

# 液体金属に関する研究の現状と課題

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2001年3月

(財)若狭湾エネルギー研究センター

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

Inquires 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

## 液体金属に関する研究の現状と課題

液体金属の基礎化学調査研究委員会  
委員長 藤井靖彦\*1

## 要 旨

核燃料サイクル開発機構からの委託を受けて、平成10年度から12年度までの3年間にわたり(財)若狭湾エネルギー研究センター内に液体金属の基礎化学調査研究を実施するための委員会が設置された。本委員会では、Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Pb-Li, Pb-Bi, Na-Kの14種類の液体金属を対象物質として、化学的挙動の研究および利用技術の現状と課題を調査することを目的として活動を行った。

化学的挙動の研究に関する調査としては、溶解度、活量、比熱、混合およ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、電気化学的データなどの熱力学特性、ならびにこれらと関連して、状態図、燃焼機構、腐食と質量移行、構造・電子論などの諸特性も調査した。対象元素、物性値ごとの化学熱力学的データに関する文献検索を行い、研究分野の傾向の分析ならびにアブストラクト集の作成を行った。さらに、液体金属の活性抑制金属の可能性ならびに液体金属の流れと基礎物性に関する検討も行った。

つぎに、利用技術の現状と課題に関する調査では、原子力分野におけるナトリウム、鉛、鉛・ビスマス、リチウムなどの利用の現状のほか、広く一般産業における液体金属の製造法、Na-S電池、PCB無害化処理、ガラス製造、加速器用ターゲット、熱回収媒体としての利用の現状、および液体金属に適用する機器について調査した。さらに、各種液体金属の安全性と災害事例についてのデータを収集するため、関連文献からデータを収集した。また実際の作業員、研究者に対するアンケート調査を実施し、液体金属を安全に取り扱うための情報を収集整理した。

---

本報告書は、(財)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との契約により実施した業務の成果である。

契約番号：12C1894 液体金属の基礎化学調査研究 (III)

サイクル機構担当者：山田文昭(敦賀本部 国際技術センター)

\*1：東京工業大学 原子炉工学研究所

Present Status and Issues for the Research on Liquid Metals

Yasuhiko Fujii<sup>\*1</sup>

Chairman of the Committee on Studies  
of Basic Chemistry of Liquid Metals

Abstract

The Committee on Studies of Basic Chemistry of Liquid Metals was established in the Wakasa-Wan Energy Research Center in 1998. The main object of the committee is to carry out an extensive survey of chemical properties and the utilization technology of liquid metals, concerning the following 14 materials Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Li-Pb, Na-K, and Pb-Bi as the subject of studies.

In the studies of chemical properties, a literature survey and compilation of abstracts from the following properties were made; solubility, activity, specific heat, standard Gibbs' free energy of mixtures and that of formation, enthalpy of mixtures, entropy of mixtures, diffusivity, thermal conductivity, electrochemical data. In addition to these properties, the researches were also carried out on phase diagrams, burning mechanisms, corrosion and mass transfer, structure and electronic theory. Furthermore, a study of possible inhibitor to reduce chemical activity of liquid metals was made and a review on history of research of liquid metals was presented.

As to the study of utilization technology, survey studies were made not only on nuclear field but also on general chemical industries. Reviews of technology issues were made on fabrication method of liquid metals, utilization in Na-S electric cell, PCB disposal treatment, glass fabrication technology, the application for target materials in accelerators, heat transfer medium and measurement machines for use in liquid metals. Furthermore, the information as to safety data, and those of accidents and trouble incidents associated with treatment of liquid metals were collected and analyzed.

---

This work was performed under the contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute

Contract No: 12C1894 "Studies of Basic Chemistry of Liquid Metals (III)"

JNC Liaison: Fumiaki Yamada (International Cooperation and Technology Development Center, Tsuruga Head Office)

\*1: Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology

# 目 次

はじめに .....	v
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— .....	1
1. 1 各種物性値の定義 .....	1
1. 2 金属の活性を抑制する元素 .....	12
第2章 液体金属研究の流れと基礎物性について .....	15
第3章 文献検索結果 —索引— .....	42
3. 1 燃焼機構 .....	45
3. 2 比熱 .....	46
3. 3 状態図 .....	47
3. 4 活量 .....	49
3. 5 混合ギブスエネルギー .....	50
3. 6 混合エンタルピー .....	50
3. 7 混合エントロピー .....	50
3. 8 溶解度 .....	51
3. 9 酸化物、水酸化物の標準生成ギブスエネルギー .....	53
3. 10 拡散係数 .....	54
3. 11 熱伝導度 .....	55
3. 12 熱拡散率 .....	56
3. 13 粘性係数 .....	57
3. 14 電気化学データ .....	58
3. 15 腐食と質量移行 .....	59
3. 16 構造・電子論 .....	62
第4章 文献を通して見た液体金属研究の現状と課題 .....	63
4. 1 燃焼機構 .....	63
4. 2 状態図と溶解度 .....	74
4. 3 熱物性データ .....	89
4. 4 標準生成ギブスエネルギーと電気化学データ .....	105
第5章 総括 .....	114

## 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	115
1. 1 序論	115
1. 2 ナトリウム	117
1. 3 鉛、鉛・ビスマス	132
1. 4 リチウム、リチウム鉛、ガリウム	180
第2章 一般産業における液体金属利用の現状と課題	202
2. 1 序論	202
2. 2 液体金属の製造法	203
2. 3 液体金属の利用	219
2. 4 液体金属に適用する機器；計測器	252
第3章 液体金属の事故トラブルと安全対策	254
3. 1 序論	254
3. 2 液体金属の安全性情報ならびに災害対策	254
3. 3 液体金属利用における危険性アンケート結果	257
おわりに	375

はじめに

18世紀、トマス-ニューコメンが発明した大気圧機関は蒸気機関の原型ともなり、炭坑の排水に使われ石炭の生産性を向上させた。次にジェームズ-ワットが改良し、実用的な蒸気機関が生まれた。熱を仕事にかえる熱機関の発明は人類のエネルギー文明史において火の発見に次ぐ大きな出来事であった。火の発見は人類を動物から分化させ、熱機関の発明は人類に工業化社会をもたらした。熱機関が炭坑の排水ポンプ動力源から発達し、工場動力源となり、更に鉄道、船の動力源となった。鉄道の発達は19世紀ヨーロッパを一変させた。この間多量の熱と高圧を利用する熱機関はボイラーの爆発等多くの事故を伴い、これが機械工学を発達させた。今日熱機関は安全に制御され、市民社会の隅々まで普及している。

20世紀、科学の発達が原子に到達し、原子核に巨大なエネルギーが秘められていることが分かった。ウランの核分裂において核エネルギーが開放されることが明かとなると、不幸にして原子核のエネルギーは兵器として使われることになった。その後約半世紀、冷戦があり、核兵器が恐怖の均衡をもたらす手段となった。核エネルギーの平和利用は1950年代から始まり、軽水炉の開発が商業的にも成功した。軽水炉は高速増殖炉が開発するまでの繋ぎの役と認識されているが、今日軽水炉が最も信頼できる電源となっており、21世紀中もそうとう長期間使われてゆくことが予想されている。一方原子力の本命と見られていた高速炉の開発スケジュールは遅れに遅れている。この原因としては次の事項が挙げられよう。

- 1) 第2次世界大戦で破壊されたヨーロッパ諸国の復興の間、エネルギー消費が増大し、新しいエネルギー源の確保が課題であった。復興が終わり、経済成長が一段落すると、エネルギー消費の増大が止まり、北海油田の開発と、東側からの天然ガス供給態勢が整うと、原子力のような難しいエネルギー源の開発特に高速炉の開発が必要無いとみなされるようになった。
- 2) 第2次世界大戦後、冷戦の間、米ソ等の核兵器保有国が、兵器用高濃縮ウラン、プルトニウムを生産するため、多量の天然ウランを消費していた。これに加え、1950年代から1970年代原子力平和利用の進展から、発電原子炉用ウランの需要が重なった。天然ウランの消費を抑制するには、再処理、高速増殖炉の導入が不可欠であった。1980年代から欧米の経

済成長が低下すると、ウラン消費量の増大が止まり、近未来についてはプルトニウム利用が必ずしも不可欠ではなくなってきた。INFCE などはこのような状況を反映したものと捉えることができる。

- 3) 次に高速増殖炉の冷却材として理想的な液体金属ナトリウムが化学的に活性であり、研究開発段階でトラブルを引き起こしている。「もんじゅ」ナトリウム洩れが象徴するように、加熱されたナトリウムは空気中で発火し、大きな社会的不安を引き起こす。ナトリウムの取り扱いについては慎重に経験を積み重ね、物理化学的特性を深く学ぶ必要がある。
- 4) 更に高速炉の投入が遅れている原因に軽水炉の安定性が挙げられる。軽水炉も実用化の過程で材料や燃料などについて多くのトラブルに直面した。しかし軽水炉の基本的な構成材料、酸化物セラミック燃料と減速・冷却材の水の組み合わせは物理的核反応制御性、熱除去性が良いだけでなく、化学的に安定でもある。基本的な構成材料の物理的・化学的安定性は軽水炉が短期間で開発された最大の理由と考えられる。

以上高速炉開発を取り巻く状況を述べたが、今後高速炉の開発導入が合理的と認められるための要因として次の状況が考えられる。

- ◆ 化石燃料の価格高騰
- ◆ 化石燃料に対する CO<sub>2</sub> 放出課徴金導入
- ◆ ウラン価格の高騰
- ◆ 政策的な超ウラン燃焼の導入
- ◆ 革新的低価格高速炉の出現
- ◆ ナトリウム技術の成熟

高速炉の冷却材としてナトリウムを使うため多くの研究がなされており、ナトリウムが冷却材として特に優れていることは良く知られてきた。高速炉は軽水炉に比べ、燃料増殖性と言うもう一つの目的を追加した高度な原子炉である。一段高い技術を実用化するためには、使われる材料について深く知識、経験を集めることが重要である。技術が進展すると必要な知識の輪はどんどん広がる。ナトリウム冷却高速炉は原子炉としての技術的成立性を示したが、「もんじゅ」のナトリウム漏えい事故とその解析研究過程で示された諸現象は、まだナトリウム取り扱い技術に習熟しているとは言えない状況を明らかにした。ナトリウム液体金属冷却高速炉が長期安定して運転されるよう作業物質の安定性、作業



環境との両立性等を徹底的に調査研究しておく必要がある。このためにはナトリウム以外の液体金属の取り扱い技術、物理化学的知見も参考になり、その経験を学ぶことも重要である。

本研究はこのような趣旨で始められたものである。1998年から始まった本調査の3年間の活動をまとめてここに報告する。調査の結果集められた液体金属の化学的特性に関する研究論文については、そのアブストラクトをまとめ、本報告書の資料集としている。関係者が活用されることを期待したい。

2001年 3月

(財) 若狭湾エネルギー研究センター  
液体金属の基礎化学調査研究委員会  
委員長 藤井靖彦

液体金属の基礎化学調査研究委員会委員名簿（平成10年7月～平成13年3月）

	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)ベスコ 参事(兼)敦賀事務所長
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～）	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)

「液体金属に関する研究の現状と課題」執筆担当者

(執筆担当：敬称略)

はじめに

藤井靖彦

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—

永田和宏

第2章 液体金属研究の流れと基礎物性

鈴木謙爾  
(東北大名誉教授)

第3章 文献検索結果 —索引—

3.1 燃焼機構

宮原信哉

3.2 比熱

須佐匡裕

3.3 状態図

青砥紀身

3.4 活量

永田和宏

3.5 混合ギブスエネルギー

永田和宏

3.6 混合エンタルピー

永田和宏

3.7 混合エントロピー

永田和宏

3.8 溶解度

青砥紀身

3.9 酸化物、水酸化物の標準生成ギブスエネルギー

富士川尚男

3.10 拡散係数

須佐匡裕

3.11 熱伝導度

須佐匡裕

3.12 熱拡散率

須佐匡裕

3.13 粘性係数

須佐匡裕

3.14 電気化学データ

富士川尚男

3.15 腐食と質量移行

富士川尚男

3.16 構造・電子論

佐久間洋一

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

宮原信哉

4.2 状態図と溶解度

青砥紀身

4.3 熱物性データ

須佐匡裕

4.4 標準生成ギブスエネルギーと電気化学データ

富士川尚男

第5章 総括

永田和宏

## 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

菊地義弘  
菊地義弘  
高橋 実、星 有一  
堀池 寛

### 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

荒川鐵太郎  
樋口治雄  
下屋敷重広  
下屋敷重広

### 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

松村幸彦  
松村幸彦  
松村幸彦

おわりに

藤井靖彦

## 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1章 活性抑制金属の可能性 —物性値とその使い方—

高速増殖炉「もんじゅ」で液体金属ナトリウムが漏洩した事故では、ナトリウムとの相互溶解度が非常に小さい鉄板が容易に溶解した。本稿では、低融点液体金属およびそれらの合金が酸素や水分の存在下で鉄やニッケル、クロムなどと接触した場合の化学的安定性について考察する。また、この考察を通して物理的・化学的物性値の使い方を述べる。

化学的安定性とは反応が進行するかどうかを判定する熱力学的安定性と、反応の進行が早いか遅いかを判定する速度論的安定性である。ナトリウムと鉄のように相互にほとんど溶解しない金属同士は互いに反応せずに共存する。このことを熱力学的平衡状態と呼ぶ。ここに酸素が存在すると様子は一変する。ナトリウムと鉄の表面は酸化し、酸化物同士の反応が起り、接触界面に酸化物同士が反応してできる複合金属酸化物が生成する。この複合酸化物が比較的低い温度で溶融し、溶融ナトリウムやナトリウム酸化物中に溶解する場合には、反応が速やかに進行し鉄が溶解する。温度がさらに下がって酸化物皮膜が強固な固体皮膜となると、皮膜中を拡散するイオンの速度が非常に小さいので反応速度は遅くなり実質的に反応は止まる。さらに水分が存在する場合は、ナトリウム酸化物の潮解性のために水分と反応して水酸化物を生成し、これが溶媒となって酸化物皮膜の形成を妨げ、あるいは溶解して鉄の腐食を激しくする。

熱媒体としての低融点溶融金属と保持容器の材料、あるいは酸素との反応性を下げる溶質金属を「活性抑制金属」と定義する。この金属は、

- (1) 溶媒の低融点金属の活性を下げる、すなわち熱力学で言う「活量」を下げる成分、あるいは
- (2) 空気と接触して高融点で強固な酸化物皮膜を形成し、溶媒の酸化を妨げる成分である。

このような金属成分を検討する方法として以下の物性が必要である。

- (1) 混合の熱力学的関数
  - (a) 状態図、(b) 溶解度、(c) 活量、(d) 混合ギブスエネルギー、(e) 混合エンタルピー、(f) 混合エントロピー、(g) 部分モルギブスエネルギー、(h) 過剰ギブスエネルギー、(i) 金属酸化物、金属水酸化物の標準生成ギブスエネルギー、(j) 比熱
- (2) 速度論的物性
  - (a) 拡散係数、(b) 熱伝導度、(c) 粘性係数、(d) 電気化学データ

第3章ではこれらのデータに関するアブストラクトを掲載してある。また、データ集が紹介されているので必要なデータはそちらを参照されたい。

次に、これらの物性値の意味するところを簡単に述べる。

### 1. 1 各種物性値の定義

#### 1.1.1 溶解度

溶媒中に溶解する溶質の濃度で表す。液体金属へのガス成分の溶解度は、その分圧の平方根に比例する。これをジーベルツの法則と呼ぶ。

1600°Cの液体鉄に酸素を溶解させ、酸素濃度が0.24mass%に達すると熔融酸化鉄(FeO)が生成し、酸素濃度はそれ以上増加しない。これを飽和溶解度と言う。

液体合金は全濃度で互いに溶解する場合と、2つの濃度の液体に分離する場合がある。後者は2液相分離型(miscibility gap)と呼ぶ。例えば、固体Alと低融点金属はほとんど固溶せず、金属間化合物や中間相は生成しない。液体では2液相に分離する。Al-Pb系、Al-Cd系、Al-In系、Al-Bi系等がある。

### 1.1.2 状態図

物質の状態には、固体、液体、気体がある。固体と液体には複数の状態が存在する。これらの状態は、温度、圧力、体積および組成で決定される。

#### (1) 1成分系

1成分系では、圧力と体積の関係は気体ではボイルの法則が成り立つ。温度を下げると液体が生成し、液体生成の最高温度を臨界温度と呼ぶ。その時の圧力を臨界圧と言いい、この状態は臨界点である。

図1-1の水の状態図に示すように圧力と温度の関係で表すことも出来る。温度が低いほど、圧力が高いほど個体状態となり、圧力を低くすると気体となる。温度を高くすると液体、気体の状態に変態する。1気圧下で固体から液体に変態する温度を融点と呼び、液体から気体に変態する温度を沸点と呼ぶ。温度と圧力を高くすると臨界点(C点)に達する。固体、液体および気体が共存する状態を三重点(T点)と呼び、温度と圧力は物質により一義的に決まる。

圧力により変態温度が変化する割合から変態熱を求めることが出来る。この式をクラウジウス・クラペイロンの式と言う。液体金属からの蒸発現象では、

$$\Delta \ln P / \Delta T = \Delta H / RT^2 \dots (1-1)$$

と表される。ここで $\Delta H$ は蒸発熱(Joule/mol)である。Pは蒸気圧(気圧)、Tは絶対温度、Rはガス定数(8.314

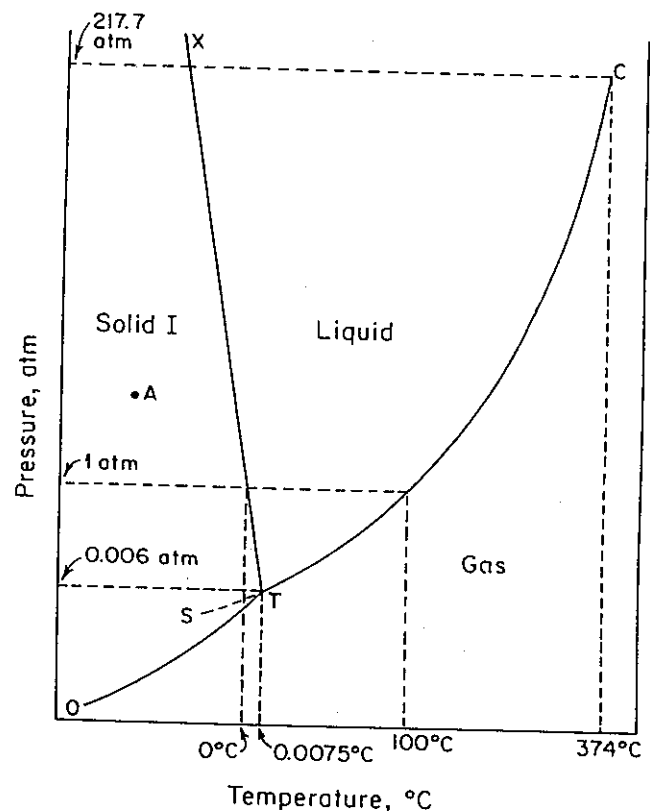


図 1-1 水の状態図



J/mol·K) である。

固体あるいは液体と平衡する分圧を蒸気圧と呼ぶ。液体と平衡する蒸気圧が1気圧となる温度が沸点である。また、固体と液体の蒸気圧が等しくなる温度が三重点である。表 1-1 に低融点金属の融点、沸点および密度を示す。またそれらの蒸気圧の例を表 1-2 に示す。また図 1-2 に各種溶融金属の蒸気圧の温度との関係を示す。

表 1-1 低融点金属の沸点、融点および密度

金属	融点(°C)	沸点(°C)	密度(g/cm <sup>3</sup> )
Mg	649	1090	1.74
Al	660	2520	2.70
Pb	327	1750	11.34
Sn	232	2605	7.29
Zn	420	907	6.92
Na	98	882	0.97
K	63	770	0.87

表 1-2 低融点金属の蒸気圧 ( $\log P(\text{torr})=A \cdot T^{-1}+B \log T+CT+D$ )

金属	A	B	C · 10 <sup>3</sup>	D	温度範囲(K)
Al(l)	-16,380	-1.00	—	12.32	933(m)-2766.8(b)
Cd(s)	-5,908	-0.232	-0.284	9.717	298-594(m)
Cd(l)	-5,819	-1.257	—	12.287	594-1040(b)
Ga(l)	-15,617	-0.795	—	12.337	303(m)-2300(b)
Hg(l)	-3,305	-0.795	—	10.355	298-630(b)
In(l)	-12,580	-0.45	—	9.79	430(m)-2335(b)
K(l)	-4,770	-1.37	—	11.58	350-1050
Li(l)	-8,415	-1.00	—	11.34	454(m)-1620(b)
Mg(s)	-7,849	-0.945	—	11.731	298-922(m)
Mg(l)	-7,784	-1.929	—	14.585	922-1378(b)
Na(l)	-5,780	-1.18	—	11.50	298-1156(b)
Pb(l)	-10,130	-0.985	—	11.16	600-2023(b)
Zn(s)	-6,850	-0.755	—	11.24	298-693(m)
Zn(l)	-6,620	-1.255	—	12.34	693-1180(b)

(s):固体、(l):液体、(m):融点、(v):沸点、1気圧=760torr

## (2) 2成分系

圧力を1気圧として、組成を横軸に温度を縦軸にとった図が一般的にデータ集に収録されている。固体状態の全組成領域で互いに固溶する系を全率固溶と呼ぶ。温度を上げると固体と液体が共存する状態がある。図 1-3 に Ge-Si 系状態図を示す。

図 1-4 に Al-Bi 系状態図を示す。この系では固体 Al には Bi が 657°C で最大 0.2mass% 固溶する。Al の融点は 660°C で、これに Bi が溶解すると溶融温度が低下し、

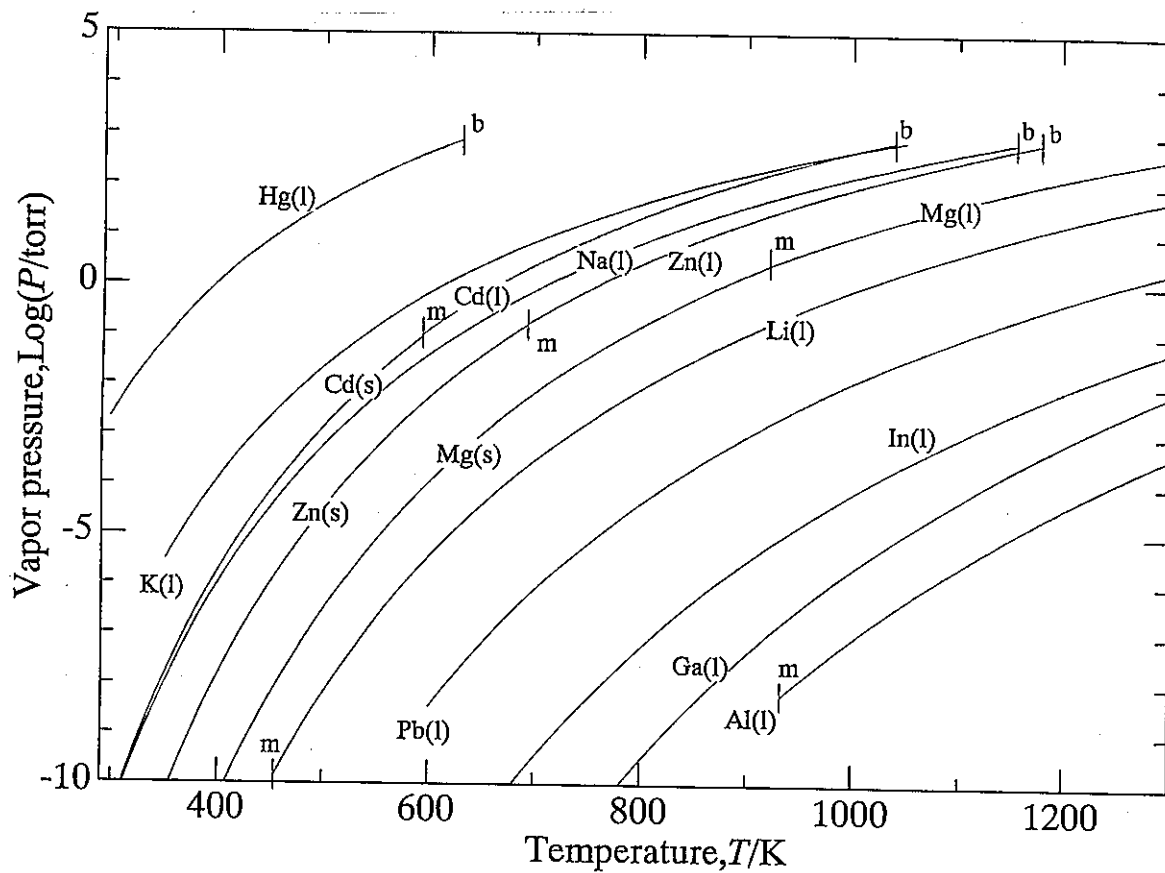


図1-2 低融点金属の蒸気圧

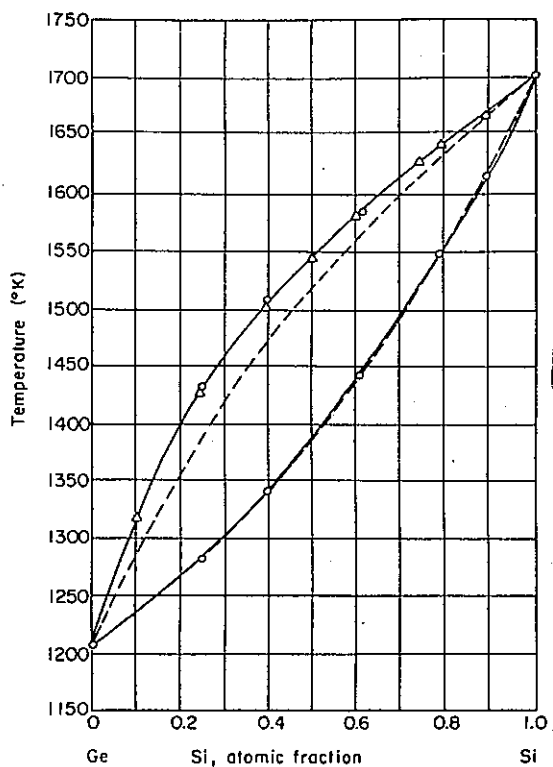


図 1-3 Ge-Si 系状態図

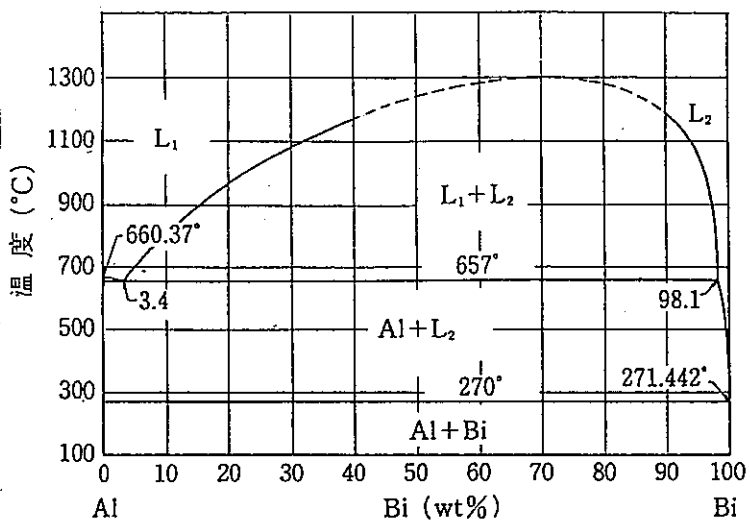


図 1-4 Al-Bi 系状態図

3.4mass%Bi で 657°Cに達する。この組成を共晶点、温度を共晶温度と呼ぶ。Al の固溶体と液相の間の組成では、飽和溶解度（固相線）の固体と同温度での熔融組成（液相線）の液体が共存する。共晶点より Al 寄りの組成では、液体状態から温度を下げ液相線に達すると固相線組成の Al 固溶体が晶出する。さらに温度を下げると固相の量が増し、液相の組成は液相線に沿って変化する。共晶温度に達すると Al の固溶体と Bi の液体に分解する。共晶点より Bi 寄りの組成では、液体状態から温度を下げると、図の実線と交わる温度で同温度の Bi 寄りにある実線と交わる組成の液相が晶出し、2相に分離する。この状態が2液相分離である。2液相の内 Al 寄りの液体への Bi の溶解度は温度が上昇すると増大し、700°Cで 5.5 mass%Bi、800°Cで 9.9 である。1300°C70mass% Bi で2液相は消失し1相の液体になる。この点を臨界点と呼ぶ。

### (3) 3成分系

圧力を1気圧とし、温度を一定にした3成分系状態図が一般にデータ集に収録されている。正3角形の各頂点を純物質に採り、各辺は2成分の組成を表す。3成分の組成は3角形の中の点で示され、その点を通り各辺に平衡に引いた線と辺との交点で各成分の組成を表す。

図 1-5 に 450°Cにおける Al-Sn-In 系3元状態図を示す。

Al-Sn 系は Sn の融点が 232°C で、228°C97.6mass%Sn に共晶点がある。In の融点は 157°Cで、Al-In 系は Al-Bi 系と同様な状態である。Sn-In 系は 120°C48.3mass%Sn に共晶点がある。これら2元系の状態は3角形の各辺に表されている。3元系状態図で L は液体である。L1 と L2 は2相液分離する組成領域であり、白丸で結んだ破線は「タイ・ライン」(tie line)と言ひ、この組成に2液相分離することを示している。この2液相の溶解度が

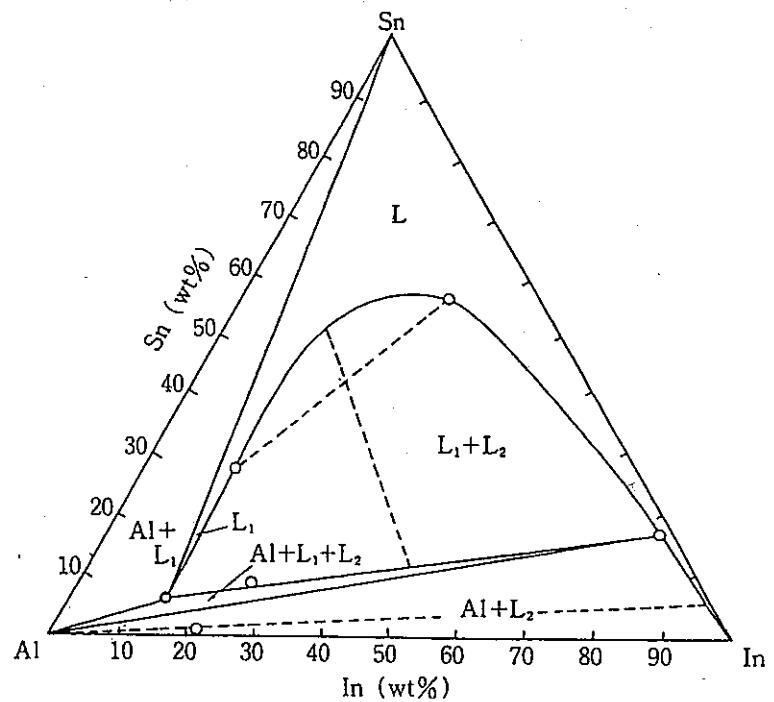


図 1-5 Al-Si-In 系状態図 (450°C)

実線で表されている。Al-Sn 寄りの組成では Sn は液体であり、これと白丸を結ぶ線上の液体と固体 Al が平衡する。同様に Al-In 寄りの組成範囲では、In は液体で、これと白丸を結ぶ線上の液体と固体 Al が平衡する。最後に Al と 2 つの白丸で囲まれた3角形の組成範囲では、組成が一定になっている白丸の組成の2液体と固体 Al の3相が共存し、平衡する。温度を上げると Al-Sn 寄りおよび Al-In 寄りの組成領域は次第に消滅し、Al-In 系の2相液分離領域が Sn の頂点の方に張り出した状態になる。このように、

3元系では単相、2相共存、3相共存の組み合わせになっている。

### 1.1.3 活量

合金の活量はその合金を構成する成分 (Aとする) について、平衡するその成分の蒸気圧 ( $P_A$ ) とその成分の純粋な状態と平衡する蒸気圧 ( $P_A^0$ ) との比で定義される。 $P_A^0$ は表 1-2 を用いて計算できる。

$$a_A = P_A / P_A^0 \quad (1-2)$$

純粋な状態は標準状態と呼ばれ、この活量の表し方をラウール規準と言う。この場合、溶媒の活量は純度が上がるに従い、活量は1に近づく。

$$\lim_{X_A \rightarrow 1} a_A / X_A = 1 \quad (1-3)$$

ここで  $X_A$  はモル分率である。したがって、2元系液体合金 A-B と平衡する蒸気圧は活量および  $P_A^0$  と  $P_B^0$  が分かれば  $P_A + P_B$  で与えられる。

一方、無限希釈溶液を標準状態にとる方法がある。ヘンリー規準と呼ばれる。この場合、活量は次式で表される。

$$\lim_{X_A \rightarrow 0} a_A^h / X_A = 1 \quad (1-4)$$

すなわち、活量は希薄な溶液では濃度に等しくなる。

活量は、濃度の関数として次式で表される。

$$a_A = \gamma_A X_A \quad (1-5)$$

ここで  $\gamma_A$  は活量係数と呼ばれる。表 1-3 に合金の過剰部分モルギブスエネルギーと活量係数を示す。

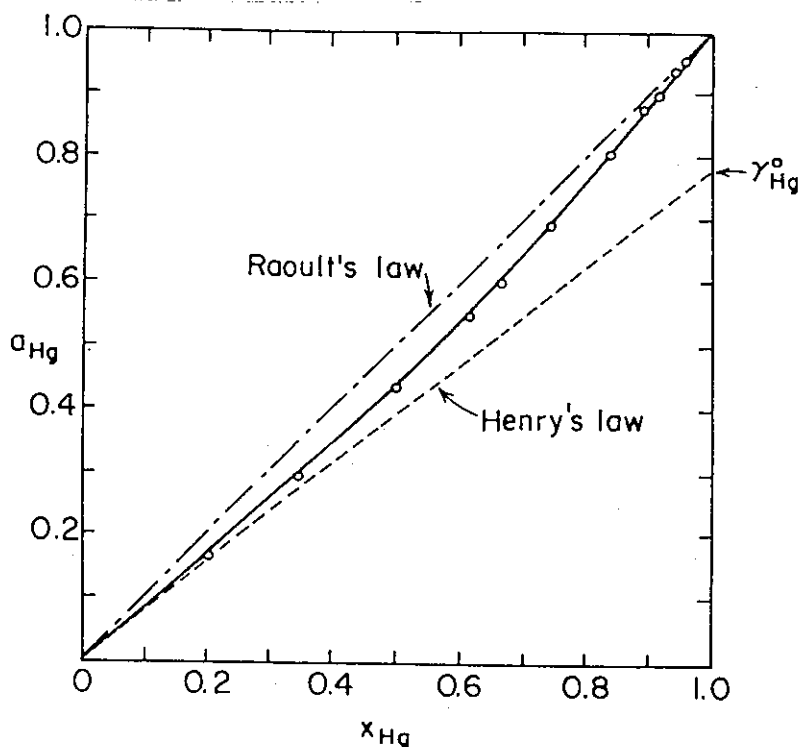


図 1-6 Tl-Hg の活量 (600K)

表 1-3 液体合金の過剰部分モルギブスエネルギーと活量係数

合金系	溶質 A	$G_A^E$ (J/mol)	$\gamma_A$	温度 (K)
Mg-0.5Al	Al	69.7	1.033	1073
	Mg	-987	0.871	
Al-0.5Si	Si	-920	0.629	1000
Al-0.5Sn	Al	508	1.30	973
Na-K	K	208	1.313	384
Pb-Bi	Bi	-291	0.871	700

希薄溶液で活量は濃度と等しくなるので、 $X_A = 0$ における活量の接線は  $a_A^h = X_A$  で表され、それを  $X_A = 1$ に外挿した値を  $\gamma_A^0$ とすると、ラウール規準とヘンリー規準の間の関係は次のようになる。

$$a_A = \gamma_A^0 a_A^h \dots \dots \dots (1-6)$$

表 1-4 に溶融銅における溶質の  $\gamma_A^0$ を示す。

表 1-4 溶融銅における溶質の  $\gamma_A^0$

溶質	1200°Cの $\gamma_A^0$	$\Delta G_{r \rightarrow \text{mass}\%}^0$ (J/g·atm)
Ag(l)	3.23	16,318-44.016T
Al(l)	0.0028	-36,108-55.602T
Si(l)	0.006	-62,760-31.380T
Si(s)	0.01	-12,134-61.421T
Sn(l)	0.048	-37,238-43.514T
Zn(l)	0.146	-23,598-38.367T
Mg(g)	0.08	-168,197+63.178T
(1/2)H <sub>2</sub> (g)	---	43,514+31.380T
(1/2)O <sub>2</sub> (g)	---	-85,354+18.535T
(1/2)S <sub>2</sub> (g)	---	-119,662+25.230T

$$\Delta G_{r \rightarrow \text{mass}\%}^0 = RT \ln(M_{Cu}/100M_A) \gamma_A^0 \quad (M \text{ は原子量})$$

ヘンリー規準では濃度のとり方により活量を定義することができる。mass%をとると、 $X_A = 0$ における活量の接線上 1 mass%の活量を 1 と出来るので、希薄溶液では mass%をそのまま活量とすることが出来る。ppm にとると 1 ppm の接線上の値を活量 1 とする事ができる。

$a_A = X_A$ で表される溶液は理想溶液と呼ばれ、合金成分間に相互作用が無い系である。Fe-Mn 系がこれに近い挙動を示す。

図 1-6 に 600Kにおける Tl-Hg 系 2元合金の Hg の活量を示す。 $a_{Hg} = X_{Hg}$ の対角線に対して低い値を示している。この挙動を負に偏寄していると言い、この反対を正に偏寄していると言う。

#### 1.1.4 混合の熱力学的関数

##### (1) 混合ギブスエネルギー(Integral Gibbs energy of mixing)

合金の活量はその成分原子のエネルギー状態に対応しており、部分モルギブスエネルギー(Partial molar Gibbs energy)で表される。

$$G_A = G_A^0 + RT \ln a_A \dots \dots \dots (1-7)$$

ここで  $G_A^0$ は標準ギブスエネルギーで標準状態の物質のギブスエネルギーである。混合溶液では成分間の相互作用があるため、成分 A のギブスエネルギーは標準状態、例えば純物質における値と異なっている。部分モルギブスエネルギーは溶液中にある A 成分のギブスエネルギーである。そこで、 $(n_A + n_B)$ モルの混合溶液に B 成分など他成分のモル数を一定にして A 成分を少し加えることにより混合物のギブスエネルギー

$G'$ が変化する場合で表すことが出来る。

$$G_A = (\partial G' / \partial n_A)_{n_B} \dots \dots \dots (1-8)$$

したがって、モル当たりの混合物のギブスエネルギーは次のように表される。

$$G = G_A X_A + G_B X_B \dots \dots \dots (1-9)$$

混合ギブスエネルギー  $G^M$ は  $G - (G_A^0 X_A + G_B^0 X_B)$ で表される。

$$G^M = RT (X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \dots \dots \dots (1-10)$$

$G_A - G_A^0$ は相対的部分モルギブスエネルギー  $G_A^M$  言い、標準物質(ラウール規準では純物質)を合金溶液に濃度を変えないで溶解する場合の A 成分のギブスエネルギー変化である。混合ギブスエネルギー  $G^M$ は次のように書ける。

$$G^M = G_A^M X_A + G_B^M X_B \dots \dots (1-11)$$

$$G_A^M = RT \ln a_A \dots \dots (1-12)$$

図 1-7 に Bi-Tl 系の混合ギブスエネルギーの組成依存性を示す。ある濃度における接線の Bi 側の切片は  $G_{Bi}^M$ を Tl 側の切片は  $G_{Tl}^M$ をそれぞれ表している。さらに (1-12) 式を用いると活量が分かる。これは (1-8) 式から  $G_A$ がその濃度の溶液中にあるエネルギー状態の成分 A をそのままの状態ですべて 1 モル集めた時のエネルギーである事から分かる。

理想溶液では

$$G^{M,ideal} = RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

なので、 $G^M - G^{M,ideal}$ を過剰ギブスエネルギー  $G^E$ (Excess Gibbs energy)と呼ぶ。

$$G^E = RT (X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \dots \dots \dots (1-13)$$

過剰部分モルギブスエネルギー(Excess Partial molar Gibbs energy)  $G_A^E$ は次式で表される。

$$G_A^E = RT \ln \gamma_A \dots \dots \dots (1-14)$$

混合物のギブスエネルギー  $G'$ は  $n_A$ 、 $n_B$ の関数なので、

$$dG' = (\partial G' / \partial n_A)_{n_B} dn_A + (\partial G' / \partial n_B)_{n_A} dn_B \dots \dots (1-15)$$

で表される。モル当たりでは  $dG^M = G_A dX_A + G_B dX_B$ である。 $G^M$ は  $X_A$ 、 $X_B$ の関数であることを考慮すると、 $dG^M = G_A dX_A + G_B dX_B + X_A dG_A + X_B dG_B$ なので、次式を得る。これを Gibbs-Duhem の式と呼ぶ。

$$X_A dG_A + X_B dG_B = 0 \quad \text{あるいは} \quad X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0 \quad (1-16)$$

したがって、2元合金の 1 成分の活量が組成の関数で既知の場合、他方の成分の活量を計算することが出来る。

(2) 混合エンタルピー (Integral Heat of mixing)

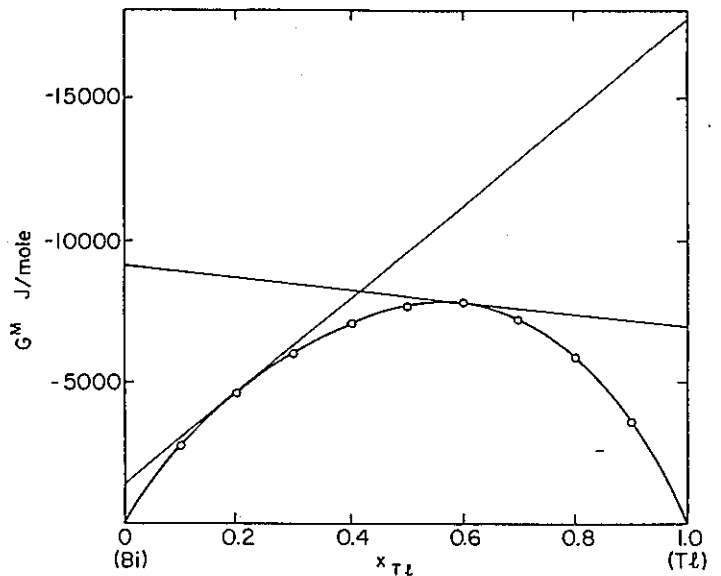


図 1-7 Bi-Tl 系合金の混合ギブスエネルギー (623K)

混合エンタルピー $H^M$ は混合熱で、Gibbs-Helmholtz の式で表される。

$$H^M = [(\partial G^M / \partial T) / (\partial 1 / \partial T)]_P \dots \dots \dots (1-17)$$

部分モルエンタルピー (Partial molar enthalpy) は次式で表される。

$$H_A = [(\partial G_A / \partial T) / (\partial 1 / \partial T)]_P \dots \dots \dots (1-18)$$

(3) 混合エントロピー (Integral entropy of mixing)

$$S^M = -(\partial G^M / \partial T)_P \dots \dots \dots (1-19)$$

理想液体の混合エントロピーは

$$S^{M,ideal} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \dots \dots \dots (1-20)$$

で表されるので、過剰エントロピー $S^E$ (Excess entropy)は次式で定義される。

$$S^E = S^M - S^{M,ideal} \dots \dots \dots (1-21)$$

(4) 比熱(Heat capacity)

比熱は一般に1気圧下で物質をある温度に加熱するのに必要な熱量 (エンタルピーから次式で求められる。

$$C_p = (\partial H / \partial T)_P \dots \dots \dots (1-22)$$

混合溶液 A-B の比熱と、それぞれ成分の純物質の比熱  $C_{pA}^0$  と  $C_{pB}^0$  の加性成とをもって過剰比熱と定義される。

$$C_p^M = C_p - (X_A C_{pA}^0 + X_B C_{pB}^0) \dots \dots \dots (1-23)$$

(5) 金属化合物の標準生成ギブスエネルギー

金属の酸化反応、 $M + O_2 = MO_2$  のギブスエネルギー変化  $\Delta G$  は、

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_{MO_2} / a_M P_{O_2}) \dots \dots \dots (1-24)$$

で表される。 $\Delta G^0$ は反応の標準ギブスエネルギー変化である。 $\Delta G < 0$ の場合、反応は右に進行する。 $\Delta G > 0$ の場合、反応は左に進行する。 $\Delta G = 0$ の場合、系は平衡していると言ひ、金属 M と金属酸化物  $MO_2$  と分圧  $P_{O_2}$  の酸素が共存する。

金属酸化物の反応物が単体で表される場合、この標準ギブスエネルギー変化を標準生成ギブスエネルギーと言ひ、 $\Delta G^0$ で表す。 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ で、

$$\Delta H^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \dots \dots \dots (1-25)$$

$$\Delta S^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT \dots \dots \dots (1-26)$$

ここで  $\Delta C_p$  は反応物と生成物の比熱の差である。図 1-8 に金属酸化物の標準生成ギブスエネルギーと温度の関係を示す。この図をエリンガム図とも呼ぶ。

### 1.1.5 拡散係数

拡散係数  $D_i$  はフィックの第 1 法則で定義される。

$$J_i = -D_i dC_i / dx \dots \dots \dots (1-27)$$

ここで  $J_i$  は成分 i の流束 ( $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ )、 $C_i$  は濃度、 $x$  は拡散距離である。

拡散係数の測定では、接合した 2 つの濃度  $C_0$  と  $C_1$  の異なる合金 (拡散対と呼ぶ) を一定温度で一定時間加熱した後、その中の成分の濃度分布を測定する。拡散係数が濃度に依存しない場合は、この濃度分布をフィックの第 2 法則

$$\partial C_i / \partial t = D \partial^2 C_i / \partial x^2 \dots \dots \dots (1-28)$$

の解を用いて解析し、拡散係数を決定する。 $t$  は拡散時間である。このように決定され

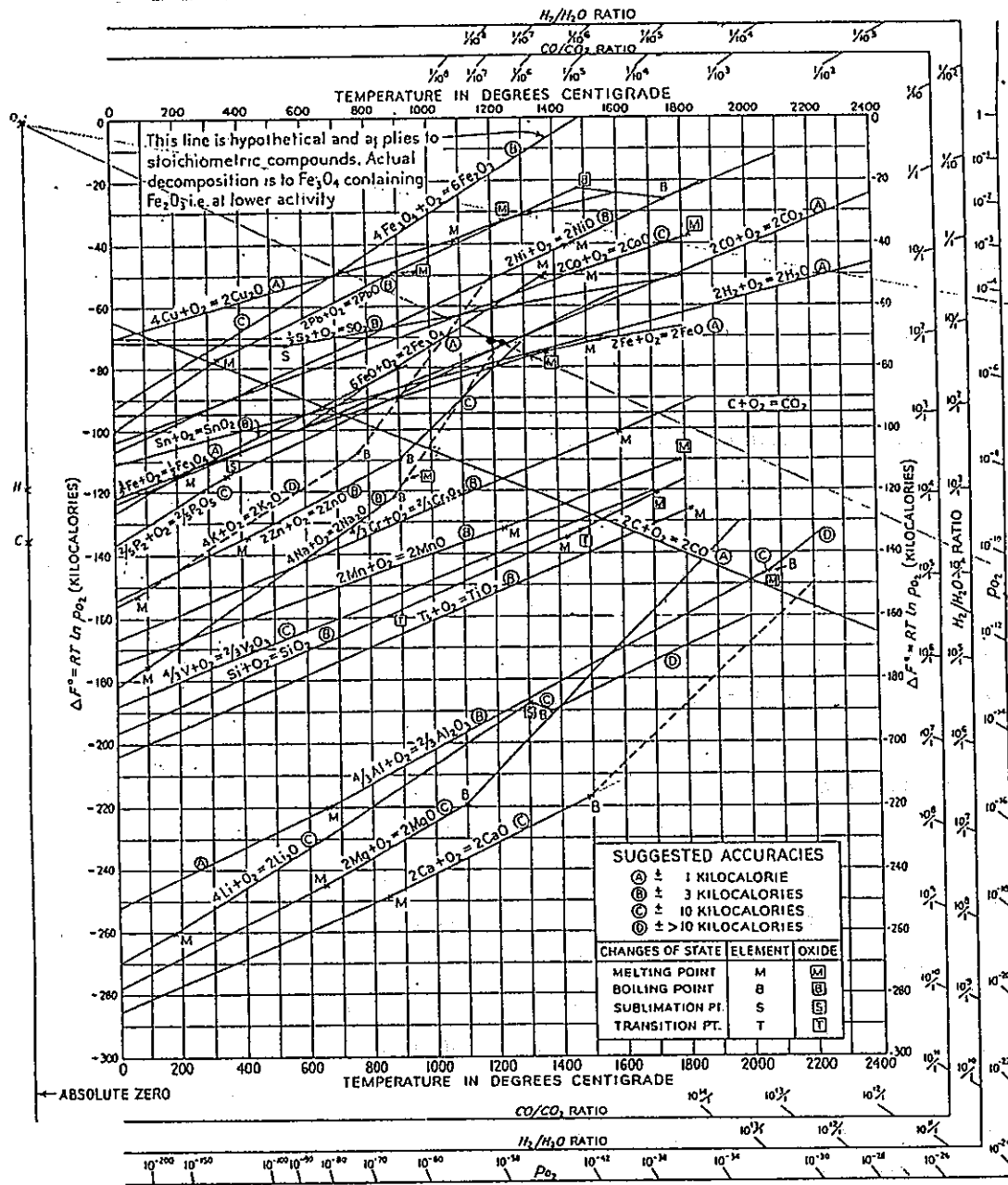


図 1-8 金属酸化物の標準生成ギブスエネルギー (エリンガム図)



た拡散係数を相互拡散係数 (Interdiffusivity) と呼ぶ。拡散係数が濃度に依存する場合は、マタノ・ボルツマンの方法を用いて解析する。

$$D = - (1/2t) \int_{C_0}^C x dC / (dC/dx) \dots \dots \dots (1-29)$$

ここで  $x$  の原点は

$$\int_{C_0}^C x dC = 0 \dots \dots \dots (1-30)$$

で定義される。すなわち、成分の濃度分布の面積が 0 になる座標である。この座標をマタノの界面と呼ぶ。

$\int_{C_0}^C x dC$  は濃度  $C_0$  から  $C$  までの面積、 $(dC/dx)$  は濃度  $C$  における濃度分布の接線の傾きである。

拡散物質にトレーサーのように微量濃度のものを用いた場合はトレーサー拡散係数 (Tracer diffusivity) と呼ぶ。  $D_i^*$  で表す。

試料中に白金など不活性な物質 (マーカ) を埋め込むと、このマーカに対してそれぞれの成分の拡散速度が異なるために、マーカの位置はマタノの界面に対し移動する。このマーカに置いた座標を用いて (1-27) で定義される拡散係数  $D_A$ 、 $D_B$  を固有拡散係数 (Intrinsic diffusion coefficient) と呼ぶ。これらと相互拡散係数の関係は、次のダーケン (Darken) の式で関係付けられる。

$$D = X_B D_A + X_A D_B \dots \dots \dots (1-31)$$

マーカのマタノの界面に対する速度  $V$  は

$$V = - (D_A - D_B) (dX_A/dx) \dots \dots \dots (1-32)$$

で与えられるので、(1-28) と組み合わせて  $D_A$ 、 $D_B$  を求めることが出来る。相互拡散係数とトレーサー拡散係数とは次の関係がある。

$$D = (X_B D_A^* + X_A D_B^*) (1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln X_A) \dots \dots \dots (1-33)$$

### 1.1.6 熱伝導度

熱伝導度  $\lambda$  はフーリエの熱伝導方程式で定義される。

$$q = -\lambda dT/dx \dots \dots \dots (1-34)$$

ここで  $q$  は熱流速 ( $J/m^2 \cdot s$ )、 $dT/dx$  は温度勾配である。

定常状態における測定法では、熱流束と温度勾配を測定するので直接に熱伝導度を測定することが出来る。しかし、液体金属などでは対流が起き易く精度良く測定する事は困難である。非定常法では試料中の温度の時間変化を測定し、

$$\partial T / \partial t = \alpha \partial^2 T / \partial x^2 \dots \dots \dots (1-35)$$

の解を用いて解析して熱拡散率  $\alpha$  ( $= \lambda / \rho C_p$ ) を求める。ここで  $\rho$  は密度である。この他、細線加熱法など直接熱伝導度を求める方法もある。

金属では自由電子が熱を運ぶとして理論的に電気伝導度  $\sigma$  と熱伝導度の関係が導かれている。Wiedemann-Franz 則と呼ぶ。

$$\lambda = L \sigma T \dots \dots \dots (1-36)$$

ここで  $L$  はローレンツ数の定数である。電気伝導度  $\sigma$  は対流の影響を受けにくいので、この式によって熱伝導度を推定することができる。

### 1.1.7 粘性係数

粘性係数  $\mu$  はニュートンの粘性方程式で定義される。

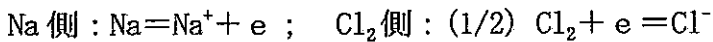
$$\tau_{xy} = -\mu \, dV_y / dx \dots \dots \dots (1-37)$$

y 方向の流れに対して x 方向に速度勾配があるとき、運動量  $\tau_{xy}$  が x 方向に流れることを表している。

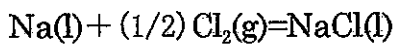
### 1.1.8 電気化学データ

可逆起電力

例えば、電池式、 $\text{Na(l)} \mid \text{NaCl(l)} \mid \text{Cl}_2(\text{g})$ 、の電極反応は、



で表される。e は電子である。電池の全電池反応は



である。この反応のギブスエネルギー変化  $\Delta G$  は

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_{\text{NaCl}} / a_{\text{Na}} P_{\text{Cl}_2})$$

ここで  $\Delta G^0$  は反応の標準ギブスエネルギー変化である。この電池で得られる平衡起電力  $\varepsilon$  は、ネルンストの式で関係付けられる。

$$\Delta G = -n \varepsilon F \dots \dots \dots (1-38)$$

ここで n は電極反応に関与する電子数で、ここでは 1 である。また、F はファラデー定数で、96500 C(クーロン)/当量である。平衡起電力は次式となる。

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - (RT/F) \ln (a_{\text{NaCl}} / a_{\text{Na}} P_{\text{Cl}_2}) \dots \dots \dots (1-39)$$

ここで、 $\varepsilon^0 = \Delta G^0 / F$ 、である。

水溶液では、電池式左電極に  $\text{H}_2(1\text{atm})/\text{H}^+(1\text{mol/l})$  の水素電極を用い、この電極電位を 0 volt として、右側の電極に様々な金属とその金属イオン(1mol/l)からなる電極を設置して、得られる起電力を  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + e$  反応の標準電極電位として表す。ここで、水溶液ではイオンの活量をヘンリー規準で表し、その濃度は(mol/l)で表す。表 1-5 に金属の 298K における標準電極電位  $\varepsilon_i^0$  を示す。

電池、 $\text{H}_2(\text{g}) \mid \text{HCl}(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$ 、の全電池反応は、 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{AgCl}(\text{s}) = \text{HCl}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$  である。その標準起電力は、 $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{H}}^0 - \varepsilon_{\text{AgCl}}^0 = 0.00 - (-0.222) = 0.222 \text{ volt}$  で計算できる。

表 1-5 水溶液中の標準電極電位(volt) (298K)

電極反応	$\varepsilon_i^0$	電極反応	$\varepsilon_i^0$	電極反応	$\varepsilon_i^0$
$\text{Li} = \text{Li}^+ + e$	3.045	$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e$	0.250	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e$	-0.799
$\text{K} = \text{K}^+ + e$	2.925	$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2e$	0.136	$\text{H}_2\text{O} = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	-1.229
$\text{Na} = \text{Na}^+ + e$	2.714	$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e$	0.126	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2e$	-1.3595
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2e$	2.37	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$	0.00	$\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + e$	-0.222
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e$	1.66	$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e$	-0.337	$\text{Fe} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e$	0.877
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e$	0.763	$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e$	-0.521	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	0.828
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$	0.440	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	-0.771	$4 \text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	-0.401

## 1. 2 金属の活性を抑制する元素

ナトリウムが 600°C で酸化し、さらに鉄を酸化する過程では  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の他、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 、 $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ 、 $\text{NaFe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{FeO}_3$  の化合物が知られており、水分があると  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  も生成する。図 1-9 の Na-Fe-O-H 系化学ポテンシャル図は、酸素分圧と  $\text{Na}_2\text{O}$  の活量の関係で示した状態図である。この状態図から、液体 Na と  $\text{Na}_2\text{O}$  が平衡する条件下で、Fe は腐食され  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  生成することが分かる。

このような金属の活性を抑制する可能性を以下に考察する。

### (1) 液体金属自身の活量を下げる方法

液体 Na 系合金の熱力学から、Na と共晶合金を造る金属元素では Na の活量を下げることが期待される。たとえば Na-K 系を考える。表 1-3 から K の活量係数は 1.313 で活量は正に偏寄していることが分かる。Na の活量係数は分からないが、やはり正に偏寄していることが予想される。

$2\text{Na}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Na}_2\text{O}(\text{s})$  の反応で、 $\text{Na}(\text{l})$  と  $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$  との平衡酸素分圧は 600°C で約  $8 \times 10^{-36}$  気圧である。 $\text{Na}_2\text{O}$  の活量が 1 の場合、Na の活量が低くなると平衡酸素分圧が高くなる。図 1-9 で見ると Na と Fe、Na と  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  の境界線が高酸素分圧側に移動し、Na と  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  が直接平衡する。Na と  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  が平衡する状態では  $\text{Na}_2\text{O}$  の活量は 1 より小さくなる。いずれにしても、Na 蒸気で覆われて、 $\text{Na}_2\text{O}$  と平衡する酸素分圧あるいはそれ以上では複合酸化物の生成は避けられない。

複合酸化物が生成しない条件は、Na と Fe、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  が平衡する酸素分圧約  $10^{-36}$  気圧以下にする事である。この場合、合金化して Na の活量が下がっている状態ではさらに高い酸素分圧でも複合酸化物の生成を抑制することができる。表面をその金属酸化物との平衡酸素分圧以下にするには、金属蒸気を他の不活性ガスで希釈する方法がある。この方法は、非平衡状態になるので絶えず不活性ガスを表面に供給する必要がある。

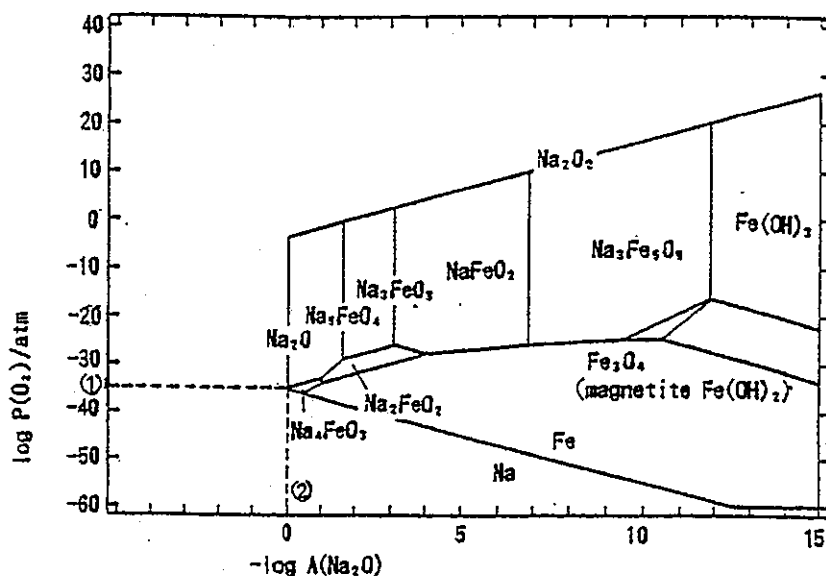


図 1-9 Na-Fe-O-H 系状態図 (酸素分圧と  $\text{Na}_2\text{O}$  の活量の関係、600°C)

## (2) 液体金属を空気などから遮断する方法

液体金属の表面を低い酸素分圧に保つには、上記の他に、表面を安定な金属酸化物で被ってしまう事である。

Na-Al 合金の場合を考える。Na と Al は相互に溶解度が非常に小さく、Al の融点までほとんど溶け合わない。Al の融点  $660^{\circ}\text{C}$  以上では 2 液相分離して溶解度は増加する。 $800^{\circ}\text{C}$  では 1 mass% Al 程度溶解する。相互溶解度が非常に小さい事、あるいは 2 液相分離する事から、Na 中の Al の活量は 1 に近いと考えられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  と  $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$  の標準生成ギブスエネルギーを図 1-8 で比較すると  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  の方が負に大きく安定である事が分かる。Al(l) と  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  に平衡する酸素分圧を求めると、 $600^{\circ}\text{C}$  で  $1 \times 10^{-66}$  気圧程度なので、アルミニウムがナトリウムよりも優先的に酸化されアルミナ皮膜を形成する。したがって、液体金属ナトリウムの表面に融点の高い機械的に強固なアルミナ皮膜が形成されることが期待でき、ナトリウムを空気や湿気から遮断すると同時に界面の酸素分圧を低く保つため、ナトリウムを酸化しない。

アルミナ皮膜で被われた液体ナトリウム表面の一部の皮膜が破れて空気と接触する場合、すぐに Al が酸化されて皮膜を形成するよな自己修復性がある場合は問題ない。このためには表面への Al の供給が速やかに行われることが重要である。したがって、Na 中の Al の溶解度がある程度大きく、Al の拡散係数が大きい事が重要である。

Na(l) と  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  が互いに平衡している場合、アルミナ皮膜は安定に存在できるが、両者の間には  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  の複合酸化物が存在することが知られている。液体 Na 中の酸素濃度が低い場合は  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  は安定であるが、酸素濃度が上昇するとその濃度に応じ  $\text{Na}_2\text{O}$  の多い複合酸化物が順次生成してくる。これらの複合酸化物は潮解性があるので湿気があると皮膜の強度は劣化する。

## (3) 酸化し難い液体金属を用いる方法

鉛はナトリウムのように水とは激しく反応しない。融点も  $327^{\circ}\text{C}$  で系外に漏れた場合でも速やかに凝固するので、空気や水分との反応は抑制される。このような金属は他にスズ (融点  $232^{\circ}\text{C}$ ) があり、はんだとして使われている Sn-Pb 系 (共晶温度  $183^{\circ}\text{C}$ ) がある。

Pb-Bi 系は共晶温度  $125.5^{\circ}\text{C}$ 、55.2 mass% Bi に共晶点が存在する。表 1-3 に示すように Bi の活量係数は 0.871 でその活量は負に偏寄している。鉛の活量も負に偏寄していると予想される。ただし、鉛は表 1-1 に示すように密度が大きい。また、鉛はオーステナイト系ステンレスを腐食することが知られており、フェライト・マルテンサイト鋼が推奨されている。鉄と鉛は相互に溶解度は小さいがこのように腐食することは、機械的に削れることが考えられる。この鉛中の酸素濃度を  $5 \times 10^{-6}$  mass% (0.5 ppm) 程度に保つと鋼表面にマグネタイト層 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) が数  $\mu\text{m}$  から  $100 \mu\text{m}$  の厚さで形成され、耐食性が良くなる。Fe-O 系では  $570^{\circ}\text{C}$  以下の温度で FeO は生成せず、鉄とマグネタイトが平衡する。酸素濃度の調整には固体 PbO を Pb と平衡させ、その酸素濃度は  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  固体電解質を用いた酸素濃淡電池でモニターしている。

参考文献

- (1) Y. K. Rao, Stoichiometry and thermodynamics of metallurgical processes, p.518, Cambridge Univ. Press, 1985.
- (2) J. L. White, Trans. Metall. Soc. AIME, 215 (1959) p178.
- (3) L. A. Wiley, Metals Handbook, ASM, 8th ed., 8 (1973) p.251.
- (4) アルミニウムの組織と性質、p.369, 軽金属学会 1991
- (5) 文献(1) p.449
- (6) 同上 p.291.
- (7) F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, J. Iron Steel Inst. 160(1948) p.261.
- (8) 青砥紀身、動燃技報, 103 (1997) p.35.

(永田和宏)

## 第2章 液体金属研究の流れと基礎物性について

鈴木 謙爾  
東北大学名誉教授  
住友金属工業株式会社顧問

1. はじめに—液体金属研究の経緯—
2. 液体金属の熱力学的特徴
3. 中性子散乱と液体構造
4. 純金属液体の静的原子構造
5. 合金液体の静的原子構造
6. 合金液体の濃度ゆらぎ
7. 金属液体の動的原子構造
8. おわりに—金属液体研究の展望—

### 1. はじめに—液体金属研究の経緯—

金属は、人類の文明を支えて来た最も重要なマテリアルの一つであるが、これまでの歴史の中では主として固体（結晶）状態で用いられている。しかし、金属を天然の鉱物から抽出する精錬プロセス、あるいは金属を材料として有用な道具を製作する過程において、多くの場合液体金属の凝固がともなう。この意味で、人類は古くから液体金属に接し、その有用性を知り、それを生活の中で応用して来た。液体金属の研究は、先ず応用から始まったといえることができる。

最近では、高耐食性ガリバリウム鋼板の大規模生産において実用化されている溶融 Zn-Al 合金コーティング、電子素子回路のマイクロ・パターニングを行うために作業イオンを発生させる Al 金属液体イオン源、高速中性子原子炉の Na 金属液体冷却材等々のハイテク分野において、液体金属は巧みに応用されている。我が国における最も新しいユニークな利用としては、2007 年に運転開始が予定されている大型陽子加速器（1 MW = 3 GeV x 333  $\mu$ A）に設置されるスパレーション・パルス中性子源のターゲットが Hg 金属液体であることを挙げる事ができる[1]。その概念設計を図 1 に示すが、これは人類未踏の技術領域への野心的挑戦であり、その成功が強く期待されている国家プロジェクトである。

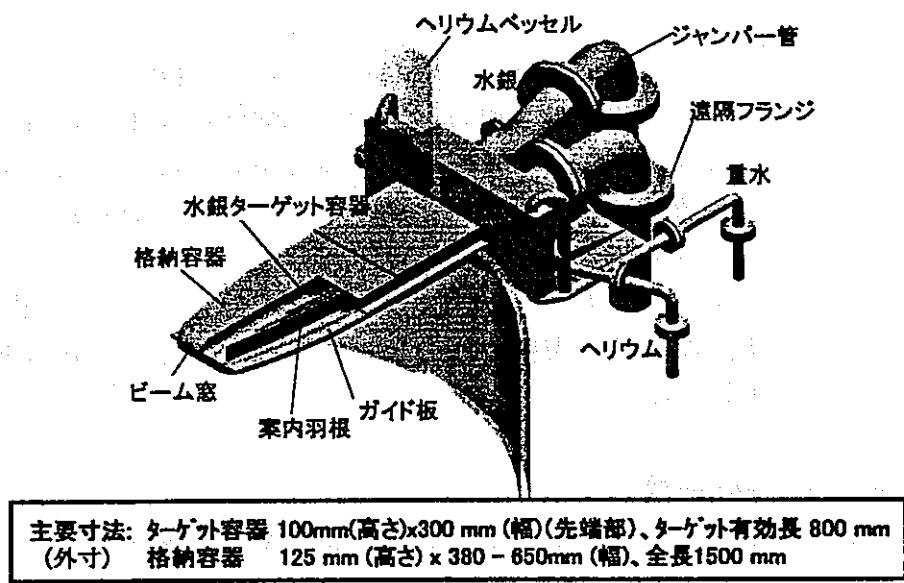


図1 1 MW 陽子加速器スパレーション・パルス中性子源水銀ターゲット

原始的な応用から始まった液体金属は、20世紀後半に至り高度な技術的応用を支えるために、その基礎的物性の研究が必要になった。基礎的物性の研究の前駆段階として、1930-1940年代には、液体金属の電気抵抗、磁化率、密度等の系統的な測定が東北大学金属材料研究所の遠藤彦造らによって実施された。引き続き1950年代には、同所の竹内 栄[2]とそのグループにより、製鋼精錬反応の統計熱力学的研究を契機として、液体金属の熱力学的性質、原子構造、電子状態を三位一体として捉える視点からの実験的研究が開始された。

液体金属を現代物性物理学の一研究分野として確立したのは、1961年に発表された英国ブリストル大学の J.Z. Ziman[3]による単純金属液体の電気抵抗に関する研究であった。これは、X線回折実験により測定された液体金属の構造と伝導電子に対する擬ポテンシャル・モデルを結びつけた半経験的理論であるが、その後の液体金属の基礎的物性研究の活性化に与えた波及効果は極めて大であった。この Ziman 理論は 1965 年 T.F. Faber と J.M. Ziman[4]の二人により合金液体に拡張され、これにより多元系合金液体を部分構造にまで分解して考察するという手法が定着した。1970 年代に入り、多価金属、遷移金属、稀土類金属ならびにそれらを含む合金の液体に関して、理論的ならびに実験的研究が盛んに展開されるようになった[5]。同時に、あらゆる液体金属の研究分野においてコンピューター・シミュレーションが活発に行われはじめた。1990 年代後半になると、液体金属を汚染させないで高温に長時間保持する無容器技術 (Container-less method)[6]が進歩したために、Mo のような 3000 °C 前後の高融点を有する金属液体の X線回折、光電子分光等の実験が行われるようになり、新しい扉が又一つ開かれた。

液体金属研究の国際的交流は、熱力学的性質、原子構造、電子状態等を主要テーマとして 1966 年ブルックヘブンで開催された第 1 回液体金属国際会議[7]にはじまり、引き続き今日まで 10 回を数える会議が各国で行われている。ちなみに、我が国では、1972 年東京[8]、1989 年京都[9]にて開催され、2001 年には横浜開催が予定されている。毎回の会議後プロシーディングスが刊行され、液体金属研究の進展に大いに役立っている。

本稿では、上述した液体金属研究の流れの中で、比較的実用的応用に近いと思われる基礎的物性に関する研究を、液体構造という視点を中心に紹介する。現在の著者には、歴史家のように厳密な客観的立場に立脚してあらゆる研究分野をレビューする能力も時間も無いので、本稿において選択されているトピックスはかなり主観的なものになっていることを予めおことわりしておきたい。なお、これまでの記述の中で、「液体金属」と「金属液体」の二つの表現が用いられているが、あえて液体を強調する場合に「金属液体」と記すことにしている。

## 2. 液体金属の熱力学的特徴

通常、結晶金属は融解すると体積が膨張し流動性の高い不規則構造に変化するが、金属的性質はそのまま保持されている。最密充填構造を有する fcc あるいは hcp 金属では、1 気圧下における結晶→液体相転移にともなう平均的な体積膨張率は 4.6 %、エントロピー増加は  $9.7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  である[10]。最密充填でない bcc 金属のそれらは、それぞれ 2.7 % と  $7.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  である[10]。しかし、例えば Si、Bi、Ga のような半導体、半金属、低融点金属等は、結晶状態では規則性の高い複雑な原子配列を持つが、いづれも空間充填率は低い。そのため、融解に際して、原子配列の無秩序化が高度に進み、エントロピーが著しく増大し、体積が収縮し、半導体 (半金属) →金属転移が生じて金属的物性を示すようになる。

図 2 に、飯田孝道[11]によってまとめられた各金属の液体状態における凝集エネルギー  $-\Delta_{lg}H_m$  と融点  $T_m$  の関係を示す。ほとんどの金属は、 $\Delta_{lg}H_m = 2.3 \times 10^2 T_m$  なる



直線関係を近似的に満足する。しかし、2価金属は、図中に示す波線のように、直線関係の勾配がかなり小さくなっている。もう一つの異なった挙動を示すグループとして、Ga や Bi 等を含む半金属が認められる。これらは、図中にハッチで示されているように、 $\Delta_{lg}H_m$  が変化しても  $T_m$  はほぼ一定であるか、あるいは負の勾配の直線関係に従っている。このように、液体金属の凝集エネルギーの挙動が異なるグループに区分されることは、後述するように、液体金属の構造の差違から理解することができる。

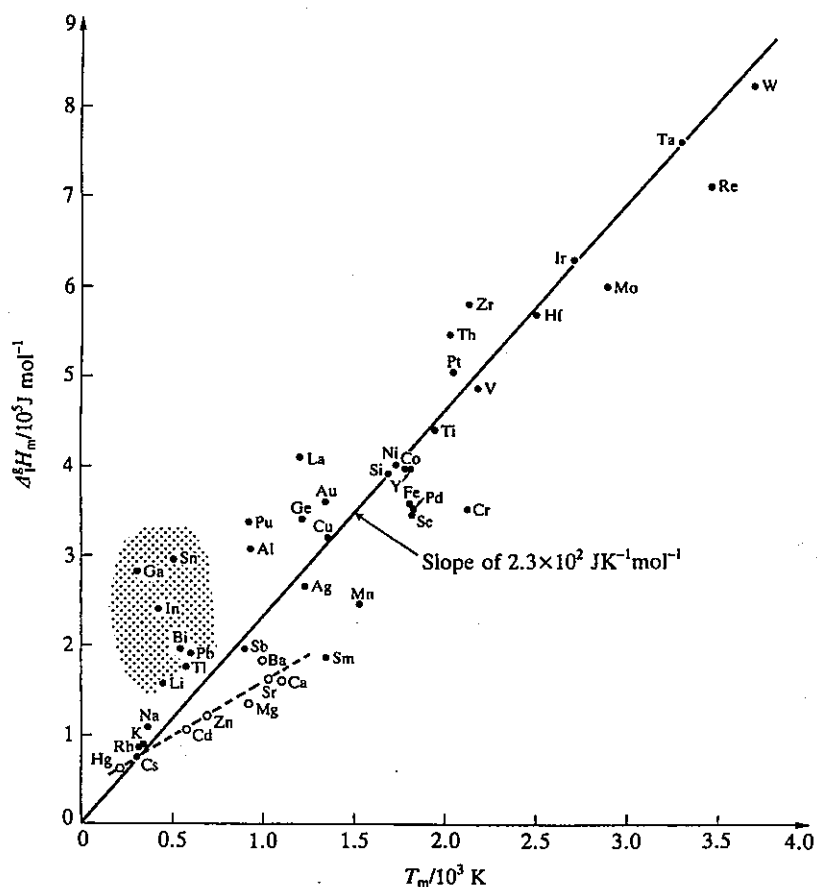


図2 金属液体の凝集エネルギーと融点の関係[11]

金属液体の凝集エネルギーの大きさは、結晶金属のその約 95 % に達しており、その意味では金属の固液両相はエネルギー的には極めて近い状態にある。それにもかかわらず、金属液体の密度、体積、比熱、音速、蒸気圧、表面張力等の熱力学的性質の特徴的挙動が、凝集エネルギーにより大筋において理解できることは注目値する。

金属液体の特徴的物性として、表面張力と粘性について、簡単なコメントを述べる。図3[11]は、融点近傍における鉄液体の表面張力の測定値が歴史的にどのように変化してきたかを示すものである。鉄液体の表面張力の値は客観的に一定であるべきものが、このように測定年にしたがって一定値に収斂するように変化していることは、とりもなおさず、実験精度が年とともに連続的に向上してきたことを示唆している。実際、鉄液体の表面張力は、精錬過程において混入する非金属軽元素の量に極めて敏感である。図4[12]に見られるように、混入元素の量が減少すれば、表面張力の値は大きくなり一定

値に収斂する。問題は、表面張力の真値を得るためには、微小濃度領域において対数尺度で非金属軽元素を減少させなければならないという困難があることである。

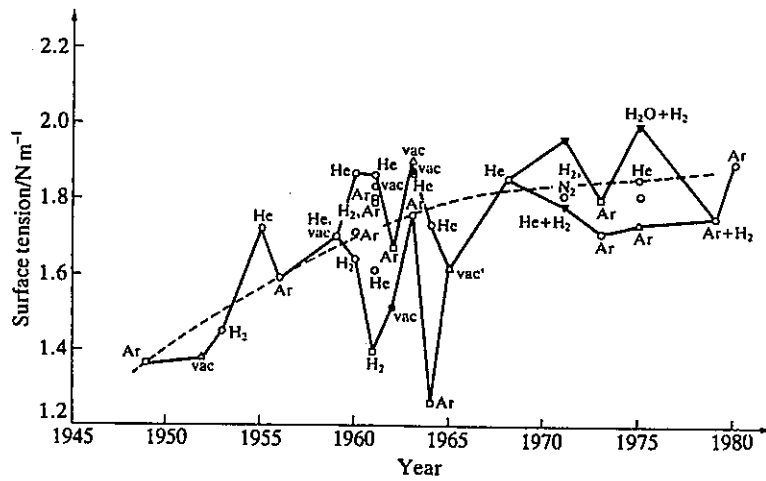


図3 融点近傍における鉄液体の表面張力の測定値の年代変遷[11]

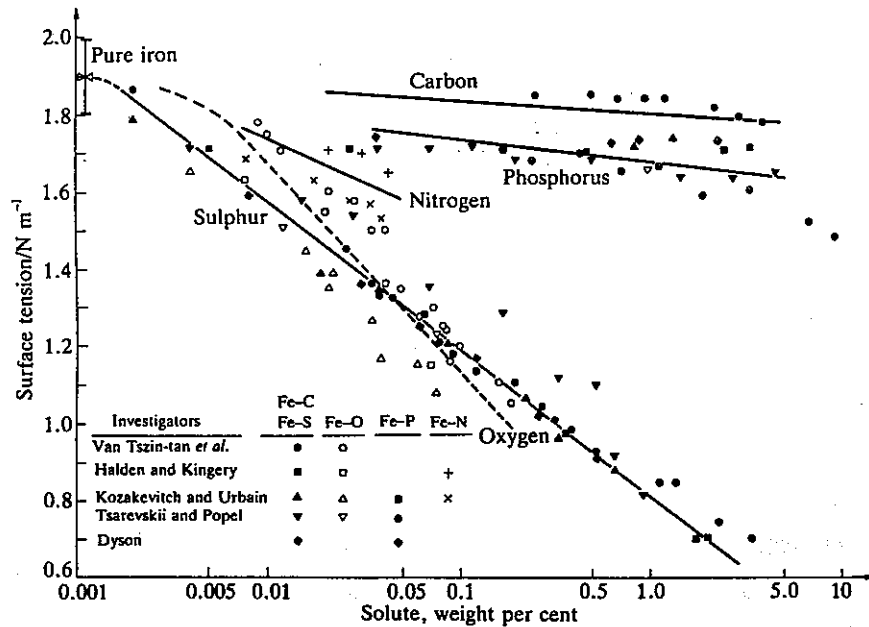


図4 鉄液体の表面張力に及ぼす非金属軽元素の混入効果[12]

粘性は、液体を特徴づける重要な物理量の一つである。近年、過冷却液体の粘性の挙動とガラス形成能と関連が注目を集めている。典型的なガラス形成物質である  $\text{SiO}_2$  の粘性は、融点からガラス転移温度までの広い温度範囲にわたり、Arrhenius 式にしたがう温度変化をする。純金属液体でも同様な挙動を示す例が数多く報告されている[11]。しかし、液体急冷法によりアモルファス金属固体に転移する合金液体では、粘性は Vogel

-Tammann-Fulcher 式にしたがって変化し、ガラス転移温度に近づくと急激に増大すると言われている。粘性が、Arrhenius 式にしたがっての温度変化する系を strong glass-forming liquid と呼び、Vogel-Tammann-Fulcher 式にしたがう系を fragile glass-forming liquid として、両者を区別している[13]。図5に、幾つかの strong ならびに fragile liquids の例を示すが、過冷却金属液体は最も fragile の側に位置している。粘性のこのような挙動の差異は、過冷却液体状態における構造緩和の機構の差異に起因するが、ミクロな立場からの理解はほとんど進んでいない[14]。

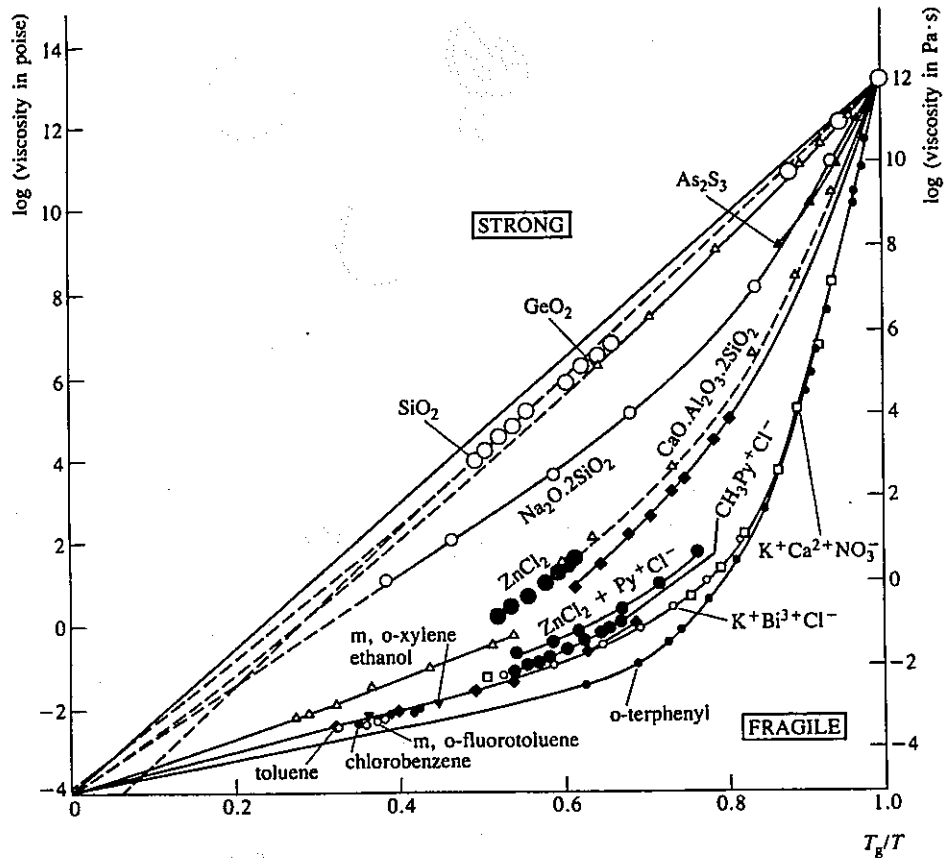


図5 ガラス形成液体の粘性と温度の関係[14]。Tg：ガラス転移温度

### 3. 中性子散乱と液体構造

液体中では、原子は絶えず運動しており、原子の空間的配置は時々刻々変化している。液体の構造を記述するためには、液体を構成するすべての原子についての  $N$  体空間時間相関関数  $G(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N; t_1, t_2, t_3, \dots, t_N)$  を測定しなければならない[15, 16]。実際には、 $N$  はアボガドロ数に近い極めて大きい数であるので、これを行うことは不可能である。しかし、van Hove[17]は、最も簡単な複数原子間の多体相関を表す2体相関関数  $G(r_1, r_2, t_1, t_2)$  が中性子散乱実験により直接測定されることを示した。

液体中の任意の原子の空間時間座標を原点(0,0)に選び、ここから時刻  $t$  後に位置  $r$  に原子が見いだされる確率密度を表す2体相関関数を  $G(r, t)$  と定義する。この  $G(r, t)$  は、しばしば van Hove の空間時間相関関数と呼ばれている。

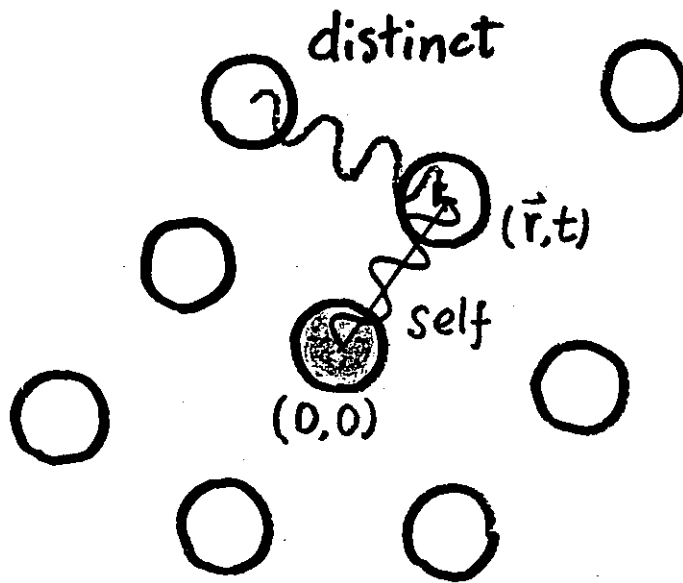


図6 van Hove の空間時間相関関数

さて、van Hove の空間時間相関関数  $G(r,t)$  は、図6 に示すように、原点(0,0)にあった原子自身が座標  $(r,t)$  に移動する場合と、別の原子が座標  $(r,t)$  に見いだされる場合とがあり得る。前者の寄与は、個々の原子の自己拡散運動に由来するもので、自己相関関数  $G_s(r,t)$  ( $s$ : self、same の意味) により表すことにする。他方、後者すなわち別の原子が座標  $(r,t)$  に見いだされる寄与は、液体中の2原子間の相関すなわち集団運動に由来するので、他者相関関数  $G_d(r,t)$  ( $d$ : distinct、different の意味) により表される。

$$G(r,t) = G_s(r,t) + G_d(r,t) \quad (1)$$

中性子散乱実験により、(1)式の  $G(r,t)$  と  $G_s(r,t)$  が直接測定できるので、結果として  $G_d(r,t)$  も決定することができる[18、19]。実際に中性子散乱実験から求められる物理量は、 $G(r,t)$  あるいは  $G_s(r,t)$  そのものではなく、それらをフーリエ変換して得られる散乱関数  $S(Q,E)$  あるいは  $S_s(Q,E)$  である。すなわち、

$$S(Q,E) = (1/2\pi) \iint dr dt e^{i(Qr - \omega t)} G(r,t) \quad (2)$$

$$S_s(Q,E) = (1/2\pi) \iint dr dt e^{i(Qr - \omega t)} G_s(r,t) \quad (3)$$

これらの散乱関数は、中性子が試料に散乱される前後のエネルギー変化(移行)  $\Delta E = \hbar\omega$  ならびに運動量変化(移行)  $\hbar Q$  に対する散乱断面積の変化、すなわち2重微分散乱断面積を測定することにより直接もとめられる。中性子が試料により散乱される際には、中性子のエネルギーと運動量(波数)は、下記の保存則を満たさなければならない。

$$\Delta E = E_s - E_i = \hbar\omega \quad (5)$$

$$Q = k_s - k_i \quad (6)$$

ここで、 $E_i$  と  $k_i$  は入射中性子のエネルギーと波数ベクトル、 $E_s$  と  $k_s$  は散乱中性子のエネルギーと波数ベクトルである。

ところで、金属液体に対する中性子の散乱には、原子を構成する電子の軌道ならびにスピン磁気モーメントによる磁気散乱と原子核との相互作用による核散乱がある[18]。核散乱には核スピンによる核磁気散乱も含まれるが、その寄与は 1000 分の 1 以下であり、通常の場合は無視して良い。液体金属中の原子の位置と運動を調べるには、核散乱が専ら使われる。試料中に含まれる原子核の性質や同位体のために、核散乱には干渉性 (Coherent) ならびに非干渉性 (Incoherent) 散乱が存在する[18,19]。したがって、立体角  $d\Omega$  の中へエネルギー幅  $dE$  をもって試料から散乱される中性子の強度、すなわち 2 重微分散乱断面積は次のように表わされる。

$$d^2\sigma/d\Omega dE = d^2\sigma_{\text{coh}}/d\Omega dE + d^2\sigma_{\text{incoh}}/d\Omega dE \quad (7)$$

$$d^2\sigma_{\text{coh}}/d\Omega dE = N(k_s/\hbar k_i) \langle b \rangle^2 S(Q, E) \quad (8)$$

$$d^2\sigma_{\text{incoh}}/d\Omega dE = N(k_s/\hbar k_i) \{ \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \} S_s(Q, E) \quad (9)$$

(8) ならびに(9) 式は、それぞれ干渉性 2 重微分散乱断面積ならびに非干渉性 2 重微分散乱断面積である。両式から明かのように、液体金属の構造を記述する van Hove の 2 体相関関数  $G(r, t)$  あるいは  $G_s(r, t)$  は、中性子散乱実験により測定された散乱関数  $S(Q, E)$  あるいは  $S_s(Q, E)$  を  $(Q, E)$  空間から  $(r, t)$  空間へフーリエ変換することにより求められる。このとき、試料に含まれる同位体の種類ならびに濃度を変化させることができれば、試料の中性子散乱振幅  $b$  の値を  $\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 = 0$  となるように調節することにより、干渉性散乱関数  $S(Q, E)$  のみを分離して観測できる。 $\langle b \rangle = 0$  の試料ができれば、非干渉性散乱関数  $S_s(Q, E)$  の分離観測が可能になる。実際には、同位体の種類は限定されており、 $\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 = 0$  あるいは  $\langle b \rangle = 0$  の条件を満たすように試料を調節することは容易ではない。中性子散乱は、原理的に非干渉性散乱関数  $S_s(Q, E)$  と干渉性散乱関数  $S(Q, E)$  を分離して、すなわち液体中の原子の個別運動 (自己拡散に寄与) と集団運動 (粘性に寄与) を分離して測定できるという点で、X 線や電子を用いる散乱実験に対して際立って異なるユニークな実験手法である。

中性子散乱は、X 線あるいは電子散乱に比べて、上述した原理的特徴以外に実験技術的にも優れた利点がある。液体あるいは固体のような凝縮物質中の原子の配置と運動を radiation 散乱実験により測定するとき、用いる radiation のエネルギーならびに波長が物質中の原子間距離や原子間相互作用エネルギーと同程度の大きさを有することが精度の高いデータを得るには極めて好都合である。計測される物の長さや物差しが目

表1 散乱あるいは回折実験に用いられる各種 radiations のエネルギーと波長の比較

Radiation	Wavelength	Energy	Experiment
Microwave	1 ~ 100 cm	$10^{-4} \sim 10^{-6}$ eV	NMR, ESR
Infrared	>7700 Å	<1.6 eV	IR, Raman
Photon	Visible	1.6 ~ 3.3 eV	V, Raman
	Ultraviolet	<3970 Å	>3.1 eV
X-ray	0.01 ~ 100 Å	1240 keV ~ 124 eV	Diffraction XPS, Emission, EXAFS
γ-ray	<1 Å	>12.4 keV	Mössbauer Compton, γ-γ
Electron	1 ~ 0.037 Å	150 eV ~ 100 keV	Diffraction
Neutron	Cold	>4 Å	<5 meV SAS, INS Diffraction
	Thermal	0.5 ~ 4 Å	330 ~ 5 meV Diffraction INS
	Epithermal	<0.5 Å	>330 meV Diffraction INS

NMR : Nuclear Magnetic Resonance  
 ESR : Electron Spin Resonance  
 IR : Infrared Spectroscopy  
 V : Visible Spectroscopy  
 UV : Ultraviolet Spectroscopy  
 XPS : X-ray Photon Spectroscopy  
 EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure  
 γ-γ : Time differential Gamma-Gamma Perturbed Angular Correlation  
 SAS : Small Angle Scattering  
 INS : Inelastic Neutron Scattering

盛が極端に食い違っていると、正確な長さを測定できないからである。表1に、回折あるいは散乱実験に用いられる各種 radiation のエネルギーと波長の関係を示す[20]。金属液体の原子尺度構造の空間的・時間的変化を追跡するには、0.1~1 nm 程度の波長と 1~100 meV 程度のエネルギーを有する radiation を用いることが最も有利である。中性子は丁度この要請に適合している。X 線回折実験にしばしば使用される CuK $\alpha$  線の波長は 0.145 nm であり、原子間距離の大きさに相当しているが、エネルギーが 7 keV もあり数桁も大きすぎる。他方、赤外光のエネルギーは eV オーダーであり、凝縮物質の原子間相互作用エネルギーを測定するには好都合であるが、波長が数 100 nm もあり原子間距離に比べて 100 倍以上も大きい。したがって、原子配置は X 線回折により、原子振動エネルギーは赤外線分光により、専ら別々の実験手段により測定されている。これに反して、中性子散乱実験では原子配置と原子振動が同時に測定できるので、物質の時空相関を把握することができる。もちろん、現に一部の放射光実験で行われているように、X 線のエネルギー分光精度が  $\mu$ eV 領域にまで向上すれば、これまでのように中性子だけに頼る必要はない。しかし、たとえ通常の X 線エネルギー分光の技術がこの水準まで向上しても、X 線散乱実験では干渉性散乱と非干渉性散乱の分離測定は原理的に不可能である。

原子が絶えず動きまわっている液体の原子配置をつかまえるには、高速度カメラによる瞬間的スナップ写真を撮影するような実験が必要になる。先に述べた van Hove の空間時間相関関数  $G(r,t)$  の  $t=0$  における瞬間構造は、次のように表わされる。

$$G(r,0) = G_d(r,0) + G_s(r,0) \quad (10)$$

ここで、図6に示す定義により、

$$G_d(r,t) = \rho g(r) \quad (11)$$

$$G_s(r,t) = \delta(r) \quad (12)$$

である。

さて、 $Q$  = 一定の条件下で  $S(Q,E)$  をエネルギー積分して得られる  $S(Q)$  は、全構造因子と呼ばれ、2体分布関数  $g(r)$  のフーリエ変換である。すなわち、

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} S(Q,E) |_{\text{const } Q} dE \quad (13)$$

$$\begin{aligned} &= (1/2\pi) \iint dr dt e^{iQr} G(r,t) \int e^{-iEt/\hbar} dE \\ &= \int dr e^{iQr} G(r,0) \\ &= 1 + \rho \int g(r) e^{iQr} dr \end{aligned} \quad (14)$$

したがって、 $g(r)$  は  $S(Q)$  の逆フーリエ変換として求められる。

$$g(r) = 1 + (1/8\pi^3 \rho) \int \{S(Q)-1\} e^{-iQr} dQ \quad (15)$$

ここで、実験の限界として注意しておきたいことは、(13) 式のエネルギー積分は全エネルギー領域にわたり  $Q$  = 一定の条件下で行われなければならないこと、(15) 式のフーリエ変換の  $Q$  積分は  $S(Q)$  の振動が十分に減衰している  $Q$  領域に達するまで打ち切るべきではない等の要請を満たすためには、入射中性子  $E_i$  のエネルギーが十分高いことが必要条件である。この要請は、原子炉よりも加速器により作り出されるパルス中性子において、より良く満たされている[20]。

#### 4. 純金属液体の静的原子構造

現在までに、一部の超高融点金属、アクチナイド金属を除く多くの純金属液体の X 線ならびに中性子回折実験が行われており、これらの成果は早稲田嘉夫[21]によって集大成されている。これによれば、測定された3重点近傍における全構造因子  $S(Q)$  の挙動は、次の3つのグループに大別される。

[1] アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Pb のような単純多価金属、貴金属、遷移金属、希土類金属等のグループ。このグループに属する金属液体の全構造因子  $S(Q)$  は、Percus-Yevick 式による剛体球モデル[22]が第 1 近似としてよく適合する。

[2] Zn、Cd、Hg が属する「b 族金属グループ。このグループの金属液体では、 $S(Q)$  の第 1 ピークがかなり高く、非対称に傾斜している[23]。

[3] Si、Ge 等の半導体ならびに Ga、Sn、Sb、Bi 等の低融点多価半金属のグループ。このグループは液体状態では金属的挙動を示すが、 $S(Q)$  の挙動は、Percus-Yevick 式による剛体球モデルから大きく外れている。特に、 $S(Q)$  の第 1 ピークの高  $Q$  側に顕著なショルダーが現れるという特徴がある[24]。

Percus-Yevick 式による剛体球モデルの  $S(Q)$  は、剛体球の直径  $s$  と剛体球による空間占有率  $\eta = \pi \rho \sigma^3 / 6$  ( $\rho$ : 数密度) の関数として解析的に表現できるので、金属液体の原子構造を記述するモデルとしてしばしば用いられている。図 7 [21] に、Percus-Yevick 式による剛体球モデルの  $S(Q)$  が、融点近傍における  $h$  の値に如何に敏感に依存するかを示す。一般に、3 重点に対応する  $h = 0.45$  の場合の剛体球モデルが、第 1 グループに属する金属液体の  $S(Q)$  をよく再現すると言われている。図 8(a) [21] に見られるように、例えば第 1 グループの典型的代表とみなすことができる Al 液体の  $S(Q)$  は、Percus-Yevick 式による剛体球モデルにかなりよく適合している。

しかし、実際の金属液体の  $S(Q)$  の振動は、剛体球モデルに比べて高  $Q$  領域ではかなり早く減衰している。これは、金属液体中の原子間ポテンシャルの斥力芯が、剛体球はもちろん Lennard-Jones ポテンシャルのそれにもかなり軟らかいことに起因している。遷移金属あるいは希土類金属液体では、不完全な 3d あるいは 4f 電子軌道が埋められて行くにしたがい、すなわち原子番号が増大するにしたがい、 $S(Q)$  の挙動が剛体球モデルにより近づくことが知られている[21]。

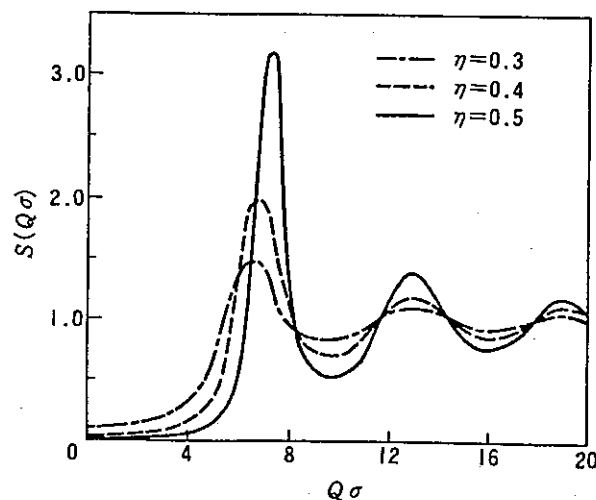


図 7 Percus-Yevick 式による剛体球モデルの全構造因子  $S(Q)$ [21]



第2ならびに第3グループに属する代表例として、Zn ならびに Sn 液体の  $S(Q)$  を図 8(b) ならびに 8(c) に示す[21]。Percus-Yevick 式による剛体球モデルに比べて、Zn 液体では第1ピークが高  $Q$  側に非対称に傾斜しており、Sn 液体では第1ピークの高  $Q$  側に肩が出現している。ここでは示さないが、Hg 液体の  $S(Q)$  の第1ピークは逆に低  $Q$  側に傾斜していることが知られている[23]。

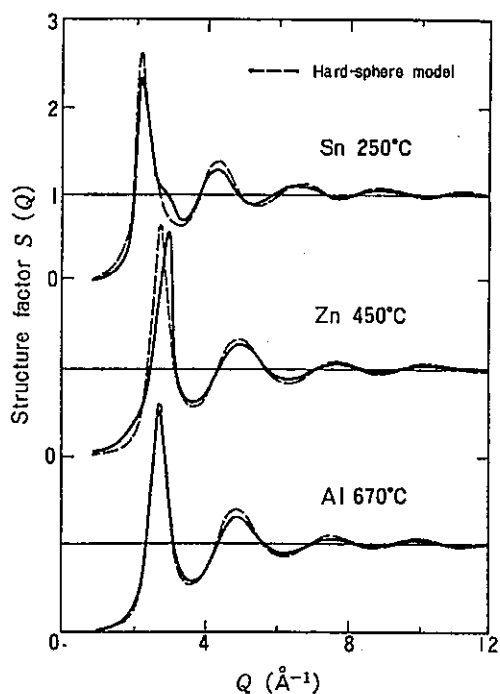


図 8 融点近傍における純金属液体の全構造因子  $S(Q)$ [21]

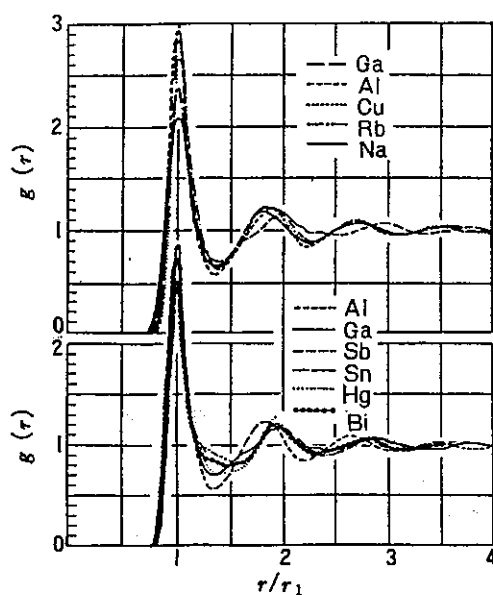


図 9 融点近傍における純金属液体の 2 体分布関数  $g(r)$ 。  $r_1$  : 第1ピーク位置

上記の3つのグループに属する純金属液体の全2体分布関数  $g(r)$  をまとめて図9に示す[24]。  $g(r)$  の第1ピークの高さは各グループによりかなり著しく異なるが、ピーク形状には差異がほとんど認められない。しかし、第1ピーク位置を基準にして第2ピーク以降の高次ピークの位置を比べると、第2ならびに第3グループの金属液体では高次ピーク位置が高  $r$  側へ系統的にシフトしていることがわかる。このような第2ならびに第3グループの金属液体の  $S(Q)$  あるいは  $g(r)$  の特徴的様子は、原子間ポテンシャルの長距離振動部の挙動に対応して生起していると考えられる。実際、pseudo-potential に基づく  $S(Q)$  の計算結果[25]はこの考えを支持している。金属液体の原子構造の全体的挙動は原子間ポテンシャルの斥力芯により決定されることには変わりはないが、斥力芯に相当する原子内殻の分極効果が無視できない場合に  $S(Q)$  の第1ピークに傾斜あるいは肩が出現するという考え方も出されている[26]。

### 5. 合金液体の静的原子構造

複数の元素を構成成分とする合金液体の原子構造を定義するには、原子の位置のみではなく、その位置を占める原子の化学種をも特定しなければならない。多元液体合金の中で最も簡単な A-B 2元系には、A-A、A-B そして B-B の3種類の2体相関が存在する。A-B-C 3元系では、区別すべき2体相関は A-A、A-B、A-C、B-B、B-C そして C-C の6種類になる。今、A-B 2元液体合金において、A-A、A-B、B-B の3種類の2体相関を表す部分構造因子をそれぞれ  $S_{AA}(Q)$ 、 $S_{AB}(Q)$ 、 $S_{BB}(Q)$  とすれば、A 原子から距離  $r$  の位置に A 原子を見出す確率を表す部分2体分布関数  $g_{AA}(r)$ 、A 原子から距離  $r$  の位置に B 原子を見出す確率を表す部分2体分布関数  $g_{AB}(r)$  そして B 原子から距離  $r$  の位置に B 原子を見出す確率を表す部分2体分布関数  $g_{BB}(r)$  は、それぞれ次のように定義される。

$$g_{AA}(r) = 1 + (1/2\pi^2\rho r) \int_0^{\infty} Q\{S_{AA}(Q)-1\}\sin QrdQ \quad (16)$$

$$g_{AB}(r) = 1 + (1/2\pi^2\rho r) \int_0^{\infty} Q\{S_{AB}(Q)-1\}\sin QrdQ \quad (17)$$

$$g_{BB}(r) = 1 + (1/2\pi^2\rho r) \int_0^{\infty} Q\{S_{BB}(Q)-1\}\sin QrdQ \quad (18)$$

回折実験において直接測定されるのは、部分構造因子あるいは部分2体分布関数そのものではなくて、それらの重み付き和として (19) あるいは(20)式のように定義される Faber-Ziman 型[4]の全構造因子  $S(Q)$  ならびにそのフーリエ変換として求められる全2体分布関数  $g(r)$  である。

$$S(Q) = 1/\langle b \rangle^2 \{c_A^2 b_A^2 S_{AA}(Q) + 2c_A c_B b_A b_B S_{AB}(Q) + c_B^2 b_B^2 S_{BB}(Q)\} \quad (19)$$

$$g(r) = 1/\langle b \rangle^2 \{c_A^2 b_A^2 g_{AA}(r) + 2c_A c_B b_A b_B g_{AB}(r) + c_B^2 b_B^2 g_{BB}(r)\} \quad (20)$$

ここで、 $\langle b \rangle = c_A b_A + c_B b_B$ 、 $c_A(c_B)$ は A(B)原子の濃度、 $b_A(b_B)$ は A(B)原子の中性子に対する核散乱振幅である。

これまでにかかなりの数の A-B 2元合金液体の  $S(Q)$ ならびに  $g(r)$ が、X線あるいは中性子回折実験により求められている[21]。これらのデータをまとめて眺めると、合金液体の構造は、固相状態図の特徴を反映して、下記のようにいくつかのグループに分類できる。これは、先に述べたように、融点近傍における金属液体の凝集エネルギーが、対応する金属結晶の凝集エネルギーに比べてほとんど差異がないことから納得できる。

[1] 全率固溶型合金ならびに単純な共晶型合金では、合金液体の原子構造は構成原子種の無秩序混合とみなされる。無秩序混合では、A-B 異種原子間相関は A-A ならびに B-B 同種原子間相関の平均として表わされる。

$$S_{AB}(Q) = (1/2) \{S_{AA}(Q) + S_{BB}(Q)\} \quad (21)$$

$$g_{AB}(r) = (1/2) \{g_{AA}(r) + g_{BB}(r)\} \quad (22)$$

このグループの合金液体の熱力学的、電気的、磁氣的諸性質も、概ね無秩序混合の立場から説明できる。

[2] 2液相分離を示す液体合金では、 $S(Q)$ の低  $Q$  領域にしばしば小角散乱が観測される。小角散乱は臨界点から離れると急激に消失し、無秩序混合に近づく。

[3] 特定の化学組成領域において、あたかも半島が海に突き出ているように、高融点化合物が形成される合金液体では、A-B 異種原子間相関を表わす部分構造因子  $S_{AB}(Q)$ の第1ピークの低  $Q$  側にしばしば副ピークが出現する。また、 $S_{AB}(Q)$ の振動は、 $S_{AA}(Q)$ あるいは  $S_{BB}(Q)$ に比べて、高  $Q$  領域まで減衰しない。このように、特定組成において高融点化合物を形成する合金系においては、この化合物組成で合金液体の諸物性がシャープな変化を示す。

[4] Hume-Rothery 合金を形成する合金系の液体では、 $S(Q)$ は見かけ上[1]と[3]のグループの中間的挙動を示す。多くの場合、 $S_{AB}(Q)$ は、[3]のグループのような極端な特徴を持たず、あたかも置換型合金のように  $S_{AA}(Q)$ あるいは  $S_{BB}(Q)$ のいずれか一方に近く、合金組成にほとんど依存しないことが知られている。

部分構造因子あるいは部分2体分布関数を分離するには、(19)あるいは(20)式からわかるように、合金液体の組成と原子構造に変化を与えないようにして、 $b_A$ あるいは  $b_B$ の値が異なる組み合わせを少なくとも3個つくり、それぞれについて独立な回折実験を行う必要がある。これを行うには、同一試料について独立にX線、中性子そして電子を radiation とする回折を測定することにより、結果的に用いる radiation の種類の変化により  $b_A$ あるいは  $b_B$ の値の変化させた3つの独立した回折実験を行う手法がある。しかし、X線、中性子そして電子回折を同一精度で行うことは容易ではないので、この手法はあまり用いられていない。異常散乱を利用するX線回折は、高輝度の放射光を

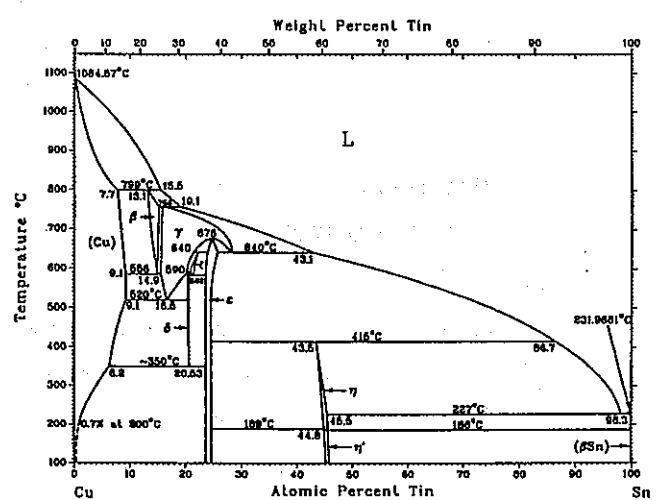
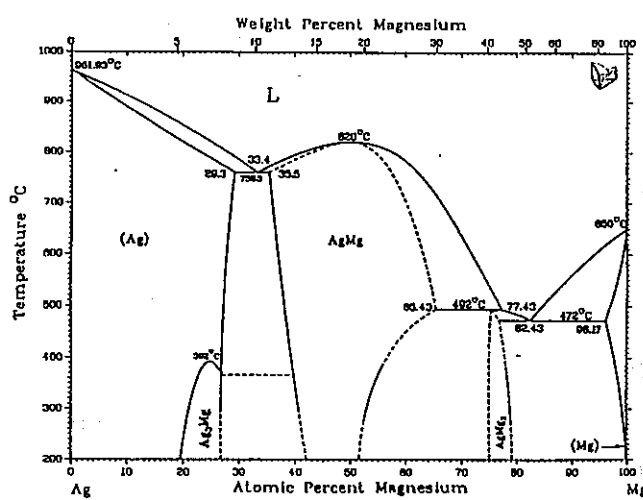
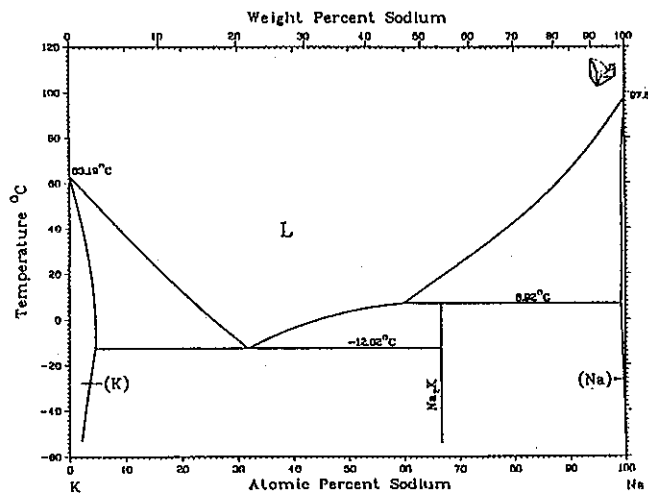
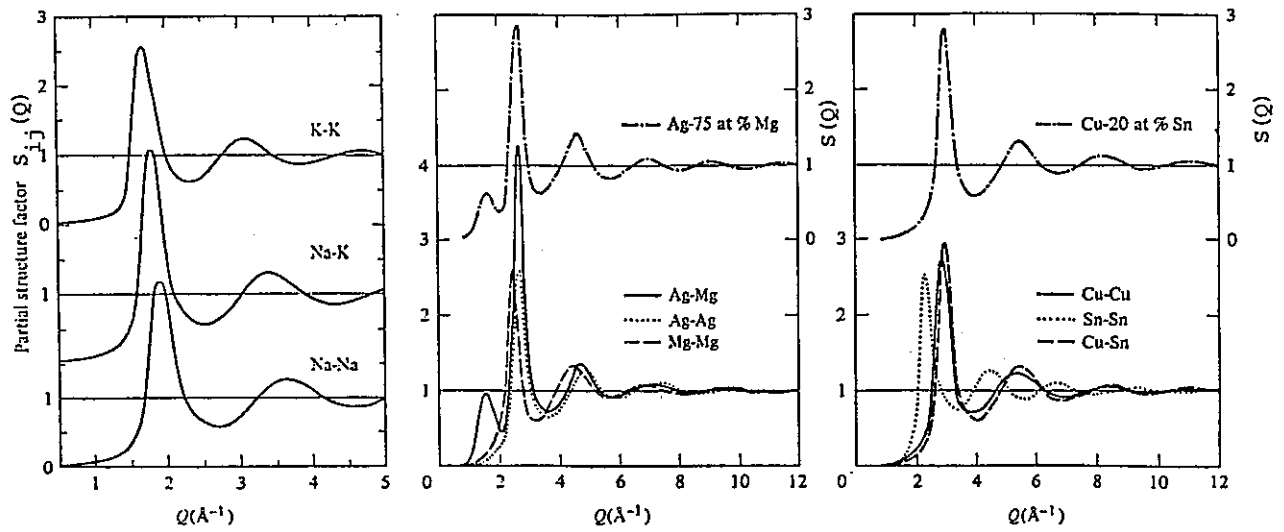


図10 A-B 2元合金液体の全構造因子  $S(Q)$ ならびに部分構造因子  $S_{AA}(Q)$ 、 $S_{AB}(Q)$ 、 $S_{BB}(Q)$ の分類。対応する合金系の状態図を参考までに示す

線源として、入射X線の波長を変化させるだけで、同一試料について3つの独立した回折実験が実施できるので、強力な手法である。同位体置換を利用する中性子回折は、比較的大きな散乱強度の差異を与えるという点では有利であるが、同位体種の選択幅が狭くかつ同位体種の濃度を変化させた3つの試料を用意せねばならないので、実験的には障害が

少なくない。

図10は、上述した手法を用いて分離されらた2元合金液体の部分2体分布関数である。(a)のNa-K合金液体は[1]のグループに属する系である[27]。(b)のMg-Ag合金液体では、安定な金属間化合物MgAgが広い組成範囲で形成され、かつ共晶組成近傍に金属間化合物Mg<sub>3</sub>Agが存在するので、[3]のグループに属する[28]。(c)のCu-Sn系はHume-Rothery合金であり、その液体構造は[4]のグループに属する[29]。

## 6. 合金液体の濃度ゆらぎ

合金液体の濃度ゆらぎに関しては、液体構造という観点から二つの問題が考えられる。第1の問題は、Li-Na合金液体のようにマクロな熱力学的2液相分離が生起する場合、すなわち[2]のグループに属する合金液体において、ミクロな原子尺度的混合が全く生起していないか否かである。第2の問題は、特定の組成領域において安定な化合物結晶が存在する合金系の場合、液体状態になるとその組成領域においても化合物が完全に解離して原子尺度的混合が生起している否かである。これらの課題を中性子散乱実験によって明らかにするために、BhatiaとThornton[30]は、A-B2元系合金液体の全構造因子SBT(Q)を(23)式のように定義すれば、数密度-数密度相関、数密度-濃度相関そして濃度-濃度相関を表す3つの部分構造因子S<sub>NN</sub>(Q)、S<sub>NC</sub>(Q)、S<sub>CC</sub>(Q)を用いて、(24)式のように表現できることを提案した。

$$d\sigma_{\text{coh}}/d\Omega = N\langle b^2 \rangle S^{\text{BT}}(Q) \quad (23)$$

$$S^{\text{BT}}(Q) = (1/\langle b^2 \rangle) \{ \langle b \rangle^2 S_{\text{NN}}(Q) + 2\Delta b \langle b \rangle S_{\text{NC}}(Q) + (\Delta b)^2 S_{\text{CC}}(Q) \} \quad (24)$$

ここで、 $\langle b^2 \rangle = c_A b_A^2 + c_B b_B^2$  および  $\Delta b = b_A - b_B$  である。中性子散乱では、 $b < 0$  の原子種と  $b > 0$  の原子種を適当に混合して、 $\langle b \rangle = 0$  の中性子零散乱合金(ゼロ合金)をつくることができる。このゼロ合金を試料に用いると、(24)式からわかるように、実験的に測定される全構造因子 $S^{\text{BT}}(Q)$ には濃度-濃度相関 $S_{\text{CC}}(Q)$ のみが残る。このようにして、濃度-濃度相関すなわち濃度ゆらぎを分離抽出して測定することが可能になる。

Li-Pb系は、図11の状態図に示すように、Li<sub>4</sub>Pb組成近傍に鋭い高融点化合物を形成している、すなわち、[3]のグループに属する合金液体である。<sup>7</sup>Liの中性子干渉性散乱振幅は負の値  $b_{\text{Li}} = -0.229 \times 10^{-12}$  cm を持つが、Pbのそれは  $b_{\text{Pb}} = 0.94 \times 10^{-12}$  cm であるので、<sup>7</sup>Li<sub>4</sub>Pb組成では  $\langle b \rangle = 0.8 \times (-0.229 \times 10^{-12}) + 0.2 \times (0.94 \times 10^{-12}) \approx 0$  cm となりゼロ合金が実現している。図12にRuppertsberg[31]より求められたLi-Pb合金液体のSBT(Q)を示すが、Pb-82at.%合金液体ではほぼ完全に $S_{\text{CC}}(Q)$ のみが観測され

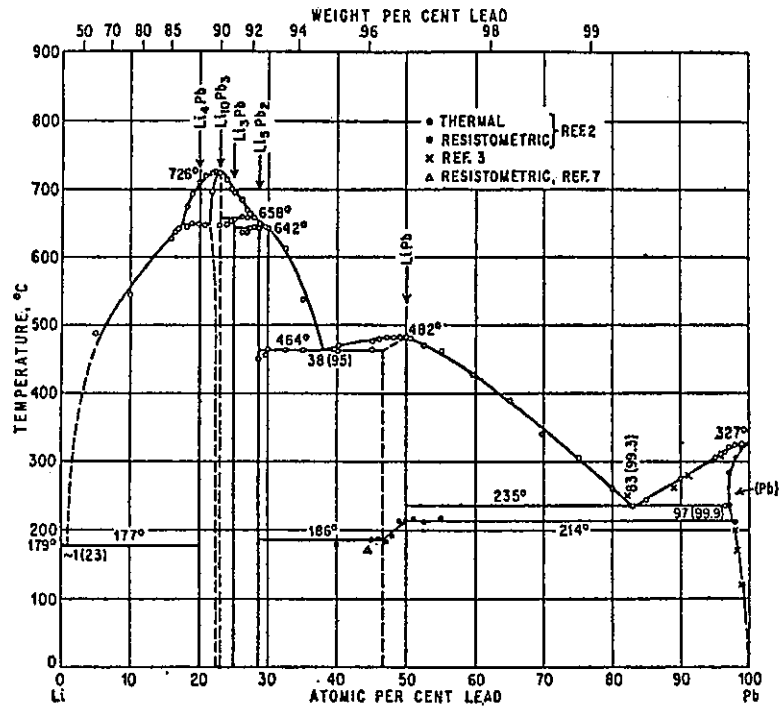


図 1 1 Li-Pb 2 元合金状態図

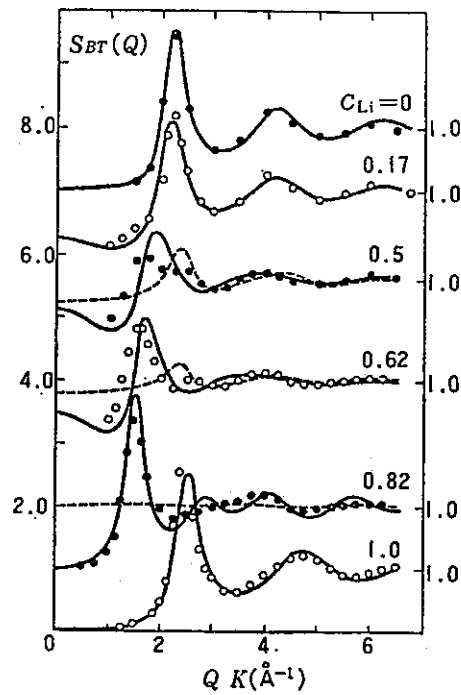


図 1 2 Li-Pb 合金液体の Bhatia と Thornton 全構造因子  $S^{BT}(Q)$ 。白丸と黒丸：実験[31]、  
 実線：4 面体  $PbLi_4$  complex モデル[34]、破線：剛体球無秩序充填モデル[31]

