

〔論文〕

低融点合金の濡れ性と液体ナトリウムへの適応

内木場凌太*¹・澁谷 秀雄*¹・小林 洋平*²・斉藤 淳一*³

Wettability of low-melting alloys and its application to liquid sodium

Ryota UCHIKOBA*¹, Hideo SHIBUTANI*¹, Yohei KOBAYASHI*² and Jun-ichi SAITO*³

Abstract

Liquid sodium has a good heat transfer characteristic, making it a favorable material in the practical development of heat transfer media. The demand for liquid sodium to address various energy problems, such as high-performance storage batteries for renewable energy and high-efficiency production technologies for next generation energy saving devices, has recently grown, with the wettability of liquid sodium being an important characteristic for developing these innovative technologies. However, the chemical activation of liquid sodium to oxide and hygroscopic moisture is very sensitive, requiring special equipment and know-how to ensure safe handling. Therefore, this study is designed to obtain a basic knowledge of the wettability characteristic of liquid sodium, the wettability of low-melting alloys, and its application to liquid sodium. Here the wettability of a low-melting alloy onto a brass substrate exhibits a repellent effect, such that the contact angle increases with the surface roughness, yielding a specific roughness with a high contact angle. This trend between the contact angle and surface roughness is also observed in the heat transfer from liquid sodium to stainless steel.

Key Words : Wettability, low-melting alloy, liquid sodium, surface roughness, energy problem

1. 緒 言

液体ナトリウムやカリウムは優れた伝熱流動性を有することから、熱媒体技術への実用を目指した研究開発が長年行われてきた^{(1),(2)}。これらの成果を基に、発電をしながら消費した以上の燃料を新たに生成できる「夢の原子炉」と期待された高速増殖炉の冷却材として長年にわたり研究開発が進められてきたが、実用化に向けた原型炉である「もんじゅ」は1995年にナトリウム漏洩火災事故を起こし、2016年に廃炉が決定した。このため、現在は廃炉に必要な技術開発が急務である。

一方、2011年の東日本大震災以降、エネルギー問題を解決するべく液体金属を用いた革新的技術の研究開発が行われている。例えば、環境に優しい再生可能エネルギーの大量導入に向けて余剰電力備蓄にリチウムやナトリウムを電解質とするアルカリ金属2次電池の研究開発が進められている⁽³⁾。また、温室効果ガスCO₂排出量削減に向けて次世代省電力パワーデバイスとして窒化ガリウム系半導体が有望視されており⁽⁴⁾、近年ではこれの低欠陥・大口径基板製造技術としてナトリウムフラックスを使った単結晶育成技術の研究開発が進められている⁽⁵⁾。

液体ナトリウムは機器表面との界面での熱の移動や電気の伝導を利用する機会が多く、性能向上には接触状態を示す「濡れ性」が非常に重要な因子の一つである。更に機器の保守や廃棄といった技術においても、安全性向上や作業効率向上のために「濡れ性」を理解しておくことが必要である。これまでに液体ナトリウムの表面張力に関する研究は多数見られる⁽⁶⁾が、接触角に関する研究はE.N.Hodkinら⁽⁷⁾やB.Longsonら⁽⁸⁾による報告程度しか見当たらない上、これらは40～50年前の研究である。この間、酸素や水素といったナトリウム中の不純物を10ppm程度まで純化できるなど、純化技術も進化している。

現在の日本が抱えるエネルギー問題を解決していく上で液体ナトリウムの利用は不可欠であり、最新の技術で濡れ性

*¹ 機械システム工学科, *² 舞鶴工業高等専門学校

*³ 日本原子力研究開発機構,
令和元年10月31日受理

を理解するとともに用途に応じて濡れ性を制御することができれば、機器設計の改善による安全性向上、高効率化、低コスト化が可能であると考えられる。

2. 研究の目的

ナトリウムの融点は約98℃と比較的低い温度だが、酸素や湿分とは化学的に活性であるため、大気中では酸化反応や水との反応により潮解を生じる。また、それらの反応により、特性が変化する。このため、液体ナトリウムを安全に取り扱うには設備だけでなくノウハウも必要であり、これが可能な研究機関は限定的である。

そこで本研究では、液体ナトリウムの濡れ性の理解に必要な基礎的知見をより簡易に得ることを目的として、取扱いが容易な低融点金属の濡れ性を調査し、液体ナトリウムへの適応の可能性について検討した。

3. 実験方法

本研究では、低融点金属として融点が333KであるBi系共晶型低融点合金：(株)大阪アサヒメタル工場製U-60[®]を用いて、表面粗さの異なる基板上での静的な濡れ性を調査した。

