

金属ナノ粒子を分散させた液体ナトリウムに関する研究

(研究報告)

2004年7月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

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
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2004

金属ナノ粒子を分散させた液体ナトリウムに関する研究

(研究報告)

大平 博昭*、荒 邦章*

要 旨

ナノ粒子のナトリウムへの分散特性を把握するとともに、ナノ粒子を分散させたナトリウム(ナノ流体)と水との反応抑制効果を確認することを目的として、Ni, Cu, Ag, Ti 及びSUS304のナノ粒子を用いて分散・調製試験及び水との反応試験を行った。試験の結果、次の事柄が明らかとなった。

- (1) フラッシュ蒸発法(高温に加熱したヒーター直上に金属粉末を散布することにより一旦蒸発させ、その後再凝縮することによりナノ粒子を生成する方法)により製造したナノ粒子は、いずれも酸化層が非常に薄くかつ粒径を比較的小さくすることが可能であることがわかった。さらに、本手法を用いて製造されたナノ粒子をアルコールに分散させ上澄みを採取することにより、10nm 以下の均一粒径分布に近いナノ粒子が製造できる見通しが得られた。
- (2) Ni, Ag, Ti 及びSUS304のナノ粒子を 350°Cの液体ナトリウムに分散させている時、ナトリウム蒸気から高輝度のナトリウムD線(ナトリウム原子の外殻電子がエネルギー的に上の軌道におし上げられてもとの軌道に落ちるときに放出される可視光線)が観測されるとともに、ナノ粒子を構成する金属が検出された。本結果から、これらのナノ粒子は液体ナトリウム中にナトリウムと結合した状態で存在し、蒸発とともにナノ粒子とナトリウムが解離しナトリウムD線が放出されると考えられる。このことにより、比較的小さなサイズの粒子はナトリウムと結合してクラスターを形成し、ナトリウム中に安定に分散することがわかった。
- (3) ナノ流体と水との反応試験から、いずれの金属種においても温度変化については純ナトリウムと同程度であったものの、圧力変化についてはその上昇勾配が純ナトリウムより小さい傾向にあることがわかった。本試験では安定分散のための小粒径化等の最適化が行われていなかつたため、今後最適化されたナノ粒子を用いて、反応抑制効果の確認を行う必要がある。

以上の知見を踏まえ、今後均一粒径分布を有する小粒径のナノ粒子を用いた反応試験を実施し、ナノ流体と水や酸素との反応抑制機能を明らかにする予定である。

* 大洗工学センター 要素技術開発部 次世代機器研究グループ

Investigation of Liquid Sodium Containing Suspended Metallic Nanoparticles

H. Ohira*, K. Ara*

Abstract

In order to investigate dispersion behavior of nanometer-sized metallic particles (nanoparticles) in liquid sodium and to evaluate chemical reactivity of the liquid sodium containing suspended metallic nanoparticles (nanofluids) with water, basic experiments were carried out by using nanoparticles made from Nickel (Ni), Copper (Cu), Silver (Ag), Titanium (Ti) and Type 304 stainless steel (SUS304), which were produced by physical gas-phase condensation technique of the metallic powders. The following results were obtained from these experiments:

- (1) It was estimated from TEM (Transmission Electron Micrograph) photographs that the present physical gas-phase condensation technique could produce small-sized metallic nanoparticles with little oxidation. It was also estimated that the smaller-sized and the uniform-sized particles, whose diameters were less than 10 nm, could be collected by dispersing nanoparticles into alcohol.
- (2) In the dispersion processes, the nanoparticles of Ni, Ag, Ti and SUS304 were detected even in the nanofluid vapor. Sodium D-lines, fluorescence spectrum of sodium, were also observed from the vapor of all the nanofluids; it's impossible to observe it from pure sodium vapor in the same conditions. From these results, it was estimated that the nanoparticles combined sodium atoms to be suspended in the liquid sodium in the form of complexes.
- (3) Although the temperature increases by the water-nanofluid reactions were in the same levels with those by the water-sodium reactions, the rates of pressure increases by the water-nanofluid reactions showed smaller values than those by the water-sodium reactions. These results indicated the possibility to reduce the chemical reactivity of the nanofluids.

In the next experiments, we are going to evaluate the chemical reaction in detail by applying smaller-sized nanoparticles.

* Innovative Component System Research Group, Advanced Technology Div., OEC

目 次

要 旨	I
Abstract	ii
目 次	iii
図・表リスト	iv
 第1章 緒 言	1
 第2章 ナノ粒子分散ナトリウムの調製	2
2.1 ナノ粒子	2
2.2 ナノ粒子の還元	2
2.2.1 還元方法	2
2.2.2 還元結果及び考察	3
2.3 ナノ粒子分散ナトリウムの調製及び粘度測定	3
2.3.1 調整方法	3
2.3.2 粘度測定方法	4
2.3.3 調製及び粘度測定結果	4
 第3章 ナノ粒子分散ナトリウムへの水滴落下試験	6
3.1 試験方法	6
3.2 試験結果および考察	6
 第4章 ナノ粒子分散ナトリウムの水中落下試験	8
4.1 試験方法	8
4.1.1 ナトリウム水反応試験装置	8
4.1.2 ナトリウム水反応試験条件	8
4.1.3 データ整理方法	8
4.2 試験結果	9
4.2.1 ナノ粒子と水との反応	9
4.2.2 ナノ粒子分散ナトリウムと水との反応	9
4.2.3 圧力上昇勾配	11
 第5章 結 言	14
 参考文献	15
 Appendix 酸化物の標準自由エネルギー・湿度図	16

図・表リスト**表**

表 2-1	粘度測定試験条件	16
表 2-2	調製後 24 時間経過した時のナノ粒子の含有率	16
表 2-3	粘度測定結果	16
表 3-1	ナトリウムリッチ試験条件	17
表 4-1	水リッチ試験条件	18
表 4-2	水リッチ試験結果	18
表 4-3	水リッチ試験における圧力変化の時定数	19

図

図 2-1(a)	Ni ナノ粒子の TEM 画像	20
図 2-1(b)	Cu ナノ粒子の TEM 画像	21
図 2-1(c)	Ag ナノ粒子の TEM 画像	22
図 2-1(d)	Ti ナノ粒子の TEM 画像	23
図 2-1(e)	SUS304 ナノ粒子の TEM 画像	24
図 2-2	ナノ粒子の水素還元装置構成	25
図 2-3	ナノ粒子の水素還元装置の外観	25
図 2-4	ナノ粒子の水素還元方法	26
図 2-5	水素還元前後の Ni ナノ粒子の外観写真	27
図 2-6	水素還元前後の Ni ナノ粒子の TEM 画像	28
図 2-7	分散及び粘度測定装置の外観	29
図 2-8	分散及び粘度測定装置	30
図 2-9	分散試験の手順	31
図 2-10	ナトリウム D 線の発光状況	32
図 2-11	ナトリウムに分散したナノ粒子のイメージ	33
図 3-1	ナトリウムリッチ試験装置	34
図 3-2	ナトリウムリッチ試験装置外観	35
図 3-3	Na100%に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-1)	36
図 3-4	Na100%に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-2)	36
図 3-5	Na100%に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-3)	37
図 3-6	Na100%に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-4)	37
図 3-7	Ni15%上部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-5)	38
図 3-8	Ni15%上部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-6)	38
図 3-9	Ni15%上部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-7)	39
図 3-10	Ni15%中部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-8)	39
図 3-11	Ni15%中部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-9)	40
図 3-12	Ni15%中部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-10)	40
図 3-13	Ni15%下部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-11)	41
図 3-14	Ni15%下部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-12)	41
図 3-15	改良後の熱電対位置	42
図 3-16	Na100%への水滴下試験における温度変化(改良後)	43
図 3-17	Ni15%上部への水滴下試験における温度変化(改良後)	44
図 3-18	Ni15%中部への水滴下試験における温度変化(改良後)	45
図 3-19	Ni15%下部への水滴下試験における温度変化(改良後)	46

図 3-20 水滴下試験における全ピーク温度測定結果	47
図 3-21 水滴下試験における全ピーク圧力測定結果	47
図 4-1 水リッヂ試験装置	48
図 4-2 水リッヂ試験装置外観	49
図 4-3 水リッヂ試験装置における温度及び圧力測定位置	49
図 4-4 ナノ粒子と水との反応試験装置の外観	50
図 4-5 ナノ粒子と水との反応試験結果	50
図 4-6 Na100%を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-1)	51
図 4-7 Na100%を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-2)	51
図 4-8 Ni15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-3)	52
図 4-9 Ni15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-4)	52
図 4-10 Ni30%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-5)	53
図 4-11 Ni30%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-6)	53
図 4-12 Ti15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-7)	54
図 4-13 Ti15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-8)	54
図 4-14 Cu15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-9)	55
図 4-15 Cu15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-10)	55
図 4-16 Ag15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-11)	56
図 4-17 Ag15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-12)	56
図 4-18 SUS15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-13)	57
図 4-19 SUS15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-14)	57
図 4-20 定常状態における温度上昇(全ケース)	58
図 4-21 定常状態における圧力上昇(全ケース)	58
図 4-22 定常状態における水素濃度(全ケース)	59
図 4-23 反応部への水流入モデル	59
図 4-24 Na100%を水に落下させた場合の圧力変化(Case-1)	60
図 4-25 Na100%を水に落下させた場合の圧力変化(Case-2)	60
図 4-26 Ni15%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-3)	61
図 4-27 Ni15%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-4)	61
図 4-28 Ni30%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-5)	62
図 4-29 Ni30%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-6)	62
図 4-30 Ti15%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-7)	63
図 4-31 Ti15%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-8)	63
図 4-32 Cu15%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-9)	64
図 4-33 Cu15%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-10)	64
図 4-34 Ag15%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-11)	65
図 4-35 Ag15%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-12)	65
図 4-36 SUS15%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-13)	66
図 4-37 SUS15%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-14)	66
図 4-38 全ケースにおける圧力変化の時定数(理論値)	67
図 4-39 ナノ粒子に結合したナトリウムと水との反応のイメージ	67

第1章 緒 言

核燃料サイクルを実現する上で重要な要素の1つである高速炉の開発では、伝熱特性、材料との共存性、核的性質等に優れた液体ナトリウムが冷却材として採用され、これまでに実験炉「常陽」や原型炉「もんじゅ」を中心として、長期に亘る研究開発が進められてきた。したがって、ナトリウム冷却高速炉に対する研究資源を有効に活用することが、核燃料サイクルの実現に向けた最善の方策と考えられる。ところが、ナトリウムを冷却材として用いる場合、ナトリウムが化学的に活性であるため、空気雰囲気への冷却材の漏えいや蒸気発生器における水蒸気との接触により激しい反応を生じ、プラントの安全性及び補修性に悪影響を及ぼす可能性がある。このため、漏えいを早期に検知することにより影響を最小限に抑えることはもとより、最近の高速炉の設計では配管や伝熱管を二重バウンダリ構造とし、万一のバウンダリ破損の場合でも、空気や水や蒸気との接触が生じにくいものとするように対策が施されている。しかし、この対策が建設コストの増大、補修性の劣化を招き、経済性向上を阻害する一要因となっている。さらに反応の激しさから、ナトリウムを用いることは危険であるとして高速炉の社会受容性に悪影響を及ぼしている。したがって、ナトリウムの酸素や水との反応が抑制できれば、高速炉の安全性及び信頼性は飛躍的に増大し、核燃料サイクルの実現が大きく前進するものと考えられる。

一方、近年目覚しい進展を遂げているナノテクノロジー分野では、ナノメートルサイズの金属等の物質を液体中に分散させることにより、光学特性や伝熱特性等、液体の物性を自由にコントロールする技術開発が行われている^{1)~6)}。ナノメートルサイズの金属等の粒子(ナノ粒子)は、バルク金属と異なり大部分の構成原子が粒子表面に存在し、表面原子の結合が不飽和となっている⁷⁾。しかもその比表面積は、サブミクロンサイズの粒子よりも非常に大きいため、雰囲気と接触する表面原子は膨大な数となる。そのため、優れた水素吸蔵合金や触媒等の開発にナノ粒子が用いられている。ナノ粒子を液体ナトリウムに分散させた場合、不飽和となっている膨大な数のナノ粒子表面の金属原子とナトリウム原子が結合し、ナノ粒子とナトリウムの複合体(クラスター)を形成すると想定される。この複合体に酸素や水の分子が接近した場合には、結合したナトリウム原子と酸素や水の分子との反応は、結合していないナトリウム原子と比較して緩和されるものと考えられる。以上のナノテクノロジーの原理を応用して、本来のナトリウムと同じ長所を有し、かつ酸素や水との反応を緩和できる新たな冷却材の概念を創出した。

上記の原理を確認するため、平成14年度には金属ナノ粒子を液体ナトリウムに分散させ、その固化サンプルに水を滴下する実験を行い、その時の温度、圧力、及び放出されたエアロゾル量を測定することにより、水との反応が緩和されるかどうか調べた。また、ナノ粒子を分散させた場合にも液体ナトリウムの有する長所が大きく変わらない見通しを得るために、代表的な物性である粘性係数の測定を行った。その結果、Niナノ粒子を分散させたナトリウムは反応抑制効果を有する可能性があること、及びNiナノ粒子を40w%程度分散させても粘性係数は大きく変化しないことがわかった^{8), 9)}。

本研究では、ナノ粒子の製造方法やナノ粒子を構成する金属の種類を変えた試験を行い、上記の反応抑制効果を確認するとともに、その最適条件を得ることを目的としている。試験では、まず最初にナノ粒子の製造方法や金属の種類が異なることによるナトリウムへの分散特性を把握する。次に、分散・調製したナノ粒子分散ナトリウム(以降、「ナノ流体」と記述する。)を用いて平成14年度と同様の試験を行い、反応抑制効果に再現性があることを確認する。最後に、ナノ流体を水中に落下させる試験を行い反応抑止効果があることを確認するとともに、ナノ粒子のサイズや種類、分散方法等の最適条件を検討する。

第2章 ナノ粒子分散ナトリウムの調製

2.1 ナノ粒子

ナノ流体の調製には、日本ナノテク(株)製のニッケル(Ni)、銅(Cu)、銀(Ag)、チタン(Ti)、SUS304 のナノ粒子を使用した。これらのナノ粒子は、高温に加熱したヒーター直上に金属粉末を散布することにより一旦蒸発させ、その後再凝縮させることにより粒子を生成するというフラッシュ蒸発法(乾式法の一種)により製造された。図2-1(a)～図2-1(d)に示すNi, Cu, Ag及びTiのナノ粒子の電子顕微鏡写真(TEM画像)から、これらのナノ粒子の径は10～50nm程度と、昨年度に用いた湿式法により製造されたナノ粒子(粒径;150～600nm程度)と比べて小さなサイズであることがわかる。さらに、図2-1(e)に示したSUS304ナノ粒子のTEM画像から、本ナノ粒子の径は10～20nmでありNi, Cu, Ag及びTiのナノ粒子より小さく、かつ均一に近いサイズとなっていることがわかる。Ni, Cu, Ag及びTiのナノ粒子はフラッシュ蒸発法により製造された粒子を直接TEM画像としたのに対して、SUS304ナノ粒子は製造されたナノ粒子をアルコール溶液に分散させ、その上澄みを採取するという操作を行っている。したがって製造効率は悪いものの、本操作により均一サイズに近い小粒径のナノ粒子が得られることがわかった。

上記のTEM画像から、全ての粒子の周りが薄い透明の膜に覆われていることがわかる。また、これらの透明膜は、Ni及びCuのナノ粒子に比較的多く、Ag、Ti及びSUS304は比較的少ない。特にTi及びSUS304では透明膜は非常に薄い。フラッシュ蒸発法により上記の金属を蒸発させた時、不活性ガスに含まれる酸素の濃度はごく微量かつ同程度であったことから、酸化膜の厚さは極めて薄くかつ同程度と考えられる。したがって、上記のTEM画像に見られる透明膜は粒子表面に付着した酸化膜とは考え難い。一方、ナノ粒子を電子顕微鏡で観察するための試料は、製造したナノ粒子をアルコール中に分散させた後、超音波で振動させ再び自然乾燥させることにより作成した。したがって粒子表面に観察される透明膜は、十分に乾燥できなかったアルコール溶液であると推定される。

以上から、フラッシュ蒸発法により製造されたナノ粒子をアルコール溶液に分散させ、その上澄みを採取するという操作により10～20nm程度の均一サイズに近いナノ粒子が製造できる見通しが得られた。後述するように、ナノ粒子の分散性及びナトリウム原子の吸着性を良好に保つという観点から、上記の製造過程において得られた成果を用いて、今後さらに小粒径のナノ粒子を製造する必要があると考えられる。

2.2 ナノ粒子の還元

2.2.1 還元方法

本研究で用いたナノ粒子は、不活性ガス雰囲気で製造されたため、酸化の程度は非常に少ないと考えられる。しかし、不活性ガスに含まれるごく微量の酸素と反応するため、完全には無酸化状態が達成されているとは考え難い。本理由から、ナノ粒子をナトリウムに分散させる前に粒子表面の酸化膜を取り除くことを目的とした水素還元試験を行った。水素還元試験装置の構成を図2-2に、外観写真を図2-3に示す。水素還元装置は主として試料を充填するためのガラス管、ガラス管を設定温度に保つゴールドファーネスから構成されており、ガラス管入口より水素を流入させるという流通方式を採用した。

水素還元方法は、図2-4に示したように、一般的に行われている高温水素還元法とした。すなわち、窒

素または窒素と水素の混合気を流通させながら 80 分で 300°C に昇温した後、水素 100% に切り替え 3 時間その状態を保持し、その後窒素により水素をバージして室温まで自然冷却した。

2.2.2 還元結果及び考察

水素還元試験前後の Ni ナノ粒子資料の外観写真を図 2-5 に示す。試験後の Ni ナノ粒子には、かさ比重の減少及び黒色から灰色への色変化が確認された。また、電子顕微鏡によりナノ粒子を観察したところ、図 2-6 に示したように水素還元前はニッケルの粒径が約 20nm であったのに対し、水素還元後は約 110nm (5~6 倍) になっており、明らかに粒径が増大し焼結していることがわかった。このことは、300°C の温度は、Ni の再結晶温度より十分に低い温度であるものの、粒子界面が高活性であるため焼結が生じたと考えられる。したがって、今後上記のような焼結が生じることなく還元が可能となる適切な条件を検討すること、あるいはナノ粒子を生成させると同時にナトリウムに分散させる等の酸化が生じない手法を検討することが必要と考えられる。

2.3 ナノ粒子分散ナトリウムの調製及び粘度測定

2.3.1 調製方法

ナノ粒子をナトリウムに分散させ、ナノ粒子の重量濃度の測定を行うとともに試験用試料の調製を行った。分散試験装置を図 2-7 及び図 2-8 に示す。本装置は主として、マントルヒータ、アルミナるつぼ、ナトリウムをかき混ぜるための回転体、及びモータから構成されている。ナノ粒子分散量の測定は、るつぼ上部、中央、及び下部の何れかの場所よりスポットを設けた SUS304 製の鋼管によりサンプリング (24 時間後) し、含まれる金属濃度を ICP -AES(誘導結合プラズマ発光分光分析; 島津製作所製 ICPS-8100) にて計測した。なお、本装置は後述する粘度測定試験装置として兼用した。

上記のナノ粒子分散ナトリウムの調製では、金属種は Ni、Cu、Ag、Ti、及び SUS304 の 5 種類とし、ナノ粒子の初期分散濃度は Ni に関しては 15w% と 30wt% の 2 条件とし、Cu、Ag、Ti、及び SUS304 に関しては 15wt% とした。

試料の調製はナトリウム酸化反応の進行を防止するため、超高純度アルゴン (99.9999%) 雰囲気のグローブボックス内で行った。手順は、まず 30g の金属ナトリウムをアルミナ製るつぼに入れ、マントルヒータにて 350°C に昇温し、溶融したナトリウムにナノ粒子を 5.29g 及び 12.86g 加え、回転翼にてナノ流体を 1 ~ 2 時間攪拌した。分散温度はできるだけ高温が好ましいが、高温になると白煙が発生するため、白煙が顕著に発生しない上限温度 (350°C) を設定温度とした。次に、調製したナノ粒子分散ナトリウムを、粘度計測を行った後に室温まで降温・固化後、るつぼを割って取り出した。ナノ粒子はごく微量の酸素によっても酸化されるため、調製時にナトリウムに酸素ゲッター (アルミニウム) を投入することにより酸素を除去した。これは、Appendix に示す酸化物標準自由エネルギー差を利用したものであり、ナトリウム中の溶存酸素除去に加えて、ナノ粒子表面の酸素除去を目的としたものである。分散確認試験の手順を図 2-9 に示す。

2.3.2 粘度測定方法

ナノ粒子分散ナトリウムを高速炉の冷却材として使用する場合、粘度が純ナトリウムのそれを大幅に上回ると、ポンプの必要駆動力増大を招くこととなる。したがって、液体ナトリウムの粘度と大きく異なることが必要である。本試験では、図 2-7 及び図 2-8 に示した装置を用いて、純ナトリウム及びナノ粒子分散ナトリウムの粘度を計測した。粘度計測装置は、分散試験装置と同様、主としてマントルヒータ、るつぼ、ナトリウムをかき混ぜるための回転翼及びモータから構成されている。昇温に伴い溶融した試料は一定回転数の回転翼で攪拌されるが、予め既知の粘度の流体で作成した粘度-電流の検量線に攪拌時のモータの電流値を当てはめることにより、ナノ粒子分散ナトリウムの粘度を計測した。試験条件は、表 2-1 の通りである。

2.3.3 調製及び粘度測定結果

(1) 調製結果

調製のための攪拌を終了してから、24 時間経過後のサンプルを温度を保持した状態で、高さが異なる 2 つのポイント(上部、中央)から採取することにより、ナノ粒子の分散量を測定した。測定結果を表 2-2 に示す。本結果から、上部と中央ではいずれの金属も濃度差が生じること、すなわち凝集により沈降することがわかる。Ni や Cu のように磁性を有する金属の場合には、ナノ粒子同士が鎖状に繋がり衝突断面積が増大傾向にあり、凝集効果が大きくなるものと考えられる。このことは、Ni や Cu と比重が大きく異ならず磁性を有しない Ag よりも濃度が小さいことから明らかである。一方、Ti は本試験で用いた金属の中で最も比重が小さく、かつ非磁性金属であったため、沈降量が最も少なかったと考えられる。

本研究に用いたナノ粒子は、図 2-1 に示したように、粒子径に分布が存在する。小さい粒子は 10nm 程度であるのに対して大きい粒子は 20nm 以上となっている。しかも Ni ナノ粒子のように磁性を持つものは鎖状につながっている。したがって、本研究に用いたナノ粒子をナトリウム中に分散させた場合には、比較的小さな粒子は凝集し難いものの、径が大きい場合や鎖状の場合には粒子同士の衝突確率が増大し、温度が高い場合であっても粒子が凝集し沈降することにより、上部と下部で比較的大きな濃度勾配が生じると考えられる。

以上から、凝集が少なくなる適切なナノ粒径の範囲あるいは凝集を防止する手法について、今後検討する必要があると考えられる。

(2) ナトリウム D 線の発光

Ni、Ag、Ti、及びSUS304 のナノ粒子をナトリウムに分散させている時、るつぼ上部の不活性ガス雰囲気に放出された蒸気からナトリウム D 線が観察された。ナトリウム D 線とは、ナトリウム原子の外殻電子がエネルギー的に上の軌道におしあげられてもとの軌道に落ちるときに放出される、波長が 588.995nm 及び 589.592nm の可視光線である。Cu に関して同様にナトリウム D 線の発光が予想されるが、試料調製時に確認は行っていなかった。ナトリウム D 線による発光写真及び輝度分布を図 2-10 に示す。この輝度分布は、るつぼ上部の炎形状の蒸気の発光領域を映像化し、発光領域中心からの距離を横軸に、発光輝度の尺度として映像画像のピクセル数を縦軸に表したものである。このナトリウム D 線の発光は、蒸発前

にはナトリウム原子は励起状態にあり、蒸発とともに基底状態(通常の蒸気)になることを示唆している。純ナトリウムの場合には、同条件では励起エネルギーが小さいため図 2-10 と同様に映像化しても輝度ピクセルは生じない。肉眼はもとより光検出器によっても検出困難である。本試験で得られたナトリウム D 線の発光を生じる励起状態を実現するためには、ナトリウム原子が何らかの原子と結合すること、あるいは外部からレーザー光のような比較的大きなエネルギーの供給が必要である。本調整時には外部からのエネルギー供給はなかったことから、蒸発前にはナトリウム原子はナノ粒子と図 2-11 に示したイメージのように結合状態にあり、蒸発とともにナトリウムとナノ粒子が解離したと考えられる。さらに、Ni 及び Ti(ともに 15wt.%)調整時の蒸気を、るっぽ上部に設置した時計皿で採取(約 20~30 分間)し、ICP により金属濃度分析を行ったところ、蒸気中に Ni 及び Ti がそれぞれ 1000 及び 200 wt.ppm 測定された。以上から、液体ナトリウム中ではナノ粒子とナトリウム原子が結合した状態で存在し、ナトリウム蒸気とともにナトリウム原子が結合したナノ粒子も蒸発したと考えられる。

(3) 粘度測定結果

昨年度の住友電工製 Ni ナノ粒子では、Ni 含有率約 45wt%までは大きな粘度上昇は確認されなかつた。本試験では、日本ナノテク(株)製ニッケル、銀、チタンを対象として、実用的であろうと予想されるナノ粒子含有率 15wt%における粘度計測を行った。その結果を表 2-4 に示す。含有率 15wt%では各粒子とともに懸濁して攪拌が出来なくなる等の問題は無くスラリー状態を保ち、粘度の上昇は確認されなかつた。このことから液体ナトリウムへのナノ粒子(Ni, Ag, Ti)の添加については流体力学的な特性としても適用可能なことがわかつた。

第3章 ナノ粒子分散ナトリウムへの水適落下試験

ナノ粒子の分散試験より、ナノ粒子分散ナトリウム(ナノ流体)のサンプルには濃度分布が生じることがわかった。そこで小粒径化等の最適化は行われていないものの、サンプル切り出し位置を上部、中央、下部と分け、サンプリング位置の違いによる反応抑制の程度を確認することとした。まず最初に、昨年度の結果を確認するために、昨年度とは製造方法及びサイズの異なるナノ粒子(日本ナノテク(株)製)を分散したナトリウムに水を滴下する試験を行った。本試験は、滴下した水の全てがナノ粒子分散ナトリウム中のナトリウムと反応し、必ずナトリウムが残る条件での試験(以降、「ナトリウムリッチ試験」と記述する。)である。

