



液体金属の基礎化学調査研究報告会

(会議報告)

2001年4月

核燃料サイクル開発機構

敦賀本部

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,

Japan

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

2001

2001年4月

液体金属の基礎化学調査研究報告会 (会 議 報 告)

山田文昭*¹

要 旨

会議日時：平成 13 年 3 月 9 日 14 時～17 時

会議場所：サイクル機構 敦賀本部 エムシースクエア

会議報告：

液体金属の基礎化学調査研究は、冷却系統内でのナトリウム挙動に関する知見はこれまで十分に蓄積されている一方、系統外に漏えいした場合の化学的挙動に関する研究成果やデータは必ずしも十分にまとめられていなかったことを踏まえ、その収集・整理を行い、広く利用できるようにすることを目的に、平成 10 年度から若狭湾エネルギー研究センターに委託し、化学・環境安全等、原子力分野以外の専門家も含めた調査研究委員会（藤井靖彦委員長、東京工業大学原子炉工学研究所長、委員 16 名）を設け調査研究してきたものである。

本報告会は、ナトリウム等の液体金属の利用について、調査研究委員会から調査結果の報告を行い、「もんじゅ」を含めた液体金属を取扱う業務に資することを目的に実施した。

本報は、口頭発表と OHP を収録したものである。以下に、各発表の概要を記す。

1. 調査研究活動の概要：藤井靖彦（東京工業大学）

高速炉開発の遅れを背景にナトリウム等液体金属の利用について現状と課題を集約することを目的とした調査研究の概要と 3 年間の活動状況、調査結果が総括された。

2. 調査結果の報告

(1) 利用技術の現状と課題：座長：荒川鐵太郎（元三菱化学）

① 原子力分野における利用の現状と課題：高橋実（東京工業大学）

高速炉開発の歴史を振り返って、その冷却材として各種液体金属が利用された経緯と課題が報告された。さらに、核融合炉の冷却材と加速器液体ターゲットとしてリチウムと水銀の利用が紹介された。

② 一般産業における利用の現状と課題：下屋敷重広（日立製作所）

国内で年間約 3,000 トン生産されるナトリウムの利用先について、染料・香料等の化学工業を始め広く利用されていることを原子力分野における利用量とも比較して紹介された。また近年の開発が著しい Na 電池、ナトリウムを用いた PCB の無害化処理の実例が紹介された。

③ 液体金属の事故トラブルと安全対策：松村幸彦（東京大学）

事事故例の分析に基づく安全対策と電気化学協会溶融塩委員会の協力を得て実施した、液体金属の事故トラブルと安全対策のアンケート結果が紹介された。

(2) 化学的挙動に関する研究の現状と課題：座長：姫野嘉昭（ペスコ）

① 液体金属の化学的活性：永田和宏（東京工業大学）

液体金属の化学的活性方法について整理した後、ナトリウムの化学的活性抑制の可能性につ

いて検討した結果が紹介された。

②液体金属の熱力学特性：青砥紀身（サイクル機構）

特定分野、特定環境条件下の現象理解、平衡論に基づく評価のためのデータ整備とした現状把握と、今後新たな利用展開、究極的な液体金属利用を行うための方向と、その基盤となる高信頼性データ取得の最新の方法等が紹介された。

*1：国際技術センター システム評価グループ

目 次

開会挨拶	サイクル機構 国際技術センター センター長 永田 敬	1
I. 調査研究活動の概要	藤井 靖彦(東京工業大学)	5
II. 調査結果の報告		
(1) 利用技術の現状と課題	座長: 荒川 鐵太郎(元三菱化学(株))	19
・原子力分野における利用の現状と課題	高橋 実(東京工業大学)	23
・一般産業における利用の現状と課題	下屋敷 重広((株)日立製作所)	47
・液体金属の事故トラブルと安全対策	松村 幸彦(東京大学)	67
(2) 化学的挙動に関する研究の現状と課題	座長: 姫野 嘉昭((株)ペスコ)	93
・液体金属の化学的活性	永田 和宏(東京工業大学)	97
・液体金属の熱力学特性	青砥 紀身(サイクル機構)	105
閉会挨拶	若狭湾エネルギー研究センター 町田 明	127
付録		
1. 「液体金属の基礎化学調査研究委員会」委員名簿		131
2. 要旨集		135
3. 記録写真		145

開会挨拶

サイクル機構 国際技術センター

センター長 永田 敬

開会挨拶 サイクル機構・国際技術センター センター長 永田 敬

どうも有り難うございます。一言、私の方から御挨拶させて頂きたいと思ひます。私、国際技術センターセンター長を務めております永田と申します。今日はお忙しい中、時間を割いていただき本当にどうも有り難うございます。私どもは、若狭湾エネルギー研究センターに平成 10 年から、この「液体金属の基礎化学調査」を委託研究でお願いしてまいりました。幸ひ藤井先生をはじめ参加して頂いた先生方の熱意のおかげで、ここに報告会を開くことになった次第でございます。

液体金属というものは、非常に広い用途があると私ども考えておまして、今日お集まり頂いた方もいろんな観点から興味を持って聴いて頂けるのではないかと考えております。私自身は少なくとも以下の2つの点から今日、聴講させて頂けたらと考えている次第です。

一つは、もんじゅの冷却材にナトリウムを使った高速増殖炉でございます。ナトリウムを使うということで、いろんな方々からほんとに大丈夫か、またナトリウム漏れ事故など起こしてみんなに心配かけないかというようなことをよく問われたりすることがございます。液体金属というものはいろんな用途があるけれど、必ずしも毎日の日常生活の中で誰もが目にするものではないので、液体金属を使った原子炉の運転には、万全を図っていかねばいけません。万全に安定した運転をするということが私ども国際技術センター、或いはもんじゅ建設所職員の重要な役割となっております。それには、液体金属一般がどんな使われ方をしているのか、どういう特徴があるのかということについて、私どもは、ナトリウムについてはずいぶん勉強して参りましたが、もう少し広い視野にたつて勉強し、それにより色々な状況に対応できるようにしていきたい。これが、私の今日の報告会で勉強したいと思う第1の点でございます。

もう一つは、私ども今、実用化戦略調査研究というものを、電力の方々と協力を得ながら進めておりますが、その中ではナトリウムに限定せずに、幅広い冷却材を考えており、ガス、熔融塩の他に、鉛、或いは鉛ビスマスが考えられています。そうした幅広い冷却材を探っていくという意味で、今日の報告の中でナトリウム以外の液体金属にはどんな特徴があり、どんな使われ方をするのかを勉強させて頂きたいと考えています。

今日お集まり頂いた方は、私が述べた2点以外についても、いろいろな観点から液体金属というものについて興味を持って聴いて頂けるのではないかと考えております。

あまり冒頭で私が長々としゃべりますと皆様にご迷惑と思ひますのでこのあたりで最初のご挨拶に替えたいと思ひます。今日は3年間、藤井先生をはじめとした先生方のご努力の結果を聴かせて頂けるということで主催者としては、非常に期待して勉強させて頂きたいと思ひます。よろしくお願ひします。長くなって失礼しました。

I. 調査研究活動の概要

藤井 靖彦 (東京工業大学)

I. 調査研究活動の概要 藤井 靖彦(東京工業大学)

ご紹介頂きました藤井でございます。今日は皆様お忙しいところお集まりいただきまして有難うございます。この調査研究会、3年間、若狭湾エネルギー研究センターの担当者の方、サイクル機構のご支援のもとで行うことができました。関係者の方に厚く御礼申し上げます。

まず、私ども大学におりますと、歴史から始めたいということ、エネルギーの歴史ということを考えてみたいということをお願いします。

人類が他の動物から分かれて文明を築くことになった第1の理由は火の発見であります。次に石炭、石油、天然ガスという化石燃料を利用して、今、現在核エネルギーを利用するという所にきておるわけでございます。石炭、石油という以前とは違った化石燃料を使用するという所におきましては、非常に大きな技術的な飛躍がありました。同様に核エネルギーを利用するという観点でも、軽水炉、高速炉に関しまして、やはり非常に大きな技術的なギャップがあるだろうと思われまます。ここを克服していくということで皆さん頑張られておられるわけでございます。一方、これは熱源という形で見てみましたが、作業、動力源という観点で見ますと、昔から帆船、風車という自然エネルギーを利用してきており、また牛、馬というような動物を利用してきております。さらに、熱機関の発明がありまして、産業革命が行われ、19世紀ヨーロッパは大変革、それがアジアに伝わってきて日本も大変化をするわけですが、現在、動力だけではなくて頭を使って考えるということも機械的、技術的になってきたということです。以上がエネルギーをめぐる歴史であります。そのひとつの例として熱機関のことを紹介させていただきます。

これはスウェーデンの高山に設置された大気圧機関という熱機関の一番最初に発明された物です。筒の中に蒸気を入れたり、或いは水を噴射したりということで、大気圧差を利用して炭鉱の水を汲み上げるという機能だったわけです。非常に大きいもので、この下に人間が写っているように大きいピンで水を汲み上げていますが非常に大きい装置であるわけです。これをジェームス・ワットが改良しましてもっと実用的な蒸気機関にした。それが小型化されて、汽車に乗ったり、或いは船に乗ったりしまして輸送体系を変えて人類の文明の大発展をきたしたわけです。エネルギー源が開発されて、それが人類の文明に大きな影響を与えるという一つの典型的な例です。

ところで、原子力はどのようなシチュエーションによって生まれてきたかということ、一つはもちろん科学的な大発見がありまして、原子力という核エネルギーという概念に基づいたわけです。ちょうど原子力が世に出た1950年ごろから、世界中がというか、むしろヨーロッパ、アメリカといいますか、特に戦争で荒廃したヨーロッパが復興してエネルギー需要がものすごく伸びていくわけです。そのエネルギー需要が伸びた所に原子力という技術が出てきて、これこそこれからのエネルギー問題を解決してくれる物だと、大きな期待を受け、そして急激なエネルギー需要の増大と共に原子力が伸びてきたわけです。

ところで、発電量の変化を見ていきますと、これが英国だったと思います。これがドイツだと思いません。これがフランスで、これが日本ということです。ヨーロッパで戦後復興しまして第2次世界大戦後、急激にエネルギー需要が伸びてきます。それが電力量の発電量という形で出てくるわけですが、1980年代になりましてイギリスの伸びがスローダウンしてきます。更にドイツの急激な伸びが1990年代に入るとスローダウンしてきます。こういうヨーロッパの主要な国の中で、ある程度復興してきますとエネルギー需要がさほど大きくなりません。こういう中で原子力発電に対する期待も、それほど大きなものはでなくなってきました。一方、フランスはまだ出遅れた感がありまして原子力発電はどんどんいります。発電量もどんどん増えております。また、日本は1970年代、80年代を通じて、90年代になっても、電力の発電量が伸びているということで、日本は原子力をまだまだ必要と

していると、こういう社会的状況があるわけです。

ところで、この原子力に必要な燃料たるウランの生産量はどうなっているかというところ、75年から80年ぐらい非常に原子力発電所の建設に合わせて増えてくるわけですが、ここのところでスローダウンし、先ほどの経済的な成熟さと、原子力発電所の伸びがなくなってくるということで、ウランに対する需要も減ってくるわけですが、その関係から、まだまだウランの資源量は当分あるということに続きます。前の予想では、これがどんどん、どんどん伸びていくということで2000年になるとほとんど需要が生産量に追いつかないということで、軽水炉から早く高速炉に、転換しなければならないという論理になったわけです。このような状況の中で、高速炉にすぐに転換しなければならないような状況になっていないということが、現在の高速炉に対する社会的な状況の中でのひとつの大きなファクターでございます。もちろん、こちらの方はよくご承知のことかと思えます。

これもよく知られたことですが、ウランの価格は、1980年まで非常に増大したわけですが、今は安い状態です。安い状態ということは、キャパシティが、生産力が十分あって需要を十分満たしているということです。この状況からしますと、もう10年くらいは、少なくともウランの観点からいって、それほど高騰する状況にはならないということは、その間を使って高速炉を十分研究する時間がある、そういう時間を利用して、高速炉をこれから研究開発していくという、ある意味でひとつのゆとりがあるわけです。それを活用するべきだと当然思うわけです。

一番、最初の私どもの紹介で、火を出さない小型原子炉の開発というようなことを述べました。

原子力安全の原則といいますと皆さんもご承知のように3原則、通常、止める、冷やす、閉じ込める。

核反応を止めます。それから、崩壊熱等を冷やします。最終的には、放射性物質を出さないという閉じ込めるというこの機能が原子力安全の3原則といわれておりますが、これはどちらかというところ、炉心、原子炉そのものに対する安全原則であるわけです。それにもうひとつ今、我々が社会的に原子力は安全だということで社会的な信頼を得なければいけないという観点で付け加えるとなると施設全体に火を出さないこと。もんじゅのナトリウム漏洩も、この上の3原則から見ますと何の問題も無い、別にそれによって放射性物質が漏れたわけでもないということで何の問題もないわけですが、やはり、火が出てしまった社会的不安を掻き立てたと言いますか、そういうことだろうと思えます。また、旧動燃の東海再処理工場での火災爆発、これも、出た放射性物質の量はたいしたことでは無い。しかしながらやはり火が出てしまったことは不安を掻き立てる要因であった。そこで火を出さないためにどうするか、当然燃えない材料を使うべきである。これはまあ、あたりまえです。しかしまた、燃えにくくするということもありえます。酸素を絶てば燃えなくなる。それから化学反応の場合ですと温度を下げると、化学反応が止まります。これは物理の核反応と全く違うところです。化学反応は温度を下げると反応が止まります。ところが、原子炉の場合は、核反応は冷えることと止めることとは独立事象です。全く2つの独立した制御をしなくてははいけません。その点、化学反応は簡単でして、温度を下げれば反応を止まり、反応が止まれば温度が下がります。それから非常に重要なことは、反応の特性をよく知る。反応の特性を知れば火を出さないように、工夫することが可能なわけです。そういう点で、私どもの研究会は、まず、よく液体金属を知らねばならない。こういう観点で始めました。

それではここでの研究会の目的は、液体金属ナトリウムよく知るということでありまして、液体金属ナトリウムについては、熱的特性については皆さんよくご承知のように知られているわけです。それで、もんじゅの設計をされて、ほぼ原子炉特性としては非常にうまくいっている。しかしながら、例えばナトリウムについて、環境に出た時の、化学的特性、いろんなことが起こるわけです。そういう化

学的特性についてはまだ十分ではない、という認識にたつて、液体金属ナトリウムの化学的特性をよく知ろうというところがございます。その時、先ほどセンター長からご紹介ありましたが、ナトリウムだけではなくて、非常に広く液体金属を対象としようということになります。まず基礎を固めることが、応用のきく知的体系を作る本当に素になるということで非常に一般論になっております。そして、この研究会の活動内容、2つの分野があります。化学的挙動について広く知識を集積すること。基礎的化学データ、非常に基礎的な化学データを集める。一方もう1つその反対側になりますが、非常に実用的な取扱い技術の経験を一般産業から集めてみよう、それが、これからのナトリウムを長期間扱っていく上に学ぶべきことがこの中にあるのではないかとということで、全くベクトルの違う方向ですが2つの観点で調査しようということでございます。

これは、ご参加していただいた委員の先生方のお名前でございます。荒川先生、宮崎先生には、副委員長をお願いいたしまして、菊地先生、永田先生には主査をお願いいたしました。それからサイクル機構から青砥さん、宮原さん、柳沢さん、榎戸さん、という錚々たるメンバーのご協力を得ておりまして、若狭湾エネルギー研究センターの方々に大変お世話になりました。

内容でございますが、私どもの調査対象とした液体金属 14 種類、リチウム・ナトリウム・カリウム・マグネシウム・亜鉛・水銀・アルミニウム・ガリウム・錫・鉛・ビスマス・鉛—リチウム・鉛ビスマス・ナトリウム—カリウムという合金、これを調査の対象としました。その中身についてはこれから各御専門家が御報告致します。調査活動としましていろいろな施設を見せていただきました。日本曹達、サイクル機構、日立、助川電気、それからフランスに行きましてナトリウム学校を見せていただきました。このナトリウム学校がこちらの方にもできたということで、ナトリウムを研究していくという体制ができたということで喜んでおります。メースペシオ社、ナトリウムを作っております。年間 3 万トンナトリウムを作っているそうです。それから、ドイツ、オランダの金属関係、それからナトリウムを使った化学工程等を調査いたしました。その他こういう施設を見学させていただきました。

調査研究の報告書の内容でございます。第1編は基礎化学調査でありまして、このような熱力学的なデータを非常に基礎的なデータですが先ほど申し上げました、重金属や合金について集めました。

それからこれは利用技術でありまして、各種利用の技術を調査しております。これは、先ほどの基礎研究であります、基礎的な化学的な状態、熱力学的なパラメータを調べておりますが、これを文献から集めまして約 4,000 の中から約 1,500 の文献を取り出してアブストラクト集として報告しております。以上でございます。

ふじい やすひこ
藤井 靖彦 委員長

東京工業大学 原子炉工学研究所 所長



・出身地

山形県

・液体金属に期待する夢

火事にならない小型高速
炉冷却材の開発

液体金属の基礎化学調査研究会
報告会

調査研究活動の概要

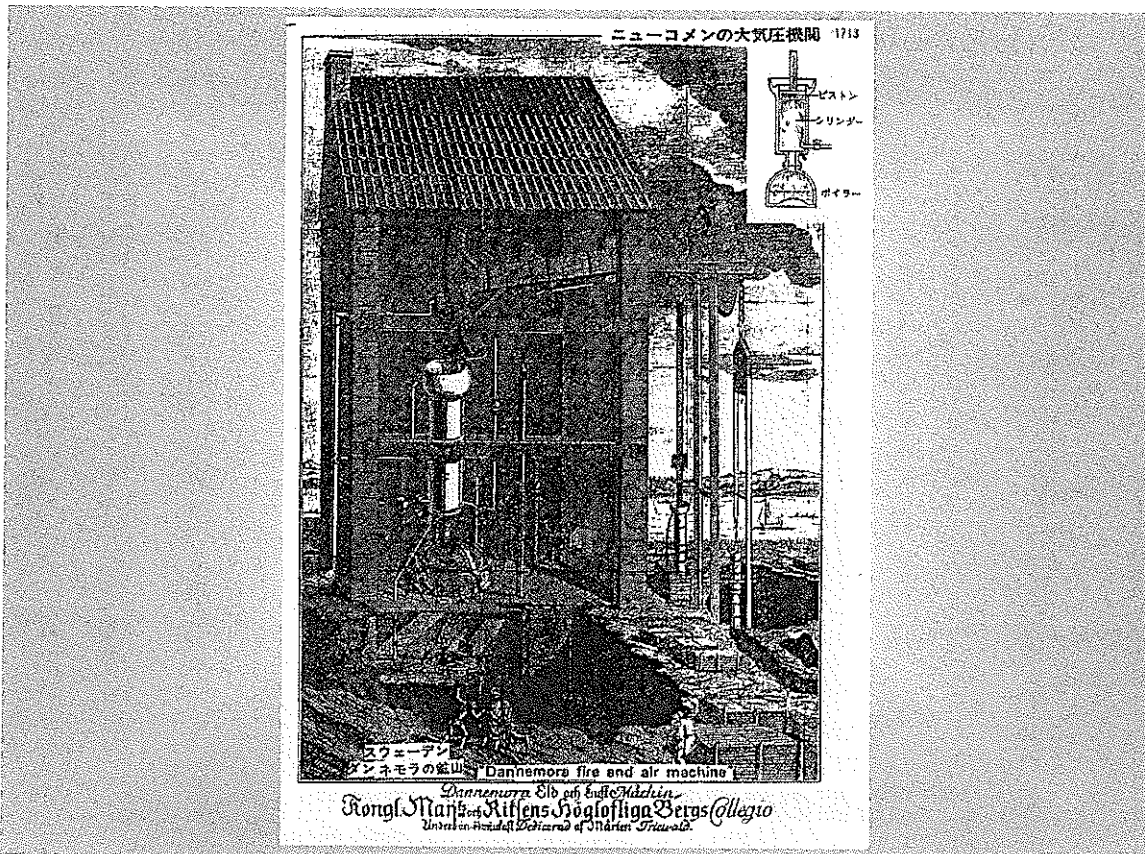
2001年3月9日

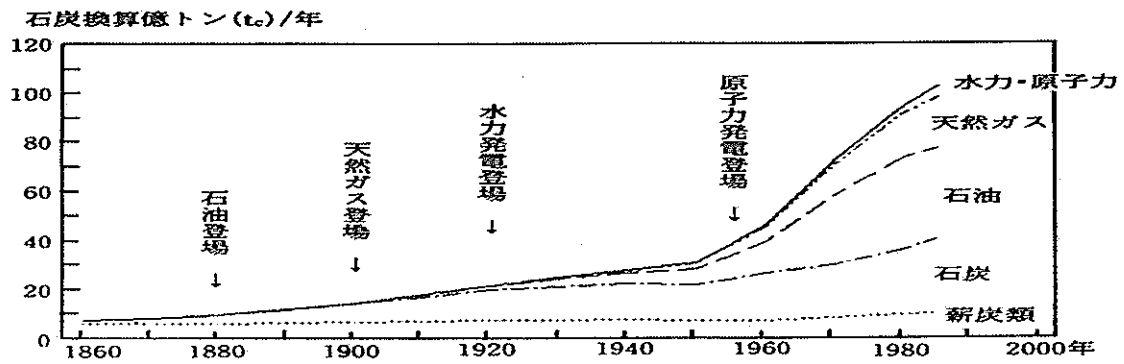
於:核燃料サイクル開発機構
エムシースクエアホール

東京工業大学
藤井靖彦

エネルギー利用の歴史

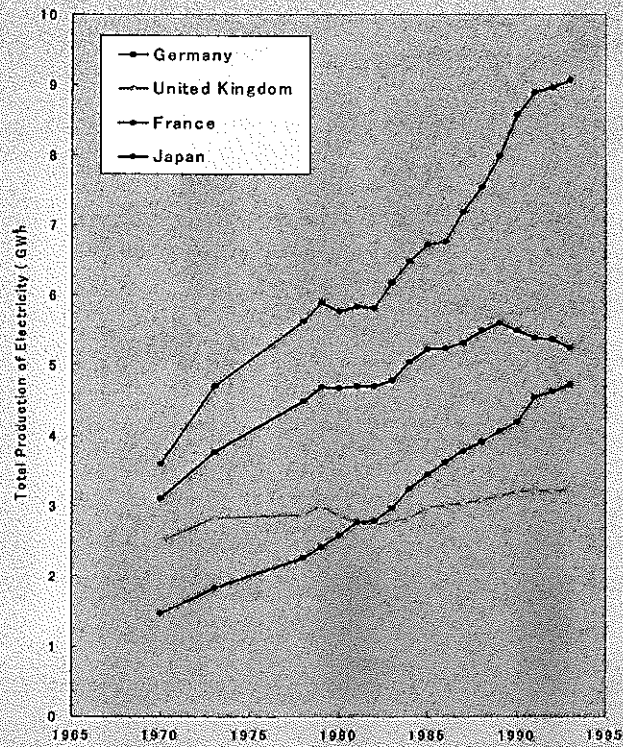
熱源	作業
火の発見	自然エネルギーの利用 帆船、風車、水車 牛、馬
化石燃料の利用 石炭 石油(20世紀) 天然ガス	熱機関の発明(18世紀) 19世紀 産業革命 電気の発見 水力発電所
核エネルギーの解放 (20世紀) 軽水炉 高速炉	電子計算機発明 情報技術革命





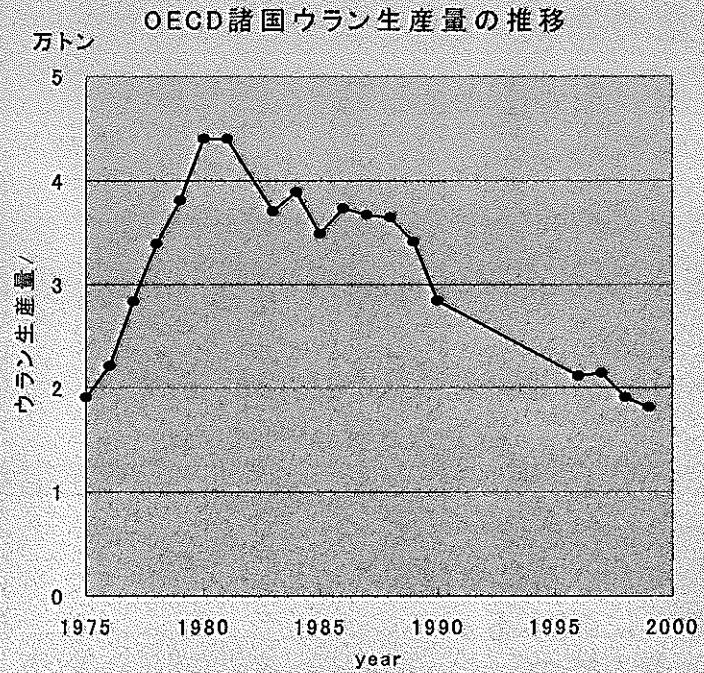
世界のエネルギー消費量の推移

大野陽朗：総合エネルギー論入門（北海道大学図書刊行会）



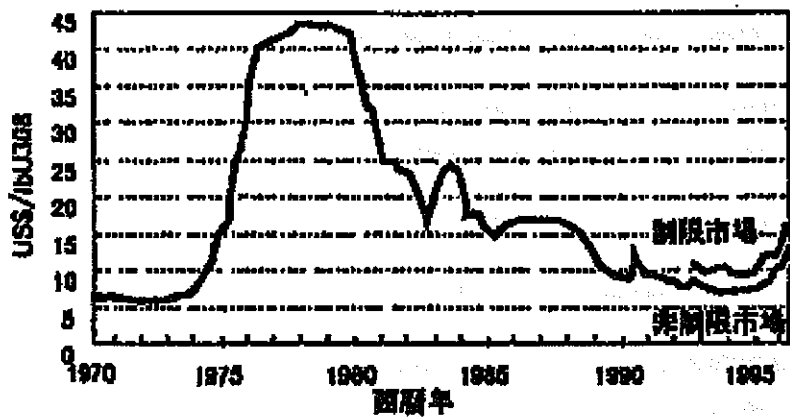
各国の発電量 (1970-1990)

データ: "Energy Statistics of OECD Countries 1992-1993" IEA Statistics (OECD)



1975年までの累計生産高 : 42.9万トン
 1999年までの累計生産高 : 105.4万トン

ウランスポット価格の推移



非制限市場価格 : 米国以外で販売されるCIS(Commonwealth of Independent States)産のウランについて適用される価格

制限市場価格 : 米国内で販売されるすべてのウランと米国外で販売される非CIS産ウランに適用される価格

出所 : TRADE TECH社(旧NUEXCO社)公表値

原子力安全の原則

原子炉・炉心の安全3原則

核反応を	止める
核反応・崩壊熱を	冷やす
放射性物質を	閉じ込める

+ もうひとつ

火を

出さない

原子力施設の安全4原則

火を出さないために
燃えない材料を使う
燃えにくくする
酸素を断つ
温度を下げる（反応が止まる）
反応特性を良く知る

液体金属の基礎化学調査研究会

目的 液体金属ナトリウムを良く知る

熱的特性については充分知られている。
化学的特性についてまだ充分でない。

注目点 ナトリウムだけでなく、
広く液体金属を対象とする。

基礎を固めることによって応用のきく
知的体系

活動の内容: 二つの分野

1. 化学的挙動について広く知識を集積する
基礎化学データを集める
2. 取り扱いの経験を広く一般産業から得る
液体金属利用技術を調査する

液体金属の基礎化学調査研究委員会(平成10年7月～平成13年3月)委員名簿(1/2)

	氏名	機関・所属・役職
委員長	藤井 靖彦	東京工業大学 原子炉工学研究所 所長
副委員長	荒川 鐵太郎	元三菱化学株式会社 常務取締役
副委員長	宮崎 慶次	滋賀職業能力開発短期大学校 校長
主査(利用技術)	菊地 義弘	広島大学 工学部第一類教授
主査(化学挙動)	永田 和宏	東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻教授
委員	下屋敷 重広	(株)日立製作所 電力電機開発研究所
委員	須佐 匡裕	東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻助教授
委員(平成12年4月～)	高橋 実	東京工業大学 原子炉工学研究所 助教授
委員(平成11年4月～)	樋口 治雄	日本曹達株式会社 研究・技術本部生産企画管理部主席
委員(平成11年4月～)	姫野 嘉昭	(株)ペスコ 参事(兼)敦賀事務所長
委員	平山 徹夫	(株)ペシネー・ジャパン 新製品・輸出部 次長
委員	富士川 尚男	元 住友金属工業(株) 部長
委員	堀池 寛	大阪大学 工学研究科 電子情報エネルギー工学専攻教授
委員	松村 幸彦	東京大学 環境安全研究センター助教授

液体金属の基礎化学調査研究委員会(平成10年7月～平成13年3月)委員名簿(2/2)

	氏名	機関・所属・役職
委員	青砥 紀身	核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 機器・構造安全工学グループリーダー
委員	宮原 信哉	核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター プラント安全工学グループサブリーダー
委員(平成11年4月～)	佐久間 洋一	(財)若狭湾エネルギー研究センター 主席客員研究員
副委員長 (～平成11年3月)	柳沢 務	元 核燃料サイクル開発機構 もんじゅ建設所 所長代理 現 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 所長
委員 (～平成11年3月)	榎戸 裕二	元 (財)若狭湾エネルギー研究センター 研究部長 現 (財)原子力研究バックエンド推進センター
委員(平成10年10月～平成12年9月)	埜田 昭夫	元 (財)若狭湾エネルギー研究センター 主席客員研究員 現 住友電工知財テクノセンター(株)

委員は順不同

事務局

(財)若狭湾エネルギー研究センター
丸山 忠司 (平成11年4月～)
佐久間 洋一 (平成11年4月～)
埜田 昭夫 (平成10年10月～平成12年9月)
榎戸 裕二 (～平成11年3月)

核燃料サイクル開発機構
遠藤 昭 (平成12年7月～)
榎原 安英 (～平成12年6月)
山田 文昭

調査対象の液体金属(14物質)

Li (リチウム)
Na (ナトリウム)
K (カリウム)
Mg (マグネシウム)
Zn (亜鉛)
Hg (水銀)
Al(アルミニウム)
Ga (ガリウム)
Sn (錫)
Pb (鉛)
Bi (ビスマス)

Pb-Li (鉛-リチウム)
Pb-Bi (鉛-ビスマス)
Na-K (ナック)

液体金属の基礎化学調査研究委員会活動

◎ 実地調査

(平成10年度)

- ・国内調査:第1回 H10/12/16 日本曹達㈱ 二本木工場
第2回 H11/3/11-12 サイクル機構大洗、㈱日立、助川電気工業
- ・海外調査:H10/11/23-12/2 フランス(PHENIX、Na学校、メーソペシオ社)、ドイツ、オランダ

(平成11年度)

- ・国内調査:第3回 H11/6/2-4 三菱化学㈱、日鉱金属㈱、旭化成工業㈱
第4回 H11/12/2 八戸製錬㈱ 八戸製錬所
- ・海外調査:H11/9/18-29 露(IPPE、RDIPE、科学アカデミー)、英国(PFR)

(平成12年度)

- ・国内調査:第5回 H12/7/21 旭ガラス工業・横浜(フロート法による板ガラス製造)
第6回 H12/8/18 原研・東海研究所(水銀試験ループ)

◎ C.LATGE特別講演

「CEAにおける液体金属の研究と利用技術」

液体金属に関する研究の現状と課題 報告書(1/2)

