

In, Bi, 及び Sn を用いた低融点合金作製に関する研究

砂川 武義*, Adam Lipchitz**, Glenn Harvel**

Study of eutectic low-melting alloy using In, Bi, and Sn

Takeyoshi Sunagawa, Adam Lipchitz, Glenn Harvel

Liquid metal cooled reactors are currently one design option being considered as the next generation of power production by the Generation-IV international forum for the development of nuclear power plant designs. Currently, Russia, India, China, France, South Korea, and Japan are actively pursuing liquid metal cooled reactor concepts. The liquid metal coolants being considered for these designs are sodium, lead and lead-bismuth eutectic; these designs utilize reactive and toxic materials at temperatures up to 800°C for nuclear power plant operations. To simulate these systems with the actual coolant material requires a high level of safety systems. Therefore, a less toxic and less reactive liquid metal that can be used to simulate liquid metal cooled flows will allow for a greater number of investigations and experimentation of liquid metal flow with regards to the field of thermal hydraulics. Good candidates for a liquid metal experimental fluid are alloys from the indium-bismuth-tin system such as Field's metal, which by weight percent is 51% indium, 32.5% bismuth and 16.5% tin and possesses a melting temperature of 60°C. However, the thermodynamic properties of Field's metal and similar alloys in their liquid state are not well described in literature, especially for the temperature range for thermal hydraulic applications. Accurate knowledge of the thermodynamic properties of a coolant is essential for understanding the physical phenomena associated with the flow of fluids. This work experimentally measures the specific heat of the indium-bismuth-tin tertiary system and analyzes the results to determine if the thermodynamic properties of the system are desirable for experimental modeling applications.

Keywords: 原子力, 低融点合金, 易融合金, 第4世代原子炉

1. 緒言

原子炉の冷却剤としての低融点合金使用の歴史は古く、1951年に世界で初めて原子力発電を行ったアメリカの国立原子炉研究に敷設された高速増殖炉 EBR-I はナトリウム-カリウム合金を冷却剤に使用している。また、第4世代国際フォーラムにおいて、第4世代原子炉としてナトリウム冷却高速炉(Sodium-cooled fast reactor、SFR)や鉛冷却高速炉(Lead-cooled fast reactor、LFR)が提案されている。SFRの冷却剤はナトリウムであり、LFRの冷却剤は鉛や鉛-ビスマス合金が使用される。[1]ここで、ナトリウムは、空気中の水と激しい反応を起こすことが知られ、鉛

*原子力技術応用工学科 **University of Ontario Institute of Technology

は環境や人体へ悪影響を及ぼすことが知られている。本研究は、高速炉研究における冷却剤の熱力学的特性の研究において、2006年に施行されたRoHSに伴い開発された、鉛フリーハンダの情報[2],[3]を基に、水との反応が乏しく、環境や人体へ影響が少ないインジウム(In)-ビスマス(Bi)-錫(Sn)合金の使用を考え、In-Bi-Sn合金の新たな作製及び精製手法を提案した。さらに、作製した合金は示差走査熱量計(DSC)を用いて熱分析され、得られた比熱のデータを基にIn-Bi-Sn合金が高速炉実験のモデル化に対して適用可能かを考察した。

2. 実験方法

2.1 低融点合金の作製

Fig.1 に示すように、パイレックス製試験管にBi、In、Snを入れ、加熱時に試験管内を還元状態に保つために粉末状の炭素粉(活性炭)を加える。ここで、Bi、In、Snの配合をTable 1に示す。

Table 1: Composition by weight percent of eutectic liquid metal alloys [2] [3]

Indium-Bismuth-Tin Eutectic Alloys	
Alloy Name (Weight Percent)	Critical Temperature/ Reaction
Field's Metal (32.5 Bi/51 In / 16.5 Sn)	60°C Eutectic
Indalloy 27 (54 Bi /29.7 In/ 16.3 Sn)	81°C Eutectic
Indalloy 174 (57 Bi/26 In/17 Sn)	79°C Eutectic