3.1 試験方法

図 3-1 にナトリウムリッチ試験装置を、図 3-2 に装置の外観写真を示す。本装置は、主として反応容器、マイクロピペット、熱電対、圧力発信器から構成されており、反応容器内部に設置された試験管の中にナノ流体を設置し、上部にあるマイクロピペットから水滴を落下させ、ナノ流体と水との反応試験を行う装置である。本試験では、熱電対による資料上部の温度、及び圧力発信器による圧力を測定した。試験条件を表 3-1 に示す。昨年度の試験において反応低減効果の可能性が最も大きかった Ni ナノ粒子を 15wt% 分散させたナトリウムを資料とし、るつぼの上部、中央、及び下部でサンプリングし Ni ナノ粒子濃度を分析するとともに、温度及び圧力を測定した。

3.2 試験結果及び考察

図 3-3～図 3-14 に試験結果を示す。これらの図から、Ni ナノ粒子を分散させたナトリウムは、ナトリウム 100% の場合よりも温度及び圧力ともに低下する結果及び同程度の結果が得られ、昨年度のように顕著な差は現われなかった。この理由は、製造方法の異なる Ni ナノ粒子を用いたこと、及び資料上部の熱電対の設定が適切ではなかったと考えられる。

昨年度に用いた Ni ナノ粒子(住友金属(株)製)は湿式法により製造されたため、図 2-8 の写真に見られるように、粒子表面に比較的多くの酸素が吸着していたと考えられる。この粒子をナトリウムに分散させた場合、Ni よりも Na の方が酸化物標準自由エネルギーが小さい(Appendix A-2 参照)ため、粒子と結合していた酸素がナトリウムに奪われ、酸化ナトリウムが生成されたと考えられる。このナトリウム酸化物生成により純ナトリウムの量が少なくなり、結果的にナトリウム水反応が抑えられたと推定される。一方、本試験に用いた Ni ナノ粒子は乾式法により不活性ガス中で製造されたため、図 2-7 に見られるように粒子に付着している酸素は極めて少なく、酸化ナトリウムの生成がほとんど生じなかつたと推定される。したがって上記の理由により、本試験では昨年度に実施した試験のような顕著な差が現れなかつたと考えられる。

測定方法に関しては、サンプル上部のガス温度を測定するという方法を用いたため、水滴の落下条件が全く同じであったと仮定しても、サンプルの切り出し形状や設定形状の微妙な違いにより水滴と接触する面積が異なり、反応速度やガスの自然対流状況が大きく異なると考えられる。そこで、図 3-15 に示したように容器底面外側の温度測定を追加した。上記の追加測定は、容器のガラスを隔て、しかも水との反応

位置はサンプル上部であるため、正確な温度は得られないものの、再現性のあるデータを取得し反応活性度の低減傾向の有無を判断するために行った。測定結果を図3-16～図3-19に示す。図から、容器底面の温度もサンプル上部温度と同様に、Niナノ粒子を分散させたサンプルが純ナトリウムより低い温度となるという明らかな結果は得られなかつた。図3-20に本試験におけるピーク温度を示す。Ni濃度はサンプルに含まれるNiをICP分析により求めた値であり、また横軸を対数で表示したため、ナノ粒子を全く含まない場合をプロットの便宜上 1.0×10^{-4} とした。図からピーク温度についても、Niナノ粒子濃度にかかわらずほぼ一定値となる傾向が得られ、上記の温度履歴の傾向と同様であることがわかる。一方、圧力上昇に関しては、温度のような他の因子が少ないと認められ、比較的良い再現性を有するデータが得られると期待できる。図3-21に圧力のピーク値を示す。図からNiナノ粒子の濃度が大きくなる程圧力ピーク値が小さくなる、すなわちナトリウム水反応の活性度が抑えられる傾向にあることがわかる。

以上から、本試験では反応抑制効果の有無が顕著に現れる温度データは取得できなかつたものの、圧力上昇に関しては、Niナノ粒子の濃度が大きくなるにしたがい圧力上昇が抑えられる傾向は得られた。

昨年度に実施したナトリウムリッチ試験では、本試験と同じ方法を用いたにもかかわらず、水との反応を抑制する効果が温度データに顕著に現れた。昨年度に使用したナノ流体に関して、本研究と異なる点は次の通り。

- ①ナノ粒子表面の酸化層が比較的厚かつたこと(図2-8参照)
- ②ナノ粒子が鎖状となり等価直径が比較的大きかつたこと
- ③分散・調製後直ちに固化させたこと(ナノ粒子の分散濃度が大きかつたこと)

これらの相違点の内、①からはナトリウム中に Na_2O のような酸化ナトリウムが生成され純なナトリウムの量が少なくなり、したがって水との反応も少なくなったと考えられる。また、②及び③からは比較的大きな体積を占めるナノ粒子の分、純ナトリウムの量が少なくなり、結果的に水との反応も少なかつたと考えられる。したがって、昨年度の反応試験では上記の両現象により純ナトリウムよりも顕著に反応抑制効果が現れたと推定できる。しかしこれらの反応抑制効果は、実機プラントの冷却材への適用を考えた場合、不純物混入及び凝集・沈降の問題のため、適切な効果とは考えられない。

第4章 ナノ粒子分散ナトリウムの水中落下試験

第3章に示したように、ナトリウムリッチ試験は、温度測定結果の再現性が十分には得られなかつたため、十分の量の水にナノ粒子分散ナトリウムを滴下させる試験(水リッチ試験)を行うこととした。以下に試験方法及び試験結果を記述する。

4.1 試験方法

4.1.1 ナトリウム水反応試験装置

図4-1に水リッチ試験装置を、図4-2に試験装置の外観写真を示す。本装置は、主として反応容器、熱電対、圧力発信器、ナノ流体設置部から構成されており、水40mlを入れたビーカーを反応容器内部に設置し、その直上からナノ流体を水中へ落下させる仕組みとなっている。また、試験中に水の温度を均一に保つために、ビーカーの下部にスターラーを設置している。

ナノ流体と水との反応試験では、図4-3に示した熱電対(T1～T6の6点)による水中及び雰囲気ガス温度の計測、圧力発信器による圧力測定、及びガスクロマトグラフィによる水素濃度の計測を行った。水素濃度の測定は、反応終了後のガスをサンプリングバッグに採取し分析という手法であるため、得られた水素濃度は全試験時間における総量である。

4.1.2 ナトリウム水反応試験条件

試験条件を表4-1に示す。サンプルは、純ナトリウムと、Ni、Ti、Cu、Ag、及びSUS304を分散させたナトリウムを、るつぼの上部及び中央から採取したものを用いた。水40mlの中にナトリウム及び調製したナノ粒子分散ナトリウムを落下させ、水との反応試験を行った。ここで、ナトリウム及びナノ粒子分散ナトリウムが水面で反応すると、反応熱がガス側に逃げてしまうことが懸念されたため、球状に整形した試験片約0.2gをSUS球を5個入れた50番の金属メッシュの中に設置し、水中で反応させることとした。

4.1.3 データ整理方法

本試験データの整理に関しては、純ナトリウムと水との反応は、 $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2$ のみが生じると仮定する。また、ナノ粒子分散ナトリウムと水との反応は、分散したナノ粒子(ICPにより分析)を除いたナトリウムが、上記の反応式にしたがって水と反応すると仮定する。さらに、「試験装置からの放熱はない」、「発生水素がら雰囲気ガスへの熱輸送はない(したがって、雰囲気ガスの温度は変化しない)」、及び「ガスは理想気体の状態方程式にしたがう」と仮定した。以上の仮定を用いると、水の上昇温度 ΔT_w 、水素発生量 n_{H_2} 、及び上昇圧力 ΔP_g は、それぞれ式(4-1)、(4-2)、及び(4-3)で表される。

$$\Delta T_w = \frac{1}{\rho_w c_{p,w} V_w} \frac{m_{\text{Na}}}{M_{\text{Na}}} Q \quad (4-1)$$

$$n_{H2} = \frac{1}{2} \frac{m_{Na}}{M_{Na}} \quad (4-2)$$

$$\Delta P_g = n_{H2} \frac{R_0 T_g}{V_g} \quad (4-3)$$

ただし、 m_{Na} ：試料の重量、 M_{Na} ：ナトリウムの分子量、 Q ：ナトリウム水反応の反応熱、 V_w ：水の体積、 ρ_w ：水の密度、 $c_{p,w}$ ：水の比熱、 R_0 ：気体定数、 T_g ：ガス温度、 V_g ：ガス体積である。

一方、水素発生量に関しては、測定では反応終了時の雰囲気ガスを1気圧換算で v_g サンプリングし、さらに分析時のガス量確保のためにアルゴンガス v_{Ar} で希釈し、次式で表される体積分率 χ を測定した。

$$V_{H2} = n_{H2} \frac{T_g}{T_0} v_0 \quad (4-4)$$

$$\chi = \frac{V_{H2}}{V_{H2} + V_g} \frac{v_g}{v_g + v_{Ar}} \quad (4-5)$$

ただし、 V_{H2} は生成された水素の体積、 v_0 及び T_0 はそれぞれ 0°C 標準状態におけるガスの体積及び絶対温度である。

4.2 試験結果

4.2.1 ナノ粒子と水との反応

ナノ粒子分散ナトリウムと水との反応を評価する際に、ナノ粒子と水との反応は生じないことを確認する必要がある。このため、ナトリウム水反応試験に先立って、ナノ粒子をビーカーの水に落下させ、スターラーにて攪拌し、その時の温度変化を熱電対で測定した。計測試験装置の写真を図 4-4 に示す。なお、本試験では Ni ナノ粒子を使用し、雰囲気ガスは水リッチ試験と同様、超高純度アルゴンとした。

Ni ナノ粒子と水との反応試験結果を図 4-5 に示す。水温は多少ドリフトしているが、これはスターラーによる回転むらによるものであり、明らかな水温上昇は確認されなかった。すなわち、ナノ粒子分散ナトリウムと水の反応は、基本的にはナトリウムと水の反応が大きく寄与し、ナノ粒子と水の反応はほとんど寄与しないことがわかった。

4.2.2 ナノ粒子分散ナトリウムと水との反応

(1) 温度及び圧力測定結果

試料毎の水とガスの温度履歴、及び圧力履歴を図 4-6～図 4-19 に示す。これらの図に示した ΔT 及び ΔP はそれぞれ反応開始前後の水のピーク温度差及びガスのピーク圧力差を表す。何れの図においても

ても、測定時間 50 秒以内には水の温度及び圧力ともに定常状態となっていることがわかる。ガス温度 (T3 ~ T6) に関しては、純ナトリウム(図 4-6 及び図 4-7)の場合、最大 8.0°C 及び 16°C 程度の温度上昇が測定された。そこで、ガス温度は定常状態も上記の温度上昇値と仮定し、アルゴンガス及び発生水素量を用いて、水側に移行した熱量に対するガス側に移行した熱量を求めるとき、総発熱量に対して 0.6~1.1% 程度となる。図 4-8~図 4-12、図 4-14、図 4-15、図 4-17、及び図 4-18 においてもガスのピーク温度差は上記の範囲以下であるため、水側に移行した熱量に対するガス側に移行した熱量は純ナトリウムの場合以下となる。図 4-16 に関しては、水面近くの温度 (T2) は他のケースと同傾向の温度履歴を示しているのに対して、水底近くの温度 (T1) は測定範囲を越え激しい振動が生じている。これはサンプルが直接熱電対と接触したため、水温が測定できなかったと考えられる。したがって、T1 を除けば本試験は上記試験と同様な結果と評価できる。一方、図 4-13、及び図 4-19 の 2 ケースは、サンプルが水面に浮上し水素が水を介さないで直接アルゴンガス雰囲気に放出されたため、ガスのピーク温度差は 17°C 以上(測定範囲以上) となつた。しかし仮に 30°C 程度の温度差があつたと仮定しても水側に移行した熱量に対するガス側に移行した熱量は約 2% となり非常に小さい。以上から、水素ガス放出による熱移行量は水への熱移行量と比べて非常に小さいため、4.1.3 で用いた「発生水素がら雰囲気ガスへの熱輸送はない」という仮定は妥当と考えられる。

圧力測定結果については、図 4-13 及び図 4-19 以外は変動量も少なくなだらかに上昇し定常状態に達していることがわかる。上記の 2 ケースでは、サンプルが水面に浮上したため圧力が急激に上昇した。したがって、温度及び圧力の評価には上記 2 ケースは用いることはできないものの、積算値である水素発生量は評価できると考えられる。

(2) 定常状態における温度、圧力及び水素濃度

4.1.3 に記述した方法により求めた値(以降「理論値」と記載)と、本試験で測定した値を表 4-2 に示す。また、温度、圧力、及び水素濃度について理論値と測定値をそれぞれ図 4-20~図 4-22 に示す。これらの図では、プロットの便宜上ナノ粒子含有率(w%)がゼロ(純ナトリウム)の場合は 10^{-4} の値とした。また、いずれの図においても全測定データを最小二乗法により平均した曲線(指數関数)もプロットした。

温度(図 4-20)に関しては、理論値は測定値よりも 1~3°C 程度高い値となつたものの、両者の傾向は良く一致した。両者に差が生じた原因は、実際の反応が理論値を計算する際に用いた反応式よりも複雑であったこと、試験装置からの放熱、等が考えられる。本結果から、ナノ粒子濃度が 1% を越えると温度下降が始まり、10% 以上で顕著な温度下降が得られることがわかる。したがって、理論値を導出する過程から、ナノ粒子が含まれた分だけナトリウム量が少なく、水との反応量も少なかつたためと推定できる。圧力(図 4-21)に関しては理論値と測定値は比較的良く一致し、温度と同様な傾向となつた。また水素濃度(図 4-22)に関しては、理論値と測定値と約 0.35% の差があり原因は温度の場合と同様と推察されるも。しかし両者の傾向は比較的良く一致し、温度や圧力と同様な特性を示すことがわかる。

以上、定常状態では温度、圧力、及び水素濃度のいずれも理論値は測定値を比較的良く説明できることから、ナノ粒子に付着したナトリウムは定常状態に至るまでに殆ど全てが水と反応すること、及びナノ粒子の含有率が大きくなれば、その分ナトリウム量が少なくなり、3 章に記述した「ナトリウムリッチ試験結果」と同様に水との反応量も少なくなったと考えられる。

4.2.3 圧力上昇勾配

本研究に用いたナノ粒子分散ナトリウムは、定常状態に至るまでにほぼ全てのナトリウムが水と反応することが4.2.2の検討で明らかとなった。ここでは、温度及び圧力の上昇勾配を評価することにより、ナノ粒子の存在がナトリウムと水との反応に影響を及ぼすかどうかについて検討する。なお、温度データについては振動が大きく精度良い評価は困難と考えられるため、比較的安定な圧力変化について検討する。

(1) 圧力上昇勾配評価モデル

本試験で測定された温度及び圧力データでは、前者よりも後者の方が比較的安定していた。また、圧力は気中温度が一定とすれば反応量に比例すると考えられることから、圧力履歴カーブより反応速度を推定し圧力上昇勾配を評価することを検討する。なお、水と試料との反応は水と試料の接触速度及び接触後の反応速度の双方に依存することから、反応速度とは、むしろ総括反応速度とも表現すべきと考えられる。

ここでは、水と試料との反応は、接触速度及び接触後の反応速度の双方に依存するとし、反応速度は接触(反応面)面積と純化学的な反応速度に比例するものと考える。なお、試料は簡単化のため球形とする。 M を試料の重量、 R を反応量、 TR を反応総量、 r を試料半径、 γ_s を試料比重量、 K を反応速度に係わる定数(接触面積と反応速度に比例する)とすると、以下の関係が成立つ。

$$R = K \cdot (4 \pi r^2) \cdot w \quad (4-6)$$

$$\frac{dM}{dt} = -R \quad (4-2)$$

$$TR = \int_0^t R dt \quad (4-3)$$

$$M = \gamma_s \frac{4\pi}{3} r^3 \quad (4-4)$$

また、図4-23に示したように、気泡ポンプ効果により試料の下方部から流入すると考えると、水の駆動力は圧力損失と等しいことから、試料上方流れの圧力損失を考慮すると、

$$H[\gamma_w - \gamma_w(1-\alpha)] = H\alpha\gamma_w \quad (4-5)$$

$$H\alpha\gamma_w = \Delta P = \zeta \frac{I}{2g\gamma_w} w'^2 \quad (4-6)$$

が成立つ。ただし、 α :ボイド率、 γ_w :水の比重量、 H :、 ζ :流路の圧損係数である。式(4-6)は、 $\gamma'_w \approx \gamma_w$ 、 $w' \approx w$ と近似し次式で評価する。

$$H\alpha\gamma_w = \varsigma \frac{I}{2g\gamma_w} w^2 \quad (4-7)$$

一方、水及びガスの体積流量をそれぞれ $V.$ 及び V_g 、反応量からガスの体積への換算係数を K_v 、水の流路面積を A とすると、 $V_g = K_v R$ 及び $V. = A \cdot w / \gamma_w$ で表されるので、ボイド率 α は次式となる。

$$\alpha = \frac{V_g}{V. + V_g} \approx \frac{V_g}{V.} = \frac{K_v R}{A \cdot w / \gamma_w} \quad (4-8)$$

したがって、式(4-5)、(4-7)、及び(4-8)より、 α を消去し w について解くと次式が得られる。

$$w = \left(\frac{2g\gamma_w^3 K_v H}{\varsigma A} \right)^{1/3} \cdot R^{1/3} \quad (4-9)$$

式(4-9)を式(4-1)に代入し、式(4-2)及び式(4-4)を用いると、試料の成長速度は次式で表される。

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{KDI}{4\pi\gamma_s} \cdot r, \quad KDI = (K \cdot 4\pi)^{3/2} \left(\frac{2g\gamma_w^3 K_v H}{\varsigma A} \right)^{1/2} \quad (4-10)$$

KDI は試験体系のみで決まるため、 $K_t \equiv KDI / (4\pi\gamma_s)$ とおき、反応前の試料の半径を r_0 とすると、

$$r = r_0 \exp(-K_t t) \quad (4-11)$$

となる。したがって、式(4-3)より TR は次のように求められる。

$$TR = M_0 [1 - \exp(-3K_t t)], \quad M_0 = \gamma_s \frac{4\pi}{3} r_0^3 \quad (4-12)$$

ここで、圧力に関する反応速度係数を K_p 、 $P = K_p \cdot TR$ 、時間が無限大の時の圧力を P_∞ とすると、圧力は最終的に次式となる。

$$P = P_\infty [1 - \exp(-3K_t t)] \quad (4-13)$$

ここで、圧力勾配を評価するために時定数 $\tau \equiv 1/3K_t$ を定義すると、式(4-13)は式(4-14)で表される。

$$P / P_{\infty} = 1 - \exp(-t / \tau) \quad (4-14)$$

式(4-14)では $t = \tau$ の時、 $P = 0.63P_0$ となるので、測定データから P_{∞} を得、さらに $P = 0.63P_0$ となる時刻を τ とする。したがって、 τ が大きい程圧力上昇勾配は小さくなり反応速度も小さくなる。

(2) 測定データとの比較

図 4-24～図 4-37 に Case-1～Case-14 における圧力時間変化を示す。これらの図には式(4-14)より計算した圧力カーブも同時にプロットした。これらの図から、全てのケースにおいて、 $t \leq \tau$ の範囲では式(4-14)と測定値はほぼ一致することがわかる。したがって圧力上昇勾配を評価する場合、式(4-14)で表される時定数で評価できることがわかる。また $t > \tau$ の範囲では、式(4-14)から計算した値は、図 4-25～図 4-26、図 4-28、図 4-29、図 4-32、図 4-33、及び図 4-36 では測定値と同程度となり、図 4-27、図 4-30、及び図 4-35 では測定値よりも小さな値となった。しかし、式(4-14)と測定値との差は最大 10%程度であり、本試験の測定精度を考慮すると式(4-14)で表されるモデルは比較的良好現象を捕らえていると考えられる。特に、図 4-35 では図 4-16 の温度変化のような変動は生じてないため、前述したようにサンプルが直接熱電対 T1 と接触したことが確認できた。また図 4-31 及び図 4-37 では、図 4-13 及び図 4-19 の温度変化に現れたように、比較的高い温度の水素が水を介さないで放出されたためと考えられる。

式(4-14)を用いて得られた時定数を表 4-3 及び図 4-38 示す。純ナトリウムの時定数は 2.35 及び 2.05 であり、Ni30%上部(Case-5)及び Ti15%中央(Case-8)は同程度の値となったものの、それ以外の時定数は大きな値となっている(すなわち純ナトリウムよりも反応速度が小さくなっている)ことがわかる。定常状態における結果では、ナノ粒子含有率がほぼゼロに近い領域では、純ナトリウムの結果(温度差、圧力差、水素濃度)と同程度であった。しかし、上記の時定数はナノ粒子含有率が小さい領域においても純ナトリウムよりも大きな値となっている。このことは、ナノ粒子が存在する分だけナトリウムが少なくなったためではなく、小粒径のナノ粒子がナトリウム原子と結合してクラスターを形成しており、図 4-39 に示したイメージのように、その結合力により水との反応を遅らせたためと考えられる。したがって、反応抑制効果が顕著に現れるためには、本研究に用いたナノ粒子よりもさらに小さくかつ均一に近い粒径分布を有するナノ粒子を用いる必要があると考えられる。

以上から、本研究における試験ケースが少ないため、今後さらにデータを蓄積する必要はあると考えられるものの、圧力上昇勾配を評価することにより、ナノ粒子を分散したナトリウムは水との反応を抑制する可能性があることが明らかとなった。

第5章 結 言

ナノ粒子のナトリウムへの分散特性を把握するとともに、ナノ流体の水との反応抑制効果を確認することを目的として、Ni, Cu, Ag, Ti 及び SUS304 のナノ粒子を用いて分散・調製試験及び水との反応試験を行った。試験の結果、次の事柄が明らかとなった。

- (1) Ni, Ag, Ti 及び SUS304 のナノ粒子を 350°C の液体ナトリウムに分散させている時、ナトリウム蒸気から高輝度のナトリウム D 線が観測されるとともに、ナノ粒子を構成する金属が検出された。本結果から、これらのナノ粒子は液体ナトリウム中にナトリウムと結合した状態で存在し、蒸発とともにナノ粒子とナトリウムが解離しナトリウム D 線が放出されると考えられる。このことにより、比較的小さなサイズの粒子はナトリウムと結合してクラスターを形成し、ナトリウム中に安定に分散することがわかった。
- (2) フラッシュ蒸発法により製造したナノ粒子は、いずれも酸化層が非常に薄くかつ粒径を比較的小さくすることが可能であることがわかった。さらに、本手法を用いて製造されたナノ粒子をアルコールに分散させ上澄みを採取することにより、10nm 以下の均一粒径分布に近いナノ粒子が製造できる見通しが得られた。
- (3) ナノ流体と水との反応試験から、いずれの金属種においても温度変化については純ナトリウムと同程度であったものの、圧力変化についてはその上昇勾配が純ナトリウムより小さい傾向にあることがわかった。本試験では安定分散のための小粒径化等の最適化が行われていなかつたため、今後最適化されたナノ粒子を用いて、反応抑制効果の確認を行う必要がある。

以上の知見を踏まえ、今後均一粒径分布を有する小粒径のナノ粒子を用いた反応試験を実施し、ナノ流体と水や酸素との反応抑制機能を明らかにする予定である。

参考文献

- 1) M.A. Duncan and D.H. Rouvray, "Microclusters," Sientific American, December 1989
- 2) R.W. シーゲル, "ナノサイズの超微粒子材料," 日経サイエンス 1997 年 3 月号
- 3) S.U.S. Choi, "Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles," Developments and Applications of Non-Newtonian Flows, ASME FED-Vol.231/ MD-Vol.66, 1995
- 4) Y. Xuán and W. Roetzel, "Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids," Int. J. Heat Mass Transfer, vol.43, 2000, 3701-3707
- 5) J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu and L.J. Thompson, "Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles," Applied Physics Letters, vol.78(6), 2001, 718-720
- 6) S. Lee and S.U.S. Choi, "Application of metallic nanoparticle suspensions in advanced cooling systems," Recent Advances in Solids/Structures and Application of Metallic Materials, ASME PVP-Vol.342/MD-Vol.72, 1996
- 7) 菅野暁, 近藤保, 茅 幸二, "新しいクラスターの科学 - ナノサイエンスの基礎 -," 講談社サイエンティフィック, 2002 年 6 月
- 8) 大平博昭, 荒邦章, "ナノ粒子を分散させた機能性液体金属に関する研究," JNC TN9400 2003-044, 2003 年 9 月
- 9) 大平博昭, 荒邦章, "ナノ粒子を分散させた機能性液体金属の開発," 日本機械学会東北支部第 39 期秋季講演会, 講演論文集 No.031-2, 2003 年 9 月

表 2-1 粘度測定試験条件

温度	350 °C
ナノ粒子	Ni
	Ag
	Ti
ナノ粒子含有率	15 w%
校正用標準液	JS20～JS1000

表 2-2 調製後 24 時間経過した時のナノ粒子の含有率

Case	金属	初期分散濃度(wt.%)	保持時間	サンプリング場所	重量濃度
3	Ni	15	24 時間	上部	< 100 ppm
4				中央	1400 ppm
5	Ni	30	15	上部	4.32 %
6				中央	38.0 %
7	Ti			上部	10.7 %
8				中央	23.5 %
9	Cu			上部	< 100 ppm
10				中央	200 ppm
11	Ag			上部	1500 ppm
12				中央	4700 ppm
13	SUS304			上部	900 ppm
14				中央	2.05 %

表 2-3 粘度測定結果

	粘度 (mPa·S)
Na	0.3～0.5
Ni	0.3～0.5
Ti	0.3～0.5
Ag	0.3～0.5

表 3-1 ナトリウムリッチ試験条件

	分散金属種	調製時の含有率(%)	るっぽサンプリング位置	試験片重量(g)	水滴落下量(cc)	試験片形状
ナトリウム	-	-	-			
ナノ粒子分散ナトリウム	Ni	15	上部	0.2	0.05	板状
			中央			
			下部			

