

評価の詳細

研究開発課題名（研究機関名）：  
**ナノテクノロジーによるナトリウムの化学的活性度抑制技術の開発**  
 （独立行政法人日本原子力研究開発機構）

研究開発の実施者

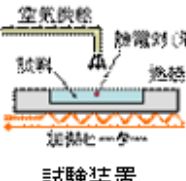
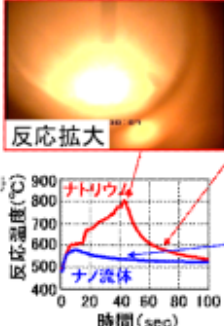
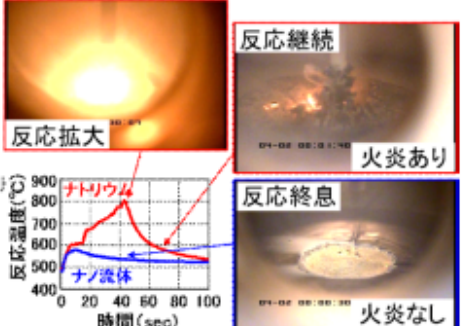
機関名：独立行政法人日本原子力研究開発機構	代表者氏名：荒 邦章
機関名：国立大学法人北海道大学	代表者氏名：杉山憲一郎
機関名：国立大学法人九州大学	代表者氏名：北川 宏
機関名：三菱重工業株式会社	代表者氏名：永井正彦
機関名：三菱FBRシステムズ株式会社	代表者氏名：吉岡直樹

研究期間及び予算額：平成17年度～平成21年度（5年計画） 1,455,151千円

研究開発予算

平成 17 年度	125,170 千円
平成 18 年度	495,333 千円
平成 19 年度	474,206 千円
平成 20 年度	187,412 千円
平成 21年度	173,030千円

項目	内 容
1. 目的・目標	<p>【背景】 次世代原子力システムとして開発が進められているナトリウム冷却型炉において、冷却材である液体金属ナトリウムは、伝熱特性、材料との共存性に優れるといった利点を有する一方で、化学的に活性であるため、空気雰囲気への漏えいや蒸気発生器の伝熱管破損時における水や蒸気との接触により、「急激な化学反応」を生じ、プラントの安全性及び補修性に影響をおよぼす可能性があるという欠点を有している。現在は、安全対策設備や冷却系機器の設計を工夫するなどの対応により実用性のあるプラント概念を構築している。</p> <p>【目的・革新性】 本研究は物質間のナノメートル領域で生じる相互作用を活用してナトリウム自身の化学的活性度を低減させることにより、ナトリウム-水反応や漏えい火災などに対する設計上の制約が緩和され、より高い安全性と経済性を実現することを目的とするものであり、液体ナトリウム中にナノメートルサイズの金属超微細粒子(ナノ粒子)を分散させることを基本としている(これを「ナノ流体*」と呼ぶ)。本研究では、液体ナトリウム中における金属ナノ粒子表面で生じる原子間相互作用を理論と実験の両面から把握して、反応抑制への寄与を明らかにし、実炉への適用性を評価する。また、これに必要なナノ流体を製造するための技術を開発整備する。</p> <p>【目標】 本研究は、ナノ流体の概念の成立性を明らかにし冷却材への見通しを得ることを目標として、以下を実施する。                      本研究は、ナノ流体の概念の成立性を明らかにし冷却材への見通しを得ることを目標として、以下を実施する。</p> <p>研究開発項目（1）<b>ナノ粒子の製造技術の開発</b>                      ナトリウムに適合するナノ粒子(表面無酸化、微細化)製造技術開発、ナトリウムへの分散技術開発</p> <p>研究開発項目（2）<b>ナノ流体の反応抑制効果の試験・評価</b>                      ナノ流体の反応抑制効果の確認、反応抑制メカニズム（原子間相</p>