3・1 予備実験

本実験を実施するに際して、予備実験として、同一基板上で異なる質量のU-60を大気雰囲気下で加熱し、液滴を側面より観察した。その結果を図1に示す。

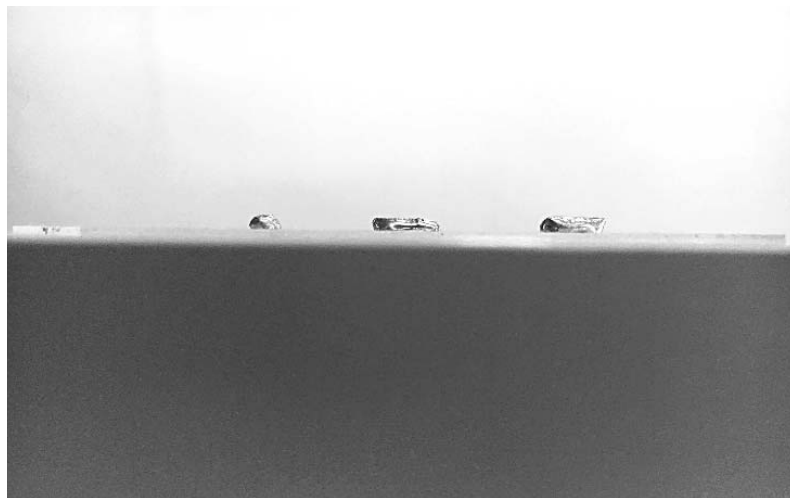


Fig.1 Appearance of droplets in atmosphere.

図中の左から右へ向かうにつれてU-60の質量は増えていく。これより、半球形状を示したのは左のもののみで、真ん中と右のものは扁平していることがわかる。これは、自重の影響が顕著に表れていると考えられる。また、液滴形状が左右対称でないことや表面が黒く変色するといったことも見られた。これは、大気によって液滴表面が冷却されて薄膜を形成したことや酸化したことが原因だと考えられる。これらの結果より、大気雰囲気中での実験は困難だと判断し、水中で実験を行うこととした。

3・2 実験装置

図2に水中での濡れ性測定に用いた実験装置を示す。ヒータの上に設置した水槽の内部に表面粗さの異なる基板をセットする。そして、約0.1gに切断した固体状態のU-60を基板の上に置いた後、約363Kに加熱した水を水槽に静かに注ぐ。そして、基板付近にセットした熱電対で水温の変化を測定しながら、基板と同じ高さに設置したカメラで溶解しているU-60の様子を側面から撮影した。なお、実験中は常にヒータで水槽を加熱することにより、水温の低下速度ができるだけ緩やかになるようにした。



Fig.2 Experimental setup of wettability measurements in hot water

3・3 基板の作製方法

本研究では基板の表面粗さを切削加工によって変化させるため、基板材料には切削特性に優れる黄銅を用いた。液体ナトリウムが用いられる機器の材料にはステンレスが用いられているが、実際の機器の表面粗さについては不明である。一般的に市販されているステンレス配管内の面粗度は $4.5\mu\text{mRz}$ 程度⁽¹⁰⁾であることから、本研究ではこの値を基準として $2.0\mu\text{mRz}\sim 8.0\mu\text{mRz}$ の範囲で粗い面と滑らかな面を持つ基板を数種類用意した。

基板の加工は（株）静岡鐵工所製超小型マシニングセンタ DT-30を用い、工具を1方向に送って切削した後、それとは直角方向に工具を一定ピッチで移動させて再度切削するプレーナー加工で黄銅試料の上面を全面切削した。工具は $\phi 6\text{mm}$ ボールエンドミル、切込量 0.1mm 一定、送りピッチを（1）式で示される理論表面粗さ⁽¹¹⁾より算出される値を用いて基板の表面粗さを変化させた。これを5回繰り返して基板上部を合計 0.5mm 切削した。

$$\text{Rz}_{\text{th}} = \frac{f^2}{8 \times r} \times 1000 \quad (1)$$

Rz_{th} ：理論表面粗さ μm

f ：送りピッチ mm

r ：工具ノーズ半径 mm

表1に本研究で設定した①～⑤の理論表面粗さ Rz_{th} と加工後に測定した最大高さ粗さ Rz_{meas} を示す。理論値と実測値との間に若干の誤差は見られるが、設定した範囲内に収まっていることがわかる。

Table 1 Theoretical surface roughness and measurement surface roughness

	①	②	③	④	⑤
Theoretical surface roughness $\text{Rz}_{\text{th}} \mu\text{m}$	0.67	3.27	6.34	8.44	10.42
Measurements surface roughness $\text{Rz}_{\text{meas}} \mu\text{m}$	2.73	3.52	4.23	5.97	7.20