はじめに

第1編 化学的挙動に関する研究の現状と課題

第1章 活性抑制金属の可能性 —物性値とその使い方—

第2章 液体金属研究の流れと基礎物性について

第3章 文献検索結果 —索引—

3.1 燃焼機構

3.2 比熱

3.3 状態図

3.4 活量

3.5 混合ギブスエネルギー

3.6 混合エンタルピー

3.7 混合エントロピー

3.8 溶解度

3.9 酸化物、水酸化物の標準生成ギブスエネルギー

3.10 拡散係数

3.11 熱伝導度

3.12 熱拡散率

3.13 粘性係数

3.14 電気化学データ

3.15 腐食と質量移行

3.16 構造・電子論

第4章 文献を通して見た液体金属研究の現状と課題

4.1 燃焼機構

4.2 状態図と溶解度

4.3 熱物性データ

4.4 標準生成ギブスエネルギーと電気化学データ

第5章 総括

液体金属に関する研究の現状と課題 報告書(2/2)

第2編 利用技術の現状と課題

第1章 原子力分野での利用の現状と課題

1.1 序論

1.2 ナトリウム

1.3 鉛、鉛・ビスマス

1.4 リチウム、リチウム鉛、ガリウム

第2章 一般産業における液体金属利用の現状と課題

2.1 序論

2.2 液体金属の製造法

2.3 液体金属の利用

2.4 液体金属に適用する機器・計測器

第3章 液体金属の事故トラブルと安全対策

3.1 序論

3.2 液体金属の安全性情報ならびに災害事例

3.3 液体金属利用時における危険性アンケート結果

おわりに

液体金属に関する研究の現状と課題 資料編
(化学文献アブストラクト集)

	合計件数(*)	検索データベース
①燃焼機構	138/138	---
②比熱	60/19	STN Easy
③状態図	321/160	JICST,JICST7580
④活量	230/167	STN Easy
⑤混合のギブスエネルギー	9/2	STN Easy
⑤混合のエンタルピー	65/18	STN Easy
⑤混合のエントロピー	59/22	STN Easy
⑥溶解度	1974/216	JICST,JICST7580
⑦酸化物標準ギブスエネルギー	155/104	STN Easy
⑧拡散係数	34/25	STN Easy
⑧熱伝導率	91/28	STN Easy
⑧熱拡散率	15/4	STN Easy
⑨粘性係数	127/53	STN Easy
⑩電気化学的データ	63/41	STN Easy
⑩腐食と質量移行	664/567	STN Easy
⑪構造・電子論	15/15	JICST,JICST7580
合 計	4020/1579	

* 件数は「アブストラクト打出件数／最終抽出数」で表示。

II. 調査結果の報告

(1) 利用技術の現状と課題

座長：荒川 鐵太郎（元三菱化学(株)）

II.調査結果の報告

(1)利用技術の現状と課題 座長:荒川 鐵太郎(元三菱化学㈱)

皆様お手元に今日の報告会の要旨集がお配りされておりますが、これに従いまして、まず前半、液体金属の利用技術について報告をさせていただきます。あらかじめお断り申し上げますが、お手元の要旨集では原子力分野における利用と現状と課題、広島大学の菊地義弘先生が講演されるご予定でしたが、急なご都合ができて、代わりまして同じく委員ですつといっしょにやらせて頂いております東京工業大学 原子炉工学研究所の助教授 高橋実様に同じタイトルで報告をしていただくことにいたしました。私自身が今、ご紹介にあずかりました荒川と申します。藤井先生がお話になりました中で、火の出ない事に一番気を使っております化学工業に約 45 年、研究から現場に携わっております、そういう経験を少しでも生かせればということで皆様のお手伝いを致した訳でございます。はじめに東京工業大学の高橋実先生にお話を頂きますが、先生は現在、核融合用のリチウムであるとか、鉛ビスマスの熱流体とか材料腐食の第一線の研究をされていらっしゃいます。では、高橋先生お願いします。

あらかわ てつたろう

荒川 鐵太郎 副委員長

(元) 三菱化学株式会社 常務取締役



・出身地
東京都

・液体金属に期待する夢

私にとって全く未知の分野ですが、委員の皆様と一緒に探検したいと思います。新しい知見が必ず見出せると信じています。

- ・原子力分野における利用の現状と課題
高橋 実（東京工業大学）

・原子力分野における利用の現状と課題 高橋 実(東京工業大学)

私の報告は原子力分野における利用の現状と課題という事で、ここにおられるほとんどのの方が液体金属冷却の原子力分野に携わっていらっしゃると思いますので、内容的にはご存知の事が多いと思いますが、ナトリウム冷却高速増殖炉・FBR、鉛・鉛ビスマス冷却の旧ソ連の潜水艦、加速器駆動核変換システム ADS、水銀冷却大強度中性子源、リチウム冷却の核融合炉と核融合材料照射用中性子源 IFMIF についてお話ししたいと思います。

高速増殖炉につきましては菊地先生の報告書の中から抜粋させていただきましたけれども、「中性子を減速させないこと」、「中性子の捕獲吸収が小さいこと」、「除熱能力が優れていること」、ということで、高い増殖比を達成するため、中性子の減速効果の少ない比較的重い元素の液体金属が冷却剤として適しています。当初は水銀冷却の小型高速炉から始まりまして、ナック(Na-K)、現在はナトリウム冷却になっております。

ナトリウムの特徴、これもよくご存知の事と思いますが、利点は「熱伝導率が水の 100 倍と大きいので、熱伝達率も大きく冷却性能が優れている。」これが今注目されております鉛ビスマスですと、若干、ナトリウムやリチウムに比べて熱伝導率は低下します。しかし、熱伝達率に直しますと、ほぼ同程度です。それから、「ナトリウムの融点は 371K、これを $^{\circ}\text{C}$ に直しますと 98°C 、沸点が、 882°C です。」鉛ですと融点が 327°C とかなり高くなります。鉛ビスマスでは 124°C 程度でかなり低くなりまして、 100°C 台ということで、ナトリウムも 98°C ということでかなり取扱いがよいのですが、鉛ビスマスですと沸点が 1670°C 、ナトリウムが 880°C 台ですから、沸騰防止という点では、ナトリウムよりも鉛ビスマスのほうが有利です。それから「中性子減速能が小さく、中性子吸収断面積も小さいので、増殖比の観点からも問題ない。」この辺は他の液体金属も同様です。それから、「単原子液体であるので、熱や放射線によって分解したり、損傷を受けることがない。」それから、「ステンレス 304、或いは、ステンレス 316 などのオースナイト系ステンレス鋼に対する腐食性は非常に小さい。」この辺がナトリウムの非常にいい所で、リチウム鉛、鉛が入ってきたり、リチウムになりますと腐食が大きくなります。鉛、或いは、鉛ビスマスですと、非常に腐食が大きくて、こういうオーステナイト系の物では好ましくない。現在はそういうことから鉛ビスマス中の材料腐食実験を行っております。それから「ナトリウムは資源的に豊富でしかも安価である。」この辺も、水銀などは高価ですし腐食も非常に大きい。ガリウムも材料腐食が大きいです。鉛ビスマスですとビスマスが豊富でないという問題があります。「ナトリウムは比重が1以下で軽く、ポンプ動力が少なく済みます。」この辺もリチウムですとナトリウムより更に軽くなりますから比重は小さくていいのですが、鉛等ですと比重が10ぐらいになります。「導電性であるので、電磁ポンプ、電磁流量計が使用できる。」この辺は液体金属で大体同じですが、どちらかというとならば鉛ビスマスですと、電磁ポンプ電磁流動計がうまくいきません。その辺が今課題になっています。電磁ポンプはまあまあ作動しますが、多少、ぬれ性とかいろいろ問題があります。それから、「融解による体積膨張が 2.5%と小さい。」この辺は、ナトリウムに比べると、鉛ビスマスですとかなり小さいという点では問題はありません。

次は、欠点ですが、水銀とかナックを除きますと、液体金属はすべて加熱し融解させなければならぬので、その辺が 1 番の問題で、系全体を予熱する必要もある。或いは、「ドレンするために傾斜を設けなければならない。」それから、「比熱が水の 1/4 と小さいので、熱衝撃、スクラム等による熱衝撃……」、この辺も液体金属特有の問題ですので、比熱はどちらかというとならばナトリウムより他の金属の方が少し大きくなっております。それから、「ナトリウムは化学的に活性」、ここが問題でして、「不活性ガス雰囲気にと共にコールドトラップを用いて純度管理をする。」純度管理は鉛ビスマスもやはり同様です。それから、「固体は燃えないが、 300 から 400°C になると空気中で燃焼する

ので、漏洩対策、消火設備が必要である。」或いは、「水と激しく反応して」が問題です。対策が立てられているわけですから、それほど問題があると思わないのですが、鉛系の冷却材ですとこの問題がない。それから、誘導放射能ナトリウム 24 の問題、これは鉛ビスマスですと、ビスマスがポロニウムになるという問題であります。

ナトリウムの利用については、すでにかなり研究されていますので、本日までお話しでよいのか分かりませんが、1 つ取り上げましたのは、FBR 実用化戦略調査研究で取り上げられておりました、大型冷却高速増殖炉…… ナトリウム冷却の高速炉の場合、とにかくまず、経済的な成立性、安全性と同時に競争力がなくてはならない。経済性という点で考えた時に、これは、物量をかなり、150 万キロワットの物ですが、冷却系を2ループにして 12Cr 鋼を用いて、蒸気条件はこの程度ですが、かなり配管系、それから IHX とポンプを一体化して、配管を簡素化して、原子炉容器、中間交換器、蒸気発生器の物量を低減したために APWR の 76% 程度の重量でかなりコストを下げられる。キロワットあたり 19.5 万円ということで、こういうものであれば、成立性それから経済性の点でもいいんじゃないかと私は思いますが、コンパクト化しますと、流体の高速化により大型炉ですのでボイド反応度係数が正であればガス巻き込みの問題がございますが、こういう大型の物であれば経済的には成り立つ。中型炉・小型炉になりますといろいろまたコスト的には少し高くなってきます。それからこういうものと、もんじゅ等、いろいろな経験と研究開発技術が活用できますのでかなり有望ではないかと私は考えております。但しそこで、ナトリウム水反応による問題もありますので、その辺例えば、蒸気発生器の3重管構造と、間に鉛ビスマスを入れて、その分 2 次系を削除すると検討もなされているようですが、更にコスト低減も期待できます。ナトリウムについては以上です。

次に鉛ビスマスについてですが、原子力潜水艦、旧ソ連で 1962 年から 70 年代にかけて 8 隻…… 現実には潜水艦というのは何百隻もあるうちで 8 隻ですから、多いというよりは少ないのですが、最初の 1 号機 プロジェクト 645、これの経験というものが、私たちにも鉛ビスマスループを造って実際に実験する上で非常に参考になる面がございます。1962 年に浸水しまして、68 年にこういう形で低出力試験運転中に事故があったと……原子炉隔壁内のガンマ線量がこのように上がったということです。

その経過は、多量の鉛酸化物と不純物が生成され、炉心が閉塞され、除熱能力が低下した。負の温度係数のためそういう状態ですね、出力が下がってきたので運転員が出力維持のため制御棒を連続的に引き抜いた。それによって、一部閉塞されていた炉心の一部が熔融して燃料集合体の約 20% が損傷した。

その事故の原因としましては、一次系ガス配管漏れ、1 次系に空気が浸入し、ポンプシャフトオイルにより一次系が汚染され蒸気発生器の漏洩量が増加しました。おもにこのようなことで空気が浸入したという事です。

その結果、放射線障害により乗組員 9 人の死亡、就航停止され、鉛ビスマスを原子炉内で凝固させて原子炉区画を特殊保管し、1981 年にカラ海に海底投棄されました。事故の対策としまして、私たちも鉛ビスマスループを造る上で非常に参考になる所ですが、「機器修理と燃料装荷時に一次系不活性ガス圧を高く保つ。」中に空気が入らないようにする。2 番目として、「1 次系の密閉を十分に、特殊な修理・燃料装荷器具の開発をする。」3 番目として「ポンプシャフトのオイルシール廃止し、水シールまたはガス漏れのない電気伝導部の採用する。」4 番目として、「鉛ビスマス中の溶解酸素量を測定する熱力学的酸素活量センサーの開発・導入。」空気が入って酸素の量が増えたために、酸化鉛の腐食物が大量にできて、それが、蓄積されて原子炉を閉塞しましたので、酸素を検出するセンサーの開発…… それから、「鉛酸化物再生用の高温水素注入系の採用。」

これは鉛を還元して、酸化物を還元するという意味で水素を注入する。この辺の対策がとられたということです。

それでは、鉛・鉛ビスマスはどのような物かと… これもご存知の方が多いかと思いますが、簡単に申しますと、これは横軸に温度、縦軸に蒸気圧をとったグラフです。蒸気圧はこのように 520℃でも 10^{-3} パスカル程度で非常に低いということがございます。次に、右の図は密度です。密度は温度の増加と共に減少します。こちらが鉛で下側が鉛ビスマスです。この密度の値はロシアで得られた式に基づいております。大体比重にして10 くらいです。それから、酸化鉛になりますと比重が軽くなってこの辺になります。そうしますと軽いですから浮くことになります。同時にこれの融点が 886℃ということで鉛ビスマスの通常運転が 400℃、500℃台ですから、それに比べますと、安定で固体状態になっているということになります。鉛ビスマスと鉛と酸化鉛の融点と沸点をこの図にかいておきました。

この図の左側は、酸素の溶解度です。先ほども申しましたように酸素が、どのくらいあればいいかといいますと、大体 10^{-6} wt%です。このあたりですとまあまあ問題がないと…ちょっと説明、不足していますが、簡単にいいますと 10^{-6} wt%程度…そこで実際 550℃くらいまで温度を上げますと溶解度は非常に上がって、 10^{-3} wt%くらい…そうしますとここで空気が入りますと、酸素濃度が高すぎて、酸化物が大量にできてしまうということです。その理由というのが、縦軸横軸これが、横軸が温度で、縦軸が酸化物の標準生成自由エネルギーです。ここが酸化鉄…鉄が酸化物になるところです。このラインが、酸化鉛です。太いのが 2 本あります。これより下にあるということは酸化物がしやすい。この辺にクロムがあります。そうしますと、この酸素ポテンシャルがこの間にありますと鉄は酸化されることがあっても、酸化鉛はできにくい。ですから、このあたりに酸素濃度を保てばちょうどいい。その理由は、鋼材の表面に酸化鉄の保護膜ができて腐食を抑制する効果があるということです。では、この所に、持ってくるにはどうしたらいいかということになります。下に酸化鉄ができる式が書いてあります。

一方、腐食の問題ですけれど、横軸に温度、縦軸に金属の溶解度が取ってあります。一番上がニッケルです。ニッケルの溶解度は非常に高い。ですから、ニッケルを含むステンレスの 316 等のオーステナイト系ステンレス鋼は非常に腐食しやすいわけです。それに対してクロム、鉄の溶解度はこの辺りにあります。液体金属の腐食の場合には溶解度が高いために、そこに溶け出して腐食が促進されるということがございます。腐食が起こるだけではなくて、腐食で表面がでこぼこになり、鉛ビスマスの場合非常に比重が大きいので、流れによって、非常に大きなモーメントを受けますのでエロージョン、壊食が起こりやすい。ですから流速を上げると問題がある可能性があります。腐食防止策としては、鉛ビスマス中の酸素の濃度を適切にコントロールすることによって、酸化膜を形成させればよいと考えられています。

次にその他の問題としまして、これは、鉛ビスマスの相平衡図で、こちらが鉛ビスマス、こちらが鉛です。縦軸が温度でこの辺りが、鉛が 44.5%、ビスマスが 55.5%あたりで、融点 125℃くらいです。これ以上下になりますと、固相になりまして β 相と γ 相があります。急激に鉛ビスマスを冷却しまして固体にしますと、このバランスから γ 相が徐々に析出していきますので γ 相に転移し体積膨張が起こります。そういう問題はありますが、実際に鉛ビスマスの融解時の体積膨張率は小さくてほとんど問題はないだろうとも考えられますが、そうは言っても、流体の配管系の中に鉛ビスマスがあった時にそれをそのまま固体にしてしまうと再び融解させる時に、いろいろ構造的には非常に大きな応力がかかるという問題がございます。

次に熱伝達の問題ですが、ナトリウム、或いはリチウム等は非常に熱伝達率、ぬれ性も比較的

いいのですが、鉛ビスマスですと…… 縦軸がヌッセルト数という熱伝達の大きさを表しています。横軸が流れの流速に関係したペクレ数というものです。酸素濃度が大きくなりますと固体伝熱面の表面に酸化膜ができてくるために、それが熱抵抗になって、この熱伝達率が下がる、ヌッセルト数が下がる方向になります。ですから伝熱が悪くなりまして、従来の式が $Nu=5+0.025Pe^{0.8}$ とここに書いてありますが、 $Nu=3+0.014Pe^{0.8}$ の辺に下がリマ巢。これもロシアのデータで我々の方で実験がなされておられませんので、今後実験的に調べていく必要があります。また、埋蔵量の問題では、鉛は多くて比較的安いけれども、ビスマスは鉛の1/5程度しかなくて、再生する必要があるということです。どこにあるかといいますと、ポリビア、タスマニア、ペルー、スペイン等に多くて、埋蔵量は世界的に26万トンぐらいということです。

もうひとつ鉛ビスマスの問題は、ビスマスが中性子を吸収してβ崩壊し、ポロニウムになる。その時ポロニウムが5.3レムのα線を出します。したがってポロニウムの漏洩とメンテナンス時のポロニウムによる被曝の注意が必要です。半減期138.4日です。

エアロゾル、気体ポロニウム、ポロニウム水化物等できますので、空気中の汚染等が問題です。鉛ビスマスを早く凝固させて、表面にこれ、ラッカーというのが、正しいのかどうか分からないのですが、ポリマー系保護膜を作って、しかも放射性物質を吸着するように覆えば、ポロニウムによる放射能汚染を防げるという報告はございます。まだその辺も日本では実証とか確認はされていませんが、例えば燃料を取り出した時に、ポロニウムが付着している集合体をどう取り扱うかという時に、ポリマー系保護膜で表面を保護してやれば、ポロニウムを放置せずにする。ポロニウムはご存知のように、キューリー夫人が初めてラジウムとポロニウムを発見したそのポロニウムとしてよく知られていて、いろいろ実験にもその後、使われた便利な物ではありますがこういう問題がございます。また、鉛の場合には、毒性、中性子、ガンマ線遮蔽の問題がございます。

次に、この鉛ビスマスを用いた物として、加速器駆動核変換システム ADS、これは世界的にもかなり注目されておりまして、研究が盛んに行われています。日本では原子力研究所 オメガ計画、それから、ヨーロッパではルビアが提案した Energy Amplifier プロジェクトなどがございまして、ターゲットの冷却材として、鉛、鉛ビスマスを用いればマイナーアクチナイドの核変換に適した中性子スペクトルが得られる。それから核破碎効率が低い、化学的活性が低い、融点が低い等の理由で、鉛ビスマスが非常に適しているということです。

そろそろ時間のようですので手短にお話します。その1例として、加速器でビームを当てます未臨界炉自然循環型炉です。温度が300から400℃程度ということで、これは、アルゴンガス或いは、窒素ガスを注入して自然循環で冷却します。これはその熱交換器です。こういう体系が1つあります。

これは、スリービーム方式、出力分布を平坦化させると同時に窓材が非常に材料的に厳しいので、この辺を緩和させるためにスリービーム方式にしたという、FZKの鉛ビスマス炉です。自然循環熱除去ということです。レベルとピッチを変える事によって高低差がどのくらいになるかを検討しております。

これは、鉛冷却タイプ的高速炉 BREST-300 です。熱出力 700MWt、電気出力 300Mwe です。これについては、強制循環、1次系強制循環 420℃、高速炉になりますと温度は、540℃くらいに高くなります。発電効率 43%というこういう原子炉があります。

これを更に大型化した BREST-1200、これは、熱出力が 1200MWt です。いろいろ改良があります。

中型炉としては、これは、核燃料サイクル開発機構と三菱重工(株)で提案した完全自然循環或いは、リフトポンプ方式、2次系削除等の鉛ビスマス冷却炉が提案されております。出力は 400MWe、窒化物燃料を使っているということです。

ここで話は変わりますが、これは水銀をターゲットとした原研の中性子科学研究システムでして、水銀を流しましてこちらから陽子ビームを当てて核破碎によって、中性子を大量に発生させ、基礎化学実験或いは、超寿命核種の核変換をするというシステムでございます。この場合の課題としては、大きなパルス圧力波が発生し、死水域ができると沸騰が生ずる。この対策が課題としてございます。

次に、これは核融合炉のリチウム冷却の例でダイバータ冷却、非常に熱負荷の大きい $15 \sim 30 \text{ MW/m}^2$ こういうダイバータをリチウム液膜流で冷却してやろうという提案の例でございます。いろいろダイバータは、固体ダイバータもありますが、こういう熱負荷の大きい所では損傷を受けるために定期的に交換しなければなりません、こういう液体状態のダイバータですと損傷による交換の必要はありません。

これはそれと似た概念で、核融合炉の断面ですが、液滴流を流し落として、この液滴のところでエネルギーを吸収してやろうというリチウムカーテンの例でございます。

これは更に革新的な核融合炉のタイプで真空容器の内面にリチウム液膜流を流して、プラズマからのエネルギーを吸収させ、しかも真空容器壁を保護しようという提案でございます。これは、アメリカの UCLA の APEX というプロジェクトですが、こういうものがございまして。時間がないので飛ばさせて頂きます。

これは更に斬新な核融合炉概念でして、核融合炉の場合にもコストを下げなければならないので、ブランケットの液体金属を沸騰させたり、リチウムを流しまして、リチウムの内部発熱でバルク沸騰させて冷却しようという提案です。そうする事によってブランケットのいろいろな構造上の問題を液体で防いでやろうと、液体で保護する事によってなるべく簡素化して単純化しようという提案でございます。とにかく、核融合炉もコストが高いので、この辺の設計をいろいろと斬新なアイデアで改善していかないと、他のエネルギー源と競合できないという事だと思えます。

これはよく知られた慣性閉じ込め型核融合炉の HYLIFE の概念でして、DT ペレットを容器内に打ち込みまして、こちらからレーザービーム等で爆縮を行いましてこの真空容器チェンバーの中にリチウムを滝のように流しましてですね、廻りを囲んであります。そこに中性子 68%、X 線 32% のエネルギーが吸収されると、内側で急激に蒸発して、この真空容器チェンバーの中が蒸気で覆われる、その後また入ってくるリチウムによって冷却されて凝縮して、圧力が下がってくる。圧力が下がって真空に近づくと次の爆縮が起せますので、またペレットを打ち込んで爆縮します。それを 10 ヘルツから 1 ヘルツぐらいのサイクルで行いたい。この場合、蒸気の蒸発と凝縮速度が開発研究上問題になると思えます。

これはよく知られています IFMIF という Fusion Material Irradiation Facility です。核融合炉材料の中性子照射のためにここで 14MeV の中性子線を得るために、重陽子をこちらから打ち込んで、こちらからリチウム液膜流を流しまして、内部で核融合反応を起こさせまして、ここから放出される中性子をこちらの材料に照射します。照射材料はおよそ 10 リットルの容積で、このぐらいの照射条件で長時間照射することによって材料の試験をしようという物でこれも現在国際協力により開発が進められています。

原子力分野における液体金属の利用についてご紹介しました。本報告をまとめますと、液体金属を利用するシステムが多様化し、対象とする現象もますます複雑化してきております。従って、このたび本研究会で液体金属化学研究の重要性が指摘されましたけれどもこれを更に進めていく必要があると考えております。

座長：荒川

有難うございました。3年間の成果を25分で話して頂くので大変、急がせて申し訳ございませんでした。後の2方にお話頂いた後、時間がございましたら質疑応答をさせていただきます。特にこの問題は皆様ご専門なのでいろいろおありかと思いますが、質疑はまた後ほどにさせていただきます。続きまして、下屋敷委員から、一般産業における液体金属の利用と現状と課題についてお話を伺います。

最初に皆さんにファミリアな話題から入りましたが、液体金属と申しましても何であるかというのは非常に難しい問題でございまして、実は鉄を作るとか、青銅を造るとか要するに神世の時代から人間は、金属を造ったわけですが造るにあたって、全部金属を溶かしてから冷やす。ですから解けた状態、液体状態の金属というのは昔から人類は知っていたわけです。例えば、固まった金属の物性というのは相当研究されておりますが、その前の溶けた金属の、溶けた液体でのいろいろな問題というのは、まだ解明されていないというのが私たちの結論でなのであります。ただ応用というのは非常にされています。皆さんは今、高橋先生がお話になったナトリウムとかリチウムとかビスマスとか鉛とかご存知だと思いますが、その他に、14種類の物質を取り上げました。これは大体、融点が数百度というような、金属の物です。下屋敷委員は、実は皆様もご存知だと思いますが、日立製作所にご在籍で、こちらとも縁が深く、ナトリウムループ関係の日本の現場の第1線をやってこられました。材料の腐食、その他にも非常に経験の深い方でございます。ここに出ておりますように、私どもが取り上げました十数種類の金属について、それを液体状で使っております応用分野というのは、とてつもなくたくさんございまして、それぞれの分野で液体金属をいろんな角度で使いこなしております。その中には、3番目に松村先生からお願いしておりますいろんなトラブル事故があります。ただここで、お話しておきたいのは、液体金属その物の応用というのは極めて広範囲である。高橋先生には原子力という縦のお話をさせていただきました。今日は、これを全部話していただくのは大変でございますので、下屋敷さんのご専門のナトリウムを中心に原子力以外の応用について25分話させていただきます。

たかはし みのる
高橋 実 委員

東京工業大学 原子炉工学研究所 助教授



・出身地

長野県

・液体金属に期待する夢

ナトリウムと鉛ビスマス冷却
高速増殖炉とリチウム冷却核
融合炉が実用化すること

(1) 利用技術の現状と課題

原子力分野における利用の現状と課題

東工大 高橋 実

●ナトリウム	高速増殖炉 FBR (大型、中型、小型)
●鉛・鉛ビスマス	潜水艦 (ロシア) 加速器駆動核変換システム ADS 高速増殖炉 FBR
●水 銀	大強度中性子源
●リチウム	核融合炉 核融合材料照射用中性子源 IFMIF

高速増殖炉の冷却材

- 中性子を減速させないこと
- 中性子の捕獲吸収が小さいこと
- 除熱能力が優れていること

高い増殖比を達成するため、
中性子の減速効果の少ない
比較的重い元素の液体金属

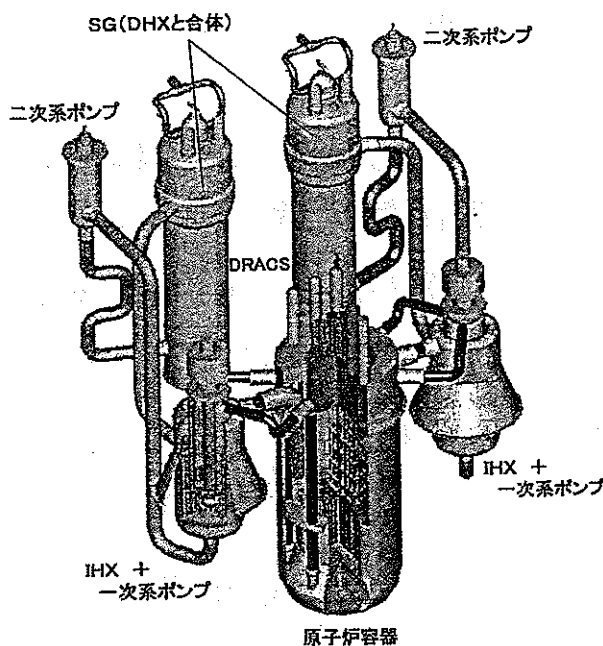
ナトリウムの特徴

- 熱伝導率が水の100倍と大きいので、熱伝達率も大きく、冷却性能が優れている。
- 融点が371 K、沸点が1154.6 Kであり、常圧で使用できる。
- 中性子減速能が小さく、中性子吸収断面積も小さいので、増殖比の観点からも問題ない。
- 単原子液体であるので、熱や放射線によって分解したり、損傷を受けることがない。
- SUS-304、SUS-316などのオーステナイト・ステンレス鋼に対する腐食性は非常に小さい。
- 資源的に豊富、安価
- 比重が1以下で軽く、ポンプ動力が少ない。
- 導電性であるので、電磁ポンプ、電磁流量計が使用できる。
- 融解による体積膨張が2.5%と小さい。

ナトリウムの欠点

- 常温で固体、系統に予熱装置が必要。機器、配管系を常温に下げる時は完全にドレンする必要、配管に1/50程度の傾斜
- 比熱が水の1/4と小さいので、負荷変化やスクラム時の温度過渡変化が大きく、構造材に熱衝撃がかかりやすい。
- 化学的に活性であるので、不活性ガス雰囲気を保つとともに、コールドトラップを用いて純度管理する必要
- 固体は燃えないが、300~400°Cになると、空气中で燃焼するので、漏洩対策、消火設備が必要
- 水と激しく反応して、水素を発生するので、蒸気発生器にナトリウム-水反応対策が必要
- ^{24}Na の誘導放射能（半減期約5時間の γ 線、2.8MeV、1.4MeV）を伴う。

ナトリウム冷却大型高速増殖炉



電気出力 150万kWe

熱出力 357万kWt

2ループ (50B配管 12Cr鋼)

蒸気条件 495°C, 169atg

物量削減 建設費19.5万円/kWe

(従来67万kWe, 52.3万円/kWe)

原子炉容器 425t

中間熱交換器 505t

蒸気発生器 810t

合計 1740t (APWRの76%)

鉛ビスマス冷却原子力潜水艦

旧ソ連、1962年～1970年代 8隻

1号機 Project 645 ZhMT (K27)
熱出力146 MW/基の原子炉 2基搭載

1962年進水

1968年3月24日

低出力試験運転中の事故

原子炉隔壁内ガンマ線量

150R/hまで上昇

経 過

- 多量の鉛酸化物と不純物の生成
- 炉心閉塞・除熱能力低下
- 負の温度係数のため定格の7%まで出力低下
- 出力維持のため補償棒連続引き抜き
- 炉心の一部溶融・燃料集合体の約20%が損傷

事故の原因

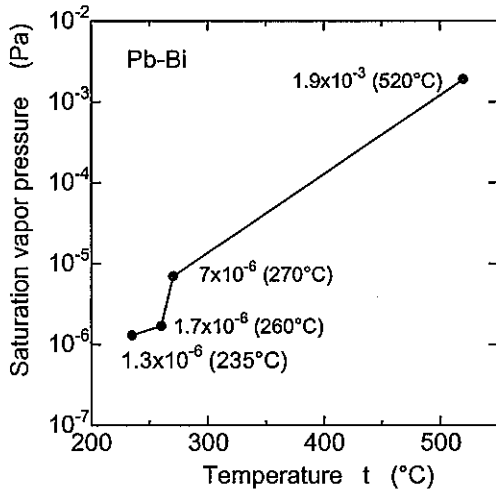
- 一次系ガス配管漏れ、一次系に空気侵入
- ポンプシャフトオイルにより一次系汚染
- 蒸気発生器の漏洩量増加

- 放射線障害により乗組員9人の死亡
- 就航停止
- 鉛ビスマスを原子炉内で凝固させて原子炉区画を特殊保管
- 1981年にカラ海（Kara Sea）に海底投棄

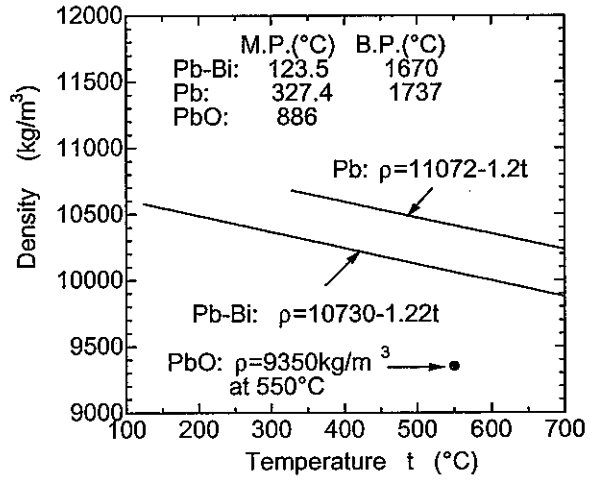
事故後の対策

- ①機器修理と燃料装荷時に一次系不活性ガス圧を高く保つ。
- ②一次系の密閉を十分に、特殊な修理・燃料装荷器具の開発
- ③ポンプシャフトのオイルシール廃止、水シールまたはガス漏れのない電気伝導部の採用
- ④鉛ビスマス中の溶解酸素量を測定する熱力学的酸素活量センサーの開発・導入
- ⑤鉛酸化物再生用の高温水素注入系の採用