表 4-1 水リッチ試験条件

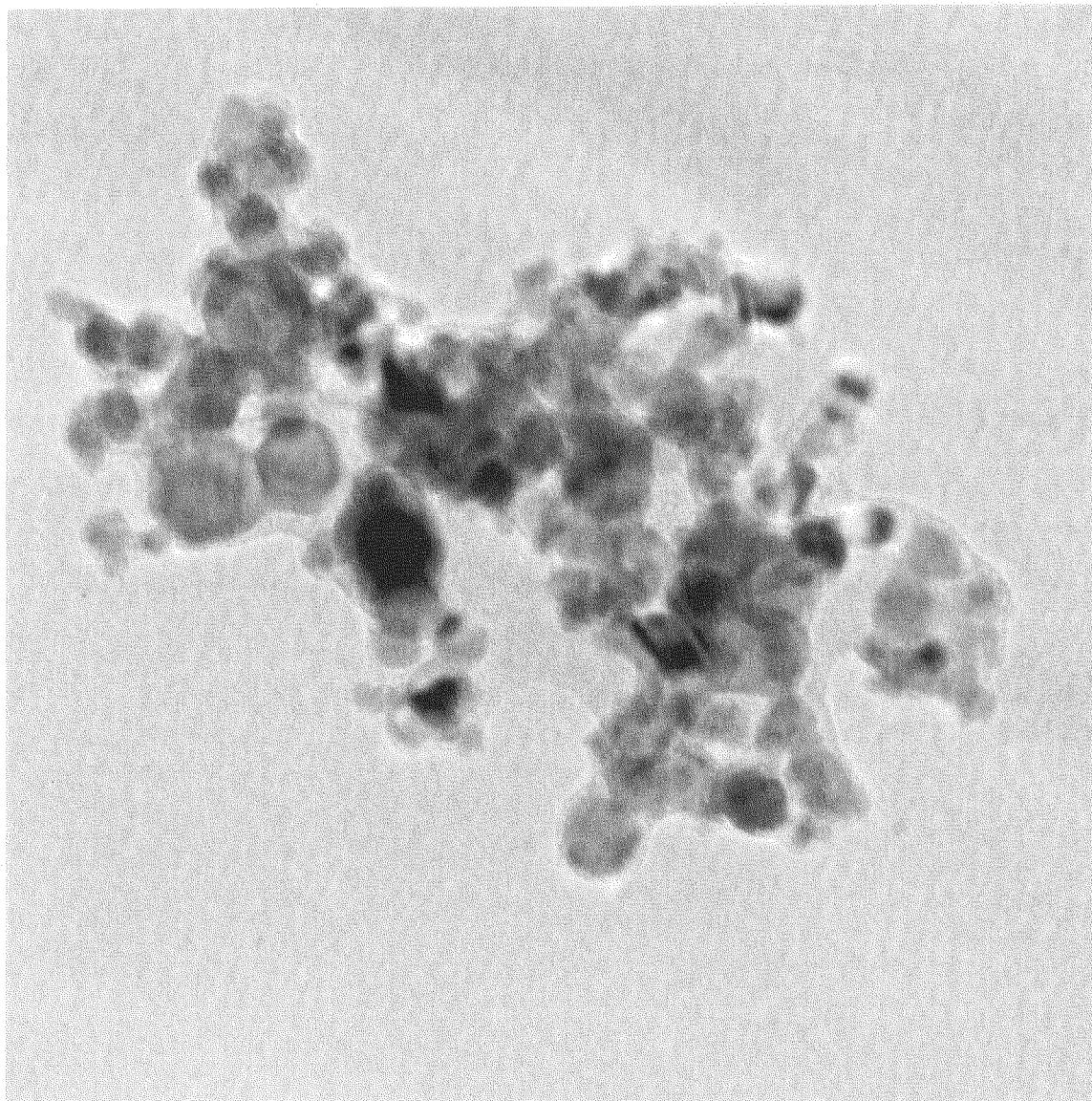
	分散金属種	調製時のナノ粒子含有率(w%)	るつばのサンプリング位置	試験片重量(g)	水量(cc)	試験片の形状
ナトリウム	-	-	-			
ナノ粒子分散ナトリウム	Ni	15	上部	0.2	40	球状
			中央			
		30	上部			
			中央			
	Ti	15	上部			
			中央			
	Cu	15	上部			
			中央			
	Ag	15	上部			
			中央			
	SUS304	15	上部			
			中央			

表 4-2 水リッチ試験結果

Case	ナノ粒子	サンプリング場所	重量(g)	圧力変化ΔP 実測値(kPa)	圧力変化ΔP 理論値(kPa)	温度変化ΔT 実測値(°C)	温度変化ΔT 理論値(°C)	水素濃度実測値	水素濃度理論値	ICPによるナノ粒子含有率
1	Na100%	-	0.202	11.94	12.08	10.0	8.0	1.35	1.86	-
2		-	0.200	11.82	12.17	9.9	7.9	1.69	1.85	-
3	Ni15%	上部	0.202	11.94	12.42	10.0	8.0	1.57	1.86	< 100ppm
4		中央	0.203	12.00	11.75	10.0	8.4	1.57	1.87	1400ppm
5	Ni30%	上部	0.201	11.35	12.00	9.5	7.6	1.49	1.78	4.32%
6		中央	0.203	7.45	7.17	6.2	5.6	0.68	1.21	38%
7	Ti15%	上部	0.202	10.64	11.25	8.9	7.8	1.49	1.68	10.7%
8		中央	0.201	9.10	8.92	7.6	4.4	1.00	1.46	23.5%
9	Cu15%	上部	0.201	11.88	12.42	9.9	8.4	1.49	1.86	< 100ppm
10		中央	0.200	11.82	12.75	9.9	8.8	1.48	1.85	200ppm
11	Ag15%	上部	0.202	11.94	12.67	9.9	8.3	1.56	1.86	1500ppm
12		中央	0.201	11.82	10.67	9.9	6.9	1.59	1.85	4700ppm
13	SUS15%	上部	0.203	12.00	12.42	10.0	8.3	1.56	1.87	900ppm
14		中央	0.202	11.70	10.58	9.8	6.9	1.49	1.83	2.05%

表 4-3 水リッヂ試験における圧力変化の時定数

Case	ナノ粒子	サンプリング位置	P_{∞}	$0.63 P_{\infty}$	時定数 τ
1	Na100%	－	11.80	7.433	2.35
2		－	12.07	7.604	2.05
3	Ni15%	上部	12.16	7.661	2.85
4		中央	11.74	7.398	2.90
5	Ni30%	上部	11.81	7.438	2.20
6		中央	7.151	4.505	3.70
7	Ti15%	上部	11.33	7.140	3.80
8		中央	8.892	5.602	2.35
9	Cu15%	上部	12.57	7.920	3.30
10		中央	12.76	8.039	2.90
11	Ag15%	上部	12.56	7.916	2.80
12		中央	10.68	6.730	3.20
13	SUS15%	上部	12.48	7.865	2.90
14		中央	10.55	6.645	2.95



03-60K.tif
Ni
Cal: 3.377 pixel/mm
Acquired Apr 5, 2003 at 9:25

20 nm
HV= 300kV
Direct Mag: 60000x
X: Y: T:
AMT Camera System

図 2-1(a) Ni ナノ粒子の TEM 画像



16-60K.tif

Cu

Cal: 3.377 pixel/nm

Acquired Apr 5, 2003 at 11:12

20 nm

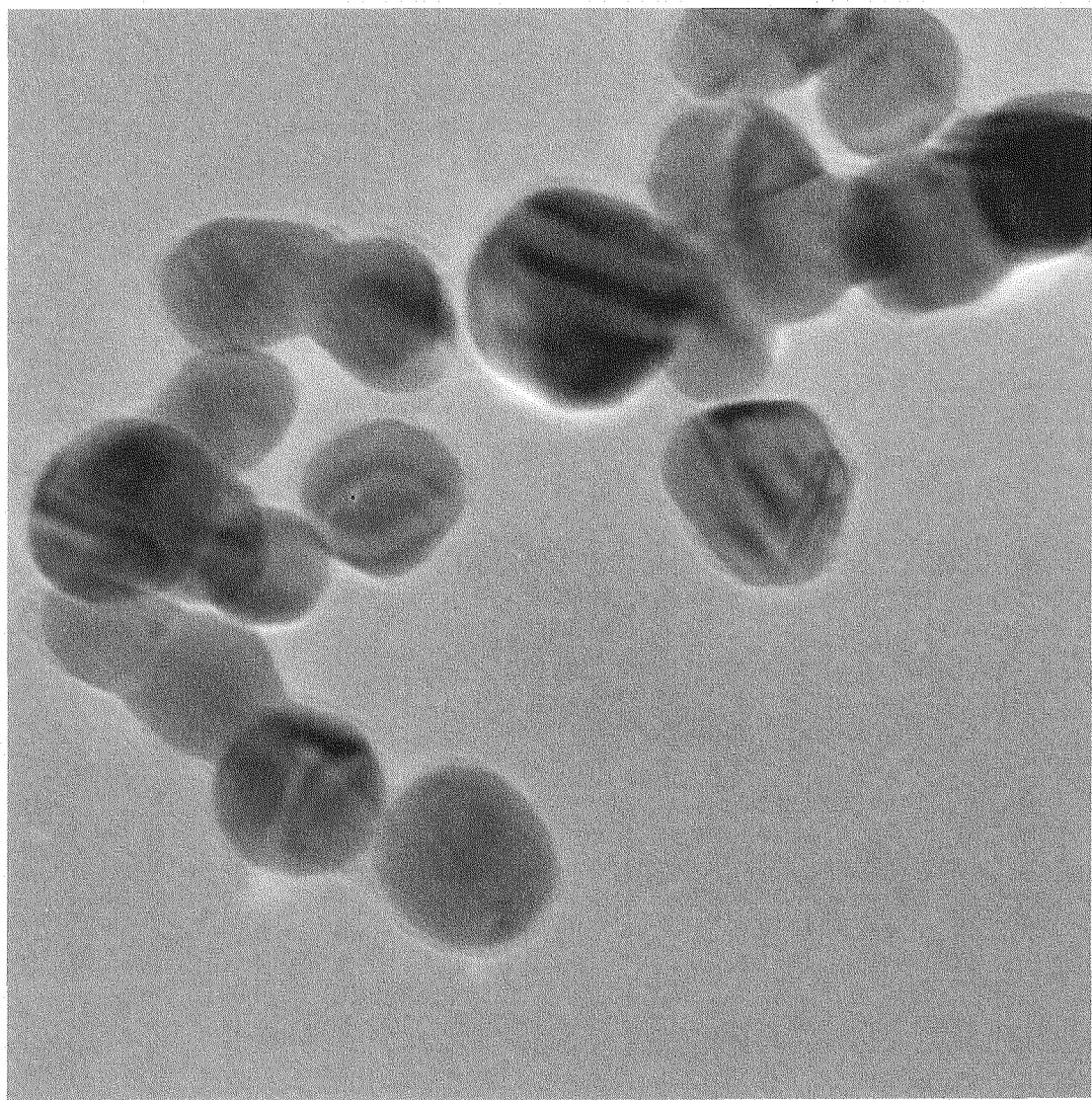
HV= 300kV

Direct Mag: 60000x

X: Y: T:

AMT Camera System

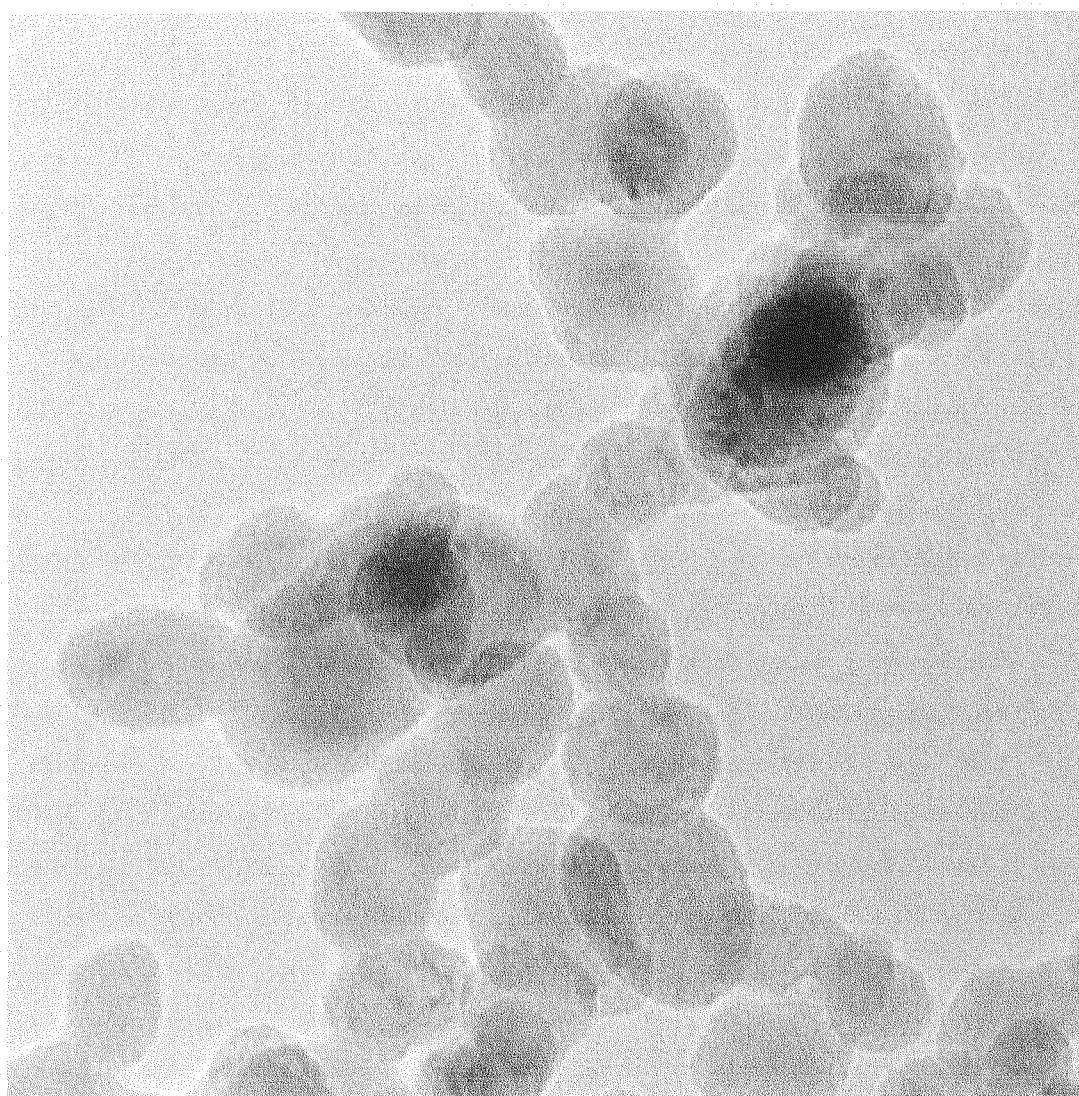
図 2.1(b) Cu ナノ粒子の TEM 画像



03-100K.tif
Flash Ag
Cal: 5.629 pixel/nm
Acquired Aug 12, 2003 at 10:03

20 nm
HV= 300kV
Direct Mag: 100000x
X: Y: T:
AMT Camera System

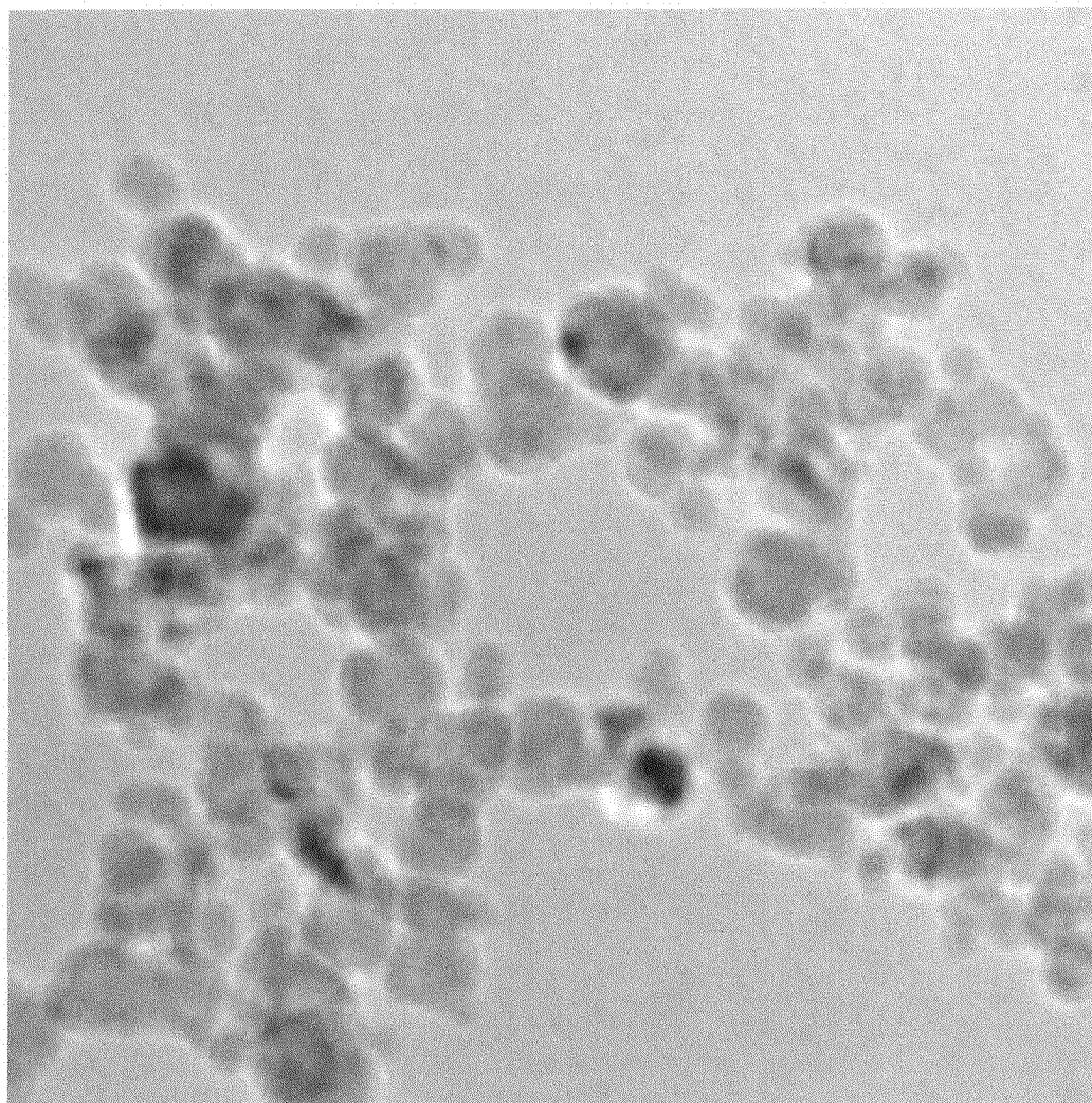
図 2.1(c) Ag ナノ粒子の TEM 画像



11-100K.tif
Flash Ti #015-3
Cal: 5.629 pixel/nm
Acquired Sep 3, 2003 at 2:06

20 nm
HV= 300kV
Direct Mag: 100000x
X: Y: T:
AMT Camera System

図 2.1(d) Ti ナノ粒子の TEM 画像



08-100K.tif
Flash SUS #005
Cal: 5.629 pixel/nm
Acquired Dec 16, 2003 at 5:59

20 nm
HV= 300kV
Direct Mag: 100000x
X: Y: T:
AMT Camera System

図 2.1(e) SUS304 ナノ粒子の TEM 画像

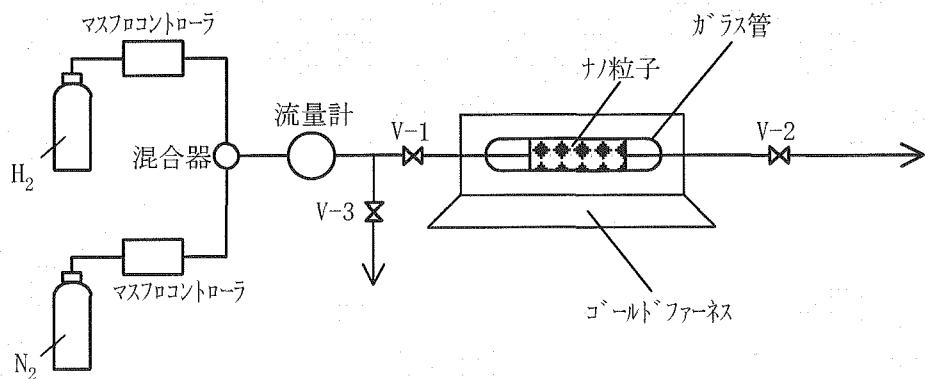


図 2-2 ナノ粒子の水素還元装置構成

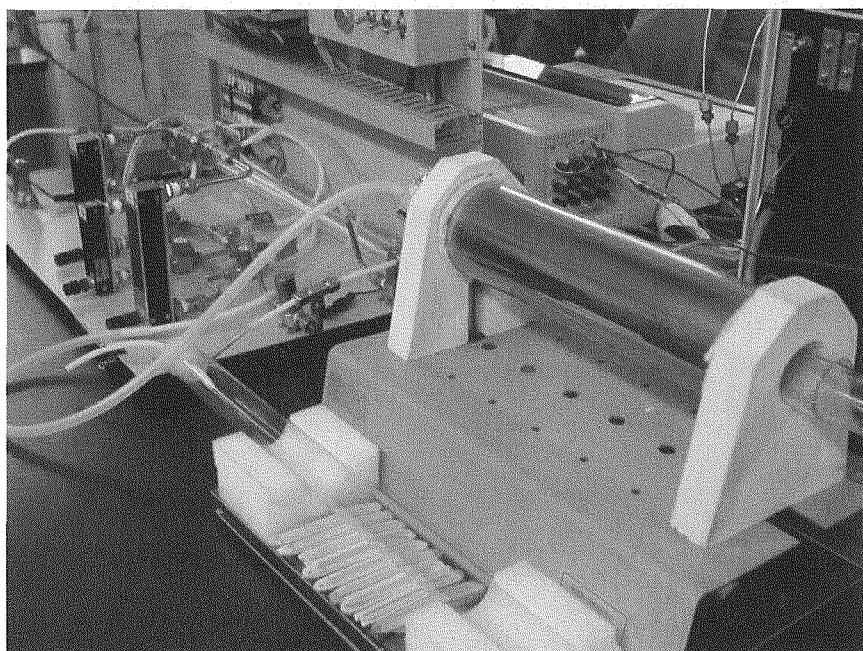
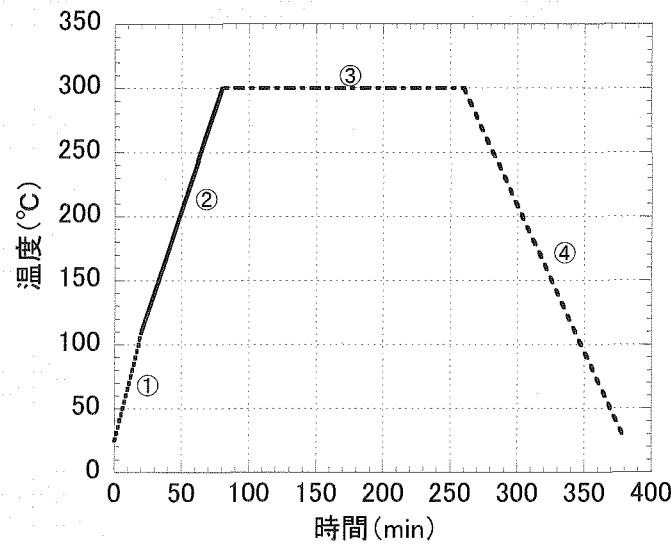


図 2-3 ナノ粒子の水素還元装置の外観



- ① : 窒素 100%、昇温; 20min で 110°C
- ② : 水素 10% + 窒素 90%、昇温; 60min で 300°C
- ③ : 水素 100%、300°Cを 3 時間保持
- ④ : 窒素 100%、自然冷却

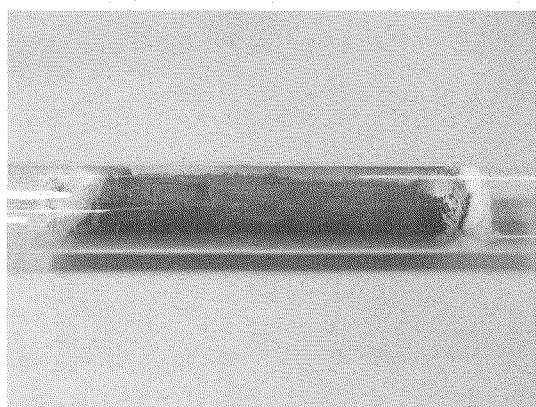
(備考)

- ・ナノ粒子分散ナトリウムを調整する前日に、本還元を実施
- ・ナノ粒子 50g をゴールドファーネス内ガラス管にセットし、窒素及び水素を 300ml/min 流通させた。

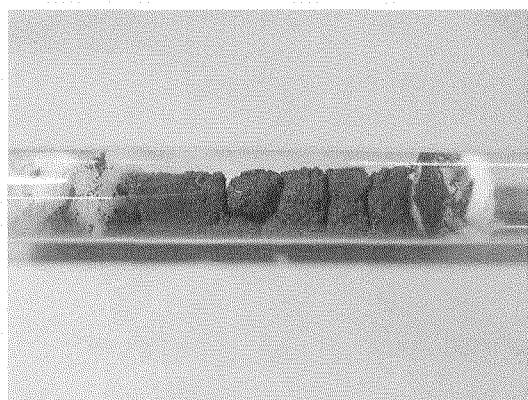
図 2.4 ナノ粒子の水素還元方法



(a) 水素還元前後の Ni 微粒子写真(左側:還元前、右側:還元後)

