



Title	無容器法を用いた溶融ジルコニアの粘性・表面張力評価
Author(s)	近藤, 俊樹
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/76569">https://doi.org/10.18910/76569</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

無容器法を用いた溶融ジルコニアの  
粘性・表面張力評価

近 藤 俊 樹

2019 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科



## 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>3</b>
1.1 原子力発電所における過酷事故と炉心溶融物の生成	3
1.2 シビアアクシデント対策としてのシミュレーション技術ならびに必要な物性	4
1.3 高温融体の物性評価における研究動向	6
1.4 本研究の目的と内容	19
1.5 参考文献	20
<b>第 2 章 極高温域の溶融物性評価手法</b>	<b>23</b>
2.1 浮遊法による溶融物性評価の現状と課題	23
2.2 ガス浮遊法測定装置	24
2.3 液滴振動法	28
2.4 液滴衝突法	34
2.5 参考文献	42
<b>第 3 章 溶融 <math>\text{ZrO}_2</math> の密度・粘性評価</b>	<b>44</b>
3.1 序言	44
3.2 実験手法	46
3.3 結果と考察	52
3.4 結言	58
3.5 参考文献	59
<b>第 4 章 溶融酸化物表面張力評価手法の開発</b>	<b>61</b>
4.1 序言	61
4.2 実験手法	61
4.3 結果と考察	64
4.4 結言	76
4.5 参考文献	77
<b>第 5 章 溶融 <math>\text{ZrO}_2</math> の表面張力評価</b>	<b>79</b>
5.1 序言	79

5.2 実験手法 .....	79
5.3 結果と考察 .....	81
5.4 結言 .....	84
5.5 参考文献 .....	85
<b>第 6 章 まとめ .....</b>	<b>86</b>
6.1 概要 .....	86
6.2 測定手法の評価 .....	86
6.3 溶融 $\text{ZrO}_2$ の物性評価 .....	87
6.4 結言ならびに今後の展望 .....	93
6.5 参考文献 .....	94
<b>謝辞 .....</b>	<b>95</b>
<b>研究業績リスト .....</b>	<b>96</b>

## 第 1 章 序論

## 1.1 原子力発電所における過酷事故と炉心溶融物の生成

シビアアクシデント（過酷事故）とは原子力発電所の安全設計上想定された手段では炉心の冷却をすることができない状態に陥り、重大な炉心損傷に至る事故のことである。シビアアクシデントが生じる確率は一般に  $10^{-5} \sim 10^{-7}$ /炉・年と非常に稀であるという評価がなされているものの、発生時の影響が甚大かつ広範囲に渡るため、1979 年にアメリカで発生したスリーマイル島原子力発電所 2 号機（TMI-2）の事故以来、対策を講じる研究が進められている[1]。シビアアクシデントが生じた時の原子炉構成材の共晶反応や溶融等の現象を整理すると、高温になるにつれて以下の図 1-1 のように損傷の要因となる反応が生じると考えられる[2]。これらの物質が溶融拡散後冷え固まった状態のものを溶融デブリと呼び、2011 年に発生した福島第一原子力発電所の事故においても生じていると報告されている[3]。溶融デブリの取り出し作業に向けて、溶融デブリ固相の物性評価については報告がなされているものの[4][5]、事故進展の解明ならびに溶融デブリの取り出しの際の位置推定に必要な炉心溶融物の流動・広がり挙動は未知の部分が多いのが現状となっている。

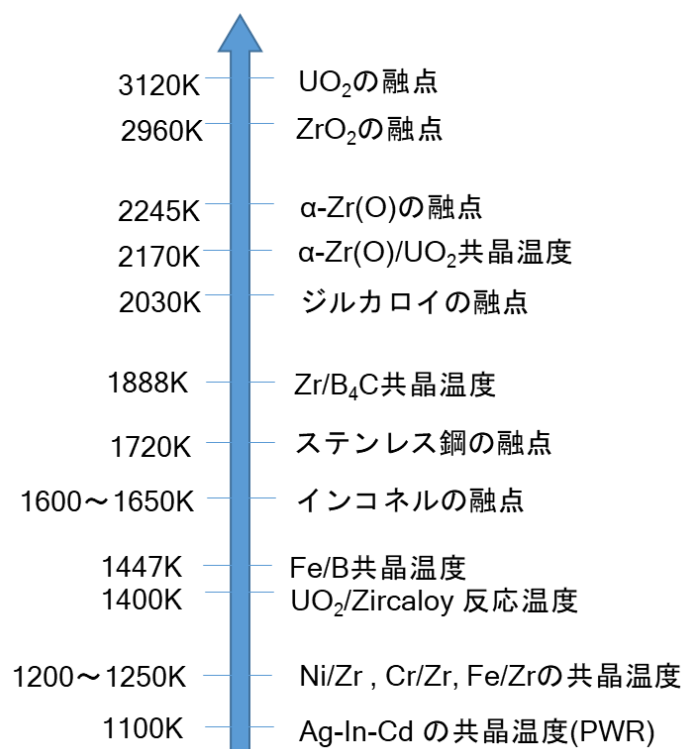


図 1-1 原子炉構成材に生じる高温反応現象

本研究ではこれら未知の溶融物性のうち、溶融ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) に着目をした。以下の表 1-1 には、福島原子力発電所の炉心構成材の組成比を示す[6]。 $\text{ZrO}_2$  は、被覆管材料として用いられているジルカロイ (Zry) の主組成であるジルコニウムが高温環境中で酸化することによって生じていると考えられている。炉心の中には Zry が多量に用いられており、事故時にはかなりの量の溶融  $\text{ZrO}_2$  が発生すると考えられているが、その融点は 2960 K と非常に高温であるため、 $\text{UO}_2$  と並んで物性の測定が困難な物質である。そのため過去の溶融  $\text{ZrO}_2$  物性の実験的な報告例は密度の一件のみとなっており[7]、事故時の溶融挙動評価のための物性測定が求められている。

表 1-1 福島第一原子力発電所の炉心構成材料

	Mass (ton)	
Core materials	1F Unit 1	1F Unit 2/3
$\text{UO}_2$	78.3	106.6
Zry	32.7	44.8
Fe	12.5	17.7
$\text{B}_4\text{C}$	0.59	0.82
Inconel	1.0	1.4

## 1.2 シビアアクシデント対策としてのシミュレーション技術ならびに必要な物性

炉心溶融物の流動・広がり挙動ならびに事故の進展を評価する手法として、数値シミュレーションによる解析が広く行われている。これまでは粉体に適用されてきたモデルでの近似・推定や、最終的な広がり挙動を再現するように物性値を暫定的に決めるといった手法が取られてきたが[8]、これらの手法は主にある程度事象が把握できている事故の詳細解析に用いられており、未知事象を多く含んでいる事故の進展解析や今後の原子力発電所の安全性向上を図るための推定解析には不適である。そこで近年では、いかなる事故においても正確な流体の挙動を把握できるようにするために、流体の物性値を計算に直接反映することができる数値流体力学法[9] (Computational Fluid Dynamics ; CFD) や粒子法[10] (Moving Particle Semi-implicit method ; MPS) を用いた計算手法の開発が進められている。CFD においては有限要素法 (Finite Element Method ; FEM) を用いた解析が主流である。これは空間

をメッシュ状に区切り、それぞれのメッシュ空間の接点でのエネルギーや物質の流入・流出の収支バランスから連続流体の挙動を決定していく手法である。非常に汎用的で、これまで多くの分野での応用例があることから導入のしやすさが利点としてあげられる。また、粒子法と比べると計算コストが低い。ただし、連続流体しか扱えないため、溶融物が衝突した際に生じる飛沫等の細かな解析は行えない。また、流体の形状に急激な変形がある場合はメッシュ空間を細かく区切らなくてはならず、その場合は計算コストが増大する。一方で、粒子法は流体をその物性パラメータを持った粒子の集まりとみなし、各粒子間の相互作用を計算することで挙動を描写するものである。流体の細かな挙動まで描写することができるが、計算コストが比較的大きいことと、どのようにしてモデルを構築していくかについての知見が少ないことが課題になっている。以下の図 1-2 に FEM ならびに MPS の概略図を示す。

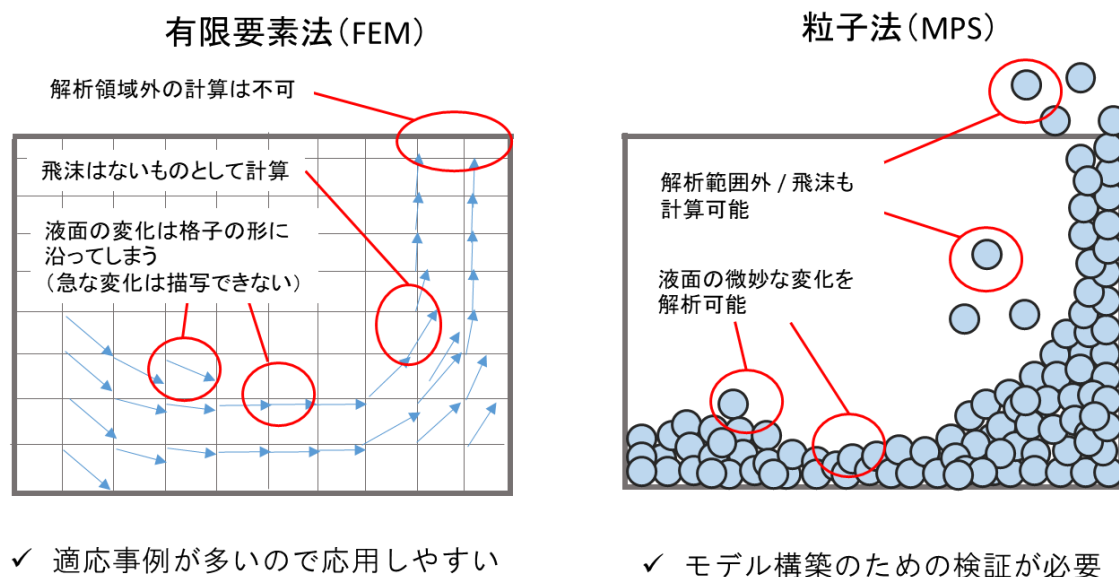


図 1-2 FEM ならびに MPS

これらの手法はいずれも溶融物そのものの物性値が計算結果に反映される。特に、流体表面の境界条件となる表面張力、広がり速さに密接にかかわる粘性、粒子法においては粒子間の相互作用パラメータとなる密度が重要になる。また、メッシュや粒子の大きさは大きいほど計算コストが低く長時間の解析が可能になるが、正確な描写を行うためには最低条件として図 1-3 のように最終的な溶融物の厚み以下にする必要がある[10]。この最終厚みは表面張力と密度によって以下のように推定されるため、これらの物性を知ることによってシミ



ュレーションに必要なコストと精密性のバランスを決定することができる。

$$e_{min} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}} \quad (1.1)$$

上式において、 $e_{min}$  は推定される最終の溶融物厚さ、 $\sigma$  は表面張力、 $\rho$  は密度、 $g$  は重力加速度である。

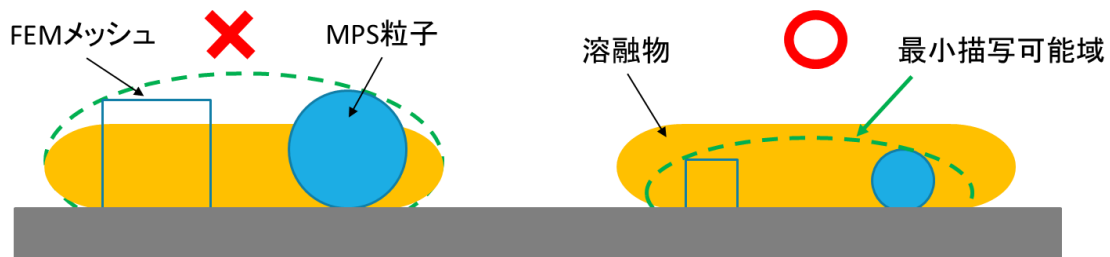


図 1-3 メッシュ／粒子大きさと描写可能域

### 1.3 高温融体の物性評価における研究動向

#### 1.3.1 有容器法による測定技術[11][12]

有容器法、すなわち容器内を融体で満たしながら測定を行う手法は融体の保持の観点から簡便であるため、古くから様々な手法が開発され用いられてきた。その中で静滴法、最大泡圧法、回転法については過去に溶融アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) についての物性報告例が存在する[13][14][15]。本研究では溶融  $\text{ZrO}_2$  の物性測定を行う前に、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いて測定精度の確認している。そのため、ここでは参考文献となるそれぞれの手法について主に説明を行う。

#### ✓ 静滴法 (Sessile drop method) / 密度・表面張力測定

以下の図 1-3 に静滴法の概略図を示す。平滑な板の上に少量の溶融物を滴下（または板上で加熱することで試料を溶融）し、その時の試料形状から密度ならびに表面張力を導出する手法である。板材と試料の間の反応・共晶溶融に注意すれば非常に簡便かつ少量の試料で試験を行えることから測定例が多い一方で、両者の間の濡れ性が測定パラメータとして現れてしまい、これを決定するために溶融物の種類を考慮しない経験的な値を用いているため[16]測定精度に議論の余地が生じることが問題となっている。密度ならびに表面張力の評価式は以下のように表される。

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.2)$$

$$V = \frac{\pi b^2 (X')^2}{b} \left( \frac{2}{b} - \frac{2 \sin \theta}{X} + \frac{\beta Z'}{b^2} \right) \quad (1.3)$$

$$\gamma = \frac{g \rho b^2}{\beta} \quad (1.4)$$

ここで、 $\rho$  は密度、 $\gamma$  は表面張力、 $V$  は体積、 $m$  は質量であり、 $X$ 、 $X'$  と  $Z$ 、 $Z'$  と  $\theta$  は図 1-4 に示すように測定した試料の形状から決定する。 $b$  と  $\beta$  は Bathforth-Adams のパラメータと呼ばれる経験的な値である。

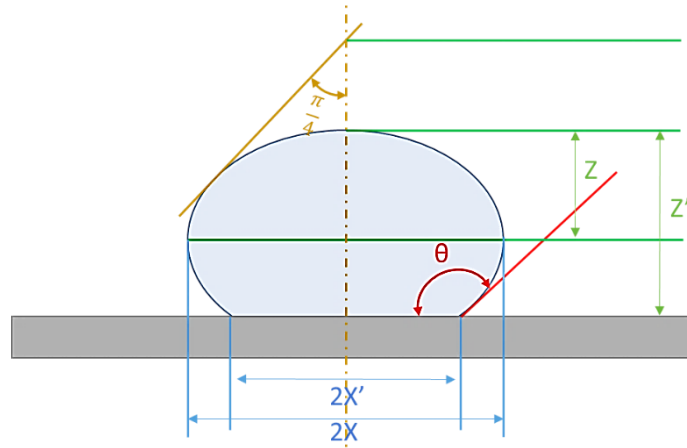


図 1-4 静滴法

✓ 最大泡圧法 (Maximum bubble pressure method) / 密度・表面張力測定

最大泡圧法では一定の径の穴を持つ細管を熔融物プール内に浸漬し、外部から気体による圧力をかけることで気泡を生成していく。このとき、気泡は気体と熔融物の間の表面張力によって細管にある程度泡として保持されるが、圧力を高めると離脱する。この離脱直前の圧力 (最大泡圧) から試料の密度と表面張力を求めることができる。熔融金属プールの温度を操作することで広い範囲での物性測定が可能である一方で、細管と熔融金属、気体と細管、気体と熔融金属それぞれの相性が測定に影響を与えられと考えられており、その影響が不確定であることが大きな課題である。図 1-5 に最大泡圧法の概略図を記載する。また、表面張力と密度の算出式は以下のようになる。

$$P_m = \rho g h + \frac{2\gamma}{r} \quad (1.5)$$

$$\rho = \frac{P_{m1} - P_{m2}}{g(h_1 - h_2)} \quad (1.6)$$

ここで、 $h$  は細管の浸漬深さ、 $P_m$  は最大泡圧であり、添え字の数字は異なる浸漬深さ二点を示す。また、 $r$  は細管の直径である。

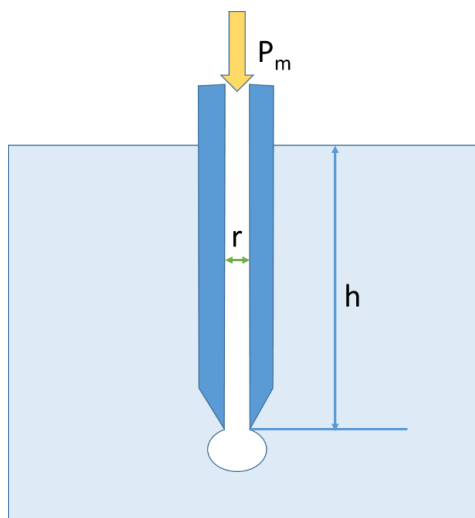


図 1-5 最大泡圧法

✓ 回転法 (Rotating method) / 粘性測定

回転法は治具に与えた回転トルクが液体金属にどの程度伝わっているかを計測することで粘性を得る。原理を利用した様々な手法が考案されており、平板二枚の間に液体金属を挟み、片方に回転を与えてもう一方にどれだけの回転トルクが伝わるかを測定する平板回転法や、浸漬した円筒に回転を与え、その様子を観測する回転円筒法などが存在する。評価式や治具は多岐に渡るので、ここでは一例として図 1-6 に平板回転法の概略図を記載し、その際の粘性算出式を併記する。

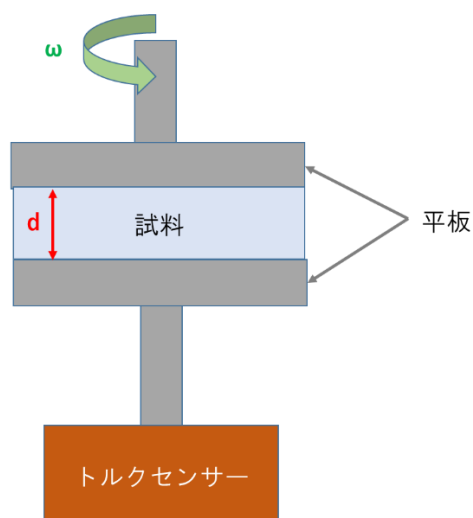


図 1-6 回転法（平板式）

$$\eta = \frac{2\pi d^3 \tau}{\omega V^2} \quad (1.7)$$

上式について、 $\eta$  は粘性、 $d$  は平行板プレート間隔、 $\tau$  は下板に加わっているトルク、 $\omega$  は上版の回転角速度、 $V$  は試料の体積である。

✓ 回転振動法 (Oscillation rotating method) / 粘性測定

回転振動法は先に示した回転法の一つとして紹介される手法であるが、熔融酸化物での報告例が存在するため[15][17]、以下に示す。熔融物で満たした容器内にワイヤーでつるした丸棒を浸漬し、ワイヤーにねじりを与えることで丸棒を回転させる。この時、丸棒の反復回転挙動をレーザーなどで記録する。反復回転は熔融物の粘性によって減衰されていくので、丸棒の運動は減衰振動曲線として表される。回転振動法の概略図を図 1-7 に示す。また、実験から得られる減衰振動の波形イメージを図 1-8 に示す。

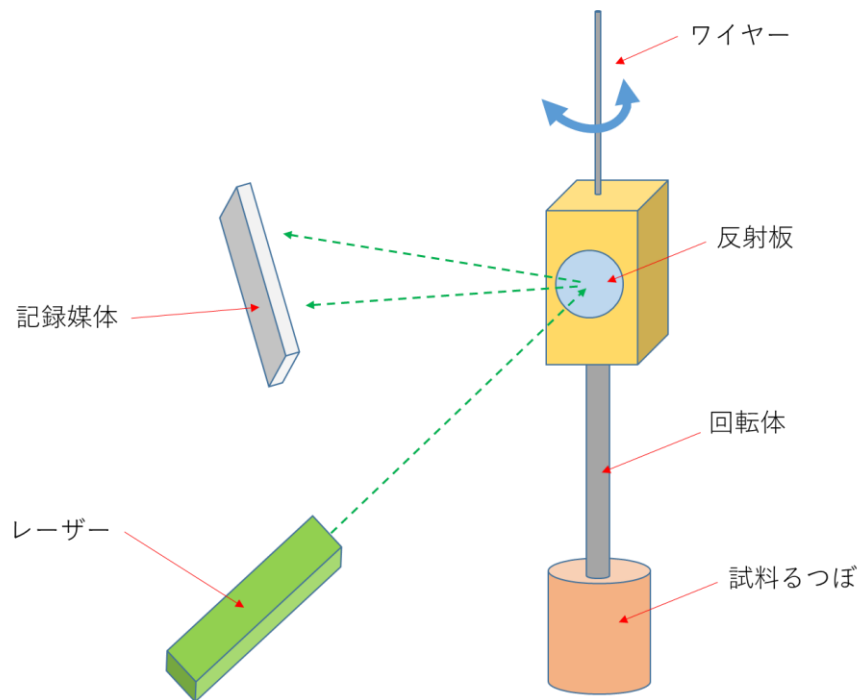


図 1-7 回転振動法

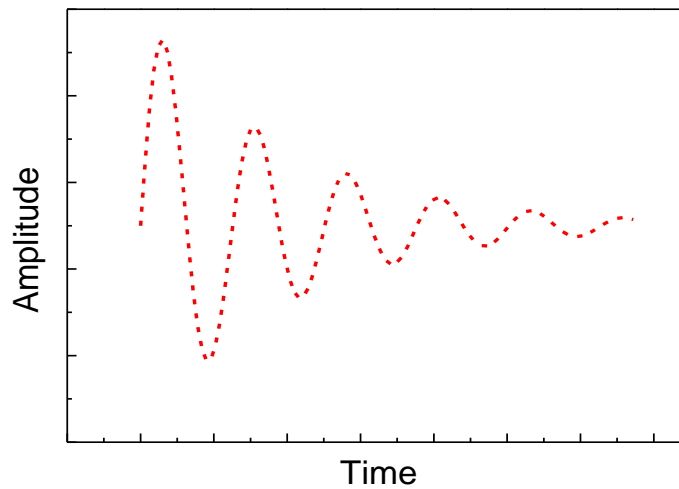


図 1-8 減衰振動の典型例

上の減衰振動は以下のような式で表すことができる。

$$y = A \cdot \exp(-Bx) \cdot \sin(\omega x) + C \quad (1.8)$$

A、B、C はフィッティングパラメータを示している。

(1.8) の波形式から粘性を求めるには以下の Roscoe の計算式[18]を用いる。

$$\eta = \left( \frac{I\delta}{\pi R^3 H Z} \right)^2 \frac{1}{\pi \rho T} \quad (1.9)$$

$$\delta = \frac{2\pi B}{\omega} \quad (1.10)$$

ここで H は試料高さ、T は振動周期、Z はるつぼ形状のパラメータである。

回転振動法を含める回転法は手法がシンプルであり、理論もわかりやすいことから広く使用されているが、回転軸のブレによる誤差が生じることや、粘性が大きいもの・治具と試料の濡れ性が良好でない場合に関しては治具が空転し測定できないことといった問題点も報告されている。また、測定には大量の試料が必要になる。

#### ✓ 4 端子法 (Four-probe method) / 電気伝導率測定

本論文中では熔融物の電気的特性は扱っていないが、熔融挙動解析に必要な熱輸送特性の分析に用いられていることから熔融物性の一つとして重要であり、筆者も過去に別の物質で測定を行っていたため参考として紹介をする。図 1-9 のように、熔融物で満たした容器内に電極を 4 本浸漬させる。このうち外側の 2 本間に電流を流し、その際の内側 2 本間の電圧を測定することで熔融物の抵抗を取得し、それを用いて電気伝導率を計算する。

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.11)$$

$$\rho_e = C \cdot \frac{1}{R} \quad (1.12)$$

R は試料の計測抵抗値、V は計測電圧値、I は印加電流値、 $\rho_e$  は電気伝導率、C はセル定数と呼ばれるパラメータである。セル定数については測定装置の幾何学的形状から求めるか、電気伝導率が既知である物質を先に測定することで決定しておく。

$$C = \rho_{e2} \cdot R_2 \quad (1.13)$$

$\rho_{e2}$  は既知試料の電気伝導率、 $R_2$  は同装置を用いた時の抵抗の値である。セル定数の導入によって、装置の形状が比較的自由に決められることが特徴であり、近年においては Endo らの考案した簡易縦型の 4 端子法[19]を用いた液体金属の電気伝導率評価が行われている。図 1-10 には筆者が PWR 型原子力発電所に制御棒材料として用いられている Ag-In 系合金の熔融時の電気伝導率を測定した際の簡易縦型 4 端子法の装置構成図を示す[20]。

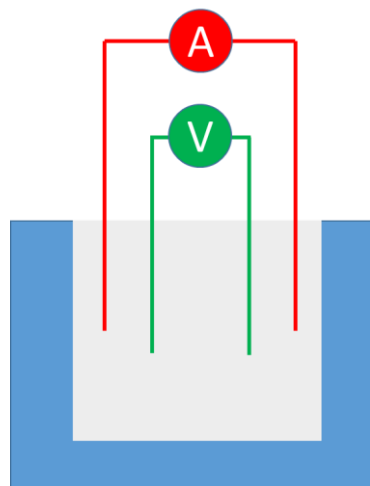


図 1-9 4 端子法

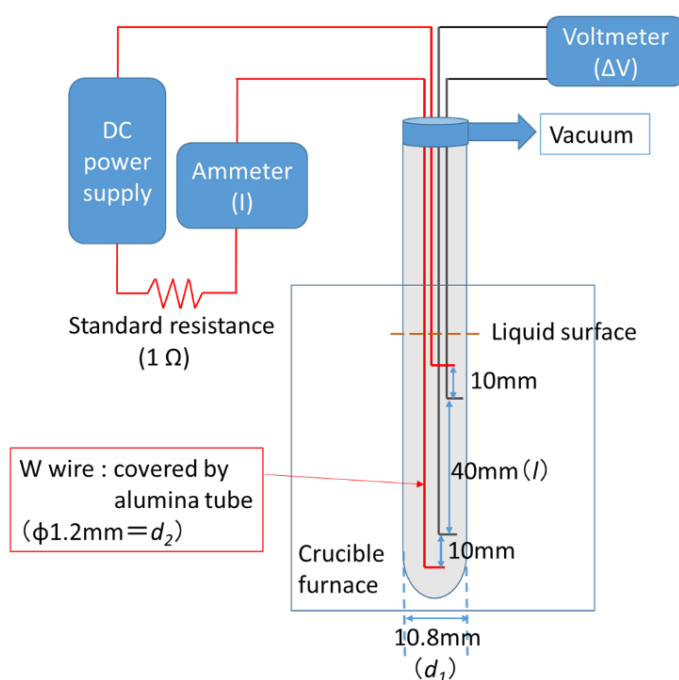


図 1-10 簡易縦型 4 端子法

### 1.3.2 無容器法による測定技術

近年では高温融体の物性測定中に、容器との反応や容器自体の溶融による汚染を防ぐため無容器法の研究・開発が盛んにおこなわれている。無容器法は試料を外力によって浮遊させることによって完全な無容器状態を作る浮遊法、大きな試料の一部分だけを溶融させることにより容器の影響のない状態とする部分加熱法、その他これまで汚染の可能性の大きかった部分を非接触状態で測定するものが存在する。各手法ともに原子力材料の溶融物性報告例が存在し、さらなる改良によってこれからの溶融物性の解明に大きく貢献する可能性があるものであるため、ここでまとめて説明をする。

#### ✓ レーザーフラッシュ法 (Laser flash method) / 熱伝導率測定

これまでの熱伝導率測定は試料を熱源に密着させて反対側に接触させた温度計測機の数値の変化を読み取る直接法が主流であった。この手法での熱伝導率測定は高温における熱電対の破損が起きやすいこと、温度変化を読み取るためにある程度の時間が必要であるがその間の対流の影響の排除が困難であることなどの問題点があった。近年開発が進められてきたレーザーフラッシュ法は、少量の試料を入れた容器の下部をレーザーにより加熱し、

温度計測は赤外線検出器で行うことにより、非接触での加熱・温度測定を実現している。また、薄い試料を用いることで測定時間を短くすることができ、対流の影響も極力排除できると期待されている。加えて、レーザーフラッシュ法に使用する容器はサファイアが多く用いられ、これは多くの熔融物との反応の恐れがなく、レーザーならびに赤外光を透過し、接触熱抵抗も大きいいため、疑似的に試料容器が存在しないものとして扱えると考えられている[21]。レーザーフラッシュ法による測定の式は以下のようになっている[12]。

$$T(t) = T_0 \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left( \frac{-n^2 \pi^2}{d^2} \alpha t \right) \right] \quad (1.14)$$

特定時間においては、

$$\alpha = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (1.15)$$

ここで、 $T(t)$ はある時間  $t$  での試料温度、 $T_0$ は試料初期温度、 $d$ は試料厚さ、 $t_{1/2}$ は加熱された試料が一定温度になるのにかかる時間の半分を示す。 $t_{1/2}$ を用いる手法をハーフタイム法と呼び、以下の図 1-11 にレーザーフラッシュ法で得られる典型的な温度応答曲線とハーフタイム法について記載する。

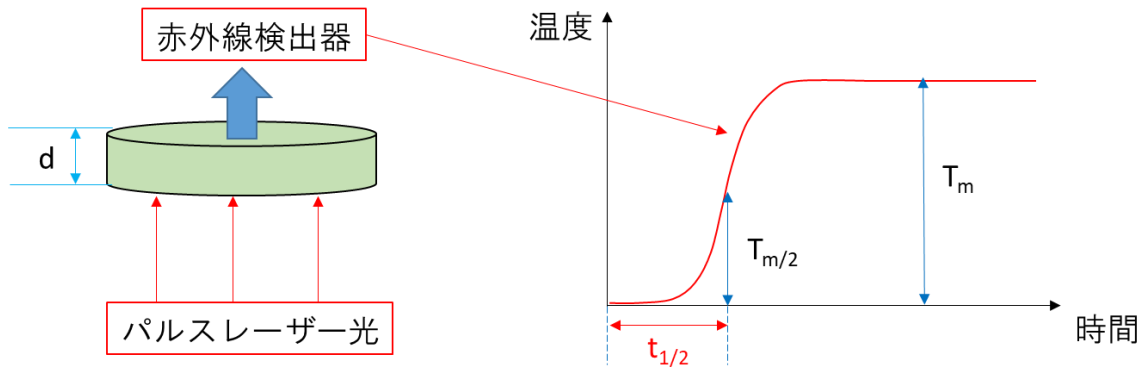


図 1-11 レーザーフラッシュ法の温度応答とハーフタイム法

ただし、この手法で得られる値は熱拡散率であるため、以下の式を用いて熱伝導率を導出する際には別に熔融試料の密度と比熱を計測しておく必要がある。

$$\kappa = \rho \cdot \alpha \cdot C_p \quad (1.16)$$

ここで、 $\kappa$ は熱伝導率、 $\rho$ は密度、 $\alpha$ はレーザーフラッシュ法測定で得られる熱拡散率、 $C_p$ は定圧比熱である。図 1-12 には液体金属を測定する際の、サファイア製ホルダーを用いたレーザーフラッシュ法の治具の概略図を示す。



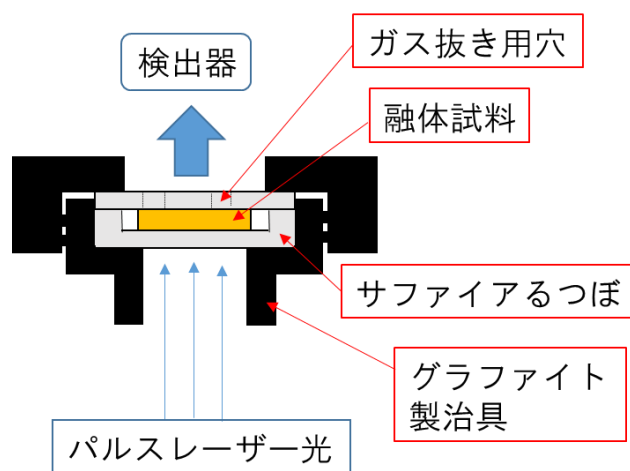


図 1-12 レーザーフラッシュ用サンプルホルダー

✓ 熱線法 (Hot wire method) / 熱伝導率測定

試料を貫通するように通したワイヤーに高電圧をかけることでワイヤーを発熱させる。熱はワイヤーを中心として同心円状に広がっていくが、その温度上昇の仕方は試料の熱伝導率によって決定される。この温度上昇速度の違いから以下の式で試料熱伝導率が決定される。

$$\kappa = 0.183 \frac{I^2 R}{\theta_2 - \theta_1} \log \left( \frac{t_2}{t_1} \right) \quad (1.17)$$