鉛、鉛ビスマス (44.5wt%Pb, 55.5wt%Bi)

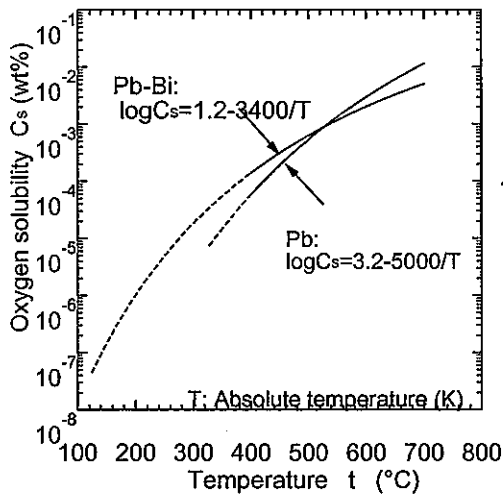


低飽和蒸気圧

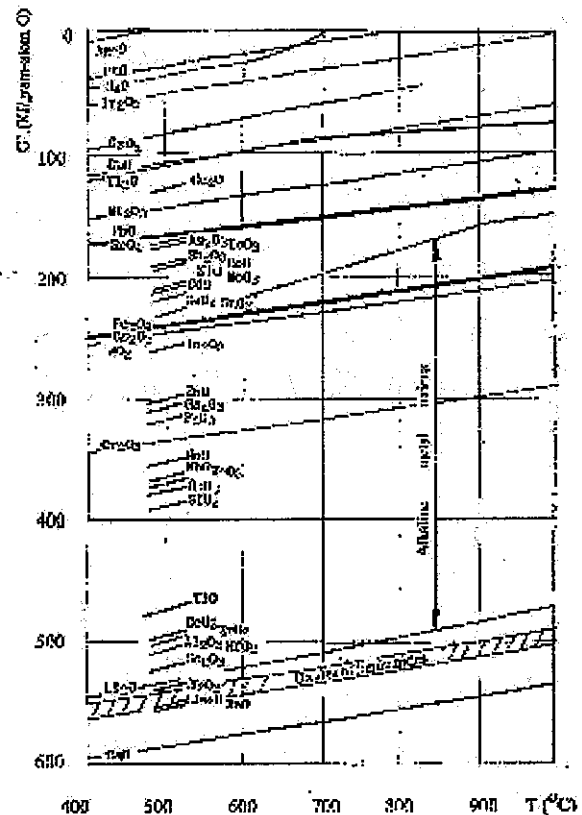
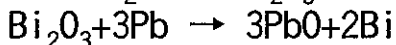
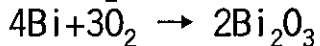
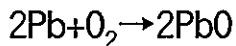


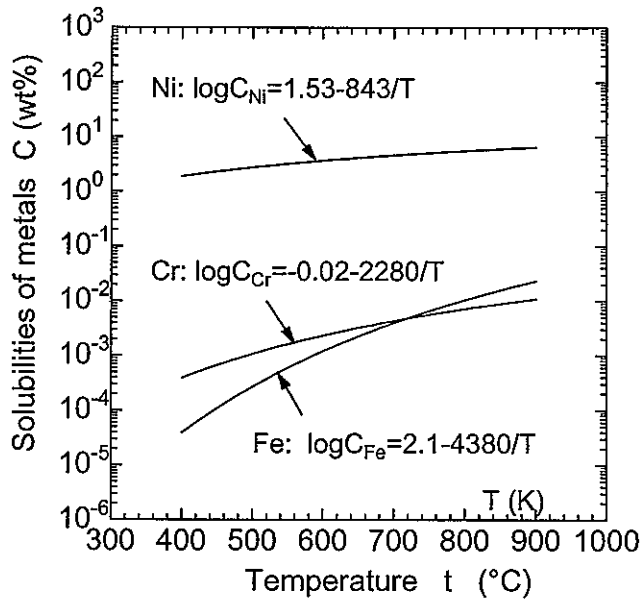
高密度、低融点、高沸点

酸素の溶解度



酸化物の生成





金属の溶解度

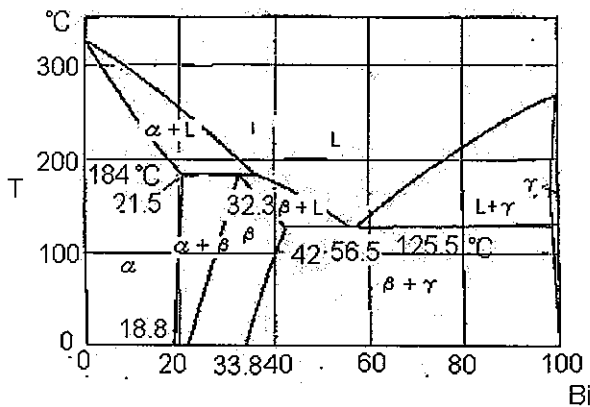
腐食・壊食

腐食により表面状態が粗くなる

壊食（エロージョン）が促進

腐食防止策

鉛ビスマス中酸素濃度制御
酸化膜 Fe_3O_4 の形成

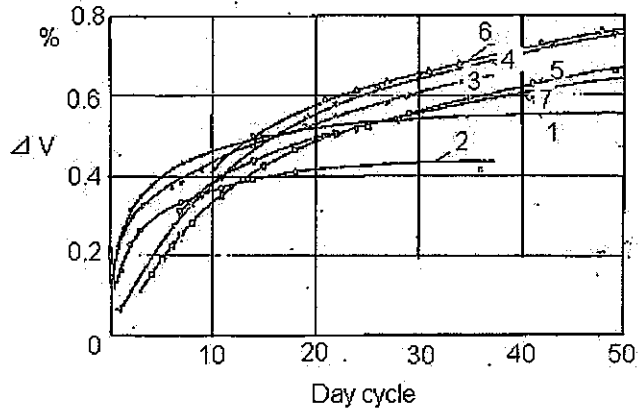


鉛ビスマスの相平衡図

β 相 - γ 相平衡存在比

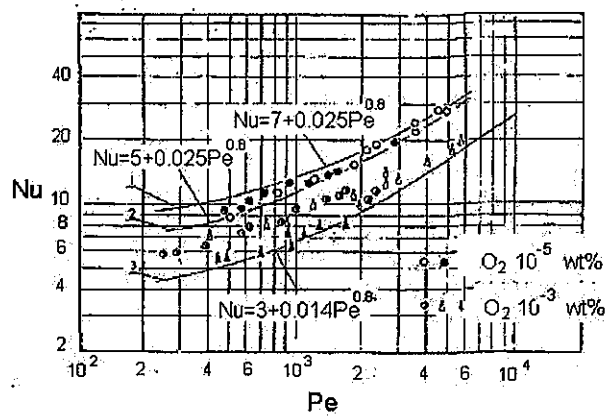
定常的な冷却により、過剰な γ 相の生成、体積膨張

融解時の体積膨張率
鉛 約3.6%
(ナトリウム2.5%)
鉛ビスマス約 0.5%



熱輸送能力（熱容量）
ナトリウムの約1.5倍

熱伝達率
酸化膜により低下

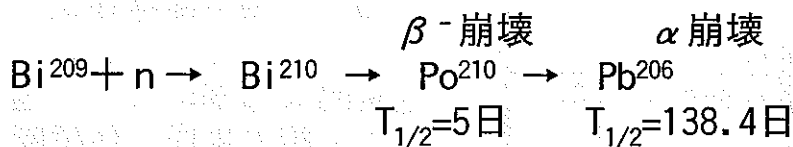


	資源埋蔵量	価格
鉛	多い	比較的安い
ビスマス	鉛の1/5程度	

ビスマス

含有率5%~25%の鉱石は非常に少ない
ボリビア、タスマニア、ペルー、スペイン等に多い
世界の確認埋蔵量約26万トン

ポロニウムの生成



Po²¹⁰は5.3MeVのアルファ線を出す。
ポロニウムの漏洩とメンテナンス時のポロニウムによる被曝注意

エアロゾル、気体ポロニウム、ポロニウム水化物として、床面、空气中を汚染

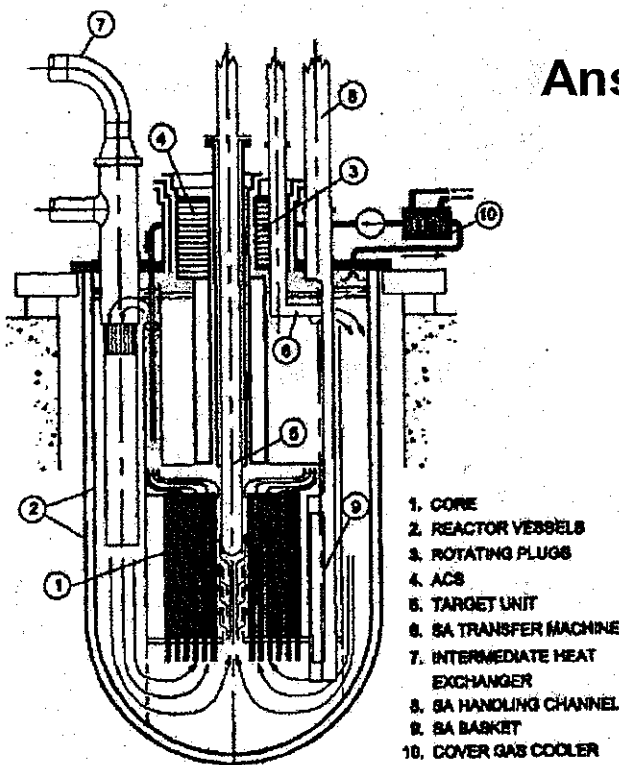
鉛ビスマスを速く凝固させ、表面にラッカーを塗布する。

鉛の毒性、中性子・ガンマ線遮蔽

加速器駆動核変換システムADS (MA、高レベル廃棄物の変換)

日本原子力研究所 オメガ計画
 Prof. C. Rubbia (CERN)
 1500MWt ADS Energy Amplifier Project
 Ansaldo (イタリア)
 FZK Three Beam Concept

- ターゲット・冷却材として鉛・鉛ビスマス
- ・ MAの核変換に適した中性子スペクトル
 - ・ 核破碎効率が低い
 - ・ 化学的活性が低い
 - ・ 融点が低い



AnsaldoのADS実験炉

タンク型・未臨界炉

1次系 鉛ビスマス
 2次系 有機油
 空冷・大気熱放出

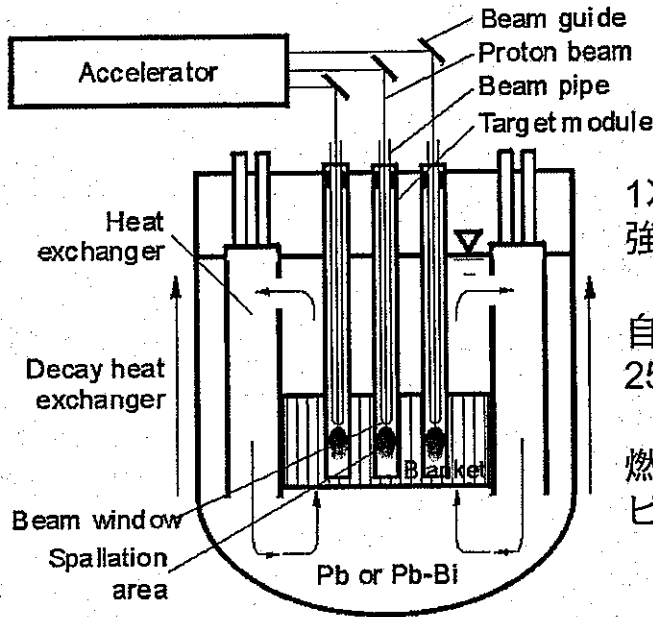
1次系温度 300°C/400°C
 2次系温度 320°C/280°C

核破碎除熱 3MW
 炉心除熱 80MW

24チャンネル
 Ar/窒素ガス注入+自然循環

図 1.3-10 Ansaldo 炉概念図

FZK Three Beam Concept



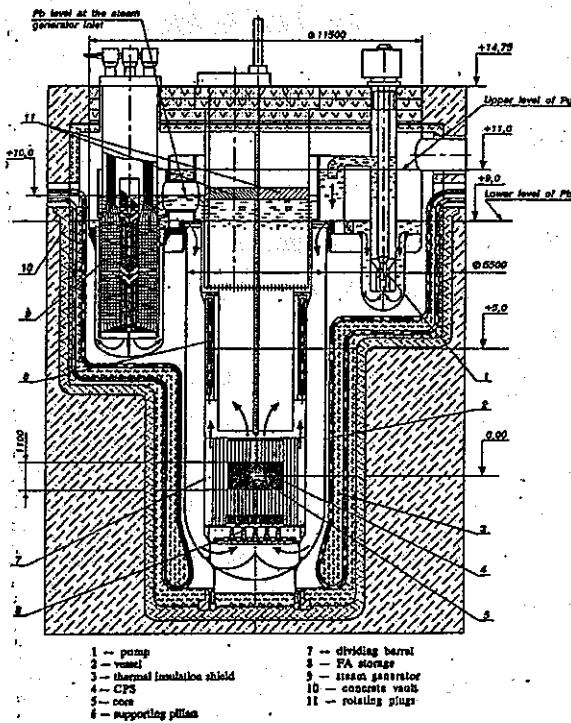
出力分布の平坦化

1次系 400°C/550°C
強制循環? 最大流速3m/s

自然循環
250MWの熱除去

燃料	炉心・熱交換器
ピッチ比P/d	高低差
1.8	30m
1.4	10m

図 1.3-11 FZK 炉概念図



高速炉BREST-300

熱出力 700MWt
電気出力 300MWe

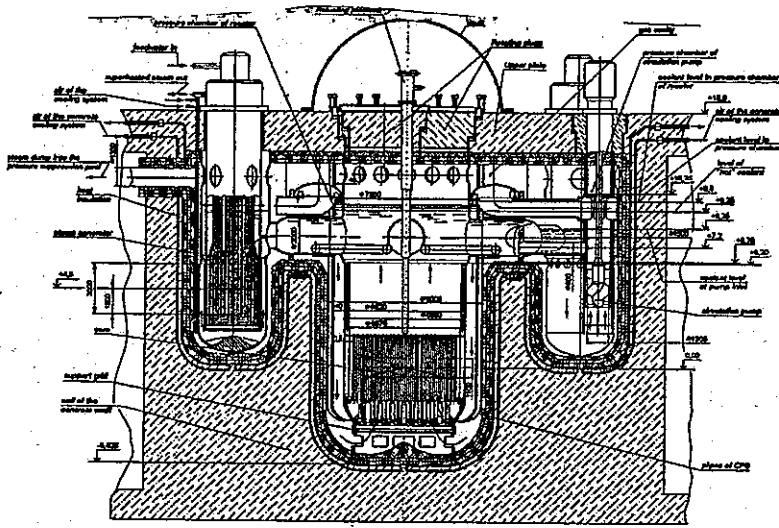
燃料 UN+PuN (高密度)
炉心 2.3mDx1.1mH
燃料-被覆管隙間 鉛
反射体鉛液位により出力制御
(中性子束分布平坦化)

1次系
強制循環
最大流速 1.8m/s
冷却材 鉛 420°C/540°C

中間系なし、
蒸気系 超臨界 発電効率43%
緊急炉心冷却 炉容器表面通風

図 1.3-12 BREST-300 炉概念図

高速炉BREST-1200



熱出力 2800MWt
 電気出力 1200MWe
 鉛最大流速 1.7m/s

プール型配置

空気自然対流冷却
 コンクリート槽内
 設置

図 1.3-13 BREST-1200 炉概念図

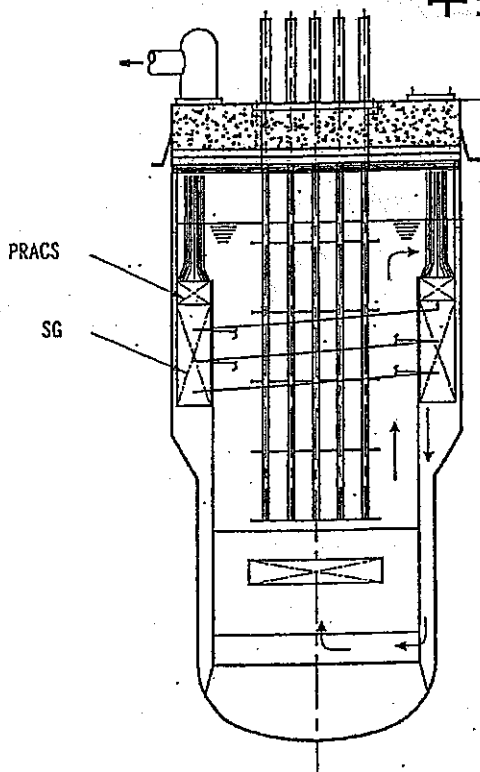
吸収棒により出力制御

緊急炉心冷却（空冷）

蒸気発生器浸漬264本Field pipe
 （内管径140mm、外管径210mm）

中型タンク式鉛ビスマス冷却炉

(JNC/MHI)



電気出力400MWe

熱出力1053MWt

窒化物燃料

完全自然循環方式または

リフトポンプ方式

2次系削除

鉛ビスマス温度 492/312

蒸気条件 403.5°C, 6.5MPa

タービン効率 38%

増殖比 1.19

水銀ターゲット (高強度中性子源用)

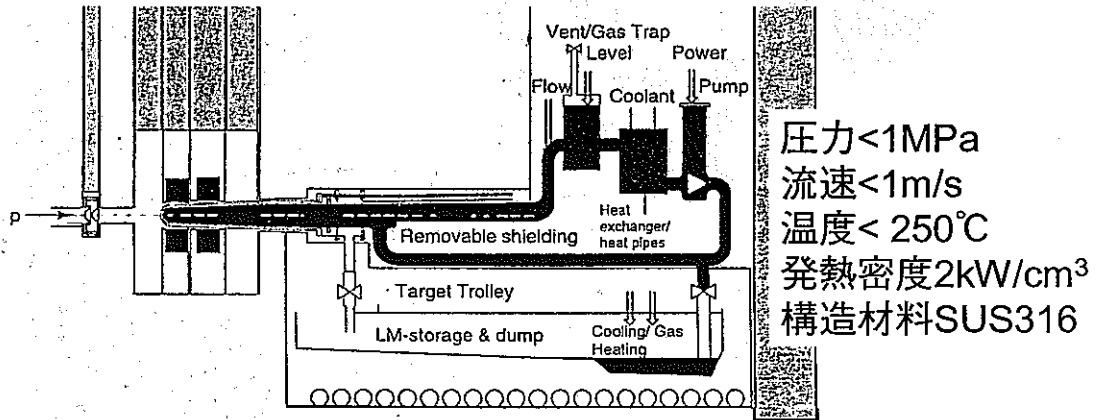
目的 基礎科学、長寿命核種の核変換

陽子ビーム 5MW, 1 μ s, 50Hz

核破碎

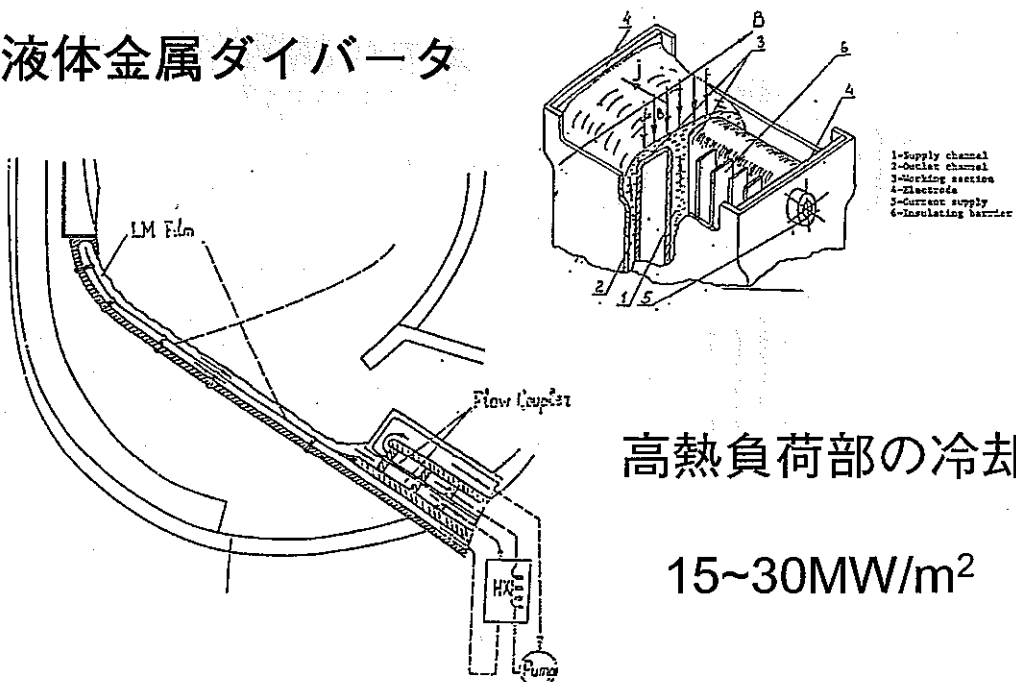
水銀 常温で液体、高効率中性子発生

課題 圧力波・死水域・沸騰防止、材料健全性

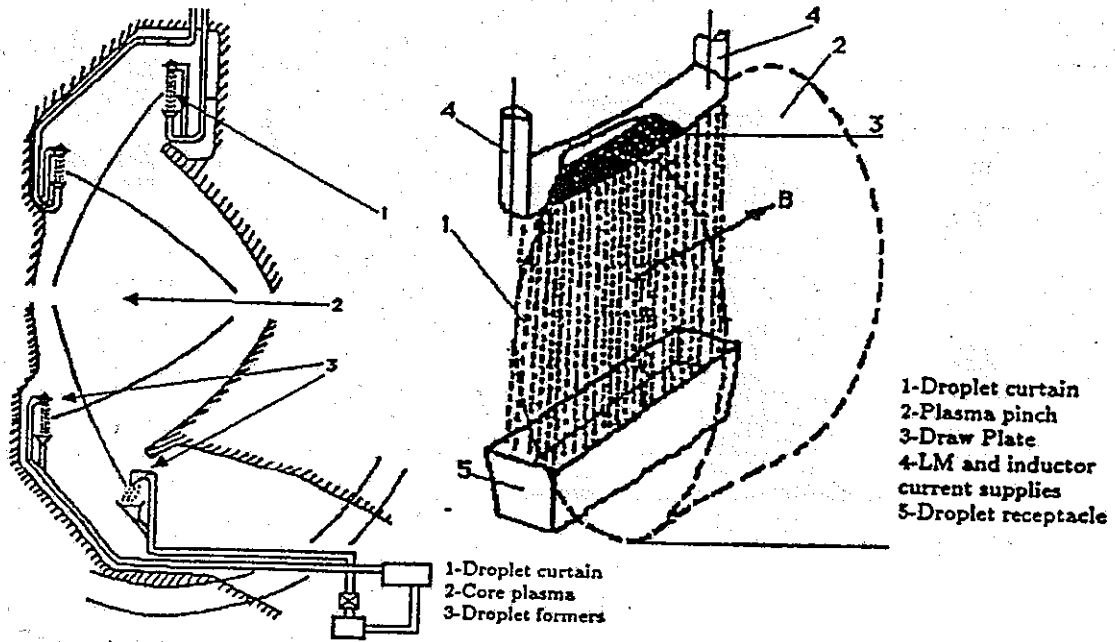


核融合炉のリチウム冷却

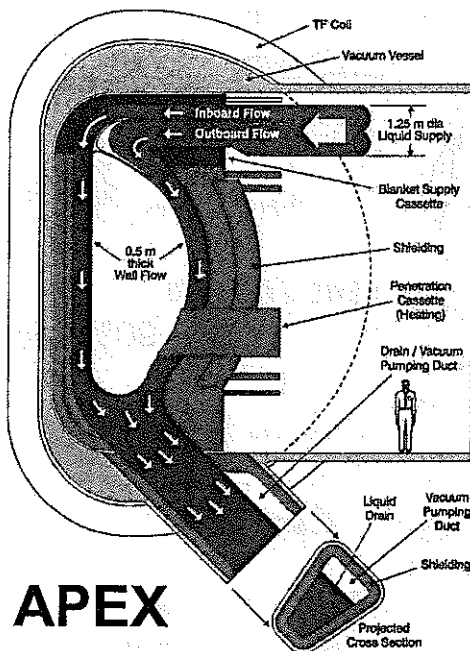
液体金属ダイバータ



液体金属の液滴カーテン



革新的核融合炉概念 (UCLA)



APEX

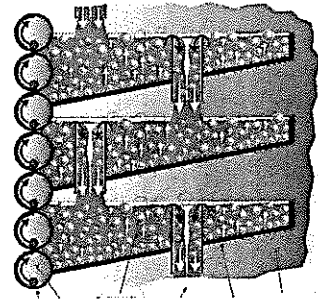
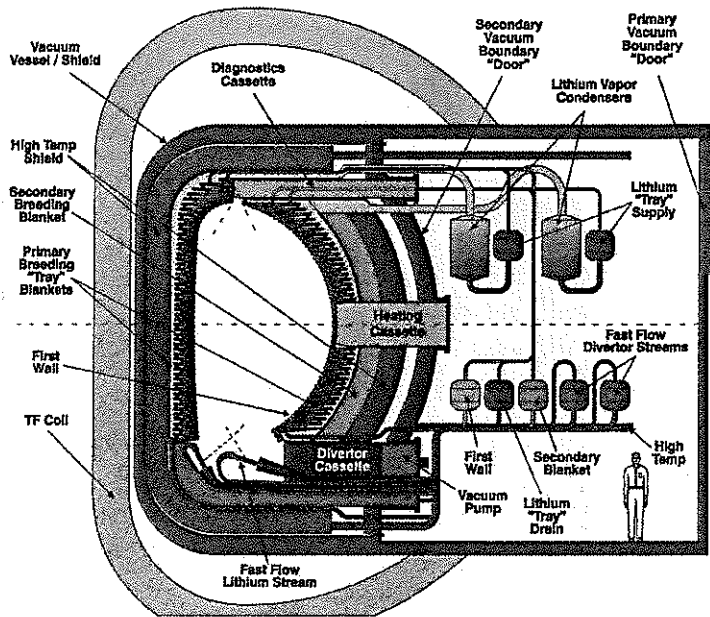
リチウムの厚い液膜流
機能 除熱 2MW/m²
トリチウム増殖と遮蔽
高熱効率、保守の簡素化

液膜厚さ 40cm
流路 1/2幅 57cm、流路長さ8m
曲率半径 6.7m

流速 10m/s
レイノルズ数 $Re=6.2 \times 10^6$
ハルトマン数 $M=4.3 \times 10^5$
Int. Parameter $N=1.46 \times 10^4$

トロイダル磁場 8T
ポロイダル磁場 0.2T

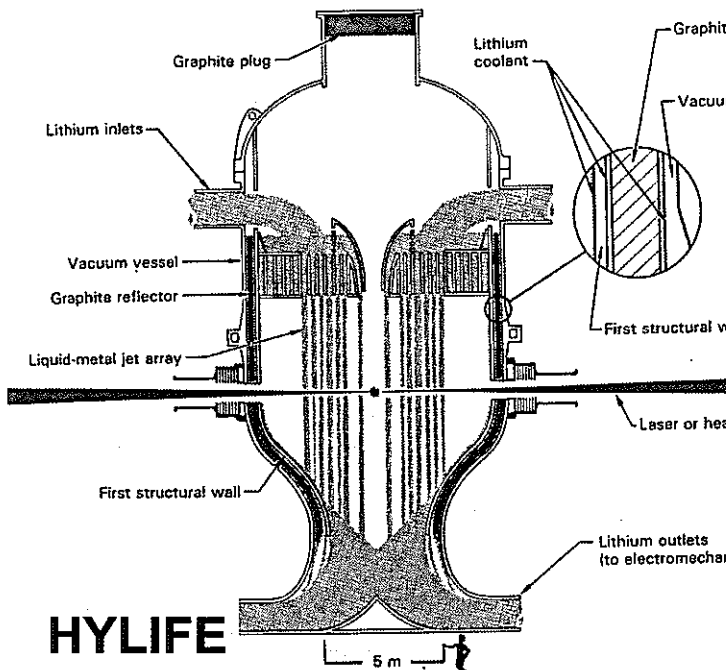
高温固体壁+リチウム蒸気方式 EVOLVE



Li低流速 (MHD圧損問題軽減)

- 圧力 0.035MPa
- 蒸気流速 500m/s
- 構造材 W-5%Re
- 温度 1200°C
- 熱負荷 2MW/m²
- 中性子負荷 10MW/m²
- 増殖比 1.37
- 高熱効率 57% (He)

慣性閉じ込め型核融合炉



HYLIFE

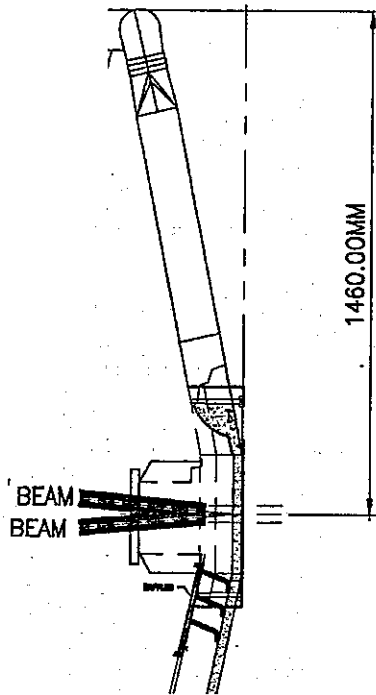
- リチウム流量 129m³/s
- 入口温度 488°C
- 出口温度 500°C

ジェット (径30cm)
93.3m³/s、300本

- 爆縮 2700MJ
- エネルギー90%吸収
- 中性子68%
- X線32%
- 内側で蒸発
- 凝縮・真空

爆縮サイクル<1s
課題 凝縮速度

核融合炉材料の中性子照射



第一壁・ブランケット材料
(フェライト鋼、マルテンサイト鋼、
V合金、SiCなど)

d-Li ストリッピング反応
重陽子ビーム寸法 $5 \times 20 \text{ cm}^2$
照射 $20 \sim 150 \text{ dpa}$, 2 MW/m^2
容積 10L

リチウムターゲット
ジェット 厚さ2.5cm、幅26cm
速度 $10 \sim 20 \text{ m/s}$
入口温度 250°C

IFMIF (Int. Fusion Material Irradiation Facility)

まとめ

液体金属システムの多様化と 現象の複雑化

- 核反応
- 材料共存性
- 熱構造
- 伝熱(高速過渡・内部発熱・高温)
- 化学反応・物質輸送

液体金属化学研究の重要性

- ・ 一般産業における利用の現状と課題
下屋敷 重広 (株)日立製作所)

・一般産業における利用の現状と課題 下屋敷 重広(㈱日立製作所)

下屋敷でございます。よろしくお願い致します。私は顔写真が出ている一番下にもんじゅが早く運転してほしいと書きました。この委員会に所属させていただいた時には、まだ現役でございましたが、今日、この発表が終わると還暦を迎えましてリタイアして、すっかりナトリウムともお別れでございます。それで後は、孫を連れてもんじゅの運転をサイトに来てぜひ見たいと思います。