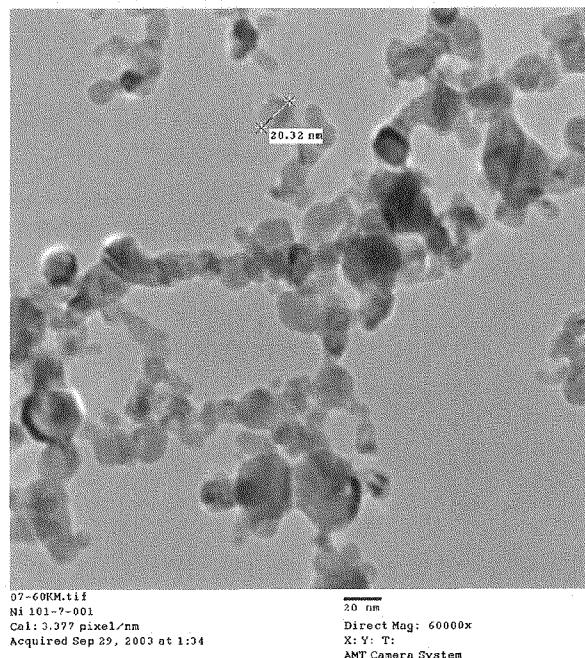


(b) 水素還元前

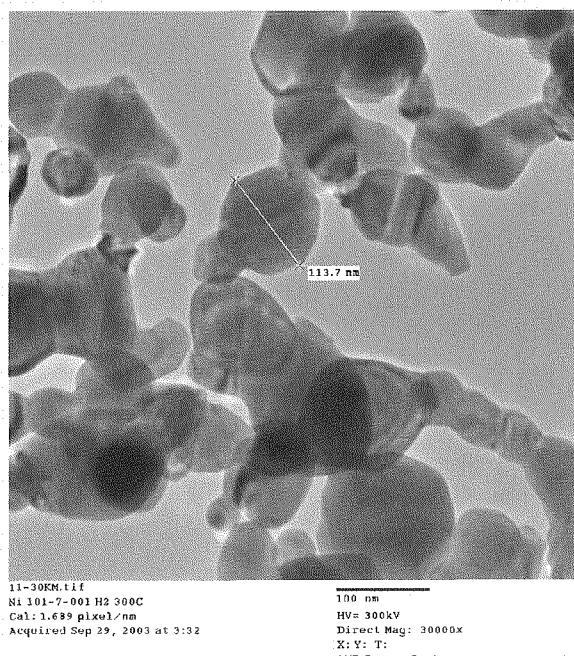


(c) 水素還元後

図 2-5 水素還元前後の Ni ナノ粒子の外観写真



(a) 水素還元前

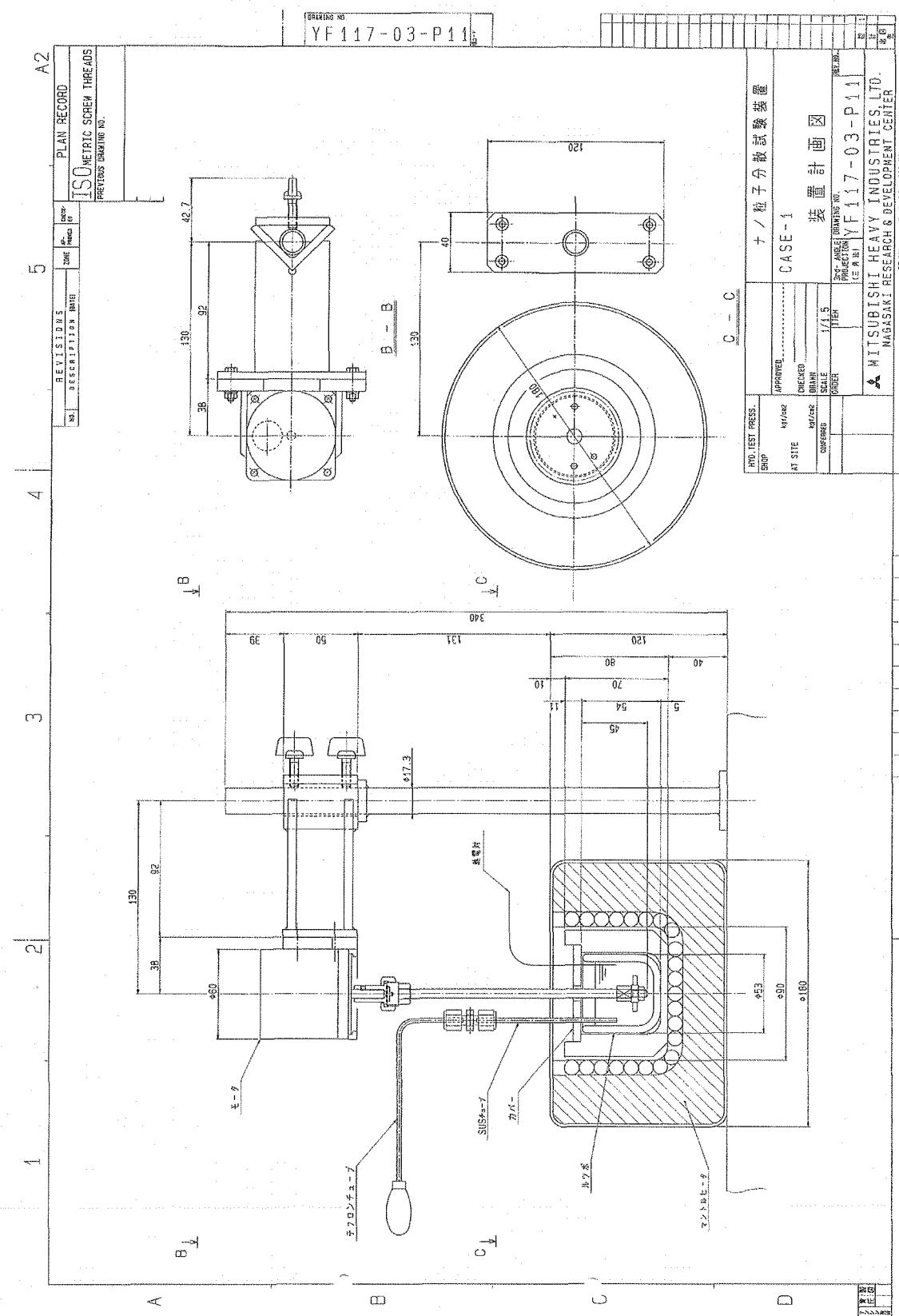


(b) 水素還元後

図 2-6 水素還元前後の Ni ナノ粒子の TEM 画像



図 2-7 分散及び粘度測定装置の外観



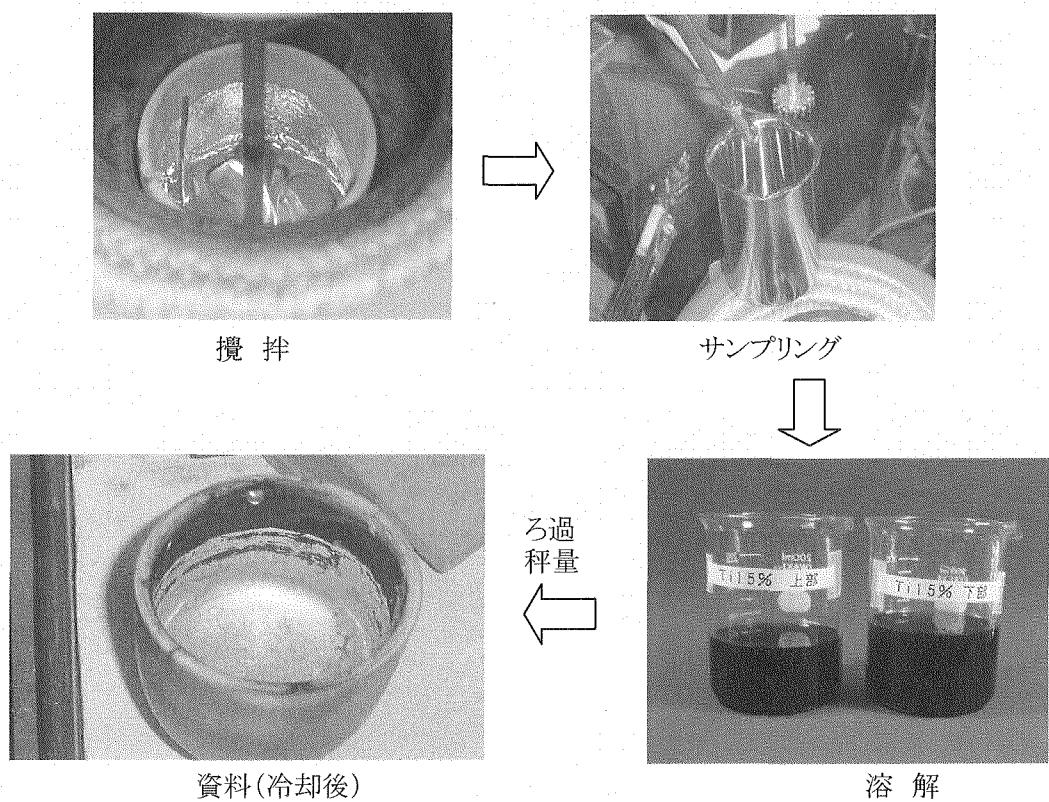
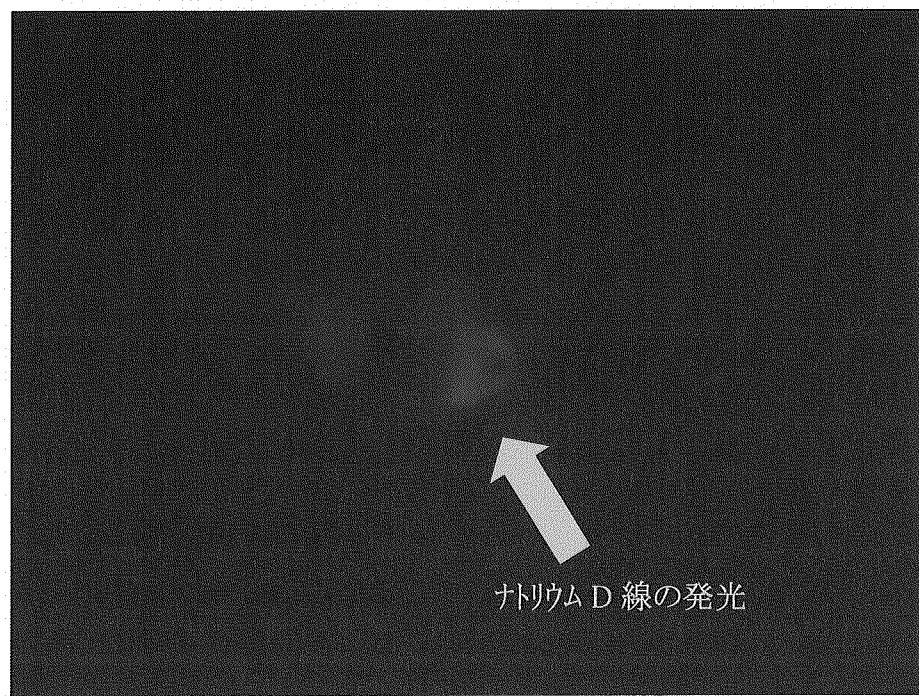
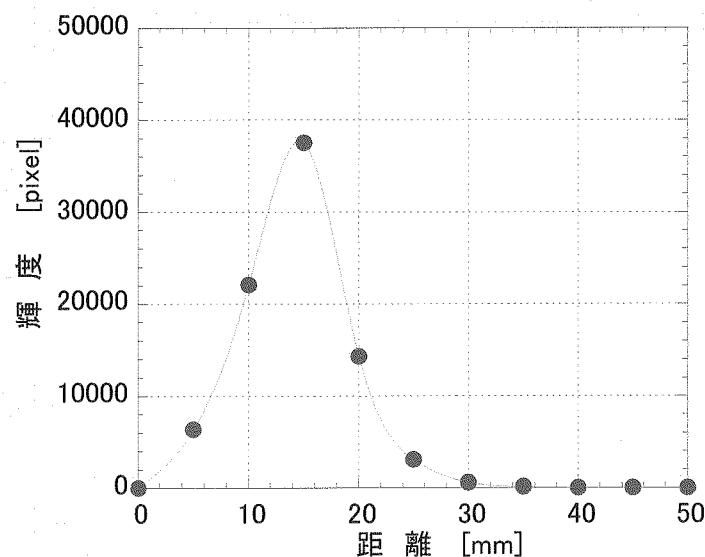


図 2-9 分散試験の手順



(a) ナトリウム D 線の発光写真



(b) 輝度分布

図 2-10 ナトリウム D 線の発光状況

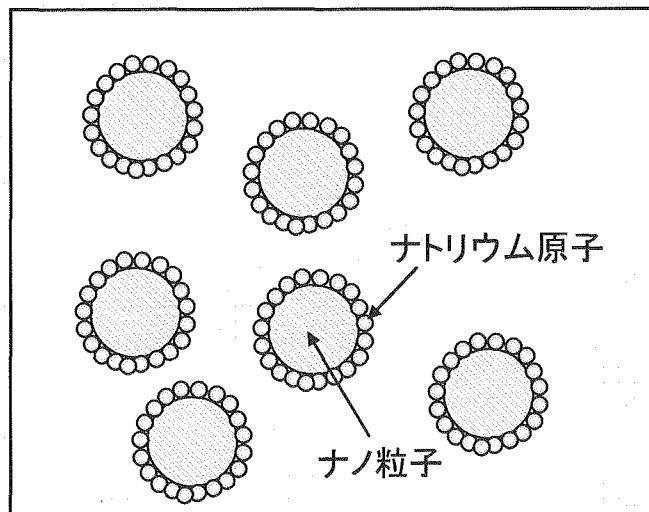


図 2-11 ナトリウムに分散したナノ粒子のイメージ

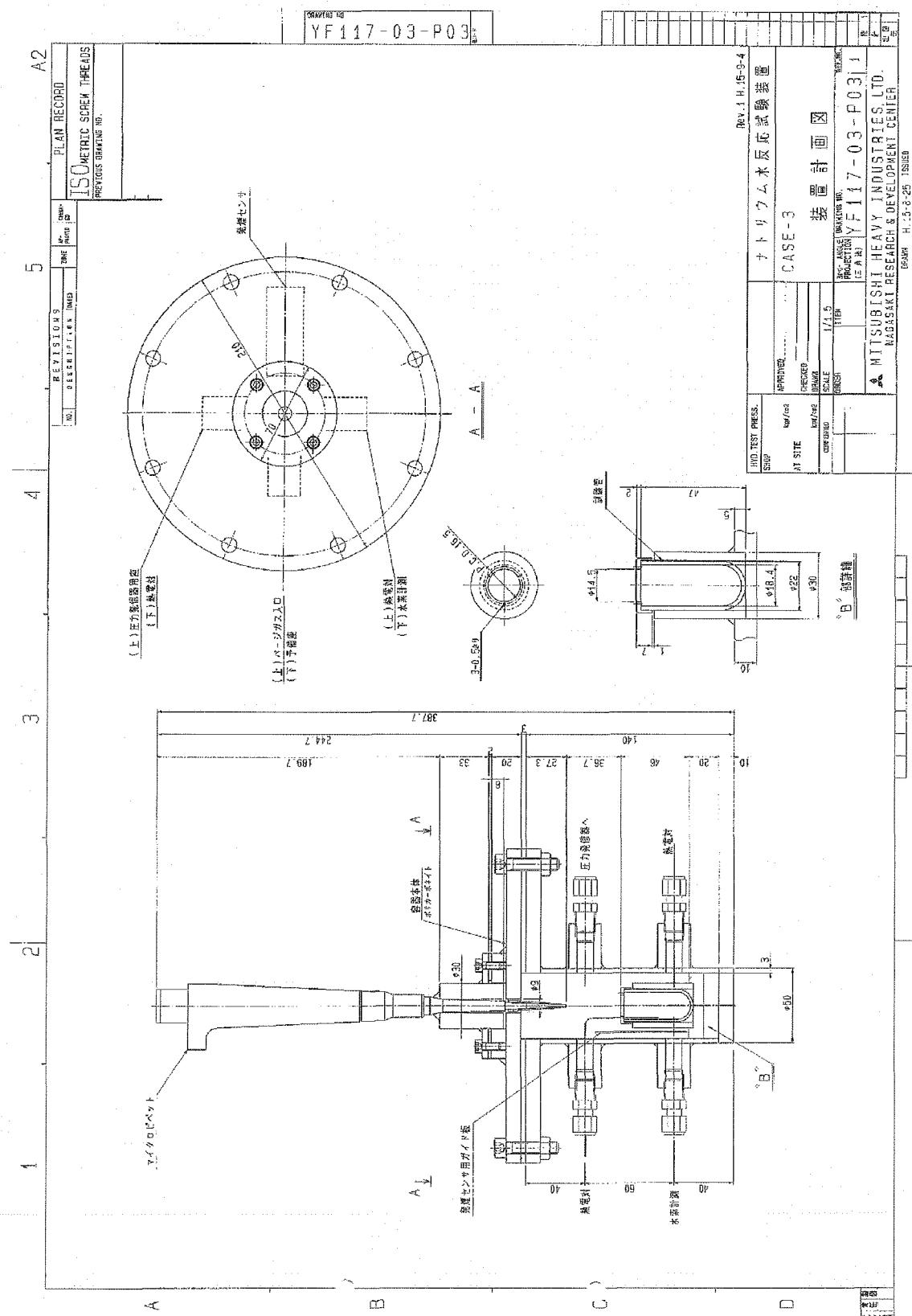


図 3-1 ナトリウムリッチ試験装置

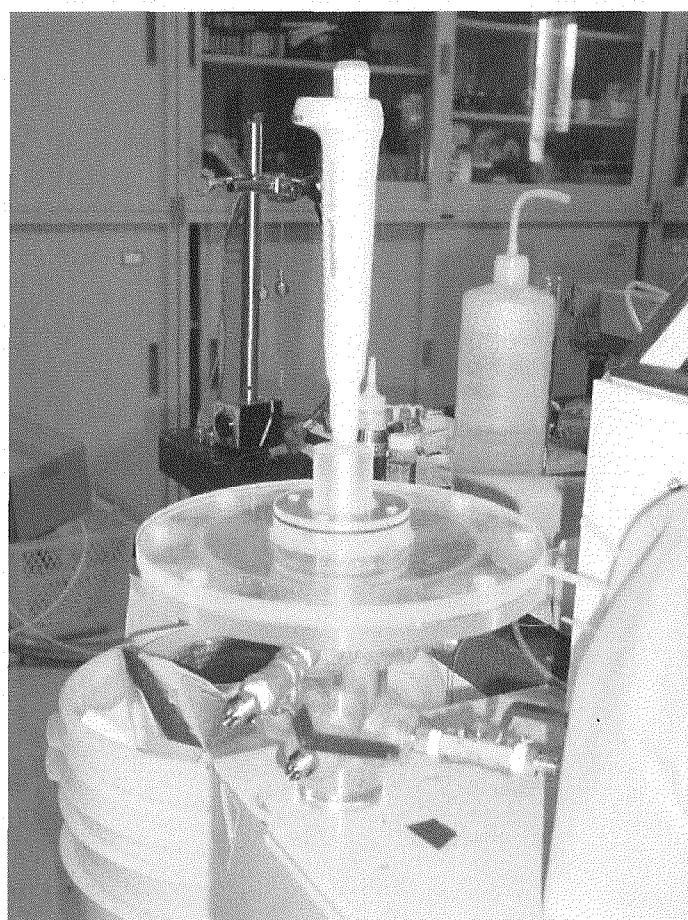


図 3-2 ナトリウムリッチ試験装置外観

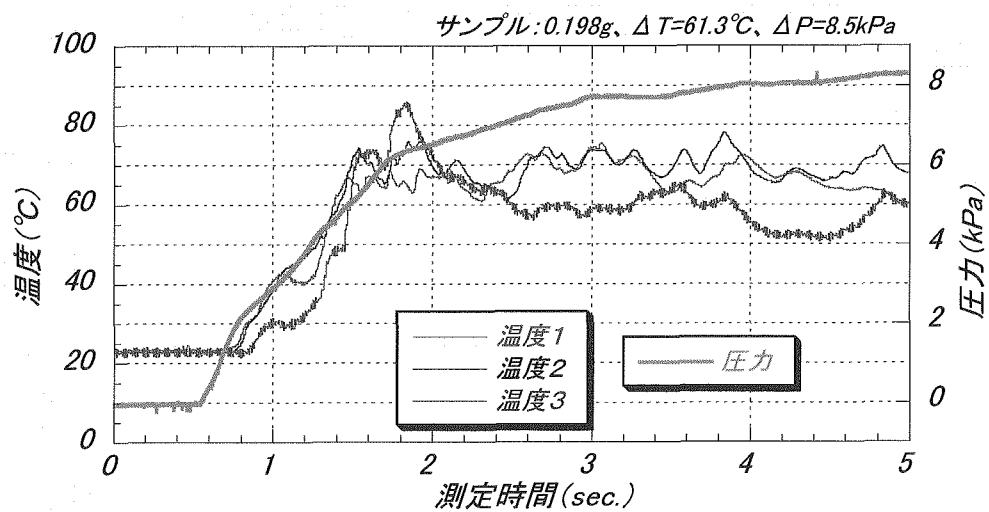


図 3-3 Na100%に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-1)

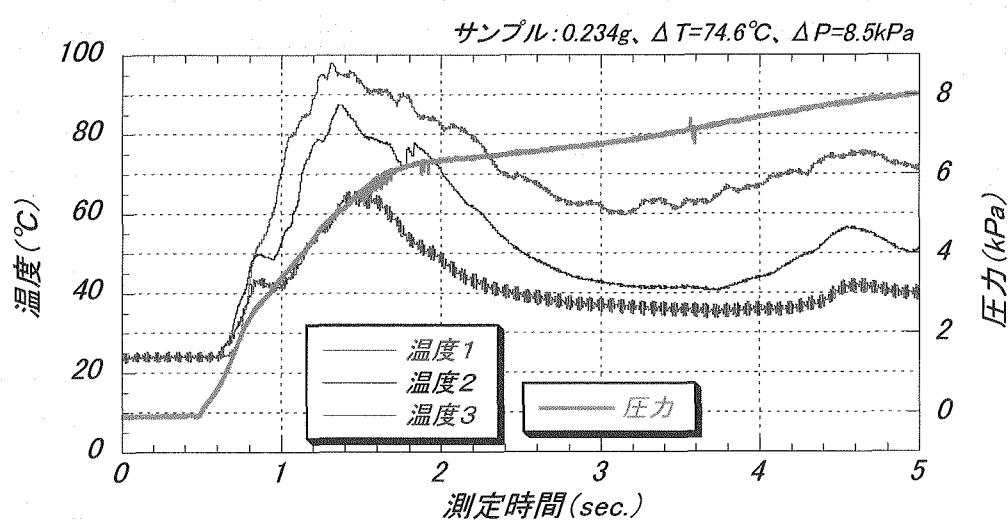


図 3-4 Na100%に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-2)

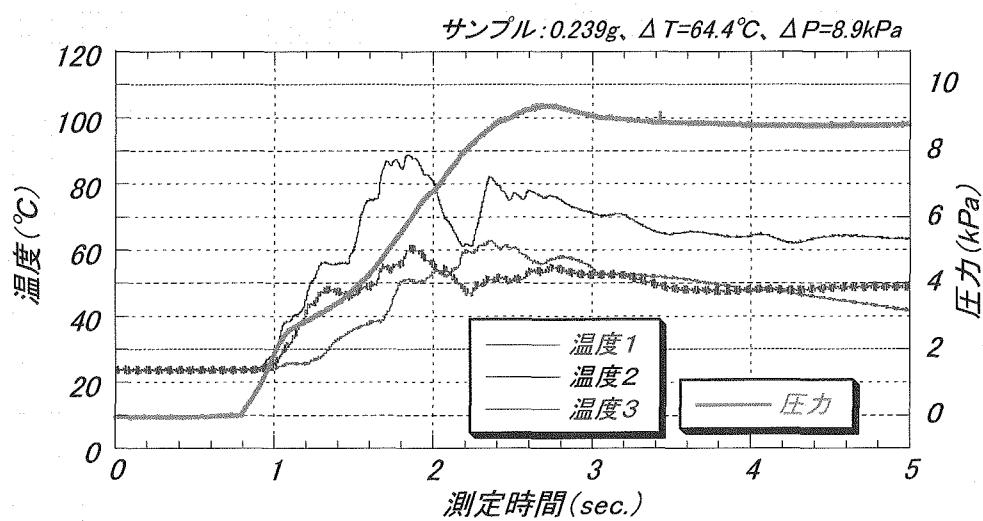


図 3-5 Na100%に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-3)

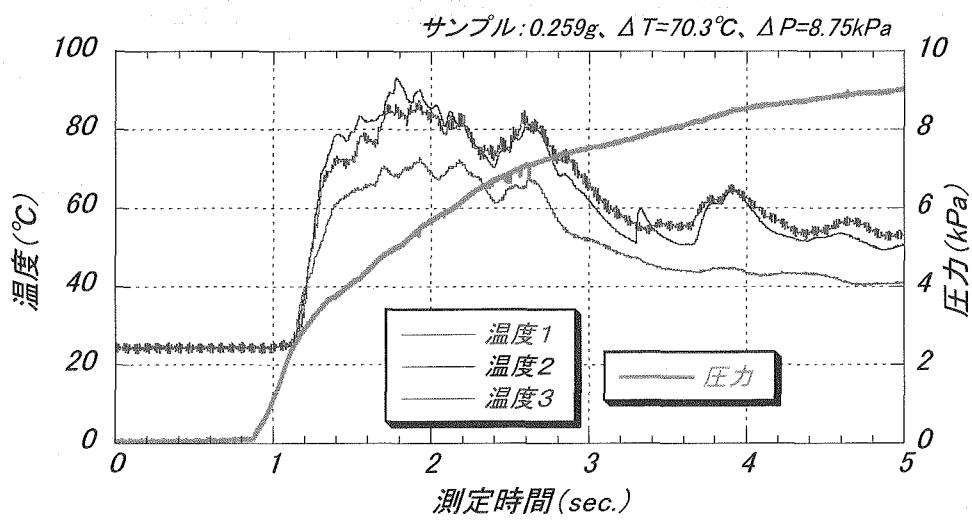


図 3-6 Na100%に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-4)