4. 実験結果

図3に実験中の液滴の一例を示す。全ての実験において図に示すようなほぼ左右対称の液滴が見られた。

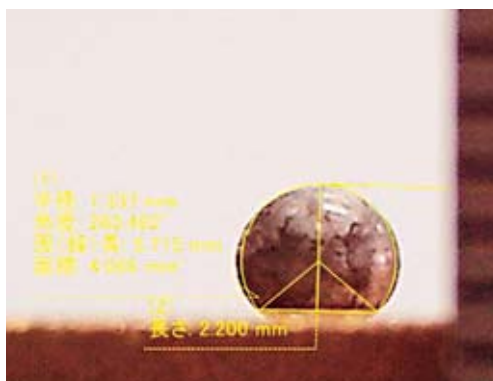


Fig.3 Appearance of droplet in water

図4に接触角に及ぼす表面粗さの影響を示す。表面粗さが①から②の粗さになるとき、すべての水温で接触角が急激に上昇している。そこから表面粗さが粗くなるにつれ、348Kと343Kと338Kの水温時はU字を描くように接触角が変化し、333Kの時は接触角が減少方向に変化している。その中でも一番水温が高い348Kでは、その変化が顕著に表れている。

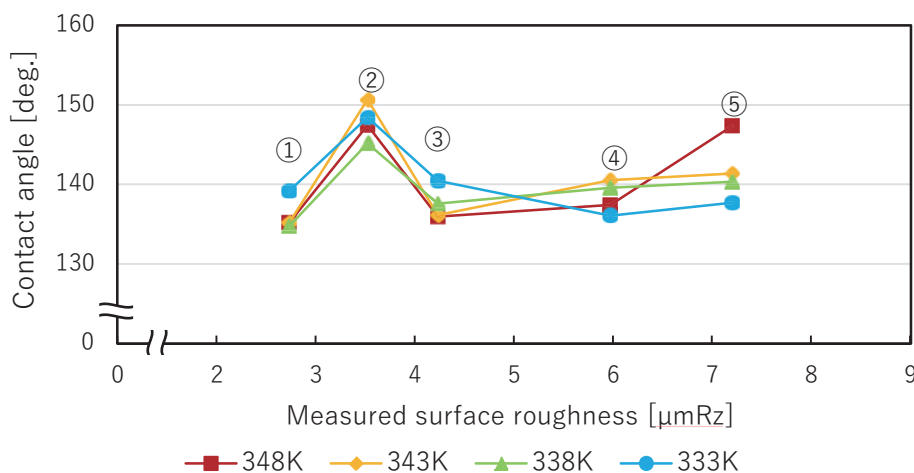


Fig.4 Effect of surface roughness on the contact angle of U-60

5. 考 察

5・1 U-60の濡れ性に及ぼす表面粗さの影響

濡れ性と表面粗さの関係を示すものとして、(2)式で示される Wenzel の式⁽¹²⁾がある。これは、平滑面において接触角 $\theta > 90^\circ$ である場合、表面が粗くなるにつれて接触角は大きくなる。反対に接触角 $\theta < 90^\circ$ の場合は表面が粗くなるにつれて接触角が小さくなることを示している。粗さなどによる微小な凹凸がある面では、平滑面の場合に比べて実質的な表面積が大きいため、濡れに伴う表面エネルギーの変化が強調される。すなわち、粗面にすると撥水面はより撥水的に、疎水面はより疎水的に作用することを意味している。

本実験では、図4の②を除くと、粗さが大きくなると接触角が大きくなる傾向を示しており、黄銅基板に対してU-60は撥水面として作用していると考えられる。

$$\cos\theta' = \frac{r(\gamma_{sv}-\gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r\cos\theta \quad (2)$$

θ : 平滑面での接触角 deg.

θ' : 粗い面での接触角 deg.

r : 見かけの表面積に対する実際の表面積の比 (1以上の値をとる)

γ_{sv} : 個体—気体間の単位面積当たりの自由エネルギー J/m²

γ_{sl} : 個体—液体間の単位面積当たりの自由エネルギー J/m²

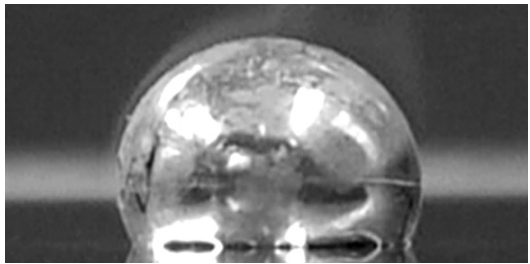
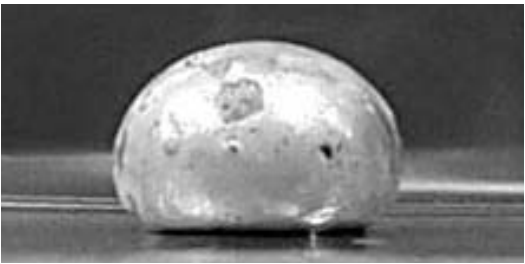
γ_{lv} : 液体—気体間の単位面積当たりの自由エネルギー J/m²