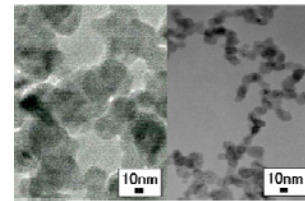
	<p>相互作用に基づく反応抑制)の把握</p> <p>研究開発項目(3) ナノ流体の原子炉への適用性評価          冷却材としての適用性確認、プラントへの適用効果の予測、ナノ流体の特性を活かした適用概念の提案</p> <p>【反映先】 これにより、我が国が次世代原子力システムとして実用化を目指すナトリウム冷却型高速増殖炉(FBR)に対して、冷却材ナトリウムの潜在的な危険性の低下により、わかり易く且つシンプルな設計を以て、懸念される漏えい火災や水反応事故に対応できれば、FBRのより高い社会的受容性を生み出し、FBRサイクル技術の確立に大きく貢献できる。</p> <p>*【ナノ流体の特徴】 反応抑制効果は粒子表面のナトリウム原子との原子間相互作用によるので、粒子の比表面積が重要となる。このため、粒子径を小さくすることにより、粒子の比表面積(相互作用)大きくする効果と同時に分散量を低下することが出来るので、元々ナトリウムが有する優れた伝熱流動性を損なうことなく反応抑制効果が期待できることを狙っている。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 成果</li> <li>・ 副次的な成果</li> <li>・ 論文、特許等</li> </ul>	<p>個々の研究開発項目の報告に先だて、研究全体としての成果概要を紹介する。5ヶ年の研究実施によって、</p> <p>◎【概念の成立性実証】: 化学的活性度抑制が、実験および理論の両面から明らかになり、顕著な抑制効果を実証</p> <p>◎【反応抑制効果実証、基盤知見整備、実機効果評価、基盤技術開発整備】: 反応抑制効果を示す充分な知見(原子間相互作用、物性データ、反応抑制確認データなど)の蓄積に加えて、プラントへの適用性が予測・確認できた。さらに、ナノ流体を実現するための必要な基盤技術が開発、整備できた。</p> <p>☆研究全体の成果を示す例として、ナノ粒子分散による抑制効果の観察結果を紹介する。☆</p>
<div style="border: 1px dashed black; padding: 5px;"> <p>☆500℃(炉の使用条件)の「ナトリウム」と「ナノ流体」が空気(酸素 20%)に触れた時の反応の様子である。</p> <p><b>効果 1: 反応温度が顕著に低下</b> (反応熱量、反応速度が低減)</p> <p><b>効果 2: 反応が早期に終息</b> (未燃焼ナトリウムを残して反応停止)</p> <p>☆水反応でも顕著な効果を確認          ☆実機の効果の有効性を確認</p> <p>☆効果のある「ナノ流体を作る技術」を開発</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   <div style="text-align: right;">  <p>図1 ナノ粒子分散による反抑制効果</p> </div> </div> </div>	

【研究開発項目（1）ナノ粒子の製造技術の開発】

[得られた成果]

① ナトリウムに適合するナノ粒子製造技術を開発・・・新技術創出：ナトリウムに適合するナノ粒子要件（粒子径<10nm※、表面無酸化、均一化）を満たす技術を開発した。

気相法により、均一な微細(<5nm)粒子を実現する方法を取得した(図2)。技術開発の要点は、蒸発金属の移送および冷却条件の制御として、金属の融点近傍の温度場の設定にあり、装置設計に必要な知見(粒子生成場の熱履歴と生成粒子径の関係)を取得するとともに、製造量増大や製造効率に係る方策の検討結果を含めて技術を集約(特許出願：特願 2010-41414)し、次期開発の粒子径制御実証に備えた。また、生成粒子の性状分析(元素、粒子径、結晶子サイズ、構造など)を行うとともに、微細化に伴う表面活性(酸化)影響(XRD、XAFS)などについて、分散や反応抑制を含めて評価し、有意な影響を及ぼさない範囲で制御できることを確認した。※微細化:必要な反応抑制効果に対応する条件として 10nm を反応抑制実験結果から設定。



開発前 開発後  
図2 微細化、均一化例  
微細化 10nm 以下を達成

② ナトリウム中での分散を確認・・・新知見：原子間相互作用による電荷移行に起因して粒子表層(ナトリウム原子との界面)で生じる電荷の偏り(粒子間に静電的斥力)による分散維持の可能性を、ナトリウム中でのナノ粒子の状態分析や解析(○ナトリウム中のナノ粒子直接観察(TEM：新技術)、○結晶子サイズの温度依存性(XRD)、○分散濃度変化(ICP)、○蒸気中のナノ粒子の存在(ICP)、○固液相変化前後での濃度および状態・反応抑制効果の維持)により確認した。分散の安定性を確認する一方、初期(粒子をナトリウムに入れる)状態がその後の分散性に影響するため、ナトリウム中での粒子の分散過程・挙動を把握して、分散技術として整備(特許出願：特願 2010-41415)して、次期開発の技術実証に備えた。