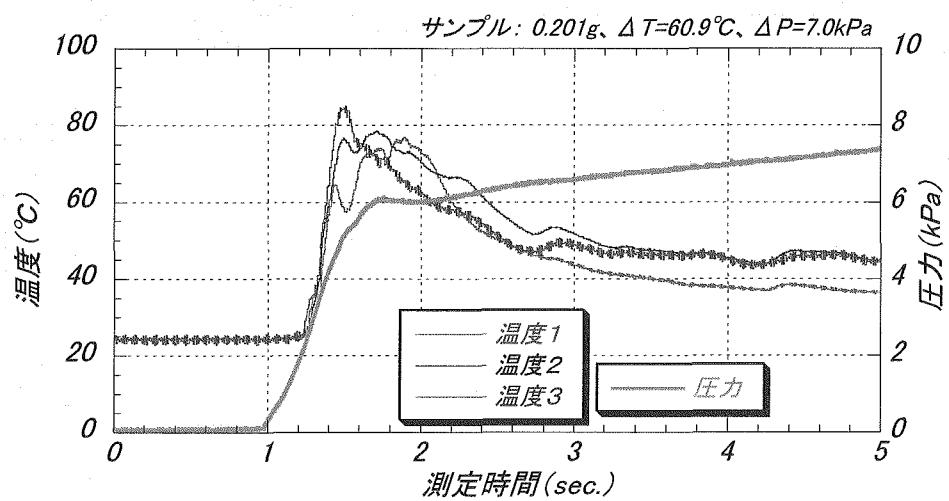


図 3-7 Ni15%上部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-5)

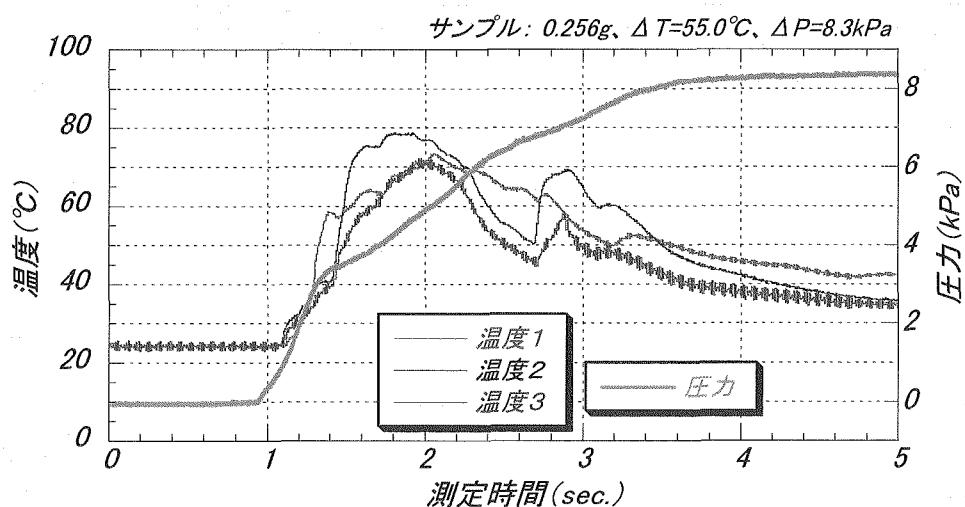


図 3-8 Ni15%上部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-6)

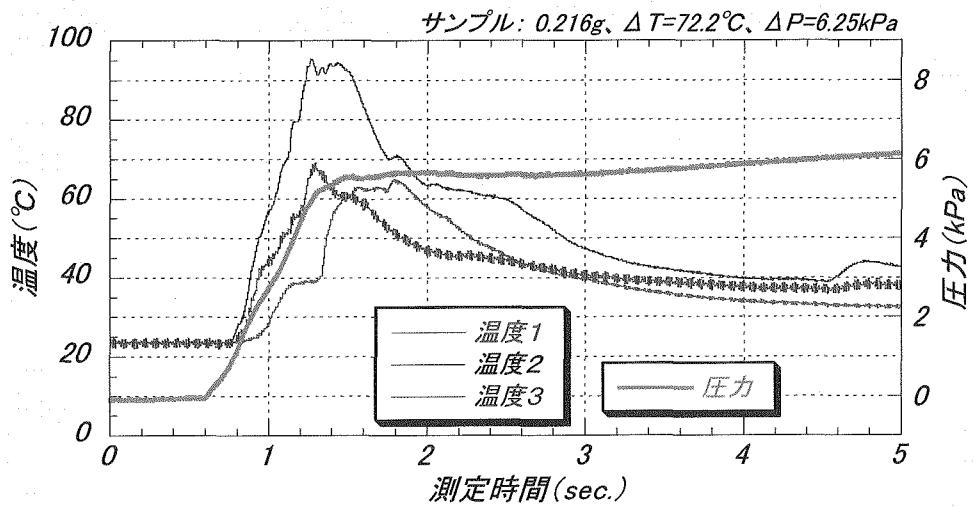


図 3-9 Ni15%上部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-7)

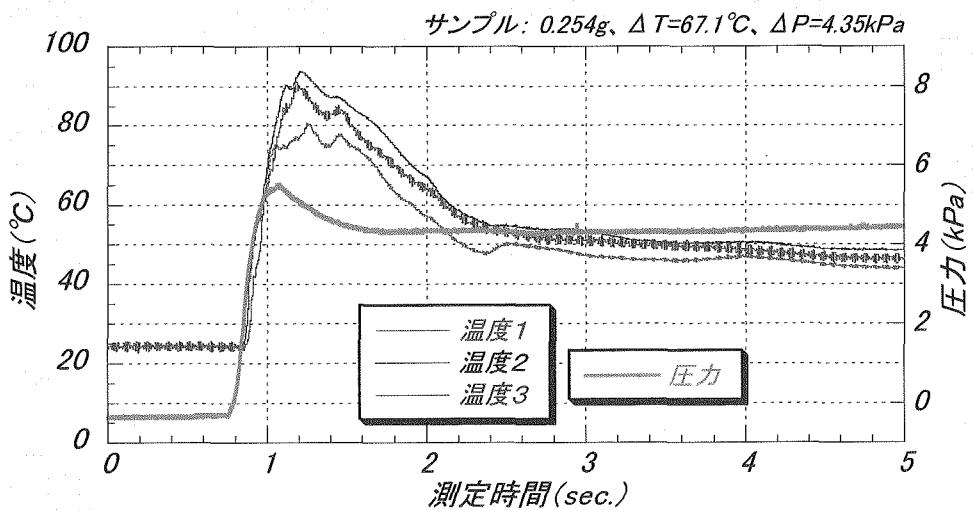


図 3-10 Ni15%中部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-8)

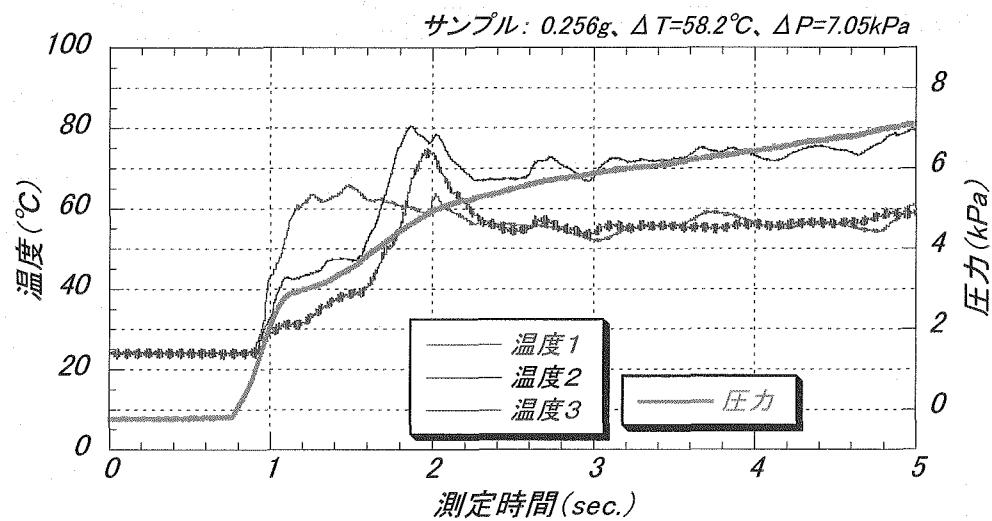


図 3-11 Ni15%中部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-9)

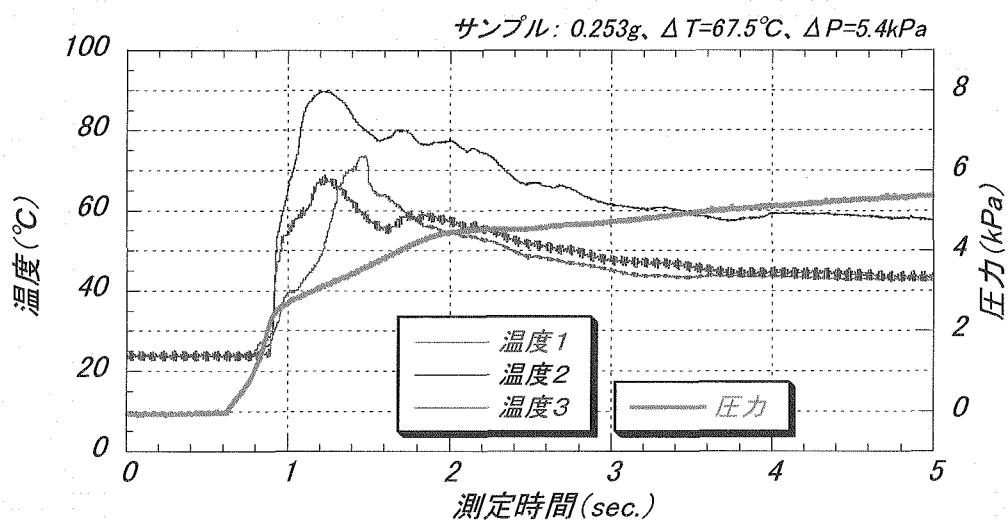


図 3-12 Ni15%中部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-10)

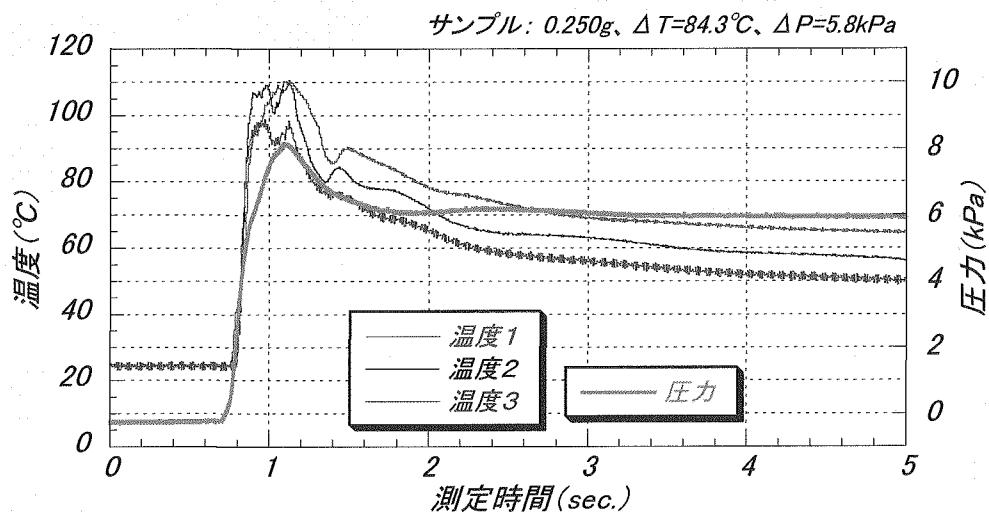


図 3-13 Ni15%下部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-11)

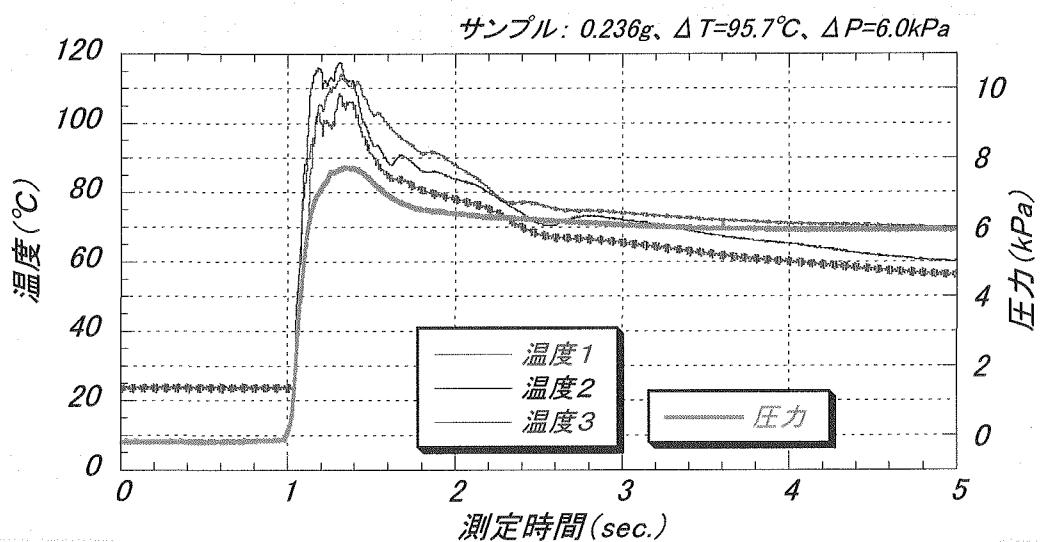


図 3-14 Ni15%下部に水を滴下した場合の温度及び圧力変化(Case-12)

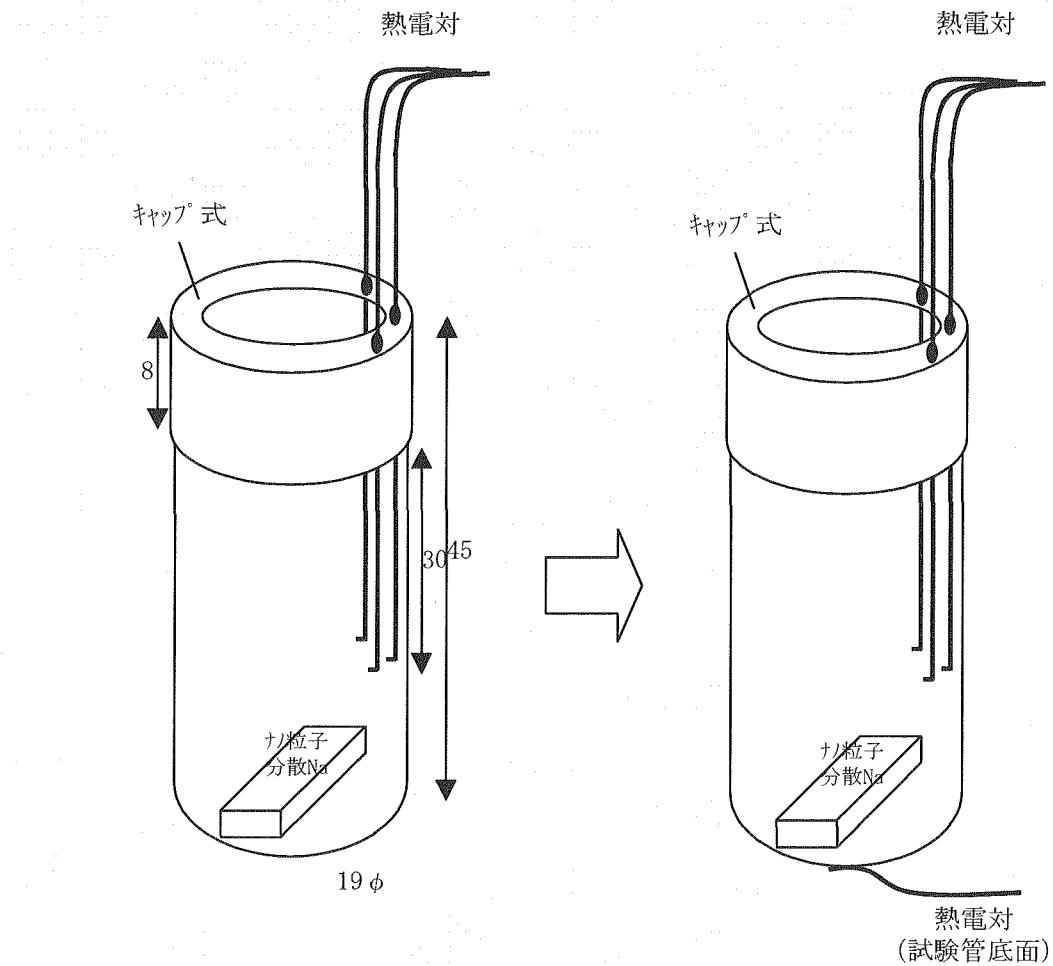


図 3-15 改良後の熱電対位置

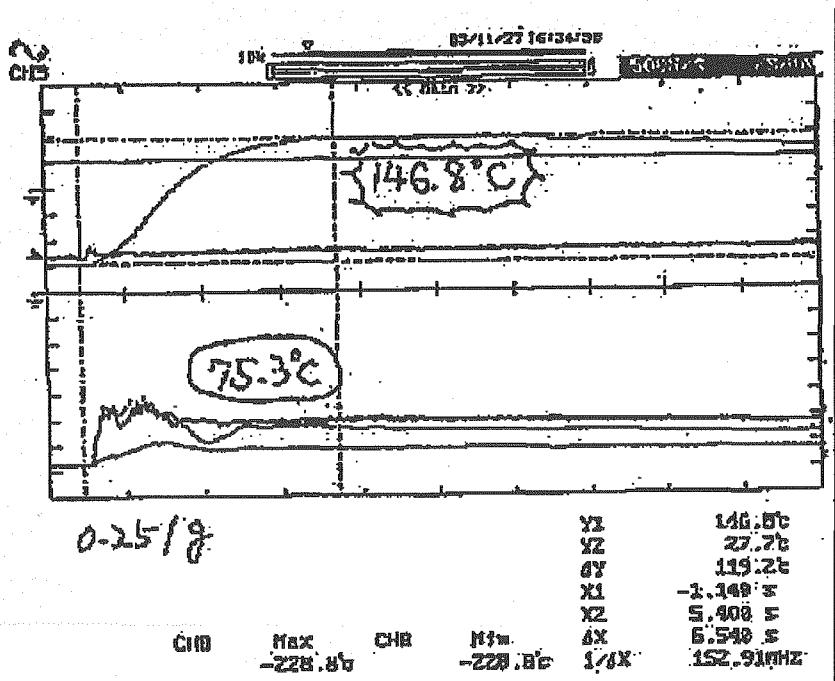
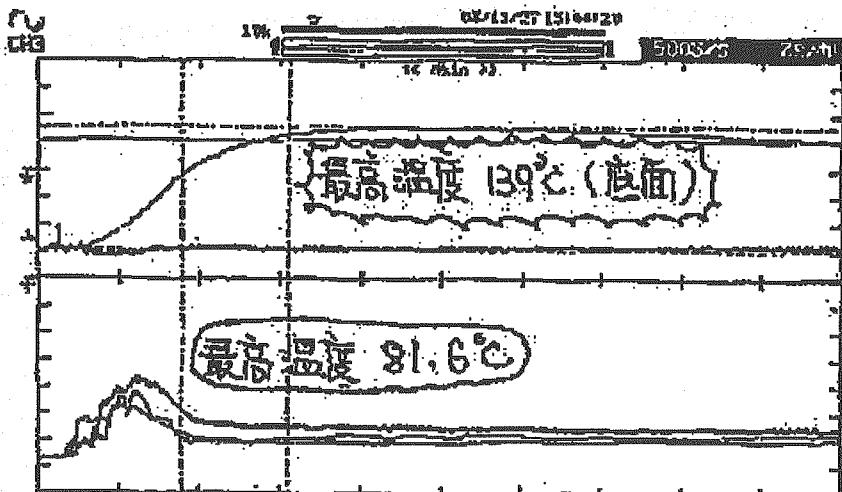
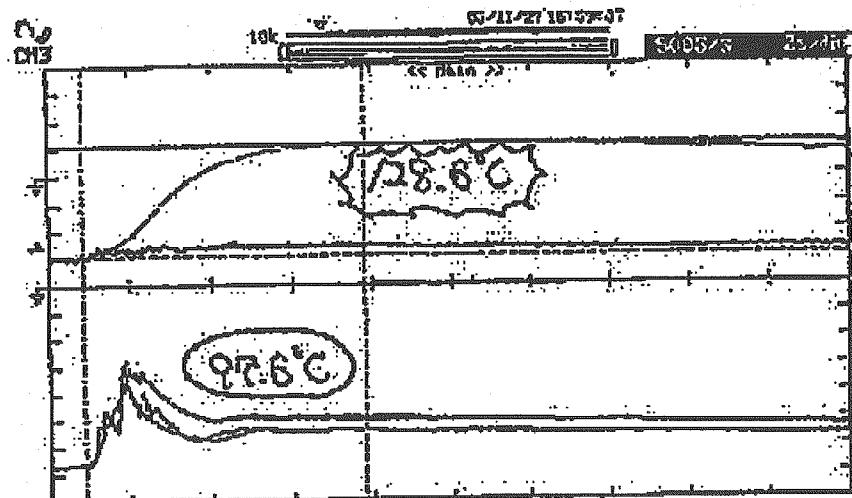


図 3-16 Na100%への水滴下試験における温度変化(改良後)

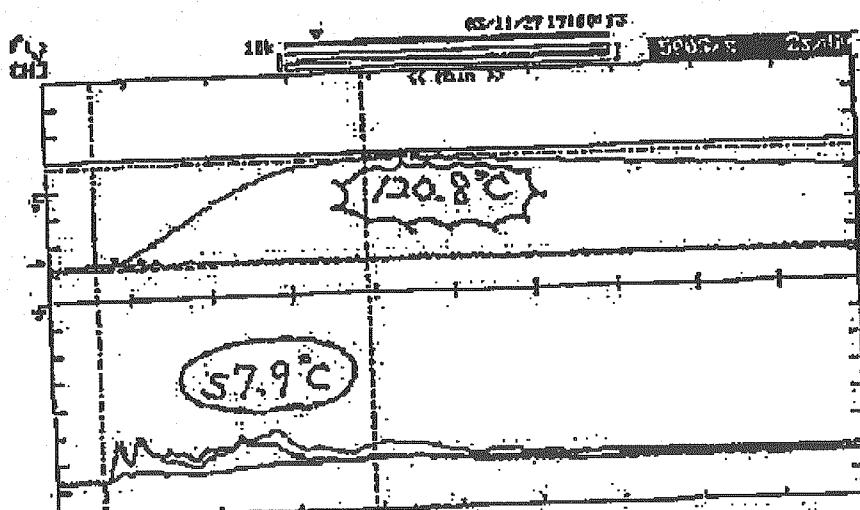


X1	128.6°C
X2	25.6°C
X3	103.1°C
X4	-1.410 S
X5	5.000 S
X6	6.940 S
X7	101.99812

CH3 Max CH3 Min

Max Min

Min Max



X1	120.8°C
X2	27.7°C
X3	93.2°C
X4	-0.840 S
X5	5.000 S
X6	6.640 S
X7	152.56mHz

CH3 Max CH3 Min

Max Min

Min Max

図 3-17 Ni15%上部への水滴下試験における温度変化(改良後)

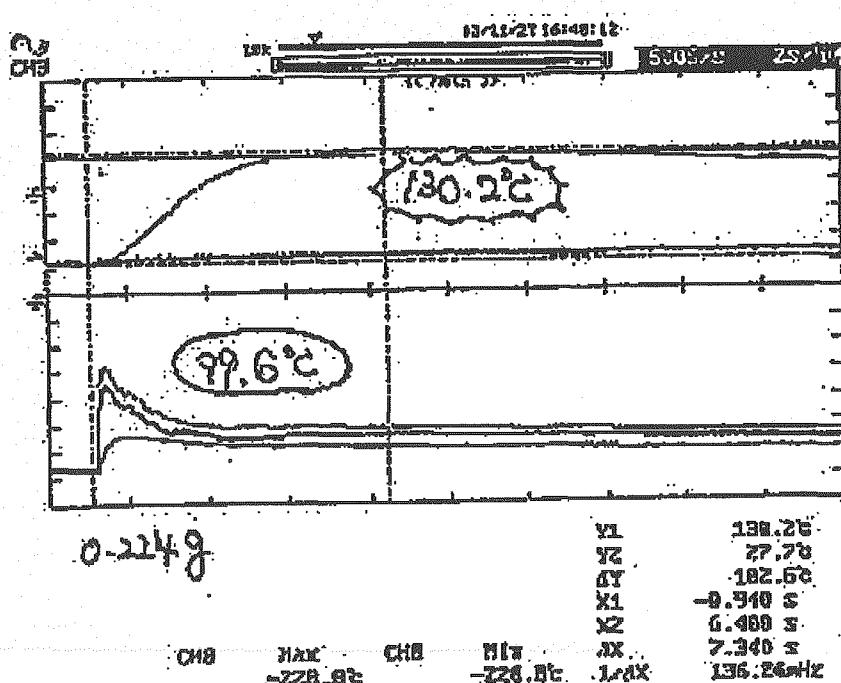
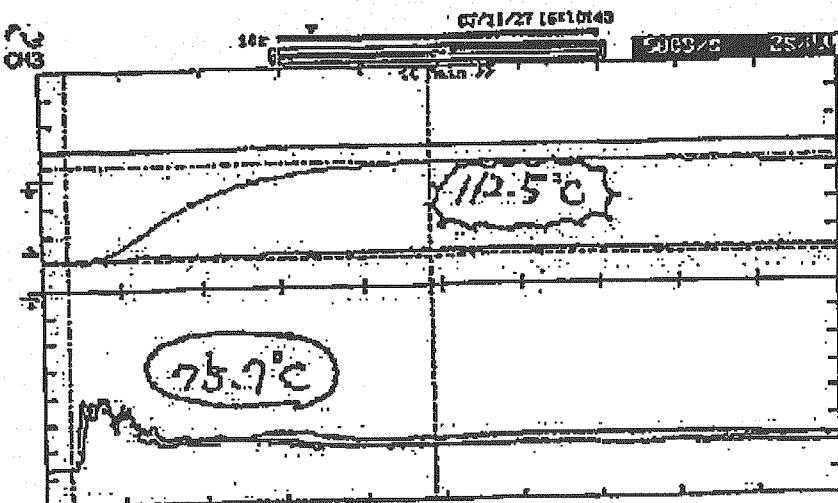
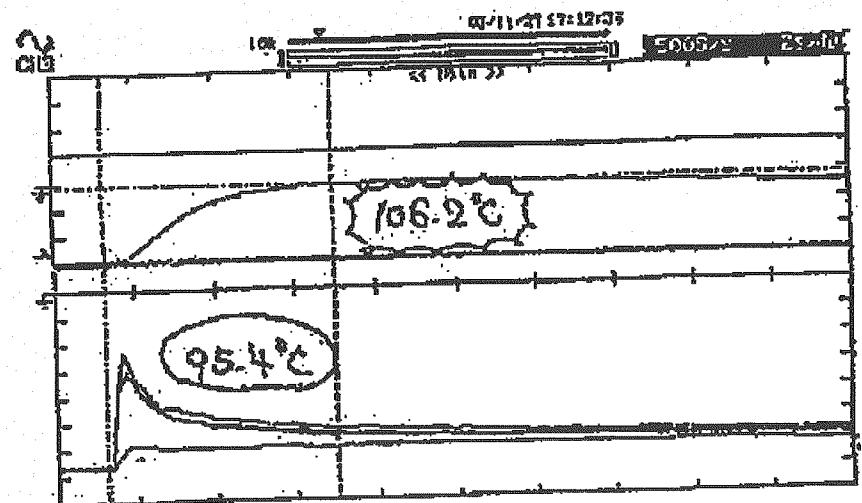
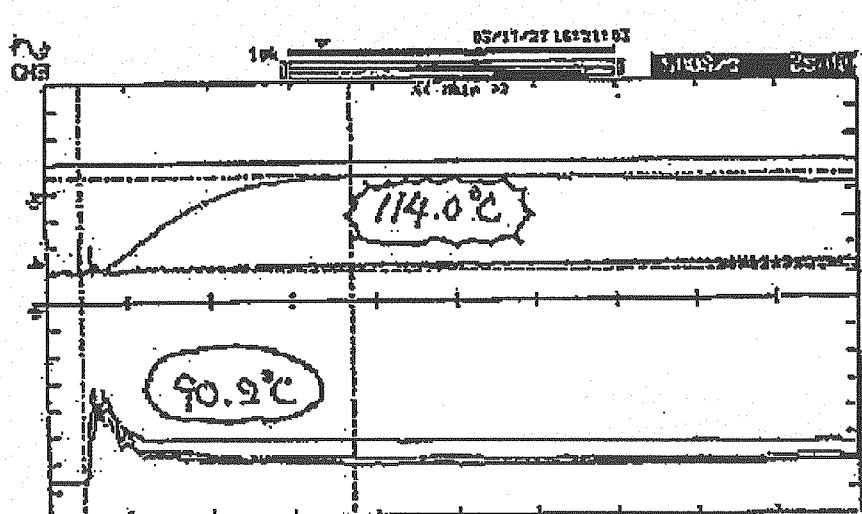