今日、お話いたしますのは、液体金属の一般産業での利用状況ということで、先ほど座長さんの方からお話いただきましたが、もうちょっと詳しく説明させていただきます。その中で最近特に、ナトリウム利用ということで 2 つの事を取り上げて簡単にお話させていただきます。ナトリウムイオン電池というのは、まだ研究は新しいわけですが、高速炉のナトリウム技術、材料にしろ、ナトリウムの精製にしろ、取扱いにしろですね、高速炉のナトリウムの開発した技術が、私は下支えになっていると考えていますので、ご紹介させていただきます。それから鉛の利用という観点で、これは、実際に鉛精錬をしている会社におきまして、廃熱というか、冷却のためにボイラーを使って、その廃熱で発電をしているという例がございますので、将来、もしビスマスを使って、原子炉の冷却でもなんでもいいのですが、熱媒体に使うことの参考になるかなあということで、あまり詳しい情報は入りませんでしたけれども、お話させていただきます。それから液体金属の機器計測器では、将来、鉛にしろ、ビスマスにしろ、亜鉛にしろ、広く他分野へ利用していく時にどうしてもこういうのが必要になります。現在の技術レベルはどうかというと、メーカーさんに問い合わせまして実績ということをまとめて参りましたので報告させていただきます。

早速ですが、液体金属の一般産業への利用ということで、1 番左側に金属名が書いておりまして、おもな利用例を書いております。それぞれ、元素に対応しまして、危険物、有害物、燃焼性、爆発性ということで、○をつけたのは該当し、×は該当しないことを示しています。危険物というのは、いわゆる消防法でいう危険物に対応する物。有害物というのは、毒物、劇物、それには入らないけれど、何か条件が決められていて、有害だよというもので、○をつけました。水銀とナトリウムもそうです。これらを見ますと、それぞれ危険物であったり、有害物であったり、燃焼性があったり、爆発性があるということでいろいろに利用されていますけれども、私たちが調査した範囲では、安全に広く使われているという印象であります。

特にここで注目したいのは、我々が調査の対象とした液体金属というのは、熱媒体として使われているということです。それから、水銀につきましては、最近の用途というのは高橋先生からお話がございました。ナトリウムについては、もうちょっと詳しくまとめました。これはナトリウムだけではなくて、ナトリウム、ナトリウムカリウム、カリウム、というのをまとめておりますが、原子力の分野、化学の分野、それから電力の分野に使われています。それから自動車にも使われている。その他金属の精錬などにも応用されている。非常に広い分野に使われているというのがナトリウム、ナトリウムカリウムの特徴でございます。ここに原子力でナトリウム用圧力計というのがございますね、これ私が昭和 40 年に造った物ですけど、もんじゅにも使って頂いて、NaK 封入式の圧力計です。化学の方では、染料、農薬、医薬、それから先ほど自動車にも使われており、非常に広く使われています。そこで液体金属、ナトリウム、カリウムばかりではなくて他の液体金属も含めて私たちがいくつか実際の現場を見学させていただきましたが、それほど大きな事故はなくて、安全に使われているというのが強い私の印象だったのですが、特に化学分野の事故で、もんじゅよりもたくさんナトリウムが漏れた事故があり、それを見事に処理した例がございました。

今日ご説明するものでナトリウムをヒューズというものに使う例がございます。これはナトリウム特性を非常にうまく利用しておりまして、ナトリウムを導電体として使っていますが、過電流が流れるとそこがジュール熱で高温になって、液体化する。液体化したときに気化する。気化した事によって高圧で、非常に抵抗が増えるということで電流を遮断するというものです。そこで温度が下がりますと元の状態に戻りますので、普通のヒューズとして使える。何度も何度も使え、そのために永久ヒューズという名前がついています。実際にこのような一般的なものにもナトリウムが実用化されています。

そこでナトリウムの出荷ということ、金曹工業会という資料から引っ張り出してきたのですが、わが国では、年間 3027 トンのナトリウムを生産しているということです。たぶん、もんじゅのは 1800 トン、もんじゅが使っているナトリウム量の約倍くらいの物を年間に生産しております。その使い道をここに書いております。有機合成とナトリウムメーカー自家消費として Na エチラーと、Na メチラートを造っています。有機合成、化学関係でこの範囲のナトリウムを約 80% くらい使っています。輸出が約 400 トンあります。後はビタミン C とか D の医薬関係ですね。それから、その他が先ほどのナトリウム電池とかに使われておりまして、この他に日本には輸入が約 300 トンあるということです。ナトリウムは特に特異なものではなくて、このような物が生産されて、こういった分野で非常に多く使われているということです。

次の事故に関係するのですけれども、ナトリウムはタンクローリに入れて、ユーザーさんに行くわけですが、タンクローリが化学プラントの方に繋いで、化学プラントのタンクにナトリウムを入れるという作業において漏れてきたと言う事です。フランジのパッキングが不良だったために、ガス圧をかけて、入れようとした時にどンドン漏れてきたという事です。これはすぐ止めれば良いと考えるのですが、ガス圧のボンベとか弁等が電氣的なものでありまして、ナトリウムが漏れてきたことによって、建屋の中の電気が使えなかったということで、手立てがほとんどできなかったというふうに言われております。漏れたときの温度は低かったのですが、約 3.5 トンのナトリウムが漏れました。

私が、ここで強調したいのは、消火の時の話です。たまたま、部屋が 10m、10m の部屋で、タイトではなかったのですが急いで窒素ガスを入れ窒素で窒息消火させた。そうは言ってもシャッターの部分などいろいろ風通しがいいということで 100% 窒素にはならず、食塩を散布して消した。こういう消火も可能ですし、食塩の利用もできるし、かなりのナトリウムが漏れてもほとんど問題なく消化できるというのをここで示したかったということでございます。これは消防庁の方の調査報告書から拾い出してきました。

次に、ナトリウムの利用ということで、イオウ電池のお話を致します。ナトリウムイオウ電池は我々が自動車に使っている鉛バッテリーの理論密度で約 5 倍、実際はナトリウムヒーターとかファンとかありますが、そういうのをひっくるめて理論密度で約 3 倍ということで利用密度がかなり高いということで最近注目されています。先ほど強調いたしました、私も手がけたことがありまして、ナトリウムで開発した技術が、かなりの下支えになっているという事を述べておきたいと思っております。また、電池でございますので、充電、放電、充電、放電を何百回と繰り返させるということで用途としては自動車のバッテリーにも使えるし家庭用のいろんな物に使える、夜間に余った電気の保存というのものにも使

えるということでございます。

ここで取り上げた理由は、ナトリウムイオウ電池を作るときに安全をどう考えているか、これは、我々が電池だけではなくて原子炉に使う場合でも何に使う場合でも参考になる話だということで、ナトリウム電池の安全に対する考え方を述べようと思って、これを出して参りました。β-アルミナはU管になっております。こちら側に、イオウが入ってまして、この黒いのがナトリウムです。

本来、安全管と書いてありますが、これがない場合にはまさに先ほど現実を書いておりましたように、β-アルミナの内側と外側にナトリウムとイオウがあるわけで、ご承知のように、アルミナはセラミックスですから壊れやすい、熱衝撃に弱いとか、機械的な強度も望めない。ナトリウムとイオウが一気に直接反応して、非常に高温になって高圧になって、実験によりますとメタル、これはステンレスですが、簡単に溶かすというような温度に上がります。それでどういう工夫をしたらいいかといいますと、多重構造ここに安全管と言う物を設けまして、反応に関わるナトリウムの量をできるだけ少なくしたいということで、安全管とβ-アルミナの間のギャップを小さくしてございます。このすき間からナトリウムをちよろちよろ出すと本当に反応にあずかるナトリウムしかここには出さない、ここでβ-アルミナが破れたとしてもこのわずかなナトリウムとイオウしか反応しないということで、大きな温度上昇、圧力上昇は防げるというようなことを考えております。後は、金属とアルミナの接合の部分ですね、この辺の強度向上、もしこの電池が破れても、周囲に影響を与えないという事で、実際どうしてあるかといいますと、電池を束ねて入れてありましてその中に砂を入れてございます。本来はここで破れても外には出さないということが第1位段階です。第2段階はもし破れても砂で酸素を制限して燃やさないようにするという事です。それでもこちらに波及してどんどん広がってきたら、この密閉容器で完全に空気を遮断してというようなことで、第3位段階、第4段階の安全思想の基につくりまして、実は皆さんご承知のように、消防法で、ナトリウムを10kg以上使う場合には、法規にいろいろ難しい問題があるわけですが、こういう多重の安全構造にしていると、これを試験してみた結果、大丈夫でしたよと消防庁の方に、ご説明して、いわゆる規制緩和と言いますか単なる電池として扱っていい、単なる電池というよりも、いわゆる5kg以下のナトリウムの扱いですね、「一般取扱いとしてやっていいよ」というような規制緩和を受けたということがございます。これから我々がナトリウム、液体金属を取り扱うときにも、こういうことをよくを当局に説明をして取扱いの際のいろいろな法や便宜を見直して頂けるという事になろうかと思っております。

多重性という事で、まず電池を破壊させない。破壊しても、電池容器に封じ込める。外に漏らさない。モジュールの電池の中に封じ込める。

これは応用例のひとつでございます。水力発電に換わって余った電気を蓄えるということですが、1年間の電気のピークに対し、需要と供給に沿った発電をするわけです。設備というのはこれで決められるわけで、先ほどの電池を使って、「ここで放電をするよ」と、「こちらの方で電気が余った時は充電をするよ」と、設備として、ほぼ平坦な運転をする。これは、1日の例でして、これが、夜と昼ですが「夜は電気が非常に余っちゃうよ」と、そのときには、先ほどの電池で充電をすると、ピーク時には放電をした使い方をしようという1つの例です。これは、風力発電の方とドッキングさせる。風力はご承知のように風がなければ発電しませんが、その時はこの、ナトリウム電池と組んでおきまして、こちらでどんどん発電して余ったらこちらに充電する。こういう一つの使い道も考えて現在研究が進められています。

これはドイツの例のABBです。実際にナトリウム電池で自動車を動かす。容量を見ましたけれど、

これで、1台の発電です。

次に新聞やテレビで早く PCB の無害化という話が出ておりますけれども、PCB にナトリウムを使うということ、考えたところがございます。今までの PCB の処理方法は私も詳しい内容はわかりませんが、それぞれ研究されており、日本曹達さんがナトリウムを生産していることで、ナトリウムの特性をよくお考えになって研究をなさったということです。これからお話するのはこの日本曹達さんから頂いたデータによりまして、それぞれの実用の域には達しているのですが、それぞれに特徴がある。まあ特徴ですから長所も欠点もあるということで、温度が高いとか、あまり高濃度の物はだめだよというようなことがございますが、このナトリウム分散体法(SD法)というのは、こういう低い温度で、かなり濃度の高い PCB まで処理できるというようなことがございます。現在主流の昔の方法では、非常に温度が高いということでダイオキシンが出るとか住民の許可が得られないとのことで、最近ほとんどやっていないということです。将来この辺が中心になるかというお話ですけれども、この辺が非常にナトリウムを使ったということで有効な手段のようですので発展していくのではないかと思います。

これは、汚染油の中にナトリウムを分散させた油、いわゆるナトリウム径を5ないし 10 ミクロンくらいに作ったものを油に入れて、その中に PCB をたらししていく。それで反応をさせる。いわゆる PCB の塩素をナトリウムと反応させて無害化(NaCl)するというようなことがございます。それで、この特徴は先ほどいいましたけれど塩素を取った油は再利用できる。ことがあります。結果の 1 例は、非常にいい成績で、規制値に対して十分満足し、けた違いの良い値が出ているようがございます。

次は、八戸精錬を見学させて頂きました。八戸精錬は、鉛の精錬をやっておりますが、鉛の中に亜鉛が入っていると、1200℃くらいに加熱しますと鉛はそのまま溶けて下に下がりますが、亜鉛はここで蒸気になってしまう。蒸気になってきた亜鉛をコンデンサーでガスバブリングをし、ひまつを作って、ひまつにくっつけて、凝縮させて固体にさせるわけです。また、鉛の熱で蒸気を発生させて、実際に発電に使っているというようなことです。この時のポンプですが、もんじゅで使っているような機械式ポンプを使っておりました。全く形は同じです。容量は小さいです。ですからこういうものにも機械式ポンプというのが使えるということです。これがその構造でございまして、蒸発器と過熱器あって、やっぱり水を入れて、蒸気としては、400℃を得ている。16Kg/cm²と小型です。材料はあまり詳しい話は教えてもらえなかったのですが、どうもクロム鋼を使っている。伝熱管 48φということです。それで、材料の腐食というのをまだいろいろ考えなきゃいけないというお話でした。我々が将来これを使っていく場合には、高橋先生のお話にありました腐食の辺をやらなければなりません。最後に、この電磁ポンプの話ですが、先ほどの調査範囲に、かなり製作の実績がございます。鉛についてもございます。高橋先生のお話ですと実際にお使いになっての問題があつたりする様でございますけれど、一応、造られて、現在使われております。同様に、流量計、液面計についても使われております。

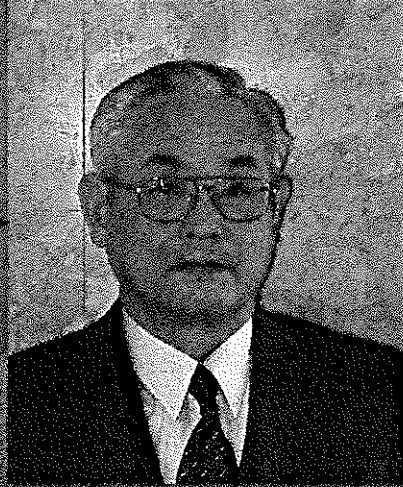
時間になりましたのでまとめます。液体金属は大量に、広く、安全に取り扱われており、近年新しい分野での使用が増えている。FBR で開発されたナトリウム技術は他分野へ応用する際の大きな支えになっている。ポンプ等機器類、電磁流量計計測機器、これも結構、いろんな液体金属に使うと思えばできるような技術レベルになります。先ほど間に入れて説明しましたが、液体金属の取扱い時の事故は、本当に不注意、ミスが原因となっている。我々としては、安全の基本を守るということの重要性を特に強調したいということです。

座長：荒川

どうも有難うございました。今日は前席に座っている方が委員でございまして、委員 10 数名、延べで 20 名くらいの委員の方が 3 年間いろいろな実例を委員長からご説明があったのですが、実際、現場に行って、調査して参りました。実例がたくさんございます。今日、全て説明できませんが、私たちが書きました報告書の方に抜粋が出ておりますし、また先々ナトリウム以外、原子力以外の応用について、何かございましたら私ども、いくらでもご説明したいと思っております。今、下屋敷委員、最後に、液体金属ナトリウムを含めていろんな所に使っていて事故とかトラブルは大体不注意によるものだというお話を伺いました。今日は、最後に東京大学の環境安全研究センター松村先生から、液体金属の事故トラブルと安全対策についてお話を頂きます。先生は、もちろん原子力がご専門ではありませんが、幅広く環境安全について、東大で勉強されてこられまして、実際、先生自ら研究されておられますのは、超臨界海水中におけるいろいろな反応の研究をやっているやいます。原子力と、全く関係のない立場から、14 種類の液体金属の事故例、安全性について幅広い検討をしていただきました。今日は 25 分でございますのでその要点をお話していただきます。また、先生の所にいろいろなデータが揃っておりますので、お役に立てるかと思っております。では先生よろしくお願ひ致します。

しもやしき しげひろ
下屋敷 重広 委員

(株)日立製作所 電力電機研究所 主任研究員



・出身地
岩手県

・液体金属に期待する夢

化学的に不活性な液体金属が欲しい。資源無限のNaの他分野への応用展開が重要。液体金属でつまづいた「もんじゅ」を1日も早く運転させたい。

液体金属基礎化学調査研究委員会報告

一般産業における液体金属利用

2001年3月9日

下屋敷 重広

(株)日立製作所
電力電機開発研究所

①

報告内容

- 液体金属の一般産業への利用状況
 - N a 利用
 - N a — S 電池
 - P C B 処理
 - P b 利用 ——— 熱回収ボイラーの熱媒体
- 液体金属用機器, 計測器の実績
- まとめ

②

液体金属の一般産業への利用 (1/2)

液体金属名	主な利用例	危険物	有害物	燃焼性	爆発
A l	電線, 圧延品, 鍛造品	○	○	微粉○	微粉○
B i	医薬品, 触媒, 化粧品, 半導体, 磁石, 熱媒体	×	○	×	同上
K	還元剤, 有機化合物の合成, 触媒, 熱媒体	○	○	○	×
L i	還元剤, 電池, 合成ゴム重合触媒, 熱媒体	○	×	○	×
P b	蓄電池, 電線被覆, 熱媒体	×	○	×	微粉○
N a — K	圧力伝達媒体, 熱媒体	○	○	○	×
G a	発光素子, 発振素子	×	×	×	×
P b — L i	熱媒体	○	○	○	×
M g	電池, 鉄鋼製造添加剤	○	○	微粉○	微粉○
S n	還元剤, スズ引きメッキ, フロートガラス製造	×	—	微粉○	×

③

液体金属の一般産業への利用 (2/2)

液体金属名	主な利用例	危険物	有害物	燃焼性	爆発
Hg	乾電池, 昇汞, 銀朱などの水銀塩類, 蛍光灯, 体温計, 熱媒体, 計測器, アマルガム合成化学用触媒, 加速器用ターゲット	×	○	×	×
Na	有機合成触媒 (ポリエチレン, ポリプロピレン, 合成ゴム, インジゴ染料, 香料等), Naアルコラート薬品 (ビタミン等の医薬中間体, 農薬) 金属製造還元剤, 各種Na誘導体, Naハイドライド, MHD発電, 熱電変換, Naランプ, Na電線, Naヒューズ, NaS電池, PCB処理, 熱媒体	○	○	○	×

④

一般産業におけるNa, Na-K, Kの利用 (1/2)

原子力	高速炉	Na	炉心冷却・熱輸送媒体
	Na用圧力計	NaK	圧力伝達媒体 (同圧力計は「常陽」「もんじゅ」に使用)
	照射カプセル	Na	温度均一化のための熱媒体 (ヒートパイプ方式-KNK-2)
	宇宙用 原子炉	NaK	炉心冷却・熱輸送媒体 SNAP-10A (米, 1965打上げ)
Li		同上 SP-100 (米, 設計研究, 1993終結)	
NaK		同上 RORAAT (旧ソ連, 1969~1988打上げ)	
化学	染料	Na	インディゴ染料製造時の触媒 300~500トン/年
	炭化珪素繊維	Na	原料であるジメチルクロルシランの還元剤
	農薬	Na	除草剤原料であるパラコート製造時の反応材料 100トン/年
	医薬	Na	アンチピリンの製造
	その他	Na	アンチノック材アルキル鉛の製造 日本では製造していない
Na		医薬品中間体や染料中間体の製造, 香料製造時の縮合剤に用いるNaアルコラートの製造	
Na		廃油の再精製, PCBの処理, Na有機化合物の製造 Naハイドライドの製造	

④

一般産業におけるNa, Na-K, Kの利用 (2/2)

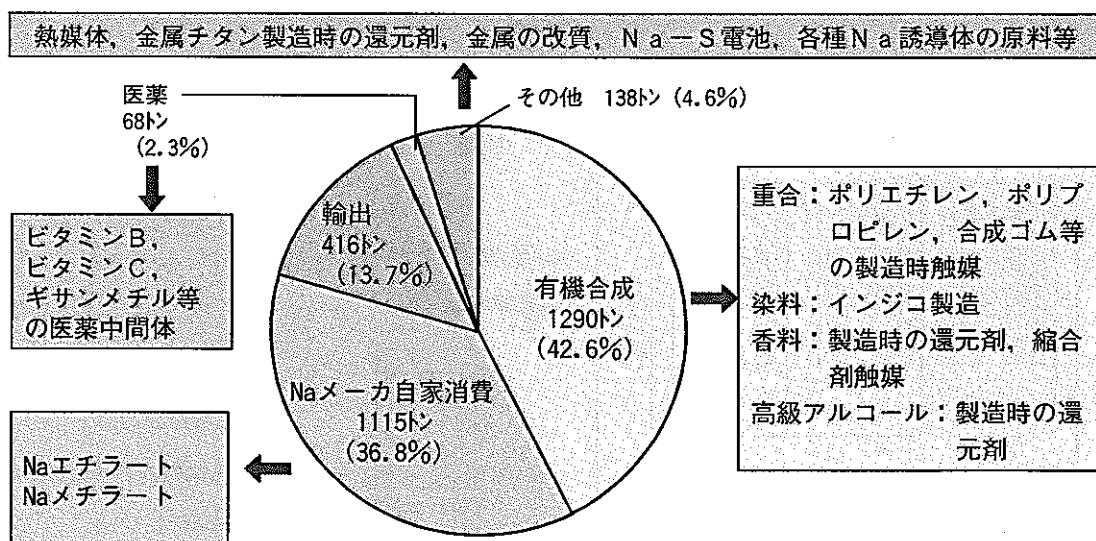
電力	電力貯蔵	Na	Na-S電池の陰極活物質 Na量は約300g/15Kw級電池
	太陽発電	Na	熱輸送媒体 IEA-SSPS (スペイン 1981~1986運転) 1985年にNa漏洩による火災発生
	電球	Na	Naランプ Na封入量は数mg~10mg/個
	その他	Na	Na電線、Naヒューズ、MHD発電、熱電変換、エネルギー変換
自動車	バッテリー	Na	Na-S電池の陰極活物質
	機器冷却	Na	エンジンの排気バルブ冷却媒体
	エアバック	Na	窒素ガス発生剤であるアジ化ナトリウム (NaN ₃) の原料
金属	タンタル製造	Na	中間原料であるフッ化タンタル酸カリウムの還元剤 100トン/年
	鉛精錬	Na	溶融粗鉛中の硫化鉛 (PbS) からのS還元剤
	亜鉛精錬	Na	亜鉛溶融液からの不純物砒素の還元剤
	チタン製造	Na	中間原料である四塩化チタンと二塩化チタンからの塩素の還元剤
	その他	Na	ZrCl ₄ 、SiCl ₄ 、フッ化ニオブカリウム (K ₂ NbF ₇) の還元剤

出典：柚原 原子力工業 第41巻 第12号 (1995)

②⑤

Naの用途別出荷量 (H11年度)

〔年間生産量3,027トン (金曹工業会資料) 〕



⑤

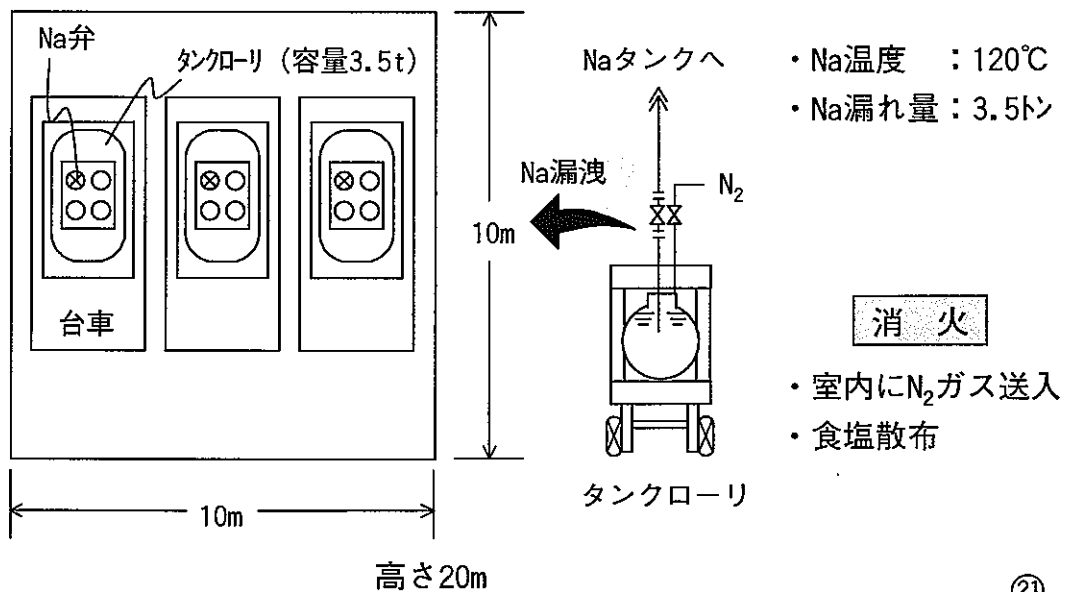
タンクローリによるNaの運搬



⑳

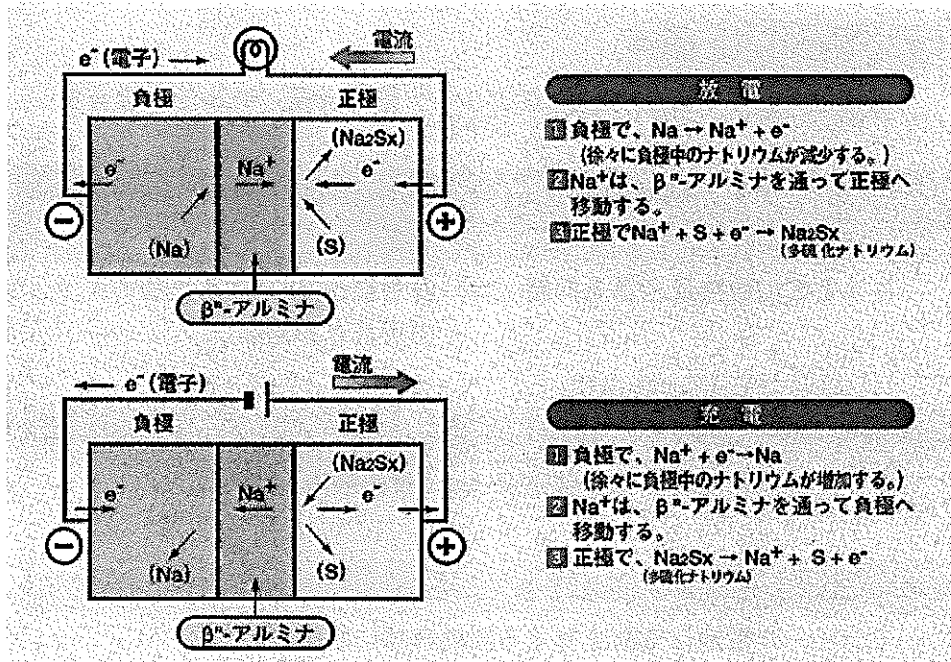
タンクローリ接続配管フランジ部からのNa漏れ (1979)