ているとみなすことができる。図中の白丸(○)は中性子回折の測定結果であり、破線(—)は2元系剛体球無秩序充填モデル(BHSRP)である。よく知られているように、純粋 Li ならびに Pb 液体の  $S^{BT}(Q)=S(Q)$  は剛体球無秩序充填モデル(HSRP)によりよく近似される。ゼロ合金に対応する Pb-82at.%Li 組成では、BHSRP モデルの  $S^{BT}(Q)$  はほぼ水平な直線になってしまい、実験結果を全く再現しない。Pb-62 あるいは 50at.%Li 組成でも  $S^{BT}(Q)$  の第1ピークは  $Q \sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  に現われるが、BHSRPモデルでは  $Q \sim 2.4 \text{ \AA}^{-1}$  となり、依然として説明を与えることができない。

このように Li-Pb 合金液体中に明かに存在する原子尺度の濃度ゆらぎを定量的に表現する手法として、Ruppertsberg と Egger[32]は、 $S_{cc}(Q)$  のフーリエ変換として(25)式により定義される濃度相関関数(Radial Concentration Correlation Function ; RCF)を導入した。

$$4\pi r^2 r_{g_{cc}}(r) = (2r / \pi c_A c_B) \int_0^\infty Q \{S_{cc}(Q) - c_A c_B\} \sin rQ \, dQ \quad (25)$$

したがって、(25)式の RCF を用いて、Warren 化学的短範囲規則度  $\alpha$  [33]が次のように計算される。

$$\alpha = (1/Z) \int_{r_1-\delta}^{r_1+\delta} 4\pi r^2 \rho g_{cc}(r) \Big|_{S_{nc}(Q)=0} \, dr \quad (26)$$

(26)式の積分は、 $RCF=4\pi r^2 r_{g_{cc}}(r)$  の第1ピーク領域内で  $S_{nc}(Q)=0$  を仮定して行われる。(26)式から下記に関係が求められる。

$$\begin{aligned} 0 < \alpha < 1, Z_{AB} < c_B Z, & \text{同種原子対の優先的形成} \\ \alpha = 0, Z_{AB} = c_B Z, & \text{統計的無秩序混合} \\ -c_A/c_B < \alpha < 0, Z_{AB} > c_B Z, & \text{異種原子対の優先的形成} \end{aligned}$$

ここで、 $Z$  は第1隣接殻中に存在する原子の数、すなわち配位数である。 $Z_{AB}$  は A 原子のまわりに第1隣接する B 原子の配位数である。Pb-82at.%Li 合金液体では、 $\alpha = -0.25$  となるので、異種原子が第1隣接原子位置を優先的に占める。もし第1隣接殻の中心にある Li 原子のまわりに配位数  $Z=10$  個の原子が存在するとすれば、その内訳は Pb 原子が  $Z_{LPb} = \alpha Z = 2.5$  個、Li 原子が  $Z_{LLi} = (1-\alpha)Z = 7.5$  個となる。無秩序混合の場合には、Pb 原子が  $c_{Pb}Z = 1.8$  個、Li 原子が  $c_{Li}Z = 8.2$  個となる。Pb-82at.%Li 合金液体では、Li-Pb 異種原子対が統計的無秩序混合に比べてはるかに優先して形成されていることが結論できる。

このような異種原子対の優先的形成が生起する構造的起源として、Bhatia と Ratti

[34]は、 $\text{CH}_4$  分子のように、中心の Pb 原子に対して4個の Li 原子が4面体の頂点を占めるように配位する  $\text{PbLi}_4$  complex が、Li-Pb 合金液体中に形成されると考えた。図12中の実線(—)は、 $\text{PbLi}_4$  complex モデルに基づいて Bhatia と Ratti により計算された  $S^{\text{BT}}(Q)$  である。このモデルが実験結果をよく再現していることがわかる。図12の計算では、 $\text{PbLi}_4$  complex 間の相互配向は並向であると仮定されている。Bhatia と Ratti は、 $\text{PbLi}_4$  complex 間の配向相関が喪失している、すなわち無秩序配向の場合も計算し、 $S^{\text{BT}}(Q)$  の各部分相関に及ぼす配向効果を検討している。その結果によれば、 $S_{\text{NN}}(Q)$  ならびに  $S_{\text{NC}}(Q)$  は配向相関に敏感であるが、 $S_{\text{CC}}(Q)$  はほとんど影響されないことが確かめられている。

Li-Pb 合金液体の化学的短範囲構造の基本的特徴として、 $\text{PbLi}_4$  4面体剛体分子が存在すると即断するのは、いささか行き過ぎかもしれない。 $\text{PbLi}_4$  complex の部分的解離は当然生じているが、空間的・時間的に  $\text{PbLi}_4$  4面体的配置をとる確立がかなり高いと解釈すべきであろう。しかし、最近、一連のアルカリ金属-多価金属系 Zintl 化合物の液体状態における原子構造と物性の関連に関して研究が急速に進展し、剛体分子に近い描像が適合する化学的短範囲秩序が Zintl 化合物液体中に保存されていると結論されている[35]。

Li-Na 系は、図13に示すように、 $T_c = 577 \pm 2 \text{ K}$ 、 $c_{\text{Li}} = 64 \pm 2 \text{ at.\%Li}$  に臨界点を持つ2液相分離型合金である。臨界組成に近い Na-61at.%Li 組成で  $\langle b \rangle = 0$  のゼロ合金が実現している。したがって、Li-Na 系は、合金液体における2液相分離にともなう濃度ゆらぎを観察するには好都合な試料である。図14に Li-Na 合金液体の  $S^{\text{BT}}(Q)$  を示す[36]。ゼロ合金に近い Na-61at.%Li 組成では、 $Q = 2$  および  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$  に山を持つ2重ピークが現われ、 $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$  の低  $Q$  領域に小角散乱が生じている。小角散乱の強度は、臨界組成からかなり離れている Na-40 ならびに 80at.%Li 組成においても観察されるが、図15に見られるように、温度が臨界温度から離れると急激に減少する[36]。

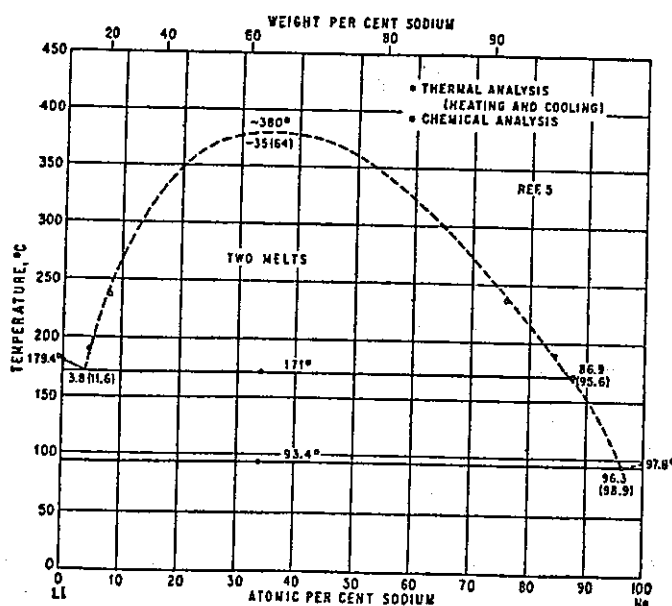


図13 Li-Na 2元合金状態図



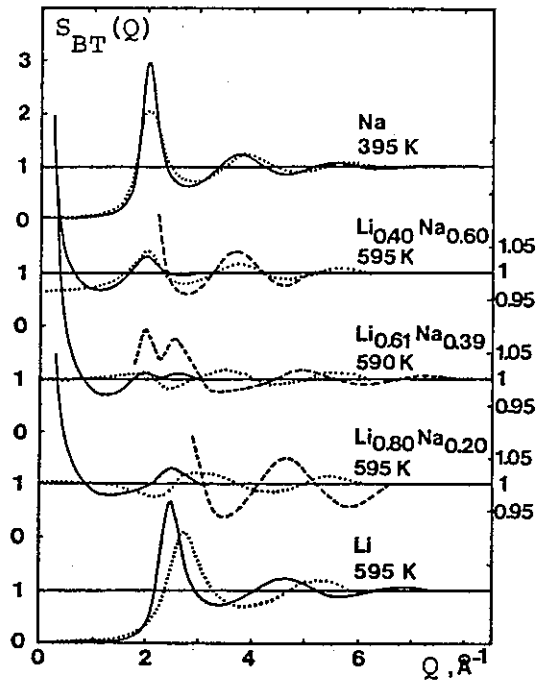


図 1 4 Li-Na 合金液体の Bhatia-Thornton 全構造因子  $S_{BT}(Q)$ [36]。実線（左側スケール）および破線（右側スケール）：実験、点線：Percus-Yevick 式による二元系無秩序充填モデル。

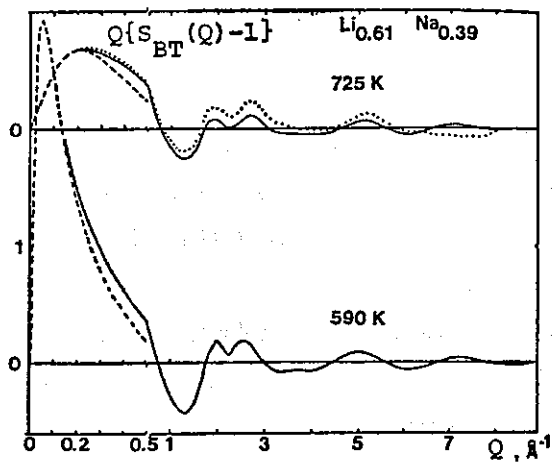


図 1 5 Na-61at%Li 合金液体の中性子小角散乱の温度依存性[36]

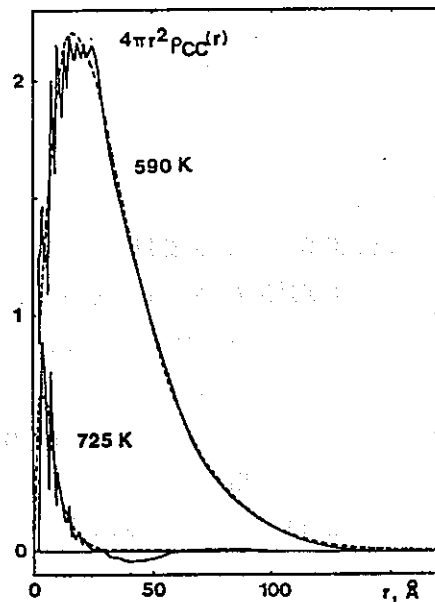


図 1 6 Na-61at%Li 合金液体の濃度相関関数(RCF)の温度依存性[36]

Fisher[37]は、Ornstein-Zernike 理論に基づいて、 $Q$  の小さい領域における  $SCC(Q)$  の  $Q$  依存性が(27)式により近似的に表わされることを示している。

$$\lim_{Q \rightarrow 0} S_{cc}(Q) = S(0)/(1 + \xi^2 Q^2) \quad (27)$$

ここで、 $\xi$  は相関距離である。 $S_{cc}(0)$ ならびに $\xi$ の温度依存性が臨界指数を用いて次のように表わされるとする。

$$\xi = \xi_0 |(T - T_c)/T_c|^{-\nu} \quad (28)$$

$$S_{cc}(0) = K T |(T - T_c)/T_c|^{-\gamma} \quad (29)$$

ゼロ合金組成に近い Na-61at.%Li 合金液体の臨界指数は、 $0.012 \leq (T - T_c)/T_c \leq 0.17$  の温度領域で  $\nu = 0.57$  および  $\gamma = 1.1$  となり、古典液体で知られている値  $\nu = 0.5$  および  $\gamma = 1.0$  に極めて近い。相関距離は  $\xi_0 = 1.7 \text{ \AA}$  そして  $K$  は定数である。ゼロ合金組成に近い Na-61at.%Li 合金液体の RCF を図 16 に示す。RCF が正の大きい値をもつことから、Li-Li および Na-Na 同種原子対相関を優先的に含有するかなり大きいクラスターが生じていると判断される。このために、純粋 Li ならびに Na 液体の  $S(Q)$  の第 1 ピークにそれぞれ対応する位置に山をもつ 2 重ピークが、ゼロ合金組成に近い Na-61at.%Li 合金液体の  $S_{cc}(Q)$  に観測されることがわかる。

## 7. 金属液体の動的原子構造

前章までは金属液体の原子構造の瞬間的スナップ写真、すなわち  $t=0$  における静的原子配置  $G(r,0)$  を考察した。しかし、液体状態においては、原子が時間  $t$  の経過にしたがいどのような運動をするのかという動的原子構造にこそ本質的特徴が存在する。液体中の原子運動を、個々の原子の独立した個別運動と多数の原子の相互作用の下での連携した集団運動に分けて考えて見よう。前述したように、中性子散乱実験により、液体中の原子の個別運動と集団運動は原理的に分離して測定できる。

液体に限らず固体あるいは気体中においても、原子は短距離-短時間の極限 ( $r \rightarrow 0, t \rightarrow 0; Q \rightarrow \infty, E \rightarrow \infty$ ) においてあたかも理想気体のように挙動し、長距離-長時間の極限 ( $r \rightarrow \infty, t \rightarrow \infty; Q \rightarrow 0, E \rightarrow 0$ ) では Einstein 型の連続拡散モデルにしたがう[15]。両極限領域では、液体中の原子運動は個別運動として近似され、これらの個別運動に対して中性子散乱により測定される非干渉性散乱関数(動的構造因子)  $S_s(Q, \omega)$  は Gauss あるいは Lorentz 関数として表わされる。

短距離-短時間極限：

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} S_s(Q, \omega) = \sqrt{(m/2\pi kTQ^2)} \exp(-m\omega^2/2kTQ^2) \quad (30)$$

長距離—長時間極限：

$$\lim_{Q \rightarrow 0} S_s(Q, \omega) = DQ^2 / \pi(\omega^2 + (DQ^2)^2) \quad (31)$$

ここで、 $\omega = E/h$  は振動数、 $m$  は原子の質量そして  $D$  は自己拡散定数である。金属液体の中で、(30)式の Gaussian から(31)式の Lorentzian へ、原子運動の機構がどのような経過をたどって変化して行くかを解明することが、個別原子運動の中心的な研究課題である。

中性子に対して非干渉性散乱だけを行う適当な金属液体が自然に存在しないので、 $S_s(Q, \omega)$  を広い  $(Q, \omega)$  領域にわたり、実際に測定することは極めて困難である。そこで、電子計算機シミュレーションにより、実空間—実時間座標  $(r, t)$  の上で原子の平均 2 乗変位  $\langle r^2(t) \rangle = \langle [R(t) - R(0)]^2 \rangle$  を計算する試みが盛んに行われている。(30)ならびに(31)式のフーリエ変換により定義される van Hove の自己相関関数  $G_s(r, t)$  は、いずれも Gaussian になり、(32)式の形式にまとめて表現される。

$$G_s(r, t) = \{1/2\pi w(t)\}^{3/2} \exp\{-r^2/2w(t)\} \quad (32)$$

(32)式中の  $w(t)$  は幅関数と呼ばれ、

$$\text{短距離—短時間極限では；} \quad w(t) = (1/mkT)t^2 \quad (29)$$

$$\text{長距離—長時間極限では；} \quad w(t) = 2Dt \quad (30)$$

となる。(32)式からわかるように、 $3w(t) = \langle r^2(t) \rangle$  の関係があるので、電子計算機シミュレーションにより求められた  $\langle r^2(t) \rangle$  の  $t$  依存性が、 $t^2$  から  $t$  へどのように変化するかを調べてみよう。図 17 に、Rahman と Paskin[38]により長距離振動型(Long

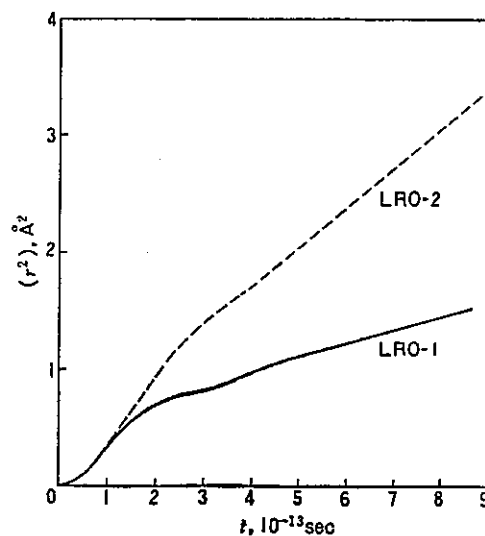


図 17 Na 金属液体中の原子の平均 2 乗変位  $\langle r^2(t) \rangle$  の  $t$  依存性[38]。2 種類の長距離振動型ペア・ポテンシャル(LRO-1、LRO-2)が用いられている

-Range Oscillation ; LRO) ペア・ポテンシャルを用いて Na 金属液体に対して計算された  $\langle r^2(t) \rangle$  を示す。  $\langle r^2(t) \rangle$  は  $t \leq 10^{-13}$  sec では  $t^2$  一則にのり、  $t \geq 5 \times 10^{-13}$  sec で  $t$  一則にしたがっている。  $t = 1 \sim 5 \times 10^{-13}$  sec の中間時間領域では、1 周期程度の減衰型振動が現われている。すなわち、Na 金属液体中の原子は、周囲の原子からポテンシャル相互作用が及ばない程の短い時間では理想気体として運動し、やがて周囲の原子から相互作用を受けてあたかも調和振動のような振舞いを1 周期程度行った後、連続拡散運動に入る。

われわれが巨視的に観測している金属液体中の原子の拡散定数  $D$  は、時間にして  $t \geq 5 \times 10^{-13}$  sec の長時間運動の極限平均であることがわかる。図 17 は、電子計算機シミュレーションに用いられたペア・ポテンシャル LRO-1 ならびに LRO-2 の差異が、連続拡散運動領域に大きい差異を与えることを示している。すなわち、拡散定数  $D$  は、原子間に作用するポテンシャルの長距離引力部分に敏感に依存すると考えられる。

さて、原子運動の振動数スペクトル  $Z(\omega)$  を調べれば、金属液体の動的構造、特に集団運動についてさらに立ち入ることができる。Egelstaff[39]により

$$Z(\omega) = \lim_{Q \rightarrow 0} (\omega^2 / Q^2) S_s(Q, \omega) \quad (31)$$

の関係が導かれているので、中性子散乱実験により非干渉性散乱関数  $S_s(Q, E)$  の  $Q \rightarrow 0$  極限測定から  $Z(\omega)$  を直接に求めることができる。図 18 の実線は、Na 金属液体の  $Z(\omega)$  の実測値である[40]。振動数  $\omega \sim 3 \times 10^{12}$  sec<sup>-1</sup> に生じている谷を境界にして、原子運動は連続拡散モードと振動モードに分離して観測される。液体では連続拡散運動があるので、 $Z(0) = D/\pi \neq 0$  となり、固体一般の  $Z(0) = 0$  と著しい対比を示す。高  $\omega$  領域における  $Z(\omega)$  の挙動は、液体でも固体でもほとんど差異がないことが、Larsson[41]により実験的に確かめられている。図中の破曲線ならびに直線は、それぞれ Brown 運動および Einstein 固体の  $Z(\omega)$  である。Na 金属液体の  $Z(\omega)$  は丁度両者を加え合わせてボカしたような形になっている。

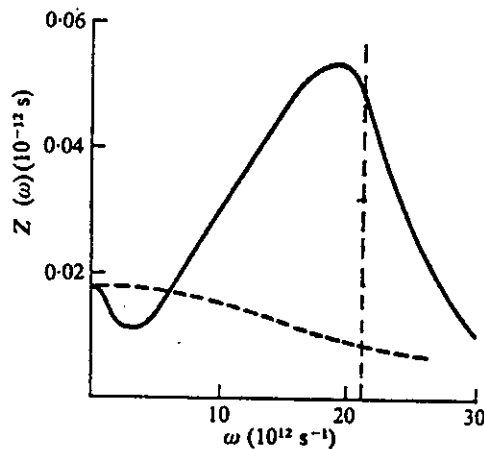


図 18 Na 金属液体の振動数スペクトル  $Z(\omega)$ 。実線：実験[40]、破線：Brown 運動、垂直破線：Einstein 固体

最後に、金属液体中の原子の集団運動、特に平均原子間距離程度の短い波長をもつフォノンが金属液体中にも存在するか否かについて、最近得られている結果を紹介する。1960年代後半、冷中性子源から出る長波長中性子を用いて測定された飛行時間(TOF)スペクトルから、金属液体の $\omega$ - $Q$ 分散関係は多結晶のそれに類似していると考えられた。しかし、この解釈についてはTOFスペクトルの解析手続に含まれる問題点が指摘され疑義が出されていた。1974年、Copleyら[42]により、多重散乱ならびに分解能の補正が厳密に行われ、一定 $Q$ への内挿を施してTOFスペクトルから $S(Q, \omega)$ を正当に導出する方法が確立され、Rb金属液体中の短波長集団励起の存在がはじめて確実に実証された。最近、Pb金属液体についても $\omega$ - $Q$ 分散関係が見い出されている[43]。これらの結果を図19に示す。Rb原子と異なり、Pb原子のポテンシャルの斥力芯がLennard-Jonesポテンシャルと同程度に硬いにもかかわらず、Pb金属液体における短波長集団励起が観測されるのは、ポテンシャルの長距離引力部分の寄与が重要であることを示唆している。

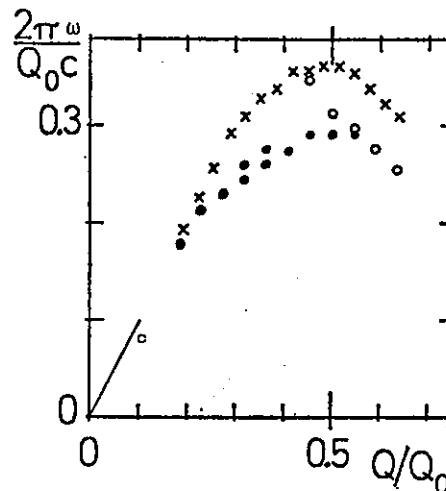


図19 中性子非弾性散乱により測定されたRb金属液体(クロス)[42]ならびにPb金属液体(白丸、黒丸)[43]の高エネルギー縦波集団励起に対する $\omega$ - $Q$ 分散関係

最近、放射光を入射ビームとして用いる非弾性散乱実験のエネルギー分解能がmeV領域まで大幅に向上し、これまで中性子非弾性散乱実験により専ら測定されていた金属液体中の高エネルギー縦波集団励起に対する $\omega$ - $Q$ 分散関係が、X線非弾性散乱により測定されるようになった[44]。公表されている実験結果はアルカリ金属液体に関するものが多いが、Na金属液体では388 Kから1173 Kの広い温度範囲にわたり $\omega$ - $Q$ 分散関係が存在することが確かめられている[45]。

## 8. おわりに—金属液体研究の展望—

液体は、マクロな熱力学的相図の観点からは、3重点から臨界点までの広い温度—圧力範囲に存在する凝縮相であるが、融点あるいは3重点近傍では固体(結晶)に近い挙

動を示し、臨界点では連続的に気体に変化する。このような広い液体領域において、金属液体の構造ならびに物性は、結晶では見られない程の劇的に変化する。例えば、水銀液体は、3重点の近くでは紛れもなく金属であるが、臨界点の近くでは絶縁体になることがよく知られている。液体状態におけるこのように劇的な物性変化の一つとして、液体構造にも鋭い変化すなわち1次相転移が存在するか否かは、長い間多くの人の興味をかきたててきた。最近、片山ら[46]は、放射光を用いる高温高圧下でのX線回折実験を行い、リン液体が温度1050°Cで1GPaの圧力を挟んで明確に異なる二つの構造の間を可逆的に変化することを見出した。図20に示すように、両構造の圧力差がわずか0.02GPaというシャープな液体-液体1次相転移がリン液体に存在するのである。

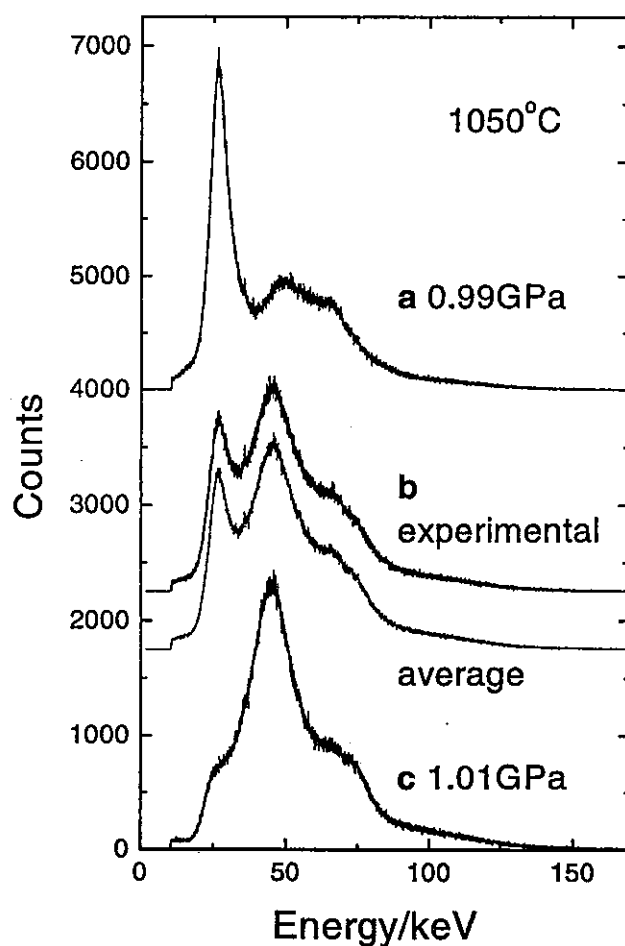


図20 P液体のX線回折パターン[46]

この発見は、液体の研究はまさに全液体領域をカバーする広い温度-圧力範囲において行われなければ、液体が何たるかの本質を掴むことができないことを示唆している。幸いにして、近年強力な放射光源あるいはパルス中性子源が物質科学の分野においても活用できるようになり、21世紀は液体科学の飛躍的な発展が期待できる時代になると思われる。電子系とイオン系の2流体融合体としての金属液体、3体あるいはさらなる

高次相関、液体-液体相転移、金属-非金属転移、過冷却液体、バルク・アモルファス合金、中距離構造、低エネルギー励起、・・・と次々とトピックスが浮かんでくる。本稿では話題が金属液体のみに限定されたが、実は、金属液体はイオン性液体あるいは分子性液体と様々な空間的・時間的スケールで複合し、新しいソフト・マテリアル・サイエンスあるいはテクノロジーを形成しつつある活力がみなぎっている新分野である[47]。21世紀の物質科学はソフト・マテリアルであるとしばしば喧伝されているが、液体こそまさにソフト・マテリアルの中枢であることを若人に知ってもらいたいと思う次第である。

#### 文献リスト

- [1] 大強度陽子加速器施設計画評価報告書 (平成12年8月、原子力委員会、学術審議会加速器科学部会、大強度陽子加速器施設計画評価専門部会)
- [2] 竹内 栄：「液体金属の構造と物性」(丸善、東京、1980)
- [3] J.M. Ziman: *Phil. Mag.* 6(1961)1013
- [4] T.E. Faber and J.M. Ziman: *Phil. Mag.* 11(1965) 153
- [5] M. Shimoji: "Liquid Metals" (Academic Press, London, 1977)
- [6] S. Krishnan, S. Ansell and D.L. Price: *J. Non-Cryst. Solids* 250-252(1999)286-292.
- [7] *Proc. Inter. Conf. on the Properties of Liquid Metal*, Brookhaven, 1966; in *Advanced in Physics* 16(1967)147-748
- [8] "The Properties of Liquid Metals" (*Proc. 2nd Inter. Conf. on the Properties of Liquid Metals*, Tokyo, 1972), edited by S. Takeuchi (Taylor and Francis, 1973)
- [9] *Proc. 7th Inter. Conf. Liquid and Amorphous Metals*, Kyoto, 1989, edited by H. Endo (North-Holland, The Netherland, 1990); in *J. Non-Cryst. Solids* 117&118(1990)1-966
- [10] 戸田盛和、松田博嗣、樋渡保秋、和田三樹：「液体の構造と性質」(岩波書店、東京、1976)
- [11] T. Iida and R.L.L. Guthrie: "The Physical Properties of Liquid Metals" (Clarendon Press, Oxford, 1988)
- [12] B.C. Allen: "Liquid Metals; Chemistry and Physics", edited by S.Z. Beer (Marcel Dekker, New York, 1972) p.171
- [13] C.A. Angell: *J. Non-Cryst. Solids* 102(1988)205
- [14] S.R. Elliott: "Physics of Amorphous Materials, 2nd Edition" (Longman Scientific and Technical, U. K., 1990)
- [15] P.A. イーゲルスタッフ：「液体論入門」(広池和夫、守田 徹 訳、吉岡書店、京都、1971)

- [16] P.A. Egelstaff: "Introduction to the Liquid State, 2nd Edition" (Clarendon Press, Oxford, 1992)
- [17] L. van Hove: Phys. Rev. 95(1954)249
- [18] D.L. Price and K. Skold: Chapter 1 Introduction to Neutron Scattering; in "Methods of Experimental Physics 23A Neutron Scattering", edited by D.L. Price and K. Skold (Academic Press, New York, 1986)p.1-97
- [19] "Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering", edited by B.T.M. Willis (Oxford University Press, London, 1973)
- [20] K. Suzuki: Chapter 12 Glasses; in "Methods of Experimental Physics 23B Neutron Scattering", edited by D.L. Price and K. Skold (Academic Press, New York, 1987)p.243-302
- [21] Y. Waseda: "The Structure of non-Crystalline Materials" (McGraw-Hill, New York, 1980)
- [22] N.W. Ashcroft and J. Lekner: Phys. Rev. 145(1966)83
- [23] Y. Waseda, T. Iida, K. Suzuki and S. Takeuchi: Phys. Letters 29A(1969)227
- [24] K. Suzuki, M. Misawa and Y. Fukushima: Trans. Japan Inst. Metals 16(1975)297
- [25] H. Beck and R. Oberle: J. de Phys. 41(1980)C8-286
- [26] K.K. Mon, N.W. Ashcroft and G.V. Chester: Phys.Rev. B19(1979)5103
- [27] Y. Waseda and J.M. Toguri: Met. Trans. 9B(1978)595
- [28] H.F. Buhner and S. Steeb: Z. Naturforsch. 24a(1969)428
- [29] Y. Waseda and K. Hirata: Bull. Res. Inst. Min. and Met. Tohoku Univ. 31(1975)8
- [30] A.B. Bhatia and D.E. Thornton: Phys. Rev. B2(1970)3004
- [31] H. Ruppertsberg: Phys. Letters 46A(1973)75
- [32] H. Ruppertsberg and H. Egger: J. Chem. Phys. 63(1975)4095
- [33] B.E. Warren, B.L. Averbach and B.W. Roberts: J. Appl. Phys 22(1951)1493
- [34] A.B. Bhatia and K.K. Ratti: J. Phys. F 6(1976)927
- [35] D.L. Price, M.-L. Saboungi and W.S. Howells: Physica B Condensed Matter 213&214(1995)547-551
- [36] H. Ruppertsberg and W. Knoll: Z. Naturforsch. 32a(1977)1374
- [37] M.E. Fisher: J. Math. Phys. 5(1964)944
- [38] A. Rahman and A. Paskin: Phys. Rev. Letters 16(1966)300
- [39] P.A. Egelstaff: Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids (IAEA, Vienna, 1961)p.25
- [40] P.A. Egelstaff: Rep. Prog. Phys. 29(1966)333



- [41] K.E. Larsson: Neutron Inelastic Scattering, Vol.1(IAEA, Vienna, 1968)p.397
- [42] J.R.D. Copley and J.M. Howe: Phys. Rev. Letters 32(1974)49 and Phys. Rev. A9(1974)1656
- [43] O. Soderstrom, J.R.D. Copley, J.B. Suck and B. Dorner: J. de Phys. 41(1980)C9-230
- [44] E. Burkel: J. Non-Cryst. Solids 250-252(1999)70-75
- [45] W.-C. Pilgrim, S. Hosokawa, H. Saggau, H. Sinn and E. Burkel: J. Non-Cryst. Solids 250-252(1999)96-101
- [46] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, Y. Yamakata and K. Funakoshi: Nature 403(2000)170
- [47] 中村義男:「液体の種類と性質」、セラミックス 28(1993)1221-1226

### 第3章 文献检索结果 —索引—

### 第3章 文献検索結果 -索引-

本章では液体金属の物性値や化学的特性に関する文献調査の結果、有益なデータや知見が含まれると判断された文献のアブストラクトを抽出して、元素名と関連する文献について索引という形で、表にして取りまとめたものである。

調査対象物質と物性、データソースおよび抽出方法はつぎのようである。

#### (1) 対象物質と物性

対象物質: Li、Na、K、Mg、Zn、Hg、Al、Ga、Sn、Pb、Bi、Na-K、Pb-Li、Pb-Bi、その他

物性:

- ① 燃焼機構
- ② 比熱
- ③ 状態図
- ④ 活量
- ⑤ 混合のギブスエネルギー、エンタルピー、エントロピー
- ⑥ 溶解度
- ⑦ 酸化物や水酸化物の標準生成ギブスエネルギー
- ⑧ 拡散係数、熱伝導度、熱拡散率
- ⑨ 粘性係数
- ⑩ 電気化学的データ (電極電位、腐食電位、電極反応速度等)
- ⑪ 液体金属の構造・電子論

#### (2) データソース

1970年以降のデータ: JICST、STN、JST (NUCLEN)、単行本等

1970年以前のデータ: Chemical Abstract から検索

#### (3) 抽出方法

- ① 上記データソースから物質と物性をキーワードとして文献検索し、文献タイトルを抽出した。
- ② つぎに文献タイトルを1次スクリーニングしてアブストラクトを打ち出す。
- ③ 文献アブストラクトを読み、アブストラクト集に載せるか否かの2次スクリーニングをした (中間抽出)。
- ④ さらに文献アブストラクトを検討して、最終的にアブストラクト集に掲載するものを決定した。

これら一連の文献検索に用いたデータベース、検索式および抽出件数は表3-1に示す、また各元素別のアブストラクト抽出件数は表3-2に示したとおりである。

ここで抽出したアブストラクトは資料編にまとめて掲載した。なお、3.1節以下に索引としてとりまとめた文献検索結果の表中の文献番号は、前記資料編の文献番号に対応するものである。

表3-1. 文献検索に用いたデータベース、検索式および抽出件数

	検索データベース	検索式	合計件数
① 燃焼機構	---	なし	138/138/138
② 比熱	STN Easy	metal + liquid + specific heat + element (Lithium etc.)	60/19/19
③ 状態図	JICST, JICST7580	式1: (<金属> + <金属>化合物) * (2元系状態図 + 3元系状態図 + 相平衡状態図) 式2: (<element> + <element>[W]compound) * (Phase[W]Diagram)	321/160/160
④ 活量	STN Easy	metal + liquid + activity + element (Lithium etc.)	230/167/167
⑤ 混合のギブスエネルギー	STN Easy	metal + liquid + mixing + Gibbs energy + element (Lithium etc.)	9/2/2
⑤ 混合のエントルピー	STN Easy	metal + liquid + mixing + enthalpy + element (Lithium etc.)	65/18/18
⑤ 混合のエントロピー	STN Easy	metal + liquid + mixing + entropy + element (Lithium etc.)	59/22/22
⑥ 溶解度	JICST, JICST7580	式1: (液体<金属> + <金属>) * (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2: (Liquid[W] <element> + <element>) * Solubility * (Iron + Nickel + Aluminum + Chromium + Manganese + Molybdenum + Oxygen + Hydrogen + Carbon + Nitrogen + Calcium + Silicon)	1974/216/216
⑦ 酸化物標準ギブスエネルギー	STN Easy	式1: M * OXIDE * GIBBS * ENERGY 式2: M * HIDROXIDE * GIBBS * ENERGY	155/104/104
⑧ 拡散係数	STN Easy	metal + liquid + diffusivity + element (Lithium etc.)	34/24/25
⑧ 熱伝導率	STN Easy	metal + liquid + thermal conductivity + element (Lithium etc.)	91/28/28
⑧ 熱拡散率	STN Easy	metal + liquid + thermal diffusivity + element (Lithium etc.)	15/4/4
⑨ 粘性係数	STN Easy	metal + liquid + viscosity + element (Lithium etc.)	127/53/53
⑩ 電気化学的データ	STN Easy	式1: M * ELECTROCHEMICAL(W)DATA 式2: M * CORROSION(W)POTENTIAL	63/41/41
⑩ 腐食と質量移行	STN Easy	LIQUID * M * CORROSION/MASS(W)TRANSFER	664/567/567
⑪ 構造・電子論	JICST, JICST7580	(<<液体金属> + <liquid metal>) * (<<電子論> + <electric theory>)	15/15/15
合計			4020/1579/1579

\* 件数は「アブストラクト打出件数 / 中間抽出数 / 最終抽出数」で表示。

\* ③状態図及び⑥溶解度において<金属>に入る単語は ナトリウム、カリウム、リチウム、鉛、ビスマス、すず、亜鉛、ガリウム、マグネシウム、水銀、アルミニウム<element>に入る単語は Sodium, Potassium, Lithium, Lead, Bismuth, Tin, Zinc, Gallium, Magnesium,

\* ⑦酸化物の標準ギブスエネルギー、⑩電気化学的データおよび⑩腐食と質量移行においてMはLITHIUM, SODIUM, POTASSIUM, MAGNESIUM, ZINC, MERCURY, ALUMINUM, GALLIUM, TIN, LEAD, BISMUTH

表3-2. 各元素別の抽出件数

	件 数															合計
	Li	Na	K	Mg	Zn	Hg	Al	Ga	Sn	Pb	Bi	Na-K	Pb-Li	Pb-Bi	Others	
① 燃焼機構	14/14/14	79/79/79	2/2/2	15/15/15	0/0/0	1/1/1	27/27/27	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	138/138/138
② 比熱	12/3/3	15/4/4	2/0/0	1/0/0	1/0/0	2/2/2	4/1/1	5/1/1	3/2/2	9/0/0	0/0/0	2/0/0	3/3/3	1/0/0	0/3/3	60/19/19
③ 状態図	321/8/8	321/14/14	321/4/4	321/13/13	321/18/18	321/6/6	321/54/54	321/10/10	321/13/13	321/13/13	321/7/7	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	321/160/160
④ 活量	26/12/12	51/39/39	12/8/8	8/4/4	10/10/10	2/2/2	17/14/14	9/8/8	23/15/15	30/22/22	19/16/16	5/4/4	13/13/13	5/0/0	0/0/0	230/167/167
⑤ 混合のギブスエネルギー	1/0/0	1/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	2/0/0	0/0/0	2/0/0	3/2/2	0/0/0	0/0/0	0/0/0	9/2/2
⑤ 混合のエンタルピー	4/3/3	10/4/4	1/0/0	7/0/0	2/1/1	1/0/0	7/2/2	7/3/3	7/1/1	7/1/1	7/1/1	1/1/1	3/1/1	1/0/0	0/0/0	65/18/18
⑤ 混合のエントロピー	6/4/4	14/4/4	3/2/2	3/1/1	1/0/0	2/1/1	3/1/1	4/2/2	7/1/1	7/2/2	3/1/1	3/2/2	3/1/1	0/0/0	0/0/0	59/22/22
⑥ 溶解度	1974/31/31	1974/42/42	1974/4/4	1974/7/7	1974/5/5	1974/3/3	974/63/63	1974/9/9	1974/5/5	1974/17/17	974/10/10	1974/3/3	1974/14/14	1974/1/1	1974/2/2	1974/216/216
⑦ 酸化物標準ギブスエネルギー	14/9/9	31/20/20	18/12/12	6/6/6	16/12/12	6/3/3	14/6/6	10/8/8	10/6/6	22/14/14	8/8/8	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	155/104/104
⑧ 拡散係数	6/3/3	5/3/3	2/0/0	0/0/0	0/0/0	2/1/1	0/0/0	2/3/4	5/10/10	5/2/2	2/0/0	2/0/0	3/1/1	0/0/0	0/1/1	34/24/25
⑧ 熱伝導率	14/1/1	14/4/4	6/0/0	1/0/0	2/1/1	11/4/4	4/3/3	12/3/3	3/3/3	9/1/1	6/2/2	3/3/3	0/0/0	6/2/2	0/1/1	91/28/28
⑧ 熱拡散率	1/0/0	2/0/0	2/1/1	0/0/0	0/1/1	4/1/1	0/1/1	1/0/0	1/0/0	2/0/0	1/0/0	1/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	15/4/4
⑨ 粘性係数	18/4/4	24/12/12	13/5/5	1/1/1	4/1/1	10/5/5	10/3/3	6/1/1	7/2/2	15/7/7	14/11/11	4/1/1	0/0/0	1/0/0	0/0/0	127/53/53
⑩ 電気化学的データ	9/5/5	30/18/18	3/3/3	1/1/1	3/3/3	2/2/2	4/3/3	2/1/1	3/2/2	6/3/3	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	63/41/41
⑩ 腐食と質量移行	32/127/127	287/254/254	21/13/13	17/5/5	33/27/27	16/14/14	51/31/31	10/8/8	8/5/5	70/64/64	19/19/19	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	664/567/567
⑪ 構造・電子論	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	15/15/15	15/15/15
合計	/224	/497	/54	/53	/79	/45	/209	/58	/65	/146	/75	/16	/33	/3	/22	4020/1579/1579

\* 件数は「アブストラクト打出件数／中間抽出数／最終抽出数」で表示。

### 3.1 燃焼機構

表 3.1-1 燃焼機構の文献検索結果

元素名	関連する文献番号
Li	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
Na	15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95, 101,
K	94, 95
Mg	6, 8, 9, 13, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 128
Zn	
Hg	111
Al	13, 98, 100, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138
Ga	
Sn	
Pb	
Bi	
Na-K	95
Pb-Li	5, 7
Pb-Bi	
Alkali	
Others	1(B), 6(B), 106(Ti), 113(Be), 124(B), 126(SUS,Fe,Ti)

注意：Li、Na および K 以外のアルカリ金属は「Alkali」に分類し、上記以外の金属は全て「Others」に分類している。

### 3.2 比熱

表 3.2-1 比熱の文献検索結果

元素名	関連する文献番号
Li	139, 140, 141, 142, 152, 153, 154
Na	139, 140, 141, 142, 143, 144, 145
K	139, 144
Mg	
Zn	148
Hg	140, 141, 146, 147, 148
Al	148
Ga	147, 149
Sn	150, 151
Pb	140, 148, 151, 152, 153, 154
Bi	
Na-K	
Pb-Li	152, 153, 154
Pb-Bi	
Alkali	139, 141, 144
Others	146, 147, 148, 149, 151, 155, 156, 157

注意：Li、Na および K 以外のアルカリ金属は「Alkali」に分類し、上記以外の金属は全て「Others」に分類している。

### 3.3 状態図

表 3.3-1 状態図の文献検索結果

元素名	関連する文献番号*1
Li	158-165; [O]158, [N]159, [Si]160, [Cd]161, [Ge]162, [Na]163, [Al&Si]164, [H]165
Na	166 - 179; [Mo&O]167, [Cu]169, [Sr]170, [Pb&In]171, [Sn]172, [Al&O]173, [Ga]174, [Hg]175, [Hg&In]176, [Li]177, [W]178, [H]179
K	180 - 183; [H]182, [Fe]183
Mg	184 - 196; [Cu&Ni]184, [Al&Mn]186, 193, [Al&Cr]187, [Ga&In, Ga&Tl, In&Tl]188, [Zn&Zr]189, [Al&Zn]190, [Al&Sc]191, [H]192,194, [Ag&Al&Li]195, 196
Zn	197 - 214; [Mg&Zr]197, [As]198, [Y]199, [U]200, [Cu&Al]201, [Al]202, [Sn&Bi]203, [Pb]204, [Al&Sn]205, [Al&Mg]206, [Al&Sn]207, [Fe-S]208, 209, [Cu&S, Cu&Fe&S, Cu&Pb&S]210, [Fe&O]211, [Cr]212, [H]213, [O]214
Hg	215 - 220; [Na]216, [Cd&Te]217, [Na&In]218, [C]219, [Cr]220
Al	221 - 274; [Cu&Zn]223, [Ga]224, [Ti]225, [Mg&Mn]226, [Cu]227, [Mn]228, [Ni&Cr]229, [Ti&N]230, [Zn]232, 247, [Hf&Ta]233, [Cr&Mn]234, [Cu&Pb]235, [Zr]236, [C]237, 243, [Na&O]238, [Ti]239, [Sr]240, [Pt]241, [Ni&Re]242, [Zn&Sn]244, 272, [Mg&Zn]245, [Cu&H]246, [Sn&Y]248, [Ni&As]249, [Co&Fe]250, [Rb]251, [K]252, [Bi&Cu]253, [H]254, [Au]255, [Te]256, [Th]257, [Pu]258, [Ge&B]259, [Tl]260, [Yb]261, [Y]262, [Sc]263, [Nd]264, [Sr&Sc,La,Ce,Pr]265, [N]266, [Si]267, [Ti&Zr&Mo]268, [Ga&As&Ge]269, [Si&Li]273, [Mg&Sc]274
Ga	275 - 284; [Mg&In, Mg&Tl]275, [Cd&Se]276, [Ca]277, [Sn]278, [Na]279, [Ge&In]280, [Gd]281, [Ge&Sn]282, [Al]283, [Bi&Te]284
Sn	285 - 297; [Fe&Nd]285, [Cd&Ge]286, [Se]287, [Zn&Bi]288, [Cd&Pb&Bi]289, [Ga]290, [Ga&Ge]291, [Na]292, [Al&Zn]293, [Al&Y]294, [Al&Zn]295, [Fe&S]296, [Cr]297, [(S,Se)&Zn]428, [S,&Cd]428, [Pb&Zn]431, [Al&Cu&Mg]431, [Ag&Bi&O]453



表 3.3-1 状態図の文献検索結果(続き)

元素名	関連する文献番号*1
Pb	299 - 311; [Cu&Fe]299, [Zn]300, [Ag]301, [Ca&Sn]302, [Ca]303, [Sb]304, [Al&Cu]305, [Cd&Bi&Sn]306, [Na&In]307, [Cd&Ge]308, [Li&H]309, [Fe]310, [Cr]311
Bi	312 - 318; [Sn&Zn]312, [Cd&Pb&Sn]313, [Ag&S]314, [Ga&Te]315, [Ta]316, [Ag&O]317, [Cr]318

注意：\*1 A 元素欄における[B&C]は A-B-C の 3 元系が、[B,C]は A-B および A-C の 2 元系が研究対象となっていることを示している。記載無きものは酸化物などの擬似系、あるいはその他の関連研究であることを示している。

3. 4 活量 (溶解度,蒸気圧含む)

系	成分 (関連する文献番号)
Li	O(327,329) ; C(327,329) ; N(327,329) ; H(327,329,484) H in Li-(In,Sn)(482,484) ; Li in Li-Sn(480) Li-Bi(480) Li-Ag(476,507) ; Al,Ga,In,Tl(324)
Na	O(327,329,347,348,349,350,351,,352,353,354,355,356) O in Nb-Na(357) ; C(327,329,343,344,345,346,350,354) ; N(327,329) ; H(327,329,354,358) ; Na,Rb in Na-Se(Rb) (337) ; Na in Na-Cd(342) Na-Rb(Cs)(366) ; Sn(341) ; Zn(496) ; Ag(496) ; Cu(361) ; Ni(361) ; Fe(361) ; Nb(332) ; Mo(331) ; Ce(334,496) ; Pu(333) ; Co(335) ; Pb(340) ; Ge(340)
K	In(370) ; Cr(371) ; Cs(375) ; Te(377)
Mg	Na(368) ; Mg in Ce-Mg(379) Mg-(Sb,Pb)-Bi(444) Mg-(Pb,Sn)(445) Mg-(Pb,In,Ga) (525) ; Y(380) ; Ce(380) ; U(380) ; Zr(381) ; U,Pu in Zn-Mg(389)
Cd	O(487) ; Li(321) ; Cd in Cu-Cd(391) ; Mg(446) ; Zn in Zn-Sn-Cd-Pb(449)
Zn	Zn in Au(Ag)-Zn(382,448) Zn-Cd(383,390) Zn-In-Cd(384) (Ag,Au,Cu)-Sn-Zn(385,430) Cu-Zn(391) Ga-Zn(415) Zn-Sn-Cd-Pb(449) Pb-Zn-Ag(Au)(450) ; La(388) ; Ce(388) ; Mg(446) ; As(462) ; Bi(462) ; Cd(462) ; Sb(462) ; Sn(462)
Hg	K(374) ; Cs(392) ; Au,Ag(393) ; Hg in Hg-Sn(Ga)(414) ; Hg,Bi,Pb in Hg-Bi-Pb(466)
Al	O(395) O in Al-Fe(394) ; II(398) II in Li-Al(322) ; Li(323) Li in Li-Al(324, 325) ; Na(323,325) Na in Pb <sub>sat</sub> -Al(403) ; Ca(407) ; Ba(405,407) ; Sr(405,407) ; Al in Li-Al(324) Al-Si(401) Ag-Al-Fe(Ni)-Si(400) Al-(Zn,Sn,Ga,Au)(402) Al-(Fe,Mn,Ni,Si)(404) Al-Sn-Ga(In)(406) ; Ga in Al-Li(324) ; La(397) ; Ce(486)
Ca	O(410,412,459,461) O in Ga-Cu(412) ; Eu(411) ; Ga in Ag-Ga(408,409) ; Pb(413) ; Hg in Hg-Sn(Ga)(414) Ga-Zn(415), Sr,Y,Zr,Nb,Mo,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd,In,Sn,Sb,Te(521), Ca,Cu,Zn,Ge(522)
Sn	O(417,437) ; H in Li-Sn(482) ; Li(480) Li in Li-Pb-Sn(475) ; Na(419,457) ; K,Rb in K(Rb)-Pb-Sn(372) ; Mg(458) Mg in Mg-(Pb,Sn)(445) Sb-Sn(458) ; Al,Sn,Ga in Al-Sn-Ga(In)(406) ; Zn(420) Zn in Zn-Sn-Cd-Pb(449) ; Sn in Sn-Cu(422,429) Sn-(Ge,Au)(424) Sn-(Fe,Co,Ni)(425,426,427) Ag-Zn-Sn(430) ; Hg in Hg-Sn(Ga)(414) ; Ag(416) ; Cu(422)
Pb	O(437,439) O in Cu-Pb(460) ; K(373) K in K-Pb(517) K,Rb in K(Rb)-Pb-Sn(372) ; Mg(446,458) Mg in Mg-(Sb,Pb)-Bi(444) Mg-(Pb,Sn)(445) ; Pb in Ni-Pb-(Sn,Ag)(440) Ni-Pb-(Si,Co,Ce)(441) Ni-Pb-(B,Cr)(442) ; Sn(462) Sn in Cu-Pb-(Fe,Ge,Sn)(443) Sb-Pb-Ag-Bi(454) ; Zn in Zn-Sn-Cd-Pb(449) Pb-Zn-Ag(Au)(450) Pb-(Sn,Cd,In)(468) ; Cu(447) ; Cu,Pb,Sb in Cu-Pb-Sb(451) ; As(447, 462) ; Cd(448,462) ; Sb(462) ; Ga(413)
Bi	O(459,461) O in Cu-Bi(460) ; Li(480) ; Na(457) ; Mg(458) ; Bi in Ag-Bi(455) Bi-Hg(456) ; Ba,Ag,La,Ce,Nd,Gd,Dy(467) ; U,La,Ce,Pr,Gd,Y(526)
Na-K	H(359) ; K,Cs,Na(339,364,470,471,472)
Pb-Li	O in Pb-Li(319,320) ; C in Pb-Li(320) ; H(484) H in Li-Pb(482,483,484) ; Li(473,475,476,477,478,479,480,481,507) Li in Pb-Bi-Li(474) Li-Pb-Sn(475)
Pb-Bi	Li in Pb-Bi-Li(474) ; Na in Pb-Bi(336) ; Zn in Bi-(Pb,Sn In,Cd)(468) ; Sn in Sb-Pb-Ag-Bi(454) ; Bi(462) ; Hg,Bi,Pb in Hg-Bi-Pb(466)
Alkali	Cs,Rb,K,Na in alkali-Au(338) ; Na in amalgams(363)
Others	O in Cu(386,418) In(438) Sb(439,459) Ba-Ca(417) Cu-Sb(460) ; S in Sb(360) ; Si,Al,Sn in Fe-Si(396) ; Fe,Cu,Cr,Sn in Fe-(Cu,Cr,Sn)(423) ; Sb in C <sub>sat</sub> -Fe(434) ; Pb in Cu(435) ; Ce in Cu(433) ; Rb,Ce in Rb-Ce(472) ; Y in Cu(399,432) ; Y,La,Ce in Ni(486)

3. 5 混合ギブスエネルギー (部分モルギブスエネルギー、過剰ギブスエネルギー含む)
3. 6 混合エンタルピー (部分モルエンタルピー、混合物の比熱含む)
3. 7 混合エントロピー (部分モルエントロピー、過剰エントロピー含む)

系	関連する文献番号
Li	$G^E$ of Li-Al(324) Li-Ag(507) ; $G_i$ of H,C,O,N(329)
Na	$G^M$ of Na-Tl-Pb(329) Na-Cs(489) ; $S^M$ of Na-Pb(508) Hg-Na(513,514) Na-Ga(514) ; $G_i$ of H,C,O,N(329) Ag,Zn,Ce(496) ; $G^E$ of Na-Rb(365) Na-Mg(368) ; $S^E$ of Na-Cs(493,516) ; $Cp^M$ of Pb-Na(509) Na-IV <sub>A</sub> (510)
K	$G^M$ of K-Ce(328) Cs-K(375,376,511) ; $S^M$ of Hg-K(513) ; $G^E$ of K-Rb(365) K-Pb(373) ; $Cp^M$ of Pb-K(509),
Mg	$H^M$ of Al-Mg(367,495) Mg-(Sb,Bi)(494) ; $S^M$ of Mg-Ga(525) ; $G^E$ of Na-Mg(368) ; $S^E$ of Mg-(Zn,Al)(520),
Cd	$S^E$ of Cd-(Zn,In,Tl)(520)
Zn	$H^M$ of Cu-Zn(367,495) Zn-Sb(497) ; $S^E$ of Zn-(Cd, Mg,In)(520) ; $Cp$ of Ga-Zn(415),
Hg	$S^M$ of Hg-(Na,K)(513,514) Hg-(Sn,Ga)(414) ; $H_i$ of Ga,In,Tl(502) ; $Cp$ of Ga-Hg(415),
Al	$G^M$ of Al-(Fe,Mn,Ni,Si,Ti)(404) ; $H^M$ of Al-Mg(367,495) Al-Sb(494) Al-Pb(498) ; $H_i$ of Sn,Ag,Si,Fe(499) Rare earth(504) ; $G^E$ of Li-Al(324) ; $S^E$ of Al-Mg(520)
Ga	$S^M$ of Mg-Ga(525) ; $S_i$ of Sr,Y,Zr,Nb,Mo,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd,In,Sn,Sb,Te(521) Ca,Cu,Zn,Ge(522) ; $G^E$ of Ga-Pb(413) ; $Cp$ of Ga-(Hg,Zn)(415)
Sn	$H^M$ of Fe-Sn(503) Pb-Sn(505) ; $H_i$ of La,Cd,Dy,Er(421)
Pb	$G^M$ of Na-Tl-Pb(329) Pb-(K,Na)(519) ; $H^M$ of Ge-Pb(452) Al-Pb(498) Ga-Pb(501) Pb-(Sn,Sb,Tl)(505) ; $\Delta S^M$ of K-Pb(517) ; $G^E$ of K-Pb(373) Ga-Pb(413) ; $Cp$ of Pb-(Na,K)(491) ; $Cp^M$ of Pb-(Na, K)(509),
Bi	$H^M$ of Ce-Bi(452) (Mg,Na)-Bi(494) Cd-Bi(497) ; $H_i$ (463,464) ; $S^E$ of U, La,Ce,Pr,Cd,Y(526)
Na-K	$G^M$ (328,469,489,511) ; $H^M$ (367) ; $S^M$ (527) ; $G_i$ (506) ; $G^E$ (488) ; $S^E$ (493,516),
Pb-Li	$G^M$ (328,511) ; $S^M$ (508) ; $S_i$ of Li(476) ; $G^E$ (507) ; $Cp$ (491) ; $Cp^M$ (509) ; Structure(485),
Pb-Bi	$H^M$ of Pb-Bi(367,505)
Alkali	$G^M$ (490) ; $G^E$ of Rb-Cs(365)
Others	$H^M$ of Ge-Tl(452) Cd-Sb(497), (492,512) ; $H_i$ (326), (378)

$G^M$  :Integral Gibbs energy of mixing;  $H^M$  :Integral Heat of mixing;  $S^M$  :Integral entropy of mixing;  
 $G_i$  :Partial molar Gibbs energy of i;  $H_i$  :Partial molar entalpy of i;  $S_i$  :Partial molar entropy of i;  
 $G^E$  :Excess Gibbs energy;  $S^E$  :Excess entropy;  $Cp$  :Heat capacity;  $Cp^M$  :Excess heat capacity

#### データ集

1. Thermochemical Data of Alloys : O.Kubaschewski, and J.A.Catterall, Metal Physics and Physical Metallurgy -An International Series of Monographs Vol.3, ed. G.V.Raynor, Pergamon Science, 1956.
2. Metallurgical Thermodynamics : O.Kubaschewski, and C.B.Alcock, 5<sup>th</sup> ed., Pergamon Press, 1979.

状態図 : Sn-(S,Se)-Zn, Sn-S-Cd(428), Pb-Sn-Zn, Al-Cu-Mg(431), Ag-Bi-O(453)

### 3.8 溶解度

表 3.8-1 溶解度の文献検索結果

元素名	関連する文献番号*1
Li	530 - 560 ; [Ba&N]530, [H&Fe,Ni,Cr,Nb]531, [C]532, [(N,O)&(Mo,V)]533, [N&C]534, [IV族]537, [H]543, [N,H]544, [N,H,C,O,F,Cl,Ge]545, [Ni,Cr,Mo,Nb,Ti,Fe]546, [H]547, 551, 554, 557, [H,D,T]550, 552, 553, [N]555, [O]558
Na	561 - 602; [Na <sub>2</sub> O, NH]563, [Ni]564, [O&(Fe,Ni)]573, [O]574, [Fe, Ni, Mn, Cr]575, [Th]578, [O]580, [C]581, [Sn,Ge]582, [H&O]584, [C]586, 587, [Ba&N]590, 594, 595, [NaI, NaBr]592, [H]597,
K	603 - 606 ; [O]603-605, [H]606
Mg	607 - 613 : [Fe&(Al,Mo,Zn)]607, [H]609,611-613, [O]610,
Zn	614 - 618 : [Fe]614, 615, [C&Fe]616, [H]617, [Ce,Y]618
Hg	619 - 621 : [Ni]620
Al	622 - 684 : [Si&C]629, [H]630-632, 636, 638, 639, 649, 651, 654, 655, 665, 677, 678, 681-684, [C]633,652, [Fe&Ni]635, [Fe&Ni]637, [Mo,Cr,Nb,Y]641,643, [Fe]642,646, [Ti&B] 644, 661, [Li]647, 676, [V]650, [Na, K]653, [N]656, [Re]657, [Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, W]659, [Ti]660, [Sr&Y]664, [O&H]668, [Fe&O]669, [Cr]670, [Ce&Y]671, [Pr]672, [Ta]679, [Nb, Ta, Mo, W]680,
Ga	685 - 693 : [O]685,691-692, [H]686, [Al]687, [As&O]688, [GaN]689, [As&Cr]690, [Ce,Y]693
Sn	694 - 698 : [Fe&Si]694, [Mo]695, [Ce,Y]697, [O]698
Pb	699 - 715 : [Ca&Mg&Bi]699, [O]702-704, 706, 708, 714, [H]707, [Ce,Y]710
Bi	716 - 725 : [Fe]716, [Ga&As]720, [O]721-723, [Ce, Y]725

表 3.8-1 溶解度の文献検索結果(続き)

元素名	関連する文献番号*1
Na-K	726 - 728 : [O]726, 727, [H]728
Pb-Li	729 - 742 : [Al, Zr, Y, U, Ti, Mo, etc]729, [Fe, Cr, Ni, Co, Mn]730, [Fe]731, [Cr]732, [H]733, 734, [H, D, T]735, 738, [H, O, N]736, [D]737, 739, [S]741, [T]742
Pb-Bi	743 : [O]743
Other	744-745

注意 : \*1 溶質元素名称を記載している。A 元素欄における[B&C]は2つ以上の溶質の同時/合金形態による溶解度、[B,C]はAへのBおよびC各々の溶解度が掲載されていることを示している。記載のないものは総括論文等の特定元素に区分できない資料、酸化物や水酸化物における溶解度、製鋼スラグなどの複雑な系における研究成果であることを示している。

なお、上記以外の金属は「Others」に分類している。

### 3.9 酸化物、水酸化物の標準生成ギブスエネルギー

表 3.9-1 酸化物、水酸化物の標準生成ギブスエネルギーの文献検索結果

元素名	関連する文献番号
Li	746,747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 756, 757, 777, 785
Na	747, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774 775, 776, 777, 778, 779, 780, 782, 783 785, 786, 808, 810
K	747, 756, 757, 761, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785 786, 808
Mg	779, 783, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 796, 798, 805, 809, 816, 824, 836
Zn	788, 793, 794, 795, 796, 797, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 809, 816 836
Hg	784, 788, 796, 805, 806, 807, 809, 816, 836
Al	775, 788, 796, 799, 805, 809, 810, 813, 816, 836
Ga	788, 796, 805, 809, 816, 817, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 836
Sn	788, 796, 805, 809, 816, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 836
Pb	788, 794, 796, 800, 805, 809, 816, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835 836, 837, 838, 839, 840, 841 846
Bi	839, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849
Na-K	
Pb-Li	
Pb-Bi	
Alkali	756, 757, 777, 783, 785, 787, 788, 796, 797, 805, 808, 809, 816, 822, 824 836, 847
Others	779, 788, 794, 796, 799, 805, 808, 809, 811, 816, 818, 836, 847, 848

### 3.10 拡散係数

表 3.10-1 拡散係数の文献検索結果

元素名	溶質 (関連する文献番号)	
Li	Li(850, 852), H(851, 873)	
Na	Na(854) Cs(855) Ba(855) N(853) 希ガス(853)	
K	K(854) N(853)	
Mg		
Zn	Zn(854)	
Hg	Hg(854) In(856)	
Al		
Ga	Ga(854) O(858, 859) In(857)	
Sn	Sn(854, 861, 863) Bi(868) O(862, 866, 867) Sb(861, 863) Ru(861) Co(861) Au(861) In(861)	
Pb	O(871, 872) H(873)	
Bi	O(859)	
Na-K	N(853)	
Pb-Li	H(873)	
Pb-Bi		
Others	Ga-In	O(858)
	In-O	Sn(865) Pb(865)
	Cu	Sn(864, 869, 870)
	Ag	Sn(864)

### 3.11 熱伝導度

表 3.11-1 熱伝導度の文献検索結果

元素名	関連する文献番号
Li	
Na	876, 877, 878, 879, 897, 898, 899
K	876, 879, 897, 898, 899
Mg	
Zn	880
Hg	881, 882, 883, 884
Al	886, 887
Ga	880, 882, 887, 888, 889, 890
Sn	880, 887, 889, 890, 891, 892, 893, 895, 899
Pb	880, 884, 887, 891, 892, 894, 896, 899, 900, 901
Bi	880, 887, 891, 893, 895, 896, 900, 901
Na-K	876, 879, 897, 898, 899
Pb-Li	
Pb-Bi	900, 901
Alkali	875, 876, 879
Others	878, 880, 882, 885, 886, 887, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 899, 900, 902

注意：Li、Na および K 以外のアルカリ金属は「Alkali」に分類し、上記以外の金属は全て「Others」に分類している。



### 3.12 熱拡散率

表 3.12-1 熱拡散率の文献検索結果

元素名	関連する文献番号
Li	
Na	
K	903
Mg	
Zn	904
Hg	903, 905
Al	906
Ga	
Sn	
Pb	
Bi	
Na-K	
Pb-Li	
Pb-Bi	
Others	904

注意：上記以外の金属は全て「Others」に分類している。

### 3.13 粘性係数

表 3.13-1 粘性係数の文献検索結果

元素名	関連する文献番号
Li	907, 908, 909, 947
Na	907, 908, 909, 911, 912, 913, 914, 915, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 959
K	907, 908, 913, 914, 915, 917, 919, 920, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 959
Mg	907, 910, 948
Zn	910, 943, 946, 948, 950, 956
Hg	909, 910, 918, 923, 924, 929, 931, 932, 933, 934, 942, 948, 951, 956
Al	907, 910, 918, 935, 936, 937, 948
Ga	910, 932, 938, 948, 950, 951, 954, 957
Sn	910, 913, 915, 918, 929, 931, 936, 939, 940, 942, 944, 946, 948, 950, 951, 954, 955
Pb	907, 909, 910, 913, 915, 918, 924, 929, 936, 942, 943, 944, 946, 948, 949, 950, 951, 952, 954, 956
Bi	910, 915, 918, 929, 936, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 958
Na-K	913, 914, 919, 922, 924, 959
Pb-Li	
Pb-Bi	949
Alkali	907, 908, 910, 913, 914, 915, 916, 917, 920, 922, 926, 933, 938, 945, 952
Others	908, 910, 912, 913, 915, 918, 919, 923, 928, 929, 930, 934, 935, 936, 937, 939, 941, 943, 944, 946, 948, 949, 950, 951, 953, 954, 955, 956, 957

注意：Li、Na および K 以外のアルカリ金属は「Alkali」に分類し、上記以外の金属は全て「Others」に分類している。

### 3.14 電気化学的データ

表 3.14-1 電気化学的データに関する文献検索結果

元素名	関連する文献番号
Li	960, 961, 962, 963, 964
Na	965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979 980, 981, 982, 985, 988, 989
K	982, 983, 984, 985
Mg	986, 992
Zn	987, 988, 989
Hg	990, 991
Al	986, 992, 993, 994
Ga	995
Sn	996, 997
Pb	989, 998, 999, 1000
Bi	
Na-K	
Pb-Li	
Pb-Bi	
Alkali	
Others	960, 961, 984, 989, 993, 997

### 3.15 腐食と質量移行

表 3.15-1 腐食と質量移行に関する文献検索結果

元素名	関連する文献番号
Li	1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012 1013, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036 1037, 1038, 1039, 1040, 1041, 1042, 1043, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056, 1057, 1058, 1059, 1060 1061, 1062, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1070, 1071, 1072 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1080, 1081, 1082, 1083, 1084 1085, 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096 1097, 1098, 1099, 1100, 1101, 1102, 1103, 1104, 1105, 1106, 1107, 1108 1109, 1110, 1112, 1113, 1114, 1115, 1116, 1117, 1118, 1119, 1120, 1121 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 1127, 1138, 1155, 1186, 1188, 1195, 1206 1209, 1223, 1259, 1266, 1374, 1377, 1388, 1389, 1393, 1394, 1439, 1448 1490, 1492, 1493, 1496, 1497, 1498, 1499, 1500, 1503, 1505, 1507, 1508 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1515, 1516, 1517, 1518, 1521, 1522, 1523 1524, 1526, 1529, 1530, 1531
Na	1023, 1057, 1061, 1070, 1073, 1079, 1093, 1102, 1105, 1110, 1125, 1128 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1134, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1140 1141, 1142, 1143, 1144, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1150, 1151, 1152 1153, 1154, 1155, 1156, 1157, 1158, 1159, 1160, 1161, 1162, 1163, 1164 1165, 1166, 1167, 1168, 1169, 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175, 1176 1177, 1178, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1186, 1187, 1188 1189, 1190, 1191, 1192, 1193, 1194, 1195, 1196, 1197, 1198, 1199, 1200 1201, 1202, 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1210, 1211, 1212 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1218, 1219, 1220, 1221, 1222, 1223, 1224 1225, 1226, 1227, 1228, 1229, 1230, 1231, 1232, 1233, 1234, 1235, 1236 1237, 1238, 1239, 1240, 1241, 1242, 1243, 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1250, 1251, 1252, 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1260 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1270, 1271, 1272 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296 1297, 1298, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1320

	1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 329, 1330, 1331, 1332 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356 1357, 1358, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1380 1381, 1382, 1384, 1385, 1386, 1388, 1389, 1391, 1392, 1393, 1394, 1396 1428, 1434, 1436, 1439, 1496
K	1079, 1110, 1125, 1128, 1209, 1358, 1362, 1365, 1373, 1374, 1377, 1382 1384, 1387, 1388, 1389, 1390, 1391, 1392, 1394, 1393, 1394, 1428, 1439
Mg	1176, 1377, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1439, 1540
Zn	1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1410, 1411 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423 1424, 1425, 1426, 1435, 1456, 1482, 1519, 1548
Hg	1377, 1384, 1394, 1423, 1427, 1428, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1440, 1470, 1479, 1494, 1567
Al	1136, 1393, 1411, 1416, 1423, 1429, 1435, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445 1446, 1447, 1448, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457 1458, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469 1471
Ga	1419, 1470, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479
Sn	1423, 1424, 1435, 1475, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1519, 1532, 1539 1541, 1548, 1555, 1558, 1559
Pb	1001, 1004, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012, 1018, 1019, 1021, 1022 1024, 1025, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1034, 1037, 1040, 1044, 1047 1048, 1050, 1054, 1056, 1058, 1063, 1065, 1067, 1076, 1083, 1088, 1138 1377, 1394, 1397, 1420, 1424, 1427, 1429, 1435, 1439, 1440, 1482, 1485 1486, 1487, 1488, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497 1498, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1520, 1521 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545 1546, 1547, 1548, 1549, 1550, 1551, 1557, 1558, 1559, 1563, 1564, 1565 1566, 1567
Bi	1377, 1394, 1397, 1416, 1427, 1439, 1440, 1484, 1489, 1491, 1494, 1501 1540, 1541, 1543, 1544, 1545, 1547, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566 1567

Na-K	1128, 1358, 1362, 1365, 1373, 1377, 1382, 1391, 1392, 1439, 1533
Pb-Li	1001, 1004, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012, 1018, 1019, 1021, 1022 1024, 1025, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1034, 1037, 1040, 1044, 1047 1048, 1050, 1054, 1056, 1058, 1063, 1065, 1067, 1076, 1083, 1088, 1138 1490, 1492, 1493, 1496, 1487, 1498, 1499, 1500, 1503, 1505, 1507, 1508 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1515, 1516, 1517, 1518, 1521, 1522, 1523, 1524, 1526, 1529, 1530, 1531
Pb-Bi	1022, 1397, 1427, 1440, 1489, 1491, 1501, 1540, 1541, 1543, 1544, 1545 1547, 1549, 1550, 1551, 1557, 1558, 1559, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567
Alkali	1176, 1366, 1377, 1383, 1394, 1396, 1439
Others	1377, 1393, 1394, 1414, 1423, 1424, 1435, 1439, 1470, 1475, 1476, 1477 1479, 1482, 1499, 1500, 1519, 1542, 1548, 1556, 1560

### 3.16 構造・電子論

表 3.16 構造・電子論に関する文献検索結果

元 素	文 献 番 号
Li	1578
Na	1568,
Mg	1570, 1579
Al	1570, 1573, 1578, 1579
Ca	1573,
Cu	1573
Zn	1578
Rb	1569, 1576,
Sr	1573,
Cd	1578
Sn	1578
Sb	1575
Bi	1578
Cs	1575, 1580
In	1581
Au	1580
Tl	1581
Pb	1578
Alkali	1570, 1579
Others	1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1582

液体金属の構造と伝導電子についての考察は、1961年に発表されたブリストル大学の J. M. Ziman による「単純液体金属の電気抵抗に関する論文」が嚆矢である[1]。この研究は1965年には T. F. Faber et J. M. Ziman の連名の論文で合金液体金属に拡張された[2]。これらの論文では、金属液体の構造（原子配置）と伝導電子の散乱を結びつけて、電子輸送の挙動を考察した理論が述べられている。

JOIS で検索できる文献は1981年以降のみであるのでこれらは出てこない。キーワードとして、(1) "liquid metal" or "液体金属"、(2) "structure" or "構造"、(3) "electric theory" or "電子論"、で検索したところ、(1) and (2) and (3)が3件、(1) and (2)が5000件強、(1) and (3)が14件、(2) and (3)が105件であった。そこでここでは、液体金属の構造及び電子論にかなうと思われる、(1) and (2) and (3)を含む(1) and (3)の14件の文献のabstractを取り上げた。上記の表に文献数が多いのはひとつの論文に多数の元素が含まれているものがいくつかあるためである。

[1] J. M. Ziman, Phil. Mag. 6 (1961) 1013

[2] T. F. Faber et J. M. Ziman, Phil. Mag. 11 (1965) 153

## 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

燃焼機構に係わる文献調査は、まずは燃焼研究の専門誌を対象とし、主として国際的な燃焼研究の学会である The Combustion Institute と日本燃焼学会のそれぞれのインターネット・ホームページ (<http://ivory.lm.com/~combust/index.html> および <http://wwwsoc.nacsis.ac.jp/csj2/csj-j/index.html>) にアクセスして、提供されている検索機能を用いて調査対象元素名をキーワードに検索を行った。該当文献の掲載誌は、以下のものに集約された。

- ・ The First Symposium (International) on Combustion, 1956 ~ The Twenty-sixth Symposium (International) on Combustion, 1998 (The Combustion Institute 主催の国際燃焼シンポジウム講演論文集)
- ・ Combustion and Flame (The Combustion Institute の定期刊行学術誌)
- ・ Combustion Science and Technology (英国燃焼学会の定期刊行学術誌)
- ・ AIAA Journal (航空宇宙学会の定期刊行学術誌)
- ・ 第 1 回燃焼シンポジウム講演論文集～第 37 回燃焼シンポジウム講演論文集 (日本燃焼学会主催の燃焼シンポジウム講演論文集)

尚、これらから抽出した論文は、その大部分がアルミニウムとマグネシウム、リチウムの燃焼研究に係わるものである。

以上の調査結果を概観してみたところ、リチウムとカリウム、ナトリウムのアルカリ金属の燃焼については、核融合炉のブランケット燃料を兼ねた冷却材や高速炉の冷却材としての利用について行われた安全研究の一環としての燃焼研究成果の大部分が含まれていないことが判明した。そこで、過去に開催された液体金属の利用技術に係わる国際会議の論文集<sup>1)~7)</sup>および高速炉等の安全性に係わる国際会議の論文集<sup>8)~17)</sup>をサーベイすることにより、アルカリ金属の燃焼研究についての多数の論文を抽出した。

また、リチウムとナトリウムについては、これら国際会議における発表論文の他、以下の学術誌や学会誌に掲載されたものについても抽出している。

- ・ Nuclear Technology
- ・ Fusion Technology
- ・ Nuclear Engineering and Design
- ・ Progress in Nuclear Energy
- ・ Journal of Nuclear Science and Technology
- ・ 日本機械学会論文集
- ・ 日本火災学会講演論文集
- ・ エネルギー・資源
- ・ 安全工学
- ・ 火災

リチウムについてはこれらの他、各研究機関が単独で公開した報告書についても抽出

したが、ナトリウムについてはその数は膨大であり、またその成果の多くは上記調査で抽出した公開論文に含まれていると考えられるため、今回の調査対象からは除外した。また、ナトリウムの燃焼に関しては、IAEA (International Atomic Energy Agency) /IWGFR (International Working Group on Fast Reactors)主催の専門家会議がこれまでに5回開催されているが、これらで発表された論文<sup>18)~22)</sup>についても同様の理由から除外している。

以下、各種金属の燃焼機構に関する研究の概略と今後の課題について述べる。

#### 4.1.1 リチウムおよびリチウム-鉛

リチウムおよびリチウム-鉛の燃焼研究に係わる該当文献は14件で、これらを国別および年代別に整理したものを表4.1-1に示す。リチウムおよびリチウム-鉛は、核融合炉のブランケット燃料を兼ねた冷却材に利用されることから、その安全性評価の観点から漏えい時の燃焼挙動に着目した研究が米国<sup>A-8~A-4,A-10,A-11</sup>およびイタリア<sup>A-5</sup>で行われている。また、二酸化炭素を大量に含む大気を有する火星や金星の探査ロケット用燃料としての燃焼研究が、日本<sup>A-6,A-8,A-9,A-13</sup>およびドイツ<sup>A-1</sup>で行われている。その他、金属リチウムの取扱いの観点からその火災に言及したフランスの製造メーカーによる論文<sup>A-7</sup>や米国の対潜水艦用ミサイルの推進機構に利用されている金属リチウムの事故時漏えい火災に対する消火剤の研究<sup>A-14</sup>が報告されている。米国海軍の兵器センターがレビューした論文<sup>A-12</sup>は、リチウム燃焼全般について良くまとめられている。

表 4.1-1 LiおよびLi-Pbの燃焼に関する文献検索結果の国別および年代別分布

国名	-1970	-1975	-1980	-1985	-1990	-1995	-2000	計
米国			1	2	3	1		7
ドイツ			1					1
フランス					1			1
イタリア				1				1
日本					3	1		4
計			2	3	7	2		14

米国のレビュー論文である文献A-12によれば、リチウムと水との反応は酸素や窒素との反応に非常に大きな影響を及ぼすことが強調されている。

核融合炉の安全性評価に係わるリチウム燃焼の研究では、文献A-2で主に液体金属リチウムの漏えい対策に主眼を置いた研究がなされており、大気反応実験や保温材ならびにコンクリートとの反応実験およびリチウムエアロゾルのフィルタリング実験の結果が

報告されている。また、文献 A-10 では特に雰囲気中の水蒸気の影響に着目した実験も実施されており、雰囲気が水蒸気-窒素の場合はリチウム温度が 700°C以下では水蒸気によるリチウム-窒素反応の触媒効果が見られて、その効果はリチウム温度に対して指数関数的に減少し、700°C以上ではなくなること、水蒸気-空気雰囲気ではその効果は大きいこと、リチウムと水蒸気との反応速度はリチウム温度に依存しないが空気中の酸素の存在によって小さくなることが明らかにされている。これらの実験的知見をもとにして、文献 A-4 ではリチウム火災による影響評価のための解析コード LITFIRE が開発されており、仮想プラントに適用した解析例も報告されている<sup>A-10,A-11</sup>。米国アルゴンヌ国立研究所で発生したリチウム漏えい事故についての報告書である文献 A-3 は、リチウム火災による影響とその対策の実際を知る上で貴重な論文である。

ロケット用燃料としてのリチウム燃焼の研究では、二酸化炭素雰囲気での自発着火機構と燃焼機構が実験的に調べられており、着火限界温度は 360°C、着火温度は 840~890°C で、空気中よりも低く燃焼は爆発的に進行すること、燃焼初期は金属蒸気の火炎を形成して CO と Li<sub>2</sub>O が生成され、途中から表面燃焼となって Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を生成することが明らかにされている<sup>A-6,A-8,A-9</sup>。

#### 4.1.2 ナトリウム、カリウムおよび Na-K

ナトリウム、カリウムおよび Na-K の燃焼研究に係わる該当文献は 81 件で、これらを国別および年代別に整理したものを表 4.1-2 に示す。ナトリウム、カリウムおよび Na-K の燃焼研究は、主として高速炉の冷却材としての利用の観点から行われており、その歴史は古いために抽出された論文数は調査対象金属の中では最も多い。論文は着火・燃焼機構の解明や高速炉の冷却材漏えいに備えた安全対策設備の実証のために実施された実験に関するものと、高速炉の冷却材漏えい時における安全性評価のための解析コードの開発・検証に関するものに大別できる。ただし、各国の論文が発表された時期に着目すると、当該国の高速炉の開発計画事情と密接にリンクしていることが明らかであり、例えば米国について言えば 1983 年に当時建設中であった高速原型炉のクリンチ・リバー (CRBR) プロジェクトの中止を決定し、実験炉である FFTF と EBR-II もそれぞれ 1993 年と 1994 年に運転が停止されたために 1985 年に発表された論文<sup>A-52</sup> が最後である。また、欧州についても事情は同様であり、英国は高速原型炉 PFR の運転を 1994 年に中止、ドイツは高速実験炉 KNK-II の運転と原型炉 SNR-300 の建設をいずれも 1991 年に中止、フランスは高速原型炉フェニックスについては現在も運転中であるが、実験炉ラプソデーと実証炉スーパーフェニックスはそれぞれ 1983 年と 1997 年に運転を中止しており、英独仏が中心に進めていた欧州高速実証炉 (EFR) プロジェクトも 1993 年に中止されている。したがって、欧州各国からの論文は、英国からは 1986 年の論文<sup>A-63</sup>、ドイツからは 1994 年の論文<sup>A-74</sup>、フランスからは 1991 年の論文<sup>A-72</sup> がそれぞれ最後である。一方、日本からの論文については、1995 年に発生した高速原型炉「もんじゅ」におけるナトリ

ウム漏えい事故を契機として、それまで終息傾向にあったナトリウム燃焼研究が再度活発に行われており、最近の5年で18件の論文が発表されている。

表 4.1-2 Na、K および Na-K の燃焼に関する文献検索結果の国別および年代別分布

国名	- 1970	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
米 国	2	2	4	3				11
ロシア (含旧ソ連)					1			1
ドイツ		1		1	2	1		5
フランス	1		4	6	6	1		18
英 国			4	2	1			7
日 本	1	1	1	8	7	3	18	39
計	4	4	13	20	17	5	18	81

ナトリウム、カリウムおよび Na-K の着火・燃焼機構に関する基礎的研究は、1985 年までの初期に主に英国において積極的に実施されている。文献 A-23 と A-29 では、ナトリウムプールの着火温度や燃焼速度、エアロゾルの発生速度についての測定結果を報告するとともに、ナトリウム蒸気と空気との層流拡散火炎のスペクトル観察を行い、燃焼速度に関する理論を構築している。また、文献 A-37 では、ナトリウム燃焼に及ぼす空気中の二酸化炭素の影響についても実験が行われている。さらに、文献 A-45 では、それまでに世界各国で実施されたナトリウム燃焼研究について、様々な角度からレビューしている。カリウムと Na-K についての報告は、基礎的な研究結果が英国から報告されているのみである<sup>A-94,A-95</sup>。このような基礎的な研究は、日本でも危険物規制の観点からその現象の把握と有効な消火方法について古くから行われている<sup>A-16,A-28,A-35,A-42,A-44,A-48</sup>。また、文献 A-15 は初期にフランスで行われた懸垂静止液滴による燃焼実験、文献 A-27 は米国で行われた単一落下液滴による燃焼実験で、液滴の燃焼機構に係わる基礎実験として興味深い。

一方、米国はナトリウムのスプレイ燃焼による影響の甚大さに早くから着目しており、密閉容器内におけるスプレイ燃焼実験<sup>A-17</sup>やこの結果に基づく理論モデルの構築を行っている<sup>A-18</sup>。また、文献 A-33 はこれらをレビューした論文である。この流れはプール燃焼やスプレイ燃焼の影響評価のための SPRAY<sup>A-20,A-26</sup>、SOFIRE<sup>A-21</sup>、SPOOL-FIRE<sup>A-25</sup>、SPCA-II<sup>A-51</sup>、SOMIX-2C<sup>A-52</sup> といった解析コードの開発につながっており、文献 A-50 はスプレイ燃焼解析コードのベンチマーク解析のために実施された大規模な密閉容器内スプレイ燃焼実験の結果とこれを NACOM コードで解析した結果の報告である。

フランス、ドイツおよび日本では、高速炉におけるナトリウム漏えい対策の観点から主として実証試験的な研究が行われている。フランスでは初期の基礎実験を含む小中規

模の実験<sup>A-24,A-30,A-31,A-34,A-36</sup> から始まり、その後は ESERALDA プロジェクト<sup>A-32,A-40,A-58,A-70,A-72</sup> において内容積 3600m<sup>3</sup> の実験室内に数トン/秒の漏えい率でナトリウムをジェット状に漏えいさせた大規模実験まで行っている。また、影響評価のための解析コードとして FEUNA<sup>A-36</sup>、PULSAR<sup>A-36</sup>、PYROS<sup>A-47</sup>、FEUMIX<sup>A-68</sup> を独自に開発・検証している。ドイツは当初、ナトリウム漏えい対策に係わる独自の研究<sup>A-22</sup> を進めていたが、途中からフランスの ESERALDA プロジェクトに参加する形で主としてスプレイ燃焼に関する実験<sup>A-46,A-59</sup> と独自に開発した NABRAND コード<sup>A-60</sup> による解析を分担し、その結果をフランスと共著で報告している<sup>A-68</sup>。また、近年では米国で開発された CONTAIN コードを用いたスプレイ燃焼の解析を行い、その結果を米国と共著で報告している<sup>A-74</sup>。日本については、1995 年の原型炉「もんじゅ」におけるナトリウム漏えい事故以前は、前述の危険物規制の観点からの基礎的な研究を除くとわずかにプール燃焼に係わる基礎実験<sup>A-56,A-64,A-67,A-73</sup> が実施されているのみで、漏えい対策設備に係わる実証試験<sup>A-19,A-65,A-75</sup> と影響評価のためのモデルや解析コードの開発・検証を目的とした実験<sup>A-38,A-39,A-43,A-55,A-69,A-71</sup> が主である。また、当初は独自の解析コードとして SOFIA-II<sup>A-39,A-43</sup>、FLARE<sup>A-62</sup>、SPM<sup>A-71</sup>、SOLFAS<sup>A-69</sup> 等が開発されたが、原型炉「もんじゅ」の安全性評価にあたっては米国で開発され検証実績のある SPRAY コードと SOFIRE コードを導入し、これらを結合、改良した ASSCOPS コード<sup>A-71,A-75</sup> を開発・検証して用いている。原型炉「もんじゅ」のナトリウム漏えい事故以降に行われている研究では、それまでの実証試験や解析評価中心のものから、着火・燃焼・消火のメカニズム解明を目的とした基礎的な実験<sup>A-76,A-77,A-79? A-82,A-84,A-85,A-87,A-88,A-90,A-91,A-93</sup> や機構論に基づいた新たな解析コードである SPHINCS<sup>A-78,A-92</sup>、COMET<sup>A-83,A-89</sup>、AQUA-SF<sup>A-86</sup> の開発・検証に係わるものとなっている。

#### 4.1.3 マグネシウム

マグネシウムの燃焼研究に係わる該当文献は 20 件で、これらを国別および年代別に整理したものを表 4.1-3 に示す。マグネシウムの燃焼研究は、基礎研究が古くから行われているとともに、リチウムと同様に二酸化炭素を大量に含む大気を有する火星や金星の探査ロケット用燃料として利用するために実施されている。基礎的な実験および解析研究は主に米国<sup>A-96,A-97,A-106,A-110</sup> で行われており、これらのうち文献 A-106 と A-110 は燃焼研究の手段として近年注目されている微小重力実験の結果について紹介している。一方、ロケット燃料として利用することを目的とした研究は、日本<sup>A-6,A-8,A-9,A-13,A-99,A-100,A-103,A-105,A-107,A-108,A-128</sup> およびロシア<sup>A-102,A-104,A-109</sup> で行われており、これらのうち文献 A-98 と A-128 はアルミニウムとの合金の燃焼についてのものである。これらの他、日本<sup>A-98</sup> およびインド<sup>A-101</sup> では、マグネシウムの燃焼を加速させるための酸化剤としてフッ素や硝酸ナトリウムをそれぞれ加えた場合の燃焼について実験研究が行われている。

表 4.1-3 Mg の燃焼に関する文献検索結果の国別および年代別分布

国名	-1970	-1975	-1980	-1985	-1990	-1995	-2000	計
米 国	1		1			1	2	5
ロシア (含旧ソ連)						2	1	3
インド					1			1
日 本				2	4	3	2	11
計	1		1	2	5	6	5	20

初期の基礎的研究である文献 A-96 では、マグネシウムの燃焼が蒸気相燃焼か表面燃焼かに着目するとともに、雰囲気組成を酸素 (17~100%) とアルゴン、窒素、ヘリウムおよびアルゴン-水蒸気とした場合の燃焼速度を測定し、拡散と熱伝達の関係から計算される結果と比較することにより蒸気相燃焼であることを明らかにしている。また、文献 A-97 では、マグネシウムの蒸気相燃焼を説明するために燃焼によって生成する酸化物蒸気の表面凝縮と酸化物蒸気が外部へ拡散することによって形成される拡大火炎領域を考慮したモデルを提唱し、これが実験結果と良く一致すること、また二種類の火炎が存在することが示されている。近年の微小重力下での実験結果を報告した文献 A-106 では、自然対流による酸素の輸送がマグネシウムの燃焼速度に及ぼす効果は重要であり、微小重力下では酸素フラックスと生成される酸化物の除去が小さくなるため、マグネシウム拡散火炎の燃焼時間は長くなること、火炎フロントで蓄積される凝縮酸化物粒子によって火炎フロントからポーラスな蒸発金属面への輻射熱伝達が増加するために火炎内全体で非定常な爆発現象を生じること等が明らかにされている。

ロケット燃料への利用研究では、二酸化炭素あるいは一酸化炭素雰囲気でのマグネシウムの燃焼機構について着目しており、表面に酸化を疎外する保護膜を形成するために自発着火温度は  $877 \pm 10^\circ\text{C}$  と空気中よりも高いこと、着火後は終始気相燃焼で、CO と MgO を生成すること等が日本の研究で明らかにされている。また、ロシアにおける研究では、燃焼時間の計測と目視観察および火炎のスペクトル分析から雰囲気中の一酸化炭素濃度が増加するにつれて蒸気相燃焼から不均一燃焼への鋭い遷移が見られること、凝縮生成物と熱力学的解析から二酸化炭素雰囲気での燃焼は  $\text{Mg} + \text{CO}_2 = \text{MgO} + \text{CO}$  の気相反応と  $\text{Mg} + \text{CO} = \text{MgO} + \text{C}$  の不均一反応が生じているが、一酸化炭素雰囲気では後者の反応のみであること、燃焼過程の鋭い遷移は気相反応と不均一反応および金属の蒸発の競合に起因していること等が明らかにされている。

#### 4.1.4 アルミニウム

アルミニウムの燃焼研究に係わる該当文献は 30 件で、これらを国別および年代別に整理したものを表 4.1-4 に示す。アルミニウムの燃焼は、マグネシウムの燃焼と同様に

基礎的な研究が古くから行われているとともに、やはり二酸化炭素を大量に含む大気を有する火星や金星の探査ロケット用燃料として利用するために実施されている。学術的な観点からの実験および解析研究は、米国 A-112 ~ A-114, A-116, A-118, A-121 ~ A-123, A-128, A-130 ~ A-133, A-137, A-138、日本 A-98, A-135, A-136、フランス A-115, A-134、カナダ A-132、イスラエル A-132 でそれぞれ行われている。これらのうち、文献 A-119、A-121、A-123 ではアルミニウムをホウ素や炭素とスラリー状にした場合の燃焼を、文献 A-122 では酸化剤として過塩素酸アルミニウムを添加した場合の燃焼を、文献 A-98 と A-128 ではマグネシウムとの合金にした場合の燃焼を、それぞれ取扱っている。また、文献 A-137 は微小重力実験の結果について紹介している。一方、ロケット燃料として利用することを目的とした研究は、日本 A-13, A-100, A-120, A-124, A-125, A-127, A-129 および米国 A-117, A-126 で行われており、これらのうち文献 A-126 が微小重力実験である。

表 4.1-4 Al の燃焼に関する文献検索結果の国別および年代別分布

国名	-1970	-1975	-1980	-1985	-1990	-1995	-2000	計
米国	3		2	1	3	3	4	16
フランス			1				1	2
カナダ							1	1
イスラエル				1				1
日本				1	3	4	2	10
計	3		3	3	6	7	8	30

アルミニウムの燃焼研究は、その実験が主に懸垂静止液滴や液滴生成装置による落下液滴状態で行われており、着火・燃焼過程について多くの結果が報告されている。

初期の学術的研究である文献 A-112 ~ A-114 では、アルミニウムの着火は表面を覆っている酸化層の融点である 2300K 以上で起こり酸化物の物性に強く依存すること、雰囲気中の湿分に影響されず酸素含有量のみで僅かに影響を受けること、しかし燃焼過程では酸素と湿分による顕著な効果があり、特に酸素濃度が高い場合には液滴のフラグメンテーションが生じること、湿分を含まない雰囲気では明らかに蒸気相燃焼で燃焼速度は概ね D-2 乗則に従うこと等が実験および解析結果として報告されている。一方、近年の研究では、例えば文献 A-131 では火炎構造の解明に重点をおいた平面型レーザー誘起蛍光法 (PLIF: Planar Laser-Induced Fluorescence) や電子プローブ微細分析 (EPMA: Electron Probe MicroAnalysis) の利用や文献 A-133 では燃焼粒子の内部構造解明のための X-線エネルギー分散スペクトル分析等の利用が報告されている。前者の結果によれば、有限の厚みを有する火炎内部にはガス相中間体として AlO が存在しており、外側ほど Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在が多くなること、液滴表面温度は ~2350K で火炎の外側ほど高くなり ~3800K であること等が明らかにされているとともに、これらの測定結果はアルミニウムのガス化が蒸発と不均一反応の両方で起こっているという提唱モデルを支持するものである。また、後者の結果によれば、アルミニウムの燃焼には 3 つの顕著な段階が定義でき、これらは燃焼液滴内部の相変化に関連していることが示されている。これら以降に報告され

ている文献 A-134～A-138 も概ね上記と同様な知見を報告しており、文献 A-137 では微小重力の実験でそれをさらに詳細に解明していることが注目される。

ロケット燃料への利用研究では、二酸化炭素雰囲気でのアルミニウムはガス相で自発着火して発光火炎を形成すること、燃焼過程では表面は清浄に保たれ Al 蒸気と CO<sub>2</sub> との反応によってガス相で AlO が生成されてその濃度ピークは表面から離れたガス相にあること等が明らかにされている。

#### 4.1.4 その他

以上の研究概略で述べた燃焼機構研究の対象金属以外にも、調査した文献にはその燃焼機構が研究されている金属等があった。例えば、文献 A-1、A-6、A-124 ではホウ素、文献 A-106 ではチタン、文献 A-113 ではベリリウム、文献 A-126 ではステンレス鋼、鉄、チタンについての燃焼研究について報告されている。これらのうち、ホウ素は金属ではないがロケット燃料としての利用を目的とした研究であり、その他は学術的な観点からのものである。尚、これらは今回の調査対象元素ではないことから、その研究の概要については省略する。

#### 4.1.5 まとめと今後の課題

以上で述べた各種金属の燃焼機構に関する研究成果のまとめを表 4.1-5 に示す。その概略と今後の課題をまとめると次のようになる。

(1) 文献調査に基づく各種金属の燃焼研究は、学術的な観点からの基礎研究の他、リチウムについては核融合炉のブランケット燃料、ナトリウム、カリウムおよび Na-K については高速炉の冷却材をはじめとする熱輸送媒体、マグネシウムとアルミニウムについてはロケット燃料としてそれぞれ利用することを目的として行われている。

(2) リチウムに関する燃焼研究は、他の金属の燃焼研究に比較してその歴史は浅い。核融合炉の安全性評価の観点からは一応の知見を得るとともに解析コードも開発されているが、燃焼機構の解明という観点からはさらなる基礎研究の余地が残されている。

(3) ナトリウムに関しては、燃焼機構の解明に係わる基礎実験やプラントにおける漏えい対策設備の実証試験、安全性評価のための多数の解析コードの開発・検証が行われている。ただし、欧米の高速炉開発計画の中止に伴い、過去 5 年間の発表論文は日本のみとなっている。今後の研究課題は、これまでに研究が十分なされなかった着火・燃焼・消火に関する機構論的な解明である。燃焼機構をさらに詳細に解明するためには、マグネシウムやアルミニウムの燃焼研究で用いられている PLIF 等の新たな測定手法や微小重力場での実験を利用することも今後は必要となろう。

(4) マグネシウムとアルミニウムに関しては、金属燃焼研究の分野における対象として、或いは二酸化炭素を主成分とする大気でのロケット燃料利用のために古くから基礎研究が行われており、燃焼機構の解明や実験結果を説明するためのモデルの提唱が行われている。最近では PLIF 等の最新の測定手法の利用や燃焼研究の手段として近年注目



されている微小重力実験による結果も報告されており、今後さらに研究の進展が期待される。

表 4.1-5 各種金属の燃焼機構に関する研究成果のまとめ

元素名	研究目的	自発着火限界温度	総括反応	反応熱 (kJ/mol-metal)	燃焼生成物	解析コード	消火剤
Li	・基礎研究 ・核融合炉のブランケット燃料を兼ねた冷却材 ・ロケット燃料	空气中： 710°C CO <sub>2</sub> 中： 340°C	空气中： $4\text{Li}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$ CO <sub>2</sub> 中： $2\text{Li}+\text{CO}_2\rightarrow$ $\text{Li}_2\text{O}+\text{CO}$	空气中： 299.4 CO <sub>2</sub> 中： 157.6	空气中： Li <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> 中： CO, Li <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(米) LITFIRE	銅粉
Na K Na-K	・基礎研究 ・高速炉の冷却材	Na 空气中： 239～ 245°C CO <sub>2</sub> 中： 不明	Na 空气中： $4\text{Na}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$ CO <sub>2</sub> 中： $2\text{Na}+\text{CO}_2\rightarrow$ $\text{Na}_2\text{O}+\text{CO}$  K 空气中： $4\text{K}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{K}_2\text{O}$ CO <sub>2</sub> 中： $2\text{K}+\text{CO}_2\rightarrow \text{K}_2\text{O}+\text{CO}$	Na 空气中： 209.0 CO <sub>2</sub> 中： 157.6  K 空气中： 181.6 CO <sub>2</sub> 中： 40.09	Na 空气中： Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> 中： CO,C Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na 用 (米) SPRAY SOFIRE SPOOL-FIRE NACOM SPCA-II SOMIX-2C CONTAIN (仏) FEUNA PULSAR PYROS FEUMIX (独) NABRAND (日) SOFIA-II FLARE SOLFAS SPM ASSCOPS SPHINCS COMET AQUA-SF	乾燥砂 膨張ひる石 膨張真珠石 ナトレックス マイテックス グラファイト粉
Mg	・基礎研究 ・ロケット燃料	空气中： 628°C CO <sub>2</sub> 中： 851°C	空气中： $2\text{Mg}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{MgO}$ CO <sub>2</sub> 中： $\text{Mg}+\text{CO}_2\rightarrow$ $\text{MgO}+\text{CO}$	空气中： 601.2 CO <sub>2</sub> 中： 318.2	空气中： MgO CO <sub>2</sub> 中： CO,C MgO		
Al	・基礎研究 ・ロケット燃料	空气中： 1890°C CO <sub>2</sub> 中： 1925°C	空气中： $4\text{Al}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$ CO <sub>2</sub> 中： $2\text{Al}+3\text{CO}_2\rightarrow$ $\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{CO}$	空气中： 837.6 CO <sub>2</sub> 中： 413.1	空气中： Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 中： CO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

## 参考文献

- 1) Proceedings of the International Conference on Liquid Alkali Metals, Nottingham Univ., April 4-6, 1973.
- 2) Proceedings of International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champaign, Pennsylvania, May 3-6, 1976.
- 3) Proceedings of Second International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, Richland, Washington, April 20-24, 1980.
- 4) Proceedings of an International Seminar on Liquid Metal Systems - Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Karlsruhe, Germany, March 24-26, 1981.
- 5) Proceedings of the Third International Conference on Liquid Metal Engineering and Technology, Oxford, April 9-13, 1984.
- 6) Proceedings of the Fourth International Conference on Liquid Metal Engineering and Technology (LIMET'88), Avignon, France, October 17-21, 1988.
- 7) Proceedings of an International Seminar on Liquid Metal Systems - Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems 2, Karlsruhe, Germany, March 16-18, 1993.
- 8) Proceedings of the FAST REACTOR SAFETY MEETING, Beverly Hills, California, April 2-4, 1974.
- 9) Proceedings of the International Meeting on FAST REACTOR SAFETY AND RELATED PHYSICS, Chicago, Illinois, October 5-8, 1976.
- 10) Proceedings of the International Meeting on FAST REACTOR SAFETY TECHNOLOGY, Seattle, Washington, August 19-23, 1979.
- 11) Proceedings of the L.M.F.B.R. SAFETY TOPICAL MEETING, Lyon, France, July 19-23, 1982.
- 12) Proceedings of the International Topical Meeting on FAST REACTOR SAFETY, Knoxville, Tennessee, April 21-25, 1985.
- 13) Proceedings of an International Conference on Science and Technology of FAST REACTOR SAFETY, Guernsey, May 12-16, 1986.
- 14) Proceedings of the 1990 International Fast Reactor Safety Meeting, Snowbird, Utah, August 12-16, 1990.
- 15) Proceedings of International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles (FR'91), Kyoto, October 28-November 1, 1991.
- 16) Proceedings of International Conference on Design and Safety of Advanced Nuclear Power Plants (ANP'92), Tokyo, October 25-29, 1992.
- 17) Proceedings of ARS'94 International Topical Meeting on Advanced Reactors Safety, Hyatt Regency, Pittsburgh, April 17-21, 1994.
- 18) Summary Report of Meeting of Specialists on SODIUM COMBUSTION AND ITS EXTINGUISHMENT -- TECHNIQUES AND TECHNOLOGY, Richland, Washington, IAEA-NPR, May 22-25, 1972.

- 19) Summary Report of Specialists' Meeting on SODIUM FIRES AND PREVENTION, Cadarache, IWGFR/28, November 20-24, 1978.
- 20) Summary Report of Specialists' Meeting on SODIUM FIRES DESIGN AND TESTING, Richland, Washington, May 24-28, 1982.
- 21) Summary Report of Specialists' Meeting on SODIUM FIRES, Obninsk, IWGFR/67, June 6-9, 1988.
- 22) Summary Report of Technical Committee Meeting on Evaluation of Radioactive Materials Release and Sodium Fires in Fast Reactors, O-arai, IWGFR/92, November 11-14, 1996.

(宮原信哉)

## 4.2 状態図と溶解度

ここでは、液体金属の状態図と溶解度に関し、調査・抽出した文献に基づき既往の研究の概略と今後の課題について述べる。種々の元素の液体金属中への溶解度は、液体金属を熱輸送媒体等に利用する場合、特に重要な情報となる。一般に、流動液体金属中における鉄鋼材料の腐食は、特定元素の液体金属への溶解を起因とし、プラント系統内の温度分布や当該元素の濃度分布を駆動力とする質量移行によって進行すると考えられている。そのため、液体金属と常時接する構造材料の腐食は、その構成合金(金属)元素の液体金属中への溶解度に大きく依存する。また、そうした金属元素の溶解挙動は、液体金属中の酸素を中心とする不純物ガス元素の濃度(溶解量)に大きな影響を受ける。

一方、前者は液体金属に係らず一定環境条件下で2元以上の物質が共存する場合に重要な情報であり、むしろ有用な合金や化合物を得ようとする分野で発達した。しかし、両者は、実験や解析評価を行ううえでは密接な関係があり、今回参考にする文献にも必ずしも明確に区分できていないものも含まれる。少なくとも、以下で記述する検索キーワードでは、明解な文献区分はされず、同じ文献が両検索結果に含まれるケースは少なくなかった。そこで、ここでは、検索結果の選別を行う際に、題目や著者のキーワードに状態図と明示されているもの、対象とする状態図を描くうえで必要な情報、例えば相互作用係数を決定するためのデータ取得を状態図関連文献とした。

### 4.2.1 状態図と溶解度についての文献検索

調査対象とした液体金属(ここでは、常温から600°Cレベルにおいて液相となる金属としている)は、①ナトリウム(Na)、②カリウム(K)、③リチウム(Li)、④鉛(Pb)、⑤ビスマス(Bi)、⑥すず(Sn)、⑦亜鉛(Zn)、⑧ガリウム(Ga)、⑨マグネシウム(Mg)、⑩水銀(Hg)、⑪アルミニウム(Al)とこれらの(共晶)合金である。しかし、商用によく利用される、あるいは研究対象となる共晶合金 Na-K、Pb-Bi 及び Pb-Li 等は、上述の単独元素名称をキーワードとすることにより検索範囲に取込まれる可能性が高いため、検索式では、特に、合金名称を指定していない。

検索対象ライブラリ(範囲)は以下の通りである。

- ①JICST (1981.01-1999.07) 格納件数：10,519,579 件(1999.07.03 更新)
- ②JICST7580 (1975.01-1980.12) 格納件数：2,196,411 件(1999.06.19 更新)

使用した検索式は、状態図について

式1：(<金属>+<金属>化合物) \* (状態図+相平衡状態図)

式2：(<金属>+<金属>化合物) \* (2元系状態図+3元系状態図+相平衡状態図)

式3：(<element>+<element>[W]compound) \* (Phase[W]Diagram)

溶解度について

式1：(液体<金属>+<金属>) \* 溶解度 \* 不純物

式2：(液体<金属>+<金属>) \* (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：(Liquid[W]<elment>+<elment>) \* Solubility \* (Element + Impurity)

式4：(Liquid[W]<elment>+<elment>) \* Solubility \* (Iron + Nickel + Aluminum +  
Chromium + Manganese + Molybdenum + Oxygen + Hydrogen + Carbon + Nitrogen + Calcium  
+ Silicon)

これらの式中<金属>及び<element>に入る名称/元素は、記述した11種の液体金属名である。

#### 4.2.2 状態図に関する検索結果とその分析

前節で記述した検索式により得た検索結果を表3-2に示す。検索結果をアブストラクトにより有用だと判断、資料に採用した結果を表4.2.1に示す。表は、年代、国(地域別)及び元素(合金)種類別の抽出結果を示している。ここに言う「年代」は対象文献の発刊年次であり、「国」とは原則的に筆頭著者の所属機関が存在する国(地域)を示す。しかし、検索結果に筆頭著者機関の国が明記されていないケースでは、使用言語や発刊場所によって類推区分している。また、既述の検索式からも分かるように検索結果の多くは2元および3元系(擬2元や3元を含む)に限られており、多数元の状態図は含まれていない。なお、元素系によっては、例えばNa-Kであれば、NaおよびKの両方の項目で掲載している。

研究者の状態図作成の意図や動機にも依存するが、今回調査した結果は、以下のように概略区分可能である。

- (1) 2元あるいは3元の相平衡状態の概要把握を目的とした成果
- (2) 特定の部分、局所の詳細を追求した研究
- (3) 計算状態図に関する研究(モデルや相互作用係数評価)
- (4) レビュー

しかし、以下に記述するように、今回収録文献の成果の大半以上は、既に研究者や技術者が利用し易いようにデータベース化されており、ここでの改めての概要紹介は避ける。なお、収録した文献の多くは、限定された学会誌(例えば、J. Phase Equilibria、Bull. Alloy Phase Diagr.、J. Chem. Soc. Dalton/Faraday Trans.、Izv. Akad. Nauk. SSSR Met.および J. Phys. Chem. Solid. 等)に掲載されている。関連状態図の最新十数年間の研究情報を得ようとするならばこうした専門誌を中心に検索することを薦める。

また、今回の調査文献を含め、これまでの2元および3元系状態図作成に関する成果

のほとんどは既に収集・整理されて、以下のような複数のデータブックとして発刊[1-4]され、研究者や技術者の要覧に供されている。興味ある元素系の状態図作成の現況を一覧するにはこうしたデータブックの利用を勧めたい。

[1] Binary Alloy Phase Diagram, Ed.T.B.Massalski, ASM(1990).

[2] Phase Diagram for Ceramics Vol. I ~ X II, Ed.E.M.Levin et al., NBS(NIST) & American Ceramic Society(1964-1998).

[3] Phase Diagram for Ceramics Annual 91'~93', Ed.A.E.McHale., NIST & American Ceramic Society(1991-1993).

[4] Bulletin of Alloy Phase Diagram(1987)

このうち、[1]は2元状態図として有名なもので、ここで取り上げた多くの液体金属に関しても、レビューされている。[2]および[3]は、2元以上の状態図を収録している。一般に3元を超える状態図についての収録データ検索は複雑になり、利用が困難となりがちであるが、これらの収録データは、別途 Phase Equilibria Diagrams(1998 Cumulative Index)により容易に検索することができるようになっている。[4]は、かなり広汎に報告された状態図を収録しており、例えば、他ではあまり見られない複合酸化物を含めた状態図についても掲載している。

そうした関係者の努力にも係わらず、前章(第3章)掲載の関連表(表 3.3.-1)中に示したように、これまでに報告されている2元以上の構成元素を対象とした状態図には、対象液体金属毎に偏りが認められ、2元あるいは3元に限ったとしても全体としては未整備な状況にある。工業的な液体金属利用技術上で問題となる主要鉄鋼材料構成元素、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、ならびに酸素(O)などの不純物ガス成分(C,Nなど)との3元系あるいは擬2元系といった重要な状態図すら満足に見当たらないものもあるというのが現況である。また、状態図の細部、例えば、どちらかの元素の富側における詳細は信頼性が薄い情報に基づいていることが少なく、そうした観点からは、未完成な状態図が多いことも事実である。

#### 4.2.3 溶解度に関する文献検索結果と分析

状態図と同様、検索式により得た検索結果を表 3-2 に、資料に採用した結果を表 4.2.2 に示す。表 4.2.2 は、年代、国(地域別)及び元素(合金)種類別の抽出結果を示している。記載様式は前項(状態図)と同様である。今回、掲載した資料の主要な研究対象は前章表 3.8-1 に記載した通りであるが、内容から以下のように区分できる。ただし、区分は全て限られたアブストラクト内容に従って行っていることから、実際論文内容を正確に反映していないケースもあるものと思う。

- (1) レビュー[Li系 : 532, 535, 538, 539, 545, 548, 550, 558, Na系 : 561, 568, 570, 571, 575, 586, 599, 600, 601, K系 : 605, Hg系 : 621, Al系 : 622, 636, 649, 653, Pb系 : 707, 711,

Bi系：717, LiPb系：742]

この範疇に入る文献には、利用対象が明確であるアルカリ系金属、工業的に広く使用されているアルミニウムについての文献が多い。以下に主要なものを挙げる。

複数のアルカリ金属についてレビューしているものには、アルカリ金属全般の炭素(C)溶解度研究とその分析法に関する文献[A532,600]や、主要なアルカリ金属(Li, Na, K)中の酸素溶解度、並びに酸素の構造材(金属)と液体金属間の分配係数について調査した成果[A558(599,605)]などがある。核融合炉利用関連では、リチウム(Li)合金やセラミクス系化合物の熱力学の総説[A535]、主要な非金属元素のLi中溶解度のレビュー[A545]がある。[A548]は液体Liおよびセラミクスを含む固体Li化合物(合金)などの熱力学特性レビューしている。高速炉冷却材としての利用が主要なナトリウム(Na)に関しては、Na-NaHおよびNa-O-H系に関する最新(1999)レビュー[A561]、1980年代後半のNa中鉄鋼材料腐食のレビュー[A568, 570, 571]、実プラントでは、特に問題となるバイメタル系における炭素質移行についての概説[A571]などが挙げられる。[A575]はNa中への遷移金属元素(Fe, Ni, Mn, Cr)の溶解度データに関するレビューである。核破碎中性子のターゲット開発で検討される液体鉛(Pb)、ビスマス(Bi)および水銀(Hg)については、[A621(711,717)]が各々の液体金属中における構造材の腐食を、各液体金属への主要元素の溶解度データのレビューを交えて展望している。利用分野が広いアルミニウム(Al)については、水素の平衡溶解度、拡散係数などが概説[A649]され、溶融AlおよびAl合金からの脱水素に関するレビュー文献[A636]には、関連データとして水素溶解度等が掲載されている。

- (2) 理論的研究[Li系：541, 543, 547, 551, 556, 557, 559, 560, Na系：563-567, 573, 579, 583, 588, 596, 597, K系：606, Mg系：610, Al系：623, 626, 627, 629, 633, 648, 658, 662, 663, 666, 668, 669, 673, 674, 681-684, Sn系：696, Pb系：705, 709, 715, Bi系：724, PbLi系：730, 735, 736, 738]

純粋な理論モデル構築報告より、半実験的な定式化やモデル化を実験結果と相対させた報告が多い。典型には、Li中の水素の飽和溶解度評価(200~1000°C)を710~903°C実験データに基づき行った例[A543]や、高圧流体水素の状態方程式と常圧下の水素溶解度(実測)に基づき高水素圧下のAl, Mo, W, Fe, Ni, Pt, Cu, AgおよびAuへの水素溶解度を計算した例[A663]がある。Al合金中への水素溶解度限についても実験データに基づく理論的な評価がなされている[A681-684]。Naに関する報告も複数あり、宇宙発電機用のヒートパイプ熱輸送システムに関する研究成果である[A566&567]では、流動Na中のNi輸送(溶解度)評価が報告されており、Na中のFe溶解度上昇に及ぼす酸素の影響を擬化学モデルにより評価した結果[A573]や、拡散モデルに基づくNa中オーステナイト鋼の腐食挙動評価[A579]も報告されている。Na以外のアルカリ金属については、[A560(715,730)]がMiedema等の経験モデルに基づきLi, PbおよびPb-Li中への遷移金属(Fe, Cr, Ni, Co, Mn)の溶解度を評価した結果を報告している。

理論モデルに基づく溶解度評価の出色は、[A556(596, 627, 696, 709, 724)]で、理想溶

液近似に基づいた手法により、低融点金属融体(Bi, Pb, Na, Li, Sn)中への高融点金属(Fe, Cr, Ni, Co, Ti, Nb, Mo, V, Cu, Pd, Ag, Pt)溶解度の温度依存性を評価している。また、[A658]は、金属2成分系(A-B)における構成成分の活量(A,B:Fe, Al, Si, Ge, Mn, Co, Ni)と気体元素(G)溶解度(G:H, N)を Gibbs-Duhem 式を適用して予測している。

(3) 実験的研究[Li系: 530, 531, 533, 534, 536, 537, 540, 542, 544, 546, 549, 552-555, Na系: 562, 569, 572, 574, 578, 580, 581, 584, 585, 587, 589, 590, 592, 593, 598, 602, K系: 603, 604, Mg系: 607-609, 611, 613, Zn系: 614-618, Hg系: 619, 620, Al系: 624, 625, 628, 630-632, 634, 635, 637-647, 649-652, 654-657, 659-661, 665, 667, 670-672, 675-680, Ga系: 685-693, Sn系: 694, 695, 697, 698, Pb系: 699-702, 708, 712-714, Bi系: 716, 718-723, 725, NaK系: 726-728, PbLi系: 729, 731-733, 737, 739, 741]

実験成果を報告する文献が大多数を占めるのは、対象が熱化学的基礎物性であることから当然の結果だといえる。単元素を対象とした実験結果については、表 3.8-1 に記載した内容から直接理解可能であると思われるので、以下では特別な内容以外は触れない。やはり、利用目的が絞られたアルカリ系金属についての報告が多く、核融合炉利用が検討されている Li については、不純物ガス成分の他元素の Li 中への溶解度特性に及ぼす影響評価[A530, 531, 533, 534]や、IV族(C, Si, Ge, Sn, Pb)の Li への溶解性を平衡抵抗法によって計測した結果[A537]が報告されている。

純粋な溶解度データ取得実験ではないが、構成元素の溶解度に大きく依存する実用材料の液体金属腐食に関する実験報告も多い。Li および Na 中のステンレス鋼腐食[A540, 549, 569, 598, 602]、2.25Cr-1Mo 鋼の Na 中脱炭挙動[A562]、並びに Hg 中のステンレス鋼および Mo 基鋼腐食実験[A619]などである。[A549]では Li 腐食に及ぼす水素濃度の影響が評価されている。

要約中に実験手法が明記されているものも少なくない。Li 中の水素(523K~775K)および窒素(473K~708K)の溶解度を電気抵抗法で測った結果[A544]、Sn と Ge の Na 中への溶解度を熱分析と電気抵抗法により計測した結果[A582]の他、実験室系ではなくプラントにおける Na 中水素および酸素の溶解度実測評価[A572, 574]も報告されている。[A702]では、450-610°Cの温度範囲において上部開放バブリング型試験装置中で固体電解質酸素計により測定された鉛中酸素溶解度が報告されており、[A708]では同様固体電解質(ZrO<sub>2</sub>CaO)により、800-930°Cにおける酸素溶解度測定が報告されている。Mg 中の水素濃度については複数の報告があり、[A609,613]が分析法(真空抽出法、分圧測定法、真空熔融法)の比較を含め実測データを、[A611]は電気抵抗法による 20~600°Cの温度範囲での実測データを報告している。液体 Al 中への水素の溶解度測定結果も複数報告されている[A630, 631, 651, 654, 655, 665, 667]、しかし、測定法によって、値はかなり差が認められるようであり、例えば、同年代(1995)に報告された結果においても、Sievert 法[A631]と急冷凝固法[A632]では、急冷凝固法の結果は Sievert 法による計測値よりかなり小さい値となっている。機関や手法により、報告データに差があるのは一般的に認められ、同じアルカリ金属でも報告が希少なカリウム(K)については、実験データとしては、酸素濃度



の実測値がドイツおよびインドより報告されている例があるのみである[A603, 604]にも関わらず、ほぼ同温度域での実験結果に小さくない差が認められる。

また、複数元素についての報告も多い。複数の溶質(Ni, Cr, Mo, Nb, Ti, Fe)についての同一溶媒(Li)中への溶解度評価を報告している例[A546]や、反対に複数の溶媒(Al, Cu, Fe, Co, Ni, U)における単一の溶質(水素ガス(H<sub>2</sub>))の溶解度を測定した例[A667]が報告されている。後者の例では、水素の溶解度は記述した順に小さくなっている[A667]。[A618 (671, 693, 697, 710, 725)]には低融点金属(Al, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Ca, Bi, Zn)へのCeおよびYの溶解度測定報告がなされており、[A641, 643]ではAl中へのMo, Cr, NbおよびYの700-915°C域における溶解度測定結果が報告されている。各種被覆材(Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, W)の700-900°CにおけるAl中溶解度等を測定した結果[A659]も報告されているが、溶融Al中における回転板を用いたこの種の試験は、同じ著者らによるNb, Ta, MoおよびW[A680]の他、TuncaらによるMo, Nb, CrおよびWに対する700-915°Cの結果が報告されている[A643]。[A691(722)]は、インジウム、ガリウム、アンチモンおよびビスマスの各々の液体金属中の酸素溶解度を固体電解質と定電位滴定法により750-1000°C範囲で計測した結果を報告している。[A729]では、PbLiに対し31種類もの金属の共存性(親和性)が報告されている。また、[A733]はLi系合金3種(Li-In, Li-Pb, Li-Sn)における水素溶解度を水素圧150Pa~2Mpa、温度778~1220Kの範囲で測定した結果を報告している。同じ水素濃度評価でも[A734]はLiとPbの組成比との検討を報告している。

その他の特徴ある報告としては、Al中へのFe溶解度異常がレーザ加熱によって引起されたという実験報告[A642]や、Mg中のFeの溶解度に及ぼす他の合金元素濃度評価結果[A607]がある。鉛を液体金属として利用する場合、問題となる酸素溶解度については、実測結果[A702, 703, 708]や利用技術[A704]、活量の評価[A706]などが報告されている。また、[A703, 704]では、低温域(融点~482°C)における鉛中の酸素溶解度が1.5ppm以下と意外に低いことが報告されている。

なお、収録文献を利用される際、Gaの欄の[A688]および[A690]はGaAs(砒化ガリウム)に関する文献であること、NaKについては実ループを想定した不純物ガス(酸素および水素)溶解度評価が報告されているが、酸素溶解度を報告している2文献のNaK比率が、K55-Na45[A726]およびK78-Na22[A727]と異なることに留意されたい。

特定の利用目的や対象が明確な液体金属については、かなりの報告例が認められる。例えば、Liはその合金も含め、核融合炉利用を主眼とした研究が行われており、特に、水素およびその同位体についての溶解度評価が複数報告されている。Naについては高速炉冷却材利用を対象とした研究が多数を占めるが、多くは実環境(系統)における測定結果報告、測定機器や純化システムについての考察であり、文献の多さの割には純粋な金属元素などのNaへの溶解度データを提供した例は少なかった。これは、Naの工業利用が他の液体金属に比して早期(19世紀末)であったことから、基礎データ蓄積よりも経験的な知見に基づく技術開発が行われたこと、今回の文献調査が基礎データ取得が盛んであった1970年以前について不十分であることなどが原因として考えられる。

合金では、初期高速炉の冷却材として利用が検討された NaK や最近注目されている Pb-Bi に関する報告が少数であったことが意外であった。前述したように核融合炉ブランケット候補材とされる Pb-17Li(at%)に関する報告の方が比較的充実している。

今回の調査範囲はかなり限定されており、この節で軽々にこの分野の現況を総括し、今後の課題を論じることは困難である。以下では、関連分野の研究者や技術者の議論の一助となることを願い、今回調査を終えた印象を述べるに留めたい。

一連の作業を通し、対象元素毎に適格性を検討する基準を含め、①標準的な「溶解度」測定技術や純粋元素同志の溶解度が(どちらかの液相域だけに限っても)整理されていない、②実環境では問題となる他元素濃度の影響評価が不十分である、③測定環境(雰囲気酸素や水素分圧等)の影響評価が不十分である、と思われた。①の影響は多大で、測定機器や手法の持つ誤差や不確定性、不純物の影響評価に関する情報が不十分なため、Al やKの酸素溶解度評価に認められるように報告者や測定手法によりデータが大きくばらつき、高い信頼性を有する純粋元素同志の標準データベースが整備できない状況となっている。②や③については、実用上から一部評価されている元素もあるが、特定液体金属に限っても実機適用においてはかなりのデータの充実が必要であると思われる。

なお、溶解度を収録したデータ・ブックとしては、以下があることを付記しておく。

[1] 'Solubility Data Series -Metals in Liquid Alkali Metals-', Vol.63&Vol.64, Eds. H.U.Borgstedt, and C.Guminski, Oxford Univ. Press.

