実施した。試験条件を表 3.3.2. (2)-2 に示す。

ii) 試験結果

試作したニッケルナノ粒子の TEM 観察写真を図 3.3.2. (2)-5 に TEM 観察より計測した粒径分布を図 3.3.2. (2)-6 に示す。平均粒子径と金属蒸気分圧との関係を図 3.3.2. (2)-7 に示す。試作試験の結果、チタン同様、金属蒸気分圧と生成粒子径には正の相関がある事を確認した。

iii) ニッケルを用いた粒径制御因子検証試験の評価

チタンおよびニッケルについて金属蒸気分圧と平均粒子径の関係を同一グラフに示したものを図 3.3.2. (2)-8 に示す。同一温度にてチタンより約 1 桁高い飽和蒸気圧を持ち、強磁性であるニッケルにおいても、核生成場の蒸気圧を制御することにより、生成するナノ粒子径を変化させることが可能であり、チタンと同様の粒子径のナノ粒子を試作可能であることを把握した。ナノ粒子生成場における金属蒸気分圧は、粒径制御要因として妥当であると評価できる。

2) 候補金属種への適用性検証試験

次に、金属蒸気分圧による粒径制御技術の適用性確認のため、候補金属のうち高い飽和蒸気圧を持つマンガンを用い、粒径制御可能であるか検証を行った。粒子生成場における金属蒸気分圧が、核生成および成長を制御する因子であれば、チタン、ニッケル同様、金属蒸気分圧と生成粒子径に相関が確認できると考えた。

i) 試験方法

製造装置、熱源温度、全圧およびキャリアガス流量は、ニッケル同様、リファレンス条件のチタン試作試験と同じとし、金属原料投入量による蒸気圧のみを変化させ粒子試作試験を実施した。試験条件を表 3.3.2. (2)-3 に示す。

ii) 試験結果

試作したマンガンナノ粒子の TEM 観察写真を図 3.3.2. (2)-9 に TEM 観察より計測した粒径分布を図 3.3.2. (2)-10 に示す。平均粒子径と試作時金属蒸気分圧との関係を図 3.3.2. (2)-11 に示す。チタン同様、金属蒸気分圧と生成粒子径に相関があることを確認した。

(3) 粒子径制御要件と生成粒子性状の相関関係の把握

チタン、ニッケルおよびマンガンについて金属蒸気分圧と生成粒子径の関係を図 3.3.2. (3)-1 に示す。チタン、ニッケルと同様に、大きな飽和蒸気圧を持つマンガンでも、金属蒸気分圧と生成粒子径には相関があることを確認、金属蒸気分圧の粒子径制御因子としての妥当性を確認した。ここでマンガンについては、同一蒸気圧において生成する粒子径がチタン、ニッケルに比べ約 10[nm]程度大きなことがわかる。当初の予想では、金属蒸気分圧を同様とすれば核生成数および成長程度は同様となり、生成粒子径は同様となると考えていた。しかし、各金属の融点に着目すると、融点が低いほど同一蒸気圧において大きな粒子が生成している。これは融点 = 粒子成長が停止する温度と考えると、融点の低い金属の方が、より長い時間、周囲の金属蒸気を取り込み成長したのではないかと推測され、粒径制御には融点もひとつの因子になると考えられる。

3.3.4 ナノ粒子分散技術の高度化

(1) ナノ粒子分散技術の方向性

ナトリウム中へのナノ粒子の分散において、粒子の分散およびその後の粒子の濡れによる安定化が必要である。ナノ粒子製造が発展し、微細化が進行すると分散技術の高度化も同時に必要となる。以下の点において分散技術の高度化が必要となる。

① 粒子自体の強い凝集性

ナノ粒子は表面積が大きく、粒子どうしが凝集しやすい。したがってその凝集に打ち勝って、粒子を分散させるためには適切な力の付与が必要となる。

② 粒子間隙のガスの存在による分散阻害

粒子間に存在するガスは、凝集を助長し、分散の阻害因子となる。分散処理時にはガスを介在させない処理、ガスの影響を抑制した処理が必要となる。

③ ナノ粒子のナトリウムによる濡れの促進

熔融ナトリウムでは、分散剤を使用することができない。その代わりにナトリウム原子が粒子表面と相互作用により強く結合し、分散剤としての機能を発現することが必要となる、つまりナノ粒子がナトリウムによって十分濡れることが必要となる。

以上が主なナノ粒子分散の高度化の要点であるが、これに加え、ナノ粒子製造技術の高度化としてナノ粒子の表面積を増加させ高い反応抑制効果を発現させるため、ナノ粒子単球化、微小化に伴い、粒子どうしの凝集力が増加し、前述の課題がより顕著に発現することが新たな要点として挙げられる。

(2) ナノ粒子分散の着眼点

前述した粒子の微細化に伴う分散時の要点を解消のために、以下の因子に着眼した。

①解砕に必要な投入エネルギー

1) ビーズミルによる分散

ビーズミルによる分散は、ビーズに攪拌操作で運動エネルギーを与え、衝突による解砕、さらに分散対象の粉体にビーズどうしの速度差による剪断力を加えることで解砕を実現する。(図 3.3.3. (2)-1)

2) 分散に影響を与える因子

良好な分散のためには過剰なエネルギー付与を抑えつつ、速度差によるせん断を適切に加えるための制御が必要であると考えられる。定性的な指標として考察するために、モデルを仮定して、上記二つの状態にて加えられるせん断応力について定式化を試みた(図 3.3.3. (2)-2)。その結果、ビーズミルによる分散における制御因子として、ビーズの速度差(剪断速度)に影響をおよぼすロータ周速、ビーズの衝撃力に影響をおよぼすビーズ径、ビーズ間距離に影響をおよぼす充填率がビーズ分散力に影響をおよぼす制御因子であると考えた。

②阻害因子(ガス)の排除

気相蒸発法で生成した粒子を分散させる場合、ナトリウムが高い表面張力を有するため、分散処理時のナノ粒子、ビーズとの濡れ性が悪く、分散性が低くなることが想定され、凝集体に含まれるガスが分散に影響を与える因子となる。また、ナトリウム物性(表面張力、粘性)に影響を与える因子として温度も考慮すべきである。

③ナノ粒子のナトリウム濡れの促進

熔融ナトリウムを溶媒として用いるので適用できる分散剤はなく、ナトリウム原子そのものを粒子表面と強く相互作用させることで、ナノ粒子表面に安定なナトリウム層を形成すること、つまりナノ粒子表面をナトリウムで十分濡らすことが必要と考えられる。濡れ性は液体の表面張力と正の相関があるため、水の数倍の表面張力を持つナトリウムの濡れ性は低い。表面張力を低減するため、分散処理時の高温化が濡れ性を改善する手法として考えられ、温度が重要な影響因子となる。

(3) ナノ粒子分散試験

①投入エネルギーに影響する因子

1) 分散状態制御因子の影響評価試験

(2)項で抽出した分散に影響を与える因子について、投入エネルギーをパラメータとして次のようなステップで影響評価試験を行った。

a) ビーズミル制御因子の選定と投入エネルギーの定義

ビーズミルによる分散状態を想定し、ビーズミル制御因子として、ロータ周速、ビーズ径、ビーズ充填率および温度を選定し、ビーズミル投入エネルギーをビーズ単位重量あたりのエネルギーとして定義した。

b) ビーズミル制御因子と投入エネルギー関係の把握

水を溶媒として、ナノ粒子が一次粒子径まで分散するエネルギーを基準として、ビーズミル制御因子と投入エネルギーの関係を把握した。次に、水を溶媒として、ナノ粒子が一次粒子径まで分散するのに必要なエネルギーを、ナトリウム中で付与すべき最低限の投入エネルギーと考え、このエネルギーを基準

として、ビーズミル制御因子と投入エネルギーの把握を行った。

c) 把握した関係の定量的評価

b) で得られた制御因子と投入エネルギーの関係について多変量解析（重回帰分析）により、制御因子から投入エネルギー比を推算する実験式を導出した。

d) ビーズミルを用いた分散制御要件の把握

チタンナノ粒子を用いて分散試験を実施し、実験式により制御可能とした投入エネルギー比と分散状態の関係を確認し、ナトリウム中分散における分散制御要件の把握を行った。

2) ナトリウム中での分散試験による各因子の影響把握試験

ナトリウム中で、ロータ周速、ビーズ粒径の影響を把握した。

② 阻害因子(ガス)の排除

ナノ粒子のナトリウムの濡れ性を改善する処理方法としてナノ流体の沸騰処理および圧力変動処理を考案した。前者はナノ流体を高温に曝すことでガス分子運動を活発にさせ濡れ性向上・ガス影響低減を狙ったもの、後者はガスの膨張、収縮による粒子間隙へのナトリウム浸入による濡れ性向上・ガス影響低減を狙ったものである。それぞれ処理後のナノ流体をエタノールに溶解し、ナノ粒子の粒度分布を測定した。また、ナノ流体の反応抑制率を評価した。

③ ナノ粒子のナトリウム濡れの促進

ナノ粒子の表面に酸化物が存在すると濡れが不十分になるため、酸化物還元因子であるナトリウム温度をパラメータとして、ナトリウム温度が高温であるほど濡れが進展し分散状態が改善されると予想した。そこで、分散時の温度の影響について確認試験を実施した。評価として得られたナノ流体をサンプリングし水との反応熱量の評価から反応抑制率を求めた。

(4) 分散の支配因子の把握

① 投入エネルギーの整理

1) 分散状態制御因子の影響評価試験

a) ビーズミル制御因子と投入エネルギー関係の把握

ナトリウム中で付与すべき最低限の投入エネルギーとして、水を溶媒とした場合に一次粒子径まで分散するのに必要なエネルギーを基準エネルギーとして定義し、これを基に、ビーズミル制御因子と投入エネルギーの関係を実験により求め、基準エネルギーに対する投入エネルギー比として整理した。

b) 把握した関係の定量的評価

分散制御要件把握のため、ビーズミル制御因子と投入エネルギーの多変量解析を行い、ビーズミル制御因子で投入エネルギー比を推算可能な実験式を導出した。実験式の解析により、ナトリウム中でビーズミル分散を実施するのに有効な制御要件として、投入エネルギー制御にはロータ周速の制御が有効であることを把握した。得られた結果を図3.3.3(4)-3に、実験式を式3.3.2.(4)-1に示す。

$$\text{投入エネルギー比}[-] = 0.0149D + 0.1365W + 1.019V - 13.85$$

D：ビーズ径 [μm] W：ビーズ充填率 [%] V：周速 [m/s]

c) ビーズミルを用いた分散制御要件の把握

チタンナノ粒子を用いた水分散試験を実施し、投入エネルギー比で整理することにより、ナノ粒子の分散には投入エネルギー比に応じて、解粒領域と解砕領域が存在することを把握した。また、固有物性による分散阻害要因を持つナトリウムでは、水を用いた分散よりも、より大きな分散エネルギーが必要であると考えられるため、求めた投入エネルギー比制御の実験式を用いて、ビーズミル制御因子であるロータ周速等を変化させ、投入エネルギー比を水分散試験の解粒領域以上として制御し分散状態を制御することが、ナトリウム中分散制御要件と考えられる。

2) ナトリウム中での分散試験による各因子の影響把握試験

a) ロータ周速の影響

ナトリウム中でのロータ周速の影響を検討した。ナトリウム中のナノ粒子を効率的に分散させるためには、一定以上の周速が必要であると考えられた。また、ビーズ単位重量あたり加えたエネルギーを評価軸としてナノ粒子の分散状態を制御する手法は、ナノ流体製造の指標と考えられると判断した。

b) ビーズ径の影響

15～50 μm ビーズで分散状態の評価を行った。その結果、ビーズ径が小さい方が微粒化は進み、反応抑制効果が高い傾向が確認できた。いずれの径でも、エネルギーを過剰に付与すると凝集が進む傾向が確認された。

② 阻害因子(ガス)の排除

分散阻害要因として考えられたナノ粒子およびビーズが持ち込むガスを除去する方法としては高温真空処理をする方法と比較して、沸騰処理は粒子径の低減効果が確認されたが、圧力変動処理は優位な効果が見られなかった。

③ ナノ粒子のナトリウム濡れの促進

分散処理温度を高温化することで反応抑制率の改善が確認された。高温化による表面張力の低減及び濡れ性の向上効果によるものと推察される。

(5) 制御要件の把握と適正化

ナトリウム中分散試験では、ビーズミルによる分散力制御因子を変化させても、分散状態は顕著に変化せず、ナノ粒子凝集体による持ち込みガス、表面濡れ不良のさらなる緩和が必要であると考えられた。そこで、これらの阻害因子がナトリウム中でナノ粒子に及ぼす影響を次のアプローチで検討した。

① ナトリウム中ナノ粒子凝集体サイズの把握

ナノ粒子凝集体サイズを確認するため、水に投入したチタンナノ粒子と、350℃のナトリウム投入後に分取しエタノールへ溶解させたチタンナノ粒子を観察した。ナトリウム投入後のチタンでは大きな凝集体 (40～100 [μm]程度) が確認された。

② 凝集体サイズに応じたビーズサイズの選定

初期の凝集体サイズから見ると、数百 [μm] から 2 [mm] 程度のビーズを用いた破

砕が適切と考えられる。そこで、STEP1 として凝集体サイズの約 10 倍の 500[μm] ビーズを用いて大きな凝集体を破碎し、STEP2 として破碎後のナノ粒子凝集体サイズに応じたビーズを用いて単分散を狙った。