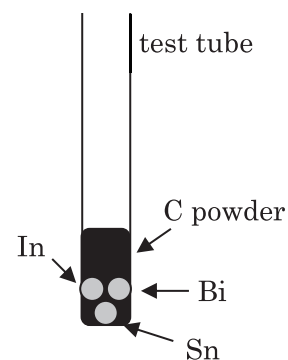


Fig.1: Production of an eutectic low - melting alloy

試験管をパイトーチやガスバーナーで直接加熱し、各金属を液化させ溶融させる。試験管の温度が室温まで冷えた後、水道水で試験管内の炭素粉を洗い流す。試験管から合金を取り出し乾燥させる。

2.2 低融点合金の精製

ろ紙を銀杏型に折り、はさみで先端を切り取り2~3mmの穴を開け、ろ紙を水に浸す。Fig.2に示すようにコンカルビーカーに水を入れ、ろ紙を先端が水に触れないように設置する。ろ紙の中に合金を入れ、上からヒートガンを用いて熱風を当て、合金を加熱する。合

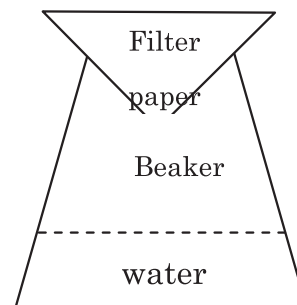


Fig.2: Refining of an eutectic low - melting alloy

金は、酸化膜に覆われた状態であるため、酸化されていない合金が液体となり、ろ紙の穴から流れ落ち水の中で固まる。酸化膜のヒートガンの熱風では液化することができないため、ろ紙内に残る。

2.2 比熱測定

合金の比熱測定は Fig.3 に示す示差走査熱量計 (DSC) TA 社製 Q20 v.23.4 を使用した。示差走査熱量測定は、測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測することで、融点などを測定する熱分析の手法である。熱量計は、熱電対を使用して各試料温度の時間依存性を記録した。本研究は、DSC を使用した比熱の計算法として知られている "cell constant method" を使用した。"cell constant method"

は以下の式を使用する。

$$C_p = \frac{E * H * 60}{m * H_r}$$

ここで、 C_p は比熱 (J/kg · K)、 E はセル定数、 H は熱流量 (mW)、 m は質量 (kg)、 H_r (°C/min) は昇温速度である。各試料は、150°C まで 5°C/min の割合で加熱される。測定は、Field's Metal、Indalloy 27、Indalloy 174 を使用した。

3. 結果と考察

Fig.3 に DSC による熱流量カーブを示す。熱流量変化は、系における熱 (エネルギー) の付加もしくは除去として取り扱われる。金属に関して、熱流量の正方向への変化は液体金属の凝固に相当し、吸熱反応である。また、負方向の変化は、発熱反応であり、合金の融解に相当する。比熱測定は、融解もしくは発熱反応を用いる。ここで、Fig.4 に示すように融解温度は、変曲点の接線が基本線と交差する点で与えられる。Fig. 4-8 に、各温度における熱流量の結果を示す。

Fig.4 に示す Field's Metal は小さな谷の隣に別の谷を持っていることがわかる。最初の谷の極小値は最も低い融点であり、その後、融解反応が終わる前に、合金は更なる発熱を伴う反応へ移ることがわかる。Field's Metal の 2 つの谷の極小は 2 倍以上の比があり、最初のより小さな谷がおよそ 59.5°C で生じ、第 2 の谷が

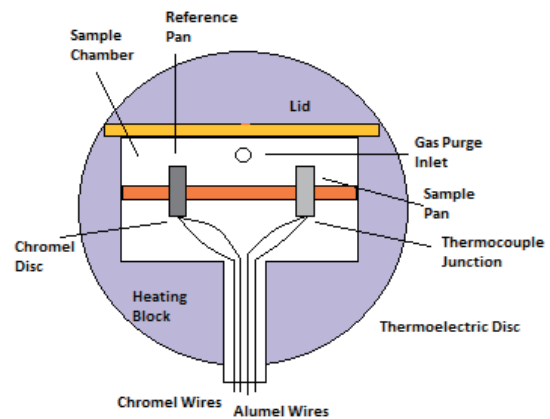


Fig.3: Schematic of a TA Q20 series differential scanning calorimeter [4]