原因：フランジ取付ガスケット不良



㉑

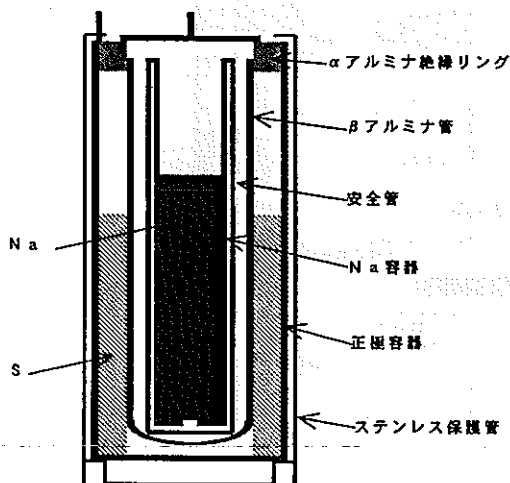
〔Na利用〕 NaS電池 一動作原理一



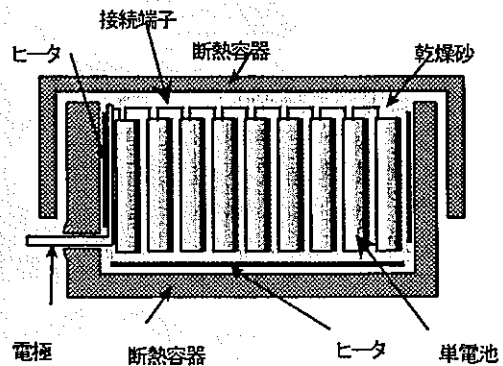
⑥

〔Na利用〕 NaS電池 一単電池構造・モジュール構成一

(1) 単電池構造例



(2) モジュール構成例



⑦

〔Na利用〕 Na S電池 —安全設計思想—

(1) 電池を破損させない

電池部材強度の向上 \Leftarrow β ”アルミナ管, 金属/アルミナ接合部

(2) β ”アルミナ管が破損しても、Na, S (活物質) を電池容器に封じ込める

NaとSの直接反応量を抑制 \Leftarrow 安全管と β ”アルミナ管のギャップの大きさを制限

(3) 単電池から、活物質が漏れても他の単電池に漏れを連鎖させない

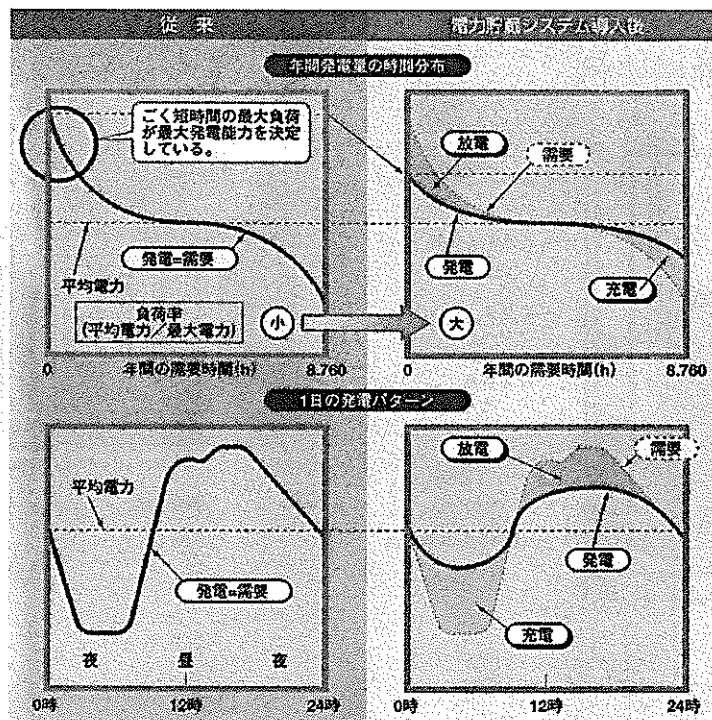
モジュール電池内に乾燥砂充填 \Leftarrow 反応酸素量の制限

(4) 単電池から活物質が漏れてもモジュール電池内部に封じ込める

モジュール電池は気密を有する断熱容器に収納

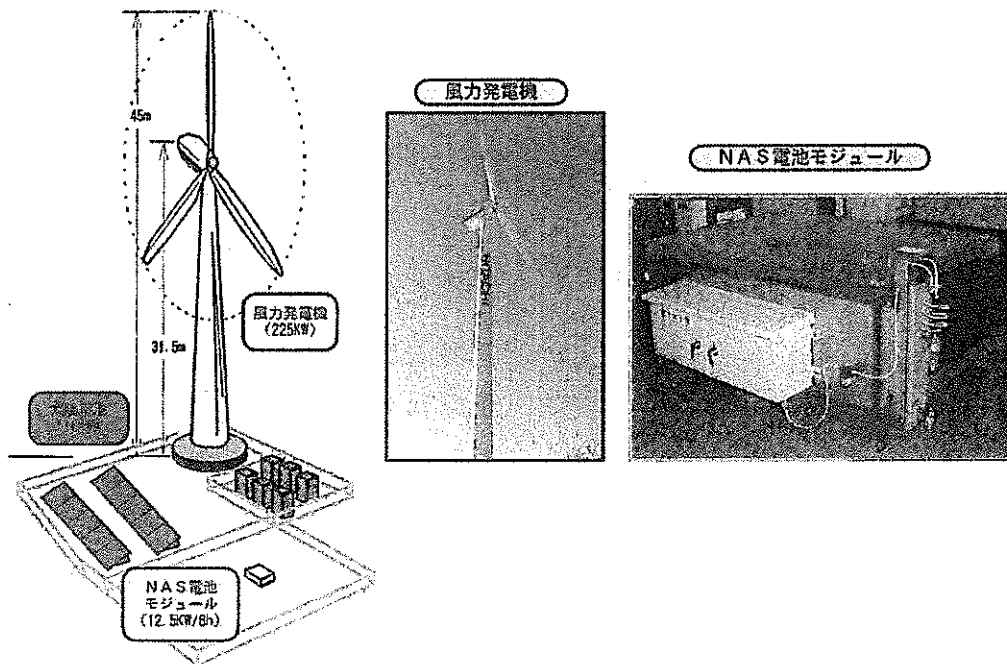
⑧

〔Na利用〕 Na S電池 —電力の負荷平準化—



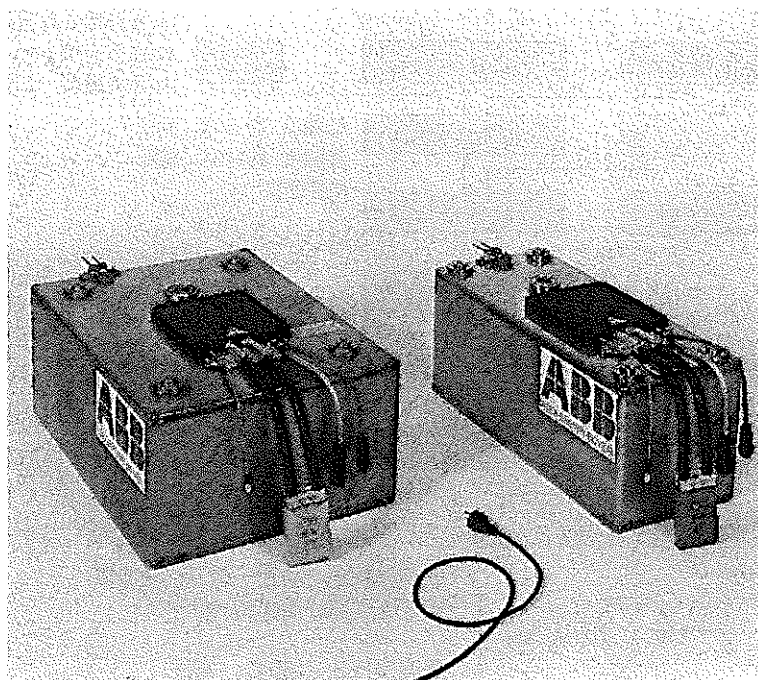
⑨

〔Na利用〕 NaS電池 — 風力発電・NaS電池システムの実証 —



⑩

〔Na利用〕 NaS電池 — 電気自動車用NaS電池 —



B240K

B120K

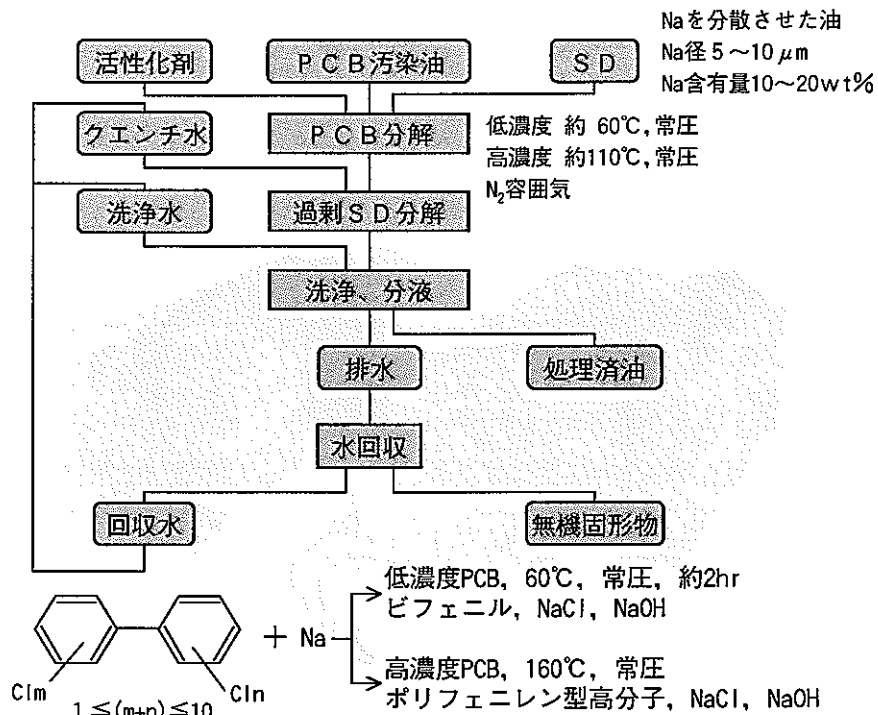
⑪

〔Na利用〕 PCB処理 — 代表的な処理法の特徴 —

処理方式	特徴
(1) 脱塩素化分解法 <ul style="list-style-type: none"> — アルカリ触媒分解法 (荏原製作所) — 化学抽出法 (東京電力) — カウム・ターシャリー・プロトキソ法 (関西電力) — カウム分散体法 (SD法) (日本曹達, 住友商事, 神鋼パンテック) 	300~350℃, 常圧, 初期濃度Cs<15% 200℃, 常圧, Cs=ppm~%オーダー 加熱, Cs<200mg/kg (高濃度: 160℃, 常圧, Cs=100% 低濃度: 60℃, 常圧, Cs=100%)
(2) 高熱分解法	(高温 (1100℃以上): 炉寿命・未分解PCB 低音: コプラナPCB・ダイオキシン生成)
(3) 超臨界水分解法	(超臨界水 (374℃, 22MPa) Cs=100%)
(4) 紫外線, 微生物分解法	

⑫

〔Na利用〕 PCB処理 — SD法の原理 —

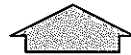


⑬

〔Na利用〕 PCB処理 — 処理試験結果の一例 —

(PCB初期濃度99,600mg/kg)

	規 制 値	試 験 結 果
処理後の油中PCB濃度	0.5mg/kg	N.D. < 1.0 μg/kg
反応生成物濃度	—	N.D. < 0.2 μg/kg
排ガス中濃度	0.15mg/Nm ³	< 75ng/Nm ³
処理済油の性状	絶縁油, 燃料油としてJIS規格を満足	

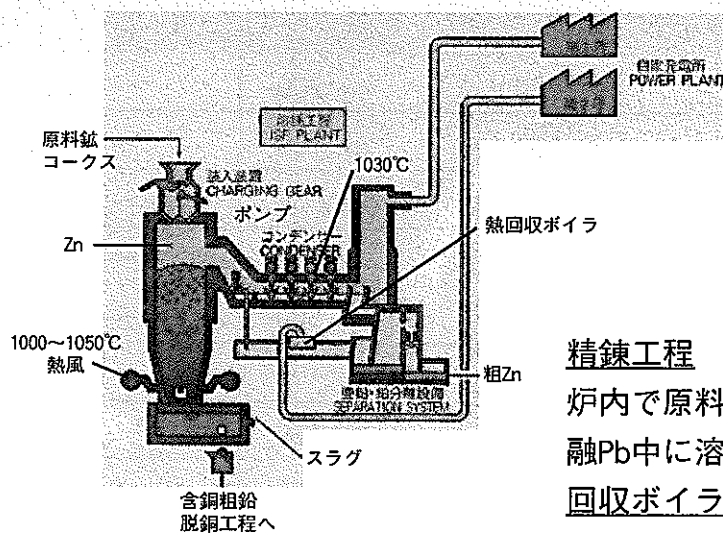


SD法はPCB含有油の無害化、油の再利用を可能とする処理システム

⑭

〔Pb利用〕 熱回収ボイラ — 鉛精錬におけるボイラの役割 —

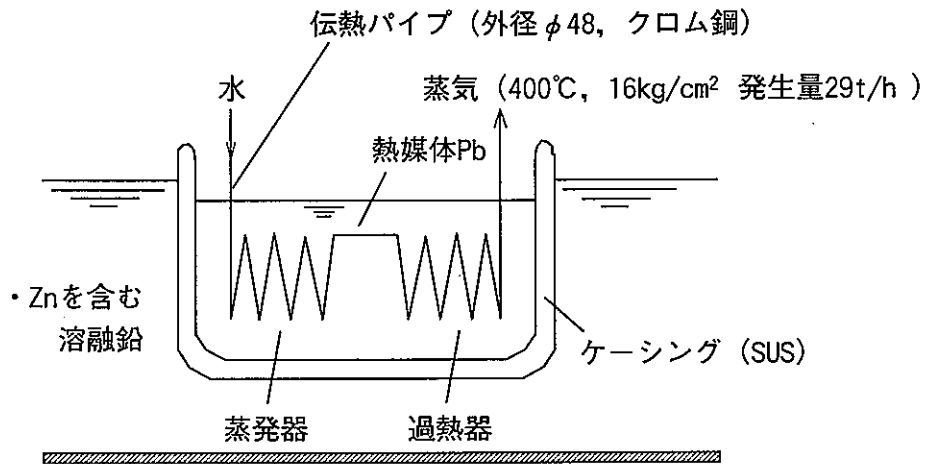
(図は八戸精錬カタログより)



⑮

〔Pb利用〕 熱回収ボイラ —ボイラの構造概念—

溶融Pbからの熱回収による発電量：4300Kw



課題：Pbに対する耐食性材料

⑬

各種液体金属用電磁ポンプの実績 (H13年2月現在)

	液体金属名	温度 (°C)	流量 (l/min)	吐出圧力 Mpa
電 磁 ポ ン プ	Al	~ 750	~ 200	~ 0.05
	Zn	~ 550	~ 100	~ 0.05
	Ga	~ 200	~ 5	~ 0.03
	Hg	~ 200	~ 10	~ 0.1
	Li	~ 600	~ 500	~ 0.3
	In	~ 180	~ 5	~ 0.1
	Pb-Bi	~ 450	~ 100	~ 0.1
	ウッドメタル	~ 200	~ 20	~ 0.1
機 械 式 ポ ン プ	Pb	435°C	6000t/h	揚程1.8m

⑭

各種液体金属用電磁流量計及び誘導型液面計の実績 (H13年2月現在)

	液体金属名	温度 (°C)	流量 (l/min)
電 磁 流 量 計	Al	～ 750	～ 200
	Zn	～ 550	～ 100
	Ga	～ 200	～ 5
	Hg	～ 200	～ 10
	Li	～ 600	～ 500
	K	～ 400	～ 20
	Li+Pb	～ 250	～ 20
	Pb-Bi	～ 450	～ 100
	ウットメタル	～ 200	～ 20

	液体金属名	温度 (°C)	測定範囲 (mm)
誘 導 型 液 面 計	Al	750	0～ 300
	Li	600	0～1000
	Mg	700	0～1000
	Zn	550	0～1000

⑱

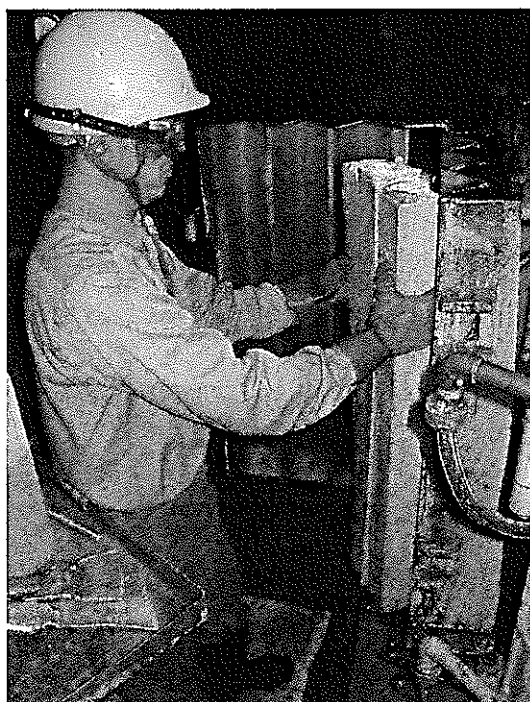
まとめ

一般産業において

- (1) 液体金属は大量に、広く、安全に取扱われており、近年新しい分野での使用が増えている
- (2) FBRで開発されたNa技術は他分野へ応用する際の大きな支えになっている
- (3) ポンプ等機器類、電磁流量計等計測器は多種の液体金属での使用実績を積んでおり、今後の新しい使用条件に対しても十分に対応できる技術レベルにある
- (4) 液体金属取扱い時の事故は不注意と単純なミスが原因となっており、安全の基本を守ることの重要性を特に強調したい

⑳

固体Naの取扱作業例



⑱

一般産業における液体金属の利用

元素	用途
Al	電線, 圧延品, 鋳鍛造品
Bi	医薬品, 触媒, 化粧品, 伝熱材料, 永久磁石, 半導体
K	還元剤, 有機化合物の合成, 触媒, 熱媒体
Li	合成ゴム重合用触媒, 金属還元剤, リチウム電池
Pb	蓄電池, 電線被覆, 熱媒体
Nak	圧力伝達媒体, 炉心冷却・熱輸送媒体
Ga	発光素子, ミリ波・マイクロ波の発振素子
Pb-Li	熱媒体
Mg	Mg電池, 鉄鋼製造添加剤
Hg	乾電池, 昇汞・銀朱などの水銀塩類, 蛍光灯, 体温計, 計量器, 電気機器用, アマルガム, 合成化学用触媒, 熱媒体, 加速器用ターゲット
Sn	還元剤, スズ引きメッキ, フロートガラス製造
Na	熱媒体, インディゴ染料製造触媒, 農薬反応材料, 医薬品, Naアルコール, PCB処理, Naハイドライド, Na有機化合物, NaS電池, Naランプ, Na電線, Naヒューズ, MHD発電, 熱電変換, エネルギー交換, 冷却媒体, 金属精錬時の還元剤

⑳

- ・ 液体金属の事故トラブルと安全対策
松村 幸彦（東京大学）

・液体金属の事故トラブルと安全対策 松村 幸彦(東京大学)

皆さん、こんにちわ、ただいま、ご紹介にあずかりました、東京大学 環境安全研究センターの松村幸彦です。今日は、副題にあります、液体金属の事故トラブルと安全対策というタイトルでお話させて頂きたいと思います。今日は、一般の方が対象ということで、かなりやさしいお話となっておりますが、実際の調査データの中には、専門的なデータも含めておりますので、より詳しい内容を知りたい場合には、この最終報告書の方参照いただければと思います。

今日の内容ですが、液体金属の特性、液体金属の安全性情報、液体金属の災害事例、液体金属の安全対策アンケート、そして、まとめ、この5つの項目をお話させて頂きます。

今回私度もが、液体金属の安全性について、調査を行うについて、1つは幅広い文献の中から、安全性の情報を得てこよう。もう1つは、文献の中から、事故事例を集めてこよう。そしてこれらのことから安全に対する実際のデータを集めてこようと考えました。それと同時に、やはり、安全について1番詳しいのは実際に使っておられる人々であろうということから、実際に液体金属を使っておられる方々に、安全対策アンケートをとり、実際にどういうことに気をつけておられるかということから安全性を考えていきつけ、或いはヒントを得ていこうという方針で調査検討を進めました。

では、まず最初に、液体金属の特性についてお話をさせて頂きたいと思います。非常に簡単なお話しかしませんが、今回、対象としました液体金属の融点、水銀は 0°C 以下あと基本的に大体 400°C 程度までに集まっている。いくら高くても 700°C くらい。このような液体金属に対しての検討を行っております。一方で、その沸点といいますと、水銀だけは 400°C 以下で沸騰してしましますが、あとのものは、いくら低いカリウムでも 700°C 、ナトリウムでも 800°C 以上。基本的には $1,000^{\circ}\text{C}$ から $2,000^{\circ}\text{C}$ という高い沸点の液体金属を扱うこととなります。このことを組み合わせて考えますと、液体温度範囲が、かなり幅広い範囲でこれが液体金属の特徴というようになります。このことが安全性にどのような意味を持っているかというのは、皆さん、専門の方はもうすでにご承知のとおり、そして、初めての方には説明したいのですが、つまり液体金属を、先ほどの下屋敷先生のお話でも、高橋先生のお話でもありましたように、伝熱媒体として主に使う場合「幅広い温度域で液体である。」ということが非常に有効に使える。そういう特徴をもっている。ただこのとき、液体金属というのは非常に高温です。ですから、高温であるということに危険性というのは当然あります。何よりも、接触した場合は、火傷をします。つまり液体金属を扱っている場合に万一接触したときには、火傷を負って当然です。また、高温であるということは、水蒸気爆発という危険性を持っています。水蒸気爆発は、水を高温の物体に接触させた時に急激に蒸発する。そうすると、温度と圧力が上がります。温度と圧力が上がると同時に体積も上がる。このことによって、爆発に似た現象が起こります。実際には爆発現象なのですが、容器の破裂、或いはその飛散、そういった現象が起きることになります。これらは液体金属が高温であるということに伴う危険性であります。しかしながら、これは、液体金属だからということではありません。一般的な高温の危険性という事になります。

一方で、操作の安全性という事で先ほど触れました。「幅広い温度域で液体である」という事が非常に特徴的な物となります。すなわち、このような伝熱を行う場合に、液体の方が気体よりも高い伝熱特性を有する。そのために温度が高い所までも液体であるということは、例えば何かの弾みで温度が上がりかけた、そうした時に、水とか油を使っていた場合には、瞬間に蒸発をしてしまいます。蒸発をしますと熱が奪えない。そうしますと、また温度が上がります。そして、どんどん危険な方向へ進んでしまいますが、液体金属の場合は多少温度が上がっても液体のままです。そのために

熱をどんどん逃がす。そういう熱除去が阻害されないという特徴をもっております。また、液体金属は、先ほども、水の 100 倍の熱伝導度というお話がありましたが、熱伝導度が大きいという特性があります。伝熱特性が良く、迅速に熱除去ができるという特徴をもってしております。そのため、水とか油よりも熱除去特性に非常に優れているというような操作性での安全性を有しているといえます。

では、このような液体金属、10 種類の元素について今回調査を行いました。安全性の情報としてどのようなことが解ったかを、簡単にお話ししたいと思います。

まず、液体金属の安全性について、空気あるいは、酸素との反応性について調査した結果、液体金属は、空気あるいは、酸素と反応して燃焼する性質を持っている。これがほぼ、すべての液体金属についていえます。金属というのはどうしても、空気、酸素と反応して酸化物になりますので、このような反応性はある。もちろんアルミニウムとか、あるいはマグネシウム、ナトリウム、こういったものは、空気中においたからといって、燃え出す物ではありません。また、他の物でも、それほど反応性が高いわけではありません。特に粉のような状態にした場合、表面積が、空気と触れる部分を広くした場合に、発火・発熱への可能性が高くなるということがいえます。

また、液体金属の特別な特徴としまして禁水性という特性があります。これは、水・水蒸気との反応による発火・爆発を起こすという特性です。特に有名なのはナトリウム、カリウム、こういったアルカリ金属を水と反応させる時に水素が発生し、その水素が発生した時に、合わせて反応熱によって出る熱によって爆発が起こるといような現象であります。

また、ナトリウム、リチウム、カリウムのような水との反応性がよく知られているもの意外にも、アルミニウム、マグネシウム、このような物も粉のような形にすると、水との反応によって発火・爆発する。爆発はないにしても、発火、発熱するといようなことはあります。

また、毒性につきましては、吸入・摂取による人体への影響というものを考えます。ビスマス、水銀、カリウム、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、鉛、スズ、亜鉛といったものがありますが、液体の状態に限らず金属そのものの固有の特性ではありますが、これらの物質を摂取あるいは吸入することによって人体への害も存在することは知られております。

これらを一覧表にしてみますと、液体金属というのは必ずしも安全な、何をしてもいいというそういう物質ではありません。燃えやすい物、水につけると反応して発火する物、あるいは毒性があるもの、このような特性がほぼすべての金属について確認されております。ガリウムについては何も出ていませんが、むしろデータがあまり得られていないということになります。このようなことを考え合わせますと、むしろ液体金属というのは危険性を認識して取り扱うべき物質であると、こういう結論が得られるかと思われます。

続いて、液体金属の災害事例、今まで液体金属にどのような事故事例があるのか、ということを紹介したいと思います。

まず、事故事例、これは、ナトリウムのものですが、医薬品製造工場において、反応用に使用する金属ナトリウムを押切機で細片した数片を、灯油の入った容器に投入したところ、突然爆発し灯油に引火した。ドラム缶入り灯油に水が混入し下層部にたまっていたものを、気づかずに容器に移し替えたため。ご存知のとおり、ナトリウムというものは、水と反応すると危険ですので、油の中にしまいます。ナトリウムを細かなかけらにして、油の中に安全性のために入れた。そうしたら突然爆発したわけですね。これは、油の中に水が混じっていた。その事に気づかなかった。このように、これは禁水性に基づいた事故といった事例が確認されています。

また、こちらは、炊事場流し台下の戸棚に約 3 ヶ月前から収納していたマグネシウム粉が発熱発火した。これは、湿気のためということですね。先ほどもお話しました通り、マグネシウム、アルミニウム、これらは、必ずしもナトリウムほど水との反応性は高くありません。しかし、粉のような形にして、表面積を大きくする。つまり、水と反応しやすくなったような状態では、発熱・発火するようなことも確認されています。

こちらは、事件事例3、これは、鉛の溶融、生成、鑄造および鉛蓄電池の解体作業に従事している労働者が鉛の慢性中毒にかかった。これは、先ほど、発火爆発性、禁水性、毒性といいましたが、毒性に相当する部分です。これは鉛そのものの毒性に関する物ですが、鉛のヒュームあるいは、鉛を摂取する。といったことから慢性中毒にかかることがあります。鉛を摂取しますと手足が震えたり、あるいは感覚が鈍くなる。このような、症状も表われてきます。このような中毒危険性というのも事件事例として確認されています。

次の事例は、アルミニウムですが、アルミニウムのインゴット 25kg10 本を坩堝に入れて加熱溶融しこれを底部に1mmの穴のある小型容器に入れ、出てくるアルミニウムを圧縮空気で吹き飛ばす。つまり少しずつアルミニウムを溶かしてアルミニウムを粉にする。こういう時に、室内で爆発が起きた。これは、ソケットの電気スパークが点火源となったということですが、これは、粉塵爆発のよくある例です。すなわち粉塵爆発という言葉をご存知である方もない方もあるかと思いますが、燃える物が粉になって舞っている時、そこに火元がありますと、その粉が連続的に燃えて爆発するような現象が起こることがあります。先ほど、液体金属というのはほとんどすべての物に発火性がありました。このような形で、金属が粉となって舞っている時に、粉塵爆発を起こす危険性というものが常に存在します。

また別の事例、今度は、亜鉛精錬の場合ですが、亜鉛精錬の副産物として硫酸を製造する工程中の電気集塵機をガス切断機を用いて解体、その時に溶断によって発生した水銀を作業者が吸ってしまった。これは、呼吸用保護具不着用。あるいは、労働衛生教育不十分。このような形で水銀のヒュームが出るような場合、あるいは液体金属を扱うという場合は、呼吸用の保護具をつけるということは1つ重要な事として指摘されております。

また、実験室で有機溶剤を流しに捨てたところ火災が発生し、火傷を負ったという事例も報告されています。これは、有機溶剤の乾燥に使用した金属カリウムの一部が残っていたため。つまりカリウムやナトリウムを有機溶剤の中に入れておきますと、有機溶媒中に少し含まれていた水が、そのカリウムやナトリウムに吸収されて、有機溶媒その物を乾燥させる事ができます。水を含まない状態にすることができます。そのカリウムが残っていたので流しに捨てた。その流しの中の水と反応して火災が発生したということになります。これも、私ども安全教育を主としてやっている立場からしますと本当に、言語道断の話で有機溶剤をまず、流しに捨てるという所からして間違っています。これも、そういう基本的な部分が守られてないことから起こったという事故という事ができます。

こちらは、燃えているリチウムに数滴の四塩化炭素を注いでも影響なかったが、一度に 25mL 注ぐと激しい爆発を起こした。なぜ、25mL 注ぐ気になったのか分かりませんが、問題は、このような、

発火、爆発性のあるものは、微量に少しずつ、できる限り使っていくということが安全対策の基本となっています。

また薬品工場で金属ナトリウム 5kg をドラム缶に入れ、石油を入れて床上に貯蔵しておいたところ発火した。石油が不足で、金属ナトリウムの一部が空気中に露出したため。つまり、先ほどもいいましたけれど、ナトリウムは湿気を嫌いますので石油中に保存する。ところが石油の量が減ってしまう。あるいは、不足していた場合には、その出ている部分から火が出る可能性があるという事です。これと同様な事故というのは、別に液体金属に限らなくても、起こっています。皆さんご存知かもしれませんが、ラレーニッケルという有機化学反応ですから触媒があります。これもニッケルで液体金属ではないわけですが、空気中の酸素と激しく反応して燃えます。そのために水の中に貯蔵するわけですが、例えば以前、私がおりました研究室でも、ラレーニッケルを触媒として水を入れていた。ところが水がどんどん蒸発して、気が付いてみたら出てきて、その表面の所で反応が起きて、火事になったといったような事故事例もあります。ですから、このことも必ずしも液体金属だからなったというよりは正しい安全対策が十分にされていなかったという事が言えます。

薬品工場の工場内で台車により運搬中、上積みの金属ナトリウムが雨水たまりに転落破損したために爆発した。これは、傾斜地で突き放したためカーブで脱線したとありますが、これも、基本的な安全対策ができていなかったということになります。

これは、最後ですが、下水道基礎工事において、ライナープレートのアーク溶断作業で亜鉛中毒を起こした。これも、亜鉛メッキしてあるライナープレートから亜鉛ヒュームが発生し、それを吸入した。これも、毒性に関する物ですね。呼吸に対する、こういったもの、吸入しないような対策がとられていなかった。事故原因となっております。

こういった事を観て参りまして、もっとたくさんの事故事例を集めております。全部で 300 くらい事故事例が液体金属全体について収拾されておりますが、これらを眺めて分かる事は、基本的には、すでに確立されている有害物質の対応をしっかり行う事が重要だという事です。先ほど、どんな危険性があるかということで、発火爆発性である、禁水性でもある、場合によっては粉塵爆発も起こすし、これは、発火爆発性で分かれておりますが、毒性でもある、こういったことが分かっているならば、こういうものに対する注意をしっかりする事が大事だということです。そして、それがされていれば、先ほど述べてきたような事故を防ぐ事ができたはずです。具体的な対策と致しましては、爆発性物質、これは、発火爆発性の場合ですが、取扱いの注意として、このような物は多量に取り扱わない。なぜ 25mL もかける必要があったのかという話ですね。また、発熱反応の場合は反応制御不能になるおそれがあるので十分に注意する。先ほどの話とっしょですね。また、こういう場合には、ショックを与えない。電気ヒュームそれから引火性物質に対する物と同様の注意、これは、近くに燃えやすい物を置かない。

これは、必ずしも液体金属に限らず、共通ではありますが、液体金属にも有効であるということになります。

また、禁水性物質の取扱いについても知られております。これは、湿気や皮膚に触れないようにする。水で消せませんから、乾燥砂を用意しておく。そして、排気する場合は必ず無害化する。溶剤などへの火源となるから、付近に溶剤を置かないようにする。こういったことがございます。例えば

東京大学でも事例がありまして、使わなくなった建物を業者さんが壊していた、壊すと煙がもうもうと舞い上がる。それを収めようとして、業者さんが水を撒いた。ところが火が出る。あっ、火事だ火事だ！そこで、ますます水を撒いているとますます燃え広がった。何とか何とか消し止めて、後で、環境安全研究センターの職員が聞きましたらナトリウムが残っていたらしい。こういうこともありますから、しっかりと廃棄する場合は必ず無害化する。これは当然何ですね。これは基本なのですがそれが守られないから事故が起こる。

また、腐食性物質の取扱い上の注意ですが、これは、毒性にも関連します。ナトリウム等は腐食性になります。皮膚から中のほうにまで被害が及ぶという事を腐食性といいますが、取扱いの際には、保護めがね、防災面、ビニール手袋などの保護具は必ず着用する。目や皮膚についていた時には、すぐ大量の水で洗う。廃棄する時は、必ず無害化する。こういったことも知られています。

あと、液体金属の安全対策のアンケート、これは、現場の人にどういったことに気を付けてますかということ聞いたものですが、代表的な注意点としてやはり現場の方はまず、保護具の着用ということをおっしゃいます。そして、原料および使用工具類の予熱乾燥の徹底、これも先ほどの事故の中でもいくつか事例があります。そして、設備点検の徹底、砂入りバットの設置毎年一般的な化学実験の指導1時間かける6回、30年あまりの経験から行ってはならない操作を徹底して指導する。このような回答を得ております。

また事故の1つ起こる前には30のヒヤリハット事例があるといえます。どんなヒヤリハットした事がありますか？ということ、事故を予測するより重要ですが、その中からいくつかピックアップしますと、例えば水蒸気爆発させてしまった事がある。これは、使用前に坩堝を乾燥しきっていなかった。これは、要するに事故にはならなかったけれど危なかったということです。また、銅で実験の後、ひえたるつぼに移し替えて、水蒸気爆発に近い飛散が起きた。これは、やはり乾燥していなかったために、入れたとたんに飛散が起こった。また、ナトリウムとリチウムを容器の形が似ていたために取り違えた。こういったヒヤリハット事例は、報告がありました。

以上、まとめますと、液体金属の安全性に関するデータは基本的には十分に得られています。その事によって、特性が分からない事による危険性はまず考えられない。また、事故事例も、先ほど、全部で約300のうち10ほど出させて頂きましたが、原因は基本的には明確です。液体金属特有の特性、つまり毒性、発火性、そして禁水性を考慮すれば、安全対策は明確であり、特に、保護具を着用すること、作業雰囲気乾燥すること、安全性教育をしっかりとすることが、重要と考えられます。これらは、アンケート結果とも一致しています。ただ、今回のお話では、かなり省略して粗いお話をさせて頂きましたが、実際には各液体金属について安全性の情報を専門書から集めたデータを報告書にまとめております。またそれに、事故事例も添付しておりますし、合わせましてそのアンケートの結果も整理したものを載せております。ですからより詳しい情報を得たいとおっしゃる方は、その報告書の方を参考にいただければ幸いです。以上、簡単ではありますが、ご報告と代えさせて頂きたいと思っております。どうもありがとうございました。

まつむら ゆきひこ
松村 幸彦 委員

東京大学 環境安全研究センター 助教授



・出身地
鳥取県

・液体金属に期待する夢
高温における有効な伝熱媒体
新規熱利用プロセスの開発

液体金属の基礎化学調査研究報告会

液体金属の事故トラブル と安全対策

2001年3月9日

東京大学 環境安全研究センター 松村幸彦

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

講演内容

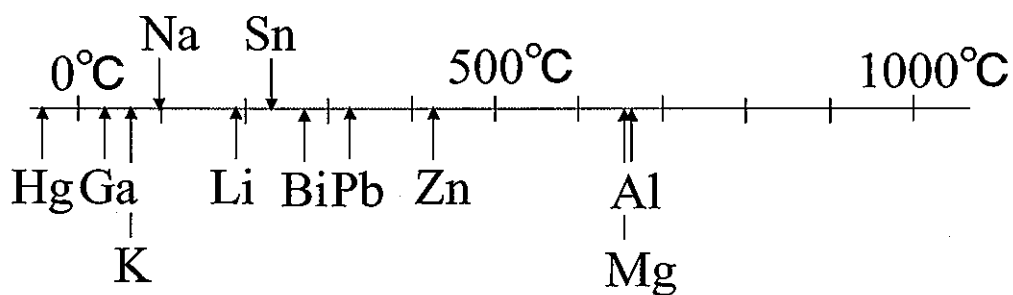
1. 液体金属の特性
2. 液体金属の安全性情報
3. 液体金属の災害事例
4. 液体金属の安全対策アンケート
5. まとめ

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

1. 液体金属の特性

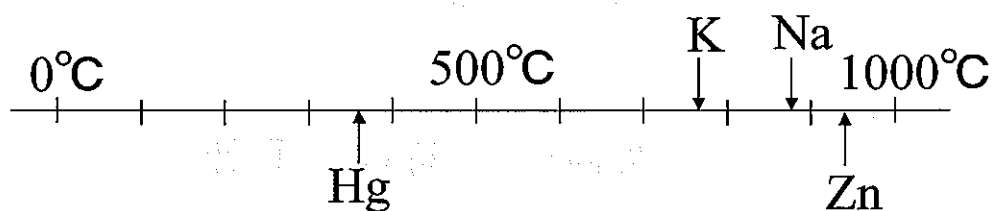
Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