$\kappa$  は熱伝導率、 $R$  はワイヤーの抵抗率、 $I$  は投入電流、 $\theta_1$ 、 $\theta_2$  はそれぞれ時間  $t_1$ 、 $t_2$  の時のワイヤー温度である。

ワイヤー周辺部分のみを溶融するため、容器の影響はないものとみなすことができる。また、試料や容器の形状は自由に決めることができ、温度変化から直接熱伝導率を測定するため比較的簡便な手法である。一方で粘性が低い物質を測定する際は対流の影響を受けやすいという欠点がある。また、ワイヤーの溶融・反応にも注意が必要である。図 1-13 に熱線法の概略図を示す。

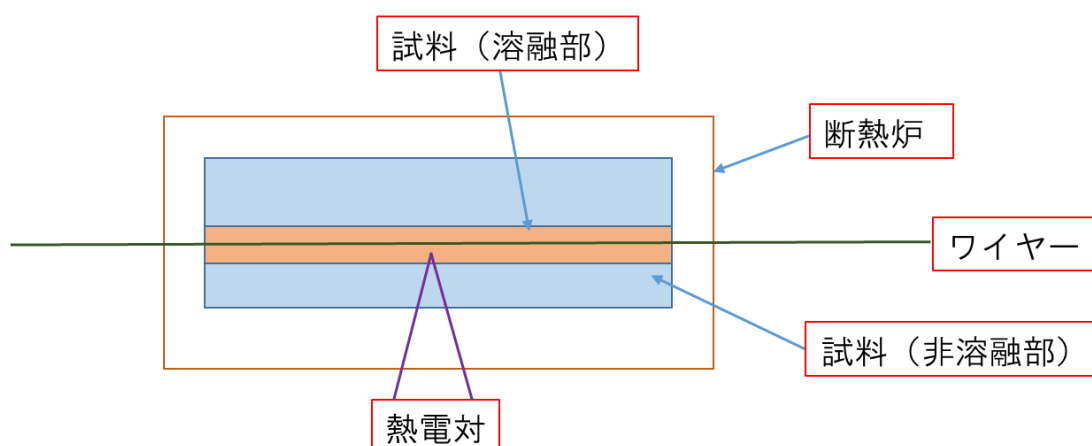


図 1-13 熱線法

✓ 表面加熱法 (Surface heating method) / 融点測定[22]

バルク試料の表面一部分のみをレーザーで加熱し、容器の影響のない状態で照射部の挙動を観察する手法。この手法を用いた粘性や表面張力測定装置の開発も行われている。高圧不活性ガス雰囲気で行うことができるため、試料の蒸発を防ぐことができる。近年になって開発されている手法であるため、装置構成は一概に定まっていないので図 1-14 には一例として Manara らによる融点測定手法の概略図を示す。

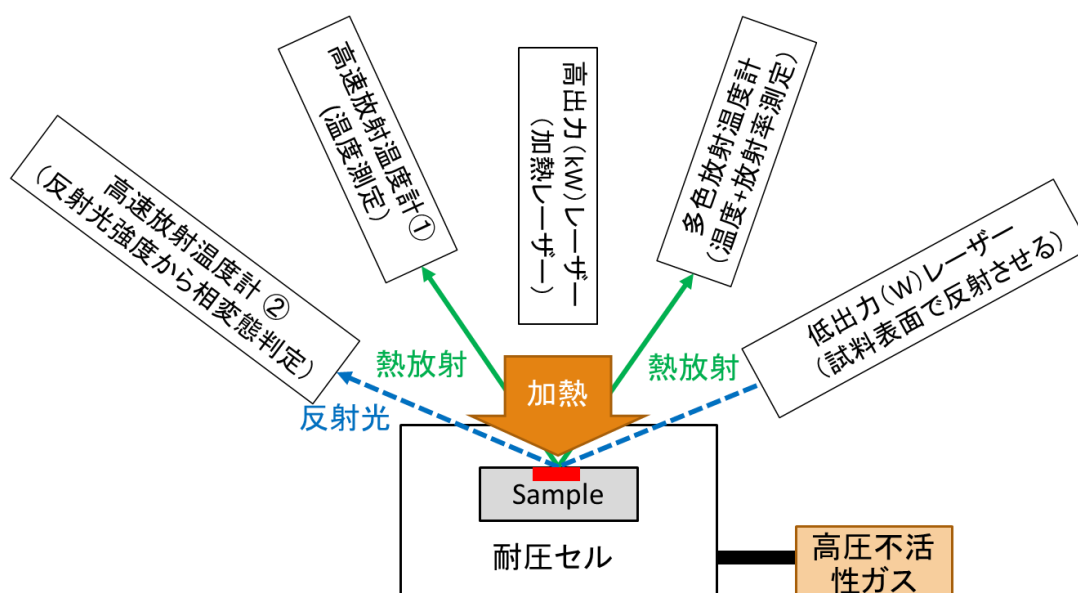


図 1-14 表面加熱法

✓ 電磁浮遊法 (Electromagnetic levitation, EML) / 密度、表面張力測定[23]

電磁浮遊法はコイルによる電磁力によって試料を加熱・浮遊させ、物性を測定する手法である。浮遊法の中では比較的大きい 1 g までの試料を浮遊させることができ、かつ様々な雰囲気下での測定を行うことができる。また、浮力が大きいため、初期状態の形状が比較的自由であってもかまわない。一方で、導電性のものしか浮遊させることができないという制限も存在する。また、電磁場と重力の影響で試料が大きく変形するため、密度測定の際には二方向からの観察を行い、体積を求める必要がある。表面張力の解析については、電磁場によって与えられる回転によって試料表面に振動が生じているため、この振動の様子を解析することで共振周波数を得て、算出を行う。ただし、こちらも試料の変形によって共振周波数の分裂が生じているため、解析が煩雑になる[24]。図 1-15 には装置の概略図を、図 1-16 にはドイツ航空宇宙センター (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, DLR) で実験を行った際の Fe-B が浮遊している様子を示す。

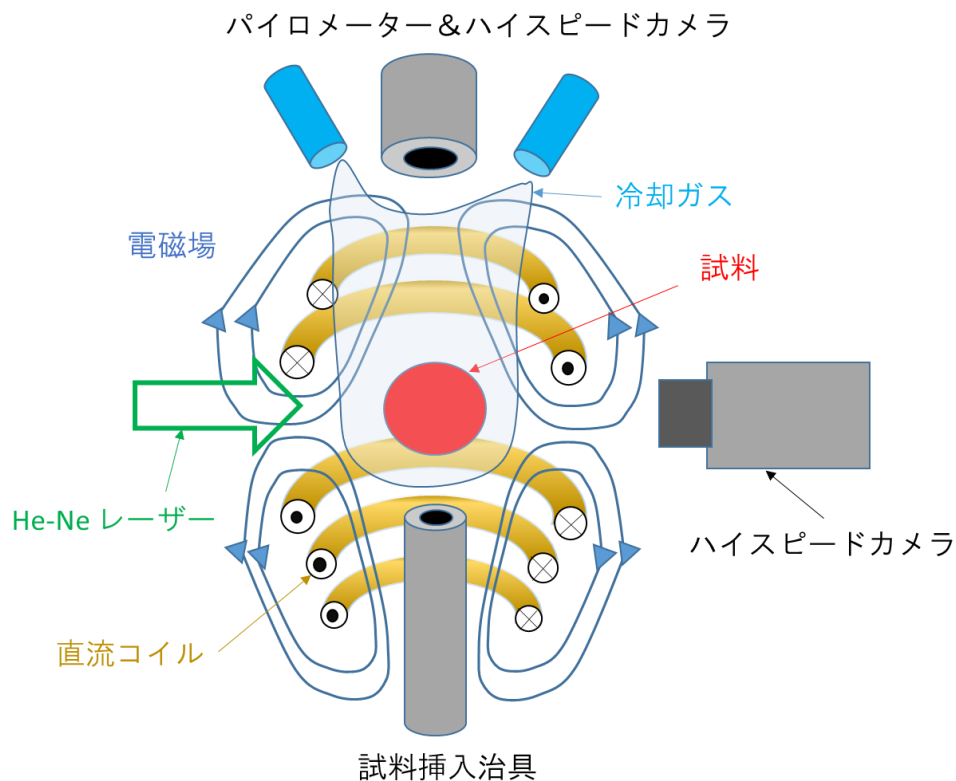


図 1-15 EML 概略図

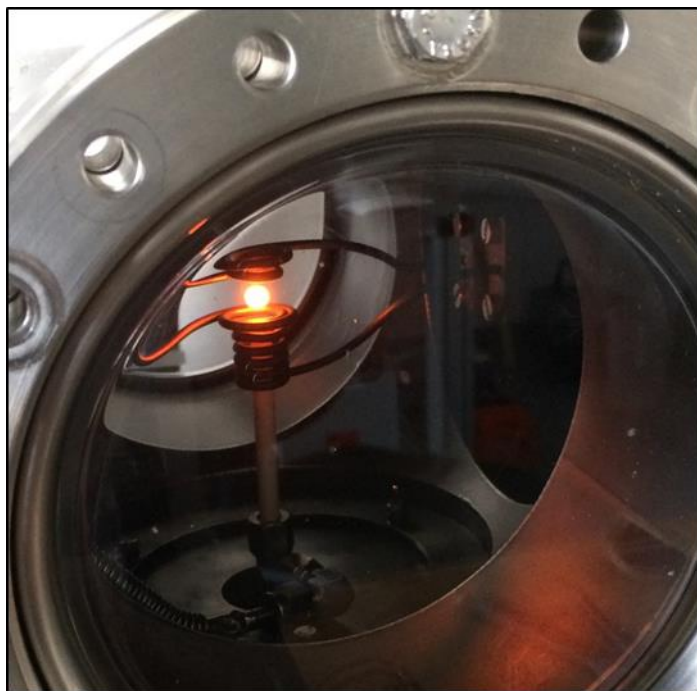


図 1-16 EML 浮遊中試料

✓ 静電浮遊法 (Electrostatic levitation, ESL) / 密度、粘性、表面張力測定

静電浮遊法は電極間に高電圧をかけることによって静電場を発生させ、クーロン力によって試料を浮遊させる手法である。直径 2 mm 程度の試料を浮遊させることができ、浮遊試料はほぼ真球状となるので比較的解析が容易である。この手法は Rhim ら[25]によって開発されたものである。当研究室では Ishikawa らの装置[26]を参考に装置作製を行い、溶融合金系について測定を行っている[27]。広く応用の可能性のある手法であるが、現状高真空下でしか試験が行えないため、蒸発しやすい物質への適用が難しい。図 1-17 には静電浮遊法の概略図を、図 1-18 には当研究室の ESL 装置をそれぞれ示す。

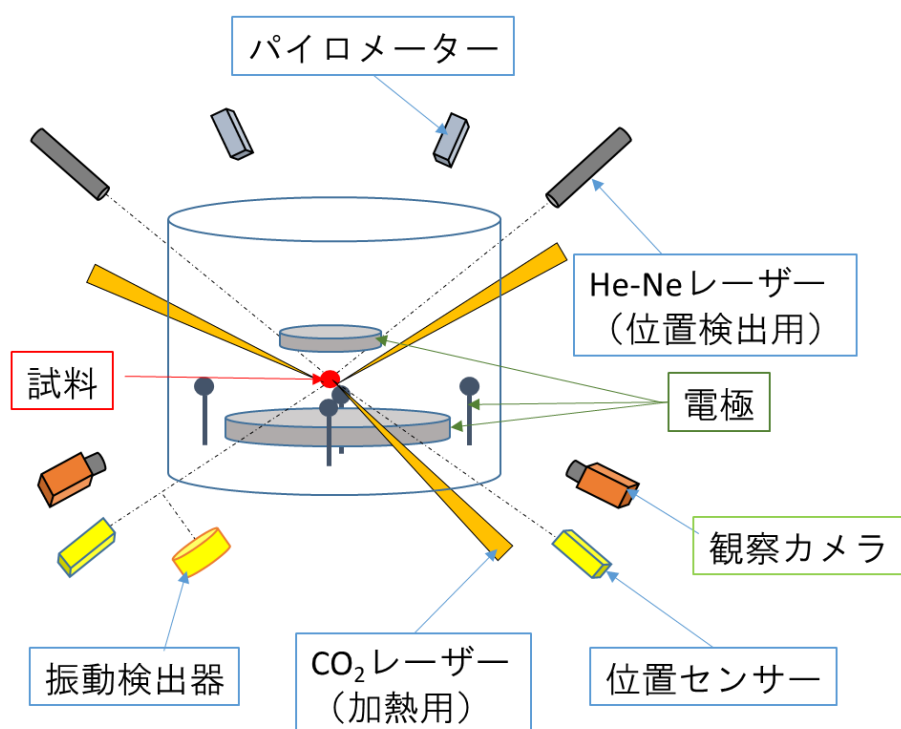


図 1-17 ESL 概略図



図 1-18 ESL 浮遊中試料

### ✓ ガス浮遊法 (Aerodynamic levitation, ADL) / 密度、粘性、表面張力測定

ガス浮遊法はコニカルノズルを通して試料にガス流を吹きつけ、試料を浮遊させる。他の二つの浮遊法に比べて浮遊の機構が簡単であること、ガス種を適切に選ぶことで、酸化・還元どちらの雰囲気でも適用可能であることから浮遊法としては古くから用いられていたが、物性測定については試料の一部がノズルに隠れてしまうことや、振動を与える機構を別に設けなくてはならないことなどから、報告例が少ない。近年になって DLR から、音波振動を利用した極高温での粘性・表面張力測定の報告がされている。本研究におけるガス浮遊測定装置も DLR の協力のもと作製を行っている。装置構成等の詳細については後の章において説明を行う。

## 1.4 本研究の目的と内容

原子力発電所のシビアアクシデント時に多量に発生すると考えられている溶融  $\text{ZrO}_2$  はその融点の高さと高反応性から、物性に関する知見がほとんど得られていない。本研究では近年の高温溶融物性測定に関する知見を踏まえて適切な手法を用い、または新たな手法を開発することで溶融  $\text{ZrO}_2$  の密度・粘性・表面張力を明らかにし、事故時の溶融物挙動解明に貢献することを目的とする。

## 1.5 参考文献

- [1] 財団法人原子力安全研究協会, 軽水炉燃料のふるまい, 第4版. 1998.
- [2] P. Hofmann, “Current knowledge on core degradation phenomena, a review,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 270, no. 1–2, pp. 194–211, Apr. 1999.
- [3] K. Yano *et al.*, “Direction on characterization of fuel debris for defueling process in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station,” *Proc. Int. Nucl. Fuel Cycle Conf. Nucl. Energy a Crossroads*, pp. 1554–1559, 2013.
- [4] F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, and S. Yamanaka, “Mechanical and thermal properties of bulk  $ZrB_2$ ,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 467, pp. 612–617, 2015.
- [5] T. Kitagaki, H. Ikeuchi, K. Yano, H. Ogino, J. Haquet, and L. Brissonneau, “Characterization of the VULCANO test products for fuel debris removal from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant,” vol. 5, pp. 217–220, 2018.
- [6] F. Tanabe, “Analysis of Core Melt Accident in Fukushima Daiichi-Unit 1 Nuclear Reactor,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 8, pp. 1135–1139, 2011.
- [7] S. Kohara *et al.*, “Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid,” *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–8, 2014.
- [8] T. Kawahara and Y. Oka, “Ex-vessel molten core solidification behavior by moving particle semi-implicit method,” vol. 3131, no. November, 2017.
- [9] A. Shams *et al.*, “Annals of Nuclear Energy Status of computational fluid dynamics for in-vessel retention : Challenges and achievements,” *Ann. Nucl. Energy*, vol. 135, p. 107004, 2020.
- [10] A. Yamaji and X. Li, “Development of MPS Method for Analyzing Melt Spreading Behavior and MCCI in Severe Accidents,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 739, no. 1, p. 012002, Aug. 2016.
- [11] T. Iida and R. T. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford Science Publication, 1988.
- [12] 白石 裕 , 阿座上 竹四, 高温物性の手作り実験室. アグネ研究センター, 東京, 2011.
- [13] Y. V. Zubarev, V. I. Kostikov, B. S. Mitin, Y. A. Nagibin, and V. V. Nischeta, “Certain Properties of Molten (Liquid) Aluminums Oxide,” *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.*, vol. 5, p. 1563, 1968.

- [14] E. E. Shpil'rain, K. A. Yakimovich, and A. F. Tsitsarkin, "Experimental study of the density of liquid alumina up to 2750°C," *High Temp. Press.*, vol. 5, no. 2, pp. 191–198, 1973.
- [15] J. L. Bates, C. E. Mcneilly, and J. J. Rasmussen, "Properties of Molten Ceramics," *Ceram. Sev. Environ.*, vol. 5, pp. 11–26, 1971.
- [16] F. Bashforth and C. Adams, *An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid*. Cambridge University Press, 1883.
- [17] V. P. Elyutin, B. C. Mitin, and Y. A. Nagibin, "Properties of liquid aluminum oxide," *Fiz. Aerodispersnik. Sisk.*, vol. 7, p. 104, 1972.
- [18] R. Roscoe, "Viscosity Determination by the Oscillating Vessel Method I: Theoretical Considerations," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 72, p. 576, 1958.
- [19] R. Endo *et al.*, "Electric Resistivity Measurements of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  Melts Using Four-Terminal Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 6, p. 065802, 2010.
- [20] T. Kondo, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Thermal conductivity and electrical resistivity of liquid Ag–In alloy," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 5, pp. 568–574, 2018.
- [21] T. Nishi, H. Shibata, Y. Waseda, and H. Ohta, "Thermal conductivities of molten iron, cobalt, and nickel by laser flash method," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 12, pp. 2801–2807, 2003.
- [22] D. Manara, M. Sheindlin, W. Heinz, and C. Ronchi, "New techniques for high-temperature melting measurements in volatile refractory materials via laser surface heating," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 11, p. 113901, Nov. 2008.
- [23] J. Brillo and I. Egry, "Density of Multicomponent Melts Measured by Electromagnetic Levitation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 11RD02, 2011.
- [24] K. Morohoshi, S. Ozawa, H. Kobatake, H. Fukuyama, and T. Hibiya, "Influence of Superimposition of Static Magnetic Field on Surface Oscillation Frequency of High-Temperature Melt Using Electromagnetic Levitation Furnace," *J. Japan Inst. Met.*, vol. 75, no. 1, pp. 69–74, 2011.
- [25] W. Rhim *et al.*, "An electrostatic levitator for high-temperature containerless materials processing in 1-g," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, no. 10, pp. 2961–2970, Oct. 1993.
- [26] T. Ishikawa, P. Paul-François, O. Junpei, and W. Yuki, "Viscosity measurements of molten



- refractory metals using an electrostatic levitator,” *meas.sci.technol*, vol. 23, 2012.
- [27] Y. Ohishi *et al.*, “Thermophysical properties of molten core materials : Zr–Fe alloys measured by electrostatic levitation,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 3131, no. April 2017, pp. 1943–1950, 2016.

## 第 2 章 極高温域の溶融物性評価手法

## 2.1 浮遊法による溶融物性評価の現状と課題

溶融  $\text{ZrO}_2$  は前章でも述べた通り、極高温域で発生すると考えられている。これまで、 $\text{ZrO}_2$  に関する実験的な物性報告例はガス浮遊法によって測定された密度に関する 1 報だけ[1]にとどまっている。原因として、 $\text{ZrO}_2$  は融点が  $2715^\circ\text{C}$  であり[2]、一般的な耐火材である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の融点 ( $2072^\circ\text{C}$ ) を大きく上回ることから常用の容器内に保持することは極めて困難なことが挙げられる。したがって、新たに物性取得を目指す場合、現状では有容器法で測定を行うのは現実的ではない。無容器法による測定を考えた場合、極高温域での測定においては浮遊法によって溶融  $\text{Zr}$  をはじめとした高融点の溶融金属の物性報告例が多く存在し[3][4][5]、実現可能性が大きい。

以下の表 2-1 に溶融酸化物を対象とする際の各浮遊法の特徴をまとめた。静電浮遊法は地上での実験を行う場合、重力に逆らう強い浮力を実現するために電極に高電圧をかける必要があるが、これによる放電を避けるために通常高真空下での実験が行われる。溶融酸化物を対象とする場合、高真空下で実験を行うと試料が還元する可能性が高い。また、溶融酸化物は絶縁体であるため、磁気を帯びにくいので電磁浮遊法では浮遊させること自体が困難である。よって、溶融酸化物を対象とする場合は浮遊法の中でも、ガス浮遊法を用いて試験を行うのが望ましいと考えられる。

表 2-1 溶融酸化物を対象とする際の各浮遊法の比較

手法名	密度	粘性	表面張力	備考
静電浮遊法 (無容器法)	△	△	△	✓ 加圧雰囲気で行うのは難しい →溶融酸化物は還元の可能性
電磁浮遊法 (無容器法)	×	×	×	✓ 導電性のものしか適用不可 →溶融酸化物では行えない。
ガス浮遊法 (無容器法)	○	○	△	✓ 表面張力測定が難しい

○=可 △=原理的には可 ×=不可

しかしながら、ガス浮遊法による粘性の測定例は過去に DLR が溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に行った一例[6]のみと極端に少ない。これはガス浮遊法によって粘性等の物性を測定する場合、浮遊とは別に振動印加をする機構を加えなくてはならず、その解析手法を含めた実験系の構築が

困難なためである。また、詳細は後述するが、DLR の報告によると、採用した液滴振動法による表面張力の評価は測定に時間を要する上に解析が難しく、簡易的な手法を用いると 20% ほど値を過小評価してしまうという課題が残っている。本論文では、これらの課題を踏まえたうえで、溶融  $\text{ZrO}_2$  の物性をガス浮遊法によって評価する装置の作製を行った。なお、通常溶融物性測定装置の較正には知見の多い溶融金属を用いるのが望ましいが、試料の酸化や密度の大きい溶融金属を安定浮遊させるのが難しいといった装置構成上の問題から、本研究では上述している溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の値を比較対象として用いている。この点に関しては今後の装置の改良により、浮遊ガスに  $\text{H}_2$  を含有させる等で還元雰囲気下での試験が行えるようにすることや、ノズル形状の調整によってより小さな試料での解析を行えるようにする、またはより大きな試料の安定浮遊を行えるようにするといった手法で、溶融金属の測定を可能にすることで解決できると考えている。

### 2.2 ガス浮遊法測定装置

ガス浮遊法はベルヌーイの定理を原理としている。コニカルノズルを通して試料にガス流を吹き付けると試料はガス流によって吹き上がり、浮遊する。この際、流速の生じている中心部はベルヌーイの定理に従い、周囲より圧力が下がっているため、試料は中心部に引き寄せられた状態で安定して浮遊する。この現象は古くから「吹き上げパイプ」といった名称で玩具にも用いられている（図 2-1）。

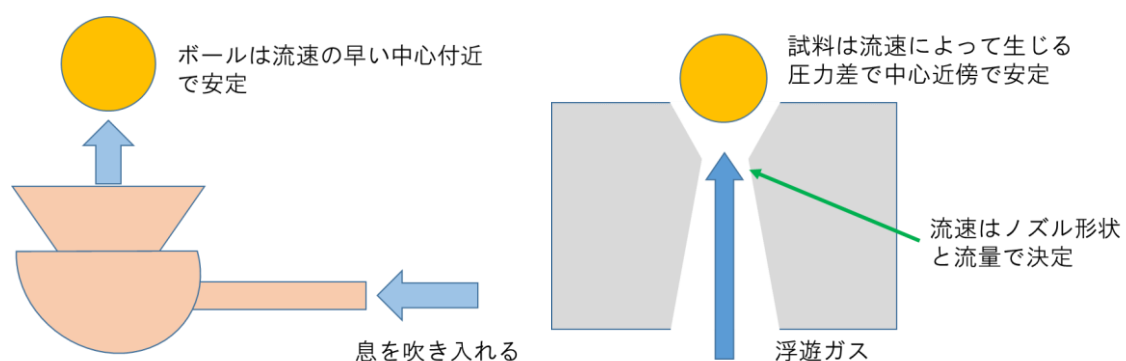


図 2-1 吹き上げパイプ（左）とガス浮遊用コニカルノズル（右）

浮遊位置や安定性を決めるガス流速は、ガス流量ならびにコニカルノズルの形状で決定される。今回浮遊に最適な形状を模索した結果以下の図 2-2 のような形状のノズルを採用し

た。各試料の浮遊安定性は重さのばらつきによってわずかに異なるので、ガス流量を調節することで微調整を行っている。

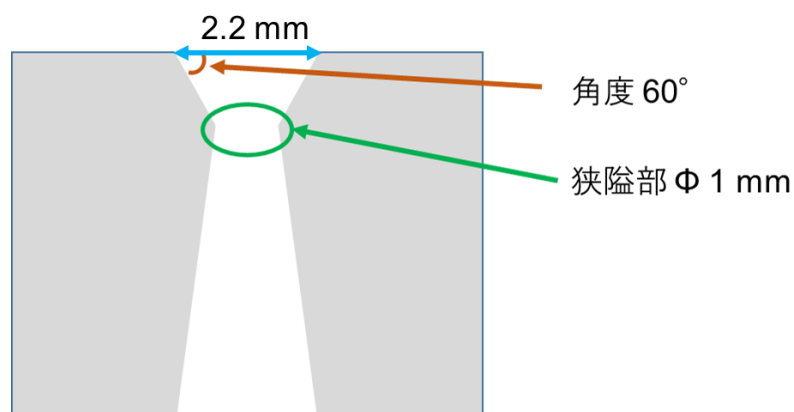


図 2-2 採用したコニカルノズルの形状

本研究室で作製した装置の全体構成はドイツの DLR で考案されたものをベースとしている。図 2-3 には全体の構成図を示す。粘性測定時と表面張力測定時でノズルや光学系の構成が異なるため、それぞれの詳細については後述する。浮遊用ガスとしてはアルゴンならびに酸素の混合ガスを用いている。ここで酸素は試料の還元を防ぐ役割を果たし、アルゴンは安全面の観点から混合している。流量はそれぞれマスフローコントローラーで制御をしている。浮遊試料は 100 W の CO<sub>2</sub> レーザー（Coherent 製, GEM100, 波長 10.6  $\mu\text{m}$ ）によって加熱溶融される。なお、DLR のガス浮遊測定装置は本研究と比べて低融点の素材をターゲットとしているため、30 W の CO<sub>2</sub> レーザーを用いていた。本装置はより高温での測定に特化した構成になっていることを記述しておく。溶融された試料はバンドパスフィルターを介して波長 370 $\pm$ 2 nm に調整された紫外光(Hamamatsu 製, Ls9588-02A)をバックライトとした影として観察される。浮遊中試料の位置のブレによる誤差が生じないようにテレセントリックレンズを搭載した、録画速度 2000 fps のハイスピードカメラ（Ditect 製, HAS-D72M）を用いて観察を行った。

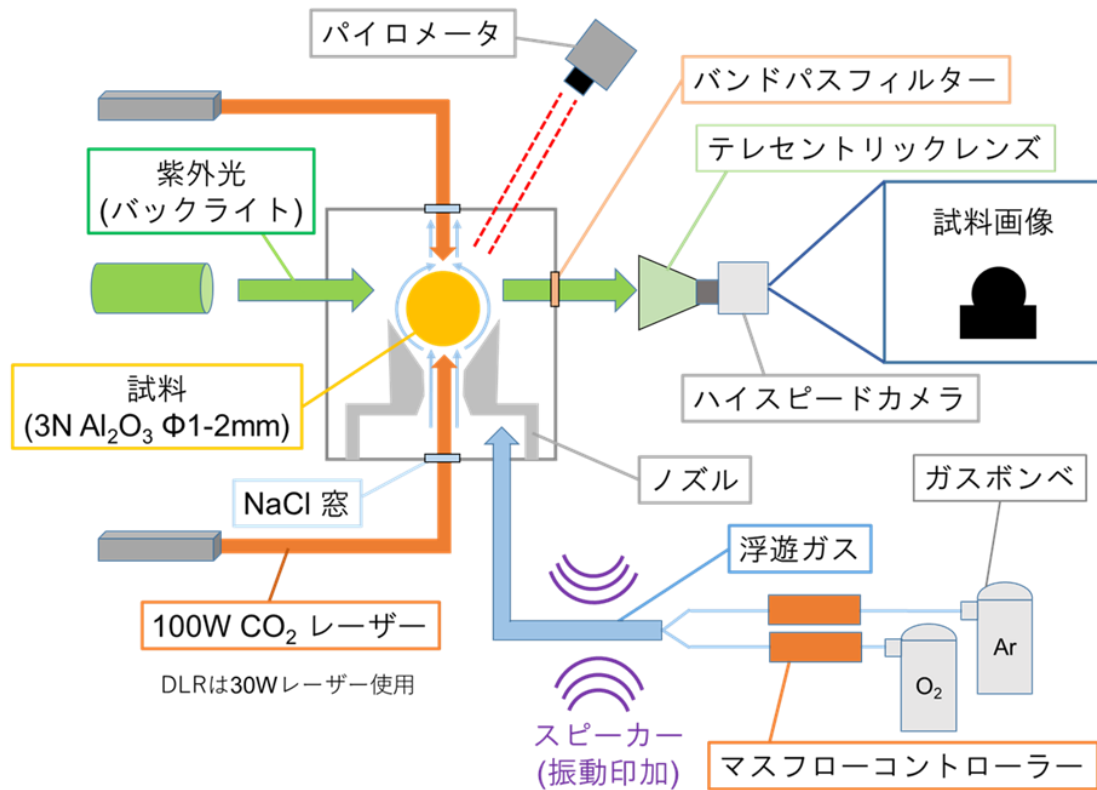


図 2-3 ガス浮遊炉全体構成

温度測定は単色パイロメータ（測定波長  $0.9\ \mu\text{m}$ , Chino 製, IR-CAS8CNL）を用いた。パイロメータでの単色光測定を行う場合は、パイロメータの表示温度は黒色体（照射波長の光を100%吸収し、100%測定赤外光として放出する物質）を測定した場合のものであるが、今回測定する溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と溶融  $\text{ZrO}_2$  は黒色体ではないので、以下の Wien の法則を用いて測定温度の補正を行った[7]。

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} = \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_{L,p}} \quad (2.1)$$

ここで、 $T$  は実際の試料の温度、 $T_p$  はパイロメータに表示されている試料温度、 $T_L$  は試料の融点（ $\text{ZrO}_2$  は  $2715^\circ\text{C}$  [2]）、 $T_{L,p}$  は融点測定時にパイロメータに表示されている温度である。図 2-4 に  $\text{ZrO}_2$  の溶融・凝固時の冷却曲線を示す。浮遊法による実験は冷却速度が速いことと、容器が存在しないため試料と他の物質における接触面での核形成が起きないので、過冷却状態（液相線温度以下でも試料が液体を保っている状態）が発生しやすいことも一つの特徴である。具体的な挙動としては、試料は初めレーザー加熱により、溶融状態である温度に保たれている。レーザーの照射を停止すると、試料は急冷されてゆき、過冷却域に入る。その後、凝固時には融点温度に戻り、固相になった後再び冷却されてゆく。この挙動はリカ

レッスンス（複熱現象）として知られており、これにより融点でのパイロメータ表示温度が特定される。Wien の法則は融点でのパイロメータと実際の温度間のずれを基準として、全体のパイロメータ表示温度を補正するものである。この時、温度による放射率の変化は考慮していないので、融点から計測温度が離れるほどに補正の誤差が大きくなるため注意が必要である。