図 3-18 Ni15% 中部への水滴下試験における温度変化(改良後)



CHG	Max	CHN	Min	Δt	f_x	$f_{\Delta t}$
	-228.5°C		-228.5°C	1.0X	174.22MHz	



CHG	Max	CHN	Min	Δt	f_x	$f_{\Delta t}$
	-228.5°C		-228.5°C	1.0X	152.71MHz	

図 3-19 Ni15%下部への水滴下試験における温度変化(改良後)

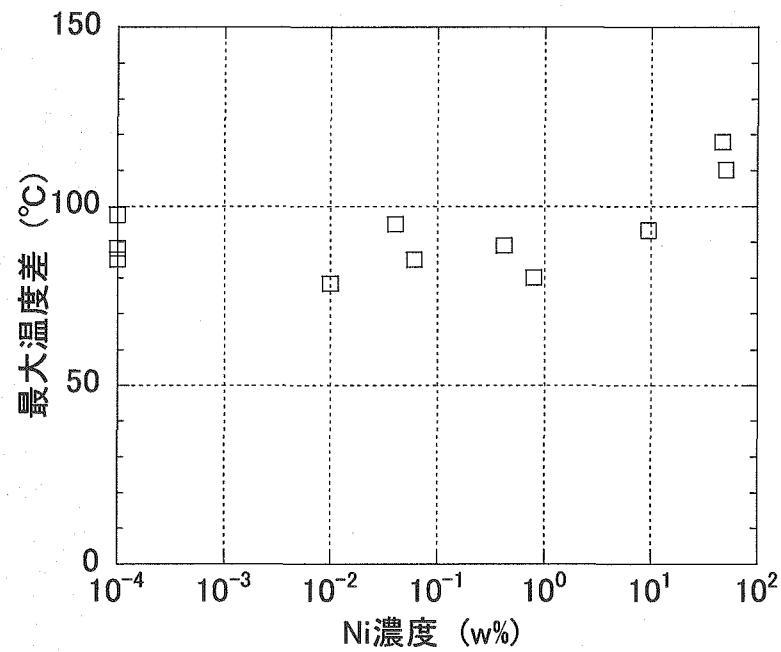


図 3-20 水滴下試験における全ピーク温度測定結果

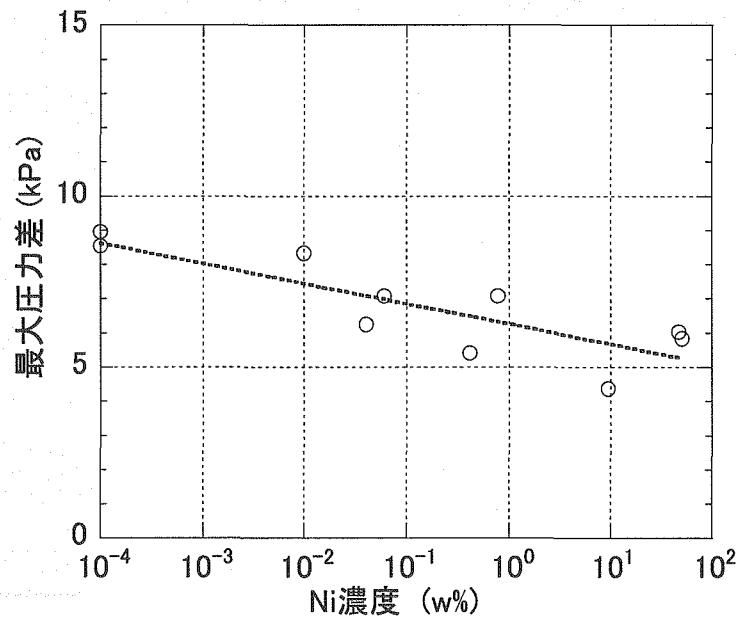


図 3-21 水滴下試験における全ピーク圧力測定結果

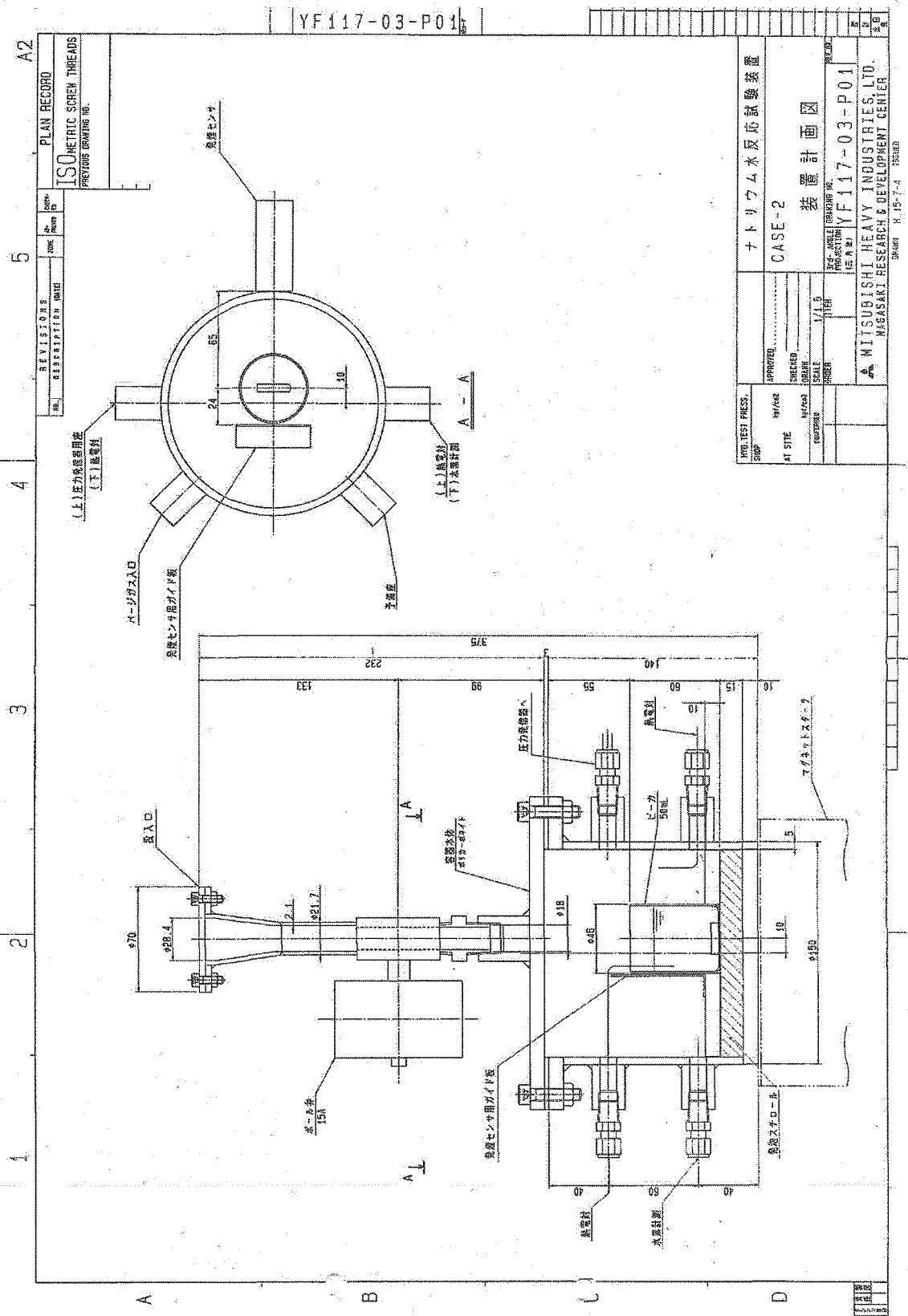


図 4-1 水リッチ試験装置

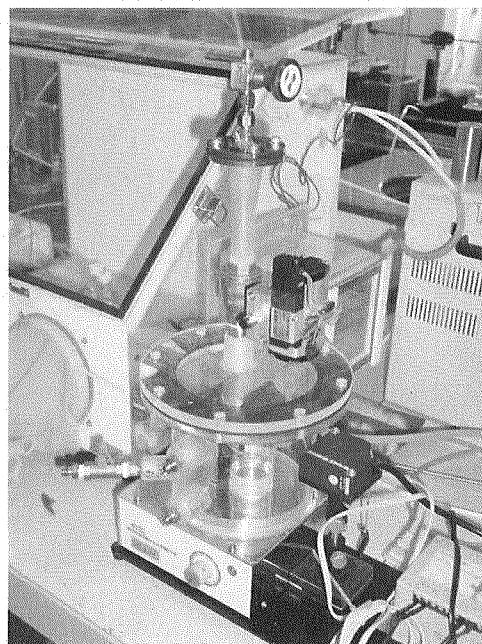


図 4-2 水リッチ試験装置外観

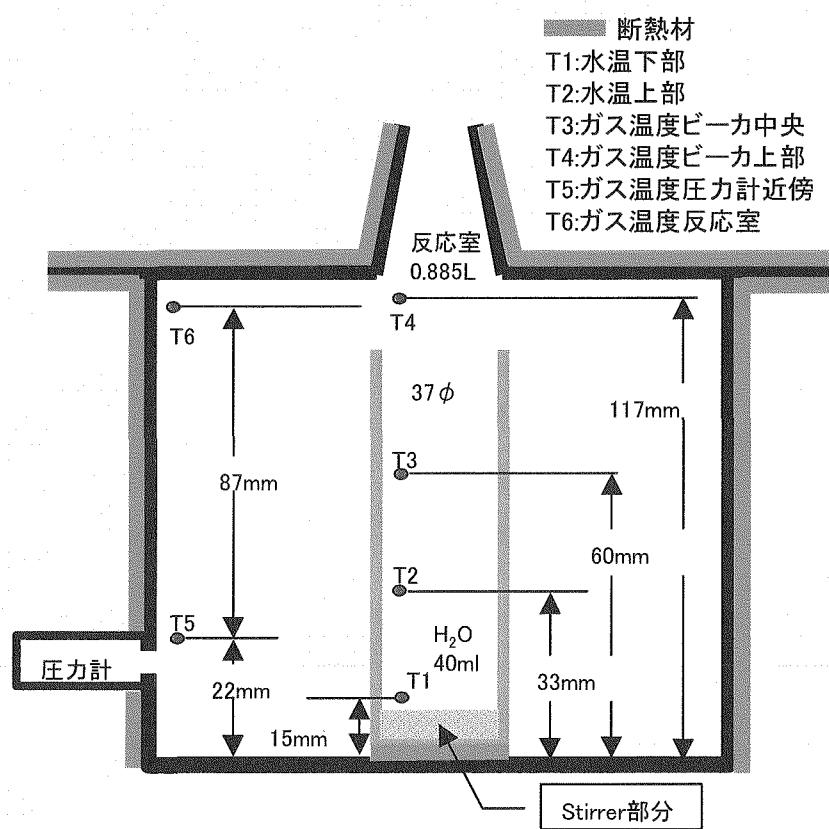


図 4-3 水リッチ試験における温度及び圧力測定位置



図 4-4 ナノ粒子と水との反応試験装置の外観

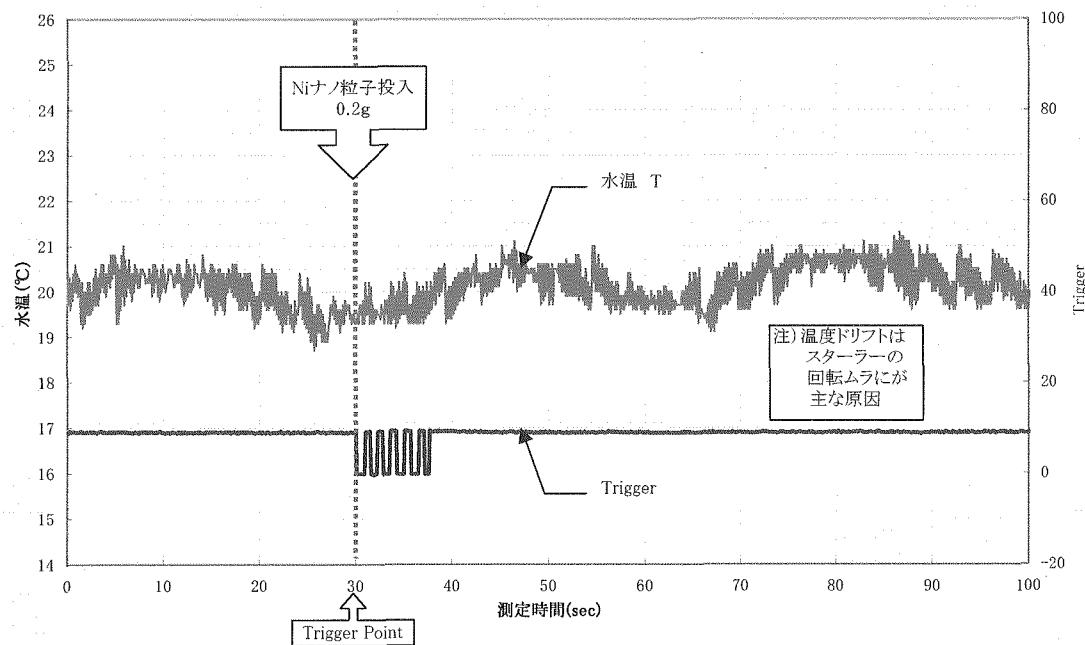


図 4-5 ナノ粒子と水との反応試験結果

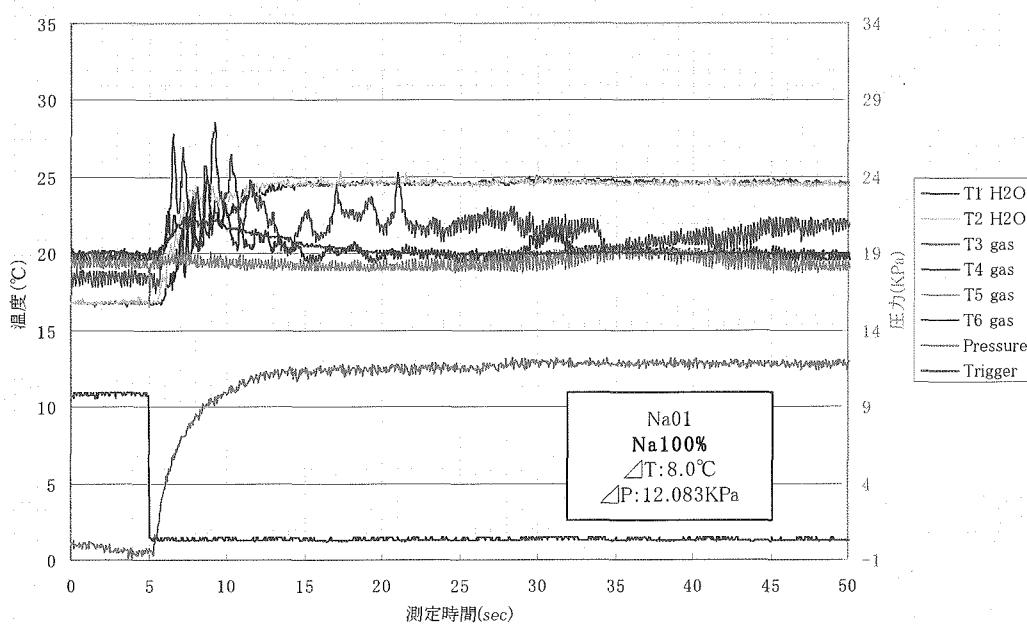


図 4-6 Na100%を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-1)

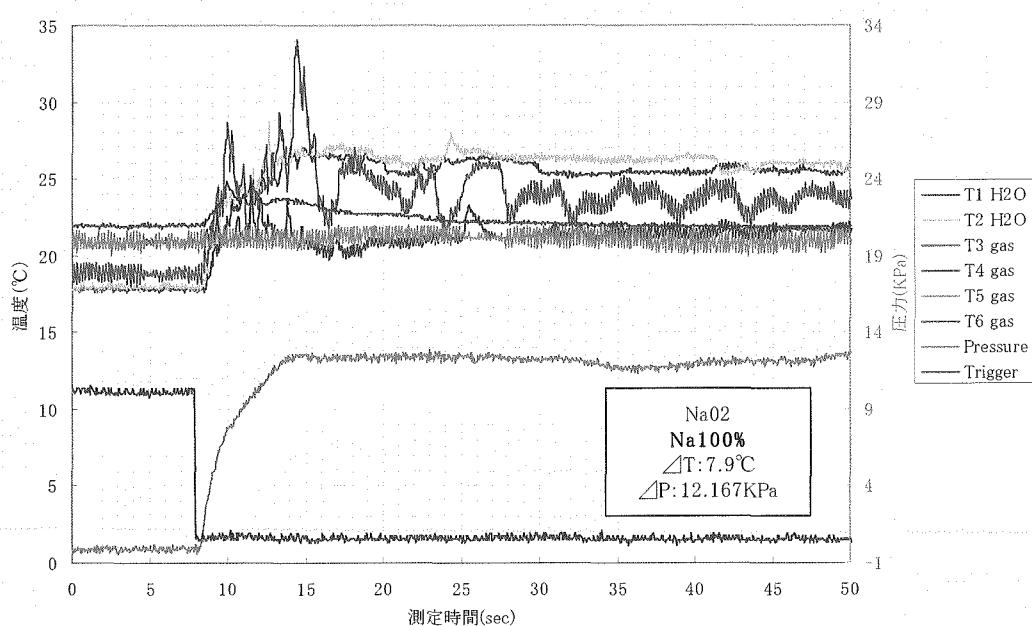


図 4-7 Na100%を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-2)

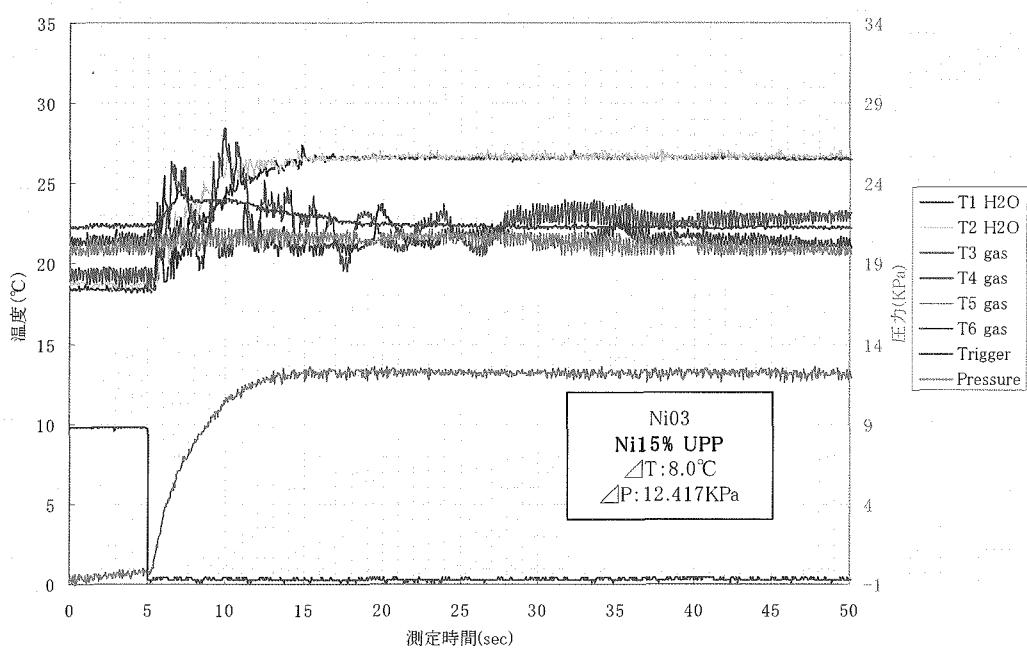


図 4-8 Ni15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-3)

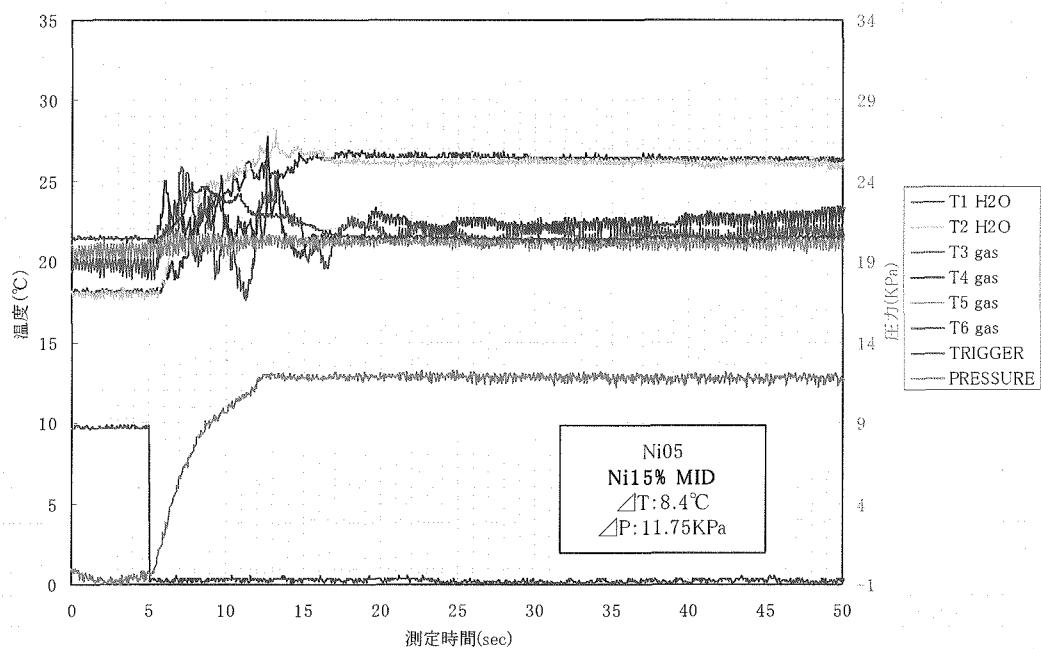


図 4-9 Ni15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-4)

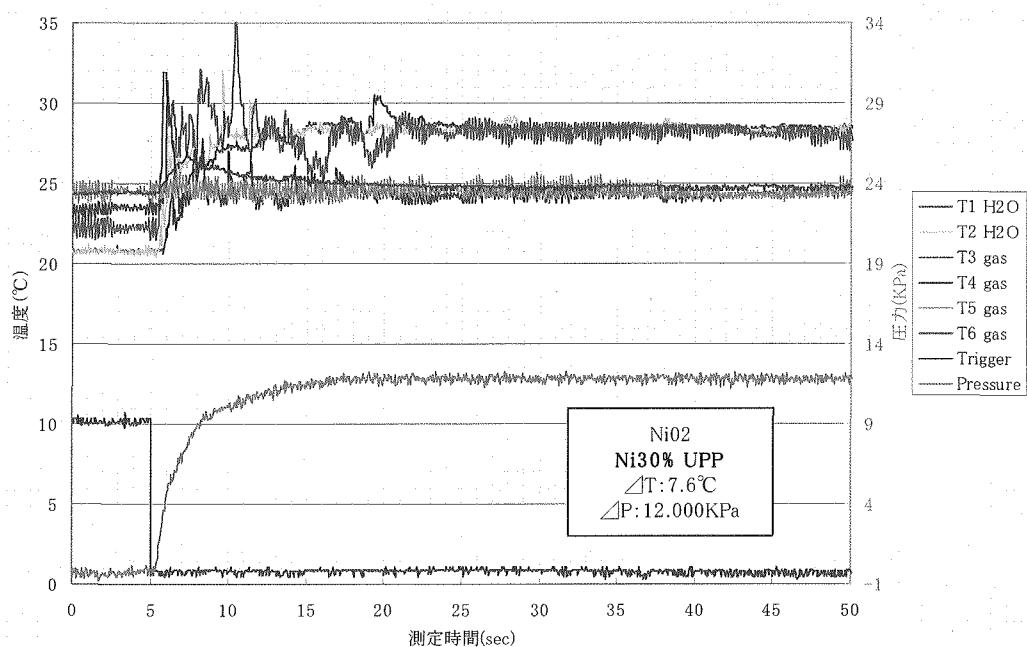


図 4-10 Ni30%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-5)