一方, ①から②, ②から③の間で粗さの変化量はわずか0.8 μ mRz程度にも関わらず, 接触角は10°~15°も変化する特異な現象が見られた. 表面粗さは機械部品の気密・密着特性, 摩擦・摩耗・潤滑特性, 強度特性などに影響することは知られている. この特異現象を利用すれば, それらをほとんど変化させることなく, 濡れ性のみを大きく変化させることが可能となるかもしれない. 現時点でこの特異現象の原因はわかっておらず, 今後更なる調査が必要である.

5・2 液体ナトリウムの濡れ性との相関

表2にステンレス基板に対する液体ナトリウムの接触角⁽¹³⁾を示す.

Table 2 Contact angle of liquid sodium to stainless steel

		
Surface condition	Smooth surface with oxide	Roughness surface with oxide
Contact angle	115 deg.	135 deg.

ステンレス基板に対して液体ナトリウムは定性的ではあるが撥水面として作用することがわかっている. これは, 本実験で行った黄銅基板に対するU-60と同様の傾向を示しており, 液体ナトリウムの濡れ性を簡易的には低融点合金U-60を用いた黄銅基板で評価できる可能性を有していると考えられる. 今後, 表面粗さの異なるステンレス基板を用いた液体ナトリウムの濡れ性実験を行い, この相関を定量的に調査する必要がある.

6. 結 語

本研究では, 液体ナトリウムの濡れ性の理解に必要な基礎的知見をより簡易に得ることを目的として, 融点が333Kの低融点金属を用いて, 水中で表面粗さの異なる黄銅基板に対する接触角を測定し, 静的濡れ性を調査した. また, その結果とステンレス基板に対する液体ナトリウムの濡れ性と比較し, その相関を検討した. その結果, 以下のことがわかった.

1. 黄銅基板は撥水性を示し, 表面粗さが3.52mmRzの場合を除き, Wenzelの式に従い, 粗さの値が大きくなるにつれてより撥水的になる.
2. 表面粗さが3.52mmRzの場合のみ接触角が急激に大きくなる特異な現象が見られた.
3. 上記の特異現象が見られた点付近では表面粗さがわずか0.8 μ mRz変化しただけで, 接触角は10°~15°も変化した. 一般的に, 表面粗さは機械部品の気密・密着特性, 摩擦・摩耗・潤滑特性, 強度特性などに影響することは知られている. この特異現象を利用すれば, それらをほとんど変化させることなく, 濡れ性のみ大きく変化させることが可能になるかもしれない. 今後更なる詳細な調査が必要である.

文 献

- (1) 鈴木正, 鉄と鋼, 11, 1991-2002 (1989)
- (2) 鈴木正, 野田哲治, 防食技術, 24, 593-604 (1975)
- (3) 藪内直明, 電子情報通信学会大会講演論文集, Vol. 2018 総合大会 Page.ROMBUNNO.CT-2-2 (2018. 03. 06)
- (4) Yamane et al, Chem Master, Vol.9 No.2 Page.413-416 (1997.02)
- (5) 低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書・技術開発編・GaN系半導体デバイスの技術開発課題とその新しい応用の展望 (Vol. 2), <https://www.jst.go.jp/lcs/pdf/fy2017-pp-11.pdf>, (2018. 02)
- (6) 例えば, J.H.Goldman, Surface tension of sodium, Journal of Nuclear Materials, 126, pp.86-88 (1984).
- (7) E.N.Hodkin, D.A.Mortimer et al., The wetting of some ferrous materials by sodium, Liquid Alkali Metals, pp.167-170, BNES (1973).
- (8) B.Longson and J.Prescott, Some experiment on the wetting of stainless steel, nickel and iron in liquid sodium, Liquid Alkali Metals, pp.171-176, BNES (1973).
- (9) <https://www.osaka-asahi.com/toriatsukaisyouhin/t1.html>, 2019.10.30
- (10) 萬商株式会社『各種資料』萬商株式会社, p. 96.
- (11) 平井三友 他, 機械工作法, pp. 87-89, コロナ社, 2013
- (12) 中島章, 化学の要点シリーズ12 固体表面の濡れ性-超親水性から超撥水性まで-, p. 55-p. 57, 共立出版株式会社, (2014)
- (13) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構, 夏季学生インターンシップ報告書, 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構, p. 1-p. 2, (2018)