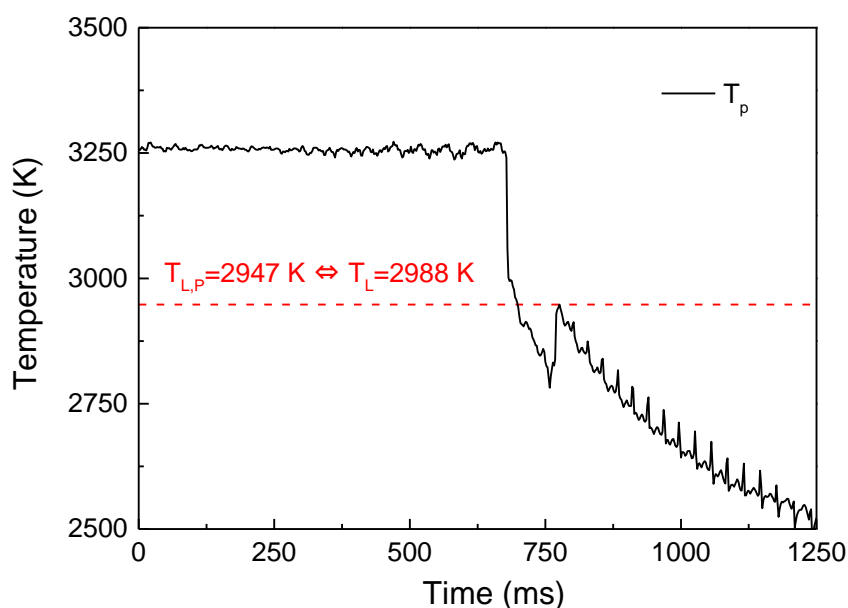


図 2-4 ZrO<sub>2</sub> の冷却曲線

画像解析は Ditect 社に作製を依頼した、Deep Macro-II を用いて行った。これは画像の二値化処理によって影として現れている試料を抽出し、形状解析を行うものである。粘性測定と表面張力測定で解析手法が異なるため、詳細についてはそれぞれの物性について記述した章で説明を行う。また、測定時には SUS (steel use stainless) 球を用いて画素数 (Pixel) - 実長さ (mm) 間の補正を行っている。図 2-5 には直径既知 (2.0, 2.5, 3.0 mm) の SUS 球の直径をそれぞれ画像解析した結果を示している。この補正を行うことで、物性測定の際に取得された画素数単位の試料形状を実長さに変換することができる。

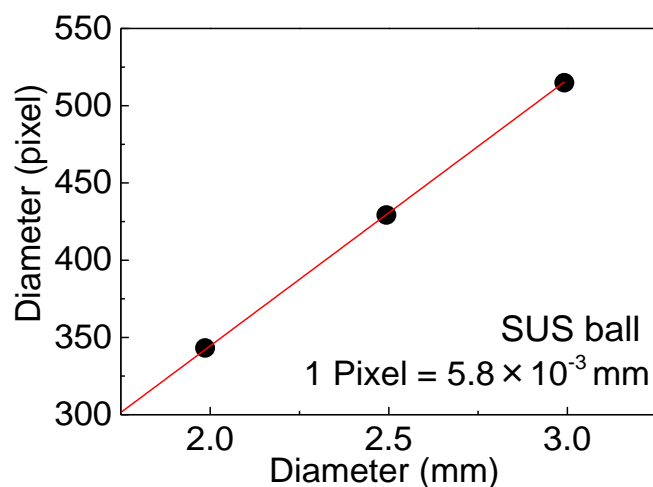


図 2-5 Pixel-mm 変換

### 2.3 液滴振動法

液滴振動法は主に静電浮遊法で用いられてきた手法で、浮遊中の液滴に外乱による振動を加えることで共振周波数や減衰振動を観測し、表面張力や粘性を導出するものである。静電浮遊法の場合には、浮遊に用いている電極の電圧を瞬間的に変動させることで容易に振動を与えることができるため、様々な金属に対して行われている手法である。一方でガス浮遊法に用いる場合は、浮遊に用いるガスとは別に試料を振動させる機構を用意する必要がある。本研究が参考にした DLR の装置においては、音波を浮遊ガスに印可することで振動をさせている。具体的には、ファンクションジェネレーター（AS ONE, AWG1005）を用いて特定の波長の正弦波信号を発生させ、それをアンプ（Pioneer, A-10）で増幅したものをスピーカー（Tymphany, P830970）により音波として発生させている。図 2-6 には液滴振動法の際に用いたアルミニウム製ノズルとそのチャンバーを示す。

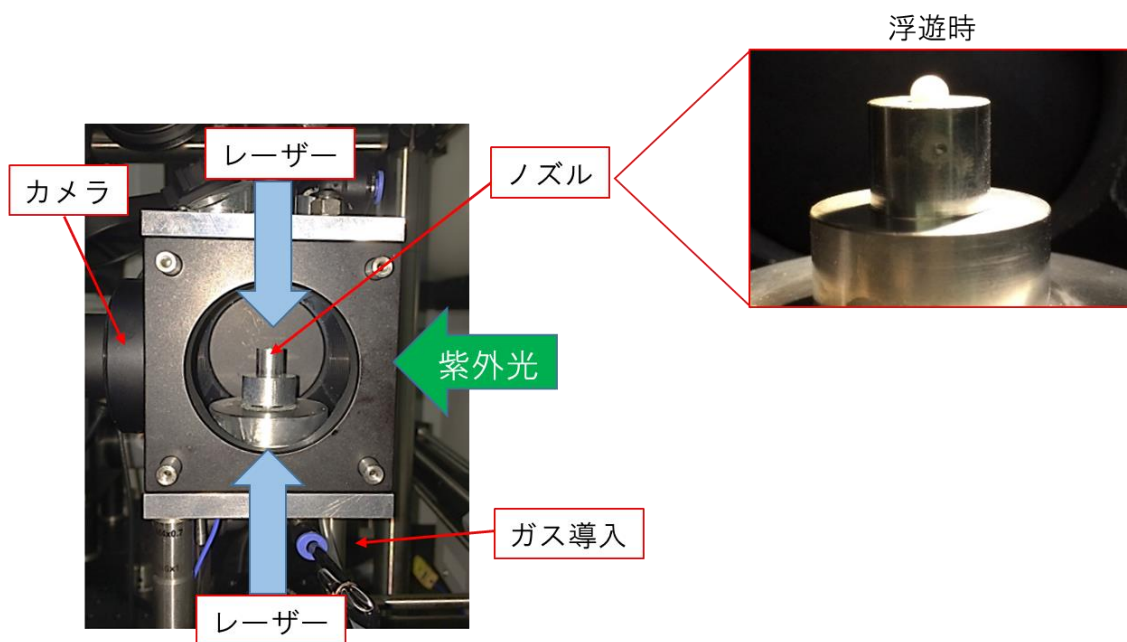


図 2-6 液滴振動用ノズルとチャンバー

上図からわかるように、測定中の試料はノズルによっておよそその半分が隠れてしまう。このため、画像解析については、見えている部分の形状から Deep Macro-II を用いて二値化処理と楕円フィッティングを行い、全体の形状を推定する。図 2-7 には音波振動印加前の安定浮遊中の試料 (a) とその画像解析で得られる図 (b) を示す。楕円フィッティングを行うことにより、試料全体の形状が描写されていることが分かる。また、この処理により楕円試料の長軸と短軸の長さならびに座標を求めることができるので、そこから以下の式で試料の密度を決めることができる。

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.2)$$

$$V = \frac{4\pi r_M^2 r_m}{3} \quad (2.3)$$

ここで、 $\rho$  は密度、 $m$  は実験後の試料密度、 $V$  は試料体積、 $r_M$  は長軸径長さ、 $r_m$  は短軸径長さを示す。



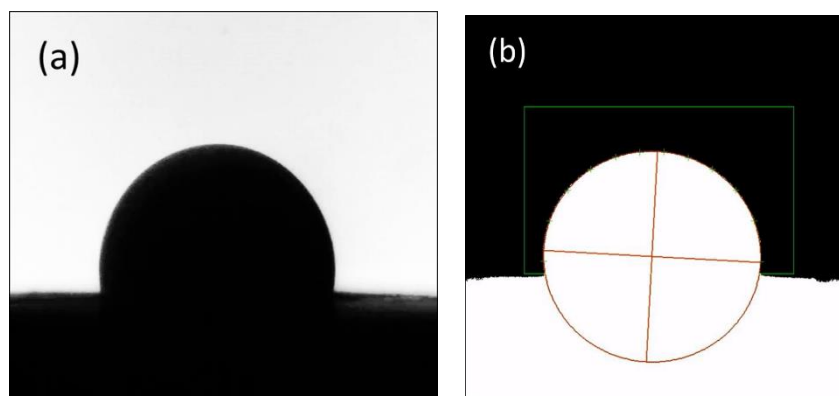


図 2-7 (a) 浮遊中試料 (b) 解析画像

続いて、浮遊中試料にファンクションジェネレーターで生成する波形の周波数を変更しながら音波を当てる。共振周波数が印加されると、試料は共振振動を起し、周期的な変形が観察されるようになる。ここで注意しなければならないのが、地上でガス浮遊法を用いた液滴振動実験を行う場合は、重力の影響を受けて試料が楕円形に変形をしているために、電磁力と重力の影響により浮遊中試料が変形する電磁浮遊法と同様に、試料の変形として観察される 2 次の振動モード ( $l=2$ ) の共振周波数が 5 つに分裂してしまう[6][8]ことである。分裂した  $l=2$  の振動は  $m=0, \pm 1, \pm 2$  に分類され、それぞれ水平方向から観察した場合は以下の図 2-8 に示すような特徴が観察されるため、視覚的に判別することができる。今回の測定手法は水平または鉛直長さの時間依存性を計測して振動の様子を調べるため、 $m=0$  のモードを用いるのが望ましい。 $m=0$  の振動モードが印加された場合、振動は鉛直－水平方向に最大変動するため、図 2-7 のように解析を行うと、長軸・短軸の長さが水平または鉛直方向長さに対応するようになる。なお、長軸・短軸と水平・鉛直方向長さは時間によって入れ替わるため、それぞれの座標から対応している方向を同定する。目的の振動が印加されたら音波を停止し、試料の自由減衰振動の様子をハイスピードカメラで記録する。記録画像について、画像解析処理によって自由減衰振動中の水平（または鉛直）方向試料長さを取得し、長さ変化の時間依存性を得る。図 2-9 には作製した装置を用いて溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を測定した際に得られた自由減衰振動の様子（水平方向）を示す。

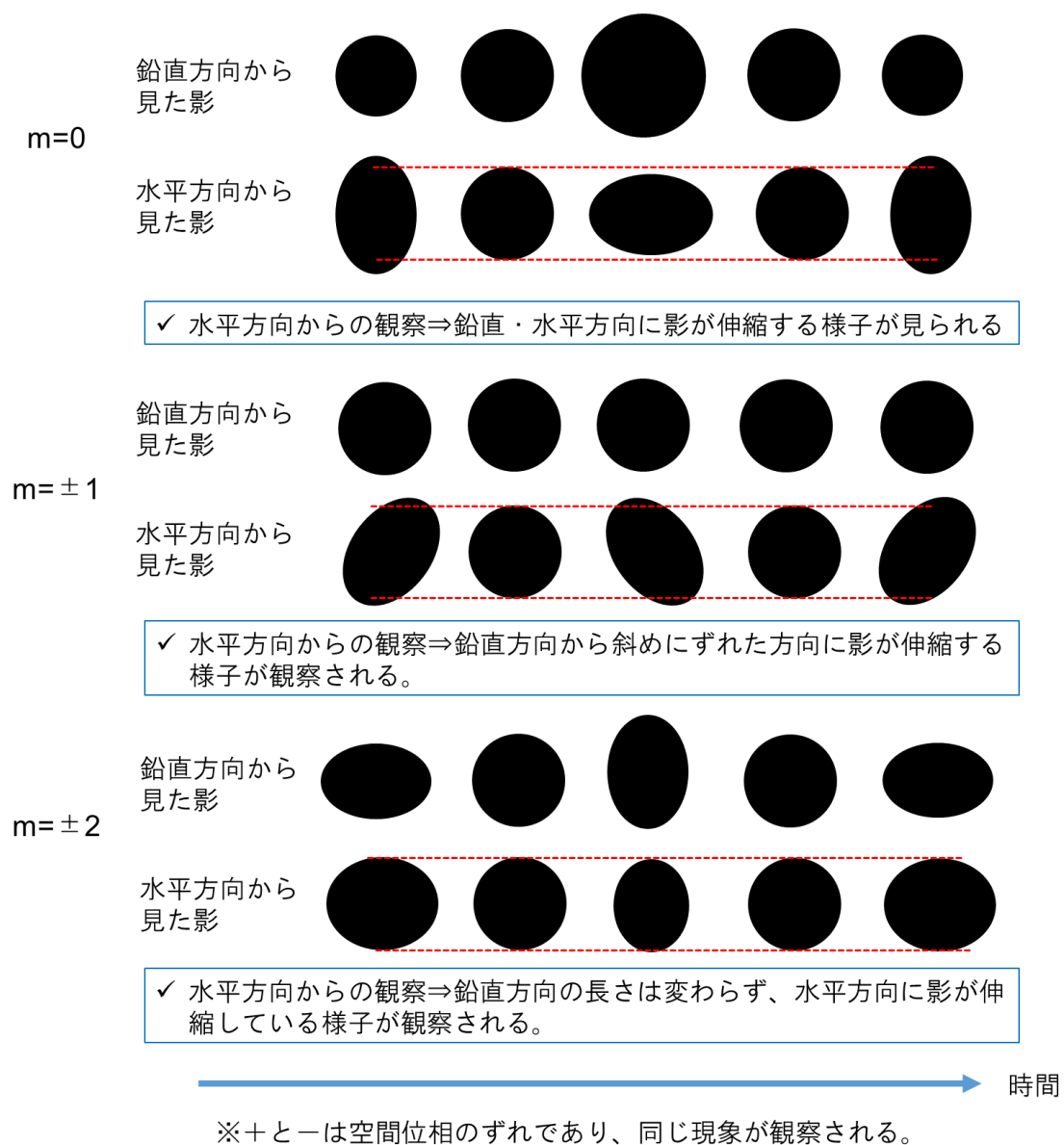
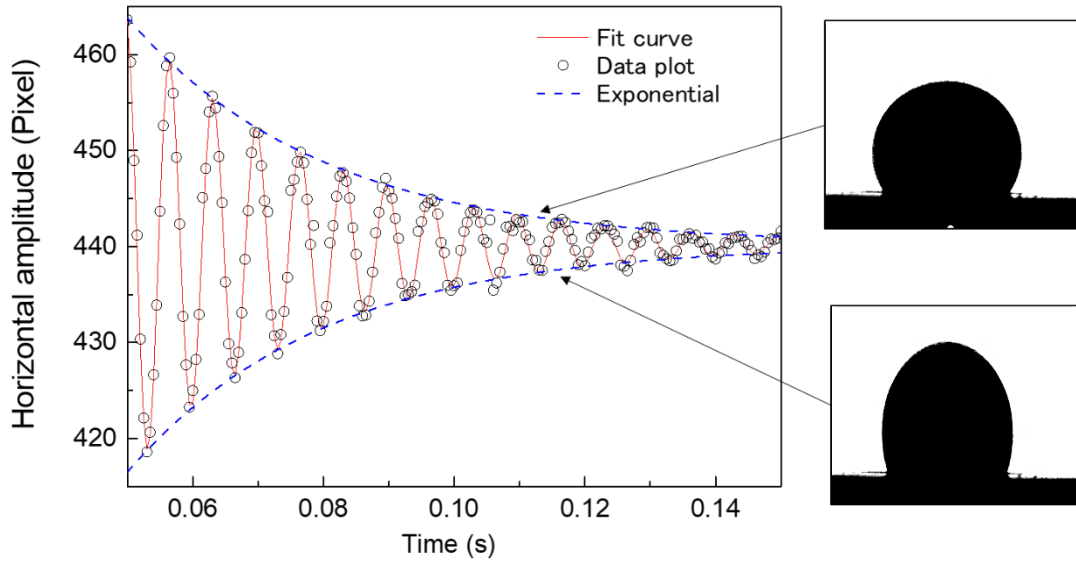


図 2-8 振動モードごとに観察される影 ([8] を参考に作成)


 図 2-9 溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の自由減衰振動

この減衰振動は、正弦波関数で表される周期振動と対数関数で表される減衰運動の複合関数として描写することができる。

$$r_h = A \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right) \sin\{2\pi\nu_R(t-t_0)\} + R_{av} \quad (2.4)$$

ここで、 $r_h$  は試料の水平または鉛直長さ、 $t$  は時間、 $A$  は最初に印可した振動強度、 $t_0$  は振動の位相ずれ、 $t_1$  は減衰振動開始時間、 $\tau$  は減衰振動係数、 $\nu_R$  は共振周波数 ( $l=2$ 、 $m=0$ )、 $R_{av}$  は平均の試料径を示す。ここで得られる減衰振動係数 ( $\tau$ ) から粘性は次の式で得ることができる。

$$\eta = \frac{\rho r_0^2}{5\tau} \quad (2.5)$$

上記の式では、 $\eta$  が粘性、 $r_0$  は試料を真球状としたときの半径である（密度ならびに試料の質量から決定）。

また、共振周波数と表面張力には次の関係がある[9]。

$$\gamma = \frac{3}{l(l-1)(l+2)} \nu_R^2 M \quad (2.6)$$

ここで  $M$  は試料の質量であり、 $l$  は振動モードの次数（ここでは  $l=2$ ）である。しかしながら、この式は振動モードが分裂していない場合に適用できる式であり、今回のように振動モードが分裂している場合は、すべての分裂した共振周波数を連続で測定したうえで、Cummings&Blackburn らの示した sum rule と呼ばれる手法を用いて以下の式 (2.7) に示すように改めて共振周波数を一つにまとめる必要がある[10]。

$$\omega_R^2 = \frac{1}{5} \sum_{m'=-2}^2 \omega_{m'}^2 - 2\overline{\omega_t^2} \quad (2.7)$$

ここで、 $\omega_R$  は見かけ上一つにまとめられた 2 次の振動モードを持つ共振周波数、 $\omega_m$  は ( $l=2$ 、 $m=m'$ ) の振動モードをもつ共振周波数、 $\omega_t$  は重心の平均移動周波数である。すなわち、分裂した共振周波数を求めるほかに、重心の位置の変動も測定し、周期的に変動している場合はその周期から重心移動の周波数も求める必要がある。

しかしながら、今回測定の対象としている溶融  $\text{ZrO}_2$  の蒸気圧は、Factsage を用いて計算すると融点でおよそ 18 Pa であり、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の 0.12 Pa より非常に高い[11]ため、すべての共振周波数を連続で測定することは、測定中に試料の蒸発が起こるので困難である。一方で、一つの共振周波数（例えば、粘性測定のために用いた  $l=2$ 、 $m=0$ ）のみから表面張力を求める場合、その値はおよそ 20% 過小評価されていると言われており[6]、溶融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力を液滴振動法のみから決定するのは危険である。参考として、以下の図 2-10 に Langstaff らが溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対して行った液滴振動の周波数依存性図を示す[6]。

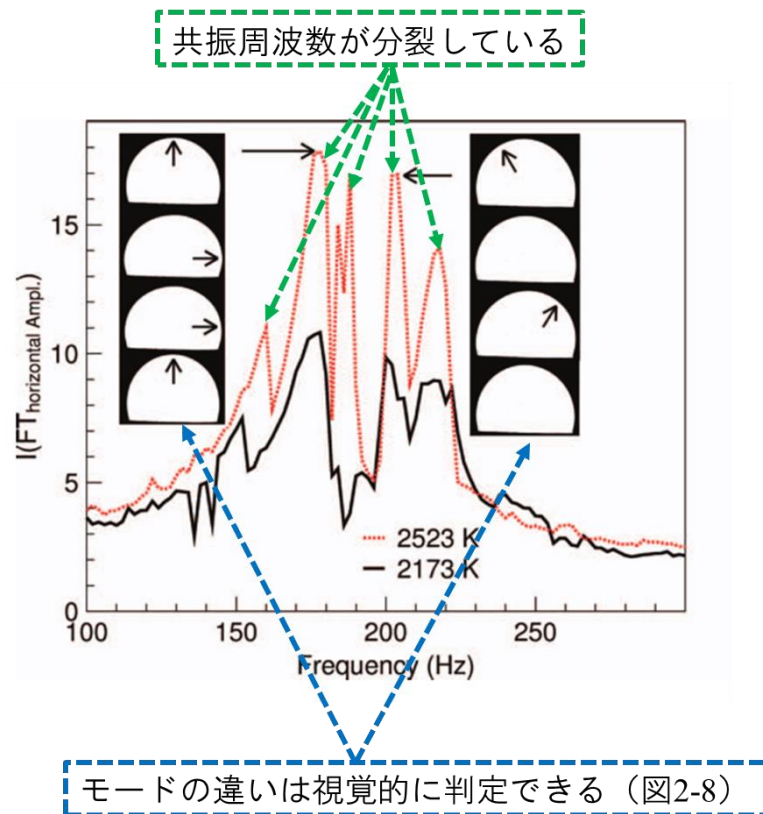


図 2-10 振動モードの分裂測定 (Langstaff らの論文より引用・加筆[6])

この分裂した共振周波数を同一試料で連続測定することは、比較的安定に長時間溶融浮遊を行える溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  でも難しく、Langstaff らも一点のみの取得にとどめていることも追記しておく。

## 2.4 液滴衝突法

2.3 節で述べたように、液滴振動法による評価は粘性測定について有効であるが、表面張力については蒸発の影響から正確な値を求めるのが難しいと考えられる。そこで本研究室では新たに液滴衝突法と呼称する手法を開発し、表面張力の測定を試みた。液滴衝突法は、浮遊液滴をセラミック基板上に衝突・反跳させ、その時の試料の変形の様子から表面張力を得るものである。以下の図 2-11 に液滴衝突法の概念図を示す。

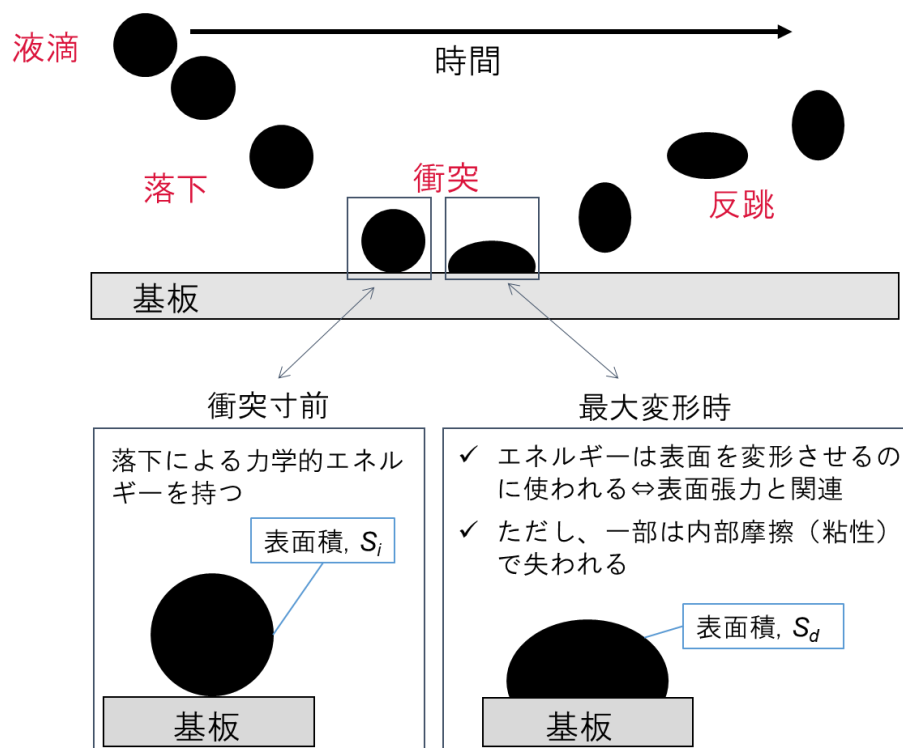


図 2-11 液滴衝突法の概念図

手法の利点としては、反跳の挙動から表面張力を算出するため、測定時間がおおよそ数 ms と極めて短いことが挙げられる。このため、測定時間の長さから蒸発の影響により表面張力が測定できなかった物質に有効である。

続いて、液滴衝突法の際に用いたノズルならびにチャンバーを図 2-12 に示す。ノズルは

銅製であり、試料の固着を防ぐために上から BN（ボロンナイトライド）スプレーでコーティングしている。この手法においてはガス浮遊中の試料を落下させるために、浮遊ガスから分岐させたガスを分割ノズルの駆動力として利用した。図 2-13 に示すように、分割ノズルはガス圧によってスライドする治具に取り付けられており、スイッチで外側と内側どちらにガスを入れるかを変更できるようにしてある。試料の浮遊中は外側からガスを入れ、その圧力で分割ノズルを抑えることによってコニカルノズルを機能させている。落下させる際は、スイッチによってガスの流路を変更し、内側からガスを入れることによってノズルを開放させる。これにより、浮力を失った試料は自由落下をし、ノズルの下に配置されたセラミックプレートに衝突をする。図 2-14 には実際のノズルの拡大写真を示す。液滴衝突法においては、反跳の様子を観察するため、紫外光とハイスピードカメラは液滴振動法の場合と異なりノズル下部に配置している。

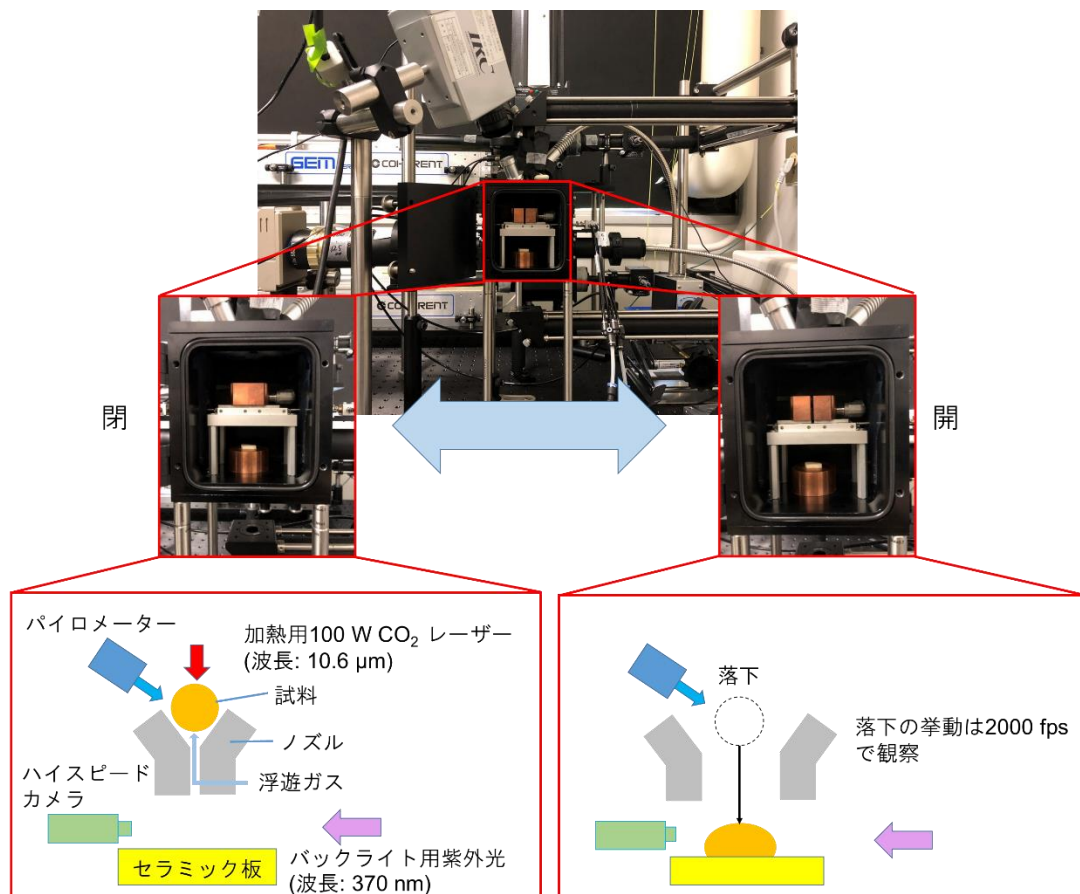


図 2-12 液滴衝突法のノズルとチャンバー





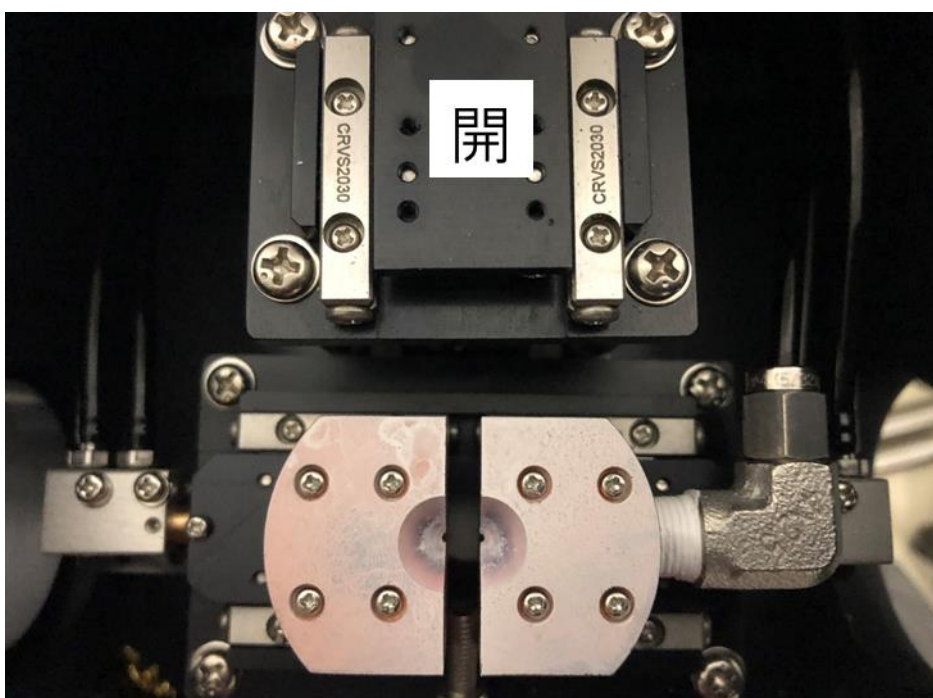
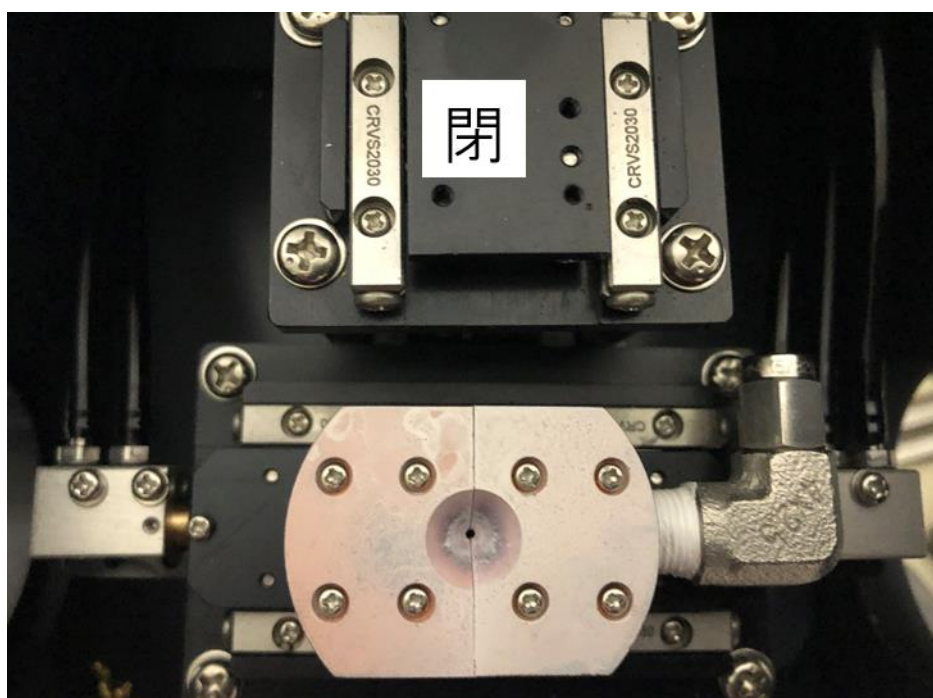