③ナトリウムに適合するビーズ材質の選定

本研究ではビーズ材質として、分散対象よりも硬く、ビーズミル分散で一般的に使用されるジルコニアを用いていた。しかし、ジルコニアは酸化物であり、濡れ不良によりナトリウム中で界面を形成し、ナノ粒子凝集の促進が懸念された。そこで、表面にクロム酸化物被膜が存在するが、ナトリウム中で酸化物被膜を除去可能で濡れ性が改善されると考えられるステンレスの適用を検討した。

④ナトリウム中分散試験による分散制御要件の把握と適正化

④-1 STEP1 粗大凝集体の分散

STEP1 の粗大凝集体の分散処理として、ジルコニアおよびステンレス製の 500[μm] ビーズを用いた分散試験を実施した。ジルコニアの試験では、ナトリウム上澄み部からナノ粒子が消失していることが確認された。また、ジルコニアビーズに付着したナノ粒子を観察した結果、ナノ粒子凝集体は数[μm]程度までしか解砕されていないことがわかった。濡れの悪いジルコニアビーズでは、ナノ粒子がビーズ界面に集まることにより、分散が円滑に進行しなかったと考えられる。一方、ステンレスを用いた試験では、ナトリウム上澄み部にナノ粒子が存在し、平均粒子径が約 150[nm]まで解砕していることが判明した。これは濡れ性の良いステンレスビーズでは、ナノ粒子凝集体の界面での捕捉が起こり難く、粗大なナノ粒子凝集体が破碎され、上澄み中に存在したと考えられる。

④-2 STEP2 単分散を狙った分散試験

次に、STEP1 で分散させたナノ流体を用いて単分散を狙った STEP2 分散を行った。STEP2 では 20[μm]ステンレスビーズを用いた。ビーズ径が小さくなるとビーズ表面積が増加し、ナトリウム中へ持ち込む表面酸化物量も増加する。そこでビーズの前処理として、種々検討したが、ビーズを真空ベーキング (700°C×12 h) 処理した場合においてのみ、ナトリウムへ投入後の上澄みにチタンナノ粒子を確認した。

20[μm]ステンレスビーズの濡れ不良について、表面状態について検討を行った。ナトリウムは表面張力が高く、表面に凹凸が多い場合、濡れが進展し難い。イメージを図 3.3.3. (5)-4 に示す。20、100、500 のビーズ表面状態を走査型電子顕微鏡にて観察した。濡れが良い 500[μm]ビーズの表面は、細孔があるものの円滑であること、20[μm]ビーズは表面の凹凸が多く濡れにくい状態であること、100[μm]ビーズはその中間であることが観察された。そこで 100[μm]ビーズを用いて、再度分散を実施し、ビーズサイズおよび小粒子径ビーズを用いた分散状態について確認を行った。試験結果を図 3.3.3. (5)-5 に示す。同様の濡れ処理を行った 20[μm]ビーズと比べ、上澄みに残存するナノ粒子量が増加することがわかった。粒子径分布計測結果を図 3.3.3. (5)-6 に示す。平均粒子径としては約 150[nm]であるが、500[μm]ビーズ、20[μm]ビーズと比べ、小粒子径側の粒子個

数が増加していることがわかった。これは、ビーズ径を小さくしたことにより、500[μm]ビーズに比べせん断を受ける頻度が増加したためと推測される。また20[μm]ビーズよりも小粒子径側粒子個数が増加したのは、ビーズの濡れ性が良く、ナノ粒子凝集体がビーズ界面に捕捉され難く、せん断力を受け分散したためと推測される。尚、本研究では、ナノ粒子の単分散には至らなかったが、数十[μm]ビーズでナトリウムとの濡れが達成できるビーズを用いることにより、単分散領域まで分散状態を制御可能であると考ええる。

(6) 実用化に向けた分散装置設計知見

本研究で得られた、分散設計知見を以下に整理した。

① ナトリウム凝集体サイズに応じたビーズサイズの使い分け

凝集体サイズに応じて解粒モードが異なるため、装置化を行う場合、連続循環式とし、大粒径ビーズを充填したミルから、小粒径ビーズを充填したミルへ輸送可能な循環系とする。課題は、ナトリウム中ナノ粒子の分散および凝集状態の監視方法である。本研究では、一旦エタノールへ溶解後、動的光散乱法を用いて計測を実施した。実機では連続監視が必要であるため、例えば、超音波方式粒径分布計測のような、オンライン計測技術の適用・開発が必要である。

②ナノ粒子とビーズ双方のナトリウム濡れの達成

通常ビーズミルでは、ビーズが水系溶媒や有機系溶媒に濡れ易いため、ビーズ自体の濡れはあまり考慮されない。しかしながら、溶媒がナトリウムの場合、その特有の物性によりビーズ自体の濡れが重要であり、ナトリウム濡れ性の良いビーズ材質の選定およびビーズの濡れ処理が重要である。

③適切な投入エネルギーの付与

上記②が達成された状態で、投入エネルギーの制御を行う。ナトリウム中において、ナノ粒子凝集力の支配的要因は粒子表面間のファンデルワールス力等であり、水中予備分散試験と同様の凝集状態であると考えられる。水中予備分散試験で把握した分散力制御手法により、適切な投入エネルギーを付与することにより、分散可能であると考えられる。

3.3.5 ナトリウムに適合したナノ粒子製造技術の着眼点

これまでの研究開発により液体ナトリウムに適合したナノ粒子の製造方法およびナノ粒子の液体ナトリウム中への分散方法が明らかになった。これらの基礎知見はナノ流体の製造をするうえで重要なデータベースである。

ナノ流体の実機への実用化に向けては、これらの知見を基にナノ流体の量産化が技術進展に重要な点である。そこで、これまでに得られたナノ粒子製造およびナノ粒子分散技術を基にナノ流体製造技術の高度化として、ナノ粒子製造技術と分散技術を一体化したナノ流体製造技術の開発のための基礎知見取得を実施した。

一体化製造技術とはナノ粒子製造時にそのナノ粒子表面にナトリウムを被覆し、ナトリウム中への分散を容易にする方法である。具体的には先にナノ粒子を核生成・成長させ、その周囲に任意温度においてナノ粒子金属よりも高い蒸気圧のナトリウム蒸

気を供給し、ナトリウム蒸気温度が低下し飽和蒸気圧を下回ると、ナノ粒子表面にナトリウム蒸気が凝縮し被覆される技術である。このような技術はこれまでになく、全く新しい試みである。そのため、この製造技術の妥当性を確認するため、ナトリウムではなく、模擬金属を用いて製造方法の可能性について確認した。

(1) ナトリウム適合性に着目した製造試験

① ナトリウム模擬金属被覆方法の検討

ナトリウム被覆ナノ粒子の試作方法について検討を行った。ナトリウムはナノ粒子金属（チタン）と比べ飽和蒸気圧が高い。そこで、チタンを先に核生成・成長させ、その周囲に任意温度においてチタンよりも高い蒸気圧のナトリウム蒸気を供給し、ナトリウム蒸気温度が低下し飽和蒸気圧を下回ると、チタン表面にナトリウム蒸気が凝縮し被覆されると考えた。しかしながら、既存の設備ではナトリウム蒸気取扱は困難である。そこでナトリウム代替金属を用いて、蒸気分圧を制御し、ナノ粒子表面へのナトリウム模擬金属の被覆を行った。

② 被覆金属の選定

ナノ粒子に被覆する模擬金属として求められる要件は、ナトリウムへの溶解度が高く、また被覆の観点から、ナノ粒子金属よりも蒸気圧が高く、融点が高いことである。そこでナトリウム-金属の相図からナトリウムへ溶解する金属を確認し、原料比重および入手可能な粒子径の観点から銀を選定した。

③ ナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子成立要件の検討

次に、ナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子成立要件の検討を行った。ナトリウム被覆ナノ粒子はナトリウムに投入された場合、ナトリウム被覆が速やかに溶解し、粒子どうしの凝集が低減されるため、通常のナノ粒子よりも初期の分散性が優れていると推測できる。ナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子成立要件としては、ナノ粒子が金属にて被覆されている事、被覆金属がナトリウムに速やかに溶解すること、そして通常のナノ粒子よりもナトリウム投入後の分散性が優れる事である。

③ ナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子製造試験

チタンナノ粒子表面に均一に銀を付着する方法として、金属蒸気圧および融点の違いを利用し、チタン核生成後に銀蒸気が凝縮するよう、蒸気分圧および熱源温度領域を制御した。(図 3.3.4. (1)-1) 銀とチタンの混合割合はチタン 20[nm]粒子の表面に 1[nm]の銀被覆を狙い設定した。またその他温度、圧力、蒸気冷却速度条件はこれまでの知見より 20[nm]チタンナノ粒子の試作条件とした。

(2) ナトリウムに適合したナノ粒子性状の把握および検証

① ナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子製造試験結果

製造したナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子の TEM 観察結果を図 3.3.4. (2)-1 に示す。通常のチタンナノ粒子の状況とは異なり、粒子を覆うような物質が確認された。本粒子の STEM-EDX (Scanning Transmission Electron Microscope Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : STEM-EDX) による元素分析結果を図 3.3.4. (2)-2 に示す。ナノ粒子の周囲に銀が確認され、ナノ粒子周囲が銀で覆われたと推定できる。

②まとめ

蒸気分圧制御により試作したナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子は、ナトリウム被覆ナノ粒子として成立要件を満たしナトリウム蒸気直接分散の可能性が示唆されたと判断できる。

(3) ナノ粒子製造技術の適正化および実証

本技術の実証および適正化として、銀以外の金属を用いて、同様に金属蒸気分圧の制御により被覆可能か実証試験を行った。

①被覆金属の選定

実証試験用の被覆金属として、ニッケルを選定した。ニッケルは銀よりも飽和蒸気圧が低く、チタンの飽和蒸気圧に近い。そのため、銀と比べ蒸気分圧の制御幅が狭く、チタン表面ではなく個別に核生成し、ナノ粒子化することが懸念される。ニッケルにて被覆ナノ粒子が製造可能であれば、同一温度で銀やニッケルよりも飽和蒸気圧の高いナトリウムは蒸気分圧の制御幅が広く、容易に被覆可能であると考えた。

②ニッケル被覆ナノ粒子の製造試験

銀被覆ナノ粒子と同様に、予めニッケルとチタン原料を混合し製造を行った製造した被覆ナノ粒子の STEM-EDX 観察結果および元素分析結果を図 3.3.4. (3)-1 に示す。観察の結果、局所化せずチタンと同様の位置にニッケルが確認され、チタンナノ粒子の周囲に被覆されたと推測される。

③まとめ

核生成・成長場における蒸気分圧を制御し、核生成および凝縮位置を制御することにより、ナノ粒子表面に金属被覆が可能である事を実証した。銀やニッケルよりも飽和蒸気圧の高いナトリウムは蒸気分圧の制御幅が広く、容易に被覆可能である見通しが得られ、ナトリウム蒸気直接分散が実現可能であると考えられる。

(4) 実用化に向けた製造装置設計知見

実用化に向けた製造装置設計のため、原料供給部から回収部まで様々な要件があるが、粒子径制御の観点からは、特にガス流況制御および原料加熱温度が重要である。ガス流況は粒子形状、粒径分布に大きく影響を及ぼし、流況が乱れると、粒子径のばらつき、粒径分布の広大化が発生する。また、原料加熱温度は原料蒸発状態に影響を及ぼし、蒸発不良が発生すると、核生成のばらつき、金属蒸気分圧の制御が困難となり、粒子径の不均一化が発生する。本研究では、基礎研究として、温度管理が容易な抵抗加熱式カーボンヒータを用いたので、加熱部温度は最高約 2000℃であった。しかし、理論検討によりナトリウムとの原子間相互作用が期待できる遷移元素を考慮し、最低 2000℃望ましくは 3000℃以上に加熱可能な熱源が望ましい。具体的には、数千度まで加熱可能なプラズマ熱源が有力である。

次に、ナノ流体の工学的規模での製造・効率化を考え、ナノ粒子の製造と分散を同時に実現可能な技術として、ナトリウム蒸気を用いた直接分散手法について検討した。製造したナノ粒子を直接ナトリウムに分散することが可能であれば、粒子取扱プロセスが簡略化されナノ粒子凝集の防止＝分散性向上、粒子酸化リスクの低減

および製造効率化につながる。具体的には、ナノ粒子となる金属の蒸気分圧を高くし、先に核生成・成長させ、その周囲に蒸気分圧を低く調整したナトリウム蒸気を供給し、ナトリウム蒸気温度が低下し飽和蒸気圧を下回ると、チタン表面にナトリウム蒸気が凝縮し被覆され、直接ナトリウム中に分散回収する手法である。ナトリウム代替金属を用いて、被覆金属蒸気が付着するように蒸気分圧を制御し、ナノ粒子表面へのナトリウム模擬金属の被覆を行った。試験の結果、蒸気分圧の制御により、金属被覆ナノ粒子を製造可能である事を実証し、ナトリウム蒸気直接分散の可能性を示した。

ナトリウム蒸気直接分散を考慮し、実用化装置に必要な要件は、粒子径制御同様、蒸気分圧制御に必要な熱源仕様を満足する事であり、基本的構造は同様である。追加に必要な設備としては、ナトリウム蒸気を核成長場に導入する設備および、冷却固化したナトリウムを再加熱する設備である。このとき、ナトリウム蒸気導入により、核生成場および成長場の流況が変化することが懸念されるため、事前に検討・解析を実施する必要がある。本技術の実用化に向け得られた製造装置設計知見を表 3.3.4. (3)-1 に示す。実用化装置の概念図を図 3.3.4. (3)-1 に示す。

3.3.6 まとめ

ナトリウム冷却型高速炉の重大事故に適合し、高反応抑制効果を持つナノ流体製造のため、金属種によらず、ナノ粒子径を制御可能な粒子製造技術の開発を行った。

具体的には、ナノ粒子生成メカニズムに着眼し、ナノ粒子核生成・成長に影響を及ぼす制御因子として、金属物性である金属蒸気分圧の制御により、金属種に依らず粒径制御可能な粒子製造技術を開発した。

ナノ流体の製造時のナノ粒子の凝集状態の分散処理および実機使用時のナノ粒子分散濃度に応じて任意濃度に調整したナノ粒子の分散技術が必要である。そこで、ナトリウム中のナノ粒子の状態に着目し、分散力を任意に制御可能なビーズミルを用いた分散技術についても整備を行った。

ナノ流体製造技術の高度化として、工学的規模での製造・効率化を考えナノ粒子製造と分散技術を一体化したナノ流体製造技術を検討し、ナトリウム蒸気を用いた直接分散手法について提案した。本研究では具体的にナトリウムの代替として模擬金属を用いてナノ粒子表面へ被覆の可能性について取り組み、核生成・成長場における金属蒸気分圧を制御し、核生成および凝縮位置を制御することにより、ナノ粒子表面に金属被覆が可能であることを銀およびニッケルを用いて実証した。

参考文献

[3.3.2. (1)-1] 渡辺隆行, 田中康規 J. Plasma Fusion Res. Vol.82, No.8 (2006)484 - 487.