(青砥紀身)

表4. 2-1 状態図に関する検索・抽出結果一覧

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
Al	54	仏	5					2		2	1
		独	3								3
		オランダ	1								1
		オーストリア	1							1	
		ノルウェー	2						1		1
		ロシア	8				2	2	2	1	1
		ウクライナ	2						1	1	
		カナダ	5						1	3	1
		米国(USA)	20					2	12	5	1
		インド	1					1			
		中国	1							1	
		日本	5							3	2
		小計				0	0	0	2	7	17
Bi	7	英国	1								1
		独	1				1				
		スイス	1								1
		ロシア	1				1				
		カナダ	1				1				
		米国(USA)	2						1	1	
		小計				0	0	0	3	0	1
Ga	10	仏	2				1	1			
		ポーランド	1						1		
		ウクライナ	1					1			
		ロシア	3				3				
		イスラエル	1					1			
		カナダ	1							1	
		米国(USA)	1							1	
		小計				0	0	0	4	3	1
Hg	6	独	1								1
		英国	2			1	1				
		米国(USA)	3					1	1	1	
		小計				0	0	1	1	1	1

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	
K	4	仏	1				1					
		カナダ	2								1	1
		日本	1							1		
		小計		0	0	0	1	0	1	1	1	
Li	8	英国	2			1		1				
		オランダ	2					2				
		ロシア	1				1					
		カナダ	3								3	
		小計		0	0	1	1	3	0	3	0	
Mg	13	オーストリア	2								2	
		ノルウェー	2							2		
		独	4							2		2
		ロシア	2				2					
		カナダ	1							1		
		米国(USA)	1								1	
		インド	1								1	
		小計		0	0	0	2	0	5	4	2	
Na	14	独	1									1
		英国	4			3	1					
		仏	1							1		
		ポーランド	1							1		
		米国(USA)	1			1						
		カナダ	4							2	2	
		インド	1						1			
		日本	1									1
		小計		0	0	4	1	1	4	3	1	

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	
Pb	13	仏	1									1
		独	2				1	1				
		オランダ	1				1					
		スペイン	1						1			
		オーストリア	1						1			
		ポーランド	1						1			
		カナダ	1				1					
		米国(USA)	4			1				1	2	
		豪州	1							1		
		小計			0	0	1	3	5	1	2	1
Sn	13	仏	4				1	1				2
		英国	2			1						1
		独	1									1
		カナダ	1				1					
		米国(USA)	4							1	1	2
		中国	1								1	
		小計			0	0	1	2	1	1	2	6
Zn	18	独	1									1
		英国	1									1
		仏	2						1			1
		ウクライナ	1								1	
		米国(USA)	5			1	1			1	2	
		カナダ	1							1		
		豪州	1						1			
		インド	1									1
		日本	5								2	3
		小計			0	0	1	1	2	2	6	6
総計	160			0	0	9	21	23	34	42	31	

国別件数

国名称	件数	地域	件数
米国(USA)	41	北米	61
カナダ	20		
ロシア	15	旧ソ連	19
ウクライナ	4		
仏	16	西欧	52
英国	12		
独	14		
オランダ	4		
スペイン	1		
オーストリア	4		
スイス	1		
ノルウェー	4	北欧	4
ポーランド	3	東欧	3
日本	12	アジア	19
中国	2		
イスラエル	1		
インド	4		
豪州	2	オセアニア	2
合計	160		

表4.2-2 溶解度に関する検索・抽出結果一覧

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
Al-Li	2	ロシア	1						1		
		英国(GBR)	1								1
		小計		0	0	0	0	0	1	0	1
Al	63	米国(USA)	10		2		1	1	3	1	2
		ロシア	18		1	2	4	3	4	2	2
		仏	2								2
		中国	1								1
		独	5				1	1		1	2
		カナダ	4						2	1	1
		日本	6					1	1	4	
		オランダ	2				1			1	
		ウクライナ	5				1	3		1	
		韓国	1							1	
		ハンガリ	1							1	
		南米	1							1	
		チェコ	1							1	
		ノルウェー	1							1	
		英国	1							1	
		エジプト	2						2		
		タジキスタン	2						2		
小計			0	3	2	8	13	16	11	10	
Bi	10	米国(USA)	4					2			2
		日本	2							1	1
		中国	1						1		
		オランダ	1				1				
		ウクライナ	2				1				1
		小計			0	0	0	2	2	1	1
Ce	1	日本	1								1
		小計		0	0	0	0	0	0	0	1
Cs	1	ロシア	1			1					
		小計		0	0	1	0	0	0	0	0
Cu	3	ロシア	1						1		
		独	1					1			
		ノルウェー	1					1			
		小計		0	0	0	0	2	1	0	0

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
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
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
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
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	1		
		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	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



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
NaK	3	インド	1						1		
		日本	1					1			
		ロシア	1				1				
		小計		0	0	0	1	1	1	0	0
Na	42	インド	5				1		2	1	1
		日本	11			2	3	2	2	1	1
		ロシア	3					2			1
		独	12			5	3	2	1		1
		米国(USA)	3			1				2	
		ウクライナ	2					1			1
		仏	1					1			
		英国	5			2	2	1			
小計		0	0	10	9	9	5	4	5		
Pb-Bi	1	独	1						1		
		小計		0	0	0	0	0	1	0	0
Pb-Li	14	独	6				1	2	1	2	
		ロシア	1								1
		米国(USA)	6					5			1
		英国	1								1
		小計		0	0	0	1	7	1	5	0
Pb	17	カナダ	1								1
		米国(USA)	4					2	1		1
		ウクライナ	3				1		1		1
		豪州	1					1			
		スウェーデン	1					1			
		独	2			1		1			
		ロシア	2			1					1
		フィンランド	1				1				
		日本	2								1
小計		0	0	2	2	5	2	3	3		
Sn	5	日本	3					1		1	1
		ウクライナ	2				1				1
		小計		0	0	0	1	1	0	1	2

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	
Zn	5	中国	1									1
		日本	1								1	
		米国(USA)	1								1	
		ウクライナ	2				1	1				
		小計		0	0	0	1	1	0	2	1	
総計	226			0	4	21	41	56	36	37	31	

国別件数

国名称	件数	地域	件数
米国(USA)	47	北米	52
カナダ	5		
ロシア	36	旧ソ連	57
ウクライナ	19		
タジキスタン	2		
仏	5	西欧	54
英国	14		
独	31		
オランダ	4		
スウェーデン	2	北欧	7
フィンランド	1		
ノルウェー	4		
チェコ	1	東欧	3
ハンガリ	2		
日本	35	アジア	49
中国	3		
韓国	2		
インド	9		
エジプト	2	アフリカ	2
南米	1	南米	1
豪州	1	オセアニア	1
合計	226		

### 4.3 熱物性データ

本節においては、液体金属の比熱、拡散係数、熱伝導度・熱拡散率および粘性係数に関する既往の研究の概略と今後の課題について述べる。

液体金属を高速増殖炉(FBR)等の冷却材として用いた場合、その熱輸送能力を評価することが重要となる。熱輸送あるいは熱交換は、一般に、熱伝導、対流および放射という3つのメカニズムによって行われる。これらのメカニズムによる伝熱速度をコンピュータ・シミュレーションにより解析するためには、比熱、熱伝導度・熱拡散率、粘性係数および放射率の値が必要となる。このような理由により、本研究委員会では、液体金属の比熱、熱伝導度・熱拡散率および粘性係数に関する研究について調査することとした。また、前述の使用目的からわかるように、これらの物性値に関しては、その値自身が非常に重要となる。したがって、測定値が掲載されている論文を特に重視して検索することとした。放射率に関しては、本研究委員会の調査範囲外であるが、文献1)に比較的多くのデータがまとめられているので、参照されたい。

一方、プラントの安全性を考慮する場合、伝熱解析とともに、冷却材とパイプ材との間に、どのような化学反応が生じ、それがどの程度の速度で進行するかという問題が、最も重要な課題の1つとなる。どのような反応が生じ得るかという問に対しては、熱力学が完璧な解答を与えることができる。しかし、その反応がどの程度の速度で進行するかという問いに対しては、速度論を用いて検討しなければならない。その速度が液体金属中の拡散によって律速されると考える場合には、液体金属中の成分の拡散係数が必要となる。また、反応速度が伝熱により律速されると考える場合には、前述の伝熱解析を行わなければならない。

以上のように、ここで取り扱う熱物性値は、いずれも現実のプロセス設計やプラント設計にとって非常に重要なデータである。このような理由により、本研究委員会においては、これらの熱物性データに関する研究の現状を調査することとした。以下では、特に断りがない限り、金属は液体であることに注意されたい。

#### 4.3.1 比熱

比熱に関する文献検索は、STN Easy を用いて行った。用いたキーワードおよび検索式は、metal + liquid + specific heat + element(lithium、 sodium、 potassium など)である。検索された論文タイトルは、111 件であった。前述の方針に則って抽出を行い、60 件についてアブストラクトを打ち出し、さらに19 件を資料編用に抽出した。3.2 節で示したように、Li、Na、Hg および Pb に関する研究が多く報告されていた。

表 4.3-1 は、最終的に残った19 件の比熱に関する文献について、国別および年代別に文献検索結果の分布を調べたものである。1970 年代の米国およびロシアからの発表件数が目立つ以外に、際立った特徴はない。また、アブストラクトを読む限りでは、原子力

関連への応用を前面に打ち出した報告は少なく、多くは物性論的な興味で行われたものと想像される。ただし、文献 A-143 と A-145 とに FBR という言葉が見られる。また、Pb-Li に関して 3 件の報告がある<sup>A-152-154</sup>が、これらは原子力関連への応用を目指している可能性が高い。また、最近では、材料プロセス・モデリングの観点から、このような熱物性データを測定するという趨勢にある。

表 4.3-1 液体金属の比熱に関する文献検索結果の国別および年代別分布

国名	-1970	-1975	-1980	-1985	-1990	-1995	-2000	計
米国	1	1	2					4
ロシア (含旧ソ連)	2	1						3
ドイツ	1			1	1			3
イタリア				1				1
スペイン	1							1
ギリシア							1	1
ポーランド			1					1
インド			1		1	2		4
パキスタン						1		1
計	5	2	4	2	2	3	1	19

これらの研究は、3つの種類に大別できる。すなわち、①レビュー（データを収録したものを含む）、②理論あるいは計算機実験からアプローチしたもの（以下、理論的研究とよぶ）、そして③比熱の値を実験的に決定したもの（以下、実験的研究とよぶ）である。

#### (1) レビュー

レビューは3件<sup>A-139, A-140, A-147</sup>報告されている。文献 A-139 は、139 件の引用文献を含み、アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb および Cs) の比熱データを掲載している。文献 A-140 には、Li, Na, Pb および Hg の比熱データが収録されている。引用文献は 33 件である。また、文献 A-147 は、60 件の報告をレビューして、Hg, Ga および In の比熱について論じている。これらの比熱のデータは、報告数が少なく、また温度域も限られているが、良い一致を示していると述べている。

#### (2) 理論的研究

理論あるいは計算機実験からアプローチしたものは 8 件報告されている。主に用い

られている方法は、剛体球モデル<sup>A-144, A-157</sup>と分子動力学法<sup>A-145</sup>である。文献 A-144 では、剛体球モデルにより Na、K および Cs の比熱を計算し、実験値に近い値を得ている。また、この計算値は、Percus-Yevick 近似よりも良いと報告している。文献 A-157 では、2 元系合金の比熱を計算し、実験値との良い一致を得ている。文献 A-145 では、分子動力学法を用いて Na の比熱を計算し、実験値に一致した値を出している。また、特に興味深い報告は文献 A-146 であり、ここでは、デバイ特性関数を液体金属に対して決定している。これを用いて Hg および S について計算した比熱の値は、満足できる結果であったと報告している。

### (3) 実験的研究

実験的研究も 8 件報告されている。主な比熱の決定方法と測定対象を以下に列挙する。

Bunsen ice calorimeter <sup>A-142</sup>	Li
Calvet type microcalorimeter <sup>A-148</sup>	Al、Ag、Pb、Zn、Hg
Angstrom method <sup>A-149</sup>	Ge、Ga、Mo(固体)
Modulation method <sup>A-150</sup>	Sn
Ultrasound speed measurement <sup>A-151</sup>	Sn、Pb、Cd、Pb-Sn、Pb-Cd
Differential heat flow calorimeter <sup>A-152</sup>	Pb-Li
Drop calorimeter <sup>A-154</sup>	Pb-Li

測定精度に関しては、Angstrom method が 5~8%、Modulation method が±5%と報告されている。また、Differential heat flow calorimeter の精度は、エンタルピーの値で 1%以下である。測定法として特異なものとして、超音波の速度を測定し、比熱を計算した例もある<sup>A-151</sup>。内容が学問的に興味深いのは、文献 A-154 である。ここでは、Pb-Li の比熱の組成依存性を決定し、過剰比熱の値を得ている。この値を用いると、溶体論を新たな観点から捉えられるのではないかと考えられる。

全体として、液体金属の比熱データは、充実している状態であるとは言い難い。この 1 つの理由は、Neumann-Kopp の法則と原子熱の値を用いると、合金の比熱でさえ、おおよそその値が計算できるためであると考えられる。しかし、学問としての発展やより精密なプロセス設計などを考えた場合、より精度の高い比熱のデータを蓄積していく努力が必要である。また、液体金属において実測される比熱には、フォノン系と電子系の 2 つの寄与が含まれている。一般的な固体物理学の教科書で見られるように、それぞれの寄与は、極低温においては分離されて研究されている。これに対して、極低温以上の高温領域では、もちろん液体金属の温度域を含めてであるが、そのような試みは非常に少ないのが現状である。しかしながら、液体金属の熱伝導度の研究などでは、高温における電子比熱の寄与を知る必要があり、液体金属の比熱もフォノン系と電子系に分けて議論することが望まれる。

比熱の値を収録したデータ・ブックとしては、以下のようなものがある<sup>2,3)</sup>。

- O Kubaschewski, C B Alcock, P J Spencer: Materials Thermochemistry 6th edition, Pergamon Press, Oxford, UK (1993)
- M W Chase, Jr: NIST-JANAF Thermochemical Tables 4th edition Parts 1 and 2, American Chemical Society, American Institute of Physics, National Institute of Standards and Technology, USA (1998)

また、熱力学計算ソフト MTDATA for Windows Version 4.70(National Physical Laboratory, Middlesex, UK)を用いると、純金属の比熱を温度の関数として求めることも可能である。

#### 4.3.2 拡散係数

拡散係数に関する文献検索も、比熱と同様、STN Easy を用いて行った。用いたキーワードおよび検索式は、metal + liquid + diffusivity + element(lithium、 sodium、 potassium など)である。検索された論文タイトルは、97 件であった。そのうち 34 件についてアブストラクトを打ち出し、さらに 25 件を抽出した。3.10 節で示したように、Li や Na についての報告数は意外に少なく、Sn に関するものが多かった。

表 4.3-2 は、国別および年代別に、拡散係数に関する文献検索結果の分布を調べたものである。米国からの寄与が突出して多いのは注目に値する。また、1970 年～1985 年の間には、日本での研究例も比較的多い。拡散係数に関しては、原子力産業への応用を意識した報告が多く見受けられた。

表 4.3-2 液体金属の拡散係数に関する文献検索結果の国別および年代別分布

国名	-1970	-1975	-1980	-1985	-1990	-1995	-2000	計
日本		3	1	1				5
米国	2	4	4	3			1	14
フランス					1			1
ドイツ	1					1	1	3
スウェーデン	1							1
計	4	7	5	4	1	1	2	24

注意：文献 A-858 と A-860 は同一文献であるため、表中の合計は 24 となっている。

本項でも、これらの研究を①レビュー、②理論的研究、③実験的研究に大別して論じることとする。

### (1) レビュー

抽出された文献中に、レビューは2件<sup>A-851, A-857</sup>あった。文献A-851には、Liおよび固体Y中のプロチウムの拡散係数が収録され、同位体の影響について述べられている。また、文献A-857は、In-Ga系の拡散を論じたものである。

### (2) 理論的研究

理論的研究は、4件<sup>A-853, A-854, A-861, A-874</sup>報告されている。文献A-853では、Na、KおよびNa-K中の不活性ガス(He、Ar、Kr、XeおよびN)の溶解度および拡散係数をサーベイし、Stokes-Einsteinの関係を用いて粘性係数の値を算出している。また、He、Ar、KrおよびXeは単原子分子として溶解するのに対し、Nは2原子分子として溶解すると述べている。興味深いのは、Nの溶解形態である。すなわち、通常、溶鉄などへの窒素の溶解では、Sievertの法則が成り立ち、N<sub>2</sub>はNに解離して溶解するとされている<sup>9</sup>が、これとは異なる結果が報告されている。文献A-854およびA-861は、揺動理論による研究であり、前者では、In、Sn、Cu、Na、Zn、Ga、K、HgおよびAgの自己拡散係数は温度に対して線形に変化すると述べている。また、後者は、AgおよびSn中の溶質(Ru、Co、Au、In、SnおよびSb)の拡散係数の温度依存性を計算したところ、Agに関しては実験値と良い一致が得られたが、Snに関してはそれほど良い結果が得られなかったと報告している。文献A-853では、Green-Kuboの公式と剛体球モデルにより単純液体の自己拡散係数を計算し、凝固点においては、満足できる結果を得たと述べている。

### (3) 実験的研究

実験的研究は、18件見いだされた。拡散係数の測定に用いられた主な方法は、Capillary reservoir 法<sup>A-850, A-856, A-863, A-864, A-869, A-870</sup>と固体電池法<sup>A-858, A-859, A-862, A-865, A-866, A-867, A-871, A-872</sup>である。前者は主に1970年代以前に、後者は1970年以降に用いられている。以下に、各測定法に関する文献と測定対象を列挙する。

Capillary reservoir 法	文献 A-850	<sup>6</sup> Li と <sup>7</sup> Li の相互拡散
	文献 A-856	Hg-In 系
	文献 A-863	Sn-In 系
	文献 A-864	Cu、Ag 中の Ru、Ag、In、Sb、Sn、Cu、Au
	文献 A-869	Cu 中の Ru、In、Sn、Sb
文献 A-870	Cu 中の Sn	
固体電池法	文献 A-858	Ga-In 中の O
	文献 A-859	In、Ga、Sb、Bi 中の O
	文献 A-862	Sn、Ag 中の O および固体 Ni 中の O
	文献 A-865	In 中の O (Sn、Pb、Ti 添加の影響)
	文献 A-866	In、Sn 中の O

文献 A-867	Sn 中の O
文献 A-871	Pb 中の O
文献 A-872	Pb 中の O

固体電池法では、測定対象は全て酸素である。これは、固体電解質として、安定化ジルコニアに代表される酸素イオン導電体を用いたためと考えられる。また、以上で示した以外に、詳細は不明であるが、Pulsed-field-gradient NMR という方法が文献 A-852 で用いられている。

以上の実験的研究の中で、興味深いものをいくつか紹介する。

測定方法として特色のある研究は、文献 A-856 である。キャピラリーに一定間隔で Mo の環状電極を設置し、液体金属の電気抵抗を測定することによりその組成を決定し、拡散係数を求めている。この方法を用いると、拡散過程を攪乱することなく、in-situ で拡散係数を決定できるという利点がある。

拡散のメカニズムという観点からは、文献 A-850、A-852、A-865 および A-869 が興味深い。文献 A-850 および A-852 では、 ${}^6\text{Li}$  と  ${}^7\text{Li}$  の自己拡散係数まで決定されており、 ${}^6\text{Li}$  の自己拡散係数は  ${}^7\text{Li}$  のそれより大きいという結果を得ている。この結果は、それぞれの質量差を考慮しても説明できないため、 ${}^6\text{Li}$  と  ${}^7\text{Li}$  を異なった数だけ含むクラスターを形成して拡散していると推論している。文献 A-865 では、In 中の O 拡散係数への第 3 元素(Sn、Pb および Ti)添加の影響を調べ、第 3 元素の微量添加により、O の拡散係数が急増するという結果を得ている。この結果は、液体金属中においてクラスターが形成することによると説明されているが、詳細は不明である。また、文献 A-869 では、Cu 中の Ru、In、Sn、Sb の拡散係数を測定している。拡散係数の大きさは、 $\text{Sn} > \text{Ru} > \text{As} > \text{Sb}$  の順であり、その値は剛体球モデルによる計算値と一致している。また、見かけの活性化エネルギーの大きさは、溶質元素の価数の増加とともに大きくなると述べている。

拡散係数の文献検索結果ではないが、粘性係数の検索結果から、液体金属の拡散係数について興味深い文献があったので紹介しておく。文献 A-931 には、宇宙空間、すなわち微小重力下において測定した拡散係数についての記述がある。それには、宇宙空間で測定した拡散係数は、地球上で得た値より小さいと報告されている。これは、地球上での測定値は、対流の影響を受けているということを示唆している。また、拡散係数の温度依存性は、アレニウス形ではなく、温度の 2 乗に比例することも述べられている。

データ集などを見ても、拡散係数のデータは、比較的多い方であることがわかる。しかしながら、表 4.4-2 からわかるように、古い研究が多い。2 次イオン質量分析計 (SIMS) など、分析装置の最近の発展を考慮すると、さらなる測定精度の向上が望める。また、各研究者は十分配慮していると思うが、従来の報告値には、対流の影響が含まれている可能性がある。そういう意味では、微小重力下における拡散研究は興味深い分野である。さらに、文献 A-865 において取り上げられているように、拡散係数の値は、不純物元素の影響により大きく変化する場合がある。測定者は、そのことにも十分配慮し



て、実験を行っていると思うが、特に高温における実験においては、液体金属がその保持容器から化学的な汚染を被っている可能性は否定しきれない。これに対して、最近では、Aerodynamic levitation や Electromagnetic levitation に代表される、無容器プロセスが開発されている。このようなプロセスをそのまま拡散実験に用いることは、対流の問題も考慮しなければならないので、それほど容易なことではないが、微小重力環境と無容器プロセスの組み合わせにより、より精度の高い実験ができる余地は残されていると考えられる。

以下のデータ集<sup>15)</sup>にも、液体金属の拡散係数やその測定方法が報じられているので、参照されたい。

- ・ Y Kawai, Y Shiraishi: Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Japan (1988)
- ・ T Iida, R I L Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Oxford Science Publications, Oxford, UK (1988)

#### 4.3.3 熱伝導度・熱拡散率

文献検索は、STN Easy を用いて行った。用いたキーワードおよび検索式は、それぞれ、metal + liquid + thermal conductivity + element(lithium、 sodium、 potassium など)、metal + liquid + thermal diffusivity + element(lithium、 sodium、 potassium など)である。熱伝導度について、検索された論文タイトルは292件であった。そのうち91件についてアブストラクトを打ち出し、さらに28件を抽出した。一方、熱拡散率については、検索された論文タイトルは28件であった。そのうち15件についてアブストラクトを打ち出し、さらに4件を抽出した。熱伝導度に関しては、3.11節で示したように、Sn および Pb についての報告が非常に多く、Bi、Na および K がそれに次ぐ順位であった。熱拡散率に関する論文数が少ないことと、熱伝導度を報じた論文中で熱拡散率も扱われている例が多いことから、本項では、これらをまとめて論じることにする。

表 4.3-1 は、国別および年代別に、熱伝導度および熱拡散率に関する文献検索結果の分布を調べたものである。1970年代に、特にロシアにおいて精力的に研究されていることがわかる。また、1990年以降、再び増加傾向にある。これは、金属鑄造プロセスのコンピュータ・シミュレーションの発展とそれに対するデータの収集によるものである(A-883, A-884, A-904, A-906)。研究を分類してみると、①レビュー4件、②理論的研究4件、③実験的研究23件、判断の不可能であるもの1件<sup>A-880)</sup>であった。

##### (1) レビュー

レビューは、文献 A-875、A-878、A-885 および A-886 である。文献 A-875 には、気相を含めて、2000 K、10 MPa までのアルカリ金属の熱伝導度が報告されている。文献 A-878

は、10件の報告をレビューした”Chemistry of liquid metals”と題した報文であり、その一部として液体金属の熱伝導度が取り上げている。文献 A-885 は、107 件の引用文献を含むレビューであり、特に、熱伝導度の測定方法とその誤差の分析について詳しく論じている。文献 A-886 では、17 報の文献をレビューし、Al、Cu、Fe および Ni の熱伝導度の推奨値を提示している。また、融点においては、Wiedemann-Franz 則(W-F 則と略記)が成立すると述べている。

表 4.3-3 液体金属の熱伝導度・熱拡散率に関する文献検索結果の国別および年代別分布

国名	- 1970	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
日本					1		1	2
米国	2	1				1		4
ロシア (含旧ソ連)	3	5	4		2			14
英国		1					2	3
フランス							1	1
スイス		1						1
スペイン						1		1
中国						1		1
インド						1		1
オーストラリア	2							2
計	7	8	4	0	3	4	4	30

注意：表に示す文献以外に、発表年の不明な文献が2報あった。それぞれ、オーストラリア<sup>A-894</sup>および日本<sup>A-898</sup>から発表されている。

## (2) 理論的研究

理論的研究を概観する。まず、文献 A-887 は興味深い報告の1つであるが、電気抵抗率と熱電能の値より熱伝導度を決定する方法を提案している。この方法で、Al、Sn、Pb、Cu、Cu-Al、Ag-Ga、Ag-Ge、Cu-Pb、In-Mn、Ga-Ge および Sn-Bi の熱伝導度を決定し、実験値に近い値を得たと述べている。文献 A-898 では、実験式および理論式より Na-K の熱伝導度の計算が行われているが、アブストラクトには、その詳細は記述されていない。文献 A-899 では、1961 年に提唱された Davies らのモデルを用いて、Na-K、Na-Cs、K-Cs、K-Pb、Na-Pb および Na-Sn の熱伝導度を計算し、実験値と良い一致を得ている。文献 A-903 は、実験的に求めた熱伝導度、比熱、密度の値から、熱拡散率の定義式に基

づいて、Hg および K の熱拡散率を計算したものである。熱伝導度・熱拡散率に関しては、前述の比熱や拡散係数と比べて、本格的な理論的研究が少ない感じがする。

### (3) 実験的研究

熱伝導度の測定は、特に液体については、対流の影響を受けやすいことから困難であるとされているが、実験的研究は比較的多い。測定方法を調べてみると非常に多様であり、測定の困難さゆえ、各研究者が工夫を凝らしたという感を覚える。主な測定方法と測定対象を列挙する。

Relative axial heat flux apparatus <sup>A-876)</sup>	Rb、K、Na-K
Longitudinal flow method <sup>A-877, A-881, A-895)</sup>	Na <sup>A-877)</sup>
	Hg <sup>A-881)</sup>
	Bi、Sn、Bi-Sn <sup>A-895)</sup>
Kohlrusch method <sup>A-882)</sup>	Ga、Hg、Hg-In
Transient hot wire method <sup>A-883, A-884, A-902)</sup>	Hg <sup>A-883)</sup>
	Hg、Pb <sup>A-884)</sup>
	導電性液体 <sup>A-902)</sup>
Axial heat flux type apparatus <sup>A-888, A-894)</sup>	Ga <sup>A-888)</sup>
	Pb、In <sup>A-894)</sup>
Temperature wave <sup>A-891)</sup>	Sn、Pb、Bi、Cd、Sb、Cu、Ga
Cross-section method <sup>A-892)</sup>	Pb-Sn
Laser flash method <sup>A-904, A-905)</sup>	Al 合金、Zn 合金、Ni 合金 <sup>A-904)</sup>
	Hg <sup>A-905)</sup>

測定方法として興味深いのは、文献A-882のKohlrusch methodである。この方法では、まず、ローレンツ数(W-F 則の中に出てくる定数)を測定し、W-F 則と電気伝導度から熱伝導度を計算する。ローレンツ数の測定原理は、アブストラクトからはわからない。

Relative axial heat flux apparatus<sup>A-876)</sup>、Longitudinal flow method<sup>A-877, A-881, A-895)</sup>、Axial heat flux type apparatus<sup>A-888, A-894)</sup>および Cross-section method<sup>A-892)</sup>は、いずれも、1960年代あるいは1970年初頭までの研究であり、定常法であると考えられる。したがって、測定値には対流の影響を含む可能性が高い。それに対して、近年では、より対流の影響を受けにくい非定常法を液体金属の熱伝導度・熱拡散率の測定に応用する例が増加してきている。すなわち、Transient hot wire method<sup>A-883, A-884, A-902)</sup>と Laser flash method<sup>A-904, A-905)</sup>である。これらはいずれも、1988年～1999年の間に行われた研究である。特に、Transient hot wire methodにおいては、それを液体金属に適用する場合、加熱細線をそのまま液体金属中に浸漬することができないため、その絶縁被覆に工夫が凝らされている。被覆材としては、アルミナ<sup>A-883)</sup>、シリカ<sup>A-884)</sup>、ガラス<sup>A-902)</sup>が用いられている。さらに、今回の文献検索では出力されていないが、地球上での測定では、対流の影響を完全には除去できないとの

理由により、宇宙空間において、液体金属の熱伝導度を測定するという研究も開始されている<sup>9)</sup>。

液体金属の熱伝導度測定の最も大きな関心事は、もちろん、精度の高いデータを得ることにあるが、それと同程度に関心を持たれている問題は、「液体金属においても W-F 則が成り立つか？」ということである。したがって、多くの研究者も、これに関して議論を行っている。たとえば、文献 A-881 は、Hg の熱伝導度を測定した結果、ローレンツ数の値は、Sommerfeld が自由電子論に基づいて得た値と近いと述べ、W-F 則の成立を支持している。また、文献 A-886 は、Al、Co、Fe、Ni および Ti の熱伝導度のレビューを行い、各金属の融点においては、固体および液体の熱伝導度とも W-F 則に従うと述べている。これに対して、文献 A-888 では Ga、文献 A-892 では Pb-Sn、文献 A-894 では Pb、文献 A-895 では Sn、Bi および Sn-Bi、文献 A-901 では Pb-Bi(測定方法は不明)の熱伝導度を測定し、それらのローレンツ数が理論値と異なることを示し、W-F 則が成立しないことを示唆している。特に、文献 A-888 と A-892 では、W-F 則が成立しない理由についても言及している。すなわち、液体金属においては、原子分布の不規則性が高くなるために、電子の散乱が非弾性的となることによると述べている。

以上のように、液体金属に関しては、W-F 則が成立するか否かの問題は未だ決着がついていないことがわかる。現実の金属中の伝導電子は完全には自由ではないために、自由電子論から導かれた最も単純な W-F 則がそのまま当てはまるとは考えにくい。したがって、現実の電子の性質を考慮し、電気伝導度と熱伝導度を関係づけるより精密な理論の構築が望まれる。その一方で、一般に、熱伝導度の測定精度は電気伝導度のそれよりも低いという問題がある。理論の検証をより厳密に行うためには、精度の高い熱伝導度の値を用いることが必須となる。そういう意味では、熱伝導度の測定を高い精度で行う必要がある。もちろん、このことは、プロセス設計をより適切に行う際にも有益である。

液体金属の熱伝導度に関するデータ集<sup>1,7,8)</sup>としては以下のものがある。

- Y Kawai, Y Shiraishi: Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Japan (1988)
- Y S Touloukian, R W Powell, C Y Ho, P G Klemens: Thermophysical Properties of Matter Vol.1 Thermal Conductivity of Metallic Elements and Alloys, IFI/Plenum Press, New York, NY, USA (1970)
- K C Mills, B J Monaghan, B J Keene: Thermal Conductivities of Molten Metals Part 1 Pure Metals, NPL Report CMMT(A)53, National Physical Laboratory(NPL), Teddington, Middlesex, UK (1997)

#### 4.3.4 粘性係数

文献検索は、STN Easy を用いて行った。用いたキーワードおよび検索式は、metal + liquid + viscosity + element(lithium、 sodium、 potassium など)である。検索された論文タイトルは、1055 件であった。そのうち 127 件についてアブストラクトを打ち出し、さらに 53 件を抽出した。3.13 節で示したが、粘性係数の研究の対象物質は非常に多岐に渡っている。中でも、Na、K、Hg、Sn、Pb および Bi に関する報告が圧倒的に多かった。

表 4.4-4 は、国別および年代別に、粘性係数に関する文献検索結果の分布を調べたものである。1970 年代に、日本、米国およびロシアから、多くの報告がなされている。日本では、特に、北海道大学、東北大学および大阪大学からの寄与が大きかった。研究を分類してみると、①レビュー 3 件、②理論的研究 22 件、③実験的研究 27 件であった。また、プロセス・シミュレーターの開発についての報告が 1 件含まれていた。他の熱物性データと比較すると、理論的研究が非常に多いことがわかる。

表 4.3-4 液体金属の粘性係数に関する文献検索結果の国別および年代別分布

国名	-1970	-1975	-1980	-1985	-1990	-1995	-2000	計
日本	1	5	3			1	1	11
米国	4	3	1		2			10
ロシア (含旧ソ連)	5	2			1			8
英国	1	1		1	1		1	5
フランス	1	1						2
ドイツ			1	2			2	5
イタリア				1				1
スペイン							1	1
スウェーデン					1			1
ルーマニア	1							1
中国							1	1
インド			2		1	1		4
イスラエル			1					1
オーストラリア		1						1
カナダ		1						1
計	13	14	8	4	6	2	6	53

## (1) レビュー他

レビューは文献 A-908、A-909 および A-919 である。文献 A-908 には、 $10^{-2}$  ~ 10 bar の範囲において、Li、Na、K、Rb、Cs および Ag の粘性係数の温度依存性がまとめられている。文献 A-909 は 33 件の引用文献を含み、Li、Na、Pb および Hg のデータを収録している。また、文献 A-919 は 16 件の報文をレビューして、Na-K の粘性係数の組成依存性を調べている。さらに、測定値と分子動力学計算の結果との比較も行っている。プロセス・シミュレーターの開発は、中国より文献 A-911 に報告されているが、FBR のナトリウム・プール中の流動および熱移動をシミュレートするためのものである。

## (2) 理論的研究

理論的研究は非常に多いので、特徴的な言葉を用いて、主な粘性係数の計算方法とその対象を列挙する。

Theory by T W Chapman <sup>A-907</sup>	Al、Cs、K、Li、Mg、Na、Pb、Rb
Born-Green equation <sup>A-910, A-948)</sup>	アルカリ金属、Mg、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi <sup>A-910)</sup>
	Mg、Zn、Hg、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu、Ag、Au、Fe、Ni <sup>A-948)</sup>
Molecular dynamics <sup>A-912, A-923, A-928, A-937, A-952)</sup>	Na、Fe <sup>A-912)</sup>
	Na-Hg、K-Hg <sup>A-923)</sup>
	アルカリ土類金属 <sup>A-928)</sup>
	Al、Al 合金 <sup>A-937)</sup>
	Pb、Bi、Rb <sup>A-952)</sup>
Model by Davies et al <sup>A-913)</sup>	Na-K、Na-Cs、K-Cs、K-Pb、Na-Pb、Na-Sn
Nonequilibrium thermodynamics <sup>A-915, A-959)</sup>	Na、K、Rb、Cs、Cd、Sn、Pb、Bi <sup>A-915)</sup>
	Na-K <sup>A-959)</sup>
Microscopic velocity field <sup>A-916)</sup>	アルカリ金属
Kinetic theory <sup>A-926)</sup>	Na、K、Rb、Cs
Charge oscillation model <sup>A-930)</sup>	液体金属
Hard sphere model by Speedy <sup>A-931)</sup>	Sn、Hg
Modified Enskog theory <sup>A-933)</sup>	Hg、Cs
Green-Kubo relation <sup>A-935)</sup>	Al、Fe-S

理論的研究は様々な方法で行われているが、最も多用されている方法は分子動力学法 (Molecular dynamics) であり、5 件<sup>A-912, A-923, A-928, A-937, A-952)</sup> の報告がある。次いで、Born-Green equation<sup>A-910, A-948)</sup> と Nonequilibrium thermodynamics<sup>A-915, A-959)</sup> が 2 件ずつ報告されている。後の 2 つから紹介しよう。

まず、Nonequilibrium thermodynamics による研究に関してであるが、文献 A-915 では、

緩和過程の熱力学理論と2準位モデルを用いている。それにより、Na、K、Rb、Cs、Cd、Sn、Pb、Biの融点付近において、それぞれの金属の粘性係数と超音波の減衰を計算している。また、文献959では、非平衡統計力学により、Na-Kの粘性係数の組成依存性を計算している。

次に、Born-Green equationに関する報告を紹介する。文献A-910とA-948においては、Born-Green equationを解析することにより、イオン間ポテンシャルを求めている。このイオン間ポテンシャルは、次に述べる分子動力学法に必須のデータとなる。これらの2つの報告においては、先に示した金属について、X線あるいは中性子回折実験から得た構造データに基づいてイオン間ポテンシャルを求めている。いずれの金属のポテンシャルも温度に対して敏感でなく、ポテンシャルの振動は長距離にわたっていると述べている。また、ポテンシャルの振動は、ほとんどの金属においては、金属電子論から予測されるものと一致するが、SbおよびBiでは、ポテンシャルの振動の減衰は、Naのような普通の金属のそれと著しくことなることを明らかにしている。さらに、求めたポテンシャルを用いて、粘性係数の計算も行っている。

最後に、分子動力学法による7件の研究のうち、いくつかを紹介しよう。先に述べたように、分子動力学法で最も重要なステップは、イオン間ポテンシャルの決定である。文献A-912では、①擬ポテンシャル法、②Born-Greenの式を用いて実験的に決める方法、および③準自由電子モデルとタイト・バインディング・モデルの混成による方法という3つの方法で、そのポテンシャルを決定している。それらのポテンシャルを用いて、分子動力学法でNaの粘性係数を計算したところ、擬ポテンシャル法によって求めたイオン間ポテンシャルが、Naの粘性係数の温度依存性を上手く再現したと述べている。文献A-937では、Alとその合金の粘性係数が、1820 Kという高温まで計算されている。文献A-952では、Pb、Bi、およびRbの動粘性係数について、動的散乱関数による計算値と剛体球モデルを用いた分子動力学法による計算値を比較している。

以上のように、液体金属中のイオン間ポテンシャルの決定は、分子動力学法で粘性係数を計算する際は必須のデータである。また、それと同時に、液体金属の構造の研究においても、非常に重要なデータとなる。金属におけるイオン間ポテンシャルの決定は、共有結合性結晶やイオン性結晶と比較して結合様式が複雑であるため、一般に難しいと言われている。このため、最近でも、より正確なイオン間ポテンシャルを見いだす努力が続けられている。たとえば、文献A-938においては、伝導電子の寄与をも含めてイオン間相互作用を記述する方法も提案されている。金属のイオン間ポテンシャルは、今後ますます精密化されることと考えられる。

### (3) 実験的研究

実験的研究に話を移すが、理論的研究と同様、実験的研究も多様な方法で行われている。以下に、測定方法とその対象を以下に列挙する。

Ultrasonic measurement <sup>A-917, A-920, A-949, A-956)</sup>	Na, K, Rb, Cs <sup>A-917)</sup> Na, K, Rb, Cs, K-Rb, Na-Cs <sup>A-920)</sup> Pb-Bi <sup>A-949)</sup> Hg, Cd, Pb, Sm, In, Bi, Zn および 2 元系アマルガム <sup>A-956)</sup>
Torsion oscillation <sup>A-921)</sup>	Na
Oscillating pendulum viscometer <sup>A-927)</sup>	K
Oscillating vessel method <sup>A-929, A-942, A-943, A-951)</sup>	Hg, In, Sn, Bi, Pb <sup>A-929)</sup> Hg, Sn, Pb <sup>A-942)</sup> Pb, Zn, Zn 合金 <sup>A-943)</sup> Ag, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi <sup>A-951)</sup> Hg, Hg-In <sup>A-934)</sup>
Capillary method <sup>A-934, A-950, A-955)</sup>	Ga, In, Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, Sb, Ag, Cu <sup>A-950)</sup> Bi, In, Sn <sup>A-955)</sup>
Oscillating-plate viscometer <sup>A-940)</sup>	Sn
Electromagnetic levitation <sup>A-941)</sup>	Au-Cu, Pd-Cu-Si, Si, Co-Pd
Rotational viscometer <sup>A-944)</sup>	Pb-Sn

オーソドックスな Capillary method<sup>A-934, A-950, A-955)</sup>による研究の数はもちろん少なくはないが、Ultrasonic measurement<sup>A-917, A-920, A-949, A-956)</sup> や Oscillating vessel method<sup>A-929, A-942, A-943, A-951)</sup>といった手法を用いた研究例の数が多いのが目立っている。測定方法が多岐に渡るのには、測定精度を上げるために、いろいろな工夫が積み重ねられてきた結果であると考えられる。まず、その測定精度について紹介する。アブストラクト中に測定精度についての記述があったのは、5 件<sup>A-929, A-940, A-941, A-950, A-955)</sup>である。文献 A-950 では、精度は $\pm 0.5\%$ であると述べられている。また、文献 A-929 および A-940 では、それぞれ、測定誤差は $\pm 4\%$ 、 $\pm 5\%$ であると報告されている。文献 A-941 および A-955 には、精度に関する定量的な記述はなく、「高精度」とのみ記述されている。ただ、文献 A-941 では、液体金属の化学的汚染を防ぐために、無容器プロセスである Electromagnetic levitation を採用し、さらに、液体金属の対流を防ぐために、測定を微小重力下で行っているために、実際、精度はかなり高いものと思われる。

粘性係数の測定において、一般に争点となるのは、粘性係数の温度および組成依存性である。ここでは、それらに着目して紹介する。温度依存性については、文献 A-917、A-927、A-934 および A-950 に記述が見られる。文献 A-917 は、超音波測定から求めた Na、K、Rb および Cs の粘性係数は、融解のエントロピーと経験的に関係づけられ、粘性係数とそのエントロピーの比は、ほとんど温度に依らないと述べている。文献 A-927 では、Oscillating pendulum viscometer を用いて測定した K の粘性係数は、Arrhenius の式および Andrade の式に適合すると報告している。ただし、測定値を Arrhenius の式に当てはめた場合、500 °C を境にしてその上下で式の形を変えなければならず、このことは、



運動量移動のメカニズムの変化を示唆するものであるとしている。また、文献 A-950 では、Capillary method を用いて Ga、In、Sn、Bi、Pb、Cd、Zn、Sb、Ag、Cu の粘性係数を測定し、その温度依存性を詳しく吟味している。すなわち、①Andrade の式は融点の粘性係数を記述できる、②Arrhenius の式は、ある狭い温度範囲においては成立するが、温度範囲を広くとると成り立つとは限らない、③粘性係数の活性化エネルギーと融点の間には、経験的な関係が存在する、とまとめている。また、普通の金属と半金属とでは、融点付近において、粘性係数の温度依存性が異なるという、興味深い結果も述べられている。最後に、文献 A-934 では、Capillary method を用いて Hg および Hg-In の測定を行っている。Hg においては、その粘性係数が、凝固点の近傍で、温度の指数関数から予測される値よりもかなり大きくなり、凝固の前駆現象を示すと報じている。そして、その現象を Hg のクラスター形成により説明している。

粘性係数の組成依存性については、文献 A-934 と A-946 に興味深い記述が見られる。まず、文献 A-946 では、測定方法は不明であるが、Zn-Sn、Cd-Sn、Cd-Pb、Zn-Pb、Cd-Tl の粘性係数を測定している。いずれの系においても、粘性係数の値は、理想混合の場合の値より負に偏倚することを明らかにしている。また、いずれの系でも、純 Zn および純 Cd に近い組成領域においては、溶質原子の添加により、粘性係数は大きく減少すると報告している。この現象は、溶質原子を添加すると、表面構造に参与する Zn および Cd の原子間の結合力が変化するためであると解釈されている。文献 A-934 は、先にも引用したが、Hg-In の粘性係数の組成依存性も調べている。この系の粘性係数-組成曲線は線形の関数にはならず、その粘性係数は、共晶組成である Hg-35at%In においては屈折を示し、また、固相域で金属間化合物を形成する組成である Hg-50at%In 付近においては急激な増加を示すと述べている。そして、Hg-50at%In 付近での粘性係数の組成依存は、HgIn クラスターの形成によることを示唆している。

実験的研究の中に、粘性係数の測定とは直接関係ない研究が 1 つ含まれていた。それは文献 A-939 で、水蒸気爆発に関するものである。水蒸気爆発は、水と溶融金属が接触すると起こる爆発現象である。この文献では、Sn の液滴あるいは 50 kg の Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融体を水の中に落下させ、水蒸気爆発を起こす実験を行っている。純粋な水も用いているが、それにグリセリンやセルロースを加え、粘性係数を変えた水も用いている。この実験の結果、粘性係数が 0.015 Pa-s 以上になると、Sn 液滴では、水蒸気爆発が起こらなくなると報告している。

以上で見てきたように、粘性係数に関連した研究は、今回扱った熱物性の研究の中で、最も報告数が多かった。また、その内容も、液体金属中の原子の分布やイオン間ポテンシャルといった学問的なものから、FBR のナトリウム・プールの流動・熱移動や水蒸気爆発という極めて現場に近いものまで、非常に広範囲に分布している。粘性係数の測定に関しても、多数の国々の非常に多くの研究者が様々な方法を用いて試みている。いずれの分野においても、粘性係数への関心の高さが伺い知れる。粘性係数の測定に関しても、拡散係数や熱伝導度と同様、微小重力実験の導入によりさらなる高精度化が望まれ

る。しかしながら、粘性係数に限らず、一般に物性値の高精度測定は非常に困難な仕事であることも事実である。それを考慮すると、測定の高精度化を目指すとともに、理論および実験値に基づいて、粘性係数のより正確な推算式を確立していくことも重要となる。

以下の文献<sup>15)</sup>にも、粘性係数の値やその測定方法が報告されているので、参照されたい。

- ・ Y Kawai, Y Shiraishi: Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Japan (1988)
- ・ T Iida, R I L Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Oxford Science Publications, Oxford, UK (1988)

#### 参考文献

- (1) Y Kawai, Y Shiraishi: Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Japan (1988)
- (2) O Kubaschewski, C B Alcock, P J Spencer: Materials Thermochemistry 6th edition, Pergamon Press, Oxford, UK (1993)
- (3) M W Chase, Jr: NIST-JANAF Thermochemical Tables 4th edition Parts 1 and 2, American Chemical Society, American Institute of Physics, National Institute of Standards and Technology, USA (1998)
- (4) R Pehlke, J F Elliott: Trans.Met.Soc.AIME, vol.218 (1960) 1088
- (5) T Iida, R I L Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Oxford Science Publications, Oxford, UK (1988)
- (6) T Hibiya, S Nakamura: Int.J.Thermophys., vol.17 (1995) 783
- (7) Y S Touloukian, R W Powell, C Y Ho, P G Klemens: Thermophysical Properties of Matter Vol.1 Thermal Conductivity of Metallic Elements and Alloys, IFI/Plenum Press, New York, NY, USA (1970)
- (8) K C Mills, B J Monaghan, B J Keene: Thermal Conductivities of Molten Metals Part 1 Pure Metals, NPL Report CMMT(A)53, National Physical Laboratory(NPL), Middlesex, UK (1997)

(須佐匡裕)

#### 4.4 標準生成ギブスエネルギーと電気化学データ

##### 4.4.1 標準生成ギブスエネルギー

酸化物の標準生成ギブスエネルギーに関する文献検索は STN-INTERNATIONAL を用いて行った。キーワード及び検索式は、(element) + (oxide) or (hydroxide) + (Gibbs) + (energy)である。検索された論文タイトルの数は?件であったが、タイトルから判断して何らかの参考になりそうな 102 件の文献についてアブストラクトを打ち出した。これらの文献を書かれた言語別及び年代別に整理した結果を表 4.4-1 に示す。この関係の文献検索の際に、言語を打ち出さなかったため、私見に基づき整理しているため、若干の間違い及び不明なものもあるが、圧倒的に英語で書かれた文献が多い。また最近でもこの関係の報告が多くなされていることが分かる。

表 4.4-1 酸化物及び水酸化物の Gibbs Energy に関する文献の年代別及び言語別分類

言語	-1975	-1980	-1985	-1990	-1995	-2000	計
日本			4		1	1	6
英	10	7	3	23	22	13	78
独	1				3	5	9
仏						1	1
ロシア			2	1	1		4
他・不明			2	1	1		4
計	11	7	11	25	28	20	104

これらの文献は主に酸化物及び水酸化物の生成のためのギブスの標準エネルギーに関する報告である。鉄鋼製造のさいのスラグ反応、地球化学における鉱物等の精製、電池反応などに関するものが多い。また上記相のギブスの自由エネルギーや反応の際の表面自由エネルギー、熔融金属の Surface Tension などに関する熱力学データベースなどに関する文献も多く含まれている。これらを求める実験に関しては Knudsen effusion mass-loss, Knudsen cell mass spectrometric methods などを用いたり、Hertz - Knudsen equation を用いてシミュレーション計算されたりした報告などがある。

したがって、相平衡、化学反応、腐食反応などを考えるさいに、これらの文献の中から関係のある論文を抽出して参考にすることが有効になると思われる。

##### 4.4.2 電気化学的データ

電気化学的データに関しても STN-INTERNATIONAL を用いて検索した。まず、(element) + (electrochemical) + (data)をキーワード及び検索式として検索した結果、63 件の論文が抽出された。この中から参考になりそうな文献 41 件のアブストラクトを打ち出した。これらの文献についても同様に年代別及び言語別に整理して表 4.4-2 に示す。この場合も論文の言語は私見に基づき整理したので、若干の誤差は含まれる。英語の文

献がやはり多いが日本語の文献も次に多い。最近5年間は本件に関する文献はアブストラクトを抽出した中には含まれていなかった。

表 4.4-2 電気化学データに関する文献の年代別及び言語別分類

言語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	1995	-2000	計
日 本	2	1	5	1	2		11
英	3	5	6	4	4		22
独		1					1
仏					1		1
ロシア	2		1	2			5
他・不明		1					1
計	7	8	12	7	7	0	41

液体金属中での電気化学データはほとんど皆無で、液体 Li 中での 316L ステンレス鋼の腐食電位に関する論文が 1 件認められた。その他の文献は該当金属イオンを含む水溶液ないしは熔融塩中での電気化学に関するものが主体であった。それらの論文の概要は電池の電極反応、水溶液ないしは熔融塩での腐食電極反応に関する論文が主体で、中には LWR 一次系のステンレス鋼製熱交換器での腐食電位の測定、計算とその Mix Potential の測定、あるいは熔融 NaOH 中での炭素鋼、Cr-Mo 鋼、ステンレス鋼、Alloy600、Ni200 などの Ni 基合金、30Cr-2Mo 鋼などの高温環境割れ、SCC 及び粒界腐食機構に関する論文も含まれた。

#### 4.4-3 腐食及び質量移行

液体金属中での電気化学データが少ないことから、それに関係する腐食及び質量移行に関する文献の検索をさらに行った。液体金属中での腐食、質量移行及び材料の強度・劣化に関しては構造材料の選定あるいはトラブルを未然に防ぐことや、事後の対策を解明する上で、安全上極めて重要な研究である。したがって、これらに関する文献を同様に STN-INTERNATIONAL により検索した。(liquid) + (element) + (Corrosion) or (mass + Transfer) をキーワード及び検索式として、文献を 664 件抽出した。これらの大部分が腐食及び質量移行に関係する文献と判断して、567 件のアブストラクトを調査、整理した。これらは元素ごとに年代別及び元素別に、しかも Li 及び Na については腐食、質量移行及び機械的性質や劣化などに関する記述について、整理した。その他の元素については腐食・質量移行とその他に分けて整理した。なお文献の中でこれらにまたがって記載されているものは双方に数え上げたので、実際の文献数以上の件数が合計には示されている。Li について表 4.4-3、Na について表 4.4-4 及びその他の金属に関して表 4.4-5 に示す。

なお 3.7 章に記載した表の数とはことなり、ここにあげたのは各元素の項目の検索で抽出されたものについての分類である。

表 4.4-3 腐食及び質量移行に関する文献の年代別及び言語別分類

(1) Li

分類	言語	-1970	-1975	-1980	-1985	-1990	-1995	-2000	計
腐食	日本		1		1				2
	英	5	6	16	19	12	10	14	82
	独		1						1
	ロシア	3	3			4			10
	ウクライナ						1		1
	計	8	11	16	20	16	11	14	96
質量移行	英				2	1	1		4
	計	0	0	0	2	1	1	0	4
その他	日本				3				3
	英		2	8	4	3	8	3	28
	ロシア	2		2	2	1			7
	計	2	2	10	9	4	8	3	38
合計		10	13	26	31	21	20	17	138

(2) Na

分類	言語	-1970	-1975	-1980	-1985	-1990	-1995	-2000	計
腐食	日本	1	1	3	4	10	7	1	27
	英	20	37	25	12	6	6	6	112
	独	5	2	2	1	1			11
	仏	4	2	2		1			9
	ロシア	4	3	3		2	2		14
	スペイン	1		1					2
	ポーランド	1							1
	チェコ			4		4			8
	計	36	45	40	17	24	15	7	184
質量移行	日本			2				1	3
	英	9	12	12	2		1	1	37
	独	5	1						6
	仏	1						1	2
	ロシア	2	1	4		1			8
	チェコ			2	1				3
	計	17	14	20	3	1	1	3	59

その他	日 本		1		1	2			4
	英	12	10	7	4	2	6	2	43
	独	1	1	1	1				4
	仏					1		1	2
	ロシア	1	1		1				3
	ｽﾊﾟｲ	1		2					3
	韓 国							1	1
	計	15	13	10	7	5	6	4	60
合 計	68	72	70	27	30	22	14	303	

(3) K

分 類	言 語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
腐 食	英	2	1	1		1	1	6
	仏	1						1
	ロシア			1				1
	チェコ				2			2
	計	3	1	2	2	1	1	10
その他	英	2					1	3
	ｽﾊﾟｲ	1						1
	計	3	0	0	0	0	1	4
合 計		6	1	2	2	1	2	14

(4) Mg

分 類	言 語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
腐 食	英	1			1			2
	計	1	0	0	1	0	0	2
その他	英	1					1	2
	ロシア	1						1
	計	2	0	0	0	0	1	3
合 計		3	0	0	1	0	1	5

## (5) Zn

分類	言語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
腐食	日本			1				1
	英	2	1	1	2		6	12
	独		1			3		4
	仏	1						1
	ロシア	1						1
	スエーデン				1			1
	ポーランド	1		1				2
	中国						2	2
	計	5	2	3	3	3	8	24
その他	日本	1		1				2
	ロシア		1					1
	計	1	1	1	0	0	0	3
合計		6	3	4	3	3	8	27

## (6) Hg

分類	言語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
腐食	英	2	1	2		1	1	7
	独				1			1
	仏	1						1
	計	3	1	2	1	1	1	9
その他	日本	2						2
	英	3		2				5
	計	5	0	2	0	0	0	7
合計		8	1	4	1	1	1	16

## (7) Al

分類	言語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
腐食	日本	1			1	1		3
	英	1	1	1	1	5	6	15
	仏	1						1
	ロシア	2	1			1		4
	計	5	2	1	2	7	6	23

その他	英	2			2		2	6
	仏			1			1	2
	ルーマニア					1		1
	計	2	0	1	2	1	3	9
合計		7	2	2	4	8	9	32

(8) Ga

分類	言語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
腐食	英			1			1	2
	計	0	0	1	0	0	1	2
その他	日本				1			1
	英	2				1	1	4
	独					1		1
	ロシア		1					1
	計	2	1	0	1	2	1	7
合計		2	1	1	1	2	2	9

(9) Sn

分類	言語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
腐食	英				1	1	1	3
	ロシア				1			1
	計	0	0	0	2	1	1	4
その他	英			1				1
	計	0	0	1	0	0	0	1
合計		0	0	1	2	1	1	5

(10) Pb

分類	言語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
腐食	英	7	2	10	7	8	16	50
	独	1	1					2
	仏		1					1
	ロシア	1	1				2	4
	ポーランド		1					1
	計	9	6	10	7	8	18	58
その他	英	1	2	1	2	4	3	13
	計	1	2	1	2	4	3	13
合計		10	8	11	9	12	21	71



## (11) Bi

分類	言語	- 1975	- 1980	- 1985	- 1990	- 1995	- 2000	計
腐食	日本					1		1
	英	7		1			2	10
	独	1						1
	ロシア	1		2			1	4
	計	9	0	3	0	1	3	16
その他	英	2						2
	ロシア	1		2				3
	計	3	0	2	0	0	0	5
合計		12	0	5	0	1	3	21

液体金属の腐食、質量移行あるいは液体金属中での劣化などに関する論文は、高速増殖炉に関するものが極めて多く、液体 Na に関するものが最も多い。それらの研究は日本語の論文を除いて圧倒的に 1980 年以前の研究が多い。これは世界的に高速増殖炉の研究が最も行われた時代で、殆どが中止された最近では論文が激減している。一方日本語の論文は比較的最近も多いが、現在も高速増殖炉の開発が進められていることと、Na-S 電池などの他の用途研究も行われたことによるものと思われる。またロシアは Na だけでなく、全般的に 1990 年以降の研究が少ないことは国情をあらわしているものと思われる。次いで、Li, Pb, Al, Zn, Hg, Bi, K で、その他は 1 桁台である。Li については核融合炉 Breeder 用の Pb-Li の研究が多く、その他には Li 電池、燃料電池などの研究が目につく。この他にも 3.7 章で示したように、原子力用を目的とした Na-K 及び Pb-Bi の研究、軽水炉などの腐食事例などに関する文献も多い。その他に個々の元素について、簡単に所見を以下に示す。

## (1) Li

核融合炉の Breeder 用 Fusion Reactor Blanket などの材料研究に、液体 Pb-17Li 合金中での腐食について、ステンレス鋼を中心に炭素鋼、Cr-Mo 鋼、Ni 合金などの研究が報告されている。中には強磁場の影響などに関する報告も含まれる。低 Cr-Mo 鋼では腐食の他に、液体金属脆化が起こるので、316 ないしは Modified 9Cr-Mo 鋼などを中心に研究されており、比較的腐食環境としては厳しいことが伺える。参考までに、1、2 の文献について、詳細を訳して記載する。また Pb-17Li 及び Li 中も含めて、ステンレス鋼のみならず、Nb-Hf、Mo 合金などの耐食性も検討されており、Hf 添加、Mo 合金などの耐食性が優れることが報告されている。また金属だけではなく、セラミックやコーティングについても研究されており、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 系などの耐食性が優れることを報告して

いる。この他にも Corrosion Inhibitor の研究、O,N,C などのコンタミの影響についての報告もなされている。コンタミ、流速、圧力などの影響、上下流での耐食性の違いなどについてはループを用いた長時間の耐食性、劣化などの報告も少なくない。

## (2) Na

高速増殖炉関係の報告が圧倒的に多い。最近では Na-S 電池、ヒートパイプなどでの腐食に関する報告も含まれている。

高速増殖炉関係では、水系、Fission Products などのリーク時の Volatile 及び Activity、Na のハンドリング、Pt ロッドとの反応による  $\text{NaPt}_2$  生成時の溶解熱、シース管などに用いられる Zr の溶解度、損傷事例など安全対策に関係するものも多く含まれる。また不純物のモニタリング及び  $\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  などの管理に関するものも含まれる。腐食及び質量移行などに関しては、多くは 1985 年以前に報告されており、Cr-Mo 及びステンレス鋼の報告が多い。特に Cr-Mo 鋼からステンレス鋼への C の質量移行による浸炭及び劣化に関するものも多い。また材料の耐食性については、Ni ベース、Mo ベース、Co ベースなどの合金についても報告されている。またセラミックに関しても報告されており、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、SiC、Sialon、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、BC が優れているようである。その他 Na ループ中に長時間さらされた材料の高サイクル疲労、クリープラブチャー特性、液体 Na 中でのステンレス鋼の腐食に関するコンピュータシミュレーションなどの報告もなされている。特に材料の長時間性能、腐食損傷、質量移行、劣化、あるいは不純物や Fission products などに関する安全性にかかわる問題については、ループを用いた試験報告が多く行われている。なお 1980 年以降の日本の報告の中には公開特許公報も多く含まれている。

## (3) Li 及び Na 以外の金属

K については、ヒートパイプ用熱交換器、Na-K 環境での腐食及び材料の腐食による K 中への Fe, Cr, Ni などの溶解度などに関する報告が見られる。

Mg に関しては、装置材料の応力腐食割れに関する報告などが見られる。

Zn に関しては、めっき及び電池に関するものが多く、その電気化学反応、SCC あるいは Z 脆化に関する報告が認められる。

Hg に関しては、応力腐食割れ、脆化、疲労、Cavitation、質量移行などに関する報告が認められる。

Al に関しては、めっきに関するものが多い。めっき環境あるいは Al めっき材料の腐食関係が多い。また脆化、Erosion などの劣化、質量移行などの報告がなされている。

Ga に関しては、物理化学的特性、液体 Ga 中での拡散係数などの報告も認められる。

Sn に関しても、めっきに関するものが多い。また Ga 同様に拡散係数、質量移行などに関する文献も認められる。

Pb に関しては、めっき関係も多いが、Pb-17Li 及び Pb-Bi 中での腐食に関するものが多い。これらについては、Li の項で述べたので、簡単に紹介するが、Pb-Li と同様に Pb-Bi に関しても 316 鋼の腐食挙動などの報告がなされている。腐食関係ではその他に

Cr-Mo 鋼では脆化も起こること、セラミックの耐食性では  $Y_2O_3$  がよいことなどが報告されている。またトリチウム及び水素の透過に関する報告、 $O_2$  などの不純物の影響、Nuclear Waste などに関する報告もかなりなされている。この他、酸素センサー、熱力学データ、電導度などの特性、状態図などに関する報告もなされている。

Bi に関しては、Pb-Bi での腐食関係が多い。腐食防食対策、ZrN コーティングなどの報告及び拡散係数、液相線図などの状態図に関するものなどの報告がある。なお、Pb-17Li 中での腐食に関する文献としては、平成 10 年度の報告書 (JNC ZJ4420 99-001) の 357-372 頁に掲載されているので、参照していただきたい。

(富士川尚男)

## 第5章 総括

## 第5章 総括

液体金属は工業的には金属を製造するための中間生成物として利用されている。たとえば、鋼を製造する場合熔融鋼を製造してそれを鋳型に鋳込み、あるいは連続鋳造機で直接ビレットやスラブにする。一方、液体金属を材料として用いる場合がある。たとえば、ガラス工業では液体スズの上に熔融ガラスを流し、板ガラスを製造している。また、高速増殖炉では液体ナトリウムを熱媒体に用いている。このように液体金属を中間生成物や材料として用いる場合、その保持容器との反応性や、高温であるために遺漏した場合の安全性が問題になる。

この反応性を検討するために熱力学的データや速度論的データが必要となる。液体金属については、鉄や銅、アルミニウムなどは材料としての有用性からそれらの液体合金の物性値が比較的研究されている。しかし、それ以外の金属ではそれほど多く研究されているとは言い難い。

本報告書では、従来発表されているデータ集についてはそれらを紹介した。また、最近のデータについては、アブストラクトを収録した。これらのデータの使い方は、第1章である程度解説したが十分でない。熱力学や反応速度論の教科書を参照されたい。

(例えば、永田和宏、加藤雅治編、解いてわかる材料工学Ⅰ—材料創製プロセス、丸善、平成9年)

(永田和宏)

## 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

## 第1章 原子力分野での利用の現状と課題

### 1.1 序論

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<sub>t</sub>）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・フォールズ研究所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<sub>t</sub>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<sub>t</sub>）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<sub>t</sub>）、BR-10（熱出力数万kW<sub>t</sub>）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使い、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。現在でも、ロシアにおいて、高速炉の冷却材候補の一つとして研究が行われている。

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の一つとして考えられているが、リチウムに及ぼす電磁力の問題があり、それに関連した研究が広く行われてきた。

以下の節では、主として、ナトリウム、鉛-ビスマス、リチウムの原子力分野への利用について詳しく述べることにする。なお、これらの液体金属と水の熱的性質の比較を表1.1-1に示す。表には、伝熱工学資料<sup>1)</sup>から転記した物性値だけでなく、熱流動特性を評価するため、内径8mmの管内を速度5m/sで流れ



ている場合のレイノルズ数と熱伝達率が示されている。なお、熱伝達率の算出にあたっては、次式を用いた。

液体金属に関しては、Subbotinら<sup>2)</sup>の式

$$Nu=5+0.025(RePr)^{0.8} \quad (1.1-1)$$

水に関しては、Dittus-Boelter<sup>3)</sup>の式

$$Nu=0.023Re^{0.8}Pr^{0.4} \quad (1.1-2)$$

ここで、 $Nu$ ：ヌッセルト数、 $Re$ ：レイノルズ数、 $Pr$ ：プラントル数である。

#### 参考文献

- (1) 日本機械学会「伝熱工学資料改定第4版」(1986)
- (2) V.L. Subbotin et al., At. Energ., 13(1962)380.
- (3) F.W. Dittus and L.M.K. Boelter, Univ. Calif. Publs. Eng., 2(1930)443.

(菊地義弘)

表1.1-1 液体金属と水の熱的性質の比較

	ナトリウム Na	リチウム Li	鉛-ビスマス Pb-Bi(45-55)	水 H <sub>2</sub> O
温度, K	700	700	600	300
飽和蒸気圧, kPa	0.107	$3.51 \times 10^{-5}$	—	3.534
密度, kg/m <sup>3</sup>	849	490	10331	996.62
粘性係数, mPa s	0.274	0.400	1.83	0.8544
動粘性係数, mm <sup>2</sup> /s	0.323	0.816	0.177	0.8573
定圧比熱, kJ/kg K	1.32	4.25	0.146	4.179
熱伝導率, W/m K	70.8	49.9	12.9	0.6104
熱拡散率, mm <sup>2</sup> /s	63.2	24.0	8055	0.1466
表面張力, mN/m	164	358	—	71.69
プラントル数, —	0.0051	0.034	0.021	5.850
融点, K	371	453.7	397	273.15
沸点, K	1154.6	1615	1943	373.15
融解熱, kJ/kg	115	663	—	333.7
レイノルズ数, —	$1.238 \times 10^5$	$0.490 \times 10^5$	$2.26 \times 10^5$	$0.467 \times 10^5$
熱伝達率, W/m <sup>2</sup> K	$8.27 \times 10^4$	$8.45 \times 10^4$	$4.32 \times 10^4$	$1.93 \times 10^4$

## 1.2 ナトリウム

原子力分野では、ナトリウムは、主として原子炉の熱除去・熱輸送媒体として用いられ、供用期間中、殆ど消耗のない、補給を必要としない液体状態で使用される。ところで、原子力分野への利用については過去に多くの文献で紹介されているが、ここでは、それら<sup>1, 2)</sup>を参考にして、大規模の電力供給用で、原子炉1基あたりのナトリウム保有量が最大数千トンに達する大型高速炉システムだけでなく、宇宙や深海環境用の小規模・長時間使用電源として用いられる、超小型(数十～数百kg程度のNaK量)の高速炉および熱中性子炉システムについても述べる。

### 1.2.1 熱媒体としてのナトリウムの特徴

先の表1.1-1からわかるように、ナトリウムが液体金属の中でも優れた伝熱性能を有しているが、その特徴を列挙すると、以下のようなになる。

- (1) 熱伝導率が70.8 W/m K (常温水の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。
- (2) 融点が371 K、沸点が1154.6 Kであり、この間の温度範囲では加圧する必要がなく、ほぼ常圧(標準大気圧: 101.325 kPa)系統として使用できる。
- (3) 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。
- (4) 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。
- (5) 適切な純度管理を行えば、SUS-304、SUS-316などのオーステナイト・ステンレス鋼材料に対する腐食性は非常に小さく、材料共存性がよい。
- (6) 資源的に豊富であり、価格が比較的安い。
- (7) 比重が1以下で軽く、ポンプ動力が少なくすむ。
- (8) 電磁液体であるので、電磁ポンプ、電磁流量計が使用できる。
- (9) 融解による体積膨張が2.5%と小さい。

これに対して、欠点としては次のことが挙げられる。

(1) 常温では固体であるので、系統に予熱装置が必要である。また、機器、配管系を常温に下げる時はあらかじめ、ナトリウムを完全にドレンする必要があり、配管には1/50程度の傾斜をつけ、機器はドレンが完全にできる構造にする必要がある。

(2) 比熱が1.32 kJ/kg K (常温水の1/4)と小さいので、プラントの負荷変化や炉のスクラム時などの過渡時に温度変化が大きくなり、構造材に熱衝撃がかかりやすい。

(3) 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、コールドトラップなどを用いて純度管理する必要がある。

(4) 固体は燃えないが、300～400℃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。

(5) 水と激しく反応して、水素を発生するので、蒸気発生器にはナトリウム-水反応対策が必要である。

(6)  $^{24}\text{Na}$ の誘導放射能（半減期約5時間の $\gamma$ 線、2.8MeV、1.4MeV）を伴う。

### 1.2.2 高速炉プラントの構成

高速炉プラントは、①炉心で発生する熱をナトリウムによって取り出す1次系、②中間熱交換器を介して1次系ナトリウムから熱を受け取る中間系としてのナトリウムの2次系、③2次系ナトリウムの熱を加熱源として蒸気発生器で水を蒸気に変え、その蒸気によってタービン・発電機を回して発電する水・蒸気系から構成されている。ここで、中間系としてナトリウムの2次系を有しているのは、1次系ナトリウムが放射性を有していること、蒸気発生器における万一のナトリウム-水反応の影響が直接、炉心に及ばないようにすること、などの配慮による。

1次系の主系統には、炉心およびそれを収納する原子炉容器、1次系ナトリウムを循環させるための主循環ポンプ、中間熱交換器などがある。これらの機器の配置方法により、ループ型とタンク型の2種類に分類されている。この二つの形式は以下に述べるように一長一短があり、世界的にみれば両形式の開発が行われてきた。

ループ型は図1.2-1に示すように、炉心を収納する原子炉容器、1次系主循環ポンプ、中間熱交換器を配管によって連結する方式である。ループ型の例としては、常陽、もんじゅ、FFTF、BN-350がある。

一方、タンク型は図1.2-2に示すように、炉心、1次系主循環ポンプ、中間熱交換器を主容器と称するタンクの中に配置する方式である。タンク型の例としてはPFR、Phenix、Super Phenix、BN-600があげられる。

ループ型の長所は、原子炉本体と1次系主要機器が別々に配置されているので、各機器へのアクセスが容易であり、保守性、補修性に優れていること、原子炉容器が小さいので、工場製作が容易で、品質管理が十分行き届くこと、軽水炉でこの基本形式の経験が豊富であることがあげられる。しかし、各機器を配管で連結しているため、熱膨張を吸収する配管の引き回しによっては、プラント全体が大きくなる傾向がある。このため、わが国における実証炉の設計研究<sup>3)</sup>では、図1.2-3に示すように、原子炉容器、中間熱交換器容器およびポンプ容器を逆U字管で連結するトップエントリ方式が採用され、1次系のコンパクト化による経済性を確保している。また、1次系配管からの冷却材漏洩に対して、配管系を二重構造にするとか、配管系からナトリウムが漏れても炉心の冷却を確保するため、主配管系を一重配管にするかわりに高所水平引き回し方式とし、主要機器にガードベッセル（ナトリウム受けの容器）を設けるなど、

配管設計には熱膨張と耐震以外に特別の配慮が必要となる。

これに対してタンク型では、各機器が主容器の中に納められているので、プラントをコンパクトにまとめやすく、ループ型で問題となる配管破損対策が楽になる。また、ナトリウムの保有量が多いため、過渡時の温度変化が小さい。しかし、中間熱交換器の下部と1次系循環ポンプは低温部に置く必要があるため、隔壁（原子炉容器内の高温部と低温部を分離している壁）が設置されるので、構造が複雑であり、ナトリウムの移動や荷重伝達などにおいては、この隔壁を介した各機器間の相互作用が発生しやすく、現象が複雑になりやすい。また、主容器が大きくなるため、大型構造物の耐震性や製作性に対する配慮が必要となる。さらに、1次系ナトリウム流量の測定が困難なこと、カバーガスの巻き込み防止対策、中間熱交換器を介して2次系ナトリウムの放射化の問題などが不利な点である。

このように、炉型によって1次冷却系の構成はかなり異なっているが、2次冷却系以降は基本的に差異はない。

### 1.2.3 高速炉でのナトリウムの利用実績

世界における高速増殖炉の主要目を、実験炉、原型炉、実証炉に分けて、それぞれ、表1.2-1、表1.2-2、表1.2-3に示す。これらの表は古いので、現在の状況と多少異なるが、小規模の実験炉から着実な研究開発が行われてきたことがわかる。現在までに電気出力約300MW<sub>e</sub>の原型炉級を主とする発電運転経験が積み、最高1240 MW<sub>e</sub>の実証炉級の建設・試運転の経験もある。この電気出力は、ほぼ軽水炉のそれに匹敵する。

ナトリウムの保有量は、試運転中の280MW<sub>e</sub>級の原型炉もんじゅで、1次および2次冷却系を合わせて約1500トン、1240 MW<sub>e</sub>級の実証炉Super Phenixで約4700トンである。これらの使用量は、単一設備では工業利用として最大規模である。

ナトリウムの使用温度範囲をみると、原子炉出口温度は、原型炉級で500～585℃の範囲にあり、実証炉級では約550℃に絞られてきていることがわかる。ところで、高速炉プラントと他の原子力プラントの比較を表1.2-4に示すが、高速炉の冷却材温度は、軽水炉のそれより高いことがわかる。こうように、冷却材温度が高いことより熱効率（発電効率）が向上し、軽水炉の温排水問題が解決されることになる。当然、熱効率が向上すれば、ウラン資源の有効利用にも大きく寄与することになる。

ところで、ナトリウムの圧力測定には、図1.2-4に示すように、NaK封入式圧力計が用いられている。高温のナトリウムの圧力をダイヤフラムもしくはベローズを介して、キャピラリーに封入して低融点のNaKに伝え、常温位置まで導いた後、最終的にはブルドン管、ひずみゲージ、作動トランスなど、あるいは、これらの組合せで計測する。

今後の課題としては、原子炉の出力増加や多様化に伴い、①機器・システムの大型化、②機器の改良・標準化、③新型機器やシステムの採用、④温度条件の拡大、⑤新燃料や新材料の開発とその適合性などがあげられる。

さらに、高速炉の廃止措置に伴い、放射性ナトリウムの処理や再利用に関する技術開発が重要となってくる。すでに、実験炉や原型炉で役割を終え、廃止措置が行われたものには、古くはフランスのRapsodieがあり、近年では、アメリカの実験炉FFTF、EBR-II、英国の原型炉PFRがある。

#### 1.2.4 高速炉の安全設備

高速炉には、炉心冷却能力の低下や出力の異常な上昇などの異常状態において、速やか且つ確実に炉を停止するための原子炉停止系以外に、冷却材のナトリウム固有に関連する崩壊熱除去系、ナトリウム-水反応対策設備、ナトリウム漏洩対策設備などの安全設備が設けられている。

##### (1) 崩壊熱除去系

原子炉停止後も、炉心では崩壊熱があるため、それを除去するための冷却系が必要である。崩壊熱除去系には、万一1次系からナトリウムの漏洩が生じた場合でも、炉心が露出せず、冷却に必要な流量を循環させるための液位を確保するとともに、外部動力源に依存しない自然循環除熱能力を保持することが重要となる。高速炉の配管系は低圧設計となっているため、バウンダリの破損を想定しても急速な冷却材の喪失がないので、液位を確保するための安全設備としてガードベッセルが設置される。崩壊熱除去系は、常用の水・蒸気系設備とは独立した安全系としての除熱機能を有しており、万一全電源喪失などにより強制循環除熱が不可能な場合を想定しても、自然循環による除熱機能を確保するよう設計される。

高速炉の崩壊熱除去系には、図1.2-5に示すように、その設置場所により、直接炉心冷却系 (DRACS)、1次系設置炉心冷却系 (PRACS)、2次系設置炉心冷却系 (IRACS) がある。DRACSは、これまでタンク型高速炉で採用されており、炉容器の内部に冷却用熱交換器を浸漬する方式である。PRACSおよびIRACSは、それぞれ1次系および2次系から崩壊熱を除去する方式である。IRACSは常陽やもんじゅで採用している方式で、起動に際しては蒸気発生器側との流路の切換えが必要となるが、比較的大きな自然循環力が得られる。今までの常陽における自然循環試験データは計算コードによる解析値とよい一致が得られている。

##### (2) ナトリウム-水反応対策設備

ナトリウム-水反応対策設備は、図1.2-6に示すように、蒸気発生器 (SG) の伝熱管において水漏洩が生じた場合に、漏洩を早期に検出し、プラントを停止するための設備、ならびに顕著な圧力上昇が生じるような大規模な水漏洩が生じた場合に圧力を開放し、反応生成物を開放するための設備などから構成され

る。

水漏洩の検出としては、ナトリウムと水の反応によって生成される水素のナトリウム中濃度を測定する水素計が信頼性、実績ともに優れている。水素計以外の検出計としては、ナトリウム-水反応により発生する音を検出する音響計が開発されている。音響計は応答性に優れており、ナトリウムインベントリが増す大型高速炉における水漏洩検出計として有望視されている。

ナトリウム-水反応生成物収納設備は、万一の大規模な水漏洩発生時に2次冷却系内の圧力上昇を抑制するとともに、反応生成物である水素ガスに同伴して放出されるナトリウムと固体状反応生成物を分離回収し、これらの外気への放出を抑制するための設備である。大規模な水漏洩発生時にはSGまたは配管部に設置された圧力開放板（破裂版）が開口し、2次冷却系内の圧力は水素ガスとナトリウムの放出とともに減衰する。

水漏洩事故を最終的に終息させるため、水蒸気系内の残留水のブロー（排出）が異常検出器による信号や圧力開放板の破裂信号によって自動または手動で行われる。大規模な水漏洩発生時には、早期に水漏洩を停止させるために特別に設置された急速ブロー系が用いられる。

### （3）ナトリウム漏洩対策設備

ナトリウム漏洩対策設備は、ナトリウム漏洩が生じた場合、それを早期に検出してプラントの安全保護設備を自動作動させたり、あるいは、運転員の対応操作を促すための設備、漏洩ナトリウムを燃焼させないための設備、あるいは燃焼を抑制し、影響の拡大防止を図るための設備などから構成される。

ナトリウム漏洩検出器には、液体ナトリウムが電気の良導体である特性を利用して、電気回路を短絡させて検出する方式、ナトリウムのエアゾルを検出する方式が実用化されている。さらに大規模なナトリウム漏洩に対しては、当該ナトリウムを収納している容器内ナトリウム液位の低下をナトリウム液面計で検出する方式が採用されている。

原子炉格納施設内では、ナトリウム燃焼を防止するため、ナトリウム機器を収納するセルの雰囲気低酸素濃度窒素雰囲気とするのが一般的である。雰囲気バウンダリには鋼製のライナを設置し、気密性を確保して雰囲気条件を維持するとともに、万一ナトリウム漏洩が生じた場合の放射性物質の外部への漏洩を防止し、ナトリウムとコンクリートの直接接触を防止する方式が一般的である。また、事故時に放射性物質が環境中へ放出されることを防止するため、アンユラス循環排気装置が設置され、放射性物質を含むエアロゾルはエアロゾル・フィルタによって捕集される。

一方、原子炉格納施設外のナトリウム機器は通常、空気雰囲気に設置されるが、もんじゅでは、図1.2-7に示すように、ナトリウムとコンクリートの接触を防ぐために鋼製ライナを設置するとともに、ナトリウムを回収して鎮火させるため、ナトリウム燃焼抑制設備<sup>4)</sup>が設置されている。しかし、1995年12月に

生じた2次冷却系配管からのナトリウム漏洩事故後、安全総点検が実施され、現状設備でも建物や構築物の健全性が維持されるとともに、炉心冷却能力が確保されることが確認されたが、事故やナトリウム燃焼実験の結果を踏まえて、以下の改善が必要とされた。

- ① ナトリウム漏洩の発生場所やその周辺の状況を中央制御室で監視する。
- ② 漏洩確認後、直ちに原子炉を停止し、ナトリウムを確実にドレンする。
- ③ ナトリウム燃焼を確実に鎮火し、再燃焼を防止するため、建屋区画内に窒素を封入する。
- ④ エアロゾルの拡散防止のため、換気空調系を早期に停止する。
- ⑤ 建物の健全性をより裕度をもって確保するため、天井や壁のコンクリートに保護材を設置して水分放出を抑制する。

#### 1.2.5 宇宙用原子炉でのNaKの利用

宇宙用原子炉の開発は、アメリカと旧ソ連を中心に1950年代の半ばから進められてきた。宇宙用機器として、長時間にわたって安定したエネルギーを供給すること以外に、小型軽量でコンパクト性が要求されるが、それらを満足するため、高濃縮燃料を使用した高出力密度の炉心が適しており、その冷却材として液体金属が考えられた。

アメリカにおける宇宙用原子炉の開発はSNAP計画としてスタートし、冷却材としては、開発当初、水銀が用いられたが、その後、NaKに置き換わっていった。宇宙に初めて打ち上げられた原子炉はSNAP-10Aと呼ばれ、1965年4月のことであった。SNAP-10Aは公称熱出力43.8kW<sub>t</sub>、最小電気出力0.533 kW<sub>e</sub>の熱中性子炉であって、燃料として高濃縮ウラン、冷却材としてNaKが使用された。原子炉出口における冷却材温度は554℃である。総重量436 kgの内、原子炉重量が125kg、NaKの重量は配管を含めて20kgである。設計寿命はわずか1年と短い。なお、発電方式はSiGeを使用する炉外熱電変換（熱電対発電）によるものである。

1983年以降、電気出力100 kW<sub>e</sub>、設計寿命10年の宇宙用原子炉を開発することを目標とするSP-100計画に移行した。各種の原子炉や発電方式が比較、検討されたが、1988年のSP-100 Generic Flight System設計では、システム総重量4トンのリチウム冷却・高濃縮窒化ウラン燃料の高速中性子炉を選択している。しかし、1993年にSP-100計画は終結し、実用化されなかった。

一方、旧ソ連では、1967年から1988年3月までに打ち上げられた人工衛星RORSATの大洋監視レーダ用の電源として、約33個の発電用原子炉が用いられた。RORSATは電気出力1.3 kW<sub>e</sub>～2 kW<sub>e</sub>の高速中性子炉であって、燃料として高濃縮ウラン、冷却材としてNaKが使用された。原子炉出口温度は697℃以上である。原子炉全重量は390kg以下である。発電方式はSiGeを使用する炉外熱電変換（熱電対発電）によるものである。

1987年と1988年に、新型の発電用原子炉を搭載したCosmos衛星が一基ずつ打ち上げられた。この原子炉は、アメリカではTopaz Iと命名され、電気出力5～6kW<sub>e</sub>の熱中性子炉であって、燃料として高濃縮ウラン、冷却材としてNaKが使用された。原子炉出口温度は、初期500℃、末期600℃である。発電方式は、図1.2-8に示すように、炉内熱電子発電方式によるものである。燃料ペレットの表面にMoまたはWの合金製の陰極エミッタ、その外側にNb合金製の陽極コレクタを設けた発電要素を多段に重ね、円筒状のユニットとし、これらを79本縦に並べて炉心としている。

その後、より高性能なTopaz IIの開発が行われた。Topaz IIは電気出力6kW<sub>e</sub>の熱中性子炉であって、Topaz Iと同様、冷却材としてNaKが使用された。エネルギー変換効率が4.4～5.2%と向上している。Topaz IIは、1年半にわたる地上での原子炉の試運転が行われた後、アメリカにも売却され、性能確認試験が行われた。

#### 1.2.6 深海用原子炉でのNaKの利用検討

深海用原子炉発電システムは、原子炉および発電システムを耐圧殻中に封入したものとなる。耐圧殻は製造や運搬の容易さを考慮して小型となることが要求されるため、これに封入される原子炉などもコンパクトでなければならない。NaK冷却型高速炉（1次系）とガスタービン発電系（2次系）を組み合わせた設計例<sup>5)</sup>を図1.2-9に示す。電気出力が40kW<sub>e</sub>であって、燃料として60%濃縮ウラン窒化物、冷却材としてNaKを想定している。原子炉出口の冷却材温度は600℃である。2次系のガスタービン発電システムには、密閉ブレイトンサイクル熱機関を採用し、作動流体にはヘリウムとキセノンの混合ガスを使用する。深度3500mで、5年間の連続使用が可能である。非原子力の固体電解質燃料電池システムに比べて、一桁軽量になると言われている。

#### 参考文献

- (1) 堀雅夫監修・基礎高速炉工学編集委員会編「基礎高速炉工学」日刊工業新聞社（1993）
- (2) 柚原俊一「金属ナトリウムの工業利用の進展」原子力工業、41巻11号（1995）70-79
- (3) 稲垣・山本・江口「高速増殖炉のための熱流動研究の現状」火力原子力発電45巻4号（1994）49-57
- (4) 動力炉・核燃料開発事業団「もんじゅの安全総点検」報告書（1997）
- (5) 大坪・小綿「深海高速炉利用法についての調査検討」動燃公開資料PNC TN9420 97-006（1997）

(菊地義弘)



表1.2-1 世界における高速実験炉の主要目

主要目	国名	日 本	フランス	ドイツ	旧ソ連	インド	ア メ リ カ		
	炉名	常 陽	Rapsodie-F	KNK-II	BOR-60	FBTR	EBR-II	FFTF	PRISM
• 炉型式		ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 小型タンク型*
• 熱出力(MWt)		100	40	58	60	40	62.5	400	425/(1モジュール)
• 電気出力(MWe)		0	0	21.3	12	13.2	20	—	1245/(9モジュール)
• 燃料(炉心)		PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuC-UC	U-Fissium	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	U-Pu-Zr **、***
被覆管最高温度(°C)		650	650	~685	705			670	
• 炉心形状;直径*/高さ(mm)		716/550	410/320	820/600	430/400	460/320	510/360	1210/910	
• 炉容器;内径/高さ(mm)		3600/9900	2350/9000	1870/10200	1400/6200	2350/8650	7920/3960	6170/13300	~6000/~18000
;温度(°C)出口/入口		500/370	510/404	527/360	520/340	515/380	510/370	566/414	468/319
• IHX**2次側温度(°C);出口/入口		470/340	498/358	504/322	480/305	510/284	471/321	510/365	427/282
• 2次系ループ数		2	2	2	2	2	1	3	1(1モジュール)
• 主ポンプ位置;1次系/2次系		コールドレグ /コールドレグ	コールドレグ /ホットレグ	ホットレグ /コールドレグ	コールドレグ /コールドレグ	コールドレグ /コールドレグ	コールドレグ /コールドレグ	ホットレグ /コールドレグ	/コールドレグ
• 蒸気発生器型式		—*	—*	貫流, コイル型	貫流分離, サー ペンタイン・コ イル型*	モジュール, 貫 流, S字型	貫流分離, 直管 (二重管)型	—*	再循環, 直管(二重管)型
主蒸気温度(°C)		—	—	485	440	480	438	—	
蒸気圧力(MPa)		—	—	7.85	8	12.25	8.79	—	6.9
• 燃料交換系型式		二重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 垂直動方式	3基の単回転プラグ, 回 転・垂直動アーム方式	回転プラグ, バンタグラ フアーム方式
燃料交換間隔(日)		60	90	365		~50		100	600
• 格納容器形状		ドーム・円筒 /鋼製	円筒 /鋼製	円筒 /鋼製	(箱型通常建家 /コンクリート製)	円筒 /コンクリート製	ドーム・円筒 /鋼製	ドーム・円筒 /鋼製	円筒 /鋼製
• ナトリウム・インベントリ(ton) 1次系/2次系		126/73	36.8/20	27/50	16/25	26.7/44	286/41	406/199	
• 1993年現状(完成年度)***		運転中 (1978~)**	廃炉 (1967)	廃炉のため停止 (1978)	運転中 (1973)	建設終了 (1985*~)	運転中 (1965)	待機中 (1980)	設 計
備考	* 外側炉心直径 ** 中間熱交換器 *** 定格出力達成時	* 蒸気発生器は 付いていない ** 50MW出力 達成年	* 蒸気発生器は 付いていない		* BN600の蒸気発 生器モジュール も試験している	* 臨界達成年		* 蒸気発生器は付いて いない	* プラント設計寿命60年 ** 最高燃換度 15000MWd/ton *** 増殖率1.12

表1.2-2 世界における高速原型炉の主要目

国名 炉名	日 本	フランス	イギリス	ド イ ツ	日 本	ソ 連	アメリカ
主要目	もんじゅ	Phénix	PFR	SNR-300	BN-350	BN-600	CRBRP
・炉型式	ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 ループ型
・熱出力(MWt)	714	568	600	762	1000	1470	975
・電気出力(MWe)	~280	250	270	327	150+200*	600	380
・増殖率	~1.2	1.16	~1.0	1.05*	1.0	1.3	1.24(1.29*)
・燃料(炉心)	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> 主体	UO <sub>2</sub> 主体 (将来PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> )	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>
平均燃焼度(目標, MWd/ton)	~80000	110000	67000	57000		62000	50000
被覆管最高温度(°C)	675	700/650*	700, 670/650*	685	680	710	657
・炉心形状;直径*/高さ(mm)	~1800/~930	1390/850	1470/910	1780/950	1520/1060	2060/750	2020/914
・炉容器;直径/高さ(mm)	7100/17800	11820/12000	12200/15200	6700/15000	6000/11900	12860/12600	6170/18200
温度(°C), 出口/入口	529/397	569/388	560~585/400~420	546/377	500/300	550/380	535/388
・IHX**2次側温度(°C), 出口/入口	505/325	550/350	532/370	520/335	450/270	520/320	502/344
・主冷却系ループ数;1次系/2次系	3/3	3/3	3/3	3/3	6/6	3/3	3/3
・主ポンプ位置;1次系/2次系	コールドレグ コールドレグ	コールドレグ コールドレグ	コールドレグ コールドレグ	ホットレグ コールドレグ	コールドレグ コールドレグ	コールドレグ コールドレグ	ホットレグ コールドレグ
・蒸気発生器型式	貫流分離, ヘリカル コイル型	モジュール, 貫流, S字型	ユニット, 再循環, Uチューブ型	モジュール, 貫流分 離, ヘリカルコイル 型および直管型**	自然循環, 分離, (バイオネット型** Uチューブ型***)	モジュール, 貫流分 離, 直管型	再循環, 分離, ホッ ケー・スティック型
主蒸気温度(°C)	483	510	513	495	435	505	482
蒸気圧力(MPa)	12.5	16.3	16.8	16.7	4.9	13.7	10.69
・燃料交換系型式	単回転プラグ, 固定アーム方式	単回転プラグ, 固定アーム方式	単回転プラグ, ハンタグラブアーム方式	三重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 垂直動方式	三重回転プラグ, 垂直動方式
燃料交換間隔(日)~	~180	65	45	150	60	150	275
・格納容器形状	ドーム円筒 鋼製	箱形 コンクリート製	円筒 鋼とコンクリート製	箱形 鋼とコンクリート製	箱形通常建家**** コンクリート製	箱形通常建家* コンクリート製	ドーム円筒 炭素鋼製
・ナトリウム・インベントリ(ton) 1次系/2次系	~760/~760	800/381	850/240	547.8/386.6	470/450	770/830	630/580
・1993年現状(完成年度)***	試運転中* (1994年初臨界予定)	運 転 中	運 転 中	建 設 終 了 1991年計画中止	運 転 中	運 転 中	1983年建設中止
・備考	* 外側炉心直径 ** 中間熱交換器 *** 定格出力達成時	* 試運転は総合機能試 験と性能試験に区分さ れる。後者の段階にある	* 公称最高温度	* 公称最高温度	* 第2炉心 ** 2ループが直管型, 1ループがヘリカル コイル型	* 脱塩用 ** 蒸発器 *** 過熱器 **** 産業用等級	* 初期炉心

表1.2-3 世界における高速実証炉の主要目

主要目	フランス		イギリス	ドイツ	ヨーロッパ	旧ソ連		アメリカ	日本
	炉名 Super Phénix1	RNR 1500 (Super Phénix2)	CDFR	SNR-2	EFR	BN800	BN1600	LSPB	DFBR
• 炉型式	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 タンク型	ナトリウム冷却 ループ型	ナトリウム冷却 ループ型*
• 熱出力(MWt)	3000	3600	3300	3420	3600	2100	3850	2550	1600
• 電気出力(MWe)	1240	1520	1320	1500	1520	800	1630	1000	670
• 増殖率	1.25		1.22	1.15		1.27	1.3~1.4	1.3	1.15
• 燃料(炉心)	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>
平均燃焼度(目標, MWd/ton)	70000	75000	100000	120000			65000	60000	90000 (将来150000)
被覆管最高温度(°C)	700/620*	700/640*	670	650	/630*			650	
• 炉心形状;直径/高さ(mm)	3700/1000	3970/1200	3000/1000	4130/1000		2450/950	3450/1000	/1016	
• 炉容器;直径/高さ(mm)	21000/19500	20000/18300	19220/19710	15000/	~17000/		~17000/	12800/	10400/16000
温度(°C), 出口/入口	545/395	547.5/395	540/370	540/390	545/395	~550/~350	~550/~395	510/354	550/365
• IHX**2次側温度(°C), 出口/入口	525/345	525/345	510/335	510/340		505/310	530/345	488/327	
• ループ数; 1次系/2次系	4/4	4/4	4/4	4/4	3/6	3/3	3/3	4/4	3/3
• 主ポンプ位置; 1次系/2次系	コールドレグ /コールドレグ	コールドレグ /コールドレグ	コールドレグ /コールドレグ	コールドレグ /コールドレグ	コールドレグ /	コールドレグ /コールドレグ	コールドレグ /コールドレグ	ホットレグ /コールドレグ	コールドレグ /コールドレグ
• 蒸気発生器型式	一体貫流, ヘリ カルコイル型	一体貫流, ヘリ カルコイル型	一体貫流, J字型	一体貫流, (直管型, ヘリカルコイル型)*	一体貫流, 直管型	シェル, 直管, モジュール型		再沸器**・貫流分離, (ホック-ステイン型) (ヘリカルコイル型, 二重管型)	一体貫流, ヘリ カルコイル型
主蒸気温度(°C)	490	490	490	495	490	490	505	454	495
蒸気圧力(MPa)	18.4	18.0	18.9	17.0	18.5	13.7	12.7	15.2	16.6
• 燃料交換系型式	二重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 垂直動方式		二重回転プラグ, 垂直動, 固定アーム方式**	三重回転プラグ, 垂直動方式	三重回転プラグ, 垂直動方式	三重回転プラグ, 垂直動方式	二重回転プラグ, 炉内中継方式
• 燃料交換間隔(日)	320		124	274	~360		120~180	360(初期) 540(目標)	~360
• 格納容器形状	ドーム円筒 /鋼とコンクリート製	箱形 コンクリート製	円筒/ 鋼とコンクリート製			箱形/ コンクリート製	箱形/ コンクリート製	ドーム円筒 /鋼とコンクリート製	箱形/ コンクリート製 (鋼板張り)
• ナトリウム-インベントリ(ton) 1次系/2次系	3500/1200	3350/800	3000/1600						
• 着工年(予定)/完成年(予定)	1977/1986**	—	—	—		1986/(1990年代)	—	—	
• 1993年現状	1990年7月以降 停止中	設 計	設 計	設 計	設 計 中	建 設 中	設 計 中	設 計	設 計 中
• 備考	* 外側炉心直径 ** 中間熱交換器	* 公称最高温度 ** 定格出力達成年		* 2つの型が候 補	* 公称最高温度 ** 2種の燃料交換機			* 外径 ** 再循環比可変 *** 3つの型が候補	* トップエントリー 方式

表1.2-4 原子力発電プラントの比較

諸元	高速増殖炉 LMFBR	沸騰水炉 BWR	加圧水炉 PWR	高温ガス炉 HTGR
熱出力, MW <sub>t</sub>	3000	3580	3410	2980
電気出力, MW <sub>e</sub>	1200	1200	1150	1160
発電効率, %	40.0	33.5	33.7	38.6
系圧力, MPa	~0.1	7.2	15.5	5.0
炉出口温度, °C	545	286	332	741
出力密度, MW/m <sup>3</sup>	275	56	104	8.4
燃料物質	PuO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub> -UC
燃料要素直径, mm	8.65	12.5	9.4	15.6
冷却材	Na	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	He
減速材	なし	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	C

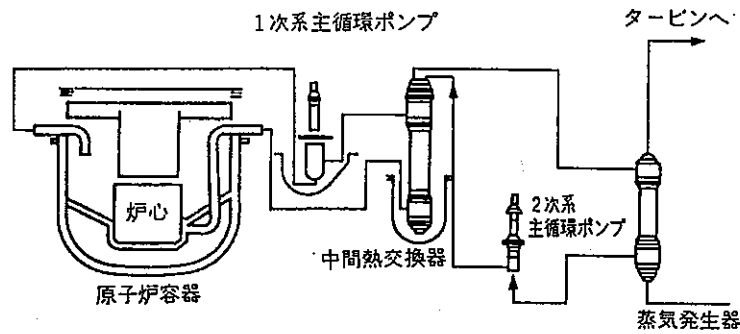


図1.2-1 ループ型高速炉

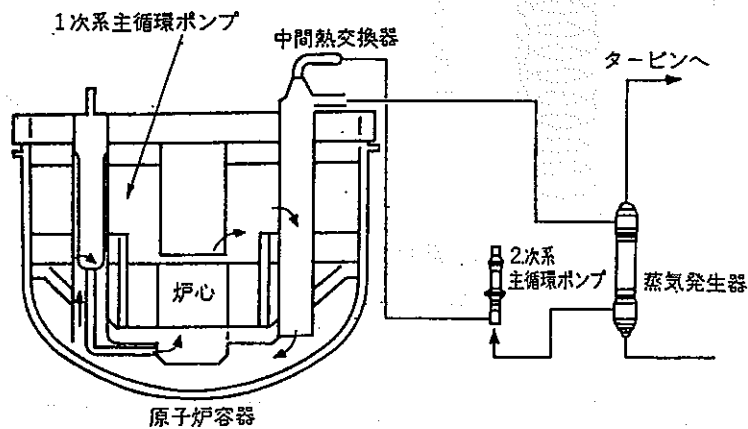


図1.2-2 タンク型高速炉

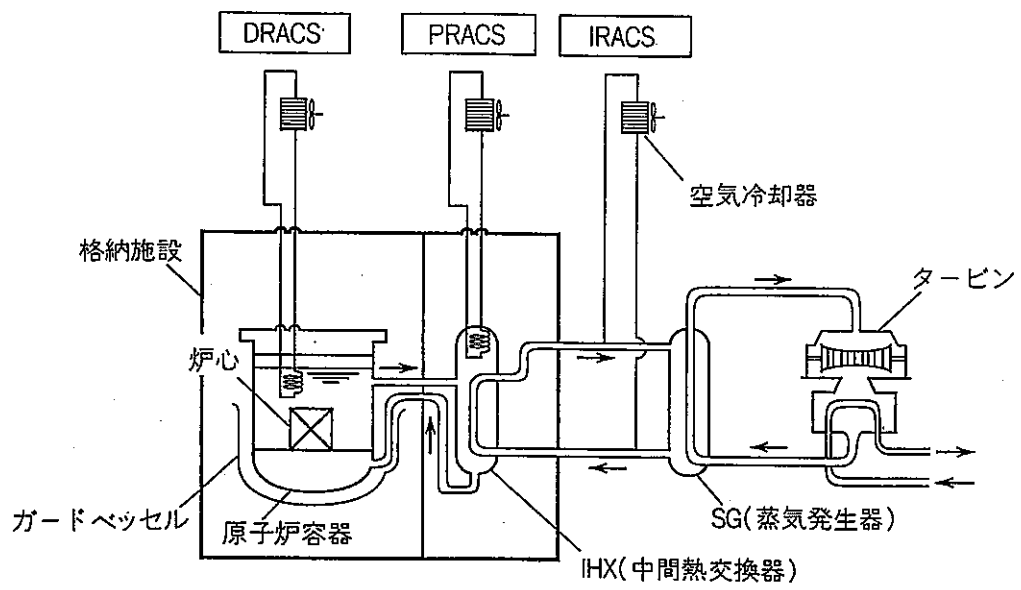


図1.2-5 崩壊熱除去系

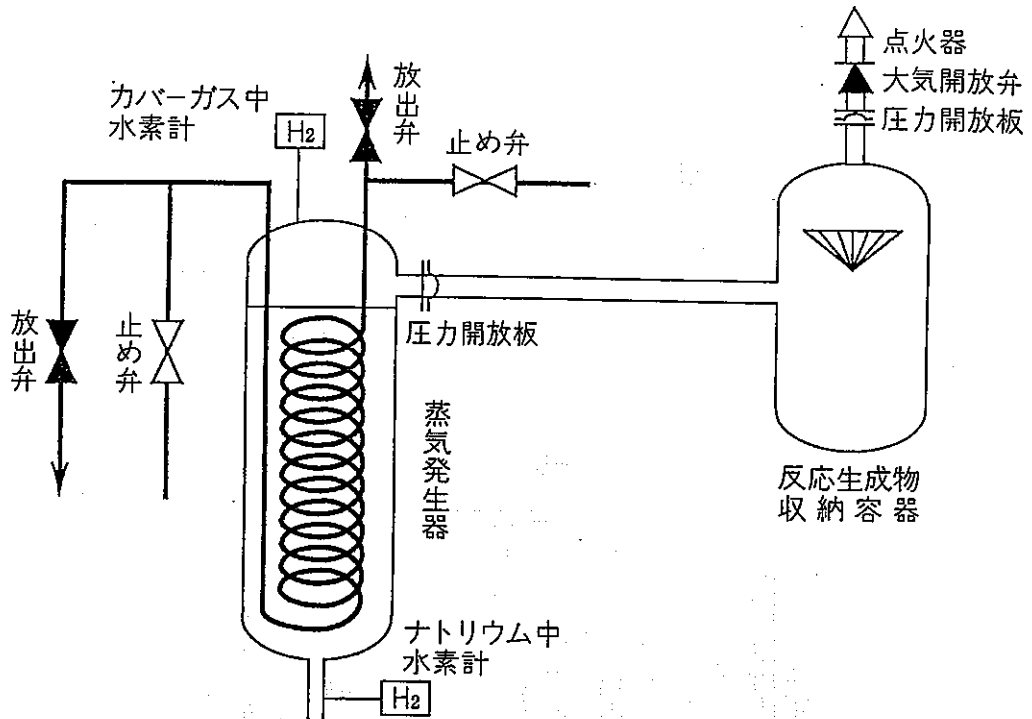


図1.2-6 ナトリウム-水反応対策設備

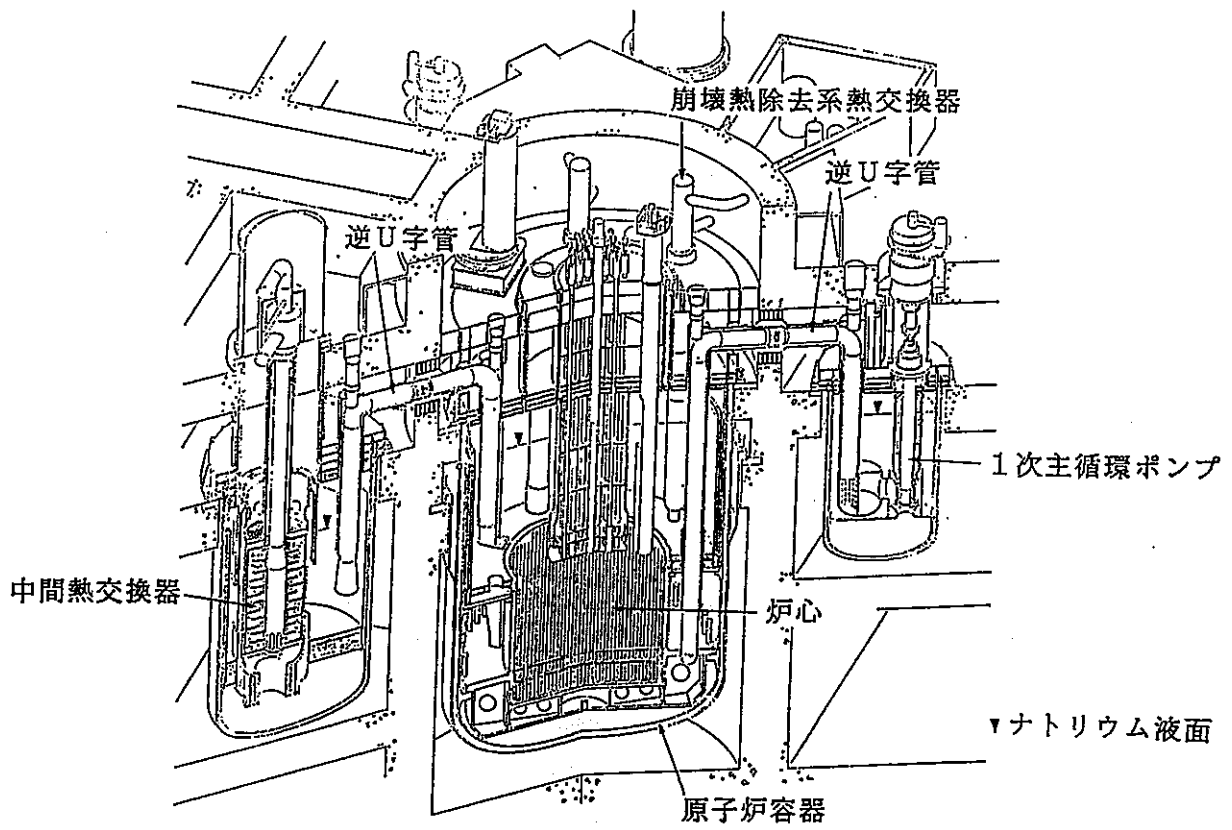


図1.2-3 トップエントリー方式ループ型高速炉

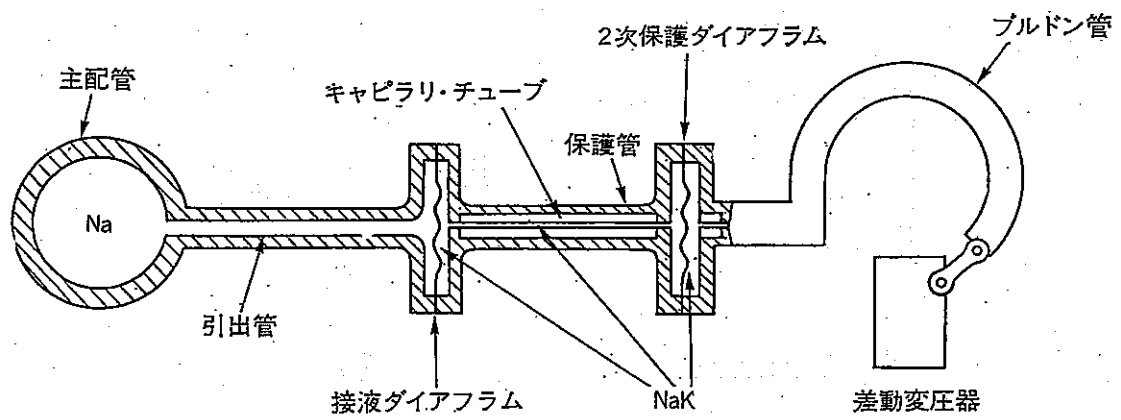


図1.2-4 NaK封入式圧力計

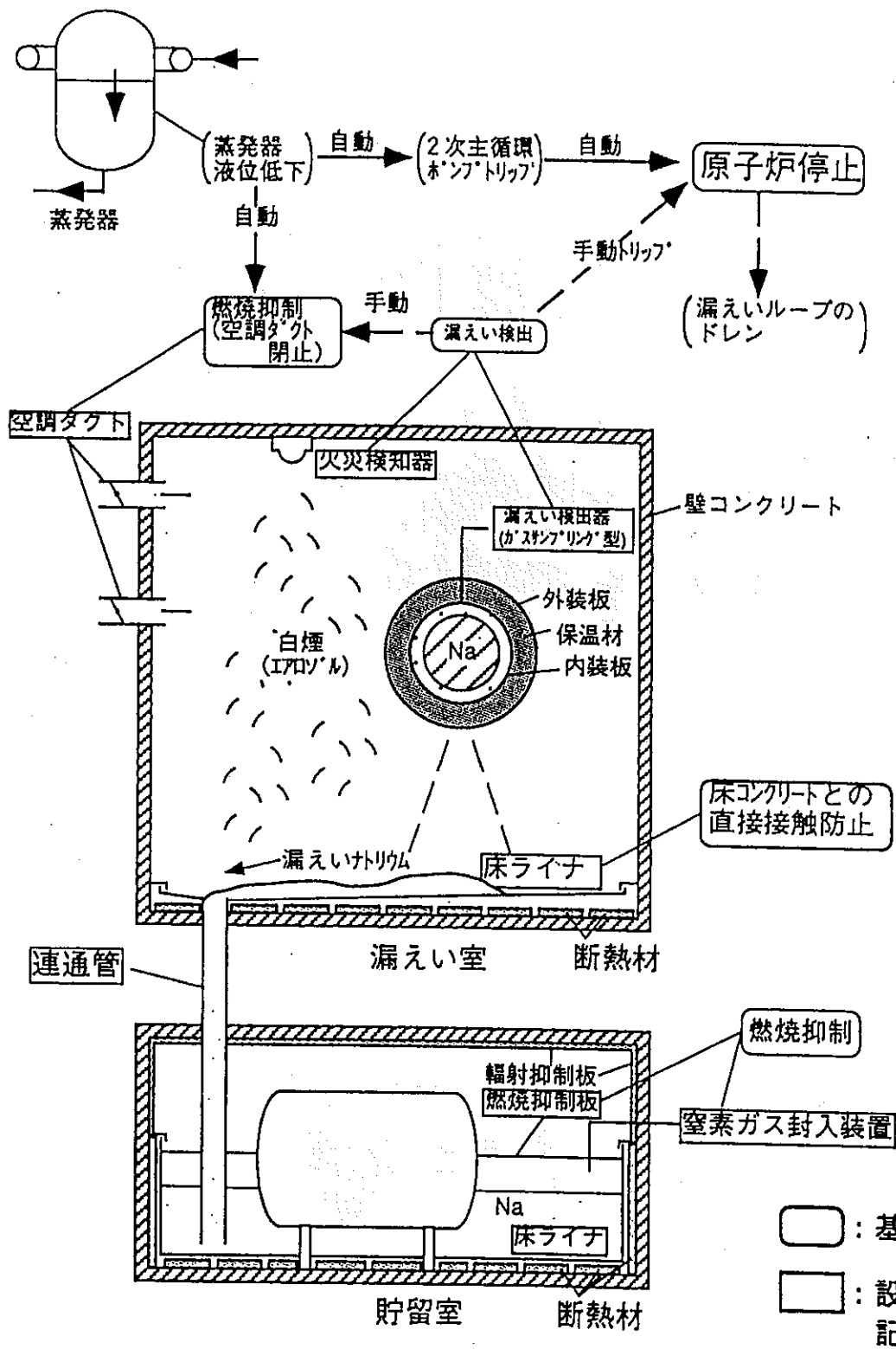


図1.2-7 ナトリウム漏洩対策設備

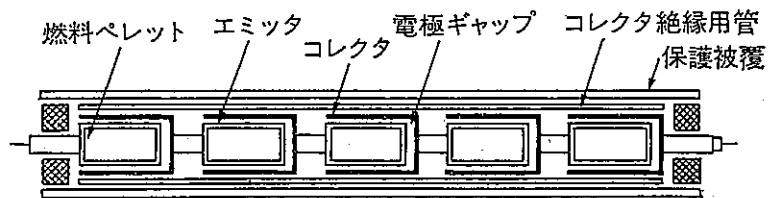


図1.2-8 Topazの炉内熱電子発電方式

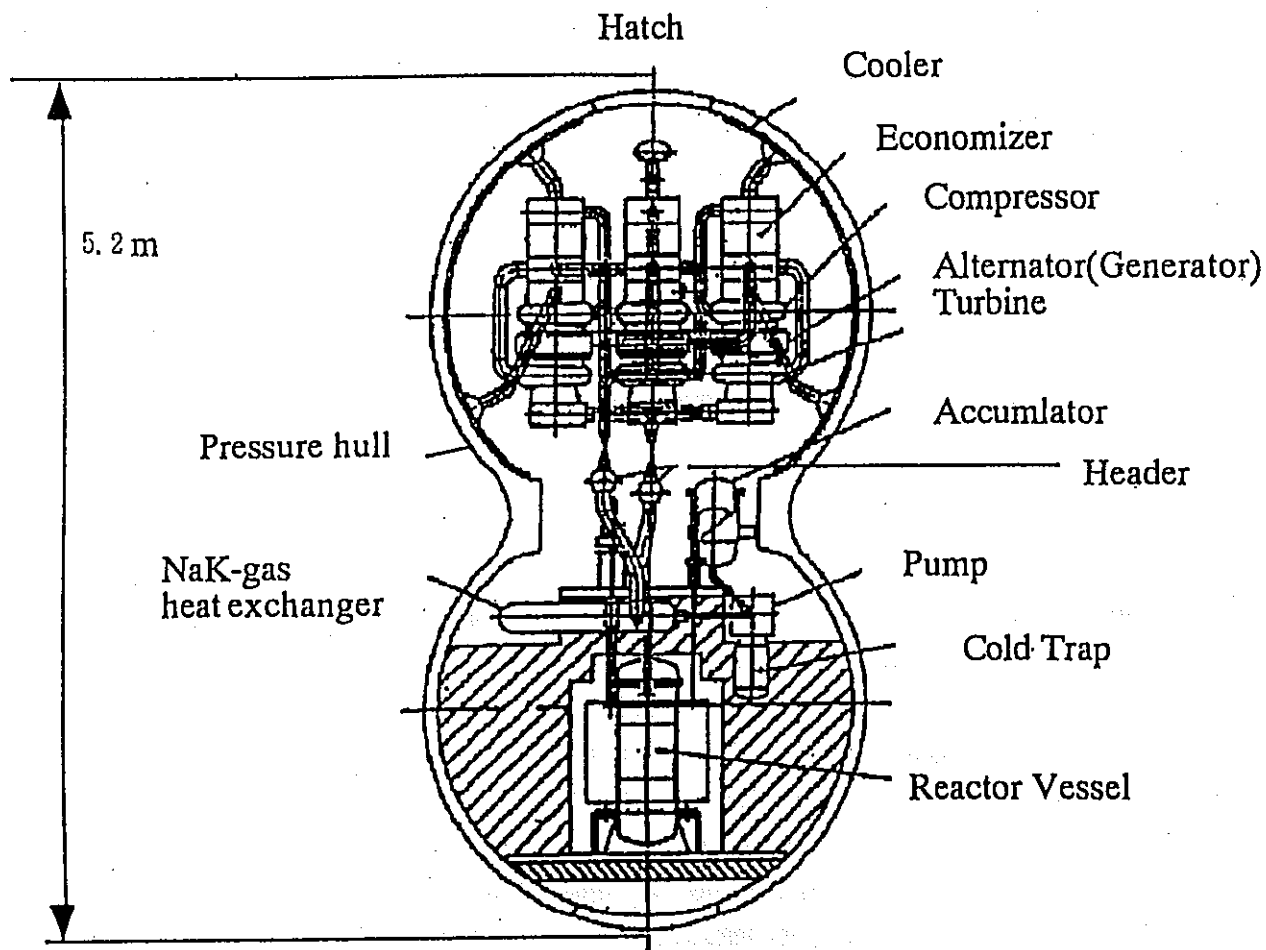


図1.2-9 深海用原子炉発電システム



## 1.3 鉛および鉛ビスマス

### 1.3.1 鉛および鉛ビスマスの特徴

#### (1) 主な物性

##### 1) 融点、沸点、飽和蒸気圧等<sup>(1)</sup>

鉛と鉛ビスマス (44.5wt%Pb, 55.5wt%Bi) は、図 1.3-1 に示すように融点が比較的 low、密度の大きい金属である。また、図 1.3-2 に示すように、鉛ビスマスの飽和蒸気圧は低いため、高温にして熱効率の高い熱サイクルを構成する場合にも加圧する必要はない。図 1.3-1 に示すように沸点が高いため、出力逸走事故が生じて炉心内冷却材が沸騰することによる除熱性能の低下とボイドによる反応度変化の問題はほぼ問題とならない。

鉛は毒性がある。鉛や鉛ビスマス合金は中性子線やガンマ線の生体遮蔽に優れている。

##### 2) 酸素濃度<sup>(1)</sup>

鉛合金中に酸素が存在すると、酸化鉛が生成されたり、構造材表面に酸化物ができる。400°C から 700°C における鉛と鉛ビスマス中の酸素の溶解度を図 1.3-3 に実線で示す。式で表すと次のようになる。

$$\text{鉛ビスマス中の酸素： } \log C_s = 1.2 - 3400/T \quad (1.3-1)$$

$$\text{鉛中の酸素： } \log C_s = 3.2 - 5000/T \quad (1.3-2)$$

ここで  $T$  は絶対温度(K)、 $C_s$  は質量濃度 wt% である。図 1.3-3 には溶解度曲線を低温側まで外挿した曲線を破線で示した。

##### 3) 酸化物の生成<sup>(1)</sup>

溶解酸素と鉛やビスマスの反応により次のように酸化物が生ずる。

###### (i) 鉛と酸素による酸化鉛の生成



###### (ii) ビスマスと酸素による酸化ビスマスの生成



###### (iii) 酸化ビスマスと鉛による酸化鉛とビスマスの生成



図 1.3-1 に示すように鉛酸化物の融点は高く、その密度が鉛ビスマスより小さいため、温度を上げてはなかなか溶けずに固体不純物となって自由表面付近に浮いてたまる。

鉛と水蒸気が反応すると水素が発生して酸化鉛ができるが、一方鉛中に水素を吹き込むことにより酸化鉛を還元して酸化物を減少させることができる。その反応は次の通りである。