液体金属の融点



Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

液体金属の沸点



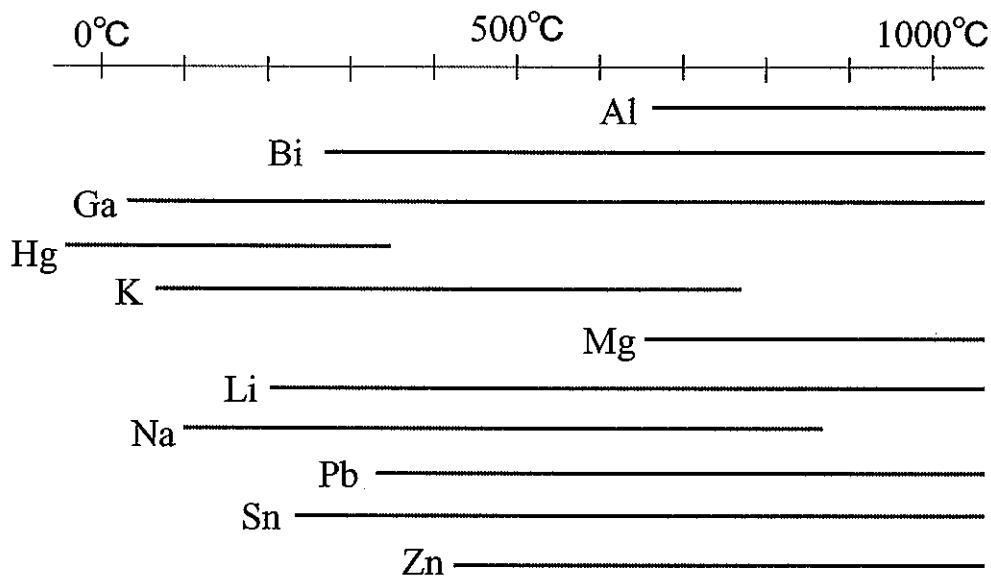
1000°C以上 Bi, Li, Mg

1500°C以上 Pb

2000°C以上 Al, Ga, Sn

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

液体金属の液体温度範囲



Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

液体金属の高温危険性

火傷

- 接触により、火傷を負う危険性

水蒸気爆発

- 水が急激に蒸発して一気に体積が増えることに伴う破裂や飛散



一般的な高温危険性と同じ

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

液体金属の操作安全性

幅広い温度域で液体

- 蒸発により、熱除去が阻害されることがない。

熱伝導度が大きい

- 伝熱速度が大きく、迅速に熱除去ができる。



水や油より熱除去特性に優れる

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

2. 液体金属の安全性情報

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

液体金属の燃焼性

空気あるいは酸素と反応して燃焼する性質

- アルミニウム (粉)
- ビスマス
- カリウム
- リチウム
- マグネシウム
- ナトリウム
- スズ
- 亜鉛

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

液体金属の禁水性

水・水蒸気との反応による発火・爆発

- アルミニウム (粉)
- ビスマス
- カリウム
- リチウム
- マグネシウム
- ナトリウム
- スズ
- 亜鉛

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

液体金属の毒性

吸入・摂取による人体への影響

- ビスマス
- 水銀
- カリウム
- リチウム (腐食作用)
- マグネシウム
- ナトリウム
- 鉛
- スズ (催奇性)
- 亜鉛

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

液体金属の危険性

	Al	Bi	Ga	Hg	K	Li	Mg	Na	Sn	Zn
燃焼	○	○			○	○	○	○	○	○
禁水	○	○			○	○	○	○	○	○
毒		○		○	○	○	○	○	○	○



危険性を認識して取り扱うべき物質

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

3. 液体金属の災害事例

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 1

医薬品製造工場において、反応用に使用する金属ナトリウムを押切機で再編にしたもの数片を、灯油の入った容器に投入したところ、突然爆発し灯油に引火した。ドラム缶入り灯油に水が混入し下層部にたまっていたものを、気づかずに容器に移し替えたため。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 2

炊事場流し台下の戸棚に約3ヶ月前から収納していたマグネシウム粉が発熱発火した。湿気のため。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 3

鉛の溶融、生成、鑄造および鉛蓄電池の解体作業に従事している労働者が鉛の慢性中毒にかかった。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 4

アルミニウムのインゴット (25 kg) 10本をるつぽに入れて加熱溶融し、これを底部に1 mmの穴のある小型容器に入れ、でてくるアルミニウムを圧縮空気で吹き飛ばしてアルミニウム粉を製造しているとき室内で爆発が起きた。ソケットの電気スパークが点火源となった。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 5

亜鉛精錬の副産物として硫酸を製造する工程中の電気集塵機をガス切断機を用いて解体中、溶断によって発生した水銀を作業者が吸入し被災した。呼吸用保護具不着用。労働衛生教育不十分。

www.esc.u-tokyo.ac.jp

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 6

実験室で有機溶剤を流しに捨てたところ火災が発生し、火傷を負った。有機溶剤の乾燥に使用した金属カリウムの一部が残っていたため。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 7

燃えているリチウムに数滴の四塩化炭素を注いでも影響なかったが、一度に25mL注ぐと激しい爆発を起こした。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 8

薬品工場で金属ナトリウム 5 kg をドラム缶に入れ、石油を入れて床上に貯蔵しておいたところ発火した。石油が不足で、金属ナトリウムの一部が空気中に露出したため。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 9

薬品工場で工場内で台車により運搬中、上澄みの金属ナトリウムが雨水たまりに転落破損したために爆発した。傾斜地で突き放したためカーブで脱線したから。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故事例 10

下水道基礎工事において、ライナープレート
のアーク溶断作業で亜鉛中毒を起こした。亜
鉛メッキしてあるライナープレートから亜鉛ヒュー
ムが発生し、それを吸入した。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

事故防止のための対策

既に確立している有害性物質への対応を
しっかり行うことが重要

発火・爆発性物質への対応
禁水性物質への対応
粉塵爆発への注意
毒性物質への対応

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

爆発性物質の取扱上の注意

- 爆発性化合物、混合物を多量に取り扱わない。
- 発熱反応の場合は反応制御不要になるおそれがあるので十分注意する。
- 爆発性化合物、混合物に金属スパチュラおよびガラス共栓を使用しない。
- その他、引火性物質に対する物と同様の注意が必要。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

禁水性物質の取扱上の注意

- 湿気や皮膚に触れないように注意する。
- 乾燥砂を用意しておく。
- 廃棄する場合は必ず無害化する。
- 溶剤などへの火源となるから、付近に溶剤を置かないようにする。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

腐食性物質の取扱上の注意

- 取り扱いの際には、保護めがね、防災面、ビニール手袋などの保護具を着用する。
- 眼や皮膚についたときには、すぐ大量の水で15分以上洗う。中和することを考えてはいけない。また、アルカリは侵食性であるから特に注意が必要。眼に入った可能性のあるときには必ず医師の診察を受ける。
- 廃棄する時は、必ず無害化する。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

4. 液体金属の安全対策 アンケート

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

代表的な注意点

保護具の着用
原料及び使用工具類の予熱乾燥の徹底
設備点検の徹底
砂入りバットの設置
毎年一般的な化学実験の指導
(1時間×6回、30年あまりの経験から行ってはならない操作を徹底して指導)

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

ヒヤリ・ハット

水蒸気爆発→使用前にるつぼを乾燥

銅で実験の後、冷えたるつぼに移し替え、水蒸気爆発に近い飛散

NaとLiの取り違え。(容器の形がよく似ているため)

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

5. まとめ

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

まとめ

液体金属の安全性に関するデータは十分に得られており、特性がわからないことによる危険性は考えにくい。事故事例も、原因は明確になっている。液体金属特有の特性を考慮すれば、安全対策は明確であり、保護具の着用、作業雰囲気乾燥、安全性教育が重要と考えられる。これらは、アンケート結果からも示されている。

Environmental Science Center, Univ. of Tokyo

座長:荒川

どうも有り難うございました。今、松村先生からお話がありましたように、もちろん液体状態の液体金属、およびそれが固化した状態でのもの、全部、含めて当然私ども調査致しましたので、今のお話からしましても、液状の金属だけに限った物ではありません。先生がおっしゃいましたように、私どもで、たくさんの事例、その他を集めて、報告書に入れてございます。利用していただければ幸いです。以上、まず、液体金属の調査研究グループとして、非常にラフに利用技術の現状と課題、私どもが調査致しましたものの、ほんの、1%くらいでございますが、代表の方に報告して頂きました。いろいろ質疑応答させていただきたいと思っておりますが、今日は非常に、限られた時間でございますので、一方的にご報告をさせて頂きました。次のテーマに移ります前に、今、お話を聞かれてお分かりと思いますが、液体金属、液体状の金属の物性というのは十分伝わったかどうか分かりませんが、きわめて未知の分野でございます。報告書の中に、東北大学の鈴木謙爾名誉教授、この方は、液体金属の研究の第1人者でございますが、液体金属の研究の流れを書いてもらいました。液状の金属の原子構造、分子構造はどうなっているかというのは、1960年代になってやっと、分かってきた。そういう意味では、非常に若い、基礎的には若い学問、まだ、未知の分野がたくさんございます。このあと東京工業大学の永田先生、それからサイクル機構の青砥さんからも、物性ということでお話がございしますが、金属は、固体状態のものは相当よく分かっておりますけれど、液体状態で熱的性質とかその程度のデータはあるのですが、本当に、その、分子、原子がどうなっているのかというような事はまだ全く分からないというようなことだと思います。次の世紀、21世紀はその辺のことを更に深く検討していけば、もっともっと、安全に液体金属を利用していけるんじゃないかと、私ども感じております。そんな事で前半のご報告をこれで終わらせていただきます。どうもありがとうございました。

(2) 化学的挙動に関する研究の現状と課題

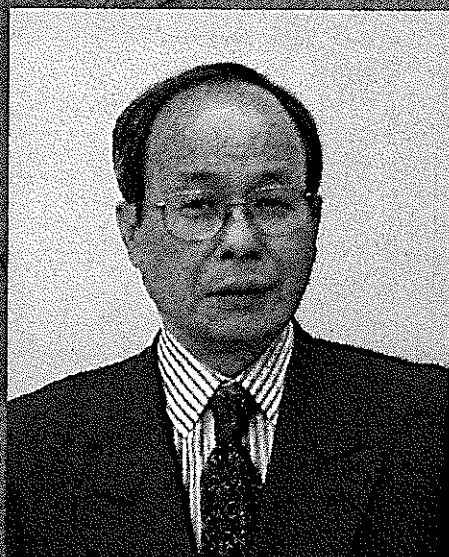
座長：姫野 嘉昭 (株)ペスコ

(2) 化学的挙動に関する研究の現状と課題 座長: 姫野 嘉昭 (株)ペスコ

それでは、時間が参りましたので、第二部ということで始めさせていただきます。事務局が随分、自己紹介の文字を削減してくれると思って書いたら、全部書いてありましたね。びっくりしました。最初に、永田先生の方から、発表を頂きます。そのあと青砥さんの方から、熱力学特性について発表を頂きます。最初、ご発表いただく永田先生は、東京工業大学の大学院で物質工学、物質サイエンスの教授をされておりまして、この委員会で、化学的な側面の研究の中で、非常に大きな貢献をされておりまして、液体金属ナトリウムの大きな目的といいますか願望である、化学的な活性をどう抑えるか、そういった観点から研究、調査して頂いておりますので、それをご発表といいますか、レクチャーを聴きたいと思っております。よろしくお願い致します。

ひめの よしあき
姫野 嘉昭 委員

(株)ペスコ 参事 (兼) 敦賀事務所長



・出身地

山口県

・液体金属に期待する夢

不活性雰囲気ではとにかく扱い易い。湿気などでイオン化させると厄介。これらナトリウムの性格を習得し熟知してもらえば、活躍の場所は広い。まず proven technology にするのが当面の課題。

・ 液体金属の化学的活性

永田 和宏 (東京工業大学)

・液体金属の化学的活性 永田 和宏(東京工業大学)

わたしは、大学で講義をやっておりますが、先ほどの自己紹介の中でありました専門は、ほとんどやってない事ばかり書いてありまして、私の専門はいわゆる金属精錬学です。そういうことから、液体金属についての物性熱力学的な研究をずっとやって参りました。特に、私の専門とするところは、むしろ液体金属よりも液体の酸化物とか、塩化物だとか、硝酸物、熔融塩といった辺りがむしろ得意ですが、最近は少し液体金属方に研究をシフトしています。実は本日 OHP を用意してきませんでした。というのは、私の講義では OHP を一切使わないのです。なぜかと言うと、OHP を使うとみんな寝ます。またビデオを使ってしまうと、電気が伝わったように、寝てしまいますので、私は、なるべく絵を使わないで、黒板に書いて講義するのが私の主義ですけれど、残念ながらここは、黒板がございませんので、口頭でやらせて頂きます。私が今日、話したいのは金属の化学的活性と言う事です。金属はどういうものなのか、簡単なイメージを言いますと電子の海の中に金属のイオンが浮いている。つまり、電子が自由に動けることになるのですが、自由に動ける電子が、固体金属の場合には、原子が規則正しく並んでいますので、その格子の間を自由に飛び回っているというイメージでとらえて頂きたいです。これが、溶けるとどうなるのか、液体金属はどういう状態なのかということですが、これは、さっき荒川さんからも、ありましたように、よくわからないところが多いです。たぶん、ばらばらになってしまうだろう。先ほど、固体は綺麗に並んでいたけれど、液体だとばらばらになってしまう。ばらばらになっても、どうして液体はガスのように飛散してしまわないのだろうか。それは電子が、原子と原子をくっつけてしまう。これを金属結合という言い方をします。自由に飛び回っている電子が金属の原子の核で、イオンにもなっていますが、そういった物をグッとくっつけてしまう。先ほどからの事故事例でも出てきてますが、危ないのはナトリウムとカリウムとなります。実は、ナトリウムとカリウムは、アルカリ金属というので、周期表でいいますと一番左の方にあるのです。その次が、アルカリ土壌金属といって、カルシウムだとか、バリウムだとか そういうのが並んでいます。左の方にあるアルカリ金属というのは、最も金属らしい金属と言われてます。それは、どういうことかという電子が非常に活発になりますので、逆にいうと、電子がポーンと飛び出しやすいです。例えばナトリウムを水の中にポーンとほり投げるとどうなるかということ、反応して水素が出て、それが、ポーと燃えるのです。実は、水が電子を受け取って、水素を出すと同時に水酸化イオンという形で電子を受けるのです。ですから、水酸化ナトリウムという形で非常にアルカリの強い液体が、例えば水素を発生しますとはねかえって、ポーンと飛び跳ねて目に当たって大騒ぎという事になります。つまり活性という事は、1つは電子をポーンと与えやすい、こういうものが1つあることです。それからもう1つの活性とはどういうことか？ これは液体金属がそうです。今、言った電子を与えやすいという事をいいますと、だんだん周期表の右の方へいく。あるいは、その1B 属といわれている物で銀だとか金属類といったものはだんだんと安定となってきます。そこで、化学的な安定とは、今、言ったように、電子をだしやすい、1番危ないのは、アルカリ金属といわれるものです。それからもう1つの問題点、これは液体金属というのは水と比べてみると物性は実は、あまりたいしたことないのです。水の単位は1だとか100だとか覚えやすいです。水は溶けるのは 0°Cで、沸騰するのは 100°Cで、密度も大体 1 で、粘性も大体 1 です。これは 1×10^{-3} のマイナス 3 乗パスカルセルとありますけれど、昔はこれをセンチポワーズといいましたが、これは1番覚えやすいです。比熱も昔は1、カロリー/グラム平方センチとなっています。この1と言うのは 1 番わかりやすいです。それから、熱伝導度も大体1です。1ワット/メーターケルビンです。先ほどナトリウムは 100 倍くらい大きいといいましたが、大体これも 100 です。例えば熱伝導度を考えてみますと、先ほど金属と言うのは格子状に並んでいて、電子が自由に飛び回っていると温度を上げていくとその電子が格子にぶつかりだ

んだん通りにくなくなってくる。実は、電気も通りにくなくなってくるし、熱伝導度もだんだん小さくなっていくんです。ところが溶けると、熱伝導度もだんだん上がっていきます。それは、飛び回っている電子のもっているエネルギー、熱容量がだんだん増えてきます。電子の動きは、大して変わりませんが、もっているエネルギーが増えていくために、熱伝導度は逆に、大きくなっていかなくなっていきます。液体金属の活性で1つ問題なのはどういうことかといいますと、比熱は、水と比べますと、たいした事ないのですが、問題は溶けてる温度が高いのです。例えばカリウムとかは低いのですが、他の金属はだんだん高くなってきます。鉄になりますと 1536℃で溶けてますので、温度×比熱、これをかけてやりますと非常に大きな値になってしまうんです。但し、水はこれと比べて非常に大きいですから危ないです。ですから沸騰した水が皮膚につきますと火傷してしまいますけれど、金属は飛んできましても、少々温度が上がっていてもそんなにたいした事はない。鉄のような物がボタンとつきますと、手袋を突き抜けてじわじわじわと火傷をします。これは、溶けている温度が高いからです。しかし熱容量はたいした事はないです。こういうことで 1 つの活性という事は、温度が高いために持っている熱量が大きいという事です。ということを考えますと、金属の活性という事を考えますと、1つは化学的活性は、電子を与えやすいかどうかという事、もう一つは物理的に考えますと熱をたくさん持つてるかどうかと言う事になります。

そういう観点から、今日の場合は、化学的な活性の方になりますけれども、溶解と言う問題と、反応と言う問題になります。この、反応という物を考えるときにいわゆる親和力という考え方をします。エデンガムダイヤグラムの表ですけれど、縦軸はエネルギー値で書いてありますけれど、何を言うかという、酸素との結びつきやすさをいいます。これを酸素との親和力といいます。数字の大きい方が酸素と結びつきやすいので、マグネシウムだとかリチウム、アルミ等、先ほど「危ないよ」と言ったのは、いわゆる数字が大きい(下の方)ので非常に酸素と結びつきやすいのです。意外とナトリウムは酸素と結びつければたいした事はないのです。水と反応する場合は違いますけれど、酸素との結びつきだけを見ると、アルミよりむしろ、酸素と反応しにくいと言う話なのです。こういう酸素と結びつきやすさという問題が1つあります。もう1つは、酸素と結びついた時にどれだけ発熱するかという、いわゆる反応熱ですね。反応熱が大きいというか瞬時に発熱をしますと非常に危ない。例えば、アルミというのは、よくテルミット反応に使います。テルミット反応とは、酸化鉄の中にアルミの粉末を混ぜておいて、それに火をつけてやる。そうすると瞬時に爆発的に反応が進んで、その熱がこもりやすから、そのために鉄が溶けて下に鉄とアルミの合金ができる。瞬時にこういう反応が起こる場合に熱が出てくると、それでそのものを溶かす事ができる。これも1つの化学的活性としては非常に高い物であるというふうに考えています。マグネシウムもよくリボン状のものにマッチで火をつけると、ブワーと明るい炎が出て反応します。そういう意味でこれは、非常に活性が高いわけです。化学的親和力大きいものは化学的活性が大きいというふうに考えていいわけです。それに対して銅とか、ニッケルというものは、酸素と結びつきがあまり激しくありませんから、ゆっくり反応して行くことに過ぎない。こういうふうに、化学的活性を考えています。その時に溶けているという時は、この活性はどうなのか？実はものすごく重要な問題があります。それは表面です。それは、固体の場合は細かくするという事は、機械的にぼろぼろに細かくしますので、表面が非常に粗くって大きくなります。先ほど松村先生の方から、金属の粉末というのは爆発性があるって非常に危ないといわれました。それはなぜかという、表面積が非常に大きいということと、表面が非常に粗くなっているわけです。もちろん蒸気を飛ばして、それを固めた粉末は丸くて細かいです。しかし、表面積が非常に大きいために反応しやすく危ないのです。そういった意味では粉末の表面というのは非常に重要な問題でありまして、液体金属というのは丸くなってしまいますから、大きい粒よりむしろ逆に、反応性は高

きくないはずです。あとで説明しますが、ある意味では、液体金属というのは表面が丸くなってしまいますから、固体の非常に荒っぽいガタガタの表面よりも反応しにくいと考えてもいいはずで
す。なぜ金属は丸くなってしまうのか、これは皆さん水銀でよくご存知のように、落とすと、ころころ
ころと丸くなってしまふ。これは先ほど言ったように、電子と電子の結合力が大きいものだから、液
体というのは、表面積をグーッと小さくしようとする力が働きますからクルクルと丸くなる。逆にいう
と今度は、液体金属でも粉末にしてやれば、表面積は大きくなりますから、反応は大きくなる。活性
というのを考えるときは、もう1つ重要なのは、表面の量と、表面積の大きさ、表面の状態なのです。
これがもう1つの重要な活性を意味するポイントになると思います。

逆に今度は活性を抑えてやるにはどうしたらいいか、1つはここにあります溶解ということです。溶
解というのは何かに溶かし込んでやる、例えばナトリウムとカリウムの話があります。あるいはビスマ
スと鉛の話もありましたけれど、例えば、ナトリウム単体ですと非常に活性だったりしますが、例えば
何か他のものに混ぜてやる。混ぜてやると普通はおとなしくなるのです。私は学生なんかに話をす
る時、非常に直感的な事です。すごく元気のいいやつがいると、誰も知らないところへポッと行くと、
シュンとおとなしくなるということがあります。と同じです。混ぜてやると、大体その分だけおとなしく
なるものだと、活性がその分、小さくなるのですが、溶解という方法によっては、あんまり、ドラステッ
クにおとなしくさせることはできません。せいぜい混ぜた分だけ、0.5% / 0.5%混ぜたら、1よりは半
分くらいになるくらい程度です。あまり大きな活性を抑制するということは期待できない。でも溶解
という問題は、歴史的におもしろいものでして、たくさん他の金属を溶解する物質とぜんぜん溶解
しない物質があるのです。似たような金属だったらよく混ざるけれど、お互い反発しあう、あまり似通
っていない金属どうしですとあまり交わらない。例えば、鉄と鉛なんていうのは、元素どうしですと、
お互いぜんぜん交わらないのです。ところが水銀、水銀アマルガム、昔から銀とか金を精製する時
に、鉱石を水銀の中に溶かし込んで後で加熱してやると、水銀だけ飛んで、金とか銀をとる。これ
は、インカ帝國でよくやっていたのです。そのため水銀中毒がたくさんあったという説があります。日本
では鉛を使ってやったのです。これは、廃棄法といいまして、岩見の鉱山へ行きますと博物館があ
りますけれども、そういうところでは、鉛の中に金とか銀とかを溶かし込んでやって、そして、それを
今度は酸化させるのです。鉛が PBO になって酸化しますので、それを例えば骨ですね、骨牌とい
いますけれど、これの中に染み込ませてやって、残ると金とか銀がとれる。これは昔から言われる、
伝統的に佐渡やっていますハイビキ法といいます。これは、鉛がたくさんそういう物を溶解する能力
があるから使われたのです。一方、鉄と鉛はほとんど溶解しません、クロムを溶解しますからステン
レスを鉛の容器にするとエロージョン、腐食が起こるといふ話になっています。

その次、この反応ですが、反応を抑制するというのはできるか？ これは、先ほど事故例で酸素
を遮断してやればいいという事になっています。

これは私が考えたもので、少し間違っているかもしれませんが。概念的な状態ですがナトリウムがこ
ぼれた時に、一番問題になるのは酸化して、水蒸気があると、水分と反応してという問題です。こ
の状態を見ますと、ナトリウムが酸化をする、 Na^2O とか Na^2O^2 という酸化物になるのです。その一
方で、ナトリウムの熱い物が落っこってきますので、鉄板が酸化しまして酸化鉄ができる可能性が
あります。問題は先ほど言いましたように、ほとんど鉄とナトリウムはお互いに溶解しあわないので
すが、それがお互いに溶けてしまうというのは、酸化物どうしになると溶ける温度が下がってくるので、
鉄板が溶けてしまうという現象が、起きたという報告を受けております。もちろんそれは酸化物だけ
でなく、水酸化物という形でも、融点を低くして溶けてしまったという話ですが、問題は、溶けてしま

った時に、できた物が固体の皮膜であれば、酸素とか水が通るのは非常に難しいので遮断できるわけですね。ところが液体になるとくると丸くなってしまい非常に弱いですから破れてしまいます。あるいは一方向に流れていて溜まってしまう。そういうことで、液体の酸化物だとか、そういったものができる溶けた金属を覆ってくれません。そういった問題がありますからナトリウムの中にアルミを入れてやる事を考えてみましょう。どういうことが起こるか、概念的に言いますとアルミとナトリウム、どっちが結びつきやすいのという話をしますと、当然アルミのほうが結びつきやすいのですから、液体としては、ナトリウムの中にアルミを入れておけばアルミが酸化をして、表面にアルミの皮膜を作ってくれるという期待ができます。本当に、そうなるかどうかは、どれだけ溶けるかという問題があるのです。しかしナトリウムはぜんぜん溶けないのです。ほとんど溶けないのですけれど、温度を 600°C かくくに上げれば1%くらいは溶けるのです。でもそれだけあれば多分、十分だと思います。薄くても表面に膜を作ってくれれば、そこで酸素を遮断できますから期待できます。

そこで、この状態で考えてみますと、ナトリウムとアルミと酸素という3つの元素を基にして考えた説ですが、そのためにはナトリウムは酸化物になりますし、アルミも酸化物になりますが、どっちが酸化物になりやすいかというアルミの方です。ですからこの膜ができます。そのためにはナトリウムの中にアルミがたくさん入ってほしいのですが、わずか1%しか入ってくれない。ところがおもしろい事にこのところ2つに液体が分かれてしまうのです。分かれてしまうということは、実は、ほんのわずか入ったアルミも、この中に入っているアルミと、ここにあるたくさんアルミの方と、ほとんど活性が同じです。酸素と結びやすさは同じになってしまうのです。つまり純粋なアルミに近い程度の酸素と結びつきやすい性質をこの溶け込んでいるアルミも持っている。ということはこのアルミナがパッとできる。わずか入っていれば表面にアルミナができてしまう。こういうことを言いました。ただしその次の問題があります。水が入ってきたらどうする。ナトリウムのほうへ近づいていきますと、 Na^2O ができる可能性がありますから、そうすると Na^2O とか Na^2O^2 こういうアル銀酸ナトリウムというのができる可能性があります。そうすると、実は、 Na^2O^2 は潮解性、水と反応しやすい説がありますから、これが表面に出てくると、これは、あまり、たいした膜ではなくなってしまうのですが、私の感じでは、表面に非常に緻密なアルミナの膜ができれば、たぶんその下に多少、アル銀酸の層ができて、たぶんほとんどできないと思いますけれど、かなり強固なアルミナの膜できて、たぶん、ほとんど酸化反応が止まってしまふ、水との反応がとまってしまふだろうと思われまふ。というわけで、化学的活性と、それからナトリウムをはたして燃えないようにする方法はあるか、アルミを少し入れたらどうかという提案も入れてお話ししました。どうもありがとうございました。

座長: 姫野

どうも有り難うございました。最後にまとめて質問をだしてもらおうと、おそらく忘れてしまうと思いますので、1問か2問だけここで質問を受けたいと思います。質問のある方はどうぞ。あるいは前のセッションの関連質問でもいいと思いますけれども。折角の機会です。それぞれ調査を実際にやられた先生方いらっしゃると思います。なかなかこれだけのオールスタッフが集まる機会はないのではないかと思いますので積極的に時間を使って頂きたいと思います。どうでしょうか

Q ナトリウムにアルミを溶解させて、アルミナを析出させるということでしょうか？

A ナトリウムの中にアルミはほんの1%くらいしか入りませんので、それ以下のものを入れておけばアルミが最初に酸素と結びついてアルミナの膜ができる可能性がある。

Q Na_2O あるいは Na_2O_2 からアルミナに転換されるか？

A いえ、そうではなくして、ナトリウムの中に、アルミの溶けたものがドットとできます。酸素がナトリウムと結びつくのが速いかアルミと結びつくのが速いかということなのです。そうするとアルミのほうが酸素と結びつきやすいですから、最初にアルミの酸化物ができる可能性があります。これは、実は鉄鋼精錬でも、選択的酸化と言う現象がありまして、よく利用されています。例えば鉄の中の酸素をとってやるときに、アルミを掘り込んでやると、そうするとアルミナと言う粒ができます。それで脱酸をするということができます。

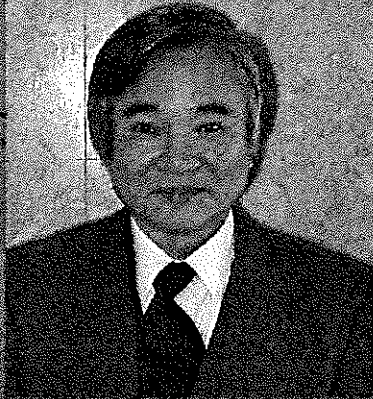
Q 1%程度のアルミが入っていれば十分だというのは、どうですか？

A これは、もっと研究しなければ、わからないところがありますけれど、表面というのは非常に、バルクの方と違って、アルミならアルミナがたぶん濃縮するようなどころがあると思うのです。あるいは、逆かもしれませんけれども、不純物というのは、表面に集まってくるところがある。ですから、ほんの僅かの溶けている物でも表面では、少しそれが高くなっている。もう1つは、化学的親和力の問題です。酸素と結びつきやすいかどうかと言うのは、高温になってきますと非常にそれがはっきりしてきます。ですから、あの場合はアルミの方が、先についてしまって、ナトリウムにはほとんどくっつかない。もうくっついてしまった酸素というのは、あるいは、その近辺にある酸素というのは、アルミのほうの性質にひっぱられてしまうのです。ですからナトリウムとはあまりくっつかないという条件が考えられます。ほんのわずかな量でも、表面で選択的に酸化されますと表面に膜ができるということです。アイデアですから、やって見なければ分かりません。

よろしいでしょうか、どうもありがとうございました。では、最後になりましたが、液体金属の熱力学的特性と言うことで、サイクル機構の大洗工学センター、機器・構造安全工学グループリーダーの青砥さんから、発表してもらいます。発表の中身は、ただいまの永田先生の発表ですと溶解とか、反応とかわかりやすい説明がありましたが、青砥さんの方は、膨大なデータベースを駆使して、液体金属、ナトリウムだけではなくて、先ほどから、話が出ておりますように結構たくさんの液体金属があります。その熱力データ、これ熱力データの調整というのは議論するまでもないのですけれど、原子炉ですとバウンダリンの外に出ると、どうしても、化学反応とか水銀との反応、ようするに、液体金属がイオン化したり、酸化したりして、いろんな化学的な挙動を伴います。今回の研究会の趣旨といいますのは、そこをはっきり、研究していこうというところで、青砥さんは、そのデータベースをいろいろと調べられて、現状はこういうものであるということまで、絞っておられます。それを発表、ご説明していただきます。お願いします。

ながた かずひろ
永田 和宏 主査

東京工業大学 大学院理工学部研究科
物質科学専攻 教授



・出身地

岐阜県

・液体金属に期待する夢

熱的, 電氣的性質
例えば熱電素子等, 造形性,
高純度化による新しい性質

・液体金属の熱力学特性

青砥 紀身 (サイクル機構)

・液体金属の熱力学特性 青砥 紀身(サイクル機構)