表 3.3.2. (2)-1 チタン粒子製造条件

製造方式	気相蒸発法
加熱方式	カーボンヒータ（抵抗加熱式）
原料供給法	振動式フィーダ
原料キャリア法	アルゴンガス 960[Nml/min]
製造圧力（全圧）	3[Torr]
蒸気冷却法	輻射遮断領域におけるキャリアガス流動
チタン蒸気圧	0.021、0.042、0.072、0.127[Torr]

表 3.3.2. (2)-2 ニッケル粒子製造条件

製造方式	気相蒸発法
加熱方式	カーボンヒータ（抵抗加熱式）
原料供給法	振動式フィーダ
原料キャリア法	アルゴンガス 960[Nml/min]
製造圧力（全圧）	3[Torr]
蒸気冷却法	輻射遮断領域におけるキャリアガス流動
ニッケル蒸気圧	0.03、0.06、0.11 [Torr]

表 3.3.2. (2)-3 マンガン粒子製造条件

製造方式	気相蒸発法
加熱方式	カーボンヒータ（抵抗加熱式）
原料供給法	振動式フィーダ
原料キャリア法	アルゴンガス 960[Nml/min]
製造圧力（全圧）	3[Torr]
蒸気冷却法	輻射遮断領域におけるキャリアガス流動
マンガン蒸気圧	0.018、0.045、0.082[Torr]

表 3. 3. 4. (3)-1 実用化に向けた製造装置設計知見

装置部位	要件
全体	装置内を不活性雰囲気維持できること
	装置内圧力を最低-100kPaで維持できること
	装置内キャリアガス・金属蒸気の流れを任意に制御可能である事 <ul style="list-style-type: none"> ・ 単一単球粒子を試作する場合、滞留・ガス衝突が少ない事 ・ 鎖状・大粒径粒子を試作する場合、滞留・ガス衝突が多い事
原料供給部	原料の連続供給が可能であること 供給誤差±10%以内であること
加熱部	原料蒸発・蒸気分圧制御の観点より、原子種に依るが、理論検討によりナトリウムとの原子間相互作用が期待できる 3d、4d 遷移元素を考慮し、最低 2000℃、望ましくは 3000℃以上
冷却部	金属蒸気冷却速度を 100℃/msec から 300℃/msec に制御可能であること
回収部	金属蒸気と冷却壁面の温度差 ΔT マイナス 100℃以上とすること ナトリウム蒸気直接回収時のナトリウム再溶解のため、任意時に 200℃以上に加熱可能であること。

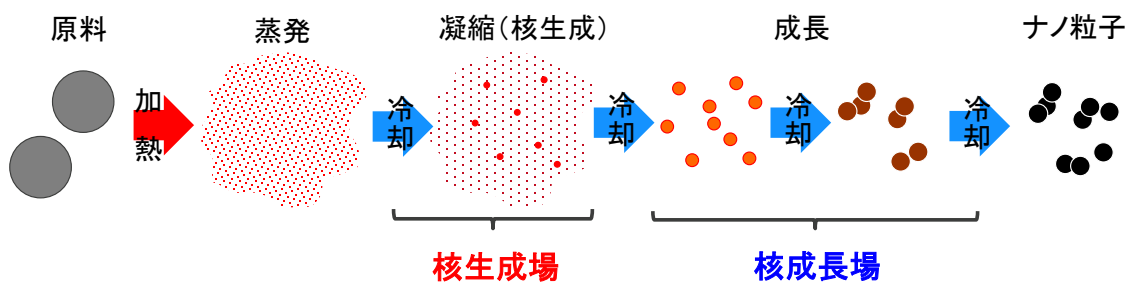


図 3. 3. 2. (1)-1 ナノ粒子生成メカニズム

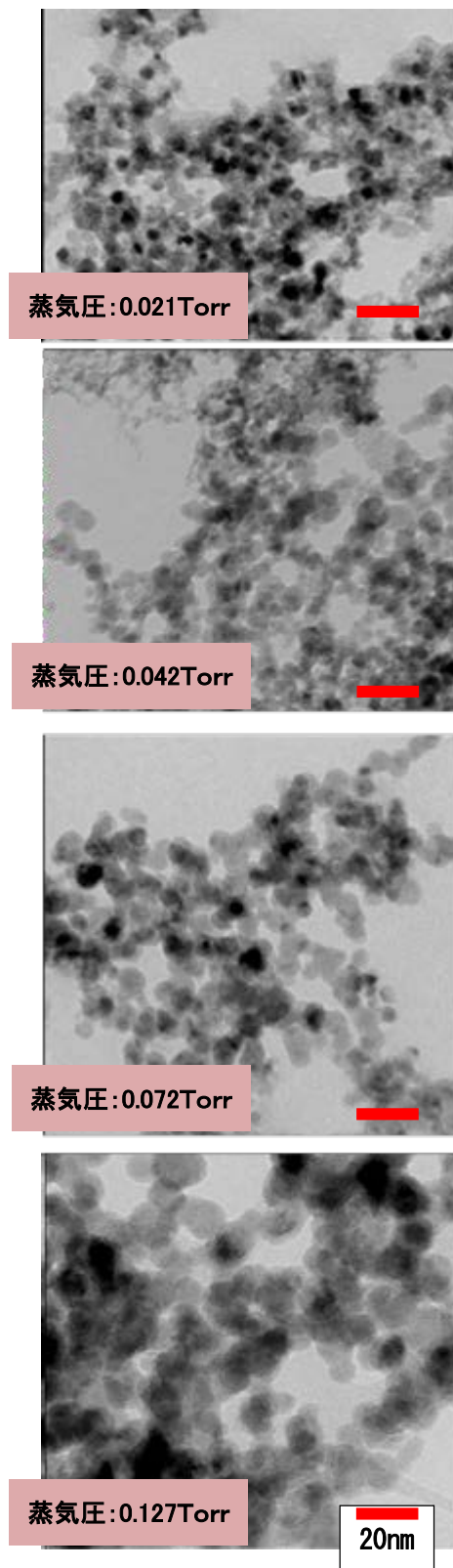


図 3.3.2. (2)-1 試作したチタンの TEM 観察結果

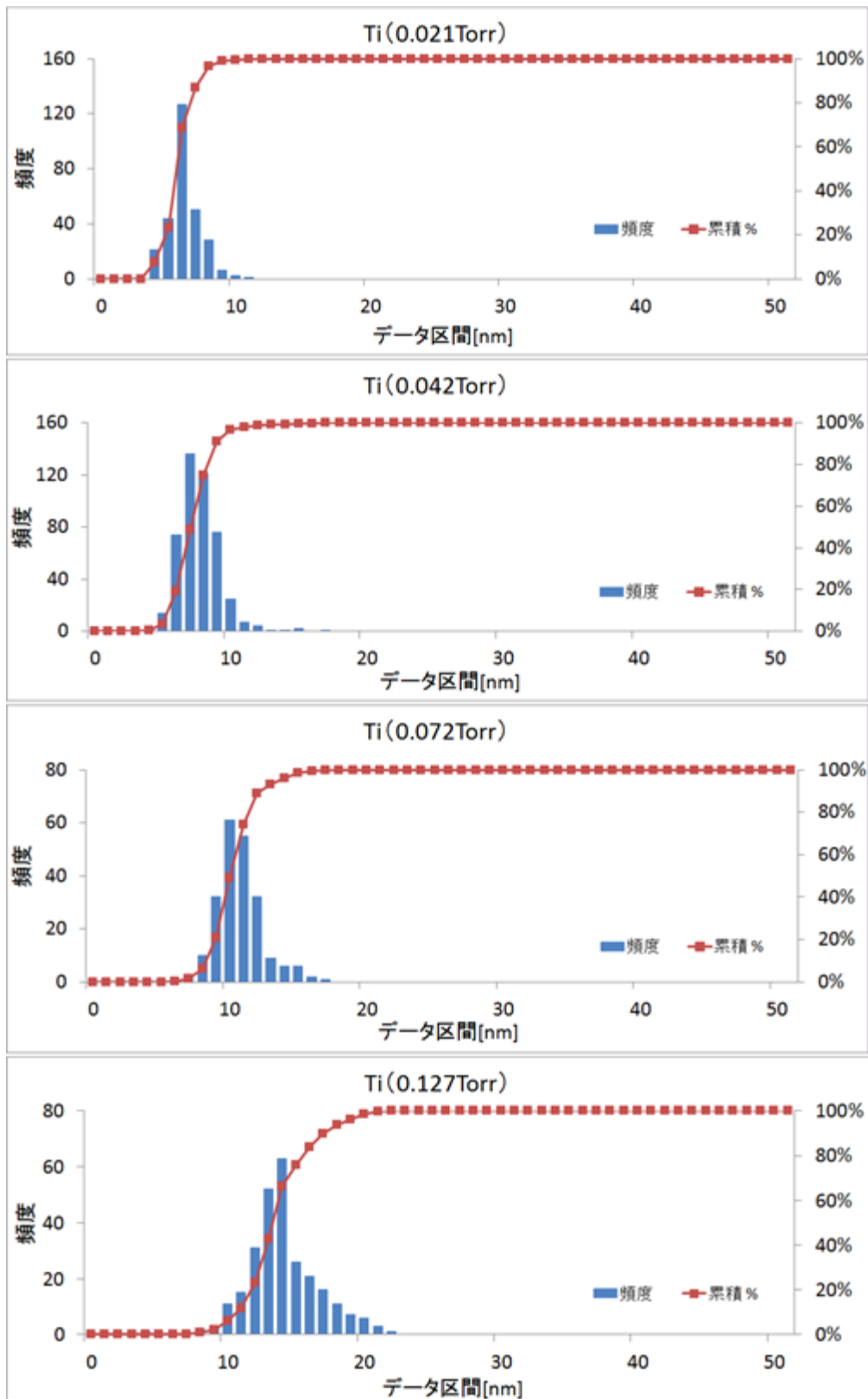


図 3. 3. 2. (2)-2 TEM 観察結果より算出した粒径分布 (チタン)

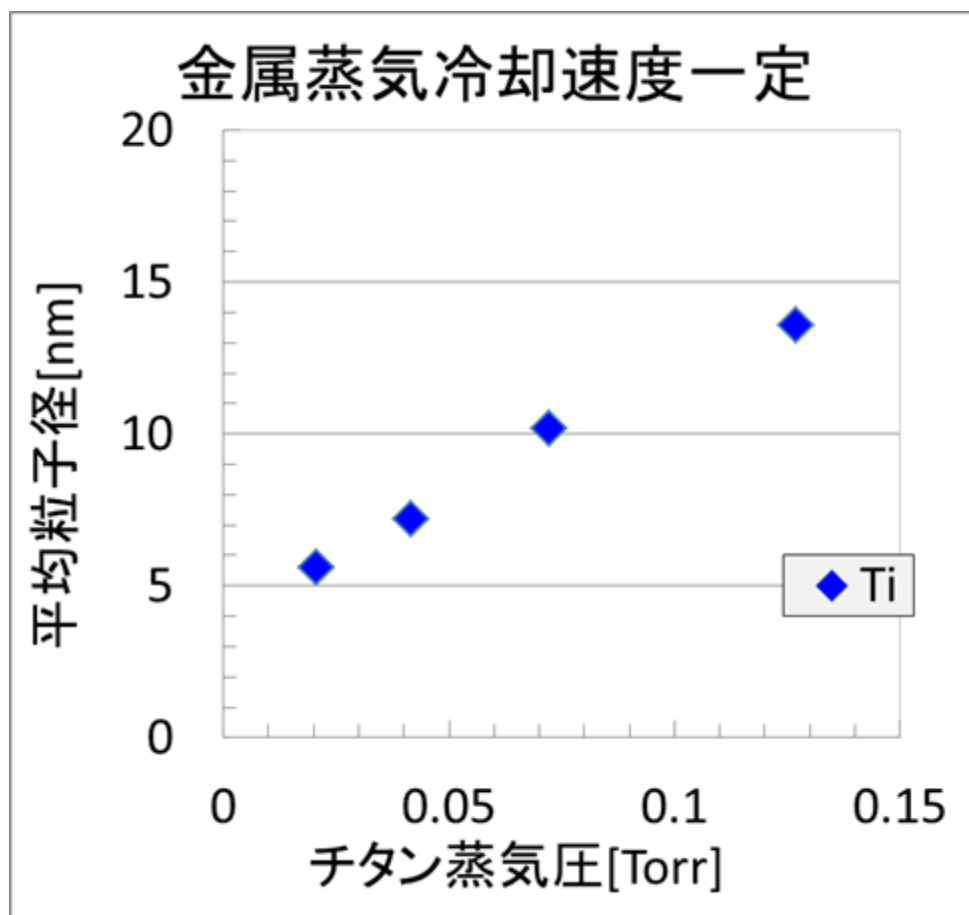


図 3.3.2. (2)-3 金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (チタン)