図 2-14 ノズル開閉写真



液滴衝突法による表面張力の求め方を以下に説明する。まず、試料はガス浮遊法による安定浮遊状態からノズルの開放により浮力を失い、基板上へと自由落下するので、衝突直前に試料が持っているのはこの自由落下による力学的エネルギーのみである。力学的エネルギーの大きさは、衝突直前の試料の落下速度または落下距離から算出することができる。どちらを用いてもほぼ同等の値が得られることを確認している。

$$E_k = mgh \quad (2.8)$$

または

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.9)$$

ここで、 $E_k$  は衝突寸前の試料が持っている力学的エネルギー、 $m$  は実験後に測定した試料の質量、 $h$  は基板からノズル中心部までの距離、 $v$  は衝突直前の試料の速度である。ほぼ同等の値が得られるが、実際には式 (2.8) については試料ごとに浮遊安定高さがわずかに異なるため、落下距離をノズル中心からの距離とする点が曖昧となっている。そのため、実際の計算では画像から衝突直前の試料速度を算出して式 (2.9) を用いて力学的エネルギーを算出した。これによって試料ごとにより正確な力学的エネルギーを求めることができる。なお、落下距離が短く、試料の直径も 2 mm 程度と小さいことから、空気抵抗の影響は無視している。試料が基板に衝突すると、試料は変形していく。この時、最大変形時の試料の重心速度は 0 になっている。落下寸前に試料が持っていた力学的エネルギーは試料を変形させる（ $\Leftrightarrow$ 試料表面積を増大させる）エネルギーとして主に使用され、一部は内部摩擦（粘性）によって失われている。

$$E_k = \Delta E_s + E_v \quad (2.10)$$

ここで、 $\Delta E_s$  は試料表面積の増加によって変動した表面エネルギー、 $E_v$  は粘性によって失われたエネルギーを示している。このうち、 $\Delta E_s$  については表面積の増分と表面張力の関数として以下のように表すことができる[12]。

$$\Delta E_s = \gamma(S_d - S_i) \quad (2.11)$$

$\gamma$  は表面張力、 $S_i$  は衝突直前の試料表面積、 $S_d$  は最大変形時の試料表面積をそれぞれ示す。 $E_v$  については衝突開始から最大変形までを自由減衰振動の 1/4 周期に相当するものと考え、以下の自由減衰振動におけるエネルギー減衰式を用いて計算した[13]。

$$E_v = \pi\zeta E_k \quad (2.12)$$

$$\Gamma T_0 = \frac{2\pi\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} \quad (2.13)$$

$$\Gamma = \frac{5}{\rho R^2} \eta \quad (2.14)$$

ここで、 $\zeta$  は減衰率、 $\eta$  は粘性、 $\rho$  は密度、 $R$  は試料が真球状であると仮定したときの直径、 $T_0$  は衝突から最大変形までの時間である。式 (2.9) ～ (2.14) を連立して解くことによって、表面張力  $\gamma$  を得ることができる。図 2-15 には表面張力計算の模式図を示す。

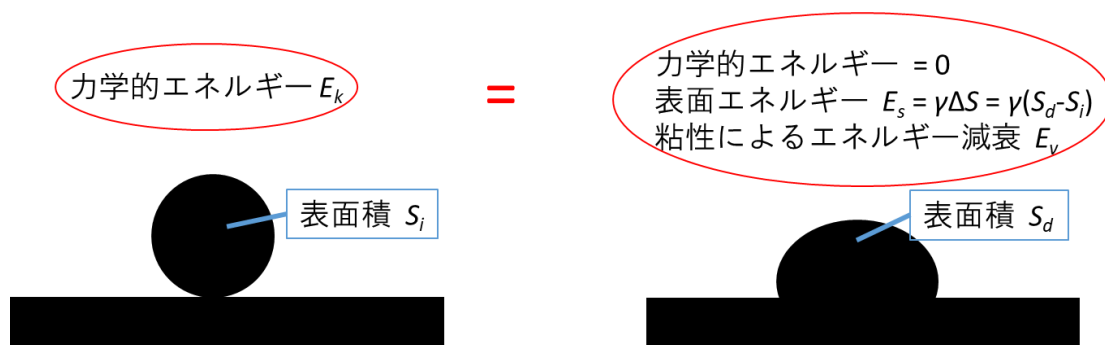


図 2-15 表面張力計算模式図

また、上記の計算に必要な表面積は Deep-Macro II によって行われた画像解析から得た。液滴振動法の際は二値化処理後の試料一部の画像から楕円フィッティングで全体像を推察し、水平方向と延長方向の長さを必要なパラメータとして取得していたが、液滴衝突法においては二値化処理後に変形の様子を判定するために中心線ならびに、中心線を境界とした左右のエッジ抽出を行う。また、衝突直前の早さならびに運動エネルギーが 0 となった時点を確認するために重心位置の追従と、後述する手法で表面積を導出するのに必要な、エッジの重心の同定も同時に行っている。図 2-16 は液滴衝突法解析の際に取得したパラメータを模式的に示したものであり、図 2-17 には解析画像の一例を示す。

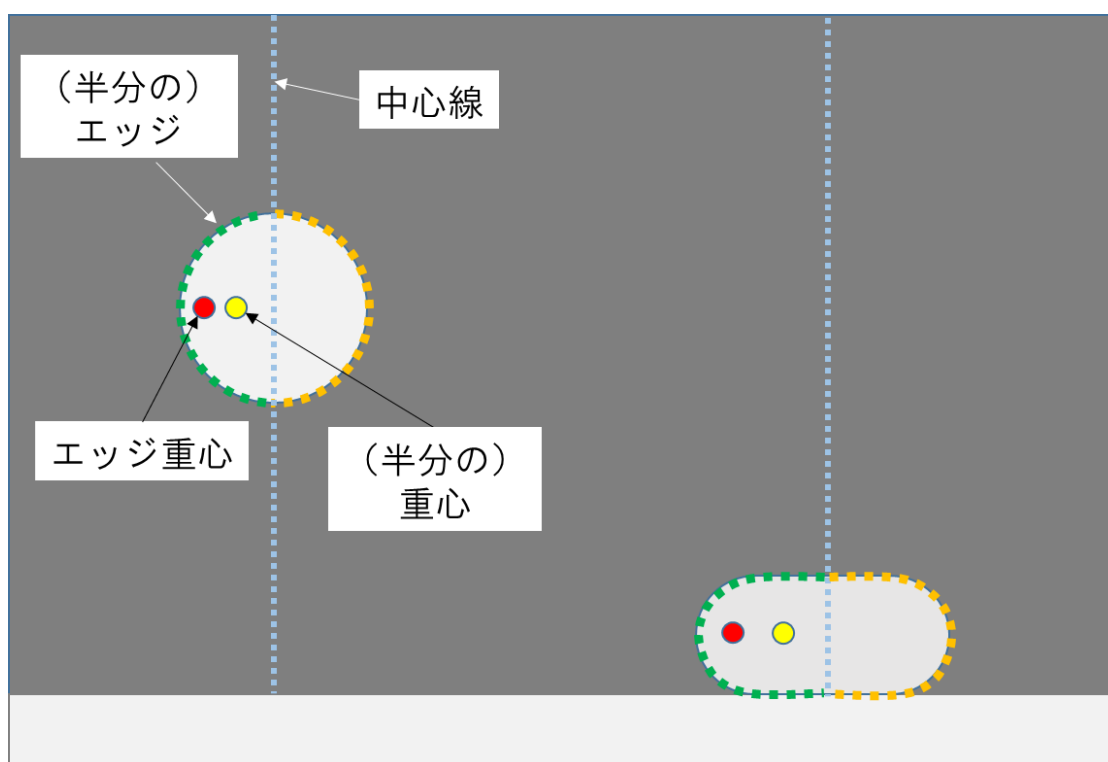


図 2-16 液滴衝突法の解析模式図

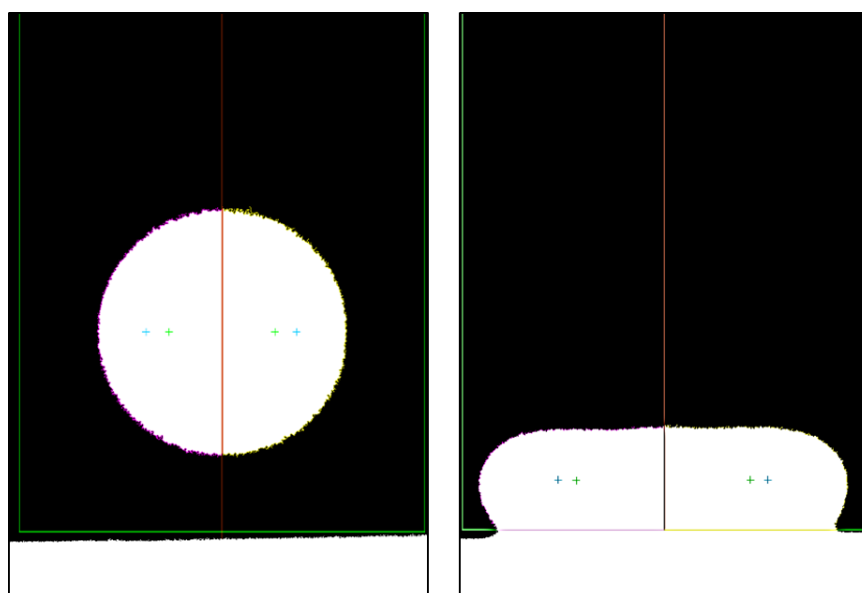


図 2-17 液滴衝突法の解析例

上記の画像解析により取得した値を用いて、以下の Pappus–Guldinus の定理[14]から試料の表面積を求める。この定理は回転体の表面積は、断面の曲線ならびにその重心の移動距離によって求めることができることを示した式であり、図 2-18 に参考図を示す。なお、衝突前の試料の表面積 ( $S_i$ ) については、衝突前の画像を用いると最大変形までの時間に温度変化によって密度が変動している可能性があるため、正しく評価するために最大変形時の試料と同じ体積を持つ真球試料の表面積の値であるとしている。

$$S_i = 4\pi r_a^2 \quad (2-15)$$

$$r_a = \left(\frac{3Sb}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-16)$$

$$S_d = 2\pi lG \quad (2-17)$$

ここで、 $r_a$  は試料が真球であるときの半径、 $S$  は中心線で試料を分けた時の片側の断面積、 $b$  は片側の重心と中心線間の水平距離、 $G$  は片側のエッジ重心と中心線の水平距離である。

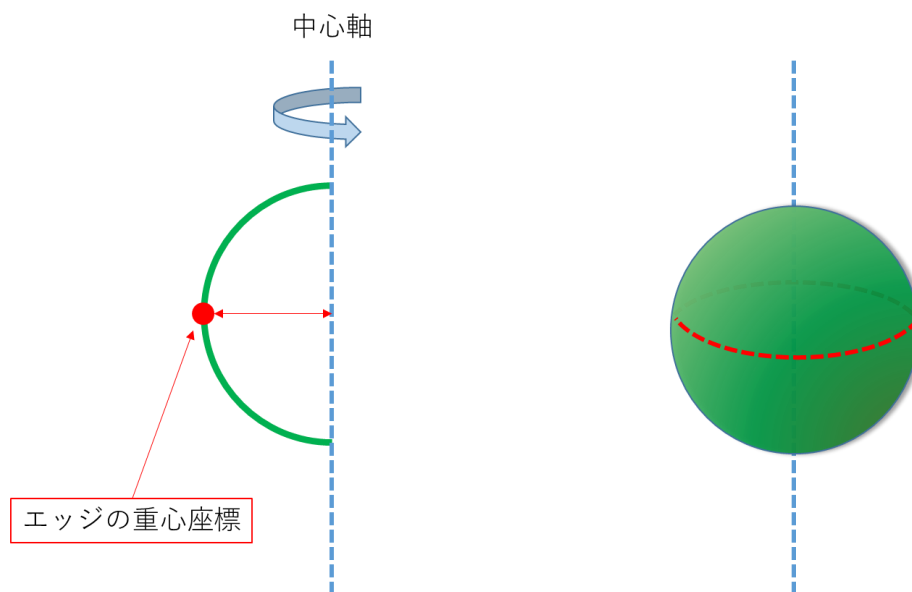


図 2-18 Pappus–Guldinus の定理

## 2.5 参考文献

- [1] S. Kohara *et al.*, “Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 5892, Dec. 2014.
- [2] I. Cohen and B. E. Schaner, *A metallographic and x-ray study of the  $UO_2$ - $ZrO_2$  system*. Washington, D.C: Office of Technical Services, Department of Commerce, 1962.
- [3] P.-F. Paradis and W.-K. Rhim, “Thermophysical properties of zirconium at high temperature,” *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 9, 1999.
- [4] J. Brillo and I. Egry, “Density Determination of Liquid Copper, Nickel, and Their Alloys,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 24, no. 4, pp. 1155–1170, 2003.
- [5] F. Millot, J. C. Rifflet, and G. Wille, “High-Temperature Properties of Liquid Boron from Contactless Techniques 1,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 23, no. 5, pp. 1185–1195, 2002.
- [6] D. Langstaff *et al.*, “Aerodynamic levitator furnace for measuring thermophysical properties of refractory liquids Aerodynamic levitator furnace for measuring thermophysical properties,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, p. 124901, 2013.
- [7] J. Brillo, *Thermophysical Properties of Multicomponent Liquid Alloys*. Köln: De Gruyter Oldenbourg, 2016.
- [8] K. Morohoshi, S. Ozawa, H. Kobatake, H. Fukuyama, and T. Hibiya, “Influence of Superimposition of Static Magnetic Field on Surface Oscillation Frequency of High-Temperature Melt Using Electromagnetic Levitation Furnace,” *J. Japan Inst. Met.*, vol. 75, no. 1, pp. 69–74, 2011.
- [9] Lord Rayleigh, “VI. On the capillary phenomena of jets,” *Proc. R. Soc. London*, vol. 29, no. 196–199, pp. 71–97, Dec. 1879.
- [10] D. L. Cummings and D. A. Blackburn, “Oscillations of magnetically levitated aspherical droplets,” *J. Fluid Mech.*, vol. 224, pp. 395–416, Mar. 1991.
- [11] “FactSage.” [Online]. Available: [www.factsage.com](http://www.factsage.com).
- [12] K. Nii, “Surface tension and surface stress,” *Japan Inst. Met.*, vol. 13, no. 5, pp. 321–327, 1974.
- [13] William Thomson, *Theory of Vibration with Applications*, 4th ed. Upper Saddle River, NJ, United States: Pearson Education, 1996.
- [14] A. W. Goodman and G. Goodman, “Generalizations of the Theorems of Pappus,” *Am. Math.*

*Mon.*, vol. 76, no. 4, pp. 355–366, Apr. 1969.

第 3 章 熔融  $\text{ZrO}_2$  の密度・粘性評価

## 3.1 序言

ジルコニア（二酸化ジルコニウム、 $\text{ZrO}_2$ ）は古くから安定な耐火性素材として、タービン周りのコーティング剤[1]やロケットの部材[2]といった、高温での運用が想定される個所で使用されてきた。これらの部材は極高温域での運用であるため、運用限界の推定や破損時の対策研究のために  $\text{ZrO}_2$  の熔融時の挙動は重要視されてきた。しかしながら、その融点の高さと熔融時の高反応性のために、実験的な熔融物性の測定は極めて困難である。過去にはガス浮遊法を用いた密度測定が 1 報告[3]存在するが、他は計算機シミュレーションによる物性推定が行われているのみである[4]。原子力材料としては、1 章でも述べた通り、ジルコニウムを用いた合金であるジルカロイが、BWR 型の原子力発電所の原子炉に被覆管として多量に用いられている。図 3-1 にはエリンガム図を示す[5]が、これからもわかる通りジルコニウムは酸化しやすい金属材料であるため、炉心の破損により空気にさらされることにより、容易に酸化する。酸化したジルコニウムは図 3-2 に示す  $\text{Zr-O}$  の状態図[6]から、多くが  $\text{ZrO}_2$  となり、その後熔融流下していくと考えられており、模擬燃料デブリの作製で多くの  $\text{ZrO}_2$  が含まれていたこと[7]が裏付けとなっている。

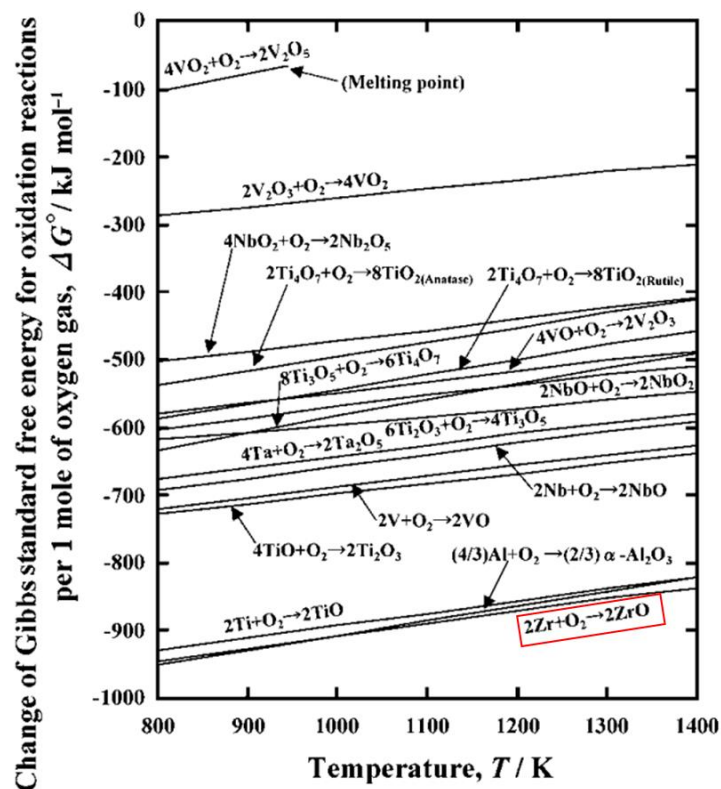


図 3-1 エリンガム図 ([5]より引用、追記)

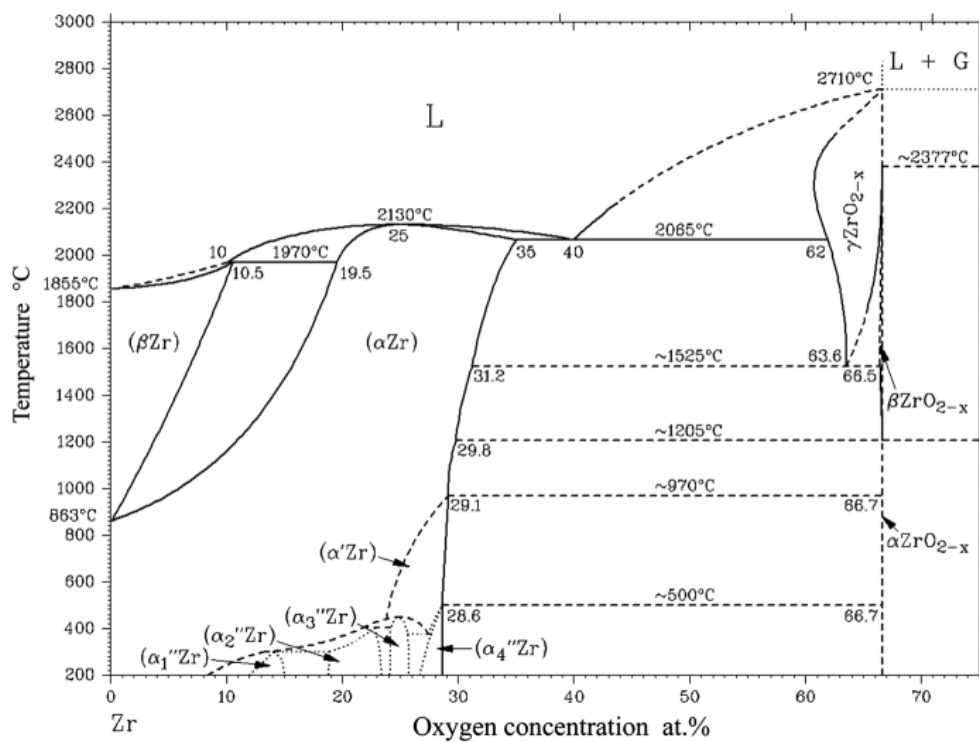


図 3-2 Zr-O 状態図 ([6]より引用)



密度ならびに粘性の評価については、2 章でも言及したガス浮遊法を用いた液滴振動法による測定を行う。今回測定に用いた装置は、ドイツ航空宇宙センター（DLR）の助力を受けて、高温での測定に耐えうるよう設計・改良を行ったものである。初めに、作製した装置の精度を確認するため、DLR でも測定が行われていた溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  について測定を行い、その後溶融  $\text{ZrO}_2$  の測定・評価を行った。

## 3.2 実験手法

### 3.2.1 アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 試料作製

純度 4 N の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末（高純度化学株式会社製）を  $\phi 20$  の黒鉛ダイス（NJS 製）に入れ、カーボンシートならびにパンチで挟み込み、放電プラズマ焼結（Spark Plasma Sintering; SPS、SPS シンテックス製）により焼結し、バルク状の試料を得た。この際、焼結は  $1300^\circ\text{C}$ 、50 MPa、保持時間なし、Ar 雰囲気という条件で行った。その後、付着した黒鉛を大気中で電気炉（AS-ONE 製）により  $1000^\circ\text{C}$ 、12 時間の条件のもと、アルミナ製るつぼ内で焼くことによって飛ばし、同時に Ar 雰囲気下で焼結を行ったことにより還元した可能性のある試料の再酸化処理を行った。その後、バルク試料を粉砕し、ガス浮遊するのに適した球形時におよそ直径が 2 mm なるように、重さ 10~40 mg 程度の試料片を選別した。試料片をガス浮遊装置に入れ、Ar+ $\text{O}_2$  ガス流（約 Ar 85%、 $\text{O}_2$  15%）下で加熱溶融すると、試料は自身の表面張力で球形となり、浮遊するようになる。

### 3.2.2 ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) 試料作製

溶融  $\text{ZrO}_2$  についても同様の手順で試料の作製を行った。用いた出発物質は純度 4 N である  $\text{ZrO}_2$  の粉末（フルウチ化学株式会社製、不純物として Hf 含有量 1.3 wt.%以下）であり、焼結条件は  $\phi 20$  ダイスを用いて、 $950^\circ\text{C}$ 、50 MPa、保持無しで行った。再酸化処理は  $1150^\circ\text{C}$  で 12 時間の加熱をジルコニア製るつぼ内で行っている。図 3-3 はレーザーによって成型した後の、実験に使用した試料の外観を示す。ともに白色をしていることから再酸化処理ならびにレーザー加熱時のガス流の酸素量は十分であったと確認できる。

図 3-3 作製試料外観（左;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  右;  $\text{ZrO}_2$ ）

### 3.2.3 密度評価試験

初めに、音波振動を印加せずに試料を浮遊させ、ガス流を調整して安定浮遊状態となった試料に  $\text{CO}_2$  レーザーを照射し、加熱・熔融を行った。その状態で紫外光を照射しパイロメータとハイスピードカメラで記録を開始した。その後、レーザーのスイッチを上下同時に切ることによって試料を急冷させ、リカレンスを確認後に記録を停止した。記録した画像を Deep Macro-II を用いて解析し、熔融試料の径を導出した。それにより、式 (2.2) ならびに (2.3) により密度を算出した。図 3-4 には熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の密度測定時の様子を、図 3-5 には熔融  $\text{ZrO}_2$  の密度測定時の様子を示す。楕円フィッティングによる解析は試料の大きさが小さすぎるとノズルに隠れている部分が多すぎて解析不能になり、逆に試料が大きすぎる場合は浮遊ができないため、適切な大きさの試料を用いる必要がある。図 3-4 ならびに図 3-5 に示すようにどちらも楕円フィッティング解析に成功しており、かつ浮遊も行えていることから試料の作製に成功していることが分かる。温度については式 (2.1) で補正しておく。

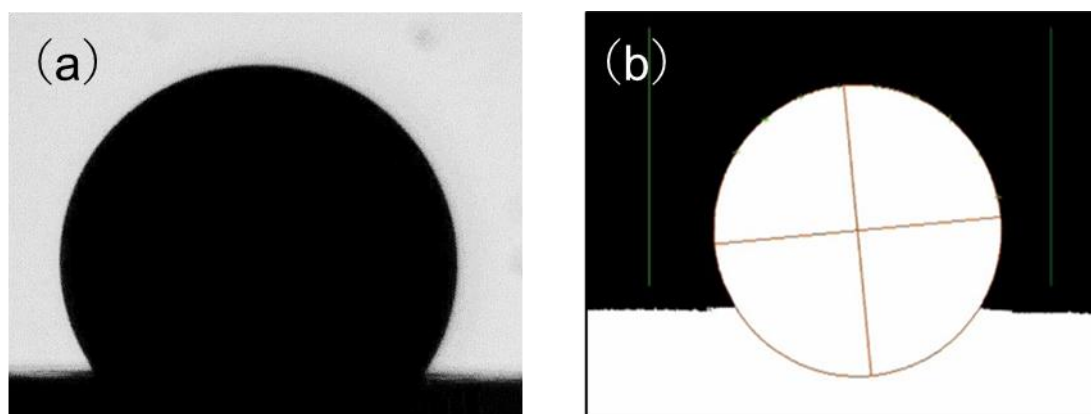


図 3-4 密度測定時の熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の様子 (a; 撮影画像 b; 解析画像)

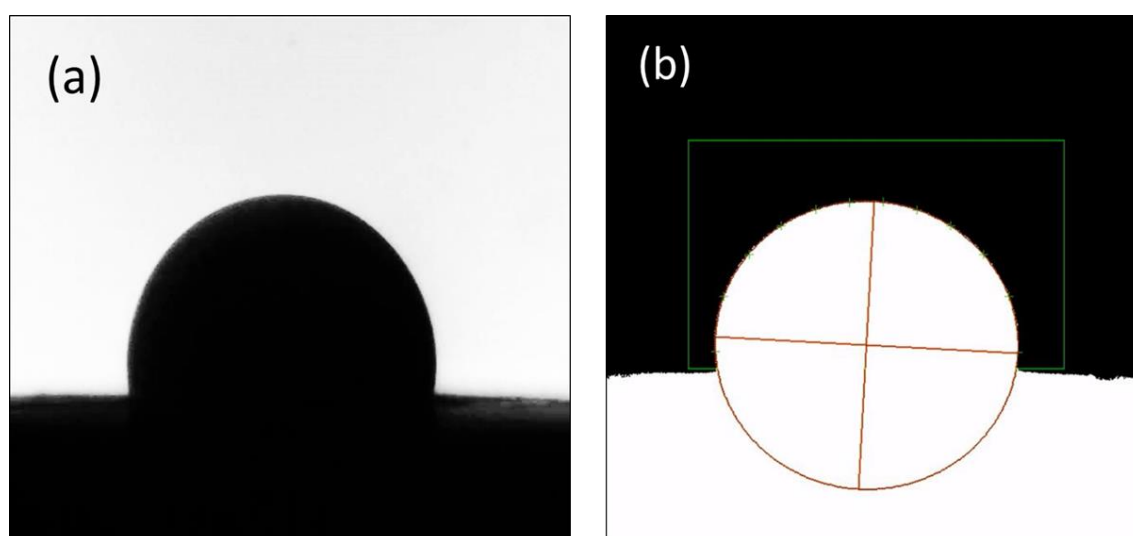


図 3-5 密度測定時の熔融  $\text{ZrO}_2$  の様子 (a; 撮影画像 b; 解析画像)

ここまでの過程で、解析画像から密度変化の時間依存性が、パイロメータより温度変化の時間依存性がそれぞれ得られている。この二つのデータから密度の温度依存性を得るために、以下の手順を行う。例として、測定した熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の密度の時間依存性を以下の図 3-6 に示す。ここで、区間は 3 つに分けられ、レーザーを照射している間の密度は一定の値を示し (①)、次にレーザーを切って試料が冷却されると体積変化が起こるので密度も変化していく様子が観察される (②)。その後、試料に固相が生じると試料表面には細かな凹凸が生じるために楕円フィッティングが正しく行えなくなるので、密度の値はばらつきが大きな測定不能域となる (③)。一方で、熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の温度変化の時間依存性を図 3-7 に示すが、こちらも同様に  $\text{CO}_2$  レーザー照射中の温度安定域 (①)、冷却中の様子 (②)、凝固時のリカ

レッセンス発生以降 (③) の 3 つに区分することができる。よって、それぞれの解析データについて、②区間の始点と終点を合わせることによって同時間での温度と密度変化の推移を与えることができる。なお、図 3-6 中には式 (2.1) で補正を行う際に用いたリカレッセンス時のパイロメータ表示温度と融点の文献値[8]が追記してある。溶融  $\text{ZrO}_2$  については密度の時間依存性は図 3-8 に示すとおりであり、温度の時間依存性はすでに図 2-4 で示されている。これらから、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  両方について密度の温度依存性取得に必要なデータが得られていることが分かる。

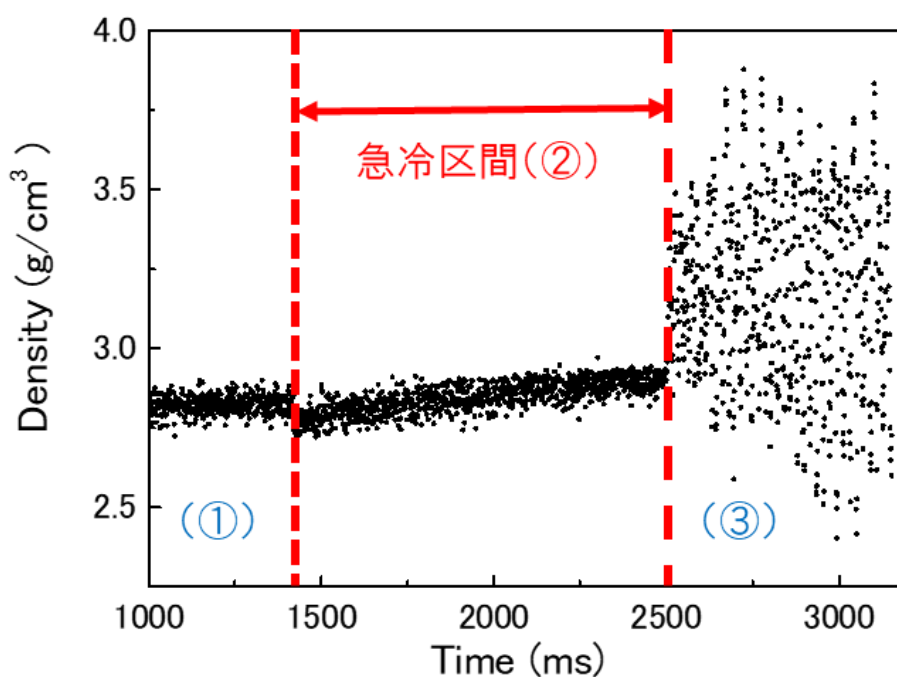


図 3-6 溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の密度－時間依存性

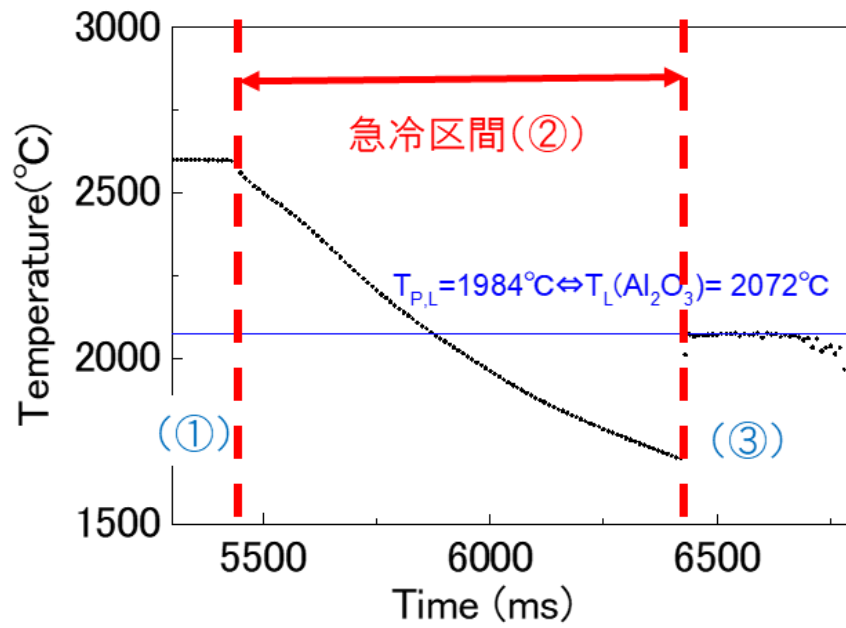


図 3-7 熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の温度－時間依存性

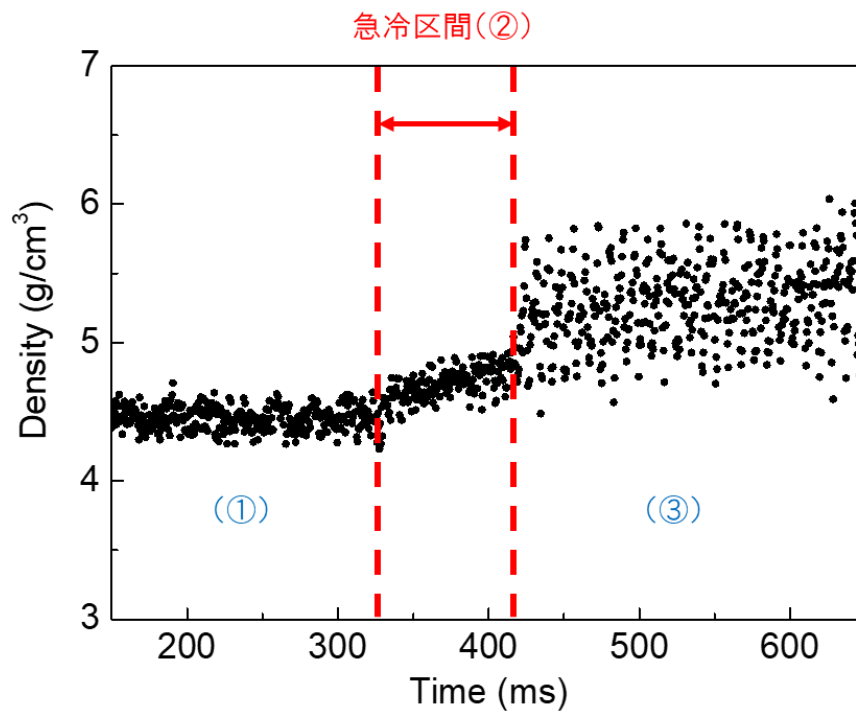
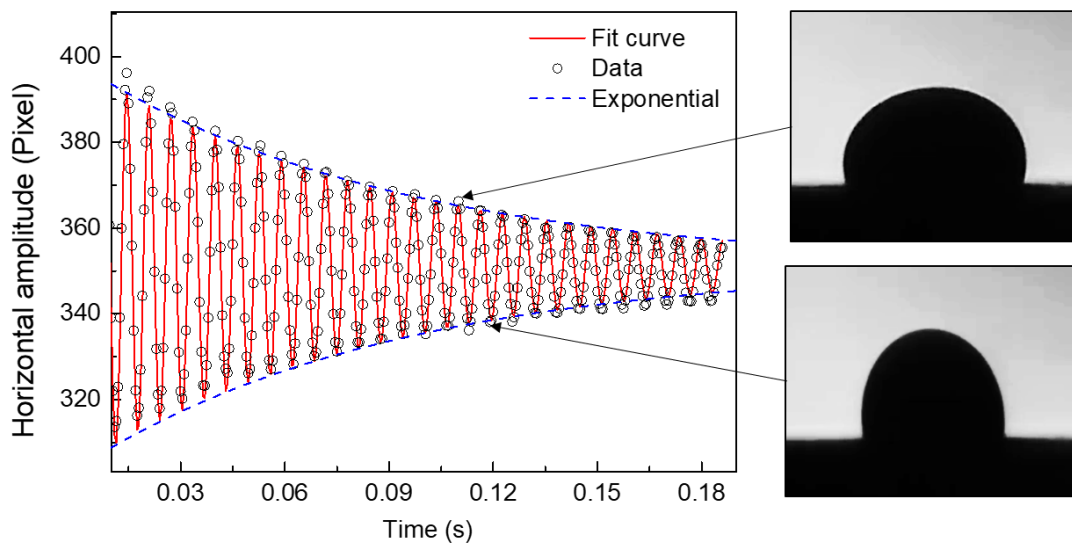