③ 微視的結合状態の観察・解析：ナトリウム中のナノ粒子の状態を観察する方法を開発した(新技術：前述②に記載)。ナトリウムと電気陰性度の大きい遷移金属との組み合わせにより物性変化や反応抑制に寄与する原子間相互作用(結合力増大、電荷移行)が生じることを見出した(新知見：研究開発項目2に実験検証と併せて結果を報告・評価)。

【研究開発項目（2）ナノ流体の反応抑制効果の試験・評価】

[得られた成果]

(1) ナトリウムとナノ粒子間の原子間相互作用とその有効性を検証

① 概念の成立性を確認・・・革新技术の創生：理論計算(密度汎関数法)により原子間相互作用を推定し、ナトリウム(アルカリ金属)原子と電気陰性度の高い元素(遷移金属)の組み合わせにより、本概念の成立性(ナトリウムどうしに比して強い結合力=反応抑制、電荷移行=分散維持を示唆+反応抑制を示唆)を確認した。※関連評価：○評価方法(量体数)の

影響、○ナトリウム中不純物元素(酸素、水素)の影響、など高速炉条件で問題無を確認。候補金属種調査(ナトリウムとの共存性の観点から候補を挙げ、実験供試を Ti などに選定)を実施済。

② 原子間相互作用を確認・・・新知見：推定された原子間相互作用を実験検証した。原子間相互作用に相関のある基礎物性(表面

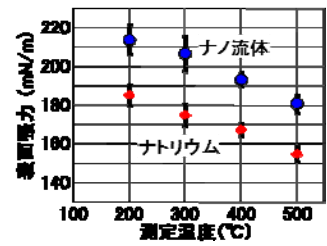


図3 相互作用の実験検証

張力)の測定結果を図3に示す。原子間結合力の増大と整合する表面張力の変化が得られた。高速炉の使用温度範囲において安定した相互作用が確認された。相関する特性の蒸発速度(図4)の低下を把握し、クロスチェック済。(学会発表、論文投稿)

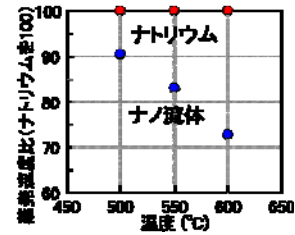


図4 相互作用の実験検証

③ 知見を蓄積・整備・・・基盤研究成果：○原子間結合力と電荷状態計算データ(3d、4d、5d 遷移金属種)、基礎物性データ(表面張力、蒸発速度)、○ナトリウム中チタン粒子の格子定数の減少(広域 X 線吸収微細構造(XAFS))、○ナトリウム中ナノ粒子状態データ(X 線回折(XRD)：相変化、温度)・・・など。

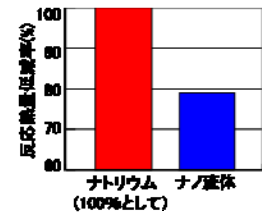


図5 反応熱量の抑制

(2) 顕著な反応抑制効果を確認

① 反応熱量が低減・・・新知見：ナノ流体試料を試作して水や酸素との反応における熱量を測定し、顕著な低減効果を確認した。図5に水との反応測定結果を示す。酸素との反応における反応熱量の低減も確認済。※試料は Ti、2at%分散の統一条件で説明、以降同じ。

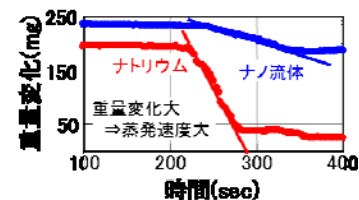


図6 反応速度の抑制

② 反応速度が低減・・・新知見：上述のように原子間相互作用に起因する蒸発速度の低下の確認を踏まえ、予測される反応速度の低減を反応実験により確認した。静止液滴の反応時の液滴径の時間変化に加えて、図6の反応時の試料重量の時間変化など、異なる方法で検証済。