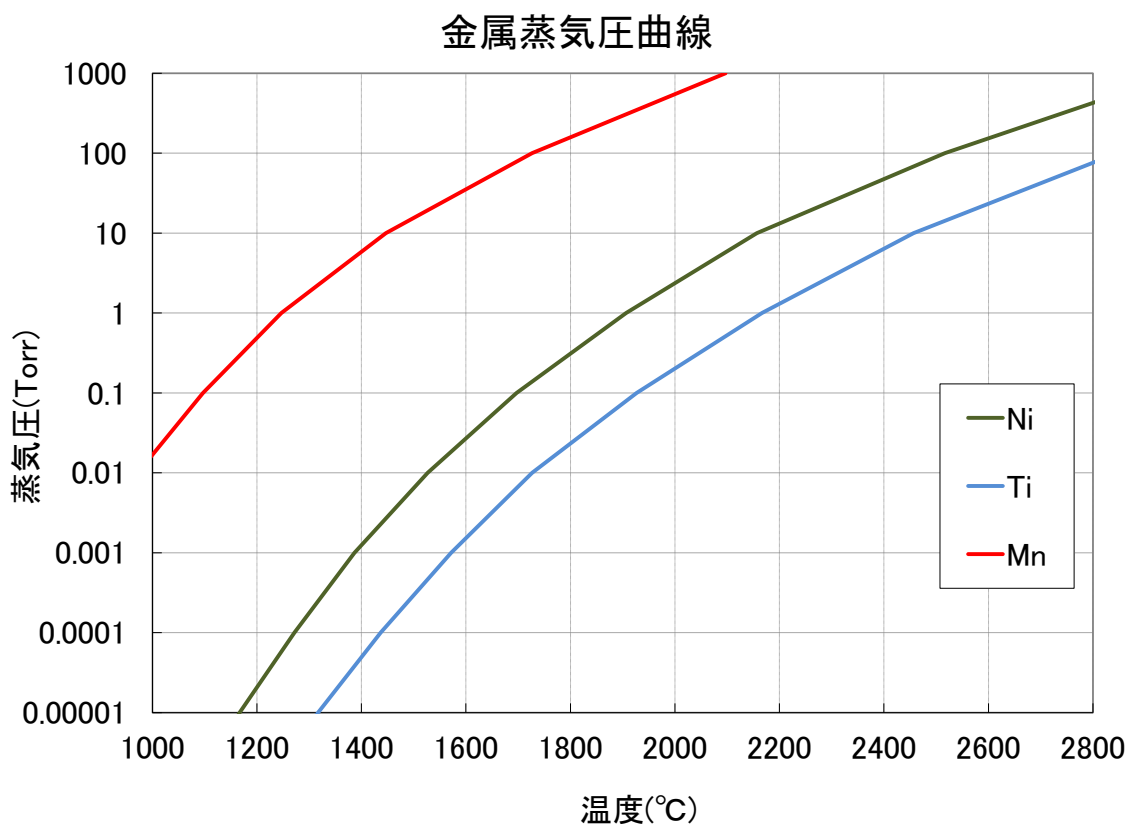
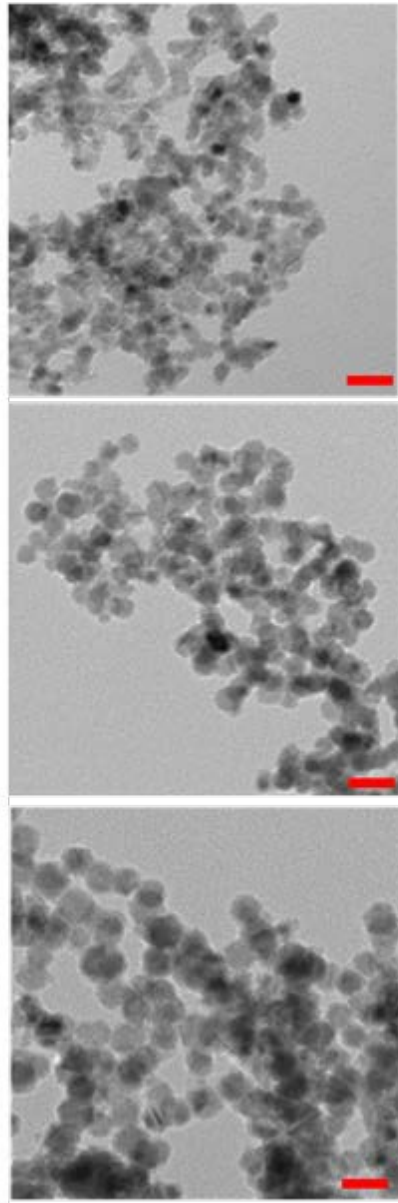


図 3. 3. 2. (2)-4 チタン、ニッケルおよびマンガンの飽和蒸気圧曲線



20nm

図 3.3.2. (2)-5 試作ニッケルの TEM 観察結果

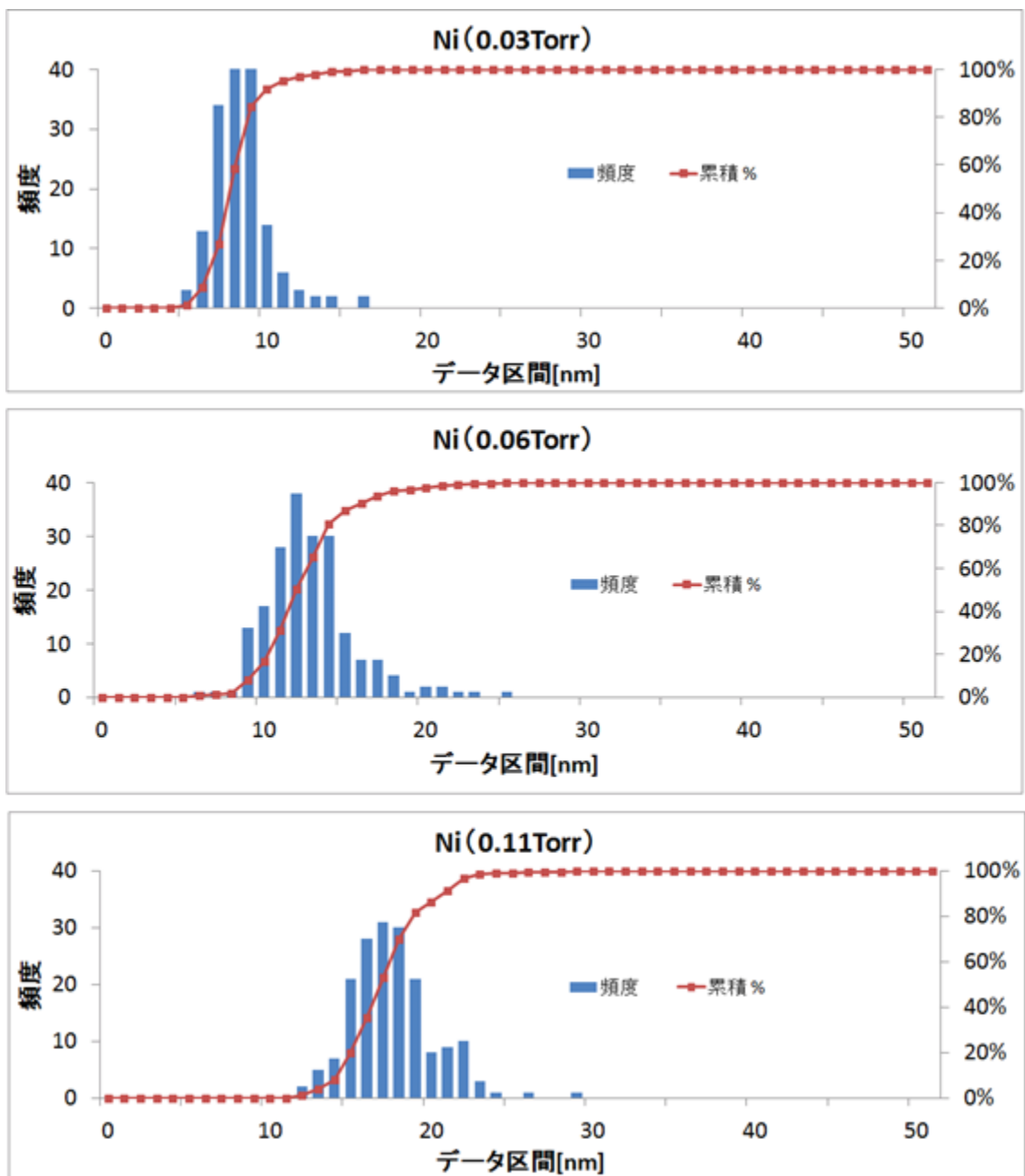


図 3.3.2. (2)-6 TEM 観察結果より算出した粒径分布 (ニッケル)

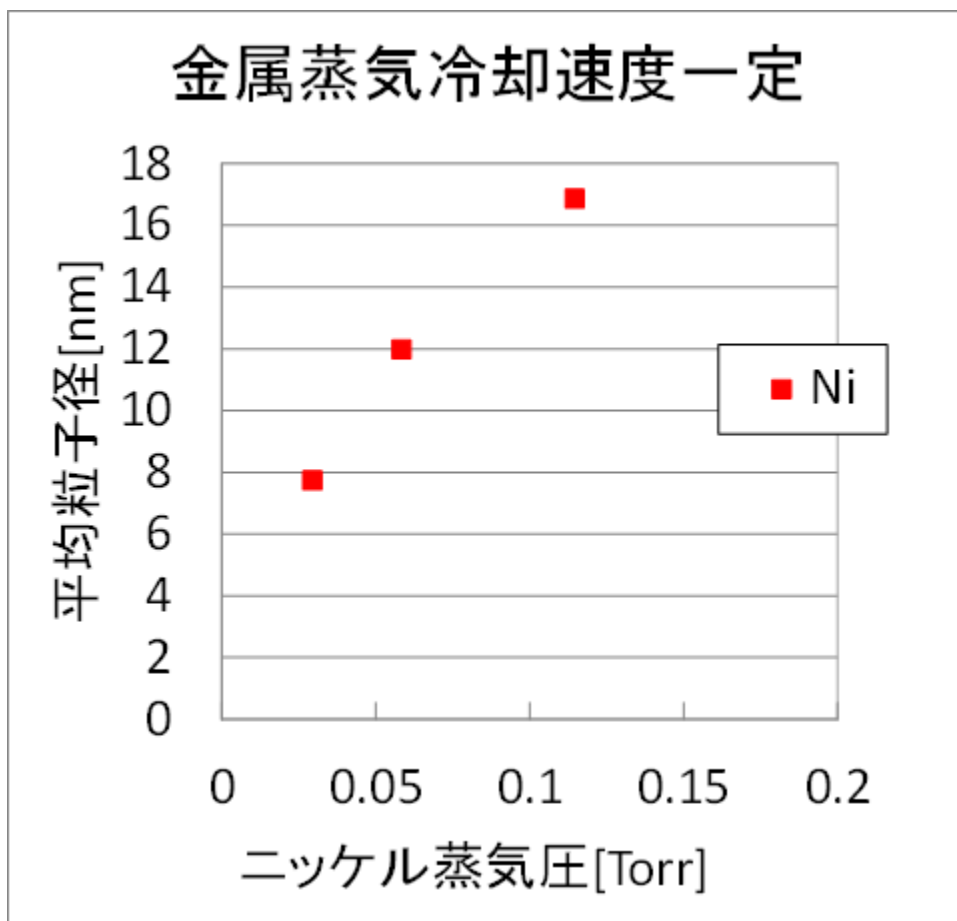


図 3.3.2. (2)-7 金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (ニッケル)