図 3-8 熔融  $\text{ZrO}_2$  の温度－時間依存性

## 3.2.4 粘性評価試験

初めに密度測定の時と同様に試料の安定浮遊と加熱・熔融を行う。次に、ファンクションジェネレータで生成した正弦波信号をアンプで増幅し、スピーカーで音波として発生させて試料に印可する。音波によって振動された試料の挙動を、紫外光をバックライトとしたハイスピードカメラで観察し、図 2-8 の  $l=2$ ,  $m=0$  の振動挙動となるようにファンクションジェネレータの印加周波数を調整する。なお、振動挙動は目視で判別した。印加周波数はすべての試料について 100~250 Hz の間であったが、共振周波数は式 (2.6) に示すように試料の質量と相関関係があるため、試料ごとに印可する周波数は調整を行う必要がある。目的の振動が印加されたらハイスピードカメラとパイロメータの記録を開始し、音波を停止して試料の自由減衰振動の様子を観察する。計測後、レーザーを切り、リカレンセンス後まで温度計測を行う。このリカレンセンス時の温度を基準として式 (2.1) により測定時の温度を計算した。試料冷却後、質量を測定する。得られた画像を Deep-Macro II で解析し、水平または鉛直方向の試料長さの時間依存性をプロットした。得られたプロットは式 (2.4) でフィッティングを行うことにより、減衰振動曲線として描写することができる。このうち、対数減衰に関連するフィッティングパラメータとして現れる減衰振動係数  $\tau$  を用い、質量と合わせて式 (2.5) に代入することで、粘性を計算した。熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の減衰振動の様子はすでに図 2-9 に示している。熔融  $\text{ZrO}_2$  の減衰振動の様子を図 3-9 に示す。どちらにおいても  $l=2$ ,  $m=0$  の振動が観察され、減衰振動曲線が得られていることが分かる。

図 3-9 熔融  $\text{ZrO}_2$  の自由減衰振動

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 装置精度確認のための $\text{Al}_2\text{O}_3$ の密度・粘性評価

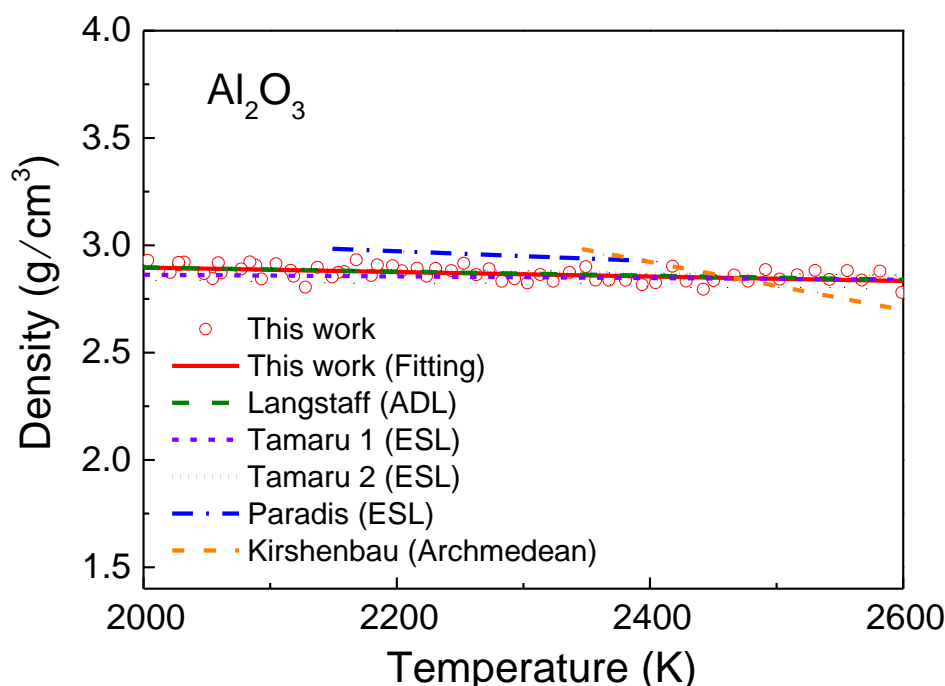
密度の測定結果を以下の図 3-10 に示す。今回の測定結果は熔融物の密度温度依存性として一般的に提唱されている線形性を示す[9]ものとなった。通常、熔融物密度の温度依存式はその物質の融点を基準として以下のように記述される。

$$\rho = A \cdot (T - T_m) + B \quad (3.1)$$

ここで、 $\rho$  は密度、 $T_m$  は測定対象の融点、 $A$  ならびに  $B$  は熔融物固有の定数である。熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  について、式 (3.1) のように記述すると以下ようになる。

$$\rho^{\text{Al}_2\text{O}_3} = -(1.045 \pm 0.083) \cdot 10^{-4} \cdot (T - 2345) + (2.860 \pm 0.003) \quad (2003 \text{ K} \leq T \leq 2599 \text{ K}) \quad (3.2)$$

上式から、融点(2345 K)での熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  密度はおよそ  $2.9 \text{ g/cm}^3$  であることが分かる。過去の文献値との比較を行うと、アルキメデス法で行われたもの[10]とは温度依存性の挙動が異なるが、他の浮遊法[11][12][13]によって取得された温度依存性とは非常に近い値を示した。このことから、アルキメデス法の温度依存性の傾きのずれは有容器法による実験の過程での不純物の影響によるものと考えられる。また、複数存在している ESL による測定結果との比較を行うと、いずれの値も本研究の結果と概ね良く一致しているが、真空雰囲気下で行われた Paradis[12]らの報告値は本研究の測定結果よりもわずかながら大きな値を示している。一方で、乾燥空気雰囲気下の ESL で取得された Tamaru らの報告例[11]は本研究の結果に良く一致していることから、このずれは高真空下で ESL 実験を行った場合の試料の蒸発による影響と考えられる。一方で、装置製作の際に参考とした DLR のガス浮遊装置の測定結果[13]と比較すると、ずれは最大で 1928 K における 1.2%程度と非常に小さく、本研究で作製した装置は密度測定に十分運用可能であることを示している。

図 3-10 溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の密度温度依存性

次に粘性の測定結果を図 3-11 に示す。粘性の測定はレーザーで温度を一定に保った状態で、音波振動の印加と停止を繰り返すことである温度での測定誤差を算出することができる。粘性が高いほどに振動の減衰は早くなるため、減衰の様子を観察することで得られる粘性の値の誤差は大きくなる傾向にあるが、液滴振動法による粘性測定値の誤差の最大値はおおよそ 20% 程度であるとされている[13]。今回の同温度での測定値間の最大の誤差は 2256 K における  $\pm 7.2\%$  であり、装置の性能として十分である。また、同様の手法で測定した文献値[13]とのずれの最大値も 2688 K における 18% であり、誤差の範囲内であるといえる。よって、本研究室で作製した装置は、粘性測定についても精度よく取得することができる。他の手法で測定した結果と比較すると、概ね誤差の範囲内の値をとっているが、回転振動法で取られたうちの一つ[14]はかなり大きな値を示している。しかし、同様に回転振動法でとられたもの[15]や類似手法の回転法でとられたもの[16]はむしろ本研究の結果に近い値を示しており、有容器法である回転法による計測中に何らかの反応等が生じたことが原因であると考えられる。静電浮遊炉 (ESL-EFL) の報告例[12]は低い値を示しているが、これは密度の結果と同様に、高真空下での測定中の試料の蒸発の影響によるものと考えられる。また、ガス浮遊装置の一つである GFL (Gas Film levitation) でも測定が試みられている[17]、これについては浮遊中試料の変形が大きいために、解析による誤差が大き



いために低い値が示されているものと考えられる。

熔融物の粘性の温度依存性については以下の Andrade 型の式に従うことが知られている。

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.3)$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $\eta_0$  は熔融物固有の定数、 $E$  は熔融物種によって定まる活性化エネルギーを表す。これに従って熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粘性の温度依存性を描写すると

$$\eta^{\text{l-Al}_2\text{O}_3} = (0.41 \pm 0.39) \cdot \exp\left\{\frac{(9.2 \pm 2.0) \cdot 10^5}{RT}\right\} \quad (3.4)$$

上式から、融点 (2345 K) での熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粘性はおよそ 47 mPas であることが分かる。

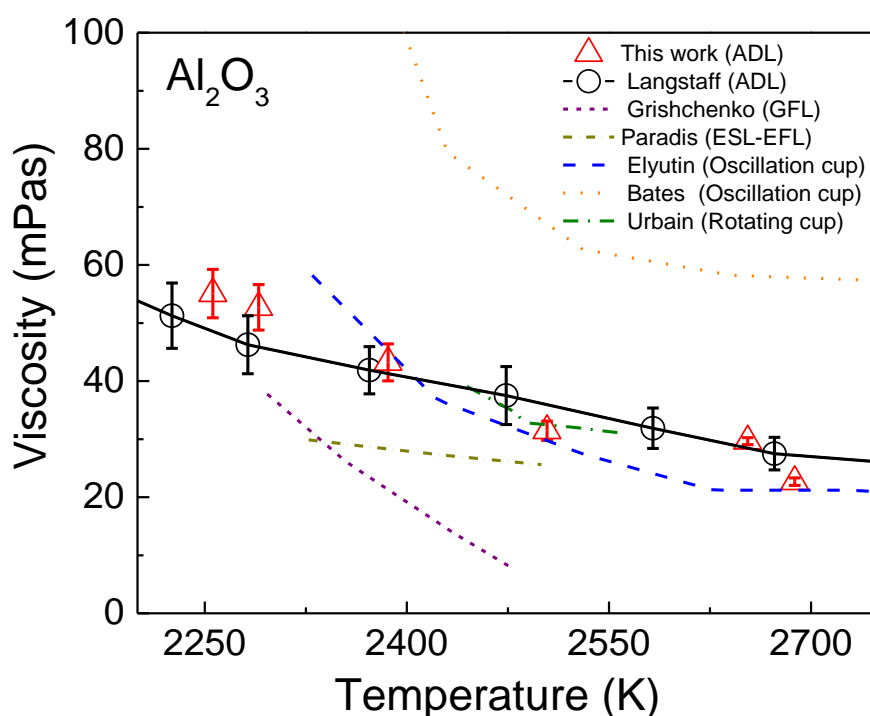


図 3-11 熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粘性温度依存性

### 3.3.2 熔融 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ の蒸発挙動

2 章でも述べたとおり、 $\text{ZrO}_2$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比べて蒸気圧が高い。そのため、レーザーによる加熱熔融中に試料の蒸発が起こることが考えられる。蒸発の影響を調べるために、ガス浮遊法で安定浮遊させた直径約 2 mm の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  試料をそれぞれレーザー加熱し、測定範囲内であるおよそ融点+600°Cで一分間保持をして前後の重量の比較を行った。結果を図 3-12 に示す。熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  については重量の減少が 1%以下であったのに対し、熔融  $\text{ZrO}_2$  は約

12%の重量減少がみられている。すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は溶融させた状態でしばらく保持しても影響は少ないが、 $\text{ZrO}_2$ は溶融状態で保持していると蒸発により重量が変動していくことが分かる。重量の変動は密度・粘性両方の結果に影響を与えるため、 $\text{ZrO}_2$ については音波振動の印加と停止の繰り返しは行わず、一回の測定で一度のみ粘性の測定を行うことが望ましいといえる。また、重量の変動により共振周波数も変動するため、表面張力測定に必要な5つの共振周波数を同一試料で正確に同定することは蒸発の影響から難しいと考えられる。

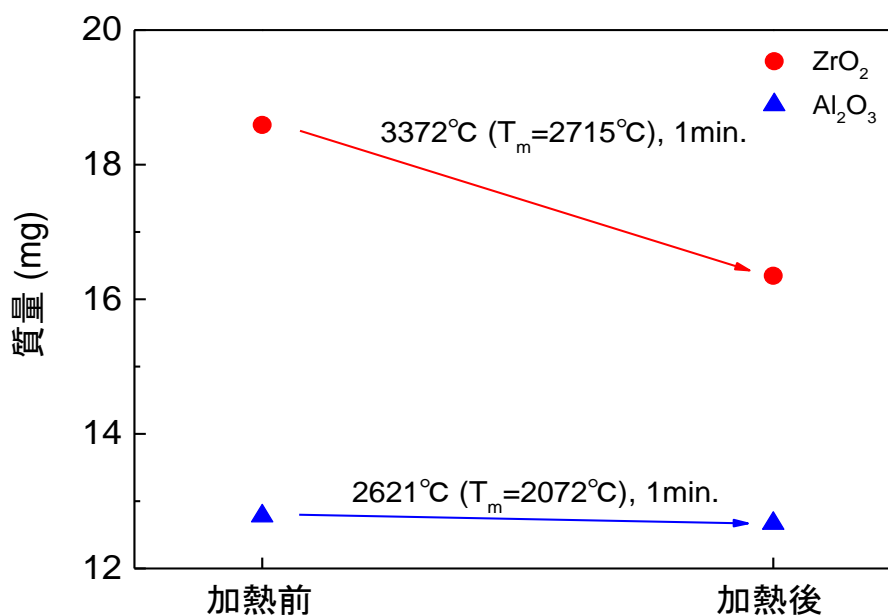


図 3-12 重量減少

### 3.3.3 溶融 $\text{ZrO}_2$ の密度・粘性測定

図 3-13 には溶融  $\text{ZrO}_2$  の密度の測定結果を示す。二回測定を行い、両者は近い値を示した。過去に、 $\text{ZrO}_2$  の密度を実験的に測定した例は、本研究と同様にガス浮遊法を用いて行われたものが 1 報[3]存在する。この値は本研究によって得られた値に対してわずかに大きな値となっている。この理由については、参考文献における密度はまず溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の測定を行い、それを Paradis らによる溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の値[12]と比較することで補正を行ったため([3]-Supplemental information)であると考えられる。3.3.1 でも言及しているが、Paradis らの溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の密度測定結果は、本研究で得られた結果よりもわずかに大きい。そのため、これを用いて補正を行った溶融  $\text{ZrO}_2$  の参考文献値は本研究よりもわずかに大きな値を示したもの

と考えられる。なお、本研究では密度の補正については大きさが既知である SUS 球を用いて行っている（2 章に記述）。他の文献値については、 $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$  混合溶融物の値から推定したもの[18]が存在しているが、これについては溶融混合物においては原子間の引力または斥力の相互作用が働くため[9]にその値から純物質の密度を正確に推定することは難しいので、おおよその値であると考えれば近い値が与えられている。また、第一原理計算を用いたシミュレーションによる物性予測の報告例がいくつか存在しているが[4][19]、こちらについてはシミュレーション内のパラメータの変更によって異なるいくつかの値が提示されているため、あくまで参考として示したものである。

密度温度依存性の測定結果は、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同様に線形で表すことができ、以下の式で与えられた。

$$\rho^{\text{I-ZrO}_2} = -(4.10 \pm 0.87) \times 10^{-4}(T-2988) + (4.69 \pm 0.23) \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2753 \text{ K} \leq T \leq 3273 \text{ K}) \quad (3.5)$$

この結果より、溶融  $\text{ZrO}_2$  の融点（2988 K）における密度はおおよそ  $4.7 \text{ g/cm}^3$  であることが分かった。また、温度の上昇に従って、わずかに密度が減少していくことも分かる。

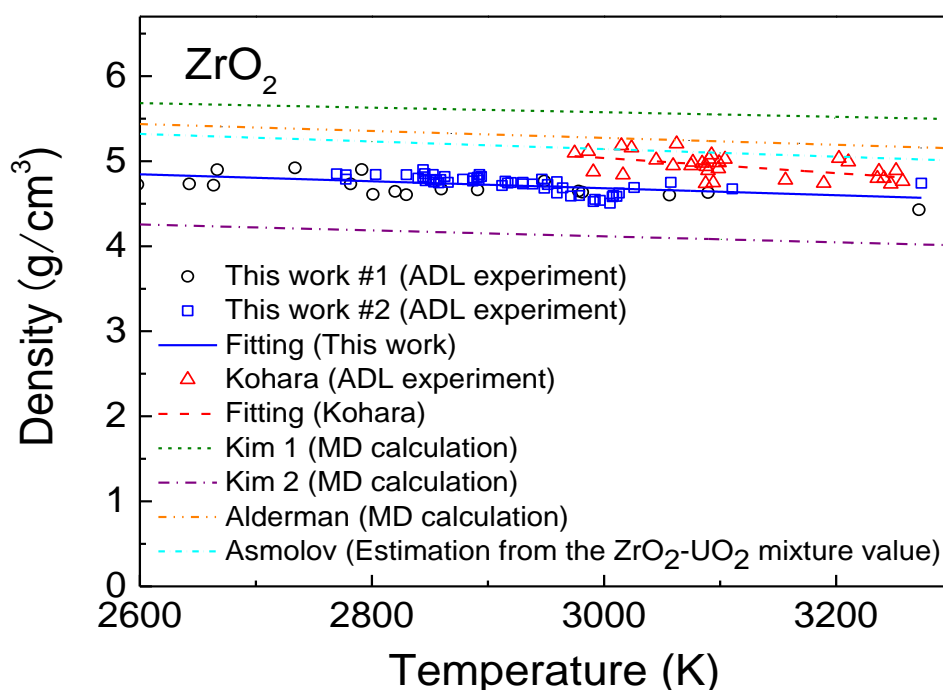


図 3-13 溶融  $\text{ZrO}_2$  の密度温度依存性

続いて熔融 ZrO<sub>2</sub> の粘性の測定結果を図 3-14 に示す。本研究で得られた値は実験的に得られた初の熔融 ZrO<sub>2</sub> の粘性値である。3.3.2 で言及したように、熔融 ZrO<sub>2</sub> は熔融状態で保持しておくとも蒸発が進行し重量が変動してしまうため、粘性測定を連続して複数回行うことはできなかった。このため、熔融 ZrO<sub>2</sub> の測定については 1 温度につき 1 回の測定のみを行っていることから、各測定点での誤差の表記をすることはできなかった。熔融 ZrO<sub>2</sub> の粘性についても熔融 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に、Andrade 型の式を用いて表現することができ、以下のようになる。

$$\eta^{l\text{-ZrO}_2} = (0.96 \pm 0.69) \times \exp \left\{ \frac{(6.4 \pm 2.0) \times 10^4}{RT} \right\} \text{ (mPas)} \quad (3170 \text{ K} \leq T \leq 3471 \text{ K}) \quad (3.6)$$

上式より、融点での熔融 ZrO<sub>2</sub> の粘性はおおよそ 13 mPas である。他に熔融 ZrO<sub>2</sub> の粘性を実験的に測定した報告例が存在しないため、参考値として第一原理計算によって推定されてきた ZrO<sub>2</sub> の粘性値[4][19]を図 3-14 に併せて記載している。いずれの推定値も今回の実験結果よりも低い値を示しているが、推定値間の差も大きく、またパラメータや計算における仮定の変更によって値が大きく変わっているため、参考値に留まる。温度依存性については、いずれの計算結果も本研究による実験結果と近い傾向を示している。

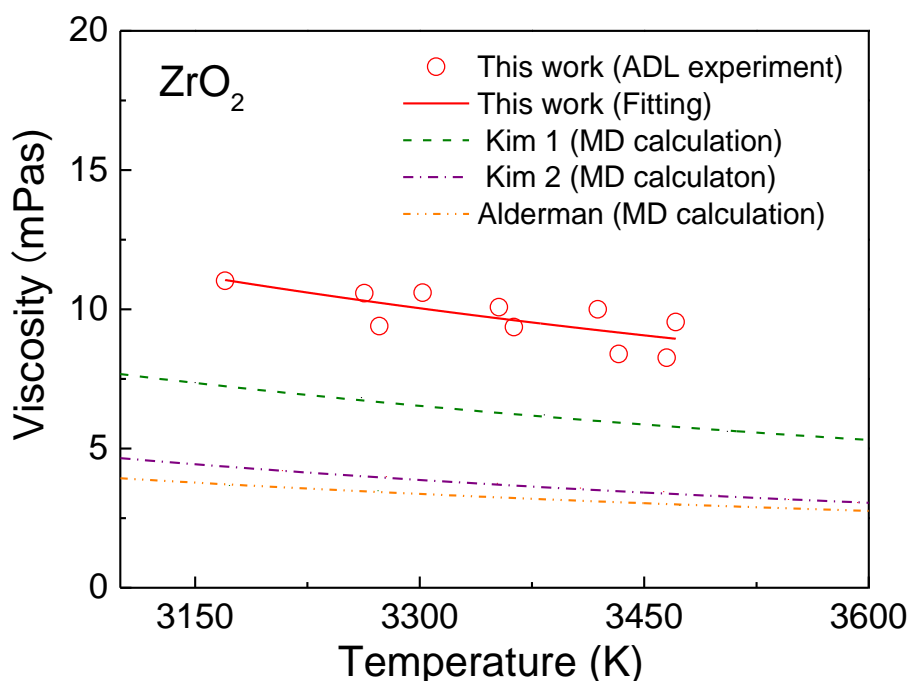


図 3-14 熔融 ZrO<sub>2</sub> の粘性温度依存性

### 3.4 結言

本章では、ガス浮遊法を用いた液滴振動法による熔融  $\text{ZrO}_2$  の密度ならびに粘性測定の結果を示した。初めに、用いたガス浮遊装置はドイツ航空宇宙センター (DLR) の協力の下、高温測定用に調整を行い改めて構築したものであるため、装置の精度の確認として熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を対象に密度ならびに粘性の測定を行った。その結果、密度・粘性共に DLR で取得された熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の値とほぼ同じ値を得ることができた。次に熔融  $\text{ZrO}_2$  の密度・粘性測定を行い、初となる実験報告値を得ることができた。その結果、熔融  $\text{ZrO}_2$  の融点 (2988 K) における物性値は、密度が約  $4.7 \text{ g/cm}^3$ 、粘性が約  $13 \text{ mPas}$  であることが分かった。一方で、熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ならびに熔融  $\text{ZrO}_2$  試料を試験条件で一分間保持を行い、重量減少を調べたところ、熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  試料では 1%以下しか重量減少がみられなかった一方で、熔融  $\text{ZrO}_2$  試料では約 12%の重量減少が起こっていた。これは  $\text{ZrO}_2$  の融点での蒸気圧が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比べて高いことが原因であると考えられる。液滴振動法を用いた表面張力の正確な測定には、重力の影響により分裂した共振周波数をすべて計測することが必要となるが、そのためには技術上液滴をある程度の時間保持しなくてはならない。しかし、重量減少の影響が大きいことから、現状では簡易的に一つの共振周波数から表面張力を算出するしかない。この値は大きな誤差を持っていると考えられるため、測定例の存在しない熔融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力を簡易的な液滴振動法で得られる一つの共振周波数の値のみから議論するのは難しい。よって、熔融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力を詳細に議論するためには、短時間で表面張力評価を行える別の手法を模索し、議論を進める必要がある。

## 3.5 参考文献

- [1] C. H. Liebert and F. S. Stepka, “Ceramic Thermal Barrier Coatings for Cooled Turbines,” *J. Aircr.*, vol. 14, no. 5, pp. 487–493, May 1977.
- [2] J. Nesbitt, “Thermal modeling of various thermal barrier coatings in a high heat flux rocket engine,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 130, no. 2–3, pp. 141–151, Aug. 2000.
- [3] S. Kohara *et al.*, “Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 5892, Dec. 2014.
- [4] W. K. Kim, J. H. Shim, and M. Kaviany, “Thermophysical properties of liquid  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and corium by molecular dynamics and predictive models,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 491, pp. 126–137, Aug. 2017.
- [5] M. Nakai *et al.*, “Effects of Alloying Elements on Hard Ceramic Layer Formation on Surfaces of Biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr and Ti-6Al-4V ELI during Gas Nitriding,” *J. Japan Inst. Met.*, vol. 71, no. 4, pp. 415–422, 2007.
- [6] T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed. ASM international, 1990.
- [7] T. Kitagaki *et al.*, “Characterization of the VULCANO test products for fuel debris removal from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant,” *Prog. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 5, pp. 217–220, Nov. 2018.
- [8] S. J. Schneider and C. L. McDaniel, “Effect of environment upon the melting point of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 71A, no. 4, p. 317, Jul. 1967.
- [9] T. Iida and R. T. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford Science Publication, 1988.
- [10] A. D. Kirshenbaum and J. A. Cahill, “The density of liquid aluminium oxide,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 14, no. 3–4, pp. 283–287, 1960.
- [11] H. Tamaru, C. Koyama, H. Saruwatari, Y. Nakamura, T. Ishikawa, and T. Takada, “Status of the Electrostatic Levitation Furnace (ELF) in the ISS-KIBO,” *Microgravity Sci. Technol.*, vol. 30, no. 5, pp. 643–651, Oct. 2018.
- [12] P.-F. Paradis and T. Ishikawa, “Surface Tension and Viscosity Measurements of Liquid and Undercooled Alumina by Containerless Techniques,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 7A, pp. 5082–5085, Jul. 2005.
- [13] D. Langstaff, M. Gunn, G. N. Greaves, A. Marsing, and F. Kargl, “Aerodynamic levitator

- furnace for measuring thermophysical properties of refractory liquids,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 12, p. 124901, Dec. 2013.
- [14] J. L. Bates, C. E. McNeilly, and J. J. Rasmussen, “Properties of Molten Ceramics,” in *Ceramics in Severe Environments*, vol. 5, Boston, MA: Springer US, vol.5, pp. 11–26, 1971.
  - [15] V. P. Elyutin, B. C. Mitin, and Y. A. Nagibin, “Properties of liquid aluminum oxide,” *Fiz. Aerodispersnik. Sisk.*, vol. 7, p. 104, 1972.
  - [16] G. Urbain, “Viscosity of Liquid Alumina,” *Rev. Int. Hautes Temper. Refract. Fr.*, vol. 19, p. 55, 1982.
  - [17] D. Grishchenko and P. Piluso, “Recent progress in the gas-film levitation as a method for thermophysical properties measurement: applicaton to  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system,” *High Temp. - High Press.*, vol. 40, pp. 127–149, 2010.
  - [18] V. G. Asmolov, V. N. Zagryazkin, E. V Astakhova, and V. Y. Vishnevskii, “The Density of  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  Alloys,” *High Temp.*, vol. 41, no. 5, pp. 714–719, 2003.
  - [19] O. L. G. Alderman *et al.*, “Corium lavas: structure and properties of molten  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  under meltdown conditions,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 2434, Dec. 2018.