③ 反応現象に係わる知見を蓄積・・・革新概念の実証：ナノ流体の特性や固有の反応挙動を明らかにした。蒸発が支配的な反応過程では原子間相互作用に起因する蒸発速度の低下が主たる抑制要因となること、一方、表面反応支配過程においては、ナトリウムは反応生成物を介して反応領域(周囲の酸素や水)へ供給されるが、この供給機構は原子間相互作用に起因する物性変化(表面張力増大による反応生成物形成の抑制、先端での蒸発速度低下)並びに分散ナノ粒子の存在(ナトリウムの還元による反応生成物中の供給経路形成の障害)によることを明らかにした。得られた成果の冒頭の「抑制効果の観察」に係る現象・挙動知見を蓄積。

④ 反応抑制メカニズムを理解・・・新知見：ナノ粒子分散による原子間相互作用と物性変化さらに反応抑制の関係が明らかになり、その効果を合理的に説明できる。(a) 原子間結合力の増大に伴って、表面張力は増加、蒸発速度は低下し、さらに反応速度が低下して反応抑制、(b)

電荷移行に伴って、反応過程の遷移状態のポテンシャルエネルギーが変化して活性化エネルギー(反応障壁)が増大することを理論計算で把握するとともに、電荷移行からナノ粒子とナトリウムの凝集エネルギーが反応熱量の低減に寄与することを把握済。これらの抑制メカニズムと反応抑制に係る実験知見から、ナノ流体仕様(分散量、ナノ粒子径)と反応抑制効果の関係を把握しており、高速炉に適用すべきナノ流体仕様を整理した。これら反応抑制に係る成果は、反応抑制制御に関する知見として集約し、次期研究に備えた(論文投稿、特許出願：特願 2010-44382)。

【研究開発項目 3】 ナノ流体の原子炉への適用性評価

[得られた成果]

(1) 冷却材適用性(反応抑制効果を得ながら、伝熱流動性は維持)を確認

② 伝熱流動性を維持・・・基礎知見の整備：本概念の特徴の成立性を確認した。○物理的特性(粘性、密度)、○熱的特性(融点、比熱)を高速炉の使用条件で測定し、目標とする分散量上限(<5at%)において、粘性(図 7)、融点は有意な変化が無く、他はナトリウムと比較して数%程度の僅かな差異に留まり、冷却材として適用に問題の無いことを確認した。

③ 懸念事項を抽出して影響を確認・・・実機適用の確認：図 8 に示すプラントの適用に際して検討すべき項目を抽出して、懸念の有無を机上および実験で確認し、成立性を阻害する要因の無いことを確認した。例えば、粒子によるエロージョンの発生が懸念されるが、流動ナトリウム内で粒子に働く運動エネルギーに比べて、原子間結合力は強いため、粒

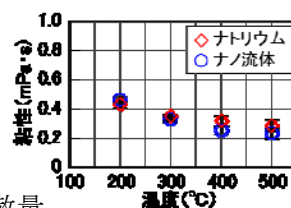


図 7 粘性の比較

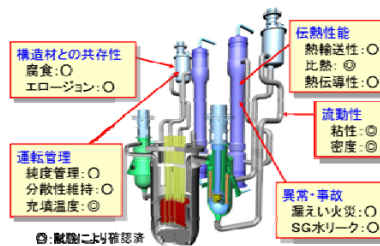


図 8 冷却材適用における課題の評価

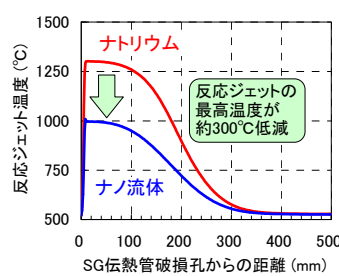


図 9 効果の予測例

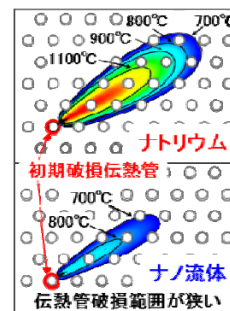


図 10 伝熱管損傷予測例

子は流体と一緒に移動しエロージョンは生じないことを机上検討により確認した。また、ナノ流体適用のコスト評価を行い、ナノ粒子のコストは簡素化できる設備や機器の範囲内で収まることを評価した。(2) 基礎物性に基づく効果の予測(解析モデルによる解析と予測)