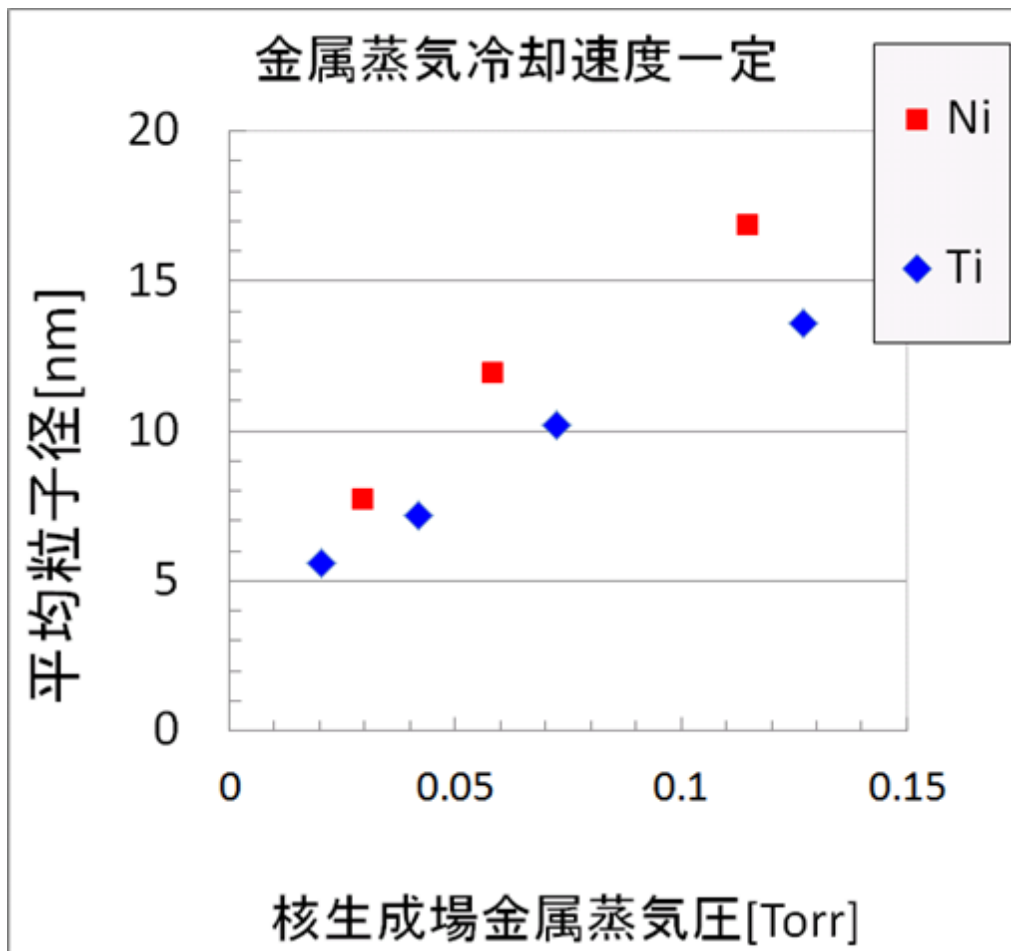


図 3.3.2. (2)-8 金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (チタン、ニッケル)

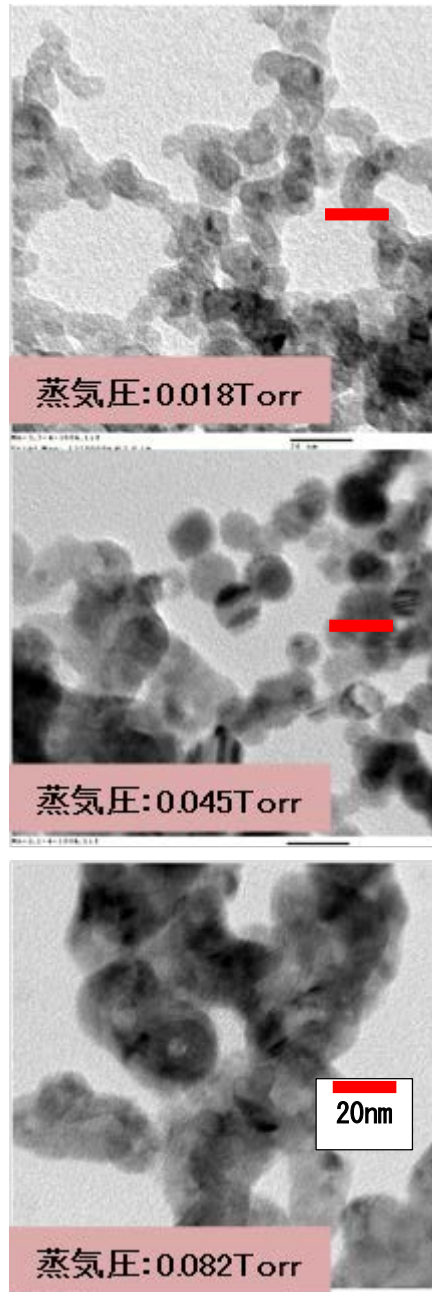


図 3.3.2. (2)-9 試作マンガンの TEM 観察結果

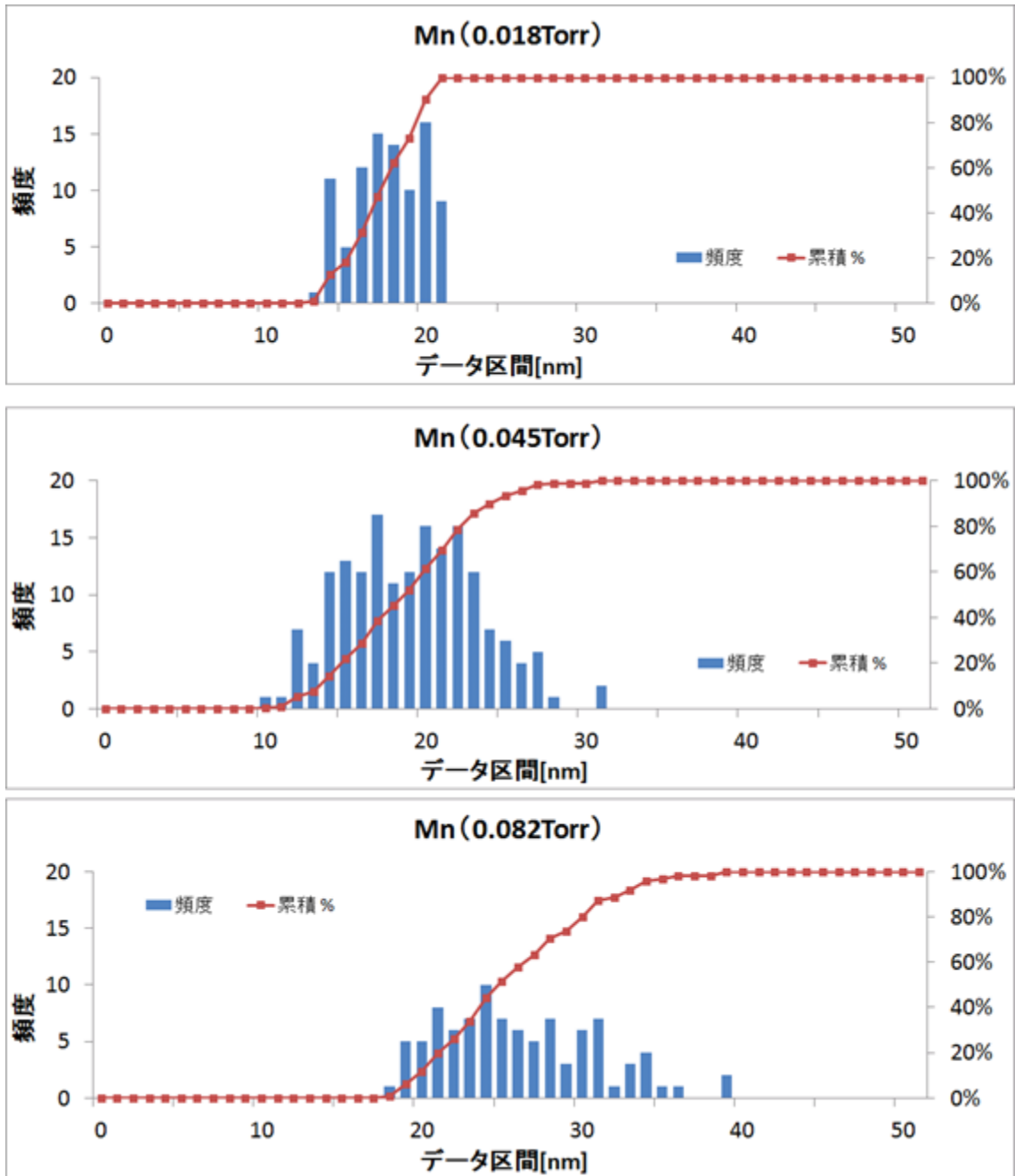


図 3.3.2. (2)-10 TEM 観察結果より算出した粒径分布 (マンガン)

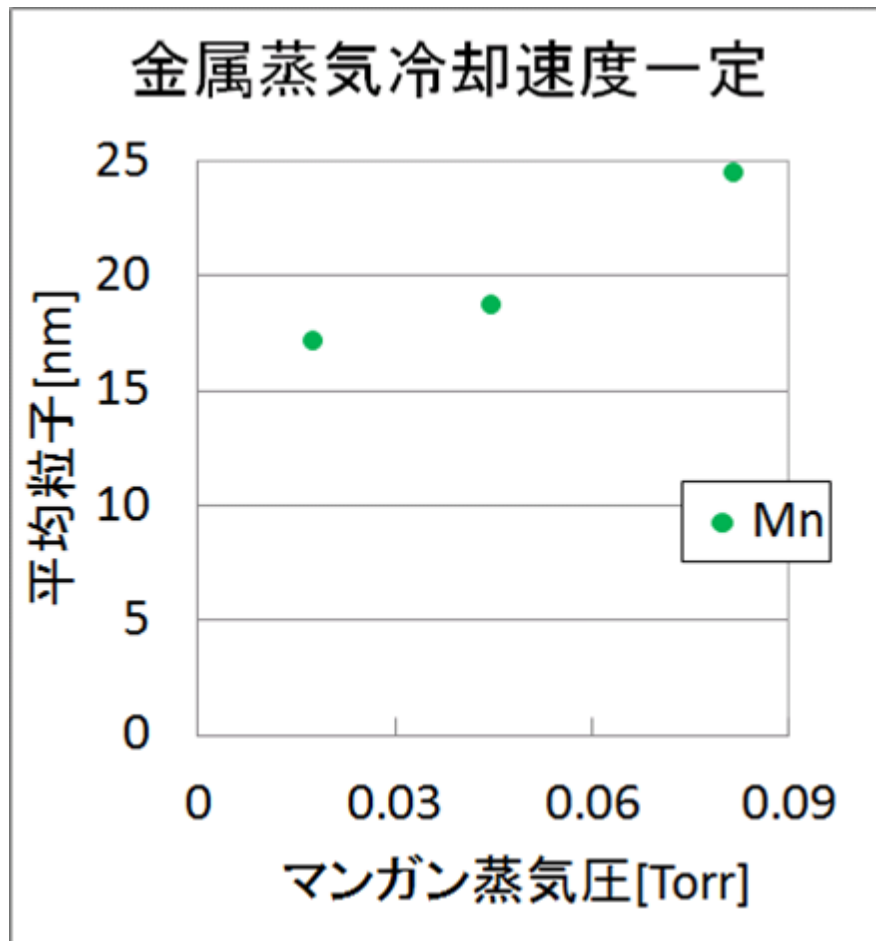


図 3.3.2. (2)-11 金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (マンガン)

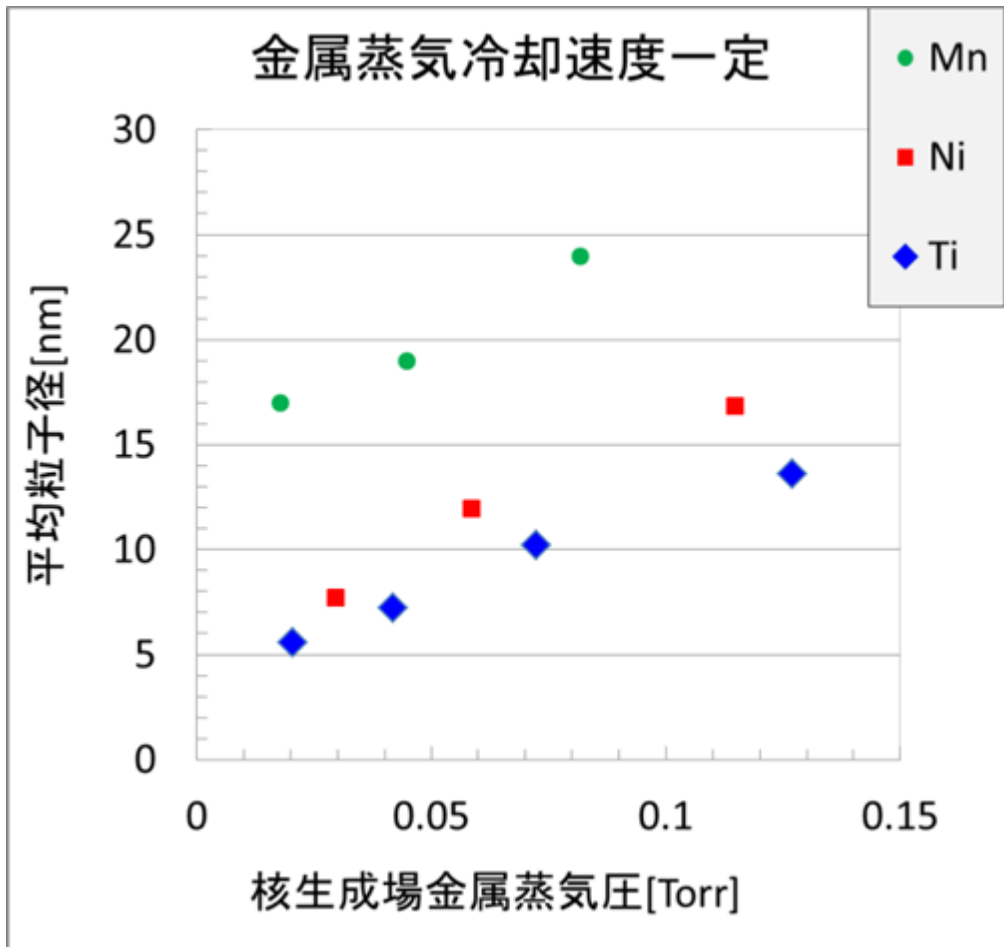


図 3.3.2. (3)-1 金属蒸気分圧と生成粒子径の関係 (チタン、ニッケル、マンガン)