#### 4) 金属の溶解と金属固体酸化物の生成<sup>(1)</sup>

400°Cから 900°Cの鉛ビスマスに溶け込むことのできる金属の溶解度  $C$  (wt%) は次のように表され、図 1.3-4 にこの曲線を描いてある。

$$\text{ニッケル: } \log C_{\text{Ni}} = 1.53 - 843/T \quad (1.3-7)$$

$$\text{クロム: } \log C_{\text{Cr}} = -0.02 - 2280/T \quad (1.3-8)$$

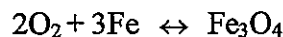
$$\text{鉄: } \log C_{\text{Fe}} = 2.1 - 4380/T \quad (1.3-9)$$

鋼の成分であるニッケル、クロム、鉄は高温領域で溶けだして、低温部で析出する。また、鉛ビスマス中の酸素と反応して酸化物を生成する。

陽子ビーム照射核破碎反応によって生成される元素のあるものは酸素と反応して酸化物を作り、液体中に固体酸化物を生成する。図 1.3-5 に酸化物生成の自由エネルギーを示す。金属に対する酸素の親和力の大きさを鉛と鉄の値を基準に比べると、表 1.3-1 のように 3 グループの元素に分けられる。鉛より鉄やクロム、ニッケルのほうが酸素の親和力が大きいので、鉛酸化物より鉄やクロム、ニッケルの酸化物のほうが生成しやすい。

#### 5) 酸化物の生成<sup>(1)</sup>

450°C以下の鉛ビスマスに対して通常のオーステナイト系ステンレス鋼を用いても腐食は問題にならない。450°C以上の機器には特殊鋼を用いる。その保護膜はマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  でできている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成、分解は次のように表される。



その平衡定数は次のように表される。

$$K = \frac{a[\text{Fe}_3\text{O}_4]}{a^2[\text{O}]a^3[\text{Fe}]} \quad (1.3-10)$$

ここで  $a$  は合金内の元素の熱力学的活量である。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相が存在すれば  $a[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1$  であるので、図 1.3-6 のように  $a[\text{O}]$  と  $a[\text{Fe}]$  の関係は一定になる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と平衡する酸素濃度以下に酸素濃度を下げることができる。酸素量が過大になると酸化物の不純物が鉛ビスマス中に蓄積されるので望ましくない。

固体電解質を用いたガルバノメータにより酸素活量の制御測定が行われる。

#### 6) 鉛ビスマスの凝固・融解時の挙動<sup>(2)</sup>

凝固・融解時に鉛ビスマスの体積が変化し、炉心や構造材に過大な応力が加わる。体積変化の要因には、液体と固体の密度差、液体・固体の双方における熱膨張・収縮、固

体状態での相移行(phase-structure transformations; PST)の3つがある。熱膨張・収縮は瞬時に起こり、 $-50^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲で顕著である。相移行の影響は  $70^{\circ}\text{C}$ 以上で急に大きくなり、拡散過程に支配されるため長時間過程である。また、これは温度と相平衡からのずれに依存している。

鉛ビスマスの相平衡図を図 1.3-7 に示す。ビスマスが 56.5wt%含まれる鉛ビスマスの場合、融点は  $125.5^{\circ}\text{C}$ であり、固体は  $\beta$ 相と  $\gamma$ 相からなっている。 $\beta$ 相は金属相互の混合物であるが  $\gamma$ 層はビスマス中に固体鉛が溶解した状態である。 $\beta$ 相と  $\gamma$ 相の平衡存在比は温度に依存している。定常的な冷却により、過剰な  $\gamma$ 相の生成が起こり体積が膨張する。

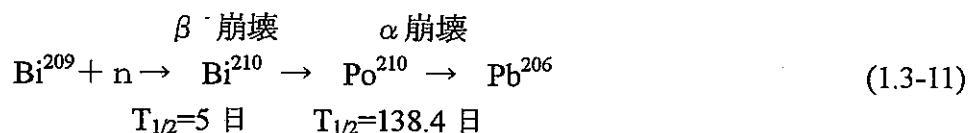
図 1.3-8 は種々のモードで冷却した後の固体鉛ビスマスの体積膨張の実験結果である。 $25^{\circ}\text{C}$ から  $125^{\circ}\text{C}$ に加熱する場合の 20 時間の体積膨張過程は、鉛ビスマスが数年間常温に保たれた後、あるいは 65 時間  $25^{\circ}\text{C}$ に保持された後、 $124^{\circ}\text{C}$ にしてから  $25^{\circ}\text{C}$ に 15 時間保たれた後で、その履歴によってそれぞれ大きく異なる。 $124^{\circ}\text{C}$ から  $90^{\circ}\text{C}$ に冷却する場合の 12 時間にわたる体積膨張過程も冷却の履歴によって異なる。配管の両端を冷やしたまま中間を加熱し融解させると、構造材の強度を超える応力が加わり、配管が変形し、最後に破れる。あらかじめ弱いところを設けておくと、その部分で破損が起こる。その他にも多くの凝固・融解実験が行なわれている。

## (2)鉛と鉛ビスマスの比較

鉛と鉛ビスマスの相違点をシステム設計の観点から次に述べる。

### 1)ポロニウムの生成<sup>(1)</sup>

鉛ビスマスを使用する場合には、炉内中性子照射によりビスマスからポロニウム  $\text{Po}^{210}$  が生成される。 $\text{Po}^{210}$  は半減期 138.4 日で 5.3MeV のエネルギーをもつアルファ線を出して安定な鉛となる。



ビスマスを使用するシステムにおいては系統からの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に常に注意が必要になる。放射能の生成量は、推進炉の運転の場合およそ  $0.1\sim 1.0\text{Ci/kg}$  である。生成されたポロニウムは鉛ビスマスから外に出ると  $\alpha$ エアロゾル、気体ポロニウム、ポロニウム水化物になって床面や空气中を汚染する。これを除去するにはファイバーエアロゾルフィルターが用いられる。また、漏洩した鉛ビスマスからのポロニウム放出を防ぐためには、鉛ビスマスをできるだけ速く凝固させ、その表面をポリマー皮膜で覆う。

鉛を使用する場合にはポロニウムの問題はない。

### 2)融点

鉛の融点  $327.4^{\circ}\text{C}$ は鉛ビスマスの融点  $125^{\circ}\text{C}$ に比べてかなり高いため、鉛を冷却材に用いる場合には次の事が問題となる。

- ① 過渡時を考慮すると2次冷却系入口温度は最低でも鉛の融点以上の温度にすることが望ましい。中間系のない冷却システムでは給水温度を高くする必要がある。即ち、プラント運転上の最低温度の選定に制限を与える事になる。
- ② メンテナンス時の系統内での滞留部、温度測定に関わる不確定要素、温度制御性などを考慮すると、公称最低温度は融点より50°C ~ 80°C 高くすることが望ましい。従って、鉛を使用する場合には流体温度が約400°Cとなり、そのような条件下でのメンテナンスが必要になる。

### 3)腐食・壊食

鉛ビスマスに比べて鉛の方が一般的な構造材料に対する腐食（コロージョン）が厳しい。ナトリウムの場合はより流れにより表面が滑らかになる傾向があるが、鉛と鉛ビスマスの場合は腐食により表面状態が粗くなり、これにより壊食（エロージョン）が促進される可能性がある。鉛と鉛ビスマスに違いがあるという報告はない。

### 4)熱輸送能力

鉛と鉛ビスマスで熱容量はほぼ等しいので、両者の熱輸送能力の差は小さい。ナトリウムの熱容量に比べると鉛と鉛ビスマスは熱容量は約1.5倍である。熱容量はプラント運転パラメータ設定上重要であり、事故時などに容器内で熱発生があった場合の系全体の温度上昇速度も熱容量に逆比例するため安全上重要である。

### 5)融解時体積膨張

鉛の融解時の体積膨張率は約3.6%であり、ナトリウムの体積膨張率2.5%とほぼ同等であるが、鉛ビスマスの融解時体積膨張率は約0.5%と小さい。従って、鉛ビスマスは鉛やナトリウムに比べると融解時の体積膨張による問題が小さい。

## (3)埋蔵量及び価格

鉛は、資源埋蔵量が多く価格は比較的安いので、アルカリ金属と比べても埋蔵量と価格の面で問題はない。一方、ビスマスの地殻中の含有量は鉛の1/5程度に過ぎず、ビスマスの含有率が5%~25%の鉱石は非常に少ない。ビスマスは、ボリビア、タスマニア、ペルー、スペイン等に多く存在し、世界の確認埋蔵量（世界鉱工業データ）は約26万トンである。今後の採鉱可能量はこの10倍程度であろう。

液体重金属冷却型原子炉に必要な冷却材の量は、ロシアの試算では2kg/kWe ~ 5kg/kWeである。電気出力300MWeの鉛冷却炉BREST-300の鉛冷却材の使用量は約6千トンであるので、20kg/kWeとなる。表1.3-2に世界の鉛および鉛ビスマス炉の設計例を示す。同表には各炉の1次系冷却材重量が示されている。

ビスマスの価格は、表1.3-3に示すように商業ベースでナトリウムの約10倍程度である。従ってビスマスの資源量が少なく価格が高いため、鉛ビスマスを使用した後には運転中に生成された不純物を分離し再利用する必要がある。

## 1.3.2 原子力潜水艦<sup>(3)(4)</sup>

ロシアにおいて鉛ビスマスを冷却材とする原子力潜水艦が建造された<sup>(3)</sup>。1号機は Project 645 ZhMT (K27)と呼ばれ、このプロジェクトでは一艦のみ建造された。本艦船は1962年4月1日に進水し、翌年10月30日から北方艦隊の任務についた。就航後半年以内に鋼製の原子炉隔壁（一番初期のPWRを積んだ潜水艦とほぼ同一の設計）に亀裂が生じたため運転を停止した。

本艦船には熱出力146 MW/基の原子炉が2基搭載された。就航後、何回か連続して原子炉に関わる事故が発生した<sup>(4)</sup>。1968年3月24日に低出力での試験運転中急激に出力が低下し、出力回復を試みたが失敗し、同時に原子炉隔壁内のガンマ線量が150R/hまで上昇し、艦上で線量も上昇した<sup>(3)</sup>。1次系ガス配管から漏れが生じ、1次系に空気が侵入したため、1次系に多量の鉛酸化物が蓄積された。また1次系へのガス漏れを防ぐポンプ回転シャフトのシール用オイルによって1次系が汚染された。急に蒸気発生器の漏洩量が増加し、蓄積した酸化物と不純物が炉心を満たし、除熱能力が非常に低下した。反応度の負の温度係数のため自動出力制御棒を上限スイッチまで引き上げ、自動的に定格の7%まで出力が低下した。運転員は左側原子炉の安全棒をリセットせずに補償棒を炉心から連続的に引き抜いて所定の出力を維持しようとした。このため除熱性能が低下した炉心の一部の燃料が熔融し、冷却材は炉心を流れ続けた。原子炉を停止し、原子炉から離れた区域へ避難するための放射線災害の警報が考慮されなかった。

原子炉は停止できたが、燃料集合体の約20%が損傷した<sup>(3)</sup>。放射線障害により9人の乗組員が死亡した<sup>(4)</sup>。事故の原因は原子炉室内の配管の腐食物質（鉛ビスマスとの化合物）が炉心に流入し、一基の原子炉が過熱状態になったことにある。この事故後は就航は停止されたが、修復不可能であったため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年にノーバヤゼムリヤ (Novaya Zemlya) の近くのカラ海 (Kara Sea) に海底投棄された<sup>(3)</sup>。

この事故に対して次の対策がとられた。

- ① 酸化物の蓄積を防ぐために、機器修理と燃料装荷時に1次系の不活性ガス圧を高く保つ。
- ② 1次系への空気浸入と外部への放射能漏洩を防止するために1次系の密閉を十分に行う。そのために特殊な修理・燃料装荷器具を開発した。
- ③ 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を開発し導入した。
- ④ 1次系循環ポンプシャフトのオイルシールを廃止し水シールまたはガス漏れのない電気伝導部を採用した。
- ⑤ 鉛酸化物再生用の高温水素注入系を採用した。

その後1971年から1981年までの10年間にPROJECT 705 (ALFA-class)としてシリーズで7隻の潜水艦が就航した<sup>(4)</sup>。このうちで2番目に就航したK-123が1982年8月にバレンツ海 (Barents Sea) で蒸気発生器の漏洩に起因する事故を起こし、約2tの鉛ビスマスが原子炉室に流出した。原子炉本体を取り替えなければならないほどの損傷を受けたが、9年後に修復を完了した。ALFA-classの7隻の潜水艦のうち最後まで就航していたのはこのK-123であった。軽水炉 (PWR) から鉛ビスマス冷却炉に変更した理由は、

小型で起動時間が短く、安全上ナトリウム炉より優れていることにはあったが、ALFA 1 基を残すだけでこのシリーズ以降は再び軽水炉に戻っている。

### 1.3.3 加速器駆動型核変換炉の設計

加速器を使用した高レベル廃棄物の核変換システム（加速器駆動システム、ADS）の開発においても、液体ターゲットとの組み合わせで鉛あるいは鉛ビスマスの冷却材を使用したシステムについて世界的に研究開発が進められている。このシステムは未臨界炉であるため、運転条件や安全などの面で発電炉とは異なる点があるが、システム設計上共通の特徴と課題があるのでここに記載する。我が国では日本原子力研究所オメガ計画のオプション炉としての鉛ビスマス炉、またヨーロッパにおいては消滅処理システムに関する長期開発計画の中で現在実験システム炉の設計が進められている。原型炉（prototype system）は2030年建設開始を目標にしている。

#### (1) 日本原子力研究所のオプション炉<sup>(5)</sup>

液体ターゲットを採用した加速器駆動システム（ADS）で、炉心およびターゲット用冷却材として鉛ビスマスを採用している。鉛ビスマス冷却材は、マイナーアクチノイド（MA）の核変換に適した中性子スペクトルが得られ、化学的活性が低く、融点が低いために選ばれた。システムの主要パラメータと炉容器の概念図を表 1.3-2 および 図 1.3-9 にそれぞれ示す。このシステムには中間系がなく、1次系の熱交換器としてヘリカルコイル型の蒸気発生器（SG）を直接原子炉容器に納めている。1次循環系ポンプは蒸気発生器の上方のコールド領域におかれ、蒸気発生器は原子炉容器上部フランジから吊り下げられている。崩壊熱は水-蒸気冷却の PRACS 形式で、コイル状の冷却管が SG 上部に設置されている。材料は Cr-Mo 鋼を予定しているが、高温では材料腐食が問題になることと、発電を主目的としていないことから、冷却材の温度レベルを従来のナトリウム冷却型発電炉より 100°C 程度低くしている。鉛ビスマス炉では、燃料集合体に下向きの重力以上の大きな浮力が働くので、浮き上がり防止のための設計上の対策が必要になっている。

#### (2) ヨーロッパの炉システム

現在の加速器駆動実験炉システムは、CERN の Prof. C. Rubbia らが 1990 年代初期に提唱した 1500 MWt 加速器駆動システム ADS の Energy Amplifier Project が基本になっている鉛ビスマス冷却炉である。最近、自然循環による除熱能力と、燃料出力分布および窓部熱流束等の問題から 30m の高さが必要であることわかり Ansaldo を中心にイタリアチームが改良設計を行った。FZK では大型大型加速器駆動システムのエネルギー増幅器（Energy Amplifier）の代案として出力分布の改善およびターゲット熱流束を下げる目的で 3 ビーム方式（Three Beam Concept）を提案している。

### 1) Ansaldo の実験炉<sup>(6)</sup>

Ansaldo の実験炉は、液体ターゲットおよび1次冷却材として鉛ビスマスを使用したタンク型高速炉である。2次系冷却材には有機工業油 (synthetic diathermic fluid) を用い、伝えられた熱エネルギーは空冷により大気に放出される。タービン系はない。鉛ビスマスの凍結、高温部材料のクリープ温度以下での使用、2次系の有機材の化学特性などを考慮して、1次系運転温度を 400°C/300°C、2次系運転温度を 320°C/280°Cとしている。このプラントは技術実証と工学研究を基本としており、消滅処理プラントとしての見通しを得ることが主目的で、冷却系の最適化などに重点を置いていない。鉛ビスマスの選定理由は核特性に優れていること、核破砕効率が高いこと、および低融点であることにある。定格運転条件における除熱量は、核破砕による除熱が 3MW であり、炉心の除熱が 80MW である。

1次系の概念図とプラント仕様をそれぞれ図 1.3-10、表 1.3-2 に示す。このシステムには機械式ポンプは設置されておらず、通常運転中の循環駆動力は1次系にアルゴンガス (または窒素ガス) を連続注入することにより与えられる。このため1次系は炉心出口で24チャンネルの垂直上昇管に分かれ、1本の上昇管のそれぞれにガス管が設置され、ガス管下部から炉心上部のわずか上のレベルにガスが吹き込まれる。吹き込まれたガスは上昇管部を上昇し自由液面上のカバーガス空間に放出される。ガスの供給が停止しても自然循環力だけで炉心の冷却能力が得られる設計になっている。ポンプ削除の利点がある反面、自然循環流量を確保するために炉心と熱交換器の高低差を大きくとるように原子炉容器高さを高くし、炉心および熱交換器の圧力損失を低く抑える必要があることと、さらに1次系の循環可能な流量範囲が制限され流量をパラメータとする試験が困難であることなどの欠点がある。熱交換器の容量は1基当り 21MW、断面形状は長方形型であり、伝熱管の形状は同心管状のバイオネット型である。

### 2) FZK の3ビーム型 (Three Beam Concept) 大型加速器駆動システム

ビームラインを3本設置し、出力分布を平均化し、窓 (ウィンドウ) 荷重を減らす設計を採用している。プラント仕様と炉の概念図を表 1.3-2、図 1.3-11 にそれぞれ示す。1次系冷却材には現時点で鉛と鉛ビスマスの両方を考えている。燃料要素試験は鉛ビスマスで計画している。Energy Amplifier 計画で採用されていた自然循環方式について検討した結果、炉心流速 1.4m/s を確保するためには炉心と熱交換器の高低差が 30m ( $p/d \approx 1.8$ ) は必要な事が分かり、通常時は強制循環方式で流速を上げる設計を志向している。但し、燃料と燃料被覆管の最高温度、冷却材局所最高温度および窓設計余裕の観点から FZK では 3m/s 以上の流速が必要と考えている。燃料棒ピッチ比  $p/d \approx 1.4$  とすると 10m の高低差で 250MW の熱除去が可能な自然循環流量が得られ、これは崩壊熱除去系として採用できる。1次系容器内に中間熱交換器を設置し、中間系を持つシステムを採用すると予測されるが、2次系以降の設計はまだない。

### 3)その他

米国においてはアルゴンヌ国立研究所 ANL を中心に米国内の加速器駆動廃棄物核変換炉 (Accelerator Transmutation of Waste, ATW)の開発が行なわれている。燃料、核設計、分離技術に関する開発が主体であり、冷却材に関する技術開発は遅れている。

#### 1.3.4 高速炉の設計

高速増殖炉の開発当初には、冷却材としてナトリウム、水銀、鉛等の種々の液体金属が検討されたが、ナトリウム冷却炉だけが実際にプラントとして計画または建設された。そのような結果に至った経緯は整理されていないが、資源性、伝熱特性、低融点、高沸点、中性子経済、構造材との共存性等に理由があると想定される。しかし次世代高速炉の開発では、ナトリウムの水、空気との強い化学反応とそれに伴う全体システムとの整合性の観点から、ナトリウム冷却炉と同時に鉛あるいは鉛ビスマス冷却型高速炉の概念設計も検討されるようになった。

ロシアが過去の原子力潜水艦による経験をもとに鉛ビスマス炉を提案し、さらに資源及びコスト面から鉛冷却炉に関する設計・開発方針をまとめている。わが国においては核燃料サイクル開発機構の鉛ビスマス炉、日本原子力研究所の鉛冷却炉、また東京工業大学原子炉工学研究所による小型・長寿命の鉛および鉛ビスマス炉の概念設計等が発表された。

ロシアにおいては鉛または鉛ビスマス冷却型発電炉の系統的な設計検討<sup>(7)</sup>がなされている。但し、当初は原子力潜水艦技術の延長として行なわれた鉛ビスマス炉設計が多かったが、最近では主に鉛ビスマスの資源的制約から鉛冷却炉の設計例が多い。ただし、技術的に取扱いの容易な鉛ビスマス冷却炉で技術的経験を積み、将来、技術的に性質の似た鉛冷却炉に移行するというのが一般的な考え方である。一方では、ビスマスの資源量を長く維持するためにビスマスの重量割合を 10%程度にした鉛ビスマス冷却炉の提案もあるが、冷却材の融点が約 250°C と高くなることに問題がある。

#### (1)ロシアの中・大型高速炉<sup>(7)</sup>

##### 1)RB-EC、RB-EC2<sup>(7)</sup>

RB-EC と RB-EC2 は近い将来の実現を目指した中・大型高速炉であり、燃料は  $UO_2+PuO_2+UC$ 、蒸気条件は既存の高速炉と同様である。RB-EC は既存の技術の上に立って設計された 3 次系を持つプラントである。1990 年代初期には、経済性追求のため中間ループを削除したシステム (RB-EC2) が EDO"GRIDOPRESS",RRC"KI",IPPE で設計された。RB-EC と RB-EC2 の違いは大きくない。

##### 2)BRS-300, BRS-1000, BREST-300<sup>(7)</sup>

高密度窒化燃料 (UN+PuN) 均質炉心の革新的炉で、蒸気条件は超臨界である。前述の RB-EC、RB-EC2 プロジェクトの後、経済性と固有の安全性を追求した鉛冷却炉が主



として NIKIET(RDIPE)、RRC “Kurchatov Institute”、IPPE で開発された。最初に BRS-300 が検討されたが、炉心への気泡混入の可能性と僅かな正の密度反応度などの問題があったため、軽水炉と比較できる程度の経済性と安全性を得ることに重点をおいた BRS-1000 プロジェクトが開始した。しかし、経済性追求のために出力を上げ過ぎた事が原因で崩壊熱除去システムおよび大きな正の密度反応度に問題が生じた。そこで出力を元のレベルまで下げ安全性を強化した BREST-300<sup>(8)</sup>を開発し、この基本理念に基づき改良を加えた大型炉 BREST-1200 の概念設計が得られた。この出力 1200W は超臨界条件対応のタービン実績で決めたものである。

図 1.3-12 および図 1.3-13 にそれぞれ BREST-300、BREST-1200 の原子炉概念図を、表 1.3-2 に両炉のプラント仕様を示す。BREST-300 は中間系のないシステムで、蒸気は超臨界条件である。従って、発電効率は 43% と高い。燃料は高密度、高熱伝導度の UN-PuN であり、鉛冷却材と被覆管材料 (Cr ferrite Martensite steel) との相性も良い。燃料と被覆管の間に鉛を充填することにより燃料と冷却材との接触熱抵抗を下げ燃料温度を低下させ、被覆管内の燃料からの分裂生成物の放出も比較的強く抑えられている。反射体に鉛を使用することにより、中性子の漏れを低下させ、中性子束分布を平坦化させ、炉心サイクル中の反応度変化を小さくしている。炉心内での完全な増殖を可能にしていることは、 $UO_2$  を燃料とする場合より良い。炉心冷却はポンプによる強制循環方式である。ポンプにより形成される高温部と低温部の 2 m の液位差により冷却材は炉心の流れ、蒸気発生器を通過してポンプ吸い込み部に戻る。急速なポンプ停止時の慣性流の継続時間は、液位差がなくなるまでの時間で決まり約 20 秒である。蒸気発生器、ポンプが主容器の外に配置 (Integral-loop primary circuit layout) され、この 1 次系配置では蒸気発生器の伝熱管破損による影響も緩和され、従来の高速炉に比べて 1 次系冷却材体積も小さい。

以上が BREST-300 についての概要であるが、その改良型である BREST-1200 との相違点を下記に記載する。

- ① BREST-1200 では原子炉サイズと重量が増えたため、容器の製造、輸送、据付、耐震上の問題などがあり、プール型配置とし原子炉と蒸気発生器は鋼製容器なしで断熱層を巻いたコンクリート槽内に設置されている。コンクリート温度は空気による自然対流により保たれる。補強コンクリートの内面は 8mm~10mm の鋼製ライニング構造であり、ステンレス製、全厚さ 600mm、熱伝導率 0.2W/mK の断熱ユニットが内面に取り付けられている。
- ② BREST-300 は小型炉心であるため制御棒を炉心外周辺に配置し、機械的駆動機構を持つ制御方式に代えて反射体内鉛液位の調節により中性子漏れ量を制御し原子炉出力を制御する。BREST-1200 では炉心半径が大きいので、横方向の中性子漏れの重要性がかなりへり、反射体内鉛の効果は BREST-300 の 1/3 である。そこで反応度  $\Delta K=2\%$  の低下のため、中性子吸収棒を燃料集合体内管内に挿入し、流体流れにより炉心上部に保持する。強制対流が停止すると重い吸収棒が炉心に落下する。横方向ブランケット流路内鉛液位のガス圧制御により主たる反応度 ( $\Delta K \sim 0.3\%$ ) は制御される。

- ③ BREST-300 の緊急冷却システム(Emergency Cooling System , ECS) では、熱は原子炉容器表面から周囲に設置されたスクリーンを構成する冷却能力約 3.5 MW 自然通風管に伝えられ、排気スタックを通じて外気に放出される。BREST-1200 の緊急冷却システムでは、熱は蒸気発生器に直接浸漬された Field Pipe 中の循環空気に伝えられる。大気が Field Pipe 構造の内管即ち下降管部を下がり、加熱されて内管と外管のギャップ間(上昇管部)を抜け、出口集合ヘッダーから排気スタックを通じて外気に放出される。この緊急冷却システムは 264 本の Field Pipe から構成され、内管、外管の外径はそれぞれ 140mm、210mm である。外管の内面には幅 200mm のフィンが 16 個加熱面に沿って設けられている。排気スタック高さ 70m で除熱能力 (420°C) が約 11MW であり、強制通風方式でプラント通常時でも定格の約 1% の除熱が可能である。

## (2)中・小型高速炉

最近の原子力事情では、技術先進国から将来需要増加が予想される発展途上国への小型炉の輸出とそのために小型炉に要求される性能が検討されるようになり、小型炉開発への志向を強めている。高速炉においても、倍増時間への要求度が減り、工場完成度を上げ、サイズの標準化と大量生産によるコスト削減をはかることのできる小型炉について、安全と操作性・稼働率(燃料交換インターバルを伸ばす)に重点を移した設計が世界的に活発化している。特に、鉛と鉛ビスマス特有の核反応特性を活用して、安全面では負のボイド係数が得られ、自然循環除熱(出力密度低減、p/d 等)または燃料交換インターバルを 10 年以上(例えば、出力密度を下げる)にすることのできる小型炉として、鉛または鉛ビスマス炉が注目されている。

### 1)モジュラー炉(核燃料サイクル開発機構)<sup>(10)</sup>

鉛および鉛ビスマス冷却炉の成立性評価研究として、BREST 炉の概念を踏襲したタンク型大型鉛冷却炉(~1500Mwe)、ループ型(side entry, dual walled piping)鉛冷却大型炉およびモジュラー型中・小型炉などを広くサーベイした結果、耐震問題と二重壁部の構造的な問題等の技術的・経済的観点から大型炉は得策ではないと判断し、モジュラー型炉 SVBR-75 の改良型鉛ビスマス冷却炉(鉛冷却炉との比較では、低融点から受けるメリットを優先して)をリファレンスとして提案している。図 1.3-14 および表 1.3-2 に炉概念図およびプラント仕様を示す。この炉は 1 次ポンプのない自然循環冷却炉であるため、温度差  $\Delta T$  も 180°C とかなり大きい。また炉心を囲むように 1 基のヘリカルコイル型蒸気発生器が直接 1 次系容器内に設置されている。崩壊熱除去は自然循環冷却 PRACS を採用し、その冷却コイルが蒸気発生器上部に配置されている<sup>(10)</sup>。日本の耐震条件に配慮し、三次元免震システムの採用を示唆している<sup>(10)</sup>。

### 2) Angstrom 炉(ロシア)<sup>(13)</sup>

Angstrom 炉はロシアの OKB, Gidropress によって開発され、商業ベースの設計が完了している。このプラントは地球上のどの気候、地理的条件、水源、地震条件などの地域条件にも対応できるようにするという大きな目標を掲げている。建設期間短縮と機器信頼性を上げるため、工場でのユニット製作と検査を重要視している。完成した機能ユニットとして組み立て、炉心を装荷し、凍結して搬送することを考えている。解体後は green meadow を目標にしている。技術的には、従来技術に現在稼動中の最新技術を加えて設計され、安全性、低コストおよび運転性能を重視した実用的な小型炉である。この炉システムの特徴を次に述べる。

- ① 1次系、2次系ともに機械式ポンプによる強制循環方式であるが、緊急時には自然循環が確保される。
- ② タービン発電機を利用した緊急系、独立した蒸気発生器の凝縮器、炉内組み込み冷却流路からなる異なる原理の3種類の独立した緊急炉心冷却系を有する。
- ③ 現地で従来の取り扱い機器を用いて初期燃料装荷後 4.5 年ごとに燃料交換（定期メンテナンス時）を行なう。
- ④ 使用済み炉心は、サイトでの2年間の一時貯蔵の後、燃料再生工場に移送する

### 3)SVBR-75 炉(ロシア)<sup>(12)</sup>

ロシアの既存の原子炉に寿命がきて取り替えなければならないことから、再生炉として設計された。これは、30年の寿命が来ても、建物、2次冷却系等を可能な範囲で再使用する方針で概念設計された鉛ビスマス炉である。図 1.3-15、表 1.3-2 にそれぞれ炉概念図とプラント仕様を示す。特に安全性と従来炉に対するコスト競争力を重点に設計されている。特に新概念は含まれていない。炉心冷却系は従来炉の水系を流用しており、通常及び緊急時の炉心冷却方法として次の3通りがある。

- ① 通常時の設備を使用し、1次系の熱を蒸気発生器で2次系（タービン系）に伝える。
- ② タービン系とは独立した蒸気凝縮器によりサービス系に廃熱される。この廃熱系により通常運転時に約6%の出力レベルまで出力上昇させることができ、サイト電源喪失時に貯蔵タンク内の水の蒸発により24時間の冷却が可能である。このシステムの作動開始と作動停止に人間は介在せず、外部からの電源も必要ない。
- ③ 受動システムで熱は原子炉容器から容器周囲の水貯蔵タンクに伝えられる。これにより、全ての2次系停止、原子炉防護系の不作動、外部電源の喪失の多重事象を想定した事故時に炉心冷却性能を確保することができる。解析により、炉心は一時的に過熱状態になるが、炉心構造物の損傷と外部環境への重大な影響はないことが確かめられた。タンク内の水容量は100m<sup>3</sup>で3日間の冷却が可能であり、蒸発後に水の補充はできないので周囲の空気による自然冷却を行なう。但し、設計想定外事故（beyond design accident）後の原子炉の供用は保証されていない。

#### 1.3.5 高速炉の特徴

鉛と鉛ビスマスの違いは小さく、ナトリウムに比べるとその差異は小さい。Po 等の件を除けば、概して発電炉の冷却材としての特性、保守性、材料との共存性などの点で鉛ビスマスの方が優れている。加速器駆動型核変換炉では発電炉と次の点が異なる。

- ① 核破砕による生成不純物の処理システムの必要性
- ② 材料腐食と劣化の対象として窓材の追加
- ③ 直接入射方式における炉内システム
- ④ 炉心設計の柔軟性（中性子スペクトラム、燃料、反射体等）
- ⑤ プラント効率よりも安全性と安定したプラント設計

(例えば、中間ループ有、自然循環、低運転温度など)

しかしそれ以外は両方で基本的に類似している。そこで以下の説明では、特に大きな違いがある場合を除き、基本的には鉛ビスマス炉を対象としたタンク型発電炉システムの特徴について述べる。

### (1) 炉心熱流動特性

冷却材の種類に関わりなく、炉心出口温度が高いほど経済性すなわちプラント効率は良くなる。これは熱交換器類のコスト低減、また高発電効率を得る蒸気条件の改善につながる。鉛ビスマス炉の場合、高沸点であるため冷却材の沸点に対して十分な余裕があるので、主に燃料被覆材の温度、寿命等により最高温度が決まる。現在の設計では主に材料の耐腐食の観点から出口温度がおよそ 450°C という、ナトリウム冷却炉に比較して低い温度が選定されている。一方、炉心出入口温度差を小さくすると所定の熱を輸送可能な必要流量が増大し、ポンプ負荷が過大となり、熱交換器側にも問題が生ずるため、コストや炉内の配置などを考慮した最適な炉心出入口温度差が存在する。ナトリウム冷却炉では 150°C 前後が選ばれている。

熱出力  $P$ 、出入口温度差  $\Delta T$ 、炉心流量  $Q$ 、密度  $\rho$ 、比熱  $C_p$  とすると

$$P = Q \rho C_p \Delta T \quad (1.3-12)$$

の関係がある。鉛または鉛ビスマスの熱容量  $\rho C_p$  の値はナトリウムの約 1.5 倍であるので、等しい熱出力と出入口温度差において鉛または鉛ビスマスの必要流量はナトリウムの流量の 1/1.5 になる。一方、炉心の圧力損失  $\Delta P$  は  $\Delta P \propto \rho Q^2$  の関係にあるので流量が 1/1.5 であっても圧力損失はナトリウムの約 5 倍になり、さらにポンプの軸馬力 ( $H_p$ ) は

$$H_p \propto \Delta P Q \quad (1.3-13)$$

であるので、ナトリウムの約 3.3 倍の軸馬力が必要になる。

主眼を置くパラメータにより設計が異なるが、鉛ビスマスの核反応特性を生かした炉心設計、自然循環機能等の安全性、材料側からの温度・流速限界、ポンプ設計、熱交換器サイズ、炉内配置、トータルコスト等を総合的に判断し、最適設計がなされる必要がある。

### (2) 材料腐食

鉛冷却炉および鉛ビスマス冷却炉の設計において、材料腐食は運転パラメータの設定

に大きな制限を与える要因の一つである。1940年から1960年にかけて米国、カナダにおいても鉛ビスマス炉についての広範な研究開発プログラムが進められたが、基本となる機器の材料の腐食と質量移行の問題が解決できずに、米国の主要なプログラムは1960年代中頃までに中止された。一方、ロシアにおいては潜水艦での事故と関連する実験装置などでの経験から、構造材の表面に腐食保護酸化膜 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を形成する手法とそれに必要な鉛ビスマス中の酸素濃度制御に関する提案がなされてきた。

米国においては、鉛ビスマス中での腐食過程を実験的・理論的に解明しようとする試みがなされている。さらに、既存の高クロム鋼などの材料を利用するか、または珪素 (Si) の添加、表面改質等により耐腐食材料を開発する研究が行なわれようとしている。しかし、系統側の腐食防止環境維持がされ、さらに耐腐食材料の開発等により効率良いプラント設計が可能か否かについてはまだ不明な点が多い。

核変換炉の場合には、主系統も含めてターゲット冷却系に陽子ビームによる核破碎で生成される物質が蓄積され、系統内の  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PbO}$  の化学平衡状態を乱し、腐食過程に悪影響を及ぼすとの報告<sup>(1)</sup>もあり注意が必要である。これは、生成物の中に酸素との親和力が鉄よりも強い元素 (lanthanides, halogens, alkaline elements, Be, Y, Sc, Al, Ge, Ti, Hf) が存在し、材料表面上の酸化物保護膜の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を還元し、保護膜を壊す可能性があるためである。

### (3) 機器設計

#### 1) 熱荷重

構造機器への熱荷重の定量的評価は困難であるので、ここでは熱荷重に関する鉛ビスマス冷却炉とナトリウム冷却炉の相対比較を試みる。熱荷重のうちで時間的に緩やかな温度変化が生ずる事象として、原子炉の起動・停止に伴う全温度変化、および1次系、2次系の通常運転温度差で熱交換器に生じる定常的な温度変動がある。これらの温度変化による熱荷重は、プラントの運転温度によって決まり、現状の設計仕様ではナトリウム冷却炉と鉛ビスマス冷却炉でほとんど違いがないと考えられる。

次に静的な温度条件だけでは推定できない熱荷重として以下のようなものが考えられる。

#### i) 炉心熱過渡

プラント異常時の急速な炉心出口温度の低下または上昇において、構造物への熱荷重としては、流体の温度変化とその温度変化の構造物への伝達 (熱荷重が減少) を考慮する必要がある。発生頻度が多く構造設計上問題になる原子炉トリップ時の流体温度変化率を、ナトリウム冷却炉と鉛ビスマス冷却炉で比較する。出力変化に対する温度変化は

$$\Delta(\Delta T) = \Delta P / (\rho Q C_p) \quad (1.3-14)$$

で表される。このとき、ナトリウム冷却炉と鉛ビスマス冷却炉で定格条件の  $\rho Q C_p$  と炉心温度上昇  $\Delta T$  が等しく、原子炉トリップ後の炉心流量変化率も (慣性力  $\propto \rho V^2$  が概略等しい) 等しいと仮定すると、ナトリウム冷却炉と鉛ビスマス冷却炉の温度変化に違

いはない。その場合、熱伝導率が低い鉛ビスマスの方がナトリウムに比べて構造物に加わる温度変化率は小さくなり、熱荷重の面で有利となる。

## ii) 温度成層化現象<sup>9)</sup>

上部プレナムの液体金属に温度成層化現象が生ずると、大きな鉛直方向温度勾配が構造物に加わり定常的な熱応力が生じる。温度成層化の強さは温度場での慣性力に対する浮力の比であるリチャードソン数

$$Ri \propto \beta / V^2 \quad (1.3-15)$$

により判定できる。ここで $\beta$ は線膨張係数、 $V$ は流体の速度である。浮力がより支配的なシステムほどリチャードソン数は大きくなり、温度成層化が厳しくなる。鉛の線膨張係数は $\beta_{Pb} = \beta_{Na} / 2.25$ であり、鉛冷却炉の流速 $V$ はナトリウム冷却炉のおよそ $1/3$ 以下であるので、鉛冷却炉のほうがナトリウム冷却炉よりリチャードソン数が大きくなり、温度成層化の問題はより厳しくなると考えられる。

## ③サーマルストライピング<sup>(13)</sup>

温度の異なる冷却材どうしが十分に混合せず、あるいは熱平衡に達しないまま交互に構造物に接触すると、構造物内にある振幅の高サイクルの温度変動が生じる。これをサーマルストライピングとよび、構造物に加わる熱荷重となる。レイノルズ数とペクレ数が十分に大きい範囲では、模擬流体とした水または空気を用いた試験によりナトリウムのサーマルストライピングの温度変動の振幅が評価できる。この実験によると流体の温度変動振幅に対する構造物の温度変動振幅の減衰率は、水の場合 $30\% \sim 80\%$ 、ナトリウムでは $10\% \sim 50\%$ となり、流体の熱伝導率に依存する。鉛ビスマスの熱伝導率はナトリウムに比べて低い、水とナトリウムの比較結果から推定すると鉛ビスマスのサーマルストライピングの温度変動振幅はナトリウムと同程度と考えられる。

以上のように鉛ビスマス冷却炉の熱荷重の大きさはナトリウム冷却炉とほぼ同程度と推定され、ナトリウム冷却炉の荷重緩和策が鉛ビスマス冷却炉にも有効に利用できると思われる。

## 2) 耐震性

鉛や鉛ビスマスのような重金属を冷却材に用いると総重量が大きくなり耐震設計が厳しくなる。ナトリウム冷却炉の場合にはタンク型原型炉で1次系ナトリウム重量がおおよそ800トン、熱出力3000MWのスーパーフェニックスで3300トンであり、BN-600では総重量4500トンのうちでナトリウム冷却材重量はその17%の750トンである。鉛冷却のBRESTの場合、炉容器総重量7500トンのうち鉛冷却材重量はその80%の6000トンにも達する。従って、密度の大きな鉛または鉛ビスマス冷却炉はナトリウム冷却炉に比べて耐震設計が厳しくなる。

熱荷重に対する対策として薄肉構造にする場合、圧力、重量、地震などの1次機械荷重に対して厳しくなり、一方一次機械荷重対策のため剛構造にすると熱荷重に弱くなる。鉛ビスマス炉の場合一次荷重が相当大きい、両者を勘案した構造的な工夫が必要になる。

### 3) 機器サイズ

熱設計において、液体金属に対する従来の熱伝達相関式（ヌッセルト数）は実際の伝熱実験結果と一致しないことが多く、これは伝熱面と液体金属の境界の接触熱抵抗の増加に原因があると考えられる。この接触熱抵抗の増加は、主として伝熱面の酸化膜の存在及び伝熱面への不純物の沈着により生ずると考えられる。ロシアにおいて種々の液体金属（Li, Na, NaK, Hg, PbBi）での実験から、流体の純度を制御しない状態での、最小修正ヌッセルト数（ $Nu_{min}$ ）として次の式が提案された<sup>(14)</sup>。

$$Nu_{min} = (1/Nu_0 + 200/Re^{0.75})^{-1} \quad (1.3-16)$$

ここで、 $Re$  はレイノルズ数、 $Nu_0$  は接触熱抵抗が零の場合について次式で表される円管内液体金属乱流熱伝達の相関式（Seban-Shimazaki）である。

$$Nu_0 = 5 + 0.025Pe^{0.8} \quad (1.3-17)$$

ナトリウムの場合には、酸素濃度を抑えておくだけで伝熱面の酸化層がナトリウムによって除去され、表面状態が改善されるため、上記の修正式を用いる必要はない。

この修正式を鉛ビスマスに適用すると、修正による蒸気発生器の伝熱面積への影響は（水側の汚れ係数を考慮している場合には）30%以下である。しかし、熱抵抗の数値によっては、1次系液体金属の熱交換器の設計に大きな影響を与える可能性がある。鉛ビスマスの場合、運転によりスラグが堆積し、表面張力が大きいため濡れ性も悪いのでそれらも熱抵抗の要因になると考えられ、実機を模擬した伝熱確性試験が必要と考えられる。

### (4) 2次系削除システムの可能性<sup>(15)</sup>

鉛と鉛ビスマスは水との化学的活性が低いため2次系を削除し、蒸気発生器を1次系タンク内に直接配置することが可能となる。この2次系削除の利点は次の通りである。

- ① 系統数が減るためプラントの運転が容易になる。
- ② 機器が減るためコストが下がりプラント稼働率が上がる。
- ③ 炉心出口温度をあまり高くできなくても、蒸気温度条件を改善できる。

（BREST-300のシステム参照）

鉛および鉛ビスマス冷却材では、蒸気発生器の伝熱管全破断等により冷却系間に漏洩が生じて、ナトリウム-水反応のような大量の水素発生に伴う危険性はないが、2次系削除を選択する場合には次のようなシステムおよび機器健全性の検討が必要である。

- ① 1次系への多量の酸素浸入源となること。
- ② 炉心への水または蒸気の浸入と、これによる反応度への多大な悪影響
- ③ 浸入した蒸気による1次系の圧力上昇

蒸気発生器伝熱管ギロチン破断時の圧力上昇特性については、鉛ビスマス冷却ループ型炉 Angstrom および鉛冷却タンク型炉 BRS-300 の最大設計基準事故として、解析評価がなされている。1次系機器に加わる圧力上昇は、運転時の系統間圧力差、機器の相対位置、ループ型等では圧力抑制タンク等により違いがある。今後の設計および実験のため

以下により詳しく述べる。

表 1.3-4、図 1.3-16、図 1.3-17 にループ型炉 Angstrom の漏洩条件、解析モデルおよび圧力評価結果をそれぞれ示す。図 3.1-18 に示すように 2 段階の圧力波が生じる。高圧側の 2 次冷却系から水または蒸気が瞬時に 1 次冷却系に浸入することにより初期に高サイクルの圧力変動が生ずる。この圧力パルスは継続時間 1 秒以内であるので短時間の振動荷重を受ける。図 1.3-18 に示すように、この最大圧は 2 次冷却系の蒸気発生器出口圧力を超過しており、蒸気泡の生成・消滅がこの高い圧力パルスの最大値に大きな影響を及ぼしていると考えられる。第一圧力パルスに続いて、2 次系圧力の 4MPa より低い第二の準静的な長期的圧力が発生する。この圧力履歴には、蒸気および沸騰水が系全体に拡がり、機器内では蒸気泡や蒸気スラグが自由液面または蒸気分離器まで浮上することの影響が認められる。タンク型炉 BRS-300 の結果は、図 1.3-19 に示すようにループ型炉 Angstrom と少し様相が異なっている。このリーク事故に関する実験・解析データが SSC RF IPPE で保管されているので、今後必要に応じて詳細調査が必要であろう。

### 1.3.6 研究開発の現状と課題

#### (1)鉛ビスマス循環実験施設

主な鉛ビスマス循環実験施設を表 1.3-5、鉛循環実験施設を表 1.3-6 にそれぞれ示す。

#### (2)潜水艦用動力炉に関する試験研究<sup>(16)</sup>

鉛ビスマス炉の研究は潜水艦用動力炉として 1950 年代初期から始まった<sup>29)</sup>。主として、IPPE 及び OKBM を中心に多くの関連試験施設が建設された。

その他に 1959 年に IPPE(27/VT facility)でフルスケールの原型炉が運転を開始し、1978 年には NITI の KM-1 施設でも運転を開始した。その間に炉心へのスラグの蓄積、炉心内冷却材の凍結、および補修時のポロニウムの取扱い方法等が問題となった。

OK-550 炉の運転前に OKBM では多くの鉛ビスマス炉及び軽水炉の概念設計経験を有していた。従って、特に機器設計をサポートするために高密度、低熱容量、腐食、壊食などの鉛ビスマスの特性に関わる各種試験がなされた。原子炉、蒸気発生器、タービン駆動の 1 次系ポンプの主要機器に加えて、制御棒・安全棒駆動機構、エキスパンションジョイント、1 次系のゲート弁等について多くの試験を行った。主要な研究開発 (R&D) の内容について次に述べる。

##### 1)原子炉

- i) 実際の運転条件下での材料選定に関する試験が行なわれ、同時に板、鍛造、薄板、伝熱管、溶接などに関する製造技術の習得がなされた。
- j) 炉心内を含む原子炉容器入口ー出口間の流動パターン of 空力試験 (実際の試験は 1/2 モデルで CAGI(Central Aerohydrodynamic Institute)で実施された。この後、IPPE で実寸大モデル(製作は OKBM)による最終試験が行われた。
- k) その他に、中性子反射体構造、炉内構造物の引抜き、原子炉加熱システムに関する



る試験が行われた。

## 2)蒸気発生器

蒸気発生器 (SG) は蒸発器、過熱器(両者とも U 字型)分離型で、その間を短管でつないだ 2 個の U 型容器に収められていた。主として蒸気発生器 (SG) の振動問題 (詳細不明) に関する試験が行なわれた。

## 3)ポンプ

主循環ポンプにはタービン駆動方式が採用されているが、ポンプ自体として以下のような問題を処理した。

- i) 短時間の水試験で羽根背面の磨耗が生じた。羽根表面のハードフェーシングでは磨耗を防止できなかったため、羽根の形状 (厚さ、羽根角度) を変更すると共に、加工精度の観点から鋳造インペラーを採用した。
- j) ポンプシャフト部のフリーズシールが正常に働かず、液体金属が外部に漏れた。これにより固形酸化物が生成され、シャフトの磨耗が加速された。そこで、ラビリンス構造に変え、漏れた液体金属をバッファータンクにドレインし、小型ポンプで主循環ラインに戻すシステムに変更した。

ポンプシャフトのガス洩れ防止用オイルシールについて、スプリングの強さ、シールリングの潤滑材等の設計条件を確認した。

## (3) BREST 炉(ロシア)に関する実験<sup>(17)</sup>

以上の設計に加えて、1990 年～1994 年に IPPE を中心にロシア国内で BREST 炉に関する多数の実験がなされており、以下にその概要を記載する。

### 1)中性子挙動実験

3 種類の臨界集合体を用いて中性子挙動に関する実験を行ない、鉛の核データをより厳密に定義できた

### 2)炉心熱流力実験

NaK 循環ループを用いて、燃料スペーサグリッド及び燃料ピンの相対ピッチ、高さで出力密度変化の熱伝達に及ぼす影響を調べた。また、鉛循環ループを使用した腐食膜を含む熱伝達試験を行なった。

### 3)腐食実験

鉛循環ループを用いて、構造材の供用期間( service life)に対する腐食試験及び腐食パラメータの検討を行なった。試験条件は、

炉心構造材：試験時間 8500hr、温度 620℃、650℃、流速 1.6m/s

容器及び蒸気発生器材料：試験時間 12500hr、温度 550 °C、流速 1.7m/s

である。表面に鉛皮膜をつけた模擬燃料 (Mo+UN) を温度 650℃、700℃及び温度分布のある条件下で加熱炉中に 5000hr 保持する試験を行なった。以上の結果から、鉛ビスマスの技術経験を鉛技術に応用できる可能性があることと、鋼材の腐食抵抗に対して酸素処理が重要であることがわかり、暫定的であるが鋼材の腐食速度が予測できた。

### 4)鉛の燃焼実験

1200°Cの液体鉛のカバーガスに徐々に空気注入するか、急速な空気侵入を起こさせ、更に酸素を供給し、火花を放電させたが、点火、火花、燃焼が見られなかった。熱力学的な解析的検討によると、この理由は鉛及び酸化鉛の蒸発による吸熱に比べて鉛の酸化反応による生成熱は小さく熱力学的な点火条件を満足できないことにあると考えられる。但し、粉塵サイズ 74 μm では aerogel および aerosuspension 状態の自己発火点はそれぞれ 270°C及び580°Cである。以上の結果から液体鉛は可燃性物質ではないといえる。

#### 5)蒸気発生器伝熱管破損実験

圧力 24 MPa、温度 140°C～350°Cの沸騰水および水蒸気を、温度 550°C～600°C、厚さ 50mm～3000mm の液体鉛中に通す試験を実施し、蒸気の衝撃を防ぐことができるかどうかを検討した。また、超臨界条件の水による伝熱管破損実験を行ない、隣接伝熱管への影響を評価した。その結果、蒸気の衝撃を避ける工学的な対策が明らかとなり、初期破損が原因で隣接伝熱管は破損しないことがわかり、中間冷却系を除くことが可能であることが実証された。

#### (4)耐腐食材料と酸素濃度制御

液体鉛合金による材料の腐食速度は、合金中への元素の溶解速度に依存している。フェライト系ステンレス鋼の腐食研究によると、鋼材中のクロムの含有量を増やすと腐食が抑制されることがわかっている。これはクロム酸化物または鉄クロム酸化物が形成されてこれが腐食から表面を防護するからである。静的な試験によると 650°C以下では、鋼材中のクロム含有量が増加するにつれて耐腐食性が高まるが、750°C以上では逆に低クロム鋼のほうが耐腐食性が良好になる<sup>(18)</sup>。ロシアの研究によると、ニッケル含有量を0.8%と低くし、シリコンとバナジウムの含有量をそれぞれ1.3%、0.4%に高めると、およそ600°Cまで鉛合金中の耐腐食性が良くなる<sup>(19)</sup>。ニッケルやニッケルを含むオーステナイト系ステンレス鋼は、液体金属鉛合金との共存性が悪い<sup>(22-25)</sup>。これは鋼材から液体金属鉛合金へニッケルが選択的に溶出し、溶解度の低い低温部に運ばれて析出することに起因している。酸化を抑制するクロム、タングステン、ジルコニウムを加えると鋼材の腐食速度が抑制される。クロムコーティングが腐食抑制に有効と考えられ、モリブデン、ジルコニウム、カーバイドのプラズマコーティングが試されている。しかし、複雑な流路を有する原子力機器の内面を均一な厚さでコーティングすることは技術的に困難であり、コストもかかる。

鋼材の表面に酸化物層があると腐食が抑制される<sup>(21)</sup>。腐食層の厚さまたは酸化物皮膜厚さと酸素濃度の関係を図 1.3-20 に示す。酸化物の標準生成自由エネルギー (Gibbs の自由エネルギー) から判断すると、 $PbO$ 、 $Bi_2O_3$  に比べて  $Cr_2O_3$  と  $Fe_3O_4$  のほうが生成されやすい。鉛または鉛ビスマス中の酸素濃度が高すぎると  $Bi_2O_3$  や  $PbO$  が多量にできて流路内面を汚したり流路が閉塞される。ロシアの原子力潜水艦用原子炉や米国オークリッジ国立研究所の小ループ、米国ロスアラモスで起こった。一方、酸素濃度が低すぎると腐食防護層の  $Fe_3O_4$  ができにくい。 $Bi_2O_3$  と  $Fe_3O_4$  生成の自由エネルギー曲線の間には酸素ポテンシャルがあれば、腐食を抑制できる<sup>(24)</sup>。

鉛または鉛合金中の酸素濃度の制御方法は次の通りである。

- ① 温度制御：ダンプタンク内の温度を所定の温度に保ち、この温度における酸素溶解度で酸素濃度を設定した後、循環ループに鉛または鉛ビスマスを充填する。
- ② 酸素吹き込み：4%程度の酸素とアルゴンの混合気体を液体金属中またはカバーガス中へ吹き込み、酸素濃度を増加させる。この場合には吹き込んだ過剰の酸素により酸化物の PbO が形成され、あるいはカバーガス空間の壁面に付着して、吹き込んだ酸素がすべて溶解されない可能性がある。
- ③ 固体酸化物：循環ループの一部に PbO 粒子を充填し、所定の温度で鉛または鉛ビスマスを粒子充填部に通して酸素濃度を制御する。
- ④ 水素吹き込み：適切な混合比の水素と水蒸気をアルゴンとともに吹き込み、液体金属を還元する。

鉛または鉛ビスマス中の酸素濃度測定法として酸素イオン導電体センサーを用いる方法が有効である<sup>(25)</sup>。イオン導電体センサーにはマグネシア系固体電解質を用いる。図 1.3-21 に示すようにセンサーの片面に被測定液体金属を接触させ、反対面に参照気体として空気を接触させ、白金端子電極と液体金属側とのイオンポテンシャルを測定し、ネルンストの式により酸素濃度を評価する。

#### (5)熱伝達特性<sup>(14)</sup>

鉛ビスマスの熱伝達の実験結果は、低プラントル数の液体金属の理論式や半理論式に比べると低い値でばらつきがある。これは図 1.3-22 に示すように、伝熱面の表面に熱抵抗層が存在して  $\delta t$  の温度差があることに原因がある。熱抵抗層の要因として、酸化膜の存在や不純物の付着が考えられる。流体内の温度分布から伝熱面に外挿した温度と伝熱壁内から表面に外挿した温度の差は、

$$\Delta t - \Delta t_0 = \delta t \quad (1.3-18)$$

であるので伝熱面の熱抵抗は次のようになる。

$$(\Delta t - \Delta t_0)/q = 1/\alpha - 1/\alpha_0 = \delta t/q = R_c \quad (1.3-19)$$

あるいは

$$1/Nu - 1/Nu_0 = R_c \lambda/d \quad (1.3-20)$$

ここで、 $q$  は熱流束、 $\alpha$  は熱伝達率、 $\alpha_0$  は熱抵抗層がない場合の熱伝達率、 $Nu$  はヌッセルト数、 $Nu_0$  は熱抵抗層がない場合のヌッセルト数、 $\lambda$  は鉛ビスマスの熱伝導率、 $d$  は円管の直径である。ここで、

$$Nu_0 = 5 + 0.025Pe^{0.8} \quad (1.3-21)$$

である。図 1.3-23 に示すように、熱抵抗  $R_c$  の実験結果には大きなばらつきがあるので、その上限を求め、

$$[R_c \lambda / d]_{\max} = 200 / \text{Re}^{0.75} \quad (1.3-22)$$

熱伝達率が最も低い場合の式

$$\text{Nu}_{\min} = \left[ 1 / \text{Nu}_0 + 200 / \text{Re}^{0.75} \right]^{-1} \quad (1.3-23)$$

を導く。図 1.3-24 にその曲線をプラントル数が 0.02 と 0.005 の場合について描いている。

図 1.3-25 には、鉛ビスマス中の酸素濃度によって伝熱面に酸化膜が形成されるために熱伝達率が低下する実験結果を示している。酸化膜がある場合には、ヌッセルト数の相関式が次のように与えられている。

$$\text{Nu} = 3 + 0.014 \text{Pe}^{0.8} \quad (1.3-24)$$

#### (6) 電磁流量計<sup>(26)</sup>

鉛ビスマスの流量測定に電磁流量計を用いる場合、鉛ビスマスと円管内壁面や電極棒との間の接触抵抗が大きいため、正常な出力を得られないという問題がある。壁面にスズをコーティングすると 500 時間ぐらい正常に作動するがその後スズは鉛ビスマスに溶けて、出力が得られなくなる。

図 1.3-26 に通常の電磁流量計の模式図を示す。壁面に電極棒が取り付けられている。このときの電圧出力は次のように表される。

$$U_w = 2B\bar{w}R \frac{2R/R_i}{1 + R^2/R_i^2 + (R_c\sigma_w/2R + \sigma_w/\sigma_i)(1 - R^2/R_i^2)} \quad (1.3-25)$$

ここで、 $B$  は外部印加磁束密度、 $\bar{w}$  は断面平均流速、 $R$  は円管内径、 $R_i$  は円管外径、 $\sigma$  は流体の電気伝導度、 $\sigma_w$  は管の電気伝導度、 $R_c$  は流体と管内面の間の接触電気抵抗である。

接触抵抗  $R_c$  が安定しないため、電極棒を流体内に指し込んで先端で直接電圧出力を測定する方法に改善したものが図 1.3-27 の電極部である。電極棒と壁面は電気絶縁されている。この出力電圧は次の通りである。

$$U_i = 2B\bar{w}R \frac{1 + R^2/R_i^2 + (R_c\sigma_w/R)(1 - R^2/R_i^2)}{1 + R^2/R_i^2 + (R_c\sigma_w/2R + \sigma_w/\sigma_i)(1 - R^2/R_i^2)} \quad (1.3-26)$$

壁面取り付け方式と液中挿入型の電磁流量により、接触電気抵抗を測定することができる。図 1.3-28 にその結果を示す。

電極棒の代わりにチューブの中に鉛ビスマスを充填し、チューブの端を冷却して鉛ビスマスを凝固させる方式を図 1.3-29 に示す。このようにすれば接触性抵抗の問題が生じない。このチューブ方式の電磁流量計が多数使われ、良好な性能を得ている。

図 1.3-30 は厚さの異なる円管を組み合わせることで、未知量である接触抵抗を消去するものである。これにより、流量と接触抵抗の両方を測定することができる。この

方式は接触抵抗が大きい場合には精度が悪い。図 1.3-31 は壁取り付けと挿入電極の両方を 1 箇所にする方式である。

#### (7) 直接接触型蒸気発生器

鉛または鉛ビスマス中の水または空気等との化学的活性が低いことを利用して、水と鉛の直接接触型蒸気発生器の概念と関連 R&D が実施されている。以下にその概要について述べる。

##### 1) 電力中央研究所<sup>(27)</sup>

図 1.3-32 に液-液直接接触型蒸気発生器の概念図を示す。シェルアンドチューブ型熱交換器で高温の 1 次系ナトリウムにより鉛ビスマスが加熱され、この鉛ビスマス中に水を直接接触させて予熱、沸騰、蒸発、過熱される。に設けられた蒸気は液滴分離器（ミストセパレータ）を通してタービンに導かれる。このような体系に対して以下の試験研究が実施された。

##### i) ナトリウム伝熱管破損時の安全性

伝熱管破損時に高圧側の鉛ビスマスが低圧側の 1 次冷却系ナトリウム中に浸入する事象を解析した。その結果、蒸気発生器内の鉛ビスマスの下向き流速が 2mm/s 程度であることから鉛ビスマス中の上昇蒸気泡速度に比べて十分小さいため、1 次冷却系のナトリウム中への水の浸入は起らないことが確認された。伝熱管の破損検出方法、給水停止方法、および 1 次冷却系に流入した鉛ビスマスの処理方法等が検討された。

##### ii) 構造材料の共存性

500°C の鉛ビスマスに蒸気を注入する条件下で、2 1/4Cr-1Mo 鋼と Mod.9Cr-1Mo 鋼の 2 種類の材料について 1 年間の共存性試験が実施された。両材料とも表面の厚さ約 0.5mm に酸化層が認められたが、内部への鉛ビスマスの侵入はなかった。この結果から両材料とも使用可能とし、酸化層の特性に関する今後の検討が計画されている。

##### iii) 鉛ビスマス-水の化学反応生成酸化物の挙動

熱伝達実験において容器と配管の内面に酸化物が堆積し、この酸化物生成を抑えるために給水に水素を溶かし込むことが考えられている。そこで、図 1.3-33 に示す試験装置を用いて、カバーガスを純アルゴン、5%の水素を含むアルゴン、10%の水素を含むアルゴンの 3 通りに選んだ場合について、テスト部管内面に付着する鉛とビスマスの量を比較した。鉛ビスマスの温度 170°C、給水流量 6cc/min で 40 時間の試験では、給水に水素を混合させることにより、酸化物の生成量が約 30%程度減少した。しかし、この試験条件が通常運転条件と大きく異なることから更に検討が必要である。

##### iv) 蒸気発生器の体積と重量

伝熱実験結果によると直接接触熱伝達特性が良好であるため蒸気発生部を小型化できる。しかし、容量 240MW の蒸気発生器の総重量は 1800 トンであり、同出力の従来のナトリウム-水系蒸気発生器に比べて約 10 倍重い。これは蒸気発生器の体積が従来型とほぼ同程度であるが鉛ビスマスの密度の大きいことによるものである。重量が大きいため

機器の耐震設計等に問題が生ずる欠点があるが、2次冷却系が大幅に簡略化される利点とあわせて評価する必要がある。

## 2) IPPE<sup>(28)</sup>

2種類の伝熱試験装置の概要と試験結果について以下に述べる。

### i) 14 kW 直接接触型蒸気発生器モデル

容量 14 kW の直接接触型蒸気発生器モデルを図 1.3-34 に示す。1次側の鉛ビスマスはヒータで加熱されて電磁ポンプで強制循環され、電極が流路本体から絶縁されたタイプの電磁流量計で流量が測定された。2次側は水、熔融塩または油が自然循環により流れる。伝熱管は直径 48mm、肉厚 1.5mm、長さ 1m のステンレスパイプでできており、鉛ビスマスは上部より直径 6mm、厚さ 1mm のパイプを通して注入される。注入位置から下方に 100mm から 900mm の範囲に直径 6mm のシース熱電対が溶接されている。実験中の合金の汚れは酸素活量計で計測された。充填可能な鉛ビスマスの体積は約 2.2 リットルである。

### ii) 500 kW 直接接触型蒸気発生器モデル

容量 500 kW の蒸気発生器を図 1.3-35 に示す。この装置はナトリウム系、鉛ビスマス系と高圧水系の3系統で構成されている。鉛ビスマスは、温度 673K で流量 5m<sup>3</sup>/hr、吐出圧 2MPa の電磁ポンプにより強制循環され、中間熱交換器でナトリウムにより加熱される。蒸気発生器は2本のステンレス鋼製円管(直径 127mm、厚さ 5.5mm と直径 325mm、厚さ 15mm) からなり、蒸気発生器の高さ方向 12 点に直径 1mm のマイクロ熱電対が取り付けられている。鉛ビスマスは上部よりオリフィス板を通して注入される。孔径 1mm、2mm、4mm の3種類のオリフィス板が交換可能である。水側は遠心ポンプにより 29MPa まで加圧される。鉛ビスマスの装荷量は約 600kg である。

鉛ビスマス流速 1m/s~6m/s、試験モデル入口温度 573K~773K、水側流量 0.026kg/s~0.084kg/s、入口水側圧力 2 MPa~6 MPa の範囲で、過熱蒸気領域の試験を上記の装置 (i) で 1230hr、装置(ii)で 750hr 実施し、次の結果が得られている。

- ① 鉛ビスマスが 300mm~500mm の水層を通過することによりほぼ全熱エネルギーが水の蒸発に消費される。
- ② 過熱蒸気条件下で鉛ビスマスの注入オリフィス径は 4mm よりも 1mm のほうが伝熱性能が 2 倍以上良好であった。
- ③ 鉛ビスマスが先に蒸気と接触し、次に水を通過する本体系の方が水を鉛ビスマスに注入する体系より高い過熱度が得られる。
- ④ 実験結果から評価すると、直接接触型蒸気発生器の重量と寸法は従来のものに比べて 1/2 以下になる。
- ⑤ 凝縮器底部の水をサンプリングした結果、運転開始後およそ 430 時間以降に飽和水中の鉛とビスマスの濃度が増加した。

## 1.3.7 安全性

### (1) 空気、水との化学反応

鉛冷却炉と鉛ビスマス冷却炉では、ナトリウム冷却炉と異なり水、空気等との化学反応による水素発生は起こらないため、ナトリウム水反応に相当する設備は削除できる。高温流体どうしの直接接触による蒸気爆発については、電力中央研究所での水注入実験およびロシアにおける BREST 炉に関する実験などにより、蒸気爆発の発生を否定する結果が発表されている。

### (2) 自然循環機能

自然循環性能について熱流体力学的に考察する。炉心と冷却器の高低差を  $H$ 、炉心熱出力と炉心-冷却器間温度差を一定とし、その温度差に伴う密度差を  $\Delta \rho$  とする。自然循環駆動力  $H \Delta \rho$  は循環システムの圧力損失

$$\Delta P \propto \rho V^2 = K \rho \{1/(\rho C_p)\}^2 \quad (1.3-27)$$

と平衡するので、ナトリウムと鉛ビスマスの高低差  $H$  の比は

$$H_{\text{Na}}/H_{\text{PbBi}} = (\Delta \rho \rho C_p^2)_{\text{PbBi}} / (\Delta \rho \rho C_p^2)_{\text{Na}} \approx 0.8 \quad (1.3-28)$$

となる。従って、ナトリウムの方が小さい高低差で鉛および鉛ビスマスと同等の自然循環性能が得られる。すなわち、同じ熱流体力学的条件下では、鉛と鉛ビスマスよりもナトリウムの方が自然循環性能に優れている。しかし、鉛または鉛ビスマス炉においては核設計の工夫により炉心冷却材流路の圧力損失を小さくできるため、自然循環性能を向上させることが可能である。

### (3) $\text{Po}^{210}$ に関する課題<sup>(29)</sup>

#### 1) ポロニウム環境下の保守・補修<sup>(29)</sup>

ポロニウムによる放射能汚染の危険性の主たる要因は、空気中へのポロニウムエアロゾルの放出と、エアロゾルの堆積による表面汚染、およびエアロゾルの拡散にある。1次系機器補修時の1次系開放時と燃料再装荷時、および冷却材漏洩事故時に、ポロニウムによる放射能汚染の危険性が生ずる。ロシアの潜水艦及び陸上施設では、ポロニウムを含んだ鉛ビスマス冷却材について40年間の取扱経験がある。初期には、IPPEの最初の原子炉施設27/BTでしばしばポロニウム漏洩事故が起こり、ポロニウムに汚染された機器の保守・補修を経験し、その経験はその後の原潜事故時などに活かされた。冷却材漏洩時の対策は

- ① 固化した冷却材の除去
- ② 汚染された床、壁、機器の除洗
- ③ 容易にはがせるポリマーフィルムで汚染表面を覆う
- ④ 汚染の激しい場所の切除

である。潜水艦では通常1次系は密封系に格納されていて、その圧力は原子炉室に対して200~300mm H<sub>2</sub>Oだけ負圧にするので、格納系内部で漏洩が起ってもその外部は汚染

されない。

1987年に地上設備であるKM-1運転開始初期に300kgの放射化された冷却材が蒸気発生器の溶接部の欠陥からコンパートメント内に漏れる事故が発生し、radiation controlによって格納系の外部は汚染されないことが確認された。1970年には原子力潜水艦project-705に類似の事故が起こっている。

1982年には原子力潜水艦705-K projectの蒸気発生器破損により大量の水が1次系に浸入し、高圧になったガス系のマンメータが壊れて、そこから約2トンの冷却材が原子炉室に漏洩した。エアロゾルの放射能と表面の汚染は大幅に許容値をこえた。この際、ポロニウムを高効率に蓄積できる吸着型ポリマー被膜材が発見され、ポロニウムを溜め込み環境への拡大を防止できた。この防護効果は250日～300日間有効であり、吸着能力は $\sim 4 \times (10^6 - 10^7)$  Bq/kgである。この被覆材は1968年に27/BT-5にも使われた。試験結果でも、膜厚さ300mmの被覆材により非常に高い汚染域を許容値内に抑えられた。この膜は一度まかれると温度45°Cであれば高湿度下でない限り半年間防護効率が低下せず、使用後は容易に取り外すことができ、放射能汚染源にもならない。

蒸気発生器の伝熱管に破損が起り、2次系が減圧されると2次系側に水のポロニウム汚染がおこる。この事故では大部分のポロニウムは冷却材中に留まり、水は $10^3 - 10^4$  Bq/kgの放射能で飽和し、機器内面は水からのポロニウム吸着で汚染される。酸素や塩の除去をする2次系のフィルタで水の平衡放射能を1桁下げることができる。但し、2次系からの蒸発が起ると、タービン室で揮発性の気体状PoH<sub>2</sub>により放射能レベルを上げることになる。

## 2)ポロニウムを含む物質からのポロニウム放出<sup>(29)</sup>

ポロニウムは450°C～800°Cの温度範囲のビスマス中で低揮発性化合物として存在する。また、300°C～800°Cの温度範囲で真空中のポロニウム昇華率は金属ポロニウムの1/1000以下であり、ポロニウムはPb<sub>83</sub>Li<sub>17</sub>中でかなり揮発性の低いPbPoである。希ガス雰囲気での昇華率は真空中の値の1/10<sup>6</sup>以下であり、ガス雰囲気の遮蔽効果(screening effect)はポロニウムのない鉛ビスマスからの鉛及びビスマスの蒸発についても同様に実験的に確認されている。他にも同様の実験結果が得られており、鉛ビスマス冷却材の温度300°C～800°Cにおける使用でPo<sup>210</sup>の放出は問題とならない。

1990年代初期にIPPEでもポロニウムを含んだ、鉛ビスマス、鉛、Pb-LiからのPoの蒸発実験がなされ、同様の結果が得られている。

不安定な気体状化合物PoH<sub>2</sub>に注意する必要がある。実験によると、室温でポロニウムを含んだ媒体に湿った空気を吹き込むと次の反応によりPoH<sub>2</sub>が生成される。



湿度を増すにつれてPoH<sub>2</sub>の生成量が増加する。これは705Kの事故で原子炉室のα放射能が一定だったことにも関係があり、固化した冷却材表面の多孔性酸化膜に湿った空気が接触し、PoH<sub>2</sub>が生成されて空気中に揮発したことに原因があると推定される。



### 3)ポロニウム分離法<sup>(30)</sup>

ポロニウムの分離法には真空昇華法とアルカリ抽出法がある。真空昇華法では、600°C以上の高温ではPbPoを解離させ、金属ポロニウムの揮発性がBiに比べて100倍以上高いので、昇華法によりポロニウムを除去する。50~600 kgを連続的に流して1段で昇華させると、ポロニウムの除去率は99%である。3段の昇華では1日で10トンのビスマスを高速処理した場合の残留放射能がおおよそ $10^{-7}$  Ci/kgとすることができる。

アルカリ抽出法では、ポロニウム抽出効率を上げるために希ガス雰囲気で行われ、次のように反応が進む。



IPPEでは照射した鉛ビスマスに対して250°C~500°Cの温度範囲でアルカリ抽出の研究が行われ、鉛の存在はポロニウムの除去には影響を与えないという重要な結果が得られた。しかし除去システムの酸素及び鉛酸化物の存在は除去効率に大きな影響を与える。また、アルカリ抽出後の残留アルカリ量を計測し、冷却材を洗浄する技術についても実験が必要である。

### 4)SVBR-75をモデルにしたポロニウム災害の検討<sup>(29)</sup>

通常運転時のポロニウム災害について、1次冷却材の原子炉室への直接の漏れはなく、カバーガス漏洩量0.5 vol % / day、1次系ポロニウム濃度 $4.5 \times 10^{10}$  Bq/kg (SVBR-75の場合 total =  $10^{16}$ )、定格300日運転という条件で検討した。その結果、原子炉室のポロニウム汚染レベルは $1.8 \times 10^{-2}$  Bq/m<sup>3</sup>であり、許容値の1/2.5であった。さらに、設計外事故時のポロニウム災害について、原子炉建物の破壊、格納系損傷、原子炉上蓋はずれ、冷却材と大気が直接接触、冷却系なし(冷却材は800°Cまで昇温)を想定して検討した。その結果、ポロニウム汚染レベルは許容値の1/10以下であった。

#### (4) 凝固・融解

冷却材の凝固時の収縮率が低く固体状態で高塑性であるため、凝固から周囲温度まで冷却される場合の機器の破損は避けられる。また、融解時の体積膨張率は鉛で3.6%、鉛ビスマスで0.5%程度でありナトリウムの5%に比べて小さい。このためナトリウム冷却炉に比べて凝固・融解時の技術的困難さは同程度である。ロシアでの凝固・融解に関するR&D及び実プラントでの経験を以下に記載する<sup>(2)</sup>。

- ① 物性値の調査と2相金属の体積変化試験および機械強度の実試験を行ない、体積変化の時間の遅れ、収縮時の固体内キャビティの、収縮時の成分分離状態(segregation)、定荷重下での100°Cにおけるクリープ歪速度が0°Cの歪速度の $10^4$ 倍だけ大きいこと、不純物による機械強度のばらつきがわかった。
- ② 密封容器モデル、ベローバルブを含む3次元パイプライン、燃料ピンダミー中空チューブ、設計値に近い燃焼度まで原子炉中でテストされた燃料要素、1次系ポンプについてモデル試験を実施した。
- ③ 実プラントでの経験では、初期の海軍用原子炉系において系統各部で凝固が起こり、

凝固後2年間放置後、溶解し運転を再開した。その過程で3次元の複雑な配置、外部加熱方式、温度・応力レベルの計測設備の不足等が要因で各部の温度制御を難しくし、一部で大きな変形が生じた。システムチェック後に運転を再開したが、この一連の過程で機器とプラント特性に問題はなく、凝固・保持・融解の一連のモードが可能であることが確認され、実際上の手順・操作を知ることができた。

以上の経験の結果、冷却の条件はその後の体積変化の遅れ事象などに影響を与えるが固化または冷却過程では構造物に損傷または過度の応力は生じないと結論づけられる。前述の合金特性、構造物との相互作用のメカニズム、実モデル試験、海洋プラントの経験から得た知識に基づき、コンピュータシミュレーションにより従来技術で解決できる。クリティカルな部分や境界が複雑な場合は試験による確認が必要になる。

### (5) 固形不純物の蓄積とループの浄化<sup>(31)</sup>

#### 1)スラグ生成のプロセス

鉛ビスマスループを長期間運転すると、ポンプでは移送されないスラグ（固形化合物混合体）が機器表面に形成され、または堆積して、運転に支障をきたし、ついには装置全体を放棄することになる。また、スラグによる伝熱性能の劣化、ポンプやバルブ操作への支障、ループ圧力損失の増加も起こる。不純物は次のところに存在する。

- (a) 冷却材中に溶解
- (b) 冷却材中に浮遊
- (c) 冷却材と構造材の境界にある膜、付着物、拡散層、層流底層に濃縮
- (d) 重力・流体力学・熱拡散によって局部的に分離されたところ
- (e) 冷却材とガスの境界
- (f) ガス中の混合物、蒸気、粒子
- (g) ガス系の構造材表面の塵埃

不純物として生成されたスラグに含まれていた成分元素の割合の例を表 1.3-7 に示す。

スラグ生成のプロセスとその対策例についてロシアの文献を基にして述べる。鉛ビスマスの物性及びループ中の物理・化学的プロセスに関する研究によれば、スラグ形成には鉛ビスマスと酸素または水蒸気等の他の酸化剤との相互作用でできる酸化鉛が重要な役目を演じている。表 1.3-8 に示すスラグの分析から、スラグは鉄の酸化物を含んだ酸化鉛が結合材となって、固体状の多孔質空間構造を作り、その内部に酸化されていない鉛ビスマスが詰まった構造と考えられる。鉛ビスマスの融点がおよそ 125°Cであるにもかかわらず、スラグは 500 °Cまで加熱されても安定で破壊されない。

酸素侵入の第一要因は、メンテナンス中のループの開放であり、酸素混入経路があると開放状態のループの鉛ビスマスをドレンする際に、酸素が系統内に浸入しドレンされないで残った滴状または膜状の鉛ビスマスが酸化される、同時に浸入酸素がループ表面へ吸着される。温度が低いほど酸素吸着量は増加する。長期間運転後にループ内面に形成される多量の微粒子とエロージョンによる粗面が酸素吸着量を増加させる。加熱され

た鉛ビスマスがループに充填されると酸素の脱離が起こり、スラグ発生の大きな要因になる。このサイクルを繰り返すにつれてスラグ生成は加速される。

## 2)スラグの再生

スラグを除去するループ浄化法としては、鉛ビスマス中に水素、水蒸気、希ガスの混合ガスを吹き込む方法がある。水素によって金属酸化物を元に戻す。



図 1.3-36 にこのプロセスの概略を示す。この原理は、ガスを含んだ水素が流体に運ばれてスラグに到達し、酸化鉛が還元されて鉛に戻り、同時にスラグの一部である酸化されていない鉛ビスマスが系統へ戻る。水素によるスラグの再生は複雑な機械的・化学的なプロセスであり、2相の鉛ビスマス流れと水素による化学反応の重畳効果でスラグが除去される。水素に水蒸気を添加することにより蒸気・水素の混合ガスに酸化作用の機能を与えると同時に、再生の過程で鋼材表面の腐蝕防止不働体膜 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を還元しないようにする。

また、別の方法としてループから不純物を取り除いて集める。

## 3)再生されないスラグ除去

還元により鉛、鉛ビスマスは冷却材として再生されても、エロージョンなどで削られた鉄酸化物、構造材の微粒子、溶接部付着物や長期間の運転でできた他の不純物はダスト状スラグとして残る。このような微細粒子を除去するには、図 1.3-37 に示すような不純物粒子の機械式捕獲とフィルタ材吸着捕獲の2種類の機能を有するフィルタを用いる。運転の経過と共にこの不純物除去効率は低下するが、流れが停止しないようにフィルタ中央部にバイパス構造を持たせる。水素を含む混合気体が鉛ビスマスと共にフィルタに流入し、酸化鉛を還元して鉛に戻してフィルタを洗浄する。その結果、水素により還元されない不純物だけがフィルタに蓄積されるが、この蓄積量はあまり多くなく、フィルタ交換の不要な設計が可能である。水素によるスラグ再生とフィルタによる不純物除去によりループ表面の洗浄と鉛ビスマスへの帰還、および還元されないスラグ残さの局所集積を可能にしている。

## 4)酸化鉛スラグの過剰生成防止法

- ① ループの大気開放時間を短くし、酸素に触れる表面積を最小に抑える。また、大気開放前に水素による再生により、大気開放中のスラグによる空気吸着を防ぎ、酸素吸着容量を減らすことによりスラグ生成を減少させる。
- ② 構造材表面に保護膜を形成させる過程で過剰なスラグの生成を避けるために、図 1.3-38 に示すように機械的・熱的に強い球状鉛ビスマス酸化物を充填した物質伝達装置を用いる。この装置に酸素未飽和の鉛ビスマスが通過すると鉛ビスマス酸化物が流体に溶け込み溶解酸素を発生させる。この溶解酸素はループ鋼材表面に輸送され、鋼材表面を酸化し腐蝕抵抗膜が生成される。温度・流量を制御し酸素モニターで監視することにより溶解酸素供給量を制御する。一方、気体状の酸素をループに吹き込む場合は、酸化鉛の生成により鉛ビスマスが酸化され、酸化鉛の鉛ビスマスへの溶け込みにより溶解酸素が発生し、鋼材表面の不働体化がなさ

れる。物質伝達装置による溶解酸素の生成ではループへの固体状酸化物の流入がないので過剰なスラグ発生が避けられる。酸素吹き込みの場合は生成された酸化物が部分的に溶け込んで溶解酸素の発生源としてループ内各所に非制御状態で運ばれ滞在するためループ内に過剰なスラグが発生しやすい。

### 1.3.8 総括

- (1) 鉛または鉛ビスマス冷却炉とナトリウム冷却炉を比較すると、炉心設計を含めた核特性およびボイド係数、水との化学反応に伴う安全性の点で、鉛または鉛ビスマス冷却の方が有利である。しかし、材料腐食、耐震などの機器設計および熱輸送媒体としてはナトリウム冷却炉の方が優れている。しかも材料腐食は安全上重要な問題となる可能性がある。また、鉛と鉛ビスマスを比較すると、鉛の融点が鉛ビスマスより高いことのほうが鉛ビスマスのポロニウム生成よりも、プラント運転上の問題が大きいと考えられる。鉛または鉛ビスマスの長所と短所を以下に記載する。

長所：

- 1) 核反応特性上、MA 燃焼、増殖比、小型（反射体）、ボイド係数、 $p/d$  等で炉の性能を決めるパラメータの柔軟性がある。
- 2) 水、空気との化学活性が低いので中間系を削除できる。
- 3) ナトリウムに比べて鉛、鉛ビスマスの沸点が高く炉心安全上有利である。

短所：

- 1) 材料腐食の問題のため運転温度条件が制限され、高沸点の利点を生かせない。
  - 2) ビスマスの資源量に制約がある。
  - 3) ビスマスの中性子捕獲により放射性ポロニウムが生成される。
  - 4) 鉛の融点の高いため、高温下の保守や凝固防止のための2次系温度の上昇などシステム設計上不利になる。
  - 5) 密度が大きいため、機器の総重量が大きくなり耐震上の問題が生ずる。
  - 6) 熱伝達特性の経時的劣化が起こる。
- (2) 過去にロシアで遭遇した問題とその解決手段は今後の鉛または鉛ビスマス冷却炉の設計検討と R&D 遂行上有効である。しかし、潜水艦としてトータル 80 炉年の運転経験があるが、次の問題があり、ロシアの過去の経験だけで鉛ビスマス炉に対する見通しを判断することは難しい。
- 1) 実際には低負荷運転が多く、機器側からは余裕ある運転であった。
  - 2) 鉛ビスマスに直接関係のない技術的未熟さが事故につながった。
  - 3) 研究開発は事故（運転）と並行して実施され、理論的な解明より実用的解決策を探った。
  - 4) 計測設備の不備などのため定量的な正確さがかける。
- (3) 最近の概念設計では、炉心設計、安全設計について各種の解析的検討がなされてい

るが、プラント運転仕様の選定は暫定的とみなすことができる。BREST 型炉は MA の消滅および新たなプルトニウムを出さない核不拡散に絡み、ロシアが IAEA で取り上げて国際プロジェクトとして提案しているため、BREST-300 のプラント設計は広範に検討がなされている。しかし、実際に建設し運転する観点からは、材料腐食と運転条件との整合（腐食防止条件、運転温度）、機器の耐震問題、高温下および放射性 Po 環境下のメンテナンス、コスト評価等について、今後更にソフト面での検討と各種 R&D に時間と費用が必要である。

- (4) 鉛ビスマスは、液体ターゲットを使用する加速器駆動型未臨界核変換炉とアクチノイド燃焼炉の冷却材としては有利と考えられるので、これらの炉と鉛ビスマス冷却炉に共通の基礎的課題解決のために相互の協力が必要である。

(高橋 実、星 有一)

## 引用文献

- (1) B.F. Gromov, "The Problems of Technology of the Heavy Liquid Metal Coolants (Lead-Bismuth, Lead)," Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, Vol.1, 13, pp.87-100 (1999).
- (2) E.H. Pylchenkov, "The Issue of Freezing-Defreezing Lead-Bismuth Liquid Metal as Coolant in Reactor Facilities Circuits," *ibid.*, Vol.1, 15, pp.110-119 (1999).
- (3) "The Russian Northern Fleet Nuclear submarine accidents," <http://www.bellona.no/imaker?sub=1&id=11084>.
- (4) "The Russian Northern Fleet Nuclear-powered vessels," <http://www.bellona.no/imaker?sub=1&id=11091>.
- (5) T.Takizuka, et al. "Heavy Liquid-Metal Cooling Option of JAERI Accelerator-Driven Transmutation Systems," Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, Vol.1, A1, pp.143-155 (1999).
- (6) Energy Amplifier Project, <http://www.crs4.it/~cfdea> (EA).
- (7) P. N. Alekseev, et al. "Use of " Safety Potential" Methodology in Analysis of Self-Protection Properties of Lead-based Cooled Reactors," Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, Vol.2, B28, pp.533-548 (1999).
- (8) V.V. Orlov, et al., "300 and 1200 MW(th) BREST Reactors Design," *ibid.*, Vol.2, B18, pp.462-469 (1999).
- (9) "Design of an Actinide Burning, Lead or Lead-Bismuth Cooled Reactor that Produces Low Cost Electricity," *ibid.*, (2000). \*(11)
- (10) "Feasibility Study on Commercialized Fast Reactor Cycle Systems (Interim Report)," *ibid.*, (2000).
- (11) V.S. Stepanov, et al., "Perspective Reactors with Lead-Bismuth Liquid-Metal Coolant," *ibid.*, Vol.2, B6, pp.377-385 (1999).
- (12) E.I. Ignatenko, et al., "Use of SVBR-75 Reactor Plant in Design of Renovation of NPP Units of the First Generation after Termination of their Service Life," *ibid.*, Vol.2, B5, pp.366-376 (1999).
- (13) G.Antoni, et al., "Applicability of the Sodium Technology to the Design of an Accelerator Driven System Cooled by Lead or Lead-Bismuth Eutectic," *ibid.*, Vol.1, A24, pp.280-284 (1999).
- (14) P.LKirillov, "The Influence of Thermal Contact Resistance on Liquid Metal Heat Transfer," *ibid.*, Vol.2, C6, pp.593-598 (1999).
- (15) A.V. Dedoul, et al., "Dynamics of Accidents Caused by Intercircuit Steam Generator Leaks in Lead-Bismuth Cooled Reactor Facilities," *ibid.*, Vol.2, C22, pp.686-693 (1999).

- (16) F.M. Mitenkov, et al., "Experience in Construction and Operation of OK-550 RP Equipment," *ibid.*, Vol.1, 11, pp.80-83.
- (17) A.I. Filin, "Experimental Works to Advance the Concept of Lead Cooled Fast Reactors (BREST). Results and Plans," *ibid.*, Vol.2, B9, pp.397-400 (1999).
- (18) J.L. Everhart and E. L. Van Nuis, "Liquid metal heat transfer fluid unstressed static corrosion tests." US Atomic Energy Commission Report NP-1497 (1950).
- (19) I.V. Gorynin, et al., "Structural Materials for Power Plants with Heavy Liquid Metals as Coolants," *Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology*, Vol.1, 16, pp.120-132 (1999).
- (20) A. Brasunas and W.D. Manly, "Interim report on static liquid-metal corrosion", ORNL 1647, (1954).
- (21) J.V. Cathcart, "Mass Transfer in Dynamic Lead-Inconel Systems", ORNL 52-11-116, (1952).
- (22) J.V. Cathcart, and W. D. Manly, "A Technique for Corrosion Testing in Liquid Lead", ORNL 44960 (1954).
- (23) J.C. Clifford, "A Loop for Circulating Liquid Lead-Bismuth Mixtures: Corrosion Studies and Operation". Dissertation, Iowa State University of Science and Technology, Ames Iowa (1960).
- (24) 鈴木, 他 3 名 「鉛ビスマス冷却炉の開発に関する基礎研究, II. 液体鉛ビスマス中の酸素濃度とその制御法」 日本原子力学会 2001 年年会予稿集.
- (25) M. Takahashi, et al., "Design and Construction of Pb-Bi Corrosion Test Loop and Test Plan," Proc. of 8th Int. Conf. on Nucl. Eng., ICONE-8, ICONE-8507, April 2-6, Baltimore, (2000).
- (26) N.I. Loginov, "The Experience of Development and Application of Electromagnetic Flowmeters for Lead-Bismuth," *Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology*, Vol.2, C24, pp.700-709.
- (27) I. Kinoshita, et al., "Study on Applicability of Direct Contact Heat Transfer Steam Generators for LMFBRs," Proc. of 8th Int. Conf. on Nucl. Eng., ICONE-8, ICONE-8769, April 2-6, Baltimore, (2000).
- (28) N.S. Grachev, et al. "Steam Generators with Direct Contact between Liquid Metal and Water," , " *ibid.*, Vol.2, C33, pp.758-766.
- (29) D.V. Pankratov, et al. "Polonium Problem in Nuclear Power Plants with Lead-Bismuth as a Coolant," *ibid.*, Vol.1, 14, pp.101-109 (1999).
- (30) N. Ermolaev, "Method of Removal and Containment of Radioactive Polonium from Lead-bismuth Coolant," *ibid.*, Vol.1, A8, pp.194-200 (1999).
- (31) P.N. Martynov, "Slagging Processes in Lead-Bismuth Loop. Prevention and

Elimination of Critical Situations," *ibid.*, Vol.2, C2, pp.565-576 (1999).



表 1.3-1 酸素との親和力による元素の分類

$\Delta G$ (kJ/g-atom) at 300 °C	酸素親和力	元素
$\Delta G \geq -160$	鉛より小さい	Au, Ag, Pt, Hg, Ir, Os, Cu, Tl, Pb, Bi
$-230 < \Delta G \leq -160$	鉛と鉄の間	Re, As, Tc, Te, Sb, Co, Ni, Cd, Mo, Sn, Fe
$\Delta G \leq -230$	鉄より大きい	Be, Ba, Y, Sc, Al, Ce, Zr, Ti, Hf, Si, B, V, Nb, Mn, P, Ga, Zn, In, W, Cs

表 1.3-2 最近の世界の鉛および鉛ビスマス炉の設計例

	JAERI-ADS (日本)	EU-ADS (ヨーロッパ)	EU-ADS (ヨーロッパ)	BREST-300& (BREST-1200) (ロシア)	JNC (日本)	SVBR-75 (ロシア)
熱出力 MWt	800	80	1500	700 (2800)	1053	260
電気出力 MWe		タービン系無		300 (1200)	400	100
一次冷却材の種類	鉛ビスマス	鉛ビスマス	鉛 or 鉛ビスマス	鉛	鉛ビスマス	鉛ビスマス
一次系冷却材重量 Ton	約 6500			約 6000 (12000)		約 700
一次系流速(最大) m/s	2		3	1.8 (1.7)	0.3	2
炉心入口/出口温度 °C	330/430	300/400	400/550	420/540	312/492	310/460
炉心流量 ton/hr				14400 (57000)	144000	4200
炉心直径 mm	2400		3500	2300 (4755)	4800	1650
炉心高さ mm	1000	1500	1500	1100	700	900
一次系ポンプ	メカニカル	ガス注入、自然循環		メカニカル	無、自然循環	メカニカル
中間冷却材の種類	無	有機油		無	無	
中間熱交換器		有		無	無	
蒸気発生器	ヘリカルコイル	無		Uチューブ型	ヘリカルコイル型	パイオネット型
蒸気温度/圧力 °C/MPa	285	—		520/24.5	403.5/6.5	400/9
給水温度 °C	220	—		340	220	267
給水流量 ton/hr	1540	—		186 (744)	1696	482
緊急時熱除去システム	PRACS	RVAC		RVAC	PRACS	
備考	JAERI	Ansaldo	FZK		免震システム採用	

表 1.3-3 液体金属の価格 (\$/t)

Coolants	1960	1998
Commercial-grade sodium	360	~ 700
Reactor-grade sodium <sup>*)</sup>	2500 - 3000	4000 - 6000
Commercial-grade lead	260	550
Reactor-grade lead	1000	3000
		(forecast)
Bismuth	5000	7500

<sup>\*)</sup> Stored in special tanks with cover argon gas

表 1.3-4 破断時リーク条件

Type	Angstrom	BRS-300
Feed water leak, kg/s	0.58	4.5
Feed water temperature, °C	150	270
Steam leak, kg/s	0.66	1.32
Steam temperature, °C	saturated	540
Pressure in the secondary circuit, MPa	4.0	25.5

表 1.3-5 鉛ビスマス循環実験施設

施設		温度°C	m³/h	m³
東工大	技術/腐食/熱流動	150-550	0.03 6	0.04 5
CBT-3M	熱流動	160-450	20	0.1
HCP	技術/腐食	160-650	6	0.1
TT-1M	技術/腐食	240-600	6.5	0.18
TT-2M	技術/物質伝達	250-550	5	0.2
CM-1	腐食/物質伝達	270-650	5	0.1
Иγ-2M	腐食/物質伝達	270-650	2	0.1
Сnpyт	熱流動/技術	150-500	5	0.12
H-8000	大型機器性能	150-520	120	1.2
ΠΓ	中小機器性能	150-520	2	0.4
BTP	中小機器性能	150-520	5	0.08
ИγToK-1	腐食	150-650	5	0.1
Φ XT	熱流動/技術	150-520	12	0.5

表 1.3-6 鉛循環実験施設

施設	用途	温度°C	m³/h	m³
HCP	技術/腐食	160-650	6	0.1
CM-2	腐食/物質伝達	350-650	2.5	0.07
Иγ-1	腐食・物質伝達	350-620	5	0.1
ИγToK-2	腐食	340-650	5.0	0.1

表 1.3-7 スラグ中成分元素の例(wt%)

Fe	Cr	Ni	O	Pb	Bi
$4.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	2.40	51.60	46.35
$4.0 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	2.40	51.60	46.30
$1.3 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	1.30	52.85	45.35
$2.6 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-3}$	3.90	51.9	42.1
$5.1 \times 10^{-1}$	$4.1 \times 10^{-2}$	$9.0 \times 10^{-2}$	4.00	47.5	47.5
1.70	$8.6 \times 10^{-1}$	$7.0 \times 10^{-2}$	1.40	52.0	38.0
6.90	1.20	0.08	0.95	53.3	32.3

表 1.3-8 スラグ分析例

Facilities	Phase Element, mass %						
	PbO	Pb+Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	Fe	C	Mg
VT-5 FEI, Obninsk	48,3	41,8	1,7	-	1,8	3,3	1,8
MOI'sKTI, Moscow	45,5	~50,0	-	3,5	0,4	-	-
OKBM, Nizhny Novgorod	~30,0	≥60	-	~3,7	4,5	-	-

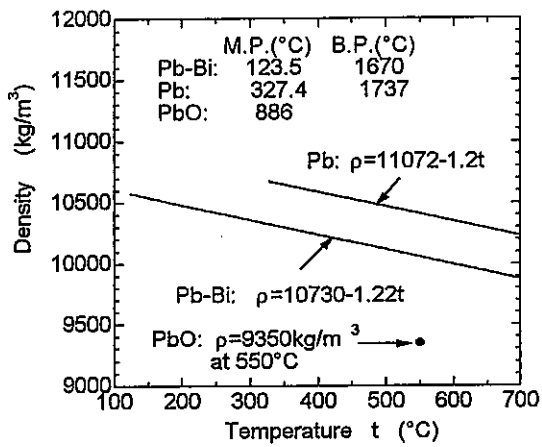


図 1.3-1 鉛合金と酸化物の密度、融点および沸点

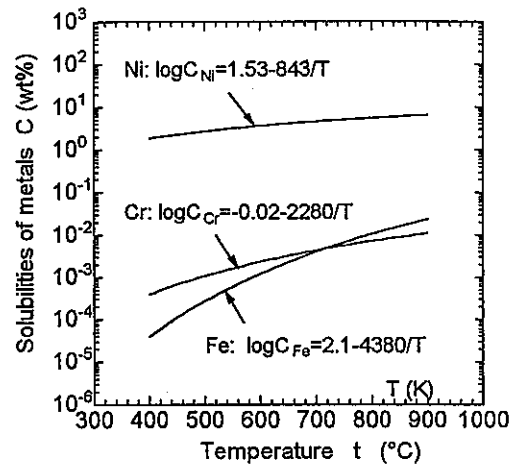


図 1.3-4 鉛ビスマス中の金属の溶解度

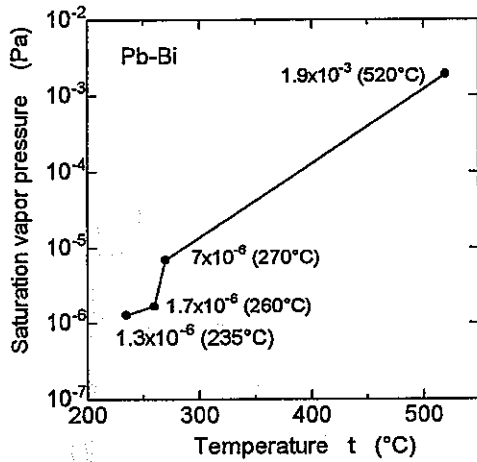


図 1.3-2 鉛ビスマスの飽和蒸気圧

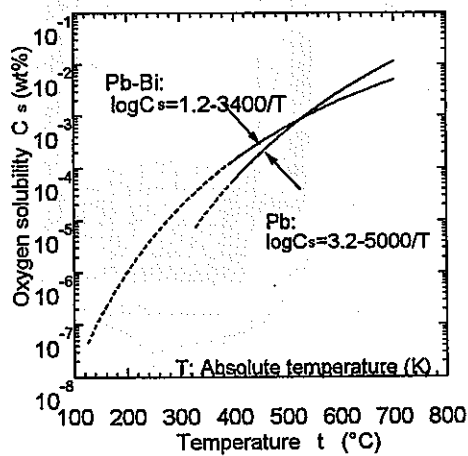


図 1.3-3 鉛合金中の酸素溶解度

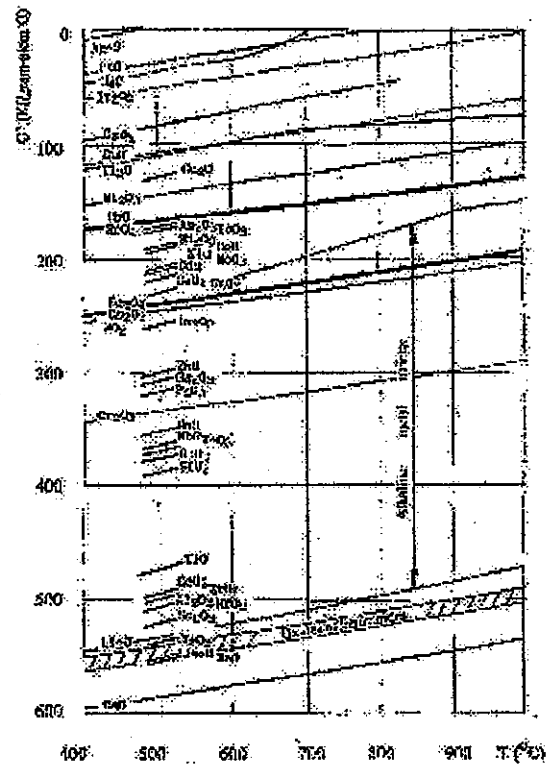


図 1.3-5 酸化物生成の自由エネルギー

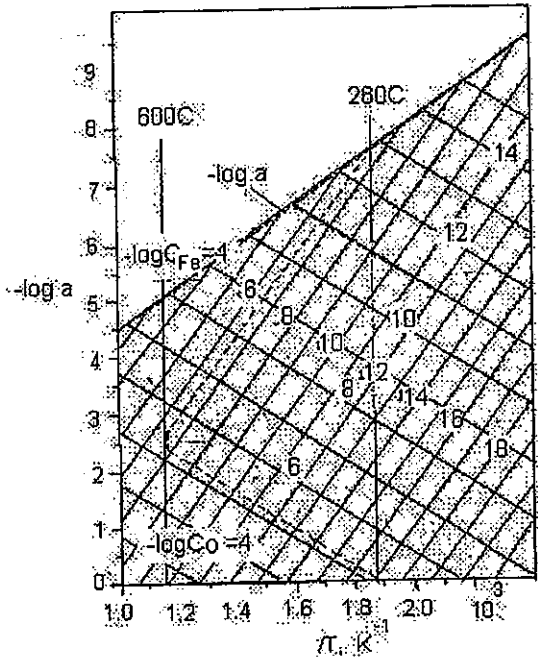


図 1.3-6 鉛ビスマス中の熱力学的酸素活量と酸素および鉄の濃度の温度依存性

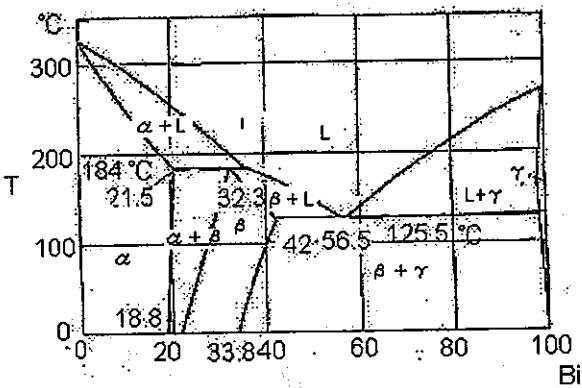


図 1.3-7 鉛ビスマスの相平衡図

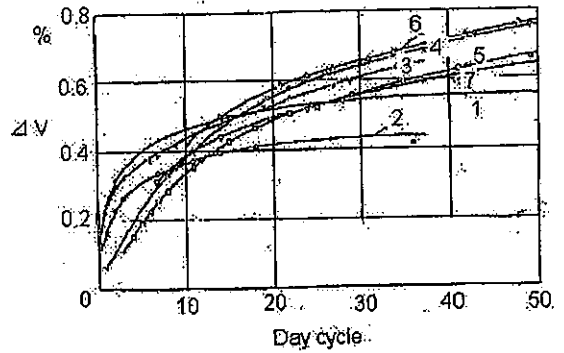


図 1.3-8 鉛ビスマスを 125°C から 24°C に冷却後の体積膨張

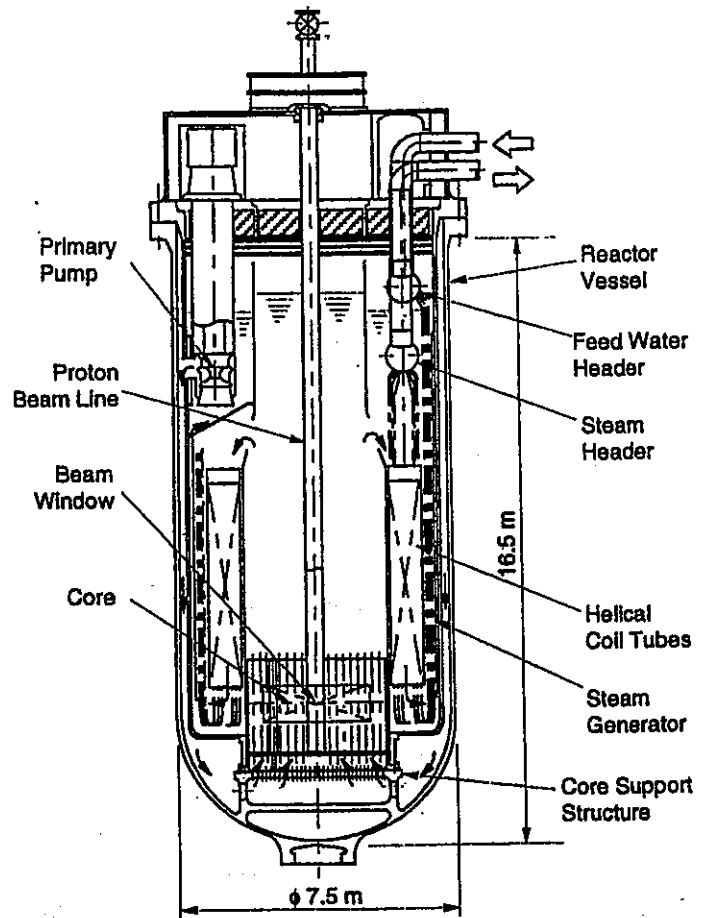


図 1.3-9 JAERI 炉概念図

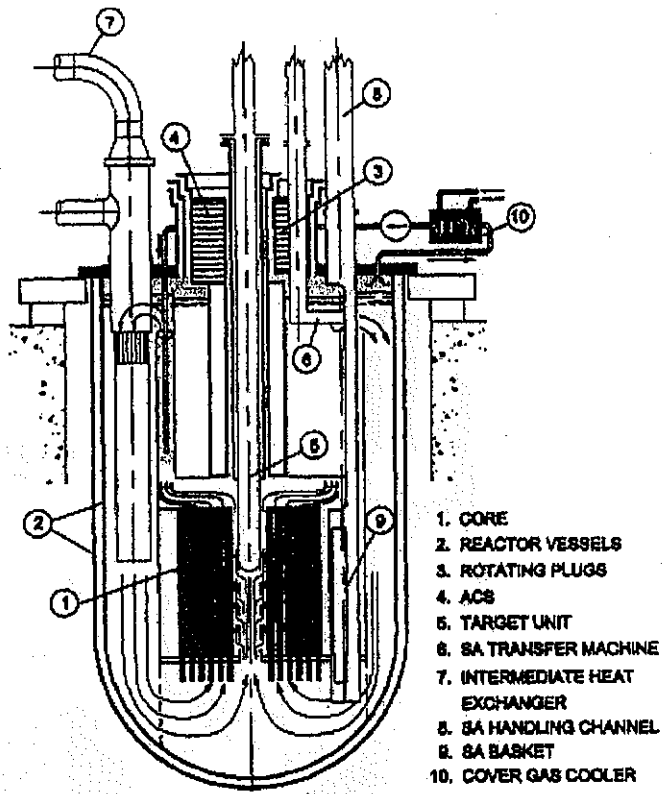


图 1.3-10 Ansaldo 炉概念图

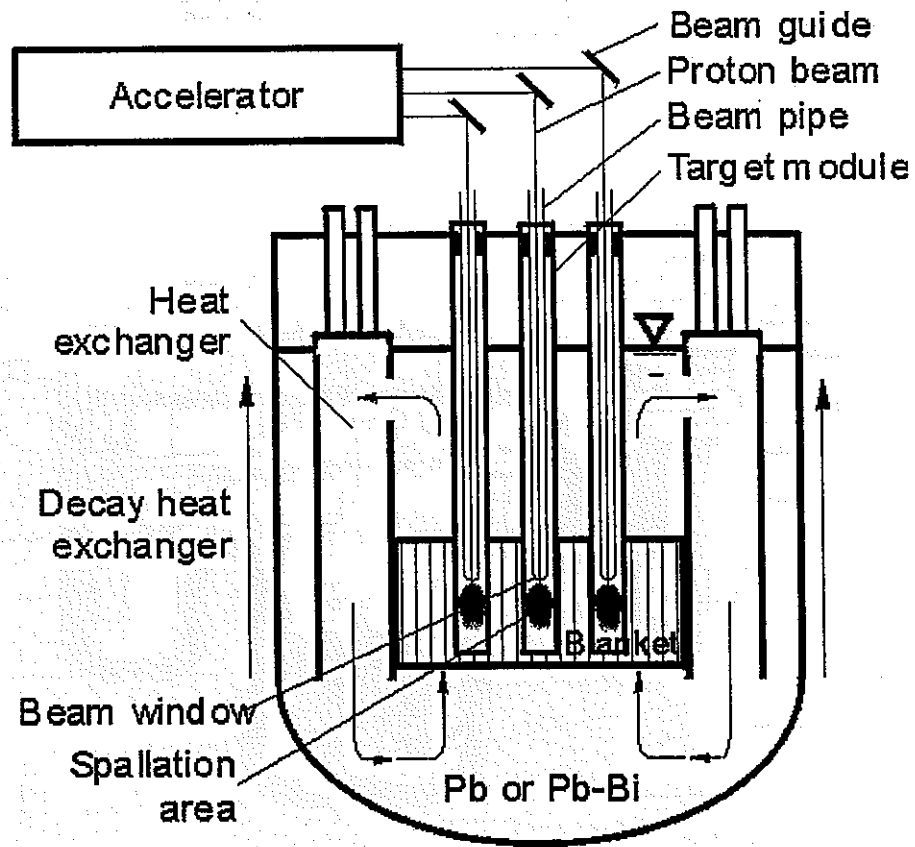


图 1.3-11 FZK 炉概念图

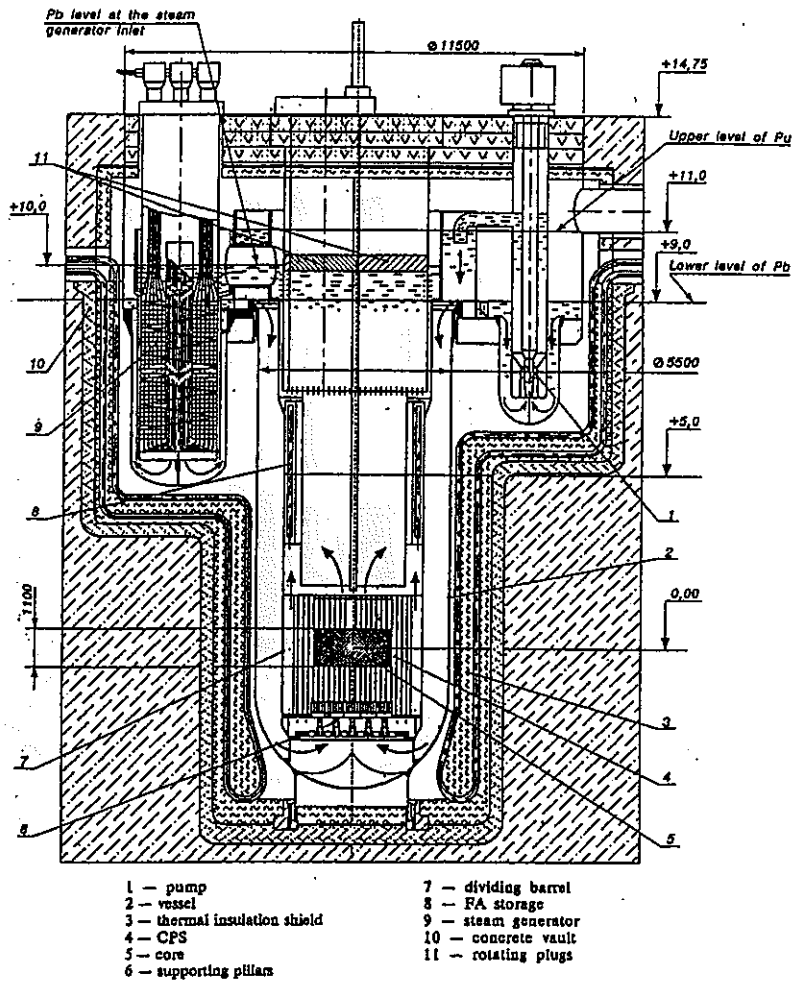
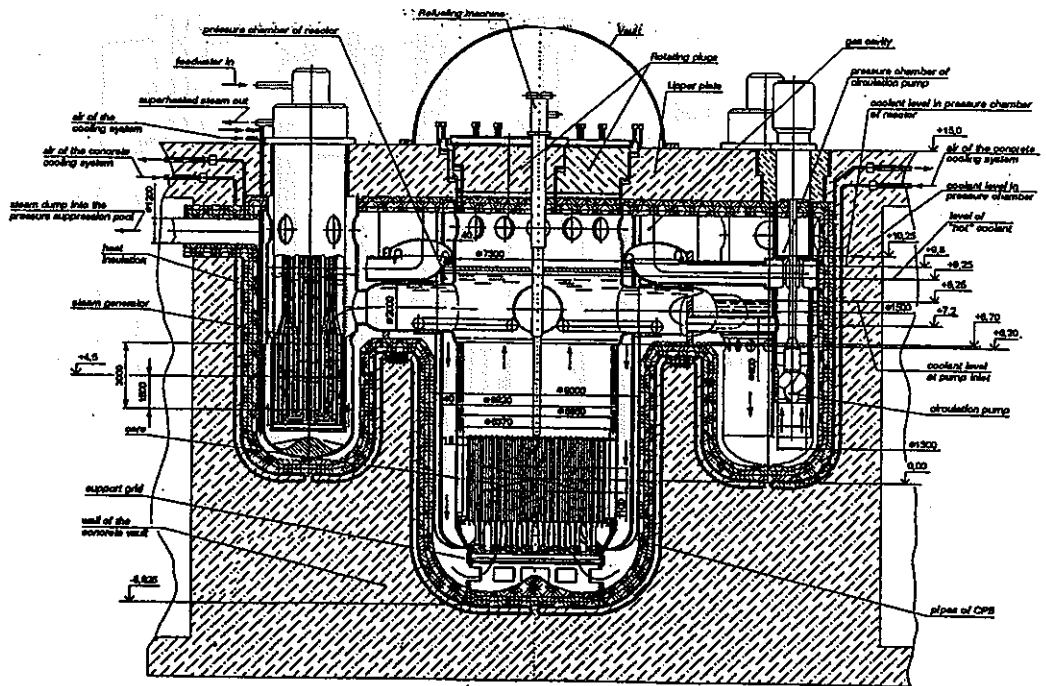


图 1.3-12 BREST-300 炉概念图



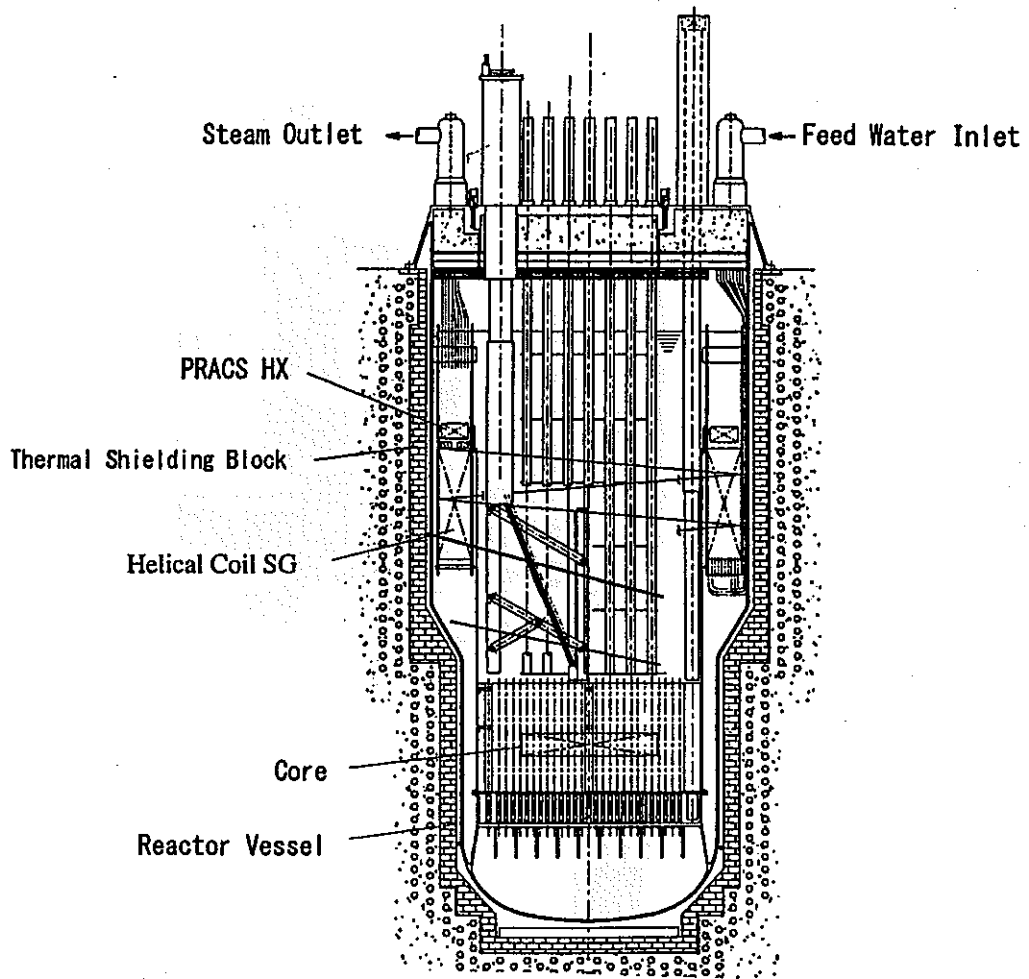


图 1.3-14 JNC 炉概念图



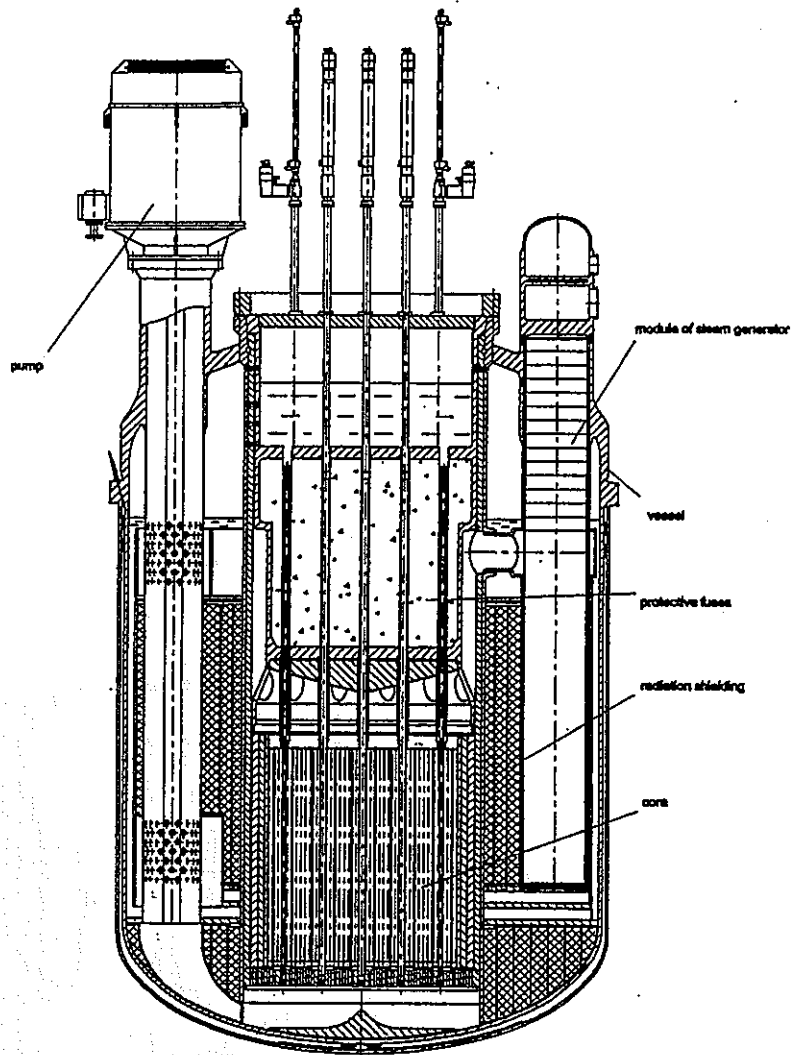


図 1.3-15 SVBR-75 炉概念図

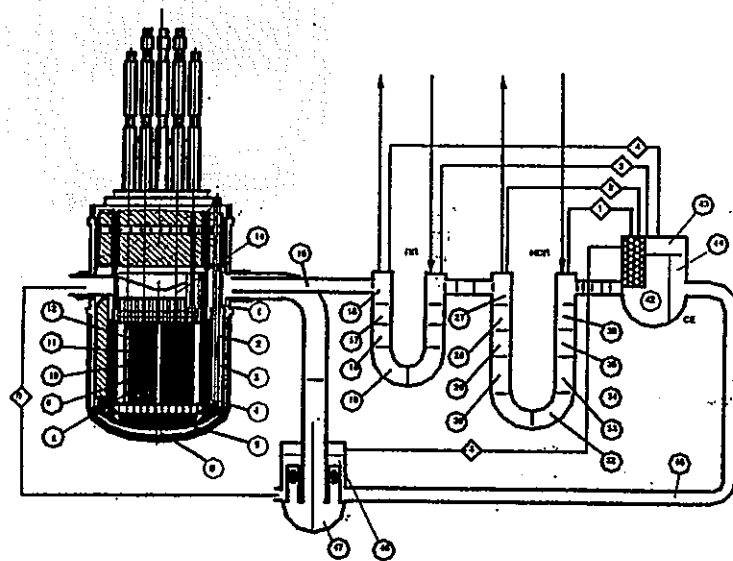


Fig. 3 Nodalisation of "Angstrom" Reactor Installation.  
 O - numbers of control volumes;  
 ◇ - hydraulic links;  
 SG - steam generator; SO - steam superheater;  
 SV - separating vessel; PT - pumps tank.