① 適用効果を評価・・・実機効果の確認：ナ

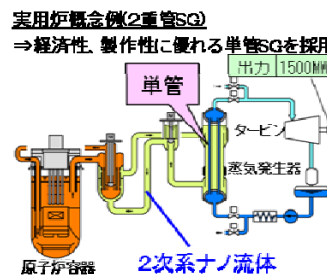


図 11 新概念の提案

ノ流体の反応抑制効果の知見を基に高速炉プラントで想定する事故の効果を予測した。蒸気発生器(以下、SG と記す)伝熱管破損時のナトリウム-水反応では、反応ジェット温度が低下し伝熱管の損傷抑制(現知見で高温ラプチャ回避、粒子微細化により破損伝播抑制)の可能性(図9, 10)を明らかにした。漏えい燃焼事故時の影響も予測評価した結果、ナノ流体適用による顕著な効果が期待できることがわかった(学会発表、論文投稿)。また、実機予測に必要な評価手法を整備し次期研究に備えた。ナノ流体を適用した場合のコスト評価を行い、ナノ流体製造費用(ナノ粒子製造、分散装置等)は、ナノ流体を適用することによる設備軽減費(2重管SG⇒単管SG、安全設備軽減等)を十分に下回ることを明らかにした。

② ナノ流体の特性を活かした原子炉概念の提案(設計選択の幅が拡大)：ナノ流体を適用することにより、SG伝熱管破損時の水反応影響は大幅に低減されるので設計の自由度の向上により、次のような概念を提案した。(a) 現行のFBR実用化設計JSFRのレファレンスである2重伝熱管方式のSGに比べ、製作性に優れ、コストも低い単管のSGを用いた概念(図11)、(b)SG内に2次系(ナノ流体)を極小化し、更に経済性を向上させた2次系極小化プラント概念などを挙げた。

**【事業全体】**を通して

1. 所期の目標を全て達成

- (1) 基本原理・概念を検証：液体金属中に金属ナノ粒子を分散させることにより、有意な原子間相互作用を生じさせ、物性変化や反応抑制効果を生み出すことを明らかにした。物性等基盤知見を蓄積、整備した。
- (2) 顕著な反応抑制効果とその要因を確認：理論検討だけでなく、ナノ流体を試作して有意な反応抑制効果を確認するとともに、理論および実験両面から抑制要因を把握した。
- (3) 実機適用性を確認：原子間相互作用に基づく物性や特性データを整備し、実機での顕著な効果を確認した。また、反応抑制効果と伝熱流動性の維持(冷却材に使える)という、所期の狙いが実現できることを実証した。
- (4) ナノ流体の実現に必要な製造技術を開発整備：ナノ流体の概念に適合する粒子の製造や分散などの基盤技術を開発して、特許出願できるまでに集約、整備した。

2. 実現の可能性を見通せるに至った(次の開発段階への展望が開けた)

ナノ流体は「反応抑制効果がある」、そして「作ることができる」、実機に「使える」という見通しが得られたことにより、提案する革新秘術の実現に至る開発の道筋が示せるようになった。

**【論文、特許等】**

**【特許】** 出願件数 3 件

- (1) ナノ粒子製造装置及びナノ粒子製造方法：特願 2010-41414, 平成 22 年 2 月 26 日
- (2) ナノ粒子分散アルカリ液体金属の製造方法：特願 2010-41415, 平成