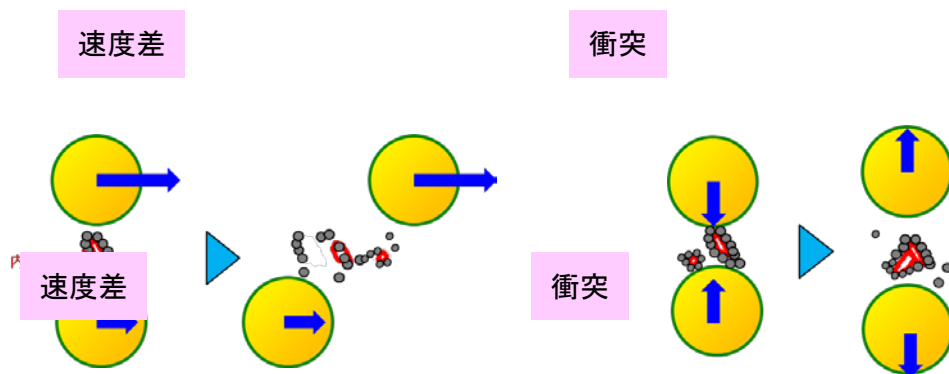


図 3. 3. 3. (2)-1 ビーズミルの動きと解砕力付与のイメージ

$$\dot{\gamma} [1/s] = \frac{V_1 - V_2 [m/s]}{L [m]}$$

$$\tau [Pa] = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$$\eta [Pa \cdot s] = \tau [Pa] / \dot{\gamma} [1/s]$$

$$E_1 = n \cdot \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$$P [kgm/s] = m_b V - m_b v = m_b (V - V')$$

$$F [kgm/s^2] = \frac{dP}{dt} = \frac{m_b (V - V')}{\Delta t}$$

$$\tau [Pa] = \frac{m_b (V - V')}{\Delta t \cdot n \cdot s}$$

$$\Delta t = \frac{\text{ナノ粒子サイズ}^{\#1}}{\text{衝撃波の伝播速度}^{\#2}} \approx 10^{-9} \text{ sec}$$

※1: 半径 $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$
 ※2: 与体内音速(TI: 6000m/s)

η : 液粘度、 V : ビーズの移動速度、 L : ビーズ間距離、 τ : せん断応力、 $\dot{\gamma}$: せん断速度、 n : 系内のビーズ個数、 m_b : ビーズ重量

図 3. 3. 3. (2)-2 ビーズの運動状態とせん断応力との関係式

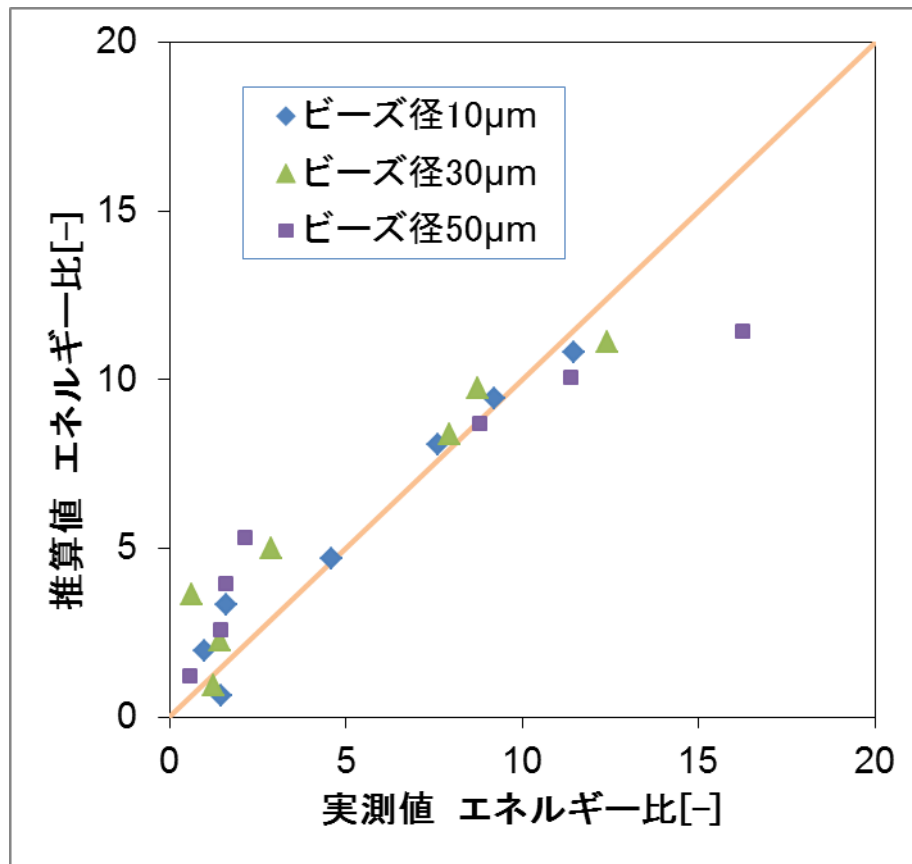
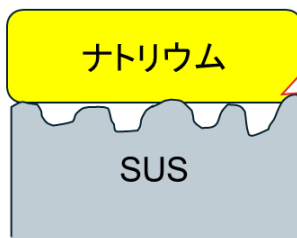


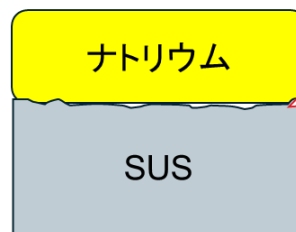
図 3.3.3. (4)-3 実測値と実験式から求めた推算値との比較

【SUS面の凹凸が大きい場合】



SUSとナトリウムが点接触となり、表面酸化物の除去が進み難い

【SUS面の凹凸が小さい場合】



SUSとナトリウムの接触面積が広くなり、酸化物の除去が進みやすい

図 3.3.3. (5)-4 表面状態によるナトリウム接触状態イメージ

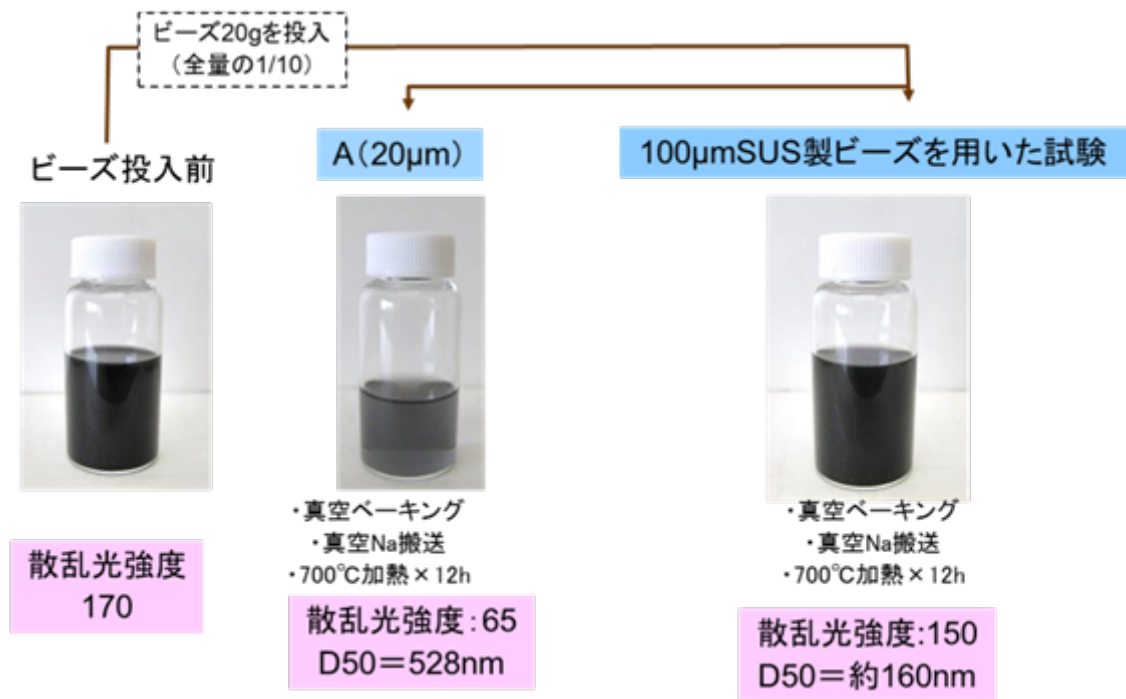


図 3. 3. 3. (5)-5 STEP2 分散試験結果 (20 μ m、100 μ m ビーズ)

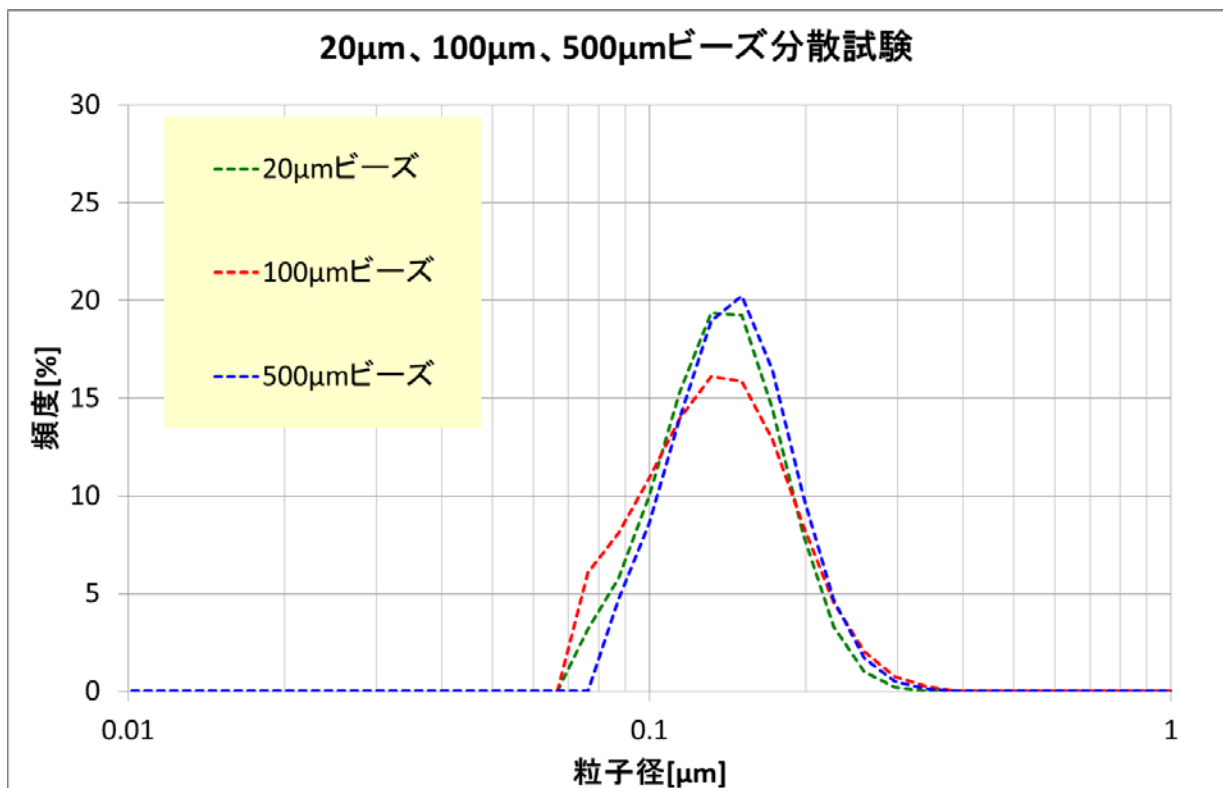
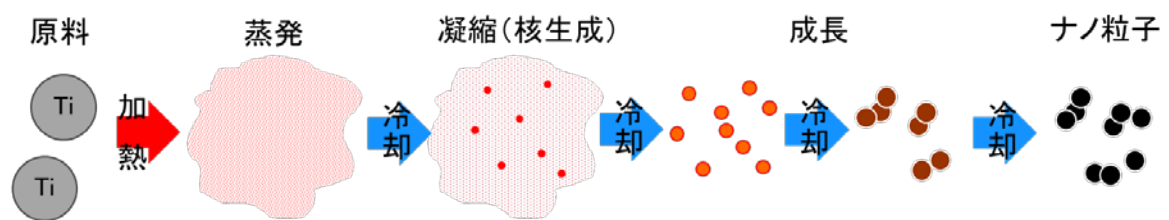