図 1.3-16 Angstrom ノード図

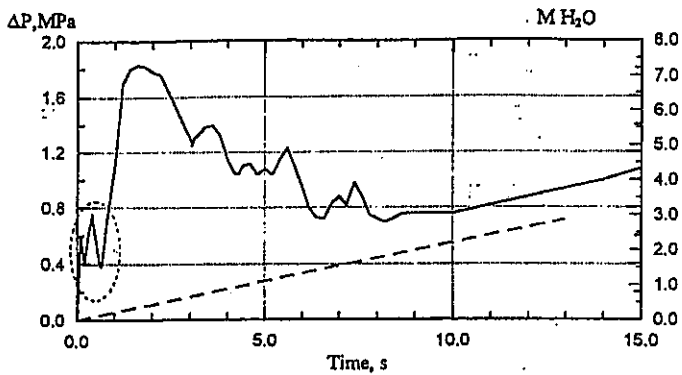


Fig. 2. Pressure Transient in the Lead-Bismuth Coolant Circuit. Experiment 10.  
 The leak value is 0.22 kg/s. The water mass is 3 kg.  
 The coolant temperature in the circuit is 300°C.  
 ——— circuit pressure ( $\Delta P$ )  
 - - - the mass of water penetrated into the circuit ( $M H_2O$ )  
 ○ - the first stage of the process is highlighted.

図 1.3-17

系統圧力波 (実験値、Angstrom)

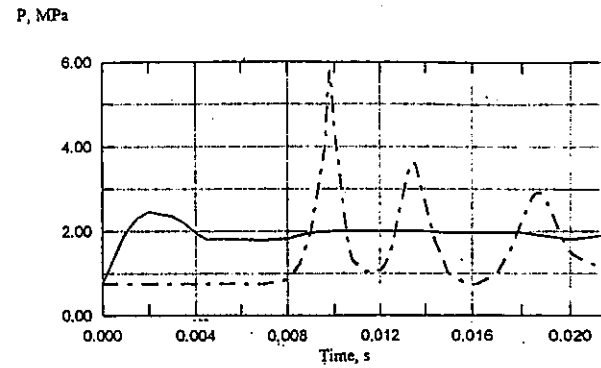


Fig. 8. Pressure Transient in the Circuit.  
 ——— pressure in the steam generator leak point;  
 - - - maximum pressure at the steam generator outlet.

図 1.3-18

系統初期圧力 (拡大図)

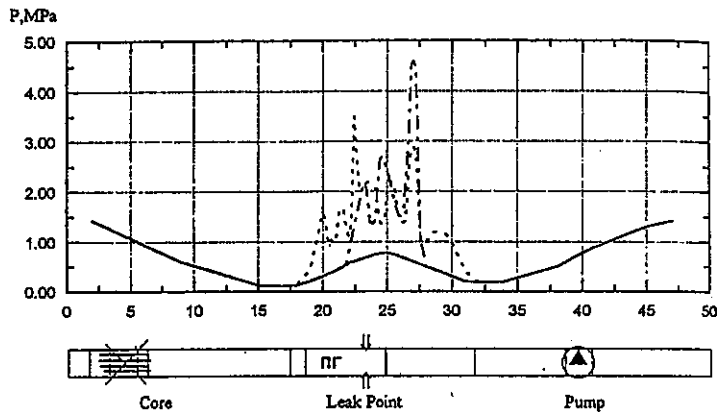


Fig. 6. The Circuit Pressure Distribution versus the BRS-300 Circuit Length.  
 ——— 0 s; - - - 0.012 s; ····· 0.25 s.

図 1.3-19

系統圧力波(BRS-300)

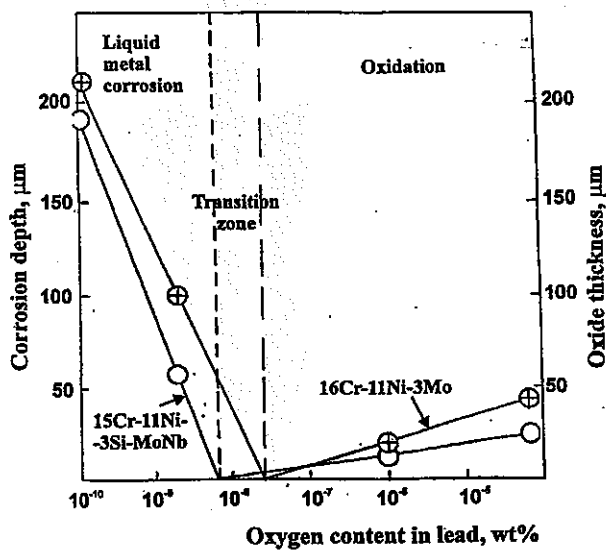


図 1.3-20 腐食速度、酸化物皮膜厚さと酸素濃度の関係

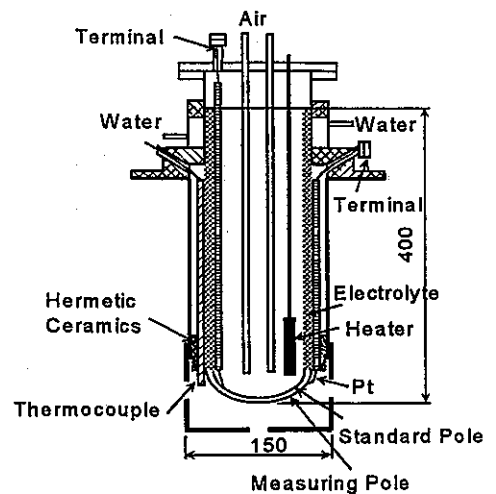


図 1.3-21 酸素濃度計

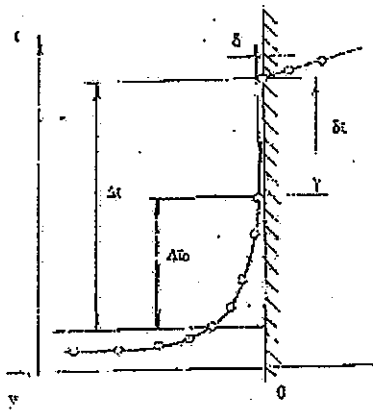


図 1.3-22 伝熱面近傍の熱抵抗

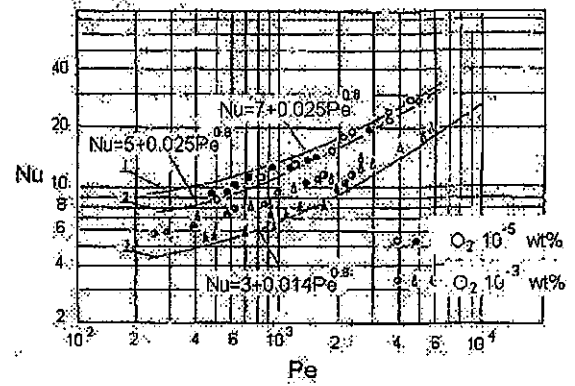


図 1.3-25 円管内鉛ビスマス流れの熱伝達率

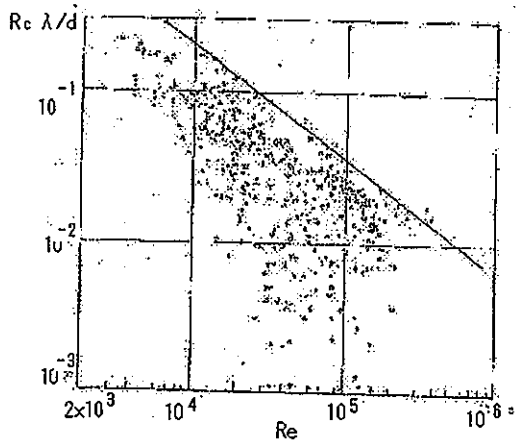


図 1.3-23 熱抵抗の上限値

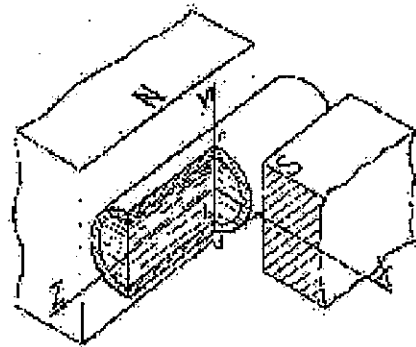


図 1.3-26 通常の電磁流量計

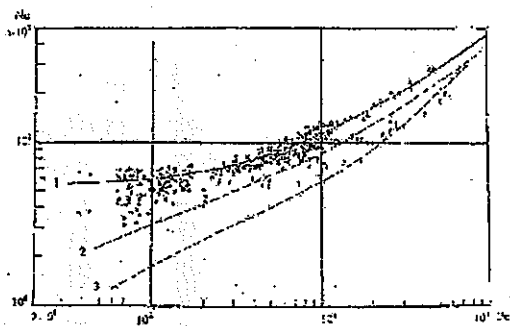


図 1.3-24 ヌッセルト数の式と実験の比較

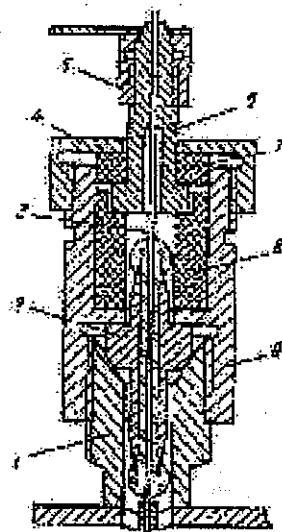
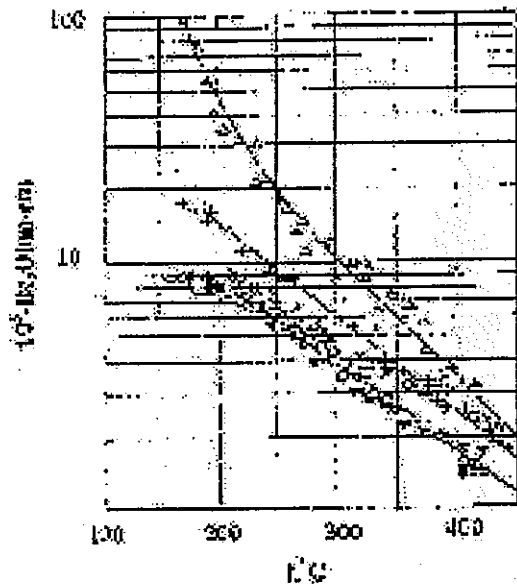


図 1.3-27 電極棒挿入



酸素濃度：▽0.04ppm、○0.10ppm、●0.20ppm、  
×0.40ppm、+1ppm、△2ppm

図 1.3-28 接触抵抗

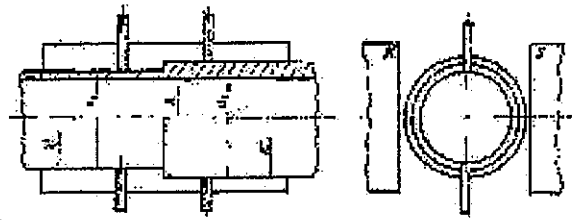


図 1.3-30 厚さの異なる円管の組み合わせ

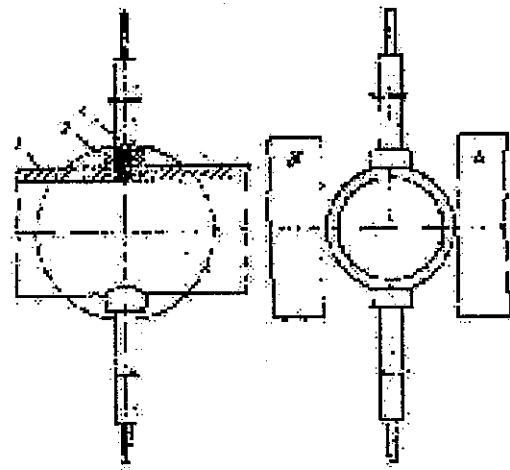


図 1.3-31 二重電極方式

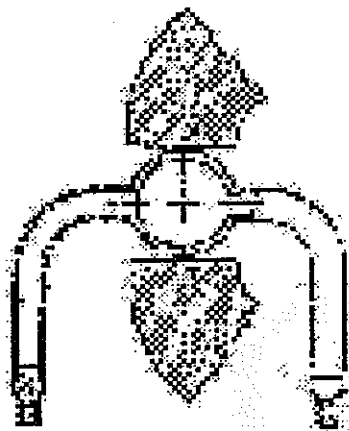


図 1.3-29 液体チューブ型電極

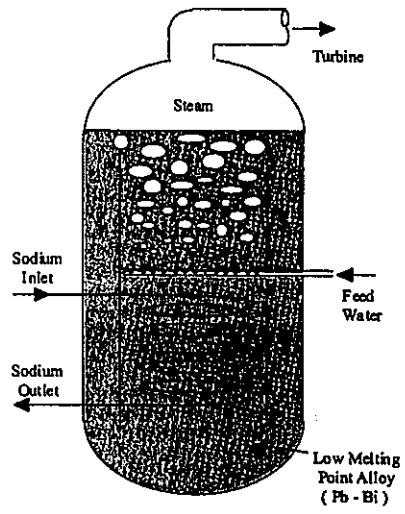


図 1.3-32 直接接触型蒸気発生器概念図

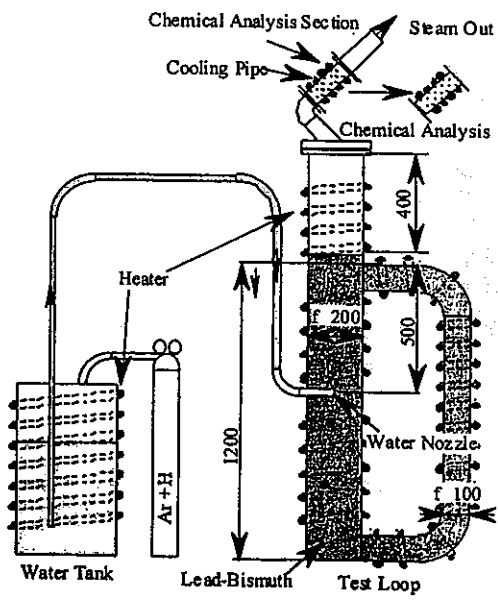


図 1.3-33 鉛ビスマス/水 化学反応テスト装置

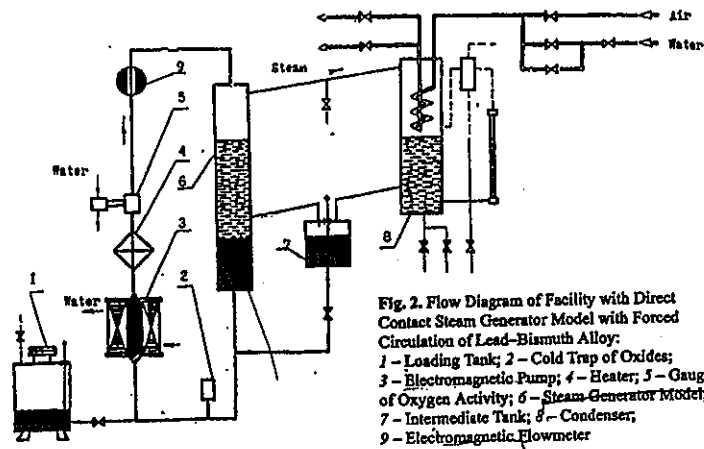


Fig. 2. Flow Diagram of Facility with Direct Contact Steam Generator Model with Forced Circulation of Lead-Bismuth Alloy:  
 1 - Loading Tank; 2 - Cold Trap of Oxides;  
 3 - Electromagnetic Pump; 4 - Heater; 5 - Gauge of Oxygen Activity; 6 - Steam Generator Model;  
 7 - Intermediate Tank; 8 - Condenser;  
 9 - Electromagnetic Flowmeter

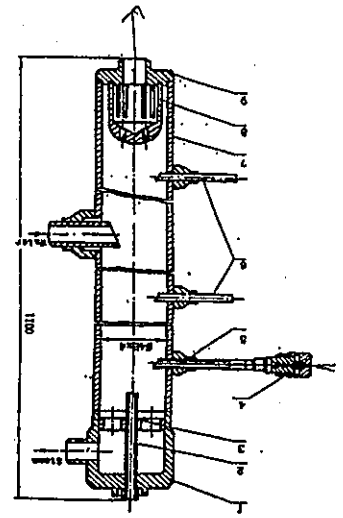


Fig. 3. Direct contact Steam Generator Model:  
 1 - Tee-joint; 2 - Tube for Injection of Alloy;  
 3 - Centering Bush; 4 - Thermocouple Seal;  
 5 - Thermocouple; 6 - Thermocouples Sheaths;  
 7 - Body; 8 - Damper; 9 - Bottom

図 1.3-34 直接接触型 SG モデルと試験装置 (1)

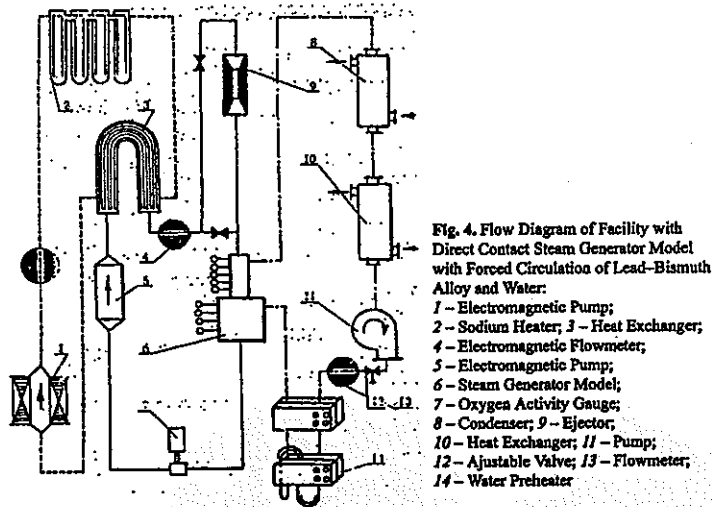


Fig. 4. Flow Diagram of Facility with Direct Contact Steam Generator Model with Forced Circulation of Lead-Bismuth Alloy and Water:  
 1 - Electromagnetic Pump;  
 2 - Sodium Heater; 3 - Heat Exchanger;  
 4 - Electromagnetic Pump;  
 5 - Electromagnetic Flowmeter;  
 6 - Electromagnetic Pump;  
 7 - Steam Generator Model;  
 8 - Oxygen Activity Gauge;  
 9 - Condenser; 10 - Ejector;  
 11 - Heat Exchanger; 11 - Pump;  
 12 - Ajustable Valve; 13 - Flowmeter;  
 14 - Water Preheater

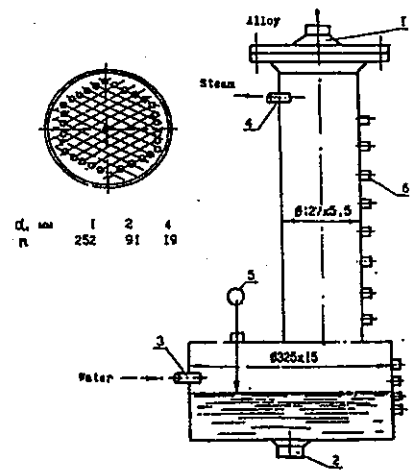
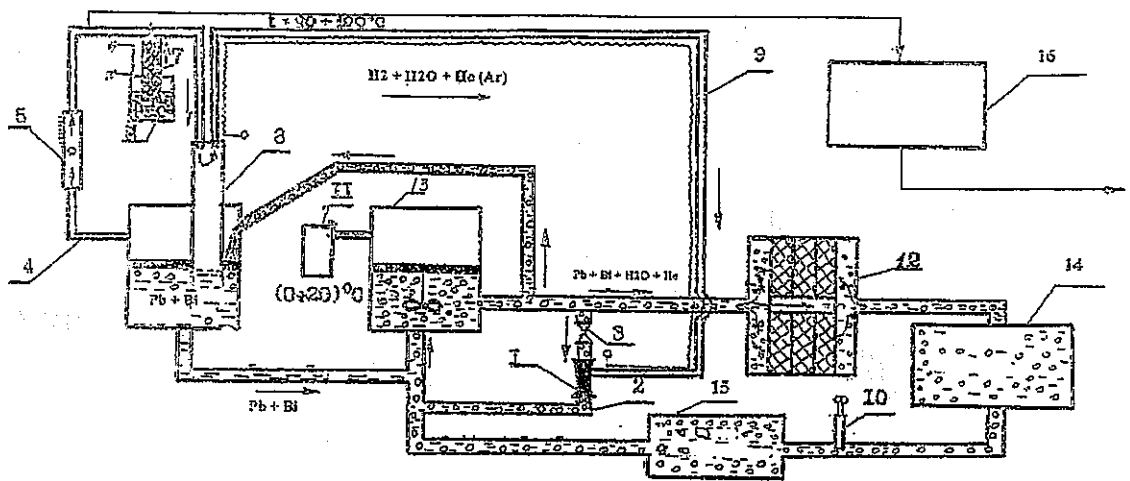


Fig. 5. Steam Generator Model:  
 1 - Alloy Inlet; 2 - Alloy Outlet;  
 3 - Water Inlet; 4 - Water Outlet;  
 5 - Alloy Level Gauge;  
 6 - Thermocouples Sheaths

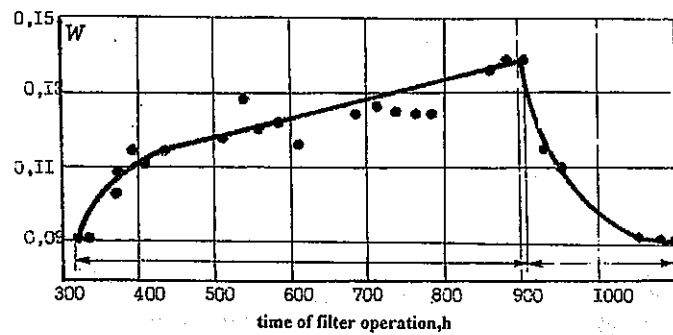
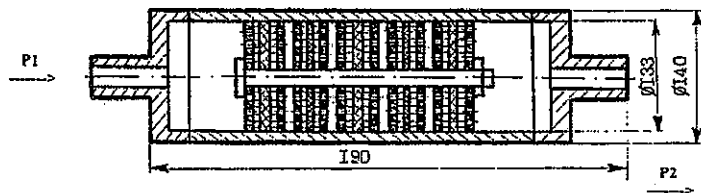
図 1.3-35 直接接触型 SG モデルと試験装置 (1)



Flow diagram of coolant purification system

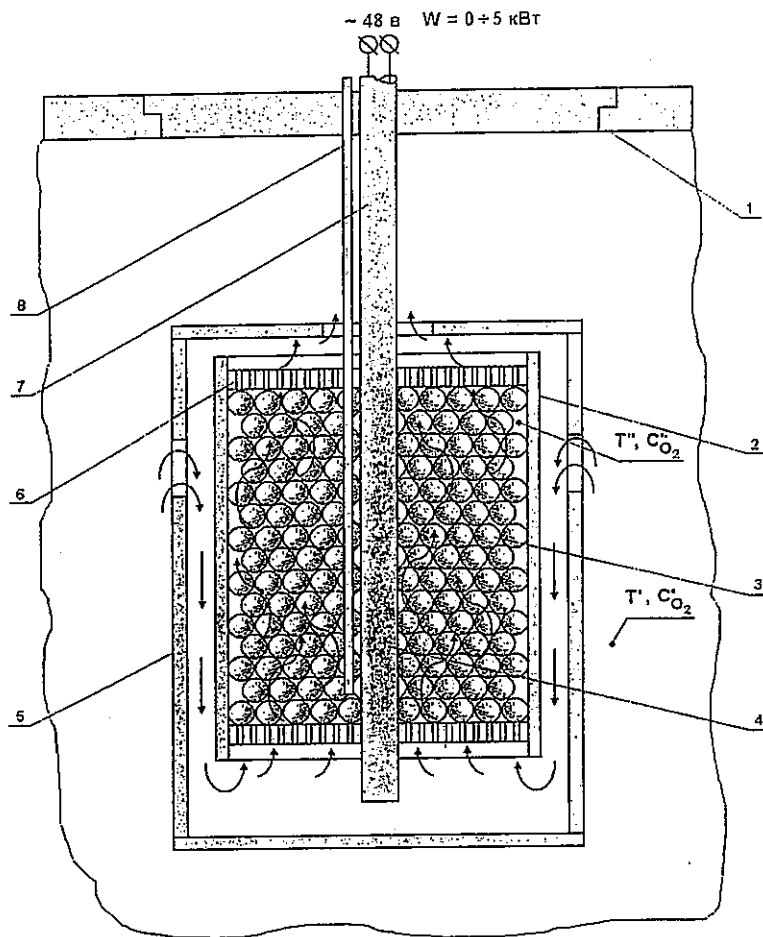
1 - ejector, 2 - by-pass ejector line ( $G = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ ), 3 - ejection start and stop valve, 4 - gas inflow line from buffer vessel, 5 - gas counter (rotameter), 6 - wick humidifier, 7 - wick, 8 - hydro lock, 9 - heated gas inflow line from hydro lock to ejector, 10 - activometer, 11 - water collector (cooler), 12 - filter with the inner bypass, 13 - pump, 14 - heated area, 15 - cooled area, 16 - gas analyzer

図 1.3-36 浄化システム概略流れ図



Filtering material specimen in the initial state (left) and after lead-bismuth filtration (right)

図 1.3-37 スラッグ捕獲フィルタ



$$q_{O_2} = f(T'' - T') - f(W)$$

Immersed mass transfer installation.

- 1 - coolant tank; 2 - reaction chamber;
- 3 - oxidizer;
- 4 - heater(heating part); 5 - case; 6 - lattice;
- 7 - heater(current supply); 8 - jacket for element insertion.

図 1.3-38

マストランスファ装置



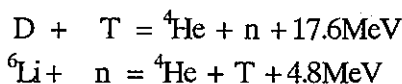
## 1.4 リチウム、リチウム鉛、ガリウム

### 1.4.1 核融合におけるリチウムとリチウム合金

リチウムは多種多様な化合物として利用されており、エネルギー産業では原子力、燃料電池、一次電池、二次電池として広く使用されている。原子力関係では核融合ブランケットへの応用が研究されており、リチウム金属あるいはリチウム鉛としてトリチウム増殖材兼熱媒体として研究されている。またリチウムをストリッピング反応を利用した中性子源の生成のためのビームターゲット材としての応用が研究されている。リチウムは軽量で沸点が高いための特徴を生かして宇宙用の熱媒体としても研究されている。

#### (1) 核融合ブランケット

核融合において反応断面積の最大である DT 反応を利用する上で、天然には存在しない三重水素 T の生産が必要となる。そこで次の反応によるトリチウムの増殖を兼ねたブランケットを炉心の周囲に配置する。



核融合ブランケット中へのリチウム装荷の形態について液体、固体を問わず幾つかの方式が検討されている。固体方式では、酸化物などのセラミックスを粒状あるいはブロック状としてブランケット領域に置き、運転終了後にバッチ処理を行ったりあるいは隙間にスイープガスを流して三重水素を外部に取り出し回収する。液体では液体金属としてブランケット内を流動させるが、そのまま増殖と冷却を兼ねる方式（セルフクール方式）と停留したリチウム液中にヘリウムや水などの冷却配管を配して増殖と冷却を分離する方式（デュアルクーラント方式）とがある。トリチウムの詳細については最近の研究の集大成<sup>1)</sup>を参照されたい。

#### (2) セルフクール方式

この方式はブランケット冷却材がトリチウム増殖材を兼ねており、ブランケット内部を流動するリチウムが占める構造で、熔融塩炉のように構造が簡単である。冷却管を配した場合その全長は km のオーダーになるが、リチウムを冷却材兼増殖材として利用するので、その配管は少なく構造上も簡単で、さらに分解組み立て時の溶接箇所等も少なく信頼性でも製作コスト上も優れたものとする。核融合炉における冷却材は第 1 壁、ダイバーターおよびブランケットを循環させる必要があるが、これら 3 領域の熱負荷条件は大きく異なるので、少なくともダイバーターとブランケットでは系統の異なる定格の冷却系を用意する必要がある。なかでもダイバーターの熱流束が大きくここに直接リチウムなどの液体金属を高速度で循環させると、電磁誘導によって磁場から大きな電磁体

積力を受け、流れ中の圧力損失が増大する。この原理は図 1.4-1 に示す通りで磁場  $B$  を横切って液体金属が流速  $U$  で流れると  $U \times B$  に相当する起電力が生じ、液体金属は電気抵抗が小さく大電流  $J$  が流れる。この電流  $J$  も磁場を横切る方向に流れるので  $J \times B$  なる電磁体積力が流体中に働くが、この力は常に流体の流動を妨げる方向に作用する。この結果、液体金属を磁場中に循環させるには大きな駆動力即ちポンプヘッドが必要となる。また流体中の乱流を抑制するので乱流混合による熱伝達作用も抑制される。

圧力損失の増加を回避する方法の一つが管壁の電気絶縁である。流体中を流れた電流が電気伝導性の管壁中に漏れ出すと流体中で積分値がゼロになるはずの体積力が正味の値を持ち、これが大きな圧力損失を生ずる。元々トリチウムの透過を抑制する目的で管壁に被膜を設ける必要があり、それを兼ねて適当な自己再生被膜を形成させる。例えばアルミニウム被膜や TiC/TiN のコーティングが検討されている。また絶縁被膜は電気絶縁に限って言えば内壁全面に形成する必要はなく、例えば矩形管の場合では 4 面中の 3 面が絶縁できれば圧力損失の低減には充分効果があるという研究がある<sup>2)</sup>。また多少の傷があっても急激には圧力損失の低減効果は損なわれないという実験結果<sup>3)</sup>も図 1.4-2 に示すように報告されている。

### (3) デュアルクーラント方式<sup>4,5)</sup>

この方式は磁場を横切って流れる液体金属の圧力損失を下げるため、リチウムは三重水素の回収に必要十分な極めてゆっくりとした速度で循環させ、熱はリチウム液体金属中に多数の冷却管を配して、第 2 の冷却材で除去しようとするものである。冷却材にはヘリウムガスや水が採用される。水を使用した例を図 1.4-3、ヘリウムを使った設計例を図 1.4-4 に示す。ヘリウムは 8MPa で循環され、水では 15MPa まで加圧される。水を冷却材として使用する場合は冷却管を 2 重管とし、増殖材にはリチウムではなくリチウム鉛を採用することが考えられている。この方式の利点は安全性に優れている点で、セルフクール方式にて心配されるリーク発生時に炉心プラズマ領域にリチウムが直接噴出することや、冷却ポンプの故障により崩壊熱除去が困難になるなどの問題から回避できる。しかし配管系統が非常に複雑でまた冷却ポンプ系も何重に用意する必要が生じるなどの欠点がある。

### (4) 慣性核融合炉用ブランケット

慣性核融合炉では放出されるパルスエネルギーを発電に利用できるようにするため、核融合パルス出力に対する第一壁の保護とパルス繰り返し可能な炉チャンバーの実現が必須条件である。チャンバー壁の保護方式は、次のような炉概念方式が考えられる。

- ・ ウエットウォール方式、液体流壁方式（液体金属の蒸発による保護）
- ・ ドライウォール方式（ガスプロテクション、磁場による荷電粒子制御等）

炉チャンバーのパルス繰り返し率は、レーザービーム伝搬とペレットインジェクションに必要な真空度回復時間で制約される。発電プラントの要求出力規模により変化するが、少なくとも 1~10 Hz 程度のパルス繰り返しが必要である。

トリチウム増殖材、ブランケットの冷却方式、炉材料の選択については磁場閉じこめ方式と同様の技術が候補となる。但し高磁場下での非導電性の制約がないこと、中性子のロスが少ないためトリチウム増殖率の制約が緩いことが特長である。また、チャンバーの液体流の壁（自由液面）が液体ブランケットを兼ねる設計も多くなされており、この場合燃料排気系とブランケット増殖系のトリチウムが行き来する系となる。ブランケット冷却方式の選択は、トリチウム透過障壁の制約を考慮した発電システムとしての最適化が重要である。

「光陽」の概念設計では炉心の周囲に多孔性の管を隈なく並べその中にリチウム鉛またはリチウムを循環させる。しかしそれだけでは瞬間的な熱流束に耐えられないので、管を例えば SiC の様な多孔性物質で構成し液体金属を管の外表面に浸析させ、一種の自由表面流を形成することで熱負荷を受け止めて、管材への衝撃を緩和することが研究されている。この方式を図 1.4-5 に示す。

#### (5) リチウム系冷却材

いずれの方式でも流体には純リチウムまたはリチウム鉛、リチウム錫などの合金が有力候補として検討されている。

純リチウムの欠点は化学的活性の高いこと、一旦発火すると火炎温度が高く消火が難しいこと、酸素だけでなく窒素とも反応することなど取扱い上の問題がある。またトリチウムの溶解度が大きいので、その回収処理が難しいこと等が欠点としてあげられている。

リチウム合金に取り替えることでこれらの欠点を克服することが研究されている。リチウム鉛は日本では一部<sup>6)</sup>でその物性が研究されているだけであるが、リチウムに比べ化学的活性が1万分の1と低く取扱いの容易なこと、トリチウムの溶解度が小さく、その回収が容易な点においてリチウムより優れていると言われる。しかしリチウム鉛はリチウム17%鉛83%の合金で密度が大きいので機器の重量や耐震上の問題があること、リチウムの含有量が小さくトリチウムの増殖率が大きく採れないと言う欠点がある。その点でリチウムと錫の合金であるリチウム錫は、比重が小さく機器設計が容易であるので注目されている。

#### (6) 固体増殖材

固体増殖材では  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  などのセラミックス材が使用される。これらセラミックスは一般的なセラミックスの製造方法と同様に、粉末状の原料に結合材、潤滑材を加え、1000-1400°Cで加熱処理して所定の形の緻密なセラミックス体とする。取扱い上では、吸湿性が高い、加熱時に Li が蒸発し易い、化学的に反応性が高いことに注意する必要がある。これらを煉瓦状あるいは球状に焼結しブランケット内に装荷する。冷却管や反射材、中性子増倍材がその間を縫って配置される。リチウムセラミックスの例を表 1.4-1 に一覧表として挙げる。

表 1.4-1 リチウムセラミックス

Li <sub>2</sub> O
LiAlO <sub>2</sub>
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>

## 1.4.2 強力中性子源ターゲットへの応用

### (1) DLi ストリッピング反応

加速器で核融合中性子を発生させるには色々な方法があるが、代表的なものは2つである。その1つは重陽子ビームをトリチウムを吸着した固体ターゲットに照射して、DT 反応により中性子を発生させる方式で、2つめは 30MeV から 40MeV の重陽子ビームをリチウムに照射して、D-Li ストリッピング反応により核融合模擬中性子を発生させる方式がある。前者の方式では、14MeV の核融合中性子を発生できるが、中性子の発生量は固体ターゲットの除熱問題から制限される。一方、後者は、14MeV 付近にピークを有しビームの入射エネルギー付近までの高エネルギー成分を含むが、重陽子を流速 20m/s の高速液体リチウム流に照射して 1GW/m<sup>2</sup> 程度のビームの熱負荷の除熱が可能であり、核融合材料開発に必要な強力中性子の発生が可能である。現在、国際協力で国際核融合材料照射施設(IFMIF)の開発が行われている。

D-<sup>7</sup>Li ストリッピング反応は以下の反応である。

1.  $D+{}^7\text{Li} \rightarrow n+{}^6\text{Be}$
2.  $D+{}^7\text{Li} \rightarrow p+{}^6\text{Li}$
3.  $D+{}^6\text{Li} \rightarrow n+{}^7\text{Be}$
4.  $D+{}^6\text{Li} \rightarrow p+{}^7\text{Li}$

3と4の反応は、リチウム6の存在比が少ないので発生量は小さい。1と2の反応では、<sup>6</sup>Be と <sup>6</sup>Li が以下のように変化する。

1.  $D+{}^7\text{Li} \rightarrow n+{}^8\text{Be} \rightarrow n+p+{}^7\text{Li}$   
 または、 $D+{}^7\text{Li} \rightarrow n+{}^8\text{Be} \rightarrow 2n+{}^7\text{Be}$  (放射性的な <sup>7</sup>Be 生成)
2.  $D+{}^7\text{Li} \rightarrow p+{}^6\text{Li} \rightarrow n+p+{}^7\text{Li} \rightarrow n+p+T+{}^4\text{He}$  (トリチウム、ヘリウム生成)

これらの反応で得られる中性子のエネルギーは重水素ビームエネルギーのおよそ 1/2 にピークを持つので、14MeV 相当の中性子を得るためには 30MeV 級の重水素ビームが必要となる。従って線形加速器等にて所定の重水素ビームを加速し、それを Li 薄膜に照射

すれば、ビームの進行方向に中性子ビームを得る。中性子源として必要なフルエンスを得るには大電流の重水素ビームが必要で、Li に与える熱負荷は極端に大きい。従って Li は液体金属で真空中を流動させることを計画している。

## (2) IFMIF-ターゲット系の機能と構成

IFMIF ターゲット系の果たすべき機能は、以下の3点に集約される。

- i)  $D^+$ ビームのターゲットとなる高速液体リチウム液膜の安定性維持
- ii) このリチウム流にビームエネルギーとして負荷される最大約 10 MW (Max. 250mA x 40MeV)の除熱
- iii)  $D^+$ -Li 核反応生成物の処理

この目的を果たすため、ターゲット系は ビーム照射部を有するターゲットアセンブリと、ターゲットアセンブリに規定リチウム流量を、規定の温度及び純度で供給するリチウムループシステムとで構成される。図1.4-6にターゲット系の概略図を示す。ビーム照射を受け、ターゲットアセンブリを流出したリチウム流はクエンチタンクで温度を約 300°Cに平均化されて熱交換器に入り 250°Cに冷却されて、ターゲットアセンブリへ戻り1次系を一巡する。駆動ポンプは可動部の無いリニアインダクション型電磁ポンプ(最大流量: 130 L/s)で熱交換器の入り口側に設置される。この1次主循環系には不純物としてD-Li核反応生成物であるトリチウム(T)、ベリリウム(Be)等の放射性物質の他、メンテナンス時や構造材料から混入する炭素(C)、酸素(O)、窒素(N)、等の不純物がある。放射線安全上及び材料腐食に影響するこれらの物質の除去及び濃度監視用に、不純物精製/モニタリングループがサブループとして設置される。液体リチウムはナトリウムと同様に水と直接接触すると激しく化学反応を起こすため、熱交換器の2次系は有機冷却材が使われる。最終的に熱は3次系の水冷却塔から大気中に放熱される。

## (3) Li ターゲット系の技術的課題

### a) 液体Li技術の基盤

IFMIFのターゲット系のシステム(Liシステム)について、その技術基盤としては一般的に液体Na工学に負う所が多い。液体Liループを高稼働率で長時間運転することが必要で、第一に問題になるのが構造材との共存性である。しかしIFMIFの1次系では運転温度が平均250-300°C程度と低いため、Niの溶解は小さく、他の腐食要因となるC, N, O等のLi中の不純物濃度を約50 wppm程度以下に制御することによってオーステナイトステンレス鋼の使用が可能である。米国研究所や国内の大学におけるLiループはいずれも構造材としてSUS 304/316を使用しているが、長時間での運転温度を最高300°C程度に抑えている。

b) ハンフォード(HEDL)における FMIT 設計及び実験

米国における核融合材料照射装置 (FMIT) の開発(1978-85)はハンフォードとロスアラモス(LANL)が協力しておこなったが、ターゲットに関してはもっぱらハンフォードが実施した。特に重要な成果を以下に列記する。

i) ターゲットジェット流に関する Li 実験

Li 実験ループ ELS (Experimental Lithium Loop)を製作し、ターゲット部の非対称型ノズルの開発を行い Li ジェット流の特性試験を行った。その結果液膜厚さ 20mm、平均流速 17 m/s、液膜の自由表面側の真空度  $10^{-4}$ Pa の標準照射条件下で十分安定した自由表面が得られることを実証した。

ii) 核反応生成物である  ${}^7\text{Be}$  の Li ループ中における挙動実験

${}^7\text{Be}$  は半減期: 53 日で、0.48 MeV の  $\gamma$  線を出し、FMIT 全系で放射能は約  $1.8 \times 10^{12}$  Bq に達するものと予測された。専用の Li ループを製作し、約 3,700 時間実験した結果以下の点を明らかにした。

Be は液体 Li 中に残存する窒素と反応し、大部分は安定な  $\text{Be}_3\text{N}_2$  として存在する。その液体 Li 中での溶解度は極めて低く、低温部に析出し、コールドトラップで有効に  ${}^7\text{Be}$  を除去できる。

iii) Li ループによる共存性

Li ループ ELS における 16,000 時間以上の運転による構造材料共存性試験を行い良好な結果を得たとされる (但しデータは公開されていない)。

iv) 核反応生成物の生成率評価

H, He, Li, Be, の同位体について、核反応生成率を計算評価した。

v) Li と種々の雰囲気気体、物質 (コンクリート、断熱材等) との反応実験 (火災実験)

種々の条件下での実験を行いその結果から、FMIT ではターゲット室のみ高純度窒素ガス雰囲気とし、Li ループ室は乾燥空気雰囲気とする方針であった。

c) IFMIF の R&D における成果

国際協力のもとで実施された IFMIF の共同開発で下記のような成果を得ている。

- ・ Li の熱物性値に関するデータベースの整備
- ・ 3次系 (水冷却系) の一部を含むターゲットシステム全体の概念設計

- ・ 交換可能なバックウオールを持つターゲットアセンブリの概念設計
- ・ ターゲット Li ジェット流の熱流体特性解析
  - 汎用流体解析コードを使用して、自由表面を持つ高速流体の特性解析、流体内部温度分布、流速分布、圧力分布、ビームスポット端部効果、バックウォールの曲率効果等を解析し、Li ジェット流の基本的熱流体特性を明らかにしている。
- ・ 安全解析
  - FMEA (Failure Mode and Effect Analysis)、HAZOP (Li Hazard and Operability) 等の手法による定性的解析 (どのような事故が起こりやすいか、対処法等の基礎的検討を行った)。
- ・ RAM (Reliability, Availability, Maintainability) 解析
  - 概念設計に対する RAM を各コンポーネント毎の平均故障確率等をベースに計算し、ターゲット系に要求されるアベイラビリティ 95% の達成が可能であるとの結論を得た。
- ・ ターゲットジェット流に関する水模擬実験
  - 原研において水ループによる模擬実験を実施し、実用的なノズル形状を決定し、20 cm (W) x 5 cm (H) のワイドなビームスポット領域に対し安定な Li 高速液膜の実現可能性を強く示唆する結果が得られている。

#### (4) 今後実施すべき開発課題

これまでに FMIT などにおいて実施されたターゲット系の開発経緯から示されたことは、FMIT 以降実際に液体 Li を用いた実験は行われておらず、液体 Li という意味での技術基盤は皆無に近い。そこで既存の Li ループを使用して基礎実験を開始し液体 Li の技術基盤を整備し、プロトタイプ Li ループによる工学確証試験に繋げることが大事である。

##### i) Li ループ基礎実験

ターゲット Li ジェット流及びキャビテーション基礎実験、不純物精製およびオンラインモニタリング開発基礎実験、ターゲットバックウオール候補材の溶接性および Li との共存性試験

##### ii) Li 安全性基礎実験

IFMIF では Li 火災と其れに伴う T 拡散を防止するため、1 次系を Ar ガスを用いて Li ループを外気から遮断する。Ar ガスの必要純度を定める火災実験、断熱材や 2 次有機冷却材との化学反応性等のデータは安全審査上必須である。

##### iii) プロトタイプ Li ループおよび遠隔操作装置の設計

プロトタイプ Li ループおよび遠隔操作装置の基本設計を進める必要がある。

#### iv) 核反応生成物の生成率再評価

安全上問題となる T および  ${}^7\text{Be}$  の生成率の精度良い評価が必要である。

### 1.4.2 ガリウム

#### (1) 高速増殖炉への応用 - 2次系削除システム-AIHX について

ナトリウム冷却のループ型 FBR のコスト削減及び安全性向上のため、2次系配管をタンクに置き換える改良型中間熱交換機 (AIHX) の研究が 1985 年より行われている。図 1.4-7 は AIHX をもんじゅのようなループ型 FBR に適応した場合を示している。AIHX の特徴としては、2次系配管が有している広い圧力バウンダリを非常に小さくすることができ、ナトリウム漏洩の確率を下げ、また構造材の減少によるコスト削減効果も望めることがあげられる。また、AIHX の熱伝達媒体に、ナトリウム及び水と化学的な反応性の少ない物質を用いることにより、AIHX 内での 1次系または 3次系破断時に他系へ影響が及ぶ可能性を無くすことができると期待される。図 1.4-8 に基本的な AIHX の構造を示す。原理的には、熱媒体で満たされたプールに 1次系、3次系配管を貫通させて熱伝達を行うものであるが、一次系は金属-金属間の熱伝達になるため比較的小さな伝熱面積しか必要としない。そのためにプールを鉛直に貫通する直管構造として、圧力損失の増加を避けコンパクト化を計る。3次系は水の 2相流に対する熱伝達であるので、ヘリカルコイルなどにして伝熱面積を確保している。両系の間配管破断時の破片による損傷可能性を低くするために仕切板を設けた場合の熱伝達特性の研究も行われている。この仕切板を配置することにより、自然対流での対流流路を形成し、チムニー効果によって高流速が得られ循環ポンプを必要としないシステムとなりうる。静的な機器のみでの運転が可能であるということにより安全性の向上に資するものである。

#### (2) ガリウムについて

これまで 1次系をカートリッジヒーター、3次系を水配管を用いた AIHX 試験体を製作し研究が行われている。AIHX 内の熱伝達物質にはナトリウム、水との反応性のないガリウムを用いて実験を行った。これは、低融点、低毒性のため取り扱いが容易であるという理由である。しかしガリウムは SUS304 に対して  $500^{\circ}\text{C}$  程度の温度で構造材自体が原形をとどめないほどの腐食性がある(図 1.4-9 参照)。このため現行材料では AIHX に用いることができないが、AIHX の熱伝達特性を得るためにガリウムを用いて実験を行っている。但しロシアではガリウムを使用した熱ループが運転されており、バナジウム合金が構造材に使用されているので、構造材を開発することにより使用可能と推定される。

ガリウムは融点  $29^{\circ}\text{C}$  の非常に濡れ性の良い金属である。固体になると体積が 3% 程度増加し、化学的な性質はアルミニウムに類似している。比重は約 6 である。水との反



応性はなく、空气中で表面に安定な薄い酸化被膜を形成し酸化が進行することがない。以上のような理由により実験室で取扱うのに容易な液体金属である。しかし、希少元素であるために非常に高価で、資源的な問題が大きい。

### (3) AIHX の特性

図 1.4-10 は仕切り板を挿入した状態での自然対流及び外部ポンプによる強制対流実験の結果得られた無次元数伝熱相関図である。AIHX の直管—ヘリカル構造の伝熱相関式が図中に記載されているように求まった。これを元にもんじゅの現行の熱伝達係数と比較するとほぼ同じ熱伝達係数を得ることが可能であることがわかった。図 1.4-11 は仕切り板を挿入しかつ、強制的に対流させた場合の無次元数の伝熱相関図である。これよりもんじゅの熱伝達係数と比較を行うと流速 1m/sec ではもんじゅの性能を上回る熱伝達を得ることが可能であることがわかった。ただし、実験では 3 次系を单相流にしているために実際の 2 相流に比べて過大評価になっている。

### (4) 鉛ビスマス合金

ガリウムが取り扱い容易である反面、現行材料を用いては腐食の問題により高温での使用が不可能であるために、より現実的に使用可能性のある鉛ビスマスを AIHX の熱伝達媒体として用いた試験を行った。鉛ビスマスは日本における使用経験は少ないようだが、旧ソ連、ロシアにおいては初期のアルファ級原潜の冷却材として用いた経験があり、さらに原子炉での使用を研究している。

鉛ビスマス共晶合金は融点 124°C の金属で比重は約 11 とガリウム比べて重い物質である。AIHX の熱伝達媒体としての化学的な性能はガリウムと同等である。機器の健全性を脅かすような爆発的な化学反応は水、ナトリウムともに無いとされている。現行構造材との腐食問題については目下研究が行われているが、腐食問題を回避する可能性のある方策があると言われている。

鉛ビスマスを用いた AIHX の試験は、その融点以上で使用するために熱伝達媒体温度が 300°C 以上になる。この場合大学などでは安全上の理由により 3 次系を 2 相流とするのは困難であるので、水を用いた場合非常に高圧な水を必要としこれも安全上の問題を生ずる。そこで 3 次系には水とほぼ等しい流体的特性を持つ有機合成油（パーレルサーム）を使用し、さらに 4 次系に冷却水系を設置して熱交換器を介して 3 次系油を冷却するようにループを改造した。実機においては 3 次系を 2 相流—蒸気とするために、このようなループは設置されない。以上のような改造により、ガリウムを用いたときと同条件の伝熱試験を行い、特性の解析を進めている。

### (5) 真空環境下での自由液面冷却への応用

ガリウムはリチウムと並び蒸気圧が低いので、核融合の自由液面冷却材として注目されている。ガリウムとリチウムの蒸気圧を表 1.4-2 に示す。この特性をうまく利用した冷却構造が提案されており、その例を図 1.4-12 に示す。

表 1.4-2 Ga と Li の蒸気圧 (Pa)

K\Element	Ga	Li
500	1.4E-18	8.6E-07
600	7.5E-14	4.6E-04
700	1.8E-10	4.0E-02
800	5.8E-08	1.1E+00
900	5.3E-06	1.4E+01
1000	1.9E-04	1.1E+02
1100	3.6E-03	5.9E+02
1200	4.1E-02	2.4E+03
1300	3.2E-01	7.5E+03
1400	1.9E+00	2.0E+04
1500	8.4E+00	4.8E+04

参考文献

- 1) 日本原子力学会 核融合ブランケット材料・安全技術研究特別専門委員会報告書  
平成12年11月
- 2) K.Miyazaki et al., Advanced Energy Systems with Liquid Metal Technology, IEA  
International Conference, Kyoto, Nov, 1991
- 3) H.Horiike et al., Fusion Eng. Design
- 4) S.Malang et al., Dual Coolant Blanket, KFK report KFK 5424, Nov.1994
- 5) L.Giancarli, and M.A.Futterer, Water- Cooled Pb-17Li DEMO Blanket Line, CEA  
Report Rapport 95/505 SERMA/LCA/1801
- 6) A.Suzuki and T.Terai, private communication

(堀池 寛)

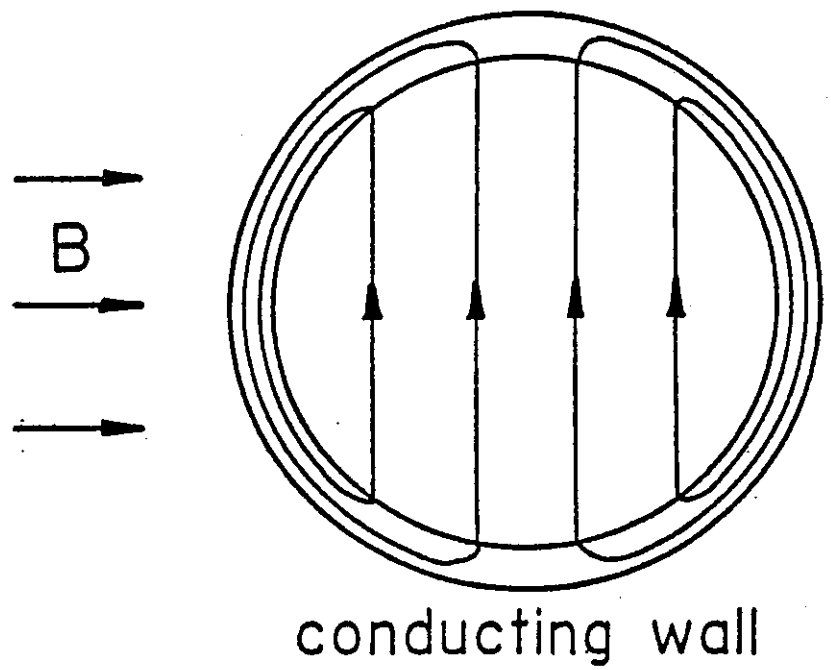
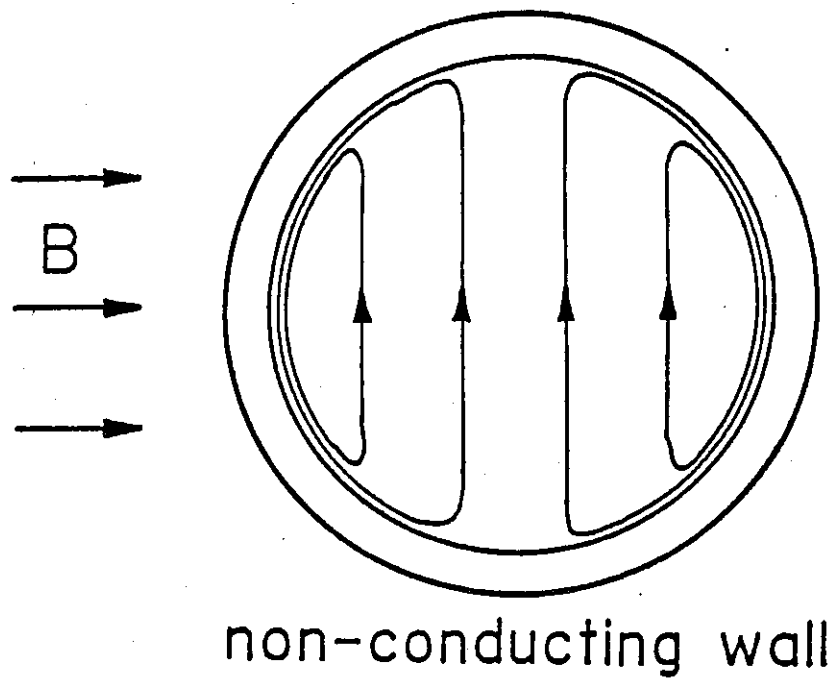


図 1.4-1 磁場中で誘導される電流

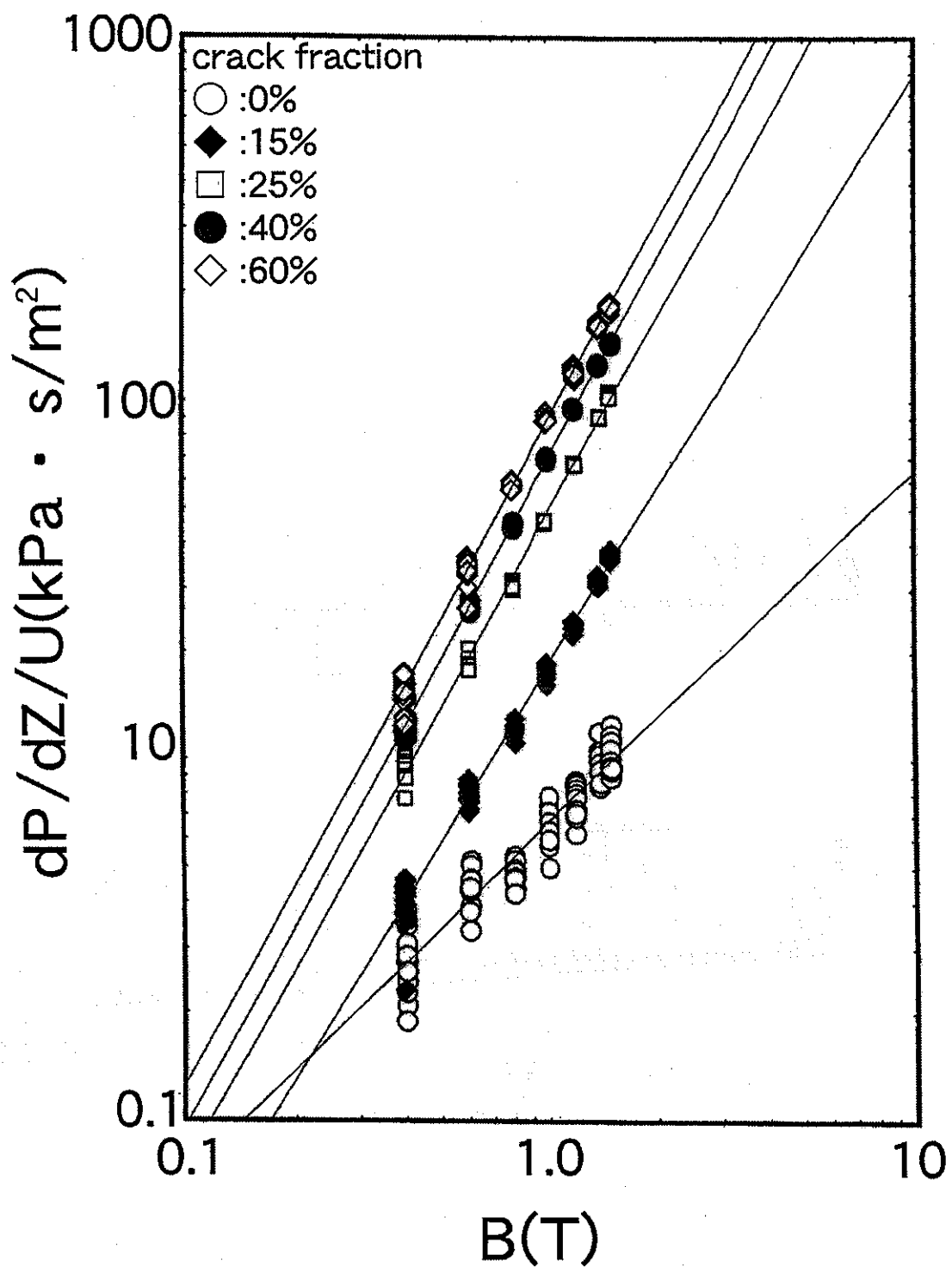


図 1.4-2 非完全絶縁膜によるMHD圧力損失

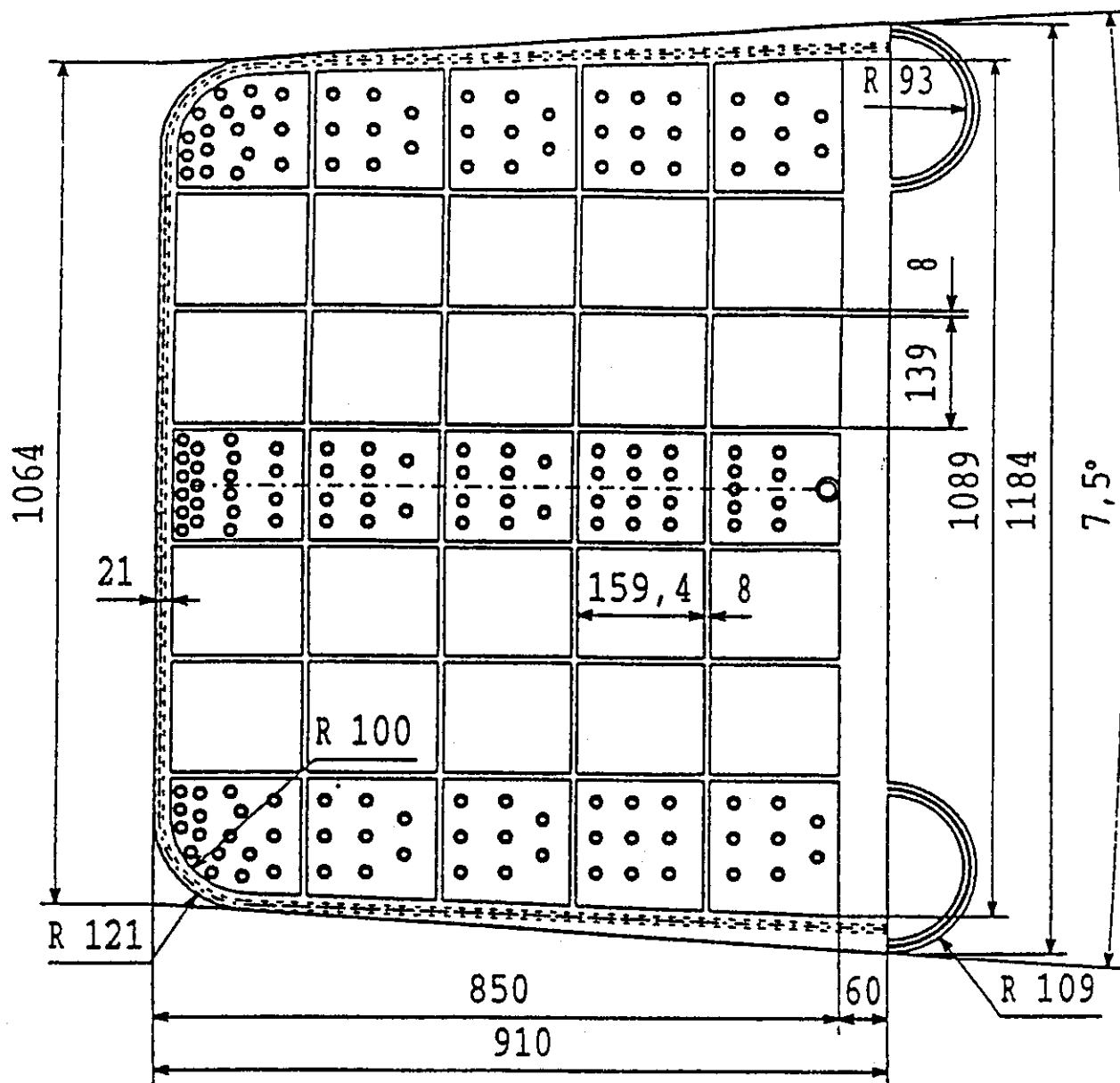


図 1.4-3 水を冷却として使用したリチウム鉛ブランケットの設計例

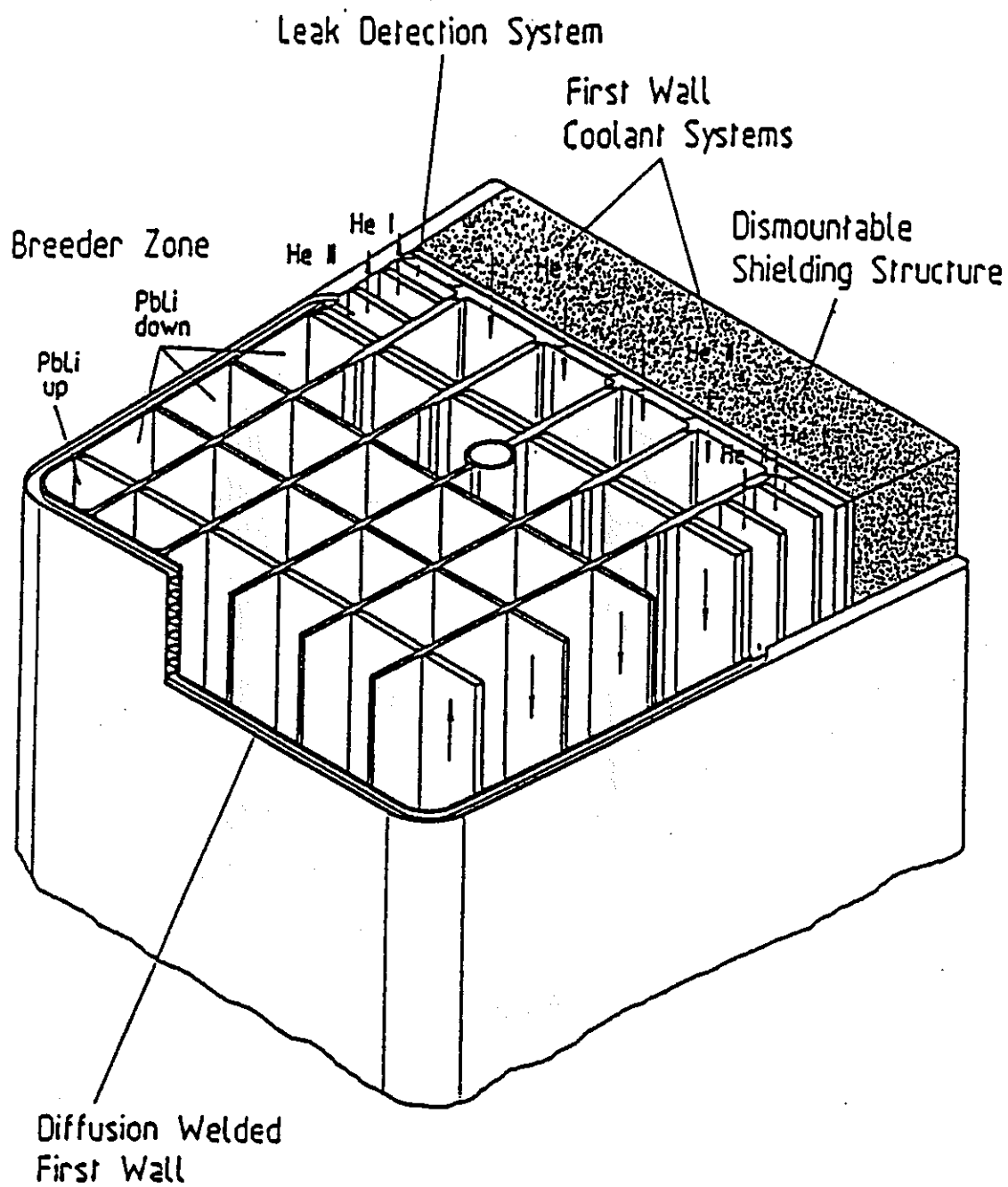


図 1.4-4 ヘリウムを冷却材として使用したブランケットの設計例

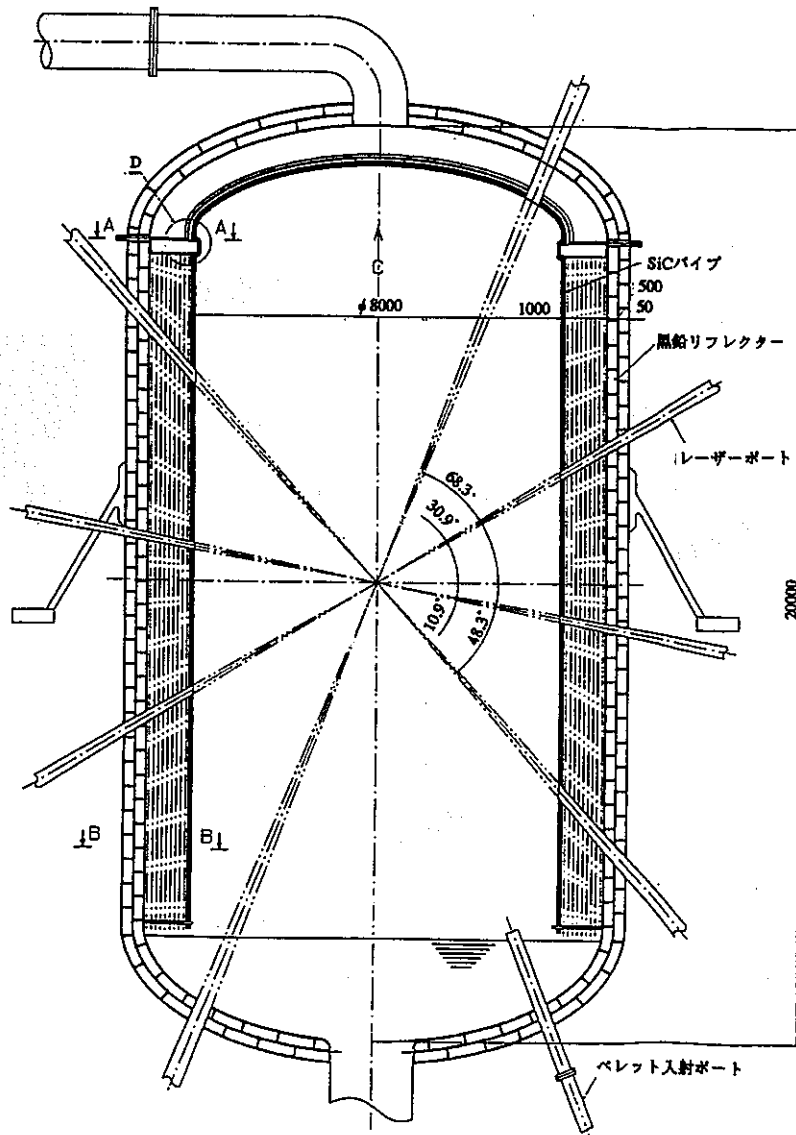


図 1.4-5 「光陽」の概念設計

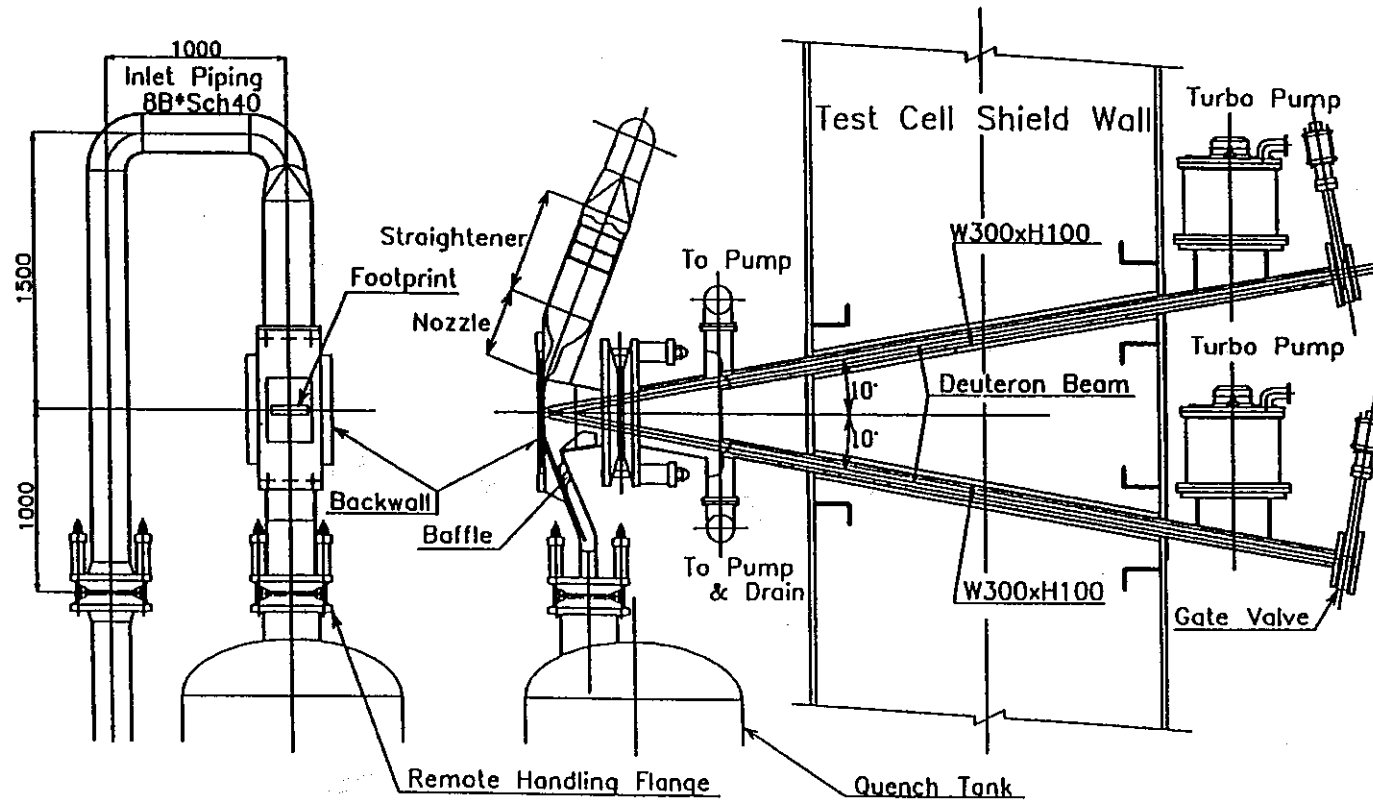


図 1.4-6 高速自由表面リチウム流を利用した IFMIF ターゲット系の概要



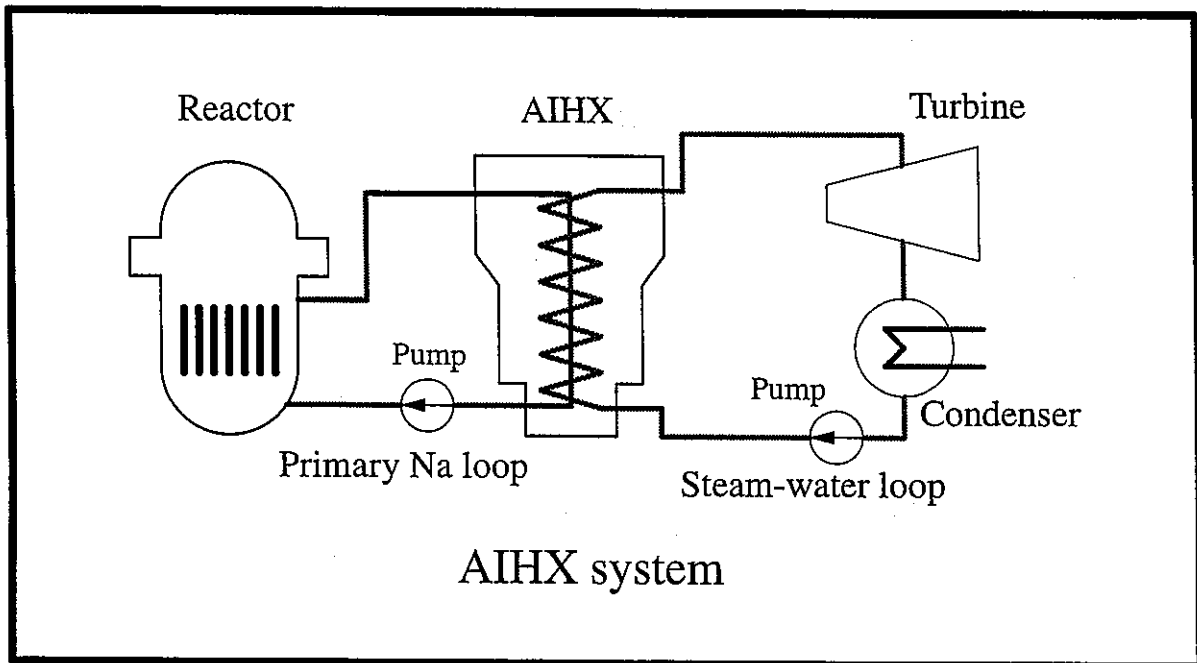
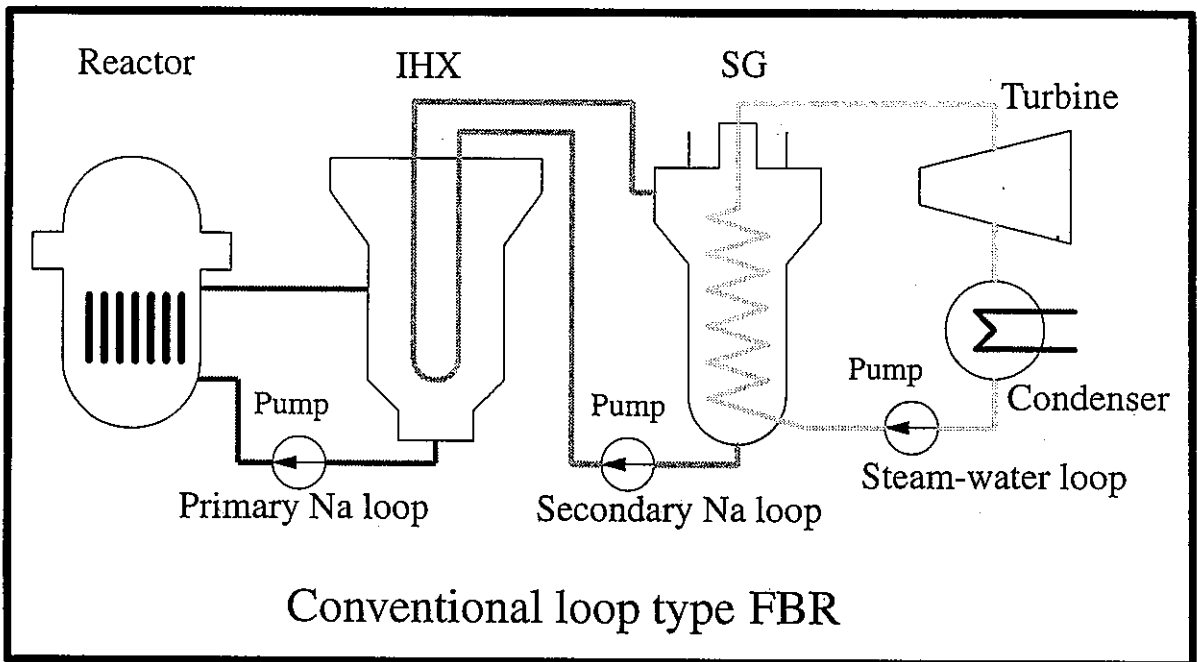


图 1.4-7 AIHX概念图

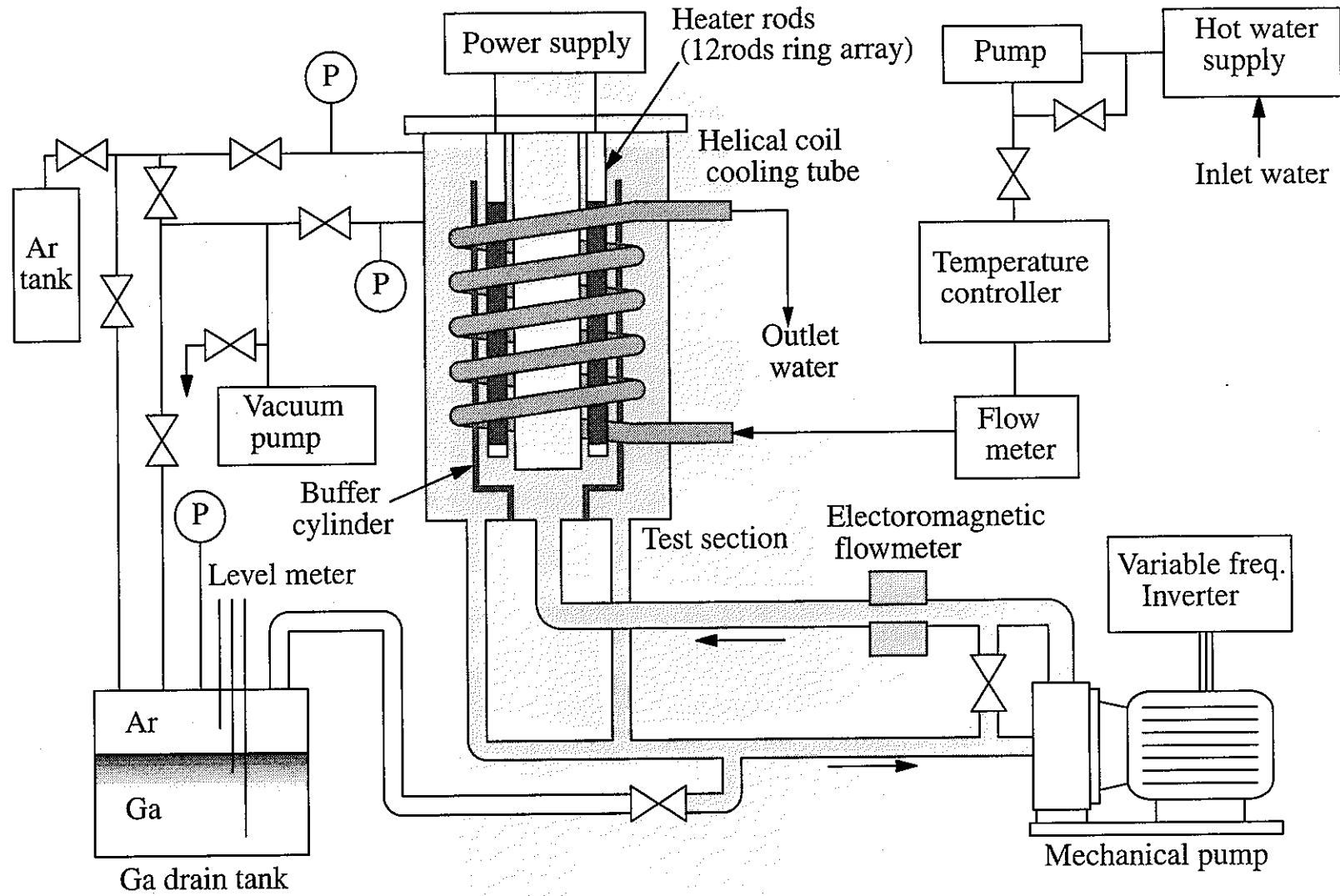
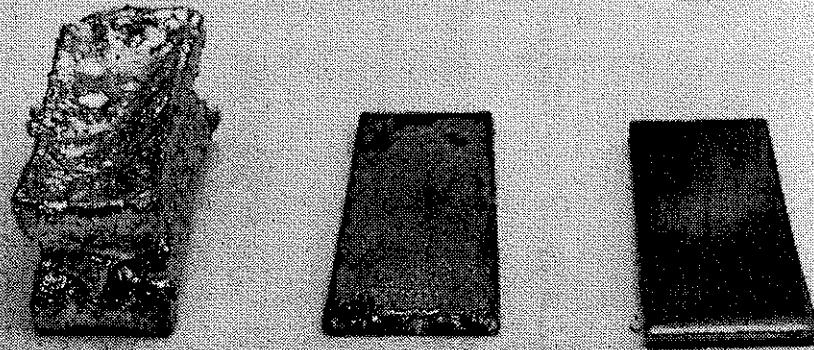


図 1.4-8 AIHX実験装置の基本構造

SUS304 試験片 縦33mm 横12mm 厚さ1.5mm 質量5g



③温度=500°C

②温度=300°C

①温度=100°C

図 1.4-9 ガリウムの腐食例

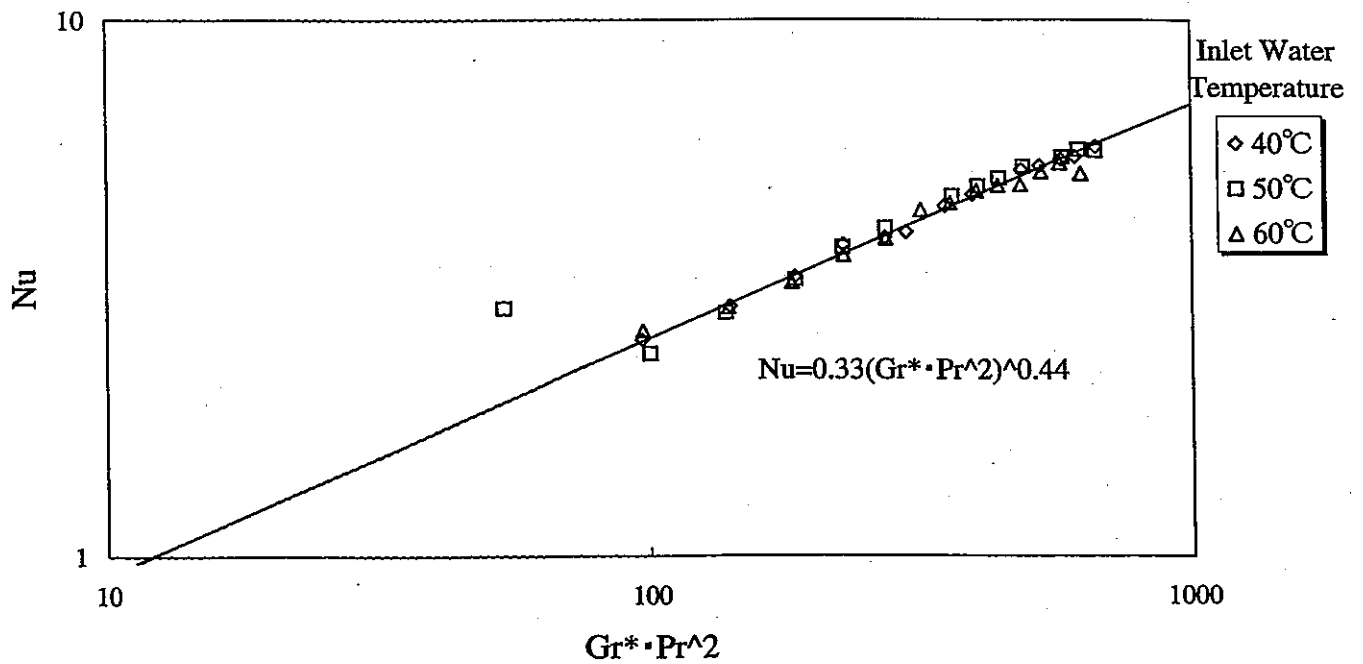
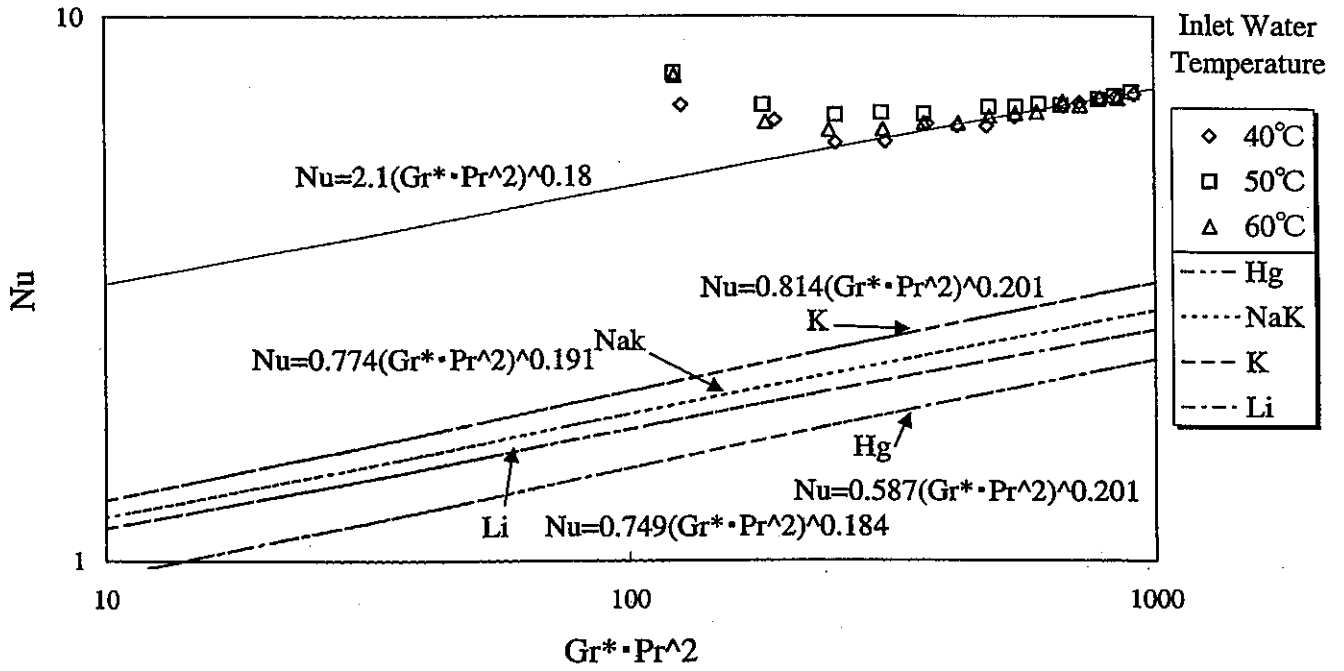


図 1.4-10 ガリウムを媒体として使用した AIHX 実験装置での熱伝達特性 (自然対流)

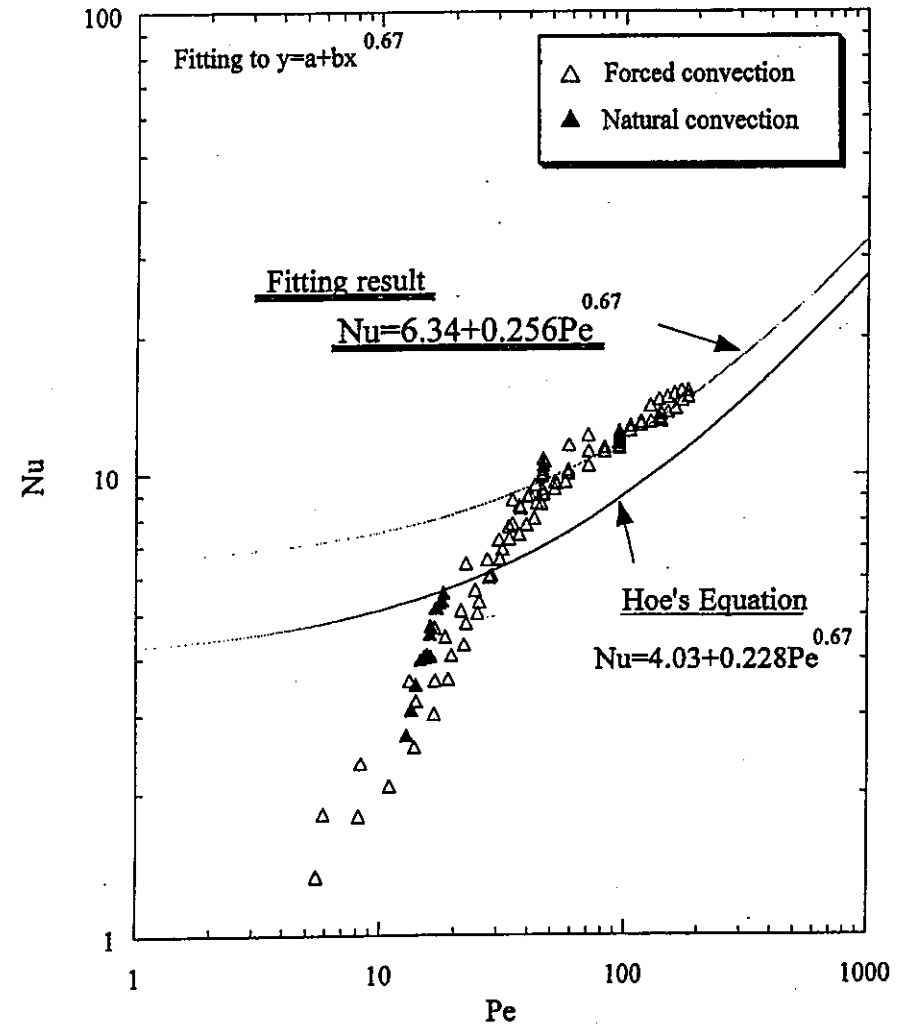
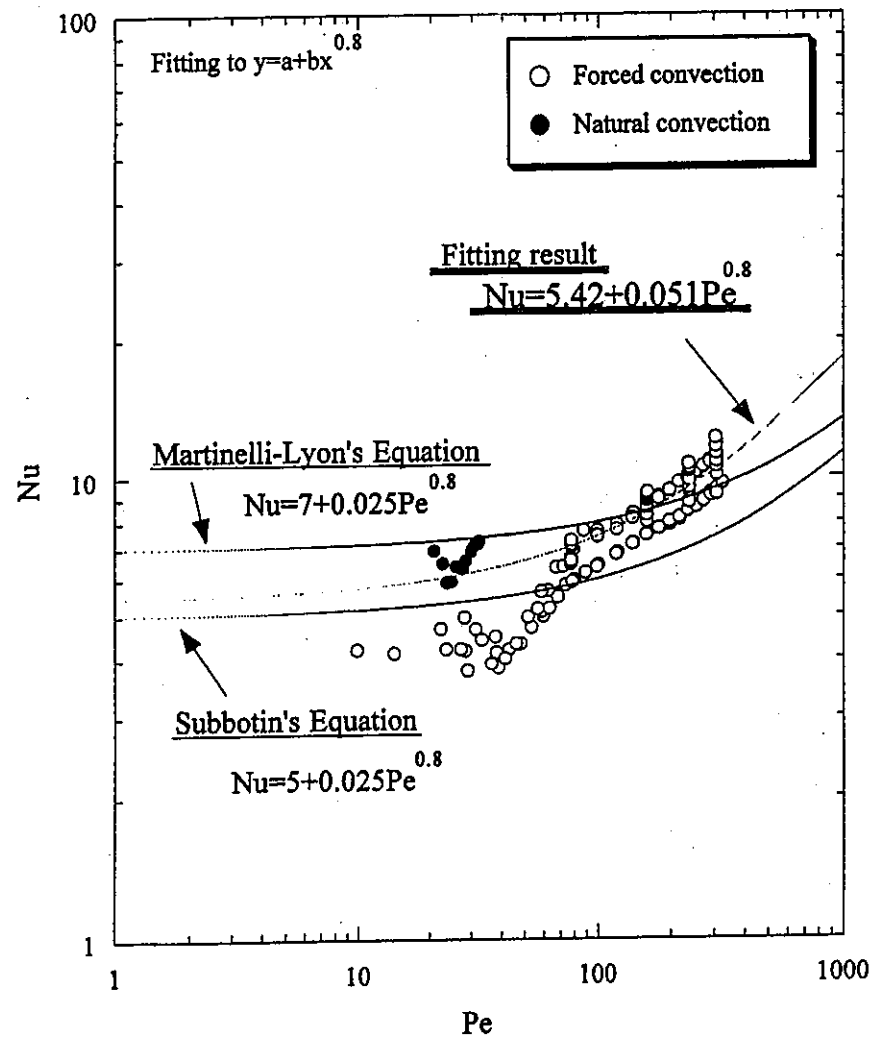
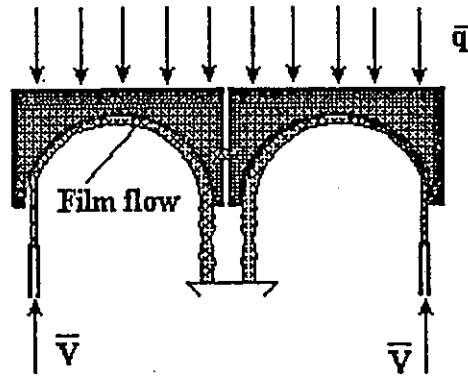


図 1.4-11 ガリウムを媒体として使用した AIHX 実験装置での熱伝達特性 (強制対流)

**Free Surface LM Flows  
without Direct Contact with Plasma**



**Film flows  
with direct contact between plasma and LM**

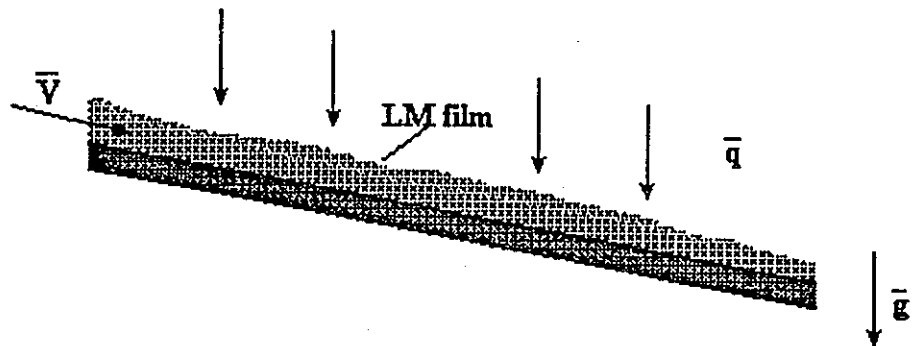


図 1.4-12 核融合での自由液面冷却への応用例

## 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 はじめに

人類が昔からおこなってきた金属の製錬は、金属をいちど液体状態にした後、冷却固化する方法によってきた。従って液体金属は我々の身近な存在でありながら、実際に興味を持たれてきたのは金属そのものであった。金属の性質は良く知られていたが、その元になる液体金属の原子配列などの基礎物性が研究されだしたのは 1960 年代になってからである。別の言い方をすれば、液体金属は、一部の元素を除き、その基礎物性が充分知られないまま、その利用が先行してきたともいえよう。

しかし、後の章で概説するように、現在、液体金属はそれぞれの特徴を活かしながら、原子力以外の産業分野で幅広く利用されている。来るべき 21 世紀には、液体金属そのものの物性の解明と共に、その特長を利用した更に広い応用分野が拓がるものと考えられる。

(荒川鐵太郎)



## 2.2 液体金属の製造法

### 2.2.1 リチウム

金属リチウムの製造法には、電解法とフェロシリコン還元法とがあるが、現在主流は電解法である。

リチウム電解の原料は、塩化リチウムであるが、原料ソースは全て輸入に頼っている。

リチウム電解は、55wt%LiCl-45wt%KCl の電解浴を約 460°Cの浴温度で熔融塩電解する。



リチウムの理論分解電圧は 3.5V、カリウムの理論分解電圧は 3.7V であるため、カリウムは析出しない。ナトリウムは不純物として存在するとその分解電圧が 3.4V であるため、全て金属リチウム中に入り込む。

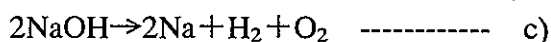
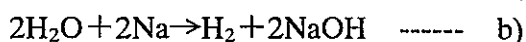
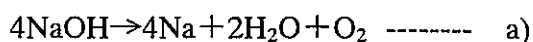
金属リチウムの電解槽は、金属ナトリウムの電解槽（ダウンス槽：次項に記述）を使用している場合が多いが、金属リチウム専用の電解槽として、無隔膜、陽極吊り下げタイプの電槽を開発したメーカーもある<sup>1)</sup>。

### 2.2.2 ナトリウム

金属ナトリウムの製造法には、カストナー法とダウンス法の2種類がある。いずれも熔融塩電解法であるが、現在では、NaCl を直接電気分解するダウンス法が世界の金属ナトリウム製造法の主流である。

#### (1)カストナー法

約 350°Cの熔融苛性ソーダを電気分解し、陰極に析出した金属ナトリウムをしゃくり採る方法で、その反応は次式に従う。



a)の反応で生成した水が、電解浴中に溶け込み陰極側に拡散し、b)の反応により分解する。結局 c)の反応が起こったことになり、a)で与えられた電気エネルギーは金属ナトリウムの生成に半分しか使われないことになる。従って、電流効率は最大でも 50%を越さないとされている。この槽の操業法については、Wallace<sup>2)</sup> が詳記している。

#### (2)ダウンス法

実際の工業的電解槽の操業は、P.B.レポート<sup>3)</sup> (P.B.レポートは第二次世界大戦後に、米軍が占領していた西独の軍需工場のノウハウを調査した際の調査報告書として知られている)に初めて紹介された。これは、デグッサ(ドイツ)において操業された 24kA ダウンスセル(Knapsak Sodium Cell と称する)と 32kA 試験槽を詳細に説明している。その後、昭和 33 年(1958 年)米国 Dupont 社は、4 本の電極よりなる電解槽の特許<sup>4)</sup>を発表し、更に一段と改良を図った。この電解槽を図 2.2-1 に示す。現在の金属ナトリ

ウムの製造はこの方法によって行われている。

### 1)電解槽の構造

電解槽ベースには 4 個の陽極をセットするソケット状の溶接構造の鋼製の箱があり、このベースにはあらかじめ 4 本の陽極をセットしておく。陽極は、円柱状の黒鉛製であり陽極側のブスバーは、ベースの下側に結線されている。又、ベースの上は耐火セメントの層で電解浴と分離するようになっている。

電解槽の外壁は鉄板製で、外側鉄板は耐火煉瓦で内張りされている。

陰極は 4 本の鋼製の管で、側と側とが溶接されている。鉄製の導電アームが陰極の両側に備えられ、電解槽の壁を貫通して外に出たところでブスバーに接続する。陰極と陽極の間隔は、約 40mm でこのわずかな間隔のところで下式に示す電解反応が行われる。



### 2)操業方法

隔膜、金属ナトリウムコレクター、及び支持金物を他の場所で組み立てる。隔膜は鉄の網で、上部はコレクターにしっかり取り付ける。コレクターで補修された金属ナトリウムは電解浴との比重差 (Na0.8 : 電解浴 2.4) によりコレクター上部にある金属ナトリウム上昇管に到達する。

一方、発生する塩素ガスは、コレクター中央にある塩素ドームに集められ、塩素精製工程に送られる。上昇管を通った金属ナトリウムは、小さな中間受け器を経由して一日分の金属ナトリウムを貯めるポータブルコンテナに受ける。

電解浴は、ダウンス浴 (NaCl-CaCl<sub>2</sub>) を用いるが、実際に操業で用いられている電解浴は、これに BaCl<sub>2</sub> を加えた 3 元系の混合浴を用いる。陰極では、NaCl と CaCl<sub>2</sub> の理論分解電圧が下に示すようにほぼ等しいために、Na と Ca が電気化学的に当量生成する。Ba は、理論分解電圧が高いため、生成しない。

600°Cにおける理論分解電圧	NaCl	3.35V
	CaCl <sub>2</sub>	3.38V
	BaCl <sub>2</sub>	3.72V

金属ナトリウム中の金属カルシウムの溶解度は、電解槽の操業温度 600°C では、約 5% であるが、金属カルシウムの大部分は、上昇管中で冷却されて晶出し、上昇管壁面に付着する。これを、スクレーパーで取り除き、電解浴中に落とす。電解浴中に落ちた金属カルシウムは次の反応式に従って金属ナトリウムに置き換わる。



原料の食塩は、電解で消費した分だけ連続的に電解浴表面に加え、浴レベルを一定に保つ。

ポータブルコンテナに貯められた金属ナトリウムは、濾過槽に集められる。ここでは金属ナトリウムの融点より少し高い温度で濾過を行い、金属カルシウムと酸化ナトリウムを取り除き、一般工業用の Ca 含有量 0.04% 以下の製品を製造する。一方、金属カルシウムを含有する濾過残渣は、前出の反応により金属ナトリウムとして回収する。

原子力、Na-S 電池向け等の特殊用途向けの金属ナトリウムは、一般工業用のナトリウムを更に精製し、不純物の少ない（特に低 Ca）ナトリウムにしている。

金属ナトリウムの製造フローシートを図 2.2-2 に示す。

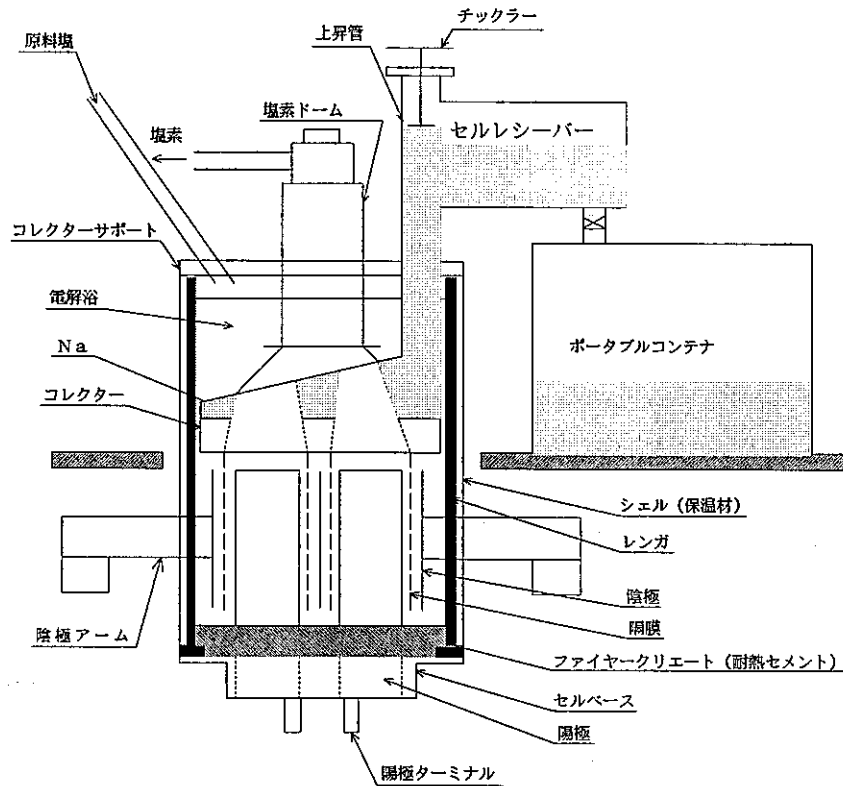


図 2.2-1 ダウンス槽の構造

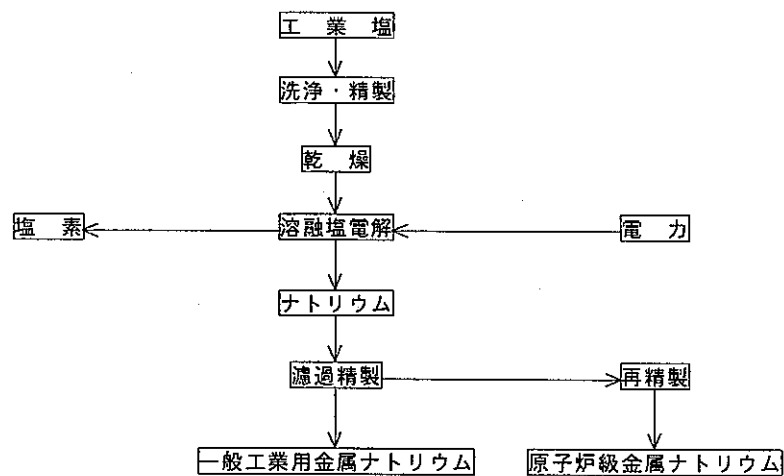
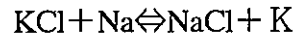


図 2.2-2 金属ナトリウム製造フローシート

### 2.2.3 カリウム

金属カリウムは、現在用途としては、そのほとんどが金属ナトリウムで事足りるために、生産はごくわずかな量に限られている。工業的製造法として、電解法と還元法があるが、ナトリウム電解槽を応用した電解法は、工業的に成功していない。

現在の製造法は、溶融塩化カリウムを約 850°Cの温度下で金属ナトリウムで還元する方法である。



この反応では、メタル生成物として Na-K 合金が採取される。これから、カリウム金属を単独で取り出すためには、蒸留により連続的にカリウムを分離し、上記の平衡反応をカリウム生成の方向にシフトさせていかなければならない。

### 2.2.4 マグネシウム

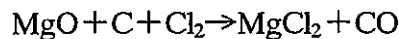
金属マグネシウムの製造に使われる原料は、マグネサイト ( $\text{MgCO}_3$ ) とドロマイト ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) であり、クラーク数が 8 番目であることから資源として非常に豊富な金属である。又、マグネサイト、ドロマイトは耐火物原料としても利用されている。

主な製造方法は、電解法と、熱還元法に分かれる。

#### (1)電解法 (塩化マグネシウムの溶融塩電解)

##### 1)I.G法

マグネサイト焼鉱 ( $\text{MgO}$ ) を塩素で塩化し、無水塩化マグネシウムとして溶融塩電解する方法である。塩化工程では、 $\text{MgO}$  を炭素質の物質と混合し、団鉱として電気炉で加熱しつつ塩素ガスを送り込み約 1000°Cで塩化する。



この反応は、発熱反応であり、エネルギー消費が少なくすむと同時に、C が存在することにより平衡が、生成系側に進行し、塩素ガスが有効に利用される。

電解浴は、60wt% $\text{MgCl}_2$ -20wt% $\text{KCl}$ -20wt% $\text{NaCl}$  の系が使用される。陽極には黒鉛板、陰極には鋳鋼が使われ、浴温度約 750°C、極間電圧約 6.6V、電流効率は約 90%、消費電力は約 18000kWh/tMg である。電解による不純物混入に関しては、 $\text{MgCl}_2$  の理論分解電圧が約 2.4V に対して、 $\text{NaCl}$  が約 3.3V、 $\text{KCl}$  が約 3.4V であるため、Mg 以外の金属は析出しない。I.G法のフローシートを図 2.2-3 に示す。

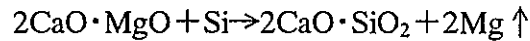
##### 2)ダウ法

ダウ法は、海水から採取した  $\text{MgCl}_2$  の 6 水塩を精製脱水して  $\text{MgCl}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$  を電解に用いることが特徴となっていて、現状ではアメリカの一部でこの方法を採用している。電解浴組成は、25wt% $\text{MgCl}_2$ -60wt% $\text{NaCl}$ -15wt% $\text{CaCl}_2$  であり、槽電圧は約 6V、電流効率は 75~80%、消費電力は約 17,000kWh/tMg である。ダウ法のフローシートを図 2.2-4 に示す。

#### (2)熱還元法

酸化マグネシウムを高温下でフェロシリコンを使って還元蒸留する方法であるが、ピジョン法とマグネテルム法がある。ピジョン法は、還元炉で約 1150°Cに加熱し真空

度  $10^{-3}$  mmHg で Mg 蒸気を除く。主な反応は、



であり、この方法では、99.95%という高純度の Mg が得られる。ピジョン法のフローシートを図 2.2-5 に示す。

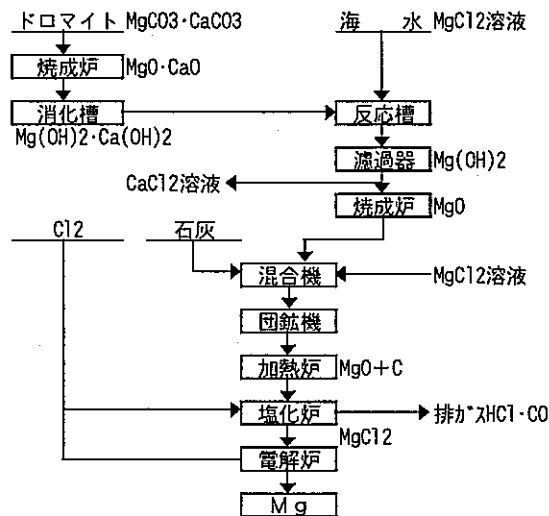


図 2.2-3 IG 法フローシート

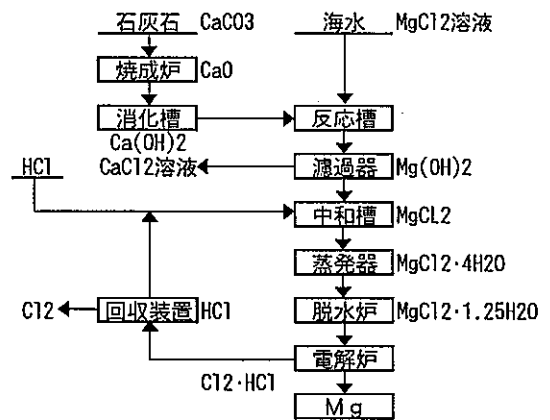


図 2.2-4 ダウ法フローシート

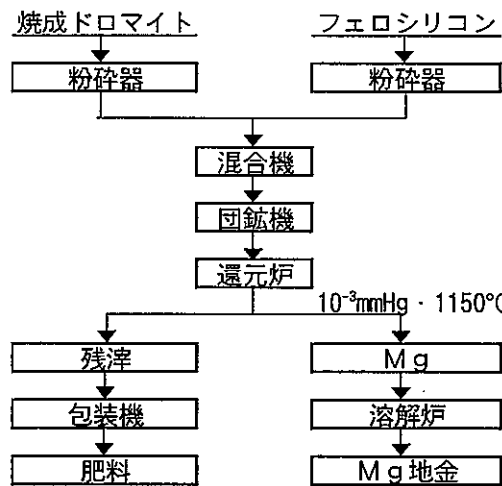


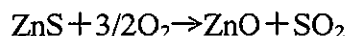
図 2.2-5 ピジョン法フローシート

## 2.2.5 亜鉛

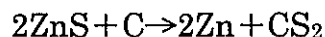
亜鉛精鉱を原料として金属亜鉛をつくる方法には、乾式法と湿式法がある。乾式法は亜鉛精鉱を焙焼して、ZnO とし、これを炭素材で還元して亜鉛を揮発回収して蒸留亜鉛をつくる方法である。湿式法は、焙焼後の酸化亜鉛を硫酸（電解廃液）で浸出し、これから電解により電気亜鉛を採取する方法である。

## (1) 亜鉛精鉱の焙焼

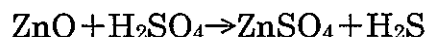
主な反応は、



である。そして、 $\text{SO}_2$  は、硫酸の原料になる。焼鉱中の残留硫化亜鉛は乾式法に於いても、湿式法に於いても少ないほど望ましい。乾式法に於いては、



の反応は起こりにくく、従って  $\text{ZnS}$  は未還元のまま残留する。又、湿式法に於いても、



の反応は、一般に反応速度も遅く、また発生する硫化水素は公害の原因ともなる。

一般に用いられる焙焼炉は流動焙焼炉である。

## (2) 乾式製錬法

乾式製錬法には、レトルトに亜鉛焼鉱、コークスを装入して  $1250\sim 1270^\circ\text{C}$  に加熱して亜鉛蒸気を得るレトルト法、炉の内部に装入したコークスに電気を通じ内部から加熱する電熱蒸留法、溶鉱炉に焼鉱をコークスと共に装入し得られた亜鉛蒸気を鉛のシャワーで冷却する ISP 法がある。

### 1) ISP 法

焼結鉱を約  $750^\circ\text{C}$  に予熱したコークスと共に溶鉱炉に層状に装入し、羽口から  $1000\sim 1050^\circ\text{C}$  の除湿された熱風を送って溶錬する。亜鉛は、炉内で還元揮発し、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  ガスと共に約  $1030^\circ\text{C}$  でコンデンサーに入り溶融鉛のスプラッシュにより、急冷、凝縮され鉛中に溶解捕捉される。亜鉛を溶解した鉛（約  $530^\circ\text{C}$ ）はポンプで冷却樋に送られ、約  $430^\circ\text{C}$  まで冷却され、温度効果による溶解度差により亜鉛と鉛が分離する。分離された粗亜鉛は微量不純物を除去後、自動鑄造機にて純度 98.7% の蒸留亜鉛として鑄造される。亜鉛を分離した鉛は再びコンデンサーに循環される。

コンデンサーの排ガスは、冷却、除塵を経て、熱風炉、コークス予熱炉、その他付属炉の熱源に利用され、残余は自家発電設備に送られ発電に供される。

一方、溶鉱炉に装入された焼結鉱中の鉛は還元され、銅、金、銀等の有価物を吸収しながらスラグと共に炉底にたまる。炉底では間欠的に前床に抽出され含銅粗鉛としてスラグと分離される。

溶鉱炉から回収された粗亜鉛の一部は Pb 塔 2 基、Cd 塔 1 基の New Jersey 方式の精留塔により乾式精製された後、純度 99.99% の最純亜鉛として鑄造される。

含銅粗鉛は、脱銅鍋に入れられ、冷却攪拌を繰り返し、粗鉛と含銅ドロスに分離される。粗鉛の一部はハリス、パークス処理を行い微量不純物及び有価金属を回収した後、溶鉱炉コンデンサーの補給鉛として自家消費している。

ISP 法の代表例として八戸製錬（株）のフローシートを図 2.2-6<sup>5)</sup> に示し、溶鉱炉の概略図を図 2.2-7<sup>6)</sup> に示す。

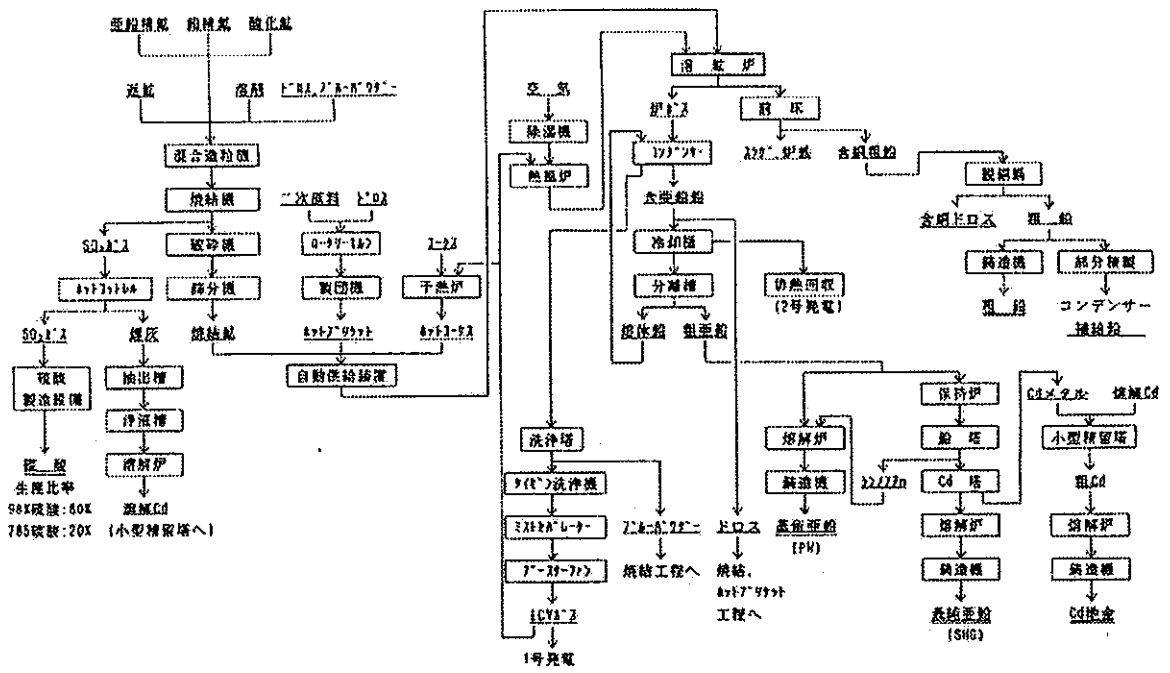


図 2.2-6 ISP 法のフローシート

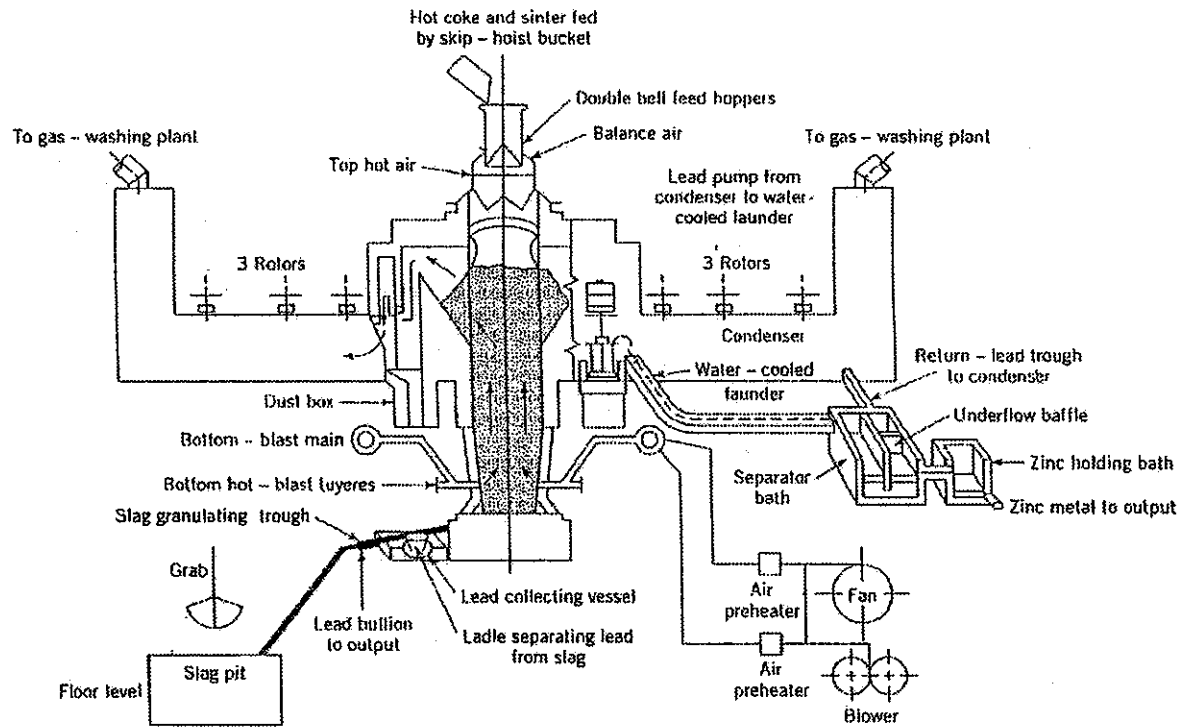


図 2.2-7 ISP 法の溶鉛炉略図

(3)湿式製錬法

亜鉛の湿式製錬の工程を大別すれば、1)焙焼、2)浸出、3)浄液、4)電解、5)浸出滓処理となる。

1)焙焼

焙焼については、前項で述べたが、湿式製錬のための焙焼は、浸出工程で硫酸に溶け

やすい形の酸化亜鉛にするために、適切な温度を選択しなければならない。

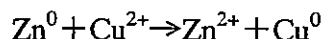
## 2) 浸出

湿式製錬工程の一例を、図 2.2-8 に示す。この工程に示す浸出方式は、複式浸出法と言われるものである。焼鉱に比して不足量の酸で浸出し、浸出液を十分な ZnO で中和する。残渣は過剰の酸を含む電解廃液で浸出し、亜鉛をなるべく多く浸出させるようにする。酸性浸出槽からの液は、シックナーを通り、オーバーフローは中性浸出槽に回し、スピゴットはろ過洗浄後鉱滓工場へ送られる。中性浸出液は、Cu、Cd、Ni、Co、As、その他の不純物を含む。