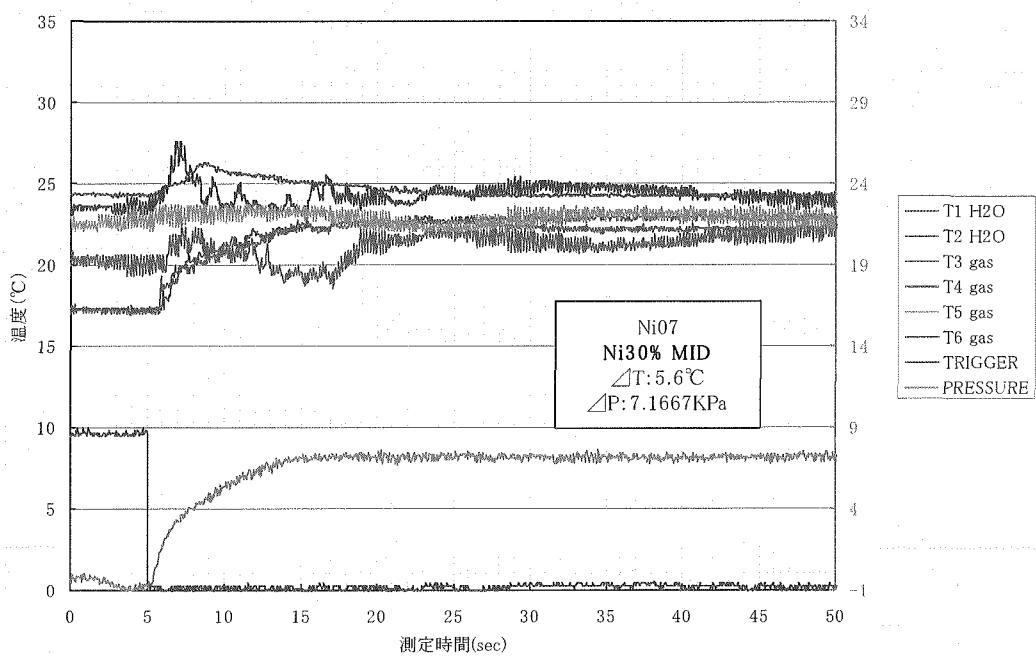


図 4-11 Ni30%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-6)

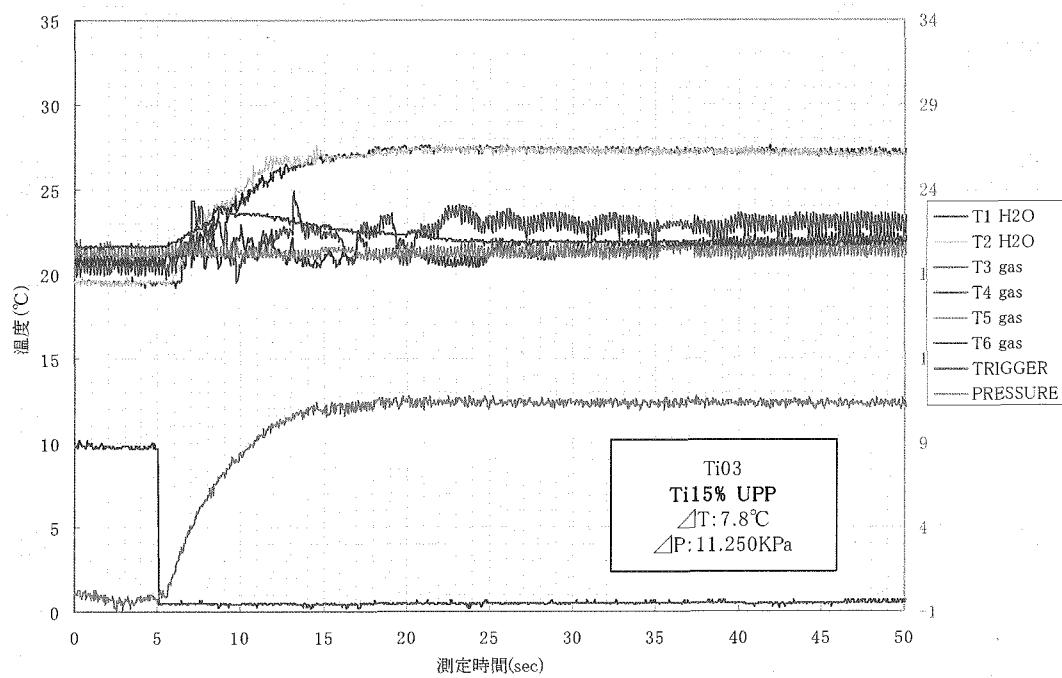


図 4-12 Ti15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-7)

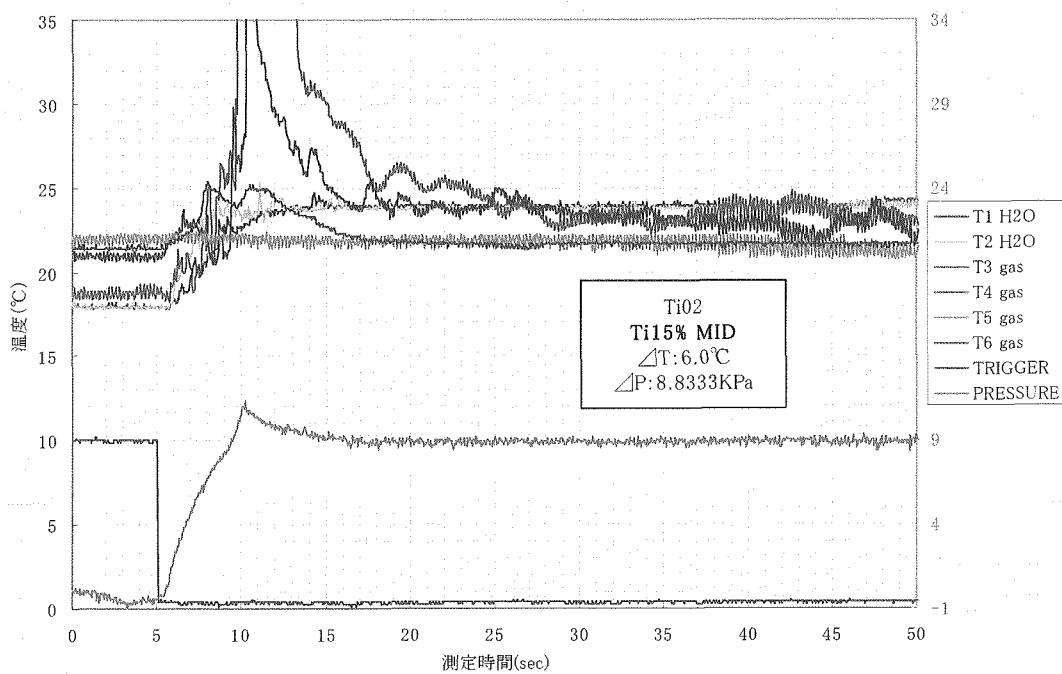


図 4-13 Ti15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-8)

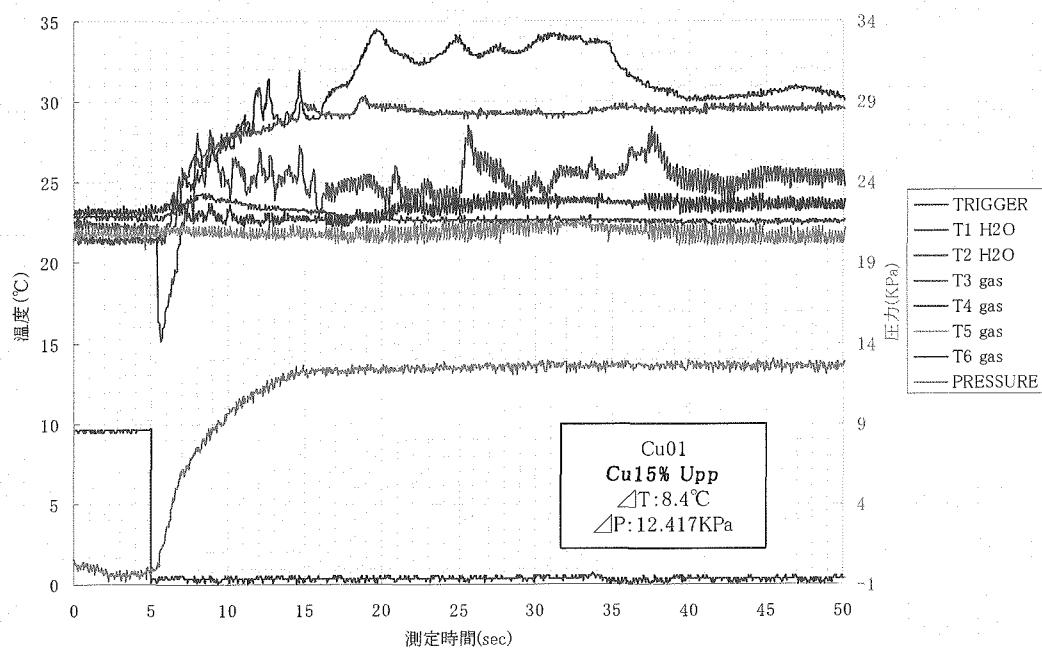


図 4-14 Cu15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-9)

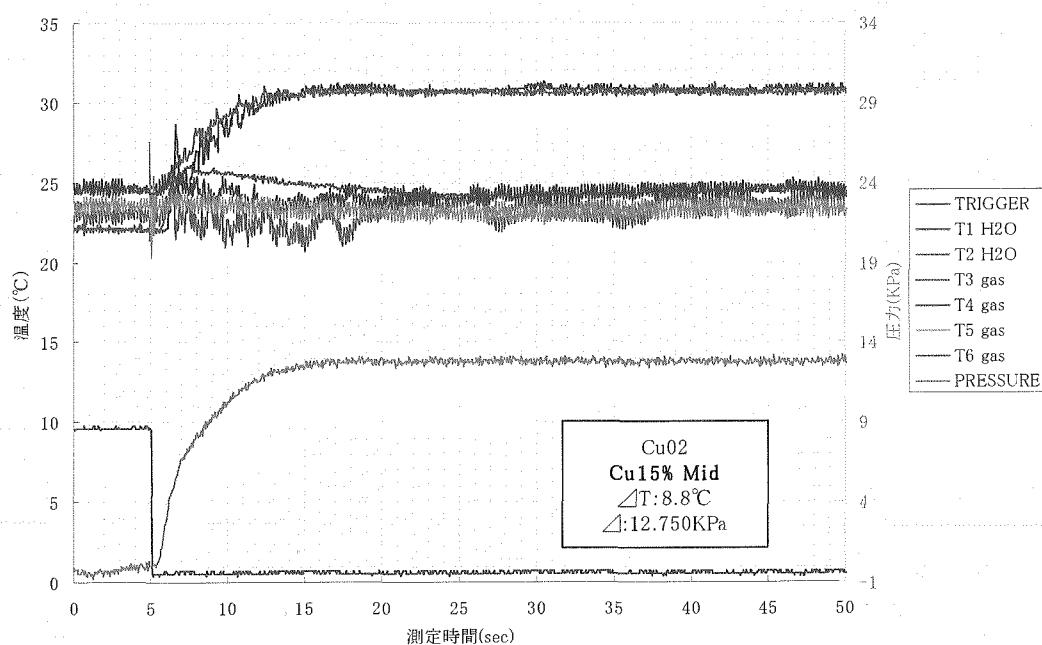


図 4-15 Cu15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-10)

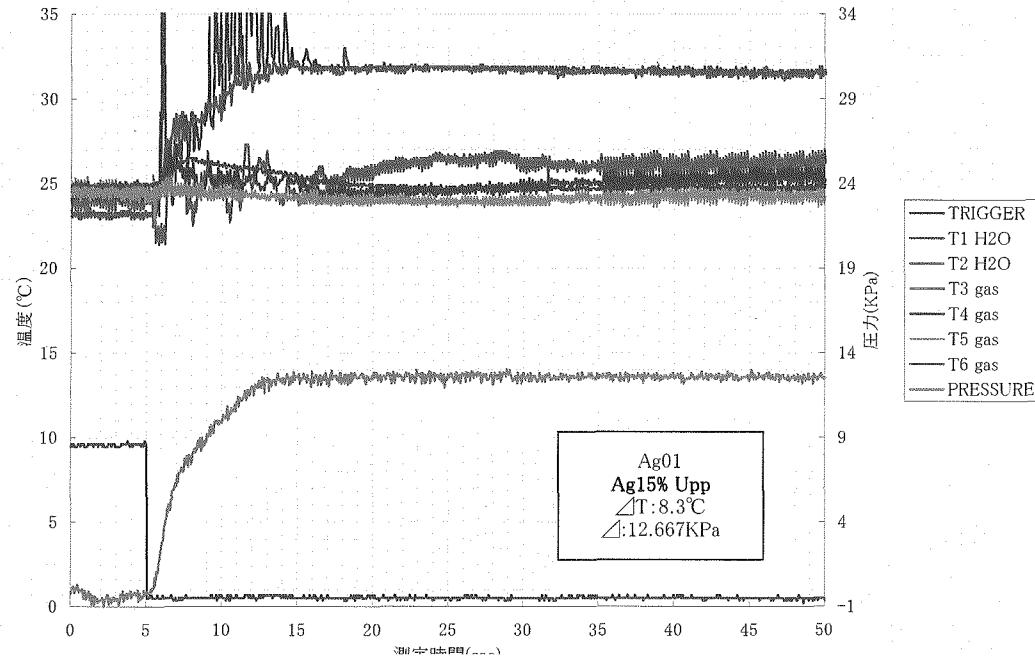


図 4-16 Ag15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-11)

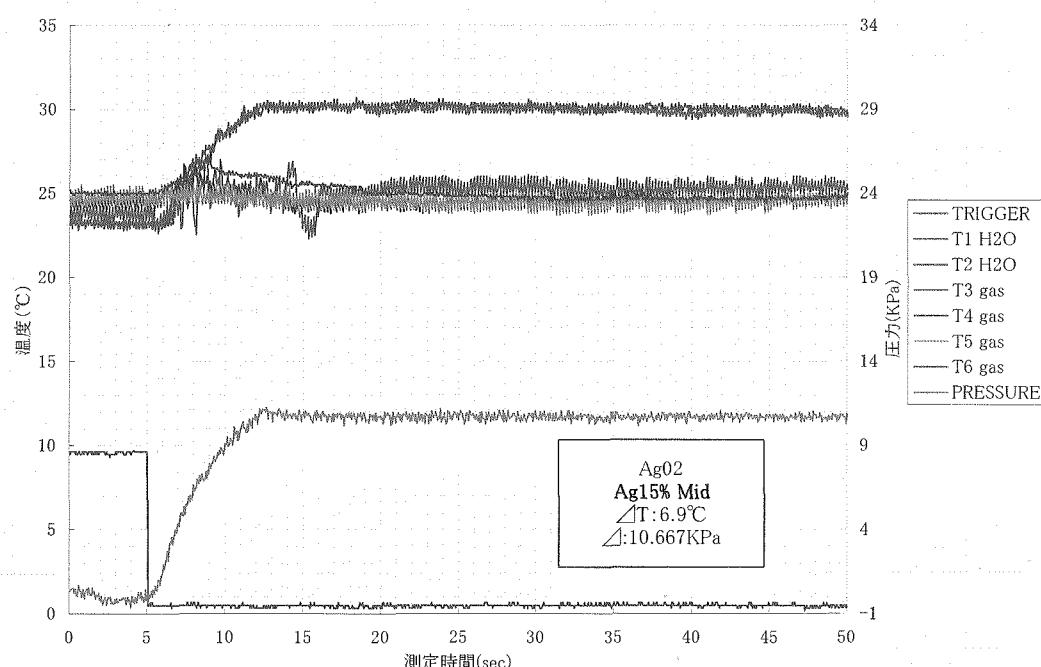


図 4-17 Ag15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-12)

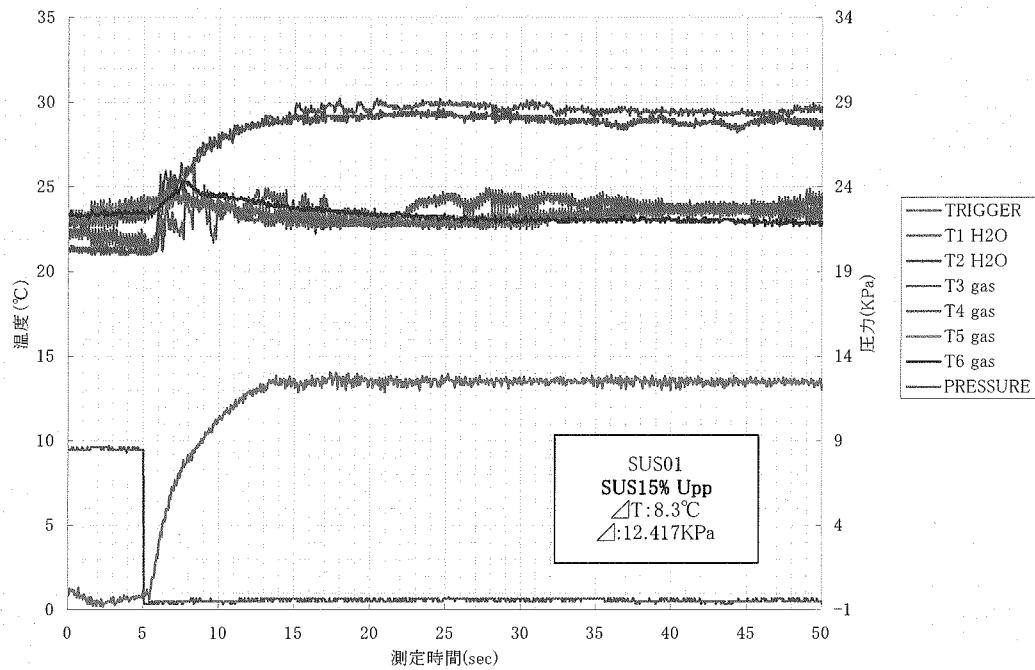


図 4-18 SUS15%上部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-13)

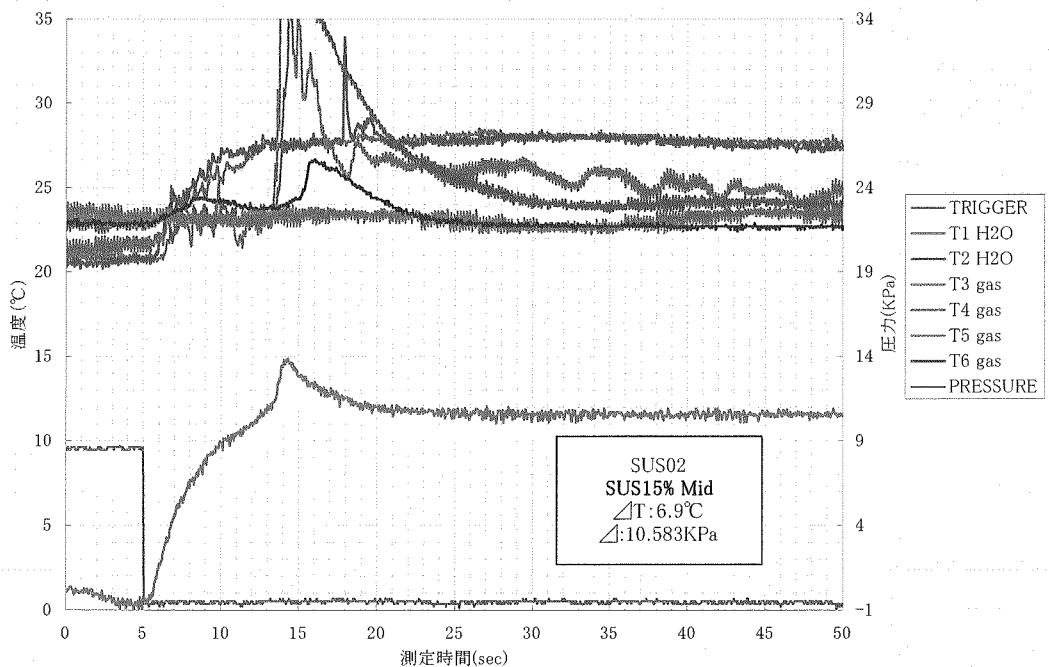


図 4-19 SUS15%中部を水に落下した場合の温度及び圧力変化(Case-14)

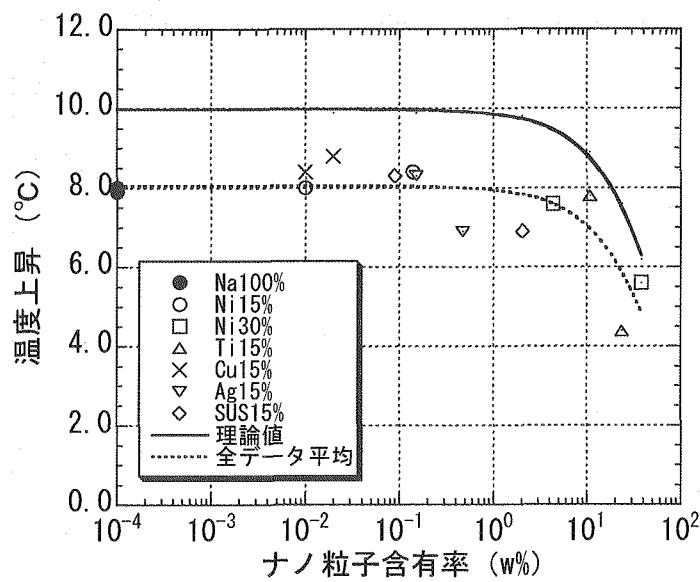


図 4-20 定常状態における温度上昇(全ケース)

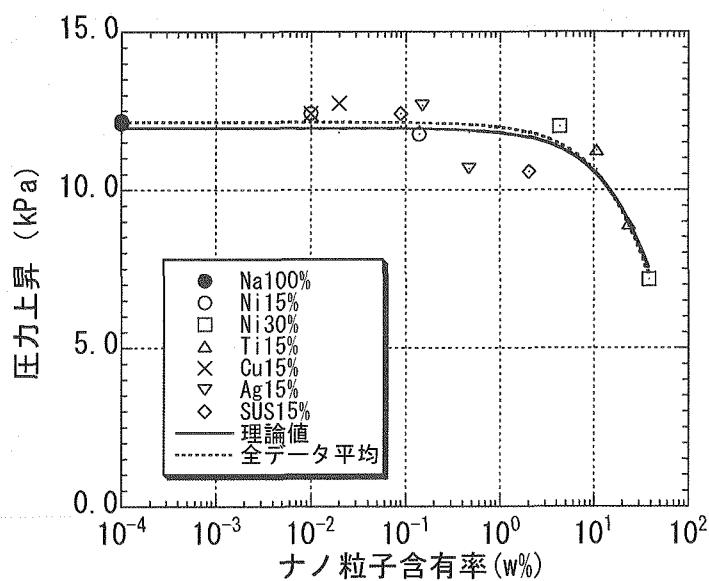


図 4-21 定常状態における圧力上昇(全ケース)

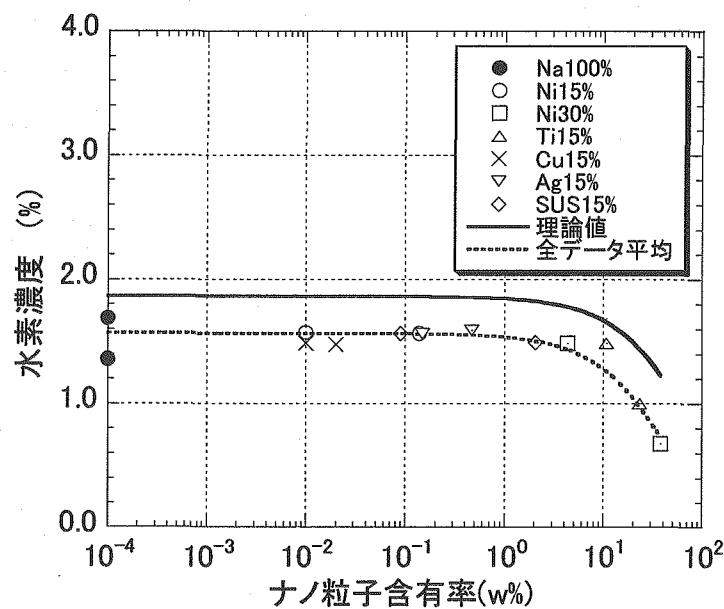


図 4-22 定常状態における水素濃度(全ケース)

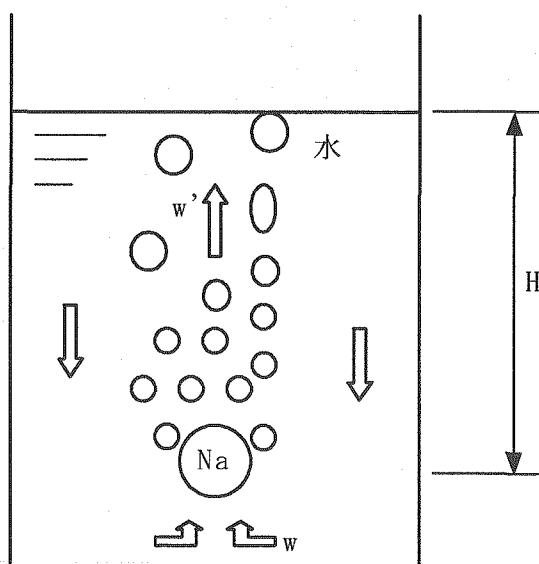


図 4-23 反応部への水流入モデル

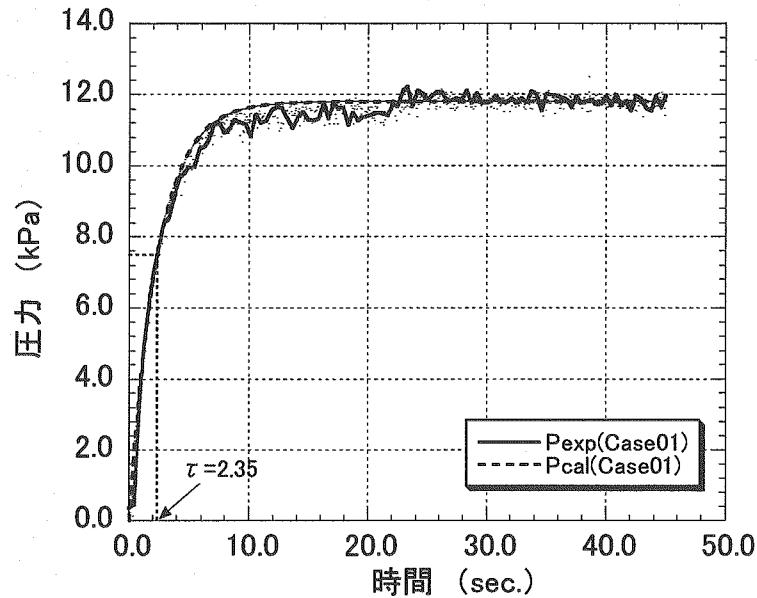


図 4-24 Na100%を水に落下させた場合の圧力変化(Case-1)