紹介にあずかりましたサイクル機構の青砥です。先ほど、永田先生がおっしゃったように、熱力学特性の話のエデンガムダイヤグラムとかいろいろ話すと皆さん寝てしまうという話がありましたので、今日の報告の内容ですけれど、最初に前触れを、少しさせて頂いて、そのあと、自分たちがこれまでどうしてきたか、自分たちと言うと、みんなを仲間に入れて申し訳ありませんが、自分がといったほうがいいかもしれません。認識を少しお話して、そのあと、この委員会でやって参りました、熱力学特性調査の内容についてほんの少しお話をさせていただきます。内容は、十分、分厚い報告書に書かれておりますので、そちらをゆっくり見ていただければと思います。それを、踏まえてではないのですが、先ほどから、僕の望みとか、期待とか書いてありますように、今、どういうことをやっていて、どういう方向に研究開発を進ませて行こうかと思っているところについて少し聴いて頂いて、最後、終わりにしたいと思います。

先ほどから、出ている液体金属とは何でしょうかということなのですが、ある人は何度も名前が出てきている、常温常圧で液体であるという唯一の金属元素水銀というのを思いうかべられるかも知れませんが、我々であれば、ナトリウム、カリウム、その合金とか、最近だと、鉛ビスマスとその合金といった、冷却材としての効能を持つ、こういったものを考えるかも知れませんが、分野が違って、融合炉ですと、リチウムその合金を考えてしまうかも知れませんが、液体金属というのは、低融合金属のある 1 部のものをさしているのかということなのですが、たぶん違って、何度も出てきた「金属元素や合金は融点を超えればすべて液体金属である」ということだと思います。

それで、その利用になりますと、この報告会の第 1 部の所で利用の話をして頂いたのですが、まず、1 番考えやすいのが、数千年、人間の文明と同じくらいの歴史がある金属材料の生産の技術ということだと思います。鉄を溶かしニッケルを溶かし、それで合金を作ると、それこそが最初であって、それはたぶん、文明と同じくらいの長さを持った利用だった。それから、もちろんこの化学反応を目的とした利用というのは、それを先立つこと 100 年くらいです。僕たちが熱輸送媒体に液体金属を使おうと思出したのはたぶん 100 年たっていない。60 年から 70 年くらいの歴史だと思います。こうした利用をどうするかと言うと、やっぱりきちんと使うためにはその基礎的な特性を知ることが必要だという考えに至ります。

ここまできますと、自分たちが今までやってきた内容を少し反省してみると、例えば先ほどからでている融点ですとかいろんな特性を、本当はどういうふうに整理できるだろうかということ誰か考えているのだろうかというところです。ところが報告書の中にありますように、考えておられる方がおられ、すべての金属の融点と、縦軸は凝縮エネルギーといい、液体にしる固体にしる集まった原子をお互いにインターアクションがないくらいまで、遠く離すために必要なエネルギーが整理されています。これは飯田さんという方の研究の成果で、報告書の中では、先ほど、荒川副委員長が出された、鈴木先生が、講義された内容です。これを見て分かりますのは、多くの金属が非常に単純な特性の中で熱的特性を表せるかもしれないと言う可能性を示しています。この中で青く塗ってあるシンボルマークの物の中にナトリウムやカリウムも入っているわけですが、これは単純な 2 つの合体で、挙動をしますというモデルで示されるといわれています。一方ですごく興味深いのは低融点、左下の方の、色が変わった所があるのですが、その低融点の金属の中に実はよく似ていて、性質の違うものと分かっている物があります。例えば緑色の物は、単純なモデルで表せないと言わ

れています。同じ様に扱っている鉛とかビスマスというのはこの仲間です。一方で水銀をはじめとするピンク色の部分というのが、実はよく似ていながら、合体で表す評価では、最終的にきちんと表すには、課程が必要となってしまうといわれているものです。こういったものを使うと将来僕たちが、特性解析を交えてできる可能性があると思えてきます。

ところが残念な事に僕たちがやってきたというのは、私は、FBR にいるわけですが、種々の工業の分野で使用目的や環境に対応した特性把握をしてきたというところの積み重ねに過ぎません。言い換えてみると、特定分野、特定の環境条件下の現象理解、平衡論に基づく評価をしたりするためのデータをようやく整備してきたというところにあります。例えば僕たちの 1 番ファミリアな、この形で行きますと、何度か出ている、ナトリウムやカリウムや水銀や水を比べてみて、その歴史を基に、我々 FBR は、冷却材にナトリウムはどうかと決定しましたし、そういう物を使った時に、腐食というのが問題になったとしますと先ほどから話が出ている溶解度が問題になる。その溶解度については、やはり同じ様にきちんとしたデータはとられています。そこにとどまっているというのが自分たちの認識でして、そこでこの委員会で、どうしましたかといいますと、まず、液体金属を永田先生のお勧めもあって、絞る事にしました。常温から 600℃レベルにおいて液相となる金属にしたわけです。それは最初、藤井委員長からいわれましたように、14 の金属とその元素でありまして、調査する特性は、やはり永田先生のご指導で、ここに書いてある多くの特性を調べています。この特性は今、雑多に分けてあるわけではなくて、あとでなぜこのように分かれているかをお話します。少なくとも下の 2 行の黒い部分は特性というよりも、特性から導き出されるある現象ということになります。

これが 1 例です。例えば溶解度ですとこのような文献検索をします。なるべく広くということで単純なキーワードで集めると、この溶解度に関して言えばおよそ 3000 弱ヒットしてくるわけですが、これを 10 数人の委員のみなさんでタイトル名からまず 1 次選択をし、その後アブストラクトを読んで、本当に溶解度について書いてある物を選択して、こういう表形式にまとめていきます。先ほどの例えは 3000 弱あった物が約 10 分の 1 の約 200 に絞られていきます。そういった 1 つの特性に 200 くらいの文献アブストラクトが報告書としてまとまっているわけです。全部お見せするわけにはいきませんので、どういうふうにまとめられましたかと言いますと、今回の調査、先ほど言いました元素や合金について、多くの情報が得られますと言うのが、比熱とか熱伝導度、粘性係数であったり、あるいは、活量、混合ギブスエナジーとかという物なんです。先ほど言いましたように、これが分かっているのは、活量以下の特性というのは実は相手が必要だと言う事です。溶質や溶媒といった、相手先がないと 1 つのデータを成し得ません。ですから、実は、たくさんあると言っても、ここに書いてあるものの相手は、非常に有名な鉄だったりニッケルだったりはそのです。全金属元素について集まっているわけではないということです。腐食・質量移行についてはさっき申し上げましたように結構な数がありました。特性元素のみに情報が偏っている物に、熱拡散率だとか、燃焼機構と言った物があります。これは、括弧内に水銀と書いてあるのは、集めた文献の中で 2 つ以上の文献が存在したら、まあ、「ありました」と言ってみようと言ったのですが、そうしたらこのくらいのものしかなかったと言う事です。ほとんど皆無と言っているのが、電気化学データとか構造電子論で、この辺で水溶液ならば当然ある電気化学データも、もともとが液体金属という事で扱いにくい物ですから、非常に少ないと言う結果になりました。

それで、今後の方向という所に話を替えさせて頂きたいのですが、先ほど申しましたように、これ

まで、自分たちの注目する所でデータを整備してきて、虫食いのようなデータが我々の所に集まっています。今後は、ある環境の現象予測をするにはどうしたらいいか、あるいは、動的に考える場合、どう理解したらいいのかと言う所に進んでいくのだろうと思います。そのために、基盤と信頼性の高いデータの取得や蓄積が必要になっていくんだろう。僕たちはそこに進んでいこうと考えました。

そこで、それを助けてくれるのが試験・計測技術で、新しいものが出てきて精緻かつ信頼性の高いデータが取得できるようになるわけです。今日、例示いたしますのは、酸素とか、湿分の影響を受けやすい化合物の熱力学特性評価と言うのを一応示したいと思います。それから、非平衡溶融体、ようするに平衡論では少し難しい物とか、あるいは実際にその場で、融体金属内の表面で何が起きているのかという化学構造分析も色々やられだしています。そのうち我々が手がけているラマン分光による分析を少しお話して、実際にはもっと大規模に Spring-8 で、非常によい成果が生まれつつあります。我々、利用した事はないのですが、こうした利用を考えていくと、もう少し広がっているかと思えます。それから、先ほどほとんどないと言った溶融塩、要するに、金属溶融塩中の電気化学データの取得というのも試みております。最初に、鈴木先生の講義に出てきた飯田先生たちが集められた、そのときに合体モデルと申し上げましたが、言ってみれば分子動力学です。そういう分子動力学に反応課程や特性をいれることで、僕たちはもう少し広く、難しく分からなかった液状の金属の中身を知ることができると思えます。

では、例を 2 つほどあげます。不安定な低融点金属化合物の熱力学特性把握ですが、複合酸化物についてお話します。 Na^4FeO^3 という物質があります。これは、非常に極低酸素ポテンシャルでできる物で、実際にはできるあるいは、分析されたとしても非常に純物質を作って、熱力学の特性を調べるのが難しい物です。ですから古くから知られておまして 1973 年代にはあったのですが、その方たちでは、973K で存在したと報告されて入ますし、実際にもんじゅの事故のあとで問題になった化合物について、ダイという人たちがスウェーデン工科大学でやった実験結果では、明確にこのように分解します。あるいは、 Na^2O との供晶点が 596°C のというようなデータが出されています。一方で、それをスウェーデン工科大学に再試験してもらった結果では、1,273K 以下では全く何も起こりませんでした。と言う解答を手紙でもらったりしています。このくらい 1 つの熱力学データを取るのには難しいということです。我々の単純な試験では、少なくとも 1,000K 近傍では存在していたというふうに考えました。これは、ダイたちの平衡状態図ですが、この部分が本当かというところが、これの融点あるいは熱力学特性を把握することの重要性です。

その前に熱力学特性を得るためには、純粋なあるいは、高純度の試薬を作らなければいけないのですが、こういうような語りで作ったという例示なのです。グローブボックスの中に非常に高真空中を作りまして、その中に、アルゴンガスを封入した圧力管を入れて、そこに白金のボートを浮かべて、その上に、圧粉体を置く、やはり密閉した過熱炉で温めるというようなことをしています。雰囲気制御とか、試料調整に色々試した後、どうなったかと言いますと、実は今日お話するのは初めてですが、合成の結果は高純度の Na^4FeO^3 合成に成功しております。それは、 Na^2O 一般的に入る試薬の中に含まれている不純物をきちんと取り除いて、化学量論的に考えられる割合よりも、 Na^2O を少し多くすること、そうしたことで、先ほどの条件によって、ここにありますように Na^4FeO^3 を非常に高い状態で集めることができたということです。今この段階で難しいですが、実は、これからまた、空

気に入ったりしますと、すぐに、先ほど永田先生の講義にありましたように、大気中の湿分や酸素と一っしょになってしまいますので、まだ、DSC という一般的なカロリーメーターで評価はしていないのですけれど、単純な思考として、やはりグループボックス中にステンレス鋼のセルを入れて、その中に、今できた Na^4FeO^3 をそのまま入れて熱を上げてみると、それを熱電対を外側から差し込んで、測ったものがこれです。ご覧になれるかどうか分からないのですが、DSC と同じ様なカーブですけど、およそ 700°C を超えた所に上昇側、下降側ともにキックがたっている事が分かると思います。今後これをどうやってか、カロリーメーター中で評価をするというふうにして、結果が正しいとすると、何が起るか？ 何が起るかと言いますと、これが従来、書かれている鉄とナトリウムと酸素の 3 元システムです。この中には、Eと書かれた Na^4FeO^3 物は、この図の中にどこにもありません。ところが、これはもう単純化して書いてありますけれど、我々が今回、取ったようなデータが正しいとするとこの位置に Na^4FeO^3 ができて、当然ここには、 Na^4FeO^3 とナトリウムと鉄が共存する領域ができてくるということで、少なくとも状態図は変わってしまうだろうということがいえます。それから、先ほどいいました、低融点金属熔融塩の化学的構造分析ですが、これは更に難しく、僕たちがいつも見ているのは固体となった物、あるいは平衡状態に達した物で評価しますが、けれども実際の反応はそれ以前に起こっているわけで、その動的状態をどうやって捕まえるかが問題となっております。ちょっと飛ばしますが、開発というか作り上げてその中身は何かと言いますと、ここに、加熱炉を用意して試料を加熱しながら、レーザー光線をいろんなミラーで中の気密性を見るためにぐにゃぐにゃしているのですけれど、試料に当てますと電子の散乱によるラマン分光が出てきます。そのラマン分光の特性をとって、微量検出にも有効です。不透明物質や、遊体の中の化学構造を見るということです。これが実際に使えることなのですが、まず、1 番、遊体のなかででき、いたずらをしような Na^2O^2 というものについて、我々が捕まえたデータはこれです。これは、 Na^2O^2 単独の試薬の中で、どこにラマン分光のピークがくるか、それが、 Na^2O^2 であるということ、顕微ラマンといひまして、細かく見て行ってこれだろうというふうに捕まえた物です。当然、それが、 $\text{Na}^2\text{O}^2 + \text{NaOH}$ 混合試薬の中でも同じところに表われているというところを確認しています。もう 1 つおもしろい例をお見せしますと、これは今、一般的に売られているかどうか分からないですけど、化学実験の教科書の中に出てくる NaFeO^2 ナトリウムと鉄複合酸化物を作る課程です。作ってしまったものをそのまま温度を上げていったら、どうなったか？ ということですが実は、 NaFeO^2 というのは温度をどんどん上げていきますと、 $1,023\text{K}$ くらいから不思議な事に別の化合物が含まれて入るようなピークが出てきます。これはまだ、自分たちの作ったこの装置の中の密封性があまり良くないために、別の原因も考えられるわけですが、これまでの所、ひょっとすると温度が上げられる段階で、あるものが分解し、あるものが出て行くというところで、形を変えていると考えられます。

終わりにと言いますか、将来どうしたらいいかということ、先ほどと同じ様な仮定でお話しますと、こういう先ほど申し上げた形になります。そうすると、何が僕たちにできるかということ、自分たちの希望としては、せつかく使った液体金属を僕の場合ですとFBRの冷却媒体ですが、それをちゃんとした形で使いたいということですが、もちろん先ほどから出ていますように長所もあれば欠点もあります。欠点の部分は僕たちがいくつかの応用例から引いて先ほど永田先生が言われた不活性化ですとか、そういった対応も取りたいと思いますが、まだ僕らは水を使うように液体金属を考えていて、液体金属の特長全部は使い切っていないのではないかと考えています。

ここからは夢です。例えば、AMTEC というシステムがあります、これはアルカリメタルエレクトリック

コンバータといいまして、先ほど下屋敷さんが紹介した NaS 電池と同じ様な原理を使っています。この原理は、実は、ナトリウムの蒸気圧差と、それからナトリウムイオンだけの導電性を持つ固体質から組み合わされる物で、実は熱いナトリウムと冷たいナトリウムの蒸気圧だけで電気を取り出すというものです。先ほど、下屋敷さんの言われた片側にイオウがあつて、片側にナトリウムがあると、その間をβアルミナで囲うというのをもう少し変えた物で蒸気圧だけで、ナトリウムを浸透させ、イオンを通らせる事である程度の電気を発生させようと、そうしますと蒸気発生器と組み合わせると、たぶんものすごい割合の熱の取り出しができるだろう。単独なこれでも、ある程度の期待ができるかも知れません。こういう電氣的な性質や、自分たちの知っている熱力学的な特性を組み合わせることで、次の僕たちの発電のやり方というか、そういう機能を高めていきたい。極限とは言いませんけど、もう少し使い方を考えていきたい。そう思います。どうもありがとうございました。

あおと かずみ
青砥 紀身 委員

核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター
機器・構造安全工学グループリーダー



・出身地
愛知県

・液体金属に期待する夢

最近、私達は「液体金属」の特徴を利用しきっていないのではないかと考えるようになってきました。特性を先ず充分知って後、その適用性や範囲を考えてみたいと思っています。



液体金属の基礎化学調査研究報告会

液体金属の熱力学特性

2001年 3月 9日

青砥 紀身
核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

報告内容

- はじめに
- 液体金属の熱力学特性に関する既往研究(認識)
- 「液体金属の基礎化学調査研究」委員会における熱力学特性調査の概要
- 液体金属の熱力学特性に関する研究方向と新たな研究開発の試み
- 終わりに

OEC/JNC

1

はじめに-1

- 「液体金属」?
 - 水銀(Hg)
 - ⊙常圧常温で液相を呈する唯一の金属元素
 - ナトリウム(Na)、カリウム(K)、その合金(NaK)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、その合金(Pb-Bi)
 - ⊙高速炉の冷却材
 - リチウム(Li)、その合金(Li-Pb)
 - ⊙融合炉利用(冷却材、ブランケット材)
- 「液体金属」= 低融点金属(合金)

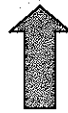
金属元素や合金は融点を超えれば全て液体金属

OEC/JNC

2

はじめに-2

- 「液体金属」の利用
 - 金属材料生産技術
 - 製鋼、合金技術など
 - 物理的な利用
 - 熱輸送媒体(冷却材)など
 - 化学反応を目的とした利用
 - 化学工業技術、燃料電池など

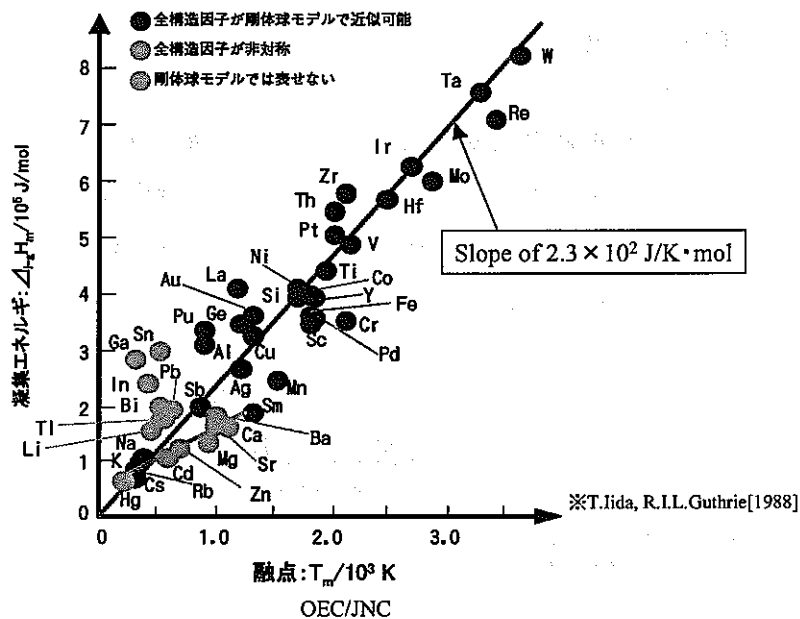


元素や合金の熱力学的な特性を知ることが必要

OEC/JNC

3

液体金属に関する熱力学特性評価の例(類似性)



OEC/JNC

4

液体金属の熱力学特性に関する既往研究(認識)

- 種々の(工業)分野で使用目的や環境に対応した特性把握を実施

○密度、融点、沸点、熱伝導率、比熱、粘性係数...

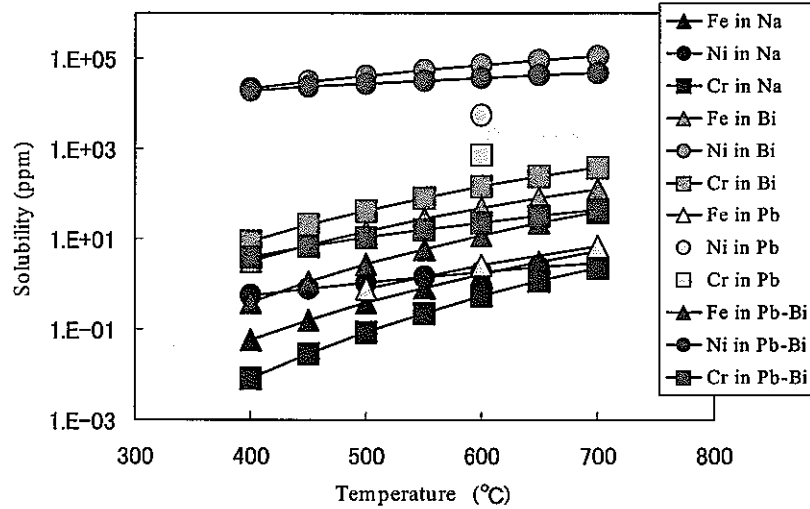


- 特定分野、特定環境条件下の現象理解、平衡論に基づく評価のためのデータ整備

液体金属に関する熱力学特性(データ例)

	ナトリウム Na	カリウム K	NaK (Na:22.8% K:77.2%)	水銀 Hg	軽水 H ₂ O
圧力(atm)	1.0	1.0	1.0	1.0	87.61
融点(K)	370.95	336.35	260.5	234.28	273.15
沸点(K)	1156	1031	1058.15	629.73	373.15
密度(kg/m ³)	880	770	809	12,880	713
比熱 (kJ/kg/K)	1.32	0.775	0.888	0.135	5.69
熱伝導率 (W/m/K)	76.6	40.7	25.6	13.8	0.40

液体金属中における主要な合金元素の溶解度



OEC/JNC

7

本研究委員会の熱力学特性調査概要

➤ 調査における「液体金属」の定義

➤ 常温から600°Cレベルにおいて液相となる金属

➤ 選択された金属(その合金)

☉Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Na-K, Pb-Bi, Pb-Li

➤ 調査特性

☉比熱、熱伝導度、粘性係数

☉活量、混合ギブスエネルギー、混合エンタルピー、混合エントロピー、拡散係数、熱拡散率、溶解度、酸化物・水酸化物の標準生成ギブスエネルギー、状態図、電気化学的データ

☉腐食と質量移行、燃焼機構

☉構造・電子論

OEC/JNC

8

本研究委員会の熱力学特性調査結果の例

溶解度				
対象物質	式1	式2	式3	式4
Al	44	900	0	84
Bi	24	63	0	5
Ga	14	45	1	7
Hg	6	64	0	0
K	7	108	0	17
Li	17	102	0	19
Mg	18	211	0	20
Na	26	167	0	36
Pb	35	252	0	17
Sn	18	97	1	11
Zn	26	291	0	21
Total	235	2,300	2	237
Average	21	209	0	22

式1:溶解度 * 不純物

式2:(鉄+ニッケル+アルミニウム+クロム+マンガン+モリブデン+酸素+水素+炭素+窒素+カルシウム+珪素) * 溶解度

式3: Solubility*(Element+Impurity)

式4: Solubility*(Iron+.....+Silicon)

OEC/JNC

9

本研究委員会の熱力学特性調査結果抽出作業の例

元素等名称	件数	国名称	件数	年代別件数							
				~1960	~1970	~1975	~1980	~1985	~1990	~1995	~2000
Ga	9	日本	1							1	
		ロシア	2					1			1
		ハンガリ	1						1		
		米国(USA)	3					3			
		オランダ	1				1				
		ウクライナ	1				1				
		小計	0	0	0	2	4	1	2	0	
Hg	3	日本	1								1
		ロシア	1						1		
		米国(USA)	1								1
		小計	0	0	0	0	0	1	1	1	
In	5	日本	2					1			1
		米国(USA)	2					2			
		ウクライナ	1				1				
		小計	0	0	0	1	3	0	1	0	
K	4	インド	2				1			1	
		独	1						1		
		米国(USA)	1				1				
		小計	0	0	0	2	0	2	0	0	
Li	31	英国	6				2	3			1
		ロシア	5				2		1		2
		独	3				1	1	1		
		米国(USA)	12		1	4	4	2			
		日本	3			1	1	1			
		ウクライナ	1								1
		インド	1				1				
		小計	0	1	5	11	7	3	3	1	
Mg	7	韓国	1								1
		ノルウェー	2								1
		スウェーデン	1								1
		仏	2					1			1
		日本	1			1					
		小計	0	0	1	0	1	0	3	2	

OEC/JNC

10

本研究委員会の熱力学特性調査結果概要

- 情報の充実度は概ね以下のようにまとめられる
 - 今回調査元素(合金)について多くの情報が得られる
 - 比熱、熱伝導度、粘性係数
 - 活量、混合ギブスエネルギー・エンタルピー・エントロピー、溶解度、拡散係数、状態図、酸化物・水酸化物標準生成ギブスエネルギー ※溶質や溶媒、温度などの条件は限定されている
 - 腐食・質量移行
 - 特定元素にのみ情報が偏っている
 - 熱拡散率(Hg)
 - 燃焼機構(Li,Na,K,Mg,Al,Pb-Bi)
※()内は2つ以上の文献が存在する元素
 - ほとんど皆無
 - 電気化学データ、構造電子論

OEC/JNC

11

液体金属の熱力学特性に関する研究の方向

- 種々の工業分野で冷却(熱)媒体などに利用するための特性把握を実施
 - 密度、融点、沸点、熱伝導率、比熱、粘性係数...
 - 特定分野、特定環境条件下の現象理解、平衡論に基づく評価のためのデータ整備
- ↓
- 指定環境における現象予測
 - 反応速度論を踏まえた理解
 - 基盤となる高信頼性データの取得・蓄積

OEC/JNC

12

新しい研究開発の試み

➤ 試験・計測技術の開発

- 精緻かつ高信頼性データの取得
 - 環境の影響を受けやすい化合物の熱力学特性評価
- 非平衡溶融体、反応界面の化学構造分析
 - ラマン分光分析による分析
 - Spring-8を利用した反応界面素過程観察
- 溶融塩中電気化学データ取得

➤ 計算科学技術との組合せによる速度論的理解

OEC/JNC

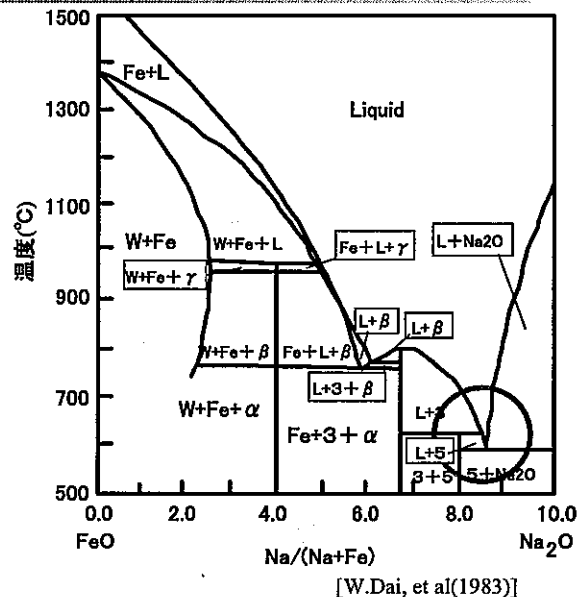
13

不安定な低融点金属化合物の熱力学特性把握

複合酸化物の特性把握

例) Na_4FeO_3

- 973Kで存在 [M.G.Barker & D.J.Wood(1973)]
- 分解点: $631 \pm 8^\circ\text{C}$ 、 Na_2O と共晶点: $596 \pm 15^\circ\text{C}$ [W.Dai, et al(1983)]
- 1273K以下では融点、分解点とも存在しない [D.Sichen et al.(1996)]
- 1000K近傍で融点(分解点)を有する [青砥(1997)]

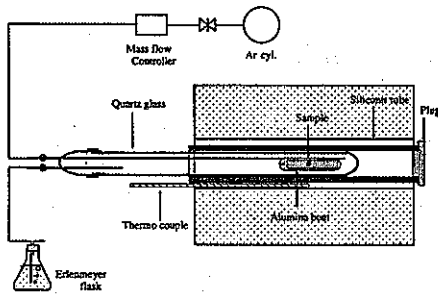
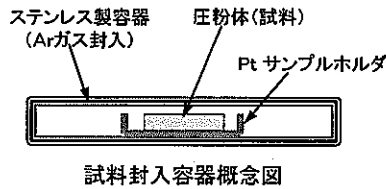


OEC/JNC

14

NaFe複合酸化物の熱力学特性把握(高純度試薬生成)

Na₄FeO₃の合成法



雰囲気制御方法

Arガスフロー
真空封入
Arガス封入

試料調製法

Na₂O試薬の精製(Na₂O₂の除去)
試薬の混合割合
すりつぶして混合・ペレット状に圧縮
ステンレス製容器にArガス中で封入

加熱条件

Arガスフロー、823K、8時間加熱

NaFe複合酸化物の熱力学特性把握(高純度試薬生成)

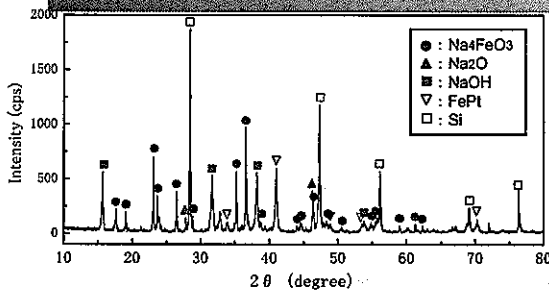


図 Na₄FeO₃合成(条件:J1)のXRD回折パターン

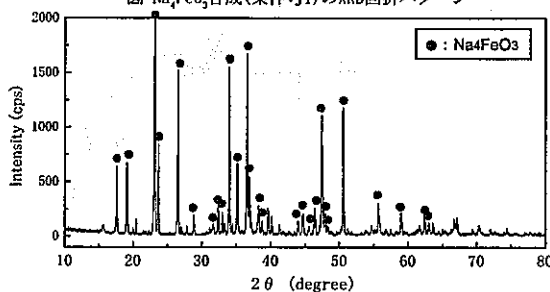


図 Na₄FeO₃合成(条件:N2)のXRD回折パターン

合成結果

高純度のNa₄FeO₃合成に成功

精製したNa₂O試薬を使用

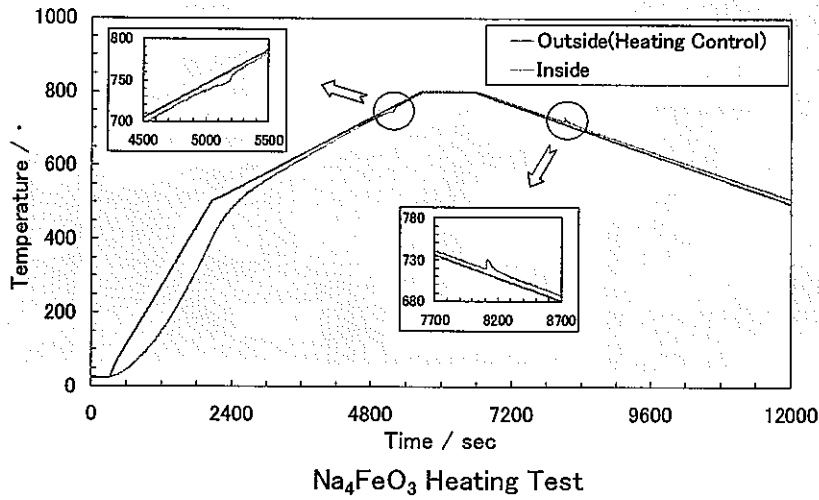
Na₂Oを若干多くする

- Na₂O : FeO = 2.5 : 1

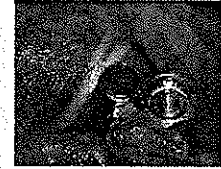
圧粉体に加工、Arガス封入

823K、8時間加熱

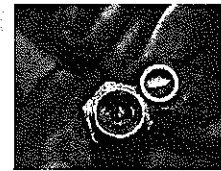
NaFe複合酸化物の熱力学特性把握(融点の測定試行)