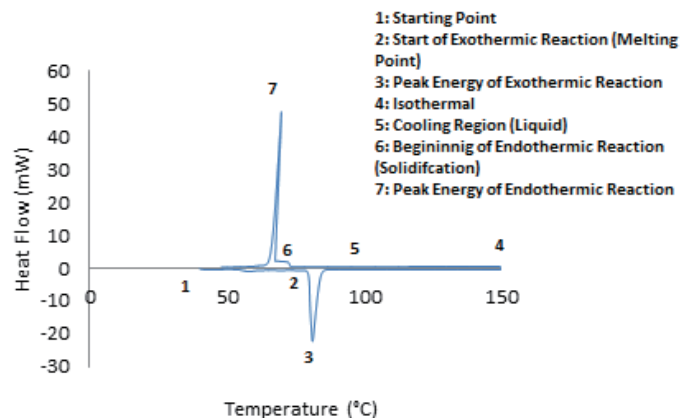


Fig.3: Heat flow versus temperature for fabricated sample of Field's metal for the determination of melting temperature and specific heat calculations

61°Cで生じることがわかる。2つの谷は、融解反応が線形のエネルギー変化量ではなく反応の初期に僅かなエネルギーの放出が起こり、次により大きな放出が起こることを示唆している。Fig.5-8に本研究で作製した3種類の合金及びField's Metalの参照物質の測定結果を示す。Fig.5、Fig.6の比較において、ほぼ等しい結果を得ており、本作製及び精製手法に問題がないことが示唆される。

次に、Fig.7、Fig.8に示すようにIndalloy-174及びIndalloy-27は、融解反応に相当する谷は1か所のみであることがわかる。Indalloy-174及びIndalloy-27の融解温度は、それぞれ79°C及び80.5°Cであることが求められた。Table 2に、融解温度及び参照物質と実験データの比較を示す。計算された融解温度は、参照物質値との比較において1°C以内である。

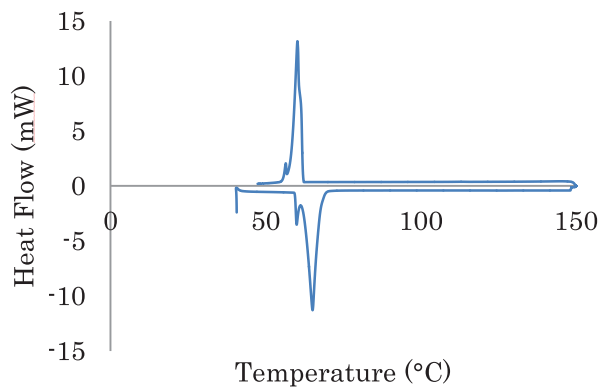


Fig.5: Heat flow versus temperature for fabricated sample of Field's metal for the determination of melting temperature and specific heat calculations

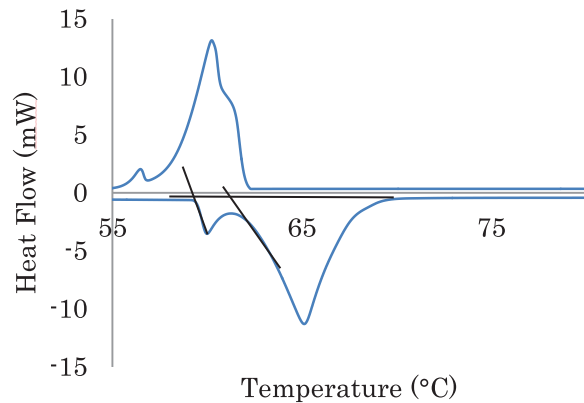


Fig. 4: Determination of melting temperature for a liquid metal based upon calorimetric Data: Intersection of slope and baseline indicates transition through phases

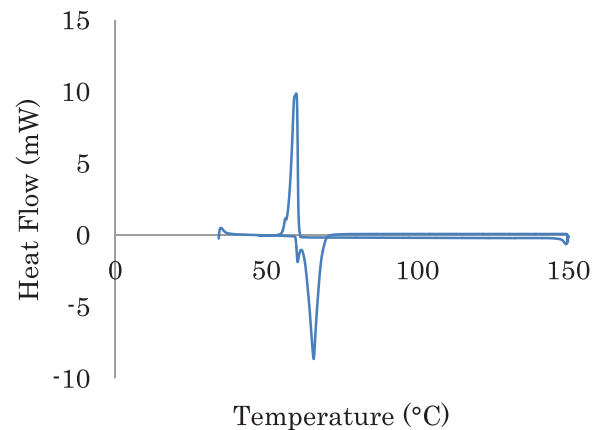


Fig. 6: Heat flow versus temperature for reference sample of Field's metal for the determination of melting temperature and specific heat calculations