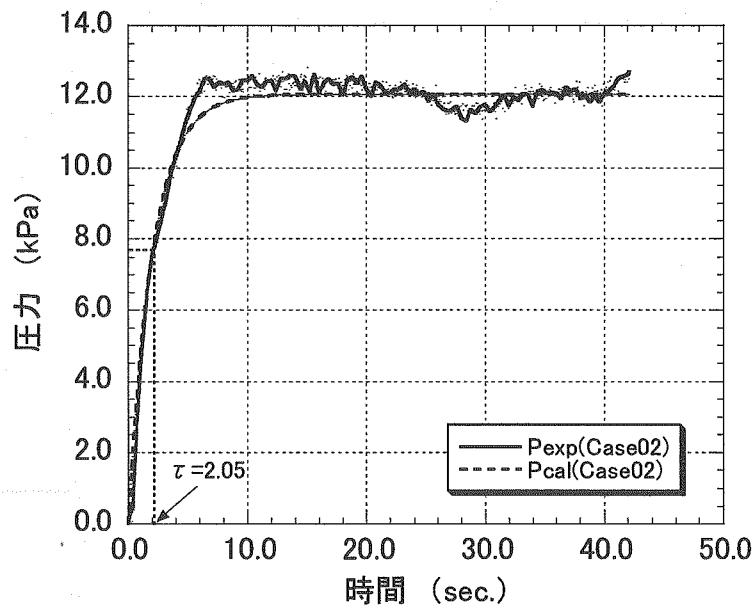
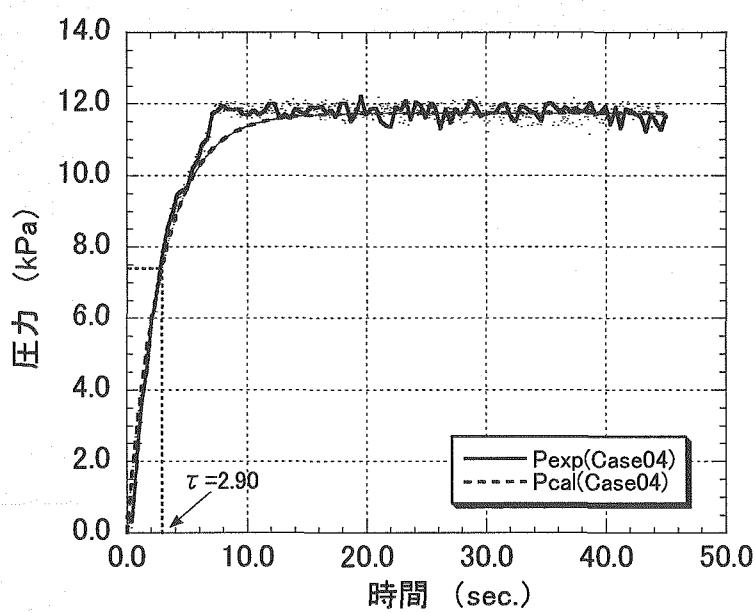
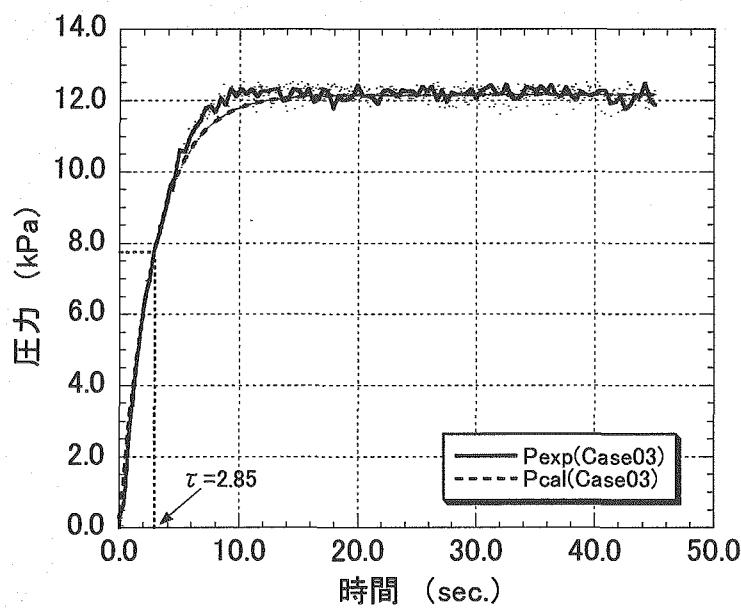


図 4-25 Na100%を水に落下させた場合の圧力変化(Case-2)



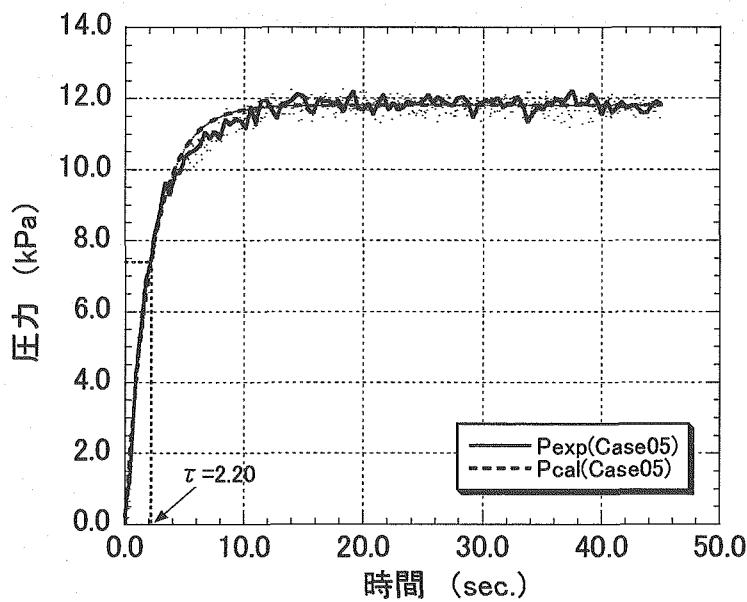


図 4-28 Ni30%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-5)

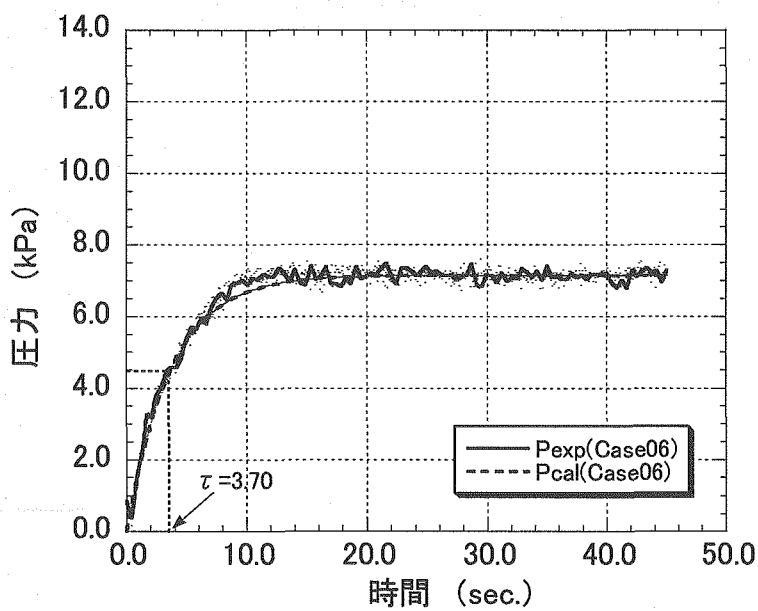


図 4-29 Ni30%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-6)

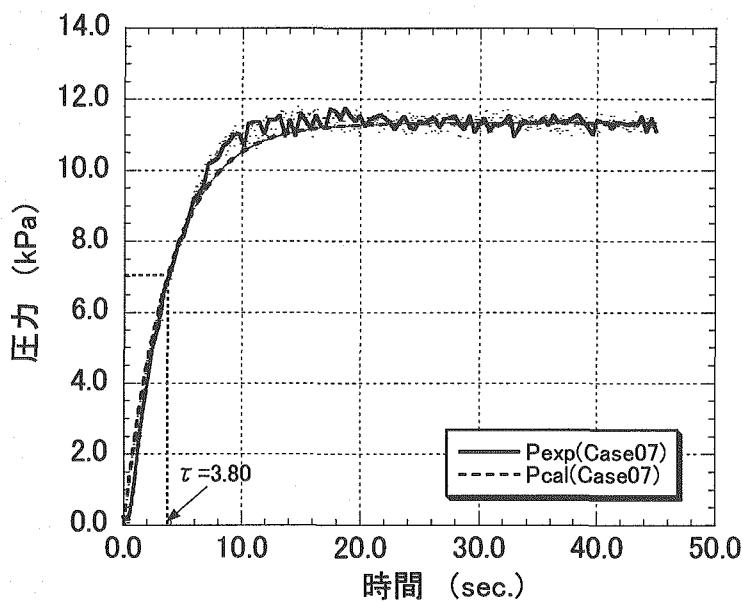


図 4-30 Ti15%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-7)

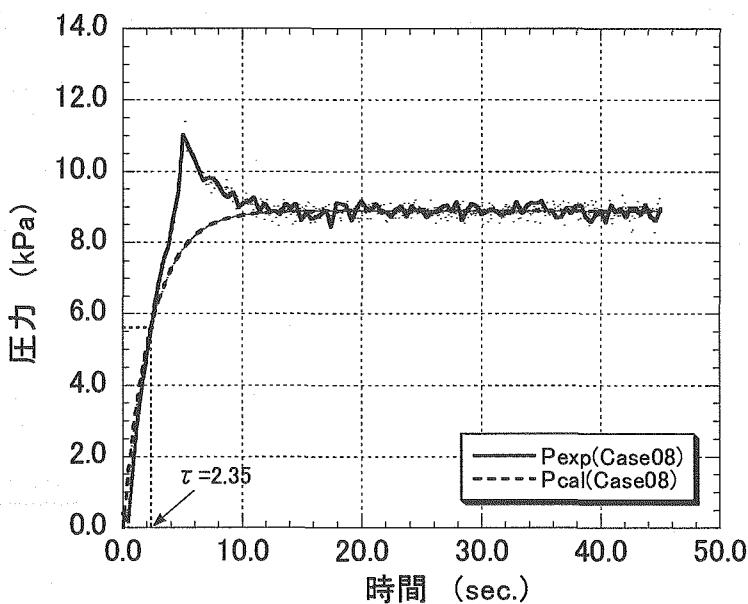


図 4-31 Ti15%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-8)

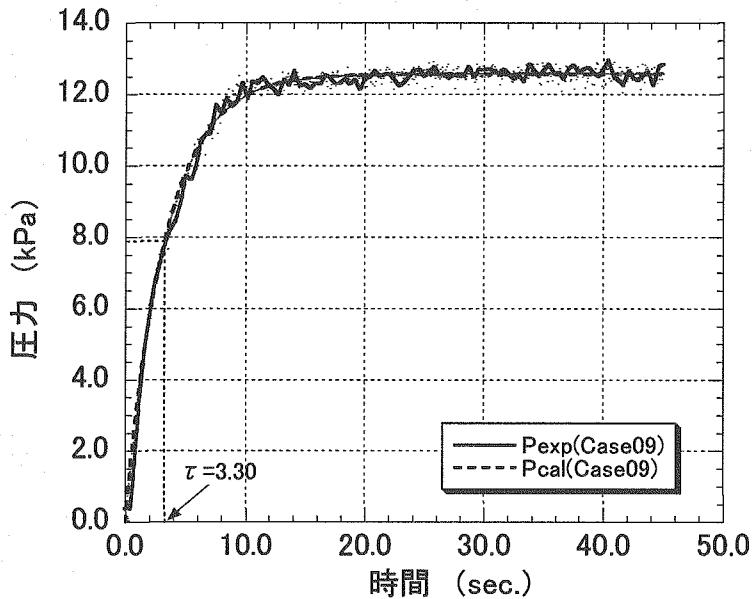


図 4-32 Cu15%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-9)

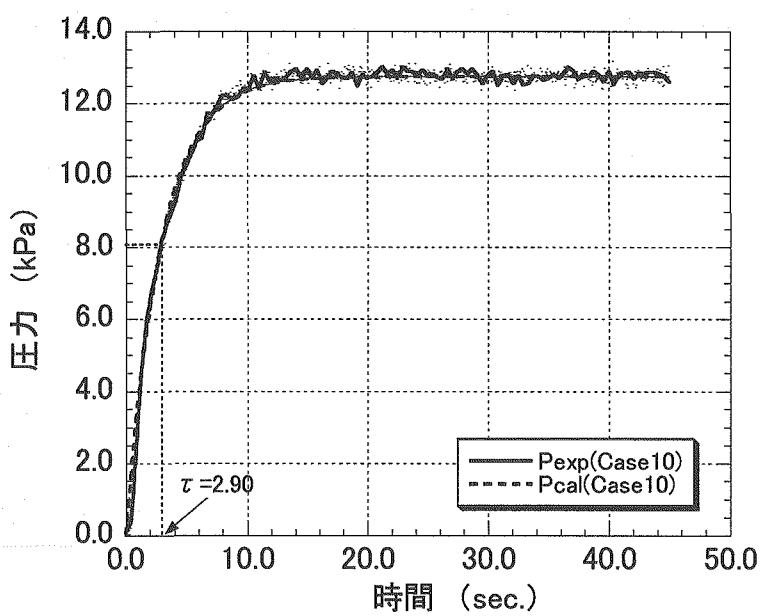
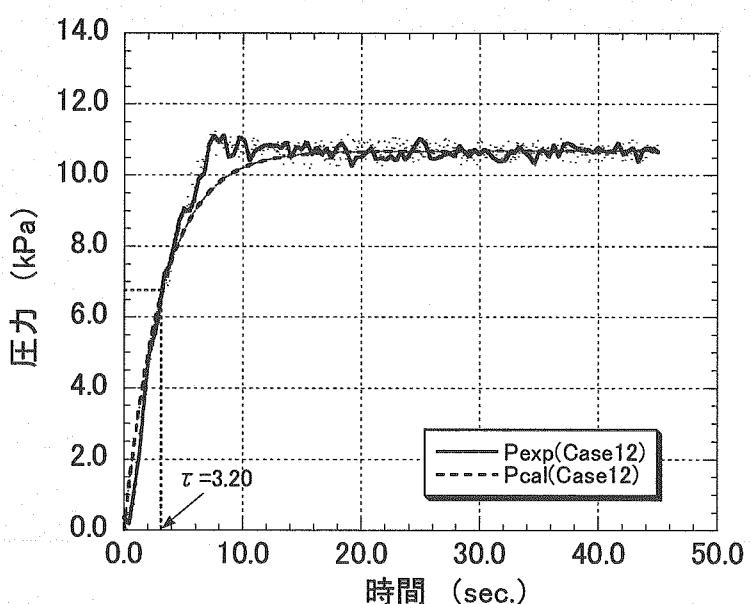
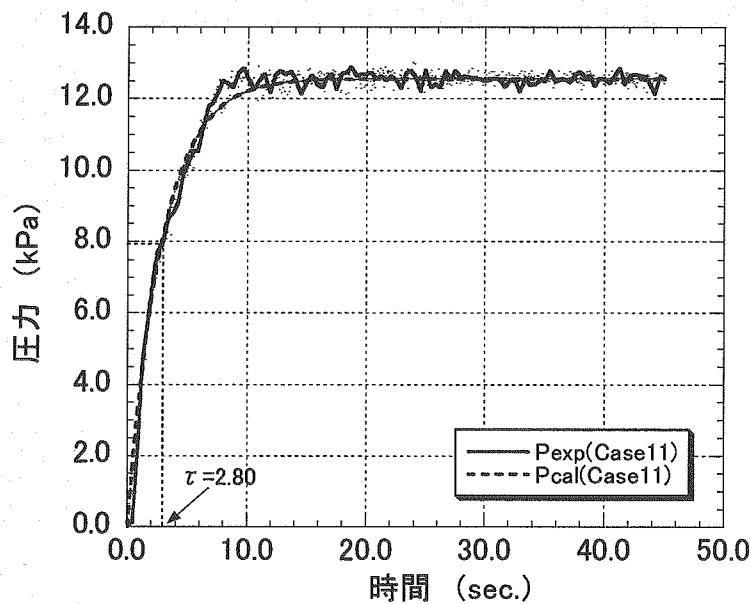


図 4-33 Cu15%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-10)



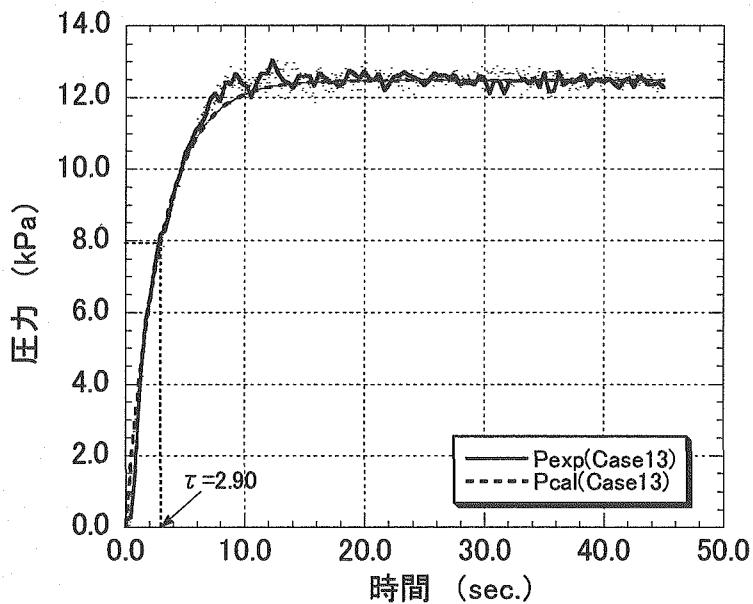


図 4-36 SUS15%上部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-13)

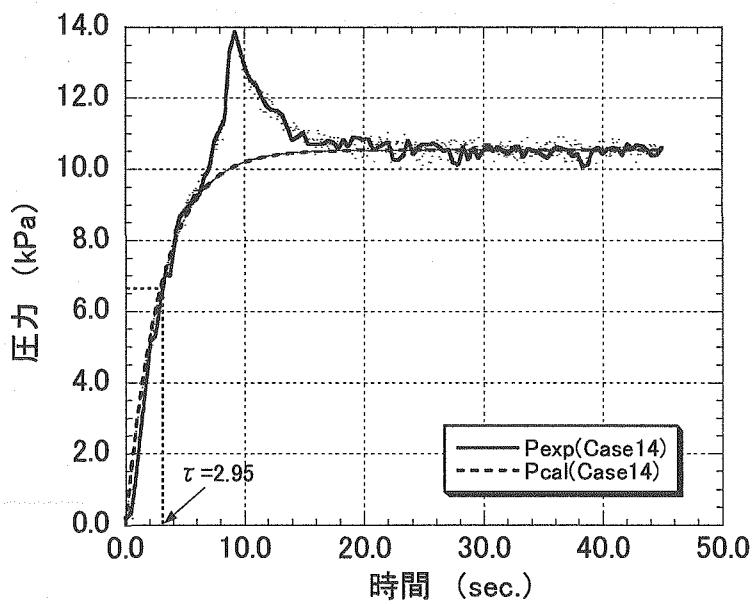


図 4-37 SUS15%中部を水に落下させた場合の圧力変化(Case-14)

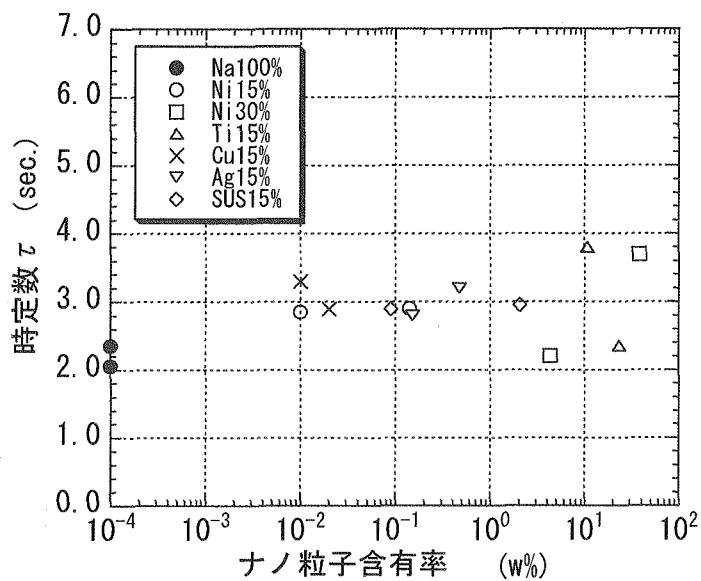


図 4-38 全ケースにおける圧力変化の時定数(理論値)

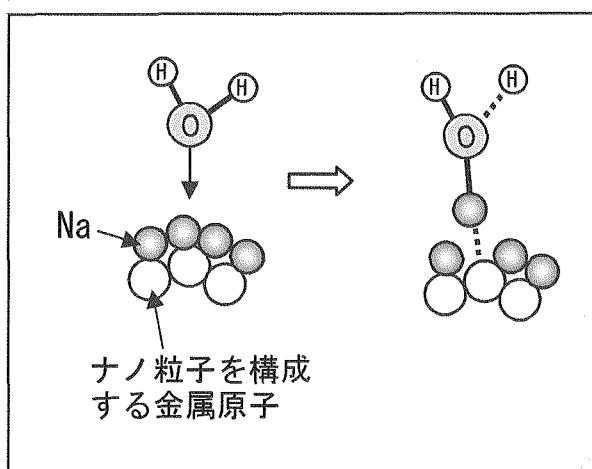
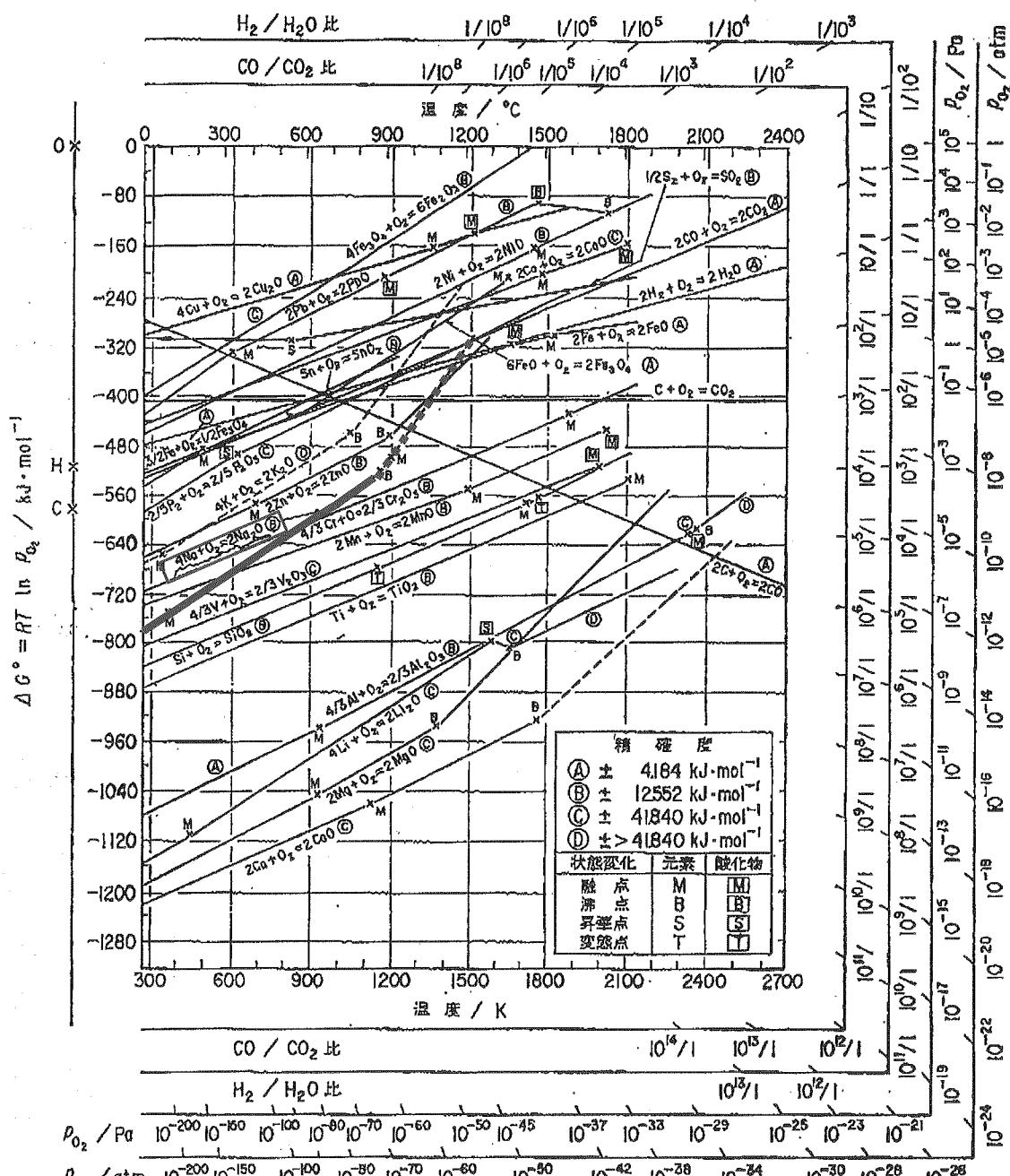


図 4-39 ナノ粒子に結合したナトリウムと水との反応のイメージ

Appendix 酸化物の標準自由エネルギー・湿度図



(「冶金物理化学-講座・現代の金属学、精錬編4-」、金属学会編より抜粋)