## 第 4 章 熔融酸化物表面張力評価手法の開発

### 4.1 序言

3 章では液滴振動法を用いて熔融  $\text{ZrO}_2$  の粘性を明らかにした。しかし、同時にレーザー加熱中の重量減少を評価したところ、蒸気圧の高い熔融  $\text{ZrO}_2$  は 1 分間の熔融状態の保持で無視できないほどの蒸発による重量減少がみられることが明らかになった。粘性測定については減衰振動の測定と試料の冷却はほぼ同時に行われるため、冷却後の試料の質量を粘性測定時の質量とすれば差し支えない。一方で、液滴振動法によって表面張力の正確な測定を行うには、2 章でも言及した通り分裂した 5 つの共振周波数を連続で測定しなくてはならないため、5 つ目の周波数特定後に冷却をして測定した試料の質量は 1 つ目の周波数特定時の質量とずれてしまっている可能性が大きい。質量のずれは表面張力の値に直接影響するため、液滴振動法のみから熔融  $\text{ZrO}_2$  の正確な表面張力を評価することは、現状では難しいと結論付けた。また、他の静滴法や最大泡圧法といった表面張力評価手法は、熔融  $\text{ZrO}_2$  と測定容器との濡れ性や相互作用といったものがパラメータとして必要になるので、未知の部分の多い熔融  $\text{ZrO}_2$  の測定は厳しいと考えられる。

そこで、本章では、新たに短時間かつ簡単に高温融体の表面張力を測定する手法を考案し、熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を測定することによって手法の妥当性を議論していく。本手法は熔融浮遊中の液滴をセラミックス基板上に落下させ、衝突反跳の様子を記録する。衝突時の液滴は落下による運動エネルギーによって変形するが、この時の変形の度合いが表面張力に密接に関わっていることを利用して表面張力を算出する（2 章に詳細な記述をした）。衝突挙動から表面張力を求めるので、液滴衝突法と呼称している。

### 4.2 実験手法

$\text{Al}_2\text{O}_3$  の試料作製は 3 章の液滴振動法で示した条件と同様にして作製した。得られた球状試料をノズル内に入れて浮遊させ、 $\text{CO}_2$  レーザーで加熱した。この際、液滴振動法では均質加熱となるように上下からレーザーを照射していたが、本手法では上部からのみの加熱となっている。そのため、試料内温度差が小さくなるようになるべく小さな試料を用いた（液滴振動法はある程度大きな試料を用いて、解析に必要なだけの試料画像を得る必要がある）。落下衝突試験の前に、パイロメータの温度較正ならびに後述する手法によって衝突時の温



度を推定するために冷却曲線を得る必要があるため、一度レーザーの電源を切って温度の挙動を記録した。図 4-1 には液滴衝突法試験装置を用いた時の冷却曲線を示してある。本試験装置を用いても冷却曲線ならびにリカレッセンス挙動は観察できており、Wien の法則を用いた温度の較正によって温度計測が行えることが分かる。また、この温度曲線は以下のような多項式によって時間の関数として表すことができる。

$$T = 3807 - 5.07 \cdot t + 5.56 \times 10^{-3} \cdot t^2 - 2.65 \times 10^{-6} \cdot t^3 + 8.69 \times 10^{-11} \cdot t^4 \quad (4.1)$$

ここで、 $T$  は温度 (K)、 $t$  は時間 (ms) である。すなわち、冷却（落下）開始から凝固までの間の時間であれば、落下開始から衝突までにかかる時間を計算することで衝突時の試料温度を算出することができる。この手法による温度推定の誤差については考察で議論する。

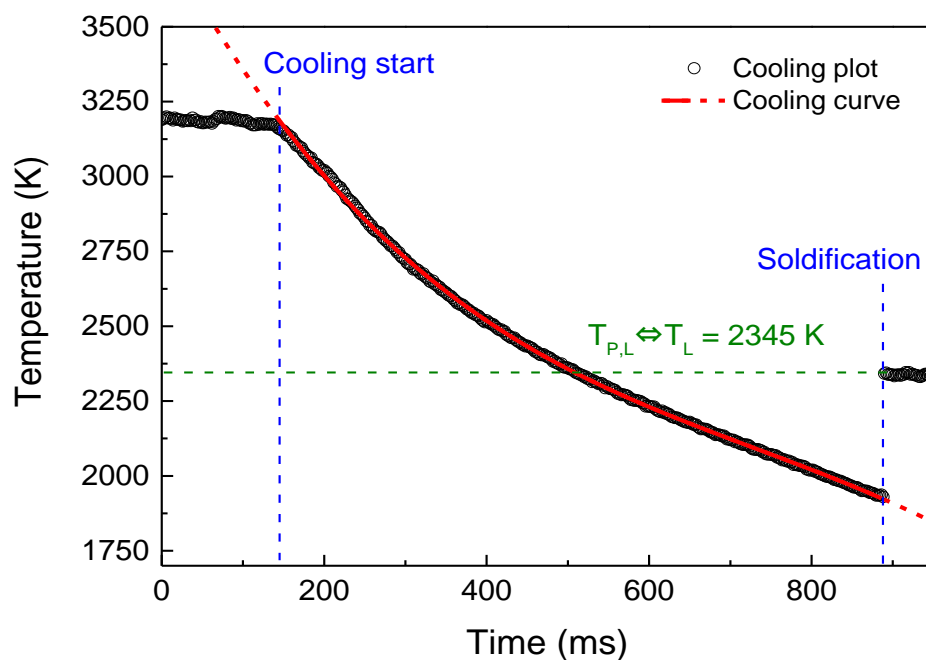


図 4-1 液滴衝突法試験装置での冷却曲線

その後再び過熱を行い、温度と浮遊の安定を確認したのち、レーザーの照射停止と同時にノズルを開いて試料を落下させ、基板へ衝突をさせた。この時、落下対象の基板によって挙動が変動しないことの確認のため、基板はアルミナ、ジルコニア、窒化ボロン(BN)の板を用いてそれぞれ計測を行った。落下の様子は紫外光をバックライトとして 2000 fps のハイス

ピードカメラで観察をして得ている。装置の構成については図 2-12 に図示してある。得られた画像については Deep-Macro II を用いて解析を行った。この際、解析の校正として直径既知の SUS 球を基板上に置き、直径解析を行うことで Pixel-mm の相関を得ている。図 4-2 には基板上に置かれた SUS 球の影の画像とその解析画像を示す。

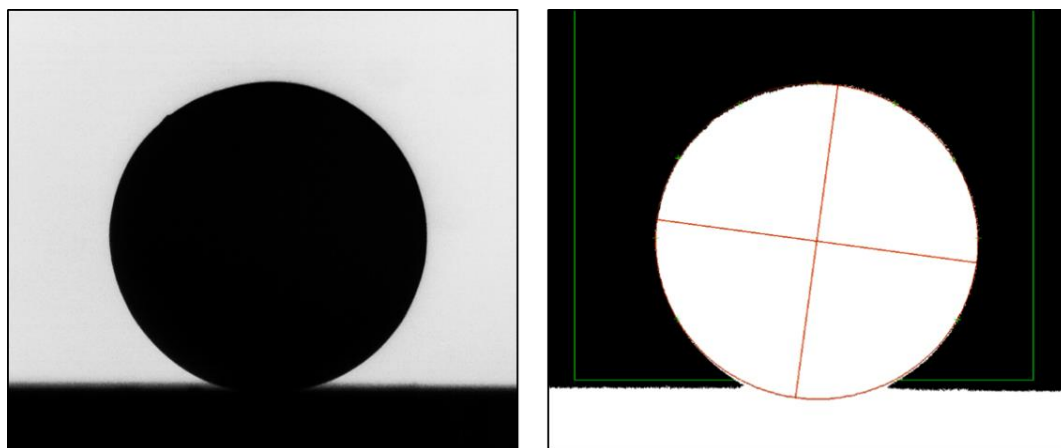


図 4-2 基板上に置かれた SUS 球の影（左）とその形状・直径解析画像（右）

次に、落下の様子を記録した画像の解析を行った。ここでは液滴振動法ならびに上記の長さ較正時に用いた形状直径の解析ではなく、垂直方向に試料を 2 分する中心軸の位置と、それにより分割された試料の左右それぞれの重心・エッジ線・エッジ重心を抽出する解析を行った。以下の図 4-3 に SUS 球を解析したときの例を示す。

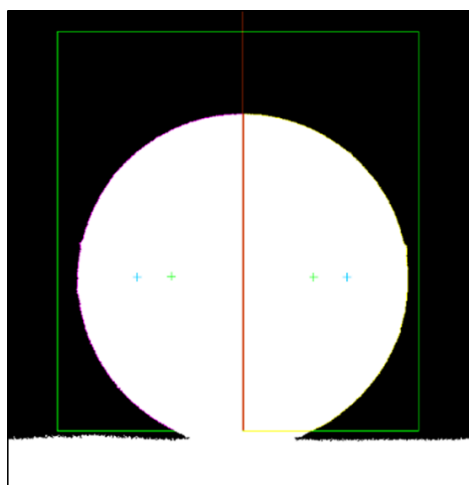


図 4-3 SUS 球のエッジ・重心解析画像

重心の挙動から衝突直前の試料の速さならびに衝突変形が最大となる時間の同定を行う。また、エッジと重心の抽出により表面積を算出し、表面張力を計算する。計算方法の詳細は 2 章に記述をしてある。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 画像解析

図 4-4 には溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の落下反跳の様子ならびにその解析結果を示す。試料の反跳の様子が良く観察され、解析によってエッジや重心の抽出も行えていることが分かる。衝突直前（2.0-2.5 ms 秒間）の重心の移動距離から衝突直前の試料の速度ならびに試料の持つ力学的エネルギーを算出することができる。また、この速度から落下距離を算出したところ、設計上のノズル・基板間の距離と一致したことから力学的エネルギーの値の正しさも確認できている。図 4-5 には解析した試料重心の画像上端からの距離と時間の関係を示したものである。これによっても試料の反跳の様子を見て取ることができ、試料の重心は 5.0 ms 時に最も画像上端と離れていることから、この時点で最大変形をしていると考えられる。画像解析の結果から、5.0 ms 時の試料重心・エッジならびにエッジ重心を抽出することに成功していることが分かる。また、この時の試料の断面積も得ることができている。

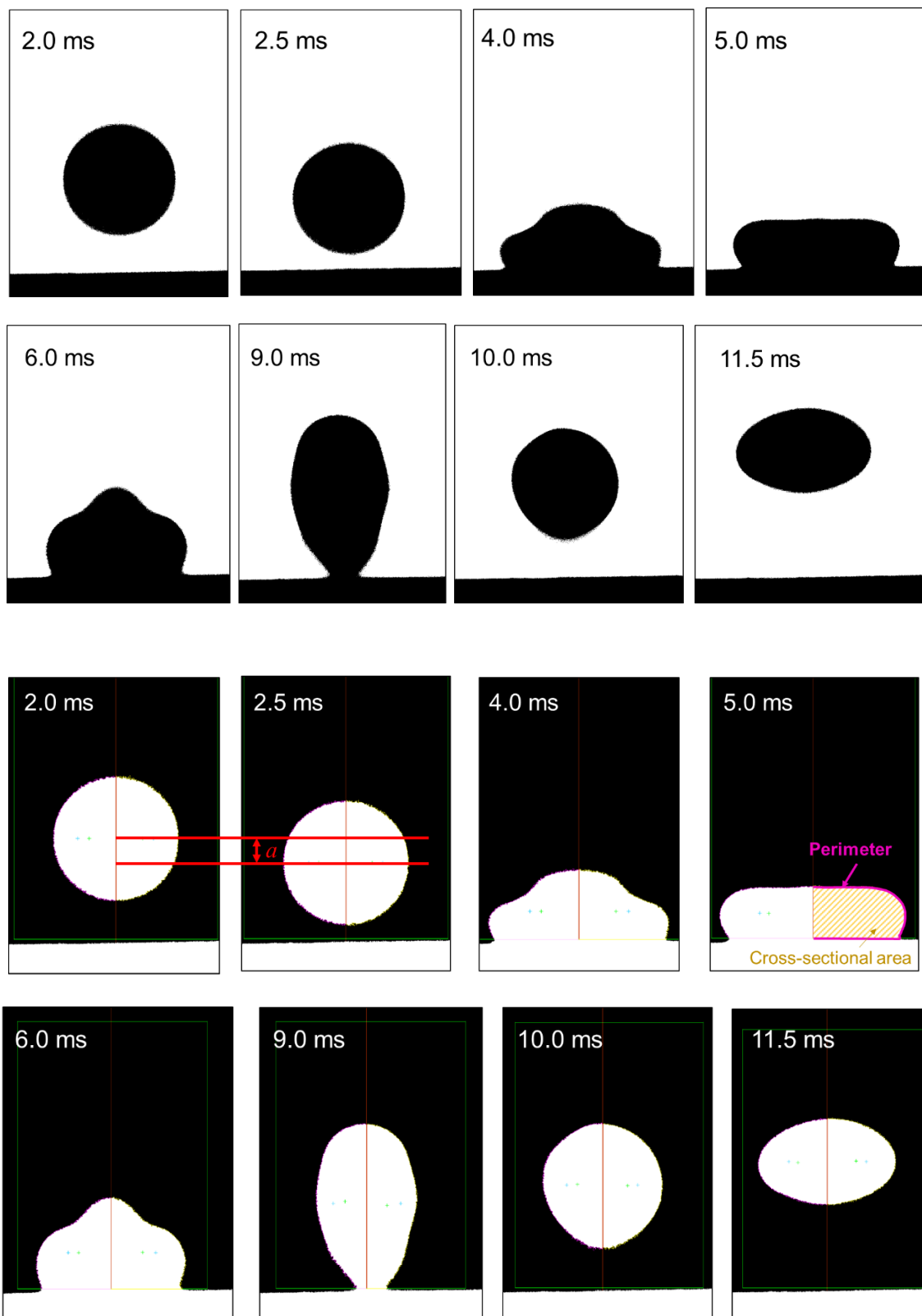


図 4-4 落下反跳（上；画像 下；解析）

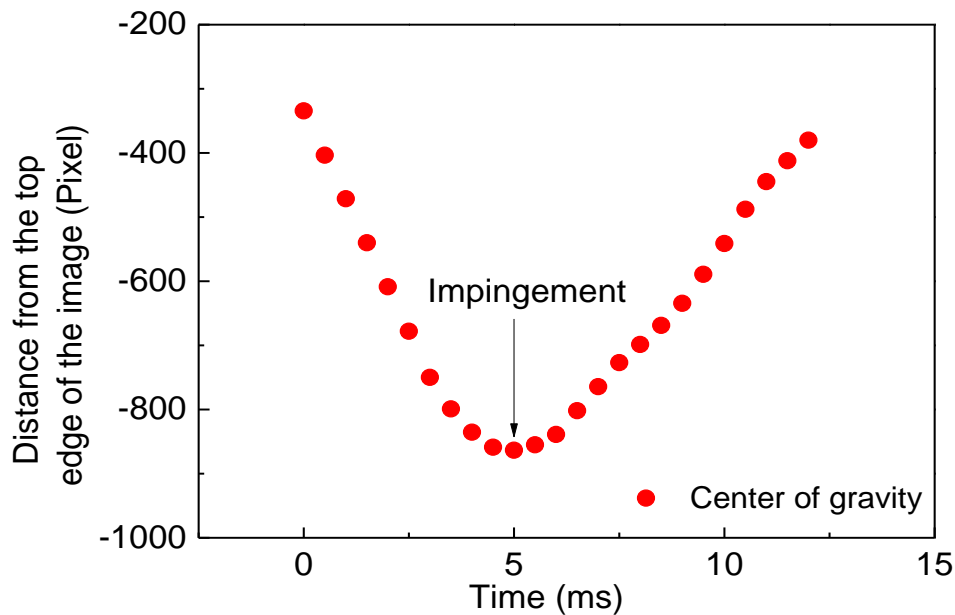


図 4-5 試料の重心解析

以上の得られた解析値を用いて、式(2-10)～(2-17)を用いることにより、表面張力を算出することができる。

#### 4.3.2 表面張力結果

表面張力の解析結果を以下の図 4-6 に示す。この結果を出すにあたっては、衝突先基板をアルミナ板とし、落下高さは約 3 cm に固定をした。また、試料の重量は 15-20 mg のものを用いている。

今回の測定結果は Langstaff らが示した、液滴振動法で 5 つの分裂した共振周波数をすべて計測し、sum rule を用いて改めて 1 つに算出し直した共振周波数を用いて導出した表面張力[1]とほぼ一致する値となっている。分裂した 5 つの共振周波数のうち、1 つのみを用いて表面張力を算出すると過小評価することも Langstaff らは言及しており、本結果はそれを反映している。また、温度依存性についてはほぼ横ばいとなっているが、これは液体の表面張力が臨界温度で 0 になり、その間の表面張力の温度依存性は線形に減少していくという Eötvös rule[2]を反映している。Eötvös rule は以下のように書き表すことができる。

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T) \quad (4.2)$$

上式では、 $\gamma$  は表面張力、 $T_c$  が臨界温度、 $T$  が測定温度、 $V$  はモル体積、 $k$  は Eötvös 定数 ( $2.1 \times 10^{-7}$ ) である。ただし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む多くの場合では臨界温度が不明であるため、以下のように単純な温度に対して線形な式として描写される。

$$\gamma^{\text{l-Al}_2\text{O}_3} = (0.69 \pm 1.04) \times 10^{-5} \times T + (0.70 \pm 0.03) \quad (2393 \text{ K} \leq T \leq 3147 \text{ K}) \quad (4.3)$$

この式で計算される溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の融点(2345 K)での表面張力は( $0.72 \pm 0.05$ ) N/m であった。温度依存性がほぼ横ばいであることから、臨界温度がかなりの高温であることが予測されるが、詳細の把握にはより広域での表面張力評価が必要である。この温度依存性については浮遊法で取られた他の結果[1][3]とは同一の傾向を示しているが、静滴法[4]ならびに最大泡圧法[5]といった有容器法で取られたものとは異なる傾向にある。これについては、有容器法で測られたもの同士の温度依存性も異なることから、有容器法での測定中に生じた反応などの影響が排除しきれていないことや、それぞれの測定に導入されているパラメータ（1章に記述）が影響を及ぼしているものと考ええる。また、本手法に要する測定時間は、最大で冷却開始から凝固までにかかる時間である数秒以下であるため、既存手法に比べても短時間で精度の良い試験が行えていることが分かる。

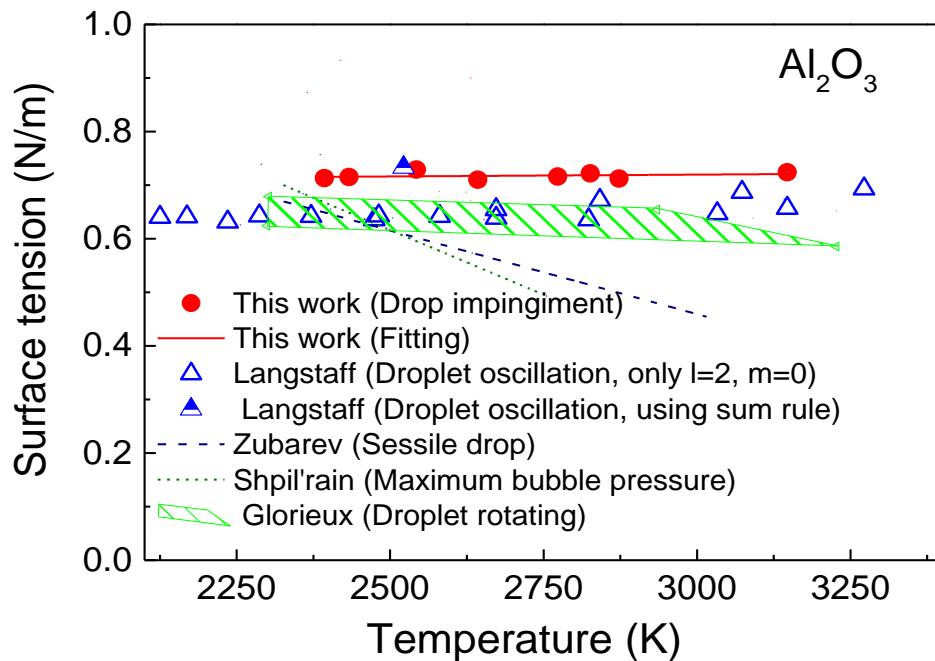


図 4-6 溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の表面張力

### 4.3.3 誤差要因解析

#### 4.3.3.1 表面積の計算

液滴衝突法は試料の衝突前と最大変形時の表面積の差から表面張力を算出しているため、表面積の評価における不確かさは議論しておかなくてはならない。表面積は図 4-4 に示す解析結果から式 (2-15) ~ (2-17) を用いて算出しているが、衝突前の表面積については最大変形中の試料と同体積を持つ真球形試料の表面積として計算を行っている。その仮定が正しいことを確認するため、落下中の試料の画像について長径・短径解析を行った。図 4-7 に結果を示す。

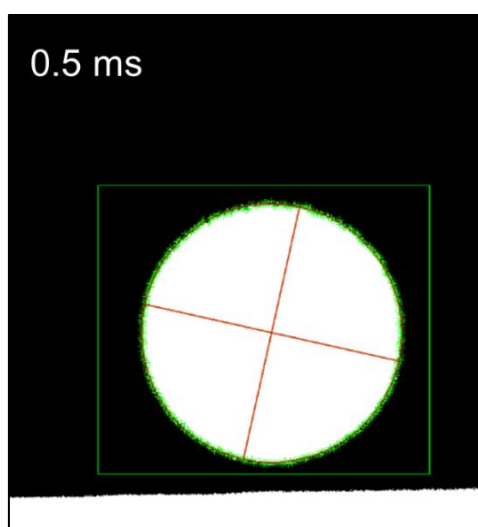


図 4-7 落下中試料の径解析

この時の長径/短径の比は 0.995 であり、このわずかな扁平による表面張力の計算への影響は 1% 以下であった。すなわち、衝突前の試料形状は真球形として問題ないといえる。

#### 4.3.3.2 画像解析精度

今回の測定は収録速度 2000 fps のハイスピードカメラを用いている。すなわち、連続画像の間には 0.5 ms の空白時間が存在する。正確な表面張力の導出にはなるべくこの空白期間を少なくすることが重要であり、より高いフレームレートでの画像収録を行うことによって、表面張力のさらに正確な測定が可能になると考えられる。また、カメラの画素数につい

でも、本測定では画素数を実長さに変換することで計算に必要な値を得ているため、高いほど詳細な値が導出できると考えられる。

### 4.3.3.3 基板選択

液滴衝突法は、衝突前に試料が持っている力学的エネルギーが試料の変形と内部で失われるエネルギーにすべて消費されたと仮定しているため、衝突基板へとエネルギーの逃げが生じる場合は結果に影響が出ると考えられる。すなわち、基板と試料が反応してしまった、試料が基板に濡れ広がるような挙動をしたりする場合は式を適用できない。この点については、図 4-4 に示すように試料が反跳をしている場合は、濡れや反応といった挙動がないといえる。溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  については基板をアルミナ、ジルコニア、BN のいずれにしても反跳する様子がみられ、表面張力もほぼ同じ値が得られた。一方で、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  混合試料をアルミナ基板に衝突させた場合、融点付近では反跳を観察することができたが、温度を上昇させると図 4-8 のように試料が基板に接着するようになった。このことから、現状の知見においては、表面張力測定を行うのに基板の種類による差異は生じないので任意の素材を用いることが可能ではあるが、極高温域での測定を行う場合は測定温度域で確実に反跳が観察できるように、より耐火性の高い基板の選択をすることが必要であるといえる。



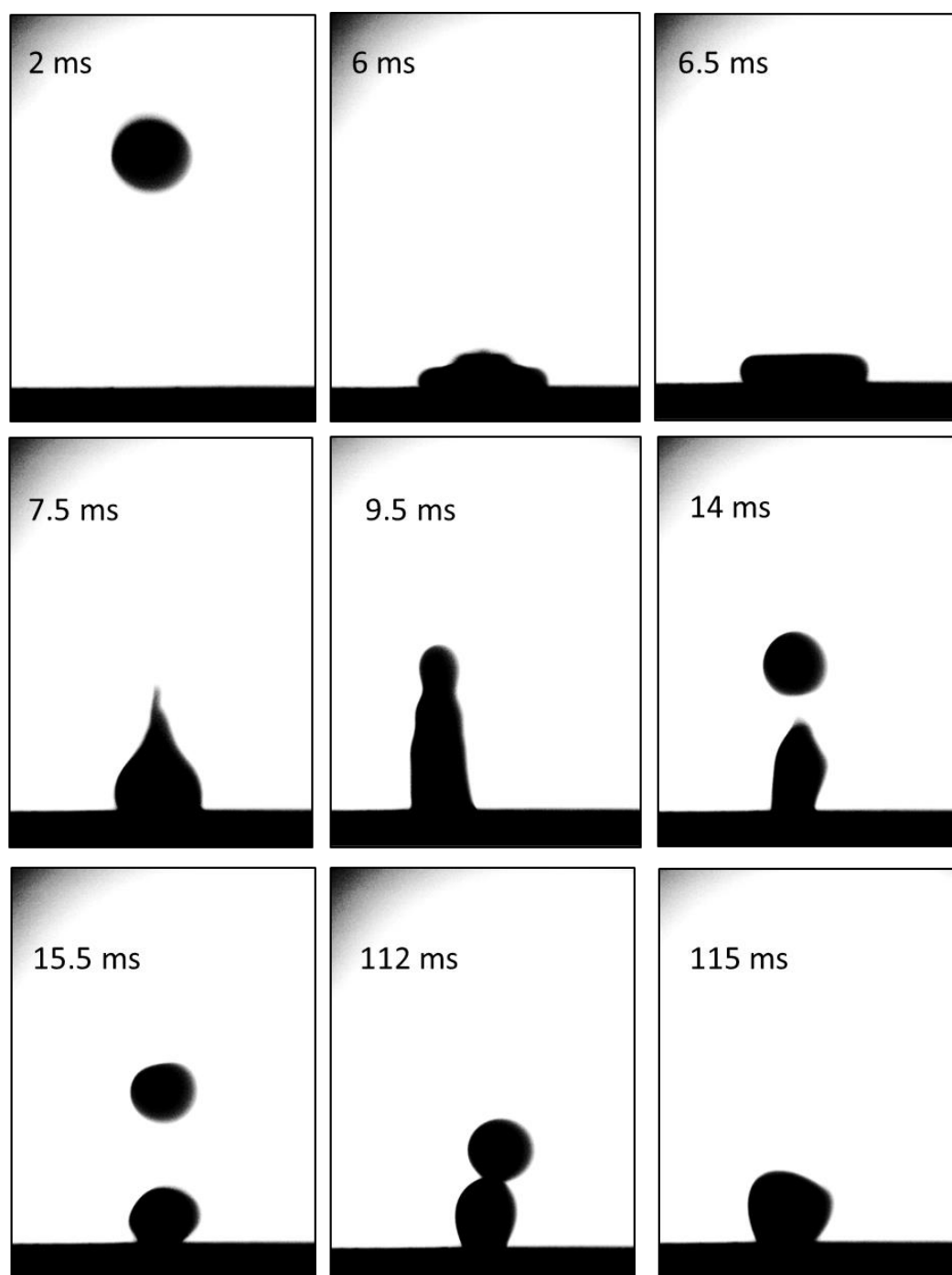


図 4-8 落下試料の接着 (溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 \rightarrow$  アルミナ基板)

#### 4.3.3.4 温度解析

今回の測定において、表面張力測定時の温度は 4.2 で説明したように予め得ておいた試料の冷却曲線と、落下開始から基板衝突にかかるまでの時間から推定したものである。そのため、温度計測の推定誤差が測定に与える影響を議論する。浮遊中の試料については浮遊用のガスが常に吹き付けられているため、その冷却効果により得られる冷却曲線の冷却速度は自由落下中の試料のものより早いものと考えられる。一方で、自由落下中の試料の周りに熱を奪う空気が存在しなく、放射冷却のみで試料の温度が下がっていくと仮定した場合、試料の冷却曲線を以下のようにして導出できる。まず、熱放射によって試料から失われる熱量  $Q$  は Stefan-Boltzmann の式[6]により

$$Q = 4\pi r^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (4.4)$$

である。ここで、 $\varepsilon$  は放射率であり、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  については  $\varepsilon=0.93$  である[7]。また、 $\sigma$  は Stefan-Boltzmann 係数 ( $=5.67 \times 10^{-8}$ )、 $T$  は試料の温度、 $r$  は試料の半径（密度と重量から決定できる）である。この放射熱量によって下がる試料の温度  $\Delta T$  は

$$\Delta T = \frac{Q}{M \cdot c} \quad (4.5)$$

となる。上式において、 $M$  は試料のモル数、 $c$  は試料のモル比熱である。モル比熱については各原子 1mol 当たりの比熱を Dulong–Petit の法則[8]を用いて  $3R$  ( $R$  は気体定数)とし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  分子 1 mol あたりには 5 mol の原子が存在するため全体のモル比熱を ( $c=5 \times 3R$ )としている。よって、ある温度  $T$  の試料の  $\Delta t$  秒後の温度  $T'$  は以下ようになる。

$$T' = T - \frac{4\pi r^3 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot \Delta t}{M \cdot c} \quad (4.6)$$

この式においては、冷却の要因となる空気の影響を無視しているため、自由落下中の試料よりも冷却速度は遅い。すなわち、実際の試料の温度は、測定によって得られた冷却曲線と、Stefan-Boltzmann の式で得られる冷却曲線の間に存在することになる。以下図 4-9 にそれぞれの冷却曲線を示す。

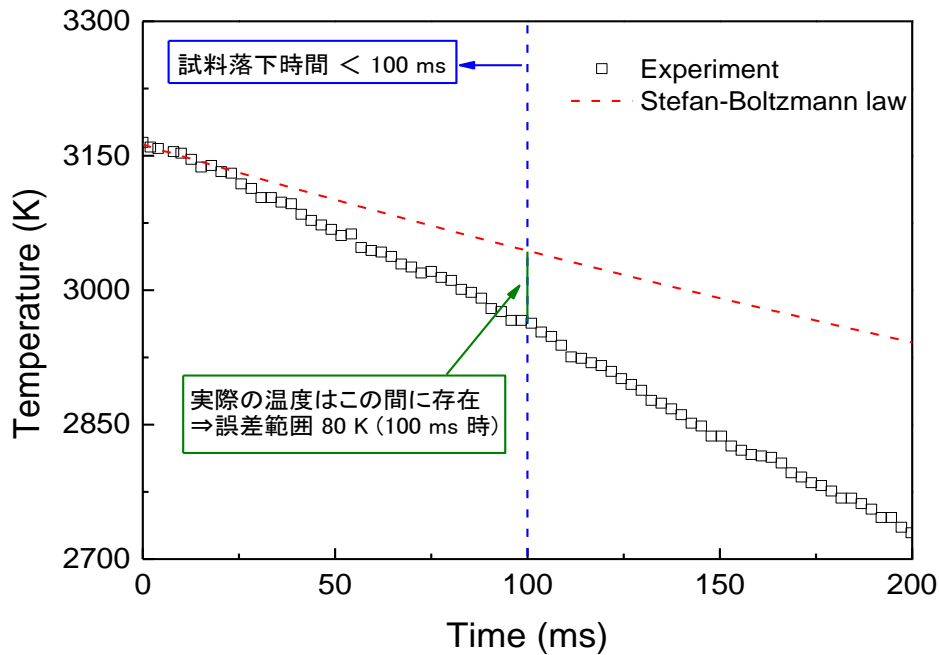


図 4-9 試験中温度推定

落下にかかるまでの時間は、3.0 cm を自由落下する時間ならびに衝突直前の試料の落下速さから得られる自由落下時間であり、両者ともにはぼ等しくおよそ 80 ms であった。一方、図 4-9 で示した 100 ms での冷却曲線温度と Stefan-Boltzmann 則で得られる温度の差は約 80 K である。先に述べたとおり、この二つの冷却曲線はそれぞれ実際よりも過小評価・過大評価するものであるため、この二つの曲線の間に実際の試料温度があると考えられる。すなわち、本測定で試料温度と推定した浮遊中試料の冷却曲線の値と、実際の試料の温度は誤差 80 K 以内であるといえる。図 4-6 に示すように表面張力の測定結果は温度による影響をあまり受けないため、この誤差が結果に与える影響は少ない。

#### 4.3.3.5 変形度合いの解析

試料を基板に衝突させる際、試料の大きさと投入される力学的エネルギーの大きさ、試料の表面張力によって変形の度合いが変化する。これは以下に示す Weber 数を指標とすることができ[9]。この大きさが大きいほど、試料は大きな変形をしていることになる。

$$We = \frac{\rho L v^2}{\gamma} \quad (4.7)$$

ここで、We は Weber 数、 $\rho$  は密度 [ $\text{kg/m}^3$ ]、 $L$  は代表長さ（液滴直径）[m]、 $v$  は衝突速度 [ $\text{m/s}$ ]、 $\gamma$  は表面張力 [ $\text{N/m}$ ] である。Weber 数の大きさが小さすぎると変形が十分に観察できず、表面張力の算出が難しくなる。ただし、その場合は大きな試料を用いたり、より高いところから落下させたりすることで改善することができる。逆に Weber 数が大きすぎる場合は試料の分裂や以下の図 4-10 に示すような水平方向からは観察不可能な変形が生じ、表面張力の測定が不可能となる。こちらも試料径ならびに落下高さを小さくすることである程度の改善は行えるが、落下・浮遊機構との兼ね合いで下限が存在するため Weber 数を大きくする場合よりも制約は厳しい。

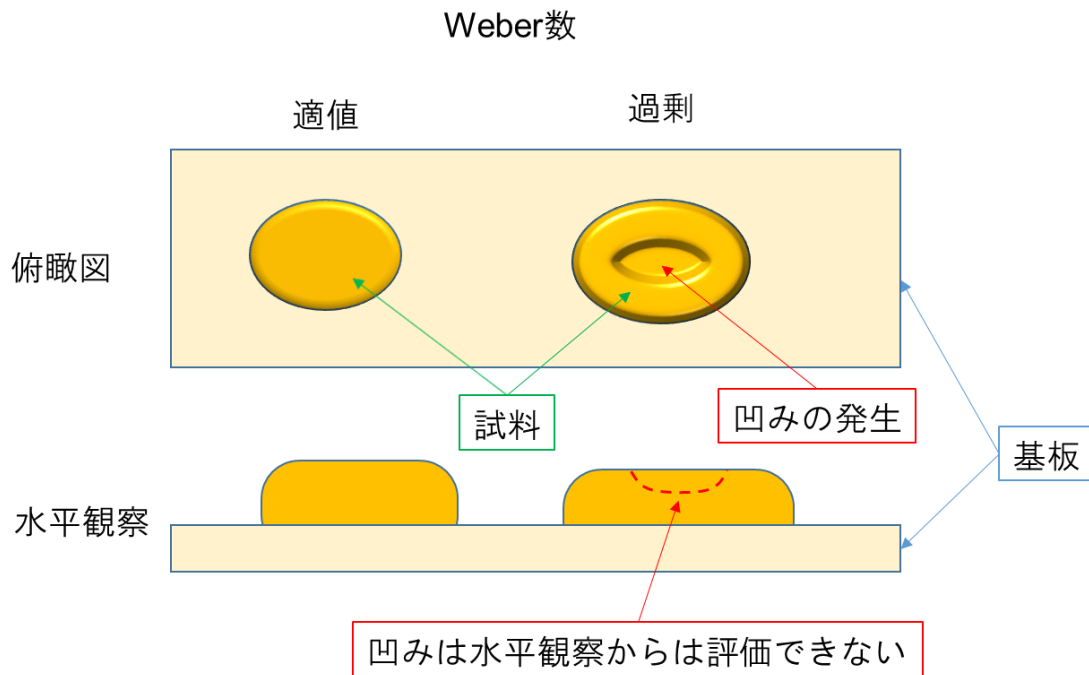


図 4-10 Weber 数と変形

測定した溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  について、それぞれの試料の大きさ、落下距離、得られた表面張力から Weber 数と表面張力測定結果の関係を求めると図 4-11 のようになった。今回の測定において、各試験ごとの Weber 数の変化による解析値に差は見られず、このことは試験条件内では試料の過剰な変形が起きていないことを示唆している。また、図 4-4 を見ても試料の大きな変形は起きていないことも確認できる。