	<p>22年2月26日</p> <p>(3) ナノ粒子分散液体アルカリ金属およびその製造方法：特願2010-44382, 平成22年3月1日</p> <p><b>【外部発表】 発表件数 47 件</b></p> <p><u>新知見に関する成果の公開</u></p> <p>(1) Kuniaki ARA, Ken-ichiro SUGIYAMA, Hiroshi KITAGAWA, Masahiko NAGAI and Naoki YOSHIOKA, “Study on Chemical Reactivity Control of Sodium by Suspended Nanoparticles I”, J. Nucl. Sci. Tech., Vol. 47, No. 12(掲載待ち).</p> <p>(2) Kuniaki ARA, Ken-ichiro SUGIYAMA, Hiroshi KITAGAWA, Masahiko NAGAI and Naoki YOSHIOKA, “Study on Chemical Reactivity Control of Sodium by Suspended Nanoparticles II”, J. Nucl. Sci. Tech., Vol. 47, No. 12(掲載待ち).</p> <p>(3) Jun-ichi SAITO and Kuniaki ARA, “A study of atomic interaction between suspended nanoparticles and sodium atoms in liquid sodium”, Nucl. Eng. and Design, 10. 1016/j. nucengdes. 2010. 07. 017 (掲載待ち).</p> <p>(4) Jun-ichi SAITO, Kuniaki ARA, Ken-ichiro SUGIYAMA, Hiroshi KITAGAWA, Nobuki OKA and Naoki YOSHIOKA, STUDY ON CHEMICAL RACTIVITY CONTROL OF LIQUID SODIUM -RESEARCH PROGRAM-, Japan (2007) ICONE15-10454.</p> <p>(5) Jun-ichi SAITO, Kuniaki ARA, Ken-ichiro SUGIYAMA, Hiroshi KITAGAWA, Haruyuki NAKANO, Kan OGATA, Naoki YOSHIOKA, STUDY ON CHEMICAL RACTIVITY CONTROL OF LIQUID SODIUM -Development of Nano-Fluid and its Property, and Applicability to FBR Plant-, USA (2008) ICONE16- 48367.</p> <p>(6) Jun-ichi SAITO and Kuniaki ARA, Characteristic of the Liquid Sodium by the Dispersing Nanoparticles, TMS2009 138th annual Meeting &amp; Exhibition, USA (2009), JOM vol. 61, p. 14.</p> <p>(7) Kuniaki ARA and Jun-ichi SAITO, Characteristic of Liquid Sodium by Suspended Nanoparticles -Atomic Interaction and Fundamental Physical Property-, Nanofluids: Fundamentals and Applications, CANADA, (2010).</p> <p>(8) Jun-ichi SAITO and Kuniaki ARA, Characteristic of Liquid Sodium by Suspended Nanoparticles -Reaction Property-, Nanofluids: Fundamentals and Applications, CANADA, (2010).</p> <p>(9) 荒 邦章：ナトリウムの化学的活性度抑制に関する研究、日本機械学会 動力エネルギーシステム部門、「動力エネルギーシステム部門ニューズレター 第36号」pp. 4-5(2008).</p> <p>(10) ～(14) 荒 邦章：「原子力システム研究開発事業成果報告会」、(2006～2009) 4件.</p> <p><u>専門領域(学会)への発表と討論</u></p> <p>(15)～(36) 日本原子力学会 22件、(37)～(39) 日本金属学会 3件、(40) 応用物理学会 1件、(41) 日本材料学会 1件、(42)～(43) 化学工学会 2件、(44)～(45) 粉体工学会 2件、(46)～(47) 分子化学討論会 2件.</p>
--	--

<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 研究開発の進捗</li> <li>・ 研究開発の成果</li> <li>・ ブレイクスルー</li> </ul>	<p><b>【研究開発の進捗】</b> 計画は、当初計画の通りに遂行されたものと評価できる。</p> <p><b>【研究開発の成果】</b> ナトリウム漏洩あるいは伝熱管破損時のナトリウム-水反応に対する設備の削減を図るために、ナノ粒子の製造技術やナノ粒子分散によるナトリウム水反応の抑制効果を明らかにする等、期待の持てる成果が多く出されており、想定どおりの成果が得られたものと評価する。 ナトリウムの化学反応は、<b>FBR</b> を実用化する上での最大の障害であり、これを本技術により抑制緩和することができれば、その波及効果は極めて大きなものがある。</p> <p><b>【ブレイクスルー】</b> 本技術は、海外でも開発されていない技術である。研究レベルでは良い結果が得られており、ブレイクスルーしつつあると判断する。本技術が実用化された場合、<b>FBR</b>の実現に向けた革新的なブレイクスルーとなりうる。</p>
<p>4. その他</p>	<p>多量にナノ流体を生産・管理する技術、経済性の評価を今後やってゆく必要がある。この点が解決されれば、<b>FBR</b>プラント設備のコスト削減に有望な手段となると判断する。今後の展開に期待する。</p>