図 3. 3. 3. (5)-6 分散後粒径分布計測結果

【銀被覆チタンナノ粒子試作方法】

〈通常の試作方法〉



〈被覆粒子の試作方法〉

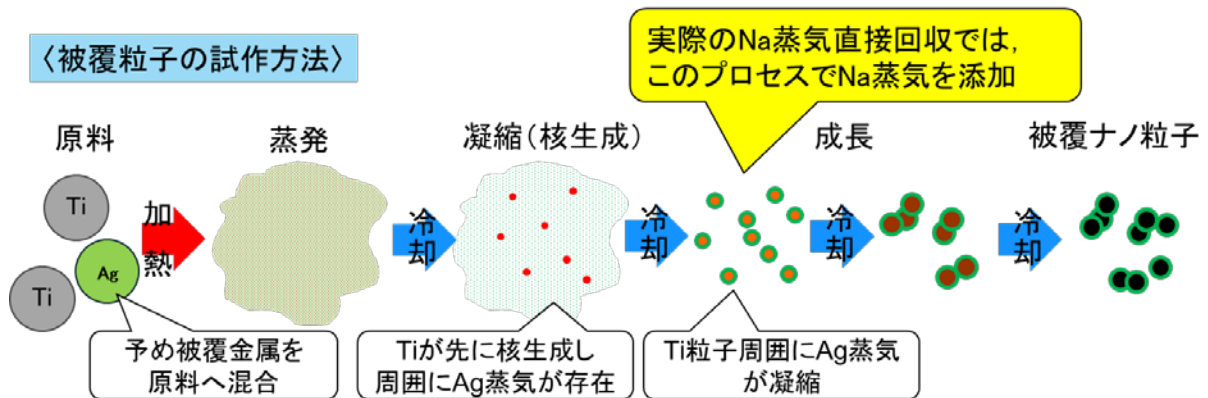


図 3. 3. 4 -1 ナトリウム被覆ナノ粒子の試作イメージ

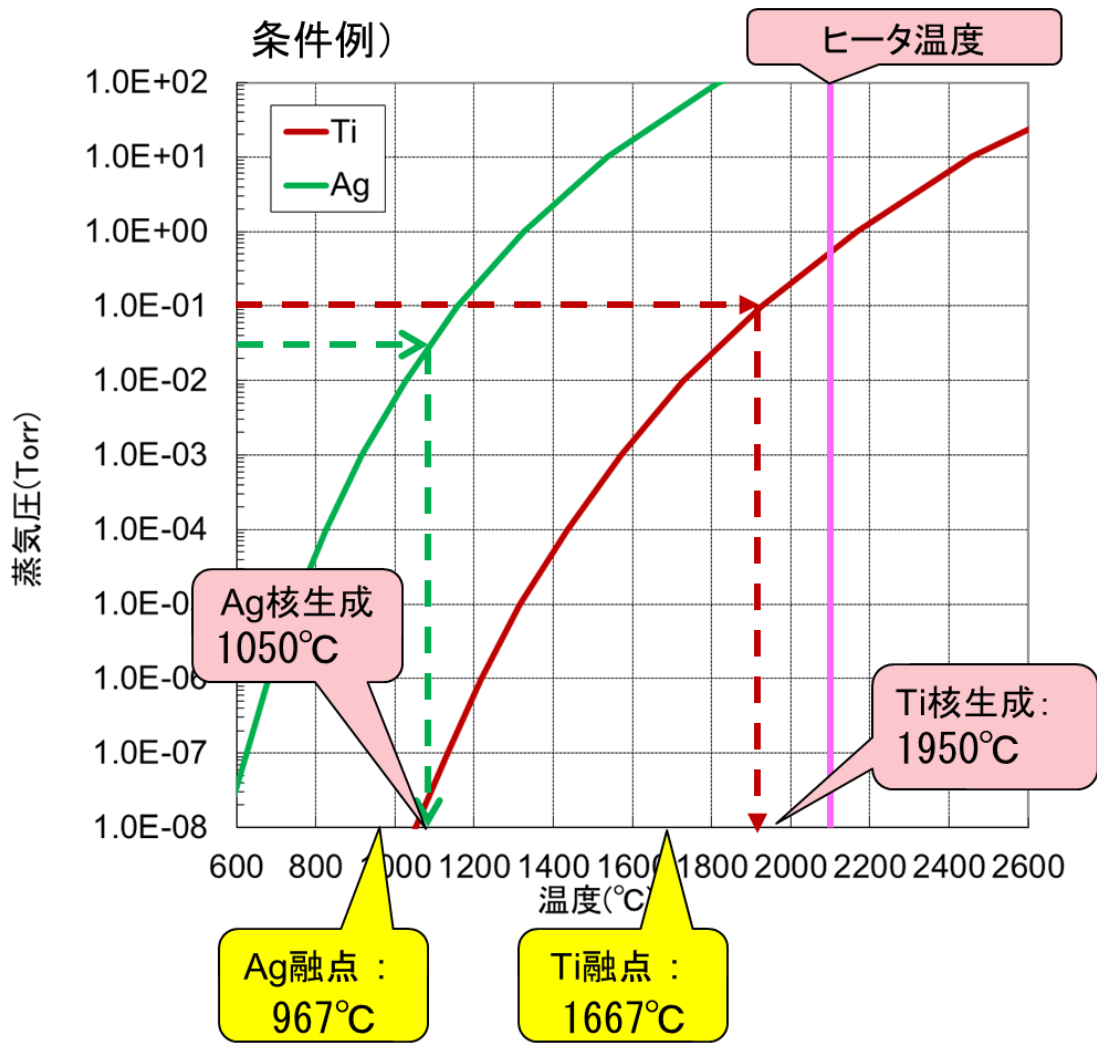
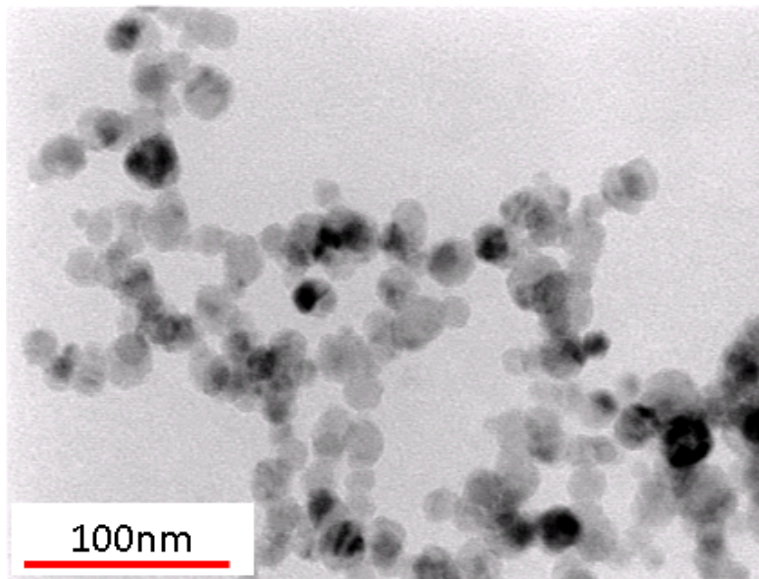


図 3. 3. 4. (1)-1 チタンおよび銀の飽和蒸気圧曲線

チタンナノ粒子



銀被覆チタンナノ粒子

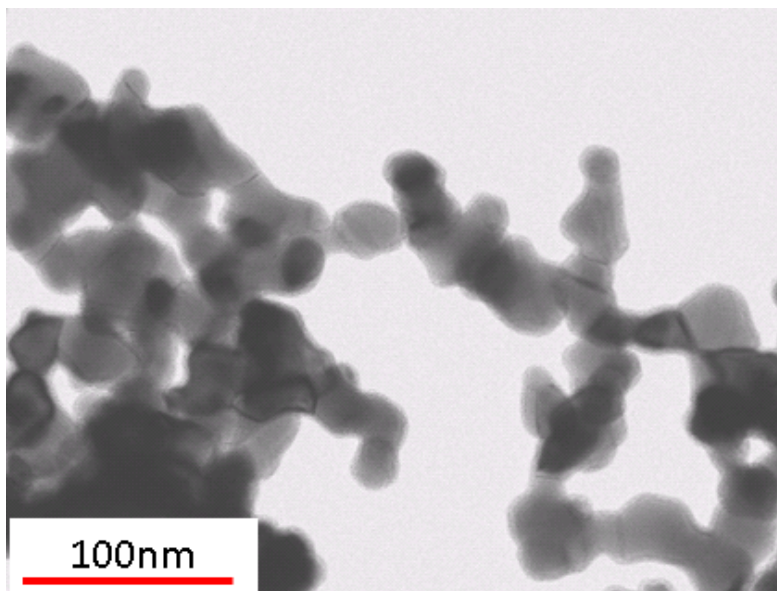
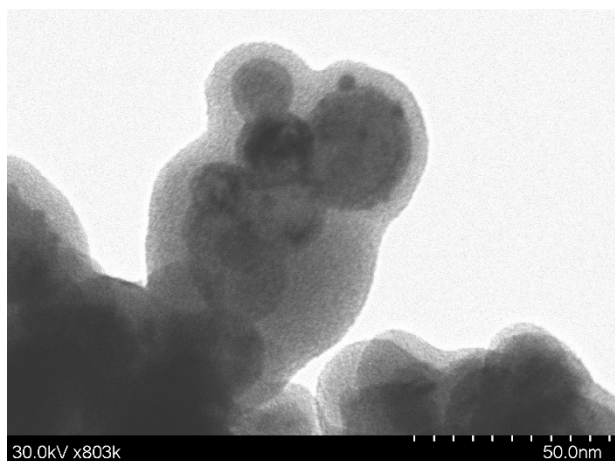
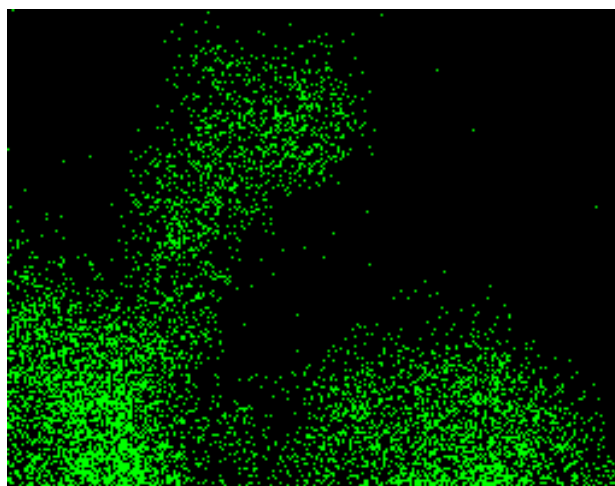


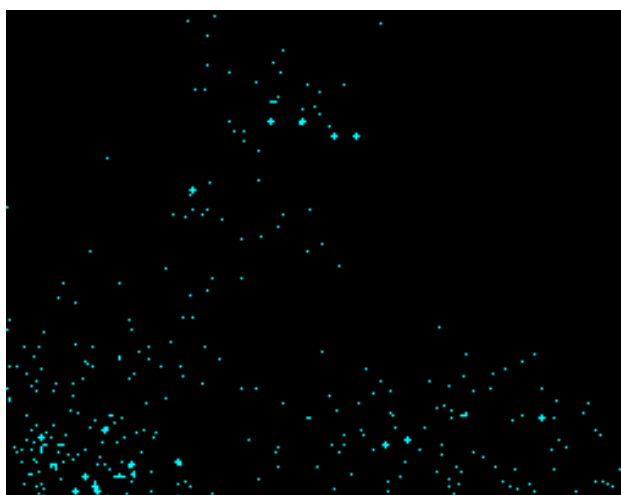
図 3. 3. 4. (2)-1 ナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子の TEM 観察結果



銀/チタン粒子の TEM 観察結果

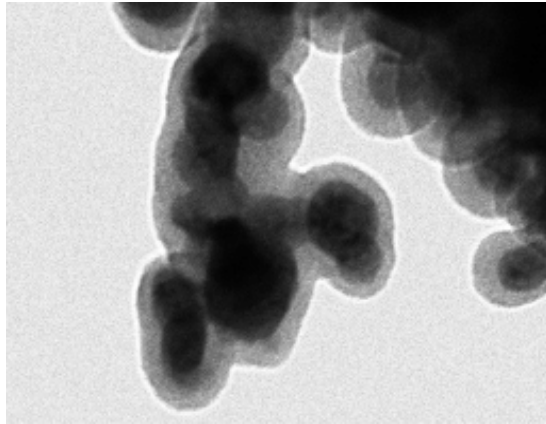


銀/チタン粒子のチタンのマッピング結果

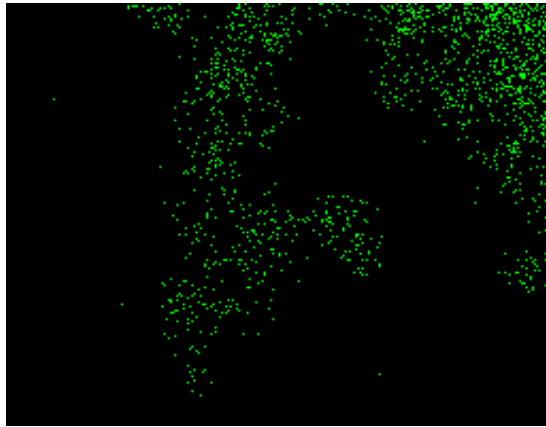


銀/チタン粒子の銀のマッピング結果

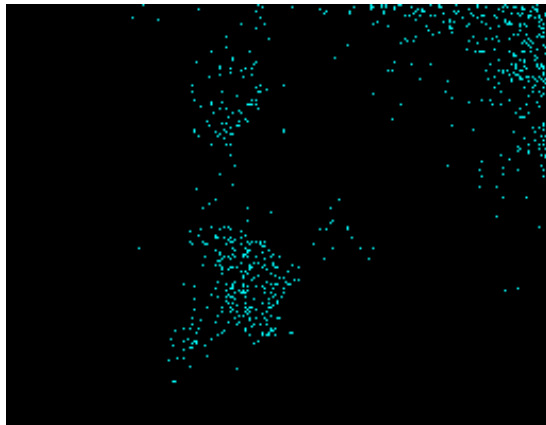
図 3.3.4. (2)-2 ナトリウム模擬金属被覆ナノ粒子の元素分析結果 (STEM-EDX)