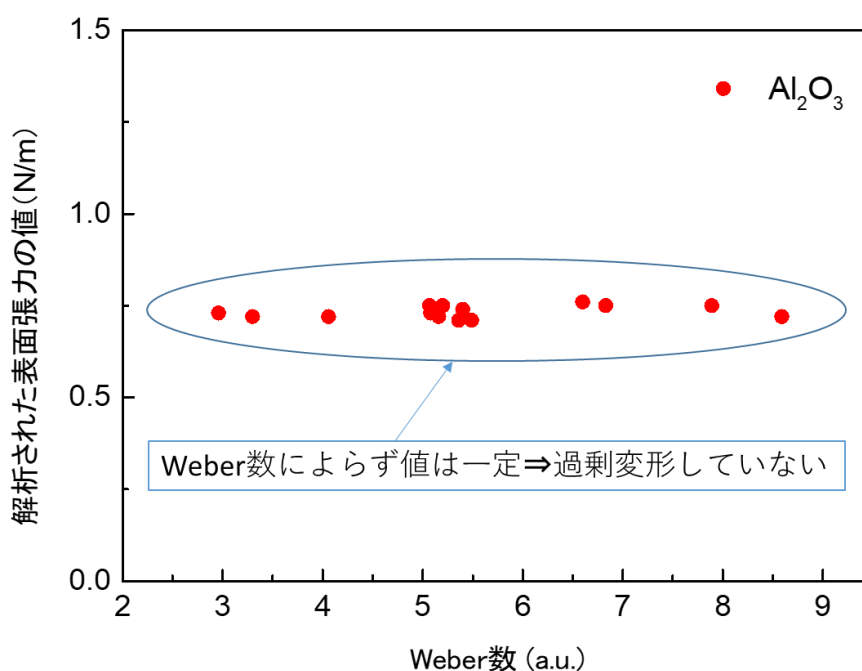


図 4-11 Weber 数－表面張力解析

上記の結果から、試料直径 2.0 mm、衝突速度 1.0 m/s の条件で、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の Weber 数を算出した。これは、おおよそ本試験で行った  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の持つ最大の Weber 数に相当する。また、比較のために融体の密度ならびに表面張力が既知である溶融 Au、溶融 Pt、溶融  $\text{B}_2\text{O}_3$  についてもそれぞれ Weber 数を計算し、以下の表 4-1 にまとめて記載する。なお、密度と表面張力の値は表中に示すように Langstaff[1]、Gale[10]、Yu[11]の値を用いた。

表 4-1 Weber 数

	Au (Gale)	Pt (Gale)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (Langstaffのデータ使用)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (Yu)
密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	17360	18910	2900	1500
長さ (直径) (m)	0.002	0.002	0.002	0.002
落下速度 ( $\text{m/s}$ )	1.0	1.0	1.0	1.0
表面張力 (N/m)	1.17	1.8	0.64	1
Weber 数	29.68	21.01	9.06	3

結果として、溶融酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ) は比較的小さな Weber 数となり、溶融金属 (Au、Pt) はこれより大きな値となった。

Weber 数の大きい Au で表面張力測定を行った (試験条件: 直径約 1.5mm、衝突速度約 0.8 mm、Weber 数=約 14.2) ところ、以下の図 4-12 に示すように大きな変形と、衝突時の試料の分裂が観察された。このことから、ある程度 Weber 数が大きくなると、本手法によって表面張力の測定をすることが難しくなると考えられる。酸化物の Weber 数が比較的小さい傾向にあるのは、原子量の小さな酸素が加わっていることにより酸化物の密度が金属に比べて小さくなっていることに起因すると考えられるので、溶融  $\text{ZrO}_2$  についても本手法で測定できる可能性は十分にある。

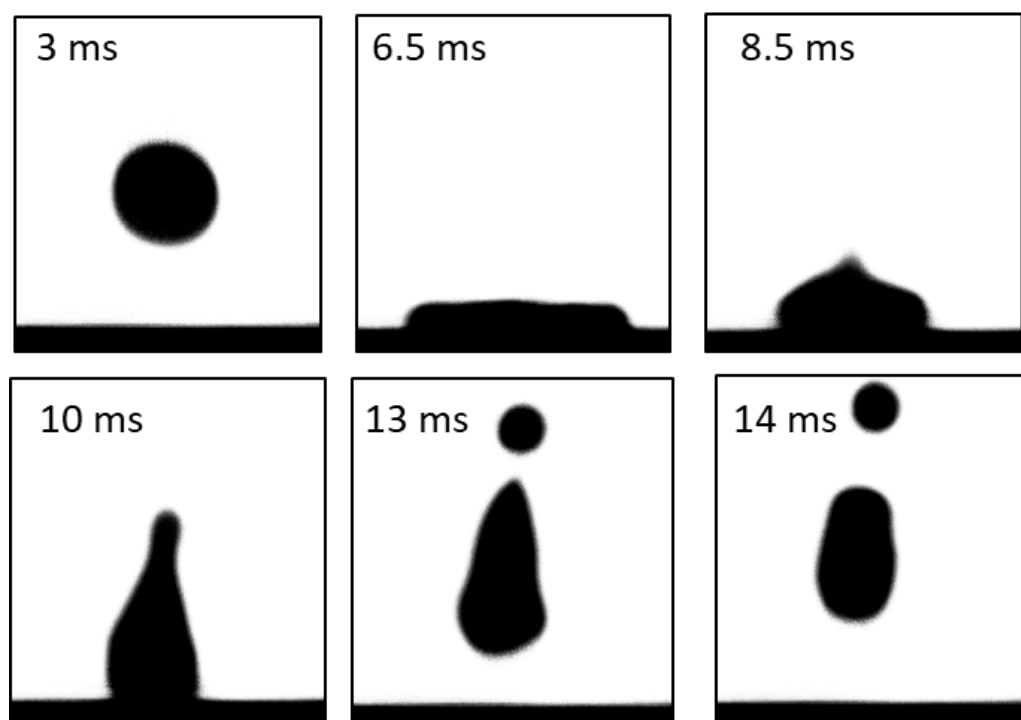


図 4-12 試料の分裂 (溶融 Au 試料)

### 4.4 結言

従来の測定法では取得することが困難である、熔融  $\text{ZrO}_2$  をはじめとした熔融酸化物の表面張力の評価をするために、新しく液滴衝突法と呼称する試料の基板への落下衝突挙動から表面張力を導出する手法を提案した。本章では、手法によって得られる表面張力の精度を確認するために、過去に測定例の存在する熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  での実験を行い、比較をした。その結果、得られた表面張力の値は **sum rule** で補正を行った液滴振動法により得られた値とよく一致しており、本手法によって表面張力が算出できることが確認できた。また、本手法による測定時間は 100 ms 以下と他の手法に比べて短く、前章で述べた蒸発の影響が少ない手法であるといえることができる。なお、温度測定が最大の誤差要因として考えられるが、浮遊試料の冷却曲線から得られる冷却開始から 100 ms 後の推定温度と Stefan-Boltzmann 則で計算される温度の差はおよそ 80 K であり、実際の試料温度はその間にあるといえることから、温度依存性のほぼ存在しない表面張力については許容範囲内であると考えている。また、衝突基板の種類については、反跳挙動がみられる基板であれば測定結果に差異は生じなかった。ただし、試料の種類によっては試験中の試料の分裂を防ぐために落下高さや試料大きさの調整を行う必要がある。本手法を用いて熔融  $\text{ZrO}_2$  をはじめとする高温の熔融酸化物の表面張力測定への見通しが開けた。

#### 4.5 参考文献

- [1] D. Langstaff, M. Gunn, G. N. Greaves, A. Marsing, and F. Kargl, “Aerodynamic levitator furnace for measuring thermophysical properties of refractory liquids,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 12, p. 124901, Dec. 2013.
- [2] R. Eötvös, “Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen,” *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 263, no. 3, pp. 448–459, 1886. Eötvös L. Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen. *Ann. Phys.*, vol. 27, pp. 448–459, 1886.
- [3] B. Glorieux, F. Millot, and J. C. Rifflet, “Surface Tension of Liquid Alumina from Contactless Techniques,” *Int. J. thermo*, vol. 23, no. 5, pp. 1249–1257, 2002.
- [4] Y. V. Zubarev, V. I. Kostikov, B. S. Mitin, Y. A. Nagibin, and V. V. Nischeta, “Certain Properties of Molten (Liquid) Aluminums Oxide,” *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.*, vol. 5, p. 1563, 1968.
- [5] E. E. Shpil’rain, K. A. Yakimovich, and A. F. Tsitsarkin, “Experimental study of the density of liquid alumina up to 2750°C,” *High Temp. Press.*, vol. 5, no. 2, pp. 191–198, 1973.
- [6] L. Boltzmann, “Ableitung des Stefan’schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie,” *Ann. Phys.*, vol. 258, no. 6, pp. 291–294, 1884.
- [7] V. Sarou-Kanian, J. C. Rifflet, and F. Millot, “IR Radiative Properties of Solid and Liquid Alumina: Effects of Temperature and Gaseous Environment,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 26, no. 4, pp. 1263–1275, Jul. 2005.
- [8] P. Alexis-Thérèse and D. Pierre-Louis, “Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur,” *Ann. Chim. Phys.*, vol. 10, pp. 395–413, 1819.
- [9] Y. Tanaka, Y. Washio, M. Toshino, and T. Hirata, “DYNAMIC BEHAVIOR OF DROPLET ON SOLID SURFACES FOR VARIOUS WEBER NUMBERS,” *JASCOME*, vol. 8, no. 12, pp. 65–70, 2008.
- [10] W. F. Gale and T. C. Totemeier, *Smithells Metals Reference Book*, 8th ed. Netherland:



ELSEVIER Inc., 2004.

- [11] Z. Yu and K. Mukai, “Measurement of SurfaceTension and Density of Liquid Oxides from Meniscus Shape,” *J. Japan Inst. Met.*, vol. 59, no. 8, pp. 806–813, 1995.

### 第 5 章 熔融 $\text{ZrO}_2$ の表面張力評価

#### 5.1 序言

4 章において、新たに提案した液滴衝突法により、高温融体の表面張力測定を従来法に比べて短時間で行えることを確認した。本章では、同手法を用いて熔融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力評価を試みる。また、熔融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力については文献値が存在しない状態であるので、議論を進めるために粘性測定で行った液滴振動法の減衰振動波形を解析することで得られる、分裂した共振周波数のうちのひとつ ( $l=2$ ,  $m=0$ ) を用いて算出した表面張力についても言及を行う。

#### 5.2 実験手法

##### 5.2.1 液滴振動法による表面張力の導出

液滴振動法の手法については 3 章に示したとおりである。それによって、熔融  $\text{ZrO}_2$  の減衰振動は図 3-9 のように得ることができる。この時の共振周波数は式 (2.4) でフィッティングした時の係数  $\nu_R$  としても表されるが、データ点を高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transform; FFT) を行うことによってより詳細な解析を行うことができる。以下に図 3-9 に示した減衰振動を再掲し、その FFT の結果と関連付けたものを図 5-1 として示す。

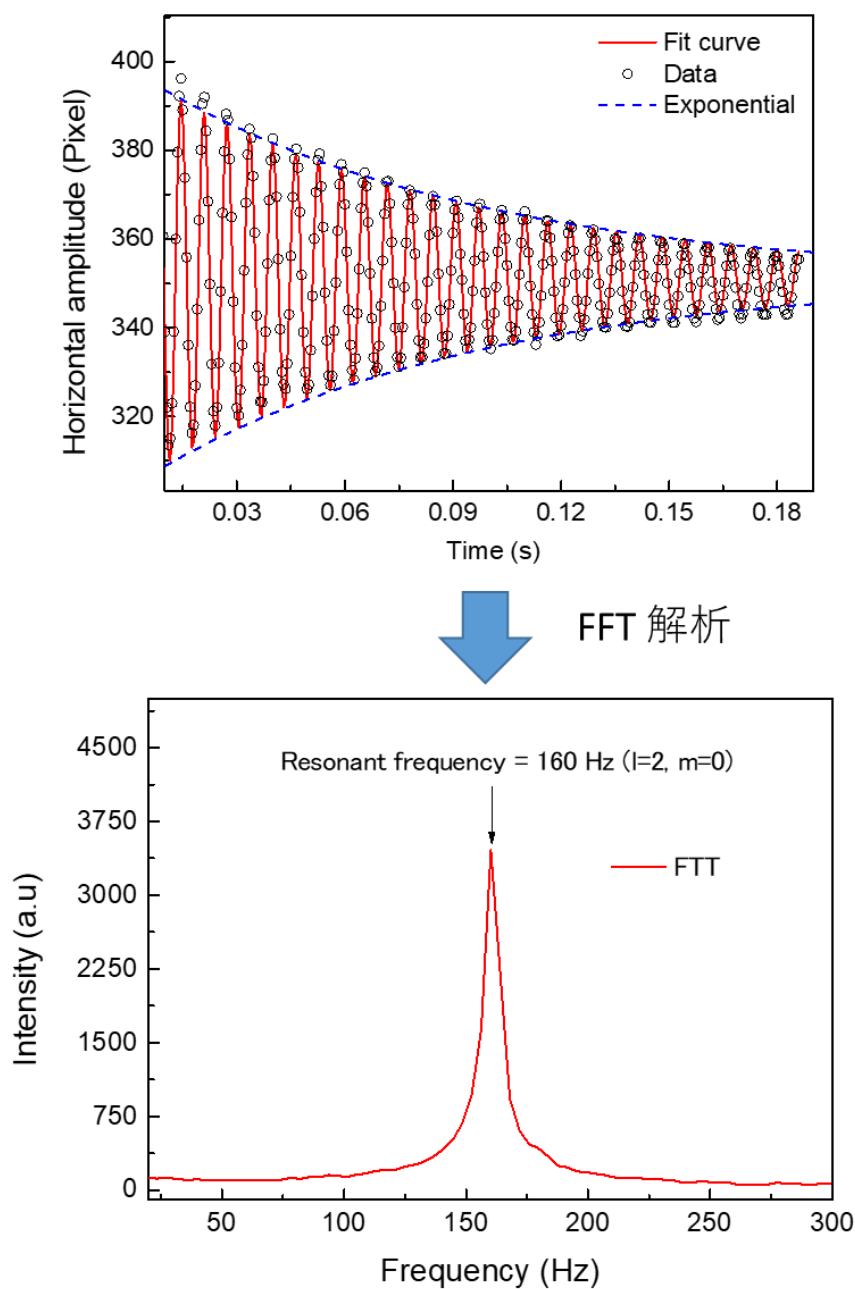


図 5-1 FFT 解析

FFT は任意の波形を周波数分解するものであり、データプロット全体に対して行うことで、データプロット集団の持つ周波数特性を見ることができる。今回得られた周波数特性の特徴として、図 5-1 のように特定の周波数で鋭いピークを持つような線を描く。これは特定 ( $l=2, m=0$ ) の振動モードで減衰振動をしている試料の周波数を表しており、共振周波数の一つと対応している。また、フィッティングによる解析との違いとして、ピークが一つに定ま

っているのを見ることができ、印可した音波振動により特定の共振振動が起こっていることが確認できる。詳細な表面張力の測定を行う場合には、印可する周波数を変更しながら同様の解析を順次行っていく、図 2-8 に示すように分裂した振動モードすべての共振周波数を特定したうえで **sum rule** を用いて改めて一つの共振周波数を導出する。しかし、今回は前述したとおり熔融  $\text{ZrO}_2$  の蒸発の影響を排除するために、( $l=2$ ,  $m=0$ ) の共振周波数の値のみを用いて共振周波数とし、式 (2.6) から表面張力を算出した。

### 5.2.2 液滴衝突法による表面張力の導出

3 章に示すのと同様の手で球状試料の作製を行った。表面張力の測定については試料表面一層の状態が大きく影響をする[3]ため、還元しやすい  $\text{ZrO}_2$  の表面張力を測定するにあたっては、より確実に酸化雰囲気となるようにガス流の条件を調整 ( $\text{Ar}$  15%、 $\text{O}_2$  85%) した。落下対象材として、アルミナ、ジルコニア、BN の板をそれぞれ用意して予備試験を行ったところ、アルミナ、ジルコニアの板については衝突時に熔融試料が板に接着したため不適であると判断した。BN のみ試料が反跳する様子が観察されたため、BN 板を落下対象材として採用し本試験を行った。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 落下反跳解析

以下の図 5-2 に熔融  $\text{ZrO}_2$  の BN 板への衝突挙動を示す。BN 板に対しては試料が衝突後反跳する様子が観察された。また、画像解析の結果から表面張力の算出に必要なデータの取得をすることができていることが確認された。

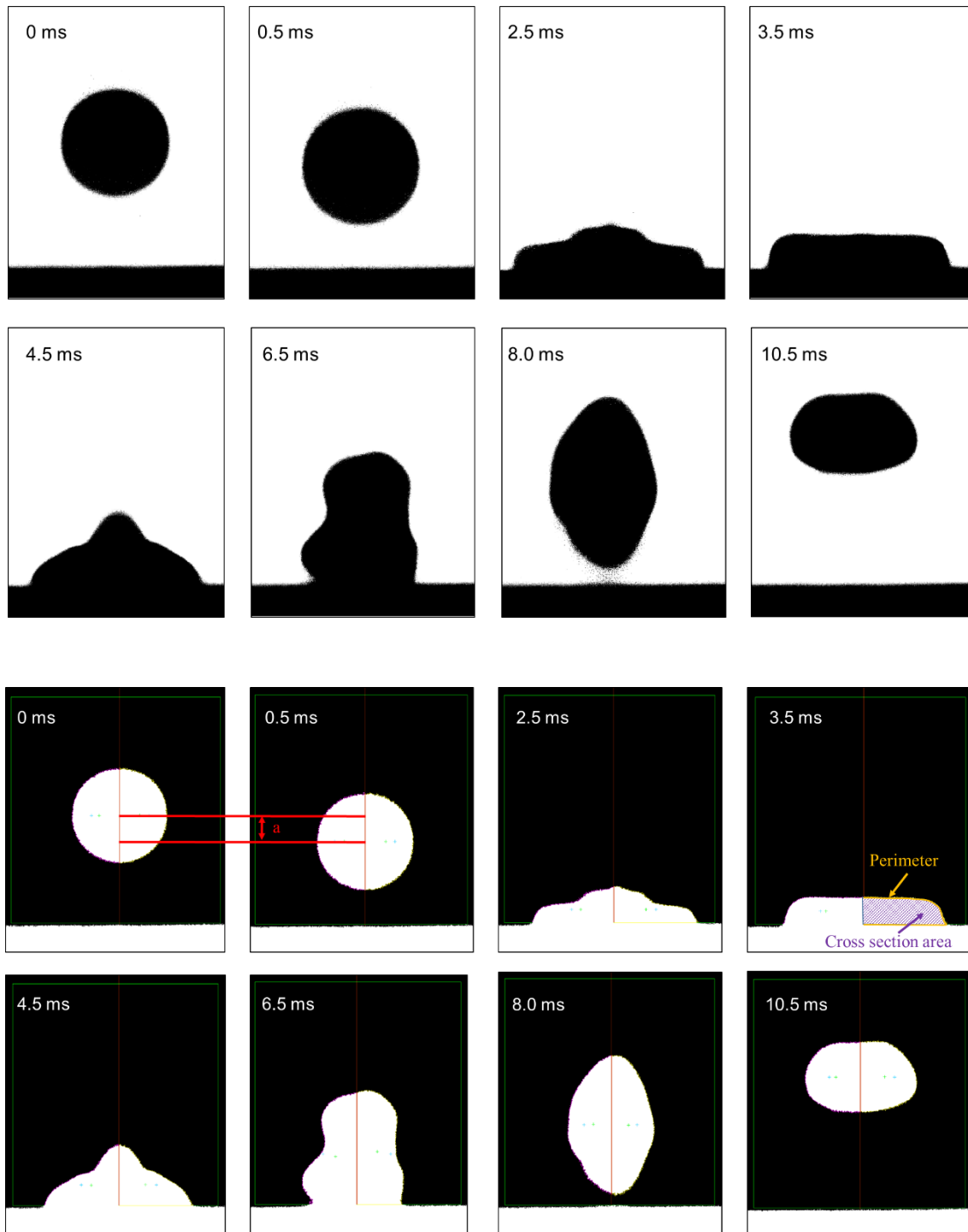


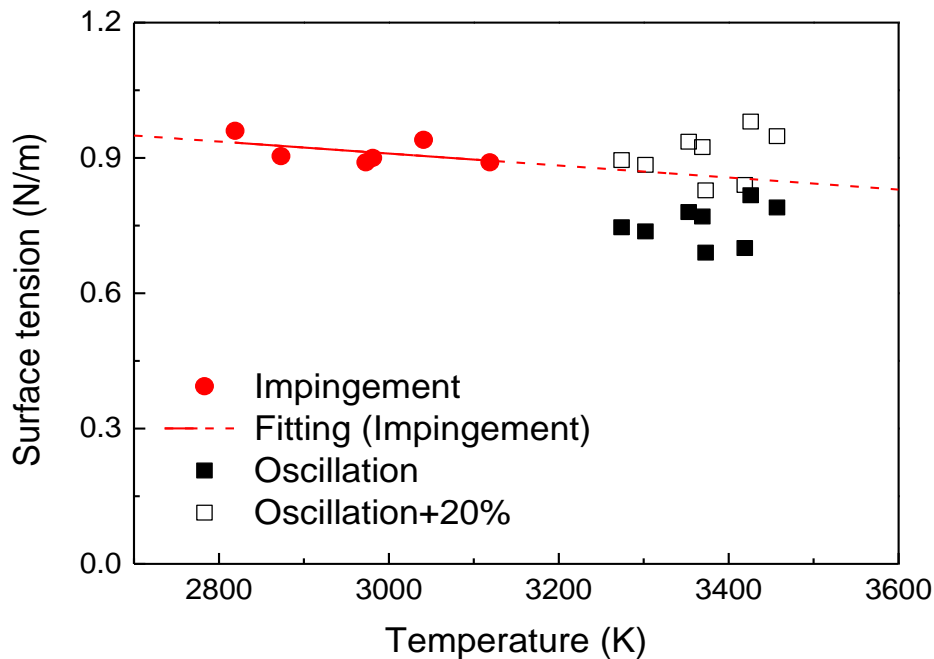
図 5-2 熔融  $\text{ZrO}_2$  の BN 板への衝突反跳 (上 ; 観察画像 下 ; 解析画像)

5.3.2 溶融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力

液滴衝突法による上記の画像の解析結果、ならびに液滴振動法の FFT の解析結果から溶融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力をそれぞれ求めた結果を図 5-3 に示す。液滴振動法による測定結果は液滴衝突法のものとは比べて低い値を示した。Langstaff らによれば、一つの共振周波数のみから求めた表面張力は最大でおよそ 20%過小評価する[4]とされている。そのため、液滴振動法で得られた値に 20%加算したものを比較として示した。その値は概ね液滴衝突法で得られた値と同じになっている。液滴衝突法で得られた値の温度依存性は、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同様に線形性を示しており、以下のように表される。

$$\gamma^{\text{l-ZrO}_2} = -(1.33 \pm 1.16) \times 10^{-4} \times T + (1.31 \pm 0.34) \quad (2819 \text{ K} \leq T \leq 3119 \text{ K}) \quad (5.1)$$

この近似直線と測定点との誤差は最大で 5%程度である。溶融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力は温度上昇によって緩やかに線形減少するという、他の溶融物でも見られる現象を確認することができた。また、この近似線に従って溶融  $\text{ZrO}_2$  の融点 (2988 K) での表面張力を求めたところ、その値は  $(0.91 \pm 0.01) \text{ N/m}$  であった。

図 5-3 溶融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力

また、3 章で取得した溶融  $\text{ZrO}_2$  の密度 (約  $4.7 \text{ g/cm}^3$ ) ならびに本研究で得られた表面張力を用いて、各試料の試験条件それぞれの Weber 数を算出し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結果と併記したも

のを図 5-4 に示す。Weber 数の違いによる解析値の差はなく、また解析可能であると結論付けた熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の Weber 数と同等であることから、熔融  $\text{ZrO}_2$  についても過剰変形は生じておらず、液滴衝突法で解析可能であったといえる。

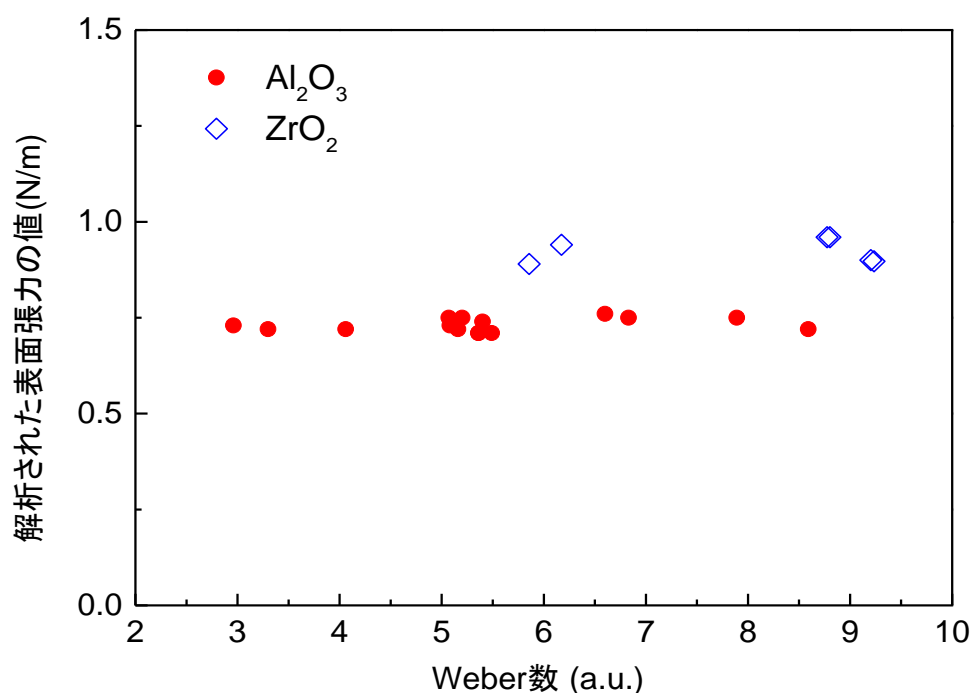


図 5-4 熔融  $\text{ZrO}_2$  の Weber 数

#### 5.4 結言

本章では、液滴衝突法を用いて熔融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力測定を試みた。その結果、反跳の様子を良好に解析することができ、表面張力を得ることができた。また、Weber 数の評価から、過剰な変形は生じておらず、妥当な解析が行えていることが確認できた。 $\text{ZrO}_2$  の表面張力についても、他の熔融物の同じく線形の温度依存性を持っていることが確認された。また、簡易的な液滴振動法によって得られた値は、液滴衝突法で得られたものより低い値となっている。本結果から、初めて熔融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力を実験的に示すことができた。

## 5.5 参考文献

- [1] Y. Ohishi, K. Kurokawa, Y. Sun, and H. Muta, “Thermophysical properties of molten  $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_x$  ( $x=0.1, 0.2$ ) measured by electrostatic levitation,” *J. Nucl. Mater.*, p. 151873, Nov. 2019.
- [2] T. Ishikawa and P.-F. Paradis, “Thermophysical properties of molten refractory metals measured by an electrostatic levitator,” *J. Electron. Mater.*, vol. 34, no. 12, pp. 1526–1532, Dec. 2005.
- [3] T. Iida and R. T. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford Science Publication, 1988.
- [4] D. Langstaff, M. Gunn, G. N. Greaves, A. Marsing, and F. Kargl, “Aerodynamic levitator furnace for measuring thermophysical properties of refractory liquids,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 12, p. 124901, Dec. 2013.