## 3) 浄液

電解工程で、効率よく亜鉛を析出させるためには、中性浸出液中に含まれる陰極の水素過電圧を下げる不純物を除去する必要がある。この不純物除去工程を浄液工程という。

第一段では、亜鉛末で置換反応により銅を落とす。

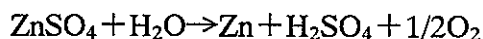


第二段では、亜ヒ酸と亜鉛末を加える。これは、Co を落とすため、少量の銅イオンと亜ヒ酸が共存する状態で亜鉛末を加えることによって良く沈殿する。

第三段、第四段では、亜鉛末によってカドミウムを落とす。この第三段、第四段からの残渣は、第二段に繰り返される。第二段からの残渣は、カドミウム工場でカドミウムの回収を行う。

## 4) 電解

電解槽は、鉄板ゴムライニング、硬質塩ビ等が用いられる。陽極には、1%銀を含む鉛を、陰極にはアルミニウム板を用いる。Total の電解反応は、次式で表される。



陰極電流密度は、450~600A/m<sup>2</sup>、槽電圧は約 3.5V である。電解液組成は、Zn 40~80g/l、遊離 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 110~180g/l である。

電解液温は、約 35°C で電着亜鉛を平滑にするために、また、陽極から発生する酸素ガスとともに酸のフュームが発生するのを防止するために、にかわ、大豆かす等を少量電解液に加える。電解尾液は、浸出工程にリサイクル或いは、浄液後の液と混合されて再び電解に供される。陰極に電着した金属亜鉛は、電極から剥離した後、誘導炉で溶融しインゴットとする。

電解に要する電力は、変流効率 97%、電流効率 90%、電解電圧 3.5V とすると、亜鉛の電気化学当量は、

$$32.68\text{g}/(96500\text{A}\cdot\text{sec}/3600\text{sec}/\text{hr}) = 32.68\text{g}/26.8\text{Ah} = 1.22\text{g}/\text{Ah}$$

であるから、電力原単位は、

$$(3.5 \times 10^3)/(1.22 \times 0.90 \times 0.97) = 3290\text{kwh}/\text{t}$$

となる。



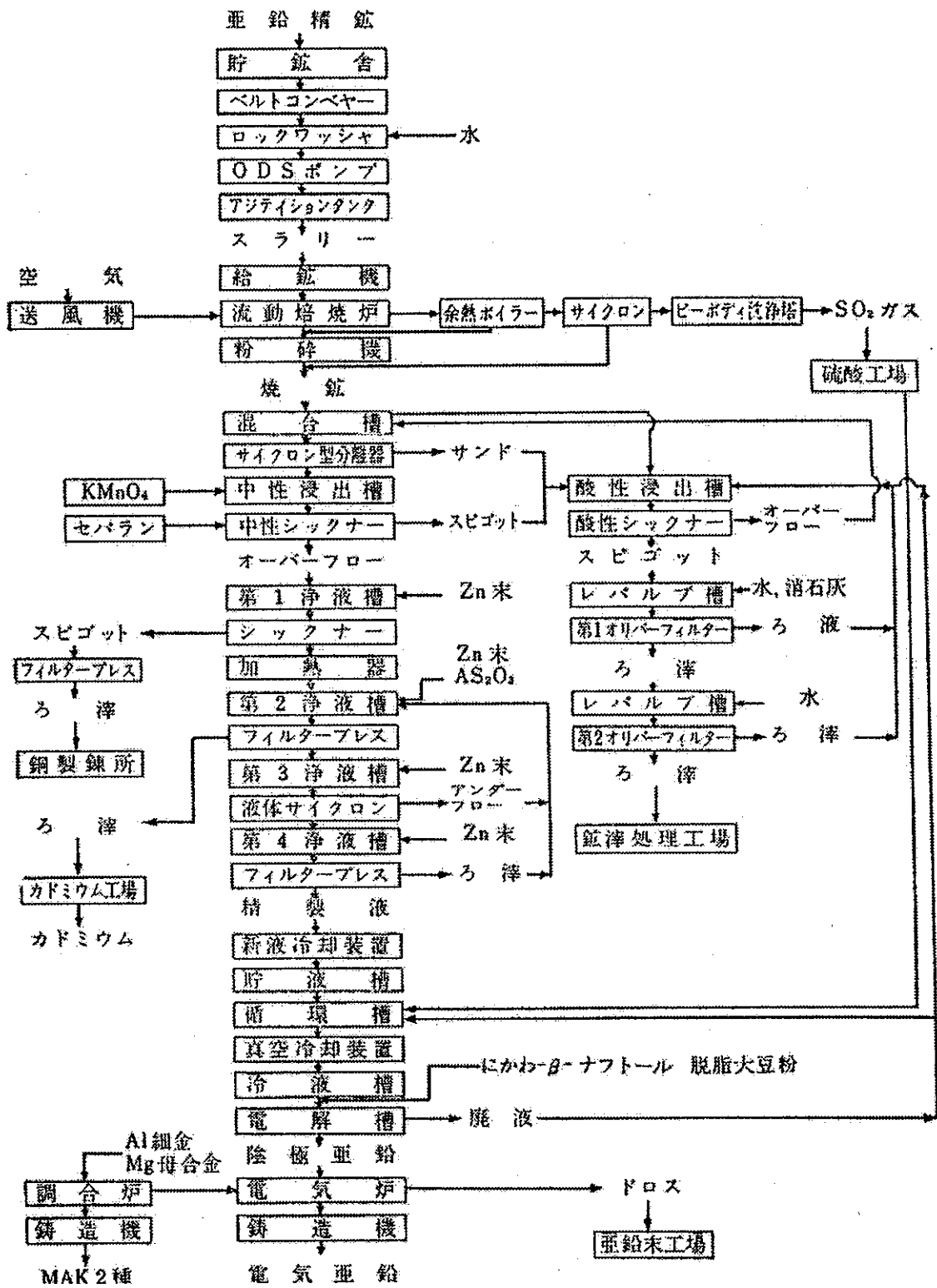


図 2.2-8 亜鉛湿式製錬フローシート

## 2.2.6 水銀

水銀の鉱物は、辰砂 (HgS) で、他の不純物を伴い、一般に水銀の含有量は 0.2%程度と低い。国内でも、北海道、奈良県などから産出するが、環境問題から現在では、辰砂からの水銀生産は、国内では行われていない。HgS は、約 700°Cでロータリーキルン中で焼くと、熱分解して Hg と S の蒸気となる。これを、ジグザグ型のコンデンサーに集め更に精製して回収する。

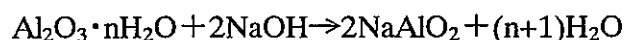
現在、国内では、含水銀廃棄物の処理<sup>7),8)</sup>を北海道の処理業者が行っているのみである。含水銀スラッジ類は、ヘレシヨフ炉と称する多段式の焙焼炉で処理され、乾電池類はロータリーファーンレスで処理される。それぞれの炉で揮発した水銀蒸気は、冷却回収後、精製してリサイクル利用される。

## 2.2.7 アルミニウム

現行の製錬法は、ボーキサイトから純粋なアルミナを製造する工程 (Bayer 法) とアルミナを熔融塩電解する工程 (Hall Heroult 法) に分かれる。アルミニウムは活性な金属であるので、ボーキサイト中のアルミニウムより還元されやすい金属は、あらかじめ十分に分離しないと電解中に一緒に還元されアルミニウム中に入ってくる。

### (1) バイヤー法 (Bayer 法)

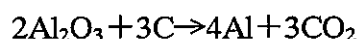
ボーキサイトを苛性ソーダの水溶液で処理すると、次式によりアルミナが溶解してくる。



この NaAlO<sub>2</sub> (アルミン酸ソーダ) に析出の核を加え、水を加えることにより Al(OH)<sub>3</sub> を析出させる。これを濾過し、キルンで 1200~1350°Cで α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とする。加熱が不十分で γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれると、水分を吸収しやすい。この水分は、電解の際フッ化物と反応してフッ化水素を発生するので、極力少なくする必要がある。図 2.2-9 にバイヤー法のフローシートを示す。

### (2) 熔融塩電解法 (Hall Heroult 法)

アルミニウムの電解では、陰極に溶けたアルミニウムを、陽極にはカーボンを使用し、電解浴としては、氷晶石 (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) にアルミナを溶かしたものをを用いる。炉体は、鉄板の内側を耐火煉瓦張りとし、その中に焼成した炭素のブロックを積み、隙間に炭素質のペースト、又は粉末の炭素とピッチの混合物を詰める。その底には鉄のバーを通し陰極側とする。還元されたアルミニウムは炭素ブロックの上にたまり、それが陰極となる。電解温度は約 950°Cで、その温度における電解浴の比重は約 2.1 で融けたアルミニウムの比重 2.3 よりわずかに軽く、アルミニウムは電解浴の底に沈む。この電解浴の上から炭素質の陽極が浸される。底に溜まったアルミニウムは一定間隔で炉からポットに吸い上げられる。Total の電解反応は次式の通りである。



理論分解電圧は、約 1.7V であるが、電解浴の加熱のため実際には約 4.5V を示している。電解炉の規模は、100kA を超えるものが開発されており、電力原単位は



## (2)亜鉛鋳からの回収方法

### 1)アマルガム法 (Eagle-Picher 方式)

湿式亜鉛製錬の浄液工程で沈殿した鉄泥を苛性ソーダにより浸出し中和後、塩酸により浸出し、エーテルでガリウムを抽出し、電解などによりガリウムを製造する方法。

### 2)同和鋳業改良法

同和鋳業は、国内鋳石（黒鋳）からガリウムを回収している唯一のガリウムメーカーであり、これまで抽出溶媒により生産してきたが、収率向上と合理的生産を図るため選択性イオン交換樹脂（キレート樹脂）を使用して、ガリウム及びインジウムの濃縮法に転換し増産体制を図ると共に、併せてゲルマニウムの回収もできる方式とした。

### (3)塩素化法による GaAs スクラップからの回収方式

GaAs スクラップを塩素化処理し、沸点の差を利用してガリウムを精留する方式の回収方法を住友金属鋳山が開発した。

### (4)新回収技術

三菱化学と日本軽金属が共同開発により、特殊な多孔質担体（例えばスチレン系樹脂）に特殊なキレート材（キノリノール系化合物）を含浸させ、パイヤー液からガリウムを選択的に吸着回収する方法を開発した。

## 2.2.9 錫

錫製錬に使用される原料は、錫石（ $\text{SnO}_2$ , Cassiterite）と錫を含むスラッジ類である。国内では、ほぼ全量錫を含むスラッジを原料とした操業が行われている<sup>10)</sup>。錫製錬のフローシートを図 2.2-10 に示す。

### (1)溶錬

原料を所定の割合で混合し、電気炉で還元溶解する。電気炉の操業は原料中の鉄の還元を抑えるために弱還元を行い錫の 70%程度を還元する鋳石吹と、このからみ中に残った錫を極力回収するために強還元を行うからみ吹を交互に実施する。

### (2)精製

レードルに受けた 1100°Cの荒錫を精製炉に装入し、500~700°Cまで徐冷する事により鉄リッチの相を固化析出させる。荒錫は、精製炉下部抜き出し口より鑄造ポットに抜き出し、一方、炉内の精製滓（Sn65%, Fe30%）は、粗砕後電気炉に繰り返す。更に鉄を下げるため、鑄造ポットの溶湯を約 400°Cに保持し空気を吹き込み鉄をポット滓（Sn85%, Fe10%）として除去する。これにより溶湯中の鉄は、0.04%以下となる。

### (3)斜板

鑄造ポットで発生したポット滓を斜板炉に入れ、約 600°Cで錫分を絞る。溶けた錫は、傾斜の付いた炉底より流出し、これを固化し（斜板錫 Sn98%）鑄造ポットに繰り返す。炉内の残留物は、粗砕後電気炉に繰り返す。

### (4)電解

電解液は、硅フッ酸  $H_2SiF_6$  35~40g/l、 $H_2SO_4$  40~45g/l、Sn 20~30g/l で、電流密度約  $40A/m^2$ 、槽電圧 0.17~0.3V で陽極に粗錫、陰極に電気錫を用いて電解が行われる。銅、アンチモン、その他の不純物は陽極スライムとなり回収される。

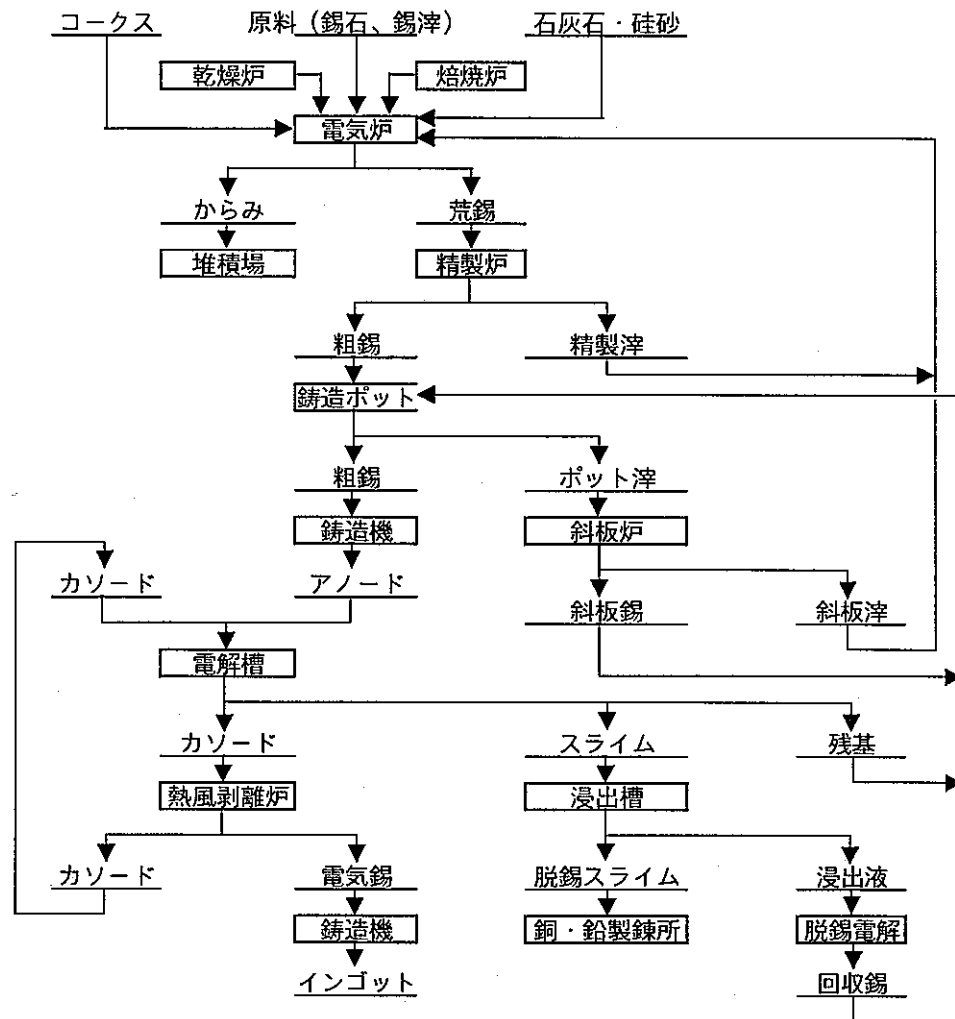


図 2.2-10 錫製錬フローシート

## 2.2.10 鉛

### (1)粗鉛の還元溶錬

方鉛鉱 ( $PbS$ ) が鉛の主要鉱石で、通常 50%Pb 以上の精鉱として製錬に供される。 $PbS$  を焼結で  $PbO$  に変え、溶鉱炉で  $Pb$  に還元するのが常道で、標準的な製錬フローを図 2.2-11 に示す<sup>11)</sup>。 $PbS$  の焼結によって生ずる排ガスは、硫酸の製造に供する。焼結塊は、コークスと共に溶鉱炉で還元溶錬し、スラグと粗鉛に分離する。鉛溶鉱炉は銅の場合より小型で、還元溶錬であるが、鉄分を  $FeO$  としてスラグへ除去するので、還元度は微弱で ISP (2.2.5 亜鉛の項で記述) の場合のみがやや強還元となる。スラグは、 $Pb2\%, SiO_2 25\%, CaO 10\sim 15\%, FeO 35\%$ 程度で、亜鉛を 5~20%含み、その回収のためフェ

ーミングを行うことも多い。粗鉛は炉底からサイフォン式に抜き出し、徐冷して溶離により銅分をドロスとして除去し、乾式精製あるいは電解精製にまわす。銅ドロスあるいはマットは必要に応じ濃縮溶錬後、銅製錬に送られる。

## (2)粗鉛の直接溶錬

溶鋳炉法では良好な焼結塊を得るために、溶剤やスラグの添加により塊中 Pb 品位を 40%程度に抑え、従って溶鋳炉で多量のスラグを溶かさねばならない。高品位の鉛精鋳に対しては以前から様々な方法が試みられてきたが、従来法に代わるものは生まれていない。Pb 自体は低融点で生成しやすくても、スラグのため 1400K 程度の溶錬温度が必要で、この温度では鉛成分はかなり揮発、酸化しやいため、ダストロス、スラグロスが共通的な問題点となる。

## (3)粗鉛の精製

粗鉛は、98～99%Pb 程度で、Bi を含まないものは乾式精製が有利という意見もあるが、国内では電解精製が一般的である。

### 1)乾式精製法

ドロシングで脱銅された粗鉛は、空気酸化による柔鉛もしくはソーダ塩酸化によるハリス法にかけ、As、Ag を含む亜鉛クラストは揮発炉で Zn を除去して貴鉛を得てのち、灰吹法で鉛を酸化除去し粗銀とする。一方、パークス法の後の Zn を含む鉛は真空蒸発法あるいは、酸化、塩化などにより脱亜鉛を行う。微量不純物除去のため、さらにハリス法を行うこともある。Bi がある時はクロールーベタートン法を適用する。以上の操作は通常回分法で、大きな製錬所では 200t を超すケトル（鉄鍋）を用いる。また、これらの工程のかなりの部分を連続化した操業も行われている。

### 2)電解精製法

硫酸浴では鉛は難溶性の硫酸鉛になるので、ケイフッ化水素酸浴が粗鉛の電解精製に用いられ、ベッツ（Betts）法と呼ばれる。浴組成は、 $Pb_{80} \sim 120kg/m^3$ 、 $H_2SiF_6_{100} \sim 120kg/m^3$  程度で、 $150A/m^2$  くらいの電流密度で電解精製される。銅の場合と異なり、アノードスライムが適度な硬さでアノード上に付着残存することが必要で、そのためには粗鉛は適度の Cu、As、Bi、Sb を含んでいた方がよい。浴電圧 0.3～0.6V、電流効率 90～95%、消費電力 0.59MJ/kg（165kWh/t）程度で、99.99%以上の析出鉛を得る。スライムは、10～20%Pb、2～20%Bi、20～30%Sb の他、Au、Ag を含むので、溶融して貴鉛として Au、Ag を回収する。灰吹酸化の初期に Sb が  $Sb_2O_3$  の形で揮発、回収され、灰吹末期に Bi が PbO 中に濃縮するので、これを還元して粗 Bi をつくり、ケイフッ化水素酸浴で電解して純 Bi を得る。なお、Sb はこのような副産回収の他、硫化アンチモン精鋳を原料とし、鉛と類似の鉄沈殿法、相互反応法、酸化還元法を適用して金属 Sb を得る。

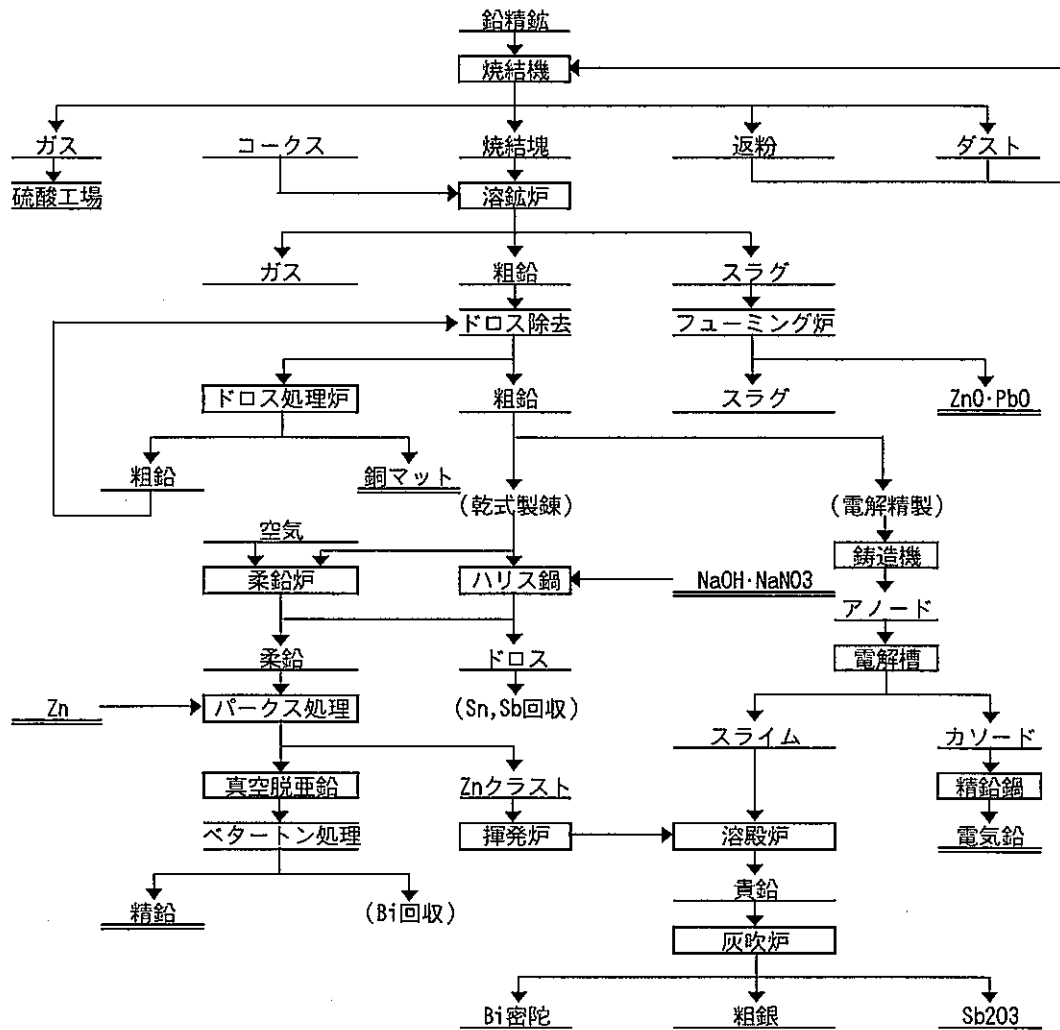


図 2.2-11 鉛製造フローシート

### 2.2.11 ビスマス

ビスマスは、鉛の鉱石に随伴されることが多く、従って鉛製錬から副産される。鉛の項 (2.2.10) で示したように、乾式製錬から得られた粗鉛をケイフッ酸の電解液で電解精製すると陽性泥となり、これを再び溶かして鉛、アンチモン、金、銀、ビスマスなどを回収している。ビスマスの代表的回収フローを図 2.2-12 に示す<sup>12)</sup>。

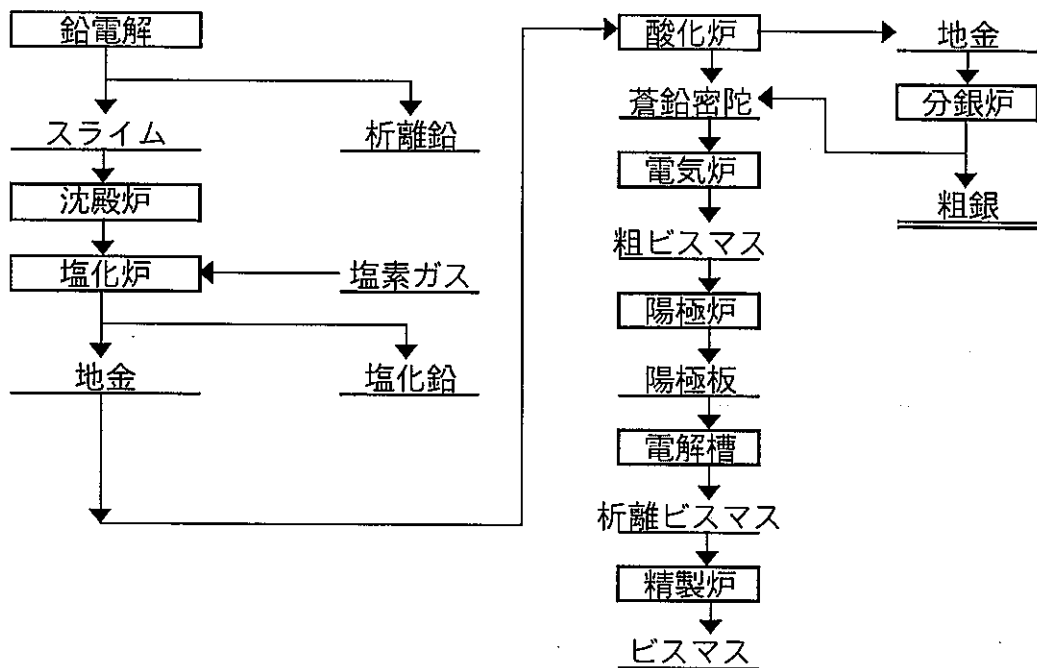


図 2.2-12 ビスマス回収フロー

引用文献

- 1)特公平 4-65912
- 2)Wallece,T. : The Castner Sodium Process , Chemistry and Industry , 22 ,p876-881 , (1953)
- 3)P.B. 44,671 : FIAT 820 (1946)
- 4)特公昭 33-9852, 特許番号 250615
- 5)八戸製錬所の亜鉛・鉛製錬, 資源と素材, Vol.109 p977-982
- 6)Zinc And Zinc Alloy,Encyclopedia of Chemical Technology,4<sup>th</sup> ED,Vol.25,p789-839
- 7)新金属データブック : 金属時評編集部編, ホーマットアド, p269-277
- 8)イトムカ鉱業所における含水銀廃棄物処理, 資源と素材, Vol.109 p1066-1068
- 9)新金属データブック : 金属時評編集部編, ホーマットアド, p81-94
- 10)生野製作所における錫製錬, 資源と素材, Vol.109 p1069-1071
- 11)金属便覧, 日本金属学会編, 丸善, p274-275
- 12) 新金属データブック : 金属時評編集部編, ホーマットアド, p446

(樋口治雄)



## 2.3 液体金属の利用

表2.3-1に液体金属の用途の一例<sup>1)</sup>をまとめて示す。合金の成分元素としての用途は除いている。液体状態で利用するものばかりでなく固体状で使用するものも入れてある。表からもわかるように液体金属は物性の特徴を生かし、それぞれ色々なものに利用されている。

この中から①Na-S電池、②PCB無害化処理におけるNaの利用、③ガラス製造におけるSnの利用、④加速器用ターゲットとしてのHgの利用、⑤熱回収媒体としてのPbの利用、の5件について、以下概要を説明する。

### 2.3.1 ナトリウム—硫黄電池

#### (1) はじめに

ナトリウム—硫黄電池（以下Na-S電池）は、我国では通産省工業技術院のムーンライト計画の一環として1980年に開発がスタートした。<sup>2)</sup>現在は各電力会社、メーカーによって実用化を目指した開発が進められている。

Na-S電池の具体的な応用、用途<sup>3)</sup>としては、①負荷平準化システム、②各種発電所の発電電力シフト、③揚水発電所代替・電力流通設備増強代替、④無停電電源装置兼用システム、⑤非常用兼用システム、⑥移動用電源車への応用、⑦非常用電源車への応用、⑧非常用直流電源（変電所・発電所・通信所等）代替、⑨離島設置ディーゼル発電機代替などが考えられている。

現在の開発状況は、性能面及び信頼性において実用化の域に達しつつあると言われている。<sup>3)</sup>本報告では、最近の開発状況を主体に調査結果をまとめる。

#### (2) 動作原理と特徴<sup>4) 5)</sup>

図2.3-1に動作原理を説明する図を示す。負極活物質としてNa(液体)、正極活物質としてS(液体)、電解質としてナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)伝導性を持つβ<sup>2</sup>-アルミナセラミックス(固体電解質)を使用する。両活物質が凝固しないように電池の温度は約300°Cに保たれる。

放電反応時は、①NaがNa<sup>+</sup>と電子(e<sup>-</sup>)にわかれ、②Na<sup>+</sup>はβ<sup>2</sup>-アルミナを通過して正極側に移動し、③S及びe<sup>-</sup>と反応して多硫化ナトリウム(Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>)となる。

充電反応時は、④Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>がNa<sup>+</sup>、S、e<sup>-</sup>にわかれ⑤Na<sup>+</sup>はβ<sup>2</sup>-アルミナを通過して負極側に移動し⑥負極でNa<sup>+</sup>がe<sup>-</sup>を受けとってNaにもどる。

Na-S電池の特徴は次の通りである。<sup>4) 5)</sup>

①高エネルギー密度 : 鉛蓄電池の約3倍、狭いスペースにコンパクトに

設置できる。

- ②非自己放電性 :  $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナに電子伝導性がないために自己放電しない。
- ③高耐久性 : 充放電サイクル寿命は鉛蓄電池の約4倍。
- ④メンテナンスフリー : 鉛蓄電池のように電解液の保守などのメンテナンス不要。
- ⑤残存容量を測定しやすい特性
- ⑥作動温度が高い : 約300°C
- ⑦活物質原料資源豊富

### (3) 構造及び安全設計

#### ① 構造<sup>6)</sup>

図2.3-2にNa-S電池の一般的な構造の断面図を示す。正極容器、 $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管、安全管より構成されている。 $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管と正極容器は $\alpha$ -アルミナ絶縁リングで接続されている。正極容器と $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管の間にはS、 $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管内にはNaが充填されているが、そのNaは $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管内に配置された安全管の底部の小さい穴から供給される。正極容器はNa、S及び電池反応によって生成される多硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_x$ )に対する耐腐食性を有する金属材料製である。 $\alpha$ -アルミナ絶縁リングの $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管、正極容器との接合は熱圧接技術等による。

#### ② 安全設計<sup>6)</sup>

Na-S電池の安全設計の基本思想には多重防護の考え方がとられている。具体的には次の4段階から成る。

##### i) 単電池を破損させない :

電池部材( $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管、容器材など)及び接合部分などの破壊強度の向上を図る。

##### ii) 万一、単電池の $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管が破損しても、単電池から活物質を外に漏らさない :

$\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管が破損した場合にNaとSが大量に反応するのを制限し、反応によって起こる過度の温度上昇、圧力上昇を抑え、電池容器の破損を防ぐ。そのNaとSの反応量を制限するために、安全管と $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管のギャップの大きさを制限する。適正なギャップの大きさの形成は、安全管を $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管内に挿入し、安全管を塑性加工するなどによって得ている。

##### iii) 万一単電池から活物質が漏れても、他の単電池に活物質漏れを連鎖させない :

図2.3-3にモジュール電池の構成例<sup>6)</sup>を示す。電池システムは多くの単電池を集合してモジュール電池を形成する。モジュール電池の単電池

間には乾燥砂を充填する。充填された乾燥砂はモジュール電池内の酸素量を制限するので、漏れた活物質の酸化反応が制限され、反応熱が抑えられる。他の単電池容器の破損連鎖を防止する。

iv) 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：

モジュール電池は図 2.3-3 に示したように単電池間に乾燥砂を充填した気密を有する断熱容器に収納された構造であるので、漏洩した活物質は断熱容器外には出ない。このほか断熱容器の機能は外部からの災害などの防壁となり、単電池を保護する。

#### (4) 開発の現状と課題

##### ①電池の部材技術

電池の構成材料の中でも最も重要な $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管については強度の向上、低抵抗化、長期耐久性向上などが課題であったが実用域までの性能が確保できる見通しが得られてきた。また、陽極(S極)の低抵抗化、 $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管と金属の接合、電池容器材料の防食、安全管と $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管間のギャップ形成技術など開発初期に課題とされた技術についてはすでに解決つつある。

##### ②電池製造における Na 技術

Na-S 電池に使用する Na は純度管理が重要である。一般的な Na 取扱技術は先行している高速炉開発で育成された Na 技術がそのまま適用できる。

市販の Na 中には K、Ca が不純物として存在する。これらの元素は $\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管の劣化、破損の原因になることが明らかにされ、Na 中からそれらを除去技術も開発されている。<sup>7)</sup>

##### ③安全性試験

$\beta^{\prime\prime}$ -アルミナ管が破損して、Na と S が直接反応する場合の挙動や、反応抑制試験など安全性に係わる試験研究は多く行なわれ、発表されている論文も多い。表 2.3-2 は東京電力/日本ガイシより報告された単電池及びモジュール電池の安全性試験とその目的<sup>8)</sup> についてまとめたものである。これら試験は過充電、短絡、火災などに対して所定の火災安全性能を有することを実証するためのもので、この試験によって Na-S 電池が工業製品としての安全基準を十分に満足するものであることが示されたとしている。

##### ④実証試験

表 2.3-3 は東京電力が最近の発表で明らかにした開発目標と達成状況<sup>2)</sup> である。実用化のための開発目標は、すでにクリアしていることが伺える。

表 2.3-4 は東京電力で実証試験中の電池システム<sup>3)</sup> を示す。すでに

6,000 kW 級のシステムを完成し実証試験が継続されている。そして各種実証試験において性能面、耐久性面等で順調な成果が得られていることが報告されている。

(5) 電力貯蔵システムへの Na-S 電池適用例<sup>5)</sup>

ここで Na-S 電池の応用例について述べる。図 2.3-4 は Na-S 電池の適用による電力の負荷平準化を説明した図である。

Na-S 電池を用いて需要の小さい時間帯(例えば夜間)に余剰電力を貯蔵(充電)しておき、需要の大きい時間帯(例えば昼間)に不足電力を放出(放電)することにより発電設備に対する負荷が平準化される。

(6) Na-S 電池に係わる法的規制の最近の動き<sup>9)</sup>

Na-S 電池は危険物第 3 類の Na、第 2 類の S を用いることから取扱う数量が指定数量以上になる場合は、消防法の危険物の法的規制を受ける。

平成 11 年 6 月 2 日付にて、消防庁より出された「ナトリウム・硫黄電池を設置する危険物施設の技術上の基準等について(消防危第 53 号)」の通知により、Na-S 電池設備が一定の要件に適合するものについて、位置、構造及び設備の技術上の基準の特例を適用できることが示された。一定の条件とは、①Na-S 電池が密閉構造の単電池を組合せたモジュール電池とした構造のもので、火災安全性能を有するものであること。②Na-S 電池及び関連する電気設備等以外の設備が施設内に設置されていないことである。ここで言われている火災安全性能とは、単電池の過充電、短絡及び昇降温に対する安全、モジュール電池の短絡に対する安全、防火性、耐浸水性、自己消火性及び構造的強度を指している。

Na-S 電池は(4)③の安全性試験によって、十分な火災安全性能を有することが明らかとなり、技術上の基準の特例を受けられることになっている。

(7) おわりに

以上、Na-S 電池の最近の開発状況を中心に述べた。安全性に関して電力会社、メーカーによるさらなる努力がなされており、実用化の日は近いものと考えられる。実用化に際しては電池システムのさらなるコスト低減が必要と考えられるがこの研究も鋭意行われている<sup>10)</sup>。また、実用段階に入ると寿命のきた電池が大量に出てくるので、廃棄処理又はリサイクルについての研究も重要な課題になってくるであろう。

表 2.3-1 液体金属の利用<sup>1)</sup>

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	炉心冷却・熱輸送媒体、インディゴ染料製造触媒、還元剤、農薬反応材料、医薬品、Na アルコラート、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、エネルギー変換、冷却媒体、金属精練時の還元剤

表 2.3-2 Na-S 電池の安全性試験項目<sup>8)</sup>  
(東京電力/日本ガイシ)

試験	目的
単電池	
過充電試験	電解質が破損した場合の安全性の確認
外部短絡試験	単電池を破損させた場合の安全性の検証
昇降温試験	昇降温した場合の安全性を放電末状態で確認
モジュール電池	
外部短絡試験	外部で短絡が発生した場合の安全性を確認
外部加熱試験	外部で火災が発生した場合の安全性を確認
浸水試験	浸水した場合の安全性を確認
自己消火性試験	単電池を強制的に破壊し、発火させた場合の安全性を確認
落下試験	落下などの外的衝撃を受ける場合の安全性を確認

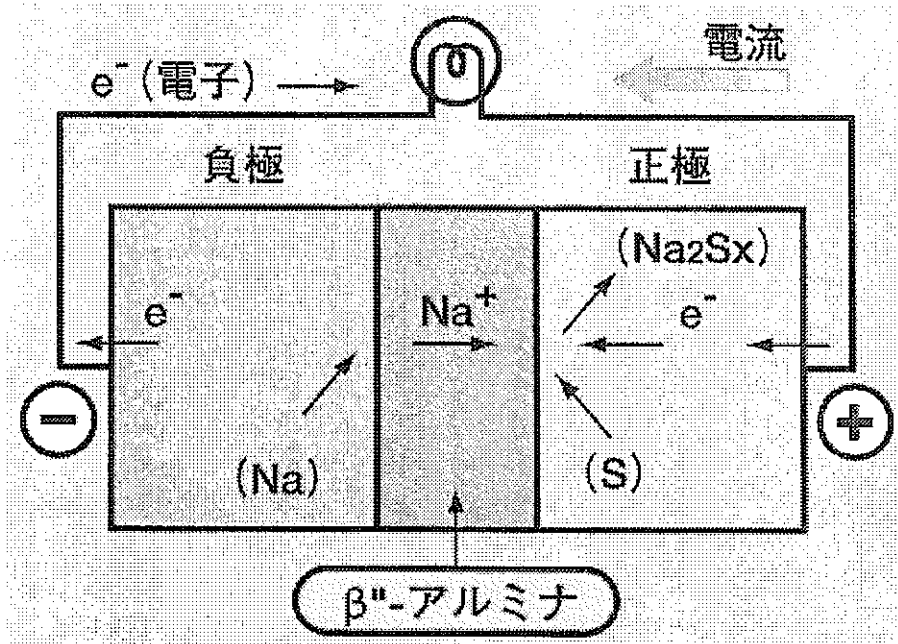
表 2.3-3 Na-S 電池の開発目標と達成状況<sup>8)</sup>  
(東京電力)

項目	目標	達成状況
耐久性	充・放電：2250 回以上 (15 年以上)  昇降温：20 回以上	2250 回以上を達成 (チャンピオンデータ 5488 回) 15 年以上の耐久見通し 20 回以上を達成
効 率	週間効率 ・70%以上 (交流端) ・83%以上 (直流端)	70%以上を達成 84%以上を達成
密 度	可能な限りコンパクト化	170kWh/m <sup>3</sup> システムは 0.1m <sup>2</sup> /kW 以上
安全性	万一の故障時においても故障の 拡大や災害の発生がないこと	各種試験で安全性を検証済 (法規制緩和に反映済)
建設費	揚水発電所建設費以下	左記以下の見通し (さらなるコストダウン中)

表 2.3-4 東京電力で実証試験中の Na-S 電池システム<sup>3)</sup>

実証試験設備	試験開始	備 考
川崎 50 kW 級	92 年～	実用原型機
川崎 500 kW 級	95 年～	変電所設置用
川崎 250 kW 級	95 年～	非常用兼用
TEPCO 新エネルギーパーク 50 kW 級	95 年～	事務所ビル・風力連系
川崎 200 kW 級	96 年～	UPS 兼用、関電工移設
網島変電所 6,000 kW 級	97 年～	2 MW は東光電気移設
鬼怒川 200 kW 級	98 年～	お客さま設置用
大仁変電所 6,000 kW 級	99 年～	大型単電池
技術開発センタービル 200 kW 級	99 年～	大型単電池

放電反応



充電反応

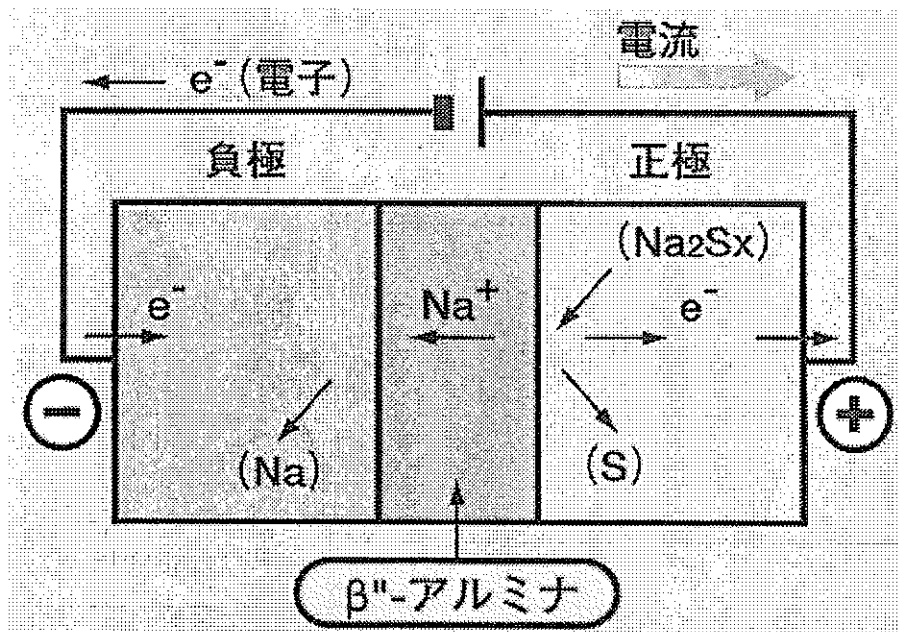


図2.3-1 Na-S電池の動作原理<sup>5)</sup>

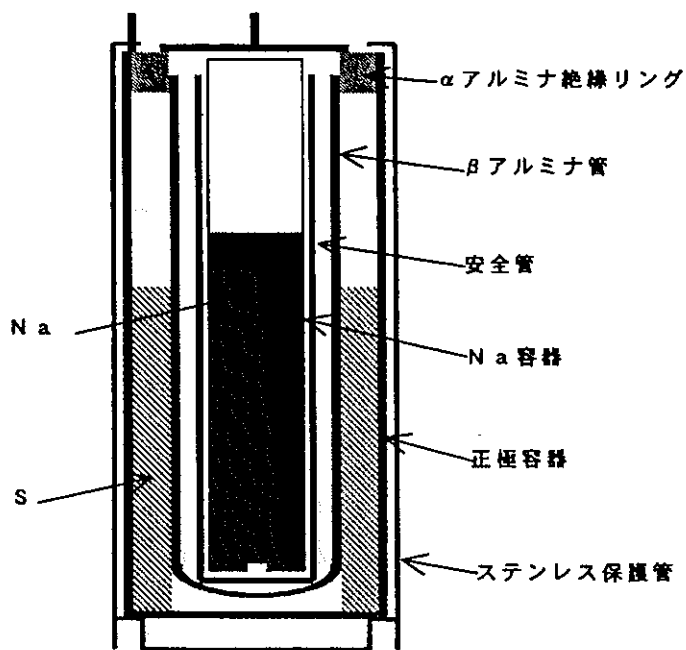


図 2.3-2 Na-S 電池の構造<sup>6)</sup>

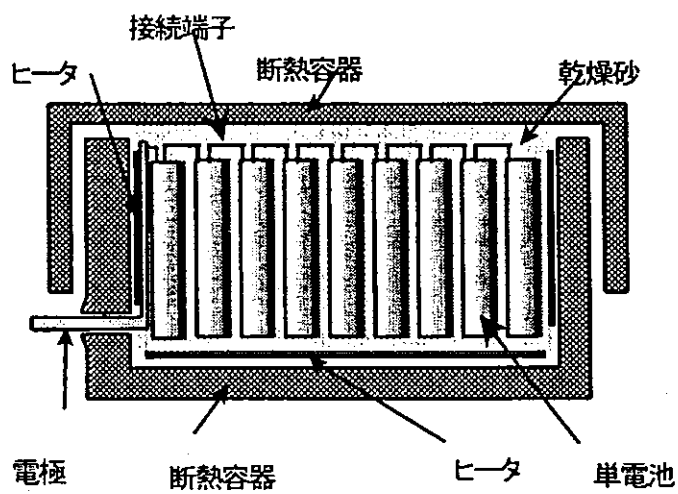


図 2.3-3 モジュール Na-S 電池の構成例<sup>6)</sup>



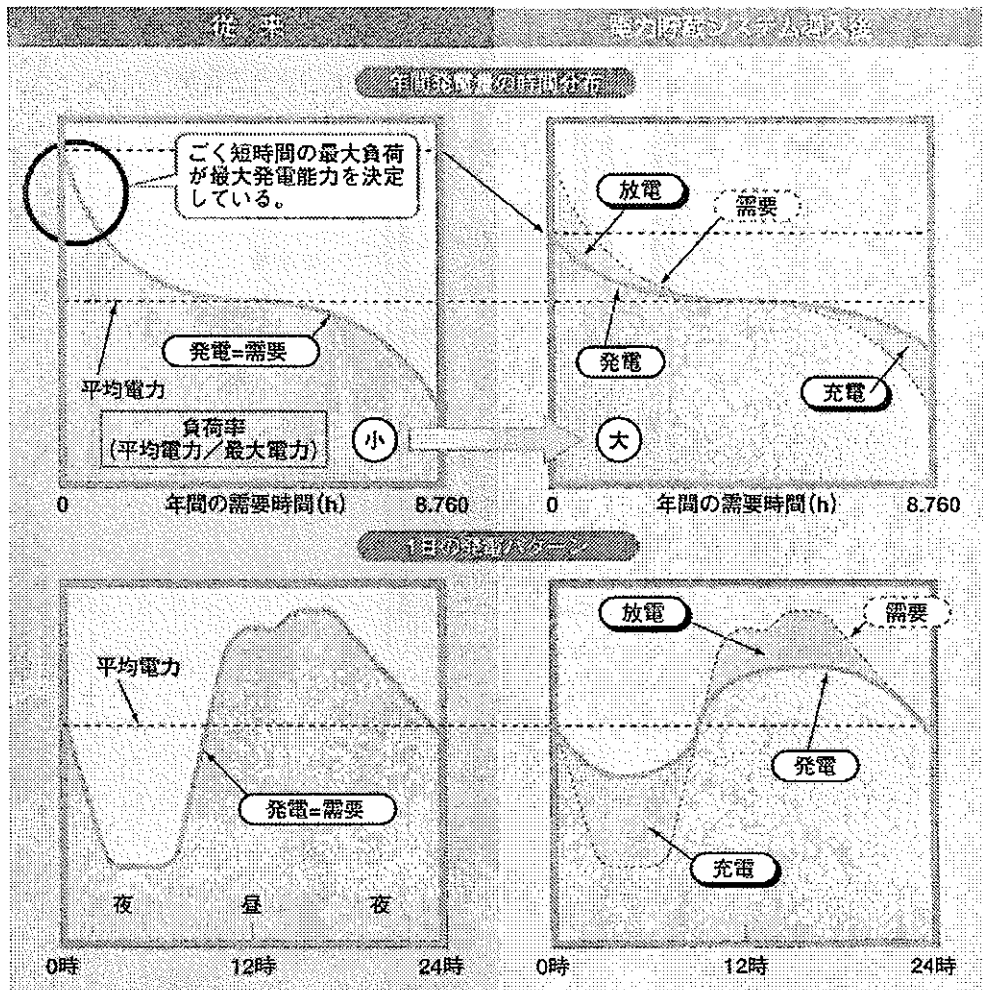


図 2.3-4 Na-S 電池適用による電力の負荷平準化<sup>5)</sup>

## 2.3.2 PCB 無害化処理における Na の利用

### (1) はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCB) はトランス・コンデンサー等に用いる電気絶縁油、感圧紙、機械油、可塑剤、塗料等に応用されてきた。しかし、カミネ油症事件をきっかけにその環境汚染の実態が明らかとなり、1974年(昭和49年)に製造及び輸入が原則禁止された。<sup>11)</sup> それ以降、使用済の PCB の大部分は事業者の責任のもとに保管管理されているが早急な無害化処理が望まれている。処理方法としては、すでに実用されている方法、及び実証試験を終了し利用可能と認められている方法のいくつかが提案されている。<sup>11)</sup> さらに、金属ナトリウムを用いた新しい処理法(金属ナトリウム分散体法: Sodium Dispersion 法、以下 SD 法)が開発されつつある。<sup>11)</sup> ここでは、SD 法の概要について述べる。

### (2) 処理技術

ここでこれまでに開発されている処理法について簡単に触れておく。

我国では PCB 処理の方法として高温焼却処理(1,100°C以上)が認められている。<sup>11)</sup> PCB の焼却処理は鐘淵化学工業(株)が1987年~1989年にかけて行った実績がある。<sup>11)</sup> これは、5,500トンの液状 PCB を1,400°Cで分解したもので、分解効率 99.999999% (8-ナイン) を実現した。しかし問題点として、高温で燃焼させるため炉の管理が難しいこと、未分解の PCB が灰に含まれること、住民の説得が難しいことが挙げられている。一方、処理温度が低いと PCB より毒性の強いコプラナ PCB やダイオキシンを発生する危険性がある。事実この焼却例以外は今日まで処理は行われていない。

上記の焼却処理法のほかに、近年では化学処理を中心とした新しい処理方法の開発が進められており、下記の5つの方法が、実証試験を終えて、環境庁及び通産省の検討委員会において、液状 PCB 及び PCB 汚染油等の処理に利用可能な高度処理法と判断されている。<sup>11)</sup>

- ①アルカリ触媒分解法 (BCD 法): 有機塩素化合物に水素供与体、炭素系触媒及びアルカリを添加した後、窒素雰囲気下、常圧下で 300~350°C に加熱し、脱塩素を図る方法。初期反応濃度は 15% 以下。PCB 汚染土壌の処理も可能。
- ②化学抽出分解法 (DMI/NaOH 法): 水酸化ナトリウム (NaOH) 等のアルカリ及び 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 等の非プロトン性極性溶媒存在下、常圧下で約 200°C に加熱し、脱塩素化を図る方法。ppm オーダーから % オーダーの PCB 処理に適用可能。
- ③t-BuOK 法 (カリウム・ターシャリー・ブトオキサイド法): PCB の塩素と反応しやすく、かつ、油に溶けやすい有機金属化合物 (t-BuOK) を

PCB の混入している油に添加し、加熱反応させることにより、PCB の塩素を塩化カリウム (KCl) として除去する技術。初期濃度は 200mg-PCB/kg-油以下。

④触媒水素化脱塩素化法 (+t-BuOK 法) : PCB をパラフィン系溶剤で希釈し、パラジウム・カーボン (Pd/C) 触媒の存在下、水素ガスとの接触による水素脱塩素反応を行うことにより、PCB の塩素を塩化水素として除去する技術。初期濃度は 15%以下。

⑤超臨界水酸化法 : 臨界条件 (374°C、22MPa) を超えた水 (超臨界水) の持つ強い反応溶媒特性を利用して、水中に溶解又は存在している有機物質を完全に酸化分解することにより PCB を分解する方法。濃度 100%の PCB の処理も可能。

これらの化学処理における処理後の油中の PCB 濃度は、概ね数十マイクロ g-PCB/kg-油以下のレベルとなっており、最も条件の悪いケースでも 0.5mg-PCB/kg-油以下のレベルを満足している。さらに、最終的に油自体も分解する超臨界水酸化法については、排水等が発生するが、水質汚濁防止法に基づく現行の PCB の排水基準 (0.003mg/l 以下) を満足するレベルまでの処理が可能である。

### (3) PCB 及び PCB 含有油の処理目標値<sup>11)</sup>

PCB 及び PCB 含有油の化学処理等の方法に係わる処理目標値については、「処理後の油中の PCB 含有量として 0.5mg-PCB/kg-油 (ppm) を下回ること」(超臨界水を利用する方法では水質汚濁防止法に基づく排水基準) とすることが適当と考えられている。これは、安全性が十分確保され、かつ諸外国における PCB 処理の基準値で最も厳しいもの (2mg-PCB/kg-油 (ppm) 以下) よりもさらに低いレベルであり、またこれまで開発された化学処理等の方法で達成が十分可能なレベルである。

### (4) 金属ナトリウム分散体法 (SD 法) の原理<sup>12)</sup>

窒素雰囲気下で、低濃度から 100%の PCB を、SD 法 (5~10 $\mu$ m 程度の大きさの金属 Na を絶縁油に分散させたもの。Na 含有量 10~20wt%) を用い、PCB の脱塩素化を図る反応である。

混入するクロルベンゼンも同様に脱塩素化されるので、反応前のクロルベンゼン分離処理を必要としない。

### (5) 金属ナトリウム分散体法 (SD 法) による処理試験<sup>12)</sup>

SD 法は処理油の PCB 濃度によって処理工程が若干異なる。日本曹達(株)

にて試験した低・高濃度 PCB 汚染油処理試験の具体的な処理工程と結果を以下に示す。

#### (5)-1 SD 法による低濃度 PCB 汚染油処理 (PCB 濃度 ppm オーダ油)

##### ①処理工程

処理工程を図 2.3-5 に示す。

##### ②試験結果

表 2.3-5 に試験結果をまとめて示す。

###### (a) 分解処理後の PCB 濃度

処理後の PCB 濃度は処理油 KC-400 が  $0.5\mu\text{g}/\text{kg}$  以下、KC-1000 が  $5.2\mu\text{g}/\text{kg}$  以下。

この値は廃油中の PCB 規制値  $0.5\text{mg}/\text{kg}$  を下回る。

###### (b) 反応生成物濃度

処理済油中及び洗浄水中のコプラナ PCB、ダイオキシン類の濃度は  $0.5\text{ng}/\text{g}$  以下。

###### (c) 排ガス中濃度

排ガス中の PCB は  $0.28\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、ダイオキシン類  $0.0021\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ 。PCB については燃焼排ガスの暫定排出基準値の  $0.25\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、ダイオキシンについては燃焼炉排ガス基準値  $0.1\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$  を下回る。

###### (d) 処理済油の性状

絶縁油として再利用できる性状を有する。燃料油としては一種重油品として適合。

##### ③本処理システムの評価

低濃度 ppm オーダ PCB 含有絶縁油の無害化、再利用化を可能にする処理システムとして認めると、難分解性有機化合物処理技術検討評価委員会より評価されている。

#### (5)-2 SD 法による高濃度 PCB 油処理 (PCB 濃度%オーダ油)

##### ①処理工程

処理工程を図 2.3-6 に示す。

##### ②試験結果

表 2.3-6 に試験結果をまとめて示す。

(a) 分解処理後の PCB 濃度

処理油 KC-400 の処理後の PCB 濃度は  $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$  以下。この値は廃油中の PCB 規制値  $0.5\text{mg}/\text{kg}$  を下回る。

(b) 反応生成物濃度

処理済油中及び洗浄水中のコプラナ PCB は  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  以下、ヒドロキシ PCB は  $5 \mu\text{g}/\text{kg}$  以下、ダイオキシン類  $5.9 \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $0.27 \mu\text{g-TEQ}/\text{kg}$ ) 以下。

(c) 廃ガス中濃度

排ガス中の PCB は  $75\text{ng}/\text{Nm}^3$ 、コプラナ PCB は  $0.00058\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ 、ダイオキシン類  $0.0053\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ 。PCB については燃焼排ガスの暫定排出基準値  $0.25\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、ダイオキシンについては燃焼炉排ガス基準値  $0.1\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$  を下回る。

(d) 処理済油の性状

JIS 1 種 2 号規格を満足する絶縁油として再利用可能。燃料油としては 1 種重油品として適合。

(e) 本処理システムの評価

高濃度%オーダ PCB 含有絶縁油の無害化、再利用化を可能にする処理システムとして認めると、難分解性有機化合物処理技術検討評価委員会より評価されている。

(6) おわりに

PCB 処理法として、金属ナトリウムを利用した SD 法は日本曹達 (株) 二本木工場において自家処理に適用されている。従来法の問題点を解決するとともに、性能的にもそんな色がないことから将来的に有望な方法の一つとなるであろう。

本稿をまとめるに当っては、SD 法を開発している日本曹達 (株) 殿からの聞き込み調査をさせていただいたことを付記しておく。

表 2.3-5 SD 法による低濃度 PCB 汚染油の分解処理試験結果<sup>12)</sup>

(a) 分解処理後の PCB 濃度								(c) 排ガス中濃度											
実験 No.		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2												
PCB	種類	KC-400	KC-400	KC-400	KC-400	KC-1000	KC-1000												
	初期濃度 (mg/kg)	398	399	799	827	614	615												
SD	添加量 (kg)	10.65	10.45	10.35	10.15	10.25	10.25												
活性化剤	添加量 (kg)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40												
反応温度 (°C)		58-67	51-60	65-70	65-70	58-60	55-60												
処理済油中 PCB (μg/kg)		N.D. <0.5	N.D. <0.5	N.D. <0.5	N.D. <0.5	5.2	0.7												
N.D. : 未検出								<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>基準値</th> <th>測定値</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PCB (μg/m<sup>3</sup>N)</td> <td>250</td> <td>0.067~0.28</td> </tr> <tr> <td>ダイオキシン類 (ng-TEQ/m<sup>3</sup>N)</td> <td>0.1</td> <td>0~0.0021</td> </tr> </tbody> </table>				基準値	測定値	PCB (μg/m <sup>3</sup> N)	250	0.067~0.28	ダイオキシン類 (ng-TEQ/m <sup>3</sup> N)	0.1	0~0.0021
	基準値	測定値																	
PCB (μg/m <sup>3</sup> N)	250	0.067~0.28																	
ダイオキシン類 (ng-TEQ/m <sup>3</sup> N)	0.1	0~0.0021																	
(b) 反応生成物濃度								(d) 処理済絶縁油の性状											
		処理油中		洗浄水中															
コプラナ PCB	実測濃度	<0.5(ng/g)		<0.06-0.88(ng/L)															
	毒性等量	0(ng-TEQ/g)		0-0.00018(ng-TEQ/L)															
モノクロシクロフェニル及びトリクロシクロフェニル		-		-															
ダイオキシン類	実測濃度	<0.5(ng/g)		-															
	毒性等量	0(ng-TEQ/g)		-															
		JISC2320 1種2号		処理済油															
密度 (g/cm <sup>3</sup> )		0.91 以下		0.8722															
動粘度 (mm <sup>2</sup> /S:40°C)		13 以下		7.73															
流動点 (°C)		-27.5 以下		-27.5															
絶縁破壊電圧 (KV)		30 以上		39.5															
体積抵抗率 (Ω・cm)		1×10 <sup>13</sup> 以上		2.0×10 <sup>13</sup>															

表 2.3-6 SD 法による高濃度 PCB 汚染油の分解処理試験結果<sup>12)</sup>

(a) 分解処理後の PCB 濃度						(c) 排ガス中濃度																																																																																																									
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">実験 No.</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">PCB</td> <td>種類</td> <td>KC-400</td> <td>KC-400</td> </tr> <tr> <td>反応液中濃度 (mg/kg)</td> <td>99,400</td> <td>99,600</td> </tr> <tr> <td>SD</td> <td>添加量 (kg)</td> <td>20.2</td> <td>21.3</td> </tr> <tr> <td colspan="2">反応温度 (°C)</td> <td>160-170</td> <td>160-170</td> </tr> <tr> <td colspan="2">処理済油中 PCB (μg/kg)</td> <td>N.D.&lt;1</td> <td>N.D.&lt;1</td> </tr> </tbody> </table>						実験 No.		1	2	PCB	種類	KC-400	KC-400	反応液中濃度 (mg/kg)	99,400	99,600	SD	添加量 (kg)	20.2	21.3	反応温度 (°C)		160-170	160-170	処理済油中 PCB (μg/kg)		N.D.<1	N.D.<1	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">実験 No.</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PCB</td> <td>実測濃度 (ng/m<sup>3</sup>N)</td> <td>75</td> <td>9.4</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Co-PCB</td> <td>実測濃度 (ng/m<sup>3</sup>N)</td> <td>3.6</td> <td>0.3</td> </tr> <tr> <td>毒性等量 (ng-TEQ/m<sup>3</sup>N)</td> <td>0.00058</td> <td>0.00003</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">PCDD</td> <td>実測濃度 (ng/m<sup>3</sup>N)</td> <td>0.49</td> <td>1.4</td> </tr> <tr> <td>毒性等量 (ng-TEQ/m<sup>3</sup>N)</td> <td>0.00046</td> <td>0.019</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">PCDF</td> <td>実測濃度 (ng/m<sup>3</sup>N)</td> <td>0.67</td> <td>2.2</td> </tr> <tr> <td>毒性等量 (ng-TEQ/m<sup>3</sup>N)</td> <td>0.0053</td> <td>0.029</td> </tr> </tbody> </table>				実験 No.		1	2	PCB	実測濃度 (ng/m <sup>3</sup> N)	75	9.4	Co-PCB	実測濃度 (ng/m <sup>3</sup> N)	3.6	0.3	毒性等量 (ng-TEQ/m <sup>3</sup> N)	0.00058	0.00003	PCDD	実測濃度 (ng/m <sup>3</sup> N)	0.49	1.4	毒性等量 (ng-TEQ/m <sup>3</sup> N)	0.00046	0.019	PCDF	実測濃度 (ng/m <sup>3</sup> N)	0.67	2.2	毒性等量 (ng-TEQ/m <sup>3</sup> N)	0.0053	0.029																																																		
実験 No.		1	2																																																																																																												
PCB	種類	KC-400	KC-400																																																																																																												
	反応液中濃度 (mg/kg)	99,400	99,600																																																																																																												
SD	添加量 (kg)	20.2	21.3																																																																																																												
反応温度 (°C)		160-170	160-170																																																																																																												
処理済油中 PCB (μg/kg)		N.D.<1	N.D.<1																																																																																																												
実験 No.		1	2																																																																																																												
PCB	実測濃度 (ng/m <sup>3</sup> N)	75	9.4																																																																																																												
Co-PCB	実測濃度 (ng/m <sup>3</sup> N)	3.6	0.3																																																																																																												
	毒性等量 (ng-TEQ/m <sup>3</sup> N)	0.00058	0.00003																																																																																																												
PCDD	実測濃度 (ng/m <sup>3</sup> N)	0.49	1.4																																																																																																												
	毒性等量 (ng-TEQ/m <sup>3</sup> N)	0.00046	0.019																																																																																																												
PCDF	実測濃度 (ng/m <sup>3</sup> N)	0.67	2.2																																																																																																												
	毒性等量 (ng-TEQ/m <sup>3</sup> N)	0.0053	0.029																																																																																																												
N.D. : 未検出																																																																																																															
(b) 反応生成物濃度						(d) 処理済絶縁油の性状																																																																																																									
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">処理物</th> <th colspan="2">回収油</th> <th colspan="2">固形物</th> </tr> <tr> <th colspan="2">実験 No.</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">PCB</td> <td>実測濃度 (μg/kg)</td> <td>N.D.&lt;1</td> <td>N.D.&lt;1</td> <td>N.D.&lt;0.2</td> <td>N.D.&lt;0.2</td> </tr> <tr> <td>毒性等量 (μg-TEQ/kg)</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Co-PCB</td> <td>実測濃度 (μg/kg)</td> <td>N.D.&lt;1</td> <td>N.D.&lt;1</td> <td>N.D.&lt;0.2</td> <td>N.D.&lt;0.2</td> </tr> <tr> <td>毒性等量 (μg-TEQ/kg)</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td colspan="2">ヒト<sup>o</sup>ロキ<sup>o</sup> PCB</td> <td>N.D.&lt;5</td> <td>N.D.&lt;5</td> <td>N.D.&lt;5</td> <td>N.D.&lt;5</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">PCDD</td> <td>実測濃度 (μg/kg)</td> <td>N.D.&lt;0.5</td> <td>0.37</td> <td>0.68</td> <td>N.D.&lt;0.1</td> </tr> <tr> <td>毒性等量 (μg-TEQ/kg)</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0.002</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">PCDF</td> <td>実測濃度 (μg/kg)</td> <td>5.9</td> <td>5.8</td> <td>0.85</td> <td>0.84</td> </tr> <tr> <td>毒性等量 (μg-TEQ/kg)</td> <td>0.027</td> <td>0.026</td> <td>0.0038</td> <td>0.0036</td> </tr> </tbody> </table>						処理物		回収油		固形物		実験 No.		1	2	1	2	PCB	実測濃度 (μg/kg)	N.D.<1	N.D.<1	N.D.<0.2	N.D.<0.2	毒性等量 (μg-TEQ/kg)	0	0	0	0	Co-PCB	実測濃度 (μg/kg)	N.D.<1	N.D.<1	N.D.<0.2	N.D.<0.2	毒性等量 (μg-TEQ/kg)	0	0	0	0	ヒト <sup>o</sup> ロキ <sup>o</sup> PCB		N.D.<5	N.D.<5	N.D.<5	N.D.<5	PCDD	実測濃度 (μg/kg)	N.D.<0.5	0.37	0.68	N.D.<0.1	毒性等量 (μg-TEQ/kg)	0	0	0.002	0	PCDF	実測濃度 (μg/kg)	5.9	5.8	0.85	0.84	毒性等量 (μg-TEQ/kg)	0.027	0.026	0.0038	0.0036	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">試験項目</th> <th>重油規格</th> <th>実験 No.</th> </tr> <tr> <th colspan="2"></th> <th>1種(A重油)</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>引火点(PM)</td> <td>(°C)</td> <td>60以上</td> <td>146.0</td> </tr> <tr> <td>動粘度(50°C)</td> <td>(mm<sup>2</sup>/S)</td> <td>20以下</td> <td>6.552</td> </tr> <tr> <td>流動点</td> <td>(°C)</td> <td>5以下</td> <td>-32.5</td> </tr> <tr> <td>水分(蒸留法)</td> <td>(vol%)</td> <td>0.3以下</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>残留炭素分</td> <td>(wt%)</td> <td>4以下</td> <td>0.15</td> </tr> <tr> <td>灰分</td> <td>(wt%)</td> <td>0.05以下</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>硫黄分</td> <td>(wt%)</td> <td>0.5以下</td> <td>0.00</td> </tr> <tr> <td>反応</td> <td></td> <td>中性</td> <td>中性</td> </tr> </tbody> </table>				試験項目		重油規格	実験 No.			1種(A重油)	1	引火点(PM)	(°C)	60以上	146.0	動粘度(50°C)	(mm <sup>2</sup> /S)	20以下	6.552	流動点	(°C)	5以下	-32.5	水分(蒸留法)	(vol%)	0.3以下	0.00	残留炭素分	(wt%)	4以下	0.15	灰分	(wt%)	0.05以下	0.00	硫黄分	(wt%)	0.5以下	0.00	反応		中性	中性
処理物		回収油		固形物																																																																																																											
実験 No.		1	2	1	2																																																																																																										
PCB	実測濃度 (μg/kg)	N.D.<1	N.D.<1	N.D.<0.2	N.D.<0.2																																																																																																										
	毒性等量 (μg-TEQ/kg)	0	0	0	0																																																																																																										
Co-PCB	実測濃度 (μg/kg)	N.D.<1	N.D.<1	N.D.<0.2	N.D.<0.2																																																																																																										
	毒性等量 (μg-TEQ/kg)	0	0	0	0																																																																																																										
ヒト <sup>o</sup> ロキ <sup>o</sup> PCB		N.D.<5	N.D.<5	N.D.<5	N.D.<5																																																																																																										
PCDD	実測濃度 (μg/kg)	N.D.<0.5	0.37	0.68	N.D.<0.1																																																																																																										
	毒性等量 (μg-TEQ/kg)	0	0	0.002	0																																																																																																										
PCDF	実測濃度 (μg/kg)	5.9	5.8	0.85	0.84																																																																																																										
	毒性等量 (μg-TEQ/kg)	0.027	0.026	0.0038	0.0036																																																																																																										
試験項目		重油規格	実験 No.																																																																																																												
		1種(A重油)	1																																																																																																												
引火点(PM)	(°C)	60以上	146.0																																																																																																												
動粘度(50°C)	(mm <sup>2</sup> /S)	20以下	6.552																																																																																																												
流動点	(°C)	5以下	-32.5																																																																																																												
水分(蒸留法)	(vol%)	0.3以下	0.00																																																																																																												
残留炭素分	(wt%)	4以下	0.15																																																																																																												
灰分	(wt%)	0.05以下	0.00																																																																																																												
硫黄分	(wt%)	0.5以下	0.00																																																																																																												
反応		中性	中性																																																																																																												
N.D. : 未検出																																																																																																															

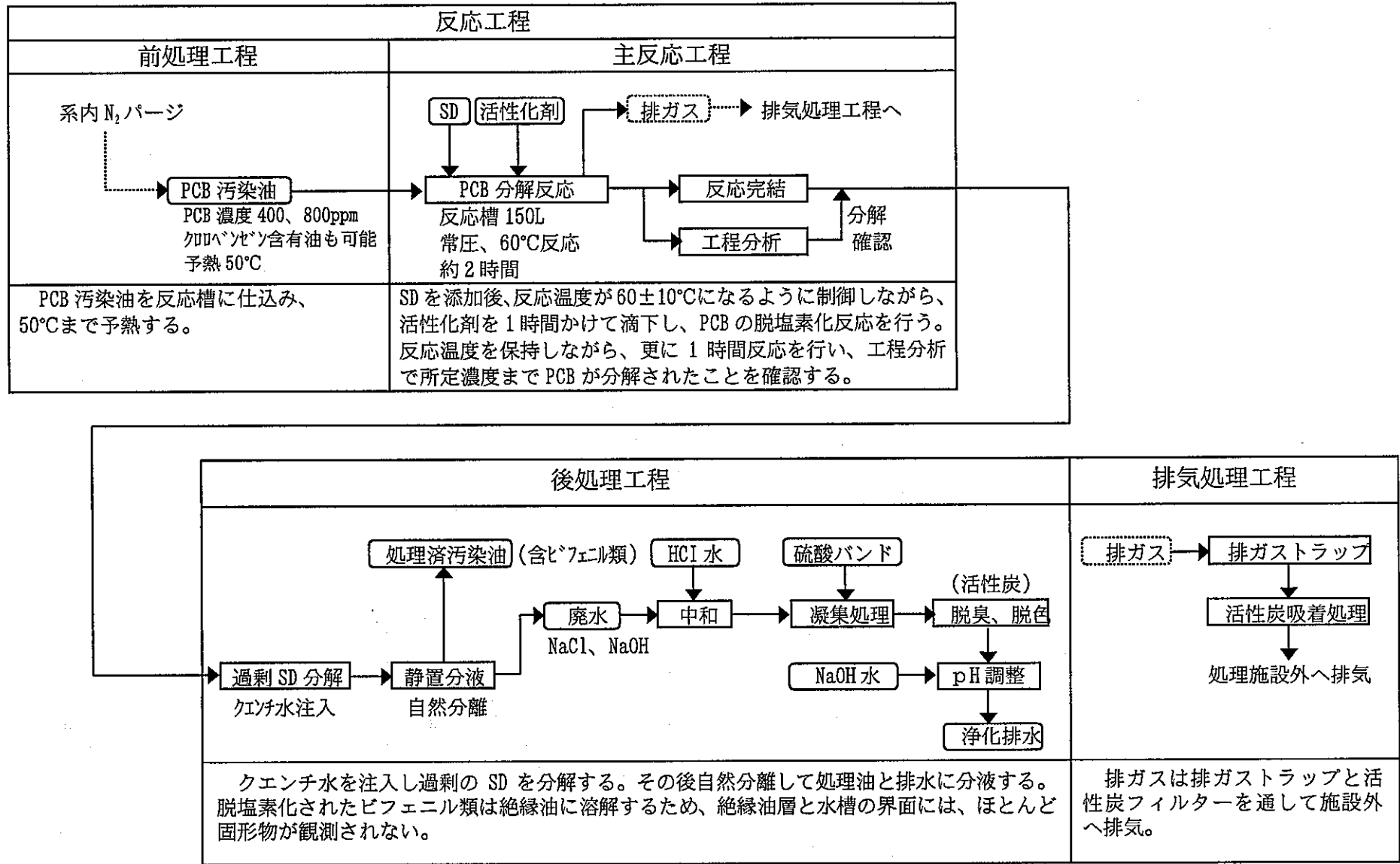


図 2.3-5 SD 法による低濃度 PCB 汚染油の処理工程<sup>12)</sup>



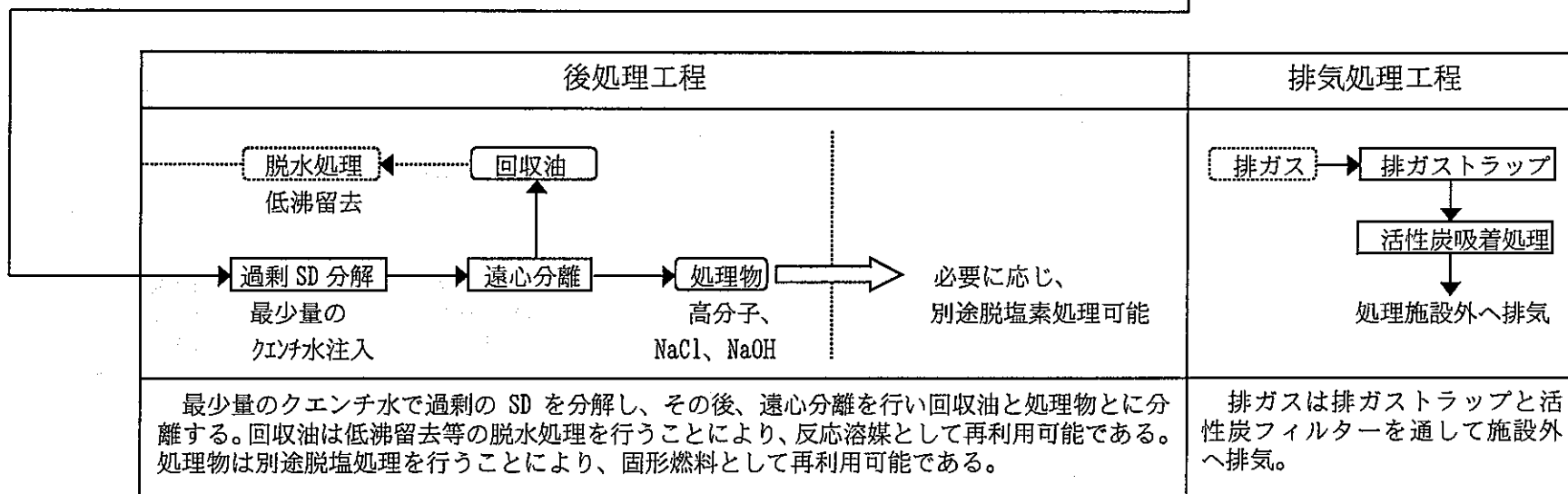
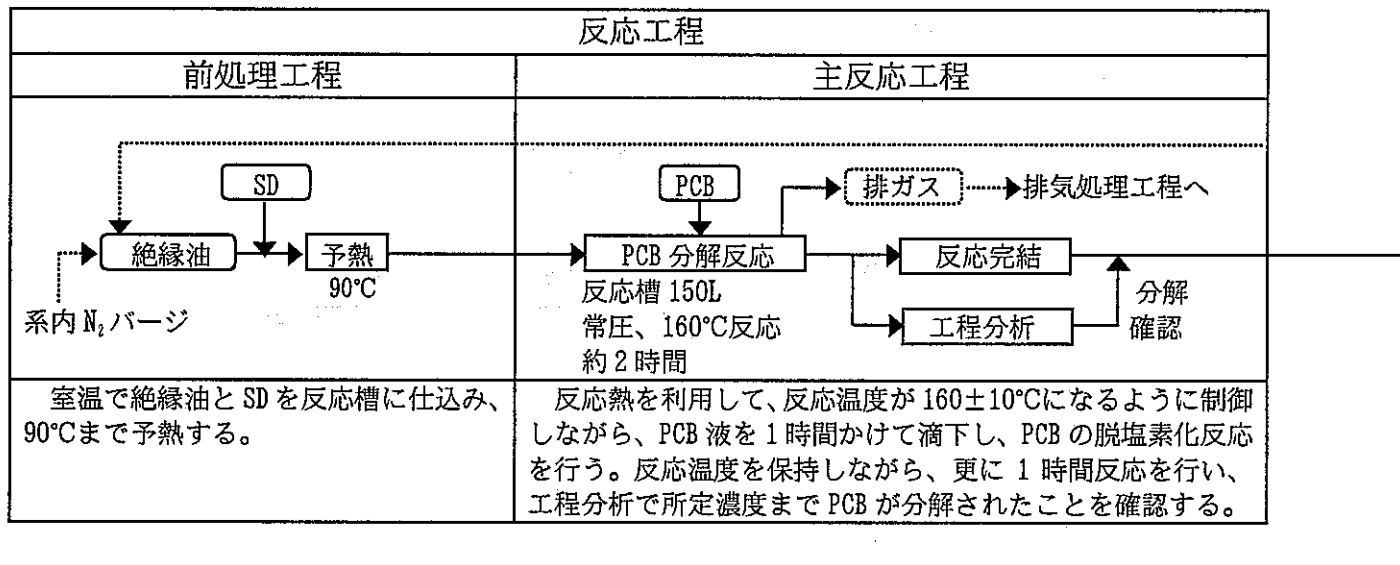


図 2.3-6 SD 法による高濃度 PCB 汚染油の処理工程<sup>12)</sup>

### 2.3.3 ガラス製造における Sn の利用

#### (1) はじめに

板ガラスの製造に英国のビルキントン社が開発したフロート法という方法がある。この方法は板ガラスの成型に溶融金属 Sn を利用するもので、我国のガラスメーカーにおいても本法が採用されている。ここでは本法の工程概要と液体金属 Sn のガラスに与える影響について述べる。

#### (2) フロート法による板ガラス製造工程

図 2.3-7 に製造設備の概念図及び製造工程を示す<sup>13)</sup>。設備はガラス原料の溶解炉、フロートバス、徐冷装置、切断装置などが連続して配置されている。フロートバスは耐火レンガで内張りされており、底部には数 mm 深さの液体金属 Sn が入れられている。フロートバスには内部を還元性雰囲気にするため  $H_2+N_2$  ガスを導入する。還元性雰囲気にする理由は液体金属 Sn の酸化を防ぐためである。溶解炉で溶解された溶融ガラスを連続的にフロートバスに流し込むと、溶融ガラスは液体金属 Sn の上を浮かびながら流れていく。その過程で温度が低下し固化して一定の幅と厚みをもった帯状の板ガラスになる。フロートバス内の温度は下流に行くほど低くなり、出口付近で  $600^{\circ}C$  ぐらいである。ガラス下面は液体金属 Sn の水平面を写しとり上面はガラス自体が水平な表面を保つために、両面とも平坦な板ガラスとなる。フロートバスを出たガラスは徐冷装置に入り冷却されたのち、任意の大きさに切断される。

#### (3) フロートバス内でのガラス厚みの調整

図 2.3-8 は溶融ガラスをフロートバス内の液体金属 Sn 上に流し込んだ時の断面状態を示す<sup>14)</sup>。ガラスの厚さ  $T$  は溶融ガラス上表面側の表面張力  $S_g$ 、液体 Sn 表面の表面張力  $S_t$ 、溶融ガラス下面側の表面張力  $S_{gt}$ 、溶融ガラスの密度  $\rho_g$ 、液体 Sn の密度  $\rho_t$  に依存し、次の式により決まる。 $g$  は重力加速度である。

$$T^2 = (S_g + S_{gt} - S_t) \frac{2 \rho_t}{g \rho_g (\rho_t - \rho_g)}$$

ガラスの厚さ  $T$  は 7 mm 程度である。これを用途に応じた厚さに調節するために、フロートバス内にアシストコントロールと呼ぶガラスを両側から引張り広げる設備が設けられている。

#### (4) フロートバス内に入れる液体金属

熔融ガラスを液体金属上に浮かして製造するのであるから、液体金属はガラスより比重の大きいものでなければならない。また、液体金属の融点、沸点、蒸気圧の値も重要である。液体金属の選定に当っては、表2.3-7に示すような物性値を持つ金属の中から、ガラスとの反応性などの検討がなされて上で、Snが採用されるに至った。<sup>15)</sup>

#### (5) 液体金属 Sn とガラスの反応性

図2.3-9は、Snに接するガラス下面とガス環境に接するガラス上面でのガラス中の組成成分及び液体金属 Sn の挙動を模式的に表わしたものである。<sup>15)</sup> 矢印方向がガラスからの脱出とガラスへの浸入を示している。ガラスの主成分元素である Na、Ca などは脱出し、Sn はガラス中にとり込まれることを示している。

図2.3-10は Sn に直接接したガラス下面からの深さ方向への Sn の浸入プロファイルを示す。縦軸は Sn の酸化物量で表示してある。これより Sn がガラス表面から $\sim 20\mu\text{m}$ 程度まで浸入していることがわかる。

図2.3-11及び12にそれぞれフロートガラス上面から深さ方向への  $\text{Na}_2\text{O}$ 、及び  $\text{CaO}$  の分布のプロファイルを示す。<sup>16)</sup> 両者ともガラス表面層から深さ数 $\mu\text{m}$ 程度にわたって脱出しているのがわかる。

#### (6) Sn 取扱上の問題について

フロートバスに初期に入れる Sn の品質は吟味しているが、使用中の精製などの純度管理は行なわれていない。

液体金属の表面に浮いてくる酸化物は機械的に除去する。それによって消耗した分は補給するが、全体の取替交換は年単位で行う。

取扱いに係わる作業者の安全には防護具の着用が必要である。人身に対する事故、外部への漏れなどの災害は報告されていない。

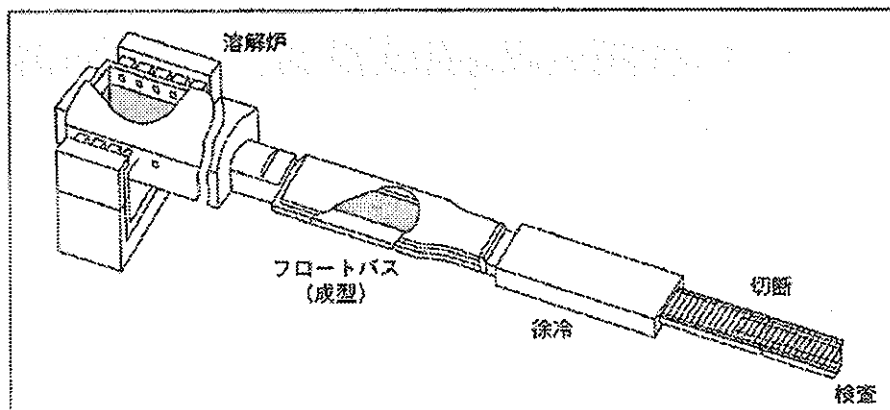
#### (7) おわりに

ガラス製造におけるフロート法に用いる液体金属 Sn はガラスとの反応性が小さく、かつ使用条件に適した物性値を有している。今後のガラス工業への利用拡大が期待される。

本稿をまとめるに当っては旭硝子(株)殿の好意により、設備実物の見学をさせていただき、調査させていただいたことを付記しておく。

表 2.3-7 液体金属の物性値と要求値<sup>15)</sup>

	Melting point	boiling point	estimated density at	vapour pressure at
	°C	°C	1050°C	1027°C
			$\text{g cm}^{-3}$	Torr
required	<600	>1050	>2.5	<0.1
bismuth	271	1680	9.1	27
gallium	30	2420	5.5	$7.6 \times 10^{-3}$
indium	156	2075	6.5	$7.9 \times 10^{-2}$
lithium	179	1329	0.5	55
lead	328	1740	9.8	1.9
thallium	303	1460	10.9	16
tin	232	2623	6.5	$1.9 \times 10^{-4}$



●板ガラス製造工程



図 2.3-7 フロート法による板ガラス製造設備の概念図  
及び板ガラス製造工程<sup>13)</sup>

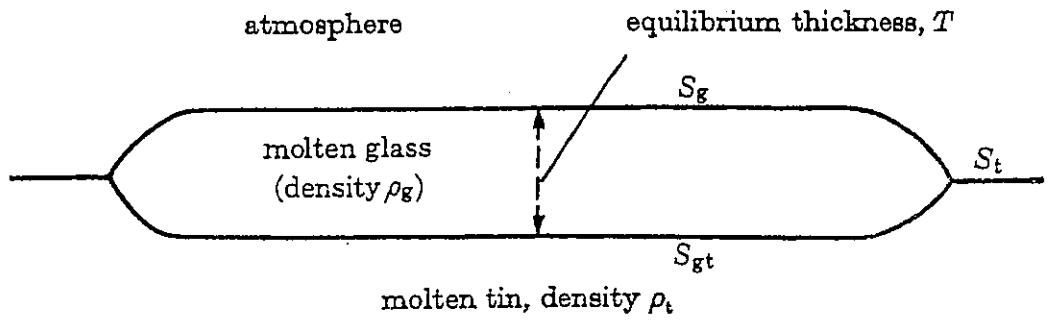


図 2.3-8 液体金属 Sn 上の溶融ガラスの断面形状<sup>14)</sup>

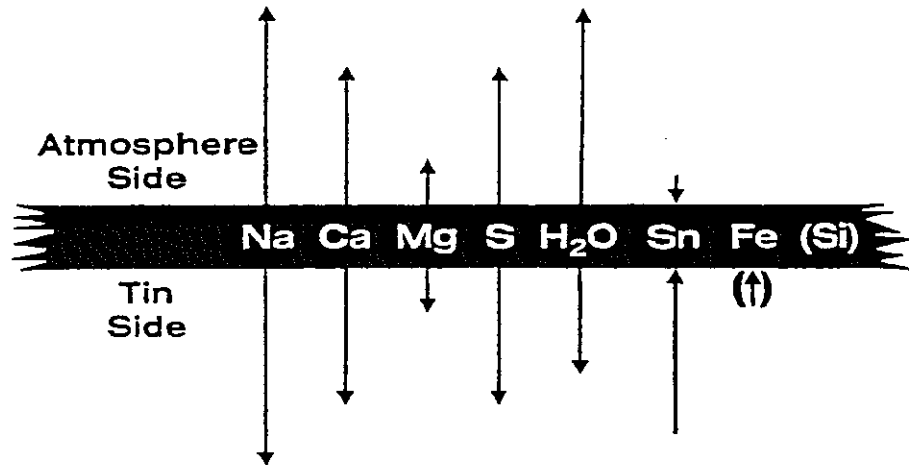


図 2.3-9 ガラスにおける元素の挙動<sup>15)</sup>

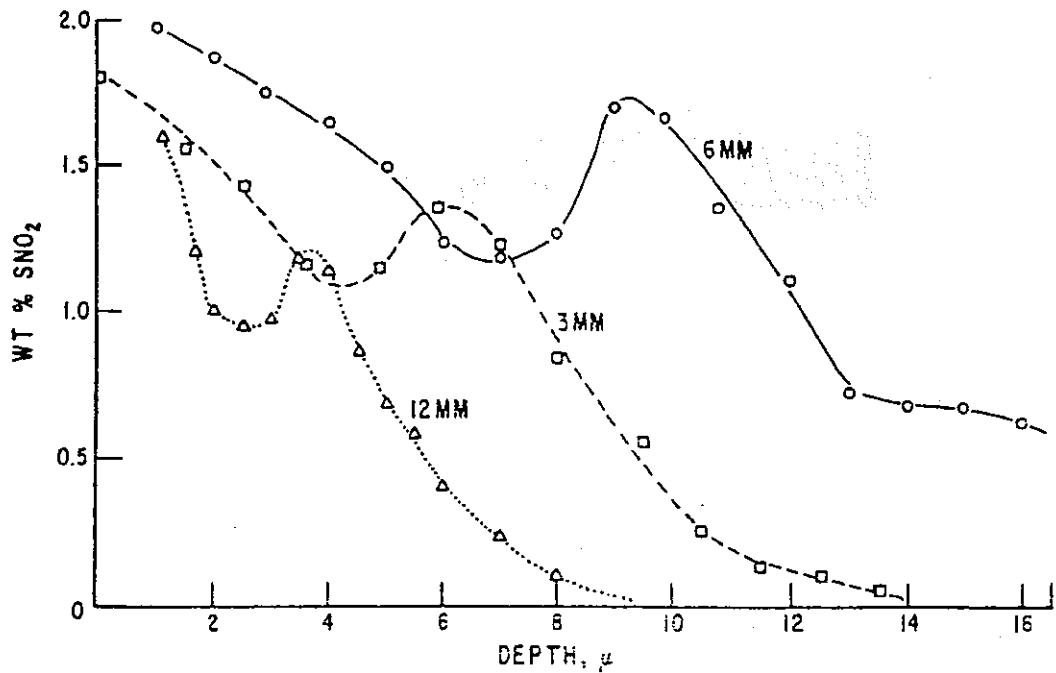


図 2.3-10 フロートガラス下面近傍の Sn 分布<sup>16)</sup>

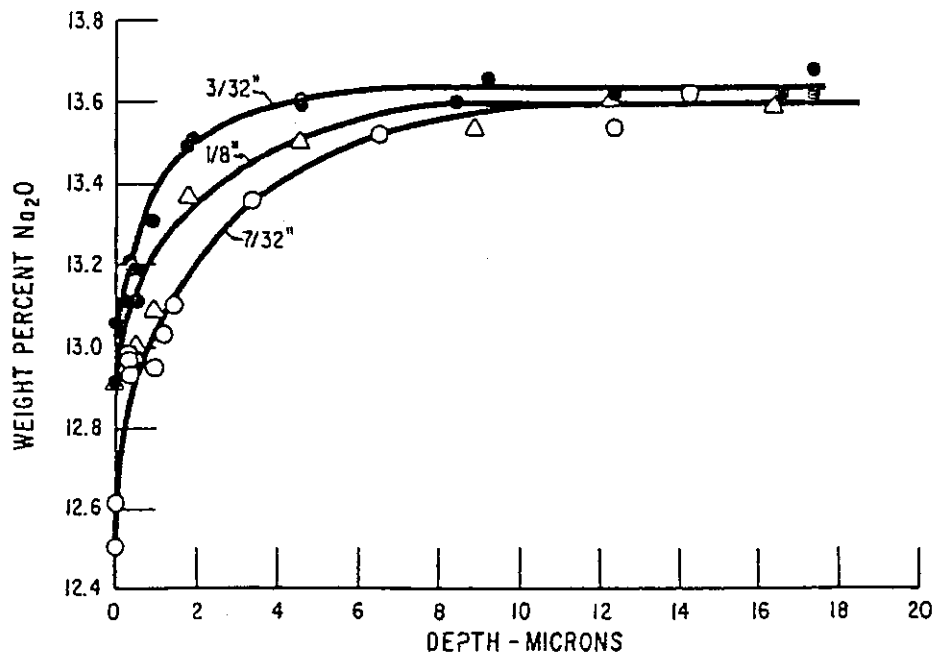


図 2.3-1.1 フロートガラス上面近傍の Na<sub>2</sub>O 分布<sup>16)</sup>

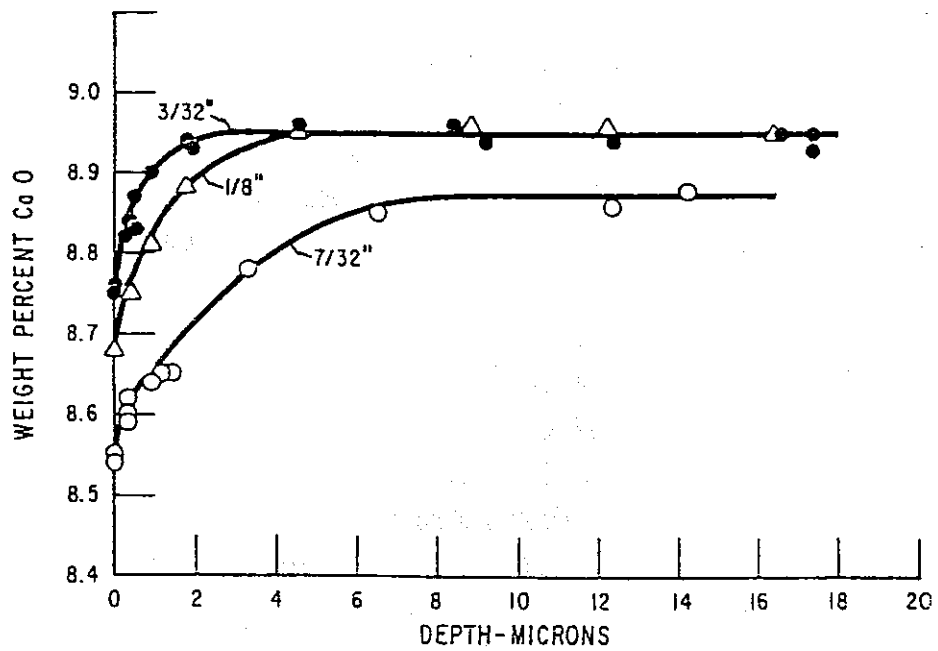


図 2.3-1.2 フロートガラス上面近傍の CaO 分布<sup>16)</sup>

## 2.3.4 加速器用のターゲットとしての Hg の利用

### (1) はじめに

日本原子力研究所中性子科学センターでは、大強度陽子加速器用ターゲットに応用する水銀（以下 Hg）の取扱技術を確立するため、Hg 流動基礎実験装置を製作した<sup>17)</sup>。Hg は労働安全衛生法の各種規則で指定されている化学物質であり、取扱いには注意が必要である。ここでは Hg 流動基礎実験装置が、どのような安全思想のもとに設計、製作されたか、取扱技術確立のためどのような試験研究が行われているかを中心に記述する。

### (2) 加速器用ターゲットの構造概念<sup>18)</sup>

図 2.3-13 に構造概念図を示す。格納容器に Hg の出入口配管が接続され、格納容器内の案内羽根に沿って Hg が流動する。格納容器の先端にビーム窓があり、ここから大強度陽子加速器から最高 5 MW の陽子ビームパルスが水銀ターゲットに入射する計画になっている。

### (3) Hg 流動起訴試験装置<sup>17)</sup>

図 2.3-14 に装置の構成を示す。主要仕様は下記の通りである。

流 量 : ~15l/mm

主要材質 : SUS316

概略寸法 : 2000mm (幅)、4000mm (全長)、2100mm (高さ)

仕様圧力 : ~3kg/cm<sup>2</sup>G (水銀注入時)、~1kg/cm<sup>2</sup>G (試験運転中)

使用温度 : 最高 80°C

水銀充填量 : 能力最高 400kg (約 30l)、現在は 270kg (20l) 充填

主な機器類、計測器の使用は下記の通りである。

ポンプ : 環状流路型リニア誘導式電磁ポンプ

熱交換器 : プレート式、一次側は Hg、二次側は水

配管口径 : 1B (Sch80)

バルブ : 手動ベローズ弁

圧力計 : 隔膜式圧力伝送器

流量計 : 電磁式

差圧計 : 隔膜式差力伝送器

ポンプ、流量計、弁の構造は金属ナトリウム用として一般的に使用されているものと同様のものである。Hg に直接接触する部分の材質は SUS316 である。圧力計及び差圧計の構造は基本的には Na 用と変わらないが、圧力伝達媒体に Na 用は NaK、Hg 用は油を使用している点が異なる。

(4) 装置の設計、製作に安全上考慮されている点

- ・機器、配管の接続は頻繁に交換するもの以外は溶接構造
- ・機器、配管は架台に固定
- ・架台の下には漏洩水銀回収用鉄板敷
- ・架台の周囲は透明なカバーで覆い密閉構造にして Hg の外部への飛散／放散を防止
- ・タンクには自由液面を設ける。自由液面の上は不活性ガス（窒素又はアルゴン）でカバー
- ・タンク類には液位計設置
- ・機器、配管及び架台下鉄板上に漏洩検出器設置
- ・ヒータの漏電遮断機設置
- ・架台周囲をカバーして密閉した装置室内に Hg 蒸気検出器設置
- ・Hg 蒸気検出器と密閉室ドアはインタロック
- ・架台下鉄板表面に亜鉛コーティング  
(万一 Hg が鉄板上に漏れ出した場合アマルガム化するため)
- ・架台下鉄板には漏洩 Hg を集めるトレイ設置
- ・ダンプタンクを設け緊急ドレンシステム採用
- ・チャコールフィルターとシロッコファンで構成される水銀蒸気捕集用ラック設置

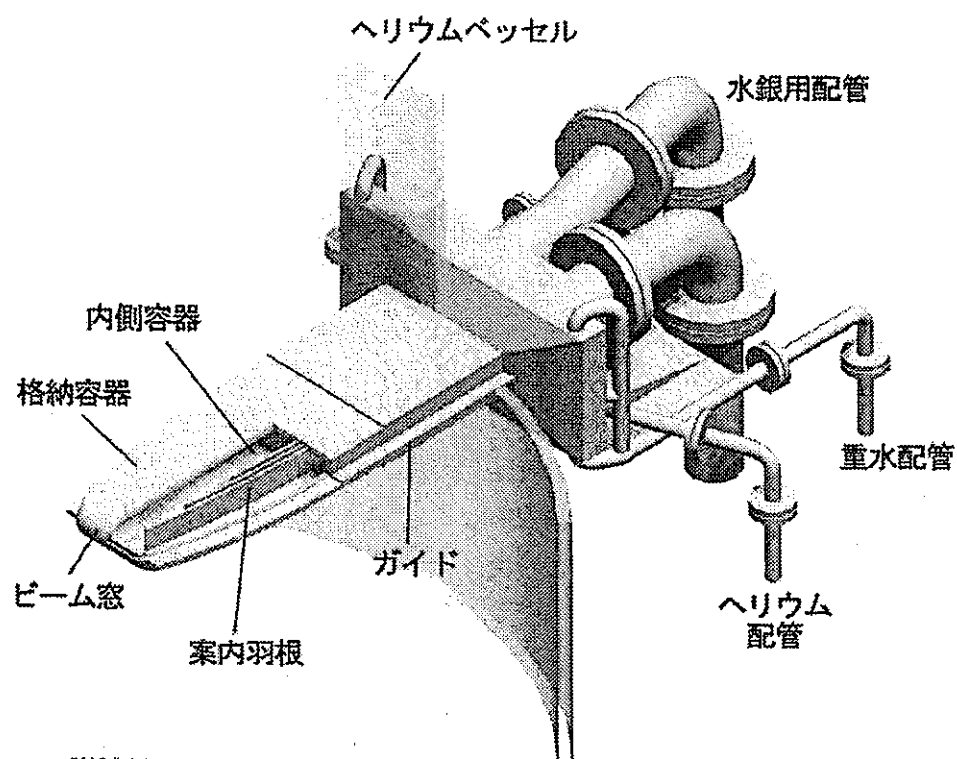
(5) これまでの運転経過

本試験装置では壁面摩擦係数測定、熱流動特性、機器健全性、エロージョン特性、過渡時システム応答等の水銀ターゲットに関する試験を行なう計画である。これまでに水銀の循環運転が行なわれ、機器、計測器の性能が確認されている。壁面摩擦係数測定試験も行なわれ、データの一部が出はじめている。

(6) その他

ターゲット格納容器をはじめとする周辺部材の材料を決定するため、水銀による腐食試験がポット式試験装置を用い行なわれている。





構造材 : SUS316  
 主要寸法 : ターゲット容器 100mm(高さ)×200-500mm(幅)、ターゲット有効長800mm  
 格納容器 150mm(高さ)×300-650mm(幅)、全長1500mm

図2.3-13 加速器用ターゲットの構造概念<sup>18)</sup>

(7) おわりに

Hg 流動基礎試験装置で考慮された安全面の設計思想は、Hg を利用する設備の設計、製作に対して参考とすべき点が多く、今後有効に活用していくべきと考える。今後の課題としては放射化された使用済 Hg の処理技術の開発が必要となつてこよう。

本稿をまとめるに当っては日本原子力研究所の好意により、装置実物の見学をさせていただき、調査させていただいたことを付記しておく。

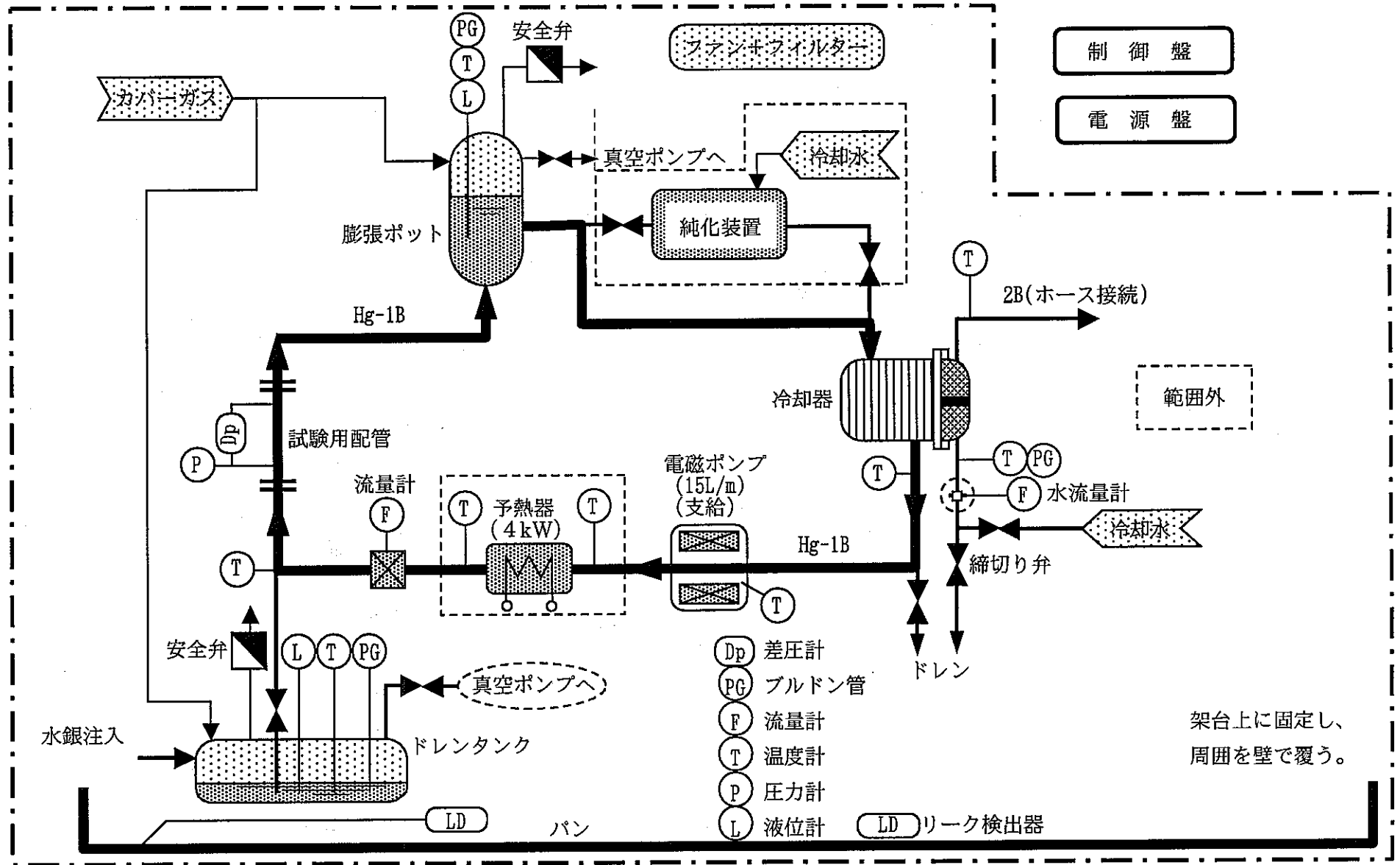


図 2.3 - 14 水銀流動基礎実験装置の構成<sup>17)</sup>

## 2.3.5 熱回収媒体としてのPbの利用<sup>19)</sup>

### (1) はじめに

八戸製錬(株)において、ISP法<sup>[注1]</sup>による亜鉛(Zn)と鉛(Pb)を同時製錬する過程で、Pbを熱媒体に利用し特殊ボイラーによって自家発電を行っている。ここではその特殊ボイラーの概要と、Pb取扱上の安全について述べる。

### (2) 特殊ボイラーの構造

ISP法はZnを含んだ溶融鉛からZnを折出させるため、溶融鉛を冷却する必要がある。その冷却は精錬施設中のクーリングロンダ一部の溶融鉛中に水冷式のボイラーを配置し、溶融鉛の冷却とともに排熱を回収するしくみになっている。

ボイラーの構造は図2.3-15に示すように、ケーシングがあり、ケーシングの中に蛇行した伝熱パイプが配置されている。ボイラーは蒸発器と過熱器より成り、ケーシング内部には、溶融鉛からケーシング壁を通過した熱を伝熱パイプに効率的に伝えるためのPbが熱媒体として充填されている。開発当初は熱媒体として低触点合金(Pb-Bi)が使用されたが、扱い易さの点からPbに変更され現在に至っている。ケーシングも当所は安全性の観点から二重構造とし、ケーシング間にはやはりPb-Bi合金を充填にしていたが、一重構造でも問題がないことがわかり、現在の一重構造

---

#### [注1]

#### 2. ISP (Imperial Smelting Process) 法

IPS法は1950年英国で開発された製錬方法で鉛と亜鉛を同時に精錬でき、原料には亜鉛と鉛が混合したスラッジなど純度の低いリサイクル原料が使えるという利点がある。

原料はあらかじめ豆炭状に製団されるか、もしくは硫黄を含む原料については脱硫のため焼結後破碎されて、コークスとともに熔鋳炉に投入される。原料中のZnO、PbOは熔鋳炉のコークスで還元されZn(蒸気)とPb(金属鉛)になる。

亜鉛蒸気は熔鋳炉からコンデンサーへ送られ、そこで溶融鉛の飛沫に触れ、急冷液化し溶融鉛に溶解吸収される。亜鉛を吸収した溶融鉛は次工程(クーリングロンダ)で約100°C(約530°Cから約430°C)温度低下させる。温度低下による溶解度の差で溶融鉛から亜鉛を析出させ亜鉛を回収する。溶融鉛はポンプでコンデンサー一部とクーリングロンダ一部とを循環する。鉛循環量は約7,000t/H。

一方、金属鉛は熔鋳炉下部より連続的に抜き出すことにより粗鉛を得る。

---

に変更された。水は蒸発器で約 200℃まで加熱され、過熱器に入って約 400℃の蒸気となる。蒸気発生量は約 29t/H、過熱器出口蒸気圧力は 16kg/cm<sup>2</sup>である。ボイラーのケーシング材は SUS である。伝熱パイプの材質はクロム鋼 (STBA)、外径寸法は 48mmφである。溶融鉛中の Zn は材料を腐食するので、特にケーシングの腐食には注意する必要がある。

### (3) 特殊ボイラーによる発電

溶融鉛からの熱回収による発電量は 4300 kW である。

### (4) 鉛取扱上の安全について

鉛を取り扱う場合は、鉛作業の法規制を受ける。作業場内には局所排気装置を備えなければならない。定期的に作業環境空気中の鉛濃度の測定をする必要がある。作業員は防護服の着用と、定期的な健康診断 (鉛診断) が義務づけられている。

亜鉛や鉛はナトリウムのように水と激しく反応することはない。亜鉛は常温では燃えないが、空気中で高温に達すると帯緑白色の火災を出して燃え、酸化物となる。

ただし、熔融した亜鉛、鉛中に水分の付着したものを入れると、水分が急速に水蒸気になる体積膨張によりいわゆる「水蒸気爆発」が起こり、熔融メタルが飛散するので、水分との接触は避けるべきである。

### (5) おわりに

Pb を熱媒体とする熱交換方式が実機運転を通じて有効であることの確信を得た。しかし、大型ボイラーの設計には構造、材料ともにさらに吟味する必要がある。

しかし、ここでは触れなかったが、Pb 循環用の最高温度 650℃で運転可能な機械式遠心ポンプも完成されており、Pb 技術はかなり進んでいると考えてよい。

本稿をまとめるに当っては、八戸精錬(株)八戸精錬所の好意により、現場見学をさせていただき、調査させていただいたことを付記しておく。

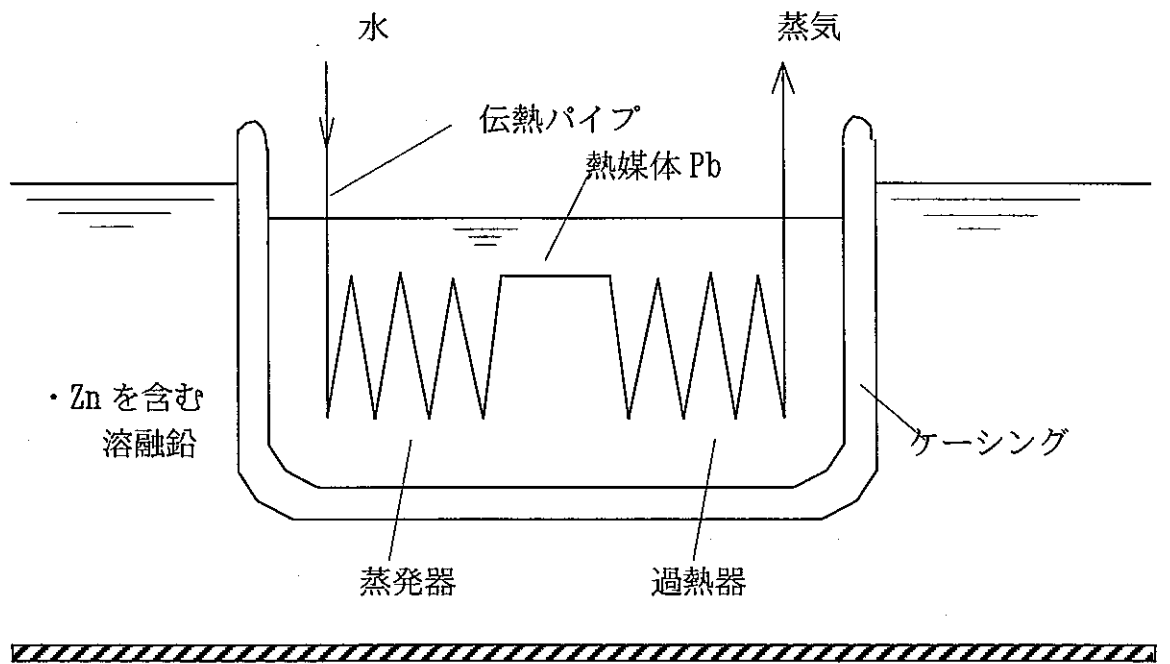


図 2.3-15 Pb を熱媒体とした特殊ボイラの概念図<sup>19)</sup>

## 2.3-6 その他

### (1) ロシアの情報

ロシアの IPPE の副所長 Dr.V.I.Chitykin から送られてきた文献<sup>20)</sup> 及び私信によると、IPPE では液体金属の原子力以外の分野での応用として次のような項目があげてある。これらは、アイデア段階のものから長時間テストを行ったものまで色々あるが、詳細については随時発表されるということである。

- ① Pb-Bi と水の直接接触による蒸気発生<sup>20)</sup>
- ② Pb-Bi と含塩水溶液の直接接触による水の脱塩<sup>20)</sup>
- ③ 液状廃棄物（放射性廃棄物を含む）の処理への応用
- ④ 液体金属と含水物質（例えば木材）の直接接触による脱水プロセス技術の開発
- ⑤ Pb-Bi を冷却剤または熱媒として使い、気相または固相の有機化合物を反応させる高温技術の開発
- ⑥ 液体金属（例えば Ga、Pb、Pb-Bi など）を熱媒として、また同時に反応試薬として使い、新しい超微粒子および超分散物質（例えば酸化物、窒化物、水素化物など）を生成する技術の開発
- ⑦ Pb-Bi へ重油を直接接触させて蒸留し、ガソリン分と灯油分を得る方法の開発<sup>20)</sup>
- ⑧ 液体金属とガスを接触させることによるガス精製法の開発
- ⑨ Pb および Bi を冷媒および反応媒体として用い、空気から窒素と酸素を分離する技術
- ⑩ その他液体金属の特性が使える技術の開発

技術内容の詳細が不明の項目は多いが今後とも IPPE とコンタクトを続けることは必要であろう。

## 参考文献

- 1) 13599 の化学商品：化学工業日報社 (1999)
- 2) 例えば NEDO：元年度研究成果年報 (II) P 392 (平 2-10)
- 3) 田中晃司、奥野晃康、佐々木優：ナトリウム・イオウ (NAS) 電池の実用化について、平成 12 年度電気学会電力・エネルギー部門大会論文集 (分冊 B) P650~651、電気学会 (平 12-8)
- 4) 東京電力：ナトリウム・イオウ (NAS) 電池搭載電気自動車パンフレット
- 5) 日立製作所：電力貯蔵システム NAS 電池パンフレット
- 6) 奥野晃康、良知秀樹、田中晃司、大島卓、尾藤章博：NAS 電池の安全設計、平成 12 年度電気学会電力・エネルギー部門大会論文集 (分冊 B) P668~P669、電気学会 (平 12-8)
- 7) 特許：ナトリウム精製装置 特願昭 60-264907
- 8) 田中晃司、良知秀樹、奥野晃康、尾藤章博：NAS 電池の安全性試験結果、平成 12 年度電気学会電力・エネルギー部門大会論文集 (分冊 B) P664~665、電気学会 (平 12-8)
- 9) 消防庁危険物規制課：消防危第 53 号「ナトリウム・イオウ電池を設置する危険物施設の技術上の基準等について」、平成 11 年 6 月 2 日付で各都道府県消防主管部長へ通知されたもの
- 10) 例えば床井博見、渡辺健次、平沼健、三吉忠彦：低コスト・高出力 NaS 電池モジュールの試作、平成 12 年度電気学会電力・エネルギー部門大会論文集 (別冊 B) P684~685、電気学会 (平 12-8)
- 11) 環境庁ホームページ：PCB 処理の推進について (中間報告)、PCB 混入機器等処理推進検討委員会 (平 9-10)
- 12) 日本曹達 (株) 資料
- 13) 旭硝子 (株) 京浜工場パンフレット (1999)
- 14) L.A.B Pilkington：LEVIEW LECTURE The float glass process, Proc. Roy. Soc. Lond. A.314. 1-25(1969)
- 15) HOWARD R. SWIFT : How Surface Chemistry, Affects Float Glass Properties, GRASS INDUSTRY (1984)
- 16) Johns, SIEGER : CHEMICAL CHARACTERISTICS OF FLOAT GLASS SURFACES, Journal of Non-Crystalline Solid 19(1975)
- 17) 日本原子力研究所中性子科学研究センター見学説明資料：水銀流動基礎試験装置
- 18) 日本原子力研究所中性子科学研究センター資料：核破碎ターゲットシステムの開発状況-大強度中性子源の実現に向けて- (平 12-8)
- 19) 八戸製錬 (株) 八戸製錬所会社案内、工場見学時の説明
- 20) N.S. Grachev, P.L.Kirilov, P.N.Martynov : Steam Generators With Direct Contact between Liquid Metal and Water, HLMT-98(1998)758

## 2.3-6 その他

### (1) ロシアの情報

ロシアの IPPE の副所長 Dr.V.I.Chitykin から送られてきた文献<sup>20)</sup> 及び私信によると、IPPE では液体金属の原子力以外の分野での応用として次のような項目があげてある。これらは、アイデア段階のものから長時間テストを行ったものまで色々あるが、詳細については随時発表されるとのことである。

- ① Pb-Bi と水の直接接触による蒸気発生<sup>20)</sup>
- ② Pb-Bi と含塩水溶液の直接接触による水の脱塩<sup>20)</sup>
- ③ 液状廃棄物（放射性廃棄物を含む）の処理への応用
- ④ 液体金属と含水物質（例えば木材）の直接接触による脱水プロセス技術の開発
- ⑤ Pb-Bi を冷却剤または熱媒として使い、気相または固相の有機化合物を反応させる高温技術の開発
- ⑥ 液体金属（例えば Ga、Pb、Pb-Bi など）を熱媒として、また同時に反応試薬として使い、新しい超微粒子および超分散物質（例えば酸化物、窒化物、水素化物など）を生成する技術の開発
- ⑦ Pb-Bi へ重油を直接接触させて蒸留し、ガソリン分と灯油分を得る方法の開発<sup>20)</sup>
- ⑧ 液体金属とガスを接触させることによるガス精製法の開発
- ⑨ Pb および Bi を冷媒および反応媒体として用い、空気から窒素と酸素を分離する技術
- ⑩ その他液体金属の特性が使える技術の開発

技術内容の詳細が不明の項目は多いが今後とも IPPE とコンタクトを続けることは必要であろう。

### 参考文献

- 1) 13599 の化学商品：化学工業日報社（1999）
- 2) 例えば NEDO：元年度研究成果年報（II）P392（平 2-10）
- 3) 田中晃司、奥野晃康、佐々木優：ナトリウム・イオウ（NAS）電池の実用化について、平成 12 年度電気学会電力・エネルギー部門大会論文集（分冊 B）P650～651、電気学会（平 12-8）
- 4) 東京電力：ナトリウム・イオウ（NAS）電池搭載電気自動車パンフレット
- 5) 日立製作所：電力貯蔵システム NAS 電池パンフレット



- 6) 奥野晃康、良知秀樹、田中晃司、大島卓、尾藤章博：NAS 電池の安全設計、平成 12 年度電気学会電力・エネルギー部門大会論文集（分冊 B）P668～P669、電気学会（平 12-8）
- 7) 特許：ナトリウム精製装置 特願昭 60-264907
- 8) 田中晃司、良知秀樹、奥野晃康、尾藤章博：NAS 電池の安全性試験結果、平成 12 年度電気学会電力・エネルギー部門大会論文集（分冊 B）P664～665、電気学会（平 12-8）
- 9) 消防庁危険物規制課：消防危第 53 号「ナトリウム・イオウ電池を設置する危険物施設の技術上の基準等について」、平成 11 年 6 月 2 日付で各都道府県消防主管部長へ通知されたもの
- 10) 例えば床井博見、渡辺健次、平沼健、三吉忠彦：低コスト・高出力 NaS 電池モジュールの試作、平成 12 年度電気学会電力・エネルギー部門大会論文集（別冊 B）P684～685、電気学会（平 12-8）
- 11) 環境庁ホームページ：PCB 処理の推進について（中間報告）、PCB 混入機器等処理推進検討委員会（平 9-10）
- 12) 日本曹達（株）資料
- 13) 旭硝子（株）京浜工場パンフレット（1999）
- 14) L.A.B Pilkington：LEVIEW LECTURE The float glass process, Proc. Roy. Soc. Lond. A.314. 1-25(1969)
- 15) HOWARD R. SWIFT：How Surface Chemistry, Affects Float Glass Properties, GRASS INDUSTRY（1984）
- 16) Johns, SIEGER：CHEMICAL CHARACTERISTICS OF FLOAT GLASS SURFACES, Journal of Non-Crystalline Solid 19(1975)
- 17) 日本原子力研究所中性子科学研究センター見学説明資料：水銀流動基礎試験装置
- 18) 日本原子力研究所中性子科学研究センター資料：核破碎ターゲットシステムの開発状況-大強度中性子源の実現に向けて-（平 12-8）
- 19) 八戸製錬（株）八戸製錬所会社案内、工場見学時の説明
- 20) N.S. Grachev, P.L.Kirilov, P.N.Martynov：Steam Generators With Direct Contact between Liquid Metal and Water, HLMT-98(1998)758