試験前



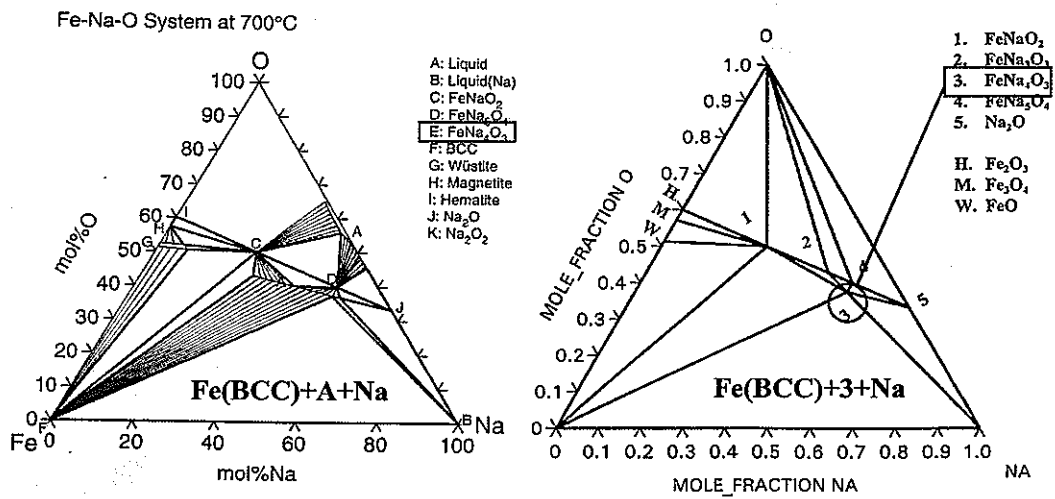
試験後



OEC/JNC

17

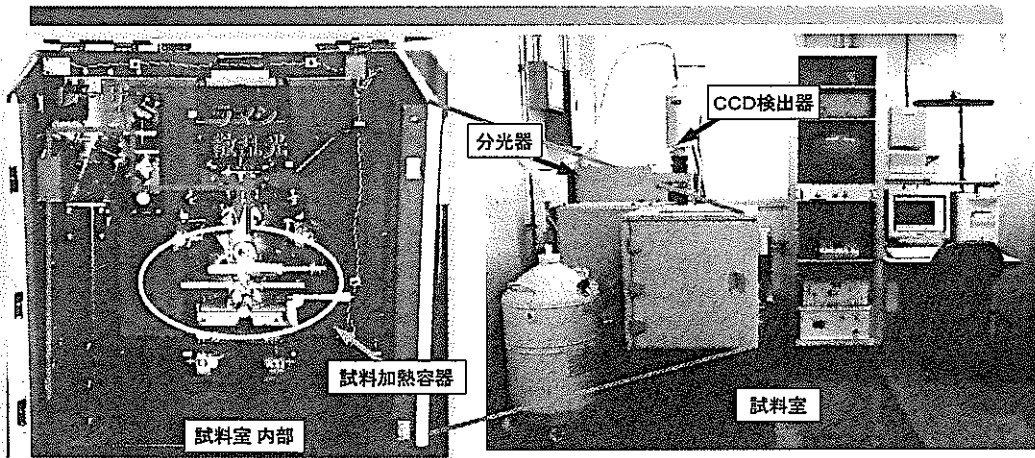
NaFe複合酸化物の熱力学特性把握(その効果)



OEC/JNC

18

低融点金属溶融塩の化学的構造分析(ラマン分光分析装置)



ラマン散乱の性質

- 分子の双極子モーメントの振動による散乱現象で不透明物質に適用可能
- 微量成分の検出に有効

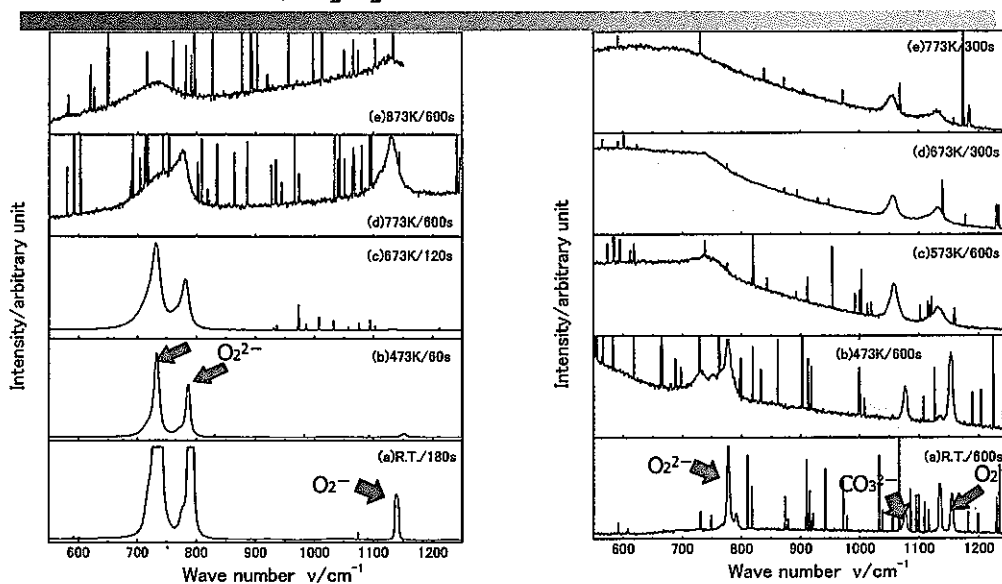
測定方法

- レーザー光 (Ar, UV等) を用いる
- Ar中で加熱しながらラマンスペクトル変化を観測する

OEC/JNC

19

測定結果例 (Na_2O_2 の基礎データ: 温度変化)



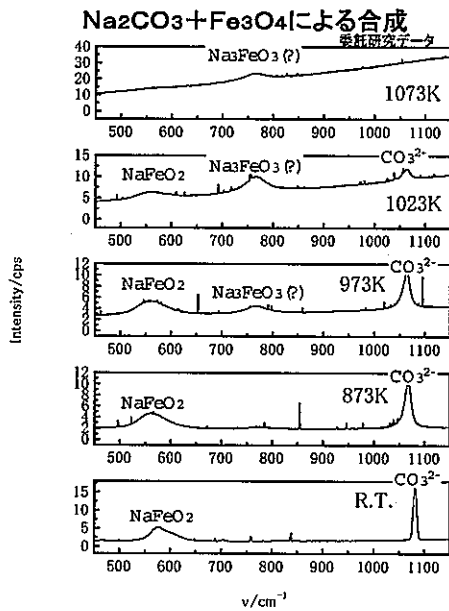
(a) Na_2O_2 単独試薬

(b) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬

OEC/JNC

20

測定結果例 (2 Na₂CO₃ + Fe₃O₄のラマンスペクトル温度変化)



NaFe複合酸化物の生成条件

- Na₂CO₃とFe₃O₄を2:1に混合
- Ar中で1273K×3時間焼成

生成ラマンスペクトル測定結果

- Ar中で1273Kまで加熱し測定
- 低温ではCO₃²⁻, NaFeO₂のピーク
→ 高温でNa₃FeO₃のピーク出現?

OEC/JNC

21

終わりに—液体金属の熱力学特性に関する研究開発の将来—

- 特定分野、特定環境条件下の現象理解、平衡論に基づく評価のためのデータ整備



- 指定環境における現象予測
- 反応速度論を踏まえた理解
- 基盤となる高信頼性データの取得・蓄積



新たな利用展開、究極的な液体金属利用

OEC/JNC

22

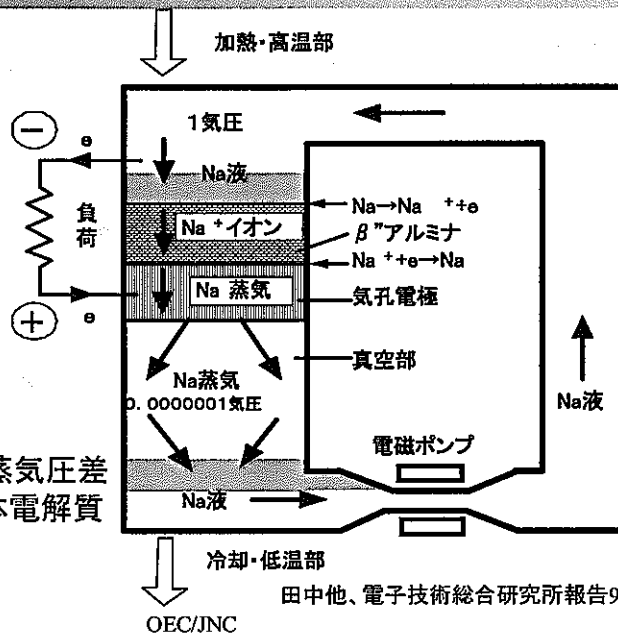
終わりに(続き) - 液体金属利用の発展に向けて -

➤ 例えば...

AMTEC

(Alkali Metal Thermo-Electric Converter)

高温部と低温部のNa蒸気圧差 + Naイオン導電性固体電解質



田中他、電子技術総合研究所報告973号(1995)

座長: 姫野

青砥さん、どうも有り難うございました。永田先生と今の青砥委員の発表ですけど、いずれも化学的といいますか、熱力学的といいますか、我々従来、どちらかというと、バウンダリーの中で、不活性の中で、多少温度が高いというところがこれまでの研究開発の重点ですけども、今回の発表のおもなポイントは、他の産業では、むしろ、化学的な反応をいろんな面で使っておられるわけですね。同じ液体金属を使いながら、FBR では、化学的な活性をできるだけ、殺して、他のケミカルナインダストリー積極的に活用してこられた。ちょうどこの研究会で、両方の橋渡しができたような感じも致します。青戸さんの今の発表も、ご自分の研究の現状の野心的な説明と、データベースで、各委員、皆さん協力して調べられた。両方が含まれております。ちょっと前置きが長くなりましたけれども、まだ、時間がありますので、今のお二人の委員の先生、質問とか議論ありましたら、お願い致します。

それでは、ない様ですので、事務局の方からご依頼に基づきまして、委員の先生方、発表されてない方もおられますので、ご紹介させていただきます。一番上の方から、サイクル機構の大洗工学センターの宮原委員です。それから、日本曹達から、ご出席されております樋口委員です。先ほどの下屋敷委員からご説明のあった SD 法ですね、その開発をされております。住友金属工業の部長の富士川委員もいらっしゃいます。ペシネジャパンからいらっしゃっています平山委員です。私の座長、これで終わらせていただきます。どうもご協力ありがとうございました。

閉会挨拶

町田 明（若狭湾エネルギー研究センター）

閉会挨拶 町田 明(若狭湾エネルギー研究センター)

自己紹介させていただきます。私、財団法人若狭湾エネルギー研究センターの専務理事をしております町田といいます。本日は皆さん方、この報告会、大変熱心に、私に取りましては専門外ですけれども、真剣さが身に迫ってくるという感じで、本当に有り難うございます。この報告会は、私ども若狭湾エネルギー研究センターが、核燃料サイクル開発機構から受託で実施させて頂いている研究事業でありまして、藤井先生を委員長として委員会を設け、約 3 年にわたりまして調査研究をさせて頂きました。その最終委員会を兼ねた報告会であると理解をしております。委員長をはじめとする委員の皆様のご御努力に、改めてここで、若狭湾エネルギー研究センターと致しまして厚く、御礼を申し上げます。また同時に、このような内容の大変優れた研究事業を委託して頂きました核燃料サイクル開発機構にも厚く御礼を申し上げます。

少し余談になりますけれども、5、6 年前になりますか、もんじゅの事故がありました。この時、私どもの垣花理事長が、この高速炉の将来につきまして大変ご心配をされておられました。私どもの若狭湾エネルギー研究センターが、この高速炉の将来について、何か役に立つことはできないかと、サイクル機構とも色々打ち合わせをさせて頂き、今回のような研究・調査を行って参ったところという経緯があります。どうか、3 年に渡る研究・調査が将来の高速炉に、何らかの技術的なお役にたつ事を期待いたしまして、簡単ではございますが、ご挨拶に代えさせて頂きたいと思っております。

どうも有り難うございました。

付録－ 1

「液体金属の基礎化学調査研究委員会」

委員名簿

液体金属の基礎化学調査研究委員会（平成10年7月～平成13年3月）委員名簿

	氏名	機関・所属・役職
委員長	藤井 靖彦	東京工業大学 原子炉工学研究所 所長
副委員長	荒川 鐵太郎	元 三菱化学株式会社 常務取締役
副委員長	宮崎 慶次	滋賀職業能力開発短期大学校 校長
主査（利用技術）	菊地 義弘	広島大学 工学部第一類教授
主査（化学挙動）	永田 和宏	東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻教授
委員	下屋敷 重広	(株)日立製作所 電力電機開発研究所
委員	須佐 匡裕	東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻助教授
委員	平山 徹夫	(株)ペシネー・ジャポン 新製品・輸出部 次長
委員	富士川 尚男	元 住友金属工業(株) 部長
委員	堀池 寛	大阪大学 工学研究科 電子情報エネルギー工学専攻教授
委員	松村 幸彦	東京大学 環境安全研究センター助教授
委員	青砥 紀身	核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 機器・構造 安全工学グループリーダー
委員	宮原 信哉	核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター プラント安 全工学グループサブリーダー
委員（平成11年4月～）	樋口 治雄	日本曹達株式会社 研究・技術本部生産企画管理部主席
委員（平成11年4月～）	姫野 嘉昭	(株)ペスコ 参事(兼)敦賀事務所長
委員（平成11年4月～）	佐久間 洋一	(財)若狭湾エネルギー研究センター主席客員研究員
委員（平成12年4月～）	高橋 実	東京工業大学 原子炉工学研究所 助教授
副委員長（～平成11年3月）	柳沢 務	元 核燃料サイクル開発機構 もんじゅ建設所 所長代理 現 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター所長
委員（～平成11年3月）	榎戸 裕二	元 (財) 若狭湾エネルギー研究センター研究部長 現 (財) 原子力研究バックエンド推進センター
委員（平成10年10月～平成12年9月）	埜田 昭夫	元 (財) 若狭湾エネルギー研究センター主席客員研究員 現 住友電工知財テクノセンター(株)

委員は順不同

事務局 (財) 若狭湾エネルギー研究センター

丸山 忠司 (平成11年4月～)

佐久間 洋一 (平成11年4月～)

埜田 昭夫 (平成10年10月～平成12年9月)

榎戸 裕二 (～平成11年3月)

付録－2
要旨集

「液体金属の基礎化学調査研究報告会」

要 旨 集

平成13年3月9日（金）午後2時～午後5時

エムシースクエア

核燃料サイクル開発機構

報告会の主旨

「もんじゅ」を始めとするエネルギーシステムにおいて熱輸送媒体として用いられるナトリウム等の液体金属の利用について、サイクル機構外部の識者により調査研究を進めており、この度その調査研究結果が取りまとめられたので報告する。

原子力分野はもとより一般産業における液体金属の利用の現状と、化学的挙動について、調査研究委員会より報告が行われる。

プログラム

I. 調査研究活動の概要

藤井 靖彦(東京工業大学)

II. 調査結果の報告

(1) 利用技術の現状と課題

座長: 荒川 鐵太郎(元三菱化学(株))

・原子力分野における利用の現状と課題

菊地 義弘(広島大学)

・一般産業における利用の現状と課題

下屋敷 重広((株)日立製作所)

・液体金属の事故トラブルと安全対策

松村 幸彦(東京大学)

(2) 化学的挙動に関する研究の現状と課題

座長: 姫野 嘉昭((株)ペスコ)

・液体金属の化学的活性

永田 和宏(東京工業大学)

・液体金属の熱力学特性

青砥 紀身(サイクル機構)

原子力分野における利用の現状と課題

広島大学 菊地義弘

液体金属というと、高速炉の冷却材とすぐさま考えられるだろう。今や液体金属は原子力分野では馴染み深い言葉である。しかし、それは一般の人にとっては単に観念的なものであって、実体のある、経験に基づいた、具体的な親しさとは異なったものである。

ところで、高速炉の冷却材の選定条件としては、主に、①中性子を減速させないこと、②中性子の捕獲吸収が小さいこと、③除熱能力が優れていることが上げられる。したがって、高速炉の冷却材の選定に当たっては、高い増殖比を達成するという観点から、水など軽い原子核を含むものでなく、中性子の減速効果の少ない比較的重い元素の液体金属がまず着目された。

事実、1946年、アメリカのロスアラモスに建設された世界最初のプルトニウム燃料の高速炉Clementineでは水銀が冷却材として使用された。この炉はほんの小さな実験炉（熱出力25kW_t）であり、水銀による除熱も殆どなかった。1951年には、アイダホ・フォールズに建設された高速炉EBR-Iが世界最初の核分裂による発電に成功した。熱出力は1200kW_tと僅かであったが、NaKが冷却材として用いられた。

一方、旧ソ連では、1959年、オブニンスク研究所に水銀を冷却材とする高速炉BR-2（熱出力100kW_t）が建設された。その後、より熱出力の大きな高速炉BR-5（熱出力5000kW_t）、BR-10（熱出力数万kW_t）が建設されたが、冷却材としてはナトリウムが用いられた。

このような高速炉の歴史をみると、アメリカも旧ソ連も、最初は水銀冷却であるが、つぎにはアルカリ金属を冷却材として用い、遂にはナトリウムが高速炉の冷却材として世界の主流となって、定着していったことは興味深い。これは、水銀の高価格、高比重、低沸点、腐食性などが原因しているためと考えられる。

旧ソ連では、鉛および鉛-ビスマスも原子炉の冷却材として早くから注目され、1962年には、鉛-ビスマスを冷却材とした原子力潜水艦が建造され、1970年代までに合計8隻作られた実績がある。冷却材としては高比重、腐食性の問題があるが、最近、ロシアだけでなく、米国、日本でも、ナトリウムの代替候補の一つとして研究が始められた。

さらに、リチウムは核融合炉のブランケット材や冷却材の候補として有力視されているが、リチウムに及ぼす電磁力の問題があり、それを解決するため、各種アイデアが提案されている。

一般産業における利用の現状と課題

(株)日立製作所 下屋敷重広

1. はじめに

調査対象とした液体金属は一般産業において多種多様の用途に利用されている。本報告では各種液体金属利用の概要と、近年開発が進められているNa利用の電池、PCBの無害化処理、及びPbを熱回収媒体に利用し発電している実例を報告する。また、液体金属を利用する場合に不可欠なポンプなどの使用実績について触れる。

2. 報告内容

(1) 一般産業における液体金属利用

調査対象の液体金属の使用状況を述べる。

(2) Na-S 電池

エネルギー密度が鉛蓄電池の約3倍と高く、電力貯蔵技術のエースとして研究開発が進められている。電力会社においてすでに6000kw級の電池システムの実証試験が行われている。この電池開発では高速炉で開発したNa技術が大きな支えとなった。原理、安全に対する基本的な考え方、電池がどのように利用されるかなどについて述べる。

(3) PCB 無害化処理におけるNaの利用

PCBの無害化処理法としては種々の方法が開発されているが、従来技術の欠点を補うNaを利用した新しい処理方法「金属ナトリウム分散体法」の開発が進められている。油のリサイクルの点でも有利な本法の原理、実証試験の結果などについて述べる。

(4) 熱回収媒体としてのPbの利用

Pb/Znの溶融精錬工程において、両金属の混合融体からZnをPbとの溶解度差を利用して分離するために、Pbを熱媒体とする水冷式ボイラーによって混合融体を冷却するとともに、その回収熱で蒸気を発生させ発電(発電量は約4300kw)に利用している実例がある。Pbを熱媒体とした熱回収ボイラーの概念について述べる。

(5) 液体金属用インフラの実績

液体金属試験装置や産業プラントには駆動ポンプ、流量計などの機器、計測器が重要不可欠である。調査対象とした液体金属用としては高速炉のNa用として開発したものが、基本的には使用可能である。各種液体金属に使用された実績について述べる。

3. おわりに

取扱上危険性が高かったり、有害物質とされる液体金属が一般産業の中でも多く使われている。例えばわが国におけるNaの使用例をみても原子炉で使われているよりはるかに大量のNaが、種々の分野で安全に取扱われ利用されている。液体金属の優れた特性を利用した新しい分野への活用も広がりつつある。液体金属は一般産業にとっても特別の物質ではないことを物語っている。

液体金属の事故トラブルと安全対策

東京大学 松村幸彦

液体金属は、水銀を除いて高温であり、このことによる火傷、水蒸気爆発などの事故事例があり、その他、各液体金属固有の毒性、爆発性などによる危険性がある。今回の調査では、安全性データならびに災害事例について関連文献を収集し、それらのデータを整理統合した。このことによって、網羅的なデータの蓄積が可能となった。また、実際に使用している作業員、研究者の経験および知見を得るために、電気化学会溶融塩委員会の協力を得てアンケートを実施した。更に、いくつかの液体金属製造所あるいは取扱所を訪問し、安全に関する聞き取り調査を行った。

<液体金属の安全性情報ならびに災害事例>

代表的な危険性ならびに事故事例を以下に示す。

燃焼性：アルミニウム(粉)、ビスマス、カリウム、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、錫(粉)、亜鉛

水蒸気との反応による発火・爆発：アルミニウム(粉)、ビスマス、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、錫(溶融)、亜鉛

毒性：ビスマス、水銀、カリウム、リチウム(腐食作用)、マグネシウム、ナトリウム、鉛、錫(催奇性)、亜鉛

1. 事例) 医薬品製造工場において、反応用使用する金属ナトリウムを押切機で細片にしたもの数片を、灯油の入った容器に投入したところ、突然爆発し灯油に引火した。ドラム缶入り灯油に水が混入し下層部にたまっていたものを、気づかずに容器に移し替えたため。
2. 事例) 炊事場流し台下の戸棚に約3ヶ月前から収納していたマグネシウム粉が発熱発火した。湿気のため。
3. 事例) 鉛の溶融、生成、鑄造および鉛蓄電池の解体作業に従事している労働者が鉛の慢性中毒にかかった。

<液体金属利用時における危険性アンケート結果>

代表的な注意点・ヒヤリとした事例

保護具の着用

原料及び使用工具類の予熱乾燥の徹底

設備点検の徹底

砂入りバットの設置

毎年一般的な化学実験の指導

(1hr×6回、30年あまりの経験から行ってはならない操作を徹底して指導)

水蒸気爆発→使用前にるつぼを乾燥

Cuで実験の後、冷えたるつぼに移し変え、水蒸気爆発に近い飛散

NaとLiの取り違え(容器の形が良く似ているため)。

<考察>

安全性に関するデータは十分に得られており、特性がわからないことによる危険性は考えにくい。事故事例も、原因は明確になっている、液体金属特有の特性を考慮すれば、安全対策は明確であり、保護具の着用、作業雰囲気乾燥、安全性教育が重要と考えられる。これらは、アンケート結果からも示されている。

液体金属の化学的活性

東京工業大学 永田和宏

1. はじめに

水銀は室温で液体になっている金属である。ナトリウムは 98°C で、鉛は 327°C で液体になる。鉄は 1538°C で融ける。液体合金は様々な金属を溶け合わせた物質で、ナトリウムにカリウムを溶かすと融点は下がり、約 40 重量%も溶かすと室温で液体になる。このように低い温度で融ける金属を低融点金属という。このような金属が空気や水と触れると激しく反応する場合がある。また、反応容器の壁を腐食する場合もある。比較的激しく反応する現象をここでは化学的活性と呼ぶ。この化学的に活性な現象が起こる理由を述べ、それを抑制する方法について原理を述べる。

2. 金属の化学的活性とはなにか

ナトリウムを水に投入すると水面で激しく水と反応して水素を発生し同時に熱が発生するので、水素が燃焼するのが分かる。マグネシウムは空気に曝しても何も起こらないが、マッチで火を着けると火花を散らしながら激しく燃え、白い酸化物が出来る。銅を空气中で加熱すると表面が少し黒くなるが何も起こらない。鉄は湿気があると錆びて赤錆を生じるが、ステンレスはそれほど錆びない。このように物質によって反応の程度が異なる。反応の起こし易さを「化学親和力」と呼んでいる。マグネシウムは銅より酸素と結びつき易く、化学親和力が大きいと言う。鉄とナトリウムは化学親和力が小さいので、ほとんど反応しないが、湿気と酸素があると鉄もナトリウムも酸化し、それらの酸化物が溶け合ってさらに酸化腐食が進行する。

3. 反応の速さ

化学反応が起こると熱が発生し、温度が上がるため反応はますます速くなる。燃焼を持続させるためには、燃える物質と空気(酸素)と熱が必要であることは良く知られている。反応速度が遅いと熱が発生しても熱が放散して温度は上がらない。逆に熱が逃げないと反応部分の熱が上昇する。燃焼している物質に蓋をしてしまえば酸素が供給されないのので火は消えてしまう。炭つぼの原理である。化学反応の速さはこのように、温度と酸素など反応物質の供給速度に依存する。もっとも燃えるものが無くなれば燃焼は終わる。

4. 液体金属の化学的活性を抑制する方法

第 1 に物質が反応し難くすることである。このためには活性物質を比較的不活性な物質で薄めることである。第 2 に空気などから遮断するように蓋をする物質が表面に出来ることである。ナトリウムにはアルミニウムが僅かしか溶けないが、空気と接触すると液体表面にアルミ酸化物の膜ができる。第 3 に液体金属自身が酸素などと反応し難い物質はそれ自身化学的活性が低いと言える。鉛がその物質である。

液体金属の熱力学特性

核燃料サイクル開発機構 青砥紀身

液体金属と熱力学特性

液体金属(Liquid Metal)と聞いてすぐに想起するものは何だろう。常温で唯一液相となる金属元素水銀(Hg)、高速炉開発関係者には馴染みの深い、ナトリウム(Na)やカリウム(K)、鉛(Pb)やビスマス(Bi)も名前を上げられるかもしれない。融合炉開発関係ではリチウム(Li)やその合金(Pb-Li)を思う人が多いだろう。これらの元素や合金は加熱により比較的低温で容易に液相を示すことから、漠然と「液体金属」という特別な区分に分類されると考える人がいるように思う。実際には、常圧下で融点を超えれば金属元素(合金)は全て液体金属となり、その特性の類似性は低融点金属元素だけに留まらない。

液体金属の利用は、大別して3区分される[1]。1つは金属材料生産技術(製鋼、合金技術)である。そして、熱輸送媒体に代表される物理的な利用、残りの1つは化学反応を主眼とした利用である。Naを取れば、1807年のDavyの発見以来、2世紀に及ぶ化学工業技術の発展を得、高速炉開発(1950年代)により大量の冷却材(熱輸送媒体)としての利用技術開発が行なわれるに至っている。

こうした利用には対象元素の諸特性を知ることが必要となるし、知見の深さが利用拡大や技術展開を促す。なかでも熱力学特性が与える情報が、利用技術の発展や革新に重大なヒントとなることが少なくない。熱力学特性評価に基づきNaが高速炉の冷却材に適用され、その純度管理技術が開発されている。また、PbBi等各種液体金属腐食機構の解明も進められている。一方、熱力学特性(Thermodynamic Characteristics)もまた適用範囲に議論がある言葉である。熱力学自体は、少なくとも化学分野では平衡論に留まるという意味から古典であり、定義に従えば対象元素(化合物)の特性は複数の熱力学特性関数によって規定される。ギブス自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーなどが代表的なものである。調査研究委員会では、そうした関数を定める変数(化学的、物理的特性)を含めて調査の対象とした。

今回の調査範囲と現況評価、並びに新しい研究開発の流れ

(1) 常圧下で室温～600℃の間で液相を示す金属元素及び合金のうち以下の14物質を調査対象とした。

Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Na-K, Pb-Li, Pb-Bi

(2) 熱力学特性として、以下の諸性質について調査を行なった。関連して状態図、燃焼機構、腐食・質量移行、構造・電子論などについても調査している。

溶解度、活量、比熱、混合及び標準生成ギブスエネルギー、混合エンタルピー、混合エントロピー、拡散係数、熱伝導度、粘性係数、電気化学データ

調査結果(1980年以降の研究主体)に基づけば、予想されたことながら特性毎、対象元素毎に研究報告の粗密があり、また、多数の研究報告があるケースでも試験条件などに偏りが認められた。全体として、今後、利用分野や利用条件の拡大を進めるには基礎物性データの蓄積は充分とはいえない状況にある。

他方、試験・計測技術の向上により精緻かつ信頼性が高いデータ取得が可能となっており、例えば、極低酸素下で安定な化合物の合成とその熱量測定、あるいは高温溶融体中の化学的構造解析などが実施されている。また、金属溶融塩中の電気化学データ取得の試みも進められており、そうしたデータに基づき、例えば、冷却媒体としての液体金属から直接電気エネルギーを取出す技術(AMTECなど)といった従来発電機構を大きく変える技術革新の検討が可能となっており、さらに、基礎物性データや素反応過程解析結果を、分子動力学などに基づくシミュレーション技術に反映させることで、動的挙動を踏まえた液体金属利用技術開発も可能になるものと予想される。

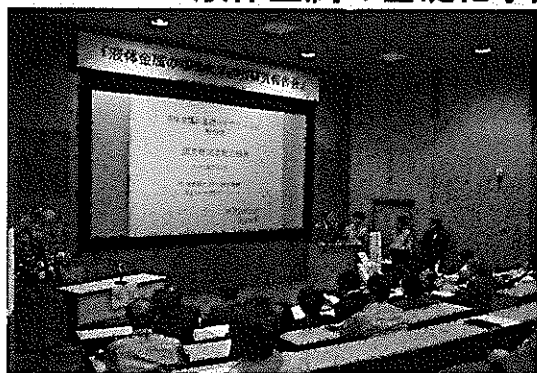
終わりに

Na利用に認められるようにこれまでの関連する研究開発は、現象理解、平衡論、限定した利用範囲に留まってきた。今回調査が、現象予測、反応速度論、視野を広げた研究に向けた基礎技術開発や基盤データ整備を行なっていく出発点となることを望んでいる。

参考文献 [1] “Liquid Metals Handbook”, NAVEXOS P-733(Rev)(1952).

付録－3
記録写真

液体金属の基礎化学調査研究報告会 記録(1/3)



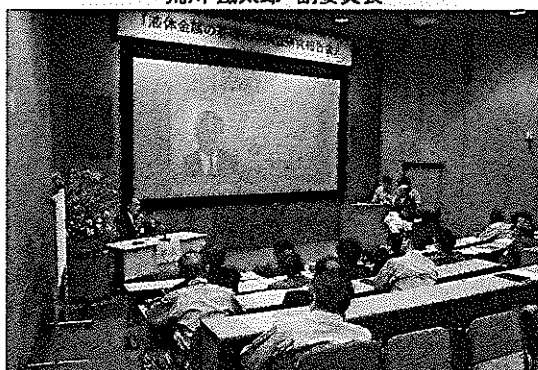
藤井 靖彦 委員長



荒川 鐵太郎 副委員長



高橋 実 委員



下屋敷 重広 委員

液体金属の基礎化学調査研究報告会 記録(2/3)



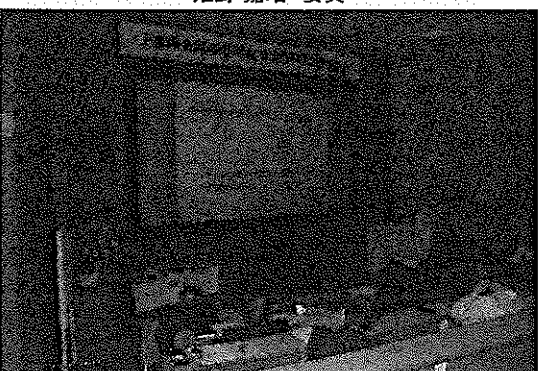
松村 幸彦 委員



姫野 嘉昭 委員



永田 和宏 主査

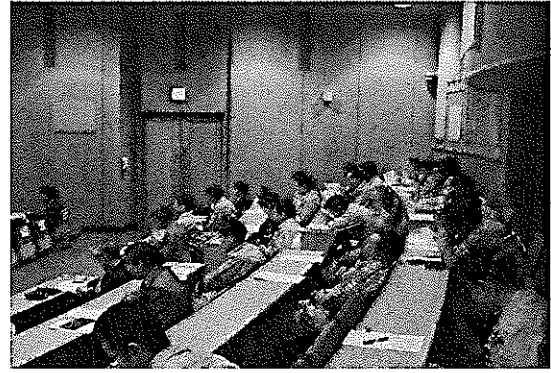


青砥 紀身 委員

液体金属の基礎化学調査研究報告会 記録(3/3)



液体金属の基礎化学調査研究委員会



聴講者



左から 永田センター長, 藤井委員長, 下屋敷委員, 前谷所長(日立製作所)

・日時:平成13年3月9日(金)
14:00~17:00

・場所:核燃料サイクル開発機構
エムシースクエア