## 第 6 章 まとめ

### 6.1 概要

原子力発電所の過酷事故時に生じる可能性のある炉心溶融物の挙動を評価することは、事故の進展解析や対策を講じるうえで重要である。挙動評価の手法として、コンピュータシミュレーションを用いた解析が近年注目を集めているが、炉心溶融物は高温・高反応性であるため、正確な解析をするのに必要な粘性や表面張力といった物性を取得することが難しく、近似値や予測値を用いているのが現状となっている。特に、溶融  $\text{ZrO}_2$  は燃料被覆管の主物質であるジルコニウムが事故進展中に酸化・溶融することで多量に生じていると予測されているが、炉心溶融物の中でも高融点の物質の一つであるため、物性に関する知見がほとんど存在していないのが現状となっていた。そこで本研究では、高温融体を扱うのに適した無容器法の一つであるガス浮遊法に着目し、ドイツ航空宇宙センターで実績報告のある液滴振動法[1]を用いて、溶融  $\text{ZrO}_2$  の物性評価を行った。その中で、比較的短時間で測定が行える密度、粘性の取得は可能であったが、表面張力については溶融  $\text{ZrO}_2$  の蒸気圧の高さから、蒸発の影響を排除した測定を行うことが困難であった。そこで、新たに液滴衝突法と呼称する手法を開発し、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で表面張力測定を行えることを確認した。そのうえで、溶融  $\text{ZrO}_2$  の表面張力を同手法で測定した。本研究で得られた粘性・表面張力は実験的に得られた初の報告例である。

### 6.2 測定手法の評価

溶融試料の密度は溶融浮遊させた試料をカメラ観察することで体積を得て、冷却後の質量を測ることで評価をした。粘性評価は、同様に溶融浮遊させた試料に音波振動を印加し、音波を停止した後の減衰振動の様子から評価する液滴振動法を用いた。これらは溶融  $\text{ZrO}_2$  試料を測定する前に、溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を測定して過去の同手法による測定の値[1]と比較することで装置の性能を評価した。表面張力評価は、新たに浮遊試料をセラミック基板に衝突させて変形の度合いから測定する液滴衝突法を開発した。この手法については他の評価手法による溶融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の値[1]との比較や誤差の解析を行うことで精度を確認しており、妥当であると結論付けている。しかしながら、本手法は本研究で初めて提案された手法であるため、今後研究を進めていくうえで手法の標準化が必要となると考えられる。そこで、液滴衝突法の解析において標準化に必要と思われる事項を以下に列挙する。

### 6.2.1 カメラ性能

反跳挙動を撮影するハイスピードカメラのフレームレートならびに画素数は試料の表面積を算出する際にランダムなばらつきとして表れるため、十分な性能を有している必要がある。本研究の結果はこのランダムなばらつきが小さいため、用いたハイスピードカメラ（2000-fps, 1280×1024 Pixel）は表面張力評価に十分な性能であったと結論付けているが、標準化のためにはカメラの性能差によるばらつきの変動解析を行い、性能の下限を求める必要がある。

### 6.2.2 試料形状ならびに装置構成（Weber 数）

4.3 で言及しているが、液滴衝突法は試料の種類によって試験条件が不適切な場合は測定が不可能となる。これらは Weber 数を用いることで規格化することができ、試料の種類ごとに、測定の上で適切な大きさ、測定可能な表面張力域、適切な落下高さを知ることができる。本研究においては Weber 数が約 3.0～9.2 の範囲であれば表面張力の測定が行えていることを示したが、標準化の上ではその上限と下限を決定する必要がある。

### 6.2.3 プレート表面状態

本研究では、試料の反跳がみられる場合は落下対象材の種類は結果に影響しないことを示した。しかし、いずれについても表面が平滑である緻密なプレートを用いていたため、これらの板の表面状態が結果に与える影響は不明である。測定を標準化する上ではこの点についても解析と議論を進める必要がある。

## 6.3 熔融 $\text{ZrO}_2$ の物性評価

本研究で得られた熔融  $\text{ZrO}_2$  の密度・粘性・表面張力を示すと同時に、静電浮遊法で得られている純  $\text{Zr}[2][3]$ ならびに  $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_x$  ( $x=0.1, 0.2$ )[4]の値と比較することによって、 $\text{Zr-O}$  系の物性の組成依存性を評価する。密度については、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_x$  ( $x=0.1, 0.2$ )の文献値と 3 章で報告した測定値を併記すると以下の図 6-1 のようになる。図より、いずれの組成のについても温度の上昇とともに線形に密度が減少していくことが確認される。また、酸素組成の増加とともに密度が減少していくことも分かる。

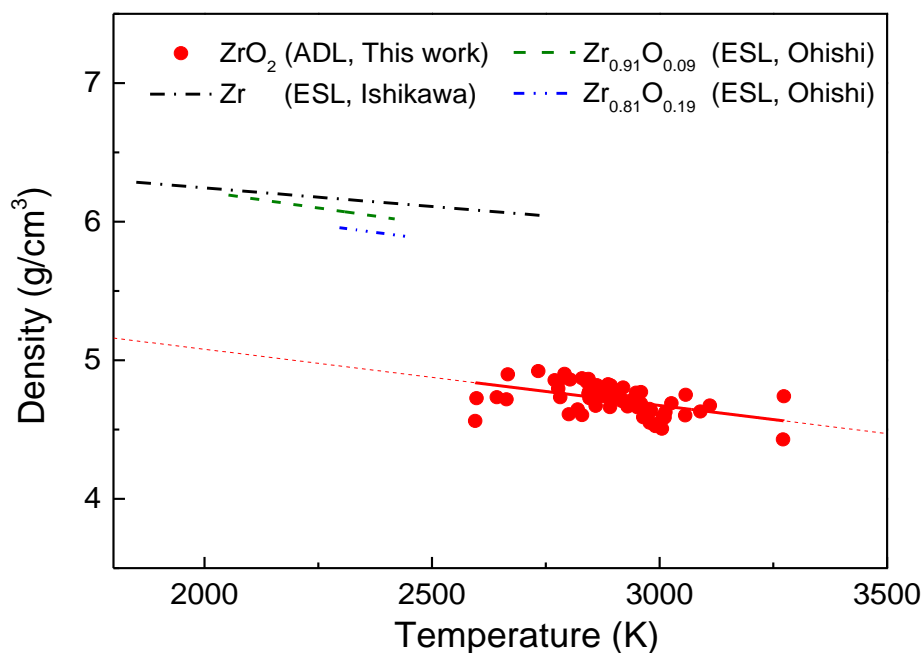


図 6-1 溶融 Zr-O 系の密度

密度の組成依存性については、モル過剰体積で表すことで詳細な解析を行うことができる。混合融体のモル体積は、融体内の異種原子間に生じる力によって組成依存性の挙動が変動する[5]。二種原子の混合の場合、それぞれの純物質のモル体積を直線でつないだものが、異種原子間に特別な力が働いていない場合を示している。一方で、異種原子間に斥力が生じる場合は、混合時に体積が大きくなるため混合融体のモル体積は線形結合のものより大きくなる。逆に引力が生じる場合は体積が小さくなるため、混合融体のモル体積は線形結合のものより小さくなる。この線形結合からのモル体積のずれを過剰モル体積  $V^E$  と言い、混合による密度変動の指標値として以下のように表される。

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{\text{mix}}} - \left( \frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right) \quad (6.1)$$

ここで  $\rho$  は融体の密度、 $x$  は原子組成、 $M$  はモル質量を表し、添え字の  $\text{mix}$  は溶融混合物のものであることと、1 ならびに 2 は融体の成分である物質を示している。 $V^E=0$  であるならば、異種原子間に働く力はなく、 $V^E>0$  であれば異種原子間に斥力が、 $V^E<0$  である時は異種原子間に引力が働いている。Zr-O 系について、2400 K でモル体積の組成依存性を求めると以下の図 6-2 のようになる。

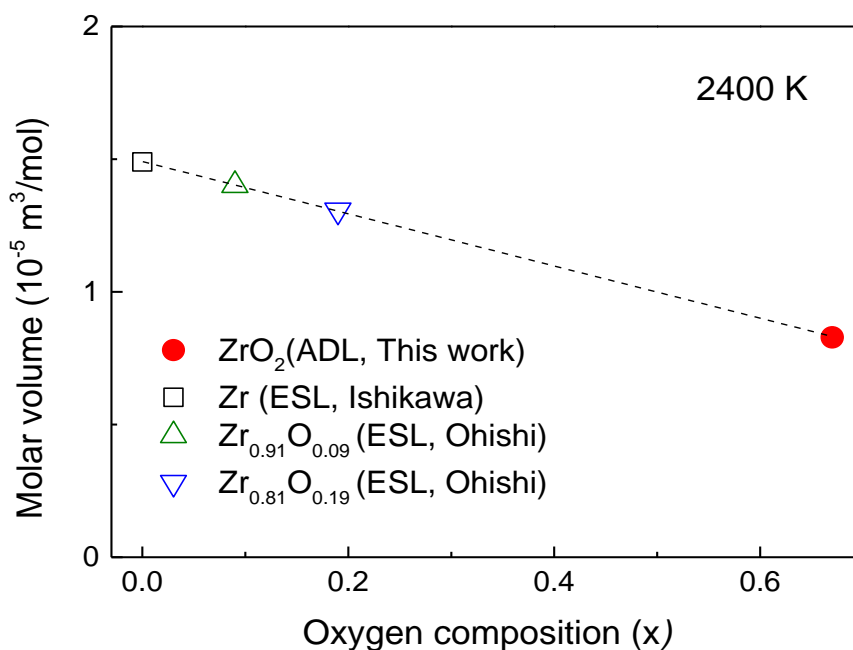
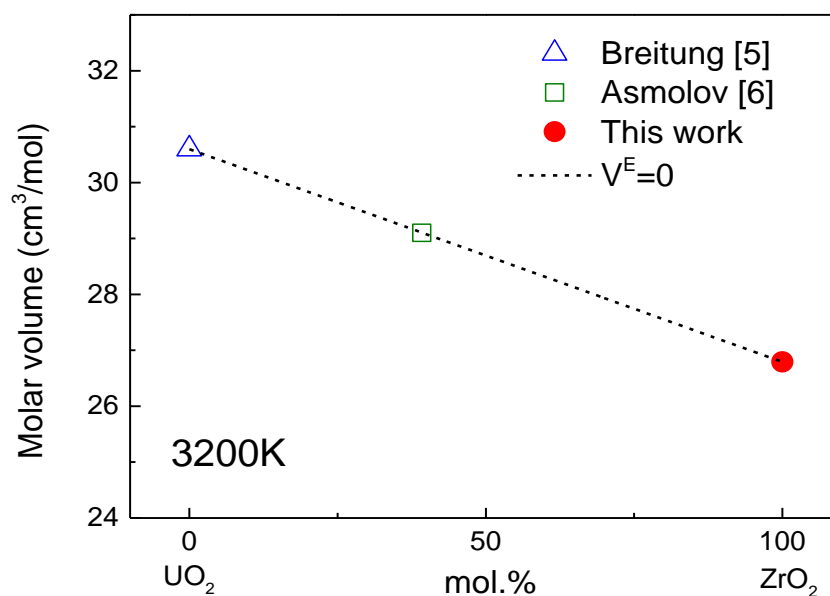


図 6-2 熔融 Zr-O 系のモル体積

上図より、プロットは直線状に現れるので、Zr と O の間に引力または斥力は生じておらず、 $V^E=0$  の状態であることが示された。

また、より炉心溶融物に近い組成と考えられる  $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$  系について、同様にモル体積の組成依存性を描写すると以下の図 6-3 のようになる。

図 6-3 熔融  $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$  系のモル体積

この際、Zr-O 系は溶融 Zr に O が溶け込んだ溶融混合物であると仮定されるため、「Zr 原子と O 原子」合計 1mol あたりの体積と考えてモル体積が計算されるが、ZrO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> 系は溶融 UO<sub>2</sub> と溶融 ZrO<sub>2</sub> の混合物と仮定するので「UO<sub>2</sub> 分子と ZrO<sub>2</sub> 分子」合計 1mol あたりの体積と考えてモル体積が計算されていることを注記しておく。結果として、ZrO<sub>2</sub> と UO<sub>2</sub> の混合においても  $V^E=0$  の状態であることが示された。

次に粘性についてまとめたものを図 6-4 に示す。粘性は添加する酸素量の増加とともに大きくなる傾向にあることが分かった。

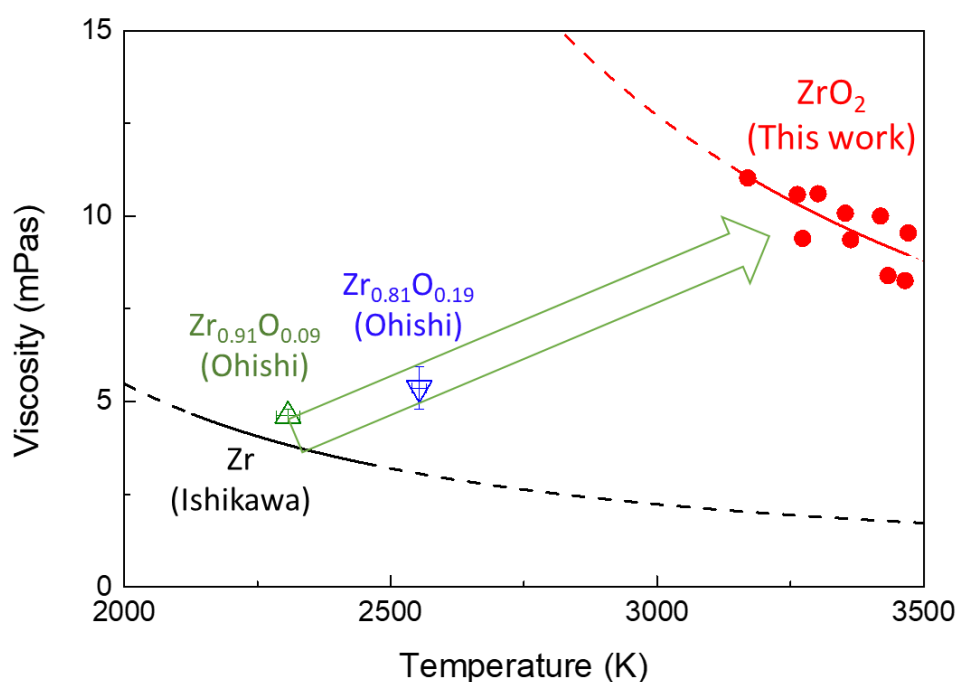


図 6-4 溶融 Zr-O 系の粘性

表面張力については、温度依存性は以下の図 6-5 のようになった。Zr<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> (x=0.1, 0.2) については一点のみの報告にとどまっている[4]が、純 Zr の表面張力温度依存性の文献値[3]と本研究で得られた ZrO<sub>2</sub> の表面張力の温度依存性がほぼ同じであることから、中間組成である Zr<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> (x=0.1, 0.2) の表面張力の温度依存性はそれらの平均値であると仮定して描写をしている。

これを用いて表面張力の 2988 K での組成依存性を描くと図 6-6 のようになる。Zr に酸素が加わるほどに、表面張力が低下していく挙動が確認できる。また、金属酸化物の表面張力の酸素量依存性については、以下のような式で与えられるとされている[7][8]。

$$\gamma^{\text{Metal-Oxy}} = \gamma^{\text{Pure}} - RT \times \Gamma^0 \ln(1 + K \times a_o) \cdot 10^{-3} \quad (6.2)$$

ここで、 $\gamma^{\text{Metal-Oxy}}$  は金属-酸化物混合融体の表面張力、 $\gamma^{\text{Pure}}$  は純金属の表面張力、 $R$  は気体定数、 $\Gamma^0$  は過剰表面吸着量、 $K$  は融体に対する酸素吸着の反応定数、 $a_o$  は酸素の活量である。今回の結果を (6.2) 式に当てはめた結果を図 6-6 中に点線で示す。なお、この時活量は酸素組成比とし、現在の知見で求めることが困難な  $\Gamma^0$  ならびに  $K$  はフィッティングパラメータとしている。結果として、表面張力の酸素量依存性は (6.2) 型の式で良くフィッティングでき、以下のようになる。

$$\gamma^{\text{Zr-Oxy}} = 1.38 - 116.1 \times \ln(1 + 93.8x) \quad (6.3)$$

すなわち、Zr-O 系の表面張力は Fe-O や Ag-O といった典型的な金属酸化物の酸素量依存式と同型[5]で表されると判明した。

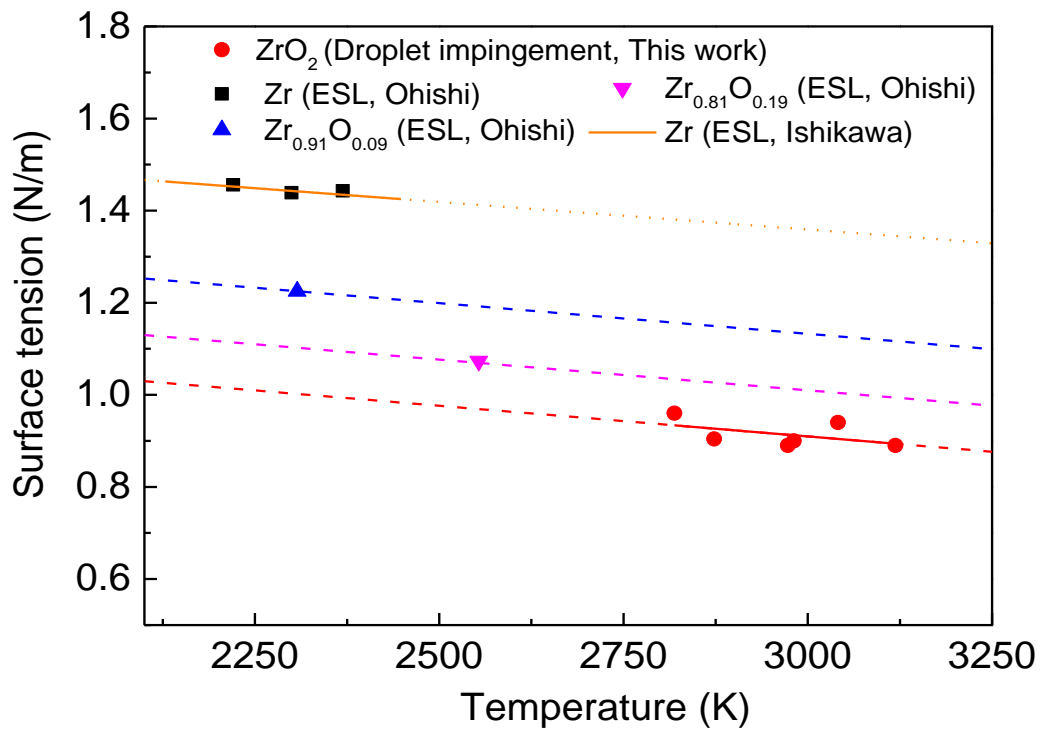


図 6-5 溶融 Zr-O 系の表面張力（温度依存性）

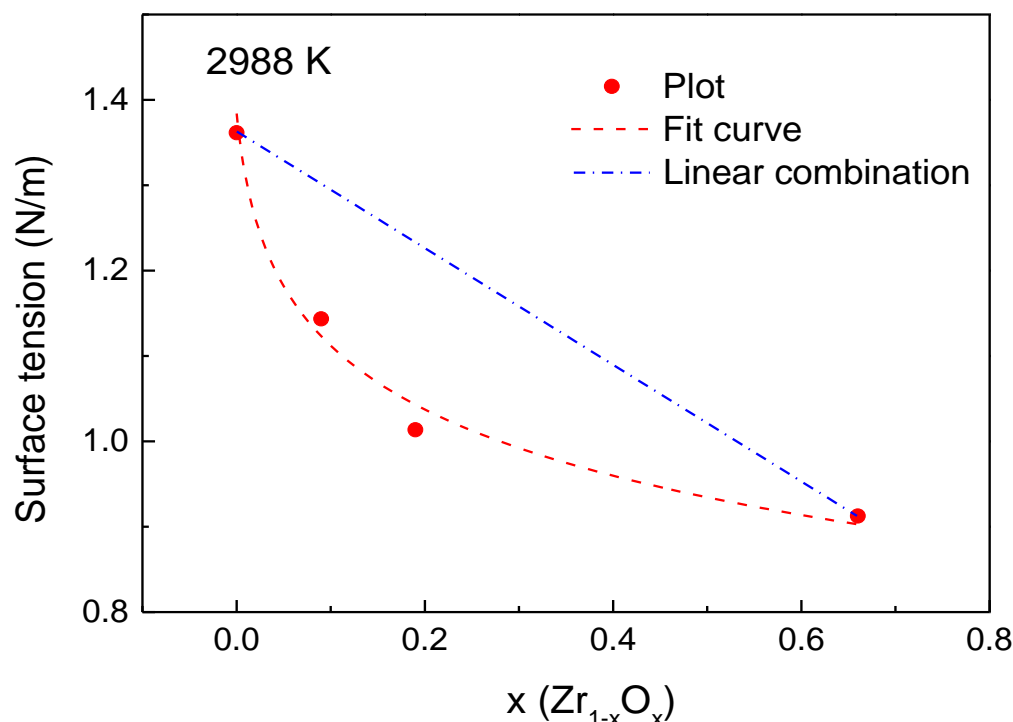


図 6-6 熔融 Zr-O 系の表面張力（組成依存性）

本研究で得られた値はシミュレーションの精度の向上に貢献すると期待される。例えば、式 (1.1) に示した式に本研究で得られた  $\text{ZrO}_2$  の融点での値 ( $4.7 \text{ g/cm}^3, 0.91 \text{ N/m}$ ) を代入すると熔融物の最小厚さは約  $6.2 \text{ mm}$  と推算できる。すなわち、熔融  $\text{ZrO}_2$  のシミュレーション計算条件として、大まかではあるが粒子大きさまたはメッシュ区切り幅を  $6.2 \text{ mm}$  以下にする必要があることが分かる。さらに、本研究で得られた粘性・表面張力は実験的に得られた初の値であるため、流動挙動の精細な描写にも貢献することが期待される。ただし、これは熔融  $\text{ZrO}_2$  のみを対象として計算する場合であり、実際には 1 章で示したとおり炉心熔融時には様々な反応が引き起こされ、多くの物質が混合熔融をしている。例えば、主構成材である  $\text{UO}_2$  ならびに  $\text{ZrO}_2$  が共晶熔融をすることによって生じる  $\text{Zr-U-O}$  系の状態図[9]を、本研究で言及した組成を追記して図 6-7 に示すが、本研究によって初めて物性が得られた熔融  $\text{ZrO}_2$  を中心に、本論文によって多くの知見が得られたこの系についても、未知の部分が存在していることが分かる。さらにその他の構成材である Fe や B、C 等の影響も考慮する必要があるため、上記で示したシミュレーション技術の向上のためには、炉心熔融物の物性評価は引き続き行っていく必要がある。

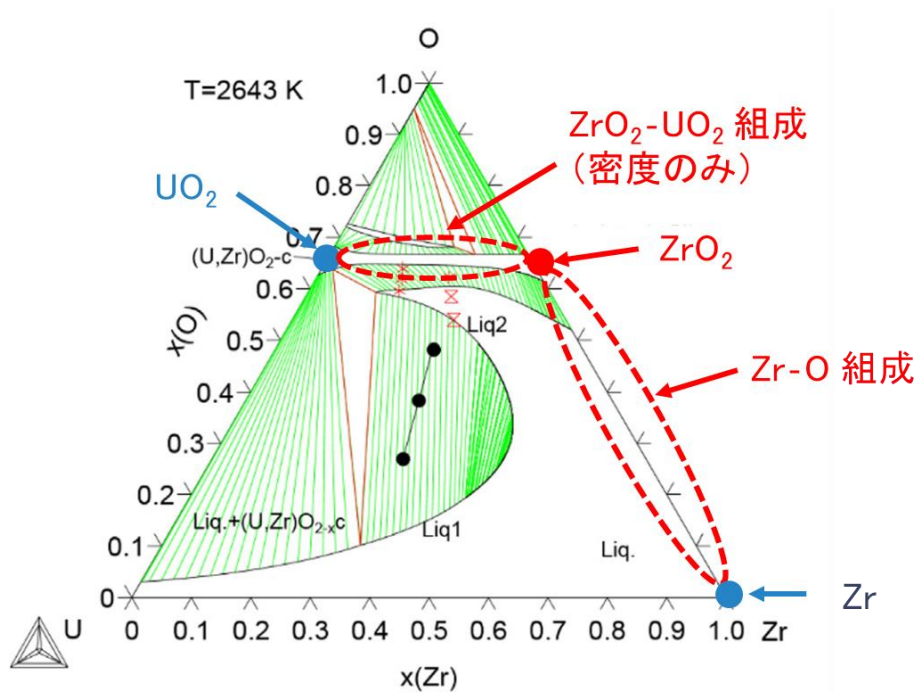


図 6-7 Zr-U-O 系状態図 ([9]より引用・追記)

#### 6.4 結言ならびに今後の展望

本研究の結果により、これまで未知であった熔融  $\text{ZrO}_2$  の物性を実験的に評価することに成功をしている。この値を用いたシミュレーションを行うことで、炉心熔融物の流動挙動解析の精度向上が期待される。また、本研究では、3000 K 付近という極高温域の熔融物性を取得するために、装置構成や設計の改良や新たな手法の提案を行い、試験を行うことに成功をしている。これは従来取得が難しかった温度域での実験を可能にするものであり、融点が  $\text{ZrO}_2$  と近く、炉心熔融物としても  $\text{ZrO}_2$  と同じく多量に存在していると考えられている熔融  $\text{UO}_2$  を含んだ物質についても今後熔融物性の評価を行える見通しを立てることができた。今後は液滴衝突法による測定の詳細化を行うために、不確かさ要因のさらなる解析を行うとともに、他の組成の炉心熔融物の測定を行いデータを拡充していくことが必要である。



## 6.4 参考文献

- [1] D. Langstaff, M. Gunn, G. N. Greaves, A. Marsing, and F. Kargl, “Aerodynamic levitator furnace for measuring thermophysical properties of refractory liquids,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 12, p. 124901, Dec. 2013.
- [2] T. Ishikawa, P.-F. Paradis, J. T. Okada, and Y. Watanabe, “Viscosity measurements of molten refractory metals using an electrostatic levitator,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 2, p. 025305, Feb. 2012.
- [3] T. Ishikawa and P.-F. Paradis, “Thermophysical properties of molten refractory metals measured by an electrostatic levitator,” *J. Electron. Mater.*, vol. 34, no. 12, pp. 1526–1532, Dec. 2005.
- [4] Y. Ohishi, K. Kurokawa, Y. Sun, and H. Muta, “Thermophysical properties of molten  $Zr_{1-x}O_x$  ( $x=0.1, 0.2$ ) measured by electrostatic levitation,” *J. Nucl. Mater.*, p. 151873, Nov. 2019.
- [5] W. Breitung and K. O. Reil, “The Density and Compressibility of Liquid (U,Pu)-Mixed Oxide,” *Nucl. Sci. Eng.*, vol. 105, no. 3, pp. 205–217, Jul. 1990.
- [6] V. G. Asmolov, V. N. Zagryazkin, E. V. Astakhova, and V. Y. Vishnevskii, “The Density of  $UO_2 - ZrO_2$  Alloys,” *High Temp.*, vol. 41, no. 5, pp. 714–719, 2003.
- [7] T. Iida and R. T. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford Science Publication, 1988.
- [8] T. Tanaka and M. Suzuki, “Prediction of Surface Tension of Liquid Alloys and Molten Ionic Mixtures,” *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, vol. 30, no. 1, pp. 36–41, 2013.
- [9] A. Quaini *et al.*, “Contribution to the thermodynamic description of the corium – The U-Zr-O system,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 501, pp. 104–131, Apr. 2018.

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、直接のご指導ならびに多くの助言や議論をいただいた大石 佑治助教に心から感謝の意を示します。また、主査ならびに指導教員として牟田 浩明准教授には研究の実施や論文の執筆を行うための多くの知識を賜りました。厚くお礼申し上げます。そして、本研究室の指導教員でありました山中 伸介名誉教授ならびに黒崎 健教授には、研究開始時から実験の基礎やデータの取り扱い方法、装置の設計方法に至るまで多岐に渡ってご教授いただきました。深く感謝いたします。加えて、本論文の審査を通して、村田 勲教授ならびに佐藤 文信教授には貴重な助言とご指導をいただきましたことを感謝いたします。

本研究の実施に当たっては、宇宙航空研究開発機構の石川 毅彦教授に溶融物性測定・浮遊法技術に関して多くのご助言をいただきました。また、ガス浮遊法装置の作製ならびに試験評価を行うために、ドイツ航空宇宙センターの Prof. Florian Kargl ならびに Prof. Jürgen Brillo に多大なご協力を賜りました。心から御礼申し上げます。

研究室生活においては、ともに研究を行った卒業生、在籍生から多くの刺激を受けることができました。心から感謝いたします。また、備品購入や出張等で多くのサポートをいただいた、事務補佐員の方々に心から御礼申し上げます。

本研究期間中、独立行政法人日本学術振興会特別研究員 (DC2) として経済的援助を受け、研究活動に専念することができました。誠にありがとうございました。

最後に、様々な面で支えてくれた家族に深く感謝します。

2019 年 12 月

近藤 俊樹

## 研究業績リスト

### 【本論文に関わる研究業績】

#### 1. 学術論文

- (1) **Toshiki Kondo**, Hiroaki Muta., Ken Kurosaki, Florian Kargl, Akifumi Yamaji, Masahiro Furuya, Yuji Ohishi, “Density and viscosity of liquid  $\text{ZrO}_2$  measured by aerodynamic levitation technique,” *Heliyon*, vol. 5, no. 7, p. e02049, Jul. 2019.
- (2) **Toshiki Kondo**, Hiroaki Muta, and Yuji Ohishi, “Development of a new method to measure surface tension of molten oxides,” *High Temp. - High Press.*, in press.
- (3) **Toshiki Kondo**, Hiroaki Muta, and Yuji Ohishi, “Droplet impingement method to measure the surface tension of molten zirconium oxide,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, under review.

#### 2. 国際会議発表

- (1) **Toshiki Kondo**, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Yuji Ohishi. “Viscosity of the molten  $\text{ZrO}_2$  measured by aerodynamic levitation system”, NuMat (The Nuclear Materials Conference) 2018, Seattle, WA, America, October 4-18, 2018. (Poster)
- (2) **Toshiki Kondo**, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Yuji Ohishi. “Physical property of molten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  measured by aerodynamic levitation technique”, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2019 148<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, TX, America, March 10-14, 2019. (Poster)
- (3) **Toshiki Kondo**, Hiroaki Muta and Yuji Ohishi. “Surface tension measurement of the molten  $\text{ZrO}_2$ ”, LAM-17 (17<sup>th</sup> International conference on liquid and amorphous metals), Lyon, France, August 26-30, 2019. (Poster)

#### 3. 国内会議発表

- (1) **近藤 俊樹**, 大石 佑治, 牟田 浩明, 黒崎 健. “Multi-physics モデリングによる Ex-Vessel 溶融物挙動理解の深化 (3)ガス浮遊法を用いた酸化物溶融物の物性評価“, 日本原子力学会 2018 年春の年会, 大阪大学 吹田キャンパス, 2018 年 3 月 26 日～28 日. (口頭発表)
- (2) **近藤 俊樹**, 牟田 浩明, 黒崎 健, 大石 佑治. ” ガス浮遊法を用いた溶融  $\text{ZrO}_2$  の密度・

粘性評価”, 日本原子力学会 2019 年春の年会, 茨城大学 水戸キャンパス, 2019 年 3 月 20 日～22 日. (口頭発表)

- (3) 近藤 俊樹, 牟田 浩明, 大石 佑治. “炉心熔融物の物性評価 (1)ガス浮遊法を用いた熔融  $ZrO_2$  の表面張力評価”, 日本原子力学会 2019 年秋の大会, 富山大学 五福キャンパス, 2019 年 9 月 11 日～13 日. (口頭発表)

#### 4. 受賞・採択

- (1) Second prize of the best poster award in fundamental research at The 17th international conference on liquid and amorphous metals (LAM-17).  
 (2) 第 29 回日本原子力学会熱流動部会 部会賞(優秀講演賞)  
 (3) 2019 年度核燃料部会 部会賞 (学会講演賞)  
 (4) 日本学術振興会特別研究員 (DC2) 採択

#### 【その他の研究業績】

##### 1. 学術論文

- (1) Yuji Ohishi, **Toshiki Kondo**, Takehiko Ishikawa, Junpei T. Okada, Yuki Watanabe, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka., “Physical properties of molten core materials : Zr-Ni and Zr-Cr alloys measured by electrostatic levitation,” J. Nucl. Mater., vol. 485, pp. 129–136, 2017.  
 (2) **Toshiki Kondo**, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka, “Thermal conductivity and electrical resistivity of liquid Ag–In alloy,” J. Nucl. Sci. Technol., vol. 55, no. 5, pp. 568–574, 2018.  
 (3) Yuji Ohishi, **Toshiki Kondo**, Takehiko Ishikawa, Junpei T. Okada, Yuki Watanabe, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, “Thermophysical Properties of Zr-O Liquid Alloys Measured by Electrostatic Levitation,” vol. 35, no. 1, pp. 1–5, 2018.  
 (4) 近藤 俊樹, 大石 佑治, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介. “熔融 Sn-Bi 合金の熱伝導率・電気抵抗率”, Netsu Bussei 31, 1, 2017.

##### 2. 国際会議発表

- (1) **Toshiki Kondo**, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka. “Thermal conductivity of Sn-Bi liquid alloy”, TMS 144<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, Orlando, FL, USA, March 15-19, 2015. (Poster)
- (2) **Toshiki Kondo**, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka. “Thermophysical properties of Ag-In liquid alloys”, The 11<sup>th</sup> Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC 2016), Yokohama, Kanagawa, Japan, October 2-6, 2016. (Poster)
- (3) **Toshiki Kondo**, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka. “Thermophysical properties of liquid Ag-In alloy”, NuMat2016, Montpellier, France, November 7-10, 2016. (Poster)
- (4) **Toshiki Kondo**, Yuji Ohishi, Takehiko Ishikawa, Jyunpei Okada, Yuki Watanabe, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka. “Physical properties of molten Zr-Ni and Zr-Cr alloy”, 4<sup>th</sup> Azian Zirconium Workshop, Jeju Island, South Korea, May 17-19, 2017. (Oral)
- (5) Yuji Ohishi, **Toshiki Kondo**, Takehiko Ishikawa, Junpei T. Okada, Yuki Watanabe, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka. “Thermophysical properties of Zr-O liquid alloys measured by electrostatic levitation”, International Symposium on Space Technology and Science (ISTS) 2017, Ehime, Japan, June 3-9, 2017. (Oral)

### 3. 国内会議発表

- (1) 近藤 俊樹, 大石 佑治, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介. “先進蓄熱材の物性評価のための Sn-Bi 液体合金の熱伝導率評価”, 第 35 回日本熱物性シンポジウム, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2014 年 11 月 22 日～24 日. (口頭発表)
- (2) 近藤 俊樹, 大石 佑治, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介. “溶融合金の物性評価 II : 溶融 Ag-In 合金の熱伝導率”, 日本原子力学会 2015 年春の年会, 茨城大学 日立キャンパス, 2015 年 3 月 20 日～22 日. (口頭発表)
- (3) 近藤 俊樹, 大石 佑治, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介, 岡田 純平, 石川 毅彦. “溶融合金の物性評価 IV. 静電浮遊法による溶融 Zr-Cr 合金の物性評価”, 日本原子力学会 2015 年秋の大会, 静岡大学 静岡キャンパス, 2015 年 9 月 9 日～11 日. (口頭発表)
- (4) 近藤 俊樹, 大石 佑治, 中森 文博, 岡田 純平, 石川 毅彦, 渡邊 勇基, 牟田 浩明, 黒

崎 健, 山中 伸介. “炉心溶融物の物性評価 (4)静電浮遊法を用いて測定した Zr-O 溶融合金の熱物性”, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ 福岡, 2016 年 9 月 7 日～9 日. (口頭発表)