ニッケル/チタン粒子の TEM 観察結果



ニッケル/チタン粒子のチタンのマッピング結果



ニッケル/チタン粒子のニッケルのマッピング結果

図 3.3.4. (3)-1 ニッケル被覆ナノ粒子の STEM-EDX 観察結果および元素分析結果

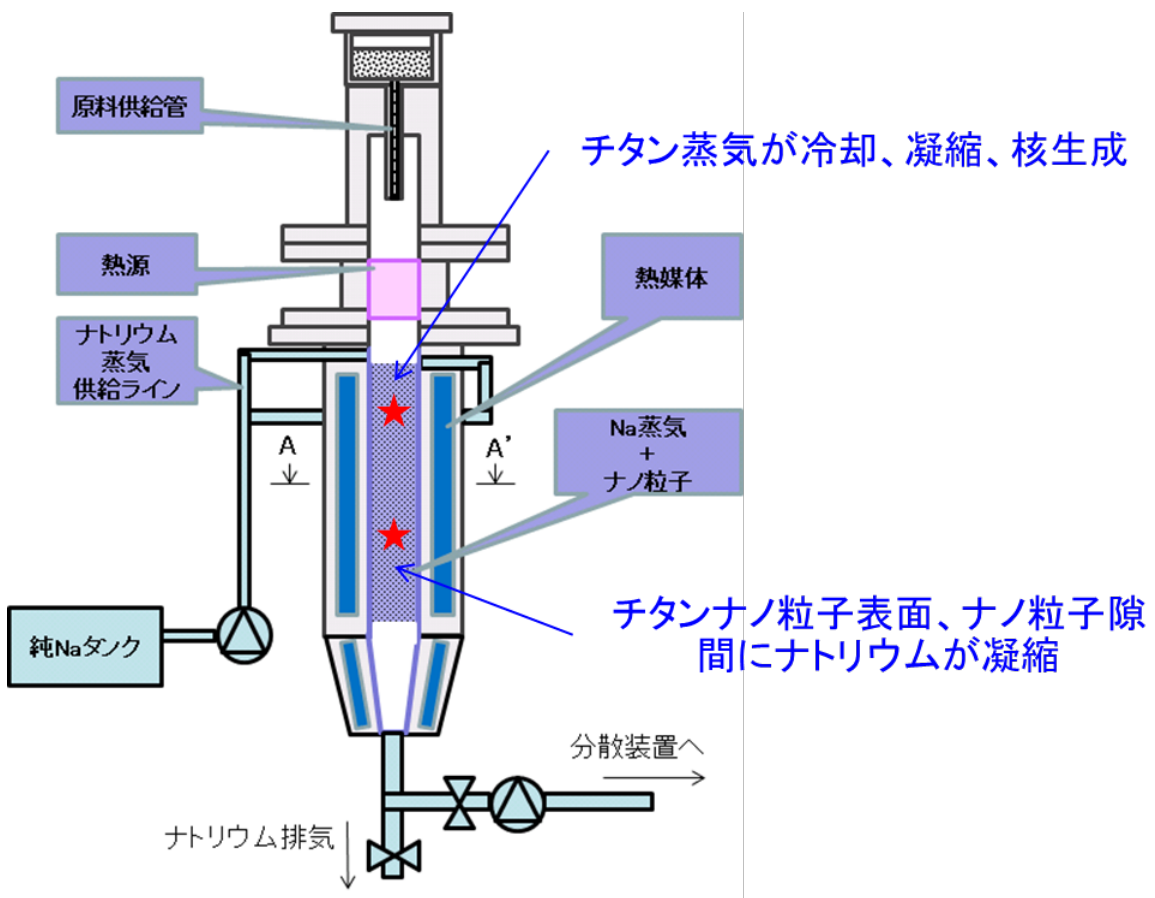


図 3. 3. 4. (3)-1 実用化装置の概念図

4. 研究推進

4.1 研究項目間における連携

本研究では、研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めた。実施段階ではナノ流体製造技術の開発（三菱重工業－JAEA 間）、ナノ流体の反応抑制効果の評価（三菱 FBR システムズ－JAEA 間）の分科会を月 1 回程度開催し、ナノ流体の反応抑制メカニズムの解析（東北大学－JAEA 間）の分科会を 2 か月に 1 回程度開催した。また、全機関の参加者が集まった全体会議を 2 回開催し、研究参加者の意識統一を図った。全体会議では活発な議論が行われ、本年度の計画と進捗を確認するとともに最終成果のまとめに向けた情報共有を図った。これにより相互の研究の進捗状況の確認ならびに結果の評価に反映した。

これらの会合で議論を重ね、その成果を以下の学会で口頭発表するとともに、

- ・ International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP) 1 件
- ・ 化学工学会 1 件
- ・ 日本原子力学会 秋の大会 4 件
- ・ 電気化学会 1 件

本事業の総まとめとして、日本原子力学会春の年会の新型炉セッションにおいて

- ・ 日本原子力学会 春の年会 8 件

参画している全機関が連続で口頭発表を行い、本事業で得られた成果を広く啓蒙した。

5. 結言

本業務では、ナノ粒子分散ナトリウム（以下、ナノ流体）技術を用いて、冷却材ナトリウムに潜在する危険性を低減することにより、ナトリウムの化学的活性度が係る重大事故等における格納機能の健全性確保ならびに重大事故への進展防止の可能性を明らかにし、その方策の提示に資することを目的とした。

最初に本事業の4年間で得られた成果を以下に示す。

- 通常運転条件を超える条件での事故事象（漏えい燃焼とそれに続く一連の腐食反応、ナトリウム-コンクリート反応および蒸気発生器伝熱管破損によるナトリウム-水反応）が生じてもナノ流体を適用することにより、ナトリウムの弱点である高い化学的活性度が抑制され、格納機能を維持できる可能性を得た。
- 従来ではできなかったナノ流体の電子状態が理論的計算化学により把握でき、ナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用による反応抑制メカニズムを把握することができた。
- ナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用だけでなく、ナノ粒子が分散したことによる反応抑制が相乗的に生じていることを明らかにした。
- ナノ流体の物性、反応特性などの基盤的知見が得られ、それらをデータベース化することにより、ナノ流体の知見が整理できた。
- ナノ粒子製造とナノ粒子分散の技術を一体化した新しいナノ流体製造技術の可能性を見出した。
- ナノ流体の適用により高速炉の弱点である液体ナトリウムの高い化学的活性度を抑制することが可能となり、高速炉システムの設計の自由度が増大することを示した。
- これまでの事業を通して、総じてナノ流体の高速炉への実用化の見通しが得られた。
- 本事業を通して、これまでに無かった電子・原子レベルで現象を把握・検討することが課題解決のブレークスルーになることを示した。

以下に4ヵ年計画の4年目である本年の業務の実績を述べる。

5.1 ナノ流体の適用性評価

ナノ流体の反応抑制に関するこれまでの実験知見及び解析を基に、プラントの安全性向上効果を評価した。ナノ流体の特性を活かしたプラント概念を検討すると共に、実用化に向けた方策を提案した。

ナトリウム漏えい時の燃焼火災および蒸気発生器伝熱管破損時の水反応事故を想定した場合のナノ流体の反応における進展挙動、温度の変化、構造物等へ及ぼす影響の緩和などの実験知見およびナノ流体の反応抑制メカニズムを組み入れた反応現象の予測解析手法を基に、実機におけるナノ流体の適用効果の予測評価を行った。その結果、ナトリウム漏えい火災事故の場合は、従来の設計基準を超える漏えい温度上昇などの厳しい事故条件においても格納境界を構成する鋼製ライナは貫通破損に至らず、仮に破損したとしてもコンクリートとの反応が顕著に抑制され、加え

て漏えい規模が拡大しても反応の自己終息効果によって影響が制限されることが予測された。また、蒸気発生器伝熱管破損事故の場合は、事故の拡大防止機能が喪失するような厳しい条件においても、水反応による温度上昇は抑制され、懸念される1次系との境界の損傷には至らないことが予測された。これらの安全性向上効果により本研究の目標とするナノ流体の適用による格納機能の維持に見通しが得られた。明らかになったナノ流体が有する反応温度の低減効果や反応の自己終息効果、電気化学的特性に起因するナトリウム固有の腐食に対する抑制効果などの反応抑制特性を踏まえて、事故時の対策設備の軽減など設計の自由度向上によるシンプルで安全な冷却システムを持つプラント概念を検討するとともに、ナノ流体の実機適用方策として、今後必要な開発項目およびそのプロセスをまとめた。

5.2 ナノ流体の反応抑制効果の評価

5.2.1 ナノ流体の反応抑制効果の評価

重大事故に至る可能性のある事象として、ナトリウム漏えい事故および水反応事故を対象にナノ流体及びナトリウムの燃焼抑制試験、コンクリート反応抑制試験およびナトリウム-水反応抑制試験を実施し、ナノ流体適用による反応抑制効果を把握し、格納機能の健全性確保への寄与を評価した。

ナトリウム漏えい時の燃焼および蒸気発生器伝熱管破損時の水反応事象について、格納機能の維持に及ぼす影響を明らかにするために、実機で生じる反応事象を想定した試験を実施してナノ流体の反応抑制効果を把握した。ナトリウム漏えい事象については、ナノ流体及びナトリウムの燃焼抑制試験およびコンクリート反応抑制試験を実施し、水反応事象については、ナトリウム-水反応抑制試験を実施した。その結果、ナトリウム漏えい事象は、従来の設計基準を超える漏えい温度になった場合でも懸念される構造物への熱的影響が顕著に緩和されるとともに燃焼反応が途中で停止することが確認され、その効果は漏えい温度が上昇するような厳しい事故条件でも十分に機能することが明らかになった。万一、コンクリートの反応に至った場合には、水素発生に至る反応進展挙動に有意な差異を生じ懸念される発生水素量の顕著な低減が確認された。また、水反応事象は、事故時の影響緩和対策として設置される蒸気放出等の安全対策設備が機能しないような厳しい事故条件においても、反応による温度上昇が顕著に抑制されることが確認された。これらの取得実験知見から、漏えい燃焼による構造物等への熱的影響や水素発生ならびに蒸気発生器伝熱管破損時の水反応による破損規模などの格納機能の維持に影響を及ぼす個々の要因について、ナノ流体の寄与として期待できる抑制機能および効果が明らかになった。

5.2.2 ナノ流体の反応抑制メカニズムの解明

ナノ粒子とナトリウムの原子間相互作用について、量子論に基づく相互作用解析をベースとした、実験融合マルチスケール・マルチフィジックス計算化学を適用して、ナノ流体の反応抑制メカニズムを解明した。また、原子間相互作用に関わる適用性評価に必要な基礎知見を整備した。

超高速化量子分子動力学法に基づく理論計算を実施し、液体ナトリウム中にナノ粒子が分散し

たことによる原子間相互作用を把握した。その結果、ナノ流体の原子間相互作用に基づく反応抑制メカニズムとして、ナノ粒子の分散によって周囲のナトリウム原子群との凝集エネルギーが増加するため反応過程において蒸発速度の低下や反応熱量の低減が生じることを明らかにした。

また、ナノ流体の高速炉への適用性評価に必要な基礎知見として、ナノ粒子分散によって生じる凝集エネルギーの変化に基づくナノ流体の物性や特性の変化を検討し、燃焼反応や水反応予測における評価モデルへの反映に備えた。

5.3 ナノ流体製造技術の整備・高度化

昨年度までに得られた粒子性状と分散性の関係に基づき、ナノ流体製造に関する試験を行い、製造技術の適正化および実証を図るとともに、実用化に向けて設計知見をまとめた。また、5.2.1の反応試験等に粒子を供給した。

ナノ流体技術の実用化に向けナノ流体製造技術の高度化として、ナノ粒子製造過程と分散過程を一体化したナトリウム蒸気を用いた直接分散手法の技術知見を取得するために、ナノ粒子生成過程において付着するガスの排除に着眼しナトリウムの代替物質を用いたナノ流体製造試験を実施した。その結果、直接分散に必要なナノ粒子生成過程の加熱および冷却に係る温度制御の適性条件を把握するとともに、ガスの排除に必要な表層を被覆したナノ粒子を試作、実証した。これらにより、ナノ流体の直接分散手法の実現の可能性が確認された。得られたナノ流体の製造知見は、これまでに得られた金属蒸発・冷却によるナノ流体製造の装置化知見として整理し実用化に備えた。

また、ナノ流体の反応抑制試験等にナノ粒子を供給した。

5.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めた。

各研究項目間における連携を密にして研究を進めるために、各研究項目について分科会を開催して進捗や成果の情報交換を実施するとともに、全機関の参加者が集まった全体会議を2回開催し、研究参加者の意識統一を図った。全体会議では活発な議論が行われ、本年度の計画と進捗を確認するとともに最終成果の情報共有を図った。

以上、4年目として本年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。