（下屋敷重広）

## 2.4 液体金属に適用する機器；計測器

### (1) はじめに

液体金属を流動ループで使用する場合は、ポンプ、流量計、液面計などが必要となる。Na 用としては国内においても試験装置、高速実験炉「常陽」、高速原型炉「もんじゅ」等で多くの使用実績がある。Na 以外の液体金属に対しては、基本的には Na 用と同じ原理のものが適用できる。ここでは今日までの Na 以外の液体金属用の電磁ポンプ、機械式ポンプ、電磁流量計及び誘導型液面計に関する実用実績をまとめる。特に電磁ポンプ、電磁流量計、誘導型液面計の調査は製作・納入実績の多い助川電気工業（株）の協力をいただいた。ここに述べる実績は同社一社のものである。

### (2) ポンプの実績

#### ①電磁ポンプ（環状流路型リニア誘導電磁ポンプ）

電磁ポンプの原理<sup>1)</sup>はフレミングの法則に従い、電流と磁界とを液体金属に作用させることによって駆動力（電磁力）を得る。液体金属を流す耐熱セラミック円形ダクトのまわりにステータとコイルを設置し、各コイルに3相交流を供給すると、ダクト内の溶融金属に移動磁界が発生する。このとき液体金属に発生した誘導電流とその移動磁界によって、液体金属は連続的に駆動される。電磁ポンプは Al、Zn、Ga、Hg、Li、In、Pb-Bi、ウッドメタル用のものなどが作られ、使用された実績がある。最も多いのは Al 用のものである。近年では Pb-Bi 用のものも作られている。液体金属が流れるポンプダクトは一般には金属（例えば SUS304）が用いられるが、Al や Zn のように金属に対する腐食性の強いものには耐食性、耐熱性に勝れたファインセラミックス（窒化ケイ素）が使用されている。そのため使用温度は最高 800°C まで連続運転が可能とされている。電磁ポンプには、液体金属中にどぶ漬け状態にして使用する浸せき型と、外置型とがある。そして、液体金属の凝固防止と熱衝撃緩和のため予熱ヒータがとりつけられている。

#### ②機械式ポンプ

Na 以外の液体金属で使用実績のあるのは、調査した範囲では 2.3.5 項で説明した「熱回収媒体としての Pb の利用」に関連する八戸精錬（株）における Pb 循環ポンプがある。<sup>19)</sup>構造は縦型で自由液面を有し、液体金属中軸受を持っており、Na 用のものと基本的には変わらない。ここで稼働中の機械式ポンプは、吐出量 3,350t/H と 4,950t/H のもの 2 台で、揚程は 1.8m である。使用温度が通常操作時で約 530°C、最大 650°C である。

### (3) 電磁流量計の実績

電磁流量計の原理は<sup>2)</sup> 磁界中を導体（この場合は液体金属）が移動すると、この導体中に起電力が発生するというファラデーの電磁透導則を利用したものである。これまでに Al、Zn、Ga、Hg、Li、K、Li-Pb、Pb-Bi、ウッドメタル用のものなどが作られ、実用され実績がある。液体金属が流れる流量計ダクトには金属が用いられている。使用温度、耐食性を考慮し材質は決められるが通常は SUS である。使用条件によってはダクト部分を冷却し温度を下げて使用される。

### (4) 誘導型液面計の実績

誘導型液面計の原理は<sup>3)</sup>、液位検出部分に耐熱性の MI ケーブルが一次コイルと二次コイルがあり、一次コイルに交流電流を流すと、二次コイルに誘導電圧が発生する。検出部分のまわりに液体金属があると、これにも誘導電流が流れ二次側出力が変化する。この変化をとらえて液体金属の液位を測定する。Al、Li、Mg、Zn 用のものなどが作られており、特に Al 用は 80 台近い実績がある。コイルの巻かれている検出部分は案内管につつまれている。その案内管の材質が使用液体金属により選定される。Al 用の場合はセラミックが用いられている。上記液体金属用のほかに Pb、Sn、Cs、Li 用のものが製作可能である。

### (5) おわりに

液体金属に使用する電磁ポンプ、電磁流量計、誘導型液面計はいろいろの液体金属に対し実用実績がある。温度にも十分に耐え得るものできている。機械式ポンプは今のところ Pb への応用であるが、かなりの運転実績を積んでいる。もちろん基本的には他の液体金属にも使用できる。

本稿をまとめるに当っては、助川電気工業（株）および八戸精錬（株）の好意により工場見学をさせていただき、調査させていただいたことを付記しておく。

- 1) 助川電気工業（株）カタログ：溶融金属用電磁ポンプ
- 2) 助川電気工業（株）カタログ：溶融金属用電磁流量計
- 3) 助川電気工業（株）カタログ：溶融金属用液面計

(下屋敷重広)

### 第3章 液体金属の事故トラブルと安全対策

## 第3章 液体金属の事故トラブルと安全対策

### 3.1 序

液体金属の安全性、災害事例について調査した結果に基づき、液体金属全般についての安全性について述べる。調査には次の方法を取った。まず、各液体金属の安全性については、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、電気化学会熔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。本章では、この調査の結果を整理する。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。災害原因から判断すると、保護具の着用、乾燥状態の確保、粉体管理の徹底などが液体金属を用いるときには求められる。

### 3.2 液体金属の安全性情報ならびに災害事例

付録1に、液体金属の安全性に関して関連文献を調査した結果を示す。項目の後に、文献番号をつけている。同じ項目について文献によって異なった記述があるものは、両者を併記した。比較すれば、ある程度の値の確からしさの判断基準になりうる。リストの最後には事故事例も掲載した。リストの構成は次の通りである。情報が得られなかった欄は空白としてある。

液体金属名 [英語名]

化学式：

CAS 番号：

国連番号：

NIOSH：

危険物・毒物指定

物理／化学的性質

分子量：

溶解性：

蒸気圧：  
沸点：  
融点：  
引火点：  
比重：  
比熱：  
熱伝導率：  
蒸発熱：  
融解熱：

#### 危険性情報

燃焼性・反応性等：  
各種物質との混触危険（対象物質名に続けて）：

#### 有害性情報

急性毒性：  
人体への影響：

#### 応急措置

目に入った場合：  
皮膚に触れた場合：  
吸入した場合：

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：  
着火した場合：  
消化剤：

#### 漏出時の措置

#### 取り扱いおよび保管上の注意

#### 暴露防止対策

設備対策：  
保護具：

廃棄上の注意

輸送上の注意

IMDG :

IATA :

関係法令

参考文献

災害事例

また、付録 1 中の文献番号は以下の通りである。

- [1] 中央労働災害防止協会編「化学物質の危険・有害便覧」第 5 版, 三秀社 (1996)
- [2] 化学物質安全情報研究会編「化学物質安全性データブック」オーム社 (1996)
- [3] 労働省労働基準局編「労働衛生のしおり」平成 10 年度、三秀社 (1998)
- [4] ザックス「有害物質データブック」丸善(1990)
- [5] 日本化学会編「化学防災指針 5」丸善(1980)
- [6] 東京消防庁編「化学薬品の混触危険ハンドブックー第 2 版ー」日刊工業新聞社(1997)
- [7] プレスリック「危険物ハンドブック第 5 版」丸善(1998)
- [8] 日本化学工業協会「主要労働災害対策指針 2 有害物等との接触災害対策指針」(1999)
- [9] 下屋敷「我が国における Na 漏洩・火災事例リスト」(2000)
- [10] 危険物保安技術協会「アルカリ金属を取り扱う危険物施設の安全対策に関する調査検討報告書」(1999)
- [11] 災害情報センター編「災害・事故年鑑平成 11 年版」丸善 (1999)
- [12] 中央労働災害防止協会「'98 労働災害データベース CD-ROM」(1998)
- [13] 早稲田大学理工学総合研究センター「災害情報」(2000)

### 3.3 液体金属利用時における危険性アンケート結果

社団法人電気化学会溶融塩委員会の協力を得て、液体金属ならびに溶融塩利用時における危険性に関するアンケートを行った。回答が得られたのは、28件、さらにその中で液体金属に関連したものは7件であった。製造現場、あるいは実際に液体金属を使用する場所における経験に基づいた回答であり、貴重なデータである。他にを行った液体金属製造・利用者の訪問時の質問結果も含めて各項目ごとに整理したコメントを付す。

Q：安全対策としてどのようなことを心がけておられますか。

- 保護具の着用(ヘルメット、保護めがね、マスク、手袋など)
- 保護具の着用：ゴーグル型眼鏡着用、長袖、長ズボン着用、ボロ手袋着用(火傷防止)
- 目を守る
- やけど
- 原料及び使用工具類の予熱乾燥の徹底
- 設備点検の徹底
- 過熱による蒸発→熱電対の位置や操作への注意徹底
- るつぼがわれないように
- るつぼの破損による漏れ→使用可能回数、時間の調査・記録
- グローブボックス (Ar)内の整理、道具の使い分け
- グローブボックス内では ステンバット、ステンピーカー
- 水と直接触れないように。
- 水蒸気爆発→使用前にるつぼを乾燥
- 一般的な化学実験の指導を1hr×6回程度、毎年行っている。30年あまりの経験から行ってはならない操作をさせない(行うべき方法)ことを徹底して指導している
- 電気炉の安全管理
- 砂入りバットの設置

Q：今までに事故にいたらないまでも、ヒヤリとしたこと、ハットしたことがあればできるだけ詳しく教えてください。

- 予熱乾燥の不十分な原料及び工具を溶融アルミに浸漬させたために水蒸気爆発(小爆発)が起こった。
- 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
- 溶融塩による耐火物の侵食 耐火物の材質選定を誤ると、激しく侵食が進み



炉の寿命を縮める。

- Al でのつぼ破損のため炉を通り抜けて床に漏れ
- つぼが割れて炉の発熱体に達しショート。
- 粉塵が舞い上がり、目に入った。
- サンプル採取時に高温サンプルにグローブが接触しかけた。
- 溶融後、液体金属サンプル採取時にグローブボックス床にスピルした。
- 電気分解中、 $Cl_2$  がグローブボックス内に出てしまった。
- Zn で、温度コントローラの事故で過熱、白煙 ( $ZnO$ ) が部屋中に飛散。
- Na と Li の取り違い (容器の形が良く似ているため)。

Q : 事故事例があれば教えてください。

- グローブボックス内の電気炉室内を真空排気している際に、フランジでのリークよりグローブボックス本体内が減圧になり、グローブが破損

Q : 液体金属/溶融塩の取り扱いについて参考にされる書籍や資料を教えてください。

[雑誌]

溶融塩および高温化学, 32(1)- 電気化学協会溶融塩委員会, (1989-) ISSN: 09161589

資源素材学会誌, 109 「非鉄製錬号」 (1993)

[書籍]

軽金属協会アルミニウム技術便覧編集委員会編 「アルミニウム技術便覧」軽金属出版 (1985) ISBN: 4874320511

軽金属協会アルミニウム技術便覧編集委員会編 「アルミニウム技術便覧-新版-」カロス出版 (1996) ISBN: 4874320104

金属時評・編集部編 「新金属データブック 2000」ホームマットアド・出版事業部 金属時評編集部 (2000)

溶融塩・熱技術研究会編著 「溶融塩・熱技術の基礎」アグネ技術センター, (1993) ISBN: 4750708291

“Advances in molten salt chemistry,” J. Braunstein, Gleb Mamantov and G. P. Smith. Eds., Vol.3, Chap. 4 (19??) ISBN: 030639703X

“Liquid Metal Handbook,” AEC(1952)

Q : その他、お気づきの点、安全上役に立つと思われる情報、聞いたことのある事故事例などがあれば教えてください。

- 蒸発よりも液体の飛散に注意

- 事故らしい経験はないが、るつぼ内で凝固したものを加熱溶融させるときには特に塩-金属 2 相の場合上面より溶融することが肝要。
- 黒鉛るつぼで塩を溶融するとるつぼ壁面から塩が滲み出すことがある。
- 液体金属に還元剤として加えてある Li が、金属サンプルを取り出して湿式で溶解して分析しようとするときに、水と反応し火花を出した経験あり

(松村幸彦)

## 付録 1

### 液体金属安全性情報ならびに災害事例

アルミニウム [aluminium]

化学式：Al[1]

CAS 番号：7429-90-5[1]

NIOSH：BD0330000[4]

DOT：1309/1383/1396[4]

国連番号：1383[6]

別名：アルミニウムダスト（粉状）

#### 危険物・毒物指定

DOT分類：flamable solid [4]

国連危険物分類：クラス 4.2 [6]

消防法危険物分類：第 2 類 [6]

#### 物理／化学的性質

外観など：銀白色固体[1] 銀白色の延性のある金属[4] 軟らかく銀白色の金属[6]

原子量：26.98[1] [4]

溶解性：塩酸、硫酸およびアルカリに可溶[4]

蒸気圧：1 mmHg (1284°C) [4]

沸点：2060°C[1,6], 2450°C[4]

融点：660.2°C[1], 660°C[4], 658.8°C[6]

引火点：

発火点：645°C（微粉の場合は、酸化物のほか窒化物を生じ、約 400°Cで急激に燃焼が始まる）[1]

比重：2.7[1], 2.702[4] 2.71[6]

比熱：

熱伝導率：

蒸発熱：

融解熱：

#### 危険性情報

燃焼性・反応性等：アルミニウム粉、箔、リボン加熱するか、火炎に触れると燃焼する。  
[1]

粉状のものは粉塵爆発を起こす。[1]

アルミニウムダストは、熱、火炎または強力な酸化剤との化学反応により中程度の可燃性または爆発性を示す。[4,7]

アルミニウム粉末はポリスチレンで表面被覆するとその発火性はなくなる。[7]

アトマイズアルミニウムとフレークアルミニウムは爆発時とともに 1.36kbar/s を超える最大速度を示し、最大爆発圧力はそれぞれ 5.7, 8.6bar/s に達する。[7]

着火には高熱を要するが、いったん着火すれば激しく燃焼する。[6]

空気：

空気・炭化水素：プロパンー空気またはブタンー空気混合気中にアルミニウム粉末を分散させると、化学量論混合物の爆発性が強められる。[7]

空気・水：水と燃焼中のアルミニウムが接触することにより水素を発生し、空気と混合し爆発に至る。[7]

空気中の水分などで自然発火することがある。[6]

ハロゲン化アルミニウム・酸化炭素：アルミニウム粉末は二酸化炭素中で加熱すると燃焼する。一酸化炭素または二酸化炭素中に塩化アルミニウムやヨウ化アルミニウムの蒸気が共存すると、その反応は加速され、白熱光を発する。[7]

硝酸アンモニウム：粉末アルミニウムとの混合物は、時に炭素、炭化水素および他の酸化剤を加え爆発性物質として利用される。[7]

アンチモンまたはヒ素：粉末アルミニウムはアンチモンやヒ素と共に加熱すると激しく反応する。[7]

三塩化アンチモン：粉末アルミニウムは三塩化アンチモン蒸気中で発火する。[7]

三酸化ヒ素・ヒ酸ナトリウム・水酸化ナトリウム：アルカリ性のヒ素混合物がアルミニウムを浸食して発生した水素から水酸化ヒ素が発生することがある。[7]

ビスマス：水酸化ビスマス及び水酸化アルミニウムの共沈殿物から水素還元により製造し微粉碎した金属混合物は発火性である。[7]

ブタノール：約 100°C のオートクレーブ中での合成に、溶媒として用いたブタノールがアルミニウム製のガスケットに激しく作用して水素を発生し急激な圧力上昇をもたらす。他のアルコール類も同様な挙動を示し、アルミニウムアルコキシドを生成すると考えられる。[7]

酸化カルシウム・酸化クロム・塩素酸ナトリウム：金属クロムを生成するテルミットプロセスで成分の分散状態が良くないと、混合物中の塩素酸ナトリウムとアルミニウム粉が高濃度で偏在し爆発することがある。[7]

二酸化炭素：アルミニウム粉末は二酸化炭素蒸気中で発火する。[7]

水：接触すると水素が発生し、その水素が爆発することがある（粉）。[1]

溶融アルミニウムは水と接触すると水蒸気爆発を起こす。[1]

沸騰水を分解して水素を発生する。

スチーム：

酸：接触すると水素が発生し、その水素が爆発することがある（粉）。[1]

アルカリ：接触すると水素が発生し、その水素が爆発することがある（粉）。[1]

酸化剤：酸化剤と混合したものは、加熱、衝撃、摩擦で着火し、湿気や水分で自然発火する危険がある。[1]

ハロゲン：塩素などハロゲン元素と接触すると、自然発火することがある。[1]

酸化鉄：溶融アルミニウムに酸化鉄を混入すると、テルミット反応を起こし、爆発することがある。[1]

銅・硫黄：900～1000℃、空気を含まない石英管中で各元素から二硫化アルミニウム銅(I)を製造する際、初期の加熱を徐々に行わないと未反応の硫黄蒸気の内圧により管が爆発することがある。[7]

酸化銅：アルミニウム粉末と加熱された酸化銅(II)の混合物を、鉄板上で摩擦を生じるような方法で混合すると爆発することがある。[7]

ジエチルエーテル：-196℃で金属原子/溶媒共縮合によってつくられるアルミニウム-溶媒スラリーは非常に反応性が高く、エーテル溶媒から酸素が引き抜かれ混合物が融解する。炭化水素溶媒がより適当である。ただし、ハロカーボン溶媒は爆発的に反応する。[7]

爆発性物質：一般の爆発性物質に多量のアルミニウム粉末(32wt%まで)を配合すると放出エネルギーは100%まで増大し、遊離した二酸化炭素や水はアルミニウムにより高温還元される。[7]

ギ酸：アルミニウムは白熱光を発してギ酸を還元する。[7]

ハロカーボン：アルミニウム粉末を、四塩化炭素、塩化メタンあるいは四塩化炭素-クロロホルム混合物とともに密閉系で152℃まで加熱すると、特に微量の塩化アルミニウムが存在する場合には爆発を起こす可能性がある。[7]

四塩化炭素とアルミニウム粉末との混合物はボールミルで粉碎中に爆発を起こしており、その後、その混合物が激しい打撃により爆発を起こす可能性があるとわかった。[7]

フルオロトリクロロエタンおよびトリクロロトリフルオロエタンとアルミニウム粉末の混合物は強い打撃により発火したり火花を発生したりする。[7]

ジクロロジフルオロメタン系では新しい金属表面でハロゲン化炭素と発熱反応を起こし、金属を溶融させる。その程度は次の順に小さくなる。テトラフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、1,2-ジフルオロテトラフルオロエタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン。[7]

溶融したアルミニウムが液状のジクロロジフルオロメタン中に落下すると液面下で白熱光を発して燃焼する。[7]

アルミニウム製のベアリング表面は荷重がかかるとポリクロロトリフルオロエチレンのグリースやオイルと爆発的に反応する。摩擦により不活性な酸化被膜が金属表面から取り除かれ、その結果活性点で反応が開始する。[7]

1,1,1-トリクロロエタンがアルミニウムまたはそのマグネシウム合金と接触すると塩化水素を発生して激しく分解する可能性がある。[7]

トリクロロエチレンの洗浄浴は炭酸ナトリウムにより中性を保持すると共に、アルミニウムの粉塵が混入しないようにしなければならない。[7]

現在入手しうるハロカーボンは安定剤(多分アミン類)を含んでおり、アルミニウム粉末との

反応性は一般に低下している。[7]

アルミニウム粉末は適度の圧力下、95°C以上の温度でジクロロメタンと発熱反応を起こし、暴走反応に至る。[7]

アルミニウム粉末-テトラクロロエチレン混合物中に水と塩化アルミニウムが同時に存在すると、反応開始温度を 250°C以下に低下させる。切削油が存在すると反応開始温度は 150°C以下に低下し、100 分以内に温度が 300°Cに到達する。[7]

アルコール中でのアルミニウム粉末とヘキサクロロエタンとの反応は初期には激しくなくともやがて激しくなる可能性がある。[7]

ハロゲン：アルミニウム粉末は塩素中では加熱なしでも発火するが、アルミニウム箔は液体臭素と 15°Cで激しく反応し、臭素蒸気中で加温すると白熱光を発する。アルミニウム金属とヨウ素とは液体、蒸気あるいは水和物中の水の存在下で激しく反応する。粉末状の混合物が湿気を帯びると、白熱光を発し、テルミット混合物を生成する。[7]

塩酸またはフッ化水素酸：アルミニウム金属はこれらの酸の水溶液により激しい腐食を受ける。[7]

鉄・水：アルミニウムを表面被覆したスチール板を水に接触させたり、水中でアルミニウム粉塵のスラリーに鉄のヤスリくずを加えると、電解作用により水素の発生を伴って温度が上昇する。[7]

水銀(II)塩：アルミニウム箔と水銀(II)塩を湿気のあるところで接触させると激しいアマルガム生成反応が起こる。[7]

金属酸化物または金属オキソ塩または金属硫化物：多くの金属のオキソ化合物(硝酸塩、酸化物及び特に硫酸塩)と硫化物は、アルミニウム粉末とよく混合されたものを適度の高温に加熱すると激しくまたは爆発的に還元される(テルミット反応)。塊状のアルミニウムを溶融塩と接触させると爆発を起こす可能性がある。[7]

ニトロ化合物・水：ピクリン酸とアルミニウム粉末の乾燥混合物は不活性であるが、これに水を加えると、加えた量に応じてある遅れ時間を経て発火する。[7]

非金属ハロゲン化物：粉末状のアルミニウムは三塩化ヒ素または二塩化硫黄の蒸気中で発火するが、三塩化リンの蒸気中では白熱光を発する。80°C以上ではアルミニウムは二塩化二セレンと白熱光を発して反応する。アルミニウム粉末は五塩化リンに触れると発火する。[7]

非金属：粉末アルミニウムはリン、硫黄あるいはセレンと激しく反応し、赤リンとの混合物は激しい衝撃を与えると爆発する。[7]

酸化剤：アルミニウム粉末と液体塩素、四酸化二窒素あるいはテトラニトロメタンとの混合物は爆発性物質であるが、アルミニウム-液体酸素の混合物ほど威力はない。後者の中にはその威力が TNT の 3.4 倍にも達するものがある。粉末アルミニウムと種々の臭素酸塩との混合物は打撃、加熱または摩擦により爆発する可能性がある。ヨウ素酸塩と塩素酸塩も同様の挙動を示す。[7]

酸素：粉末または繊維状の金属は酸素供給共鳴管中で発火する。[7]

2-プロパノール：イソプロピルオキシドを合成するためにアルミニウムを2-プロパノール中に溶解すると、かなり発熱するが、グリニャール試薬の合成と同様にしばしば誘導期がある。反応が始まるまでごく少量のアルミニウムだけを加えるべきである。[7]

ケイ素鋼：鋳物中に空洞のできるのを防ぐために溶解酸素および窒素を除去する目的で溶融鋼鉄に0.1wt%のアルミニウムを加えるとフェロシリコンと非常に激しく反応する。

塩化銀：アルミニウムと塩化銀の各粉末をよく混合したものは、アルミニウムの量が少ない場合、爆発的に激しく反応する場合がある。[7]

硫酸ナトリウム：アルミニウム粉末とこの物質のモル比8：3の混合物は800°Cに加熱すると激しい爆発を起こす。これは主反応生成物として生成したアルミニウム硫化物の熱解離によるものとされている。[7]

塩素酸ナトリウム：熱・衝撃・摩擦で爆発[6]

過塩素酸ナトリウム：熱・衝撃・摩擦で爆発[6]

過酸化水素：混触危険物質[6]

過酸化ナトリウム：条件により爆発・発火[6]

硝酸アンモニウム：混触危険物質[6]

硝酸ナトリウム：混触危険物質[6]

過マンガン酸カリウム：混触危険物質[6]

硫黄：条件により激しい爆発[6]

クロロベンゼン：爆発[6]

硝酸：混触危険物質[6]

硫酸：混触危険物質[6]

無水クロム酸：混触危険物質[6]

硫酸ナトリウム：条件により激しい爆発[6]

硫酸カリウム：条件により激しい爆発[6]

亜塩素酸ナトリウム：熱・衝撃・摩擦で爆発[6]

臭素酸ナトリウム：熱・衝撃・摩擦で爆発[6]

臭素酸バリウム：熱・衝撃・摩擦で爆発[6]

重クロム酸カリウム：混触危険物質[6]

臭素酸カルシウム：熱・衝撃・摩擦で爆発[6]

クロロメタン：激しい衝撃で爆発[6]

クロロホルム：条件により発火[6]

四塩化炭素：加熱されると爆発[6]

臭化メチル：条件により発火[6]

1,2-ジクロロプロペン：激しい反応[6]

ジクロロジフルオロメタン：反応は激しい発熱を伴う[6]



トリクロロエチレン：爆発[6]  
トリクロロフルオロメタン：激しい発熱反応[6]  
フルオロトリクロロエタン：激しい摩擦で発火[6]  
o-ジクロロベンゼン：混触危険物質[6]  
酸化第一鉄：マグネシウム存在により急激な燃焼[6]  
酸化銅(II)：加熱により激しい爆発[6]  
酸化鉛(IV)鉛(II)：条件により激しい反応[6]  
塩化水素：混触危険物質[6]  
塩化リン(V)：発火[6]  
水酸化ナトリウム：水素発生[6]  
炭酸ナトリウム：爆発[6]  
塩化銀：混触危険物質[6]  
硫酸カルシウム：条件により激しい爆発[6]  
硫酸バリウム：条件により激しい爆発[6]  
臭素：激しい反応[6]  
塩素：爆発[6]  
ジボラン：発火[6]  
臭素酸マグネシウム：熱・衝撃・摩擦で爆発[6]  
臭素酸亜鉛：熱・衝撃・摩擦で爆発[6]  
過酸化ナトリウム・二酸化炭素：爆発[6]  
過硫酸アンモニウム・水：爆発[6]  
1,2-ジクロロエチレン・ジクロロプロピレン・o-ジクロロベンゼン：急激な反応[6]  
鉄・水：水素の発生を伴い発熱[6]  
テトラフルオロメタン：激しい発熱反応[6]  
マグネシウム・過塩素酸カリウム：爆発性混合物生成  
マンガン・空気：激しい爆発[6]  
臭素酸カリウム：熱・衝撃・摩擦で爆発[6]  
四三酸化鉄：混触危険物質[6]

#### 有害性情報

急性毒性：アルミニウム自体には毒性はない。[1]

微粉末の吸入は肺線維症の原因として報告されてきた。アルツハイマー病との関連の可能性がある。[4]

許容濃度：

産業衛生学会 吸入性粉塵 0.5 mg/m<sup>3</sup> [1]

ACGIH	総粉塵	2 mg/m <sup>3</sup> [1]
	金属粉塵	10 mg/m <sup>3</sup> [1]
	可燃性粉末	5 mg/m <sup>3</sup> [1]
	溶接ヒューム	5 mg/m <sup>3</sup> [1]
	TLV : (金属、酸化物)	TWA 10 mg/m <sup>3</sup> [4]
	(熱分解性ヒューム)	TWA 5 mg/m <sup>3</sup> [4]

人体への影響：粉塵またはヒュームを多量に長期間吸入すると、肺損傷（アルミニウム肺）を起こすおそれがある。[1]

アルミニウム自体には毒性はないが、傷口に肺って皮膚炎を起こすことがある。[1]

#### 応急措置

目に入った場合：

皮膚に触れた場合：

吸入した場合：

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：

着火した場合：砂、むしろ、麻袋などで覆ってから注水する。覆わずに注水すると、飛び散って危険である。(粉) [1]

消化剤：消火には、特殊な粉末消化剤の混合物を用いる。 [4]

#### 漏出時の措置

#### 取り扱いおよび保管上の注意

水と接触させない。(粉) [1]

アルミニウム粉、箔、リボンを取り扱う場所では、火気、摩擦、衝撃など厳禁。[1]

支援下炭素、二硫化炭素、ハロゲン、酸、アルカリと一緒に保管しない。[1]

粉砕、ふるい分け、研磨作業などでは爆発の危険性があるので発塵の防止を行い、粉塵の蓄積などは少なくする。[1]

#### 暴露防止対策

設備対策：

保護具：防塵マスク、保護眼鏡を使用する。[1]

#### 廃棄上の注意

#### 輸送上の注意

IMDG :

IATA :

#### 関係法令

毒劇物取締法 :

消防法 :

危険物船舶運送及び貯蔵規則 :

労働安全衛生法 : 危険物 : 発火性 (アルミニウム粉) [1]

人事院規則 10 - 4 :

航空法

港則法

#### 参考文献

DIPM Report, Vol.4(5) [4]

Haz. Chem. Data, 1975, 44 [7]

Dust Explosion Prevention; Aluminum Powder. NFPA Standard Code 651, 1974 [7]

Popov, E.I. et al., Chem. Abs., 1975, 82, 61411 [7]

Ida, K. et al., Japan Kokai 7513233, 1975 [7]

Steffens, H.D. et al., Chem. Abs., 1979, 90, 209354 [7]

Scherbakov, V.K. et al., Chem. Abs., 1979, 91, 76322 [7]

Barton, J.A. et al., Chem., Brit., 1986, 22, 647-650 [7]

May, D.C. et al., J. Haz. Mat., 1987, 17(1), 61-88 [7]

#### 災害事例

1. 事例) 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、出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。

原因) ソケットの電気スパークが点火源となった。[1]

2. 事例) アルミニウム粉末を製造する工場のくずアルミ粉のふるい分け工程において、受箱の中の粉砕器から出たばかりの活性の強いアルミニウム粉が発火し、一瞬の間に全工場が爆発した。

原因) 記述なし。[1]

3. 事例) 製粉工場のアルミニウム粉が引火爆発し、4名が火傷を負い、建物は大破した。

原因) 非鉄金属製造工場の粉碎機上のシャフトに堆積していたアルミニウム粉が落雷により発火し、製粉工場のアルミニウム粉に引火した。[1]

4. 事例) アルミニウム粉末のふるい分け作業中、アルミニウム粉末が発火して工場全体に爆発が起こり、従業員3名が火傷を負った。

原因) アルミニウム粉末が支え用鉄棒の摩擦熱により発火した。[1]

5. 事例) 金属粉工場にて、風扇機によりアルミニウム粉末をふるい分け(100, 150, 170, 325メッシュ)作業中、大音響とともに爆燃し、建物は全焼し2名が死亡した。

原因) 記述なし。[1]

6. 事例) アルミニウムの精密表面加工における削りくずや微粉塵が、サイクロン集塵システムの集塵袋フィルターに空気で圧送され、それらのダストは金属スクラップ置き場に捨てられた。保守用作業台上のアルミニウム粉塵が可搬式研磨機からの火花により着火し、それを消そうとして、二酸化炭素消火器を使用したところ、その下にあった金属スクラップ置き場に引火した。大きな火災による熱によって、自動(水)スプリンクラーが作動し、水(89wt%が酸素)と燃焼中のアルミニウムが接触することにより水素を発生し、空気と混合し爆発に至った。はじめの爆発がアルミニウムダスト雲を形成し、激しい爆発を起こすと共に、別の金属スクラップ置き場および二つの集塵袋フィルターを包含するさらに大きなアルミニウムダスト雲を形成した。このアルミニウムダスト雲は少なくとも4箇所の3番目の爆発を導いた。近隣の建物や乗物に与えた物的被害は広範囲に亘った。乾式集塵システムは湿式のものに交換された。[7]

7. 事例) アルカリ性のヒ素混合物を入れたタンクに登るために、(普通の木製のはしごの代わりに)アルミニウム製のはしごを使ったところ、作業中の3人の労働者が水酸化ヒ素中毒を起こした。

原因) アルカリがはしごに浸食して発生した水素から水酸化ヒ素が生成したため。[7]

8. 事例) 金属クロムを生成するテルミットプロセスで、点火後に爆発が起きた。

原因) 混合機が故障したので手作業での混合が行われたが、成分の分散状態は良くなく、混合物中の塩素酸ナトリウムとアルミニウム粉が高濃度で偏在していたためと考えられる。

[7]

9. 事例) アルミニウム粉末と加熱された酸化銅(II)の混合物が鉄板上で鋼製シャベルで混合中に爆発した。

原因) 摩擦を生じるような混合がテルミット上混合物の起爆原因となったため。[7]

10. 事例)アルミニウムと不純酸化物が付着した未溶融の銅を炉から出した際、溶融炉外で爆発が起こった。

原因) 記述なし。[7]

11. 事例) o-ジクロロベンゼン、1,2-ジクロロエタンおよび1,2-ジクロロプロパンの4:1:2の混合物を入れた、通気孔のないアルミニウム製タンクが、充填7日目に激しい爆発を起こした。

原因) 塩化アルミニウムが生成し、それがハロゲン化物によるアルミニウム製タンクの加速度的な侵食作用の触媒効果をもったため。[7]

12. 事例)塩化アルミニウム及びアルミニウムの存在下で塩化メチルによる2-メチルプロパンのメチル化反応のスケールアップを試みた結果、暴走反応が起こり、次いで爆発に至り、オートクレーブを破壊した。それ以前に、小規模での製造は20回も事故なく行われていた。

原因) 記述なし。[7]

13. 事例)アルミニウム粉末のついた作業衣をトリクロロエチレンで洗浄し、次いで乾燥しているときに激しく発火した。

原因) 遊離した塩化水素が溶媒中に存在し、それがアルミニウムと反応して塩化アルミニウムを生成したことによる。[7]

14. 事例) 蒸気脱脂機中のトリクロロエチレンまたはテトラクロロエチレンとアルミニウムが激しい反応を起こした。

原因) 適度の圧力下、95℃以上で暴走反応を起こしたため。[7]

15. 事例) 液化貯蔵中の塩化メチルが窒素不活性ガスラインに沿って70mも拡散して圧力調整器中に入り、その調整器のアルミニウム成分と反応し、アルキルアルミニウム化合物を生成し、調整器を分解したときに発火した。[7]

16. 事例)テトラクロロエチレンを用いたアルミニウムの脱脂プラントが爆発した。

原因) 加熱コイル上に付着した残さの過熱のため。[7]

17. 事例)気温の高いとき、アルミニウム輸送製パイプが1,2-ジクロロプロパン精製品の輸送を開始して数時間後に問題を起こした。

原因) パイプと運搬物が反応を起こし、パイプが腐食したため。[7]

18. 事例) ジクロロジフルオロメタンの蒸気中でアルミニウムの粉塵は 580°C で発火し、その蒸気中でアルミニウム粉塵の浮遊物は火花により強い爆発を起こした。[7]

19. 事例) 塩化メチルを入れた 40? の軟鋼製タンカーの液体の取出口で火災が発生した。  
原因) 塩化メチルと(予想外の)タンカー内のアルミニウム製パッフル板との反応によりトリメチルアンモニウムが生成した為。[7]

20. 事例) アルミニウム合金ギヤホイールを含むモーターアセンブリを 1,1,1-トリクロロエタン中に一夜漬けて洗浄しようとしたところ、全体が劣化してしまった。[7]

21. 事例) 塩化水素精製用スチール製反応器の外板が変形した。  
原因) 反応機内で、アルミナのペレットの代わりにアルミニウムを誤って用いた結果、激しい発熱反応が起こったため。[7]

22. 事例) アルミニウム粉末と過塩素酸カリウム、硝酸バリウム、硝酸カリウムからなる火工品用混合物が、水中で 24 時間貯蔵後に爆発した。  
原因) 微粉末のアルミニウムが硝酸塩及び水と発熱反応を起こし、アンモニアと水酸化アルミニウムを生成したため。[7]

23. 事例) アルミニウム粉末、硝酸バリウム、硝酸カリウム、硫黄及び植物性接着剤を水でペースト状に混合したものが爆発を起こした。  
原因) 水とアルミニウムの初期反応で水素が発生し、その水素が存在している硝酸塩類を還元し、アルカリ性が高まってアルミニウムとの反応速度が大きくなり、自己加速的に反応したため。[7]

24. 事例) 廃ウラン-アルミニウム・サーメット反応器の炉心のガス処理中に強力な発熱が起こり、九つの炉心が溶けた。  
原因) アルミニウム粉末と二ウラン酸ナトリウムが 350°C で反応を開始し、その十分な反応熱でヘキサフルオロアンモニウムウラン、硝酸ナトリウム、酸化ウラン及び三酸化バナジウムとアルミニウムとの発熱還元反応が開始したため。[7]

25. 事例) アルミニウム製パイプ上にねじで取り付けられた軟鋼製バルブのジョイントから樹脂-溶媒混合物が漏れいていたので、ジョイントをレンチで強く締め付けたとき火花が発生した。  
原因) スチールとアルミニウム金属のテルミット反応が起きた。[7]

26. 事例) 溶融したアルミニウムをふるいを通して水中に注入する方法でアルミニウムを粒状化している時、激しい爆発が起こった。

原因) 冷却中のアルミニウムに水蒸気が捕捉されていたため。[7]

27. 事例) アルミニウム-亜鉛(合金か混合物かは不明)をボールミルで粉碎したところ、その作業中または取り出し中に発火した。

原因) 不活性化するための処理が不相当であったため。[7]

28. 事例) USA, Fla. 点検のため消防車のアルミニウム製酸素ポンペのバルブを開けた途端発火し、消防士の衣服着火、大火傷。1人負傷。

原因) 記述なし。(1998/6/12)[11]

29. 事例) 神奈川、横浜、中 日本石油精製根岸精油所の煙突から粉状のケイ素とアルミニウムの酸化物数t噴出し飛散。

原因) 記述なし。(1998/6/29 13:30頃)[13]

30. 事例) 工場内においてフォークリフトでアルミニウム溶融炉にアルミ原料を投入中、水蒸気爆発を起こした。

原因) 原料を入れていた袋に雨水が溜まっていたため。(平成5年7月2日、福岡)[12]

31. 事例) 工場内ベルトコンベヤーのアルミニウム、マグネシウム合金粉末に着火し爆発した。

原因) 記述なし。(平成5年10月21日、岡山)[12]

32. 事例) 静岡 アルミ系スクラップを溶解炉に投入後、待機所に向かう途中、鋼鉄製バケット内のスクラップを確認するためその中に入り、金属塊に触れたところ、爆発した。

原因) 記述なし。(平成7年5月27日)[12]

33. 事例) 合金溶解炉のアルミ溶湯の表面が固まったので、窒素攪拌しようと、吹き込みパイプの予熱をしようとした際に左手首火傷。

原因) パイプが転び、溶湯内に入り、爆散した溶湯がパイプ内より吹き出した。[8]

ビスマス [bismuth]

化学式：Bi

CAS 番号：7440-69-9 [4]

国連番号：

NIOSH: EB 2600000 [4]

#### 危険物・毒物指定

#### 物理／化学的性質

外観など：六方晶系の銀白色ないし赤味を帯びた金属用光沢のある結晶。

分子量：208.98 [4]

溶解性：

蒸気圧：1 mm (1021°C) [4]

沸点：1,420°C～1,560°C [4]

融点：271.3°C [4]

引火点：

比重：9.80 [4]

比熱：

熱伝導率：

蒸発熱：

融解熱：

#### 危険性情報

燃焼性・反応性等：炎と触れたり、 $[\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3]$ との化学反応により燃焼する。共沈法や水素還元で作ったものは自然性を持つ。中程度の危険性があり、酸や酸性ガスと反応して毒性のあるガスを発することがある。

空気：

水：

スチーム：

アルミニウム：混ぜてはならない。[4]

水酸化ビスマスおよび水酸化アルミニウムの共沈殿物から水素還元により製造し微粉碎した金属混合物は発火性である。[7]

$\text{BrF}_3$ ：混ぜてはならない。[4,7]

酸類：混ぜてはならない。[4]

NOF：混ぜてはならない。[4]

反応し白熱する。[7]



硝酸アンモニウム：混ぜてはならない。[4]

ビスマスと溶融硝酸アンモニウムは 200°C以下で激しく反応する。[7]

塩素酸：混ぜてはならない。[4,7]

塩素：混ぜてはならない。[4]

IF<sub>5</sub>：混ぜてはならない。[4]

ビスマスと接触すると通常白熱化する。[7]

硝酸：混ぜてはならない。[4]

ビスマス粉末は発煙硝酸と接触して赤熱化する。一方溶融ビスマス(271°C)は濃硝酸と接触して爆発する。[7]

過塩素酸：混ぜてはならない。[4]

ビスマス及びその合金を高温の過塩素酸に溶かす試みは爆発の可能性が非常に大きい。110°Cで表面が濃褐色に覆われ、酸(高温または低温)と接触させたままにしていると遅かれ早かれ爆発が起こる。[7]

#### 有害性情報

急性毒性：

人体への影響：ヒトに対し有害である。

#### 応急措置

目に入った場合：

皮膚に触れた場合：

吸入した場合：

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：

着火した場合：

消化剤：

#### 漏出時の措置

#### 取り扱いおよび保管上の注意

#### 暴露防止対策

設備対策：

保護具：

廃棄上の注意

輸送上の注意

I M D G :

I A T A :

関係法令

毒劇物取締法 :

消防法 :

危険物船舶運送及び貯蔵規則 :

労働安全衛生法 :

人事院規則 1 0 - 4 :

航空法

港則法

参考文献

DIPM Report, Vol.3(5) [4]

災害事例

1. 事例)

原因)

ガリウム [gallium]

化学式:Ga[7]

CAS 番号:7440-55-3[7]

国連番号:

危険物・毒物指定

物理／化学的性質

外観など:

分子量:

溶解性:

蒸気圧:

沸点:

融点:

引火点:

比重:

比熱:

熱伝導率:

蒸発熱:

融解熱:

危険性情報

燃焼性・反応性等:

空気:

水:

スチーム:

アルミニウム合金：ガリウムまたはその液状合金が、航空機の構造部分であるアルミニウム合金に接触すると、急速なアマルガム化と劣化が起こり、重大な問題が生じる可能性がある。[7]

ハロゲン：ガリウムは冷えた塩素と強く発熱的に反応する。また金属粉を型に入れて固めたものは $-33^{\circ}\text{C}$ でも臭素と反応し、室温の場合激しい反応となる。 $0^{\circ}\text{C}$ でのガリウムと液体臭素との反応は、アルカリ金属と水の反応に似ており、閃光を発して進行する。[7]

有害性情報

急性毒性:

人体への影響：

応急措置

目に入った場合：

皮膚に触れた場合：

吸入した場合：

火災時の措置

周辺火災の場合：

着火した場合：

消化剤：

漏出時の措置

取り扱いおよび保管上の注意

暴露防止対策

設備対策：

保護具：

廃棄上の注意

輸送上の注意

I M D G：

I A T A：

関係法令

毒劇物取締法：

消防法：

危険物船舶運送及び貯蔵規則：

労働安全衛生法：

人事院規則10-4：

航空法

港則法

参考文献

水銀 [mercury]

化学式：Hg[1]

CAS 番号：7436-97-6[1]

国連番号:2809[2]

NIOSH：OV 4550000

DOT：2809

別名：クイックシルバー[1]

危険物・毒物指定：その他の有害性物質、急性毒性物質[2]

国連危険物分類：クラス 8[6]

物理／化学的性質

外観など：銀白色液体（常温において唯一の液状金属）、無臭[1,5]

流動性銀色液体[2]

銀色の液体[4]

金属光沢を有する液体[6]

原子量：200.6[1], 200.59[2,4,5]

溶解性：水に対する溶解度 2 $\mu$ g/100mL (20 $^{\circ}$ C) [1]

蒸気圧：空気中の水銀飽和量 13.2 mg/m<sup>3</sup>(20 $^{\circ}$ C) [1]

水銀上の空気中の水銀含有量(10 $^{\circ}$ C) [1,5]

5 cm 1.86 mg/m<sup>3</sup>

30 cm 1.26 mg/m<sup>3</sup>

100 cm 0.85 mg/m<sup>3</sup>

1 mmHg(126.2 $^{\circ}$ C) [2] [4]

2 $\times$ 10<sup>-3</sup> mmHg (25 $^{\circ}$ C)[4]

温度( $^{\circ}$ C)	蒸気圧(mmHg)	空気中の水銀飽和量(mg/m <sup>3</sup> )
-20	0.0000181	0.23
-10	0.0000606	0.74
-5	0.000107	1.29
0	0.000185	2.18
5	0.000304	3.62
10	0.00049	5.57
15	0.00077	8.60
20	0.00120	13.2
25	0.00184	19.6
30	0.00278	29.6
35	0.00414	43.3
40	0.00608	62.3
50	0.01267	125

60	0.02524	247
80	0.08880	808
100	0.2729	2.36 mg/l
150	2.807	21.4 mg/l
200	17.287	117 mg/l
250	74.375	457 mg/l
300	246.80	1.4 g/l
356.7	1 atm	3.9 g/l
400	2 atm	
500	8 atm	
600	22 atm	
800	102 atm	

[5]

沸点：356.7°C[1]、356.6°C[2]、356.9°C[4]、356.58°C[5,6]

融点：-38.9°C[1]、-38.89~-38.87°C[2]、-38.89°C[4]、-38.87°C[5,6]

引火点：

比重：13.6[1]、13.546~14.200[2]、13.546[4]、14.2[6]、13.60(0°C)[5]

比熱： $3.33 \times 10^{-2}$ cal/g·°C(20°C)[5]

熱伝導率：0.02cal/cm·s·°C(20°C)[5]

体膨張率： $1.82 \times 10^{-4}$ (20°C)[5]

蒸発熱：67.8cal/g[5]

融解熱：2.8cal/g[5]

#### 危険性情報

燃焼性・反応性等：水銀はその高い易動性と分散のしやすさのため、各種の金属とアマルガムをつくりやすい。[1,7]

水銀自体は爆発性がない。[1,5]

誘導体には水銀アセチリドや水銀と窒素の化合物など爆発しやすい化合物が多くある。[5]

純粋な水銀は、常温の乾燥空気中においては変化しないが、多湿の空気中においては水銀の表面にしだいに酸化水銀(I)Hg<sub>2</sub>Oの被膜ができる。[5]

空気中で相当時間加熱して350°Cになると、赤色結晶質の酸化水銀(II)HgOとなる。[5]

銅とは塊では困難であるが、粉末の場合にはアマルガムを作る。金、銀、亜鉛、スズ、カドミウム、鉛、ビスマスとは容易にアマルガムを作る。アマルガムは加熱すれば水銀蒸気が発生する。[5]

空気：

水：

スチーム：

アセチレン：反応して爆発性のある水銀アセチリドを生じる。[1,5]

激しく反応する。[4]

アンモニア：反応して水銀と窒素の化合物を生じる。[1,5]

激しく反応する。[4]

純粋な乾燥アンモニアと水銀は、圧力 340kbar、温度 200°Cでも反応しないが、微量の水が存在すると爆発系の化合物を生成し、系の減圧中に爆発すると考えられる。[7]

BPI<sub>2</sub>：激しく反応する。[4]

塩素：激しく反応する。[4]

ClO<sub>2</sub>：激しく反応する。[4]

CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>：激しく反応する。[4]

Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>：激しく反応する。[4]

ニトロメタン：激しく反応する。[4]

ブチレンジオール+酸：激しく反応する。[4]

過ギ酸：激しい爆発[6]

酸化エチレン：爆発性物質生成[6]

クロロベンゼン：混触危険物質[6]

ニッケルカルボニル：激しい爆発[6]

3-ブロモベンゼン：爆発[6]

三フッ化塩素：発火[6]

カリウム：激しい反応[6]

ナトリウム：高発熱[6]

リチウム：爆発[6]

ルビジウム：激しい発熱反応[6]

臭素：激しい反応[6]

アンモニア：爆発性物質生成[6]

二酸化炭素：激しい爆発[6]

アジ化メチル：強い爆発[6]

沸騰硫酸：溶解する[5]

希硝酸：硝酸塩生成[5]

王水：比較的容易に溶解して塩化水銀(II)、即ち昇コウ生成[5]

#### 有害性情報

吸入により毒性を示す。動物実験により発ガン性がある。ヒトの胃腸器官と中枢神経系に作用する。

急性毒性：ウサギ、経気道、LCLo, 29 mg/m<sup>3</sup>/30 時間

女性、経気道、TCLo, 150 μg/m<sup>3</sup>/46D

男性、経気道、TCLo, 44300 μg/m<sup>3</sup>/8 時間

EPA発ガン性評価：D

許容濃度：

産業衛生学会 0.05 mg/m<sup>3</sup> [1] [2][5]

ACGIH 単体および無機化合物（皮） 0.025 mg/m<sup>3</sup> [1]

ACGIH TWA 0.05 mg/m<sup>3</sup> (Hg) (皮) [2] [5]

ACGIH STEL 0.15 mg/m<sup>3</sup> [5]

管理濃度：0.05 mg/m<sup>3</sup> [1]

人体への影響：水銀蒸気を吸入すると、食欲不振、頭痛、頭重、全身倦怠、軽微な震え、不眠その他精神症状などを起こす。[1]

皮膚からも吸収する。[1]

塩化水銀などを経口摂取した場合、のどの粘膜の炎症、腫れなどによる強い痛み、吐き気、よだれなどが見られる。腹痛を伴うことも多く、圧痛はあるが抵抗は少ない。2～3日後、血性の下痢が見られる。また、水銀蒸気を大量に吸入した場合は、気管支炎、肺炎を引き起こす。一般に無機水銀を多量に取り込んだ場合は、腎細尿管の高度な障害を引き起こし、むくみや尿量減少、もしくは無尿が起こり、尿毒症を引き起こすことが多い。この他の症状としては、全身のだるさ、手のふるえ、運動失調、不眠、難聴、記憶力低下、情緒不安定などの症状を伴う。蛋白尿や時には血尿をみることもある。[5]

工場などでの中毒事例のように、水銀蒸気の継続的吸入による場合は、ふるえの症状が現れる。ふるえは、手足、まぶた、くちびる、舌の順で生じてくるが、多くの場合、手指のふるえがまず見られる。このふるえは針穴に細い線を通そうとしたり、盃を口に運ぶような動作の場合に明瞭となる（企図振せん）。紙の上に直線を引かせるとか渦巻きを書かせるなどの作業によってこの企図振せんの有無を確かめることができる（書字障害）。また、直線上を歩けない（歩行失調）などの神経症状（小脳症状）もみられる。このほか、不眠、不安、疲れ易い、性欲の低下、物忘れ、恐怖心の増加など精神的な不安定を示すことがあるので、水銀暴露が明らかな場合は、家族や同僚からの聴取も大切である。[5]

一般に無機水銀が人体内に侵入した場合は、肝臓、リンパ節への分布が最も大きく、肺臓、骨髄、消化管中にも幾分移行する。また、婦人が水銀の多い環境にさらされた場合は、流産や不妊をきたすことがある。このように無機水銀は、肝、腎、骨髄、血漿中に高い分布を示すが、中枢神経系では脳血管、脈絡膜に認められるとしても、大脳、灰白質への移行はわずかである。これに反して有機水銀特にメチル水銀の場合は、中枢神経の大脳、小脳、灰白質への移行が著しく認められる。特に妊婦の場合は、胎児への移行が著しいことが知られているが、これが後述の妊娠中の女性がメチル水銀を摂取した場合の胎児性水俣病の乳児の出産につながるものである。[5]

応急措置

目に入った場合：直ちに多量の水で15分間以上洗い流す（まぶたを親指と人差し指で広げ、眼をあらゆる方向に動かす）。[2]



皮膚に触れた場合：直ちに汚染された衣服やくつ等を脱がせる。直ちに付着部または接触部を石鹼水で洗浄し、多量の水を用いて洗い流す。[2]

吸入した場合：鼻をかませ、うがいをさせる。新鮮な空気の所に移し、安楽に待機させ、窮屈な衣服部分を緩める。呼吸停止の際、呼気吹き込みか器具による人工呼吸、酸素吸入[2]

飲み込んだ場合：多量の水、牛乳、卵白などを飲ませ、吐かせる。休ませない。[2]

牛乳、卵、ゼラチン、ひき肉など、水銀と結合しやすいたんぱく質を含む食物を摂取させる。あるいは約 10%のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムやアスコルビン酸を水とともに投与する。その後温めた炭酸ナトリウム溶液(5~10%)を大量に摂取させると、多くの場合自発的に吐き、吐かない場合も胃管を詰まらせることなく内容物を排除できる。[5]  
食欲不振・頭痛などの自覚症状が現れた場合：速やかに医師の診察を受ける。[1]

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：速やかに容器を安全な場所に移す。移動不可能な場合には、容器及び周囲に散水して冷却する。

着火した場合：

消化剤：

特に記載すべきことなし。[5]

#### 漏出時の措置

スポイトなどで吸い取る。[1,5]

微粒子となって飛び散ったものは、羽ぼうき、ゴム板、スズやアマルガムをつくる金属板（銅板など）を用いて静かに掃き集める。[1,5]

また、すきまに飛び散った場合は、亜鉛粉をかけアマルガムをつくり静かに掃き集める。[1]

漏洩した場所の周辺にはロープを張るなどして人の立ち入りを禁止する。作業の際には必ず保護具を着用し、風下で作業をしない。漏洩した水銀は空容器にできるだけ回収し、さらに土砂などに混ぜて空容器に全量を回収し、そのあとを多量の水を用いて洗い流す。[2]  
真空掃除機は原則として用いない。[5]

#### 取り扱いおよび保管上の注意

容器は必ず密栓しておく。（少量の場合はポリエチレン製容器が適当）[1]

水銀の表面は水で被覆すれば、蒸発を防ぐと言われているが、完全ではない。[1]

水銀が床面にこぼれないように、受け皿の上で取り扱う。[1]

床面は傾斜をつけ、水銀がこぼれた場合に回収しやすいようにする。（ピットを設け、ピット内へ水で流して回収する。）[1]

強酸化剤と接触させない。加熱分解して有害な煙霧及びガスを発生する。[2]

付着、接触されたまま放置すると吸入することがあるので注意する。[2]

熱源や着火源から離れた通風のよい乾燥した冷所に保管する。[2]

塩素酸カリウム液またはチオ硫酸ナトリウム溶液などでうがいをする。[1]

簡易検知：水銀蒸気用検知管

#### 貯蔵上の注意

大量の水銀を貯蔵する場合には、封印の上、かぎのかかるコンクリート造りの専用倉庫に格納し、出し入れには責任者を決めておく。また運搬、貯蔵のために使用した容器、包装は水銀が発散しないようにし、保管するときは一定の場所を定めて集積しておく。[5]

#### 暴露防止対策

少量の水銀は、ガラス容器よりもポリエチレン容器に入れて使用するほうが良い。ただし、ポリエチレン容器からはわずかながら水銀蒸気が揮散することに注意する。[5]

取り扱う場所では、常温においても開放したまま放置しないようにし、使用中の水銀の表面はできるだけ水で被覆し、露出を避ける。ただし水で被覆しても微量の水銀は飛散する。[5]

低温度ほど蒸発しにくいから作業場の温度はできるだけ下げておく。[5]

できるだけ丁寧に扱い、床面にこぼれぬように、受け皿の上で取り扱う。[5]

蒸気の発生する作業場では、空気中の水銀量を常に測定しなければならない。[5]

作業場の掃除は作業終了後に行い、できるだけ塵埃をたてないように、濡れ雑巾などを用いる。真空掃除機は、かえって水銀蒸気を環境中に放出することになるので、排気口に水銀捕集装置を装着したもの以外は使用しない。[5]

設備対策：局所排気施設を設置する。洗顔施設および身体洗浄施設を設置する。[2]

床面は傾斜をつけたコンクリート床で、モルタルあるいはアスファルト仕上げとし、部屋の隅は掃除がしやすいように円味をつけ、こぼれた水銀は水道ホースを用い、ピットに容易に洗い集められるように設備する。[5]

作業台、椅子などは水銀滴を吸蔵しないような材料のものとする。[5]

取り扱う作業場などでは特に換気に注意し、いかなる場合でも空気中の水銀を許容濃度(0.05mg/m<sup>3</sup>)以下に保つようにしなければならない。換気には局所排出装置、排風機、ベンチレーター、換気窓などが有効である。

保護具：送気マスク、作業帽、不浸透性保護前掛、労働衛生保護手袋、保護長靴などを使用する。[1]

防毒マスク、空気呼吸器、保護眼鏡、保護手袋、保護衣、保護長靴[2]

#### 廃棄上の注意

蒸留して回収し、再利用する。[2]

運搬、貯蔵に使用した容器、包装は水銀が揮散しない様にし、一定の場所に集積しておく。

[5]

水銀で汚染されたぼろなどは不透過性の容器に密閉しておく。[5]

液状廃棄物は特定の容器中に分別貯留しておく。[5]

輸送上の注意

I M D G : 8 [2]

I A T A : 8 [2]

堅固な容器を使用し、包装を確実にする。また、容器、包装に水銀、その化合物の名称、取り扱い上の注意事項を表示する。[5]

関係法令

毒劇物取締法：毒物

毒劇物取締法施行令[5]

毒劇物取締法施行規則[5]

毒劇物指定令[5]

消防法：

危険物船舶運送及び貯蔵規則：腐食性物質[2]

労働安全衛生法：表示物質[1]、表示対象物質[2]

特定化学物質第2類[2]

労働安全衛生法施行令[5]

労働安全衛生法施行規則[5]

特定化学物質等障害予防規則：管理第2類物質[1]

人事院規則10-4：

航空法

港則法

水質汚濁防止法：人の健康に係わる物質[2]

水質汚濁防止法施行令[5]

水質汚濁防止法施行規則[5]

作業環境測定法[5]

作業環境測定法施行令[5]

作業環境測定法施行規則[5]

特定化学物質等障害予防規則[5]

廃棄物の処理及び清掃に関する法律[5]

廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令[5]

廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行規則[5]

労働基準法[5]

労働基準法施行規則[5]

#### 参考文献

DIPM Report, Vol.1(3) [4]

日本化学会編、“環境汚染物質シリーズ 水銀”、丸善(1977) [5]

喜田村正次ほか、“水銀”、講談社(1976) [5]

喜田村正次、近藤正臣、“水銀の分布と大気中の水銀に関する研究”、日本公衆衛生協会(1972) [5]

C.M. Baldeck, G.W. Kalb, “Determination of Elemental Mercury in an Emission Source Having a High Sulfur Dioxide Concentration by Amalgamation with Gold and Ultraviolet Spectrophotometry”, Anal. Chem., 46, 1500 (1974) [5]

神奈川県公害センター監修、“公害関係の分析法と解説”(1974) [5]

A.M. Ure, Anal. Chim. Acta, 76, 1 (1975) [5]

S. Chilov, “Determination of Small Amounts of Mercury”, Talanta, 22, 205 (1975) [5]

JIS K 0102-1974(工業排水試験法) [5]

橋場亮二、北海道医学雑誌、29、282(1954) [5]

鈴木継美、産業医学、1、15(1959) [5]

#### 災害事例

1. 事例) 硝酸 6~7 mL をカラムに注入して水銀アマルガムを掃除していたが、1分後に反応して爆発を起こした。

原因) 記述なし。[1]

2. 事例) 水銀化合物の製造工場で、中間試験に従事していた者が、頭痛・歯肉炎などの中毒症状を起こした。

原因) 記述なし。[1]

3. 事例) 計器製造工場で、計器に水銀を封入する作業を9年間続けていた作業者が、水銀中毒と診断された。

原因) 記述なし。[1]

4. 事例) 化学工場で塩化ビニルプラントの解体作業に従事していた溶接工 12 名が水銀中毒を起こした。

原因) 記述なし。[1]

5. 事例) アセトン水溶液調整槽(水銀の入っているもの)の解体作業中、水銀で中毒した。  
原因) 溶接の熱で蒸発した水銀蒸気を吸った。[1]

6. 事例) 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。  
原因) 呼吸用保護具付着用、労働衛生教育不十分(7月秋田)[3]

7. 事例) アンモニアに使用した水銀マンオメータが灰褐色固体の析出で閉塞したので、それを機械的にまたは加熱により取り除こうとしているときに爆発した。この固体は Millon 塩基の脱水生成物のようであり、チオ硫酸ナトリウムの溶液に無制限に溶けた。この洗浄方法が恐らく他の方法より安全ではあろうが、アンモニアに水銀マンオメータを使う事は本質的に安全でないので避けるべきである。[7]

8. 事例) 液体アンモニア用液面計のガラス管の汚れを除こうとして、棒を入れてかき混ぜると爆発した。  
原因) 水銀と窒素の化合物が衝撃で爆発した。[5]

9. 事例) 90×60cm の槽に 100kg の水銀を入れ 80~90°C に加熱して水銀電解を行っていたため、液面シールの不十分のところから水銀蒸気が発散した。また、電解後洗浄するとき、多量の水銀が溢れ出し、1 年間に設備水銀の 2% の損失があった。溢れ出した水銀はコンクリート床上に飛散し、洗ってもなかなか完全に取れず、掃除バケツの底に水銀小粒子を認めることがよくあった。バケツの水が白濁することもまれではなかった。水銀の保存に際しては、ビーカーに入れ、ふたをしないで室内に置き、実験の必要から、槽内の水銀を素手でかき混ぜたこともあったという。

就業後、半年くらいから口の中が荒れ、歯が浮き、しばしば歯齦出血を起こし、また、就業後 1 年くらいから企図振せん(意識して一定のことを行おうとすると手がふるえる)、血性下痢の反復が起こってきた。茶碗にうまくお茶が注げず、直線を引こうとすると線がふるえるなどの訴えがあった。水銀作業は約 2 年で中止したが、血性下痢は慢性化し、アメーバ赤痢の時のように数年間軟便、ときどき血便が持続した。[5]

10. 事例) 電光ニュースのために水銀に通電すると温度が上がり 10 m<sup>3</sup> くらいのほとんど無窓の電光ニュース作業室内には、かなりの水銀蒸気がこもったと考えられる。また、水銀を清浄化し、回収する目的で、布片に包んで絞る操作も月に何回か繰り返していたという。

勤続 3 年の 24 歳の男子は、歯痛、口内炎に悩み、痛み止めの薬を常用していたが、良くならないので勤続 3 年半で仕事を中止、新入の 21 歳の男子が直接水銀にふれる作業をする

ようになった。この21歳の男子が現在勤続7ヶ月で、自覚的にはやや倦怠感を訴えるだけであったが、尿中水銀量は1.38mg/l(有害限度0.4mg/l)、白血球数4550/m<sup>3</sup>(正常下限5000/m<sup>3</sup>)、尿のウロビリノーゲン反応は陽性であった。7ヶ月間作業をやめていた24歳の男子は尿中水銀0.116mg/lで、血液などに異常はなかったが、手のふるえ、腱反射の減退などの神経症状は残っていた。[5]

#### 11. 事例) 水銀鉱山における坑内夫の水銀中毒

症状は下表のとおり。[5]

水銀中毒者の症状(186例)

症状	例数	%	症状	例数	%
一般症状	155	82.3	心臓障害	116	62.3
精神障害	129	69.4	汞毒性振せん	111	59.7
口腔障害	126	67.7			

上位より5位まで

一般症状の内訳(155例)

症状	例数	%	症状	例数	%
全身倦怠	137	89.7	食欲減退	85	54.3
頭痛頭重	125	81.9	関節及び四肢の倦怠感	58	37.4
不眠	110	71.0			

上位より5位まで

精神障害の内訳(129例)

症状	例数	%	症状	例数	%
記憶障害	93	72.1	不安感	40	31.0
短期敏感	89	69.0	憂鬱内気	28	21.7
理解力、計算力の低下	63	48.9			

上位より5位まで

12. 事例) タングステン粉末からタングステン棒を作る工程内には、水素の気相内でタングステンに通電する工程がある。この装置には、装置を気密にするために水銀が用いられており、さらに電極も水銀である。内部の温度が3000℃になるので、装置を開閉するたびに水銀蒸気が発散する。また、床にはこぼれた水銀粒が多い。部屋全体に温湿度調節が実施され、換気が不十分となっていた。

この部屋の内部の空気中水銀濃度は0.7~1.0mg/m<sup>3</sup>に達しており、作業員の検診を実施したところ、15名中、手の振せんを示すもの5名、口内炎を示すもの2名、蛋白尿を示す者2名、血尿を示す者2名、尿コプロポルフィリン陽性の者3名という結果で、このような状態は装置の改良(電極を除いて水銀の使用を中止)、換気法の改善などによって、空気中水

銀濃度が0.1~0.2mg/m<sup>3</sup>になるまで持続した。[5]

13. 事例) 中毒者は体温計工場における自動真空成形機、水銀充填装置、真空蒸留装置の作業区画の作業員である。患者の毛髪中水銀は16~35 $\mu$ g/g、尿中水銀は500~1000mg/lであり、症状としては手のふるえ、特に書字障害、軽度の歩行失調を認めるほか、血液化学的所見は認められない。自覚症状は頭重感、不眠がある。作業環境中の水銀は水銀充填装置、真空蒸留装置の区画で9.8mg/m<sup>3</sup>、自動真空成形機区画で0.5mg/m<sup>3</sup>であった。

この作業場は自然換気となっていたため、排気ダクトを設置し、高濃度水銀蒸気を発生する区画には水銀捕集剤を充填した吸収筒を設置した。その結果、作業環境における水銀濃度は0.02~0.04mg/m<sup>3</sup>に低下し、作業員の毛髪中の水銀も10 $\mu$ g/g以下になった。

別の体温計工場の事例であるが、作業員は手のふるえ、歩行不全を訴えて受診した。尿、血液、毛髪中の水銀は低い検査結果を得たので、パーキンソン氏病の疑いで加療されていた。同一毛髪水銀を再検査したところ、45 $\mu$ g/gという高値を示したので、水銀暴露が推定され、ペニシラミン投与による治療を行い治療した例がある。これは水銀分析のミスが誤った診断を招いた例であるが、毛髪中水銀が水銀暴露の格好の指標となった例でもある。なお、この作業場では真空掃除機による清掃を頻繁に行っていたが、通常の掃除機はいたずらに水銀蒸気を拡散させるだけなので有害無益である。[5]

14. 事例) 熊本県水俣市で、1953年、当時5歳の少女に見出された奇病が発端で、その後6年間に111人の類似症の患者が続出し、多数の死者を出した。その後の研究によって、これが水銀中毒による重い病気であることが判明した。これはメチル水銀化合物による中毒症状で、水俣病と名づけられた。その後、1965年、新潟地震の直後、同県阿賀野川流域にも同じ症状の患者が発生し、水俣の場合と同様、工場廃水による水銀汚染からきた中毒症とされた。この両者は塩化ビニルとアセトアルデヒドを製造する工場から、その製造過程で触媒として使用された水銀が河川や海に放流されたことに起因している。即ち、水銀を含む排水で汚染された水域に住む魚介類を大量に摂取した住民が罹患したものである。その中には、同じ環境のもとで誕生した子供で胎児性中毒症状を示すものも多数含まれていた。

この魚介類の食品中含水銀量は異常な高値を示し、1958年水俣湾で採取した貝類では、乾燥量で27mg/kg、87mg/kg、102mg/kgなどの数値が得られた。その後、多方面にわたる研究の結果、水俣病の病源物質は低級アルキル水銀とくにメチル水銀化合物であるとされた。

水銀中毒患者の症状は四肢末端や口辺の痺れに始まり、求心性視野狭さく、難聴、運動失調、言語障害を伴い、大量暴露の場合は麻痺、意識障害、けいれんなどが見られ、ついには死に至る。これらの症状は一般の無機水銀による中毒と異なり、小脳症状を主とし、一部錐体路、錐体外路症状、大脳皮質症状および末梢神経症状などが付随的に起こる。こ

のうちきわめて急性的に発病したものははじめから諸症状が激烈で、ほどなく、知覚障害、視野狭さく、運動失調などのハンターラッセル症候群を示し、さらに進んでは意識を失い、昼夜の別なく叫び声を発し、絶えず四肢を激しく動かす狂燥状態を呈する。多くの場合、末期に至って高熱を発し、肺炎を併発して死に至っている。暴露の程度が低い場合、やや長い過程を取る。症状がそろわなくなり（不全型）、あるいは軽度となり、あるいはある症状だけが目立ち、非典型化する。また、症状が次第に明瞭になってくる遅発型水俣病のような数年を経てから起こるものもある。[5]

15. 事例) 滋賀、信楽 団地「信楽ニュータウン」で専用水道(井戸水)から基準の4倍の水銀検出、給水停止

原因) 記述なし。(1998/5/20)[13]



カリウム [potassium]

化学式：K[1]

CAS 番号：7440-09-7[1]

国連番号：2257[2]

別名：金属カリ、ポタシウムメタル、金属カリウム[1]

危険物・毒物指定：禁水性物質、急性毒性物質[2]

国連危険物分類：クラス 4.3[6]

消防法危険物分類：第3類[6]

#### 物理／化学的性質

外観など：銀白色固体[1] [2]

銀白色の軟らかい金属[6]

軟らかく引き伸ばしやすい、銀白色で非常に反応性の高い金属[4]

原子量：39.10[1] [2]

溶解性：水と激しく反応[2]

蒸気圧：0.09 mmHg (260°C) [2]

沸点：774°C[1], 762.0~774.0°C[2], 762°C[6]

融点：63.7°C[1], 63.5~63.7°C[2], 63.5°C[6]

引火点：

比重：0.9[1], 0.860[2], 0.86[6]

比熱：

熱伝導率：

蒸発熱：

融解熱：

#### 危険性情報

燃焼性・反応性等：きわめて酸化されやすい金属。[2]

引火の危険性がある。[2][4]

ナトリウムより常に危険性が高い。[7]

融点以上に熱すると紫色の炎を出して燃える。[6]

長時間空気に触れると爆発性の過酸化カリウムを生成する。[6]

空気中の水分と作用して水素を発生する。[6]

カリウム化合物の毒性はアニオンに基づく場合がほとんどである。[4]

空気：空気中で燃焼する際は、熔融した金属粒が飛散し、火事を大きくしたり、火傷の危険がある。[1]

空気中に放置すると自然発火する。[2]

水分・湿気：水分・湿気のある空気に触れると、水を激しく分解して水素を発生し、黄色の炎をあげて燃える。また、発生した水素が空気と爆発性混合ガスを作り、反応熱により爆発することがある。[1]

金属カリウムは湿気と激しく反応して水酸化カリウムと水素を生成する。この反応は大きな発熱を伴い、カリウムを溶かし、飛散させる。また水素が発火し、燃える。もし閉じ込められている場合は爆発も起こりうる。[4]

湿った空気中で発火[4]

水：この物質と水の反応は極めて発熱的であり、20℃で水と接触させたときの発熱は、発生した水素を十分発火させうる。カリウムの大きな塊を水中に入れば間違いなく爆発が起こり、燃えているカリウム片が広い範囲に飛び散る。カリウムの廃棄処理の際に水を含んだアルコールを用いてはならない。少量のカリウムでも水の量が少なければ爆発することがある。反応の激しさは水の代わりに水と氷のスラリーを用いてもほとんど低下しない。[7]

水と反応し水素と熱を発生し、発火の危険性[6]

スチーム：反応し発火することがある。[1]

フッ素：反応し発火することがある。[1]

塩素：反応し発火することがある。[1]

酸素：反応し発火することがある。[1]

フッ化水素：反応し発火することがある。[1]

アルミニウム：金属カリウムをアルミニウム容器に貯蔵すると、容器内部の空気中の二酸化炭素により生ずる炭酸カリウムの潮解性と腐食性により腐食して容器に穴があく。[7]

ベンゼン・空気：ベンゼン中に分散した粉末カリウム(カリウム砂)が空気にさらされると火災の危険がある。[7]

ケイ素・炭酸ナトリウム・炭酸カリウム：シリカ上に分散したカリウムは比較的空氣に安定だが、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウム上に分散させると発火する。[7]

高速酸化：水分がまったくないときは、カリウムをその沸点まで加熱しても空気または酸素との反応は起きない。しかし普通の(湿った)空気と接触すると、酸化は速くなり、カリウムが融解または発火する可能性があるが、特に、ダイスによりカリウム線を作るときのように、局部的に圧力が加わって融解して新しい表面が露出すると発火しやすい。[7]

低速酸化：金属カリウムを空氣に長くさらすと、カリウムと接触している酸化カリウム層の上に黄色の超酸化カリウム(KO<sub>2</sub>)の被覆を生成する。しかし、超酸化カリウムとカリウムを接触させると発火する、及び切断したりハンマーでたたいたりして超酸化カリウムの層が下部のカリウム中に入り込む、といった事は現在では正しくないことがわかっている。ナイフ刃で押す圧力や打撃によって、超酸化物層と反応して爆発を開始するのは、金属カリウムではなく、残存する痕跡の鉱油あるいは混入した有機物である。[7]

アルコール：カリウムとある一連のアルコール（*n*-プロパノールから *n*-オクタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール）からアルコキシドを生成する反応では、かき混ぜながらヘリウムを少量ずつ加える前に容器中の空気を窒素で置換しなければ、通常は爆発する。[7]

炭素：この物質と各種の炭素（すす、黒鉛または活性炭）との反応は発熱的で、温度が高いときには激しいが、炭素が微粉で空気が存在するときには、生成される超酸化カリウムによって爆発に至る可能性がある。[7]

塩化カリウムの電解を行うとカリウムと黒鉛電極が反応し、また、爆発性のカリウムカルボニルが生成するため、この方法でカリウムを製造してはならない。[7]

ハロカーボン：カリウム（またはその合金）と多くのハロカーボンは、接触しただけでは安定な様に見えるが、混合物は衝撃に敏感で、軽い打撃で非常に激しく爆発する可能性がある。ハロカーボンのうち、モノ-、ジ-、トリ-、ペンタクロロエタン、プロモホルム、ジプロモおよびジヨードメタンが研究されている。感度は一般に置換度が増えると増加する。カリウム-ナトリウム合金は極端に敏感な混合物を作る。四塩化炭素との混合物は、雷酸水銀に比べて 150~200 倍衝撃に敏感で、カリウムとプロモホルムとの混合物は、近くのドアをボタンと閉めるだけで爆発した。テトラ-及びペンタクロロエタンとの混合物は、大きな固体が細くなるに要する時間遅れの後、爆発する。加熱直前にカリウムの酸化被膜を除去した場合を除けば、カリウムとテトラクロロエチレンを共に加熱すると、97~99°C で爆発した。ナトリウムは同じ条件では爆発しなかった。[7]

ハロゲンまたはハロゲン間化合物：カリウムはフッ素または乾燥塩基中で（ナトリウムと異なり）発火する。臭素蒸気中で白熱状態となり、液体臭素中では激しく爆発する。ヨウ素との混合物は加熱すると白熱状態となり、打撃で弱い爆発をする。カリウムは融解した臭化ヨウ素やヨウ素と爆発的に反応し、融解した臭化ヨウ素との混合物は衝撃に敏感で激しく反応する。融解したカリウムは五フッ化ヨウ素と爆発的に反応する。三塩化ヨウ素と接触すれば発火する。[7]

ハロゲン化水素：カリウムと乾燥した塩化水素の混合物は打撃により激しく爆発する。融解したカリウムは、塩化水素、臭化水素またはヨウ化水素と接触すれば発火する。

ハロゲン化マグネシウム・ヨウ化カリウム：テトラヒドロフラン還流中で、臭化マグネシウム、塩化マグネシウムまたはヨウ化マグネシウムとカリウムが反応すると、非常に微細な反応性の高いマグネシウム粉を生成し、この微粉は空気に長くさらすと発火する。[7]

水銀：この物質のアマルガムを生成する反応は激しい発熱反応で、大量のカリウムを一時に加えると爆発的に反応する。[7]

金属ハロゲン化物：金属ハロゲン化物とカリウムの混合物は機械的衝撃に敏感で、これらの爆発は以下のように区分されている。非常に激しい爆発が起こるのは臭化カルシウム、臭化または塩化鉄（III）、臭化またはヨウ化鉄（II）、または塩化コバルト（II）。強い爆発が起きるのは、フッ化銀、4種のハロゲン化水銀（II）；塩化、臭化、ヨウ化銅（I）；塩化、

臭化銅 (II) ; テトラクロロ銅酸アンモニウム ; 亜鉛及びカドミウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物 ; フッ化、塩化および臭化アルミニウム ; 臭化タリウム (I)、塩化スズ (II または IV) ; ヨウ化スズ (IV) (硫黄とともに)、三塩化及び三ヨウ化ヒ素 ; アンチモン及びビスマスの三塩化物、三臭化物、三ヨウ化物 ; 塩化バナジウム (V)、塩化クロム (IV)、塩化マンガン (II) 及び塩化鉄 (II) ; 塩化、臭化、ヨウ化ニッケル。弱い爆発は、他のハロゲン化物の多くとの混合により起こった。エーテルまたは炭化水素を溶媒として使用すれば、これらの反応を弱めることができる。それでもなお反応には激しい発熱を伴うが、制御は可能となり、この反応により微粉状のきわめて反応性に富む金属が得られる (そのうちあるものは、たとえばマグネシウムやアルミニウムのように、空気中で自然発火する)。[7]

金属酸化物 : 加温されたカリウムは、過酸化鉛とは爆発的に反応し、酸化銅 (II) とは白熱状態となって反応する。融解したカリウムは、酸化水銀 (II) と白熱状態を伴って反応し、酸化水銀 (I) とは爆発的に反応する。酸化スズ (IV) は加温された、酸化モリブデンは加熱すると、白熱状態となって還元される。加温された三酸化二ビスマスは白熱状態になって還元される。[7]

硝酸 : この物質と濃硝酸との反応は爆発的である。[7]

窒素含有爆発性物質 : ニトロ基を有する爆発性物質または硝酸塩爆発性物質は一般的に衝撃に敏感であるが、カリウムまたはカリウム-ナトリウム合金を少量でも添加すると極端に鋭敏になる。硝酸アンモニウム及び硝酸アンモニウム-硫酸アンモニウムの混合物、ピクリン酸そしてニトロベンゼンでさえも同様な性質を示す。[7]

非金属ハロゲン化物 : 二塩化二セレンと塩化セレンニルはどちらもカリウムを加えると爆発し、三塩化リンの蒸気または液体はカリウムと接触すると発火する。カリウムと二塩化または二臭化硫黄、三塩化または三臭化リン、あるいはホスゲンとの混合物は衝撃に敏感で、普通は打撃により激しく爆発する。カリウムはまた二塩化二硫黄と加熱すると激しく爆発し、二塩化硫黄または臭化セレンニルとは加熱しなくても爆発する。[7]

非金属酸化物 : カリウムと固体二酸化炭素の混合物は衝撃に敏感で打撃により激しく爆発し、一酸化炭素は容易に反応して爆発性のカリウムカルボニル (カリウムベンゼンヘキサオキシド) を生成する。酸化二塩素はカリウムと接触すると爆発する。カリウムは四酸化または五酸化二窒素中で常温で発火し、酸化リン (V) または酸化窒素と温めると白熱状態となる。-50°Cでカリウムと一酸化炭素は反応してカリウムジカルボニルを生成し、この生成物は空気または水と接触したり 100°Cに加熱すれば爆発する。150°Cでの生成物は三量体、すなわちカリウムベンゼンヘキサオキシドとなる。融解したばかりのカリウムは二酸化硫黄中で発火する。[7]

二ハロゲン化オキサリル : 機械的な外力が加わらなければ、カリウムまたはカリウム-ナトリウム合金は二臭化または二塩化オキサリルと接触しても安定な様であるが、混合物は衝撃に非常に敏感で、激しく爆発する。[7]

セレンまたはテルル : セレンとカリウムの反応は発熱的であり、発火が生ずるが、過剰の

カリウムとは弱い爆発が起こる。テルルとカリウムは空気酸化を防止するために水素雰囲気下で温めると白熱状態となる。[7]

硫黄：この物質と加温された硫黄との反応は激しい。[7]

過酸化カリウム：白熱的に酸化[6]

過酸化水素：激しい爆発[6]

過酸化ナトリウム：白熱的に酸化[6]

硫酸アンモニウム：衝撃に敏感で弱い爆発[6]

エチレンオキシド：激しい反応[6]

クロロベンゼン：混触危険物質[6]

無水マレイン酸：条件により爆発的に分解[6]

硫酸：混触危険物質[6]

クロロホルム：条件により爆発的な反応[6]

四塩化炭素：爆発性混合物生成[6]

ブromoホルム：摩擦により激しい爆発[6]

ペンタクロロエタン：爆発[6]

1,1,1,2-テトラクロロエタン：爆発[6]

テトラクロロエチレン：97～99℃に加熱すると爆発[6]

酸化クロム(IV)：条件により白熱的な反応[6]

塩酸：混触危険物質[6]

塩化亜鉛：衝撃に敏感で強い爆発[6]

塩化アルミニウム：衝撃に敏感で強い爆発[6]

塩化銀：衝撃に敏感な混合物生成[6]

塩化コバルト(II)：衝撃に敏感で非常に激しい爆発[6]

塩化鉄(III)：衝撃に敏感で非常に激しい爆発[6]

塩化銅(I)：衝撃に敏感で強い爆発[6]

塩化銅(II)：衝撃に敏感で強い爆発[6]

塩化バナジウム(IV)：衝撃に敏感で強い爆発[6]

塩化マンガン(II)：衝撃に敏感で強い爆発[6]

塩化バナジル(IV)：衝撃に敏感で加熱すると激しい反応[6]

三塩化アンチモン(III)：衝撃に敏感で強い爆発[6]

三臭化アンチモン(III)：衝撃に敏感で強い爆発[6]

三ヨウ化アンチモン(III)：衝撃に敏感で強い爆発[6]

臭化亜鉛：衝撃に敏感で強い爆発[6]

臭化アルミニウム：衝撃に敏感で強い爆発[6]

臭化アンモニウム：衝撃に敏感で強い爆発[6]

臭化カルシウム：衝撃に敏感で非常に激しい爆発[6]

臭化鉄(II)：衝撃に敏感で非常に激しい爆発[6]  
臭化鉄(III)：衝撃に敏感で非常に激しい爆発[6]  
臭化銅(I)：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
臭化銅(II)：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
臭化ニッケル(II)：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
臭化マンガン(II)：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
四塩化鉛：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
ヨウ化鉄(II)：衝撃に敏感で非常に激しい爆発[6]  
フッ化銀：衝撃に敏感で爆発[6]  
フッ化アルミニウム：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
ヨウ化銅(I)：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
ヨウ化亜鉛：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
ヨウ化ニッケル：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
ヨウ化銀：衝撃に敏感で爆発[6]  
ヨウ化アンモニウム：衝撃に敏感で爆発[6]  
臭素：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
三ヨウ化ヒ素：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
塩素：発火[6]  
酸化窒素：発火[6]  
二酸化窒素：発火[6]  
テトラクロロ銅酸カリウム：衝撃に敏感で爆発[6]  
エタン：摩擦により激しい爆発[6]  
塩化ニッケル：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
塩化クロム：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
ジプロモメタン：摩擦により激しい爆発[6]  
トリニトロトルエン：極めて衝撃に敏感[6]  
空気：混触危険物質[6]  
水：混触危険物質[6]  
アセチレン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
空気：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
湿った空気：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
三臭化アルミニウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
金属ハロゲン化物：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
クロロ銅(I)アンモニウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
臭化アンモニウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
ヨウ化アンモニウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

硫酸アンモニウム+硝酸アンモニウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

アンチモンとヒ素のハロゲン化物：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

水酸化ヒ素+アンモニア：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

酸化ビスマス：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

ホウ酸：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

三臭化ホウ素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

臭素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

炭素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

炭酸ガス：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

二酸化炭素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

一酸化炭素+酸素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

四塩化炭素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

活性炭：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

塩素化炭化水素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

塩素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

一酸化塩素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

三フッ化塩素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

クロロホルム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

塩化クロム(IV)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

酸化クロム(VI)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

塩化酸化銅(II)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

酸化銅(II)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

ジクロロメタン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

酸化エチレン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

フッ素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

グラファイト：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

グラファイト+空気：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

ヨウ素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

グラファイト+過酸化カリウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

ヨウ化水素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

過酸化水素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

臭化ヨウ素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

塩化ヨウ素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

五フッ化ヨウ素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

塩化酸化鉛(II)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

酸化鉛(II)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
硫酸鉛(II)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
無水マレイン酸：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
酸化水銀(I)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
塩化メチル：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
酸化モリブデン(IV)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
二酸化窒素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
P2NF：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
過酸化物：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
ホスゲン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
ホスフィン+アンモニア：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
リン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
五塩化リン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
五酸化リン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
三臭化リン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
三塩化リン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
塩化銅カリウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
カリウム酸化物：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
オゾン化カリウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
過酸化カリウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
超酸化カリウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
セレン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
塩化セレンニル：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
四塩化ケイ素：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
ヨウ素酸銀：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
ヨウ素酸ナトリウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
アンモニア+亜硝酸ナトリウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
過酸化ナトリウム：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
ヨウ化スズ(IV)+硫黄：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
酸化スズ(IV)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
硫黄：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
二臭化硫黄：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
二塩化硫黄：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
テルル：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
テトラクロロエタン：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]  
塩化チオホスホリル：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]



塩化酸化バナジウム(IV)：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

水：温度、圧力、区分の条件により激しい爆発の可能性[4]

#### 有害性情報

急性毒性：マウス、腹腔内、LD<sub>50</sub>=700 mg/kg[2]

人体への影響：

目に入ったり、湿気または発汗している皮膚につくと、反応熱で火傷、アルカリ薬傷などを起こす。特に目に入ると、結膜が侵され失明することがある。[1]

#### 応急措置

被災者を新鮮な空気に当てる。[6]

目に入った場合：直ちに流水で十分に洗い、眼科医の診察を受ける。[1,6]

直ちに多量の水で15分間以上洗い流す（まぶたを親指と人差し指で広げ、目をあらゆる方向に動かす）。[2]

皮膚に触れた場合：直ちにブラシで払い落とし、大量の流水で洗い落とす。[1]

直ちに汚染された衣服やくつ等を脱がせる。直ちに付着部または接触部を石鹼水で洗浄し、多量の水を用いて洗い流す。[2]

皮膚からふき取り、流水で洗い流す。[6]

吸入した場合：傷病者を新鮮な空気の所に移し、安静に待機させ、衣服部分を緩める。呼吸停止時は、呼気吹き込み、人工呼吸、酸素吸入。[2]

飲み込んだ場合：口をすすぐ。[2]

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：速やかに容器を安全な場所に移す。[2,6]

着火した場合：乾燥した食塩に炭酸カルシウムを混合したものが比較的有効。[1]

注水厳禁。[1]

粉末（金属火災用）乾燥した砂またはソーダ灰等で完全に覆い消火する。[2]

消火作業の際には必ず保護具を着用する。[2]

炭酸ガス消火器、砂などの使用厳禁。[1]

水または泡消火器を用いない。[6]

消化剤：粉末、ソーダ灰または石灰[6]

乾燥した粉末状ソーダ灰、グラファイトまたは粉末消火剤の特殊な混合物[4]

#### 漏出時の措置

周辺にはロープを張るなどして人の立ち入りを禁止し、禁水の表示をする。飛散したものは速やかに回収し、灯油または流動パラフィンの入った容器に納める。砂利、石等に付着

している場合は、砂利等ごと回収する。[2]  
危険区域では裸火禁止及び禁煙。[6]  
こぼれたものにはふれない。[6]  
漏洩物に水をかけない。[6]  
容器内に水を入れない。[6]  
乾燥した容器の中に入れ、漏洩場所を水で洗い流す。[6]

#### 取り扱いおよび保管上の注意

軽油・トルエンなどに浸し、水分の混入・接触を避けて保管する。[1]  
通常、石油中にたくわえる。[2]  
水、二酸化炭素、ハロゲン化水素と激しく反応するのでこれらと接触させない。[2]  
酸化剤、酸と接触させない。[2]  
酸類など容器を腐食するものと隔離しておく。[1]  
保管場所は、雨水などの浸入を避け、火気から隔離する。[1]  
加熱分解して生成した酸化カリウムが空気中で水酸化カリウムとなり、皮膚、鼻、のどを刺激するので注意する。[2]  
ナトリウムに比較して反応が激しいので取り扱いに注意する。[2]  
冷所で雨水の漏れがない場所に保管する。[2]  
新しいカリウムは酸化を防ぐために空気を遮断した容器中で乾燥したキシレン内に保存すべきである。[7]  
鉱油の中に貯蔵しても、金属カリウムは室温で過酸化カリウムと超酸化物を生成する。鉱油中で貯蔵していて酸化されたカリウムは、切るときに激しく爆発するかも知れない。[4]

#### 暴露防止対策

設備対策：局所排気施設を設置する。洗顔施設および身体洗浄施設を設置する。[2]  
保護具：労働衛生保護手袋、保護面などを使用する。[1]  
必要に応じ、不浸透性保護前掛、頭巾、労働衛生保護長靴などを使用する。[1]  
空気呼吸器、保護眼鏡、保護手袋、保護衣、保護長靴[2]

#### 廃棄上の注意

1. 不活性ガスを通じて酸素濃度を 3%以下にしたグローブボックス内で乾燥した鉄製容器を用い、エタノールを徐々に加えて溶かす。溶解後、水を徐々に加えて加水分解し、希硫酸等で中和する。[2]
2. 大量のものはスクラバーを具備した焼却炉の中で乾燥した鉄製容器を用い、油または油を浸した布等を加えて点火する。鉄棒でときどき攪拌して完全に燃焼させる。残留物は放冷後水に溶かして希硫酸等で中和する。[2]

3. 1%のイソプロパノールを含むキシレン中で融解させて固まった酸化物からカリウムを分離する。[7]

4. 酢酸エチル-炭化水素混合物(1:1)希釈剤によって少量のカリウム残さを廃棄する。[7]

5. 表面がオレンジまたは黄色になった古い貯蔵品は切断せずに、開放したコークスの火により焼却するか、フード内で少量ずつキシレン中にとりわけ、tert-ブチルアルコールを加えて分解させるべきである。tert-ブチルアルコールの代わりにメチルまたはエチルアルコール(水分の有無にかかわらず)を使用するのは危険である。推奨できる方法としては、水分を含まないキシレン中でピンセットを用いて切断したり取り扱う方法や、廃棄くずをキシレン中に入れて tert-ブチルアルコールを加えて処理する方法があるが、後者の処理では激しい反応が生ずる恐れがある。[7]

6. 酸化物で覆われたカリウムは燃やして処理すべきである。[4]

#### 輸送上の注意

I M D G : 4.3[2]

I A T A : 4.3[2]

#### 関係法令

毒劇物取締法：劇物[2]

消防法：危険物第3類[2]

危険物船舶運送及び貯蔵規則：可燃性物質（その他の可燃性物質）[2]

労働安全衛生法：危険物：発火性[1]

人事院規則10-4：

航空法

港則法

#### 参考文献

Gilbert, H.N., Chem. Eng. News, 1948, 26, 2604 [7]

Johnson, W.S. et al., Org. Synth., 1963, Coll. Vol.4, 134-135 [7]

MCA Case History No. 1891 [7]

Taylor, D.A.H., Chem. Brit., 1974, 10, 101 [7]

Diaper, D.G.M., Chem. Brit., 1974, 10, 312 [7]

Anon, Fire precaut., 1988, (213), 46 [7]

Houben-Weyl, 1970, Vol. 13.1, 264 [7]

Burfield, D.R. et al., Chem. & Ind., 1979, 89 [7]

Davis, A.C., Chem. Brit., 1979, 15, 179 [7]

Levy, J. et al., Angew. Chem. (Intern. Ed.), 1981, 20, 1033 [7]

Mellor, 1942, Vol. 2, 468; 1963, Vol. 2, Suppl. 2.2, 1559 [7]

Mellor, 1941, Vol. 2, 493 [7]

Short, J.F., Chem. & Ind., 1964, 2132 [7]

Brazier, A.D., Chem. & Ind., 1965, 220; Balfour, A.E., *ibid.*, 353; Bil, M.S., *ibid.*, 812;

Cole, R.J., *ibid.*, 944 [7]

March, R.G., Chem. Brit., 1979, 15, 65 [7]

Brandsma, 1971, 10, 21 [7]

#### 災害事例

1. 事例) 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。

原因) 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。

2. 事例) カリウム(一部は古い試料であった)を油中で切断するときに閃光や火炎を発したり、爆発したりした。

原因) 超酸化カリウムが有機物の油と反応したため。[7]

3. 事例) カリウム火災を黒鉛粉末で消火しようとしたら爆発した。

原因) 炭素が超酸化カリウムによって発火したため。[7]

リチウム [lithium]

化学式：Li[1]

CAS 番号：7439-93-2[1]

国連番号：1415[6]

別名：金属リチウム[1]

#### 危険物・毒物指定

国連危険物分類：クラス 4.3[6]

消防法危険物分類：第 3 類[6]

#### 物理／化学的性質

外観など：銀白色結晶

銀白色の軟らかい金属[6]

銀色の軽金属であり、同位体である Li6 および Li7 の混合物[4]

原子量：6.941[1]6.94[4]

溶解性：

蒸気圧：1mm(723°C)[4]

沸点：1609°C[1], 1336°C[6]1317°C[4]

融点：186°C[1]180°C[6,7]179°C[4]

引火点：

比重：0.5[1], 0.534[6]0.534(25°C)[4]

比熱：

熱伝導率：

蒸発熱：

融解熱：

#### 危険性情報

燃焼性・反応性等：加熱により発火する。[1]

細かく砕かれたものは常温で、また塊は融点以上で大気中で発火する可能性がある。特に

酸化物や窒化物が存在するときは発火の可能性は増大する。[7]

酸素、窒素または二酸化炭素中で燃焼し、また燃え出すと砂や炭酸ナトリウムなどから酸

素を奪って燃えるので、いったん発火すると消火は困難である。[7]

融解したリチウムは非常に反応性が大きく、コンクリートや耐火物をも浸食する。[7]

通常は事故なく、しばしば行われてきた溶融リチウムの大気中酸化の教材実験中に爆発し

た例がある。[7]

爆発の起こりやすさと大気中の湿度、及び爆発の激しさと試料の純度とは強い相関がある

ことが実証されている。[7]

空気中でゆるやかに加熱すると発火し輝いて燃える。[6]

炭酸ガス中でも燃焼する。[6]

燃焼すると酸化、水酸化リチウムの有毒な蒸気を発する[4]

空気：空気中では徐々に窒素と反応して赤褐色の窒化リチウムとなる。[1]

湿気：湿気にあうと水素を発生し、発火、爆発の危険性がある。[1]

水：水と反応して水素を発生する。[1]

この物質と冷水との反応は中程度の激しさであるが、熱湯との反応は非常に激しく、遊離した水素が発火する可能性がある。[7]

粉末リチウムは水と爆発的に反応する。[7]

水蒸気との接触が長引くと熱絶縁層ができて金属の加熱が促進され、その層が壊れると爆発が起こる。[7]

熱水とは激しく反応し水素を発生する。[6]

水や水蒸気と反応すると熱と水素を発生するので危険[4]

スチーム：

酸化物：激しく反応[4]

酸化剤：接触によって爆発の危険性がある。[1]

酸：接触によって爆発の危険性がある。[1]

ヘキサン：ヘキサンを用いてリチウム棒を洗浄した場合、紙タオルで慎重にふき取らなくてはならない。あまり激しくこすると発火する恐れがある。[7]

洗浄剤として適当とされている。[7]

アセトニトリル：リチウムとアセトニトリルの反応は他の発熱反応を引き起こすほど十分に発熱する。[7]

炭素・テトラクロロアルミン酸リチウム・塩化チオニル：電池の系の中では、リチウムは炭素が存在しないとき電解質成分に対して不活性である。しかし、リチウムと共に粉碎し、前もって混合した炭素が 10%以上共存するときには、その電解質混合物との接触により発火または爆発する。[7]

1,2-ジアミノメタン・テトラリン：リチウムとエチレンジアミンを用いたテトラリンからオクタリンへの還元反応はゆっくりと進行するが、もし 85℃まで加熱すると、急速な水素の放出を伴う激しい反応が生ずる。[7]

エチレン：エチレンガスを加熱したリチウム上に流すと、リチウムが白熱状態となって水素化リチウムとアセチリドの混合物を生成する。[7]

ハロカーボン：削ったリチウムと数種のハロゲン化炭素誘導体の混合物は打撃に関して敏感であり、時に激しく爆発する恐れがある。このような物質にはプロモホルム、四臭化炭素、四塩化炭素、四ヨウ化炭素、クロロホルム、二塩化メタン、二ヨウ化メタン、一フッ化トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、三塩化エチレン、1,1,2-トリクロロトリフ

ルオロエタンなどが含まれる。[7]

ハロゲン：リチウムと臭素の混合物は強い打撃がない限り反応しないが、強い打撃により爆発する。リチウムとヨウ素は 200°C 以上で大きな発熱を伴い反応する。[7]

水銀：リチウムアマルガムを作る反応は非常に激しい発熱反応であり、大きなリチウム片を用いた場合には爆発的に反応する可能性がある。[7]

金属酸化物及び酸素族化合物：リチウムは冶金の分野で金属酸化物を還元するために用いられる。反応は適当な温度で開始した後激しく急速に発熱する。酸化クロム(III)は 185°C で反応し 965°C になる。三酸化モリブデン(180°C から 1400°C に)、五酸化ニオブ(320°C から 490°C に)、二酸化チタン(200~400°C から 1400°C に)、三酸化タングステン(200°C から 1030°C に)、五酸化バナジウム(394°C から 768°C に)、硫化鉄(II)(260°C から 945°C に)、テルル化マンガン(230°C から 600°C に)も同様である。[7]

リチウム製造の電解槽から生じるリチウム及びさびを含む残留混合物は、薄い層状にして大気と接触させると発火することがある。[7]

金属：リチウムをアルミニウム、ビスマス、カルシウム、鉛、水銀、ケイ素、ストロンチウム、タリウム、スズなどともに融解して各種の金属間化合物を作る反応は非常に激しく、危険となる可能性がある。[7]

リチウムの合金と、アルミニウムあるいはマグネシウムを接触させたときの発火・燃焼危険性に関する研究によれば、マグネシウムのほうが反応性が高い。合金粉を安全に取り扱うために、不活性ガスとして窒素を使用しても効果がなく、窒化物を生成する。[7]

硝酸：リチウムは硝酸と接触すると発火し、その反応は激しくなって、リチウムは燃えながら飛散する。[7]

二酸化炭素：常温ではリチウムと二酸化炭素はゆっくり反応するが、溶融したリチウムは二酸化炭素中で激しく燃える。[7]

一酸化炭素：液体アンモニア中でリチウムと反応してカルボニルを生成し、カルボニルは水もしくは空気と爆発的に反応する。[7]

ケイ素・ガラス：リチウムはシリカあるいはガラスを 250°C で速やかに浸食する。[7]

ポリ(1,1-ジフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン)[バイトン]：細かく粉碎した金属リチウムとバイトンの細片との混合物は、水と接触させたり、369°C まで加熱すると空気中で発火する。またアルゴン中でも 354°C で発火する。[7]

硫黄：リチウムか硫黄のいずれかが融解している場合の反応は非常に激しく、不活性希釈剤が存在する場合でも反応は爆発的に始まる。-33°C の液体アンモニアに溶解したリチウムと硫黄の反応も非常に激しい。[7]

塩化チオニル：強制放電したリチウム-塩化チオニル電池の爆発危険性に関する実験的研究から、陰電極は安全だが、陽電極は前兆なしに爆発する。[7]

塩素酸ナトリウム：混触危険物質[6]

過塩素酸ナトリウム：混触危険物質[6]

過酸化水素：混触危険物質[6]  
過酸化ナトリウム：混触危険物質[6]  
硝酸アンモニウム：混触危険物質[6]  
硝酸ナトリウム：混触危険物質[6]  
過マンガン酸カリウム：混触危険物質[6]  
硫黄：爆発的な反応[6]  
硝酸：発火[6]  
硫酸：混触危険物質[6]  
無水クロム酸：混触危険物質[6]  
亜塩素酸ナトリウム：混触危険物質[6]  
臭素酸ナトリウム：混触危険物質[6]  
重クロム酸カリウム：混触危険物質[6]  
クロロホルム：衝撃に敏感で爆発[6]  
四塩化炭素：激しい爆発[6]  
四臭化炭素：衝撃により爆発[6]  
四ヨウ化炭素：衝撃により爆発[6]  
トリクロロエチレン：爆発[6]  
トリクロロフルオロメタン：衝撃により爆発[6]  
ブromoホルム：衝撃により爆発[6]  
テトラクロロエチレン：衝撃により爆発[6]  
水銀：激しい発熱を伴い大量の場合は爆発[6]  
炭酸ナトリウム：反応性の強いナトリウムを生成[6]  
塩素：加熱すると発火[6]  
酸素：高温で激しい燃焼[6]  
ジボラン：条件により空気中で発火[6]  
水：混触危険物質[6]  
空気：混触危険物質[6]  
As：接触により発火の可能性[4]  
Be：接触により発火の可能性[4]  
Br<sub>2</sub>：接触により発火の可能性[4]  
CHBr<sub>3</sub>：接触により発火の可能性[4]  
無水マレイン酸：接触により発火の可能性[4]  
カーバイド：接触により発火の可能性[4]  
CO<sub>2</sub>：接触により発火の可能性[4]  
CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O：接触により発火の可能性[4]  
CBr<sub>4</sub>：接触により発火の可能性[4]



CCl4：接触により発火の可能性[4]  
Cl2：接触により発火の可能性[4]  
CHCl3：接触により発火の可能性[4]  
CrO3：接触により発火の可能性[4]  
Cr：接触により発火の可能性[4]  
CrCl3：接触により発火の可能性[4]  
コバルト合金：接触により発火の可能性[4]  
FeS：接触により発火の可能性[4]  
ジボラン：接触により発火の可能性[4]  
マンガン合金：接触により発火の可能性[4]  
CH2Cl2：接触により発火の可能性[4]  
CH2I2：接触により発火の可能性[4]  
Mo2O3：接触により発火の可能性[4]  
ニッケル合金：接触により発火の可能性[4]  
Nb2O5：接触により発火の可能性[4]  
CFCl3：接触により発火の可能性[4]  
HNO3：接触により発火の可能性[4]  
N2：接触により発火の可能性[4]  
有機物：接触により発火の可能性[4]  
O2：接触により発火の可能性[4]  
P：接触により発火の可能性[4]  
Pt：接触により発火の可能性[4]  
ゴム：接触により発火の可能性[4]  
ケイ酸塩：接触により発火の可能性[4]  
NaCl：接触により発火の可能性[4]  
NaNO2：接触により発火の可能性[4]  
S：接触により発火の可能性[4]  
Ta2O5：接触により発火の可能性[4]  
TiO2：接触により発火の可能性[4]  
トリクロロエチレン：接触により発火の可能性[4]  
テトラクロロエチレン：接触により発火の可能性[4]  
鉄合金：接触により発火の可能性[4]  
トリクロロトリフルオロエタン：接触により発火の可能性[4]  
WO3：接触により発火の可能性[4]  
V：接触により発火の可能性[4]  
V2P5：接触により発火の可能性[4]

H2O：接触により発火の可能性[4]  
ZrCl4：接触により発火の可能性[4]  
CHI3：接触により発火の可能性[4]  
I：接触により発火の可能性[4]  
H2：接触により発火の可能性[4]  
大気：混合不可[4]  
五フッ化臭素：混合不可[4]  
ジアゾメタン：混合不可[4]  
ハロゲン化炭素：混合不可[4]  
ハロゲン：混合不可[4]  
水銀：混合不可[4]  
金属塩化物：混合不可[4]  
窒素：混合不可[4]  
金属酸化物：混合不可[4]  
硝酸：混合不可[4]  
フッ化ニトリル：混合不可[4]  
非金属酸化物：混合不可[4]  
プラチナ：混合不可[4]  
ポリ-1, 1-ジフルオロエチレン-ヘキサフルオプロピレン：混合不可[4]  
炭酸ナトリウムまたは塩化ナトリウム：混合不可[4]  
硫黄：混合不可[4]  
トリフルオメチルハイポフルオライト：混合不可[4]  
水：混合不可[4]

#### 有害性情報

急性毒性：

人体への影響：

皮膚などに触れると腐食作用がある。[1]

#### 応急措置

被災者を新鮮な空気に当てる。[6]

汚染された衣服や靴を脱がせる。[6]

目に入った場合：流水で十分に洗い、眼科医の診察を受ける。[1,6]

皮膚に触れた場合：直ちに大量の石鹼水で洗う。ただし、リチウムに水をかけてはならない。[1]

皮膚からふき取り、流水で洗い流す。[6]

吸入した場合：

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：容器を火災区域から移動させる。[6]

着火した場合：注水禁止。[1]

粉末消火器、ソーダ灰、黒鉛などを散布する。[1]

酸化リチウム、水酸化リチウムなどの2次的な有毒ガスを出すので注意すべきである。[1]

水または泡消火器を用いない。[6]

消化剤：炭酸ナトリウム、塩化ナトリウムは不適。[7]

一般の消火剤(水、泡、二酸化炭素、ハロゲン化炭化水素、粉末消火剤など)を用いた場合、燃焼を助長するかあるいは爆発を引き起こすことがある。粉末黒鉛、塩化リチウム、塩化カリウムまたはケイ酸ジルコニウムが消火剤として適する。[7]

粉末、ソーダ灰または石灰[6]

#### 漏出時の措置

危険区域では裸火禁止及び禁煙。[6]

こぼれたものにはふれない。[6]

漏洩物に水をかけない。[6]

容器内に水を入れない。[6]

乾燥した容器の中に入れ、漏洩場所を水で洗い流す。[6]

#### 取り扱いおよび保管上の注意

乾燥した換気良好な冷暗所に貯蔵する。[1]

火気厳禁。[1]

作業場は換気を十分に行う。[1]

鉱油中または O<sub>2</sub> や水分の存在しない液体中で保存[4]

#### 暴露防止対策

設備対策：

保護具：防塵マスク、保護眼鏡、労働衛生保護手袋、保護衣類を使用する。[1]

#### 廃棄上の注意

#### 輸送上の注意

I M D G :

I A T A :

## 関係法令

毒劇物取締法：

消防法：

危険物船舶運送及び貯蔵規則：

労働安全衛生法：危険物：発火性[1]

人事院規則 10 - 4：

航空法

港則法

## 参考文献

Mellor, 1941, Vol. 2, 468; 1961, Vol. 2, Suppl. 2. 1, 71 [7]

Haz. Chem. Data, 1975, 187 [7]

Bullock, A., Chem. Brit., 1975, 11, 115 [7]

Bullock, A., School Sci. Rev., 1975, 57 (119), 311-314; private comm., 1975 [7]

Lloyd, W.H., and Emley, E.F., Chem. Brit., 1975, 11, 334 [7]

Ireland, R.E. et al., Org. Synth., 1977, 56, 47 [7]

Fritsch, -, Proc. 1st Int. Symp. Prev. Occup. Risks Chem. Ind., 208-211, Heidelberg, ISSA, 1970 [7]

## 災害事例

1. 事例) 微量の窒化物を含むリチウム塊(密封ブリキ缶中アルゴン封入して供給されたもの)を 1cm の細長い片に切り、使用時まで密閉したスズ缶の中に、空気の下で一夜保存した。多少の窒化物を含むリチウムは、室温においてゆっくりと窒素と反応し、さらに窒化物を生成する。その窒化物は自触媒反応によりだんだんに加速され発熱する。リチウム片は、密閉したスズ缶の中で空気中の窒素と反応し、このため圧力が低下すると同時に高酸素濃度の雰囲気形成された。ブリキ缶がつぶれたとき、打撃あるいは高酸素雰囲気下の圧縮により発火し、リチウムは激しく燃え、つぶれたブリキ缶の内部の火を消すのが困難であった。[7]

2. 事例) フェニルリチウムを改良法で合成中、エーテル中のリチウムの(粗粒ではなく)細かい粉末に臭化ベンゼンを加えた。反応は正常に進行しているように見えたが、30 分後反応が激しくなり爆発に至った。

原因) はじめはリチウム粉末が部分的に酸化物または窒化物で覆われていたが、かくはんにより被膜がはがれ、金属粉末の新鮮な表面が反応溶液中にさらされたため。[7]

3. 事例) 1-リチウム-3-ジメチルアミノプロパンを、0°Cでリチウム(30%)のミネラルオイル(ヘキサン)懸濁液と塩素化物の反応により製造する際、リチウムには0.3%程度のナトリウムが含まれており、15°C以上の温度でも反応は緩慢であることが知られていた。リチウム試料(後にナトリウム含量1.9%と判明)を新しく取り替えたところ、設定温度が0~-35°Cであったにも関わらず、激しい反応が生じ、反応混合物が発火した。ナトリウム含量が2%までに達するとリチウムの有機ハロゲン化物に対する反応性が增大することは知られていたが、このようなより広い温度範囲にわたる反応条件において類似の危険物が存在することは予測されなかった。

原因) 30~50°Cにおいて穏やかな還流を行うために、ヘキサンより低揮発性の炭化水素溶媒中のリチウム懸濁液へ、ハロゲン化物をゆっくりと添加するという通常の手順を取らずに、全反応試薬を0°Cで一気に混合したため。[7]

4. 事例) リチウムをはさみで切る作業中に、巻きついたコイル上のリチウムを四塩化炭素中に落としたため爆発が起こり、浸漬したリチウムが燃焼した。[7]

5. 事例) 微量の油を取り去るため四塩化炭素で洗浄したリチウムをナイフで切断したとき爆発した。[7]

6. 事例) 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。[7]

7. 事例) リチウムの小片が偶然に無水三塩化クロムあるいは四塩化ジルコニウムと混合したため発火し、窒素雰囲気下のグローブボックス中で激しく燃焼した。[7]

8. 事例) -40°Cの低温のリチウムを常温へ加温中に爆発した。

原因) リチウムの加速的な腐食による熱暴走反応のため。[7]

9. 事例) 放電したリチウム-二酸化硫黄電池から激しい噴出が起きた。

原因) ガラスと金属の間のシール材の腐食およびリチウム-アルミニウム合金の生成と他の陰極反応生成物によるもの。どちらも衝撃に敏感である。[7]

10. 事例) リチウム-二酸化硫黄電池の発火性のある充電された陽極部は平滑な透明平板で覆われていたが、一部の放電が生じた陽極は、亜ジチオン酸リチウムの粗い非密着層で覆われていた。

原因) 充電中にリチウムと二酸化硫黄から亜ジチオン酸リチウム、 $\text{LiOSO} \cdot \text{SO} \cdot \text{Oli}$ を生ずる熱暴走反応による。[7]

11. 事例) アルゴンガスを封入してリチウムを貯蔵中に発火した。  
原因) 密栓状態が不十分であったため空気と接触(81/9/7 12:20)。[10]

マグネシウム [magnesium]

化学式：Mg[1]

CAS 番号：7439-95-4[1]

国連番号:1418[6]

NIOSH：OM 2100000 [4]

DOT：1418/1869/2950 [4]

#### 危険物・毒物指定

DOT 分類：表示：Flammable solid, Dangerous When Wet [4]

国連危険物分類：クラス 4.3[6]

消防法危険物分類：第 2 類[6]

#### 物理／化学的性質

外観など：銀白色の軽金属[1]

稠密六方晶系の結晶[6]

原子量：24.30[1], 24.31 [4]

溶解性：

蒸気圧：1 mmHg (621°C) [4]

沸点：1107°C[1,6], 1100°C[4]

融点：650°C[1,6], 651°C[4]

引火点：

発火点：643°C[1]

比重：1.7[1]、1.74(5°C)[4], 1.738(20°C) [4], 1.74[6]

比熱：

熱伝導率：

蒸発熱：

融解熱：

#### 危険性情報

燃焼性・反応性等：粉末、フレーク状のものはスパークまたはマッチの火で発火する。[1]

粉末のものは、粉塵爆発、発火の危険性がある。[1]

粉末や箔片を火や酸化剤にさらすと引火危険がある。[4]

マグネシウムの塊は熱の伝導が速やかに起こるため発火しにくい。また、燃え上がる前に融点に到達してしまうため発火しにくい。しかし、塊を細かく分割すると火花やマッチの炎により発火する。[4]

乾燥した状態では激しく燃え上がらない。したがって、保存には水や湿気を避ける。[4]

細かくしたマグネシウムをしめらせたり、特に水-油エマルジョンの状態では、火花やマッチの炎により発火する。また、時には自然発火もする。[4]

粉末を炎にさらすと中程度の爆発を生ず。[4]

空気中で吸湿すると発熱し、自然発火する。[6]

空気中の点火により爆発する。[6]

点火すると白光を放ち激しく燃焼する。[6]

空気：混合不可。[4]

湿気：湿気があると発火しやすい。[1]

粉状のものが大量にある場合、常温でも空気中の湿気により酸化発熱し、温度上昇によって爆発的な自然発火を起こしたり、粉末が空気中に一定量以上浮遊していると、自然爆発することある。[1]

マグネシウム塊およびマグネシウム合金塊が空気中で発火する温度は、加熱の速度と湿気の有無による。[7]

水：反応して水素を発生するため、火災および爆発の危険性がある。[4]

マグネシウム粉末と水の混合物は雷管とブースターによって起爆すると強力な爆発を起こす可能性がある。[7]

スチーム：

酸：反応して水素を発生するため、火災および爆発の危険性がある。[4]

フッ化ベリリウム：混合不可。[4]

混合すると激しい発熱反応を起こす。[7]

ジヨードリンホウ素：混合不可。[4]

エチレンオキシド：混合不可。[4]

ハロカーボン類：混合不可。[4]

クロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素あるいはこれらの混合物と接触すると激しく反応し、爆発する可能性がある。[7]

ハロゲン：混合不可。[4]

ハロゲン間化合物：混合不可。[4]

ヨウ化水素：混合不可。[4]

金属シアン化物：混合不可。[4]

金属酸化物：混合不可。[4]

アルミニウム粉末のテルミット反応と同様に加熱すると金属酸化物を激しく還元する。[7]

金属オキソ酸：混合不可。[4]

金属硝酸塩：溶融物は爆発的に激しく反応することがある。[7]

金属リン酸塩：溶融物は爆発的に激しく反応することがある。[7]

金属硫酸塩：溶融物は爆発的に激しく反応することがある。[7]



メタノール：混合不可。[4]

マグネシウムメトキシドを合成するため、あるいは乾燥メタノールを得るために用いられるマグネシウムとメタノールの反応は非常に激しいが、しばしば長い誘導期を要する。時折起こる激しい発熱を吸収するための十分な量のメタノールが必要である。[7]

メタノール・3-メチルブテノイルアニリド：メタノール溶液中でのマグネシウムによるアニリドの二重結合の還元は、誘導期の後激しい発熱を示す。このとき効果的な冷却が必要である。[7]

オキシダント：混合不可。[4]

ポリテトラフルオロエチレン：混合不可。[4]

炭酸カリウム：混合不可。[4]

ラセーニュ試験で使用する溶融ナトリウムに代わる安全な物質として Castellana が推奨しているが、等モル混合物は加熱によりカルボニルカリウム(ベンゼンヘキサオキシドカリウム)と思われる爆発性物質を生じるため、混合物自体は危険性がある。[7]

二酸化ケイ素：混合不可。[4]

硫黄：混合不可。[4]

高温では非常に激しいかまたは爆発的に反応する可能性があり、少量でも危険である。[7]

テルル：混合不可。[4]

高温では非常に激しいかまたは爆発的に反応する可能性があり、少量でも危険である。[7]

(Al+KClO<sub>4</sub>)：混合不可。[4]

硝酸アンモニウム：混合不可。[4]

溶融物は爆発的に激しく反応することがある。[7]

BeO：混合不可。[4]

加熱によりマグネシウムが爆発的に還元を行う。[7]

[Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+BaO<sub>2</sub>+Zn]：混合不可。[4]

BPI<sub>3</sub>：混合不可。[4]

三フッ化プロモベンジル：混合不可。[4]

Cd(CN)<sub>2</sub>：混合不可。[4]

白熱状態になって反応する。[7]

CdO：混合不可。[4]

加熱によりマグネシウムが爆発的に還元を行う。[7]

CaC：混合不可。[4]

炭酸塩：混合不可。[4]

CCl<sub>4</sub>：混合不可。[4]

混合物は強い打撃により閃光を生じる。[7]

CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>：マグネシウム粉塵はこれの中では 400°Cで発火し、浮遊粉塵は蒸気中の火花により激しく爆発する。[7]

塩素：混合不可。[4]

湿気があつたり加温すると発火する。[7]

臭素：この蒸気中では容易に燃えない。[7]

$\text{ClF}_3$ ：混合不可。[4]

クロロホルム：混合不可。[4]

$\text{Co}(\text{CN})_2$ ：混合不可。[4]

白熱状態になって反応する。[7]

$\text{Cu}(\text{CN})_2$ ：混合不可。[4]

白熱状態になって反応する。[7]

$\text{CuO}$ ：混合不可。[4]

混合物は  $2\text{kJ/g}$  以上の燃焼熱を有する。同様の鉛化合物と比較して活性が低い。[7]

加熱によりマグネシウムが爆発的に還元を行う。[7]

$[\text{CuSO}_4(\text{無水})+\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KCl}_3+\text{H}_2\text{O}]$ ：混合不可。[4]

$\text{CuSO}_4$ ：混合不可。[4]

混合物は  $2\text{kJ/g}$  以上の燃焼熱を有する。同様の鉛化合物と比較して活性が低い。[7]

フッ化銅：混合物は  $2\text{kJ/g}$  以上の燃焼熱を有する。同様の鉛化合物と比較して活性が低い。  
[7]

塩化銅：混合物は  $2\text{kJ/g}$  以上の燃焼熱を有する。同様の鉛化合物と比較して活性が低い。[7]

$\text{F}_2$ ：混合不可。[4]

湿気があると発火して激しく燃える。[7]

$\text{AuCN}$ ：混合不可。[4]

塩が熱分解してジシアンを放出し、それがマグネシウムと爆発的に反応する。[7]

$(\text{H}_2+\text{CaCO}_3)$ ：混合不可。[4]

炭酸カルシウムとの混合物を水素気流中で加熱すると激しく爆発する。[7]

$\text{HI}$ ：混合不可。[4]

混合すると瞬間的に発火する。[7]

$\text{H}_2\text{O}_2$ ：混合不可。[4]

$\text{I}$ ：混合不可。[4]

蒸気中では細かく砕かれていると加熱により発火する場合がある。[7]

$\text{Pb}(\text{CN})_2$ ：混合不可。[4]

白熱状態になって反応する。[7]

$\text{HgO}$ ：混合不可。[4]

加熱によりマグネシウムが爆発的に還元を行う。[7]

$\text{Hg}(\text{CN})_2$ ：混合不可。[4]

塩が熱分解してジシアンを放出し、それがマグネシウムと爆発的に反応する。[7]

$\text{CH}_3\text{Cl}$ ：混合不可。[4]

MoO<sub>3</sub> : 混合不可。[4]

加熱によりマグネシウムが爆発的に還元を行う。[7]

Ni(CN)<sub>2</sub> : 混合不可。[4]

自熱状態になって反応する。[7]

HNO<sub>3</sub> : 混合不可。[4]

NO<sub>2</sub> : 混合不可。[4]

液体酸素 : 混合不可。[4]

過ギ酸 : 混合不可。[4]

リン酸塩 : 混合不可。[4]

KClO<sub>3</sub> : 混合不可。[4]

KClO<sub>4</sub> : 混合不可。[4]

AgNO<sub>3</sub> : 混合不可。[4]

Ag<sub>2</sub>O : 混合不可。[4]

密閉管中で加熱すると爆発的に激しく反応する。[7]

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 激しく反応することがある。[7]

NaClO<sub>4</sub> : 混合不可。[4]

(Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) : 混合不可。[4]

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 激しく反応することがある。[7]

SnO<sub>2</sub> : 混合不可。[4]