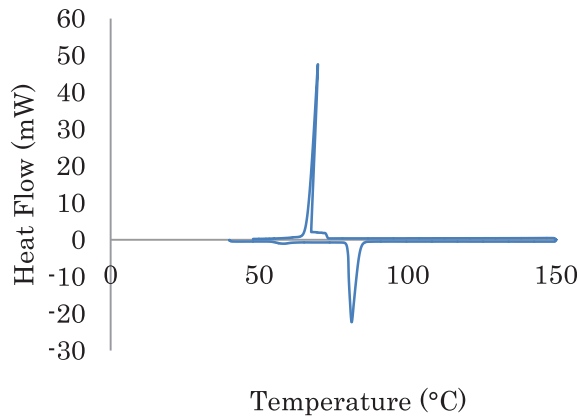


Fig. 7: Heat flow versus temperature for Indalloy-174 for the determination of melting temperature and specific heat calculations

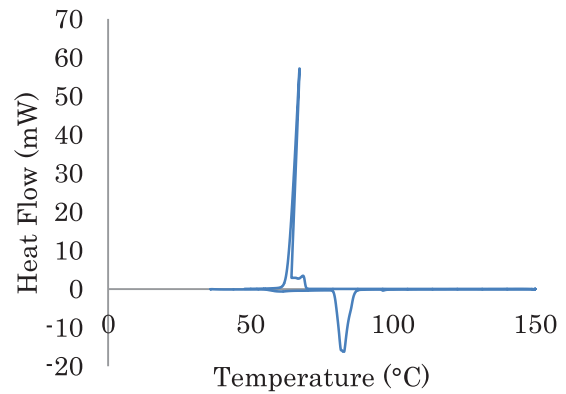


Fig. 8: Heat flow versus temperature for Indalloy-27 for the determination of melting temperature and specific heat calculations

Table 2 : Measured melting temperatures of eutectic In-Bi-Sn alloys using a differential scanning calorimeter

Alloy	Recorded Melting Temperature °C	Reference Melting Temperature °C [3]	Percent Difference %
Field's Metal	59.5, 61	60	1.67
Indalloy 27	80.5	81	0.6
Indalloy 174	79	79	0

"cell constant method"を使用して、計算された 423K における比熱を Table 3 に示す。Field's Metal は、本研究で作製した合金の中で最も高い熱容量を示している。573K において、鉛-ビスマス共融混合物 (LBE)は 150 J/kg・K に比熱を持っていることが知られている。本研究において作製した合金の中で、423K において得られた Indalloy-27 の比熱 170 J/kg・K の値が最も近い値であることがわかる。これらの結果は、In-Bi-Sn 合金が鉛-ビスマス合金の代わりに使用できる可能性を示唆している。

Table 3: Experimentally determined specific heat of eutectic liquid metal alloys and reference values for other liquid metals

Alloy	C _p (J/kg-K) at 423K	Other Liquid Metals	C _p (J/kg-K) at T = 573 K [2] [5]
Field's Metal	250	Indium	247
Indalloy 27	170	Tin	244
Indalloy 174	200	Bismuth	140
		Lead	145
		Lead-Bismuth	150
		Sodium	1304

4. 結言

今後、インジウム、ビスマス、錫の割合を変化させた試料を作製し、熱特性を測定することにより、ナトリウムや LBE に替わる水との反応性が低く、毒性の低い冷却剤を与えることが可能であると考える。このことより、高速炉実験のモデル化に対して十分使用可能な冷却剤を与えることが可能であると帰結する。

Reference:

- 1) Gen IV International Forum. [Online]. <http://www.gen-4.org/> (2010)
- 2) V. Sobolev and G. Benamati, "Thermophysical and electrical properties," in Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, material compatibility, thermal-hydraulics and technologies.: OECD, 2007, ch. 2, pp. 25-99.
- 3) Indium Corporation, "Indalloy Specialty Alloys Properties Chart," 2011.
- 4) TA Instruments, "Differential Scanning Calorimetry,".
- 5 M.J. Richardson, "Specific heat capacities," Kaye & Laby, National Physical Laboratory, 2013.

(平成 25 年 3 月 31 日受理)