加熱によりマグネシウムが爆発的に還元を行う。[7]

硫酸鉛 : 混合不可。[4]

トリクロロエチレン : 混合不可。[4]

混合物は強い打撃により閃光を生じる。[7]

1,1,1-トリクロロエタン : 接触により塩化水素を発生し激しく分解する。[7]

Zn(CN)<sub>2</sub> : 混合不可。[4]

自熱状態になって反応する。[7]

ZnO : 混合不可。[4]

加熱によりマグネシウムが爆発的に還元を行う。[7]

Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 混合不可。[4]

アンモニウム塩・塩素酸塩 : この混合物は、不安定な塩素酸アンモニウムの生成により湿ったときに発火し、非常に激しく燃焼する。[7]

二酸化炭素 : 固体二酸化炭素との混合物に点火すると輝きながら速やかに燃焼する。[7]

フルオロカーボンポリマー : 圧縮混合物は特殊な点火剤として用いられる。[7]

1,2-ジプロモエタン : 激しく反応して空気と反応しやすいグリニャール化合物を生成する。  
[7]

酸化鉄 : 溶融マグネシウムと酸化鉄のスケールとの反応は激しい。[7]

塩素酸カリウム：摩擦に敏感で爆発[6]  
塩素酸ナトリウム：摩擦に敏感で爆発[6]  
過塩素酸ナトリウム：摩擦に敏感で爆発[6]  
過酸化水素：条件により発火[6]  
過酸化ナトリウム：発火・爆発[6]  
硝酸アンモニウム：激しく反応し爆発[6]  
硝酸カリウム：爆発[6]  
硝酸ナトリウム：爆発[6]  
硝酸銀：条件により爆発的な発火[6]  
過マンガン酸カリウム：混触危険物質[6]  
硫黄：高温化で爆発的に反応[6]  
酸化エチレン：爆発的分解[6]  
メタノール：非常に激しい発熱反応[6]  
硝酸：自熱し爆発[6]  
硫酸：混触危険物質[6]  
無水クロム酸：混触危険物質[6]  
硫酸ナトリウム：条件により爆発[6]  
亜塩素酸ナトリウム：混触危険物質[6]  
臭素酸ナトリウム：混触危険物質[6]  
重クロム酸カリウム：混触危険物質[6]  
四塩化炭素：条件により発火[6]  
トリクロロエチレン：条件により発火[6]  
テルル：高温化で爆発的な反応[6]  
酸化鉛(IV)：激しい反応[6]  
炭酸カリウム：混触危険物質[6]  
硫酸銅(II)：溶液中で水素発生[6]  
ヨウ素：加熱すると発火[6]  
二酸化窒素：激しい燃焼[6]  
フッ素：激しい燃焼[6]  
リン酸塩：爆発[6]  
過酸化ナトリウム・二酸化炭素：爆発[6]  
アルミニウム・過塩素酸カリウム：熱・衝撃・軽い摩擦で爆発[6]  
硫酸銅・硝酸アンモニウム・塩素酸カリウム・水：発熱し不安定物質となる[6]  
塩素酸アンモニウム：混触危険物質[6]  
クロム酸カリウム：混触危険物質[6]  
硫酸バリウム：混触危険物質[6]

二酸化炭素：混触危険物質[6]

#### 有害性情報

急性毒性：経口摂取により毒性を示す。[4]

人体への影響：粉末および刺激性蒸気の吸入により金属鑄造工間欠熱になる。皮膚について粒子により気泡が生じ、長期的にガス「壊疽」となる。[4]

#### 応急措置

汚染された衣服や靴を脱がせる。[6]

被災者を新鮮な空気にあてる。[6]

目に入った場合：流水で十分に洗い、眼科医の診察を受ける。[1,6]

皮膚に触れた場合：ふき取り石鹼で洗う。[6]

吸入した場合：

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：危険でなければ、容器を火災区域から移動[6]

着火した場合：注水禁止[1]

泡・炭酸ガスなどの消火器も使用してはならない。[1]

乾燥砂、乾燥ケイ藻土などで被覆する。[1]

注水すると燃焼物が飛び散り、ときには爆発する（水素を発生するためである。）[1]

水気がない場合には消火作業員は炎から数フィートのところまで近づくことが可能である。[4]

水や CO<sub>2</sub>、四塩化炭素のような通常の消火剤は使用しない。G-1 パウダーやタルク粉を使用する。[4]

加熱しているときや空気中で激しく燃えているとき、あるいは煙を発しているときは水や蒸気と反応して水素を発生するので危険である。[4]

水や泡を使用してはならない[6]

大火災に対しては無人放水器具を使用。[6]

消化剤：粉末、ソーダ灰または乾燥砂[6]

#### 漏出時の措置

危険区域では裸火禁止及び禁煙[6]

漏出物に手を触れない。[6]

漏出物に水をかけない。[6]

容器内に収容[6]

取り扱いおよび保管上の注意

漏らしては行けない。[1]

火気厳禁。[1]

冷暗所に貯蔵する。[1]

作業場は換気を良好にする。[1]

暴露防止対策

設備対策：

保護具：

廃棄上の注意

輸送上の注意

IMDG：

IATA：

関係法令

毒劇物取締法：[1]

消防法：

危険物船舶運送及び貯蔵規則：

労働安全衛生法：危険物：発火性[1]

人事院規則10-4：

航空法

港則法

参考文献

DPIM Report Vol.4(2) [4]

災害事例

1. 事例) るつぼの中にマグネシウム7 kg、ケイ素粒43 kg、スクラップ20 kgを入れ、高周波により溶融する作業(約1時間)において、第2回目の溶融作業に移って25分位経過したとき、突然るつぼ内が爆発し、内容物が飛散して火傷した。

原因) 記述なし。[1]

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。

原因) 湿気のため。[1]

3. 事例) 金属マグネシウムと炭酸バリウムを溶融させて生じたアセチレン化バリウムに水を加えたところ、激しくアセチレンを発生して反応器のふたを吹き飛ばし、高温のアセチレンは空気中で発火した。

原因) 有効な冷却を行わずに水を加えたため。[7]

4. 事例) ガラス粉末を燃焼しているマグネシウムの消火剤として用いたところ、酸化リチウム-酸化マグネシウム溶融物が激しく反応した。[7]

5. 事例) さびた鋼鉄とマグネシウム陽極の激しい接触により、タンカー内で発火と爆発が起こった。[7]

6. 事例) 粉末マグネシウムとシリカ(後で完全に乾燥していなかったことがわかった)との混合物を加熱中、予想以上に反応が激しく爆発した。[7]

7. 事例) マグネシウム、ウランと共に黒鉛が直径 6mm の放散孔を有するドラム缶内に入れられ、水中に保存されていたときに破裂が生じ、内容物が周囲に飛散した。

原因) マグネシウムと水との反応によって生じた水素が放散孔から十分に放出されなかったため。[7]

8. 事例) 神奈川、大和 金属加工「鈴木製作所」で電気部品の成形加工中、マグネシウム粉塵集塵器爆発、スリランカ人作業員 2 名死傷

原因) 記述なし。(2000/9/4 8:50)[13]

9. 事例) 千葉、野田 非鉄金属加工会社「関東金属」のコンクリート平屋建て工場爆発。マグネシウム-アルミニウム合金の塊を粉末にする作業中。死亡・不明 2 名

原因) 記述なし。(2000/4/21 13:00)[13]

10. 事例) 埼玉 表面加工作業中、湿式集塵機爆発、建物の一部破壊。2 名死傷。

原因) 記述なし。(2000/2)[13]

11. 事例) 岩手 携帯電話の部品を製造中、マグネシウム粉塵を屋外へ排出する排風機爆発、作業員 8 名負傷

原因) 記述なし。(1999/12)[13]

12. 事例) 神奈川 製品を研磨中に発火

原因) 記述なし(1999/11)[13]

13. 事例) 群馬 製品をサンダーで研磨中発火、集塵機のダクト焼く

原因) 記述なし(1999/9)[13]

14. 事例) 富山 マグネシウムの削りカスをドラム缶に入れ蓋を閉めたところ、ドラム缶内で水素発生、爆発炎上

原因) 記述なし(1999/7)[13]

15. 事例) 富山 マグネシウムの削りカスで大型旋盤焼損

原因) 記述なし(1999/7)[13]

16. 事例) 広島 湿式集塵機のダクト爆発

原因) 記述なし(1999/3)[13]

17. 事例) 山梨、韭崎 「邦和」精密機械工場でマグネシウム集塵機改良工事中、集塵機爆発。2名死傷。

原因) 記述なし(1999/1/10 10:10)[13]

18. 事例) 山梨 マグネシウム粉塵乾燥集塵機爆発、加工工場全焼。2名死傷。

原因) 記述なし(1998/9)[13]

19. 事例) 山梨 乾式集塵機の中のフィルター焼く

原因) 記述なし(1998/5)[13]

20. 事例) 静岡 防爆型掃除機のフィルターについてのマグネシウム爆発

原因) 記述なし(1998/3)[13]

21. 事例) 静岡 防爆型掃除機でマグネシウムの微粉を吸引中、掃除機内で粉塵爆発

原因) 記述なし(1997/12)[13]

22. 事例) 山梨 外に出したまま使用していた乾式集塵機の中が焼損

原因) 記述なし。(1997/4)[13]

23. 事例) USA. Nev. Henderson Titanium Metals 社で溶融マグネシウムがコンクリート床に流出し爆発、火災。損害 30 万ドル。



原因) 記述なし。(1998/8/4 00:30)[13]

24. 事例) USA. Ariz. Gila-River リサイクル工場でマグネシウム火災。水で消火できないため燃え尽きさせる。

原因) 記述なし。(1998/10/27)[13]

25. 事例) 12月13日 17:15頃 兵庫県尼崎市西高洲町のチタン、シリコン製造大手の金属会社「住友シチックス尼崎」のチタン電解精製工場の塩化マグネシウム保温炉付近で、溶融マグネシウム(約 800 度)約 5t が鉄製容器から 4.7m下の床にこぼれ落ちて飛び散り、水と反応して爆発、炎上。

爆発は約 1 時間以上にわたって数十回続き、ドーンという爆発音と同時にマグネシウム特有の白い炎が上がった。大阪湾を隔てた大阪府泉南市の住民からも「地響きがあった」「関空でなにかあったのか」など、約 50 件の 110 番通報があった。当時、工場内には従業員 9 人がいたが、マグネシウムが漏れ出したのを見て避難し無事。

尼崎市消防局から消防車など計 40 台が出動したが、マグネシウムが残っていたため放水できず、消防署員も一旦約 100m 離れた工場敷地外に避難。事故に備えて工場に保管されていた乾燥塩約 4.5t を用意して火勢が収まるのを待った。

尼崎市消防局には化学消防車 6 台があるが、ほとんどが石油火災用の泡消火剤を装備しており、水分を含むためマグネシウム火災には使えない。粉末消火剤も燃焼の熱で巻き上げられるため使えなかった。

18:10 有毒な塩素系ガス発生の恐れがあるとみて尼崎市南東部一帯の住民らに防災スピーカーや広報車で避難を呼びかけた。

19:00 頃 尼崎市公害対策課の職員が到着し、工場周辺の数ヶ所で塩素検知管による簡易測定を行なったが、塩素ガスは検出されなかった。

20:55 頃から 火が沈静化したため、乾燥塩約 4 t や消火剤を使って消火。自衛消防隊員 6 が乾燥塩 20kg 入りの袋を抱えて工場 2 階に駆け上がり、スコップを使って 1 階の炎に向かって塩をかけた。

12月14日 2:04 鎮火。鉄骨スレート葺 2 階建て工場(建築面積 6000 平方 m・延べ床面積 12,000 平方 m)の外壁と屋根が壊れ、保温炉周辺約 2000 平方 m が焼けた。

原因) 作業員 2 人がクレーンで吊り上げた鉄製容器(直径、深さとも約 1.8m)と、床に固定している保温炉(縦 5m、横 4m、高さ 5m)とを金属パイプ(直径約 10cm、長さ 2m)でつなぎ、保温炉に入っている未反応の液体マグネシウム(約 800ℓ)を鉄製容器に吸い上げる作業をリモコンで操作していたところ、誤って、固定していなければならぬクレーンを動かしてしまい、容器が移動して金属パイプが外れた。そのため、容器内のマグネシウムが床の冷却水用の鉄パイプの上にこぼれ保温炉との接続部分(ゴム製)が破れ、水と反応して水素を発

生し爆発した。マグネシウムは水と激しく反応するので冷却水用のパイプは鉄製にしていたが、保温炉に接する部分だけは電流を絶縁するためにゴム製になっていた。[11]

26. 事例) 岡山 工場内ベルトコンベヤーのアルミニウム、マグネシウム合金粉末に着火し爆発した。

原因) 記述なし。(平成5年10月21日)[12]

27. 事例) 岡山 新入社員にガス切断の実習中、近くにあった鉄製箱(マグネシウム切削屑入)がくすぶり始め、消火中に火傷した。

原因) 記述なし。(平成7年7月16日)[12]

ナトリウム [sodium][1]

化学式: Na[1]

CAS 番号:7440-23-5[1]

国連番号:1428[2]1428/1429[4]

一般名: 金属ナトリウム、金属ソーダ、金曹[5]

禁水性物質、急性毒性物質[2]

DOT 分類: 表示: Flammable Solid and Dangerous When Wet[4]

国連危険物分類: クラス 4.3[6]

消防法危険物分類: 第 3 類[6]

#### 物理/化学的性質

外観など: 銀白色固体[1] [2][5] 銀白色の軟らかい金属[6]

軽く軟らかい、延性展性のある銀白色の金属[4]

分子量: 22.99~22.997[2], 22.9898[5]22.99[4]

溶解性: 水を強く分解[2]

蒸気圧: 1.2 mmHg(400°C) [2][4]

沸点: 880.0~881.4°C[2]<sup>1</sup>, 892°C[1]<sup>2</sup>, 880°C[6], 882.9°C[5]881.4°C[4]

融点: 97.7°C[1,6], 97.7~97.81°C[2], 97.83°C[5]97.81°C[4]

引火点: 115°C以上[1][5]

発火点: 280~290°C(實際上、被膜のある場合)[5]

乾いた空気中では 115°C以上[4]

比重: 0.971(20°C) [2], 1.0[1], 0.971[6], 0.9684(20°C)[5]0.9710(20°C)[4]

比熱: 0.292 cal/g°C (25°C) [5]

熱伝導率: 0.205 cal/cm s °C (100°C) [5]

蒸発熱: 1005 cal/g (bp) [5]

融解熱: 27.05 cal/g [5]

#### 危険性情報

燃焼性・反応性等: 融点以上に加熱すると黄色い炎を出して燃える。[2,6]

長時間空気に触れると爆発性の過酸化ナトリウムを生成する。[6]

表面被膜の除かれ方次第では、融点以上で発火の可能性があるが、固体が蒸気から凝縮したり、液滴の状態で放出されたときのように微粒子の場合には、反応熱による温度上昇のためにさらに低い温度(常温)でも発火する。対して皮膜が存在する場合は融点以下での発火は起こらない。炭酸ナトリウム、酸化ナトリウム、水酸化ナトリウムからなる皮膜の融点はその組成により多少変わるが、炭酸ナトリウムの含有率が 30%以内のときには 280~

290°Cの範囲にあるから、実際上皮膜のある場合のナトリウムの発火点は 280~290°Cとなる。[5]

比較的乾いた空気中でナトリウムを加熱していくと、表面は次第に金属光沢を失って灰白色になるが、さらに加熱を続けると 280~290°C前後でナトリウム面が露出し、直ちに発火する。一方湿った空気中では、水と反応して水素ガスを発生するため、ナトリウムは膨潤し、多くの場合、表面にたくさんの凸凹を持った形状となる。しかし、その後の挙動は乾いた空気の場合と変わらない。[5]

発火した後は生じた火炎からの熱により次々に蒸発し、その蒸気は空気と混じって拡散燃焼する。しかしナトリウムの蒸気圧は液体などに比べて低いので火炎は短く、また燃焼に伴って生じた酸化ナトリウムの白煙を作るが、さらにこの酸化物はもし空気が十分にあれば  $2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}_2$  の反応に基づいて過酸化物となるから、燃焼時に生ずる煙には両者が混じっている。いずれも刺激臭を持ち人体に有害である。なお燃焼して液面に生成した酸化物は比重が大きい(約  $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ )ので大部分は液底に沈む。[5]

ナトリウムの燃焼形式は、燃焼時にナトリウムが融解状態にあるから、有機液体など同じ一種の液面燃焼で、燃焼速度は火炎からナトリウム面の熱伝達に支配され、また表面温度はナトリウムの沸点 883°Cにまで上昇する可能性がある。一般に燃焼速度の数値は条件によって著しく変わるが、大体の目安として  $100\sim 300\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$  程度と見られる。[5]

元素としてのナトリウムは非常に反応性が高い、特に湿気とは激しく反応する。それゆえ生きている組織を攻撃する。[4]

熱にさらすと発火危険性[4]

空気：加熱したナトリウムは空気中で自発的に発火する。[2][4]

空気中で燃焼する際は、溶融した金属が飛散し、火事を大きくしたり、火傷の危険がある。[1]

長時間空気にふれると爆発性のある過酸化ナトリウムを生成する。[2]

乾いた空気中では 550°Cまで非常にゆっくりと反応。[1][4]

水・湿気のある空気に触れると、水を激しく分解して水素を発生し、黄色の炎をあげて燃える。また、発生した水素が空気と爆発性混合ガスをつくり、反応熱により爆発することがある。[1]

空気中で加熱するとよく燃える[1]

空気中の湿気及び酸素などの気体と反応するため酸化して銀灰色から茶色へ変化する。[5]

空気との反応速度は反応物質の純度に非常に敏感で、たとえば 3 回蒸留を行った金属ナトリウムの新しい切断面は市販級金属ナトリウムのように酸化されない。[5]

通常の状態では、空気中の酸素、水蒸気、炭酸ガスと、酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどからなる表面被膜を生ずる。従ってナトリウムはその被膜により空気と隔離されているので、常温では急激な反応は起こらない。しかし温度が上がってこの被膜が融解するか、または温度の上がった状態で被覆が何らかの方法で取り除かれると、

直接空気と接触し、活発な反応を起こし、条件次第では発火に至る。[5]

空気中で加熱すると酸化ナトリウムの有毒ガス発生[4]

水：水との接触により発火。[2]

水を激しく分解して水素を発生し、黄色の炎をあげて燃える。発生した水素が空気と爆発性混合ガスをつくり、反応熱により爆発することがある。

ナトリウムの小粒を水と接触させると激しく反応するが、水が 40°C以上であるか、あるいは粘性のある溶液(デンプンのりなど)または湿ったろ紙を使用してナトリウムを動きにくくして急速な熱の発散を妨げない限り、通常は発生した水素が発火することはない。[7]

氷と接触するとナトリウムは激しく爆発する。[7]

(大きなかけらを溶解したとき残った)ナトリウムの小さな熱い粒は、水中に投じた大きなナトリウム塊と同様に最後は爆発する可能性がある。[7]

室温で水と接触すると急激に反応して苛性ソーダと水素を発生する。[5]

-200°C以下の氷とは反応しない。水との反応は-80°Cではじめて開始される。[5]

接触面積が大きく水の量が多い場合には反応は急速かつ爆発的である。[5]

水中に大量に投入すると、水素と空気の可燃性混合気体が生じ、熱によって水面で爆発する。[5]

急激な発熱とガスの発生を伴い、同時に腐食性のアルカリ性物質を生成する。反応に際し、ナトリウムは反応熱のため融解しさらに一部はナトリウム蒸気になり、これが、水、水蒸気、または空気中の酸素と急速に反応し多量の反応熱を発生すると同時に水素ガスを発生する。この水素ガスがさらに空気中の酸素と反応して爆発的に大きな燃焼熱を発生する。これらの反応の結果、高温度、高圧力を発生し、同時に腐食性のある反応生成物(Na<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaOH など)からなる刺激性のヒュームを生成する。条件によっては爆ごうとなり衝撃波を生じ、装置や設備を破壊し、人間に対し有害作用を及ぼすこともある。[5]

反応して水酸化ナトリウムを生成する。[4]

体あるいは組織表面の湿気と発熱的に反応し、ナトリウムとの反応及び生じた水酸化ナトリウムによる熱的やけど及び化学的やけどの原因となる[4]

湿気にさらすと発火危険性[4]

湿気で分解して水素と熱を発生する。[4]

どんな状態でも湿気にさらすと爆発危険性[4]

水あるいは水蒸気と反応し、熱、水素および発炎性の蒸気生成[4]

スチーム：反応し、発火することがある。[1]

水酸化ナトリウムと水素生成[5]

水蒸気は水分濃度が希薄なので反応にあずかる水分量が限られているため、反応はナトリウム表面において比較的ゆるやかになめらかに進む。また水蒸気の層のために空気が直接ナトリウムと接触することが妨げられている。この性質を利用して、ナトリウムやその酸化物で汚れている機器の洗浄には水蒸気が用いられている。また、細かい噴霧状の水には

これと同じような性質がある。[5]

ナトリウム過剰で苛性ソーダの融点(318°C)以上では  $2\text{Na(l)}+\text{H}_2\text{O(l)}\rightarrow\text{Na}_2\text{O(s)}+\text{H}_2\text{(g)}$  のように反応する。[5]

フッ素：反応し、発火することがある。[1]

ガスでは発火するが液体では不活性である。[7]

ガスが乾燥状態でない限り発火する。[5]

ガス雰囲気下ではナトリウムはフッ化物に覆われる。[5]

塩素：反応し、発火することがある。[1]

冷ナトリウムは湿潤塩素中で発火するが、乾燥塩素中では変化せずに蒸留できる。[7]

臭素：液体は長時間接触しても反応しないように見えるが、この混合物は機械的な衝撃で激しく爆発する。[7]

細かく粉碎したナトリウムは臭素蒸気中で発光する。[7]

300°Cで表面的な反応を起こし、この場合爆発的に反応する。[5]

臭化ヨウ素：ゆっくりと反応するが、混合物をハンマーで叩くと爆発する。[7]

塩化ヨウ素：ゆっくりと反応するが、混合物をハンマーで叩くと爆発する。[7]

五フッ化ヨウ素：固体ナトリウムとの反応は最初は活発だがすぐに膜を生成して遅くなる。一方熔融ナトリウムとの反応は爆発的で激しい。[7]

七フッ化ヨウ素：直ちに白熱状態になって反応する。[7]

ヨウ素：固体ナトリウムとの混合物は衝撃により弱い爆発を生じる。[7]

通常は反応せず溶解するが、300~360°Cで表面反応を起こす。[5]

ヨウ素酸銀：混合物は衝撃により爆発する。[7]

ヨウ素酸ナトリウム：混合物は衝撃により爆発する。[7]

フッ化水素：反応し、発火することがある。[1]

酸素：反応し、発火することがある。[1]

金属ナトリウムは湿気ある空気に触れると銀灰色から暗灰色に変色する。これは酸化ナトリウムの被膜を生じ、この被膜が空気中から水分や一酸化炭素を吸収して水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムを形成するためである。また、一酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムの混合物が窒素と酸素または空気との接触により生成されるが、もし酸素の供給が160°C以下の温度で行われる場合には一酸化ナトリウムのみが生ずる。カリウムと酸素での反応はKO<sub>2</sub>が生成するが、ナトリウムと酸素の反応ではNaO<sub>2</sub>は生成せず、Na<sub>2</sub>OとNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>だけが生成する。[5]

水分をまったく含まない純酸素の雰囲気下では容易に発火しないと言われている。[5]

ハロゲン、酸、ハロゲン化炭化水素：発熱的に反応[4]

過酸化ナトリウム：500°Cで激しい反応

硝酸アンモニウム：爆発性混合物生成

硫黄：摩擦により爆発

粉碎あるいは加熱した混合物は激しく反応するが、塩化ナトリウムまたは沸騰トルエンがあると緩和される。[7]

ジエチルエーテル：条件により爆発・発火

1,2-ジクロロエチレン：空気中で自然発火性ガス生成

無水マレイン酸：条件により爆発的な分解

硝酸：発火

比重が 1.056 以上ではナトリウムを発火させる。[7]

硫酸：爆発的な反応

無水ではゆっくりと反応[7]

希硫酸は濃硫酸より激しく反応[5]

無水クロム酸：加熱により自熱反応

クロロホルム：敏感な爆発性混合物生成

四塩化炭素：高温で激しい反応

トリクロロエチレン：空気中で自然発火性のガス生成

塩化水素：爆発的な反応

無水ではゆっくりと反応[7]

塩酸：爆発

フッ化水素：爆発的な反応

無水ではゆっくりと反応[7]

アンモニア：衝撃に敏感で条件により爆発

塩化アンモニア：最大発熱量 2.63 kJ/g

アンモニア・芳香族炭化水素：液体アンモニア中でナフタレンを金属カリウムによって還元し、過剰のアンモニアを蒸発させると、溶媒和した固形物のカリウムナフタリド( $K_2 \cdot NH_3 \cdot Naphth_2$ )が得られる。もしカリウムの代わりにナトリウムを使うと結晶化が始まる時に爆発する。これは、結晶格子の成長段階でアンモニアのエネルギーの放出が吸熱的に起こるためと考えられる。同様のことはアントラセンとナトリウムについても起こる。[7]

塩化鉄(III)：衝撃に敏感で非常に激しい爆発

五塩化バナジウム：衝撃に敏感で強い爆発

ヒドロキシルアミン：空気中で自然発火

炭素：爆発

炭素粉が発生中のナトリウム蒸気と空気に接触すると時々爆発する。[7]

塩素：発火

乾燥塩素ガスとは室温でわずかに反応し、融解ナトリウムは塩素中で燃焼し塩化物形成 [5]

銅：衝撃に敏感で爆発

ヒドラジン：エーテル中で反応してナトリウムヒドラジドを生成し、空気と接触すると爆

発する。[7]

ヒドラジン水和物：高熱を発する

著しい発熱反応により水素とアンモニアを生成する。[7]

塩化マンガン(II)：最大発熱量 1.96 kJ/g

クロロベンゼン・三塩化リン：クロロベンゼン、三塩化リンおよび金属ナトリウム(トルエンまたはキシレン中に分散したもの)からトリフェニルホスフィンを合成する際は、ナトリウムの取り扱いと同様に、1mol%程度の低級アルコールを加えることで爆発を避けられる。

[7]

線状のナトリウムと、ベンゼン中・窒素下で発熱反応してフェニルナトリウムを生成するが、冷却して制御する必要がある。細かく粉砕したナトリウムを使うと反応を制御できなくなり爆発する。[7]

1-クロロブタン・石油エーテル：クロロブタンと金属ナトリウム(石油エーテルに分散したもの)の反応によりブチルナトリウムを生成する際、反応温度が低すぎてはならない。-23°Cでは反応は順調だが、-78°Cでは過剰のクロロブタンが蓄積して、反応開始後に反応は加速され激しい爆発に至る。[7]

ジクロロメタン：限外乾燥法で薄膜状ナトリウムと接触すると危険なため、十分予備乾燥し、減圧下で操作する必要がある。[7]

ジメチルホルムアミド：金属ナトリウムと共に加熱すると激しい反応が起こる。[7]

エタノール：エタノールと、炭化水素中に細かく分散させたナトリウムとの発熱反応に際しては、水素-空気混合気の爆発可能性を避けるため空気を排除しなければならない。[7]

フッ素化合物：定性分析のためフッ素化合物とナトリウムを溶融するとき、反応しにくいので高温にしなければならない。しかし反応が起こるとしばしば爆発するので適切な注意が必要。[7]

ハロカーボン：ナトリウムと一連のハロゲン化アルカン溶媒類とは接触しても一見安全なように思われるが、混合物は準安定であり、衝撃もしくは打撃によって爆発を引き起こす可能性がある。[7]

一般的には起爆感度および爆発力はハロゲン置換度が増えると増大する。[7]

四塩化炭素あるいはクロロホルムとナトリウムの混合物の感度と爆発力は、これらのハロカーボンとカリウムまたはカリウム-ナトリウム合金との混合物よりも感度は低く爆発力は小さい。完全にフッ素化されたアルカンを除きどの脂肪族ハロカーボンもこのような挙動を示すと予想されている。[7]

エーテル中でプロモベンゼン、1-プロモブタンとナトリウムが穏やかに反応してブチルベンゼンを生じる温度範囲は極めて限られている。15°C以下では反応は遅いが後に活発になり、30°C以上では急激に反応する。[7]

新鮮なナトリウム鏡面上に凝縮させることで、クロロメタン、クロロエタンまたはジクロロメタンを精製することは、これらのハロカーボンが十分乾燥し酸素を含まない条件で



なければ危険である。[7]

水銀：アマルガムを生成し激しく発熱するので、不活性液体を用いたり、水銀をナトリウムにゆっくり加えることで反応を緩やかに進める必要がある。そうした場合でも 400°C に達することがある。[7]

金属ハロゲン化物：ナトリウムを分散させると還元されて発熱する。[7]

塩化鉄(III)は室温下で、あるいは 1,2-ジメトキシメタンの存在下では室温以下で、かなり穏やかに還元される。ニッケル・コバルト・鉛またはカルシウムの塩化物は反応開始により高温が必要である。塩化コバルトとの反応では発熱して温度が 325~375°C に上昇し、分散液の大部分を蒸発させてしまう。[7]

カドミウム・クロム・コバルト・銅・鉄・マンガン・モリブデン・ニッケル・銀・スズまたは亜鉛のハロゲン化物を、エーテルまたはトルエン中に分散したナトリウムで還元して作った細かい粉末状金属はすべて自然発火性である。[7]

塩化バナジルとの 180°C における反応は激しい。[7]

混合物は機械的衝撃に対して敏感である。[7]

塩化鉄(III)、臭化鉄(III)、臭化鉄(II)、ヨウ化鉄(II)、塩化コバルト(II)または臭化コバルト(II)とでは非常に激しい爆発が起こる。[7]

アルミニウム、アンチモン、ヒ素、ビスマス、銅(II)、水銀、銀及びスズ(ヨウ化スズ(IV)と硫黄の混合物を含む)の種々のハロゲン化物、五塩化バナジウムおよびテトラクロロ銅酸アンモニウムの場合は強い爆発が起こる。[7]

アンモニウム、銅(I)、カドミウム及びニッケルのハロゲン化物は一般に弱い爆発をする。

[7]

アルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物の大部分は鈍感である。[7]

金属酸化物：酸化ビスマス(III)、三酸化クロムおよび酸化銅(II)はナトリウムと加熱すると自熱状態となって還元される。[7]

細かく粉碎したナトリウムは細かい酸化鉛と混合すると加熱なしで発火し、粗い酸化鉛は溶融ナトリウムと激しく反応する。[7]

溶融ナトリウムは酸化水銀(I)もしくは三酸化モリブデンを自熱状態となって還元する。一方粉末状ナトリウムは軽い爆発を引き起こす。[7]

ナトリウムは過酸化ナトリウムを 500°C で激しく還元し、酸化スズ(IV)を穏やかな加熱により自熱光を発して還元する。[7]

細かく分散させたナトリウムは、100~300°C に加熱すると金属酸化物を還元し、例えば、自然発火性の鉄、ニッケルおよび亜鉛を生成する。[7]

含窒素爆発性物質：ナトリウム(もしくはカリウムとの合金)とニトロメタン、トリクロロニトロメタン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ジニトロナフタレン、亜硝酸エチル、硝酸エチルまたはニトログリセリンとの混合物は衝撃に敏感であり、感度はニトロ基の数が増えると増大する。[7]

非金属ハロゲン化物：ナトリウムは三臭化リン上で実質的に変化せずに浮かんでいるが、水を数滴加えると激しい爆発を起こす。[7]

溶融したナトリウムは三塩化リンと接触すると爆発し、五塩化リンとは発火もしくは爆発の可能性はある。[7]

二塩化二セレンはナトリウムと加熱すると激しく反応し、光と熱を発生する。[7]

ナトリウムは塩化スルフィニルの蒸気中、300°Cで、またはフッ化チオホスホリル気流中で発火する。[7]

ナトリウムと五塩化リン、三臭化リン、または二酸化硫黄との混合物は衝撃に敏感で、打撃により非常に激しい爆発を起こし、三臭化ホウ素もしくは二臭化硫黄との混合物は強い爆発を起こす。[7]

ナトリウムと塩化ホスホリルは加熱すると爆発的に反応する。[7]

ナトリウムとフッ化スルフィニルもしくは四塩化ケイ素または四フッ化ケイ素との混合物は衝撃に敏感な爆発性物質である。[7]

非金属酸化物：固体のナトリウムは、水分を含まない液体または気体の二酸化硫黄に不活性だが、溶融したナトリウムは激しく反応する。水分を含む二酸化硫黄ガスは水と同様激しく反応する。[7]

五酸化リンと温めると白熱状態になり、五酸化二窒素中でも発火する。[7]

二酸化炭素：通常赤熱するまでは反応性はない。しかしこれらの固体の混合物は打撃に対して敏感で激しく爆発する。[7]

赤熱状態で反応し、遊離の炭素、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を生成[5]

一酸化炭素：一酸化炭素とナトリウムとの反応生成物(以前はナトリウムカルボニルと考えられていたが、実はその六量体である、六酸化ベンゼンナトリウム)もまた衝撃に敏感で、90°Cで爆発し、水と接触すると爆発または発火する。その後の研究によりこの化合物は実のところ二量体の炭化ナトリウムらしいことがわかった。

赤熱状態で反応し、遊離の炭素、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を生成[5]

シリカ：細かく粉碎したものはしばしば燃えているナトリウムと反応する。[7]

セレン：加熱すると白熱して反応する。[7]

強熱すると反応[5]

テルル：溶融物は激しく反応する。[7]

強熱すると反応[5]

含酸素化合物：含酸素無機化合物(酸化ハロゲン化物及び酸化硫化物)もしくは酸素に富んだ有機化合物(シュウ酸アルキル)とナトリウム(またはそのカリウムとの合金)の混合物は衝撃に敏感な爆発性物質である。[7]

硫化物：湿った硫化水素を加熱してないナトリウム上に流すと、ナトリウムは融解し、次いで通常は発火する。ナトリウム(またはカリウムとの合金)と二硫化炭素の混合物は衝撃に敏感な爆発性物質である。[7]

過酸化ナトリウム：500°Cで激しい反応[6]  
硝酸アンモニウム：爆発性混合物生成[6]  
硫黄：摩擦により爆発[6]  
    強熱すると反応[5]  
ジエチルエーテル：条件により爆発・発火[6]  
1,2-ジクロロエチレン：空気中で自然発火性ガス生成[6]  
無水マレイン酸：条件により爆発的な分解[6]  
硝酸：発火[6]  
硫酸：爆発的な反応[6]  
無水クロム酸：加熱により自熱反応[6]  
クロロホルム：敏感な爆発性混合物生成[6]  
四塩化炭素：高温で激しい反応[6]  
トリクロロエチレン：空気中で自然発火性のガス生成[6]  
塩化水素：爆発的な反応[6]  
    融点以上でわずかに反応[5]  
塩酸：爆発[6]  
フッ化水素：爆発的な反応[6]  
    常温で激しく反応[5]  
アンモニア：衝撃に敏感で条件により爆発[6]  
    液体アンモニアに溶解し、鉄、コバルト、ニッケルなどの塩が存在するとアミド生成。  
    300°Cでは激しく反応[5]  
塩化アンモニア：混触危険物質[6]  
塩化鉄(III)：衝撃に敏感で非常に激しい爆発[6]  
五塩化バナジウム：衝撃に敏感で強い爆発[6]  
塩化バナジル(IV)：加熱により激しい反応[6]  
ヒドロキシルアミン：空気中で自然発火[6]  
炭素：爆発[6]  
塩素：発火[6]  
銅：衝撃に敏感で爆発[6]  
ヒドラジン水和物：高熱を発生する[6]  
塩化マンガン(II)：混触危険物質[6]  
水：混触危険物質[6]  
空気：混触危険物質[6]  
水素：約 200°C以上で反応して水素化ナトリウム形成[5]  
窒素：通常反応しないが、放電で活性化した窒素とは窒化ナトリウムを形成し、炭素と酸素の存在下ではシアン化物形成[5]

乾燥窒素中では 500°C以上に加熱しても発火しないが、表面皮膜は暗褐色から紫色になる。

[5]

硫化水素：常温で反応[5]

アセチレン：Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>生成[5]

水素含有ガス：ナトリウム塩生成[5]

ハロゲン含有ガス：ハロゲン化ナトリウム生成[5]

酸素含有ガス：酸化ナトリウムとナトリウム塩生成[5]

水銀：激しく反応してアマルガム形成[5]

アルコール：炭素数増えるほど反応しにくくなる[5]

チオアルコール：NaSR生成[5]

リン：反応[5]

無機ハロゲン化物：多くは激しく反応[5]

金属塩化物：次のものの塩化物は金属に還元。Al, Be, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Au, In, Fe, Pb, Li, Mg, Hg, N, Pt, K, Se, Ag, Sr, Ta, Th, W, U, V, Zn, Zr [5]

水素：水素の圧力が苛性ソーダの分解圧以上のとき、Na(l)+1/2H<sub>2</sub>(g)→NaH(s)のように反応。[5]

酸素：生成した水素が雰囲気中の酸素と爆発的に反応して装置を破壊し、またナトリウムを飛散させる。[5]

湿気：化学反応を起こす[4]

空気：化学反応を起こす[4]

三臭化アルミニウム：化学反応を起こす[4]

三塩化アルミニウム：化学反応を起こす[4]

三フッ化アルミニウム：化学反応を起こす[4]

塩化銅アンモニウム：化学反応を起こす[4]

硝酸アンモニウム：化学反応を起こす[4]

三臭化アンチモン：化学反応を起こす[4]

三塩化アンチモン：化学反応を起こす[4]

三ヨウ化アンチモン：化学反応を起こす[4]

三塩化ヒ素：化学反応を起こす[4]

三ヨウ化ヒ素：化学反応を起こす[4]

三臭化ビスマス：化学反応を起こす[4]

三塩化ビスマス：化学反応を起こす[4]

三ヨウ化ビスマス：化学反応を起こす[4]

酸化ビスマス：化学反応を起こす[4]

三臭化ホウ素：化学反応を起こす[4]

アジ化臭素：化学反応を起こす[4]

炭酸ガス：化学反応を起こす[4]  
一酸化炭素+アンモニア：化学反応を起こす[4]  
四塩化炭素：化学反応を起こす[4]  
塩素：化学反応を起こす[4]  
三フッ化塩素：化学反応を起こす[4]  
塩化クロム(IV)：化学反応を起こす[4]  
酸化クロム(VI)：化学反応を起こす[4]  
臭化コバルト(I)：化学反応を起こす[4]  
塩化コバルト(I)：化学反応を起こす[4]  
塩化銅(II)：化学反応を起こす[4]  
酸化銅(II)：化学反応を起こす[4]  
臭化鉄(III)：化学反応を起こす[4]  
塩化鉄(III)：化学反応を起こす[4]  
臭化鉄(II)：化学反応を起こす[4]  
塩化鉄(II)：化学反応を起こす[4]  
ヨウ化鉄(II)：化学反応を起こす[4]  
抱水ヒドラジン：化学反応を起こす[4]  
過酸化水素：化学反応を起こす[4]  
硫化水素：化学反応を起こす[4]  
塩化水素：化学反応を起こす[4]  
フッ化水素：化学反応を起こす[4]  
フッ素：化学反応を起こす[4]  
1,2-ジクロロエチレン：化学反応を起こす[4]  
ジクロロメタン：化学反応を起こす[4]  
臭素：化学反応を起こす[4]  
ヒドロキシルアミン：化学反応を起こす[4]  
ヨウ素：化学反応を起こす[4]  
一塩化ヨウ素：化学反応を起こす[4]  
五フッ化ヨウ素：化学反応を起こす[4]  
酸化鉛：化学反応を起こす[4]  
無水マレイン酸：化学反応を起こす[4]  
塩化マンガン(II)：化学反応を起こす[4]  
臭化水銀(II)：化学反応を起こす[4]  
塩化水銀(II)：化学反応を起こす[4]  
フッ化水銀(II)：化学反応を起こす[4]  
塩化水銀(I)：化学反応を起こす[4]

酸化水銀(I) : 化学反応を起こす[4]  
塩化メチル : 化学反応を起こす[4]  
酸化モリブデン(IV) : 化学反応を起こす[4]  
リン酸二水素アンモニウム : 化学反応を起こす[4]  
硝酸 : 化学反応を起こす[4]  
過酸化窒素 : 化学反応を起こす[4]  
フッ化ニトロシル : 化学反応を起こす[4]  
酸化二窒素 : 化学反応を起こす[4]  
ホスゲン : 化学反応を起こす[4]  
リン : 化学反応を起こす[4]  
五フッ化リン : 化学反応を起こす[4]  
五酸化リン : 化学反応を起こす[4]  
三臭化リン : 化学反応を起こす[4]  
三塩化リン : 化学反応を起こす[4]  
塩化ホスホリル : 化学反応を起こす[4]  
酸化カリウム : 化学反応を起こす[4]  
カリウムオゾニド : 化学反応を起こす[4]  
超酸化カリウム : 化学反応を起こす[4]  
セレン : 化学反応を起こす[4]  
四塩化ケイ素 : 化学反応を起こす[4]  
臭化銀 : 化学反応を起こす[4]  
塩化銀 : 化学反応を起こす[4]  
フッ化銀 : 化学反応を起こす[4]  
ヨウ化銀 : 化学反応を起こす[4]  
過酸化ナトリウム : 化学反応を起こす[4]  
塩化スズ(IV) : 化学反応を起こす[4]  
ヨウ化スズ(IV)+硫黄 : 化学反応を起こす[4]  
酸化スズ(IV) : 化学反応を起こす[4]  
塩化スズ(II) : 化学反応を起こす[4]  
硫黄 : 化学反応を起こす[4]  
二臭化硫黄 : 化学反応を起こす[4]  
二塩化硫黄 : 化学反応を起こす[4]  
二酸化硫黄 : 化学反応を起こす[4]  
硫酸 : 化学反応を起こす[4]  
テルル : 化学反応を起こす[4]  
四塩化エタン : 化学反応を起こす[4]

臭化タリウム(I) : 化学反応を起こす[4]  
チオ臭化リン : 化学反応を起こす[4]  
三塩化エチレン : 化学反応を起こす[4]  
塩化バナジウム(V) : 化学反応を起こす[4]  
塩化バナジル : 化学反応を起こす[4]  
臭化亜鉛 : 化学反応を起こす[4]  
酸化性物質 : 化学反応を起こす[4]  
激しく爆発的に反応しうる[4]

#### 有害性情報

急性毒性 : マウス、腹腔内 LD<sub>50</sub>=4 g/kg[2]

人体への影響 : 目に入ったり、湿気または発汗している皮膚につくと、反応熱で火傷および生成した水酸化ナトリウムによりアルカリ薬傷などを起こす。特に目に入ると、結膜が侵され失明することがある。[1]

融解したナトリウムが直接皮膚に接触すれば、激しい火傷の他にアルカリによる薬傷を起こし、皮膚のみならず筋肉ならびに骨組織をも腐食する。また融解したナトリウムの入った容器や配管などに直接接触すれば高温であるので皮膚火傷を起こす。アルカリ薬傷は比較的出血が少ないが、治療は困難なことが多く、ひどい場合には死亡することがある。[5]  
ナトリウムが水に接触したり、融解したナトリウムが見ずまたは低温の液体に接触するときには、ナトリウム細片となって遠くまで飛散し、眼の中に飛び込むことがある。これらの細片はナトリウムのこともあり、水酸化ナトリウムのこともあり、水酸化ナトリウム水溶液のミストのこともあるが、すべて発熱反応と水酸化ナトリウムによるタンパク質分解作用を起こし粘膜を侵し、さらに深所に及び、視力を低下させ失明に至らしめることが多い。[5]

口の中に入り、飲み込んだ時には、食道、胃の粘膜を侵され死亡することがある。急性または慢性の吸収性中毒は起こさない。[5]

ナトリウムの熱気やミストを吸入すれば、ナトリウム、水酸化ナトリウムならびに炭酸ナトリウムなどにより気管支、肺などに炎症を起こし、濃度が高い時には呼吸困難となり、死亡することがある。通常、作業室内における空気中の水酸化ナトリウム霧またはミストの許容濃度は 2 mg/m<sup>3</sup>であるが、融解したナトリウムが噴出した際には相当濃度の高い物を呼吸することとなり危険である。[5]

#### 応急措置

被災者を新鮮な空気に当てる。[6]

目に入った場合 : 直ちに流水で十分に洗い、眼科医の診察を受ける。[1,6]

直ちに多量の水で 15 分間以上洗い流す (まぶたを親指と人差し指で広げ、眼をあらゆる

方向に動かす)。[2]

眼科医の診察を受ける。

多量の水で15分以上洗った後3%ホウ酸液で洗い、速やかに診察を受ける。[5]

小片が目に入った場合は上質の鉱物性油で洗った後に水洗する。[5]

皮膚に触れた場合：直ちにブラシで払い落とし、大量の水で洗い落とす。[1]

直ちに汚染された衣服やくつ等を脱がせる。直ちに付着部または接触部を石鹼水で洗浄し、多量の水を用いて洗い流す。[2]

皮膚からふき取り、流水で洗い流す。[6]

肌着まで浸透しているときははさみなどで切って脱がせる。[5]

30分程度水洗し、その後3%ホウ酸液中で中和し、速やかに医師の手当てを受ける。[5]

吸入した場合：直ちに患者を毛布等にくるんで安静にさせ、新鮮な空気のある場所に移す。呼吸困難または呼吸が停止しているときは直ちに人工呼吸を行う。[2]

飲み込んだ場合：口をすすぐ。[2]

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：速やかに容器を安全な場所に移す。[2,6]

着火した場合：乾燥したソーダ灰、食塩、黒鉛粉を使用。[1]

粉末（金属火災用）、乾燥したソーダ灰または乾燥砂等でナトリウムが露出しないように完全に覆い消火する。[2]

消火作業の際には、燃焼によりできた酸化ナトリウムが空気中で水酸化ナトリウムとなり、皮膚、鼻、のどを刺激するから、消火の際には必ず防塵マスクまたは送気マスクなどを着用する。[1]

消火作業の際には必ず保護具を着用する。[2]

消火後の措置は燃焼物が完全に冷却固化したことを確認した後空容器に回収し、その上を乾燥したソーダ灰、砂等で覆い安全な場所に移す。[2]

注水は厳禁。炭酸ガス消火器、泡消火器などの使用厳禁。[1]

二酸化炭素はナトリウムだけが燃焼している場合の消火剤としては不適當である。空気を二酸化炭素(酸素を72.7%含む)で置換しても燃焼は激しくなるからである。しかしナトリウムが共存する溶剤の火事の消火では、溶剤蒸気の被覆効果のために二酸化炭素が発火しないことが多いため、消火に成功している。逆に燃えているナトリウムに灯油を加えると、全体を二酸化炭素で消火できる。[7]

ナトリウム火災の特殊性は、溶解したナトリウムが燃焼するので、たとえ乾燥した粉末により表面が被覆されて、一時的に空気との接触が遮断されたとしても、融解したナトリウムが完全に固化して温度が低下しなければ、被覆の亀裂発生部分から再燃し、完全に消火する事はできない。従って大量の融解したナトリウム火災では被覆のみならず冷却を重要視しなければならず、また冷却に水や空気を使用することができないので、冷却には特別



の考慮が必要である。冷却方法には、水が直接融解ナトリウムの表面にかからないようにすることが可能であり、しかも容器破損の危険がない場合には容器の外側に水を大量に注いで冷却することもある。もしそれが不可能ならば、融解ナトリウムの中にナトリウムと反応しない冷却剤例えばステンレス鋼のくずを用意しておき、一時に大量に投入することなどが考えられている。[5]

消火剤：乾燥したソーダ灰、食塩、黒鉛粉[1]

乾燥砂、乾燥ソーダ灰、粉末（金属火災用）[2] 石灰

炭化ナトリウムまたは黒鉛と、炭化リチウム、塩化ナトリウムまたはフッ化ナトリウムとの混合物[7]

細かく粉砕したシリカ(砂)はしばしば燃えているナトリウムと反応するため、消火剤として完全に適しているとは言えない。[7]

水または泡消火器は用いない。[6]

粉末、ソーダ灰または石灰。[6]

塩化ナトリウム、リン酸トリナトリウム、黒鉛などの不活性物質の乾燥粉末および乾燥した砂など。炭酸ナトリウムを用い窒素を放射材としたものが好適。[5]

水、四塩化炭素、C.B.液(塩化臭化メタン)、二酸化炭素または泡消火剤は使用禁止。[5]

パーミキュライト粉末(粗粒)=比重が軽く、溶融したナトリウムの上に浮かぶので、窒息効果が大きく、優れたナトリウム消火剤の一つ。[5]

乾燥炭酸カルシウム粉末

乾燥炭酸ナトリウム粉末

乾燥リン酸ナトリウム粉末

乾燥塩化ナトリウム粉末

乾燥黒鉛粉末

乾燥砂

これらのうち乾燥炭酸カルシウム粉末以外は、完全に乾燥しているときには被覆と冷却効果をかねて消火効果が大きいですが、融解ナトリウムより比重が大きいので、大量の粉末が沈んでナトリウムを容器の外に溢れさせ、また、水分を含んでいるときには爆発的にナトリウムが溢出、飛散して火災を拡大させるので注意を要する。[5]

重炭酸ナトリウムまたはリン酸トリアンモニウムを主成分とする消火剤もあるが、ナトリウムが融解している状態では、混合している可燃性材料が発炎し、またリン酸アンモニウムがナトリウムと反応してアンモニアを発生し、大きな炎を発生する。従って少量のナトリウムの火災では消火に成功しても、大量のナトリウム火災に対しては消火困難となり、また火災を周囲に拡大する結果となる。[5]

ソーダ灰、乾燥した塩化ナトリウムまたはグラファイト[4]

漏出時の措置

事故現場の周辺にはロープを張るなどして人の立ち入りを禁止し禁水を標示する。作業の際には必ず保護具を着用し、風下で作業をしない。[2]

危険区域では裸火禁止及び禁煙。こぼれたものにはふれない。漏洩物に水をかけない。容器内に水を入れない。乾燥した容器の中に入れ、漏洩場所を水で洗い流す。[6]

流動パラフィン浸漬品：露出したナトリウムは、速やかに拾い集めて灯油または流動パラフィンの入った容器に回収する。砂利、石等に付着している場合は砂利等ごと回収する。[2]

溶融固化品（タンク車、タンクローリー、200リットルドラム缶）容器に穴があいたが愛には、パラフィン等でナトリウムの表面を覆った後、ガムテープ等で容器をシールする。パラフィン等が手近にない場合は、ガムテープ等だけで容器をシールする。更にそれらの上を防水シート等で覆って安全な場所に移す。[2]

漏れが衣類などにはねかかった場合は、ただちに脱衣し、大きな片は衣類から拾い除き、作用を受けた部分を希酢酸で中和する。付着した微粉は発火性があるから、多量の水でよく洗い流すことが必要。[5]

#### 取り扱いおよび保管上の注意

酸化剤、酸と接触させない。水、二酸化炭素、ハロゲン化水素と激しく反応するのでこれらと接触させない。加熱分解して生成した酸化ナトリウムが空気中で水酸化ナトリウムとなり、皮膚、鼻、のどを刺激するので注意する。[2]

軽油等の鉱油、石油中に浸漬し、水分の混入、接触をさけて保管する。[1]

通常、石油中にたくわえる。[2]

酸類など容器を腐食するものと隔離しておく。[1]

保管場所は、雨水などの浸入を避け、火気から隔離する。[1]

冷所で雨水の漏れが無い場所に保管する。[2]

揮発性溶媒中に分散したナトリウムは、容器の口の部分の溶媒が蒸発した場合、自然発火性になるので、ラテックス・キャップで栓をするほうがねじ込み式の栓よりも安全である。

[7]

独立し乾燥した平屋建の耐火建築で、通気がよく床がコンクリートか金属板の倉庫に貯蔵しなければならない。[5]

倉庫は屋根や窓から雨水が漏れないように設計され、床は水の流入を防止するため地面よりも高くする。[5]

倉庫内の高所に換気口を設けて湿気の停滞を防止し、場合により結露防止のため電熱による保温装置を設ける。「5」

内部に水及び蒸気のパイプを設置してはならない。[5]

倉庫の面積は返送容器を含む最大予想在庫量を考慮して十分に大きくする。なお倉庫周辺の空地の幅は消防法によらなければならない。[5]

容器は適当な架台上に置き、水と偶然に接触するのを防止。[5]

倉庫内には他の薬品を収納しないようにし、特に酸化性塩類、腐食性液体、酸類と同置してはならない。[5]

倉庫は定期的に点検して不良個所の発見と捕集改善に努め、保管の安全を図る。[5]

発火時の消火用に乾燥砂など適当な消火剤を十分に備えておき、ナトリウム火災用と色分けして置く。なお 50kg 以上のナトリウムを貯蔵する場合には、適当な火災感知設備を設置しなければならない。[5]

実験室などで少量のナトリウムを保管する場合、パラフィン、軽油または灯油に浸してガラス容器内に密栓し、これをふたつきの金属性容器に入れ、他の薬品類と隔離しておかなければならない。[5]

#### 暴露防止対策

設備対策：局所排気施設を設置する。洗顔施設および身体洗浄施設を設置する。[2]

保護具：空気呼吸器、保護眼鏡、保護手袋、保護衣、保護長靴 [2]

労働衛生保護手袋、保護面、不浸透性保護前掛、頭巾、労働衛生保護長靴などを使用する。

[1]

#### 廃棄上の注意

1. 不活性ガスを通じて酸素濃度を 3%以下にしたグローブボックス内で乾燥した鉄製容器を用い、エタノールを徐々に加えて溶かす。溶解後、水を徐々に加えて加水分解し、希硫酸等で中和する。[2]

2. 少量 (5~10g 以下) を廃棄するには、イソプロパノール (反応速度を増すために 2%の水を加える) の中に入れる方法が推奨されている。<sup>5</sup>

3. 50 g までの量では、ガス炎を使用して金属製の重い皿中で燃焼させるべきである。(発生するアルカリ性の煤煙を消散あるいは吸収する適切な設備が必要)<sup>5</sup>

4. 大量のものはスクラパーを具備した焼却炉の中で乾燥した鉄製容器を用い、油または油を浸した布等を加えて点火する。鉄棒でときどき攪拌して完全に燃焼させる。残留物は放冷後水に溶かして希硫酸等で中和する。[2]

#### 輸送上の注意

IMDG : 4.3[2]

IATA : 4.3[2]

#### 関係法令

毒劇物取締法：劇物[2]

消防法：危険物第 3 類[2]

危険物船舶運送及び貯蔵規則：可燃性物質類（その他の可燃性物質） [2]

労働安全衛生法：危険物（発火性）

人事院規則 10-4：人事院の定める危険物（発火性の物）

航空法

港則法

#### 参考文献

Hawkes, A. S. et al., *J. Chem. Educ.*, 1953, 30, 467 [7]

*Alkali Metals*, 1957 [7]

Houben-Weyl, 1979, Vol. 13.1, 287-289 [7]

Reuillon, M. et al., *Proc. 2nd Int. Symp. Loss Prev. Safety Prom. Proc. Ind.*, 481-486, Frankfurt, Dechema, 1978 [7]

Muir, G.D., private comm., 1968 [7]

古川和男、井口八重、“原子力開発のための液体ナトリウム技術と防災”、安全工学、6(1)(1967) [5]

古川和男ら、“液体ナトリウム取り扱い安全指針”、JAERI-6019、日本原子力研究所[5]

日本化学会編、“化学便覧 基礎編 改訂2版”、丸善[5]

J.D. Gracie, J.J. Droke, “A Study of Sodium Fires”, NAA-SR-4383 (1967) [5]

M. Sittig, “Sodium Its Manufacture, Properties and Uses”, Reinhold Publishing Corp., New York (1956) [5]

Manufacturing Chemists' Association, Inc., “Sodium”, Chemical Safety Data Sheets, SD-47(1951) [5]

National Safety Council, Inc., “Sodium”, Data Sheets, D-231 [5]

E.I. du Pont de Nemours & Co., “Sodium Handling and Properties” [5]

F.I. Mangold, and R.A. Tidball, “Sodium Fire Studies”, Mine Safety Appliances Co., TR-XIV, Apr. 23 (1952) [5]

National Distillers Chemical Corp., “Handling Metallic Sodium”, 120 Broadway, New York 5. [5]

M. Sittig, “Safe Handling of the Alkali Metals”, paper presented at ASC meeting, Apr. 15 (1955) [5]

H.E. Webb, “Safe Handling of Alkali Metals”, Argonne National Laboratory (1955) [5]

“Liquid-Metals Handbook (Na-NaK Suppl.)” TID-5277, AEC & Dep. Navy (USA)(1955)[5]

## 災害事例

1. 事例) 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にしたものの数片を、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。

原因) 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。[1]

2. 事例) ドラム館製造工場において、キシロールと標示された空ドラム缶をスチーム洗浄しようとしたところ爆発した。

原因) 金属ナトリウムが混入していた。[1]

3. 事例)  $-33^{\circ}\text{C}$ の液体アンモニア中でナトリウム処理によりジヒドロジピリジンのスラリーに変換されたピリジンが、過剰のアンモニアを蒸発させるため  $10^{\circ}\text{C}$ まで加熱され、その後次の空気酸化によってジピリジンを単離するため分解容器へとジメトキシメタンとともに移送パイプ中を流動したところ発火した。

原因) 加熱された溶媒を用いたためにその後の酸化反応速度が極めて大きくなった。[7]

4. 事例) ナトリウム線をエーテル中に押し出す際、押し出し用金型の孔がふさがったので、詰まりを取り除こうとして押し出し機の圧力を上げたところ、射出されたナトリウムが発火し、エーテルの入ったフラスコが爆発した。[7]

5. 事例) ナトリウム溶融試験準備のために、ヘキサクロロシクロペンタジエンにナトリウムを少量ずつ加えて混合し、2～3分後に試験管を振ったところ爆発した。[7]

6. 事例) ヨウ化ベルフルオロヘキシルと金属ナトリウムを混ぜて沸騰させた際、少量では反応しなかったが、ヨウ化物 140g とナトリウム 7g では 30 分後に爆発が起こった。[7]

7. 事例) テトラヒドロフランが金属ナトリウム上での還流によって乾燥されていた。還流の後、加熱電源が切られ、凝縮器上部にストッパーが取り付けられた。ストッパーの存在が忘れられ加熱が再開されたとき、凝縮器がフラスコから飛び出し破損した。流出した水が金属ナトリウムと接触し、発生した水素が発火して火災となった。放散したテトラヒドロフランのヒューム状の蒸気にも着火し、続いて爆発が生じた。[7]

8. 事例) Wurtz 反応のナトリウム残留物をアルコール処理して分解したが、後にたまたま水と接触して火災を起こした。

原因) 残ったナトリウムの表面をアルコールに不溶性のハロゲン化物が覆っていたため。[7]

9. 事例) ソーダ灰を混ぜた厚さ 12 cmのナトリウムスラッジ層が入ったドラム缶を転がしていたとき、弱い圧力の爆発が起こった。

原因) ドラム缶中に存在した湿気が、ドラム缶を転がしているうちにナトリウム残さと接触したため。[7]

10. 事例) 数リットルの古いナトリウム分散液に溶媒を加えて燃焼して処理する準備のために、作業員がカバーの下の容器を開けたところ、発火して爆発した。

原因) 直前の雨で大気が湿気を含んでいたため。[7]

11. 事例) 空気と遮断して水中に保存されていたナトリウムの小片が爆発した。

原因) ナフサ中に保存している間に生成したアシルナトリウム誘導体から有機過酸化物が生成したため。[7]

12. 事例) 密閉ブリキ缶内のキシレン中に金属ナトリウムを分散貯蔵して 16 年経過後、キシレンと思われた液面状に黄白色の固体層が見られたので、これを取り除こうとしたところ激しい爆発が起きた。

原因) 過酸化物の生成が疑われたがはっきりとした根拠は得られなかった。[7]

13. 事例) 研究所でびんにガソリンを入れ、金属ナトリウム 50g を貯蔵していたが、びんに亀裂があったので、これをそのまま茶筒に収め、ガラス板でふたをしてあったものが発火した。

原因) ガソリンがびんから漏れて金属ナトリウムが露出したか、ガソリンが蒸発して露出し、ふたが不完全であったために吸湿して発火した。[5]

14. 事例) 研究所でベンゼンの脱水のため、広口ボンドびん入りベンゼンの中に金属ナトリウムを入れて実験室の棚に置いておいたところ発火した。

原因) ふたにガラス製パイプを差し込んでおいたので吸湿した。[5]

15. 事例) 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。

原因) 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。[5]

16. 事例) 薬品工場で金属ナトリウム(木箱詰)を積み重ねておいたところ、上部の 1 箱が転落し、側にあった水槽へ落ちたために容器が破損し、接水して爆発した。

原因) 積み重ねが悪かった。[5]

17. 事例) 薬品工場で倉庫よりブリック状金属ナトリウム 2 個を出庫したが、残りを鉄板状に置き忘れたまま放置してあったので発火した。[5]

18. 事例) 薬品工場で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。

原因) 傾斜地で突き放したためカーブで脱線したから。[5]

19. 事例) 薬品工場で金属ナトリウム使用後の空きドラム缶が工場内通路に転がっていたところへトラックが入ってきたので、そのドラム缶を足蹴にしたところ爆発した。

原因) 不完全清浄のために残留金属ナトリウムが分解して、水素が発生充満していた。[5]

20. 事例) 薬品工場で金属ナトリウム精製用のかまの中に、水の入ったバケツを流動パラフィンのバケツと誤って投入したため爆発した。[5]

21. 事例) 薬品工場で四エチル鉛製造がまに鉛を仕込んだ後、金属ナトリウムを融解がまより流し込んだとき、爆発した。

原因) 先に仕込んだ鉛に水分が付着していて、反応がまの温度が低く、かまのボルトが完全に締まっていなかったため空気を急速に吸引したため。[5]

22. 事例) 薬品工場でマロン酸エステル反応槽に反応物分解のため希硫酸を注入したところ発火爆発した。爆鳴とともに内容物が槽底部の瀬戸コックを破損して飛散し、コンクリート床上で燃焼した。

原因) 反応物質中に未反応の金属ナトリウムが残存していて希硫酸と反応し、水素ガスを発生したため。[5]

23. 事例) 薬品工場で金属ナトリウム反応槽よりひしゃくで汲み取り、これを運搬容器で運ぶとき、ゴム靴が滑って転び、反応槽に片足を突っ込んで大火傷した。

原因) 反応槽側の通路の表面が金属ナトリウムの浴のこぼれにより、水酸化ナトリウムとなっていたので足が滑りやすくなっていたため。[5]

24. 事例) ナトリウムループの電磁ポンプを予熱し、ナトリウムをチャージしようとしたとき、電磁ポンプの電極が過熱し、ナトリウム導管が破断し、チャージ中のナトリウムが漏れ、発火した。直ちに漏れ個所付近のバルブを閉め、関係電源を切り消火した。

原因) 電磁ポンプの過熱、及び過大電流を流したため。[5]

25. 事例) ナトリウムループ運転中に、電磁ポンプの電極を溶接してあるナトリウム導管からナトリウムが漏れ発火した。直ちに運転を停止し、ナトリウムをタンクにドレインした。

原因) ナトリウム導管に何らかの原因で応力が集中し、微小なクラックが生じたため。[5]

26. 事例) 700°Cで使用していたナトリウムループの 25Cr-20Ni ステンレス鋼製エコノマイザーから少量のナトリウムが漏れ発火した。直ちに運転を中止しナトリウムをタンクにドレインした。

原因) エコノマイザー製作中に微小なクラックが発生していた。[5]

27. 事例) ナトリウムループ運転中ベローズ弁の弁棒上部より 400°Cのナトリウムが少量漏れ出した。バルブを全開したところ、バックシートとグランドパッキングで漏出が止められたのでそのまわりの運転は続行した。

原因) ベローズの一部に亀裂が生じた。[5]

28. 事例) 真空蒸留装置にナトリウムをチャージし、ループへ戻しながらクリーニング中にメタルパッキングのフランジの締め付けが不十分であったため、グローブボックス内のアルゴン雰囲気中にナトリウムが漏れていることを真空蒸留が終了したときに発見した。

[5]

29. 事例) ナトリウムが付着したパイプなどを深さ 50 cmの水槽に入れて水処理した後にパイプなどを動かしたところ、管の切り口で水素の爆発が起こった。

原因) パイプ内部に完全に水が入ったため。[5]

30. 事例) 粉末消火剤で消火したナトリウムを受け皿に入れて水処理した後、生成された固形物をはがしたさいに爆発が起きた。

原因) 内部の未反応ナトリウムが床面の水と爆発的に反応したため。[5]

31. 事例) ナトリウムの付着したパイプをエタノールで処理洗浄しようとしたときに発熱反応によりアルコールに引火した。[5]

32. 事例) 薬品工場で残留物処理のため空地で金属ナトリウムを燃やしたところ、危険であったためにこれに砂をかけ、別に 200ml びん(コルク栓があったが腐食していた)に入れた金属ナトリウムを土中に埋めておいたところ、その夜に雨が降り、雨水がびんの中に流入し、爆発飛散して発火、工場に延焼した。[5]



33. 事例) 移動タンク貯蔵所接続配管からナトリウム 3.5 トンが漏洩し火災  
原因) フランジガスケットの取付不良(1979)[9]
34. 事例) 重合槽配管からナトリウムが漏洩し水との反応熱でメタノールに着火し火災  
原因) 配管亀裂(1984)[9]
35. 事例) ナトリウムと有機溶媒をフラスコで加熱中栓が外れナトリウムが飛散発火し、  
有機剤に引火して火災  
原因) フラスコ内の蒸気圧上昇(1993)[9]
36. 事例) ナトリウム試験装置ヒータピンに孔があきナトリウムが漏洩し火災  
原因) 試験体ヒータの絶縁低下によるアーク放電(1974)[9]
37. 事例) ナトリウム試験装置配管サポート部からナトリウムが漏洩し火災  
原因) 溶接部に微細な亀裂発生(1981)[9]
38. 事例) ナトリウム試験装置貯蔵タンク配管ノズル部からナトリウムが漏洩し空気に触  
れて発煙  
原因) 溶接部の腐食(1985)[9]
39. 事例) ナトリウム試験装置のナトリウムフリーズ配管からナトリウム 30l が漏洩し火  
災  
原因) フリーズしていた配管内のナトリウムが高温試験部からの熱伝導により溶解  
(1988)[9]
40. 事例) 原子炉二次系配管温度計からナトリウムが漏洩し火災  
原因) 鞘管のナトリウム流れによる振動による疲労破損(1995)[9]
41. 事例) ナトリウムタンクローリへナトリウムを充填中にナトリウムが漏洩  
原因) 液位計が作動不良となり点検のため引き抜いた(1993)[9]
42. 事例) ナトリウム保管容器中のナトリウムが発火  
原因) 保護液がなくなり空気と接触(1973,1981)[9]
43. 事例) ナトリウム試験装置の配管からナトリウムが 100cc 程度漏洩し発煙  
原因) 配管支持金具の溶接部にピンホールまたは亀裂が発生(1998/4/22、毎日新聞)[9]

44. 事例) ナトリウム試験装置主加熱器からナトリウム 40~50kg が漏洩し発火  
原因) ヒータ貫通溶接部で絶縁不良のためにスパークが発生し孔があいた(1968,(株)工業調査会発行「化学火災事例集(1971)」)[9]
45. 事例) 米 EBR-II のナトリウム弁からナトリウム漏洩し火災  
原因) ベローズ破損(1968)[9]
46. 事例) 米 EBR-II のナトリウム弁からナトリウム漏洩し火災  
原因) 本体とボンネット間のガスケット部より漏洩(1987)[9]
47. 事例) 米 EBR-II の電磁ポンプからナトリウム漏洩し火災  
原因) 電極ロウ付部が破損(1969)[9]
48. 事例) 米 EBR-II の空気冷却器からナトリウム漏洩(8l 以下)し火災  
原因) 機械加工溝部が熱疲労により破損(1969)[9]
49. 事例) 米 EBR-II の純化系配管で、修理のため一時的にフリーズシールしていた配管からナトリウム 300l 漏洩し火災  
原因) 配管内のナトリウムが高温部からの熱伝導により溶解(1968)[9]
50. 事例) 英 DFR の二次系ループで NaK 微小漏洩し火災  
原因) 記述なし(1970)[9]
51. 事例) 独 KNK の二次系ループでナトリウム 1000kg 漏洩し火災  
原因) 予熱ヒータ溶接部破損(1971)[9]
52. 事例) 仏 Phenix の中間熱交換器でナトリウム漏洩し火災(同事例は 5 件発生)  
原因) ナトリウム出入口二重管部が熱膨張差により疲労破壊(1976~1988)[9]
53. 事例) 印 FBTR の二次系コールドトラップ予熱中に中のナトリウムと冷却用有機流動体との加熱媒体である NaK が数 l 漏洩  
原因) 記述なし[9]
54. 事例) スペイン太陽熱発電で、集光器とタンク間のナトリウム配管から弁のフランジを開放した際にナトリウム 15? 漏洩し火災

原因) 弁修理作業のため一時的にナトリウムでフリーズシールしたつもりが、配管内のナトリウムが固まっていなかった(1986)[9]

55. 事例) 旧ソ連 BN-350 の蒸気発生器胴体壁に直径 10mm の孔があきナトリウム 150kg 漏洩し火災

原因) 発生器内で起こったナトリウム-水反応ジェットのため(1989)[9]

56. 事例) 旧ソ連 BN-600 ナトリウム弁の本体と上蓋の間のガスケット部からナトリウム 1kg 漏洩し火災

原因) 記述なし(1980)[9]

57. 事例) 旧ソ連 BN-600 ナトリウム弁からナトリウム 300kg 漏洩し火災

原因) シール部の溶接部に欠陥発生(1981)[9]

58. 事例) 旧ソ連 BN-600 蒸気発生器で、主配管に接続した仮設配管からナトリウム 10kg 漏洩し火災

原因) 接続部を切離したところ主配管部の溶けたナトリウムが漏洩した(1982)[9]

59. 事例) 旧ソ連 BN-600 蒸気発生器ドレイン配管からナトリウム 600kg 漏洩し火災

原因) 製造欠陥による溶接部周方向の亀裂(1990)[9]

60. 事例) 旧ソ連 BN-600 一次系純化系配管からナトリウム 1? 漏洩し火災

原因) コールドトラップの主配管と枝管の T 継手溶接部に熱膨張差による亀裂発生(1993)[9]

61. 事例) 旧ソ連 BN-600 中間熱交換器二次系ドレイン配管からナトリウム約 1300kg 漏洩し 16kg 燃焼

原因) 弁修理作業のため一時的にナトリウムでフリーズシールしたつもりが、ガスが溜まっていてシールされなかった配管を切断したため(1994)[9]

62. 事例) 米 EBR-I の二次系主配管からナトリウム漏洩

原因) SUSO リング部のゆるみ[9]

63. 事例) 米 EBR-II 電磁ポンプからナトリウム漏洩

原因) 導管が振動破損(1964)[9]

64. 事例) 米 EBR-II 制御棒駆動機構からナトリウム漏洩(5 件)  
原因) ベローズ破損(1966~1987)[9]
65. 事例) 米 EBR-II ナトリウム弁からナトリウム漏洩(7 件)  
原因) ベローズ破損(1969~1988)[9]
66. 事例) 米 EBR-II ナトリウムサンプリングループからナトリウム漏洩  
原因) スエジロック部ゆるみ(1983)[9]
67. 事例) 米 SEFOR 温度計鞘管からナトリウム漏洩  
原因) ナトリウム流れによる振動による疲労破損(1969)[9]
68. 事例) 米 Hallam タンクノズル溶接部からナトリウム漏洩  
原因) 隅肉溶接部に亀裂発生(1964)[9]
69. 事例) 米 FFTF 制御棒駆動機構でナトリウム漏洩(2 件)  
原因) ベローズ破損(1979)[9]
70. 事例) 米 FFTF 一次系電磁ポンプ導管でナトリウム漏洩  
原因) 導管腐食(1984)[9]
71. 事例) 米 SRE 一次系配管に孔があきナトリウム漏洩  
原因) ヒータの絶縁低下によるアーク放電(1969)[9]
72. 事例) 英 DFR 炉入口配管溶接部からナトリウム漏洩  
原因) 二重管溶接部の欠陥(1967)[9]
73. 事例) 英 DFR 伝熱管過熱部溶接部から NaK 漏洩  
原因) 製作時の異物介在による欠陥から腐食(1966)[9]
74. 事例) 英 PFR 再熱器フランジ部からナトリウム漏洩  
原因) 容器と伝熱管バンドル間のフランジの締め付けボルト、ナットの割れ(1974)[9]
75. 事例) 英 PFR の NaK/空気熱交換器配管からナトリウム漏洩  
原因) 記述なし(1975)[9]

76. 事例) 英 PFR 二次系配管 T 継手溶接接合部からナトリウム漏洩  
原因) 亀裂発生(1983)[9]
77. 事例) 英 PFR 蒸気発生器水漏洩検出配管からナトリウム漏洩  
原因) 過熱により配管に過度の熱応力がかかり破損(1984)[9]
78. 事例) 英 PFR 再熱器入口配管 T 継手溶接部からナトリウム漏洩  
原因) 溶接欠陥による亀裂(1986)[9]
79. 事例) 英 PFR 蒸気発生器過熱器胴体溶接部からナトリウム漏洩(3 回)  
原因) SUS321 材の「残留応力による遅れ破壊」により破損(1987~1990)[9]
80. 事例) 独 SNR-300 ダンプタンク溶接部からナトリウム漏洩  
原因) 溶接部の水素脆化割れ(1985)[9]
81. 事例) 独 SNR-300 二次系コールドトラップ胴体からナトリウム漏洩  
原因) 胴部、胸部溶接部の溶接不良/水素脆化割れ(1985)[9]
82. 事例) 独 SNR-300 計装案内管からナトリウム漏洩  
原因) 操作ミス[9]
83. 事例) 印 FBTR の制御棒駆動機構からナトリウム漏洩  
原因) 記述なし[9]
84. 事例) 仏 Rapsodie 二次系ナトリウム注入配管からナトリウム漏洩  
原因) ナトリウムの詰まった配管を加熱した際に、ナトリウムが局所的に溶解され膨張圧が発生して配管破損(1966)[9]
85. 事例) 仏 Phenix 蒸気発生器再熱器仕切弁溶接部からナトリウム漏洩  
原因) 品質不良が原因の溶接欠陥(1974)[9]
86. 事例) 仏 Phenix 純化ループ熱電対取付部からナトリウム漏洩  
原因) 異材溶接部の熱膨張差による割れ(1986)[9]
87. 事例) 仏 Phenix 制御棒駆動機構でナトリウム漏洩  
原因) ベローズ破損(1977)[9]

88. 事例) 仏 Phenix 蒸気発生器入口配管 T 継手溶接部でナトリウム漏洩  
原因) 溶接不良による欠陥(1985)[9]
89. 事例) 仏 Phenix 二次系補助配管 T 継手溶接部からナトリウム 1kg 漏洩  
原因) 溶接部に割れ(1973)[9]
90. 事例) 仏 Phenix 水素計配管 T 継手からナトリウム漏洩  
原因) 熱疲労により破損(1992)[9]
91. 事例) 仏 Phenix の水素検出用の小口径配管を溶接した二次系主配管部からナトリウム漏洩  
原因) 熱疲労により 35cm の亀裂発生(1992)[9]
92. 事例) 仏 Phenix 二次系膨張タンク入口ノズル部からナトリウム漏洩  
原因) 3 系統すべてのノズル部が熱疲労で破損(1993)[9]
93. 事例) 仏 Phenix SUS321 配管溶接部からナトリウム漏洩  
原因) 溶接部の経年脆化と溶接施工不適切(1993)[9]
94. 事例) 仏 Super Phenix 二次系主配管温度計からナトリウム漏洩  
原因) ウェルと管台のリップ溶接部が溶接不良及びカルマン渦との共振により疲労破損(1985)[9]
95. 事例) 仏 Super Phenix 炉外燃料貯蔵槽溶接部から二重壁内にナトリウム 20 数 t 漏洩  
原因) 支持板溶接部に水素脆化及び溶接不良による割れ発生(1987)[9]
96. 事例) 仏 Super Phenix 二次系純化系配管 T 継手部からナトリウム 10kg 漏洩  
原因) 熱サイクル疲労による破損(1990)[9]
97. 事例) 旧ソ連 BR-5 ナトリウム弁からナトリウム漏洩  
原因) ベローズ破損(1959)[9]
98. 事例) 旧ソ連 BR-5 機械式ポンプフランジシール部からナトリウム漏洩  
原因) シール部不良(1960)[9]

99. 事例) 旧ソ連 BR-5 空気冷却器管一管板溶接部からナトリウム漏洩  
原因) 溶接部割れ(1960)[9]
100. 事例) 旧ソ連 BR-10 炉容器液位系配管からナトリウム漏洩  
原因) ヒータの絶縁低下によるアーク放電により配管に孔(1959)[9]
101. 事例) 旧ソ連 BOR-60 熱伝対シール部からナトリウム漏洩  
原因) シール部破損(1971)[9]
102. 事例) 旧ソ連 BOR-60 ナトリウム弁からナトリウム漏洩  
原因) シール部から漏洩(1971)[9]
103. 事例) 旧ソ連 BN-350 ナトリウム弁からナトリウム漏洩(10件)  
原因) 加熱誤動作によるベローズ破損(1971~1977)[9]
104. 事例) 旧ソ連 BN-350 電磁ポンプ導管からナトリウム 2~3kg 漏洩  
原因) ナトリウムの詰まった導管を加熱した際に、ナトリウムが局所的に溶解して膨張圧が発生し導管破損(1972)[9]
105. 事例) 旧ソ連 BN-350 蒸気発生器ドレイン配管 T 継手部からナトリウム漏洩  
原因) T 継手の溶接欠陥により 10~15mm φ の孔空き(1976)[9]
106. 事例) 旧ソ連 BN-600 二次系ドレイン配管 T 継手からナトリウム漏洩  
原因) 製作上の傷が原因の割れ(1980)[9]
107. 事例) 旧ソ連 BN-600 二次系プロ-ダウン配管 T 継手からナトリウム漏洩  
原因) 曲げ応力による集中荷重により破損(1981)[9]
108. 事例) 旧ソ連 BN-600 水漏洩検出配管からナトリウム漏洩  
原因) 弁閉止状態で配管加熱時にナトリウム溶解し膨張圧発生して配管破損(1982)[9]
109. 事例) 旧ソ連 BN-600 ベーパトラップ胴体からナトリウム漏洩  
原因) 板厚不足(設計 3.5t→実際 0.3~0.5 トン)のため破損(1990)[9]
110. 事例) 旧ソ連 BN-600 一次純化系電磁ポンプ入りロレジューサからナトリウム漏洩

- 原因) 製作時の欠陥が熱応力で拡大(1982)[9]
111. 事例) 旧ソ連 BN-600 水漏洩検出配管エルボでナトリウム漏洩  
原因) 予熱ヒータの絶縁低下によるアーク放電による孔空き(1984)[9]
112. 事例) 旧ソ連 BN-600 水漏洩検出導波管からナトリウム漏洩  
原因) 溶接部に欠陥(1984)[9]
113. 事例) 旧ソ連 BN-600 二次系ダンプタンクドレイン配管エルボからナトリウム漏出  
原因) 溶接部の欠陥が熱応力で拡大(1988)[9]
114. 事例) 旧ソ連 BN-600 コールドトラップ出口管 T 継手からナトリウム漏出  
原因) 製作時の溶接欠陥が運転時の変動負荷により成長(1989)[9]
115. 事例) 旧ソ連 BN-600 ナトリウム弁からナトリウム漏洩  
原因) 締付過大によりシール溶接部に亀裂(1982)[9]
116. 事例) 旧ソ連 BN-600 ナトリウム弁からナトリウム漏洩  
原因) 蒸気発生器配管弁のガスシール溶接部に欠陥(1991)[9]
117. 事例) 旧ソ連 BN-600 ナトリウム弁からナトリウム漏洩  
原因) 再熱器弁のシール溶接部に欠陥(1991)[9]
118. 事例) 米 EBR-II 二重管蒸気発生器水側伝熱管溶接部から二重管隙間に水漏洩(ナトリウム-水反応なし)  
原因) 水側伝熱管-管板溶接部のピンホール(1965)[9]
119. 事例) 米 Enrico Fermi の蒸気発生器伝熱管の支持部近傍、及び蒸気発生器伝熱管湾曲部において、45本の伝熱管からリークしナトリウム-水反応。  
原因) 伝熱管と孔の間隙が大きすぎたため、流力振動による打撃と磨耗で伝熱管が肉厚減少し破損して水漏洩。伝熱管湾曲部に残っていた洗浄残液(1/3NaOH, 2/3NaNO<sub>3</sub>)による応力腐食による割れ(1962)[9]
120. 事例) 米 Enrico Fermi 伝熱管-管板溶接部で、(No.1)蒸気発生器伝熱管 160本、(No.2)蒸気発生器伝熱管 270本に亀裂発生しナトリウム-水反応。  
原因) 接合部に付着していた油や不純物による溶接欠陥(1964~1965)[9]



121. 事例) 独 KNK-1 で伝熱管からリークしナトリウム-水反応。  
原因) 内管のスペーサ溶接部に 1.45mm<sup>2</sup> の孔空き水漏洩(1972)[9]
122. 事例) 英 PFR で蒸発器 2 基、過熱器 2 基、再熱器 1 基に小リークが発生しナトリウム-水反応。  
原因) 製造時の溶接欠陥が溶接部の残留応力により進展拡大し水漏洩(1974)[9]
123. 事例) 英 PFR 過熱器内で大リークが起こりナトリウム-水反応。  
原因) 伝熱管が流力振動により内筒に接触し減肉して亀裂発生(1987)[9]
124. 事例) 仏 Phenix で 4 回小リークが発生しナトリウム-水反応。  
原因) 肉厚が厚くなっている溶接部付近に発生した大きな熱応力による低サイクル熱疲労破損による水漏洩(1982~1983)[9]
125. 事例) 旧ソ連 BR-5 で内管破損により環状部(Hg が充填されている)に水漏洩(ナトリウム-水反応なし)  
原因) 塩素イオンによる SUS の応力腐食割れで伝熱管蒸発部に長さ 10~70mm の亀裂発生(1960)[9]
126. 事例) 旧ソ連 BN-350 で 6unit 中 3unit で 5 回小リーク、2unit で 2 回大リークが発生しナトリウム-水反応。  
原因) 製造時の品質管理が不十分、溶接部の欠陥が拡大し水漏洩(1973~1975)
127. 事例) 旧ソ連 BN-350 伝熱管からリークしナトリウム-水反応。  
原因) 水質管理不良のため伝熱管が表面に沈着した生成物により腐食され水漏洩(1989)[9]
128. 事例) 旧ソ連 BN-600 で数回伝熱管からリークしナトリウム-水反応。  
原因) 伝熱管の母材部及び溶接部の微小欠陥が運転中に拡大し水漏洩(1980)[9]
129. 事例) 日本でタンクローリから生産施設のナトリウムタンクにナトリウムを送入する配管から 120℃のナトリウム 3.5t が漏洩した。粉末消火器による初期消火は失敗したため、室内に窒素ガスを送入したが機密構造ではなかったため消火できず、大量の食塩を散布することで消火した。床のコンクリートがナトリウムと反応してボロボロとなったため、コンクリート保護壁が必要であることが示された。  
原因) ナトリウム弁と配管の継ぎ部分のガスケット取付が不良だったため、ナトリウムの

昇温でコンテナの内圧によってナトリウムが押し出された。[9]

130. 事例) ナトリウム試験装置において、ナトリウム弁修理のためフリーズシールしていた配管内のナトリウム 30l が流出した。ナトレックス消火剤及び乾燥砂を用い 3 次間で消火した。

原因) フリーズシールしていた配管内のナトリウムが高温試験部からの熱伝導で 240°C に温まり溶解した。[9]

131. 事例) ナトリウム弁からナトリウムが漏洩した。

原因) 弁軸の貫通部をシールするベローズの破損。ベローズの破壊原因は繰返し応力による疲労破壊とするものが多いが、もともとベローズは繰返し伸縮をさせて使用するものであるから、応力低減のための最適設計が求められる。また、ベローズの肉厚は通常 0.15～0.2mm 前後であることから腐食しないようにベローズ周りにナトリウム中の不純物が停滞したり蓄積されないような構造にすべきであろう。万一ベローズが破損し、ナトリウムが弁軸を伝わって漏れ出した場合にはいち早く検出するためのナトリウム漏洩検出器が設けられている。さらにナトリウムを大量に漏洩させないために弁軸と弁箱にバックシール機構が設けられている。原子炉で使用されているナトリウム弁の数は相当数あることから、ナトリウム弁事故防止は重要な課題の一つである。[9]

132. 事例) Phenix 中間熱交換器ナトリウム出入口二重管部が破損しナトリウムが漏洩した。

原因) 温度差を有するナトリウムによって下降管と胴体の間に熱膨張差が生じ、それが原因となり繰返し応力がかかった部材が疲労破損した。[9]

133. 事例) アルメリアの太陽熱発電集光器とタンク間のナトリウム配管から 225°C のナトリウム 15? が漏洩し、スプレイ燃焼時間は約 30 分であった。GRAPHEX 消火剤で 2 時間後に消火した。

原因) ナトリウム弁修理のため配管の一部をナトリウムでフリーズシールしたつもりがされていなかった。また、漏洩停止操作で、ガス弁に電源が供給されていなかったため緊急電源を起動したが、すでに機器が損傷しており漏洩停止できず、5.1bar になっていたタンク内の圧力開放ができなかったのが事故の拡大を招いており、圧力開放システムの重要性和、そのシステムが常に作動できるよう機器の点検整備が重要であることを示唆している。[9]

134. 事例) BN-600 中間熱交換器二次系ドレイン配管からナトリウムが漏洩し、16kg が 740°C で燃焼、残りは金属トレイ上に溜まった。粉末消火剤で 9.5 時間後に消火。

原因) ナトリウム弁交換のためナトリウムでフリーズシールしたつもりが、配管内にガスが溜まっていてシールされなかったため、配管を切断したところ流出。[9]

135. 事例) Enrico Fermi 蒸気発生器でナトリウム-水反応発生

原因) (1)組立作業中に用いた洗浄液(3/1 NaOH、3/2 NaNO<sub>3</sub>)が完全に排出されなかったため、伝熱管湾曲部に応力腐食割れ発生

(2) 伝熱管がナトリウムの流れのため振動し、伝熱管と支持板との間隙が大きすぎたため打撃と磨耗で肉厚が薄くなり水側の高圧によって破損

(3) 管-管板接合部の溶接欠陥による割れ

(4) 管板リガメントのクラック

(5) 伝熱管水側内面のピッチェイニング[9]

136. 事例) ナトリウム保管中に火災が起きた。

原因) 保護液不足となり空気に触れ空気中の水分と発熱反応を起こし自然発火。(73/7/16 19:10)[10]

137. 事例) 停電によりナトリウムをシールしているアルゴンガスの均圧が崩れたため、ナトリウムをドレンタンクに回収時に漏洩し自然発火した。

原因) 記述なし。(74/9/26 19:57)[10]

138. 事例) 一般取扱所にて移動タンク貯蔵所からナトリウム受け入れ槽にナトリウムを取り出すときに漏洩し自然発火。

原因) フランジガスケットの密着不良。(79/2/9 6:24)[10]

139. 事例) ナトリウム実験施設のナトリウム流動伝熱試験装置から、内部のナトリウムが漏洩し発火。

原因) 亀裂発生。(81/7/18 1:22)[10]

140. 事例) ナトリウムの保管中にナトリウムが発火。

原因) 容器の蓋が開放されたままであったために、保護液の灯油が蒸発し、空気と接触(81/7/18 15:40)[10]。

141. 事例) 重合槽の定期修理前の洗浄で配管亀裂からナトリウムが漏洩し、反応器に残っていたメタノールが水と金属ナトリウムの反応熱により着火。

原因) 配管内に異物が付着し、閉塞しているにもかかわらず洗浄液を送液したため。(84/5/10 11:19)。[10]

142. 事例) ナトリウム熱衝撃試験装置でナトリウム配管からナトリウムが漏洩し空気中の水分と反応して発煙。すぐに窒息消煙された。

原因) 配管腐食(85/4/10 8:50)[10]

143. 事例) 稼動中のナトリウム実験設備と工事中的の実験設備を接続する配管を切断したところ、ナトリウムが漏洩し自然発火。

原因) 常温で凝固していたナトリウムが熱伝導で溶融漏洩した(88/11/10 20:33)[10]。

144. 事例) 有機溶媒蒸留装置にて 65℃まで加熱して薬品を蒸留中に、栓が外れ内部のナトリウムが飛散し発火。

原因) 冷却不足により蒸留装置内が規定温度以上に加熱され、蒸気圧が上昇(93/5/10:17)[10]。

145. 事例) ナトリウムを屋外タンク貯蔵所からローリーへ充填時、過充填となりローリーのマンホール内に飛散。

原因) 充填終了を感知する電極棒の通電不良(93/9/6 11:10)[10]

146. 事例) 原子炉の二次主冷却系配管からナトリウムが漏洩、出火。

原因) 温度計鞘管の細管部の破損(95/12/8 19:47)[10]

147. 事例) 茨城、大洗 核燃料サイクル開発機構大洗工学センターの検査施設内で洗浄中のナトリウムが飛散し作業員 1 名火傷。

原因) 記述なし。(1998/12/25 10:25)[13]

148. 事例) 金属ナトリウムのタンクローリーへの充填作業中、レベル計が作動しないため、タンク内の液量を確認するためにレベル計を抜いた際に金属ナトリウムが噴出し、顔と両手に化学熱傷した。(平成 5 年)[8]

鉛 [lead]

化学式：Pb

CAS 番号：7439-92-1[1]

国連番号：

別名：金属鉛[1]

危険物・毒物指定：その他の有害性物質[2]

物理／化学的性質

外観など：固体・蒼白[1]、青灰色の柔らかい金属[2][4]

原子量：207.2[1], 207.21[2]207.19[4]

溶解性：水に不溶[1]

蒸気圧：1 mmHg (973°C)[2][4]

沸点：1750°C[1], 1540.0~1740.0°C[2]1740°C[4]

融点：327.5°C[1], 327.43°C[2][4]

引火点：

比重：11.3[1], 11.340[2]11.34(20°C/4°C)[4]

比熱：

熱伝導率：

蒸発熱：

融解熱：

危険性情報

燃焼性・反応性等：火災・爆発の危険性はない。[1]

鉛の酸化物を 290°Cでフルフラールの蒸気で還元してできた微粉状の鉛は自然発火性であり化学的に活性である。[7]

粉体は熱や炎により発火し、中程度の爆発を生ずる[4]

加熱すると分解し、毒性の高いガスを発生、また酸化剤と激しく反応[4]

空気：

水：

スチーム：

過酸化水素・トリオキサン：トリオキサンと 60%過酸化水素溶液の混合物は、金属鉛に触れた後爆発を起こす。[7]

含鉛ゴム：放射能よけドライボックス用含鉛ゴム製手袋は、硝酸環境中で発火する可能性がある。[7]

三フッ化塩素：自己燃焼性を示し活発に反応する。[7]

硝酸アンモニウム：200°C以下で溶融硝酸アンモニウムと粉末鉛は激しく反応する。[7]  
アセチレン化二ナトリウム：乳鉢中でともに粉碎すると激しく反応し炭素を遊離すること  
がある。[7]

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>：混合不可[4]

ClF<sub>3</sub>：混合不可[4]

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>：混合不可[4]

NaN<sub>3</sub>：混合不可[4]

Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>：混合不可[4]

Zr：混合不可[4]

アセチル二ナトリウム：混合不可[4]

オキシダント：混合不可[4]

#### 有害性情報

ヒトの中樞神経系に作用する。経口摂取により毒性を示す。中程度の刺激性あり。一般的  
な大気汚染物の一つである。肺、腎臓に対し発ガン性がある。また、動物実験により催奇  
形性を示す。[4]

#### 許容濃度：

産業衛生学会 (一部発ガン性疑) (Pbとして) 0.1 mg/m<sup>3</sup> [1][2]

ACGIH (無機化合物粉塵、ヒューム) (Pbとして) [1]

(発ガン性疑) 0.05 mg/m<sup>3</sup> [1]

TWA 0.15 mg/m<sup>3</sup> [2]

管理濃度： 鉛、化合物(Pbとして) 0.1 mg/m<sup>3</sup> [1]

#### 急性毒性：

ラット、腹腔内、LDLo 1 g/kg [2]

女性、経口、TDLo 450 mg/kg/6年 [2]

急性中毒の症状は、四肢の麻痺、痙攣が特徴で、顔面蒼白、嘔吐・下痢・血便・脈頻、  
腎障害を起こし、1～2日で死亡する。慢性症状としては、疲労、頭痛、四肢の感覚障  
害、けいれん、排尿障害などを起こす。(鉛およびその化合物) [1]

人体への影響：人間は、常時体内に鉛 0.33 mg を摂取しているが、一方、糞・尿中の排  
泄量もまた 0.33 mg で、そのバランスが保たれている。しかし、鉛の摂取量が増すと、  
骨組織に沈着し、さらに血液中に遊離して毒性を現す。(鉛およびその化合物) [1]

1日に0.5 mg以上吸収すると、蓄積して毒性を現す。0.5 g 吸収すると、致命的である。

(鉛およびその化合物) [1]

IARC発ガン性評価：2B [2]

EPA発ガン性評価：B2 [2]

## 応急措置

目に入った場合：直ちに多量の水で15分間以上洗い流す（まぶたを親指と人差し指で広げ、眼をあらゆる方向に動かす）。[2]

皮膚に触れた場合：直ちに汚染された衣服やくつ等を脱がせる。直ちに付着部または接触部を石鹼水で洗浄し、多量の水を用いて洗い流す。[2]

吸入した場合：鼻をかませ、うがいをさせる。[2]

飲み込んだ場合：口をすすぐ。吐かせる（意識がある場合のみ）。[2]

異常を自覚した場合：速やかに医師の診察を受ける。（鉛およびその化合物）[1]

疲労、頭痛などの自覚症状が現れた場合：速やかに医師の診察を受ける。（鉛およびその化合物）[1]

## 火災時の措置

周辺火災の場合：周辺火災の状況に応じた消火方法を用いる。[2]

着火した場合：

消化剤：

## 漏出時の措置

漏洩した場所の周辺にはロープを張るなどして人の立ち入りを禁止する。作業の際には必ず保護具を着用する。危険のないときは、漏洩部をふさぐ。飛散した物は速やかに掃き集めて空容器に回収する。粉塵を巻き上げないように注意する。漏洩物の回収完了後、漏洩箇所を換気し、洗い流す。[2]

## 取り扱いおよび保管上の注意

鉛化合物の取り扱い作業においては、

1. 粉塵の吸入の他に、鉛で汚れた手から飲食物に付着して消化器内へ進入しないように注意する。
2. 食事前、作業終了後の手洗い、洗顔、うがいを行う。
3. 作業終了時の入浴（皮膚についている鉛をよく洗い落とす）（鉛およびその化合物）[1]

強酸と接触させない。熱源や着火源から離れた通風の良い乾燥した場所に保管する。[2]

## 暴露防止対策

設備対策：局所排気施設を設置する。洗顔施設および身体洗浄施設を設置する。[2]

保護具：防塵マスクを使用する。[1]

防塵マスク、空気呼吸器、保護眼鏡、保護手袋、保護衣、保護長靴[2]

## 廃棄上の注意

金属として回収し、再利用する。[2]

#### 輸送上の注意

IMDG :

IATA :

#### 関係法令

毒劇物取締法 :

消防法 :

危険物船舶運送及び貯蔵規則 : 毒物[2]

労働安全衛生法 : 表示物質[1]

鉛則[1]

人事院規則 10-4 :

航空法

港則法

大気汚染防止法 : 排出基準に係わる物質[2]

水質汚濁防止法 : 人の健康に係わる物質[2]

#### 参考文献

#### 災害事例

1. 事例) コンデンサー製造工程における半田付け作業による慢性鉛中毒発症をみた。

原因) 記述無し。[1]

2. 事例) 鉛の溶融、生成、鋳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。

原因) 記述無し。[1]

3. 事例) 印刷所において23年間文選作業に従事していて、慢性鉛中毒を発症した。

原因) 記述無し。[1]

4. 事例) 日本 糖尿病患者らが服用している輸入漢方薬「珍ぎ降糖」(無許可)に有害な鉛含有、鉛中毒発症例

原因) 記述なし。(1998/3/31 回収命令) [13]

5. 事例) 山形 塩化ビニール樹脂用安定剤製造ラインにおいて、ステアリン酸鉛を調合



用タンクに投入中、ステアリン酸鉛の粉体がタンク内で発火し飛び散った。

原因) 記述なし。(平成9年9月12日)[13]

スズ [tin]

化学式：Sn

CAS 番号：7440-31-5 [1]

国連番号：

別名：金属スズ[1]

危険物・毒物指定：記述無し[2]

物理／化学的性質

外観など：銀白色固体[1]、灰白色固体[2]、白色のいくらか青色光沢を持つ金属[6]

灰色の立方晶系の結晶[4]

分子量：118.7 [1], 118.69～118.70 [2]118.69[4]

溶解性：水に不溶[1]

蒸気圧：1 mmHg(1492°C)[2,4]

沸点：2,270°C[1,6], 2270.0～2507.0°C[2]2507°C[4]

融点：231.9°C[1,2,4,6]

引火点：

比重：7.3[1] 7.260～7.310[2], 7.26[6]7.31[4]

比熱：

熱伝導率：

蒸発熱：

融解熱：

危険性情報

燃焼性・反応性等：粉末の状態では熱にさらすと燃える。[2][4]

18°C以下で安定[4]

空気：

水：溶融したスズは反応して爆発する。[7]

スチーム：

四塩化炭素・水：水蒸気の存在下で四塩化炭素と激しく反応する。

二塩化二硫黄：混合物は相互作用が激しい。[7]

三フッ化塩素：自己燃焼性を示し活発に反応する。[7]

五フッ化塩素：自己燃焼性を示し活発に反応する。[7]

塩素：スズは液体塩素中で-34°Cで発火する。[7]

臭化ヨウ素：激しく反応する。[7]

硝酸銅(II)：スズ箔を硝酸塩溶液に接触させると発火するか火花を発する可能性がある。[7]

フッ素：このガス中では 100°Cで発火する。[7]  
 セフ化ヨウ素：接触すると不動態化するが、加熱すると熱や光を出して反応する。[7]  
 硝酸アンモニウム：200°C以下で熔融硝酸アンモニウムとすずは激しく反応する。[7]  
 超酸化カリウム：白熱を伴って酸化される。[7]  
 硫黄：混合して加熱すると発火し、白熱光を発生して燃える。[7]  
 テルル：高温の白熱状態で反応する。[7]  
 塩素酸ナトリウム：混触危険物質[6]  
 過塩素酸ナトリウム：混触危険物質[6]  
 過酸化水素：混触危険物質[6]  
 過酸化ナトリウム：白熱を伴ってスズを酸化[6]  
 硝酸アンモニウム：混触危険物質[6]  
 硝酸ナトリウム：混触危険物質[6]  
 硝酸銅(II)：条件により発火[6]  
 過マンガン酸カリウム：混触危険物質[6]  
 塩素：加熱により大量の熱を発生[6]  
 過酸化カリウム：白熱的に酸化[6]  
 三フッ化塩素：常温で発火[6]  
 硫黄：条件により発火[6]  
 二酸化カリウム：条件により爆発[6]  
 Br<sub>2</sub>：粉体は自然化学反応により燃焼[4]  
 BrF<sub>3</sub>：粉体は自然化学反応により燃焼[4]  
 Cl<sub>2</sub>：粉体は自然化学反応により燃焼[4]  
 ClF<sub>3</sub>：粉体は自然化学反応により燃焼[4]  
 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>：粉体は自然化学反応により燃焼[4]  
 K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>：粉体は自然化学反応により燃焼[4]  
 S：粉体は自然化学反応により燃焼[4]

有害性情報

動物実験により催奇性を示す[4]

急性毒性：

許容濃度

AGCIH	2 mg/m <sup>3</sup>	(スズおよびその無機化合物) [1]
TWA	2 mg/m <sup>3</sup>	(Sn) (皮) [2]

人体への影響：

応急措置

目に入った場合：流水で十分に洗い、眼科医の診察を受ける。(スズおよびその無機化合物)

[1]

直ちに多量の水で15分間以上洗い流す(まぶたを親指と人差し指で広げ、眼をあらゆる方向に動かす)。<sup>[2]</sup>

皮膚に触れた場合：直ちに水で洗い落とし、速やかに医師の診察を受ける。(スズおよびその無機化合物) [1]

直ちに汚染された衣服やくつ等を脱がせる。直ちに付着部または接触部を石鹼水で洗浄し、多量の水を用いて洗い流す。<sup>[2]</sup>

吸入した場合：鼻をかませ、うがいをさせる。<sup>[2]</sup>

飲み込んだ場合：口をすすぐ。<sup>[2]</sup>

吐き気などの自覚症状が現れた場合：速やかに医師の診察を受ける。(スズおよびその無機化合物) [1]

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：周辺火災の状況に応じた消火方法を用いる。<sup>[2]</sup>

着火した場合：

消化剤：

#### 漏出時の措置

漏洩した場所の周辺にはロープを張るなどして人の立ち入りを禁止する。危険のないときは、漏洩部をふさぐ。飛散したものは速やかに掃き集めて空容器に回収する。<sup>[2]</sup>

#### 取り扱いおよび保管上の注意

強酸化剤、強塩基と接触させない。熱源や着火源から離れた通風のよい乾燥した冷所に保管する。<sup>[2]</sup>

#### 暴露防止対策

設備対策：局所排気施設を設置する。洗顔施設および身体洗浄施設を設置する。

保護具：防塵マスク、空気呼吸器、保護眼鏡、保護手袋、保護衣、保護長靴 <sup>[2]</sup>

#### 廃棄上の注意

金属として回収し、再利用する。<sup>[2]</sup>

#### 輸送上の注意

IMDG：

IATA：

關係法令

毒劇物取締法：

消防法：

危険物船舶運送及び貯蔵規則：毒物[2]

労働安全衛生法：

人事院規則10-4：

航空法

港則法

参考文献

災害事例

亜鉛 [zinc]

化学式：Zn[1]

CAS 番号：7440-66-6[1]

国連番号:1436[2]

危険物・毒物指定：禁水性物質[2]

国連危険物分類：クラス 4.3[6]

消防法危険物分類：第 2 類[6]

#### 物理／化学的性質

外観など：青みを帯びた銀白色の金属光沢、結晶。[1]

銀白色固体[2]、銀白色の粉末状[6]

青白色の光沢のある金属[4]

110～115°Cで延性、展性が著しく増加し、加工しやすくなる。[1]

原子量：65.35[1], 65.37～65.38[2]65.37[4]

溶解性：水に不要、硝酸に可溶。[1] 水に不溶[2,6]

蒸気圧：1 mmHg (48.7°C) [2][4]

沸点：930°C[1], 907.0～908.0°C[2], 907°C[6]908°C[4]

融点：419°C[1], 419.5～419.8°C[2], 419.5°C[6]419.8°C[4]

引火点：

比重：7.1[1], 7.140～7.142[2], 7.142[6]7.14(25°C)[4]

比熱：

熱伝導率：

蒸発熱：

融解熱：

#### 危険性情報

燃焼性・反応性等：亜鉛の塊に発火・爆発の危険性はないが、粉末は空気と爆発性の混合物を作る。[1]

空気中で加熱すると容易に燃焼する。着火には高熱を要するが、いったん着火すると激しく燃焼する。[2,6]

粉末の形で熱または火炎にさらされると燃える[4]

空気：常温でしめった空気中では、水と二酸化炭素の作用で表面のみ塩基性炭酸亜鉛の薄い皮膜を生ずる。[1]

粉末は空気と爆発性の混合物を作る。[1]

湿気：大量の粉末をしめった状態で空気にさらすと発熱し、自然発火する。[1]

水：粉末亜鉛は大気中の酸素及び適量の水と接触すると熱を発生し、白熱状態となる可能性がある。酢酸や銅が存在すると発火までの誘導期は短縮される。亜鉛は乾燥状態で貯蔵し、残留物は処分するまで十分に湿らせておく必要がある。[7]

特に酸やアルカリがあると水素が発生する。[7]

高温では水と反応して水素を発生する。[6]

スチーム：

酸：反応して水素を発生し、それが爆発することがある。[1]

水酸化アルカリ：反応して水素を発生し、それが爆発することがある。[1]

粉末は反応して爆発[4]

酢酸：亜鉛粉末の酢酸還元によって生ずる残留物は、紙とともに廃物容器中に捨てられた場合、長時間の後に発火する可能性がある。少量のほうが多量より急速に発火するようである。[7]

硝酸アンモニウム・塩化アンモニウム・水：硝酸アンモニウムと亜鉛粉末の混合物、または塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム及び亜鉛粉末の混合物は湿ると発火する。[7]

ヒ素合金・水：ヒ素合金めっき中に不純物として水が含まれるとヒ素が発生する。[7]

三酸化ヒ素：過剰の亜鉛細粉との混合物は加熱により爆発する。[7]

二硫化炭素：亜鉛粉末と白熱状態で反応する。[7]

触媒金属・酸：イリジウム、白金またはロジウムとの合金は酸で抽出後に残留物が残り、これを空气中で熱すると、水素(または酸素)が吸蔵されているために爆発する。[7]

ハロカーボン：亜鉛粉末と四塩化炭素のペースト(濃縮剤として珪藻土を使用)は、高温の点火具によって発火した後容易に燃える。[7]

亜鉛(またはその酸化物)の粉末と塩素化ゴムの混合物は、炭化水素またはハロカーボン溶剤の存否に関わらず、約 216°Cで激しくあるいは爆発的に反応する。[7]

エタノール中のヘキサクロロエタンと亜鉛は、反応初期に激しく反応し、アルミニウムとの同じ反応よりも激しい。[7]

ハロゲン・ハロゲン間化合物：加温した亜鉛粉末はフッ素中で白熱し、亜鉛箔は痕跡の湿気が存在すると冷たい塩素中で発火する。[7]

二塩化マンガン：亜鉛箔は無水二塩化マンガンとともに加熱すると爆発的に反応する。[7]

2-ニトロアニソール・水酸化ナトリウム：ニトロベンゼンを N-フェニルヒドロキシルアミンへ還元する際に用いた亜鉛の残留物はしばしば発火するため、湿らせて処理する必要がある。[7]

非金属：ヒ素、セレン、テルルとの混合物はいずれも加熱により白熱する。[7]

下塗り塗料：十分に混合されていない下塗り塗料から出る亜鉛残留物は、長期間大気に暴露されていると自然発火して燃え上がる。[7]

水酸化ナトリウム：亜鉛粉末と 10%の水酸化ナトリウム溶液からつくった粘稠なペースト状物質は、15 分間大気に放置すると温度が 100°C以上にも達する。[7]

亜鉛を含む銅貨を延板にする演示実験から生じる亜鉛粉と、水酸化ナトリウム水溶液の残留液には、高い発火危険性がある。この残留物の入った廃棄用容器中に紙が廃棄されると、多くの場合、紙の発火が起こる。[7]

塩素酸アンモニウム：加熱、衝撃、軽い摩擦で爆発[6]

塩素酸カリウム：加熱、衝撃、軽い摩擦で爆発[6]

塩素酸ナトリウム：加熱、衝撃、軽い摩擦で爆発[6]

塩素酸カルシウム：衝撃により爆発[6]

塩素酸バリウム：衝撃により爆発[6]

塩素酸亜鉛：衝撃により爆発[6]

塩素酸銀：衝撃により爆発[6]

過酸化カリウム：自熱的な酸化[6]

過酸化水素：混触危険物質[6]

過酸化ナトリウム：自熱的な酸化[6]

過ギ酸：激しい爆発[6]

硝酸アンモニウム：激しい反応[6]

硝酸カリウム：加熱により爆発[6]

硝酸ヒドラジン：融点(70°C)以上で炎を発生し分解

重クロム酸カリウム：混触危険物質[6]

硫黄：加熱により爆発[6]

二硫化炭素：自熱を伴った反応[6]

ニトロベンゼン：発火[6]

硝酸：自熱を伴った反応[6]

硫酸：水素を発生し爆発[6]

亜塩素酸ナトリウム：加熱、衝撃、軽い摩擦で爆発[6]

四塩化炭素：条件により発火[6]

塩酸：水素を発生し発火[6]

水酸化ナトリウム：発火[6]

塩化マンガン：加熱すると爆発[6]

ヒドロキシルアミン：条件により発火、爆発[6]

塩素酸第一水銀：衝撃により爆発[6]

フッ化ニトリル：自熱を伴った反応[6]

アジ化鉛(II)：爆発[6]

硝酸バリウム：加熱により爆発的な反応[6]

過酸化亜鉛：まぶしい光を放ち燃焼[6]

塩素酸鉛：衝撃により爆発[6]

硝酸バリウム・二酸化バリウム・マグネシウム：爆発[6]



過塩素酸ナトリウム：衝撃により爆発[6]  
硝酸ナトリウム：加熱により爆発[6]  
過マンガン酸カリウム：混触危険物質[6]  
無水クロム酸：混触危険物質[6]  
臭素酸ナトリウム：衝撃により爆発[6]  
NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>：混合不可[4]  
BaO<sub>2</sub>：混合不可[4]  
Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>：混合不可[4]  
Cd：混合不可[4]  
CS<sub>2</sub>：混合不可[4]  
塩素酸塩：混合不可[4]  
Cl<sub>2</sub>：混合不可[4]  
ClF<sub>3</sub>：混合不可[4]  
CrO<sub>3</sub>：混合不可[4]  
アセト酢酸エチル＋トリブロモネオペンチルアルコール：混合不可[4]  
F<sub>2</sub>：混合不可[4]  
ヒドラジン－硝酸塩：混合不可[4]  
ヒドロキシルアミン：混合不可[4]  
Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>：混合不可[4]  
Mg+Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+BaO<sub>2</sub>：混合不可[4]  
MnCl<sub>2</sub>：混合不可[4]  
HNO<sub>3</sub>：混合不可[4]  
過ギ酸：混合不可[4]  
KClO<sub>3</sub>：混合不可[4]  
KNO<sub>3</sub>：混合不可[4]  
K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>：混合不可[4]  
Se：混合不可[4]  
NaClO<sub>3</sub>：混合不可[4]  
Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>：混合不可[4]  
S：混合不可[4]  
Te：混合不可[4]  
H<sub>2</sub>O：混合不可[4]  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S：混合不可[4]  
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：混合不可[4]  
CS<sub>2</sub>：混合不可[4]  
CaCl<sub>2</sub>：混合不可[4]

NaOH：混合不可[4]  
塩素化ゴム：混合不可[4]  
触媒用金属：混合不可[4]  
ハロカーボン：混合不可[4]  
o-ニトロアニソール：混合不可[4]  
ニトロベンゼン：混合不可[4]  
非金属：混合不可[4]  
オキシダント：混合不可[4]  
ペンキの下塗り剤：混合不可[4]  
ペンタカルボニル鉄：混合不可[4]  
遷移金属のハロゲン化物：混合不可[4]  
臭化セレンニル：混合不可[4]

#### 有害性情報

ヒトの皮膚を刺激し、肺系に影響がある。純粋な亜鉛の粉末、微粉、ガスは吸入によってヒトに対し比較的無毒。吸入に先立って亜鉛ガスの酸化が起こったり、Cd,Sb,As,Pbのような不純物が存在したりすると厄介なことが起こる。[4]

急性毒性：ヒト、経気道、TCLo, 124 mg/m<sup>3</sup>/50分[2]

EPA発ガン性評価：D[2]

許容濃度：

産業衛生学会 酸化亜鉛ヒューム 5 mg/m<sup>3</sup> [1] [2]

ACGIH 酸化亜鉛ヒューム 5 mg/m<sup>3</sup> [1]

酸化亜鉛粉塵 10 mg/m<sup>3</sup> [1]

人体への影響：皮膚刺激性はほとんどない。[1]

高温下では比較的揮発しやすく、亜鉛のヒューム（酸化亜鉛）を吸入すると数時間後に悪寒とともに高熱が出る。（亜鉛熱）。亜鉛熱の特徴は作業中に発熱することはまれで、帰宅後発熱することなので、他の原因による発熱と間違えないように注意が必要である。[1]

#### 応急措置

目に入った場合：直ちに多量の水で15分間以上洗い流す（まぶたを親指と人差し指で広げ、眼をあらゆる方向に動かす）。[2]

皮膚に触れた場合：直ちに汚染された衣服やくつ等を脱がせる。直ちに付着部または接触部を石鹼水で洗浄し、多量の水を用いて洗い流す。[2]

吸入した場合：直ちに患者を毛布等にくるんで安静にさせ、新鮮な空気のある場所に移す。呼

吸困難または呼吸が停止しているときは直ちに人工呼吸を行う。[2]

飲み込んだ場合：口をすすぐ。[2]

#### 火災時の措置

周辺火災の場合：

着火した場合：注水禁止。[1]

砂、灰、岩粉などで被覆消火する。[1]

小規模火災では、水噴霧、炭酸ガス、粉末を用いる。大規模火災では水噴霧、泡で消火する。容器を水噴霧により冷却し、安全な場所に移す。[2]

消化剤：粉末消火剤の特別な混合物[4]

#### 漏出時の措置

粉末が飛散した場所の周辺にはロープを張るなどして人の立ち入りを禁止する。作業の際には必ず保護具を着用し、風下で作業をしない。付近の着火源となるものを速やかに取り除く。危険のないときは、漏洩部をふさぐ。未被災物質は容器、袋の中に戻す。残存物は水で洗い流す。修理等の時、静電気帯電に注意する。緊急時には、しめった土砂などで覆い、密閉容器に入れて搬出する。[2]

#### 取り扱いおよび保管上の注意

乾燥した通風のよい場所に保管。[1]

特に粉末は水と接触させてはならない。[1]

亜鉛粉、箔、リボンを取り扱う場所では火気、摩擦、衝撃など厳禁。[1]

ハロゲン化炭化水素、水酸化アルカリ、酸類と一緒に保管しない。[1]

強酸、強塩基と接触させない。[2]

粉末は水と接触させてはいけない。[2]

熱源や着火源から離れた通風のよい乾燥した冷所に保管する。[2]

#### 暴露防止対策

設備対策：局所排気施設を設置する。洗顔施設および身体洗浄施設を設置する。[2]

保護具：粉塵またはヒュームの発生する場所では、粉塵マスク、保護眼鏡などを使用する。

[1]

防塵マスク、保護めがね、保護手袋、保護衣、保護長靴[2]

#### 廃棄上の注意

金属として回収し、再利用する。[2]

#### 輸送上の注意

I M D G : 4.3[2]

I A T A : 4.3[2]

#### 関係法令

毒劇物取締法 :

消防法 : 危険物第 3 類[2]

危険物船舶運送及び貯蔵規則 : 可燃性物質 (その他の可燃性物質) [2]

労働安全衛生法 :

人事院規則 1 0 - 4 :

航空法

港則法

水質汚濁防止法 : 生活環境に係わる物質[2]

#### 参考文献

Anon., Chem. Ztg., 1940, 289 [7]

Anon., Ind. Eng. Chem., 1944, 20, 330 [7]

Robson, S., School Sci. Rev., 1934, 16(62), 165 [7]

Anon., Jahresber., 1978, 72 [7]

#### 災害事例

1. 事例) 亜鉛引きの鋼管、丸鋼を溶接で仮付中に悪寒、吐き気、発熱の症状を起こした。

原因) 記述なし。[1]

2. 事例) 下水道用の亜鉛鋼管を電気溶接した後発熱した。

原因) 記述なし。[1]

3. 事例) 亜鉛引き鋼管お溶接作業を行って帰宅後、就寝前から頭痛、発熱があった。

原因) 亜鉛ヒュームの吸入。[1]

4. 事例) 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おこした。

原因) 亜鉛メッキしてあるラー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。

[1]

5. 事例) 亜鉛メッキされた形鋼を溶断、溶接していたが頭痛を感じ亜鉛熱と診断された。

原因) 記述なし。[1]

6. 事例) 亜鉛メッキされた鉄板の溶接作業中、被災した。

原因) ヒュームを吸入した。[1]

7. 事例) ビル改築工事において、亜鉛メッキ鋼管を撤去するため、アセチレンガスで溶断作業を行い、その後、体の不調を感じ病院に行ったところ亜鉛中毒と診断された。[1]

原因) 記述なし。[1]

8. 事例) パイプ端部の亜鉛メッキをアセチレンバーナーで溶解して除去したところ被災した。

原因) 金属ヒュームを吸入した。[1]

9. 事例) 加熱乾燥した亜鉛をふるいにかけてときに発生した粉じん雲が激しく爆発した。

原因) ふるい機の振動機構により生じた火花が着火源となった。[7]

10. 事例) 亜鉛粉碎機に付属したバグフィルターで大きな粉じん爆発が起こった。

原因) 爆発圧力放散パネルからの火花。[7]

11. 事例) シャベルで粉末亜鉛をすくったところ亜鉛が発火した。

原因) シャベルに粉末状の水酸化ナトリウムが付着していたため。[7]

12. 事例) めっきされたドラム缶が爆発した。

原因) 水素が発生したため。[7]

13. 事例) スペイン、コルタ・デ・アスナルコジャール 硫化金属の原料を採掘、精製の鉱山でカドミウム、亜鉛など毒性廃棄物の貯蔵池崩壊、川に流出

原因) 記述なし。(1998/4/25)[13]

14. 事例) 群馬 亜鉛鑄造炉(低周波誘導炉)の切替作業のため、ピックで炉内壁に付着した酸化亜鉛を除去中、炉内に転落し、亜鉛湯(200℃)で火傷した。

原因) ピックが折れた反動。(平成8年7月2日)[12]

お わ り に

おわりに

核燃料サイクル開発機構から依頼を受けて（財）若狭湾エネルギー研究センターが実施した「液体金属の基礎化学調査研究」は平成10年度から始まり、3年間の活動を本年（平成12年度）終え、本調査研究報告書に纏める事が出来た。

本調査研究活動を進めるにあたって、この調査研究がナトリウムの化学、取り扱い技術の向上に資する目的で行われるものであるが、その範囲をより一般化し、広い視点で調査することとした。このため液体金属として、ナトリウム以外、Li, K, Mg, Zn, Hg, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Pb-Li, Pb-Bi, Na-Kの13種類の液体金属、液体合金について、燃焼機構、反応エンタルピー、状態図等、化学的特性を調査した。また取り扱い技術についても、原子力分野のみならず、一般化学工業に広げ、液体金属の利用状況、危険物取り扱いにおける安全対策等を調査した。このような趣旨で調査活動を行うため、原子力分野の専門家と金属学の専門家、安全の専門家、化学産業の専門家等、多数の異なる分野の専門家の御協力を得た。

見学した施設は平成10年度海外ではフランス、ドイツの5箇所：フェニックス原子力発電所、CEA ナトリウム学校、メトースベシオ、ヘラウス、モートン、国内では4箇所：日本曹達（株）二本木工場、核燃料サイクル開発機構大洗工学センター、（株）日立製作所電力・電機開発本部、助川電気工業（株）高萩工場、

平成11年度はロシアの5施設：IPPE, RDIPE-ENTEK, OKBM 機械工学、英国1施設：ドンレー研究所、国内5施設：三菱化学（株）黒崎事業所、日鋳金属（株）佐賀製錬所、旭化成工業（株）薬品工場、同じく東海工場、八戸製錬（株）、

平成12年度は国内2施設：旭ガラス横浜工場、日本原子力研究所東海研究所であった。見学を快く受け入れて下さったこれら施設、また調査活動において御講演下さった学識経験者の先生方の御協力に感謝したい。

最後に本調査研究が液体金属を使う原子炉の開発研究において、金属の化学的性質に関する研究の中で、また液体金属の安全取り扱いの技術の中で生かされることを切に期待したい。

藤井靖彦